表面に吸着した鉄(II)フタロシアニンの磁性 —スピン, 磁気異方性, 近藤効果—

高木紀明・塚原規志・川合眞紀

東京大学大学院新領域創成科学研究科 ☎ 277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

(2011 年 6 月 16 日受付 ; 2011 年 7 月 29 日掲載決定)

Magnetism of Iron (II) Phthalocyanine at Surfaces —Spin, Magnetic Anisotropy and Kondo Effect—

Noriaki TAKAGI, Noriyuki TSUKAHARA and Maki KAWAI

The University of Tokyo

5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561

(Received June 16, 2011 ; Accepted July 29, 2011)

Two topics are presented about the magnetic properties of iron (II) phthalocyanine (FePc) adsorbed on metal substrates. The spin state and switching of magnetic anisotropy of FePc on Cu(110) and Cu(110)(2×1)-O are discussed based on the spin excitation spectra and the magnetic field evolution in the first topic. In the second topic, the formation of Kondo resonance state is described for FePc on Au(111) and the spectral evolution from an isolated molecule to the cluster and the Kondo lattice is discussed by the competition of the Kondo effect and antiferromagnetic Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida coupling between the molecular spins.

KEYWORDS : spin, magnetic anisotropy, Kondo effect, Kondo lattice, STM

1. は じ め に

分子を電子・磁気デバイスの部品として利用することが注目されている¹⁻³⁾。物質の波動性が現れる限界にあるデバイスの微細化問題や 21 世紀の課題となっているエネルギー・環境問題を分子の特徴である柔軟性, 多様性, 機能性によって克服しようというわけである。特に, 有機金属分子は金属中心が多彩な電子状態やスピン状態を示すことから, 電荷とスピンという二つの自由度を利用したデバイスの構成部品として期待される³⁾。こうしたデバイスの実現には, 基板上に展開した単一分子や少数分子系のスピン状態, 磁気異方性, 磁気秩序, スピンダイナミクスなどを明らかにすることが不可欠である。

個々の原子・分子のスピンを“観る”ことは, 実験的には大きなチャレンジである。近年, 走査トンネル顕微

鏡 (STM) により, “観る”ことが可能になってきた。STM による個々の原子・分子スピンの研究として近藤効果の観察があげられる⁴⁻¹⁰⁾。近藤効果とは, 希薄磁性合金において温度を下げていくと, ある温度 (近藤温度と呼ばれる) 以下で電気抵抗が上昇に転じる現象である。その起源は, 不純物スピンのホスト金属の伝導電子との交換相互作用により遮蔽され, 近藤共鳴状態と呼ばれる多体一重項状態が形成されることである¹¹⁾。近藤共鳴状態は, フェルミ準位近傍に鋭い状態密度ピークを示す。したがって, 走査トンネル分光 (STS) により近藤共鳴状態を観ることで, 吸着原子・分子の局在スピンを調べることが可能となる。一方, Wiesendanger らは^{12, 13)}, スピン偏極した磁性 STM 探針を用いるスピン偏極 STM/STS を確立し, 精力的な研究を進めている。磁気秩序の可視化に加えて単一スピンによる磁気ヒステリシス曲線の観測を実現している¹³⁾。STM 非弾性電子トンネル分光 (STM-IETS) を使い個々のスピンについ

Fig. 1. (color online). (a) Structural model of iron (II) phthalocyanine. (b) The variation of the crystal field splitting of 3d states from a free ion to an ion in the octahedral site (O_h symmetry), planar square site (D_{4h} symmetry) and FePc (D_{4h} symmetry). (c) The ZFS of FePc is shown where m_s is the spin quantum number.

