

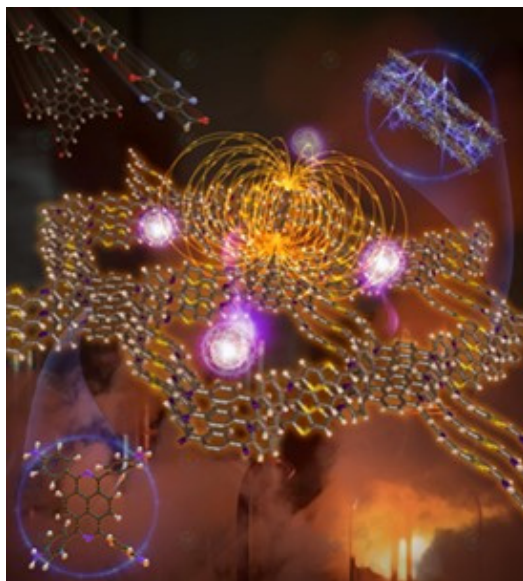
分子性物質中の電荷移動度の包括的なデータ解析から電子輸送における 分子積層の特異点を予測

— 19世紀末から指摘されてきたキラル分子性物質の集積における Wallach（バラッハ）
則を電子状態密度の観点から低次元系で破れる可能性を指摘—

概要

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 関 修平教授・Paitandi Rajendra 氏（日本学術振興会研究員）・
崔 旭鎮特定助教・Samrat Ghosh 氏（日本学術振興会研究員）・田中隆行准教授らのグループは、マイクロ波
伝導度測定法を用いた物質中の電子輸送特性を迅速にスクリーニングできる技術（TRMC 法, 注1）を用いて、
さまざまな分子性物質中での電荷移動度の計測を行ってきました。この結果をもとにした包括的な解析から、
1）分子積層構造における電荷輸送経路の特異点、2）キラル分子性物質集積において、約130年間追及さ
れてきた Wallach の法則（注2）を、電子状態密度の観点から低次元物質においてこれを破れる可能性、を指
摘することができました。Anti-Wallach 則ともいえるこの物質群の発見は、今後の分子性電子材料の開発に新
しい道を拓くものと期待されます。

本研究成果は、2024年8月21日に、国際学術誌「*Accounts of Chemical Research*」にオンライン掲載さ
れました。



研究のイメージ図 2次元分子上の電荷が、マイクロ波によって揺さぶられるイメージ。

1. 背景

分子性物質の構造において、キラリティ（Chirality）は生命現象をもつかさどる重要な特質の一つであり、高等学校の化学でも誰もが修得します。一方のキラリティを持つ物質のみが、生命システムにおいて重要な役割を果たすだけでなく、ほぼ完全につかさどるのはなぜか？という根源的な問いは、生命システムだけでなく、私たちの世界を決定づけている“対称性の破れ”として、広く自然科学全分野の研究者を魅了し続けています。このキラル分子性物質の重要な性質の一つとして、Wallach（バラッハ）則があります。これは、片方のキラリティだけを持つ分子と、両方が混ざった分子をそれぞれ集積すると、必ず両方が混ざった分子だけがより重たくなる（密度が大きくなる）というシンプルな法則で、1895年にほんの思い付きのように、“テルペン油の考察”と題する論文中で、O. Wallach により指摘されました。以後、さまざまなキラル分子性物質とそのラセミ体（両方のキラル物質の混合体）が単離・合成され、検証されてきましたが、今もって揺るぎない法則と考えられています。

分子性物質の固体構造や相がなぜ決定されるのかについては、熱力学ひいては統計力学の分野で非常によく洗練されたさまざまな理論がすでに私たちの手にあります。中でも、最も根源的で洗練された理論の一つとして、揺動散逸定理～線形応答理論が挙げられますが、20世紀半ばに久保亮五らによってその基礎理論が形作られました。分子性物質の固体構造をこの理論で概観してみれば、正確ではありませんが、“ある分子の集まりに刺激を与えた場合、その変化の方向は必ず刺激に比例して誘導される”とみることもできるでしょう。

2. 研究手法・成果

本研究グループは、マイクロ波伝導度測定法（Time-Resolved Microwave Conductivity: TRMC 測定法）という、物質の電気伝導特性を非接触・非破壊で計測する手法を用いて、さまざまな分子の凝集体中での電気伝導と、それをつかさどる電荷移動度を計測する研究を進めてきました。実験的に得られたこれらのデータを、包括的に解析することによって、分子積層構造における特異点を見極めることに成功しています。

