

精密分子操作による量子相転移の制御・観察に成功
～サブオングストロームスケールの構造変形により分子中のスピンを可逆的に操作～

1. 発表者：

高木 紀明 (東京大学大学院 新領域創成科学研究科物質系専攻 准教授)
南谷 英美 (東京大学大学院 工学系研究科マテリアル工学専攻 講師)
荒船 竜一 (物質・材料研究機構 MANA ナノシステム分野 表面量子相物質グループ
主任研究員)

2. 発表のポイント：

- ◆分子中のスピンを走査トンネル顕微鏡によるサブオングストロームオーダーの精密操作で可逆的に操作することに成功しました。
- ◆分子操作を用いて、近藤効果とスピン軌道相互作用の拮抗によって生じる量子相転移を制御した新規な事例です。
- ◆量子多体現象に対する理解の深化と単分子デバイスの新たな動作原理に結びつくことが期待されます。

3. 発表概要：

東京大学大学院新領域創成科学研究科博士課程の大学院生平岡諒一(研究当時、現住友化学株式会社)、同研究科の高木紀明准教授、同工学系研究科の南谷英美講師、物質・材料研究機構主任研究員の荒船竜一らの研究グループは、金表面に吸着した鉄フタロシアニン分子(注1、図1)に走査トンネル顕微鏡(STM、注2)の針を近づけ、鉄原子の位置をサブオングストロームスケール(注3)で制御することで、分子のスピン(注4)状態を可逆的に変化させることに成功しました。

その背後にあるメカニズムは、近藤効果(注5)とスピン軌道相互作用(注6)の拮抗です。分子内部の鉄に局在したスピンが近藤効果によって生じる量子多体状態をとるか、スピン軌道相互作用による異方的なスピン状態をとるかは、分子と金表面の相互作用によって決まります。STMの針による分子操作でこの相互作用を精密に変調することで、2つの状態間の量子相転移(注7)を実現し、それが分子の電気伝導特性の変化によって検出できることを実験・理論によって初めて明らかにしました。

分子操作によってこのような量子相転移を制御・観測した例はこれまでにありません。本研究成果は、量子多体現象に対する理解の深化や、単分子デバイスの新たな動作機構につながるものです。

4. 発表内容：

<研究背景> 近藤効果は、磁性不純物を含む金属において、磁性不純物のスピンと金属の伝導電子のスピントが絡み合っ起こる量子多体効果です。重い電子系(注8)や高温超伝導などとも密接に関連し、また金属表面に吸着した磁性原子や磁性分子においても起こることが見出され、盛んに研究が進められています。

典型的な磁性分子である鉄フタロシアニンが金表面に吸着すると、分子内の鉄原子に局在するスピンと金表面の伝導電子のスピントの相互作用により近藤効果が起こり、近藤共鳴状態という特徴的な電子状態が生じます。一方、金表面に吸着していない鉄フタロシアニン分子は、

スピン軌道相互作用のためスピンが特定の方向に向く異方的なスピン状態をとることが知られています。このスピンの異方性は、近藤効果を抑制する働きがあります。金表面に吸着した鉄フタロシアニンでは、通常、近藤効果がスピン軌道相互作用よりも強く、近藤共鳴状態が生じています。金表面と分子スピンの相互作用を制御し近藤効果を弱めてやれば、近藤効果とスピン軌道相互作用が拮抗し、近藤共鳴状態から異方的なスピン状態へと移り変わる量子相転移が起こると考えられます。しかし、相互作用の強さを制御することは実験的に大変困難であるため、これまで成功例はありませんでした。

<研究内容> 研究グループは、サブオングストロームの精度で STM の針を鉄フタロシアニン分子の鉄原子に近づけることで鉄原子を持ち上げ、鉄原子と基板の金原子との間の結合を変化させました (図 1、2)。同時に STM の針と吸着した鉄フタロシアニン分子の間を流れるトンネル電流を高精度に測定し、分子の電気伝導特性を調べました。STM で観測される分子の電気伝導特性を解析することで近藤共鳴状態の有無を判別することができます。STM の針が分子から離れているときは、近藤効果に特有の電気伝導特性が観測され、針を分子に近づけると全く異なる伝導特性に変化することを見出しました。また、この変化は、針と鉄原子の距離に応じて可逆的であることも明らかにしました。

