



キラル分子の光誘起核・電子ダイナミクスの量子制御と
機能発現に関する研究

(研究課題番号 17350004)

平成 17 年度～平成 19 年度

科学研究費補助金(基盤研究(B))研究成果報告書

平成 20 年 3 月

研究代表者 藤村 勇一

(東北大学大学院理学研究科化学専攻名誉教授)

1. はしがき

近年、極超短（アト、フェムト秒）レーザーパルス発技法の開発により、分子の核振動および分子内電子の運動の実時間観測が可能になった。さらに、量子制御理論の発展により核と電子運動の制御に向けた研究も進展しつつある。

我々は、これまでパルスレーザーを用いる化学反応の量子制御の理論研究を行い、特に、キラル分子（光学異性体）のラセミ体からの分離に関する方法を提案してきた。単純に考えると、キラル分子は非対称ポテンシャルを持つため、一方向性の運動を誘起させやすいと考えられる。我々はこのキラル分子の非対称性に着目して、キラル分子の分子内大振幅振動は直線偏光パルスによって一方向運動（内部回転）に変えられることを示した。例えば、キラル分子の官能基を回転させることができる。この新規な現象の回転機構の理論的解明の発展として、本基盤研究では次の2つの課題について研究を行った。

(1) 光誘起キラル分子モーター・機械の量子設計

(2) キラル分子内電子運動の量子制御

(1) 光誘起キラル分子モーター・機械の量子設計に関して、官能基一個をもつ光誘起キラル分子モーターの理論設計を行い、特に、フェムト秒時間内で左右回転を制御する手法を開発した。さらに、光と相互作用する官能基に加えて、光と直接相互作用しないが内部回転機能を有するメチル基のような置換基をもつ分子を取上げ、光駆動2自由度回転の時間発展を記述する理論を構築した。この最小分子機械は量子機械でありマクロな機械との相違、類似性を明らかにするために、官能基からメチル基へ回転角運動がどのようにして伝達されるのかを2つの回転子の回転角運動量相関を評価することにより解明した。

(2) キラル分子内電子運動の量子制御に関して、純エナンチオマーの価電子を直線偏光パルスレーザー照射により生成させ、分子環上で回転させることが出来ることをシミュレーションで明らかにした。直線偏光パルスは角運動量をもっていないので、これまでの考えでは、電子を回転させる能力はないと思われる。しかし、分子がキラリティーをもつことで非対称の電子ポテンシャルを生じ、これにより電子が回転する。その研究成果は、国際化学雑誌 *Angew. Chemie Int. Ed.* のコミュニケーションに VIP (Very Important Paper) として掲載された。また、当研究室において開発された量子最適制御法をこの系に適用することにより、一方向回転を制御するレーザーパルスを理論設計した。さらに、最適制御結果を解析することによって、非定常電場のパルスレーザーではなく2波長定常レーザーを用い、電子波動関数の位相を制御する（コヒーレント制御）によっても電子回転を制御することが出来ることを新たに見出した。この研究成果はナノキラル分子系の π 電子環電流の制御研究の基本原理を与えるものである。

このように、我々は光励起キラル分子の核・電子動力学の制御に関する基本原理を与えることに成功した。今後は、この核・電子動力学を分子科学の領域で確固とするため、電子状態コヒーレンス（重ね合わせ）の時間発展における核運動効果の解明や環電流誘起磁場の発生と新しい分子キラリティーの識別法、環電流の観測法などについて研究を加速させることが重要である。

最後に、本研究に協力をしてくれた大学院理学研究科化学専攻数理化学研究室の院生諸君にこころより感謝いたします。

2. 研究組織

研究代表者：藤村 勇一（東北大学大学院理学研究科・名誉教授）

研究分担者：河野 裕彦（東北大学大学院理学研究科・教授）

研究分担者：保木 邦仁（東北大学大学院理学研究科・助教）

3. 交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成17年度	4,600,000	0	4,600,000
平成18年度	5,900,000	0	5,900,000
平成19年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	12,700,000	660,000	13,360,000

4. 研究発表

(1) 雑誌論文

(原著論文)

- 1) M. Yamaki, et al., "Quantum Control of Unidirectional Rotations of a Chiral Molecular Motor", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 1900-1904 (2005).
- 2) M. Yamaki, et al., "Quantum Control of a Chiral Molecular Motor Driven by Laser Pulses", *J. Am. Chem. Soc. Commu.* 127, 7300-7301(2005).
- 3) M. Kanno, et al., "Control of π -electron Rotation in Chiral Aromatic Molecules by Nonhelical Laser Pulses", *Angew. Chem. Int. Ed.*(Very Important Paper), 45, 7995-7998(2006).
- 4) M. Yamaki, et al., "Theoretical Design of an Aromatic Hydrocarbon Rotor Driven by a Circularly Polarized Electric Field", *J. Phys. Chem. A* 117, 9374-9378(2007).
- 5) M. Kanno, et al., "Quantum Optimal Control of Electron Ring Currents in Chiral Aromatic Molecules", *J. Chem. Phys.*, 127, 204314-204323(2007).
- 6) M. Yamaki, et al., "Quantum Control of a Chiral Molecular Motor Driven by Femtosecond Laser Pulses: Mechanisms of Regular and Reverse Rotations", *Chem. Phys.*, in press.

