

1A08

量子コンピュータ/量子情報処理を目指した分子スピバスモデルの探索：ESR/ENDOR法による安定ラジカルDPNO誘導体の電子状態の研究

(阪大院理¹, 近大理工², 阪大院理³, 阪大院基礎工⁴, JST-CREST⁵)

○吉野共広,¹ 西田辰介,¹ 佐藤和信,^{1,5} Rahimi, Robabeh,² 豊田和男,^{1,5}

塩見大輔,^{1,5} 森田靖,^{3,5} 北川勝浩,^{4,5} 工位武治^{1,5}

【序】90年代の後半から、量子コンピュータ・量子情報処理の研究は、情報理論のみならず、実験的な検証が盛んに行なわれはじめた。我々は、これまでパルス電子-核多重共鳴(ENDOR)法によるスピン制御技術を用いて、開殻系有機分子における電子スピン-核スピン系の2量子ビット間で量子エンタングルド状態を生成し、量子スピン状態の制御が可能であることを示し固相状態におけるBell状態間の変換を実証してきた[1~4]。今回、等方性試料における分子スピン量子演算を行うことを目的として、溶液中において安定な開殻系である分子スピン系のモデル分子の探索を行った。古くから知られるジフェニルニトロキッド(DPNO)(分子 **1**) [5]とその誘導体(分子 **2-5**)[6] を分子スピバスモデルとして合成し、溶液中における電子構造を Cw-ESR/ENDOR 法や密度汎関数法を用いて解明するとともに、溶液試料に対する Pulsed-ESR/ENDOR の適用を試み、分子スピバス量子コンピュータへの適用性について検討した。

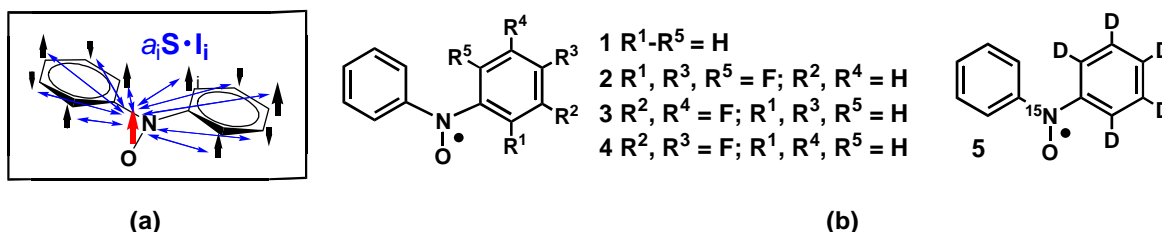


図1. (a)分子スピバスのイメージ図. (b)分子スピバスのモデルとなるジフェニルニトロキッド誘導体

【実験】 溶液の ESR/ENDOR 測定には、エチルベンゼンを溶媒として用い、溶存酸素の影響をなくするために真空ラインで十分脱気したものを用いた。ESR スペクトルは、S/N 比の低下を避けるために温度制御装置で温度をコントロールしながら、低変調周波数及び低変調磁場によりサイドバンド発生による線形ゆがみのない条件で測定した。ESR 測定に用いた変調周波数、変調磁場の大きさは、それぞれ 10 kHz、 2×10^3 mT 以下である。ENDOR スペクトルの測定においても、同様に周波数変調効果による線形の広幅化が生じないように注意した。Pulsed-ESR による縦緩和時間(T_1)と横緩和時間(T_2)の測定は、それぞれ、反転回復法とスピンエコー法を用いて行った。

【結果と考察】 図2に、285Kで観測された分子**2**の溶液ESRスペクトルを示す。いずれのESRスペクトルにも、ニトロキッドの窒素核 ($I=1$) に由来する大きな超微細結合分裂を中心にフェニル環の水素核及びフッ素核 (いずれも $I=1/2$) の複雑な超微細結合分裂が観測された。また、異方的な分子運動に由来して、ESRスペクトルの線幅に核スピン副準位 (M_I) 依存性が見られる。この核スピン副準位 (M_I) 依存性は、Kivelsonの式[7]を用いることによりシミュレーションにおいて考慮した。さらに、ENDOR/TRIPLEスペクトルを観測することにより、超微細結合定数の相

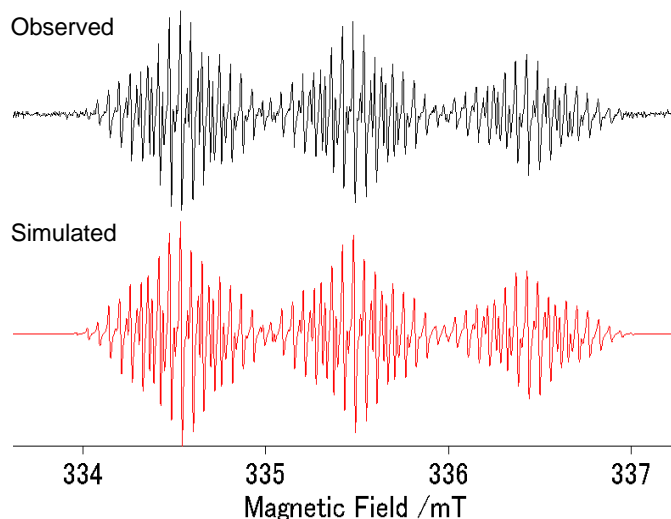


図2 分子 **2** の溶液 ESR スペクトル ($T=285$ K)

