

# 研究報告書

## 「量子相関光子による光化学反応制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 岡 寿樹

### 1. 研究のねらい

光を量子論的な観点から見ると、その性質は大きく「量子コヒーレンス」と「量子相関」の二つに大別できる。量子コヒーレンスは光の「波」としての性質を特徴付けるもので、その最も良く知られた応用例はレーザーである。一方、「量子相関」は光の「粒子」的な性質を表し、光子間の相関を特徴付けるものである。近年、量子情報技術の発展に伴い、光の量子相関の重要性が注目されるようになった。特に、上記2つの性質を合わせ持つ「量子もつれ光子」は、量子テレポテーションなど、レーザー光では実現できない新奇な物理現象(とその応用)を提供してきた。しかし、そのほとんどが量子情報技術に特化されたものであり、物質材料や分子・生命科学への応用が議論され始めたのは、非常にごく最近のことである。実際、近年、分子科学の分野で注目を集めている量子制御・コヒーレント制御技術も、化学反応の制御等に大きな成果を上げているが、その理論はレーザー光に立脚したものであり、光の量子性の観点から言えば量子コヒーレンスだけを利用したものである。

本研究のねらいは大きく分けて2つあり、一つは(1)光のもう一つの自由度、量子相関を既存の光化学反応制御法に加味することで、量子制御の更なる高効率化を実現し、光の量子性の全てを利用する分子制御理論を構築することである。もう一つは(2)光の量子もつれ状態(量子もつれ光)を光反応制御法に応用することで、従来のレーザー光では実現できない(既存の制御法にはない)新しい光励起エネルギー移動制御法を確立することである。特に項目(2)に関連して、近年、光合成系における量子コヒーレンスや量子もつれの存在を示唆する研究結果が報告されており、その高速エネルギー移動への寄与が議論されはじめている。しかし、これらの先行研究ではエネルギー移動における量子もつれの役割は解明されていない。本研究では、光合成系における光励起エネルギー移動における量子もつれの役割を明らかにし、量子もつれ光を用いてその能動的な制御を試みる。これにより光の量子論に基づく新しい光化学反応場とエネルギー移動制御理論の構築を目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

量子制御(あるいはコヒーレント制御)は、光による化学反応・分子過程制御の可能性を秘めており、近年注目を集めている制御法である。化学反応への応用における重要なポイントは、化学反応の引き金となるターゲットの電子状態を如何に選択的かつ効率的に励起できるかにある。一般的に緩和過程(例えば分子系の分子内振動再分配など)は分子内に励起された振動電子状態のコヒーレンスを破壊する原因となるため、それを回避するよう励起光として短パルス光を用いることが有効になる。しかしその一方で、不確定性関係により、短パルス化

はスペクトル広がりを引き起こす。この結果、超短パルスではターゲット以外の振動電子状態も励起してしまい、励起効率は上昇するが励起選択性は低下してしまう。このような不確実性に起因する制限を打破し、選択励起を増強させるため、2光子(多光子)励起を用いたコヒーレント制御法が提案され、これまで精力的に研究されてきた(光イオン化、光異性化反応など)。これらの制御法はいずれも物質量子状態における干渉効果を利用することで高い選択性を達成しており、入射光パルスの位相を制御することで実現される。しかし一般的には生成されるパルスの波形が複雑になるため、化学反応素過程の解明には向かないという欠点があった。

本研究では、光の量子相関を加味することでこの問題を解決し、分子振動電子状態の“効率的励起と選択的励起を同時に実現する”2光子励起が可能であることを明らかにした。具体的には、2光子吸収と分子内部転換を例に、その効率の増強と選択性の向上を実現する2光子状態の条件を明らかにした。また紅色光合成細菌における光捕集体 LH2 の B800-B850 間の光励起エネルギー移動の解析を行い、光合成系におけるエネルギー移動に「量子もつれ」が存在し、それがどのような寄与しているのかを明らかにした。この結果は、本研究のねらいである量子もつれを用いた新しいエネルギー移動制御理論の構築の可能性を示唆する大きな一歩である。

