

## 1B06

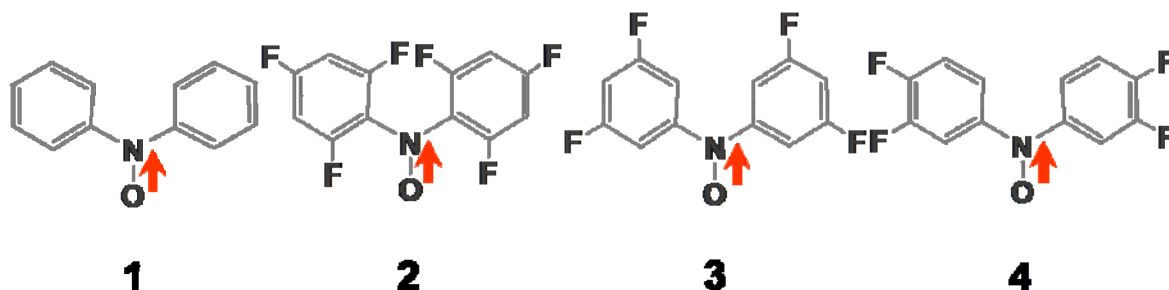
### 電子一核二重共鳴法による分子スピンバス量子コンピュータの電子構造と性質

(<sup>1</sup>阪市大院理, <sup>2</sup>阪大院基礎工, <sup>3</sup>阪大院理, <sup>4</sup>JST CREST)

○吉野共広<sup>1</sup>, 佐藤和信<sup>1,4</sup>, Rahimi Robabeh<sup>2</sup>, 西田辰介<sup>1</sup>, 豊田和男<sup>1,4</sup>,

塩見大輔<sup>1,4</sup>, 森田靖<sup>3,4</sup>, 北川勝浩<sup>2,4</sup>, 工位武治<sup>1,4</sup>

【序】我々は電子スピンを活用する量子コンピュータに注目し、パルス電子一核二重共鳴(ENDOR)をベースとした分子スピン量子コンピュータの開発を行ってきた。これまで、電子スピンと核スピンの混在系に単結晶パルス ENDOR 法を適用することにより、固相状態において量子スピン状態の制御と状態変換が可能であることを示してきた[1]。今回、我々は等方性試料における量子計算を行うことを目的として、溶液試料に対するパルス ESR/ENDOR の適用を検討し、モデル分子として最適な分子スピン系の探索を行った。古くから知られている安定ラジカルの一つであるジフェニルニトロキッド(分子 **1**)[2,3]、及びその誘導体(分子 **2**, **3**, **4**)を溶液状態における分子スピン量子コンピュータモデルとして位置づけ、溶液 ESR/ENDOR 法や DFT 法を用いて電子構造や緩和時間を解明するとともに、分子スピン量子コンピュータモデル分子としての応用可能性、特にクライアント量子ビット数の拡大に注目して考察した。



【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ために真空ラインで十分脱気したものをを用いた。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、 $2 \times 10^{-3}$  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。

【結果と考察】図1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、ESRスペクトルには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 ( $M_I$ ) 依存性が見られた。ESRスペクトルのシミュレーションを行うことにより決定した磁氣的パラメータを、ENDOR測定の結果、密

密度汎関数法 (DFT) の計算結果とともに表1にまとめた。線幅の核スピン副準位 ( $M_I$ ) 依存性は、Kivelsonの式[4]を用いることにより考慮した。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なった。基底関数には、DZVPを用いた。超微細結合定数の符号は、ENDOR及びTRIPLE測定の結果より、構成するフッ素核及び水素核は、全て同符号であることが明らかとなった。このことは、DFT計算の結果とも、矛盾なく一致している。DFT計算で得られたスピン密度分布によると、炭

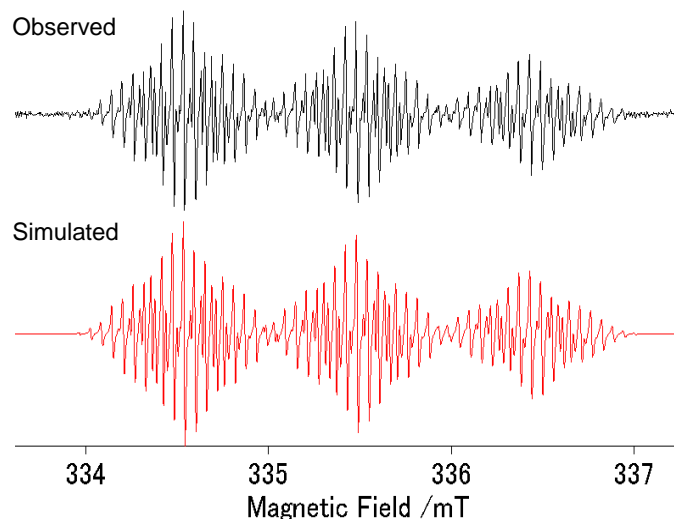


図1 分子2の溶液 ESR スペクトル ( $T = 285 \text{ K}$ )

化水素フェニル環上の炭素骨格には正負のスピンが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が誘起され、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

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、等価な核の数の示す。

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

\* 高温領域で観測される。

環側で大きな値を示すことから、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。これまでに、他のフッ素原子を導入した誘導体における同様の測定から、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、現在フッ素導入の効果について詳細な考察を行なっている。当日は、フッ素導入型ジフェニルニトロキシド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、電子構造を報告する。

#### 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**, pp.197-204(2005).
- [2] Y. Deguchi, K. Okada, J. Yamauchi, and K. Fujii, *Chem. Lett.*, pp.1611-1614(1983).
- [3] J. Yamauchi, H. Fujita, and Y. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, pp.3620-3626(1991).
- [4] D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **33**, pp.1094-1106(1960).