SOFT X-RAY CIRCULAR DICHROISM SPECTROSCOPY OF AMINO ACID: POSSIBILITY OF ASYMMETRIC PHOTOLYSIS INDUCED BY CIRCULARLY POLARIZED SOFT X-RAY

Yudai Izumi
Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University/
Research Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science
Present affiliation: Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) / SPring-8,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
E-mail: izumi@spring8.or.jp
(Received January 30, 2011; Accepted February 8, 2011)

(Abstract)
One of the leading hypotheses proposes asymmetric photolysis induced by circularly polarized light in space was triggered the origin of homochirality. Asymmetric photolysis induced by circularly polarized ultraviolet has been well-studied. On the other hand, contribution of circularly polarized soft X-ray has not been examined well. Herein, I briefly review an estimation of enantiomeric excess induced by circularly polarized soft X-ray (photon energy = 532.7 eV) calculated by using absorption spectrum, circular dichroism spectrum and Kagan's equation.

(keywords)
asymmetric photolysis, circularly polarized light, circular dichroism, soft X-ray, amino acid

軟 X 線円二色性スペクトルを用いたアミノ酸の円偏光軟 X 線誘起不斉光分解の可能性の検討

泉　雄大
神戸大学大学院人間発達環境学研究科/日本学術振興会特別研究員 PD
現所属：（財）高輝度光科学研究センター / SPring-8
〒679-5198　兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
FAX: 0791-58-0830
E-mail: izumi@spring8.or.jp

1. はじめに

鏡像異性体をもつ分子を通常の化学合成で合成する場合，L 体と D 体が等量混ざったラセミ体として生成する．しかしながら，地球上の生命は基本的には体内で L 体のアミノ酸のみを用いており，生物の世界では対称性が破れている（ホモカイラリティー）．この対称性の破れの起源は未だ明らかにされていない．この起源をめぐる仮説は諸説あるが，隕石から L 体過剰のアミノ酸が発見されたこと[1-3]や，星間塵による Mie 散乱によって生じた円偏光[4-6]が宇宙で発見されたことは，宇宙環境でラセミ体に円偏光が照射されたことによって L 体アミノ酸偏りの起源のきっかけがつくられたとする「円偏光仮説」[7]が妥当であるという期待を抱かせる．円偏光仮説では，Mie 散乱のほかに，中性子星付近の強磁場と高速荷電粒子によって引き起こされるシンクロトロン放射（Synchrotron Radiation; SR）が宇宙における円偏光源として挙げられた[8]．例えば，おうし座にある超新星残骸「かに星雲」では SR 由来の直線偏光がマイクロ波（波長 3 cm; 光子エネルギー4 μeV; 振動数 10^{10} Hz;波数 0.3 cm^{-1}）から X 線*（波長 300 am; 光子エネルギー4 GeV; 振動数 10^{24} Hz; 波数 3×10^{11} cm^{-1}）にわたる広いエネルギー領域で観測された[10]．荷電粒子が運動する平面上では SR は直線偏光であるが，この平面からはずれた位置から観測すると擬似的に円偏光となる[11]．したがって，軌道面からはずれた位置ではマイクロ波から X 線にわたる広いエネルギー範囲の円偏光を利用できる．その中でも特に，物質との相互作用の強い紫外～真空紫外領域，および生体分子を構成する軽元素を選択的に励起できる軟 X 線領域の円偏光は，生体分子のカイラリティーを生じたエネルギー源になりえたと考えられる．しかしながら，紫外線領域の円偏光をエネルギー源としてアミノ酸のラセミ体に偏りを与える実験[12-15]は多数報告されてきた一方で，円偏光軟 X 線の寄与に関しては検討されておらず，物理化学的裏付けは十分ではない．そこで筆者らのグループでは，円偏光軟 X 線による不斉光分解の可能性を検討するために，それを考察するための基礎情報となる円二色性（Circular Dichroism; CD）スペクトル[16]を軟 X 線領域で測定してきた．本稿では，軟 X 線領域で測定されたアラニン（Ala）の CD スペクトル[17]を例に，吸収スペクトルおよび CD スペクトルと Kagan の式[18, 19]を用いて円偏光による不斉光分解反応の結果，観測されるエナンチオ過剰率の大きさを予測する方法を紹介する．

