

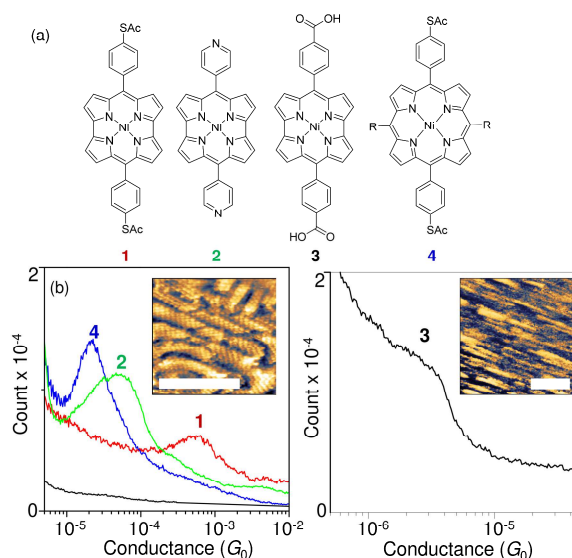
## 分子レベルにおける反芳香族分子の電子物性

## Electronic Properties of Antiaromatic Compounds at the Molecular Level

科学大院理<sup>1</sup>, 名大院工<sup>2</sup> ◦藤井 慎太郎<sup>1</sup>, 磯野 阜士郎<sup>2</sup>, 忍久保 洋<sup>2</sup>, 西野 智昭<sup>1</sup>Science Tokyo<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup> ◦Shintaro Fujii<sup>1</sup>, Koshiro Isono<sup>2</sup>,Hirosi Shinokubo<sup>2</sup>, Tomoaki Nishino<sup>1</sup>

E-mail: fujii.s.af@m.titech.ac.jp

芳香族性は分子の安定性や電子物性を理解するための有機化学における基本概念である。Hückel 則によると、環状平面分子が  $4n+2$  個の  $\pi$  電子を持つ場合には芳香族性を示すのに対し、 $4n$  個の  $\pi$  電子を持つ場合には反芳香族性を示す。反芳香族化合物は、HOMO-LUMO ギャップが狭く、高い酸化還元活性や優れた電荷輸送特性を示すことが期待されており、分子エレクトロニクスにおける新たな材料として注目されている。本研究では、プローブ顕微鏡法や Break junction 法を適用し、反芳香族化合物の分子レベルにおける電子物性を明らかにすることを目的とした。まず、プローブ顕微鏡法を用いて、金表面における Ni ノルコロール(nor)(**1-3**, Fig. 1a)の吸着構造を評価した。その結果、**1** は金と硫黄の強い相互作用により、表面に対して分子が直立し密にパッキングした自己組織化単分子膜を形成し、**3** は分子間水素結合により連結し、一次元表面構造を形成することを見出した(inset, Fig. 1b)。分子末端のカルボキシル基間の強固な水素結合により、分子レベルの線状構造を安定化していると考えられる。一方、金と親和性の低いピリジル基を持つ **2** は金表面上に秩序立った膜構造を形成しなかった。次に、反芳香族性を有する Ni(nor)(**1-3**, Fig. 1a)と芳香族性を有する Ni(ポルフィリン(porph))(**4**, Fig. 1a)を対象に、Break junction 法を用いて単一分子レベルの電気伝導特性を計測した。その結果、Ni(nor)は Ni(porph)と比較して 1 桁以上高い電気伝導性を示した (**1** and **4**, Fig. 1b)。また、非平衡グリーン関数法による輸送計算により、高い伝導性は、反芳香族性に起因するエネルギーギャップの縮小および分子軌道の金属電極フェルミレベルへの接近に起因することが明らかとなった。また、Ni(nor)について、金属電極へのアンカー基を設計し、分子と電極の電気的カップリングを制御することで分子接合の電気伝導度を 2 桁以上調節できることを見出した (**1-3**, Fig. 1b)。反芳香族化合物 Ni(nor)が示す秩序だった表面構造や高い電気伝導性は分子エレクトロニクスデバイス設計における有用性を示している。



**Fig. 1** (a) Chemical structures of molecules used in this study. For **4**, -R is  $C_6H_3(OMe)_2$ . (b) Conductance histograms of molecular junctions for **1-4** measured at 100 mV. The inset figure shows STM images of **1** (left) and **3** (right) on Au(111) (Scale bar = 10 nm).