

令和元年6月11日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26102017

研究課題名(和文)局在分子スピン操作のための外場制御型パイ造形の理論的設計

研究課題名(英文)Theoretical study on a robust control of molecular spin state by pi-figuration

研究代表者

多田 朋史(Tada, Tomofumi)

東京工業大学・元素戦略研究センター・准教授

研究者番号：40376512

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,800,000円

研究成果の概要(和文)：現在のコンピュータの性能をはるかに凌駕する未来の計算機として量子コンピュータの研究が精力的になされているが、そこに必要とされる量子計算ユニット(量子ビット)数の飛躍的向上が望まれている。本研究では表面上吸着分子の自己組織性を利用した分子スピン集積系(量子ビット集積系)を提案し、その単一の分子ユニットに求められる分子特性としてスピン状態の安定保持と確実な状態操作性をもつ分子を理論的に設計した。同領域の実験グループにより具体的な分子が合成され、必要とされる分子特性をその分子が有していることを実証するに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子コンピュータの可能性に注目が集まっている今日において、量子コンピュータの情報ユニットである量子ビットの数を現状のものから飛躍的に増大させることが必要とされている。本研究は、量子ビット数の飛躍的増大を実現するための方向性として、分子のもつ特性である表面上自己組織性に注目し、その集積化された構造により量子コンピューティングを達成しようとする研究である。表面上分子が量子ビットとして利用される際に必要とされる条件を明確化し、本研究にて具体的分子の設計と共同実験研究者による分子合成に至ったことは、今後における新しい方向性を打ち出した研究と位置付けることが出来る。

研究成果の概要(英文)：Quantum computational systems in which computations are carried out in a quantum way and thereby the computational performance is extremely higher than the present ones have been extensively investigated in both theoretical and experimental studies. For the realization of practical quantum systems, a large number of quantum bit, qubit, is required, and we proposed a self-assembled molecular system. The required properties for the molecule are robustness of spin protection and spin operation, and we succeeded in the theoretical proposal of such a molecule and our experimental collaborator succeeded in the synthesis of the molecule. First principles theoretical calculations and experimental observation revealed that the synthesized molecule holds the required properties.

研究分野：分子科学

キーワード：分子スピン 量子輸送 第一原理計算 量子ビット

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

量子コンピュータの可能性に注目が集まっている今日において、量子コンピュータの情報ユニットである量子ビットの数を現状のものから飛躍的に増大させることが必要とされている。量子ビットとして現在精力的に利用されているものは超伝導ビットであり、同ビットによる量子ゲート型量子コンピュータとしては、約 100 ビット程度からなる量子コンピュータの実現が達成されている。しかしながら、古典コンピュータ(我々が日常的に利用しているコンピュータ)の性能を凌駕するにはさらに数桁以上のビット数拡張が必要とされている。超伝導ビットからなるシステムのさらなるビット数拡張は確実な進展を期待させるものであることは間違いないが、他の方向性を模索することも重要である。そこで、本研究では有機分子を量子ビットとみなした際に、有機分子本来のもつ表面上自己組織性が飛躍的に増大した量子ビット数の確保に有効であるという構想のもと、それら分子に量子ビットとしての性能を付与するにはいかなる分子設計が必要であるか、という問題意識のもと開始された研究である。

### 2. 研究の目的

上述の観点のもと、本研究は電子系分子の多彩な分子特性を活かした新規な量子デバイスを設計することを目的とし、その電子に由来する(または関わる)微視的な情報を如何にしてロバストに(堅牢に)保持し観測しうるか、の基盤技術を確立することを目的とした理論研究である。有機分子を情報の単位とした場合、情報源としての有力候補は有機分子上の電子または核スピンであるが、それらのスピン状態(特に電子スピン)は環境との相互作用が強く、長時間保持は一般に容易ではない。本研究では、この情報保持をいかにして強固なものにするかの新概念を提案するものであり、さらにその情報を安全かつ非破壊的に読み出すための基盤技術を確立することを目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究は代表者多田と分担者南谷により、以下の研究項目に沿ってなされた。

多田) 量子ビット利用を想定した分子の設計: 分子スピンは量子力学的自由度をもつ量子ビットの候補であり、スピンを持った分子は現在までに数多く報告されているが、それらは高い反応性や短寿命などから安定な量子ビット源にはなりえない。この観点からは、安定なスピン状態としては基底状態でスピン三重項状態を取る酸素分子が理想的である。しかしながら、酸素 1 分子そのものを量子ビットとして利用するためには、酸素一分子を確実に捕捉することが必須となるが、これ自体困難な課題である。そこで、単分子コンタクトとホストゲスト分子のコンセプトを併用することで、酸素 1 分子を内包するかご状分子が量子ビットの候補に最適であるとの考察に至った。この酸素内包かご状分子の三重項スピン状態に関して、スピン情報の堅牢な制御指針を導くため第一原理計算を用いた研究を展開した。より具体的には、堅牢な制御指針には磁気異方性の制御が重要であることを見出し、この内容については分担者南谷による以下の研究項目として協同的に研究を展開した。

