

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21102004

研究課題名(和文)分子スピン量子制御

研究課題名(英文)Molecular spin quantum control

研究代表者

北川 勝浩(Kitagawa, Masahiro)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：20252629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 168,100,000円、(間接経費) 50,430,000円

研究成果の概要(和文)：数値計算による操作パルスの最適化、パルス補償による過渡現象の抑制を行い、忠実度の高いスピン制御を実現した。位置選択的に同位体置換した分子を合成し、室温での核スピンの超偏極化やスピン増幅を実現した。また任意波形発生器を用いたKu帯の分光計とストリップライン共振器を開発し、極低温下でのパルスESR実験に成功した。

結合に与らない単一あるいは複数個の電子スピン、及び分子骨格フレームを構成する核スピンから構成される分子スピンを人為的に量子制御するために、望ましい電磁気学的性質をもつ分子を設計し評価した。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated precise spin controls for quantum information processing by numerical optimization of pulse waveform and pulse compensation for transient phenomenon in a resonator. Using regioselectively isotope labeled molecules, we have realized nuclear polarization of 34% at room temperature and spin amplification. We have developed Ku-band pulse ESR spectrometer with an arbitrary waveform generator and stripline resonator and succeeded in pulse ESR experiments at 150 mK. We have designed molecules with electron spins and nuclear spins (molecular spins) which have desirable electromagnetic property for quantum control by means of magnetic resonance and characterized them.

研究分野：複合新領域、数物系科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス、物理学・原子・分子・量子エレクトロニクス

キーワード：量子情報 パルス磁気共鳴 分子スピン スピン増幅 パルス補償 動的核偏極 ESR 三重項状態

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 分子の核スピンや電子スピンは磁気共鳴の原理に基づく外場（共鳴磁場パルス）によって比較的自在に時間発展を制御でき、量子アルゴリズム（量子回路、ユニタリー変換）を実行することができる。ただし、大規模な量子計算機では、回路中を量子誤りが伝搬しないフォルトトレラント回路が必須で、各量子ゲートの誤りを閾値以下に抑える必要があり、磁気共鳴光学のスピン制御はそこまでは到達していない。また分子スピン系では量子計算に必要な初期化された状態（スピンの向きが揃った高偏極状態）の用意、スピン状態の検出が困難である。

(2) 分子系の電子スピンでは、制約された条件下での初歩的な 2 量子ビット操作しかできていなかった。分子スピンを超伝導系など他の量子系と結合することが考えられたが、実験に適した分子スピン系が無く、また分子設計の指針も経験的なレベルであった。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究では、分子スピンによる高忠実度な量子回路の実現を目指して、共振器中の分子スピンに所望の共鳴磁場波形を印加して時間発展を精密に制御する「共振器ハミルトニアン工学」と呼ぶ新たな方法論を開拓する。またこれを用いて動的デカップリングなどの量子物理学的な誤り制御を行う。それらを実験的に実現するための装置開発を行い、電子スピン系での高忠実度量子ゲートの実現を目指す。また高偏極化した核スピンを用いてスピン増幅を行い、測定の高感度化を行う。

(2) 分子スピンを人為的に量子制御するために、望ましい電磁気学的性質を持った分子スピンを設計し、評価する。分子スピンを量子制御するためのパルスシーケンスを理論的に研究する。分子スピンをコヒーレントに量子制御する実験を行う。

### 3. 研究の方法

(1) スピンの精密制御の実現のために、共振器の振幅過渡現象に加えて位相過渡現象の補償法を研究し、実験によって検証する。量子ビット系と環境との動的デカップリングなどに、補償法を適用してデコヒーレンス抑制効果の向上を実証する。電子スピン系の高忠実度量子回路を実現するために、広帯域でマイクロ波の強照射可能なストリップライン共振器と任意波形発生器を組み込んだ Ku 帯パルス電子スピン共鳴装置を開発する。この装置を用いて希釈冷凍機中で高偏極化された電子スピン系でパルス ESR 実験を行う。位置選択的に同位体置換した分子を合成し、スピン増幅、核スピンの高偏極化実験を行う。

(2) 量子情報処理に用いる分子の設計は分子スピンに担わせる役割に依存し、精密な量

子化学理論・計算に基づいて行う必要がある。本研究では、他の量子ビットと結合可能な分子スピンの集積体を、量子化学的な知見に基づいて探索する。また、数少ない量子ビットの周期系 1 次元集積体モデルの局所スピン構造、及び集積体全体の構造を同定できる方法論を実験的、理論的に研究する。分子内のスピン系の部分あるいは全体制御では、複数のマイクロ波、及びラジオ波周波数のパルスによるコヒーレントな量子操作の実験を行う。また理論的にも、分子スピン系での量子演算のパルスプロトコルを実在分子スピン系に実装できるかを検証し、量子ビット集積体の設計に供する。

