

平成 9 年度 修士論文

導電性高分子ポリチオフェンの 構造と物性

東京大学大学院理学系研究科化学専攻
物理化学大講座 構造化学研究室 石崎史彦[†]

1 序	639
2 実験	643
2.1 試料	643
2.2 ラマン分光システム	644
3 ポリチオフェンの金属性	649
3.1 金属性の発現機構	649
3.1.1 実験結果	649
3.1.2 考察	650
3.2 励起波長依存性	653
3.2.1 実験結果	653
3.2.2 考察	653
4 ポリチオフェンの金属・絶縁体転移	660
4.1 実験結果	660
4.2 考察—金属・絶縁体転移の発現機構—	661
5 結論	663
6 課題と展望	664
A 付録—実験結果 (1)	665
B 付録—実験結果 (2)	669
謝辞	671

[†]E-mail address: ishizaki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

Chapter 1

序

導電性高分子には様々な種類があり、その構造を図 1 に示す。これらはいずれも π 電子共役系である。一般に有機高分子は閉殻の電子構造をとるため、通常導電性高分子の電気伝導度は 10^{-9} Scm^{-1} 程度と小さく絶縁体である。しかし電子受容体あるいは電子供与体によりドーピングをほどこすと、電気伝導度が 10^2 Scm^{-1} と増大し、金属と同程度の電気伝導性を発現する。Shirakawa らによりポリアセチレン (図 1(a)) 薄膜の合成法の発見 [1, 2] とドーピングによる電気伝導度の上昇 [3, 4] が、1970 年代に報告されて以来、固体物理学, 理論化学, 有機合成化学, 材料科学などの分野で、各種の導電性高分子について様々な研究が行われてきた [5, 6]。

ポリチオフェン (図 1(d)) もポリアセチレン (図 1(a)) と同様に、ドーピングにより電気伝導度が増大することが知られているが、両者の構造の特徴は大きく異なる。ポリアセチレンは単結合と二重結合の位置を交換しても構造が変化せず、2通りの構造をとりうるため、縮退系とよばれる。これに対しポリアセチレン以外的高分子は環構造を含み、単結合と二重結合の位置を交換すると、構造が芳香環型からキノイド型に変化する。実際の構造はより安定な芳香環型のみとなるため、これらは非縮退系とよばれる。ポリチオフェンの場合ドーパントは電子受容体であり、電気伝導度が増大するのは、高分子鎖上に生成したポーラロン (ラジカルカチオン) あるいはバイポーラロン (ジカチオン) が、電流担体となって高分子鎖上および高分子鎖間を移動するためである。ポーラロンおよびバイポーラロンは高分子鎖上に分子構造の歪みをともなって存在するため、局在励起状態とよばれる。これらの特徴を表 1 に示す。

これまでは、ドーピングによりポリチオフェン中に生成するのはポーラロンではなくバイポーラロンとされてきたが、その実験的根拠は 2 つある。第 1 の根拠は電子吸

収スペクトルの測定結果である。Kaneto ら [7] および Chung ら [8] は、ドーピングしたポリチオフェンの電子吸収スペクトルを測定し、そのバンドをバイポーラロンに起因する局在準位間の遷移に帰属した。第2の根拠は ESR の測定結果である。Sun ら [9] はドーピングしたポリ(3-メチルチオフェン)について、Chen ら [10] および Kaneto ら [7] はドーピングしたポリチオフェンについて ESR を測定した。ESR の信号が微弱であったことから、スピンをもつポーラロンではなく、スピンをもたないバイポーラロン(表1参照)が生成していると解釈した。

これに対し、ドーピングしたポリチオフェンにおけるポーラロンの存在を示す実験的研究も行われた。Yokonuma らは、ドーピングしたポリチオフェンについて電子吸収スペクトルおよびラマンスペクトルを測定し、ポーラロンの存在を示した [11]。Furukawa はこの測定結果の解析を通じて、バイポーラロン説の根拠となる電子スペクトルの帰属の矛盾を指摘し、FBC (Fesser-Bishop-Campbell) モデル [12] にもとづいて新たな帰属を提案した。この帰属によれば、ドーピングしたポリチオフェンに存在するのはポーラロンである。なお、Shimoi らの PPP (Pariser-Parr-Pople) モデルによる計算の結果はこの帰属を支持した [15, 16]。また、Hill ら [17, 18, 19]、Bäuerle ら [20, 21] は、電子吸収スペクトル、サイクリックボルタンメトリー、ESR などの測定結果から、チオフェンオリゴマーのラジカルカチオン種が2量化することを示し、新たな解釈を提案した。この解釈によれば、バイポーラロン説の根拠となる ESR の微弱な信号の原因は、バイポーラロンではなく、異なる高分子鎖上に存在する2個のポーラロンがたがいにスピンを逆向きにして2量化したことにある。Yassar ら [22, 23]、Hapiot ら [24] もほぼ同様の測定により、チオフェンオリゴマーのラジカルカチオン種の2量化を報告し、Miller ら [25] は3分子以上のラジカルカチオン種の凝集を報告した。

このようにして、ドーピングしたポリチオフェンに存在する局在励起をバイポーラロンとする説のほか、ポーラロンとする説、鎖間のポーラロン対とする説が提唱された。このような局在励起の同定と並行して、高濃度にドーピングしたポリチオフェンの金属性が報告された。金属性のおもな指標は3つある。第1は赤外線反射スペクトルの測定であり、これは Kaneto ら [7] により報告された。第2は Pauli 常磁性(温度に依存しない磁化率)の測定であり、これは Kaneto ら [7]、Chen ら [10]、Mizoguchi ら [26]、Moraes ら [27] により報告された。第3は絶対温度に比例する熱電能の測定であり、これは Kaneto ら [7]、Kobayashi ら [28]、Masubuchi ら [29, 31] により報告された。

ドーピングしたポリチオフェンの金属性はこのように数多く報告されているが、金属状態における局在励起の種類、および金属性の発現機構は明らかにされていない。Kaneto ら [7]、Chung ら [8]、Chen ら [10] はバイポーラロンの存在と金属性の発現を報告し

た。しかし、金属状態におけるドーパント濃度領域 (15 mol%-20 mol% 以上) は、バイポーラロンが存在するドーパント濃度領域よりもさらに高濃度側にあり、金属状態でのバイポーラロンの存在は確認されていない。また、Yokonuma らはポーラロンの存在を報告した [11] が、試料の金属性を評価していないため、金属状態でのポーラロンの存在は確認されていない。したがってこの試料が非金属状態にあり、ドーピング (酸化) の進行によりポーラロンがバイポーラロンに変化する可能性もある。

このようにドーピングしたポリチオフェン金属性の発現機構は未解明であり、本研究の目的はこれを解明することにある。なおポリチオフェンのほか、ポリアセチレン (図 1(a)), ポリピロール (図 1(c)) についても金属性が報告されているが、本研究では実験にあたってもっとも取り扱いの容易なポリチオフェンを研究対象に選んだ。筆者は本研究において、金属性を示すドーピングしたポリチオフェンにおいて局在励起固有の構造を特定し、金属性の起源が結晶領域のポーラロン格子構造にあると解釈した。この解釈により、これまで個別に評価されていた局在励起と金属性が統一的に説明され、金属性の発現機構が明らかにされた。

また有機伝導体の物性の発現機構を構造から解明するこのような試みは、分子性導体については数多く行われているが、導電性高分子についてはほとんど行われていない。

以下、本研究の概要を説明する。Masubuchi らは試料 (ClO_4^- をドーピングしたポリチオフェン) を合成し、その電気抵抗および熱電能を測定した結果、試料が 35 K 以上で金属性を示し、35 K 以下で絶縁体に転移することがわかった [29, 30]。このように物性を評価した試料について、筆者は、局在励起に固有の構造を検出する目的でラマンスペクトルを測定した。(第 2 章) 具体的には 77 K における試料のラマンスペクトルを解析して、ドーピングしたポリチオフェンの金属性の起源が結晶領域のポーラロン格子構造にあると解釈した。補足として、ラマンスペクトルの励起波長依存性も考察した。(第 3 章) また、10 K における試料のラマンスペクトルをもとに金属・絶縁体転移の発現機構を考察した (第 4 章)。最後に本研究で得られた新たな知見をまとめ (第 5 章)、今後必要とされる研究について考察した (第 6 章)。

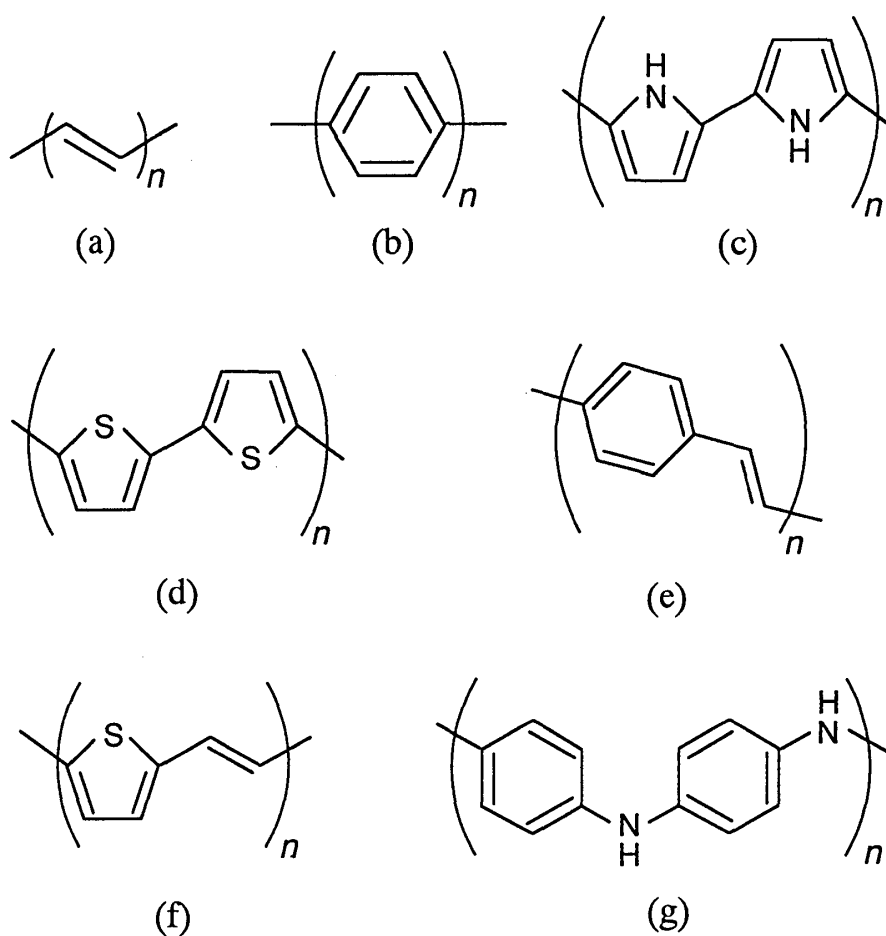


図 1 導電性高分子の種類と構造．(a): ポリアセチレン, (b): ポリパラフェニレン, (c): ポリピロール, (d): ポリチオフェン, (e): ポリパラフェニレンビニレン, (f): ポリ(2,5-チエニレンビニレン), (g): ポリアニリン.

