

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：32607

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04575

研究課題名(和文)量子ナノ構造による高速エネルギー移動理論と量子ナノアンテナへの応用

研究課題名(英文) Theory of fast energy transfer using quantum nano structures and its application to quantum nano antenna

研究代表者

岡 寿樹 (Oka, Hisaki)

北里大学・理学部・教授

研究者番号：00508806

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：光励起エネルギー移動は近接した粒子間においてドナーにより吸収された光エネルギーがアクセプターへと移動する現象であり、特に光合成においては重要な素過程の一つとして知られている。自然界の光合成細菌における集光アンテナ(LH)では、LHを構成する色素分子が環状に並んだ円環構造を形成することで、高速なエネルギー移動を実現していることが知られているが、構造的なゆらぎの取り扱いがナノ構造によるLHのデバイス化を阻んできた。本研究では、人工ナノ構造を用いてこの円環構造を模倣し、高速なエネルギー移動を実現するためのデバイス指標を与え、「構造的なゆらぎ」がなくても高速エネルギー移動が生じる事を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の人工光合成のエネルギー移動研究は、分子置換や構造制御などがメインである。例えば人工光合成にみられる葉緑素(クロロフィル)を安価な人工ポルフィリンで置き換える研究がこれにあたる。これまでも円環構造を模倣した研究は数多く存在するが、本研究成果にある「量子準位内における機能分担」に高速化の実現は、我々の知る限り無く、高い学術的意義を持つといえる。更に本研究成果は量子コヒーレンスや量子もつれを用いた様々な量子ネットワーク系、例えば、現在注目を集めている量子ニューロモーフィックなどへの波及効果も期待できる。このように応用の波及性の広さからも本研究は社会的意義が高いといえる。

研究成果の概要(英文)：Light-harvesting energy transfer is the process in which the photon absorbed by a donor is transferred to an acceptor, and is an important basic process in photosynthetic systems. In natural light-harvesting system (LH) of photosynthetic bacteria, it is well known that the LHs are arranged in the form of a circular structure and achieve an efficient energy transfer of absorbed light energy. In this project, we establish a theory to mimic efficient and rapid energy transfer realized in natural photosynthetic systems by utilizing the optical nano-devices. We show that a rapid energy transfer can be achieved utilizing nano-devices without structural fluctuation, which is considered to be essential to natural photosynthetic system and prevent us from device application utilizing nano-structures.

研究分野：量子光学

キーワード：エネルギー移動 量子コヒーレンス ナノアンテナ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光励起エネルギー移動は、近接した粒子間においてドナーにより吸収された光エネルギーがアクセプターへと移動する現象であり、光合成や太陽電池における重要な素過程の一つである。特に自然界の光合成細菌における集光アンテナ(LH)では、LHを構成する色素分子が環状に並んだ円環構造を形成し、高速なエネルギー移動を実現することが知られている。そのエネルギー移動時間は短いものでは約1psであり、量子ドット(~100ps)と比較すると文字通り桁違いに速く、慣習的なFörster型エネルギー移動理論では全く説明ができない。

近年、この光合成系におけるエネルギー移動には、量子コヒーレンスや量子もつれといった量子効果が寄与する可能性が議論され、量子生命科学の格好の研究対象として注目を集めている。特に上述の高速エネルギー移動は、量子効果を取り入れた拡張Förster理論により説明される。具体的には、色素間相互作用により形成されたフレネル励起子が円環構造上に非局在化し、光学禁制準位を含めた全励起子準位間で協同的にエネルギー移動が生じることで高速化が実現される。これまでに、このような円環構造を人工ナノ構造体で模倣した研究も報告されているが、自然界に見られるような高速エネルギー移動を実現した例はなく、単なる構造の模倣だけでは再現できない物理があると考えられる。

申請者は、光合成系エネルギー移動においてその準位一つ一つを詳細に解析することで、「光吸収に寄与する準位」と「高速エネルギーに寄与する準位」に上手く機能分担されていることを明らかにした。具体的には、光子は励起子準位のエネルギーの低い光学許容準位で吸収され(図1①)、熱ポンピングによりエネルギーの高い励起子準位の光学禁制準位帯へ励起される(図1②)。この禁制準位帯では運動量の大きな励起子が存在し、回転方向(±)を反転させながらスムーズに円環構造を波状伝搬し高速エネルギー移動を実現する(図1③)。興味深いのはこの高速励起子への熱ポンピング②は常温においてのみ効率良く機能する点である。更に円環LH間の励起子移動は、円環構造のどの接点でも起こるため、空間ゆらぎにも強いロバスト性を示すことが理論的に示されており、自然界の光合成系が自身を取り巻く環境に如何に上手く適応しているかを示す結果ともいえる。

