

# 有機分子で世界初！1次元スピン 1/2 ハイゼンベルグ分子鎖を実現

鎖の長さによって特性が変化 量子コンピュータへの新たな可能性

NIMS を中心とする国際共同研究チームは、表面での化学反応と超高分解能走査型プローブ顕微鏡を用いて、特定の電子状態を持つ分子を1次元に連結した「分子鎖」の合成に世界で初めて成功しました。この分子鎖は「スピン 1/2 ハイゼンベルグ反強磁性鎖」と呼ばれ、分子の数によって特性が変化することが明らかになりました。本成果は、有機分子の量子コンピュータ素子への展開につながることで期待できます。この研究成果は、2月28日に Science Advances 誌にて掲載されました。

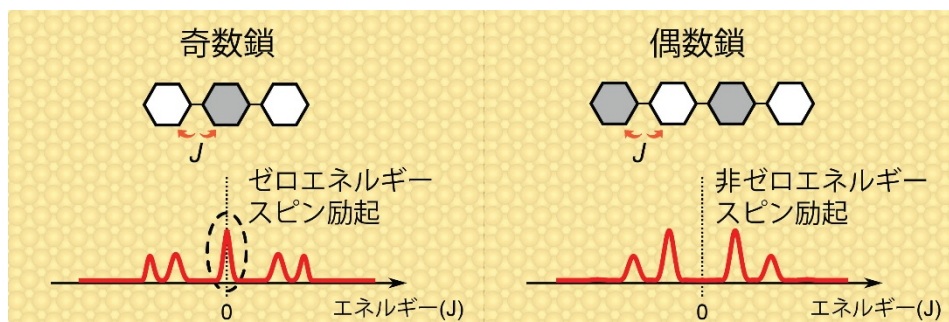
## 研究成果の概要

### ■ 従来の課題

炭素原子の $n$ 結合から生じた自由に動き回る電子「 $n$ 電子」について、そのスピンの特性を生かして有機分子をナノスピントロニクスへ展開する可能性が世界中で注目を集めています。ギャップ励起など、スピン同士の強い相互作用から物質全体で発現するさまざまな特性の存在は証明されてきました。しかし、分子ごとにスピンの状態を観察できる分子鎖の合成が困難であったため、単一のスピン同士がどのように相互作用をして物質全体の特性に影響しているのか、詳細な分析が困難でした。特に、スピン同士が相互作用して互いに反対方向を向く「スピン-1/2 ハイゼンベルグモデル」を実現できる新たな分子の合成とその物性解明が強く望まれていました。

### ■ 成果のポイント

今回、本研究チームは、金表面上で、合成で用いる前駆体分子の構造を工夫することにより、反応性の高い不対電子である $n$ 電子をもつ分子が連なる、1次元の分子鎖の合成に成功しました。さらに極低温かつ超高真空中で動作する走査型トンネル顕微鏡を用いた実験と理論計算により、隣り合う $n$ 電子のスピンの向きが互いに反対方向を向いており、分子が偶数連なった分子鎖ではギャップ励起を、奇数の鎖では低い電圧で抵抗が低くなる近藤励起を示すなど、スピン 1/2 ハイゼンベルグ反強磁性鎖に現れる物理現象が、連なっている分子の数に強く関連していることを明らかにしました。



図：ハイゼンベルグスピン 1/2 反強磁性体の偶奇効果。

### ■ 将来展望

1次元鎖を用いたこの成果を展開し、リング状構造体や2次元薄膜などトポロジカルスピンモデルやフラストレーションスピン系の実現に適したプラットフォームの実現など、量子マテリアルに関する今後の展開が期待できます。

## ■その他

- 本研究は、NIMS マテリアル基盤研究センターナノプローブグループの川井茂樹グループリーダー、Kewei Sun ICYS 研究員、シンガポール Nanyang Technological University 伊藤慎庫教授、フィンランド Aalto University Adam S. Foster からなる研究チームによって、JSPS 科研費 22H00285 と 24K21721 の一環として行われました。
- 本研究成果は、2025 年 2 月 28 日に“Science Advances”のオンライン版に掲載されました。

