

革新的有機プロト・エレクトロニクス材料 およびデバイスの創製

研究代表者

森 初果 東京大学物性研究所 教授



1. 研究の背景と達成目標

元素として豊富にあり、環境調和型の有機物質を用いて、これまで独立に研究をされていた電子機能性とプロトン機能性が協奏的に動作する新たな「有機プロト・エレクトロニクス材料およびデバイス」の創製を目指し、室温プロトンスイッチング材料および電場や圧力など外場に応答するデバイス等を開発することを目標としている。

具体的には、①水素結合プロトンのダイナミクスにより、 π 電子系の伝導性及び磁性がスイッチングする「プロトンスイッチング材料」の開発と、温度、電場、圧力などの外場により応答するデバイスの評価伝導体」の開発とその評価を行うことである。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・ 水素結合プロトンの熱的な無秩序—秩序転移とカップルして、磁性および伝導性がスイッチングを起こす系の開発を行い、温度、電場、圧力の外場でスイッチングを制御することに成功し、デバイス化に繋がった。
- ・ 無水有機の酸—塩基型プロトン伝導体を開発し、単結晶の異方的伝導度と構造解析の相関から、プロトン伝導が分子運動とカップルしたグロッタス機構であることを明らかにし、新材料開発に繋がった。

3. 研究成果

①プロトンスイッチングセンサー材料の開発とデバイスの評価:プロトン— π 電子カップル系有機伝導体 κ -X₃(Cat-EDT-TTF)₂ [X = H, D]とその類縁体を開発し、水素体が水素の量子揺らぎとカップルした量子スピン液体であるのに対して、重水素体で水素結合デューテロンの無秩序—秩序転移とカップルした磁性、伝導性のスイッチングを発現させ、90-195Kまで制御することができた。さらに、従来の有機伝導体とは真逆で、圧力印可で、スイッチング温度が上昇すること、さらに電場印可によるスイッチングにも成功した。このように、開発したプロトン— π 電子カップル有機伝導体が、外場(温度、圧力、電場)で制御することができることを証明し、デバイス化を実証した。

②無水有機プロトン伝導体の開発と評価:イミダゾール・ジカルボン酸の無水有機酸—塩基型プロトン伝

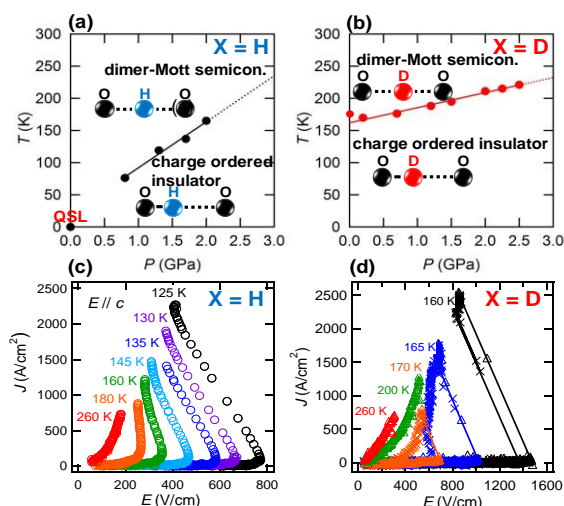


図1 電子—プロトン結合系有機伝導体 κ -X₃(Cat-EDT-TTF)₂ [X = H, D]において、(a)H体、(b)D体の温度—圧力相図、および(c)H体、(d)D体の電流密度(J)の電圧(E)依存性で、圧力および強電場の印可などの外場によるスイッチング制御に成功した。

導体を開発し、イミダゾールの分子運動を生かしたグロツタス機構であることを明らかにし、この分子運動を生かした多次元水素結合鎖、酸と塩基の pKa 差等の設計指針を新材料開発に繋げた。

4. 今後の展開

本研究では、プロトン—電子カップリング系有機伝導体結晶を開発し、さらに外場(温度、圧力、強電場)により、プロトンスイッチングを制御することに成功した。今後は、有機薄膜中で、電場やテラヘルツを含む光に応答するプロトン—電子カップリング機能を発現させることにより、新たな有機エレクトロニクスに繋げることが期待できる。

5. 発表実績

- 1) “Anion substitution in hydrogen-bonded organic conductors: the chemical pressure effect on hydrogen-bond-mediated phase transition”, J. Yoshida, A. Ueda, R. Kumai, Y. Murakami, and **H. Mori**, *CrystEngComm*, 19, 367-375 (2017).
- 2) “Improved stability of a metallic state in benzothienobenzothiophene-based molecular conductors: an effective increase of dimensionality with hydrogen bonds”, T. Higashino, A. Ueda, J. Yoshida, and **H. Mori**, *Chemical Communications*, 2017, 53, 3426 – 3429. [Cover Page](#)
- 3) “Multicomponent DFT study of geometrical H/D isotope effect on hydrogen-bonded organic conductor, κ -H₃(Cat EDT-ST)₂”, K. Yamamoto, Y. Kanematsu, U. Nagashima, A. Ueda, **H. Mori**, M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* 674 (2017) 168–172. [Editor’s Choice](#)
- 4) “Thermodynamics of the quantum spin liquid state of the single-component dimer Mott system κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂”, S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Ueda, and **H. Mori**, *Phys. Rev. B*, 95, 184425(1-5) (2017).
- 5) “Crystallization and vitrification of electrons in a glass-forming charge liquid”, S. Sasaki, K. Hashimoto, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, Y. Nishio, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, N. Yoneyama, M. Watanabe, A. Ueda, **H. Mori**, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, J. Müller, and T. Sasaki, *Science* 357, 1381–1385 (2017).
- 6) “Quantum-disordered state of magnetic and electric dipoles in an organic Mott system”, M. Shimozawa, K. Hashimoto, A. Ueda, Y. Suzuki, K. Sugii, S. Yamada, Y. Imai, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, **H. Mori**, T. Sasaki, and M. Yamashita, *Nat. Commun.*, 8 1821(1-6) (2017).
- 7) “Strong Hydrogen Bonds at the Interface between Proton-Donating and -Accepting Self-Assembled Monolayers on Au(111)”, H. S. Kato, S. Yoshimoto, A. Ueda, S. Yamamoto, Y. Kanematsu, M. Tachikawa, **H. Mori**, J. Yoshinobu, and I. Matsuda, *Langmuir*, 34, 2189-2197 (2018).
- 8) “Anisotropic Proton Conductivity Arising from Hydrogen-Bond Patterns in Anhydrous Organic Single Crystals, Imidazolium Dicarboxylates”, Y. Sunairi, A. Ueda, J. Yoshida, K. Suzuki, and **H. Mori**, *J. Phys. Chem. C* in press.10.1021/acs.jpcc.8b00814
- 9) “水素結合— π 電子系相関型有機伝導体の開発とその水素/重水素同位体効果”、上田 顕、**森初果**、*J. Comput. Chem. Jpn.*, 15, 163-169 (2016).
- 10) “Development of π -electron functional materials utilizing molecular degrees of freedom”、**Hatsumi Mori**、日本化学会第 98 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)、2018/3/20-23. [\(日本化学会学術賞受賞講演\)](#)