

旋光現象の巨視的考察

広島大学附属高等学校 科学研究班
足立享哉, 岡田知治, 佐嘉田悠樹, 中塩莞人

1. 旋光とは

1-1 旋光現象とは

旋光とは、ある物質中を直線偏光が通った時に、直線偏光の振動面がある方向に回転する現象のことである。その性質を示す物質を「旋光性を持つ」と言う。そして、旋光性を持つ物質は不斉な構造をとることが知られている。不斉とは、ある図形が、自分自身とその鏡像体とを重ね合わせることができないという性質のことを指している。ちょうど右手と左手のような構造の関係がこれにあたる。身近な物質であるショ糖の水溶液も旋光性を持っている。私たちはこの旋光現象に関心をもち、なぜ旋光現象が起こるのかに迫ることにした。

1-2 比旋光度

旋光性を示す度合を一般的に表す数値を比旋光度という。それぞれの旋光性を持つ物質によって比旋光度が異なり、溶液の濃度、溶液中を通過する距離、光の波長に関連することが知られている。以下の式を用いて、溶液の比旋光度を表すことができる。比旋光度の測定に用いる光は、波長 589nm のナトリウム D 線である。(図 1)

$$\text{比旋光度} = \frac{\text{観測した回転値}(\text{°})}{\text{透過距離}(\text{dm}) \times \text{試料濃度}(\text{g/mL})}$$

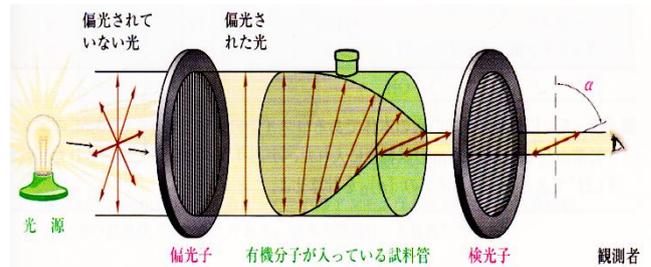


図 1

2. 旋光性のある物質の水溶液についての実験

2-1 実験装置

図 2 のような実験装置を作成した。

両側をアクリル板で閉じたアクリル管(容積:350ml)に液体を満し、一方からレーザー光を照射する。(ただし用いた光の波長は 632.8nm である)。光は偏光子の偏光板 1 を通過して液体を通り、アクリル管を出て、回転可能な検光子の偏光板 2 を通過する。偏光板 1 を移動させることで、溶液の透過距離を 5cm~40cm の間で変更することができる。