## 研究の背景

新たな社会「Society 5.0」の実現に向け、先端科学技術の研究が戦略的に推進されています。中でも、量子マテリアルに関する基盤研究は、量子コンピュータや量子センサーの実現に向けて社会的なニーズが高く、注目を浴びています。特に、量子ビット間でおこる量子的干渉の計測や制御は、デバイスの実現の基礎となる、挑戦的かつ重要な研究課題です。

一方、高分解能の走査型プローブ顕微鏡を用いた表面合成の研究が盛んに行われています。小さな有機分子を基板表面で加熱して化学反応させることで、グラフェンナリボンなどのさまざまな炭素ナノ構造体が合成されてきました。最近になって、不對電子を持つ分子が合成されると、それをもちいた  $n$  電子スピエンジニアリングの研究が始まりました。3d や 4f の磁性原子と比較して、非局在化した分子の  $n$  電子<sup>(1)</sup>によるスピンは長いコヒーレンス時間とコヒーレンス長を持ち、また、弱いスピン-スピン軌道相互作用をする特徴があります。そのため、 $n$  電子を用いた量子的干渉の計測や制御の実現が期待されていました。

## 研究内容と成果

本研究では、シンガポール Nanyang Technological University の伊藤慎庫教授の研究チームが有機合成した前駆体分子を、NIMS 川井の研究チームが超高真空中にある基板上に吸着させ、更に、加熱による化学反応を経て、ジアザヘキサベンゾコロネンの分子ユニットが繋がった分子鎖を合成しました（図 1）。

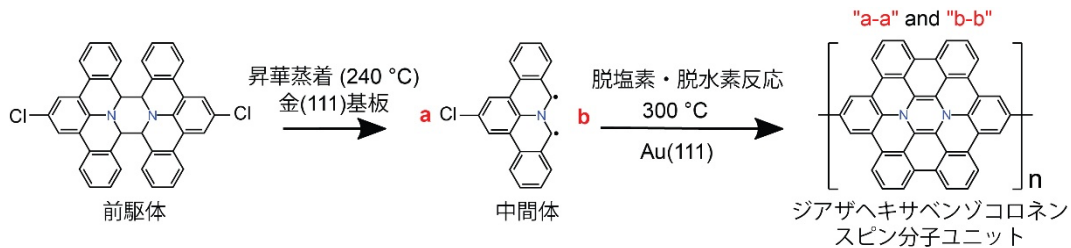


図 1. スピンを持つ分子ユニットからなる一次元鎖の表面合成

極低温超高真空原子間力顕微鏡・走査型トンネル顕微鏡<sup>(2)</sup>システムにより、生成物の構造を同定するとともに、走査型トンネル分光法 (STS: Scanning Tunneling Spectroscopy) によるスピン計測を行いました（図 2）。その結果、単量体に加え、分子ユニット同士が単結合で接合した二量体から 7 量体までの分子鎖の生成を確認しました。さらに、STS で生成物の電子状態を計測したところ、単量体では、電圧 0V 近傍で抵抗値の逆数である微分コンダクタンス ( $dI/dV$ ) のピーク（ゼロバイアスピーク）を検出しました（図 2）。この現象は分子内の不對電子と金属表面の伝導電子の相互作用である近藤共鳴<sup>(3)</sup>由来のもので、単量体がスピン  $S = 1/2$  の特性を持つことを示しています。

