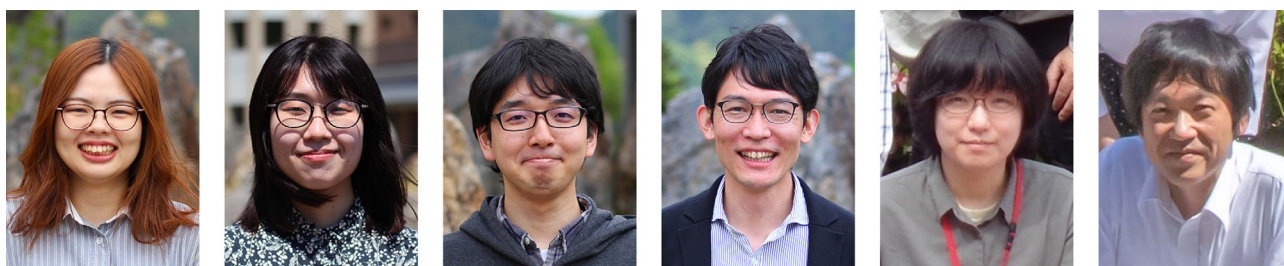


文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和6年度秀でた利用成果

分子性量子ビットの開発

^a九州大学, ^b東京大学 楊井 伸浩^{ab}, 山内 朗生^a, 井上 魅紅^a, 折橋 佳奈^a
自然科学研究機構 分子科学研究所 浅田 瑞枝, 中村 敏和



楊井グループと支援機関メンバーの紹介：左から 折橋 佳奈、井上 魅紅、山内 朗生、楊井 伸浩、浅田 瑞枝、中村 敏和



楊井研究室



「秀でた利用成果」
表彰式にて



分子性量子ビットの評価に不可欠な
電子スピン共鳴装置 (Bruker 社製 E680)

1. はじめに

本研究は、マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM) の共用設備を活用し、分子性量子ビットの評価と量子センシング技術の開発を推進した成果です。

九州大学の楊井伸浩准教授 (現 東京大学教授) らは世界に先駆けて室温で光照射によって初期化可能な分子性量子ビットを用いた化学物質の量子センシングを可能にする材料を開発しています。その研究プロジェクトをスタートする段階から支援担当者のグループと評価方法について密に議論を重ねてきました。量子ビットの評価に必要な不可欠なパルス ESR 及び過渡 ESR 測定を支援担当者のグループとの共同研究として行い、実験データの取得からデータの解析・解釈、論文執筆、論文査読コメントへの対応までの全ての過程において申請者のグループと支援担当者のグループの密な協力により実施されました。

2. 研究の背景

本研究では、化学的に設計可能で、安定かつ量子状態を保てるスピンを MOF に組み込むことで、次世代の分子センサーや量子材料に道を開くことを目指しました。

近年、量子コンピューティングや量子センシングといった量子技術の研究が世界中で盛んに進められています。これらの技術の基本的な構成要素が量子ビットであり、量子センシングはその量子力学的な性質を利用したセンシング手法となります。特定の量子状態が外部環境に極めて敏感に応答するという特徴を活かし、従来に比べて高い感度や分解能でのセンシングの実現が期待されています。分子の電子スピンを用いた分子性量子ビットは検出対象の化学種と近接して相互作用でき、構造を厳密に制御可能であるという特徴を有しています。



3. 分子性量子ビットの実用化へ向けて

量子ビット (qubit) は、量子コンピュータの最小情報単位であり、「0」と「1」の重ね合わせ状態や量子もつれといった量子力学的性質を活用します。本研究では、分子内の電子スピンを量子ビットとして活用する「分子性量子ビット」に注目しました。分子の構造を自在に設計することで、量子状態の寿命や相互作用の制御が可能となり、多数の量子ビットを柔軟に構築できる点が特徴です。

分子性量子ビットは、分子中のスピン状態（例えば電子スピン）を1つの量子ビットとして利用するものです。申請代表者が分子を選択した理由は、無機系の材料（ダイヤモンド NV センター）と比べて科学的なチューニングが容易な点にあります。分子の構造を変えることで、スピン寿命や相互作用の制御が可能となり、柔軟な設計が

可能になることで多数の qubit を分子単位で組み込める可能性があります。しかしながら、アイデアがあり、材料の合成が可能でも特性の測定と評価手法が無ければ実現はできません。この橋渡しを ARIM 事業が行いました。申請者のグループで安定な分子スピン (qubit) を合成し、支援機関にて EPR 評価することで、「ケミカル量子センシング」実現への道が開かれました。