2. 研究背景

2.1. 円偏光

円偏光は，光の進行方向に垂直な面内において光の電場ベクトル（および磁場ベクトル）の先端が円形の軌跡を描く光である[20]．描かれる円が右回りか左回りかによって区別され，それぞれ右円偏光（Right Circularly Polarized Light; RCPL），左円偏光（Left Circularly Polarized Light; LCPL）と呼ばれる．本稿では光学の伝統に則って，右回りの円を描きながら近づいてくる光を右円偏光（ヘリシティ(–)），左回りのそれを左円偏光（ヘリシティ(+)）と定義して扱う†．

*核物理や宇宙物理の分野では 1 MeV 以上の電磁波をガンマ線，100 eV～1 MeV の電磁波を（軟）X 線というようにエネルギーで両者を区別する場合があるが，本稿では，原子核外もしくは単独電子の過程で生じる電磁波を X 線，原子核内の過程で生じる電磁波をガンマ線とする定義に従って X 線とガンマ線を区別した[9]．

†磁気光学の分野では，光学分野とは逆に，右回りの円を描きながら遠ざかっていく光を右円偏光（ヘリシティ(+)）と呼ぶ[21]．これは光学で言うところの左円

© 2010 by SSOEL Japan

2.2. 円偏光による不斉光分解反応

光によって誘起される反応は，光子が吸収されたときに初めて開始するので，「光吸収断面積の差」は「反応の起きやすさの差」に反映される．一方，鏡像異性体は左右の円偏光に対して異なる吸収の大きさ（光吸収断面積）を示すことは古くから知られている． そこでL体とD体が等量混ざったラセミ体（L/D = 1）に円偏光を照射すると，ラセミ体が分解する過程で偏り（L/D≠1）が生じる．この反応を不斉光分解反応とよぶ．

円偏光による不斉光分解反応の模式図を Fig. 1 に示す．ここでは，エネルギーEの左円偏光をラセミ体（L/D = 1）に照射した場合を考える．このとき，エネルギーEの LCPL に対するD体の光吸収断面積の大きさ（$\sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{LCPL}}(E)$）が，L体のそれ（$\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E)$）に対して，$\sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{LCPL}}(E)>\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E)$の関係にあるならば，D体はL体よりも多く円偏光を吸収する．その結果，D体はL体よりも多く分解され，残ったL体の量は残ったD体の量を上回る．この結果，残存分子の L/D 比に偏りが生じる．また，左右の円偏光に対する光吸収断面積に対して式(1)に示す関係がある。

$$\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E)=\sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{RCPL}}(E)\ \text{かつ}\ \sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{LCPL}}(E)=\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{RCPL}}(E). \quad (1)$$

したがって，右円偏光を照射した場合には逆にL体がD体よりも多く分解される反応が起こる．

上述のように，円偏光による不斉光分解反応はL体と D 体の円偏光に対する光吸収断面積の差によって生じる．したがって，不斉光分解反応そのものを調べなくてもL体とD体の左右円偏光に対する光吸収断面積を調べることで，あるエネルギーE の円偏光照射に対して不斉光分解反応を起こすかどうか，また，生じ得るエナンチオ過剰率がどの程度になるかを予測できる．

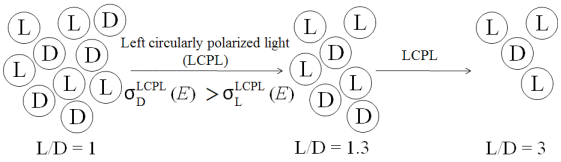

Fig. 1. A schematic view of asymmetric photolysis of racemic molecules induced by left circularly polarized light.

2.3 円二色性

CD は，カイラル分子が示す左右の円偏光に対して異なる大きさの光吸収断面積をもつ性質のことであり，例えばL体の CD は式(2)のように定義される．

$$\mathrm{CD}_{\mathrm{L}}(E)\equiv\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E)-\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{RCPL}}(E). \quad (2)$$

式(2)によると，L体の CD はあくまでL体の左円偏光に対する光吸収断面積$\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E)$とL体の右円偏光に対する光吸収断面積$\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{RCPL}}(E)$の差であり，不斉光分解反応の予測に必要なD体の左右円偏光に対する光吸収断面積の情報は含まれていない．しかしながら，式(1)の関係から，式(2)を左円偏光に対するL体とD体の光吸収断面積の差

$$\mathrm{CD}_{\mathrm{L}}(E)=\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E)-\sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{LCPL}}(E) \quad (3)$$

