

識別番号 P10
 研究課題 量子ビットを目指した混合原子価状態の分子認識制御
 -極低温多核 NMR によるアプローチ-
 研究代表者 早下 隆士 (理工学部物質生命理工学科)
 共同研究者 後藤 貴行 (理工学部機能創造理工学科)
 遠藤 明, 橋本 剛 (理工学部物質生命理工学科)

Summary The mixed-valence states of various symmetric (β -diketonato)ruthenium binuclear complex are expected to exhibit a unique electron transfer system within the metal centers. Thus in case the magnitude of interaction between two nuclei through bridging ligand is appropriately designed, the mixed valence state of binuclear complex can be used as so-called "quantum bit". To realize this "quantum bit" molecular computer, the properties of ruthenium complexes including various oxidation states are studied with multi-nuclei NMR experiments at quite low temperature. In addition, a feasibility to control the mixed-valence state by using molecular recognition system is also examined. In this report, ^{13}C -NMR and $^{99/101}\text{Ru}$ -NMR spectra for single crystals of ruthenium complex, $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ and $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-OEt})_2]$ are studied in high magnetic field and at low temperatures and compared with those for powder samples reported last year. ^{13}C -NMR spectra of the former complex have exhibited multiple lines much sharper than the powder sample. The temperature dependence of the chemical shift has shown that the system is in paramagnetic state down to 1 K. However, the latter binuclear complex showed no meaningful signals due to the too long nuclear spin-lattice relaxation time, indicating that two spins on ruthenium couple antiferromagnetically to form a singlet dimer, making the system diamagnetic. In order to probe magnetic properties of binuclear complexes, it would be useful to utilize F-NMR which inherently bears a very short relaxation time.

1. 研究背景

(1) 混合原子価状態と (β -ジケトナト) ルテニウム錯体

量子コンピューターが現在多方面から開発されている中、量子ビットの実現方法の一つとして「混合原子価状態」が注目されている。これは、等しい環境にある二つの核（中心金属）間を電子が振動することで現れる量子化状態である。

対称二核錯体（2つの中心金属の環境が等しく、有機化合物が金属に配位したもの）の混合原子価状態は、二核間の相互作用の大きさによって3つにクラス分けされる¹⁾。このとき二核間に Class II とよばれる適度な相互作用があれば、電気化学的に（=還元剤などの試薬を用いずに電圧を制御することで）一電子還元を実行すると混合原子価状態が出現し、価電子は二核のどちらかに量子確率的に存在するが、この量子化状態の実現には、以下の2つの条件が必要不可欠となる。

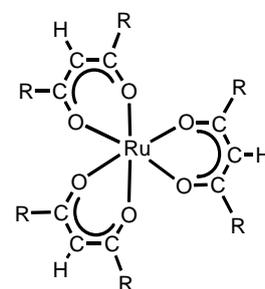


図1 トリス (β -ジケトナト) ルテニウム錯体

条件 1) 錯体が電気化学的に活性かつ電極反応生成物が安定であること。

条件 2) 核から電子が入り出していること (酸化還元部位は中心金属であること)

この 2 つの条件を満たすのが、化学科分析化学研究室で長年研究しているトリス (β-ジケトナト) ルテニウム錯体である (理由については昨年度報告²⁾ を参照)。

2. 研究の目的

本研究の目的は極低温多核NMR (Nuclear Magnetic Resonance: 核磁気共鳴) 測定を用いて、(β-ジケトナト) ルテニウム錯体におけるルテニウムの酸化状態を調べることである。NMRは原子核の持つマイクロな磁気モーメントを利用して原子核の周りの電氣的・磁氣的情報を検出する手段である。スピン I を持つ原子核に磁場を印加するときのエネルギー軌道の分裂において、共鳴周波数は

$$\text{共鳴周波数} = \text{ゼーマンエネルギー} + \text{ナイトシフト} + \text{四重極シフト}$$

(ゼーマン相互作用) (超微細相互作用) (電気四重極相互作用)

で表される。(詳細は昨年度報告²⁾ を参照)。これより、共鳴周波数から超微細相互作用及び電気四重極相互作用の大きさ、すなわち原子核の周りの内部磁場及び電荷分布を知ることが出来る。

