

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22654051

研究課題名（和文）

生体膜を用いた量子テレポーテーション過程の追跡

研究課題名（英文）

Quantum teleportation of radical pair in photosynthetic biomembrane

研究代表者

三野 広幸 (Mino Hiroyuki)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：70300902

研究成果の概要（和文）：

光化学系IIタンパク質は光合成反応において光により電荷分離をおこし生体膜の内外に電子-ホール対をつくることのできる。初期電荷分離直後の生体膜間電子移動を量子的からみあい状態（EPR状態）として量子テレポーテーションの観測を行うことを目的とし装置の製作、試料の作成を行なった。パルス ESR 法では短時間のマイクロ波パルスを用いることによりそのフーリエ変換成分として周波数幅をもった励起が可能である。他方、ESR 信号の線幅は一般に広くすべての信号範囲を励起することは困難である。特に Mn^{2+} を情報送信者とする場合、 Mn^{2+} の ESR 信号線幅は 60mT と広く全体を励起することはできない。このため5つの異なるマイクロ波周波数を発生させるソースを作成し、幅の広い ESR 信号に対応可能にした。また試料を調整し、P680⁺QA⁻対への Mn^{2+} の供給を行い、 Mn^{2+} , P680⁺ の信号を観測した。

研究成果の概要（英文）：

In order to investigate quantum teleportation between bio-membrane, radical pairs in photosystem II have been tested. To success the purpose, multiple microwave frequencies in the region of 8.5 -10.5 GHz were applied to spin excitation for pulsed electron paramagnetic resonance (EPR). Five different microwave frequencies were fed to the pulse-forming unit in the EPR microwave bridge and used for spin excitation for multiple spin packets. The efficiency of the spin excitation was evaluated by PELDOR measurements of the interaction between tyrosine radical and the manganese cluster in the plant photosystem II. The signal-to-noise (S/N) ratio of the PELDOR spectrum irradiated by five different microwave frequencies was 2.0 times larger than the S/N from a single microwave frequency. The use of mixed microwave frequencies irradiates the different spin packets in the wide EPR spectrum efficiently, thereby improving the S/N ratio of the PELDOR signal in the broad EPR spectrum. Transient EPR signals was detected in photosystem II in the present of donor Mn^{2+}

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	2,900,000	300,000	3,200,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：化学物理

1. 研究開始当初の背景

初期の量子力学のパラドックスに EPR (Einstein, Podolsky, Roren の 3 人の頭文字をとって称される) 問題がある。ある粒子が分裂した場合、片方の粒子の状態は観測されるまで未確定で、観測した瞬間にもう片方の量子状態が決定されるため、伝達が光の速度を超え特殊相対性理論に矛盾する可能性を指摘した問題である。その後、EPR 状態の存在は実験的に証明され、この現象を応用発展させる方向が進んでいる。最近、脚光があたっている、量子コンピューティングは応用例のひとつである。量子コンピューティングとして提案されているもののひとつに NMR (核磁気共鳴法) によるものがある。 $I=1/2$ の核スピンを磁場中におくと磁場方向に対して上向きスピンと下向きスピンの二種類の状態が現れる。これを量子ビットとして 0 と 1 の状態に対応させプール演算を行う手法である。

EPR 問題において、分裂した 2 粒子の片方の状態を確定させるまでもう片方の状態が決定しないということから情報の瞬間移動ということでこの現象を量子テレポーテーションと呼んでいる。片方の状態を決定させることを鍵とし情報が伝達できることから暗号としての利用が可能で最近研究が発展している。

タンパク質は 20 種のアミノ酸からなる高分子集合体である。あわせて、地上で最も優れた機能性ナノデバイスである。ここ数年 10 年の遺伝子操作技術の進歩により、アミノ酸の置換によるタンパク質の設計変更はたやすくできるようになっている。光合成反応中心などの膜タンパク質は生体膜上を貫通し、エネルギーや情報のやりとりをしている。光合成反応中心は光のエネルギーにより電荷分離をおこし短い時間のあいだに膜の内外にプロトンホール対を形成しエネルギー勾配を形成することを主な役割としている。申請者はこれまで電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いて光合成反応中心の機能解明を行ってきた。最近、光合成タンパク質の構造は明らかになってきており、機能との関連が詳細に理解されている。

2. 研究の目的

本研究は、パルス ESR の手法により光合成反応中心内の電子移動反応を用いて生体膜上での量子テレポーテーション実現することを第一の目的とする。これは①電子スピンを用いたはじめての量子テレポーテーションを実現する点②量子テレポーテーションを生体膜間で適用する点③テレポーテーションの検出に電子スピン共鳴法を用いるという三点において新規のケースとなる。結果を発展させ、量子スピン系の実験室系としての光合成反応中心を位置付けることを目的とする。

