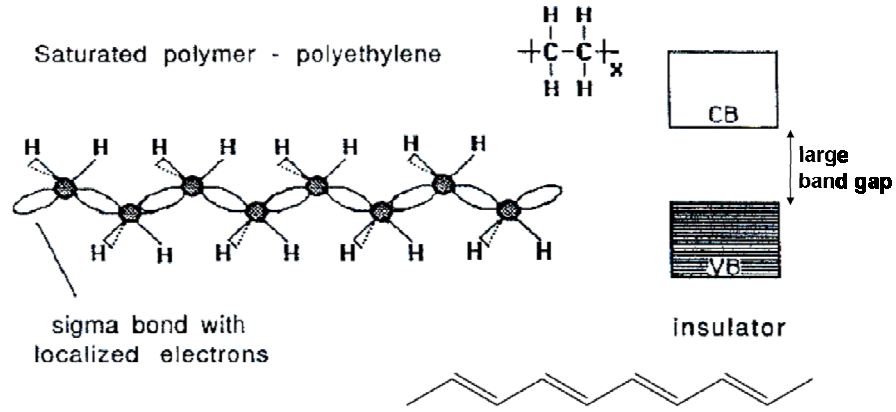


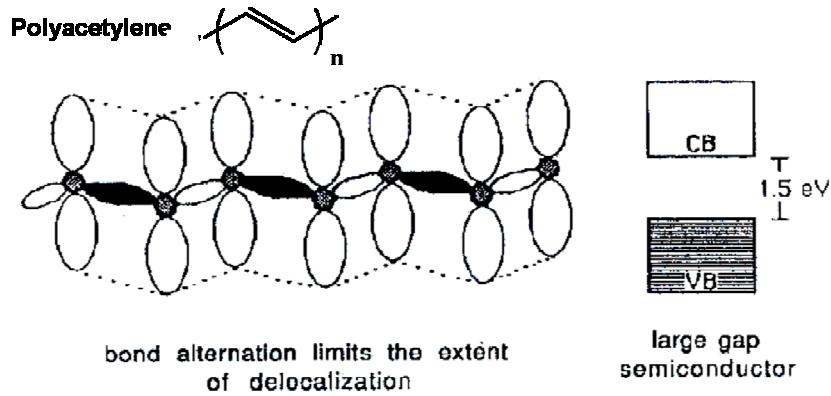
99 學年度 電子與光電高分子 第一次考試解答

第 1 題.

(a) Ans:

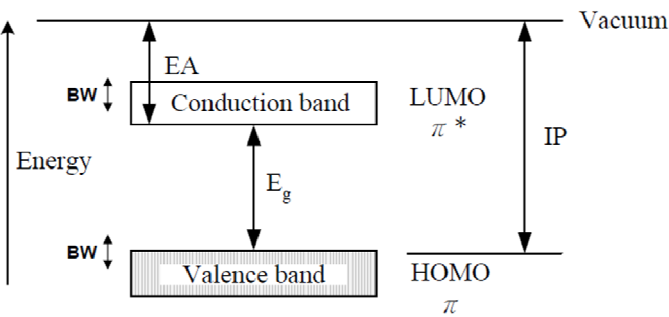


因為 C 和 C 之間電子被”定域化(localized)”無法移動且是一個  $sp^3$  結構，故為絕緣體。(2pts)



因為 C 和 C 之間的  $\pi$  電子“未被定域化(delocalized)”且藉由  $\pi$  電子軌域的重疊因而降低了導帶與價帶之間的能量差，所以只要較小的能量就可以移動電子，所以是半導體。(3pts)

(b) Ans:



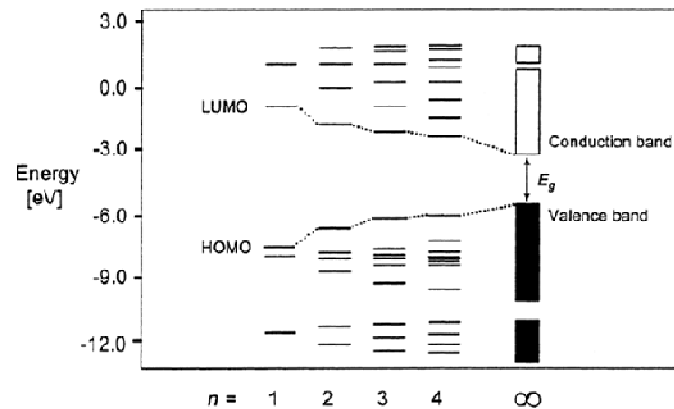
**Eg: Band gap = IP - EA**

**IP: Ionization potential** (將電子從價帶頂層移到真空所需之能量)

**EA: Electron affinity** (將電子從真空到傳導帶所需能量)

**BW: Bandwidth** (價帶 or 傳導帶底層到價帶 or 傳導帶頂層之能量差) (5pts)

(c) Ans:



