電気が流れる交互積層型電荷移動錯体の実現 一常識を覆す、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ているが、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δ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に由 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プ型 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 20)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 F₄ と F₂)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、20/2SドナーとF4/F2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_4 および F_2 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))。



図 2:(a)ドナーとアクセプターの電荷移動錯体結晶中での混成軌道。軌道がドナーとアクセプターのどちらにも非局在化して いる。(b)ドナーの HOMO とアクセプターの LUMO のエネルギー準位と軌道。両軌道のエネルギー準位と電荷移動後の軌道 対称性の一致が軌道混成の鍵となっている。

アクセプターの結合長の解析から電荷移動量 δ を見積もったところ、中性-イオン性境界付近にあり、とくに 2S-F4の δ は 0.69 と狙っていた中性-イオン性境界に位置していた(図 1b)。

結晶の電子構造を調べるため、単結晶構造情報を基に第 一原理計算から結晶軌道を算出した。驚くべきことに、算 出した結晶軌道はドナーの HOMO 由来の軌道とアクセプ ターの LUMO 由来の軌道が強く混成しており、ドナーと アクセプターのどちらにも非局在化していた(図 2a)。分 子間相互作用も大きく、キャリア間のクーロン反発エネル ギーもとくに 2S をドナーとする錯体において小さく、計 算上で高い伝導性の発現が予見された。

実際に単結晶の電気抵抗率を測定したところ、合成した 錯体の室温伝導度は、これまでの交互積層型電荷移動錯体 と比較して極めて高く、とくに 2S-F4 では一次元単結晶 のなかで最高となる 0.10 S cm⁻¹であった。この単結晶は、 X線構造解析ではドナーとアクセプターが等間隔に積層し た構造が示されていたが、構造の動的変化を反映しやすい 光反射率測定からは、ドナーとアクセプターの間での二量 化形成を示唆する結果が示された。電子-分子結合に基づ いたシグナルが観測され、ドナーとアクセプターの間で二 量化を伴う構造的な揺らぎを生じていることが示唆された。 これは中性-イオン性境界特有の電子状態が顕れているこ とが伺える。こうした電子状態は、大型放射光施設 SPring-8の BL02B1 における室温での単結晶構造解析か ら、二量化揺らぎを支持する散漫散乱現象として観測する ことができた。これらの測定結果から、合成した錯体では、 二量化に伴うスピンの組み残しなどの効果により高い伝導

性が発現したのではないかと考えられる。

さらに興味深いことに、この錯体は282Kにおいて急峻 かつ可逆な電気抵抗率の変化を示し、同時に電子-分子結 合由来の反射率強度の増大が示された。詳細な構造解析の 結果、b軸および c軸に二倍周期をもつ超格子構造へ転移 をしていることがわかった。交互積層型電荷移動錯体にお いて、ほぼ室温かつ常圧でこうした構造転移を示す例はか つてなく、中性-イオン性境界特有の構造的な揺らぎが反 映されたものと考えられる。

まとめと今後の展望

本研究では、ドナーとアクセプターの分子軌道に着目し た設計により、交互積層型電荷移動錯体を高伝導化し、一 次元単結晶のなかで最高の室温伝導度の発現に成功した。 加えて、単結晶 XRD 構造解析と第一原理計算による電子 構造解析によって高伝導化の起源に迫る知見を得ることが できた。本研究で使用したオリゴマー型ドナーは鎖長・配 列・末端構造などによる高い分子設計自由度をもっており、 アクセプターとの組み合わせによって、多彩な電荷移動錯 体を構築できると期待できる。これはオリゴマーの構造制 御性を活かして、電子状態(分子軌道エネルギー)を制御す るための精密な錯体の分子設計が可能となることを意味し ている。これらの交互積層型電荷移動錯体は、大量合成が 可能で、また有機溶媒への高い溶解性を示し、溶液中でも 分解されずに長時間安定に存在することから、塗布型伝導 体材料としても高い潜在性を有している。次世代の有機伝 導体材料としての高い可能性に期待が寄せられる。

