

量子と古典のはざまで――分子系に おける量子散逸系のダイナミクス

石崎 章仁 理論·計算分子科学研究領域 教授

いしざき・あきひと

2008年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了、博士(理学)。2008年カリフォルニア大学バークレー校化学部化学科にて日本学術振興会海外特別研究員、2010年ローレンス・バークレー国立研究所物理生物科学部門博士研究員、2012年3月分子科学研究所特任准教授を経て、2016年4月より現職、および総合研究大学院大学・教授。2016年4古屋大学大学院理学研究科客員教授兼任。専門は量子開放系、物理化学、化学物理の理論。

はじめに

さっぱり分からない――米国の友人 から贈られた絵本 Quantum Physics for Babiesを無邪気に喜ぶ娘の傍で妻が笑 う。其れも其のはずである。量子力学 の技術的産物に囲まれながら日常生活 を送っているにもかかわらず、量子力 学そのものを実際に体感することはま ず無いのであるから。実際、絵本では 「身の回りにあるボールの当たり前」を 描き、原子の中の電子など「小さな世 界にあるボールの不思議」に話が進む。 では、なぜ我々の身の回りの出来事は 量子力学的に振る舞わないのだろう? 「量子」と「古典」の境界はどうなって いるのだろう? そんな素朴な疑問に ついて考えさせられる題材を分子科学 に見出すことができる。電子や原子の 振る舞いが量子力学抜きには説明でき ない一方で、タンパク質や細胞は古典 的世界像で十分に理解できる。これら の間の時空間スケールにある分子の世 界は、量子力学的振る舞いと古典力学 的振る舞いの境界や関係性を探るうえ で格好の研究対象となり得る(全ては 量子力学なのだから「境界」などとい

うものは無いというお叱りは一先ず置いておく)。

量子と古典

実際、化学反応ダイナミクスの理 論研究の発展の中で、量子力学の漸近 近似として古典力学を考える、いわゆ る半古典理論が随分と開発されてき た。平たく言うと、古典力学には無く て量子力学にだけ現れる物理量Planck 定数 h=6.6×10⁻³⁴ m²kg/sを限りな く0に近いと見なして良いような状況 で量子力学は古典力学を用いて近似で きるというアイデアである。量子力学 現象の奇妙な振る舞いの代名詞的なも のとして粒子が壁をすり抜けてしま う量子トンネル効果が挙げられるが、 S. Coleman など素粒子物理コミュニ ティがトンネル効果の半古典理論であ るインスタントンの概念を発表する以 前に、理論化学者W. H. Millerが Journal of Chemical Physics誌において同様の アイデアを提案していたことは、よく 知られた話である^[1]。

一方で、近年の情報理論への展開の 中で「hのない量子力学」という言い 方をされることがあるが^[2]、「量子」と 「古典」の境界を考えるうえで必ずしも Planck 定数 hがキーとなるとは限らな い。量子力学現象の奇妙な振る舞いの もう一つ顕著な例として、重ね合わせ 状態がある。量子力学現象が引き起こ されるためには、この重なった状態の 間に波のような性質すなわち干渉性が 保たれる必要があるが、E. Schrödinger が「生きた猫と死んだ猫の重ね合わせ」 を引き合いに論じたこの現象は、ミク 口な世界にはあり得てもマクロな世界 ではまずお目にかかれない。この重ね 合わせ状態の間の波のような性質、可 干渉性は「コヒーレンス」と呼ばれる のであるが、ちょっと考えてみると、 純粋な量子系が宙に浮いていることな どまず無いし、多くの物質系は常に何 らかの外界と接触することでコヒーレ ンスが乱されてしまっているのだろう。 このコヒーレンスの崩壊および消失は 「デコヒーレンス」と呼ばれる。殊に、 我々が研究対象としている溶液やタン パク質といった凝縮相分子系で起こる 量子力学的現象は、膨大な数の動的自 由度からなる分子環境の影響に曝され

ることで、ときにその量子的性質が破壊され、ときには量子的性質が頑健に維持される。量子的性質の維持と崩壊のバランスは化学ダイナミクスの様態に大きな影響を及ぼし得るため、多自由度ゆえに生じる動的揺らぎや散逸に曝されながら量子効果はどのような影響を受けるのかを理解することは、量子物理学のみならず分子科学や理論化学の重要な課題になってしまうのである[3]。そのような課題の例として、以下では我々の最近の研究について紹介したい。

複雑分子系における量子力学 効果と揺らぎの競合

光合成は太陽光の物理エネルギーを 細胞が利用可能な化学エネルギーに変 換する分子過程であり、糖の生成を通 して地球上のほぼ全ての生命活動を維 持している。多くの素過程から成る複 雑な化学反応系であるが、その初期過 程は(1)光捕集タンパク質に内包さ れた色素分子による光吸収と電子励起、 (2)色素分子間および光捕集タンパク 質間での電子励起エネルギー移動、(3) 反応中心タンバク質内の色素分子による電子励起エネルギーの捕獲と電荷分離反応、続いて起こる電子移動反応から成る。太陽光の強度が弱い場合には、吸収された太陽光フォトン1個が電荷分離反応に用いられる量子収率はほぼ100%と言われる。少なくとも10個、多い場合には100個以上の分子を経由する分子過程としては驚異的に効率が良く、その機構を物理学の言葉で明快に理解することは未だチャレンジングな問題である。

