物性化学　第12回

伝導

身の回りには電気を流す物質があふれている．
例えば鉄，銅，アルミ，半導体素子に使われるシリコン．これらは全て，単体元素からなる金属や半導体である．

一方で有機物と言えばプラスチック，紙，ゴム等，電気を流さないものばかりに思えるだろう．

しかし，実は「電気を流す有機物」が存在し，それどころか金属となったり，超伝導を示したりするものさえ知られている．

今回はこれら「電気伝導」を示す有機物を紹介する．

1. 電気伝導

そもそも，電気が流れるとはどういうことだろうか？
なぜ，有機物のほとんどは絶縁体なのだろうか？

ここではまず，電気伝導とは何なのか，そして電気を流すためにはどうすれば良いかを，化学の視点から簡単に見ていこう．

※電気伝導を正しく理解するには固体物理のバンド理論を理解する必要がある．ここでの説明は，非常に単純化した不完全なものだという点には要注意．

電気伝導のモデル物質として，等間隔・1次元状に並んだ原子を考える．
まずはそれぞれの原子は水素原子（電子を1つずつもつ）とし，1s軌道のみを考えよう（一番単純な系である）．

まず，電気が流れる＝電子が隣の水素原子に移動するためには，原子間で軌道の重なりが十分大きく，軌道のエネルギーが近い必要がある．（軌道の重なりを通し電子が移動できる．軌道間でエネルギーが違うと，飛び移る確率が急激に下がる）

これらの条件を考えると，非常に密に＆均一な1次元状に並んだ水素原子列は，電気を流すと予想される（軌道が重なり，1s軌道のエネルギーは等しいから）．

理論計算によれば，非常に高圧条件下の水素はもはや水素分子とは呼べない高密度の水素原子状態となり，金属（や，超伝導）となることが予想されている（土星や木星の中心がそうだと言われる）．

※地上での実験では今のところギリギリ観測できていない．
（衝撃波による圧縮では，それっぽいものは見えているが）

では，He原子（電子を2つ持つ）の場合はどうだろう？

この場合も，十分密度が高くて軌道が重なっていれば，電気が流れる？

→　Heの場合は少し話が変わってくる

He原子の場合，1s軌道は埋まっている．
∴隣に移るには，2s軌道に上がらないといけない．

上の軌道に上がるには，非常に大きなエネルギーが必要
→ 隣の原子には移りにくい＝電気が流れにくい

つまり，電気が流れるためには

(1) 隣の原子・分子と軌道の重なりが十分大きい
(2) 隣の軌道に空きがある

という2つの条件を満たさなければならない.

※上の軌道のエネルギーが低く，下の軌道のエネルギーに非常に接近している場合などは例外.

2. 分子性導体

分子性結晶（分子が集まって出来ている結晶）で
電気を流そうと思ったら，どんな分子を使えば良い？

(1) 分子間での大きな軌道の重なりを実現する

分子間で軌道の重なりを実現するには，平板状分子でπ軌道をもつ分子を使う事が重要である．

平板状分子：積層により軌道の重なりを大きく出来る．
π軌道：分子面の上下に飛び出しており，大きな重なりを実現可能．

電子の移動が容易に

(2) 軌道に空きを作る

→ ラジカルアニオンやラジカルカチオンを安定化する

※前回の復習

・強い電子吸引基を付ける → 電子が増えた状態が安定化

・共役により電荷を非局在化

・電子数が変わった状態で芳香族安定化が働く

TCNQ

$[M(dmit)_2]^-$

TTF:片側で7π

6πで安定化，さらに共鳴

TTF系有機伝導体

・酸化状態が安定
・平板状でπ系を持ち，分子間での大きな軌道の重なり
→ 電解酸化や化学酸化により，導電性結晶が得られる

アニオンの共存下，電気分解により導電性結晶が生成

$(TTF)_2^+X^-$ 等

(1分子あたり+0.5価)

