

光周波数標準、光学時計

現在の時間の国際標準 セシウム原子時計で定義(1967)
9.2GHz(9192631770Hz)のマイクロ波遷移(超微細準位間)

1秒の定義 セシウム133 原子の基底状態の2つの超微細準位間の遷移
に対応する放射の9 192 631 770 周期の継続時間(1967)

マイクロ波の代わりに光を使えば 時間の測定精度は5桁向上
光の周波数は 数百THz

光の周波数をマイクロ波の周波数へ変換する技術が確立、
イオンや中性原子の光学遷移を周波数標準とすることが可能に

2004.3.19 可視光周波数域で1オクターブ以上に渡る“光コム”生成
(規則的に並んだ櫛の歯のようなスペクトルを持った光)
フェムト秒レーザーの応用 10^{-19} の高い精度で周波数を決定

光格子時計

160億年に1秒しか狂わない光格子時計を実現

2014

香取 秀俊

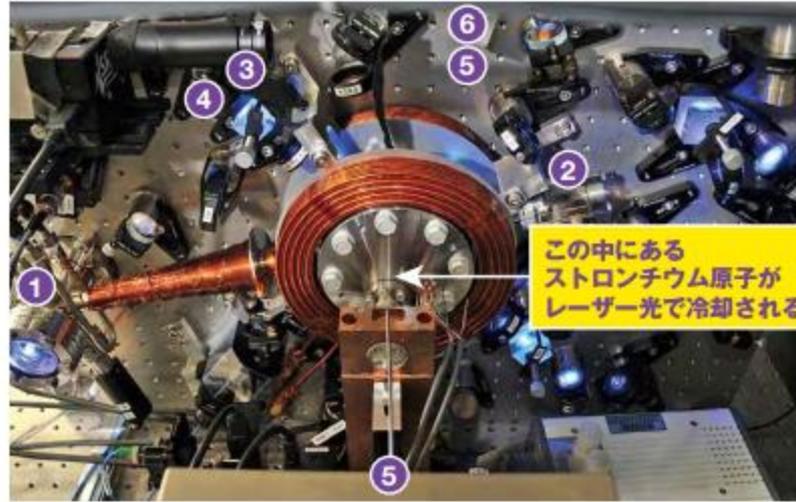
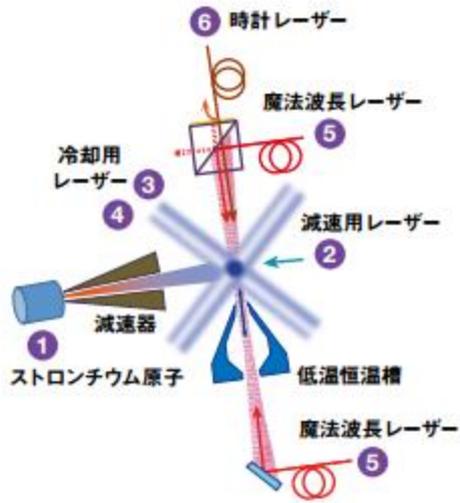


図2 光格子時計による原子の閉じ込めの流れ

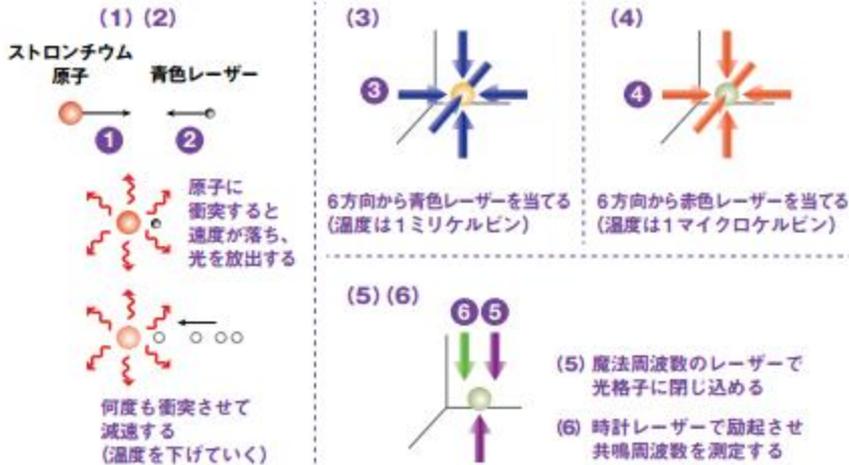
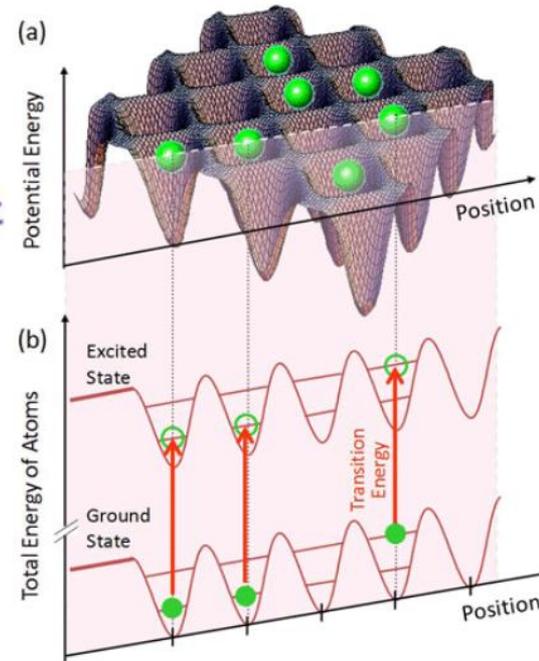
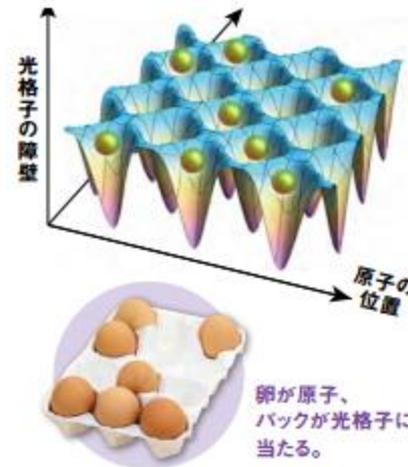


図3 バックに入った卵のように原子を閉じ込める



卵が原子、バックが光格子に当たる。

長さ(1m)の定義

地球の子午線の赤道から北極までの長さの1000万分の1
実際の測量に基づいてメートル原器 (1889)

クリプトン86原子のスペクトル線の波長を用いて定義(1960)

真空中の光の速さをを用いた定義(1983)

1秒の 299 792 458分の1の時間に光が真空中を伝わる行程の長さ
光の速度=定義値299 792 458 m/s

長さの国家標準 「協定世界時に同期した光周波数コム装置」 (2009)

実際の1 mを測定するために、レーザ光の波長を「長さのものさし」として使う。

$$\lambda[\text{m}] = \frac{c[\text{m/s}]}{f[1/\text{s}]}$$

光コムは

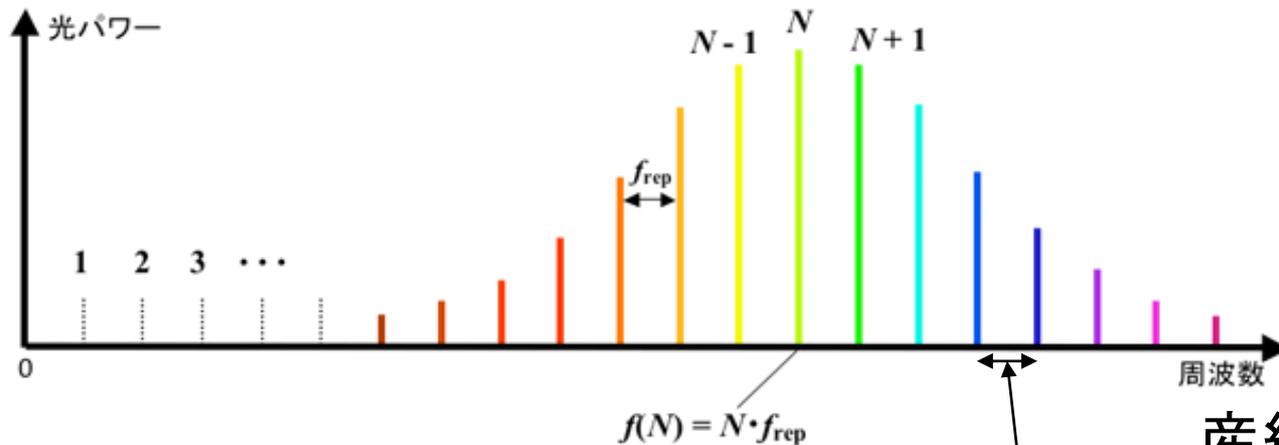
時間の定義に従い正確な光周波数を発生できる「光周波数のものさし」

この装置により正確なレーザ光の波長＝「長さのものさし」を決定

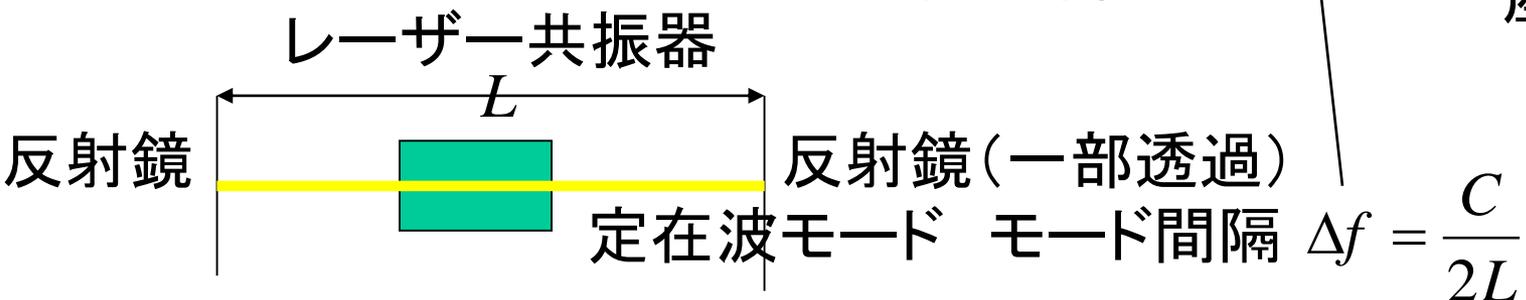
光周波数コム

◆光周波数コム

モード同期レーザーと呼ばれる超短光パルスレーザーから出力される、広帯域かつ楕状のスペクトルを持つ光のこと。モード同期レーザーが発生する超短光パルス列は、光周波数コムの模式図にあるように、繰り返し周波数(f_{rep})で決まる間隔を持った細いスペクトル成分(モード)を持つ。このスペクトルの形状がくし(comb)に似ていることから「光周波数コム(comb)」と呼ばれる。繰り返し周波数 f_{rep} を、協定世界時に同期すれば、光周波数コムを「光周波数のものさし」として用いることができる。[\[参照元へ戻る\]](#)

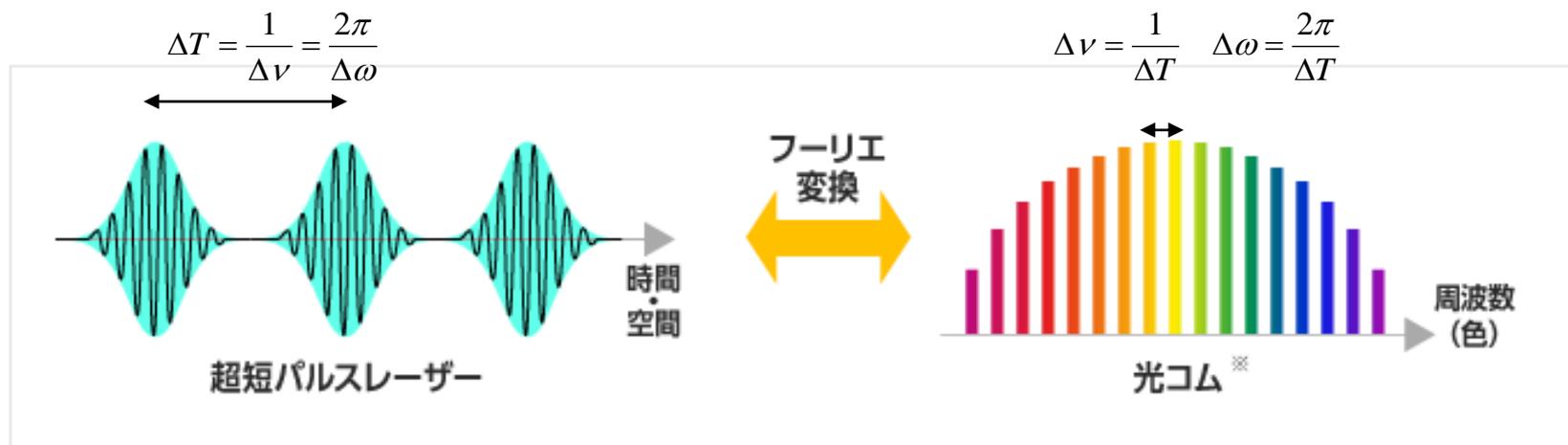


産総研HPより





知的光シンセサイザ技術の研究



美濃島研究室では、超短パルスレーザーと光コムの時間・空間・周波数（色）軸特性を使い尽くして、光を自在に操作する「知的光シンセサイザ」の研究を行い、多次元情報の超精密計測・制御技術の高度実現を目指します。

※コムは櫛のこと。「光のものさし」と呼ばれる櫛状に整列する超精密な光。

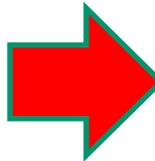
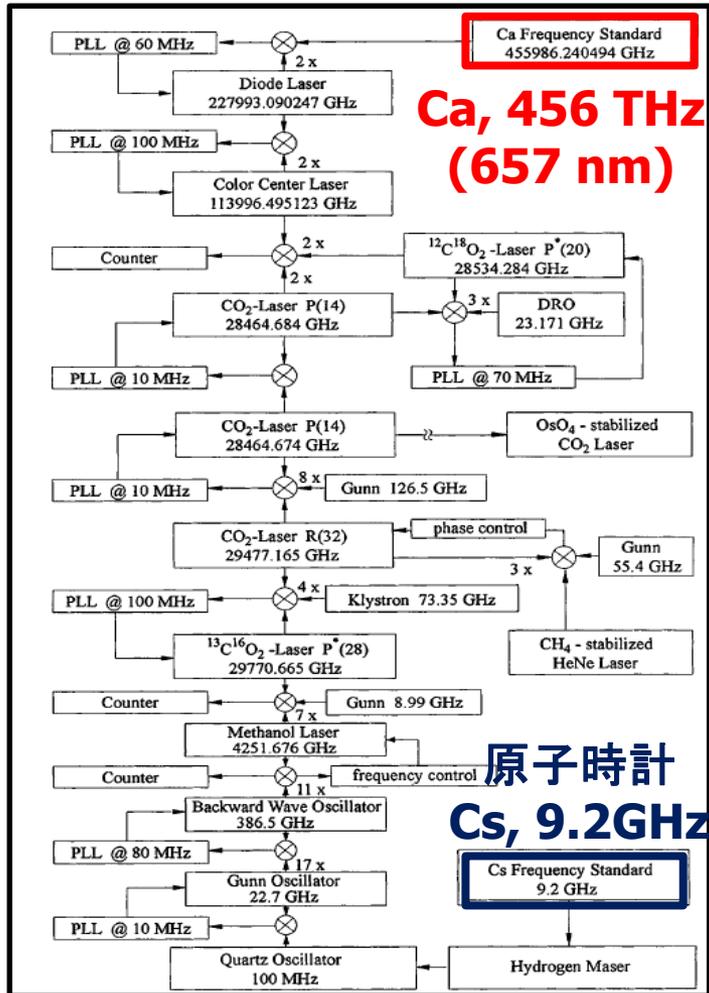


“光コム”は光の世界のイノベーション

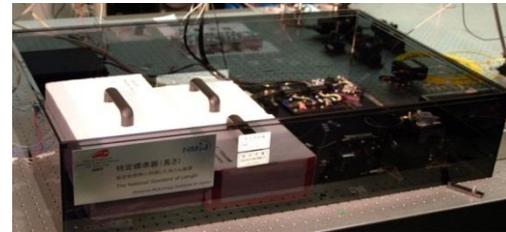
何台もの“連続波レーザー”が必要。
1測定が国家プロジェクト

「メートルの定義の実現」
レーザーの光周波数”絶対”測定が必要

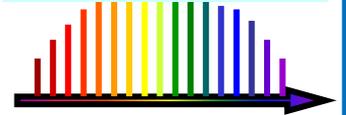
光周波数は大きすぎる&1色ではだめ



“光コム”技術: 1台で任意波長。
大学院生の実験



光コム:
究極の物差し



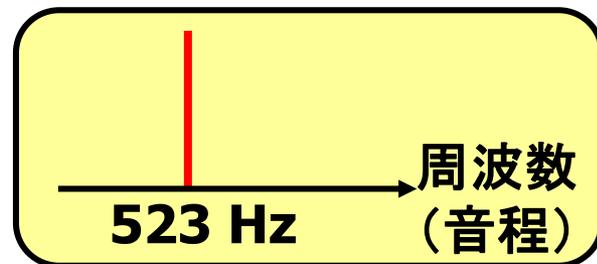
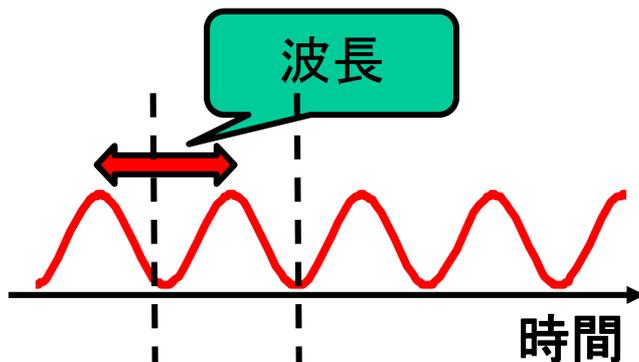
「光の世界のイノベーション」

参考文献:
産総研ボックス「きちんとわかる計量標準」白日社
by Minoshima

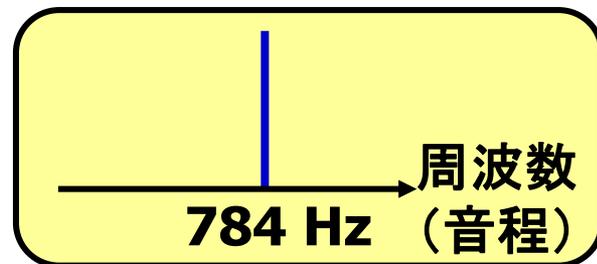
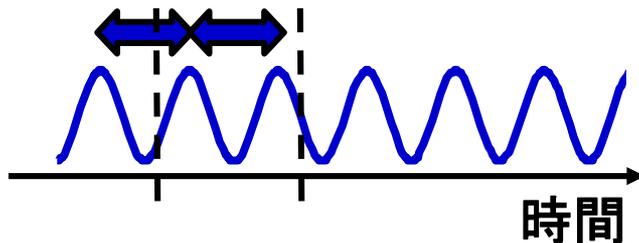
超短パルスレーザーとは？ : 「周波数軸」

音の波(振動)

再生 「ド」
第1の周波数の波

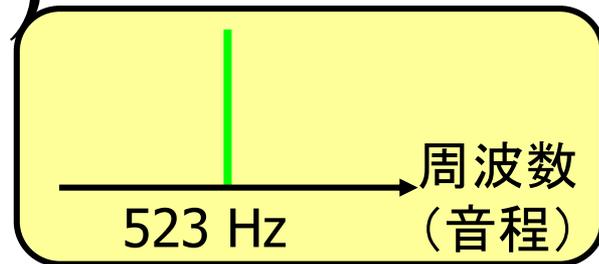
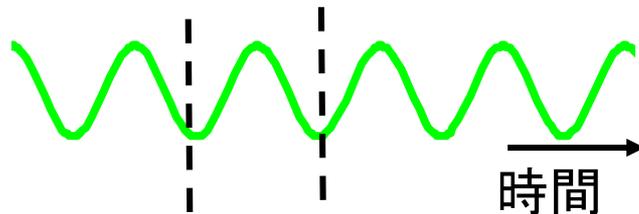


再生 「ソ」
第2の周波数の波

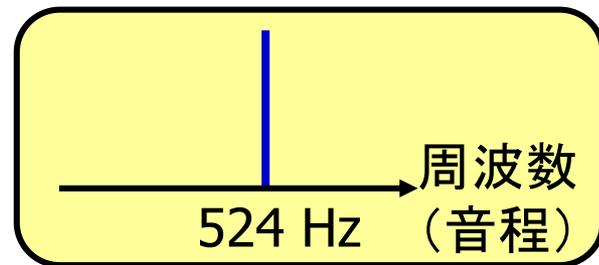
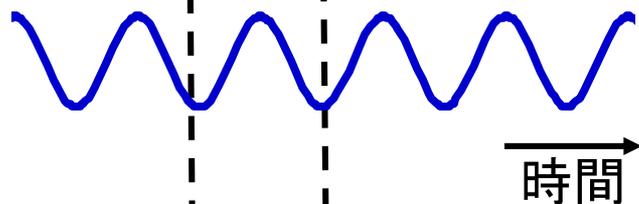


音の波(振動)

再生
第1の周波数の波
523 Hz

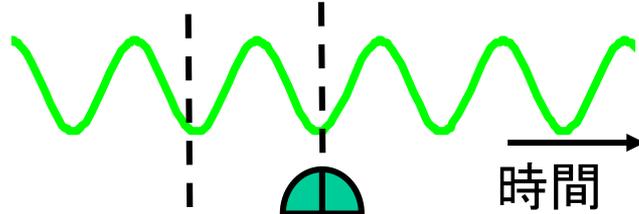


再生
第2の周波数の波
524 Hz

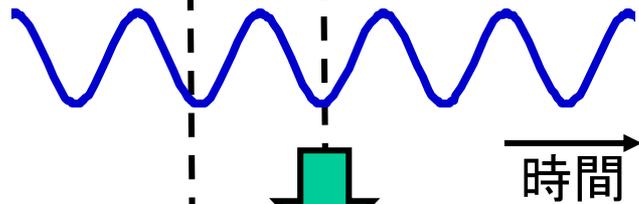


音の波(振動)

第1の周波数の波
523 Hz



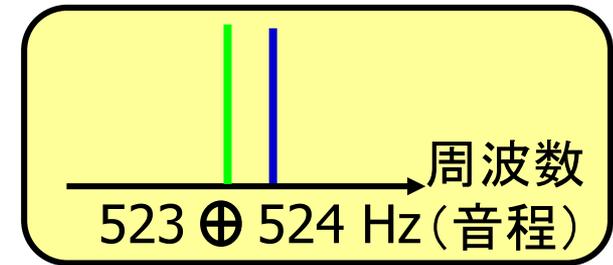
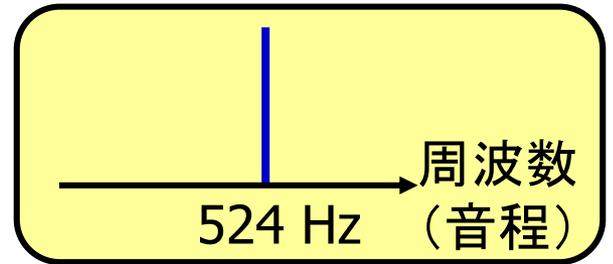
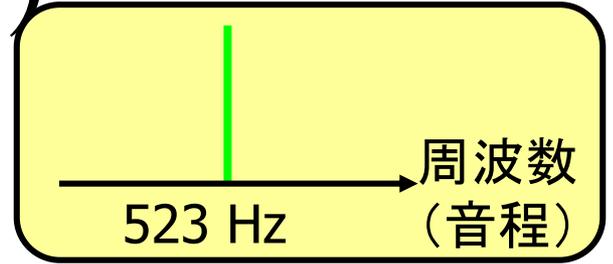
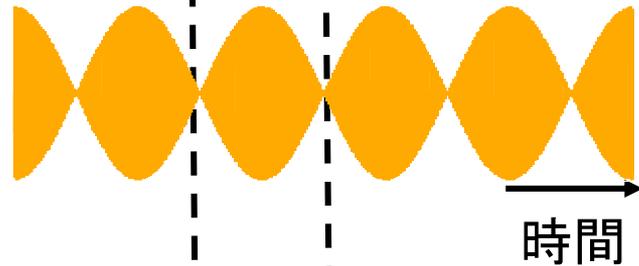
第2の周波数の波
524 Hz



再生

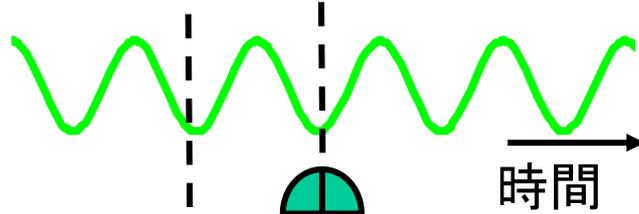


2つの重ね合わせ
 $523 \oplus 524$ Hz

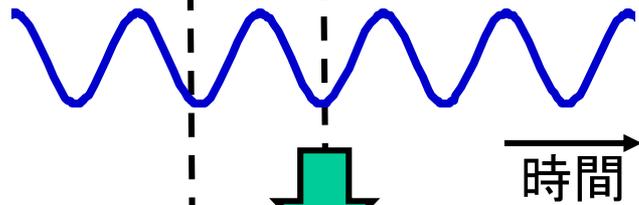


音の波(振動)

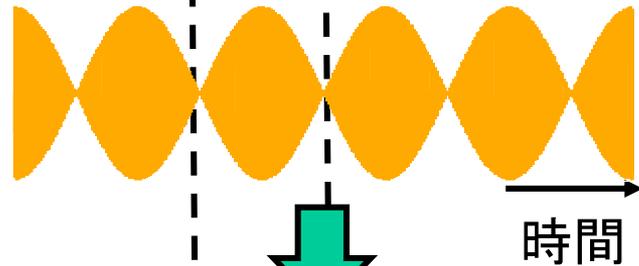
第1の周波数の波
523 Hz



第2の周波数の波
524 Hz



2つの重ね合わせ
 $523 \oplus 524$ Hz

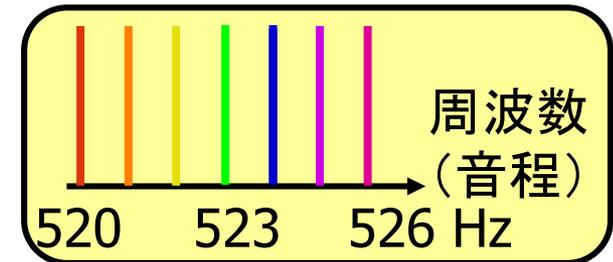
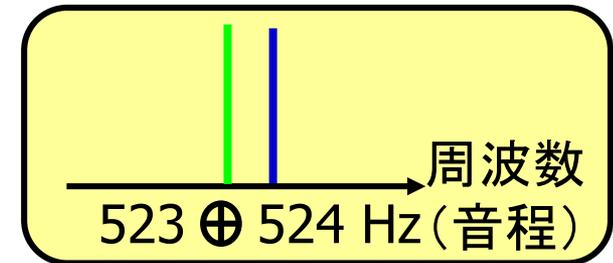
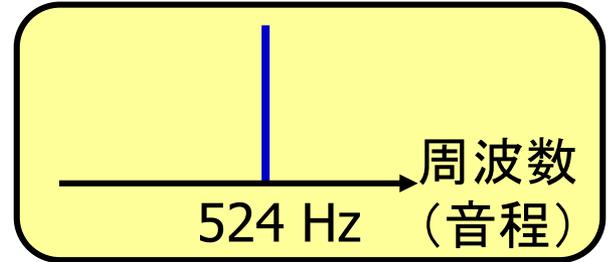
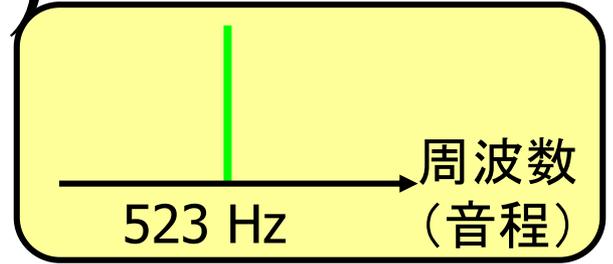
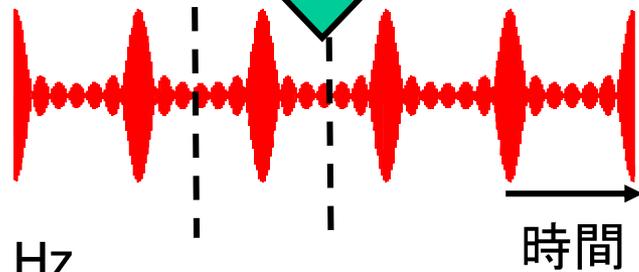


再生

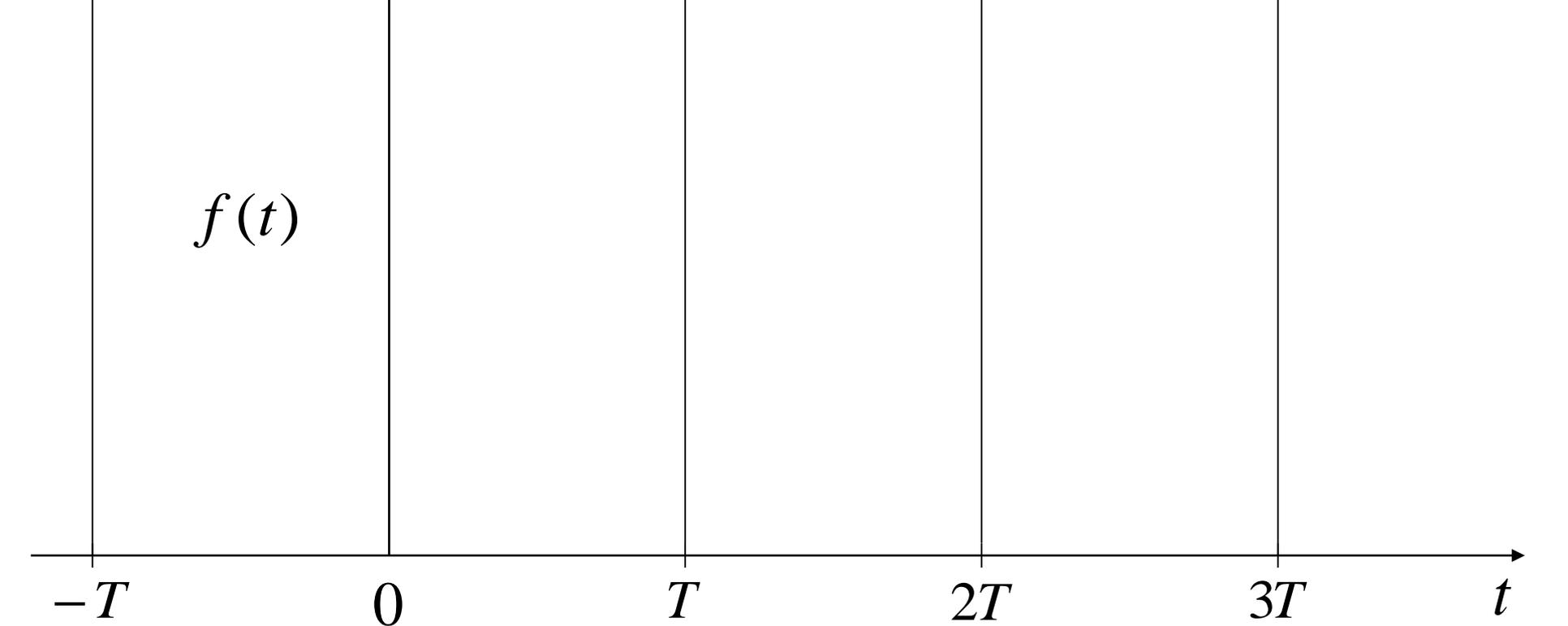


7つの重ね合わせ

$520 \oplus \dots \oplus 523 \dots \oplus 526$ Hz



by Minoshima



$f(t)$

$-T$

0

T

$2T$

$3T$

t

$$F(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(t - mT)$$

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{-i\omega t} dt$$

$$= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - mT) e^{-i\omega t} dt = \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-i\omega mT} = \frac{2\pi}{T} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(\omega - \frac{2\pi}{T}n\right)$$

たたみこみ積分

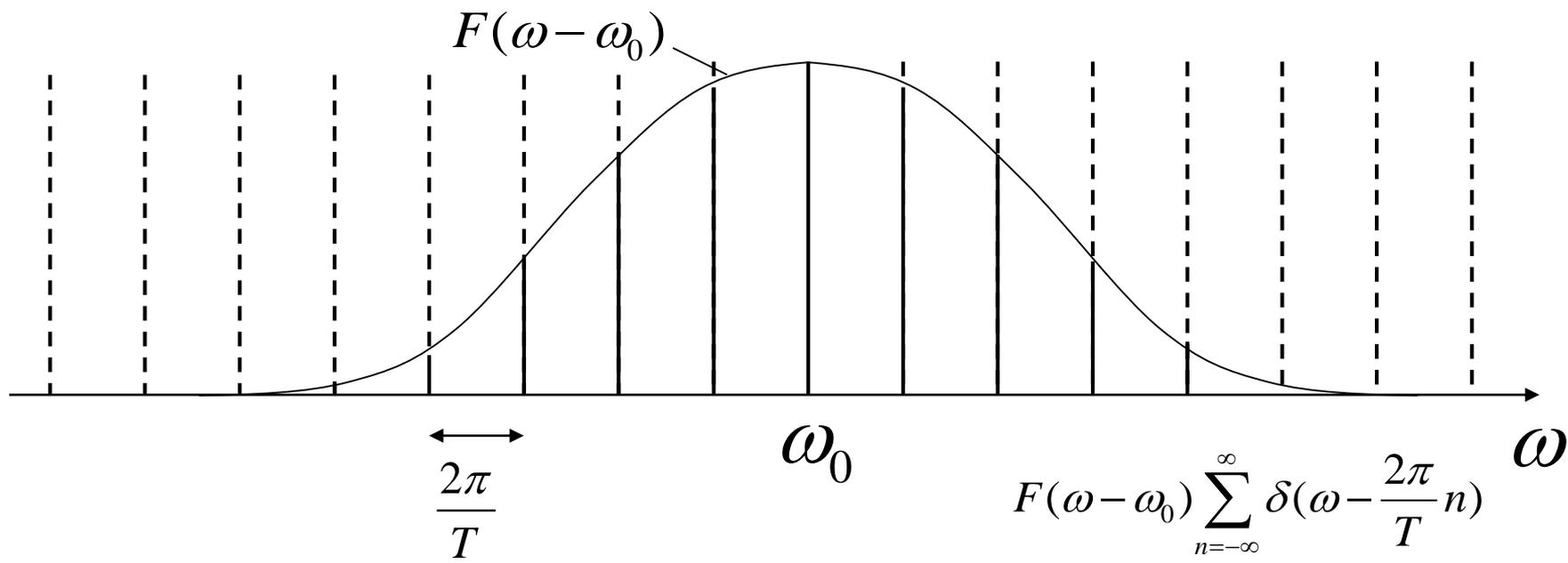
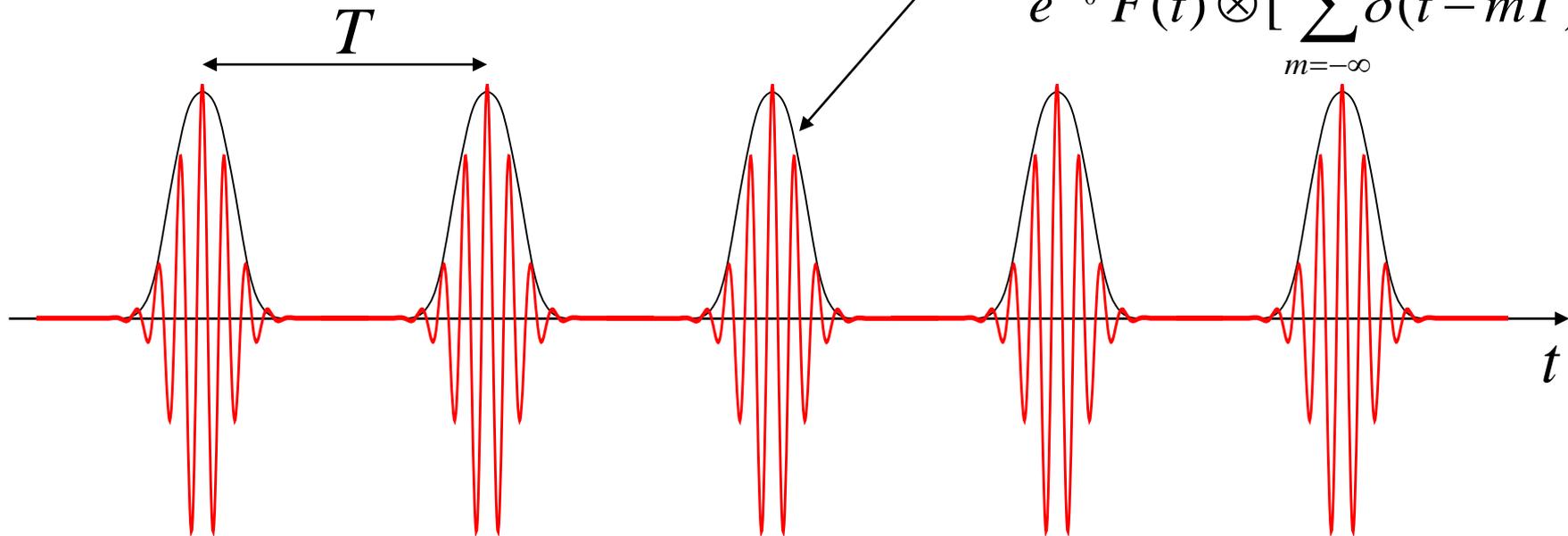
$$f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x')g(x-x')dx'$$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} [f(x) \otimes g(x)]e^{-ikx} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(x')g(x-x')dx' \right] e^{-ikx} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x')g(x-x')e^{-ikx'-ik(x-x')} dx' dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x')e^{-ikx'} dx' \int_{-\infty}^{\infty} g(x-x')e^{-ik(x-x')} dx \\ &= f(k) \int_{-\infty}^{\infty} g(X)e^{-ikX} dX \quad X = x - x' \quad dX = dx \\ &= f(k)g(k)\end{aligned}$$

$$f(x) \otimes g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(k)g(k)e^{ikx} dk$$

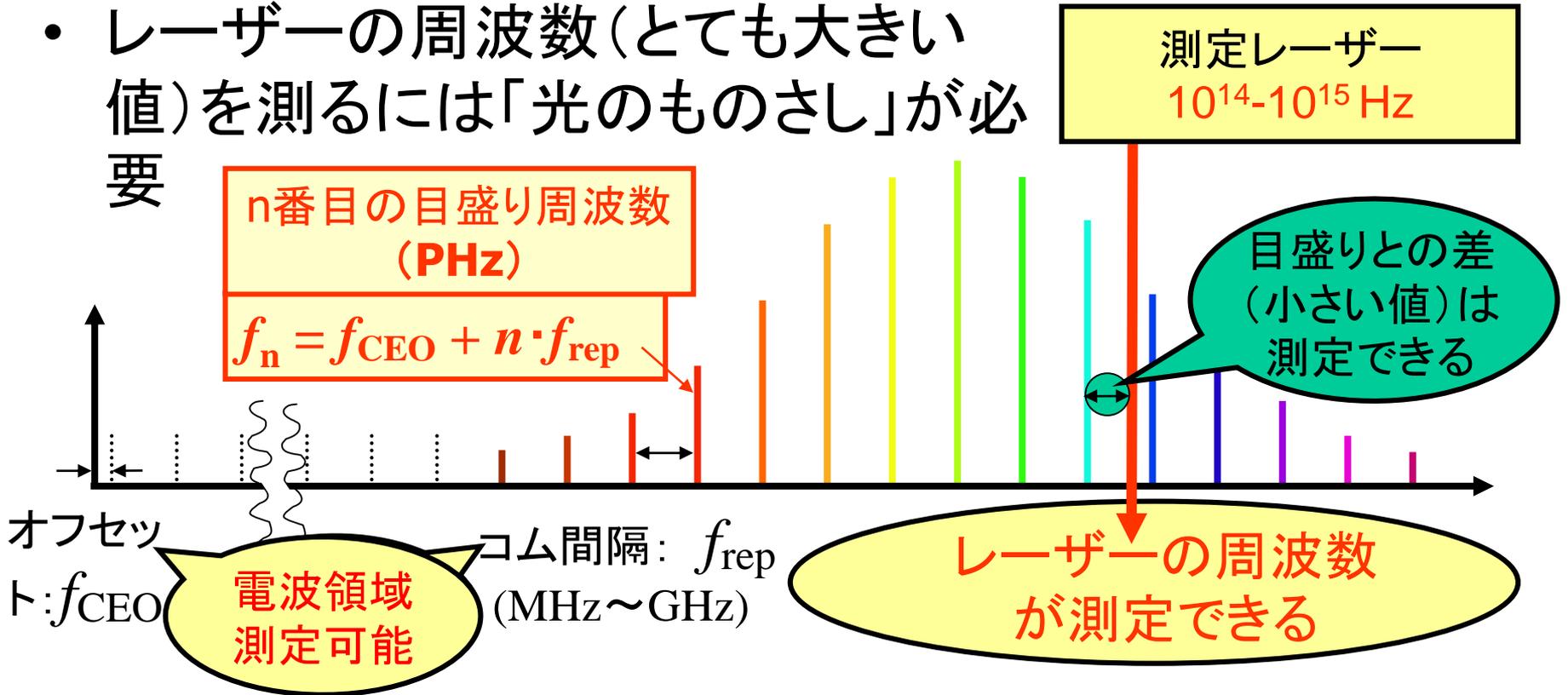
$$\frac{1}{2\pi} \int F(\omega - \omega_0) e^{i\omega t} d\omega = e^{i\omega_0 t} \frac{1}{2\pi} \int F(\omega - \omega_0) e^{i(\omega - \omega_0)t} d\omega = e^{i\omega_0 t} F(t)$$

$$e^{i\omega_0 t} F(t) \otimes \left[\sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(t - mT) \right]$$



光コムは「光のものさし」

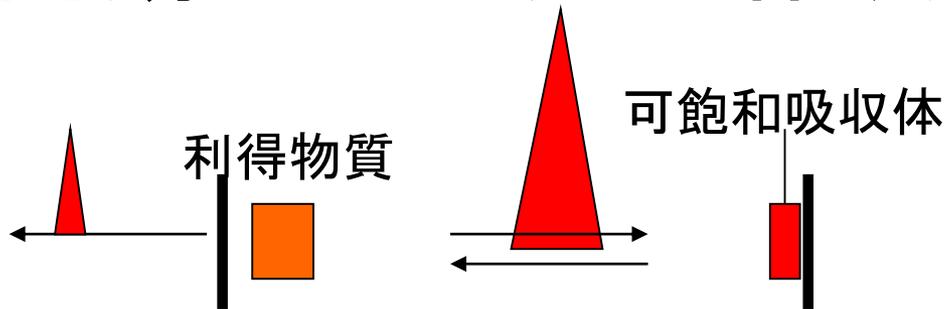
- レーザーの周波数(とても大きい値)を測るには「光のものさし」が必要



1999年に初めて実現。20世紀中には3カ国のみ。独、米、**日**

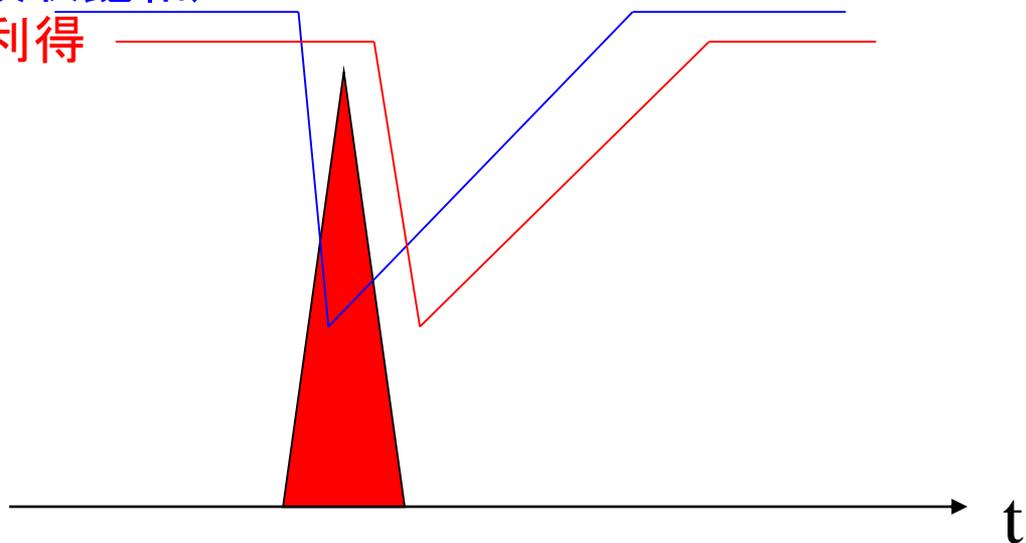
2005年ノーベル物理学賞 T.W. Hänsch (独), J.L. Hall (米)

モード同期パルス列の作り方(受動的)



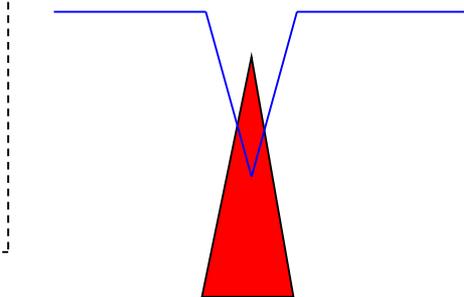
損失(吸収飽和)