もしくは右円偏光に対するD体とL体の光吸収断面積の差

$$\mathrm{CD}_{\mathrm{L}}(E)=\sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{RCPL}}(E)-\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{RCPL}}(E) \quad (4)$$

と書き換えられる．すなわち，一方の光学異性体，例えばL体の CD の大きさからL体とD体の円偏光に対する光吸収断面積の差を知ることが可能である．

3. 実験方法

3.1. 試料作製

測定試料は真空蒸着法を用いて作成した[22]．ニクロム線ヒーターの上にカプトン箔を置き，L-アラニン（Ala）の粉末を散布した．ヒーターから約 70 mm 上方に SiN メンブレンを設置した．蒸着槽内部を 10^{-3} Pa 程度まで排気した後，L-Ala 粉末を最大 80℃で加熱して昇華させ，SiN メンブレン上にL-Ala の蒸着膜を作成した．膜厚は水晶振動子の膜厚モニターで 500 nm 程度に調整した．

3.2. 吸収，CD スペクトル測定

吸収および CD スペクトルの測定は，大型放射光施設 SPring-8 の軟X線ビームライン BL25SU [23-25]において透過法を用いて行った [17]．左右の円偏光の切り替えモードは 1 Hz モードを選択した．測定概略図を Fig. 2 に示す．左右円偏光軟 X 線の入射光強度 $I_0^{\mathrm{LCPL}}(E)$および $I_0^{\mathrm{RCPL}}(E)$は，試料の前方に設置した SiC メンブレンを左右の円偏光軟 X 線が透過する際に生じるドレイン電流を測定して決定した．同様に，金を蒸着したステンレス板を試料後方に設置し，そこに生じるドレイン電流を測定することで，試料を透過した左右円偏光軟 X 線の強度 $I^{\mathrm{LCPL}}(E)$，$I^{\mathrm{RCPL}}(E)$を得た．左右の円偏光に対する光学密度（Optical Density; OD）を式(5)により求め，吸収スペクトルを相対値で得た．

$$\mathrm{OD}^{i}(E)=\log_{10}\left(I_0^{i}(E)/I^{i}(E)\right)=\alpha\,\sigma^{i}(E)\quad (i=\mathrm{LCPL},\mathrm{RCPL}). \quad (5)$$

また，式(6)によりΔOD スペクトルを得た．

$$\Delta\mathrm{OD}(E)=\mathrm{OD}^{\mathrm{LCPL}}(E)-\mathrm{OD}^{\mathrm{RCPL}}(E)=\alpha\,\mathrm{CD}(E) \quad (6)$$

ここで，αは試料の数密度，膜厚などで決まる正の定数であり，OD およびΔOD はそれぞれ光吸収断面積および CD に比例する量である．

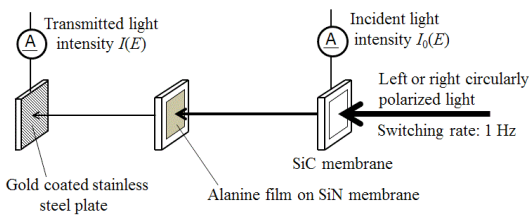

Fig. 2. A schematic view of experimental set up.

4. 結果

L-Ala の吸収（OD）スペクトルを Fig. 3-(a)に示す．532.7 eV に COO^{-} 酸素 1s→π*遷移に帰属さ

偏光と同じものである．このように，2 つの定義が使用されているので注意が必要である．

れる吸収[26]を確認した．また，COO^-酸素 1s→π*遷移の吸収が見られた領域でΔOD スペクトルが負の値を持つことがわかった（Fig. 3-(b)）．すなわち，式(5), (6)から L-Ala の左右円偏光に対する光吸収断面積の大小関係は，式(7)のようになることがわかった．ここで，添え字の L は L-Ala のΔOD および光吸収断面積であることを示す．

$$\Delta \mathrm{OD_L}(532.7\ \mathrm{eV}) < 0 \Leftrightarrow \sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(532.7\ \mathrm{eV}) < \sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{RCPL}}(532.7\ \mathrm{eV}) . \quad (7)$$