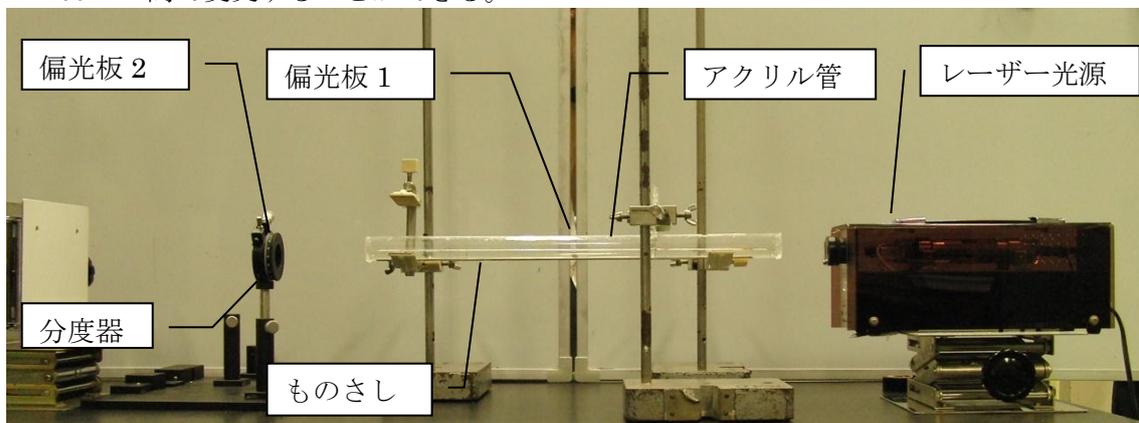


図 2

2-2 実験 I 水溶液の濃度と透過距離に関する実験

(1)目的

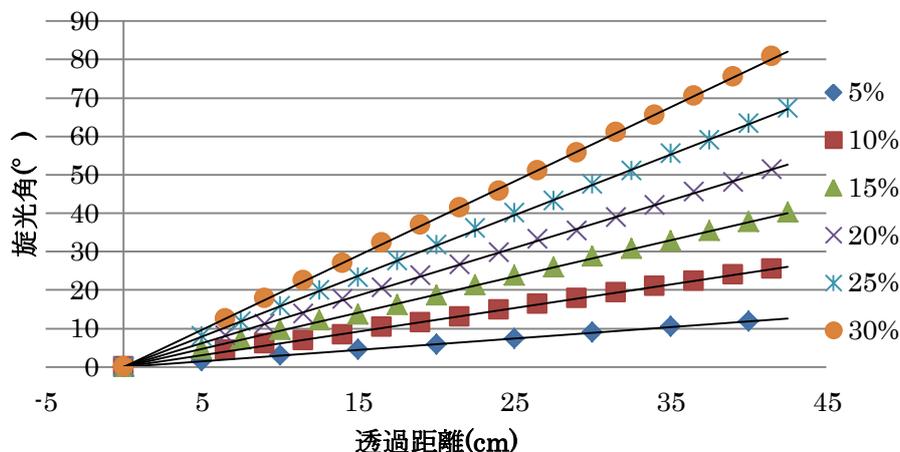
シヨ糖水溶液を用いて旋光角と透過距離、濃度との関係を確認する。

(2)方法

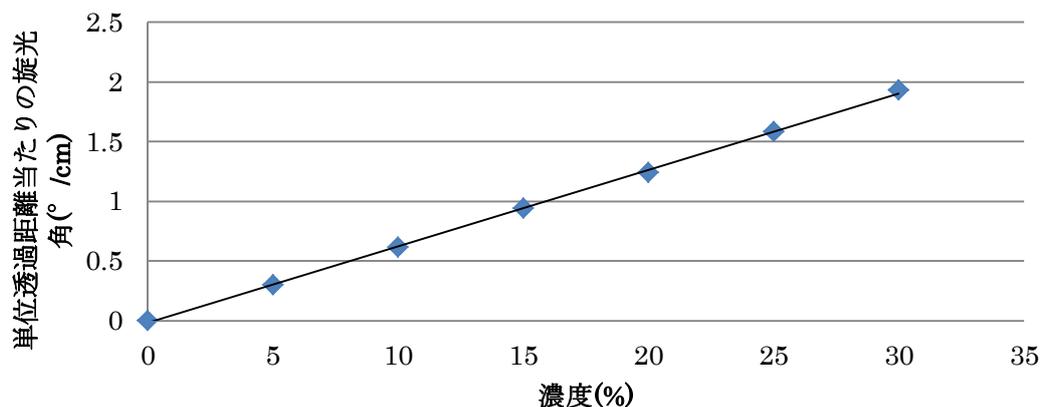
- ①アクリル管にシヨ糖水溶液を入れる。
- ②旋光角 0° は容器に溶液を入れていない状態でレーザー光が最も減衰した角度とする。
- ③2.5cm ごとに偏光板 1 を移動させることで、透過距離を変化させ、それぞれ旋光角を測定した。
- ④シヨ糖溶液の質量パーセント濃度を 5% ごとに変化させて、それぞれ旋光角を測定した。

(3)結果

濃度 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% について、透過距離と旋光角の関係を **グラフ 1** に、濃度と単位透過距離あたりの旋光角との関係を **グラフ 2** に示す。40% 時に光の拡散が起きた為に測定は不可能と判断して中断した。



グラフ 1 シヨ糖の透過距離と旋光角との関係



グラフ 2 シヨ糖の濃度と単位透過距離あたりの旋光角との関係

(4)考察

グラフ 1 より透過距離と旋光角とは比例関係があることが言える。グラフ 2 から濃度と単位透過距離あたりの旋光角に比例関係にあると言える。

グラフ 1 より比旋光度を求めると、30%の時+58.9となった。文献によるシヨ糖の比旋光度は+66.4である。違いが生じたのは使用した光源の波長に差異があったためと予想される。

透過距離が大きくなると、光に当たる分子の数は増える。また濃度が大きくなると単位体積あたりの分子の数が増えるので、やはり光に当たる分子の数は増える。つまり、旋光現象は光が分子に当たることで起きているということが推測される。

2-3 実験Ⅱ 測定に用いる光の波長に関する実験

(1)目的

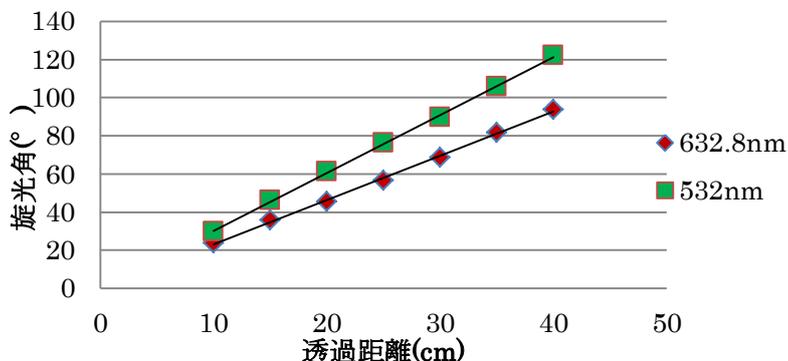
旋光角が波長によって変化するかどうかを調べるために、2つの波長の異なるレーザー光源を用いて比較実験を行った。

(2)方法

これまで用いてきた波長 632.8nm 赤色のレーザー光源に加えて、532nm 緑色のレーザー光源を用いて、ショ糖 30%溶液を用いて透過距離と旋光角との関係調べる実験を行った。

