

## 研究終了報告書

### 「量子トモグラフィを用いた密度行列分光法の開発」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：大島 悟郎

#### 1. 研究のねらい

本研究では、量子トモグラフィの測定・解析技術を巧みに利用した新しい非線形分光測定手法である密度行列分光法を新たに構築することを目的としている。

現在、生体物質を含めた物質中の様々な量子現象が大きく注目され解明が急がれるが、分光学的手法において実験的にこれを定量化する技術はそれに伴った進歩を果たしていない。一方で近年、量子通信や量子コンピュータを代表とする量子情報科学にまつわる実験技術は著しく進歩してきたが、目的が情報技術であるため得られた技術的進展が他の科学分野に必ずしも還元されていないのが現状であった。本研究は、量子情報技術において量子状態を定量化するのに用いられる測定・解析手法である量子トモグラフィを用いて、物質の量子情報である密度行列を分光学的に定量化する手法開発を行った。

生体物質で量子効果が現れる例として、光合成過程における非常に高効率な光励起状態のエネルギー移動が挙げられる。これは、タンパク質中の複数の色素分子間の励起電子状態が室温においても量子的な重ね合わせ状態を保っており、その量子的干渉効果により効率的かつ不可逆な伝達過程が生じると予想されている。これまでは、超短光パルスを用いた非線形分光手法の一つである二次元フーリエ(電子)分光によってその量子干渉の实在を議論してきたが、定性的な議論に留まっており根本的な解明に至っていない。本手法の開発により、励起電子状態の密度行列とその時間発展の様子を実験的に直接得ることが可能となり、これを用いることにより実験的な側面から光合成にまつわる量子的効果の議論を大きく前進させることが期待できる。さらにこれを契機に、分光学的な側面から物質の量子状態測定に関する技術を前進させ、物質科学全体にも大きく貢献することを狙った。

#### 2. 研究成果

##### (1) 概要

本研究は、生体物質の量子コヒーレンス、量子もつれの定量的な測定手法として量子トモグラフィ(QT)の技術を用いた密度行列分光法(DMS)を提案し、その開発を行った(図1)。これまで高度に発展してきた非線形分光手法とQTの手法をうまく組み合わせることにより、従来の実験では限定的にしか明らかになっていない生命現象における量子的効果を、定量的に測定し議論できるようになることが狙いである。

DMSの開発に当たっては、以下に示すように2段階に分けて進めた。

(1) 研究テーマA「偏光自由度に着目したDMSの開発」

(2) 研究テーマB「周波数領域DMSの開発」

1段階目(テーマA)では、手始めにDMSの基本的な原理検証を目標に定め、取り扱いが比較的容易な偏光自由度に着目したDMSの測定系の開発を進めた。また測定対象として、

典型的かつ明確な量子的特性である“量子もつれ”を有する半導体中の励起子分子を選んだ。

初めに行った Pump&Probe 型の DMS では、励起子分子における量子もつれに誘起された微弱な2種類の光応答を“量子プロセス”として定量化することに成功した。得られたプロセス行列の相関を計算することにより、測定対象の偏光(スピン)の密度行列を推定することにも成功した。

次に、四光波混合法を用いた時間分解・DMS の手法を開発した。また、これを用いることで、今度は励起子分子の密度行列に対する“時間発展”の定量化に成功した。得られた密度行列の時間発展から、励起子分子の量子もつれは直感に反して長時間安定に保持されていることを初めて見出した。これらの結果は物質の量子物性研究に寄与するだけでなく、量子情報科学的な観点からも興味深い結果が得られたと考えられる。

2段階目(テーマ B)では、より一般に適用できる周波数領域での密度行列を実験的に定量化することを目的に、手法開発を行った。本手法においては、モデル状態として半導体量子井戸中の励起子量子コヒーレンスを取り上げ、これを測定対象とした。まず最初に、周波数領域・DMS に必要な周波数重ね合わせパルスを精度良く生成する技術を確認した。さらに、これを評価するために、スペクトル干渉法と周波数分解光ゲート法の系を構築し、周波数、時間両領域でのプロファイルを精度良く明らかにした。

次にこれを用いて、Pump&Probe 法を利用した周波数領域・DMS の実験を行った。これにより、限定的ではあるが励起子の重ね合わせ状態の密度行列とその時間発展の測定結果を得ることができた。

