



Title	光励起三重項電子スピンを用いたNMR量子コンピュータの初期化に関する研究
Author(s)	香川, 晃徳
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/66
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

光励起三重項電子スピンの用いた
NMR 量子コンピュータの初期化に関する研究

平成 20 年 9 月

香川 晃徳

光励起三重項電子スピンを用いた
NMR 量子コンピュータの初期化に関する研究

博士 (理学) 論文提出先

大阪大学基礎工学研究科

平成 20 年 9 月

香川 晃徳

概要

古典的なコンピュータでは指数的な手間がかかり、現実的に実行が不可能であるアルゴリズムや量子シミュレーションを量子コンピュータは解くことができる。2001 年には、液体 NMR を使って 7qubit の Shor の因数分解アルゴリズムが実現された。しかし、液体 NMR 量子コンピュータには核スピンの偏極率が低いために起こる 2 つの重要な問題がある。1 つは、量子アルゴリズムに必要と考えられているエンタングルメントをもち得ないこと、2 つ目に、擬似的な初期化に指数的リソースを必要することである。そのため、NMR 量子コンピュータでは量子計算の高速性が失われている。

本研究では、核スピンを物理的に初期化しエンタングルメントをもった NMR 量子コンピュータの実現するために分子探索、実験系の構築を行った。現在まで、フリーラジカル中の不対電子スピンを用いて核スピンを高偏極化し固体 NMR 量子計算を行う試みが行われているが、高度な実験技術を必要とするため未だ達成されていない。本論文では、核スピンの初期化を光励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極 (triplet-DNP) によって行う。三重項電子スピンの偏極率は磁場、温度によらないため数百 GHz のマイクロ波装置や極低温装置を初期化実験に必要としない。また近年、triplet-DNP の中でも最も効率的な ICP (Integrated Cross Polarization) 法を用いてナフタレンの ^1H スピン偏極が $70 \pm 7\%$ まで高められており、量子計算への実験技術の応用が期待できる。

まず、ICP による核スピンの初期化と、量子計算の両立できる分子を単結晶作製の観点から探索した。その結果、ナフタレンにペンタセンと $1\text{-}^{13}\text{C}$ ラベルナフタレンをドーブしたサンプルが最も本研究の目的達成に適していることを見い出した。さらに、これまで用いられていた低磁場での初期化実験装置に加えてサンプルシャトルシステムを作製し、高磁場で量子計算が行えるようにした。高磁場で量子計算を行える実験系を構築したことで、同種核スピンの多 qubit 化への道を開いた。高磁場側の量子計算を行う NMR プローブは、強いラジオ波照射、ゴニオメータによる角度調整が行え固体中の核スピンを自在に扱うことができる。

また本論文では、初期化に必要な時間の短縮と偏極率の向上を目指し 2 つの研究を行った。まず、ナノ秒レーザのパルス幅を光学的ディレイラインを用いて 5 ns から 60 ns に

伸ばし、光励起三重項電子スピンの生成効率を約 2.5 倍高めた。この方法を用いれば、三重項電子スピンの量を増やし初期化で得られる核スピンの偏極率を高められる。

次に、ペンタセンをドーブした p-テルフェニルを用いて初期化によって得られる偏極率と実験時間のホスト分子の重水素化率依存性を調べた。その結果、92.5 % 程度に重水素化することで、非重水素化 p-テルフェニルに比べ短時間で高偏極化されることが明らかになった。ホスト分子を部分的に重水素化することで初期化実験時間を短縮し、次の段階である高磁場での量子計算へ円滑に移行できるようになった。さらに、数値シミュレーションと実験値を比較し、ICP による初期化の重要なパラメータであるスピン拡散定数を決定した。ICP の繰り返し周波数依存性から 98.3 % 重水素化 p-テルフェニルのスピン拡散定数が、約 $4.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ であることが分かった。

本論文は、以下のように構成されている。

第 1 章では、本論文の研究背景と研究目的を述べる。

第 2 章では、triplet-DNP の中でも最も効率のよい ICP 法の原理について説明する。これまで、非常によく研究のなされている光励起三重項電子スピンをもつペンタセン分子に焦点を絞って解説する。

第 3 章では、ICP による初期化と量子計算が両立する分子を単結晶作製の観点から考察する。また、単結晶作製のためのゾーンメルト装置、ブリッジマン装置について解説する。

第 4 章では、全ての量子アルゴリズムを実行できる万能な量子ゲートについて述べる。まず、これまで液体 NMR 量子コンピュータで用いらてきた量子ゲートの構成方法について説明する。次に、初期化と量子計算が両立できる分子に適用できる Lee-Goldburg 照射を用いた量子ゲートについて解説する。

第 5 章では、初期化と量子計算が両立できる実験系の構成について述べる。初期化実験装置は、ESR 共振器を中心に解説する。高磁場側では、LG 照射、ゴニオメータによる角度調整のできる三重共鳴 NMR プローブについて説明する。また、低磁場-高磁場間を自由に行き来できるサンプルシャトルシステムについて解説する。さらに、その実験装置の動作確認を行った結果を示す。

第 6 章では、まず三重項分子をドーブした光浸透の理論について説明する。次に、一般的なナノ秒レーザのパルス幅を光学的ディレイラインを用いて実効的に長くすることで、光励起によって生成される三重項電子スピンの向上することを示す。

第 7 章では、ホスト分子を部分的に重水素化することで短時間で高偏極化が図れることを理論的、実験的に明らかにする。また、ICP の重要なパラメータであるスピン拡散定数の決定方法について解説する。

第 8 章で、本論文で述べた研究結果を総括する。

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	NMR 量子コンピュータの現状と課題	2
1.3	核スピンの高偏極化	3
1.4	本研究の目的	4
第 2 章	ICP を用いた triplet-DNP による初期化の原理	7
2.1	はじめに	7
2.2	ICP を用いた triplet-DNP の原理	8
2.2.1	光励起三重項状態電子スピン	8
2.2.2	ICP (Integrated Cross Polarization)	11
2.3	まとめ	16
第 3 章	分子探索と単結晶作製装置	17
3.1	はじめに	17
3.2	初期化と量子計算の両立できる分子	17
3.3	系統的な分子探索	20
3.4	単結晶作製装置	24
3.5	まとめ	25
第 4 章	Lee-Goldburg 照射を用いた量子ゲート	27
4.1	はじめに	27
4.2	液体 NMR 量子コンピュータの量子ゲート	27
4.3	Lee-Goldburg 照射を用いた量子ゲート	29
4.3.1	Lee-Goldburg 照射	29
4.3.2	任意の 1qubit 回転	31
4.3.3	2qubit ゲート	33

4.4	まとめ	34
第 5 章	初期化と量子計算が両立できる実験系の構築	37
5.1	はじめに	37
5.2	ICP を用いた初期化実験装置	38
5.2.1	レーザ	39
5.2.2	磁場掃引	39
5.2.3	マイクロ波共振器	39
5.2.4	サンプルホルダ	42
5.2.5	初期化実験用プローブヘッド	42
5.3	量子計算用三重共鳴 NMR プローブ	47
5.4	実験結果	54
5.4.1	ICP による初期化	54
5.4.2	NMR プローブのゴニオメータの動作確認	57
5.4.3	^2H -二量子デカップリングの効果	58
5.5	まとめ	61
第 6 章	レーザパルス整形による三重項状態への光励起の効率化	63
6.1	はじめに	63
6.2	三重項分子をドーピングした単結晶の光浸透	64
6.3	アプローチ	67
6.4	実験結果	70
6.4.1	三重項状態への光励起の効率化	70
6.4.2	試料厚さ依存性	70
6.5	まとめ	72
第 7 章	部分的重水素化を用いた DNP 効率の最適化	75
7.1	はじめに	75
7.2	サンプル	76
7.3	^1H スピン偏極のビルドアップ	77
7.4	実験結果と考察	78
7.4.1	最終偏極率 P_{final} と実効的ビルドアップレート $B + \frac{1}{T_1}$	78
7.4.2	ビルドアップレート B とスピン-格子緩和時間 T_1	80
7.4.3	スピン拡散係数の決定	81
7.5	まとめ	84

第 8 章 結論	87
謝辞	91
参考文献	93
本研究に関する発表論文等	103

第 1 章

序論

1.1 はじめに

1982 年に Feynman は、量子系をシミュレートするには、通常のコМПユータ (古典コンピュータ) では本質的に困難がありそうであることを指摘し、量子力学に基づく新しいコンピュータが必要であると示唆した [1]。次いで 1985 年には、Deutsch によって量子回路、万能量子ゲートが示され、量子コンピュータという全く新しい概念が生み出された [2]。その後 1990 年代半ばまでに、量子暗号 [3, 4]、Shor の素因数分解、離散対数問題のアルゴリズム [5, 6]、超密度符号化 [7]、量子テレポーテーション [8]、Grover のアルゴリズム [9]、Deutsch-Jozsa のアルゴリズム [10] など様々な量子アルゴリズムが提案された。これらのアルゴリズムは、量子力学の重要な 2 つの特性、“並列性とエンタングルメント”を利用しており、古典的なコンピュータでは成し得ない特徴や計算効率を実現できる。

一方、そのような理論的研究を実現すべく、1990 年代から様々な量子デバイスにおいて活発に実験が行われ始めた [11]。一般的な量子コンピュータを実現するためには、DiVincenzo が与えた 5 つの条件を満たさなければならない [12]。それらは、

- 多量子ビット (qubit) への拡張性があること (#1)
- 状態を初期化できること (#2)
- 量子ゲートに対して十分長いデコヒーレンス時間があること (#3)
- 量子アルゴリズムを構築できる万能な量子ゲートが実行できること (#4)
- qubit の読み出しが行えること (#5)

である。量子コンピュータを実現するには、外部から量子系を操作できることが必要であり、一方でその壊れやすい量子状態を外部から切り離してコヒーレンスを保ちたいという矛盾した要求がある。そのような要求を満たすことができる核磁気共鳴 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) を用いて、2qubit の原始的な量子コンピュータが初めて実現され

た [13, 14, 15]。NMR は、Bloch[16]、Purcell[17] らの核磁気共鳴の検出から半世紀以上に渡る研究の成果によって、核スピンを自在に操ることができる。

次に現在研究の行われている主な物理系に対する DiVincenzo の条件の達成度を表 1.1.1 に示す。この他にも、有名な Kane 型量子コンピュータ [19] などの物理デバイスが提案され、量子コンピュータの実現へ向けて非常に多くの研究がなされている。

表 1.1.1 主な物理系の DiVincenzo criteria の達成度 [18]

	#1	#2	#3	#4	#5
NMR	×	△	△	○	△
イオントラップ	△	○	△	○	○
中性原子	△	○	△	△	△
Cavity QED	△	○	△	△	○
光	△	△	○	△	△
超伝導	△	○	△	△	△

○: 実験的に示されている

△: 理論的に示されているが、実証されていない

×: 理論的にも示されていない

1.2 NMR 量子コンピュータの現状と課題

これまでにいくつかの量子アルゴリズムを実装してきたのは、液体 NMR 量子コンピュータである [20, 21, 22]。液体中の核スピンは、室温でもスピン-スピン緩和時間 (横緩和時間、 T_2) が長く、ラジオ波照射とスピン-スピン結合を使って容易に量子ゲートを組むことができる。しかし、熱平衡状態での偏極率は 10^{-5} (300 K、11.7 T) のオーダーであるため、核スピンは静磁場に対してランダムな方向を向いている。そのため、量子アルゴリズムを実行させる前段階で擬似的な初期化を必要とする。擬似的初期化の方法は、logical labeling 法 [23, 24]、exhaustive averaging 法 [15, 25]、spatial averaging 法 [13] などがあるが、どの方法を用いても量子ビット (qubit) 数に対して指数的な実験回数を必要とし、量子計算の高速性が失われる。実際、Shor のアルゴリズムの実験においても qubit 数に対して指数的な実験回数を必要とした [26]。

また、偏極率が低いことから NMR 量子コンピュータは、量子計算にとって非常に重要なエンタングルメントをもっておらず古典コンピュータの範疇を超えていないという指摘もある [27]。qubit 数に対するエンタングルメントをもつための偏極率の大きさは、

Braunstein らによって与えられている [28]。特に、2qubit の場合が一番厳しく Peres の方法 [29] によると 2 つの核スピンのエンタングルメントをもつには、 ~ 0.41 以上の偏極率が必要である [30]。

そのような背景から NMR を物理的に初期化しようという試みがなされてきた。Xe ガスを使った実験では、核スピンの偏極率を 10 倍大きくし量子計算を実行した [31]。また、パラ水素を用いて偏極率を 0.1 程度まで大きくし、Grover のアルゴリズムの実験が行われた [32]。その後、ついにパラ水素を用いた実験で、偏極率がほぼ 1 の状態が達成された [33, 34, 35]。その結果、液体 NMR でもエンタングルメントをもった量子計算が実現された。ただし、パラ水素の場合、レーザ照射による化学反応を用いるために qubit 数の拡張が難しく 2、3qubit が限界であると考えられる。

一方、固体 NMR は液体 NMR に比べて qubit 数の拡張性があり、また核スピンの高偏極化も可能であることから、数年前から量子計算実験が行われ始めた [36, 37]。固体と液体では、核スピン間のハミルトニアンが異なるために、新しく量子ゲートを構築する必要がある。また、核スピンの高偏極化には高度な実験技術が必要であり、さらに量子計算の実験を組み合わせることは実験的な挑戦となっている。現在までに、固体 NMR 量子コンピュータではエンタングルメントをもった量子計算実験は行われていない。

NMR 量子コンピュータは、本質的に数十、数百 qubit への具体的な提案は示されていない (全シリコン量子コンピュータ [38] など、磁場勾配を使って数百ビットの核スピンを利用できるという理論的な提案がなされている。しかし、最終的な観測方法が異なるために NMR 量子コンピュータに分類するか難しいところである)。それでも、すでに 12qubit の擬似エンタングルメント [39, 40] が作られるなど量子コンピュータの初期段階では、重要なデバイスであることは間違いない。

1.3 核スピンの高偏極化

核スピン $I = \frac{1}{2}$ に磁場をかけるとゼーマン分裂を起こし、磁場と平行な成分 $|+\frac{1}{2}\rangle$ と反平行な成分 $|-\frac{1}{2}\rangle$ の 2 つの固有状態をとる。その時、核スピンの偏極率 P は、

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad (1.3.1)$$

で定義される。ここで N_+ は、 $|+\frac{1}{2}\rangle$ の核スピンの個数、 N_- は、 $|-\frac{1}{2}\rangle$ の核スピンの個数である。全ての核スピンの向きが揃った時に $|P| = 1$ となり、量子コンピュータにとって完全に初期化された状態となる。核スピンは、熱平衡下ではボルツマン分布に従い、

$$N_{\mp} \propto \exp \left[\pm \frac{\gamma \hbar B_0}{2kT} \right] \quad (1.3.2)$$

の割合で分布する [41, 42]。ここで、 γ は磁気回転比、 B_0 、 $\hbar$ 、 k 、 T は、それぞれ静磁場強度、プランク定数、ボルツマン定数、温度を表す。したがって熱平衡下での偏極率 P_{th} は、

$$P_{\text{th}} = \tanh \left[\frac{\gamma \hbar B_0}{2kT} \right] \quad (1.3.3)$$

となる。 ^1H スピンを考えると、室温 300 K で偏極率を ~ 1 にするには、 B_0 は 10^6 T のオーダー必要であり現実的に不可能である。一方、温度を変化させた場合、一般的な 11.7 T の 500 MHz 装置を用いて、数 mK で偏極率は ~ 1 となる。この温度領域も実験で実現するのは非常に難しい。そのため一般的に核スピンの高偏極化は、電子スピンを用いた動的核偏極 (DNP: Dynamic Nuclear Polarization) [41] によって行われる。

電子スピンの磁気回転比は、 ^1H スピンに比べて約 660 倍大きく、数 T の磁場を用いれば、1K 程度で偏極率が ~ 1 となる。電子スピンのもっている高偏極を核スピンの移すメカニズムは、Overhauser 効果 [43, 44]、固体効果 [45, 46, 47]、熱的混合 (thermal mixing) [48, 49, 50] などがある。Cory らのグループは、thermal mixing 法を用いて核スピンを初期化し NMR 量子計算に利用することを考えている [51]。しかし、その方法では NMR で観測したい物質に不対電子をもったフリーラジカルを少量ドーピングするため、量子計算を実行する時点でも不対電子が存在している。その不対電子は大きな緩和源となるため、NMR スペクトルを広げて分解能を下げてしまう可能性がある [52]。

フリーラジカル中の不対電子を用いる方法に対して、光励起三重項電子スピンを用いて核スピンを高偏極化させる triplet-DNP という方法がある [53, 54, 55, 56, 57, 58]。この方法であれば、光励起三重項電子スピンの寿命は限られているため、DNP 後にレーザ照射を止めることで量子計算中に不対電子が存在せずデコヒーレンスの要因とならない。また、光励起三重項状態の電子スピンの分布は温度、磁場の大きさに依らないので、液体ヘリウム温度以下の極低温装置や、数 T の磁場に対する数百 GHz のマイクロ波装置を必要としないという利点がある。このような特徴から量子計算への応用が期待されている [57, 58]。

また、DNP によって核スピンの偏極率を 1 にできなかった場合でも、圧縮アルゴリズム [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65] を使うことで、ある特定の qubit (部分空間) を初期化することが可能であることが示されている。

1.4 本研究の目的

本研究では、上述した背景から光励起三重項電子スピンを用いて核スピンを物理的に初期化した固体 NMR 量子コンピュータの実現を目指した。

研究目的を達成するため、初期化と量子計算実験を両立できる分子探索、実験装置の構

築を行った。単結晶作製の観点から分子探索を行った結果、ナフタレンにペンタセンと $1\text{-}^{13}\text{C}$ ラベルナフタレンをドーピングしたサンプルが最も 2 つの実験を両立させるのに適していることを見出した。さらに多 qubit 化を考慮し、これまで用いられていた低磁場での初期化実験装置に加えてサンプルシャトルシステムを作製し、高磁場で量子計算が行える実験系を構築した。量子計算を行う高磁場側の NMR プローブは、強いラジオ波照射、ゴニオメータによる角度調整が行え固体中の核スピンを自在に操ることができる。

また初期化実験時間の短縮、偏極率の向上を達成するため 2 つの研究を行った。まずナノ秒レーザのパルス幅を光学的ディレイランを用いて 5ns から 60ns に伸ばし、光励起三重項電子スピンの生成効率を約 2.5 倍高めた。その結果、三重項電子スピンの量が増え初期化で得られる核スピンの偏極率も増大する。次に、室温で安定な p-テルフェニルをホスト分子として用いて初期化実験時間と偏極率のホスト分子の重水素化率依存性を調べた。その結果、90 % 程度に重水素化することで非重水素化サンプルに比べ短時間でより高偏極となることが明らかになった。その結果をホスト分子がナフタレンの場合に適用すれば初期化実験時間の短縮が可能となる。ホスト分子を部分的に重水素化することで初期化実験時間を短縮でき、次の段階である高磁場での量子計算へ円滑に移行できる。本研究によってエンタングルメントをもった固体 NMR 量子計算の実現方法を明らかにする。

本論文は、以下のように構成されている。

第 1 章では、本論文の研究背景と研究目的を述べる。

第 2 章では、triplet-DNP の中でも最も効率のよい ICP 法の原理について説明する。これまで、非常によく研究のなされている光励起三重項電子スピンをもつペンタセン分子に焦点を絞って解説する。

第 3 章では、ICP による初期化と量子計算が両立する分子を単結晶作製の観点から考察する。また、単結晶作製のためのゾーンメルト装置、ブリッジマン装置について解説する。

第 4 章では、全ての量子アルゴリズムを実行できる万能な量子ゲートについて述べる。まず、これまで液体 NMR 量子コンピュータで用いらてきた量子ゲートの構成方法について説明する。次に、初期化と量子計算が両立できる分子に適用できる Lee-Goldburg 照射を用いた量子ゲートについて解説する。

第 5 章では、初期化と量子計算が両立できる実験系の構成について述べる。初期化実験装置は、ESR 共振器を中心に解説する。高磁場側では、LG 照射、ゴニオメータによる角度調整のできる三重共鳴 NMR プローブについて説明する。また、低磁場-高磁場間を自由に行き来できるサンプルシャトルシステムについて解説する。さらに、その実験装置の動作確認を行った結果を示す。

第 6 章では、まず三重項分子をドーピングした光浸透の理論について説明する。次に、一般的なナノ秒レーザのパルス幅を光学的ディレイラインを用いて実効的に長くすることで、

光励起によって生成される三重項電子スピンの向上することを示す。

第 7 章では、ホスト分子を部分的に重水素化することで短時間で高偏極化が図れることを、理論的、実験的に明らかにする。また、ICP の重要なパラメータであるスピン拡散定数の決定方法について解説する。

第 8 章で、本論文で述べた研究結果を総括する。

図 1.4 に、本論文の構成を示す。

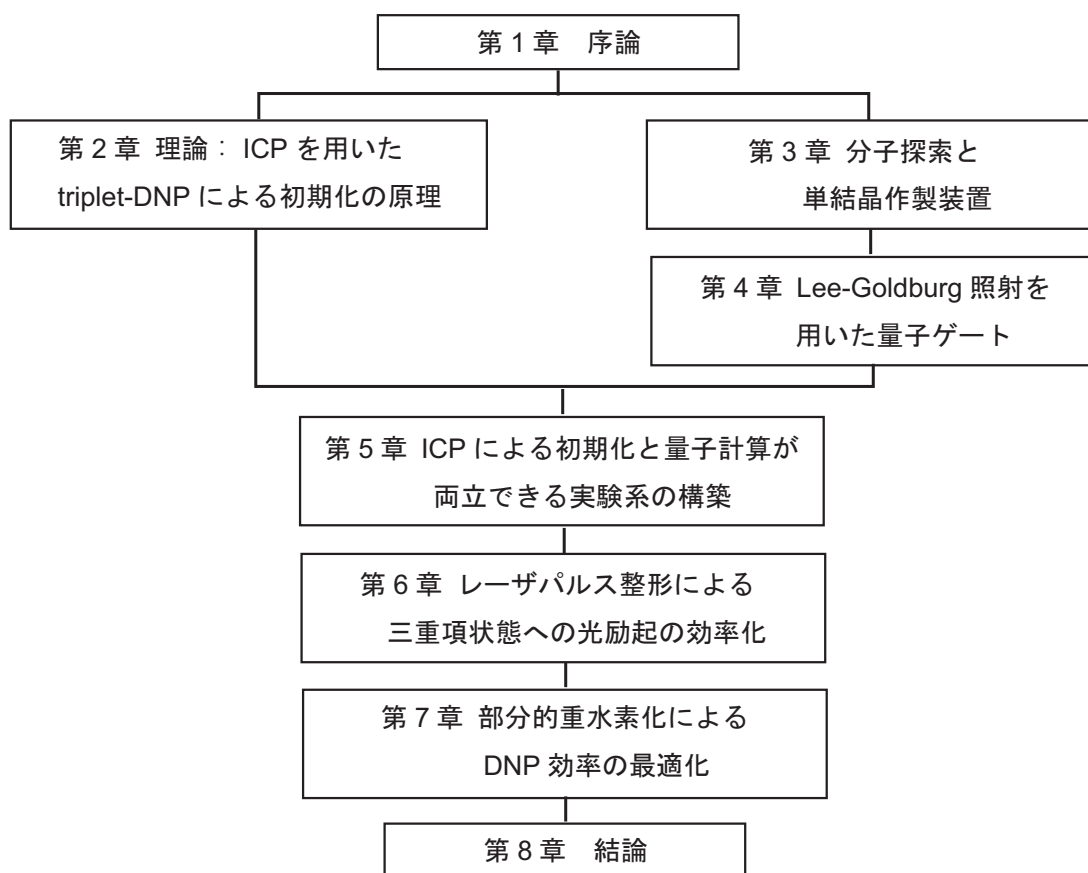


図 1.4.1 本論文の構成

第 2 章

ICP を用いた triplet-DNP による初期化の原理

2.1 はじめに

光励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極 (triplet-DNP) は、紫外線照射したアントラセンを用いて非常に低磁場 (数十 mT) で初めて実現された [66]。その後 1980 年に、Deimling らによって、三重項電子スピンのマイクロ波を照射することで固体効果 (Solid Effect) を起こし DNP が行われた [67]。この頃から、X バンド (~ 9 GHz) 領域の磁場 0.3 T が用いられ始めた。さらに 1988 年に、Henstra によって 2 つの重要なアイディア [53, 54]、

- 回転座標系での電子スピンと実験座標系での核スピンの間で、Hartmann-Hahn マッチング [68] を満たすこと
- 静磁場を断熱的に掃引し、全ての電子スピンを DNP に参加させること

が提案され、ペンタセンをドーブしたナフタレンの ^1H スピン信号が、5500 倍まで高められた [55]。この方法は、元々、Integrated Solid Effect (ISE) と呼ばれていたが、原理的に固体効果を利用していないので、ここでは、Integrated Cross Polarization (ICP) と呼ぶ [58]。2.2 節では、triplet-DNP の中でも最も効率的である ICP 法について詳しく説明する。光励起三重項電子スピンをもつ分子としては、これまで非常に良く研究がなされており、広く利用されているペンタセンに焦点を絞って考える。

2.2 ICP を用いた triplet-DNP の原理

2.2.1 光励起三重項状態電子スピン

図 2.2.1 に、ペンタセン中の電子スピンのエネルギー準位図を示す。レーザによって励起された電子は、基底状態 S_0 から励起一重項状態 S_1 へと遷移する。この時、自然放出、誘導放出等により S_0 のエネルギー準位に戻る電子スピンのみならず、三重項状態 T_n へと遷移する電子スピンの存在する。一重項から三重項への遷移は、項間交差 (ISC: Intersystem Crossing) と呼ばれ、スピン-軌道相互作用によって引き起こされる。また、その確率は、量子収率 (ISC quantum yield) といい、ドープするホスト分子に依存している (6 章参照)。三重項状態 T_n にある電子スピンは、内部転換 (IC: Internal Conversion) により、すぐさま準安定な最低次の三重項状態 T_0 へと遷移する。

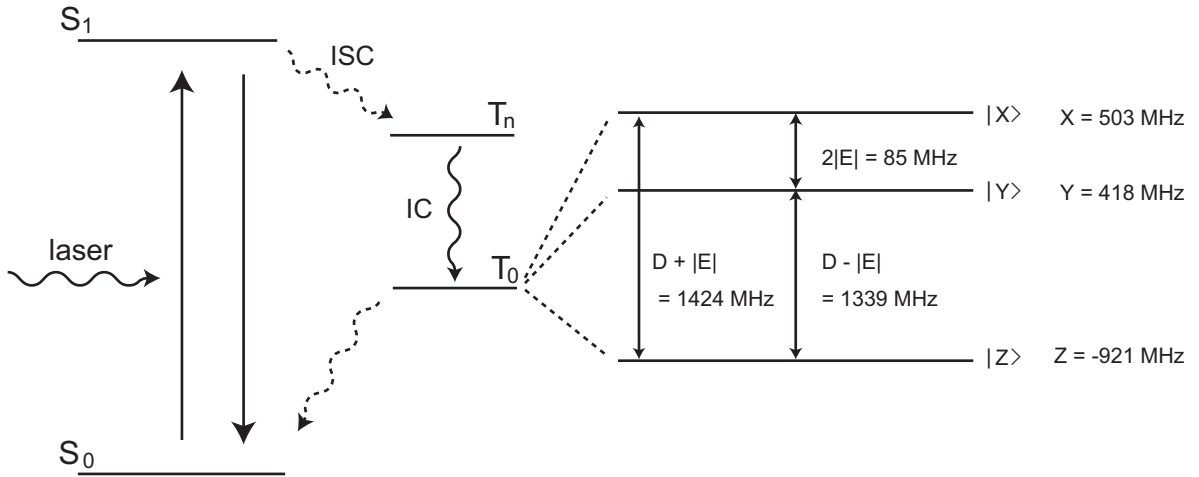


図 2.2.1 ペンタセン中の電子スピンのエネルギー準位図

T_0 は、外部磁場が存在しない場合でも、電子スピン間の双極子相互作用により縮退が解けている (ZFS: Zero Field Splitting)。その三準位 $|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle$ の電子の分布は、0.76、0.16、0.08 と大きく偏っている [69]。ZFS のハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{ZFS}}$ は、

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{ZFS}} &= D \left[S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_X^2 - S_Y^2) \\ &= D \left(S_Z^2 - \frac{2}{3} \right) + E(S_X^2 - S_Y^2)\end{aligned}\quad (2.2.1)$$

と表される。ここで、 D, E は、ZFS パラメータ、 $\mathbf{S}(S=1)$ はスピンオペレータである。また $\mathcal{H}_{\text{ZFS}}$ は、 $\{|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle\}$ とラベルした固有状態で対角化され、それらを S_z の固有

状態 $\{|1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$ を用いて表すと、

$$\begin{aligned} |X\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|-1\rangle - |1\rangle) \\ |Y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}(|-1\rangle + |1\rangle) \\ |Z\rangle &= |0\rangle \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

となる。ZFS パラメータと $\{|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle\}$ の固有値の関係は、

$$D = \frac{1}{2}(X + Y) - Z \quad (2.2.3)$$

$$E = -\frac{1}{2}(X - Y) \quad (2.2.4)$$

である。固有値は、ESR の実験 [74] より得られており、周波数で表すと $(X, Y, Z) = (503 \text{ MHz}, 418 \text{ MHz}, -921 \text{ MHz})$ である。図 2.2.2 に、ペンタセン分子の ZFS テンソルの主軸系を示す。

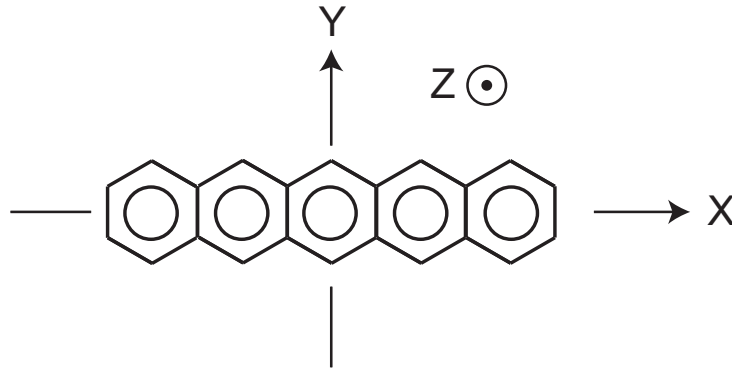


図 2.2.2 ペンタセン中の ZFS テンソルの主軸系

さらに、外部磁場をかけると、電子スピンと磁場のゼーマン相互作用で、エネルギー分裂が大きくなる。電子スピンと磁場 B_0 のハミルトニアン $\mathcal{H}_z$ は、

$$\mathcal{H}_{zS} = g\beta B_0 S_z = \omega_S S_z \quad (2.2.5)$$

で表される。ここで、 β はボーア磁子 ($\sim 2\pi \cdot 14 \text{ GHz} \cdot \text{rad/T}$) であり、 g は、 g ファクター (~ 2) である。外部磁場を、ペンタセンの主軸系の X 軸と平行にかけた時、電子の偏極は最大となる。この時、 $\mathcal{H}_z$ と $\mathcal{H}_{\text{ZFS}}$ の両方の寄与を考えると、 $\{|1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$ の固有値はそれぞれ、

$$\omega_{+1} = \frac{Y + Z}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}(X - Y)^2 + \omega_s^2} \quad (2.2.6)$$

$$\omega_0 = X \quad (2.2.7)$$

$$\omega_{-1} = \frac{Y + Z}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}(X - Y)^2 + \omega_s^2} \quad (2.2.8)$$

となる。外部磁場の大きさに対する固有値 $\{\omega_{+1}, \omega_0, \omega_{-1}\}$ を図 2.2.3 にプロットする。それぞれのエネルギー準位差に相当するマイクロ波を照射することで、電子スピンの遷移が起こる。

