

# 研究終了報告書

## 「時間分解量子もつれ分光法: 理論基盤の構築と生体分子系への応用」

研究期間: 2019年10月~2023年3月

研究者: 藤橋 裕太

### 1. 研究のねらい

光合成は太陽光のエネルギーを細胞が利用可能な化学エネルギーに変換する反応である。緑色植物や藻類では、光化学系 II (PSII) における反応中心タンパク質が光合成初期過程の機能を担っている。近年 20 年間にわたる PSII 反応中心の分光学研究により、PSII 反応中心における初期電荷分離のダイナミクスは紅色細菌のそれと比較して大きく異なることが明らかになりつつある。特に、PSII 反応中心における初期電荷分離の時定数は紅色細菌の反応よりも1桁速く、数百フェムト秒で起こることが示されている。この超高速ダイナミクスは量子力学的効果の存在・寄与を強く示唆し、その物理学的機構や植物生理学的意義は大きな未解決課題となっている。

現在でも、フェムト秒パルスレーザーによる時間分解分光計測は、凝縮相分子系の超高速ダイナミクスを観測するための最も有力な手段の一つである。PSII 反応中心では複数の色素分子の電子励起状態が比較的狭いエネルギー領域に密集しており、その動的過程の実時間観測には高い時間分解能と周波数分解能の両立が要求される。しかし、レーザーパルスの時間波形とスペクトル波形の間には Fourier 変換の関係にあるため、時間幅と周波数幅を同時に無限に小さくすることは原理的に不可能である。結果として、PSII 反応中心におけるフェムト秒時間分解レーザー分光の測定は、低い周波数分解能のために初期電荷分離過程に関わる個々の電子励起状態の分離観測が困難であり、その物理学的機構の完全な理解にはまだ至っていない。

近年、非古典的な光を生成・操作する量子光学技術の進展に伴い、レーザーなどの古典光には対応物がない非古典的な光の特性やパラメーターを分光測定やイメージングに利用することに対する関心が高まっている。その中で最も重要な非古典的な光の状態の一つが量子もつれ光子対である。周波数および時間自由度に関する量子もつれ光子対はパラメトリック下方変換 (PDC) によって生成できる。PDC 過程におけるエネルギーおよび運動量保存則により、生成される光子対の周波数・時間について量子力学的な相関が生じる。個々の光子の周波数と時間は Fourier 共役の関係にある一方で、光子対の周波数の和と時間差(もつれ時間)は Fourier 共役の関係がなく、Fourier 限界に制約されない。このことから、量子もつれ光子対の量子相関の性質を利用すれば、古典光の Fourier 限界を超えた高い時間分解能と周波数分解能の両立が実現できるのではないかと考えた。したがって、本研究では、古典光を用いた従来の線形・非線形レーザー分光法では実現不可能な時間分解能と周波数分解能の同時向上を可能にする量子もつれ光子の生成および適用方法を明らかにすることを目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究計画の目的は、古典光を用いた従来の非線形レーザー分光法では達成困難である時間分解能と周波数分解能の同時向上を可能とする量子もつれ光子の生成および適用の

仕方を明らかにすることである。本研究の主要な成果としては、(テーマ A) 3光子もつれ状態を用いた時間分解分光理論の構築、(テーマ B) 光合成タンパク質に対する量子分光理論の適用が挙げられる。

最初に、量子もつれ光子を光源とする時間分解分光計測の理論的枠組みの開発に取り組んだ。特に、CWレーザーを用いたカスケードパラメトリック下方変換などで生成される周波数をもつれた3光子状態に着目し、3光子もつれ状態による二光子同時計数測定に基づく分光シグナルの定式化を行った。3光子間の非古典相関を活用することで、CWレーザーを用いて生成する量子もつれ光子対による時間分解分光法と二光子同時計数検出の統合が可能であることを示した。この分光測定では、同時計数検出により望ましくない偶然の光子カウントを抑制することが可能で、時間分解計測の信号対雑音比の向上が期待できる。