## (2) 詳細

### 研究テーマA 「量子相関光子の「同時性」を利用した効率的選択2光子励起法の構築」

一般的にレーザー光源から放出される光子間には相関が存在しない。しかし、このような無相関な2光子を物質に作用させ、強い非線形光学過程を利用すると、負のエネルギー相関(同時性)を持つ量子相関光子対が生成できる。本研究テーマでは、このように生成された量子相関光子がどのような2光子量子状態を持つとき、効率かつ選択的な2光子励起を実現するかを解析し、その励起法の理論的枠組みを構築することに成功した。図1は2原子分子系における振動電子状態励起のダイナミクスを、レーザーパルス(図1b)と量子相関光子(図1c)をそれぞれ駆動光として同じ条件で計算した結果である。励起効率を比較した結果、量子相関光子による励起効率はレーザーパルスのそれより高いことが分かる。量子相関光は、通常のレーザー光と異なり、パルスの特徴付けるパルス幅が2つ存在する(成果リスト4)。2光子間の同時性が高く、かつパルス幅が長くなるように量子相関を制御することで、励起効率をレーザーパルスの10倍以上増強させ(原子系では100倍以上(成果リスト5))、かつ特定の分子振

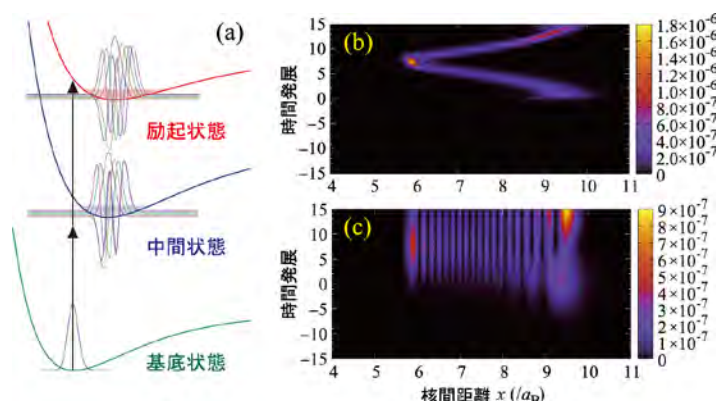


図1. 量子相関光による分子振動電子状態の選択2光子励起。(a) 振動電子状態励起の概念図。振動波束は振動電子状態の固有モードの重ね合わせ状態として生成される。(b) レーザーによる2光子励起。(c) 量子相関光子による2光子励起。(b)では分子振動の単一固有モードだけを選択的に励起されている。

動電子状態の固有モードだけを狙った選択励起が可能であることが分かった(成果リスト2, 3)。分子内振動波束は固有モードの重ね合わせ状態であることから、原理的には任意の振動波束を形成することが可能になる。光反応は分子励起状態が引き金となって引き起こされるため、本研究テーマで構築した励起法は、新しい光反応制御法へと繋がる重要な結果である。

#### 研究テーマB「時間遅延量子相関光子による分子内部転換の効率的励起法の構築」

光合成系における光化学反応制御など、より複雑な分子系では、振動エネルギー準位が密になるため内部転換や系間交差のような非輻射過程を介した2段階励起の分子過程の制御が重要になる。このような過程では、研究テーマAで議論した2光子吸収において求められる2光子間の「同時性」よりも、むしろ時間遅延をもつ「段階的な」2光子励起が重要となる。本研究テーマでは、量子相関光子に時間遅延の自由度を加え、振動電子状態と量子相関光子との相互作用における分子振動緩和の影響を解析することで、その2段階励起法の構築に成功した。

図2は分子内部転換のダイナミクスを、レーザーパルスと量子相関光子をそれぞれ駆動光として量子相関以外は同一条件で励起した解析結果であり、形成される振動波束の形状が全く異なることが分かる。励起効率を比較した結果、研究テーマAと同様、量子相関光子が効率良く分子振動電子状態を励起することが分かった(増強はレーザーパルスの数倍程度)。この結果から、2光子吸収過程と比較するとやや効率は落ちるが、非輻射過程を介した分子過程においても量子相関による効率的選択励起が可能であることを明らかにした(成果リスト1)。