4. 分子性量子ビットの量子重ね合わせ状態が化学物質に応答

本研究では、ペンタセンをそのまま用いるのではなく、MOF（多孔性金属有機構造体）にペンタセン誘導体を組み込むことで、量子ビットとなる三重項スピン状態を空間的に整列・分離させています。さらに MOF の中でペンタセンが「隣接分子と干渉せずに」振る舞うよう設計さ



図1 本研究の模式図。

ゲストの吸着によって構造を変化させる MOF 中に分子性三重項量子ビットを導入し、ゲストを吸着させた際の量子重ね合わせ状態の保持時間 (T_2) の変化を測定する。

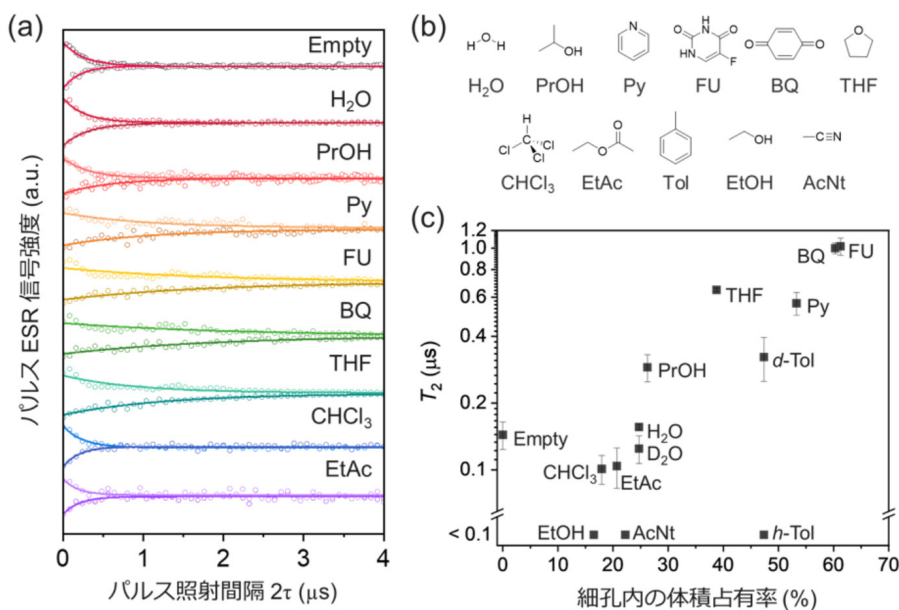


図2 (a) 各ゲストを導入した際の T_2 測定結果。

MOF 中に量子ビット以外の分子が存在しない空の状態 (Empty) に比べ、ゲストの導入によって T_2 が長くなる挙動が見られた。(b) 本研究で MOF 中に導入したゲスト分子の構造。(c) 各ゲスト分子を導入した際の MOF 細孔内の体積占有率に対する T_2 のプロット。占有率が高いほど T_2 が長くなる傾向が見られた。

れており、これがコヒーレンス時間（量子状態が周囲の影響を受けずに保たれる時間）の延長や EPR 信号の明確化につながっています。

申請者らは、室温でも利用可能な分子性量子ビットと多孔性金属錯体（MOF）と呼ばれるナノ多孔性材料を用いて、室温下で様々な分子を識別するための量子センシング手法の提案を行いました。申請者らは光を照射することにより有機分子の三重項状態に生じるスピン偏極した電子スピンの着目しました（図 1）。今回、これをゲスト特異的に柔軟に構造を変化させることが可能な MOF（MIL-53）中に導入することで、高いスピン偏極率と様々なゲストに対する応答を両立することに成功したのです（図 1）。

つまり、分子性量子ビットの実体は「光で励起されたペンタセンの三重項スピン状態」であり、この状態では 2 つの電子がスピンを揃えて並んでいます。これは、まるで同じ向きに回るコマが揃っているようなもので、量子状態として比較的安定であることが知られています。これを MOF によって制御しやすく、長寿命化しています。

さらに申請者らは、色素を密に集積した MOF を室温で光励起することによって発生した色素ラジカル（分子内に不対電子を持ち、他の分子と反応しやすい状態）を量子ビットとして用いることも提案しました。実験の結果、興味深いことに色素ラジカルの量子コヒーレンス時間 T_2 が、異なるゲスト分子の吸着により変化するという挙動を見出し、色素集積 MOF 中でのラジカルは量子センシングへ利用できる可能性を示すことができました（図 2）[1]。



