Faculty of Science
& Technology,
Sophia University

量子ビットの可能性を目指した混合原子価状態の分子認識制御 ー極低温多核NMRによるアプローチー

（機能創造理工学科）後藤 貴行　　（物質生命理工学科）早下 隆士・遠藤 明・橋本 剛

1. Introduction

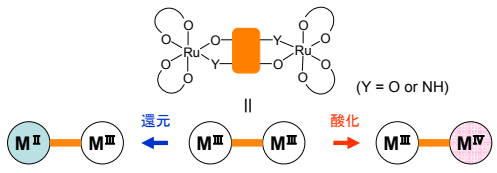
混合原子価状態(Mixed-Valence State)

“一つの物質の中に含まれる同一元素が複数の原子価を示している状態”

錯体化学では「多核錯体で中心金属の酸化数が複数ある状態」

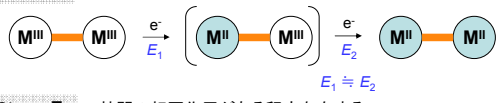
⬇

対称二核錯体で中心金属元素の酸化数が異なる場合

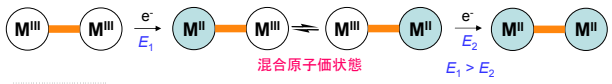


電気化学的に酸化・還元することで混合原子価状態を発現できる

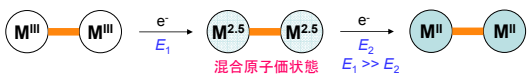
Class Ⅰ　二核間の相互作用がほとんどない状態



Class Ⅱ　二核間の相互作用がある程度存在する



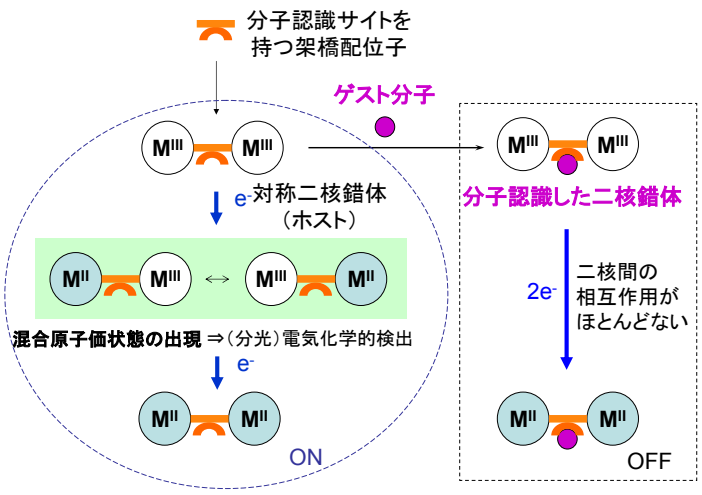
Class Ⅲ　二つの核が完全に同一の状態
不均化の構造が寄与しない



我々は、様々な対称（β−ジケトナト）ルテニウム二核錯体の混合原子価状態を電気化学的手法を用いて研究してきた[1-3]。二核間の相互作用の大きさが適切であれば、その混合原子価状態はいわゆる**「量子ビット」**の候補となり得る。そこで、**「混合原子価状態の分子認識制御」**（種々の対称ルテニウム二核錯体を酸化還元して得られる混合原子価状態の安定性をゲスト分子との相互作用により制御すること）を研究の目標とした。しかし、そのためには錯体分子の混合原子価状態に対する十分な知見が必要である。そこで、二核錯体の各酸化状態に対応して中心金属のスピン・電荷状態が変化することから、それをミクロかつ敏感に調べることができるNMR測定は非常に有効であると考えられる。本研究ではこの点に着目し、極低温多核NMRを用いてRu錯体の物性を調べることによって、そこから混合原子価状態の分子認識制御に対する知見を得ることを目指していきたいと考えている。

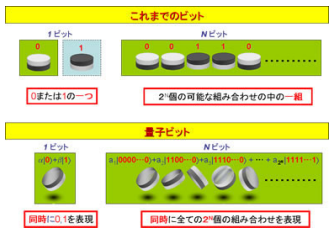
2. Concept of this Study

Control of Mixed-Valence State by Molecular Recognition



Future Plan: Making Quantum Bits

Principle

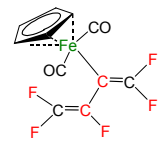


量子コンピュータで使われる量子ビットは、二つの状態|0>と|1>の量子力学的重ね合わせ状態 $\alpha|0\rangle+\beta|1\rangle$（$|\alpha|^2+|\beta|^2=1$）を取る。

混合原子価状態(ClassII)

Example

IBM:2001年に7量子ビットの開発に成功
（NMRによる核スピン量子の検出）



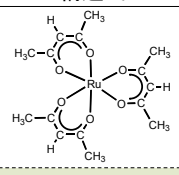
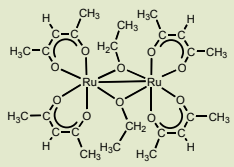
L.M.K. VanderSypen, et. al, *Nature*, December **20/27**, (2001).

