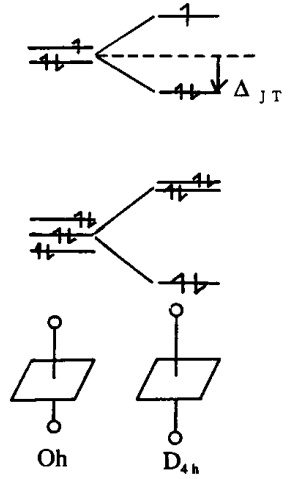




### ヤーン・テラー効果

d<sup>9</sup>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 Oh 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<sup>9</sup>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。

### ポリアセチレンの電導性

(応用物理学シリーズ「有機電子材料」オーム社)

トランス鎖 T<sub>1</sub> と T<sub>2</sub> が結合した部分は結合交替に欠陥が生じたことになり、不對電子を補償するために欠陥部 (キンク: kink) 周辺の π 電子がわずかに変位する。その結果、キンクを中心に左右に CH 単位で7個ずつの結合長の等しい領域が生ずる。このキンクをソリトン、結合長の等しい領域をソリトン域と称する。したがって、ソリトン域では ~~図3.6(a)~~ のギャップレスの状態となり、金属的伝導を示す。ソリトンは、**図3.7**に示すようにエネルギー的にはバンドギャップ中央に位置している。ソリトン近傍にアクセプタ A があると不對電子は A に移り、(CH)<sub>x</sub><sup>+</sup>-A<sup>-</sup> となって正ソリトンが形成される。逆にドナー D があると、(CH)<sub>x</sub><sup>-</sup>-D<sup>+</sup> となって負ソリトンが形成される。

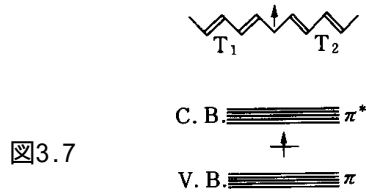


図3.7

(CH)<sub>x</sub> に A をドーピングすると、正常な共役鎖から π 電子を引き抜くために価電子帯 (π バンド) にホールが生じ、隣接する不對電子と双極子を形成してポーラロンとなる (正ポーラロン)。一方、D ドーピングでは負ポーラロンが形成される。これらのポーラロンはホッピングによって鎖中を移動し、同種のポーラロンどうしでソリトンを生成する。この様子を **図3.8** に示す。

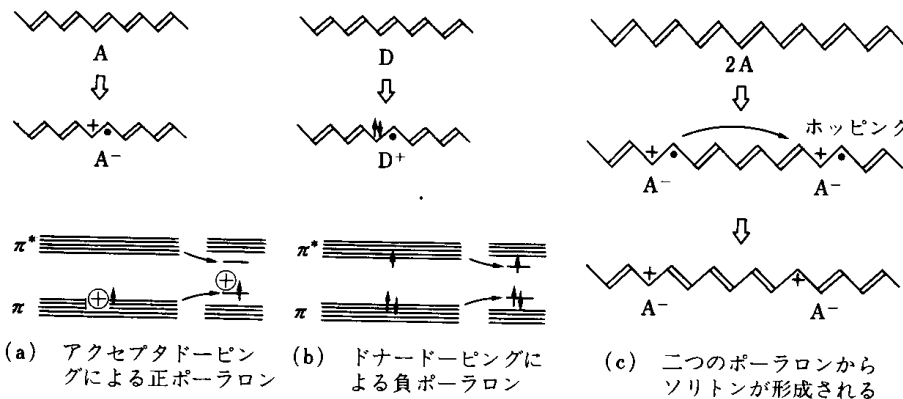


図3.8 ドーピングによるポーラロンの形成

### 化学語への通訳

- 「ソリトン」  
非結合性軌道にある電荷中性のラジカル (E = α + 0β)。  
シストランス異性に伴って生じるとも言われている。
- 「ソリトン域」  
アリルラジカルのように非局在化して、各結合が、1.5 重結合になっている。
- 「ギャップレスの状態」  
HOMO-LUMO 縮重。
- 「正(負)ソリトン」  
カチオン(アニオン)。
- 「正(負)ポーラロン」  
カチオンラジカル(アニオンラジカル)。結合長が変わるには、原子座標も変位する必要がある。物理では格子歪みと呼ぶ。ポーラロンは歪みを伴ったイオンラジカル。

### 補足

ポーラロンがあちこちに行けると、**図3.8(a,b)**のポーラロン準位がバンド化する。これが半充填であるために電導性が生まれる。一方、**(c)**のようなことも想定されるので電導度はドーピングの濃度や種類に大きく依存する。