表 1 ドープしたポリチオフェンにおける局在励起

局在励起の名称	電荷	スピン量子数
ポーラロン(ラジカルカチオン)	$+e$	$+1/2$
バイポーラロン(ジカチオン)	$+2e$	0

Chapter 2

実験

2.1 試料

試料の合成および物性測定は、中央大学理工学部物理学科の増渕，風間らにより行われた [29, 30]．以下にその概要を記す．電解重合法 [32, 33] により ClO_4^- を十分高濃度にドーピングしたポリチオフェンおよびポリ (3-メチルチオフェン) を合成し，Voltage-Shorted-Compaction (VSC) 法により合成した試料 (黒色のフィルム，厚さ 数 $10\mu\text{m}$) の電気抵抗を測定した．VSC 法では，試料に銀ペーストを塗布した状態で，通常の 4 端子法と同様に電流，電圧をそれぞれ異なる 2 点間で測定し，その比から電気抵抗を算出する [34]．高分子鎖間に浸透した銀の密集 (compaction) により，高分子鎖間の直接的な電気伝導 —これが高分子全体の電気伝導度に与える影響は，高分子鎖内の電気伝導よりもしばしば大きい—は，抵抗の小さな銀を仲介とする電気伝導に置き換えられる．したがって測定される電圧は，電気抵抗の大きい高分子鎖間を回避し，高分子鎖内と銀で短絡 (short) した合成回路の電圧 (voltage) となる (図 2 参照)．これにともない，測定される抵抗は高分子と銀の混合物の抵抗となるが，高分子の抵抗の温度依存性が銀よりはるかに大きいため，混合物の抵抗の温度依存性を高分子の温度依存性とみなしてよい．このように，抵抗の絶対値ではなく，温度依存性が本質的な意味をもつのが VSC 法の特徴である．なお，合成および電気抵抗の測定における一連の作業は空気中の酸素による試料の脱ドーピングを防ぐため，窒素ガス雰囲気下あるいはアルゴンガス雰囲気下で行った．図 3 に VSC 法により測定した電気抵抗の温度依存性を示す．ここで横軸は絶対温度を，縦軸は各試料の 280 K での抵抗に対する比を表す (いずれも対数表示)．この結果から次のことがわかった．

- (1) ClO_4^- をドーピングしたポリチオフェンは 300 K から 35 K の間で，温度の降下とともに

に電気抵抗が減少し金属性を示す．また 35 K 以下では絶縁性を示す．

(2) ClO_4^- をドーブしたポリ (3-メチルチオフェン) は 4 K から 300 K の間で、温度の降下とともに電気抵抗が減少し金属性を示す．また、この試料は低温下でも絶縁性を発現しない．

筆者は、このように 金属性および金属・絶縁体転移を確認した試料 のラマンスペクトルを測定した．以下、その方法を説明する (実際には、電解重合により合成したフィルムのうち一部は電気抵抗の測定に用い、ほかの部分は真空引きしたガラスアンプル中に封入した後、ラマンスペクトルの測定に用いた)．

なお、銀ペーストを塗布せずに通常の 4 端子法を用い、280 K から 4 K の範囲で伝導度を測定すると、伝導度は温度とともに上昇し、半導体的な温度依存性を示した．この挙動の原因は鎖間の直接的な電気伝導にある [29, 30]．また、熱電能の測定結果からも金属性および金属・絶縁体転移の発現がわかった [29]．

2.2 ラマン分光システム

まずラマン散乱について説明する．分子に振動数 ν のレーザー光を照射し分子を励起すると、分子から振動数 $\nu - \nu_R$ の光が放出される．これがラマン散乱光であり、 ν_R は分子内の結合の振動数 (ラマンシフト) である．様々な振動のモードに対応する様々な ν_R を測定した結果がラマンスペクトルである．ラマン分光法は結合の状態に関する情報を与える点で、構造決定において X 線結晶回折、NMR、ESR などの方法を凌駕する．

ラマンスペクトルの測定システムは、試料の励起光となるレーザー、ラマン散乱光を振動数ごとに分離するための分光器、散乱光の検出器からなる．その概要を図 4, 図 5 に示す．電子受容体 ClO_4^- のドーピングにより高分子鎖内に生成するのは、ポーラロン (ラジカルカチオン) あるいはバイポーラロン (ジカチオン) であり、その一方に固有の分子構造の歪みを選択的に検出する必要がある．このため励起光には、可視光のほか、近赤外光など様々な波長のレーザー光を用いた．その際、励起波長に応じて、各種の分光器、光検出器を用いた．その内容を表 2 に示す．励起光に波長 458 nm, 488 nm, 515 nm, 633 nm, 753 nm のレーザー光を用いた際には、励起光と直交する方向に散乱した光を集光レンズにより集光し (図 4)、励起光に波長 1064 nm のレーザー光を用いた際には、試料の後方に散乱した光を集光した (図 5)．また励起光に波長 753 nm のレーザー光 (近赤外光) を用いた測定では、励起光、散乱光の位置の肉眼による特定

が困難なため、IR detection card (Eastman Kodak CAT 192 1704) および IR viewer (EMO-ELEKTRONIK GMBH D2150 BUXTEHUDE) を用いた。

さらに、レーザー光による試料の変質の防止および試料の温度調整のために、液体窒素用クライオスタット (Oxford DN1754)、液体ヘリウム用クライオスタット (Oxford CF1104) を用いた。測定にあたり、レーザー光の照射位置の高さと分光器のスリットの高さをそろえた。特に励起波長を 753 nm とする際には、以下の点に留意した。

(1) 試料からの直接散乱光は、クライオスタットの金属製窓枠に反射して分光器内で迷光となる。迷光の発生量を小さくし、散乱光の立体角を大きくとるため、レーザー光の照射位置の高さをクライオスタットの窓の中心の高さとそろえた。

(2) この状態でも迷光が発生する際には、その影響を小さくするため、集光レンズの前後の位置、およびレイリーカットフィルターの向きを十分に調整した。

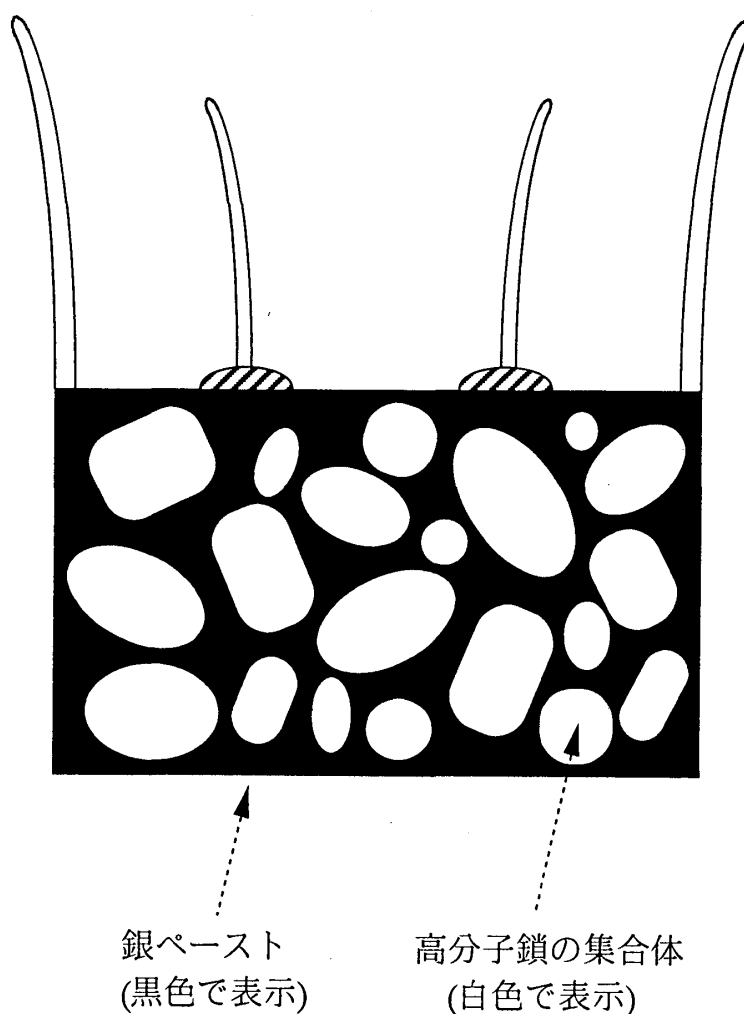


図 2 VSC 法による電気抵抗測定の様式図。

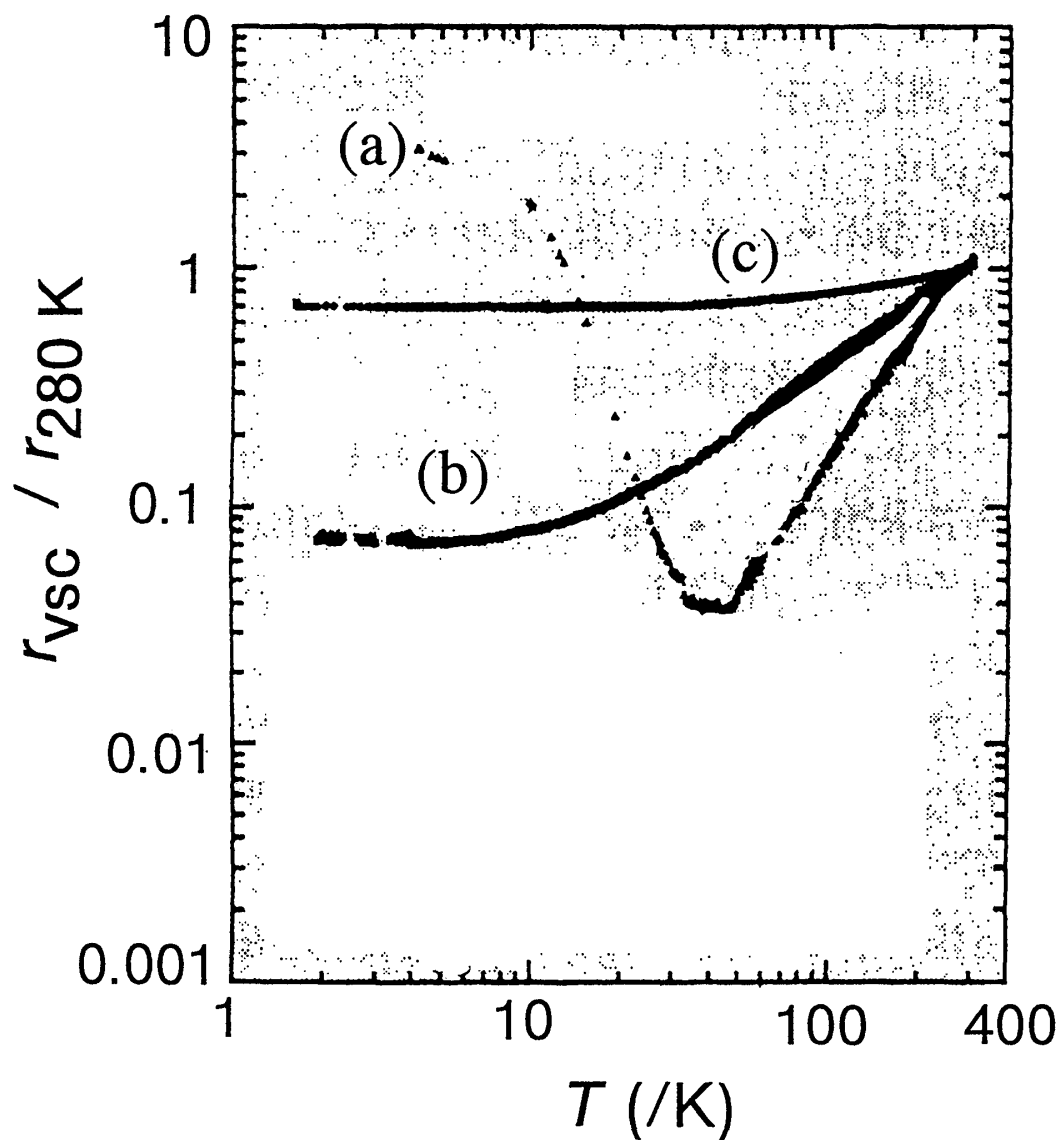


図 3 VSC 法による電気抵抗の温度依存性(文献[29,30]).
縦軸は各試料の280 Kでの抵抗に対する比, 横軸は絶対温度,
いずれも対数表示.

(a) : ClO_4^- でドーピングしたポリチオフェン.

(b) : ClO_4^- でドーピングしたポリ(3-メチルチオフェン).

(c) : 銀.

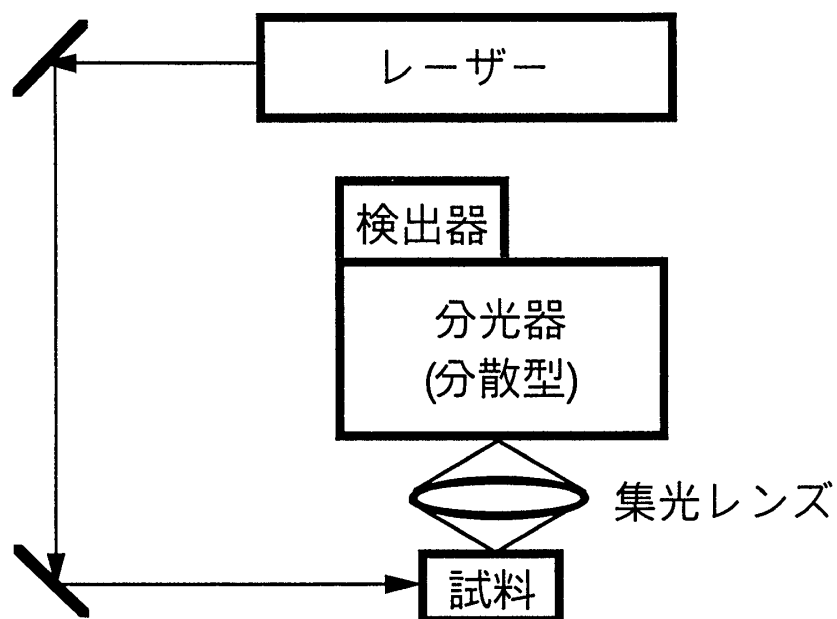


図 4 ラマンスペクトル測定装置の模式図.
励起波長 458 nm, 488 nm, 515 nm, 633 nm, 753 nm .

