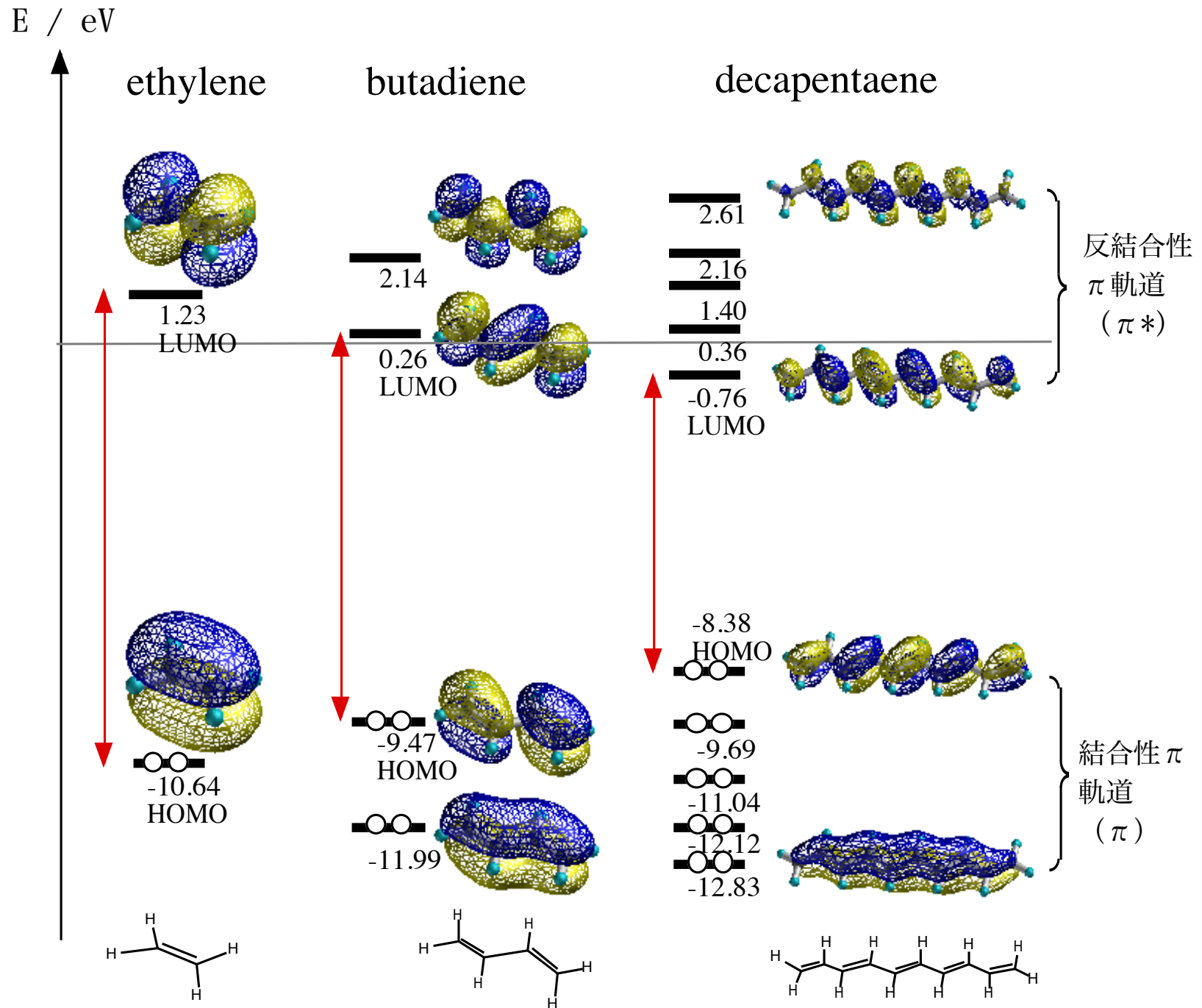
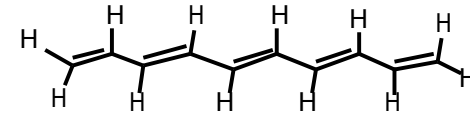
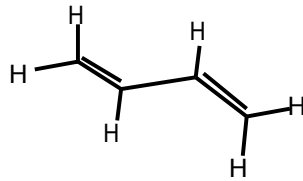
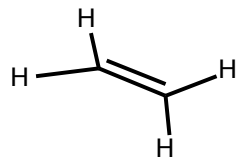


Polyene

直鎖ポリエンの π と π^* 軌道
(σ 、 σ^* は書いていない)

