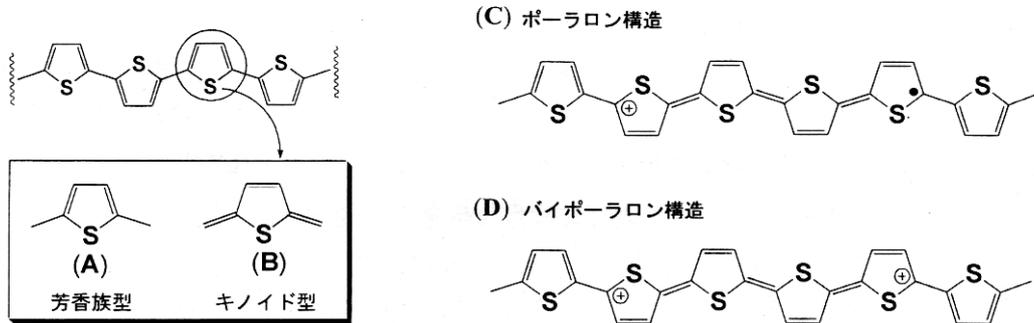


共役ポリマー：導電性高分子

ポリアセチレン、ポリチオフェン、etc. はドーピングしなければ絶縁体（～半導体）である。



次に、ポリマーの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てみよう。芳香族型ポリチオフェンはほぼ絶縁体である（図 1 (a)）。これを一電子酸化してポーラロン構造を作ると、キノイド構造に由来するポーラロンレベルがバンドギャップ内に生じる（図 1 (b)）。ポーラロンレベルは、価電子帯のトップ付近と伝導帯の底付近に生じた 2 つのレベルである。ポーラロン構造は正電荷をもつので、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（シリコンなどの真性半導体に不純物を入れることをドーピングと呼ぶのに倣って、この名称が付けられている）。ドーピングが進むとポリマー鎖の別の部分にさらなるポーラロン構造ができるよりも、ポーラロンの電子がもう 1 つ奪われる（酸化される）方がエネルギー的に有利なため、さらは一電子酸化が起ってバイポーラロン（図 1 (c)）が形成される。これまでの過程が繰り返され、酸化とドーピングが進むと、一本のポリマー鎖中でバイポーラロン構造が多数でき、それらが重なり合うようになる。これに伴って、価電子帯と伝導帯からバイポーラロンレベルが供給されてバイポーラロンバンドになり（図 1 (d)）、ついには価電子帯部分と伝導帯部分でそれらがほとんどつながって金属的なバンド構造になる（図 1 (e)）。

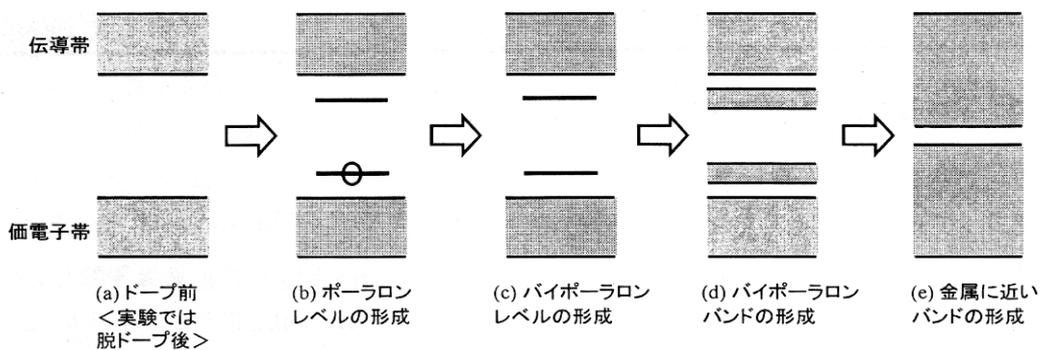


図1 アクセプタードーピングによるポリチオフェンのバンド構造の変化

[物質・生命情報工学実験テキストより]

ポーラロン = ラジカルカチオン ← 1 電子酸化による

バイポーラロン = ジカチオン ← 2 電子酸化による

ポーラロンやバイポーラロンの共鳴構造を描こうとすると、キノイド構造が必要となる。キノイドのバンドは芳香族のバンドの内側に入る。これの HOMO の部分酸化状態を描こうとすると、バ

イポーラロンバンドの下側の方が半充填型となる。ここが $E_g = 0$ だから金属電導性をもつという解釈もある。これはドーピングの量に依存する。

芳香族構造とキノイド構造とは構造もエネルギーも非等価である（共鳴でなく別の分子である）。ポリアセチレンが結合交替を起こして絶縁化していることの改善策としてポリチオフェン、さらにベンゾチオフェンが提案された。その根拠は、芳香族構造の単結合と二重結合との間の結合交替がもともと小さい、つまり、どちらも1.5重結合性が強いので、キノイド型構造とのエネルギー差を縮められるのではないかと、考えられたからである。実際にバンドギャップはポリアセチレンよりも狭くなり、そのためにバイポーラロン準位がバンド化したときにギャップが狭くなったり重なったりなどして、金属的電導性を勝ち取るのに有利な状況を作り出している。

以上のように、このような共役ポリマーへのドーピングは、本来の絶縁体に対して金属的電導性をもたらすことに成功している。ときには銅や銀に匹敵する電導性を与える。それに対して、無機材料の不純物半導体へのドーピングは、あくまでも半導体の多様化にとどまっておき、金属的電導体にはならない。その意味から、両者で使われるドーピングという言葉は、化学的にわずかに混ぜ物をするという面では共通であるが、引き起こされる物理についてはかなり異なった意味をもっている。

イオンラジカル結晶：電導性固体

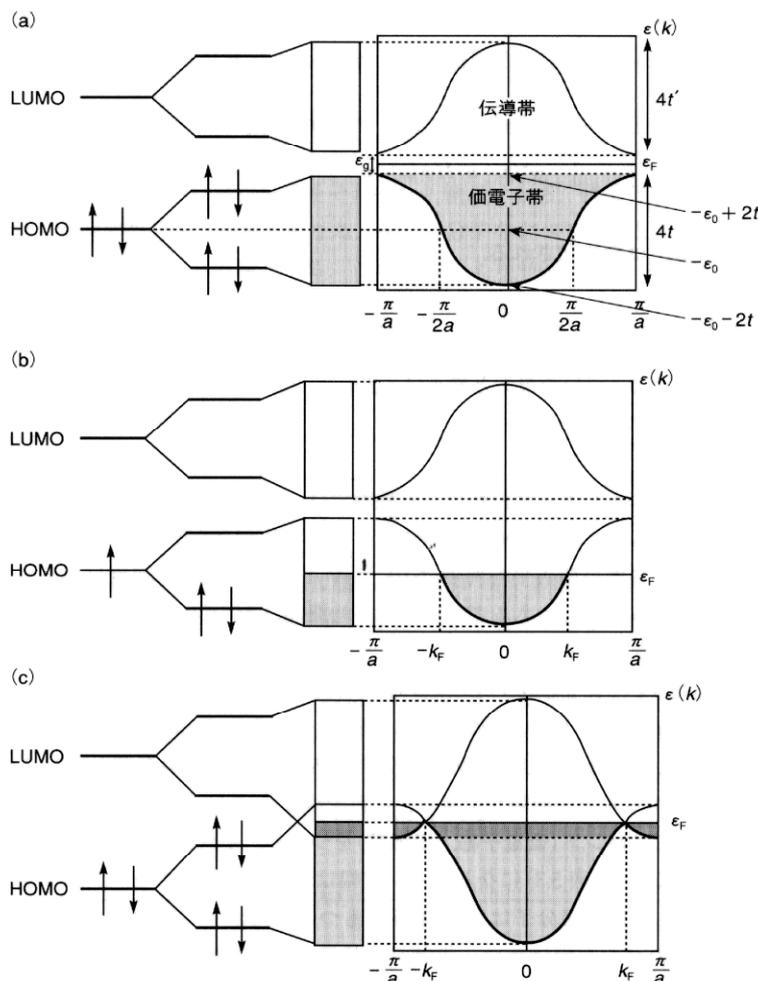


図 5.3 バンドの形成

左より孤立分子、二量体、集合体のエネルギー準位、エネルギーの波数依存性(エネルギー分散)を示す。(a), (b), (c)はそれぞれ半導体、金属、半金属のバンドの占有状態を示す。 ϵ_g はエネルギーギャップ、 ϵ_F はフェルミ準位、 k_F はフェルミ波数の略。ただしここでは一電子近似で、電子間の相関を考慮していない(拡張ヒュッケル法)。

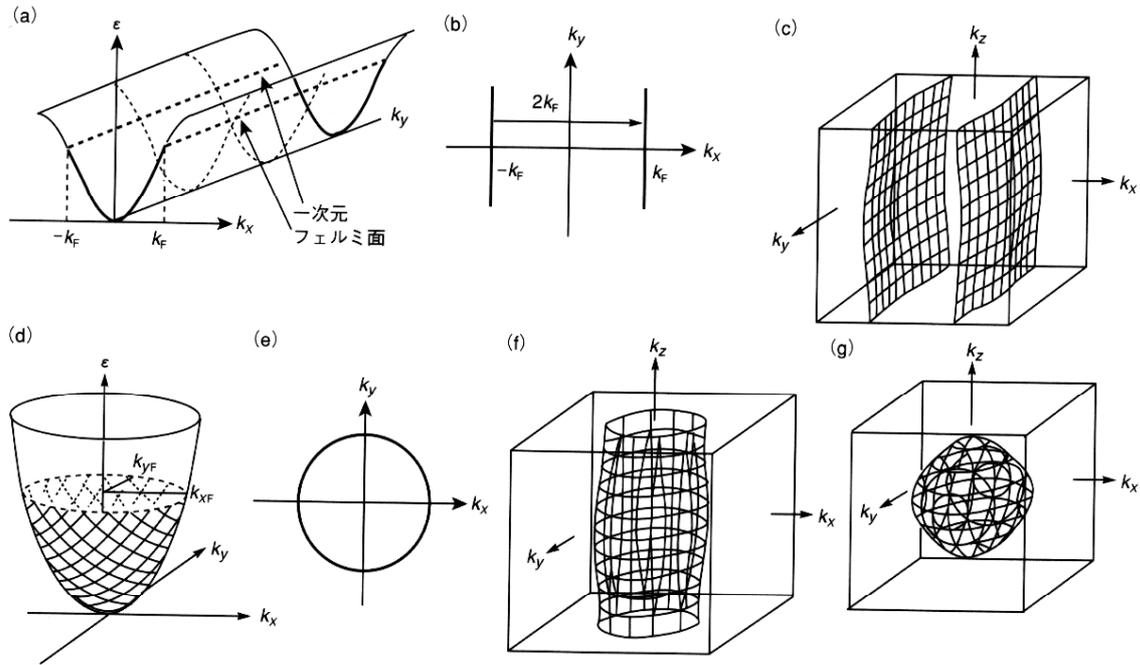


図 5.4 各種のエネルギー分散とフェルミ面

(a)一次元系のエネルギー分散, (b) k_x-k_y 面内のフェルミ面, (c) k_x, k_y 方向に少し分散をもつ一次元フェルミ面, (d)二次元系のエネルギー分散, (e) k_x-k_y 面内のフェルミ面, (f) $k_x-k_y-k_z$ 面内のフェルミ面, (g)三次元フェルミ面.

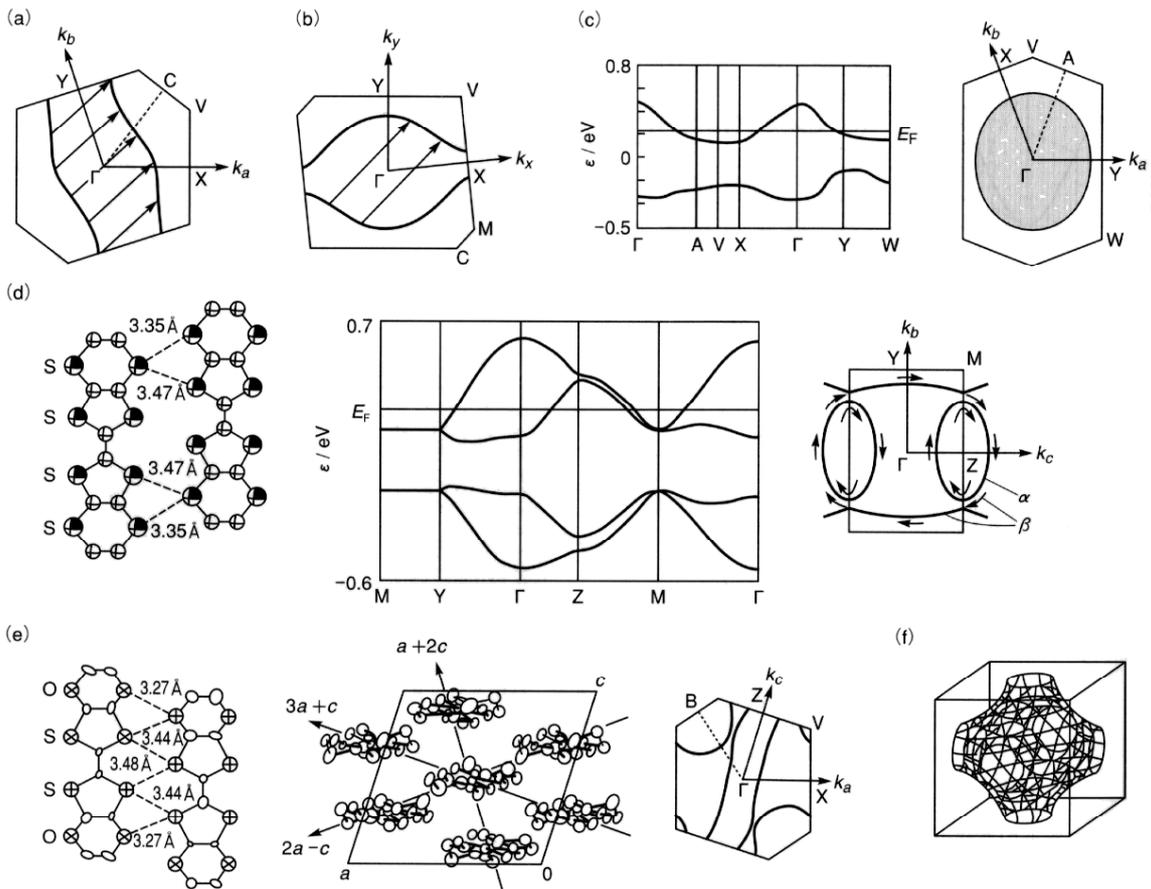
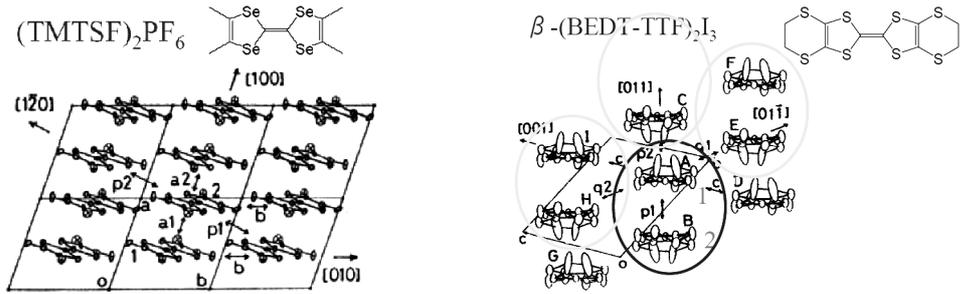


図 5.5 いくつかの導電体のフェルミ面²⁾

(a) $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の擬一次的フェルミ面, (b) $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の擬一次的フェルミ面³⁾, (c) $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ のエネルギー分散と二次元フェルミ面, (d) $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ の BEDT-TTF 分子間における S-S 原子間接触, エネルギー分散, 一次元と二次元が共存するフェルミ面, (e) $(\text{BEDO-TTF})_5\text{HCTMM(ベンゾニトリル)}_2$ の BEDO-TTF 分子間におけるヘテロ原子間接触, 分子の積層様式, 一次元と二次元が共存するフェルミ面, (f) Cu の三次元フェルミ面. それぞれの分子構造は図 1.9, 2.3.2 項を参照.

