

山下 正廣

東北大学大学院理学研究科・教授

分子技術による単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス創成

§1. 研究実施体制

(1)「山下」グループ

- ① 研究代表者: 山下 正廣 (東北大学大学院理学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・機能性単分子量子磁石の合成と物質特性の評価および分子スピントロニクス展開

(2)「米田」グループ

- ① 主たる共同研究者: 米田 忠弘 (東北大学多元物質科学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・STM 計測手法を用いた単分子量子磁石の単分子メモリー・分子スピントロニクス応用への

(3)「北河」グループ

- ① 主たる共同研究者: 北河 康隆 (大阪大学大学院理学研究科、助教)
- ② 研究項目
 - ・分子量子磁石の構造・電子状態・物性の量子化学計算

(4)「白石」グループ

- ① 主たる共同研究者: 白石 誠司 (大阪大学大学院基礎工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・分子磁石を用いた新奇分子スピン素子の作製

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

「山下」グループ

1) 安定中性有機ラジカルの合成

近藤共鳴を観測する目的で、 $S = 1/2$ をもつ安定な中世有機ラジカルを選択し、合成を行った。一般に有機ラジカルは不安定なものが多い上に、STM 測定試料作成時の高温での超高真空状態に耐えうるものは限られている。このような条件を満たす有機ラジカルとして、図 1 の三角形構造をした 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV) 中性有機ラジカルに注目した。Au(111) 基盤上に真空蒸着して STM (走査トンネル顕微鏡) を測定し STS (走査トンネル分光法) を測定したところ、フェルミレベル近傍 (0 V) に鋭い近藤共鳴が観測された (米田グループ参照)。[2]

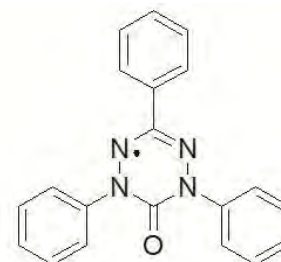


図 1 TOV の構造式

2) 異なる配位子をもつダブルデッカー型単分子量子磁石の合成

今回、新しく合成したフタロシアニン (Pc) とナフタロシアニン (NPc) 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) を合成し、SMM 特性について研究を行った (近藤共鳴に関する研究成果は米田グループ参照 [3])。さらに配位子場の違いによる SMM 特性の効果を調べる目的で、TbNPc₂ も新たに新規合成した。TbPc₂、TbNPcPc、TbNPc₂ それぞれについて分子配列と孤立分子における SMM 特性を比較した結果、配位子場の効果に比して分子間相互作用が SMM 特性に大きな影響を及ぼすことが分かった。今後、分子配列と SMM 特性の関係を詳細に調べる予定であり、北河グループとも協力しスピンドYNAMIX の理論的な解明を試みる。また、TbPc₂ の近藤共鳴に関する成果と TbNPcPc で得られた結果 [3] を考慮すると、 π 電子過剰になると近藤温度 (T_K) は上昇する傾向にある。そこで電子構造と近藤温度の関係を調べる目的で、米田グループと TbNPc₂ に関して近藤共鳴の研究を進める予定。

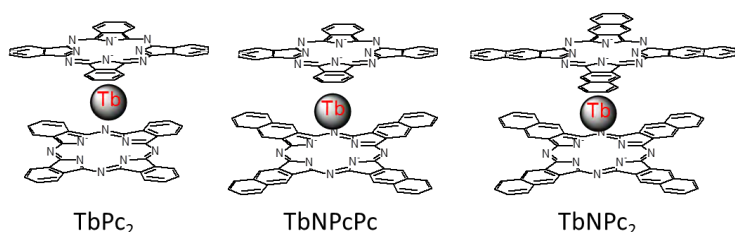


図 2 配位子の異なる 3 種類の double-decker 型 SMM 錯体の模式図

3) TbPc₂-C₆₀ スピン素子用サンプル合成

白石グループで行う TbPc₂-C₆₀ スピン素子作成のため、原料の単分子量子磁石 TbPc₂ の大量合成を行った。

「米田」グループ

1) 安定中性有機ラジカル分子の近藤共鳴

近藤効果を用いた表面吸着分子のスピンの検出と表面磁性についての研究を行った。近藤効果は金属中の希薄磁性原子がもつスピンの伝導特性を変化させる現象として知られており、スピンと伝導電子の相互作用がもたらす効果であることが近藤らによって理論的に明らかにされている。しかしながら分子についてその効果はあまり調べられておらず、有機分子から生じる磁性研究に活用される可能性がある。本研究では、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。図1の左パネルに示すように三角形の分子が、ダイマーやヘキサマーを形成しているのが観察できる。ダイマーを拡大すると、図1中央パネルにあるように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のが右パネルであり、TOVでのみピークが観察されている。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[2]。

