

## キラル分子モータの回転制御に関する理論的研究

(東北大院理) ○ 八巻昌弘・保木邦仁・藤村勇一

【序】 物質の扱える最小単位である分子に機能をもたせることは物質科学の究極の目的の1つといえる。そのようなマイクロなスケールでは一般の機械とは違った物性も発現し、興味深い研究分野である。近年のテクノロジーの発達により原子・分子単位での操作・制御といったボトムアップ的手法が可能になってきている[1]。本研究ではレーザーパルスによって駆動する、分子モータの回転方向制御の理論構築を目指す。電場との相互作用を可能にするために回転部に双極子モーメントを持つものを選ぶ。図1(a)が計算に用いた分子

2-chloro-5-methyl-cyclopenta-2,4-dienecarbaldehyde である。アルデヒド基-CHOの分子内部回転を反応座標  $\alpha$  とする。時間依存 Schrödinger 方程式を数値的に解き、角運動量期待値を用いて回転を評価した。これまでの研究で我々は、キラル分子モータの光駆動原理について報告した[2]。また、用いる電場の性質が円偏光・直線偏光の場合で回転状態生成の機構が異なることを示した[3]。円偏光電場を用いると、分子内部回転の方向は電場の回転方向に依存する。従ってこれは分子の配向が揃っている場合に有効な方法といえる。一方、直線偏光電場を用いた場合の回転方向の決定は分子のキラリティに依存する。図1(b)はキラル分子(a)の反応座標  $\alpha$  に対するポテンシャルエネルギーを、Gaussian98を用いて ab initio 計算したものである。比較的電場が強い場合の分子内部回転の方向はポテンシャルの緩やかな方向、すなわち分子固有の座標で回転するものであった。従って乱雑な分子配向をとる凝縮相における制御を行う場合には、直線偏光電場が適しているといえる。これは直線偏光電場がポテンシャルを上下に大きく揺さぶる描像で考えることができる。一方、ポテンシャルの揺さぶりが十分に大きい弱めの電場の場合には顕著な振動数依存性が見られた。このことから直線偏光とキラリティの組み合わせで任意方向の分子内部回転運動を取り出す機構が存在することがわかる。

【理論】  $V(\alpha) = \text{const.}$  の場合である自由回転と  $z$  軸回りの角運動量演算子は交換する。そこで自由回転を0次の基底と考える。エネルギー固有値は、右・左回転ともに等しく、基底状態を

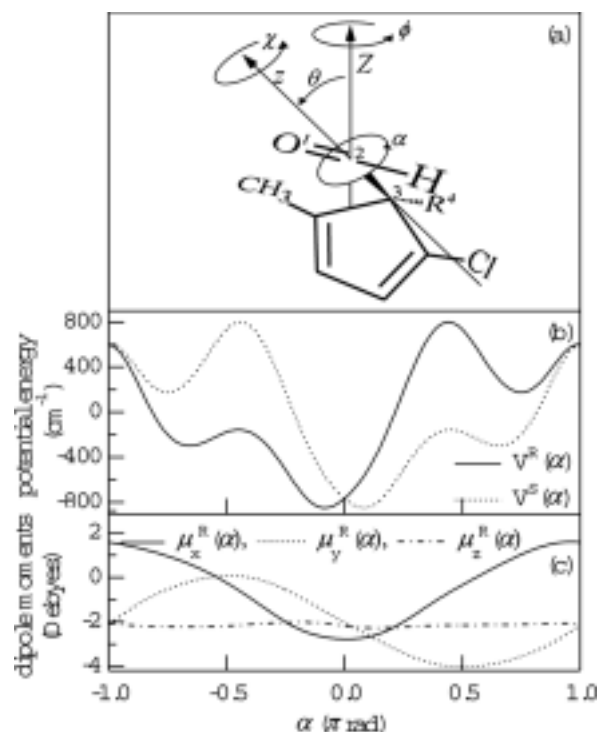


図1. (a) 計算に用いた分子 -CHO 基を回転させる。キラル分子で内部回転  $\alpha$  に関して非対称なポテンシャルをもつ。(b) ポテンシャル関数。(c) 双極子モーメント関数

