

【序】 分子模倣と呼ばれる分子機能をナノスケールで発現させる試みが現在盛んに研究されている [1]。レーザー工学技術の進歩に伴い、化学反応の光学制御の研究が進んでいる。本研究はレーザーパルスによる量子制御の手法を分子機能の制御に応用するものであり、レーザーパルスにより駆動する分子ローターのモデルを提案する。レーザーパルスは時間相関の外場として優れた性質を持っており、また超短時間での回転制御が期待できる。円偏光電場を用いる場合、分子内回転の方向は電場の回転方向（実験室座標系）で決定される [2]。それに対し本研究で用いる直線偏光によるキラル分子ローターの回転制御は分子内座標系で回転方向が決定される。本発表では最適制御による回転制御機構の詳細について述べる。今回取り扱う 2 電子状態モデルは、紫外領域の超短パルスを用いてポテンシャルを瞬間的に切り替えるラチェット系の描像である。

【理論】 分子ローターの運動方程式を次式で記述する。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (1)$$

断熱近似の範囲でのハミルトニアン  $\hat{H}(t)$  は、

$$\hat{H}(t) = \begin{pmatrix} \hat{h}_0(\phi) & -\mu_{01}(\phi)E(t) \\ -\mu_{10}(\phi)E(t) & \hat{h}_1(\phi) \end{pmatrix} \quad (2)$$

と書ける。 $\hat{h}_n$  は分子ハミルトニアンで、 $n = 0, 1$  は電子基底状態、電子励起状態を意味する。 $\phi$  は  $z$  軸周りの回転とし、電場  $E(t)$  は  $z$  成分の直線偏光を用いる。 $\mu_{01}(\phi)$  は遷移双極子モーメントの  $z$  成分である。電場と分子の相互作用は双極子近似を用い、古典的に扱った。回転波近似より対角要素の相互作用項は落としている。最適制御電場は次式で与えられる。

$$E(t) = -A \text{Im} \langle \xi(t) | \mu | \psi(t) \rangle \quad (3)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\xi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\xi(t)\rangle \quad (4)$$

$A$  は電場エネルギーを抑制するパラメータである。 $\xi(t)$  は Schrödinger 方程式 (1) により導入された Lagrange 未定乗数であり、目的演算子  $\hat{W}$  を用いて終時刻  $t_f$  で  $|\xi(t_f)\rangle = \hat{W} |\psi(t_f)\rangle$  の関係で結ばれる。分子ローターの機能は、各電子状態での角運動量期待値を計算して評価する。

$$\hat{\ell}_n(t) = \left\langle \psi_n(t) \left| -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \right| \psi_n(t) \right\rangle \quad (5)$$

【結果と考察】 図 1a が理論設計された分子ローター 2-oxa[2.2.1]bicycloheptan-7-ol である。アルデヒド基は大きな双極子モーメントをもち、電場との相互作用で分子内回転  $\phi$  が誘起される。分子パラメータは *ab initio* 分子軌道法で求めた (MP2 / 6-31+G(d,p))。図 1b はポテンシャルエネルギー関数で、実線が電子基底状態  $V_0(\phi)$ 、破線が電子励起状態  $V_1(\phi)$  のものである。分子キラリティが反映された非対称なポテンシャル形になっていて、特に  $V_0$  の最安定点  $\phi \sim 0$  と  $V_1$  の山の位置がずれているので、Franck-Condon 遷移によって生じる波束は、電子励起状態で正方向へ運動を始める [3]。

終時刻を  $t_f = 500$  fs と設定し最適制御を行った．ターゲット状態は正方向回転  $|+\rangle$  と逆方向回転  $|-\rangle$  それぞれの場合を考える．ここで正方向回転とは Franck-Condon 波束の運動方向とし，角運動量期待値の符号が正のものである．