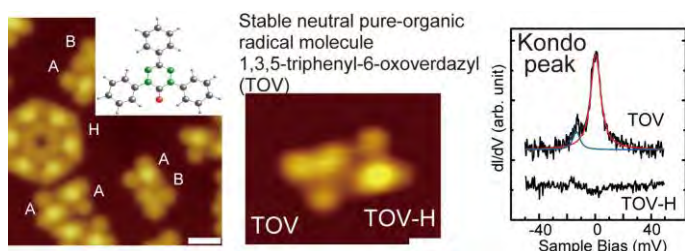


図1 安定ラジカル分子である 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV) の金表面への吸着状態と、近藤ピーク

2) 表面キラル分子と分子磁性

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。ここでは、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配位子を上へ吸着した分子(NPc-up分子)、Pc配位子を上へ吸着した分子(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。図2では孤立したNPc-up分子とPc-up分子のSTM像を示すが、異なる配位子の形状からこれらを識別することは容易である。またTbPc₂分子と同じく不対π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[3]。

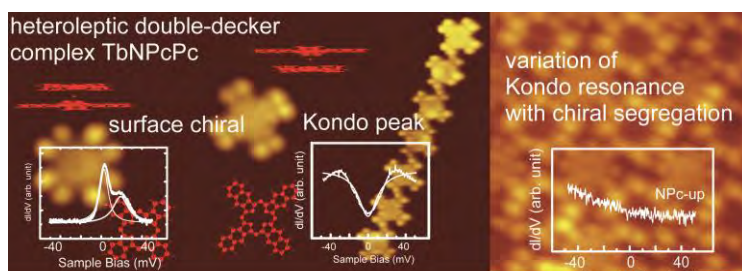


図 2
2,3-Naphthalocyaninato (NPc)
Phthalocyaninato
ヘテロダブルデッカー錯体
の STM 像と近藤共鳴ピーク

「北河」グループ

24 年度は、量子化学研究に基づく原理解明と分子設計を指向した、既存手法の検証を行った。具体的には、Tb³⁺イオンを含有した double-decker 型錯体の分子構造と電子状態を適切に表現する密度汎関数と基底関数を調査した。特に、[TbPc₂]-錯体の分子構造が、世界的に使用されている B3LYP 汎関数では記述できず、Pc 分子同士に働く分散力を考慮しなければならないことを明らかにした。つまり、本研究代表である山下らによって得られた X 線構造での平行な 2 つの平面 Pc の配置には、分散力が必須であることが予測される。分子構造は磁氣的相互作用を大きく変化させ、その予測は磁性の予測の第 1 歩であることから、本結果は、国際会議でポスター発表を行った。今後は、中性 [TbPc₂] 錯体においても同様の検証を進め、double-decker 型錯体および triple-decker 型錯体における分子構造と磁氣的相互作用の関係を明らかにし、物性のシミュレーションへとつなげる予定である。

「白石」グループ

24 年度は分子磁石、特に TbPc₂ をスピン源とした分子スピン素子作製のための素子構造の検討、作製条件の検討などを行った。その結果白石グループ所有の作製装置で Tb(Pc)₂-C60 スピン素子の作製は可能であるという結論を得た。さらに類似の系でのスピン輸送を検討するために、新たに Co-H₂(Pc)素子の作製も開始した。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. 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 pp. 651-658 (2013). (DOI: 10.1021/ja303510g)
2. 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 pp. 1092-1099 (2013). (DOI: 10.1021/nn304035h)
3. T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita, Double-decker phthalocyanine complex: Scanning tunneling microscopy study of film formation and spin properties, *Coordination Chemistry Reviews* (in press).