て調べることもできる。この方法では、トンネル電子がスピンに由来する微細電子状態間の電子遷移を励起（スピン励起）してエネルギーを失う非弾性過程をプローブする。NiAl 基板上の極薄酸化膜や CuN 基板に吸着した磁性原子^{14~16})や Pb 基板に多層吸着した磁性分子¹⁷)に関する研究が報告されている。また、これらの実験と並んで、スピン励起の理論的理解も進んでいる^{18,19})。スピン励起を観るには、1 K 以下の極低温と強磁場（～10 テスラ）が必要であるが、ゼーマン効果やスピン軌道相互作用に由来する微細なエネルギー準位の分裂を定量的に評価できる利点がある。

我々のグループでも、0.4 K, 11T (テスラ) までの強磁場下で動作する STM 装置を使い、金属表面に吸着した鉄 (II) フタロシアニン（以下、FePc と呼ぶ）の磁性に関する研究を進めている。本稿では、STM-IETS によるスピン励起と近藤効果に関する最近の成果を紹介する。

2. 分子磁石と鉄フタロシアニン

分子磁石は、文字通り磁石の性質を示す分子である。1993 年に Mn イオン 12 個からなる多核錯体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{AcO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{AcOH}$ ($\text{Ac} = \text{CH}_3\text{C}$) が、磁気ヒステリシスループを示すことが報告され、その後、類縁体や Fe_8 錯体などの新規分子が次々と合成され、単分子磁石 (SMM) という言葉が広く使われるようになった²⁰)。

FePc は、 Fe^{2+} イオンを中心に持つ平面型の有機金属分子である。Fig. 1 に、 O_h 対称性の八面体錯体、平面正方形錯体、および FePc の結晶場分裂をまとめている。FePc では、 d_{zx} と d_{yz} 軌道が N 原子の $2p_z$ 軌道と $d_{\pi-p\pi}$ 相互作用をするため、単純な結晶場理論で予想される正方形錯体の分裂とは異なっている。この結果、 d_{zx} と d_{yz} 軌道を二つの電子がスピンを平行にして占有し、 $S = 1$

の基底スピン状態をとる^{21,22})。さらに、三重に縮退した $S = 1$ 状態は、スピン軌道相互作用により分裂して縮退が解ける。外部磁場がなくても分裂することからゼロ磁場分裂 (ZFS: Zero Field Splitting) と呼ばれる²³)。

FePc の ZFS は、有効スピンハミルトニアン H

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

によって記述される²³)。ここで、 S_x , S_y , S_z はスピン演算子であり、分子面を xy 平面にとり分子面に垂直な方向を z 軸としている。 D と E はゼロ磁場分裂定数である。 D は、面内/面直の磁気異方性を示す定数であり、 E は面内での異方性を表す。 $D < 0$ では、 S_z^2 が大きい方がエネルギー的に安定であるので、分子面直方向が磁化容易化軸となる。逆に、 $D > 0$ では、磁化容易化軸は面内を向く。バルク FePc の磁気感受率測定から、 $D = 8.7$ meV, $E = 0$ meV が得られている²¹)。面内に容易化軸があり、面内には異方性がないことを示している。分子磁石の条件は、 $D < 0$ で $|D|$ が大きいことである。FePc はこの条件を満たしていないが、筆者が知る限り単核の分子としては最も大きな D を示す。加えて、FePc は化学的に安定で取扱いが容易である。このような点から、FePc は、表面と磁性分子との相互作用を調べる上でモデル分子として適している。

2.1 吸着 FePc のスピン励起と磁気異方性^{24,25})

Cu(110) と Cu(110) (2×1)-O 表面に吸着した FePc のスピン状態と磁気異方性を STM-IETS と Fe2p 光電子分光により調べた。Fig. 2 は、(2×1)-O における FePc の STM 像と STM-IETS スペクトルの磁場依存性である。(2×1)-O 表面では 2 種類 (α と β) の吸着状態がある [Fig. 2 (a), (b)]。Cu(110) 上の FePc では、試料電圧 $V_s = 0$ mV 近傍に特徴的な構造が見られないが、(2×1)-O 上の FePc では $V_s = 0$ mV に関して対称な位置に 2 段の

Fig. 2. (color online). STM topographic image of (a) α -FePc and (b) β -FePc (5 nm $\times$ 5 nm, $I' = 100$ pA, $V_s = 0.1$ V). The magnetic evolution of STM-IETS spectra of (c) α -FePc and (d) β -FePc with the increasing magnetic field from 0 to 11 T. Only the positive bias region is shown for β -FePc. The modulation voltage of $V_{ms} = 0.06$ mV (312.6 Hz) was added to V_s for lock-in detection. All the images and the spectra were taken at 0.4 K.

