

光駆動分子ローターの動力学に関する理論的研究

(東北大院理*, 東北大多元研**) 八巻昌弘*, 寺西孝説*, Fabio Pichierri**,
Wilfredo C. Chung*, 河野裕彦*, 藤村勇一*

【序】 近年のレーザー技術の進歩などにより,特定の機能発現を目的とした分子設計が可能となり,分子素子に関する研究が盛んに行われている[1]. 分子ローター・モーターに関して,熱・光・電場などを外力として駆動するものが提案されている.我々はこれまで直線偏光レーザーパルスを用いた分子内部回転の回転制御を理論的に行なってきた. レーザーパルスは,非常に短時間で制御が期待でき,時間相関の外場として非常に魅力的である. 電場に円偏光を用いた場合,分子内部回転の運動方向は電場の回転方向(実験室座標系)に追従する. また直線偏光電場を用いた場合,分子キラリティが存在すれば角運動量期待値は0でない値を持ち,乱雑に配向する分子集団としても回転方向の揃った運動が誘起される[2,3].

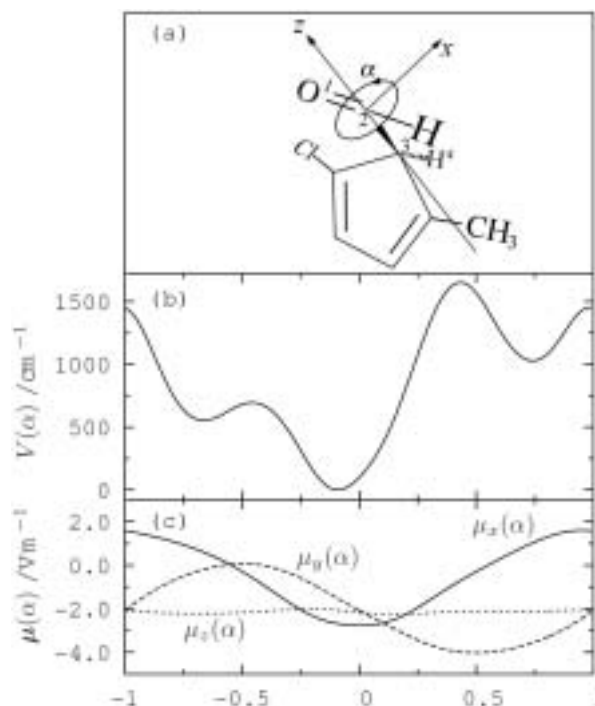


図 1 (a) モデル分子と座標の定義. (b) ポテンシャルエネルギー関数 $V(\alpha)$. (c) 双極子モーメント関数 $\mu(\alpha)$

【理論】 回転部位に双極子モーメントを持たせた分子モデルを選び,電場との相互作用で振動状態を励起する. 図 1 a が計算に用いた分子 (R)-2-chloro-5-methyl-cyclopenta-2,4-dienal である. アルデヒド基 -CHO の分子内部回転を座標 α とした. 分子パラメータは *ab initio* 分子軌道法で求めた (Gaussian98 : MP2 / 6-31G(d)). 図 1 b は座標 α に対するポテンシャルエネルギー関数 $V(\alpha)$ で分子のキラリティが反映されている. 図 1 c は双極子モーメント関数 $\mu(\alpha)$ を分子内座標 xyz に射影したものである. これらを用いてハミルトニアンは

$$H(\alpha, t) = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + V(\alpha) - \boldsymbol{\mu}(\alpha) \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1)$$

と表せる. 正・逆の回転を目的状態にとり, 振動基底状態からそれぞれの状態を生成するパルスを局所制御理論により設計する.

$$\mathbf{E}(t) = -2A \text{Im} \langle \psi(t) | \boldsymbol{\mu} W | \psi(t) \rangle \quad (2)$$

W は目的状態を射影する演算子, A は電場エネルギーを抑制するパラメータである. 状態 $|\psi(t)\rangle$ は時間依存 Schrodinger 方程式に従う.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3)$$

【結果】 始状態は振動基底状態 $|0\rangle$ にあるとし，目的状態は角運動量固有状態を用いて $\sum |m\rangle$ と表す．逆方向の回転 $m < 0$ と正方向の回転 $m > 0$ ，それぞれの場合について角運動量期待値 $\langle \hat{\ell}_z(t) \rangle$ を計算し回転を評価した．逆回転はポテンシャル勾配の緩やかな方向，正回転は急な方向である．

