

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 9 月 6 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13547

研究課題名(和文) 強磁場相互作用による電荷再結合反応への量子干渉

研究課題名(英文) Quantum interference to charge recombination reactions by strong magnetic fields

研究代表者

前田 公憲 (MAEDA, Kiminori)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：70229300

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：渡り鳥などの磁気コンパスの原因と考えられる、ラジカル対機構における量子力学的な効果に着目し明らかにするため、磁場効果の高感度かつ高安定測定を実現し、磁場効果の詳細を時間分解測定する新しいコンセプトに基づいた測定を行った。フラビン系において、非常に高い安定性での、磁場効果の測定に成功し、その磁場効果スペクトル形状が時間により変化する事を、初めて明らかにすることができた。これらの現象を量子力学に基づいた計算をおこない、そこにスピン系の特殊な緩和(スピン運動が不揃いになり位相がばらつく)を考慮することにより、実験結果を説明する事が出来た。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the quantum mechanical effect in radical pair mechanism, which is considered to be the cause of magnetic compass of migratory birds, we built a new setup for measurement of magnetic field effects (MFEs) with high sensitivity and stability that allows the precise analysis of the magnetic field effect on reaction yield (MARY) spectrum in time resolved manner. In the flavin system, we succeeded in measuring the magnetic field effect with very high stability, and discovered the time evolution of the MARY spectral shape. We calculated these phenomena based on quantum mechanics and could explain the time evolution of the spectra by an effect of the spin dephasing. The spin dephasing is one of the most important phenomena in the discussion of the magnetoreception of the very small magnetic field. This result should have an impact on the discussion of the relationship of the spin dynamic and the molecular magnetoreceptions.

研究分野：物理化学

キーワード：ラジカル対 磁場効果 電子スピン

1. 研究開始当初の背景

近年量子生物学という分野の高まりに伴うような、システムの量子効果を生体分子等に見出そうという機運が高まっている。研究代表者らは、電子スピンの相互作用を通じて化学反応への影響を観測してきた。特に動物などの磁気感受に関連した、ラジカル対の量子スピンドायナミクスに対する磁気的な効果を観測する事を通じて、量子論的なスピン効果をより直接的に観測する事が必要とされてきた。当時、研究代表者らはラジカル対のスピン選択的化学反应を有効ハミルトニアンにより考える方法論を超えて、スピンドાયナミクスと分子の量子論的なダイナミクスを組み合わせた量子干渉の可能性を理論的に検討していた。そしてそれを実験的に観測する方法論について議論を進めていた。

2. 研究の目的

磁場などの電子スピンに有効に作用する強い相互作用を利用して、化学反応への影響を探り、それらを通じてスピン動力学量子力学的な動力学と、化学反応との関連を明らかにする。

3. 研究の方法

弱い磁場から強い磁場領域に向けての、スピンへの相互作用によるラジカル対ダイナミクスの操作と、その効果を観測するために、新しい装置を作り測定を行った。同時にスピンドાયナミクスを計算し、その反応への影響、さらにスピン系の位相緩和等の影響を考慮した Stochastic Liouville 方程式を用いた計算を行い、実験結果と比較する事により再結合反応への磁場の影響を調べ、その詳細への量子効果を明らかにするために、より高感度かつ小さな磁場に応答を精密かつ詳細を安定に測定可能な装置をつくり、その磁場効果を測定し明らかにした。

4. 研究成果

ラジカル対形成とその再結合反応への磁場の影響を調べ、その詳細への量子効果を明らかにするために、より高感度かつ小さな磁場に応答を精密かつ詳細を安定に測定可能な装置をつくり、その磁場効果を測定し明らかにした。安定なレーザーダイオードをもちいて、測定装置を確立した。光検出系を発展さ

せ、検出系にバランス検出器を用いることにより、プローブ光の揺らぎに対応しつつ、磁場効果を測定するための多数回の測定に対して、測定条件のふらつきを極力抑えた、「高感度、高安定、時間分解過渡吸収検出磁場効果測定装置」をほぼ完成させた。

これにより、フラビン類のラジカル反応ではこれまで例を見ない精密な磁場効果測定に成功した。本研究で求める量子効果を検討するためには、外部磁場に対する磁場効果をプロットした MARY (Magnetic field effect on Reaction Yield) スペクトルを用いて量子ダイナミクスやその緩和の効果の詳細に観測する事が求められる。MARY スペクトルを時間分解測定した例(時間分解 MARY)はこれまで数えるほどしかないが、上記の装置改良により生体分子フラビン系に拡張する事が出来、より一般的な系に適用可能となった。