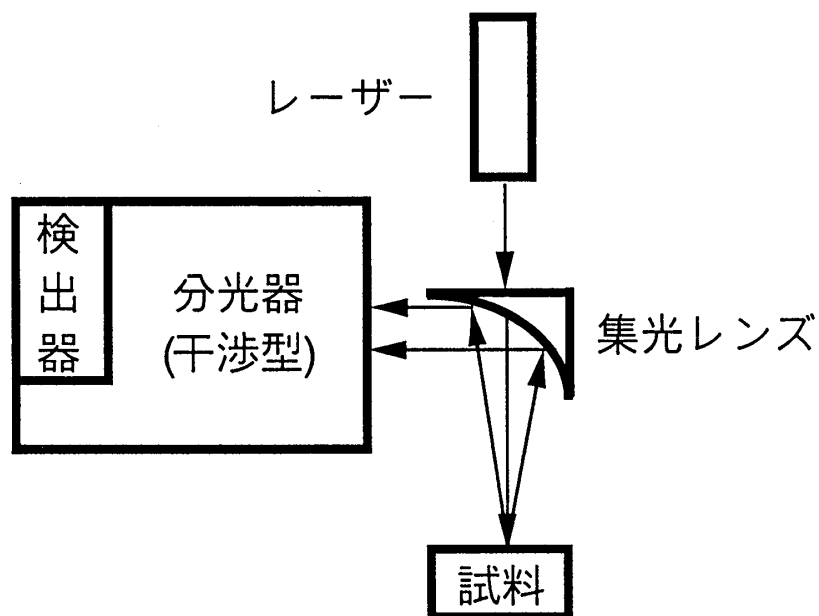


図 5 ラマンスペクトル測定装置の模式図.
励起波長 1064 nm .

表 2 ラマン分光システムの概要

励起波長	レーザー	分光器	検出器
458 nm 488 nm 515 nm	Ar ⁺ レーザー (NEC GLG-3300)	トリプル ポリクロ メーター (SPEX 1877)	Intensifier Photo Diode Array (EG&G PARC 1421 OMA)
633 nm	He-Neレーザー (NEC GLG-108)		
753 nm	Ar ⁺ レーザー (Coherent Innova 90) 励起 Ti: sapphire レーザー (Coherent 890)	シングル ポリクロ メーター (SPEX 270M)	Charge Coupled Device (Princeton Instruments LN/CCD-1024)
1064 nm	Nd-YAG レーザー (CVI YAGMAX C-92)	フーリエ変換 ラマン分光 光度計 (JEOL JIR-5500)	InGaAs (Electro-Optical Systems InGaAs)

Chapter 3

ポリチオフェンの金属性

本章では、77 K における試料 (ClO_4^- をドーピングしたポリチオフェン) のラマンスペクトルを解析して、ドーピングしたポリチオフェンの金属性の起源が結晶領域のポーラロン格子構造にあると解釈した。補足として、ラマンスペクトルの励起波長依存性も考察した

3.1 金属性の発現機構

3.1.1 実験結果

図 6(c),(d) に ClO_4^- をドーピングしたポリチオフェンのラマンスペクトル (励起波長はそれぞれ 753 nm, 1064 nm, 測定温度はクライオスタットのヘッドの温度) を示す。試料の変質を防ぐため、液体窒素用クライオスタットを用い、レーザーパワーはそれぞれ 13 mW, 16 mW とした。また、クライオスタットへの試料のセットアップは、空气中で数 10 分かけて行った (試料の脱ドーピングを防ぐためには不活性雰囲気下で行うことがのぞましいが、本試料は空气中でセットアップしても測定結果に影響のないことが確認された)。

図 6(a),(b) はそれぞれチオフェン 6 量体のラジカルカチオン、ジカチオン (溶液中) のスペクトル [11] で、測定温度はいずれも 300 K, 励起波長はいずれも 781 nm である。これらの化学種は、それぞれドーピングしたポリチオフェンのポーラロンモデル、バイポーラロンモデルとなる。したがって、図 6(c),(d) を図 6(a),(b) と比較することにより、高分子鎖の分子構造が、ラジカルカチオン種あるいはジカチオン種の分子構造のどちらに近いかが判明する。以下の考察では、この視点から試料の分子構造を特定し、金属性の起源がこの分子構造にあることを明らかにした。

3.1.2 考察

スペクトルの解析

ドーブしたポリチオフエンのスペクトル, 図 6(c),(d) に ClO_4^- は, ポーラロンモデルのスペクトル図 6(a) とほぼ同じ概形を示し, バイポーラロンモデルのスペクトル図 6(b) と異なる概形を示す. 具体的には図 6(a) と図 6(c) において, 次のバンドの波数および相対強度はそれぞれほぼ一致する. つまり, (a) の 1483 cm^{-1} と (c) の 1484 cm^{-1} , (a) の 1440 cm^{-1} と (c) の 1424 cm^{-1} , (a) の 1356 cm^{-1} と (c) の 1353 cm^{-1} , (a) の 1235 cm^{-1} と (c) の 1210 cm^{-1} , (a) の 1161 cm^{-1} と (c) の 1158 cm^{-1} , (a) の 1066 cm^{-1} と (c) の 1053 cm^{-1} である. また, 図 6(a) と図 6(d) では, 次のようになる. つまり, (a) の 1440 cm^{-1} と (c) の 1435 cm^{-1} , (a) の 1235 cm^{-1} と (c) の 1221 cm^{-1} , (a) の 1161 cm^{-1} と (c) の 1147 cm^{-1} , (a) の 1066 cm^{-1} と (c) の 1057 cm^{-1} である. これに対し, 図 6(b) には次の 3 つ特徴がある. つまり, 1450 cm^{-1} 付近で広範囲にわたり複雑なバンド形を示すこと, 1355 cm^{-1} のバンドが大きな強度をもつこと, 1223 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} のバンドがいずれも 1083 cm^{-1} のバンドより大きな強度をもつことである. しかし, 図 6(a), 図 6(c), 図 6(d) のいずれにもこの 3 つの傾向は見られない.

ポーラロン格子

以上の結果から, ジカチオン種に類似した分子構造ではなく, ラジカルカチオン種に類似した分子構造がドーブしたポリチオフエンに存在することが判明した. さらにこの試料が金属性を示すこと (第 2.1 節参照) を考慮すると, 金属性を示すドーブしたポリチオフエンには, ポーラロンが存在することがわかった.

金属性とポーラロンの関係はポーラロン格子により説明される. ポーラロン格子 [40, 41] はドーブしたポリアセチレンの金属性を説明するため, Kivelson らが提唱した概念であるが, 導電性高分子での存在が実証された例はない. ポーラロン格子の提唱に用いられたモデルは, 電子・格子相互作用を考慮した SSH モデル [43] に電子間相互作用をとりいれて改良したものである. 基礎となる SSH (Su-Shrieffer-Heeger) モデルは, ドーブしたポリアセチレンの局在励起を説明する物理的モデルであるが, 本質的には Hückel 法 (化学的モデル) と同じである. なお, ドーブしたポリアセチレンの金属性を説明するモデルには, ポーラロン格子のほか Mele らのモデル [42] などがある.

図 7 に分子構造の模式図を示す. 中性で芳香環型の構造をとるポリチオフエンは, ドーピングにより (1 電子) 酸化されると局所的に歪んだキノイド型の構造 (図 7 (a))

—このようなイオン化に伴う構造変異は、無機結晶には見られない、有機高分子の特徴である—をとる。これがポーラロンが存在するときの分子構造であり、実際には構造の歪みは、構造式で示した範囲よりも更に大きな広がりをもつ (図 7 (a))。ドーパント濃度が小さいときはポーラロンの数が少ないため、隣接するポーラロン間に相互作用は存在しない。しかし、ドーパント濃度が大きくなるとポーラロンの数が増加し、隣接するポーラロンの構造歪みの広がりが重なりをもつようになる。このように多数のポーラロンが高分子鎖上で結晶状に規則正しく並び相互作用している構造を、ポーラロン格子構造とよぶ。

このような分子構造の変化にともなってあらわれる電子構造の変化を図 8 に示す。ドーピングにより局所的な構造の歪みが生成すると、伝導帯内の最低空軌道、価電子帯内の最高被占軌道がバンドギャップ内に移動し、2つの局在励起準位が形成される。その際、後者は1電子酸化により半分満たされた軌道 (図 8(a)) に変化する。これが1個のポーラロンが存在するときの電子構造である。このような過程は、SSH モデル [43] で縮退系 (ポリアセチレン) について、SSH モデルを拡張した BK (Brazovskii-Kirova) モデル [44] で非縮退系 (ポリアセチレン以外の導電性高分子) について、それぞれ提唱された。つぎに隣接する2個のポーラロン同士の相互作用を不対電子を1個含む軌道 (図 8(a)) の一方が安定化、他方が不安定化する (図 8(b))。これは、分子軌道法における結合性軌道、反結合性軌道の形成と同様のメカニズムによる。多数のポーラロン間の相互作用も同様に考慮すると、最終的に半充填バンドが形成され (図 8(c))、この半充填バンドが金属性の起源となる。

このように、ポーラロンの鎖内の相互作用に起因するポーラロン格子が、ドーピングしたポリチオフェンの金属性を発現することが明らかになった。この知見は、概念にとどまっていたポーラロン格子の存在を、はじめて実証した点で大きな意味をもつ。さらに、高濃度ドーピング時においてもバイポーラロンではなく、ポーラロンが安定に存在することがわかった。Shimoi らは非縮退系について、電子間相互作用を考慮した PPP モデル (Pariser-Parr-Pople) を用いて計算し、ドーピング (酸化) の進行によりポーラロンがバイポーラロンに変化する可能性を指摘した [16, 45]。しかし本研究の結果、ドーピングしたポリチオフェンにおいて、実験的にドーピングが可能な範囲では、このような変化は起こらないことがわかった。なお、試料は十分高濃度にドーピングされており (第 2.1 節参照)、ドーパント濃度は 25 mol%-30 mol% と予想される。

ポーラロン格子以外のモデル

これまでの考察ではポーラロン格子の存在を実証し、ポーラロン格子がドーブしたポリチオフェンの金属性の起源となることを説明した。これに対し、ポーラロン格子以外のモデルでドーブしたポリチオフェンの金属性を説明する試みも行われている。以下、これらのモデルをポーラロン格子と比較して考察する。これらはバイポーラロンの存在を仮定しており、ポーラロンが存在するという本研究の実験結果に矛盾している上、あくまで概念にとどまり、実験的に検証されていない。

ドーブしたポリチオフェンの金属性発現のモデルとして、バイポーラロン格子 [46]、およびバイポーラロンクラスター [47, 48] の2つが提唱されており、図 9 にその概念を模式的に示す。まず、バイポーラロン格子 (図 9(a)) について説明する。バイポーラロンが 1 個のときはバンドギャップ内に 2 つの空軌道が存在する。バイポーラロンの数が増加すると 2 つの空軌道が 2 つのバンドに成長し (この部分はポーラロン格子の形成と同様である)、バイポーラロン格子を形成すると、空のバンドの一方と価電子帯が 1 つの半充満バンドを形成する (図 9(a) 右端)。Brédas らがポリピロール (図 1(c), ポリチオフェンの硫黄原子を窒素原子で置換したもの) についてこのような変化の可能性を示唆した [46] ため、ポリチオフェンについても同様の可能性が予想されたが、このような変化による半充満バンドの形成が計算により確認された例は、いずれの場合も存在しない。実際、Lavarda らは拡張 Hückel 法を用い、バイポーラロン格子を仮定してドーブしたポリチオフェンのバンド計算を行った結果、高濃度ドーピング時でもバンドギャップが存在し、半充満バンドが形成されないことを確認した [48]。なお、Brédas らは後になって、チオフェン 6 量体のオリゴマーをモデルに VEH (Valence-Effective-Hamiltonian) 法によるバンド計算を行った [49]。その結果によれば、ドーパント濃度の増加にともなってバイポーラロン格子がポーラロン格子に変化し、ポーラロン格子における半充満バンドが金属性を発現する。Brédas らの当初の予想と異なるこの主張は、ポーラロン格子が金属性を発現するという本研究との共通点をもつが、ドーピング (酸化) の進行にともない 2 価イオンが 1 価イオンに変化する点が不自然である。

つぎにバイポーラロンクラスター (図 9(b)) について説明する。Kundu ら [47]、Lavarda ら [48] は拡張 Hückel 法を用いて、バイポーラロンが鎖の上に局在したポリチオフェンのバンド計算を行い、形成された半充満バンド (図 9(b) 右端) を金属性の起源とした。この半充満バンドは、図 9(a) 右端に示したものと同様である。しかしこのモデルには欠点が 2 つある。第 1 は、バイポーラロンクラスターを仮定している点である。バイポーラロンでは近接した 2 つの電荷の反発が存在するため、バイポー

ラロンクラスターではこの反発の効果がさらに大きくなり、また構造の歪みも大きくなることが予想される。ポーラロン格子における電荷の反発、構造の歪みは、いずれもバイポーラロンクラスターより小さいと予想される。第2は、半充満バンドの形である。このバンドは中性における価電子帯から電子を除去した形をしており、ドーピングによる電子状態のエネルギーの変化がない場合—たとえば無機結晶を酸化したとき—と同じ形をとる。導電性高分子では、通常ドーピングにより電子構造が中性の状態から大きく変化するため、このような半充満バンドの形はきわめて不自然である。

このようにバイポーラロン格子、バイポーラロンクラスターなどのモデルには不十分な点があるうえ、実験的な検証もまったく行われていない。電気抵抗の測定、ラマン分光の実験結果からポーラロン格子を検証した本研究の解釈により、これらのモデルは否定された。

