

分子キラリティ：動力的観点からの新展開

(総研大) 廣田榮治

Molecular chirality: a new approach from a dynamical point of view

(Graduate Univ. Advanced Studies: SOKENDAI) Eizi Hirota

Three recent developments are reviewed on the studies of molecular chirality by high-resolution spectroscopy: (1) Enantiomer differentiation on chiral complexes, (2) Parity violation (PV) detected on high resolution molecular spectra, (3) Determination of enantiomer excess (ee) by microwave triple resonance. A new dynamical approach then follows towards clarification of basic aspects of molecular chirality, employing a double minimum potential (DMP) as a simple model.

1. 序

キラリティは、19世紀以来の広い分野にわたる重要課題で、多種多様な研究が行われてきた。ところが、もっとも有力な手法の一つで、キラリティ同様長い歴史をもつ分光法、とくに近年顕著な進歩を遂げている高分解能分光法は、基本課題であるエナンチオマー区別 (enantiomer differentiation) にも寄与してこなかった。最近いくつかの新しい展開があり、興味深い成果が得られている。本講演では、そのうちの3点を紹介する。さらに、量子力学成立時間問題にされたエナンチオマーの安定性 (いわゆる Hund のパラドックス) を含め、分子キラリティの根幹を動的観点から追究する。なお詳細は以下の拙文参照。

(1) 廣田榮治: 「高分解能分光法による分子キラリティ研究の新展開」、*分光研究* **63**, 93-99 (2014).

(2) E. Hirota: “Triple resonance for a three-level system of a chiral molecule”, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **88**, 120-128 (2012).

2. 高分解能分光法による分子キラリティ研究の最近の進歩

2-1. 分子錯体を用いたエナンチオマー区別

エナンチオマーRとSは、以下2-2で示すように、高い分解能の分光法でも区別は難しく、成功例は報告されていない。1970年代、並進、回転温度が数度Kで進行方向の揃った分子線が発生可能となり、ドップラー効果を抑えたスペクトル観測が多原子分子についても容易に行えるようになった。このような分子線では、多くの分子が弱い分子間相互作用により錯体を形成し、そのスペクトルが高分解能で観測されている。廣田は、分子線の手法をエナンチオマー錯体に適用すれば、RR'とSS'は依然区別できないが、これらとRS'あるいはR'Sは区別できることを指摘した。このアイデアは、1995年 Zehnacker らによりレーザー誘起蛍光法を用いて実証され、その後マイクロ波分光によっても成功例が報告されている。

錯体形成は現在では100量体に達する例も知られている。RR, SSがRS, SRと安定度が異なる場合、多量体ではホモあるいはヘテロが優先するのではないか。パストールの先導的研究では、マクロ光学活性物質が分離されている。錯体はミクロとマクロの橋渡しといわれているが、キラリティでも興味ある役割を果たすのではないか。

2-2. パリティバイオレーション (PV)

1956年、Lee, Yangは弱い相互作用を考慮するとパリティPは保存されないこと (PV) を指

摘した。PV を高分解能分子スペクトルで直接観測証明する努力が重ねられてきたが、実験的にえられている分解能は、理論的予測よりなお 4 桁ほど低い。仮に 10^{-17} の分解能で分子スペクトルが観測できたとしても、超微細構造などの高次効果に十分配慮した慎重な解析を行わなければ、PV の確証にはならない。

2 - 3 . マイクロ波三重共鳴によるエナンチオマーアクセス (ee) の測定

2009 年、廣田は、 C_1 対称性のキラル分子について、*a*-, *b*-, *c*-type 回転遷移それぞれ各 1 本で結ばれた 3 準位系に対し三重共鳴を行えば、エナンチオマー R と S で位相の逆転した信号を観測し ee を決定できることを示した。2 - 2 では固有値、エネルギーの高分解能測定が追究されているが、これとは異なって位相に注目した点が独創的である。この予測は Patterson, Schnell, Doyle のグループによって見事に実証された。分子キラリティ研究に対する画期的な寄与である。

3 . 動力的観点からの新展開

もっとも重要な基本概念の一つであるキラルは、物体とその鏡像を重ね合わせることが出来ないという特性を意味する。しかしこの定義は、キラルを物理的操作として捉えるには具体性を欠き適切なものとはいえない。そこで、Hund が “ パラドックス ” を説明する際仮定したように、R と S は高いポテンシャル山で隔てられた等価な谷に存在する、すなわち二極小ポテンシャル (double minimum potential, DMP と略記) をモデルとして採る。ポテンシャル関数は $U(x) = U(-x)$ を満たし、 $x = 0$ に高さ U_{\max} のポテンシャル山をもつ。 x は座標 (ラセミ化座標と呼ぶ) で、R と S の谷はそれぞれ $+x_0$, $-x_0$ に位置する。このモデルではキラルを反転 $P(x \rightarrow -x)$ に明確に対応させることができる。DMP の固有状態は U_{\max} が十分高いとき、少なくとも低い順位は近接したペアを作る。ただし U_{\max} が有限である限り完全に縮退することはなく、各順位は明確なパリティ $+$, $-$ をもつ。このモデルではエナンチオマーの “ 安定性 ” を以下のように動的に説明する。

時刻 $t = 0$ で分子は左の谷 $|L\rangle$ (基底状態) に生成したとする。短い時間 t 後にはその状態は

$$= \{ |L\rangle + \pi i(t/T) [|L\rangle - |R\rangle] \} \exp(2\pi i E_0 t / \hbar) + \dots$$

に変わる。ポテンシャル山を通り抜けるのに要するトンネル時間 T が観測時間 t よりはるかに長いときには右辺の第 2 項以下は無視でき、左の谷に半永久的に、すなわち “ 安定に ” 存在し続けるのである。この状況は、左の谷と右の谷がポテンシャル山で完全に遮断されたのと実質的に同じで、パリティは定義されない。

DMP モデルは以下の基本的諸問題に適切に答える必要がある。(1) ポテンシャル山の起源、物理的意味、形状等々、(2) 基底状態から励起状態への遷移 (キラル遷移と呼ぶ) の検出同定、(3) ラセミ化座標の物理的意味、複数の座標の可能性と取り扱い、(4) ラセミ化の具体的描像と定式化、(5) 環境との相互作用の具体とラセミ化との関連。

キラル同様 2 個の等価な配置があるが、これらが低波数の分子内運動により混合している系 : (1) H_2O_2 、(2) 1,2-二置換エタン CH_2X-CH_2Y 、(3) イソプロパノールを取り上げ、キラリティの観点を含めて議論する。(1) では内部回転と鏡映が全く等価な操作であること、(2) の回転異性体には、内部回転と鏡映により 4 個の固有状態が存在すること、(3) の回転異性体 *gauche* では、内部回転準位に “ 異常 ” な同位体効果のあること、を示し、論ずる。なお分子キラリティに関して (1) キラル分子の対称性、とくに対称性の自発的破れ (Spontaneous Symmetry Breaking: SSB) (2) 2 種の構成素子 (フェルミとボーズ粒子 ; 電子と陽電子等々) からなる系に共通する基本原理、(3) 分子キラリティにおける PV の意義、などの課題があり、興味深い発展が期待される。