

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31日現在

機関番号：82401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23860070

研究課題名（和文） 表面吸着磁性分子系における特異なスピン物性の解明

研究課題名（英文） Spin properties of magnetic molecules adsorbed on solid surfaces

研究代表者

南谷 英美（MINAMITANI EMI）

独立行政法人理化学研究所・Kim 表面界面科学研究室・基礎科学特別研究員

研究者番号：00457003

研究成果の概要（和文）：

代表的な量子多体効果の一つ、近藤効果が現れる興味深い分子吸着系として Au(111)面上の鉄フタロシアニン分子に注目した。第一原理電子状態計算と数値くりこみ群を組み合わせた研究により、この系でスピン自由度と軌道自由度が絡み合った珍しい近藤効果が生じていることを発見した。さらにその由来が、分子骨格と吸着構造が合わさって生じる局所的な対称性であることを明らかにした。これらの結果は、表面において、吸着分子の特徴を活かした新奇な多体電子状態・スピン状態を作りうる可能性を示している。

研究成果の概要（英文）：

A single molecule on a metallic surface is one of intriguing materials in which the Kondo effect occurs. We found that the novel type of Kondo effect arising from the entanglement of orbital and spin degrees of freedom emerges in Fe-phthalocyanine molecule on Au(111). The origin of this spin+orbital Kondo effect is local symmetry arising from the combination between molecular framework and adsorption geometry.

These results indicate the possibility to construct unique many-body electronic and spin states at surface by utilizing molecular characteristic.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：近藤効果、分子磁性、数値くりこみ群、第一原理電子状態計算、鉄フタロシアニン

1. 研究開始当初の背景

更なる高集積・高速デバイスのブレークス

ルーを実現する方法として、分子がエレクトロニクス素子材料に積極的に利用されている。さらに、遷移金属錯体に代表される磁性を持った分子では、電荷に加えてもう一つの量子的自由度、スピンを活用する分子スピントロニクスの実現可能性が注目を集めており、デバイス動作の基幹となる分子のスピン物性解明が求められている。分子スピントロニクス素子のプロトタイプとして、例えば単分子磁石や磁性分子薄膜によるスピンバルブが作成されている。これらの先行事例に示されているように、分子スピントロニクス素子を作成する際には、固体表面に分子を配置させた構造が基本となる。表面と分子の接触は、界面での電荷移動などの相互作用を生み、分子の磁性を変化させる。ゆえに、表面では気相や結晶中とは異なる新奇なスピン物性が発現すると考えられ、表面に特化した分子スピン物性解明が分子スピントロニクス実現に欠かせない要素である。

2. 研究の目的

表面上の磁性分子では、リガンド配位子場によるスピンの担い手である d 軌道の分裂、磁気異方性の発現促進、分子 - 表面間相互作用や分子形状の吸着サイト依存性といった効果が加わる。分子ならではの要素と分子-表面間相互作用が合わさることによって生じる特異なスピン状態の追求と、その理論を構築することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

表面吸着磁性分子のスピン状態は、リガンドの配位子場や表面との相互作用によって影響を受ける。これらの要因は分子の種類によって大きく異なる。また近藤効果をはじめとするスピン由来の現象は電子相関によって生じる。ゆえに、現実の表面吸着分子系に

おけるスピン物性を理解するために、各種分子ごとの特性と電子相関の双方を取り込むことができる理論的手法を開発した。電子相関の取扱に優れた場の量子論的手法は分子の種類ごとの特性を取り入れることが通常困難である。一方、第一原理計算手法は原子番号のみをパラメータとして現実物質の物性を探ることができる強力な方法だが、電子相関の取り扱いに難点がある。そこで、第一原理計算手法の結果から低温での電子相関効果を記述するモデルハミルトニアンを推測し、それを場の量子論的手法である数値くりこみ群を用いて解析することで、吸着分子系における近藤効果の解明を行った。また、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた実験との共同研究を東京大学大学院新領域創成科学研究科 川合・高木研究室と行った。

4. 研究成果

研究対象としては、Au(111)面上の鉄フタロシアニンにおける近藤効果を選んだ。STM トポグラフィ像から、Au(111)面上の FePc には2つの安定な吸着構造があることが判明した。一つは、Fe 原子が Au(111)面のオントップサイト上に配置するオントップ構造である。もう一つは Fe 原子が Au(111)面のブリッジサイトに上に配置するブリッジ構造である。このオントップ構造とブリッジ構造が安定であるという傾向は、第一原理電子状態計算結果とも一致した。トポグラフィ像ではオントップ構造とブリッジ構造の違いは中心の Fe 原子部分の明るさが微妙に異なるだけであるが、Fe 原子上で測定された STS スペクトルは2つの構造で大きく異なる。

