

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18350015  
 研究課題名 (和文) パルス電子-核多重共鳴による分子スピン量子状態の制御  
 研究課題名 (英文) Molecular-Spin Quantum Manipulation by Pulsed Electron-Nuclear Multiple Resonance Technique  
 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

研究成果の概要：分子スピン量子コンピュータの実現を目指し、分子内の電子スピンを利用する量子情報制御をパルス電子-核多重共鳴技術を用いて行った。分子スピン系における量子絡み合い状態の実験的な検出と状態変換を行い、電子スピン (半整数スピン) が持つ固有の量子機能としてのスピノール性を顕な形で初めて実験的に成功した。これにより、電子-核スピン混在スピン系において、量子高密度符号化などの初等量子アルゴリズムを実行することが可能であることを実験的に検証することができた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2007 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	7,100,000	2,130,000	9,230,000

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：量子情報科学・分子スピン量子コンピュータ・パルス磁気共鳴・電子状態制御

## 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 (以下、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

態制御の実現研究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が、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た。ヨーロッパでは、原子内包フラーレンを整理させて QC への実現を目指すプロジェクト研究が進展し、また国内でもシリコン 29 原子を用いた QC 開発の試みが

進められているが、いずれも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しようという段階には達しておらず、現実的に制御できる分子システムの構築を目指す申請者の方向とは異なる。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・量子情報操作の実験的実証と量子スピン状態の能動的制御を行うことを目的として、磁気共鳴技術を用いた電子-核スピン混在系の電子状態操作の実現を目指す。特に、新たなる安定有機ラジカル分子や光励起三重項状態などの分子由来の不对電子スピンを「電子スピンバス」として活用し、

- ① 分子量子化学、分子磁性理論を基に量子演算素子として制御可能な開核系分子スピンシステムの開発
- ② 電子スピンの高いスピン分極を利用したパルス電子-核多重共鳴 (ENDOR/TRIPLE) 法による量子状態制御、量子アルゴリズムの実証研究

を行う。分子電子スピンを利用する量子スピン状態制御が可能となれば、分子がもつ多様性 (核スピン標識化、デコヒーレンスの制御など) を活用する新しい分子スピン量子コンピュータへのプロトタイプを提案し、量子コンピュータの実現に方向性を示すことができるだけでなく、電子スピンのスピノールの性質を活用する新しい量子位相を分光座標とした分子分光学や量子位相分子科学を切り開くことができる。

## 3. 研究の方法

### (1) 量子スピン状態制御可能な開核系分子スピンシステムの構築

これまでに分子磁性研究で蓄積された安定な有機開核系分子の電子構造に関する知見をもとに、量子演算への応用を可能とする分子スピン (デバイス) の開発、量子ビット数を制御するための安定ラジカルへの分子修飾・同位体標識分子システムを設計し、物質合成を行うことにより、量子演算に適した分子システムの探索を行う。物質合成に当たっては、密度汎関数法などの量子化学計算結果を参考にして、分子性量子スピンコンピュ

ータモデル (分子スピンデバイス) の分子設計を行う。特に、多量子ビットの量子スピン状態制御を行うことを念頭に電子-多核スピンシステム (電子スピンバス多量子ビット系) の設計・開発を行う。具体的には、電子状態・分子構造がよくわかっていて、かつ化学的に安定なニトロキシドラジカルなどの各種ラジカル誘導体をベースとして、ヘテロ原子・置換基導入や同位体標識による核スピンの分離・識別、量子ビットとして核スピン活用を目指す。分子スピンシステムの開発するために、種々の変調効果を電子スピン共鳴 (ESR) 法、電子-核二重共鳴 (ENDOR/TRIPLE) 法を用いて分光学的に磁氣的パラメータを決定し、超微細相互作用の最適化と、量子情報制御に適した分子システム (分子スピンデバイス) の探索を行う。

分子スピンシステムの緩和過程は、量子情報制御に密接に関わることから化学修飾した安定ラジカル系をベンゾフェノン等に希釈系した単結晶試料を育成し、希釈濃度の制御とベンゾフェノン結晶格子振動の同位体制御など緩和時間の制御も試みる。