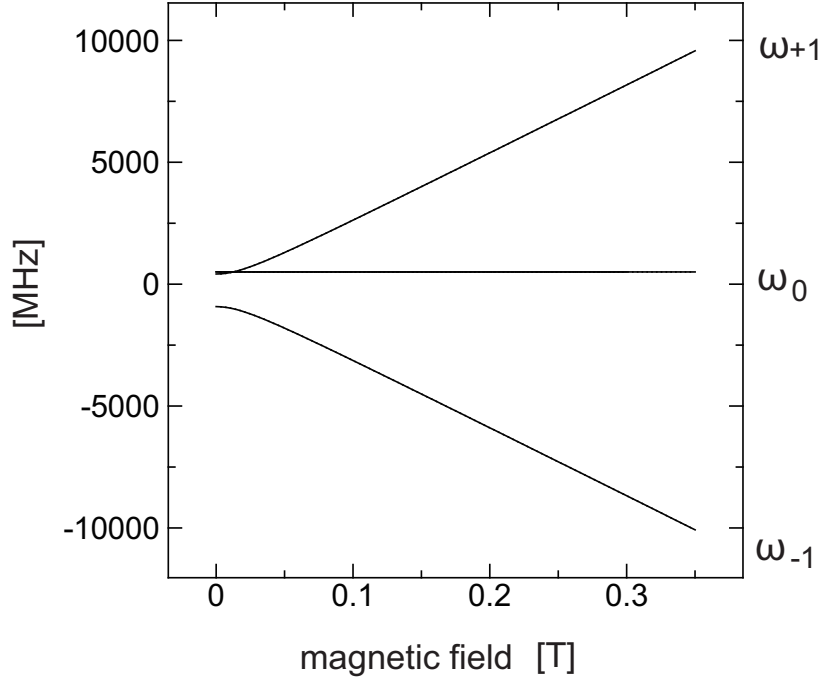


図 2.2.3 外部磁場の大きさに対する固有値 $\{\omega_{+1}, \omega_0, \omega_{-1}\}$

電子スピンは、さらに核スピンの超微細結合 (hyperfine coupling) により不均一広がりをもつ。超微細結合 ($\mathcal{H}_{\text{HY}}$) は、等方的なフェルミ接触相互作用 ($\mathcal{H}_{\text{HY}}^{\text{iso}}$) と、非等方的な双極子相互作用 ($\mathcal{H}_{\text{HY}}^{\text{aniso}}$) からなる。電子スピンは、ペンタセン中の炭素原子にスピン密度 [70, 71, 72] と呼ばれる確率で生成されている。その確率は、炭素原子それぞれで異なっており、ペンタセンのスピン密度は T.-S. Lin らによって求められている [73]。等方的な超微細結合は、分子中の k 番目 (ペンタセンでは $k = 1 \sim 14$) の炭素に結合した最近接の水素と k 番目の炭素の対電子スピンとの相互作用であり、

$$\mathcal{H}_{\text{HY}}^{\text{iso}} = \sum_k Q_k I_Z^k S_Z^k \quad (2.2.9)$$

$$Q_k = \rho_k \gamma_e B_C \quad (2.2.10)$$

で表される。ここで I_Z 、 S_Z は、それぞれ ^1H スピン、電子スピンのスピンオペレータである。 ρ_k は、 k 番目の炭素原子でのスピン密度であり、 B_C は経験的に得られる値で約 -2.3 mT である。一方、非等方的な超微細結合は、 ^1H スピンと電子スピンの双極子結合

のハミルトニアンで次のように表される。

$$\mathcal{H}_{\text{HF}}^{\text{aniso}} = \sum_{j,k} d_{jk} \left[\mathbf{I}^j \cdot \mathbf{S}^k - 3 \frac{(\mathbf{I}^j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{S}^k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right] \quad (2.2.11)$$

$$d_{jk} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_H \gamma_e \hbar}{r_{jk}^3} \quad (2.2.12)$$

ここで、 γ_H 、 $\mathbf{r}_{jk}$ 、 μ_0 は、それぞれ ^1H スピンの磁気回転比、 j 番目の ^1H スピンと k 番目の ^{13}C スピンの核間ベクトル、真空中の透磁率を表している。このような ^1H スピンとの結合によって電子スピン共鳴スペクトルは、いくつもの個々のスピンパケットが重なり数十 MHz に広がっている。

2.2.2 ICP (Integrated Cross Polarization)

ICP は、固体 NMR で広く用いられている交差分極 (CP : Cross Polarization)[42, 75, 76] の原理に基づいている。交差分極は、天然存在比の小さい ^{13}C や ^{15}N などの核スピンの感度を、天然存在比がほぼ 100% の ^1H スピンを用いて上げる方法である。理論的な感度の上昇は、それぞれの磁気回転比の比で決まる。例えば ^1H スピンと ^{13}C スピンに CP 法を用いれば、 ^{13}C スピンの感度は 4 倍向上する。また、S/N 比向上のための自由誘導減衰シグナル (FID : Free Induction Decay signal) の積算間隔も、 ^{13}C スピンに比べてスピン-格子緩和時間が短い ^1H スピンにあわせれば良いので実験時間の節約にもなる。この CP 法は、Hartmann-Hahn マッチング [68] に基づいている。Hartmann-Hahn マッチングとは、2 つの異種核にオンレゾナンスのラジオ波を照射した時、

$$\gamma_I B_1^I = \gamma_S B_1^S \quad (2.2.13)$$

を満たすことである。ここで、 γ_I 、 γ_S は I スピン、S スピンの磁気回転比を表し、 B_1^I 、 B_1^S はそれぞれの核スピンへ照射したラジオ波の強度である。これは、オフレゾナンスにラジオ波を照射したときにも適用でき、例えば、S スピンの共鳴周波数から $\Delta\omega$ ずれたところにラジオ波を照射した場合、

$$\gamma_I B_1^I = \sqrt{(\gamma_S B_1^S)^2 + \Delta\omega^2} \quad (2.2.14)$$

を満たすことで偏極移動が起こる。ここで、重要なことは、2 つの核スピンのそれぞれの回転座標系で眺めたときに、回転座標系でのゼーマン分裂が等しいということである。

ICP では、この交差分極を利用するが、決定的に違うことは、電子スピンは回転座標系、核スピンは実験室座標系で考えることである。 ^1H スピンを 0.3 T 程度の磁場の中に入れると 13 MHz 程度のラーモア周波数で回転している。一方、電子スピンは、X バンドの周波数で 9 GHz 程度で回転している。核同士の交差分極とは異なり、ICP では電子ス

ピンにのみ振動磁場を与える。一般的な固体 NMR プローブで作り出せる $\gamma_H B_1$ の強さは 100 kHz 程度である。これに対して、電子スピンは ^1H スピンに比べ約 660 倍も磁気回転比が大きいため、10 MHz オーダーの強さの照射が可能である。よって、回転座標系での電子スピンのゼーマン分裂の強さは、実験室座標系での核スピンのゼーマン分裂のエネルギーに合わせることができる。この時、ICP での Hartmann-Hahn マッチング条件は、

$$\gamma_e B_1 = \gamma_H B_0 \quad (2.2.15)$$

となる。ここで、 γ_e, γ_H は、電子スピン、核スピンの磁気回転比を表し、 B_1, B_0 は、マイクロ波の強度、外部磁場の強度である。このような条件を満たした時、電子スピンと ^1H スピンの超微細結合によるハミルトニアンがフリップフロップ項をもち電子スピンの高偏極が ^1H スピンへ移される。

Sec. 2.2.1 で述べたように、電子スピン共鳴は、核スピンとの超微細結合によって不均一に数十 MHz 広がっている。そのため、個々のスピンパケットが感じる有効磁場はそれぞれ異なっており、マイクロ波を電子スピンに照射しても Hartmann-Hahn マッチングを満たす電子スピンの数が限られている。この問題は、Henstra[55] の静磁場を掃引するというアイディアにより改善された (マイクロ波の周波数を掃引しても原理的には変わらない。しかし、マイクロ波共振器の使用できる周波数範囲の方が、共鳴の広がりより狭いため実際的ではない)。ICP の場合も、核同士の偏極移動と同様に、オフレゾナンスに照射してもよく、

$$\gamma_H B_0 = \sqrt{(\gamma_e B_1)^2 + \Delta\omega^2} = \omega_e \quad (2.2.16)$$

を満たせばよい。ここで、磁場掃引による ^1H スピン側の B_0 ずれは、無視できる程小さい。図 2.2.4 に、電子スピン共鳴周波数より低い磁場からオンレゾナンスを通過して、共鳴周波数より高い磁場まで掃引した場合を示す (掃引方向は、逆でも良い)。この磁場掃引によって、全ての電子スピンパケットが DNP に参加できるため効率が上がる。ただし、磁場掃引は断熱的にゆっくりと変化させなければならない。断熱的に変化させることで、電子スピンパケットは、回転座標系の有効磁場方向にロックされ効率的に偏極が ^1H スピンへと受け渡される。断熱条件は、

$$\gamma_e \frac{dB_0}{dt} \ll \frac{\omega_e^2}{\sin \alpha(t)} \quad (2.2.17)$$

である [41]。ここで $\alpha(t)$ は、静磁場と有効磁場のなす角である。断熱条件は、共鳴点で最も厳しく

$$\gamma_e \frac{dB_0}{dt} \ll \gamma_e^2 B_1^2 \quad (2.2.18)$$

となる。

これらの操作をすることで、ペンタセン中の電子スピンから、主にペンタセンの ^1H スピンへ偏極が移る。さらに、その偏極はスピン拡散 [79] により周りのホスト分子中の ^1H スピンへ移っていく。三重項状態の寿命は、核スピンのスピン-格子緩和時間に比べて圧倒的に短いので、基底状態に戻った電子スピンを再度励起して、三重項状態に遷移させてやれば、何度も偏極移動が行える。ホスト分子にドーブできるペンタセンの量からと光励起の行える繰り返し周波数から考えると、試料全体を偏極させるにはかなりの時間が必要である。そのため、一般的に ICP はある程度低温にしてホスト分子のスピン-格子緩和時間を長くしたほうが最終的に得られる偏極率が高くなる。Iinuma らは、Henstra の行った実験を液体窒素温度下で行い、飛躍的に偏極率を向上させた [56]。

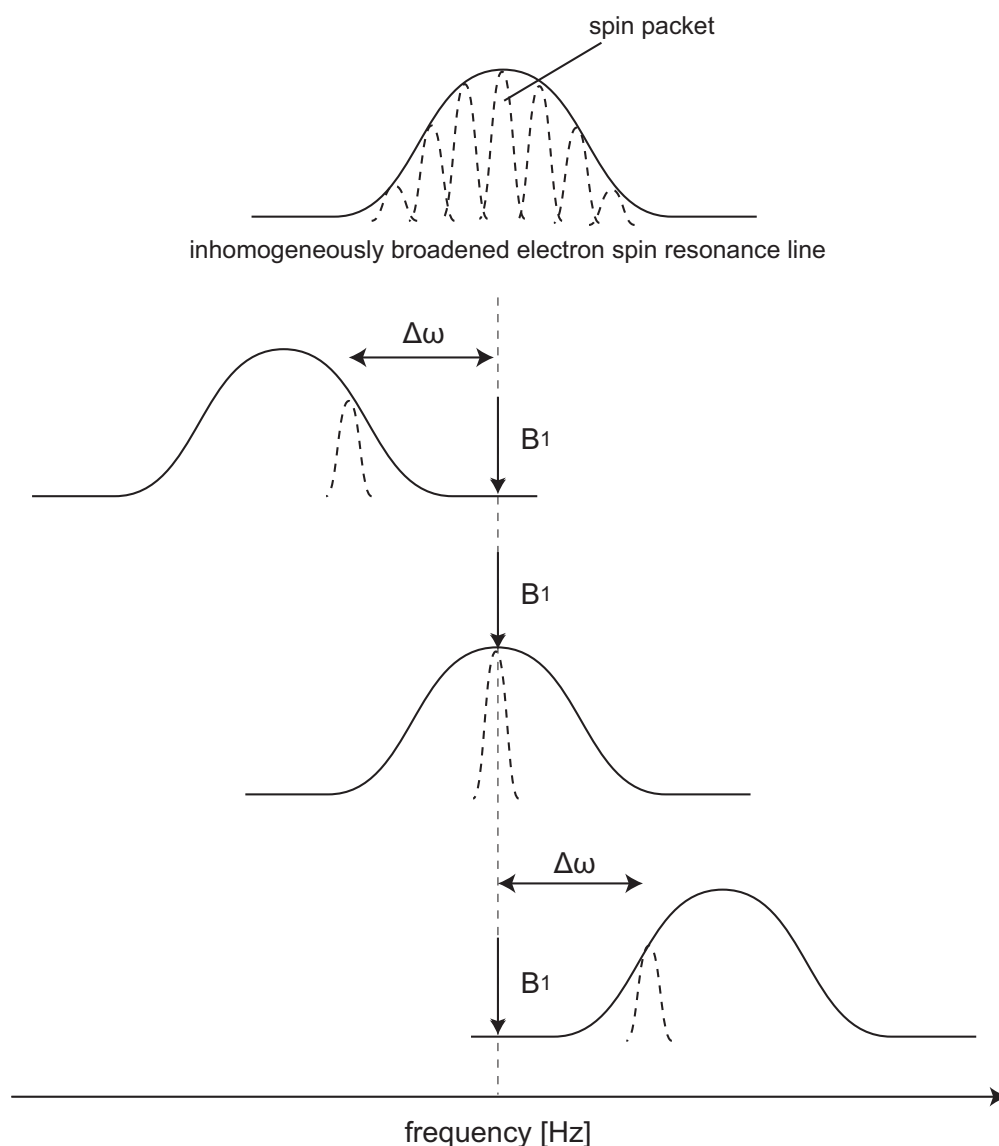


図 2.2.4 不均一広がりをもった電子スピン共鳴の磁場掃引

以上の説明は、定性的であるが擬似スピン 1/2 形式 (fictitious spin 1/2 formalism)[77] を用いれば、電子スピンと核スピンのハミルトニアンにフリップフロップ項があり偏極移動が起こることが示せる [78]。磁場掃引を掃引幅 B_S で τ_S 間行う場合、磁場 B_0 の時間変化は、

$$B_0(t) = B_0 \pm \frac{B_S}{\tau_S} \left(t - \frac{\tau_S}{2} \right) \quad (2.2.19)$$

となる。そのような磁場中での系全体のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ZI}} + \mathcal{H}_{\text{ZS}} + \mathcal{H}_{\text{ZFS}} + \mathcal{H}_{\text{HF}}^{\text{iso}} + \mathcal{H}_{\text{HF}}^{\text{aniso}} + \mathcal{H}_{\text{MW}} + \mathcal{H}_{\text{D}}^{\text{II}} \quad (2.2.20)$$

であり、それぞれ、 $\mathcal{H}_{\text{ZI}}$ 、 $\mathcal{H}_{\text{ZS}}$ は ^1H スピン、電子スピンのゼーマン項、 $\mathcal{H}_{\text{ZFS}}$ は電子スピンのゼロ磁場分裂のハミルトニアン、 $\mathcal{H}_{\text{HF}}^{\text{iso}}$ 、 $\mathcal{H}_{\text{HF}}^{\text{aniso}}$ は等方的、非等方的な超微細結合、 $\mathcal{H}_{\text{MW}}$ は電子スピンに照射したマイクロ波のハミルトニアン、 $\mathcal{H}_{\text{D}}^{\text{II}}$ は ^1H スピン間の双極子結合のハミルトニアンである。ここで、 $\mathcal{H}_{\text{D}}^{\text{II}}$ は磁場掃引中のユニタリ発展への寄与が小さいので無視することができる。周波数 ω に強度 ω_1 のマイクロ波を照射した時、電子スピンを回転座標系、核スピンを実験室系で考えた系全体のハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_R = & -\omega_I(t) \sum_j I_Z^j - [\omega_S(t) - \omega] S_Z + \omega_{\text{ZFS}} \left[S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \\ & + \sum_{j,k} \left[(Q_{jk} + A_{jk}) I_Z^j + (C_{jk} I_+^j + C_{jk}^* I_-^j) \right] S_Z + \omega_1 S_X \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

$$\omega_S(t) = \gamma_S B_0(t) \quad (2.2.22)$$

$$\omega_I(s) = \gamma_I B_0(t) \quad (2.2.23)$$

$$\omega_{\text{ZFS}} = \frac{1}{2} D + \frac{3}{2} E \quad (2.2.24)$$

$$Q_{jk} = \delta_{jk} \rho_k \gamma_S B_C \quad (2.2.25)$$

$$A_{jk} = \rho_k d_{jk} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) \quad (2.2.26)$$

$$C_{jk} = -\frac{3}{2} \rho_k d_{jk} \sin \theta_{jk} \cos \theta_{jk} e^{-i\phi_{jk}} \quad (2.2.27)$$

となる。ただし、ペンタセンの長軸は偏極率が一番高くなる X 軸と平行であるとしてゼロ磁場分裂のハミルトニアンの大きさを決定した。系全体のハミルトニアンを擬似スピン 1/2 オペレータ、

$$S_X^{r-s} = \frac{1}{2} (|r\rangle\langle s| + |s\rangle\langle r|) \quad (2.2.28)$$

$$S_Y^{r-s} = -\frac{i}{2} (|r\rangle\langle s| - |s\rangle\langle r|) \quad (2.2.29)$$

$$S_Z^{r-s} = \frac{1}{2} (|r\rangle\langle r| - |s\rangle\langle s|) \quad (2.2.30)$$

で表すことにする。ここで $r, s = 1, 2, 3$ である。これらを用いるとスピンオペレータ S_X 、 S_Y 、 S_Z は、以下の式で表される。

$$S_X = \sqrt{2}(S_X^{1-2} + S_X^{2-3}) \quad (2.2.31)$$

$$S_Y = \sqrt{2}(S_Y^{1-2} + S_Y^{2-3}) \quad (2.2.32)$$

$$S_Z = 2(S_Z^{1-2} + S_Z^{2-3}) = 2S_Z^{1-3} \quad (2.2.33)$$

これを式 2.2.21 に代入すると、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_R = & 2(\omega_S(t) - \omega)S_Z^{1-3} + \frac{2}{3}\omega_{ZFS}(S_Z^{1-2} - S_Z^{2-3}) + \sqrt{2}\omega_1(S_X^{1-2} + S_X^{2-3}) \\ & + 2 \sum_{j,k} \left[(Q_{jk} + A_{jk})I_Z^j + (C_{jk}I_+^j + C_{jk}^*I_-^j) \right] S_Z^{1-3} + \omega_I(t) \sum_j I_Z^j \end{aligned} \quad (2.2.34)$$

となる。 $\omega \sim \omega_S(t) + \omega_{ZFS}$ にマイクロ波を照射した場合、エネルギー準位 2-3 の遷移を無視することができる。また、 $S_Z^{1-3} + S_Z^{2-3}$ の項は、他の全ての項と交換可能であるから、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_R = & \Delta\omega(t)S_Z^{1-2} + \sqrt{2}\omega_1S_X^{1-2} \\ & + 2 \sum_{j,k} \left[(Q_{jk} + A_{jk})I_Z^j + (C_{jk}I_+^j + C_{jk}^*I_-^j) \right] S_Z^{1-3} + \omega_I \sum_j I_Z^j \end{aligned} \quad (2.2.35)$$

$$\Delta\omega(t) = \omega_S(t) + \omega_{ZFS} - \omega \quad (2.2.36)$$

となる。静磁場は断熱的にゆっくりと掃引されているので、電子スピンは静磁場の方向にロックされていると考えてよい。マイクロ波と静磁場の作る有効磁場の方向に量子化軸 Z を取り直した座標系を考える。その座標系は、 Y 軸に対して角度 $\alpha(t)$ 傾いている。角度 $\alpha(t)$ は、

$$\alpha(t) = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{2}\omega_1}{\Delta\omega(t)} \right] \quad (2.2.37)$$

で表される。この傾いた座標系に移してやると $\mathcal{H}_R$ は、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{TR} = & \exp[i\alpha(t)S_Y^{1-2}]\mathcal{H}_R \exp[-i\alpha(t)S_Y^{1-2}] \\ = & \omega_e S_Z^{1-2} + \omega_I \sum_j I_Z^j \\ & + 2 \sum_{j,k} (Q_{jk} + A_{jk})I_Z^j \left[S_Z^{1-3} + \frac{1}{2}(-1 + \cos \alpha)S_Z^{1-2} - \frac{1}{2}\sin \alpha S_X^{1-2} \right] \\ & + 2 \sum_{j,k} (C_{jk} + C_{jk}^*)I_Z^j \left[S_Z^{1-3} + \frac{1}{2}(-1 + \cos \alpha)S_Z^{1-2} - \frac{1}{2}\sin \alpha S_X^{1-2} \right] \end{aligned} \quad (2.2.38)$$

となる。ここでさらに $(\omega_e S_Z^{1-2} + \omega_I \sum_j I_Z^j)$ のゼーマン項で相互作用表示した座標に移ると、

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_{\text{TR}} = & 2 \sum_{j,k} (Q_{jk} + A_{jk}) I_Z^k S_Z^{1-3} - (1 - \cos \alpha) \sum_{j,k} (Q_{jk} + A_{jk}) I_Z^j S_Z^{1-2} \\ & - \frac{1}{2} \sin \alpha \sum_{j,k} (C_{jk} \exp(i\Delta(t)t) I_+^j S_-^{1-2} + C_{jk}^* \exp(-i\Delta(t)t) I_-^j S_+^{1-2}) \end{aligned} \quad (2.2.39)$$

$$\Delta(t) = \omega_I(t) - \omega_e(t) \quad (2.2.40)$$

となる。ただし、振動部分は時間発展に寄与しないものとして省略している。 $\Delta(t) = 0$ がまさに Hartmann-Hahn マッチング条件であり、このような強度にマイクロ波を照射した場合、フリップフロップ項をもつことがわかる。この超微細結合によるフリップフロップのハミルトニアンによって電子スピンの高偏極が ^1H スピンへ受け渡される。同様に $\omega \sim \omega_S(t) - \omega_{\text{ZFS}}$ の場合でも、

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_{\text{TR}} = & 2 \sum_{j,k} (Q_{jk} + A_{jk}) I_Z^k S_Z^{1-3} - (1 - \cos \alpha) \sum_{j,k} (Q_{jk} + A_{jk}) I_Z^j S_Z^{2-3} \\ & - \frac{1}{2} \sin \alpha \sum_{j,k} (C_{jk} \exp(i\Delta(t)t) I_+^j S_-^{2-3} + C_{jk}^* \exp(-i\Delta(t)t) I_-^j S_+^{2-3}) \end{aligned} \quad (2.2.41)$$

となる。

2.3 まとめ

第2章では、ICP を用いた triplet-DNP の原理について解説した。その原理から、ICP を実行するのに必要なハードウェアは、

- レーザ
- マイクロ波装置
- 磁場掃引装置
- 低温装置
- ゴニオメータ
- NMR 分光計

である。5章でこれらの装置について詳しく説明する。

第 3 章

分子探索と単結晶作製装置

3.1 はじめに

ICP による核スピンの初期化が行える分子は、現在まであまり知られていない。また、それらの分子は対象性がよく量子計算には適していない。そのため、初期化と量子計算が両立できる分子探索を行わなければならない。ここでは、その 2 つの実験が両立できる分子について考察し 2qubit 系が形成できる 1- ^{13}C ラベルナフタレンを提案する。また量子化学計算ソフト Gaussian03 による多 qubit 化を目指した系統的な分子探索法について述べる。最後に単結晶作製装置について解説する。

3.2 初期化と量子計算の両立できる分子

これまで ICP による高偏極化の実験は、ナフタレンあるいは p-テルフェニルにペンタセンをドーブしたサンプルでのみ行われている。ナフタレン、p-テルフェニルにドーブしたペンタセンの三重項電子スピンの偏極率は ~ 0.73 と高く、また三重項状態から基底状態への減衰時間などのパラメータも ICP を実行するのに適している。得られるホスト分子の ^1H スピン偏極は、スピン-格子緩和時間が長いほど三重項電子スピンのもっている偏極率に近づけられる。そのためサンプルは、多結晶に比べてスピン-格子緩和時間の長い単結晶を用いた方がより高く偏極率を上げることができる [80]。

ペンタセン以外にも光励起三重項電子スピンをもっている分子は、芳香族など数多く知られているが、その偏極率まで実験で求められているものは少ない。そこで光励起三重項電子スピンをもった分子は、現在まで数々のパラメータが実験で求められているペンタセンを利用することにする。結晶は高偏極が得られ、NMR スペクトルの分解能のよい単結晶を用いる。

次に、図 3.2.1 に初期化と量子計算を両立できる結晶のタイプについて考察する。タイ

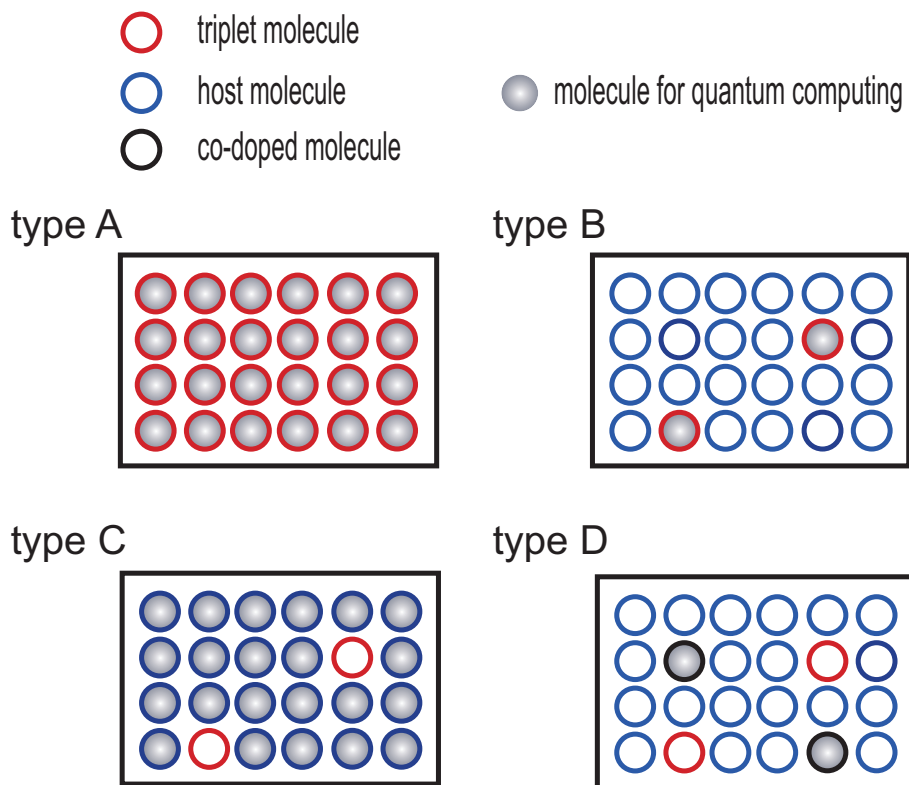


図 3.2.1 初期化と量子計算を両立できる結晶のタイプ

タイプ A は光励起三重項電子スピンをもつ分子のみで単結晶を作製し、その分子自身で量子計算を行うものである。このような場合、電子スピンの密度が濃すぎるために電子スピン間での相互作用が強くなり、そもそも ICP を用いた triplet-DNP が可能かどうかという問題が出てきてしまう。タイプ B は、ホスト分子にドーピングした光励起三重項電子スピンをもつ分子で量子計算をするという方法である。実際これは対象となるものが異なるが、ナフタレン等にドーピングしたペンタセン中の光励起三重項電子スピンと核スピンの ENDOR (Electron-Nuclear Double Resonance) を用いて量子計算を行うという提案もある [81]。我々は、タイプ C、D での量子コンピュータの実現を目指した。タイプ D については系統的な分子探索法が必要であり、Sec. 3.3 で述べる。

タイプ C を考えた場合、ペンタセンを用いるのでホスト分子の候補は、三重項電子スピンの偏極率が高いナフタレンあるいは p-テルフェニルの 2 つが考えられる。室温から液体窒素温度の範囲では、ナフタレンのスピンの緩和時間は p-テルフェニルに比べかなり長いので、ナフタレンは p-テルフェニルより偏極率を高められる [57]。よってホスト分子としてナフタレンを用いることにした。

しかし、ナフタレン分子は対称性が良いので量子計算を行うには不向きである。そこで、ナフタレン分子の炭素を選択的に ^{13}C スピンにラベルし、特定の核スピンのみを量

子計算に利用することを提案する。量子計算の実現性が高い分子として、市販されている 1- ^{13}C ラベルナフタレンを考えている (図 3.2.2)。その分子中のスピン $1/2$ である ^{13}C スピンと最近接の ^1H スピンで 2qubit 系を形成することができる。ホスト分子を部分的に重水素化したサンプルでは ^1H スピン偏極のビルドアップが速くなること (7 章参照) から、重水素化ナフタレンに、ペンタセンと 1- ^{13}C ラベルナフタレンをドーピングしたサンプルが 2 つの実験を両立させるのに適している。

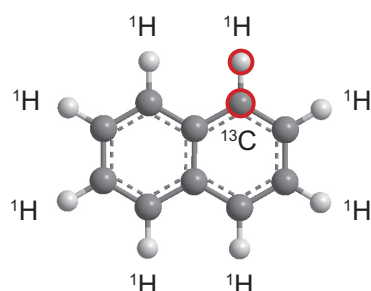


図 3.2.2 1- ^{13}C ラベルナフタレン

1- ^{13}C ラベルナフタレンで量子計算を実行する場合、qubit となる ^1H スピンは、周りの量子計算に関与しない ^1H スピンによってデコヒーレンスを引き起こされてしまう。最近接以外を全て重水素化し、 ^2H -二量子デカップリングでデコヒーレンスを除去すればより量子ゲートを構成しやすい。しかし、 ^1H スピンと ^{13}C スピンの数が同程度になると ICP 後に ^1H スピンの偏極率がエンタングルメント閾値より低くなる可能性がある。強い ^1H スピン間の双極子相互作用を抑制するため、我々の研究室では同核双極子相互作用を除去することができる Lee-Goldburg (LG) 照射を用いた量子ゲート [82] を提案しており 1- ^{13}C ラベルナフタレンを用いても量子ゲートを構成することができる。LG 照射を用いた量子ゲートについては 4 章で解説する。

非常に高価で手に入れることが困難であるが、例えば、図 3.2.3 のようにさらに選択的に ^{13}C スピンにラベルを行えば 3qubit 系を形成させることも可能である。

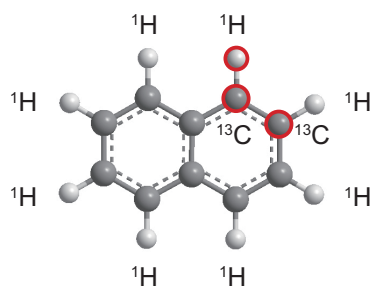


図 3.2.3 1, 2- ^{13}C ラベルナフタレン

3.3 系統的な分子探索

多 qubit 化を考えるとナフタレン分子より量子計算に適した構造をもつ分子をドーピングするタイプ D で単結晶を作製する必要がある。ドーピングする分子に必要な条件は、

- ペンタセンと共にナフタレンにドーピングできること
- 化学シフトが大きく離れていること
- 核スピン間の双極子結合が大きいこと

の3点である。同核種を使って多 qubit 化を図った場合、それぞれの核スピンの共鳴周波数差が大きいほど量子計算を実行しやすいので化学シフトが大きく異なっている方がよい。また 2qubit ゲート時間は、核スピン間の双極子定数の大きさで決定されるので、双極子定数は大きいほど量子計算を実行しやすい。

単結晶作製後に、それぞれのサンプルで化学シフト、双極子定数を実験的に調べるには膨大な時間が必要である。またラベルサンプルは非常に高価なのでドーピングする分子を絞り込まなければならない。そこで、まず化学シフトテンソルを量子化学計算ソフト Gaussian03[83] から得ることにした。シミュレーションによって得られた化学シフトテンソルから共鳴周波数の外部磁場に対する角度依存性を計算することができる。固体中の核スピンのスピン-スピン緩和時間はせいぜい数 msec であり、量子計算はその時間内に実行しなければならないことから核スピンを qubit として利用できる条件を、

- 化学シフトによる共鳴周波数の差が 3 kHz 以上あること

とした。そのような共鳴周波数をもつ角度が存在しない分子については単結晶作製を行う必要がないので時間、コストを大幅に削減できる。同様な理由から 2qubit ゲートについても qubit として利用できる条件を、

- 双極子結合の大きさが 1 kHz 以上あること

とした。この条件を加えたことでさらに利用できる分子を絞り込むことができる。図 3.3.1 に系統的に分子探索を行うフローチャートを示す。

さらに、ナフタレンへのドーピングのしやすさを考えると、ナフタレンの誘導物あるいは六員環構造をもった分子が適している。例えば Gaussian03 のシミュレーション結果 [84] から、 ^{13}C スピンと ^{15}N スピンに選択的ラベルした 2-fluoroquinoxaline (図 3.3.2) は量子計算に適した化学シフト、双極子定数を持ち 5qubit 系を形成できる可能性がある。Gaussian03 で求めた化学シフトテンソルの値を利用して求めた 2-fluoroquinoxaline の化学シフトの角度依存性を例として図 3.3.3、図 3.3.4 に示す (ただし、分子の回転軸は、

