

新博士紹介

1. 氏名 宮前孝行 (現: 日本学術振興会特別研究員 千葉大学工学部機能材料工学科, 分子研)
2. 論文提出大学 名古屋大学大学院理学研究科
化学専攻
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1995年3月
5. 題目 Electronic Structure and Electrical Properties of Conjugated Polymers (導電性高分子の電子構造と電気的特性)
6. アブストラクト

π 共役系高分子 (導電性高分子) は, そのままでは絶縁体だが, 電子受容体や電子供与体をドーピングすることによって電気伝導度が10桁以上変化して金属的な電気伝導性を示す高分子である¹⁾。この導電性高分子の電気的な特性を知る上で, フェルミ準位付近の電子状態の研究は重要であり, 今まで数多くの研究がなされて来た²⁾。しかし, 電子供与体をドーピングした導電性高分子については, 試料が大気中では不安定で, 取り扱いが困難なために研究例が極めて少ない。本研究では, 電子供与性試薬であるアルカリ金属をドーピングした導電性高分子の電子状態および電気特性を明らかにするため, 代表的な導電性高分子 polyacetylene (PA, Fig. 1(a)), 高分子自体で電子受容性を示す poly(pyridine-2,5-diyl)(PPy, Fig. 1(b)) および poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl)(PBPY, Fig. 1(c)) を取り上げ, 紫外光電子分光法(UPS)を用いて, ドーピングによる導電性高分子の電子構造の変化について考察を行った。

(1) アルカリドーピングしたPAのUPSスペクトル

[*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 1897 (1995).]

Fig. 2にPAにカリウムを真空中で *in situ* でドーピングした時のスペクトルを示す。UPSの測定は分子科学研究所 UVSOR の固体光電子分光装置 (BL8B2) で, 入射励起光40eVで行った。未ドーピングのPA (Fig. 2a) にわずかにカリウムをドー

プすると, Fermi準位は低束縛エネルギー側へシフトし, さらにドーピングを進めると価電子帯の最上部のバンドギャップの位置に荷電ソリトン構造³⁾に由来するバンド (図中矢印) が形成されるのが観測できた。このFermi準位のシフトは, PAのLUMOにカリウムから電子が供与されたためと考えられる。高濃度にドーピングした領域 (金属的な電気伝導性を示す領域) では, 全体の電子構造が変化してスペクトルがブロードになり, Fermi準位直下に状態が現れる。このように, ドーピングによるPAの電子状態の変化をUPSを使って初めて明らかにできた。高濃度にドーピングした時のスペクトルは, ドーパントを介して隣接した高分子間の相互作用の影響を考慮したモデル化合物

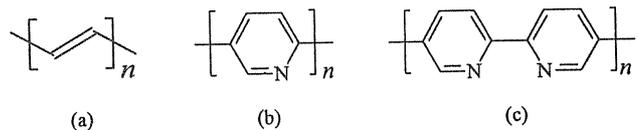


Figure 1. The molecular structures of polyacetylene (PA) (a), poly(pyridine-2,5-diyl) (PPy) (b), and poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl) (PBPY) (c).

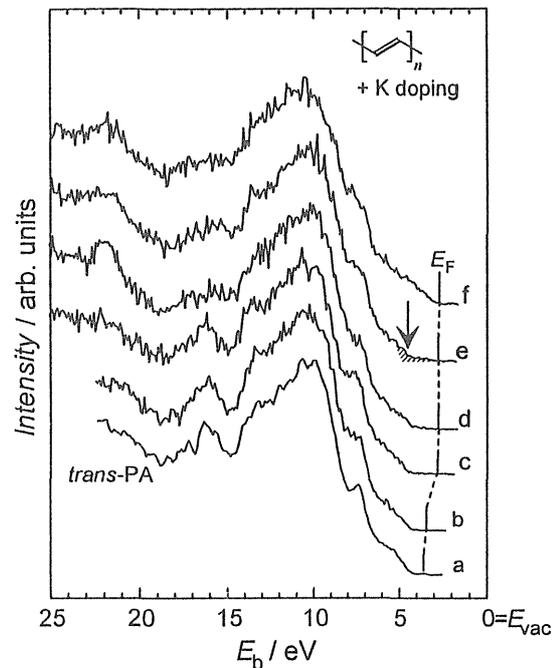


Figure 2. Changes of the UPS spectra of potassium-doped polyacetylene for increasing dopant concentration. The abscissa is the binding energy from the vacuum level. The location of E_F is determined from the Fermi edge of Au evaporated film.