(3)結果

透過距離と旋光角との関係をグラフ3に示す。



グラフ3 ショ糖の透過距離と旋光角の関係

(4)考察

波長によって旋光角に影響が出たため、波長が旋光角に関係することがわかった。長い波長のレーザー光のほうが、短い波長のレーザー光より旋光角が小さくなると推測される。比旋光度は波長 532nm の時が+92.81、波長 632.8nm の時は+70.91 となった。しかし、文献によると波長 589nm のナトリウム D 線の時、比旋光度は+66.4 である。波長の関係から、ナトリウム D 線が赤色と緑色の中間に位置すると思われたがそうではなかったため、原因を究明する必要がある。文献によると、波長が影響するのは物質の固有の屈折率や吸光率が関連するためだと述べられていたので、ショ糖についての特性について調べる必要がある。

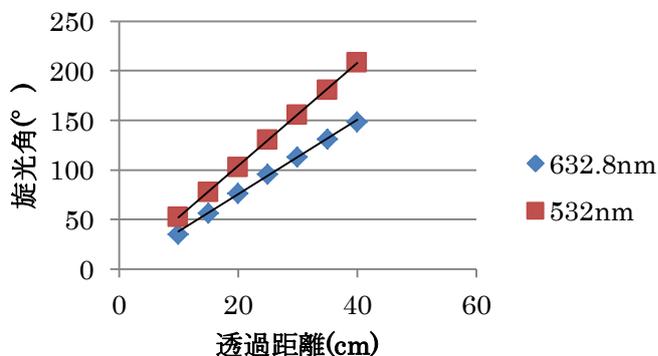
2-4 実験Ⅲ 溶質の種類に関する実験

(1) 目的

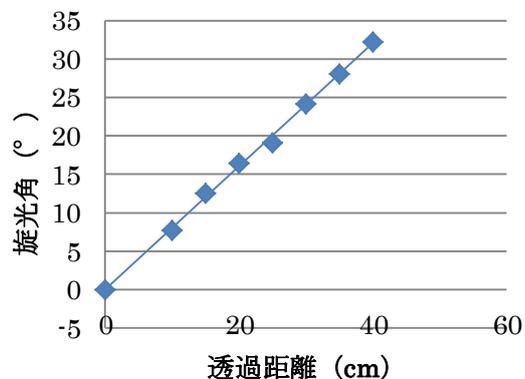
旋光性を示す物質の特徴の一つに、不斉炭素を持つことがあげられる。糖類は一般に不斉炭素を持つため、旋光性を持つ。それを確かめるために別の糖についても実験を行った。また、分子量が大きいデンプンも、旋光がみられるかどうか旋光角の測定を行った。

(2) 方法

マルトース(麦芽糖)については濃度 30%の水溶液、光源はレーザー光源 (632.8nm 赤色 及び 532nm 緑色) を用い、デンプンについては濃度 5%水溶液、光源はレーザー光源 (632.8nm 赤色) を用いた。



グラフ4 マルトースの透過距離と旋光角の関係



グラフ5 デンプンの透過距離と旋光角の関係

(3)考察

グラフ4よりマルトースには旋光性が見られ、ショ糖と同様に波長が旋光角に関係することも分か

った。比旋光度は波長 632.8nm の時には+167.5, 波長 532nm の時には+121.2 となった。また, 文献によるとマルトースのナトリウム D 線における比旋光度は+128.0~+132.0° である。マルトースはシヨ糖と分子式が同じだが異性体の関係にあるので比旋光度に違いがみられる。旋光度が分子の何に依存するか検証する必要がある。

3. 巨視的考察

いろいろな旋光性を持つ物質の溶液を実験してきた。これらの水溶液の中で旋光が起こる原因を探るために, 以下の2つの分子モデルを, 文献を参考にしながら予想し, モデルを作成し, 実際に旋光現象が起こるかどうかを検証することにした。

- ①炭素分子を中心とした正四面体構造
- ②デンプンに見られるらせん構造 (図 3)

実験にあたって分子サイズでの再現は不可能なため, マクロなスケールで分子を再現することにした。①では, 正四面体の立体を量産することが困難だったため, ②のらせん構造を採用して分子モデルとした。

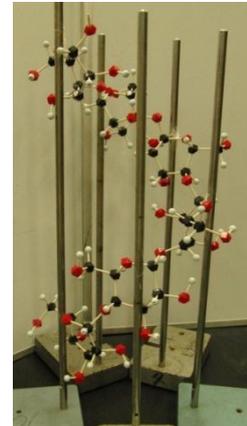


図 3

3-1. 旋光可能な分子モデル

光が分子に当たって旋光を起こす仕組みを考える上で, 図 4 のような「らせん形モデル」が有効である。らせんは不齊な構造を持つものの中で代表的な図形である。Y 方向に偏った直線偏光がこの分子に当たると, 電場は電荷をらせんに沿って上下に動かし, Y 方向に偏った電場 E_y を放射する。しかし, 電流はらせんに沿って流れるため, X 方向に偏った電場 E_x を考える必要がある。