(参考論文)

- 1) M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura and W. Domcke, "Optimal Control of Femtosecond Photoisomerization of Retinal in Rhodopsin: Effect of Conical Intersections", *Springer Series in Chemical Physics*, "Ultrafast Phenomena XIV", edited by T. Kobayashi, et al., Springer-Verlag, 613-615 (2005).
- 2) R. Sahnoun, S. Koseki and Y. Fujimura, "Theoretical Investigation of 1,1'-bi-2-naphthol Isomerization", *J. Mol. Structure* 735-736, 315-324 (2005).
- 3) K. Nakai, R. Sahnoun, T. Kato, H. Hirohiko and Y. Fujimura, "Time-dependent Density Functional Theory Investigation of Electric Field Effects on Absorption Spectra of Meso-meso-linked Zinc Porphyrin Arrays: Role of Charge-transfer States", *J. Phys. Chem. B* 109, 13921-13927 (2005).
- 4) M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura and W. Domcke, "Optimal Control of Ultrafast Cis-trans Photoisomerization of Retinal in Rhodopsin via a Conical Intersection", *J. Chem. Phys.* 123, 144508-1 - 144508-10 (2005).

- 5) M. Kanno, T. Kato, H. Kono, Y. Fujimura and F. H. M. Faisal, "Incorporation of a Wave-packet Propagation Method into the *S*-matrix Framework: Investigation of the Effects of Excited State Dynamics on Intense-field Ionization", *Phys. Rev. A* 72, 033418-1 -033418-14 (2005).
- 6) R. Sahnoun, S. Koseki and Y. Fujimura, "Density Functional Theoretical Study on Enantiomerization of 2, 2'-biphenol", *J. Phys. Chem. A* 110, 2440-2447(2006).
- 7) K. Hoki, S. Koseki, T. Matsuhita, R. Sahnoun and Y. Fujimura, "Quantum Control of Molecular Chirality: *ab initio* Molecular Orbital Study and Wave Packet Analysis of 1, 1'-binaphthyl", *J. Photochem. & PhotoBiol. A: Chemistry* 178, 258-263 (2006).
- 8) R. Sahnoun, Y. Fujimura, K. Kabuto, Y. Takeuchi and R. Noyori, "Hyperconjugative Electron-delocalization Mechanism Controlling the Conformational Preference of Fluoroacetaldehyde and Methyl Fluoroacetate", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79, 555-560 (2006).
- 9) M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, Z. Lan and W. Domcke, "Geometric Phase Effects in the Coherent Control of the Branching Ratio of Photodissociation Products of Phenol", *J. Chem. Phys.* 124, 224316-1 -224316-7(2006).
- 10) R. Sahnoun, K. Nakai, Y. Sato, H. Kono and Y. Fujimura, "Theoretical Investigation of the Stability of Highly Charged C₆₀ Molecules Produced with Intense Near-infrared Laser Pulses", *J. Chem. Phys.* 125, 184306-1 -184306-10(2006).
- 11) K. Nakai, Y. Sato, H. Kono, Y. Sato, N. Niitsu, R. Sahnoun, M. Tanaka, and Y. Fujimura, "Ab initio Molecular Dynamics and Wavepacket dynamics of Highly Charged Fullerene Cations Produced with Intense Near-infrared Laser Pulses", *Chem. Phys.* 338, 127-134(2007).
- 12) S. Tanabe, K. Hoki, H. Kono and Y. Fujimura, "Calculation of the Cross Section of Epithermal Neutron Scattering from Water by a Time-dependent Wavepacket Approach", *Chem. Phys. Lett.*, 437, 267-271(2007).
- 13) W. Credo, Z. Lan, Y. Ohtsuki, N. Shimakura, W. Domcke and Y. Fujimura, "Conical Intersections Involving the Dissociative $1\pi\sigma^*$ State in 9H-adenine: A Quantum Chemical *ab initio* Study", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2075-2084(2007).
- 14) Y. Ohtsuki and Y. Fujimura, "Optimal Control of Multi-photon Isotope Separation Using Ultra-short Intense Laser Pulses: Density Operator Theory", *Chem. Phys.* 338, 285-290(2007).

(2) 学会発表

- 1) Y. Fujimura, XXIV International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, July 20-26, 2005, Rozario, Argentina, "Laser Quantum Control from Molecular Dynamics to Molecular Functions".
- 2) Y. Fujimura, International Symposium on Laser Control and Molecular Switches, Brijuni, Croatia, August 28-September 2, 2005, "Quantum Control of Molecular Reaction Dynamics and Molecular Functions".

- 3) Y. Fujimura, 4th International Ringberg Workshop, Tegernsee, Germany, December 4-7, 2005, "Quantum Control of Molecular Rotations driven by Laser pulses".
- 4) Y. Fujimura, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2005, "Quantum Control of Chiral Molecular Motors".
- 5) Y. Fujimura, International Symposium on Molecular Science of Ultrafast of Ultrafast Electronic Dynamics, Tohoku University, Sendai, Japan, May 18-19, 2007, "Quantum Design of Functioning of Chiral Molecule".
- 6) 藤村勇一, 「直線偏光 UV パルス励起キラル芳香族分子の環電流磁場」, 第2回日本磁気科学学会年次大会, 大阪大学 吹田キャンパス, 2007年6月6-8日.
- 7) 藤村勇一, 「光で駆動する分子モーターの量子設計」化学系学協会東北大会 依頼講演, 山形大学 小白川キャンパス, 2007年9月21日.

(3) 図書

K. Hoki, et al., Progress in Ultrafast Intense Laser Science III Series: Springer Series in Chemical Physics, Vol. 89, K. Yamanouchi, S. L. Chin, P. Agostini, and G. Ferrante, (Eds.) Optical Control of Chiral Molecular Motors, Springer-Verlag, Toronto(2007) p. 95-112.

原 著 論 文

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。