ブリッジ構造では STS スペクトル中に、半値幅 24.9meV のピーク形状が一つ、フェルミエネルギー近傍に表れる。オントップ構造では、半値幅 19meV のピーク形状に加えて、そ

の内側に半値幅 0.6meV のディップ形状が存在する。これらのピーク形状が近藤効果に由来するのか、そして、なぜ吸着構造によって STS スペクトルが大きく異なるのかを解明するために、第一原理電子状態計算と数値くりこみ群を用いた理論研究を行った。

初めに、オントップ構造とブリッジ構造で、電子状態がどのように異なるのかを第一原理電子状態計算を用いて調査した。用いたソフトウェアは Vienna Ab-initio Simulation package (VASP)である。FePc 分子のスピ状態をよく再現するために LDA+U 法を援用した。オントップ構造とブリッジ構造で大きく異なる点は、dzx 軌道と dyz 軌道の縮重度であることが判明した。オントップ構造ではこの2つの軌道は縮退している。dzx/dyz 軌道の縮重度がオントップ構造とブリッジ構造で異なる原因は中心の Fe 原子の近傍にて電子が感じるポテンシャルの対称性である。オントップ構造では Fe 原子は真下の Au 原子とのみ強く相互作用するために、Fe 原子近傍のポテンシャルは4回対称性を保つ。一方、ブリッジ構造では Fe 原子は、最近接の2つの Au 原子と相互作用を持ち、その結果 Fe 原子近傍のポテンシャルの対称性は2回対称性へと低下する。

これらの結果から、我々は FePc/Au(111)では $S=1$ のスピ状態に対して、以下のような2段階の近藤効果が生じているモデルを提案した。第一段階の近藤効果は Au(111)と強い混成を持ち、高い近藤温度を生じる dz2 軌道で起きる。オントップ構造とブリッジ構造に共通するピーク形状は dz2 軌道で生じた近藤効果に由来する。第二段階の近藤効果は、dz2 軌道より Au(111)との混成が弱い dzx/dyz 軌道で起きる。オントップ構造では dzx/dyz 軌道は縮退しているため、SU(4)近藤効果が生じる。オントップ構造でのみ観測される鋭いディ

ップ形状はこの2段階目の SU(4)近藤効果に由来する。ブリッジ構造ではこの縮退が解けているため、軌道自由度が関与しない SU(2)近藤効果が生じる。縮退が解けることによる軌道自由度の凍結は近藤温度を大きく低下させる。そのため、ブリッジ構造では実験温度より近藤温度が下回ってしまうため、第二段階の近藤効果によるスペクトル形状が表れない。

このモデルを確認するために、数値くりこみ群 (numerical renormalization group: NRG) を用いて、軌道縮退しているオントップ構造と、dzx、dyz 軌道間にエネルギーの差があるブリッジ構造での STS スペクトルを計算し、近藤温度の違いを調査した。計算に際しては第一原理計算の結果から、クーロン相互作用・混成強度・ブリッジ構造での軌道間のエネルギー差の大きさを見積もった。得られたスペクトルの幅の比から近藤温度を見積もると、オントップ構造での近藤温度が 2.7K の場合、ブリッジ構造の近藤温度は 0.2K となり、実験温度が 0.4K の今回の測定ではブリッジ構造での2段階目の近藤効果は観測できない点が合致した。

オントップ構造にて SU(4)近藤効果が生じているもう一つの有力な証拠は、STS スペクトルが磁場の方向に依存性を持つことである。Au(111)面上の FePc は、スピ磁気モーメントと軌道磁気モーメントの双方を持つため、ゼーマン効果によるエネルギーレベルのシフトはスピと軌道両方の寄与が含まれる。FePc/Au(111)の軌道磁気モーメントには異方性があり、面内成分が面直成分に比べて大きいことが報告されている。そのため、分子面直方向の磁場ではスピ磁気モーメントによるゼーマン分裂が、面内方向の磁場ではそれに加えて軌道磁気モーメントによるゼーマン分裂が生じ、ゼーマン分裂の生じ