対符号を決定した。図3に分子**2**の ENDOR スペクトルを示す。表2に DFT計算の結果と併せて、実験的に決定した超微細結合定数を示す。DFT計算には、Gaussian03ソフトウェアを用いて、ハイブリッド型汎関数(B3LYP)により非制限法で行った。基底関数には、DZVPを用いた。DFT計算による超微細結合定数の値は、ENDOR/TRIPLEの実験結果とほぼ矛盾無く一致する。DFT計算で得られたスピン密度分布によると、炭化水素フェニル環上の炭素骨格

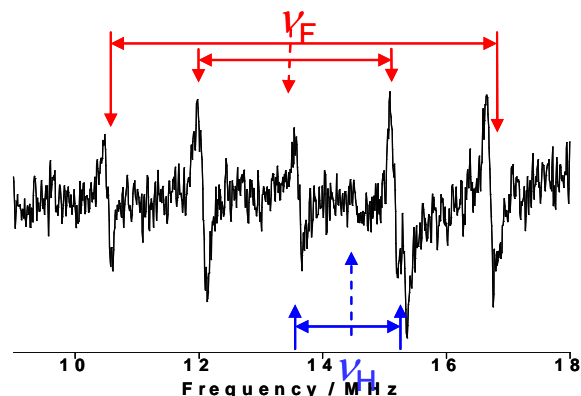


図3 分子**2**の溶液 ENDOR スペクトル ($T = 205 \text{ K}$)

には正負のスピンの交互に並びスピン分極機構が支配的に働いているが、フッ素核の場合には水素核の場合と異なり隣接炭素上のスピンと同符号のスピンの誘起され、スピンの非局在化が顕著に現れることにより、メタ位の水素核と超微細結合定数が同符号になる。また、DFT計算の結果は、実測に比べて窒素上の超微細結合定数を過小に見積もり、フェニル環側で大きな値を示すこと

表1 分子**2**の超微細結合定数(/MHz)。ESRで決定した値の下にある括弧内の数字は、等価な核の数を示す。

		ESR ($T = 285 \text{ K}$)	ENDOR ($T = 205 \text{ K}$)	DFT
2	^{14}N	26.673	—*	+25.282
	^{19}F <i>para</i>	6.046 (2)	+6.194	+8.264
	^{19}F <i>ortho</i>	3.299 (4)	+3.093	+5.569 +4.122
	^1H <i>meta</i>	1.722 (4)	+1.750	+2.058 +1.905

* 高温領域で観測される。

から、DFT計算におけるスピン密度分布は、ニトロキシド部位からフェニル環上へのスピン非局在化が実験よりも過大に評価されていることを示している。また、分子**2**は、構造最適化により求めたベンゼン環の二面角は90.3度と大きくねじれていることが示唆された。ベンゼン環にスピンの流れ込むように*ortho*-位は避け、*meta*-位、*para*-位にフッ素を導入した分子**3,4**を設計した。これらのフッ素誘導体に対しても同様の測定から、フッ素導入位置によって電子構造の変調が顕著に生じることを見出し、フッ素導入の効果について詳細な知見を得ることができた。これにより、特定の位置にフッ素を導入することにより、超微細結合相互作用の大きさある程度制御できることがわかった。

液相系で量子演算を実行するためには、スピン系が長いデコヒーレンス時間(緩和時間)をもつ必要がある。デコヒーレンス時間を長くするための制御指針を得るために、DPNO誘導体の緩和時間を調べた。 T_1 と T_2 の測定をPulsed-ESRにより求めた緩和時間によると、分子**5**はフッ素置換系より数倍長い緩和時間を持つことがわかった。今後、Pulsed-ENDORの観測を試みる予定である。当日は、DPNO誘導体の分子スピン量子コンピュータモデル分子としての有用性を含めて、電子構造と緩和時間についても報告する。

文献

- [1] R. Rahimi, K. Sato, K. Furukawa, K. Toyota, D. Shiomi, T. Nakamura, M. Kitagawa, and T. Takui, *Int. J. Quantum Inf.*, **3**, 197(2005).
- [2] K. Sato, R. Rahimi, N. Mori, S. Nishida, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, A. Ueda, S. Suzuki, K. Furukawa, T. Nakamura, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, and T. Takui, *Physica E*, in press (2007).
- [3] M. Mehring, J. Mende, and W. Scherer, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 153001 (2003).
- [4] M. Mehring, W. Scherer, and A. Weidinger, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 206603 (2004).
- [5] Y. Deguchi, K. Okada, J. Yamauchi, and K. Fujii, *Chem. Lett.*, 1611(1983).
- [6] P. H. H. Fischer, F. A. Neugebauer, *Z. Naturforsch.*, **19a**, 1514(1964).
- [7] D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1094(1960).