

イオンラジカル結晶：電導性固体

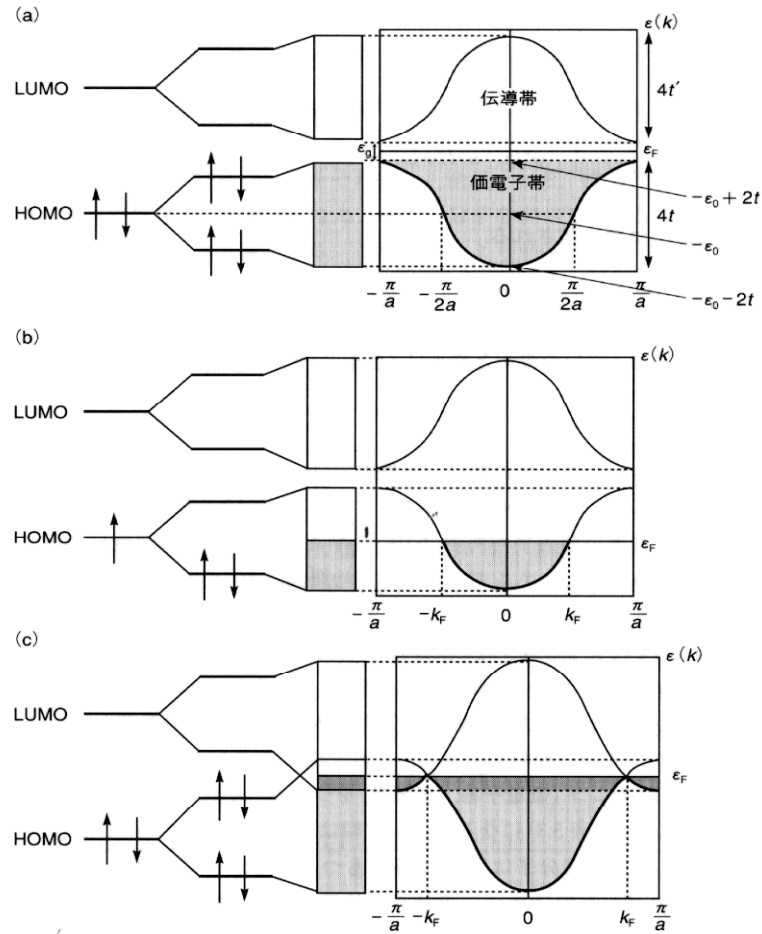


図 5.3 バンドの形成

左より孤立分子、二量体、集合体のエネルギー準位、エネルギーの波数依存性(エネルギー分散)を示す。(a), (b), (c)はそれぞれ半導体、金属、半金属のバンドの占有状態を示す。 $\epsilon_g$ はエネルギーギャップ、 $\epsilon_F$ はフェルミ準位、 $k_F$ はフェルミ波数の略。ただしここでは一電子近似で、電子間の相関を考慮していない(拡張ヒュッケル法)。

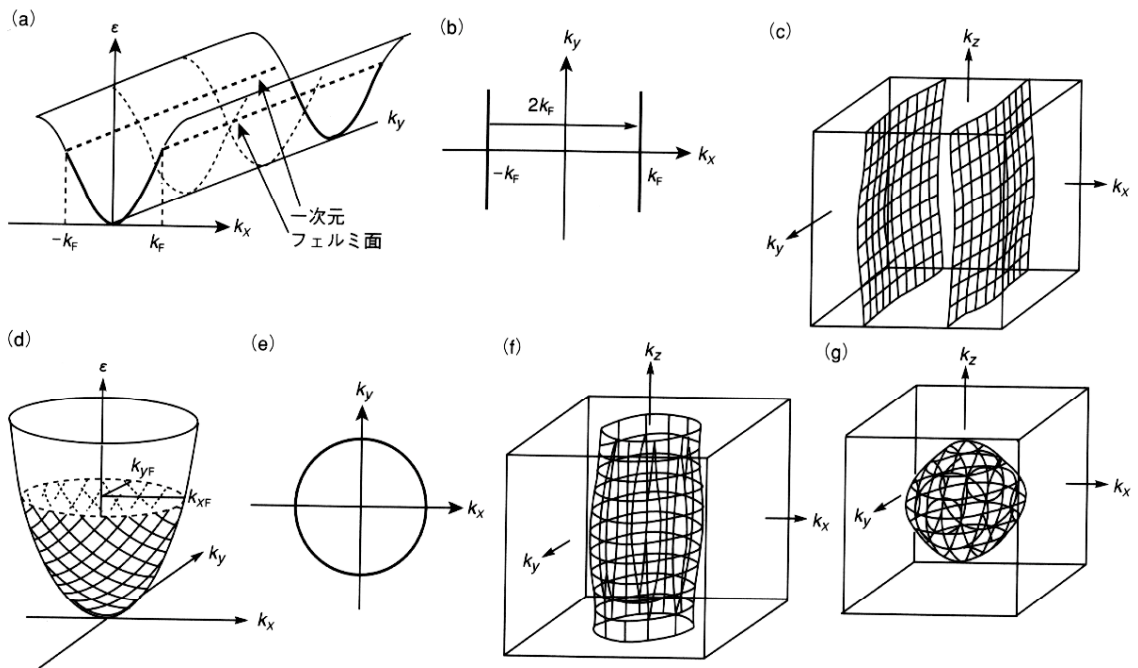


図 5.4 各種のエネルギー分散とフェルミ面

(a)一次元系のエネルギー分散、(b) $k_x-k_y$ 面内のフェルミ面、(c) $k_x, k_y$ 方向に少し分散をもつ一次元フェルミ面、(d)二次元系のエネルギー分散、(e) $k_x-k_y$ 面内のフェルミ面、(f) $k_x-k_y-k_z$ 面内のフェルミ面、(g)三次元フェルミ面。

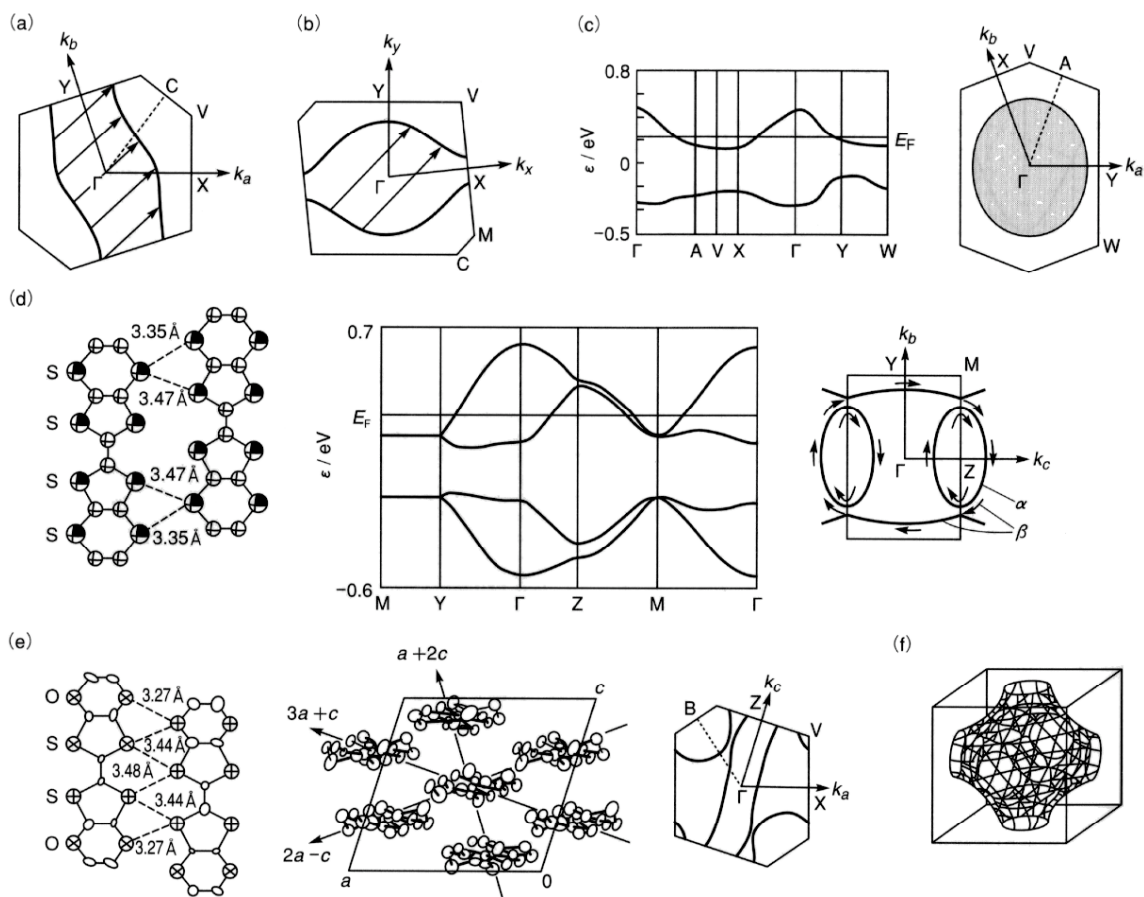
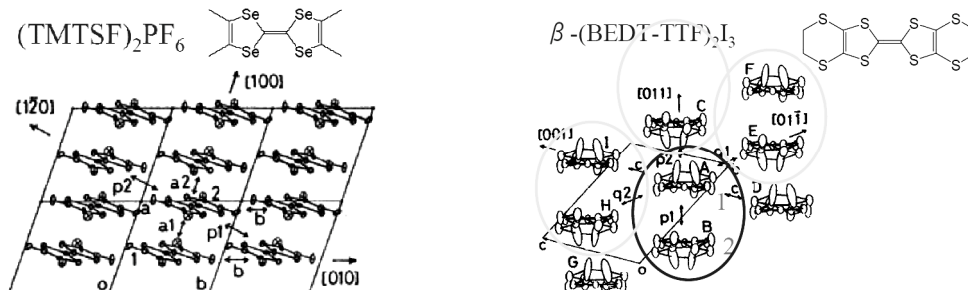