### 4. 研究成果

(1) 共振器中の過渡現象を事前に補償し、サンプルに所望のパルスを照射する手法を開発し、1 量子ビット回転であるラビ振動の位相過渡歪を抑制できることを実験的に示した（図 1）。さらに最適制御理論による数値的設計法と平均ハミルトニアン理論による系統的設計法を融合した新しいパルス設計法を提案し、既存の NMR パルス系列より高い忠実度でデカップリングが行えるパルスを作成した。本手法は、物理系に依らないので超伝導など領域内の他のデバイスでの精密制御にも用いることができる。またこの設計法を用いて核スピン間のハミルトニアンをスピンスクイーミングや磁気相転移の量子シミュレーションに用いることができるハミルトニアンに実効的に変化させるパルスを作成した。

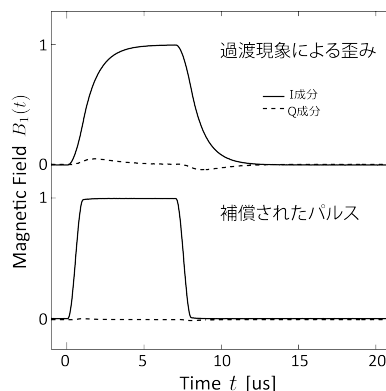


図 1 共振器パルス補償

(2) 結晶中の少数の核スピンの情報をスピン拡散により多数の核スピんに移動して蓄積することによって広義のスピン増幅を実現し、140 倍のゲインを得た。この研究は世界で初めて高利得でスケラブルなスピン増幅を実装したものである。また選択的に  $^{19}\text{F}$  と  $^{13}\text{C}$  スピンを持った *p*-terphenyl を分子合成し量子非破壊測定を可能にする狭義のスピン増幅を実験的に実現した。

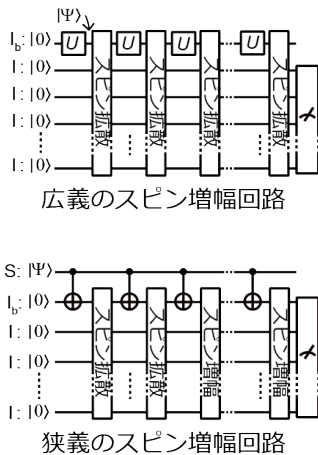


図2 スピン増幅の量子回路

(3) 光励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極に適した位置選択的に重水素化した *p*-terphenyl を合成した。その分子に重水素化した pentacene をドーブした試料では、スピン格子緩和が抑制され、室温での世界レコードである 34%の核スピン偏極を得た。120K 下での実験では 2 量子ビットのエンタングルメント閾値を超える 43%の偏極を得た。平均場近似を用いた解析により、この結晶試料に対してある角度の静磁場下においては室温ですら核スピンの磁気相転移が可能であることを示した。また領域内での共同研究により回転座標系での断熱消磁を光格子系の量子シミュレーション実験にも適用できることを見出した。重水素化した試料に重水素デカップリングを行うことで、スピン拡散が速くなり偏極の高速化が行えることを実験で示した。光励起電子スピンを用いた動的核偏極がガラスまたは薄膜物質中でも可能であることを示し、NMR 分光への応用の道を拓いた。90%以上の高偏極を期待できる極低温下での動的核偏極が行える実験系を構築した。

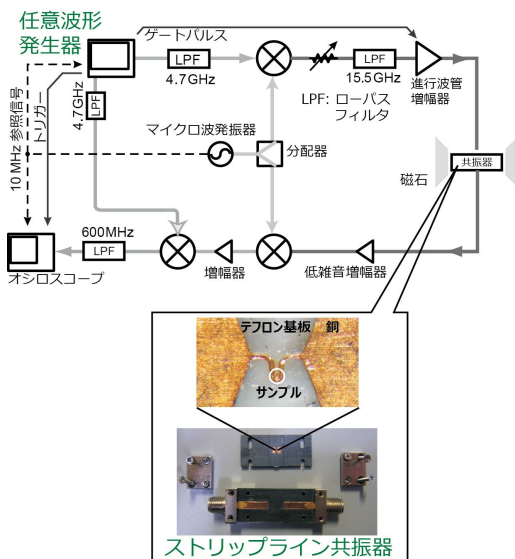


図3 Ku 帯任意波形 ESR 分光計

(4) 任意波形発生器を組み込んだ Ku 帯パルス ESR 分光計を用いて、これまでパルス ESR 実験では用いるのが困難であったコンポジットパルスを実現し、電子スピンがほぼ初期化された 150 mK 下で 99%という高い忠実度の 1 量子ビットゲートを実装した。さらに、低 Q で広帯域な電子スピン操作できるにもかかわらず、1 W 入力に対して 210 MHz という非常に強いマイクロ波照射が可能で U 字型微小ストリップライン共振器の開発に成功した。

