

分子キラリティーに依存するコヒーレント $\pi$ 電子動力学

<sup>1</sup>ベトナム・トン ダック タン大学, <sup>2</sup>台湾国立交通大・応用化学,  
<sup>3</sup>韓国・ドンンガック大学  
 峯尾 浩文<sup>1</sup>, 林 聖賢<sup>2</sup>, ○藤村 勇一<sup>2</sup>, Kim Gap-sue<sup>3</sup>

### Laser Induction of Coherent $\pi$ -Electron Dynamics for Probing Molecular Chirality

Hirobumi Mineo<sup>1</sup>, Sheng H. Lin<sup>2</sup>, ○Yuichi Fujimura<sup>2</sup>, Kim Gap-sue<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ton Duc Thang University, Vietnam

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, National Chiao-Tung University, Taiwan

<sup>3</sup>Dongguk University, South Korea

#### 【Abstract】

Identification of enantiomers, right-handed or left-handed chiral molecules, is a one of the fundamental issues in Chemistry. Rapid advances in laser science and technology may provide an effective method for identification of enantiomers. We carried out quantum dynamical simulations of  $\pi$  electrons in enantiomers of phenylalanine on the basis of  $\pi$ -electron dynamic Stark effects induced by two, linearly polarized stationary UV (VUV) lasers. We demonstrate how laser-induced  $\pi$ -electron angular momentum can be derived in enantiomers; L-phenylalanine and D-phenylalanine. From the results of the simulations, we propose an effective method for identification of enantiomers of chiral aromatic ring molecules. We note that there exist two factors for identifying each enantiomer: the first one is the phase of the matrix element of the angular momentum operator of  $\pi$ -electrons;  $\pi$ -phase difference between L-form and the D-form enantiomer. The other is time evolution of the coherence between the relevant two electronic excited states associated with the coherent excitation of the excited states.

【序】1848年 Pasteur の分子キラリティー（右手・左手系）の発見以来，キラリティーに関する研究は化学・生化学における最も基本的な研究分野として発展してきた。現在，レーザー技法の発展に伴って，物理化学研究領域において，レーザー誘起キラリティー識別方法の提案がなされている[1]。本研究では，キラル環状有機分子の代表である phenylalanine (Fig. 1) を取り上げ，レーザーと $\pi$ 電子の相互作用を利用した L-体，D-体のコヒーレント $\pi$ 電子回転動力学を解析し，キラリティー識別方法を提案する。

【方法】二つの直線偏光レーザーをそれぞれ独立に phenylalanine の二つの $\pi$ 電子励起状態 (3,4) に相互作用させ，縮重(非定常状態)をつくる [2] (Fig. 2)。これに(dynamic Stark effects)によって生じる

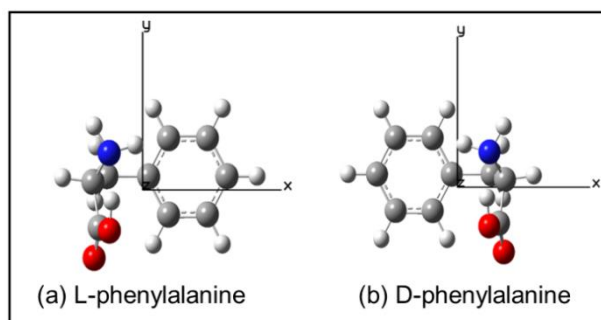


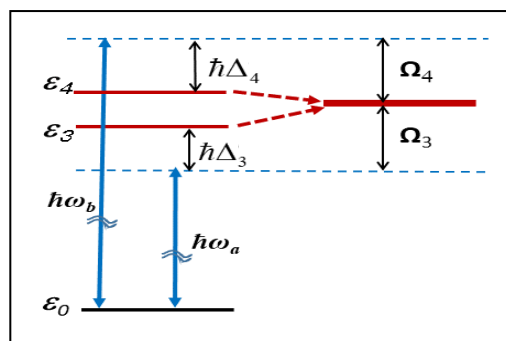
Fig. 1. Enantiomers of phenylalanine

コヒーレント角運動量期待値 ( $\mathbf{L}^\lambda(t)$ ) が L-体, D-体間で  $\pi$ -phase shift する (正負の値をもつ) レーザー電場を設計する. コヒーレント角運動量期待値は次式で与えられる.

$$\mathbf{L}^\lambda(t) \approx -4\hbar \operatorname{Im}(\mathbf{I}_{34}^\lambda) \frac{V^2 \Delta^2}{\Omega^4} (1 - \cos \Omega t) \cos \Omega t \quad (1)$$