図 5.5 いくつかの導電体のフェルミ面<sup>2)</sup>

(a)  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  の擬一次的フェルミ面, (b)  $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$  の擬一次的フェルミ面<sup>3)</sup>, (c)  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$  のエネルギー分散と二次元フェルミ面, (d)  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  の BEDT-TTF 分子間における S·S 原子接触, エネルギー分散, 一次元と二次元が共存するフェルミ面, (e)  $(\text{BEDO-TTF})_3\text{HCTMM}(\text{ベンゾニトリル})_2$  の BEDO-TTF 分子間におけるヘテロ原子間接触, 分子の積層様式, 一次元と二次元が共存するフェルミ面, (f) Cu の三次元フェルミ面. それぞれの分子構造は図 1.9, 2.3.2 項を参照.

[「有機物性化学の基礎」 齊藤軍次著、化学同人（2006）、第五章金属電子論より（図 5.3-5.5）]

図 5.5(a,c)のための補足図（BEDT-TTF や BEDO-TTF は TTF の低次元性を改善している）



まとめると、**有機材料の特徴は、低対称性、低次元性**にある。  
 低次元であるがゆえに、**パイエルス転移**とか（ポリエンなら結合交替とか）が起こる。  
 TTF-TCNQ の CT 錯体が典型例である。電導性は $\pi$ - $\pi$ 重なりのある**b 軸方向**だけ

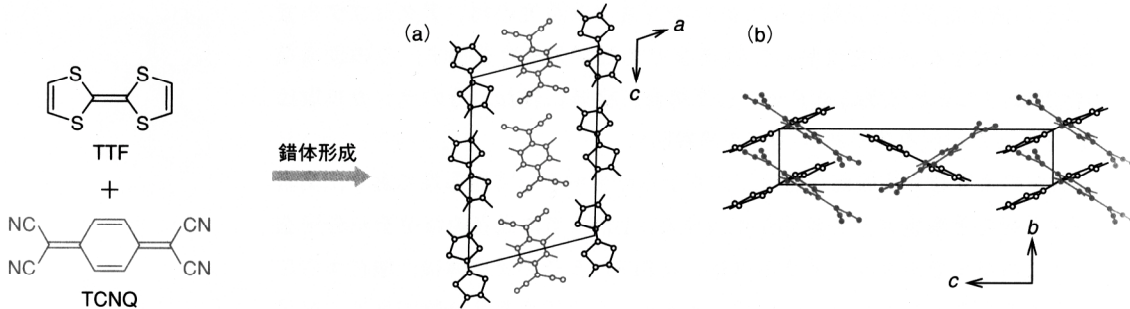


図 8・8 TTF-TCNQ (1:1) 錯体. (a) b 軸方向から (上から), (b) a 軸方向から (横から)

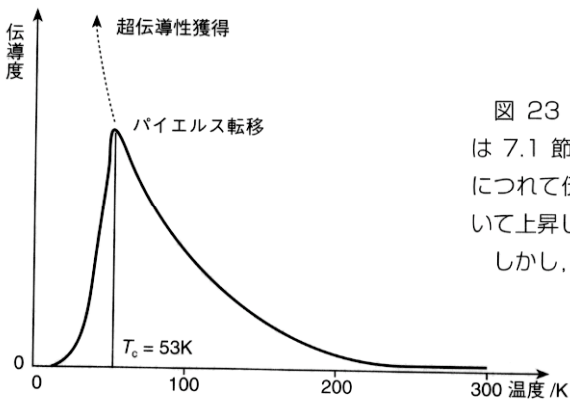


図 23 は TTF-TCNQ 電荷移動錯体の伝導度の温度依存性である。伝導度は 7.1 節図 2 で見た金属伝導度の温度変化と同じ傾向を示して、低温になるにつれて伝導度が向上している。100K を切る辺りから伝導度は急勾配を描いて上昇し、十分に超伝導性獲得を視野に入れたかのような傾向を示している。しかし、次の瞬間の急落である。この不連続な急落をパイエルス転移と呼ぶ。

