

4E20

キラル芳香族分子における π 電子回転の量子最適制御とモデル解析

(東北大院・理¹, 日本学術振興会特別研究員 DC²)

○菅野 学^{1,2}, 保木邦仁¹, 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。アト秒から数フェムト秒のパルス長を持つ紫外・可視レーザーパルスを用いた、核の自由度を無視できる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理論[1]・実験[2]の両面から行われてきた。しかし、分子機能の開発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 *et al.* は量子シミュレーションを用いて、円偏光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を誘起できることを示した[3]。この場合、レーザーのキラリティーが方向性を持つ環電流に轉換されている。

上記の研究に対し、我々は直線偏光レーザーパルスによってキラル芳香族分子の π 電子が芳香環に沿って回転することを示した[4]。これは、分子キラリティーもまた方向性環電流の源となり得ることを示唆している。文献[4]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レーザーパルスの偏光方向によって決定されることを 3 準位モデルに基づいて明らかにした。しかし、このパルス設計法は電場の包絡関数がその中心に極大値を持つ直線偏光レーザーパルス（例：ガウス型パルス）にのみ有効である。レーザーの包絡関数にその様な制限を課さないとしたとき、 π 電子の回転方向の決定を左右する要因が何であるかは未だ明らかになっていない。

本発表では、キラル分子における π 電子回転の最適制御シミュレーションの結果を報告する。最適制御理論は、目的とする終状態へ量子系を遷移させる最適制御パルス进行を設計する数学的手法である[5]。我々が目的とするのは、直線偏光レーザーによって制御の終時刻における π 電子の芳香環に沿った回転の（角）運動量を最大にすることである。与えられた拘束条件の下で目的の終状態を生成する最適なレーザー波形を探索する最適制御理論は、 π 電子回転を効率良く制御するのに必要なレーザー変数を調べる上で非常に有用な手法である。

【理論】 6 員環のキラル芳香族分子 2,5-dichloro[*n*](3,6)pyrazinophane (DCP : *n* はエチレン鎖の長さ) を対象の系とする (図 1)。DCP の π 電子状態は Pariser-Parr-Pople モデルを用いて評価する。DCP は π 電子基底状態 $|0\rangle = |1^1A_g\rangle$ からの遷移エネルギーが約 7.7 eV の擬縮退励起状態 $|9\rangle = |5^1B_u\rangle$ と $|10\rangle = |6^1B_u\rangle$ を持ち、そのエネルギー差は $2\hbar\Delta\omega = 0.105$ eV である。 $|9\rangle$ と $|10\rangle$ の線形結合から、 π 電子の芳香環に沿った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 ($\langle \pm|\hat{l}|\pm\rangle = \pm 0.862\hbar$)。 $|+\rangle$ または $|-\rangle$ の一方を支配的に生成することにより、 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。

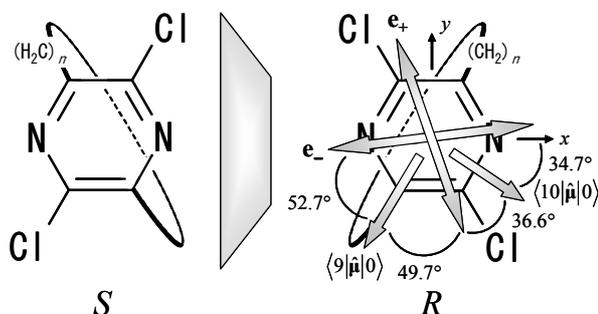


図 1 : DCP の S 異性体と R 異性体。R 異性体の遷移双極子モーメント $\langle 9|\hat{\mu}|0\rangle$ と $\langle 10|\hat{\mu}|0\rangle$ の方向を、偏光ベクトル \mathbf{e}_\pm の方向と共に図示した。偏光ベクトル \mathbf{e}_\pm の定義は $\langle 9|\hat{\mu}|0\rangle \cdot \mathbf{e}_\pm = \pm \langle 10|\hat{\mu}|0\rangle \cdot \mathbf{e}_\pm$ 。