ここで,  $\lambda$  はエナンチオマー (L-体, D-体) を指す.  $\operatorname{Im}(\mathbf{I}_{34}^\lambda)$  は  $\pi$  電子角運動量の行列要素虚数部,  $\operatorname{Im}(\mathbf{I}_{34}^D) = -\operatorname{Im}(\mathbf{I}_{34}^L)$ .  $V \equiv V_{03}^a = V_{04}^b$ ;  $V_{03}^a$  :

レーザー電場  $a$  による基底状態 0 から電子励起状態 3 への遷移振幅;  $\Delta \equiv \Delta_4 = -\Delta_3$  : Detuning;  $\Omega \equiv \Omega_3 = \Omega_4$  : Rabi 振動. 状態 3 と 4 が関係するパラメーターをそれぞれ等しくとった (1) は最も単純化した場合の dynamic Stark effects によって生成されるコヒーレント角運動量期待値式である. 2 つのレーザー電場中どちらか一方をセットすると残りのパラメーター全てが決まる.

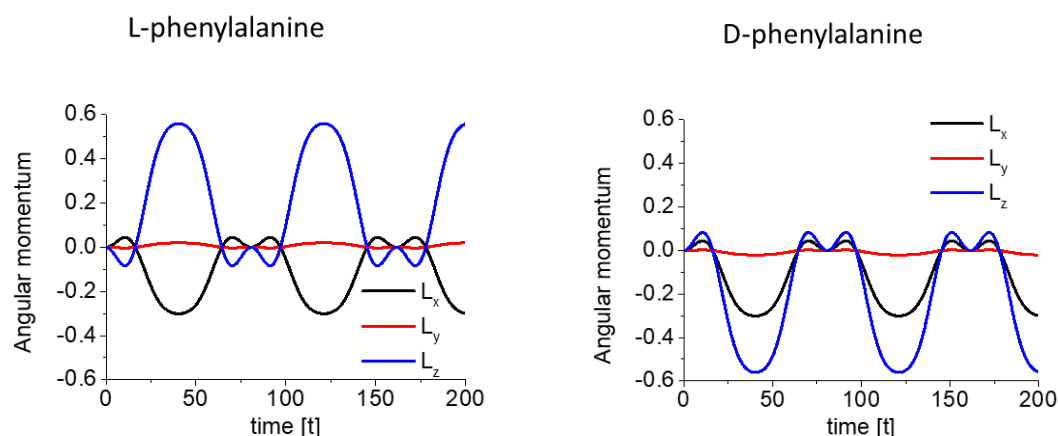


**Fig. 2.** Electronic state degeneracy driven by dynamic Stark effects

状態 3 と 4 が関係するパラメーターをそれぞれ等しくとった (1) は最も単純化した場合の dynamic Stark effects によって生成されるコヒーレント角運動量期待値式である. 2 つのレーザー電場中どちらか一方をセットすると残りのパラメーター全てが決まる.

### 【結果・考察】

phenylalanine の第 3 と第 4  $\pi$  電子励起状態によるコヒーレント角運動量 (1) を計算する. これら 2 つの電子励起配置はベンゼン ( $D_{6h}$ ) の  $E_{1u}$  縮重電子状態が分子の対称性低下によって生じた状態の電子配置とほぼ等しい. 電子励起状態と  $\pi$  電子角運動量の行列要素の値は CASSCF(4,4)/MRCI と Molpro 2012.1 package を用いて計算された. Fig.3 は  $\mathbf{L}^\lambda(t)$  の 3 成分を L-体 ( $z$ -体) について計算した結果である.  $\mathbf{L}^\lambda(t)$  の  $Z$ -成分 (phenyl 環上で回転する  $\pi$  電子運動に対応) は 2 つのエナンチオマー間で値が正負となっている. 即ち, これらは鏡面  $x$   $y$  面に投影した角運動量成分が右手左手の関係になっている. これを生成する 2 つの電場によって生じた電子状態コヒーレンスの時間発展は, (1) 式から, 2 つのエナンチオマーで等しくなければならない. これによって, キラル識別に用いる直線偏光レーザー電場の成分が決まる.



**Fig. 3.** Calculated temporal behaviors of coherent angular momentum of phenylalanine enantiomers.

### 【参考文献】

- [1] C. Lux, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5001(2012).
- [2] H. Mineo, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 26786 (2016).