HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	真空紫外線領域等における円偏光分光とその隕石中 有機物のキラリティの非破壊分析手法としての検証
Author(s)	田中, 真人
Citation	低温科学, 78, 295-304
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.295
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77796
Type	departmental bulletin paper
File Information	33_p295-304.LT78.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 78 （2020） 295–304
doi: 10.14943/lowtemsci. 78. 295

真空紫外線領域等における円偏光分光とその隕石中有機物のキラリティの非破壊分析手法としての検証

田中　真人[1)*]

2019 年 10 月 31 日受付，2019 年 11 月 2 日受理

隕石中のアミノ酸のキラリティの偏りの検出や宇宙空間での円偏光の観測などの報告から，生体分子のホモキラリティは宇宙を起源とするという仮説の重要性が高まっている．キラリティの偏りを直接的かつ非破壊に分析する手法として，円二色性や光学活性などの円偏光を用いた分光手法は有用と考えられる．本稿では，アミノ酸などが特徴的なスペクトルを示す真空紫外線領域等における円二色性計測に関する筆者のこれまでの取り組みを紹介するとともに，マイクロビームによる円二色性マッピングや光学活性などの分光手法の隕石中のキラリティ分析法としての有効性などに関して報告する．

Circular dichroism in the vacuum UV region as a nondestructive analysis method for chirality of organic molecules in meteorites

Masahito Tanaka[1]

Spectroscopic techniques using circularly polarized light, such as circular dichroism and optical rotatory dispersion, are considered to be useful as a nondestructive analysis method for the chirality of organic molecules in meteorites. In this paper, we review our development of a circular dichroism measurement system in the vacuum UV region using a polarizing undulator, as well as its application to chiral organic molecules, such as amino acids. Moreover, various spectroscopic techniques, such as circular dichroism mapping with a micrometer-scale beam, optical rotatory dispersion, and circular intensity differential scattering, were evaluated as potential nondestructive analysis methods.

キーワード：円二色性，光学活性，キラリティ，不斉光反応，非破壊分析
Circular dichroism, Optical rotatory dispersion, Chirality, Asymmetric photoreaction, Nondestructive analysis

1．はじめに

原始生命がどのようにして発生してきたかは，未だその多くが謎であり，自然科学分野での大きな課題の一つである．水素や炭素，酸素などの原子が反応して，小さな分子種（水や二酸化炭素など）を形成し，さらにこれら分子が反応してアミノ酸などの有機分子，またさらに高分子，そして原始生命の発生に至る過程を化学進化と呼ぶ．

アミノ酸や糖などの分子の多くは，その鏡像と重ね合わすことができない性質，すなわちキラリティを有している．アミノ酸等ではL体，D体と表記して，キラリティの違いを示すのが一般的である．通常の化学反応でアミノ酸などを作成した場合，L体とD体が1：1で合成される（ラセミ体と呼ぶ）．生体内のタンパク質はアミノ酸で構成されているが，このアミノ酸のほとんどはL体で

*連絡先
田中　真人
産業技術総合研究所　計量標準総合センター　分析計測標準研究部門
〒305–8568　つくば市梅園 1–1–1　つくば中央第 2
e-mail：masahito-tanaka@aist.go.jp

1）産業技術総合研究所　計量標準総合センター　分析計測標準研究部門
Research Institute for Measurement and Analytical Instrumentation, National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Japan.

ある．またDNAやRNAの構成分子の一つである糖は，D体のみである．このように単一のキラリティで構成されていることを，ホモキラリティと呼ぶ．

この生体分子のホモキラリティが如何にしてもたらされたかは，化学進化の大きな謎の一つである．その解明のために多くの仮説が提案・検証されてきた．その中で興味深い報告として，隕石中でのアミノ酸のキラリティの偏りの検出や，中性子星や星生成領域といった宇宙空間での円偏光の観測などがなされてきた．CroninらはMurchisonやMurray隕石中でのαメチル化されたアミノ酸のキラリティを分析し，数%程度のL体アミノ酸の過剰を報告した（Cronin and Pizzarello, 1997; Pizzarello and Cronin, 2000）．分析したαメチル化アミノ酸は20種ある生体アミノ酸ではないため，環境由来の汚染である可能性が低いことから，信頼性の高い報告であると考えられる．またBaileyらはOrion座の星生成領域において，近赤外領域での円偏光の観測（円偏光度10%程度）と，Mie散乱による円偏光紫外線発生の可能性を報告した（Bailey et al., 1998）．

キラリティを持つ物質に円偏光を照射すると，円偏光の左右によって収率や速度が異なる反応が起きる．キラリティによって反応収率や速度が異なる化学反応を不斉反応と呼び，通常は触媒の利用などにより起きる．不斉反応は，左右どちらかの円偏光の照射によっても起きる（不斉光反応）．

ホモキラリティに係る化学進化の上で重要な不斉光反応の対象はアミノ酸や糖である．アミノ酸の不斉光反応の研究としては，ラセミ体アミノ酸の水溶液や薄膜への円偏光照射による不斉光分解が多く報告されている（Flores et al., 1977; Nishino et al., 2002; Takano, et al., 2002; Meierhenrich et al., 2005; Takahashi et al., 2009; Meierhenrich et al., 2010）．

隕石中でのキラリティの偏ったアミノ酸の検出，宇宙空間での円偏光の観測，円偏光照射によるアミノ酸の不斉光反応といった報告は一つの仮説の可能性を導き出す．すなわち，宇宙空間，例えば隕石表面に存在するアミノ酸に，左右どちらかに偏った円偏光が照射され，不斉光反応が起き，このキラリティの偏りが生体分子のホモキラリティの種となったという仮説（宇宙起源説とも呼ぶ）である（Garcia et al., 2019; Takahashi and Kobayashi, 2019）．

この仮説の検証には，実際の隕石中での有機物のキラリティの偏りを検出することが最も直接的である．しかしながら隕石中での有機物分析は，酸による加水分解など多くの手順によってなされており，直接的にキラリティの偏りを検出したものではない．隕石中での有機物マッピングの報告では，数μm程度のサイズで有機物が分布していることが明らかになった（Busemann et al., 2006）．しかしながらキラリティに関する分析はなされていない．