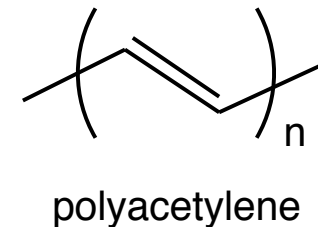
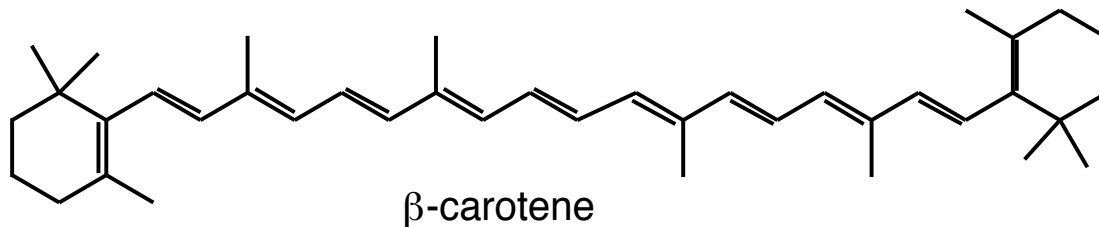


Polyene



ポリエン分子軌道の様子は、井戸型ポテンシャル場における定常波解で近似でき、**HOMO-LUMO ギャップ**に相当する紫外可視吸収スペクトルは計算値と良く合う。系が長いと吸収極大は長波長シフト (red shift) する (ニンジン色素のβ-カロテンが好例)。

芳香族化合物もπ共役系の一種である。ベンゼンの場合π電子は完全に非局在化し、全ての結合は「1.5重」結合である。ところが、上のような直鎖ポリエンは、仮に無限に連なったとしても単結合と二重結合が交互に現れ (結合交替という)、HOMO-LUMO ギャップも残る。したがって、(未ドーピング) ポリアセチレンは絶縁体である。

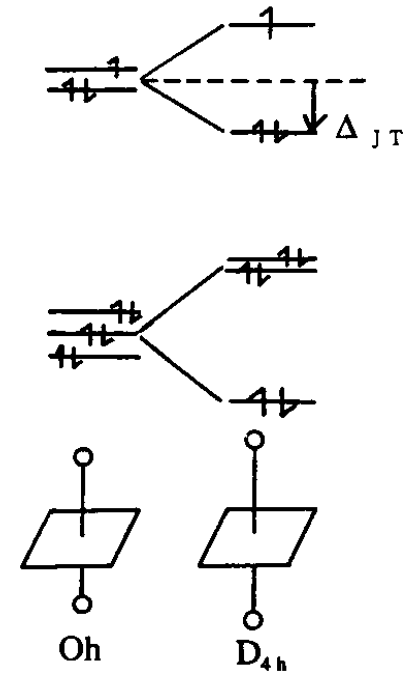


Polyene

ヤーン・テラー効果

d^9 系の Cu(II) 錯体では、八面体ではなく、八面体の上下の2つの配位子間距離がずっと伸びた正方晶系構造のものが多い。これはヤーン・テラー (Jahn-Teller) 効果といわれるもので、正八面体構造より安定な錯体となる。この理由は次の図に示すように O_h の場合と上下に伸びた6配位型錯体のd軌道のエネルギー分裂と d^9 電子が詰まって入ったときの安定化を比較すればよい。

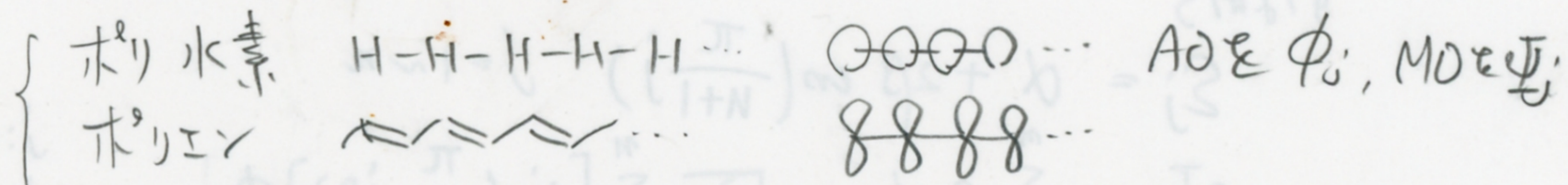
分子や結晶の対称性が低下すると → 縮重が解けて
→ エネルギー得をすることがある。



Polyeneにみられる結合交代は、
反芳香族分子の非芳香族変形とよく似ており、
Jahn-Teller 効果ともよく似ている。
TTF-TCNQに見られるパイエルス不安定性とも関連する。
結合交代やパイエルス不安定性は低次元物質の特徴である。

Polyene

一次元分子の電子状態



取扱いは同じ。Hückel MO

「自分の係数に λ をかけて隣接原子の係数の和と等しい」
(← 米沢の永年方程式作製法)

導入された近似

- $\int \phi_i H \phi_i dv = \alpha$

- 共鳴積分 β は等しい $\int \phi_i H \phi_j dv = \beta$

隣り合わないときは $\beta = 0$.

- 重なり積分 $S = 0$.

