

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25871114

研究課題名(和文) 吸着分子のスピン状態解明に向けた階層的理論手法開発と近藤効果・磁気異方性への応用

研究課題名(英文) Construction of the complementary simulation method for the molecular spin state on surfaces

研究代表者

南谷 英美 (Minamitani, Emi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00457003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：分子における近藤効果と磁気異方性の解明に向けて、分子・基板の特性、吸着の効果、電子相関効果の3つの要素を取り込むことができる理論手法の構築を行った。近藤効果については、鉄フタロシアニン分子における近藤効果の化学的制御や、マンガルフタロシアニン分子における強い $d-d$ 相互作用が生み出す空間的に広がった近藤効果が存在することを実験との共同研究で明らかにした。磁気異方性については鉄フタロシアニン分子におけるスピン-軌道相互作用の1次の効果を取り込むことができる、配位子場理論に基づくシンプルなモデルハミルトニアン の構築とその解析を進めている。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the Kondo effect and the magnetic anisotropy in molecule, we constructed the theoretical method that includes the three important components, i.e., characteristics of the molecules and substrates, effect of adsorption, electron correlation effect. As for the molecular Kondo effect, we demonstrated the chemical controlling of the Kondo effect in iron-phthalocyanine molecule and found the spatially extended Kondo effect induced by the strong $d-d$ interaction. As for the magnetic anisotropy, we have constructed the minimal model Hamiltonian that includes the first order effect of the spin-orbit interaction on the basis of the ligand-field theory.

研究分野：表面界面物性理論

キーワード：近藤効果 磁気異方性 数値くりこみ群 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

分子の持つ磁性はスピントロニクスへの応用可能性から盛んに研究が進められている。分子をデバイスに応用する際の基本構造は電極や基板に接合した構造であるため、表面上での分子におけるスピン状態の解明が欠かせない。表面上の分子スピン状態には、分子-表面間の相互作用や電子相関効果など、多数の要素が関係している。その複雑さゆえに、吸着に伴う分子スピンの変化について系統的な理解は未だ得られていない。また、これらの要素間の競合・共存は新規な量子的現象を生み出す可能性があり、吸着分子におけるスピン状態の解明は基礎科学の観点からも興味深くチャレンジングな課題である。

分子スピンが吸着によって劇的に変調を受ける効果として、近年、金属表面上の磁性分子における近藤効果や、磁気異方性の変化が着目されている。近藤効果は局在スピンと金属伝導電子の多体相互作用によって生じており、表面における理論計算の代表的な手法である第一原理計算ではこのような多体効果を扱うことが出来ない。一方、近藤効果を取り扱う代表的な手法である有効モデルを場の量子論を用いて解析する方法では、有効モデルと具体的な分子吸着系の電子状態との関連が直接的ではなく、分子の特性を取り込むことが困難であった。

磁気異方性については、第一原理計算による計算スキームは確立されつつあり、どのような磁気異方性が現れるかを計算できる状態にはなっているが、その背後にあるメカニズムを明らかにすることは、第一原理計算を行うだけでは難しいという困難があった。

2. 研究の目的

申請者は

- ・分子と基板の特性
- ・吸着の効果

・電子相関効果

が吸着分子のスピン状態を決定する要素であると考え、これら3つの要素全てを取り入れることができる理論的枠組を作ることを目的として研究を進めた。

特に、表面上の分子における近藤効果と磁気異方性のメカニズムを解明し、単分子スピンの観測技術とデバイス応用に向けた物質設計に寄与することを目指した。

3. 研究の方法

- (1) 第一原理電子状態計算の実行
- (2) 計算結果からの有効モデル構築
- (3) 有効モデルを場の量子論的手法によって解く

の3段階を組み合わせることを試みた。分子における近藤効果に対しては、吸着時にどの軌道が基板との混成を生じるか等を、第一原理電子状態計算から決定し、適切な多軌道アンダーソンモデルまたは多軌道近藤モデルを構築し、それを数値くりこみ群にて解析する方法を用いた。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、華中科技大学 付英双博士と行った。

磁気異方性については、スピン軌道相互作用を含んだ第一原理計算による磁気異方性エネルギーの決定に加え、配位子場理論に基づき、軌道縮退がある場合に顕著となるスピン軌道相互作用の1次の効果を取り込むことができる最小モデルの構築を行った。

4. 研究成果

・近藤効果の化学的制御

Au(111)面上の鉄フタロシアニン分子では、鉄の dz^2 軌道と dxz/dyz 軌道がそれぞれ1つの不対電子を有し、合計 $S=1$ のスピン状態を形成している。それぞれの軌道と Au(111) 表面の混成強度が異なるために、各軌道での近藤温度が異なり、2段階の近藤効果が

