

H₂X₂ 分子のパリティを破るエネルギー差の電子励起による増大

京都大学大学院工学研究科 マイクロエンジニアリング専攻 黒田 直也

1 概要

生命はアミノ酸などの生体分子から構成されており、生体分子の大多数は、右手と左手の関係のように、鏡に写すと異なる構造 (鏡像異性体) になるキラル分子です。キラル分子の鏡像異性体間には、電子と原子核中の核子の間で Z ボソンという重い素粒子が交換されることに由来したエネルギー差 (parity-violating energy difference; PVED) が生じます。しかし、PVED は非常に小さく、実験の系統誤差が大きいため、PVED の測定には未だ成功していません。

本研究では、キラル分子の中で最も単純な構造を持つ H₂X₂ (X = O, S, Se, Te) 分子を計算対象として、電子励起状態における PVED を高精度相対論的量子化学計算で求めることにより、特定の電子励起状態では PVED が電子基底状態と比べて 100 倍以上という顕著な増大を示すことを発見しました。電子基底状態とは、電子が最も低いエネルギーレベルにある状態であり、電子励起状態とは、電子が電子基底状態よりも高いエネルギーの軌道に遷移した状態です。電子基底状態では、分子軌道間で PVED への寄与が相殺されてしまうため非常に小さい PVED が得られるのに対して、大きな寄与を持つ軌道からの電子励起が支配的な特定の電子励起状態では、分子軌道間の寄与の相殺が崩れることにより PVED の顕著な増大がもたらされることを明らかにしました。この結果は、今後の実験で PVED を測定するための新しい一つのアイデアとなる可能性があります。

本研究成果は、2022 年 1 月 31 日、米国の国際学術誌 Physical Review A に掲載されました。

2 背景

地球上の生体分子の多くはキラル分子であり、片方の鏡像異性体のみが過剰に存在しています。例えば、アミノ酸の鏡像異性体には L 体と D 体がありますが、地球上では L 体が大多数を占めています。この鏡像異性体間の偏りはホモカイラリティと呼ばれ、なぜホモカイラリティが生じたのかは生命の起源に関する未解決問題です。

キラル分子において電子と核子の間で Z ボソンが交換されることに由来するエネルギー (parity-violating energy) は、鏡像異性体間で同じ大きさですが反対符号で生成するため、鏡像異性体間で parity-violating energy difference (PVED) と呼ばれるパリティ対称性 (空間反転対称性) を破るエネルギー差が生じます [1]。PVED は片方の鏡像異性体を他方よりもエネルギー的に安定化させるため、ホモカイラリティの起源の可能性の一つとしても提唱されています [2]。しかし、PVED は非常に小さいため、実験で PVED を測定することには未だ至っていません。今後の実験で PVED の測定に成功するには、PVED の増大機構を理論的に発見し解明する必要があります。

先行研究では、電子基底状態において、PVED への大きな寄与が分子軌道間で異符号であるため相殺されてしまい、その結果として、全ての軌道の和である PVED が非常に小さくなる傾向があることが指摘されました [3, 4]。電子基底状態において PVED への寄与が分子軌道間で相殺する性質に注目して、瀬波と伊藤らの先行研究 [4] では、電子励起状態やイオン化状態においてはこの相殺の均衡が崩れ PVED が増大する可能性があることが示唆されました。

したがって本研究では、分子軌道間の相殺の均衡を崩し PVED を増大させる方法として電子励起状態に着目し、PVED が電子励起状態で実際に増大するかどうかを高精度相対論的量子化学計算により検証しました。さらに、PVED の増大機構を分子軌道の寄与の相殺の観点から明らかにしました。

3 手法・成果

PVED の性質を理解するために、最も単純な構造を持つキラル分子 H₂X₂ を計算対象としました。高精度相対論的励起状態計算手法である相対論的 EOM-CC (equation-of-motion coupled-cluster) 法 [5] により電子励起状態計算を行い、有限場摂動法を用いて PVED の期待値を計算しました。電子励起状態計算が十分に収束しており、摂動パラメータなど計算条件に対する PVED の依存性が小さく、計算誤差が数 % 以内であることを確認しました。