利得



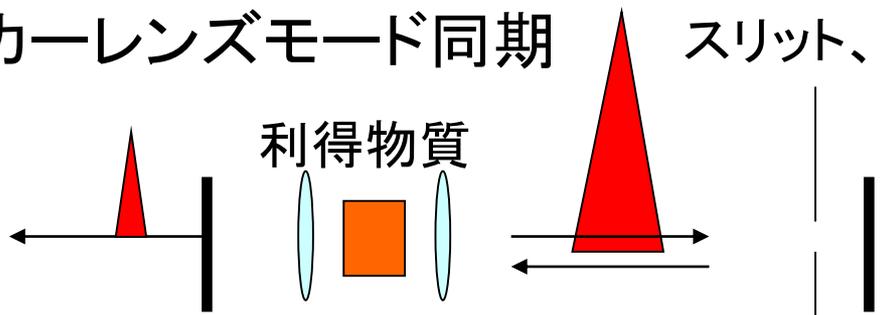
$$\alpha = \alpha_0 - \alpha_2 I$$

損失変調



カーレンズモード同期

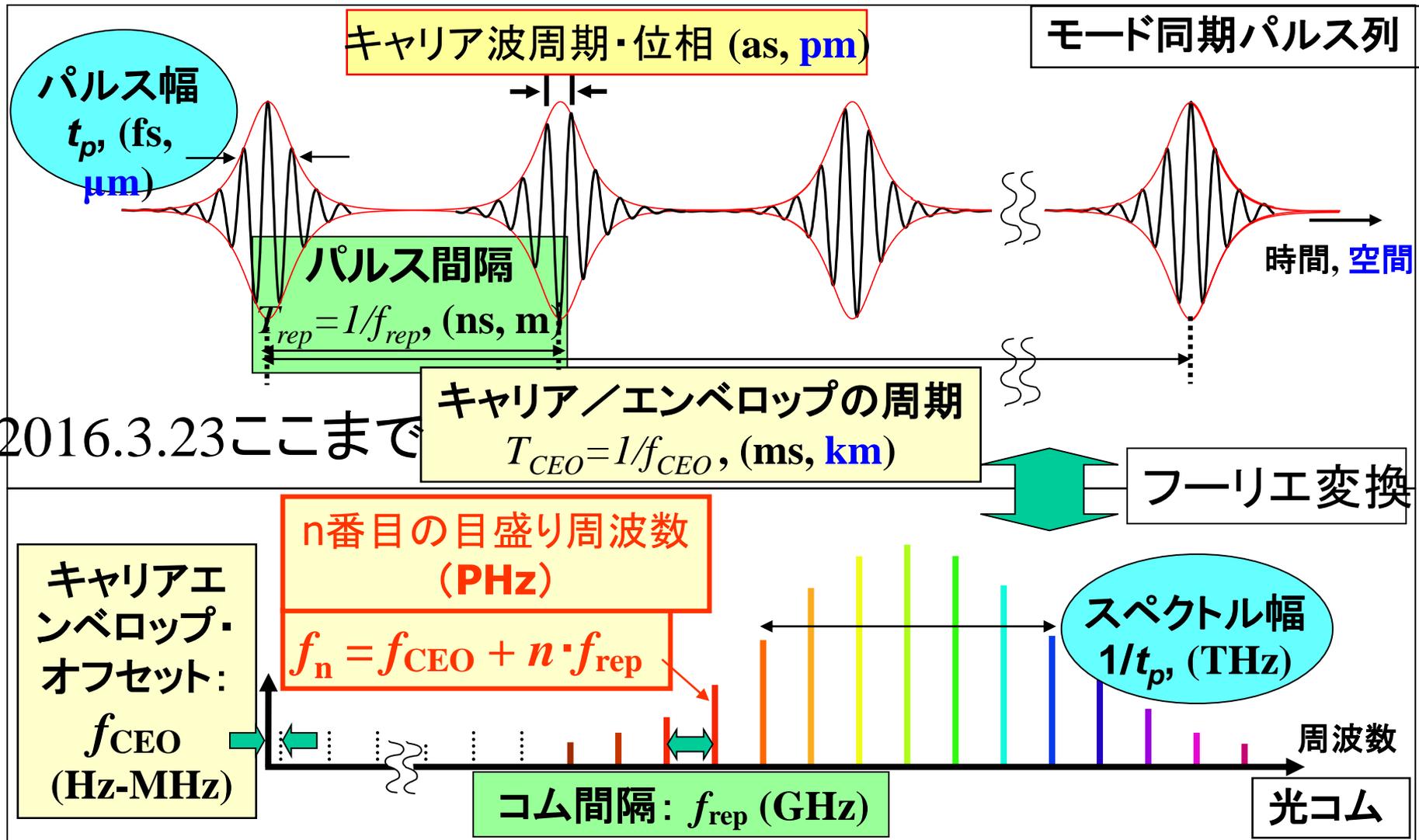
スリット、絞り



I が最大のパルス成分が開口絞りを通過
(実際は集光レンズでなく集光鏡)

$$n = n_0 + n_2 I$$

時間・空間・周波数の多重な基準のコヒーレントリンク (制御性・ダイナミックレンジ)



2016.3.23ここまで

f_{CEO} について (carrier envelop offset frequency)

$$\omega_{\text{CEO}} = 2\pi f_{\text{CEO}}$$

$\omega_{\text{CEO}} = 0$ のとき

$$\omega_n = \frac{2\pi}{T} n$$

$$t_m = mT \quad \omega_n t_m = \frac{2\pi}{T} n \cdot mT = 2\pi nm$$

$\omega_{\text{CEO}} \neq 0$ のとき

$$\omega_n = \frac{2\pi}{T} n + \omega_{\text{CEO}}$$

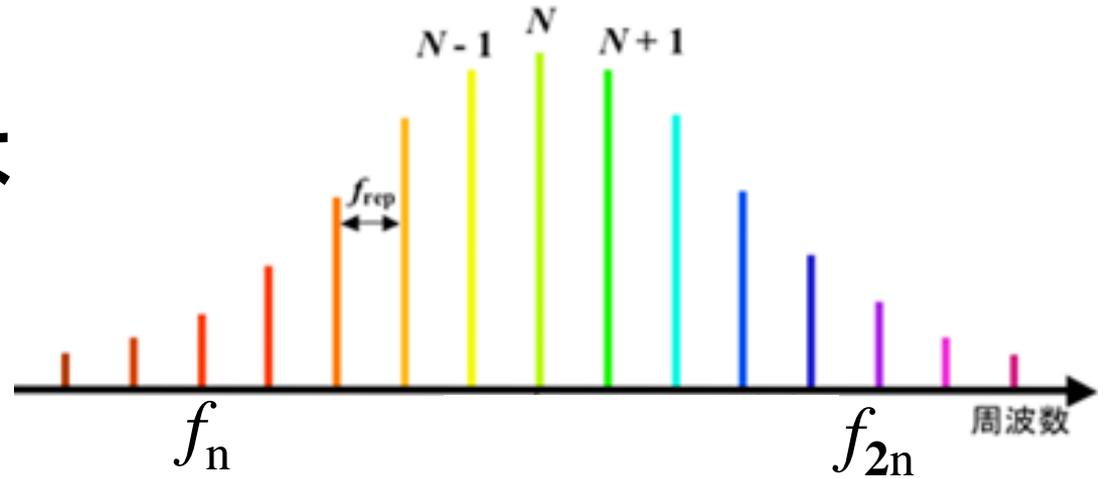
$$t_m = mT \quad \omega_n t_m = \left(\frac{2\pi}{T} n + \omega_{\text{CEO}}\right) \cdot mT = 2\pi nm + m\omega_{\text{CEO}} T$$

パルスごとの位相のずれ $\phi_{\text{CEO}} = \omega_{\text{CEO}} T = 2\pi f_{\text{CEO}} \cdot \frac{1}{f_{\text{rep}}}$

$$f_{\text{CEO}} = \frac{\phi_{\text{CEO}}}{2\pi} f_{\text{rep}}$$

$$f_n = f_{\text{CEO}} + n \cdot f_{\text{rep}}$$

f_{CEO} を知るには



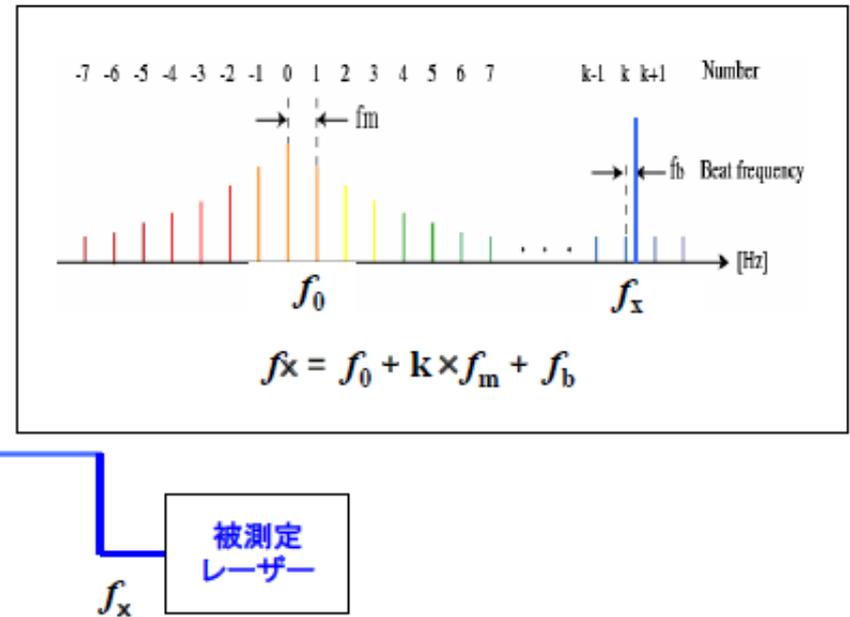
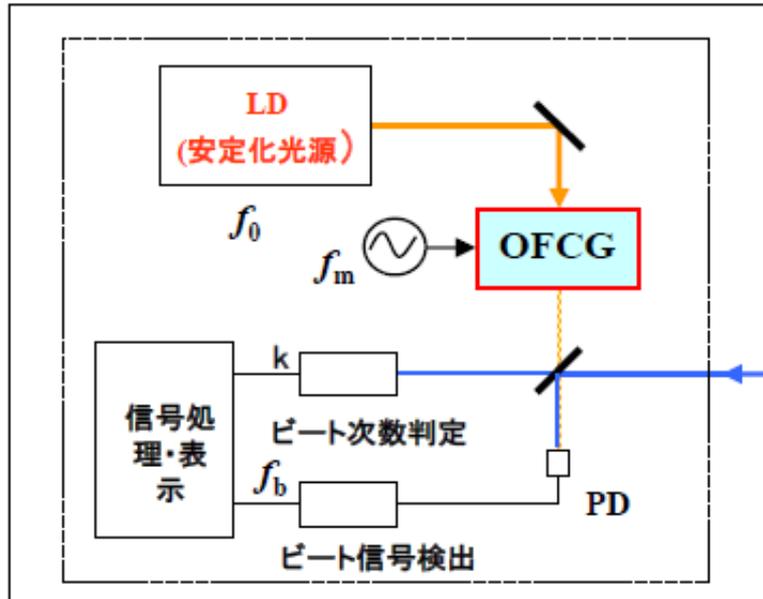
コムが1オクターブ以上に広がっていることを利用

$$2f_n = 2f_{\text{CEO}} + 2n \cdot f_{\text{rep}} \quad (\text{二倍波発生})$$

$$- \quad f_{2n} = f_{\text{CEO}} + 2n \cdot f_{\text{rep}}$$

$$2f_n - f_{2n} = f_{\text{CEO}}$$

◆ 光周波数測定の実験図



◆ 光周波数測定の実験

光周波数が既知 (f_0) の安定化光源の光を、OFCGに入れて光コムを発生させ、光周波数が未知 (f_x) の被測定レーザーと重ね合わせます。重ね合わせますと被測定レーザーに最も近い光コムと干渉しビート信号 (f_b) が発生します。光コムは変調周波数 (f_m) と全く等しい間隔で発生しますので、これらの情報を演算して正確に周波数を測定できます。

株式会社光コム

Tel: 03-5734-2337

Fax: 03-5734-2327

E-mail: info@optocomb.com

URL: www.optocomb.com

Hydrogen Spectroscopy

High Precision Measurements
for Fundamental Physics

1S-2S

1S-3S

1S-2S Spectroscopy

Team

Research

Publications

Positions

1S-3S Spectroscopy

Team

Contact

Hänsch Group Home

Welcome to the hydrogen spectroscopy project

We are part of Prof. T.W. Hänsch's Group and located at the Max-Planck-Institute of Quantum Optics in Garching near Munich, Germany.

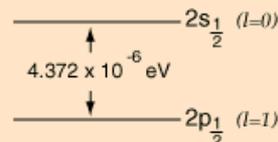
Precision spectroscopy of atomic hydrogen has motivated advances in nonlinear laser spectroscopy and optical frequency metrology over more than three decades, including the laser frequency comb technique highlighted in the citation for the 2005 Nobel Prize in physics. Past spectroscopic measurements of the ultraviolet 1S-2S two-photon resonance in hydrogen and deuterium in our laboratory have led to new tests of quantum electrodynamic theory, and they have yielded accurate values of the Rydberg constant, the rms charge radius of the proton, and the structure radius of the deuteron. In addition, our measurements were among the first laboratory experiments to set stringent limits to possible slow variations of fundamental constants.

<http://www.mpq.mpg.de/~abeyer/hydrogen/index.php/H1s2s/1s2s>

The Lamb Shift (輻射補正)

According to the hydrogen Shrodinger equation solution, the [energy levels](#) of the hydrogen electron should depend only on the [principal quantum number \$n\$](#) . In 1951, Willis Lamb discovered that this was not so – that the $2p(1/2)$ state is slightly lower than the $2s(1/2)$ state resulting in a slight shift of the corresponding spectral line (the Lamb shift).

It might seem that such a tiny effect would be deemed insignificant, but in this case that shift probed the depths of our understanding of electromagnetic theory.



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/lamb.html>

ノーベル物理学賞

2017 **ワイス,バリッシュ,ソーン** LIGO検出器および重力波観測

2014 **赤崎勇 天野浩 中村修二** 青色発光ダイオードの発明

(化学賞)2014 **ベツィツヒ、ヘル、モーナー**

超高解像度蛍光顕微鏡の開発

2012 **アロシュ、ワインランド** 光子／イオンの状態を操り、測る
実験手法(量子コンピュータの基礎)

2009 **カオ** 光ファイバー(の低損失化) (西澤潤一)
ボイル、スミス CCDの発明

2005 **グラウバー** 光の**コヒーレンス**の量子理論 (高橋秀俊)
ホール、ヘンシュ 光周波数コム技術を含むレーザー
ーを用いた精密分光

- 2001 コーネル、ケターレ、ワイマン 希薄なアルカリ原子
ガスでのボーズアインシュタイン凝縮の実現
- 2000 アルフォーロフ、クレーマー 光エレクトロニクスに利用
(キルビー) される半導体ヘテロ構造の開発 (林 巖雄)
(化学賞) 1999 ズベイル 化学反応の遷移状態をめぐる
フェムト秒分光
- 1997 チュー、コーエン タヌジ、フィリップス
レーザーを用いて原子を極低温に冷却する技術
- 1989 デーメルト、パウル、ラムゼー 高精度原子分光法
- 1986 ルスカ 電子顕微鏡
ビーニツヒ、ローラー 走査型トンネル電子顕微鏡
- 1981 ブレンベルゲン、シャーロウ レーザー分光学
シーグバーン 高分解能光電子分光法
- 1971 ガボール ホログラフィーの発明

1966 カスレ 原子内のヘルツ波共鳴の光学的方法

1964 タウンズ、バソフ、プロホロフ メーザー、レーザーの発明

1958 チェレンコフ、タム、フランク チェレンコフ効果

1955 クッシュ 電子の磁気モーメントの研究

ラム 水素の微細構造のマイクロ波による測定

1953 ゼルニケ 位相差顕微鏡

1952 ブロッホ 核磁気共鳴吸収による原子核の

パーセル 磁気モーメントの測定

1944 ラビ 共鳴法による原子核の磁気モーメントの測定

1930 ラマン ラマン効果の発見

(化学賞) 1925 ジグモンディ コロイド溶液の研究
限外顕微鏡

1922 ボーア 原子の構造とその放射に関する研究

1921 アインシュタイン 光電効果の法則の発見

1919 シュタルク 陽極線のドップラー効果および
シュタルク効果の発見

1911 ウィーン 熱放射に関する法則の発見

1909 マルコーニ、ブラウン 無線電信の発達に対する貢献

1908 リップマン 光の干渉を利用した天然色写真

1907 マイケルソン 干渉計の考案とそれによる分光學

1902 ローレンツ、ゼーマン 放射に対する磁場の影響の研究

1901 レントゲン X線の発見

他にも

X線回折、コンプトン効果、X線分光学
エネルギー量子

シュタルク効果(分光学)

電波天文学、宇宙背景放射、X線天文学

2002 ニュートリノ天文学

小柴昌俊

2015 ニュートリノ振動

梶田隆章

カミオカンデ、スーパーカミオカンデ
光で検出 (Cherenkov放射を利用)

2015年は国際光年

国際連合 (UN) 総会第68会期 (2013年12月20日) で、
2015年を光と光技術の国際年 (IYL2015) とすることを宣言

- 1015 年 イブン・アル・ハイサムの研究
- 1815 年 フレネルの波動説
- 1865年 マクスウェル方程式 光伝播についての電磁理論
- 1905年 光電効果
- 1915年 一般相対性理論
- 1965 年 宇宙マイクロ波背景放射の発見
光ファイバー通信に関するカオの業績

ノーベル化学賞（光合成、生体エネルギー装置）

- 2008 下村、チャルフィー、チエン 緑色蛍光蛋白質の発見と応用
- 1997 ボイヤー、ウォーカー、スコー ATP分解・合成酵素の研究
- 1988 ダイゼンホーファー、フーバー、ミヒエル
光合成反応中心をなす蛋白質複合体の3次元構造の決定
- 1978 ミッチェル 生体膜におけるエネルギー変換の研究
- 1961 カルヴィン 植物における光合成の研究
- 1938 クーン カロチノイド類およびビタミン類についての研究
- 1937 ハース 炭水化物とビタミンCの構造に関する諸研究
カラー カロテノイド類、フラビン類およびビタミンA、
ビタミンB2の構造に関する諸研究
- 1930 フィッシャー ヘミンとクロロフィルの構造に関する
諸研究特にヘミンの合成
- 1915 ウィルシュテッター
植物色素物質特にクロロフィルについての研究

太陽エネルギー

地球表面への供給量 3.0×10^{24} J/year

人類のエネルギー消費量 3.0×10^{20} J/year

地球上の光合成量 3.0×10^{21} J/year

全化石資源量 地球表面への供給量の10日分

太陽定数 1366 W/m^2

× 地球断面積 = 地球が受け取るエネルギー $1.74 \times 10^{17} \text{ W}$

$= 5.49 \times 10^{24} \text{ J/year}$

太陽の放出するエネルギー この22億倍

The total energy consumption of humanity in 1998 was $1.2 \times 10^{13} \text{ W}$.

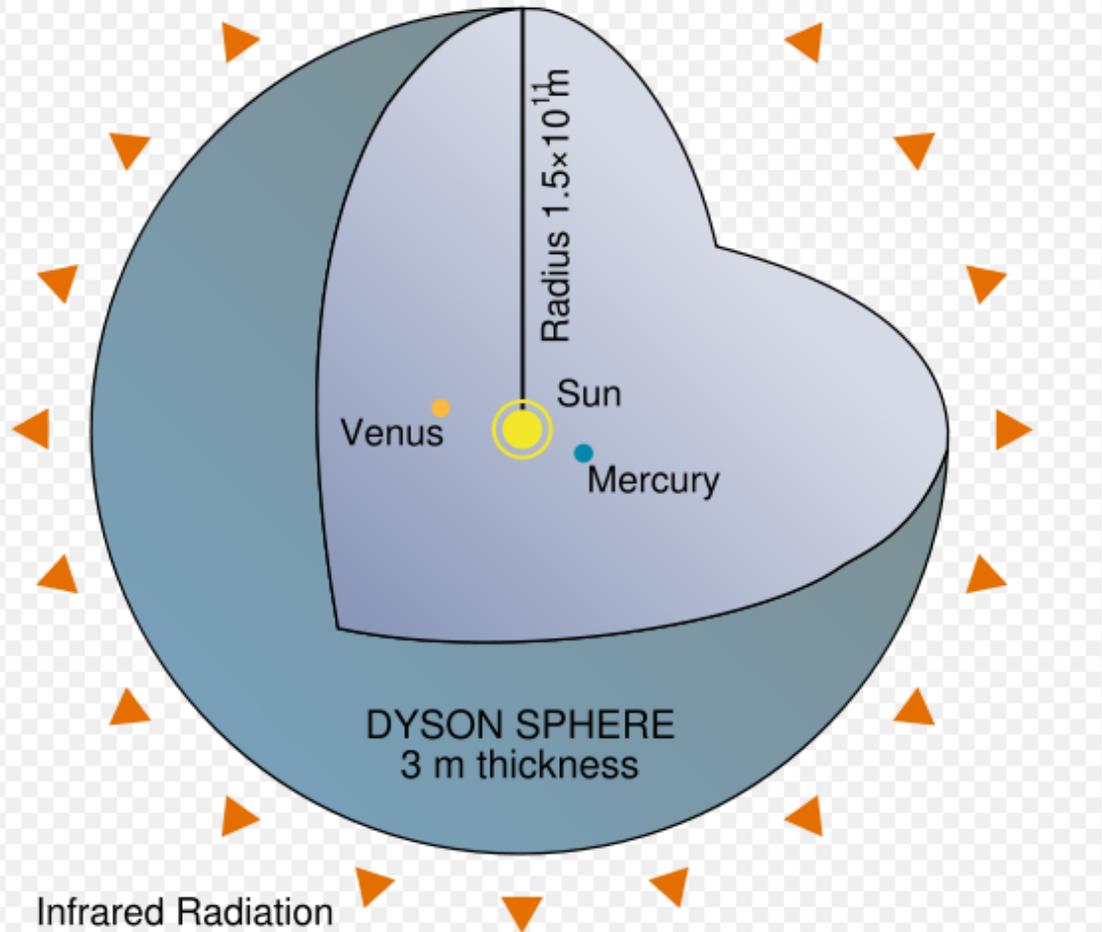
$3.8 \times 10^{20} \text{ J/year}$

ダイソン球

宇宙文明の段階

カルダシェフ

- 第一段階 一つの惑星上で得られる全エネルギーを利用する文明
- 第二段階 一つの恒星系で得られる全エネルギーを利用する文明
- 第三段階 一つの銀河系で得られる全エネルギーを利用する文明



人類の文明の現在と将来

地球に降り注ぐ太陽光エネルギーの
 $1/10^3 \sim 10^4$ のエネルギーを利用

タイプ0.7文明 カール・セーガン

現在のペースの経済成長が続けば

タイプIまでに100～200年

タイプIIまでに1000～5000年

タイプIIIまでに10万～100万年

地球上のエントロピー

エントロピーは増大する

生物が生きている

地球が恒常的な環境を保つ

光合成

エントロピー一定



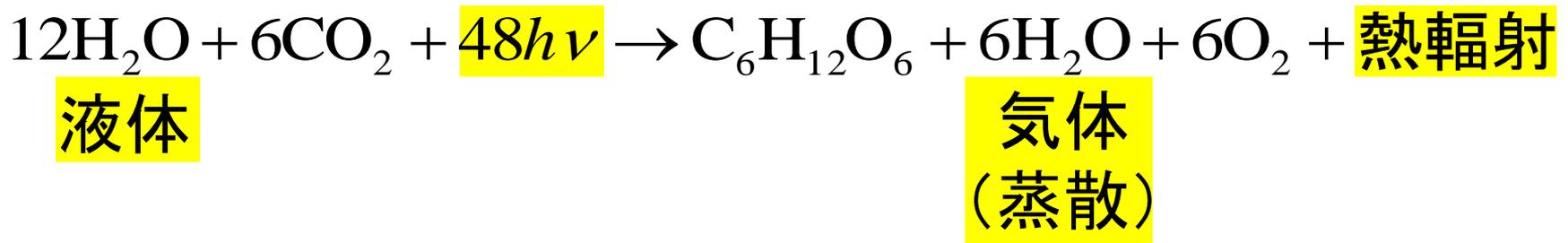
エントロピー大

エントロピー小

地球上のエントロピー

孤立系のエントロピーは増大する

生物が生きている 呼吸
地球が恒常的な環境を保つ 食事・給水 → 排出・放熱
光合成 太陽光 → 赤外輻射



$h\nu \rightarrow h\nu_i + h\nu_j + h\nu_k + \dots$
可視光 遠赤外光
エントロピー小 エントロピー大

地球温暖化

温室効果とは？

酸素、窒素でなく、
二酸化炭素、水蒸気が温室効果ガスなのはなぜ？

水蒸気のほうがより強い温室効果ガスといわれる
のはなぜ？

ウィーンの変位則

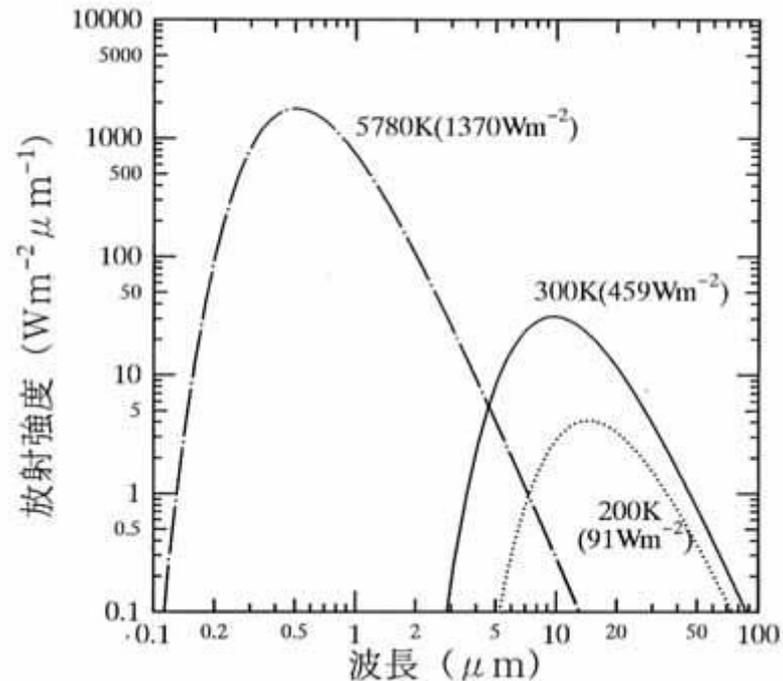
$$\lambda_{\max} [\mu\text{m}] = \frac{2898}{T[\text{K}]}$$

$T=5780\text{K}$ $\lambda \sim 500 \text{ nm}$ 緑色

$T=300\text{K}$ $\lambda \sim 10 \mu\text{m}$

1光子が20光子に分裂 エントロピー増大

黒体放射のスペクトル
温度のみで決まる



シュテファン・ボルツマンの法則

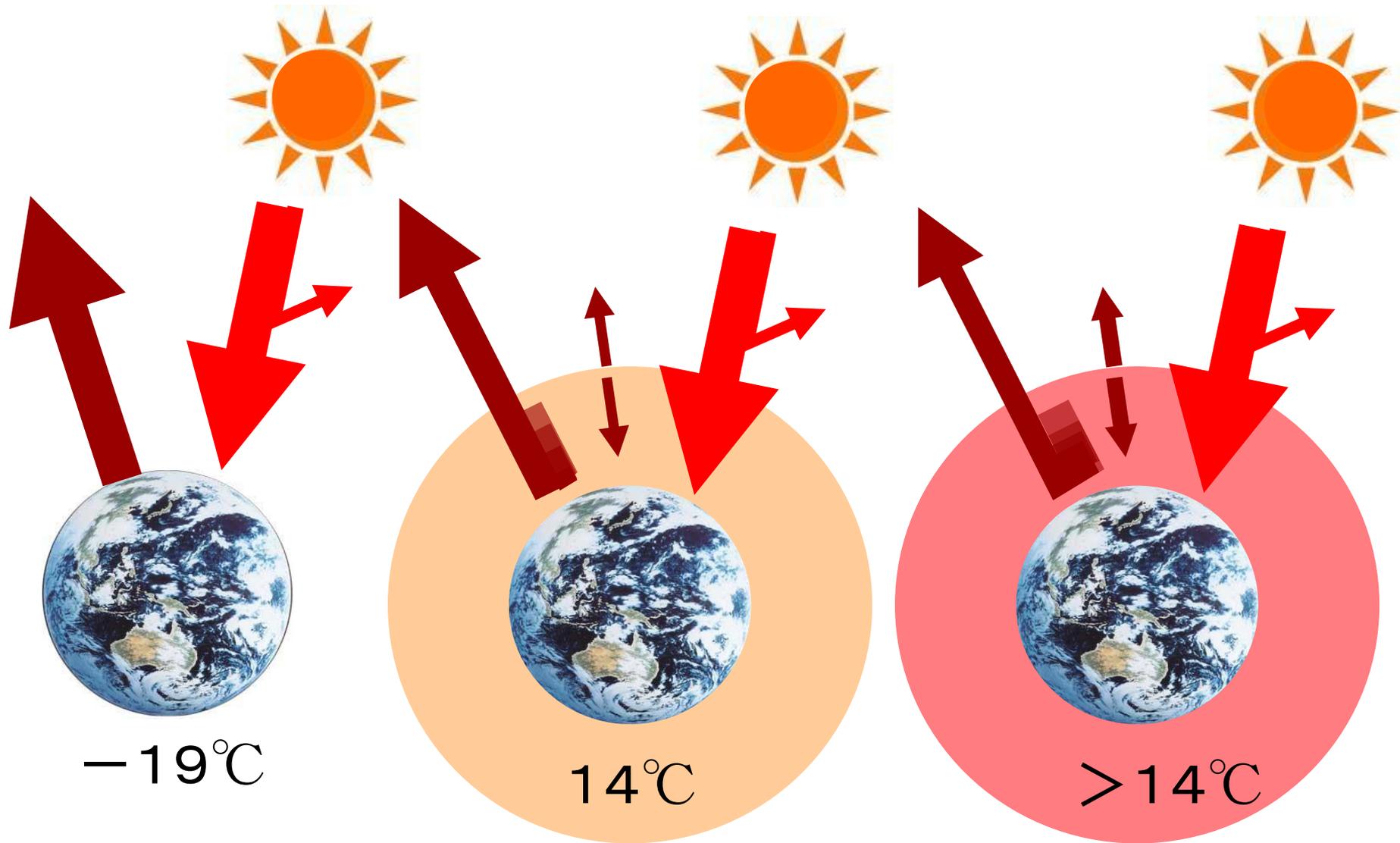
黒体輻射量（輻射強度）

$$I = \sigma T^4$$

$$\sigma : 5.67 \times 10^{-8} [\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}]$$

地球を300Kの黒体と見なせば、
地球からの全放射量が求まる

温室効果



参考: 江守正多 地球温暖化の予測は「正しい」か? より

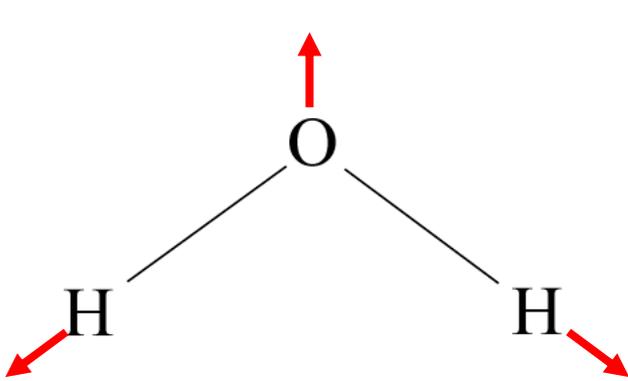
赤外吸収の強さ $\propto \left(\frac{\partial P}{\partial Q_i} \right)^2$

P : 分子の双極子モーメント

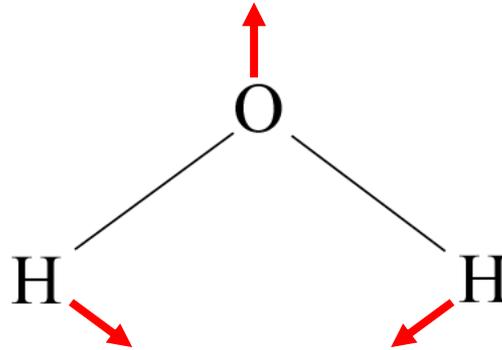
Q_i : 基準座標

水蒸気の基準振動

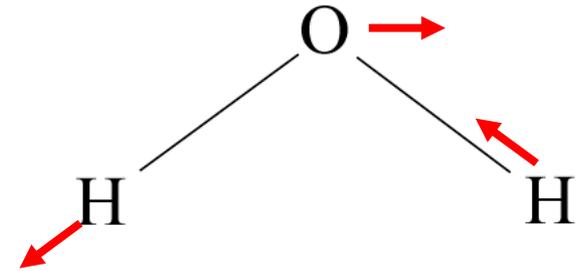
水分子は永久双極子を持つ。すべての振動モードが光と相互作用
赤外吸収、輻射



対称伸縮振動
 ν_1 3652cm^{-1}



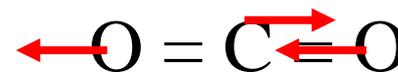
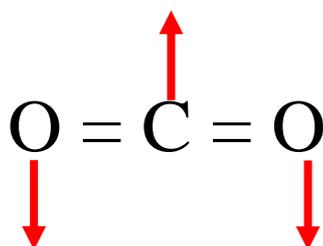
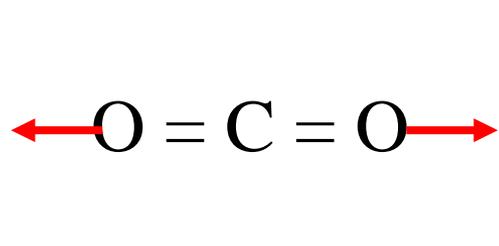
変角振動
 ν_2 1592cm^{-1}



逆対称伸縮振動
 ν_3 3756cm^{-1}

二酸化炭素の基準振動

CO₂は振動基底状態では双極子モーメントを持たない



対称伸縮振動

ν_1 1340cm⁻¹

変角振動

ν_2 666cm⁻¹

逆対称伸縮振動

ν_3 2350cm⁻¹

電気双極子モーメント
は生じない

電気双極子モーメント
を生じる 赤外吸収・輻射

窒素、酸素分子の基準振動

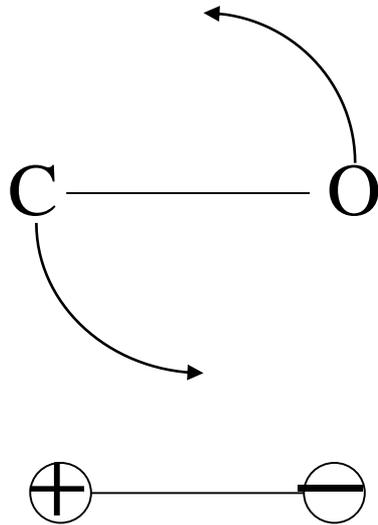


対称伸縮振動のみ

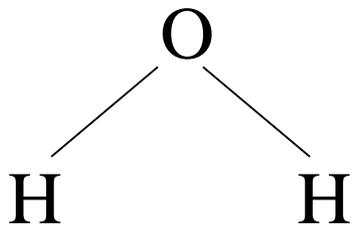
ν_1 cm^{-1}

電気双極子モーメント
は生じない

回転による光学遷移(遠赤外吸収)

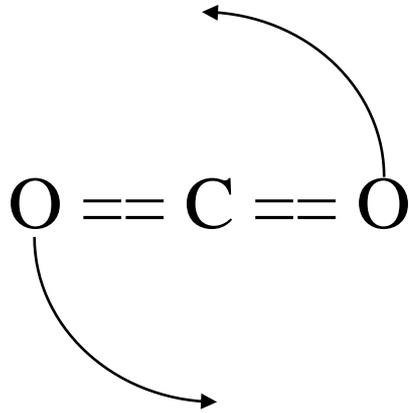


異核二原子分子
回転すると双極子モーメントが振動
(電磁波を放射する=吸収する)

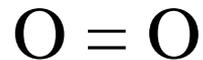


水分子
回転によっても赤外吸収

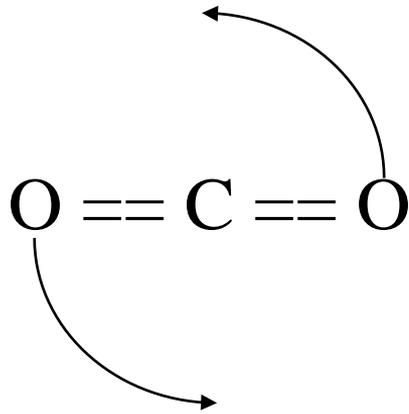
回転による光学遷移



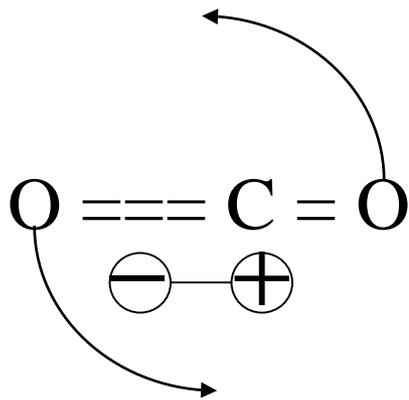
回転しても双極子モーメントの振動は生じない
(電磁波を放射しない=吸収しない)



回転による光学遷移

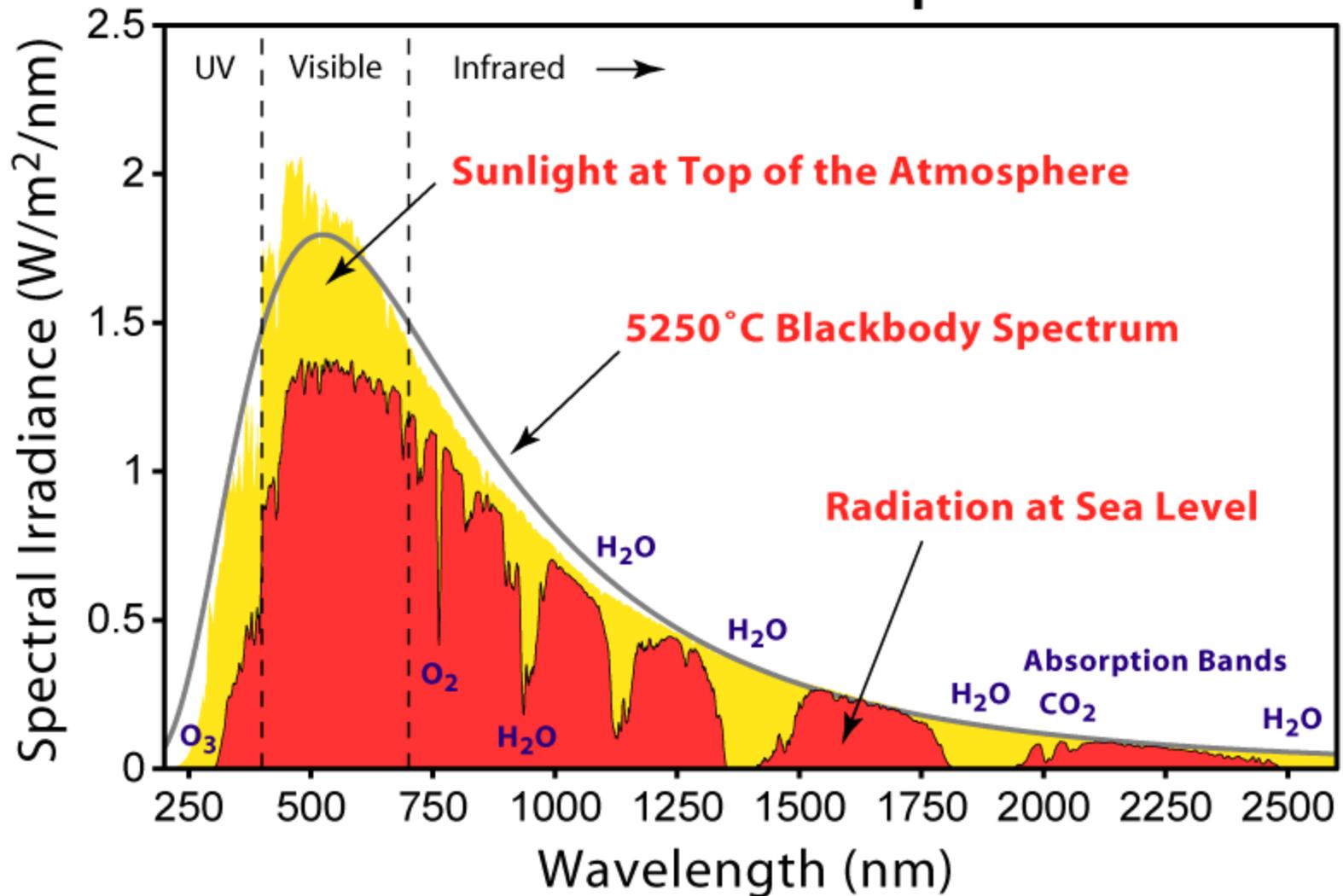


回転しても双極子モーメントの振動は生じない
(電磁波を放射しない=吸収しない)

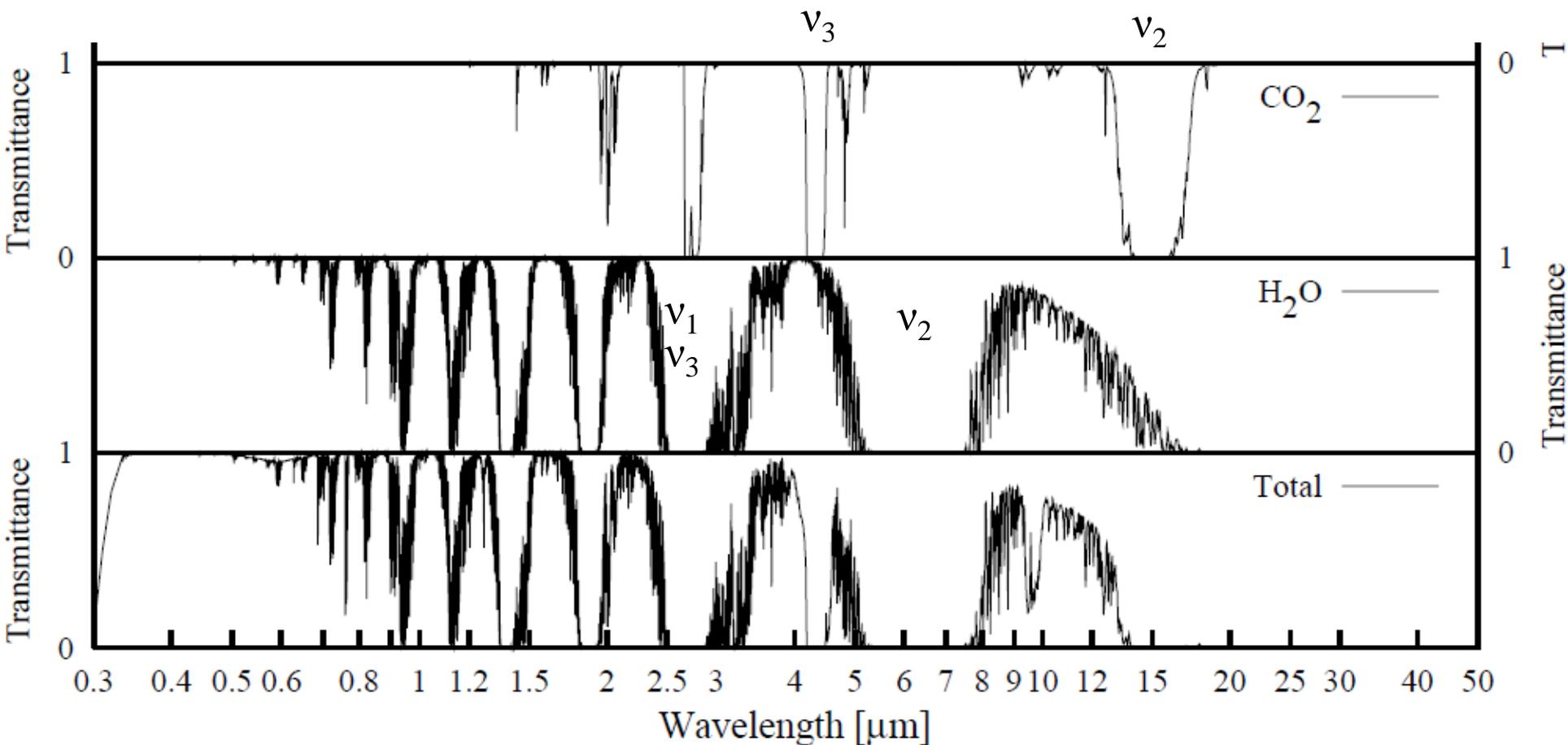


振動しながら回転して初めて、
双極子モーメントが振動

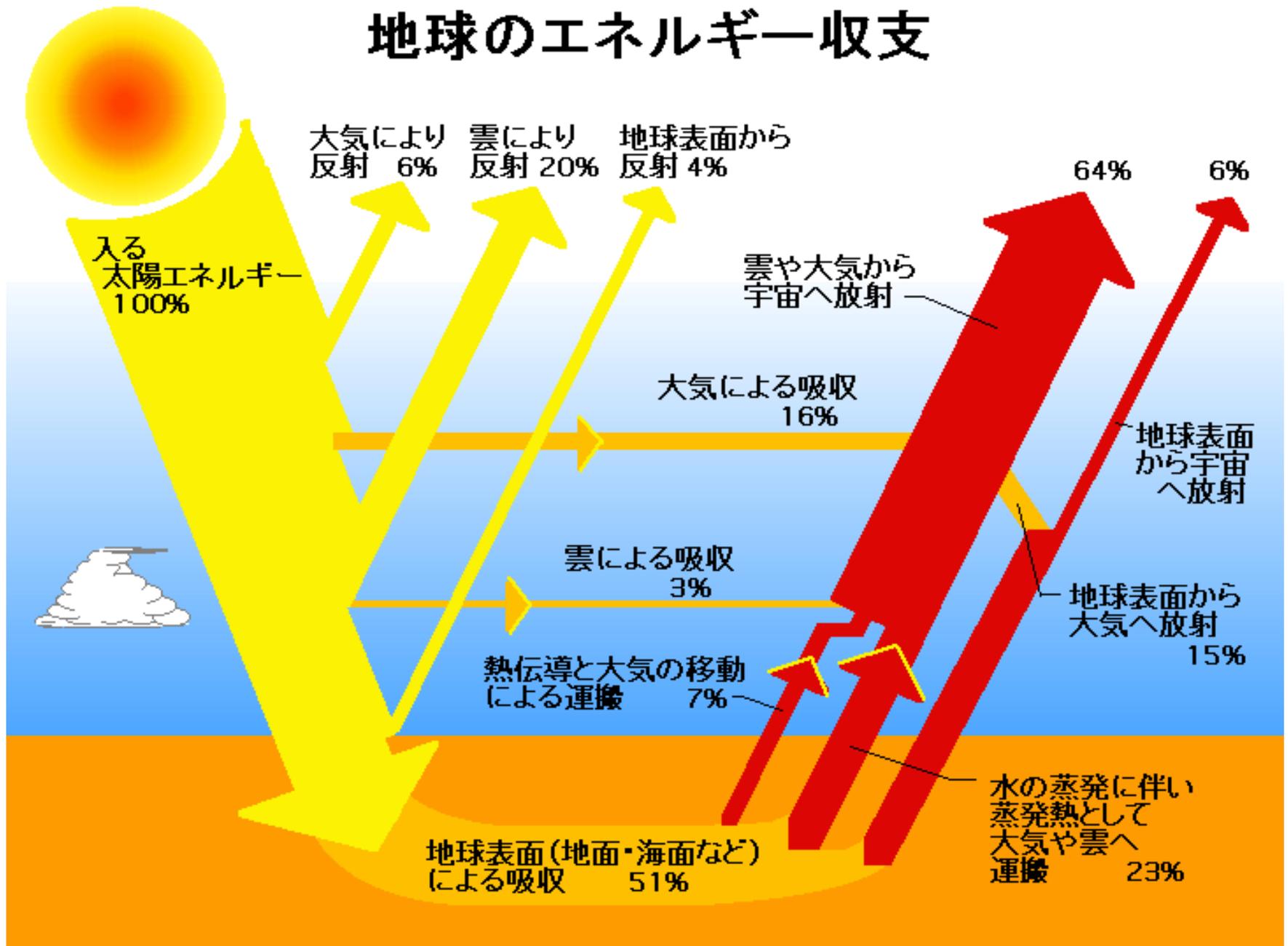
Solar Radiation Spectrum



大気中の二酸化炭素と水の透過率



地球のエネルギー収支



太陽光はエントロピーの低いエネルギー

$$\frac{Q}{T_{\text{Sun}}} \ll \frac{Q}{T_{\text{Earth}}} \quad T_{\text{Sun}} = 6000\text{K} \quad T_{\text{Earth}} = 300\text{K}$$

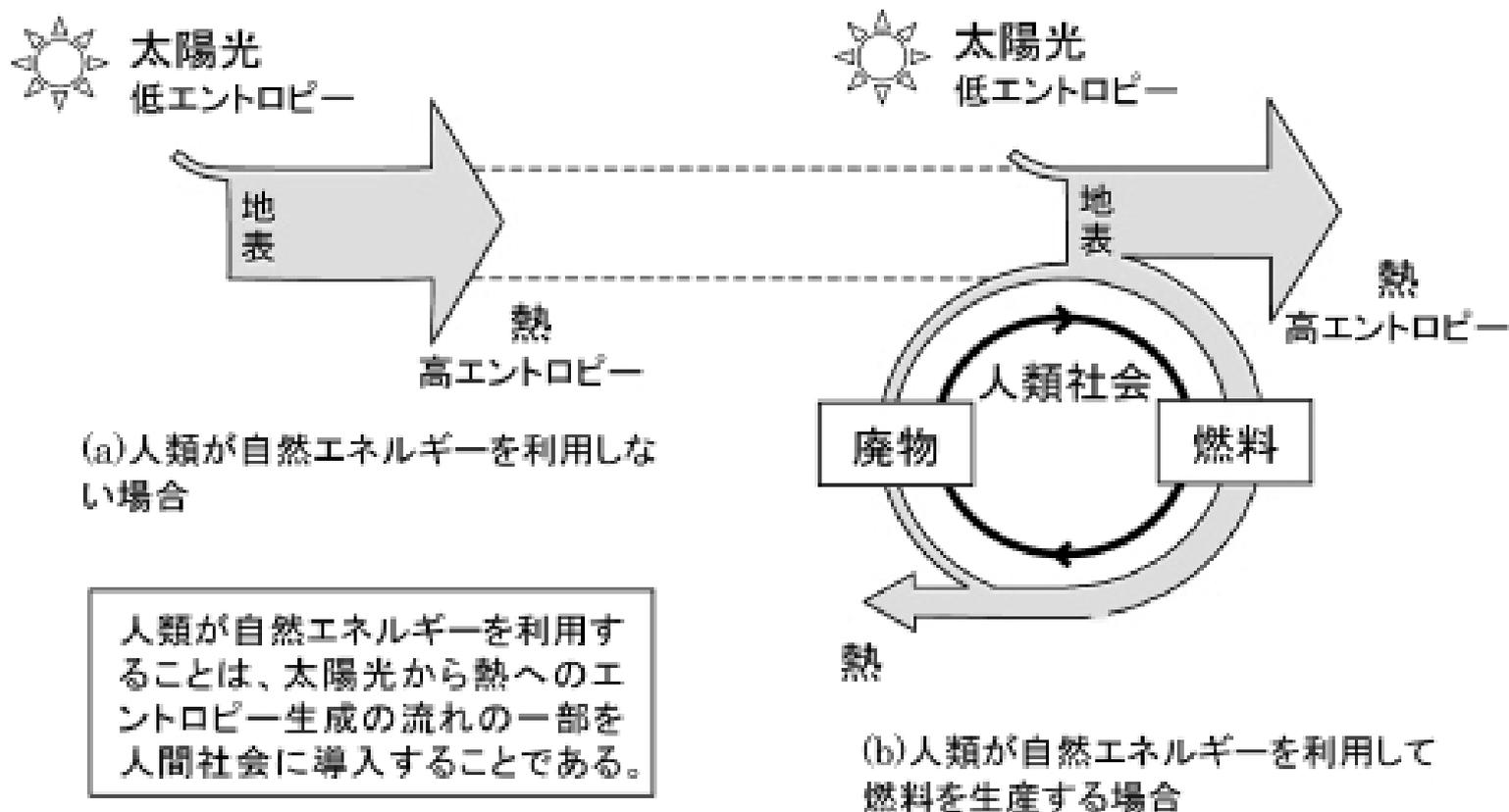
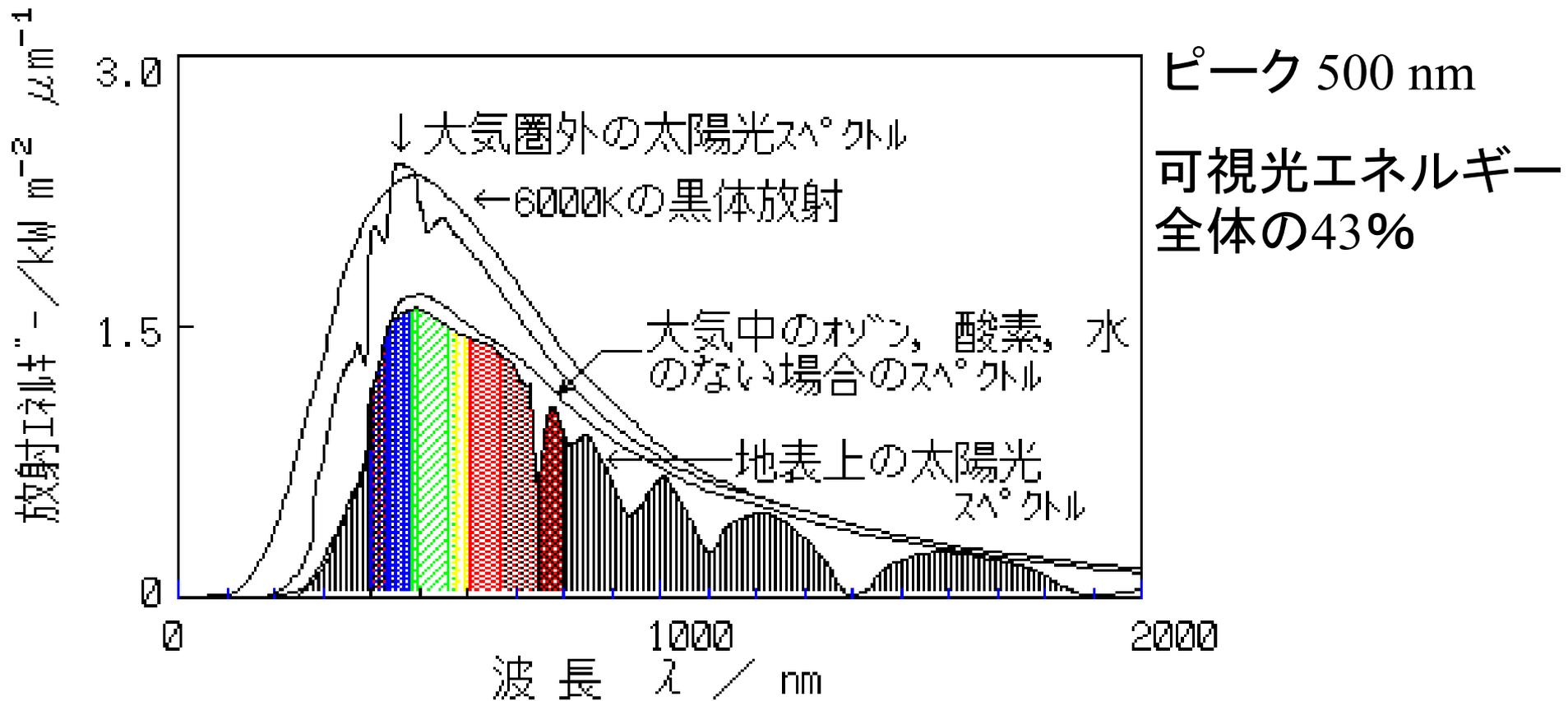


図2 太陽光から熱への変換にともなう全エントロピーの流れの模式図

なぜ電磁波の狭いエネルギー範囲
400 nmから700 nmが可視光か？
(380–780 nm)

太陽光のスペクトル



地上のすべてのエネルギーの元(原子力、地熱、潮汐力を除く)

太陽光励起レーザー

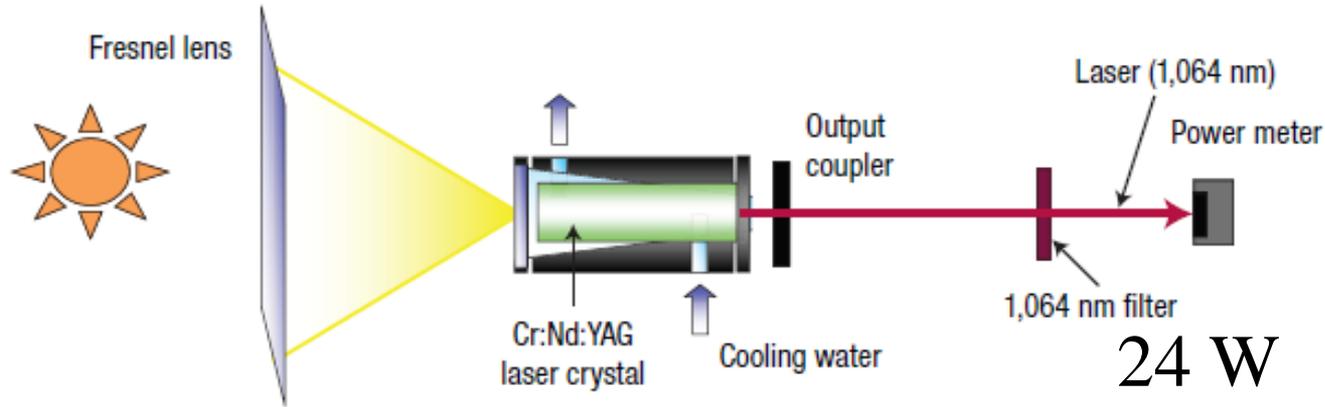


Figure 2 A schematic of the solar-powered laser design. A high-performance 1.3-m² Fresnel lens collects the light and a highly efficient, broad-absorption-band chromium-doped Nd:YAG ceramic laser gain medium enables most of the Sun's wide spectrum to be captured.



東工大 矢部孝



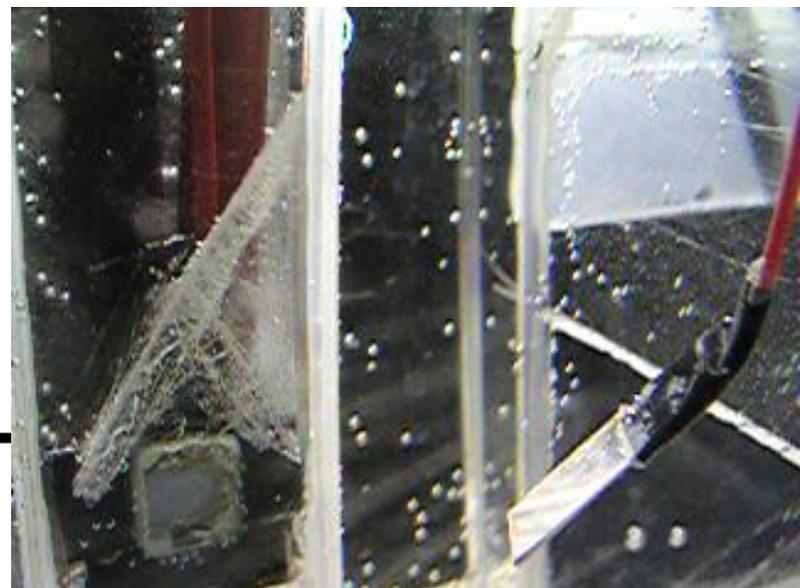
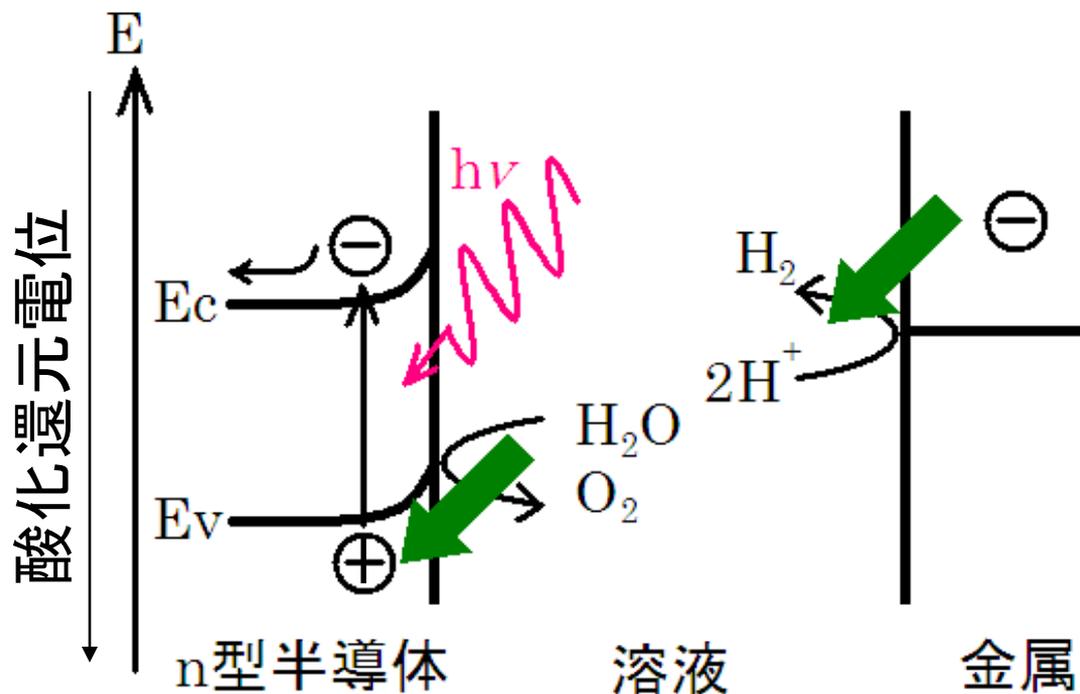
Figure 1 The test-bed centre at Chitose airport in Hokkaido.

2017年12月15日

**焦点：マグネシウム電池開発に補助、
福島で非常用電源を実用化へ**

人工光合成 半導体光触媒による水の光分解

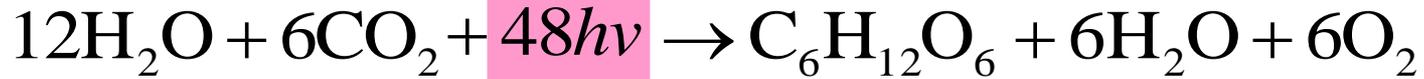
東大 藤嶋昭



酸化チタン-白金

半導体表面の空間電荷層の電位勾配により電荷分離

光合成：単一光子を利用するナノ分子デバイス

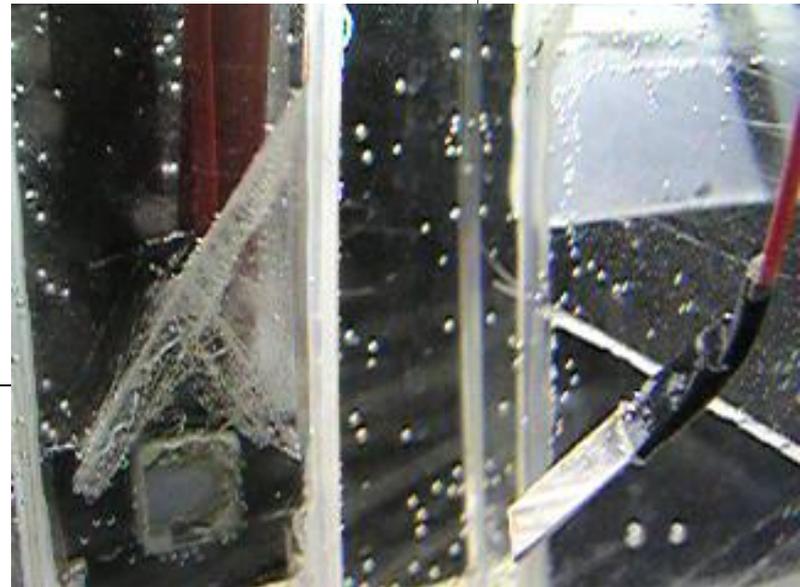


光子変換効率100% エネルギー変換効率34% at 1.8eV

渡辺ら
電気化学

人工光合成(可視光による水の光分解)
光子変換効率(量子効率) < 3%

酸化チタン-白金



光合成初期過程(光化学系II)



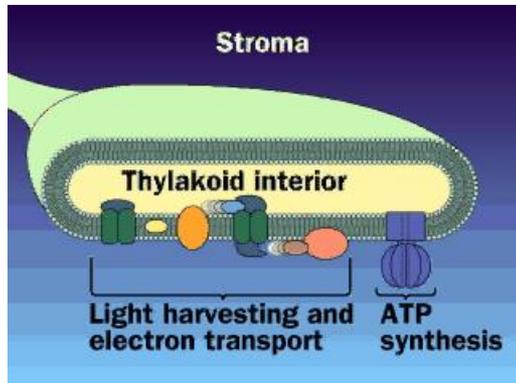
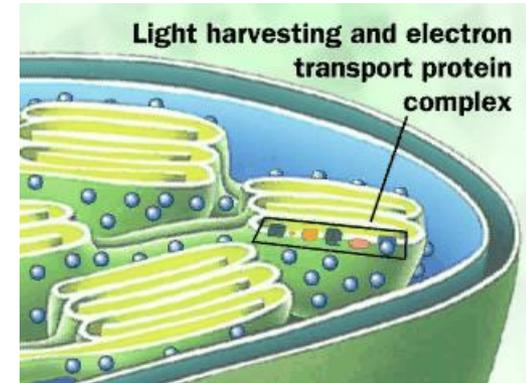
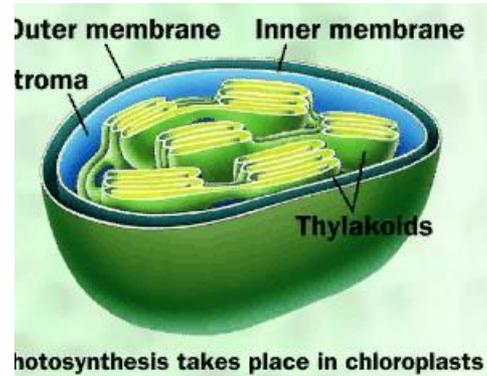
2016.5.30ここまで

酵素(hydrogenase, $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+$)により水素発生可能

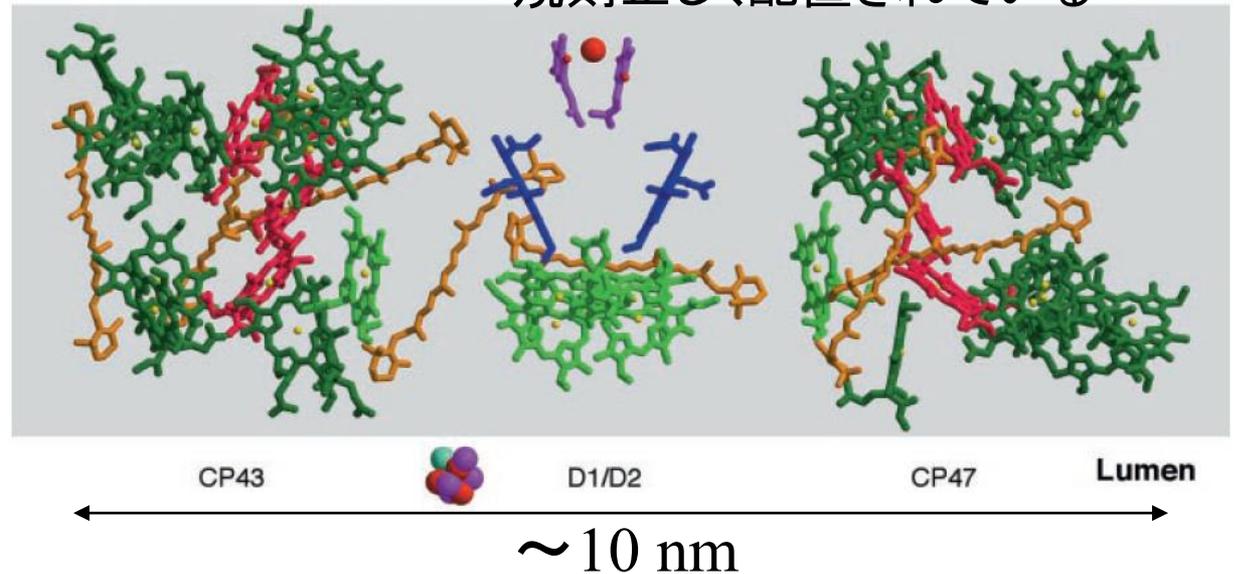
光合成



植物細胞中の葉緑体



A 光化学系II 蛋白質立体構造の中に色素が規則正しく配置されている Stroma



第7回のまとめ

光コム

太陽エネルギー

地球温暖化

真空

イオン化エネルギー $12.6 \text{ eV} = 98 \text{ nm}$

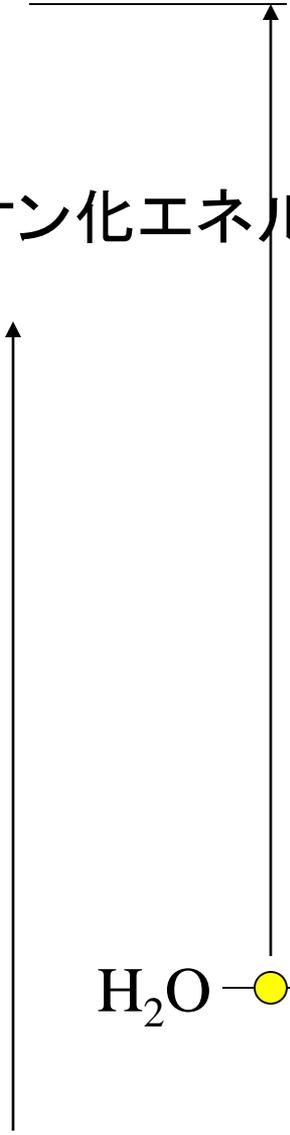
電子エネルギー

H₂O

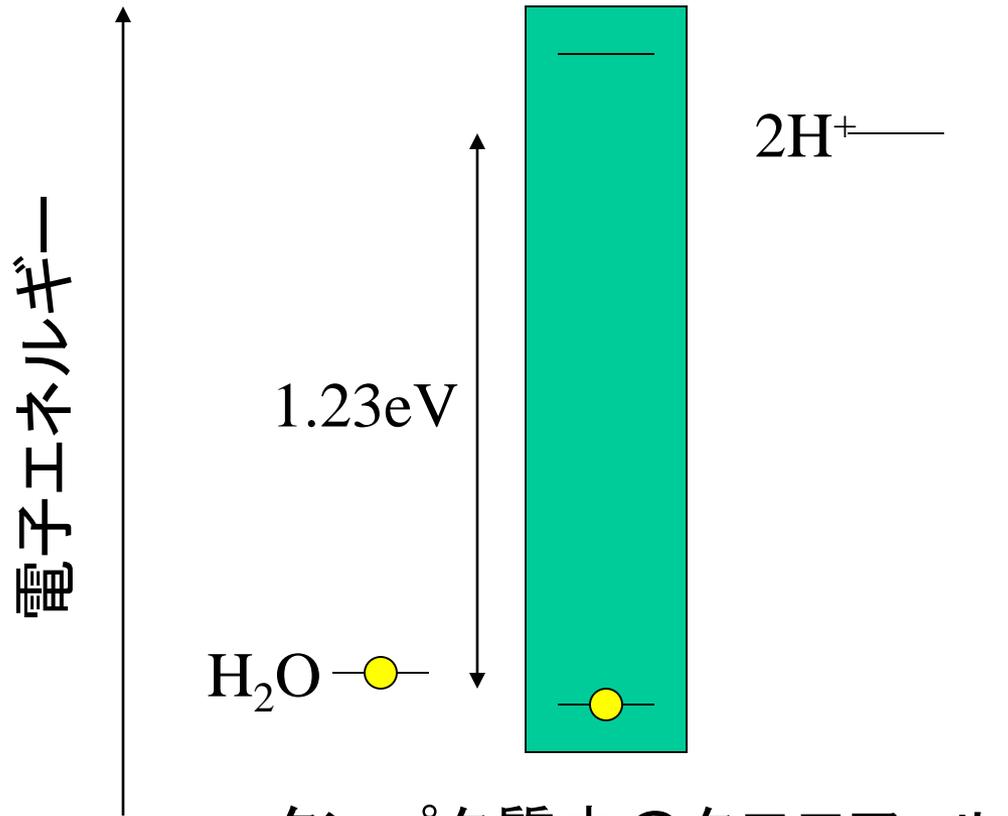
水は非常に安定な分子
水の電子は安定(エネルギーが低い)

可視光の光を吸収しない(電子を励起できない)
ので光で水から電子を引き抜くのは困難

そこで **光増感剤**

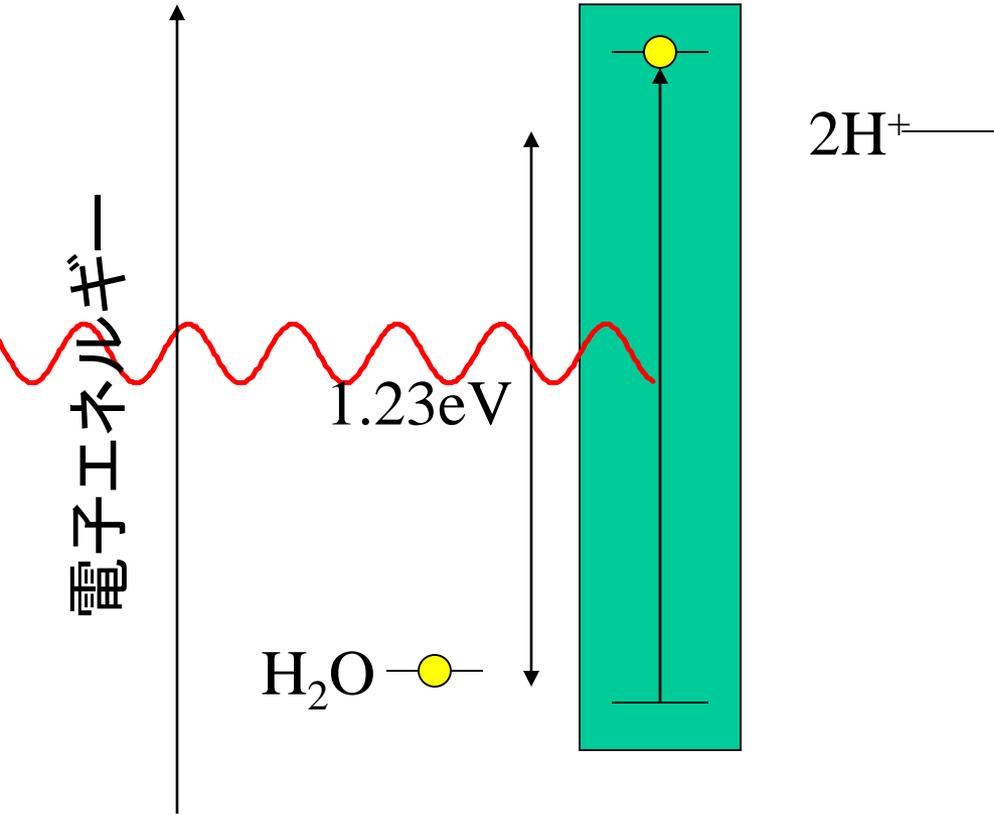


光増感剤

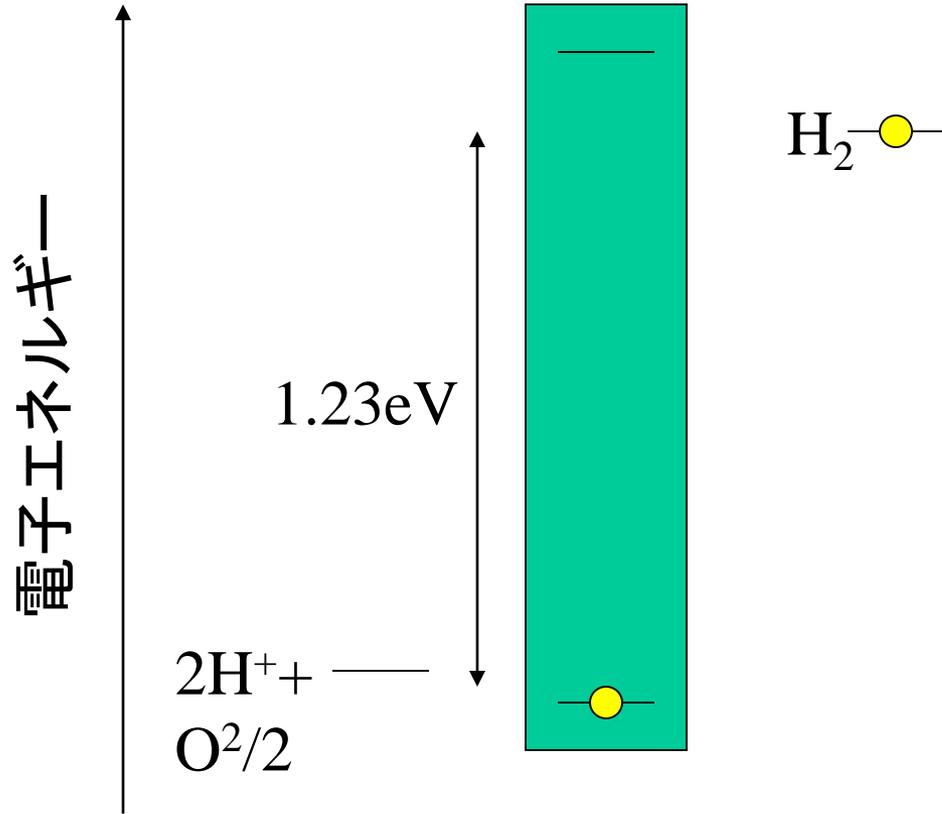


タンパク質中のクロロフィル
半導体 (SrTiO₃)

光増感剤



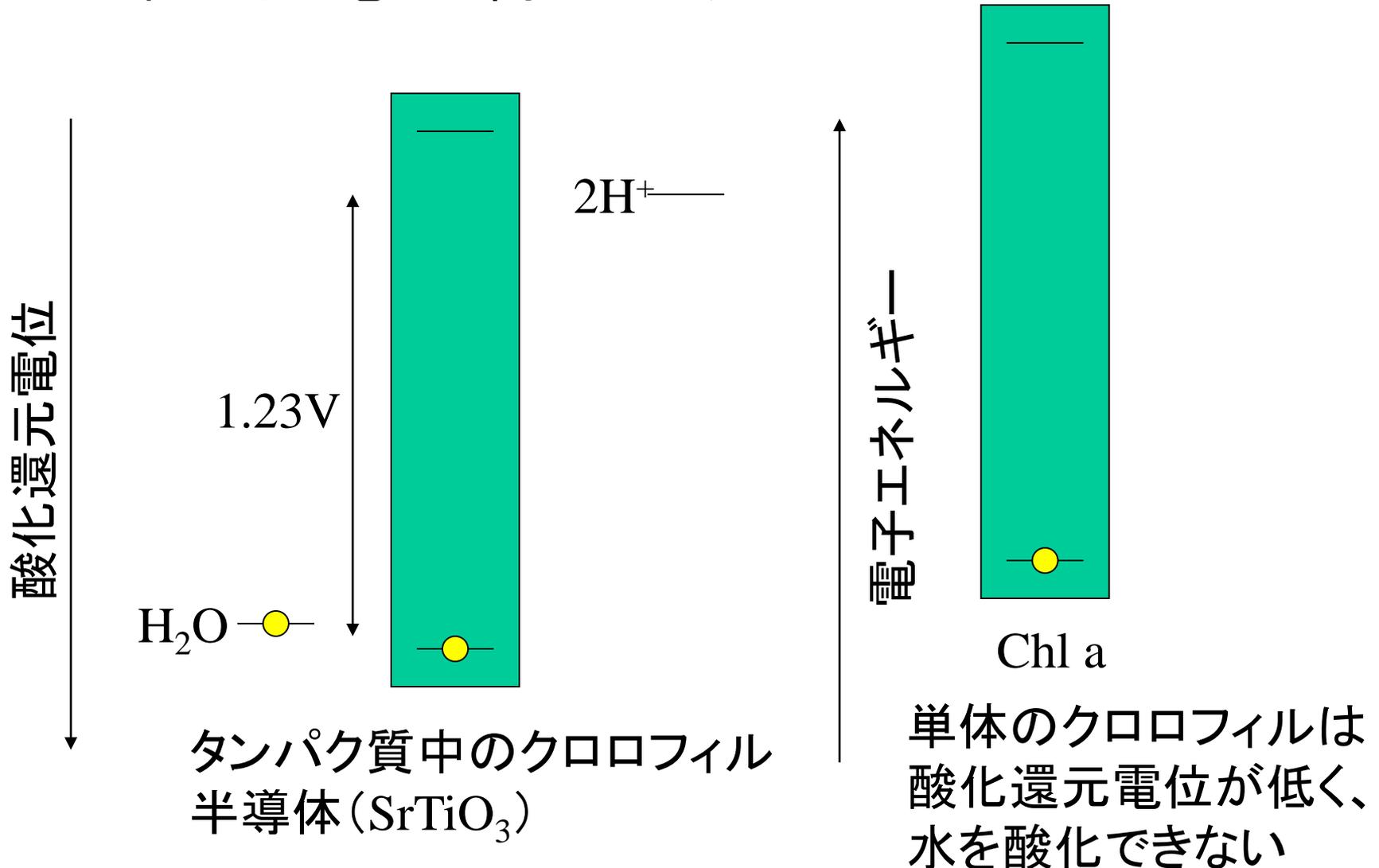
光増感剤



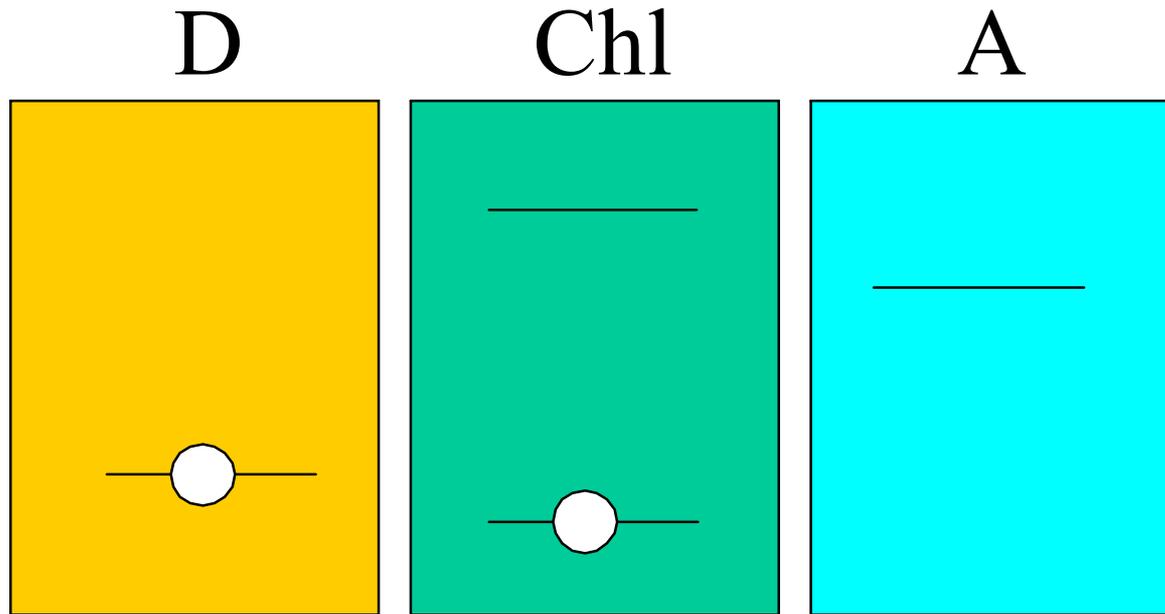
酸化還元電位

高いほど電子を引き抜きにくい
低いほど電子が高エネルギー

電子がより安定

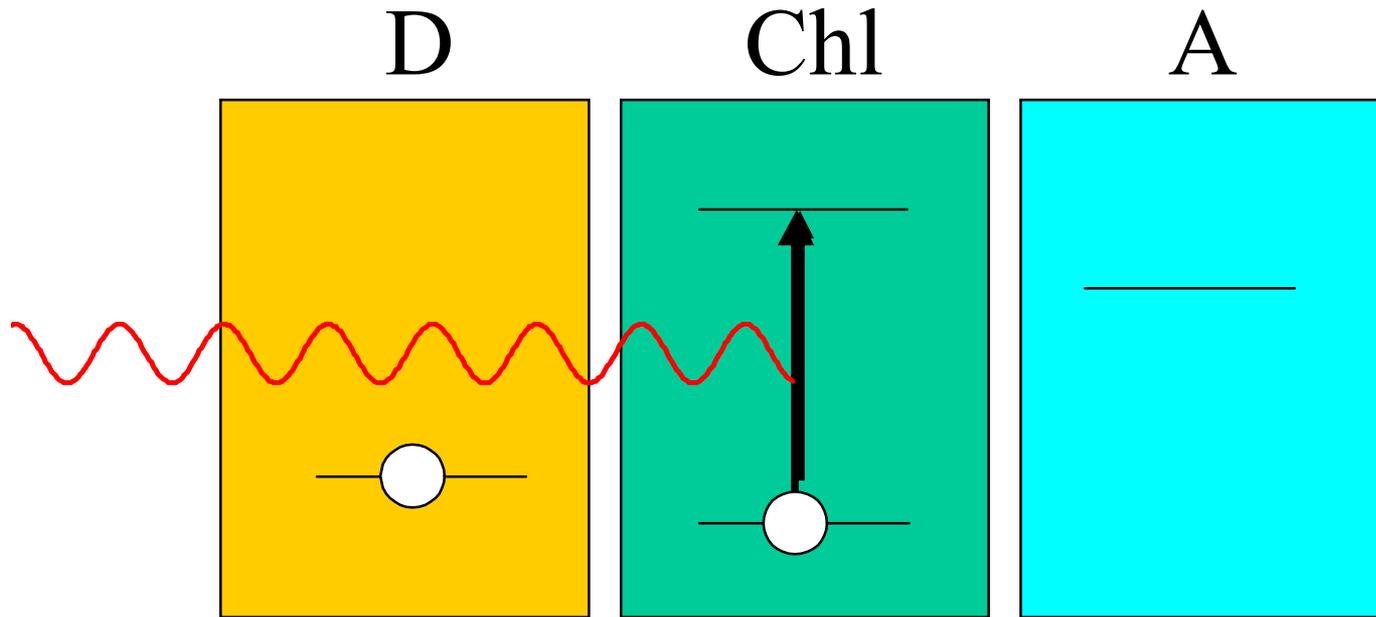


光合成のしくみ 電荷分離



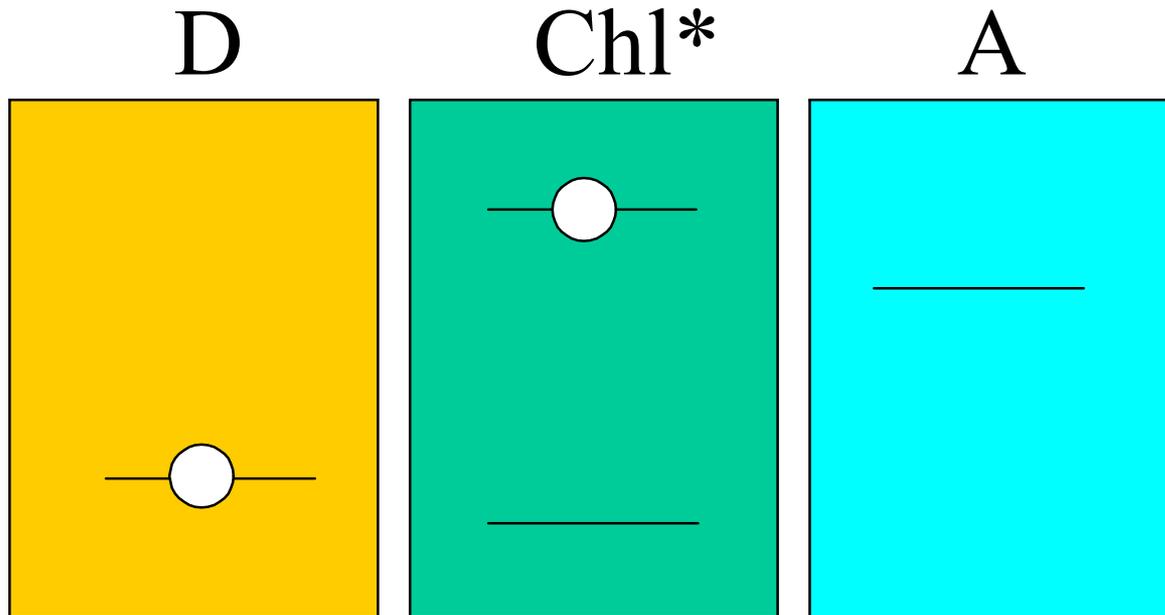
反応中心(RC)

光合成のしくみ 電荷分離



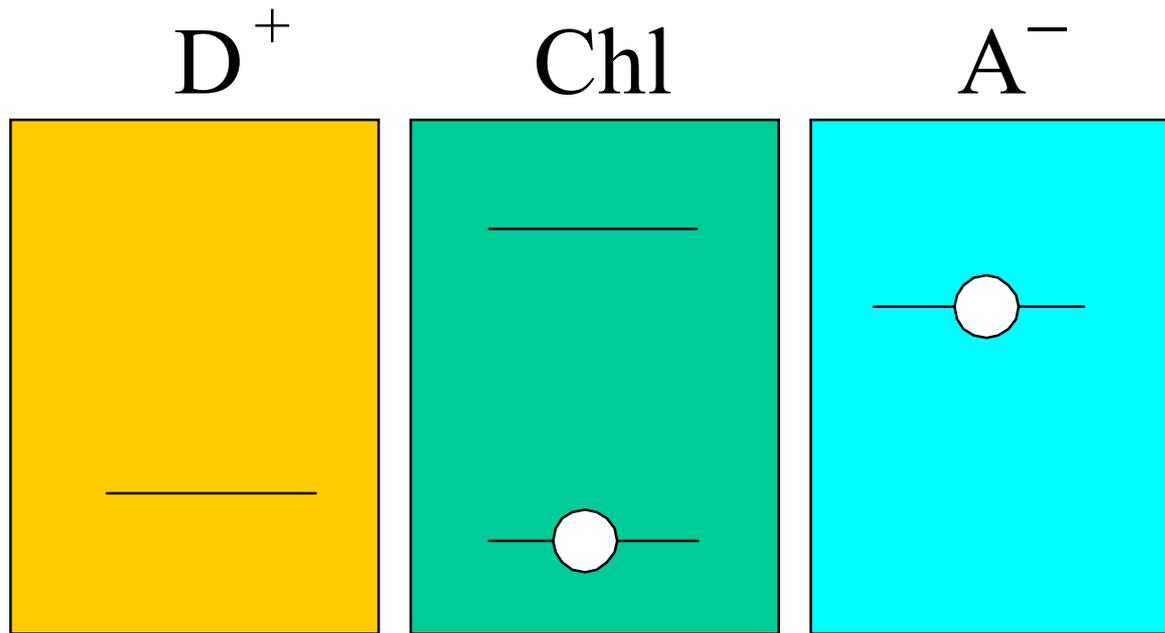
反応中心(RC)

光合成のしくみ 電荷分離



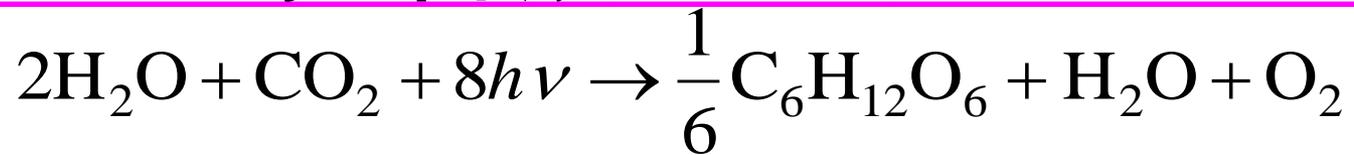
反応中心(RC)

光合成のしくみ 電荷分離

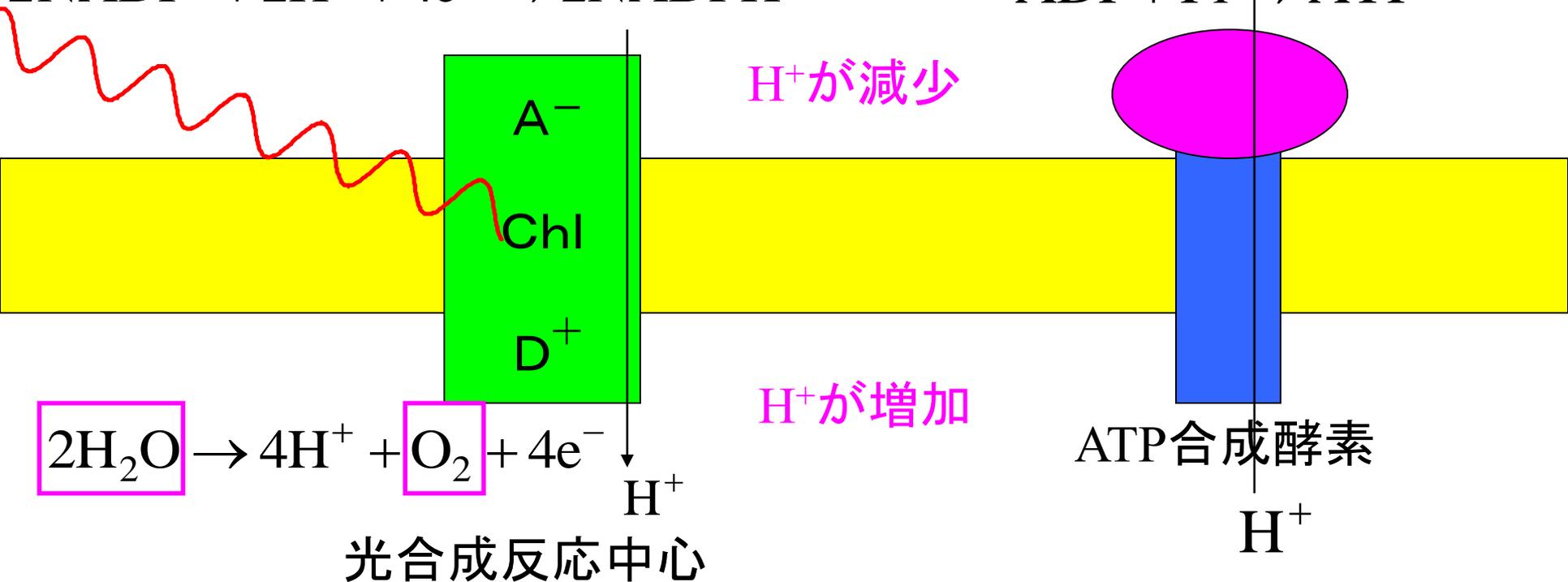
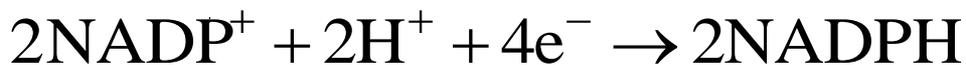


