

スピン選択的化学反应と量子計測の実験的検証

(埼玉大院・理工¹, オックスフォード大学, 物理理論化学研究所², アリゾナ州立大学³)
 ○前田 公憲¹, 須田 綾香^{1*}, ホーア ピーター², ガスト デバンス³, リデル ポール³

Experimental test of the quantum measurements in spin-selective chemical reactions of radical pairs.

(Saitama University¹, University of Oxford², Arizona state University³)

Kiminori Maeda¹, Ayaka Suda^{1*}, Peter Hore², Devens Gust³, Paul Liddel³

*Present affiliation: Nara Institute of Science and Technology (NAIST).

【序論】ラジカル対とは2つの電子スピンの離れて存在している状態の事である。例えば化学コンパスのモデル分子としての研究に用いられている Carotenoid-Porphyrin-Fullerene (CPF) 三元系では、逆電子移動反応が図1に示すように、スピン状態選択的に Singlet より起こる。スピン選択的化学反应速度定数を k_S^{eff} とおいてラジカルの密度行列を $\rho = \begin{pmatrix} \rho_{SS} & \rho_{ST} \\ \rho_{TS} & \rho_{TT} \end{pmatrix}$ とすると、Singlet の状態密度 ρ_{SS}

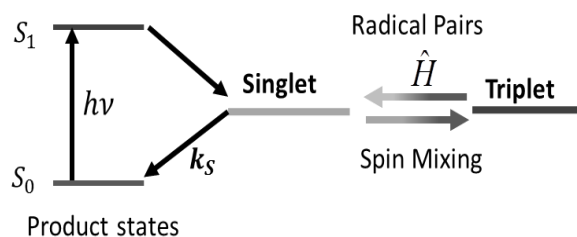


図1 ラジカル対の反応経路図

は $\frac{\partial \rho_{SS}}{\partial t} = -k_S^{eff} \rho_{SS}$ と書ける。一方で非対角

項 ρ_{ST}, ρ_{TS} の挙動については、化学反应における量子観測の有無の議論から3つのモデルが存在する。

1) Haberkorn (従来型) モデル [1] :

$$\frac{\partial \rho_{ST}}{\partial t} = -\frac{k_S^{eff}}{2} \rho_{ST},$$

2) Kominis (量子ゼノ効果モデル) [2]

3) Jones-Hore (量子観測) モデル [3-4] :

$$\frac{\partial \rho_{ST}}{\partial t} = -k_S^{eff} \rho_{ST}$$

(2), (3) のモデルは、スピン選択的な化学反应が起こる際に、システムがラジカル対のスピン状態を認識する際に、スピン状態の選択が量子状態ケット (波動関数) の観測した状態への収縮を起こすであろうという考えに基づく。しかし、(2) のモデルは全く現実的で無く、発表者らが示したその後の実験から明らかである[5]。一方で、(3) は(1) と大きな違いがなく、反応に伴う電子スピンの位相緩和が2倍となる。さらに、(3) は(1) は two site model における2つの極限であることが示された[4]。その後 CPF 三元系のパルス EPR 実験において、(1), (3) の中間となる事を示し、(3) は必要条件ではない事を明らかにした[6]が、現実的な数値を用いた理論計算による議論はされて

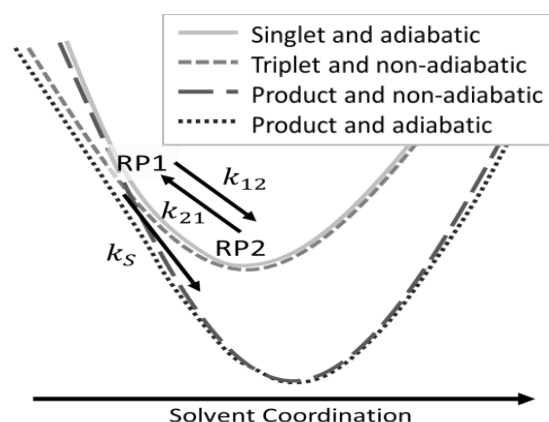


図2 逆転領域におけるラジカル対の逆電子移動反応反応経路図

こなかった。そこで本研究では具体的な数値を用いた計算によって Haberkorn モデル(1)と Jones モデル(3)との関係を考察する。

【結果と考察】 Two site model を Marcus 理論にあてはめて化学反応を考えた。横軸を溶媒の配向としてエネルギーを模式的に描くと図 2 の様になる。本系は逆転領域となることが知られており、活性化状態 (RP1) で反応が起こる為には adiabatic と non-adiabatic な遷移の両方が必要である。以上の事を踏まえると、パラメータの条件が決定する。

$$1) \text{実験値 } k_s^{\text{eff}} \cong k_{21} \left(1 - \frac{k_{12}}{k_s + k_{12}}\right)$$

$$= 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

2) k_s^{eff} の温度依存のアレニウスプロ

$$\text{ットから, } \frac{k_{21}}{k_{12}} \cong \frac{[\text{RP1}]}{[\text{RP2}]} = e^{-\frac{E_a}{kT}} = 0.01$$