したがって，式(1)および(7)から，532.7 eV のエネルギーをもつ左右円偏光に対する L-Ala および D-Ala の光吸収断面積は式(8)および(9)の関係を持つことがわかった．ここで，添え字の D は D-Ala の光吸収断面積であることを示す．

$$\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(532.7\ \mathrm{eV}) < \sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{LCPL}}(532.7\ \mathrm{eV}) . \quad (8)$$

$$\sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{RCPL}}(532.7\ \mathrm{eV}) < \sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{RCPL}}(532.7\ \mathrm{eV}) . \quad (9)$$

すなわち, ラセミ体の Ala に円偏光を照射した場合，532.7 eV の左円偏光に対しては，式(8)が成り立つので D-Ala が優先的に分解し, L-Ala 過剰になる．また，右円偏光に対しては式(9)が成り立つので, 逆に L-Ala が優先的に分解されるので D-Ala 過剰になることがわかった．

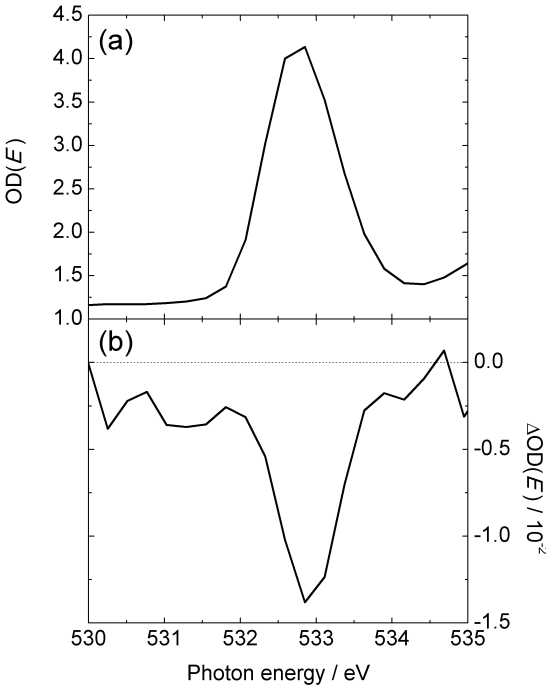

Fig. 3. (a) Absorption spectrum of L-Ala. (b) CD spectrum of L-Ala.

5. 考察

CD スペクトルの測定結果から, 532.7 eV のエネルギーを持つ円偏光軟 X 線照射によってラセミ体の Ala が不斉光分解反応を起こすことがわかった．そこで，不斉光分解反応の結果生じるエナンチオ過剰率を Kagan の式[18, 19]を用いて見積もった．

Kagan の式は光学異性体の光分解反応の反応速度式がそれぞれ 1 次であると仮定して導かれる．反応物質，今回は L-Ala および D-Ala，の初期量に対する分解量の比（分解率）を x, およびエナンチオ過剰を y とすると，式(10)で表される（Appendix 参照）．

$$x = 1 - \frac{1}{2}\left[\left(\frac{1+y}{1-y}\right)^{\frac{1}{g_{\mathrm{L}}(E)}+\frac{1}{2}} - \left(\frac{1+y}{1-y}\right)^{\frac{1}{g_{\mathrm{L}}(E)}-\frac{1}{2}}\right] \quad (10)$$

ここで，$g_{\mathrm{L}}(E)$は L 体の異方性因子[27]であり式(11)で定義される．

$$g_{\mathrm{L}}(E) \equiv \frac{\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E) - \sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{RCPL}}(E)}{\frac{1}{2}\left(\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E) + \sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{RCPL}}(E)\right)} \sim \frac{\Delta \mathrm{OD_L}(E)}{\mathrm{OD_L}(E)} \quad (11)$$

