

無機化学IIA

固体の電子論

- ・電気伝導性(5回くらい)
- ・磁性(5回くらい)

高石 慎也(錯体化学研究室)

参考書: 固体の電子構造と化学 P.A.Cox著 魚崎浩平ほか訳
固体物理学入門 キッテル著
有機導電体の化学 斎藤軍治著

など

授業の概要(第一回)

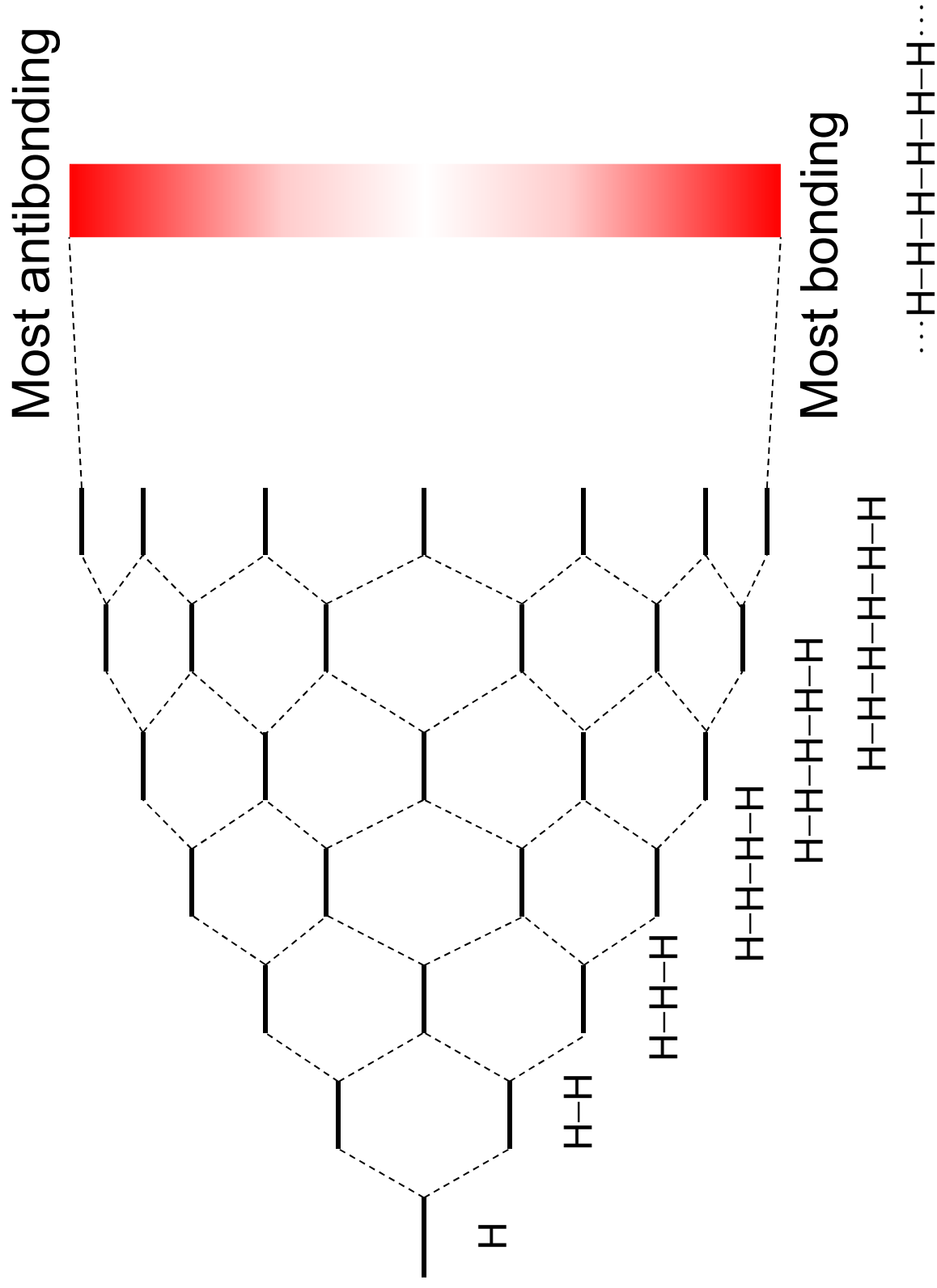
固体の電子論

- ・化学結合(ボンド)からバンドへ
- ・バンドの分散(dispersion)
- ・状態密度(Density of States)
- ・金属・半導体・絶縁体
- ・キャリアの種類(p型半導体・n型半導体)
- ・電気抵抗率

参考書: 固体の電子構造と化学 P.A.Cox著 魚崎浩平ほか訳
固体物理学入門 キツテル著

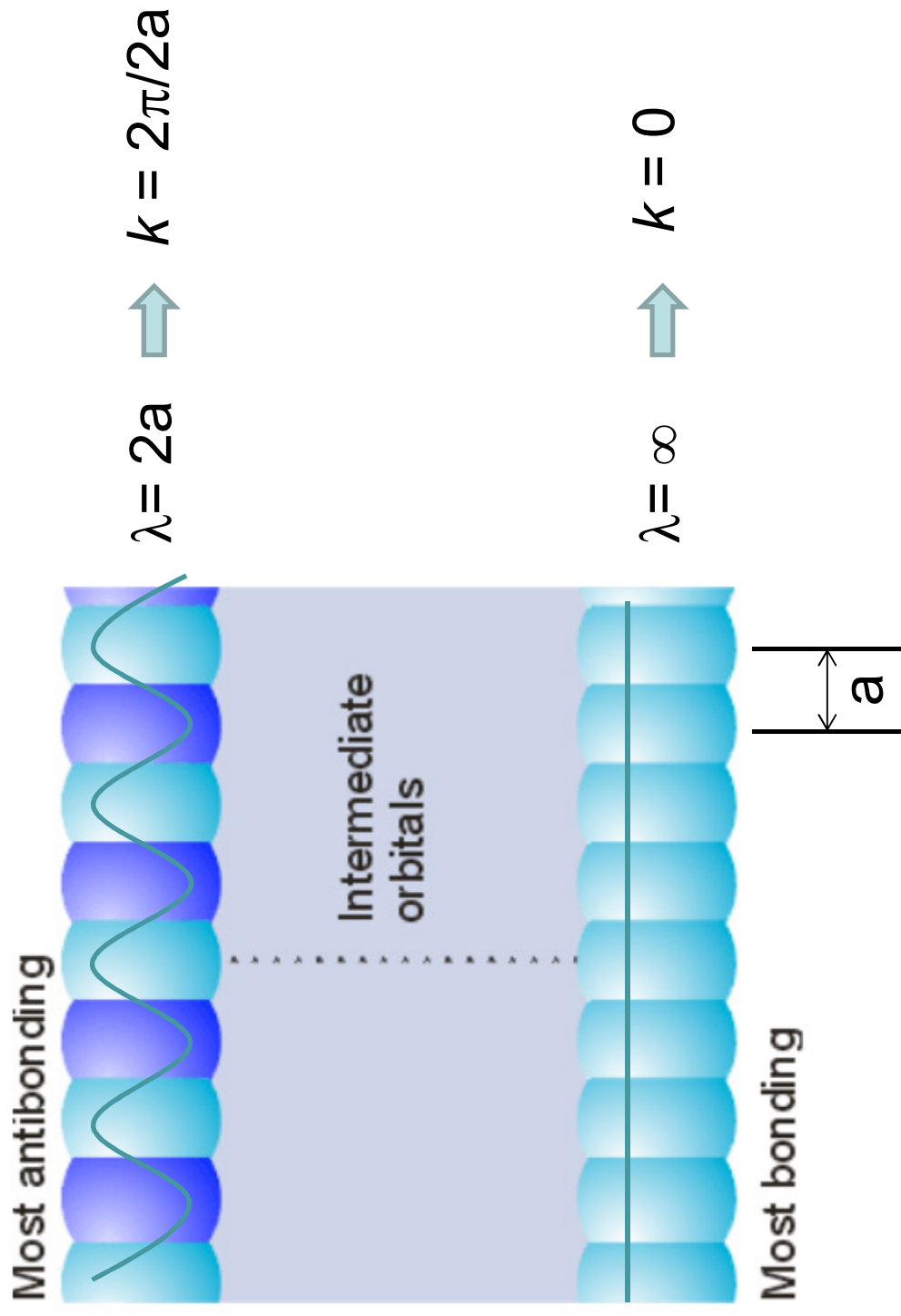
など

バンド (結合) からバンド (帯) へ



Atomic Orbital

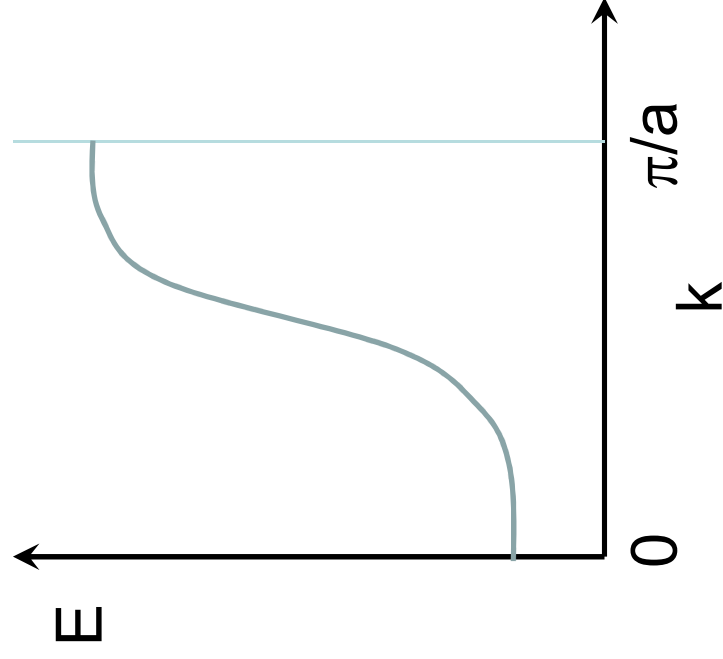
波数ベクトル(k)という概念



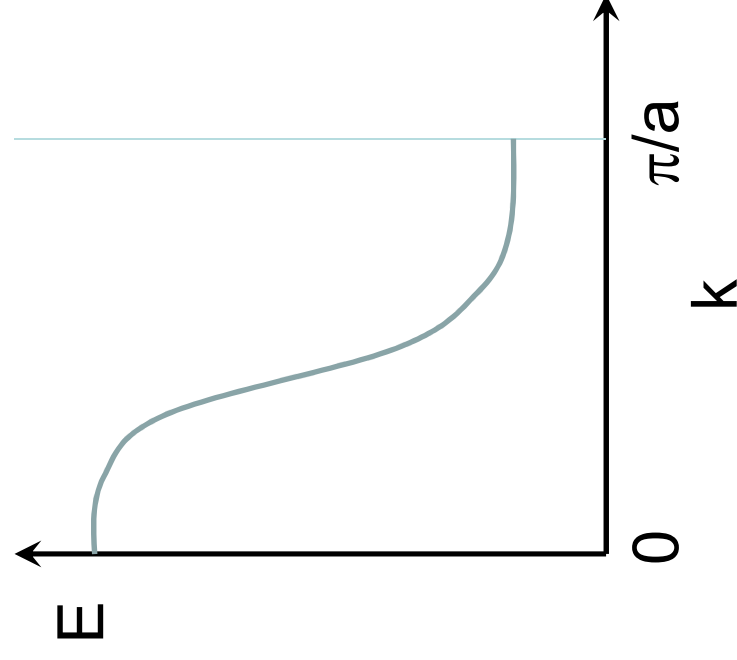
波動関数の位相の周期(波長)の逆数

分散関係(dispersion relation)

s(d)軌道からなるバンドの場合



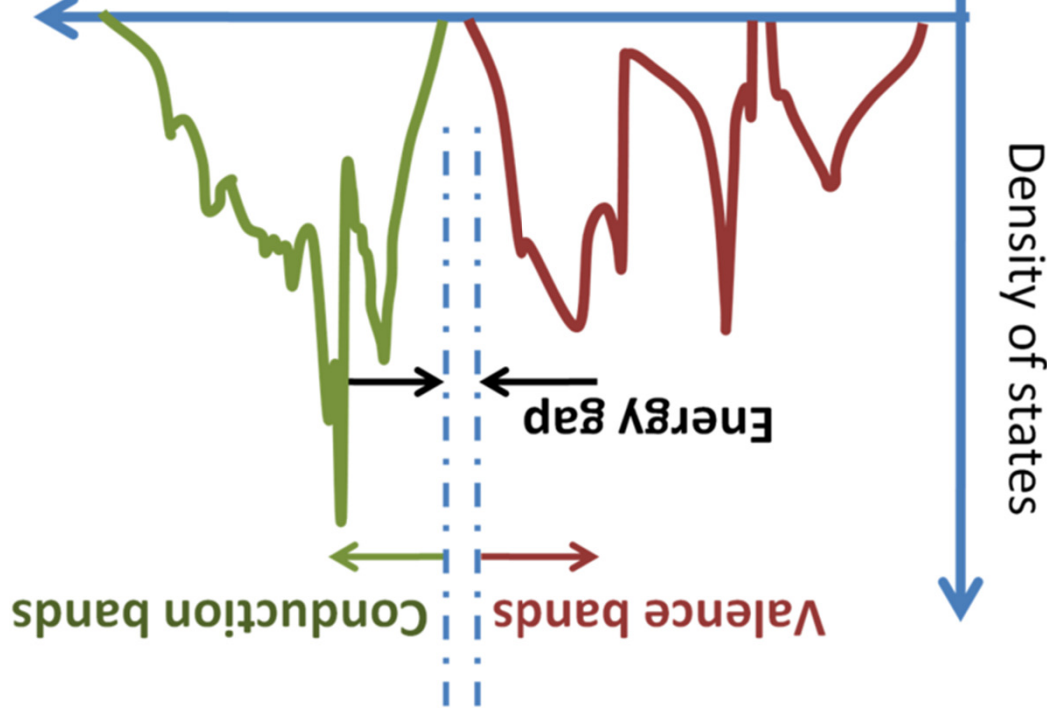
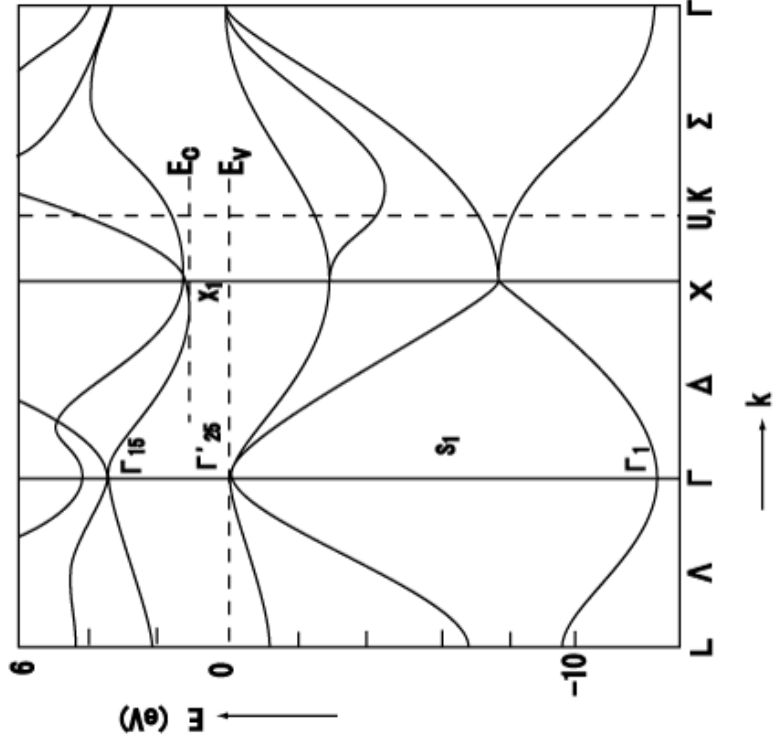
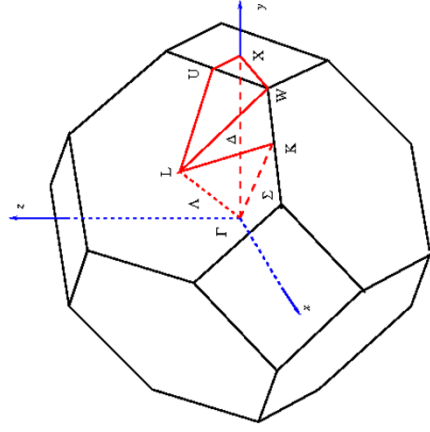
p軌道からなるバンドの場合