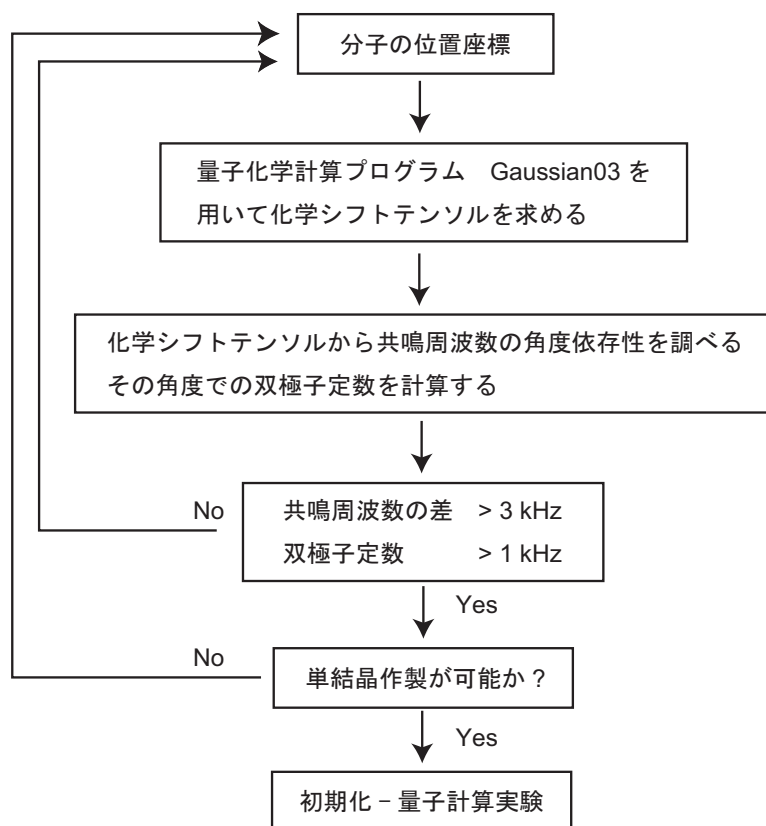


図 3.3.1 系統的な分子探索フローチャート

図 3.3.5 のように定義している)。また、この角度での双極子定数の大きさは、それぞれ F-C1、F-C2、C1-N2、C1-C2、C2-N1 スピン間で、10.9 kHz、1.5 kHz、1.5 kHz、1.04 kHz、1.31 kHz であり、要求した条件を満たしている。最近接間以外は、距離の 3 乗で双極子定数が小さくなるので利用することが難しい。このような量子計算に利用可能な分子探索を行った後、ナフタレンにドーピングし単結晶を作製できれば ICP を用いた方法でも多 qubit の実験を行うことが期待できる。

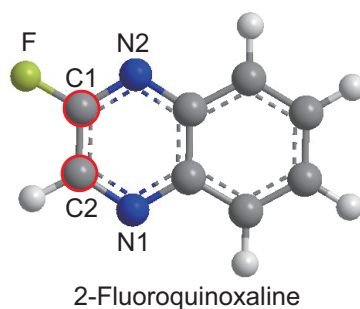


図 3.3.2 2-fluoroquinoxaline

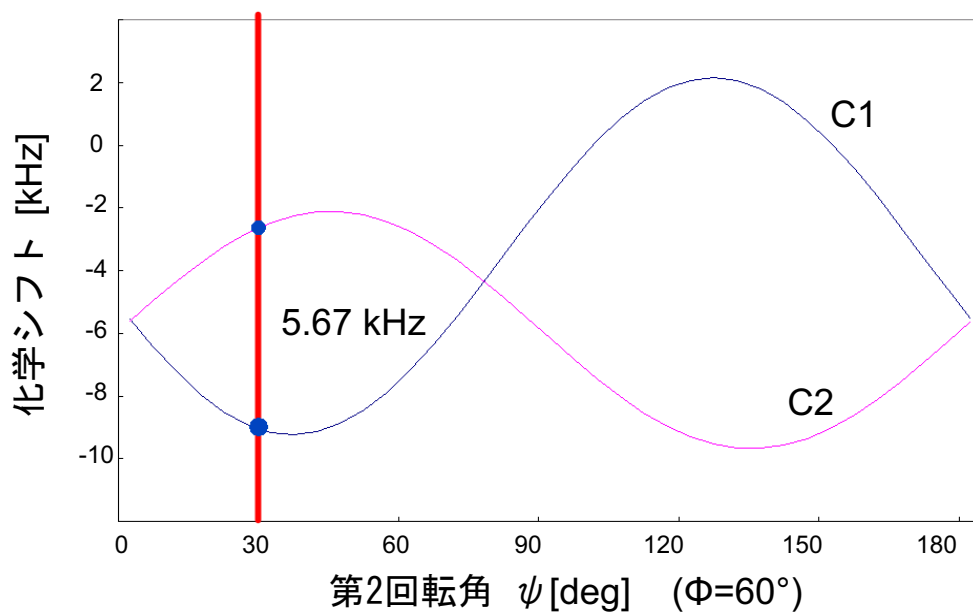


図 3.3.3 2-fluoroquinoxaline の ^{13}C スピンの化学シフトの第 2 回転角 ψ に対する角度依存性 (第 1 回転角 $\phi = 60^\circ$)。

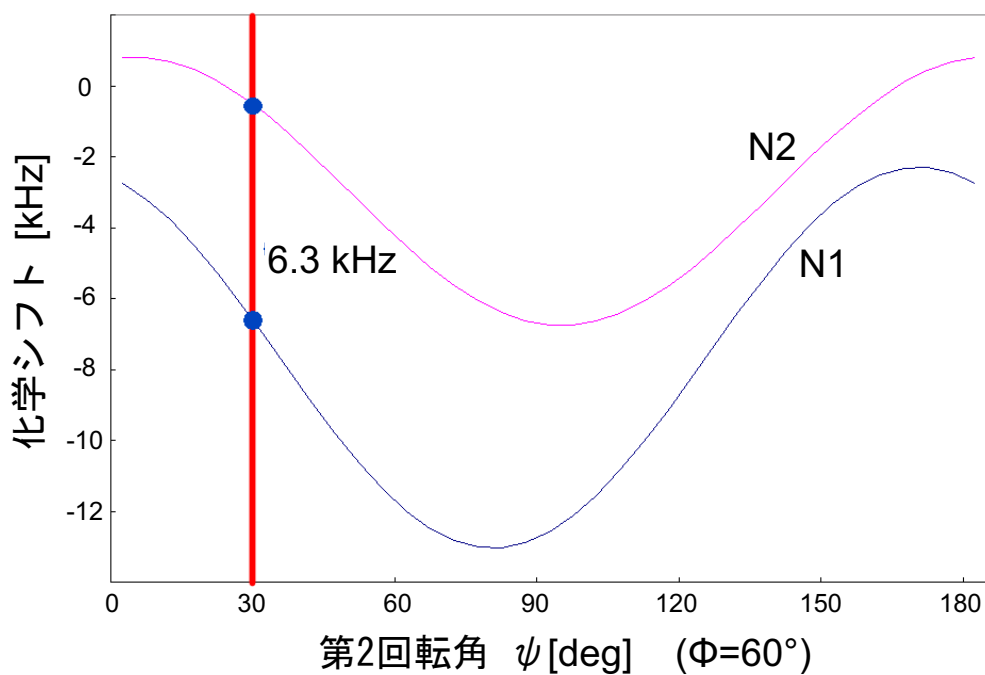


図 3.3.4 2-fluoroquinoxaline の ^{15}N スピンの化学シフトの第 2 回転角 ψ に対する角度依存性 (第 1 回転角 $\phi = 60^\circ$)。

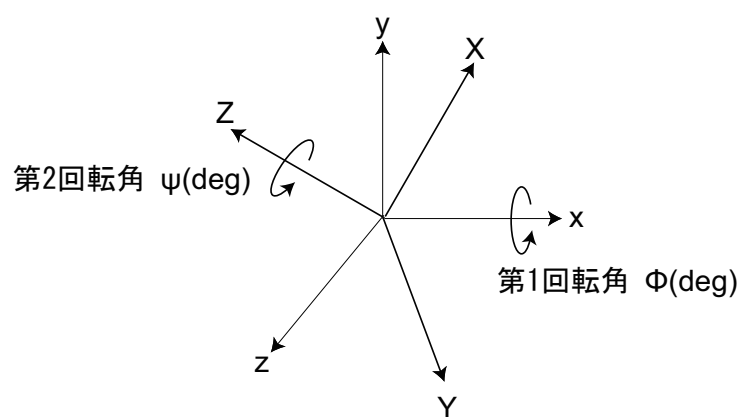


図 3.3.5 分子の回転軸

3.4 単結晶作製装置

市販のナフタレンあるいは p-テルフェニルには 1~2% の不純物が混入しており、その量はドーピングできるペンタセンに比べはるかに多い。そのため、ゾーンメルト法を使って試料を精製し不純物を除去する必要がある。ゾーンメルト法では、試料の融点より数℃高めに設定したヒーター部で 2 cm 程度の幅で試料を溶かし、この融液部分を数 cm/hour の速度で移動させる。このとき、偏析係数 (固相中の不純物濃度と融液相中の不純物濃度の比) が 1 より小さい不純物は融液相に多量に含まれていて、試料の中を溶融帯の移動方向にしごき出される。1 より大きいものはその反対方向に集まり、1 に近い値のものはゾーンメルト法では完全に取り除くことはできない。ヒーターは、融液部分がつながらないように 5 cm 程度の間隔で配置する (図 3.4.1)。我々の実験ではヒーターを 12 個とりつけ、2 cm/hour で結晶をステップングモーターで引き上げる。これを 4 回繰り返し、全部で 48 回通過させた。

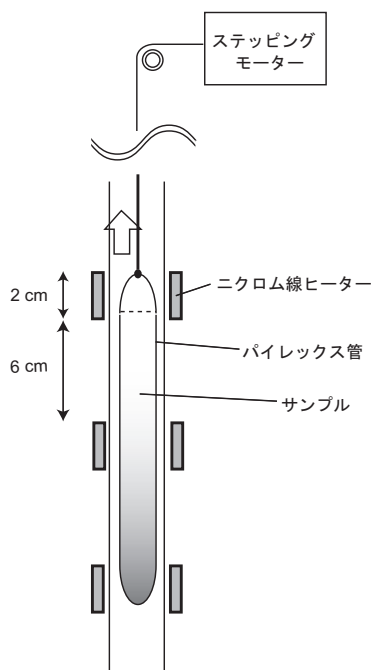


図 3.4.1 サンプル精製のためのゾーンメルト装置

ゾーンメルト法で試料を精製した後、ブリッジマン法を用いて単結晶を作製した。ペンタセンの量を正確に測定するために、ペンタセンのドーピング量は 1 mg 以上となるようホスト分子の量を決めている。ペンタセンとホスト分子を単結晶成長しやすい外径 10 mm 以下のパイレックス管に入れ真空状態で封じ切る。パイレックス管の下部は、先を細く 2~3 cm 引き伸ばす。先端は、重りが取り付けられるように細工してある (図 3.4.2)。このよ

うなテーパーがあることで、単結晶種子が作られやすくなっている。ナフタレン、p-テルフェニルは融点あまり高くないので、電気炉を使用する必要はなく、シリコンラバーヒーターで加熱して温度を調整する程度で十分である。径 50 mm のパイレックス管に、シリコンオイルとグリセリンの2つの混ざらない液体を入れる。シリコンオイルを融点より高い温度に設定して試料を下降させると、加熱していないグリセリン部に入ると先端部からゆっくり単結晶化が始まる。試料の移動速度は、0.3 mm/hour に設定し単結晶を作製した。

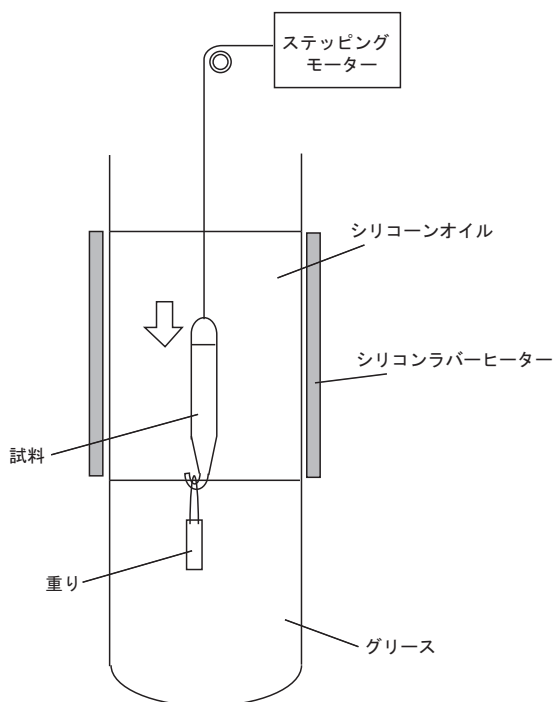


図 3.4.2 単結晶作製のためのブリッジマン装置

3.5 まとめ

単結晶作製の観点から考察し、ICP を用いた初期化と量子計算が両立できる分子として 1- ^{13}C ラベルナフタレンを見い出した。量子計算は、スピン 1/2 にラベルした ^{13}C スピンとその最近接の ^1H で 2qubit 系を形成できる。また、多 qubit 化を考え Gaussian03 を利用し系統的に分子探索を行う方法を示した。最後に、単結晶成長用に作製したゾーンメルト装置、ブリッジマン装置について解説した。

第 4 章

Lee-Goldburg 照射を用いた量子ゲート

4.1 はじめに

全ての古典アルゴリズムが NAND ゲートで構成できるように、全ての量子アルゴリズムを実行できる万能な量子ゲート (ex. 任意の 1qubit 回転と CNOT ゲート) がある [86, 87]。まずこれまで用いられてきた液体 NMR 量子コンピュータの万能な量子ゲートの構成方法について説明する。次に、初期化と量子計算の両立できる $1\text{-}^{13}\text{C}$ ラベルナフタレンに適用できる LG 照射を用いた量子ゲート [82] の理論について解説する。

4.2 液体 NMR 量子コンピュータの量子ゲート

磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ をもつ 1 個の原子核が外部磁場 $\mathbf{B}$ におかれた場合、 $\boldsymbol{\mu}$ と $\mathbf{B}$ との相互作用エネルギーは古典論では $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ で与えられる。また磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ は、無次元のスピン演算子 $\mathbf{I}$ を用いて $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$ で定義される。ここで γ は磁気回転比、 $\hbar$ はプランク定数である。したがって核スピンのハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \\ &= \gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}\end{aligned}\tag{4.2.1}$$

で与えられる。核スピンを z 軸方向の静磁場 B_0 中に入れ、 $x-y$ 平面で強度 B_1 、角周波数 ω_{rf} 、位相 ϕ のラジオ波を照射したとするとハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \hbar \omega_0 I_z + \hbar \omega_1 [\cos(\omega_{\text{rf}} t + \phi) I_x + \sin(\omega_{\text{rf}} t + \phi) I_y]\tag{4.2.2}$$

となる。ここでは、 $\omega_0 = \gamma B_0$ 、 $\omega_1 = \gamma B_1$ とした。さらに、 ω_{rf} の速度で回っている回転座標系に移ると、

$$\mathcal{H}^{\text{rot}} = \hbar(\omega_0 - \omega_{\text{rf}})I_z + \hbar\omega_1 [\cos \phi I_x + \sin \phi I_y] \quad (4.2.3)$$

となる。 $\omega_0 = \omega_{\text{rf}}$ を満たす周波数にラジオ波照射したとき、第 1 項が消える。例えば、 $\phi = 0$ の x 軸からラジオ波を照射した時、

$$\mathcal{H}^{\text{rot}} = \hbar\omega_1 I_x \quad (4.2.4)$$

となり、核スピンは x 軸まわりに回転する。同様に y 軸まわりの回転もでき、これらを組み合わせることで、任意の 1qubit 回転が可能である [89]。

次に、2qubit 量子ゲートについて説明する。共鳴周波数の異なる 2 つの核スピン (スピン i とスピン j) はスピン-スピン結合 J で結びついており、一般に液体 NMR では、

$$\mathcal{H}_J = 2\pi J I_{zi} I_{zj} \quad (4.2.5)$$

で表される。このハミルトニアンを用いることで、2qubit の量子ゲートとして制御位相回転ゲート C を構成できる。 $\frac{1}{2J}$ 間での $\mathcal{H}_J$ のユニタリ発展 $U_C(\frac{1}{2J})$ は、

$$U_C(\frac{1}{2J}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.2.6)$$

となる。図 4.2.1 のように、 C ゲートと 1qubit ゲートを組み合わせることで CNOT ゲートを構成することができる (CNOT の構成法は、この組み合わせ一通りではない)。CNOT ゲートをユニタリ行列で表すと、

$$U_{\text{CNOT}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2.7)$$

であり、制御ビットが $|1\rangle$ の時、標的ビットの状態が反転する。このように液体 NMR では容易に万能な量子ゲートを構成することができる。

3qubit 以上の系では、不必要な発展を抑える π パルスを用いたデカップリングのテクニックが用いられる [90, 91]。また qubit を増やすにつれて、核種の数に限られているため必然的に同種核を用いなければならず、Bloch-Siegert 効果 [92, 93, 94] を補正して量子ゲートを構成する必要がある [95]。近年、より複雑な系を扱う場合、照射パルスの強度と照射時間をパラメータとしてあらわにユニタリーゲートの最適解を求める方法もある (ただし、この方法は、最適解を求めるのに qubit 数に対して指数的な手間を要する)[36, 40, 96, 97]。

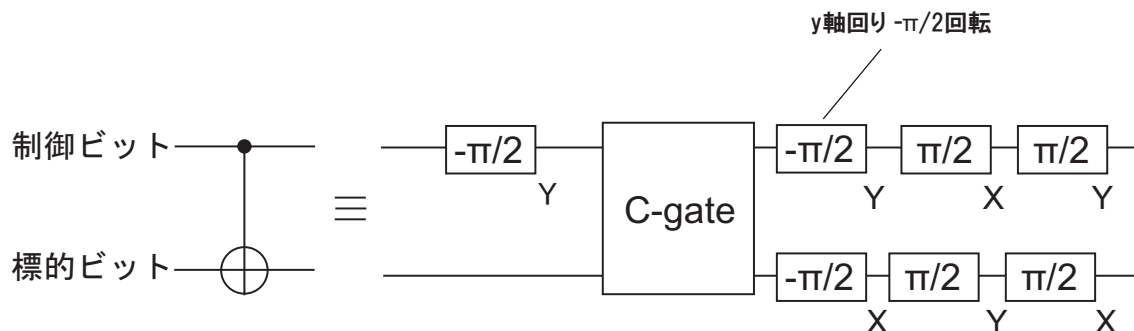


図 4.2.1 CNOT ゲート

4.3 Lee-Goldburg 照射を用いた量子ゲート

3 章で、初期化と量子計算を両立できる分子として 1- ^{13}C ラベルナフタレンを用いることを提案した。qubit として用いる ^{13}C スピンの最近接の ^1H スピンは、周りの ^1H スピンによってデコヒーレンスが引き起こされるため、新たな量子ゲートの構成方法を考えなければならない。そこで、 ^1H スピン間の同核双極子相互作用を除去できる固体 NMR の手法である LG 照射 [85] を利用することを提案する。この節では、まず LG 照射の原理について述べ、我々の研究室で提案した LG 照射を用いた量子ゲートの構成方法について説明する。

4.3.1 Lee-Goldburg 照射

マジックアングルスピニング (MAS : Magic Angle Spinning) 法 [98, 99] が、実空間で、静磁場に対してマジック角 ($\theta_m = \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) = 54.7^\circ$) に傾けたサンプルを高速回転し双極子相互作用を消去するのに対して、LG 照射 [85] は、スピン空間で回転座標系における有効磁場を、静磁場に対してマジック角に傾けることによって双極子相互作用を消去する方法である。

全て同じ共鳴周波数 ω_0 をもった、多くのスピンの、双極子相互作用で結合している系を考える。このようなスピン系に強度 ω_1 のラジオ波を照射したときの回転座標系でのハミルトニアン $\mathcal{H}^R$ は、

$$\mathcal{H}^R = \Delta\omega I_z + \omega_1 I_x + \sum_{i>j} \frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) (3I_{zi} I_{zj} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) \quad (4.3.1)$$

となる。ここで、 $\Delta\omega(=\omega_0-\omega)$ は共鳴周波数からのずれであり、 γ は磁気回転比、 θ_{ij} は、 i スピンと j スピンの核間ベクトルと静磁場の成す角度である。 I_{zj} が j スピンのパ

ウリ行列の z 行列とすると、 $I_z = \sum_j I_{zj}$ であり、全てのスピンの和で表されているものとする。

この時、回転座標系での核スピンは、静磁場の方向 z 軸から角度 α 傾いた有効磁場を感じている (図 4.3.1)。ここで有効磁場のハミルトニアンの大きさ $\omega_{\text{eff}} = \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}$ が、局所場である双極子相互作用より十分大きい場合、スピンを有効磁場の方向で量子化するのが適当である。

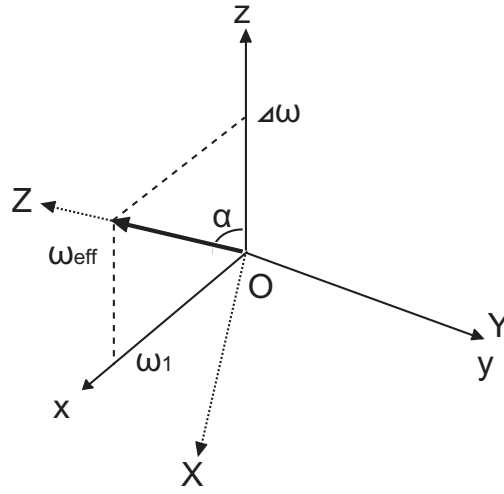


図 4.3.1 有効磁場

座標系 $\{x, y, z\}$ と、新しい座標系 $\{X, Y, Z\}$ との関係は、

$$I_Z = I_z \cos \alpha + I_x \sin \alpha \quad (4.3.2)$$

$$I_X = I_x \cos \alpha - I_z \sin \alpha \quad (4.3.3)$$

$$I_Y = I_y \quad (4.3.4)$$

である。それぞれ逆変換した

$$I_z = I_Z \cos \alpha - I_X \sin \alpha \quad (4.3.5)$$

$$I_x = I_X \cos \alpha + I_Z \sin \alpha \quad (4.3.6)$$

$$I_y = I_Y \quad (4.3.7)$$

を、式 4.3.1 に代入すると、

$$\mathcal{H}^{TR} = \omega_{\text{eff}} I_Z + \sum_{M=-2}^{+2} \lambda_M(\alpha) \mathcal{H}_M^{TR} \quad (4.3.8)$$

となる。ただし、

$$\mathcal{H}_0^{TR} = \sum_{i>j} B_{ij}(3I_{Zi}I_{Zj} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) \quad (4.3.9)$$

$$\mathcal{H}_{+1}^{TR} = \sum_{i>j} B_{ij}(I_{+i}I_{Zj} + I_{Zi}I_{+j}) \quad (4.3.10)$$

$$\mathcal{H}_{+2}^{TR} = \sum_{i>j} B_{ij}(I_{+i}I_{+j}) \quad (4.3.11)$$

$$\mathcal{H}_{-1}^{TR} = (\mathcal{H}_{+1}^{TR})^\dagger \quad (4.3.12)$$

$$\mathcal{H}_{-2}^{TR} = (\mathcal{H}_{+2}^{TR})^\dagger \quad (4.3.13)$$

および

$$\lambda_0(\alpha) = \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1) \quad (4.3.14)$$

$$\lambda_{\pm 1}(\alpha) = -\frac{1}{2}\sin\alpha\cos\alpha \quad (4.3.15)$$

$$\lambda_{\pm 2}(\alpha) = -\frac{1}{4}\sin^2\alpha \quad (4.3.16)$$

である。ここで、 $B_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar}{r_{ij}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{ij})$ は、双極子定数である。そもそも新しく取り直した軸での有効磁場の大きさは、双極子相互作用などの局所場より十分大きいとしたので、永年項近似 (Secular Averaging) すると I_Z と交換可能な $\mathcal{H}_0^{TR}$ 以外の項を落とすことができる。よって最終的に、

$$\mathcal{H}^{TR} = \omega_{\text{eff}} I_Z + \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1) \sum_{i>j} B_{ij}(3I_{Zi}I_{Zj} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) \quad (4.3.17)$$

となる。元の座標系との大きな違いは、双極子相互作用に係数 $\frac{3\cos^2\alpha - 1}{2}$ がついていることである。角度 α は、照射するラジオ波の強度と共鳴周波数によって決まるので、好きな値に調整することができる。ここで、

$$\cos^2\alpha = \frac{1}{3} \quad (4.3.18)$$

を満たすように選んでやると、事実上、双極子項を取り除くことができる。このような照射を LG 照射と呼ぶ。

4.3.2 任意の 1qubit 回転

^{13}C スピンは、液体 NMR と同様に容易に 1qubit の任意の回転が可能である。ここでは、任意の位相の LG 照射下でも同核双極子相互作用が消えるという事実に着目し、 ^1H

スピンの任意の 1qubit 回転の実現方法を提案する。図 4.3.2 に示す LG 円錐上ならどこに有効磁場を作っても同核双極子相互作用は消えている。位相 ϕ の LG 照射下での回転座標系における I スピン系のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}^R = \Delta\omega I_z + \omega_1(I_x \cos \phi + I_y \sin \phi) \quad (4.3.19)$$

となる。次に、図 4.3.3 に示す LG 円錐上にある直行した 3 軸 ζ, ξ, η を新たな軸とする新

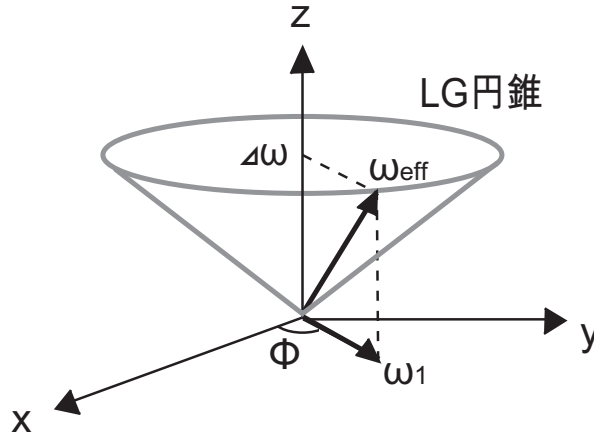


図 4.3.2 LG 円錐

しい座標を導入する。これは、 y 軸周りに 54.7° 回転した後、新しくできた Z 軸周りに 135° 回転することで実現できる。元の座標 $\{x, y, z\}$ から $\{X, Y, Z\}$ を経た $\{\zeta, \xi, \eta\}$ への変換は、

$$\begin{cases} I_x = I_X \cos 54.7^\circ + I_Z \sin 54.7^\circ \\ I_y = I_Y \\ I_z = I_Z \cos 54.7^\circ - I_X \sin 54.7^\circ \end{cases} \quad (4.3.20)$$

$$\begin{cases} I_X = I_\xi \cos 135^\circ - I_\eta \sin 135^\circ \\ I_Y = I_\eta \cos 135^\circ + I_\xi \sin 135^\circ \\ I_Z = I_\zeta \end{cases} \quad (4.3.21)$$

で表される。この変換を施すとハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{new} = \omega_{\text{eff}} & \left\{ \left(\frac{2}{3} \cos \phi + \frac{1}{3} \right) I_\zeta + \left(-\frac{1}{3} \cos \phi + \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \phi + \frac{1}{3} \right) I_\xi \right. \\ & \left. + \left(-\frac{1}{3} \cos \phi - \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \phi + \frac{1}{3} \right) I_\eta \right\} \end{aligned} \quad (4.3.22)$$

と書き表される。よって、

$$\mathcal{H}^{new} = \begin{cases} \omega_{\text{eff}} I_\zeta & (\phi = 0^\circ) \\ \omega_{\text{eff}} I_\xi & (\phi = 120^\circ) \\ \omega_{\text{eff}} I_\eta & (\phi = -120^\circ) \end{cases} \quad (4.3.23)$$

となり、位相が 0° 、 120° 、 -120° の LG 照射で、それぞれ ζ 、 ξ 、 η 軸回りの回転操作が可能となることが分かる。直交 3 軸回りの回転操作が可能であるので、任意の 1qubit 回転の量子ゲートを実行することができる。

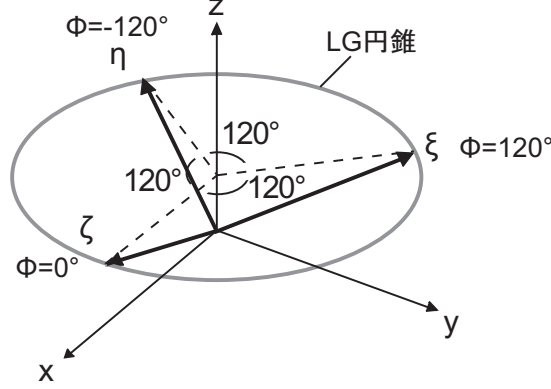


図 4.3.3 ζ 、 ξ 、 η の座標系

4.3.3 2qubit ゲート

2qubit ゲートは、 ^1H スピンと ^{13}C スピンの異なった共鳴周波数をもった双極子結合の LGCP (Lee-Goldburg Cross Polarization[100]) 中の時間発展を利用する。回転座標系の I スピンと S スピン間の双極子ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{IS}^R = B_{IS} I_z S_z \quad (4.3.24)$$

と書ける。ここで、 $B_{IS} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{IS}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{IS})$ である。ここに、 I スピンに強度 ω_{1I} のオフレゾナンスの LG 照射、 S スピンには、強度 ω_{1S} のオンレゾナンス照射を行う。この時、 I スピンの LG 照射の有効磁場と S スピンの照射が $\omega_{\text{eff}} = \omega_{1S}$ を満たす強度で照射する。それぞれの有効磁場を Z 軸とする傾いた二重回転座標系に移り、その Z 軸で相互作用表示をすると、 I - S スピンの双極子ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{IS}^{DTR} = \mathcal{H}_{\text{secular}} + \mathcal{H}_{\text{nonsecular}} \quad (4.3.25)$$

$$= \frac{B_{IS}}{4} \sin 54.7^\circ (I_+ S_- + I_- S_+) + \mathcal{H}_{\text{nonsecular}} \quad (4.3.26)$$

となる。照射磁場が十分強く、有効磁場が I - S スピン間の双極子相互作用よりも大きい場合、非永年項 $\mathcal{H}_{\text{nonsecular}}$ 項が消え、結局

$$\mathcal{H}_{IS}^{DTR} = d_{IS} (I_+ S_- + I_- S_+) \quad (4.3.27)$$

となる。ここで、 $d_{IS} = \frac{B_{IS}}{4} \sin 54.7^\circ$ とした。

式 4.3.27 の異核双極子相互作用のハミルトニアンはフリップフロップ形と呼ばれ、このハミルトニアンによる 2qubit ゲートの作成方法は広く知られている [101]。時間 $\tau = \frac{\pi}{d_{IS}}$ のユニタリ時間発展は、

$$U_{\text{iSWAP}} = \exp(i\mathcal{H}_{IS}^{DTR}\tau) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.3.28)$$

となり、iSWAP ゲートと呼ばれる。iSWAP ゲートから CNOT ゲートを構成できるので、任意の 1qubit 回転と組合すことで万能な量子ゲートが作れる。このように、LG 照射を用いれば $1\text{-}^{13}\text{C}$ ラベルナフタレンのような分子でも、任意の量子ゲートが実現できる。

CNOT ゲートを構成するには、2 回の iSWAP ゲートが必要である。一方、CNS ゲートは 1 回の iSWAP ゲートで構成することができる (図 4.3.4)。一般的な量子アルゴリズムは CNOT ゲートを用いて書かれているが、現実の量子系では qubit 間の相互作用は、フリップフロップ形で表されることが多いので、量子アルゴリズム自体を CNOT ゲートから CNS ゲートに書き換えたほうが良い [101]。

$$U_{\text{CNS}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.3.29)$$

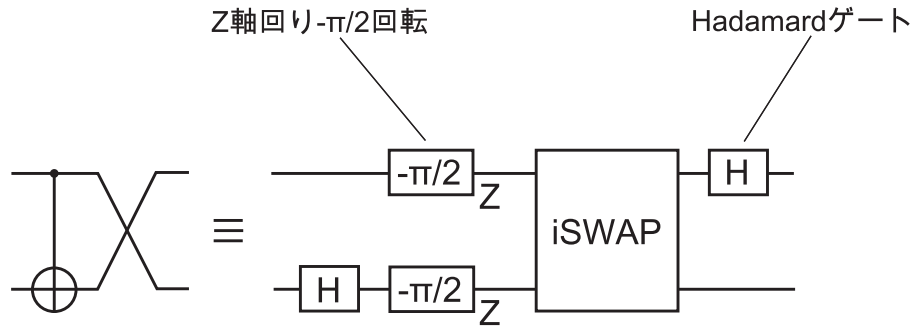


図 4.3.4 CNS ゲート

4.4 まとめ

まず液体 NMR 量子コンピュータでの万能な量子ゲートの構成方法について述べた。次に、同核双極子相互作用を抑制することのできる LG 照射の原理について説明した。その LG 照射を用いることで、初期化と量子計算の両立できる $1\text{-}^{13}\text{C}$ ラベルナフタレンで 2qubit の量子計算が可能となる。LG 照射を用いた量子ゲートを実現するには、 ^1H スピ

