



超伝導体と単分子磁石の出会いで現れた量子状態を観測

—電流による分子スピンの読み書きと量子コンピュータの実現に一步前進—

【発表のポイント】

- トンネル電流を用いて量子コンピュータの単位である量子ビット*¹として期待される単分子磁石*²のスピンの検出に成功
- 電流を用いた磁性分子の量子ビット利用に道
- 量子物性出現の超伝導物理と単分子磁石の化学との邂逅による新しい量子状態の検出と化学分析への応用の可能性

【概要】

これまで磁性分子は、ESR（電子スピン共鳴）/NMR（核磁気共鳴）と組み合わせ量子コンピュータの基本情報単位の量子ビットとして機能し、その演算も可能であることは実証されてきました。しかし量子ビットの材料として今後発展するためには、電磁波を用いて多数の分子で演算する大型装置から、電流を用いた少数分子の局所領域での演算への変更が必須となります。その実現には電流でESR/NMR観察を可能にする大きな発展が必要とされています。単分子磁石は、配位子の設計により中心金属のスピン方向（磁場の向き）を保持できる特性があるため、量子ビットの有力な候補です。中心金属であるランタノイド*³原子の4f電子*⁴スピン、あるいは核スピンの量子ビットへの応用が研究されています。

東北大学多元物質科学研究所のS.M.F.シャヘド助教と米田忠弘教授、理学研究科の山下正廣名誉教授、城西大学理学部の加藤恵一准教授らの共同研究グループは、超伝導体の量子現象と、化学合成で得られた単分子磁石を融合することによって、磁性金属錯体のスピン状態を電流利用で読み込むことに成功しました。超伝導状態は精密で磁場に敏感な電子状態を有し、特に磁性不純物が近傍に置かれたときYu-Shiba-Rusinov (YSR)状態が超伝導ギャップ内に出現することが知られています。本研究では、空間的に原子レベルの限られた領域を流れるトンネル電流の分光を用いて、4f電子スピンをYSRで検知、かつ4fスピンと配位子が作るスピンの相互作用エネルギー（分子内交換相互作用エネルギー）を直接に観察することに成功し、超伝導と分子の組み合わせが量子ビット応用に有用であること、また精密化学分析技術にも貢献できることを示しました。

本研究成果は、2022年4月25日（米国時間）に米国化学会の学術誌「ACS Nano」にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

背景

近年、量子コンピュータに関心が集まっていますが、実用的なハードウェアは未完成で、未だ多くの手法が競争している状態です。特に情報の単位である量子ビットには様々な候補が挙げられています。分子のスピン利用もその有力候補であり、実際に ESR/NMR を利用して量子コンピュータ動作を検証することは、他の手法に先駆けて 2000 年にはすでに実証されていました。

しかしながら、多数の分子を電磁波で読み書きする手法では他の手法に伍して発展して行くことは困難とみられ、少数分子を用いた電流を用いた検知に移行することが望まれます。同時にスピンを電流で読み取る技術は現状の MRI (磁気共鳴画像) の基礎技術である NMR 手法を根源から変革する技術でもあり、空間分解能の飛躍的な発展が注目されています。

分子合成が進歩し、スピンの方向や位相を長時間保持する特性が分子設計・合成の進歩とともに得られています。特に単分子磁石は、スピンの向きを高い温度で保持できる有力候補です。中心金属のスピンが量子ビットとして利用されると期待されていますが、その電流での読み出し技術は緒についたばかりです。

成果

東北大学多元物質科学研究所の S.M.F.シャヘド助教と米田忠弘教授、理学研究科の山下正廣名誉教授、城西大学理学部の加藤恵一准教授らの共同研究グループは、量子コンピュータの量子ビットの候補として期待される単分子磁石を合成し、超伝導体を電極基板として用いることで生じる量子状態をトンネル電流で読み出すことに成功しました。