図1に示すように、光合成光捕集系においてクロロフィルやフィオフィチンなど色素分子はタンパク質に内包され、色素タンパク質複合体を形成する。色素分子は中性分子であるため基底状態にある間はお互いに何もすることがないが、いったん、どこかの色素が電子励起されるとその電子状態の変化が近隣の基底状態にある色素の電子との相互作用を誘起し、電子励起エネルギーが飛び移ることになる。この相互作用が比較的強い場合には、複数の色素分子の励起状態の重ね合わせ状態、すなわち一つの電子励起が複数の色素分子

に跨った量子力学的非局在化状態が現 れる。一方で、タンパク質に内包され る色素分子の電子状態は周囲のアミノ 酸残基との静電相互作用により変化し、 またそれらの運動により色素分子の電 子状態も動的に揺らぐ。この電子状態 の動的な揺らぎは、電子励起の量子力 学的非局在化状態を破壊し、電子励起 を一つの分子だけに局在させようとす る。光合成タンパク質内におけるエネ ルギー移動の様相は、これら二つの相 反する性質の競合が決めていると言っ てよい。我々は、電子状態の動的揺ら ぎの情報が実験的に得られる3-Pulse Photon Echo Peak Shift のデータから、 揺らぎの時間スケールがエネルギー移 動のそれと同程度であることを見出し、 それを理論モデルに取り込んだ。その 結果、天然の光合成エネルギー移動は 量子的性質の維持と崩壊の絶妙なバラ ンスを利用して、その速度を最適化し ていることを見出し(図2)、光合成初 期過程の物理化学・生物物理学研究に 大きなインパクトを与えることになっ た[4]。

同種のファイン・バランスは、緑色 植物の光合成のエネルギー変換のトリ ガーとなる反応中心における初期電荷 分離過程でもみられる。図1に示した 色素タンパク質複合体は、緑色植物な どで水を分解し酸素を発生させること で知られる光化学系Ⅱ反応中心である が、そこでの初期電荷分離の様態は先 行研究に十分な蓄積のある紅色細菌の それとは大きく異なることが、この20 年で明らかになってきた。紅色細菌の 反応中心における初期電荷分離は、ス ペシャルペアと呼ばれる2つのクロロ フィル(図2では P_{D1} と P_{D2} に相当)か ら数ピコ秒の時定数で起こることが知 られている。しかし、植物などの光 化学系Ⅱではスペシャルペアの隣にあ

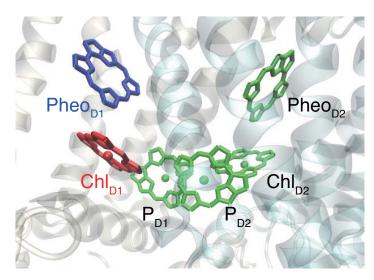


図1 光化学系||の反応中心タンパク質における色素分子(クロロフィル、フェオフィチン)。緑色植物の光合成は、太陽光を吸収することで得た電子エネルギーが光化学系||反応中心において電荷分離反応を引き起こすことで始まる。

るアクセサリ・クロロフィル(図2の Chl_{D1})から1桁速い数百フェムト秒 の時間スケールで電荷分離が起こるこ とが複数の実験により示唆されている。 身近にある緑色植物の光合成の理解が 意外と進んでいないというのは驚きで ある。我々はその物理的機構を明らか にしようと、散逸系の量子ダイナミク スの観点から解析を試みている。我々 の理論モデルが明らかにしたことは、 光励起した直後のアクセサリ・クロロ フィル(Chl*)がすでに電荷分離した 状態(ChI++Pheo-)と量子力学的重ね 合わせ状態 (exciton-charge-transfer state) を作っているため、実質的に必 要なプロセスは、重ね合わせ状態を破 壊しながら分離した電荷にマッチする ようタンパク質が緩和するだけという ことである。さらに分子内振動の寄与 などを取り込むことで、数百フェムト 秒の時定数、電荷を持つことで必然的 に生じてしまう大きなスタティック・ ディスオーダーや温度変化に対する頑 健性など、複数の実験データを統一的

に説明することに成功しつつある^[5]。

量子力学的効果の維持と崩壊 が生み出す機能

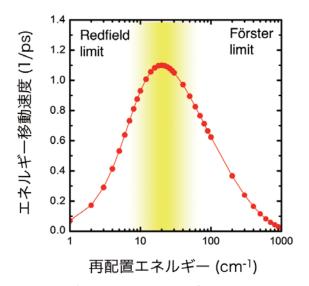
生体分子系や物質分子系に関わらず、素朴に不思議に思うのは、それほど大きなエネルギーのやり取りを行うこともなく動的過程が一方向的に起こり得るのは何故だろう?という問題である。このような素朴な問題意識を持ちながら、光合成系など生体分子系におけるエネルギー・電荷移動のダイナミクス理論の蓄積に基づいて物質系における動的過程の研究へと展開を試みている。