図 2a は正方向回転のターゲット  $|+\rangle$ ，図 2b は逆方向回転のターゲット  $|-\rangle$  を生成する制御電場の時間周波数分解スペクトルである．ポンプパルス  $P_i$ ，ダンプパルスを  $D_i$  と表記した．ポンプ成分  $P_1$  は単純なポンプパルスではなく，電子基底状態  $V_0$  に振動コヒーレンスを作るラマン的性質を持っていることが波束の解析で分かった． $P_1$  の生成する振動コヒーレンスには 2 つの意味がある．1 つは  $\phi = 0$  では遷移双極子モーメントが非常に小さいので，遷移に有利な位置に波束を振動させることである．もう 1 つの理由は， $V_0$  上の振動状態  $\nu = 0$  からの Franck-Condon 遷移よりも， $\nu = 1, 2, \dots$  からの遷移の方が高い振動・回転状態をつくれるためである．図 2a を見ると  $P_1$  には明らかな正チャープの特徴が見られる．正チャープは電子励起状態に高い振動・回転状態を作るためのものであり，前述のラマンプロセスを用いて効率的に  $V_1$  上に回転状態を生成している．図 2b の場合の  $P_1$  にはチャープの特徴は見られず，図 2a と比べて高振動数であることが分かる．始めから高い振動状態を作るのは Franck-Condon 因子を考えると不利であり，その分強い電場が必要となる．

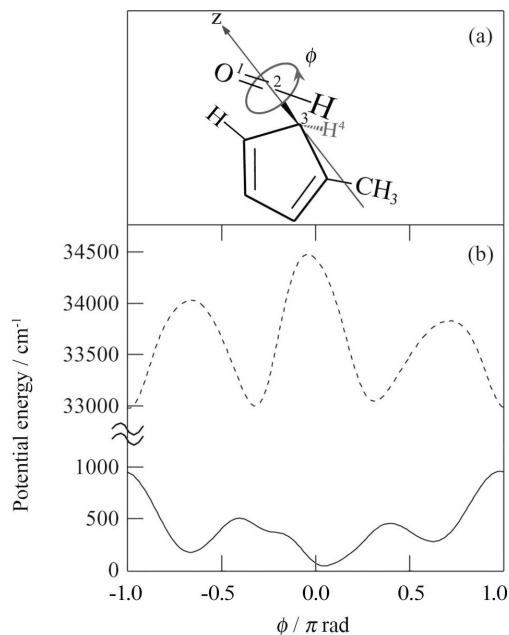


図 1: (a) 分子ローターと回転座標  $\phi$  の定義．(b) 分子内回転のポテンシャル関数．電子基底状態  $V_0(\phi)$  (実線) と電子励起状態と  $V_1(\phi)$  破線．

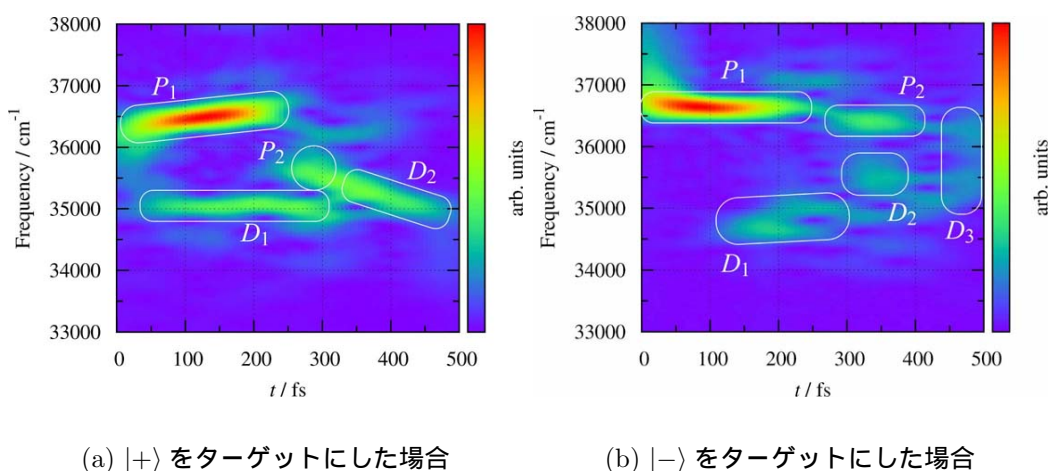


図 2: 最適制御電場  $E(t)$  の時間振動数分解スペクトル

- [1] E. R. Kay, D. A. Leigh and F. Zerbetto. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 72–191 (2007).
- [2] K. Hoki, M. Yamaki, S. Koseki and Y. Fujimura. *J. Chem. Phys.*, **118**, 497–504 (2003).
- [3] K. Hoki, M. Sato, M. Yamaki, R. Sahnoun, L. González, S. Koseki and Y. Fujimura. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4916–4921 (2004).