3. 研究の方法

光化学系 II タンパク質は光合成反応において光により電荷分離をおこし生体膜の内外に電子ホール対をつくることのできる。初期電荷分離直後の生体膜間電子移動を量子的からみあい状態 (EPR 状態) として量子テレポーテーションの観測を行う。電荷分離後クロロフィル分子 P680+ と電子受容体キノン Q_A^- の間で量子からみあい状態がおこる。P680 近傍に電子供与体 (D とする) を配置しておき、電子移動反応後、量子からみあい状態の解消後に残るキノンラジカル Q_A^- をパルス ESR によって観測する。あらかじめ電子供与体のスピン状態を制御しておくことによって、その制御情報をキノンラジカル Q_A^- に伝達する。これにより生体膜間を縦断した量子テレポーテーションを実現する。個別の状態観測のため、多周波 (5 種類混合) のマイクロ波によりスピン共鳴を実現する。

情報送信者 D^- と量子からみあい状態 $A+B^-$; 情報受信者 B^- は観測の際に個別認識することが必要である。通常 ESR 法は単一の周波数で観測するが、異なる周波数のマイクロ波を照射してそれぞれを観測することが必要である。測定のためにはパルス ESR 法を用いる。パルス ESR 法では短時間のマイクロ波パルスを用いることによりそのフーリエ変換成分として周波数幅をもった励起が可能である。他方、ESR 信号の線幅は一般に広くすべての信号範囲を励起することは困難である。特に Mn^{2+} を情報送信者とする場合、 Mn^{2+} の ESR 信号線幅は 60mT と広く全体を励起すること

はできない。このため5つの異なるマイクロ波周波数を発生させるソースを作成し、幅の広い ESR 信号に対応可能にする。

(注：一見ミキサーを用いて多周波を発生する手法が廉価で簡便だと考えられるが、短いマイクロ波パルスを用いた場合、ミキサーでは多周波は発生しない。)

4. 研究成果

パルス電子スピン共鳴(パルス ESR)は、強力なマイクロ波を短時間で照射する ESR 法である。パルス化したマイクロ波の周波数領域での幅はパルス時間の長さに反比例し、短いパルスでは広く、長いパルスでは狭くなる。多くの場合、ESR スペクトルは、超微細相互作用などにより、不均一な広い線幅を持つ。通常のマイクロ波パルスでは、広い線幅に対しては、ごく一部のスピン束のみ共鳴させていることになる。このような線幅の広い試料を効率良く共鳴させるために、マイクロ波源の数を増やすことで、照射する周波数領域を広げ、広い範囲でスピン共鳴させることを試みた。5つのマイクロ波発振器の出力を、乗算器を用いて1つの出力にまとめ、増幅してパルス形成ユニットに入力した。そして複数周波数マイクロ波でパルスで共鳴されるスピン束の大きさを、電子-電子二重共鳴法(PELDOR)によって評価した。PELDOR 法では、2つのスピン A と B が存在する系に対して振動数 ν_1 の観測パルスをスピン A に印加し信号を観測する。そして同時に振動数 ν_2 の励起パルスでスピン B を共鳴させる。観測パルスと励起パルスとの時間間隔 τ を変化させて信号の強度変化を観測することで、スピン A とスピン B の相互作用の大きさを測定することができる。本実験では、励起パルスとして複数周波数を持つマイクロ波を用いた。測定にはハウレンソウから抽出した S_2 状態の光合成光化学系 II 膜標品を用いた。今回は評価のため、マルチライン信号をスピン B として共鳴させ、 Y_D^* をスピン A として観測した。図 1 に PELDOR の測定結果を示す。観測パルスの周波数は 9.6 GHz、パルス長は、16 ns、24 ns。磁場は 343 mT、温度は 4 K。励起パルスの周波数は、それぞれ、(a) 9.4 GHz, (b) 9.4, 9.42 GHz, (c) 9.36, 9.38, 9.40, 9.42, 9.44 GHz。パルス長は 56 ns で測定を行った。いずれもおよそ 400 ns 周期(2.5 MHz)での振動パターンが

観測されている。これは、 Y_D^* と S_2 状態のマンガングラスタの相互作用に由来した信号である。

図に示すようにマイクロ波源の数の増加に従い信号強度が増加していることがわかる。(b)、(c)の信号強度はそれぞれ、単一周波数(a)の 1.4、2.9 倍になっている。これは、励起パルスで共鳴させたスピン束が増えたためであると考えられる。