反応中心(RC)

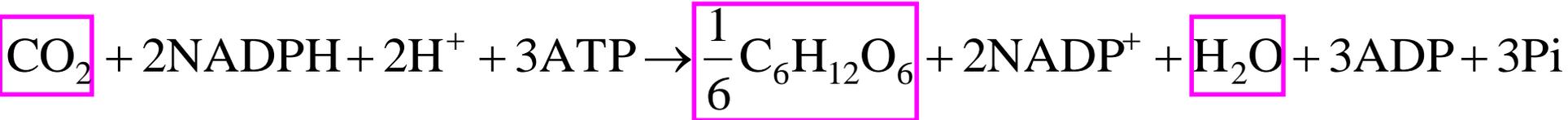
光合成のしくみ



明反応



暗反応

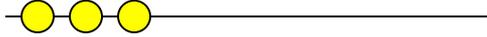


2018. 5. 28 7回目 ここまで

なぜ高い量子効率が実現できるのか？

量子効率

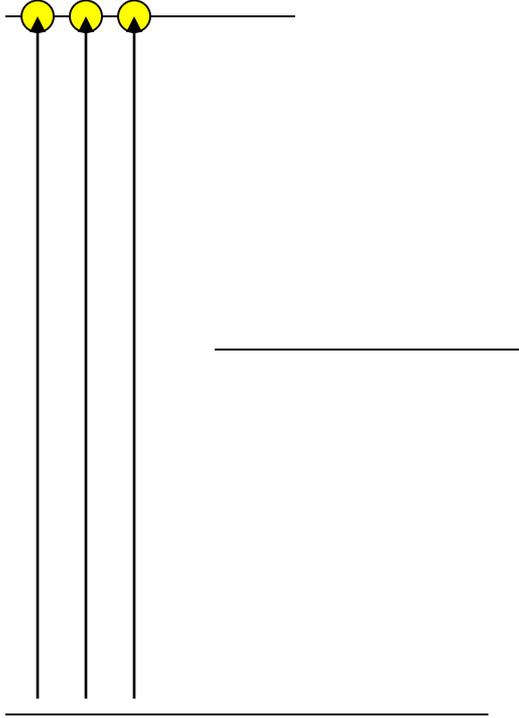




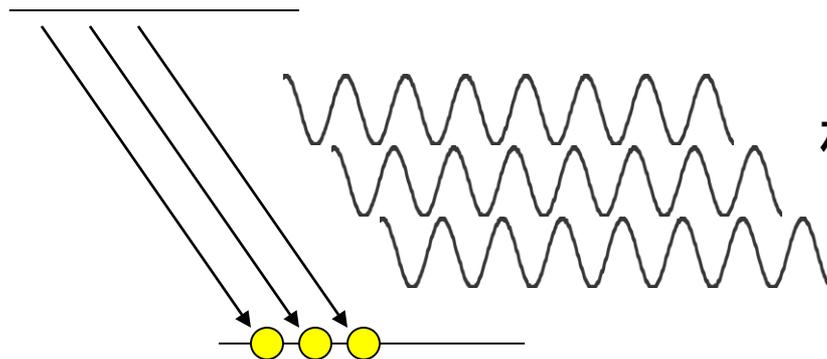
量子效率



量子效率

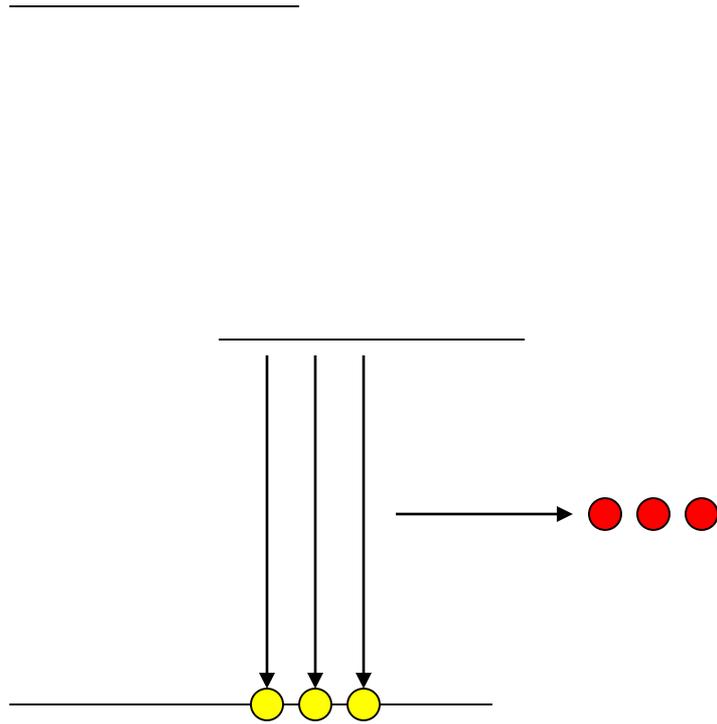


量子効率



格子振動のエネルギー
(無輻射緩和)

量子効率

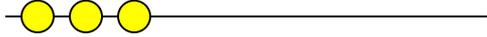


$$\text{発光量子効率} = \frac{\text{出射光子数}}{\text{入射光子数}} = 100\%$$

$$\text{発光エネルギー効率} = \frac{\text{出射光子エネルギー}}{\text{入射光子エネルギー}} = 50\%$$

量子効率

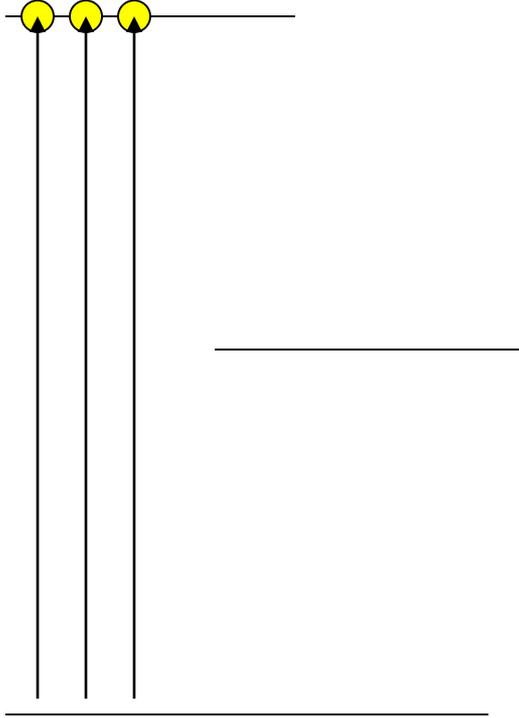




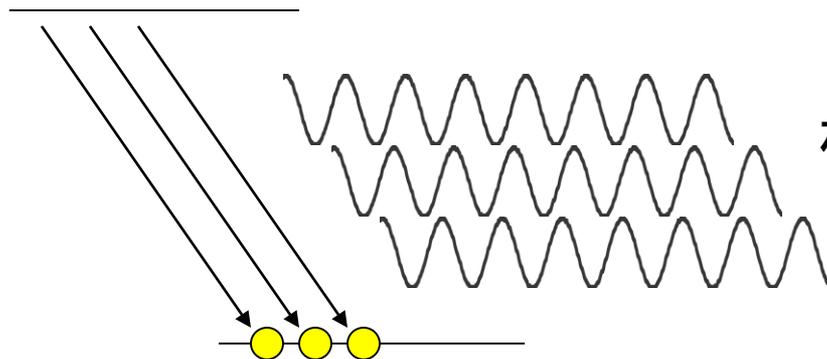
量子效率



量子效率

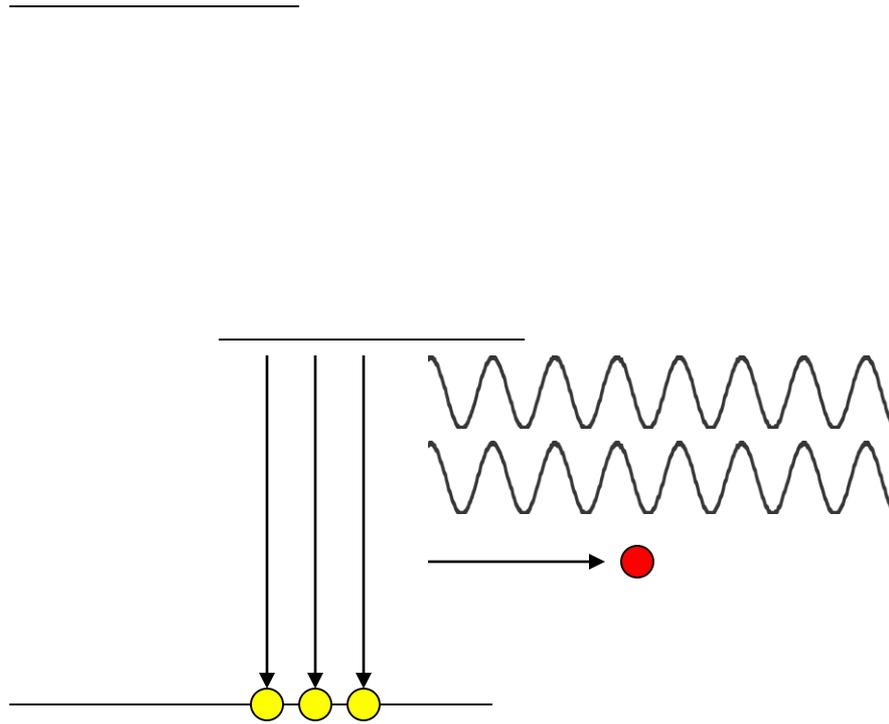


量子効率



格子振動のエネルギー
(無輻射緩和)

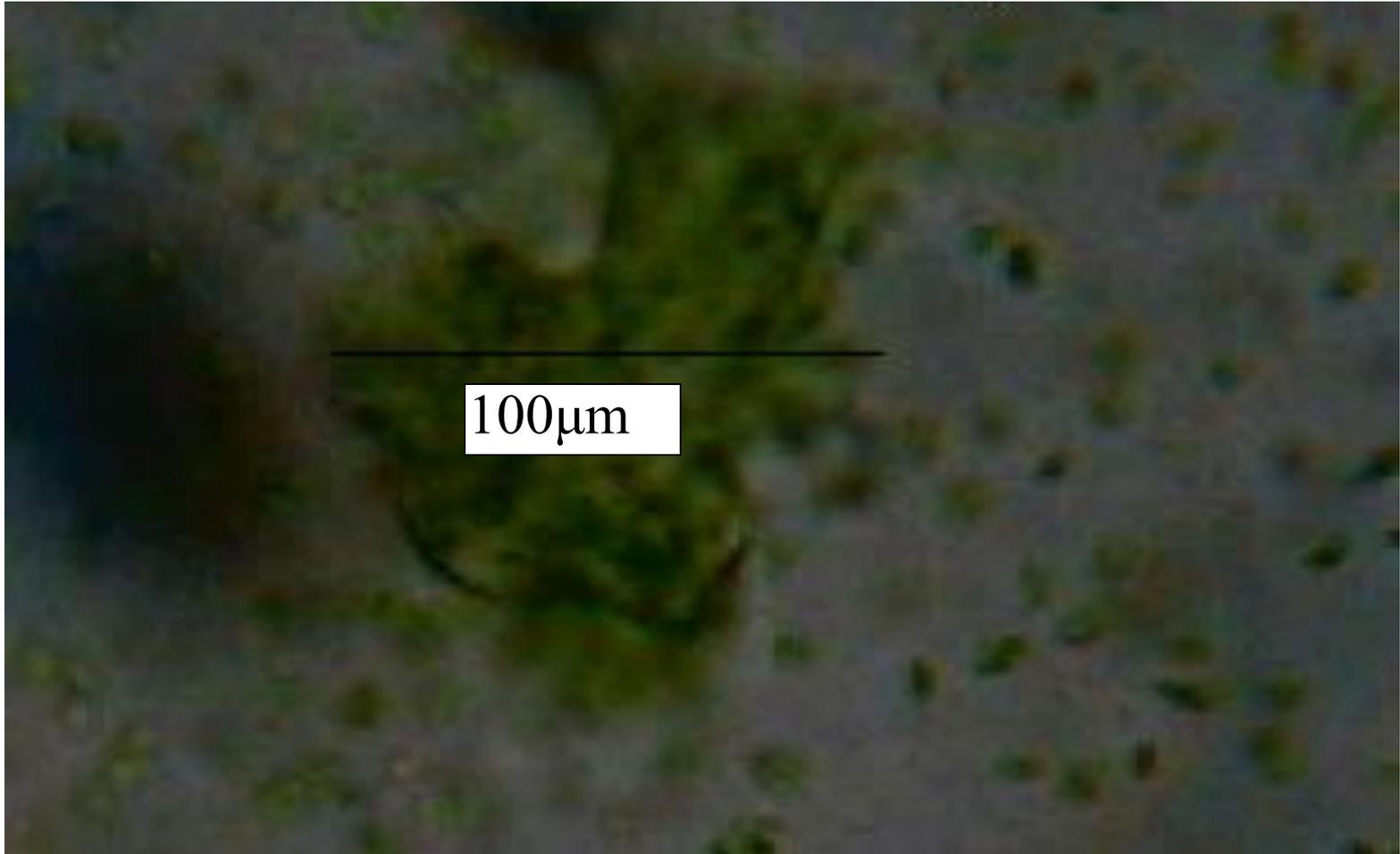
量子効率



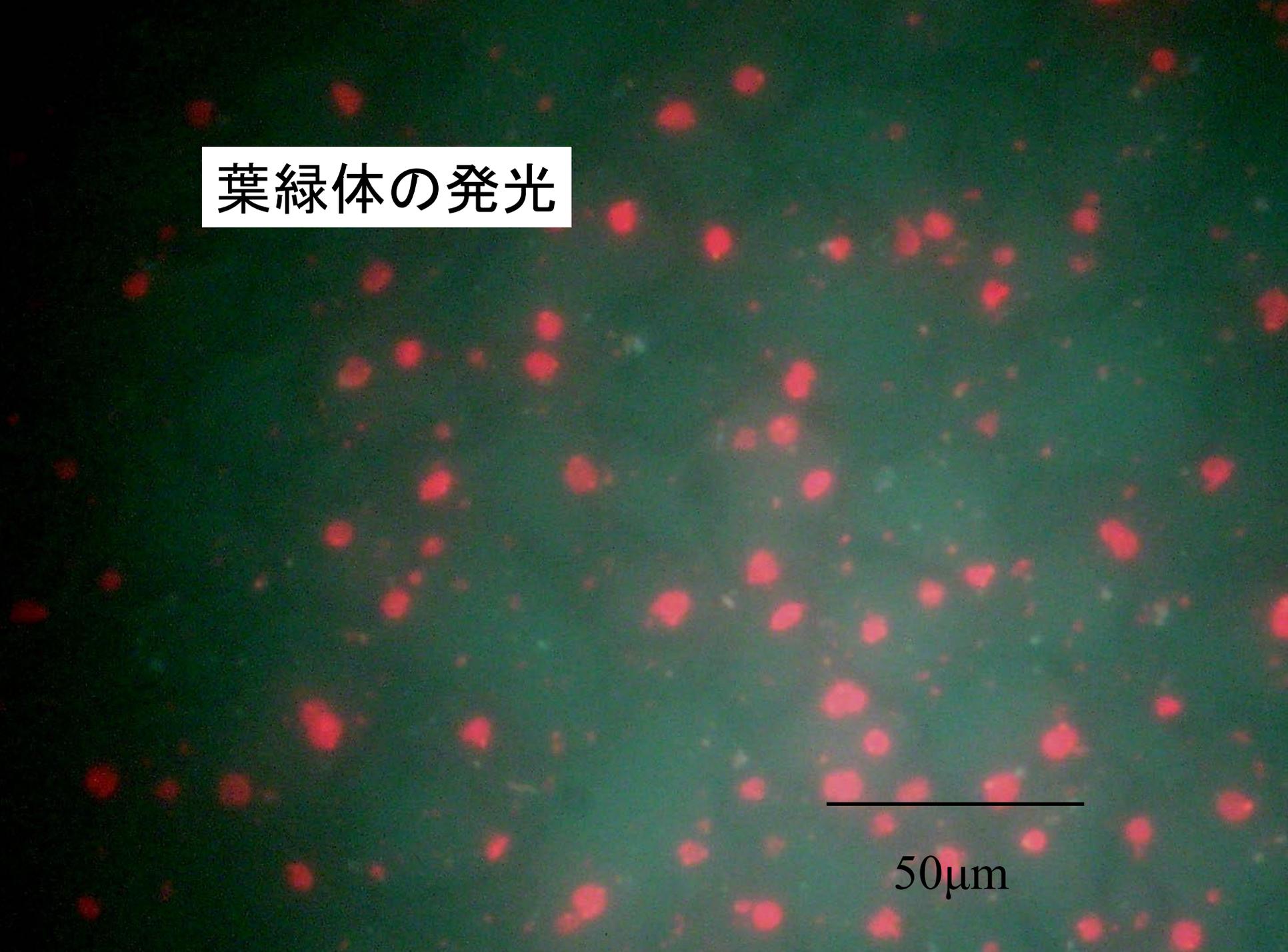
$$\text{発光量子効率} = \frac{\text{出射光子数}}{\text{入射光子数}} = 33\%$$

$$\text{発光エネルギー効率} = \frac{\text{出射光子エネルギー}}{\text{入射光子エネルギー}} = 17\%$$

ほうれん草から抽出した葉緑体

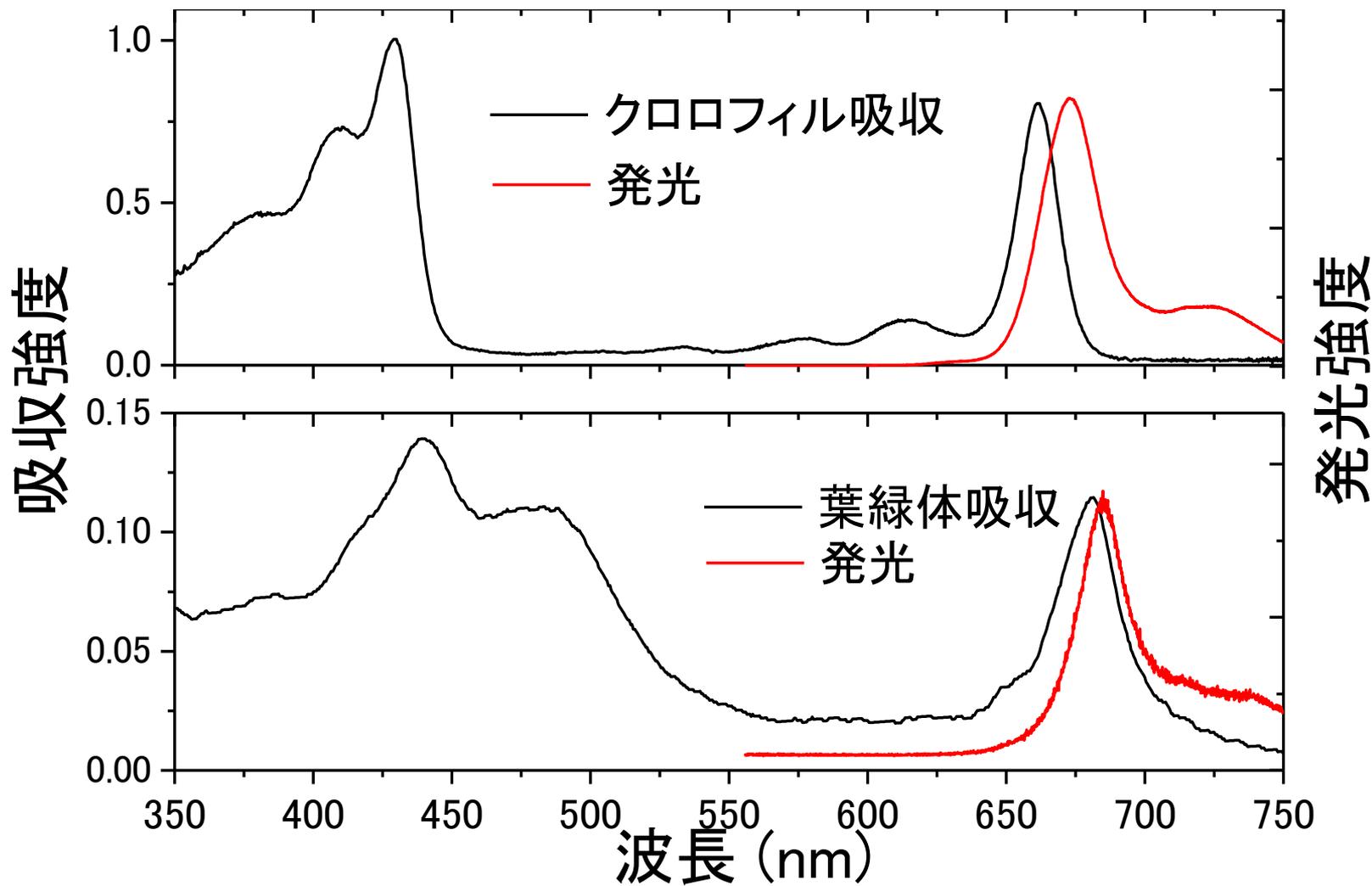
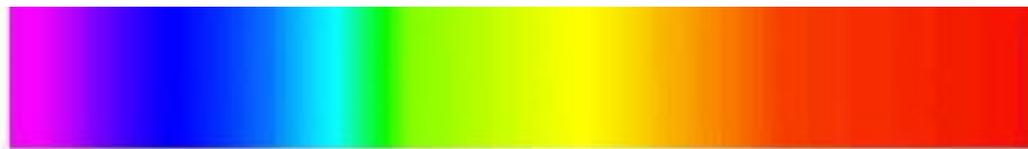


葉緑体の発光

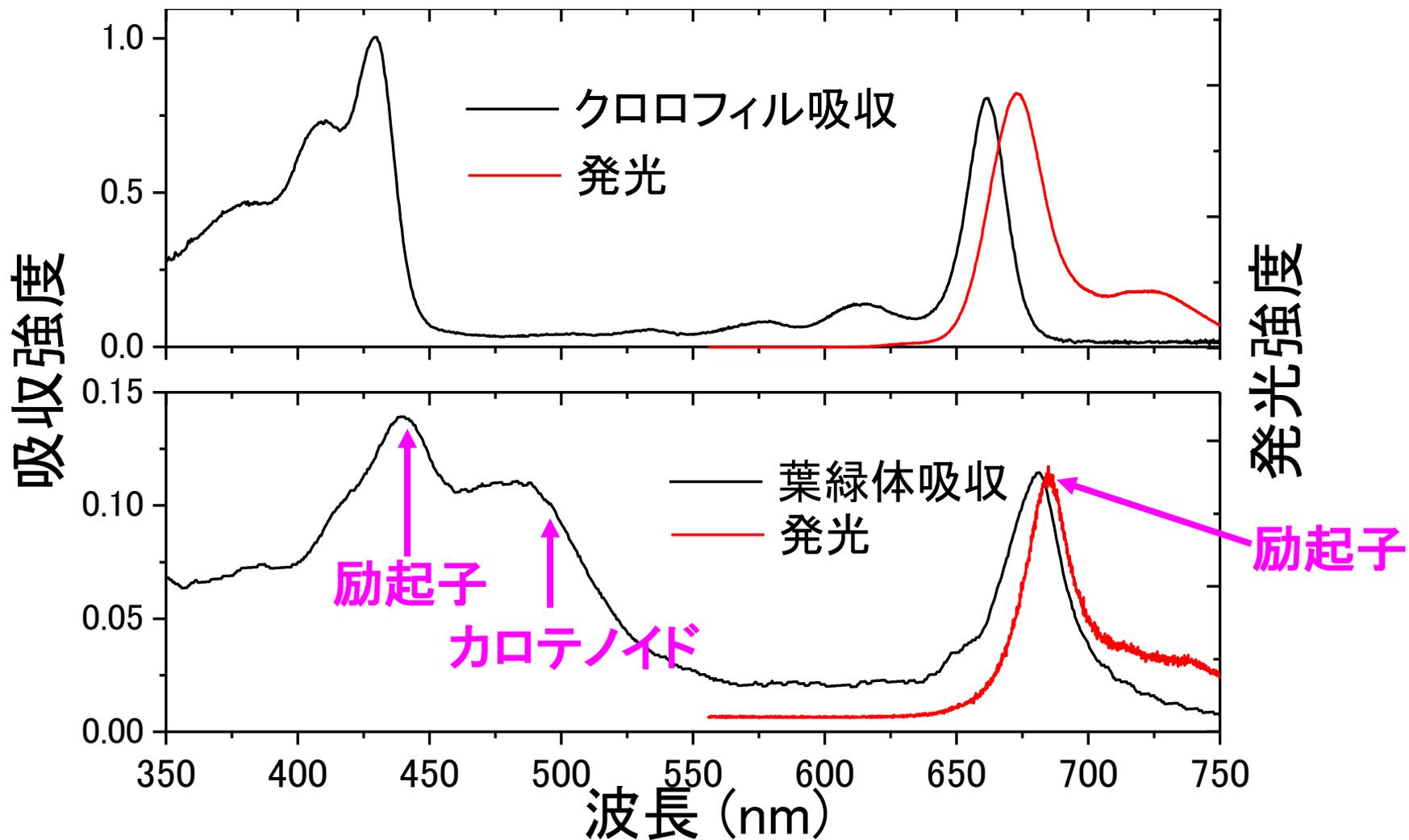
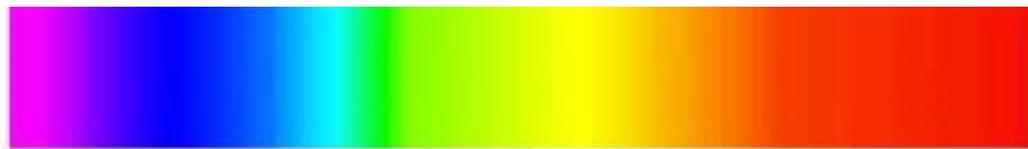


50μm

クロロフィルと葉緑体の分光測定



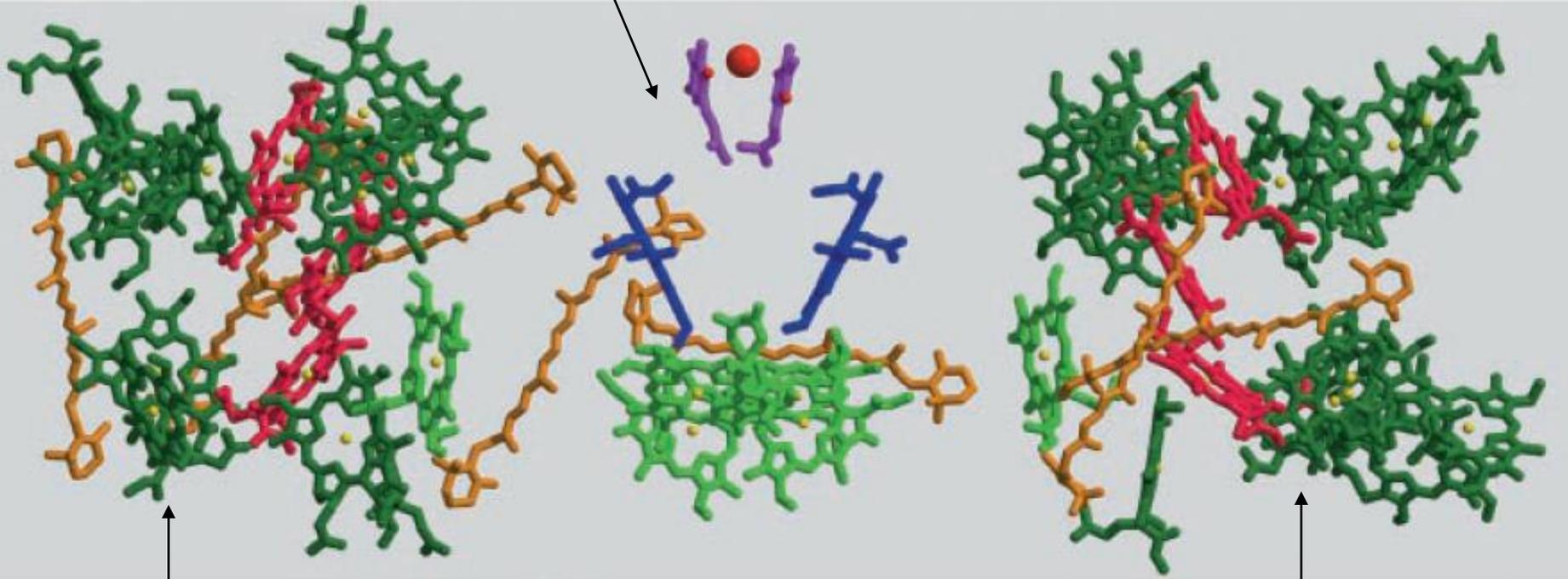
クロロフィルと葉緑体の分光測定



光化学系II (Photosystem II)

反応中心(RC)

Stroma



CP43

D1/D2

CP47

Lumen

クロロフィル会合体
(コアアンテナ系)

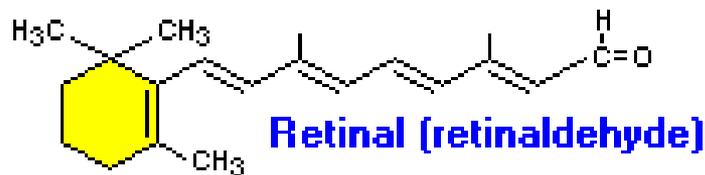
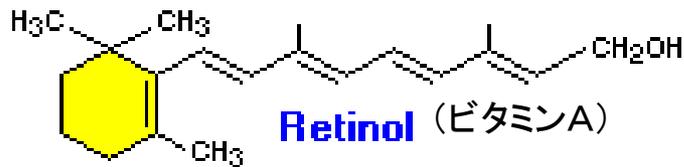
クロロフィル会合体
(コアアンテナ系)

カロテノイド

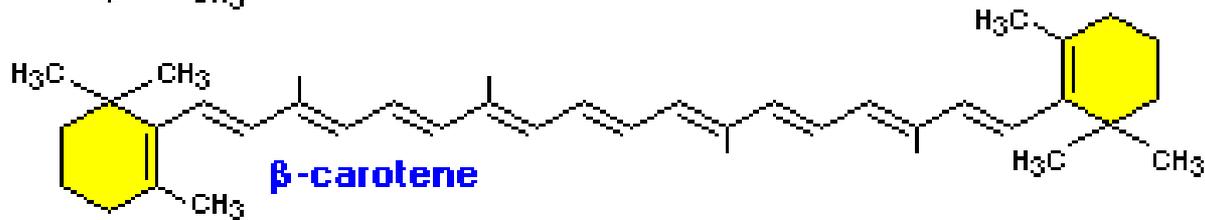
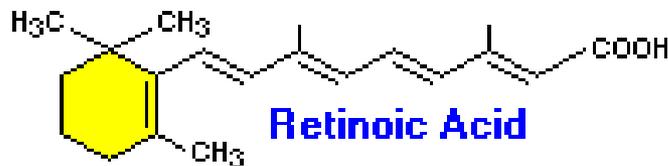
~10 Å



1nm=10⁻⁹m=10 Å

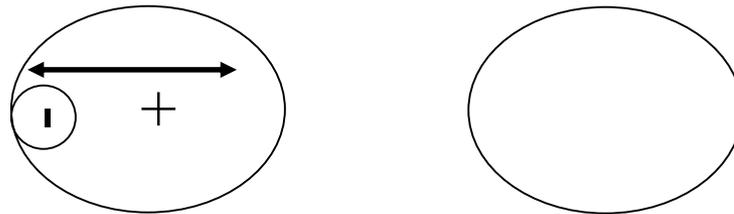


レチナール



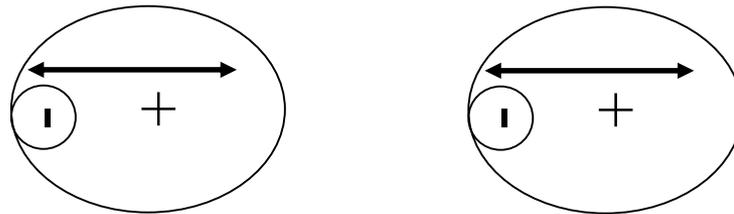
“励起子”の説明

分子が近接しているとき



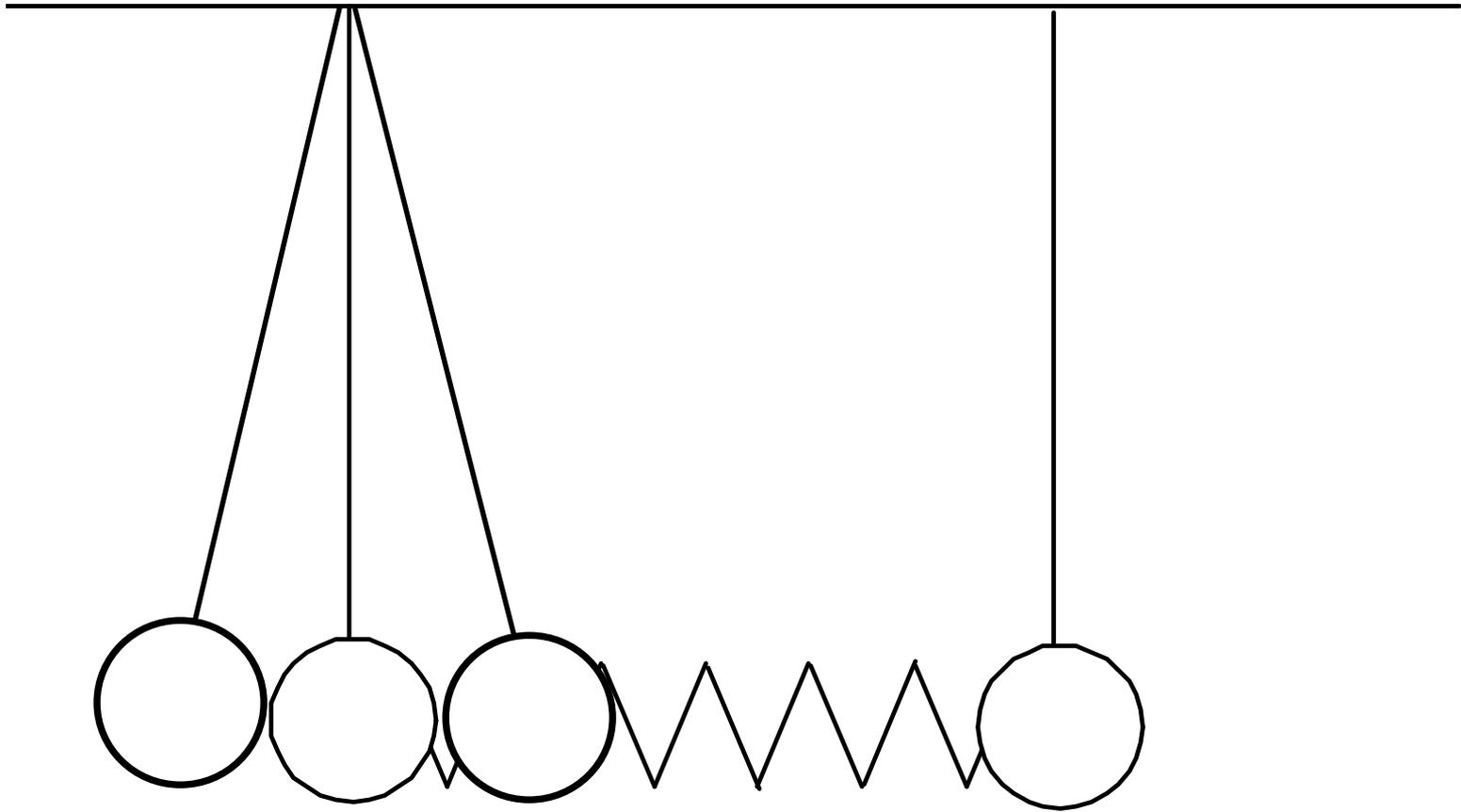
分子の中で
電子が振動

分子が近接しているとき

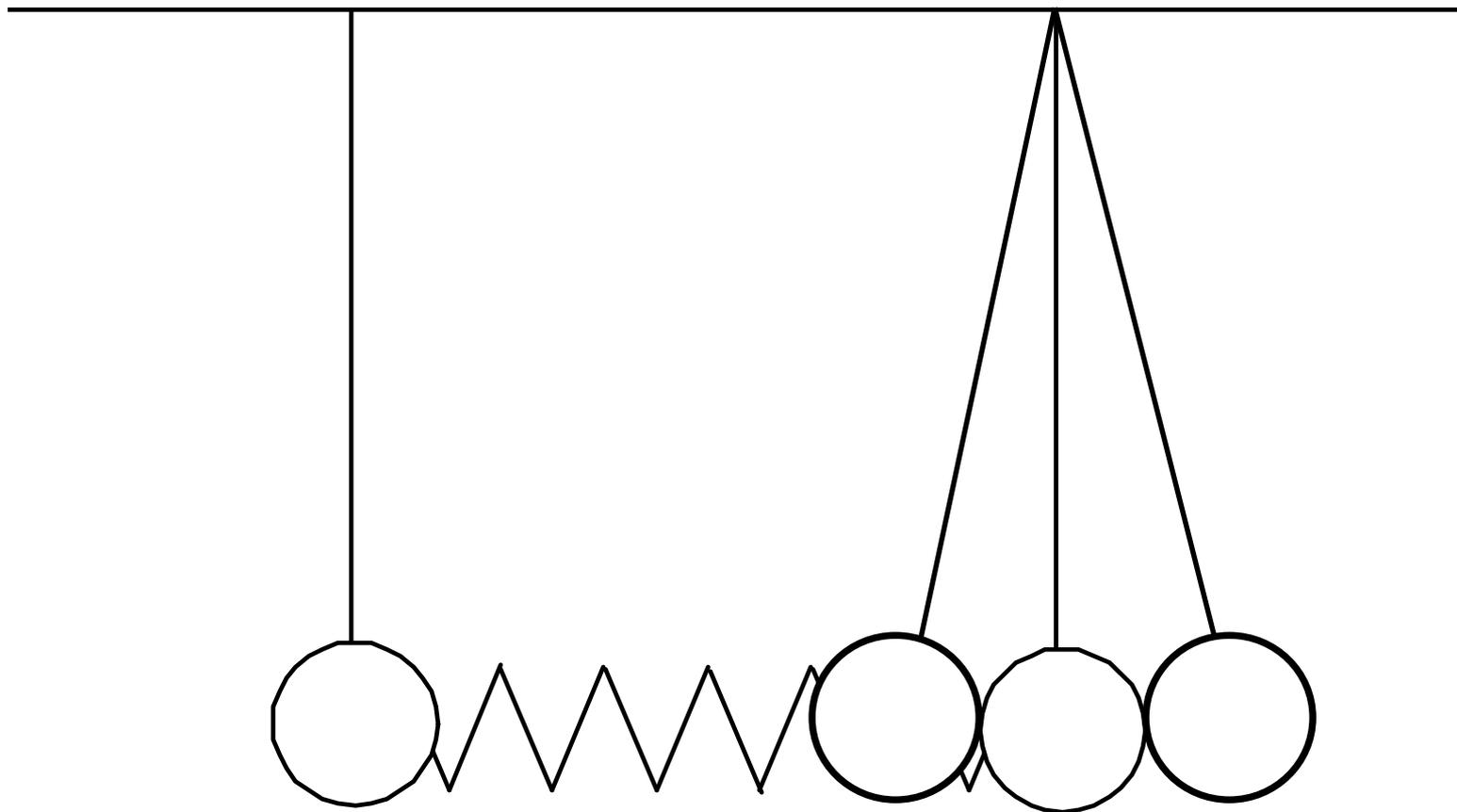


分子の中で
電子が振動

共鳴エネルギー移動

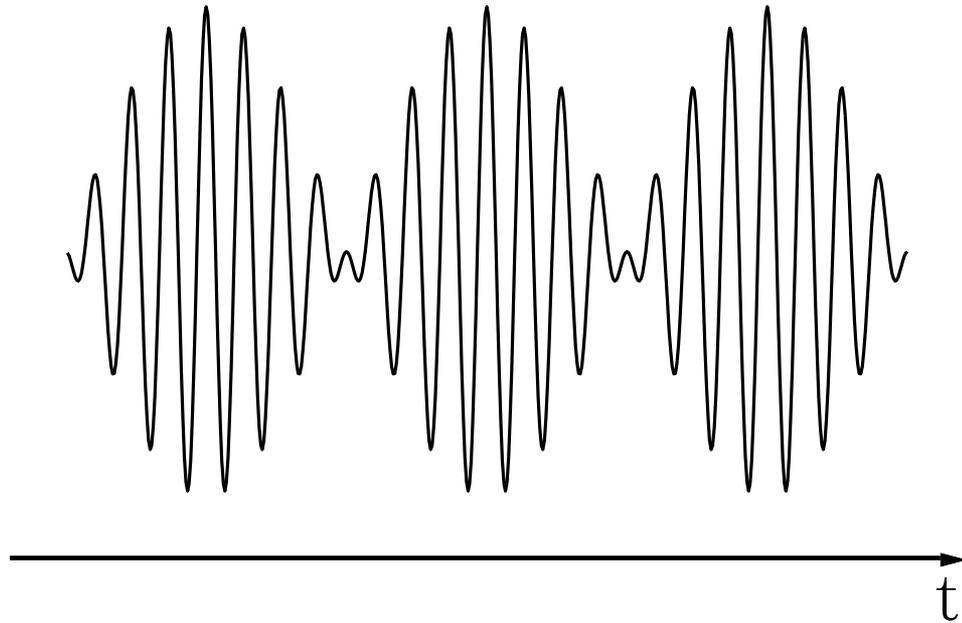


共鳴エネルギー移動



エネルギーの分裂

固有周波数 ω の2つの振動子が結合すると



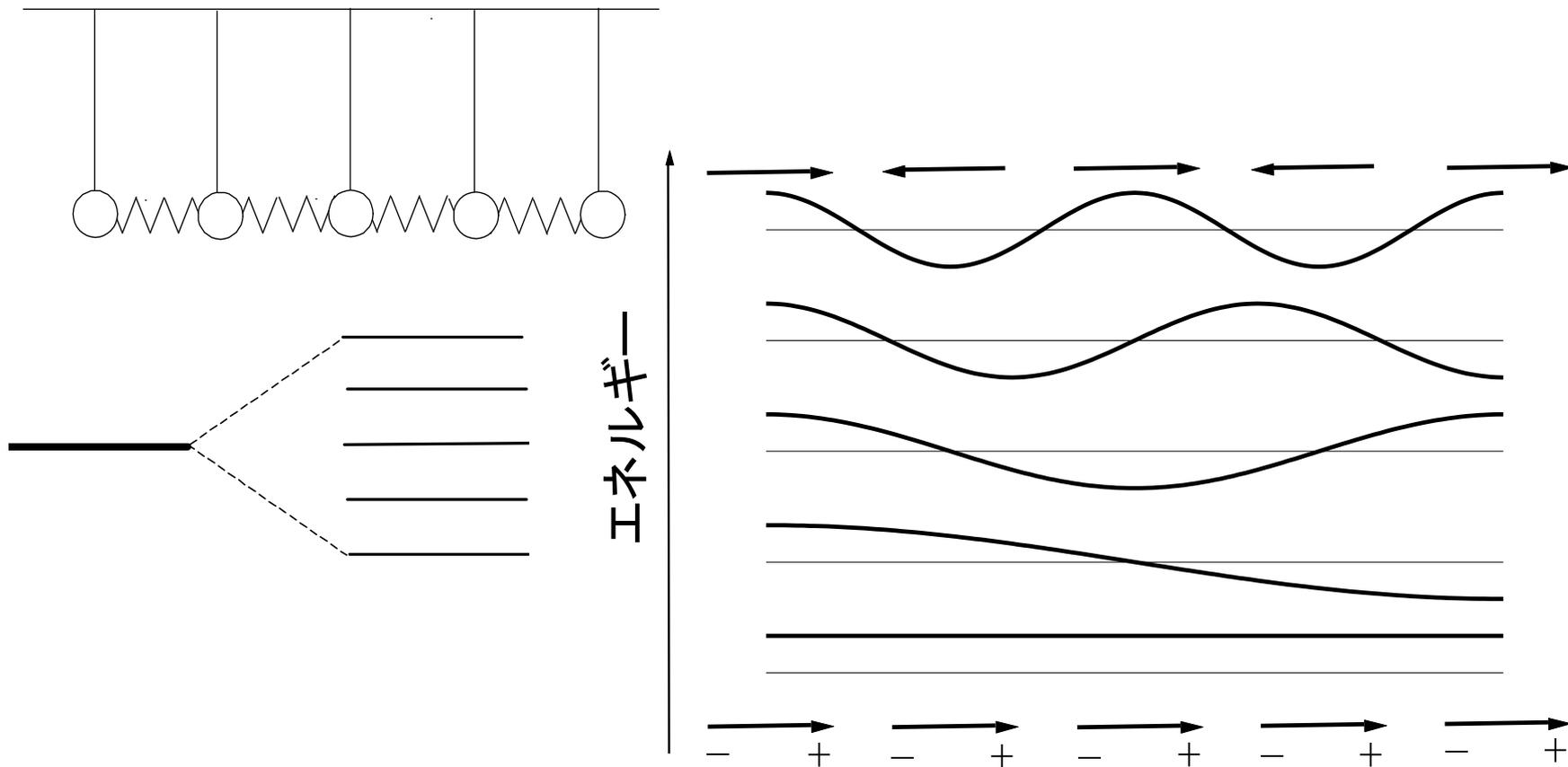
$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\hbar\omega \begin{cases} \hbar(\omega + \Omega) \\ \hbar(\omega - \Omega) \end{cases}$$

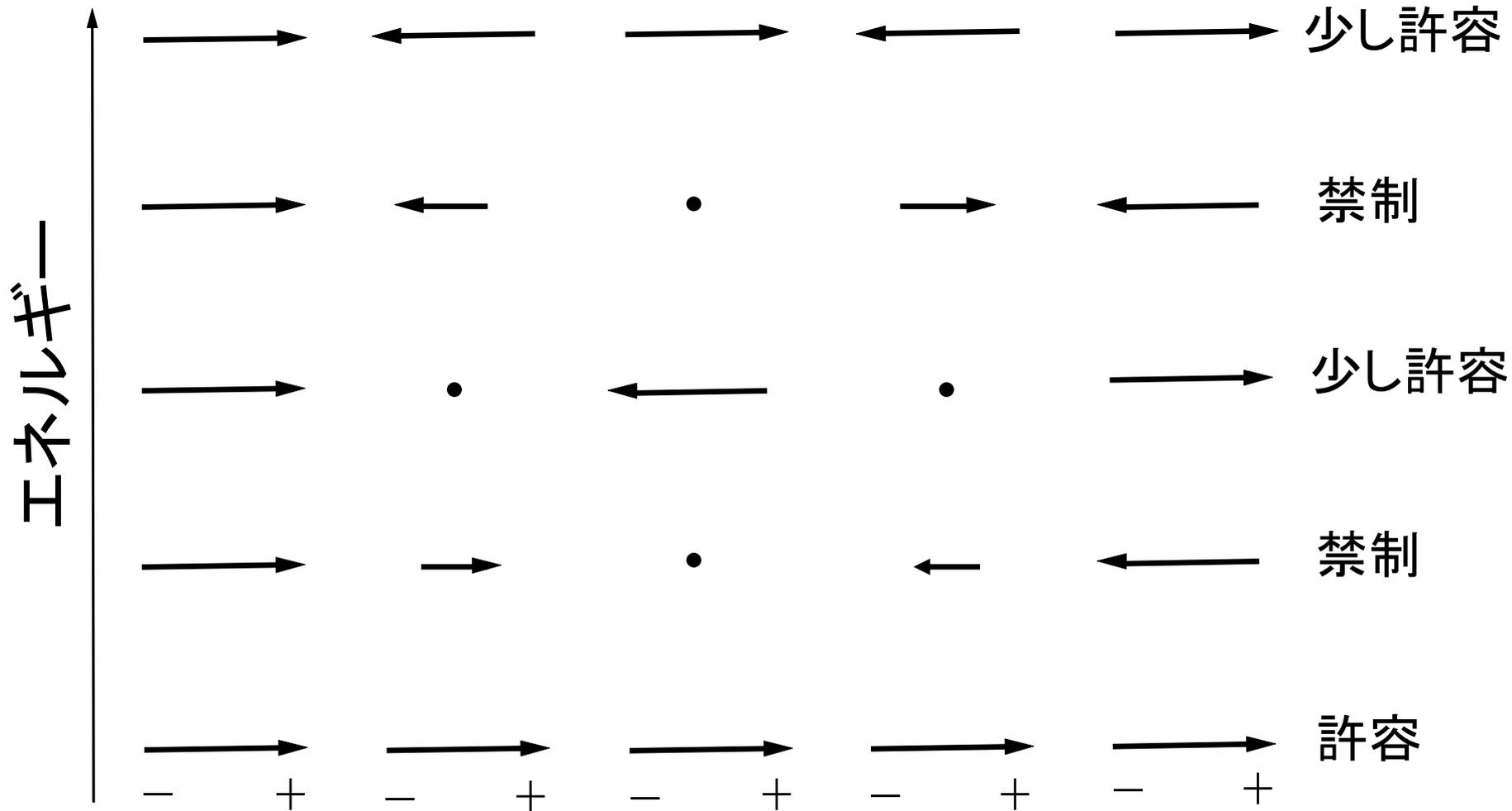
$$\cos \Omega t \cos \omega t = \frac{1}{2} [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t]$$

Ω : 相互作用が大きいほど大

分子間の共鳴エネルギー移動 = 励起子



基底状態から励起子への光学遷移



光との電気双極子相互作用があるのは一部を除き最低励起状態のみ
 大きな双極子モーメント → 単量体と比べて遷移強度の増大

励起子光学遷移



遷移双極子モーメント 5倍に見えるが...