Fig. 3 に示した L-Ala の OD および ΔOD スペクトルを用いて異方性因子を計算すると，532.7 eV のとき–0.3 %であった．532.7 eV の左円偏光をラセミの Ala に照射した場合に生じるエナンチオ過剰率をこの異方性因子に基づいて計算した．結果を Fig. 4 に示す．分解率が高くなればなるほどエナンチオ過剰率は増加する. すなわち, 円偏光に長時間曝されるほどカイラリティーの偏りは増大しホモカイラリティーに近づいていくことがわかった．一方で, 分解率の上昇は最初に存在した分子数の減少を意味している. そこで, L-Ala および D-Ala の初期量をそれぞれ 1 μmol とした場合の各分解率に対する L-Ala，D-Ala の分子数の差 ($[\mathrm{L}]-[\mathrm{D}] = y(1-x)([\mathrm{L}]_0+[\mathrm{D}]_0)$) を計算した．結果を Fig. 5 に示す．また，Table 1 に各分解率におけるエナンチオ過剰率および L-Ala と D-Ala の分子数の差の一例を示す．分解率が 60%のとき, エナンチオ過剰率はわずか 0.14%であったが, L-Ala と D-Ala の分子数の差は最大となり，その差は 6.8×10^{14} 分子（~1 nmol）であった. 一方で, 分解率 99.99999%のとき，エナンチオ過剰は 2.4%と比較的大きな値を示したが，L-Ala と D-Ala の分子数の差はわずか 2.9×10^{9} 分子（~5 fmol）であった. カイラリティーの偏りの付与だけではなく, 化学進化過程での生体分子の供給までを含めて考えた場合に，「エナンチオ過剰率は低いが L 体と D 体の分子数の差が大きい」場合か, それとも「エナンチオ過剰率は高いが L 体と D 体の分子数の差が小さい」場合のどちらが化学進化にとって有利なのか, 言い換えると化学進化に

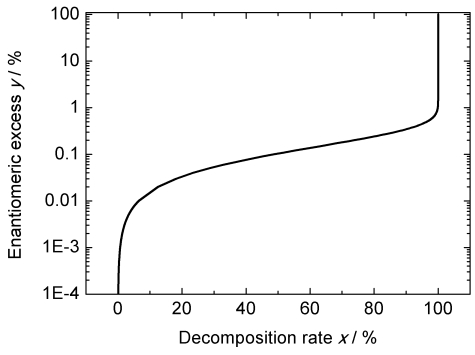

Fig. 4. Enantiomeric excess induced by left circularly polarized soft X-ray calculated by using Kagan's equation [18, 19] and anisotropy factor g = -0.3 %.

とって最も有利な分解率およびエナンチオ過剰率について理論計算などによる議論が必要であると考えられる．また，Kagan の式は二次電子の効果を考慮していないなど, 簡単な近似式であるため, 予測される過剰率と実際に確認される過剰率には大きな差があると推察される. したがって今後の課題として，円偏光軟 X 線の照射実験を併せて行うことが必要である．

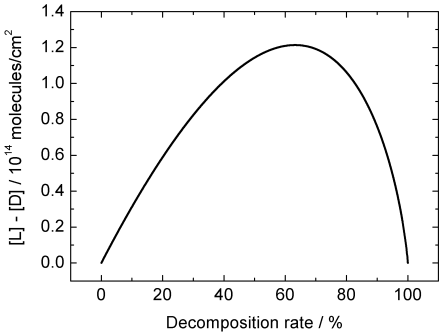

Fig. 5. The difference between column density of L-Ala and of D-Ala ([L] - [D]) in the case of $[L]_0 = [D]_0 = 6 \times 10^{17}$ molecules/cm^2.

Table. 1 Numerical change of column density of L-Ala and of D-Ala in the case of $[L]_0 = [D]_0 = 6 \times 10^{17}$ molecules/cm^2. Symbols x and y mean decomposition rate and enantiomeri excess, respectively.

x / %	y / %	[L] – [D] / molecules/cm^2
0	0	0
10	0.016	1.8×10^{14}
60	0.14	6.8×10^{14}
90	0.35	4.2×10^{14}
99	0.69	8.2×10^{13}
99.99999	2.4	2.9×10^{9}

6. おわりに

不斉光分解反応の前提となる CD スペクトルを軟 X 線領域で測定し，CD の大きさと Kagan の式を用いて 532.7 eV の左円偏光軟 X 線をラセミ体の Ala に照射した場合に生じるエナンチオ過剰率を計算した. 分解が進むほど生じる過剰率は大きくなるが, 同時に L-Ala と D-Ala の分子数の差は分解率 60%で極大になりその後照射時間とともに減少することがわかった.

