

理学博士赤松秀雄君及び理学博士井口洋夫君の「有機化合物の

電気伝導性に関する研究」に対する授賞審査要旨

赤松秀雄及び井口洋夫の両君は昭和二十五年以来有機化合物の電気伝導度を測定してそこに半導体領域の伝導性を有するものが存在することを発見し、その原因を解明した。

従来一般に有機物質は電氣的に絶縁体であると信じられていたのであるが、本研究者等は有機化合物における電気伝導の可能性を示し、その機構の根底となる分子間相互作用に関して理解を深めるとともに有機物質の物性研究に新面を拓いたものである。更に有機錯化合物の電気伝導性についても研究した。

固体物質の電氣的性質として導体、半導体及び絶縁体に分けられるが、それはそのものの結晶構造に対応し原子の結合形式に基づく電子的構造によつて説明することができる。従来有機化合物は一般に分子性結晶をつくるものであつて分子間には電子の交換を伴う相互作用はなく従つて電気絶縁体であると考へられていた。然るに本研究者等が有機化合物の電気伝導性を見たことは、その分子間に電子の交換移動が起ることを意味するので、それは従来看過されてきた物質観の基本的事項に関する重要な発見と云わなければならない。

半導体は熱及びエネルギーを吸収して伝導性電子を生ずることを特徴とするが、近年その理論及び応用の進歩に伴い多数の物質について半導体的性質の研究が行なわれている。然しそれらは従来無機物質（共有結合結晶またはイオン結合結晶）に関するものであつて、有機物質（分子性結晶）に関する知見は殆んど無かつた。赤松君は夙に炭素

類、例えば煤、木炭、黒鉛等の構造を研究していたが、それらに近い化学構造をもつと考えられる物質として縮合多環芳香族化合物について研究をはじめた。その結果、合成染料の一種であるピオラントロン $C_{21}H_{16}O_2$ 及びその異性体のイソピオラントロンの電気伝導率がそれぞれ $5 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、 $2 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ なることを知り、また伝導度の温度変化からその活性化エネルギーがそれぞれ 0.39 eV、0.38 eV となり、それらが半導体の領域にあることに注意を払った。また右の活性化エネルギーを満足するようなエネルギーの吸収により光伝導を示すことを見出し、一九五四年にこれら化合物を有機半導体と呼ぶことを提案した。これが今日の有機半導体研究の発端である。

前記化合物の分子は九個のベンゼン核が縮合した平面状の構造をもつもので、その特徴は多数の π 電子結合（共役二重結合）を含むことである。磁氣的性質から知られている如く π 電子は分子内にて可動性の電子であるが結晶にては各分子間で分子軌道がある程度の重なりをもち、熱又は光により励起された π 電子は分子間にも移動し得るために電気伝導が生ずるものと考えられた。この推定を化学的に立証するために π 電子系分子と見做される多数の縮合多環芳香族化合物についてその磁氣的性質及び電気伝導性と分子構造との関係を系統的に調べた。その結果ベンゼン核の縮合数が増加するほど電気伝導の活性化エネルギーは低下し、伝導度は増大することが明らかにされた。今日では有機物質に見られる電子伝導は π 電子の運動によるものと信じられているが本研究はその基礎を与えたものである。斯様にして電気伝導性をもつために必要な分子構造の特徴が明らかにされるに至り実際に伝導度の高い化合物を漸次発見した。それらは電気抵抗率の値が $10^{10} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ にわたるものであり、単純な有機化合物にても半導体領域の電子伝導が可能であることが実証せられた。

更に本研究者等はこれら化合物の光伝導特性並びに光起電力効果の観測をなし、照射光の波長との関係を求め、それにより化合物分子の励起に基づくことを認めた。また化合物の単結晶による実験では電気伝導度の異方性が見られ、 π 軌道の重なり大きい方向で最も高い伝導度が観測された。また圧力を加えるときは伝導度が増すことを見た。これらはいずれも分子性結晶における伝導機構を理解する基礎となるものである。