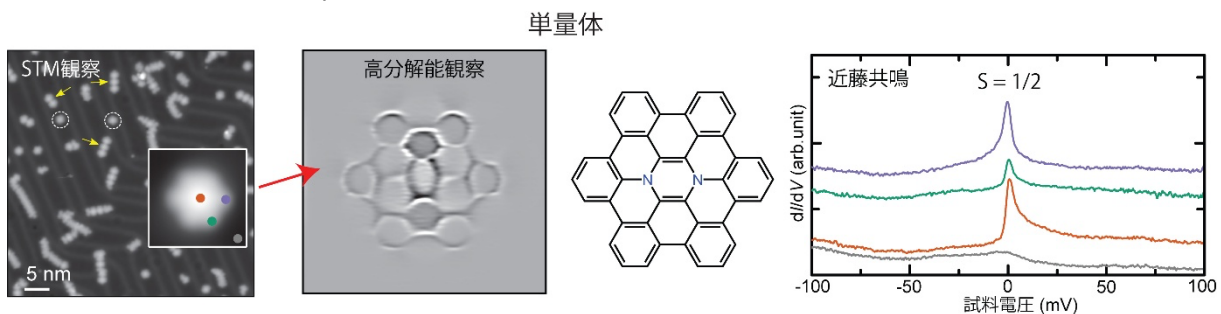


図2. (左から) 表面合成した分子鎖のSTM観察例、単量体の超高分解能観察例、化学構造、そして、スピン1/2を示すゼロバイアスピーク信号。

二量体では、 $S=1/2$  をもつ分子ユニット同士で反強磁性結合<sup>(3)</sup>をして、その励起エネルギーに対応した電圧で微分コンダクタンスがステップ状に変化することが分かりました(図3)。三量体では、両端のユニットではゼロバイアスピーク信号を、中心のユニットはステップ状の信号を検出しました。7量体までの状態を検出したところ、偶数のユニットからなる分子鎖では反強磁性結合のみが観察され、一方で、奇数のユニットからなる分子鎖では、端から奇数個目のユニットではピーク信号を、偶数個目のユニットではステップ状の信号が観察されました。この現象は、スピンの偶奇効果です。更に、反強磁性結合を励起させるエネルギーを計測したところ、偶数から奇数からなるユニット共に、ユニット数が増えるにつれて励起エネルギーが減少することが分かりました。

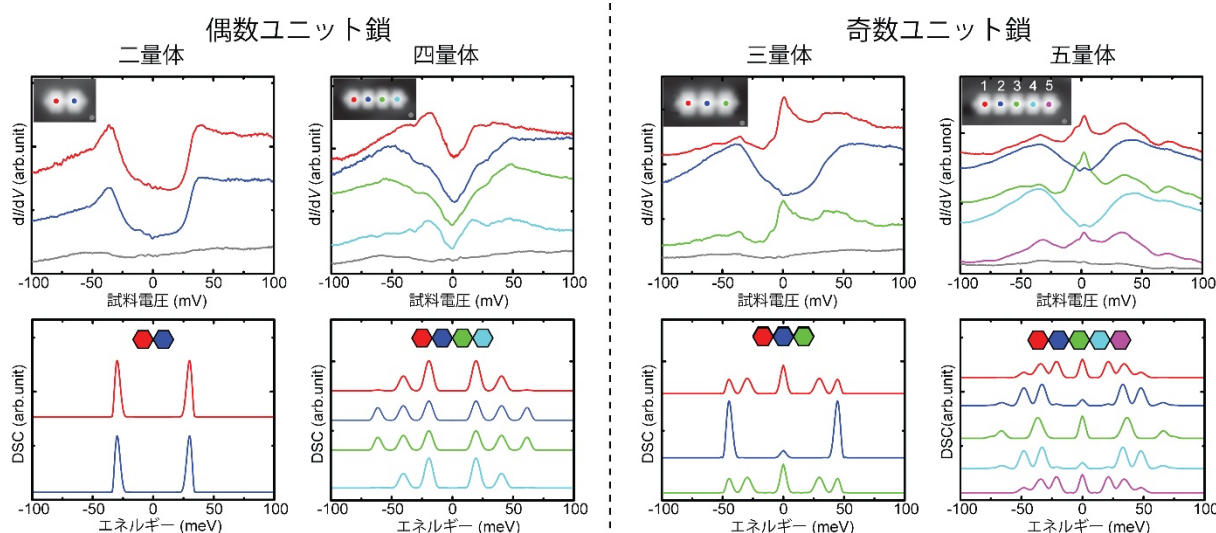


図3. 二量体から五量体までの分子鎖のspin状態の実測値(上)と理論計算結果(下)。

金沢大学ナノ生命科学研究所/Aalto UniversityのFosterらの研究チームが密度汎関数理論計算と多体計算を用いて、実験で観察された表面上の吸着状態とそのspin交換相互作用<sup>(4)</sup>のメカニズムを理論解析しました。その結果、実験で観察されたspin交換相互作用の偶奇効果や励起エネルギーの変化などの現象を再現するとともに、エンタングルメントした量子状態のなかにある近接したユニット間で発生する反強磁性結合が一定の値であることを見出しました。これは、ハイゼンベルグspin 1/2反強磁性であることを示します。

