

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550003

研究課題名(和文)キラル芳香環分子の光誘起コヒーレント電子動力学に関する研究

研究課題名(英文)Theoretical investigation on optical-induced coherent electron dynamics of chiral aromatic molecules

研究代表者

藤村 勇一 (Fujimura, Yuichi)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：90004473

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：キラル分子は非対称(右手と左手)の性質のために、環状芳香族キラル分子の電子は直線偏光超短パルスレーザー照射により右回り(左回り)の片方回転運動を誘起させることが出来る。非平面環状キラル分子(P)-2,2'-ビフェノールを取り上げ、この回転運動を制御することにより一方向環電流(誘起磁場)を利用する新しい超短時間多次元スイッチング法を提案した。実際の応用のために必須な、コヒーレント環電流及び誘起磁場の大きさ、電子と分子振動あるいは熱浴との相互作用効果をシミュレーションにより解明した。

研究成果の概要(英文)：Pi-electrons in an aromatic ring chiral molecule can rotate clockwise or counterclockwise by applying a linearly polarized ultrashort laser pulse even though the electronic state has no degeneracy and no angular momentum character. We have proposed the principle of a multidimensional ultrashort-time switching device by laser control of pi-electron induced ring current and the current-induced magnetic field. (P)-2,2'-biphenol having two benzene rings was taken as a model chiral molecule. For practical use, we made simulations of time-dependent coherent ring currents by taking into account effects of interactions between pi-electron and molecular vibrations or heat bath modes in condensed phases.

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 コヒーレンス 環電流 誘起電磁場 超高速 電子回転 量子制御
ビフェノール

1. 研究開始当初の背景

(1) キラル分子は非対称性を有する特異な分子で、アミノ酸、タンパク質、糖類など生体内分子として重要な働きを持つ。その非対称性を同定する手法として、CD(円偏光二色性)などが利用されているが、電場と磁場の2次摂動により誘起されるシグナルは微弱である。そのため新しい同定法の開発が望まれている。更に、非対称性を利用する電子ダイナミクス機構を解明することにより極超短時間(アト秒~フェムト秒)電子運動を制御して環電流・環電流誘起磁場発生によるフェムト秒時間領域の新しいスイッチング法の開発が期待される。

(2) 近年レーザー技術の進歩は著しい。紫外・可視領域の波長をもつフェムト秒パルスの実用化、レーザーの最適制御理論の発展および物理化学への応用の研究も目覚ましい。

(3) キラル分子は非対称性を有するため、環状芳香族キラル分子の電子は回転角運動量を持たない直線偏光超短パルスレーザー照射により右回り(左回り)の一方方向回転運動を誘起させることが出来る。キラル分子の電子回転を制御する量子ダイナミック理論を提唱しキラル分子の新しい同定法と電子ダイナミクス回転制御の処方箋を作ることが可能になっている。

2. 研究の目的

我々はこれまでの研究においてキラル分子の光誘起電子波束ダイナミクスの生成と制御に関する基本原理を見出した。本研究では下記の3つの目的を設定した。

(1) 非平面環状キラル分子(P)-2,2'-ビフェノール(2つのベンゼン環をもつ分子)の電子回転パターンを解析し、どのようにしてそれぞれのパターンをレーザーで生成させるかを理論的に示し、この回転運動を制御することにより一方方向環電流(誘起磁場)を利用する新しい超短時間多次元スイッチング法を提案する。

(2) 電子回転運動によって誘起される時間依存コヒーレント環電流および誘起磁場の定式化と評価法を確立する。

(3) これまで無視してきた外界熱浴と電子との相互作用効果を取り入れるために密度行列方程式から出発して一般的なコヒーレント環電流に対する理論式の構築を行う。実際の応用のために必須な、環電流(誘起磁場)の温度効果、電子と分子振動あるいは熱浴との相互作用効果をシミュレーションにより解明する。

3. 研究の方法

(1) キラル分子として非平面2つの環状基をもつ(P)-2,2'-ビフェノールを取り上げる。この分子系では許容電子状態が可視・近紫外外部領域に多数存在するので、電子回転に最も有効な電子状態の組を選択する必要がある。そのために、時間依存密度汎関数(TDDF)法を採用する。

(2) コヒーレント電子ダイナミクスを解明するために、密度行列方程式を用いる。

4. 研究成果

(1) 非平面環状キラル分子(P)-2,2'-ビフェノールの電子回転パターンの解析。一方方向環電流(誘起磁場)を利用する新しい超短時間多次元スイッチング法の提案。

(J. Am. Chem. Soc. Comm. 134, 14279 (2012)に掲載)

(P)-2,2'-ビフェノールの2つのベンゼン環の電子回転を有効に誘起させるためには、有効な擬縮重電子励起状態ペアをレーザーで励起させる必要がある。それらの3つの電子状態(a, b1, b2)と励起エネルギーが図1(a)に示されている。図1(b)には遷移双極子モーメントベクトルを示す。これらはTDDF法で得られた。

