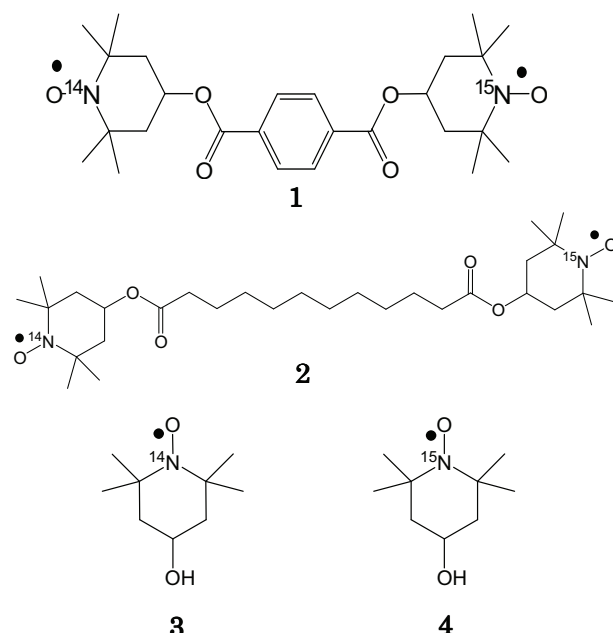


## CW 及びパルス ESR 法による 弱交換相互作用系ビラジカルの電子状態の研究

(阪市大院理<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>・阪大院基礎工<sup>3</sup>・JST-CREST<sup>4</sup>) ○文部一希<sup>1</sup>・佐藤和信<sup>1,4</sup>・伊瀬智章<sup>1,4</sup>・杉崎研司<sup>1,4</sup>・中澤重顕<sup>1,4</sup>・森田靖<sup>2,4</sup>・豊田和男<sup>1,4</sup>・塩見大輔<sup>1,4</sup>・北川勝浩<sup>3,4</sup>・工位武治<sup>1,4</sup>

【序論】量子コンピュータは、量子状態特有の量子重ね合わせ状態や量子絡み合い状態を利用する新たな情報処理デバイスとして注目されている。我々は、分子スピン量子コンピュータの実現を目的として、分子内の電子スピンおよび核スピンの量子状態をビット(量子ビット)とみなし、パルス電子スピン共鳴技術を用いたスピン情報制御の研究を進めている。異なる電子スピンを選択的に制御可能な分子スピン系の構築を目的として、同位体標識した窒素原子を含む安定なTEMPOラジカルをスピンサイトとして分子内にもつ弱交換相互作用系ビラジカル **1** や **2** を合成し、溶液状態でマイクロ波パルスによって2つの電子スピンを個別に制御できることを示してきた。本研究では、固体状態における弱交換相互作用系ビラジカル系の電子スピン制御を実現することを目的として、無秩序配向cw-ESR法及びパルスESR法を適用して弱交換相互作用系ビラジカル類の交換相互作用や双極子相互作用を明らかにし、スピン制御の可能性を検討する。

【実験】試料には、右図に示した一方の窒素原子のみを同位体標識した TEMPO ビラジカル分子 **1** 及び **2** のトルエン溶液と合わせて、TEMPOL **3** と <sup>15</sup>N で同位体標識した TEMPOL **4** を等量混合したトルエン溶液を用いた。CW ESR の測定は、Bruker Biospin E-500 分光器 (X-band)、およびで Bruker Biospin 社と共同で開発したコヒーレントデュアルマイクロ波を利用することが可能なQバンドパルス ESR/ENDOR/ELDOR 分光器 (Q-band) を使用した。また、二次元電子スピンニューテーションスペクトルの測定には ESP 300E 分光器を用いた。



【結果・考察】図 1 に、トルエン凍結溶媒中で観測された分子 **1** の無秩序配向 ESR スペクトルを示す。このスペクトルは、TEMPO ラジカルと同位体標識した