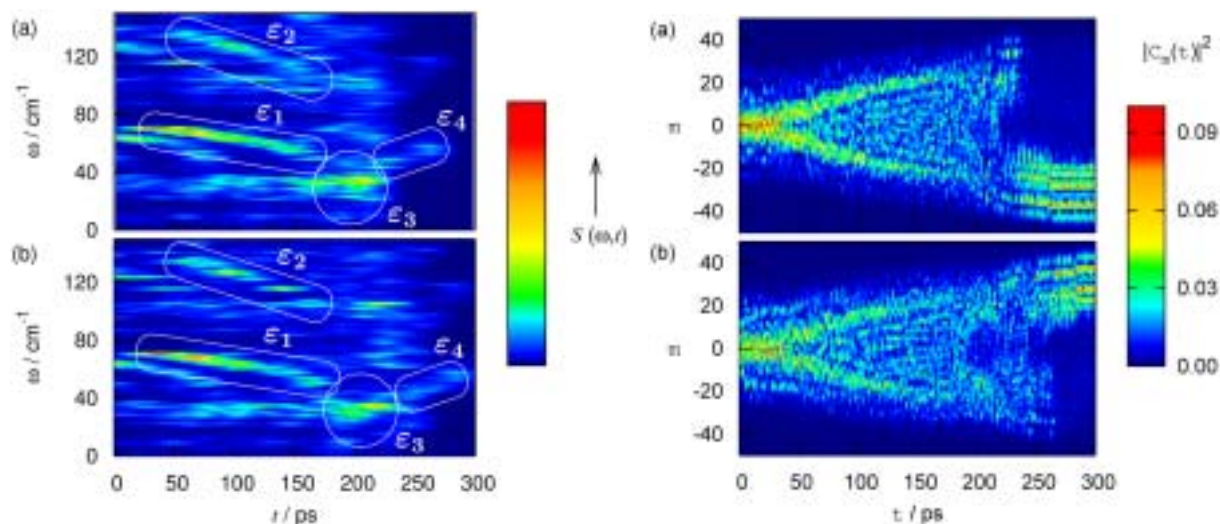


図 2 (a)逆方向回転，(b)正方向回転を目的状態にとった場合の局所制御電場の時間・周波数分解スペクトル（左図）とそのときの角運動量固有状態のポピュレーション（右図）

図 2 左に (a) 逆回転，(b) 正回転を目的状態にとった場合の，局所制御電場 $E_x(t)$ の時間周波数分解スペクトル，図 2 右に角運動量固有状態 $|m\rangle$ のポピュレーション $|C_m(t)|^2 = |\langle m | \psi(t) \rangle|^2$ を示した．求められた局所制御電場は数 THz の領域にピークをもち，いくつかのグループに分かれている．重要なものは $\sim 200\text{ps}$ あたりまでの負のチャープパルス (ϵ_1, ϵ_2) と、 $200\sim 250\text{ps}$ 周辺の方向決定に関与するパルス (ϵ_3)、そして加速に係する正のチャープパルス (ϵ_4) である．角運動量固有状態の占有数は、(a) (b) どちらの場合も $\sim 200\text{ps}$ あたりまでは、正・負均等に分布しており振動している様子が分かる．その後 (b) よりも (a) の方が、回転状態が早く生成しており、分子キラリティの効果を見てとることができる [4] ．

このモデルでは計算のために小さな分子を用いたが，外部に仕事をする分子モーターはこれよりもはるかに大きい．従って高次の相互作用（分極率）の項が寄与してくる可能性が考えられる．当日は分極率の効果について発表予定である．

References

- [1] *Molecular machine and motors*, ed. J. -P. Sauvage, Springer, Berlin, 2001.
- [2] K. Hoki, M. Yamaki, S. Koseki, and Y. Fujimura. *J. Chem. Phys.*, **118**, 497-504, 2003.
- [3] K. Hoki, M. Yamaki, and Y. Fujimura. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2976-2978, 2003.
- [4] M. Yamaki, K. Hoki, Y. Ohtsuki, H. Kono, Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7300-7301, 2005.