結果として、全ての H_2X_2 分子において、PVED が電子基底状態と比べて 100 倍以上という顕著な増大を示す特定の電子励起状態が存在することを発見しました。また、この電子励起状態における PVED の増大は、 H_2X_2 分子の H-X-X 平面と X-X-H 平面がなす二面角に強く依存することがわかりました。図 1 は、 H_2Te_2 の電子基底状態において、parity-violating energy の行列要素 ($2M_{PV}^{Te}$) を基底状態最適化構造 (二面角は 90°) と二面角が 45° の構造で比較したものです。 H_2Te_2 の基底状態最適化構造では、第一電子励起状態で PVED が 100 倍以上増大しましたが、二面角が 45° の構造では PVED はわずか 15% の増大でした。この理由は、基底状態最適化構造では最高被占軌道 (53 番目の軌道) が大きな寄与を持つものに対して、二面角が 45° の構造では最高被占軌道の寄与が小さいためです。第一電子励起状態では、最高被占軌道由来の電子励起が 90% 程度であり、最高被占軌道から電子が励起することで 52 番目の軌道との相殺が崩れるため、最高被占軌道の寄与を用いて第一電子励起状態の PVED の大きさを説明することができます。本研究では、大きな寄与を持つ軌道からの電子励起が支配的な電子励起状態では PVED が増大し、増大の大きさは励起元の軌道の寄与から見積もることができることを示しました。

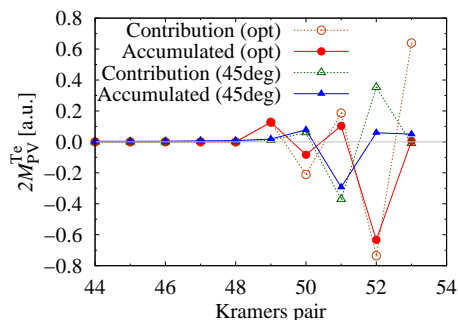


図 1 H_2Te_2 の電子基底状態における parity-violating energy の行列要素 ($2M_{PV}^{Te}$) に対する各軌道の寄与 (Contribution) と累積値 (Accumulated). “opt” は基底状態最適化構造 (二面角は 90°), “45deg” は二面角が 45° の構造.

4 今後の展望

本研究で発見された電子励起状態における PVED の増大効果は、PVED に対し大きな寄与を持つ軌道からの電子励起により軌道間の相殺が崩れるという機構で説明できます。電子基底状態において PVED に対する寄与が分子軌道間で相殺するという性質は、一般に多くのキラル分子で見出すことができる [3] ため、 H_2X_2 以外のキラル分子においても、大きな寄与を持つ軌道からの電子励起が支配的な電子励起状態では PVED が増大すると予想されます。また、キラル分子のイオン化状態でも、電子励起状態と同様に PVED の増大が起こる可能性があります。今後は、実験で PVED の測定に役立つため、CHFCIBr やアミノ酸のような実験で使用可能なキラル分子を対象として、PVED の測定に有効な電子状態を明らかにします。

謝辞

本研究は、日本学術振興会および文部科学省の科学研究費補助金 (Grants No. 17K04982, No. 19H05103, No. 21H00072) の支援を受けて行われました。また、本研究で行われた数値計算の一部には、京都大学学術情報メディアセンターおよび九州大学情報基盤研究開発センターのスーパーコンピュータが利用されました。

論文情報

タイトル : Enhancement of the parity-violating energy difference of H_2X_2 molecules by electronic excitation

著者 : Naoya Kuroda, Takumi Oho, Masato Senami, and Ayaki Sunaga

掲載誌 : Physical Review A

公開日 : 2022 年 1 月 31 日

DOI : <https://doi-org.kyoto-u.idm.oclc.org/10.1103/PhysRevA.105.012820>

参考文献

- [1] V. S. Letokhov, *Phys. Lett.* **53A**, 275 (1975).
- [2] A. Salam, *J. Mol. Evol.* **33**, 105 (1991).
- [3] R. Bast *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 864 (2011).
- [4] M. Senami and K. Ito, *Phys. Rev. A* **99**, 012509 (2019).
- [5] A. Shee *et al.*, *J. Chem. Phys.* **149**, 174113 (2018).