この λ は $E = \alpha + \lambda \beta$ と書いたり、 λ の β の係数としたり。

Polyene

(1) 鎖状 H_{∞} (or $(CH)_n$)

$$\begin{cases} \lambda C_1 = C_2 \\ \lambda C_2 = C_1 + C_3 \\ \lambda C_3 = C_2 + C_4 \\ \vdots \\ \lambda C_m = C_{m-1} \end{cases}$$

$$C_p = C \sin p\theta \quad \text{と仮定}$$

$$\lambda = \frac{C_2}{C_1} = \frac{C \sin 2\theta}{C \sin \theta} = 2 \cos \theta$$

$$\lambda = \frac{C_3 + C_1}{C_2} = \dots = \frac{C_{m-1}}{C_m} = \frac{C \sin (m-1)\theta}{C \sin m\theta}$$

$$\therefore \sin (m-1)\theta = 2 \sin m\theta \cos \theta \quad (\text{両辺} \times \lambda)$$

$$\sin (m-1)\theta = \sin (m+1)\theta + \sin (m-1)\theta$$

$$\therefore (m+1)\theta = \pi j \quad (j=1, 2, 3, \dots, m)$$

C の値の総和の1: 規格化条件

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^n C_p^2 &= C^2 \sum_{p=1}^m \sin^2 p\theta = C^2 \sum_{p=1}^m \sin^2 \left(\frac{\pi}{n+1} p_j \right) = C^2 \sum_{p=1}^m \frac{1 - \cos \left(\frac{2\pi}{n+1} p_j \right)}{2} \\ &= C^2 \frac{n+1}{2} = 1. \end{aligned}$$

$$\left[\sum_{p=1}^m \cos \frac{2\pi}{n+1} p_j = \left(\sum_{p=1}^{n+1} \cos \frac{2\pi}{n+1} p_j \right) - \cos(2\pi j) \right]$$

$$= -1$$

$$\therefore C = \sqrt{\frac{2}{n+1}}$$

Polyene

対称性

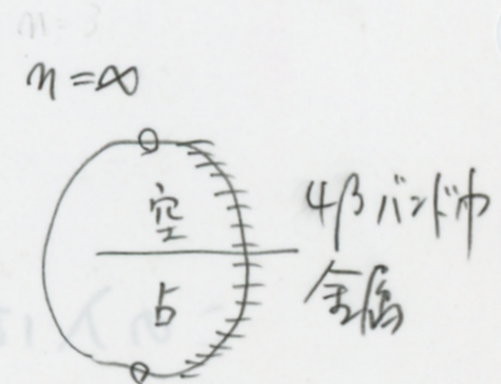
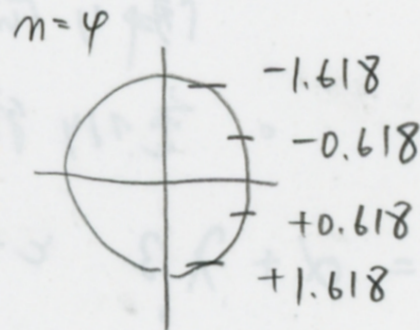
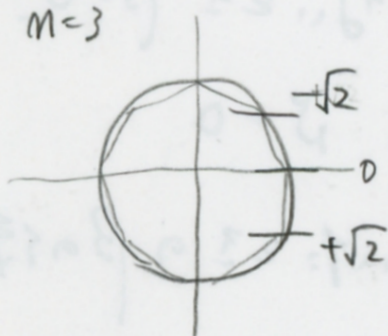
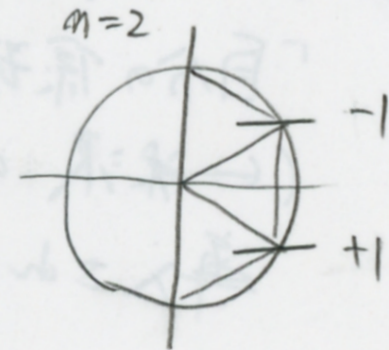
$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{n+1}j\right) \quad j=1 \sim n$$

$$\Psi_j = \sum_{p=1}^n C_p \phi_p = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{p=1}^n \left[\sin\left(\frac{\pi}{n+1}jp\right) \right] \phi_p$$

j: odd $\rightarrow S$
j: even $\rightarrow A$

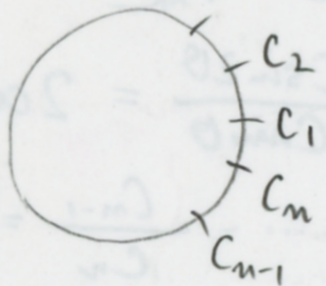
エネルギー-空位図を描いた。

- ① 2β の円をかく
- ② 下端を合点 $2(n+1)$ 角形を内接
- ③ 右半円 $|x| = \lambda$ の頂点 (上下端をのぞく)



