

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	分子内プロトン交換過程に基づく半導体高分子の電子移動制御				
研究テーマ (欧文) AZ	Control of Electron Transfer in Semiconducting Polymers Based on Intramolecular Proton Exchange Process				
研究氏代 表名者	かたかな CC	姓) タジマ	名) ケイスケ	研究期間 B	2016 ~ 2018年
	漢字 CB	但馬	敬介	報告年度 YR	2018 年
	ローマ字 CZ	Tajima	Keisuke	研究機関名	理化学研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名	理化学研究所 創発物性科学研究センター・チームリーダー				

概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)

本研究は、分子内プロトン交換過程を電子移動とカップリングさせるという全く新しい原理によることで、実効的に局所的な誘電率を向上させ、有機半導体薄膜中での電子移動を促進させることを目的とした。具体的には、1,3-ジケトンのエノール形における非常に速い分子内プロトン移動を用いることを発想した。この移動過程は、ドナー/アクセプター間の速い光誘起電子移動過程(数 100 fs~数 ps)と相互作用するのに十分な速さであると言われている。もしこのプロトン移動と電子移動が連動するならば、物理現象として新奇だけでなく、有機電子デバイス中での電荷移動・分離の過程を劇的に促進する全く新しい原理として利用することができる。

この新しい概念を実証するために、本研究ではいくつかの新規な半導体高分子を合成した。高分子主鎖としては、結晶性が高く構造が予測しやすいポリチオフェン系を用い、側鎖部分に 1,3-ジケトンを有するユニットを合成し、コポリマーとした。固体 NMR の測定から、1,3-ジケトンは極性の低い固体薄膜中ではほぼ全てがエノール体として存在することが示された。またインピーダンス測定によって、合成した高分子薄膜の比誘電率(3.66)は、移動できるプロトンがない類似化合物(3.00)に比べて有意に大きな値となることを明らかにした。この結果は、高速な分子内プロトン交換によって生じる分子双極子の反転によって誘電率が向上したことを示している。しかし研究当初に考えていた、活性プロトンの重水素化による電気特性の変化は見られなかった。これは、プロトン交換の障壁が非常に小さいために室温では重水素効果を観測することが困難であることが考えられる。これらを実証するためには、極低温での誘電率測定などが必要と考えられ、今後検討を進める予定である。

キーワード FA	プロトン移動	電子移動	有機半導体材料	誘電体
----------	--------	------	---------	-----

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA									
研究機関番号 AC					シート番号									

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）

雑誌	論文標題 ^{GB}							
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}					
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}				巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}							
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}					
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}				巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}							
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}					
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}				巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}							
	書名 ^{HC}							
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}				総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}							
	書名 ^{HC}							
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}				総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

This research is based on a completely new principle of coupling the intramolecular proton exchange process with electron transfer and aims to effectively increase the local dielectric constant and to promote electron transfer in the organic semiconductor thin film. Respectively. Specifically, it was conceived to use a very fast intramolecular proton transfer in the enol form of 1,3-diketone. This transfer process is reported to be fast enough to interact with the fast photoinduced electron transfer process (several 100 fs to several ps) between electron donor and acceptor. If this proton transfer and electron transfer work in conjunction with each other, it can be used as a completely new principle not only as a physical phenomenon but also a dramatic promotion of the process of charge transfer and separation in organic electronic devices.

In order to demonstrate this new concept, several novel semiconducting polymers were synthesized in this research. As a polymer main chain, a polythiophene system having high crystallinity and predictable structure was used, and a unit having 1,3-diketone in a side chain portion was synthesized to obtain a copolymer. From the measurement of solid-state NMR, it was shown that majority of 1,3-diketone exists as the enol form in a solid thin film. In addition, the impedance measurement revealed that the relative permittivity (3.66) of the synthesized polymer thin film is significantly larger than that of a similar compound (3.00) without a proton that can move. This result shows that the dielectric constant was improved by directional switching of the molecular dipoles caused by the fast intramolecular proton exchange. However, no change in electrical properties was observed due to deuteration of active protons. This may be because it is difficult to observe the deuterium effect at room temperature because the barrier of proton exchange is very small. In order to demonstrate these, it would be necessary to measure the dielectric constant at cryogenic temperatures, and we are planning to investigate in the future.