(5) [弱交換相互作用系分子スピン 2 量子ビット系のスピン物性同定法の確立]

分子スピンは結合に与らない単一あるいは複数個の電子スピン、及び分子骨格フレームを構成する核スピンから構成されるが、分子スピンの電磁気学的な性質は分子骨格のつながり方(トポロジー的対称性)と電子スピンそのものの挙動を支配する量子力学的な電子状態に依存する。分子スピンの量子サイバネティクスでは、分子の電子スピンと核スピンを量子ビットとして等価に扱える量子制御技術を開拓して、量子情報処理システムや量子コンピュータの開発のために貢献する。特に複数個の電子スピンを分子フレーム内に持つ多電子スピン量子ビット系では、多くの場合交換相互作用の分子論的機構を同定できるので分子設計によってこれを弱め、現在のパルスマイクロ波技術で扱える大きさの領域に制御した上で、電子スピン間に働く磁気双極子相互作用(微細構造テンソル)を量子演算に利用する。微細構造テンソルの主値がパルスマイクロ波放射場の大きさと競合する程度に小さい場合、主値の大きさを正確に同定する評価技術は、量子ゲートに適した分子スピンを設計・合成する上で不可欠である。今回、競合系に対してパルス電子スピンニュートレーション法を一般化して、弱交換相互作用多電子スピン系、特に 2, 3 スピン系の微細構造テンソル解析に適用する方法を実験的、理論的に確立した(図4参照)。図4では、微細構造テンソルの大きさがマイクロ波放射場の大きさ、g-テンソルの違いと相対的にどのように関係して、ニュートレーション運動が記述されるかを代表的に示す。理論的には、核スピンの超微細相互作用の効果も取り入れた一般的な取り扱いを行った。本研究によって、通常のパルス電子スピン分光学的方法では実験的に決めることができない領域の微細構造テンソルを決める方法論が確立された。

(6) [数少ない量子ビットの周期系 1 次元集積体モデルの局所スピン構造、及び集積体全体の構造を同定できる方法論の確立]

この方法を確立するために、大阪大学の中谷和彦教授のグループが合成した DNA 二重螺旋構造体(22 量体オリゴマー)に安定な分

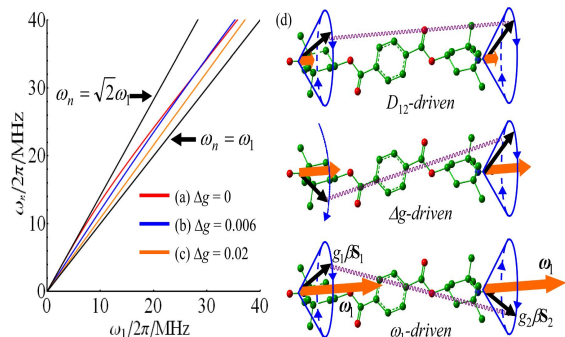


図4 2電子スピンのスピนน्यूテーション運動.

子スピンを4個導入した系について、スピン局所構造を同定する実験および理論の研究を行った。実験的には、Q-バンドパルス電子-電子二重共鳴法(ELDOR/DEER)を22量体オリゴマーに適用して、相互に遠距離に位置する2電子スピン間の距離及び配向(g-エンジニアリング)を評価した。理論的には分子力学法と量子化学的なエネルギー分轄法による解析を併用して、相補的水素結合を介してそれぞれ異なる場所に配置された4個の電子スピンの局所構造のいくつかを同定することができた。同時に、オリゴマーの全体的な二重螺旋構造も推定し、g-エンジニアリングが一部のラジカル対間で実現していることを明らかにした。ELDORに付随する距離評価の誤差を正確に見積もり、二重螺旋構造に弛緩が生じた場合の構造推定も可能であることを例証した。

