

**Theory of Selective
Preparation of Enantiomers
by Laser Pulses**
—
**Theorie zur selektiven
Präparation von Enantiomeren
durch Laserpulse**

INAUGURAL – DISSERTATION

Freie Universität Berlin
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

vorgelegt von
Dominik Kröner
aus Göttingen

2003

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Manz
Zweitgutachter: Prof. Dr. D. Haase

Tag der Disputation: 6. Juni 2003

Diese Arbeit ist meinem Großvater,
dem Galerist und Maler Rolf E. Kröner (3. Jan. 1924 – 9. Okt. 2002) gewidmet.
Er schenkte mir meinen ersten Computer.

Publications

- L. González, K. Hoki, D. Kröner, A. S. Leal, J. Manz, and Y. Ohtsuki, *Selective preparation of enantiomers by laser pulses: From optimal control to specific pump and dump transitions*, J. Chem. Phys. **113**, 11134–11142 (2000).
- Y. Fujimura, L. González, K. Hoki, D. Kröner, J. Manz, and Y. Ohtsuki, *From a Racemate to a Pure Enantiomer by Laser Pulses: Quantum Model Simulation for H₂POSH*, Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 4586–4588 (2000), Angew. Chem. **112**, 4785–4787 (2000).
- A. Leal, D. Kröner, and L. González, *Isotopic effects on the control of molecular handedness of H₂POSH by ultrashort laser pulses*, Eur. J. Phys. D **14**, 185–190 (2001).
- K. Hoki, D. Kröner, and J. Manz, *Selective preparation of enantiomers from a racemate by laser pulses: model simulation for aligned atropisomers with coupled rotations and torsions*, Chem. Phys. **267**, 59–79 (2001).
- L. González, D. Kröner, and I. R. Solá, *Separation of enantiomers by UV laser pulses. Simulations for H₂POSH: π pulses vs. adiabatic transitions.*, J. Chem. Phys. **115**, 2519–2529 (2001).
- N. Došlić, Y. Fujimura, L. González, K. Hoki, D. Kröner, O. Kühn, J. Manz, and Y. Ohtsuki, *Quantum control of ultrafast laser-driven isomerization reactions: Proton transfer and selective preparation of enantiomers*, in Femtochemistry, edited by F. C. de Schryver, S. de Feyter, and G. Schweitzer, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 189–198 (2001).
- K. Hoki, D. Kröner, and J. Manz, *From an oriented racemate via torsionally or electronically excited states to pure enantiomers: Design of pump-dump laser pulses*, in Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Sciences, edited by A. Douhal and J. Santamaria, World Scientific, Singapore, pp. 337–353 (2002).
- D. Kröner, M. F. Shibl, and L. González, *Asymmetric laser excitation in chiral molecules: Quantum simulations for a proposed experiment*, Chem. Phys. Lett. **372**, 242–248 (2003).
- D. Kröner, and L. González, *Enantio-selective separation of axial chiral olefins by laser pulses using coupled torsion and pyramidalization motions*, Phys. Chem. Chem. Phys., submitted (2003).
- D. Kröner, and L. González, *Enantio-selective excitation by means of perpendicular propagating laser pulses in an unidirectional oriented racemic mixture of chiral olefins*, Chem. Phys., in preparation (2003).