今回、剥離法によって表面を平坦にした超伝導体 NbSe₂ を電極として用いました。図 1(a)のインセットに示した原子像に、六方晶系 (2H) 相の 3x3 超格子構造が見られます。図 1(a)には、高さの違う 2 種類の分子が見られますが、これらは中心原子 Tb をフタロシアニン(Pc)がサンドイッチしている TbPc₂ 分子と、その解離状態 TbPc の 2 種の分子です。図 2 でそれを模式的に示していますが、TbPc₂ 分子は図 2(a)、TbPc 分子は図 2(b)です。イオン価数は TbPc₂ では中心 Tb は 3+ であり、J=6 のスピンを持ち、配位子 Pc もラジカルスピンを有する、2 スピン系分子です。図 1(b)に示すように約 2 倍の高さの差が見られ、図 2(b)の 2 種の解離した分子は図 1(c)に観察され、TbPc 分子は図 1(d)で示されています。中心が暗く見えていることから、Tb 原子が表面側に吸着している事がわかります。TbPc においても Tb 金属および Pc 配位子ともにスピンを有しています。

超伝導体 NbSe₂ に吸着した 2 種類の分子が持つスピンに関する情報を、電流を用いて読み出しを試みました。ここで電流は STM (走査トンネル顕微鏡) で用いるトンネル電流であり、空間的に原子スケールの分解能を持ち、またトンネル電流を用いる手法は実際のデバイスにも応用可能な技術です。

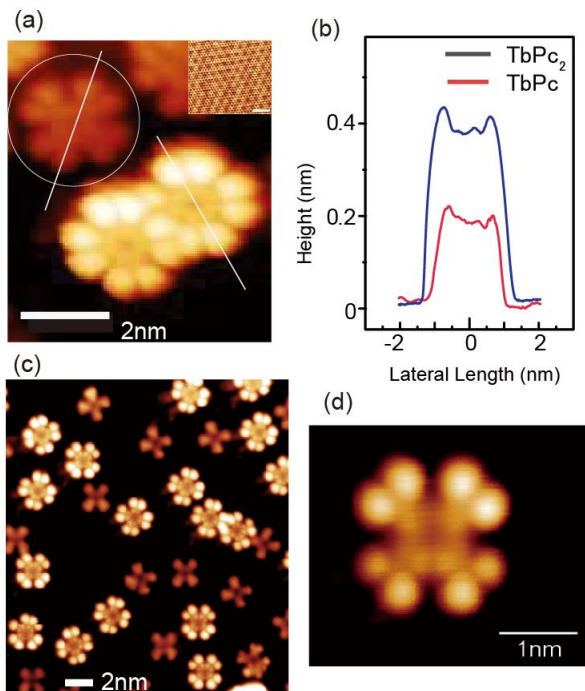


図 1 (a) 超伝導体 NbSe₂ (インセットに表示) 電極に吸着させた TbPc₂ および TbPc の分子像。(b) 2 つの分子の高さの比較、TbPc₂ 分子は焼く 2 倍の高さを持つ。(c) TbPc と Pc 分子の混在表面部位の STM 像。(d) TbPc 分子の拡大像。

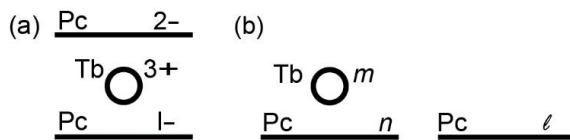


図 2 TbPc₂, (a)、およびそれが解離した TbPc+Pc、(b)の模式図とそのイオン価数のモデル。

図 3(a)に示すように、TbPc₂(T)および 2 種類の吸着対称性の異なる TbPc(I および II)が同時に観察可能な領域を示し、これらの分子に関してトンネル電流分光を行います。超伝導体は、スピンの反対方向を持つ 2 つの電子がクーパ対を形成し、それ由来の超伝導ギャップが生じており、ギャップ内部には電子が存在できません。超伝導は非磁性の不純物には耐性が強く転移温度も大きく変化しませんが、磁性不純物に関しては強い影響を受け、その不純物による散乱によってギャップ内に新しい量子電子準位が生じることが知られています。これは Yu-Shiba-Rusinov (YSR)状態と呼ばれています。磁性的な相互作用 J が強くなると、その準位は超伝導ギャップ端から分離し、電圧 0 のフェルミ準位に接近します。

