

機関番号：11301
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20550004
 研究課題名（和文）キラル分子の光誘起電子コヒーレンスの発現機構に関する量子力学的研究
 研究課題名（英文）QUANTUM DYNAMICAL STUDY OF PHOTO-INDUCED ELECTRONIC COHERENCE IN A CHIRAL MOLECULE
 研究代表者
 藤村 勇一（FUJIMURA YUICHI）
 東北大学・大学院理学研究科・名誉教授
 研究者番号：90004473

研究成果の概要（和文）：角運動量をもたない直線偏光フェムト秒 UV レーザーパルスでキラル芳香族環状分子に照射することにより、 π 電子が一方向回転し、環電流が生成されることを初めて見出した。その回転方向は分子のキラリティーに依存する。これまでの扱いは無視されてきた分子振動自由度を考慮して、電子・核波束両運動を同等に扱えば、核波束運動が S 体と R 体では異なることを見出した。これらの結果はキラリティーの新しい識別法の基本となる。

研究成果の概要（英文）：

Transient rotations of π -electron in a chiral aromatic molecule are induced by applying linearly polarized femtosecond UV laser pulses, and coherent ring currents are created. Its direction depends on the molecular chirality. Different behaviors in nuclear wavepackets between S- and R-enantiomers were found by taking into account nonadiabatic couplings between electronic and vibrational motions. These findings give the fundamental principles of new ultrafast method for identification of molecular chirality.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：理論化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：キラリティー，電子ダイナミクス，環電流電磁場，量子制御，コヒーレンス，非断熱相互作用，超高速光スイッチ，キラル分子

1. 研究開始当初の背景

可視・紫外外部領域の中心波長をもつ極超短（アト，フェムト秒）レーザーパルス発技法の開発とその分子への適用が可能になり，分子内電子運動の実時間観測が報告されるようになった。今後，化学的に興味のある π 電子動力学的の解明が期待される。特にキラル芳香族環状分子の非対称性特性が角運動量をもたない直線偏光パルスによって π 電子回転

として反映させることが出来るかに興味があった。これが出来れば，極超短時間でキラル識別を行う新しい方法が提案できる。

2. 研究の目的

（1）角運動量をもたない直線偏光フェムト秒レーザーパルス照射により，分子内 π 電子の一方回転が誘起され，環電流が生成されるかをキラル芳香族環状分子（S-

R-dichloro[n](3,6) pyrazinophane) を取り上げ (図 1), 直線偏光パルスの偏光方向依存した動力学機構を解明する。

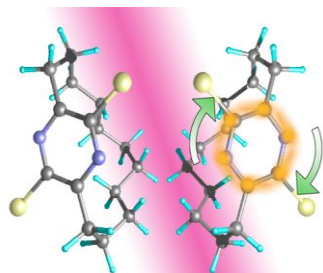


図 1. S-, R-dichloro[n](3,6) pyrazinophane の光誘起 π 電子回転。左のエナンチオマー (S 体) では右の R 体の π 電子と逆の回転をする。

(2) 振動—電子相互作用効果

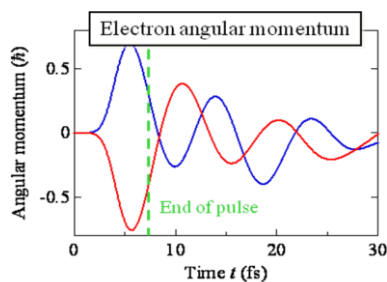
これまで報告されている取り扱いでは、原子核固定近似を採用し、核の運動は無視してきた。これは π 電子が芳香環状を 1 周する時間が数十アト秒であり分子振動周期と比較して十分短いとしていたためである。しかし、観測時間が分子振動の 1 周期と同程度になるとこの近似は成立しない。断熱近似の破れを考慮した電子波束運動を評価する。非断熱効果を取り入れると分子の振動スペクトルにこれまでに無い新しい現象が期待される。