このように、励起パルスのマイクロ波源の数を増やすことで、照射するマイクロ波の周波数領域を広げ、広い範囲でスピン共鳴させることが可能になった。

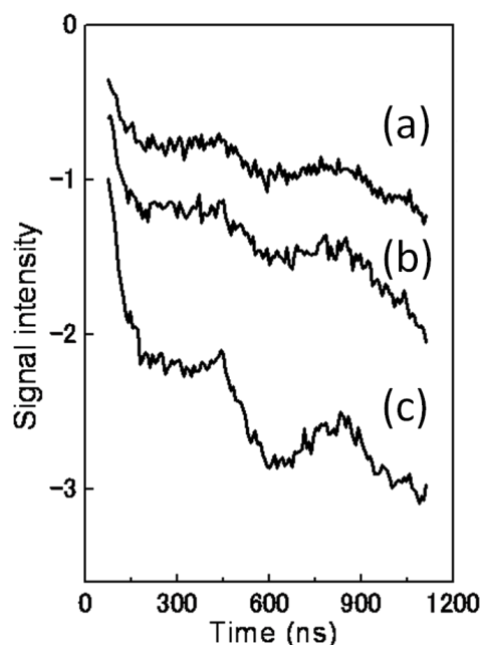


図 1 PELDOR 信号の比較

上から順に、1本、2本、5本を用いた。2本、5本の信号は、1本の信号と比較すると、それぞれ 1.4 倍、2.9 倍となっている。

これと並行して $P680+Q_A$ 対への Mn^{2+} が外部から添加することにより Mn^{2+} からラジカル対への電子の供給を行い、 Mn^{2+} , $P680+$ それぞれの時間分解 ESR 信号を観測に成功している。作成した装置と時間分解 ESR を組み合わせた系での量子操作についてはそれらの結果をまとめ論文投稿準備中である。

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 2 件)

Y. Asada, R. Mutoh, M. Ishiura and H. Mino “Nonselective excitation of pulsed ELDOR using multi-frequency microwaves” *J. Magn. Reson.* (2011) **213**, 200-205

M. Asada, H. Nagashima, F. H. M. Koua, J.-R. Shen, A. Kawamori, and H. Mino “Electronic structure of S₂ state of the oxygen-evolving complex of photosystem II studied by PELDOR” *Biochim. Biophys. Acta* (2013) **1827**, 438-445

[学会発表] (計 11 件)

浅田瑞枝、三野広幸、光化学系 II 酸素発生系の光活性化反応における Mn²⁺の親和サイト位置、日本植物生理学会年会、岡山大学、2013 年 3 月 21-23 日

浅田瑞枝、三野広幸、光化学系 II 光活性化の暗状態における Mn²⁺結合サイトと Y_D間の距離測定、電子スピンスイエンズ学会年会、札幌、2012 年 11 月 1-3 日

Hiroki Nagashima, Hiroyuki Mino, Protons of water molecule ligated to Mn cluster directly were detected by proton matrix ENDOR, 8th Asia-pacific EPR/ESR Symposium (APES2012), Beijing, Oct. 11-15, 2012

Hiroyuki Mino, Mizue Asada, Hiroki Nagashima, Faisal Hammad Mekky Koua, Jian-Ren Shen, Magnetic structure of oxygen evolving complex in photosystem II studied by PELDOR/ENDOR, 8th Asia-pacific EPR/ESR Symposium (APES2012), Beijing, Oct. 11-15, 2012

Mizue Asada, Hiroki Nagashima, Faisal Hammad Mekky Koua, Jian-Ren Shen, Hiroyuki Mino, The electronic structure of S₂ state oxygen evolving complex revealed by pulsed ELDOR, 8th Asia-pacific EPR/ESR Symposium (APES2012), Beijing, Oct. 11-15, 2012

Hiroyuki Mino, Mizue Asada, Hiroki Nagashima, Faisal Hammad Mekky Koua, Jian-Ren Shen, Magnetic structure of oxygen evolving complex in photosystem II studied by PELDOR/ENDOR, 8th Asia-pacific EPR/ESR

Symposium (APES2012), Beijing, Oct. 11-15, 2012

浅田侑希、武藤梨沙、石浦正寛、三野広幸、複数周波数マイクロ波発生装置を用いた電子電子二重共鳴法における非選択励起、電子スピンスイエンズ学会、仙台国際センター、2011 年 11 月 16-18 日

Mizue Asada, Hiroyuki Mino, The position of the Mn²⁺ binding site at the first dark state for photoactivation in Photosystem II manganese cluster、日本生物物理学会、兵庫県立大学、2011 年 9 月 16-18 日

浅田侑希、武藤梨沙、石浦正寛、三野広幸、多周波数マイクロ波発生装置を用いたパルス ESR、第 15 回 ESR フォーラム、大学コンソーシアム大阪、2011 年 6 月 17 日

浅田瑞枝、三野広幸、光化学系 II 光活性化における Mn²⁺結合サイトの同定、日本光合成学会年会、京都大学、2011 年 6 月 3-4 日

浅田侑希、武藤梨沙、石浦正寛、三野広幸、複数周波数のマイクロ波を用いた電子電子二重共鳴法、電子スピンスイエンズ学会年会、名古屋、2010 年 11 月 11-13 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.glab.phys.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三野広幸 (MINO HIROYUKI)

名古屋大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：70300902

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし