

鏡像異性体間の電子カイラリティの非対称性と 自然界におけるホモカイラリティの起源

¹京大院・工

○清水智規¹, 瀬波大士¹

Asymmetry of electronic chirality between enantiomers and origin of homochirality in nature

○Tomoki Shimizu¹, Masato Senami¹

¹Department of Micro Engineering, Kyoto University

【Abstract】 One form of enantiomeric pairs of biomolecules such as amino acid and sugar dominates over another form in nature. This enantiomeric excess is called homochirality. The mystery of the origin of homochirality remains yet to be solved. We have been proposed that the first bias between enantiomeric pairs had arisen from the difference of the rate of reaction to the weak interaction between enantiomers. An electron is classified into right- or left-handed electron according to the eigenvalue of $\gamma_5 \equiv i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3$, where γ^μ is gamma matrix. The chirality density of electron is equal to the difference between the number density of right-handed electron and that of left-handed electron. The chirality density changes its sign under parity transformation. Moreover, it is known that only left-handed electron interacts with the weak boson, which is the mediator of weak interaction. Therefore, the rate of reaction to the weak interaction differs between enantiomers and one form is more likely to be lost by the weak interaction than the other form.

【序】 自然界におけるアミノ酸や糖などの生体分子は鏡像異性体の片方が偏って存在している。この鏡像異性体過剰のことをホモカイラリティ (homochirality) という。しかし、実験室での通常の合成では鏡像異性体は等量ずつ得られる。自然界のホモカイラリティを形成したプロセスとして、最初に何らかの原因で鏡像異性体間の数密度に偏りが生じ、小さな鏡像異性体過剰が増幅される不斉増幅、鏡像異性過剰が別の分子に転写される不斉転写を経た、というものが広く受け入れられている。最初の鏡像異性体間の数密度の均衡の破れがどのようにして生じたかは解明されていない。我々の研究室では最初の数密度の偏りが、鏡像異性体間の電子カイラリティの非対称性による、弱い相互作用との反応率の違いによって生じた可能性を提案している[1]。

電子は $\gamma_5 \equiv i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3$ (γ^μ はガンマ行列) の固有値によって右手型と左手型に分類され、ゲージ理論で左手型電子だけが弱い相互作用をすることが知られている。電子カイラリティ密度は、電子場演算子 $\hat{\psi}$ を用いて、 $\hat{\psi}^\dagger(x)\gamma_5\hat{\psi}(x) = \hat{\psi}_R^\dagger(x)\hat{\psi}_R(x) - \hat{\psi}_L^\dagger(x)\hat{\psi}_L(x)$ で定義され、右手型電子と左手型電子の密度差として表せる。カイラル分子は非ゼロの電子カイラリティ積分値を持ち、パリティ変換でその符号は反転する。鏡像異性体間で分子内の右手型電子と左手型電子の比率が反転することになり、弱い相互作用との反応率が異なる。宇宙空間でカイラル分子は高エネルギー粒子との衝突により、励起状態やイオン化状態を経て壊れたり、エネルギー障壁を超え、もう一方の鏡像異性体に変化するといったことが考えられるが、この反応は左手型電子の比率の大きい方の鏡像異性体で多く起こり、これによって鏡像異性体間に偏りが生じる。

本研究では、カイラル分子の電子カイラリティについてアミノ酸 (L-アラニン、L-セリン、L-バリン) とその二価のイオンを対象に計算し、電子カイラリティ積分値に

対する各分子軌道の寄与を見るとともに、L-アラニンに対して官能基のねじれ角を変えて電子カイラリティの変化を調べる。また、弱い相互作用に起因する鏡像異性体間のエネルギー差として知られる parity violating energy E_{PV} についても計算する。以前の研究で、最も簡単な鏡像異性体の一つである H_2X_2 型分子では、原子数の大きい X に対してカイラリティ積分値と E_{PV} との間に同様の二面角依存性があることがわかっており[2]、L-アラニンにおいても両者に同様のねじれ角依存性が見られるか調べる。

【理論・計算手法】

電子カイラリティ密度は以下で定義される。

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\gamma_5\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}_R^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_R(\mathbf{r}) - \hat{\psi}_L^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_L(\mathbf{r}).$$

ここで、 $\hat{\psi}_R = \frac{1}{2}(1 + \gamma_5)\hat{\psi}$ は右手型電子、 $\hat{\psi}_L = \frac{1}{2}(1 - \gamma_5)\hat{\psi}$ は左手型電子である。状態ベクトルを $|\Psi\rangle$ とすれば、電子カイラリティ積分値は以下で与えられる。

$$\int d^3\mathbf{r}\langle\Psi|\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\gamma_5\hat{\psi}(\mathbf{r})|\Psi\rangle.$$

Parity violating energy E_{PV} は以下で与えられる。

$$H_{PV} = \sum_{i,n} \frac{G_F}{2\sqrt{2}} Q_W^n \hat{\psi}_{e_i}^\dagger(\mathbf{r})\gamma_5\hat{\psi}_{e_i}(\mathbf{r})\hat{\psi}_{N_n}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_{N_n}(\mathbf{r}).$$

$$E_{PV} = \int d^3\mathbf{r}\langle\Psi|H_{PV}|\Psi\rangle \approx \frac{G_F}{2\sqrt{2}} \sum_{i,n} Q_W^n \langle\Psi|\hat{\psi}_{e_i}^\dagger(\mathbf{r}_n)\gamma_5\hat{\psi}_{e_i}(\mathbf{r}_n)|\Psi\rangle.$$

$$(\because \hat{\psi}_{N_n}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_{N_n}(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n))$$

したがって、原子核に点電荷近似を適用すれば E_{PV} は原子核座標における電子カイラリティ密度を用いて計算される。

L-アミノ酸 (アラニン、セリン、バリン) およびそれらの二価のイオンについて 4 成分相対論的量子化学計算を行い、電子カイラリティ積分値および parity violating energy を計算する。また、L-アラニンに対してこれらの官能基のねじれ角依存性を調べる。

【結果・考察】

電子カイラリティ積分値に対し、エネルギーの高い分子軌道の電子カイラリティはその絶対値が大きく、絶対値の大きな各軌道からの寄与が打ち消しあうことで小さい積分値として現れる。Mulliken 電子密度解析から、電子カイラリティの大きな軌道は分子内に広がった分布をしていることがわかった。イオン化によってカイラリティ積分値の絶対値はオーダーレベルで大きくなり、符号は反転した。軌道ごとのカイラリティの絶対値も大きくなった。

Fig.1 に L-アラニンのカイラリティ積分値と E_{PV} の COOH 基のねじれ角依存性を示す。原子番号の大きな X を持つ H_2X_2 型分子とは異なり、両者は異なるねじれ角依存性を示している。

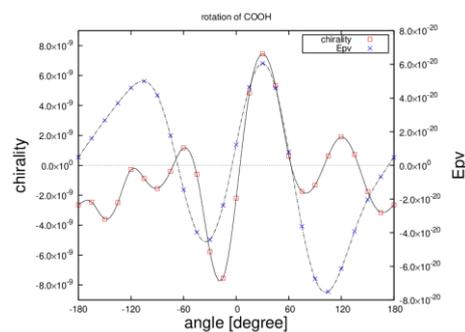


Fig.1. The dependency of chirality and parity violating energy on torsion angle of COOH group. (HHO-type)

【参考文献】

- [1] M. Senami, K. Inada, K. Soga, M. Fukuda, A. Tachibana, Prog. Theor. Chem. Phys. 31, 95 (2018).
- [2] M. Senami, K. Ito, to appear.