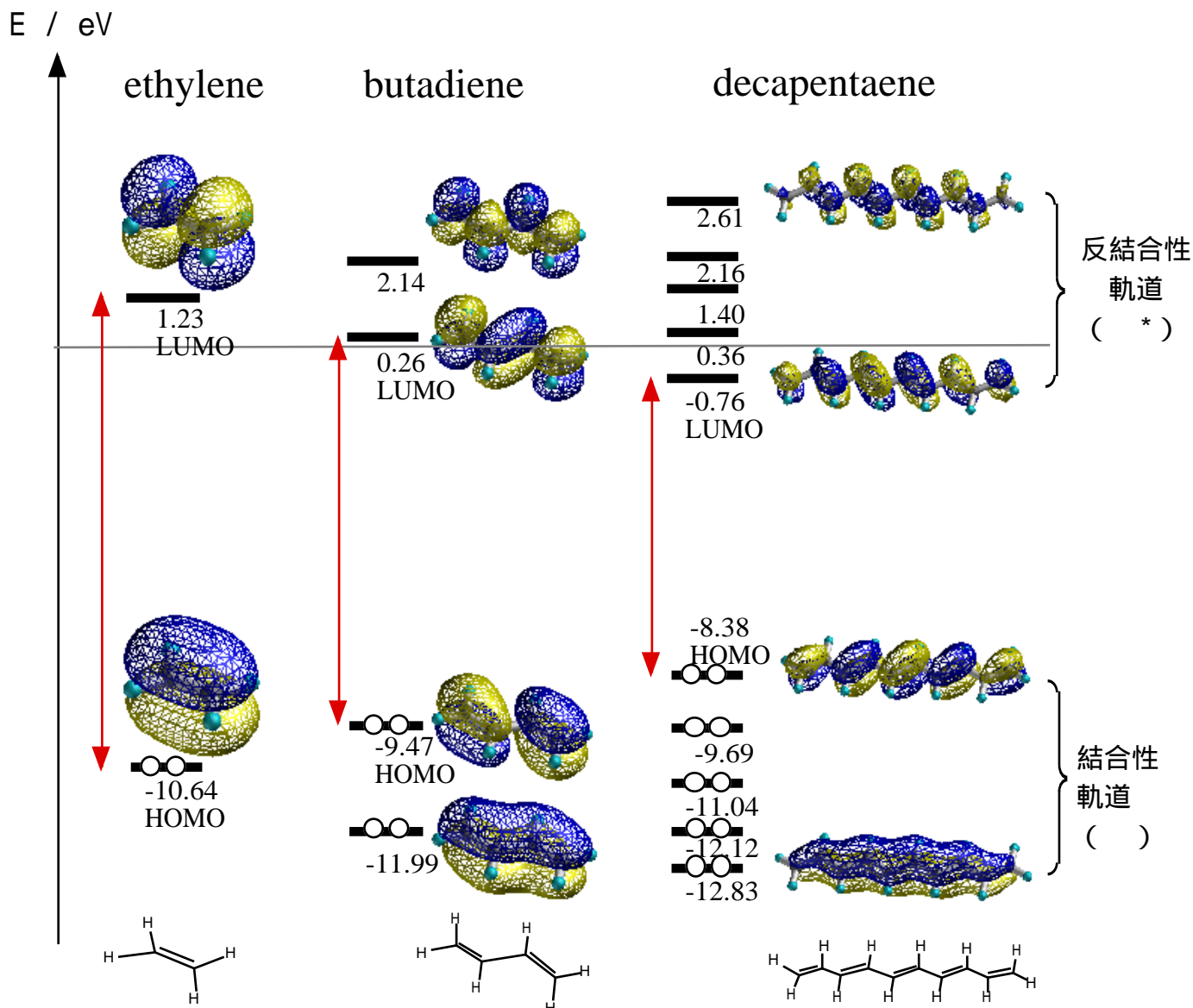


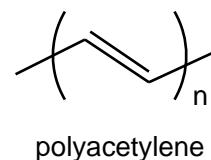
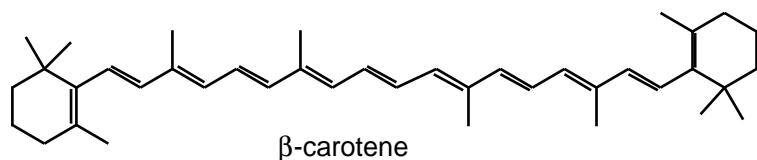
固体化学特論第二 (石田)

直鎖ポリエンの と *軌道
(、*は書いていない)



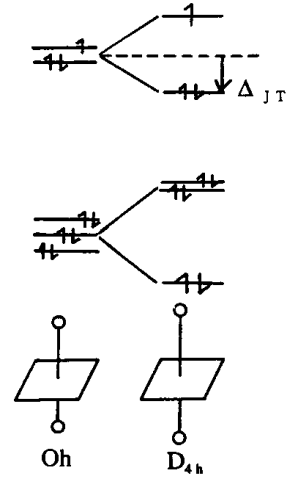
ポリエン分子軌道の様子は、井戸型ポテンシャル場における定常波解で近似でき、**HOMO-LUMO ギャップ**に相当する紫外可視吸収スペクトルは計算値と良く合う。系が長いと吸収極大は長波長シフト (red shift) する (ニンジン色素の β -カロテンが好例)。

芳香族化合物も 共役系の一環である。ベンゼンの場合 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、(未ドーブ) ポリアセチレンは絶縁体である。



ヤーン・テラー効果

d⁹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 d⁹ 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 T₁ と T₂ 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)_x⁺-A⁻ 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)_x⁻-D⁺ となって負ソリトンが形成される。

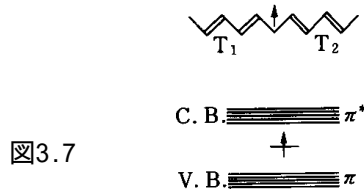


図3.7

(CH)_x 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。

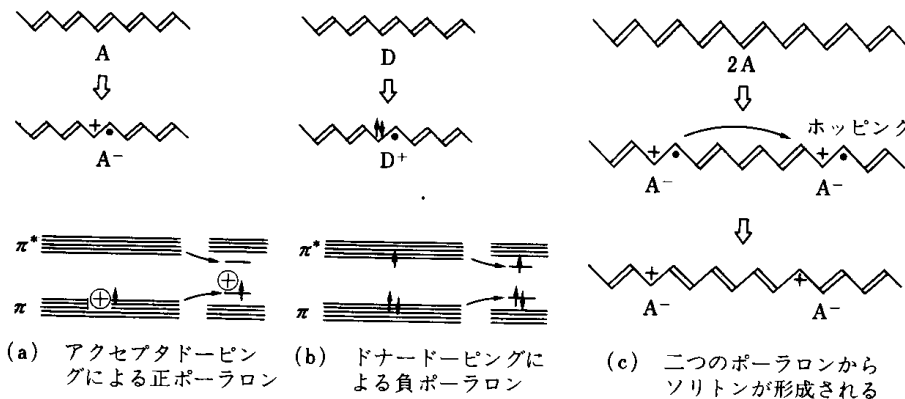


図 3.8 ドーピングによるポーラロンの形成

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。