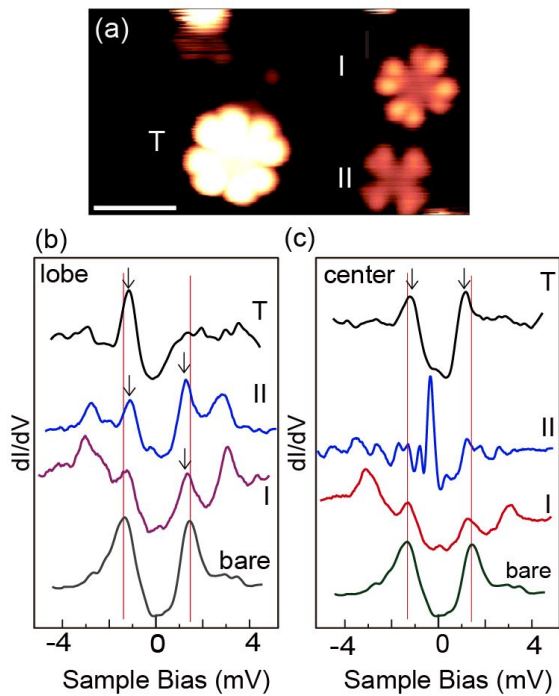


図3 (a) NbSe₂に吸着した TbPc₂(T), TbPc (吸着タイプ I and II)の像。(b)(c) YSR 状態のトンネル分光スペクトル。分子配位子での測定 (b)、 および中心での測定。(c).

図3(b)(c)は、NbSe₂表面および分子の配位子位置での分光結果と、分子中心での分光結果を示しています。'bare'と表した NbSe₂表面で得られたスペクトルには超伝導ギャップが観察され、エネルギー位置は2本の縦線で示しています。すべての分子で超伝導端からエネルギー的に離れた位置にピークが観測されます。これらは分子のスピんで生じた YSR 状態と考えることができ、配位子のパイ電子スピン、Tb の 4f 電子のスピンの両者が YSR 状態を作ることが示されました。従来知られている d 電子によって形成される YSR 状態に加えて非局在の π 電子や 4f 電子のスピンの両者が YSR 状態を示すことを STM で示した最初の例です。また、I と II の Tb 金属で得られたスペクトルには大きな差があり、II ではフェルミ準位付近に強いピークとして観察されています。これは NbSe₂ 表面の対称性が 2H であり、吸着対称性で YSR に大きな違いが生じることを示しました。

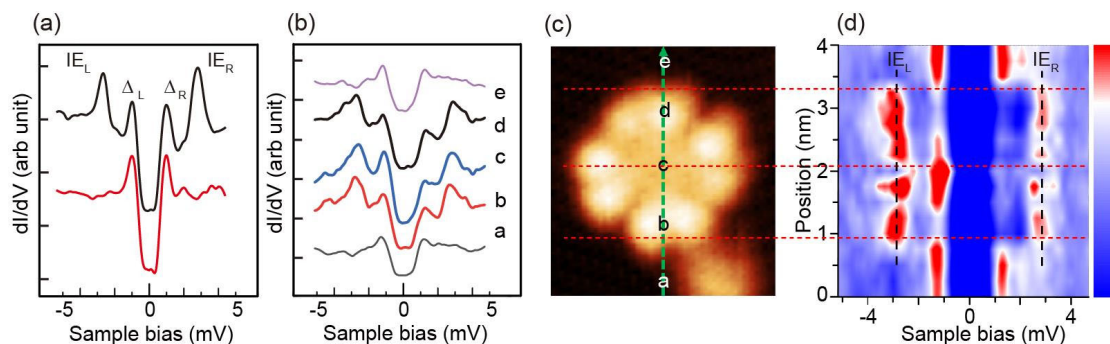


図 4 (a)分子内交換相互作用に由来するスピン励起を検知した非弾性トンネル分光。超伝導ギャップに相当する Δ_L Δ_R の外側に IE_L IE_R として観察されている。(b)-(d)分子内部での非弾性トンネルスペクトルの位置依存性。