宇宙における円偏光源として SR が提唱されて久しいが, 適当な円偏光源がなかったため不斉光分解の前提となるアミノ酸の CD が軟 X 線領域で初めて観測された[28]のはごく最近である．すなわち，円偏光軟 X 線と生体分子や複雑有機物の相互作用に関する研究はほとんど進んでいないのが実情である．しかしながら，ホモカイラリティー出現の機構を宇宙における不斉光分解反応に求めるならば，円偏光軟 X 線と生体分子や複雑有機物の相互作用に関する研究の進展がはますます重要になってくると考えられる. 本研究が そのきっかけとなれば幸いである．

Appendix

ラセミ体の Ala にエネルギーE の左円偏光を照射したときの Kagan の式[18, 19]を導く．
1 次の反応を仮定すると，反応式は，

$$\text{L-Ala} + h\nu \rightarrow X_1 + X_2 \quad \text{(i)}$$

$$\text{D-Ala} + h\nu \rightarrow Y_1 + Y_2 \quad \text{(ii)}$$

と書ける．ここで，X_i, Y_i (i = 1, 2)はそれぞれ L-Ala，D-Ala の分解生成物である．式(i)，(ii)で表される反応速度式は以下のようになる．

$$[L] = [L]_0 \exp\left[-\phi(E)\sigma_L^{LCPL}(E)pt\right]. \quad \text{(A1)}$$

$$[D] = [D]_0 \exp\left[-\phi(E)\sigma_D^{LCPL}(E)pt\right]. \quad \text{(A2)}$$

ここで，[L]，[D]は時刻 t における L-Ala，D-Ala のカラム密度[分子 cm^{-2}]， $[L]_0$，$[D]_0$ は L-Ala，D-Ala の初期カラム密度，$\phi(E)$はエネルギーE の光に対する Ala の分解量子効率, p は照射光子数である．
エナンチオ過剰率 y の定義と式(A1)，(A2)から，

$$y \equiv \frac{[L]-[D]}{[L]+[D]} = \frac{\exp\left[-\phi\left(\sigma_L^{LCPL}-\sigma_D^{LCPL}\right)pt\right]-1}{\exp\left[-\phi\left(\sigma_L^{LCPL}-\sigma_D^{LCPL}\right)pt\right]+1} \quad \text{(A3)}$$

が得られる．ここで，ラセミ体であることから $[L]_0 = [D]_0$ の関係を用いた．また，初期量に対する分解量の比（分解率）x は

$$x \equiv \frac{\left([L]_0-[L]\right)+\left([D]_0-[D]\right)}{[L]_0+[D]_0} \quad \text{(A4)}$$

で表せるので，式(A1)，(A2)を代入して，

$$x = 1-\frac{1}{2}\left[\exp\left(-\phi\sigma_L^{LCPL}pt\right)+\exp\left(-\phi\sigma_D^{LCPL}pt\right)\right] \quad \text{(A5)}$$

と変形できる．式(A3)を t に対して解き，式(A5)に代入して t を消去して整理すると，

$$x = 1-\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1+y}{1-y}\right)^{\frac{\sigma_L^{LCPL}}{\sigma_L^{LCPL}-\sigma_D^{LCPL}}} - \left(\frac{1+y}{1-y}\right)^{\frac{\sigma_D^{LCPL}}{\sigma_L^{LCPL}-\sigma_D^{LCPL}}}\right] \quad \text{(A6)}$$

を得る．指数部分は，L-Ala の異方性因子 $g_L(E)$ の定義[27]と式(1)から，

$$g_L(E) \equiv \frac{\sigma_L^{LCPL}(E)-\sigma_L^{RCPL}(E)}{\frac{1}{2}\left(\sigma_L^{LCPL}(E)+\sigma_L^{RCPL}(E)\right)}$$

$$= \frac{\sigma_L^{LCPL}(E)-\sigma_D^{LCPL}(E)}{\frac{1}{2}\left(\sigma_L^{LCPL}(E)+\sigma_D^{LCPL}(E)\right)}$$

$$\therefore \frac{\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E)}{\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E)-\sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{LCPL}}(E)}=\frac{1}{g_{\mathrm{L}}(E)}+\frac{1}{2}$$

$$\frac{\sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{LCPL}}(E)}{\sigma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LCPL}}(E)-\sigma_{\mathrm{D}}^{\mathrm{LCPL}}(E)}=\frac{1}{g_{\mathrm{L}}(E)}-\frac{1}{2}$$

と表せるので, 式(A6)を異方性因子を用いて書き直すと,

$$x=1-\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1+y}{1-y}\right)^{\frac{1}{g_{\mathrm{L}}}+\frac{1}{2}}-\left(\frac{1+y}{1-y}\right)^{\frac{1}{g_{\mathrm{L}}}-\frac{1}{2}}\right] \quad \text{(A7)}$$

となり, Kagan の式を得ることができる. なお, 右円偏光を照射した場合も同様の方法で導くことができる.