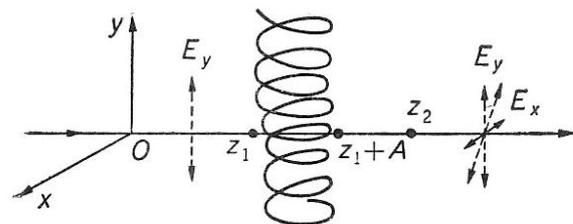


図 4

電流が上方へ流れるとき, $Z=Z_1$ のとき流入し, $Z=Z_1+A$ で流出するとする。A はらせん分子の直径である。この時, それぞれ X 方向に偏った電場を放射する。また, Z_1 から放射される光と Z_1+A から放射される光との間には, A/c の時間の隔たりがあるため, $\pi + \omega A/c$ の位相差を生じる。位相差が完全に π にならないため, 二つの電場は完全に打ち消されない。したがって, 入射光の電場は Y 成分しか持たないにも関わらず, 分子中の電子の運動によってわずかな X 成分が残ることになる。よって分子が放射する光の合成電場は Y 軸に対してわずかに傾く。光が分子に当たると Y 軸に対する傾きは増加し, 旋光角として観測される。

3-2. らせん形モデルによる旋光現象の実験

(1) 目的

実験によりらせん形のモデル確かめる。

(2) 方法

径 1mm の銅線を用いて, 半径 5mm, 長さ 10cm, ピッチ 5mm のらせん形を作った。左右逆向きに作ったらせん形も作成した。なお, 反時計回りに回りながららせんに沿って進むものを左巻き, 時計回りに回りながら進むものを右巻きと呼ぶこととする(図 5)。らせん形モデルは木製の支持台に立て, マイクロ波 (波長 3.0cm) を照射する。らせん形モデルにあたってから届くマイクロ波の旋光角を測定するために, 受信機を回転させる装置を自作し(図 6), 受信機に生じる電圧を測定した (図 7)。電圧は増幅, 平滑化をしたものを測定している。受信機の傾きの角度の決め方を図 8 に示す。

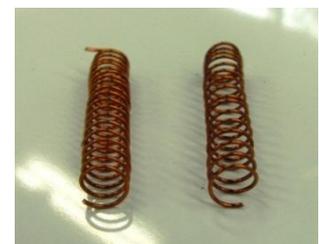


図 5

右巻き 左巻き

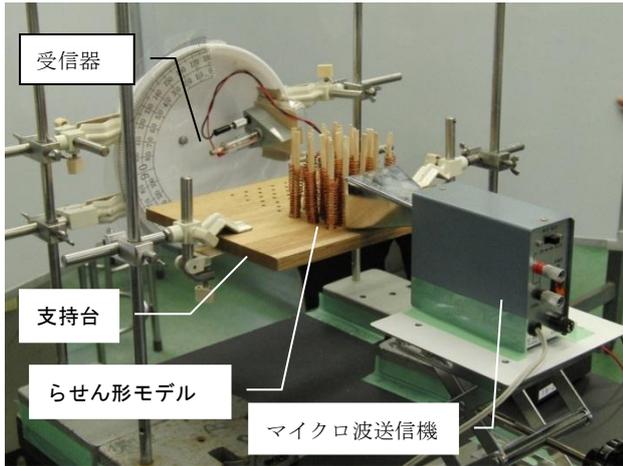


図 6

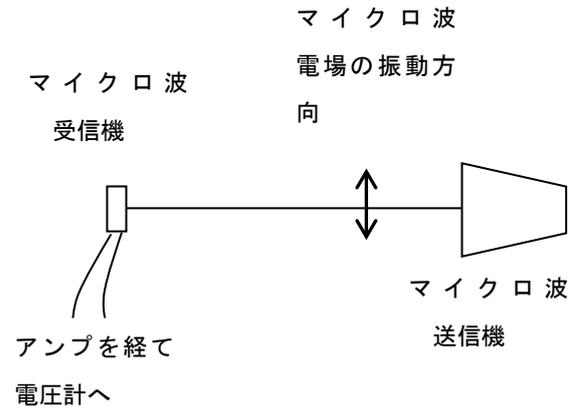


図 7

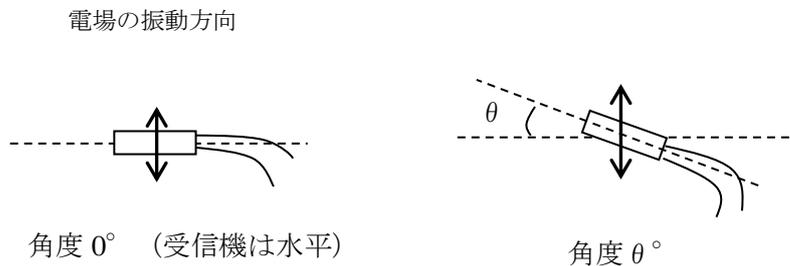


図 8 受信機の傾きの角度 θ の決め方 (マイクロ波送信器側から見た様子)

3-2-1 右巻きらせん形モデルと左巻きらせん形モデル

(1) 方法

右巻きらせん形モデルを 6 行配置 (図 9) し, 受信機に生じる電圧を測定する。らせん形モデルを置かず, 支持台だけの場合の電圧を測定しておき, この値を基準とする。(以下の実験においても, 基準を測定している。) 測定は 2 回~3 回行い平均をとった。らせん形モデルを左巻き, 右左混合 (2 種類の混合パターン) に配置し, 測定を行った。