ンの作る局所磁場に対して十分強いラジオ波照射が行える NMR プローブが必要である。ナフタレンの場合、 ^1H - ^1H 双極子相互作用の大きさは核間距離からおよそ 7 kHz であるので 100 kHz 程度のラジオ波照射が望まれる。

第 5 章

初期化と量子計算が両立できる実験系の構築

5.1 はじめに

NMR 量子コンピュータの多 qubit 化を考えた場合、どうしても同種核スピンを利用する必要がある。同核での qubit の個別の操作は、化学シフトと呼ばれる局所的な磁場による共鳴周波数の違いが必要である。また単結晶などの固体を扱う場合、その化学シフトが静磁場との角度に依存する。例えば、単結晶中に分子が 2 つのサイトに入りうる場合、この 2 つのサイトどちらの分子の核スピンを操作するか選択する必要があり、結晶の角度を変えることでこれが実現できる。周波数差が大きいほうが、個々の qubit のアドレッシングが容易であり、化学シフトによる共鳴周波数の差は静磁場の大きさに比例するため量子計算には高磁場が求められる。一方、光励起三重項状態は静磁場の大きさに依存していないため、0.3 T 程度の低磁場で実験を行う。これは、X バンド領域のマイクロ波装置が入手しやすく、かつ高磁場では Hartmann-Hahn マッチングを満たすことが困難なためである。磁場掃引の断熱条件は、 ^1H スピンのラーモア周波数が大きい程満たされやすいため、X バンドより低い周波数での実験も適していない。したがって、2 つの実験を両立させるために、低磁場で ICP による初期化を行い高磁場にサンプルをシャトルして量子計算を実行できる装置開発をする必要がある (図 5.1.1)。5 章では、2~4 章までに解説した理論に基づいて構築した実験系について解説する。これまで用いられてきた低磁場での ICP を行える初期化実験装置に加えてサンプルを移動できるシステム作製し、高磁場で量子計算実験が行える NMR プローブを作製した。NMR プローブはソレノイド型のサンプルコイルを使用することで、LG 照射を用いた量子ゲートが行える強いラジオ波照射、ゴニオメータによるサンプルの角度調整を実現した。

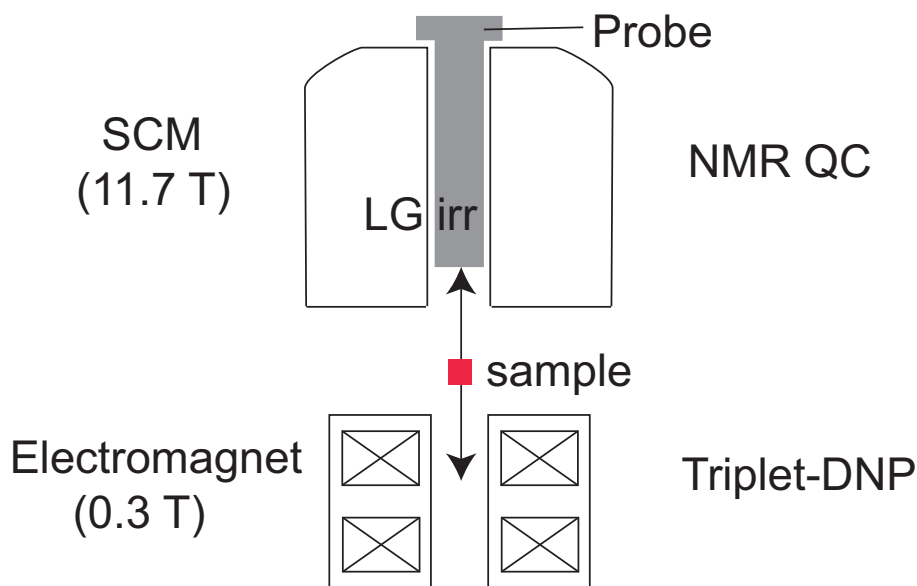


図 5.1.1 実験の全体図。低磁場で ICP を用いて核スピンを初期化し、高磁場にサンプルをシャトルして量子計算を実行する。

5.2 ICP を用いた初期化実験装置

2 章で説明した ICP を行うシーケンスを図 5.2.1 に示す。まず、三重項状態へ遷移させるためにペンタセンをレーザーで励起する。その直後に、Hartmann-Hahn マッチングを満たす強度のマイクロ波を照射する。それと同時に、磁場掃引を行い全ての電子スピンを ICP に利用する。

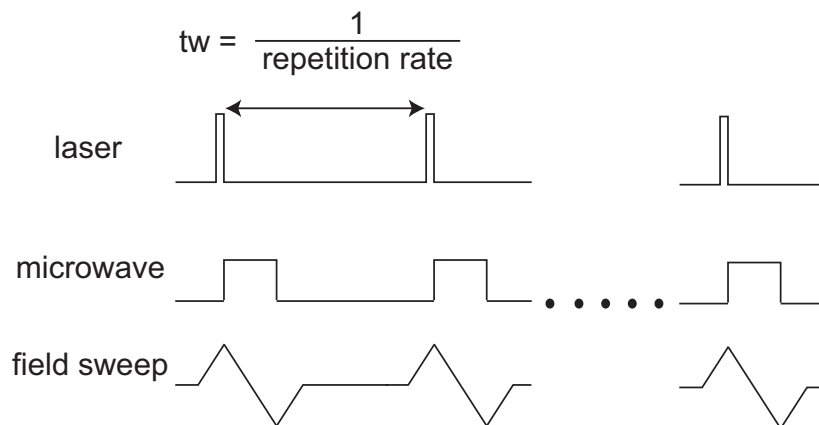


図 5.2.1 ICP シーケンス

5.2.1 レーザ

色素レーザー

Cynosure 製のフラッシュランプ励起色素レーザーを使用した。色素は、ローダミン 6G を使用し、レーザーの発振波長はペンタセンの吸収率の高い 590 nm である。パルス幅は、 $\sim 1\mu\text{sec}$ であり、ペンタセン中の三重項電子スピンを効率よく生成できる (詳しい説明は 6 章に示す)。結晶中のペンタセンを全て励起できるビーム強度に、ビーム径を調整する。ただし誘導放出が起こらないように 10^{11} W/m^2 以下にビーム強度を調節しなければならない [102]。レーザーパルスのエネルギーは、照射直前 (光ファイバを通過後) で 8 mJ/pulse で、ビーム径はコリメータレンズを用いて約 3 mm に調整している。

光パラメトリック発振器レーザー

我々の用いている色素レーザーはパルス幅が $1\mu\text{sec}$ と長くペンタセンの三重項電子スピンの生成の効率が高い。しかし、近年、結晶中のペンタセン全てを励起できるビーム強度、かつ長いパルス幅をもったレーザーを手に入れるのは困難である。したがってナノ秒のパルス幅をもった市販のレーザーを使用しなければならない場合がある。第 6 章で、光パラメトリック発振器 (OPO: Optical Parametric Oscillator) レーザのナノ秒のパルス幅を、光学的ディレイラインを用いて実効的に伸ばすことで三重項状態への励起効率が向上することを示す。

5.2.2 磁場掃引

数十 MHz に広がった電子スピンを全て ICP に参加させるには、5 mT 以上磁場掃引する必要がある。図 5.2.2 に、磁場掃引のための電流増幅回路を示す。ファンクションジェネレータの三角波を、OP アンプ PA-05 (Apex microtechnology) に入力し電流を増幅する。出力をサドル型の磁場掃引コイルに、 0.25Ω のセメント抵抗を通して流すことで磁場掃引を行える。我々の装置では、1 A の電流に対して磁場を 1.7 gauss ずらすことが可能である。

5.2.3 マイクロ波共振器

ICP に適したマイクロ波共振器として考えられるものは、

- TE₁₀₂ モード矩形型共振器 [103]
- TE₀₁₁ モード円筒型共振器 [103]

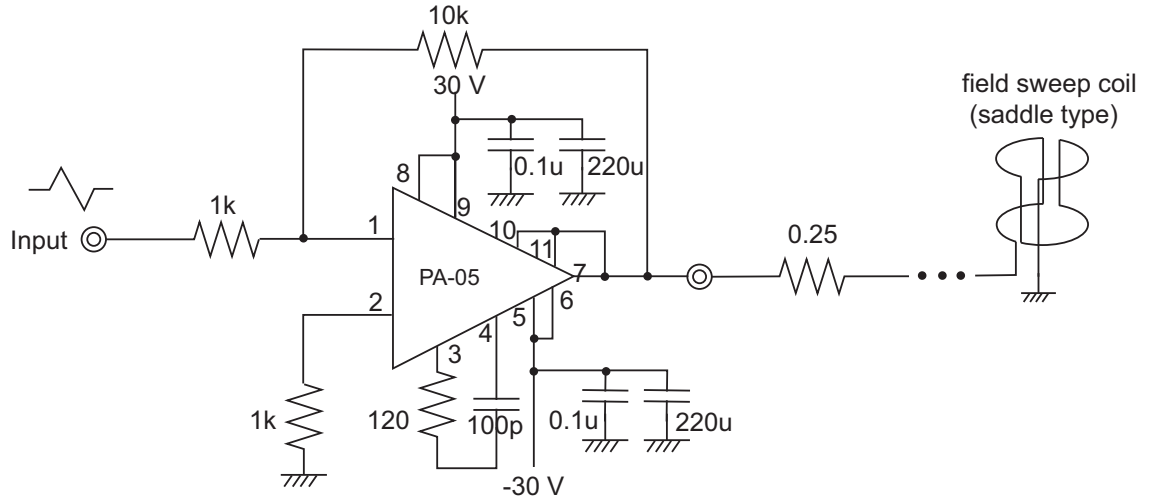


図 5.2.2 磁場掃引のための電流増幅回路

- Slotted tube resonator[104, 105]
- Loop gap resonator[106]

等が考えられる。これらの共振器は、レーザ照射用のホール、磁場掃引コイルを組み込んでも磁場のモードがあまり乱れないため ICP に適している。この中で、TE102 モード矩形型共振器は、我々の電磁石の磁場の向きとの整合性が悪いので利用できない。Slotted tube resonator は、ゴニオメータ等の部品があるためカップリングループによる磁場結合ができず、共振が不安定であるという欠点がある。サンプルシャトルを考えた場合、共振器の取り外しを頻繁に行う必要があるため、Loop gap resonator より安定度が良かった TE011 モード円筒型共振器を採用した。

TE011 円筒型共振器の共鳴周波数は、

$$f = \frac{c\sqrt{1 + \left(\frac{2l}{1.64a}\right)^2}}{2l\sqrt{\mu_r\epsilon_r}} \quad (5.2.1)$$

で与えられる。ここで a 、 l はそれぞれ円筒の半径と長さを表し、 c 、 μ_r 、 ϵ_r は、光速、比透磁率、比誘電率を表している。共振器の大きさを決定するには、まず超伝導磁石の下に配置する電磁石を選定しなければならない。電磁石は、エコー電子社製の EM-40050 を使用することにした。EM-40050 は、磁極間が 39 mm、磁極直径が 100 mm で 0.5 T までの磁場を発生することができる。磁極間をより大きなものにすれば共振器をコンパクトに作製できるが、電磁石自体が大きくなるため超伝導磁石の真下に配置することが困難になる。また超伝導のもれ磁場が存在しないとサンプルシャトル中に高偏極化した磁化が失われてしまうため、電磁石の位置は超伝導磁石の直下でなければならない。真下に配置した時、電磁石の磁極中心での超伝導磁石のもれ磁場は 0.022 T 程度である (図 5.2.3)。

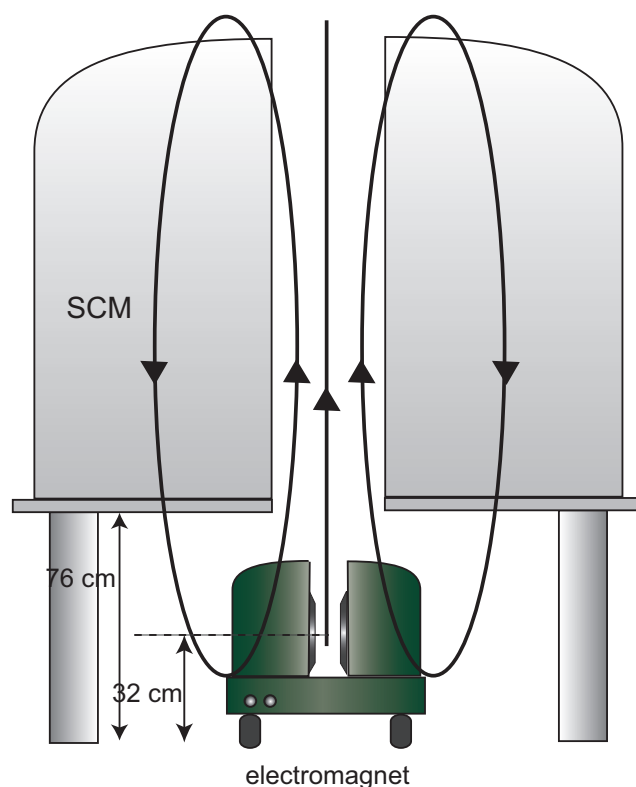


図 5.2.3 超伝導電磁石のもれ磁場

ICP を行うのに最適なパラメータを決めるために、低磁場側でも NMR 信号を観測する必要がある。電磁石の磁場は磁極の中心から離れるに従って不均一度が大きくなるため、共振器の円筒の長さも短い方がよい。NMR で水の ^1H スピンを観測した結果、 ± 15 mm 以内に NMR コイルを配置しなければ観測が難しいことが分かったので共振器の長さ l を 28 mm とした。円筒の直径 a は、電磁石の磁極間隔から 35 mm とした。この値で式 (5.2.1) に代入すると、15 GHz 付近で共鳴を起こすので誘電体を共振器内に挿入して共鳴周波数を下げることにした。誘電体は誘電損失の小さいテフロンを採用した。CST Microwave Studio で電磁界シミュレーションを行った結果、9 GHz 付近で共鳴させるには、外径 35 mm、内径 20 mm の中空の円筒型のテフロンを共振器に詰めればよいことが分かった。図 5.2.4 に CST Microwave Studio のシミュレーション結果の例を示す。

図 5.2.5 に製作した TE₀₁₁ モード円筒型共振器を示す。サイド A 側には、マイクロ波を照射するカップリングループが入るように $\phi 4$ mm の穴があけてある。また、逆側のサイド B には、レーザを照射できる $\phi 5$ mm の穴と、低温実験用の窒素ガスの出口として $\phi 4$ mm の穴がある。共振器上部には、磁場掃引コイル用の穴 $\phi 1.2$ と、サンプルをシャトルするための穴が開いてある。共振器下部も同様な設計になっており、ゴニオメータを付属できる。自作した共振器は、スタブチューナーでインピーダンスマッチングをとると試料の入っていない状態で、9.13 GHz で共振し Q は約 1200 である。

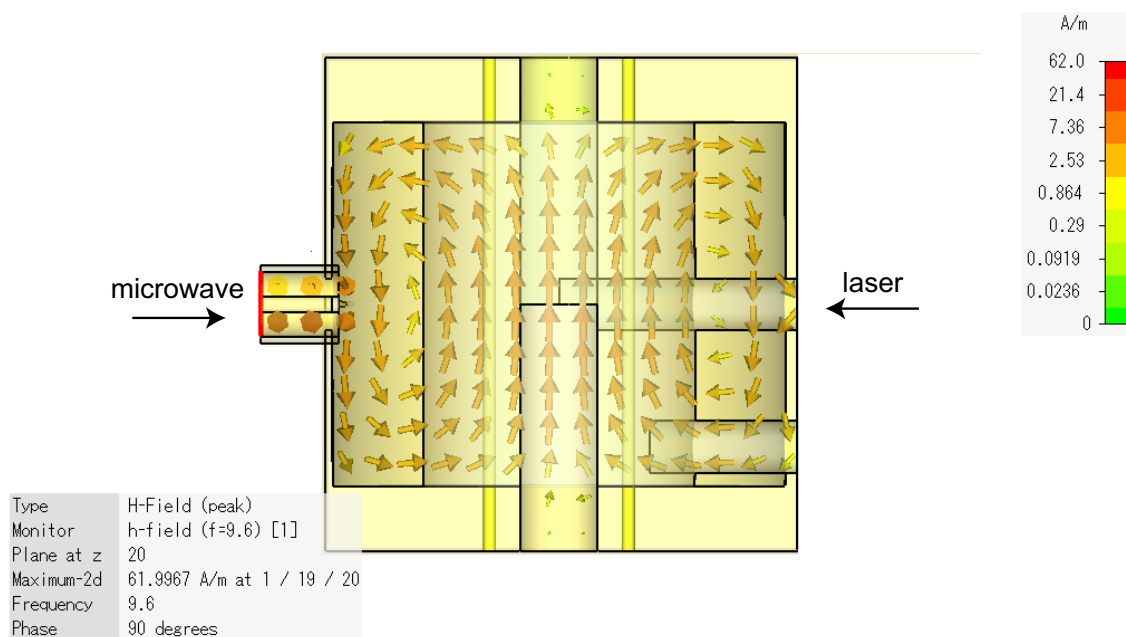


図 5.2.4 CST Microwave Studio のシミュレーション例

5.2.4 サンプルホルダ

図 5.2.6 にサンプルホルダのデザインを示す。サンプルホルダの大きさは後述する NMR プロブのサンプルコイルの大きさに制限されている。サンプルホルダの上部、下部に深さ 3 mm で径 0.7 mm の穴を開け、ナイロンの糸を取り付けられるようになっている。そのナイロンの糸を引っ張ることで上下にサンプルを移動させることが可能である (図 5.2.8)。材質は誘電損失の小さいテフロンではなく、加工のしやすさからガラスエポキシ素材を利用している。

5.2.5 初期化実験用プローブヘッド

上述の装置を組み込んだ初期化実験装置のプローブヘッドを図 5.2.7 に示す。プローブヘッドには、TE011 円筒型共振器にゴニオメータ、窒素ガス流入用のデュワー、観測用の NMR コイルを付属している。ペンタセンは、長軸が磁場と平行となる時に光励起三重項電子スピンの偏極率が最も高くなるため、ゴニオメータによる角度調整が必要である。サンプルホルダを溝を切ったテフロンホルダに装着し、ゴニオメータでテフロンホルダを回転させ磁場に対する角度を調節する (図 5.2.8)。ゴニオメータの精度は 0.36° で、可変範囲は $\pm 16^\circ$ である。ICP 後に、共振器中心から 2 cm 上に取り付けた NMR コイルまでサンプルを移動し観測を行う。この時、サンプルの向きが変わらないようにサンプルホルダ

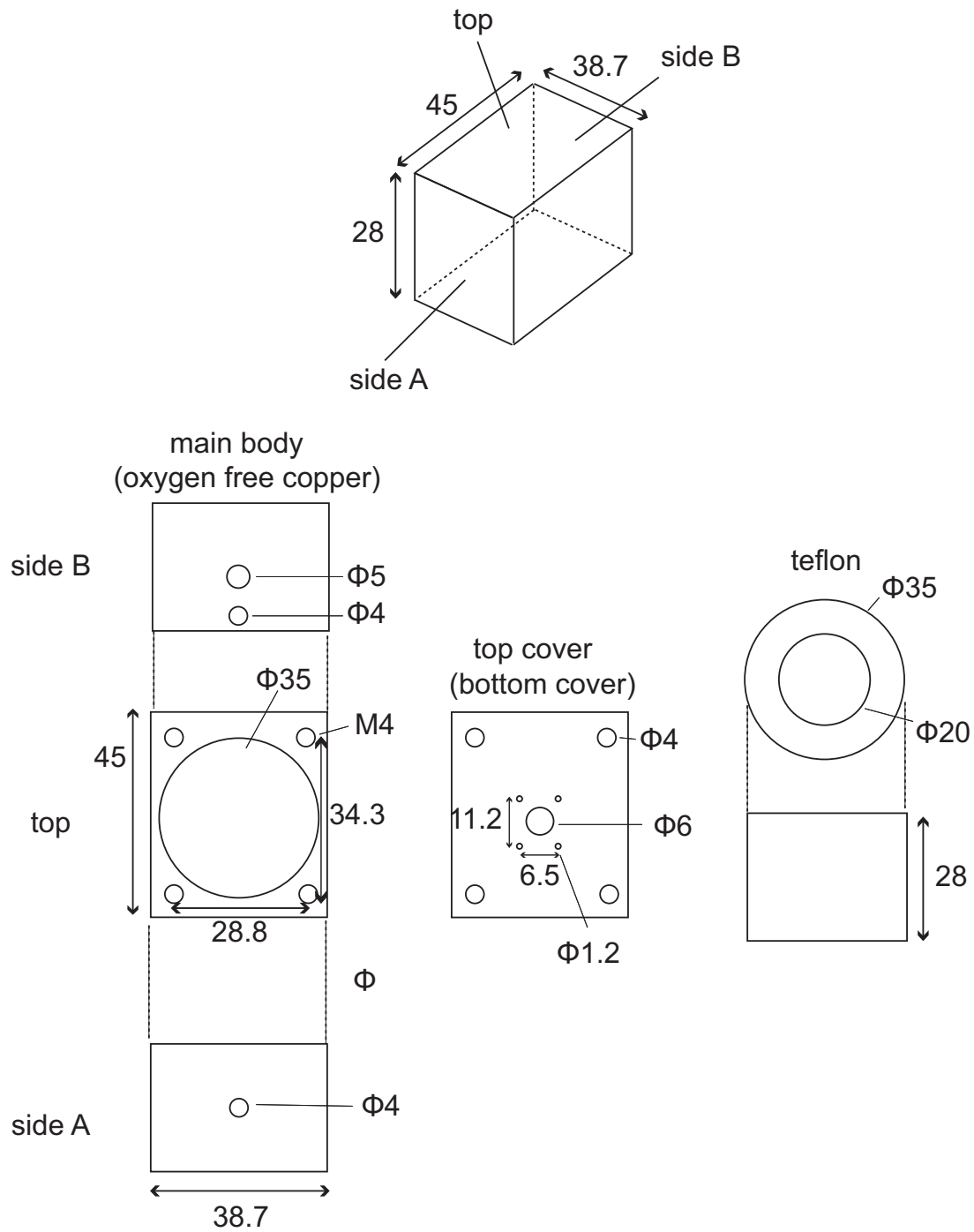


図 5.2.5 TE011 モード円筒型共振器のデザイン

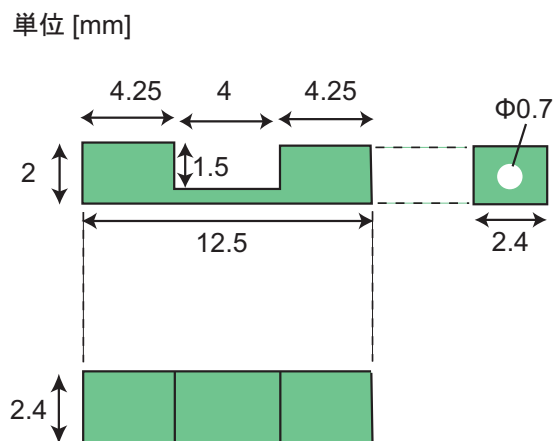


図 5.2.6 サンプルホルダのデザイン

よりわずかに大きい矩形パイプのガイドを通過させる。また真空のパイレックス二重管を通して窒素ガスを流入しサンプルの温度を変えることができる。共振器下部の穴からガスが流出し、そこで熱電対で温度を測定し一定にコントロールする。

最後に、図 5.2.9 に ICP を用いた初期化実験のブロック図を示す。

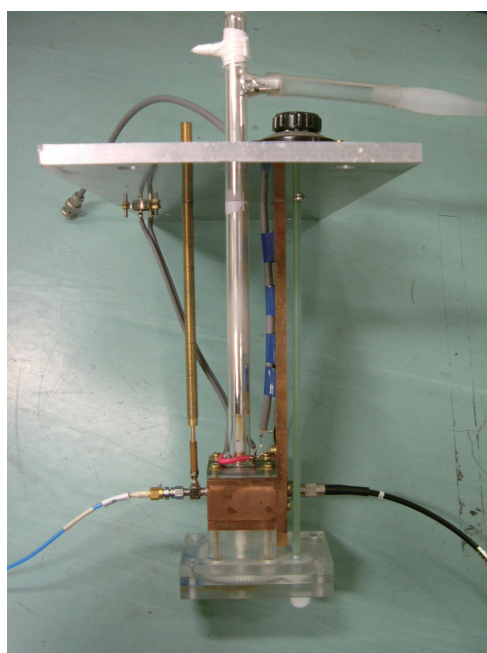
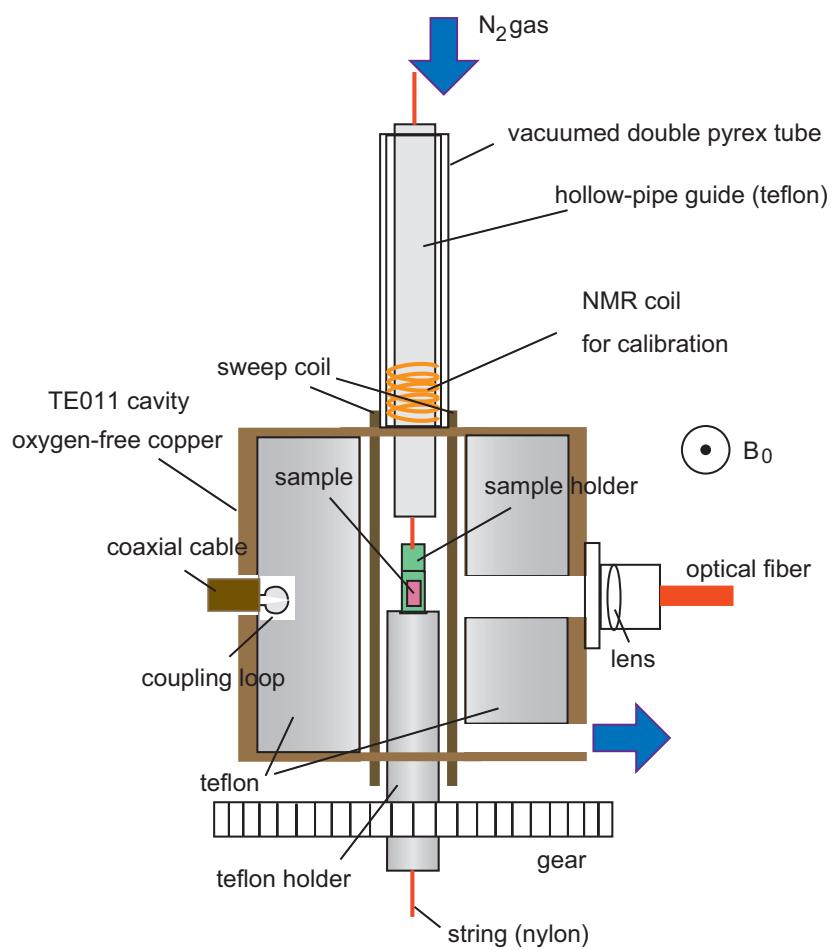


図 5.2.7 初期化実験用プローブヘッド

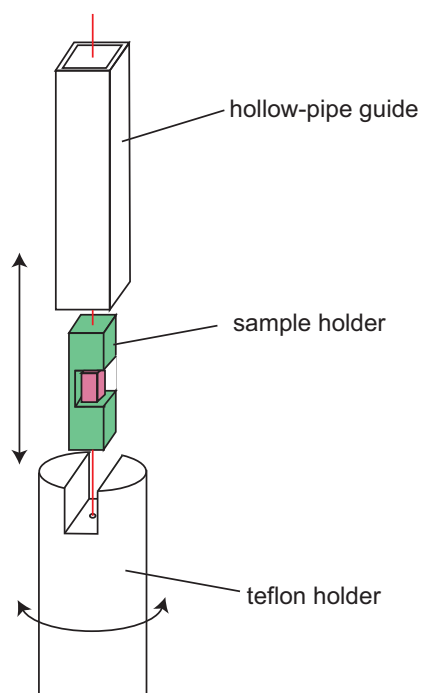


図 5.2.8 サンプルホルダとテフロン受け

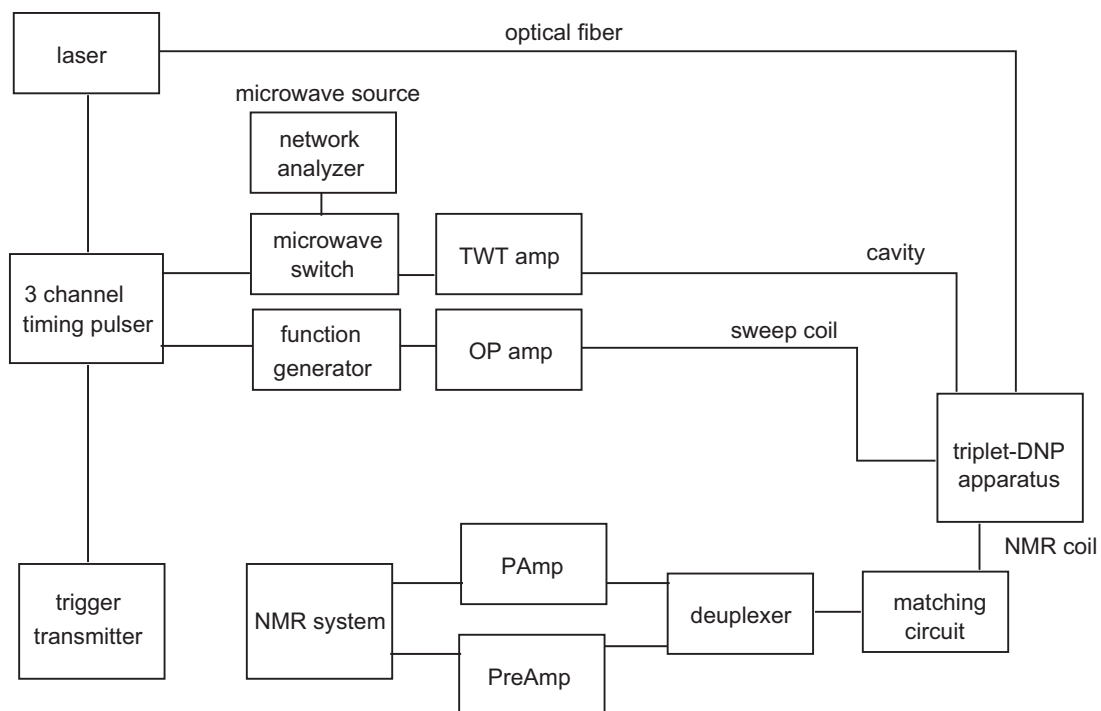


図 5.2.9 ICP を用いた初期化実験のブロック図

5.3 量子計算用三重共鳴 NMR プローブ

量子計算を行う分子が 1- ^{13}C ラベルナフタレンであるので、NMR プローブは、 ^1H スピンと ^{13}C スピンを操作、観測できる必要がある。また 7 章で述べるように初期化時間の短縮のためホスト分子を部分的に重水素化している。そのため、 ^2H スピンに二量子デカップリングを行う必要がある。以上のことから、NMR プローブは ^1H 、 ^{13}C 、 ^2H の三重共鳴が行えるものを作製した。その他に、初期化と量子計算を両立させるために NMR プローブには以下の 4 点が要求される。

- サンプルシャトルが行えること
- ゴニオメータによる角度調整
- ^1H 、 ^{13}C スピンに 100 kHz 程度の強いラジオ波照射
- 低温実験 (液体窒素温度程度) が可能であること

それぞれ、

- 低磁場-高磁場間を行き来できる
- 核スピンの共鳴周波数、核スピン間の双極子定数を変え量子計算に適したサンプル角度に調整することができる
- LG 照射を用いた量子ゲートを実行できる
- サンプルのクラッキングを防ぐ

ことを実現できる。それらの条件を満たす NMR プローブの作製を行った。

核スピンの観測用サンプルコイルは、一般的に液体 NMR ではサドルコイル、固体 NMR ではソレノイドコイルが用いられている。サドルコイルは、超伝導磁場の方向に垂直となるようなラジオ波の照射が行えるように配置したとき、コイル中にサンプルを直線的に移動させれば良くサンプルシャトルに適した構造となっている (図 5.3.1)。しかし、ゴニオメータで角度を変化させても静磁場との成す角度は一定で量子計算に適した角度にサンプルを調整することができない。

一方、ソレノイドコイルはゴニオメータによる角度調整に適した構造になっている (図 5.3.2)。また Hoult らによってソレノイドコイルは、サドルコイルに比べて 3 倍ほど強いラジオ波照射が可能であることが示されている [107]。しかし、ソレノイドコイルを使用するにはサンプルを直角に移動させなければならない。したがってサドルコイルに比べ多くのスペースを必要としサンプルシャトルに不向きな構造である。

サドルコイルで三重共鳴プローブを作製した結果、LG 照射を用いた量子ゲートが実行できる 100 kHz 程度の強いラジオ波照射を実現することができなかった。また照射強度