Polyene

(2) 环状 H₂ (or (CH)_n)



$$\begin{cases} \lambda C_1 = C_2 + C_n \\ \lambda C_2 = C_1 + C_3 \\ \vdots \\ \lambda C_n = C_{n-1} + C_1 \end{cases}$$

$$C_p = C e^{ip\theta}$$

$$\lambda = \frac{C_2 + C_n}{C_1} = \frac{e^{i2\theta} + e^{in\theta}}{e^{i\theta}}$$

$$= e^{i\theta} + e^{i(n-1)\theta}$$

$$\lambda = \frac{C_1 + C_3}{C_2} = \frac{e^{i\theta} + e^{i3\theta}}{e^{i2\theta}}$$

$$= e^{-i\theta} + e^{i\theta}$$

$$\therefore e^{i(n-1)\theta} = e^{-i\theta}$$

$$e^{in\theta} = 1$$

$$\therefore n\theta = 2\pi j \quad (j = 0, 1, \dots, n-1)$$

规格化条件

$$\sum_{p=1}^n C_p^2 = \sum_{p=1}^n C_p^* C_p = C^2 \sum_{p=1}^n 1 = nC^2 = 1 \Rightarrow C = \sqrt{\frac{1}{n}}$$

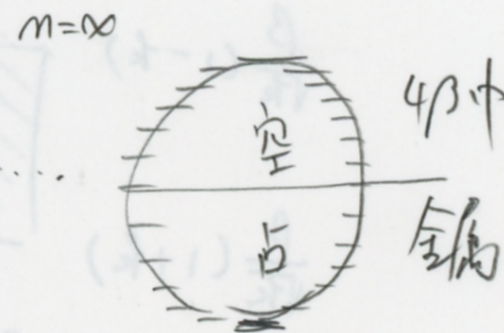
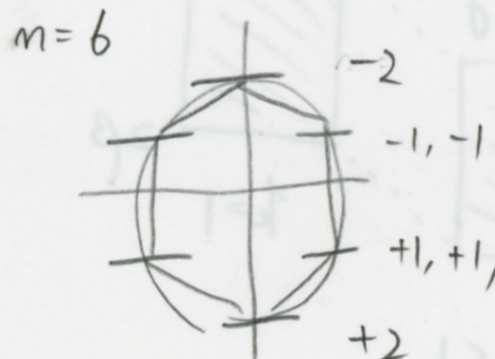
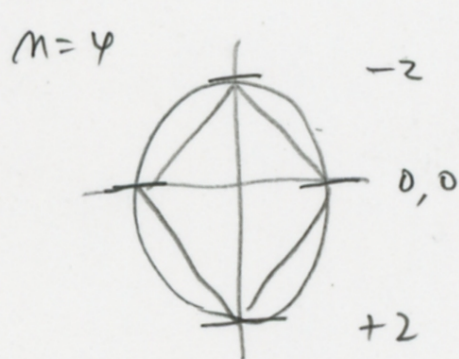
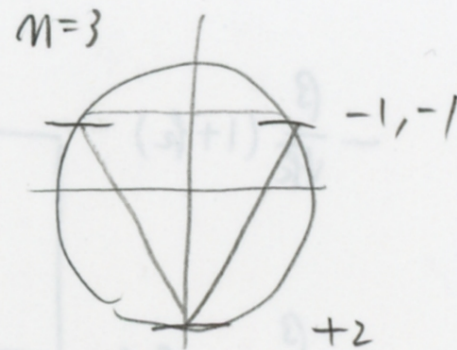
$$\therefore \epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi j}{n}\right)$$

$$\Psi_j = \sqrt{\frac{1}{n}} \sum_{p=1}^n \left[e^{i \frac{2\pi j}{n} p} \right] \phi_p \quad j = 0, 1, \dots, n-1$$