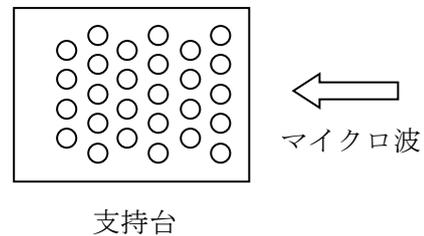


図 9

<受信機に生じる電圧の規格化について>

旋光角のずれの比較をしやすいように, 受信機で生じた電圧の最大値を 1, 最小値を 0 として測定値の規格化を行った。グラフ 5 は規格化された電圧と受信機の傾き角度の関係を表したものである。

<旋光角の数値化について>

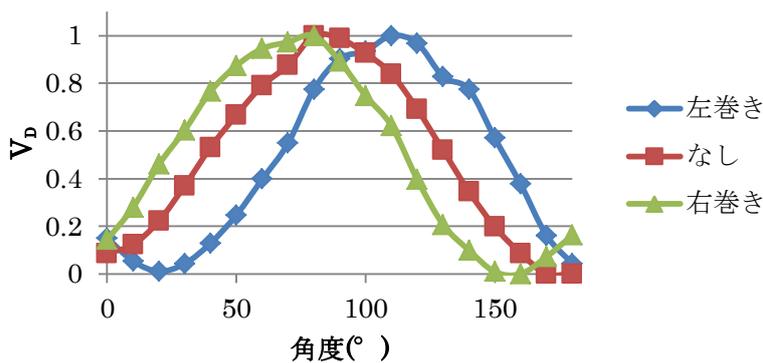
旋光角のずれを数値化するため, グラフ 5 のような規格化された電圧 V_s と角度のグラフを下式のような関数 ($V_{\text{三角関数}}$) に近似し, $(V_s - V_{\text{三角関数}})^2$ の値が最小になるような位相差 δ を求めた。基準 (支持台のみ) の場合の位相差 δ_0 とらせんを配置した場合の位相差 δ の差を旋光角とする。

$$V_{\text{三角関数}} = 0.5 (1 - \cos((\theta - \delta)\pi/90)) = \sin^2((\theta - \delta)\pi/180)$$

旋光角 : $\delta - \delta_0$

(2) 結果

基準 δ_0	-5.02072
---------------	----------



右巻き	-21.0573
左巻き	19.1318
混合 1	1.62075
混合 2	-9.01122

表 1

グラフ 5 右巻きと左巻き

旋光と見られる現象が観測され、左右逆巻き向きに作ったらせん形モデルにあたったマイクロ波は、右巻きと左巻きでは旋光角が逆にずれることが観測された(グラフ 5)。また、左巻きらせんと右巻きらせんを混合させてラセミと見立てたものにマイクロ波を照射した場合、旋光角が小さくなることが確認された(表 1)。

(3)考察

左巻きのらせんを置いた場合、置かない場合よりも反時計回りに回転した偏光が、右巻きのらせんを置いた場合、置かない場合よりも時計回りに回転した偏光が観測された。

逆巻き向きに作られたらせん形により逆向きに旋光が見られたため、らせん形の巻く向きは実際に旋光に関連すると見られる。らせん形のモデルが旋光を引き起こす分子の構造の一つであると考えられる。さらにレーザー光の水溶液中での透過距離と旋光角の比例関係と同様にマイクロ波の透過距離と旋光角の間に比例関係があるかどうかについても確かめる。

3-2-2 透過距離と旋光角の関係

(1)目的

透過距離を変化させて、旋光角との関係を調べる。

(2)方法

半径 5mm, ピッチ 5mm のらせんを 1 行に 4 列ずつで配置し(図 10), その行の数を変えることで、透過距離を変えることと同義とした。0 行から 6 行までそれぞれ計測した。

(3)結果

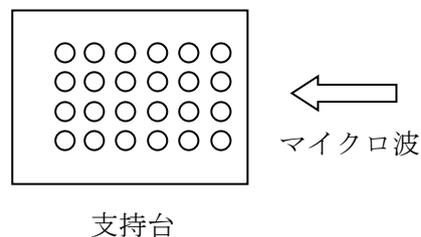
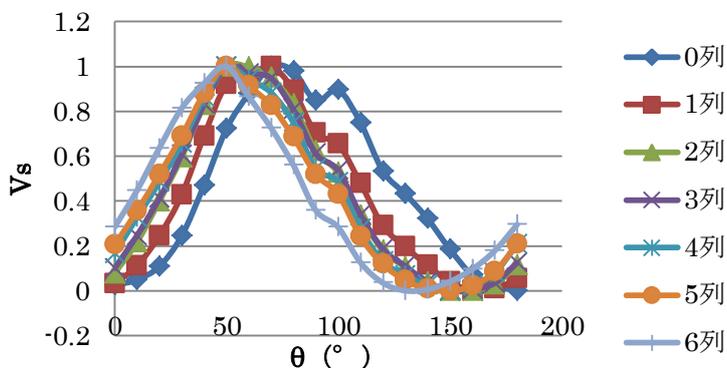
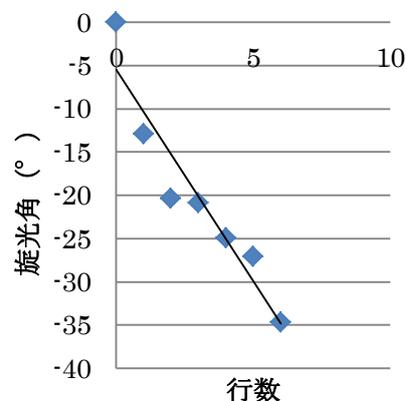