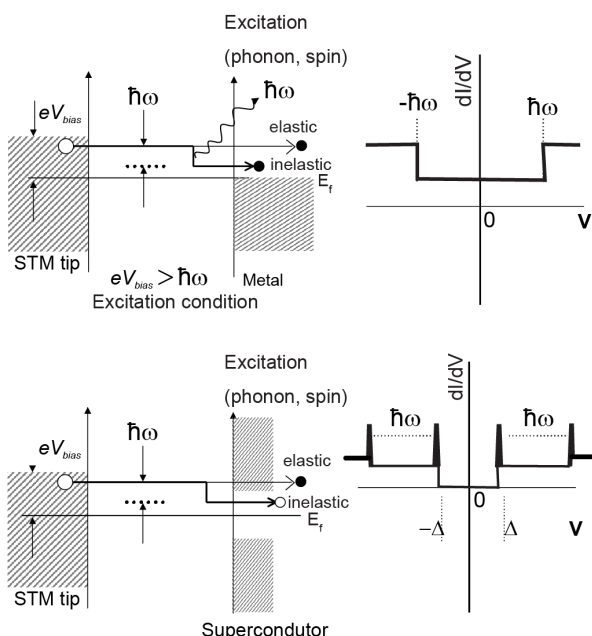


図 5 非弾性トンネルスペクトルの模式図。(a) 通常金属の場合、(b) 超伝導体の場合の励起機構のモデル。

超伝導体の鋭い電子状態と、磁場への敏感な応答は、化学分析に大きな貢献をすると考えられます。その例を図 4 に示します。図 4(a)で超伝導ギャップの外に IE_L 、 IE_R と示した 2 つのピークが出現します。これはギャップの外にあることから YSR 状態ではなく、分子スピンの励起に相当し非弾性トンネル分光と呼ばれています。通常の金属上に比べて明瞭な状態が得られます (図 5)。この励起エネルギー領域 (1.5 meV) で、もっとも確からしい励起機構は、中心 Tb 原子の $4f$ 電子スピンと配位子パイラジカルがスピンの相互作用で形成する反平行状態から平行状態への遷移で、詳細は磁場の印加による状態の分裂によって確認されました。このスピン励起は分子内交換相互作用エネルギーを直接観

察したことに相当し、従来観測が困難であった、量子情報処理・スピントロニクス応用における最も重要なパラメータを観察したことになります。今回、超伝導体を電極として用いることでそのエネルギーを実験的に求めることができました。また、図 4(b)-(d)において分子中心と配位子の位置で交換相互作用の振る舞いが異なり、ナノスケールでの化学分析が可能であることを示しています。

今後の期待

量子物性を発揮する超伝導体と分子合成・設計技術による単分子磁石の組み合わせは物理・化学境界領域の様々な新奇現象を生じると期待されています。今回、本研究で明らかにした、YSR 状態を用いた 4f スピンの直接検出は量子ビットの読み取りに応用されると期待されます。同時に超伝導体はクーパー対が形成されており吸着した分子のスピンの情報を攪乱しないなど電極として優れた性能も有しており、更にその界面研究が発展すると考えられます。

【論文情報】

タイトル : Observation of Yu-Shiba-Rusinov States and Inelastic Tunneling Spectroscopy for Intra-Molecule Magnetic Exchange Interaction Energy of Terbium Phthalocyanine (TbPc) Species Adsorbed on Superconductor NbSe₂

著者 : Syed Mohammad Fakruddin Shahed,^a Ferdous Ara,^a Mohammad Ikram Hossain,^a Keiichi Katoh,^b Masahiro Yamashita,^c and Tadahiro Komeda*^a

所属 : a 東北大学多元物質科学研究所, b 城西大学理学部化学専攻

c 東北大学大学院理学研究科化学専攻

掲載誌 : *ACS Nano*

DOI : 10.1021/acsnano.1c11221

URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.1c11221>

【用語解説】

- *1.量子ビット : 量子コンピュータを構成する情報の最小単位。従来のコンピュータにおけるビットと異なり、何らかの物理的な素子の状態の量子重ね合わせで情報が表現される。
- *2.単分子磁石 : 分子1つが磁石のような性質を示す物質群。配位子の設計により中心金属のスピンの方向 (磁場の向き) を保持できる特性がある。
- *3.ランタノイド : 原子番号57 (ランタン) から71 (ルテチウム) までの15の元素の総称。希土類元素に分類される。
- *4.4f電子 : ランタノイドに属する希土類元素が持つ4f軌道とよばれる軌道を占める電子。4f軌道には最大14個の電子が収容される。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

教授 米田 忠弘 (こめだ ただひろ)

電話：022-217-5368

E-mail：tadahiro.komeda.a1@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所 広報情報室

電話：022-217-5198

E-mail：press.tagen@grp.tohoku.ac.jp