### (2) パルス電子-核多重共鳴 (ENDOR/TRIPLE) 法による量子演算の実証研究

安定ラジカル系を対象として、パルス ENDOR 法による (A) 量子演算の初期化問題、(B) 量子エンタングルド状態の生成と評価、(C) 量子情報制御 (Super Dense Coding, SDC など) を3大課題として取り組む。対象試料には、常磁性緩和の影響を抑えて十分に長い緩和時間をもたせるため、低温下で希釈系単結晶試料を用いる。ベンゾフェノン単結晶中に希釈した安定なジフェニルニトロキシドラジカルの混晶単結晶においても予備的な測定から量子演算の実証に適用できることを確認している。DPNO 希釈系は、広範な温度領域 (325-2 K) と広範な希釈濃度において、よく分離された強い信号を示すことが知られており、デコヒーレンス時間の制御の点から分子スピンデバイスとして優れた特性をもつ。しかも、電子スピン及び核スピンの量子ビットの数を合成制御できるので、分子設計の観点から分子スピンデバイスとしての展開を考えることができる。これらの安定有機ラジカル分子を適用し、パルス ENDOR を用いたマイクロ波及びラジオ波の選択的パルスで電子スピンと核スピンの分極を制御することにより量子ビット制御、量子演算を実行する。

量子演算の初期状態として純粋状態が必要であるが、初期状態には、スピナー格子緩和時間とスピナー-スピン緩和時間の差異を利用して生成することができる擬純粋状態を用いる。

量子絡み合い状態は、純粋状態に対してア



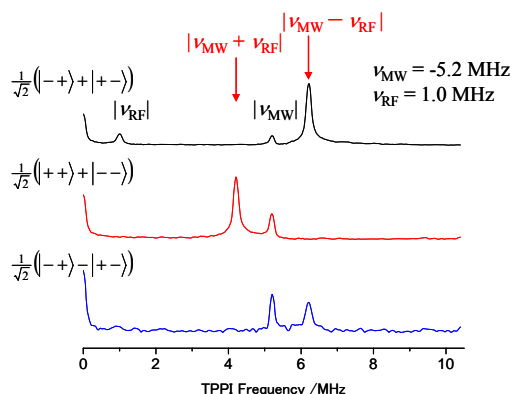


図 2 時間比例位相増加(TPPI)法による量子位相干渉スペクトル

時に検出したものである。

### (3) 電子スピン及び核スピンのスピノール性の実証と量子状態変換

分子スピンスピン系における量子絡み合い状態の実験的な検出方法・状態間の変換を確立し、電子-核スピン混在スピンスピン系における量子高密度符号化などの初等量子アルゴリズムの実行するための量子状態変換の実証を行った。量子絡み合い状態間の相互変換過程を実験的に検証するために、ユニタリー変換としてENDOR共鳴条件を満足するラジオ波パルスを照射し、パルス幅依存性を2パルスHahn エコーを検出することにより読み出した。エコー強度のパルス幅依存性には、核スピン( $I = 1/2$ )のスピノールに由来する $4\pi$ 周期性が観測され、量子絡み合い状態の量子情報変換が可能であることを実証した。また、マイクロ波パルスのパルス幅を変化させることにより、電子スピンに由来する量子状態変換を実行した。核スピンの場合と類似の結果が得られ、電子スピン由来のスピノール性を実験的に検出することに成功した(図 3)。核スピンのスピノール性の実証例は、既に報告されているが、本研究においては、電子スピン(半整数スピン)が持つ固有の量子機能としてのスピノール性を顕な形として初めて実験的に示すことができた。電子スピンの量子位相情報を顕に扱うことができるスピ