図 10



グラフ 6 透過距離



グラフ 7 行数と旋光角の関係

(4)考察

旋光角は透過距離におおよそ比例しているといえる。これは、ショ糖などの水溶液の実験と同じ

結果と言える。マイクロ波がらせん形モデルにあたるごとに旋光していると言える。

3-2-3 らせん形モデルの半径と旋光角との関係

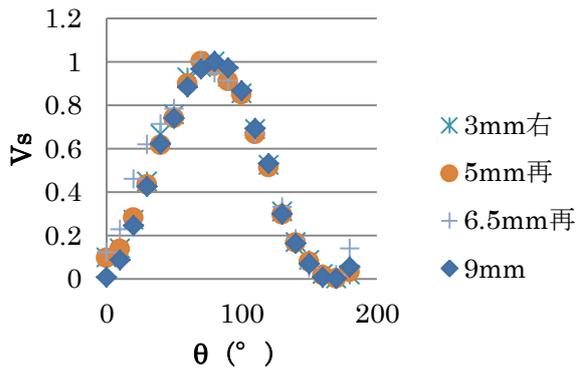
(1)目的

らせん形モデルの形状が旋光角に影響を与えるのではないかと考え、らせんの形状を決める要素である、半径とピッチを考えた。まず、らせんの半径のみを変化させ、旋光角の関係を調べる。

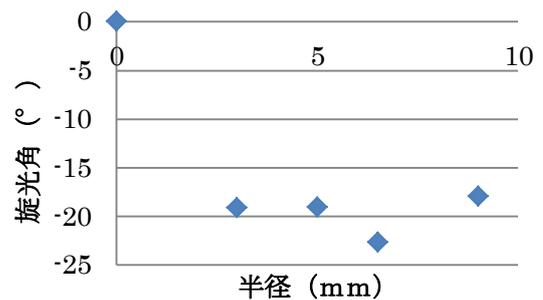
(2)方法

らせんのピッチを5mmに固定して、半径3mm、5mm、6.5mm、9mmの4通りのらせん形モデルを用いてそれぞれ旋光角を測定する。

(3)結果



グラフ 8 半径



グラフ 9 半径と旋光角の関係

グラフ 8, 9 より、旋光性を示していることは言えるが、どの半径であっても旋光角に違いが見られないことが分かる。

(4)考察

マイクロ波の波長 3cm に対してらせんの半径の変化が 3mm~9mm の幅では旋光角に影響しないことが分かった。半径が大きくなることで、らせんから放射される光の位相差が大きくなるため、旋光角は、徐々に大きくなっていくと予想したが、この実験ではそうになっていなかった。らせんから放射される光の電場を作る原因となるのはらせん分子内の自由電子である。電子が分子内を移動する際には、エネルギーが必要となるため、長い距離を移動するほど、多くのエネルギーが消費されると考えられる。半径を大きくすると、一周あたりでの電子の移動距離も増えるため、放射する光も減少し、位相差による増加と打ち消しあって、旋光角が変化しないと予想した。エネルギー消費について計算によって求めて、実際の実験と比較することが今後の課題である。

3-2-4 らせん形モデルのピッチと旋光角との関係

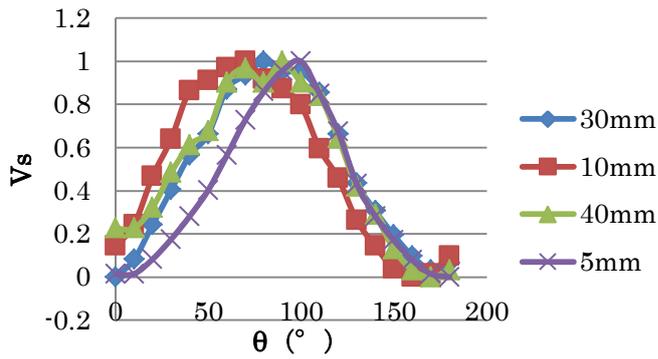
(1)目的

半径を一定にして、ピッチを変化させて旋光角の変化を調べる。

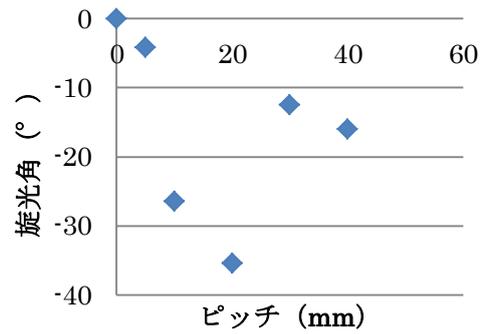
(2)方法

らせんの半径を 5mm に固定して、ピッチを 5mm, 10mm, 20mm, 30mm, 40mm の 4通りのらせんを用いて、それぞれ旋光角を測定した。ピッチを変化させるとマイクロ波にあたるらせんの巻き数も変化してしまうことも考慮に入れて、マイクロ波にあたるらせんの巻き数が一定になるように工夫して実験を行った。こうすることで、ピッチ以外の全ての条件を一致させることができる。

