

平成 22 年 4 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007-2009
 課題番号：19510108
 研究課題名（和文） 分子性架橋のナノ構造およびナノ物性発現機構に関する理論的研究
 研究課題名（英文） Theoretical study on nano-physics of the molecular bridge
 研究代表者
 中西 寛 (NAKAISHI HIROSHI)
 大阪大学・工学研究科・助教
 研究者番号：40237326

研究成果の概要（和文）：

分子性架橋として、ポリテープポルフィリンを取り上げ、そのナノ物性を第一原理計算を援用して調査した。特にNO、CO、O₂といったガス分子の吸着特性、および吸着によるテープポルフィリンの電気伝導特性の変化におけるポルフィリンの中心金属M依存性（M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn）を系統的に調べ、その物性発現機構を電子論的に明らかにした。得られた知見は、分子性架橋の機能性デザインに有用である。

研究成果の概要（英文）：

We systematically investigated the nano-physics of the M-metal tape-porphiline (MTP: M= Mn, Fe, Ni, Co, Cu Zn) with the aid of the first principles calculations. As a result, we obtain the adsorption properties of the gas molecules (CO, O₂, NO) on the MTP, which are useful for designing the functional molecular bridge systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学性・ナノ構造科学（B）物理系

キーワード：分子性架橋、ナノコンタクト、走査トンネル顕微鏡、計算機マテリアルデザイン

1. 研究開始当初の背景

走査トンネル顕微鏡（STM）の探針を金表面に一度接触させ、その後引き上げると探針と表面間に断面が数個～十数個の金原子からなる架橋状の構造（原子架橋）ができる。われわれは、多様な磁性を示す遷移金属元素でこの系を構成すれば、多様なナノ物性が現れ得ることにいち早く気づき、この研究を始

めた。系の境界条件をSTM探針で操作することにより磁性状態を制御できる可能性があることを、ハバードモデルを用いて示した。その後、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を援用して、現実物質を対象としてこの現象の研究を進めた。平成13年度頃より原子架橋の合金化による影響を追求した。研究の当初このような研究を行っていたものは国

内・外に殆どなかったが、徐々にこの分野の研究者数が増え始めたのはこの頃である。平成16年度～は、ポイントコンタクト系のジャンクション・ブレイク時のコンタクト原子の位置移動と、伝導性、磁性等の関係を扱った。その後、これまでの磁性原子架橋の特性を分子性架橋で補強して実現する系へ研究をシフトさせた。架橋構造としてはテープ状ポリポルフィリン金属錯体を取り扱った。中心金属が様々な遷移金属の場合に示す多様なナノ物性に着目し、中心金属が3d遷移金属の場合を系統的に調べ、その結果、d電子数が増えるに従い、テープポルフィリンの電気伝導特性が、金属から絶縁体に遷移すること、また強磁性から非磁性へと遷移することを見出していた。

2. 研究の目的

遷移金属を含む分子性架橋、特にテープ状ポリポルフィリン遷移金属錯体に対して、中心金属原子へのガス分子吸着反応を含んだナノ物性を探索し、分子性架橋における計算機材料デザインに有用な知見を収集する。

3. 研究の方法

遷移金属ポルフィリンテープ架橋のナノ物性、特に酸素、一酸化炭素、一酸化窒素などのガス分子吸着特性等のポルフィリン中心金属元素依存性、およびその物性発現機構を密度汎関数理論にもとづく第一原理計算を援用して調査する。

4. 研究成果

4.1. Fe ポルフィリンテープのガス分子吸着特性

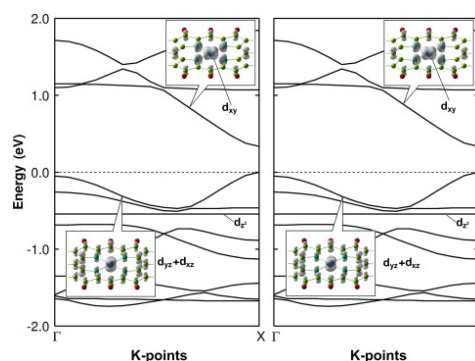
Fe テープポルフィリンのFe原子には、CO、NO、O₂分子とも安定に吸着することが見出された。吸着構造は、COのみポルフィリン分子面に対し垂直(90°)で、NO、O₂では傾いて(それぞれ58°、32°)吸着することが分かった。COの場合、CO分子のσ結合軌道とFeのd軌道が、吸着における結合軌道となるため、ポルフィリン分子面に対しCO分子軸を垂直にして吸着したが、NO、O₂の場合は、NOおよび、O₂のσ結合軌道の関与が少なく、π*反結合軌道の寄与が大きいため、分子軸を傾けて吸着していた。なお、これらの吸着構造は、それぞれの分子が吸着したFeポルフィリン分子に対するX線構造解析の実験結果と良く符合した。