謝辞

本研究成果は、亀山亮平博士、小野塚洸太博士、松尾一 輝氏、出倉駿特任助教(研究当時)、吉見一慶氏、分子科学 研究所の中村 敏和チームリーダー、東京大学新領域創成 科学研究科の宮本辰也助教(研究当時)、郭紫荊氏、岡本博 教授、鬼頭俊介助教、有馬孝尚教授、リガク株式会社佐 藤寛泰氏、岡山理科大学の山本薫教授、名古屋工業大学 の高橋聡教授、名古屋大学の澤博教授、高輝度光科学研 究センターの中村唯我研究員との共同研究によるもので ある。本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業さきがけ 「物質探索空間の拡大による未来材料の創製」(研究総括: 陰山洋、研究者:藤野智子、課題番号:JPMJPR22Q8)、 JSPS 科学研究費助成事業(研究代表者:藤野智子、課題 番号 JP21K05018;研究代表者:森初果、課題番号: JP18H05225/JP21K18597/JP22H00106;研究代表者: 岡本博、課題番号:JP21H04988;研究代表者:出倉駿、 課題番号:JP20K15240;研究代表者:吉見一慶、課題番 号:JP22K03526/21H01041)、MEXT科学研究費助成事業 新学術領域研究:「水圏機能材料:環境に調和・応答する マテリアル構築学の創成」(研究代表者:藤野智子、課題 番号: JP20H05206/JP22H04523)、「ハイドロジェノミ クス」(研究代表者:森初果、課題番号:JP18H05516: A03-2)、MEXT「マテリアル先端リサーチインフラ」事 業(課題番号: JPMX1222MS1002)、公益財団法人 内藤 記念科学記念財団(研究代表者:藤野智子)、池谷科学技術 振興財団研究助成(研究代表者:藤野智子)、花王芸術・科 学財団(研究代表者:藤野智子)、野口遵研究助成金(研究 代表者:出倉駿)の支援により実施されました。なお、本 研究は出光興産(株)との共同研究により行われました。

掲載論文

Fujino, T.*; Kameyama, R.; Onozuka, K.; Matsuo, K.; Dekura, S.; Miyamoto, T.; Guo, Z.; Okamoto, H.; Nakamura, T.; Yoshimi, K.; Kitou, S.; Arima, T.; Sato, H.; Yamamoto, K.; Takahashi, A.; Sawa, H.; Nakamura, Y.; Mori, H.* "Orbital hybridization of donor and acceptor to enhance the conductivity of mixed-stack complexes" *Nature Communications*, **2024**, *15*, 3028.

参考文献

- Kameyama, R.; Fujino, T.*; Dekura, S.; Kawamura, M.; Ozaki, T.; Mori, H.* *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6696.
- (2) Kameyama, R.; Fujino, T.*; Dekura, S.; Mori, H.*

.....

17 物性研だより第 65 巻第 1 号

Phys. Chem. Chem. Phys. 2022, 24, 9130.

- (3) Kameyama, R.; Fujino, T.*; Dekura, S.; Imajo, S.; Miyamoto, T.; Okamoto, H.; Mori, H.* *J. Mater. Chem. C* 2022, *10*, 7543.
- (4) Onozuka, K.; Fujino, T.*; Kameyama, R.; Dekura, S.; Yoshimi, K.; Nakamura, T.; Miyamoto, T.; Yamakawa, T.; Okamoto, H.; Sato, H.; Ozaki, T.; Mori, H.* J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 15152.
- (5) Fujino, T.*; Kameyama, R.; Onozuka, K.; Kazuki, M.; Dekura, S.; Yoshimi, K.; Mori, H.* *Faraday Discuss*. **2024**, *250*, 348.
- (6) Onozuka, K.; Fujino, T.*; Miyamoto, T.; Yamakawa, T.; Okamoto, H.; Akiba, H.; Yamamuro, O.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Oike, H.; Mori, H.* *J. Mater. Chem. C* 2024, *12*, 13956.