(3)結果



グラフ 10 ピッチ



グラフ 11 ピッチと旋光角の関係

(4)考察

今回の実験ではピッチと旋光角の間にはっきりとした相関は見ることができなかったが、ピッチを変化させると旋光角は変化していることは分かった。今後、もっと精度を上げて実験をする必要がある。

また、らせん形モデルのピッチを 20mm にした場合、受信機側にはマイクロ波が到達していなかった。らせんの半径が 5mm、ピッチが 20mm のとき、らせんを側面から投影したときに、図 11 のように直角に交わった金属格子と同じ構造になることが分かる。マイクロ波がこの面に垂直にあたった時、波の x 成分と y 成分はそれぞれ反射されてしまうため、ほとんど観測することができなくなると考えられる。

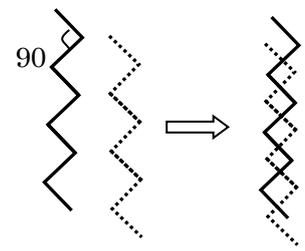


図 11

3-2-5 金属格子を用いた実験

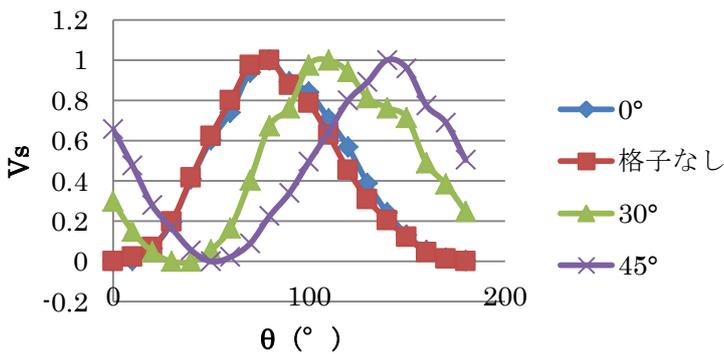
(1)目的

静電遮蔽について調べる。

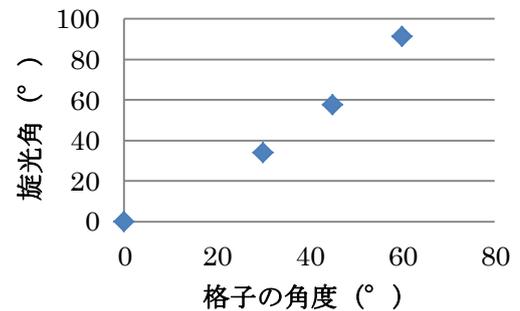
(2)方法

らせん形モデルの代わりに金属格子を回転させて、旋光角への影響を調べる。ただし、格子がマイクロ波の電場の振動方向に平行な状態を 90° とする。

(3)結果



グラフ 12 格子



グラフ 13 格子の角度と旋光角の関係

(4)考察

グラフ 12, 13 から格子方向の電場は反射され、格子に垂直の電場のみが通り抜けたと考えられる。60° ではほとんどのマイクロ波が計測できなかった。90° も同じ結果が予想されるので、実験は行っていない。

3-2-6 らせん形モデルの傾きを変える実験

(1)目的

水溶液中で分子は整列しておらず、いつも直立しているとは考えられないため、らせん形モデルを傾けることで、直立している時以外の状況を再現することにする。

(2)方法

右巻き、半径 5mm ピッチ 5mm のらせん形モデルを支持台に配置し、図 12 のようになす角 15° 、 30° 、 60° 、 75° 、 90° に支持台ごと傾ける。

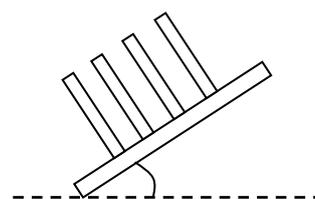
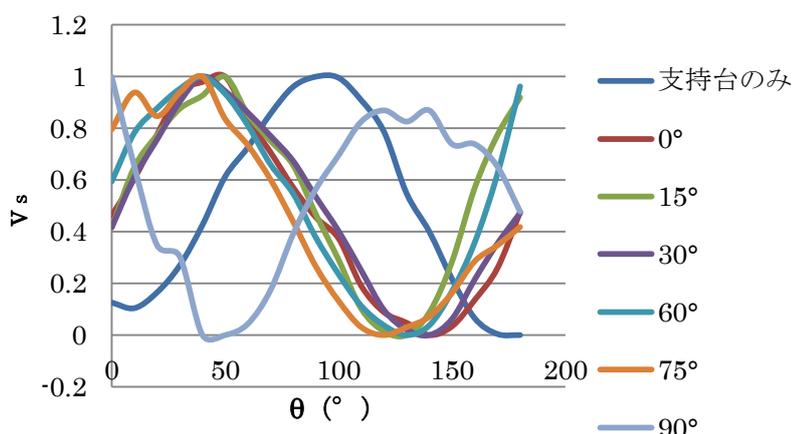
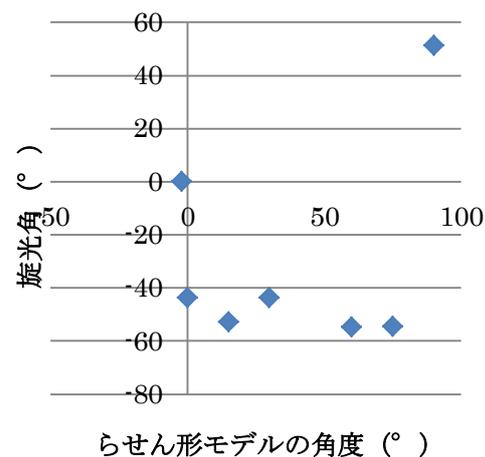


