

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750003

研究課題名(和文)超短レーザー誘起非断熱電子ダイナミクスを利用した芳香族分子の運動制御理論の開発

研究課題名(英文)Control theory of nonadiabatic electron dynamics of aromatic molecules induced by ultrashort laser pulses

研究代表者

菅野 学 (Kanno, Manabu)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30598090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：超短レーザーパルスとそれに誘起される電子と原子核の非断熱結合を利用した芳香族分子の運動制御理論を開発した。芳香族分子の光誘起電子回転(環電流)と結合してポテンシャル曲面の間を遷移する核波束の干渉効果を任意の偏光を持つレーザーパルスによって調整し、電子回転が生成する角運動量(磁場)と分子振動の振幅を自在に制御できることを理論解析と数値計算によって明らかにした。また、光励起された芳香族分子の振動スペクトルが顕著な偏光依存性を示すことを見出した。超短レーザーパルスを用いた新規かつ高速な分子キラリティー同定法の基礎となる成果である。

研究成果の概要(英文)：The control theory of nonadiabatically coupled pi-electron rotation (ring current) and molecular vibration in aromatic molecules irradiated by ultrashort laser pulses has been established. Theoretical and numerical analyses have revealed that it is possible to manipulate the interference between nuclear wave packets created on excited-state potential energy surfaces by a laser pulse of arbitrary polarization. In principle, the angular momentum (magnetic field) of pi electrons circulating along an aromatic ring and the amplitude of molecular vibration can be controlled as desired by means of ultrashort laser pulses. In addition, the frequency spectrum of photo-excited aromatic molecules depends significantly on laser polarization. This finding serves as a basis for rapid identification of molecular chirality.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：超短レーザーパルス 偏光 電子系 環電流 非断熱ダイナミクス 波束動力学計算

1. 研究開始当初の背景

20 世紀末から続く著しいレーザー技術の発達には化学反応の扱いをより「動的」なものへと変化させた。レーザーの高強度・短パルス化に伴い、超短レーザーパルスが瞬間的に生成する分子のコヒーレント状態を利用した化学反応制御や、化学反応ダイナミクスの実時間観測が可能となりつつある。その中でとりわけ実現が期待されているのは、アト秒から数フェムト秒のパルス長を持つレーザーパルスを用いた超短時間領域での分子内電子ダイナミクス制御である。少数の原子から成る分子を対象として、電子運動の光制御に関する研究が実験・理論の両面から行われてきた。しかし、光による分子機能の発現には、より複雑な構造の多原子分子や分子集合体の電子運動制御が不可欠である。特に、分子デバイスの内部を流れる電流を超短時間で誘起・制御する手法の開発はナノテクノロジーの分野における必須課題と言える。

ベンゼンに代表される芳香族分子の環全体に非局在化した π 電子は、原理的に可視・紫外光を用いて制御することができる。芳香族分子の π 電子が環に沿って一定方向に回転する「 π 電子回転」(環電流)の制御は、多原子分子における電子運動制御のモデルケースと言える。Barth らは量子シミュレーションを行い、円偏光紫外レーザーパルスにより Mg ポルフィリンの π 電子回転を誘起できることを示した。これに対し、研究代表者は角運動量を持たない直線偏光紫外レーザーパルスを用いてもキラル芳香族分子の π 電子回転を誘起できることを明らかにした。

これらの研究では、電子の運動周期が数 fs 程度と非常に短いことから原子核の自由度は無視されていた。しかし、孤立系においても電子と原子核の非断熱結合が多原子分子のダイナミクスに大きな役割を果たすことが知られている。そこで、研究代表者は波束シミュレーションを行ってキラル芳香族分子の光誘起 π 電子回転と分子振動の非断熱結合を解析し、分子振動の振幅が π 電子の芳香環に沿った回転方向に著しく依存することを見出した。

上記の新しい知見は、分子内を超高速で運動する電子が原子核の運動に支配的に影響することを示している。電子と原子核の非断熱結合を分子の立体的・光学的性質や電子論的性質から評価する理論を構築できれば、電子・原子核を包括した分子全体の運動の精密な制御が可能になると期待できる。

