

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17465

研究課題名(和文) スピン物性と電子相関を活用した分子素子設計のための理論手法開発

研究課題名(英文) Development of theoretical method toward molecular spintronic and electronic device design

研究代表者

南谷 英美 (Minamitani, Emi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師

研究者番号：00457003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：スピントロニクス応用に向けた、金属表面上の吸着分子における磁性について、分子の特性と電子相関効果の両方を取り扱う方法として、第一原理計算から有効モデルを決定しそれを数値くりこみ群で解析する、2つの異なる手法を組み合わせた理論手法の開発を行った。具体的には、多種多様な近藤モデルを高速に取り扱うことができる数値くりこみ群の計算パッケージを開発した。またそれを利用した金属表面上の遷移金属フタロシアニン分子における磁性の理論研究を進め、Mnフタロシアニン分子内の集合的スピン状態による近藤効果や、Feフタロシアニン分子での近藤効果とスピン軌道相互作用の競合現象の解明と言った成果を得た。

研究成果の概要(英文)：In order to reveal the magnetism in the molecules adsorbed on metal surface, we have developed theoretical method which can treat both characteristics of molecules and electron correlation effect, and apply this method to the elucidation of the Kondo effect, magnetic anisotropy in molecular-surface systems. we have succeeded to build a flexible and efficient Numerical renormalization group simulation code which can handle various Kondo models. By using this code, I have carried out theoretical studies of magnetism in transition metal phthalocyanine on metal surfaces, for example, the Kondo effect induced by the collective spin in Mn-phthalocyanine molecule on Pb(111) surface, and competition between the spin-orbit interaction and the Kondo effect in Fe-phthalocyanine molecule on Au(111) surface.

研究分野：表面界面物性理論

キーワード：分子磁性 近藤効果 スピン軌道相互作用 数値くりこみ群 第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

分子の持つ磁性(スピン)は、次世代の記録素子やスピントロニクス応用の観点から注目を集めている。分子をデバイスに応用する際には、電極などの金属表面に接合した構造を取ることが必要である。この金属との接触は分子のスピン状態を大きく変える。その端的な表れが近藤効果である。近藤効果は、伝導電子の持つスピンと分子の局在スピンが相互作用を介して結びつき、近藤 1 重項状態と呼ばれる特徴的な基底状態を作ることによって生じている。近藤 1 重項状態の形成は、スピン状態と電気伝導特性の両方に変化をもたらすため、分子における近藤効果の解明は、基礎科学のみならずデバイス応用における必須課題であり、実験・理論の両面から盛んに研究が進められている。

近藤効果自体は、希薄磁性合金や量子ドットなどの幅広い系で生じる現象である。これらの系とは異なる、分子における近藤効果の特徴的な点は、基板と分子の組み合わせの多様性、化学修飾の容易性、配位子場による多重項・高スピン状態の形成、表面との相互作用の調節可能性である。その結果、分子内振動や界面電荷移動、分子の変形、分子内スピン結合が近藤効果と協奏する結果現れる、他の系にはない豊富な物理現象が報告されている。分子における近藤効果を理解し、デバイス応用に有用な知見を得るためには、分子ならではの特性を取り込むことができる理論手法が求められていた。

## 2. 研究の目的

代表者は分子の特性と、近藤効果の由来である電子相関効果の両方を取り扱う方法として、第一原理計算から有効モデルを決定しそれを数値くりこみ群で解析する、2つの異なる手法を組み合わせた理論手法の開発を独自に行ってきた。本研究ではこの研究を更に発展させることを目指す。まず、分子特性をより現実的な形で取り入れることができる、汎用的かつ高速な数値くりこみ群パッケージの開発を行うことに取り組む。

それを用いて、分子軌道間・スピン間の相互作用や力学的歪み・電磁場等の外場を組み合わせ、分子で生じる近藤効果を操り新たなスイッチング機構として活用する方法を探る。

## 3. 研究の方法

汎用的かつ高速な数値くりこみ群計算パッケージの開発を実現するために、申請者は計算過程を3つに区切り、それぞれを独立したプログラムで実行する工夫を行う。数値くりこみ群の基幹は、模型中の伝導電子のハミルトニアンを1次元のタイトバインディング模型にマッピングし、高エネルギー状態を切り捨てつつ、1サイトずつ順番に取り込みながら対角化する(逐次対角化)計算である。これらの計算過程はプリプロセス、メインプロセス、ポストプロセスの3つの段階に区切ることができる。