Abstract

The work at hand deals with the simulation of the laser pulse-controlled preparation of pure enantiomers starting from a racemate. The simulations are based on one- and two-dimensional *ab initio* potentials and dipole functions of the model systems H₂POSH and (4-methyl-cyclohexylidene)fluoromethane. Both molecules possess a chiral axis, but they differ in stability with respect to racemization. The isomerization along the chiral axis, described by a symmetric *ab initio* double minimum potential, allows the conversion of one enantiomer into the other. The initial state of the quantum dynamical calculations is defined by a racemic mixture of pre-oriented molecules at low temperature. Several control mechanisms were developed which allow the discrimination of the enantiomers in the racemate and the selective enhancement of the population of one enantiomer over the other by means of analytical ultrashort laser pulses. To control the chirality of the system, laser coupling to two dipole components of different symmetry are used, i.e. one of the dipole components needs to be *gerade* and the other *ungerade* with respect to the center of inversion of the conversion path from one enantiomer to the other. In addition, an intermediate quantum state in the electronic ground or electronic excited state with either *gerade* or *ungerade* symmetry is required. The enantio-selectivity of the laser pulses is significantly controlled by their polarization direction, whereas the orientation of the molecules with respect to the polarization direction plays an important role for the efficiency of the laser control.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Simulation der Laserpuls-kontrollierten Präparation reiner Enantiomere ausgehend von einem Razemat. Die Simulationen basieren auf ein- und zweidimensionalen *ab initio* Potentialen und Dipolfunktionen der Modellsysteme H₂POSH und (4-Methyl-cyclohexyliden)fluoromethan. Beide Moleküle besitzen eine chirale Achse, unterscheiden sich aber in ihrer Stabilität gegenüber Razemisierung. Die Isomerisierung um die chirale Achse, beschrieben durch ein symmetrisches Doppelminimumpotential, ermöglicht die Überführung eines Enantiomers in das andere. Der Anfangszustand der quantendynamischen Berechnungen ist definiert durch ein razemisches Gemisch aus vororientierten Molekülen bei niedriger Temperatur. Verschiedene Kontrollmechanismen werden entwickelt, die die Unterscheidung der Enantiomere im Razemat und die selektive Anreicherung der Population des einen Enantiomers gegenüber dem anderen mittels analytischer ultrakurzer Laserpulse ermöglichen. Zur Kontrolle über die Chiralität des Systems wird die Kopplung der Laserfelder mit zwei Dipolkomponenten unterschiedlicher Symmetrie genutzt, d.h. die eine Dipolkomponente muss *gerade* und die andere *ungerade* bezüglich des Inversionszentrums des Umwandlungspfades von einem Enantiomer zum anderen sein. Des Weiteren wird ein intermediärer Quantenzustand mit *gerader* oder *ungerader* Symmetrie, der sich im elektronischen Grund- oder elektronischen angeregten Zustand befinden kann, für die Kontrollmechanismen benötigt. Die Enantioselectivität der Laserpulse wird maßgeblich durch ihre Polarisierungsrichtung kontrolliert, wobei die Orientierung der Moleküle bezüglich der Polarisierungsrichtung eine entscheidende Rolle für die Effizienz der Laserkontrolle spielt.

Contents

1	Introduction	1
1.1	Homochirality in Nature	1
1.2	Controlling chirality with laser pulses	4
1.3	Outline of the thesis	10
2	Theoretical concepts	11
2.1	Overview of the employed computational methods	11
2.2	Quantum Chemistry	12
2.2.1	Born-Oppenheimer approximation	12
2.2.2	Hartree-Fock method	14
2.2.3	Basis sets	15
2.2.4	Roothaan-Hall equations	17
2.2.5	Electron correlation methods	18
2.2.6	Møller-Plesset perturbation method	19
2.2.7	Time-dependent density functional theory	20

2.2.8	Fourier-Grid-Hamiltonian method	22
2.3	Quantum dynamics	26
2.3.1	Time-dependent nuclear Schrödinger equation	26
2.3.2	Split operator	29
2.3.3	Second Order Differencing	30
2.3.4	Time-dependent laser fields	31
2.4	Laser pulse control	32
2.4.1	Analytical laser pulses	32
2.4.2	STIRAP	35
2.4.3	Optimal Control theory	37
3	Chirality	40
3.1	Outline of the chapter	40
3.2	Enantiomers and racemates	40
3.3	Cahn-Ingold-Prelog nomenclature	44
3.4	Localized wave functions	46
4	Enantio-selective laser control mechanisms for the model system H₂POSH	49
4.1	Outline of the chapter	49
4.2	Choice of a model system	50
4.3	Potential energy curves for S ₀ and S ₁	52
4.4	The Hamiltonian of the 1D model system and its torsional eigenstates	59

