

A1-07

静電相互作用を用いた n 型有機半導体材料の 高密度共役制御

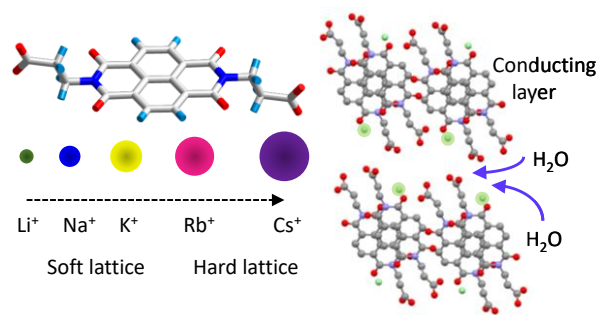
芥川智行(東北大学・多元物質科学研究所)

有機結晶は、エネルギースケールの異なる多様な分子間相互作用により構成され、その設計自由度の高さに着目した機能発現や電子状態の設計が可能である。中でも、カチオン-アニオン間に働く静電相互作用は、約 100 kJmol^{-1} 程度の大きなエネルギーを有し、その積極的な利用は高密度共役を実現する結晶格子設計に有効と考えられる。本発表では、ジアニオン性のナフタレンジイミド (NDI) 骨格に、アルカリ金属イオン ($M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) とカルボキシレートアニオン ($-\text{COO}^-$) 間の静電相互作用を導入し、熱的に安定な結晶格子からなる分子集合体構造を設計した。

$(M^+)_2 \cdot \text{PCNDI}^{2-} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ の組成を有する一連の結晶作製に成功し、 $M^+ = \text{Li}^+$ 以外は全て塩に対して単結晶 X 線結晶構造解析に成功した^{1,2}。 $T = 100 \text{ K}$ における $(M^+)_2 \cdot \text{PCNDI}^{2-} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ の結晶構造より、NDI の電子伝導層と M^+ および H_2O 分子から成る無機層が交互に積層した構造が明らかになった。NDI の伝導層は、 $M^+ = \text{Na}^+$ および Cs^+ では一次元 π スタック構造、 $M^+ = \text{K}^+$ および Rb^+ では二次元ヘリングボーン構造であった。

また、 298 K における H_2O 分子の吸脱着等温線の測定から、静電相互作用により安定化された結晶格子は、結晶性を保持したまま 2~6 分子の H_2O を可逆に吸脱着する事を可能とした。 $M^+ = \text{Na}^+$ および K^+ では、相対圧 $P/P_0 = 0.5 \sim 0.6$ 付近で結晶格子の変形を伴うゲート吸着挙動が出現し、 $M^+ = \text{Rb}^+$ および Cs^+ における同様な変化は $P/P_0 = 0.1 \sim 0.2$ の低圧領域で観測された。 $M^+ = \text{Na}^+$ および K^+ 塩では、 H_2O 分子の吸脱着に伴う可逆なイオン伝導性の変化が確認され、 H_2O が全て脱着した時に大きなイオン伝導性を発現した。

FP-TRMC および TAS 測定により求めた薄膜の電子輸送特性は、 H_2O 分子が存在するにも関わらず大きな過渡伝導度を示し、 $M^+ = \text{Rb}^+$ で $\phi \Sigma \mu_e = 8.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の最大値を示した。この水和薄膜を脱水すると、結晶性を保持したまま、過渡伝導度は大幅に減少した。イオン伝導性と電子輸送特性は、結晶格子への可逆な H_2O 分子の吸脱着に対して、互いに異なる相関を示した。以上の結果から、 $(M^+)_2 \cdot \text{PCNDI}^{2-} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ の結晶格子は、 $M^+ = \text{Na}^+$ および K^+ では柔軟性に富み、 $M^+ = \text{Rb}^+$ および Cs^+ では剛直になっていると考えられ、静電相互作用で支配される結晶格子の制御が可能であった。



	Li^+	Na^+ and K^+	Rb^+ and Cs^+
M^+		long-range	short-range
σ_{ion}	small	large	no
H_2O	0.25	6 4	6 2
P/P_0	-	0.5~0.6	0.1~0.2
Lattice flexibility	small	large	small
μ	small	0.28	0.35

1) Abe, H.; Akutagawa, T. et al., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2020**, *12*, 37391–37399.

2) Abe, H.; Akutagawa, T. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1046–1060.

PROFILE

芥川智行(東北大学・多元物質科学研究所)

経歴：京都大学大学院理学研究科博士(理学) 1997年、北海道大学電子科学研究所助手 1995~2003年、同准教授 2003~2010年、東北大学多元物質科学研究所教授 2010年~現在、2020年より同副研究所長。専門：有機物性化学・有機電子材料。受賞：日本化学会学術賞 2020年度。所属学会：日本化学会・日本物理学会・分子科学会・錯体化学会。日本学術振興会産学連携 181 委員会主査。