謝辞

CD スペクトル測定は, SPring-8 利用研究課題（課題番号： 2007B1498, 2008A1307）の下で BL25SU において行われました. 高輝度光科学研究センター (JASRI) スタッフの皆様に感謝いたします. また, 共同研究者である安居院あかね博士（日本原子力研究開発機構), 田中真人博士（産業技術総合研究所), 室　隆桂之博士 (JASRI), 中川和道教授（神戸大学）および中川研究室の卒業生である田中真文君, 今津亜季子さん, 三本　晶さんに深く感謝いたします. 原稿執筆にあたり, 有益なコメントをいただきました大阪府立大学の川村邦男先生にお礼申し上げます

本研究の一部は日本学術振興会特別研究員の研究課題として実施され, 科研費・特別研究員奨励費（21･3972）の補助を受けました. 最後に, 生命の起原および進化学会第 35 回学術講演会におきまして旅費の援助をいただいた生命の起原および進化学会会員の皆様に感謝いたします.

また, CD 測定に限らず, 読者の皆様の中に SPring-8 における円偏光軟 X 線の利用実験に興味を持たれた方がおられれば, 一度ご相談いただければと思います.

引用文献

1. Cronin, J. R. and Pizzarello, S. Enantiomeric excess in meteoritic amino acids, Science 275, 951-955 (1997).
2. Pizzarello, S. and Cronin, J. R. Non-racemic amino acids in the Murchison meteorites, Geochim. Cosmochim. Acta 64, 329-338 (2000).
3. Pizzarello, S., Zolensky, M. and Turk, K. A. Nonracemic isovaline in the Murchison meteorite: Chiral distribution and mineral association, Geochim. Cosmochim. Acta 67 1589-1595 (2003).
4. Bailey, J., Chrysostomou, A., Hough, J. H., Gledhill, T. M., MacCall, A., Clark, S., Menard, F. and Tamura, M. Circular polarization in star-formation regions: Implications for biomolecular homochirality, Science 281, 672-674 (1998).
5. Fukue, T., Tamura, M., Kandori, R., Kusakabe, N., Hough, J. H., Lucas, P. W., Bailey, J., Whittet, D. C. B., Nakajima, Y., Hashimoto, J. and Nagata, T. Near-infrared circular polarimetry and correlation diagrams in the Orion Becklin-Neugerbauer/Kleinman-Low region: Contribution of dichroic extinction, Astrophys. J. 692, L88-L91 (2009).
6. Fukue, T., Tamara, M., Kandori, R., Kusakabe, N., Hough, J. H., Bailey, J., Whittet, D. C. B., Lucas, P. W., Nakajima, Y. and Hashimoto, J. Extended high circular polarization in the Orion massive star forming region: Implications for the origin of homochirality in the solar system, Orig. Life Evol. Biosph. 40, 335-346 (2010).
7. Bonner, W. A. The origin and amplification of biomolecular chirality, Orig. Life Evol. Biosph. 21, 59-111 (1991).
8. Greenberg, J. M., Kouchi, A., Niessen, W., Irth, H., van Paradijs, J., de Groot, M. and Hermsen, W. Interstellar dust, chirality, comets and the origins of life: Life from dear stars? J. Biol. Phys. 20, 61-70 (1994).
9. 日本分光学会 編　分光測定入門シリーズ 7　X 線・放射光の分光　pp. 2, 講談社サイエンティフィク, 2009.
10. Atoyan, A. M. and Aharonian, F. A. On the mechanisms of gamma radiation in the Crab Nebula, Mon. Not. Roy. Astron. Soc. 278, 525-541 (1996).
11. 渡辺 誠, 佐藤 繁 編　放射光科学入門　pp. 10, 東北大学出版会, 2004.
12. Flores, J. J., Bonner, W. A and Massey, G. A. Asymmetric photolysis of (RS)-leucine with circularly polarized ultraviolet light, J. Am. Chem. Soc. 99, 3622-3624 (1977).
13. Nishino, H., Kosaka, A., Hembury, G. A., Aoki, F., Miyauchi, K., Shitomi, H., Onuki ,H. and Inoue, Y. Absolute asymmetric photoreactions of aliphatic amino acids by circularly polarized synchrotron radiation: Critically pH-dependent photobehavior, J. Am. Chem. Soc. 124, 11618-11627 (2002).