ステップ構造が観測される。このスペクトルの違いは、Feのスピンの状態がCu(110)では $S=0$ に変化し、 (2×1) -Oでは $S=1$ を保っていることを反映している。また、磁場を表面垂直方向に印加すると、二つのステップは高エネルギー方向にシフトすることから、ステップ構造は、 $S=1$ 状態のZFSによるものであることがわかる。

分子面に垂直に加えた外部磁場によるゼーマン相互作用を考慮したハミルトニアン、

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B S_z B_z \quad (2)$$

(ここで、 g , μ_B , B_z は、 g 因子, Bohr磁子, 外部磁場である。)を使いスペクトルの磁場発展を解析し、ゼロ磁場分裂定数 D と E を決定した。 α 種に対して $D = -3.8$ meV, $E = 1.0$ meV, $g = 2.3$, β 種に対して、 $D = -6.9$ meV, $E = 2.1$ meV, $g = 2.4$ と決定された。興味深いのは、表面に吸着すると D が負になることである。すなわち、吸着前は面内磁気異方性を示すが、吸着により磁化容易化軸が面直方向にスイッチングしたことを意

味する。FePcの磁気異方性は、スピン軌道相互作用による。電子の古典的な軌道運動を考えると、その軌道面は、分子面とそれに垂直な面に大別される。吸着により面内の軌道運動が主となり、その結果、面直方向の軌道磁気モーメントに引きずられスピンの向きが面直方向にスイッチングしたと理解される。似たような例として、磁性薄膜に分子が吸着するとスピンの向きが変わることが報告されている²⁶⁾。

Cu(110)および (2×1) -OにおけるFePcのスピンの状態の違いは、分子と金属基板が直接相互作用するとスピン状態は $S=0$ に変わるが、分子-金属間に緩衝層を挟むと $S=1$ 状態が保持されることを示唆している。この傾向は、Ag(110)上のFePcについてあてはまる。詳細は省略するが、Ag(110)では、基板と直接相互作用している第1層分子のスピンの状態は $S=0$ に変化しているが、1層目の上に吸着した第2層分子は $S=1$ を保持している。1層目が緩衝層として2層目分子と金属電子系との相互作用を弱めていることが伺える。

2.2 FePcによる近藤共鳴状態²⁷⁾

2.1では、FePcのスピンの状態と分子・基板相互作用との間に単純なルールがあることが示唆された。しかしながら、このルールは普遍的なものではなく、以下に述べるようにAu(111)上のFePcでは、分子は金属表面と直接相互作用しているにもかかわらず、スピンは消失せず基板電子と近藤共鳴状態を形成する。

Fig. 3 (a)は、0.4 Kで測定したAu(111)に吸着したFePcのSTM像である。ベンゼン環に由来する4枚の羽根と鉄に由来する輝点が観測される。分子面を表面平行にして吸着していることがわかる。吸着サイトは、分子の中心がオントップサイト（以下、オントップ種と呼ぶ）にあるものとブリッジサイトにあるもの（以下、ブリッジ種と呼ぶ）が観測された。オントップ種の数が圧倒的に多く、約15:1の比率で観測された。

Fig. 3 (b)は、オントップ種の鉄サイトで測定したフェルミ準位近傍のSTSスペクトルである。 $V_s = 0$ mV付近にディップが観測される。また、このディップ構造は温度に依存して変化し、6 Kでほぼ消失する。さらに、ディップ構造の空間分布を測定すると、分子中心の鉄サイトに局在している。以上の結果から、このディップ構造は、鉄サイトの局在スピンと表面伝導電子とによる近藤共鳴状態に由来すると結論づけた。