(7)[超伝導磁束量子ビットと結合できる分子スピン集積系(単結晶)の設計と微細構造テンソルの精密量子化学計算法の確立] 本研究課題では、他の量子ビット系と結合できるような分子スピンの集積系の探索も、分子スピン量子制御の重要課題として取り組んできた。研究開始当初は、実験的に適した分子スピン系はなかったが、本研究課題によって、反磁性分子結晶格子内において安定で、かつ温度低下による構造相転移などを誘起しない基底三重項分子集積系(単結晶)を見だし、三重大学の北川敏一教授、平井克幸准教授グループが合成した分子を用いて、スピン物性を同定した。この三重項分子は、共役系内の複数部位にハロゲン重原子を置換基として持ち、かつ大きな微細構造定数を持つ。定数の値は、超伝導磁束量子ビットとの結合に適合すると考えられるが、未だ実際の結合実験には成功していない。微細構造テンソル主値は、置換ハロゲン基のトポロジ的対称性に由来するスピン-軌道相互作用によって支配される。この相互作用の寄与の程度は、研究グループで開発された精密な量子化学計算法によって解明された。物質探索では、望ましい電磁気学的性質を持つ分子スピンの分子設計の方法論を先行させることによって、スピン物性の予測が可能になった。

(8) [分子スピン制御の要素技術]

これまでは、分子系の電子スピンを量子ビットとして扱うことができるスピン操作技術に関して、制約された条件下での2量子ビット操作がやっとであったが、(3)と同様の手法を用いてXバンドでも汎用性のある電子スピン制御技術を実現した。本研究課題では少量量子ビットを分子フレーム内もつ実在分子スピン系に実装できる問題として、21の素因数分解を行う量子アルゴリズムのパルスプロトコルを導出した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 66件)

K. Tateishi, M. Negoro, S. Nishida, A. Kagawa, Y. Morita, M. Kitagawa:

“Room-temperature hyperpolarization of nuclear spins in bulk”, Proc. Natl. Acad. Sci., 111, 7527-7530 (2014), 査読有, doi: 10.1073/pnas.1315778111.

Kenji Sugisaki, Kazuo Toyota, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Masahiro Kitagawa, Takeji 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 affected”, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 9171 - 9181 (2014), 査読有, DOI: 10.1039/c4cp00822g.

K. Tateishi, M. Negoro, A. Kagawa, M. Kitagawa:

“Dynamic Nuclear Polarization with Photoexcited Triplet Electrons in a Glass Matrix”, Angewandte Chemie Int. Ed., 52, 13307-13310 (2013), 査読有, DOI: 10.1002/ange.201305674.

K. Tateishi, M. Negoro, A. Kagawa, T. Uesaka, M. Kitagawa:

“Hyperpolarization of Thin Films with Dynamic Nuclear Polarization Using Photoexcited Triplet Electrons”, J. Phys. Soc. Jpn., 82, 084005-1-5 (2013), 査読有, DOI: 10.7566/JPSJ.82.084005.

Y. S. Yap, H. Yamamoto, Y. Tabuchi, M. Negoro, A. Kagawa, M. Kitagawa:

“Strongly driven electron spins using a Ku band stripline electron paramagnetic resonance resonator”, J. Magn. Reson., 232, 62-27 (2013), 査読有, DOI: 10.1016/j.jmr.2013.04.015.

K. Ayabe, K. Sato, S. Nakazawa, S. Nishida, K. Sugisaki, T. Ise, Y. Morita,

K. Toyota, D. Shiomi, M. Kitagawa, S. Suzuki, K. Okada, 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”, Mol. Phys. 111, 2767-2787 (2013), 査読有, DOI: 10.1080/00268976.2013.811304.

A. Ueda, S. Suzuki, K. Yoshida, K. Fukui, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji, Y. Morita: “Hexamethoxyphenalenyl as a Possible Quantum Spin Simulator: An Electronically Stabilized Neutral pi Radical with Novel Quantum Coherence Owing to Extremely High Nuclear Spin Degeneracy”, Angew. Chem. Int. Ed. 52, 4795-4799 (2013), 査読有, DOI: 10.1002/anie.201301435.

H. Atsumi, S. Nakazawa, C. Dohno, K. Sato, T. Takui, K. Nakatani, “Ligand-induced electron spin-assembly on a DNA tile”, Chemical Communications, 49, 6370-6372 (2013), 査読有, DOI: 10.1039/c3cc41801d.

M. Negoro, K. Tateishi, A. Kagawa, M. Kitagawa: “Scalable Spin Amplification with a Gain over a Hundred”, Phys. Rev. Lett., 107, 050503-1-5 (2011), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.050503.