さらに、それぞれの吸着によるテープポルフィリンの電気伝導性について調べたところ、CO、NO吸着では金属から半導体へ、O₂吸着ではハーフメタリックへ変わることがわかった。

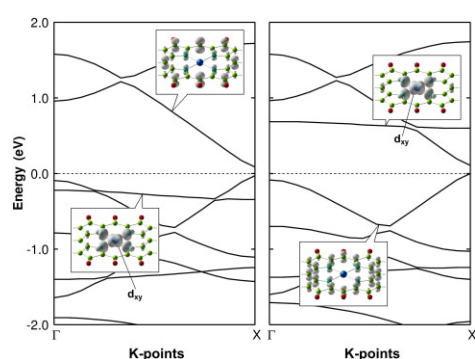
これらの結果は、ガス分子センサーとして

の機能性をテープポルフィリンが有していることを示している。

(a)



(b)



(c)

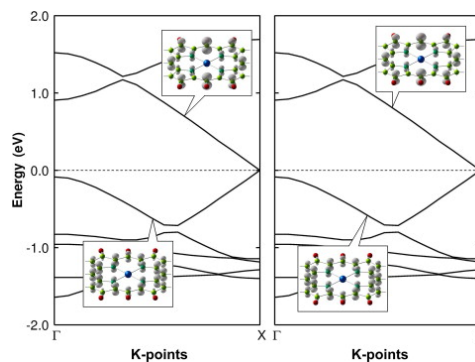


図2 テープポリポルフィリンのバンド構造 多数スピン電子バンド (左)、小数スピン電子バンド (右)、(a)Ni (b) Cu (c) Zn

4.2 Mn および Co テープポルフィリン

Feに加え、Mn、Co テープポルフィリンへの一酸化窒素分子の吸着について調査したところ、Co、Fe、Mnテープポルフィリンの順にて吸着エネルギーは大きくなり、それぞれ1.718 eV、1.719 eV、1.736 eVであった。その吸着構造は、いずれもNO分子のN原子側をテープポルフィリンの中心遷移金属原子Mへ向け吸着する構造であった。

安定吸着構造時のM-N-O角(中心金属M、一酸化窒素分子の窒素原子N、同酸素原子Oのなす角)の大きさは、Co-N-O (123°) < Fe-N-O (148°) < Mn-N-O (180°)の順であった。これらは、NO分子の π^* 軌道と結合するポルフィリン中心遷移金属のd軌道の違いに起因することがわかった。関与するd軌道は、ポルフィリン分子面をXY、垂直方向をZ方向として、Mnの場合は、 d_{xz} および d_{yz} 軌道、Coの場合は d_{zz} 軌道であった。すなわち中心金属のd電子数により吸着に関与するd電子軌道が変化し、それに応じて吸着の幾何学的構造が変化することが見いだされた。

