

# 電気が流れる交互積層型電荷移動錯体の実現 —常識を覆す、大量合成可能な新種の有機伝導体材料—

物性研究所・凝縮系物性研究部門 藤野 智子・森 初果

## 研究の背景

有機伝導体の材料研究は、単結晶による構造-物性相関研究によって豊富な知見が蓄積されてきたにも関わらず、いまだ基礎研究の段階にありデバイス研究との間に隔たりがある。有機伝導体単結晶が溶液加工性に乏しく、また大量合成に不向きであったためである。こうした隔たりを繋ぎうる次世代材料として、電子の豊富なドナー分子と電子の不足したアクセプター分子とで形成される電荷移動錯体への期待が高まっている。電荷移動錯体は、ドナーとアクセプターが交互に積層した「交互積層型」とドナーとアクセプターが分離して積層した「分離積層型」に分類される。分離積層型錯体においては、金属状態を含む高い伝導性を示す錯体が見つかったが、比較的合成しやすい交互積層型電荷移動錯体は、一般的に電気が流れにくいと考えられていた。こうした伝導性の低さは、ドナーからアクセプターへ移動する電子の量を示す電荷移動量 $\delta$ が、0~0.4の中性領域、もしくは $\delta > 0.75$ のイオン性領域にあることで、電荷輸送に携わる実効的なキャリアが少ないこと由来する(図 1b)。中性-イオン性の境界領域にある電荷移動錯体を合成すれば電気がよく流れるのではないかと期待されてきたものの、そうした錯体は数十年にわたって実現されずにいた。

## 研究の内容と成果

森研究室では、電子の豊富なドナー分子としてドーブ型ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)のオリゴマーモデルを近年開発している(論文 1-6)。最短の2量体ドナー(図 1a 中 **2O**)およびその酸素/硫黄原子置換体(図 1a 中 **2S**)が、電子不足なアクセプターであるフッ素置換テトラシアノキノジメタン類(図 1a 中 **F<sub>4</sub>** と **F<sub>2</sub>**)に対して、中性-イオン性の境界領域の錯体を構築するのに理想的な電子構造をもっていることに気がついた。こうした境界領域を実現するには、ドナーの最高占有分子軌道(HOMO)とアクセプターの最低非占有分子軌道(LUMO)の間での小さなエネルギー差をもつことが必須であると予想されてきており、**2O/2S** ドナーと **F<sub>4</sub>/F<sub>2</sub>** アクセプターの組み合わせは、そうした条件をよく満たす(図 2b 左)。さらに電荷移動後の分子軌道形態の対称性もよく一致しており(図 2b 右)、両軌道が強く混成した良導性のキャリアの伝導経路の実現が期待された(図 1c)。

ドナー**2O** および新規合成した **2S** と、アクセプター**F<sub>4</sub>** および **F<sub>2</sub>** とを有機溶媒中でそれぞれ混合し、数日かけて濃縮したところ、4種の針状の電荷移動錯体単結晶が得られた。X線単結晶構造解析から、いずれの錯体もドナーとアクセプターが交互に等間隔で積層した一次元構造を示した。

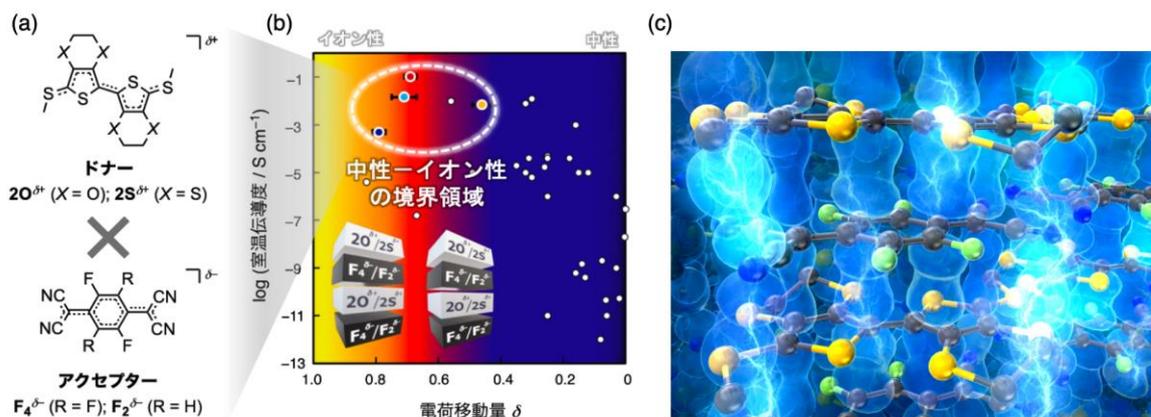


図 1 : (a) 本研究で開発した錯体の構造。(b) 1 次元交互積層型電荷移動錯体の単結晶の示す電荷移動量と室温伝導度。(c) 高伝導性錯体の模式図。ドナーとアクセプターの軌道混成の形成によって、これまで電気がほとんど流れないとされてきた交互積層型電荷移動錯体の高伝導化に成功(サイエンスグラフィクス(株))。