中性分子やアニオンも取り込みつつ
結晶析出

2分子に1つの電荷：空いた部分へ電子が移動できる

これにより，高い導電性を示す．
（金属になったり，超伝導になる事もある）

典型的な電解の様子

有機導体（超伝導体）κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$

東北大金研 佐々木研究室のwebページより

有機導体の結晶構造の例

$(DBrEDT\text{-}TTF)_2FeBr_4$

こちら方向に高い伝導性

高温部（70 K以上）で，温度の低下とともに抵抗が下がる
金属的伝導を示す（低温で低次元性により絶縁化）．

分子性導体の長所

分子修飾により特性を変えられる

・光応答性，磁場応答性，水や溶媒蒸気応答性

・細かな物性制御

（絶縁体↔金属の間で調節可能）

緩く積み重なった分子で出来ているので，柔らかい

・圧力により容易に分子間距離を変えられる

（圧力による物性制御）

低次元性

・低次元不安定性，特異な電子状態

（物理の基礎理論的に非常に興味深い系）

非常に良質な結晶が得られる

・欠陥の影響が少ない（物理屋に人気）

分子性導体の長所とも短所とも言いがたい特徴

・分子間での電子移動が起こりにくい
　分子間での重なりがそれほど大きくないため
　　→ 電子移動と電子間反発の競合（電子相関）

良い点：伝導と反発との強い相克から，通常の金属では
あまり見られない奇妙な現象が多発する．
（Mott絶縁体，電荷密度波，超伝導現象）

悪い点：簡単に絶縁化したり，抵抗が高かったりする

分子性導体の短所

・たいていの場合，小さな結晶しか得られない
　数 mm以上のものはそうそう得られない

・量産も難しいものが多い
　結晶成長に時間がかかるものが多い

・割れやすい
　一般的な「金属」と異なり，曲げると簡単に割れる.
　温度変化でも良く割れる（数十 K以上の変化で）.

・溶かして成形したり出来ない
　加熱すると大抵分解したり燃えたりして終わる

そんなわけでTTF系などの分子性導体は，非常に興味深い物性現象が起こる＆解析しやすいために基礎研究的には面白い研究対象ではあるが，実用はほぼ無理.
（一部，薄膜状にしたものの利用が検討される事はある）

3. 有機半導体

金属というわけではないが，電気をほどほどに流す有機物が存在する．これら「有機半導体」は周囲からの電場などにより伝導性を制御できるため，無機半導体などと同じように各種の電子回路に利用できる．

分子が並んでいて，HOMOが電子で埋まっている状態を考えよう．このままでは，電子は移動する事が出来ない．

しかし．
実際の環境では分子は絶対零度（エネルギーが一番低い状態）ではなく，有限の温度である．この時，熱エネルギーにより一部の電子がHOMOからLUMOへ励起されている．

この状態の時，励起された電子や，そのあとに残った空席（正孔：ホールと呼ぶ）を使って電流を流す事が可能になる．

このような，「熱励起で生じた電子（or正孔）が電気を流す」という物質を，「半導体」と呼ぶ（無機半導体も同様）．

熱でより多くの電子が励起されるほど，電流を流しやすい．
どのような時に多くの電子が励起できるのか？

ボルツマン分布：
エネルギーの低い状態Aと，エネルギーの高い状態Bが存在し，
両者のエネルギー差がΔE，温度がTの時，

「Bになる確率は，Aになる確率の $\exp(-\Delta E / k_B T)$倍」

Bに居る確率：$\dfrac{\exp(-\Delta E / k_B T)}{1+\exp(-\Delta E / k_B T)}$

Aに居る確率：$\dfrac{1}{1+\exp(-\Delta E / k_B T)}$

つまり，HOMO-LUMOのエネルギー差が小さいほど，熱で多くの励起電子・正孔が生じ，電流を流しやすくなる．

∴ HOMO-LUMO差が小さく，隣接分子と軌道を重ねやすい分子は，有機半導体になる．

有機半導体の例

pentacene

picene

MPc

rubrene

TCT

DBTDT

4. 導電性ポリマー

結晶質の有機半導体はかなり電気伝導性が良いのだが，分子性結晶であるため割れやすく，使いづらい点も多い．

工業的に使いやすい導電性の有機物としては，プラスチックのように柔らかく変形に強い，そして可能であれば溶媒に溶けて塗布できるような材料が適していると言えるだろう．

ここでは，そういった「電気を流す高分子材料」について見ていこう．

導電性高分子の歴史は，白川先生によるポリアセチレンフィルムの発見に始まると言って良い.

