

## 走査型トンネル顕微鏡を用いた単分子磁石

## 多層ポルフィリン錯体の局所分析

(東北大院・理 1,大阪大院・理 2)○梶原 美珠 1,Liu Jie1,蒔苗 大地 1,米田

忠弘 1,猪瀬 朋子 2,田中 大輔 2,小川 琢治 2

## Scanning Tunneling Microscope Observation of Single Molecule Magnet, Double Decker Porphyrine Complex

【序】近年、スピンの制御によって電流を制御し、情報処理を行うスピントロニクスの研究が盛んである。低温において、分子ひとつでスピンの向きを保つことが出来、磁石として働くことができると考えられている単分子磁石(single molecule magnet SMM)は、その材料として期待されている。この分子を磁気記憶媒体として応用する事ができれば、デバイスの大容量化や、省エネルギー化、そしてコスト削減にもつながると考えられている。しかしデバイス化に必要な技術である磁性を制御する方法は確立されていない。そこで本研究ではSTM(Scanning Tunneling Microscope)の原子分解能・原子操作性を活かし、トンネル電流の解析から、単分子磁石の近藤効果を検知し、スピン検出を試みた。得られたSTM像およびトンネル分光(Scanning Tunneling Spectroscopy STS)の結果を、DFT計算結果と比較して議論することで、表面吸着した多層ポルフィリン単分子磁石の電子状態・スピン状態の解明を目指した。またトンネル電流を用いて、磁性を変化させることも試みた。

【実験】金(1, 1, 1)面上に単分子磁石 Tb オクタエチルポルフィリンダブルデッカー型錯体(図1)を蒸着し、サンプルとした。合成により、水素が付加した非対称なプロトン付加体、水素を持たない対称性のあるラジカル体の2種を作成し、試料とした。すでに報告しているように、ラジカル体はSMMであるが、プロトン付加体はSMMを示さない。同時にリガンドにおいて、前者は $\pi$ ラジカルがあると考えられるが、後者は消失していることが予想される。測定は自作したSTMを用いて、超高真空( $2 \times 10^{-8}$ Pa)かつ極低温下(4.7K)で行った。またVASP(Vienna Ab initio Simulation Package)を用いて、密度勾配近似を行い、電子状態・スピン状態のシミュレーションを行った。

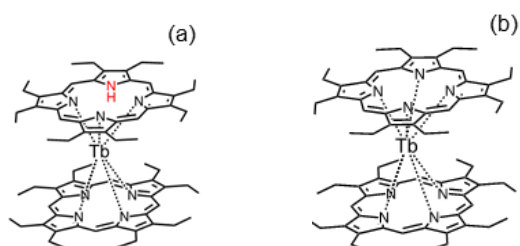


図1 Tb オクタエチルポルフィリン  
ダブルデッカー型錯体

(a)プロトン付加体 Tb(oep)(oepH)

(b)ラジカル体 Tb(oep)(oep)

2 枚目に続く

【結果と考察】図 2(a)は、ラジカル体の STM 像である。8つの均等に明るいローブを持ち、対称性の構造をしていることがわかる。(b)は DFT 計算によるラジカル体の STM 像をシミュレーションした結果である。STM 像と同様に 8つの明るいローブを持つ分子の画像を得ることができた。よって、STM で確かにラジカル体を観測したといえる。

次に原子操作によりプロトン脱離を行い、分子を非 SMM 状態から SMM 状態にスイッチする実験を示す。プロトン付加体の薄膜上にトンネル電流を注入することで、水素脱離を行った。図 3 は膜状に蒸着したプロトン付加体の STM 像である。電子注入前は暗かった STM 像が、電子注入後は明るくなり、図 2 と同様、明るい 8つのローブを持つ像が得られた。

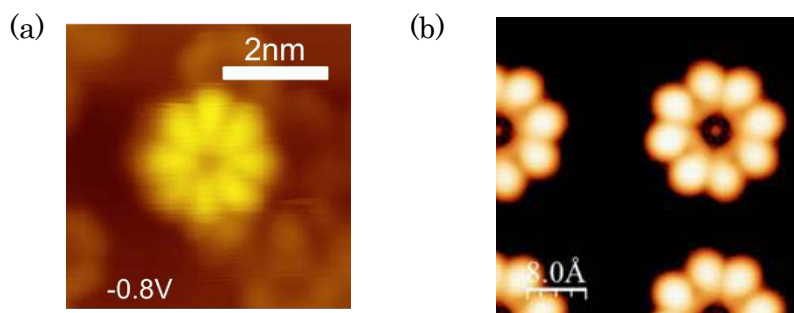


図 2 (a) ラジカル体の STM 像 (b)ラジカル体のシミュレーション結果

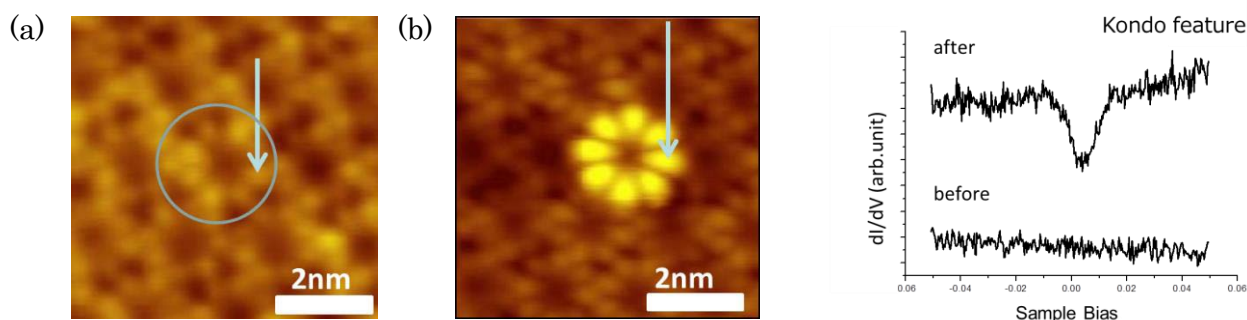


図 3(a)電子注入前の STM 像 (b)電子注入後の STM 像 図 4 図 3 の分子で測定した STS

図 3 の分子において、STS の測定を行ったところ図 4 のようなスペクトルを得る事ができた。電子注入前は、ピークが見られないが、電子注入後は、サンプルバイアス 0 eV 付近に近藤ピークを観測する事ができた。近藤ピークは過去の研究から、リガンドの  $\pi$ ラジカルに由来するものであると推測されている。よって電子注入により、水素を脱離させたことで、 $\pi$ ラジカルが復活し、近藤ピークが現れたと考えられる。この結果から、STM を用いて単分子を SMM に変化させることが出来たと言うことができる。

当日は DFT 計算による電子密度のスペクトルなどの結果も合わせて、分子の電子状態について、詳しい議論を行う予定である。