プリプロセスでは多様な模型に対応できる汎用性が、メインプロセスでは線形代数演算の高速性が求められる。そこでプリプロセスは、ポリモーフィズムやインターフェースといった汎用性を実現するのに便利な機能を持ち、開発環境が整備されており、幅広いハードウェア構成で動作するオブジェクト指向プログラミング言語 Java で作成し、メインプロセスは最適化された線形代数ライブラリ LAPACK や MPI/openMP 並列ライブラリを有する Fortran90 で作成する工夫を行った。

開発したプログラムを用いて、表面上の単一分子での多軌道近藤効果が外場にどのように応答するかを探った。特に分子吸着系において磁場・力学的歪みを外場として印加した際に生じる現象に着目した。

## 4. 研究成果

### 1) プログラムの作成

プリプロセス部分については、Java によるライブラリ作成を進め、多軌道・多チャンネル近藤模型、磁気相互作用がある場合、局在スピンの磁気異

方が存在する場合など多種多様な模型に対して簡易なプログラムによってメインプロセスを実行するFortran90プログラムへのインプットを作成できるようになった。

メインプロセスのFortran90コードについては、ボトルネックが行列要素の演算部分にあることを特定し、それをより効率の良い行列積演算の形に書き換え、並列化することを行った。その結果、特に対称性が低く扱う行列サイズが大きくなる系において30倍程度の高速化を成果として得た。さらに、動的磁化率の計算モジュールを実装し、近藤効果の影響を含めたスピンのダイナミクスについて議論可能にした。

## 2) 吸着分子におけるスピン物性の解明

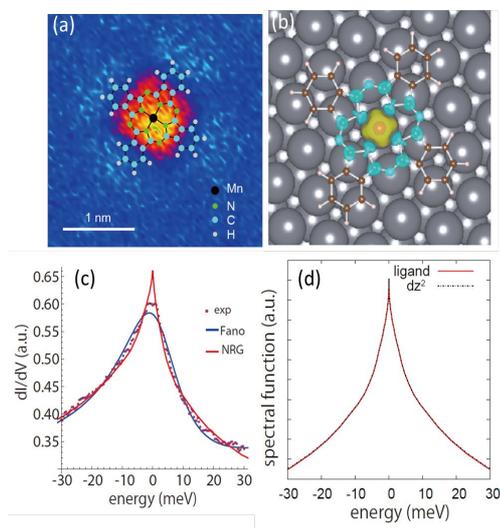
本研究で開発したプログラムを用いて、以下の4つの成果を得た。

### 2-1 Pb(111)上のマンガンフタロシアニン(MnPc)分子における $\pi$ -d相互作用が生み出す集合的スピン状態による近藤効果

この系ではPb基板内の超伝導や量子井戸状態が近藤効果に影響を与える興味深い事例が報告されており、近藤効果のメカニズムの詳細が明らかになることが待ち望まれていた。候補者は図2に示すように、近藤共鳴ピーク形状が、Mn原子部分だけではなく、分子リガンド部分でも共通して観測されることに注目した。このような分布はこれまで考えられてきたMn原子のスピンのみによる近藤効果では説明できない。候補者は、第一原理計算の結果から、Pb(111)上のMnPc分子は強い $\pi$ -d相互作用の結果、リガンド $\pi$ 電子がスピン偏極し、かつMnの局在スピンと反強磁性的に結合することで、分子内に広がりをもった集合的スピン状態をとることを明らかにした。さらに、第一原理計算の結果を元に、この系に対応する多軌道近藤模型を構築し数値くりこみ群による解析を行った。その結果、基板の伝導電子とは直接的には相互作用していないリガンド

の $\pi$ 電子系でも近藤効果が観測される理由は、Mn d軌道間に働くフント結合と $\pi$ -d相互作用を介してリガンド $\pi$ 電子のスピンが間接的に伝導電子によって遮蔽されるためであることを解明した。このような $\pi$ -d相互作用が生じる分子の集合的スピンによる近藤効果のメカニズムは、本研究で初めて提案されたものである。