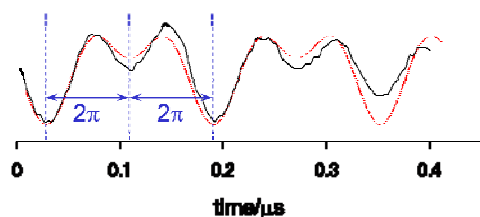


図 3 電子スピンエコー強度の関数として出現した電子スピン由来の $4\pi$ スピノール

ン操作技術及び量子情報処理のためのパルスプロトコルを通じて、量子スピンスピン系の基本的現象を実験的に明らかにし、量子情報処理の過程でスピノール性が顕な形で出現することを示すものである。

本研究成果は、設計可能な分子スピンスピン系を利用して量子スピンスピン情報制御、量子コンピュータの実現可能性を裏付ける実証データを提供するものである。量子絡み合い状態の生成や変換の過程で出現する半整数スピンのスピノール性の検出は、パルス電子-核多重共鳴技術がスピンスピン系の情報制御技術と成りうることを示唆し、新しい分子スピンスピンテクノロジーの開発や分子スピンスピン量子情報科学などの新しい学際領域研究を切り開くものとして期待できる。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 24 件)

- ① K. Sato, S. Nakazawa, R. Rahimi, T. Ise, S. Nishida, T. Yoshino, N. Mori, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Yakiyama, Y. Morita, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer and T. Takui, "Molecular electron-spin quantum computers and quantum information processing: Pulse-based electron magnetic resonance spin technology applied to matter spin-qubits", *J. Mater. Chem.*, published on the web (2009). (DOI:10.1039/b819556k) 査読有
- ② S. Nishida, Y. Morita, A. Ueda, T. Kobayashi, K. Fukui, K. Ogasawara, K. Sato, T. Takui, and K. Nakasuji, "Curve-Structured Phenalenyl Chemistry: Synthesis, Electronic Structure and Bowl-Inversion Barrier of a Phenalenyl-Fused Corannulene Anion", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, pp.14954-14955 (2008). (DOI:10.1021/ja806708j) 査読有
- ③ T. Sawai, K. Sato, T. Ise, D. Shiomi, K. Toyota, Y. Morita, and T. Takui, "Macrocyclic High-Spin ( $S = 2$ ) Molecule: Spin Identification of A Sterically Rigid Metacyclopentane-Based Nitroxide Tetraradical by Two-Dimensional Electron Spin Transient Nutation Spectroscopy", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, pp.3988-3990 (2008). (DOI:10.1002/anie.200705583) 査読有
- ④ S. Nakazawa, K. Sato, D. Shiomi, M. L. T. M. B. Franco, M. C. R. L. R. Lazana, M. C. B. L. Shohoji, K. Itoh, and T. Takui, "Electronic and molecular structures of  $C_{60}$ -based poly-anionic high-spin molecular clusters: Direct spin identification and electron spin transient nutation spectroscopy for high spin chemistry", *Inorg. Chim. Acta.*, **361**,

