日本化学会第 101 春季年会学生講演賞を受賞して

東京大学物性研究所　森研究室　博士後期課程 3 年　　亀山 亮平

この度、2021 年 3 月にオンラインで開催された日本化学会第 101 春季年会にて「“Synthesis of novel single-crystalline ethylenedioxythiophene oligomer charge transfer salts and the conjugation-length-elongation effects on their physical properties”（新規エチレンジオキシチオフェンオリゴマーおよびその電荷移動塩単結晶の合成ならびに共役長伸長効果）」という題目で口頭発表を行い、学生講演賞を受賞する栄誉に恵まれました。以下、研究内容について簡単にご紹介します。

現在最も商業的に成功した導電性高分子として知られるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)塩は、塗布により高伝導度、透明性の薄膜を作製できることからエレクトロニクス材料用途に広く用いられています。この材料をはじめとして導電性高分子は結晶性を向上させるにつれて優れた電気伝導性を示すことが知られているものの、高分子化合物は分子量分布を持つ多成分混合系であり、一般に単結晶育成や結晶構造に基づく伝導機構の議論は困難でした。我々は構造不明確な PEDOT 塩の高伝導性の起源を明らかにすること、さらにその知見を利用した絶縁体、半導体から金属まで幅広い伝導性の制御を志向し、導電性高分子の部分構造として分子量分布を持たないオリゴマー伝導体に着目しました。オリゴマーとは比較的少数のモノマーが結合した重合体であり、ポリマー(高分子)と繰り返し単位のモノマーの中間に相当します。適切な合成手法を用いることにより、混合物性を排した単一分子量オリゴマーを合成することができます。

本研究では新規に 2 量体[1]及び 3 量体[2]の EDOT オリゴマーを合成し、それらを原料として作成した電荷移動塩単結晶試料の構造解析、物性測定(伝導度、ESR 測定)、バンド計算を行いました。結晶構造をもとに行ったバンド計算、および電気伝導度測定の結果、得られた EDOT2 量体及び 3 量体の電荷移動塩は約 1 eV の大きなバンド幅を有しており、これが PEDOT 塩の高伝導性に寄与していること、さらに本物質ではそれを上回る電子相関の影響により強相関電子状態となるため、半導体的挙動を示すことがわかりました。また分子が大きい EDOT3 量体の方がより π 共役系が拡張されているため電子相関の効果は小さく、より電気が流れやすいことがわかりました。しかしながら、今回合成した EDOT3 量体の電荷移動塩(PF_6 塩)の室温抵抗率は 10^{-3} S cm^{-1} 程度と、抵抗率はいまだ高く、EDOT2、3 量体がハーフフィルドの電子状態を反映し強相関電子状態によりキャリアが局在しているためと考えられます。一方、doped PEDOT では共役長がより長い(6～18 量体)ことに加え、様々な価数、長さの PEDOT 分子鎖の混合物であるためにハーフフィルドから逸脱したバンド構造を有し、電子相関が弱まり高い電気伝導性が実現している可能性が考えられます。

これまでもオリゴマー分子を用いた伝導体材料は多数の研究がなされていましたが、π 共役系オリゴマー分子の共役長と電子相関の関係について単結晶構造と物性値をもとに議論した研究はありませんでした。本研究を通して、高電気伝導性の達成には長い共役長を有する分子が有望であることが明らかになり、今後さらなる高伝導度材料の作成につながると期待されます。またオリゴマー系ならではの特性として、分子の共役長や繰り返し単位の配列を厳密に制御することによる物性探索が可能であり、とりわけ固体電子物性において重要な電子相関の強さについて共役長を

介したコントロールすることができるため、単結晶性オリゴマー伝導体は物性物理の舞台としても魅力的な物質群であると言えます。

本講演を行うにあたり、森初果教授、藤野智子助教、出倉駿特任助教、尾崎泰助教授、河村光晶助教をはじめ、多くの方々にお世話になりました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

[1] R. Kameyama , T. Fujino*, S. Dekura, M. Kawamura, T. Ozaki, H. Mori* *Chem. Eur. J.*, **27**, 6696–6700, (2021).

[2] R. Kameyama *et al.*, to be submitted.