図1 (a)MnPc/Pb(111)における近藤共鳴ピークのSTSマッピング像。(b)スピン分布の計算結果。(c)近藤共鳴ピークのSTS実験結果と数値くりこみ群計算結果。(d)リガンド部分とMn  $dz^2$ 軌道における近藤共鳴ピークの計算結果。



### 2-2 Si(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ )-In 表面上に吸着したフタロシアニン分子のスピン・電子状態

超伝導特性を示すSi(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ )-In上にMnPc、Cuフタロシアニン(CuPc)を吸着させた場合の超伝導状態の変化について、NIMS内橋隆グループと共同研究を行った。

MnPc分子の吸着は超伝導転移温度を低下させるのに対して、CuPcの吸着は超伝導転移温度を0.2K上昇させる。どちらも中心の遷移金属が磁性を持つ点は共通しているが、基板の超伝導特性に与える影響が異なる原因について、第一原理計算を用いた解析を行った。その結果、MnPcとCuPcにて磁性を担うd軌道とその空間分布が異なることが違いを生じていることが判明

した。MnPc では Mn の  $dz^2$ ,  $dxz/dyz$ ,  $dxy$  軌道に存在する不対電子が磁気モーメントを生じている。これらのうち、特に  $dz^2$  軌道は表面垂直方向の分布を持ち、基板と強く相互作用する。この相互作用が In 層におけるクーパー対の形成を阻害し、超伝導転移温度を低下させていると考えられる。

一方で、CuPc では  $dx^2-y^2$  軌道が磁性を担っている、この軌道は面内の空間分布を持ち、基板 In 層とはほとんど相互作用しない。そのため、クーパー対の形成は阻害されず、むしろ CuPc 分子への基板からの電子移動によって In 層がホールドープされた状態になるため、超伝導転移温度が上昇したと説明できた。

### 2-3 鉄フタロシアニン分子における磁気異方性の有効模型による解析

鉄フタロシアニン(FePc)は特徴的な磁気異方性を持つことが知られている。粉末試料に対する磁化率測定からは、FePc は全スピン  $S=1$  状態を取り、面内磁気異方性を持つことが報告されている。このような状態は、長らく 4 回対称性 ( $D_{4h}$ ) 下の既約表現  ${}^3E_g$  で表される d 電子配置で説明できると考えられてきた。しかし近年、Au(111)表面上の FePc 薄膜において軌道磁気モーメントに関しても面内磁気異方性があることが判明し、X 線吸収分光スペクトルに対する詳細な多重項計算との比較が行われた結果、FePc における d 電子配置や磁気異方性が単一の既約表現では表現できないが、2つの既約表現の混合状態( ${}^3E_g+{}^3B_{2g}$ )によって説明できることが指摘された。

さらに興味深いことに、FePc の磁気異方性は表面上に吸着することで変化する。Cu(110)-2x1-O 表面上への吸着では磁化容易化軸が面直方向へ変化し、グラフェン上への吸着では軌道磁気モーメントの異方性が増すことが報告されている。吸着によって磁気異方性が変わる要因としては、電荷移動を除けば、d 軌道と表面との混成・配位子場の変調が考えられる。

そこで、これらの要因が磁気異方性に与える影響を容易に解析するために、混合状態を再現するモデルハミルトニアンを、群論を用いて構築した。また FePc が Au(111)表面上に吸着した状態に対する、モデルハミルトニアン内のパラメータの値を第一原理電子状態計算の結果より求め、吸着によって磁気異方性が変調するメカニズムを明らかにし、調節可能性を議論した。