2. 研究の目的

本研究は、超短レーザーパルスとそれに誘起される電子と原子核の非断熱結合を利用した芳香族分子の運動制御理論の開発を目指して行われた。多原子分子における分子振動と結合した電子ダイナミクスは、化学反応を左右する因子でありながらこれまで殆ど研究例の無かった化学的に重要な問題であ

る。研究代表者は以下の様な研究を計画した。

- (1) 芳香族分子における光誘起 π 電子回転と分子振動の非断熱結合の理論解析
- (2) 光誘起 π 電子回転の分子キラリティー同定法としての応用
- (3) 芳香族機能性大環状分子や 3 次元 π 共役系における非断熱電子ダイナミクス制御

3. 研究の方法

(1) 超短レーザーパルスによる芳香族分子の光励起過程を時間依存 Schrödinger 方程式に基づいて理論解析した。並行して、6 員環芳香族分子 2,5-dichloropyrazine (図 1a) をモデル系として数値シミュレーションを実行し、直線偏光レーザーと円偏光レーザーが誘起する非断熱電子ダイナミクスの違いを調査した。

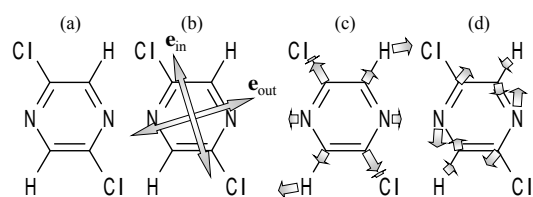


図 1: (a) 2,5-dichloropyrazine の構造式。(b) 直線偏光の偏光ベクトル e_{in} と e_{out} 。(c) 環呼吸振動モード。(d) 環変形振動モード。

(2) 光誘起 π 電子回転が分子振動に及ぼす非断熱結合効果はキラル芳香族分子の異性体によって異なる。そこで、超短レーザーパルスを用いた新規かつ高速な分子キラリティー同定法の基礎を提案するために、光制御された 2,5-dichloropyrazine の核波束の自己相関関数から振動スペクトルを算出した。

(3) 近年の実験からフラレン C_{60} のイオン化や解離のパターンがレーザーの偏光に著しく依存することが知られている。芳香族分子の非断熱動力学理論を 3 次元 π 共役系である C_{60} に応用した。任意の偏光による C_{60} の電子遷移を記述できる逆ピラミッド型モデルを 2 光子遷移に適用し、時間依存 Schrödinger 方程式に基づく理論解析と数値シミュレーションを実行した。

4. 研究成果

(1) 時間依存 Schrödinger 方程式に基づく理論解析から、芳香族分子の光誘起 π 電子回転が生成する角運動量 (磁場) を一般的に定式化することに成功した。超短レーザーパルスは芳香族分子が持つ (擬) 縮退電子励起状態のコヒーレントな重ね合わせ状態を瞬間的に生成し、その重ね合わせの相対位相はレーザーの楕円率と配向に依存する。重ね合わせ状態の相対位相が電子角運動量ベクトルの向き (π 電子の回転方向) を決定することから、直線偏光だけでなく円偏光や楕円偏光までも包括した任意の偏光を持つレーザーを用いて芳香族分子の π 電子回転を誘起・制御することが可

能である。

更に、6員環芳香族分子 2,5-dichloropyrazine の数値シミュレーションを行い、光誘起 π 電子回転と分子振動が互いに与える影響を明らかにした。直線偏光レーザーを図 1b の偏光軸 e_{in} または e_{out} の方向に照射した場合を比較すると、 π 電子は芳香環に沿って逆方向に回転し始め、後に回転方向が切り替わって電子角運動量は振動する(図 2a)。一方、偏光軸が分子面内で左回りまたは右回りに回転する円偏光レーザーを照射すると、電子角運動量は直線偏光の場合と異なる位相で振動する(図 2b)。レーザーの偏光を調節すれば π 電子回転を制御可能であることを数値シミュレーションによって確認した結果である。直線偏光と円偏光のいずれの場合においても、励起から 10 fs 以上経過すると電子角運動量は徐々に減衰する。この特徴的な振る舞いは分子振動を考慮しない原子核固定モデルでは現れず、光誘起 π 電子回転と分子振動の非断熱結合に由来するものである。