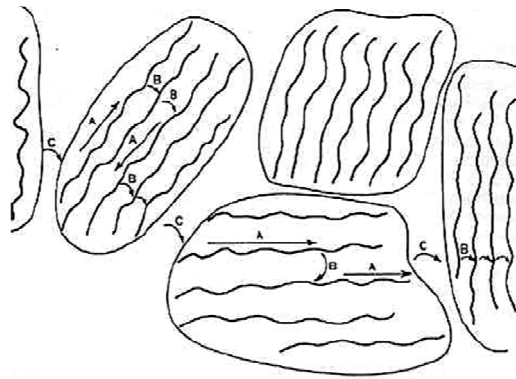
IP and Eg decrease with n increases, EA are reservedly (5pts)

(d) Ans:

由於大部分之 conjugated polymers 的 band gap 都大於 1.5eV，而 valence band 與 conduction band 之間的能差 (band gap) 符合可見光能量範圍，因此可吸收可見光導致 conjugated polymers 有顏色呈現。 (5pts)

第 2 題.

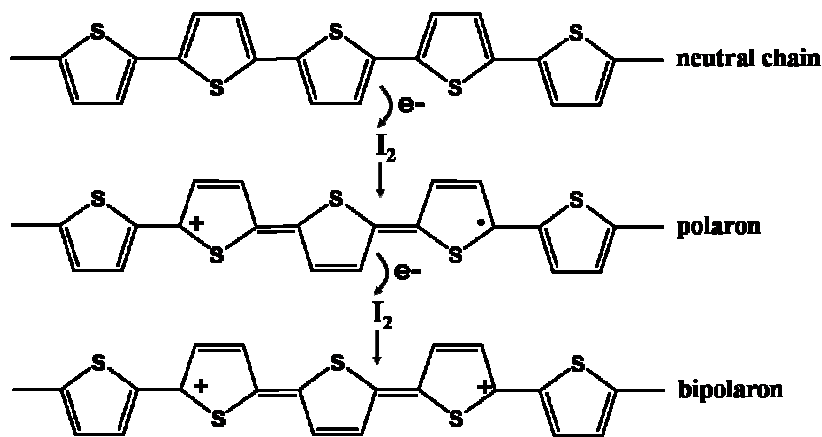
(a) Ans:



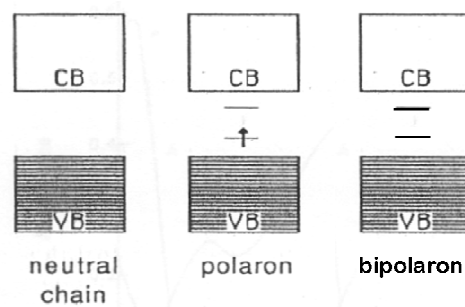
**A: single chain or intramolecular transport**  
**B: interchain transport**  
**C: interparticle contact**

(5pts)

(b) Ans:

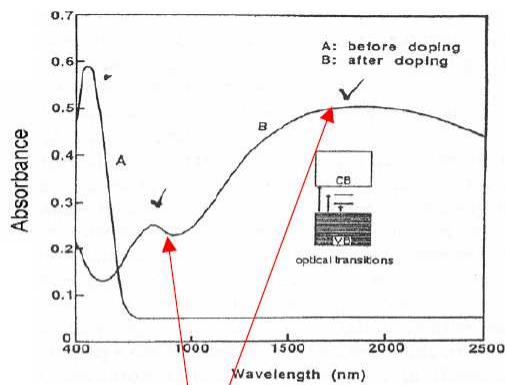


(5pts)



(5pts)

(c) Ans:



Optical transition from the valence band to newly created bipolaron states

(5pts)

(d) Ans:

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu$$

$\sigma$ : conductivity (S/cm)

$n$ : carrier (e or h) density (cm<sup>-3</sup>)

$\mu$ : mobility (cm<sup>2</sup>/VS)

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

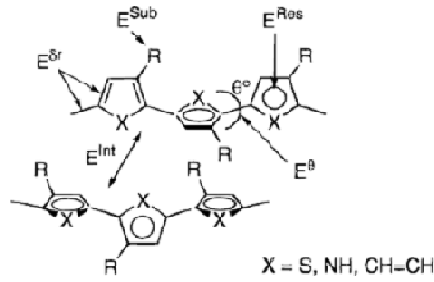
(5pts)

因為無機物半導體 silicon (Si) 具 3D 排列規則的結構，電荷很容易移動傳導 (mobility 高) (5pts)，所以只需少量摻雜就可提高導電度；有機高分子通常是 amorphous，電荷的傳遞只能透過 intrachain、interchain、和 intradomain 三種形式，基本上 mobility 不高，所以必須要大量的摻雜才能提高導電度 (5pts)