分子を構成するさまざまな原子において、それぞれNMR測定を行い(=多核NMR)、それぞれの核種のシフトを比較することで、分子内における磁場分布を知ることが出来る。これは磁性を担う電子スピン (本研究ではRu原子の4d電子) の波動関数が分子内でどの程度、どの方向に広がっているかを示す指標となる。

我々はこの特性を利用してルテニウムの原子価状態の検出を試みる。ルテニウム原子を始めとする多核NMRをおこなうためには、10 T近い強磁場が必要になるが、機能創造理工学科低温物性物理研究室所有の12 T超伝導マグネットなら実験可能である。また、研究室で所有している液体ヘリウムを用いた極低温クライオスタットも併用できるので、錯体の量子性を顕著にすることも可能である。その意味からも、機能創造理工学科低温物性物理研究室で極低温多核NMR測定を行うことは非常に有効であると考えられる。

3. 研究・実験の方法

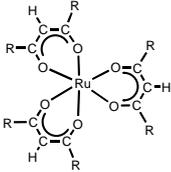
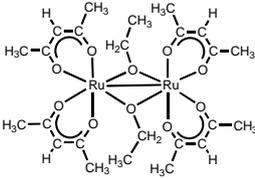
(1) 錯体の合成

本研究で対象とする化合物と、その構造、磁性、サンプル準備状況を以下の表 1 にまとめた。これらはいずれもトリス (β-ジケトナト) ルテニウム錯体である。昨年度粉末サンプルについては当研究グループで新規に合成したものである³⁾ が、今回は大型 (約3mm角) の単結晶サンプルについて調製に成功し測定を行った (表 1)。

(2) 測定方法

測定はNMRスペクトル測定、スピン-格子緩和時間 T_1 及びスピン-スピン緩和時間 T_2 測定を行い、合成された錯体において観測されるNMR共鳴周波数及び緩和時間から錯体中の磁氣的・電氣的情報を得る。磁場は12T超伝導マグネットを用いて12Tまで、温度は液体ヘリウムクライオスタットを用いて0.5 K、NMR周波数500 MHzまでの範囲で測定を行う。測定方法としてスピンエコー法を用いる。

表 1 測定サンプル一覧 (2009年8月時点)

No	錯体	構造式	置換基	磁性	粉末 (0.4 g)	単結晶
1	[Ru ^{III} (acac) ₃]		R=CH ₃ (Me)	常磁性 (d ⁵ -low spin)	2007 年度 測定済	今回測定
2	[Ru ^{III} (bhba) ₃]		R=C ₆ H ₅ (Ph)	常磁性 (d ⁵ -low spin)	測定まち	やや困難
3	[Ru ^{III} (acac) ₂ (OEt) ₂] (<i>meso</i>)			弱い磁性 (カップリング)	2007 年度 測定済	作成中
4	[Ru ^{III} (acac) ₂ (OEt) ₂] (<i>racemi</i>)				反磁性 (カップリング)	2007 年度 測定済

4. 研究結果および考察

昨年までの測定では準備段階として、単核錯体[Ru^{III}(acac)₃]の粉末試料に対して極低温強磁場多核 NMR 測定を行った。その結果、¹⁰¹Ru-NMR スペクトルを観測することに成功したが、粉末試料のためにスペクトルは非常に広いパウダーパターンになっていることがわかった。そのため、¹³C-NMR スペクトルの詳細な温度変化を調べたところ、ピーク 2 に関して Curie 則的な振る舞いが観測された。これは磁化率測定の結果とコンシステントであり、中心 Ru 金属が S=1/2 を持った三価の状態であることをマイクロに示唆している。昨年アルコキシド架橋二核錯体 (表 1 の No.3,4) の粉末試料に対して極低温強磁場多核 NMR 測定を行った。これらの錯体は末端のアセチルアセトンの結合の向きの違いだけで、錯体中心の基本的な性質である磁氣的性質に大きな違いが見られているという大変興味深い化合物である³⁾。この違いの原因を追及すべく、昨年度極低温多核 NMR を行ったがいずれも緩和時間非常に大きく両者に差は見られなかった。

そこで本研究では、[Ru^{III}(acac)₃]及び[{Ru^{III}(acac)₂]₂(μ-OEt)₂]-*racemi*の単結晶試料において、C-NMR 及び Ru-NMR を測定した。結果を図 2 に示す。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 核の NMR については、単結晶試料では結晶軸と磁場方向が固定されるため、四重極相互作用による粉末平均化が起こらず、シャープなピークが観測されることを期待して実験に及んだのであるが、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が極めて長いために、本質的な信号は観測されてお

