

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22241026

研究課題名（和文） 単分子磁石に対する原子空間分解能を持つスピン状態測定と操作

研究課題名（英文） Spin Detection and Manipulation for a Single-Molecule-Magnet with Atomic Resolution

研究代表者

米田 忠弘 (Komeda Tadahiro)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：30312234

研究成果の概要（和文）：1つの分子で磁石の性質を示す単分子磁石である、テルビウム・フタロシアニン錯体分子を用いて、単分子の磁石をオン・オフさせることが可能であることを示した。この分子は平面型のフタロシアニン配位子（Pc）2枚が互いに向き合うように重なった構造を示すが、今回、これに電流を流して向かい合う2枚のPcをぐるりと回転させるという手法を開発し、2枚のPcの相対角度を制御することで分子磁石をオン・オフさせることに成功した。

研究成果の概要（英文）：We successfully controlled the spin state of a single-molecule-magnet by changing the conformation of the molecule. The molecule of bis(phthalocyaninato) terbium(III) complex (TbPc<sub>2</sub>) is composed of two phthalocyanine (Pc) ligand sandwiching a Tb metal atom. We rotated the relative angle between two Pc's and switched the spin of the ligand on/off.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2011年度	12,500,000	3,750,000	16,250,000
2012年度	12,500,000	3,750,000	16,250,000
年度			
年度			
総計	36,000,000	10,800,000	46,800,000

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・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：単分子磁石、分子磁性、近藤効果、走査型トンネル顕微鏡、

走査型トンネル分光、有機分子ラジカル、分子マニピュレーション、スピン検出

## 1. 研究開始当初の背景

スピンを用いた量子情報処理の電子素子材料として分子材料が注目されるなか、磁化を長い時間保持できる単分子磁石がそのひとつとして注目を集めていた。しかしながら、実際に用いられる薄膜状態でその電子状態・スピン状態はまったく報告を見ることができなかった。さらに、情報処理への応用か

ら、個々のスピンを個別に制御し読み取る技術が要求されるが、これは従来の分子集団に対する平均磁場印加によるスピン制御や計測とは違った手法の実現が必要であった。これらの問題を解決するため、分子を電極表面上で薄膜形成し、その化学分析および電子状態・スピン状態の計測を走査型トンネル顕微鏡を用いた研究を試みた。

## 2. 研究の目的

本研究では走査型トンネル顕微鏡 (STM) の特性を生かして、単一分子磁石の電極基板界面でのスピン挙動を明確にし、それを制御することを目指した。近年低温での STM においては、測定の精度が高まり種々の物性を原子分解能で測定することが可能となった。それは、物性の評価をトンネル電流の分光を用いて行っているため、スペクトルの分解能が温度に直接影響されることによる。ヘリウム温度あるいはそれ以下にすることで、分子の振動やスピン状態といった、標準的な化学分析で用いられる手法を原子レベルの空間分解能で得ることが可能となった。単一スピンのエネルギーは小さいためその読み取りは容易ではないが、STM の装置の改良によりその検知が可能となり、より高度なスピン状態の検知も可能である。トンネル電流でスピンを検知する技術はさらにスピンの操作にもつながる。平均的な磁場印加ではなく、個別のスピン操作にはトンネル電流を用いたスピン操作が有効と考えられるが、トンネル電流はその領域が原子レベルで限定されていることから有力な手段である。この研究ではこれらスピン状態の分析と操作を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

試料分子の一つは単一分子磁石である、2 層フタロシアニン (Pc) 配位子をもつ金属錯体である。金属にはランタノイドであるテルビウム、あるいはイットリウムを用いたものを合成した。2 層構造のフタロシアニン分子では中心原子が 3+ の状態を取ることが良く知られている。分子は中性であるため余剰の 3 つの電子は 2 つある Pc 配位子に分配されると考えると、1 つの Pc 配位子の  $\pi$  軌道に不対電子が存在する。その結果、一つの分子に、テルビウム 4f 電子由来の  $J=6$  スピンと、 $\pi$  軌道スピンの混在する状態を持つと考えられる。また配位子の一方をナフタロシアニン (NPc) に変化させたヘテロ構造を持つ錯体も合成された。一方、安定ラジカルはそのスピンの挙動が単一分子磁石との比較で興味ある対象である。安定有機ラジカルである 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV) を合成した。これらの分子を真空中で昇華させ金 (111) 表面に転写した。測定装置として超高真空環境で動作する 4 K で動作する STM を用いて測定した。