波動関数の規格化が必要

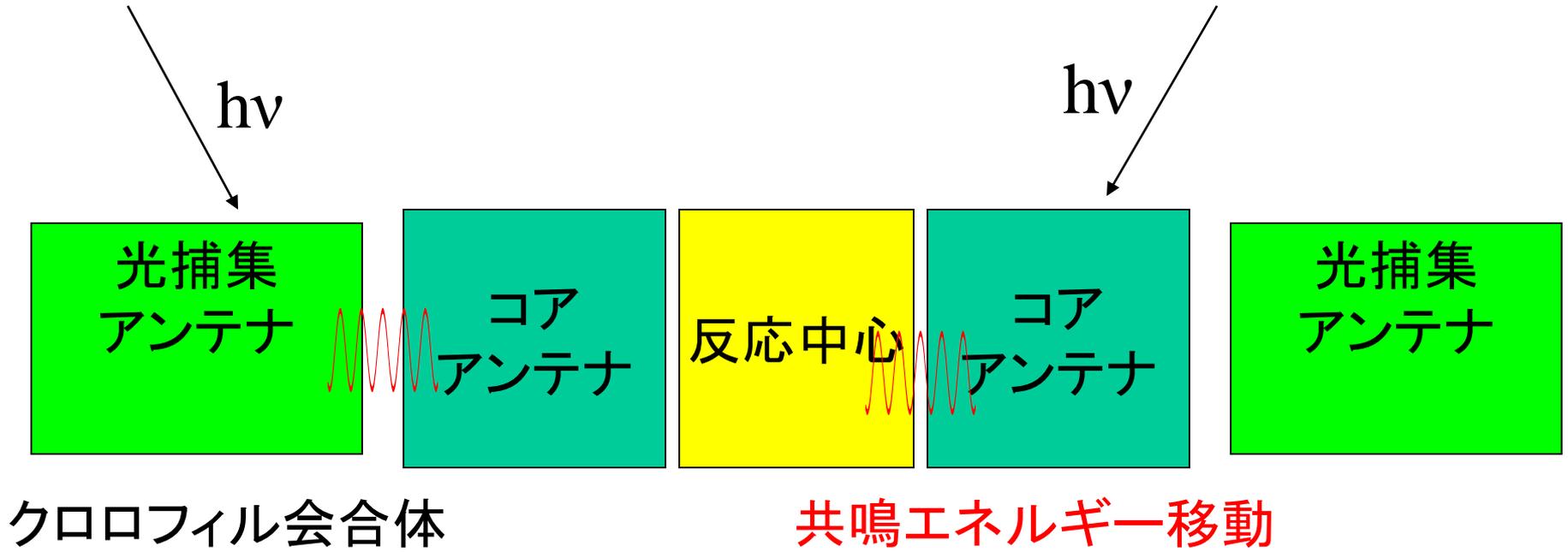
$$\frac{1}{\sqrt{5}} \left(\longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow \right)$$

遷移双極子モーメントは $\sqrt{5}$ 倍

遷移強度 \propto |遷移双極子モーメント|² は5倍

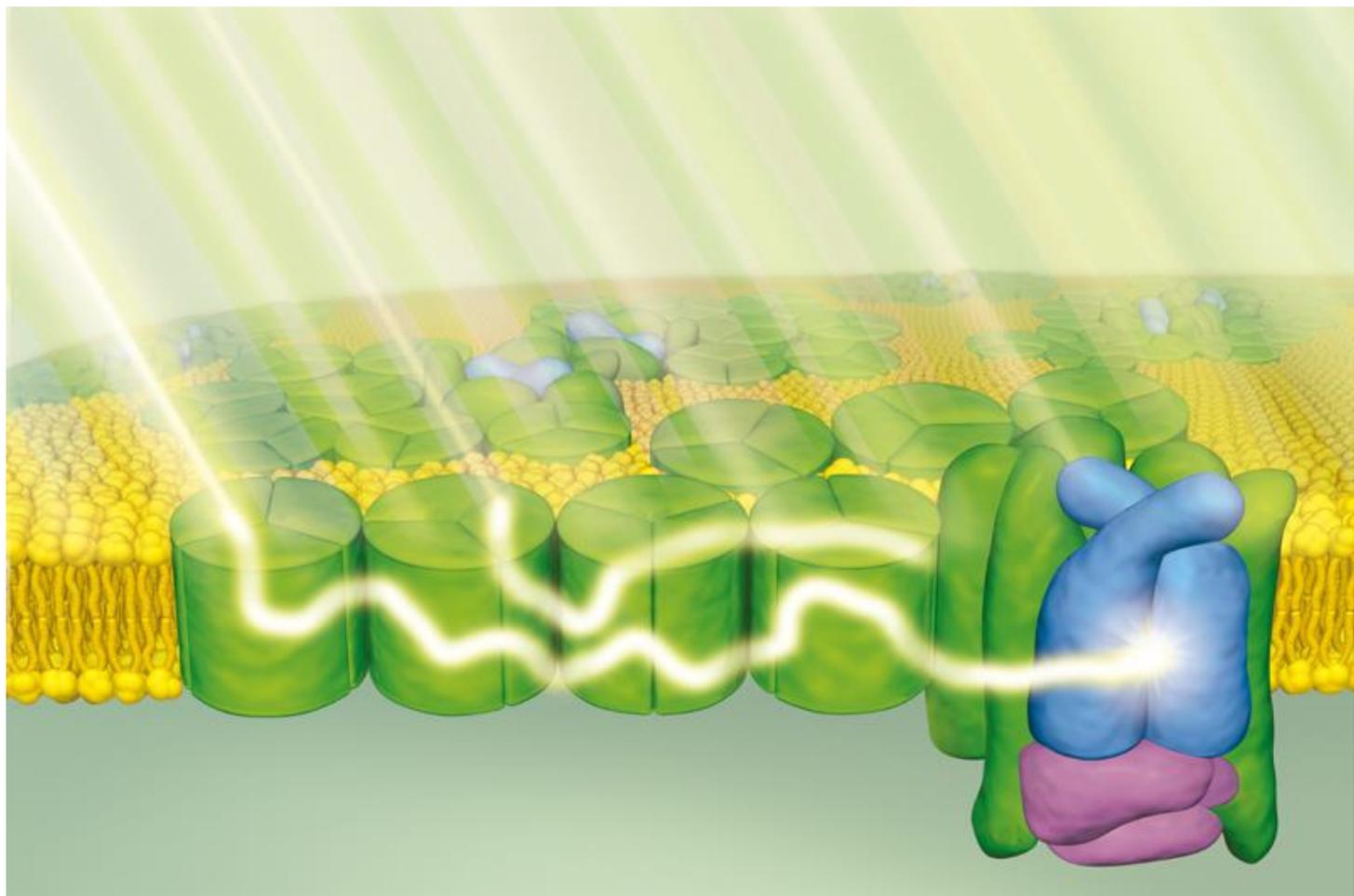
N個の分子配列による励起子 遷移強度はN倍に増大

光捕集アンテナ



エネルギー移動の量子効率 $\sim 100\%$

“励起子”がエネルギー移動を担う



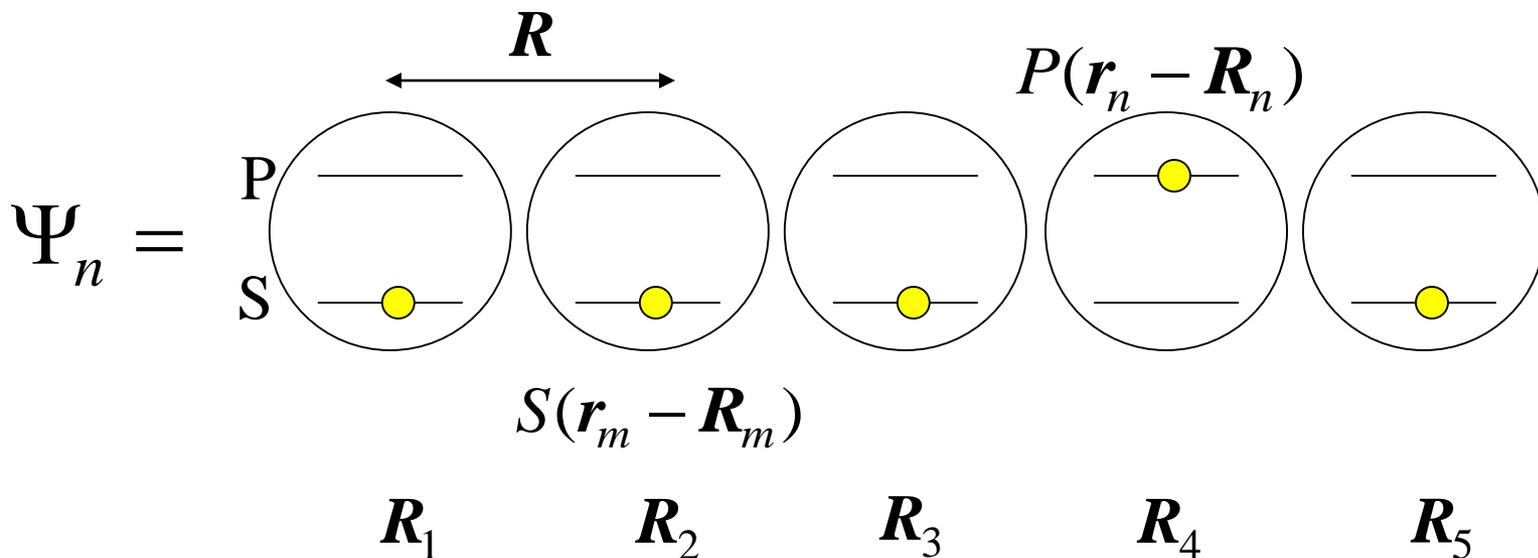
ニュートン 2008.4

Frenkel励起子

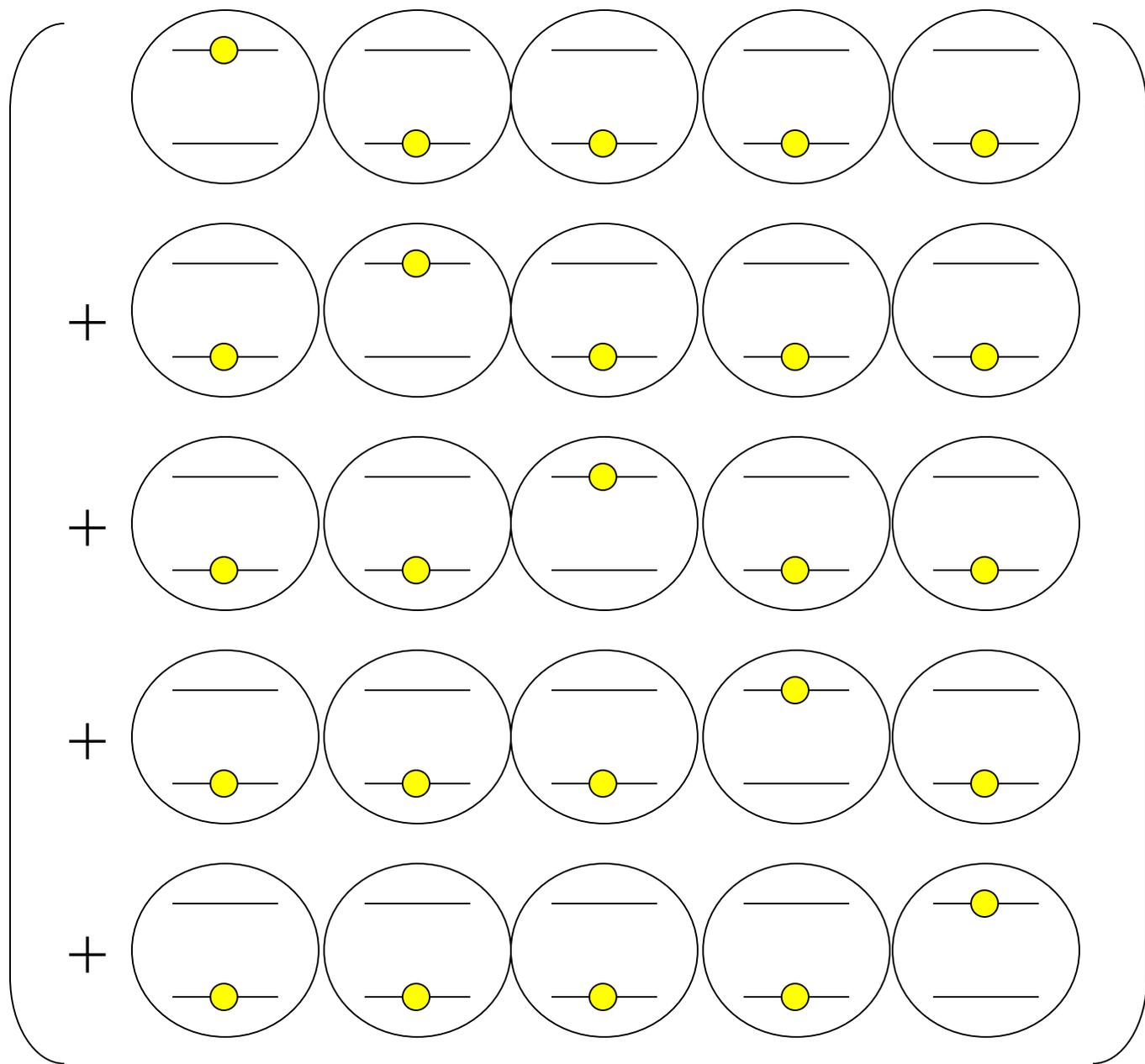
N 個の分子の配列 励起子波動関数

$$\Psi_K = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(iKR_n) \Psi_n$$

$$\Psi_n = P(\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_n) \prod_{m \neq n} S(\mathbf{r}_m - \mathbf{R}_m)$$

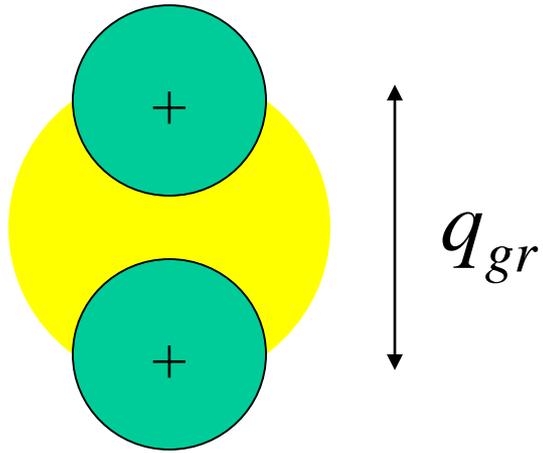


$$\Psi_{\mathbf{K}=0} = \frac{1}{\sqrt{5}}$$



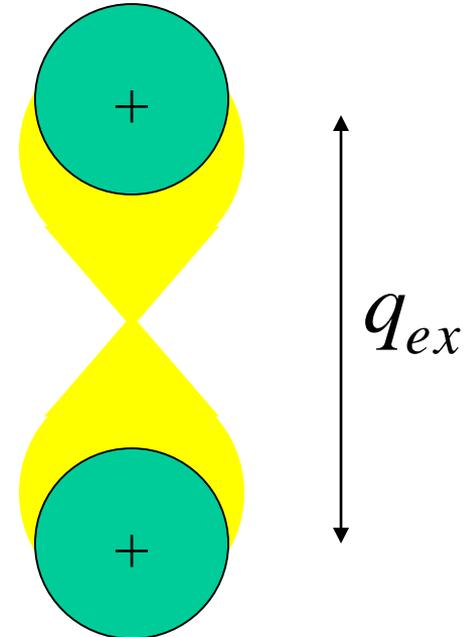
電子格子相互作用

電子基底状態



原子核間距離は平衡位置

電子励起状態



原子核の新しい平衡位置

エネルギー

電子格子相互作用 大

電子格子相互作用 小

電子励起状態

格子ポテンシャル

電子格子相互
作用の大きさ

吸収

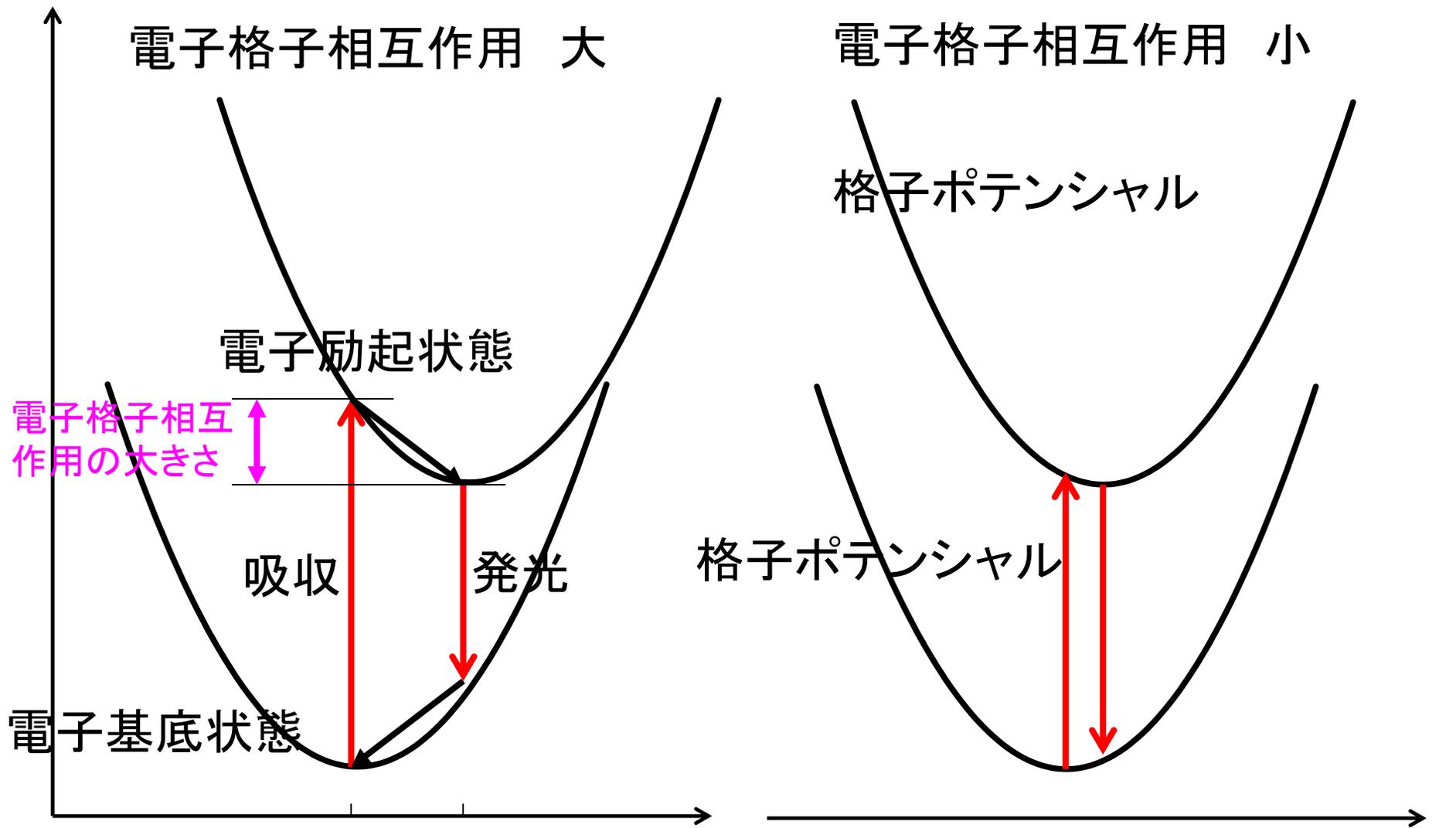
発光

格子ポテンシャル

電子基底状態

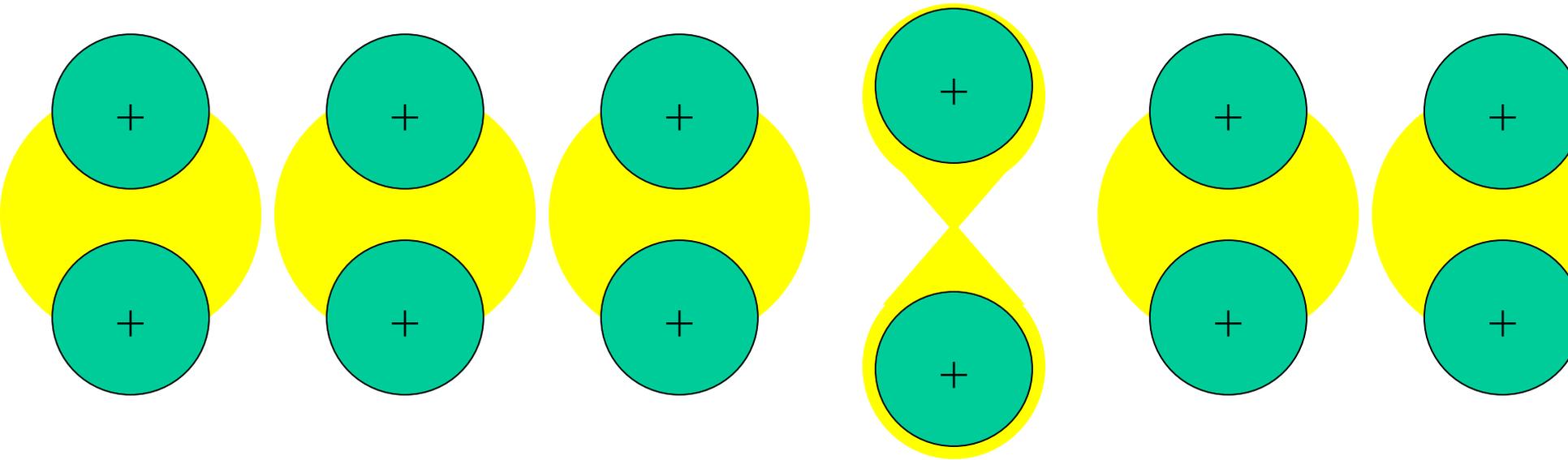
q_{gr} q_{ex} 格子配置

格子配置



励起子格子相互作用

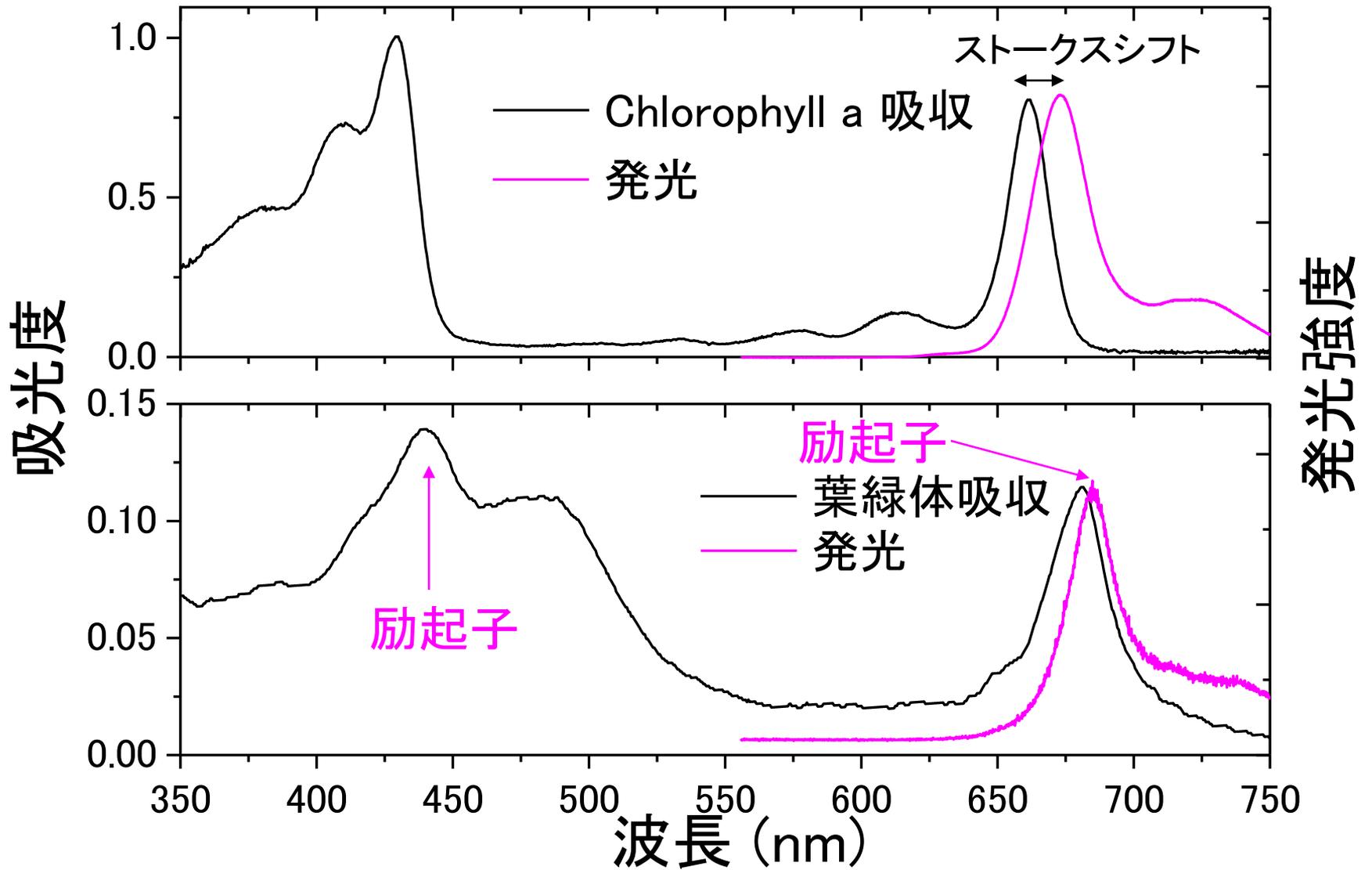
Frenkel励起子: 単量体にくらべ分子内振動との相互作用は $\frac{1}{N}$



励起状態が N 分子にわたって非局在化

各分子との相互作用時間は $\frac{1}{N}$

クロロフィルと葉緑体のストークスシフト



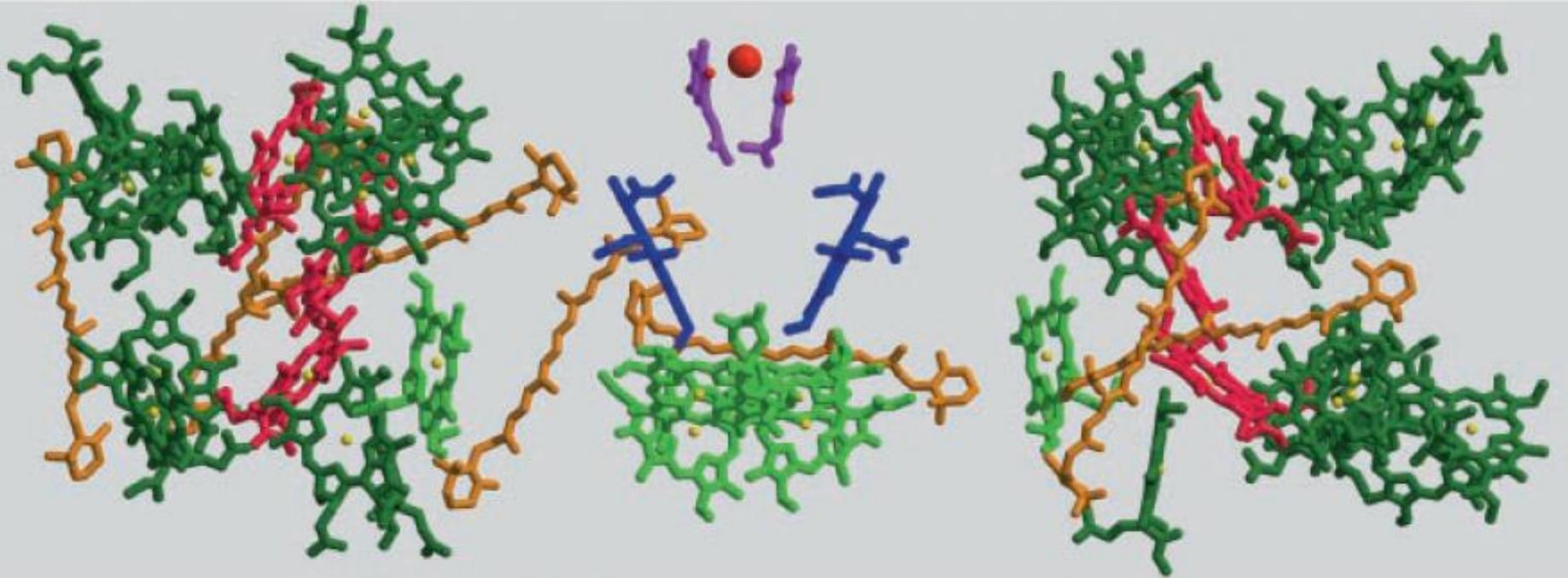
励起子ピークのほうがストークスシフトが小さい

光化学系II (Photosystem II)

コアアンテナ系

反応中心

コアアンテナ系 Stroma



CP43



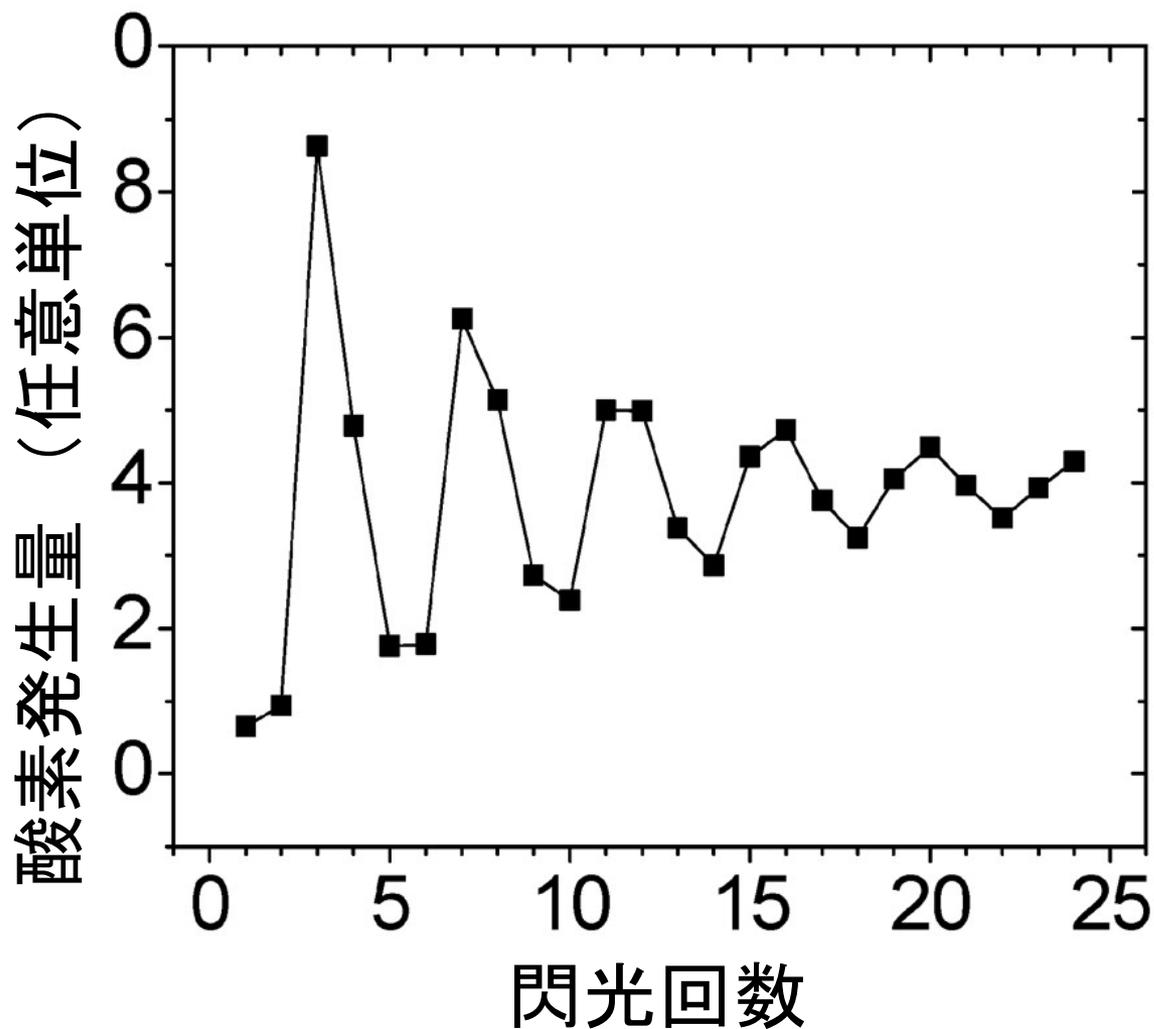
D1/D2

CP47

Lumen

酸素発生センター
(マンガン錯体)
水を分解

4閃光ごとの酸素発生



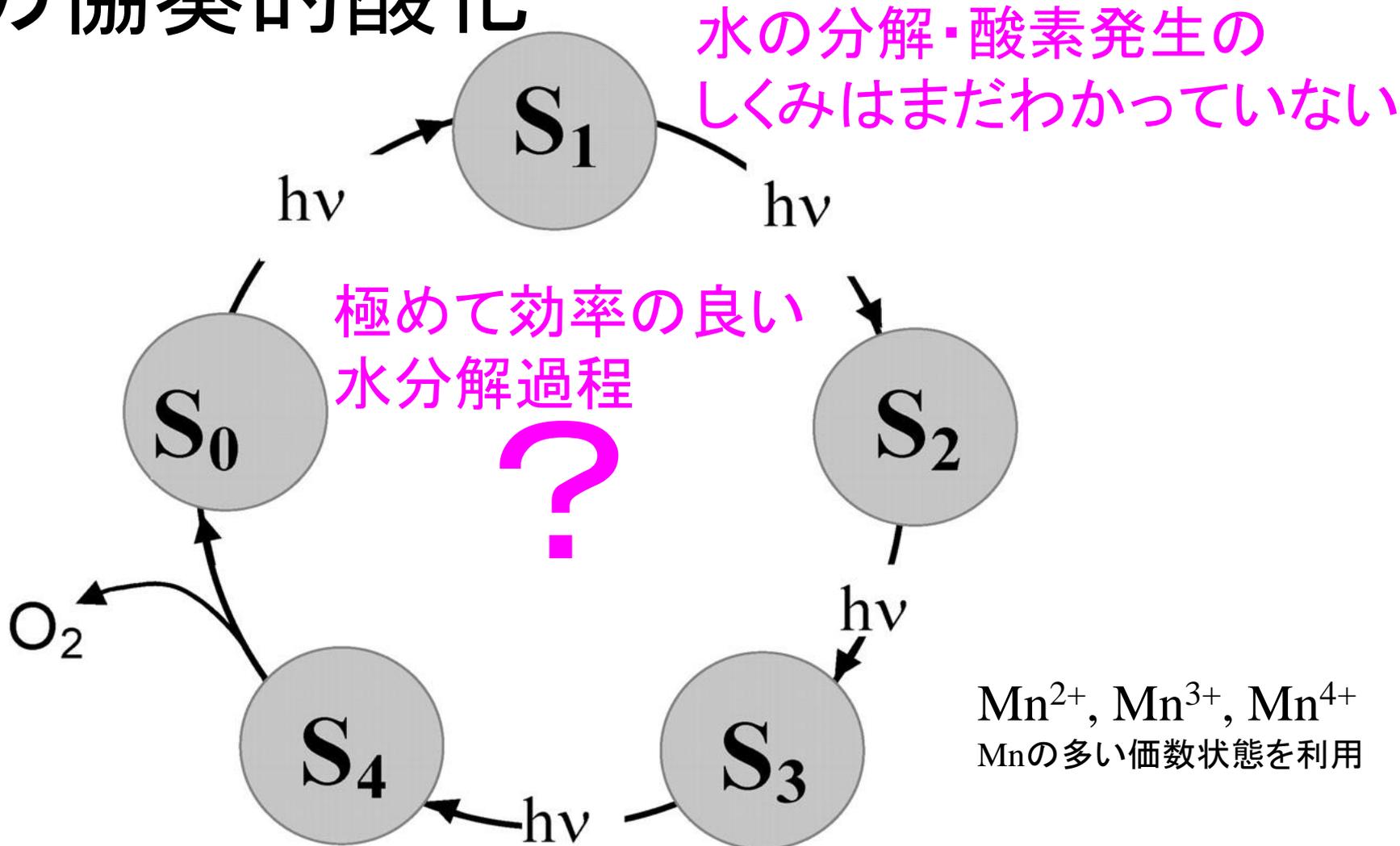
水分解による酸素発生過程は複雑



水から酸素を発生する過程は複雑で効率が低い
2分子の H_2O から4つの e^- を抜き出し、
4つの H^+ を放出しながら、
O原子を十分近接させて O_2 として結合

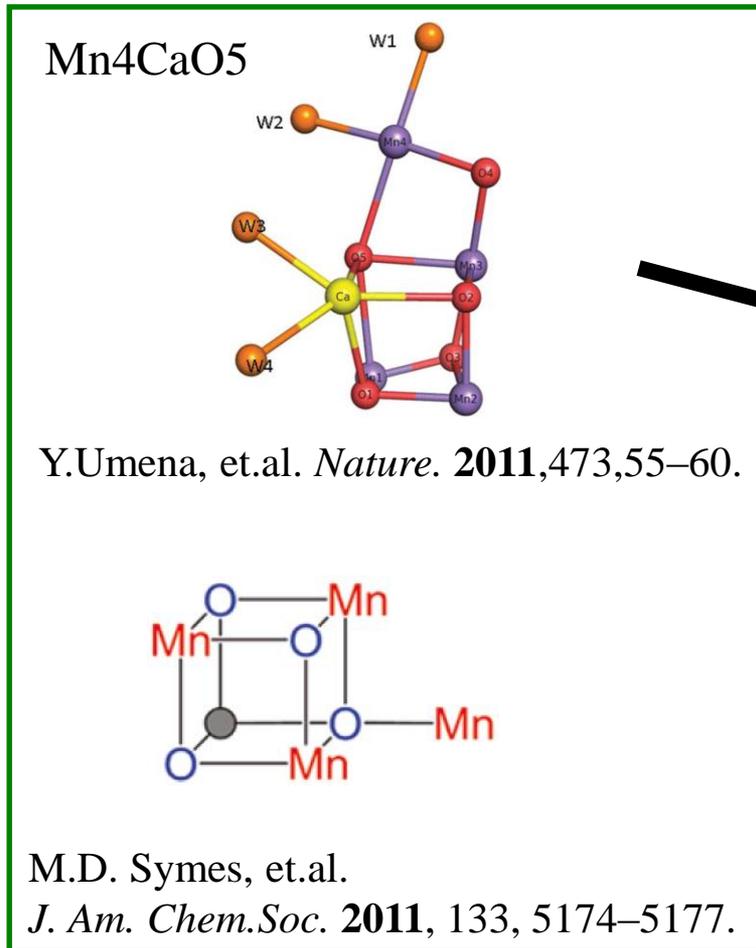
人工光合成の効率が低い要因

水の協奏的酸化

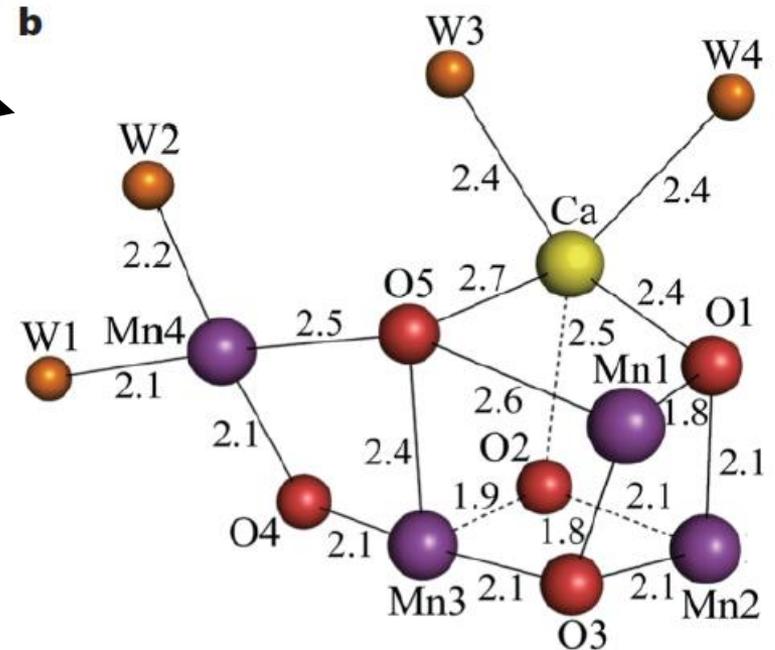


Mnクラスターの構造

X線回折による構造解析



SPring-8の放射光による
X線結晶構造解析で
水分子の配置を含めた
構造が初めて明らかになった



沈建仁、神谷信夫

光合成による太陽光エネルギー変換

太陽光発電の課題—導入コスト(発電コスト)
エネルギーの貯蔵



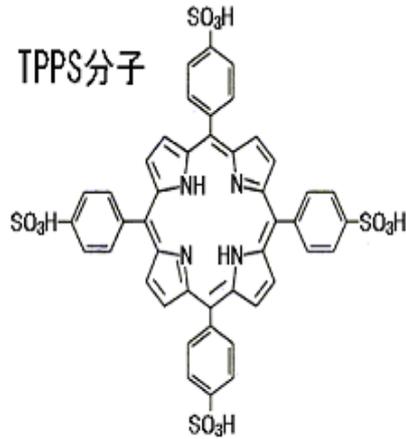
バイオマス、藻類による光水素発生・炭化水素生産
(化学エネルギー)