3.2 励起波長依存性

3.2.1 実験結果

第3.1.2小節では、 ClO_4^- をドーブしたポリチオフェンのラマンスペクトルのうち、励起波長 753 nm, 1064 nm のスペクトル (図 6(c),(d)) からポーラルンの存在を同定した。さらにここでは、ほかの励起波長 (515 nm, 633nm) のラマンスペクトルもあわせて、 ClO_4^- をドーブしたポリチオフェンのラマンスペクトルの励起波長依存性 (測定温度 77 K) を図 10に示す (図 10(c),(d) は図 6(c),(d) と同一である)。

この結果から次の2つのことがわかった。第1に、633 nm 励起のスペクトル (図 10(b)) は、753 nm 励起 (図 10(c)), 1064 nm 励起のスペクトル (図 10(d)) とほぼ同一である。第2に、515 nm 励起のスペクトル (図 10(a)) は、試料がドーブしたポリチオフェンであるにもかかわらず、中性ポリチオフェンのスペクトル [35, 36, 37, 38] とほぼ同一である。具体的には、515 nm 励起のスペクトル (図 10(a)) では、 1219 cm^{-1} , 1154 cm^{-1} のバンドの強度が、 1048 cm^{-1} のバンドの強度にくらべて小さい。この2つの特徴について、原因を考察した。

3.2.2 考察

ラマンスペクトルのこのような励起波長依存性を考察するにあたって、試料 (ClO_4^- ドーブしたポリチオフェン) の電子吸収スペクトルが重要となるが、本研究で用いた試料の厚さは数 $10\mu\text{m}$ であり (第 2.1節参照)、電子吸収スペクトルの測定は不可能で

あった．そのためここでは BF_4^- をドーブしたポリチオフエン (ドーバント濃度不明) の電子吸収スペクトル (図 11)[11] を，試料の電子吸収スペクトルの代用とした．図 11 において矢印で示される数字はラマンスペクトルの励起波長を表し，その位置は横軸に対応している．図 11 のバンドの帰属を図 8(c) に示す．これは Furukawa による帰属 [13, 14] と同様であり，0.73 eV, 1.68 eV のバンドは，ポーラロン格子に起因する局在準位が関係した遷移に対応し，2.64 eV のバンドは，局在準位が直接関係しないバンドギャップ間の遷移に対応する．

この帰属によりラマンスペクトルの励起波長依存性が説明できる．1064 nm は局在準位が関係した 0.73 eV の吸収帯内にあり，1064 nm の励起光はこの吸収に共鳴するラマンスペクトルを与えるため，1064 nm 励起のスペクトル (図 10(d)) にはポーラロン固有の構造の歪みが選択的に反映された．また 753 nm, 633 nm も局在準位が関係した 1.68 eV の吸収帯内にあるため，753 nm, 633 nm 励起のスペクトルにも，同様にポーラロン固有の構造の歪みが選択的に反映された．これに対し，515 nm は局在準位が関係しない 2.64 eV の吸収帯内にあるため，515 nm 励起のスペクトルには，高分子鎖上でドーピングにより構造が変化しなかった中性の部分—図 7(b) に示したように中性の部分が存在する—の構造が選択的に反映された．以上の考察により，ラマンスペクトルの励起波長依存性の 2 つの特徴が説明された．

なお，ここではドーブしたポリチオフエンのラマンスペクトルについて考察したが，本研究ではドーブしたポリ (3-メチルチオフエン) のラマンスペクトルも測定した．この結果は付録 A を参照されたい．

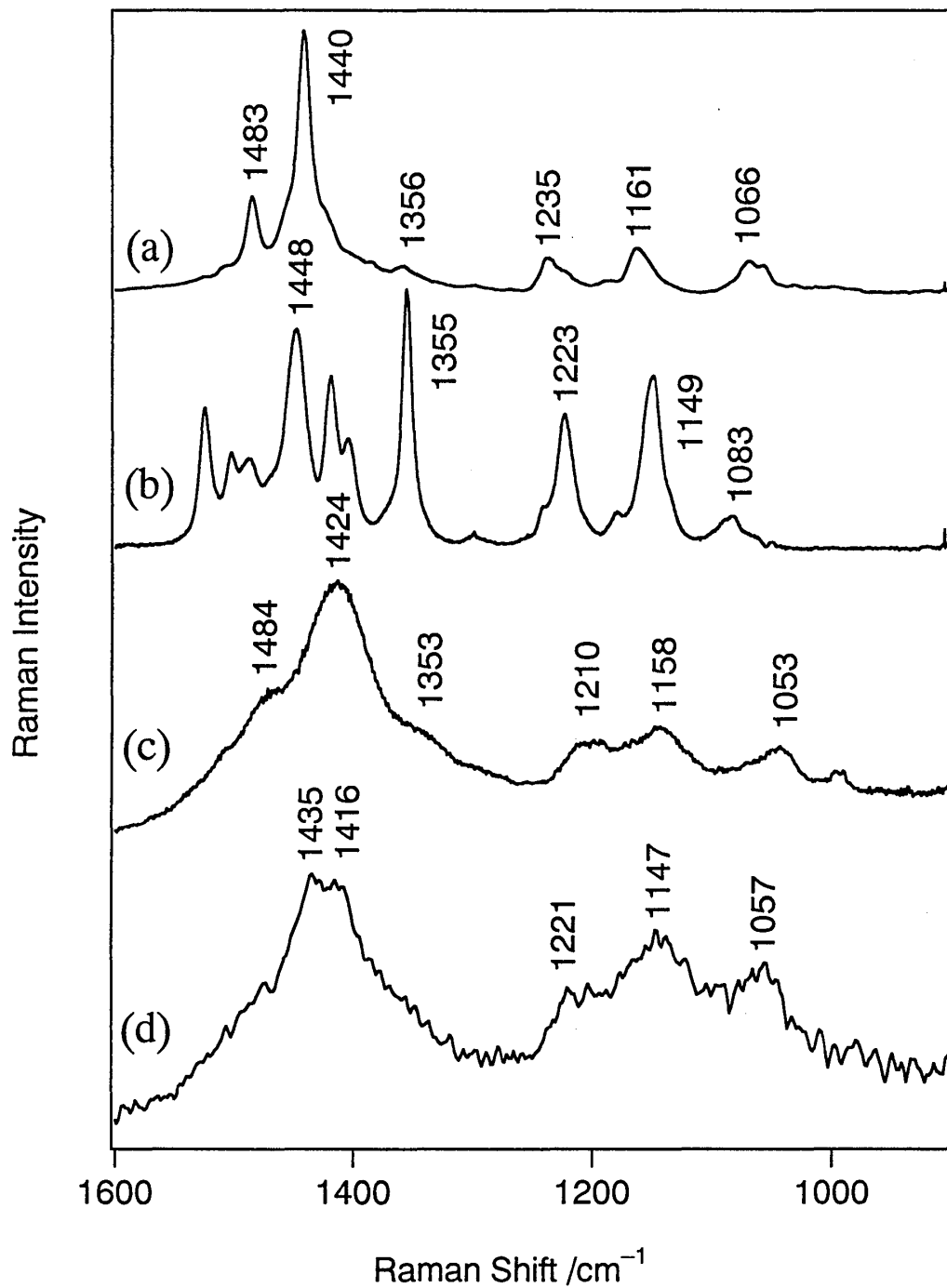


図 6 ラマンスペクトル.

(a)(文献[11]): 6量体ラジカルカチオン (測定温度 300 K/励起波長 781 nm).

(b)(文献[11]): 6量体ジカチオン (測定温度 300 K/励起波長 781 nm).

(c): ClO_4^- -をドープしたポリチオフェン (測定温度 77 K/励起波長

753 nm/パワー 13 mW/測定時間 90 分/分解能 10 cm^{-1}).

(d): ClO_4^- -をドープしたポリチオフェン (測定温度 77 K/励起波長

1064 nm/パワー 16 mW/測定時間 24 時間/分解能 4 cm^{-1}).

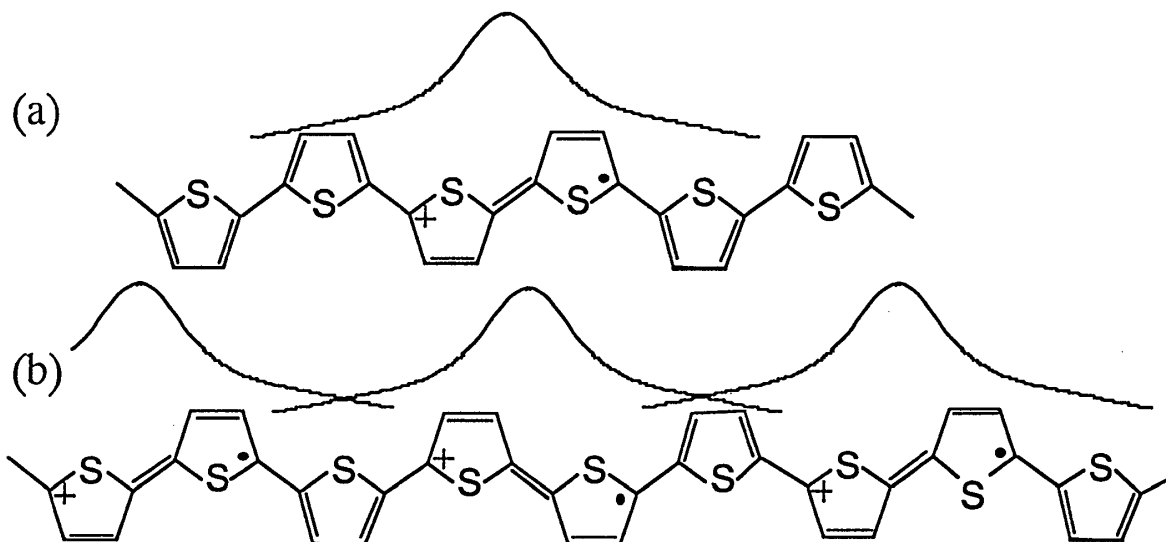


図 7 分子構造の模式図. 曲線は分子構造の歪みの広がりを模式的に表す.
(a): ポーラロン, (b): ポーラロン格子.

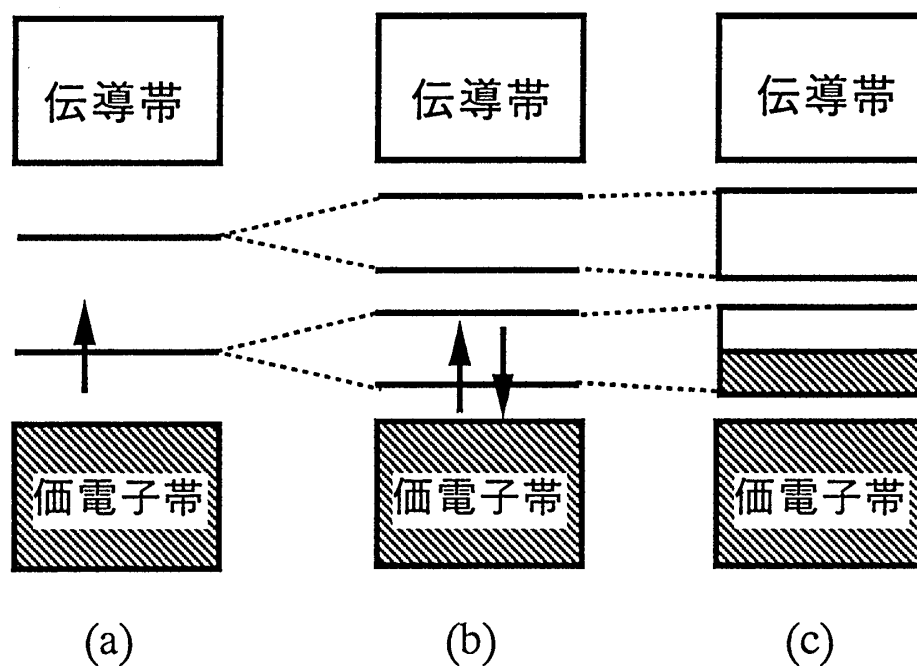


図 8 電子構造の模式図. (a): ポーラロン 1 個, (b): ポーラロン 2 個,
(c): ポーラロン格子.

