

# フェムト秒位相ロックパルス対による レチナールの光異性化反応

小尻 尚志 三沢 和彦 覧具 博義

東京農工大学大学院 工学府 物理システム工学専攻, JST CREST  
〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16

## Photo-isomerization of retinal excited with femtosecond phase-locked pulse pairs

Takashi Kojiri, Kazuhiko Misawa, and Roy Lang  
Tokyo University of Agriculture and Technology, and CREST, JST  
Naka-cho 2-24-16, Koganei, Tokyo, 184-8588, Japan

### Abstract

We investigate dependence of photo-isomerization compositions on the time interval of a femtosecond phase-locked pulse pair used for excitation. The compositions are analyzed directly by high-performance liquid chromatography. Coherent enhancement of the isomerization from all-trans to 13- and 9-cis retinals is observed via the two-photon excited Ag state, even without an overlap between two successive pulses. We determine the dephasing time of the excited-state wave-packets to be 80 femtoseconds.

### 1. はじめに

近年、超高速光技術の発展が目覚ましい。これに伴い、化学反応のような超高速のダイナミクスをフェムト秒オーダーの時間分解測定により解明する研究が活発に行われている。当研究室では、透過光強度の変化を時間分解測定することによりシアニン系色素分子に誘起される量子波束を観測し、分子振動ダイナミクスを制御することに成功している[1]。このような化学反応ダイナミクスの解明をもとに、我々は最終的に化学反応のコヒーレント制御を目指している。超短光パルスを用いた新たな化学反応のコヒーレント制御に関する研究としては、等核二原子分子であるI<sub>2</sub>分子において画期的な報告がなされている[2,3]。これらの成果は、互いの位相関係をロックさせたパルス対によってもたらされる量子波束の干渉として記述され、照射するパルス対

が同位相であれば蛍光効率が増大し、一方で逆位相の場合は蛍光効率が減少している。これらの結果は、化学反応のコヒーレント制御の可能性を示唆するものであり、振動や蛍光だけでなく、反応性を示す分子や、比較的分子量の大きな分子においても同様の現象が見られるかどうかは非常に興味深いところである。そこで我々は、光異性化反応を生じる分子に位相ロックパルス対を照射し、上記に記述されるコヒーレント効果が同様に得られるかどうか検証した。

### 2. レチナール

サンプルにはretinalを用いた(図1)。分子量は284である。retinalは我々の網膜細胞に存在する生体分子で、視覚の過程において光センサーの役割を担っている。retinalに光が照射されると、retinalはcis-trans異性化反応を生じる。これが

光感知の初期過程となり、我々は光の明度に関する情報を得ている。retinalは様々な異性体を有するが、有機溶媒環境においては、主にall-trans、13-cis、9-cis間で異性化反応が生じることが知られている[4]。一方で、ヒトなどの高等生物におけるタンパク質環境では、all-trans、11-cis間のみで異性化反応が生じる[5]。これは、様々な異性体を有するretinalにおいて生体内の環境では選択的な異性化反応、つまり化学反応の制御が実現されていることを意味する。我々はhexaneを溶媒としたall-trans-retinalに位相ロックパルス対を照射することによりcis-retinalを生成し、それらの生成効率のパルス間隔依存性を調べることで、retinalにおける光異性化反応のコヒーレント制御の可能性を探った。

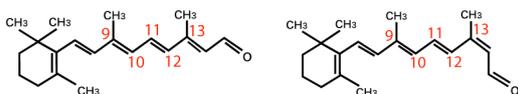


図1. retinalの構造と異性体。all-trans-retinal(左)と13-cis-retinal(右)。

### 3. 位相ロックパルス対

#### 3.1 フェムト秒光パルスによる励起

retinalの励起にはTi:sapphire再生増幅器(Spitfire, Spectra Physics)からのフェムト秒光パルスを用いた。中心波長800nm、パルス幅60fs、繰り返し周波数1kHzである。

有機溶媒環境におけるretinalには、図2に示すような2つの励起準位が確認されている[6]。A<sub>g</sub>を基底状態とし、B<sub>u</sub>が1光子励起状態、2A<sub>g</sub>が2光子励起状態である。retinalの光異性化反応は、これらの励起準位を介して生じるのであるが、我々が行ったB<sub>u</sub>状態への1光子励起(400nm)と、2A<sub>g</sub>状態への2光子励起(800nm)におけるcis-retinalの生成量比

較の実験により、retinalの光異性化反応は2A<sub>g</sub>状態を介して生じていることが分かっている。本研究では、異性化反応に直接寄与していると考えられる2光子励起状態2A<sub>g</sub>へ励起を行っている。

