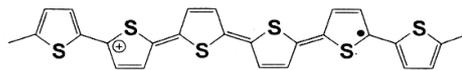
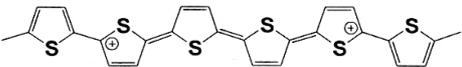


(C) ポーラロン構造



(D) バイポーラロン構造



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))。

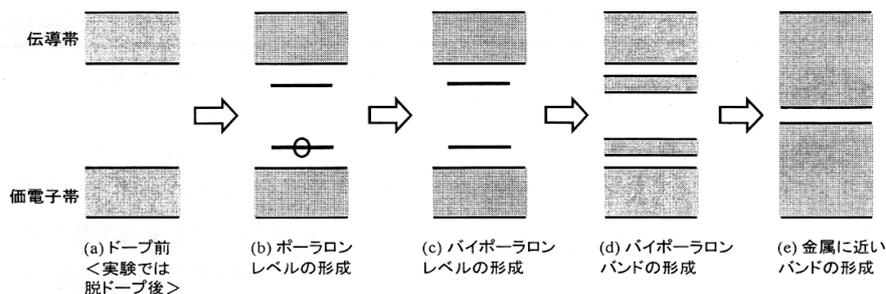


図1 アクセプタードーピングによるポリチオフェンのバンド構造の変化

[物質・生命情報工学実験テキスト]

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 gapless 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り、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。