Polyene

エネルギー - を絵で示す

- ① 2β の 1/4 を補く
- ② 下端を含む m 角形を内接
- ③ 頂点 m 個を 2π 間隔で



lowest は 非縮重
 その他以外 $\begin{cases} m = \text{奇} \\ m = \text{偶} \end{cases}$

可なり = 縮重
 highest を除く 縮重 → Hückel rule

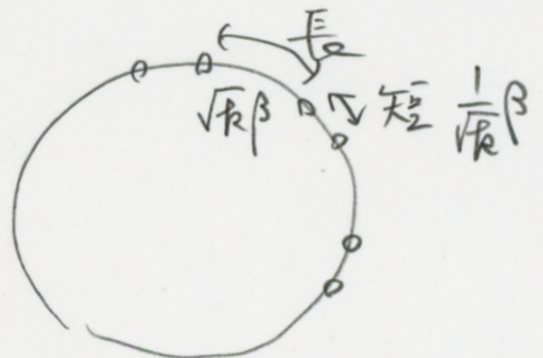
Polyene

総論
mtrkA

原子が等間隔に並んでおり、各原子に2個の電子がある。バンドは半分空た電子、1個なら半分空た電子 → 金属。

等間隔に並んでいないとき

藤永茂「分子軌道法」岩波1980.
p.334



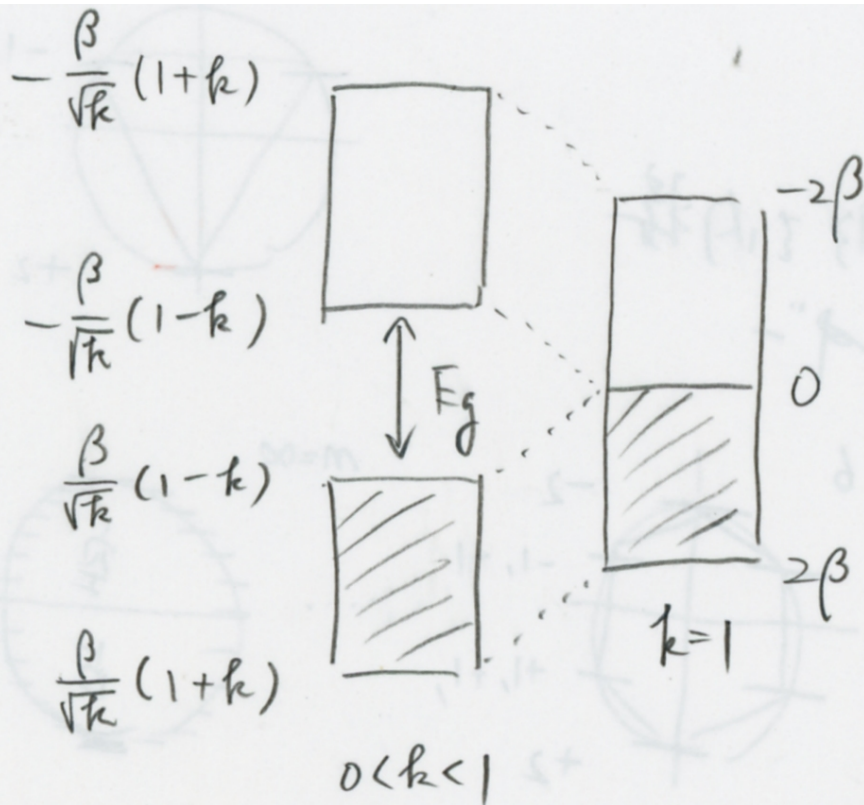
k: 交替パラター-

$$M \rightarrow \infty \quad \epsilon = \alpha \pm \frac{\beta}{\sqrt{k}} [1 + 2k \cos \theta + k^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$\theta = \frac{2\pi j}{n} \quad (j = 1, 2, \dots, n)$$

$$\Delta E_g = 2 \left(\frac{1-k}{\sqrt{k}} \right) \beta$$

Polyene



$$2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i (\text{交替あり}) < 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i (\text{交替なし}) \quad \therefore \text{スピニパゲイル}$$

○ 反芳香族 非芳香族 変形

ドーブの役割は何か。

学生実験

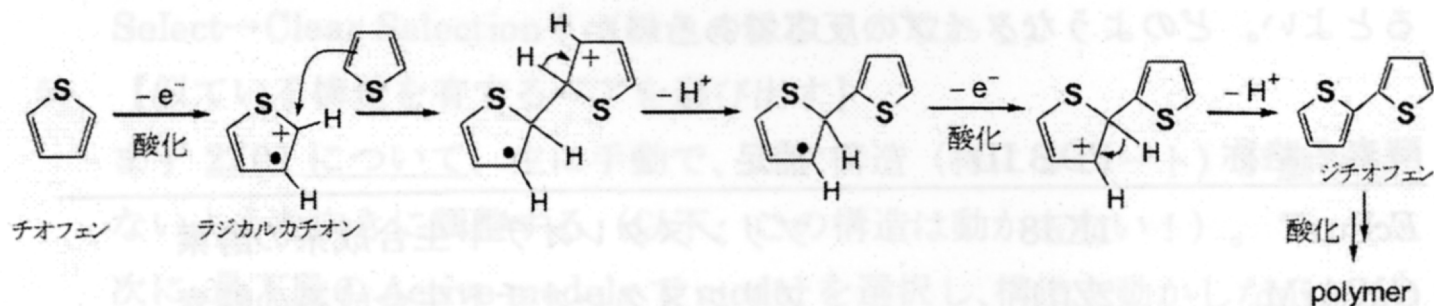
課題12

電導性ポリマー

目的 チオフェンとアニリンの電解重合を行い、高導電性ポリマーフィルムを合成する。このポリマーフィルムの高導電性の確認、および得られたポリマーの酸化還元による色の变化(エレクトロクロミズム)を観察すると共に、電導度の変化を調べる。また電解重合で得られたポリチオフェンフィルムを正極に用い、負極にリチウム金属を用いた二次電池を作成する。これらの実験を通して導電性有機ポリマーの合成法、電導機構、およびその応用について理解を深める。

