1A10

キラル分子の3準位に対する三重共鳴

（総研大）廣田榮治

［序］　キラリティの歴史は長く、薬理作用などの実用面から不斉合成に多大の関心が寄せられてきた。これに深く関連するが、人類を含むいきものにはエナンチオマーの分布に顕著な偏りが見られ、生命の起源に繋がる重要な未解決の問題となっている。キラリティは分子レベルでも見られる現象であるが、分子科学的研究はきわめて限定されている。その主な原因の一つは、分子ハミルトニアンが反転操作に対して不変という事実である。それにも関わらず、エナンチオマーが“安定に”存在することは、量子力学の初期から大きな問題であった。Hund[1] は、エナンチオマー間に高いポテンシャルエネルギー障壁があるためと考え、この矛盾を説明している。その後 parity violation が理論的に予測され[2]、実験的にも証明された[3]。すなわちエナンチオマー対 : *R* と *S* は等価ではない。こうした状況を踏まえて、エナンチオマーのスペクトルの差を高分解能吸収分光法により直接検出する試みが行われたが、達成された分解能は理論的に予測されるエネルギー差には、いまだ3桁ほど不足している[4]。

本研究は、全く対称性をもたない C_1 キラル分子を取り上げ、三重共鳴によるエナンチオマーの動的特性に差異を検出し、分子キラリティの本質解明に新局面の展開をはかる。

［時間依存摂動論による3準位系の動的過程］

双極子遷移で結ばれる3個の準位が、もし明確な parity を持っている場合には、3個の準位間遷移のすべてが許容であることはない。しかし C_1 キラル分子では、例えば3個の回転準位間の遷移が可能であり、実際多くの例が報告されている。

エネルギー準位を1, 2, 3とし、2 – 1, 3 – 2, 3 – 1のエネルギー差にそれぞれ共鳴し位相整合した3種の電磁波を分子に照射する。任意の時間における分子の波動関数は、近似的に3個の準位の固有関数の1次結合で表され、その係数 a_i (i = 1, 2, 3)は以下の式を満たす[5]。

$$i\hbar da_1/dt = F_{21}{}^{*}a_2 + F_{31}{}^{*}a_3, \tag{1a}$$

$$i\hbar da_2/dt = F_{21}a_1 + F_{32}{}^{*}a_3, \tag{1b}$$

$$i\hbar da_3/dt = F_{31}a_1 + F_{32}a_2. \tag{1c}$$

これらの式から、a_2, a_3 を消去すると

$$d^3a_1/dt^3+[(F_{21}{}^{*}F_{21}+F_{31}{}^{*}F_{31}+F_{32}{}^{*}F_{32})/\hbar^2]da_1/dt-i[(F_{31}{}^{*}F_{32}F_{21} + F_{21}{}^{*}F_{32}{}^{*}F_{31})/\hbar^3]a_1 = 0 \tag{2}$$

がえられる。a_1 の解として

$$a_1 = A_1\exp(i\lambda t) \tag{3}$$

を仮定すると、λ は

$$\lambda^3 - D_2{}^2\lambda + D_3{}^3 = 0 \tag{4}$$

を満たす。ここに

$$D_2^2 = (|F_{12}|^2 + |F_{13}|^2 + |F_{23}|^2)/\hbar^2, \tag{4a}$$
$$D_3^3 = [F_{13}F_{32}F_{21} + (F_{13}F_{32}F_{21})^*]/\hbar^3. \tag{4b}$$

である。式(4)から、λ には一般に 3 個の解 $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3$ がある。

時間 t における系の波動関数は

$$\begin{aligned}\Psi(t) = \; & A_1[\Psi_1^{(0)}(t) + C_{21}\Psi_2^{(0)}(t) + C_{31}\Psi_3^{(0)}(t)]\exp(i\lambda_1 t) \\ & + A_2[\Psi_1^{(0)}(t) + C_{22}\Psi_2^{(0)}(t) + C_{32}\Psi_3^{(0)}(t)]\exp(i\lambda_2 t) \\ & + A_3[\Psi_1^{(0)}(t) + C_{23}\Psi_2^{(0)}(t) + C_{33}\Psi_3^{(0)}(t)]\exp(i\lambda_3 t)\end{aligned} \tag{5}$$

