

理論分子科学第二研究部門

石 崎 章 仁 (教授) (2016 年 4 月 1 日着任)

三輪 邦之 (助教)
布能 謙 (特任助教(分子科学研究所特別研究員))
坂本 想一 (特任研究員)
YAN, Yaming (特任研究員)
赤羽 厚子 (事務支援員)
増田 道子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：理論物理化学

A-2) 研究課題：

a) 光・量子科学技術に基づく複雑分子系の観測と制御の理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 量子光は、レーザーなどの古典的な光には無い特有の性質を持ち、分光計測などに対する光の非古典性の巧みな適用法を見出すことで、光計測技術は革新的な発展を遂げる可能性がある。本研究課題では、複雑分子系の動的過程を時間分解計測することを念頭に、量子光の一種である量子もつれ光子の非古典相関を利用する量子分光計測の理論研究に取り組んでいる。これまでに我々は、ポンプ光に CW レーザーを用いたパラメトリック下方変換 (PDC) によって発生させた周波数もつれ光子対を光源とする時間分解スペクトルの定式化を行ってきた。本年は、複雑分子系の動的過程の観測に対する本手法の有用性を明らかにするため、光合成色素タンパク質複合体の一つ Fenna-Matthews-Olson (FMO) 複合体における時間分解スペクトルの詳細な数値解析を行った。FMO 複体内の色素分子が吸収する周波数帯域のもつれ光子対の発生方法としては、 β -BaB₂O₄ 結晶、周期分極反転 KTiOPO₄ 結晶などの非線形光学結晶による PDC 過程を考えた。解析の結果、もつれ光子対の周波数分布は信号処理における sinc フィルターとして機能し、PDC 過程における位相整合条件の調節によって FMO 複合体のスペクトル上の特定のピークを選択的に増強できることを示した。したがって、本手法は、複雑分子系における動的過程を電子状態ごとに追跡するのに利用できると期待される。また、この周波数フィルター機能は現在利用可能なもつれ光子発生技術の範疇で分光計測に実現可能であることを明らかにした。
- b) 分子と光の相互作用は、分子の物性やそこで進行するダイナミクスを観測する上だけでなく、それらを制御する上においても重要な役割を果たす。近年、微小光共振器に閉じ込められた光や、金属ナノ構造の表面近傍に励起される局在表面プラズモンと、分子を強く結合させることによりポラリトンを形成させ、系の物性を制御する試みが盛んに行われている。分子の集団を用いた強結合系の場合、分子の分極の位相が揃った少数の状態がポラリトンの形成に寄与し、残りの多くの状態はポラリトン形成を介した特性制御の影響をほとんど受けないか、所望する制御の阻害要因になりうる。単一分子を用いた強結合系においては、光学特性を調べた先行研究が報告されている一方、電界発光や光誘起電流発生といった光電変換を調べた研究はほとんど報告されていない。また、分子の電界発光を利用する有機発光ダイオードにおいては、その材料として熱活性化遅延蛍光を示す分子が注目されている。このような分子では、第一励起一重項 (S₁) 状態と三重項 (T₁) 状態のエネルギー差が小さく、また、基底状態との間の遷移

における振動子強度が T_1 に比べ S_1 の方が数桁大きいことが知られている。本研究では、上記の特性を持つ分子一個を用いた強結合系に着目し、ポラリトン形成を通して単一分子の電界発光特性を制御する方法を提案した。ポラリトン形成には S_1 が支配的に寄与し、ポラリトンと T_1 のエネルギー位置の関係や、 S_1 と電磁場モードの離調および結合強度により、発光特性が変化することを示した。現在、解析を進め、発光効率を向上させるための設計指針を提示することを試みている。

- c) 近年、超電導量子ビット系などの量子系で熱流を測定することが可能となってきた。このような実験の進展に伴い、系の非平衡ダイナミクスに伴う熱・仕事のエネルギー変換効率の限界や、熱力学的不可逆性を特徴づけるエントロピー生成を最小化する手法などが、基礎原理の理論的理解や実験への応用という立場から注目を集めている。しかし、微小量子系では熱ゆらぎに加えて量子ゆらぎも無視できず、ゆらぎの熱力学の理論を量子系へと拡張する必要に迫られる。我々は、量子ブラウン運動による非マルコフダイナミクスを基軸として、ゆらぎの量子熱力学の構築に関する理論的研究に取り組んでいる。特に、熱浴の自由度を縮約したシステムの時間発展を記述する手法の一つである超演算子形式に着目し、エントロピー生成の表式を求めた。エントロピー生成は熱力学における最も重要な量の一つであるため、非マルコフ過程で厳密な表式が得られたことは重要な進展と考えられる。さらに、エントロピー生成が非負であること（熱力学第二法則）を証明することで、量子系の熱力学的不可逆性の物理的意味を明らかにしようとしている。現状では、熱浴とシステムの相互作用が十分弱い弱結合領域で証明が完了し、現在は一般的な場合に拡張を行っている。

