

4P097 円錐交差を通したロドプシンのフェムト秒異性化反応の量子制御

(東北大院理¹・ミュンヘン工科大²) 安部真由美¹, 大槻幸義¹, 藤村勇一¹,
Wolfgang Domcke²

【序】ロドプシンにおけるレチナール基のシス・トランス光異性化は，視覚の初期過程であり，超高速（～200 fs）の光化学過程であることが明らかにされている[1]．近年，光異性化のレーザー制御は光スイッチやメモリ素子などのナノデバイスへの応用の観点からも興味もたれている[2]．レチナールは生体内では蛋白質環境によって保護されているため，大きな分子であるにもかかわらず，反応に直接関与する自由度が少なく，かつ，環境体からの影響も受けにくい．したがって，ダイナミクスを量子制御するのに有利な系である．Hahn と Stock は，円錐交差を含む 2 次元 2 電子状態モデル[3]により，レチナール基の光異性化が半定量的に記述できることを報告している．このモデルポテンシャルは有効異性化反応座標（ ϕ ）とポリエーテル鎖の伸縮振動に対応した有効結合モード（ x ）からなる．図 1 に断熱ポテンシャル曲面を示す．レチナール基の 11-cis 体および all-trans 体は，それぞれ電子基底ポテンシャル曲面上の $\phi = 0$ および $\phi = \pi$ に対応し， $(\phi, x) = (\pi/2, 0)$ に円錐交差点を持つ．

我々は量子制御の観点からこのモデルを取り上げ，結合モード励起を抑制することで生成物波束の位相緩和時間が長くなることを見出している．本研究では，更に解析を進め，最適制御シミュレーションを用いて，円錐交差後のダーク状態である生成物波束の量子制御を目指す．以前に報告している 1 次元モデル[4]との比較から，円錐交差が制御機構に及ぼす影響を明らかにする．

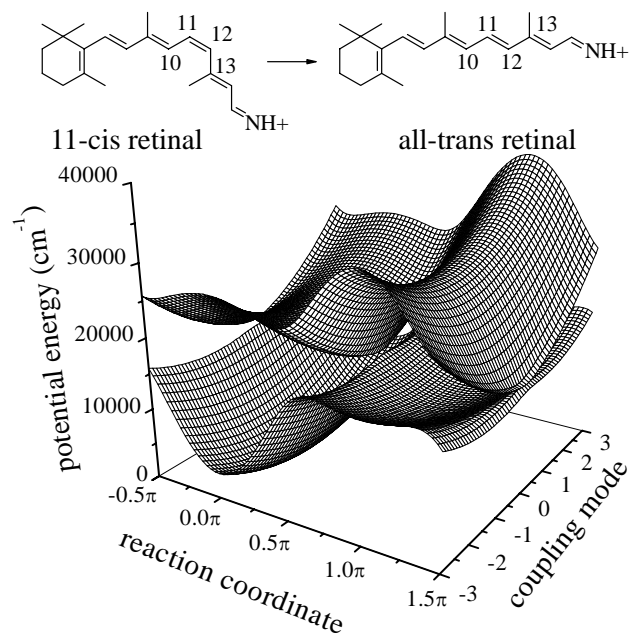


図 1 断熱ポテンシャル曲面

【理論】ランダムな配向効果を取り入れるため，2 配向モデル[5]を用い，2 つの配向状態 $|\Psi_{\pm}(t)\rangle$ の等混合状態を仮定する．系のハミルトニアンは $H_{\pm} = H_0 \mp \mu E(t)$ で与えられる．ここで， H_0 は分子ハミルトニアン， $E(t)$ は電場， μ は遷移双極子モーメントである．終時刻 t_f での目的状態を指定する，ターゲット演算子 W を導入する．さらに，パルスエネルギーを抑制するペナルティ項と Schrödinger 方程式の拘束条件を加えて，目的汎関数 J を定義する．

$$J = (J_+ + J_-) / 2,$$

$$J_{\pm} = \langle \Psi_{\pm}(t_f) | W | \Psi_{\pm}(t_f) \rangle - \frac{1}{\hbar A} \int_{t_0}^{t_f} dt \{ E(t) \}^2 - 2 \operatorname{Re} \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_f} dt \langle \xi_{\pm}(t) | \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H_{\pm} \right\} | \Psi_{\pm}(t) \rangle \right].$$