慣用的に $k=0$ の点を Γ (ガンマ)点と呼ぶ

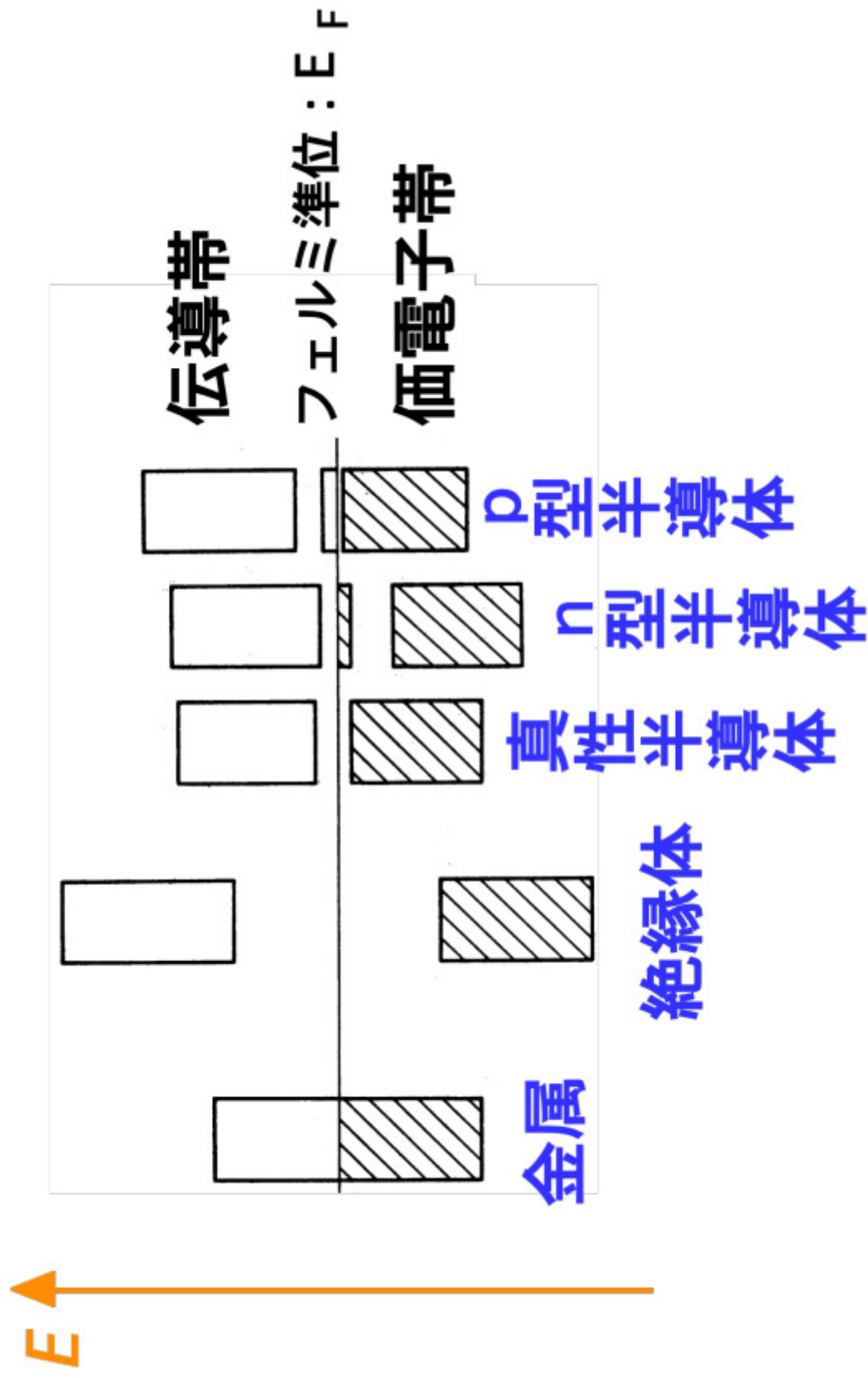
実際の化合物のバンド構造

第一ブリルアンゾーン

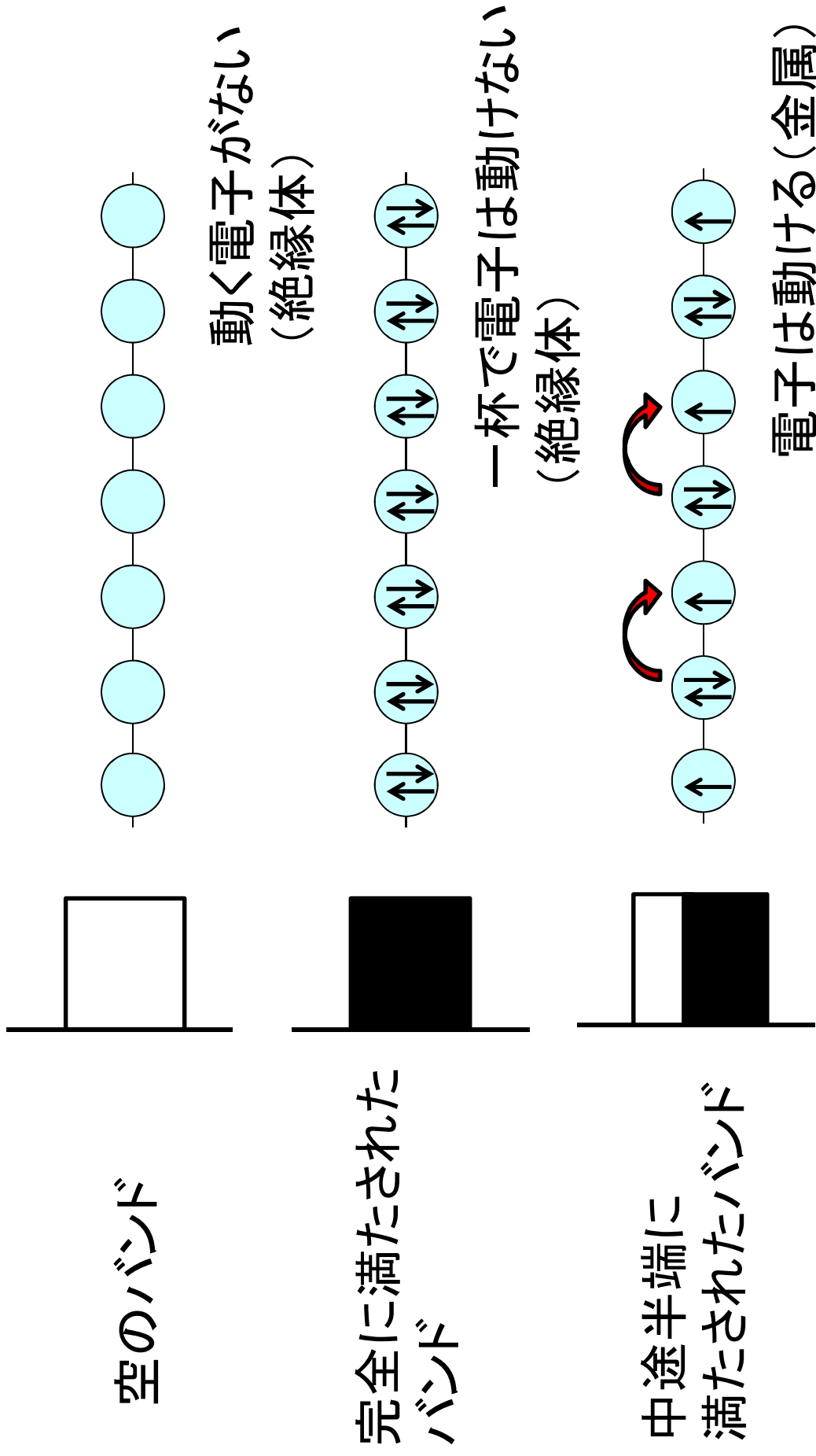


シリコン結晶(fcc)のバンド構造

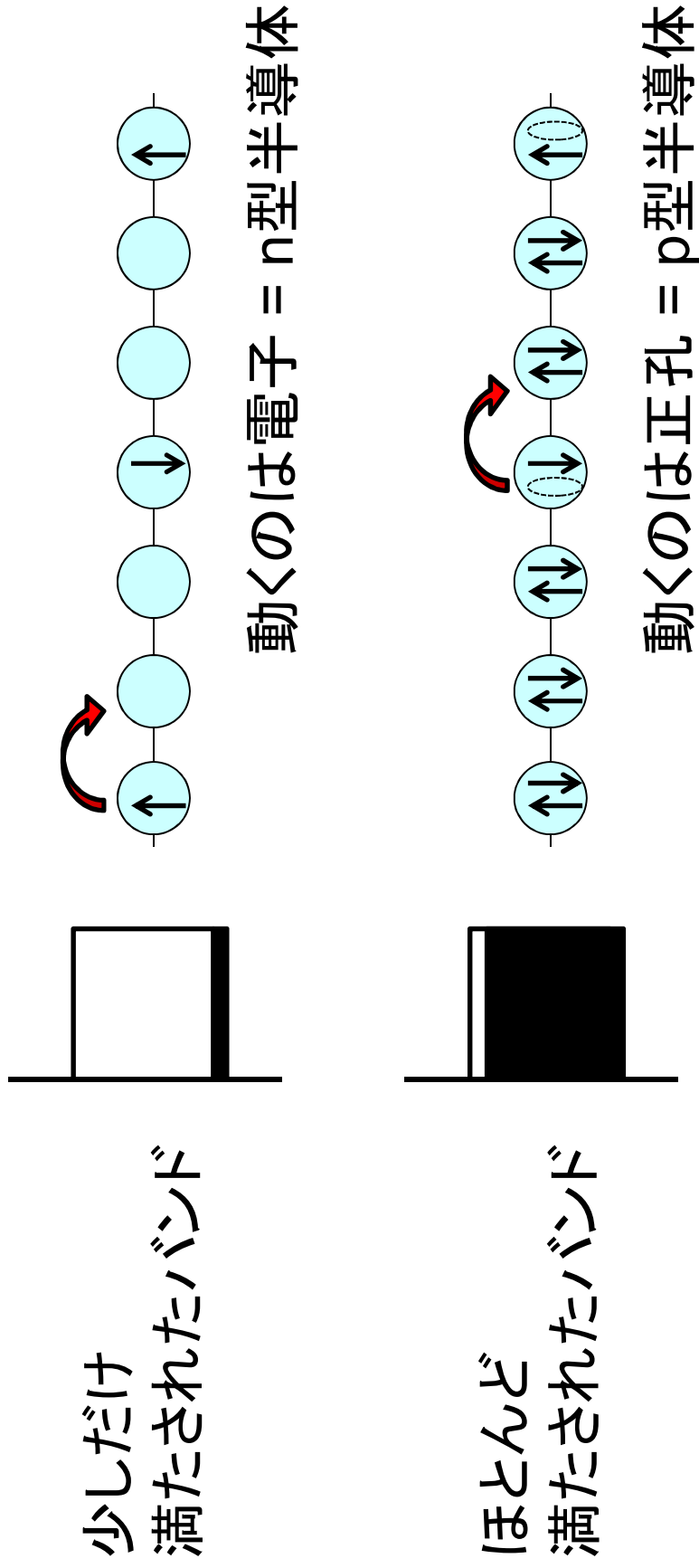
金属・半導体・絶縁体



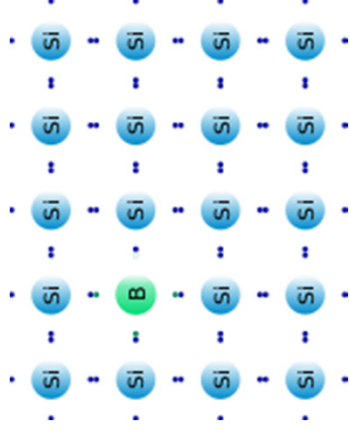
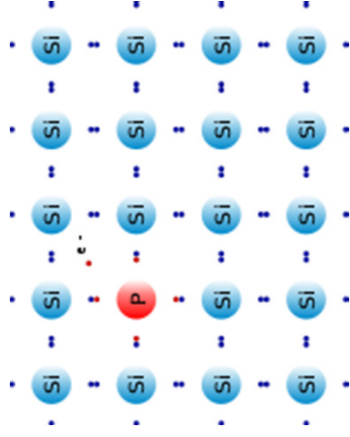
実空間での描像



キャリアの種類



キャリアのドーピング(シリコンの場合)

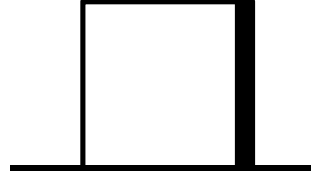


Siより電子多いP

Cより電子少ないB

n型半導体

p型半導体

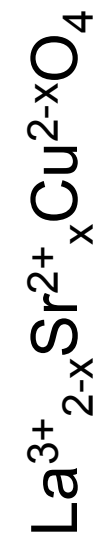
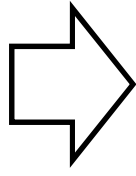


価電子数の異なる元素をドーピング

キャリアのドーピング(銅酸化物の場合)



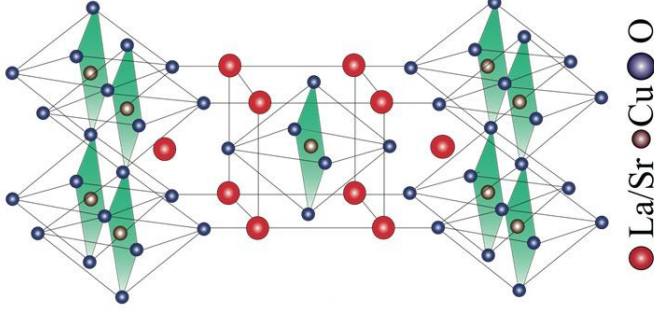
絶縁体 (Mott絶縁体)



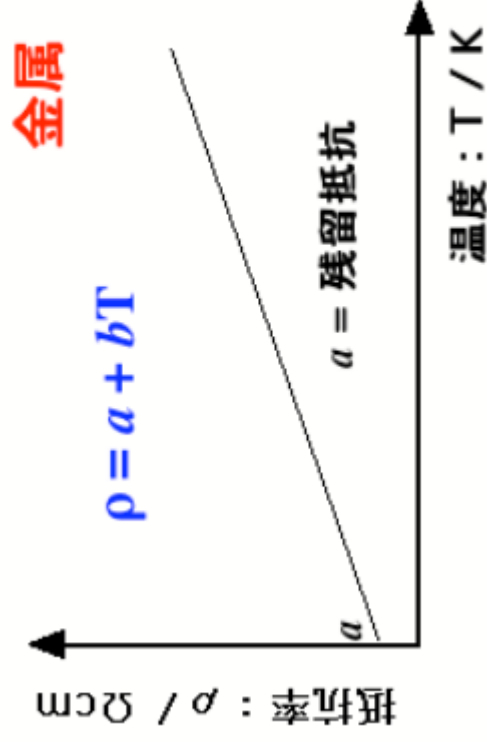
超伝導体(キャリアは電子)

層間イオンの電荷を変える

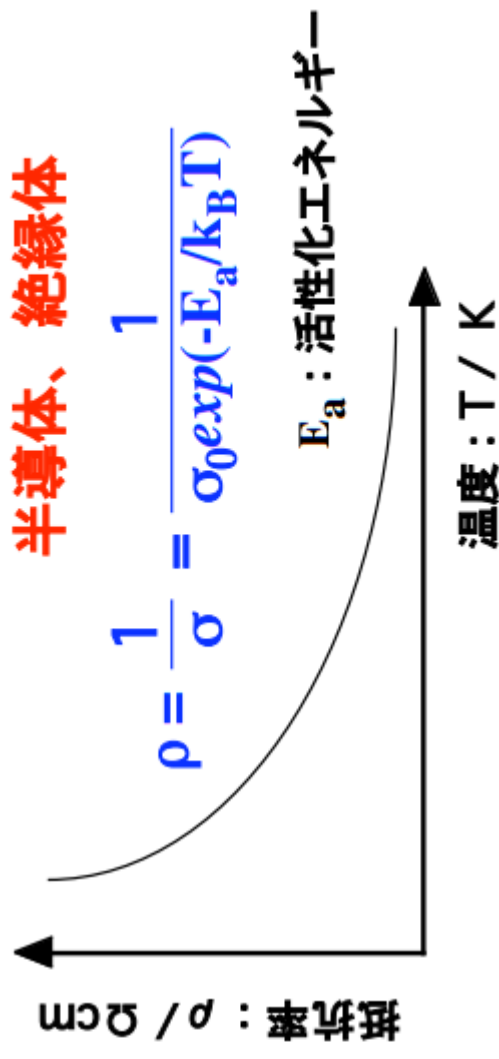
ペロブスカイト構造



電気抵抗率(ρ)



