

## 導電性高分子の中をらせん状に電気が流れる構造 ～らせん状の電荷担体<sup>1)</sup>「カイラリオン」を確認～

### 研究成果のポイント

1. らせん状導電性高分子を合成し、円偏光二色性光吸収性<sup>2)</sup>を測定しました。
2. この高分子の電気伝導を担う電荷担体が光学活性を有し、らせん状であることを確認しました。

国立大学法人筑波大学数理物質系後藤博正准教授は、らせん構造の導電性高分子において、電気伝導を担う単位構造である「バイポーロン」がらせん状に生成していることを確認し、これらを総称して「カイラリオン」と名付けました。

本研究により、らせん状導電性高分子ポリエチレンジオキシチオフエンが、赤外線を吸収するだけでなく、右あるいは左に円偏光した(回転した)光を吸収する性質を有することがわかりました。今後、光通信分野への応用が期待されます。

本研究の成果は、2016年5月22日付「Journal of Macromolecular Science: Part B」でオンライン公開されました。

\* 本研究は日本学術振興会科研費補助金C「液晶・光・相転移を用いた電解重合による機能性高分子の開発」(研究期間2013-04-01～2016-03-31)によって実施されました。

### 研究の背景

物質の構造において、右手と左手の関係のような対称性があるものを「カイラル(chiral =手)」と呼びます。カイラルな物質の構成が、分子レベルで右手型あるいは左手型構造に偏っている場合、光を特定方向に回転させる光学回転現象が生じます(光学活性)。このような光学活性は、らせん状の形態をもつ合成高分子の一部にも見られます。

また、シリコンやゲルマニウムなどの無機半導体では、不純物添加を行うことにより「ホール」が発生し、これが電荷の移動を担います。導電性高分子におけるポーロンやバイポーロンは、ホールと同様に電気伝導の役割を果たす単位構造(電荷担体)で、通常は直線状です。

らせん高分子<sup>3)</sup>の合成や光学活性についてはこれまでに活発に研究がなされてきました。また導電性高分子の(カイラルでない)ポーロンやバイポーロンなどの電荷担体についても、よく調べられてきましたが、らせん状導電性高分子についてはほとんど議論されてきませんでした。

### 研究内容と成果

光学活性でらせん構造をもつコレステリック液晶を電解液に用いて、導電性高分子を電気化学的に合成する電解不斉重合法により、光学活性(カイラル)で、かつ、らせん構造をもつ導電性高分子ポリエチレンジオキシチオフエン(PEDOT)(図1)を合成しました。この高分子の円偏光二色性光吸収性を近赤外-短波長赤外領域で測定しました(NIR-SWIR-CD)。その結果、この帯域に光吸収性をもつ、電気伝導を担うプラスの電荷が2つペアになったバイポーロンが光学活性で、らせん状の高分子鎖に沿って存在していることがわかりました。

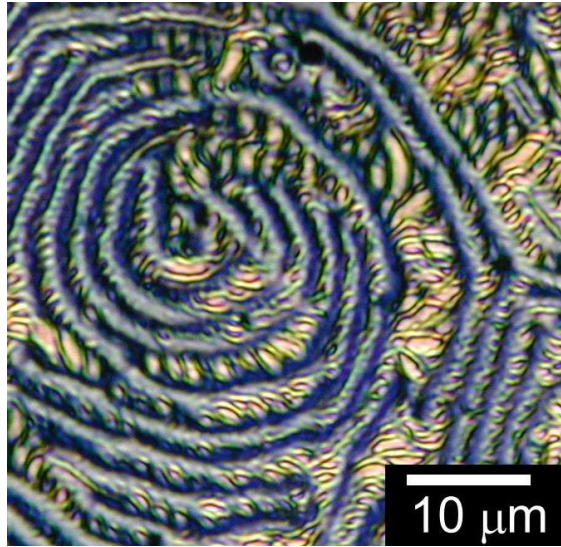
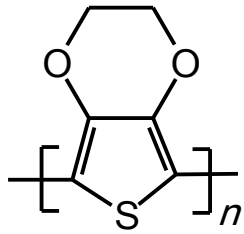


図1. ポリエチレンジオキシチオフエン(PEDOT)の分子構造(左)と顕微鏡写真像

今回の実験結果は、らせん構造をもつ一次元的な導電性高分子 PEDOT の、電気伝導をつかさどるバイポーラロンが、高分子内部で非常に緩やかにねじれたカイラル構造をもって円偏光二色性光吸収性を示すことを示唆しています(図2)。このらせん状の電荷担体を「カイラリオン」と名付けました。