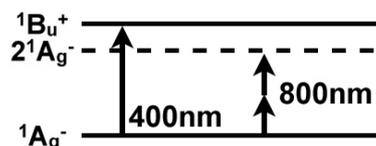


図2. all-trans-retinalの有機溶媒環境におけるエネルギー準位。

#### 3.2 パルス対の生成

パルス対の生成にはマイケルソン干渉計を用いた。マイケルソン干渉計より同軸に出射されるパルス対を分光器に入射させると、回折格子によってパルス幅を広げられ、重なりあうことによりスペクトル干渉を生じる。このとき分光器で検出されるフーリエスペクトル $D(\omega)$ は以下のようなになる。

$$D(\omega) = |\mathcal{F}[E(t) + E(t - \tau)]|^2 = 2 |\tilde{E}(\omega)|^2 (1 + \cos \omega \tau) \quad (1)$$

検出されるスペクトル干渉縞の周期は $2\pi/\tau$ となるため、これよりパルス間の遅延時間 $\tau$ を算出することができる。本研究では、遅延時間 $\tau$ をメカニカルステージにより変化させている。

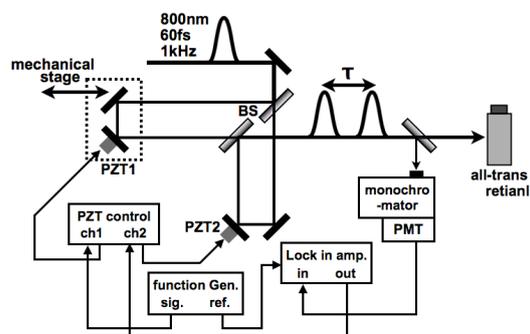


図3. 実験で用いた光学系と位相ロック機構。BS: 50% beam splitter, PZT: piezoelectric transducer, PMT: photomultiplier tube.

### 3.3 位相ロック機構

パルス対を照射することによりコヒーレント効果を得るためには、パルス対の位相関係をロックすることが不可欠である。本研究では、ロックインアンプとピエゾ素子を組み合わせたフィードバックループを用いた。その概要を図3に示す。ファンクションジェネレータより650Hzの電圧信号をPZT1に入力させ、パルス対に遅延変調を与える。このときPMTを介してロックインアンプに出力される信号は、 $dI(\omega_L)/dl$ となる。ここで $l$ はPZT1により与えられる微小変位であり、 $I(\omega_L)$ は分光器より選択されるロック波長の光強度である。この微分誤差信号をさらにPZT2に入力することにより、ロックインアンプに検出される誤差信号が常にゼロとなるようにフィードバックをかける。これは、ロック波長におけるスペクトル干渉を常に建設的な干渉に保つことと同義であり、これにより位相がロックされたパルス対が生成される。本研究におけるこのフィードバックループの時定数は10msである。

## 4. 実験結果と考察

本研究では、照射するパルス対の遅延時間 $\tau$ に対するall-trans-retinalからcis-retinalへの生成効率の変化を調べた。生成されたcis-retinalの定量分析にはHPLC(High-Performance Liquid Chromatography)を用いた。また、照射するパルス対の個々のパルス強度は等しく、それぞれ $55\mu\text{J}$ である。

まず、retinalにおいて位相ロックパルス対によるコヒーレント効果が生じるのかを検証するために、パルス対に位相ロックをかけた場合と、位相ロックをかけない場合の両者におけるcis-retinalの