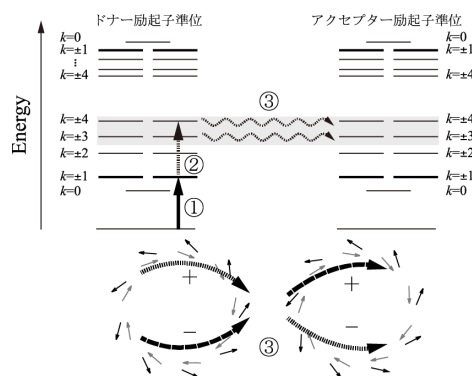


図1. 機能分担の概念図

このように拡張Förster理論の更なる詳細な解析により、光合成系エネルギー移動は「光吸収準位」と「エネルギー移動準位」を量子エネルギー準位において上手く機能分担させて、高速化と効率化を実現していることが分かる。この機能分担は、構成要素の対称性とそれにより形成される量子準位によって特徴付けられるため、構成要素の物性を選ばない。つまり量子効果を引き起こす量子ナノ構造体であれば同様のメカニズムを獲得できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、量子ナノ構造を用いて光合成系LHの円環構造を模倣し、適切なデバイスデザインで励起子準位を制御することで、光合成系LHを超える量子ナノアンテナを構築するためのデバイス指標を与えることである。量子ドット、金属ナノ構造、超伝導ナノ微粒子(cooper pair boxやSQUID)など工学応用度の高い量子ナノ構造体に対して解析を行い、最適なデバイスパラメータの選定を目指す。更に量子ナノアンテナのネットワーク化に取り組み、空間的な広域伝搬特も加味した高速、広域かつ高効率なエネルギー伝搬を実現する量子ナノアンテナネットワークの構築を目指す。

3. 研究の方法

本研究の対象は、自然界光合成細菌LHの円環構造を模倣した量子ナノアンテナの構築であり、少なくとも量子ナノ構造に最適なマテリアル、そのサイズや形状、構成要素の数と配置法等を明らかにしなければならない。本研究では解析を少しでも単純化するために、最も詳細に研究されている紅色光合成細菌の一つRhodospirillum rubrumの円環構造にその対象を限定する。長年培

われた研究成果から、その LH の色素分子は以下の条件下で簡単にモデル化できることが知られており、その妥当性も十分に立証されている：

- 各色素 n は特定の周波数の光のみ吸収 \Rightarrow 2 準位近似が可能: $\hat{H} = \sum_n \omega_n |n\rangle\langle n|$
- フレンケル励起子を形成 \Rightarrow Hopping 相互作用モデル: $\hat{H}_{int} = \sum g_{m,n} (|m\rangle\langle n| + |n\rangle\langle m|)$
- 2 光子吸収は無視できる \Rightarrow 1 励起子近似が可能 (励起子間相互作用は無視)

以上の仮定から、2 準位系での近似が可能ならば全ての量子ナノ構造が有力候補となり得ることがわかる。一方で、色素数 n については、 C_8 もしくは C_9 回転対称性を有した構造しか自然界には存在しない。しかし、量子ナノ構造ではサイズや形状、特に金属ナノ構造においては外部環境 (環境の誘電率等) にも鋭敏であり、量子ナノアンテナの最適化は色素分子よりも自由度が遙かに多く複雑になる。そこで本研究では

- 単一量子ナノアンテナに対する円環構造エネルギー準位解析
- 2 体間量子ナノアンテナにおけるエネルギー移動の実時間解析
- 多体系ナノアンテナネットワークのエネルギー伝搬における広域化の解析

の3つテーマを掲げ、解析対象を徐々に拡大し (1 体 \rightarrow 2 体 \rightarrow 多体)、最適条件を段階的に明らかにする。

4. 研究成果

図2に解析結果の一例を示す。2 体間量子ナノアンテナにおける各励起子準位間相互作用エネルギー g をアンテナ間距離 $R = 9.0\text{nm}$, 7.5nm , 6.5nm に対してそれぞれプロットしたものである。 k_{AL} , k_{AU} はそれぞれ下枝, 上枝励起子の量子数であり、添え字の A および D はそれぞれアクセプターおよびドナーを示す。 g は R が大きいほど小さく、また R が小さいほど大きくなる。興味深いのは、 R が大きい時 g はエネルギーの低い励起子状態間で大きくなり、アンテナ間距離を小さくすると g の大きい (高速エネルギー移動を実現する) 励起子はバンド構造の上端に移動し、エネルギーの吸収とエネルギー移動の機能分離が生じ、高速エネルギー移動が実現される点である。

図3はアンテナ間距離、 $R = 9.0\text{nm}$, 7.5nm , 6.5nm に対するエネルギー移動時定数の温度依存性に関する結果である。 $R = 9.0\text{nm}$ の時は、エネルギー移動の時定数は $\sim 1000\text{ps}$ であり、 100K 近傍で最もエネルギー移動が速くなることが分かる。 $R = 7.5\text{nm}$ にアンテナ間距離が縮まると、エネルギー移動の時定数は 100ps と1桁程度速くなり、 200K 近傍で最もエネルギー移動が効率化される。更に $R = 6.5\text{nm}$ までアンテナ間距離が近づくと、エネルギー移動の時定数は 10ps 以下となり、 300K 近傍で最もエネルギー移動が速くなることが示される。このようにエネルギー移動の効率化は、アンテナ間距離、高速エネルギー移動を担う励起子準位に位置、温度に対して最適条件があり、高速エネルギー移動の実現には綿密なデバイスデザインが求められることが解析結果から分かる。

