

## 〔研究の概要〕

電子スピンの量子二準位系は、アップスピンとダウンスピンの重ね合わせ状態をとることが可能なため、スピ量子ビットとしての活用が期待されている。本研究は、スピ量子ビットが一次元に並んだ構造と見なせる化合物として $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{chxn})_2]\text{I}$ を新規合成した。単結晶 X 線構造解析によって鎖構造を明らかにし、磁気測定及びスピン共鳴スペクトル測定により、一次元の弱い反強磁性を伴うミリ秒オーダーの磁気緩和を示すことを明らかにした。本成果は、ハイゼンベルグ型反強磁性鎖における磁気緩和挙動を世界で初めて実証したものであり、一次元量子スピン系とスピダイナミクスが融合する新たな領域の知見が得られた。

## 〔研究経過および成果〕

## 1. 研究背景

量子コンピュータは、「0」と「1」の重ね合わせ状態にある量子ビットと呼ばれる素子を用いる。この量子ビットを多数並べて量子もつれ合い状態にすることで、同時並列的に、膨大な量の計算を一瞬ですることが可能になると期待されている。量子ビットになる物質は数多く見つかったが、量子ビットを多数並べることは難しく、重要な課題である。

ハロゲン架橋金属錯体は、金属イオンとハロゲン化物イオンが交互に一直線に並ぶ鎖構造の一次元錯体である(図1)。これまでの研究では、金属としてニッケルを用いた場合、 $d^7$ 電子系の Ni(III)の  $d_z^2$  軌道とハロゲンの  $p_z$  軌道が重なることで、一次元の半導体となることがわかっている。一方、銅(II)イオンは  $d^9$  電子配置の  $S = 1/2$  のスピンを持つ。 $d_{x^2-y^2}$  軌道と  $p_z$  軌道は直交するため、一次元上に並んだ銅(II)の電子スピンは、遅い時期緩和を示すスピ量子ビットとして有望である。そこで本研究は、ハロゲン架橋銅(II)錯体を新規合成し、構造及び磁気特性を明らかにする。

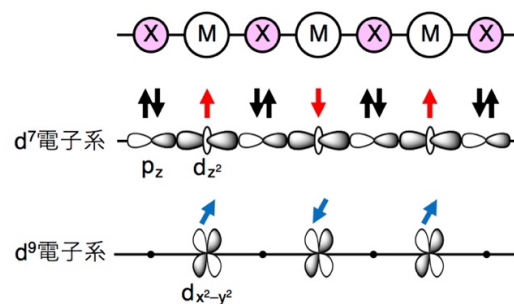


図1. ハロゲン架橋金属錯体の模式図. M は金属イオン, X はハロゲン化物イオンを示す。

## 2. 結果と考察

$\text{CuI}$ 、1R,2R-ジアミノシクロヘキサン (chxn)、ヨウ素をエタノール中で加熱環流することで反応を行い、目的物である $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{chxn})_2]\text{I}$ を紫色結晶として収率 65%で得た。単結晶 X 線構造解析により、Cu 周りに chxn 二分子が平面位から配位し、軸位をヨウ化物イオンが架橋した一次元鎖構造を形成していることがわかった(図2)。chxn のキラリティにより、一次元鎖は一方方向に巻いた螺旋構造を取り、対称心を持たない三方晶系 ( $P3_21$ ) の結晶構造を有する。

直流法の磁化率測定によって、弱い反強磁性が確

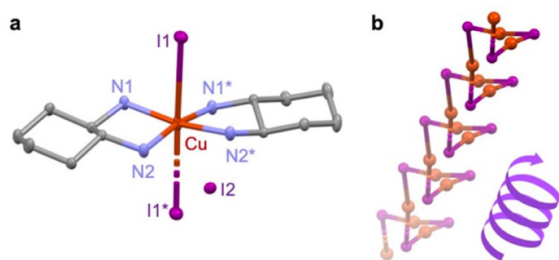


図 2.  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{chxn})_2]\text{I}$  の単結晶 X 線構造解析. (a) Cu 周り及び (b) 一次元鎖の構造.