図 12

(3)結果



グラフ 14 らせん形モデルの傾き



グラフ 15 らせん形モデルの傾きと旋光角の関係

(4)考察

$0\sim 75^\circ$ ではほぼ旋光角は一致しているのので、分子が傾いていても旋光角は変わらないと言える。 90° の時は、らせんの側面が鉛直な格子の役割をし、ほとんどマイクロ波を反射してしまい、正確に測定できてないと予想される。

4 まとめと今後の課題

4-1 まとめ

(1) 水溶液の場合とらせん形モデルの場合のいずれからもわかること

- ①旋光は、分子 1 個あたり (らせんの巻き 1 つ) に光が当たることでおこる現象である。(2-2, 3-2-2)
- ②分子構造 (モデルの形) が不斉であると旋光現象がみられる。(2-2, 2-4, 3-2)
- ③分子量 (モデルの質量) が同じであっても、構造が異なれば旋光性も異なる。(2-4-1, 3-2-4)

(2) 水溶液の場合からのみ分かること

- ①照射する波の波長は旋光角に影響を与える。(2-3)

(3) らせん形モデルの場合からのみ分かること

- ①旋光現象にらせん形モデルの半径は影響を与えない。(3-2-3)
- ②旋光現象にらせん形モデルのピッチは何らかの影響を与える。(3-2-4)

(4) 金属格子の実験からわかること

- ①不斉ではない構造でも、1 つの分子のみに着目すれば旋光することが考えられる。(3-2-5, 3-3)

4-2 考察

<鏡像配置について>

らせん形モデルだけでなく、金属格子でも旋光が見られたことから、一般的な分子でも、個々では旋光していると思われる。しかし、水溶液中では、分子はさまざまな方向を向いているため、二つの分子が鏡像配置をとった時、互いに打ち消し合うと考えられる。

一方で、らせん形が傾いていても同じ旋光角を示すことから、らせん形のような不斉構造の分子には鏡像異性体が存在し、同じ形の2個の分子では鏡像配置を取れない。よって旋光を打ち消すことができず、旋光現象が起こると考えられる。

また、らせん形モデルのピッチを変えた時、旋光角に何らかの変化が見られたことから、分子の構造が旋光現象に影響していると思われる。

<旋光が起こる仕組みについて>

光は、電磁波の一種であり、直角に交わった電場と磁場が波の形で空間を伝わるものである。分子中の電子は電場や磁場からクーロン力、ローレンツ力を受け分子内を動く。電子が動くと分子内に電流が流れ、新たな電場と磁場を生み出す。電子が分子内を振動することで新しい光を放射する。

分子が互いに鏡像配置を取れるとき、放射光による影響を互いに打ち消し合い、取れないとき、その影響が積み重なって、旋光現象として観測できる。

4-3 今後の流れ

<らせん形モデルについて>

- ・半径およびピッチと旋光角との関係、より詳しく調べる。
- ・マイクロ波の進行方向に向けてらせん形モデルを倒して、旋光角を調べる。
- ・材質を変えて、らせん形モデルを制作して違いを調べる。
- ・らせん形モデルをデンプン等のらせん形分子に当てはめて、比旋光度を求める。

<その他>

- ・四面体モデルを制作して、考察する。
- ・波長による吸光度と比旋光度の関係を調べ、コットン効果について学ぶ。

5 謝辞

今回の実験でたくさんのアドバイスをしてくださった広島大学大学院教育学研究科の前原俊信先生、忙しい中熱心に研究指導をしてくださった顧問の佐々木康子先生、化学物質についての質問にすぐこたえてくださり、化学の分野からも多くの助言をしてくださった平松敦史先生、人手が不足して困っている時に手伝ってくれた同級生の平岡敬一君、そして協力してくださった多くの先生方に心から感謝申し上げます。

6 引用・参考文献

- ・『マクマリー有機化学(上) 第6版』 著 John McMurry / 訳 伊東しょう 児玉三明 荻野敏夫 深澤義正 通元夫 / 東京化学同人 / 2005.3.7
- ・『ファインマン物理学Ⅱ 光熱波動』 著 Richard P.Feynman, Robert B.Leighton, Matthew L.Sands / 訳 富山小太郎 / 岩波書店 / 1967.5.25
- ・『ヘクト光学Ⅱ ー波動光学ー』 著 Eugene Hecht / 訳 尾崎義治 朝倉利光 / 丸善株式会社 / 2003.3.30
- ・I.Tinoco and M.P.Freeman, "The Optical Activity of Oriented Copper Helices," (J.Phys.Chem. Vol.61, p1196(1957))