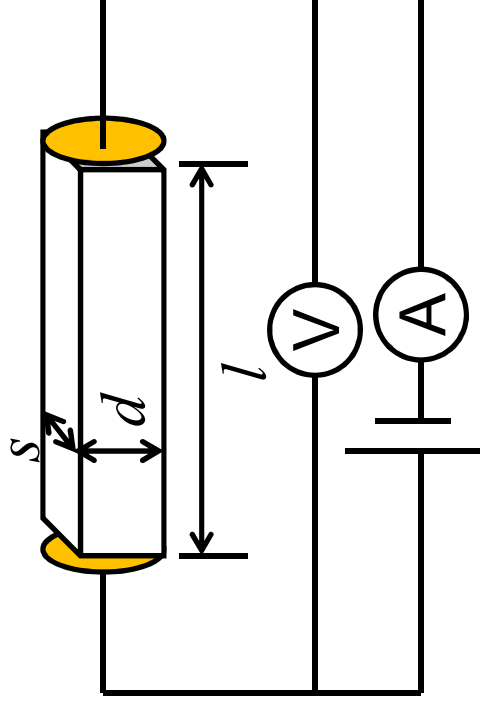
電気を流す



電気を流さない

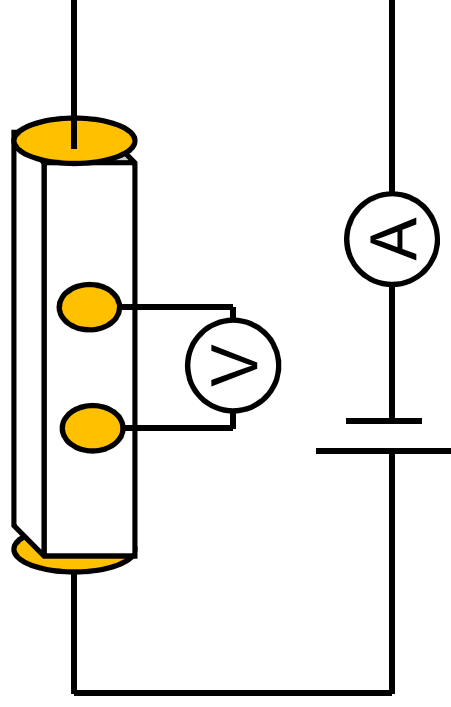
電気抵抗率(ρ)の測定方法

二端子法



接触抵抗を含む

四端子法



接触抵抗を無視できる

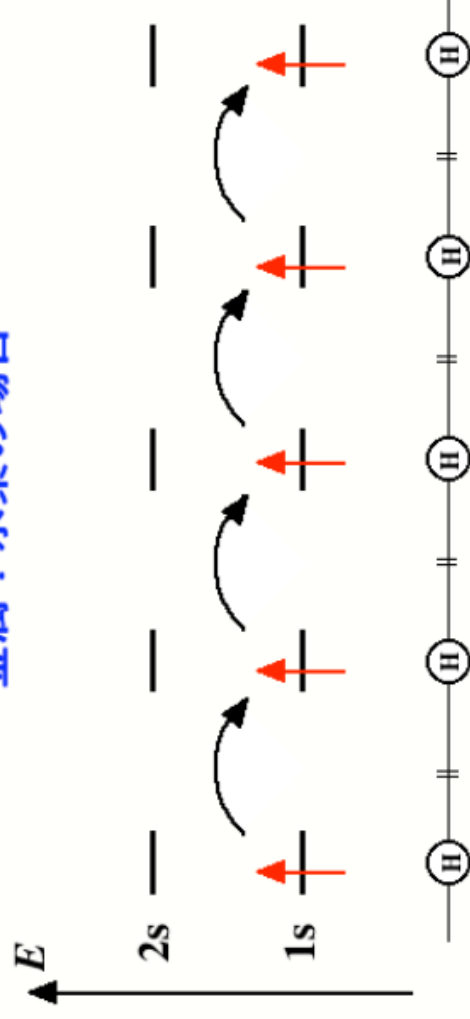
結晶サイズの規格化

$$\text{電気抵抗率} \quad \rho = R \frac{s \times d}{l} \quad (\Omega \text{ cm})$$

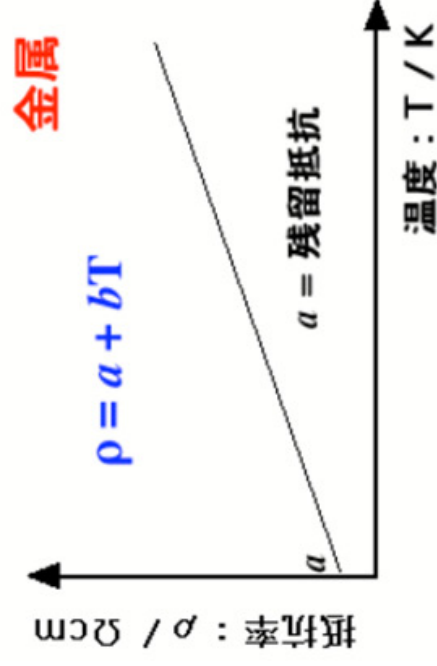
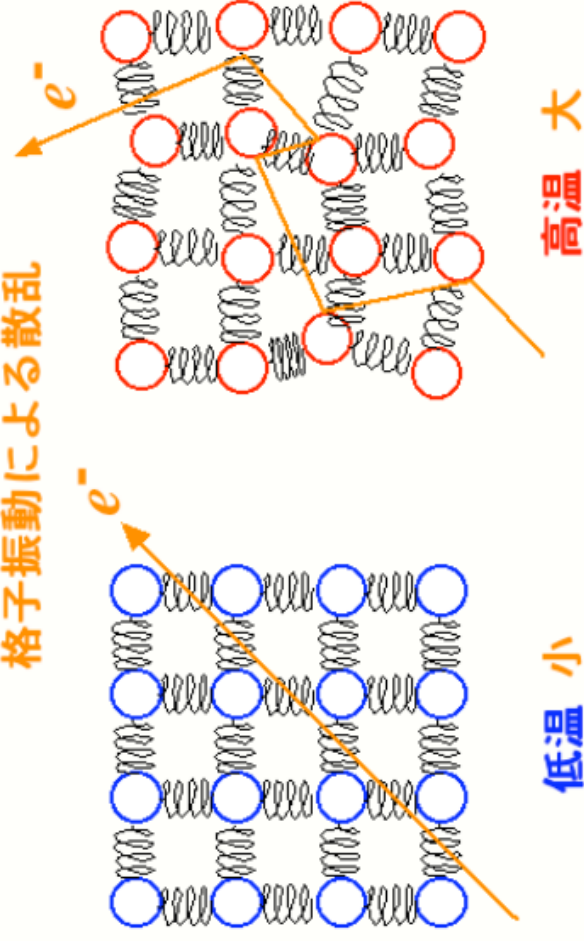
$$\text{電気伝導度} \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{S cm}^{-1})$$

電気抵抗の起源(金属の場合)

金属：水素の場合

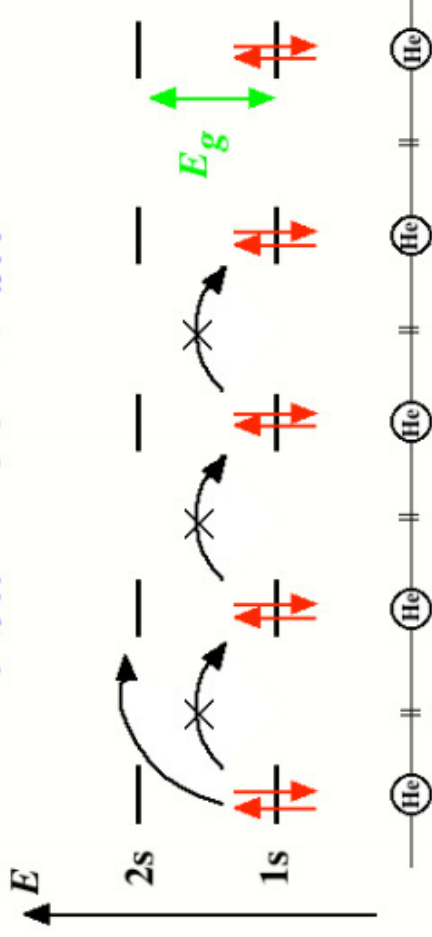


格子振動による散乱



電気抵抗の起源(半導体・絶縁体の場合)

半導体：ヘリウムの場合



伝導度： $\sigma = ne\mu$

n ：キャリア一数

e ：電気素量

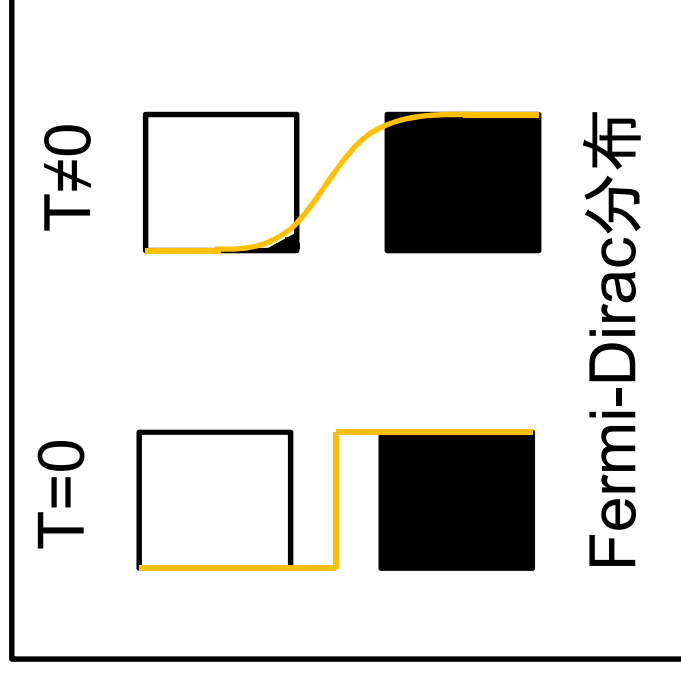
μ ：移動度

E_g の存在：熱活性化型

キャリア一数

低温：少

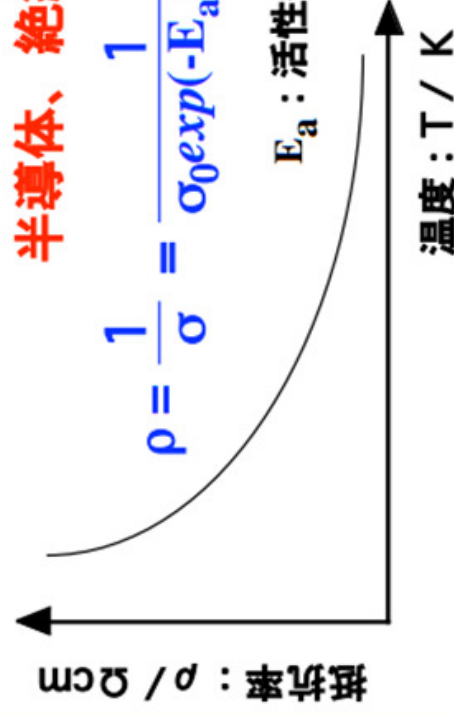
高温：多



半導体、絶縁体

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)}$$

E_a ：活性化エネルギー



授業の概要(第二回)

固体の電子論

- ・分子導電体の歴史
- ・電子ドナーと電子アクセプター
- ・分離積層型・交互積層型
- ・TTF-TCNQ
- ・TorranceのV字ルール
- ・TTF-chloranilの中性-イオン性転移

参考書：固体の電子構造と化学 P.A.Cox著 魚崎浩平ほか訳

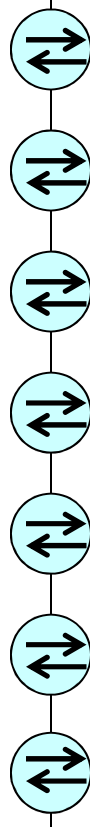
固体物理学入門 キッテル著

有機導電体の化学 斎藤軍治著

など

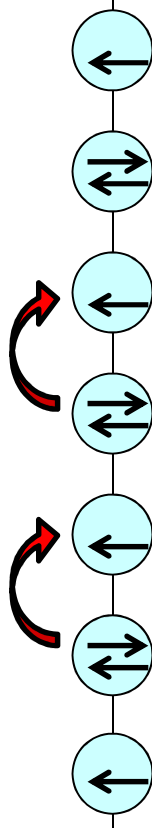
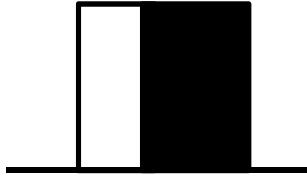
分子で電気伝導性化合物をどうやって作る？

完全に満たされた
バンド



一杯で電子は動けない
(絶縁体)

中途半端に
満たされたバンド



電子は動ける(金属)

いかにして、部分酸化状態をつくりだすか？

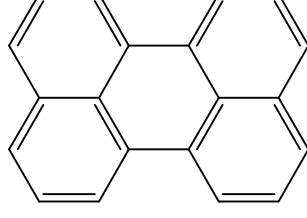
初の有機導電体(半導体)

Letters to Nature

ペリレン

Nature **173**, 168-169 (23 January 1954) | doi:10.1038/173168a0

Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex



HIDEO AKAMATU, HIROO INOKUCHI & YOSHIO MATSUNAGA

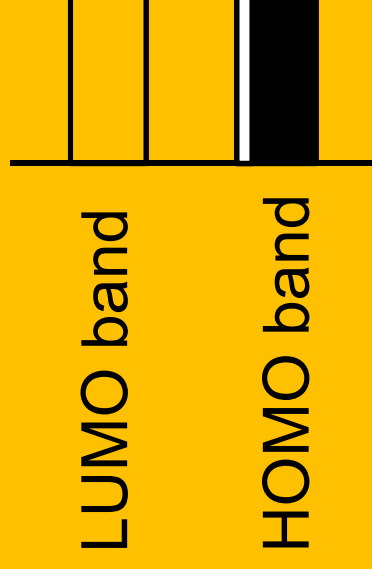
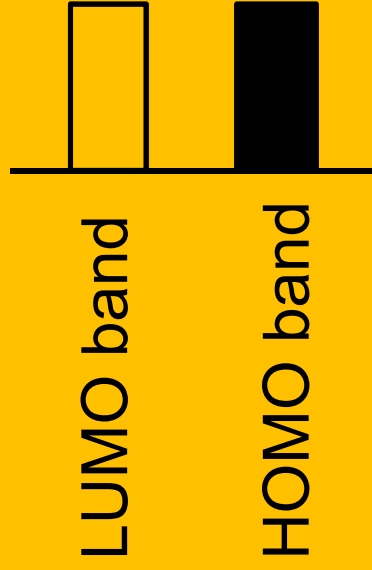
1. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo.

WE have found that some complexes between polycyclic aromatic compounds and halogens, in the solid state, have fairly good electrical conductivity ($\sim 1-10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$). Nevertheless, many of them are not stable and do not keep this property for long.

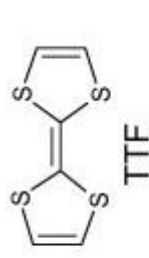
▲ Top

臭素によるペリレンの部分酸化

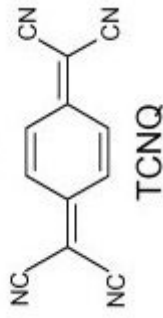
$\rho = 8 \text{ } \Omega\text{cm}$ (p型半導体)



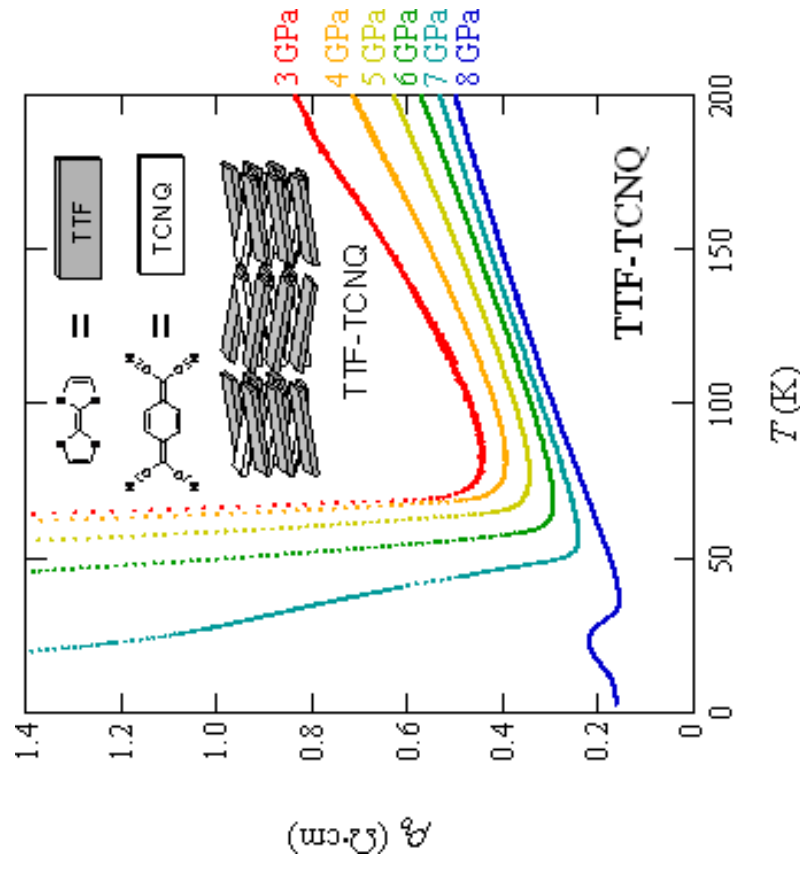
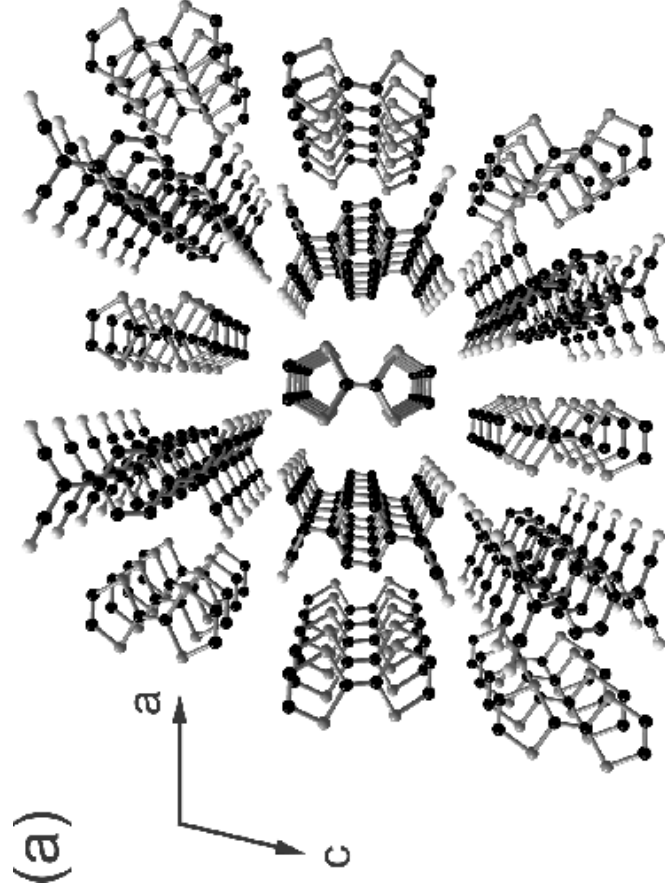
初の有機導電体(金属)