(1) 電解重合による導電性ポリマーの合成

チオフェンやアニリンは酸化されやすい化合物である。このため、例えばチオフェンの溶液(支持電解質を含む)に正極と負極を挿入して電気分解すると、正極側でチオフェンが酸化され、ポリマーが作られる。負極では還元が起きうるが、チオフェンは還元されにくく、他の還元されやすい物質が反応する。チオフェンの酸化によるポリマー合成は以下のように進む。酸化されたチオフェン(ラジカルカチオン)に対して中性のチオフェン分子が「芳香族求電子置換反応」を起こし、さらに酸化を経てジチオフェンができる。この反応が次々と起こりポリマーが得られる。

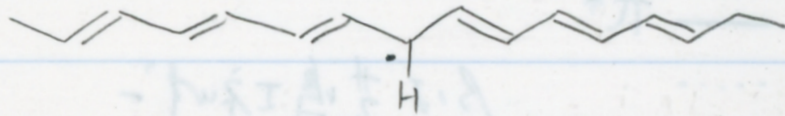


Polyene

Soliton

Valence Band の top に

共有結合に π 電子が n 個ある electron が n 個ある。 kink 欠陥



共有結合に安定な π 電子が n 個ある。

この π 電子は band gap の中央に位置する。

— CB

—

— Soliton band

VB

両側の結合長の異なる領域が

である。(ソリトン域: 共有結合の

炭素数にわたっている。うろろ動いている)

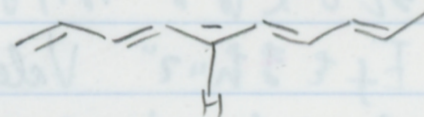
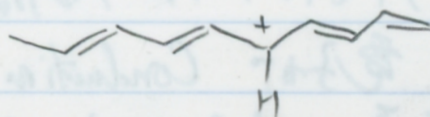
13~14

これは Gapless

しかし、金属的電導性を示すほどのソリトンバンドは成長しない(濃度不足)

プロトンが A と B の間を移動する

正ソリトンと負ソリトンが形成される



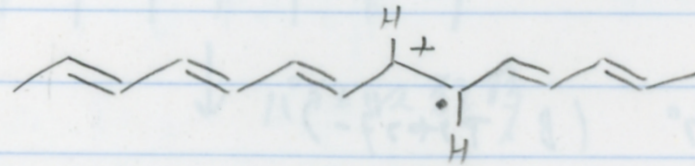
Polyene

polaron

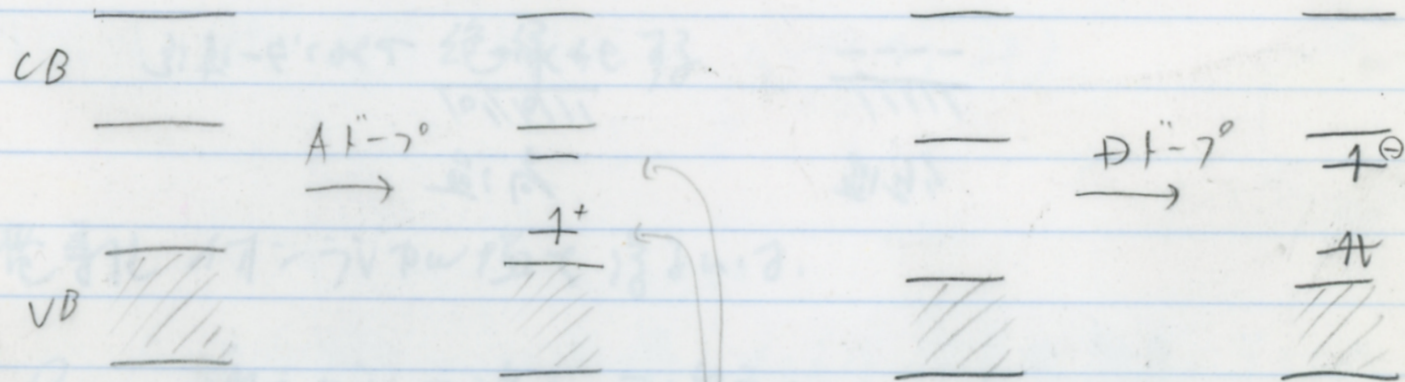
正常の共役鎖からπ電子を引く(加電子)のため
価電子帯にホールの発生, 隣接する不対電子と
(伝導帯に電子)

双電子が形成する。正ホ-ソロンと...

(図)



正ホ-ソロン



ホ-ソロンは...