生成効率を比較した。パルス対の照射時間は20min、ロック波長は800nmである。結果を図4に示す。

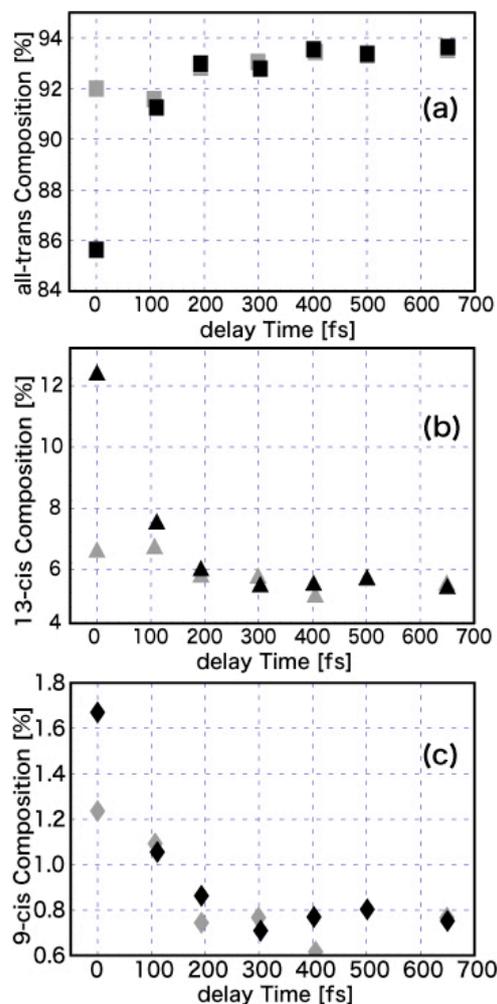


図4. cis-retinalの生成効率に対する位相ロックの効果。横軸はパルス遅延時間、縦軸はそれぞれの異性体の生成量。(a)all-trans, (b)13-cis, (c)9-cis. グレーは位相ロックをかけない場合のデータ。

これより、パルス対の遅延時間 $\tau$ が200fs以内の時間領域では、位相ロックをかけることによりcis-retinalの生成効率に明確な差が生じることが分かる。つまりこの時間領域において、パルス対に位相ロックをかけたことにより生じるコヒーレント効果によってretinalの光異性化反応が促進されている可能性があるこ

とを示す。一方で、ロックをかけない場合にも見られる100fs以内の時間領域におけるcis-retinalの生成効率のわずかな上昇には、インコヒーレントな励起の重なりによる寄与が含まれると考えられる。

また、それぞれのグラフにおける、生成効率が一定値に漸近している時間領域では、パルス対の片方のパルスだけで励起した場合において2倍の照射時間で得られる生成効率になっており、パルス対が独立に作用していると考えられる。これは、パルス対の1つめのパルスにより生じた励起状態がすでに緩和して、2つめのパルスが入射する際には、既に影響がないことを示している。山口らが行った時間分解分光測定によると、 $2A_g$ 状態の緩和時間はおよそ600fsであると報告されている[7]。

次に、ロックをかけた場合に見られたcis-retinalの生成効率の上昇がどの程度の時間領域まで現れるのかを見積もるために、13-cis、9-cisにおいて、遅延時間 $\tau$ の刻み幅を20fsとした詳細な測定を行った。結果を図5に示す。

データに指数関数でフィッティングを行った結果、13-cisにおける減衰時定数は73fs、9-cisは77fsであった。retinal分子中のコヒーレント効果の持続時間は80fs程度であると結論できた。

## 5. 結論

我々は、有機溶媒環境のretinalにおける二光子励起状態 $2A_g$ では、80fs以内の時間領域においてコヒーレントな効果が現れている可能性があることを示した。今後は、量子波束の観測などを通して、このコヒーレント効果の具体的な内容についての考察を深め、最終的には化学反

応のコヒーレント制御の可能性を検証していきたい。

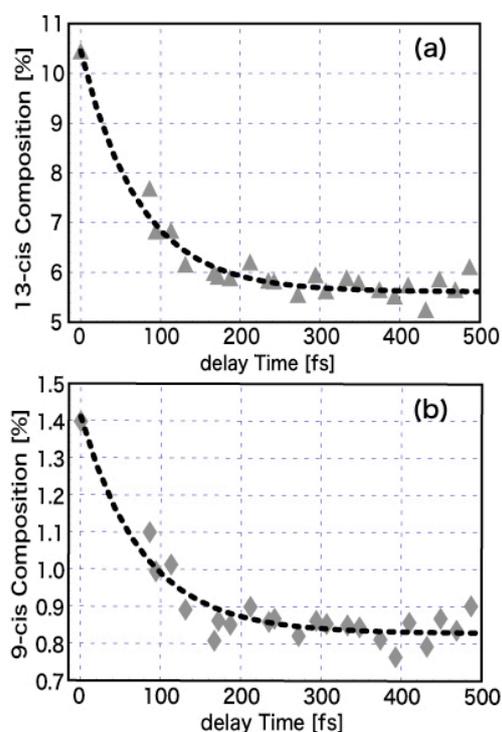


図5. cis-retinal生成効率のパルス遅延時間依存性。ロック波長は800nm。(a)13-cis、(b)9-cis。

## 参考文献

- [1]K. Horikoshi, K. Misawa, R. Lang, and K. Ishida, *Opt. Com.* 259, 723, (2006)
- [2]N. F. Scherer et al., *J. Chem. Phys.* 95, 1487, (1991)
- [3]K. Ohmori et al., *Phys. Rev. Lett.* 96, 093002, (2006)
- [4]T. Sashima et al., *Chem. Phys. Lett.* 369, 380, (2003)
- [5]R. S. Becker, *Photochem. Photobiol.* 48, 369, (1988)
- [6]S. Yamaguchi, T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* 376, 237, (2003)
- [7]S. Yamaguchi, H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* 109, 1397, (1998)