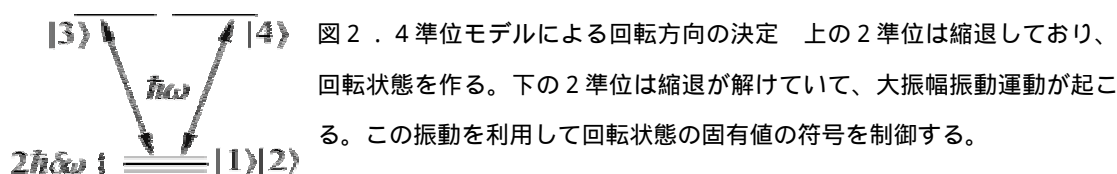
除いて縮退している。そこに周期ポテンシャルによる摂動が加わると準位の分裂が起こる。しかしエネルギーが上の領域ではポテンシャルによる影響が小さく、したがって分裂の幅も小さい。したがってこのポテンシャルの下で回転状態を生成させるためには、制御時間に比べて縮退とみなせる上方の状態まで励起することが必要である。そのうち次のような4準位が回転方向の決定に深く関与していると考え(図2)、0次の基底として縮退している2組を選ぶ。固有関数は、角運動量固有値をそれぞれ  $m, m+1$  として次のように書ける。

$$\begin{aligned}\phi_1(\alpha) &= \sin m(\alpha + \beta_m) / \sqrt{\pi} & \phi_3(\alpha) &= \sin(m+1)(\alpha + \beta_{m+1}) / \sqrt{\pi} \\ \phi_2(\alpha) &= \cos m(\alpha + \beta_m) / \sqrt{\pi} & \phi_4(\alpha) &= \cos(m+1)(\alpha + \beta_{m+1}) / \sqrt{\pi}\end{aligned}\quad (1)$$

ここで  $\beta_m$  は位相のずれを表す分子固有の定数である。このうち下の状態1組がポテンシャルの影響で  $2\hbar\delta\omega$  分裂し、上の組は影響を無視できるとする。 $\psi(t_0) = \phi_2 + e^{i\theta}\phi_1$  の初期状態(位相差  $\theta$ )のもとに振動数  $\omega$  の直線偏光電場を入射すると4準位が混じりあい、角運動量期待値は、

$$\langle l_z(t) \rangle = \left( m + \frac{1 - \cos \Omega t}{2} \right) \hbar \sin(\delta\omega t + \theta) \quad (2)$$

となる。 $\Omega$  は上の状態と下の状態を結ぶ Rabi 振動数で、 $\Omega \gg \delta\omega$  の条件の下で導かれる。簡単のため単色光と仮定した。



**【結果】** 図3に(2)式を示す。 $m, m+1 = 3, 4, \Omega = 50$  [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $\delta\omega = 0.1$  [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $\theta = -\pi/2$  を用いた。 $\delta\omega t + \theta \approx \pm 1$  の周辺では、角運動量固有値の符号が選択的に混じり合っていることが分かる。よって始状態  $\psi(t_0) = \phi_2 + e^{i\theta}\phi_1$  の線形結合を作ることができれば  $\delta\omega t$  を調節することで回転方向の制御をすることができる。図1に示した分子系で、その機構に則した数値計算シミュレーションを行った結果と、プローブの方法もあわせて発表する予定である。

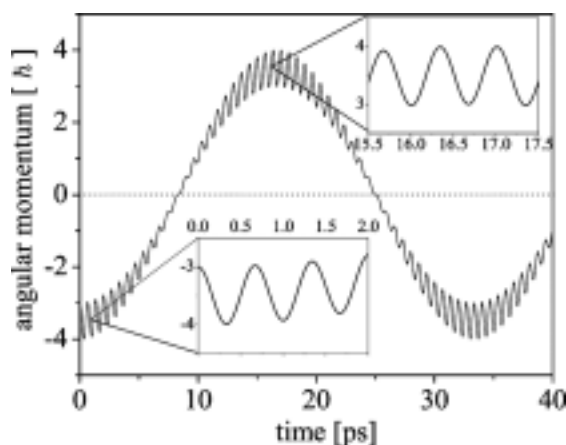


図3 . 角運動量期待値の時間発展  $m = 3, \Omega = 50$  [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $\delta\omega = 1.0$  [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $\theta = -\pi/2$  を用いた場合。 $t = 0, 33$  [ps] 周辺では負の角運動量固有状態が、 $t = 16.5$  [ps] 周辺では正の角運動量固有状態が選択的に生成されている。

- [1] J.-P. Sauvage, editor *Molecular machine and motors*. Springer, Berlin, 2001.
- [2] K. Hoki, M. Yamaki, and Y. Fujimura. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2976-2978, 2003.
- [3] K. Hoki, M. Yamaki, S. Koseki, and Y. Fujimura. *J. Chem. Phys.*, **118**, 497-504, 2003.