3. 研究の方法

電子励起状態の評価は半経験的分子軌道 (MO) 法及び ab initio MO 法を用いた。核運動は核波束法を、非断熱近似の破れの大きさの評価には MOLPRO 法を採用した。

4. 研究成果

(1) キラル芳香族環状分子 (S-, R-dichloro[n](3,6) pyrazinophane) が角運動量をもたない直線偏光フェムト秒レーザーパルス照射により、 π 電子の一方方向回転が誘起される。さらに、その回転方向は分子のキラリティーに依存する。これは擬縮重した・電子状態の組を 2 つのフェムト秒パルス (偏光ベクトル e_+ と e_-) が励起することにより電子状態コヒーレンスが生成されるためである (図 2)。ここで、 e_+ は基底状態から 2 つの擬縮重した電子状態へ光遷移したときそれらの電子状態が同一の位相になるように選ばれた偏光ベクトルである。 e_+ はそれらの電子状態が逆位相になるように選ばれた偏光ベクトルである。逆方向の回転が起こる前に、直線偏光ダンプパルスを照射することにより電子コヒーレンスの時間発展による可逆性 (逆回転) をとめることができる。そのような一連のパルスを照射することにより一方方向回転を持続させることが出来る。



Red : results for e_+ ; blue for e_-

図 2.

電子核運動量

(2) 非断熱効果

π 電子回転の方向は直接電子角運動量を観測することにより決定できる。電子と核の相互作用、特に非断熱相互作用を考慮すると電子角運動量を測定するのではなく、振動スペクトルを測定することにより π 電子回転の方向が決定できる。

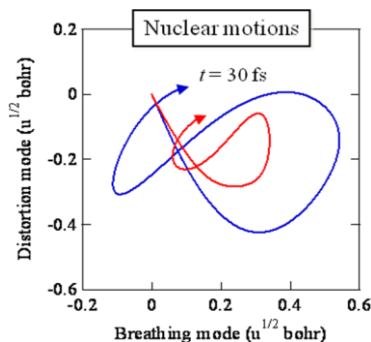


図 3. 非断熱効果を考慮した核運動の軌跡

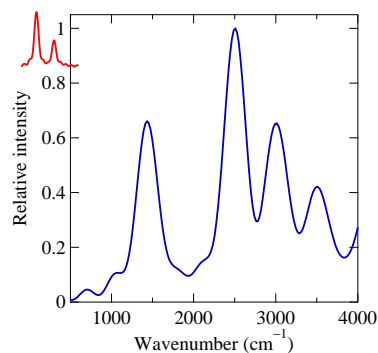


図 4. 振動スペクトル

非断熱効果を取り入れることにより偏光ベクトル e_+ (赤色線) 励起と e_- (青色線) 励起との間に大きな違いを生じさせる。この結果は電子運動の回転方向が振動スペクトルからわかることを示している。以上の結果から、非断熱効果は電子運動に質的な動力学変化をもたらす。L-体キラル分子の π 電子が右

回りなら、同じパルスでR-体のキラル分子に照射すると左まわりとなる。この結果を用いてキラルを同定する新しい手法が開発されることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

①H. Mineo, M. Kanno, H. Kono, S. D. Chao, S. H. Lin and Y. Fujimura, Ultrafast Coherent Dynamics of Nonadiabatically Coupled Quasi-degenerate Excited States in Molecules: Population and Vibrational Coherence Transfer, Chem. Phys., 査読有, **392**, 136-142, 2012.

②K. Y. Baek, M. Hayashi, Y. Fujimura, S. H. Lin and S. K. Kim, Density Functional Theory Study of Conformation-dependent Properties of Neutral and Radical Cationic L-tyrosine and L-Tryptophan, J. Phys. Chem., A. 査読有, **115**, 9658-9668, 2011.

③M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, and S. H. Lin, Non-adiabatic Response Model of Laser-induced Ultrafast π -Electron Rotations in Chiral Aromatic Molecules, Phys. Rev. Lett. 査読有, **104**, 108302-108304, 2010. (Selected as Editor's Suggestion, and introduced in the research field of Optics, Chemical Physics in ISSN 1943-2879 (on line) by the Editor of The American Physical Society).