B-1) 学術論文

M. IMAI-IMADA, H. IMADA, K. MIWA, Y. TANAKA, K. KIMURA, I. ZOH, R. B. JACULBIA, H. YOSHINO, A. MURANAKA, M. UCHIYAMA and Y. KIM, “Orbital-Resolved Visualization of Single-Molecule Photocurrent Channels,” *Nature* **603(7903)**, 829–834 (2022). DOI: 10.1038/s41586-022-04401-0

B-4) 招待講演

石崎章仁, 「Quantum Biophysics: Old Roots, New Shoots」, 量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所 90th KPSI Seminar, 木津市, 2022年7月.

A. ISHIZAKI, “TBA,” WATOC 2020 12th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Vancouver (Canada), July 2022. (スケジュールの不都合によりキャンセル)

A. ISHIZAKI, “Investigating Excited-state Dynamics in Molecules with Quantum Entangled Photons,” The 22nd International Conference on Ultrafast Phenomena, Montreal (Canada), July 2022.

A. ISHIZAKI, “TBA,” In-Person TSRC workshop: Spatio-Temporal Dynamics of Excitons: Bridging the Gap Between Quantum Mechanics and Applications, Telluride, Colorado (USA), September 2022. (スケジュールの不都合によりキャンセル)

A. ISHIZAKI, “Theoretical study on quantum dynamics in condensed phase molecular systems,” Quantum Innovation 2022: The International Symposium on Quantum Science, Technology and Innovation, Tokyo (Japan), November 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

量子生命科学会 学術委員会委員 (2019–2024).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術政策研究所科学技術動向研究センター専門調査員 (2015-).

東京大学物性研究所協議会委員 (2022-2024).

B-8) 大学等での講義, 客員

関西学院大学, 非常勤講師, 2022年4月-2023年3月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎物理化学II」, 2022年7月.

理化学研究所, 客員研究員, 2020年12月-2023年3月. (三輪邦之)

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「量子分子計測と動力学解析の理論基盤」, 石崎章仁 (2021年度-2024年度).

科研費若手研究, 「単一分子接合系における光・電子・スピンの超高速ダイナミクスに関する理論的研究」, 三輪邦之 (2021年度-2024年度).

文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP), 「Flagship プロジェクト: 量子生命技術の創製と医学・生命科学の革新」 (代表: 馬場嘉信), 「量子論的生命現象の解明・模倣」, 石崎章仁 (研究分担者) (2020年度-2022年度).

文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP), 「基礎基盤研究: 複雑分子系としての光合成機能の解明に向けた多次元量子もつれ分光技術の開発」 (代表: 清水亮介), 石崎章仁 (研究分担者) (2018年度-2022年度).

C) 研究活動の課題と展望

現在のグループメンバー (日本人PD, 助教, 特任助教, 外国人PD) がすべて最近2年 (それぞれ2021年4月, 2021年12月, 2022年7月, 2022年8月) に着任しており, 2022年4月-2023年3月は研究活動・成果を論文として発表することが困難な期間となったが, 現在3報の論文を投稿中, 1報の論文を投稿準備中である。理論研究に耐えうる卓越した若手人材を定常的に確保することは今後も重要な課題となる。

生体及び有機物質系における励起子及び電荷移動などの動力学過程は, 周囲の溶媒, タンパク質, 分子の核運動等の影響を受けることによって多様かつ頑健な機能を生み出しており, その全容を明晰に理解することは物理学の最も魅力的な問題の一つである。このような複雑な相互作用により生ずる非自明な機能を理解するためには, 各動力学過程における様々な要素の適切な理論的取り扱いが必要である。我々は, 量子散逸系のダイナミクス理論を用い, または新たに発展させ, 複雑な分子系における物理現象の本質的かつ簡明な理解を得ることを目指している。また同時に, 最新の量子科学技術を適用することで, 従来技術と比較してより詳細な分子系の情報を得ることが可能な手法の開発に向けて研究を進めている。