5. MOF 内で極めて長い緩和時間を有するラジカルを室温で生成することに成功

MOF 内部の精密な分子配列とクロモフォアの分離・固定が、スピン状態の長寿命化に有効であることを確認しました。三重項のスピン偏極がラジカルに転送され、室温でスピン-格子緩和時間 (T_1) が $214\mu\text{s}$ という極めて長い時間保持されることが明らかになりました。

光励起によって偏極した三重項状態を生成する 5, 12-ジアザテトラセン（DAT）を含む配位子を密に集積した MOF の光励起過渡 ESR 測定を行ったところ、MOF 中において光励起された DAT は電子スピン偏極した三重項状態を生成し、その後の電荷分離により DAT 三重項から DAT ラジカルへと電子スピン偏極が移行することを明らかにしました。MOF 中における DAT ラジカルの形成は、光照射前後の ESR シグナル強度の比較ならびにパルス ESR シグナルの Nutation 周波数より確認されました。通常、有機ラジカルの T_1 は室温では数 μs 程度が一般的ですが、分子を MOF 内に配置することで分子運動を抑え、格子との相互作用を最小化して、 T_1 を延ばすことに成功しています。 T_1 を決定するために、パルス ESR 測定を行いました。室温でラジカルの発光ピーク（343mT）での反転回復シーケンス（図 3e）により、DAT-MOF 中の分極ラジカルの T_1 は $214\mu\text{s}$ （図 3f）と長いことがわかりました [2][3]。

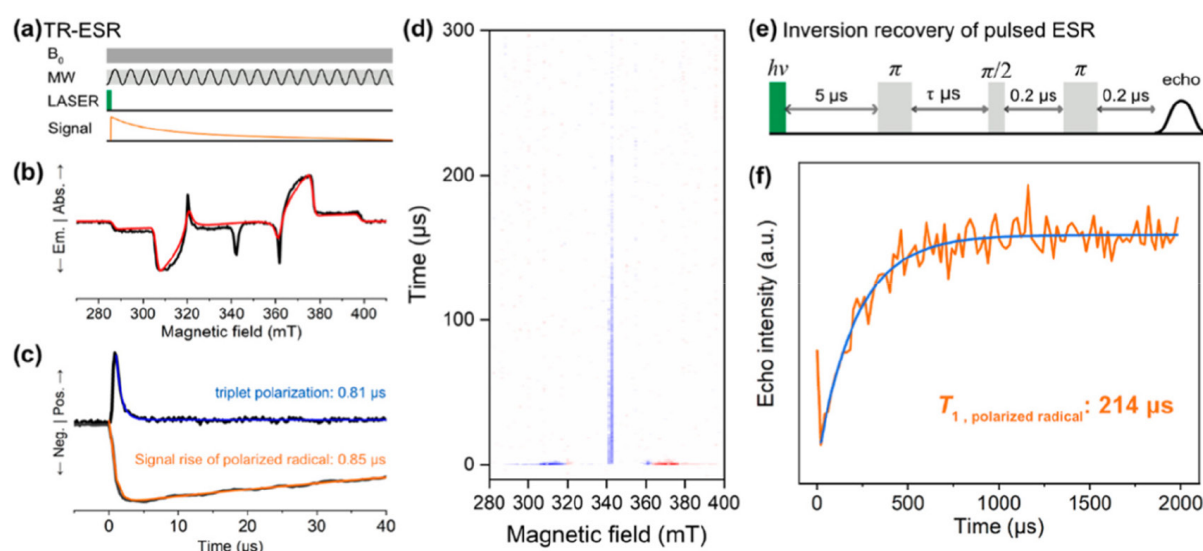


図 3 光照射により発生したスピンのスピン-格子緩和時間 T_1 の測定結果

(a) 時間分解 ESR 測定のシーケンス。(b) 532nm で光励起した直後の室温での DAT-MOF の時間分解 ESR (TR-ESR) スペクトル（黒線）。シミュレーションスペクトル（赤線）。(c) 室温での DAT-MOF における 374mT での三重項の TR-ESR ピーク（灰色の線）と 343mT でのラジカルの TR-ESR ピーク（黒線）の減衰。三重項の単一指数フィッティングカーブ（青線）とラジカルの二重指数フィッティングカーブ（オレンジ線）も示されています。(d) 時間遅延と磁場の関数としての信号強度に関する 2D 時間分解 ESR スペクトル。(e) パルス ESR 測定の反転回復のシーケンス。(f) レーザー照射 $5\mu\text{s}$ 後に 343mT で反転回復シーケンスを用いて測定したパルス ESR 測定におけるエコー強度の減衰（オレンジ線）。減衰信号の単一指数関数フィッティング曲線も示されている（青線）。横軸はスピンの向きを一度反転させてから、元に戻るまでの時間の長さ。縦軸は信号強度であるスピンの戻り具合（=信号の回復）を表しています。