④K. Y. Baek, M. Hayashi, Y. Fujimura, S. H. Lin and S. K. Kim, Investigation of Conformation-dependent Properties of L-Phenylalanine in Neutral and Radical Cations by Using a Density Functional Taking into Account Noncovalent Interactions, J. Phys. Chem. A, 査読有, **114**, 7583-7589, 2010.

⑤W. Hassan, W. C. Chung, N. Shimakura, S. Koseki, H. Kono and Y. Fujimura, Ultrafast Radiationless Transition Pathways through Conical Intersections

in Photo-excited 9H-adenine, Phys. Chem. Chem. Phys. 査読有, **12**, 5317-5330, 2010.

⑥K. Bambarde, J. A. Dhamadhikari, A. K. Dhamadhikari, T. Yamada, T. Kato, H. Kono, Y. Fujimura and D. Mathur, "Shape Anisotropy induces Rotations in Optically Trapped Red Blood Cells", J. Biomed. Opt. 査読有, **15**, 041504-1 - 041504-8 (2010).

⑦S. Koseki, N. Shimakura, Y. Fujimura, T. Asada and H. Kono, Spin-orbit Coupling Effects in Dihydrides of Third-row Transition Elements. II. Interplay of Nonadiabatic Coupling in the Dissociation Path of Rhenium Dihydride, J. Chem. Phys. 査読有, **131**, 044122 (2009)

⑧T. Kato, H. Kono, M. Kanno, Y. Fujimura, and K. Yamanouchi, Ionization of H_2^+ and H_2 in Intense Laser Fields: Excited State Dynamics, Laser Physics, 査読有, **19**, 1712-1722 (2009).

⑨M. Yamaki, S. Nakayama, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, Quantum Dynamics of Light-driven Chiral Molecular Motors, Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective), 査読有, **11**, 1662 -1678, 2009.

⑩R. Sahnoun, Y. Fujimura, K. Kabuto, Y. Takeuchi, and R. Noyori, Substituent Effects on Conformational Preference in α -substituted α -fluorophenylacetic Acid Methyl Ester Model Systems for Chiral Derivatizing Agents, J. Phys. Org. Chem. 査読有, **21**, 1-10, 2009.

⑪ M. Yamaki, S. Nakayama, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, Quantum Dynamics of Light-driven Chiral Molecular Motors, Phys. Chem. Chem. Phys. Perspective, 査読有, **11**, 1662 - 1678, 2009.

⑫M. Yamaki, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, Quantum Control of a Chiral Molecular Motor Driven by Femtosecond Laser Pulses: Mechanisms of Regular and Reverse Rotations, Chem. Phys. 査読有, **347**, 272-278, 2008.

[学会発表] (計 16 件)

①Y. Fujimura, "Laser-induced Electronic

and Nuclear Coherent Motions of Chiral Molecules”, XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics, Kanazawa, 2011, September 15.

② 藤村勇一, 非断熱相互作用した電子状態間で起る超短時間振動・電子コヒーレンス, 第5回分子科学討論会, 札幌, 2011年9月23日.

③ H. Mineo, M. Kanno, H. Kono, Y. Teranishi, M. Yamaki, S. D. Chao, S. H. Lin and Y. Fujimura, Application of the density matrix theory to the control of electronic ring current coupled to molecular vibrations in Chiral Molecule, 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Waseda University, Tokyo, September 23, 2011.

④ M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, H. Mineo and S. H. Lin, Nonadiabatic Coupling Effects in Coherently Excited Electronic States of Chiral Aromatic Molecules, Organic Microelectronics & Optoelectronic Workshop VII, Westin San Francisco, July 19, 2011.

⑤ Y. Fujimura, Ultrafast coherent dynamics of nonadiabatically Coupled Quasi-degenerate Electronic States in Chiral Aromatic Molecules, Excited States and Nonadiabatic Processes in Complex Systems. Theoretical Approach, Sant Feliu de Guíxols, Girona, Spain, July 26, 2011.