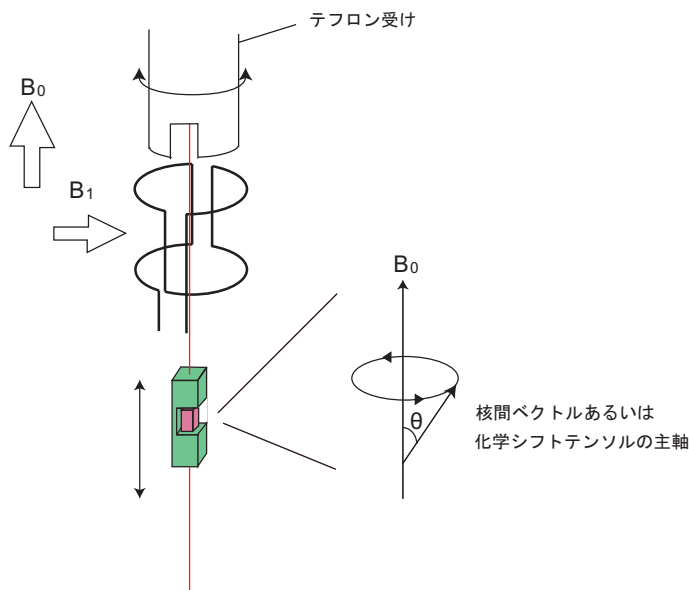


図 5.3.1 サドルコイルを用いたサンプルシャトル

を上げるために巻数を増やすと有限な銅線径によって均一なラジオ波照射が行える理想的な形状から大きくずれてしまう。その結果、サドルコイルはラジオ波照射時間に対するラビ振動の減衰がソレノイドコイルに比べ圧倒的に速くなってしまった (図 5.3.3)。以上の結果からサンプルシャトルには不向きであるがソレノイドコイルを用いて NMR プローブを作製することにした。

まず NMR プローブが利用できる空間の大きさを見積もる。低温の初期化実験装置から常温の高磁場へシャトルすると急激な温度変化で結晶にクラッキングが起こる。そのため、高磁場側の NMR プローブも冷却しなければならない。低温で実験するために、真空二重パイレックス管を通して NMR プローブに窒素ガスを吹き付ける。超伝導磁石が、低温に冷却されてしまうと金属が縮んでクエンチの原因になるため、超伝導磁石にも真空二重パイレックス管を装着した (図 5.3.4)。超伝導磁石 (オックスフォード製、11.7 T) のボア径は、約 70 mm である。しかし、真空二重パイレックス管を装着したため NMR プローブで利用できる領域は約 53 mm となった。またサンプルシャトルと干渉しないよう NMR プローブは超伝導磁石の上部から挿入する。

三重共鳴 NMR プローブは、図 5.3.5 に示した Martin らが提案した回路を利用した [109]。チャンネル間のアイソレーションを高める共振回路、高周波の ^1H スピン共鳴の効率を上げるためのバランス回路 [110] が組み込まれている。マッチング用のコンデンサは、4 K 程度まで使用することができる Voltronics 製の NMCB10-50CK を使用した。超伝導磁石中で使用できる領域が狭いので、コンデンサの径は 0.34 inch と小さいものを使用している。一般的にコンデンサの径が小さいと耐電圧は低く、NMCB10-50CK は 1.5

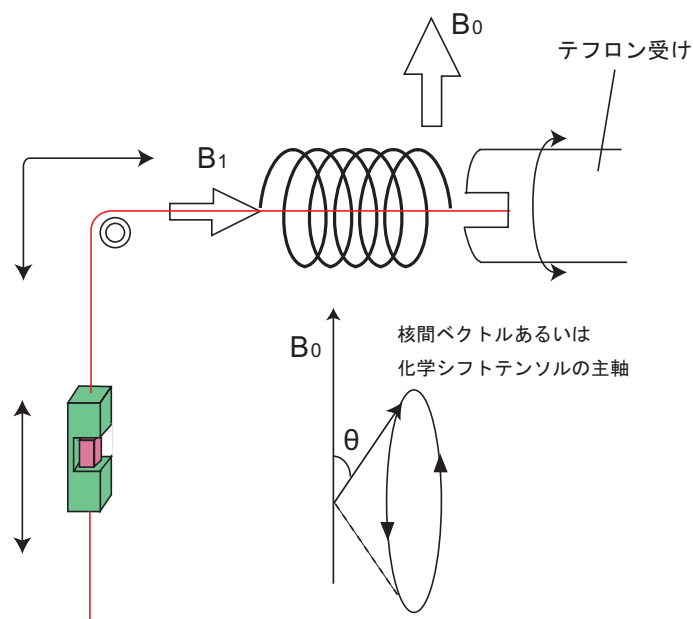


図 5.3.2 ソレノイドコイルを用いたサンプルシャトル

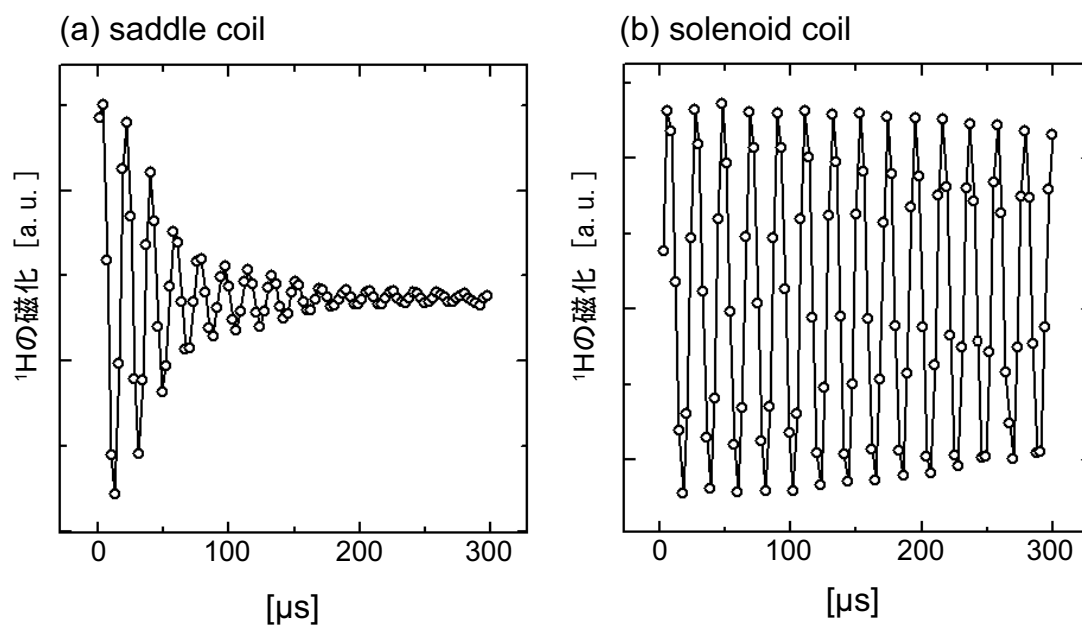


図 5.3.3 照射磁場の均一度。(a) サドルコイル (0.55 mm のエナメル線、径 3.5 mm、長さ 7mm、3 巻、105 nH)、(b) ソレノイドコイル (0.55 mm のエナメル線、径 3.5 mm、長さ 3.5mm、5 巻、76 nH) で試料の大きさは、 $\sim 1.5 \times 1.5 \times 2$ mm。サドルコイルは均一度が悪いのでラビ振動の減衰が激しい。

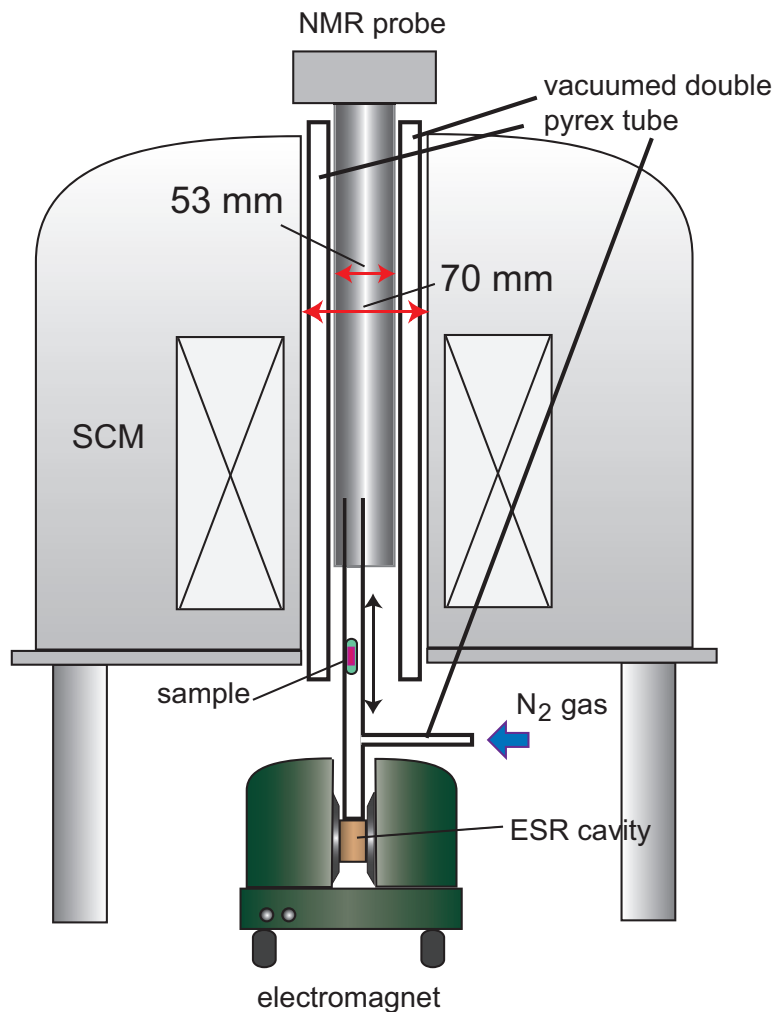


図 5.3.4 NMR プロブが利用できる空間の大きさ

kV である。そのため、パワーアンプ出力 300 W 程度で反射が頻繁に起こるので、反射防止のグリース、グラウンドの強化等の対策をしている。NMR を観測するサンプルコイルは、インダクタンス 83 nH である (内径 3.5 mm、長さ 8 mm、径 1mm の銅線、7 巻き)。表 5.3.1 に三重共鳴プローブで得られた室温での Q 値、アイソレーションを示す。 ^1H 、 ^{13}C 、 ^2H チャンネルのラジオ波照射強度は、300 W のパワーアンプでそれぞれ、130 kHz、110 kHz、55 kHz であり要求した条件を満たす。

図 5.3.6 に、NMR プロブの共振部を示す。スロープによってサンプルを直角に移動させることができる (図 5.3.7)。初期化実験のプローブヘッド同様、サンプルホルダがゴニオメータに取り付けられたテフロン受けにドッキングすることで角度を変えることができる。ゴニオメータの精度は 1.8° で可変範囲は、 $\pm 180^\circ$ である。

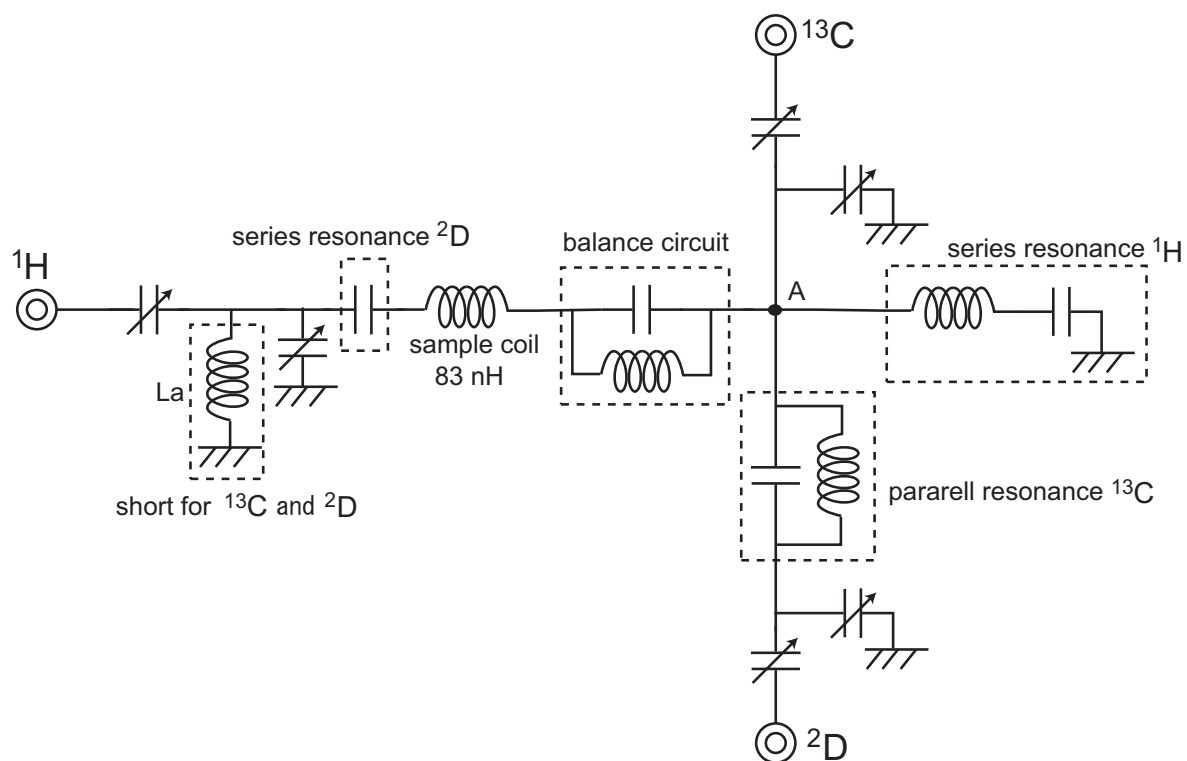
図 5.3.5 ^1H 、 ^{13}C 、 ^2H 三重共鳴回路

表 5.3.1 プローブの Q 値、アイソレーション

	^1H	^{13}C	^2H
^1H	74	-15.6 dB	-18.4 dB
^{13}C	-24 dB	103	-23 dB
^2H	-31.1 dB	-28.9 dB	77

対角部分は Q 値を表し、非対角部分はチャンネル間のアイソレーションを表している。

(例. -15.6 dB は、 ^1H チャンネルから ^{13}C チャンネルのアイソレーション)

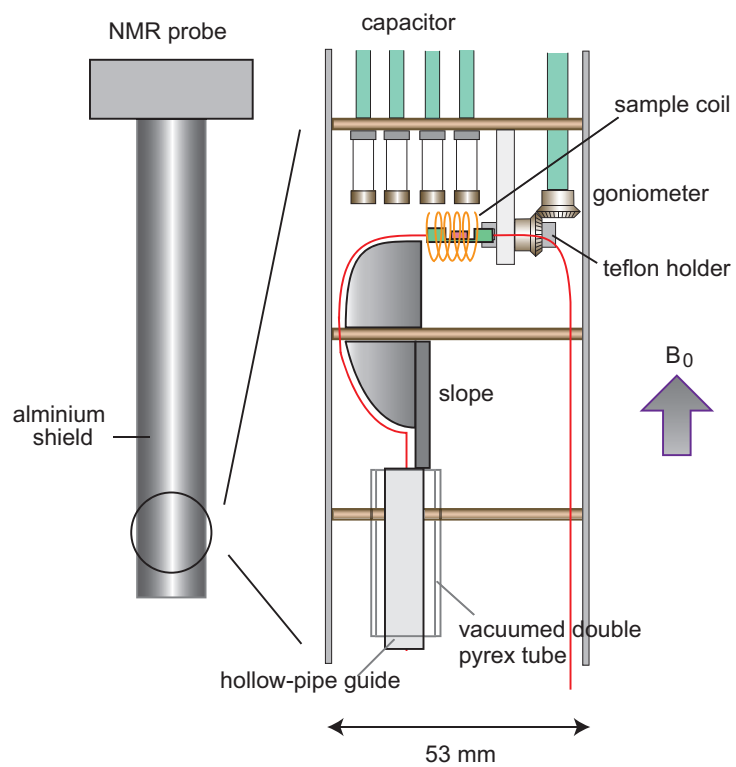


図 5.3.6 ^1H 、 ^{13}C 、 ^2H 三重共鳴プローブの共振部

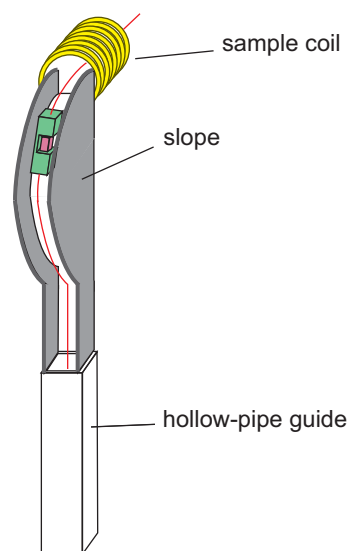


図 5.3.7 直角にサンプルを移動させるためのスロープ

5.4 実験結果

次に、構築した初期化と量子計算の両立できる実験系の動作確認を行う。

5.4.1 ICP による初期化

サンプルは、ゾーンメルト法で精製したナフタレンにペンタセンをドーブし、ブリッジマン法で単結晶を作製した。ナフタレンの結晶構造は、空間群 $P2_1/a$ (単斜晶: monoclinic) である [111]。結晶内には、2つのサイトがあり結晶内で、それぞれ異なった角度を成している。ドーブされたペンタセンは、そのナフタレンに置き換わるように結晶内に入る。単結晶は、ab 面でへき開させ 1.4 mm 角程度の大きさに切り出す。我々の使用している色素レーザーの強度を考えると、その程度の大きさであれば単結晶内の全てのペンタセンを励起することが可能である [102]。

切り出した結晶の複屈折を、ルーペを使って観測することで a 軸と b 軸を決定することができる。この b 軸と、ゴニオメータの回転軸が平行となるようにサンプルホルダにセットする。b 軸に対して 23° 回転させた時、ナフタレンに置き換わるように結晶内に入った 2つのペンタセンのどちらの長軸も外部磁場と平行となる [74]。長軸と外部磁場が平行な時、ペンタセンの三重項電子スピンの偏極が大きくなる。高偏極化された NMR 信号が最大となるようにゴニオメータでサンプル角度を調整する。

磁場掃印の時間と大きさも NMR 信号の大きさを観測し最適な値を決定した。最も信号強度が大きかったのは掃引時間、掃引幅が、それぞれ 15 μsec 、 $\pm 5\text{ mT}$ であった。同様にマイクロ波強度も決定し 40 W で実験を行った。ナフタレンのスピン-格子緩和時間の温度依存性 [112] から、温度は 250 K 以下が初期化実験に適していると考えられる [113]。よってサンプルを窒素ガスで 230 K に冷却し実験を行った。以上をまとめると ICP シーケンスは、図 5.4.1 のようになる。ICP シーケンス後に、サンプルを高磁場に移動し NMR 信号を観測する。

図 5.4.2 に、 ^1H スピン観測に用いたマジックエコーのパルスシーケンスを示す。マジックエコーを用いることで ^1H スピン間の双極子相互作用によってばらついた位相を再集束させることできれいな ^1H スペクトルを観測できる [114, 115]。

図 5.4.3(a) に、50 Hz の繰り返し周波数で 90 分間 ICP を行った実験結果を示す (信号強度が強いため通常の NMR で用いられる観測用のプリアンプは使用していない)。230 K で得たエタノールの ^1H シグナルと比較すると、偏極率は 0.11 であった。偏極後に低磁場-高磁場間の移動を 10 回繰り返しても信号強度が変わらなかったことから、シャトルでの信号の減衰はほとんどないことが分かった。

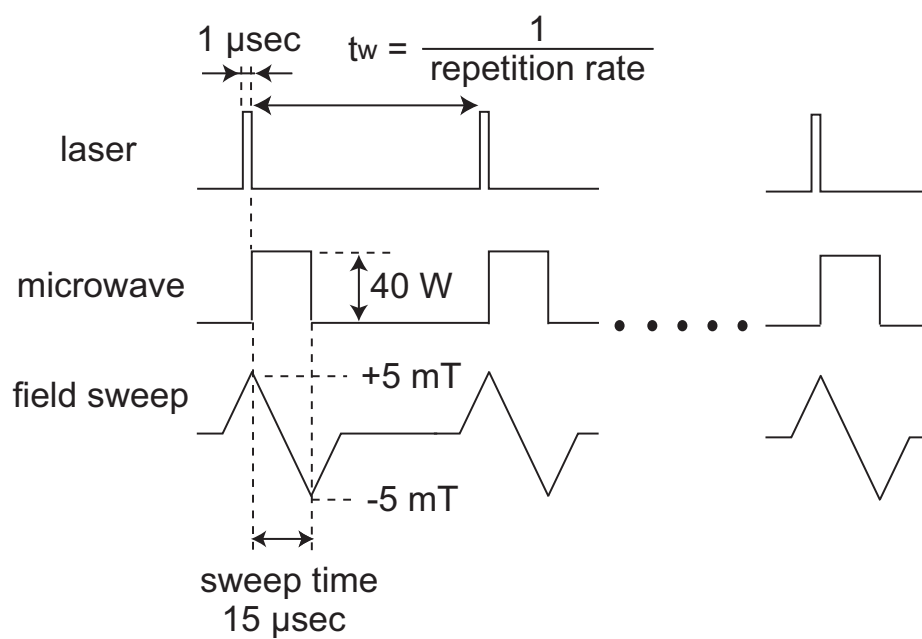


図 5.4.1 ICP シーケンス

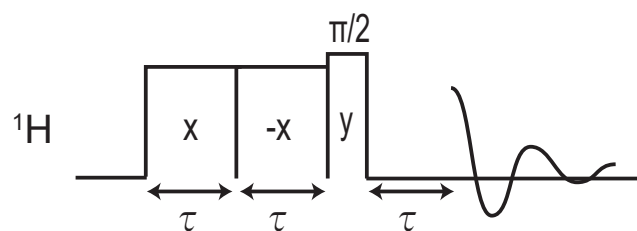


図 5.4.2 マジックエコー

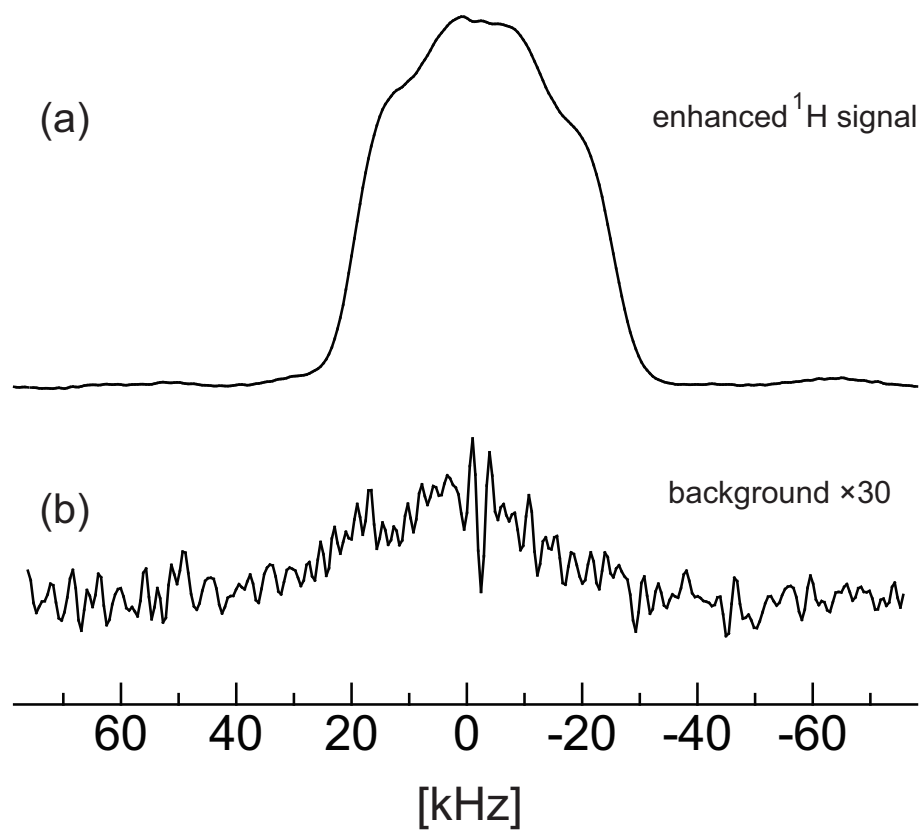


図 5.4.3 ^1H スペクトル : (a)ICP を繰り返し周波数 50 Hz で 90 分行った後に観測したスペクトル、(b) 熱平衡状態で観測した ^1H スペクトル

構築した系で 90 分間の ICP で得られたナフタレンの ^1H スピンの偏極率は 11 % であり、この値とビルドアップの速さから推定される最終到達偏極率は 20 % 程度である。これは、この分子系で得られる偏極率 63 % の理論限界に到達しておらず、目標であった 2qubit 系のエンタングルメント閾値約 42 % をまだ超えていない。高偏極率を達成するために実験のパラメータは最適化してあり、残る要因としてペンタセンのドーピング量が不足していることが考えられる。我々の作製した単結晶は、0.01 mol% の濃度でナフタレンにドーピングするとペンタセンが沈殿し、全てのペンタセンをナフタレン単結晶に入れられていない。この問題は、単結晶成長速度の最適化を行うことで解決できると考えている。また、7 章に示すように最適なプロトン濃度に重水素化したサンプルを使用することで改善できる。

以上の結果から、ICP による初期化、サンプルシャトルが行える実験装置を構築できていることを確認した。

5.4.2 NMR プローブのゴニオメータの動作確認

次に、低温での NMR プローブのゴニオメータの動作確認を行った。ゴニオメータが動作していれば、静磁場と化学シフトテンソルの主軸の成す角度が変化し共鳴周波数がずれる。 ^1H スペクトルは、 ^1H - ^1H 双極子結合でスペクトルが広がっているため ^{13}C スペクトルを観測した。図 5.4.4 は、 ^1H スピンの偏極を ^{13}C スピンに移して ^{13}C スペクトルを観測するための CP パルスシーケンスである [75, 76]。

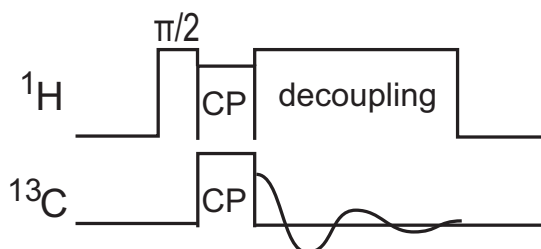


図 5.4.4 CP のパルスシーケンス

繰り返し周波数 50 Hz で ICP を 10 分間行ったナフタレンサンプルを用いて、 ^{13}C スピンの化学シフトの角度依存性を調べた。ナフタレン中の ^{13}C スピン (天然存在比約 1.1%) を観測した結果を図 5.4.5 に示す。角度を 0° 、 30° 、 60° 、 90° と変え、最後に再現性を確認するために 0° に戻した。それぞれ、角度を変えることで化学シフトテンソルと磁場の成す角度が変化するため、スペクトルの共鳴周波数が変化していることが分かる。

以上の結果から低温実験、ゴニオメータによる角度調整が行える実験系が構築できていることを確認した。

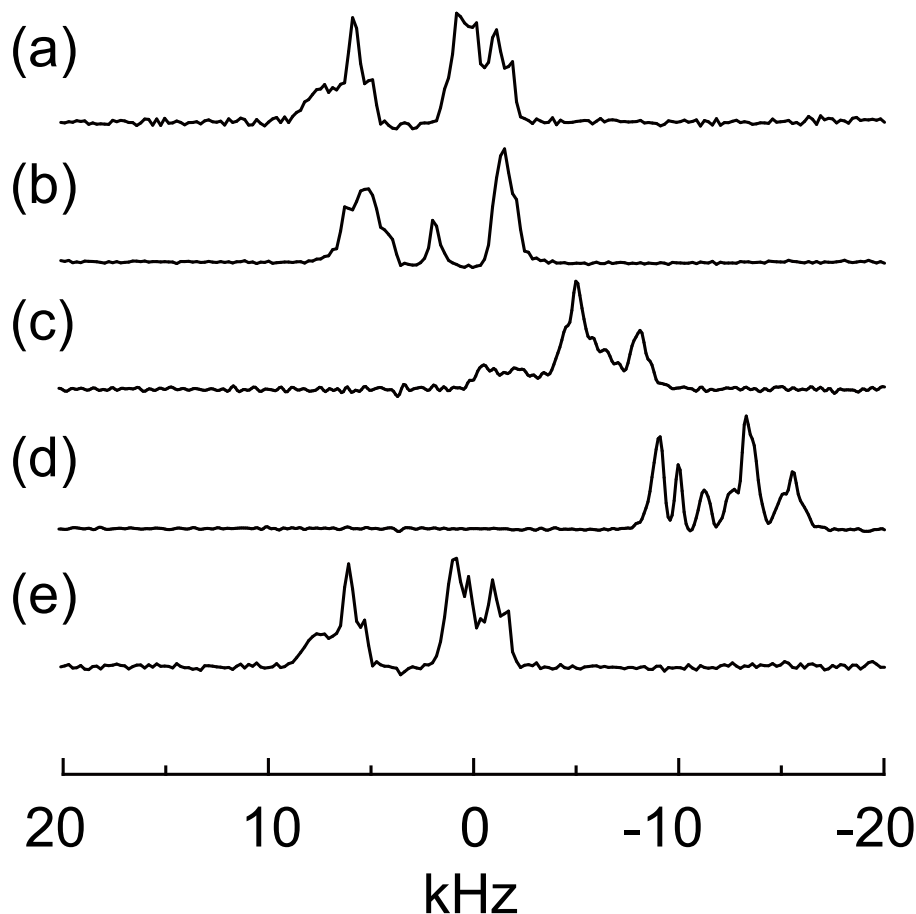


図 5.4.5 ^{13}C スペクトルの角度依存性。繰り返し周波数 50 Hz で 10 分間の ICP を実行した後シャトルして、交差分極を用いて ^{13}C スペクトルを観測した。それぞれ相対的な角度 (a) 0° 、(b) 30° 、(c) 60° 、(d) 90° である。(e) は、再び角度を 0° に戻して得たスペクトルである。それぞれの実験で、CP 条件を最適化していないので S/N 比は異なっている。

5.4.3 ^2H -二量子デカップリングの効果

最後に、99.4 %-重水素化ナフタレン (CIL : Cambridge Isotope Laboratory) を用いて ^2H -二量子デカップリングの効果を確かめた。 ^1H スピンは、 ^2H スピンで希釈されているのでハミルトニアンが液体の場合とほぼ等しい。したがって ^1H スピンは、スピンエコー法で観測した (図 5.4.6)。

繰り返し周波数 50 Hz の ICP を 10 分間行った後、高偏極化された 99.4 %-重水素化ナフタレンの残留プロトンを観測した (図 5.4.7)。重水素をデカップリングすることで緩和時間が 3 倍程長くなり、スペクトルもシャープになった。この結果から ^2H -二量子デカップリングが行える十分な強い照射が行えることを確認した。