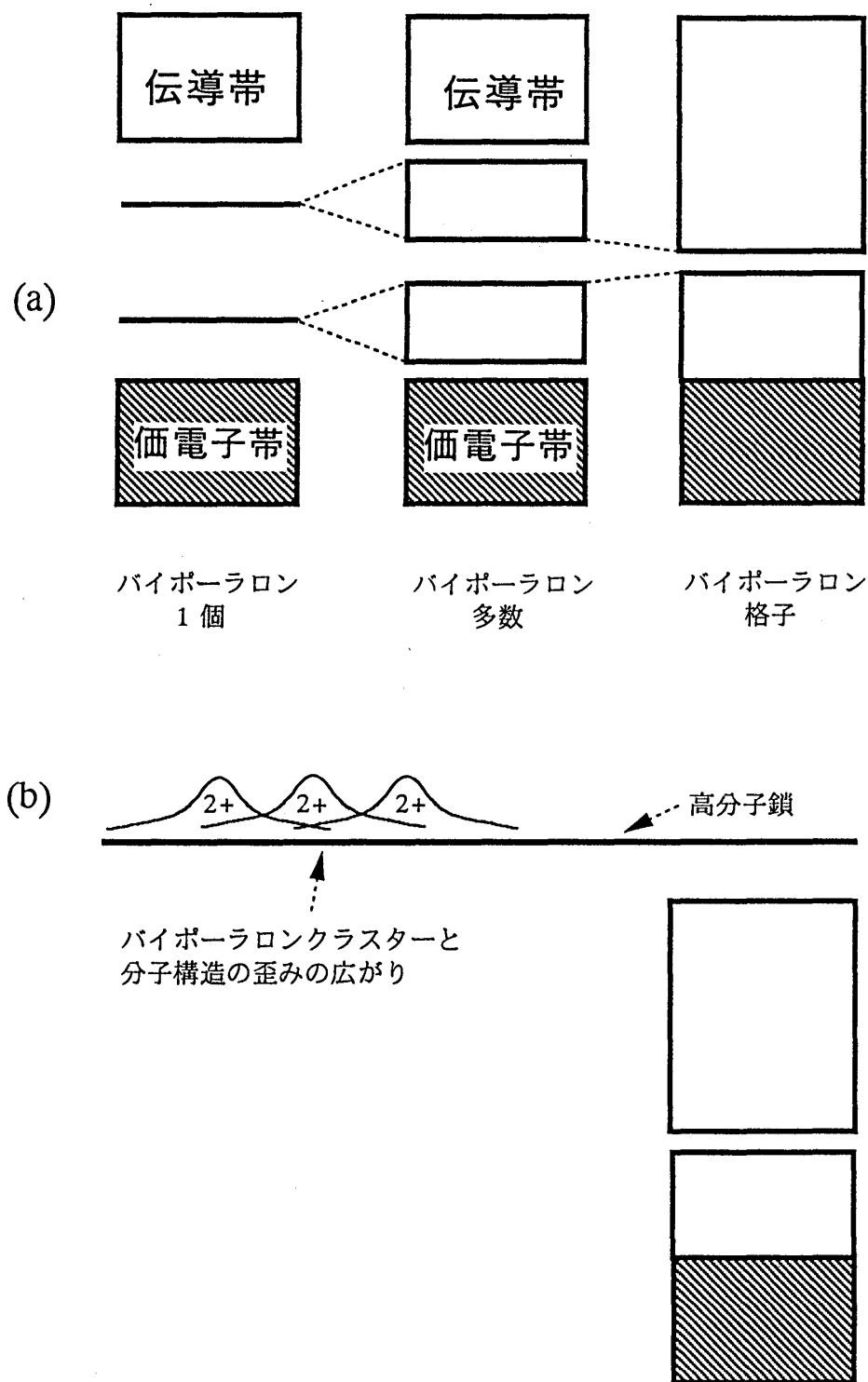


図9 ポリチオフェンの金属性発現のモデルの模式図. (a): バイポーラロン格子における電子構造(文献[46]), (b): バイポーラロンクラスターにおける分子構造, 電子構造(文献[47,48]).

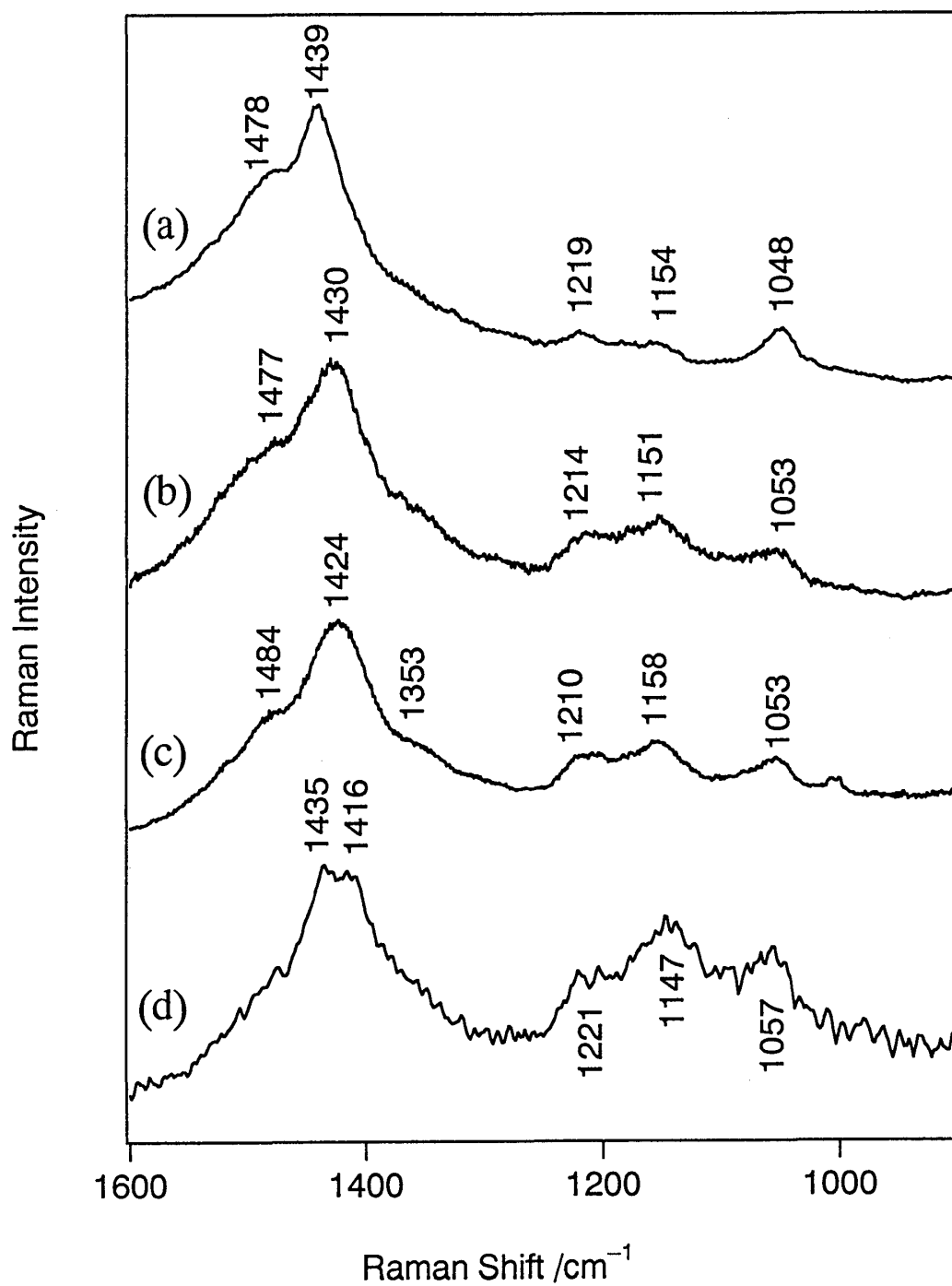


図 10 ClO_4^- をドーピングしたポリチオフェンのラマンスペクトル. 励起波長はそれぞれ (a) : 515 nm, (b) : 633 nm, (c) : 753 nm, (d) : 1064 nm. 測定温度はいずれも 77 K.

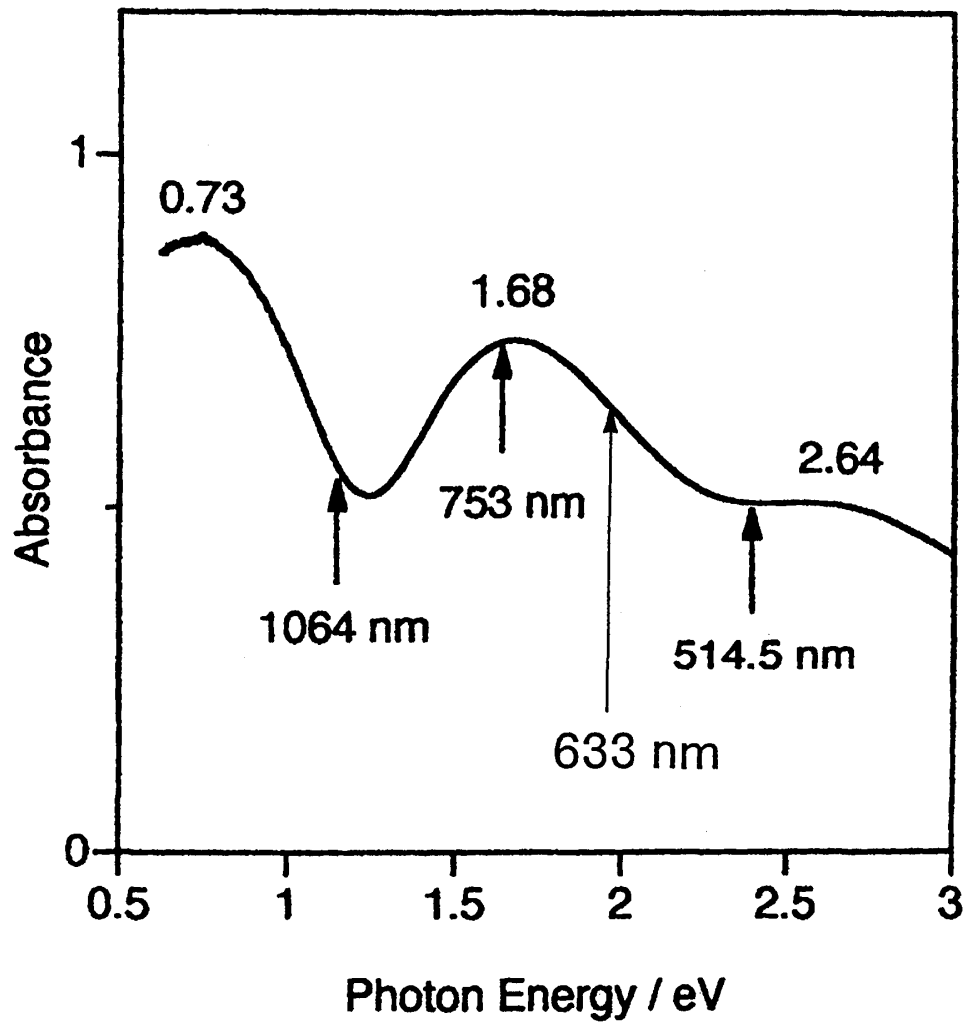


図 11 BF_4^- をドーピングしたポリチオフェン(ドーパント濃度不明)の電子吸収スペクトル(文献[11]). 矢印をほどこした数字はラマンスペクトルの測定における励起波長を示す.

Chapter 4

ポリチオフェンの金属・絶縁体転移

本章では、10 K における試料 (ClO_4^- をドープしたポリチオフェン) のラマンスペクトルをもとに、絶縁性の発現機構を考察した。

4.1 実験結果

本研究で用いた試料 (ClO_4^- をドープしたポリチオフェン) は 35 K で金属から絶縁体に転移する (第 2.1 節参照)。このような転移にともなう分子構造の変化に関する知見を得るため、液体ヘリウム用クライオスタットを用いて、試料のラマンスペクトルを 35 K 以下および 35 K 以上で測定し、結果を比較した。測定は、第 2.2 節で述べた点に加え以下の点に留意して行った。

- (1) 試料の冷却効率を高めるため、試料フィルムを大きさ縦 8 mm 以下、横 3 mm 以下とし、クライオスタットのヘッドに十分密着させた。
- (2) レーザーパワーは 2 mW 以下とした。これは試料の温度上昇を防ぐため、および測定結果に再現性をもたせるためである (パワーが 2 mW 以上のときは再現性が得られなかったが、その原因は試料の変質あるいは迷光の影響と考えられる)。
- (3) 試料の温度上昇を防ぐため、レーザー光の照射面積を可能なかぎり大きくし、試料表面におけるパワーの密度を小さくした。

図 12 に ClO_4^- をドープしたポリチオフェンのラマンスペクトル (励起波長 753 nm, 温度はクライオスタットのヘッドの温度) を示す。10 K におけるスペクトル図 12 (b) は、60 K におけるスペクトル図 12 (a) および 77 K におけるスペクトル図 6(c) と同一である。なお図 12 のスペクトルを測定する際、クライオスタットへの試料のセットアップは空気中で行い、温度は 60 K から 10 K に降下させた。そのほかの測定結果も、

セットアップの場所 (空気中あるいは不活性雰囲気下), 温度変化の方向 (下降あるいは上昇) のいずれとも無関係に図 12 を再現した。

また, 1490 cm^{-1} 付近のバンドの強度がわずかに増大する場合が, 35 K 以下の温度における測定結果のうち, 15% 程度あった。しかし, 増大の程度が非常に小さいためこの変化は絶縁性の発現の反映ではなく, 次の 2 点のいずれかが原因とみなした。第 1 にレーザー照射位置によりドーパント濃度が微妙に異なること, 第 2 に低温において 1428 cm^{-1} のバンドの幅が狭小化し, 1486 cm^{-1} のバンドが顕在化したことである。