$^{15}\text{N}$ -TEMPO ラジカルの ESR スペクトルの単純な重ね合わせでは説明できず、2つのラジカル間に有意なスピン間相互作用が存在することを示している。分子 **1** の ESR スペクトルのシミュレーションを行うことにより、双極子-双極子相互作用  $D = -15.75$  MHz、交換相互作用  $J = 1$  MHz 程度と決定した。この結果は DFT 計算から得られた最適化構造のスピン間距離  $16.97$  Å で点双極子近似を適応した場合の値とよく一致している。分子 **2** の無秩序配向 ESR スペクトルも同様にスピン間相互作用の存在を示した。また、分子 **2** の無秩序配向 ESR スペクトルより、**2** の双極子-双極子相互作用は分子 **1** より大きく、分子 **2** の結晶構造から示唆されるようにメチレン鎖が折れ曲がることにより分子内のラジカルサイト間距離が分子 **1** よりも短くなっていることを示している。現在、分子 **2** のスペクトルシミュレーションを行い、磁気的パラメータの決定を試みている。

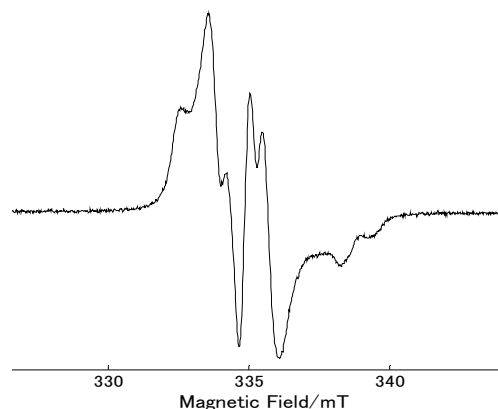


図1 分子 **1** の無秩序配向 ESR スペクトル

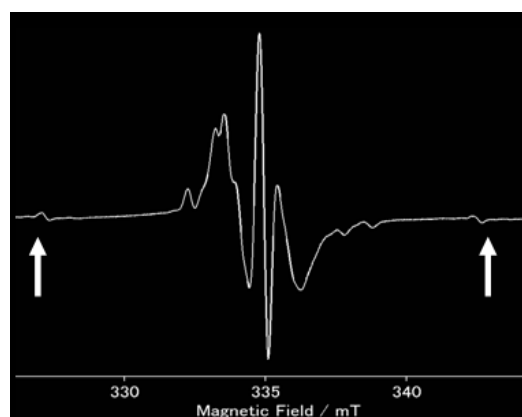


図2 分子 **3** および **4** の等量混合溶液の無秩序配向 ESR スペクトル

モノラジカル **3** および **4** を等量混合した試料の凍結溶媒中の無秩序配向スペクトル (図2) も同様であるが、この試料の場合には、強い ESR 遷移の両側に付加的な弱い ESR 遷移が観測された。この弱いピークは、交換相互作用が窒素核の超微細結合相互作用と競争することにより生じるものと考えられる。

これらの3種のスピン系の電子状態をより詳細に考察するため、パルス ESR 法を用いてスピン多重度の同定を行った。分子 **1** および **2** で観測された中心磁場付近のニューテーション周波数は、**3** と **4** の等量混合系で観測されたニューテーション周波数の約  $\sqrt{2}$  倍の大きさを示したことから、**3** と **4** の等量混合系では各々の TEMPOL ラジカルの多くはモノラジカルとして存在し、**1** と **2** では三重項状態を形成していることが明らかとなった。また、**3** と **4** の等量混合系では強い中心磁場付近の ESR 遷移の両脇に弱くブロードな ESR 遷移が観測され、そのニューテーション周波数は中心磁場付近のニューテーション周波数の約  $\sqrt{2}$  倍の大きさを示した。このことより、**3** と **4** の等量混合系ではほとんどがモノラジカルとして存在しているが、分子間相互作用する三重項状態も存在することが明らかとなった。この三重項種は、水素結合により分子間相互作用する分子種であると思われる。現在、この三重項種の同定とともに、交換相互作用が関与するニューテーション運動の解明を進めている。