キラリティの偏りを直接検出する手法としては，円二色性や光学活性などの円偏光を用いた分光法が最も強力なツールである．かつこれらの方法は非破壊的に分析できるという強みも有する．円二色性（Circular Dichroism；CD）は左円偏光と右円偏光における吸収強度の差であり，光学活性（Optical Rotatory Dispersion；ORD，もしくは円複屈折とも呼ぶ）は左右円偏光での屈折率の差である．これらはキラリティをもつ物質に発現する．これらは物質固有のものであるが，円二色性および光学活性信号の正負は物質のキラリティの左右で反転する．このためキラリティの左右を高感度で検出できる．一般的に円二色性はキラリティを持つ物質の分子構造等を敏感に反映することから，タンパク質の二次構造解析手法や薬品等のキラリティ分析手法などとして可視紫外域のみならず，最近では赤外域などでも装置が市販され，広く利用されている．

アミノ酸などの隕石中で発見されている有機分子のキラリティを分析する場合，紫外線より短波長域である真空紫外線領域での円二色性等の計測が有効と考えられる．それは多くのアミノ酸や糖は波長200 nm以下の真空紫外線領域から光吸収と円二色性とを発現するためである．

光吸収等が強いと，より微量の分析が可能になる．また詳細は後述するが，円二色性スペクトルの形状は光吸収スペクトルと比較して，よく似た分子間でも大きく異なる．そのため円二色性スペクトルは，いわゆる指紋スペクトルとしても有用と期待される．さらに円二色性スペクトルは，不斉光反応の研究において，その速度やどちらのキラリティに偏りが生じるかを検討する上で不可欠な情報である．

筆者はこの真空紫外線領域，またさらに短波長域である軟X線領域といった光の波長領域において，円二色性等の分光手法開発，ならびにアミノ酸等有機分子の分析などへの応用を進めてきた．本稿では，筆者のこれまでの円二色性を中心とした円偏光を用いた分光手法に関する研究成果を概説するとともに，新学術領域「宇宙分子進化」において行った隕石中のキラリティ分析手法としての可能性の検証に関する成果を紹介する．

2．放射光等を用いた真空紫外領域での円二色性計測

まず筆者がこれまでに開発してきた放射光を光源とした真空紫外～軟 X 線領域での円二色性計測手法とその計測例に関して，簡単に紹介する．

円二色性は左右円偏光での光吸収の差であることから，その測定には左円偏光および右円偏光の発生とその左右を自由に切り替えられる装置が必要である．可視紫外域などでは，位相子等の透過型の偏光光学素子を用いて，円偏光の発生とその切り替えを行うのが一般的である．通常の光学素子は，最短波長として波長 130～140 nm 程度までが実質的に利用可能である．

これより短波長域での円偏光の発生手法として，放射光の光源装置の一種である偏光アンジュレーターと呼ばれるものが挙げられる．これはらせん状の磁場を発生するように設計された永久磁石列の内部を高速の電子ビームが通過する際に発生する光（アンジュレーター光）が，らせん磁場の向きに応じて，左もしくは右円偏光状態であることを利用している．このような偏光アンジュレーターは現在世界各地の放射光施設で広く利用されている．

この偏光アンジュレーターは，通常の偏光光学素子の利用が困難な真空紫外～軟 X 線領域での円二色性計測に非常に有用である．例えば軟 X 線領域では，偏光アンジュレーターを用いた円二色性計測ビームラインが多くの放射光施設で利用できるようになっており，磁性体の磁化状態の分析などに広く使われている．筆者は軟 X 線領域での円二色性計測に関して，磁性体分析（Tanaka et al., 2008a）のみならず，世界で初めて軟 X 線領域で有機分子のキラリティ由来の円二色性スペクトル計測に成功した（Tanaka et al., 2005）．例えば酸素 K 殻領域（～530eV 程度）では，アミノ酸中の酸素の 1 s 軌道から COO^- 基の π^* 軌道への遷移に由来する円二色性スペクトルが分子種によって大きく異なること等を報告してきた（中川ほか，2005；Izumi et al., 2013）．

真空紫外線領域においては，筆者は産業技術総合研究所つくばセンターにあった放射光施設 TERAS に挿入されていた小型の偏光アンジュレーター（Onuki, 1986）を用いて，円二色性計測装置の開発を行っていた（Tanaka et al., 2006; Yagi-Watanabe et al., 2007）．この施設は残念ながら既にシャットダウンされた．この装置では，偏光アンジュレーターの磁石列を最大 5 Hz で機械的に駆動させることで，最短波長 40 nm までの円偏光の発生とその左右の切り替えが可能であった．キラリティ由来の円二色性の強度は吸収の 1％以下であることが多く，高感度な計測にはなるべく高速の円偏光の左右の切り替えが必要であり，本装置はアンジュレーターとしては高速で切り替えが可能であった．

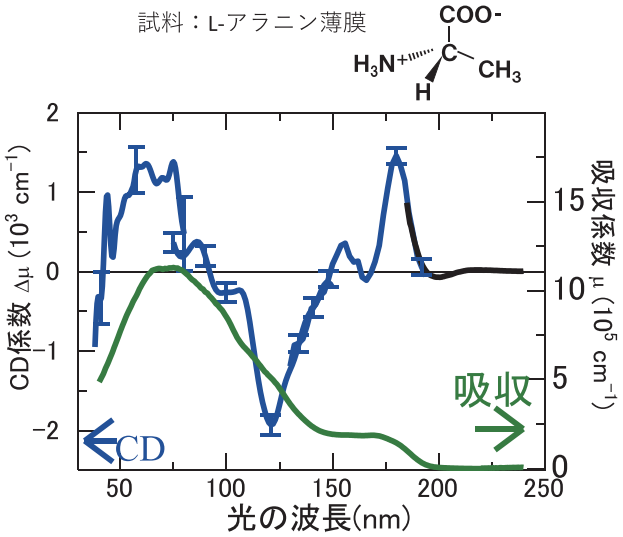


図 1：L-アラニン薄膜の真空紫外線領域における円二色性と光吸収スペクトル．黒線：市販装置，青線：偏光アンジュレーターを用いた装置による円二色性の結果，緑線：光吸収スペクトル．Tanaka et al.（2009），Tanaka et al.（2010a）より改変して引用．