- pp.4031-4037 (2008).  
(DOI:10.1016/j.ica.2008.03.048) 査読有
- ⑤ Y. Morita, A. Ueda, S. Nishida, K. Fukui, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, and K. Nakasuji, "Curved Aromaticity of Corannulene-Based Neutral Radical: Crystal Structure and 3D Unbalanced Delocalization of Spin", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, pp.2035-2038 (2008). (DOI:10.1002/anie.200704752) 査読有
- ⑥ T. Matsumoto, T. Sasamori, K. Sato, T. Takui, and N. Tokitoh, "Reduction of a Kinetically Stabilized Silabenzene Leading to the Formation of the Corresponding Anion Radical Species", *Organometallics*, **27**, pp.305-308 (2008). (DOI: 10.1021/om701060a) 査読有
- ⑦ Y. Morita, S. Suzuki, K. Fukui, S. Nakazawa, H. Kitagawa, H. Kishida, H. Okamoto, A. Naito, A. Sekine, Y. Ohashi, M. Shiro, K. Sasaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, and K. Nakasuji, "Thermochromism in an Organic Crystal Based on the Co-existence of  $\sigma$ - and  $\pi$ -Dimers", *Nature Materials*, **7**, pp.48-51 (2008). (DOI:10.1038/nmat2067) 査読有
- ⑧ K. Sato, R. Rahimi, N. Mori, S. Nishida, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, A. Ueda, S. Suzuki, K. Furukawa, T. Nakamura, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Hofer, and T. Takui, "Implementation of Molecular Spin Quantum Computing by Pulsed ENDOR Technique: Direct Observation of Quantum Entanglement and Spinor", *Physica E*, **40**, pp.363-366 (2007). (DOI:10.1016/j.physe.2007.06.031) 査読有
- ⑨ T. Kubo, A. Shimizu, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, and K. Nakasuji, "Singlet biradical character of phenalenyl-based Kekule hydrocarbon with naphthoquinoid structure", *Organic Letters*, **9**, pp.81-84 (2007). (DOI:10.1021/ol062604z) 査読有
- ⑩ T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, "Watson-Crick Pairing of Nucleobases Functionalized with Open-Shell Molecular Entities in Crystalline Solids", *Chem. Commun.*, pp.4832-4834 (2006). (DOI: 10.1039/b618682c) 査読有
- ⑪ K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, "Experimental evidence for the triplet-like spin state appearing in ground-state singlet biradicals as a key feature for generalized ferrimagnetic spin alignment", *J. Phys. Chem. B*, **110**, pp.2102-2107 (2006). (DOI: 10.1021/jp056052y) 査読有
- ⑫ Y. Kanzaki, D. Shiomi, C. Kaneda, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, "Clustering of Molecular Spins in the Crystals of Nitronyl Nitroxide and Iminonitroxide Triradicals Based on Benzene-1,3,5-Triyl Frameworks", *J. Mater. Chem.*, **16**, pp.2064-2073 (2006). (DOI: 10.1039/b518416a) 査読有
- ⑬ M. Tadokoro, S. Yasuzuka, M. Nakamura, T. Shinoda, T. Tatenuma, M. Mitsumi, Y. Ozawa, K. Toriumi, H. Yoshino, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, T. Mori, and K. Murata, "A High-Conductivity Crystal Containing a Copper(I) Coordination Polymer Bridged by the Organic Acceptor TANC", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, pp.5144-5147 (2006). (DOI: 10.1002/anie.200600553) 査読有
- ⑭ T. Sasamori, E. Mieda, N. Nagahora, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, and N. Tokitoh, "One-electron Reduction of Kinetically Stabilized Dipnictenes: Synthesis of Dipnictene Anion Radicals", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, pp.12582-12588 (2006). (DOI: 10.1021/ja064062m) 査読有
- ⑮ K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, and T. Takui, "Ab Initio MO Analysis of the Excited Electronic States of High-Spin Quintet 2-Methylphenylene-1,3-dinitrene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, pp.2257-2260 (2006). (DOI:10.1002/anie.200502695) 査読有 他
- [学会発表] (計 36 件)
- ① K. Sato, S. Nakazawa, S. Nishida, T. Ise, R. Rahimi, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, M. Kitagawa, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, and T. Takui, "Implementation Of Molecular-Spin Quantum Computers By Pulsed Electron Multiple Resonance Technique", The 2nd Russian-Japanese Workshop "Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices" October 16-17, 2008, Yekaterinburg, Russia
- ② 佐藤和信・中澤重顕・伊瀬智章・西田辰介・豊田和男・塩見大輔・森田靖・北川勝浩・工位武治、「量子スピンコンピュータを目指した、パルス電子多重共鳴法による弱交換相互作用ピラジカル系の量子状態制御」、第 47 回電子スピンサイエンス学会年会、2008 年 10 月 1-3 日、九州大学
- ③ K. Sato, S. Nakazawa, S. Nishida, T. Ise, R. Rahimi, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, M. Kitagawa, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, and T. Takui, "Implementation of Quantum Operation by Pulsed Electron Magnetic Resonance Technique for