当時，物理的考察から，ポリアセチレンが長くなると半導体 or 金属になると予想されていたが，均一な物質を作る事が難しく停滞していた.
（長いほど溶媒に溶けにくいので，粉末状試料しか得られなかった）

あるとき，研究室の研究生が実験を行ったところ，mmol加えるべき触媒を間違えてmol量加えてしまった（あとからの推測）.
するとポリアセチレンの粉末は得られず，謎の黒い膜のみが液面に張り付いていた.

なぜ失敗したのか，失敗を繰り返さないにはどうすれば良いのか，を解明するためこの膜を調たところ，なんときれいで均質なポリアセチレンの膜が生成していることが判明した.

さらにきれいな膜を作ってみると……

→ 金属光沢を示した

→ 電気が流れるのでは？

→ 測定してみると，確かに半導体である

『有機物のポリマーも，π系が十分に伸びれば半導体になる』

たまたま来日していたアメリカのMacDiarmidがこれを見て興奮，
白川先生をアメリカに呼ぶ.
※彼は当時$(SN)_x$という無機ポリマーを研究していた．なお，この$(SN)_x$はポリマーでありながら金属伝導や超伝導を示す.

アメリカで，MacDiarmidおよび近所の研究室のHeegerと共に研究.

→ 臭素（等）に晒すと劇的に伝導度が向上する事を発見

（2000年にこの三者はノーベル化学賞を受賞）

ポリアセチレンのフィルムを臭素に晒すと，何が起こる？

臭素による酸化で電子を一部失う
（化学的ドーピング）

電気が流れるように（金属に匹敵）

ドープしたポリアセチレン自体は水等に対し不安定で徐々に分解するため，現在では使われていない.

しかしこの発見以降,

「広い共役系を持つポリマーを作り，化学的にドープする」

という設計指針に基づく導電性ポリマーが数多く作られ，実用化されている.

導電性ポリマーの例

中でもPEDOTにポリスチレンスルホン酸（PSS）を加えた高分子フィルムは導電性，成膜性など多くの面で優れた特性を示し，多くの場面で活用されている．

例：帯電防止フィルム，透明電極，電圧により鏡面状に変化する窓（B787などの窓）等

PSS

5. 有機半導体や導電性ポリマーの応用

実用化＆試作されている有機半導体・ポリマー関連物品

・有機EL・有機LED（およびその電荷移動層）
　既に実用化．各種携帯電話等のディスプレイ．
・有機半導体コンデンサ（OS-CON）
　既に実用化．旧SANYOのOS-CONなど．
・有機太陽電池
　試作は沢山ある．変換効率の低いものが多い．
　（最近，有機-無機ハイブリッド材料で良い変換効率）
・有機イメージスキャナ
　有機物製のCMOSセンサなど．曲面状センサ等

東大 染谷研＆桜井研

・透明電極
　ディスプレイ材料（ITO代替）やタッチパネル
・電池やスーパーキャパシタの電極
　イオン（ドープ剤）の吸脱着を伴う酸化還元
・リチウムイオン電池の導電性バインダー
　高分子としてバインダーになりながら電気も通す

無機物同様，有機半導体でも電子回路を組む事が出来る．
有機分子は溶媒に溶けるので，「塗って集積回路を組む」
事も可能である（プリンテッド・エレクトロニクス）．

DKN Research

http://techon.nikkeibp.co.jp/article/HONSHI/20120621/224353

印刷で製造可能な有機温度センサと高性能
有機半導体デジタル回路
東大新領域 竹谷研究室

プリンテッド・エレクトロニクスはEPSON，大日本印刷，凸版印刷などの印刷系企業が研究している．
（印刷技術が転用できる＆大きな市場の可能性）

特徴：

・安価に量産可能（印刷物に近い値段に）
・有機素子なので曲げられる（フレキシブル）
・環境調和性（ものによっては生分解可能．医療なども）

・コピー機・レーザープリンタのドラム（大部分が有機物）

ドラムの構造（概略）

表側：正孔を輸送

中心：光を吸収し，電子と正孔を生成

裏側：電子を輸送

本日の小テスト：

「一列に並んだ水素は電気を流すハズ」と言っておきながら，実際の水素（液体状態や固体状態）が電気を流さないのはなぜか？