## 4. 研究成果

bis(phthalocyaninato)terbium(III) complex (TbPc<sub>2</sub>) について、明瞭な STM 像を得ることに成功し、ほぼ正方格子の秩序構造を形成した。孤立したスピンと伝導電子の相互作用

によって引き起こされる近藤効果を検出する手法で、スピンの検知に成功した。近藤ピークに特徴的な鋭いフェルミ準位付近のピーク (ZBP) が観察されたが、これは配位子であるフタロシアニンに存在する不対パイ電子が近藤ピークを形成していることを示した。従来、この手法は金属原子に対して用いられていたが、単一分子磁石について近藤効果を検出した例は他に無い。同時に局所的な電流によりスピンを変化させる実証にも成功している。TbPc<sub>2</sub> 分子の上下層の相対的な回転角度を、分子に流れるトンネル電流で変化させる手法を用いている。トンネル電流は分子にエネルギーを与え、分子の動きや化学反応を起こすことが可能であるが、本論分では向かい合う配位子の回転角度を変化させている。トンネル電流で配位子を回転させる前後で、磁石としての性質をオン・オフさせることに成功している。

他方、分子の設計・合成により分子の磁気的な性質を制御する試みが活発になされている。新しく合成したフタロシアニンとナフタロシアニンの 2 枚のヘテロな配位子がテルビウム原子を挟んだ、2,3-Naphthalocyaninato (NPc) Phthalocyaninato (Pc) Tb(III) (TbNPcPc と表記) について、膜形成時の磁気的挙動を調べた。分子は真空中では自由に回転できるが、表面に吸着した場合に、反転する自由度が失われるため、NPc 配位子を上に乗った分子 (NPc-up 分子)、Pc 配位子を上に乗った分子 (Pc-up 分子) は表面キラル状態を形成し、2 つの分子は異なる物性を持つ。それらは構造と電子・スピン構造の両方に影響し、膜においては均一な分布が破れ、一方の分子のみが凝縮することも予想される。

NPc-up および Pc-up 分子の両方で、TbPc<sub>2</sub> 分子と同じく不対  $\pi$  電子が作る近藤状態が出現し、スペクトルには上に凸のピークとして観測された。被覆率が上昇すると、NPc-up 分子だけで構成される 1 次元鎖が出現する。その場所では近藤ピークが凹の dip として観察された。これはスピン間の相互作用である RKKY 相互作用によって形成されたと考えられる。さらに被覆率を上昇させ、単層膜を形成した場合、スピンは消滅する。このように、分子の設計により、スピンに多様性を持たせた膜の形成が可能であることを示した。

同時に、安定有機ラジカルである 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV) を金表面に蒸着させた系で近藤効果を調べた。三角形の分子が、ダイマーやヘキサマーを形成している知見を得た。ダイマーを拡大すると、2 種類の TOV 分子が観察され、検討の結果これらは TOV と H が分子に吸着した TOV-H であることが判明した。TOV と TOV-H に対する近藤ピークを調べたところ、TOV のみ

ピークが観察されていた。これは TOV のスピンと H の吸着によるスピンの消失とでよく説明され、有機分子近藤効果がラジカルによる表面磁性観測に有効であることを示した。

#### 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 11 件)

1. N. Okabayashi, M. Paulsson, T. Komeda, Inelastic electron tunneling process for alkanethiol self-assembled monolayers, *Progress in Surface Science*, 88, 1-38 (2013) (doi: 10.1016/j.progsurf.2012.11.001) (査読有).
2. J. Liu, H. Isshiki, K. Katoh, T. Morita, B. K. Breedlove, M. Yamashita, T. Komeda, First Observation of a Kondo Resonance for a Stable Neutral Pure Organic Radical, 1,3,5-Triphenyl-6-oxoverdazyl, Adsorbed on the Au(111) Surface *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 651-658 (2013) (doi: 10.1021/ja303510g) (査読有)
3. T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Shirakata, B. K. Breedlove, M. Yamashita, Variation of Kondo Peak Observed in the Assembly of Heteroleptic 2,3-Naphthalocyaninato Phthalocyaninato Tb(III) Double-Decker Complex on Au(111), *ACS Nano* 7 (2013) 1092-1099 (doi: 10.1021/nn304035h) (査読有)
4. 米田忠弘, STM による単電子スピンの検出 (Detection of Single Electron Spin by Using Scanning Tunneling Microscope (STM))、顕微鏡、46(1)、75-80、(2011) (査読有)
5. T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y. F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, Observation and electric current control of a local spin in a single-molecule magnet, *Nat Comm*, 2, 217-223 (2011) (査読有)
6. 岡林 則夫, Magnus PAULSSON, 上羽 弘, 今田 洋平, 米田 忠弘, 同位体置換により解明された非弾性電子トンネル分光の選択則、表面科学、32 (6)、374-380、(2011) (<http://www.sssj.org/jsssj/Vol32/32-06/index.htm>) (査読有)
7. K. Katoh, T. Komeda, M. Yamashita, Surface morphologies, electronic structures, and Kondo effect of lanthanide(III)-phthalocyanine molecules on Au(111) by using STM, STS and FET properties for next generation devices,