このアンジュレーターを用いた真空紫外線領域における円二色性測定装置を多くの問題を解決しながら開発し，最短波長 40 nm までのキラリティ由来の円二色性スペクトル計測に世界で初めて成功した（Tanaka et al., 2009; Tanaka et al., 2010a）．アミノ酸の一種である L-アラニンの薄膜の結果を図 1 に示す．黒線は市販装置，青線が開発装置による円二色性スペクトルの測定結果，緑線は光吸収スペクトルの結果である．波長 200 nm 付近では，市販装置の結果と開発装置の結果は非常に良い一致を得ており，本装置の正確性が確認されている．正確な測定のために偏光度計測手法の開発なども行ってきた（Tanaka et al., 2008b）．

アラニン薄膜の吸収スペクトルは波長 170 nm 付近に肩構造，波長 70 nm 付近にピーク構造を示している．円二色性スペクトルには，正負の様々なピーク構造などが観測されている．例えば L-アラニン薄膜には，波長 170 nm 付近や波長 70 nm 付近に正のピーク，波長 120 nm 付近に負のピークが観測された．不斉光反応の速度に大きく影響する g 因子（円二色性と光吸収強度の比）は，波長 170 nm と波長 120 nm 付近ではそれぞれ＋1.0％，−0.4％程度であった．この結果はアラニン等アミノ酸の不斉光反応によるキラリティの偏りの議論には，照射される波長も重要であることを示している．また円二色

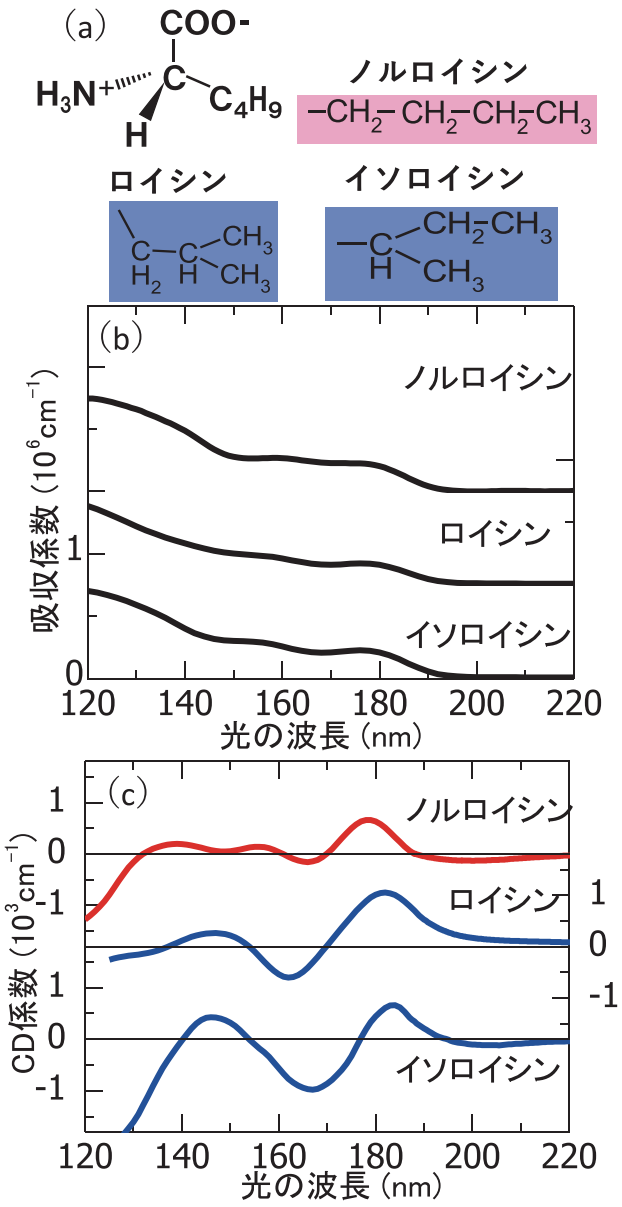


図 2：ロイシン，ノルロイシン，イソロイシンの，(a) 分子構造，(b) 光吸収スペクトル，(c) 円二色性スペクトルの結果．Kaneko et al.（2009），Tanaka et al.（2010b）より改変して引用．

性の理論計算や類似物質との比較などから，例えば波長 170 nm 付近のピークは COO^- 基の二重結合中の π 電子遷移に主に由来することや，短波長のピークは C-H や C-C などの一重結合中の σ 電子遷移に主に起因することなどが判明した（Tanaka et al., 2009）．

本装置を利用して様々なアミノ酸薄膜の真空紫外線領域における円二色性スペクトル計測を行ってきた．図 2 にはその一例として，脂肪族アミノ酸の一種であるロイシンとその構造異性体であるノルロイシンとイソロイシンの L 体薄膜の吸収スペクトルと円二色性スペクトルを示す（Kaneko et al., 2009; Tanaka et al., 2010b）．いずれの分子もその側鎖の組成式は $-C_4H_9$ と記載されるが，ノルロイシンの側鎖は $-(CH_2)_3CH_3$ と直鎖構造であり，ロイシンは $-CH_2CH(CH_3)_2$，イソロイシンは $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ と分岐鎖構造を有している（図 2 (a) 参照）．吸収スペクトルはこれらアミノ酸間で非常に類似しているが，円二色性スペクトルは大きな違いを示している（図 2 (c) 参照）．波長 180 nm 付近の正のピークは共通してみられているが，波長 160〜170 nm 付近の負のピークは分岐鎖構造のアミノ酸にしか見られていない．これら違いは側鎖等の分子構造の違いによるものと考えられる．これら結果は，円二色性スペクトルはキラリティの左右だけでなく，分子構造の違いにも非常に敏感であることの証左である．

3．マイクロビームを用いた円二色性マッピング

円二色性等によって隕石中・表面などでのキラリティ分析を行う場合，その二次元イメージングは有効な分析手法である．有機分子は隕石中などでは分散して存在しているためである（Busemann et al., 2006）．円二色性のイメージングに関しては，過去に産総研の山田らが偏光アンジュレーター光のマイクロビーム化と紫外域における円二色性マッピングを報告している（Yamada et al., 2000）．しかしこの報告はアミノ酸などが円二色性を示す真空紫外域での計測結果ではない．