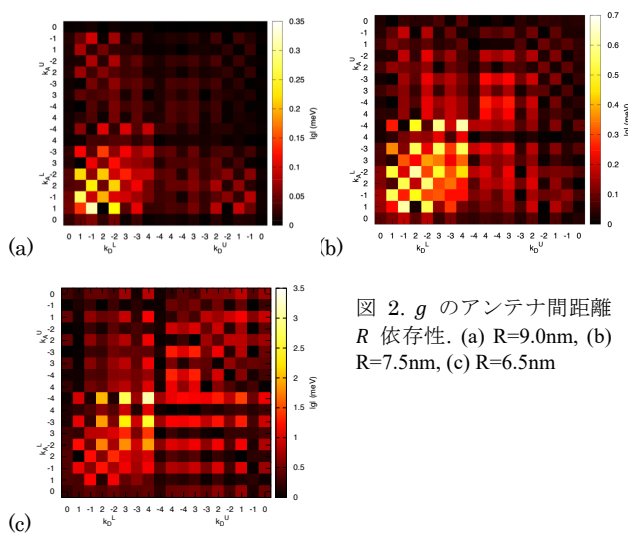


図 2. g のアンテナ間距離 R 依存性. (a) $R=9.0\text{nm}$, (b) $R=7.5\text{nm}$, (c) $R=6.5\text{nm}$

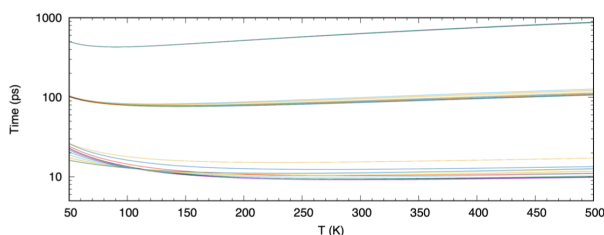


図 3. エネルギー移動時定数 τ の温度 T 依存性. (a) $R=9.0\text{nm}$, (b) $R=7.5\text{nm}$, (c) $R=6.5\text{nm}$.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Oka Hisaki	4. 巻 259
2. 論文標題 Functional Separation of Energy Transfer and Photon Absorption of Excitons Formed in Circular Nanoantennae	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2200206 ~ 2200206
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssb.202200206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 斉藤裕奎, 岡 寿樹
2. 発表標題 デコヒーレンス下におけるコヒーレント制御の最適化の理論解析
3. 学会等名 応用物理学会 第83回応用物理学会秋季学術講演会 東北大学川内北キャンパス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平島 駿一, 新保 一成, 岡 寿樹, 大平 泰生
2. 発表標題 アゾ微粒子を用いたマイクロ液滴の動的・光変形過程の評価
3. 学会等名 応用物理学会 第83回応用物理学会秋季学術講演会 東北大学川内北キャンパス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山根秀勝, 余越伸彦, 石原一, 岡 寿樹
2. 発表標題 金属ナノ構造近傍のsuperchiral fieldによる単一キラル分子のエナンチオ選択的な光圧捕捉の理論
3. 学会等名 日本物理学会2022年第77回年次大会 ONLINE開催
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山根秀勝, 余越伸彦, 岡寿樹, 石原一
2. 発表標題 局在プラズモン場と相互作用する単一分子に働く光圧の定量的理論解析
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会 ONLINE開催
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中井 優太, 新保一成, 岡 寿樹, 大平泰生
2. 発表標題 ナノサイズ化したアゾベンゼンポリマー微粒子の形状の光操作
3. 学会等名 応用物理学会 第82回応用物理学会秋季学術講演会 ONLINE開催
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅川成己, 新保一成, 岡 寿樹, 大平泰生
2. 発表標題 ガラスセル内に架橋したマイクロ液晶柱の光走査
3. 学会等名 応用物理学会 第82回応用物理学会秋季学術講演会 ONLINE開催
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山根秀勝, 余越伸彦, 石原一, 岡寿樹
2. 発表標題 金属ナノ構造近傍のsuperchiral fieldによる単一キララル分子のエナンチオ選択的な光圧捕捉の理論
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山根 秀勝, 余越 伸彦, 石原 一, 岡 寿樹
2. 発表標題 キラル勾配力による単一分子のエナント選択的な光圧捕捉
3. 学会等名 2022年 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡 寿樹, 鹿野 隆介
2. 発表標題 環状集光アンテナ間光励起エネルギー移動における禁制準位間相互作用の全量子論的解析
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関