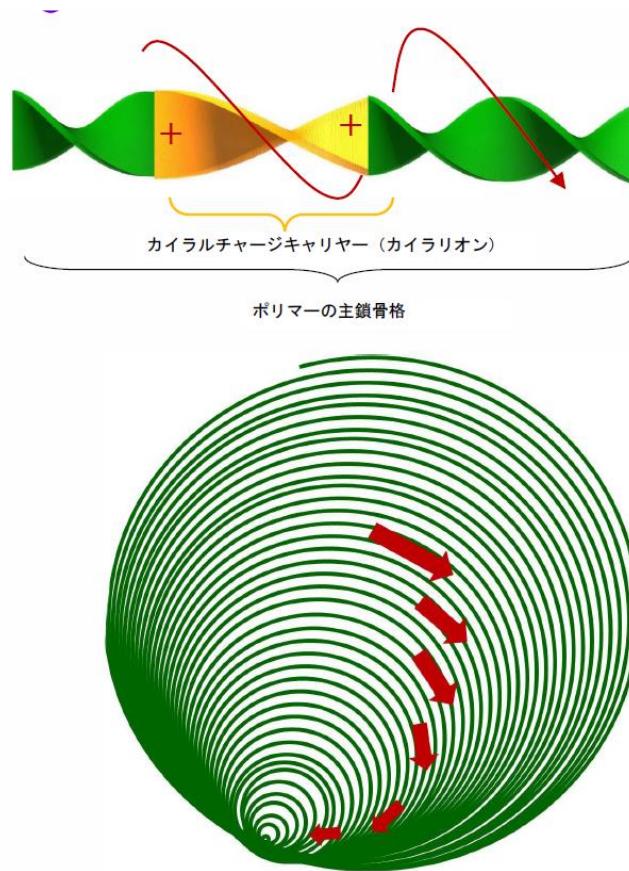


図2. (上): カイラリオンの模式図. 黄色の部分が電荷をもったカイラリオンで、このユニットが電気伝導を担い、高分子鎖の中を移動することにより導電性を示す. (下): 上図のリボン状の高分子主鎖がらせん状に巻き、これに沿ってカイラリオンが流れる様子. らせん状の線は高分子の連続体を表す。

## 今後の展開

今後は、PEDOT のみでなく、他の系のカイラル導電性高分子の光学活性を調べ、同様にカイラリオンの存在を確認します。また、光ファイバー通信で最も光損失の少ない帯域にカイラリオンの光吸収帯が位置することから、本結果の光通信分野への応用を検討して行く予定です。さらに、カーボンナノチューブは一次元的物質<sup>4)</sup>[1]で、一次元伝導的なポーラロンを形成することが示唆されており[2]、カイラル導電性高分子における「カイラリオン」の存在は、ナノカーボンの電子伝導解明の一助となる可能性も秘めている他、生物の中には、偏光を利用して身を守るなどの機能をもつものがあり、このような生物の生態を解明する手がかりにもなり得ると考えられます。

## 用語解説

### 注1) 電荷担体

ドーパントを導電性高分子に添加することにより、電気伝導を担う単位が発生する。これがプラスの電荷をもつ場合「ホール」と言う。導電性高分子の場合、プラスの電荷と電子(ラジカル)が対になった構成単位であるポーラロンあるいはプラスの電荷のペアである「バイポーラロン」が電荷担体となる。通常は直線状である。

### 注2) 円偏光二色性光吸収性

右+左巻きの円偏光がカイラルな物質を通過するとき左円偏光と右円偏光の光吸収の差が生じる現象で、カイラルで光学活性な物質に特有の現象である。

### 注3) らせん高分子

線状の高分子が、らせんの形を形成した高分子。光学活性な触媒を用いて合成する方法や光学活性な化学置換基を導入する方法、あるいは光学活性な液晶の中で作成する方法がある。

### 注4) 一次元的物質

構造が線状である物質をいう。ナイロンなどの絶縁性プラスチックも分子レベルでは一次元性物質である。二次元性の物質にはグラファイトなどがあり、電子は平面二次元的に広がっている。金属は三次元的で自由電子は立体的な広がりをもつ。一方で導電性高分子の主鎖はナイロン同様、線状に一次元的に伸び、これに沿って一次元的に電子伝導が生じる。但し、主たる電気伝導は一次元的であるが、分子錯間の電子の移動も見られるので二次元的、三次元的な主鎖間相互作用も生ずる。

## 参考文献

- [1] H. Ishii, H. Kataura, H. Shiozawa, H. Otsubo, Y. Takayama, T. Miyahara, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Yoshioka, M. Nakatake, T. Narimura, M. Higashiguchi, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi, Direct observation of Tomonaga-Luttinger-liquid state in carbon nanotubes at low temperatures, *Nature* 426, 540-544 (2003).
- [2] M. Verissimo-Alves, R. B. Capaz, Belita Koiller, Emilio Artacho, H. Chacham., Radial polarons in carbon nanotubes, *Proceedings of the 25th international conference on the physics of semiconductors*, 1679-1680 (2001).

## 掲載論文

- 【題名】 Circular Dichroism of Bipolarons in a Chiroptically Active Conjugated Polymer  
(カイラルー光学活性共役系高分子におけるバイポーラロンの円偏光二色性)
- 【著者名】 H. Goto
- 【掲載誌】 *Journal of Macromolecular Science: Part B*, 55, 471 (2016),

問合わせ先

後藤 博正(ごとう ひろまさ)  
筑波大学 数理物質系 准教授