図 5.5(a,c)のための補足図 (BEDT-TTF や BEDO-TTF は TTF の低次元性を改善している)



まとめると、**有機材料の特徴は、低対称性、低次元性**にある。
 低次元であるがゆえに、パイエルス転移とか（ポリエンなら結合交替とか）が起こる。
 TTF-TCNQ の CT 錯体が典型例である。電導性はπ-π重なりのある b 軸方向だけ

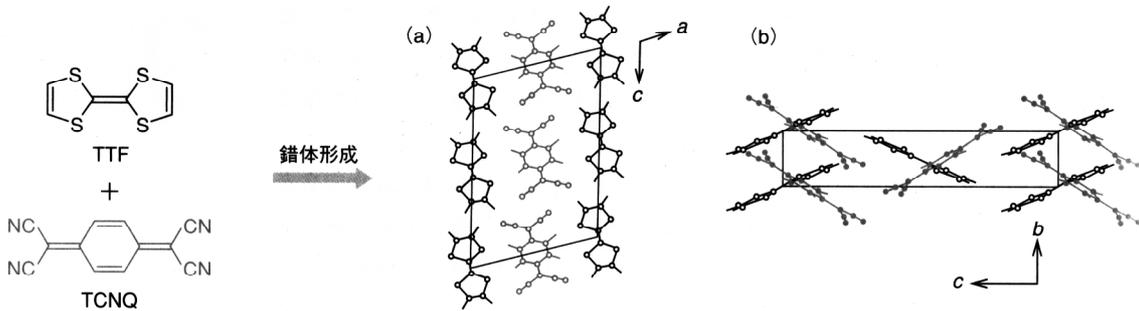


図 8・8 TTF-TCNQ (1:1) 錯体. (a) b 軸方向から (上から), (b) a 軸方向から (横から)

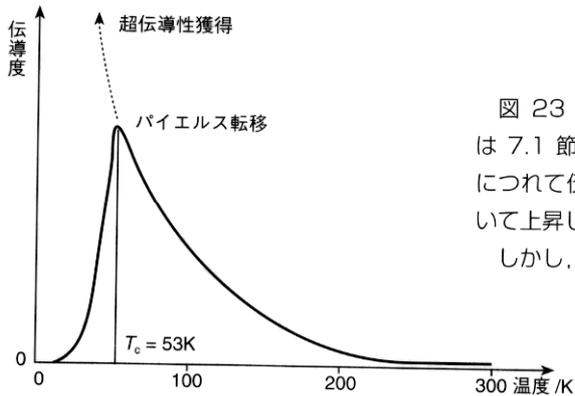
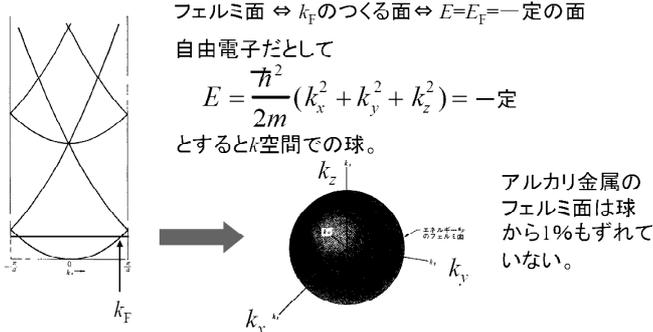


図 23 は TTF-TCNQ 電荷移動錯体の伝導度の温度依存性である。伝導度は 7.1 節図 2 で見た金属伝導度の温度変化と同じ傾向を示して、低温になるにつれて伝導度が向上している。100K を切る辺りから伝導度は急勾配を描いて上昇し、十分に超伝導性獲得を視野に入れたかのような傾向を示している。しかし、次の瞬間の急落である。この不連続な急落をパイエルス転移と呼ぶ。

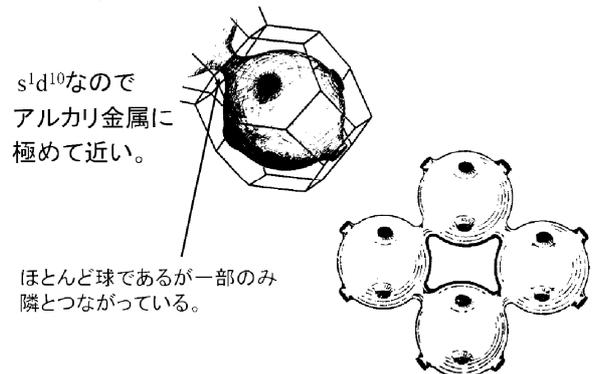
[「目で見える機能性有機化学」 斉藤勝裕 (講談社サイエンティフィック、2002)]

一方、無機化合物は次元性が高い。
 フェルミ面は必ずしも球状ではないにしても、多くの電導の方向を持っていることが普通

Li, Na, K では：



Cu, Ag, Au では：



[「固体物理学入門」 Kittel 著、丸善 など]