なおその他本研究者等の重要な業績として、二種の分子間で錯体が形成される場合に著しく高い電気伝導性が附与される事実を発見したことである。例えば縮合多環芳香族炭化水素とハロゲンとの分子間錯体では電気抵抗率が $10^2\Omega\text{cm}$ 以下 $10^0\Omega\text{cm}$ であつて、有機物質としては従来予想しなかつた程高い伝導性が見出された。これは炭化水素の分子が電子供与体で、ハロゲン分子が電子受容体と見做され、それらの間に電荷移動が行なわれるために電気伝導性を示すのである。このことの証として錯体の吸収スペクトル、光伝導、磁氣的性質が測定せられた。今日有機物質により高い電気伝導性を得る最も有望な手段は電荷移動型錯体の応用であると信じられているがそれは本研究者らの発見に基づいている。

従来有機化合物は専ら絶縁体であるとの観点から主としてその誘電的性質が研究の対象とされていたが、本研究者らの業績により半導体としての電気伝導の可能性と、その基本的条件が明らかにされるに及びて内外各分野の学者の注意を喚起し、近年に至りてこの種の研究は急激に増加するに至つた。即ち物理学的には従来全く看過されていた有機化合物結晶に関する物性研究が新たに注目され、また化学的には電気伝導性の高い有機物質の合成開発研究を促した。今日では少なくとも電気伝導度に関しては有機物質と無機物質との差はないものと信じられるに至つた。

このことはまた他方、生物体の物理化学的現象の理解にも関係あり。例えば植物体にて光エネルギーが化学エネルギーに転換する機構に関し葉緑体の演ずる役割を電荷移動型錯体の光伝導に基づくものとする説を出す学者もある。要するに本研究者の有機化合物における電気伝導性の研究は有機物質に対する従来の物質観に大いなる変化を与えたものと言ふことができるであらう。

主要な著書及び論文目録

- 1) H. Akamatu and H. Inokuchi: On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso-Violanthrone and Pyranthrone. J. Chem. Phys., **18**, 810 (1950).
- 2) H. Inokuchi: The Electrical Conductivity of the Condensed Polynuclear Aromatic Compounds. Bull. Chem. Soc. Japan, **24**, 2222 (1951).
- 3) H. Akamatu, H. Inokuchi, and T. Handa: Electrical Conductivity and Magnetic Susceptibility of Ovalene. Nature, **168**, 520 (1951).
- 4) H. Inokuchi: The Electrical Conductivity of the Condensed Polynuclear Aza-aromatic Compounds. Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 28 (1952).
- 5) H. Akamatu and H. Inokuchi: Photoconductivity of Violanthrone. J. Chem. Phys., **20**, 1481 (1952).
- 6) H. Akamatu and Y. Matsunaga: The Diamagnetic Susceptibilities and Anisotropies of the Polynuclear Aromatic Compounds. Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 364 (1953).
- 7) H. Inokuchi: Photoconductivity of the Condensed Polynuclear Aromatic Compounds. Bull. Chem.

- Soc. Japan, **27**, 22 (1954).
- 8) H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga : Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex. *Nature*, **173**, 168 (1954).
 - 9) H. Inokuchi : The Effect of Pressure on the Semi-conductivity of Isoviolanthrone. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 570 (1955).
 - 10) H. Inokuchi : Semi- and Photo-conductivity of Molecular Single Crystals. Anthracene and Pyrene. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 131 (1956).
 - 11) H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga : Organic Semiconductors with High Conductivity. I. Complexes between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Halogens. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 213 (1956).
 - 12) H. Akamatu and Y. Matsunaga : Magnetic Susceptibilities of Coronene, Pentacene and Related Compounds. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 800 (1956).
 - 13) H. Akamatu, Y. Matsunaga, and H. Kuroda : Organic Semiconductors with High Conductivity. II. Structural Aspect of Violanthrone-Iodine Complex. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 618 (1957).
 - 14) H. Akamatu and H. Inokuchi : Semiconductive Properties of Polycyclic Aromatic Compounds. Proceedings of 3rd Conference on Carbon (Pergamon Press), 51 (1959).
 - 15) H. Inokuchi, K. Ikeda, and H. Akamatu : The Electron Spin Resonance Absorption of Molecular Addition Compounds. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1622 (1960).