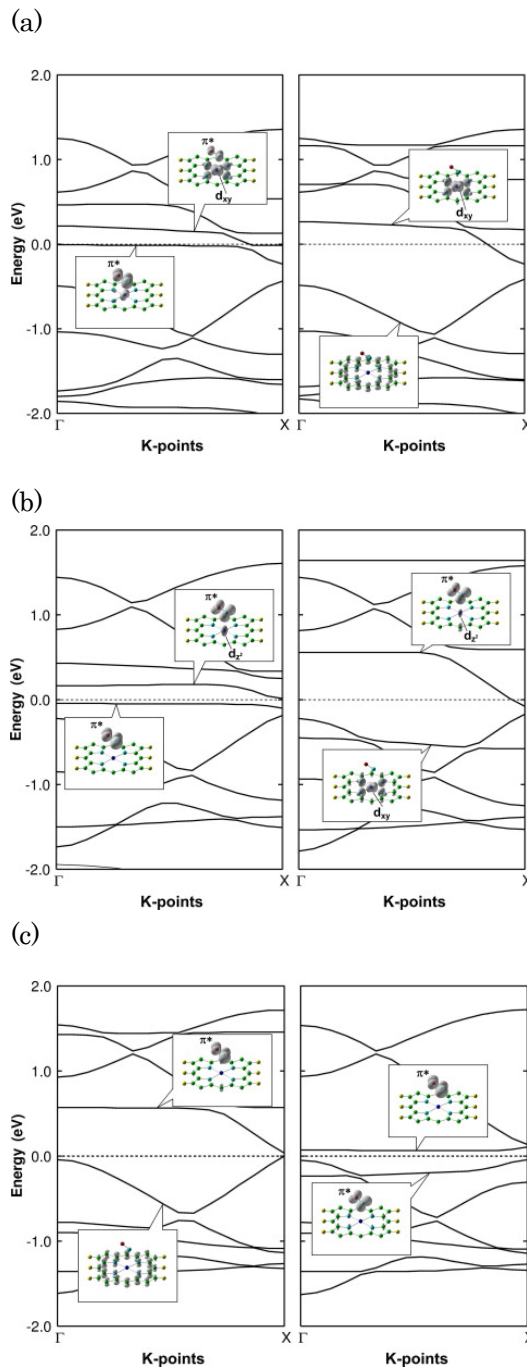


図3, 図2に同じ、ただし、中心金属にNO分子が吸着した場合。

電気伝導性に関しては、Feの場合、NO吸着により金属から絶縁体へ変化したが、Mnでは、伝導性の減少にとどまり、絶縁体へは変化しなかった。なお、Coの場合は吸着前から絶縁体であり変化は生じない。

4.3 Ni, Cu, Zn テープポルフィリン

さらに中心金属の電子数の増えるNi, Cu, Zn テープポルフィリンに関して調査した。NO吸着前のNi, Cu, Zn テープポルフィリンは、半導体でこの順でバンドギャップは小さくなりZnで0になる。各金属原子の3d状態は、フェルミレベルよりかなり低い(~ 5 eV)ため、NO吸着への寄与は小さく、吸着エネルギーは数百meVと物理吸着程度、吸着構造は、Nを金属原子に向け、金属の3d軌道とNO分子の π^* 軌道の混成に由来する異方性は現れず、分子軸はテープ面に垂直であった。電気伝導性および磁性へのNO吸着の影響は、Ni, Cuでは大きく、吸着によりNiでは電気伝導体へ、Cuではハーフメタルへ変化した。Znではわずかに(0.04eV)バンドギャップが開いたのみである。

4.4 まとめ

以上、金属テープポルフィリンを用いた分子性架橋の機能性デザインの知見として金属元素依存性によるガス分子吸着特性を把握できた。

また、伝導電子系の中の複数磁性金属原子の局在電子スピンの引き起こす多体効果についても、研究をおこない、第一原理計算の研究成果を補完して分子性架橋のデザイン指針に関する知見を得ることができた。分子性架橋系への適用は、次の研究課題である。

さらに、デザインのバリエーションを増やす為、カーボンナノチューブ系、グラフェン系へのガス分子の吸着特性も調査した。これらは、分子性架橋の機能性と同時に架橋分子と電極との接合部のデザインに活用できることを見いだした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

- (1) Yuji Kunisada, Hirofumi Kishi, Fajarisandi Dimas, Melanie Yadao David, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Takuma Asari, Shigeo Hayashi, Adsorption properties of BF_4^- anions on graphene, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49 (2010) 02BB04-1-3 査読あり
- (2) Tien Quang Nguyen, Susan Menez Aspera, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, NO adsorption effects on various functional molecular nanowires, Computational Materials Science, Vol. 47, (2009) 111-120

査読あり

(3) Emi Minamitani, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, Spectroscopic profiles of a magnetic dimer on a metal surface, Solid State Communications, Vol. 149, (2009) 1241-1243 査読あり

(4) Emi Minamitani, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, Effect of RKKY Interaction on the Scanning Tunneling Spectra of a Classic Kondo System -Two Magnetic Atoms Adsorbed on a Metal Surface, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 78, (2009) 084705-1-5 査読あり

(5) Emi Minamitani, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, Observation of two impurity Kondo effect in Scanning Tunneling Spectroscopy, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 150, (2009) 042125 査読あり

(6) Tien Quang Nguyen, Mary Clare Sison Escaño, Nobuaki Shimoji, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Adsorption of diatomic molecules on iron tape-porphyrin: A comparative study, Physical Review B, Vol. 77, No. 19, (2008) 195307-1-7 査読あり

(7) Eben Sy Dy, Hideaki Kasai, A comparative study on the interaction of platinum with group 4A (germanium, tin and lead) porphyrins, Journal of Physics: Condensed Matter, 19 (2007) 365240-1-6 査読あり

(8) Hiroshi Nakanishi, Keita Miyamoto, Melanie David, Eben Sy Dy, Reiko Tanaka, Hideaki Kasai, CO adsorption effects on the electronic properties of Fe tape-porphyrin, Journal of Physics: Condensed Matter, 19 (2007) 365234-1-6 査読あり

