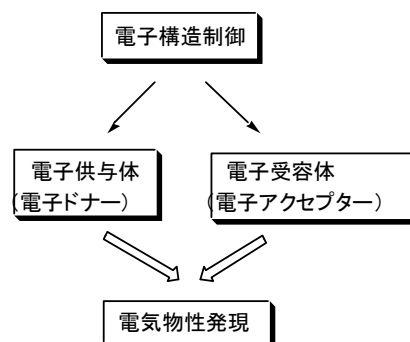


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	2. 物性
中項目	2-3. 電気物性
小項目	2-3-1. 電子構造

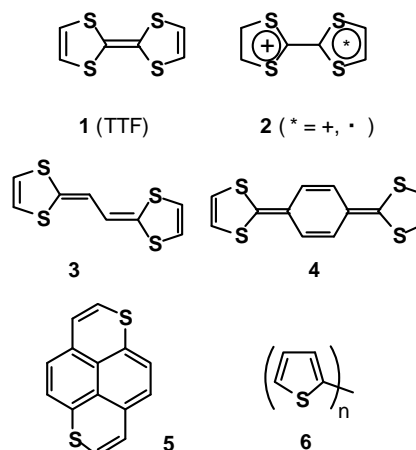
概要（200字以内）

有機化合物で電気物性を発現するには、有機分子の間を電子が動けることが必要である。有機分子では電気伝導に参与する電子は、 π 電子や lone pair の電子であり、それらがつくる分子軌道が重要となる。このうち、電子供与体（ドナー）ではHOMOが、電子受容体（アクセプター）ではLUMOが電導に参与する。このために有機分子のHOMO, LUMOエネルギーを制御して、新規な電子供与体、受容体を設計することで、特異な電気物性を開発出来る。



現状と最前線

電子供与体としてはテトラチアフルバレン(TTF) 1 およびその誘導体が金属的な電導性を与えるドナーとして活発に研究されている。TTFは酸化されて生じるカチオンラジカルおよびジカチオンが安定であるために強い電子供与性を示す。この安定性は、共鳴構造2で示される1,3-ジチオリウム 6π 芳香族性による安定化による。このTTFよりもさらに優れた性質を示す電子ドナーを創出するために、TTF骨格への置換基の導入、共役系の拡張、S原子を分極率の大きいSe, Teに変換することなどが行われてきた。

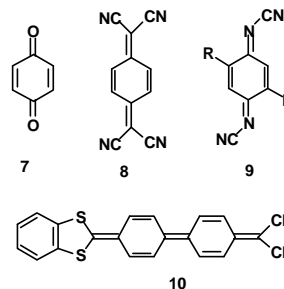


TTFのビニローグ3は、 π 電子系の拡大による分子内クーロン反発を減少させるために設計された。キノイド骨格を有する4は、酸化により新たにベンゼン環が生成するので極めて酸化されやすく、電子ドナー性が非常に高い。また、ジチオピレン5は周辺 16π 系の非芳香族性であり、酸化により芳香族性のヘテロ環カチオンが生成するため、電子ドナー性が高い。一方、中性状態で芳香属性を示すチオフエンは、強いドナーではないが、6のオリゴマーやポリマーとして π 電子系を拡張することでHOMOレベルを上昇させ、電子ドナーとして、導電体や半導体材料として利用されている。

また、アミノ基などの電子供与基を芳香環に導入した化合物が、ホール輸送剤に使われている。

電子受容体としては、還元により芳香環を生じるキノノイド化合物7-9が知られている。キノン7と比べて、TCNQ 8およびDCNQI 9の電子受容性は高く、電荷移動錯体では金属的な物性が得られている。一方、ベンゼンなどの芳香環にシアノ基、ニトロ基、パーフオロアルキル基などの電子求引基を導入した分子は、中性状態で芳香属性を示すために、LUMOの準位が高く、弱いアクセプターである。

しかし、安定性が大きいために、光有機電子移動のアクセプターやn-型有機トランジスタの半導体活性層として使われる。また、芳香環にC=N結合を有するオキサジアゾール、チアジアゾールなどのヘテロ環は、比較的高い電子受容性を有するために、電子のキャリア移動層として用いられている。



ドナー—アクセプター型化合物はそれぞれのユニットでHOMO, LUMO準位を調整でき、エネルギーギャップの制御を行える。例えば、10は吸収極大を1045 nmの近赤外領域に示す。エネルギーギャップの制御は、有機ELの発光色の調整、色素増感太陽電池の色素の吸収波長においても重要である。また、小さいエネルギーギャップの分子には酸化も還元も受け易い性質があり、ambipolarな半導体特性を示すものが見つかっている。一方、ドナー—アクセプター型分子は大きく分極しており、大きな非線形光学特性を示すものがある。

固体での物性では分子間相互作用が重要であり、固体の物性研究においては分子配列を明らかにできる結晶構造解析が大きな研究手段となっている。

将来予測と方向性

5年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ 電子構造と物性機能との相関研究
- ・ フロンティア軌道エネルギー制御の分子設計の指針の確立
- ・ エネルギーギャップおよびバンドギャップ制御
- ・ 新規な電子供与体および受容体に基づく高性能導電材料の開発
- ・ 有機エレクトロニクスに向けた高性能電子供与体・受容体の開発
- ・ 有機エレクトロニクスに向けたドナー—アクセプター型化合物の開発
- ・ 物性発現への結晶構造制御

10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ 電子構造制御によるオールプラスチックエレクトロニクスの実現
- ・ 電子構造制御による有機超伝導体の実現
- ・ 電子構造制御による有機太陽電池の実用化

キーワード

電子構造・電気伝導・有機電導体・有機半導体・HOMO・LUMO・バンドギャップ

(執筆者： 山下敬郎)