次に、開発した時間分解量子もつれ分光の理論を緑色硫黄細菌に存在する光合成光捕集タンパク質であるFenna-Matthews-Olson複合体(FMO複合体)に適用し、もつれ光子の非古典相関を利用した時間分解スペクトルの選択性と分解能の向上可能性を解析した。その成果として、もつれ時間が比較的長い場合には、非線形結晶の位相整合関数の周波数フィルター効果により FMO 複合体内の二次元スペクトルの特定の非対角ピークを選択的に増強できることを明らかにした。この結果から、現在の量子もつれ光子発生技術の範疇で、位相整合関数による周波数フィルター効果を生体分子系の分光計測に活用できることが示された。したがって、本手法は分子系の混雑したスペクトルから特定のシグナル寄与を選択的に抽出することができ、光合成光捕集タンパク質のエネルギー移動経路を詳細に追跡するのに有用な手段となる可能性がある。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「3光子もつれ状態を用いた時間分解分光の理論」(論文発表1)

本研究では、量子もつれ光子を光源とする時間分解分光計測の理論的枠組みの開発に取り組んだ。特に、CWレーザーを用いたカスケードパラメトリック下方変換(PDC)などで生成される周波数をもつれた3光子状態に着目し、3光子もつれ状態に基づく二光子同時計数測定に依拠した分光シグナルの定式化を行った(図1)。本研究の成

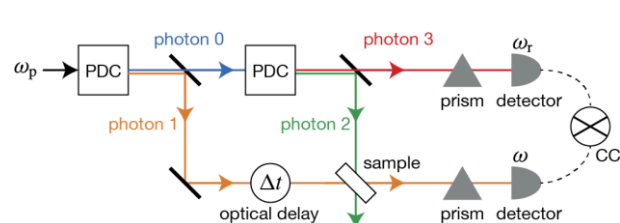


図1 周波数をもつれた3光子による二光子同時計数検出に依拠した時間分解分光計測。3光子のうち2光子(photon 1 と photon 2)を分子系に照射して非線形光学過程を誘起し、残りの1光子(photon 3)と分子系を透過した光子(photon 1)を周波数分解し同時計数計測する。

果として、3光子間の非古典相関を活用することで、CWレーザーを用いて生成する量子もつれ光子対による時間分解分光法(Ishizaki, J. Chem. Phys. 153, 051102 (2020).)と二光子同時計数検出の統合が可能であることを見出した。この分光測定では、同時計数検出により望ましくない偶然の光子カウントを抑制できるため、時間分解計測における信号対雑音比の向上が期待できる。

さらに、3光子もつれ状態の生成に使用する非線形光学結晶の厚さが非古典相関に与える

影響を解析した。もつれ状態にある3光子のうち2光子間の非古典相関の強さは「もつれ時間」という指標により定量化できる。もつれ時間は結晶長に比例する量である。時間分解分光測定において有効な結晶の厚さの上限を明らかにするために、もつれ時間が二光子同時計数スペクトルに与える影響を調べた。その結果、もつれ時間よりも長い時間領域では、分子系の励起状態のダイナミクスを実時間観測できるだけでなく、3光子もつれ状態における位相整合関数の周波数分布が二次元スペクトル上の特定の周波数領域を選択的に抽出する周波数フィルターとして作用することが明らかにされた。

## 研究テーマ B「光合成タンパク質への量子分光理論の適用」

研究テーマ A の遂行により、もつれ光子の非古典相関を利用した時間分解分光理論の基礎が確立された。研究テーマ A では、単純化のために分子の遷移双極子モーメントベクトルは互いに平行である場合を考えた。しかし、光合成光捕集タンパク質などの多くの生体分子系では、内包される色素分子の遷移双極子モーメントの配向は生体機能の実現のために分子ごとに異なる値に最適化されている。分子系に照射される複数の輻射場の偏光が異なる場合における非線形分光計測では、分光スペクトルが分子の遷移双極子モーメントと輻射場の偏光ベクトルの内積の多体相関関数に大きく依存する。

したがって、生体分子系に対する量子分光の応用を視野に入れ、研究テーマ A で構築した時間分解量子もつれ分光の理論を光子の偏光を取り扱えるように一般化した(偏光を考慮した測定系は図 2(a)を参照)。この一般化した理論を緑色硫黄細菌に存在する光合成光捕集タンパク質である Fenna-Matthews-Olson 複合体(FMO 複合体)に適用し、もつれ光子の非古典相関を利用した時間分解スペクトルの選択性および分解能の向上可能性について解析した。図 2(b)に示されるように、FMO 複合体は 7 つの色素分子を含む比較的小型の光捕集タンパク質であり、非線形分光計測による電子励起エネルギー移動過程の研究において頻繁に用いられるモデル分子系である。