ディップ構造は、Fano干渉²⁸⁾で説明することができる。電子が探針-試料間をトンネルするとき、①近藤共鳴状態を介してトンネルする経路と②それ以外の電子準位を介する経路の2種類が考えられる。二つのトンネル経路が干渉することで、スペクトル関数は

Fig. 3. (color online). (a) STM topographic image of isolated FePc on Au(111) (20 nm × 20 nm). (b) A series of STS spectra taken at 0.4–6.0 K. The red curves are calculated by the equation (3) (see text). (c) and (e) show STM topographic images in the submonolayer regime (15 nm × 15 nm). (d) and (f) show a series of STS spectra taken at 0.4 K of the molecules marked in (c) and (e). All the images were taken at 0.4 K with $I_t = 100$ pA and $V_s = -0.1$ V. All the STS spectra were acquired by holding a STM tip over the Fe atom with a modulation voltage of $V_{rms} = 0.2$ mV (312.6 Hz) added to V_s .

$$F(eV_s) = A \frac{(\varepsilon + q)^2}{1 + \varepsilon^2} + B, \quad \varepsilon = \frac{eV_s - \varepsilon_0}{\Gamma} \quad (3)$$

と表される。ここで、 A と B は定数、 q は Fano パラメーターと呼ばれ、トンネル過程における経路①と②の相対的な比を表す。経路①(②)の寄与が大きいとスペクトル形状はピーク(ディップ)になる。 ε_0 と Γ は、それぞれ、近藤共鳴状態のエネルギー位置とエネルギー幅である。観測されたスペクトルを式(3)と比較すると、 $q = 0.42 \pm 0.06$, $\Gamma = 0.56 \pm 0.11$ meV が得られた。また、

Γ の温度依存性から近藤温度を、 $T_K = 2.6 \pm 1.4$ K と決定した。一方、ブリッジ種では、特徴的な構造は観測されず、近藤共鳴状態の形成はサイトに依存することがわかった。Gao らは²⁹⁾、同じ系で近藤共鳴状態のサイト依存性を報告している。彼らの観測した近藤共鳴状態では、 T_K が室温を超える非常に高いものであり、本結果とは大きく異なっている。この違いの原因は、現在のところ不明である。

Au(111)だけでなく Ag(111)や Cu(111)表面での FePc についても簡単にふれておく。これらの基板上でも分子は分子面を表面平行にして吸着する。Ag(111)や Cu(111)は、Au(111)と似た電子状態をもつため、分子スピンと基板電子による近藤共鳴状態の形成が期待される。しかしながら、0.4 K でも、近藤共鳴状態は観測されなかった。観測されない理由は、 $S=0$ になっているからか、それとも、近藤温度が非常に低温なのか、現時点では明らかでない。基板が異なると全く違った様相を呈することがわかる。前節での結果も含め、スピン状態と分子・基板相互作用との相関を系統的に理解することは今後の課題である。

FePc の吸着量が増えると、分子は正方格子を組むようになる。Fig. 3 (c) で示す 3 × 4 のクラスターにある個々の分子についてスペクトルを測定した [Fig. 3 (d)]。最近接分子の数 (N) に応じてスペクトル形状が変化する。 $N=2$ では、孤立分子の場合とスペクトル形状はかわらないものの、 $N=3$, $N=4$ と増えるに従い、ディップのエネルギー幅は大きくなり浅くなる。