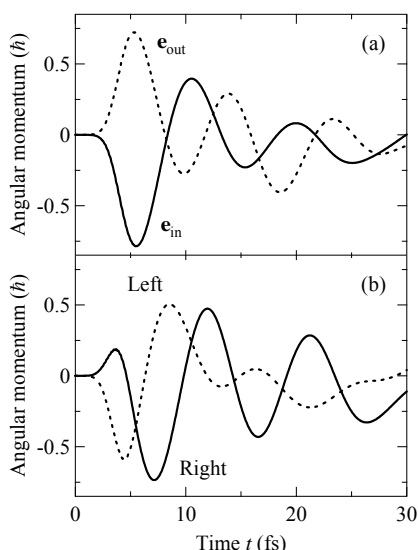


図 2：光励起された 2,5-dichloropyrazine の電子角運動量期待値の時間変化。(a) 直線偏光レーザーの場合。(b) 円偏光レーザーの場合。

図 3 は環呼吸振動モード(図 1c)と環変形振動モード(図 1d)の振動座標期待値の時間変化を示したものである。直線偏光 e_{in} と e_{out} では分子振動の振幅が約 2 倍も異なる(図 3a)のに対し、左回りと右回りの円偏光では振動振幅に大きな違いは無い(図 3b)。超短レーザーパルスに誘起される芳香族分子の振動は直線偏光の偏光方向に敏感であるのに対し、円偏光のヘリシティ(スピン)には鈍感であることを意味している。芳香族分子の振動振幅がレーザーの偏光(あるいは π 電子の回転方向)に依存するのは、多次元断熱ポテンシャル曲面の間を遷移する核波束の干渉という量子効果に起因することが分かった。これは非断熱遷移における核波束の干渉を利用する全く新しい分子振動の光制御法につながる成果である。

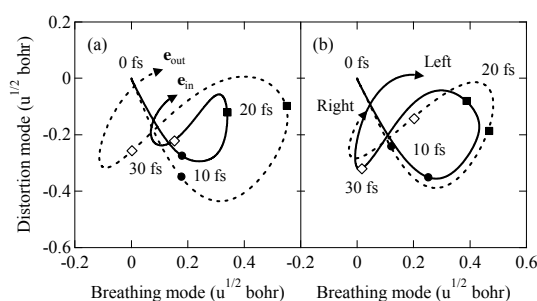


図 3：光励起された 2,5-dichloropyrazine の振動座標期待値の時間変化。(a) 直線偏光レーザーの場合。(b) 円偏光レーザーの場合。

(2) 図 4 は 2,5-dichloropyrazine の核波束の自己相関関数を Fourier 変換して得られた振動スペクトルである。図 3 の傾向を反映し、直線偏光レーザー励起の場合には最大ピークの位置が偏光方向に依存する(図 4a)のに対し、左回りと右回りの円偏光ではスペクトルの形状がほぼ変わらない。フェムト秒スケールの分子振動を分光学的に観測することで、時間分解測定をせずとも芳香族分子におけるアト秒スケールの超高速電子ダイナミクスを実験的に検出できると期待される。キラル芳香族分子では異性体間で π 電子の回転方向が異なることから、この成果は超短レーザーパルスを用いた分子キラリティーの高速同定法として応用できるだろう。

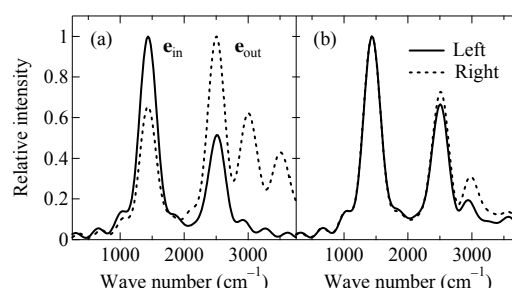


図 4：光励起された 2,5-dichloropyrazine の振動スペクトル。(a) 直線偏光レーザーの場合。(b) 円偏光レーザーの場合。

(3) C_{60} に光強度 10^{14} W/cm² 以下の近赤外レーザーパルス照射すると、多光子イオン化によるカチオンの収量が直線偏光と比べて円偏光の場合は 2/3 となることが明らかになっている。芳香族分子の非断熱力学理論を C_{60} の 2 光子吸収過程に適用することで、イオン収量比 2/3 を説明できることを示した。偏光依存性を決定する主要な因子は電子状態間の遷移双極子モーメントの大きさである。今後は更に C_{60} の光解離の偏光依存性に対する非断熱電子ダイナミクスの寄与の解明に向けて研究を進展させていきたい。