認められた。理論フィッティングから、鎖内の  $\text{Cu}(\text{II})$  間の磁気相互作用は  $J = -0.3 \text{ cm}^{-1}$  と見積もられた。スピンは鎖軸にほぼ直交した  $d_{x^2-y^2}$  軌道に局在するため超交換相互作用は生じず、磁気双極子相互作用によるものと考えられる。また、固体状態における電子スピン共鳴法によって、 $\text{Cu}(\text{II})$  スピンの異方性 ( $g_{\parallel} = 2.17$ ,  $g_{\perp} = 2.06$ ) が確認された。

更に交流法の磁化率測定を行い、ゼロ磁場では緩和を示す信号が観測されなかったが、静磁場を印加することでその信号が観測された(図3)。交流磁化率の虚数成分のピークをデバイ緩和式でフィッティングし、1.8 K で 43 ms の遅い緩和を示すことが明らかになった。この磁気緩和は、静磁場によってゼーマン分裂した  $M_S = \pm 1/2$  スピン副準位間の緩和に相当すると考えられる。更に温度依存性を測定し、ラマン過程 ( $\tau = CT^{-m}$ ) で磁気緩和することがわかった。フィッティングから指数  $m$  は 4 であり、振動モードとカップリングした磁気緩和が生じていることが示唆される。

### 3. 結論

ハロゲン架橋銅(II)錯体として  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{chxn})_2]\text{I}$  の新規合成に成功した。ヨウ素架橋された  $\text{Cu}(\text{II})$  サイト間には、鎖内で磁気双極子相互作用による弱い反強磁

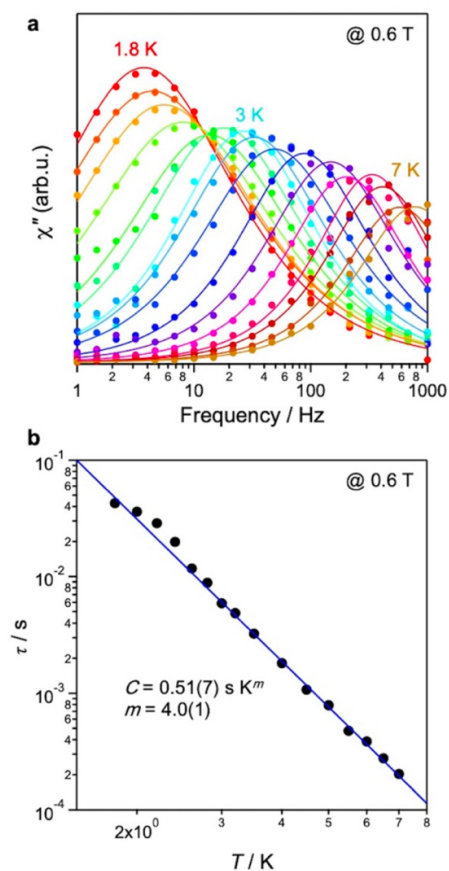


図 3.  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{chxn})_2]\text{I}$  の (a) 交流磁化率 ( $\chi''$ ) の虚数成分, (b) 緩和時間 ( $\tau$ ) の温度依存性プロット. 静磁場 (0.6 T) 下で測定.

性相互作用が働き、各  $\text{Cu}(\text{II})$  サイトはラマン過程で磁気緩和することが明らかになった。本研究はハイゼンベルグ型反強磁性鎖における磁気緩和挙動を世界で初めて実証し、一次元系スピン量子ビット実現に向けて重要な知見が得られた。

[発表論文]

1. Masanori Wakizaka\*, Mirosław Arczyński, Shradha Gupta, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita\*, Spin dynamics in a Heisenberg weak antiferromagnetic chain of an iodide-bridged  $\text{Cu}(\text{II})$  complex, *Dalton Transactions*, **2023**, 52, 10294-10297.