生じている。また、 dz^2 軌道と dzx/dyz 軌道での軌道縮重度の違いによって、生じている近藤効果のタイプも大きく異なる。 dz^2 軌道は軌道縮退が無いために、スピン自由度のみが関与した近藤効果を生じる。一方、 dzx/dyz 軌道は軌道縮退があるため、スピンに加えて軌道自由度が関与した近藤効果が生じている。軌道自由度の関与は、磁場に対する近藤共鳴状態の応答が、磁場方向に強く依存することから確認されている。本研究では、CO ならびに NO 分子を Fe 中心に吸着させることで、このような複雑な近藤状態を制御することを試みた。CO 分子吸着時には、CO と Fe 原子間に形成される結合性軌道への電子再配置の結果、不對電子が消失し、それに伴い近藤効果も消失した。一方、NO 分子吸着時には、 dz^2 軌道と NO 軌道の混成軌道に不對電子が残留し、その結果、近藤効果が生じることが判明した。混成軌道の空間分布を反映し、近藤共鳴状態は Fe 中心ではなく、中心から少し離れた部分にて観測された。また、近藤共鳴状態の磁場への応答は、磁場方向に依存せず、スピン自由度のみが関与していることが示された。これらの結果は、化学修飾によって FePc 分子内で生じている 2 種類の近藤効果の内、片方の近藤効果のみを抽出できたことを示している。

・ π -d 相互作用由来の空間的に広がった近藤効果

Pb(111) 基板上的マンガンフタロシアニン(MnPc)分子では、近藤共鳴状態が Mn 原子だけではなく、周りの π 共役系リガンド部位にまで広がって観測される。この空間的な広がりの起源を明らかにするために、第一原理電子状態計算とその結果からのモデル構築、さらに数値くりこみ群による解析を行った。

まず気相 MnPc 分子に対する第一原理計

算結果から、強い π -d 相互作用によって、Mn の dzx/dyz 軌道とリガンド π 軌道が混成し、リガンド部位もスピン偏極することが判明した。リガンド部位は Mn の d 軌道とは逆向きのスピン偏極を持っている。これらの結果から、MnPc 分子全体としては、リガンドと Mn d 軌道間の反強磁性相互作用を含んだ集合的な $S=3/2$ のスピン状態を取っていると結論した。Pb(111) 基板上では、基板からの電荷移動に伴い、全スピンは $S=1$ へと減少するが、リガンド部分のスピン偏極や π -d 相互作用は保たれることが判明した。

第一原理計算結果から分子内部の磁気相関を含んだ多軌道近藤モデルを構築し、その解析を行った結果、リガンド部位にも近藤共鳴が現れる原因は、基板の伝導電子とのリガンド部位のスピンとの直接的な相互作用ではなく、 π -d 相互作用が媒介する間接的なスピン間相互作用に由来していることが明らかになった。これらの結果を論文にまとめ現在投稿中である。

・ 配位子場理論に基づく分子の磁気異方性モデルの構築

鉄フタロシアニン (FePc) 分子は、大きな軌道磁気モーメントの残留や、気相では面内方向が磁化容易化軸であるが、CuO 基板上では垂直方向が磁気容易化軸となるなど、磁気異方性の観点からも興味深い分子である。第一原理計算による磁気異方性エネルギーの計算等は行われているが、どのようなメカニズムによって磁気異方性が変調されているかという点に関しては、不明な部分が多い。本研究では、メカニズムの解明を目指し、配位子場理論に基づくシンプルなモデルによって FePc 分子の磁気異方性を記述する試みを行っている。このテーマについては現在進行中であるが、 C_{4v} 対称性中の 2 つの既約表現が混ざり合った状態

によって、実験的に報告されている磁化率をよく再現できるという結果が得られている。

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 1 件)

Noriyuki Tsukahara, Emi Minamitani, Yousoo Kim, Maki Kawai, Noriaki Takagi
“Controlling orbital-selective Kondo effects in a single molecule through coordination chemistry”
J. Chem. Phys. 141 (2014) 054702

[学会発表](計 7 件)

(招待講演)

南谷英美、「吸着原子・分子の対称性が生み出す新奇な近藤効果」
第33回表面科学学術講演会
2013年11月26日～28日、つくば国際会議場

南谷英美、「吸着原子・分子における近藤効果」日本物理学会 2014 年秋季大会 (2014 年 9 月 18 日)

Emi Minamitani

“Kondo effects in single molecules on metal surfaces”

Spintronics and Magnetochemistry on the Atomic and Molecular Level, Ascona, Switzerland
(2014 年 10 月 27 日)

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, Seoul, Korea
(2014 年 11 月 3 日)

(口頭発表)

E. Minamitani, Y. Fu, Q. Xue, and Y. Kim,
“Adsorption induced spin-state change in MnPc/Pb(111)”, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12), Tsukuba, Japan, Nov. (2013).

E. Minamitani, Y. Fu, Q.-K. Xue, Y. Kim, and S. Watanabe, Underscreened Kondo effect of the collective spin state in Mn-phthalocyanine on Pb(111), ISSS-7 (The 7th International Symposium on Surface Science), Matsue, Japan, Nov. (2014)

E. Minamitani, Y. Fu, Q.-K. Xue, Y. Kim, and S. Watanabe, “Underscreened Kondo state of collective molecular spin in Mn-Phthalocyanine on Pb(111)”, International Symposium on Compuatics: Quantum Simulation and Design, Tokyo, Japan, December 1-3 (2014)

6. 研究組織

(1)研究代表者

南谷 英美 (MINAMITANI EMI)
東京大学工学系研究科・マテリアル工学
専攻・助教
研究者番号：00457003

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：