2 章で説明した施設は既にシャットダウンしていたこともあり，筆者らはまずこれまでに偏光アンジュレーターを用いて開発してきた円二色性計測システムの知見等を活かして，ランプ光源を用いた真空紫外線領域における円二色性計測装置の開発を行った．この装置は測定できる波長領域は最短 140 nm までであるが，放射光利用とは異なりいつでも利用可能であるなどの有利な点をもつ．本装置に更に縮小光学系などを組み込むこと等で，検出光サイズをマイクロビーム化し，円二色性のマッピングを可能にした．

図 3 に開発した円二色性測定装置の外観と試料室内の写真を，図 4 に光学系・検出系の概要図を示す．以下，本装置の構成を説明する．光源としては重水素ランプを用いている．このランプからの光を前置鏡，真空紫外分光器（Acton 社製，VM-502），後置鏡を経て，鉛直下方向に光を伝播させている．更に光を直線偏光子（フッ化マグネシウム製ローションプリズム）と光弾性変調子（材質：フッ化カルシウム，Hinds 社製）とを通過させることで，約 50 kHz で円偏光の左右を切り替えて発生させている．

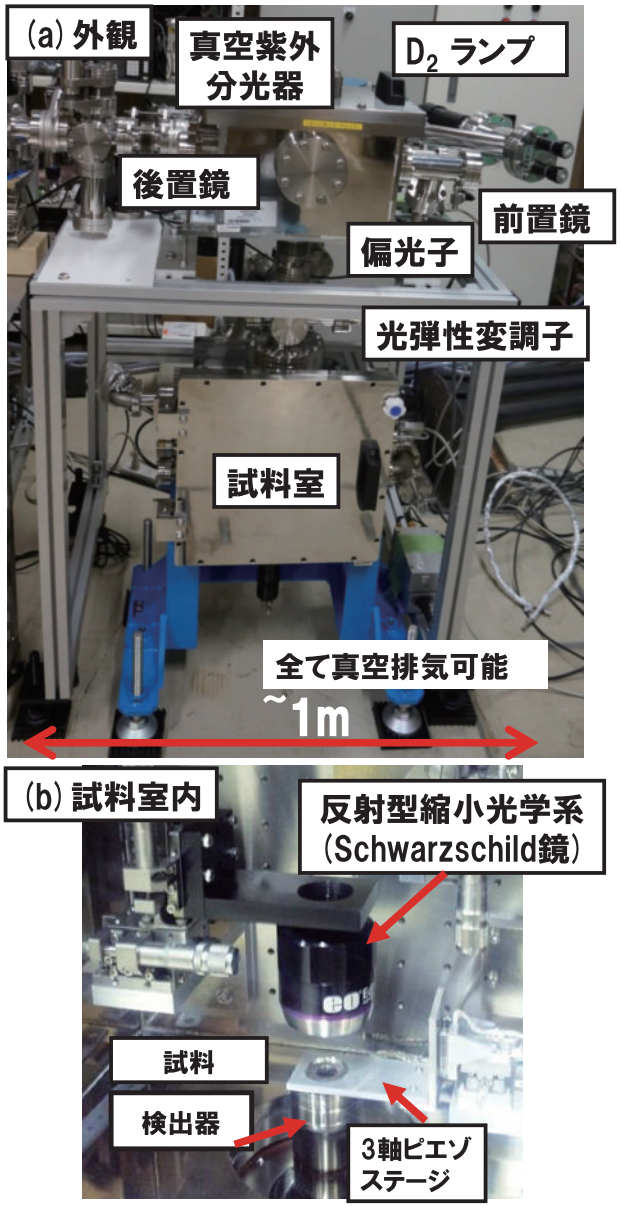


図 3：ランプ光源を用いた真空紫外線領域における円二色性測定装置の写真．（a）外観，（b）試料室内部．

その下流に反射型縮小光学系であるシュバルツシルトミラーを組み込むことで，検出光のマイクロビーム化を行っている．マッピング測定時は試料位置を 3 軸のピエゾステージ上で制御する．シュバルツシルトミラーは二枚の反射鏡で構成されている．このような反射型縮小光学系を用いた理由の最たるものとして，色収差，即ち波長によって光のサイズや焦点距離が原理的に変わらないことが挙げられる．試料室含めた装置全体はステンレスもしくはアルミ製であり，真空雰囲気もしくは乾燥窒素雰囲気での実験が可能である．

試料を透過した光の強度の左右円偏光での差分を検出して，円二色性信号を測定している．光検出器は，真空紫外光を可視光に変換するシンチレータ（サリチル酸ナトリウム薄膜）と光電子増倍管から成っている．その光強度信号を，プリアンプでの電流―電圧変換と周波数フィルタでの不要な周波数成分の除去後，電圧計ならびにロックインアンプに入力している．ロックインアンプの参照信号には，光弾性変調子の変調信号を入力して，その変調信号を同じ周波数成分を検出することで円二色性信号を計測している．この時，光電子増倍管に印加する電圧の値，すなわち増倍率を制御して，常に電圧計からの直流信号成分が一定になるようにサーボ制御を行っている．

図 5（a）に反射型縮小光学系を挿入した際の入射光強度スペクトルと反射型縮小光学系の反射率スペクトルを示す．反射率は波長 200 nm 以下で減少するものの，波長 150 nm 付近までの測定に十分な強度スペクトルが得られている．波長 160 nm 付近の入射光強度ピークは重水素ランプ特有のものである．また縮小光学系の調整等から，検出光のサイズを約 3 mm 角から約 40 μm×60 μm（焦点位置）に縮小化することに成功した．

図 5（b）に反射型縮小光学系の有無での円二色性スペクトルの変化を示す．ここでは試料として，アミノ酸の一種である L-チロシンの薄膜を用いた．チロシン薄膜は，真空蒸着法を用いて，フッ化カルシウム基板上に 50 nm 程度の膜厚で製膜した．図から明らかなように，反射型縮小光学系を挿入した場合は，無い場合と比較して，円二色性の強度がやや小さくなるものの，スペクトル形状に大きな変化は観測されなかった．これにより，反射型縮小光学系を用いてマイクロビーム化しても真空紫外領域での円二色性スペクトル計測が可能であることが明らかになった．円二色性強度の僅かな減少は反射による偏光度変化によると考えられる．