6. 構造設計による分子性量子ビットの最適化

アセン誘導体 (DAT) を組み込んだ 3 種類の MOF (DAT-MOF-1, 2, 3) において, 光照射により生成されるラジカルのスピン緩和時間 (T_1 , T_2) を測定・比較し, 量子センサーとしての適性を検証しました。

DAT 含有配位子と 3 種類の異なる補助配位子を組み合わせることで, DAT の配列が異なる 3 種類の MOF を合成して評価を行いました (図 4)。いずれの DAT-MOF 中においても光励起後の電荷分離によって DAT カチオンラジカルを生成し, このラジカルが 150 μ s 以上の T_1 と

0.2 μ s 以上の T_2 を示すことを観測しました。これにより, MOF 中の色素ラジカルが室温で比較的長い T_1 及び T_2 を持つことの一般性を確認できました。3 種類の DAT-MOF の T_2 の値を比較することにより, π - π 相互作用により DAT の運動性を抑制することが長い T_2 を得るために有用であることを明らかにしました。MOF の構造の違いがスピン寿命に影響することを明らかにし, 将来の量子材料設計に示唆を与えることができたのです (図 5) [4]。



7. まとめ

MOF 内にペンタセンや類似分子を組み込み, 構造を規

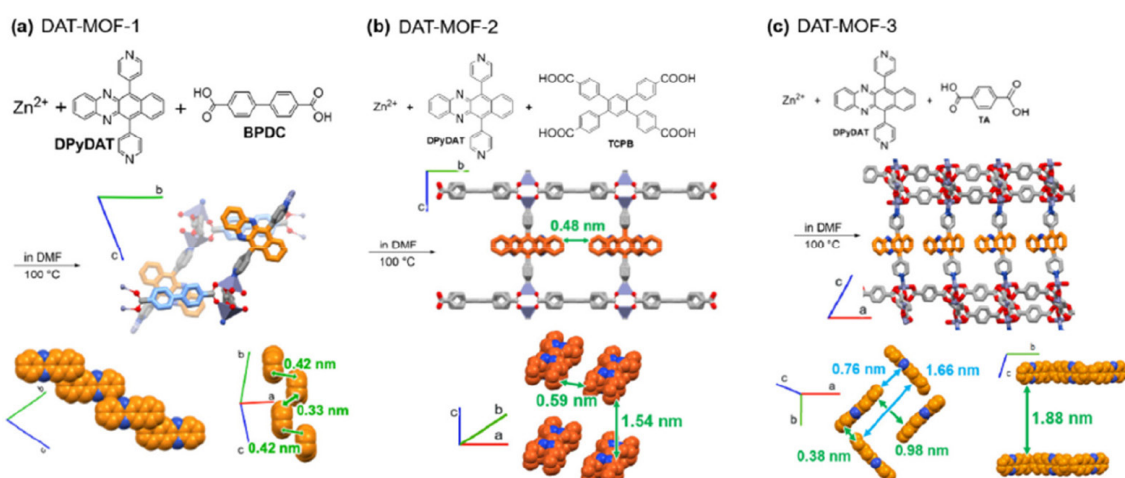


図 4 (a) DAT-MOF-1, (b) DAT-MOF-2, (c) DAT-MOF-3 の合成スキーム, 結晶構造, DAT ユニットの配置。

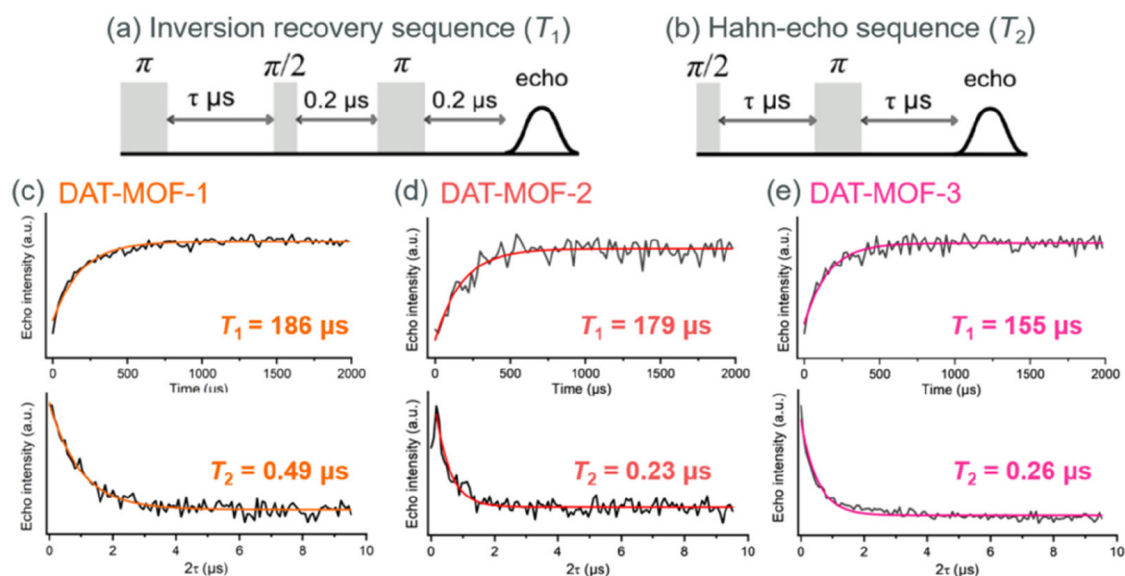


図 5 DAT-MOF において光誘起された DAT ラジカルのパルス ESR 測定。(a) 反転回復 (inversion recovery) シーケンスと, DAT-MOF のエコー減衰曲線にフィッティングして得られた T_1 値。(b) ハーンエコー (Hahn echo) シーケンスと, エコー減衰曲線のフィッティングから得られた T_2 値。(c-e) 各 DAT-MOF におけるハーンエコーの減衰曲線と, 単一指数関数によるフィッティング曲線: (c) DAT-MOF-1, (d) DAT-MOF-2, (e) DAT-MOF-3. T_1 および T_2 は, 初期信号の $1/e$ となる時点の時間として決定された。

則的に保ちながらコヒーレンス特性を測定・制御するというのは、ケミカル量子センシングの実用化に向けた先進的なアプローチとなっています。

研究の実施にはパルスレーザーで材料を光励起し、さらにパルス ESR を用いて励起状態にある分子の量子コヒーレンス時間を評価する必要がありますが、日本において共同利用機器として当該測定を行うことが出来るのは分子科学研究所のみとなります（測定には設備 ID：MS-214 電子スピン共鳴装置（Bruker 社製 E-680）を用いました）。

申請者らのアイデアと材料に関する深い洞察力、それと分子科学研究所の設備と支援担当者のグループが蓄積してきたパルス ESR 測定技術があって初めて成しえた共同研究成果であり、本研究は、世界における分子性量子ビットを活用したケミカル量子センシングの先駆的な研究の実現に向けて、重要な一歩を築くものとなりました。



