

## 円錐交差を通したレチナールの超高速シス・トランス光異性化の 量子最適制御シミュレーション

(東北大院理<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, ミュンヘン工科大<sup>3</sup>)

安部真由美<sup>1</sup>, 大槻幸義<sup>1,2</sup>, 藤村勇一<sup>1</sup>, Wolfgang Domcke<sup>3</sup>

**[序]** 円錐交差を通した非断熱遷移の重要性が、超高速光化学過程でしばしば指摘されている。円錐交差が関与する光化学反応において、生成物の量子状態をレーザー制御しようとする、非断熱遷移も含め、(反応物の)フランク・コンドン領域から離れた状態(ダーク状態)を操作することになる。このような反応制御の重要性は理解されつつも、ダーク状態制御の難しさから、制御効率や制御機構などは殆ど知られていない。そこで本研究では、ロドプシンにおけるレチナールの超高速シス・トランス光異性化を具体例に、最適制御シミュレーションを使い、生成物の量子状態の制御機構を明らかにする。解析には、制御波束の実空間表示に加え、確率流密度表示も用いる。また、円錐交差付近でのポテンシャル形状が制御機構に及ぼす影響も解析する[1,2]。

ロドプシンにおけるレチナールの超高速光異性化は視覚の初期過程である。Shank グループの実験によると、異性化に要する時間は 200fs 程度で、生成物には振動コヒーレンスが現れる。最近の高精度の分子軌道計算により、この超高速光異性化には円錐交差を通した非断熱遷移の関与が示されている[3]。実際、HahnとStockは、円錐交差を含む2次元(反応座標 + 結合モード)2電子状態によって、Shankたちの観測した過渡吸収スペクトルが再現できることを明らかにした[4]。我々は、このモデルを使い、波束を“撃ちだす”円錐交差と、レーザー整形された波束の運動とをうまく組み合わせ、生成物状態を効率よく制御するための方法を明らかにする[1]。

### [理論・計算]

超高速の光異性化ではレチナールの回転運動は無視でき、ランダムに配向した統計アンサンブルで記述できる。パルスと最も強く相互作用するサンプルは、偏光方向と遷移モーメントが平行(反平行)であることから、ここでは2配向モデルで近似する。この近似の有効性は以前の研究により明らかにされている[5]。全系は以下の密度演算子で記述される。

$$\rho(t) = |\Psi_+(t)\rangle\langle\Psi_+(t)| + |\Psi_-(t)\rangle\langle\Psi_-(t)| \quad (1)$$

ここで、 $|\Psi_+(t)\rangle$  ( $|\Psi_-(t)\rangle$ ) は平行(反平行)に配向した状態で、シュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_{\pm}(t)\rangle = [H \mp \mu E(t)] |\Psi_{\pm}(t)\rangle \quad (2)$$

に従う。 $H$  は分子ハミルトニアン、 $\mu$  は電気双極子モーメント演算子、 $E(t)$  はパルス電場を表す。

制御目的を表すターゲット演算子を  $W$  とすると、最適電場は、目的時刻におけるターゲット期待値を最大にするように決められる。電場エネルギーをペナルティとして取り入れ、変分法を用いると、以下のパルス設計方程式が得られる。

$$E(t) = -\frac{A}{2} \text{Im}\{\langle \xi_+(t) | W | \Psi_+(t) \rangle - \langle \xi_-(t) | W | \Psi_-(t) \rangle\} \quad (3)$$

$|\xi_{\pm}(t)\rangle$  は  $|\Psi_{\pm}(t)\rangle$  が(2)式に従うことをあらわすラグランジュ未定乗数で、(2)式と同じ形の運動方程式と終時刻条件  $|\xi_{\pm}(t_f)\rangle = W |\Psi_{\pm}(t_f)\rangle$  から求められる。また、 $A$  はペナルティの重みを定めるパラメータである。以上を数値解析することで最適制御シミュレーションを行う。