究極の量子効率・エネルギー効率

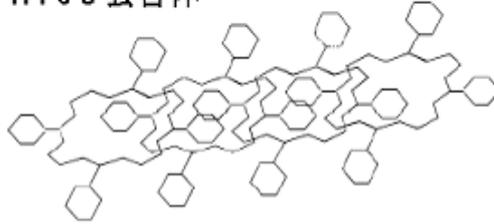
植物は自ら作り出すエネルギーで生合成して増殖する

材料(C,H,O,N)は無限・希少金属を含まない・有害廃棄物なし

ポルフィリンJ会合体の巨大な電気光学効果



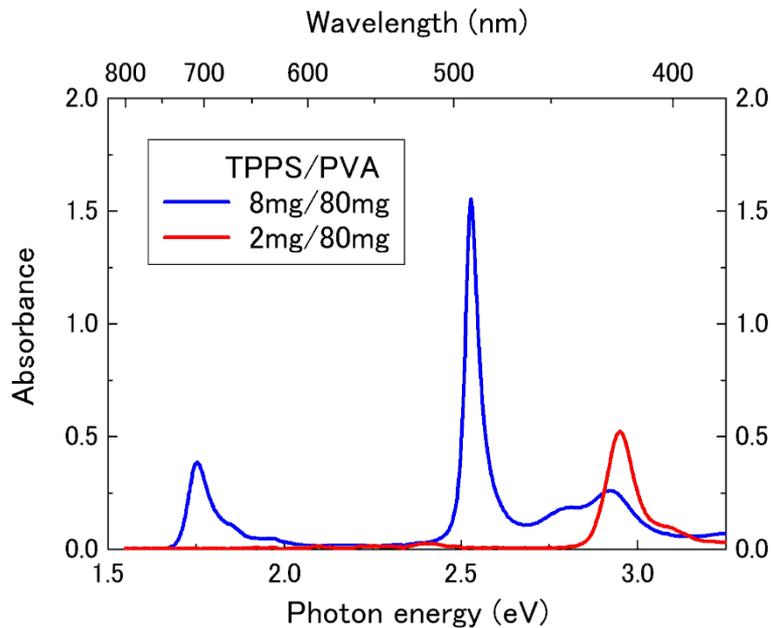
TPPS J会合体



TPPS分子とJ会合体の形態

クロロフィル類似分子

葉緑体ではクロロフィルの会合が太陽光の効率的な捕集に役立つ



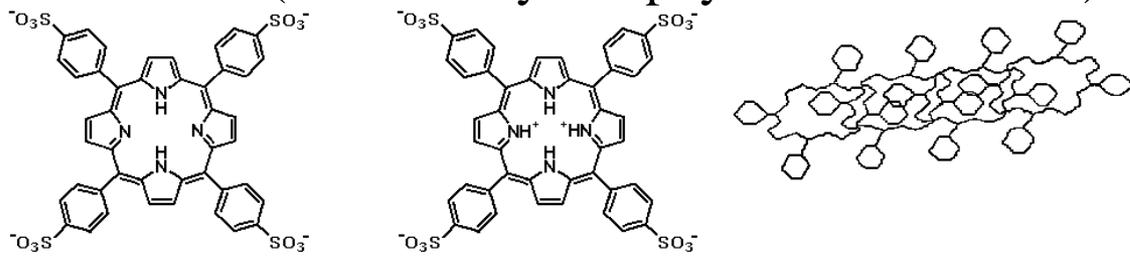
TPPS吸収スペクトル濃度依存性

高濃度で吸収帯が低エネルギーシフト
→ J会合体(フレンケル励起子)を形成

ポルフィリンJ会合体の巨大な電気光学応答

徳永研

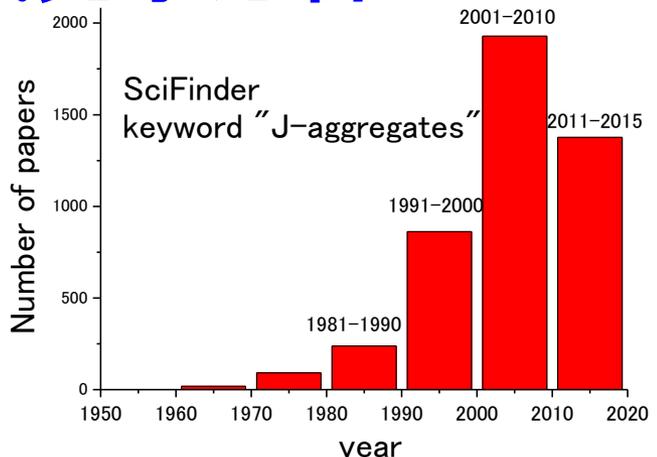
TPPS分子(Tetra Phenyl Porphyrin Sulfonic acid)



F-monomer

D-monomer

J-aggregates



J会合体に関する論文数は指数関数的に増加。現在毎年300報近くの論文が出版され、その重要性は増すばかりである。

TPPS J会合体: 単量体分子が自発的に静電引力によって会合 フレンケル励起子を形成し吸収帯が低エネルギーシフト、鋭く強い吸収

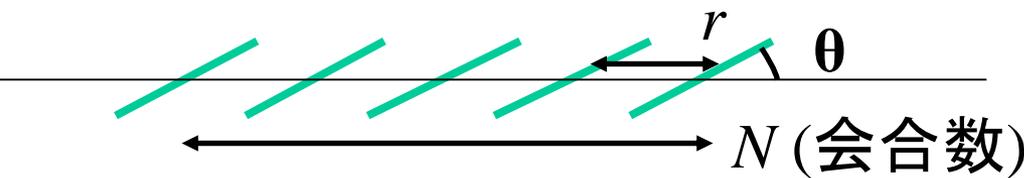
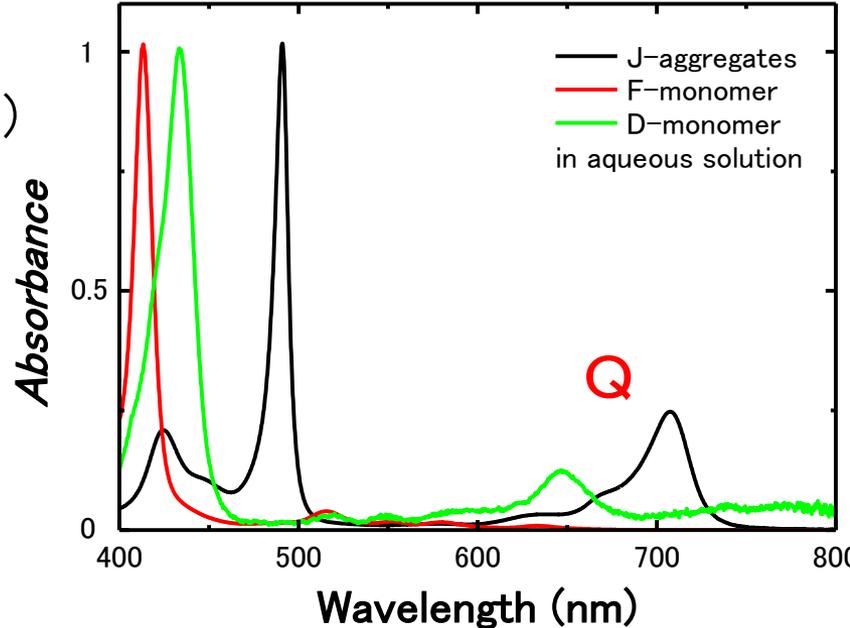
水溶液中で二つの状態

F単量体 TPPS(4-) D単量体 TPPSH₂(2-)

対称性のよい平面的な分子

ポルフィリン環による二つの吸収帯(Q, B)

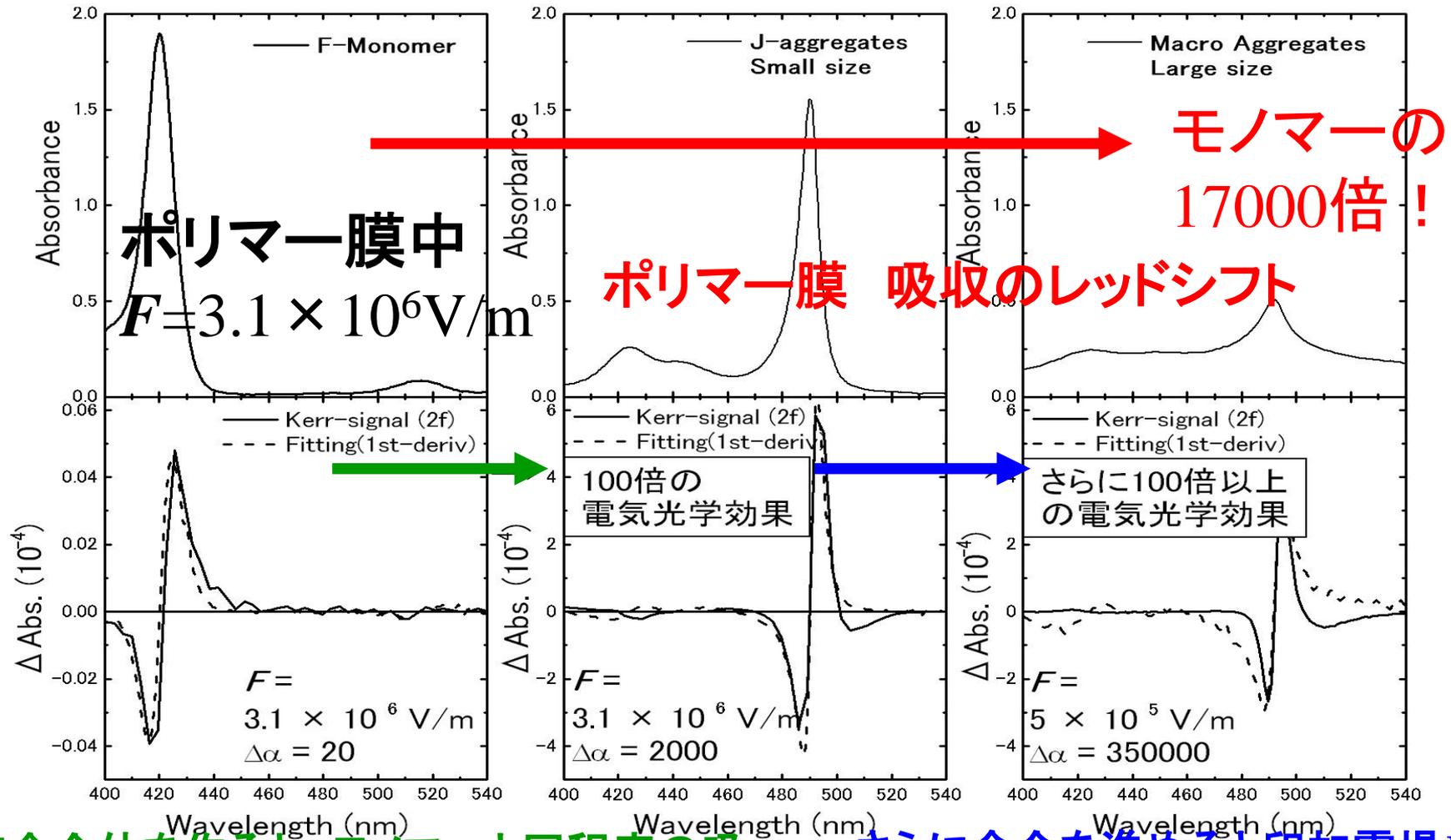
B



$$E_k = E_0 + 2 \frac{M^2}{4\pi\epsilon_B r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \cdot \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right)$$

J会合体励起子吸収の巨大な電気光学効果 $\Delta A \propto \Delta\alpha F^2$

(カー効果: 電場の2乗に比例する吸収変化)



J会合体を作ると、モノマーと同程度の吸収なのに電場による吸収変化は100倍

さらに会合を進めると印加電場Fは~1/10なのに同程度の吸収変化

会合体の構造や電子励起状態の詳細がわかる

光誘起力による高効率分子会合の発見

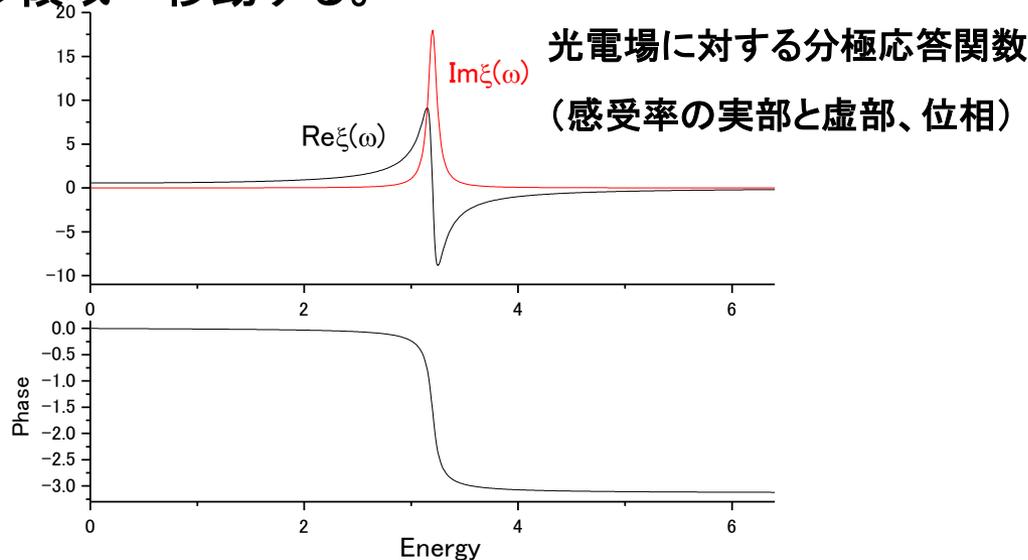
光照射下でのみ、熱平衡状態で生成しない結晶が生成

徳永研

光の勾配力とは、光強度の空間的勾配の方向に物質が受ける力のことであり、光と物質の相互作用を表す力学振動子モデルによれば、光電場 $E_0 e^{-i\omega t}$ によって原子・分子に誘起される分極 p は電荷を q として

$$p = qx = qx_0 e^{-i\omega t} = q|\xi(\omega)|E_0 e^{-i(\omega t - \delta(\omega))}$$

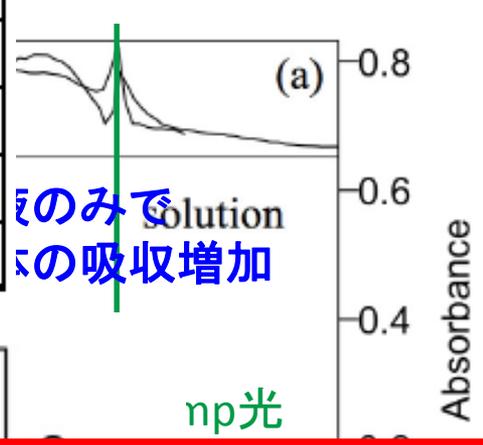
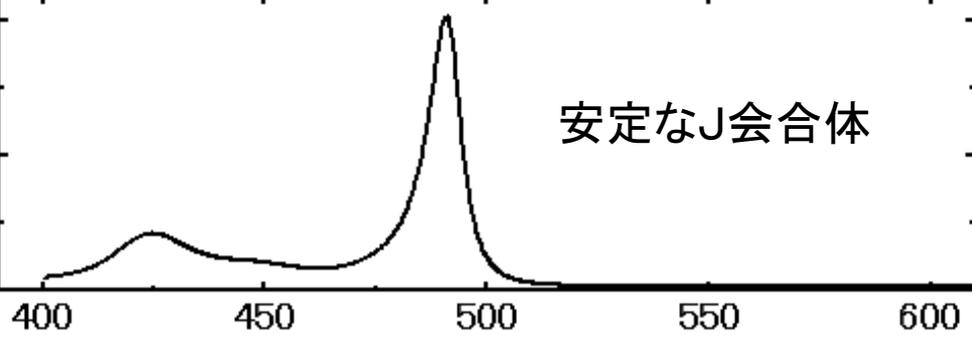
と表される。共鳴周波数以下の周波数の光電磁場では、電場と(電場によって誘起された)分極が同位相のため、電場勾配があるとき、より強い電場の領域へ物質を移動させる力が生じる。共鳴周波数以上の周波数では、光電場と分極が逆位相なので、より弱い電場の領域へ移動する。



「サイズが1nm程度の分子やイオンは、分極率体積が小さいため、勾配力ポテンシャルは室温の熱エネルギーより何桁も小さく、光の勾配力のみで分子やイオンを集合させることはできない」という常識を破る観測結果

Pump-Probe:

光の輻射
で分子を
会合



$$\frac{1}{2} \alpha E^2 \ll k_B T \quad \alpha: \text{分極率}$$

(勾配力ポテンシャル) \ll (分子の熱運動エネルギー)

予想される吸収変化は 10^{-7}

観測した吸収変化は $> 10^{-3}$

熱平衡状態では存在しない会合体を高効率に生成

10000倍

wavelength[nm] 0 600

wavelength[nm]

FBI

大学発 日本 人と技術

日本を支える研究活動と技術開発

■光誘起力による高効率分子 会合体生成とその測定法開発

東京理科大

光誘起力によって室温の水中の1ナノメートルのサイズの分子を集合させ、平衡状態では存在しない会合数や分子配置の分子会合体を生成、観測することに理学部第一部物理学科の徳永英司教授 と電気通信大学・東京理科大学の小林孝嘉客員教授の研究グループが成功した。しかもこの応答が、室温の激しい分子の熱運動の大きさに対して、知られている公式に従って計算できる光の圧力による効果から予

想されるよりも4けたも大きな生成効率で起きていることも突き止めた。この観測は、分子の

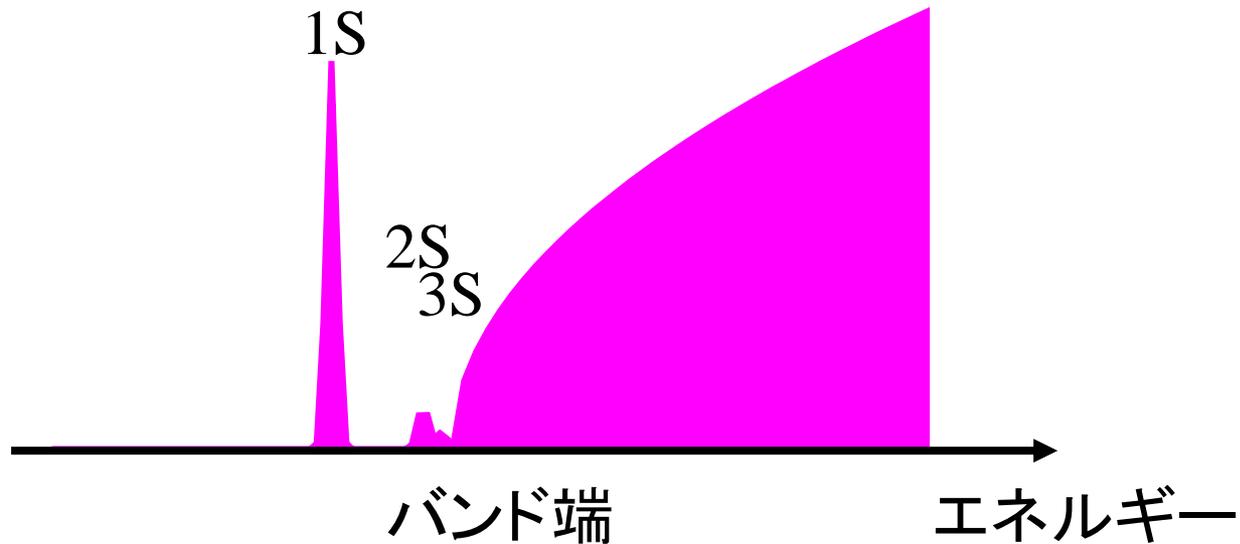
会合状態の変化を吸収スペクトルの変化で追跡する方法で初めて可能になったという。

この研究成果は、世界で初めて光誘起力が平衡状態に向けて結晶化を加速するだけの役割でなく、平衡状態で存在できない結晶状態を作成することに使えることを実証。この観測方法を使えば、室温の溶媒中で未知の分子やイオンの集合状態を観測することにより、結晶化のメカニズムの解明や新しい分子会合状態の作成に貢献できると考えられている。

高効率分子会合体を生成
理科大が測定法開発

Wannier励起子

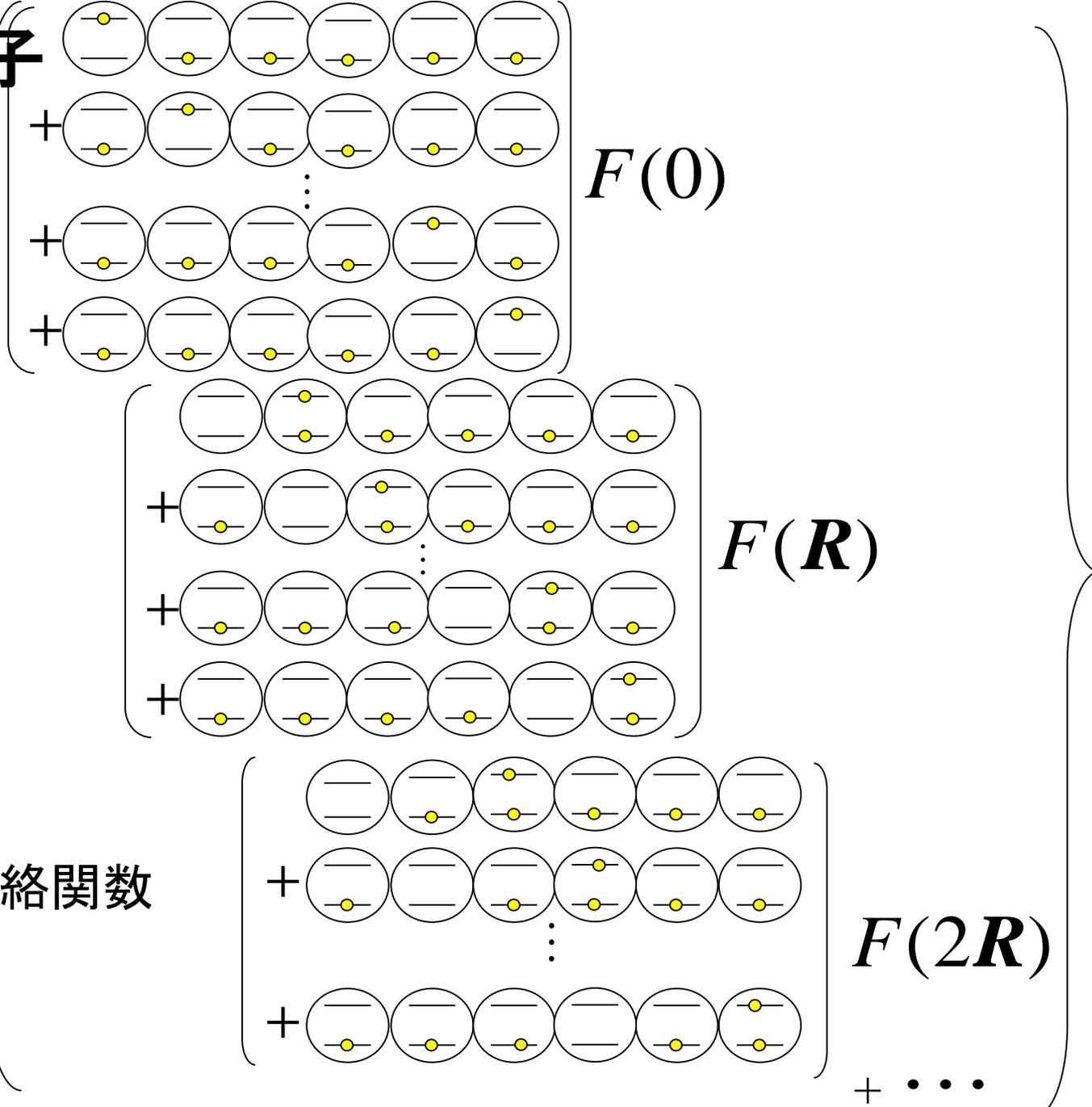
半導体の吸収スペクトル



電子と正孔の束縛状態
水素原子様の波動関数、エネルギー

Wannier 励起子

$$\Psi_{K=0} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$



$$\sum_R |F(\mathbf{R})|^2 = 1$$

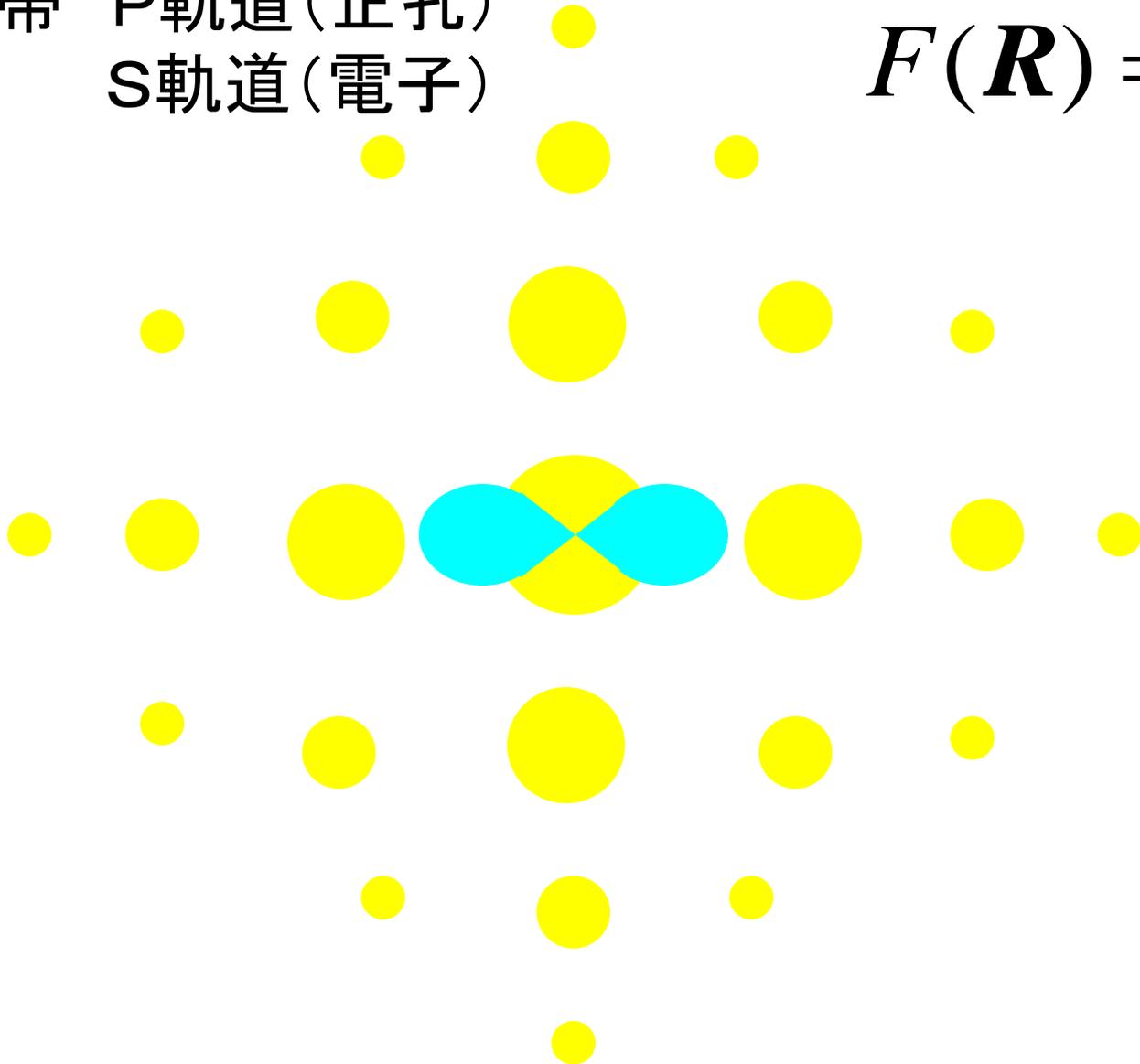
$F(\mathbf{R})$: 励起子包絡関数

+ ...

Wannier励起子の空間的イメージ

価電子帯 P軌道(正孔)
伝導帯 S軌道(電子)

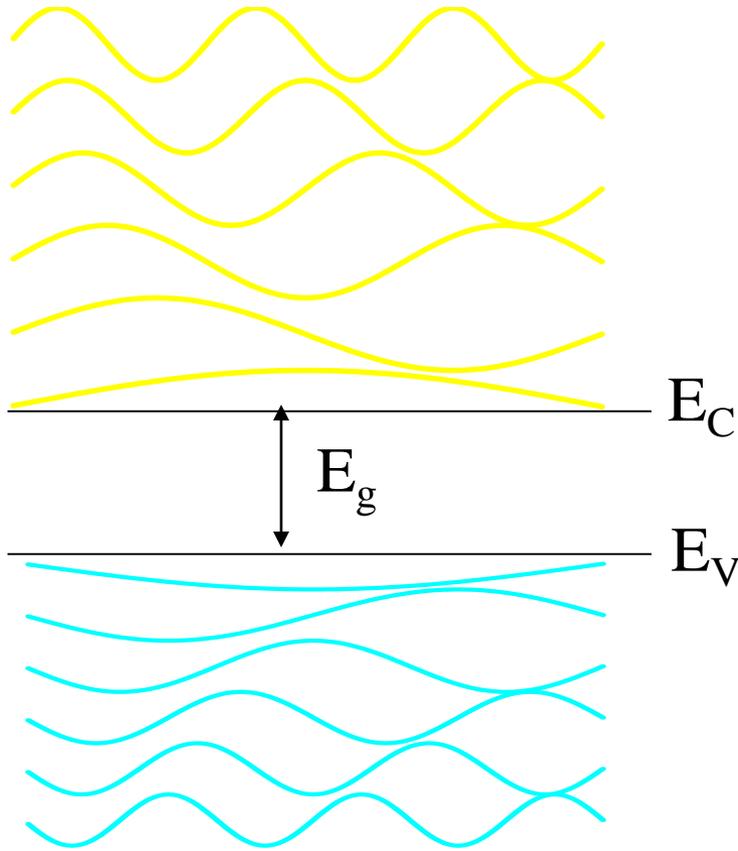
$$F(\mathbf{R}) = \Phi_{1S}$$



ナノメートルサイズの半導体

ナノメートルサイズの半導体をより大きな E_g の半導体(絶縁体)ではさむ

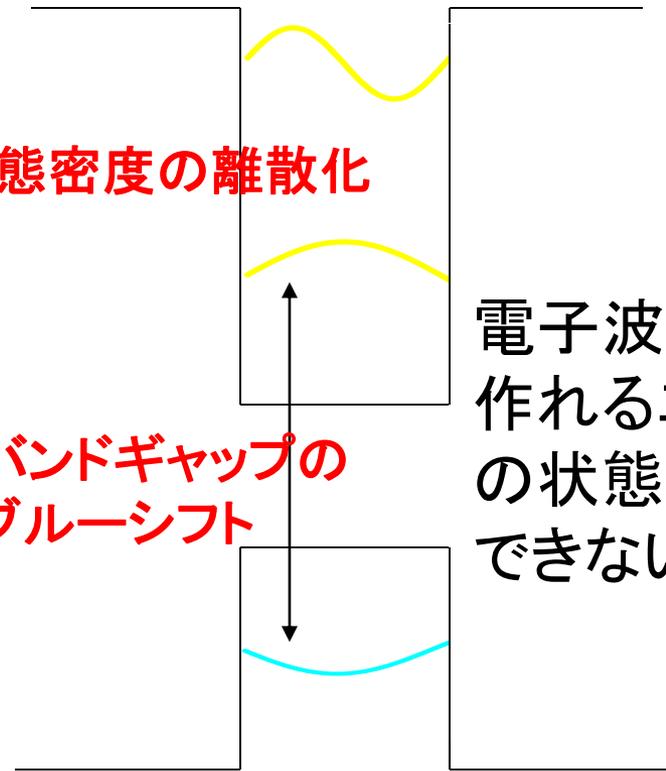
バルク半導体



状態密度の離散化

バンドギャップのブルーシフト

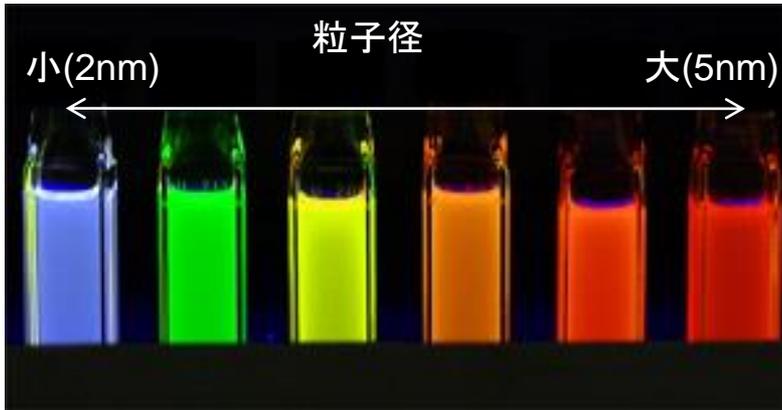
電子波が定在波を作るエネルギーの状態しか存在できない



$\sim 10\text{nm}$

量子サイズ効果

CdSe量子ドット

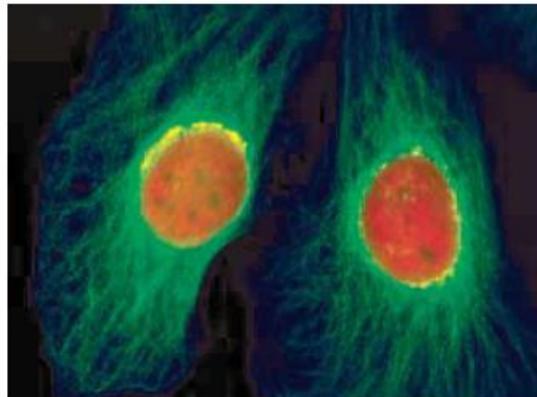


粒子径の違うCdSe量子ドットの発光

※産業技術総合研究所ウェブページ
「蛍光性ナノ粒子で微量タンパク質の高感度検出を可能に」
より引用

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2006/pr20060216/pr20060216.html

バイオイメーjingへの応用（蛍光色素の代替）



HeLa細胞

Qdot®日本語パンフレット

1270-1310nm 通信用 量子ドットレーザ DFB / FP

- 良好な温度特性
- 10Gbps までの直接変調
- TO-56 CAN パッケージ

[詳しく見る >](#)
[テレコム](#)
[データコム](#)
[インター
コネクト](#)
[ホーム](#)
[会社概要](#)
[製品情報](#)
[アプリケーション](#)
[テクノロジー](#)
[販売パートナー](#)
[サポート](#)
[プレスリリース](#)
[ダウンロード](#)

WELCOME to QD Laser

量子ドットレーザ技術の先駆者としてスタートしたQDLーザは、通信・民生・産業用の広い分野で高効率半導体レーザソリューションをお客様にお届けします。QDLーザの製品には、精密制御された532nmから1064nm、1310nmまでのレーザ波長、高温動作と温度安定性、GaAs基板での低コスト量産性という他社にない特長があります。信頼性の高い当社製品をお使いいただくことによって、LAN/FTTH、光インタコネクト、材料加工、計測、ライフサイエンス、ファクトリーオートメーション、センサー、ディスプレイ等の多様なアプリケーション分野で、お客様はレーザを活用した新たな市場を開拓することが可能となります。

[カテゴリから選ぶ](#)
[製品一覧](#)

▶ 1270-1310nm 量子ドットレーザ



通信波長帯、半導体レーザの光出力特性の温度依存性を大幅に抑制

▶ 1300nm 高温度動作 量子ドットレーザ



100℃以上での動作に向けた温度耐性のある波長1300nm量子ドットFPレーザです。

NEWS

品質マネジメントの国際規格「ISO9001:2008」の認証取得

2012-02-14

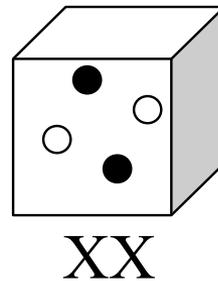
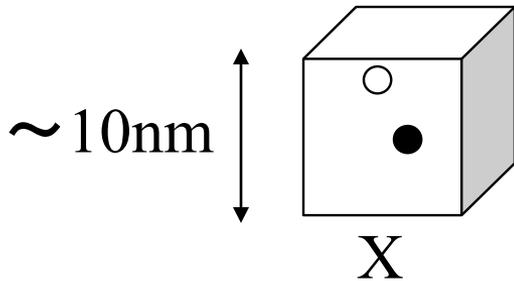
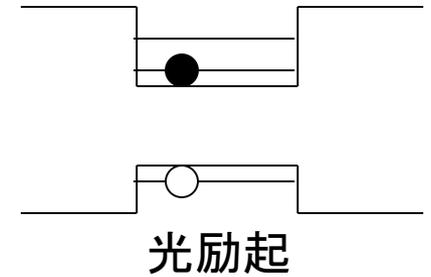
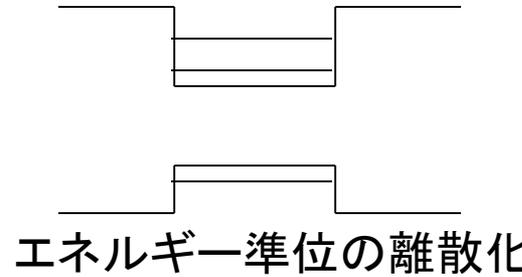
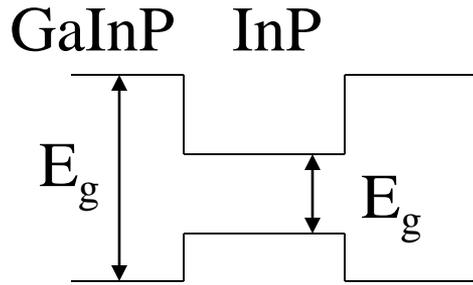
高速変調可能な小型(0.5cc)黄緑色、橙色レーザモジュールを開発

2012-01-23

最大出力100mW以上の小型で高速変調可能な波長532nm緑レーザモジュールを開発

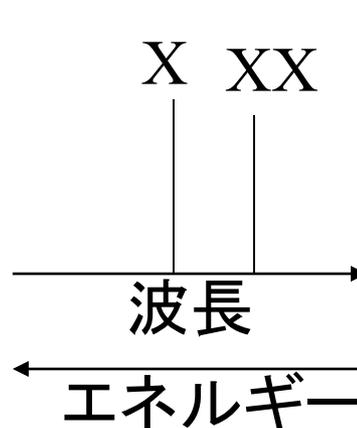
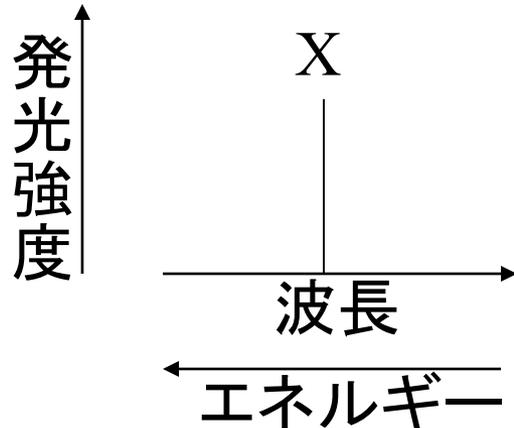
2012-01-19

ナノメートルサイズの半導体



半導体量子点 (量子ドット)

狭い空間のため、電子正孔対はクーロン力で束縛 励起子X

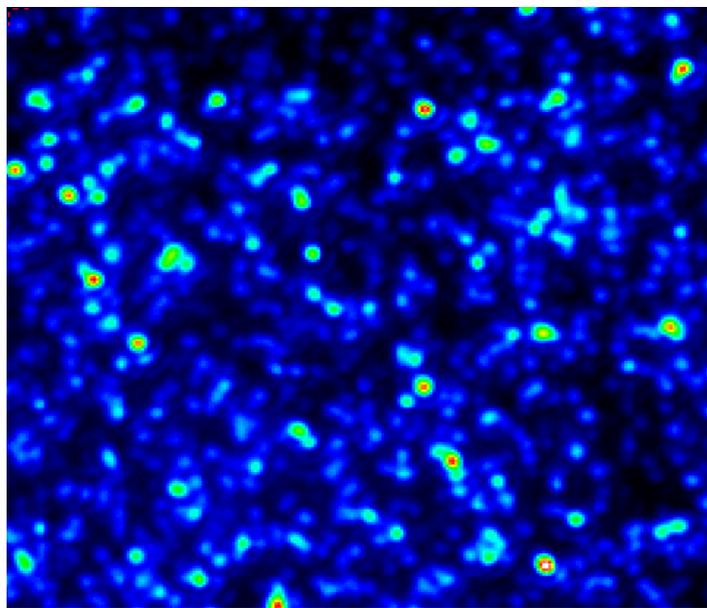


量子点中の励起子の応用

- 低閾値レーザー
- 量子ドット太陽電池
- 単一光子光源
- 量子コンピューター

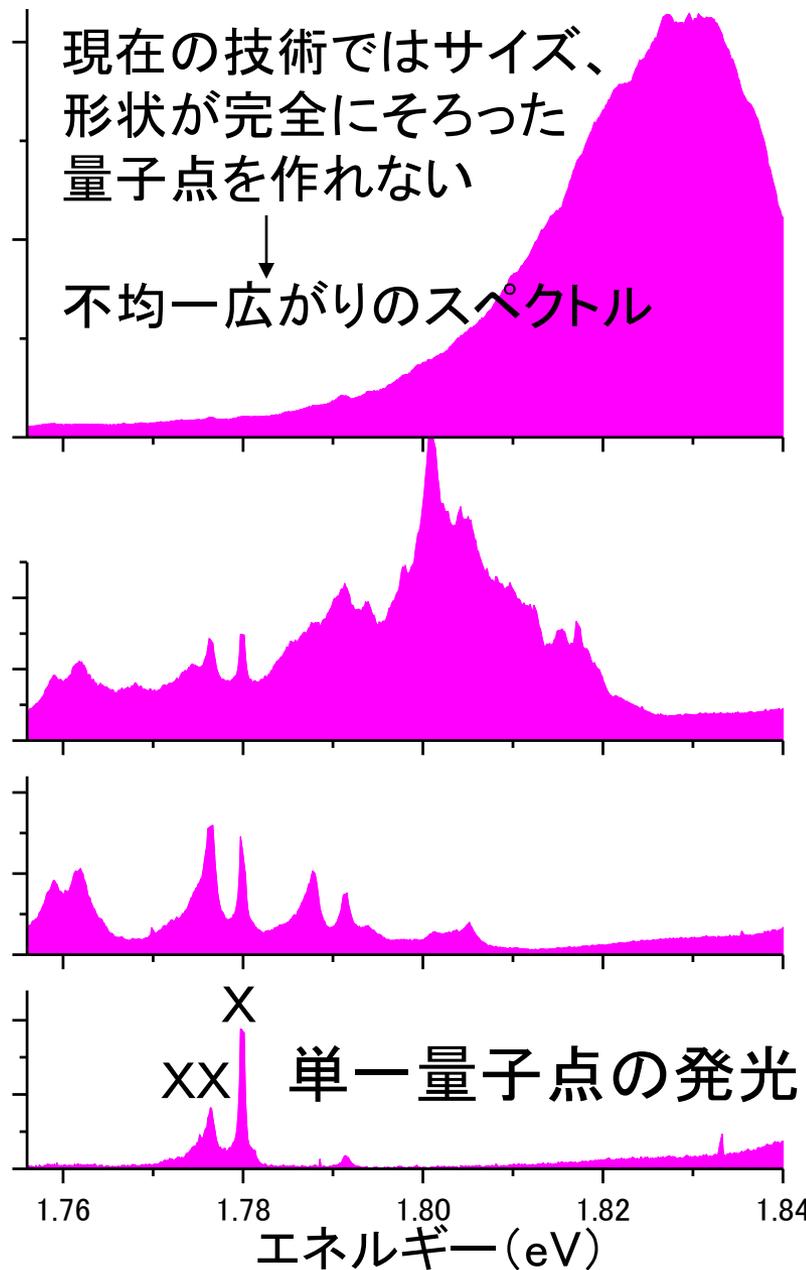
半導体量子点

1個/ μm^2 の密度の研究例
半導体量子点の
発光イメージと発光スペクトル



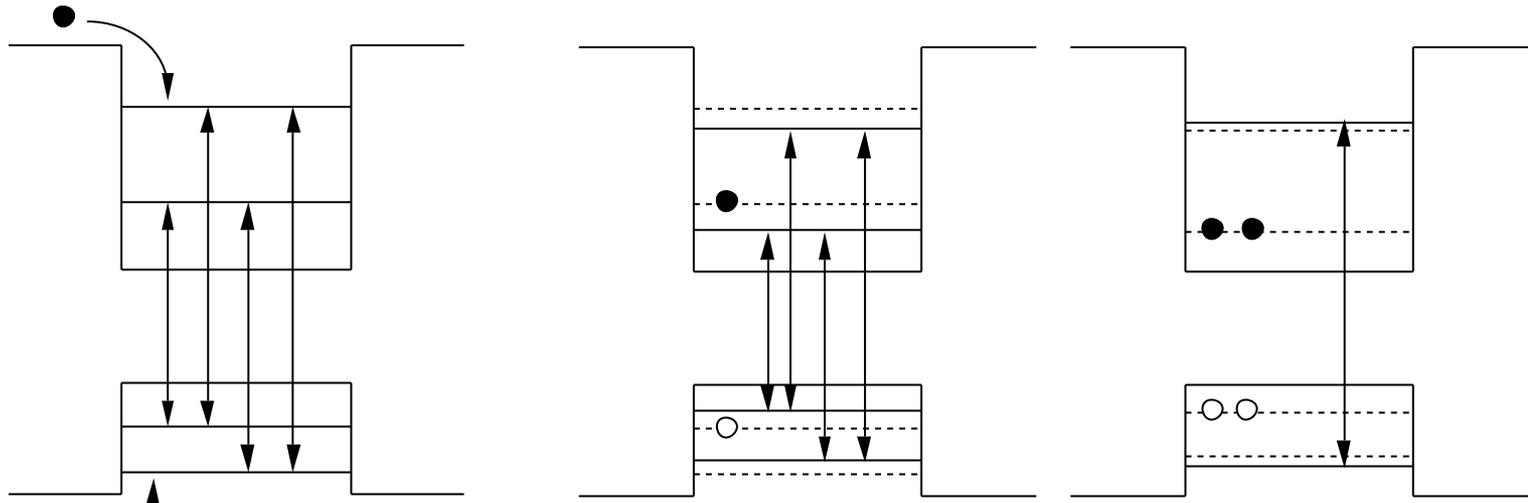
50 μm \times 50 μm , 2K

発光強度(任意単位)