参考文献

- [1] Akio Yamauchi, Saiya Fujiwara, Nobuo Kimizuka, Mizue Asada, Motoyasu Fujiwara, Toshikazu Nakamura, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, and Nobuhiro Yanai, "Modulation of triplet quantum coherence

by guest-induced structural changes in a flexible metal-organic framework", Nature Communications, accepted.

- [2] Kana Orihashi, Akio Yamauchi, Saiya Fujiwara, Mizue Asada, Toshikazu Nakamura, Joseph Ka-Ho Hui, Nobuo Kimizuka, Kenichiro Tateishi, Tomohiro Uesaka, Nobuhiro Yanai, "Spin-Polarized Radicals with Extremely Long Spin-Lattice Relaxation Time at Room Temperature in a Metal-Organic Framework", J. Am. Chem. Soc., 2023, 145, 27650–27656.
- [3] Miku Inoue, Akio Yamauchi, Bhavesh Parmar, Kana Orihashi, Manpreet Singh, Mizue Asada, Toshikazu Nakamura, Nobuhiro Yanai, "Guest-responsive coherence time of radical qubits in a metal-organic framework", Chem. Commun., 2024, 60, 6130-6133.
- [4] Kana Orihashi, Akio Yamauchi, Miku Inoue, Bhavesh Parmar, Saiya Fujiwara, Nobuo Kimizuka, Mizue Asada, Toshikazu Nakamura, Nobuhiro Yanai, "Radical qubits photo-generated in acene-based metal-organic frameworks", Dalton Trans., 2024, 53, 872-876.

（自然科学研究機構 分子科学研究所 機器センター
マテリアルスポーク事務局 太田 康仁）



【お問い合わせ】

自然科学研究機構 分子科学研究所

☎ 0564-55-7337

E-mail ims-material@ims.ac.jp

ホームページ

<https://arim.ims.ac.jp/>