図 13 に ClO_4^- をドーブしたポリチオフェンのラマンスペクトル (励起波長 1064 nm , 温度はサンプルヘッドの温度) を示す。 10 K におけるこのスペクトルは 77 K におけるスペクトル図 6(d) と同一である。なお図 13 のスペクトルを測定する際, クライオスタットへの試料のセットアップは空気中で行った。またこの測定 (10 K) でも, 1490 cm^{-1} 付近のバンドの強度がわずかに増大する場合があったが, 励起波長 753 nm の場合と同様の理由により, この変化は絶縁性の発現の反映ではない。

4.2 考察—金属・絶縁体転移の発現機構—

すでに述べたように, 10 K における試料 (ClO_4^- をドーブしたポリチオフェン) のラマンスペクトルは, 753 nm 励起, 1064 nm 励起のいずれの条件でも 77 K におけるスペクトルとほぼ同じであり, 絶縁性の発現はラマンスペクトルに反映されなかった。

753 nm はポーラロンモデル化合物の電子吸収帯内にある [11, 39] ため, 753 nm 励起のスペクトルには, ポーラロン固有の構造の歪みが選択的に反映された。これに対し, 1064 nm はポーラロンモデル化合物, およびバイポーラロンモデル化合物の両者の電子吸収帯内にある [11, 39] ため, 1064 nm 励起のスペクトルには, ポーラロン固有の構造の歪みのほかバイポーラロン固有の構造の歪みが選択的に反映される可能性があった。しかし, 1064 nm 励起のスペクトルに実際に反映されたのは, ポーラロン固有の構造の歪みであったため, 10 K でもポーラロンが存在することがわかった。

これにより, 2 個のポーラロンが分子構造の歪みを伴って 1 個のバイポーラロンに凝集した結果, エネルギーギャップができるというメカニズムでは, 絶縁性の発現が説明できないことがわかった。このメカニズムはパリエルス転移とよばれ, この転移は, 閉殻の電子構造をとることによる安定化が分子構造の歪みによる不安定化を上回るときに起きる。一般に中性ポリアセチレンが示す絶縁性の原因は, 常温より高温でのパリエルス転移とされている。ポリチオフェンの場合, ポーラロン格子 (図 8(c)) からバイポーラロン格子 (図 9(a) ‘バイポーラロン多数’) への転移にともない, 半充満

バンド内のフェルミ面にエネルギーギャップが形成され、絶縁性を発現することが予想される。

しかし実際はこのような変化は起きず，10 K でもポーラロン格子が存在するため，絶縁性の発現は分子構造の変化をともしないモデルで説明される可能性がある．このようなモデルには，電子間の反発に起因するモット転移，系の無秩序さに起因するアンダーソン転移などがあり，この2つのモデルのいずれかにしたくえば，ポーラロン格子構造が存在しても試料は絶縁性を発現する．しかしこのほかのメカニズムによる可能性もあり，本研究の結果にこの2つのモデルを適用することはできない．絶縁性の発現機構の解明には，さらに研究が必要となる．

なお，絶縁性を示すポリチオフェンのラマンスペクトルが変化しなかったため，絶縁性を示さないポリ(3-メチルチオフェン)(第2.1節参照)のラマンスペクトルも変化しないことが予想される．この点は付録Bを参照されたい．

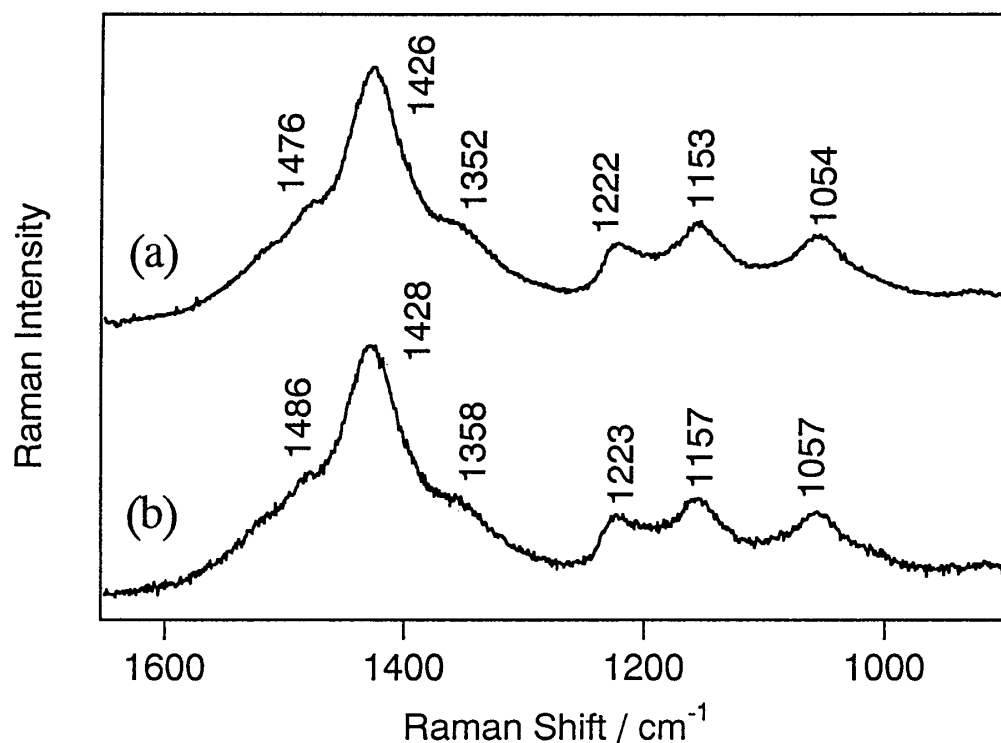


図 12 ClO_4^- をドープしたポリチオフェンのラマンスペクトル(励起波長 753 nm, 分解能 10 cm^{-1} , パワー 1.8 mW).

(a): 測定温度 60 K, 測定時間 9 分.

(b): 測定温度 10 K, 測定時間 6 分.

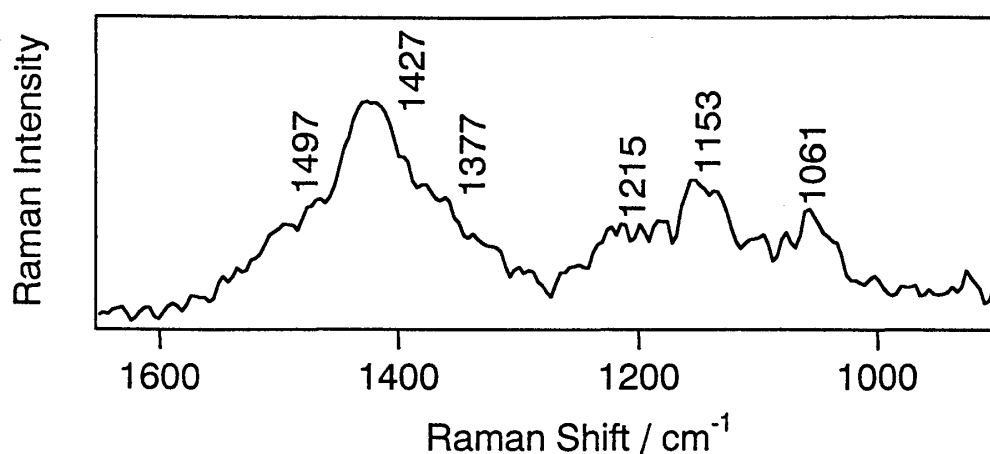


図 13 ClO_4^- をドーピングしたポリチオフェンのラマンスペクトル(測定温度 10 K/励起波長 1064 nm/パワー 16 mW/測定時間 34 時間/分解能 8 cm^{-1}).

Chapter 5

結論

本研究で得られた新たな知見は次の2点である。

- (1) ドーピングしたポリチオフェンの金属性の起源が、結晶領域のポーラロン格子構造にあることが明らかになった。これはドーピングしたポリチオフェンの金属性の発現機構を、実験的に解明したはじめての例である。
- (2) ドーピングしたポリチオフェンの低温における絶縁性の発現は、分子構造の変化を伴わないモデルにより説明される可能性がある。

Chapter 6

課題と展望

(1) ドーブしたポリチオフエンのラマンスペクトルのドーパント濃度依存性 : 本研究の結果は、ポーラロン格子の形成 (金属性の発現) にともなう分子構造の変化を議論するには不十分である。具体的には、ポリマーのスペクトル (図 10(c), (d)) とポーラロンモデルのスペクトル (図 10(a)) を比較する際、多数のポーラロンの相互作用がポリマーのスペクトルのどこに反映されているかが不明瞭である。この点を解決するため、様々なドーパント濃度のポリチオフエンについてラマンスペクトルと物性の両方を測定する必要がある。

(2) チオフエンオリゴマーに関する研究 : 図 10 (c) のバイポーラロンモデルのスペクトルは、 1450 cm^{-1} 付近に複雑なバンド形を示す。このようにチオフエン 6 量体のジカチオンは末端基の効果が強く、モデル化合物として鎖長が不十分であるため、より長鎖のバイポーラロンモデルのスペクトルを測定する必要がある。(ただし 6 量体より長鎖のオリゴマーの合成には、置換基の導入による溶解性の向上が必要となる)。また長鎖のバイポーラロンモデルにおける電荷は、1 箇所局限したバイポーラロンの形をとらず、2 個のポーラロンに分裂している可能性もあり、この点も検討を要する。実際 Tol は、2 個のラジカルの配置間相互作用をとりいれた分子軌道計算により、6 量体とそれより短鎖では 1 個のバイポーラロンが、6 量体より長鎖では 2 個のポーラロンがそれぞれ安定となることを示した [50]。しかし *ab initio* 法と密度汎関数法を組み合わせ、2 個のラジカルの配置間相互作用を考慮した Irle らの計算によれば、8 量体、12 量体においても、ドーパントイオンの存在下では 1 個のバイポーラロンが 2 個のポーラロンよりも安定となる [51]。

さらにポーラロンモデルの 2 量化に関する研究も重要である。ポーラロンモデル化合物が 200 K 程度で凝集し 2 量化するという報告は数多く存在するが、2 量体の構造

は未解明である。また、2 量化の程度が鎖長に依存するという報告もある。これらの問題を統一的に解決するためには、鎖長の異なるポーラロンモデル化合物の赤外・ラマンスペクトルを 200 K 程度で測定する必要がある。

(3) 赤外反射率の温度依存性の測定 : ドープしたポリチオフェンの金属・絶縁体転移にともなう変化を検出するため、本研究で用いた試料の赤外反射スペクトルを転移温度 (35 K) 前後で測定し、比較する。赤外線 (波長 $1\ \mu\text{m}$ - $2\ \mu\text{m}$) の高い反射率は金属性の指標となるため、転移温度以下で赤外線の反射率が小さくなれば、これを金属性の消失の反映とみなせる。

Appendix A

付録一実験結果 (1)

第 3.2 節において、 ClO_4^- をドープしたポリチオフェンのラマンスペクトルの励起波長依存性を図 10 に示した。ここでは図 10 を低波数領域まで拡張した測定結果を図 14 に示しておく。

また ClO_4^- をドープしたポリ (3-メチルチオフェン)、および ClO_4^- をドープしたポリ (3-メチルチオフェン) のラマンスペクトルの励起波長依存性をそれぞれ図 15, 図 16 に示した。なお、パワーは 10 mW-40 mW, 測定時間は (f), (g) がいずれも 16 時間、そのほかが 10 分-90 分であり、可視光で励起した際には蛍光が発生することもあった。これらの結果を $1600\ \text{cm}^{-1}$ から $900\ \text{cm}^{-1}$ の範囲で図 14 と比較し、メチル基の存在による以下のような影響がわかった。第 1 に、 $1360\ \text{cm}^{-1}$ 付近の CS 対称伸縮, CC 単結合伸縮振動に対応するバンドの強度が増大した。第 2 に、 $1055\ \text{cm}^{-1}$ 付近の CH 面内変角振動に対応するバンドが消滅した。第 3 に、 $990\ \text{cm}^{-1}$ 付近にあらたなバンドが出現した。中性種のスペクトル [36] と比較してドーピングの効果を考察するなど、置換基の効果について詳細な知見を得るには、さらに研究が必要である。なお図 15(g) のスペクトルの測定装置については、文献 [52] を参照されたい。

