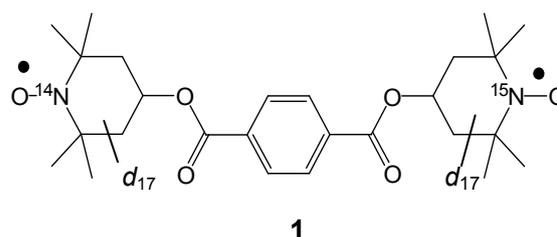


弱交換相互作用ビラジカル系の
電子スピンニューテーション運動と電子状態

(阪市大院理¹・阪大院理²・阪大院基礎工³・JST-CREST⁴) ○文部一希¹・佐藤和信^{1,4}・伊瀬智章^{1,4}・西田辰介^{1,4}・杉崎研司^{1,4}・中澤重顕^{1,4}・森田靖^{2,4}・豊田和男^{1,4}・塩見大輔^{1,4}・北川勝浩^{3,4}・工位武治^{1,4}

【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おり、NMRによる核スピンを量子ビットとして用いた、初等的な15の因数分解の実証をデモンストレーションした例[1]が有名である。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きた[2]。これまで、異なる電子スピンを選択的に制御できる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する分子内弱交換相互作用系ビラジカル**1**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**1**の電子スピンニューテーション運動の観点から、電子状態を明らかにし、スピン制御の可能性を検討した。

【実験】試料には、図に示すように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**の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、Xバンド二次元電子スピンニューテーション(2D-ESTN)スペクトルの測定にはESP 380分光器を用いた。



【結果・考察】図1に、トルエン凍結溶媒中($T = 127\text{ K}$)で観測されたビラジカル**1**のXバンド($\nu_{\text{MW}} = 9.4153\text{ GHz}$)における無秩序配向ESRスペクトルを示す。ビラジカル**1**は、一方のTEMPO部位を ^{15}N 核で同位体標識しているため、複雑なスペクトルパターンを示している。339 mT付近のESRシグナルがわずかに幅広くなっていることから、このESRスペクトルは ^{14}N -TEMPOラジカル及び同位体標識した ^{15}N -TEMPOラジカルのESRスペクトルの単純な重ね合わせではなく、2つのラジカルサイト間に有意なスピン間相互作用(交換相互作用および双極子相互作用)が存在

することを示唆する。Xバンド及びQバンド($\nu_{\text{MW}} = 34.1152 \text{ GHz}$)領域で測定した無秩序配向スペクトルのシミュレーションを行い、交換相互作用定数 J_{12} 及び双極子相互作用定数 D_{12} , E_{12} をそれぞれ $J_{12} = 1 \pm 1 \text{ MHz}$, $D_{12} = -31.5 \pm 3 \text{ MHz}$, $E_{12} \approx 0 \text{ MHz}$ と決定した。スペクトルシミュレーションにより決定した相互作用定数の大きさは、DFT 計算により得られた計算値ともよく対応し、合理的に説明できる。この小さなスピン間相互作用をもつビラジカルの電子状態を詳細に検討するため、20 Kにおいて2D-ESTNスペクトル観測を行った。図2にビラジカル1の2D-ESTNスペクトルを示す。また、図3にはビラジカル1及びDPPHのニューテーション周波数のマイクロ波強度依存性を示す。このビラジカル1のマイクロ波強度依存性は、典型的なラジカルであるDPPHとは異なり、ニューテーション周波数の一次近似式では記述できないことを示している。これは、スピン間相互作用がマイクロ波パルスの強度と同程度の大きさをもつビラジカル状態に特徴的なニューテーション現象を初めて観測したものであり、ビラジカル系の電子スピン4準位系を考慮することがスペクトルの理解に不可欠である。

現在、Liouville-von Neumann 方程式に基づき、電子ゼーマン項、超微細微細相互作用項、微細構造項、交換相互作用項及び輻射場の項を考慮したスピンハミルトニアンを用いて密度行列の時間発展を計算することにより、ニューテーション周波数の輻射場強度の依存性(図3)のシミュレーションを行っている。討論会では、これらを含め、弱交換相互作用系の電子スピンニューテーション運動と電子状態を明らかにし、スピン状態制御について考察する。

[1]L. M. K. Vandersypen, I. L. Chuang et al., *Nature*, **414**, 883 (2001).

[2]K. Sato, S. Nakazawa, T. Takui et al., *J. Mater. Chem.*, **19**, 3739 (2009).

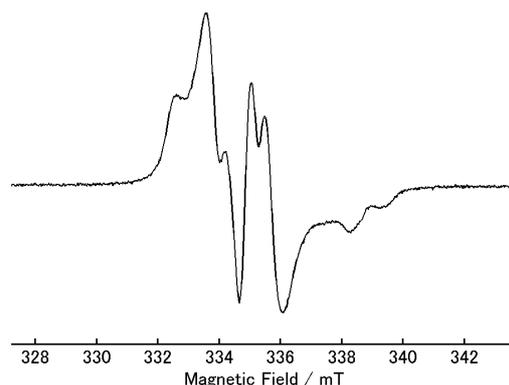


図1 分子1の無秩序配向 ESR スペクトル

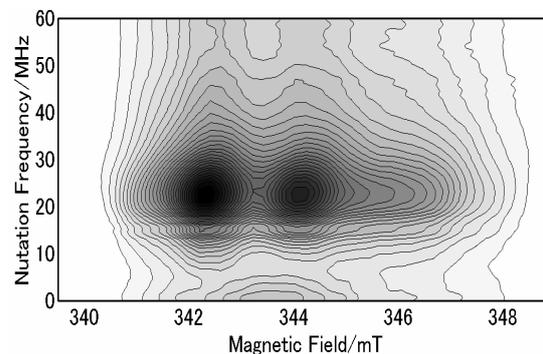


図2 20 Kにおけるビラジカル1の2D-ESTN スペクトル

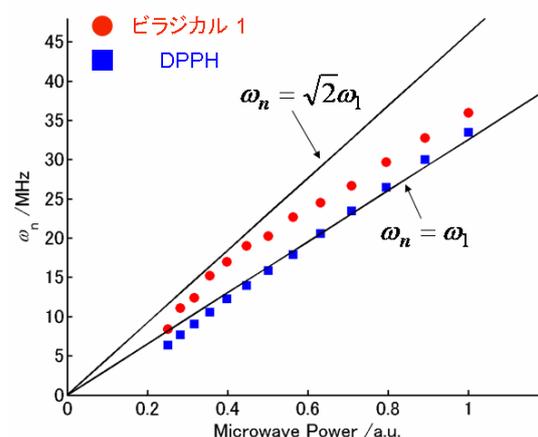


図3 分子1とDPPHのニューテーション周波数のマイクロ波強度依存性