⑥ M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, and S. H. Lin, “Nonadiabatic Response Model of Laser-Induced Ultrafast π -Electron Rotations in Chiral Aromatic Molecules”, The 9th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Seoul, South Korea, 2010, October 4-8.

⑦ M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura and S. H. Lin, “Electronic and Nuclear Wavepacket Dynamics in Chiral Aromatic Molecules: Toward Identification of Molecular Chirality”, 9th International Conference on Femtochemistry, Peking University, Beijing, China, August 8-13, 2009.

⑧ 菅野 学, 河野裕彦, 藤村勇一, キラル芳香族分子における超高速 π 電子回転の光制御と非断熱振動ダイナミクス, 第12回理論化学討論会, 東京大学本郷キャンパス, 2009年5月28-30日

⑨ 菅野 学, 河野裕彦, 藤村勇一, 直線偏光レーザーパルス励起キラル芳香族分子の環電流制御と非断熱核波束ダイナミクス, 日本化学会第89春期年会, 日本大学船橋キャンパス, 2009年3月27-30日

⑩ Y. Fujimura, “Light-induced π -electron currents in chiral aromatic

molecules: toward an identification of molecular chirality”, Special seminar at Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Taiwan, March, 20, 2009.

⑪ M. Kanno, H. Kono, and Y. Fujimura, “Nonadiabatic Nuclear Wavepacket Dynamics Coupled to Laser-Induced π -Electron Rotation in Chiral Aromatic Molecules”, International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 7, Kyoto Garden Palace, Kyoto, Japan, November 24-28, 2008.

⑫ 菅野 学, 河野裕彦, 藤村勇一, キラル芳香族分子における光誘起 π 電子回転と結合した核ダイナミクス, 第2回分子科学討論会, 福岡国際会議場 (福岡) 2008年9月24-27日.

⑬ Y. Fujimura, “Optically induced nuclear and electronic dynamics of chiral molecules”, International workshop in Dynamics and Spectroscopy of Small Molecules and Biomolecules, at Center of Condensed Matter Science, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, November 9 - 12, 2008.

⑭ 菅野 学, 保木邦仁, 河野裕彦, 藤村勇一, キラルイターを利用した分子内電子ダイナミクスの光量子制御シミュレーションとモデル解析, 日本化学会第88春季年会, 立教大学池袋キャンパス, 2008年3月26-30日.

⑮ M. Kanno, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, “Laser-Control Simulation and Model Analysis of π -Electron Rotation in Chiral Aromatic Molecules”, The 1st International Symposium “International Center of Research & Education for Molecular Complex Chemistry”, Tohoku University, Sendai, Japan, March, 13-14, 2008.

⑯ M. Kanno, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, “Optimal Laser-Control Simulation and Model Analysis of Intramolecular Electron Dynamics Arising from Molecular Chirality”, COAST/CORAL Winter School on Advanced Laser Science, NASPA, New Ohtani, Niigata, Japan, January, 12-18, 2008.

[図書] (計3件)

① Y. Fujimura and H. Sakai, Electronic and Nuclear dynamics in Molecular Systems (World Scientific, Singapore), 2011. pp.1-179

② M. Kanno, H. Kono, and Y. Fujimura, Chapt. 3, Control of π -Electron Rotations in Chiral Aromatic Molecules Using Intense Laser Pulses, Ed. K. Yamanouchi, Springer

series Progress in Ultra Intense Laser Science, Vol. 7, 2011, pp. 93-112.

©M. Yamaki, K. Hoki, Y. Fujimura, and S. H. Lin, Quantum Control of Laser-driven Chiral Molecular Motors” in “Coherence and Ultra-short Pulse Laser Emission” Edited by F. J. Duarte, INTECH, Chapter Seven, pp.133 - 158 (2011).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤村 勇一 (FUJIMURA YUICHI)

東北大学・大学院理学研究科・名誉教授

研究者番号：90004473