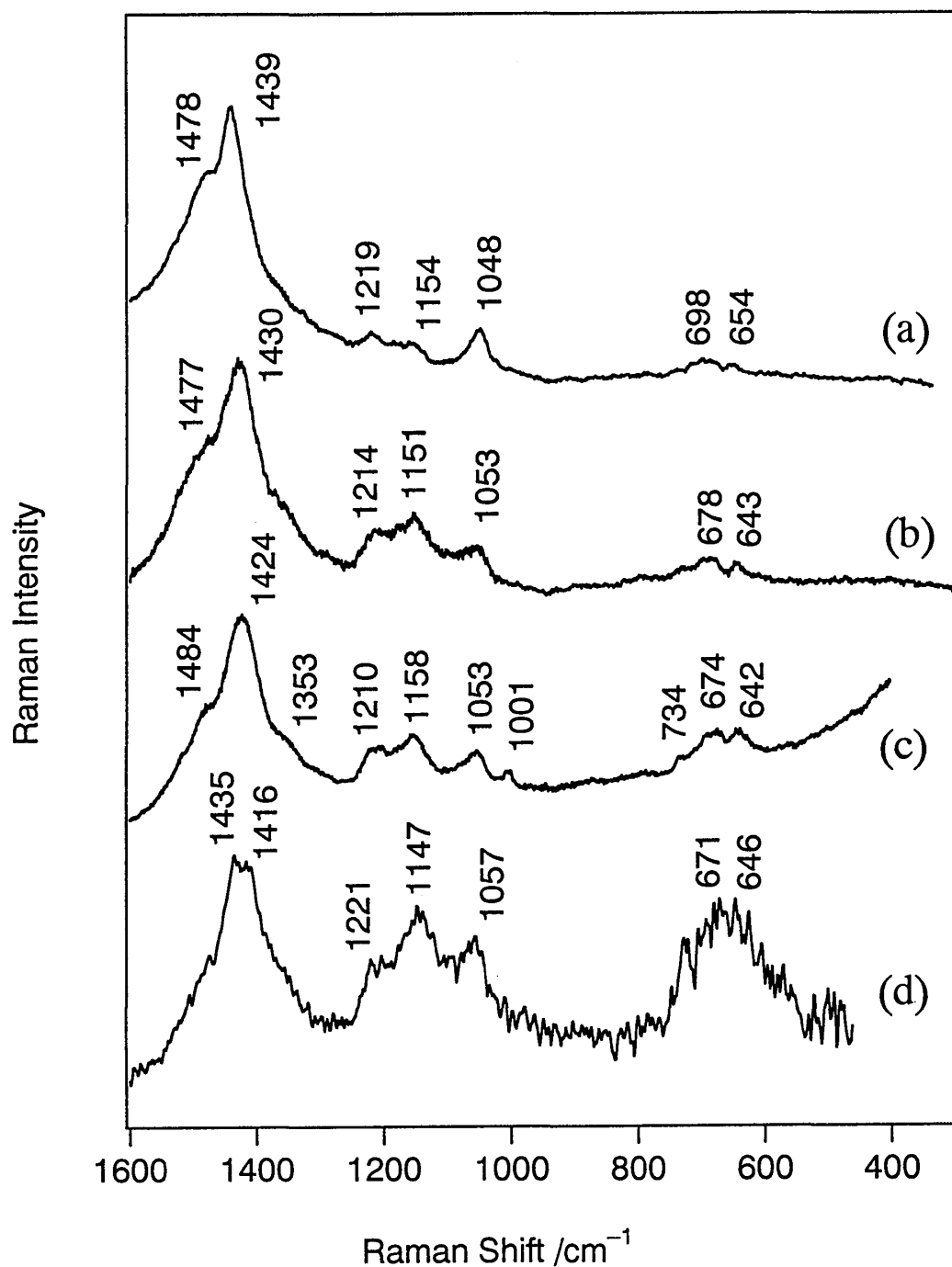


図 14 ClO_4^- をドーピングしたポリチオフェンのラマンスペクトル(全波数領域). 励起波長はそれぞれ (a): 515 nm, (b): 633 nm, (c): 753 nm, (d): 1064 nm. 測定温度はいずれも 77 K.

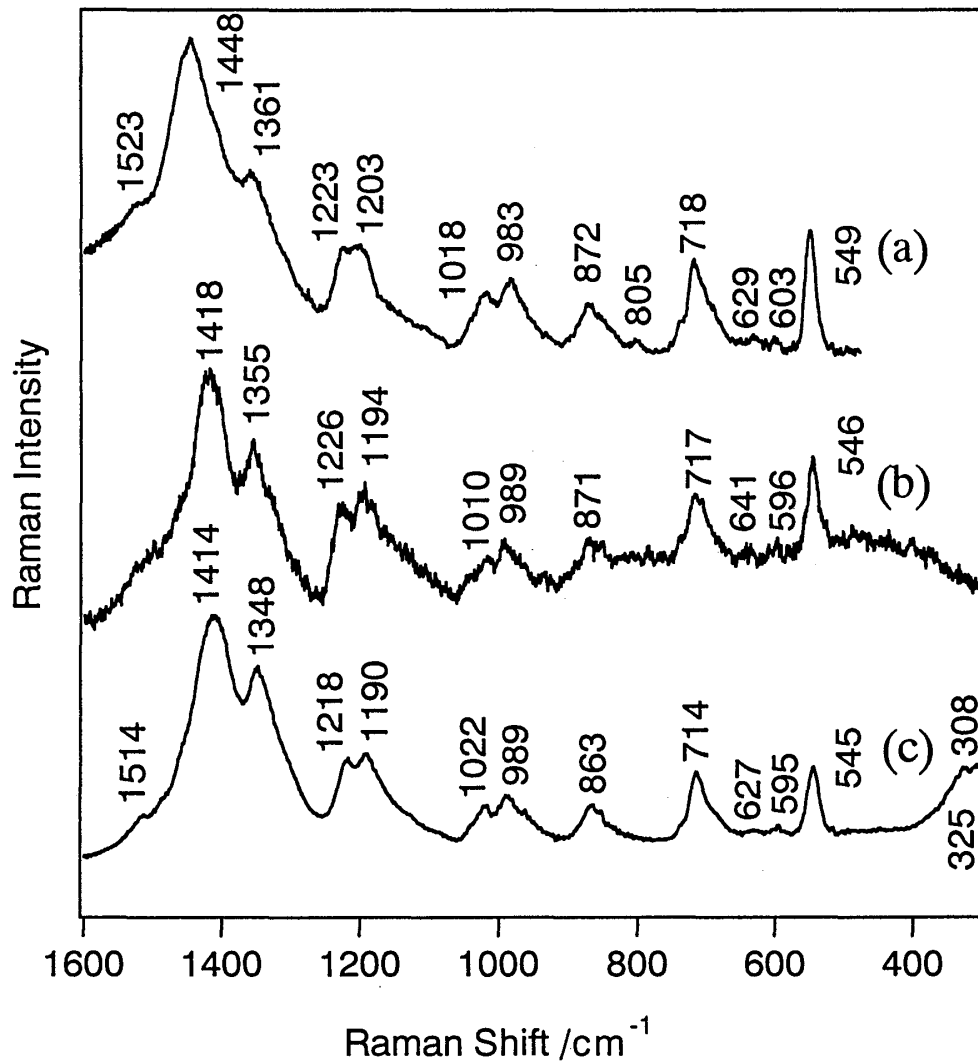


図 15 ClO_4^- をドーブしたポリ(3-メチルチオフェン)のラマンスペクトル. 励起波長はそれぞれ (a): 515 nm, (b): 633 nm, (c): 753 nm. 測定温度はいずれも 77 K. (a), (b) では蛍光が発生したためベースライン処理をほどこしてある.

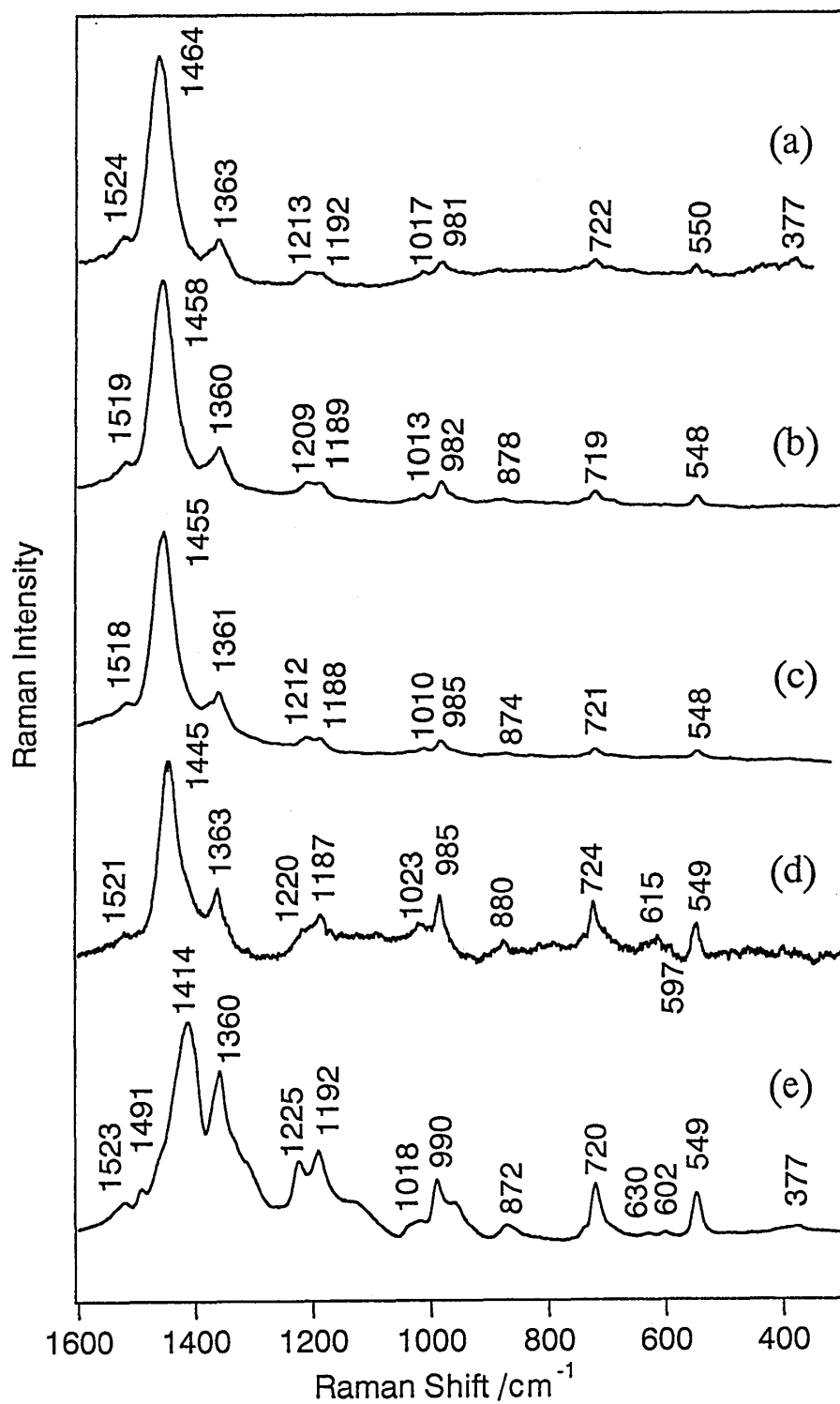


図 16 PF₆⁻をドーブしたポリ(3-メチルチオフェン)のラマンスペクトル. 励起波長はそれぞれ (a): 458 nm, (b): 488 nm, (c): 515 nm, (d): 633 nm, (e): 753 nm, (f): 1064 nm, (g): 1320 nm. 測定温度はいずれも 77 K.

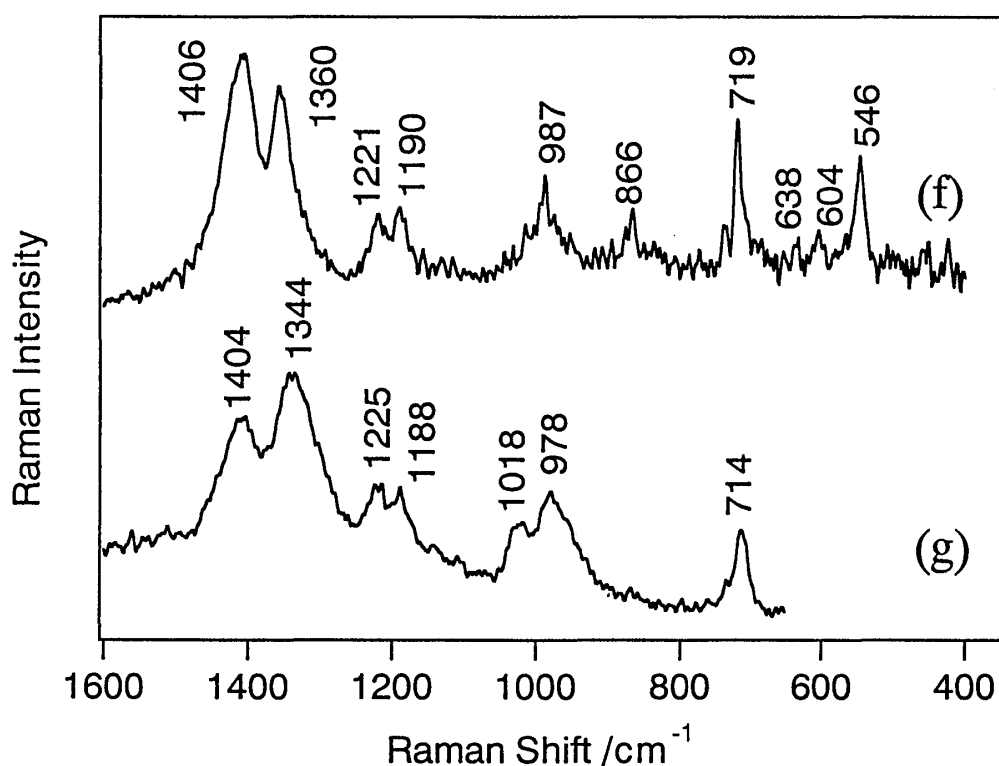


図 16 PF_6^- をドーブしたポリ(3-メチルチオフェン)のラマンスペクトル. 励起波長はそれぞれ (a) : 458 nm, (b) : 488 nm, (c) : 515 nm, (d) : 633 nm, (e) : 753 nm, (f) : 1064 nm, (g) : 1320 nm. 測定温度はいずれも 77 K.