Hla らは⁸⁾、Cu(111)表面に吸着した磁性分子で観測される近藤共鳴状態について、孤立分子のスペクトル形状をクラスターのものと比較している。クラスターの中心分子に注目すると、隣接分子数の数が増えると近藤共鳴のピーク幅が狭くなる。Cu(111)の表面電子が隣接分子により散乱され、中心分子のスピンを遮蔽する電子濃度が低くなり、近藤温度が下がったためであると説明されている。Au(111)表面では、Hla らの結果と逆の振舞をしており、他の分子による電子の散乱では説明ができない。そこで、分子スピン間の磁気的な相互作用を考える。

スピン間の相互作用として、磁気双極子相互作用、軌道の重なりによる直接交換相互作用、基板の伝導電子を介した Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用、が考えられる。磁気双極子相互作用は、スピン間の距離 r に対して $\sim 1/r^3$ のように変化する。隣り合う分子の鉄原子間距離は 1.47 nm であり、磁気双極子相互作用の寄与は非常に小さいと考えられる。また、この距離では、3d 軌道の重なりも小さく、直接交換相互作用も無視できる。したがって、分子スピン間の相互作用として

RKKY 相互作用が最も有力である。

二つの局在スピンの、それぞれ、伝導電子と近藤共鳴状態を作り、同時に伝導電子を介した RKKY 相互作用で結ばれている系は、2 体近藤問題として注目されている^{9, 10, 30~32)}。近藤効果は、スピンを遮蔽して磁性を消失させる効果であるのに対し、RKKY 相互作用は磁気秩序状態を安定化させる。磁性の観点からは、二つの相互作用は競合関係にある。電極で結合している二つの量子ドットや金属表面に吸着した二つの不純物スピンについて、モデルハミルトニアンによる解析が行われている^{31, 32)}。近藤効果と RKKY 相互作用の競合の結果、RKKY 相互作用が強磁性的な場合は近藤ピークが細くなること、反強磁性的な場合には、近藤ピークの幅が広くなり強度が抑えられること、さらに、反強磁性が近藤効果より優勢の場合には近藤ピークが二つに分裂すること、が示されている。これらの理論と比較すると、スペクトル形状の N 依存性は、分子スピン間に反強磁性的な RKKY 相互作用が働き、N が増えるにつれて実効的な反強磁性相互作用が強くなったと考えると辻褄が合う。2 次元の電子ガス中におかれたスピン対の間に働く RKKY 相互作用 $J(r)$ は、

$$J(r) = J_0 \sin(2k_F r) / (2k_F r)^2$$

と表される³³⁾。ここで k_F はフェルミ波数である。Au(111) 表面バンドに対する $k_F = 1.62 (1.85) \text{ nm}^{-1}$ を使い³⁴⁾、最近接分子間、第 2 近接間、第 3 近接間等について $J(r)$ を計算すると、カップリングは、反強磁性→強磁性→反強磁性と振動しながら減衰していく。最近接の反強磁性相互作用は、第 2 近接間の相互作用の 4.8 (1.5) 倍大きく、最近接間の反強磁性相互作用の寄与が最も大きいことがわかる。このことは、スペクトル形状の N 依存性が、近藤効果と反強磁性 RKKY 相互作用の競合であるとする説を支持している。

クラスターのサイズが大きくなると、スペクトル形状はさらに変化し、クラスターの中心にある分子ではディップが二つに分裂する [Fig. 3 (e) (f)]。クラスターの端に位置する分子では、一本のディップが観測されるが、中心部では、ディップは分裂している。クラスターの中心部にある分子に注目すると、クラスターサイズにかかわらず $N=4$ である。このような違いが出るのはなぜか？クラスターの端の分子スピンでは、配位数が小さいので近藤効果が RKKY 相互作用より優勢で、伝導電子によるスピン反転が引き起こされている。このため、RKKY 相互作用に寄与する実効的なスピンの大きさは小さくなっている。小さいクラスターの中心にある分子は端の分子と接しているため、この分子が感じる RKKY 相互作用は、端の分子の影響が少ない大きなク

Fig. 4. (color online). (a) Topographic image of superlattice formed by the adsorption of FePc on Au(111) (15 nm × 15 nm, $I_t = 100 \text{ pA}$, $V_s = -0.1 \text{ V}$). (b) STS spectra of the molecules marked by A-E in (a). The spectra were taken at 0.4 K by keeping the tip over the Fe atom with $V_{\text{rms}} = 0.2 \text{ mV}$ (312.6 Hz) added to V_s .