## 今後の展開

本研究で示された $n$ 電子を用いたspinに関する知見は、表面合成で得られる炭素ナノ構造体を量子マテリアルへと展開させるものです。また、最先端のプロブ顕微鏡の計測技術を組み合わせることで、複雑に絡み合った単分子レベルの $n$ 電子spinと精密計測が開かれたと言えます。今後は、より長い分子spin鎖や環状のspin構造体、更に、二次元へ拡張したspin炭素ナノ構造を合成し、その構造体で発生する量子状態の解明と制御を行うことで、量子技術を基にした新たな社会「Society 5.0」の実現へと繋げていく考えです。

## ■ 掲載論文

題目	On-Surface Synthesis of Heisenberg Spin-1/2 Antiferromagnetic Molecular Chains
著者	Kewei Sun, Nan Cao, Orlando J. Silveira, Adolfo O. Fumega, Fiona Hanindita, Shingo Ito, Jose L. Lado, Peter Liljeroth, Adam S. Foster, Shigeki Kawai
雑誌	Science Advances
DOI	10.1126/sciadv.ads1641
掲載日時	2025年2月28日

## ■ 用語解説

(1)  $n$  電子スピン：分子内の  $n$  結合に関与する電子に由来したスピンである。分子内では局在化せず、また、長いコヒーレント時間を持つことからスピントロニクス分野で注目されています。

(2) 走査型トンネル顕微鏡：走査型トンネル顕微鏡（STM）は、尖った金属先端を試料表面に近づけ、電子がトンネル効果を利用して流れる現象を利用して計測します。本方法により、原子レベルでの高い解像度で表面構造を可視化でき、表面の重要な物性を検出できます。

(3) 反強磁性結合：近接するスピンの反対方向に配列することで、エネルギー的に安定な状態を取る結合のことです。

(4) 交換相互作用：量子力学で説明される物理学の現象で、電子のスピンに関する磁気的な挙動を支配します。

## 本件に関するお問い合わせ先

<b>研究内容について</b>	NIMS マテリアル基盤研究センター ナノプローブグループ・グループリーダー 川井 茂樹（かわい しげき） E-mail: KAWAI.Shigeki@nims.go.jp TEL: 029-859-2751 URL: <a href="https://www.nims.go.jp/group/Nanoprobe/index.html">https://www.nims.go.jp/group/Nanoprobe/index.html</a>
<b>報道・広報について</b>	<b>NIMS 国際・広報部門 広報室</b> 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1 E-mail: <a href="mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp">pressrelease@ml.nims.go.jp</a> TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

# NIMS とは？

NIMS（ニムス）は、国内で唯一、物質・材料科学の研究に特化した国立研究開発法人です。世界を構成する様々な「物質」。その中で私たちの生活を支えているのが「材料」です。その材料も、大きくは有機・高分子材料、無機材料に分類でき、無機材料はさらに金属材料とセラミックス材料とに分けられます。石器時代から産業革命を経て現代まで、人類の発展はこの材料の進歩とともにありましたが、近年では、地球規模の環境や資源問題の解決手段のひとつとしても注目が高まっています。NIMS はその物質・材料に関する研究に特化した国立研究開発法人として、「材料で、世界を変える」をテーマに、未来を拓く物質・材料の研究に日々取り組んでいます。

## 【NIMS を掴む参考ページ】

NIMS はこんな研究所！ <https://www.nims.go.jp/nims/introduction.html>

NIMS ビジョン <https://www.nims.go.jp/nims/profile.html#vision>