研究テーマA、Bで構築した2つの励起法を組み合わせることで、複雑な分子系における振動電子状態の励起制御への応用が可能となり、量子相関という自由度を加味した新しい量子制御法の可能性が拓けた。

#### 研究テーマC「光合成系光励起エネルギー移動反応における量子もつれの役割」

本研究テーマにおける最終的な目標は、研究テーマA、Bで構築した制御法を応用して、レーザー光では実現できない光励起エネルギー移動の制御理論を構築することにある。一般的にエネルギー移動の時定数を解析する際には、フェルスターの公式(およびその拡張公式)が広く用いられる。しかし、フェルスター理論の枠組みの中には量子もつれは存在しない。そのため、まず光合成系光励起エネルギー移動における量子もつれの存在を示し、その役割を明らかにする必要がある。本研究テーマでは、2種類の紅色光合成細菌における光捕集体LH2のB800-B850間の光励起エネルギー移動を解析し、量子もつれが存在すること、またその量子もつれが引き起こす高速エネルギー移動のメカニズムを明らかにした。

図3は、熱雑音のない理想的な状況における光励起エネルギー移動に形成される量子もつ

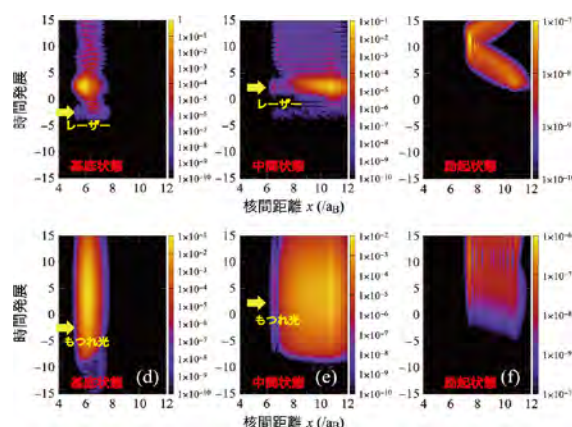


図2. 分子内部転換のダイナミクス。レーザーパルスによる励起(上段)と量子相関(もつれ)光による励起(下段)。量子相関により、2光子吸収同様、分子固有モードの効率的かつ選択的な励起が可能となる。

れ度(a,b)と準位数ダイナミクス(c,d)の解析結果であり、強い量子もつれが形成されている量子準位ほど、エネルギー移動が速いことが分かる。計算結果から、最も強い量子もつれが形成される準位では、約 100fs の時定数で高速にエネルギー移動が生じていることが分かる。さらに興味深いことに光学許容遷移である準位では、量子もつれがほとんど形成されておらず、光励起エネルギー移動に寄与しないことが分かる。この結果から、光合成系ではドナーのエネルギー準位において、光の吸収とエネルギー移動が機能的に綺麗に分離されていることが示唆される。さらに、エネルギー移動過程にも光学遷移のようなドナーアクセプター準位間選択則があることも分かった。これまでに光励起エネルギー移動に量子もつれが関与している可能性を示した研究はあるが、量子もつれ度、時定数、選択性を明らかにしたのは本研究が初めてである。本研究テーマで得られた結果は、エネルギー移動における量子もつれの役割を明らかにしており、エネルギー移動制御の可能性を示唆する大きな一歩である。

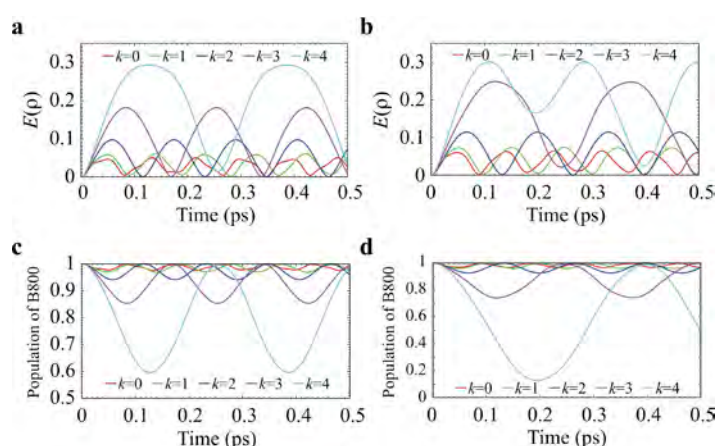


図3. 光合成系エネルギー移動における量子もつれ度(a,b)とエネルギー移動のダイナミクス(c,d)。a,cは紅色光合成細菌 *Rhodospseudomonas acidophila*、b,dは *Rhodobacter sphaeroides* に対する解析結果。ともに高い量子もつれ度 ( $E \approx 0.3$ ) を示しており、約 100-200fs の高速でエネルギー移動が生じていることが分かる。