**第 3 題.**

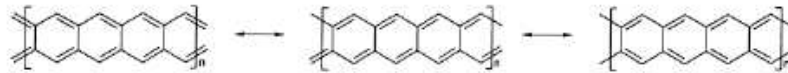
**(a) Ans:**

- $E_g = E^{\delta r} + E^{\theta} + E^{Res} + E^{Sub} + E^{Int}$
- $E^{\delta r}$ : the energy related to **Bond Length Alternation (BLA)**.
  - $E^{\theta}$ : the mean deviation from **planarity**.
  - $E^{Res}$ : the **aromatic resonance energy** of the cycle.
  - $E^{Sub}$ : the inductive or mesomeric electric effects of eventual **substitution**.
  - $E^{Int}$ : the **intermolecular** or **interchain coupling** in the solid state.

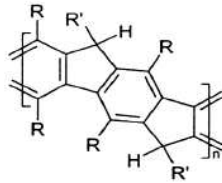


(5pts)

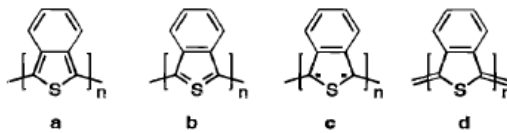
$E^{\delta r}$ : reduce the bond length alternation



$E^{\theta}$ : increase the coplanarity



$E^{Res}$ : increase the aromaticity



$E^{sub}$ : 導入推拉電子基團(EWG or ERG), ERG : cyano group etc. to increase EA  
 ERG : alkoxy group etc. to decrease IP

(5pts)

**(b) Ans:**

Eg : PDMPPV < PCNPPV < PPV                      (2pts)

IP and EA : PDMPPV < PPV < PCNPPV                      (2pts)

Dimethoxy 為推電子基，增加主鏈電子密度，因此降低 IP；                      (3pts)

而 CN 為拉電子基，降低主鏈密度，因此增加 EA                      (3pts)

#### 第 4 題.

(a) Ans:

IP and EA :  $PPV(C=C) < PPI(C=N) < PPN(N=N)$  (2pts)

e-donating ← → e-accepting

三種鍵結之推拉電子能力不同 而造成其 IP and EA 有所改變

推電子基增加主鏈電子密度，因此降低 IP

拉電子基降低主鏈電子密度，因此增加 EA (3pts)

Eg :  $PPN(N=N) < PPV(C=C) < PPI(C=N)$  (2pts)

Planar conformation      Twisted conformation

由於結構共平面不同造成其不同，共平面程度增加會降低共軛長度，因此

Eg 會下降 (3pts)

(b) Ans:

Qx 有兩個電子親和力較碳原子為強之氮原子，而 PP 和 PT 為較 Qx 有更多之氮原子，因此其 EA 較 Qx 大。 $Qx < PP$  和  $PT$ ；此外 PT 上之五環拉電子能力 (2N,1S) 又較 PP 之六環 (2N) 強，因此其最後 EA 值為  $Qx < PP < PT$ 。  
(5pts)

(c) Ans:

相較於 Qx，TP 主鏈上具有拉電子能力之 S 原子，因此其 EA 為  $Qx < TP$ ；對應至其 LOMO，TP 比 Qx 來得要低。  
(2pts)

此外，主鏈上電子密度五碳環 TP (6/5) > 六碳環 Qx (6/6)，因此其 HOMO 為 TP 比 Qx 來得高 (IP :  $TP < Qx$ )。  
(2pts)

總合上述與共平面性為 TP 之五環較佳，可知 TP 之 Eg 比 Qx 要來得小 (Eg :  $TP < Qx$ )。  
(1pts)

### 第 5 題.

Highly conducting transparent materials:

導電高分子一般具有顏色，但藉由 doping 後不僅可提升其導電度並可改變其吸收範圍成透明色，可應用在透明導電膜之領域，如許多可撓式元件之導電層。  
(3pts)

Smart window : conjugated polymer

具有氧化與還原態，可由操作電位使其因電化學反應在不同氧化還原態顯示不同顏色，具有電致色變之特色，可應用於汽車玻璃或阻光窗戶等。  
(3pts)

Rechargeable batteries:

Doping conjugated polymer 使其形成 p-doped polymer 當作陰極(cathodes)，而陽極(anodes)為 Li alloy，用電解液置於陰陽極中間並組裝成一元件，當放電時 dopant anions 會由高分子陰極跑到電解液，並使之由 p-type 還原至中性。而給予一相對電壓充電時，在陰極的 polymer 又會被來自於電解液的 dopant anions 氧化成 p-doped polymer。因此為一可充放電之電池。除了高分子可以當作陰極外，亦可以使用 n-doped polyphenylene 當作陽極，cobalt dioxide 為陰極，製備可充放電之電池。  
(4pts)