

2E02

キラ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

(東北大院・理¹, 日本学術振興会特別研究員 DC²) O菅野 学^{1,2}, 河野裕彦¹, 藤村勇一¹

【序】近年のレーザー技術の急激な進歩により、分子の運動の精密な量子制御が可能になりつつある。アト秒 (as) から数フェムト秒 (fs) のパルス長を持つ紫外・可視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の実現が期待されている。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[1]・理論[2,3]の両面から行われてきた。しかし、分子機能の発現には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。Barth らは量子シミュレーションに基づいて、円偏光紫外レーザーパルスにより芳香族分子 Mg ポルフィリンの π 電子の芳香環に沿った回転 (環電流) を誘起できることを示した[4]。この場合、環電流はアキララル分子とキララルな光の組み合わせによって誘起され、 π 電子の回転方向は円偏光レーザーパルスの偏光軸の回転方向により一意に決定される。

上記の研究に対し、我々はキラリティーを持たない直線偏光紫外レーザーパルスによってキララル芳香族分子の π 電子が芳香環に沿って回転することを示した[5,6]。また、文献 5 において、我々は π 電子の回転方向が光学異性体の空間的配置に対する直線偏光レーザーパルスの偏光方向に依存することを 3 準位モデルに基づいて明らかにした。 π 電子回転の異方性は分子の非対称性を反映しており、その回転方向は分子内座標系で決定される。光により一定方向への角運動量を持った π 電子回転を生成すれば、超短時間での磁場制御が可能になる。これは超短時間光スイッチングデバイスの新しい原理となり得る。

文献 2-6 では、電子の運動周期が \sim 数 fs 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、 π 電子回転が芳香族分子の原子核の振動周期と同程度の数 10 fs ほど持続すると、Born-Oppenheimer 近似が破れて π 電子回転と原子核の振動が結合し始める。このとき π 電子回転が原子核のダイナミクスにどのような影響を与えるのか、というのは超高速の電子ダイナミクスに誘起される分子の反応性の変化という観点から興味深い問題である。本発表では、直線偏光紫外レーザーパルスと相互作用するキララル芳香族分子のモデルを用いた核波束ダイナミクスシミュレーションの結果について報告する。

【モデル】文献 5,6 では、6 員環のキララル芳香族分子 (*R*)-2,5-dichloro[*n*](3,6)pyrazinophane (図 1 左) を対象として計算・考察を行った。本発表では、電子状態計算のコストを低減するために、エチレン鎖 $(\text{CH}_2)_n$ を水素原子 H で置換した 2,5-dichloropyrazine をモデル分子とした。この分子は厳密にはキラリティーを持たないが、回転方向に依存した π 電子の感じるポテンシャルの非対称性は保っている。2,5-dichloropyrazine の π 電子回転と結合する主要な基準振動モードを選び、その基準座標に沿った断熱ポテンシャル曲面を *ab initio* 分子軌道法に基づいて計算する。

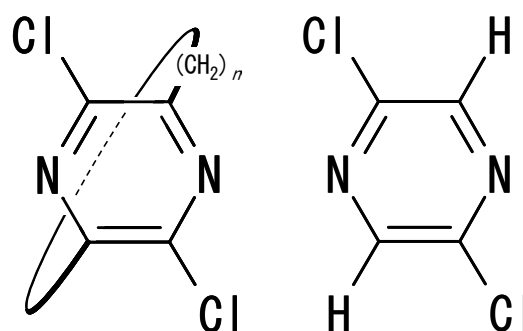


図 1: キラル芳香族分子 (*R*)-2,5-dichloro[*n*](3,6) pyrazinophane (左) と、エチレン鎖 $(\text{CH}_2)_n$ を水素原子 H で置換した本発表のモデル分子 2,5-dichloropyrazine (右)。

