

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350011

研究課題名(和文)パルス電子-電子多重磁気共鳴法の開発と量子状態制御

研究課題名(英文)Development of pulsed electron-electron multiple resonance spectroscopy for quantum state manipulation

研究代表者

佐藤 和信 (SATO, KAZUNOBU)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：90264796

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,600,000円、(間接経費) 2,580,000円

研究成果の概要(和文)：量子コンピュータ・量子情報処理を目指して、電子スピンの弱く相互作用する弱交換相互作用多スピン分子モデルや、同位体修飾ジフェニルニトロキッド等の電子-核スピンモデルに対して、パルス電子スピン共鳴分光を適用した。弱交換相互作用系の電子スピンニューテーション分光におけるスピンドYNAMICSの解明や、電子-核スピン系に由来する量子干渉効果の観測・パルス電子-電子二重共鳴技術による核スピン情報の獲得を通して、電子-核スピン系の量子状態制御がマイクロ波技術により可能であることを示した。また、量子状態制御の基盤技術となる任意波形マイクロ波パルス技術の開発を行い、高精度で量子状態を制御する技術確立した。

研究成果の概要(英文)：We have applied pulsed ESR spectroscopy to weakly exchange-coupled molecular bi- and tri-radicals to discuss electron-spin transient nutation (ESTN) phenomena in the spin states. General understandings of the ESTN phenomena in the two or three-spin systems are achieved. It helps us to implement the quantum spin manipulation quantum.

In addition, we have developed electron spin technology by the use of arbitrary wave generators (AWG) in order to precisely manipulate molecular spins. We showed a phase rotation for transient spin nutation experiments using the arbitrary microwaves, indicating that the electron spin state is controlled on the Bloch sphere without any limitations. Hole-burning experiments with coherent-multiple microwave frequencies were also demonstrated. The AWG-based spin technology is applicable to quantum information science/quantum computers as well as high-sensitivity ESR spectroscopy.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：量子コンピュータ 量子情報処理 パルスESR 任意波形パルス 電子二重共鳴 量子状態制御 量子干渉 ニューテーション

1. 研究開始当初の背景

量子コンピュータの開発や量子情報通信を含む量子情報科学の理論的研究が急速に発展し、量子状態を利用した情報処理技術が次世代の基盤技術として注目を集めている。量子コンピュータ (QC と略す) の概念・基礎理論が確立しつつあるが、実験的な側面から基礎理論を検証し、現実の系で量子コンピュータを開発することが焦眉の課題となっている。分子設計に基づく多様な電子状態の設計が可能である分子スピン系は、能動的に制御可能なスピン系の構築と量子状態制御の実現に大きな利点をもつ。スピンの性質を利用する QC の開発研究では、核磁気共鳴による核スピン量子状態制御と量子演算の研究が国内外で行われている。一方で、分子内の電子スピンを利用する研究はこれまでに、ドイツのグループと我々のグループが先行しているが、カリフォルニア大 (米国)、オックスフォード大 (英国) の研究グループが参入し始め、開発研究が盛んになってきた。ヨーロッパでは、原子内包フラーレンを整列させて QC への実現を目指すプロジェクト研究が進められているが、原子或いは分子を基板上に整列させて、個々のスピン量子状態を制御しようとする研究である。分子磁性体を QC へ応用するという方向性は、分子磁性研究の中で生まれつつあるが、現実的に制御を実現するためには今後の大きな技術革新に依存する部分が多い。電子及び核スピンの分子スピン構造を設計して新しい量子機能性分子を構成することによる QC 実現への展開を目指す研究と、コヒーレントパルス電子多重共鳴法を用いた量子情報制御及び情報伝達機能制御に向けた研究はまだなく、電子状態制御スピン技術の開拓は国際的にも最もホットでチャレンジングな研究課題の一つとなっている。

2. 研究の目的

量子コンピュータの実現を目指して、我々が確立したコヒーレントマイクロ波パルス電子-電子二重共鳴技術を拡張し、3 つ以上の電子スピンが弱く相互作用する弱交換相互作用多スピン系に適用可能な新しいコヒーレント多重マイクロ波パルス電子-電子多重共鳴分光技術を開発する。そして、弱交換相互作用 3 スピン系における電子スピン間相互作用の同時評価や選択的評価を行うことを通して、スピン間相互作用に支配的な交換相互作用と双極子相互作用が拮抗する領域における両者の個別評価手法と、スピン間距離と配向を明確に決定する分光技術を確立する。新しいパルスマイクロ波技術の開発と多スピン系への応用により、電子スピン間の距離と相対配向の同時決定を可能とする汎用的な量子位相分光学への展開を目指す。