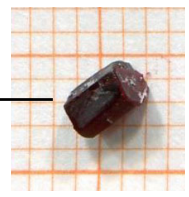
混合原子価状態：1つの分子に複数の酸化状態が重なっている

⇒量子ビットの候補となる可能性

3. Measured Complexes and Their Properties

Table. 用いた錯体とその磁性、およびサンプルの準備状況

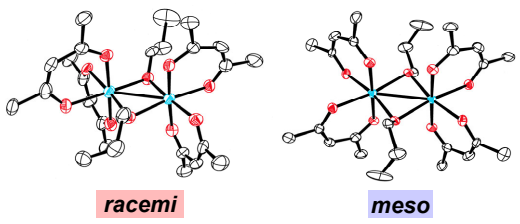
錯体名	構造式	置換基	磁性	粉末試料	結晶（数mm角）
$[Ru^{III}(acac)_3]$		R=CH_3 (Me)	常磁性 (d^5-low spin)	2007年度測定済み（常磁性）	今回測定（3 mm角）
$[\{Ru^{III}(acac)_2\}_2(OEt)_2]$ (*meso*)		R=CH_3 (Me)	弱い磁性（カップリング）	昨年度測定済み（反磁性）	結晶作成やや困難
$[\{Ru^{III}(acac)_2\}_2(OEt)_2]$ (*racemi*)			反強磁性的カップリング	昨年度測定済み（反磁性）	今回測定（3 mm角）



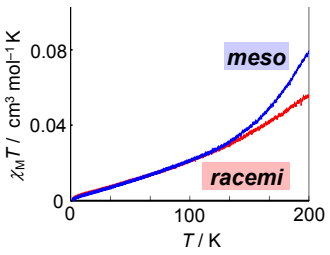
立体異性によるわずかな構造の違い（末端配位子であるacacの金属への配位する向きだけが違う）によって、錯体の基本的性質である磁気的性質が異なる珍しい錯体[4]

