

研究成果概要書

助成対象事業名	量子ビットとしての単分子磁石：スピンの制御
助成対象事業者 (研究代表者名)	米田 忠弘
1 事業の概要 <p>近年注目される量子情報処理においては従来から利用されていた、電子の電荷に加えて、電子の持つスピンの自由度を情報のビットとして利用しようとする。そのデバイス動作にはスピントロニクスや量子コンピューターなどが含まれる。また分子を電子材料として用いる分子エレクトロニクスの研究が盛んであり、分子の本来持つ特性、すなわち精密な電子状態や、構造にともなって電子・スピンが変化する性質は、スピンを制御する必要のあるスピントロニクスにはふさわしい材料と言える。材料となる分子の中でも、1つの分子で磁石の性質を示す単分子磁石 (SMM) は特に注目される分子である。いったんある方向を向いた分子磁石は、永い間その磁石としての特性を保持できるという特性から磁石と認識されている。この分子を分子スピントロニクスの材料に用いることでスピン情報の保持が可能となる。また量子情報のビットとして、究極のメモリー、計算を担うと考えられる。単一分子磁石としての高い転移温度の合成が報告される一方で、表面薄膜形成時のスピンの挙動はほとんど明らかにされていない。</p> <p>本研究では、単分子磁石のスピンの挙動を、分子吸着構造・電子状態を明らかにした上で、スピン計測、分子合成と、理論シミュレーション班が一体となって、単分子磁石を量子ビット材料として確立することを目指し研究を遂行した。実験には走査型トンネル顕微鏡を用いた単分子単位でのスピン計測を実施し、計算機シミュレーションでは第一原理計算により分子のスピンをシミュレーションした。これらが強いチームを作り分子の持つスピンの伝導電子と作る近藤状態の検出とその制御に大きな進歩が得られた。</p>	
2 共同研究体制と分担内容 <p>本研究においては単分子磁石の表面吸着系での磁性を明らかにすることを目標としている。実験・理論が強いチームを作ることで、他に例を見ない詳細な研究が可能となる。実験では走査型トンネル顕微鏡を用いた計測、新奇分子の合成、理論では計算機シミュレーションを担当した。前者は東北大多元研が担当し、米田(研究代表者)は STM 観察、東北大多元研の高岡(研究分担者)は単分子磁石分子合成を行い、スピンを単一分子単位で検出し制御する実験を行った。スペイン CSIC のロレンテは吸着系の第一原理計算を担当し、吸着によって作られる電子状態あるいはスピン状態をシミュレーションで明らかにしようとした。</p> <p>東北大学では単分子磁石の基板上薄膜についての吸着・界面構造決定、電子状態の決定、スピン計測を行い、単分子磁石のスピン状態を総合的に理解しようとした。分担者米田は、これら3グループの総括を行うとともに、走査型トンネル顕微鏡による STM/STS 観察と、理論グループとの協力により分子吸着構造・電子構造の決定に向けての研究を行い、特に単分子磁石のテルビウム・フタロシアニン錯体で有機ラジカル由来の近藤効果を見出した。</p> <p>スペイン CSIC では第一原理計算から分子が金属に吸着した電子状態を明らかにするシミュレーションを VASP コードによって実行した。同時に分子スピンから生じる近藤効果を理論的に明らかにすることに成功した。</p>	

3 事業の成果

得られた成果を以下の3項目に分けて報告する。

1 有機分子ラジカルの作る近藤状態の検出

今回の実験に用いた SMM 試料分子は2層のフタロシアニン (Pc) を配位子とするテルビウム錯体 (bis(phthalocyaninato)terbium(III) complex (TbPc2)) である。本研究では、内包される金属ではなく、有機配位子から生じるスピンの近藤効果を生じることをトンネル電流の分光により明瞭に示した。従来近藤効果は希薄磁性金属原子が観測対象であったが、今回観測された近藤効果は純粋に有機スピン由来のものであり、世界的にも新しい発見と考えられる。

2 分子操作による分子スピンの制御

スピントロニクスではスピンの状態を制御し、そのスピンを通過する電子の伝導特性をコントロールするものである。従って如何にスピンの状態を変化させるのかという制御手法はもっとも重要な要素技術である。しかしながら、平均的な磁場でスピンを反転させる手法は提案されているが、局所的にスピンを変化させる手段はいまだ見つかっていないのが現状である。本研究では分子に局所的なトンネル電流を注入することで分子の構造変化を引き起こし、それによってスピンを生成・消滅させる技術を開発したので報告する。

試料として用いた単分子磁石 TbPc2 分子の特徴として上下のフタロシアニン配位子の相対的な回転角度(θ)は比較的自由に回転し、実際の分子の薄膜の中にも回転角度が異なる分子が存在し、市松模様のように規則的に並ぶ。上下の配位子の相対角度の回転はトンネル電流の注入によっても制御可能である。ターゲット分子にトンネル電流を集中して注入することで2枚の配位子の相対角度を回転させることに成功した。トンネル電流の注入によって分子のコントラストが変化し、上下の配位子の相対回転角度(θ)が45度から30度に変化した。配位子を回転させる前($\theta=45^\circ$)では明瞭な近藤状態が観測されたが、配位子を回転させた後($\theta=30^\circ$)では近藤状態は出現しない。これは電流で分子の配位子の相対角度を回転させることで、磁石がオンの状態からオフの状態へ操作可能であることを示唆する。

3 スピン制御に関する理論シミュレーション

スピンの持つエネルギーは非常に小さく、検出は容易ではない。従来から用いられている ESR などのスピン分析手法は分子の集団には有効であるが単分子を視野に入れた分子小数系では測定は不可能である。今回、走査トンネル顕微鏡を用い近藤効果を観察することでスピンを検出したが、その結果を議論するためには理論計算・シミュレーションが必須である。この部分は主としてスペイン・ロレンテ教授グループが行った。

試料として用いた2層フタロシアニン配位子を持つ TbPc2 分子で観察されたパイラジカル・スピンの由来、および分子の変形によりスピンの出現・消滅する現象をさらに詳しく調べるため理論計算を行った。密度汎関数法 (DFT) を用いてスピン分解の状態密度を計算した。TbPc2 分子に半占有軌道 (singly occupied molecular orbital, SOMO 準位) が存在しパイラジカルを形成することが示された。観察された近藤ピークはこの□ラジカルの $1/2$ スピンによって形成される。中心金属の 4f 軌道から近藤ピークが発生しない理由としては、この分子においては 4f 準位間のエネルギー障壁が大きく、近藤状態を作る縮退したスピン状態を作ることが出来ないことが原因の一つと考えられる。次に分子の上下配位子の相対的回転角度の変化により近藤ピークが増減する現象を、理論的に解析した。

上下のフタロシアニンの相対的な回転角度が変化することで、分子構造が変化し SOMO 準位、HOMO 準位のエネルギーが変わる。SOMO 準位が金属フェルミ準位に接近するため SOMO 準位に電子が金属から与えられ□ラジカルが消滅するというモデルで、トンネル電流注入による分子スピンのオン・オフが説明できることを見出した。