TTF: テトラチアフルバレン



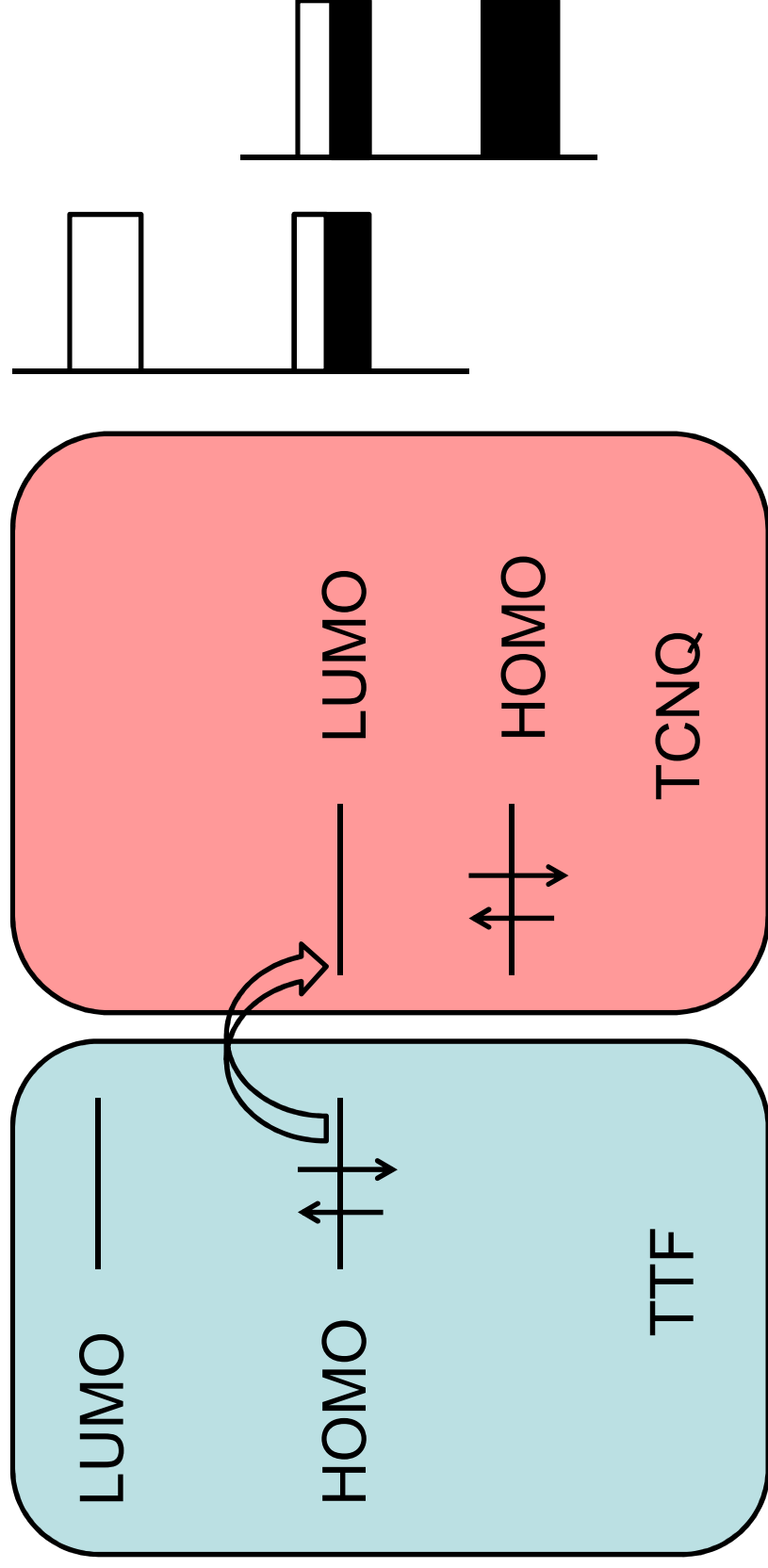
TCNQ: テトラシアノキノジメタン



初の金属伝導性有機固体(分離積層型)

電子ドナーと電子アクセプターを組み合わせる

(ドナーのHOMOとアクセプターのLUMOを拮抗させる)

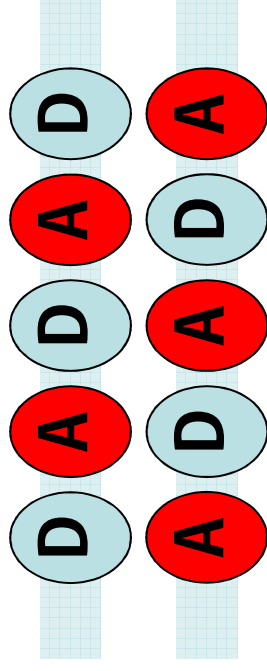
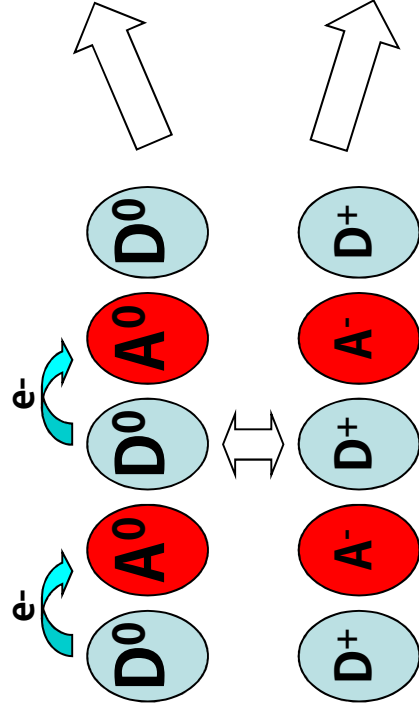


電子ドナー：(小さいイオン化エネルギー = 高いHOMO)

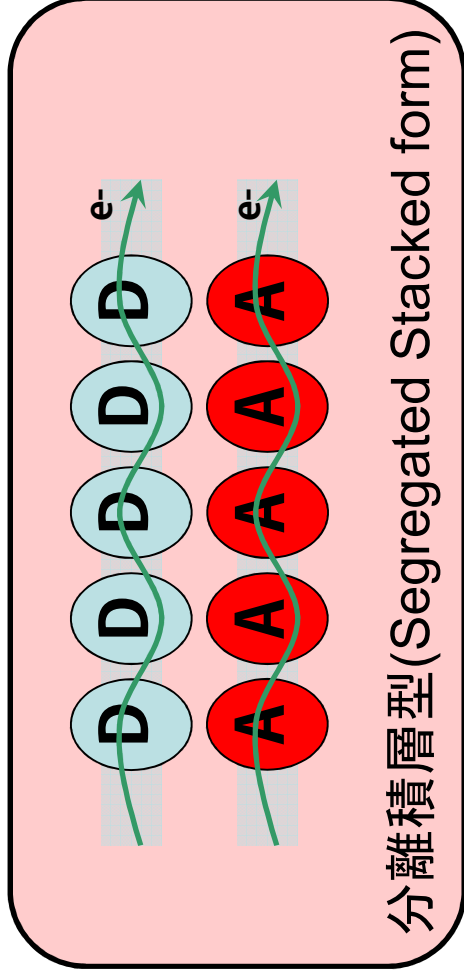
電子アクセプター：(大きい電子親和力 = 低いLUMO)

積層様式も重要

Type 1: Donor-Acceptor type

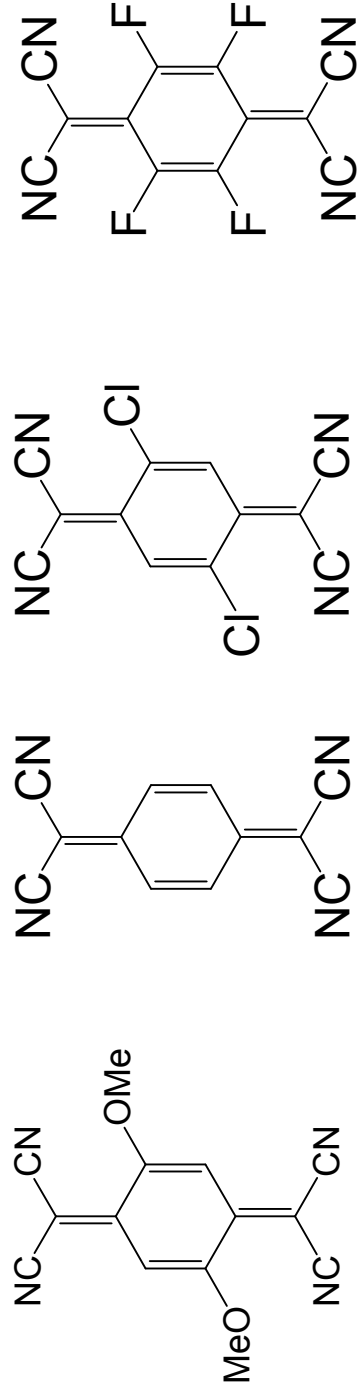


交互積層型 (Alternating Stacked form)



分離積層型 (Segregated Stacked form)

置換基効果(サイクリックボルタメトリー)



TCNQ-(OMe)₂ TCNQ TCNQ-Cl₂ TCNQ-F₄

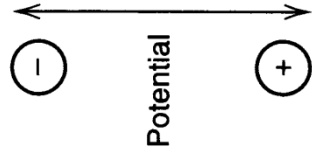
第一還元電位
vs. SCE

+0.07 V +0.25 V +0.49 V +0.61 V

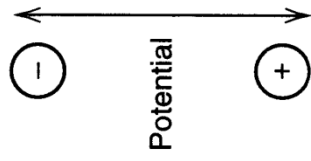
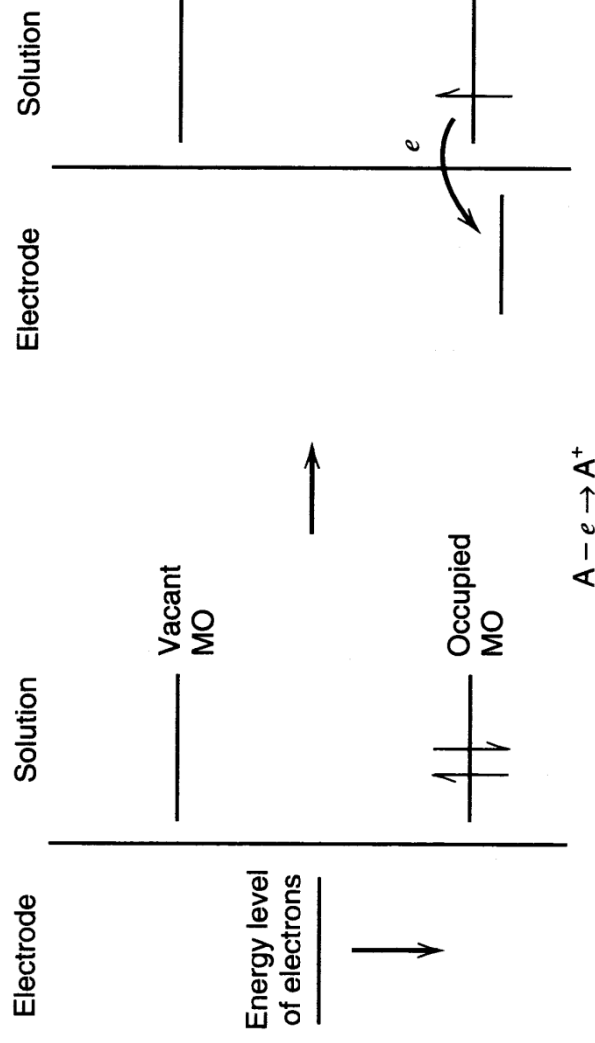
高い還元電位 ⇒ 低いLUMO

電子吸引基はHOMO, LUMOを下げる

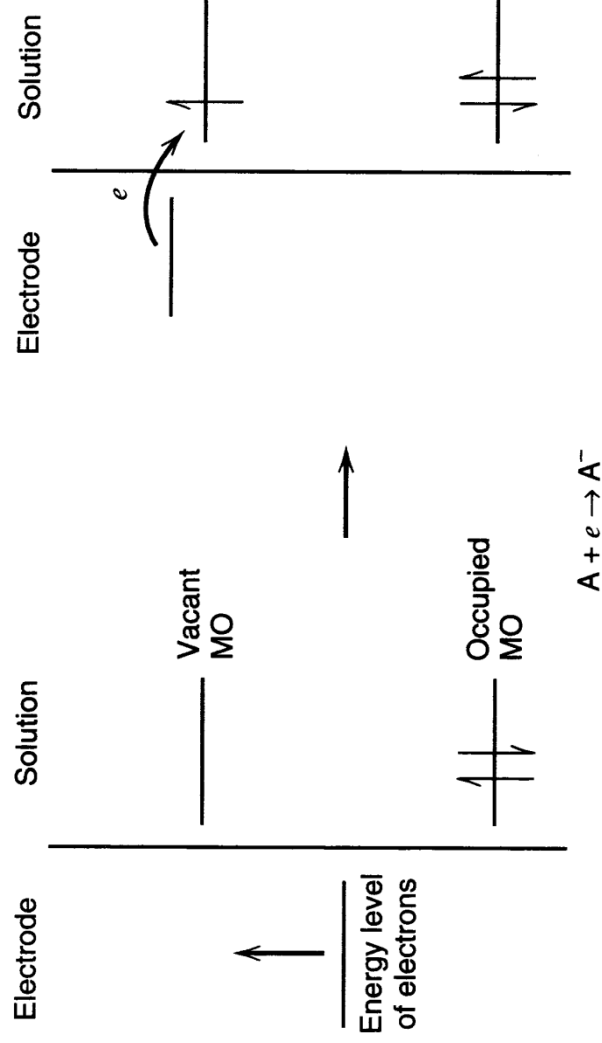
酸化・還元電位とHOMO-LUMO準位の関係



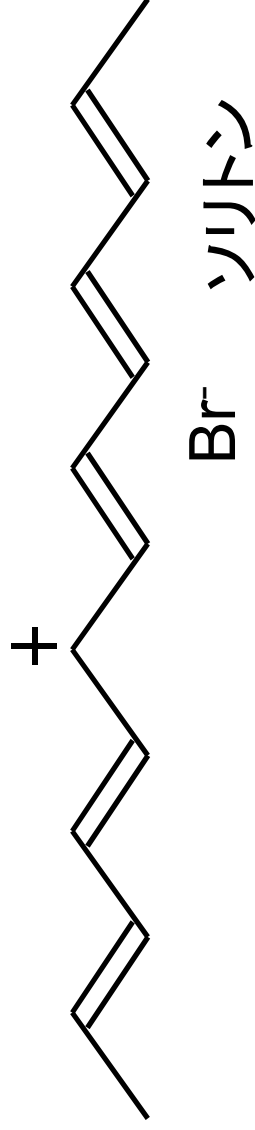
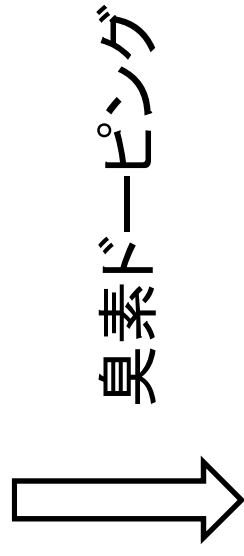
酸化
(電位⇒正)



還元
(電位⇒負)



π 共役高分子材料 (trans-ポリアセチレン)