続いて本装置を用いて光吸収ならびに円二色性の二次元マッピング計測を行った．光吸収の結果を図 6 に，円二色性の結果を図 7 に示す．測定試料として，ステンレス製メッシュでフッ化カルシウム基板をマスクした状態で真空蒸着法による製膜を行うことで，メッシュ状のパターンを有する L-チロシン薄膜（膜厚約 50 nm）を準備した．図 6（a）に試料作製に使用したメッシュの光学顕微鏡写真を示す．図 6（b）に，L-チロシンの吸収ピークである波長 200 nm での光吸収の二次元マッピングの結果を示す．ここで白色は吸収が強い，即ちチロシンが存在する，黒色は吸収が弱い，即ち基板のみであることを示している．

図 7（a）に，同じ試料・同じ試料位置の円二色性マッピング結果を示す．波長としては吸収と同じく円二色性のピークである 200 nm を選択した．図から分かるよう

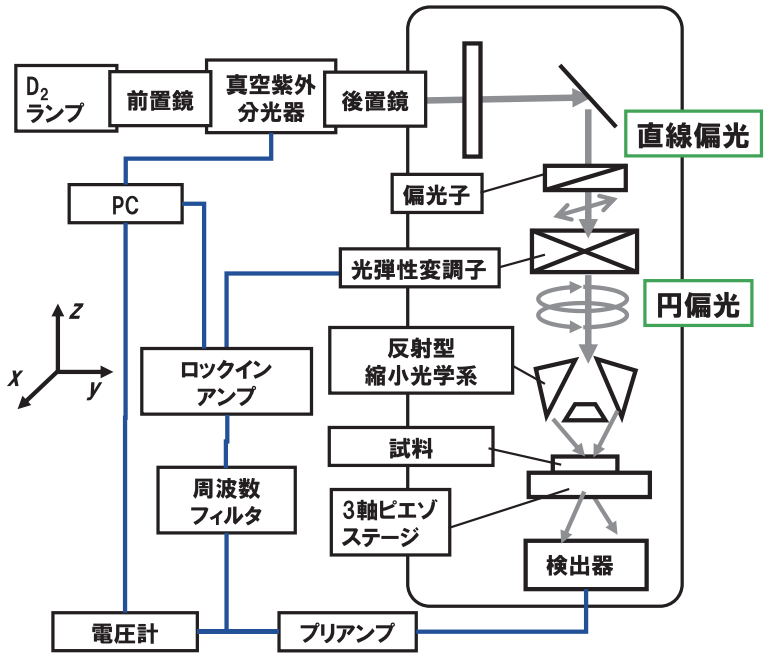


図 4：ランプ光源を用いた真空紫外線領域における円二色性測定装置の光学系と検出系の概要図.

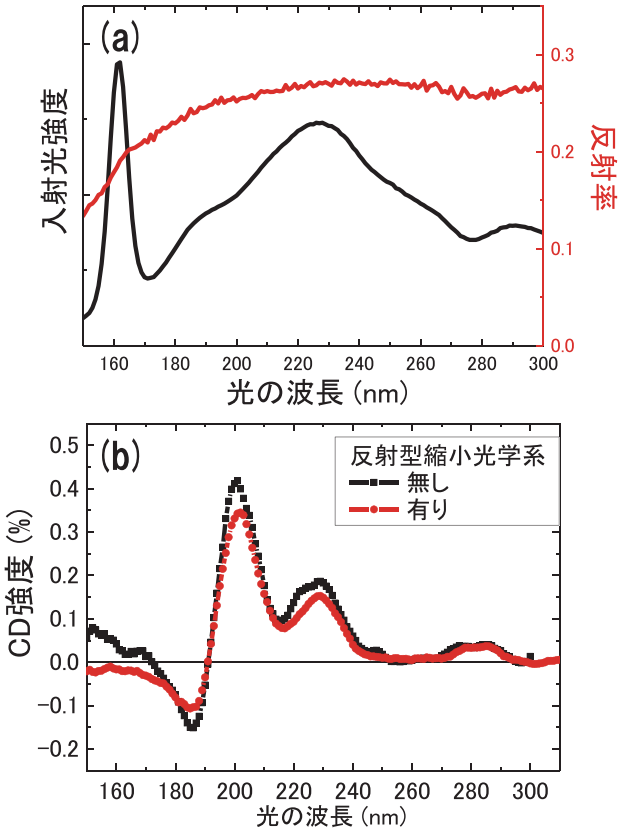


図 5：(a) ランプ光源を用いた真空紫外線領域における円二色性測定装置の性能評価結果．黒線：入射光強度スペクトル，赤線：反射型縮小光学系の反射率スペクトル，(b) 反射型縮小光学系の有無での L-チロシン薄膜の円二色性スペクトルの変化．黒線：反射型縮小光学系が無い場合，赤線；有る場合の結果.

に，S/N 比は吸収に劣るものの，ほぼ同じマッピング結果が得られた．ここでも光吸収同様に，白色は円二色性が強い，即ち試料が存在する，黒色は円二色性が弱い，即ち基板のみであることを示している.

更にマッピングにおいて白色，黒色の代表的な位置（図 7（a）の（A），（B）位置）での紫外～真空紫外域での円二色性スペクトルの測定した結果を図 7（b）に示す．この結果はそれぞれ反射光学系を用いない時のチロシン試料と基板のみのスペクトルとほぼ同じであった．これらから本装置を用いて，円二色性マッピングならびにスペクトル計測が空間分解能約 50 μm 程度で可能であることが分った.

4．円二色性・光学活性等の計測と有効性の検証

これまではキラリティ分析手法として，特に円二色性に着目してきたが，他にも屈折率の左右円偏光での差である光学活性や，光散乱の差である円二色散乱なども有効と考えられる．本章では，これらの分析手法の有効性の検証を行った．これらは特に膜厚の厚い試料で有効と期待される.