で与えられる。ここに $A_i\,(i = 1\sim3)$は初期条件、規格化条件で決まる定数、また

$$C_{21} = [\lambda_1 F_{21} - F_{32}{}^*F_{31}/\hbar]/\hbar/[-\lambda_1^2 + F_{32}{}^*F_{32}/\hbar^2], \tag{6a}$$
$$C_{22} = [\lambda_2 F_{21} - F_{32}{}^*F_{31}/\hbar]/\hbar/[-\lambda_2^2 + F_{32}{}^*F_{32}/\hbar^2], \tag{6b}$$
$$C_{23} = [\lambda_3 F_{21} - F_{32}{}^*F_{31}/\hbar]/\hbar/[-\lambda_3^2 + F_{32}{}^*F_{32}/\hbar^2], \tag{6c}$$
$$C_{31} = [\lambda_1 F_{31} - F_{32}F_{21}/\hbar]/\hbar/[-\lambda_1^2 + F_{32}{}^*F_{32}/\hbar^2], \tag{6d}$$
$$C_{32} = [\lambda_2 F_{31} - F_{32}F_{21}/\hbar]/\hbar/[-\lambda_2^2 + F_{32}{}^*F_{32}/\hbar^2], \tag{6e}$$
$$C_{33} = [\lambda_3 F_{31} - F_{32}F_{21}/\hbar]/\hbar/[-\lambda_3^2 + F_{32}{}^*F_{32}/\hbar^2] \tag{6f}$$

である。

時間 $t = 0$ で 1 にあった系が、t で 2 に存在する確率、すなわち遷移確率 W_{2-1} は

$$\begin{aligned}W_{2-1} = \; & (1/\Lambda^2)\{(\lambda_2 - \lambda_3)^2(P_1^2 + Q_1^2) + (\lambda_3 - \lambda_1)^2(P_2^2 + Q_2^2) + (\lambda_1 - \lambda_2)^2(P_3^2 + Q_3^2) \\ & + 2(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_1)[(P_1P_2 + Q_1Q_2)\cos(\lambda_1 - \lambda_2)t + (P_1Q_2 - P_2Q_1)\sin(\lambda_1 - \lambda_2)t] \\ & + 2(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_1 - \lambda_2)[(P_2P_3 + Q_2Q_3)\cos(\lambda_2 - \lambda_3)t + (P_2Q_3 - P_3Q_2)\sin(\lambda_2 - \lambda_3)t] \\ & + 2(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)[(P_3P_1 + Q_3Q_1)\cos(\lambda_3 - \lambda_1)t + (P_3Q_1 - P_1Q_3)\sin(\lambda_3 - \lambda_1)t].\end{aligned} \tag{7}$$

となる。ここに

$$\Lambda = \lambda_1\lambda_2(-\lambda_1 + \lambda_2) + \lambda_2\lambda_3(-\lambda_2 + \lambda_3) + \lambda_3\lambda_1(-\lambda_3 + \lambda_1), \tag{8}$$
$$P_i + iQ_i = [\lambda_i F_{21} - F_{32}{}^*F_{31}/\hbar]/\hbar \;(i = 1, 2, 3) \tag{9}$$

である。

[結果と考察]

反転操作により行列要素 F_{21} etc.は符号を変える。したがって W_{2-1} の sine 項も符号を変える。したがって、もしこの操作によりエネンチオマー: R と S が移り変わる（これは厳密には正しくないが）ならば、適当な実験条件の設定によりエナンチオマーを区別（enantiomer differentiation）する可能性が開ける。ただし R か S かを個別に同定するには、付加的な情報が必要である。

［文献］

[1]F. Hund, *Z. Phys.* **43**, 805 (1927).

[2]T. D. Lee and C. N. Yang, *Phys. Rev.* **104**, 254 (1956).

[3]C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, and R. P. Hudson, *Phys. Rev.* **105**, 1413 (1957).

[4] 例えば Ch. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, Ch. J. Bordé, and Ch. Chardonner, Phys. Rev. Lett. 83, 1554 (1999).

[5]L. D. Landau and E. M. Lifshitz, 量子力学（佐々木健、好村滋洋訳）、東京図書、1967.