結合交替を組み替えながら
キャリア(正孔)が移動

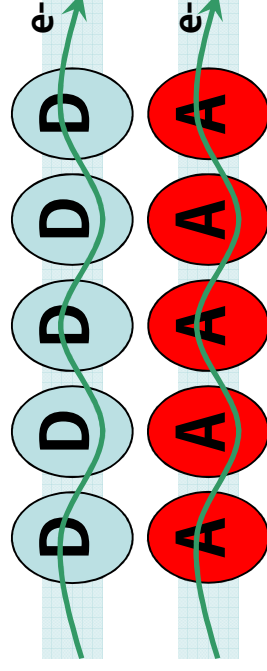
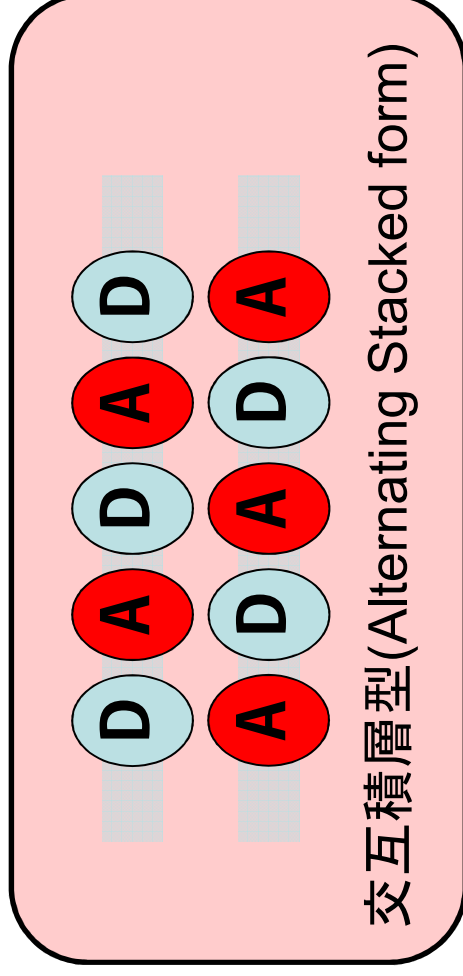
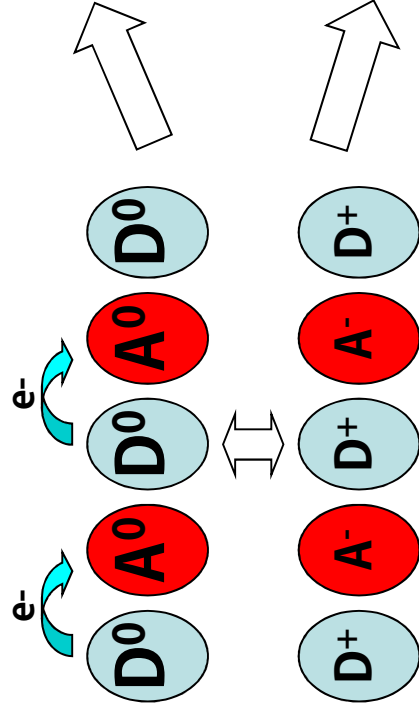


白川英樹(2000年
ノーベル化学賞)

導電性高分子の発見

交互積層型ではどうなるか？

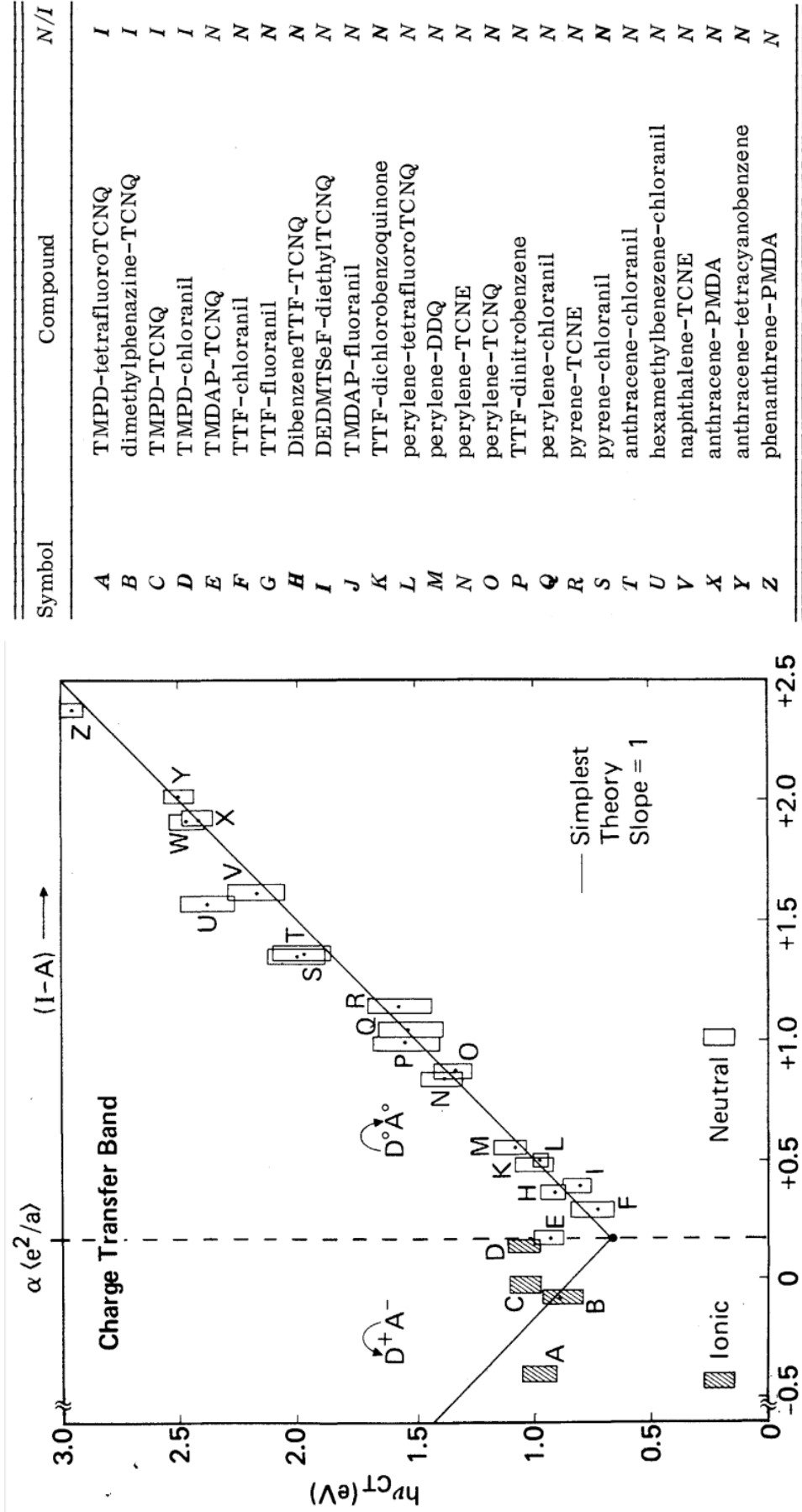
Type 1: Donor-Acceptor type



分離積層型 (Segregated Stacked form)

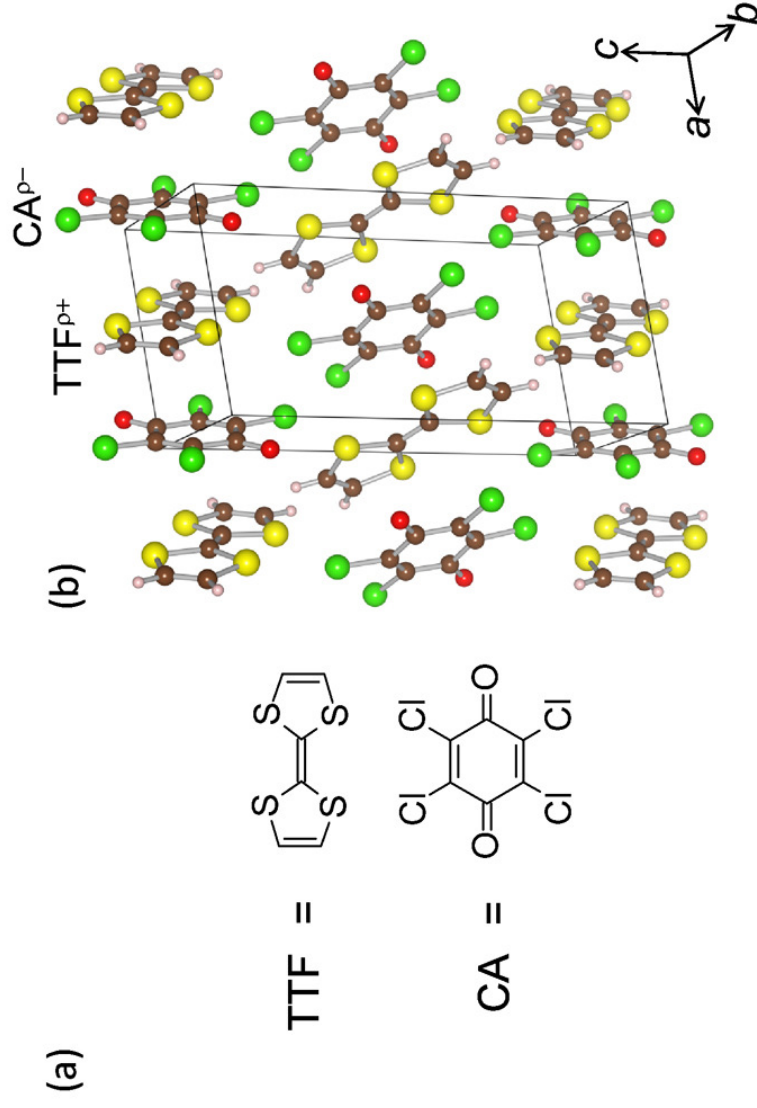
ほとんどのものは交互積層型になる

TorranceのV字相関

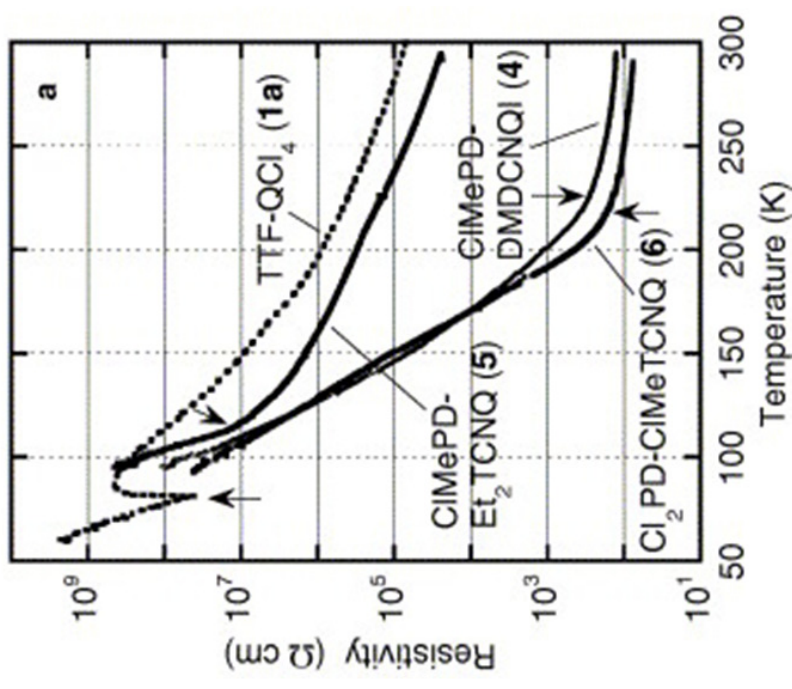


ドナーの酸化電位とアクセプターの還元電位の差によって
中性かイオン性かが決まる
金属にはならない

TTF-Chloranil (CA)



交互積層型



TTFの酸化電位:

CAの還元電位:

授業の概要(第三回)

固体の電子論

- ・Huckelモデルの復習
- ・周期的境界条件
- ・自由電子モデル
- ・有効質量

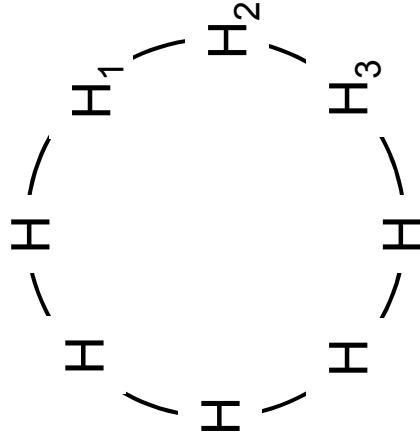
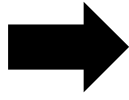
参考書：固体の電子構造と化学 P.A.Cox著 魚崎浩平ほか訳
固体物理学入門 キツテル著

など

無限鎖をどのように表現する？



リングにすることで末端の効果を無視できる



水素原子の1s軌道のエネルギー準位
(クーロン積分): α

$$\langle H_a | H | H_a \rangle = \alpha$$

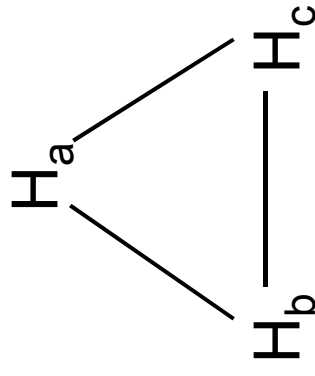
軌道の重なりによるエネルギー変化幅
(共鳴積分): β (負の値)

$$\langle H_a | H | H_b \rangle = \beta$$

基本的には環状ポリエンのHückel分子軌道法と同じ

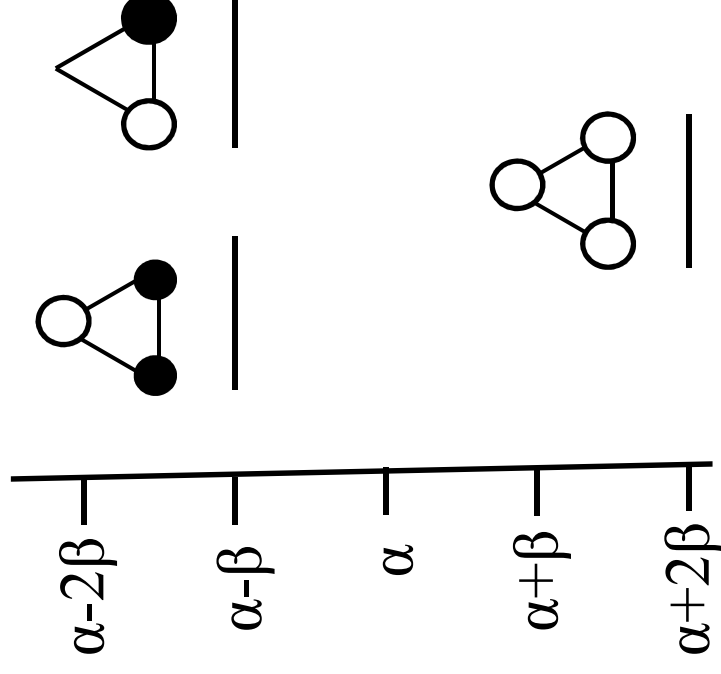
Hückel model

3 量体の場合



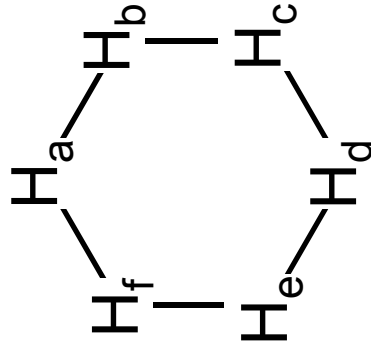
永年方程式を解くと...

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$



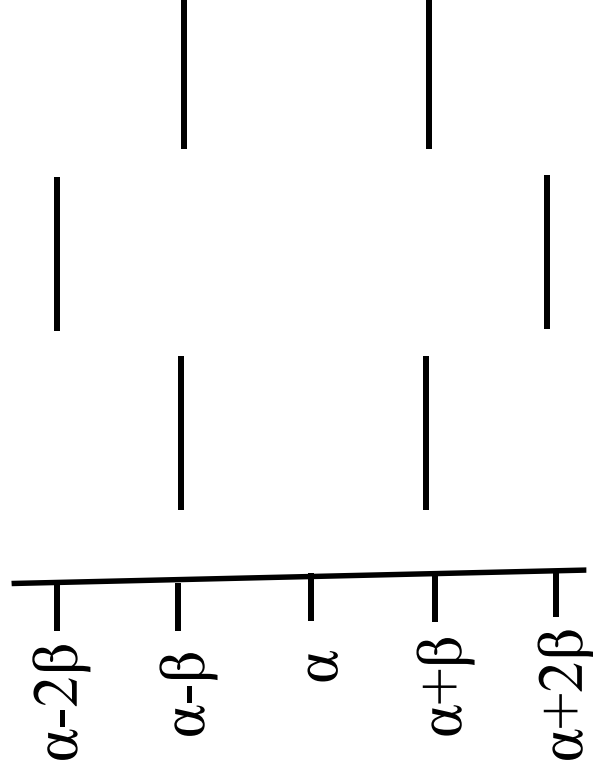
3行3列くらいだといが...