例えば、有機太陽電池系では、有機物質の低誘電率ゆえに電子・正孔対が束縛状態から電荷分離を起こすのに必要なエネルギーが室温の熱エネルギーよりも遥かに大きくなるため、いったん分離した電荷が再結合すること無く高速かつ長距離に渡る電荷分離が可能となる物理機構については未解明な点が多い。本研究では、有機物質における電子フォノン相互作用による小ポー

ラロン形成および移動電荷の量子非局 在化状態とそのデコヒーレンスとの競 合に着目し、電荷の輸送ダイナミクス と小ポーラロン形成のダイナミクスを 同時に正しく記述する量子ダイナミク ス計算を行った。その結果、小ポーラ ロン形成過程が有限の時間をかけて「超 高速電荷移動を可能とする電荷の量子 非局在化状態」のデコヒーレンスを引 き起こし、電荷移動を遅いインコヒー レントな過程へと転移させた結果とし て電荷再結合を遅らせるという「量子 古典ラチェット機構」が発現し得るこ とを示した^[6] (図3)。実際にそんな ことが起こっているのかどうかは、実 験による検証を待つしかないが、量子 力学的効果の維持と崩壊が生み出すー 方向的な動的振る舞いのモデルとして、 興味深い現象であるように思う。

おわりに

本稿では、分子科学における量子と 古典のはざまが重要となる話題として、 光合成や太陽電池系など光照射によっ



タンパク質が誘起する色素の電子エネルギーの揺らぎの大きさの目安

図2 色素分子とタンパク質の相互作用強度の関数としてプロットした電子エネルギー移動の速度。 量子力学による非局在化効果(左側)とタンパク質が色素の電子状態に誘起する揺らぎによる 局在化効果(右側)の間が上手くバランスした領域に、自然の光合成が対応する。

分子科学の最先端

て誘起される量子ダイナミクスを取り上げた。これらの問題は、研究開始時に考えていた以上に奥の深い、また広がりのあるサブジェクトで、随分と楽しんでいる。

分子系と光の相互作用を考えていると、ふと、実験室におけるレーザー光と自然界における太陽光の違いについて気になり始める。光の性質について考えていると、量子もつれ光子対など非古典光は分子系とどんなふうに相互作用するのだろう、これまでの計測技術を補完するような何かが無いものか?などと量子技術に想いを馳せてみたくなる[7]。

違う方向では、数年前から"逃げ出

すことのできない植物"がもつ自己防 衛の分子機構について興味を抱き続け ている。これまでは、散逸系の量子ダ イナミクスの観点から、光合成系がも つ卓越した効率の物理機構を理解しよ うとタンパク質内におけるエネルギー 移動や電荷分離過程を詳細に解析して きた。しかし、強光下に曝された光合 成生物は光合成機能を止めるという高 効率とは真逆な機構を持つ。遅々とし て前進しないプロジェクトではあるが、 何とか分子システムに内在する秘密を 暴き出そうと昨年から Human Frontier Science Program支援のもと日米英で 実験・理論の合同チームを組んで奮闘 しているところである。

本稿で紹介した研究は、分子科学研究所のNguyen Thanh Phuc助教、藤橋裕太博士、加藤彰人博士、琉球大学の東雅大博士、マサチューセッツ工科大学Gabriela Schlau-Cohen博士、カリフォルニア大学バーレクレー校Graham Fleming教授との共同研究による成果である。また、研究遂行にあたっては日本学術振興会および分子科学研究所からご支援をいただいた。この場を借りまして、厚く御礼申し上げます。

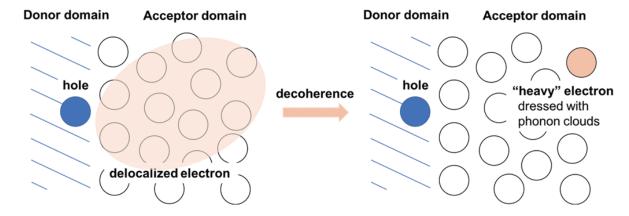


図3電子フォノン相互作用による小ポーラロン形成過程が有限の時間をかけて「超高速電荷移動を可能とする電荷の量子非局在化状態」のデコヒーレンスを引き起こし、電荷移動を遅いインコヒーレントな過程へと転移させた結果として電荷再結合を遅らせる。

参考文献

- [1] W. H. Miller, J. Chem. Phys. 63, 1166-1172 (1975).
- [2] 佐藤文隆「アインシュタインの反乱と量子コンピュータ」(京都大学出版会, 2009)
- [3] G. D. Scholes et al, *Nature* **543**, 647-656 (2017).
- [4] A. Ishizaki & G. R. Fleming, J. Chem. Phys. 130, 234111 (2009).
- [5] Y. Fujihashi, M. Higashi & A. Ishizaki, J. Phys. Chem. Lett. 9, 4921-4929 (2018).
- [6] A. Kato & A. Ishizaki, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 026001 (2018).
- [7] N. T. Phuc & A. Ishizaki, J. Phys. Chem. Lett. 9, 1243-1248 (2018).