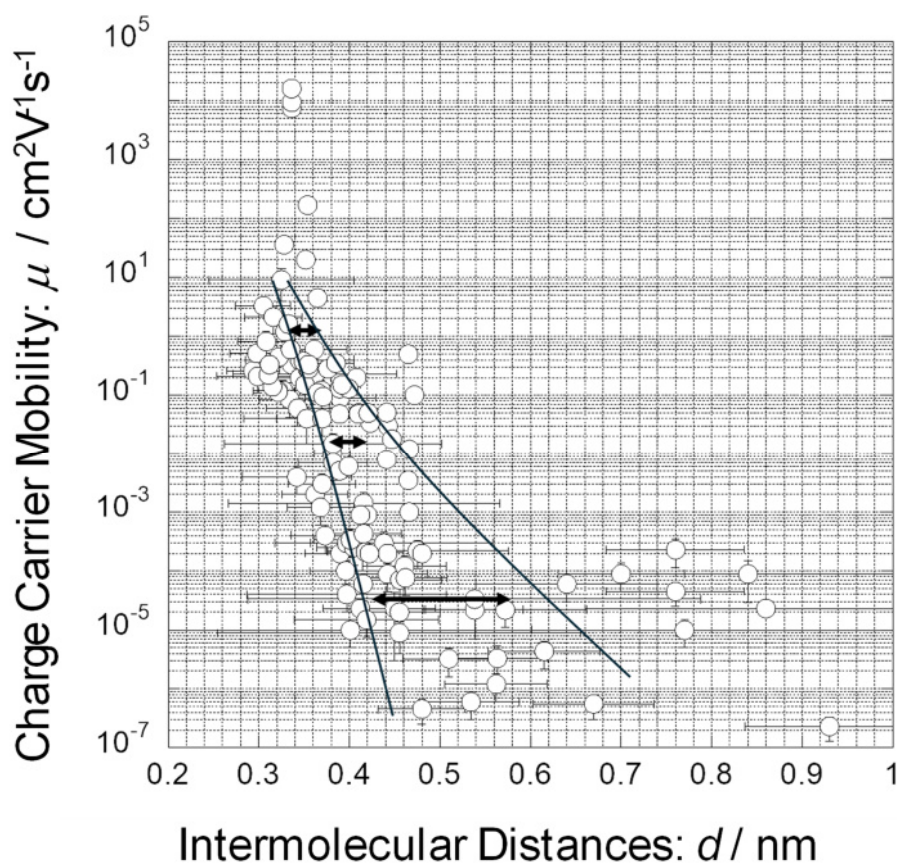


図1 積層構造における分子間距離と電荷移動度の相関

図1はこの相関を示したのですが、分子間距離と電荷移動度に明瞭な相関がみられることが見て取れます。また、多くの分子性物質は、その分子と分子の間に働く“力”によって、その凝集構造を保っていますが、それらの“力”の場合には、いくつかの階層構造があります。高校物理・化学で学ぶ van del Waals (ファンデルワールス) 力から共有結合力に至るまで、桁が異なる“力”の場合によって支配されています。きわめて強い共有結合力で原子同士が結びつけられた Si (シリコン) が私たちの身の回りでは最も重要な電子材料ですが、これが安定に存在・電子素子として働く理由の一つはその結合の強さにあります。一方で分子性物質は、これよりも弱い力で結び付けられていて、この構造は私たちが生きている環境にある熱によって揺動を受けます。構造の異なるさまざまな分子を徹底的に調査した図1のデータにおける横の広がり、このゆらぎの大きさを反映していると見做せるでしょう。その大きさは、分子同士の距離を短縮していくと徐々に小さくなり、およそその距離が 0.3 nm まで短くなった際に一点に収斂していきます。分子性物質が熱揺らぎに打撃つための特異点がここに存在すると考えられます。

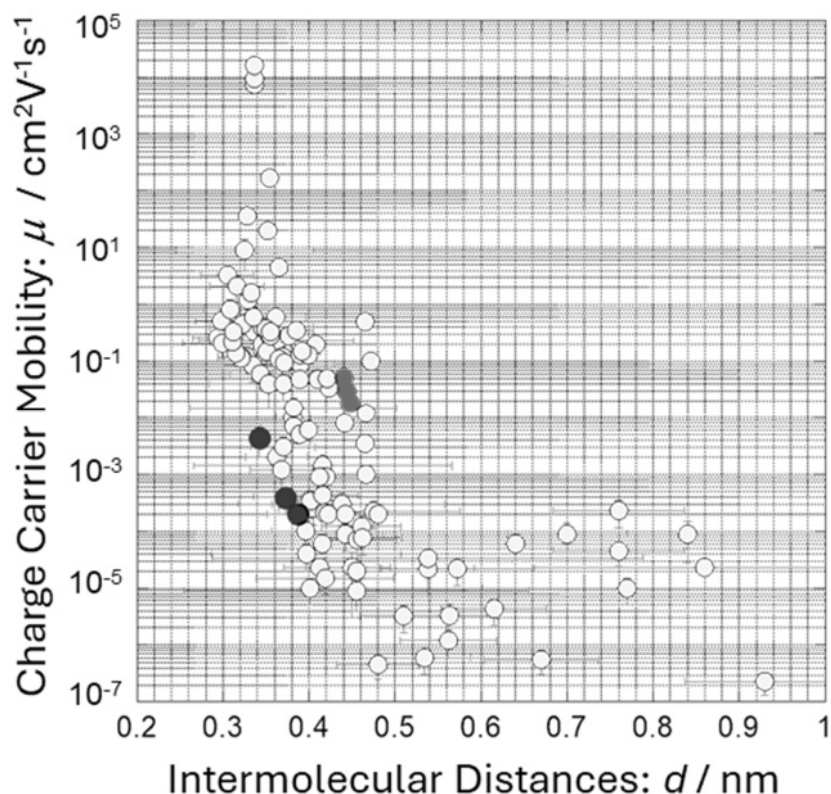


図2 積層構造における分子間距離と電荷移動度の相関における異常物質群 黒・灰色はそれぞれキラル分子集積体において観測された結果（黒：キラル分子3次元集積構造，灰色：キラル分子二次元集積および2次元分子系）を示す。