実験で観測された現象の詳細を調べるために理論計算を行いました。STM の針を近づけると、鉄原子が針に引き寄せられ 1Å ほど持ち上げられることが判明しました。このとき、鉄原子の位置には変化はあるものの、鉄原子内の電子数に大きな変化はありませんでした。そのため針の接近で生じる効果は鉄原子と基板金原子の間の距離が長くなり、両者の相互作用が弱くなることだと解釈できます。さらに、このような針の接近によって生じる鉄原子の移動と、実験で得られた伝導特性の変化を結びつけるため、量子多体効果を高精度に取り扱う理論解析を行いました。その解析から、STM の針を分子に近づけたときに観測された伝導特性の変化は、鉄原子と基板金原子の間の距離が徐々に長くなるとともに、近藤効果が徐々に弱まりスピン軌道相互作用が相対的に強さを増すことで引き起こされたこと、すなわち近藤共鳴状態から異方的なスピン状態へ転移したことに対応することを明らかにしました。

以上の結果から、STM の針を使って鉄原子をサブオングストロームのスケールで動かすことで、近藤効果が弱められ、近藤効果による量子多体状態からスピン軌道相互作用による異方的なスピン状態に量子相転移が起きたと結論しました。

<社会的意義など> 分子操作によって量子相転移を制御・観測した例はこれまでにありません。本研究の成果は、新奇な物理現象をもたらす量子多体効果をより深く理解することにつながるだけでなく、物質の新たな性質や機能の開拓に繋がるものと期待されます。また、盛んに研究されている分子エレクトロニクスデバイスにおいて、スピンや分子構造の制御を利用した新たな動作機構につながることも期待されます。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 (15K17465) 及び新学術領域研究 (25110008, 26102017) の助成を受けて行われました。

5. 発表雑誌:

雑誌名: Nature Communications (2017 年 6 月 30 日オンライン)

論文タイトル: Single-Molecule Quantum Dot as a Kondo Simulator

著者：R. Hiraoka, E. Minamitani*, R. Arafune, N. Tsukahara, S. Watanabe, M. Kawai,
and N. Takagi*

DOI 番号：10.1038/ncomms16012

アブストラクト URL：https://www.nature.com/articles/ncomms16012

6. 問い合わせ先：

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻
准教授 高木 紀明（たかぎ のりあき）

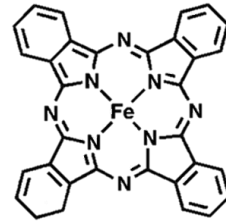
東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻
講師 南谷 英美（みなみたに えみ）

物質・材料研究機構 MANA ナノシステム分野 表面量子相物質グループ
主任研究員 荒船 竜一（あらふね りゅういち）

7. 用語解説：

（注1）鉄フタロシアニン分子

分子の中心に鉄原子を有し、化学式 $C_{32}H_{16}FeN_8$ で表される平面型の有機金属分子。分子内にある鉄原子のため、磁石としての性質をもつ。また、濃い青色を呈するため染料として工業的に利用されている。



（注2）走査トンネル顕微鏡（STM）

尖った金属の針を試料表面に近づけるときの針と試料の間に流れるトンネル電流を測ることで試料表面の原子構造を観察する顕微鏡。トンネル電流から試料の電子状態も検知できる。

（注3）サブオングストローム

1 オングストローム（1メートルの100億分の1の長さ）より短い長さのスケールを指す。

（注4）スピン

粒子の持つ量子力学的な内部自由度（粒子を区別する性質）の1つ。磁性の根源でもある。電子のスピンはアップスピン状態とダウンスピン状態と呼ばれる2つの状態の重ね合わせとして表現される。

（注5）近藤効果

磁性不純物を含む金属において、不純物のスピンと金属の伝導電子のスピンが相互作用して絡み合うことで近藤共鳴状態と言われる多体量子状態が形成し、金属の電気抵抗が低温で増大する現象。1964年に、近藤淳博士によってその基礎理論が確立された。