## [結果]

光異性化生成物であるトランス体波束の空間局在化を例に制御機構を解析する。ここでは異性化反応座標  $\phi = 0$  がシス体の、 $\phi = \pi$  がトランス体のポテンシャル極小を与える。  $\phi \in [0.9\pi, 1.1\pi]$  に波束を局在化させる最適パルスを図1に示す。ターゲット領域内の分布の時間変化を表す太い実線から目的時刻で40%近い分布が局在化していることが分かる。(細かい実線および点線は断熱基底(励起)状態の分布の時間変化を表す。)一方、フランク・コンドン波束の場合は最大で~17%の分布しかターゲット領域に存在しない。

制御機構を調べるため、図2に、フランク・コンドン波束と制御波束の結合モード成分(全密度演算子から、反応座標成分について対角和をとる)の時間発展の様子を示す。上図(下図)がフランク・コンドン波束(制御波束)の結果である。制御波束では著しい結合モード励起の抑制が見られる。実際、結合モード励起は位相緩和を促進し、量子制御を困難にすることが報告されている[2]。フランク・コンドン波束の結合モード励起は、電子状態の違いによる平衡点のズレに起因する。最適パルスは、多重電子遷移を利用し、基底電子状態に適切な振動波束を生成する(~400fs)。その波束は、励起状態の平衡点付近で回帰点を持つように整形されている。波束が回帰点に到達すると一気に、最適パルスは分布を基底状態から励起状態に遷移させる(400~450fs)。その結果、結合モード励起が抑制された核波束が電子励起状態に生成する。

図3には、ターゲット範囲を変えた場合のターゲット期待値の変化を示す。但し、実際に励起された分布で規格化されている。黒(白)四角は、制御波束とフランク・コンドン波束の結果を示している。破線は両者の比を表す。ターゲット領域が広がると、位相緩和の影響を受けにくくなり、両者の制御効率の差が小さくなることが分かる。

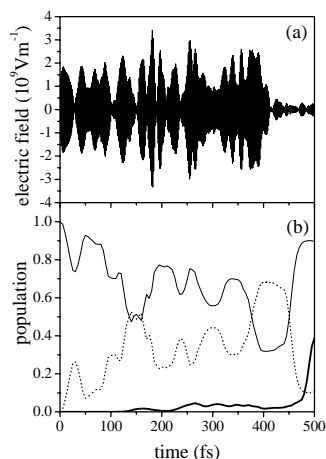


図1 最適パルスと  
ターゲット期待値の時間変化

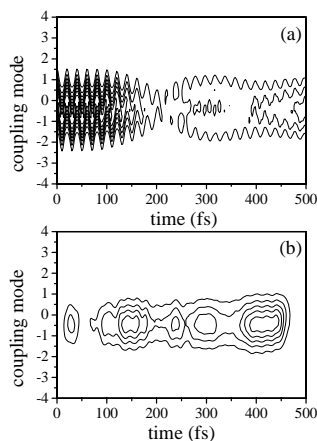


図2 結合モード波束の  
時間変化

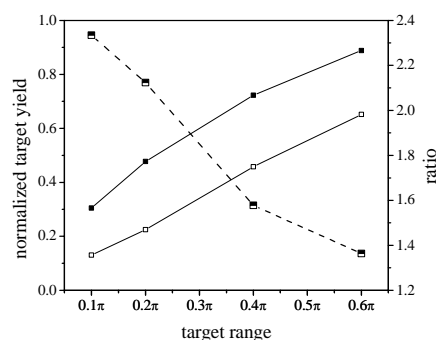


図3 規格化されたターゲット  
期待値と領域の広さとの関係

## [参考文献]

- [1] M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* in press.
- [2] M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, W. Domcke, *Ultrafast Phenomena XIV*, p.613 (2005).
- [3] Q. Wang et al., *Science* **266**, 422 (1994).
- [4] S. Hahn, G. Stock, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1146 (2000); *Chem. Phys.* **259**, 297 (2000).
- [5] K. Nakagami, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **117**, 6429 (2002);  
Y. Ohtsuki et al., *Chem. Phys. Lett.* **369**, 525 (2003).