- Dalton Transactions, 39, 4708-4723 (2010) (DOI: 10.1039/b926121d) (査読有)
8. H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, S. Takaishi, T. Komeda, Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Tris(phthalocyaninato)yttrium Triple-Decker Molecules Deposited on Au(111), *J. Phys. Chem. C* 114, 12202-12206 (2010) (DOI: 10.1021/jp101349v) (査読有)
9. Tadahiro Komeda, Hironari Isshiki and Jie Liu, Metal-free phthalocyanine (H2Pc) molecule adsorbed on the Au(111) surface: formation of a wide domain along a single lattice direction, *Sci. Technol. Adv. Mater*, 11, 054602, (6ページ) (2010) (DOI: 10.1007/s12274-010-0021-9) (査読有)
10. Zhang, Yanfeng; Guan, Pengfei; Isshiki, Hironari; Chen, Mingwei; Yamashita, Masahiro; Komeda, Tadahiro, Bis(phthalocyaninato)yttrium grown on Au(111): Electronic structure of a single molecule and the stability of two-dimensional films investigated by scanning tunneling microscopy/spectroscopy at 4.8 K, *Nano Research*, 3, 604-611 (2010) (DOI: 10.1007/s12274-010-0021-9) (査読有)
11. Keiichi Katoh, Hironari Isshiki, Tadahiro Komeda, Masahiro Yamashita, Multiple-Decker Phthalocyanine Tb(III) Single-Molecule Magnets and Y(III) Complex for Next Generation Devices, *Coord. Chem. Rev.*, Vol.255, Issues 17-18, 2124-2148 (2010)(DOI: 10.1039/b926121d) (査読有)

[学会発表] (計 24 件)

1. 蒔苗大地、Jie Liu、一色弘成、加藤恵一、Brian K. Breedlove、山下正廣、米田忠弘、走査型トンネル顕微鏡を用いた TOV、TTV の吸着構造とスピン検出、第 32 回表面科学学術講演会、2012.11.22、仙台市
2. Tadahiro Komeda, Vibrational Mode Detection of Alkanethiol Self Assembled Monolayer by Inelastic, Tunneling Spectroscopy: Comparison of STM experiment and DFT calculation, The 14th International Symposium on Vibrations at Surfaces (VAS) (招待講演), 2012.9.26, 神戸市
3. 米田忠弘、STM による分子性磁石における近藤効果の観測、日本物理学会 (招待講演)、2012.9.19、横浜市
4. 一色弘成、Liu Jie、加藤恵一、山下正廣、