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 3 件)

Manabu Kanno, Yukari Ono, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura, Nonadiabatically Coupled π -Electron Rotation and Molecular Vibration in Aromatic Molecules Excited by Polarized UV/Vis Laser Pulses, Chinese Journal of Physics, 査読無, Vol. 52, 2014, pp. 617-651
<http://psproc.phys.ntu.edu.tw/cjp/issues.php?vol=52&num=1-II>

Manabu Kanno, Yukari Ono, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura, Laser-Polarization Effects on Coherent Vibronic Excitation of Molecules with Quasi-Degenerate Electronic States, The Journal of Physical Chemistry A, 査読有, Vol. 116, 2012, pp. 11260-11272
DOI: 10.1021/jp305284w

Hirobumi Mineo, Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Sheng Der Chao, Sheng Hsien Lin, Yuichi Fujimura, Ultrafast coherent dynamics of nonadiabatically coupled quasi-degenerate excited states in molecules: Population and vibrational coherence transfers, Chemical Physics, 査読有, Vol. 392, 2012, pp. 136-142
DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.11.004

〔学会発表〕(計 7 件)

Manabu Kanno, Yukari Ono, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura, Laser-Polarization Effects on Coherent Vibronic Excitation of Molecules with Quasi-Degenerate Electronic States, 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013 年 12 月 3 日, 京都

菅野 学, 島倉紀之, 伊藤悠太, 小関史朗, 河野裕彦, 藤村勇一, プラジンの超高速電子緩和過程に関する Ab initio 量子動力学的研究, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 9 月 18 日, 東京

菅野 学, 擬縮退状態を持つ分子の振電励起に対する偏光効果, 第一原理計算科学の最前線, 2011 年 9 月 30 日, 仙台

菅野 学, 小野由香莉, 河野裕彦, 藤村勇一, 擬縮退状態を持つ分子の光による非断熱ダイナミクス制御, 物理化学コロキウム 2011, 2011 年 9 月 17 日, 仙台

Hirobumi Mineo, Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Yoshiaki Teranishi, Masahiro Yamaki, Sheng Der Chao, Sheng Hsien Lin, Yuichi Fujimura, Application of the density matrix theory to the control of electronic ring current coupled to molecular vibrations in chiral molecules, 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, 2011 年 9 月 3 日, 東京

Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura, Hirobumi Mineo, Sheng Hsien Lin, Nonadiabatic coupling effects in coherently excited electronic states of chiral aromatic molecules, Organic Microelectronics & Optoelectronic Workshop VII, 2011 年 7 月

19 日, California, USA

菅野 学, 小野由香莉, 河野裕彦, 藤村勇一, 擬縮退状態を持つ分子の光による振電励起制御, 第 14 回理論化学討論会, 2011 年 5 月 13 日, 岡山

〔図書〕(計 3 件)

Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Hirobumi Mineo, Sheng Hsien Lin, Yuichi Fujimura, Materials and Applications for Sensors and Transducers II, Key Engineering Materials Vol. 543, Trans Tech Publications, Coherent ring currents in chiral aromatic molecules induced by linearly polarized UV laser pulses, 2013, 4 (381-384)

Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Sheng Hsien Lin, Yuichi Fujimura, Quantum Systems in Chemistry and Physics: Progress in Methods and Applications, Progress in Theoretical Chemistry and Physics B26, Springer, Laser-Induced Electronic and Nuclear Coherent Motions in Chiral Aromatic Molecules, 2012, 28 (121-148)

Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura, Progress in Ultrafast Intense Laser Science VII, Springer series in chemical physics, edited by K. Yamanouchi, D. Charalambidis, and D. Normand, Springer-Verlag, Berlin, Control of π -Electron Rotations in Chiral Aromatic Molecules Using Intense Laser Pulses, 2011, 26 (53-78)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅野 学 (KANNO, MANABU)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 30598090

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: