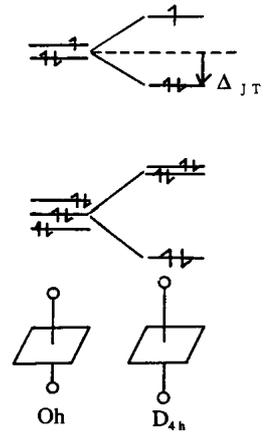


# 光機能物質工学 (石田) 資料 3

## 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て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  $d^9$  電子が詰まってい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  $T_1$  と  $T_2$  が結合した部分は結合交替に欠陥が生じたことになり、不対電子を補償するために欠陥部 (キंक: kink) 周辺の  $\pi$  電子がわずかに変位する。その結果、キंक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。このキंक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 があると不対電子は 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。

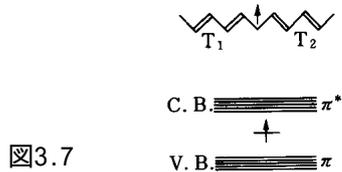


図 3.7

$(CH)_x$  に A をドーピングすると、正常な共役鎖から  $\pi$  電子を引き抜くために価電子帯 ( $\pi$  バンド) にホールが生じ、隣接する不対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てソリトンを生成する。この様子を ~~図 3.8~~ に示す。

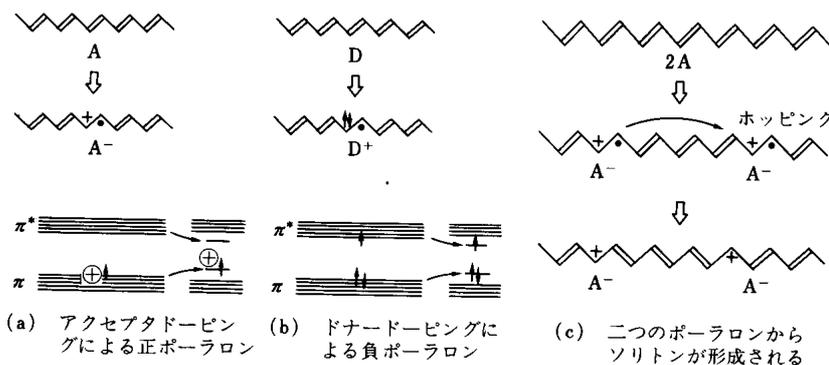


図 3.8 ドーピングによるポーラロンの形成

## 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 ( $E = \alpha + \beta$ )。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濃度や種類に大きく依存する。

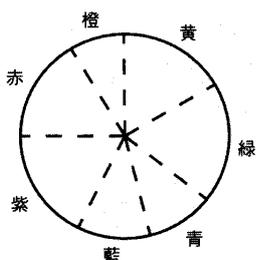
## 銀塩写真

半導体の色はバンドギャップにより決まる。分子の色が概ね HOMO-LUMO ギャップにより決まることに対応している。以下の設問は、銀塩(“湿式”)写真の原理を理解させる誘導式問題である。自習せよ。出典：M. A. White 著、「材料科学の基礎」(東京化学同人、2000)

近代的な“湿式”写真ではハロゲン化銀、なかでも特に臭化銀と塩化銀の光に対する反応性を用いている。

写真フィルムには、乳剤にハロゲン化銀粒子(粒径が 50 nm ~ 2000 nm 程度のもの)を懸濁させて埋め込んである。あるエネルギー以上の光がこれに照射されると伝導帯には電子が、価電子帯には正孔が生成する。電子はハロゲン化銀粒子の中で移動し、最終的には欠陥位置に集合する。こうしてトラップされた電子は、そこにある銀イオンと結合して中性の銀原子ができる。しかし、格子中では単独の銀原子は不安定なので、同じようにしてできた銀原子が 3 ~ 5 個集まって安定なクラスターを形成する。それには合計 6 ~ 30 個の光子を吸収する必要がある。この段階でフィルムにはすでに安定な潜像が存在しているわけである。

- 写真フィルムを白い物体に向けて露光すれば、黒い物体の場合よりもフィルム上で銀のクラスターができやすいと考えてよいか。
- ハロゲン化銀のバンドギャップは約 2.7 eV である。波長に換算すればいくらか。それによってハロゲン化銀が可視光に反応しやすいことが説明できるか。
- 感光後のフィルムを太陽光のもとで扱ってはいけない。それはなぜか。また、赤色光ならよいのはなぜか。
- 潜像ができた感光フィルムを現像するには、ヒドロキノンなどの還元剤を含む現像液にフィルムを浸す。このとき、銀クラスターが生成している潜像の部分では還元が促進され、特に強く感光した部分では銀クラスターの数が  $10^9$  倍にも増幅される。一方、感光せず残ったハロゲン化銀粒子は現像操作では変化せず、それを溶かして取除く。こうしてフィルムに残った像は“ネガ”である。(実際に明るかった部分はフィルム上では暗い。) そうなるのはなぜか。
- ネガフィルムから印画紙上に“ポジ”画像として焼付ける方法を考えよ。ここでは白黒フィルムの場合を考えてよい。
- カラー写真の場合は白黒写真よりも複雑であるが、ハロゲン化銀を使うという点では同じである。単純なカラーフィルムでは乳剤を 3 層にしてあって、ハロゲン化銀とともに特定の色に敏感な発色剤がそれぞれ混ぜてある。フィルムが最初に光を受ける第 1 層では青色に感光すると同時に、青色や紫色を透過させないフィルターの役目もしている。第 2 層では緑色に感光し、第 3 層は赤色に感光する。(高品質のカラーフィルムではもっと多数の乳剤が用意してあり、実際の色に近いものが再現できる。しかし原理は同じである。) 青色を透過させないフィルターの役目をするのは何色か。
- カラーフィルムを現像すれば、それぞれの発色剤が現像液と反応して有機色素分子の前駆体ができる。最終的にできる色素の色は、実際に露光した色の補色になっている。(たとえば、第 1 層では青色の補色である黄色色素ができる。第 2 層では緑色の補色であるマゼンタ色素(赤色色素)が形成され、第 3 層では赤色の補色であるシアン色素(青色色素)ができる。) 写真フィルム会社では合成有機化学者を多数採用する。なぜか。



ニュートンの色輪。この輪で反対側の位置にある色同士を補色という。物体によってある色が吸収されると、その補色はその物体の色として見える。