（注6）スピン軌道相互作用

物質中で、電子の軌道運動と電子スピンを結びつける相互作用。物質の構造に対して、電子スピンの向きやすい方向を決める働きがある。

（注7）量子相転移

通常の相転移は、加熱による構造の熱揺らぎなどによって起こる。氷が溶けて水になる、水が蒸発して気体になる、などの変化は、典型的な相転移の例である。量子相転移は、量子揺らぎによって起こり、絶対零度の極低温においても起こる点が通常の相転移とは異なる。

(注8) 重い電子系

近藤効果によって、伝導電子の有効質量が自由電子の数百～千倍重くなっている物質。

8. 添付資料：

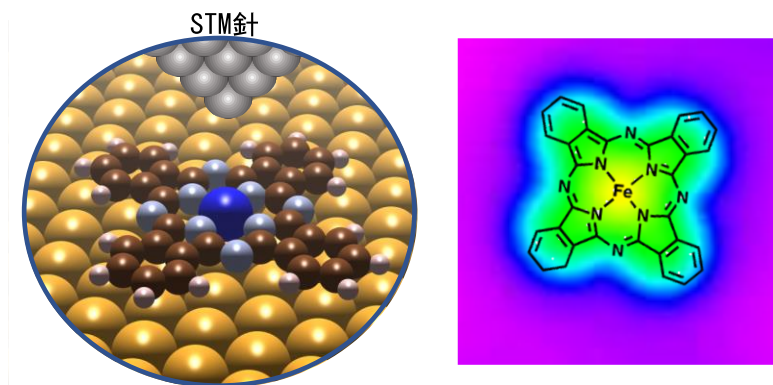


図1 (左) STM 実験における金表面に吸着した鉄フタロシアニン分子と STM 針との位置関係。黄土色の球は金原子、青色の球は鉄原子、茶色の球は炭素原子、水色の球は窒素原子、ピンク色の球は水素原子をそれぞれ表している。(右) 金表面に吸着した鉄フタロシアニン分子の STM 像 (像のサイズ：3nm×3nm)。分子像に化学構造を重ねている。

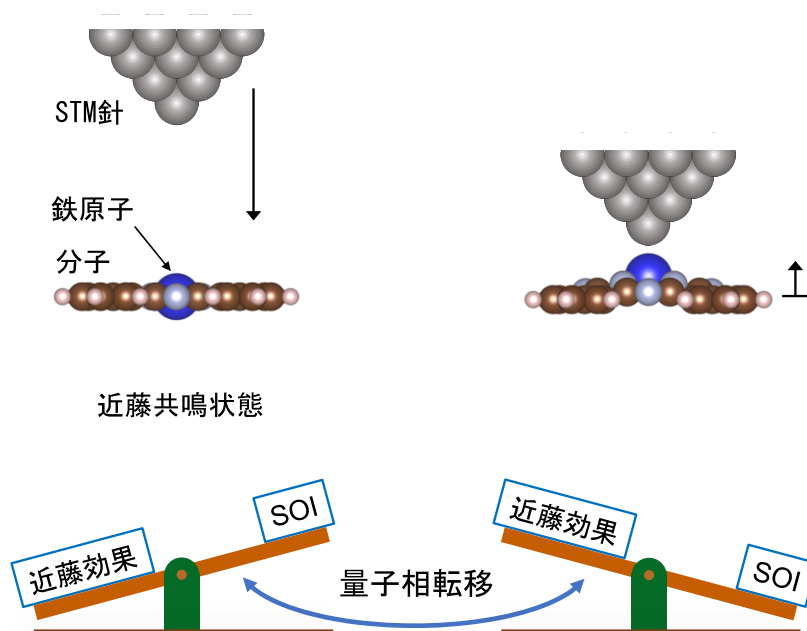


図2 STM を使った分子の構造変化によって引き起こされる量子相転移

STMの針が鉄フタロシアニン分子の鉄原子に近づくと、鉄原子が持ち上げられ、近藤効果がスピン軌道相互作用 (SOI) に対して弱められる。このため、近藤効果による量子多体状態からスピン軌道相互作用による異方的なスピン状態に量子相転移が起こる。