- Nicolas Lorente, 米田忠弘, STM による Au(111)上の単分子磁石(Phthalocyaninato) (Naphthalocyanato) Terbium の観察、ナノ学会第 10 回大会、2012.6.10、豊中市
5. 米田忠弘, 非弾性トンネル電流を用いた単分子分光と化学反応、「原子分解能顕微鏡の歴史と最先端」研究会(招待講演)、2012.2.9、大阪
  6. T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, STM study of Kondo state in the molecules of bis(phthalocyaninato)terbium (TbPc2) and (naphthalocianine) (phthalocyanine)heteroleptic double-decker complex (TbNPcPc), 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy 第 25 回特別研究会「走査型プローブ顕微鏡」、2011.12.20、北海道
  7. T. Komeda, Physical Properties: Surface/interface with molecule, The 6th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS6), 2011.12.14, 東京都、駒場
  8. T. Suzuki, T. Komeda, Surface structure of TOV of spintronics molecules, The 6th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS6), 2011.12.14, 東京都、駒場
  9. Tadahiro Komeda, Control of Kondo State by Electronic Current Observed in Organic Single Molecule Magnet, The 6th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS6) (招待講演), 2011.12.13, 東京都、駒場
  10. H. Isshiki, T. Komeda, Control of Spin State of Double-decker Phthalocyanine Molecule by Doping Alkali Metal, The 6th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2011.12.13, 東京都、駒場
  11. J. Liu, T. Komeda, Interfacial electronic structures of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO correlated with electrical properties of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO metal-oxide-semiconductor structures, The 6th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS6), 2011.12.13, 東京都、駒場
  12. J. Liu, T. Komeda, Adsorption Structure and Spin Detection of TOV by Scanning Tunneling Microscopy, The 6th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS6), 2011.12.12, 東京都、駒場
  13. H. Isshiki, T. Komeda, Control of Spin State of Double-decker Phthalocyanine Molecule by Doping Alkali Metal, 中国大連工科大学との合同シンポジウム、2011.12.8、中国、大連
  14. 米田忠弘, 単一分子メモリーに向けた単分子磁石のスピン検知・制御、【第 19 回シンポジウム】原子・分子レベルの材料創製とキャラクタリゼーション「極限表面界面解析技術と層状物質を用いたデバイス開発」(招待講演)、2011.11.9、大阪
  15. Tadahiro Komeda, Control of Kondo State by Electronic Current Observed in Organic Single Molecule Magnet, International Workshop on Quantum Nanostructures and Nanoelectronics, 2011.10.4, 東京都、駒場
  16. Tadahiro Komeda, STM Observation of Interference Patterns Near the End Cap and Its Application to the Chiral Vector Determination of Carbon Nanotubes, BIT's 2nd Annual World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis (WCCAS-2011), 2011.8.10, 中国、北京
  17. 一色弘成, Liu Jie, 加藤恵一, 山下正廣, Nicolas Lorente, 米田忠弘, アルカリ金属ドーブによる 2 層フタロシアニン分子のスピン操作、ナノ学会第 9 回大会、2011. 6.2、札幌
  18. Liu Jie, 一色弘成, 加藤恵一, 山下正廣, 米田忠弘, STM を用いた triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV) 分子の表面吸着構造観察とスピン検出、ナノ学会第 9 回大会、2011. 6.2、札幌
  19. Jie Liu, Hironari Isshiki, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, Hitoshi Miyasaka, Brian K. Breedlove, Shinya Takaishi, Tadahiro Komeda, Scanning Tunneling Microscopy Investigation of tris (phthalocyaninato) yttrium triple-decker molecules deposited on Au(111), 日本物理学会、2010年9月23日、大阪
  20. 米田忠弘, 多層フタロシアニン錯体の分子形状操作とスピン制御、分子科学討論会 2010、2010.9.14、大阪
  21. Jie Liu, Hironari Isshiki, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, Brian K. Breedlove, Shinya Takaishi, Tadahiro Komeda, Adsorption configuration and electronic state of triple-decker phthalocyanine molecule on Au(111) surface, 18th International Vacuum Congress (IVC-18), 2010.8.26, 中国、北京

22. T. Komeda, H. ishiki, y. f. Zhang, K. Katoh, y. yoshida, m. yamashita, H. miyasaka, B. K. Breedlove, Detection and Manipulation of Spin state of Single Molecule Magnet: Kondo resonance and ESR-STM, 18th International Vacuum Congress (IVC-18), 2010. 8. 25, 中国、北京
23. 米田忠弘、一色弘成、Liu Jie、加藤恵一、山下正廣、 Brian K. Breedlove、高石慎也、2層フタロシアニン分子に対する分子操作によるスピン制御、ナノ学会第8回大会、2010.5.13、愛知県岡崎市
24. 一色弘成、Liu Jie、加藤恵一、山下正廣、 Brian K. Breedlove、高石慎也、米田忠弘、Au(111)表面上の3層フタロシアニン分子の吸着構造と電子状態、ナノ学会第8回大会、2010.5.13、愛知県岡崎市

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://cfd-rism-imram.tagen.tohoku.ac.jp/~sfc/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

米田 忠弘 (Komeda Tadahiro)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：30312234

### (2) 研究分担者

加藤 恵一 (Katoh Keiichi)  
東北大学・理学研究科・助教  
研究者番号：80374742

### (3) 研究分担者

濱田 幾太郎 (Hamada Ikutarō)  
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教  
研究者番号：80419465