6量体の場合



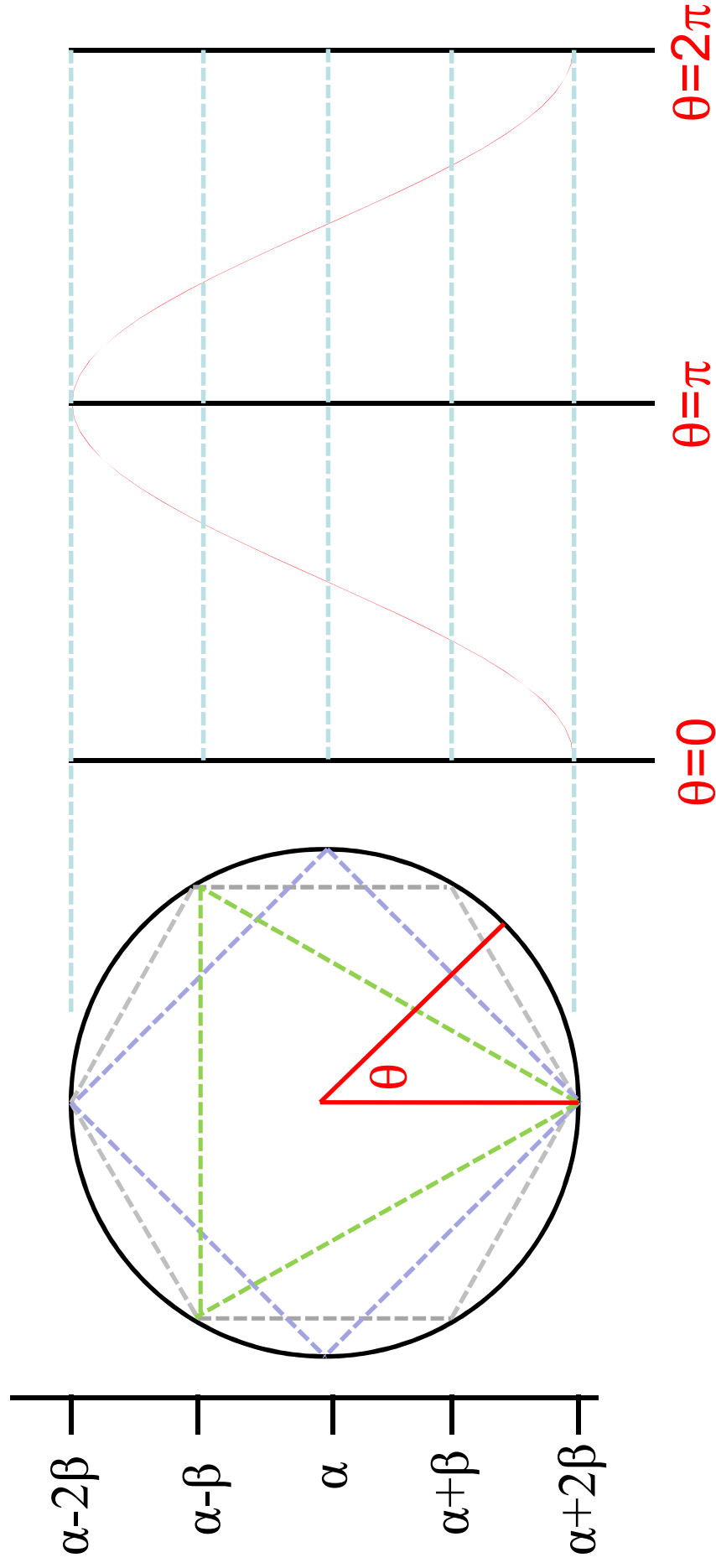
永年方程式を解くと・・・

Hückel model



$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

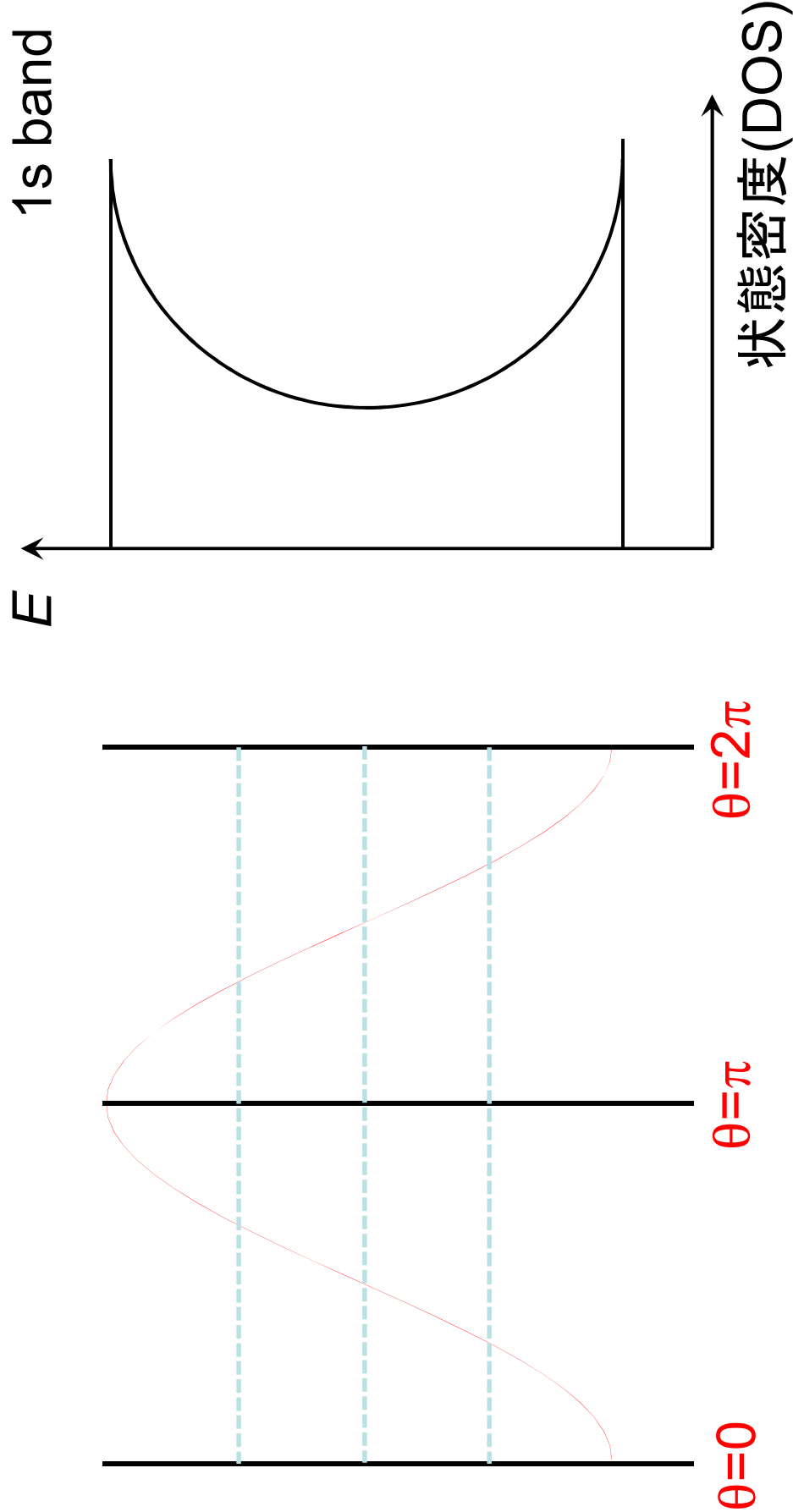
正多角形を作るとエネルギーが求まる



$\theta=0$ から 2π 間を n 当分すると軌道のエネルギーが求まる

無限多角形の場合は連続的になる $\Rightarrow$ バンド

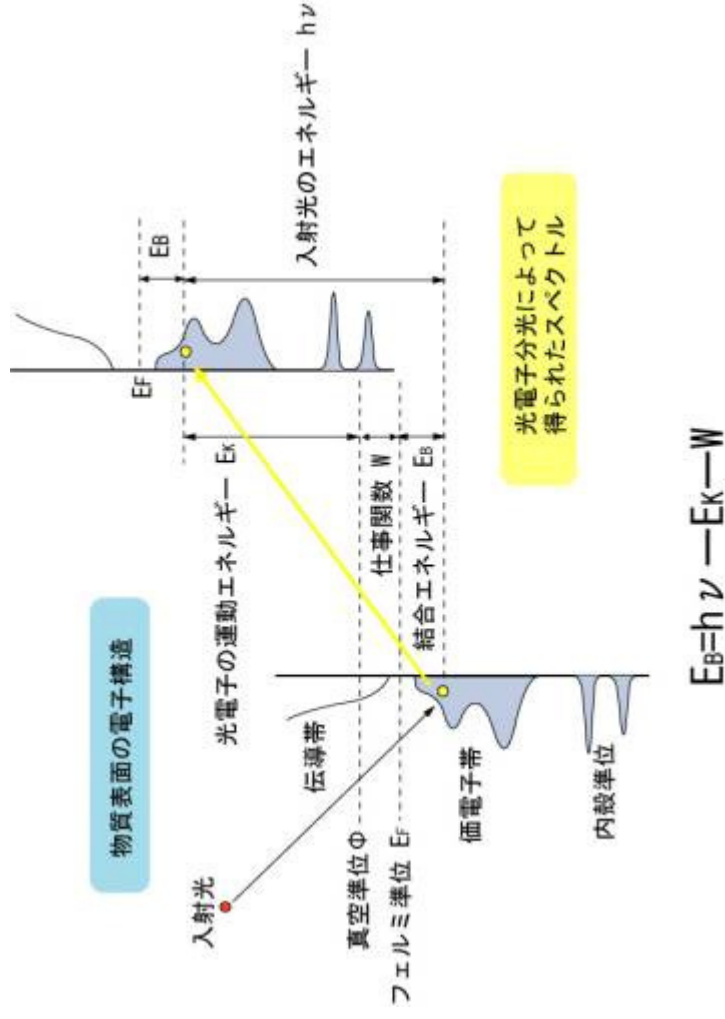
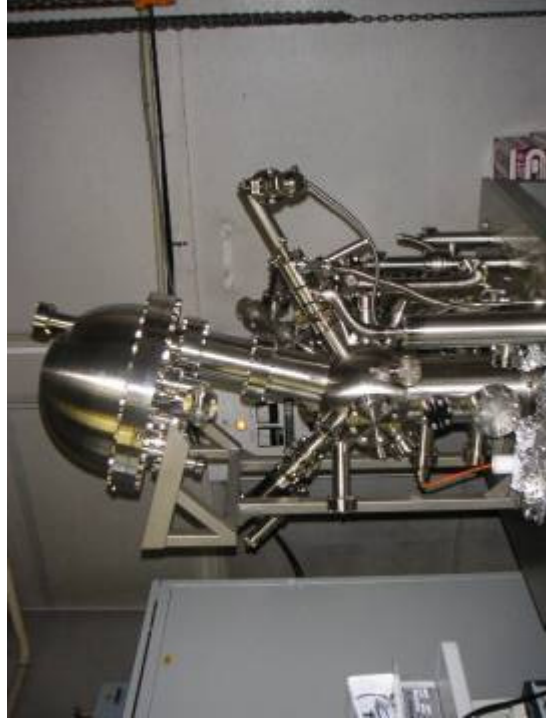
分散関係と状態密度の関係



状態密度の測定方法

紫外光電子分光(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS)

⇒ 占有準位の状態密度がわかる



授業の概要(第四回)

固体の電子論

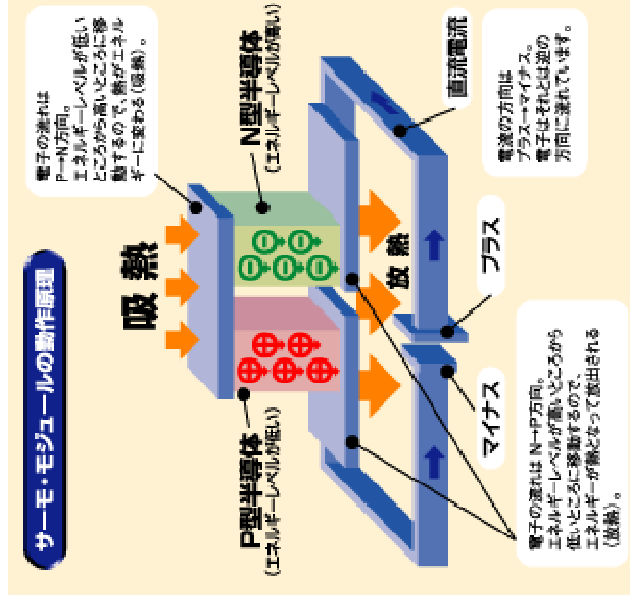
・熱電効果

- ・Seebeck(ゼーベック)効果
- ・Tomson効果
- ・Peltier(ペルチエ)効果

- Seebeck (ゼーベック) 効果

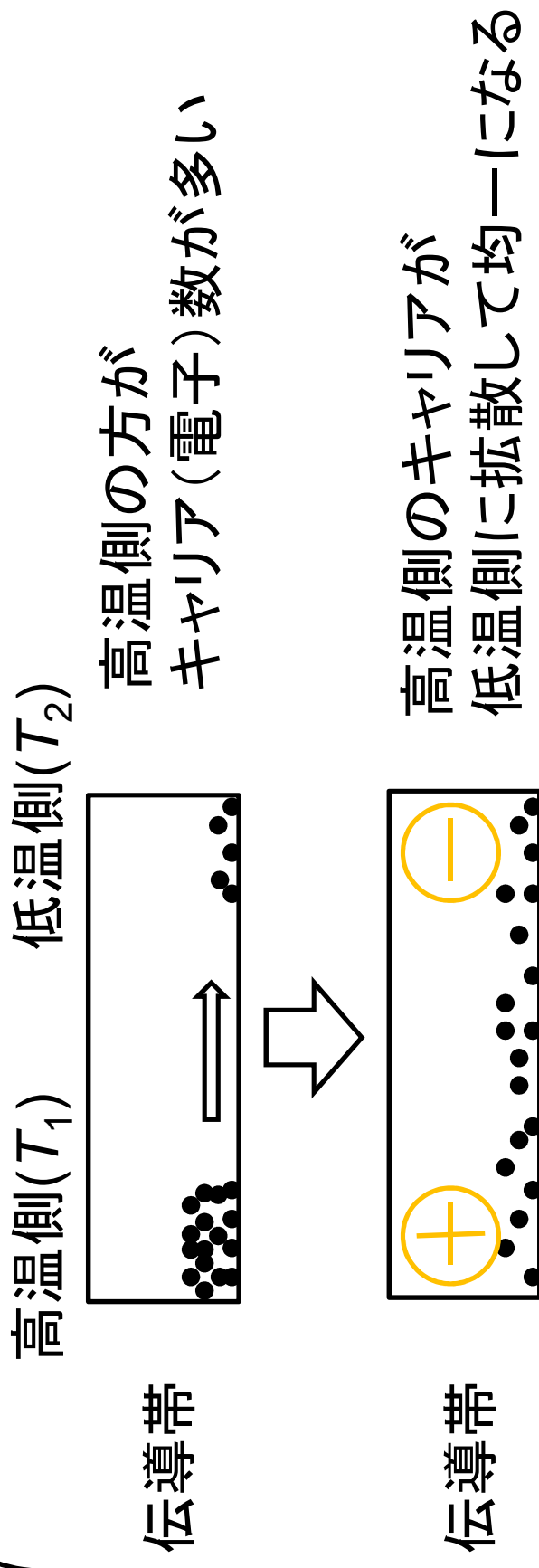
ゼーベック効果：温度差が電圧に直接変換される現象
(Wikipediaより)