[学会発表] (計17件)

(1) 南谷英美, Wilson Agerico Diño, 中西寛, 笠井秀明, 磁性原子対吸着系における近藤効果ならびにRKKY相互作用のSTSによる実空間観察, 日本物理学会第65回年次大会, 岡山大学, 2010年3月22日

(2) 坂上 護, Do Ngoc Son, 岸浩史, 中西寛, 笠井秀明, 第一原理計算を用いた有機合成反応過程の理論的解析II, 2010年春季 第57回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010年3月18日

(3) 岸 浩史, 笠井秀明, 触媒表面におけるNO分子の吸着に関する理論的解析, 2010年春季 第57回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010年3月17日

(4) Hideaki Kasai, Computational Nano-Materials Design From Basics to Actual Applications, The 11th ISSP International Symposium (ISSP-11) on Hydrogen and Water in Condensed Matter Physics, Chiba, Japan, 12-16 October 2009

(5) Tanglaw Roman, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Hydrogen interaction with graphene and platinum: a computational perspective, The 11th ISSP International Symposium (ISSP-11) on Hydrogen and Water in Condensed Matter Physics, Chiba, Japan, 12-16 October 2009

(6) Tien Quang Nguyen, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, DFT study on the adsorption of NO on various metal tape-porphyrins, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008/11/9-13, Waseda university, Tokyo

(7) Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Kunihiro Nobuhara, Tsuyoshi Sugimoto, Kyouchi Tange, Hydrogen storage on Ni(111) surface, The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), Shimane, JAPAN, 28 - 31 October 2008

(8) Hiroshi Nakanishi, Theoretical study of the hydrogen absorption on the Pd surface, 日本物理学会 2008年9月20日 岩手大学

(9) Nguyen Tien Quang, Reiko Tanaka, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Adsorption of NO on various metal tape-porphyrin by first principles study, International Conference on Quantum Simulators and Design (QSD2008) Tokyo, Japan 2008/5/31-6/3, 日本科学未来館

(10) Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Kunihiro Nobuhara, Tsuyoshi Sugimoto, Kyouchi Tange, Hydrogen storage in nano-pores on metal surfaces, International Conference on Quantum Simulators and Design (QSD2008), Tokyo, Japan, 31 May - 4 June 2008

(11) Md. Mahmudur Rahman, Rifki Muhida, Hideaki Kasai, A first principles investigation on electric and magnetic properties of benzene-transition metal multiple-decker sandwich chain, 2nd International Workshop on "Materials Science and Nano-Engineering", 2007/12/1-5, Awaji Island, Japan

(12) Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Atom scale dynamics in fuel cell and computational materials design (CMD), Asian Physics Symposium 2007 - The 2nd Asian Physics Symposium -, 2007/11/29-30,

Bandung , INDONESIA

(13) Md. Mahmudur Rahman, Rifki Muhida, Hideaki Kasai, A density functional study for electric and magnetic properties of benzene-transition metal multiple-decker sandwich chain, International 21st Century COE Symposium for Atomistic Nanofabrication Technology 2007, 2007/10/15-10/17, 大阪大学銀杏会館

(14) 窪田善之, Mary Clare Sison Escaño, 中西寛, 笠井秀明, 第一原理計算によるオキソ金属ポルフィリンと酸素分子の反応性, 第57回錯体化学討論会, 2007/09/25-27, 名古屋工大

(15) Md. Mahmudur Rahman, Rifki Muhida, Hideaki Kasai, Electric and magnetic properties of benzene-transition metal multiple-decked sandwich chain- a density functional study, 日本物理学会第 62 回年次大会, 2007/9/21-24, 北海道大学札幌キャンパス

(16) Emi Minamitani, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, The effect of the spin states of two magnetic atoms adsorbed on metal surface in scanning tunneling spectroscopy , IVC-17/ICSS-13 and ICN+T 2007 Congress, 2007/7/2-7/6, Stockholm, Sweden

(17) Md. Mahmudur Rahman, Rifki Muhida, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, First principles investigation of electric and magnetic properties of benzene-transition metal multiple-decker sandwich chain, 研究会—分子系の構造と電子状態—『生物物質科学』を目指して, 2007/4/4-6, 理化学研究所, 埼玉県和光市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西 寛 (NAKANISHI HIROSHI)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号：40237326

(2) 研究分担者

笠井 秀明 (KASAI HIDEAKI)
大阪大学・工学研究科・教授
研究者番号：00177354