(たか±とあると, ホ-ソロンは...を形成)

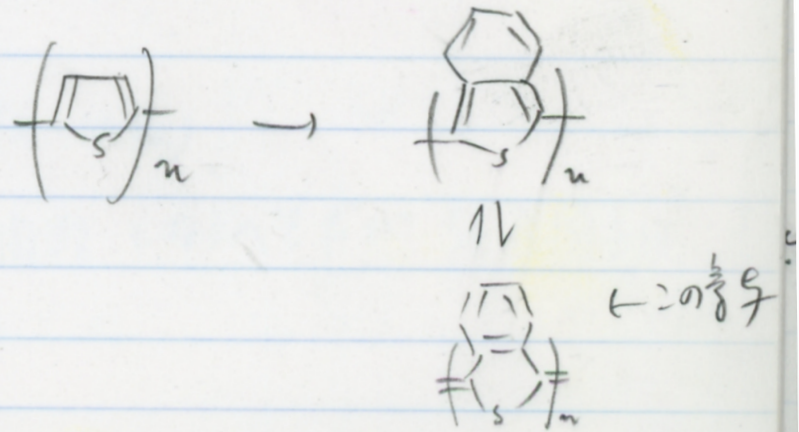
Polyene

電導性高分子を得たい?

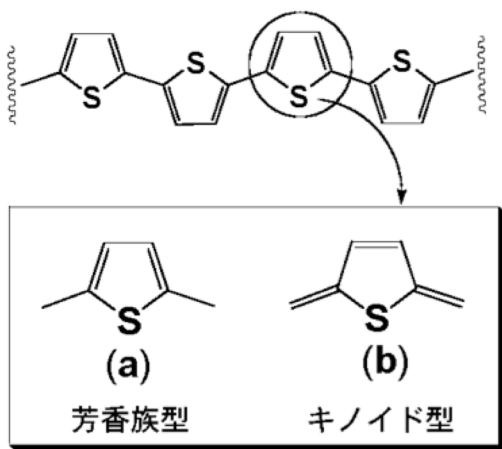
○ 狭い band gap.

設計指針

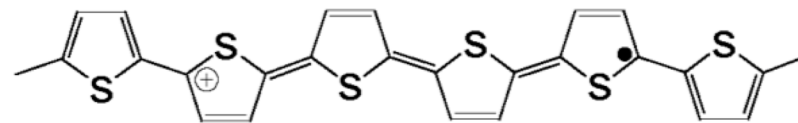
共役系の伸張



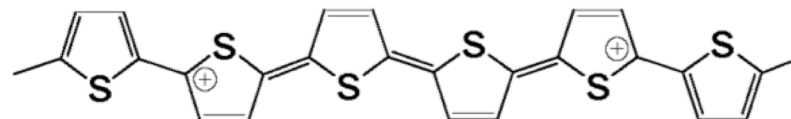
ポリチオフェンのようなポリマーは、ポリマー自身が π 共役系を成し、全共役ポリマーと呼ばれている。一般に低分子の中性有機物質では、原理に従って、エネルギーの低い分子軌道から順番に2個ずつ電子が占有される。電子占有された一番エネルギーの高い軌道はと呼ばれ、電子占有されていない一番エネルギーの低い分子軌道はと呼ばれる。このような低分子同士が無限に連なった中性の全共役ポリマーでは、低分子におけるがポリマーにおけるを成し、低分子におけるがポリマーにおけるを形成する。通常、全共役有機ポリマーはのトップとの底の間のエネルギー差 () が広く、は電子によって満たされ、一方、は空である。従って、になる。このポリマーを酸化すればから電子が奪われるため、にが生じ、また還元すればにが入り、共にポリマーの電導度が大幅に向上することが期待される。初期の導電性高分子の研究 (1970 年代後半) はこのような発想で行われたが、研究が進むにつれて無機半導体で見られる上記の考えは必ずしも有機ポリマーには当てはまらないことが明らかになった。