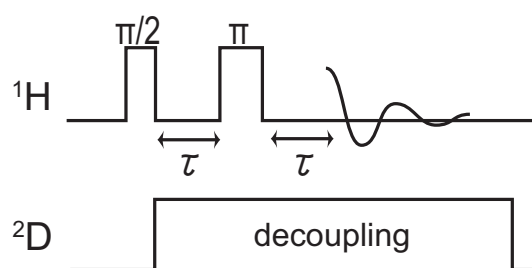


図 5.4.6 ^2H -二量子デカップリングの効果を確かめるためのスピンエコーシーケンス

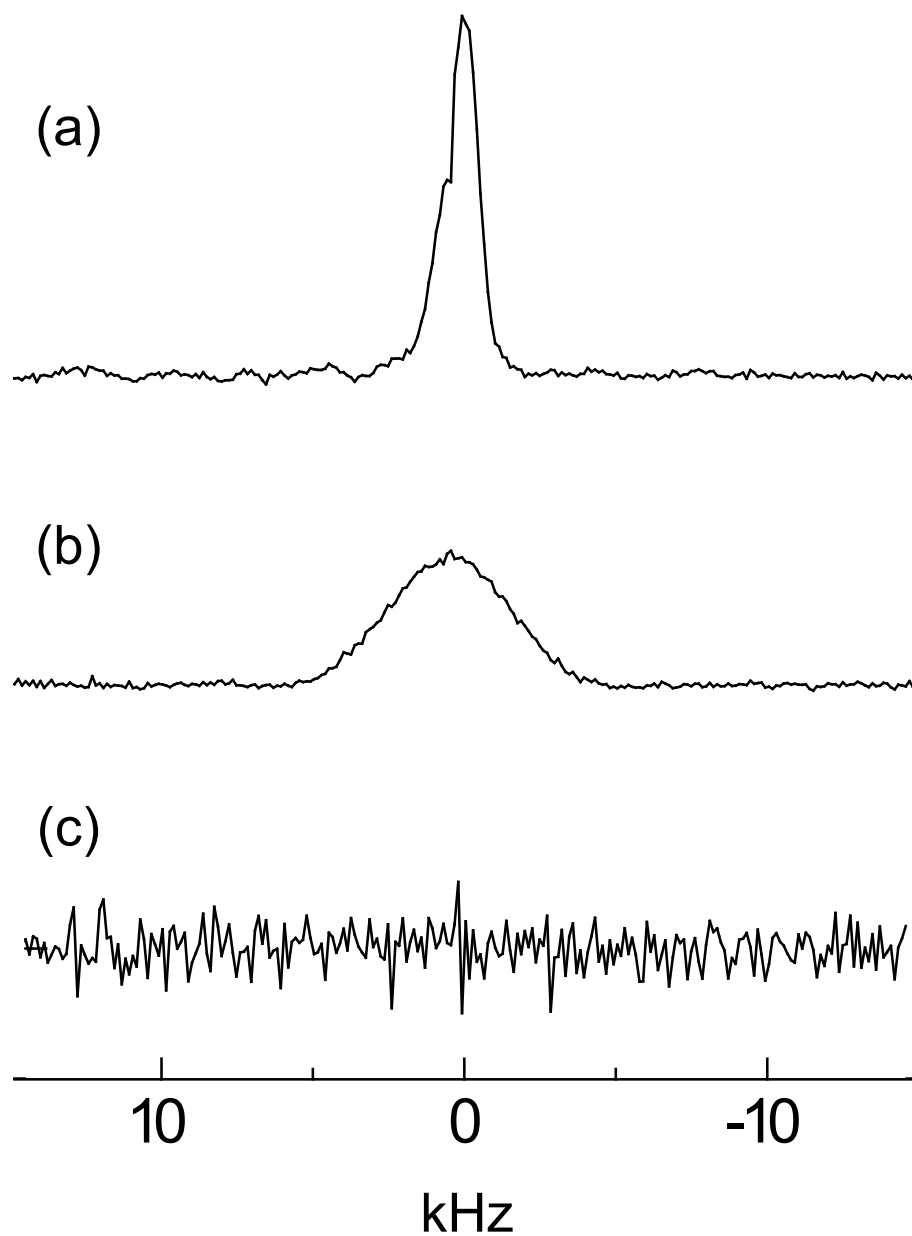


図 5.4.7 99.4 %-重水素化したナフタレンの残留プロトンの ^1H スペクトル。繰り返し周波数 50 Hz で ICP を 10 分間行った後、高磁場側で観測した。(a) 重水素化デカップリングあり、(b) 重水素化デカップリングなし、(c) 熱平衡状態の ^1H スペクトル ($\times 10$ 倍)。

5.5 まとめ

前章までの理論に基づいて初期化と量子計算を両立させるための実験条件を考察し、実験系を構築した。作製したサンプルシャトルシステムによって、低磁場での初期化実験と高磁場での量子計算実験を行うことができる。高磁場で量子計算実験が行える実験系を構築したことによって、同種核スピンを用いた多 qubit 化への道を開いた。

低磁場側では、まず超伝導磁石の真下で初期化実験を行える電磁石を選定した。その電磁石の磁極間隔と磁場の不均一性から TE011 円筒型共振器の半径、長さを決定した。さらに共振器は、磁場掃引、レーザ照射、低温実験が行えるように CST Microwave Studio を用いて設計した。

高磁場側の量子計算用の NMR プローブのサンプルコイルは、ソレノイド型のコイルを採用した。その結果、強いラジオ波照射、ゴニオメータによる角度調整を行え固体中の核スピンを自由に操作できるようになった。強いラジオ波照射によって LG 照射を用いた量子ゲートを実現できる。

また、構築した実験系を用いて実験を行い、以下の 5 点を確認した。

- ICP による初期化が行えること
- サンプルシャトルが行えること
- 低温実験 (100 K 程度) が可能であること
- NMR プローブのゴニオメータでサンプルの角度調整が行えること
- ^2H -二量子デカップリングが可能であること

この結果から、初期化と量子計算実験を両立できる実験系を構成できていることを確認した。

構築した系で 90 分間の ICP で得られたナフタレンの ^1H スピンの偏極率は 11 % であり、この値とビルドアップの速さから推定される最終到達偏極率は 20 % 程度である。これは、この分子系で得られる偏極率 63 % の理論限界に到達しておらず、目標であった 2qubit 系のエンタングルメント閾値約 42 % をまだ超えていない。高偏極率を達成するために実験のパラメータは最適化しており、残る要因としてペンタセンのドーピング量が不足していることが考えられる。現在、さらなる高偏極化に向けてドーピングするペンタセンの量を増やしたナフタレンの単結晶の作成法を探索中である。さらに、p-テルフェニル系での部分的重水素化の実験結果をナフタレン系に適用し 90 % 程度に重水素化することによって、短時間での高偏極率の達成を目指している。

第 6 章

レーザパルス整形による三重項状態への光励起の効率化

6.1 はじめに

レーザによって励起されたペンタセン中の電子スピンは、項間交差 (Intersystem crossing) により三重項状態へ遷移する。その量子収率はドープするホスト物質に依存している。ナフタレンの量子収率は、0.003~0.03[117, 118]、また p-テルフェニルでは、0.004~0.64[117, 119, 120, 121] という実験結果が報告されている。p-テルフェニルは、ペンタセンが入りうる結晶中のサイトが 4 種類あり、その内 2 つのサイトは励起状態 S_1 のエネルギー準位が三重項状態のエネルギー準位に対して高く、逆に他の 2 つのサイトは S_1 のエネルギー準位が低い。 S_1 のエネルギー準位が高い方が、量子収率の確率が高くなるため、量子収率に大きな幅がある。また、単結晶中で p-テルフェニルのサイトによってねじれ方が異なるために、ISC を起こす摂動に影響しており実験値に幅のある原因になっている。いずれにせよ遷移確率が 1 より小さいために、ナノ秒のパルス幅をもったレーザでは一度の光励起で単結晶中の全てのペンタセンの電子スピンを三重項状態に遷移させることができない。

ペンタセンの光励起三重項状態の寿命は、一番短い準位 $|0\rangle$ で 20 μs 程度である [122]。それに対して、励起状態から基底状態への遷移は 20 ns と非常に短い [120]。我々が使用している色素レーザはパルス幅が 1 μs と非常に長いため、三重項状態に遷移せず基底状態に落ちてきた電子スピンを何度も励起することができる。パルス幅 1 μs は三重項状態の緩和時間に比べると十分短いため、電子スピンは三重項状態に蓄積されていく。

しかし、近年、単結晶中の全てのペンタセンを励起できるビーム強度、かつマイクロ秒のパルス幅をもったレーザを入手するのは困難である。本章では、一般的な市販のナノ秒レーザを用いて、光励起三重項電子スピンを効率的に生成する方法を提案する。

6.2 三重項分子をドーピングした単結晶の光浸透

まず、論文 [102] によって示された分子が光励起三重項電子スピンをもつ場合の光浸透の理論について説明する。レーザビームが、結晶表面からどこまで深く浸透するかは、ゲスト分子の濃度、レーザビームの強度、レーザビームのパルス幅に依存している。三重項状態間での光吸収がない場合、光は三重項状態にある分子を通過する (photo-bleaching: 光退色)。ドーピングした分子は、ホスト分子中で均一に密度 ρ_0 で分布しているとし、 z 軸方向に浸透していくものとする。図 6.2.1 に、エネルギー準位とそれぞれの電子スピン密度、遷移確率を示す。

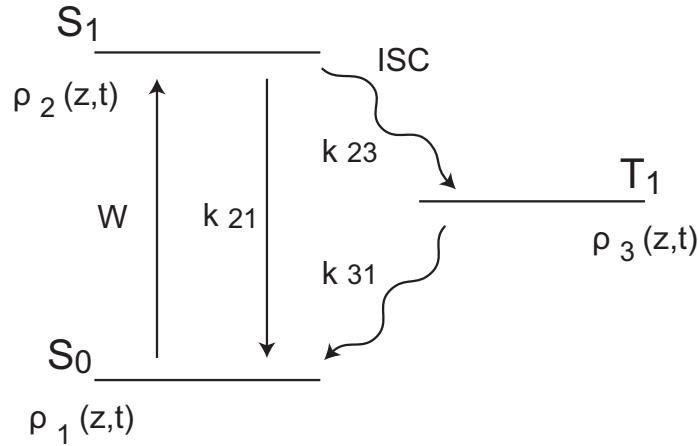


図 6.2.1 基底状態、励起状態、三重項状態のそれぞれ電子スピン密度と遷移率。パラメータは、本文参照のこと。

初期状態では、全てのゲスト分子が基底状態 S_0 であるとし、光子の吸収により $t > 0$ で励起状態 S_1 に遷移する。レーザビームのスペクトル密度 $u(\omega)$ を用いると、 $S_0 \rightarrow S_1$ の遷移率 W は、次式で与えられる。

$$W = B \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) u(\omega) d\omega \quad (6.2.1)$$

ここで、 B はアインシュタインの B 係数であり、 $F(\omega)$ は規格化した吸収関数である。平均スペクトル密度 $\bar{u}$ である方形関数により $u(\omega)$ を近似する。

$$u(\omega) = \begin{cases} 0, & |\omega - \omega_0| > \Delta\omega/2 \\ \bar{u}, & |\omega - \omega_0| \leq \Delta\omega/2 \end{cases} \quad (6.2.2)$$

ここで、 ω_0 は共鳴スペクトルの中心周波数であり、 $\Delta\omega$ は放射のスペクトル幅を表す。光速 c 、屈折率 η とすると、ビーム強度 $I(\omega)d\omega$ の $I(\omega)$ との関係式は、 $cu(\omega) = \eta I(\omega)$ であり次式が導かれる。

$$I(\omega) = \begin{cases} 0, & |\omega - \omega_0| > \Delta\omega/2 \\ \bar{I} = (c/\eta)\bar{u}, & |\omega - \omega_0| \leq \Delta\omega/2 \end{cases} \quad (6.2.3)$$

よって式 (6.2.1) は、

$$W = \frac{\eta}{c} B \bar{I} \int_{\omega_0 - \Delta\omega/2}^{\omega_0 + \Delta\omega/2} F(\omega) d\omega \quad (6.2.4)$$

となる。さらに $\Delta\omega$ が、 $F(\omega)$ に比べてかなり小さいと仮定することができるので、結局 W は、

$$W = \frac{\eta B \bar{I} F(\omega_0) \Delta\omega}{c} \quad (6.2.5)$$

で与えられる。

S_1 に励起された電子スピンは、ISC によって三重項状態へ遷移するか (速度定数 k_{23})、あるいは誘導放出、自然放出、内部転換などの影響で再び S_0 に戻ってくる (速度定数 k_{21})。誘導放出は吸収の速度定数 W と等しく、自然放出は、アインシュタインの A 定数で表される。内部転換の遷移率を k_{IC} とすると、 k_{21} は $W + A + k_{IC}$ となる。レーザの強度を誘導放出が起こらない強さに調節したとき、励起状態の寿命 τ_F は、

$$\tau_F = \frac{1}{A + k_{IC} + k_{23}} \quad (6.2.6)$$

となる。また量子収率 Φ_{ISC} は、

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{23}}{A + k_{IC} + k_{23}} \quad (6.2.7)$$

である。この2つの量は実験より求められるので、 k_{21} 、 k_{23} をこの2つのパラメータで表すと、次式のように与えられる。

$$k_{21} = W + \frac{1 - \Phi_{ISC}}{\tau_F} \quad (6.2.8)$$

$$k_{23} = \frac{\Phi_{ISC}}{\tau_F} \quad (6.2.9)$$

試料表面から深さ z での S_0 、 S_1 、 T_1 状態に対する密度を ρ_1 、 ρ_2 、 ρ_3 とすると、レート方程式は、次式で表される。

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -W & k_{21} & k_{31} \\ W & -k_{21} - k_{23} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{31} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix} \quad (6.2.10)$$

ゲスト分子の密度を ρ_0 としたので、それぞれの準位にいる電子スピン密度との関係は、次のように与えられる。

$$\rho_1(t=0) = \rho_0, \quad \rho_2(t=0) = \rho_3(t=0) = 0 \quad (6.2.11)$$

$$\rho_1(t) + \rho_2(t) + \rho_3(t) = \rho_0 \quad (6.2.12)$$

時間 $dt = \eta dz/c$ の間に、体積 $dV = adz$ 中で吸収されるビーム強度 $-d\bar{I}'\Delta\omega$ を考える。ここで、 a はビーム照射の面積である。単結晶では、散乱によるビーム強度の損失を無視することができる。体積 dV 中での減少を、

$$-d\bar{u}'\Delta\omega = -\frac{\hbar\omega dn'}{dV} \quad (6.2.13)$$

とする。ここで、 dn' は dV 中に吸収される光子数である。損失 $-d\bar{I}'\Delta\omega$ は次のように書き直される。

$$-d\bar{I}'\Delta\omega = -(c/\eta)d\bar{u}'\Delta\omega = -\frac{c\hbar\omega dn'}{\eta dV} \quad (6.2.14)$$

吸収される光子数 dn' は S_0 から S_1 へ光励起される分子数に等しいので、 dn' は次のように書くことができる。

$$dn' = \rho_1 dV W dt = \frac{\rho_1 dV \eta^2 B \bar{I} F(\omega_0) \Delta\omega dz}{c^2} \quad (6.2.15)$$

よって

$$-d\bar{I}' = \frac{\rho_1 \eta \hbar \omega B \bar{I} F(\omega) \Delta dz}{c} \quad (6.2.16)$$

となる。ここでは、自然放出はランダムな方向に起こるので考慮していない。同様に、誘導放出について考えると、

$$d\bar{I}''\Delta\omega = \frac{\rho_2 \eta \hbar \omega B \bar{I} F(\omega) \Delta\omega dz}{c} \quad (6.2.17)$$

となり、レーザビームが z から $z + dz$ を通過したときの、全体の変化は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \bar{I}(z + dz, t + \eta dz/c) - \bar{I}(z, t) &= d\bar{I}' + d\bar{I}'' \\ &= \frac{(-\rho_1 + \rho_2) \eta \hbar \omega B \bar{I} F(\omega) dz}{c} \end{aligned} \quad (6.2.18)$$

全体の変化を微分方程式で表すと、

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{\eta}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) \bar{I} = \left((-\rho_1 + \rho_2) \frac{\eta \hbar \omega B F(\omega)}{c} \right) \bar{I} \quad (6.2.19)$$

となる。境界条件は、以下のような条件を考える。

$$\bar{I}(z, t < 0) = 0, \quad \bar{I}(z = 0, t \geq 0) = \bar{I}_0 \quad (6.2.20)$$

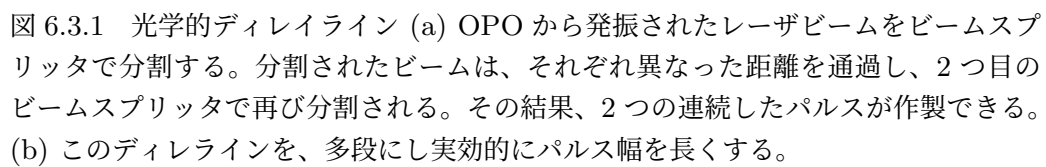
式 (6.2.10)、(6.2.19) から $\bar{I}, \rho_3$ を数値シミュレーションから求めることで、実験値との比較検討ができる。

6.3 アプローチ

レーザは、市販の Nd:YAG レーザ励起した光パラメトリック発振器 (Optical parametric oscillator: OPO) を使用する (Coherent 社、Infinity)。フォトダイオードで観測したパルス幅は、5 ns 程度である。このパルス幅を、光学的ディレイラインを構成し実効的に長くする。ビームスプリッタとミラーを組み合わせ、図 6.3.1 に示す光学的ディレイラインを作製した。まず、ビームスプリッタによりレーザビームを分割する。そして、分割されたレーザをそれぞれ異なった長さの光路を通過させる。再びビームスプリッタで結合したとき、長い光路を通ったレーザビームは短い光路を通過したものより遅れて到着する。これを繰り返すことで、パルス幅を実効的に長くする。ただし、この方法では、最終段で分割した一方のパルス列しかサンプルに照射しないために、レーザパワーは半分になってしまう。しかし、ナノ秒レーザのパワーは色素レーザに比べて圧倒的に強いので、半分にパワーが落ちてでも三重項状態の生成効率には影響しない。

図 6.3.2 にフォトダイオードで観測したレーザビームのパルス幅を示す。ビームスプリッタで分割するごとに、実効的にパルス幅が長くなっていることが分かる。それぞれのパルス間隔は約 8 ns で、最も長い 8 個のパルスにしたものでパルス幅は約 60 ns である。

三重項電子スピンの量は、Q メーター法 [41] を用いて測定する。ゼロ磁場中でも、ペンタセンの三重項状態は、電子スピンの双極子-双極子相互作用によりゼロ磁場分裂をしている。 $|X\rangle$ と $|Y\rangle$ のエネルギーの準位差は 85 MHz であり (図 2.2.1)、一般的な NMR システムを用いて ESR の強度を測定することが可能である。Q メーター法では、ラジオ波を共振回路に照射しその反射を測定する。光励起によって生成された三重項電子スピンによって、共振がわずかにずれ反射が起こる。その反射の大きさは、三重項状態の電子スピン数に比例するため、ゼロ磁場 ESR の信号強度から三重項状態へ遷移した電子スピン数を比較することができる。よって、その信号強度の大きさの違いから実効的にパルス幅を長くした効果を測定することができる。Q メーター法を用いたゼロ磁場 ESR 測定システ



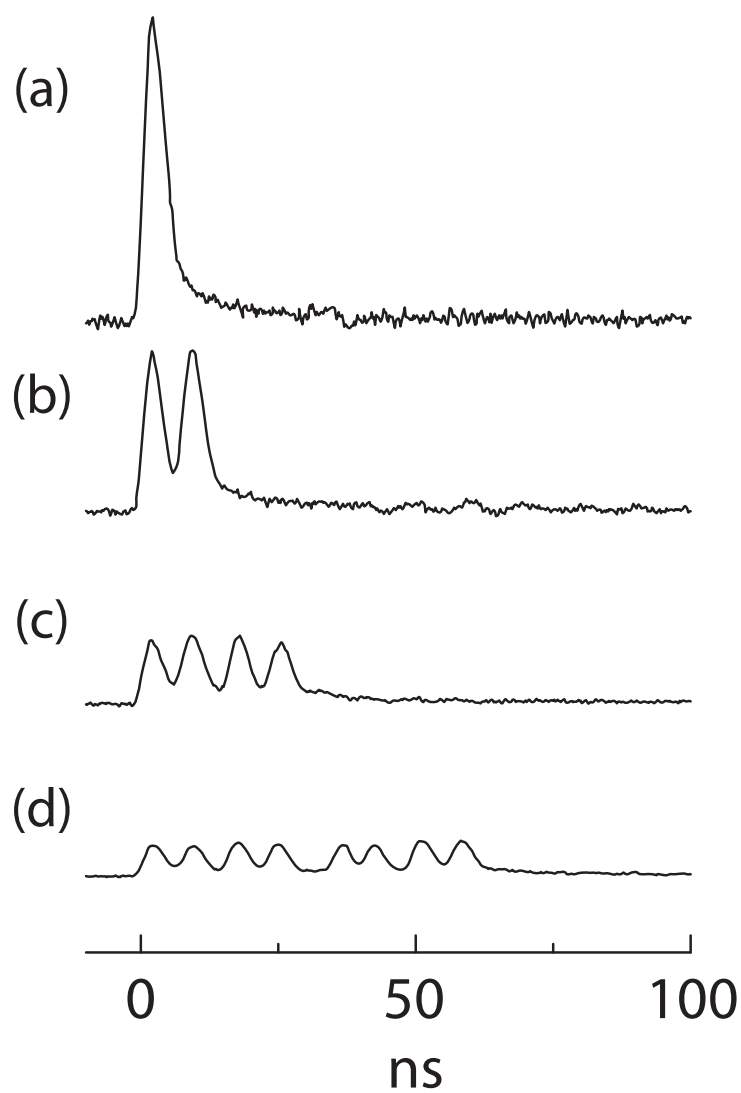


図 6.3.2 フォトダイオードで観測したレーザービームのパルス幅。(a)OPO のレーザービームを直接観測した結果。(b)、(c)、(d) は、それぞれ、2、4、8 にレーザーパルスを分割し実効的パルス幅を長くした実験結果。

ムを図 6.3.3 に示す。

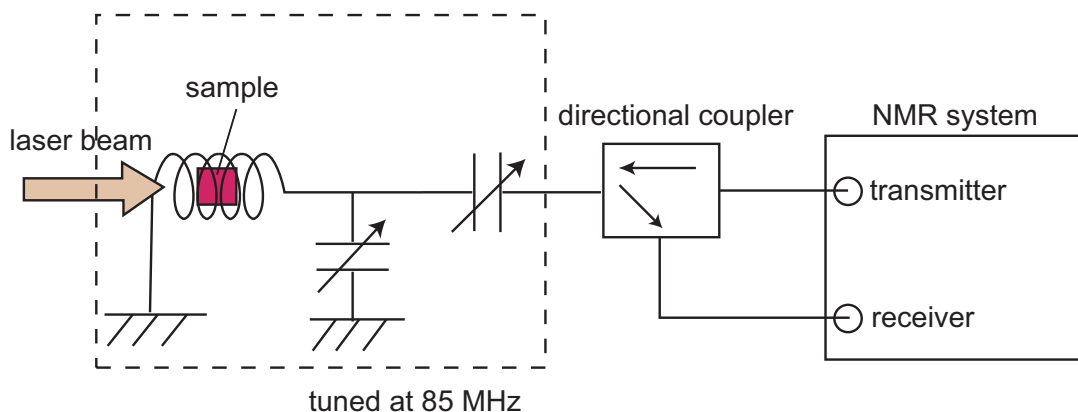


図 6.3.3 Q メーター法を用いたゼロ磁場 ESR 測定システム

6.4 実験結果

6.4.1 三重項状態への光励起の効率化

試料は、ペンタセンを 0.05 mol% ドープした p-テルフェニルを用いた。測定ごとにペンタセン分子の結晶軸とレーザビームの偏光方向が変化しないように、劈開面 (ab 面) に沿って結晶を切り出し、劈開面の位置を一定に保ってセットしている。

照射するパルスエネルギーは 10 mJ で一定にし、レーザのビーム径は結晶表面で 1 mm となるように調整した。サンプルの厚さは、1.2 mm である。図 6.4.1 に、レーザパルス数を 1、2、4、8 と増やし、実効的にパルス幅を変化させたときの室温での ESR 強度を示す。この結果から、実効的にパルス幅を伸ばすことで、三重項状態電子スピンの生成に効率的に生成されていることが分かる。パルス幅が 5 ns と 60 ns の場合を比べると、ESR 信号強度は約 2.5 倍強くなった。

6.4.2 試料厚さ依存性

次に、三重項状態に遷移したペンタセン分子がレーザ照射された表面から深さ方向にどのように分布しているか、試料の厚さを変化させ実験を行った。照射したレーザのパルスエネルギーは 6 mJ/pulse で、波長は 590 nm、結晶表面でのビーム半径は 1.4 mm であ

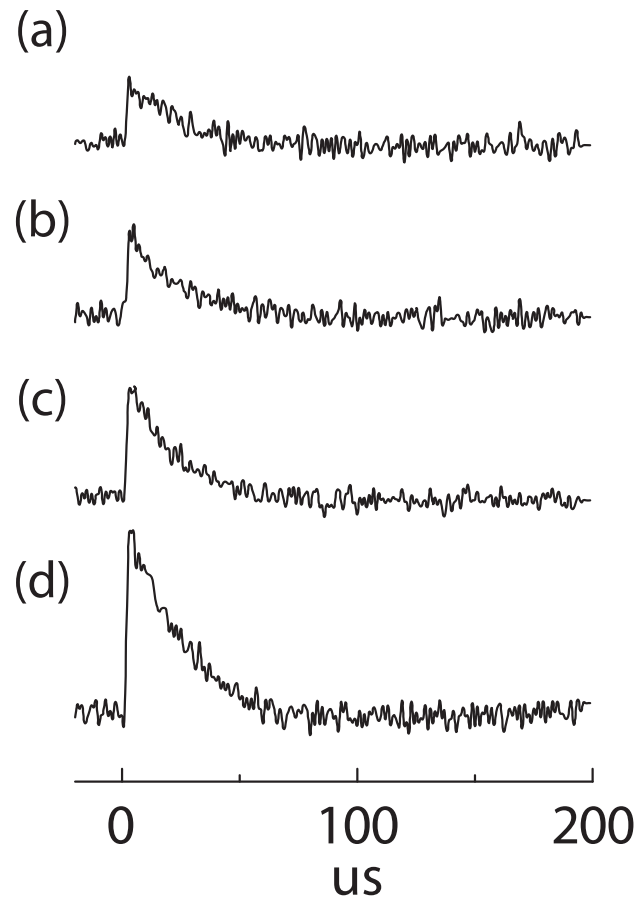


図 6.4.1 ゼロ磁場 ESR 信号。(a) レーザビームをディレイラインを使わず直接照射した結果。(b)、(c)、(d) はそれぞれ、レーザパルス数を 2、4、8 と増やし、実効的なパルス幅を増大させた結果に対応している。

る。これらの条件で、実験と数値シミュレーションを行った。数値シミュレーションでは、 $\eta = 1.61$ 、 $F(\omega_0) = 0.5$ 、 $B = 3.87 \times 10^{21} \text{ m}^3/\text{Js}$ 、 $\Phi_{\text{ISC}} = 0.625$ 、 $\tau_F = 9 \text{ ns}$ を用いた [102, 120]。

実験結果と、シミュレーション結果を図 6.4.2 に示す。ある厚み以上になると ESR 信号強度が一定になる。これは、それ以上レーザが浸透していないことに対応している。レーザパルス数が少ないほうが、実験値、シミュレーション両方が示すように、より深く結晶に浸透していることが分かる。このため、3 mm 以上の厚さでは、実効的にパルス幅を長くしたかどうかに関わらず、ESR 信号強度はほぼ同じになる (図 6.4.2 (a)-(d))。この結果は、レーザーエネルギーを一定にしているため、励起できるペンタセン分子の数は等しいことに対応している。一方、三重項状態に遷移したペンタセンの割合は、シミュレーション結果より大きく異なっていることが分かる (図 6.4.2 (e)-(h))。三重項状態に遷移せずに S_0 に戻ったペンタセン分子を、再度励起できるので、パルス幅が実効的に長くなる

にしたがって割合が大きくなる。

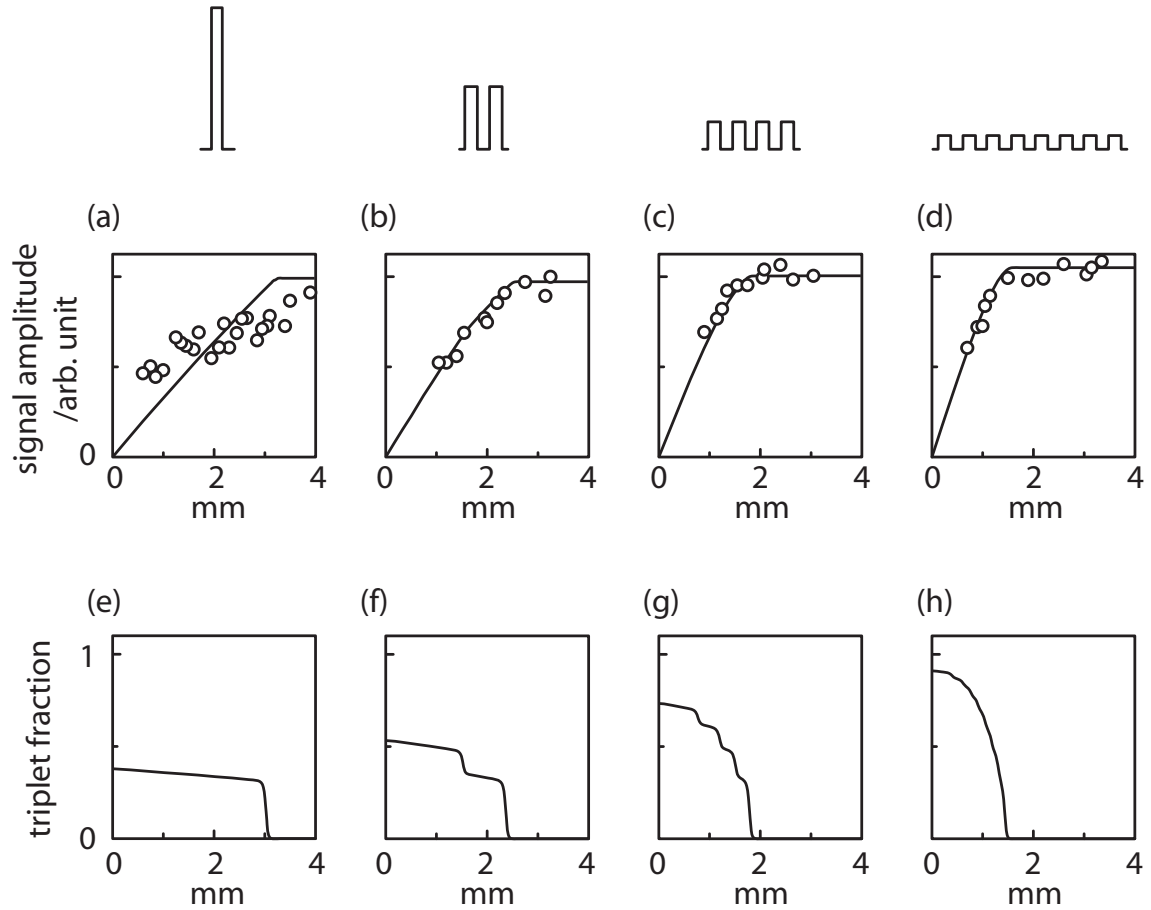


図 6.4.2 ゼロ磁場 ESR 信号の厚さ依存性と三重項状態に遷移した割合の厚さ依存性。
○は、実験値で、実線が数値シミュレーションの結果に対応している。(a) - (d) は、それぞれ、パルス数が、1、2、4、8 の場合の ESR 信号の厚さ依存性である。(e) - (h) は、三重項状態に遷移した割合の厚さ依存性である。

6.5 まとめ

ビームスプリッタとミラーを用いて光学的ディレイラインを作製し、市販のナノ秒レーザーのパルス数を、1、2、4、8 と変えて実効的にパルス幅を長くした。実効的なパルス幅が長くなるにつれて、光励起三重項電子スピン生成の効率が向上した。パルス幅を 5 ns から 60 ns に伸ばした結果、厚さ 1.2mm のサンプルで ESR 信号強度は約 2.5 倍強くなった。レーザーが、透過できない幅に試料をカットすれば、パルスの長さに依らず、励起され

るペンタセンの数はほぼ変わらない。一方、試料の厚さを 1 mm 程度にした場合、三重項状態に遷移した電子スピンをもつペンタセンの割合が実効的にパルス幅を伸ばすことで、明らかに大きくなることが分かった。つまり同じ濃度のペンタセンをドーピングした場合でも、パルス幅を長くすることによって、ICP に寄与するペンタセンの濃度を濃くすることができる。p-テルフェニルは、 Φ_{ISC} が 0.625 と高い値のために、今回行ったパルス幅 60 ns で十分である。この方法をより量子収率の低いナフタレンに応用する場合には、光ファイバを用いるなどさらに光路を長くし実効的パルス幅を伸ばすことで、三重項状態の電子スピンの生成がより効率的に生成できることが期待できる。

第 7 章

部分的重水素化を用いた DNP 効率の最適化

7.1 はじめに

これまでペンタセンをドーブしたナフタレンを用いた ICP 実験において、温度、レーザ波長、レーザパルス幅など様々なパラメータの最適化が行われてきた [55, 56, 57]。その結果、Takeda らが 2004 年に理論的な限界である 0.7 ± 0.07 まで偏極率を高めることに成功した [58]。しかし、理論的な限界まで偏極率を高めるには、約 3×10^4 秒と非常に長い実験時間が必要であった。そのため、ICP の実験後さらに量子計算の実験を組み合わせる実験を行うのは現実的ではない。一方、ハードウェア的な最適化に対して、試料自体を最適化するという方法がある。ICP を効率的に行うために、ドーブするペンタセンの量は最大になっており、濃度を上げすぎると単結晶にペンタセンのクラスタなどの欠陥ができてしまい、スピン-格子緩和時間が短くなって効率を上げることができない。そのような高偏極を受け渡す側の電子スピンの量を増やし効率を上げる方法に対して、高偏極を受け取る側の ^1H スピンの量を減らすという方法も考えられる。実際に、99.2 %-重水素化されたナフタレンの残留プロトン用いた実験も行われている [108]。その実験では、高偏極を受け取る側の ^1H スピンの量を減らすことで、より速く偏極率を上げることができ実験に必要な時間も約 2×10^3 秒まで、大幅に減らすことに成功している。