- Molecular-Spin Quantum Computers”, The 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2008), September 21-24, 2008, Florence, Italy
- ④ K. Sato, R. Rahimi, S. Nakazawa, T. Ise, S. Nishida, T. Yoshino, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, and T. Takui, “Molecular-Spin Quantum Manipulation by Pulsed Electron Magnetic Resonance: pulsed ENDOR- and Coherent Dual ELDOR-QC”, 8th Asian Conference on Quantum Information Science, August 25-31, 2008, Seoul, Korea
- ⑤ K. Sato, S. Nakazawa, N. Mori, T. Ise, R. Rahimi, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, and T. Takui, “Development of A Coherent-Dual ELDOR Spectrometer for Implementation of Molecular-Spin Quantum Computers”, A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007), November 6-9, 2007, Shizuoka, Japan
- ⑥ 佐藤和信, 中澤重顕, R. Rahimi, 吉野共広, 西田辰介, 伊瀬智章, 森展之, 森田靖, 豊田和男, 塩見大輔, 中筋一弘, 北川勝浩, 原英之, P. Carl, P. Höfer, 工位武治, 「分子スピン量子コンピュータの要素技術としての Coherent Dual ELDOR によるマイクロ波位相制御と応用」, 第1回分子科学討論会, 2007年9月17-20日, 東北大学
- ⑦ 佐藤和信, 原雄太, 豊田和男, 塩見大輔, 森田靖, 北川勝浩, 原英之, Patrick Carl, Peter Höfer, 工位武治, 「コヒーレント電子-電子二重共鳴を用いた時間比例位相増加法によるマイクロ波パルスの位相制御」, 日本化学会第87春季年会, 2007年3月25-28日, 関西大学
- ⑧ K. Sato, R. Rahimi, S. Nakazawa, N. Mori, S. Nishida, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, A. Ueda, S. Suzuki, K. Furukawa, T. Nakamura, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, and T. Takui, “Implementation of Molecular Spin Quantum Computing by Pulsed Electron Magnetic Resonance Technique: Coherent ENDOR/Dual ELDOR-Based QC”, Asian Conference on Quantum Information Science(AQIS2007), September 3-6, 2007, Kyoto, Japan
- ⑨ 佐藤和信, R. Rahimi, 西田辰介, 森田靖, 豊田和男, 塩見大輔, 中原幹夫, 北川勝浩, 中筋一弘, 工位武治, 「電子-核スピン系

のスピン量子絡み合い状態の形成と起源」, 第45回電子スピンサイエンス学会年会, 2006年11月14-16日, 京都工芸繊維大学

- ⑩ 佐藤和信, 「分子スピン量子コンピュータの開発」, 第45回電子スピンサイエンス学会年会, 2006年11月14-16日, 京都工芸繊維大学 他

[図書] (計3件)

- ① K. Sato, S. Nakazawa, R. D. Rahimi, S. Nishida, T. Ise, D. Shiomi, K. Toyota, Y. Morita, M. Kitagawa, P. Carl, P. Höfer, and T. Takui, “Quantum Computing Using Pulse-Based Electron-Nuclear Double Resonance (ENDOR): Molecular Spin-Qubits”, in *Molecular Realizations of Quantum Computing 2007* (Kinki University Series on Quantum Computing) edited by M. Nakahara, Y. Ota, and R. Rahimi, World Scientific, 印刷中 (2009).
- ② 工位武治, 中澤重顕, 佐藤和信, 塩見大輔, 豊田和男, “有機ラジカル量子ビット — 分子スピン量子コンピュータ/量子情報処理技術の開発 —”, in *機能材料* 28巻7号, シーエムシー出版, pp.49-61 (2008).
- ③ R. Rahimi, K. Sato, D. Shiomi, and T. Takui, “Quantum Information Processing as Studied by Molecule-Based Pulsed ENDOR Spectroscopy”, in *Modern Magnetic Resonance*, ed. Graham A. Webb, Springer-Verlag, pp.643-650 (2007).

[その他]

- ① 北川勝浩, 工位武治, 佐藤和信, 森田靖, “分子スピン量子コンピュータ/量子情報処理システムの開発”, *化学と工業*, **62**, pp. 31-33 (2009).

ホームページ

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/phy2/>  
研究室 HP

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/~sato/>  
研究代表者 HP

## 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

なし

### (3) 連携研究者

なし