3. 研究の方法

パルス電子スピン共鳴技術を適用して、分子スピン系の電子スピンや核スピンをコントロールし、その量子状態制御を行う。量子演算に必要な基盤技術を開発し、スピンドYNAMIX の理解を深めることにより高精度の状態制御を実現する。

4. 研究成果

(1) 弱交換相互作用ニトロキシドピラジカル / トリラジカル分子系の電子スピンニューテーション (ESTN) 分光

反磁性物質中に磁氣的希釈した弱交換相互作用ニトロキシドピラジカル分子系 **1** にパルス ESR 法を適用し、マイクロ波照射に対する電子スピンの過渡的なニューテーション (章動) 運動を観測することにより、2 スピン系のスピンドYNAMIX を理論的に考察した。お互いに弱く相互作用する 2 電子スピン系において、マイクロ波強度の関数として得られるニューテーション周波数が、図 1 に示す 3 つのカテゴリーに分類され、双極子相互作用 (D -driven) や g テンソルの異方性 (Δg -driven) に依存することを明らかにし、ニューテーション運動から分子内相互作用に関する知見を引き出すことが可能であることを示した。本研究成果は、これまで自明でなかった弱交換相互作用系におけるスピンニューテーション運動の詳細を実験的にひも解くとともに、2 スピン 4 準位系の輻射場存在下におけるスピン応答の一般的な理解と精密制御を実現するための基礎的知見として重要である。

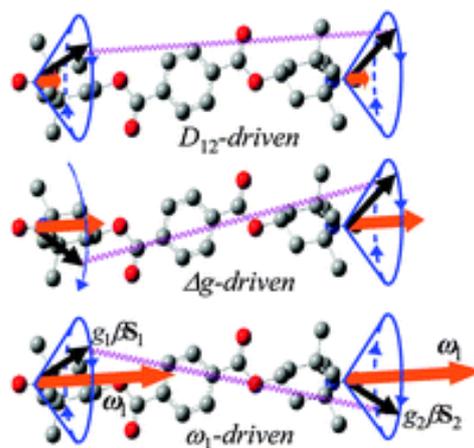


図 1 2 電子スピン系の電子スピンニューテーション運動の主な機構

弱交換相互作用する 2 スピン系のスピンニューテーション運動の描像を 3 スピン系に拡張することを目的として、有機トリラジカル分子に電子スピンニューテーション法を適用した。トリラジカル分子を高分子媒体中に希釈することによって、分子間相互作用を小さくし、トリラジカル分子由来のスピン挙動

を観測した。ESR スペクトルの解析から、零磁場分裂定数の大きさや交換相互作用の大きさを決定し、トリラジカル π 系とラジカル部が捻じれて π 共役が寸断されていることを示した。分子構造に影響を与える媒体の効果を利用して交換相互作用の大きさの制御ができることを見出すとともに、ESTN 法の一般論の3 スピン系に拡張を実現した。

(2) 弱交換相互作用ニトロキシドビラジカル分子を用いた2量子ビットゲート操作

非対称な弱交換相互作用ニトロキシドビラジカルを合成し、希釈単結晶を用いて単結晶 ESR スペクトルの角度依存性より、分子スピンの磁気パラメータを決定した。微細構造テンソルは単結晶パルス電子-電子二重共鳴 (ELDOR) 測定により、交換相互作用と双極子相互作用を分離することに成功した。単結晶 ESR スペクトルは配向位より、明確な ESR 遷移の双極子相互作用分裂を観測することができた。明確に分裂した ESR 遷移を選択的に反転させることにより、2 電子スピン (4 準位) 系の特定の電子スピン情報を変換する2量子ビットゲート操作を実現した。本研究は、ELDOR 測定を単結晶で行った最初の例であるとともに、分子スピン系で明確に2量子ビット系の状態制御を行った初めての実験である。

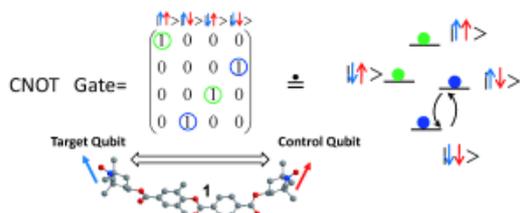


図2 分子スピン系による制御 NOT ゲート操作

(3) パルス電子-電子二重共鳴技術による電子-核スピン系の量子状態制御

安定な同位体置換ジフェニルニトロキシドラジカル (図3の分子1, 2) を用いた希釈単結晶にパルス電子-電子二重共鳴技術 (ELDOR) を適用し、電子-核二重共鳴 (ENDOR) 法では困難であった窒素核スピン制御による多重共鳴スペクトルの観測を実