結果の解析法として、新しいコンセプトである MARY スペクトルの線幅($B_{1/2}$)に着目した解析を行った。MARY スペクトルをフィッティングして $B_{1/2}$ を求め、時間に対してプロットし、その時間発展を理論計算結果を用いて解析した。その結果この時間発展はラジカル対におけるスピン系の位相緩和の影響によるものであり、その効果が非常に顕著であるという結論に達した。

この方法論はスピン系のデコヒーレンスの効果を議論するのに有効で、今後生体分子の地磁気レベルの磁気感受を議論する方法論の一つをあたえ、生物の磁気感受に対する量子効果の議論を大きく発展させると考える。当初の目的であった今日磁場によるスピン選択的反應を強磁場変えるという目的は達せられなかったが、本研究を通じて、スピン選択的反應を含む、ラジカル対のスピンドાયナミクス、特にコヒーレントな運動やそれによる、低磁場効果観測が有効に行われ、結果としてコヒーレントなスピン運動とその緩和と磁場効果に関するより高度な情報が得られている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

1. Millitesla magnetic field effects on the photocycle of an animal cryptochrome

- Dean M. W. Sheppard, Jing Li, Kevin B. Henbest, Simon R. T. Neil, Kiminori Maeda, Jonathan Storey, Erik Schleicher, Till Biskup, Ryan Rodriguez, Stefan Weber, P. J. Hore, Christiane R. Timmel & Stuart R. Mackenzie
Scientific Reports **7**, 42228 (2017).
2. Sensitive fluorescence-based detection of magnetic field effects in photoreactions of flavins
Emrys W. Evans, Jing Li, Jonathan G. Storey, Kiminori Maeda, Kevin B. Henbest, P. J. Hore, Stuart R. Mackenzie and Christiane R. Timmel
Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 18456-18463 (2015).
 3. Fluorescence-detected magnetic field effects on radical pair reactions from femtolitre volumes
Charlotte A Dodson, Christopher J Wedge, Masaaki Murakami, Kiminori Maeda, Mark I. Wallace and P J Hore
Chem. Comm. **51**, 8023-8026 (2015)
 4. Long-Distance Sequential Charge Separation at Micellar Interface Mediated by Dynamic Charge Transporter: A Magnetic-Field Effect Study
Tomoaki Miura, Kiminori Maeda, Hisao Murai, Tadaaki Ikoma
J. Phys. Chem. Lett. **6**, 267-271 (2015).
 5. Probing a chemical compass: novel variants of low-frequency reaction yield detected magnetic resonance
Kiminori Maeda, Jonathan G. Storey, Paul A. Liddell, Devens Gust, P. J. Hore, C. J. Wedge and Christiane R. Timmel
Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 3550-3559 (2015).
- [学会発表](計 33件)
1. (招待講演)"Spin lifetime and dephasing of the photochemically generated radical pair in Flavin Adenine Dinucleotide"
Kiminori Maeda, Kazuya Arakawa
The 5th Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Application
June 18-21, (2017)
Awaji Island (Hyogo, Japan)
 2. (口頭発表)"磁場スイッチング法によるベシクル膜界面におけるラジカル反応ダイナミクス解析"
山田千賀子、佐藤梢、三浦智明、生駒忠昭、前田公憲
第 97 回日本化学会春季年会
3月16 - 19日 2017年
慶応大学日吉キャンパス(神奈川県, 横浜市)
 3. (口頭発表)"磁気共鳴や磁場効果測定というスペクトロスコピー"
前田公憲
分子研研究会ー生体や物質機能の起源に迫る先端的電子スピン計測ー
12月7 - 8日 2016年
分子研研究棟 セミナー室(愛知県, 岡崎市)
 4. (招待講演)"動物の磁気感受と分子システムの磁場効果"
前田公憲
第 19 回日本磁気科学会研究会ー有機・バイオ分科会
11月17日 2016年
物質・材料研究機構(つくば市, 茨城県)
 5. (ポスター発表)"2,6 - AQDS と卵白リゾチームにおける CIDEP スペクトルへの溶液イオン強度の影響"
茂木俊樹, 前田公憲
第 55 回電子スピンサイエンス学会年会 (2016)

