

図1 金表面上に鉄フタロシアニン(FePc)分子を吸着させたときの構造

- a) 金の表面上の FePc 分子の STM 像。“o”はオントップ(ontop)構造を、“b”はブリッジ(bridge)構造を示す。ブリッジ構造ではオントップ構造よりも中心の鉄原子部分が明るく観測される。
- b)DFT 計算から得られた安定な吸着構造。FePc 分子の中心にあるオレンジ色の球が鉄原子を示している。
- DFT 計算結果からは鉄原子が金原子の真上に配置するオントップ構造では FePc 分子の向きが $[11\bar{2}]$ 方向から傾き、鉄原子が金原子間の中に配置するブリッジ構造では $[11\bar{2}]$ 方向と平行になることが判明した。この分子の角度の違いは実験結果ともよく一致している。

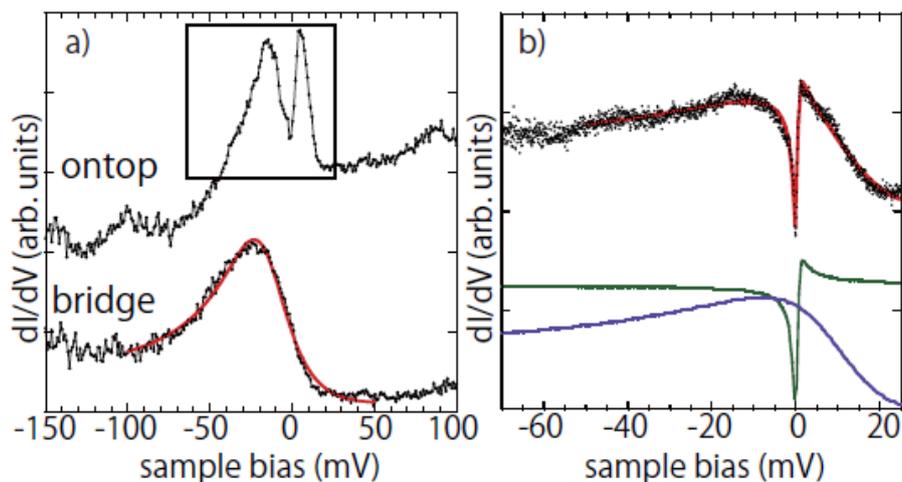


図 2 鉄原子の上で測定した STS スペクトル

- a) 鉄原子の上で測定した、オントップ、ブリッジ両構造における STS スペクトル
 ブリッジ構造では原点近傍に 1 つのピークだけが現れるが、オントップ構造はより複雑な構造を持つ。
- b) STS スペクトルの原点近傍の拡大図。

近藤効果によって現れるスペクトル形状はファノ関数でよく再現される。オントップ構造で得られたスペクトル形状をファノ関数に当てはめたところ、緑の線と青の線で表される 2 つのファノ関数の和 (赤い線) によってよく再現されることが判明した。これは、2 タイプの近藤効果がオントップ構造で生じていることを示している。理論的解析により、青の線で示される幅の広いピーク形状は鉄の d_{z^2} 軌道に由来する近藤効果に、緑の線で示される幅の狭いディップ形状は、縮退した鉄の d_{zx}/d_{yz} 軌道に由来する SU(4)近藤効果によって生じていることが明らかになった。

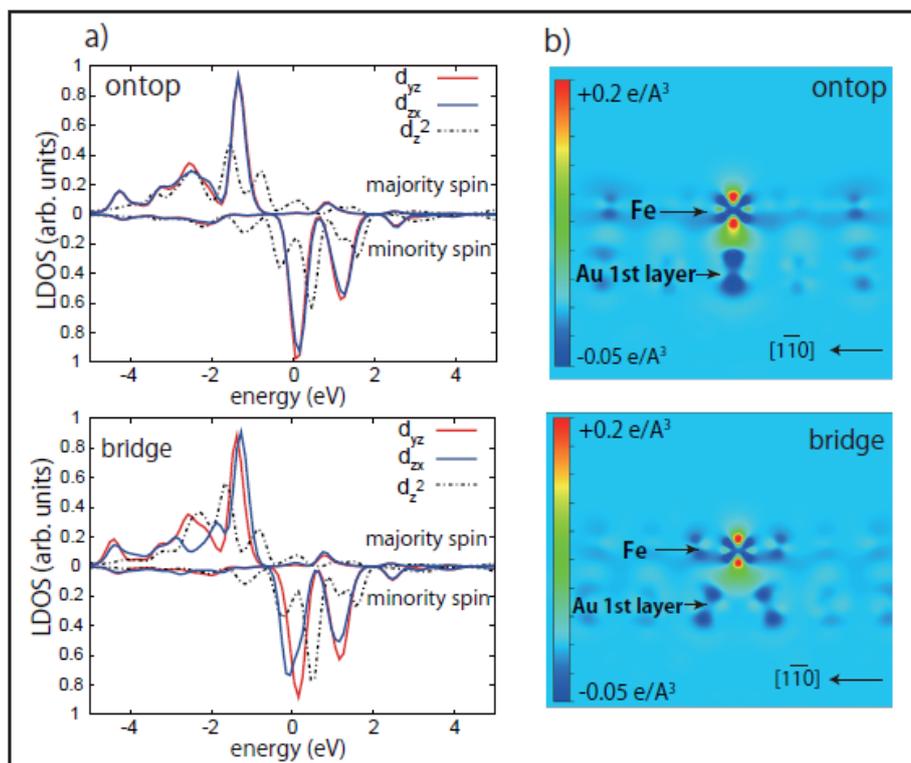


図 3 DFT による電子状態計算結果

a) オントップ、ブリッジ構造における、鉄の d_{yz} 、 d_{zx} 、 d_z^2 軌道に射影した局所状態密度の計算結果

オントップ、ブリッジ構造における電子状態の明瞭な違いは、鉄 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道における局所状態密度に現れる。

赤い線が d_{yz} 軌道、青い線が d_{zx} 軌道の局所状態密度を表す。オントップ構造では、この2つの軌道由来のスペクトルは重なっており、これらの軌道が縮退していることを示す。一方、ブリッジ構造では d_{yz} 、 d_{zx} 軌道のスペクトルは異なる位置にピークを持っており、軌道縮退が解けていることを表す。

b) 金基板と FePc 分子の結合状態を示す差電荷分布の計算結果

赤い色は吸着前の状態より電子が増えていることを、青い色は電子が減っていることを意味している。そのため、濃い赤い色と濃い青い色の部分の間に結合が形成されていると考えることができる。計算結果からは、オントップとブリッジ構造では結合の方向が異なることが分かる。オントップ構造では鉄原子と直下の金原子間に垂直方向の結合が存在しており、そのため吸着時にも FePc 分子が従来持つ4回対称性が鉄原子近傍で保たれ、 d_{zx}/d_{yz} 軌道は縮退する。一方、ブリッジ構造では鉄原子と最近接の2つの金原子間に結合が形成されるため、2回対称性へと対称性が低下する。このため、 d_{zx}/d_{yz} 軌道間の縮退が解ける。