

金クラスターを内包したポルフィリン正六面体の合成と単電子デバイスへの応用

Synthesis of Porphyrin Hexahedron with an Inscribed Au Cluster and Its Application to Single Electron Device

京大化研¹, CREST-JST², PRESTO-JST³ ○寺西 利治^{1,2}, 田中 大介^{1,2}, 坂本 雅典^{1,2,3}
 Kyoto Univ.¹, CREST-JST², PRESTO-JST³ ○Toshiharu Teranishi^{1,2}, Daisuke Tanaka^{1,2}, Masanori Sakamoto^{1,2,3}

E-mail: teranisi@scl.kyoto-u.ac.jp

1996 年に二重トンネル接合を介したクーロン階段が発見されて以来、微細 Au クラスターの単電子デバイスへの応用が注目されるようになった。現在、ナノギャップ電極の開発がめざましい進歩を遂げており¹⁾、ナノギャップ電極間に帯電エネルギーの大きい Au クラスター (<2 nm) を選択配置し、1 ～数個単位で電子を輸送する電子量子化輸送材料として用いれば、室温稼働する低消費電力単電子デバイスが実現可能となる。本研究では、ナノギャップ電極間への Au クラスターのプログラマブル配置を目指し、低トンネル抵抗で等方性 Au クラスターに結合異方性を付与できるポルフィリン誘導体が平面配位した Au クラスターの合成と物性について検討した。

ポルフィリン誘導体の微細 Au クラスター (a) への平面配位により正六面体を合成するため、図 1 に示す 3 種類のポルフィリン誘導体 SC_nP ($n=0, 1, 2$) を合成した。次に、 SC_nP 配位子存在下、 Au^{3+} イオンの低温直接還元により、 SC_nP 保護された Au クラスター (SC_nP-Au) を合成したところ、微細で単分散な Au クラスター (SC_1P-Au : 1.0 ± 0.2 nm, SC_2P-Au : 1.1 ± 0.2 nm) が得られた。 SC_1P では、アセチルチオ基に柔軟性がないため、2 nm 程度の粒子しか得られなかった²⁾。吸収スペクトル測定、質量分析、元素分析、STM 測定の結果から、Au クラスターが 65 個程度の Au 原子からなり、6 個のポルフィリン誘導体で保護されており、6 個の SC_nP 分子が Au クラスターに平面配位し正六面体構造をとっていることを示している (図 2)³⁾。ポルフィリン中心金属として Zn^{2+} を配位させた $Zn(SC_nP)$ を用いた合成した $Zn(SC_nP)-Au$ クラスターの配位挙動や単電子島特性についても紹介する。

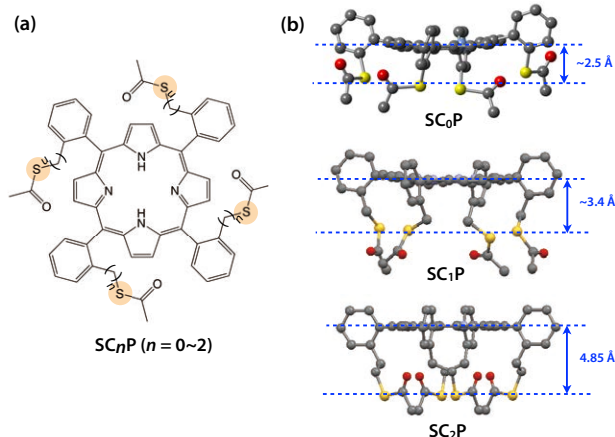


図 1. (a) SC_nP の化学構造、(b) ポルフィリン-S 原子間距離

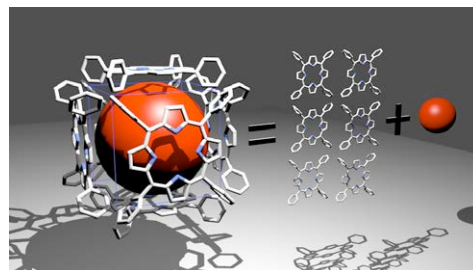


図 2. SC_nP-Au クラスターの構造

1) *Nanoscale* **2012**, 4, 7176. 2) *Chem. Sci.*, in press. 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 816.