一方で、このデータの集積を具に眺めてみると、分子間の距離と電荷移動度の相関からのズレを示す一連の分子性物質があることに気づきます。これらはいずれも空間反転対称性が破れたキラルな分子集積及びキラル低次元物質群で、相関線の中央付近に分布が無いことも特徴です。一方の群（黒色）は分子間空隙が小さいながらも電荷輸送特性が悪い物質群を示しており、一方の群（灰色）は空隙が広がりつつも高い電荷輸送特性を示しています。前者は共役電子系を有しながらもキラリティを有している分子の集積構造で観測された結果であり、後者はキラル分子が2次元集積した系およびキラル2次元共役高分子において観測された結果でした。電荷輸送特性をつかさどる電荷移動度は、同様なエネルギーを有する電子が物質中にどれだけ偏在しているか（電子状態密度）に依存しますが、キラル電子共役分子を低次元集積した系においては、物質の密度は確かにWallach 則によって低下するけれど、電子状態密度は逆に十分に高められる可能性がある、というWallach 則に反するいわばAnti-Wallach 則を示す物質群が確かに存在していると考えられます。

3. 波及効果、今後の予定

いわゆる低次元物質・電子系は近年さまざまな分野で利用が模索されています。例えばグラフェンは、理想的な2次元電子系の一つですが、これが結晶シリコンよりも高い電荷移動度を示し、かつ電子バンド構造を規定した場合でも高い電子状態密度を持ち得るというのはよく知られています。シリコンよりも破格に短い結合距離を持つ炭素をもとにした物質ですからいわば予測通りとも言えますが、分子性物質では、その分子の形を決定づける分子の終端構造が電子材料としてのそのポテンシャルに大きな影響を与えてしまいます。さらに

“キラル”という分子の対称性が、分子の集積構造に及ぼす影響は、電子材料としてはかなり決定的ともいえるでしょう。これを打ち破る可能性を見たことは、新しい物質の設計指針としても面白いですが、これまで電子材料として考えてもみなかった分子性物質を再び見直す契機にもなるかもしれません。

どれだけ強い力で分子同士を縛ってやれば、電子の動く道筋が熱によるふらつきに影響を受けにくくなるのか、が定量的に指摘できたことは、分子同士の相互作用をどのように配置すればよいか、に明確な答えを与えてくれるでしょう。反転対称性の破れた分子性物質を用いて熱揺らぎに逆らえる低次元電子系の構築、という生命系における分子の働きとは真逆な設計に挑んでいきたいと思っています。

TRMC 法をと呼ばれる電荷輸送の迅速診断法を用いて、均質かつ本質的なデータの蓄積が可能になったことで、本研究は初めて可能になりました。データが導く研究と書きたいところですが、それに基づく推論は本研究ではすべて人間の介在によるものです。データを取得してそれをもとに考える、というのは自然科学において研究する愉しみの根源を支えるものです。社会を豊かにするためにそれを機械にゆだねて高速化する、という流れはもはや避けられそうにありませんが、科学者が将来にわたって残せるものは、人間が、我々自身が“愉しめる”ものしかないのではないか、とも思っています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 22H00314
- ・ 科学技術振興機構 戦略的創造研究事業「Giant CISS 物質:界面陽電子・電子の全運動量制御」JPMJCR23O3
- ・ 文部科学省 学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」 21H05480
- ・ EU Horizon 2020 “UHMob” program
- ・ University of Strasbourg Institute for Advanced Science (USIAS) program

<用語解説>

注 1. TRMC：時間分解マイクロ波伝導度測定法 電磁波と電子の相互作用を用いてその運動特性を評価する技術

注 2. Wallach 則：この最初の O. Wallach による論文は、Wallach, O. Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, 286, 90-118 の後半に簡単に触れられている。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Electron Transport over 2D Molecular Materials and Assemblies（2次元分子および分子集積体における電子輸送）

著 者：Shu Seki, Rajendra Prasad Paitandi, Wookjin Choi, Samrat Ghosh, and Takayuki Tanaka

掲 載 誌：Accounts of Chemical Research DOI: 10.1021/acs.accounts.4c00376

< 参考図表 >

次の本研究のイメージ図が、*Accounts of Chemical Research* 誌 57 巻 17 号の表紙画像として掲載されました。