図2は(a, b1, b2)の電子状態から2つの組をコヒーレントに励起させたときに得られる電子回転方向を示す。例えば、CAは

左側のベンゼン環の電子が Clock wise (時計回り)、右側のベンゼン環の電子が Anti-clockwise(反時計回り)回転を意味する。

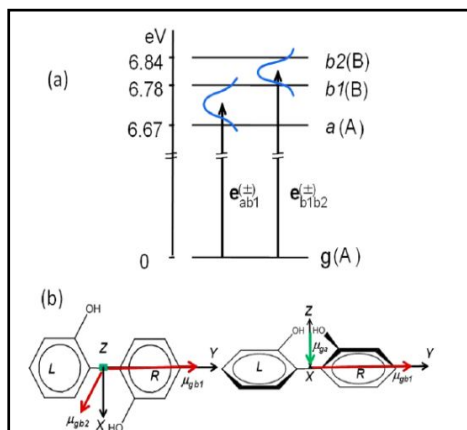


図 1

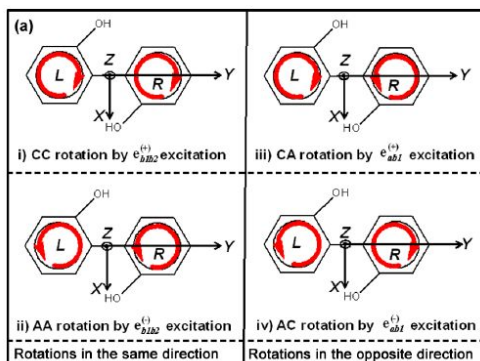


図 2

$e_{ab1}^{(\pm)}$ の (\pm) は、+ が電子状態 a と b1 の線形結合が同位相であることを示し、(-) が位相であることを示す。このように、2つのベンゼン環内電子の回転は4つの回転パターンに分類される。それぞれのパターンはレーザーコヒーレント照射の偏光方向に依存する。もう片方のエナンチオマーである (M)-2,2'-ビフェノールでは、電子の回転方向は図2の場合と鏡像関係になる。このことは、キラル分子の同定にコヒーレント励起環電流の測定が利用できることを示している。この方法では、観測シグナルが遷移双極子モーメントの方向と大きさだけによって

決まりその大きさはCD法の場合より1~2桁大きいことが予想される。

上で示された結果をもとに、フェムト秒時間領域で直線偏光UVレーザーパルスを用いて、環電流の超高速2次元スイッチングの設計が可能である。

(2) 電子回転運動によって誘起される時間依存コヒーレント環電流および誘起磁場の定式化と評価法の確立。J. Chem. Phys. 138, 074304 (2013)に掲載

密度行列法により時間依存コヒーレント電子角運動量、環電流、及び環電流誘起磁場の式を導出した。(P)-2,2'-ビフェノールに適用した。このキラル環状分子は炭素原子炭素原子間距離が等価では無く、ボンド環電流と名付け、それぞれの値の平均をとり分子の環電流と定義した。

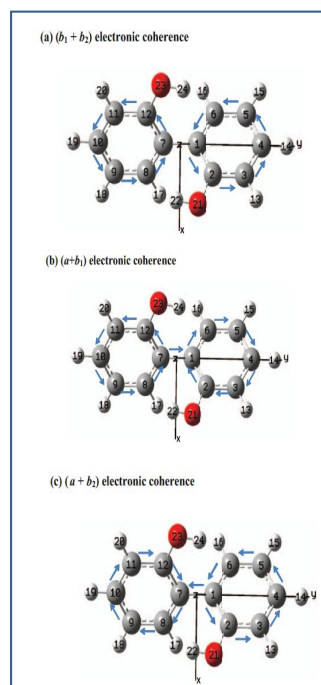


図 3

図3には、擬縮重電子状態のペアがコヒーレントに励起されたときに生成される初期時刻でのボンド環電流の方向を矢印で示した。特に、興味ある結果はベンゼン環を結びボンドの環電流が零になる場合と、有限にな

る場合があることである。後者の場合、2つのベンゼン環で環電流が移動する現象が現れる。コヒーレントバンド環電流の移動現象は新しい発見である。この環電流の移動についての更なる研究は今後の課題である。

(3) Hierarchical Equation Of Motion) 法による一般的な環電流に対する理論式の構築および環電流 (誘起磁場の温度効果、電子と分子振動あるいは熱浴との相互作用効果のシミュレーション。(J. Chem. Phys. 139, 214306 (2013)に掲載)

本研究では、密度行列法を HEOM (Hierarchical Equation Of Motion) 法により 電子環電流を導出した。Markov 近似、Static 近似、Markov 近似内で得られた式を用いて得られた結果と比較した。温度効果、熱浴モードと電子との相互作用の値の依存性を明らかにした。これにより、固体中に埋められた場合のコヒーレント環電流の大きさの評価が可能になり、本研究成果はコヒーレント環電流および誘起磁場の観測および応用研究への重要な寄与をなすものである。