ラスターの中心にいる分子に比べて小さくなっている。この結果、大きなクラスターでは、反強磁性 RKKY 相互作用が優勢となり近藤ピークの分裂が引き起こされたものと考えられる。

FePc 分子が 2 次元の超格子を作ると、超格子内の各分子は二つに分裂したディップ構造を示す (Fig. 4)。この超格子では、FePc のスピンの周期的に配列し、各サイトで近藤効果が起こり、また、サイト間では RKKY 相互作用が働いている。近藤効果と反強磁性 RKKY 相互作用が競合する 2 次元近藤格子となっている。ディップの分裂は、反強磁性 RKKY 相互作用が近藤効果より優っているときの理論計算^{35~37)}と整合しており、競合の結果、分子スピンによる反強磁性秩序が形成していることが示唆される。筆者が知る限り、表面系で近藤格子を実現した例はなく、FePc の超格子が初めての例である。近藤格子は、磁性、量子臨界現象、非フェルミ液体の出現、重い電子状態 (heavy fermion) や重い電子の超伝導などのエキゾチックな物理の舞台として注目されている^{11, 38~41)}。分子や基板の組み合わせを変えることで、近藤格子の重要なパラメーターであるスピン状態、 T_K 、RKKY 相互作用の符号と大きさ等を変調したり、超格子の対称性を変えたりし、多様な量子相を探索できそうである。表面に“重い超伝導相”を実現することも絵空事ではないと思われる。

3. ま と め

表面に吸着した FePc について、①単一分子のスピン状態と磁気異方性、②分子スピンによる近藤共鳴状態の形成および近藤効果と RKKY 相互作用との競合によるスペクトル発展、という二つの話題を我々の成果を中心