【結果】 分子軌道計算プログラムとしてGaussian03を使用し、MP2/6-31G*の計算レベルで2,5-dichloropyrazineの構造最適化と基準振動解析を行った。最適構造においてこの分子は C_{2h} の対称性を持ち、電子基底状態 $|0\rangle = |1^1A_g\rangle$ から励起エネルギーが約8.9 eVの高さに擬縮退した光学許容電子励起状態 $|8\rangle = |3^1B_u\rangle$ と $|9\rangle = |4^1B_u\rangle$ が存在する。最適構造におけるこれらの擬縮退状態のエネルギー差は0.43 eVである。 $|8\rangle$ と $|9\rangle$ の線形結合から、 π 電子回転の角運動量演算子 \hat{l} の近似的な固有状態 $|+\rangle$ と $|-\rangle$ が与えられる。直線偏光レーザーパルスの偏光方向を適切に選ぶことによって $|+\rangle$ または $|-\rangle$ の一方を支配的に生成すれば、 π 電子は芳香環を反時計回りまたは時計回りに回転する。2つの 1B_u 状態を結合させるのは、 A_g の対称性を持つ振動である。そこで、 A_g の対称性を持つ基準振動の中でも最も π 電子回転に大きな影響を及ぼすと考えられる環呼吸振動（振動数：1160 cm^{-1} 、周期：29 fs）のモードを原子核の自由度として選んだ。環呼吸振動の基準座標 Q_{br} に沿って原子核の座標を変化させ、その Q_{br} の各点においてCIS/6-31G*の計算レベルで電子励起状態計算を行った。

電子励起状態計算の結果として得られた断熱ポテンシャル曲線の一部を図2に示した。 $Q_{br} = -0.2 \sim -0.1$ bohr付近で3つの 1B_u 状態による擬交差が見られる。この結果は、核波束の時間発展においてこれらの 1B_u 状態の間の非断熱相互作用が重要であることを示している。また、 $Q_{br} = 0.2$ bohr付近に擬縮退状態 $|8\rangle$ と $|9\rangle$ の断熱ポテンシャル曲線の極小値が存在する。故に、電子基底状態 $|0\rangle$ から $|8\rangle$ と $|9\rangle$ に光励起された核波束は Q_{br} の正方向へ動くと考えられる。しかし、極小値付近で $|8\rangle$ と $|9\rangle$ のポテンシャル曲線は $|6\rangle = |2^1B_g\rangle$ と $|7\rangle = |3^1A_u\rangle$ の曲線と交差している。 1B_u 状態と 1B_g 状態は A_g の対称性、 1B_u 状態と 1A_u 状態は B_g の対称性を持つ振動により結合する。環呼吸振動に加えてこれらの対称性を持つ基準振動モードを原子核の自由度とし、擬縮退状態 $|8\rangle$ と $|9\rangle$ から $|6\rangle$ と $|7\rangle$ への核波束の遷移を考慮する必要がある。

発表では、2次元ポテンシャル曲面上における光励起非断熱核波束ダイナミクスシミュレーションの計算・解析結果についても議論する。

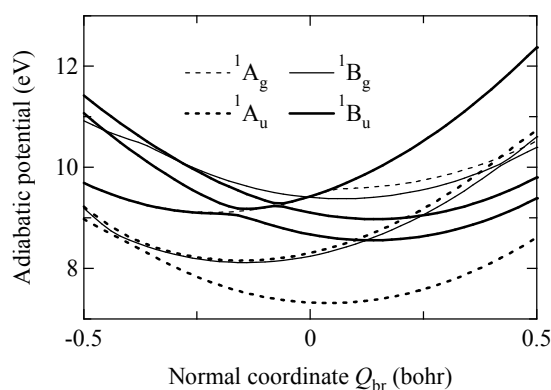


図2: 2,5-dichloropyrazineの環呼吸振動の基準座標 Q_{br} に沿った断熱ポテンシャル曲線。最適構造 $Q_{br} = 0$ においてエネルギーの低い方からそれぞれ、 $|5\rangle = |2^1A_u\rangle$ 、 $|6\rangle = |2^1B_g\rangle$ 、 $|7\rangle = |3^1A_u\rangle$ 、 $|8\rangle = |3^1B_u\rangle$ 、 $|9\rangle = |4^1B_u\rangle$ 、 $|10\rangle = |3^1B_g\rangle$ 、 $|11\rangle = |2^1A_g\rangle$ 、 $|12\rangle = |5^1B_u\rangle$ 。

- [1] M. F. Kling, Ch. Siedschlag, A. J. Verhoef, J. I. Khan, M. Schultze, Th. Uphues, Y. Ni, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz, and M. J. J. Vrakking, *Science* **312**, 246 (2006).
- [2] P. Krause, T. Klamroth, and P. Saalfrank, *J. Chem. Phys.* **123**, 074105 (2005).
- [3] M. Nest, F. Remacle, and R. D. Levine, *New J. Phys.* **10**, 025019 (2008).
- [4] I. Barth and J. Manz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 2962 (2006); I. Barth, J. Manz, Y. Shigeta, and K. Yagi, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7043 (2006).
- [5] M. Kanno, H. Kono, and Y. Fujimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7995 (2006).
- [6] M. Kanno, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **127**, 204314 (2007).