FMO 複合体内の色素分子は  $12000 \sim 12600 \text{ cm}^{-1}$  の周波数帯域の光子を吸収する。本研究では、該当周波数に対応するもつれ光子対を生成する方法として、

$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  結晶、周期分極  $\text{KTiOPO}_4$  結晶による PDC 過程を考えた。特に重要な成果としては、もつれ時間が比較的に長い場合、非線形結晶の位相整合関数の周波数フィルター効果により FMO 複合体内の二次元スペクトルの特定の非対角ピークを選択的に増強できることが明らかにされた。さらに、この結果から、現状の量子もつれ光子発生技術の範疇で位相整合関数によ

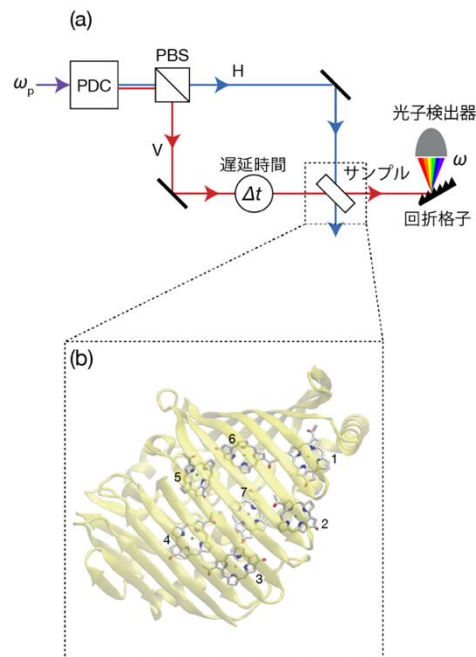


図 2 (a)量子もつれ光子対の偏光を考慮した Hong-Ou-Mandel 干渉計配置による時間分解測定系の模式図。(b) 研究対象の分子である Fenna-Matthews-Olson(FMO)複合体の結晶構造。

る周波数フィルター効果を生体分子系の分光計測に適用することが可能であることが分かった。本手法は、分子系の混雑したスペクトルから特定のシグナル寄与を選択的に抽出ことができ、光合成光捕集タンパク質のエネルギー移動経路を詳細に追跡するのに有用な手段となる可能性がある。

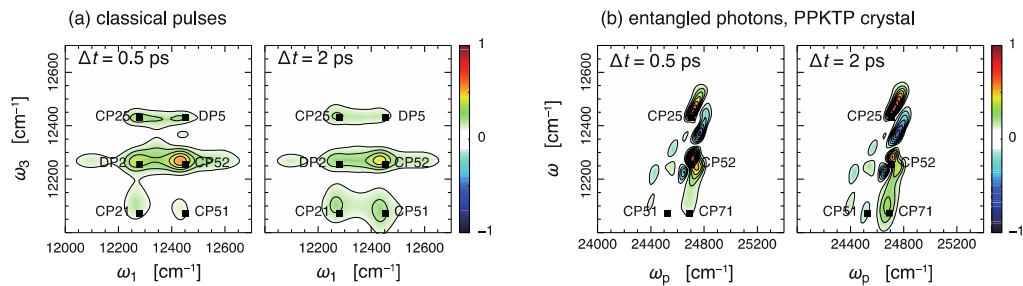


図 3 FMO 複合体の時間分解スペクトルの計算結果。(a)古典レーザーパルスの場合。(b)KTiOPO<sub>4</sub> 結晶による量子もつれ光子対の場合。結晶の位相整合関数の周波数フィルター効果により、古典光の結果では観測が困難なピーク(CP71)の時間発展が観測できている。