まず光学活性スペクトル計測に関して述べる．測定は図 3，図 4 で示した装置に改造を加えることで行った．改造として，試料と検出器間に面内回転機構付きの直線偏光子を導入した．更にもう一台のロックインアンプを用意した．一台はこれまで通り光弾性変調子の変調周波

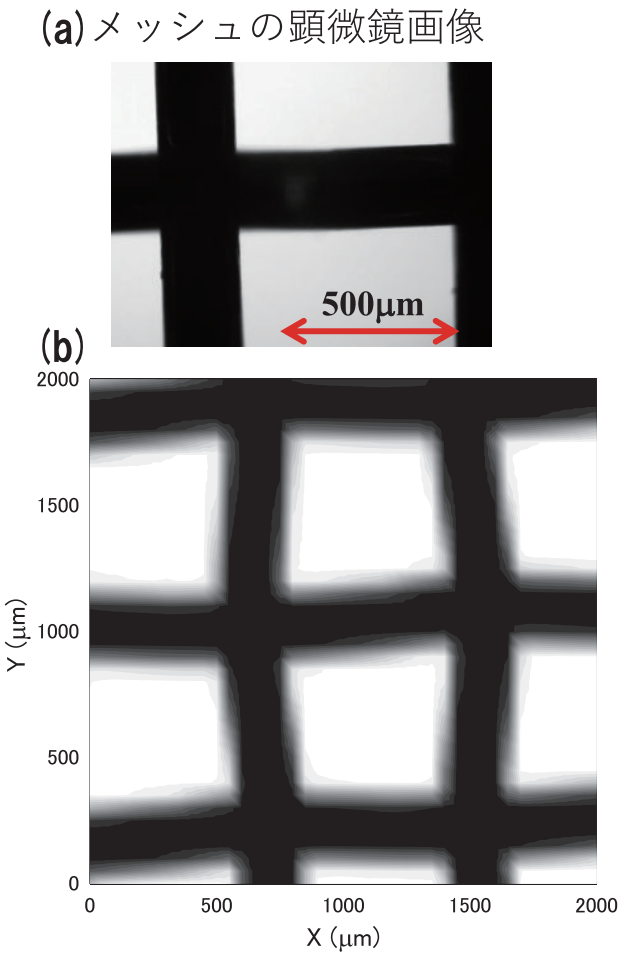


図 6：(a) 製膜に用いたステンレスメッシュの光学顕微鏡写真．(b) メッシュパターン状に製膜した L-チロシン薄膜の波長 200 nm での光吸収強度の二次元マッピング結果．ここで白黒のコントラストは，白色は吸収が強い，黒色は吸収が弱いことを示している．

数と同じ周波数成分の検出から，円二色性信号の計測を行うものである．もう一台は変調周波数の 2 倍の周波数成分の検出から，光学活性信号の計測を行うものである．これにより円二色性と光学活性の同時計測が可能になった．また光学活性信号の正負は挿入した直線偏光子の面内角度が 0° と 90° の場合で反転するため，その差分を取ることで，より正確な計測を行った．なお，このとき円二色性信号は変化しない．また本測定では反射型縮小光学系は取り除いた．

このシステムを用いて同時計測した L-チロシン薄膜（膜厚約 50 nm）の光学活性と円二色性スペクトルの結果を図 8 に示す．円二色性スペクトルは従来の円二色性測定装置で計測した結果と同様のものが得られた．また例えば 230 nm の円二色性ピークに対応して，その前後の波長域に正負の光学活性ピークが観測されるなど，円二色性と光学活性スペクトル間のクラマース・クローニッヒ関係を定性的に確認でき，本システムの妥当性が

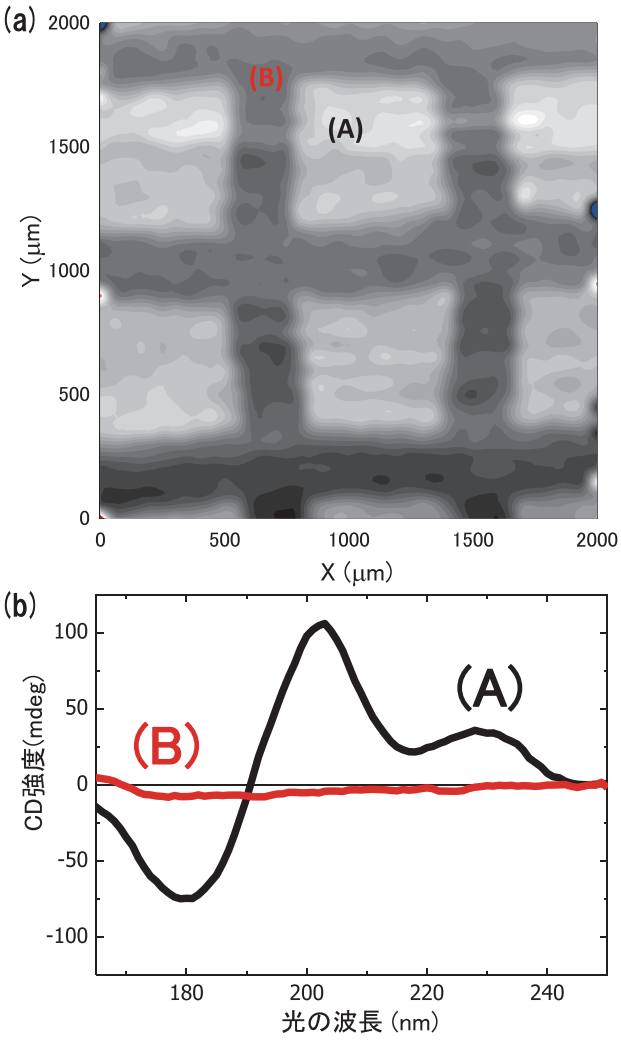


図 7：(a) メッシュパターン状に製膜した L-チロシン薄膜試料の波長 200 nm での円二色性強度の二次元マッピング結果，(b) 同試料の図 (a) の位置 A，B における円二色性スペクトル測定結果．ここで白黒のコントラストは，白色は円二色性が強い，黒色は円二色性が弱いことを示している．