### 3. 今後の展開

光合成系に量子もつれが存在すること、またその量子もつれが引き起こすエネルギー移動の時定数を明らかにしたことから、量子もつれ光子を駆動光としたエネルギー移動制御の可能性が拓けた。また高速エネルギー移動における量子もつれの寄与とそのメカニズム(ドナーにおける吸収とエネルギー移動の機能分離、対称性に基づくドナーアクセプター間エネルギー移動の選択性など)を明らかにしたことから、人工光合成系など、工学的な応用に求められる物質デザインの指標も得られた。実際、高速エネルギー移動を実現するために物質に求められる条件は、本研究の解析からそれほど複雑なものではないことが明らかになり、量子ドットやその他のナノ構造体を用いての模倣が可能であることが分かる。今後の展開としては、まず、量子もつれ光によるエネルギー移動制御理論を構築することであり、さらには物質デザインを含め、様々な物理系での人工デバイス化の可能性を追求していきたい。

### 4. 自己評価

本研究の最終ゴールは、量子もつれ光による光励起エネルギー移動の高効率化とその制御法を構築することであった。残念ながら研究期間内にその構築までには至らなかったが、必

要な物理現象の解析とその解明はほぼ全て終わっている。また、本研究で取り扱った光合成系は、紅色光合成細菌の一種における B800-B850 間エネルギー移動機構の解明だけではないが、工学的応用の観点から言えば、分子系が持つべき構造、光学的特性、量子状態の対称性など、これまで知られていなかった物理が本研究で明らかになったのではないかと考えている。これによって、光合成系エネルギー移動の研究を従来の化学・生物学的な研究から、物理学者・工学者が参入できる研究対象へとその裾野を広げることにより寄与できたのではないかと考えている。そういった点までを考慮すれば、本研究成果には大きな意義があったと考えている。

## 5. 研究総括の見解

量子相関が化学反応の効率化に役立つかどうかを明らかにする「分子制御理論の構築」や、光合成における量子もつれの役割を明らかにする「量子論に基づく光化学反応場」と「エネルギー移動制御理論」の構築を目指した。その結果、量子相関制御により 2 光子励起の高効率化や選択性向上が可能であることを明らかにした。さらに、光合成に関しては、エネルギー移動に量子もつれが存在し、高速なエネルギー移動に寄与していることを明らかにした。これは従来の Förster メカニズムによる理解を超える画期的な成果を示唆するものであり、今後の量子相関光の工学的利用への新たな活用指針を提供することが期待できる。さらなる研究の発展を目指してもらいたい。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Hisaki Oka, "Two-photon process via internal conversion by correlated photon pairs," Physical Review A 85, 013403 (2012)
2. Hisaki Oka, "Control of vibronic excitation using quantum-correlated photons," The Journal of Chemical Physics 135, 164304 (2011)
3. Hisaki Oka, "Selective two-photon excitation of a vibronic state by correlated photons," The Journal of Chemical Physics 134, 124313 (2011)
4. Hisaki Oka, "Efficient selective two-photon excitation by tailored quantum-correlated photons," Physical Review A 81, 063819 (2010)
5. Hisaki Oka, "Real-time analysis of two-photon excitation by correlated photons: Pulse-width dependence of excitation efficiency," Physical Review A 81, 053837 (2010)

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際学会 2 件、国内学会 12 件

#### 【招待講演】

1. 岡 寿樹, "相関光子による電子状態の選択励起,"



2011 年秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会, 山形大学 2011 年 8 月

2. 岡 寿樹, “量子相関光子による2光子励起,”

2011 年春季 第 58 回 応用物理学関連連合講演会, 神奈川工科大学 2011 年 3 月