南谷) 表面における分子スピン物性の理論解析: 金属表面に吸着したフタロシアン類のスピンが表面との相互作用によって、どのような現象を生じるかについて、第一原理計算および数値くりこみ群を利用した理論解析を行った。とくに、近藤効果や磁気異方性といった現象は実験との比較から精緻に検討することができ、ここで得られた物理的理解を多田による分子設計に取り入れる、という方針のもと研究を展開した。

### 4. 研究成果

理論的考察をもとに設計された「分子スピン内包型 分子」は、酸素内包フラーレンという具体的な分子として結実した。第一原理計算による当該分子の電子/スピン状態解析を行い、ロバストなスピン状態の処理に必要なメカニズムを明らかにした(一部未発表内容があるため、以下ではその概略の説明に留めた): 1) 安定な分子スピンを内包するかご状分子として、分極性のかご状分子が最適、2) そのかご状分子を単分子コンタクトさせる際には、クーロンブロック型コンタクトが理想的である。クーロンブロック型コンタクト分子に関しては、かご状分子の電子と電極とをデカップルさせる必要があり、結合を介した多脚型分子接合を設計し、第一原理計算によりとても強固なクーロンブロック型単分子スピンコンタクトの理論設計に至った。この成果により、分子集積型量子ビットモデルにおいて、そのユニット構造の枠組みを明確に提示するに至った。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 17 件)

1. Fumitaka Ishiwari, Giulia Nascimbeni, Eric Sauter, Hiromu Tago, Yoshiaki Shoji, Shintaro Fujii, Manabu Kiguchi, Tomofumi Tada, Michael Zharnikov, Egbert Zojer, Takanori Fukushima, Triptycene Tripods for the Formation of Highly Uniform and Densely Packed Self-Assembled Monolayers with Controlled Molecular Orientation, J. Am. Chem. Soc., 141, 5995--6005 (2019). 査読有
2. Tomofumi Tada, Fumitaka Ishiwari, Yoshiaki Shoji, Takanori Fukushima,