ここで A はペナルティ項に重みをかける係数, $|\xi_{\pm}(t)\rangle$ はラグランジュ未定乗数である. 最適パルスが目的汎関数 J に極値を与える条件から, 最適パルス $E(t)$ およびラグランジュ未定乗数 $|\xi_{\pm}(t)\rangle$ に関する方程式が得られる.

$$E(t) = -\frac{A}{2} \text{Im} \left\{ \langle \xi_+(t) | \mu | \Psi_+(t) \rangle - \langle \xi_-(t) | \mu | \Psi_-(t) \rangle \right\},$$

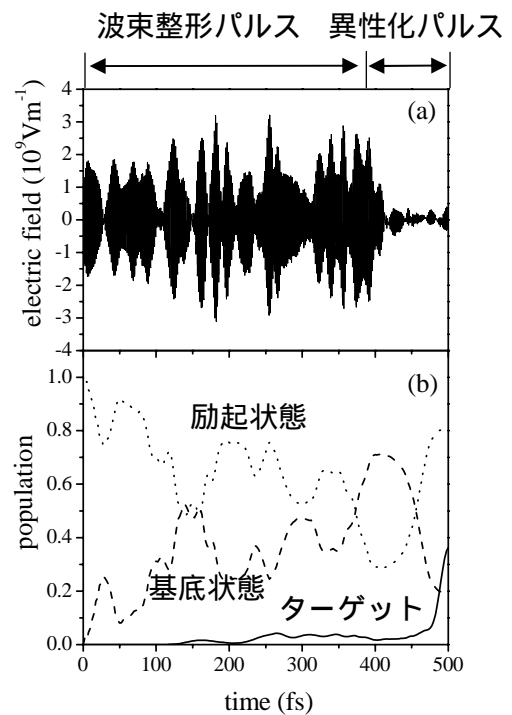
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\xi_{\pm}(t)\rangle = \{ H_0 \mp \mu E(t) \} |\xi_{\pm}(t)\rangle, \quad |\xi_{\pm}(t_f)\rangle = W |\Psi_{\pm}(t_f)\rangle.$$

これらの式と Schrödinger 方程式を連立して解くことにより, 最適制御パルスが得られる.

【結果】 最適制御理論を適用し, シス体から局在したトランス体波束を生成する最適制御パルスを設計する. 局在したトランス体波束を生成する最適制御パルスを図 2 (a) に示す. 図 2 (b) はターゲット (トランス体, 実線), 基底状態 (点線) および励起状態 (破線) の分布の時間変化である. 基底状態と励起状態の分布の時間変化に見られる振動構造から, 多数回の電子遷移により, 波束整形が行われていることが分かる. その後, 400 fs 付近のサブパルスにより励起状態に整形された波束が作られ, 円錐交差を通した非断熱遷移によりターゲット領域に局在したターゲット波束を生成する. 生成したターゲット波束は結合モード方向にも局在しており, ターゲットの生成には量子干渉効果が利用されている.

最適制御パルスにより, 円錐交差後のダーク状態における核波束の制御は可能である. 高い確率で制御を達成するには, 多数回の電子遷移を通した, 反応物波束の空間的圧縮が本質的に重要である.

図 2 (a) 最適制御パルス (b) ターゲット (実線), 基底状態 (点線) および励起状態 (破線) 分布の時間変化



【参考文献】

- [1] Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, C. V. Shank, *Science*, **266**, 422 (1994)
- [2] C. Dugave, L. Demange, *Chem. Rev.*, **103**, 2475 (2003)
- [3] S. Hahn, G. Stock, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1146 (2000)
- [4] Y. Ohtsuki, K. Ohara, M. Abe, K. Nakagami, Y. Fujimura, *Chem. Phys. Lett.*, **369**, 525 (2003)
- [5] K. Nakagami, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6429 (2002)