- 16) H. Inokuchi and M. Kinoshita : The Oxygen Effect on Electronic Properties of α , α' -Diphenyl- β -picrylhydrazyl. Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1627 (1960).
- 17) H. Inokuchi, H. Kuroda, and H. Akamatu : On the Electrical Conductivity of the Organic Thin Films, Perylene, Coronene and Violanthrene. Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 749 (1961).
- 18) T. Uchida and H. Akamatu : Organic Semiconductors with High Conductivity. III. Perylene-Iodine Complex. Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1015 (1961).
- 19) H. Inokuchi, Y. Maruyama, and H. Akamatu : The Photovoltaic Behavior in Organic Compounds. Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1093 (1961).
- 20) M. Samo and H. Akamatu : Semiconductivity and Absorption Spectrum of Perylene Single Crystal. Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1569 (1961).
- 21) H. Inokuchi, Y. Maruyama, and H. Akamatu : The Photovoltaic Behaviors of Aromatic Hydrocarbons. Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. John-Wiley, New York, p. 61 (1961).
- 22) H. Akamatu and H. Inokuchi : The Chemical Aspects of Semiconductive Compounds. Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solid. John-Wiley, New York, p. 277 (1961).
- 23) M. Samo and H. Akamatu : Spectral Response of Photoconductivity in Polycyclic Aromatic Compounds. Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 587 (1962).
- 24) T. Uchida and H. Akamatu : Electrical Conduction in the Violanthrene-Iodine System. Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 981 (1962).

- 25) M. Kinoshita and H. Akamatu : The Electron Spin Resonance Absorption of the Complexes of Aromatic Sulfur Compounds with Lewis Acids. Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1040 (1962).
- 26) H. Inokuchi, Y. Harada, and Y. Maruyama : Electric Properties of the Single-crystal and Thin Film of α , α' -Diphenyl- β -picrylhydrazyl. Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1559 (1962).
- 27) H. Kuroda, K. Yoshihara, and H. Akamatu : Semiconductivities and Charge Transfer Spectra of Solid Molecular Complexes of 1, 3, 5-Trinitrobenzene. Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1604 (1962).
- 28) H. Inokuchi and K. Ohki : Charge Carriers in Pyrene Crystals. Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 105 (1963).
- 29) M. Sano and H. Akamatu : Photoconductivity in an Organic Liquid Solution. Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 480 (1963).
- 30) Y. Maruyama, H. Inokuchi, and Y. Harada : Electronic Properties of Quaterylene, C₄₀H₂₀. Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1193 (1963).
- 31) H. Kuroda, K. Yoshihara, and H. Akamatu : The Spectral Dependence of the Photoconduction and the Mobility of the Charge Carrier in a Single Crystal of the Pyrene-Tetraacetylene Complex. Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1365 (1963).
- 32) H. Inokuchi and Y. Harada : Photoelectric Emission of the Complexes between Caesium and Polycyclic Aromatic Compounds. Nature, **198**, 477 (1963).
- 33) K. Ohki, H. Inokuchi, and Y. Maruyama : Charge Mobility in Pyrene Crystals. Bull. Chem. Soc.

- Japan, **36**, 1512 (1963).
- 34) M. Sano and H. Akamatu : Semiconductivity and Color of Pyranthrene. Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1695 (1963).
- 35) H. Akamatu and H. Kuroda : Photoconduction in Charge-Transfer Complexes. J. Chem. Phys., **39**, 3364 (1963).
- 36) Y. Iida, M. Kinoshita, M. Sano, and H. Akamatu : Anomalies in the Temperature Dependences of the ESR Absorption and Electrical Conductivity of an Anion Radical Salt. $[(C_6H_5)_3PCH_3]^+(TCNQ)^-$. Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 428 (1964).
- 37) H. Inokuchi, Y. Harada, and T. Kondow : Measurement of the Intensity of Vacuum-Ultraviolet Light. The Application of Aromatic Hydrocarbons. J. Opt. Soc. America, **54**, 842 (1964).
- 38) H. Akamatu, T. Maekawa, Y. Iida, and M. Kinoshita : The Paramagnetism of Violanthrone-B. Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 849 (1964).
- 39) H. Inokuchi, I. Shirotsani, and S. Minomura : Electrical Conductivity of α , α' -Diphenyl- β -picrylhydrazyl under High Pressure. Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1234 (1964).