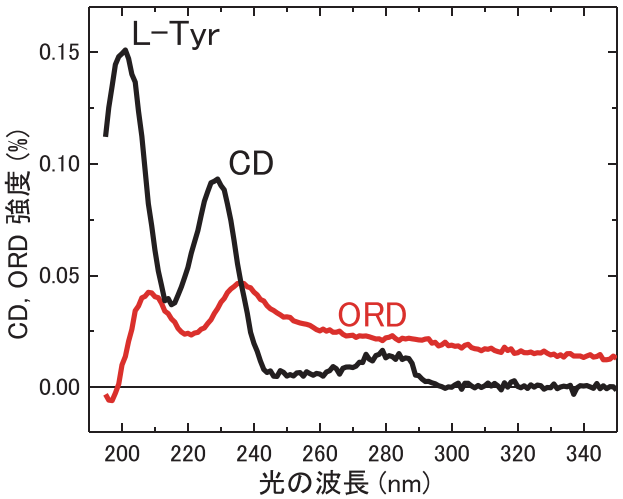


図 8：同時計測した L-チロシン薄膜の円二色性（黒線）ならびに光学活性（赤線）スペクトル．

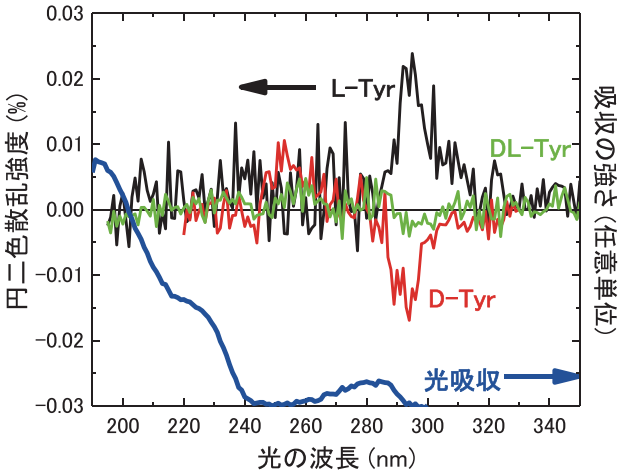


図 9：L-チロシン（黒線），D-チロシン（赤線），DL-チロシン（緑線）粉末の円二色散乱スペクトルと L-チロシン薄膜の光吸収スペクトル（青線）．

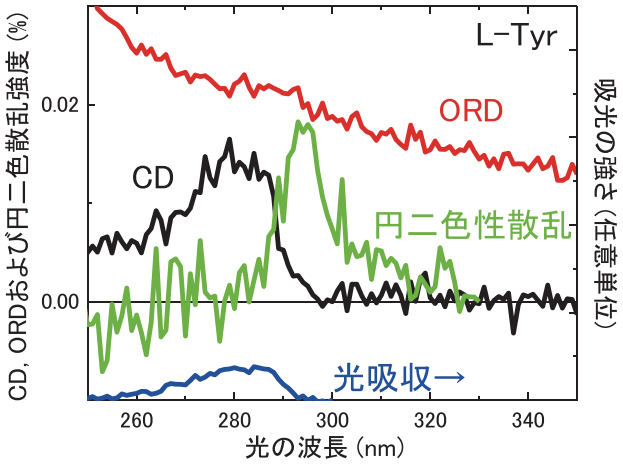


図 10：L-チロシン試料の円二色性（黒線），光学活性（赤線），円二色散乱（緑線），ならびに光吸収スペクトル（青線）の比較．

証明された．

円二色散乱スペクトル計測システムは，従来装置に試料と検出器間を近接できるように改造することで構築した．この場合，試料から散乱された紫外・真空紫外光の強度を，近接したシンチレータで可視光に変換して検出している．この検出光の偏光変調周波数と同じ周波数成分を円二色散乱の信号とした．この時，反射型縮小光学系と試料下流の直線偏光子は取り除いている．散乱測定用の粉末試料として，石英基板上にチロシン粉末をアルコール中に分散させたものを滴下・乾燥して作製した．この厚さは約 50 μm 程度である．

L-チロシン，D-チロシン，DL-チロシン粉末の円二色散乱スペクトルを図 9 に示す．波長 280〜310 nm 付近に L-チロシンでは正，D-チロシンでは負の信号を観測した．またラセミ体の DL-チロシンではほぼ 0 であった．このことから本システムでキラリティに対応した信号を得ることに成功した．薄膜の光吸収スペクトルと比較すると，測定できた波長領域は吸収端近傍に対応することが判明し，円二色性ピークの立ち上がりの付近を計測している可能性も示唆された．

図 10 に L-チロシン試料の円二色性，光学活性，円二色散乱スペクトルの比較を示す．ここでは比較のために円二色散乱が測定された紫外領域のみの結果を示した．

まず光学活性は円二色性と比較して，光吸収の無い長波長領域においても信号を示すという大きなメリットがある．ただし長波長領域では信号としては正負の符号とその強度が得られるのみであるため，通常の紫外〜真空紫外域の円二色性スペクトル測定から得られるような分子構造に関する情報は得られず，キラリティの正負ならびにその光学純度の情報に限定される．

また円二色散乱は実際に数十 μm 厚の試料においても計測に成功したが，その厚さで規格化した強度は円二色性・光学活性と比較して 1000 分の 1 程度と非常に弱い．また得られる信号も光学活性同様にキラリティの正負ならびにその光学純度の情報に限定されると考えられる．

これらを総合すると，ナノメートルレベルの薄膜化が困難かつ有機物含有量の少ない隕石試料のような試料のキラリティ計測には長波長域での光学活性がまず適していると考えられる．また円二色性と同時計測することで，より正確な分析が可能になる．ただし光吸収の無い長波長領域において得られる情報は正負の符号とその強度情報が主であることに留意する必要がある．

5．まとめと今後の展開

特に真空紫外線領域における円二色性等のキラリティ分析手法に関して，装置開発ならびにアミノ酸試料への測定を中心に筆者らの取り組みを紹介した．さらに隕石表面などでの有機物のキラリティの非破壊分析手法としての可能性・有用性を検証した．アミノ酸などが特徴的なピークを示す真空紫外領域においてもマイクロビームを用いた円二色性測定やマッピングが可能であることを示した．また円偏光を用いた様々な分析手法（円二色性，光学活性，円偏光散乱）の比較を行った．円二色性は試料の薄膜化が不可欠であるが多くの構造に関する情報が得られること，光学活性は吸収の無い長波長でも計測できるがその場合に得られる情報は限定されることなどを明確にした．

今後，光学活性においても検出光サイズをマイクロビーム化することによって，より厚い試料でのキラリ

ティのマッピングが可能になる．また本稿では説明しなかったが，固体試料の円二色性等の計測には，試料の異方性に起因する信号の除去などの問題が存在する．それらを解消する計測方法（Shindo et al., 1990; Kuroda et al., 2001; Tanaka et al., 2012）との組み合わせなどにより，隕石中のキラリティの非破壊分析やマッピングを行うことが期待できる．

謝辞

本稿の研究成果は，文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「宇宙分子進化」公募研究などからの支援を受けて遂行されました．ここに神戸大学中川和道教授をはじめとする多くの共同研究者の皆様方のご支援・ご協力に謝意を表します．

参考文献

Bailey, J., Chrysostomou, A., Hough, J., Gledhill, T., McCall, A., Clark, S., Menard, F., and Tamura, M. (1998) Circular polarization in star-formation regions: Implications for bioorganic homochirality, *Science*, **281**, 672–674.