4.5	Laser driven dynamics	63
4.5.1	The time-dependent Hamiltonian	63
4.5.2	Initial state – Final state	64
4.6	The “parking” mechanism	68
4.6.1	Selective preparation of a localized wave packet	68
4.6.2	The structure of the five-step parking scheme	72
4.6.3	Laser control by means of IR pulses using the “parking” mechanism . . .	74
4.6.4	Laser control by means of UV pulses	77
4.6.5	Extensions of the model including coupled overall rotation and internal torsions	83
4.7	The enantio-selective pump-dump mechanism	95
4.7.1	Derivation of a simplified control scheme	95
4.7.2	Application of the enantio-selective pump-dump mechanism using IR or UV pulses	101
4.8	A proposed experimental proof	107
5	Enantio-selective laser control of (4-methyl-cyclohexylidene)fluoromethane	110
5.1	Introduction	110
5.2	Model system	111
5.3	One-dimensional model simulations	113
5.3.1	Quantum chemical results	113
5.3.2	One-dimensional Hamiltonian and its torsional eigenstates	123
5.3.3	One-dimensional dynamical simulations	125

5.4	Two-dimensional model including pyramidalization	134
5.4.1	Quantum chemical results	134
5.4.2	Derivation and eigenstates of the 2D-Hamiltonian for coupled torsion and pyramidalization	145
5.4.3	2D-dynamics using IR and UV laser pulses	156
5.5	Molecular orientation	160
6	Conclusions and Outlook	180
6.1	Enantio-selective laser control	180
6.2	Proposed experimental realization	182
6.3	Possible extensions	183

Danksagung – Acknowledgement

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1999 bis März 2003 am Institut für Chemie – Theoretische und Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin. Im folgenden möchte ich all denjenigen danken, ohne die das Zustandekommen und Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Manz für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die Überlassung dieses interessanten und herausfordernden Themas. Die vielen anregenden Diskussionen mit ihm waren wesentlich für das Vorankommen der Arbeit.

I am very grateful to Dr. Leticia González for being a perfect supervisor. Her ambition was often a great motivation for me. She supported me in many ways and always stood up for my interests. I also wish to thank her for the good relationship.

Further, I would like to thank our Japanese cooperation partners Prof. Y. Fujimura, Dr. Y. Ohtsuki and K. Hoki for their hospitality and support. Their contribution to the project was essential for the success of this work. When I visited Prof. Fujimura in Sendai he received me as a member of his group and made my stay in Japan memorable. Dr. Ohtsuki taught me “local control theory”, but also helped me with non-scientific things such as getting around in Japan. I also wish to mention Hoki’s brilliant scientific ideas, especially in case of the enantio-selective pump-dump mechanism. I am glad to have met him, since I owe him a lot as a scientist but also as a friend. Likewise, I like to thank Alexandre Leal, I. R. Solá and Mohamed F. Shibl for their scientific contributions to our joint publications.

Bei Dr. Markus Oppel möchte ich mich für seine uneingeschränkte Hilfe bei jedem noch so komplizierten technischen Problem und für seine guten Betreuung der Rechner bedanken. Des weiteren möchte ich Marcus Oppel, aber auch Ivan Andrianov und Holger Naundorf für die Beantwortung vieler schwieriger wissenschaftlicher Fragen und für die geselligen Abende im Gardé danken.

Meinen “roommates” Maike Schröder und Milena Petković gilt besonderer Dank dafür, dass sie sich immer meine endlos langen Geschichten angehört haben. Pascal Krause und Mathias Dahmann möchte ich für ihr grosses Engagement bei der Visualisierung meiner Ergebnisse danken. Für ihre Hilfe in Fragen der englischen Sprache danke ich Nadia Elghobashi und David Ambrosek. Jürgen Full möchte ich vor allem für seine guten Literaturtips, aber auch für den interessanten wissenschaftlichen Austausch unter einander

danken. Dr. Mikhail Korolkov danke ich für die endlos langen wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen Gespräche und für die vielen Tassen heißen Tee, der mich in langen Nächten wach hielt. Für seine vielen kritischen Fragen zu meiner Arbeit danke ich ausserdem Imed Mehdaoui. Allen übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre, namentlich Simon Braun, Werner Gans, Kai Giese, Oliver Karge, Dr. Oliver Kühn, Gennadij Paramonov und Annerose Polinske.