- First-Principles Study of the Adsorption Behavior of Triptycene Molecular Tripods on Au(111): Site-Selectivity and Unambiguous Molecular Orientation, *J. Phys. Chem. C*, 123, 4401--4406 (2019). 査読有
- Masaichi Saito, Naoki Matsunaga, Jumpei Hamada, Shunsuke Furukawa, Tomofumi Tada, and Rolfe H. Herber, Anionic Ferrocene and its Unique Electronic State, *Chem. Lett.*, 48, 163 (2019). 査読有
  - Nana K M Nazriq, E. Minamitani, T K Yamada, CO-tip manipulation using repulsive interactions, *Nanotechnology*, 29, 495701, (2018). 査読有
  - Yuya Tanaka, Yuya Kato, Tomofumi Tada, Shintaro Fujii, Manabu Kiguchi, Munetaka Akita, "Doping" of Polyynes with An Organometallic Fragment Leads to Highly Conductive Metallapolyynes Molecular Wire, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 10080--10084 (2018). 査読有
  - Tomoki Ogoshi, Shu Takashima, Natsumi Inada, Hitoshi Asakawa, Takeshi Fukuma, Yoshiaki Shoji, Takashi Kajitani, Takanori Fukushima, Tomofumi Tada, Tomonori Dotera, and Tada-aki Yamagishi, Ring Shape-Dependent Self-Sorting of Pillar[n]arenes Assembled on a Surface, *Comms. Chem.*, 1, 92 (2018). 査読有
  - Tomofumi Tada, Wave-packet multi-scale simulations based on a non-linear tight-binding Hamiltonian for carrier transport in  $\pi$ -conjugated polymers, *Materials Chemistry Frontier*, 2 (2018), 1351--1359. 査読有
  - Emi Minamitani, Ryuichi Arafune, Thomas Frederiksen, Tetsuya Suzuki, Syed Mohammad Fakruddin Shahed, Tomohiro Kobayashi, Norifumi Endo, Hirokazu Fukidome, Satoshi Watanabe, Tadahiro Komeda, Atomic-scale characterization of the interfacial phonon in graphene/SiC, *Phys. Rev. B*, 96, 155431 (2017). 査読有
  - R. Hiraoka, E. Minamitani, R. Arafune, N. Tsukahara, S. Watanabe, M. Kawai, and N. Takagi, Single-Molecule Quantum Dot as a Kondo Simulator, *Nat. Commun.*, 8, 16012 (2017). 査読有
  - Shunsuke Furukawa, Yuki Suda, Junji Kobayashi, Takayuki Kawashima, Tomofumi Tada, Shintaro Fujii, Manabu Kiguchi, Masaichi Saito, Triphosphasumanene Trisulfide: High Out-of-Plane Anisotropy and Janus-Type  $\pi$ -Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 5787--5792 (2017). 査読有
  - Tsukasa Futagoishi, Tomoko Aharen, Tatsuhisa Kato, Azusa Kato, Toshiyuki Ihara, Tomofumi Tada, Michihisa Murata, Atsushi Wakamiya, Hiroshi Kageyama, Yoshihiko Kanemitsu, and Yasujiro Murata, A Stable, Soluble, and Crystalline Supramolecular System with a Triplet Ground State, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 129, 4325--4329 (2017). 査読有
  - Emi Minamitani, Noriaki Takagi, Satoshi Watanabe, Model Hamiltonian approach to the magnetic anisotropy of iron phthalocyanine at solid surface, *Phys. Rev. B*, 94, 205402 (2016). 査読有
  - Yuki Komoto, Shintaro Fujii, Hisao Nakamura, Tomofumi Tada, Tomoaki Nishino, and Manabu Kiguchi, Resolving metal-molecule interfaces at single-molecule junctions, *Sci. Rep.*, 6, 26606 (2016). 査読有
  - Kaho Sugimoto, Yuya Tanaka, Shintaro Fujii, Tomofumi Tada, Manabu Kiguchi, and Munetaka Akita, Organometallic Molecular Wires as Versatile Modules for Energy-Level Alignment of the Metal-Molecule-Metal Junction, *Chem. Commun.*, 52, 5796--5799. (2016). 査読有
  - S. Fujii, T. Tada, Y. Komoto, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, M. Kiguchi, Rectifying Electron-Transport Properties through Stacks of Aromatic Molecules Inserted into a Self-Assembled Cage, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 5939--5947 (2015). 査読有
  - E. Minamitani, Y.-S. Fu, Q.-K. Xue, Y. Kim, and S. Watanabe, Spatially extended underscreened Kondo state from collective molecular spin, *Phys. Rev. B*, 92, 075144 (2015). 査読有
  - T. Tada and K. Yoshizawa, Molecular design of electron transport with orbital rule: toward conductance-decay free molecular junctions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (Perspective), 17, 32099--32110 (2015). 査読有

[学会発表](計 34 件)

(下記は国際会議での招待講演のみ)

- Tomofumi Tada, Theoretical studies on a single molecular spin contact for quantum information processing, Nature conference, 2019.
- Tomofumi Tada, Theoretical study on electron transport through organometallic molecular wires, International Conference on Coordination Chemistry 2018, 2018.
- Emi Minamitani, Atomic-Scale Investigation of the Interfacial Phonon at Graphene/SiC, 5th Ito International Research Conference, RIKEN Central Anniversary & Surface and

- Interface Spectroscopy 2017 Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: From a single molecule to catalytic reaction, 2017.
4. Emi Minamitani, Competition between spin-orbit interaction and Kondo effect in Fe-phthalocyanine molecule on Au(111), Pre-conference of ICMM2016, 2016.
  5. Tomofumi Tada, THEORETICAL STUDY ON A SINGLE MOLECULAR SPIN CONTROL AND DETECTION FOR QUANTUM INFORMATION PROCESSING, OCUIC2016, 2016.
  6. Tomofumi Tada, Wave packet scattering simulations for spin dependent transport in molecular-spin junctions, CT-NanoSim2015, 2015.
  7. Emi Minamitani, Kondo effects in single molecules on metal surfaces, Spintronics and Magnetochemistry on the Atomic and Molecular Level, 2014.
  8. Emi Minamitani, DFT+NRG studies on novel Kondo effects in single molecules on metal surfaces, The 17th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2014.
  9. Tomofumi Tada, Hybrid density functional study on electron transport through  $\pi$ -stack molecular junctions for high conductance, PacificCHEM2015, 2015.

〔図書〕(計 1 件)

1. Tomofumi Tada, Orbital Rule for Electron Transport of Molecular Junctions, Single-Molecule Electronics -An Introduction to Synthesis, Measurement and Theory-, Springer, 165-190, 2016.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特になし

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：南谷 英美

ローマ字氏名：Emi Minamitani

所属研究機関名：東京大学大学院

部局名：工学系研究科

職名：講師

研究者番号 (8 桁): 00457003

(2)研究協力者

該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。