### 3. 今後の展開

本研究を通じて、量子もつれ光子の非古典相関を用いて精度の高い選択励起や信号雑音比の向上を可能とする時間分解量子分光計測の理論的基礎を構築することができた。研究テーマ B で考察した分光計測における光学系及び PDC 実験条件は、現行の量子光学技術において実現可能と推察される。一方、研究テーマ A の分光計測に関しては、現状のカスケード PDC による 3 光子もつれ状態の生成効率は極めて低く、分光計測の光源として利用するには現実的ではないという課題が存在する。そのため、今後の研究として、カスケード PDC の効率を向上させられる非線形光学結晶や擬似位相整合条件について理論的に検討する必要がある。

### 4. 自己評価

#### 【研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)】

本研究の開始時、私は分子科学研究所の石崎章仁教授が主宰する研究室に博士研究員として所属していた。期間中、定期的に石崎教授の客観的な意見を参考にして研究計画の修正を行いつつ、理論計算や数値解析を私自身で行った。

新型コロナウイルスの影響で国際会議への参加が難しくなったため、旅費に使用する予定であった予算は書籍の購入などの物品費に充てた。また、私が 2021 年 4 月に京都大学へ転出するまで、石崎研究室の計算機クラスターを利用させて頂いた。これにより、科学計算ワークステーションの購入は当初の予定よりも後になった。

#### 【研究目的の達成状況】

本研究の当初の計画では、古典光と量子もつれ光子の両方を光源として利用する時間分解分光計測の光学系を理論的に提唱していた。研究が開始して半年経過した時点で、該当光学系に基づく量子分光計測に関する非線形光学応答を定式化する試みを行った。その結果、この光学

系を利用した計測では分子系の時間分解スペクトル情報を取得することが不可能であることが理論的に示された。これを受けて、石崎教授は量子もつれ光子対のみで時間分解分光スペクトルを得られる光学系を着想した(Ishizaki, J. Chem. Phys. 153, 051102 (2020).)。私は、石崎教授の提案を基に、古典光を用いた従来の非線形レーザー分光法では達成困難な時間分解能と周波数分解能の同時向上を可能にする量子もつれ光子の生成および適用の仕方を検討することにした。その結果、当初の研究計画通り、量子もつれ光子の非古典相関を利用して精度の高い選択励起や信号対雑音比の向上を可能にする時間分解量子分光計測の理論的基盤を確立することができた。

#### 【研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果】

当初の計画では予見していなかった意外な結果として、量子もつれ光子間の非古典相関の活用によってパルスレーザーを一切使用せずに時間分解分光スペクトルが得られることが理論的に明らかにされた。この結果は、小型かつ安価な時間分解分光システムの開発への可能性を示唆している。量子分光法の実装には複数の技術的な問題が予見されるが、それらの問題を解決すれば、この手法は現行のレーザー分光法を補完する可能性のある計測手法へと発展することが期待される。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:1件

1. Y. Fujihashi and A. Ishizaki, "Achieving two-dimensional optical spectroscopy with temporal and spectral resolution using quantum entangled three photons", J. Chem. Phys. 2021, 155, 044101.

本研究では、CW レーザーを用いたカスケードパラメトリック下方変換などにより生成される周波数がつれた3光子状態に着目し、3光子もつれ状態に基づく二光子同時計数測定に依拠した分光シグナルの定式化を行った。3光子間の非古典相関を活用することで、CWレーザーを用いて生成する量子もつれ光子対による時間分解分光法と二光子同時計数検出の統合が可能であることを見出した。この分光測定では、同時計数検出により望ましくない偶発的な光子カウントが抑制されるため、時間分解計測における信号対雑音比の向上が期待できる。

##### (2) 特許出願

該当なし

##### (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)

###### 【招待講演】

1. 藤橋裕太, 石崎章仁, "量子もつれ光による複雑分子系の分光計測理論研究", レーザー学会学術講演会第42回年次大会(オンライン開催), 2022年
2. 藤橋裕太, "量子科学技術に基づく複雑分子系における動的過程の理論的研究", 日本物理学会第76回年次大会(オンライン開催), 2021年
3. Y. Fujihashi, "Quantum dynamical aspects of primary charge separation in photosystem II

reaction center”, 11th Asian Conference on Ultrafast Phenomena, Shanghai, China, 2020.

**【受賞】**

日本物理学会 第15回若手奨励賞, 2021年