- 熱電対 (熱起電力から温度を読み取る温度計)
- 焼却炉の排熱を利用した発電



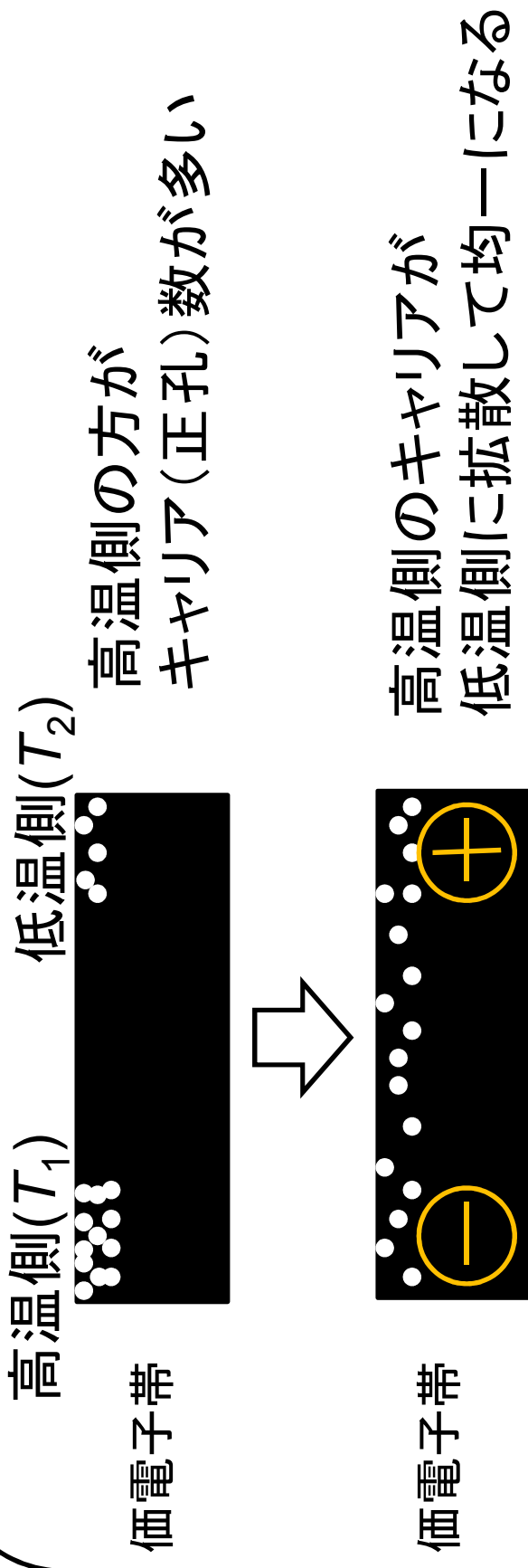
ゼーベック効果の原理

n型半導体の場合



その結果、高温側は**正**に帯電し、低温側は**負**に帯電する

p型半導体の場合



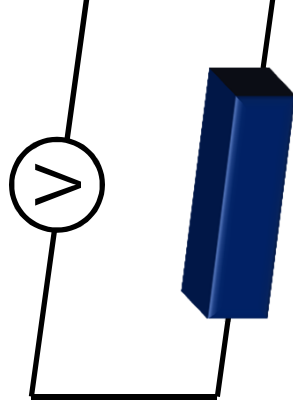
その結果、高温側は**負**に帯電し、低温側は**正**に帯電する

熱起電力は温度差に比例

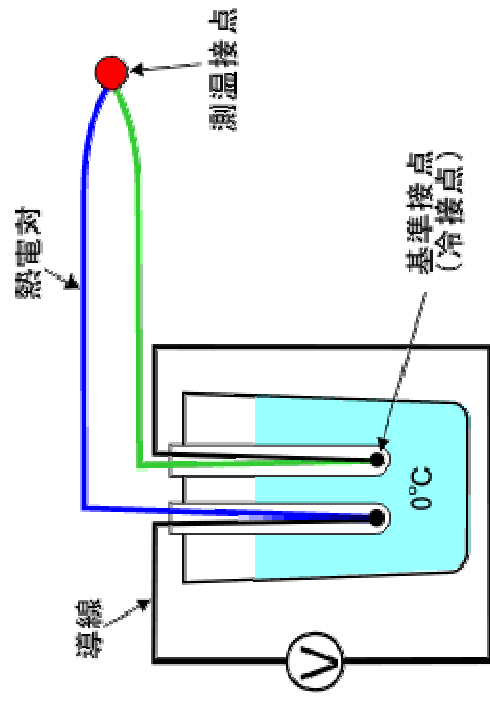
$$V = S(T_1 - T_2) \quad S: \text{ゼーベック係数}$$

$S < 0$: n型半導体

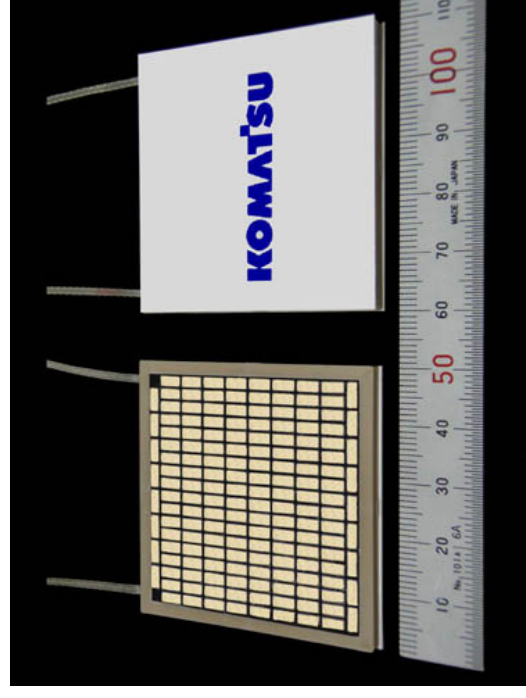
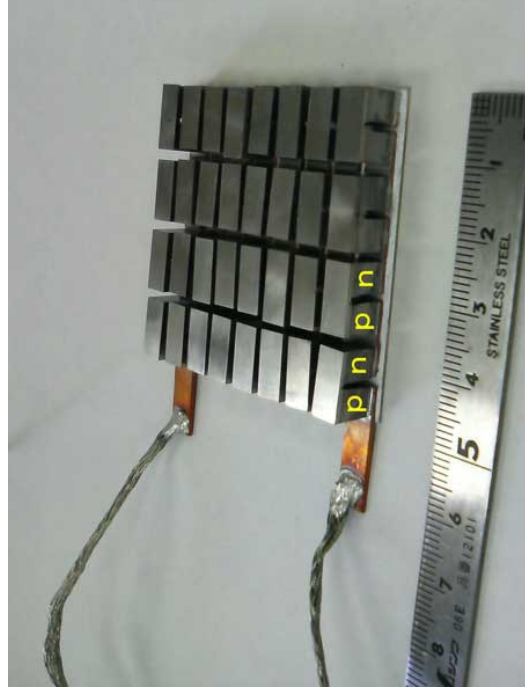
$S > 0$: p型半導体



熱電対(温度計)



発電モジュール

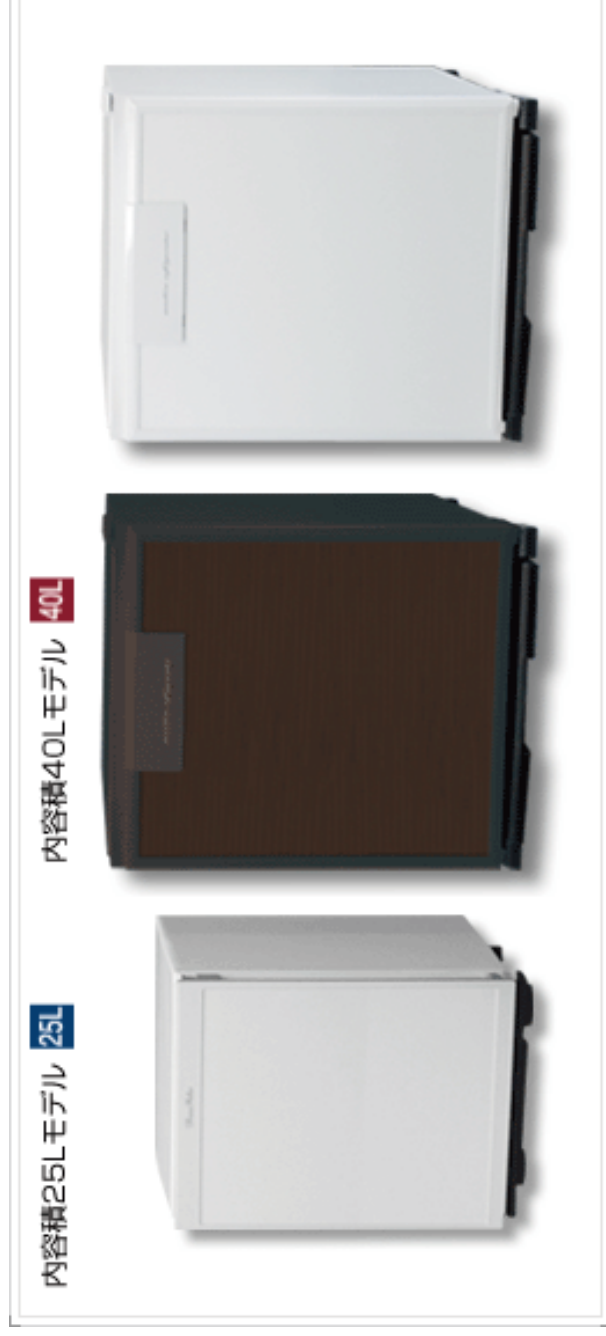


ペルチェ効果

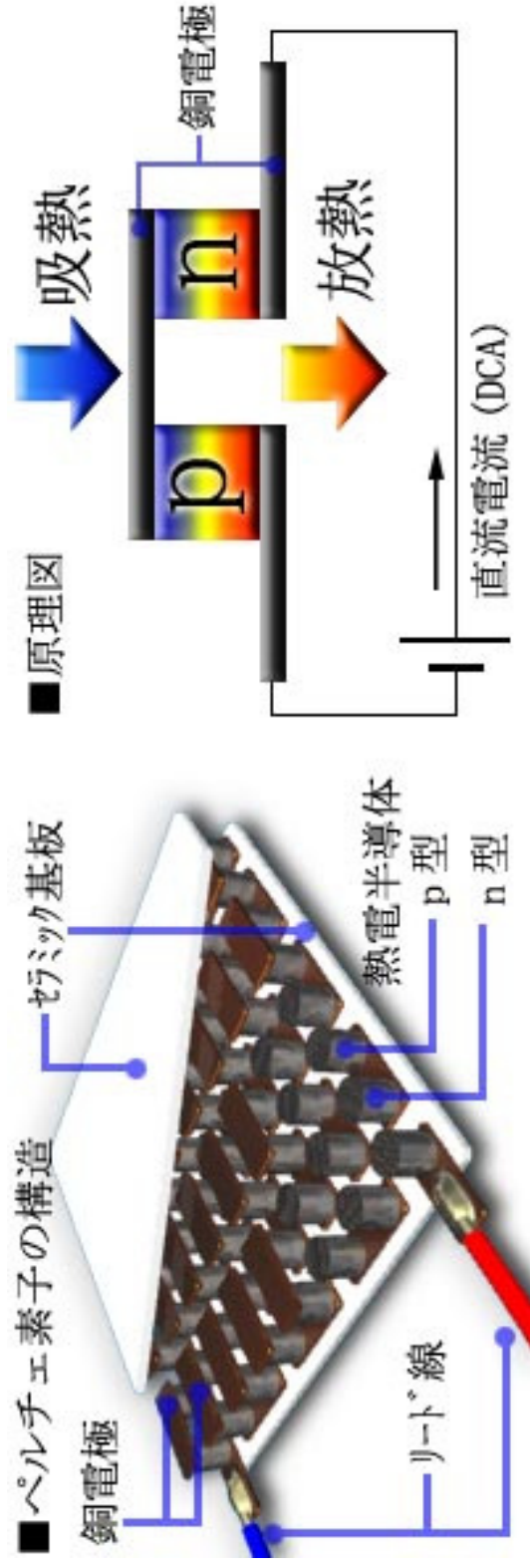
ゼーベック効果（熱 ⇒ 電）

ペルチェ効果（電 ⇒ 熱）

冷温庫（車載用冷蔵庫・コンビニのホットドリンクコーナー）



ペルチエ効果の原理



〔キャリアの加速（移動度の低い物質から高い物質へ）⇒ 吸熱
キャリアの減速（移動度の高い物質から高い物質へ）⇒ 放熱〕

極性を反転させると吸熱面と放熱面が逆になる

授業の概要(第五回)

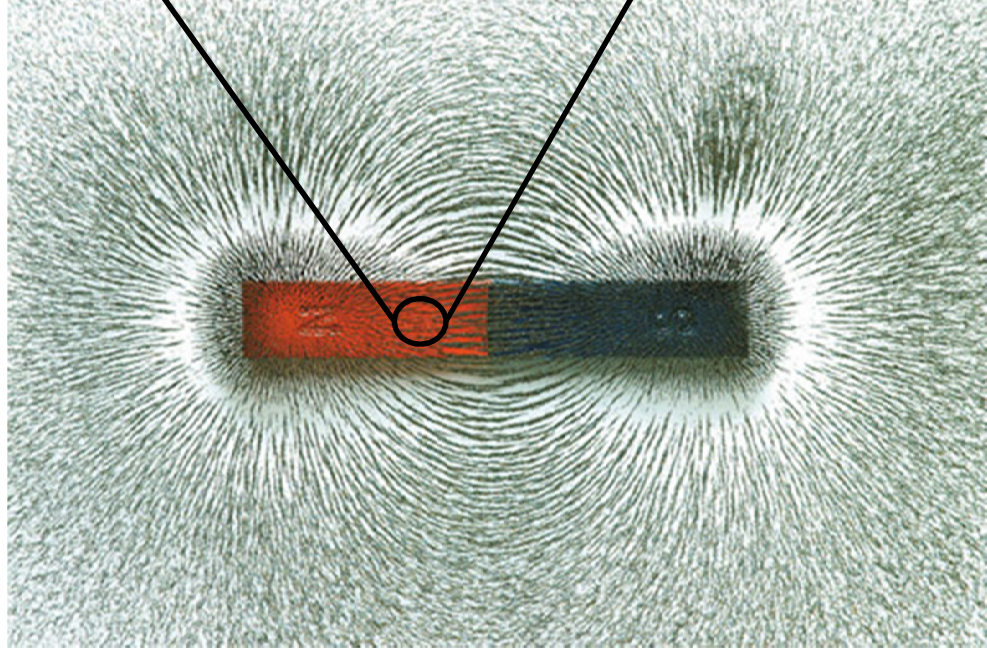
固体の電子論(磁性)

- ・磁化とスピン
- ・遷移金属イオンのスピン
- ・ゼーマン分裂
- ・ボルツマン分布

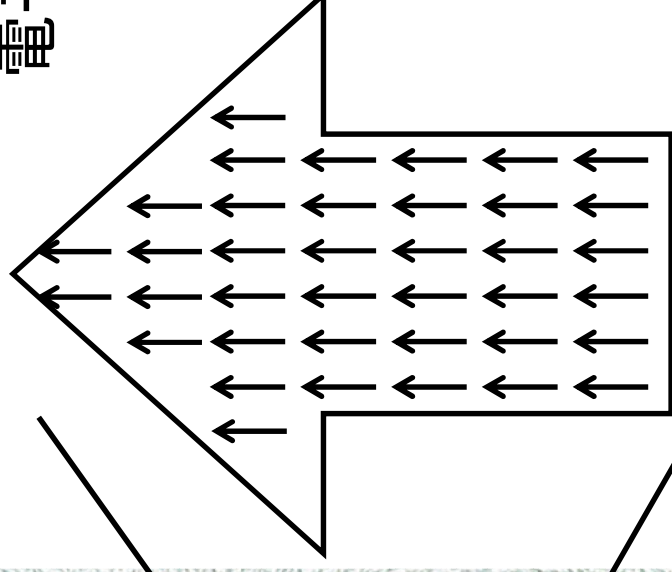
参考書: 磁性の化学 大川 尚士 著
固体物理学入門 キッテル 著

など

磁性の起源



電子スピンの集まり



それぞれのスピンの
磁気モーメント(μ)の総和

⇨ 磁化 M

スピン量子数: $+1/2$ or $-1/2$

磁性 = スピンの(集団的)統計的振る舞いを理解する

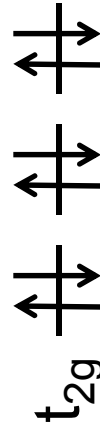
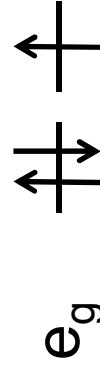
遷移金属イオンのスピン

Hundの規則に従って
電子をつめる

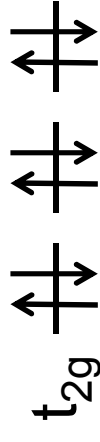
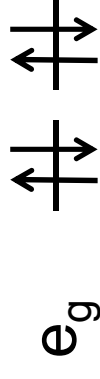
Co²⁺(d⁷): **S=1/2**(LS) or **S=3/2**(HS)



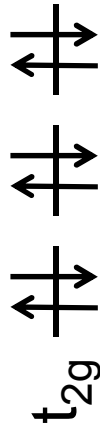
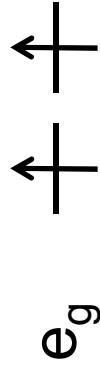
Cu²⁺(d⁹): **S=1/2**



Zn²⁺(d¹⁰): **S=0**



Ni²⁺(d⁸): **S=1**



d電子数によってスピンの大きさが決まる(スピントンリー)
(希土類の場合は軌道の寄与も考える必要があるが
この授業では考えない)

モノマーの磁性 (スピンの相互作用が全くない場合)