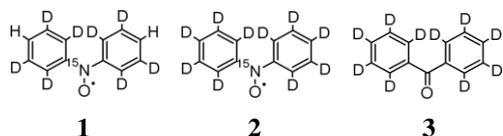


図3 同位体置換ジフェニルニトロキシド (1, 2) と重水素化ベンゾフェノン (3, ホスト分子)

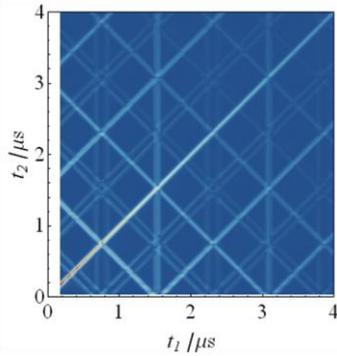
現し、分光学的な考察を行った。スピンエコー強度の第2マイクロ波周波数依存性を観測することにより、1の2つの水素核に由来する NMR 遷移情報が ELDOR スペクトルに含まれることを明らかにした。ELDOR スペクトルが、ENDOR 周波数でよく説明できることから、ラジオ波を用いなくても第2マイクロ波のみで、核スピン情報を得る方法 (ELDOR-NMR) として有用であると思われる。この水素核の NMR 遷移は、分子内の窒素同位体 (^{15}N) の核スピン禁制 ESR 遷移の励起を通して出現したものである。これは、核スピン禁制 ESR 遷移の遷移確率が大きくなる条件下では感度の向上が期待できるため、最適な周波数条件のものと核スピンの状態制御が実現できることを示唆しており、マイクロ波パルスによりラジオ波よりも高速な核スピン状態制御に利用可能である。ゼーマン相互作用の弱い低磁場・低周波磁気共鳴法を用いて積極的に電子スピン禁制遷移を活用できるため、一般的な X バンド (9.5 GHz) よりも多くの核スピンを含むスピン系の精密制御に L バンドなどの低周波数帯が有効であることを示し、位相制御 L バンド周波技術を利用する量子状態制御への研究展開につながる成果である。

(4) 核スピン縮重系における高核スピン角運動量の観測と量子干渉効果

パルス ESR 法を高対称有機ラジカル分子の希釈溶液状態に適用し、温度に依存する二次元相関 ESR スペクトルを観測した。フェナレニルの β 位全てにメトキシ基を導入したヘキサメトキシフェナレニルは、高い対称性を有し、溶液 ESR スペクトルの線幅は非常に小さく、分子内の全ての水素核に由来する超微細構造を明確に示す理想的な高分解能 ESR スペクトルを与える。メトキシ基の回転の影響を受け、温度変化とともに超微細結合定数が連続的に変化するスペクトルを示す。このラジカル分子に溶液パルス ESR 法を適用することにより、磁氣的に等価な多くの核スピンを含む分子スピン系のスピン物性に関する知見とともに、温度依存する超微細結合相互作用に由来する電子スピンの量子干渉効果を明らかにした。

図4は、240 Kで観測した二次元パルス ESR スペクトルである。(a)は、2つの $\pi/2$ パルス間隔を変えながら自由誘導減衰 (FID) スペクトルを観測したヘキサメトキシフェナレニルの二次元スペクトル、(b)はその二次元フーリエ変換スペクトルである。これは、溶液状態において $\pi/2$ パルス後の量子コヒーレンスの時間発展を観測したものであり、2つのマイクロ波パルスによる量子干渉効果である。電子スピンと等価な3個と18個の核スピンが介在するスピン系に対して、縮重核スピンに対する角運動量の合成則を利用し、スピン

(a)



(b)

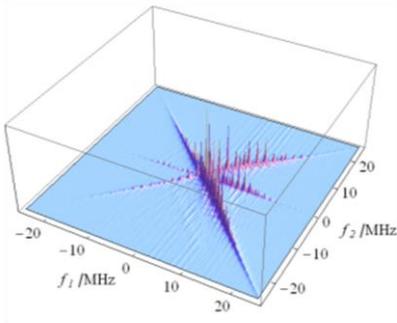


図4 二次元パルス ESR スペクトル

ハミルトニアンを最大 $I = 9$ の合成角運動量を含むブロックに対角化した。各々のブロックを Liouville von Neumann 運動方程式に基いてシミュレーションを行うことによりスペクトルを再現し、等価な 18 個の水素核スピンの介在する電子-核スピン系のスピンドYNAMICS を明らかにした。これは、温度依存性によって超微細結合定数の相対的な大きさを制御できることから、温度依存量子干渉効果が量子シミュレータとしての有望なモデル系であり、分子スピン量子情報に寄与することのできる成果である。