【結果】 DCP の R 異性体において、終時刻 $t=39.5$ fs に π 電子の反時計回りの角運動量を最大にする最適制御シミュレーションを行った。目的の終状態は $|+\rangle$ である。図 2 と図 3 はそれぞれ、最適制御パルス $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$ の偏光ベクトル \mathbf{e}_{opt} を $\langle 9|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle \cdot \mathbf{e}_{\pm} = \pm \langle 10|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle \cdot \mathbf{e}_{\pm}$ で定義される \mathbf{e}_{+} と \mathbf{e}_{-} にとった場合の結果である。終時刻における π 電子の角運動量を \mathbf{e}_{opt} の角度の関数としてプロットしたとき、 $\mathbf{e}_{\text{opt}} = \mathbf{e}_{\pm}$ で角運動量は最大値をとる。図 2(a) と図 3(a) に示した最適制御パルス $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$ は、 $|0\rangle$ から $|9\rangle$ と $|10\rangle$ への遷移周波数 ω_9 と ω_{10} を持つ余弦波の線形結合で近似することができる。

$$\boldsymbol{\varepsilon}(t) = [\varepsilon_9 \cos(\omega_9 t) + \varepsilon_{10} \cos(\omega_{10} t + \varphi)] \mathbf{e}_{\text{opt}}$$

ω_9 と ω_{10} の波の相対位相 φ がそれぞれの偏光ベクトルにおいて π 電子の回転方向を決定するパラメーターになっている。図 2(b) と図 3(b) において、制御の初期に分布が生じるのはそれぞれ $|+\rangle, |-\rangle$ と異なるが、その後の分布振動を経由して終時刻にはどちらも $|+\rangle$ を生成して π 電子は反時計回りに回転する。これは、中心極大の包絡関数を持つ直線偏光レーザーを用いる場合にはパルス照射時刻を調節して π 電子の回転方向を制御するのに対し、2 色の直線偏光レーザーの相対位相を利用することで π 電子回転を効率良く制御できることを表している。

発表では、相対位相 φ や分布の時間変化に関する 3 準位モデル解析の結果も報告する。

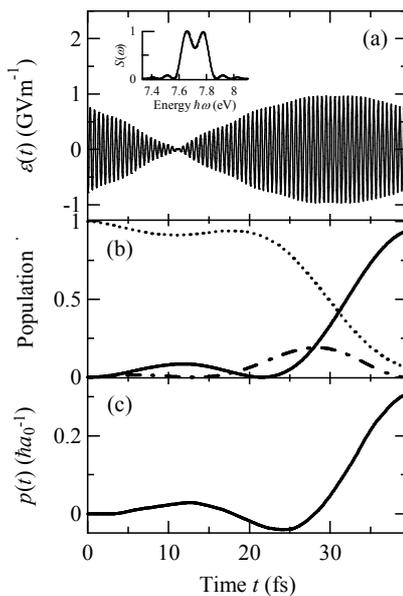


図 2: (a) $\mathbf{e}_{\text{opt}} = \mathbf{e}_{-}$ において反時計回りの π 電子回転を生成する最適制御パルス $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$ 。挿入図は $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$ のパワースペクトル $S(\omega)$ 。(b) $|0\rangle$ (点線), $|+\rangle$ (鎖線), $|-\rangle$ (一点鎖線) の分布。(c) 運動量期待値 $p(t)$ 。

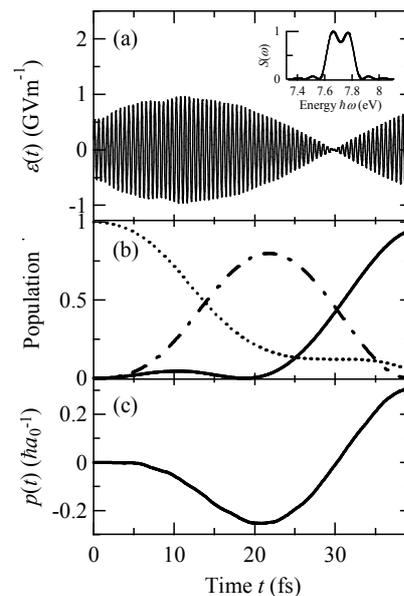


図 3: (a) $\mathbf{e}_{\text{opt}} = \mathbf{e}_{+}$ において反時計回りの π 電子回転を生成する最適制御パルス $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$ 。挿入図は $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$ のパワースペクトル $S(\omega)$ 。(b) $|0\rangle$ (点線), $|+\rangle$ (鎖線), $|-\rangle$ (一点鎖線) の分布。(c) 運動量期待値 $p(t)$ 。

- [1] P. Krause, T. Klamroth, and P. Saalfrank, *J. Chem. Phys.* **123**, 074105 (2005).
- [2] M. F. Kling *et al.*, *Science* **312**, 246 (2006).
- [3] I. Barth, J. Manz, Y. Shigeta, and K. Yagi, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7043 (2006).
- [4] M. Kanno, H. Kono, and Y. Fujimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7995 (2006).
- [5] W. Zhu and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **109**, 385 (1998).