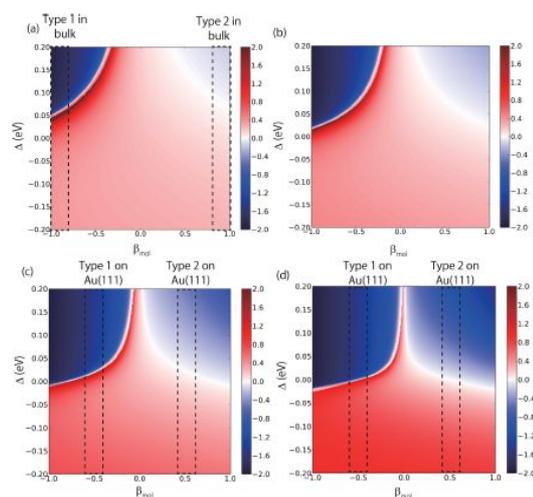


図2: 吸着による d 軌道の変形度とエネルギー準位のシフトをパラメータとした磁気異方性の相図

### 2-4 スピン軌道相互作用と近藤効果の競合による量子相転移現象の単分子吸着系での実現

鉄フタロシアニンが金表面に吸着すると、分子内の鉄に局在するスピンと金の伝導電子のスピンとの相互作用により近藤効果が生じ、近藤共鳴状態という特徴的な電子状態が生じる。一方、金属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磁気異方性をもつ。磁気異方性は、近藤効果を抑制する働きがある。Au(111)表面上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、近藤共鳴状態が実現している。金属表面と分子内の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、近藤共鳴状態から磁気異方性によって生じる異方的な局在スピン状態

へと移り変わる量子相転移がおこると考えられる。

代表者は東大新領域の高木紀明准教授のグループと共同研究を行い、STM 探針を Au(111) 表面上の FePc 内の Fe に近づけた際に生じる、微分コンダクタンススペクトルの変化が、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、近藤共鳴状態から異方的なスピン状態への転移に対応することを明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文) (計 4 件)

1. 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., accepted

(査読有り)

2. Shunsuke Yoshizawa, Emi Minamitani, Saranyan Vijayaraghavan, Puneet Mishra, Yasumasa Takagi, Toshihiko Yokoyama, Hiroaki Oba, Jun Nitta, Kazuyuki Sakamoto, Satoshi Watanabe, Tomonobu Nakayama, and Takashi Uchihashi, “Controlled Modification of Superconductivity in Epitaxial Atomic Layer–Organic Molecule Heterostructures”, Nano Lett., 17, 2287 (2017)

(査読有り)

3. E. Minamitani, N. Takagi, S. Watanabe, “Model Hamiltonian approach to the magnetic anisotropy of iron phthalocyanine at solid surfaces”, Phys. Rev. B, 94, 205402 (2016)

(査読有り)

4. Emi Minamitani, Yingshuang Fu, Qi-Kun Xue, Yousoo Kim, Satoshi Watanabe, “Spatially extended underscreened Kondo state from

collective molecular spin”, Phys. Rev. B, 92, 075144 (2015)

(査読有り)

(学会発表) (計 7 件)

1. Emi Minamitani, “Mechanically induced quantum critical transition in a single molecule”, 3rd Computational Chemistry (CC) Symposium, 2017 年 4 月 21 - 25 日, Thessaloniki (Greece), 招待講演

2. 南谷英美, “吸着分子におけるスピン物性の理論”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 5 - 8 日, 朱鷺メッセ (新潟県・新潟市), 招待講演

3. E. Minamitani, “Competition between spin-orbit interaction and Kondo effect in Fe-phthalocyanine molecule on Au(111)”, Rising Star Pre-conference of ICMM, 2016 年 9 月 3-4 日, 東北大学 (宮城県・仙台市), 招待講演

4. E. Minamitani, R. Hiraoka, R. Arafune, N. Tsukahara, S. Watanabe, M. Kawai and N. Takagi, “Tunable competition between Kondo effect and spin-orbit interaction in a single molecule”, Towards Reality in Modeling of Molecular Electronics, San Sebastian (Spain), 2016 年 6 月 13-17 日

5. E. Minamitani, R. Hiraoka, R. Arafune, N. Tsukahara, S. Watanabe, M. Kawai and N. Takagi, “Mechanical control of competition between Kondo effect and spin-orbit interaction in a single molecule”, 6th Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy International Conference

(SPSTM2016), Chiba University (Chiba, Chiba), 2016 年8月28 - 31日

6. 南谷英美, “鉄フタロシアニン分子における磁気異方性の有効モデルによる解析”, 日本物理学会第71回年次大会, 東北学院大学 (宮城県・仙台市), 2016 年3月19 - 22日

7. Emi Minamitani, Yingshuang Fu, Qikun Xue, Yousoo Kim, Satoshi Watanabe, “DFT+NRG studies on the spatially extended Kondo effect in MnPc/Pb(111)”, Psi-k 2015, San Sebastian (Spain), 2015 年9月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南谷英美 (MINAMITANI, Emi)

東京大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号: 00457003