Herrn Dr. Burkhard Schmidt schulde ich grossen Dank für sein Programmpaket “wavepacket” und für seine technische Unterstützung. Ausserdem bin ich ihm für seine hervorragenden Vorlesungen dankbar. Prof. Ch. Schütte danke ich für die Übergangsbeschäftigung und seine Unterstützung. Für die technische Unterstützung für die Rechnungen auf *abacus3* danke ich Dr. Boris Proppe, meine “Anlaufstelle” für alle Angelegenheiten der ZEDAT.

Herrn Prof. N. Schwentner bin ich zu grossen Dank verpflichtet dafür, dass er die experimentelle Umsetzung der enantioselektiven Laserkontrolle vorantreibt. Ebenso möchte ich mich bei Prof. H.-U. Reißig für viele wichtige wissenschaftliche Gespräche in diesem Zusammenhang bedanken. Bei Herrn Prof. D. Haase möchte ich mich für seine Diskussionsbereitschaft, seine Hilfsbereitschaft und sein großes Interesse bedanken. Die viele wissenschaftlichen Diskussionen mit ihm waren für mich immer sehr aufschlussreich. Herrn Prof. D. Luckhaus danke ich für seine Hilfe bei der Beschreibung des gekoppelten kinetischen Operators. J. Thieke will ich für sehr anregende Diskussionen zur experimentellen Detektion des Erfolges der enantioselektiven Laserkontrolle danken.

Für ihre grosse Gastfreundschaft und Hilfe in Japan danke ich Etsuko Mishima-Manz ganz herzlich.

Meiner Familie und allen meinen Freunden danke ich für jede Form der Unterstützung, seien es die endlos langen Gespräche über meine Arbeit oder einfach die Rücksicht auf meinen engen Terminkalender. Meiner Frau Olga bin ich für ihre Geduld, für ihr Verständnis für meine Arbeit selbst zu nächtllicher Stunde und für ihre kontinuierliche Unterstützung sehr dankbar.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Ma 515/18,1-3) (10.1999 – 09.2002) und dem DFG-Forschungszentrum (10.2002 – 12.2002).

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Dominik Kröner
geboren am: 5. September 1973 in Göttingen

Schul Ausbildung

09.1980 – 02.1981 Gebrüder-Grimm-Grundschule, Göttingen
03.1981 – 07.1986 Dietrich-Bonhoeffer-Grundschule, Berlin (Charlottenburg)
09.1986 – 07.1990 Erich-Hoepner-Oberschule (Gymnasium), Berlin (Charlottenburg)
09.1990 – 07.1991 Commack High School, Long Island, New York (USA)
09.1991 – 07.1993 Humboldt-Oberschule (Gymnasium), Berlin (Reinickendorf)
26.05.1993 Allgemeine Hochschulreife, Durchschnittsnote: 1,7

Hochschulstudium

10.1993 – 09.1999 Studium an der Freien Universität Berlin in Chemie (Diplom)
28.08.1995 Vordiplom in Chemie, Note: Sehr Gut
04.1999 – 09.1999 Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Manz am Institut für Chemie der Freien Universität Berlin, Titel: "Quantentheorie zur Laserpuls-kontrollierten Präparation von Enantiomeren: Modellsimulation für H₂POSH"
30.09.1999 Diplom in Chemie, Gesamtnote: Mit Auszeichnung

Promotion

10.1999 – 03.2003 Promotion bei Prof. Dr. J. Manz am Institut für Chemie – Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin
04/05.2000/2001 zwei sechswöchige Aufenthalte bei Prof. Fujimura am Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai, Japan

Berufstätigkeit

04.1997 – 09.1999 Studentische Hilfskraft im Praktikum "Chemie für Mediziner" am Institut für Organische Chemie, Freie Universität Berlin
10.1999 – 09.2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG) am Institut für Chemie – Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin
10.2002 – 12.2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mathematik II (DFG-Forschungszentrums), Freie Universität Berlin
seit 04.2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt habe.

Berlin, den 19. März 2003