- 11月10 - 12 2016年
 大阪市立大学 (大阪府, 大阪市)
 ポスター賞受賞
6. (ポスター発表) "逆ミセル中でのラジカル対の再結合過程"
 中山大輔, 内藤祐輔, 高橋広奈,
 河合明雄, 三浦智明, 生駒忠昭,
 前田公憲
 第55回電子スピンサイエンス
 学会年会 (2016)
- 11月10 - 12 2016年
 大阪市立大学 (大阪府, 大阪市)
7. (口頭発表) "過渡吸収検出磁気
 共鳴法を用いたフラビン類のラ
 ジカル対検出"
 内藤祐輔, 中山大輔, 前田公憲
 第55回電子スピンサイエンス
 学会年会 (2016)
- 11月10 - 12
 大阪市立大学 (大阪府, 大阪市)
8. (ポスター発表) "Time resolved
 MFE measurements in photo
 induced intramolecular electron
 reaction as a probe of a biological
 environment"
 K. Arakawa, K. Maeda, J. R.
 Woodward
 2016年光化学討論会
 9月6 - 8日 2016年
 東京大学 (東京都, 駒場)
9. (招待講演) "MAGNETIC FIELD
 EFFECTS IN PHOTO INDUCED
 INTRAMOLECULAR
 ELECTRON TRANSFER
 REACTION AS A PROBE OF A
 BIOLOGICAL ENVIRONMENT"
Kiminori Maeda et al.
 20th Osaka City University (OCU)
 International Conference on
 Molecular Spins and Quantum
 Technology (OCUIC-2016)
 August 31-September 4 (2016)
 Osaka City University (Osaka)
10. (ポスター発表) "Highly
 sensitive measurement of MFE
 probing electron spin dynamics of
 intermediate biradical in Flavin
 adenine dinucleotide"
 K. Arakawa, K. Maeda, J. R.
 Woodward
 Asia Pacific EPR APES
 September 1-5 (2016)
 Irkutsk (Russia)
 IES poster award
11. (招待講演) "Spin dynamics and
 Magnetic Field Effect in Flavin
 containing photochemical systems
 studied by static and pulsed
 magnetic field."
Kiminori Maeda et al.
 Asia Pacific EPR APES
 September 1-5 (2016)
 Irkutsk (Russia)
12. (招待講演) "Highly sensitive
 measurement of MFE for probing
 electron spin dynamics of
 intermediate biradical in Flavin
 adenine dinucleotide"
 Kazuya Arakawa Kiminori Maeda
 et al.
 2nd Kanto Spin Chemistry
 Meeting (KASC-2)
 June 24 (2016)
 Sonic Satellite Campus of Saitama
 University (Saitama, Japan)
13. (招待講演) "Detailed analysis of
 the magnetic field effect on the
 photochemical dynamics of flavin
 adenine dinucleotide"
Kiminori Maeda et al.
 The 4th Awaji International
 Workshop on Electron Spin
 Science & Technology: Biological
 and Materials Science Oriented
 Application
 June 19-22, (2016)
 Awaji Island (Hyogo, Japan)
14. (ポスター発表) "Reaction
 dynamics of charge separated
 states studied by magnetic spin