3) Landau-Zener 理論を用いた考察 [7] から RP1 での反応確率は 50 % を超えないので $k_s \leq k_{12}$ となる。

これらの条件下で two site model (図 3) を解いて得られた Singlet の確率

密度の計算結果を図 4 に示す。この結果によると $k_{12} = k_s = 2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ の時最も Jones モデルに近くなるが、量子計測の寄与は Single site model の計算結果と比較して、30 % ($\alpha=0.3$) を超えないと結論された。さらに先述の条件は実験の温度領域での溶媒の回転としては小さすぎるため、この効果は考えにくく、リーズナブルな値 ($k_{12} \cong 10^{11}$) を用いると、量子計測の寄与はほぼ完全に無くなり、Haberkorn のみとなり、実験結果[6]を支持する。

References :

- [1] R. Haberkorn, *Mol. Phys.*, **32**(1976)1491.
- [2] I. K. Kominis, *Phys. Rev. E*, **80**(2009)056115.
- [3] J. A. Jones, P. J. Hore, *Chem. Phys. Lett.*, **488**(2010)90.
- [4] J. A. Jones, K. Maeda, P. J. Hore, *Chem. Phys. Lett.*, **507**(2011)269.
- [5] K. Maeda, C. J. Wedge, J. G. Storey, K. B. Henbest, P. A. Liddel, G. Kodis, D. Gust, P. J. Hore, C. R. Timmel, *Chem. Comm.* **47**(2011)6563.
- [6] K. Maeda, P. Liddel, D. Gust, P. J. Hore, *J. Chem. Phys.*, **139**(2013)234309.
- [7] Y. Georgievskii, A. I. Burshtein, B. M. Chernobrod, *J. Chem. Phys.*, **105**(1996)3108.

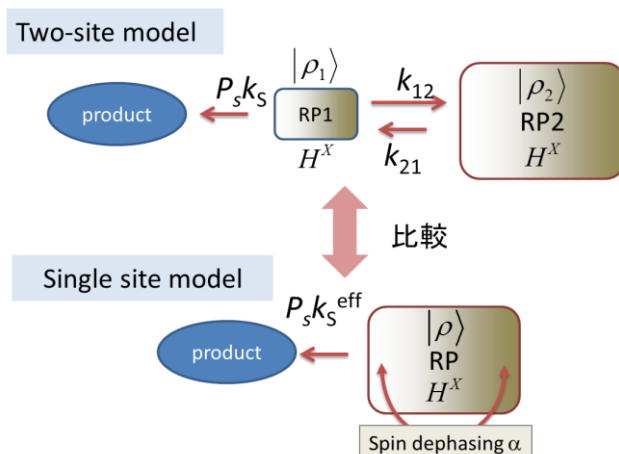


図 3 Two site model と Single site model とを比較して effective dephasing (α) を求める。

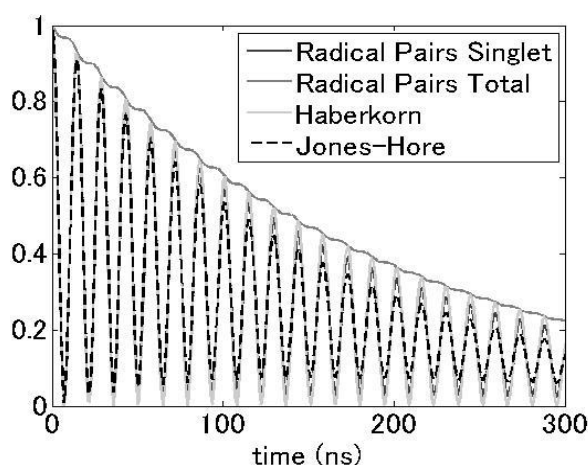


図 4 Singlet 確率密度の時間発展の計算結果 $k_s^{\text{eff}} = 1 \times 10^7, k_{12} = k_s = 2 \times 10^9$, $T = 230 \text{ K}, k_{21} = 2 \times 10^7$,