本手法は、光合成物質の量子コヒーレンス等の定量評価にも適応できると考えられ、当該研究対象の解明に向けた新しい基盤技術構築に成功した。

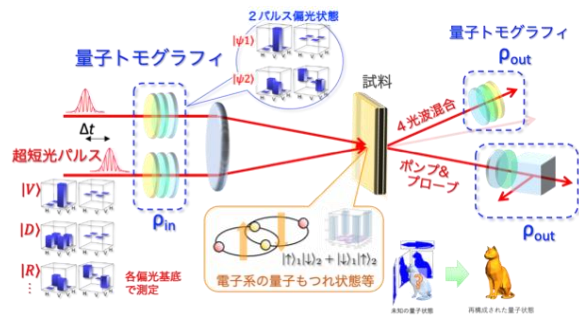


図1 密度行列分光法の概念図。Pump&Probe 法や四光波混合法などの非線形分光手法と、量子トモグラフィの手法を組み合わせることで物質の密度行列を実験的に得る。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「偏光自由度に着目した DMS の開発」

本研究で提案する DMS について、実験と解析での取り扱いが最も容易である、偏光自由度に関する密度行列にまず注目し、Pump&Probe 分光法[1]と四光波混合法[2]の2種類の非線形分光手法と組み合わせた DMS の実験系をそれぞれ構築、測定することにより原理検証を行った。

また、本検証に向けて、測定対象として半導体 CuCl における励起子分子に着目した(図2)。励起子分子は量子状態として特に特徴的な性質である量子もつれ状態であることが知られており、さらに従来の量子光学的手法により明らかにされてきた実績があり、これと比較可能なことから、

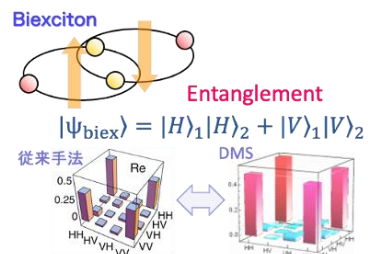


図2 励起子分子の概念図と対応する偏光(スピン)の量子もつれ状態の式。過去に量子光学的に得られた結果と DMS で得られた結果の比較、良い一致を示す。

DMS の検証対象として最適であると考えた。一方で、励起子分子については量子もつれに関するダイナミクスなど、一部の量子的性質はこれまで実験的に明らかにされておらず純粋な物性の研究対象としても魅力的なものであった。後に示す本研究で得られた結果は、物理学の観点でも重要な成果であったと考えられる。

### [1] 偏光自由度の Pump&Probe 型 DMS

本取り組みの最初のアプローチとして、まず典型的な非線形分光手法である Pump&Probe 分光法を利用した DMS の実験を行った。半導体中の励起子分子に誘起された微弱な非線形光応答( $\sim 10^{-3}$  の透過率変化)について、入射 Probe 光の量的変化(量子プロセス)として定量化する手法を量子プロセストモグラフィ(QPT)の技術を利用して実現した(図3)。得られた結果は、三次の非線形光学過程に由来する光 Kerr 効果と誘導吸収によるものであることが、解析によって得られたプロセス行列と理論モデルの比較によって明らかとなった。このような固体物質の非線形応答に対する、QPT を用いた解析は世界で初めて行われたものであると考えられる。さらにポンプ光の偏光状態とプローブ光の状態変化(プロセス行列)の相関を計算することにより、測定対象の偏光(スピン)の密度行列を推定することに成功した。

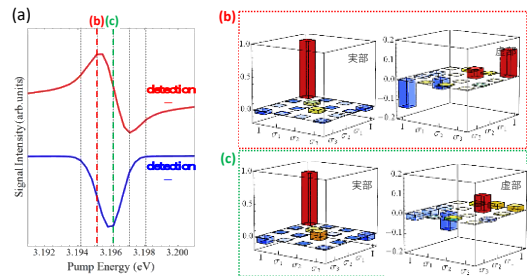


図3 励起子分子に対するポンプ&プローブ分光によって得られた偏光の微弱変化。(a)ポンプ光を水平、プローブ光を45°直線偏光とした場合の測定例。典型的な微分形状とディップ形状が見られる。(b)、(c)は各エネルギーにおける量子プロセストモグラフィによって得られたプロセス行列。光Kerr効果、誘導吸収に特有の結果が得られた。

### [2] 四光波混合法を用いた時間分解・DMS の開発

光励起状態の密度行列の“時間発展”を測定することを次の目標に設定し、四光波混合法(4WM)を利用した、密度行列の時間分解・DMS(TR-DMS)を新たに開発し、実現した。これにより、サブピコ秒から数百ピコ秒の時間領域における測定対象の密度行列の時間変化、すなわち量子ダイナミクスの測定が可能となった。測定対象として同様に半導体 CuCl 中の励起子分子に着目し、原理検証に用いた。これを測定したところ、開発した TR-DMS により量子もつれの時間発展(量子もつれダイナミクス)の測定に世界で初めて成功した(図4)。図から明らかな様に、従来型の 4WM 信号では多くの電子物性で見られる指数関数的減衰が現れている一方で、TR-DMS によって得られた密度行列は、この時間領域では大きな変化はなく、量子状態(この場合「量子もつれ」状態)が保持されていることが分かる。また、量子もつれを定量化する指標(Tangle)を計算しこの時間変化を表すと、非常に長時間量子もつれが保持されていることが判明した。さらに温度依存性の測定から、温度 60K を超える領域でも有意に量子もつれが保たれる様子が初めて見出された。これらの結果は物質の量子物性研究に寄与するだけでなく、量子情報科学的な観点からも興味深い結果が得られ

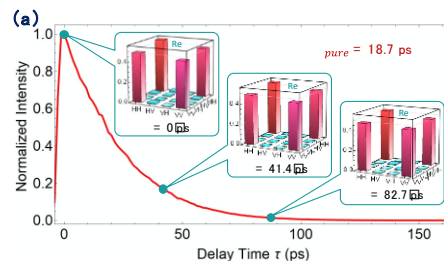


図4 励起子分子に対する TR-DMS の測定結果。従来の 4WM 信号とそれに対応する各時間点における密度行列の変化。

たとえられる。以上の結果は、量子生体の観点としては原理検証の段階ではあるものの、今回開発した DMS についての優位性を十分に示すものである。

### 研究テーマ B「周波数領域 DMS の開発」

光合成タンパク質等の光励起状態の量子コヒーレンスなど、重要な量子状態の多くは周波数・時間領域において測定・議論可能である。従来までは超短光パルスを用いた時間領域の技術とフーリエ分光の解析手法を利用した二次元フーリエ(電子)分光により周波数領域における議論がなされてきた。しかしながら、量子コヒーレンスなど量子状態については定性的な議論に留まっている状況である。これらの量子コヒーレンスに関して、密度行列として定量化しその時間発展を測定することが重要であると考えられる。そこで本研究では周波数重ね合わせパルスを測定基底状態として用いた、周波数領域・密度行列分光(FD-DMS)を新たに考案し、その実験系構築と原理検証実験を行った。

光合成タンパク質等の量子コヒーレンスの議論においてよく比較され、度々上げられるのが半導体中の励起子量子ビート(分光測定によって得られる量子コヒーレンス由来の現象)である。今回、タンパク質や色素分子はいくつかの技術的な制約から測定が困難であったが、その代替的な対象としてより検証が容易である半導体 GaAs 量子井戸中の励起子量子ビートに着目し、DMS による量子コヒーレンス測定の検証に用いた(図5)。

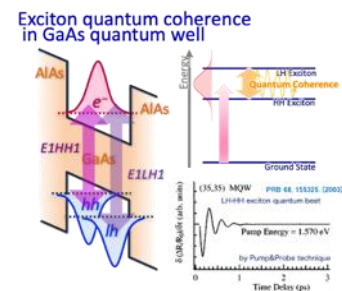


図5 半導体 GaAs 量子井戸中の励起子量子ビートの概念図と励起子量子ビートの観測例。

#### [1]周波数重ね合わせパルスの生成と評価

本研究では FD-DMS に向けて、並行して 400nm 波長帯と 800nm 波長帯における周波数重ね合わせ光パルスの生成光学系の開発を行った。この2つの波長帯は光合成物質を含む様々な有機色素によく現れる共鳴エネルギーに対応するものであり、最終的な生体物質へアプローチするステップとして必要である。また、原理検証に用いた CuCl 中の励起子分子や GaAs 量子井戸中の2つの励起子状態にも良く対応するものである。

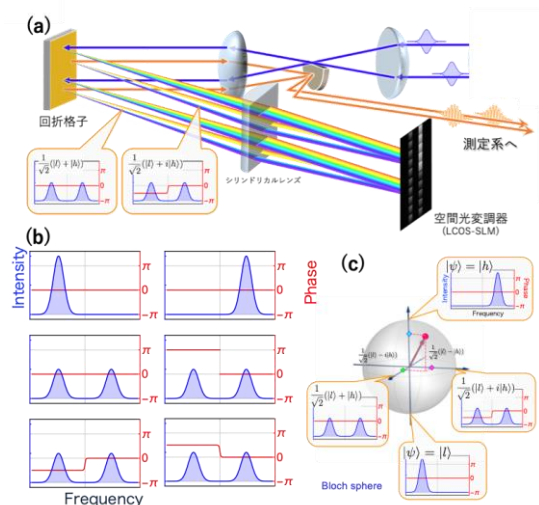


図6 (a)今回構築した周波数重ね合わせパルスの生成光学系の概念図、(b)周波数重ね合わせパルスの複素スペクトルと(c)ブロッホ球上での対応関係。

図6に示すような4F分光光学系と空間光変調器(SLM)を組み合わせた系により、光パルスの強度と位相を同時に変調させることが可能である。本研究では、得られた重ね合わせ光パルスを精度良く解析するために、周波数領域での解析が可能なスペクトル干渉法(SI)と時間領域での解析が可能な周波数分解光ゲート法(FROG)の2種類のパルス評価光学系を自前で構築した。図7(a)はSIによって得られた周波数重ね合わせパルスの測定例である。FD-DMSに必要と考えられる基底状態に対する理論値と実際に得られた結果が良い一致を示すことが明らかである。これら結果は、想定していなかった付加的なチャープ現象や複雑な光学系による光強度減少などに悩まされたが、幾つかの光学系構築の改善策を講じることにより、当初目標にしていた光パルス状態を得ることができた。また一方で、FROGを用いた解析でも理論的予測と良い一致を示している(図7(b))。これにより、ほぼ理想的な周波数-時間プロフィールを有した重ね合わせ光パルスを生成できたことを確認した。

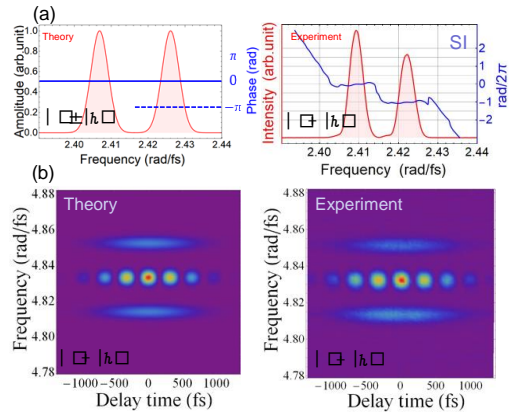


図7 (a)FD-DMS に用いる周波数重ね合わせパルスの振幅・位相スペクトル。理論モデル(左)と実験で生成した重ね合わせパルスのスペクトル(右)。測定はSIを用いた。(b)FROGによる生成した周波数重ね合わせパルスの時間・周波数解析の結果、理論計算の結果(左)と実際に FROG の実験から求めた結果(右)。

## [2]Pump&Probe 型 周波数領域 DMS の開発

生成に成功した重ね合わせ光パルスを用いて、Pump&Probe 分光法を利用した FD-DMS の実験系を構築した。また、測定対象は半導体 GaAs 量子井戸における、2種類の励起子(重い正孔/軽い正孔・励起子)間に生じる励起子量子コヒーレンスである。これは、これまでに超短光パルスを用いた Pump&Probe 分光法などで量子ビート現象として観測されてきた経緯がある(図5)。本研究では、単なる量子ビートの有無ではなく、密度行列を定量化し量子コヒーレンスを観測することを目標にした。

つい最近になって、FD-DMS によって得られた密度行列の時間発展に関する最初の測定結果が得られた。密度行列をある程度定量化できており、また非対角項に明確な振動成分が確認できた。これはいわゆる量子コヒーレンスに対応するものであり、フィッティング無しに値を得ることに成功したと考えられる。

以上のように本手法は、生体物質の直接測定には至っていないが幾つかの仮想的な測定対象による検証から、光合成を始めとした生命現象の量子コヒーレンスや量子もつれを実験的に計測・定量化するのに適していることを示すことができた。また、これらの基礎的な基盤技術構築に成功した。このように得られた成果は、生体物質・生命現象の量子効果の検証に向けて一つの足がかりになると考えられる。

また、直接の成果にはまだ現れていないが同さきがけプロジェクトの研究員数名と定期的にミーティングを開き、議論を重ねている。背景も専門も研究の手法もそれぞれ違うが、量子生体の共通トピックスで互いの理解と、互いに協力することで新たにできることの模索を進めて

おり、今後学際的なネットワーク構築の足がかりになると考えている。

### 3. 今後の展開

本取り組みの成果は、光合成など生体物質の量子コヒーレンス・量子もつれの測定手法の開発であり、原理検証はおおよそ完了したが、一方で実際の生体物質、有機物を対象とした実験には至らなかった。現時点で、判っている克服すべき技術課題は以下3点考えられる。(1)色素分子など生体物質への対応のための、FD-DMSの広帯域化、(2)同じく生体物質の複数の共鳴状態に適応するための、FD-DMSの他周波数化、(3)実際の有機分子の測定。

これらを解決するために、さらに光源の拡張・開発が必要であり生体色素分子の密度行列測定に至るまで、2年程度、光合成タンパク質の密度行列測定から量子コヒーレンスを議論できるようになるまで4年程度かかると考えられる。ここに至るまでにも生体物質の光測定の専門家との共同研究は必須である。また、分野の様々な研究者と学際的なネットワーク構築と議論が必要であり、それによって本手法と結果が認知されれば、10年程度で広く研究に用いられるようになると見積もられる。

また一方で、本プロジェクトをきっかけにして得られた測定技術は、物性物理の観点からも重要な新規性を含んでおり、プロジェクトの内外から幾つも前向きなコメントを頂いた。今後、物質科学分野への貢献にも期待し、様々な分野の研究者と協力しながら議論を広げていきたい。

### 4. 自己評価

最初に掲げた研究目的に対して、大枠では達成できたと考えられる。ただし、実際の生体物質を用いた検証実験に至らなかった点で最終地点には一步届いていない。一方で、原理検証のために行った実験では、物性物理の分野では新しい結果・知見を得ることに成功し、副次的な成果を得た。

限られた予算と新型コロナウイルスの影響などの社会情勢中で、できうる最大限の体制で進められたと考えている。実験上の成果は幾つか上げられたが、これら重要な結果を論文にまとめるに至らなかった。今後急いで数本の論文としてまとめたい。

本研究で提案・実証した技術は、分光測定技術そのものを基礎的な枠組みから捉え直し、これまでになかった新しい測定量を得る独創的なものであると考えられる。実際に得た幾つかの実験結果は、世界で初めて測定されたものである。その客観的な意義はこれからの評価を待たなければ得られないが、分光技術を中心に測定技術を一步前進させる波及効果があるものと期待している。

### 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:2件

1. Y. Yamamoto, G. Oohata, and K. Mizoguchi, Evaluation of two-photon polarization

density matrix of polarization-entangled photon pairs generated through biexciton resonant hyper-parametric scattering, Journal of the Optical Society of America B, 2019 年, 36 巻, 1581-1586

CuCl における励起子分子から生成される量子もつれ光子対について、二光子偏光密度行列を量子トモグラフィにより定量的に求めることから議論した。特に励起強度の違いにより、得られる密度行列と量子もつれの度合いが大きく変化する様子を明らかにした。これらの変化は、強励起による複数の光子対生成によって全体として混合状態へと変化していくことを理論解析とともに明らかにした。

2. T. Tsuji, G. Oohata\*, and K. Mizoguchi, Nonlinear polarization optical response to entangled state of biexciton, Journal of Physics: Conference Series, 2019 年, 1220 巻, 012032/1-4

CuCl の励起子分子に対して、Pump&Probe 分光を用いて偏光量子もつれに由来した非線形光応答の研究を行った。実験によって、三次の非線形光学過程である、誘導吸収と光 Kerr 効果のによる信号を得ることができた。また、偏光相関についても議論した。

(2)特許出願

特になし

(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)

シンポジウム招待講演

大畠悟郎、光子・励起子・フォノン間の結合状態に起因して現れる非対称スペクトルと非エルミート光応答、日本物理学会 第 74 回年次大会(2019 年)