(5) コヒーレント多重マイクロ波パルス電子多重共鳴分光技術の開発

コヒーレントマイクロ波パルス電子-電子二重共鳴(CD-ELDOR)技術を拡張し、3 つ以上の電子スピンの弱く相互作用する弱交換相互作用多スピン系に適用可能な新しいコヒーレント多重マイクロ波パルス電子-電子多重共鳴分光技術を開発した。任意波形信号発生器 AWG の RF 信号をアップコンバートすることにより X バンド帯のマイクロ波を出力し、これまでのマイクロ波発振器の代わりに用いた。AWG を導入した X バンドパルス ESR 測定は、Bruker 社製 ESP380E 分光器をベースとして改良して行った。分光器部分で用いるマイクロ波は、全てコヒーレントに周波数、位相、強度(パルス波形制御を

含む)の制御を任意に行うことができる。

分光器の性能を評価する目的で、DPPH や coal(炭)のパルス ESR 測定を室温で行った。マイクロ波の位相を 10° 刻みで変化させた 90° パルスを $2 \mu\text{s}$ 毎に照射した DPPH の自由誘導減衰(FID)を観測し、期待されるとおり連続的に信号の位相が回転していることを確認した。また、 90° パルスの出力を 40 mV から 20 mV 刻みで増加させたときの FID 変化を観測し、パルス強度が増加するにつれて電子スピンの回転角が変化する様子を観測した。これはスピンニュートレーション運動を強度依存として観測したものであり、位相・強度を設計して自由にパルスを発生させることができることを示しており、パルス NMR 分光のように自由なマイクロ波パルス照射が可能となった。加えて、マイクロ波周波数を任意に変えることによって、周波数の異なるコヒーレントな任意波形パルスを照射することも可能である。共振器のバンド幅に起因する制限は生じるが、パルス電子多重共鳴技術を確立した。一例として、ガウス型のパルス波形をもつ第2及び第3マイクロ波($\Delta f = -5$ 及び 2 MHz)を用いて coal 試料で行ったホールバーニングの観測結果を図6に示す。3種類の周波数の異なるコヒーレントなマイクロ波パルスを用いて、第2、第3のマイクロ波パルスによって選択的に電子スピンパケットが励起された結果として、磁場掃引 ESR スペクトルに明確なホール(穴)が生じており、多重磁気共鳴が実現していることを示している。このような実験には、従来の方法ではマイクロ波発信機を必要とするマイクロ波周波数の数だけ用意する必要があったが、AWG を用いることにより簡便に行えることが可能となった。これは、精密なスピン系の量子状態制御の実現に有用な基盤技術である。

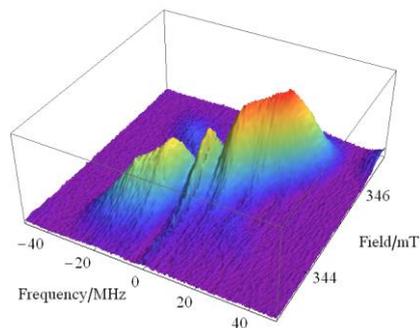


図5 coal 試料を用いたホールバーニングの観測

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 24 件)