⇒中心金属の核スピンがどう異なっているか調べることは大変意義がある。

X線単結晶構造解析結果



直流磁化測定結果



4. NMR Study in High Magnetic Field at Quite Low Temperature

NMR実験装置

★NMRスペクトロメータ

多核対応型（自作）：
Cu, Ru, La, Se, Si, Tl, Ga, *etc.*

★極低温・強磁場クライオスタット

磁場12 T：ヘリウムフリー超伝導電磁石
（寒剤なしで常時運転可能）

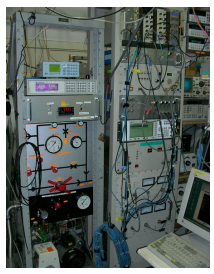
温度：0.5 K ～ 400 K

★スペクトル測定

・磁場掃引により百万ppm以上のシフトを測定可

・単結晶試料の異方性を測定可

★緩和時間T_1，T_2測定が可能



制御装置

サンプル挿入部

測定条件

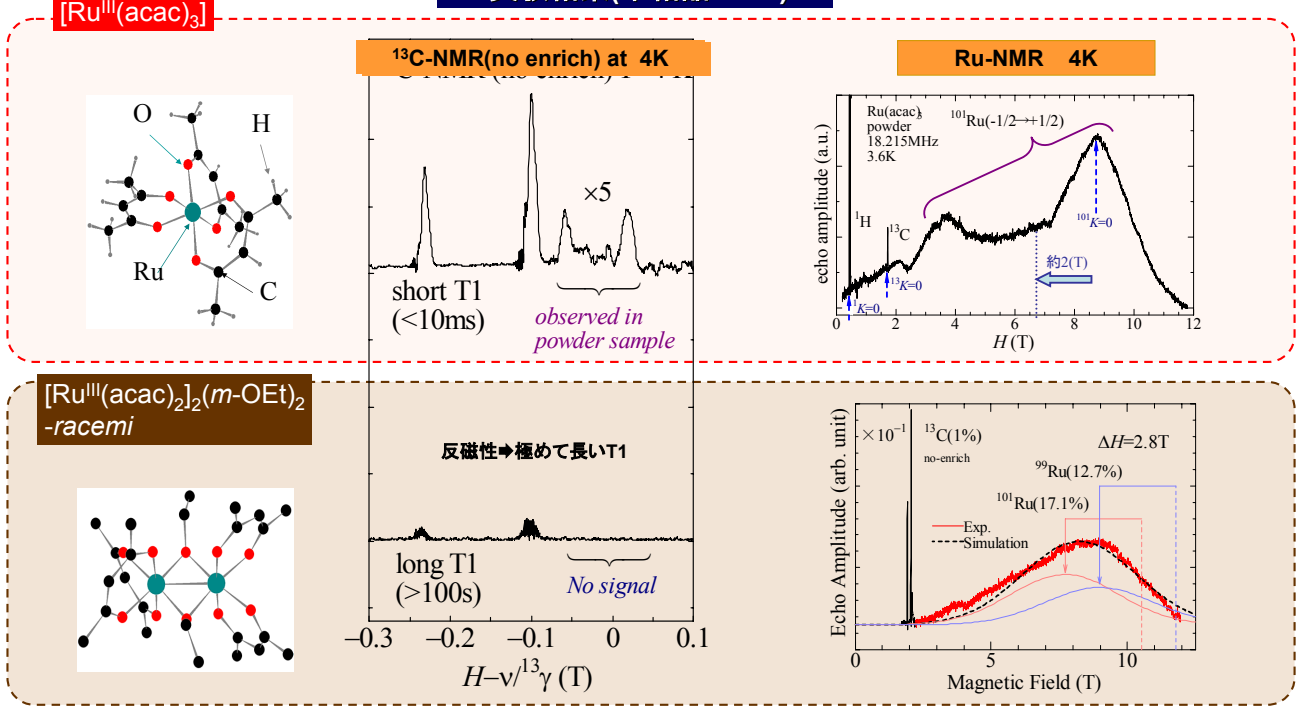
試料　$[Ru(acac)_3]$ および $[\{Ru(acac)_2\}_2(\mu\text{–}OEt)_2]$（racemi）　大きさ　約　3 mm角

＊試料はPTFE(テフロン)ホルダーに入れて測定

実験条件　・磁場：12 T(超伝導マグネット)　・温度：4 K　・共鳴周波数：84 MHz

測定方法【$^{13}C(I=1/2)$ NMR】【$^{99}Ru(I=-3/2)$ $^{101}Ru(I=-5/2)$ NMR】・重畳フーリエ変換スペクトル法を用いたスペクトル測定

実験結果(単結晶NMR)



5. Discussion

単核体単結晶のC-NMRでは、粉末試料で観測された三つのピークに加え、低磁場側に、大強度の二本のピークが観測された。これは単結晶のみで観測される信号であり、粉末試料では平均化されて見えなかったものが出て来たのか、あるいは、並進対称性を反映した別個のサイトであるかいずれかであろう。 一方、二核体では、スピン格子緩和時間($T1$)が百秒程度と極めて長く、一核体の粉末試料で見えていたピークは全く観測されず、単結晶のみで現れるピークだけが、わずかに有限な強度で現れた。これは、ダイマー内の二つの4d局在モーメントが反強磁性的に結合し、非磁性な一重項状態を形成しているためであると考えられる。

Ru-NMR核はきわめて残念ながら、極めてブロードなスペクトルを呈し、測定感度も極めて低く、数日間の積算によって初めて信号が観測できる状態であった。これは、二核体におけるRu核のスピン格子時間T1が極めて長いためであると考えられる。

6. Future Works

★フッ素原子を導入した（β-ジケトナト）ルテニウム錯体の合成と極低温強磁場^{19}F-NMR測定

⇒感度の高い核種を用いた精密な測定

＜References＞

1) T. Koiwa et al., *Inorg. Chem.*, **43**(20), 6215-6223 (2004). 2) A. Endo et al., *Inorg. Chim.* Acta, **357**, 3443-3446 (2004). 3) T. Hashimoto et al., *Inorg Chem.*, **37**(20), 5211-5220 (1998). 4) T. Hashimoto et al., *Chem. Lett.*, **36**(9), 1174-1175 (2007)