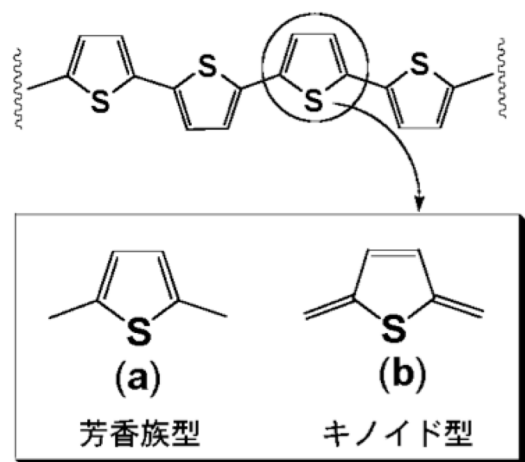


(c) 構造

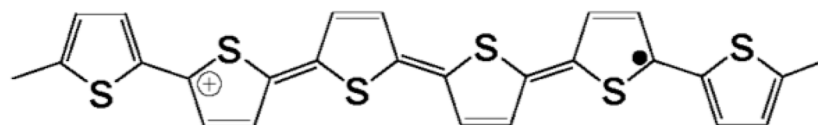


(d) 構造

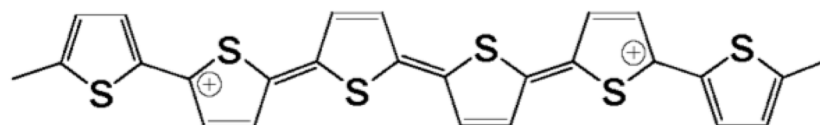




(c) 構造



(d) 構造



ポリチオフェンを例にとり、ポリマーの酸化によって電導性が発現するメカニズムを説明すると次のようになる。ポリチオフェンの構造は芳香族型(a)とキノイド型(b)が考えられ、前者の方がエネルギー的にである。ポリマーを酸化すると、芳香族型ポリチオフェン鎖の一部に結合状態の歪みが生じてキノイド構造ができる。そしてその部分から電子が一個奪われて (c)と呼ばれる状態ができる。結合の歪みを生じたキノイド構造部分では、ポリマーの酸化エネルギーが小さくて済むためにポリチオフェンの構造内でこのようなことが起こる。さらに酸化されると (d)と呼ばれる状態ができる。

酸化によるバンド構造の変化をエネルギー準位の変化で見よう。キノイド構造部分の [] のエネルギー準位はトップ付近に有り、酸化によって [] 準位として、バンドギャップ内に準位が生じる (図 1 (b))。またこのキノイド構造の LUMO として、 [] の底付近のレベルがギャップ内に降りたもう一つの [] 準位が生じる。この段階でポリマーは正の電荷をもつので、対アニオンがポリマー中に入る。これをドーピングという。ドーピングが進むと、ポリマー鎖の別の部分に [] 構造ができるよりも、 [] の電子がもう 1 つ奪われる方がエネルギー的に有利なため、酸化によって [] (図 1 (c)) が形成される。さらに酸化とドーピングが進むと、一本のポリマー鎖中で [] 構造が多数でき、それらが重なり合うようになる。最終的にこれらが [] になり (図 1 (d))、このバンドの中が半充填であるために金属的になるか、連続的に繋がって金属伝導性を示すバンド構造になる (図 1 (e))。

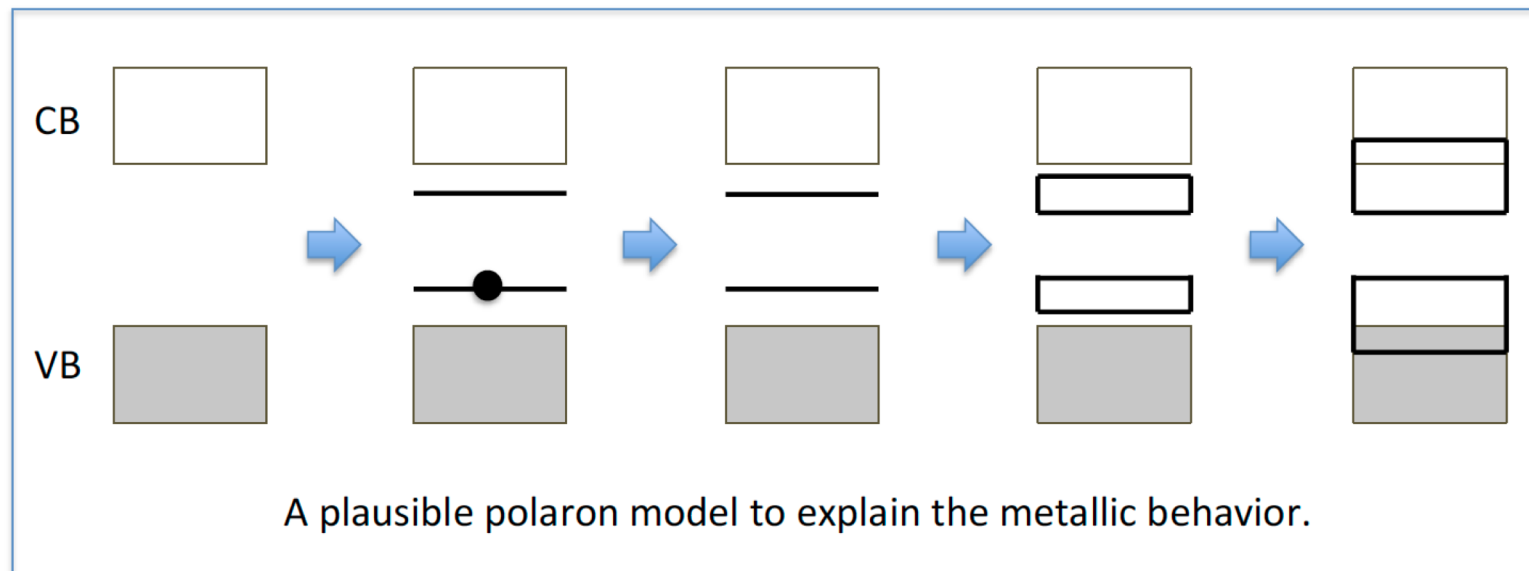


図1 アクセプタードーピングによるポリチオフェンのバンド構造の変化