- ① K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, and T. Takui, "An ab initio MO study of heavy atom effects on the zero-field splitting tensors of high-spin nitrenes: how the spin-orbit contributions are affected", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **16**, 9171-9181 (2014). DOI:10.1039/c4cp00822g
- ② A. Ueda, S. Suzuki, K. Yoshida, K. Fukui, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji, and Y. Morita, "Hexamethoxyphenalenyl as a Possible Quantum Spin Simulator: An Electronically Stabilized Neutral π Radical with Novel Quantum Coherence Owing to Extremely High Nuclear Spin Degeneracy", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **52**, 4795-4799 (2013). DOI:10.1002/anie.201301435
- ③ K. Ayabe, K. Sato, S. Nakazawa, S. Nishida, K. Sugisaki, T. Ise, Y. Morita, K. Toyota, D. Shiomi, M. Kitagawa, S. Suzuki, K. Okada, and T. Takui, "Pulsed electron spin nutation spectroscopy for weakly exchange-coupled multi-spin molecular systems with nuclear hyperfine couplings: a general approach to bi- and triradicals and determination of their spin dipolar and exchange interactions", *Molecular Physics*, 査読有, **111**, 2767-2787 (2013). DOI:10.1080/00268976.2013.811304
- ④ K. Ayabe, K. Sato, S. Nishida, T. Ise, S. Nakazawa, K. Sugisaki, Y. Morita, K. Toyota, D. Shiomi, M. Kitagawa, and T. Takui, "Pulsed electron spin nutation spectroscopy of weakly exchange-coupled biradicals: a general theoretical approach and determination of the spin dipolar interaction", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **14**, 9137-9148 (2012). DOI:10.1039/c2cp40778g
- ⑤ S. Nakazawa, S. Nishida, T. Ise, T. Yoshino, N. Mori, R. D. Rahimi, K. Sato, Y. Morita, K. Toyota, D. Shiomi, M. Kitagawa, H. Hara, P. Carl, P. Hofer, and T. Takui, "A Synthetic Two-Spin Quantum Bit: g-Engineered Exchange-Coupled Biradical Designed for Controlled-NOT Gate Operations", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **51**, 9860-9864 (2012). DOI:10.1002/anie.201204489
- ⑥ T. Sawai, K. Sato, D. Shiomi, K. Toyota, Q. Wang, J.-S. Wang, Y. Li, G.-S. Wu, and T. Takui, "Intramolecular Hydrogen Bonding in Calix[4]arene-Based Nitroxide Monoradical and Biradical as Studied by CW-ESR and Pulse-ESR HYSCORE Spectroscopy", *App. Magn. Reson.*, 査読有, **41**, 337-352 (2011).

DOI:10.1007/s00723-011-0269-6

他

[学会発表] (計 122 件)

- ① K. Sugisaki ほか, A High-Level ab initio MO Study on the Zero-Field Splitting Tensors of Halogen-Substituted Arylnitrenes, The Seventh Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, November 17-20, 2013, Awaji, Hyogo, Japan (招待講演)
- ② K. Sato ほか, Quantum Manipulation of Electron and Nuclear Spins by Pulsed ESR Technique for Molecular Spin Quantum Computers: Development of Coherent Multi-Frequency Spectroscopy, The Seventh Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, November 17-20, 2013, Awaji, Hyogo, Japan (招待講演)
- ③ S. Nakazawa ほか, Molecular structures and double quantum transitions of a ground-state triplet iminonitroxide-nitroxide diradical as studied by CW-ESR/pulsed ESR spectroscopy, The Seventh Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, November 17-20, 2013, Awaji, Hyogo, Japan (招待講演)
- ④ K. Sato ほか, Spin Manipulation in Molecular Spin States by Pulse-based Electron Multiple Resonance for Molecular Spin Quantum Computers, "The 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2012)", October 11-15, 2012, Beijing, China (招待講演)
- ⑤ K. Sato ほか, Quantum Manipulation of Electron and Nuclear Spins by Pulsed Electron Multiple Resonance Technique for Molecular Spin Quantum Computers, "The 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN)", October 22-25, 2012, Brisbane, Australia (招待講演)
- ⑥ S. Nakazawa ほか, Molecular Design for Biradical and Triradical Qubits and Quantum Gate Operations by Pulsed ESR Spectroscopy, "The Fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices", November 13-16, 2011, Awaji, Japan (招待講演)
- ⑦ K. Sugisaki ほか, Theoretical Study of the Zero-Field Splitting Tensors of Nitroxide-Based Biradicals, "The Fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices", November 13-16, 2011, Awaji, Japan (招待講演)
- ⑧ K. Sato ほか, Quantum manipulation of molecular electron and nuclear spins by pulsed electron multiple resonance technique,

"Joint International Workshop on Trends of
Spin Science and Technology", November
16-18, 2011, Sendai, Japan (招待講演)

他

[その他]

ホームページ等

<http://www.qcqis.sci.osaka-cu.ac.jp/>

<http://www.qcqis.sci.osaka-cu.ac.jp/ms/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 和信 (SATO, Kazunobu)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：90264796

(2)研究分担者

中澤 重顕 (NAKAZAWA, Shigeaki)

大阪市立大学・大学院理学研究科・

特任准教授

研究者番号：70342821

杉崎 研司 (SUGISAKI, Kenji)

大阪市立大学・大学院理学研究科・

特任助教

研究者番号：70514529

(3)連携研究者

豊田 和男 (TOYOTA, Kazuo)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：60347482