Busemann, H., Young, A. F., Alexander, C. M. O'D., Hoppe, P., Mukhopadhyay, S., and Nittler, L. R. (2006) Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites, *Science*, **312**, 727–730.

Cronin, J. R. and Pizzarello, S. (1997) Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids, *Science*, **275**, 951–955.

Flores, J. J., Banner, W. A., and Massey, G. A. (1977) Asymmetric photolysis of (RS)-leucine with circularly polarized ultraviolet light, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3622–3625.

Garcia, A. D., Meinert, C., Sugahara, H., Jones, N. C., Hoffmann, S. V., and Meierhenrich, U. J. (2019) The astrophysical formation of asymmetric molecules and the emergence of a chiral bias, *Life*, **9**, 29–49.

Izumi, Y., Tanabe, M., Imazu, A., Mimoto, A., Tanaka, M., Agui, A., Muro, T., and Nakagawa, K. (2013) Characteristic oxygen K-edge circular dichroism spectra of amino acid films by improved measurement technique, *J. Chem. Phys.*, **138**, 074305.

Kaneko, F., Yagi-Watanabe, K., Tanaka, M., and Nakagawa, K. (2009) Natural circular dichroism spectra of alanine and valine films in vacuum ultraviolet region, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 013001.

Kuroda, R., Harada, T., and Shindo, Y. (2001) A solid-state dedicated circular dichroism spectrophotometer: Development and application, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3802–3810.

Meierhenrich, U. J., Nahon, L., Alcaraz, C., Bredehöft, J. H., Hoffmann, S. V., Barbier, B., and Brack, B. (2005) Asymmetric vacuum UV photolysis of the amino acid leucine in the solid state, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5630–5634.

Meierhenrich, U. J., Filippi, J. -J., Meinert, C., Hoffmann, S. V., Bredehöft, J. H., and Nahon, L. (2010) Photolysis of rac-leucine with circularly polarized synchrotron radiation, *Chem. Biodivers.*, **7**, 1651–1659.

中川和道，田中真人，安居院あかね（2005）生体分子の軟X線自然円二色性，放射光，**18**，363–372.

Nishino, H., Kosaka, A., Hembury, G. A., Aoki, F., Miyauchi, K., Shitomi, H., Onuki, H., and Inoue, Y. (2002) Absolute asymmetric photoreactions of aliphatic amino acids by circularly polarized synchrotron radiation: critically pH-dependent photobehavior, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11618–11627.

Onuki, H. (1986) Elliptically polarized synchrotron radiation source with crossed and retarded magnetic fields, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, **A246**, 94–98.

Pizzarello, S. and Cronin, J. R. (2000) Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 329–338.

Shindo, Y., Nishio, M., and Maeda, S. (1990) Problems of CD spectrometers (V): Can we measure CD and LD simultaneously? Comments on differential polarization microscopy (CD and linear dichroism), *Biopolymers*, **30**, 405–413.

Takahashi, J., Shinojima, H., Seyama, M., Ueno, Y., Kaneko, T., Kobayashi, K., Mita, H., Adachi, M., Hosaka, M., and Katoh, M. (2009) Chirality emergence in thin solid films of amino acids by polarized light from synchrotron radiation and free electron laser, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 3044–3064.

Takahashi, J. and Kobayashi, K. (2019) Origin of terrestrial bioorganic homochirality and symmetry breaking in the universe, *Symmetry*, **11**, 919–929.

Takano, Y., Kaneko, T., Kobayashi, K., and Takahashi, J. (2002) Asymmetric photolysis of (DL)-isovaline by synchrotron radiation, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **32**, 447–448.

Tanaka, M., Nakagawa, K., Agui, A., Fujii, K., and Yokoya, A. (2005) First observation of natural circular dichroism for biomolecules in soft X-ray region studied with a polarizing undulator, *Phys. Scr.*, **T115**, 873–876.

Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Yamada, T., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2006) Development of vacuum-ultraviolet circular dichroism measurement system using a polarizing undulator, *Chirality*, **18**, 196–204.

Tanaka, M., Asahi, T., Agui, A., Mizumaki, M., Sayama, J., and Osaka. T. (2008) Existence and origin of compensation layer thickness in $Tb_{20}Co_{80}$/Pd multilayered films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 055003.

Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2008) Accurate and quick calibration method for polarization-modulation spectroscopy using an ac-

modulated polarizing undulator, *Rev. Sci. Instrum.*, **79**, 083102.

Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2009) First observation of natural circular dichroism spectra in the extreme ultraviolet region using a polarizing undulator-based optical system and its polarization characteristics, *J. Synchrotron Rad.*, **16**, 455–462.

Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2010) Present status of vacuum ultraviolet natural circular dichroism measurement system using polarizing undulator at TERAS BL5 beamline, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **181**, 177–180.

Tanaka, M., Yagi-Watanabe, K., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2010) Chiroptical study of α-aliphatic amino acid films in the vacuum ultraviolet region, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 11928–11932.

Tanaka, M., Nakamura, N., Koshima, H., and Asahi, T. (2012) An application of the advanced high-accuracy universal polarimeter to the chiroptical measurement of an intercalated compound $K_4Nb_6O_{17}$ with high anisotropy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 175303.

Yagi-Watanabe, K., Tanaka, M., Kaneko, F., and Nakagawa, K. (2007) Recent progress in vacuum-ultraviolet polarization modulation spectroscopy using polarizing undulator at the TERAS BL5 beamline, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 123106.

Yamada, T., Onuki, H., Yuri, M., and Ishizaka, S. (2000) Microscopic imaging of circular dichroism using a polarizing undulator, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 310–315.