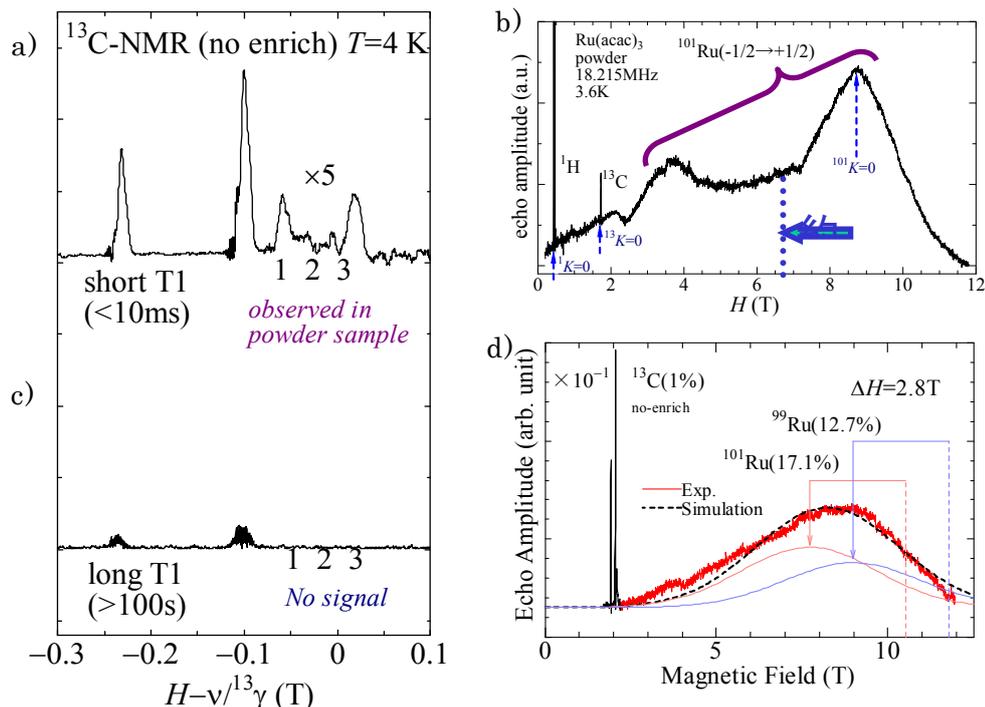


図2 単結晶サンプルの測定結果 測定温度 4 K

上側：[Ru(acac)₃]：a) C-NMR b) Ru-NMR

下側：[{Ru^{III}(acac)₂]₂(μ-OEt)₂] -racemi単結晶： c) C-NMR d) Ru-NMR

らず、試料内の格子欠陥等を基点とした不純物の信号のみが現れている可能性がある。

NMRのスピン格子緩和時間は核磁気モーメントの大きさの自乗に比例して短くなるため、非磁性に近い状態となっていると思われる二核体の磁性をプローブするには大きな核磁気モーメントを持ち、スピン格子緩和時間が短いF核の利用が望ましいと考えられる。

5. 今後の課題・展望

(1) ルテニウム核以外の核種測定

極低温強磁場多核NMR測定において、感度良く測定しやすい核種としてフッ素 (¹⁹F) が良く知られている。そこでRu金属の原子価状態をより精度良く調べるために、トリフルオロメチル (CF₃) 基を持つ錯体を合成し、その¹⁹F-NMR測定を行うことによって、錯体中の磁氣的・電氣的情報を得る事も試みる。キャラクタリゼーションは¹H-NMR (プロトン核磁気共鳴スペクトル)、FAB-MS (高速原子衝撃質量分析)、元素分析、電子スペクトル、およびサイクリックボルタンメトリー (CV) をはじめとする電気化学的手法の各種方法で行う。

6. 参考文献

- 1) M.B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 247 (1967).
- 2) 第3回上智大学研究機構フェスティバル、P9 (2008) .
- 3) T. Hashimoto, Y. Kawamoto, Y. Ishitobi, T. Sasaki, Y. Fukuda, A. Yamagishi, H. Sato, K. Shimizu and T. Hayashita, *Chem. Lett.*, **36**(9), 1174-1175 (2007).