に概説した。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、東京大学の能登健一氏、伊藤彩夏氏、太田奈緒香氏、寺内悠氏、東北大 WPI の白木將氏との共同研究によるものです。放射光の実験では、理化学研究所放射光科学総合研究センターの辛埴氏、高田恭孝氏、宮脇淳氏、田口宗孝氏、Ashish Chainani 氏、高輝度光科学研究センター (JASRI) の中村哲也氏に大変お世話になりました。また、研究は文部科学省科学研究費補助金 (17069006, 21225001) および旭硝子財団の支援を受け行われました。ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. Joachim, J.K. Gimzewski and A. Aviram : *Nature* **408**, 541 (2000).
- 2) S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova and D.M. Treger : *Science* **294**, 1488 (2001).
- 3) L. Bogani and W. Wernsörfer : *Nature Materials* **7**, 179 (2008).
- 4) J.T. Li, W.D. Schneider, R. Berndt and B. Delley : *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2893 (1998).
- 5) V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M.F. Crommie and N.S. Wingreen : *Science* **280**, 567 (1998).
- 6) H.C. Manoharan, C.P. Lutz and D.M. Eigler : *Nature* **403**, 512 (2000).
- 7) A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J.G. Hou and Q. Zhu : *Science* **309**, 1542 (2005).
- 8) V. Iancu, A. Deshpande and S.W. Hla : *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266603 (2006).
- 9) P. Wahl, P. Simon, L. Diekhöner, V.S. Stepanyuk, P. Bruno, M.A. Schneider and K. Kern : *Phys. Rev. Lett.* **98**, 056601 (2007).
- 10) A.F. Otte, M. Ternes, S. Loth, C.P. Lutz, C.F. Hirjibehedin and A.J. Heinrich : *Phys. Rev. Lett.* **103**, 107203 (2009).
- 11) A.C. Hewson : "The Kondo Problem to Heavy Fermions" (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- 12) R. Wiesendanger : *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1495 (2009).
- 13) F. Meier, L. Zhou and R. Wiesendanger : *Science* **320**, 82 (2008).
- 14) A.J. Heinrich, J.A. Gupta, C.P. Lutz and D.M. Eigler : *Science* **306**, 466 (2004).
- 15) C.F. Hirjibehedin, C.P. Lutz and A.J. Heinrich : *Science* **312**, 1021 (2006).
- 16) C.F. Hirjibehedin, C.-Y. Lin, A.F. Otte, M. Ternes, C.P. Lutz, B.A. Jones and A.J. Heinrich : *Science* **317**, 1199 (2007).
- 17) X. Chen, Y.S. Fu, S.H. Ji, T. Zhang, P. Cheng, X.C. Ma, X.L. Zou, W.H. Duan, J.F. Jia and Q.K. Xue : *Phys. Rev. Lett.* **101**, 197208 (2008).
- 18) N. Lorente and J.-P. Gauyacq : *Phys. Rev. Lett.* **103**, 176601 (2009).
- 19) J. Fernández-Rossier : *Phys. Rev. Lett.* **102**, 256802 (2009).
- 20) D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain : "Molecular Nanomagnets" (Oxford, 2006).
- 21) B.W. Dale, R.J.P. Williams, C.E. Johnson and J. Thorp : *J. Chem. Phys.* **49**, 3441 (1968).
- 22) M.S. Liao and S. Scheiner : *J. Chem. Phys.* **114**, 9780 (2001).
- 23) A. Abragam and B. Bleaney : "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions" (Clarendon, Oxford, 1970).
- 24) N. Tsukahara, K. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, N. Takagi, Y. Takata, J. Miyawaki, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin and M. Kawai : *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167203 (2009).
- 25) 塚原規志, 能登健一, 小原道昭, 白木 將, 高木紀明, 川合真紀 : *表面科学* **30**, 433 (2009).
- 26) D. Matsumura, T. Yokoyama, K. Amemiya, S. Kitagawa and T. Ohta : *Phys. Rev. B* **73**, 174423 (2006).
- 27) N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itou, N. Ohta, N. Takagi and M. Kawai : *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187201 (2011).
- 28) U. Fano : *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- 29) L. Gao, W. Ji, Y.B. Hu, Z.H. Cheng, Z.T. Deng, Q. Liu, N. Jiang, X. Lin, W. Guo, S.X. Du, W.A. Hofer, X.C. Xie and H.-J. Gao : *Phys. Rev. Lett.* **99**, 106402 (2007).
- 30) H. Jeong, A.M. Chang and M.R. Melloch : *Science* **293**, 2221 (2001).
- 31) P. Simon, R. Lopez and Y. Oreg : *Phys. Rev. Lett.* **94**, 086602 (2005).
- 32) E. Minamitani, H. Nakanishi, W. A. Diño and H. Kasai : *Solid State Commun.* **149**, 1241 (2009).
- 33) B. Fischer and M. W. Klein : *Phys. Rev. B* **11**, 2025 (1975).
- 34) F. Reinert : *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S693 (2003).
- 35) S. Capponi and F. F. Assaad : *Phys. Rev. B* **63**, 155114 (2001).
- 36) S. Horiuchi, S. Kudo, T. Shirakawa and Y. Ohta : *Phys. Rev. B* **78**, 155128 (2008).
- 37) J. Figgins and D.K. Morr : *Phys. Rev. Lett.* **104**, 187202 (2010).
- 38) S. Doniach : *Physica (Amsterdam)* **91B**, 231 (1977).
- 39) H.V. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta and P. Wölfle : *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1015 (2007).
- 40) Y. Yang, Z. Fisk, H.-O. Lee, J.D. Thompson and D. Pines : *Nature* **454**, 611 (2008).
- 41) 上田和夫, 大貫惇睦 : "重い電子系の物理" (裳華房, 1998).