14. Meierhenrich, U. J., Nahon, L., Alcaraz, C., Bredehöft, J. H., Hoffmann, S. V., Barbier, B. and Brack, A. Asymmetric vacuum UV photolysis of the amino acid leucine in the solid state, Angew. Chem. Int. Ed. 44, 5630-5634 (2005).
15. Takahashi, J., Shinojima, H., Seyama, M., Ueno, Y., Kaneko, T., Kobayashi, K., Mita, H., Adachi, M., Hosaka, M. and Katoh, M. 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 (2009).
16. Buchardt, O. Photochemistry with circularly polarized light, Angew. Chem. Int. Ed. 13, 179-185 (1974).
17. Izumi, Y., Imazu, A., Mimoto, A., Tanaka, M., Nakagawa, K., Tanaka, M., Agui, A. and Muro, T. Measurement and comparison of absolute value of soft X-ray natural circular dichroism of serine and alanine, J. Phys.: Conf. Ser. 190, 012209 (2009).
18. Balavoine, G., Moradpour, A. and Kagan, H. B. Preparation of chiral compounds with high optical purity by irradiation with circularly polarized light, a model reaction for the prebiotic generation of optical activity, J. Am. Chem. Soc. 96, 5152-5158 (1974).
19. Kagan, H. B., Balavoine, G. and Moradpour, A. Can circularly polarized light be used to obtain chiral compounds of high optical purity? J. Mol. Evol. 4, 41-48 (1974).
20. 物理学辞典編集委員会 編　物理学辞典　pp. 220「円偏光」の項, 培風館, 1992.
21. 太田俊明 編　X 線吸収分光法—XAFS とその応用—　pp. 237, 2002.
22. Izumi, Y., Matsui, T., Koketsu, T. and Nakagawa, K. Preservation of homochirality of aspartic acid films irradiated with 8.5 eV vacuum ultraviolet light, Rad. Phys. Chem. 77, 1160-1163 (2008).
23. Saitoh, Y., Kimura, H., Suzuki, Y., Nakatani, T., Matsushita, T., Muro, T., Miyashita, T., Fujikawa, M., Soda, K., Ueda, S., Harada, H., Kotsugi, M., Sekiyama, A. and Suga, S. Performance of a very high resolution soft x-ray beamline BL25SU with a twin-helical undulator at SPring-8, Rev. Sci. Instrum. 71, 3254-3259 (2000).
24. Muro, T., Saitoh, Y., Kimura, H., Matsushita, Y.,

Nakatani, T., Takeuchi, M., Hirono, T., Kubo, T., Nakamura, T., Wakita, T., Kobayashi, K., Hara, T., Shirakawa, K. and Kitamura, H. A measurement system for circular dichroism in soft X-ray absorption using helical switching by twin helical undulators, AIP Conf. Proc. 705, 1051-1054 (2004).

25. Muro, T., Nakamura, T., Matsushita, T., Wakita, T., Fukumoto, K., Kimura, H., Hirono, T., Kinoshita, T., Hara, T., Shirasawa, K., Takeuchi, M. and Kitamura, H. Status of the twin helical undulator soft X-ray beamline at SPring-8: Performance for circular dichroism measurements, AIP Conf. Proc. 879, 571-574 (2007).
26. Zubavichus, Y., Shaporenko, A., Grunze, M. and Zharnikov, M. Innershell absorption spectroscopy of amino acids at all relevant absorption edges, J. Phys. Chem. A, 109, 6998-7000 (2005).
27. Kuhn, W. and Knopf, E. Darstellung optisch aktiver stoffe mit hilfe von licht, Z. Physik. Chem. Abt. B 7, 292-310 (1930) *in German*.
28. Tanaka, M., Nakagawa, K., Agui, A., Fujii, K. and Yokoya, A. First observation of natural circular dichroism for biomolecules in soft X-ray region studied with a polarizing undulator, Physica Scripta T115, 873-876 (2005).