Y. Tabuchi, M. Negoro, K. Takeda, M. Kitagawa: “Total compensation of pulse transients inside a resonator” J. Magn. Reson., 204, 327-332 (2010), 査読有, DOI: 10.1016/j.jmr.2010.03.014.

〔学会発表〕(計 383 件)

佐藤和信: “任意波形マイクロ波を用いた ESR 分光技術” 日本化学会第 93 春季年会. (20140327). 名古屋大学

M. Kitagawa: “Arbitrary Waveform Pulsed ESR at Very Low Temperature” The 5th International Workshop on Far-Infrared Technologies 2014. (20140306). Fukui university, Japan (Invited)

M. Kitagawa, K. Fujii, M. Negoro, N. Imoto, and Y. Morita: “Topological Protection of Quantum Information without Measurement” FIRST International Symposium on Topological Quantum Technology. (20140129). Tokyo, Japan (Invited)

杉崎研司: “Modified QRO 法による零磁場分裂テンソルのスピン軌道項の DFT 計算” 第 52 回電子スピンサイエンス学会年会. (20131024). 大宮ソニックシティ

M. Negoro: “Room-temperature hyperpolarization using photo-excited triplet electrons” 4th international DNP Symposium. (20130829). Copenhagen, Denmark

T. Takui: “Can open-shell chemistry contribute to electron spin science/spin technology of quantum computing and quantum information processing?” The 13<sup>th</sup> International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena. (20130425). Bad Hofgastein, Australia

M. Negoro: “Spin amplification with hyperpolarized nuclei” The 11th US-Japan Joint Seminar on Quantum Electronics and Laser Spectroscopy. (20130411). Nara, Japan (Invited)

T. Takui: “Recent trends in organic high-spin/open-shell chemistry: Electron spin technology” The 46<sup>th</sup> Annual International Meeting of ESR Spectroscopy Group of Royal Society of Chemistry. (20130409). Univ. of Warwick, UK

根来誠: “スピン増幅の概念とスケールブルな実現” 日本物理学会. (20110922). 富山大学 (招待講演)

〔図書〕(計 5 件)

森田靖: “CSJ カレントレビュー12 未来材料を創出する 電子系の科学” 公益財団法人日本科学会化学同人. 120-126 (2013).

森田靖: “第二次先端ウオッチング調査: 融合領域の創成 分子エレクトロニクスから分子スピンエレクトロニクスへの展望” 公益財団法人日本化学会学術研究活性化委員会. 21-24 (2013).

西田辰介: “「有機分子スピンバッテリーの開発-縮重フロンティア分子軌道を利用した二次電池」 “化学 vol.67 No. 9, 化学同人. 37-43 (2013).

K. Sato, S. Nakazawa, S. Nishida, R. D. Rahimi, T. Yoshino, Y. Morita, K. Toyota, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui: “EPR of free radicals in solids” Springer-Verlag. 163-204 (2013).

K. Sato, S. Nakazawa, R. D. Rahimi, S. Nishida, T. Ise, D. Shiomi, K. Toyota, Y. Morita, M. Kitagawa, P. Carl, P. Hofer, T. Takui: “Molecular Realizations of Quantum Computing 2007” World Scientific. 58-162 (2009).

〔産業財産権〕

取得状況 (計 1 件)

名称: 量子誤り訂正方法、量子誤り訂正装置、および、量子情報格納装置  
発明者: 根来誠、北川勝浩、森田靖、西田辰介、藤井啓裕  
権利者: 国立大学法人大阪大学

種類：特許  
番号：5376482  
取得年月日：2013年10月4日  
国内外の別：国内

〔その他〕  
ホームページ等  
北川グループ  
<http://www.qc.ee.es.osaka-u.ac.jp/~qc/>  
工位グループ  
<http://www.qcqis.sci.osaka-cu.ac.jp/ms/jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

北川 勝浩 (KITAGAWA, Masahiro)  
大阪大学・基礎工学研究科・教授  
研究者番号：20252629

### (2) 研究分担者

工位 武治 (TAKUI, Takeji)  
大阪市立大学・理学研究科・特任教授  
研究者番号：10117955

### (3) 連携研究者

佐藤 和信 (SATO, Kazunobu)  
大阪市立大学・理学研究科・教授  
研究者番号：90264796

森田 靖 (MORITA, Yasushi)  
大阪大学・理学研究科・准教授  
研究者番号：70230133

香川 晃徳 (KAGAWA, Akinori)  
大阪大学・基礎工学研究科・助教  
研究者番号：70533701