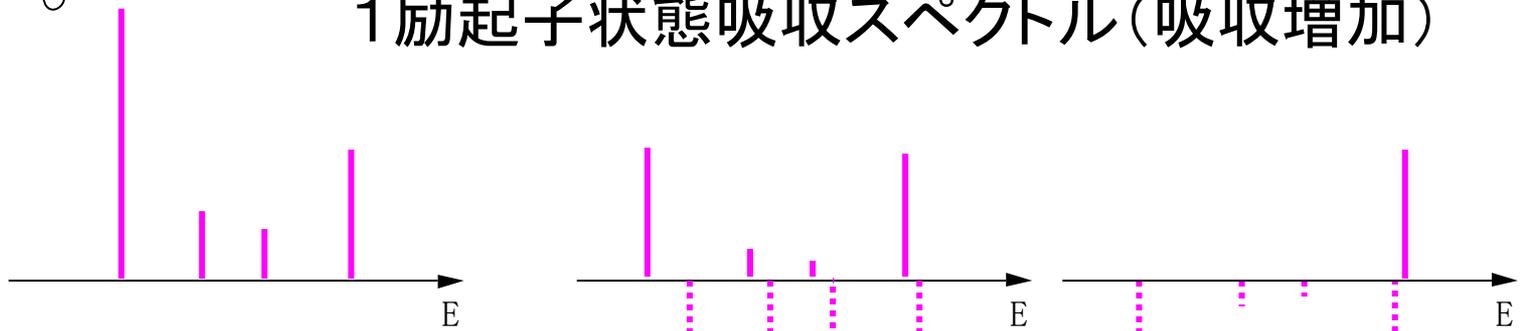


1つの励起子生成による非線形光学効果

1励起子の有無 → 強い電子相関によるレベルシフト



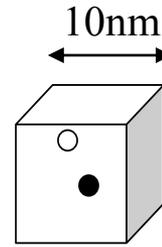
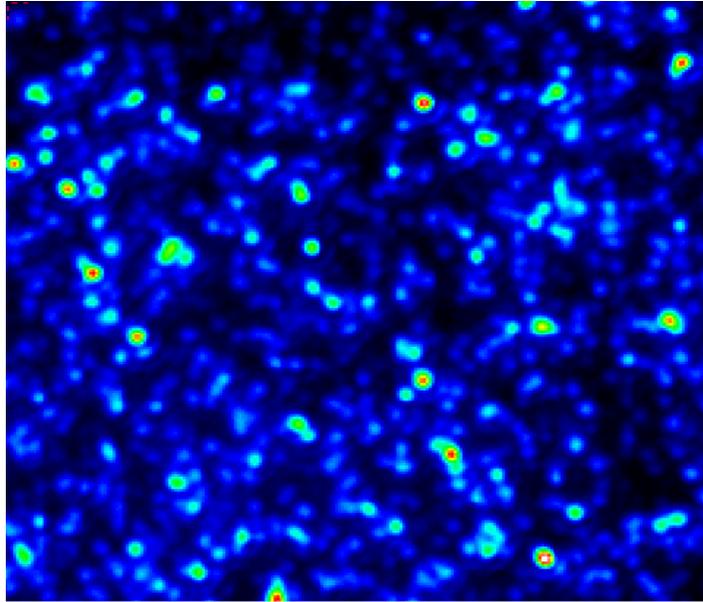
1励起子状態吸収スペクトル(吸収増加)



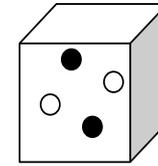
基底状態吸収スペクトル(吸収減少)

単一の半導体量子点の非線形吸収分光

50 μm \times 50 μm , 2K



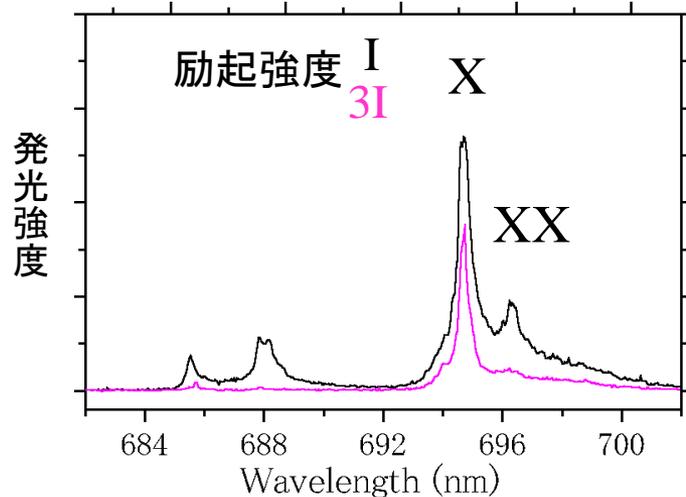
励起子X



励起子分子XX

電子と正孔のクーロン力による束縛状態

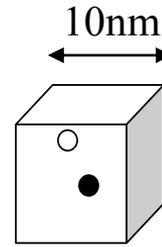
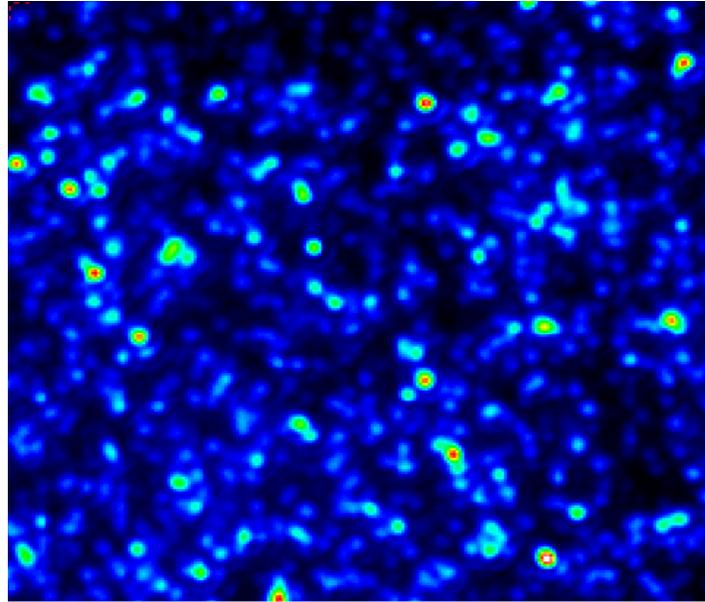
研究例



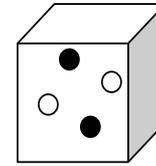
単一分子や単一量子点は、閉じ込め系での強い電子間相互作用により、1個の電子や1個の光子で電氣的・光学的性質を劇的に変化させることができるので、ナノ電子・光子デバイスとしての応用が期待されている。

単一の半導体量子点の非線形吸収分光

50 μm \times 50 μm , 2K



励起子X

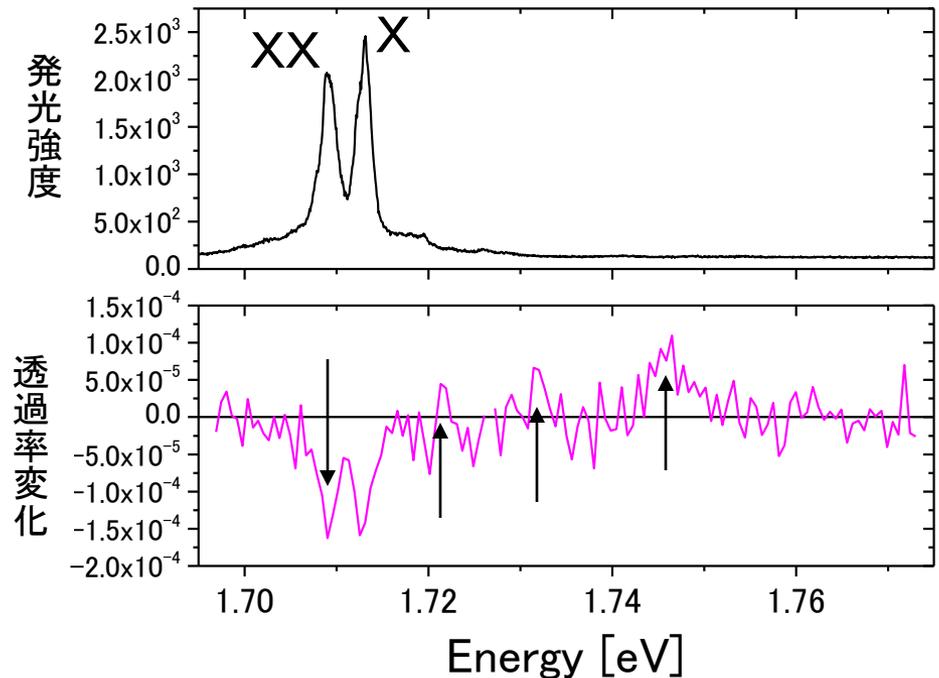
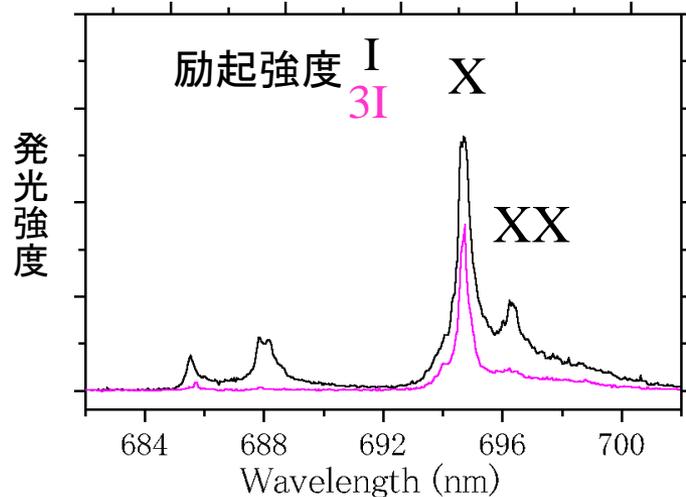


励起子分子XX

電子と正孔のクーロン力による束縛状態

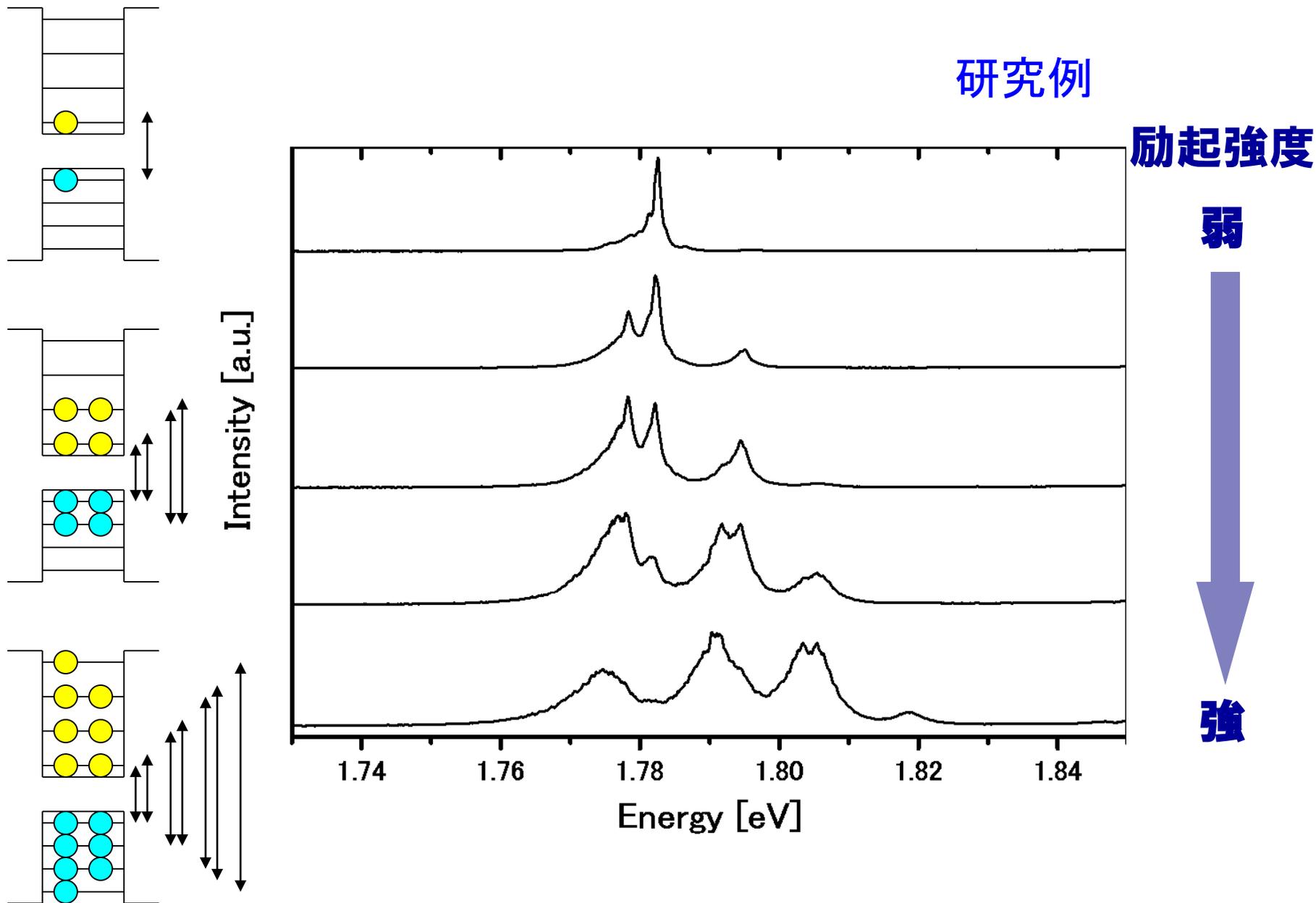
研究例

InP単一量子点に1個の励起子を光励起したときの吸収変化



单一量子点发光分光 (多励起子基底状态)

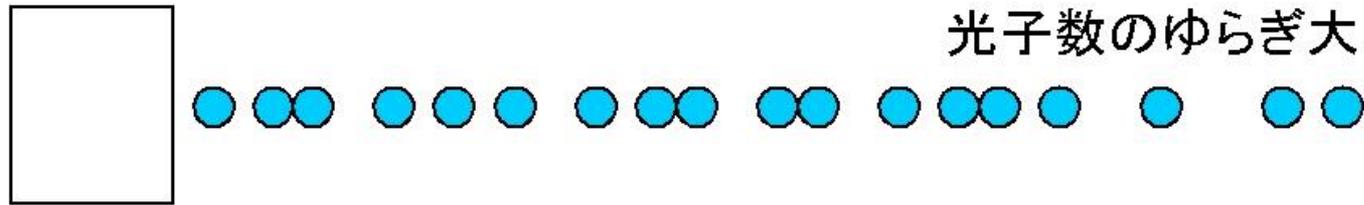
研究例



たとえば

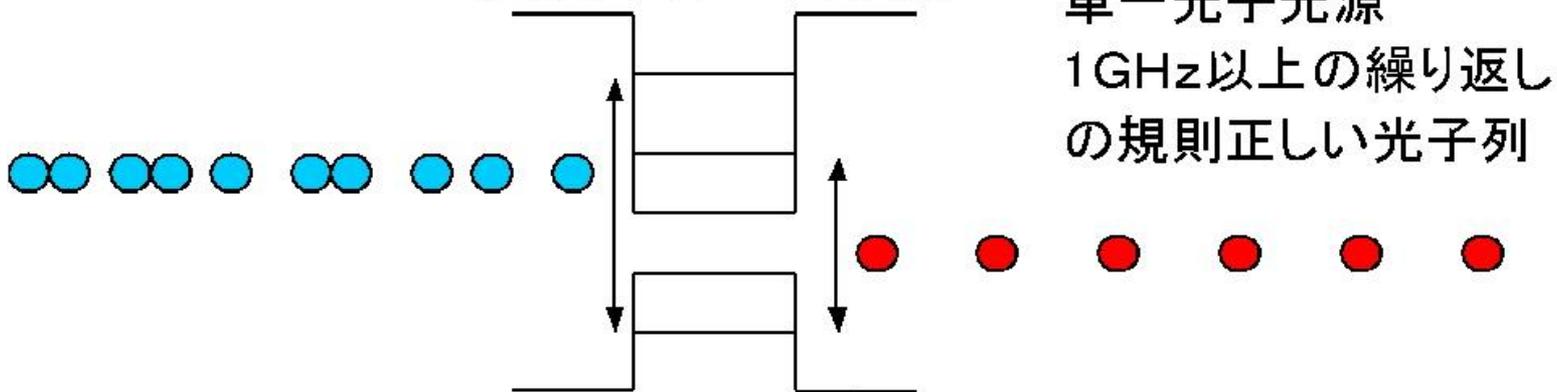
単一光子光源

通常の光源 (レーザーも含む)

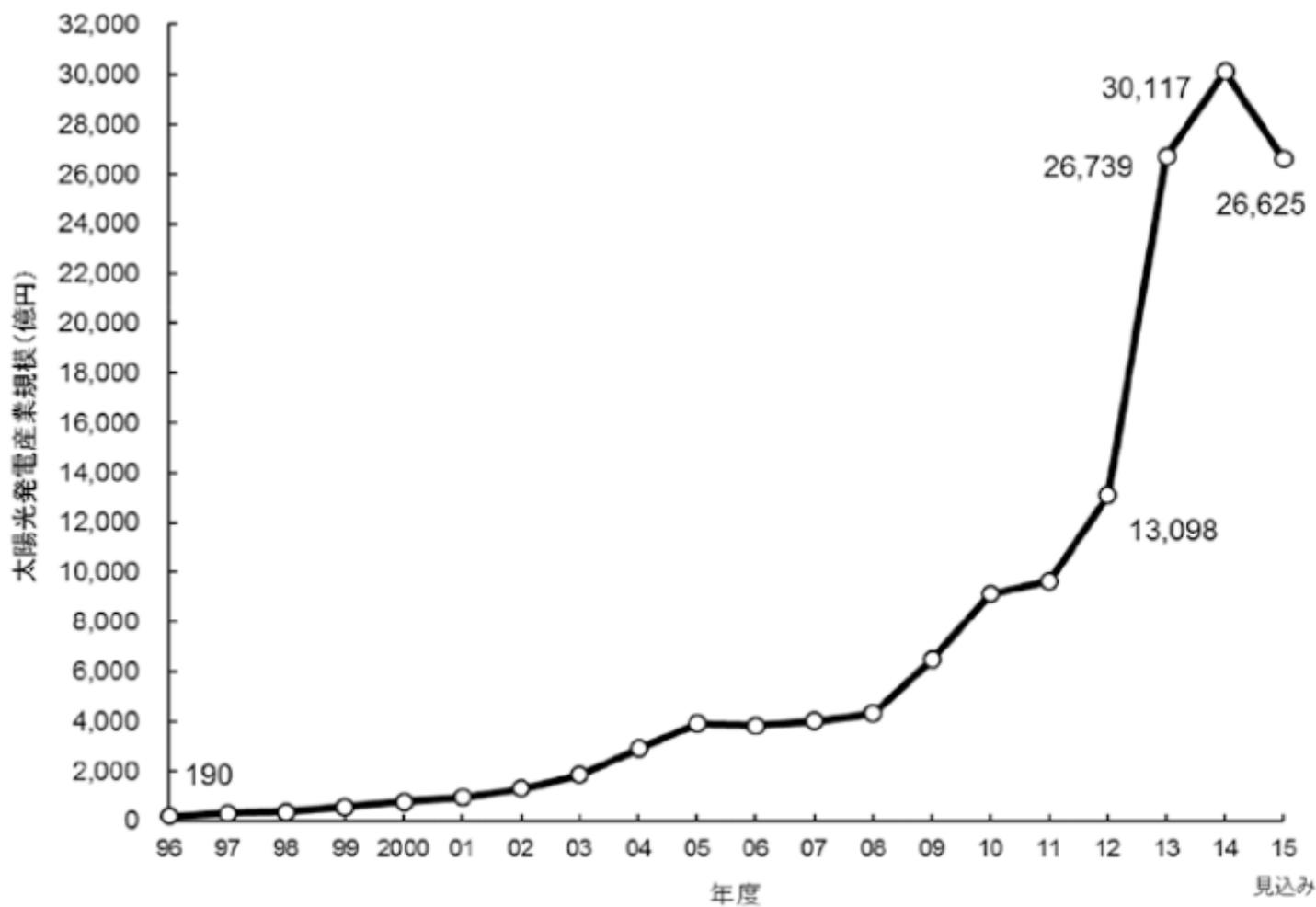


非古典光源

単色レーザーで共鳴励起された単一量子点



量子暗号・量子通信への応用



出典：一般財団法人光産業技術振興協会及び一般社団法人太陽光発電協会資料

図10 日本における太陽光発電産業規模推移

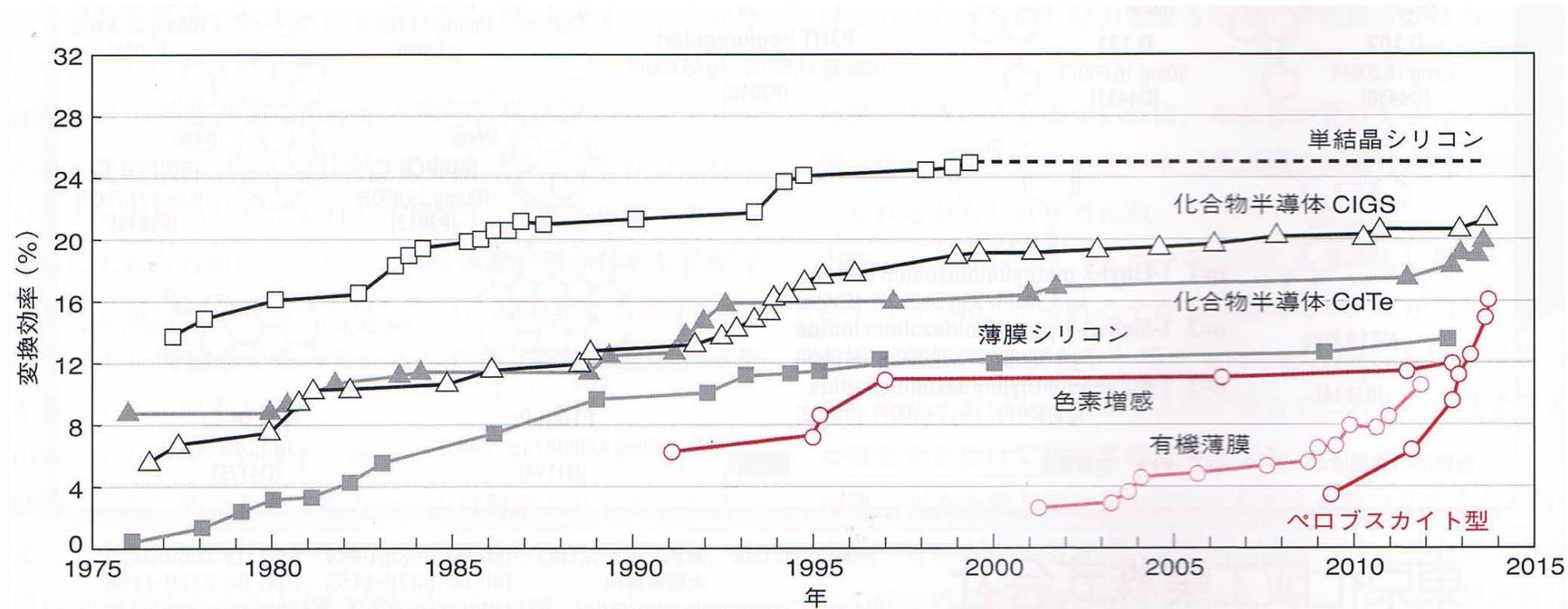
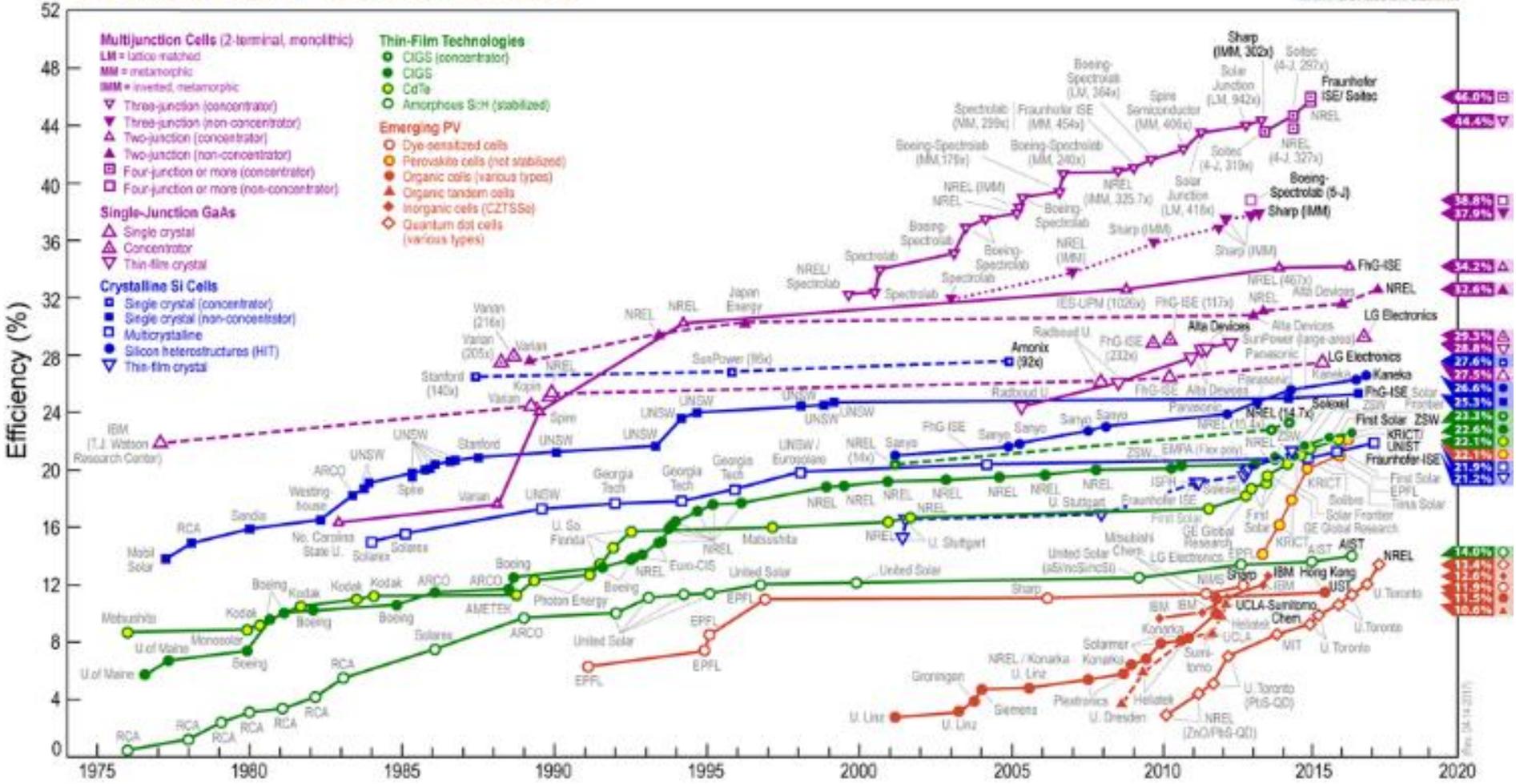


図1 各種太陽電池のエネルギー変換効率の変遷 (Science, 342, 795 (2013) を参考に作成)

各種太陽電池のエネルギー変換効率の変遷

Best Research-Cell Efficiencies

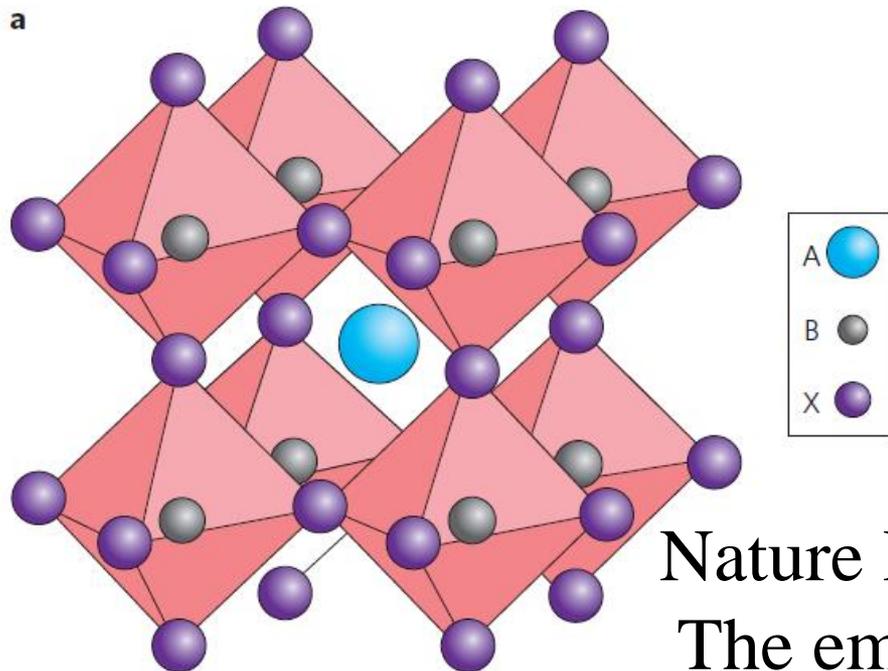


© NREL 2017

ペロブスカイト太陽電池

ペロブスカイト太陽電池のカギとなる特性

- ・簡単な製造方法、コストの低さ
- ・高い光吸収
- ・再結合率の低さ
- ・耐久性



X: 陰イオン (F, Cl, Br, I)

A: 陽イオン (CH_3NH_3^+ など)

B: 陽イオン (Pb)

Nature Photon. 8, 506 (2014)

The emergence of perovskite solar cells

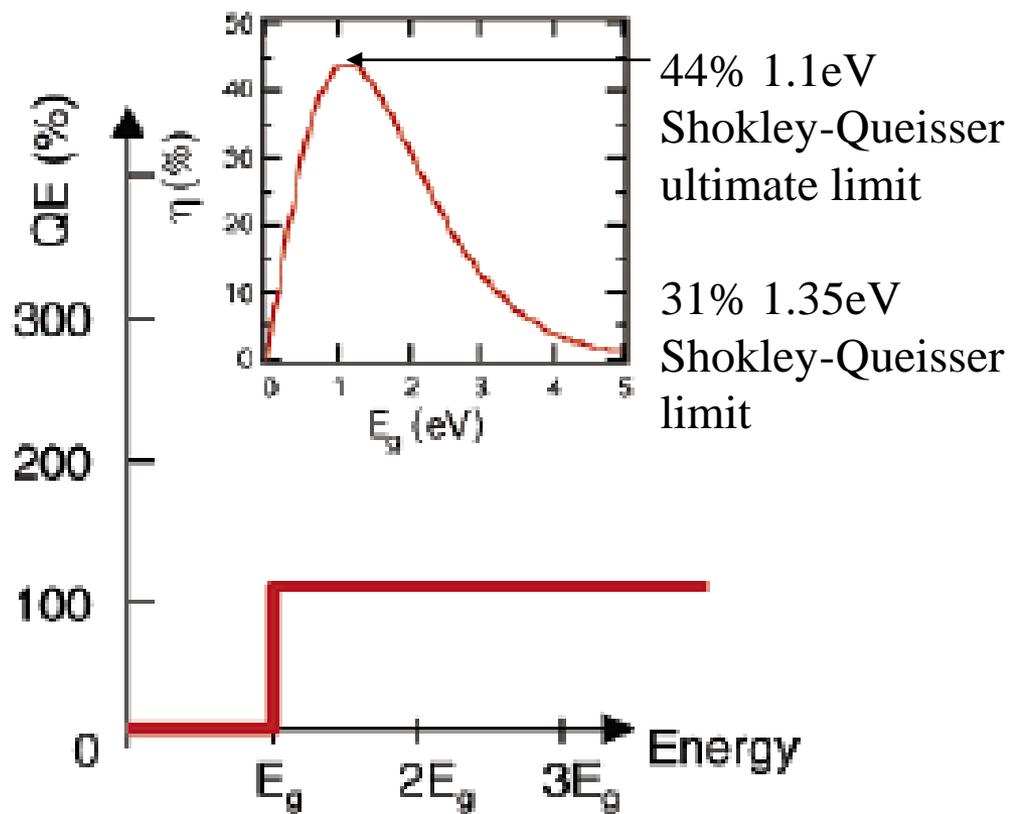
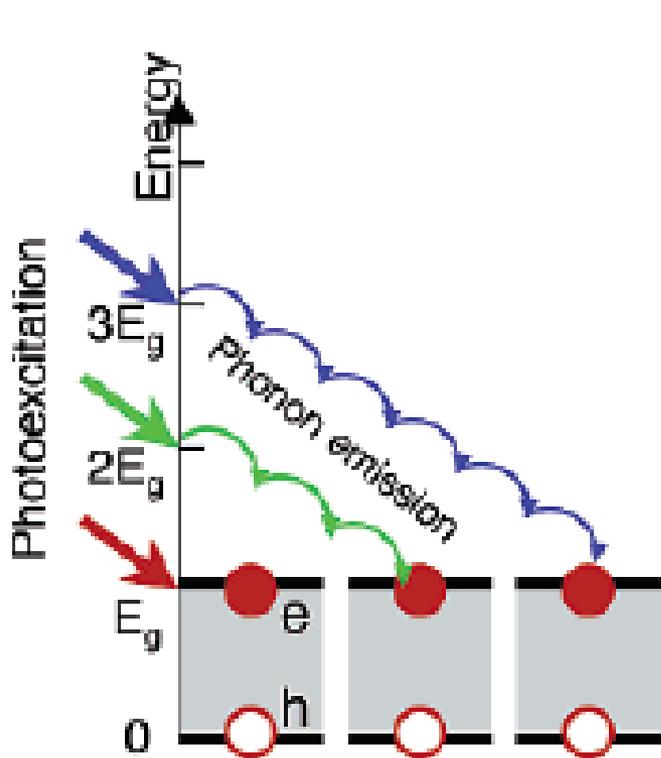
Notable achievements to date

宮坂	2009	3.8% $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$
Snaith	2012	10.9% ①ハロゲンを混合させた。 ②ナノ多孔性酸化チタンで表面を覆った。 ③増感剤を用いる必要がなく、足場を排除した。
KRICT, UNIST	2016	22.1%

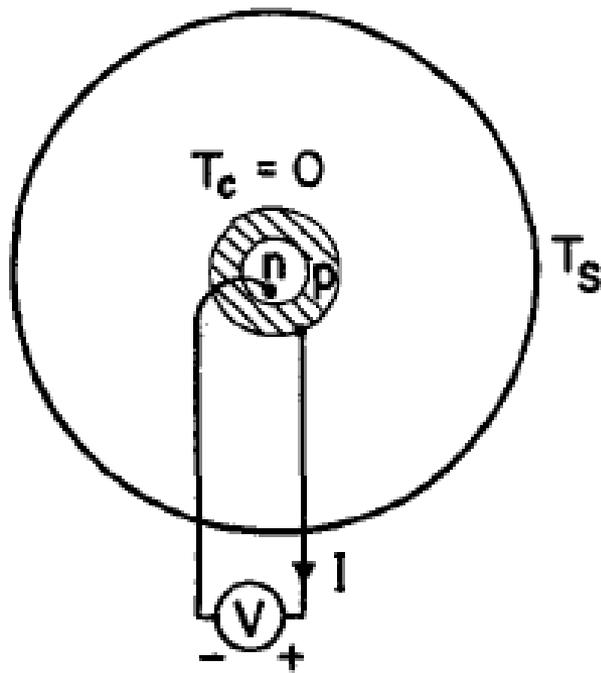
半導体(太陽電池)の 2016.6.6ここまでの 太陽エネルギー変換効率の最大値

バンドギャップ E_g の半導体

仮定: E_g より大きいエネルギーの光子を吸収し、 E_g の起電力を生む



クロロフィル吸収端660nm=1.88eV しかし緑(~ 2.3 eV)を吸収しない



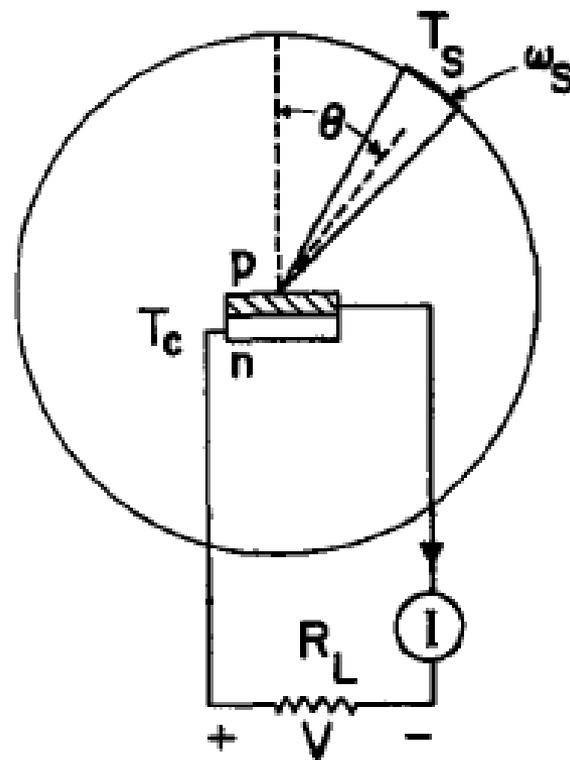
(a)
ultimate limit

理想半導体

E_g 以上100%吸収

起電力= E_g

絶対零度(輻射ロス無)



(b)
detailed balance limit

300K(熱化ロス,輻射ロス)

FF (起電力 $<E_g$)

$\theta = 0$

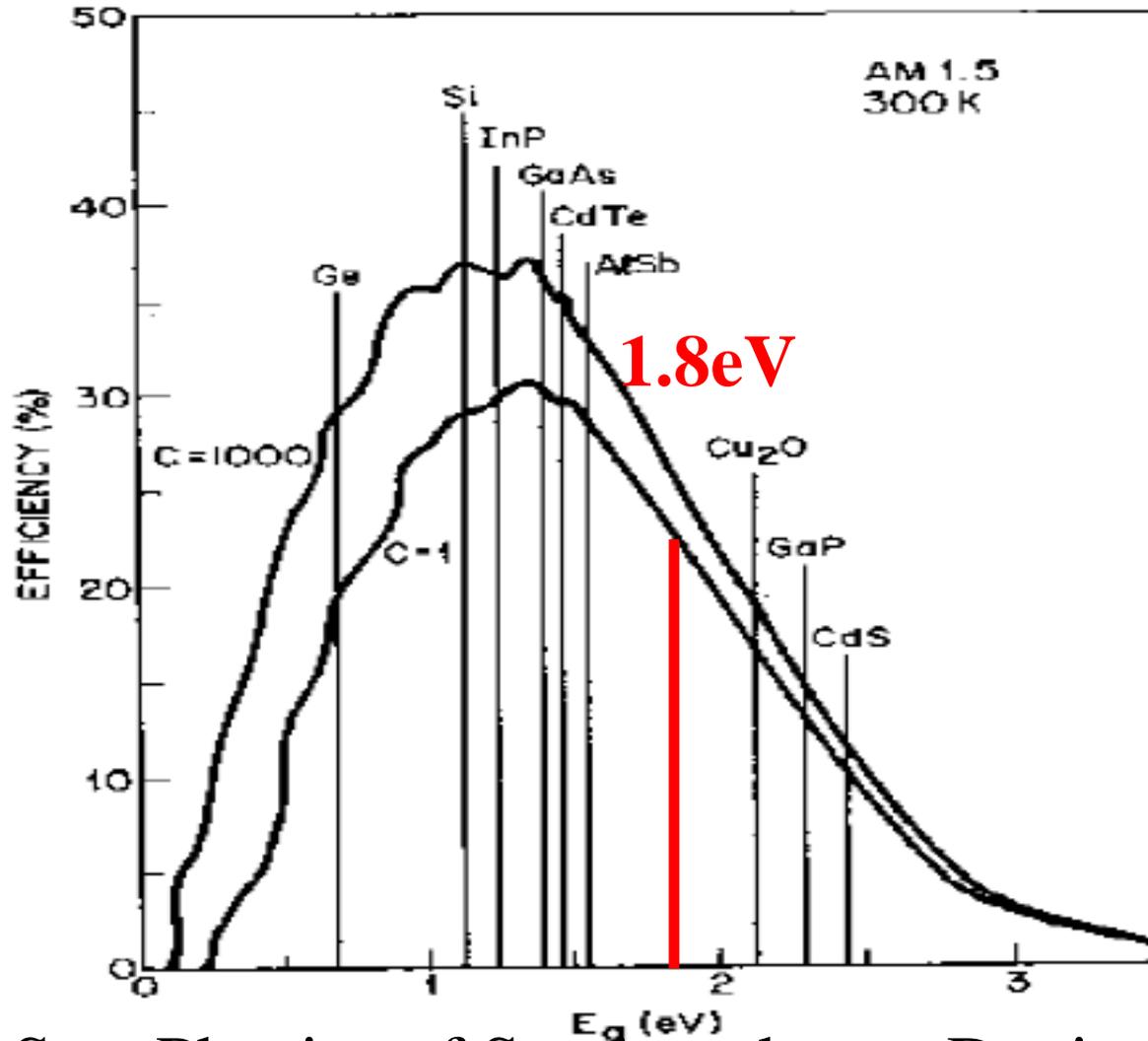
W. Shockley, and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells." J. Appl. Phys. 32, 510-519 (1961).

S-Q limitを破る太陽電池

- ①集光セル
 - ②多接合セル
 - ③ホットキャリアセル
 - ④中間バンドセル
 - ⑤マルチエキシトンセル
- } 量子ドット超格子の利用

集光型太陽電池

S-Q限界效率@AM1.5D 1sun、1000sun



最大集光
45900sun
44.3%

光合成の

光エネルギー変換効率 36% at 1.8eV (688 nm)

太陽光エネルギー変換効率 9-10%

700nmより短波長を利用 45%

可視光の吸収率 90%

エネルギー移動・電荷分離100%

利用できるエネルギー(内部緩和によるロス)70%

$0.45 \times 0.9 \times 0.7 = 0.28$ 太陽電池と比較するべき値?

$0.28 \times 0.36 = 0.1$ 10% 山崎「光合成の光化学」

S-Q limit 24% at 1.8 eV を乗じて

$0.24 \times 0.36 = 0.09$ 9%

Solar energy conversion efficiencies for crop plants in both temperate and tropical zones typically do not exceed 1%, a value that falls far below the benchmark for PV-driven electrolysis. Higher 3% annual yields are reported for microalgae grown in bioreactors. Short-term (rapid growth phase) efficiencies measured during the growing season are higher, reaching 3.5% for C3 and 4.3% for C4 plants, and perhaps 5 to 7% for microalgae in bubbled bioreactors.

Comparing Photosynthetic and Photovoltaic Efficiencies and Recognizing the Potential for Improvement, Science 332, 805(2011)

非集光時 太陽光強度 P $I(V) = I_{SC}[\exp(qV / k_B T) - 1] - I_{ph}$

$$I_{SC} = |I(0)| = I_{ph}$$

$$I(V_{OC}) = 0 \text{ より } V_{OC} = (k_B T / q) \ln(I_{ph} / I_{SC} + 1)$$

$$\text{効率 } \eta = I_{SC} V_{OC} FF / P \quad FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{SC} V_{OC}} : \text{曲線因子(fill factor)}$$

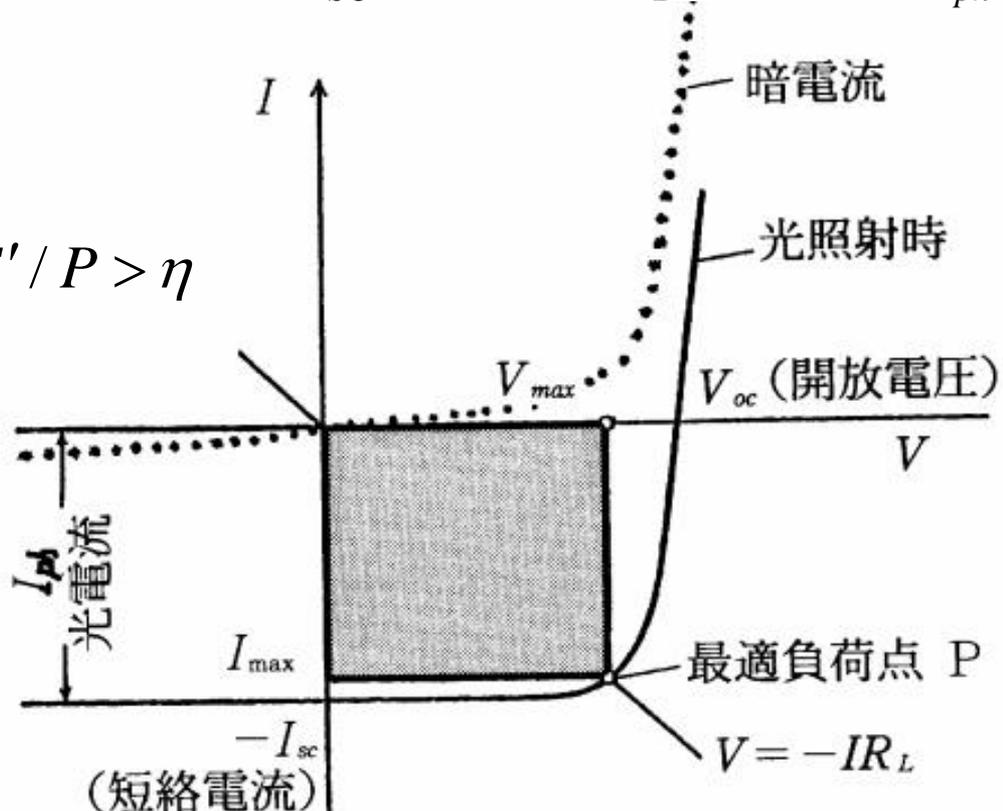
集光時 太陽光強度 CP C : 集光比 $I'(V) = I_{SC}[\exp(qV / k_B T) - 1] - CI_{ph}$

$$I'_{SC} = |I'(0)| = CI_{ph}$$

$$V'_{OC} = (k_B T / q) \ln(CI_{ph} / I_{SC} + 1)$$

$$\text{効率 } \eta' = I'_{SC} V'_{OC} FF' / CP = I_{SC} V'_{OC} FF' / P > \eta$$

$$\therefore V'_{OC} > V_{OC} \quad FF' > FF$$



多接合タンデム型太陽電池

2接合 非集光 $E_g=1.58\text{eV}, 0.94\text{eV}$ 45.4%
最大集光 $E_g=1.44\text{eV}, 0.70\text{eV}$ 59.9%

3接合 $E_g=1.76\text{eV}, 1.18\text{eV}, 0.66\text{eV}$ (Ge)
非集光50.3% 最大集光66.4%

喜多隆 太陽電池のエネルギー変換効率

接合数制限なし 理論限界 集光時 86.8%

M.A. Green *Third Generation Photovoltaics* (2003)

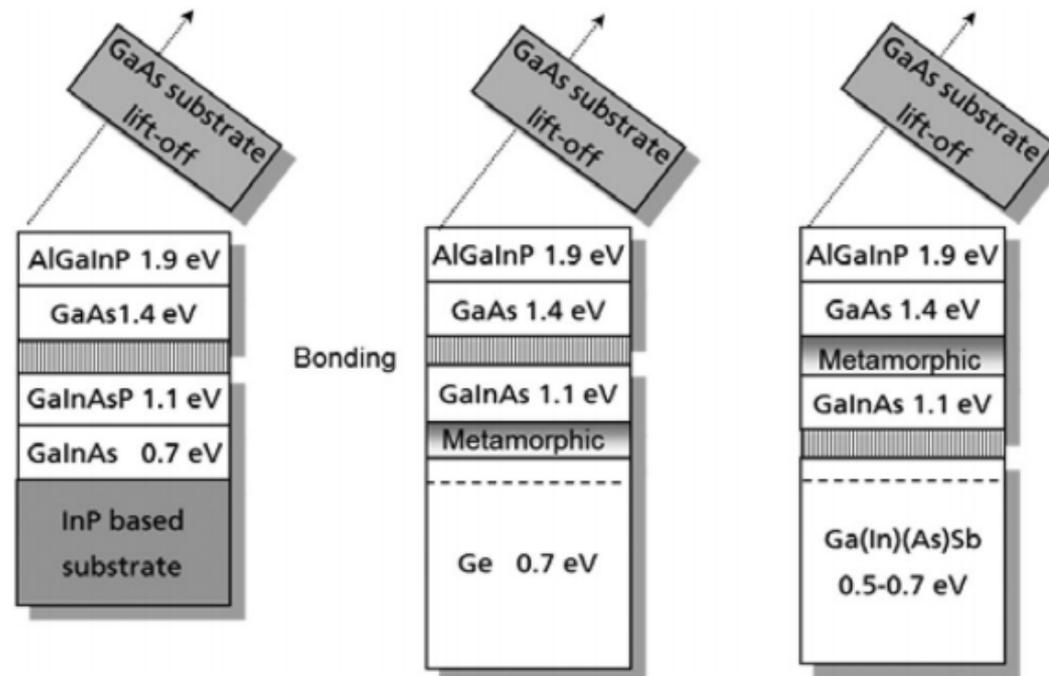
$$\text{Carnot Limit } \eta = \frac{T_s - T_c}{T_s} = \frac{6000 - 300}{6000} = 0.95 \quad 95\%$$

Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells

IEEE J. Photovoltaics 6, 343-349 (2016)

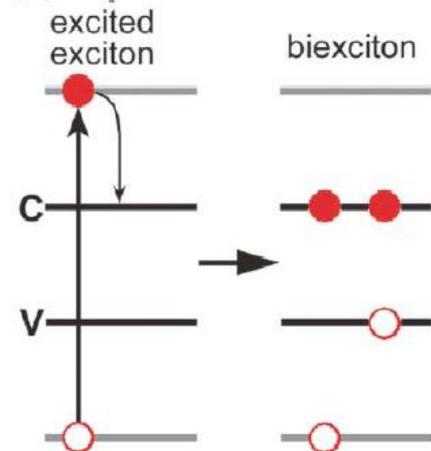
The highest solar cell conversion efficiencies are achieved with four-junction devices under concentrated sunlight illumination ... an ideal bandgap combination close to 1.9, 1.4, 1.0, and 0.7 eV. The modeled efficiency potential at 500 suns is in the range of 49-54%. An efficiency of 46% at 508 suns was already measured by AIST in Japan for a GaInP/GaAs/
/GaInAsP/GaInAs solar cell

and represents the highest independently confirmed efficiency today.