Appendix B

付録一実験結果 (2)

金属から絶縁体に転移するポリチオフェンのラマンスペクトルに変化がなく、絶縁性の発現が反映されなかった(第4章参照)ため、絶縁性を示さないポリ(3-メチルチオフェン)(第2.1節参照)のラマンスペクトルも変化しないことが予想される. 図17にドーブしたポリ(3-メチルチオフェン)のラマンスペクトルを示す(測定時間はそれぞれ60分, クライオスタットへの試料のセットアップは不活性雰囲気下で行った). この結果により, 予想通りラマンスペクトルが変化しないことがわかった.

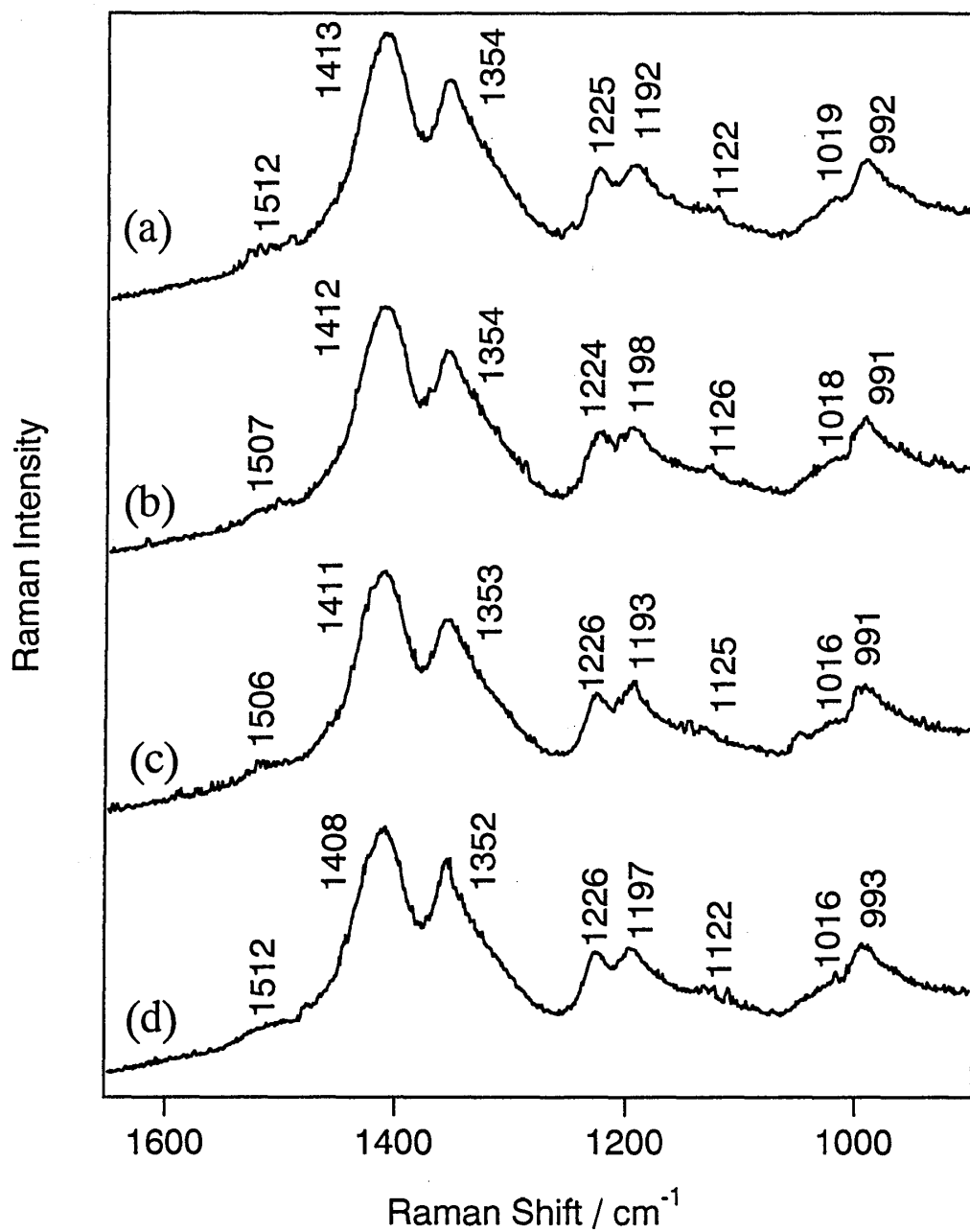


図 17 ClO_4^- をドーピングしたポリ(3-メチルチオフェン)のラマンスペクトル. 測定温度はそれぞれ (a): 60 K, (b): 6 K, (c): 30 K, (d): 60 K. 励起波長, パワーはいずれも 753 nm, 0.3 mW.

謝辞

本テーマの続行を認め、たびたび助言して下さった浜口宏夫教授に感謝する。また研究にあたり、装置の取り扱い方、実験の進め方、本論文の訂正などの指導をして下さった古川行夫助教授 (現在早稲田大学教授) に深い謝意を表する。試料を提供して下さい、中央大学理工学部物理学科の増渕伸一博士、風間重雄教授に感謝する。坂本章助手 (現在埼玉大学助手) には、装置の取り扱い方などを直接指導していただいたほか、電話、電子メールでたびたび貴重な助言をいただいた。横沼奈美さん (現在日本女子大学助手) にも、電子メールで何度か助言をいただいた。岡本裕巳スペクトル化学研究センター助教授にはたびたび有効な助言をいただいたほか、IR ビューヤーの借用を認めていただいた。鳥居肇助手、岩田耕一助教授、石橋孝章助手、山口祥一助手 (現在三菱化学 (株) 勤務) にもたびたび助言をいただいた。田隅研究室、浜口研究室のこのほかのみなさんにも大変お世話になった。最後に、つねに筆者の将来を案じ進むべき道を示して下さい、田隅三生教授 (現在埼玉大学教授)、筆者をたえず励ましてくれた家族に深い謝意を表する。

1998 年 1 月 29 日 石崎史彦

Bibliography

- [1] T.Ito, H.Shirkawa and S.Ikeda, *J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed.*, 12, 11 (1974).
- [2] 白川英樹 応用物理 65, 853 (1996).
- [3] H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, C.K.Chiang and A.J.Heeger, *JCS Chem.Comm.*, 578 (1977).
- [4] C.K.Chiang, C.R.Fincher,Jr., Y.W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.Louis, S.C.Gau and A.G.MacDiarmid, *Phys.Rev.Lett.*, 39, 1098 (1977).
- [5] A.J.Heeger, S.Kivelson, J.R.Shrieffer and W.-P.Su, *Rev.Mod.Phys.*, 60, 781 (1988).
- [6] H.G.Kiess(ed.), *Conjugated Conducting Polymers*, (Springer, 1992)
- [7] K.Kaneto, S.Hayashi, S.Ura and K.Yoshino, *J.Phys.Soc.Jpn.* 54, 1146 (1985).
- [8] T.-C.Chung, J.H.Kaufman, A.J.Heeger and F.Wudl, *Phys.Rev.B*, 30, 702.
- [9] Z.W.Sun and A.J.Frank, *J.Chem.Phys.*, 94, 4600 (1991).
- [10] J.Chen, A.J.Heeger and F.Wudl, *Solid.State.Comm.*, 58, 251 (1986).
- [11] N.Yokonuma, Y.Furukawa, M.Tasumi, M.Kuroda, J.Nakayama, *Chem.Phys.Lett.*, 255, 431 (1996).
- [12] K.Fesser, A.R.Bishop and D.K.Campbell, *Phys.Rev.B*, 27, 4804 (1983).
- [13] Y.Furukawa, *Synth.Met.*, 69, 629 (1995).
- [14] Y.Furukawa, *J.Phys.Chem.*, 100, 15644 (1996).
- [15] Y.Shimoi, S.Abe and K.Harigaya, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 267, 329 (1995).

- [16] 下位幸弘 固体物理 30, 693 (1995).
- [17] M.G.Hill, K.R.Mann, L.L.Miller and J.-F.Penneau, *J.Am.Chem.Soc.*, 114, 2728 (1992).
- [18] M.G.Hill, J.-F.Penneau, B.Zinger, K.R.Mann and L.L.Miller, *Chem.Mater.* 4, 1106 (1992).
- [19] B.Zinger, K.R.Mann, M.G.Hill and L.L.Miller, *Chem.Mater.* 4, 1113 (1992).
- [20] U.Segelbacher, N.S.Sariciftci, A.Grupp, P.Bäuerle and M.Mehring, *Synth.Met.*, 55-57, 4728 (1993).
- [21] P.Bäuerle, U.Segelbacher, A.Maier and M.Mehring, *J.Am.Chem.Soc.*, 115, 10217 (1993).
- [22] A.Yassar, D.Delabouglise, M.Hmyene, B.Nessakh, G.Horowitz and F.Garnier, *Adv.Mater.*, 4, 490.
- [23] B.Nessakh, G.Horowitz, F.Garnier, F.Deloffre, P.Srivastava and A.Yassar, *J.Electroanal.Chem.*, 399, 97 (1995).
- [24] P.Audebert, P.Hapiot, *Synth.Met.*, 75, 95 (1995).
- [25] Y.Hong, Y.Yu, L.L.Miller, *Synth.Met.*, 74, 133 (1995).
- [26] K.Mizoguchi, K.Misoo and K.Kume, *Synth.Met.*, 18, 195 (1987).
- [27] F.Moraes, D.Davidov, M.Kobayashi, T.C.Chang, J.Chen, A.J.Heeger and F.Wudl, *Synth.Met.*, 10, 169 (1985).
- [28] M.Kobayashi, J.Chen, T.-C.Chang, F.Moraes, A.J.Heeger and F.Wudl, *Synth.Met.*, 9, 77 (1986).
- [29] S.Masubuchi, S.Kazama, K.Mizoguchi, M.Honda, K.Kume, R.Matsushita and T.Matsuyama, *Synth.Met.*, 55-57, 4962 (1993).
- [30] 増渕伸一, 溝口憲治 応用物理 65, 270 (1996).
- [31] S.Masubuchi and S.Kazama, *Synth.Met.*, 74, 151 (1995).
- [32] S.Hotta, *Synth.Met.*, 22, 103 (1987).

- [33] 堀田収 応用物理 65, 855 (1996).
- [34] 吉村進著 導電性ポリマー (共立出版, 高分子新素材 One Point 5).
- [35] Y.Furukawa, N.Yokonuma, M.Tasumi, M.Kuroda and J.Nakayama, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 256, 113 (1994).
- [36] Z.Vardeny, E.Ehrenfreund, O.Brafman, A.J.Heeger and F.Wudl, *Synth.Met.*, 18, 183 (1987)
- [37] G.Louarn, J.-Y.Mevellec, J.P.Buisson and S.Lefrant, *Synth.Met.*, 55-57, 587 (1993).
- [38] Y.Furukawa, M.Akimoto, I.Harada, *Synth.Met.*, 18, 151 (1987).
- [39] D.Fichou, G.Horowitz, B.Xu and F.Garnier, *Synth.Met.*, 39, 243 (1990).
- [40] S.Kivelson and A.J.Heeger, *Phys.Rev.Lett.*, 55, 308 (1985).
- [41] S.Kivelson and A.J.Heeger, *Synth.Met.*, 17, 183 (1987).
- [42] H.-Y. Choi and E.J.Mele, *Phys.Rev.B*, 34, 8750 (1986).
- [43] W.P.Su, J.R.Shrieffer and A.J.Heeger, *Phys.Rev.Lett.*, 42, 1698 (1979).
- [44] S.A.Brazovskii and N.N.Kirova, *Pis'ma Zh.Eksp.Teor.Fiz.*, 33, 6 (1981) [*JETP Lett.* 33, 4 (1981)].
- [45] Y.Shimoi and S.Abe, *Phys.Rev.B*, 50, 14781 (1994).
- [46] J.L.Brédas, B.Themans and J.M.André, *Phys.Rev.B*, 27, 7827 (1983).
- [47] K.Kundu and D.Giri, *J.Chem.Phys.*, 105, 11075 (1996).
- [48] F.C.Lavarda, M.C.dos Santos, D.S.Galvão, B.Laks, *Phys.Rev.B*, 49, 979 (1994).
- [49] S.Stafström and J.L.Brédas, *Phys.Rev.B*, 38, 4180 (1988).
- [50] A.J.W.Tol, *Chem.Phys.*, 208, 73 (1996).
- [51] S.Irle and H.Linscha, *J.Chem.Phys.*, 107, 3021 (1997).
- [52] 安藤聰 修士論文 (平成 8 年度).