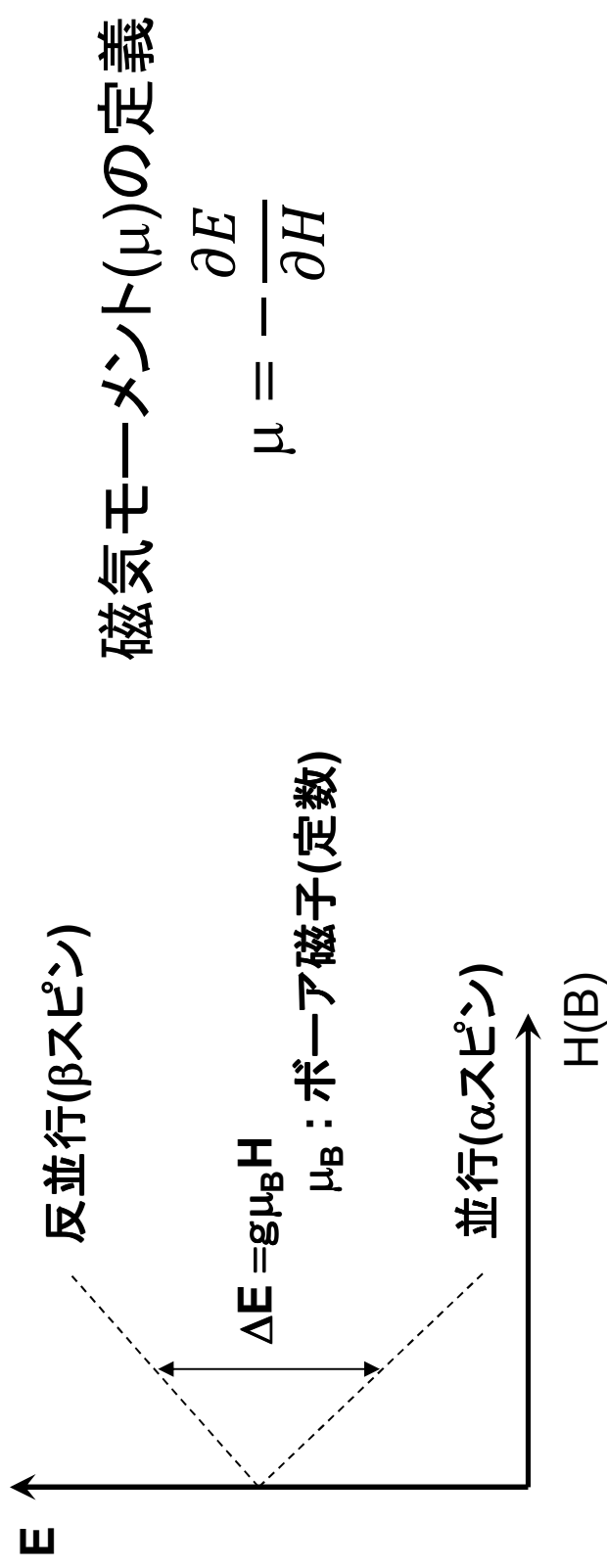
- ・金属イオン間が十分離れている場合など

・磁場がない場合：スピンはどのどちらを向いてもエネルギーは等しい

⇨ スピンの向きはランダム（全体で磁化は0）

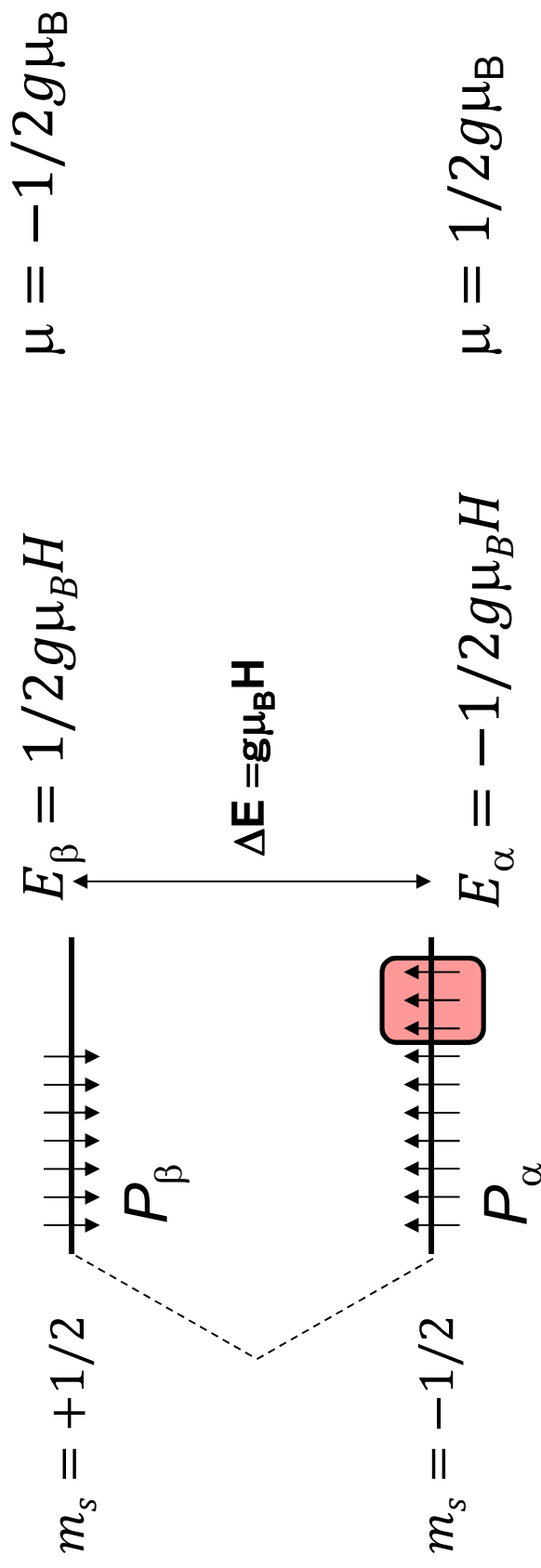
・磁場がある場合：スピンと磁場が相互作用（ゼーマン相互作用）

ゼーマン(Zeeman)分裂($S=1/2$ の場合)



スピンは(少しだけ)磁場と平行方向を向きたがる

1molあたりの磁化 (Molar Magnetization)



ボルツマン(Boltzmann) 分布

$$P_\alpha = \exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right) \quad P_\beta = \exp\left(-\frac{E_\beta}{kT}\right)$$

それぞれのスピンの持つ磁気モーメントと分布から求まるはず

基本的な考え方

30人のクラスで5点満点の試験をした

点数(S)	0	1	2	3	4	5	⇒ 各準位の磁化
人数(N _s)	1	2	7	8	7	5	⇒ 各準位の分布確率

$$\text{総得点} = \frac{0 \times 1 + 1 \times 2 + 2 \times 7 + 3 \times 8 + 4 \times 7 + 5 \times 5}{1 + 2 + 7 + 8 + 7 + 5} \times 30$$

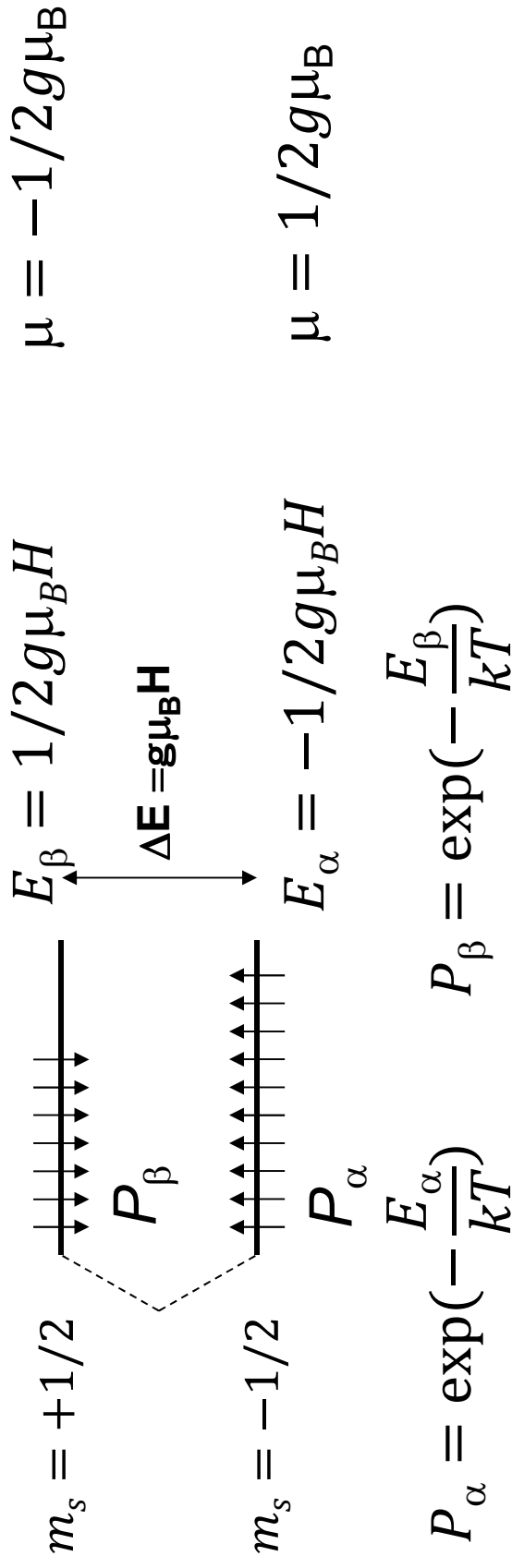
$$= \frac{93}{30} \times 30 = 31$$

一般式 総得点 = $\frac{30 \times \sum_{S=0}^5 S N_s}{\sum_{S=0}^5 N_s}$

$$M = \frac{N \sum_n \mu_n \exp(-E_n/kT)}{\sum_n \exp(-E_n/kT)} \quad \text{van Vleckの式}$$

1molあたりの磁化 (Molar Magnetization)

ボルツマン(Boltzmann) 分布



$$M = \frac{N \left\{ \frac{g \mu_B}{2} \exp\left(\frac{g \mu_B H}{2kT}\right) - \frac{g \mu_B}{2} \exp\left(-\frac{g \mu_B H}{2kT}\right) \right\}}{\exp\left(\frac{g \mu_B H}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{g \mu_B H}{2kT}\right)}$$

$$M = \frac{N \left\{ \frac{g\mu_B}{2} \exp\left(\frac{g\mu_B H}{2kT}\right) - \frac{g\mu_B}{2} \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{2kT}\right) \right\}}{\exp\left(\frac{g\mu_B H}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{2kT}\right)}$$

$$\exp(x) = 1 + x \quad (x \ll 1 \text{ のとき}) \text{の近似を使うと}$$

$$M = \frac{N \left\{ \frac{g\mu_B}{2} \left(1 + \frac{g\mu_B H}{2kT} \right) - \frac{g\mu_B}{2} \left(1 - \frac{g\mu_B H}{2kT} \right) \right\}}{\left(1 + \frac{g\mu_B H}{2kT} \right) + \left(1 - \frac{g\mu_B H}{2kT} \right)}$$

$$= \frac{Ng^2\mu_B^2 H}{4kT}$$

通常は磁場に依存しない量(磁化率)で議論する

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4kT}$$

1molあたりの磁化率 (Molar Magnetization)

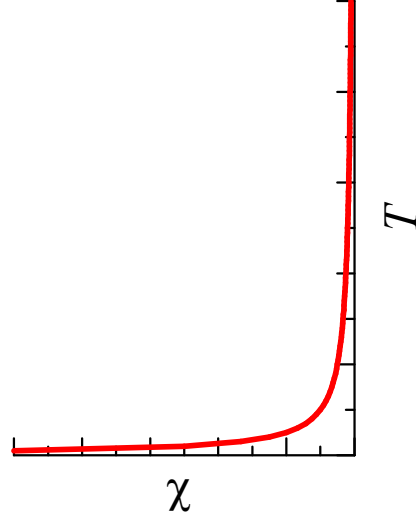
$$\text{磁化率}(\chi) \quad \chi = \frac{M}{H}$$

一般的には

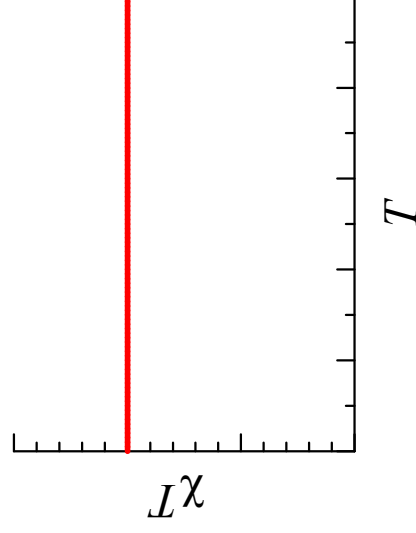
$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \quad C: \text{Curie定数}$$

代表的なプロット

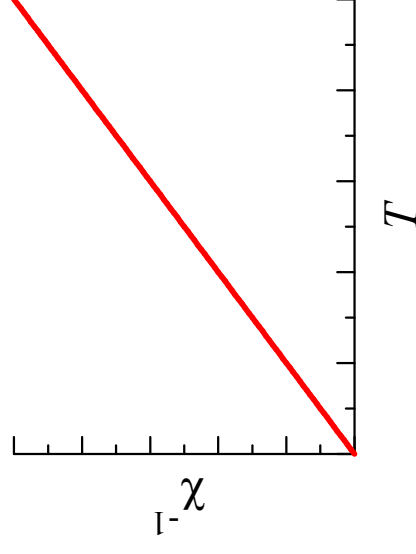
χ vs T plot



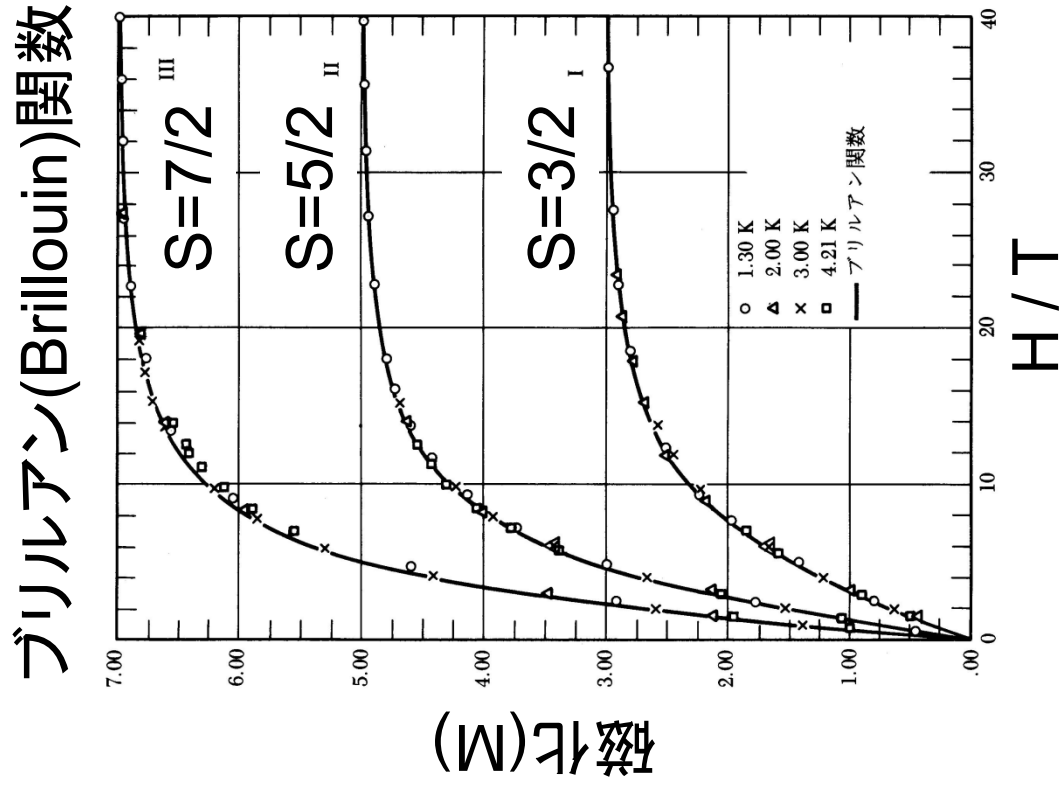
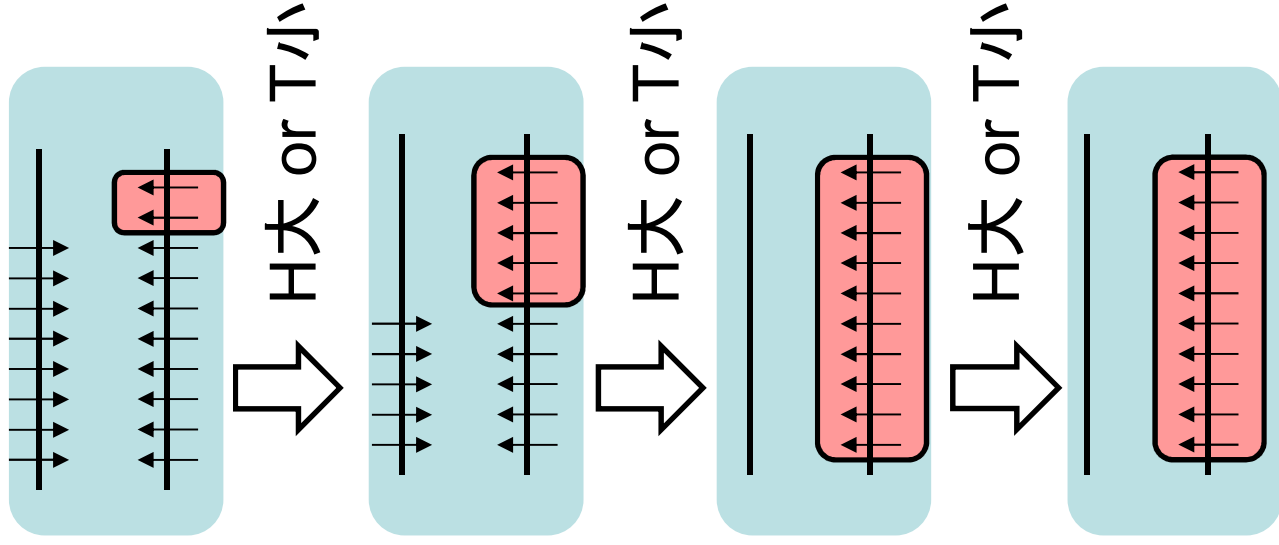
χT vs T plot



χ^{-1} vs T plot



磁化の飽和



磁化率($=M/H$)は線形領域で測る必要がある