

メカニカルブレークジャンクション法による ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石の単分子電気計測

Single - molecule conductance measurements of a porphyrin double-decker complex by
a mechanically controllable break junction method

阪大院¹, 九工大² °炭谷 宣登¹, Vanessa Timmerman¹, 田中 大輔¹, 猪瀬 朋子¹,

田中 啓文², 石川 直人¹, 山田 亮¹, 夢田 博一¹, 小川 琢治¹

Osaka Univ.¹, Kyushu inst. tech.², °Nobuto Sumitani¹, Vanessa Timmerman¹, Daisuke Tanaka¹,

Tomoko Inose¹, Hirofumi Tanaka², Naoto Ishikawa¹, Ryo Yamada¹, Hirokazu Tada¹,

Takuji Ogawa¹

E-mail: ogawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【緒言】近年、比較的高温で単分子磁石として振舞うフタロシアニン—テルビウムダブルデッカー型単分子磁石に興味を持たれ多くの研究がなされてきた。特に、この分子が本当に単分子で磁石として機能するののかとの興味から、走査トンネル顕微鏡やナノギャップを用いた単分子電気計測に関する研究が報告されている。機械的に電極を破断することで単分子接合を作成するブレークジャンクション法は、再現性良く単分子の電気特性測定が可能になる優れた手法である。我々は、単分子磁石に金電極と結合を形成するメチルチオエーテル (SMe) 基を導入した分子を合成し、そのブレークジャンクション法による単分子電気測定を計画した。

今回、ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石に SMe 基を導入した分子を設計し、 $\{[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{TPPSMe})(\text{Pc})](\text{DBU-H})\}$ (**1**) (DBU = 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, TPPSMe = 5, 15-bis(4-methylthiophenyl)-10, 20-diphenylporphyrin, Pc = Phthalocyanine) の合成に成功した。さらに、比較対象として SMe 基を持たない $\{[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Pc})](\text{DBU-H})\}$ (**2**) (TPP = 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin) を合わせて合成した。それぞれのバルクでの磁気特性を評価すると共に、メカニカルブレークジャンクション法を用いて、単分子電気伝導特性を評価した。

【結果と考察】 H_2TPPSMe , $\text{Tb}(\text{acac})_3$ (acac=acetylacetone), DBU, および phthalonitrile を *n*-octanol 中で 18 時間加熱還流することで、目的物 **1** の合成に成功した。**1** の単結晶構造解析に成功し、Tb 中心がアンチプリズム型の八配位構造を取ることを確認した。また、**2** についても同様の方法で合成に成功した。合成した二つのダブルデッカー型単分子磁石の交流磁化率を超伝導量子干渉計 (SQUID) により測定した。**1** と **2** 共に、ブロック温度は 29 K であることが明らかとなり、さらに、アーレニウスプロットから **1** と **2** の活性化エネルギーはそれぞれ、 292 cm^{-1} , 286 cm^{-1} であった。以上の結果から、SMe 基の導入が、単分子磁石としての特性に大きな影響を与えないことを確認した。さらに、メカニカルブレークジャンクション法を用いて **1** の単分子電気測定を行い、**1** の単分子コンダクタンスは $2.8 \times 10^{-4} G_0$ であることが明らかとなった。

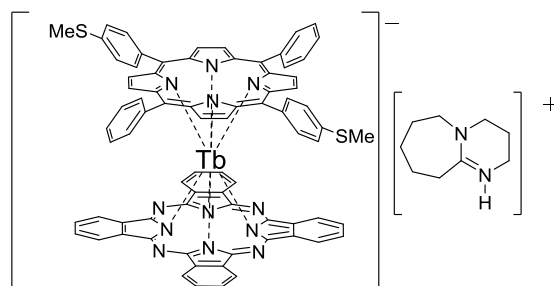


図 $\{[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{TPPSMe})(\text{Pc})](\text{DBU-H})\}$ (**1**)の構造式