5 . 主な発表論文等

雑誌論文 (計 8 件 全て査読有)

- 1 . H. Mineo, S. H. Lin, Y. Fujimura, J. Xu, R. X. Xu, and Y. J. Yang, Non-Markovian Response of Ultrafast Coherent Electronic Ring Currents in Chiral Aromatic Molecules in a Condensed Phase, **139**, 214306-1 – 214306-8 (2013).
- 2 . Y. Niu, R. Pan, C. Zhu, M. Hayashi, Y. Fujimura, S. H. Lin, and Y. R. Shen, Quantum Chemical Calculation of Intramolecular Vibrational Redistribution and Vibrational Energy Transfer of water Clusters, Chem. Phys. Lett. 586, 153-158 (2013).

- 3 . S. Koseki, N. Shimakura, Y. Teranishi, S. H. Lin, and Y. Fujimura, Neutral-fragmentation Paths of Methane Induced by Intense Ultrashort IR Laser Pulses: Ab Initio Molecular Orbital Approach, J. Phys. Chem. A **117**, 333-341(2013).
- 4 . M. Kanno, H. Kono, H. Mineo, S. H. Lin, and Y. Fujimura, Coherent Ring Currents in Chiral Aromatic Molecules Induced by Linearly Polarized UV Laser Pulses, Key Engineering Materials, **541**, 381-384 (2013).
- 5 . H. Mineo, S. H. Lin and Y. Fujimura, Coherent π -electron Dynamics of (*P*)-2,2'-biphenol Induced by Ultrashort Linearly Polarized UV Pulses: Angular Momentum and Ring Current, J. Chem. Phys. **138**, 074304-1 - 074304-15 (2013).
- 6 . Hirobumi Mineo, Masahiro Yamaki, Yoshiaki Teranishi, Michitoshi Hayashi, Sheng Hsien Lin, and Yuichi Fujimura, Quantum Switching of π -electron Rotations in a Nonlinear Chiral Molecules by Using Linearly Polarized UV Laser Pulses, J. Am. Chem. Soc. Comm. **134**, 14279-14282 (2012).
- 7 . Manabu Kanno, Yukari Ono, Hirohiko Kono, and Yuichi Fujimura, Laser-Polarization Effects on Coherent Vibronic Excitation of Molecules with Quasi-Degenerate Electronic States, J. Phys. Chem. A **116**, 11260-11272 (2012).
- 8 . H. 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 Transfers, Chem. Phys. **392**, 136-142 (2012).

[学会発表] (国際招待講演のみ計 7 件)

- 1 . Y. Fujimura, International Workshop on Spectroscopic Studies on Molecular

- Chirality, COOP-in-Kyoto, Kyoto, Japan, December, 21, 2013, "Electronic and Vibrational Dynamics in Chiral Aromatic Molecules Excited by Ultrashort UV/Vis Laser Pulses".
- 2 . Y. Fujimura, The Copenhagen Conference on Femtochemistry, Technical University of Denmark, Copenhagen, Denmark, July, 9 , 2013 "Quantum Control of Coherent π -Electron Dynamics in Biphenol by Ultrashort Linearly Polarized UV Laser Pulses".
 - 3 . Y. Fujimura, Department of Chemistry, University of Bologna, Bologna, Italy, July, 4, 2013, "Laser-induced π -electron rotations in chiral aromatic ring molecules".
 - 4 . Y. Fujimura and S. H. Lin, Short Pulse Strong Field Laser Physics International Symposium Honoring See Leang Chin, Universite' Laval, Quebec City, Canada, May, 22, 2013, "Investigations of the Application of Intense-power Lasers to Matrix-assisted Laser induced Desorption-Ionization".
 - 5 . Y. Fujimura, The 28th Annual Philippine Chemistry Congress, Silliman University, Dumaguete City, Negros Oriental, Philippine, April 10, 2013, "Laser-controlled Dynamics of Chiral Molecules".
 - 6 . Y. Fujimura, 2nd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, May 24, 2012, Budapest, Hungary, "Coherent ring currents in chiral aromatic molecules induced by linearly polarized UV laser pulses".
 - 7 . Y. Fujimura, University of Vienna, Department of Chemistry, Vienna, Austria May 22, 2012 "Electronic coherent dynamics of chiral aromatic molecules: Can linearly polarized laser pulses rotate pi-electrons?"
- (図書) (計 2件)
- 1 . M. Kanno, H. Kono, S. H. Lin, and Y. Fujimura, Laser-Induced Electronic and Nuclear Coherent Motions in Chiral Aromatic Molecules, K. Nishikawa et al. (eds.), "Quantum Systems in Chemistry and Physics", Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Springer (Heidelberg, 2012), Vol. **26**, 121-148, Total pages 572.
 - 2 . Y. Fujimura and H. Sakai, World Scientific (Singapore, 2011), Electronic and Nuclear Dynamics in Molecular Systems, total pages 178.
- 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