方に異方性を持つ。分子面に垂直、並行な磁場下での近藤ピークの STS 観察と、NRG によるシミュレーション結果と実験結果とシミュレーション結果は同様の傾向を示し、直磁場下では、フェルミレベル近傍に磁場印加時にもディップ形状が残り、面内磁場下ではディップ形状が分裂するという特徴がよく一致した。面直磁場ではスピンゼーマン分裂によってスピン反転過程が抑制されるため、スピン+軌道 SU(4)近藤効果から軌道 SU(2)近藤効果へのクロスオーバーを生じる。面直磁場印加時の、フェルミレベルにピーク形状を保ちつつ減衰していくという振る舞いは、このクロスオーバーを反映している。一方、面内磁場下ではスピン反転過程、軌道反転過程の両方が抑制されるため、近藤共鳴状態の形成が阻害される。その結果、4 T以上の磁場下では近藤共鳴ピークが分裂した形状を取る。

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 2 件)

1. “Symmetry-driven novel Kondo effect in a molecule”, Emi Minamitani, Noriyuki Tsukahara, Daisuke Matsunaka, Yousoo Kim, Noriaki Takagi, and Maki Kawai, Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 086602, 1-5.
2. “Density functional theory calculation for magnetism of Fe-phthalocyanine molecules on Au(111)”, Emi Minamitani, Daisuke Matsunaka, Noriyuki Tsukahara, Noriaki Takagi, Maki Kawai, and Yousoo Kim, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 10 (2012) 38-44.

[学会発表] (計 9 件)

1. “Molecular symmetry driven SU(4) Kondo effect in FePc/Au(111)”, Poster, E. Minamitani, N. Tsukahara, D. Matsunaka, N. Takagi, M. Kawai, and Y. Kim, 20th International Colloquium of Scanning Probe Microscopy (ICSPM20), Okinawa, Japan, Dec.17-19 (2012).
2. “Symmetry driven exotic Kondo effect in a single molecule”, Oral, E. Minamitani, N. Tsukahara, D. Matsunaka, N. Takagi, M. Kawai, and Y. Kim, The 14th International Conference on Vibrations at Surfaces (VAS-14), Kobe, Japan, Sep. 24-28 (2012).
3. “Switching of Kondo resonance by molecular coordination: Iron phthalocyanine on Au(111)”, Oral, N. Tsukahara, E. Minamitani, H. Terauchi, N. Takagi, Y. Kim, and M. Kawai, The 2012 International Conference on Nanoscale + Technology (ICN+T2012), Paris, France, Jul.23-27 (2012).
4. “The SU(4) Kondo effect in Fe-phthalocyanine molecules on Au(111)”, Oral, E. Minamitani, N. Tsukahara, D. Matsunaka, N. Takagi, M. Kawai, and Y. Kim, The 2012 International Conference on Nanoscale + Technology (ICN+T2012), Paris, France, Jul.23-27 (2012).
5. 「Au(111)面上の FePc 分子における 2 原子分子吸着を用いた近藤共鳴状態制御」, 口頭, 南谷英美, 塚原規志, 松中大介, 高木紀明, 川合真紀, 金有洙, 日本物理学会

2012 年春第 67 回年次大会, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス, 兵庫県西宮市, 3 月 24-27 日 (2012).

6. “Switching of Kondo resonance by molecular adsorption: iron phthalocyanine on Au(111)”, Oral, N. Tsukahara, E. Minamitani, H. Terauchi, S. Itou, S. Shiraki, N. Takagi, Y. Kim, and M. Kawai, The 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), Tokyo, Japan, Dec. 11-15 (2011).

7. “The exotic Kondo effect in Fe-phthalocyanine molecules on Au(111)”, Poster, E. Minamitani, D. Matsunaka, N. Tsukahara, N. Takagi, M. Kawai, and Y. Kim, The 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), Tokyo, Japan, Dec. 11-15 (2011).

8. “Ab-initio calculation of magnetism of Fe-phthalocyanine molecules on Au(111) surface”, Oral, E. Minamitani, D. Matsunaka, N. Tsukahara, N. Takagi, M. Kawai, and Y. Kim, The 28th European Conference on Surface Science (ECOSS-28), Wrocław, Poland, Aug. 28-Sep. 2 (2011).

9. 「Au(111)表面上の鉄フタロシアニン分子における近藤効果の吸着サイト依存性」, ポスター, 南谷英美, 松中大介, 塚原規志, 高木紀明, 川合眞紀, 金有洙, 日本物理学会 2011 年秋第 66 回年次大会, 富山大学, 富山県富山市, 9 月 21-24 日 (2011).

[その他]

(和文解説)

「分子骨格と吸着構造が生み出す新奇な近藤効果」

南谷英美, 塚原規志, 金有洙, 高木紀明

日本物理学会誌 68 (2013) 162-166

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南谷 英美 (MINAMITANI EMI)

独立行政法人理化学研究所・Kim 表面界面科学研究室・基礎科学特別研究員

研究者番号: 00457003

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者