- effects in biomimetic systems"
Kiminori Maeda et al.
32ns Symposium on Chemical
Kinetics and Dynamics.
June 1-3, (2016)
Sonic City Hall(Saitama, Japan)
15. (ポスター発表) "Transient
absorption detected magnetic
resonance probed by an LED light
source"
Yusuke Naito Kiminori Maeda et
al.
32ns Symposium on Chemical
Kinetics and Dynamics.
June 1-3, (2016)
Sonic City Hall(Saitama, Japan)
16. (ポスター発表) "Time resolved
magnetic field effect on the spin
selective chemical reaction of
intermediate biradical in flavin
adenine dinucleotide"
Kazuya Arakawa Kiminori Maeda
et al.
32ns Symposium on Chemical
Kinetics and Dynamics.
June 1-3 (2016)
Sonic City Hall(Saitama, Japan)
17. (口頭発表) "REACTION
KINETICS AND MAGNETIC
FIELD EFFECT IN ANIMAL
CRYPTOCHROMES"
Kiminori Maeda et al.
IUPAC photochemistry 2016
April 3-8 (2016)
Osaka City hall(Osaka,Japan)
18. (口頭発表)"ラジカル対機構と動物の
磁気感受"
前田公憲
マグネティックス研究会
3月7-8日 2016年
東北大学(宮城県,仙台市)
19. (招待講演)"渡り鳥の磁気コンパスと
スピンの量子力学"
前田公憲
第1回「量子と生命」研究会
2月19日 2016年
大阪大学基礎工学科 国際棟セミナ
ー室(大阪府,豊中市)
20. (ポスター発表)"2,6-AQDS と卵白リ
ゾチーム系の光反応における時間分
解 ESR スペクトル"
茂木俊樹、中山大輔、前田公憲
第54回電子スピンサイエンス学会
年会 (SEST2015)
11月2-4日 2015年
朱鷺メッセ:新潟コンベンションセ
ンター(新潟県,新潟市)
21. (口頭発表)"逆ミセル中で生成するフ
ラビンを含むラジカル対の時間分解
ESR スペクトル"
中山大輔, 高橋宏奈, 河合明雄, 三浦
智明, 生駒忠昭, 前田公憲
第54回電子スピンサイエンス学会
年会 (SEST2015)
11月2-4日 2015年
朱鷺メッセ:新潟コンベンションセン
ター(新潟県,新潟市)
22. (口頭発表)"FAD分子の分子内電子
移動反応中間体ラジカル対の ESR ス
ペクトル"
中田千絵、荒川和也、ウッドワード
ジョナサン, 前田公憲
第54回電子スピンサイエンス学会
年会 (SEST2015)
11月2-4日 2015年
朱鷺メッセ:新潟コンベンションセン
ター(新潟県,新潟市)
23. (口頭発表)"スピン選択的化学反应と
量子計測の実験的検証"
前田公憲, 須田 綾香, P.J. Hore,
Devens Gust, Paul Liddel
第9回分子科学討論会
9月16-19日 2015年
東京工業大学(東京都,目黒区)
24. (口頭発表)"二波長 CW レーザーとバ
ランスド検出器を用いた光化学反応
中間体における磁場効果の高感度測
定法"
荒川和也, 前田公憲, Jonathan R.
Woodward

- 2015 年光化学討論会
9月9-11日 2015年
大阪市立大学(大阪府, 大阪市)
25. (招待講演)"フラビンを含む光化学反応系での高感度磁場効果測定"(英語)
前田公憲
2015年光化学討論会, シンポジウム「スピン光化学による材料・生物学への新展開」
9月9日 2015年
大阪市立大学(大阪府, 大阪市)
26. (ポスター発表)"逆ミセル内における生体分子の時間分解 EPR 測定"
中山大輔, 高橋広奈(東工大院理工), 河合明雄(東工大院理工), 前田公憲
ESR フォーラム
7月24日 2015年
東京工業大学(東京都, 目黒区)
27. (ポスター発表)"二波長 CW レーザを用いた生体分子における磁場効果の高感度測定"
荒川和也, 前田公憲, Jonathan R. Woodward
ESR フォーラム
7月24日 2015年
東京工業大学(東京都, 目黒区)
28. (口頭発表)"フラビン系における光化学反応の磁場効果を追跡する為の新しい分光学手法の開発"
前田公憲
ESR フォーラム
7月24日 2015年
東京工業大学(東京都, 目黒区)
29. (招待講演)"Magnetoreception of molecular systems and spin selective chemical reactions"(40 min)
Kiminori Maeda
The 1st Kanto Area Spin Chemistry (KASC) Mini Symposium
July 11, 2015.
The University of Tokyo Komaba Campus, (Tokyo, Japan)
30. (ポスター発表&ショート口頭発表)"Highly Sensitive Measurement of

MFE on Photochemical Reaction Intermediates by Collinear Two Colour CW Laser Irradiation and Balanced Photodetection"

Kazuya Arakawa, Kiminori Maeda, Jonathan R. Woodward

27th International Conference on Photochemistry 2015
June 28-July 3, 2015.
Jeju Island (Korea)

31. (口頭発表)"Charge Separated Radical Pairs as a Model of Photo-chemical Compass"

Kiminori Maeda et al.

27th International Conference on Photochemistry 2015
June 28-July 3, 2015.
Jeju Island (Korea)

32. (招待講演)"Magnetically Sensitive Photochemical Reaction Kinetics in Cryptochromes and Photolyase"

Kiminori Maeda et al.

The 3rd Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications (AWEST 2015)
June 14-17, 2015.
Awaji Island (Hyogo Japan)

33. (口頭発表)"クリプトクロム類の磁気感受と測定技術の改良"

前田公憲他

第42回生体分子科学討論会 2015
6月12-13日, 2015(群馬県, 高崎市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田公憲 (MAEDA, Kiminori)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号: 70229300