[「目で見える機能性有機化学」 齊藤勝裕（講談社サイエンティフィック、2002）]

一方、無機化合物は次元性が高い。  
 フェルミ面は必ずしも球状ではないにしても、多くの電導の方向を持っていることが普通

Li, Na, K では：

フェルミ面  $\Leftrightarrow k_F$  のつくる面  $\Leftrightarrow E = E_F = \text{一定}$  の面  
 自由電子だとして  

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \text{一定}$$
  
 とすると  $k$  空間での球。  
 アルカリ金属のフェルミ面は球から1%もずれていない。

Cu, Ag, Au では：

$s^1d^{10}$  なのでアルカリ金属に極めて近い。  
 ほとんど球であるが一部の隣とつながっている。

[「固体物理学入門」 Kittel 著、丸善 など]

C60 を基調とした超伝導体  
多次元構造が決め手

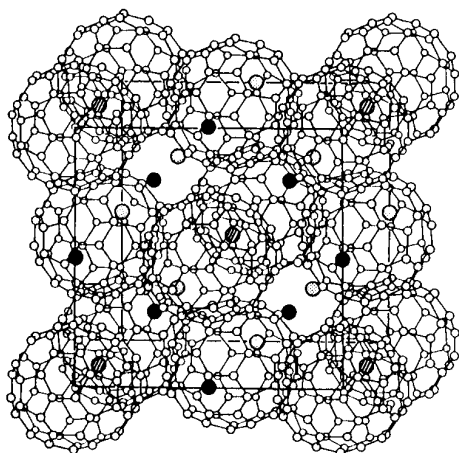


図 13  $K_3C_{60}$  の格子モデル。  $K^+$  イオンは格子間隙に充填される。

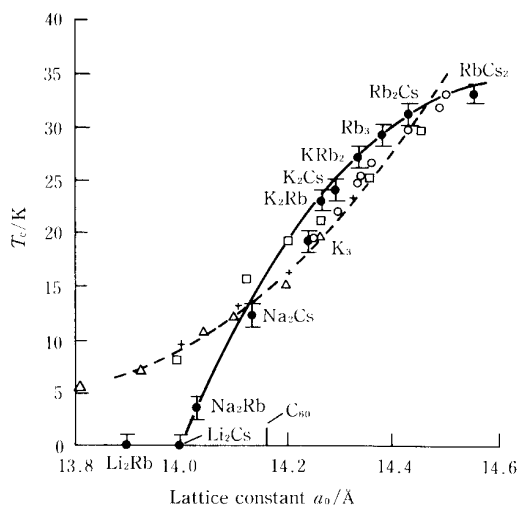


図 15 (アルカリ金属) $_3C_{60}$  の  $T_c$  と格子定数の相関関係<sup>29)</sup>。

合成法：

TTF-TCNQ などの合成は、単に混合法による。次項の電解法に対比して単に化学合成とも呼ぶ

単結晶を得るには U 字管による拡散法が有効

通常、D/A 比 1/1 になりやすい

低次元化 → 絶縁化

ベッチガード、斉藤軍次らによるイオンラジカル塩  $(D_2)^+X^-$  などの合成は、

H 型セルによる電解結晶法

通常、D/X 比は 2/1 のように、混合原子価状態（部分酸化状態）が得られやすい。

金属もしくは超伝導体を目指したものが多い（これは多次元化のための D 分子設計にも依る）



U 字管の例

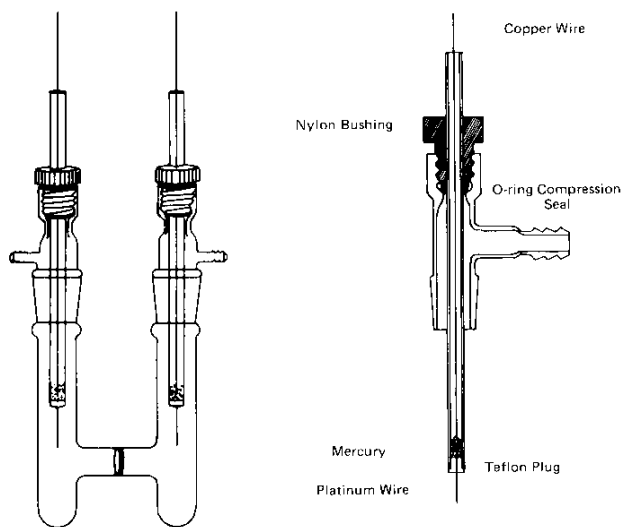


Figure 2.59

H 型セルの例