しかし、水素を重水素で希釈するということは、 ^1H - ^1H 間の距離が離れることで双極子相互作用が小さくなり、偏極が伝わるメカニズムであるスピン拡散 [79] が起こりにくく、偏極率増大の妨げにもなりうる。よって部分的に重水素化することで、スピン拡散の減少を抑えつつ、 ^1H スピンの量を減らすことができれば、さらに短時間で偏極率を高めることが期待できる。また重水素で水素の量を希釈することにより、強い ^1H - ^1H 相互作用を弱めるができ、 ^1H スピンによる量子計算に無関係なユニタリ発展が抑制できる可能性が

ある。

プロトン濃度を下げることは偏極率が速く上がっても、信号強度が低下するので、NMR 観測においてはあまりメリットがない。しかし、我々が求めている NMR 量子コンピュータの初期化で重要なのは、信号強度ではなく偏極率の高さである。そこで、本章では、ホスト分子の重水素化率を変えることで試料自体を ICP に最適化することを目指した。

7.2 サンプル

ナフタレンは、非常に長いスピン-格子緩和時間を持ち、これまで多くの ICP の実験が行われてきた。しかし、ナフタレンは、昇華しやすいため室温での実験に不向きである。そこで、この実験では室温で安定な p-テルフェニル ($C_{18}H_{14}$ 、図 7.2.1) を使用した。p-テルフェニルは、ナフタレン同様にペンタセンをドーピングでき、またそのペンタセンのドーピング量は最大で 0.1 mol% とナフタレンに比べ多いので、正確にペンタセンの量を測定できる。

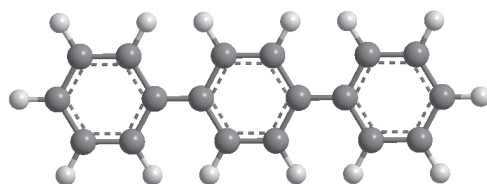


図 7.2.1 p-テルフェニル

p-テルフェニルは、ゾーンメルト法を用いて結晶を精製した。購入した重水素化 p-テルフェニル (Cambridge Isotope Laboratory) には、ドーピングするペンタセンの量に比べて非常に多くの不純物が含まれている。ゾーンメルト法で精製した後で使用する量は、全体の半分以下である。その後、ナフタレンと同様にブリッジマン法で、0.05 mol% ペンタセンをドーピングした単結晶を作製した。

まず液体 NMR を用いて、購入した重水素化 p-テルフェニルの重水素化率を正確に決定した。化学シフトの基準物質であるテトラメチルシラン (TMS) の入った重水素化クロロホルムの溶媒に、重量を正確に測定した重水素化 p-テルフェニルとフェロセンを溶かした溶液を作成し NMR 信号を観測した (図 7.2.2)。得られた重水素化 p-テルフェニルとフェロセンの NMR 信号強度の比から、残留プロトンの濃度は、1.7 % であることが分かった。重水素化率は、全て 1H スピンの p-テルフェニルと 98.3 % 重水素化サンプルを混合して調整した。よって、重水素化率は最大で 98.3 % である。

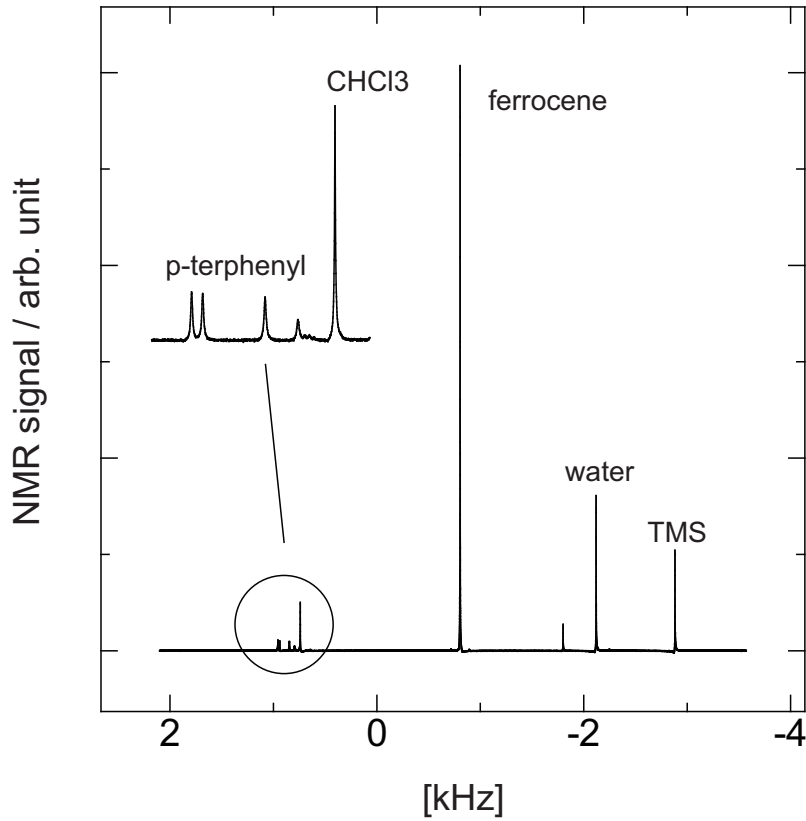


図 7.2.2 重水素化 p-テルフェニルとフェロセンの NMR 信号。化学シフト基準物質の TMS、残留水、重水素化クロロホルムの残留プロトンも観測されている。

7.3 ^1H スピン偏極のビルドアップ

^1H スピンの試料全体で空間平均した偏極率 $P(t) = \int_V d\mathbf{r} p(\mathbf{r}, t)$ の時間変化は、次式で与えられる [56]。

$$\frac{d}{dt}P(t) = B(\bar{P}_e - P(t)) - \frac{1}{T_1}(P(t) - P_{\text{pth}}) \quad (7.3.1)$$

ここで、 $\bar{P}_e$ 、 P_{pth} 、 B 、 T_1 は、磁場掃引中の時間平均した電子スピン偏極、熱平衡状態の ^1H スピンの偏極率、ビルドアップレート、ICP 中での緩和時間を表している。 P_{pth} は 10^{-6} のオーダーで非常に小さいので、無視することができ上式は、

$$\frac{d}{dt}P(t) \sim B(\bar{P}_e - P(t)) - \frac{1}{T_1}P(t) \quad (7.3.2)$$

となる。この微分方程式の解は、次式で与えられる。

$$P(t) = \frac{B}{B + \frac{1}{T_1}} \bar{P}_e \left[1 - \exp \left(- \left(B + \frac{1}{T_1} \right) t \right) \right] \quad (7.3.3)$$

ここで、

$$P_{\text{final}} = \frac{B}{B + \frac{1}{T_1}} \bar{P}_e \quad (7.3.4)$$

と定義する。

$\bar{P}_e$ は、全てのサンプルで等しく、磁場掃引 (15 μsec) 中の三重項状態から基底状態への電子スピンの緩和を考慮すると 0.63 となる [113]。したがって最終偏極率は、式 (7.3.4) より B と $1/T_1$ の比で決定される。

ICP 行った時間に対する偏極率の大きさを調べることで、実験的に最終偏極率 P_{final} と実効的ビルドアップレート $B + 1/T_1$ を求めることができる。その 2 つの実験値から、ICP 中のビルドアップレート B と T_1 を求めることができる。重水素化率を変えたそれぞれのサンプルで ^1H スピン偏極のビルドアップカーブを実験的に得ることで、 B 、 T_1 の重水素化率依存性を調べることができる。

7.4 実験結果と考察

ICP を行うパラメータは、5 章で示した値と同じである。ICP 後は、マジックエコーで ^1H -NMR を観測した。サンプルは、高磁場までシャトルせずに低磁場側に用意した NMR コイルで測定した。そのため ^1H スピンの共鳴周波数は 12.65 MHz である。

7.4.1 最終偏極率 P_{final} と実効的ビルドアップレート $B + \frac{1}{T_1}$

室温で ICP を繰り返し周波数 50 Hz で行ったときの極端に重水素濃度の異なる 2 つのサンプルのビルドアップカーブを例として図 7.4.1 に示す。重水素化率の違いによってビルドアップの速さ、得られる最終偏極率も大きく変わっていることが分かる。p-テルフェニルの室温でのスピン-格子緩和時間が 10 分程度であるため、電子スピンのもつ理論的な限界である偏極率 0.63 まで達することができない。

作製した全てのサンプルで同様な実験を行い、最終偏極率の重水素化率依存性を求めた (図 7.4.2)。その結果、最終偏極率は重水素化率 92.5 % が最も高く、 ~ 7.1 % であった。

図 7.4.1 のように得られたビルドアップカーブに、最小二乗法でフィッティングすると実効的なビルドアップレート $B + 1/T_1$ の重水素化率依存性が得られる。図 7.4.3 に示したように重水素化率が高いほど、実効的なビルドアップは速くなることが分かった。

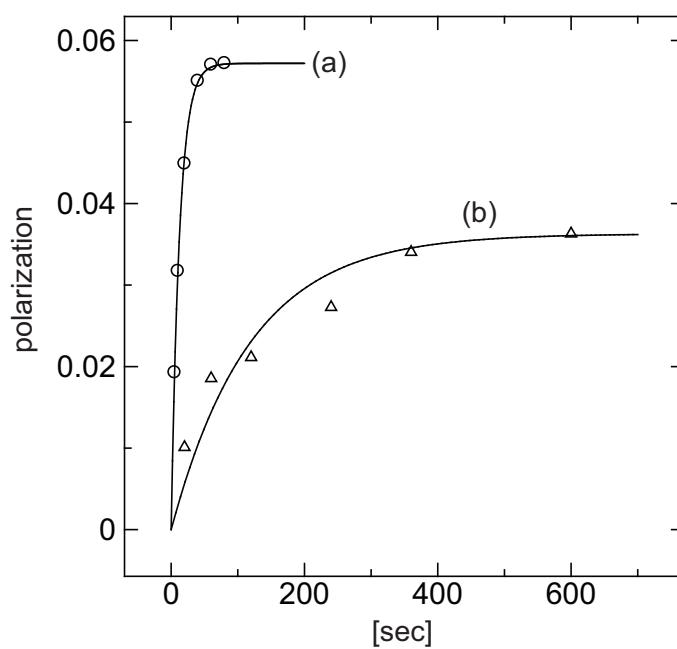


図 7.4.1 ^1H スピンの偏極率ビルドアップカーブ。(a) 98.3 %-重水素化 p-テルフェニル (b) 全て ^1H スピンの p-テルフェニル。○、△は実験結果で、実線は、最小二乗法で式 (7.3.3) をフィッティングした関数を示す。

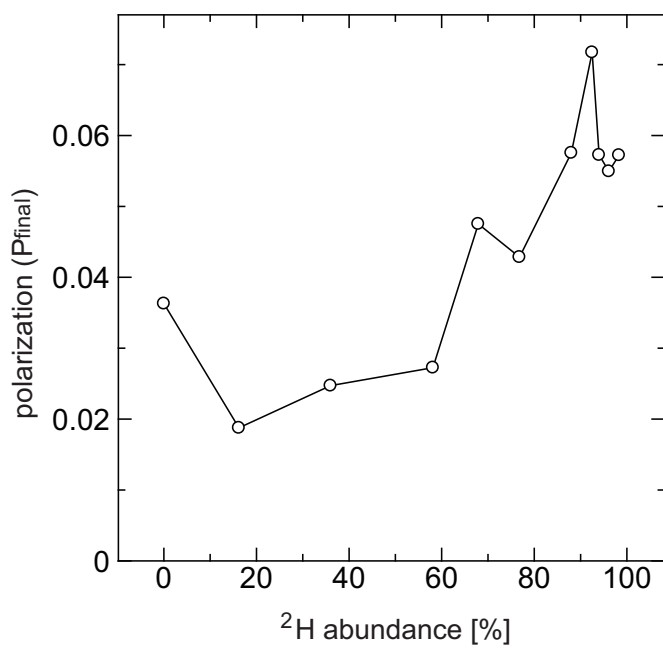


図 7.4.2 最終偏極率の重水素化率依存性。

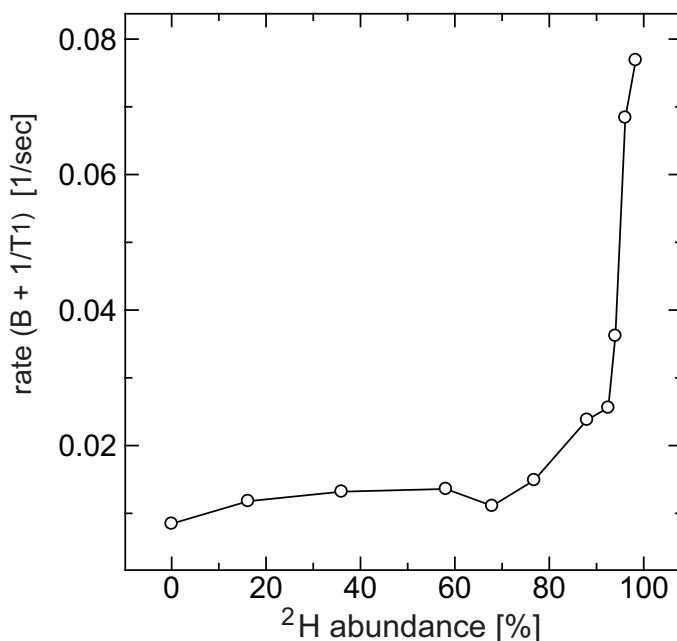


図 7.4.3 実効的なビルドアップレート $B + 1/T_1$ の重水素化率依存性。

7.4.2 ビルドアップレート B とスピン-格子緩和時間 T_1

実験から得られた最終偏極率 P_{final} と $B + 1/T_1$ を用いると、さらにビルドアップレート B と ICP 中のスピン-格子緩和時間 T_1 を求めることができる。まず、図 7.4.4 にビルドアップレートの重水素化率依存性を示す。明らかに重水素化率が上がるごとに、ビルドアップが速くなっていることが分かる。 B はスピン拡散が速いほど大きく、逆に ^1H スピン濃度が多いほど小さくなる。よってこの結果から、重水素化率が 0 % から 98.3 % の範囲では、スピン拡散係数が小さくなる効果より ^1H スピン濃度が小さくなる効果の方が支配的であることが明らかになった。

次に、ICP 中の緩和時間 T_1 を図 7.4.5(a) に示す。また、図 7.4.5(b) には ICP を行っていない時、つまり本来の p-テルフェニルのスピン-格子緩和時間の重水素化率依存性の実験結果を示す。ICP を行っていないときのスピン-格子緩和時間は、重水素化率を高めるとわずかに長くなっていく。98.3 %-重水素化 p-テルフェニルは特異点で、全て ^1H スピンの p-テルフェニルが全く混ざっていないため、 ^1H スピンが他の濃度に比べ極端に孤立しており T_1 も極端に長くなっている。2つの実験結果を比べると、ICP 中の緩和時間が大幅に短くなっていることが分かる。これは、光励起によって作られた電子スピンのうち $|1\rangle$ に遷移したものは ICP に関与せず NMR の緩和源となることと、レーザー照射による温度上昇による影響が考えられる [113]。重水素化率を上げると、

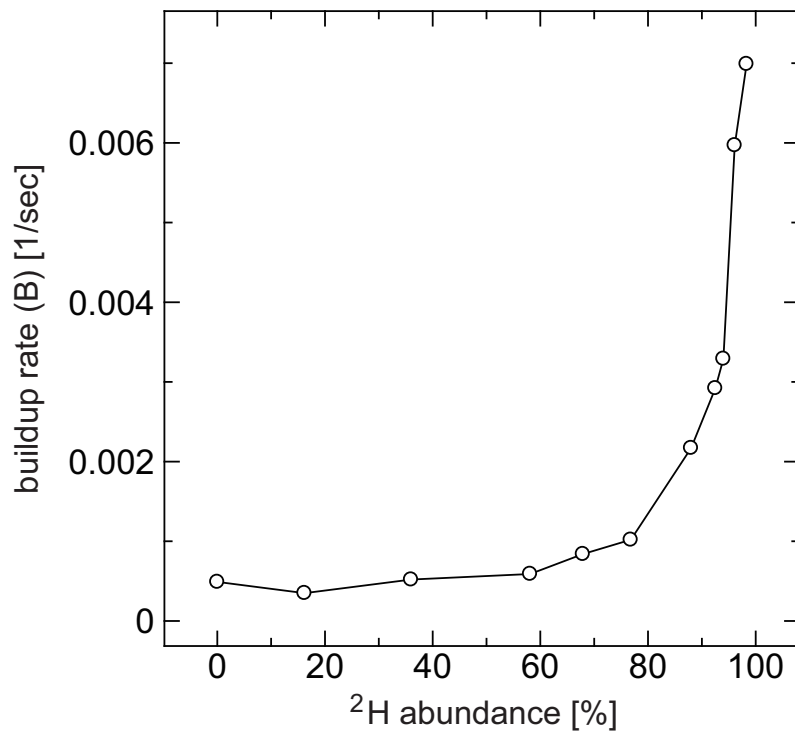


図 7.4.4 ビルドアップカーブ時定数の重水素化率依存性。

- スピン拡散係数が小さくなり、電子スピンの緩和の影響も伝わりにくくなるのでスピン-格子緩和時間は長くなる
- 1つの電子スピンの受けもつ緩和を引き起こす ^1H スピンの量が少なくなるので、ひとつひとつの ^1H スピンへの影響が大きくなり緩和時間が短くなる

という相反する2つの効果が考えられる。実験結果から、後者の影響の方が支配的で重水素化率の大きいほど、ICP中の緩和時間は短くなることが明らかになった。

重水素化率を上げることでビルドアップレートは大きくなる。一方、スピン-格子緩和時間は小さくなる。この相反する重水素化による効果によって図 7.4.2 に示した最終偏極率が最も高くなる最適な ^1H スピン濃度が現れることが分かった。

7.4.3 スピン拡散係数の決定

ビルドアップレート、スピン-格子緩和のどちらに対してもスピン拡散が寄与している。そこで、スピン拡散係数の大きさを実験値とシミュレーション結果から決定する。まず実験から、次のように定義した初期ビルドアップレートを求めた。

$$\frac{d}{dt}P(0) = B\bar{P}_e \quad (7.4.1)$$

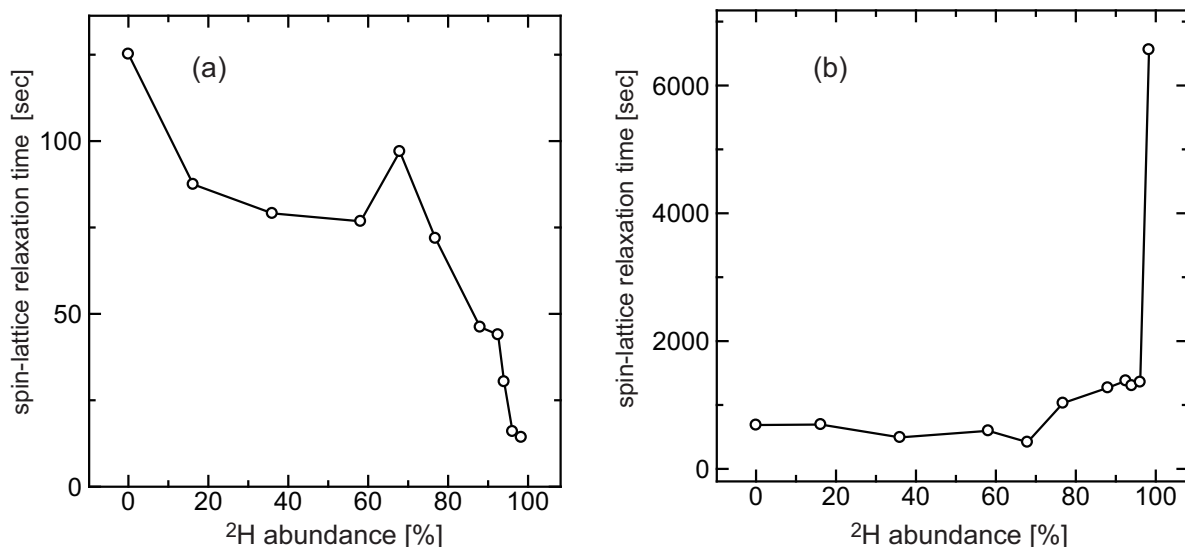


図 7.4.5 T_1 の重水素化率依存性 (a)ICP 中 (電子スピンの影響あり)、(b)ICP を行っていないとき (電子スピンの影響なし)。

この値は定義から、スピン-格子緩和の影響は含まない。初期ビルドアップレート of ICP の繰り返し依存性を、図 7.4.6 に示す。全て ^1H スピンの p-テルフェニルは、繰り返し周波数に対して、ほぼ線形に増加している。全て ^1H スピンの p-テルフェニルではスピン拡散係数が大きいため、 $t_w (=1/\text{繰り返し周波数})$ 間に ICP で移された偏極が、ペンタセン分子の周りの ^1H スピンから、遠くのナフタレンの ^1H スピンへ運ばれる。したがって次の ICP が実行されたときには、ペンタセン分子近傍の ^1H スピンの偏極は小さくなっており電子スピンの高偏極が効率よく核スピンの移される。そのため、ICP の繰り返し周波数に対して線形に偏極率が增大する。一般的に、このような単結晶でのスピン拡散係数の大きさは、 $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーである [123, 78]。

一方、98.3 %-重水素化 p-テルフェニルは、繰り返し周波数に対して飽和曲線を描いている。この結果は、重水素化 p-テルフェニルでは ^1H - ^2H 双極子相互作用が支配的であり、スピン拡散速度を決める ^1H - ^1H 双極子相互作用が圧倒的に小さくなっているためである。スピン拡散が起こりにくくなったため、ICP で移された高偏極が、 t_w 間にペンタセン近傍の ^1H スピンから、遠くのナフタレンの ^1H スピンに運ばれにくく、ペンタセン近傍に残っている。そのため次の ICP を実行しても、ある程度高い偏極をもった ^1H スピンと電子スピンの間で偏極移動が行われるので、効率よく全ての電子スピンの高偏極が移されない。

98.3 %-テルフェニルのスピン拡散係数を、実験結果と拡散方程式を解いたシミュレーション結果を照らし合わせることで求める。 ^1H スピン偏極 $p(x, y, z, t)$ の拡散方程式は、

$$\frac{d}{dt}p(x, y, z, t) = D\left(\frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z}\right)p(x, y, z, t), \quad (7.4.2)$$

で与えられる。ここで、スピン拡散係数 D は、等方的であるとする。

数値シミュレーションは、以下の条件で行った。

- 単結晶中の $6.2 \times 10^{-22} \text{ m}^3$ の立方体を考える。この立方体の一辺 L を 30 等分した 27000 個の voxel を考え、ペンタセン分子を 0.05 mol% の濃度でランダムに分布させる。この時、ひとつの voxel に含まれるペンタセンの数はせいぜいひとつで、ほとんどの voxel でペンタセンは含まれていない。
- ICP を行った瞬間に、ペンタセンを含んだ voxel 内で電子から ^1H スピンに偏極が移動するものとし、その変化量 Δp は、

$$\Delta p = \zeta \xi \frac{1}{n} (\bar{P}_e - p) \quad (7.4.3)$$

$$n = \rho_{\text{naph}} dV \quad (7.4.4)$$

で与えられるとする。ここで、 ρ_{naph} は p-テルフェニルの ^1H スピン密度であり、 ζ は $| -1 \rangle$ か $| 0 \rangle$ 状態にいる三重項電子スピンの割合である。 ξ は、実験の補正項である (電子スピンから、 ^1H スピンに移される偏極の効率は、実験系に依存している。またその偏極移動は、完全に電子スピンから核スピンへ移されるわけではない)。補正項は、実験結果とシミュレーション結果の偏差が最小になるように決定する。

- 周期境界条件

$$\begin{aligned} p(x = L, y, z) &= p(x = 0, y, z) \\ p(x, y = L, z) &= p(x, y = 0, z) \\ p(x, y, z = L) &= p(x, y, z = 0) \end{aligned} \quad (7.4.5)$$

を仮定する。

- 初期ビルドアップを求めるので、スピン-格子緩和は考えない。

数値シミュレーションと実験結果を比較し、98.3 %-重水素化 p-テルフェニルのスピン拡散係数は、約 $4.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ となることを決定した (図 7.4.6(a))。この値は、全て ^1H スピンの p-テルフェニルに比べ 10^{-3} オーダー小さい。この結果から重水素化によって、スピン拡散速度を制御できていることを確認した。この方法では、 ^1H スピンの量が増えるに従って初期ビルドアップが線形になるために、 ^1H スピン濃度が高いサンプルではスピン拡散係数を決定することができない。レーザの繰り返し周波数が、50 Hz より速

ければより高いプロトン濃度でも決定は可能である。現在までに実験から求められたスピン拡散係数は $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダー [124] であり、このような非常に小さな値を決定できることは、新しい手法であると言える。

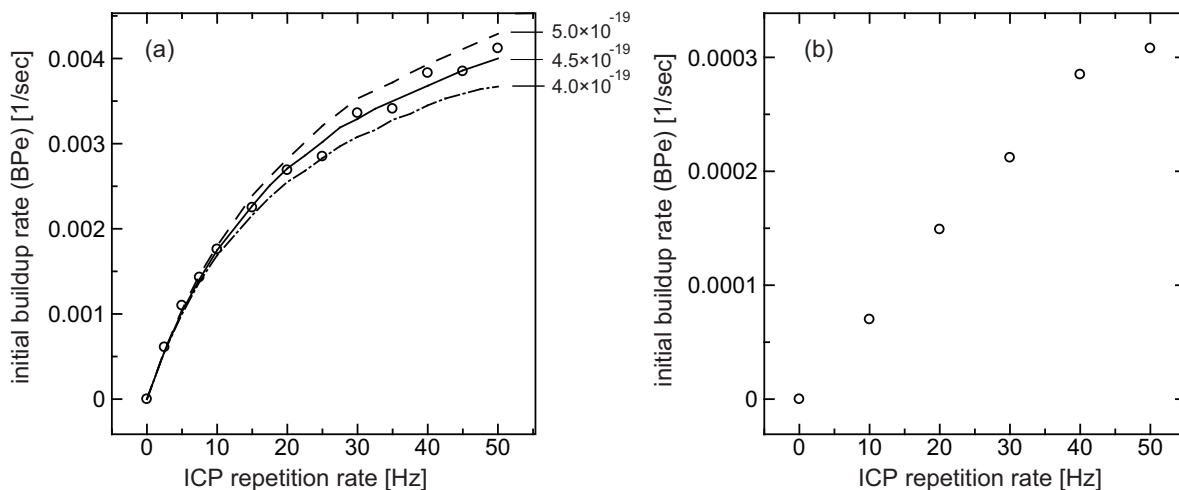


図 7.4.6 初期ビルドアップレートの周波数依存性 (a) 98.3-% 重水素化ナフタレン、(b) 全て ^1H スピンのナフタレン。○は実験値、実線、破線はシミュレーション結果を示す。

7.5 まとめ

ICP 実験が短時間で高偏極となるホスト分子の重水素化率を実験的に求めた。ホスト分子は、室温で安定な p-テルフェニルを用いた。その結果、0 から 98.3 % の重水素化率の範囲では、重水素化率を上げるほどビルドアップレート B は速くなることが分かった。このことから、実験時間短縮のためにはできるだけ重水素化率を高めたほうが良いことが分かった。

一方、重水素化率を上げることによって、ICP 中のスピン-格子緩和時間も大幅に下がるため、最終的に得られる偏極率に大きく影響する。重水素化率を上げたことによる逆の効果は B と T_1 に起こるため、最終偏極率が高くなる最適な重水素化濃度 $\sim 92.5\%$ が現れた。その偏極率は、非重水素化サンプルに比べて約 2 倍の 7.1 % であり、また実効的なビルドアップレートは 3 倍程速くなった。実効的なビルドアップレートは速いほど良いと考えていたが、 T_1 が短い場合でも速くなるため最終偏極率を下げてしまう可能性がある。この結果をナフタレンに適用すると、90 % 程度に重水素化すれば偏極率を下げずに初期化時間を短縮できると考えられる。

我々の使用しているレーザの繰り返し周波数は最大で 50 Hz である。この周波数では、

全て ^1H スピンの p-テルフェニルのようなスピン拡散係数の大きいものの効率を最大限引き出せていない。より高い繰り返し周波数のレーザを使用すれば、より速く偏極率の増大が見込める (熱等の T_1 の減少もあり単純ではない)。一方、98.3 %-重水素化 p-テルフェニルのようなスピン拡散係数が小さい結晶では、初期ビルドアップの飽和が起こるため、レーザの繰り返し周波数は 50 Hz 程度でも十分である。このようなサンプルでは、 ^2H -二量子デカップリング [116] により、 ^1H - ^2H 間の相互作用を切ることで、 ^1H - ^1H 間の結合が増大することが実験で確認されており [108]、ENDOR システムを使用することでさらなる偏極の効率化が期待できる。

また、ビルドアップレート、スピン-格子緩和のどちらにも寄与しているスピン拡散係数を、初期ビルドアップレートを用いて決定した。 ^1H スピン濃度が高い場合は、初期ビルドアップレートが線形になり、我々の方法ではスピン拡散係数の下限しか求めることはできない。一方、98.3%-重水素化 p-テルフェニルでは、初期ビルドアップレートが飽和曲線を描くので、シミュレーション結果と照らし合わせることでスピン拡散係数を決定できる。その結果、98.3%-重水素化 p-テルフェニルのスピン拡散係数を約 $4.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ と決定できた。現在まで実験から求められたスピン拡散係数は、 $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダーであり、このような非常に小さな値を決定できることは、新しいスピン拡散係数の決定方法であると言える。

第 8 章

結論

本論文では、核スピンを物理的に初期化しエンタングルメントをもった固体 NMR 量子コンピュータを実現するための要素技術の研究を行った。以下に、この研究で得られた結論について述べる。

NMR 量子コンピュータの初期化方法として ICP を用いた triplet-DNP を利用した。この方法では、フリーラジカル中の不対電子スピンを用いた初期化方法に比べ低磁場 (~ 0.3 T)、比較的高温 (> 100 K) で実験が行え、数百 GHz のマイクロ波装置や 1 K 以下の極低温装置を必要としない。しかし、これまで用いられてきた ICP が行える分子、実験環境では量子計算を実現することができない。そこで、初期化と量子計算が両立できる分子探索、実験系の構築を行った。

まず、単結晶作製の観点から分子探索を行い、ナフタレンにペンタセンと $1\text{-}^{13}\text{C}$ ラベルナフタレンをドーピングしたサンプルを用いることで 2qubit 系が形成できることを見出した。

次に、高磁場で量子計算を行うために、低磁場での初期化を行った後にサンプルを移動するシャトルシステムを構築した。初期化を行う 0.3 T の電磁石から 11.7 T の超伝導磁石にサンプルをシャトルすることでスペクトル分解能を約 39 倍上げることができ、同種核スピンを量子計算に用いることが可能となった。ペンタセンをナフタレンにドーピングしたサンプルを用いて 200 K で 90 分間の初期化を行い、 ^1H スピンを 11 % (11.7 T、200 K の熱平衡磁化の約 1900 倍) まで高偏極化した NMR スペクトルを高磁場で観測した。高磁場側での NMR プローブは、一般的にシャトルシステムで用いられるサドル型ではなくソレノイド型の観測用コイルを採用したことで、100 kHz 程度の強いラジオ波照射とゴニオメータによる角度調整 (精度 1.8°) が行え、固体サンプルを使った NMR 量子計算実験を実現できる。フリーラジカルを用いた最新の DNP 実験は 5 T 程度の磁場を使用しており、スペクトル分解能の面で我々の装置の方が優れている。また、フリーラジカルを用いた DNP ではより高磁場で実験を行うためにマイクロ波源の研究を行う必要があるが、

我々の方法ではマイクロ波装置を変更することなく、より高磁場の 20 T 級の超伝導磁石に適用することも可能である。

また、初期化に必要な時間の短縮と偏極率の向上を目指して 2 つの研究を行った。1 つ目に、ナノ秒レーザのパルス幅をビームスプリッタとミラーを組み合わせで構成した光学的ディレイラインを用いて実効的にパルス幅を伸ばし、光励起三重項電子スピンの生成効率を高めた。パルス幅を 5 ns から 60 ns に伸ばした結果、三重項電子スピンの生成効率が約 2.5 倍向上した。この方法を用いることで、ナノ秒レーザを使用した ICP 実験が効率よく行えるようになった。