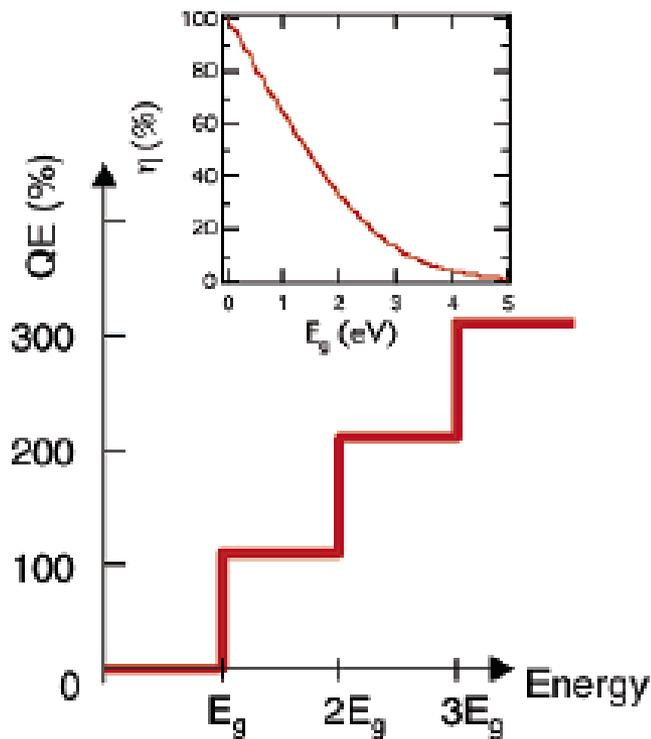
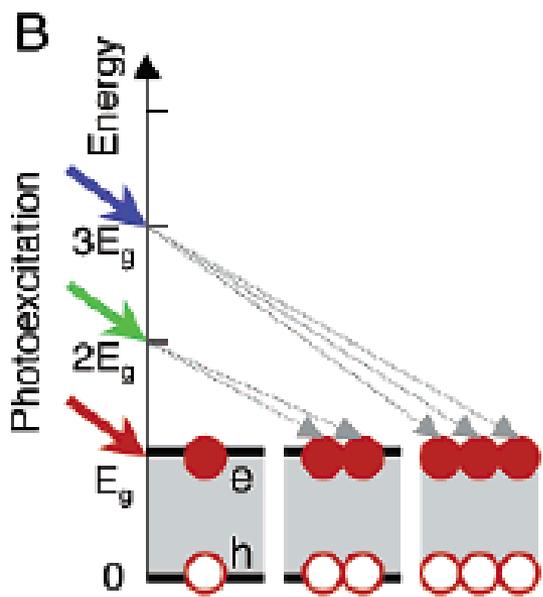
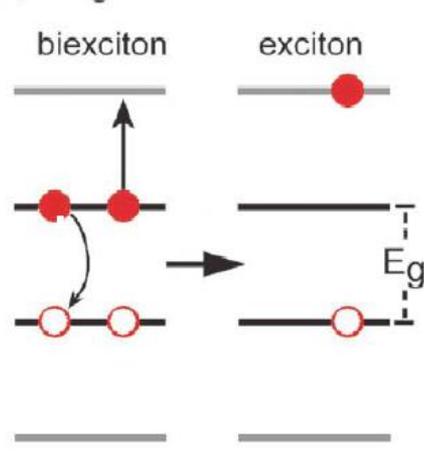


1光子で複数の電子正孔対(多励起子)を生成すれば

(a) Impact Ionization

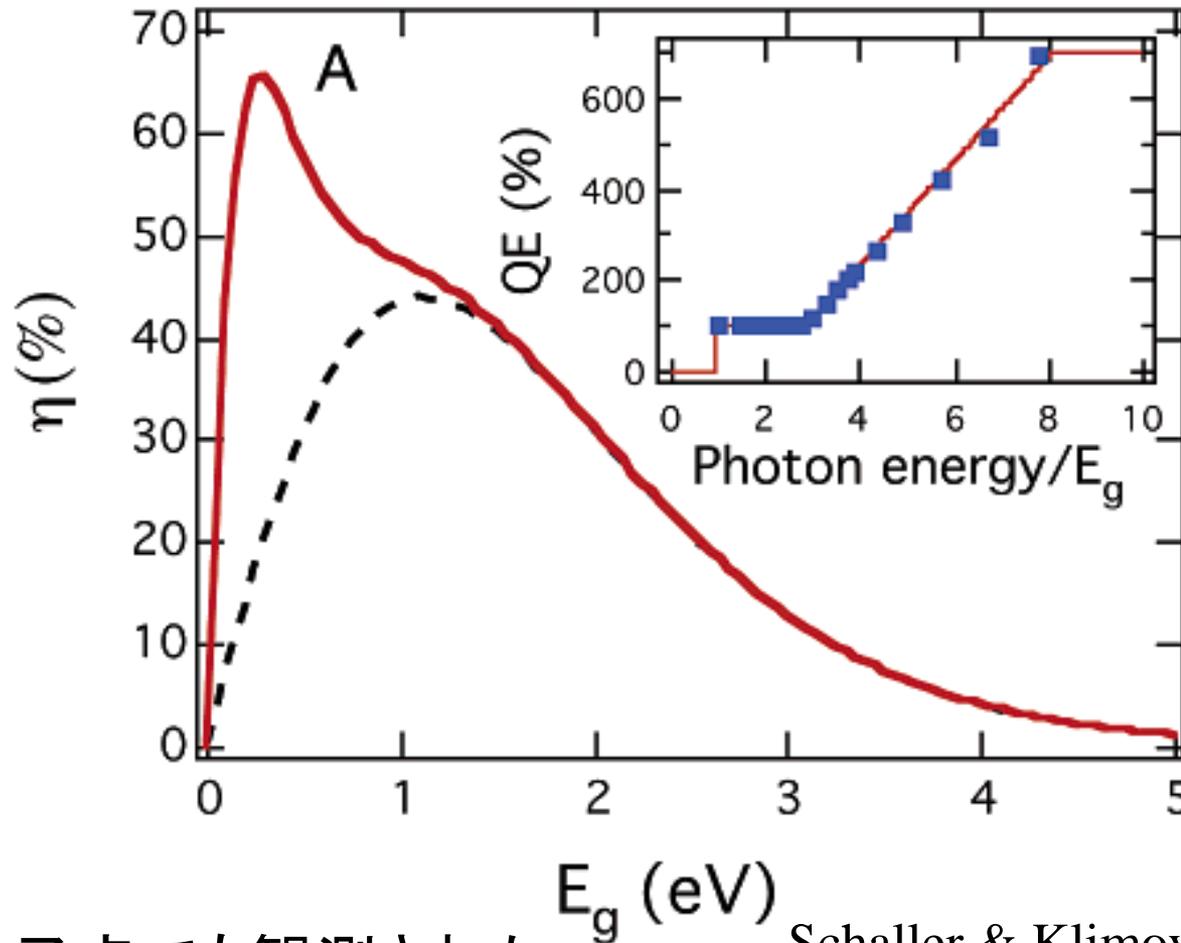


(b) Auger Recombination



PbSe半導体量子点

$E=8E_g$ の光子で7個の励起子を生成



最近Si量子点でも観測された。

Schaller & Klimov, Nano Letters (2006)

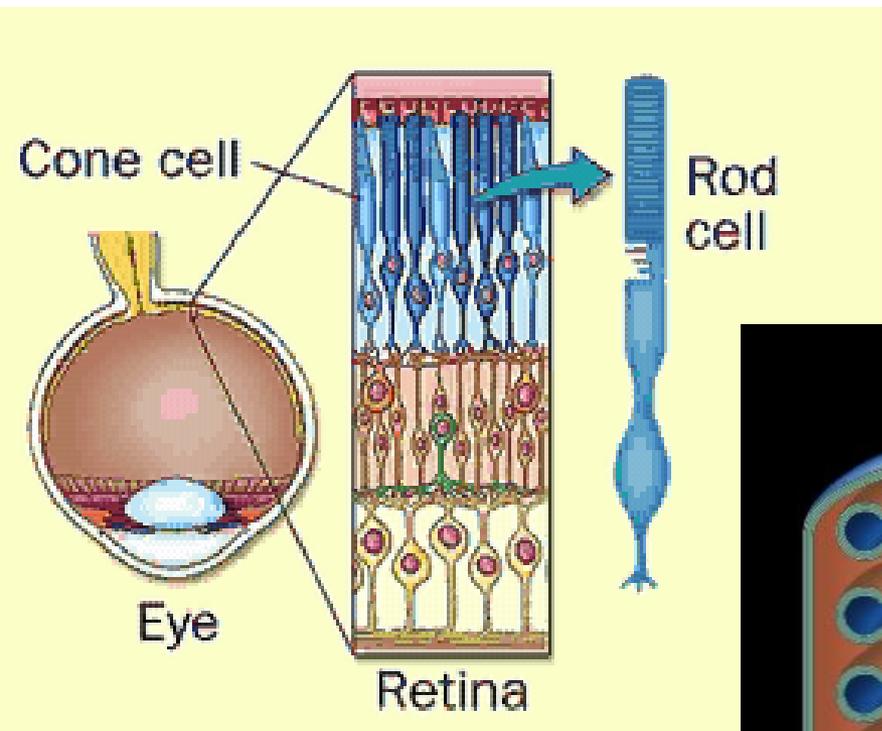
量子点の外の局在中心にエネルギーを取り出すことにも成功

CNT, graphene でも観測

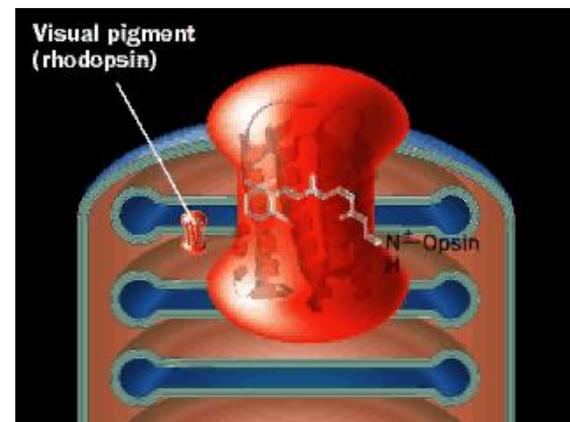
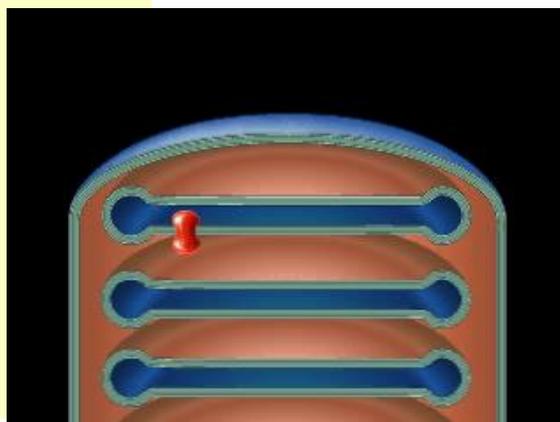
光合成の吸収スペクトルは最適でない？

参考

視覚

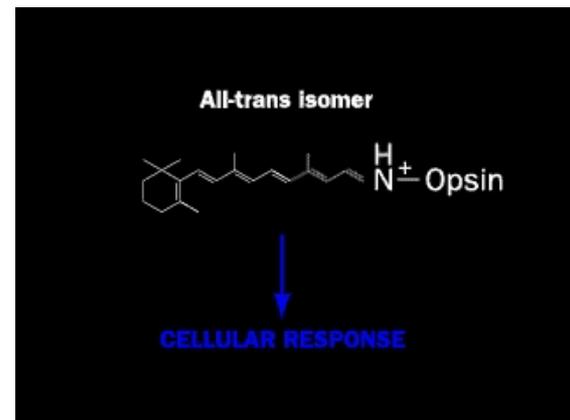
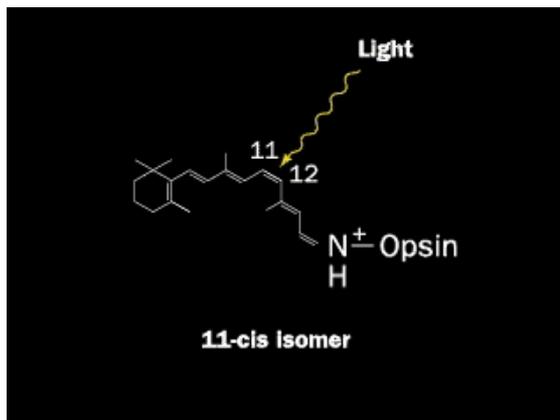


ロドプシン 蛋白質立体構造の中にレチナール分子

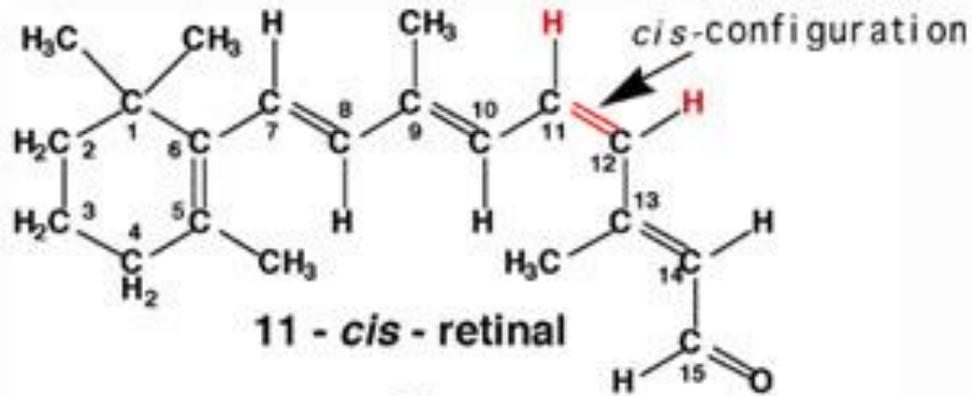


レチナール

～100 fs でcis-trans異性化



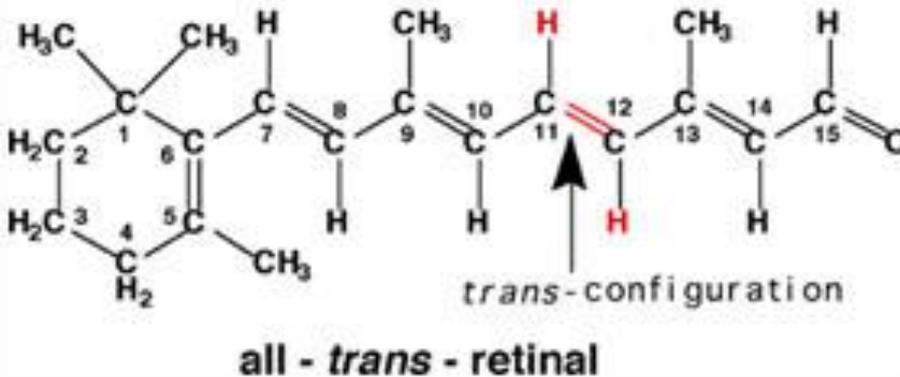
視覚の初期過程



Visible light

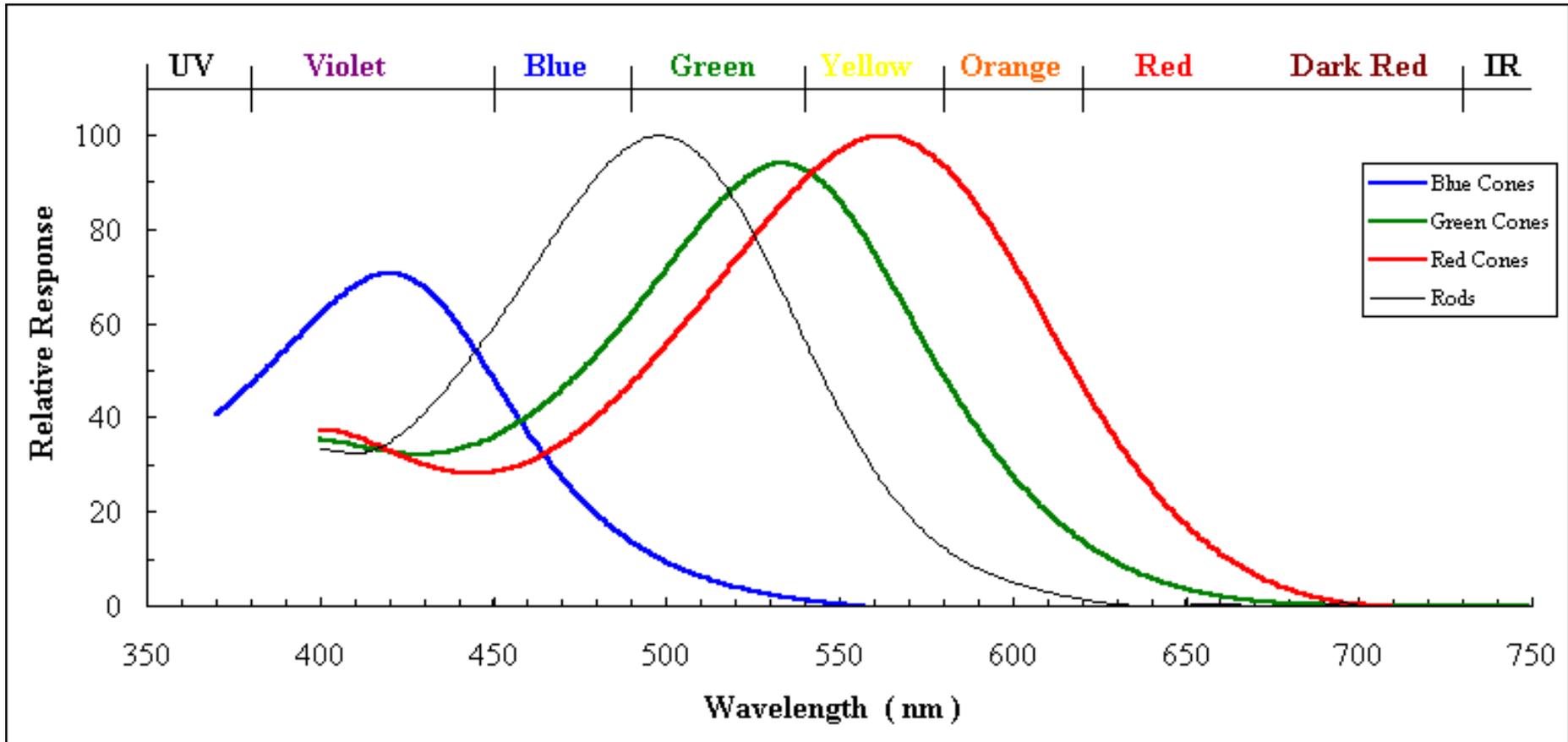


光を吸収して
シストランス異性化
~100fs



参考

視覚：桿体と錐体の吸収スペクトル



すべて11-シス型レチナールの吸収

周りの蛋白質の環境の違いにより吸収スペクトルが変化

すべての動物の視細胞にレチナール 魚 イカ 昆虫

蛋白質とのどのような相互作用がこの変化をもたらすのか？

参考

光検出器としての視物質

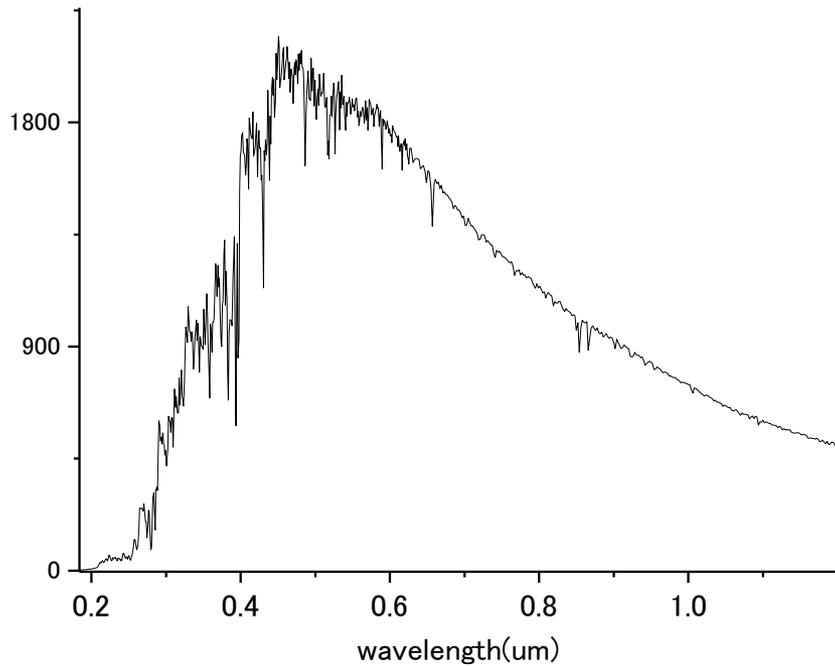
- 高感度 単一光子の吸収で信号
- 低雑音 暗所でロドプシンが異性化する
のは100年に1回
- 10桁のダイナミックレンジ 闇夜から昼間まで
 $10^0 - 10^{10}$
- 高い空間分解能 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ に1個
- 分光能力 1000万種類の色を見分ける
- 以上を室温で実現

半導体の眼CCD $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$

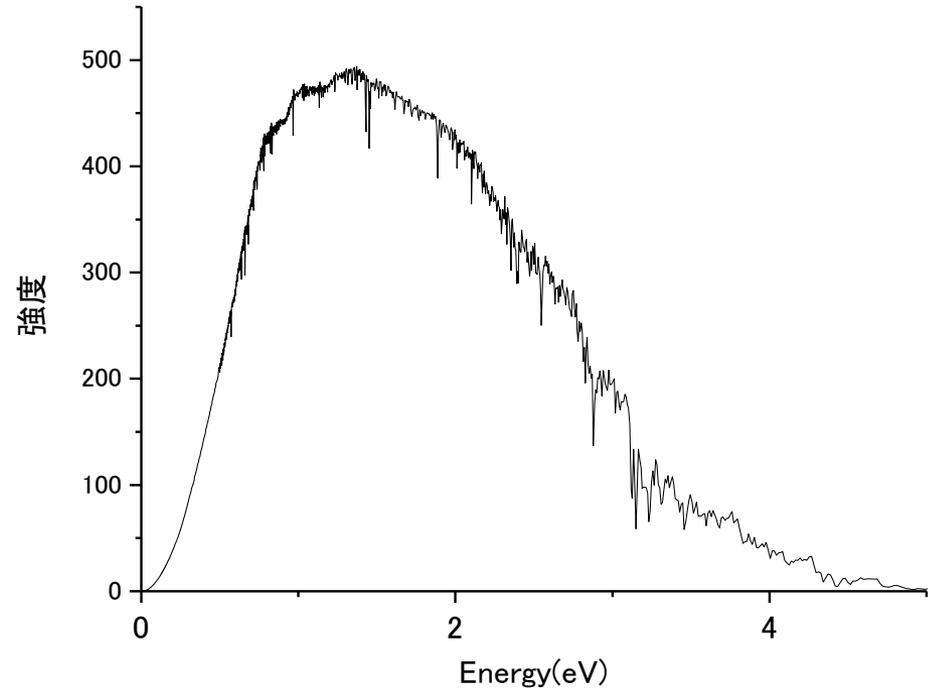
室温検出限界 1000-10000個の光子

ダイナミックレンジ 4桁以下

太陽光スペクトル(大気の外)



単位波長当たり

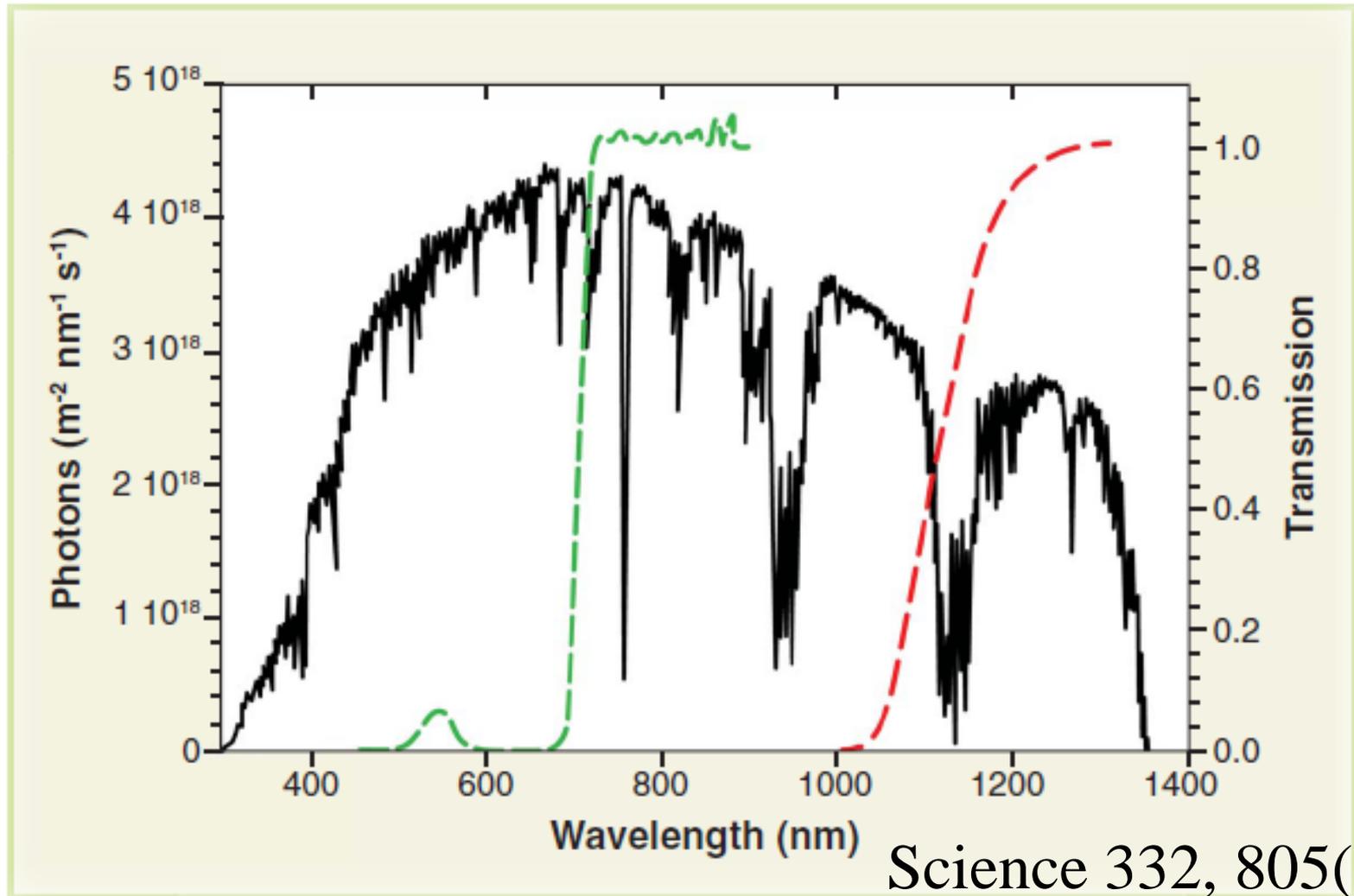


単位エネルギー当たり

光合成の吸収スペクトルは最適でない？

- クロロフィルの吸収 類似の構造を持つ他の化合物と比べて強い ヘムの3倍以上
- カロテノイド(β カロチンなど、赤い色素)がクロロフィルの吸収を補う
- 海中の紅藻
水中の太陽光スペクトル(緑主体)に適応した色素を含む
- 過剰な光エネルギーは有害

光量子束密度 (photon flux density)



Science 332, 805(2011)

Fig. 1. The photon flux spectrum of solar radiation reaching Earth's surface (plotted in black) (66) and the transmission spectra of a natural photosynthetic organism, the cyanobacterium *Synechocystis* PCC 6803 (green dot-dashed line) and of crystalline silicon [red dashed line, redrawn with permission from (67)]. The transmis-

遺伝子組み換えで光合成能力を3割増強

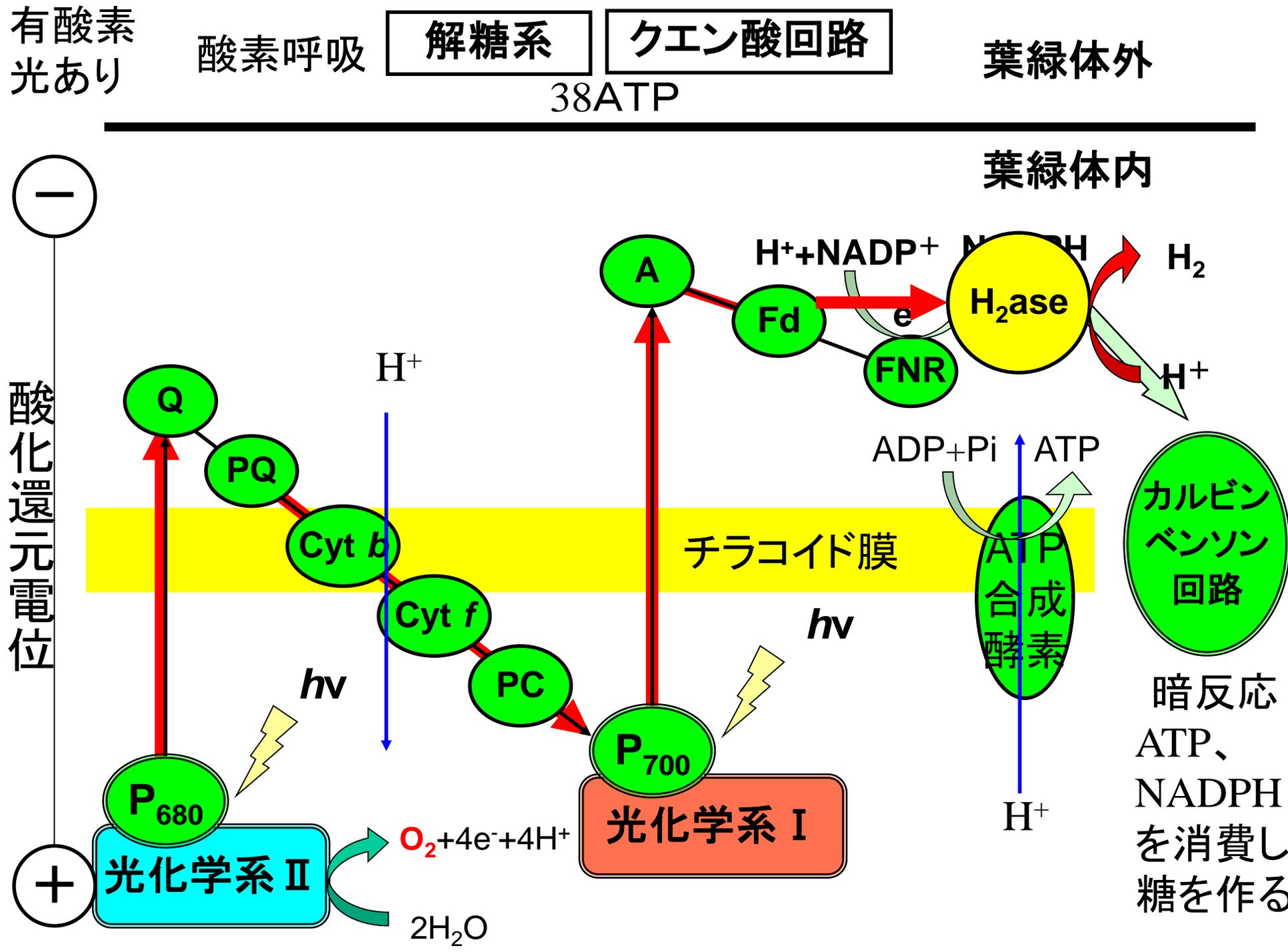
日本大グループ 2007年07月10日

現在の植物は太陽光からATPを作る際、植物に残っている電子伝達物質「プラストシアニン」しか利用していない。下等植物の「すしのり」が持つシトクロムの遺伝子をシロイヌナズナに導入して電子伝達分子を2種類にすると、通常のものより背丈、重量、葉の面積、根の長さなどが3割程度増えた。光合成の明反応能力を示すATPの量も約2倍に。

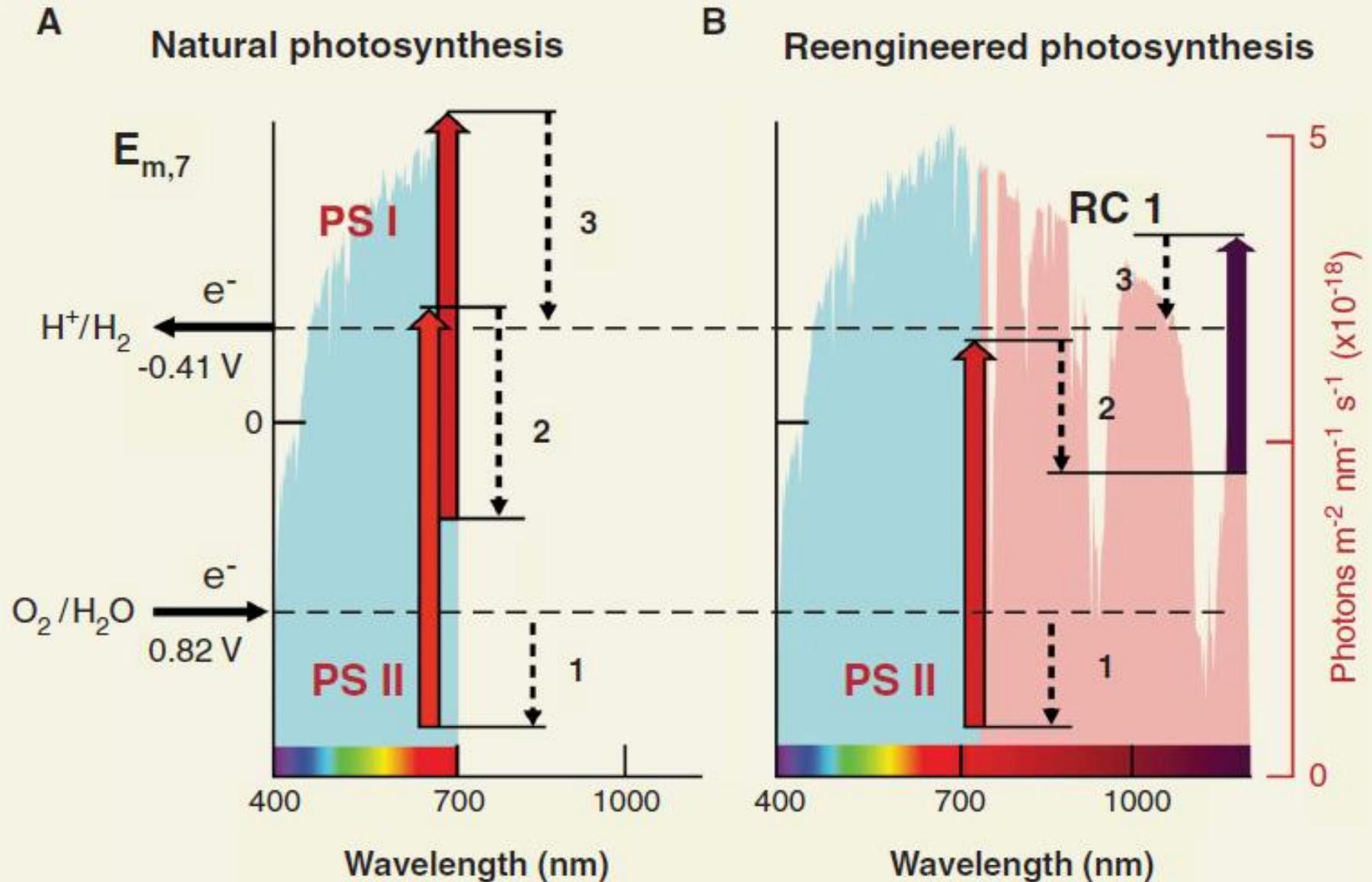
CO₂取り込む気孔を広げ、収量増へ

名古屋大グループ 2014年9月14日読売新聞

シロイヌナズナの気孔25%大きく開くようにするとCO₂を15%多く吸収、36-40%重く育った



光合成の改良 (太陽光の利用効率を高める)



Science 332, 805(2011)

Quantum Biology

量子力学で生命の謎を解く

第3章 生命のエンジン

第4章 量子のうなり

第5章 ニモの家を探せ

第6章 チョウ、ショウジョウバエ、量子のコマドリ

「光合成は量子コンピューティング」

: 複数箇所に同時存在

2010.2.10

常温で量子コヒーレンス(量子重ね合わせ状態)を観測

集光タンパク質は、集めた光エネルギーを、光子に感受性のある分子内の電子から、近くの反応中心タンパク質へと輸送し、そこで光エネルギーは化学エネルギーへと変換される。この輸送の過程で、エネルギーはほとんど失われない。エネルギーが同時に複数の場所に存在し、常に最短のルートを見つけ出しているからだ、というのが今回の研究の結論だ。



Coherently wired light-harvesting in
photosynthetic marine algae at ambient
temperature

Nature **463**, 644–647 (2010)

葉緑素の量子パワー—量子生物学～日経サイエンス2009年11月号より 光合成の量子過程を理解すれば優れた太陽電池につながるかも

植物は光合成によって太陽光をエネルギーに変換している。いわば天然の太陽電池だ。最近、光合成が量子世界の奇妙な現象を利用していることが詳しくわかってきた。太陽光をとらえて活用するまったく新しい方法につながるかもしれない。

すべての光合成生物は光をとらえるタンパク質の“アンテナ”を細胞内に持っており、光をエネルギーに変え、そのエネルギーを反応中心に導いている。反応中心は一連の反応の引き金をひく重要な分子で、電子を放出して化学的な変換を促す。これらのアンテナには難しいバランスが求められる。つまり、可能な限り多くの太陽光を吸収するには十分な大きさが必要だが、あまり大きくなると反応中心にエネルギーをうまく送れなくなる。

ここで量子力学の出番だ。量子系は同時に多数の状態が混在した「重ね合わせ」になりうる。さらに、それらの状態は互いに干渉しうる。あるときには建設的に強め合い、別のときには打ち消し合う。アンテナに入ってきたエネルギーを精妙な重ね合わせ状態のそれぞれに分配し、それら

自身が建設的に干渉するようであれば、100%近い効率で反応中心に輸送できるだろう。

量子もつれ状態のエネルギー

まさにそうしたことを緑色光合成細菌のアンテナが行っていることを、カリフォルニア大学バークレー校の化学者サロバル(Mohan Sarovar)が突き止めた。さらに受け取ったエネルギーを近くのアンテナどうしで分け合っており、単なる混合状態ではなく、広範囲(ただし「量子力学的には」という意味で)に及ぶ「量子もつれ」の状態になっている。トロント大学の化学者ショールズ(Gregory Scholes)は近く発表予定の研究のなかで、海生藻類の一種が同様のワザを使っていることを示している。

興味深いことに、これらの系における曖昧な量子状態は、室温の複雑な生物系のなか存在するにもかかわらず、寿命が比較的長い。量子物理学の実験では、外部からわずかな刺激が加わっただけで重ね合わせ状態が崩れてしまうのだが。

これらの研究は、量子の奇妙な振る舞いを生物が利用していることを示す初の証拠だ。微生物学と量子情報のこの接点をもっとよく理解すれば、現在の太陽光発電よりも効率のよい“バイオ量子太陽電池”ができるかもしれないという。

第8回のまとめ

光合成のメカニズム(人工、天然)

Frenkel, Wannier励起子

太陽電池の効率 S-Q限界 S-Q限界を超える太陽電池

キャリア増幅(1光子で多励起子)

光合成の吸収スペクトルの意味

光合成は光を古典的電磁波でなく量子として利用する？

学生のミスで大発見！赤字にあえぐ植物工場を救う“幸運の光”

2016.6月13日(月)10時16分配信

植物工場における新たな栽培方法、昭和電工と山口大学農学部の執行教授が共同開発した高速栽培法「SHIGYO(シギョウ)法」

成長速度は大幅アップ！でも電気代は半分

植物の光合成には光の3原色である赤色、緑色、青色のうち、赤色と青色の光が使われている。SHIGYO法では、野菜に赤色の光のみを12時間、次に青色の光のみを12時間、交互に照射する。それにより、野菜は従来の植物工場で作られていた蛍光灯に比べて成長速度が大幅に向上する。

発見の背景には、執行教授の研究室の学生による実験ミスがあった。本来であれば、レタスに赤色の光と青色の光を同時に12時間当て、その後、12時間は暗くして、成長速度を確認する予定だった。だが、学生がタイマーの設定を間違えて、赤色の光と青色の光を交互に当ててしまったのだ。

現在のところ、SHIGYO法で成長速度が上がる理由は不明。また、レタスやホウレンソウ、小松菜など野菜の種類によって、最も成長速度が上がる光の照射のサイクルや、赤色と青色の光の比率も異なる。そのため、執行教授の研究室では現在、メカニズムの解明に向け研究を進めている。

フリルレタスの場合、従来の蛍光灯による栽培では収穫までに42日間、SHIGYO法では32日間で収穫。同じ日数で大きさを比較した場合、約2倍。しかもLED照明なので、電気代は単位時間当たり約2分の1。

近年の研究によれば、植物は赤色の光によって養分を蓄え、青色の光によって組織を形成することがわかってきている。蛍光灯の光には赤色と青色の両方の波長の光が含まれるが、動物同様、植物にとっても睡眠は非常に重要で、野菜に蛍光灯の光を24時間当て続ければよいというものではない。それだと成長速度はかえって下がってしまう。そのため、定期的に工場内を暗くして、野菜に“睡眠”をとらせる必要がある。

一方、SHIGYO法では、24時間、赤と青のいずれかの光を当て続ける。それにもかかわらず、逆に成長速度が上がるというのはこれまでの常識を覆すもので、この発見は、多くの植物の専門家に驚きを与えた。

光合成に最適な赤色の波長は660ナノメートル。ところが、既存の赤色LEDの波長は640ナノメートルが最長。

昭和電工は高輝度かつ660ナノメートルの波長を持つ赤色LEDチップを2009年に開発。この結果を発表した同社の元には問い合わせが相次ぎ、その数は300社を超えた。

さらに、開発した植物工場向けLED照明の効果を確認するため、日本国内のあらゆる大学の農学部を回り、LED照明を配布。栽培実験を実施してもらった。その結果、野菜の種類によって成長速度に大きな差が出ることがわかった。

そこで、今度は赤色と青色の比率を自由に変更できるLED照明を新たに開発してもらい、再び大学の農学部に戻って回った。その中で、執行教授の研究室での思わぬ大発見があり、それがSHIGYO法につながった。

最近ではSHIGYO法により、成長速度だけでなく味や栄養成分のコントロールもある程度可能なことがわかってきた。

終わり

光物性特論1, (一) レポート課題

授業で扱った内容、キーワードに関係がある光物性物理、光学現象、光学技術に関する論文の内容をパワーポイントに論文紹介としてわかり易くまとめよ(日本語で)。光に関係した最先端の内容なら授業で扱わなかったことでもよい。

pdf ファイルで 7/22(日)までにLETUSに提出

レポートには学籍番号、名前、所属研究室を明記

原論文のpdfファイルも提出

論文タイトル、アブストラクトの訳、すべての図(図も貼り付ける)の説明を入れるだけでも体裁が整います(最低要件)。全訳をする必要はない。ポイントをわかりやすく説明できていることが重要。

必ず、自身の研究テーマタイトル、その論文を取り上げた理由(自身/研究室の研究テーマに沿った論文はNG)と論文を読んだ際の疑問点を明記。

ただし、Journal は [Physical Review Letters](#), [Nature](#), [Phys. Rev. X](#), [Nature Communications](#), [Nature Methods](#), [Optics Letters](#), [Optics Express](#), [Applied Physics Letters](#), [Nano Letters](#), [ACS Nano](#), [Advanced Materials](#)

の 2017-2018 出版に限定