による *ab initio* 分子軌道計算で良く説明でき⁴⁾, ドーピングの初期段階では見られなかった, ドーパントを介した隣接高分子鎖間の相互作用が存在していることがわかった。

(2) アルカリドーピングした PPy, PBPY の UPS スペクトル [*J. Chem. Phys.*, 103, 2738 (1995).]

Fig. 3 に PBPY にカリウムを *in situ* でドーピングした時の UPS スペクトルを示す。PPy, PBPY と他の導電性高分子に比べてイオン化ポテンシャル

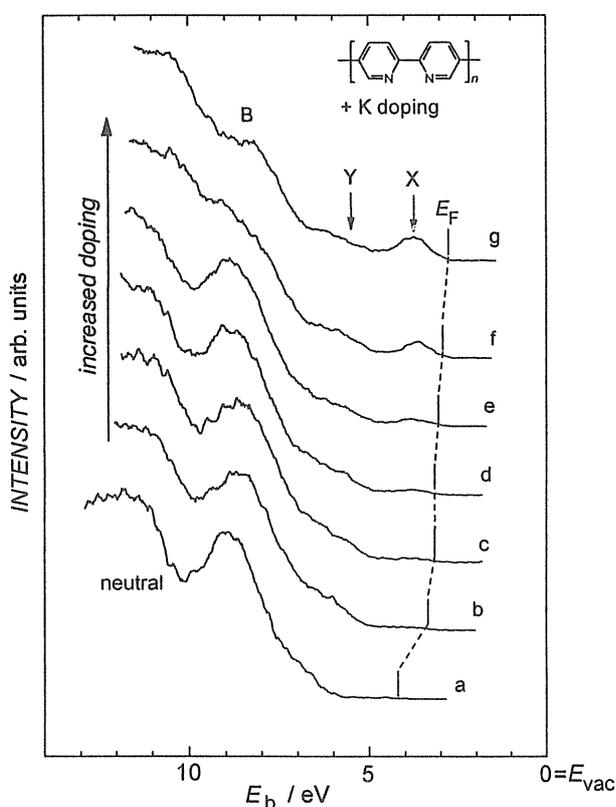


Figure 3. UPS spectra of neutral and increasingly potassium-doped PBPY. The abscissa is the binding energy from the vacuum level.

が大きく n 型導電体としての性質をもつことがわかった。カリウムドーピングによりこれらの高分子はバイポーラロン⁵⁾と呼ばれる構造をとると考えられているが, UPS では価電子帯の上端と Fermi 準位との間に, バイポーラロン構造に由来する 2 つの新しい状態 (Fig. 3 X, Y) を直接観測することができた。さらに, 未ドーピングの状態では両者に電子構造での差異は見られなかったが, ドーピングにより, PPy より PBPY の方がカリウムイオンがより配位しやすいという結果を得た。Fig. 1 に示したように, 両高分子では主鎖を形成しているピリジン環の結合位置が異なっており, PBPY ではピリジン環同士の窒素の位置がお互いに近接した構造をとっている⁶⁾。これから PBPY では主鎖のピピリジンユニットがカリウムイオンに対してキレート的に配位していると推定した。

文献

- 1) T. A. Skotheim ed., *Handbook of Conducting Polymers*, vols. 1 & 2, (Marcel Dekker, New York, 1986); W. R. Salaneck, L. Lundström, B. Rånby ed., *Conjugated Polymers and Related Materials, The Interconnection of Chemical and Electronic Structure*. (Oxford Univ. Press, 1993).
- 2) See for example, W. R. Salaneck, *Reports on Progress in Physics*, 54, 1215 (1991).
- 3) W.-P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 22, 2099 (1980).
- 4) T. Miyamae, K. Kamiya, S. Hasegawa, K. Seki, C. Tanaka, and J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 1897 (1995).
- 5) J. L. Brédas, R. R. Chance, and R. Silbey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 77, 319 (1981).
- 6) T. Yamamoto, T. Maruyama, Z.-H. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda, S. Sasaki, H. Takezoe, A. Fukuda, and K. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4832 (1994).

(受付番号 95022)