2 つ目に、ホスト分子を部分的に重水素化し、初期化にかかる時間と偏極率の重水素化率依存性を調べた。この実験では、室温で安定な p-テルフェニルにペンタセンをドーピングした単結晶を用い、重水素化率を 0~98.3 % の間で変化させた。その結果、92.5 %-重水素化サンプルが最も偏極率が高く全て ^1H スピンの非重水素化 p-テルフェニルに対して約 2 倍の偏極率 7.1 % が得られた。また、実効的なビルドアップの時定数は非重水素化サンプルに比べて約 1/3 に短縮され 39 秒であった。さらにこの研究から重水素化率が高い程、ビルドアップの時定数が小さくなること、ICP 中のスピン-格子緩和時間が短くなることが明らかになった。最終的に得られる偏極率は、ビルドアップの時定数と ICP 中のスピン-格子緩和時間の比で決定されており、それらの相反する重水素化率依存性から、偏極率が最も高くなる最適な重水素化率 92.5 % が存在したと考えられる。この結果をナフタレンに適用する場合、偏極率が最も高くかつ実験時間を短縮できる 90 % 程度に重水素化すればよいと考えられる。また、初期化実験の重要なパラメータであるスピン拡散係数の決定を行った。数値シミュレーションと実験結果を比較した結果、98.3 %-重水素化 p-テルフェニルのスピン拡散係数が約 $4.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ であることが分かった。これまで実験的に求められたスピン拡散係数は 10^{-16} 程度のオーダーであり、このような小さなスピン拡散定数を実験から決定したのは初めてである。

構築した系で 90 分間の ICP で得られたナフタレンの ^1H スピンの偏極率は 11 % であり、この値とビルドアップの速さから推定される最終到達偏極率は 20 % 程度である。これは、この分子系で得られる偏極率 63 % の理論限界に到達しておらず、目標であった 2qubit 系のエンタングルメント閾値約 42 % をまだ超えていない。高偏極率を達成するために実験のパラメータは最適化しており、残る要因としてペンタセンのドーピング量が不足していることが考えられる。現在、さらなる高偏極化に向けてドーピングするペンタセンの量を増やしたナフタレンの単結晶の作成法を探索中である。さらに、p-テルフェニル系での部分的重水素化の実験結果をナフタレン系に適用し 90 % 程度に重水素化することによって、短時間での高偏極率の達成を目指している。

以上のような改善によって ^1H スピンの偏極率を 42 % まで高偏極化することができれば、この研究によって得られた ICP による初期化と量子計算が両立できる分子と構築し

た実験系に、LG 照射による量子ゲートを組み合わせることでエンタングルメントをもった固体 NMR 量子計算実験の実現が可能となる。

最後に、今後の展望と応用の可能性について述べる。我々の作製した実験装置は量子計算だけでなく NMR の分野でも応用が期待できる。最新の DNP の実験は数 T の磁場中で行われるため、電子スピンは数百 GHz で歳差運動している。そのような周波数領域では、電子スピン共鳴の高周波源としてジャイロトロンのような非常に大掛かりな装置を必要とするため、世界でもほんの数グループでしか実験が行われていない。それに対して、低磁場でも非常に高い偏極率をもつ光励起三重項電子スピンは魅力的である。また、フリーラジカルを用いる方法とは異なり高偏極化後にレーザ照射を止めることで不対電子スピンのコヒーレンスを長く保つことができる。NMR の分解能は、我々の作製したシャトルシステムで高磁場にサンプルを移すことで改善できる。さらに、偏極率増大に時間がかかりすぎるという欠点も、ホスト分子の重水素化率の最適化によって改善が見込める。また、三重項電子スピン生成効率のよい $1\ \mu\text{s}$ のパルス幅で約 $10\ \text{mJ/pulse}$ のパワーをもったより速い繰り返し動作が可能なレーザを作製すれば、さらに短時間で偏極のビルドアップが可能である。そのような方法によって短時間で偏極率を増大することができれば NMR 構造解析に応用できる可能性がある。

謝 辞

修士課程を卒業し就職していた私を、快く博士課程進学を受け入れ研究者の道を開いて頂き、また5年間もの長きに渡って、本研究において、御指導、御助言を頂いた北川勝浩教授に心から深く感謝いたします。

京都大学理学部の武田和行講師には、NMR、DNPの具体的な実験方法、理論考察など様々な面で懇切な御指導、御助言を頂き心より深く感謝いたします。武田講師の御助言なしでは、論文が完成しなかったのは言うまでもありません。

また、本論文作成にあたって、懇切に御指導、御助言を頂いた、占部伸治教授、糸崎秀夫教授に深く御礼申し上げます。

本研究の実験に際して装置を使用させて頂いた永妻忠夫教授、村田博司准教授、高原淳一准教授に心より感謝いたします。京都大学理学部の竹腰清乃理教授、高橋義朗教授には、色素レーザ、ESR共振器などの装置を使用させていただき深く感謝の意を表します。また、大阪大学理学部の山中千博准教授、谷篤史助教には、パルスESR装置を使用させて頂き心より感謝します。東北大学理学部の笠井均准教授には、微結晶試料の作製方法など有益な情報を与えて頂き心より感謝いたします。

京都大学理学部の小林広和研究員には、ESRの実験の御指導をして頂き、ここに深く感謝いたします。

大阪大学在学中には、小林哲郎名誉教授には、懇切な御指導して頂き、ここに深く御礼申し上げます。

同研究グループで、共に実験を行い有益な議論をし、励ましあった根来誠氏に感謝いたします。同研究室の中でも、DNPの実験を行った山村猛氏、室川遊氏、田中久雄氏、立石健一郎氏、大熊仁氏に心から感謝いたします。

同研究室の博士課程を共に過ごし楽しい研究生活を送らせて頂いた、犬飼宗弘氏、Peng Weng Kung氏、荒津大輔氏に、心から感謝します。

同研究室の卒業生で活発に議論し研究を前進させて頂いた、長嶋健介氏、西村考弘氏、片岡暁氏、斎藤暁氏、Robabeh Rahimi Darabad氏、山中祥吾氏、田邊広光氏、池内伸介氏には、心より感謝いたします。

同研究グループで共に、勉学に励んだ全ての学生、卒業生に感謝いたします。

事務の面において大変お世話になりました科学技術振興事業団、服部睦代さん、元科学技術振興事業団の小西まどかさんに深く感謝します。

実験装置、実験費用を提供してくださり、筆者を研究員として受け入れて頂いた科学技術振興機構には心から感謝いたします。博士課程において経済的に援助して頂いた日本育英会、21世紀COEプログラムに心より深く感謝いたします。

最後に、いかなるときにも暖かく見守ってくれた、そして今、病気と闘っている父と母にこの論文を捧げます。

参考文献

- [1] R. P. Feynman, Simulating physics computers, *Int. J. Theor. Phys.* 21 (1982) 467.
- [2] D. Deutsch, Quantum theory, the Church-Turing Principle and the universal quantum computer, *Proc. R. Soc. Lond. A* 400 (1985) 97.
- [3] C. H. Bennett and G. Brassard, Quantum cryptography: Publickey distribution and coin tossing, In proceedings of IEEE international conference on computers, Systems and signal processing, 175, IEEE, New York (1984).
- [4] C. H. Bennett, F. Bessette, G. Brassard, L. Salvail and J. Smolin, Experimental quantum cryptography, *J. Cryptology*, 5 (1992) 3.
- [5] P. W. Shor, Algorithms for quantum computation: discrete logarithms and factoring, In Proceedings, 35th annual symposium on foundation of computer science, IEEE Press, Los Alamitos, CA (1994).
- [6] A. Ekert and R. Jozsa, Quantum computation and Shor's factoring algorithm, *Rev. Mod. Phys.* 68 (1996) 733.
- [7] C. H. Bennett and S. J. Wiesner, Communication via one- and two- particle operators on Einstein-Podolsky-Rosen states, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 2881.
- [8] C. H. Bennett, G. Brassard, C. Crépeau, R. Jozsa, A. Peres and W. Wothers, Teleporting an unknown quantum state via dual classical and EPR channels, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 1895.
- [9] L. K. Grover, Quantum mechanics helps in searching for a needle in a haystack, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 325.
- [10] D. Deutsch and R. Jozsa, Rapid solution of problems by quantum computation, *Proc. R. Soc. London A*, 439 (1992) 553.
- [11] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, Quantum computation and quantum information, Cambridge university press, Cambridge (2000).
- [12] D. P. Divincenzo, The physical implementation of quantum computation,

- Fortschr. der Physik 48 (2000) 771.
- [13] D. G. Cory, M. D. Price and T. F. Havel, Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An experimentally accessible paradigm for quantum computing, *Physica D* 120 (1998) 82.
- [14] J. A. Jones, M. Mosca and R. H. Hansen, Implementation of a quantum search algorithm on a quantum computer, *Nature* 393 (1998) 344.
- [15] I. L. Chuang, L. M. K. Vandersypen, X. Zhou, D. W. Leung and S. Lloyd, Experimental realization of a quantum algorithm, *Nature* 393 (1998) 143.
- [16] F. Bloch, W. W. Hansen and M. Packard, Nuclear induction, *Phys. Rev.* 69 (1946) 127.
- [17] E. M. Purcell, H. C. Torrey and R. V. Pound, Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid, *Phys. Rev.* 69 (1946) 37.
- [18] A quantum information science and technology roadmap, ARDA, <http://qist.land.gov>
- [19] B. E. Kane, A silicon-based nuclear spin quantum computer, *Nature* 393 (1998) 133.
- [20] D. G. Cory, R. Laflamme, E. Knill, L. Viola, T. F. Havel, N. Boulant, G. Boutis, E. Fortunato, S. Lloyd, R. Martinez, C. Negrevergne, M. Pravia, Y. Sharf, G. Teklemariam, Y. S. Weinstein and W. H. Zurek, *Fortschr. Phys.* 48 (2000) 875.
- [21] J. A. Jones, NMR quantum computation, *Prog. NMR. Spectro.* 38 (2001) 325.
- [22] L. M. K. Vandersypen and I. L. Chuang, NMR techniques for quantum control and computation, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 1037.
- [23] N. A. Gershenfeld and I. L. Chuang, Bulk spin-resonance quantum computation, *Science* 275 (1997) 350.
- [24] L. M. K. Vandersypen, C. S. Yannoni, M. H. Sherwood and I. L. Chuang, Realization of logically labeled effective pure states for bulk quantum computation, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 3085.
- [25] I. L. Chuang, N. Gershenfeld and M. Kubinec, Experimental implementation of fast quantum searching, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 3408.
- [26] L. M. K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C. S. Yannoni, M. H. Sherwood and I. L. Chuang, Experimental realization of Shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance, *Nature* 414 (2001) 883.
- [27] R. Schack and C. M. Caves, Classical model for bulk-ensemble NMR quantum computation, *Phys. Rev. A* 60 (1999) 4354.
- [28] S. L. Braunstein, C. M. Caves, R. Jozsa, N. Linden, S. Popescu, and R. Schack,

- Separability of very noisy mixed states and implications for NMR quantum computing, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 1054.
- [29] A. Peres, Separability criterion for density matrices, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1413.
- [30] R. Rahimi, K. Takeda, M. Ozawa and M. Kitagawa, Entanglement witness derived from NMR superdense coding, *J. Phys. A: Math. Gen.* 39 (2006) 2151.
- [31] A. S. Verhulst, O. Liivak, M. H. Sherwood, H.-M. Vieth and I. L. Chuang, Non-thermal nuclear magnetic resonance quantum computing using hyperpolarized xenon, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2480.
- [32] P. Hübner, J. Bargon and S. J. Glaser, Nuclear magnetic resonance quantum computing exploiting the pure spin state of para hydrogen, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 2056.
- [33] M. S. Anwar, D. Blazina, H. Carteret, S. B. Duckett, T. K. Halstead, J. A. Jones, C. M. Kozak, R. J. K. Taylor, Preparing high purity initial states for nuclear magnetic resonance quantum computing, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 040501.
- [34] M. S. Anwar, J. A. Jones, D. Blazina, S. B. Duckett, H. A. Carteret, Implementation of NMR quantum computation with para-hydrogen derived high purity quantum states, *Phys. Rev. A* 70 (2004) 032324.
- [35] M. S. Anwar, D. Blazina, H. A. Carteret, S. B. Duckett and J. A. Jones, Implementing Grover's quantum search on a para-hydrogen based pure state NMR quantum computer, *Chem. Phys. Lett.* 400 (2004) 94.
- [36] J. Baugh, O. Moussa, C. A. Ryan, R. Laflamme, C. Ramanathan, T. F. Havel and D. G. Cory, Solid-state NMR three-qubit homonuclear system for quantum-information processing: Control and characterization, *Phys. Rev. A* 73 (2006) 022305.
- [37] G. M. Leskowitz, N. Ghaderi, R. A. Olsen and L. J. Mueller, Three-qubit nuclear magnetic resonance quantum information processing with a single-crystal solid, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 1643.
- [38] T. D. Ladd, J. R. Goldman, F. Yamaguchi, Y. Yamamoto, E. Abe and K. M. Itoh, All-silicon quantum computer, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 017901.
- [39] J.-S. Lee and A. K. Khitrin, Twelve-spin "Schrödinger cat", *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 204109.
- [40] C. Negrevergne, T. S. Mahesh, C. A. Ryan, M. Ditty, F. Cyr-Racine, W. Power, N. Boulant, T. Havel, D. G. Cory and R. Laflamme, Benchmarking quantum control methods on a 12-qubit system, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 170501.

- [41] A. Abragam, Principles of nuclear magnetism, Clarendon, Oxford (1961).
- [42] C. P. Slichter, Principles of magnetic resonance. 3rd Ed. Springer, Berlin (1990).
- [43] T. R. Carver and C. P. Slichter, Polarization of nuclear spins in metals, Phys. Rev. 92 (1953) 212.
- [44] T. R. Carver and C. P. Slichter, Experimental verification of the overhauser nuclear polarization effect, Phys. Rev. 102 (1956) 975.
- [45] C. D. Jeffries, Dynamic orientation of nuclei by forbidden transitions in paramagnetic resonance, Phys. Rev. 117 (1960) 1056.
- [46] A. Abragam and M. Goldman, Nuclear magnetism: order and disorder, Clarendon, Oxford (1982).
- [47] W. de Boer, M. Borghini, K. Morimoto, T. O. Niinikoski, and F. Udo, Dynamic polarization of protons, deuterons, and Carbon-13 Nuclei: Thermal contact between nuclear spins and an electron spin-spin interaction reservoir, J. Low. Temp. Phys. 15 (1974) 249.
- [48] L. R. Becerra, G. J. Gerfen, R. J. Temkin, D. J. Singel and R. G. Griffin, Dynamic nuclear polarization with a cyclotron resonance maser at 5 T, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 3561.
- [49] G. J. Gerfen, L. R. Becerra, D. A. Hall, R. G. Griffin, R. J. Temkin and D. J. Singel, High frequency (140 GHz) dynamic nuclear polarization: Polarization transfer to a solute in frozen aqueous solution, J. Chem. Phys. 102 (1995) 9494.
- [50] V. S. Bajaj, C. T. Farrar, M. K. Hornstein, I. Mastovsky, J. Viereg, J. Bryant, B. Eléna, K. E. Kreischer, R. J. Temkin and R. G. Cory, Dynamic nuclear polarization at 9 T using a novel 250 GHz gyrotron microwave source, J. Magn. Reson. 160 (2003) 85.
- [51] H. J. Cho, J. Baugh, C. A. Ryan, D. G. Cory and C. Ramanathan J. Magn. Res. **187** 242 (2007)
- [52] C. Song, K.-N. Hu, C.-G. Joo, T. M. Swager, and R. G. Griffin, TOTAPOL: A biradical polarizing agent for dynamic nuclear polarization experiments in aqueous media, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 11385.
- [53] A. Henstra, P. Dirksen, J. Schmidt, and W. Th. Wenckebach, Nuclear spin orientation via Electron spin locking, J. Magn. Reson. 77 (1988) 389-393.
- [54] A. Henstra, P. Dirksen, and W. Th. Wenckebach, Enhanced dynamic nuclear polarization by the integrated solid effect, Phys. Lett. A. 134 (1988) 134-136.
- [55] A. Henstra, T.-S. Lin, J. Schmidt and W. Th. Wenckebach, High dynamic nuclear polarization at room temperature, Chem. Phys. Lett. 165 (1990) 6.

-
- [56] M. Inuma, I. Shak'e, R. Takizawa, M. Daigo, H. M. Shimizu, Y. Takahashi, A. Masaïke, T. Yabuzaki, High proton polarization in crystalline naphthalene by dynamic nuclear polarization with laser excitation at room temperature and liquid nitrogen temperature, *Phys. Lett. A* 208 (1995) 251.
 - [57] M. Inuma, Y. Takahashi, I. Shaké, M. Oda, A. Masaïke, T. Yabuzaki and H.M. Shimizu, High proton polarization by microwave-induced optical nuclear polarization at 77 K, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 171.
 - [58] K. Takeda, K. Takegoshi and T. Terao, Dynamic nuclear polarization by electron spins in the photoexcited triplet states: I. Attainment of proton polarization of 0.7 at 105 K in naphthalene, *J. Phys. Soc. Japan* 73 (2004) 2313.
 - [59] L. J. Schulman and U. Vazirani, Scalable NMR quantum computation, in *Proceedings of the 31th Annual Symposium on the Theory of Computation*, EL Paso, Texas: ACM Press, (1998) 322.
 - [60] L. J. Schulman and U. Vazirani, Scalable NMR quantum computer, e-print quant-ph/9804060 (1998).
 - [61] P. O. Boykin, T. Mor, V. Roychowdhury, F. Vatan and R. Vrijen, Algorithmic cooling and scalable NMR quantum computers, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 99 (2002) 3388.
 - [62] M. Kitagawa, A. Kataoka and N. Nishimura, Initialization and scalability of NMR quantum computers, in *Proceedings 6th international conference on quantum communication, measurement and computing*, Cambridge, Massachusetts, USA, (2002) 275.
 - [63] R. Cleve and D. P. DiVincenzo, Schumacher's quantum data compression as quantum computation, *Phys. Rev. A* 54 (1996) 2636.
 - [64] I. L. Chuang and D. S. Modha, Reversible arithmetic coding for quantum data compression, *IEEE Trans. Inform. Theory* 46 (2000) 1104.
 - [65] S. L. Braunstein, C. A. Fuchs, D. Gottesman and H.-K. Lo, A quantum analog of huffman coding, *IEEE Trans. Inform. Theory* 46 (2000) 1644.
 - [66] G. Maier, U. Haeberlen, H. C. Wolf and K. H. Hausser, Optische kernspin-polarization in anthracen-kristallen, *Phys. Lett.* 25 A (1967) 384.
 - [67] M. Deimling, H. Brunner, K. P. Dinse, K. H. Hausser and J. P. Colpa, Microwave-induced optical nuclear polarization, *J. Magn. Reson.* 39 (1980) 185.
 - [68] S. R. Hartmann and E. L. Hahn, Nuclear double resonance in the rotating frame, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2042.
 - [69] D. J. Sloop, Electron spin echoes of a photoexcited triplet: Pentacene in p-

- terphenyl crystals, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3746.
- [70] H. M. McConnell and R. E. Roberts, Comments on "Theory of isotropic hyperfine interaction in π -electron radicals", *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 991.
- [71] H. M. McConnell, Spin density matrices for paramagnetic molecules, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 1188.
- [72] H. M. McConnell and D. B. Chesnut, Theory of isotropic hyperfine interactions in π -electron radicals, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 107.
- [73] C. P. Keizers, E. J. Reijerse and J. Schmidt, Pulsed EPR: a new field of application, North Holland, Amsterdam/Oxford/Tokyo (1989).
- [74] A. J. Van Strien and J. Schmidt, An EPR study of the triplet state of pentacene by electron spin-echo techniques and laser flash excitation, *Chem. Phys. Lett.* 70 (1980) 513.
- [75] A. Pines, M. G. Gibby and J. S. Waugh, Proton-enhanced NMR of diluted spins in solids, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 569.
- [76] M. Mehring, Principles of High resolution NMR in solids, Springer-Verlag, New York (1983).
- [77] S. Vega, Fictitious spin 1/2 operator formalism for multiple quantum NMR, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 5518.
- [78] K. Takeda, Studies on dynamic nuclear polarization by photo-excited triplet electron spins, PhD thesis (2003).
- [79] N. Bloembergen, On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice, *Physica* 15 (1949) 386.
- [80] K. Takeda, K. Takegoshi, T. Terao, Dynamic nuclear polarization by photo-excited electron spins in polycrystalline samples, *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 166.
- [81] T.-S. Lin and D. Sloop, Utilization of polarized electron spin of organic molecules in quantum computing, *Int. J. Quant. Inf.* 3 (2005) 205.
- [82] M. Negoro, S. Yamanaka, A. Kagawa, K. Takeda, and M. Kitagawa, Universal control of nuclear spins in solids robust against decoherence, in Proceedings of the 8th International Conference on Quantum Communication, Measurement and Computing, 137-140 (2006).
- [83] Gaussian 03, Revision D.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M.

-
- Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- [84] 大熊仁, 固体 NMR 量子コンピュータのための分子探索, 大阪大学基礎工学研究科学士卒業論文 (2003).
- [85] M. Lee and W. I. Goldberg, Nuclear-magnetic-resonance line narrowing by a rotating rf field, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1261.
- [86] A. Barenco, D. Deutsch and A. Ekert, Conditional quantum dynamics and logic gates, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 4083.
- [87] D. P. Divincenzo, Two-bit gates are universal for quantum computation, *Phys. Rev. A* 51 (1995) 1015.
- [88] A. Barenco, C. H. Bennett, R. Cleve, D. P. DiVincenzo, N. Margolus, P. Shor, T. Sleator, J. A. Smolin and H. Weinfurter, Elementary gate for quantum computation, *Phys. Rev. A* 52 (1995) 3457.
- [89] J. J. Sakurai, *Modern quantum mechanics*, Benjamin/Cummings. California (1995).
- [90] N. Linden, Ě. Kupĉe, R. Freeman, NMR quantum logic gates for homonuclear spin systems, *Chem. Phys. Lett.* 311 (1999) 321.
- [91] D. W. Leung, I. L. Chuang, F. Yamaguchi and Y. Yamamoto, Efficient implementation of coupled logic gates for quantum computation, *Phys. Rev. A* 61 (2000) 042310.
- [92] F. Bloch and A. Siegert, Magnetic resonance for nonrotating fields, *Phys. Rev.* 57 (1940) 522.
- [93] N. F. Ramsey, Resonance transitions induced by perturbations at two or more different frequencies, *100* (1955) 1191.
- [94] L. Emsley and G. Bodenhausen, Phase shifts induced by transient Bloch-Siegert effects in NMR, *Chem. Phys. Lett.* 168 (1990) 297.

- [95] M. Steffen, L. M. K. Vandersypen and I. L. Chuang, Simultaneous soft pulses applied at nearby frequencies, *J. Magn. Reson.* 146 (2000) 369.
- [96] E. M. Fortunato, M. A. Pravia, N. Boulant, G. Teklemariam, T. F. Havel and D. G. Cory, Design of strongly modulating pulses to implement precise effective hamiltonians for quantum information processing, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 7599.
- [97] N. Khaneja, T. Reiss, C. Kehlet, T. S-Herbrüggen and S. J. Glaser, Optimal control of coupled spin dynamics: design of NMR pulse sequences by gradient ascent algorithms, *J. Magn. Reson.* 172 (2005) 296.
- [98] E. R. Andrew, A. Bradbury and R. G. Eades, Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed, 182 *Nature* (1958) 1659.
- [99] I. J. Lowe, Free induction decays of rotating solids, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 285.
- [100] R. Hester, J. Ackerman, V. Cross and J. Waugh, Resolved Dipolar Coupling Spectra of Dilute Nuclear Spins in Solids, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1975) 993.
- [101] N. Schuch and J. Siewert, Natural two-qubit gate for quantum computation using the XY interaction, *Phys. Rev. A* 67 (2003) 032301.
- [102] K. Takeda, K. Takegoshi and T. Terao, Zero-field electron spin resonance and theoretical studies of light penetration into single crystal and polycrystalline material doped with molecules photoexcitable to the triplet state via intersystem crossing, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 4940.
- [103] S. Ramo, J. R. Whinnery and T. V. Duzer, *Fields and waves in communication electronics* (Third edition), John Wiley and sons, (1994).
- [104] H. J. Schneider and P. Dullenkopf, Slotted tube resonator: A new NMR probe head at high observing frequencies, *Rev. Sci. Instrum.* 48 (1977) 68.
- [105] M. Mehring and F. Freysoldt, A slotted tube resonator STR for pulsed ESR and ODMR experiments, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 13 (1980) 854.
- [106] B. Ghim, G. A. Rinard, R. W. Quine, S. S. Eaton and G. R. Eaton, Design and fabrication of copper-film loop-gap resonators, *J. Magn. Reson. A* 120 (1996) 72.
- [107] D. I. Hoult and R. E. Richards, The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment, *J. Magn. Reson.* 24 (1976) 71.
- [108] K. Takeda, K. Takegoshi and T. Terao, Dynamic nuclear polarization by electron spins in the photoexcited triplet state: II. High polarization of the residual protons in deuterated naphthalene, *J. Phys. Soc. Japan* 73 (2004) 2319.
- [109] R. W. Martin, E. K. Paulson and K. W. Zilm, Design of a triple resonance

- magic angle sample spinning probe for high field solid state nuclear magnetic resonance, *Rev. Sci. Instrn.* 74 (2003) 3045.
- [110] E. K. Paulson, R. W. Martin, K. W. Zilm, Cross polarization, radio frequency field homogeneity, and circuit balancing in high field solid state NMR probes, *J. Magn. Reson.* 171 (2004) 314.
- [111] D. W. J. Cruickshank, A detailed refinement of the crystal and molecular structure of naphthalene, *Acta Cryst.* 10 (1957) 504.
- [112] J. U. von Schuütz and H. C. Wolf, Bewegungen der CH₃-gruppen in methylnaphthalin-kristallen, *Z. Naturforsch.* 27a (1972) 42.
- [113] M. Iinuma, Y. Takahashi, I. Shak'e, M. Oda, H. M. Shimizu, A. Masaike and T. Yabuzaki, Proton polarization with naphthalene crystals by Integrated solid effect on photoexcited triplet state, *J. Phys. Soci. Jpn.* 74 (2005) 2622.
- [114] W.-K. Rhim, A. Pines and J. S. Waugh, Time-Reversal experiments in dipolar-coupled spin systems, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 684.
- [115] K. Takegoshi and C. A. McDowell, A "magic echo" pulse sequence for the high-resolution NMR spectra of abundant spins in solids, 116 (1985) 100.
- [116] A. Pines, D. J. Ruben, S. Vega and M. Mehring, New approach to high-resolution proton NMR in solids: Deuterium spin decoupling by multiple-quantum transitions, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 110.
- [117] H. de Vries and D. A. Wiersma, Fluorescence transient and optical free induction decay spectroscopy of pentacene in mixed crystals at 2 K. Determination of intersystem crossing and internal conversion rates, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 5807.
- [118] W. R. Lambert and A. H. Zewail, Intersystem crossing rates of pentacene in naphthalene at 1.9 K following single-mode laser excitation, *Chem. Phys. Lett.* 69 (1980) 270.
- [119] R. W. Olson and M. D. Fayer, Site-dependent vibronic line widths and relaxation in the mixed molecular crystal pentacene in p-terphenyl, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2001.
- [120] F. G. Patterson, H. W. H. Lee, W. L. Wilson and M. D. Fayer, Intersystem crossing from singlet states of molecular dimers and monomers in mixed molecular crystal: Picosecond stimulated photon echo experiments, *Chem. Phys.* 84 (1984) 51.
- [121] J. Köhler, A. C. J. Brouwer, E. J. J. Groenen and J. Schmidt, On the intersystem crossing of pentacene in p-terphenyl, *Chem. Phys. Lett.* 250 (1996) 137.

- [122] M. Inuma, Dynamic nuclear polarization at high temperature for polarized proton target, PhD thesis, (1997).
- [123] I. J. Lowe and S. Gade, Density matrix deviation of the spin-diffusion equation, Phys. Rev. 169 (1968) 443.
- [124] W. Zhang and D. G. Cory, First direct measurement of the spin diffusion rate in a homogeneous solid, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 1324.
- [125] K.-N. Hu, C. Song, H.-h. Yu, T. M. Swager, and R. G. Griffin, High-frequency dynamic nuclear polarization using biradicals: A multifrequency EPR lineshape analysis, J. Chem. Phys. 128 (2008) 052302.

本研究に関する発表論文等

学術論文等

[1] K. Takeda, T. Yamamura, A. Kagawa and M. Kitagawa, Enhancement of efficiency in photo-excitation to the triplet state by laser-pulse reshaping, *J. Magn. Reson.* 174 (2005) 310.

[2] A. Kagawa, M. Negoro, M. Kitagawa and K. Takeda, A magnetic-field cycling triplet-DNP NMR system, submitted to *Rev. Sci. Instrum.*

[3] A. Kagawa, Y. Murokawa, K. Takeda and M. Kitagawa, Optimization of ^1H spin density for dynamice nuclear polarization using photo-excited triplet electron spins, *J. Magn. Reson.* 197 (2009) 9.

国際会議

[1] A. Kagawa, A. Kataoka, T. Nishimura, M. Kitagawa, NMR experiment of quantum gates using nonadiabatic geometric phase, the 10th JST International Symposium on Quantum Computing, 12-14 March 2002, Tokyo.

[2] T. Nishimura, A. Kagawa, A. Kataoka, M. Kitagawa, Initialization of NMR quantum computer at low temperature using data compression process, the 10th JST International Symposium on Quantum Computing, 12-14 March 2002, Tokyo.

[3] A. Kagawa, T. Yamamura, S. Yamanaka, K. Takeda and M. Kitagawa, Solid state NMR quantum computation with high polarization, ERATO Conference on Quantum Information Science 2004 (EQIS'04), May 2004, Tokyo.

[4] A. Kagawa, K. Takeda, Determination of a spin diffusion constant in a dilute proton system by triplet-DNP, The 4th Alpine Conference on Solid-State NMR, 11-15

Sep 2005, Chamonix-Mont Blanc, France.

[5] A. Kagawa, S. Yamanaka, K. Takeda and M. Kitagawa, Toward NMR quantum computing with high polarization by triplet-DNP, 47th Experimental NMR Conference (ENC2006), April 2006, California, America.

[6] M. Negoro, S. Yamanaka, A. Kagawa, K. Takeda, and M. Kitagawa, Universal control of nuclear spins in solids robust against decoherence, The 8th International Conference on Quantum Communication, Measurement and Computing, P3-31, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan, 28th Nov - 3rd Dec, 2006.

[7] M. Kitagawa, A. Kagawa, Y. Murokawa, K. Takeda, Initialization of solid-state NMR quantum computers by DNP using photo-excited triplet electron spins, Gordon Research Conferences Quantum Information Science, 15-20 April 2007, II Ciocco, Italy.

[8] A. Kagawa, M. Negoro, K. Takeda and M. Kitagawa, Magnetic-field cycling triplet-DNP/NMR system for true quantum computation with hyperpolarized nuclear spins, The 9th International Conference on Quantum Communication, Measurement and Computing (QCMC), 19-24 August, 2008, the University of Calgary, Canada.

国内会議

[1] 山村猛, 香川晃徳, 武田和行, 北川勝浩, パルスレーザの整形による三重項状態への光励起の効率化, 第43回NMR討論会, 2004年11月10-12日, こまばエミナース 東京.

[2] A. Kagawa, M. Negoro, S. Yamanaka, Y. Murokawa, K. Takeda, M. Kitagawa, Initialization of a solid-state NMR quantum computer by DNP using photo-excited triplet electron spins, 20th Anniversary (40th) Meeting of the Society of Solid-State NMR for Materials/ 5th Strong Magnetic Field Solid-State NMR Forum Joint Symposium, Oct 2006, Kyoto.

[3] 根来 誠, 香川 晃徳, 武田 和行, 北川 勝浩, A magnetic-field cycling triplet-DNP NMR system, 第43/8回固体NMR・材料フォーラム, 2008年5月12日, 東京.

[4] 根来 誠, 山中 祥吾, 香川 晃徳, 武田 和行, 北川 勝浩, Lee-Goldburg 照射を使った固体NMR量子計算機の操作, 20周年記念第40回固体NMR・材料研究会/第5回強磁場固体NMRフォーラム合同研究会, 2006年10月16日-17日, 京都.

[5] A. Kagawa, M. Negoro, S. Yamanaka, Y. Murokawa, K. Takeda, M. Kitagawa, Initialization of a solid-state NMR quantum computer by DNP using photo-excited triplet electron spins, The 45th Annual Meeting of The NMR Society of Japan, November 2006, Kyoto.

[6] M. Negoro, S. Yamanaka, A. Kagawa, K. Takeda, and M. Kitagawa, Universal control of a qubit system under Lee-Goldburg irradiation for solid-state NMR quantum computing, The 45th Annual Meeting of the NMR Society of Japan, P114, Kyoto University Clock Tower Centennial Hall, 22-24 Nov, 2006, Kyoto.

[7] A. Kagawa, Y. Murokawa, K. Takeda and M. Kitagawa, Optimization of DNP efficiency by control of ^1H spin diffusion using partially deuterated samples, 43th Meeting of the Society of Solid-State NMR for Materials/ 8th Strong Magnetic Field Solid-State NMR Forum Joint Symposium, May 2008, Tokyo.