

イオンラジカル結晶：電導性固体

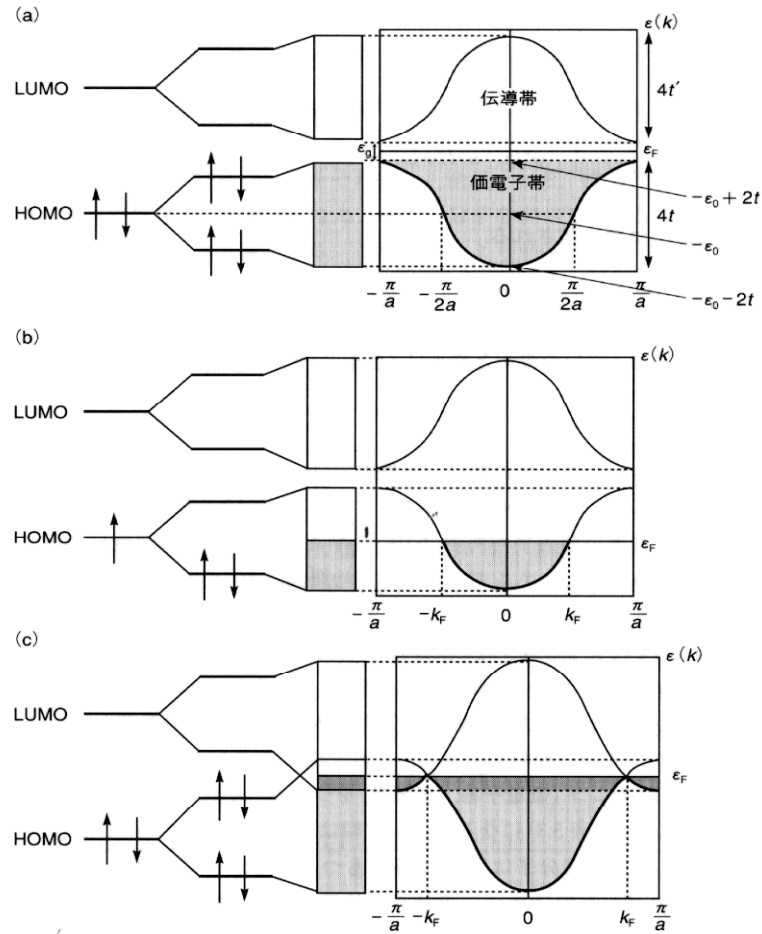


図 5.3 バンドの形成

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。 ϵ_g はエネルギーギャップ、 ϵ_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)。

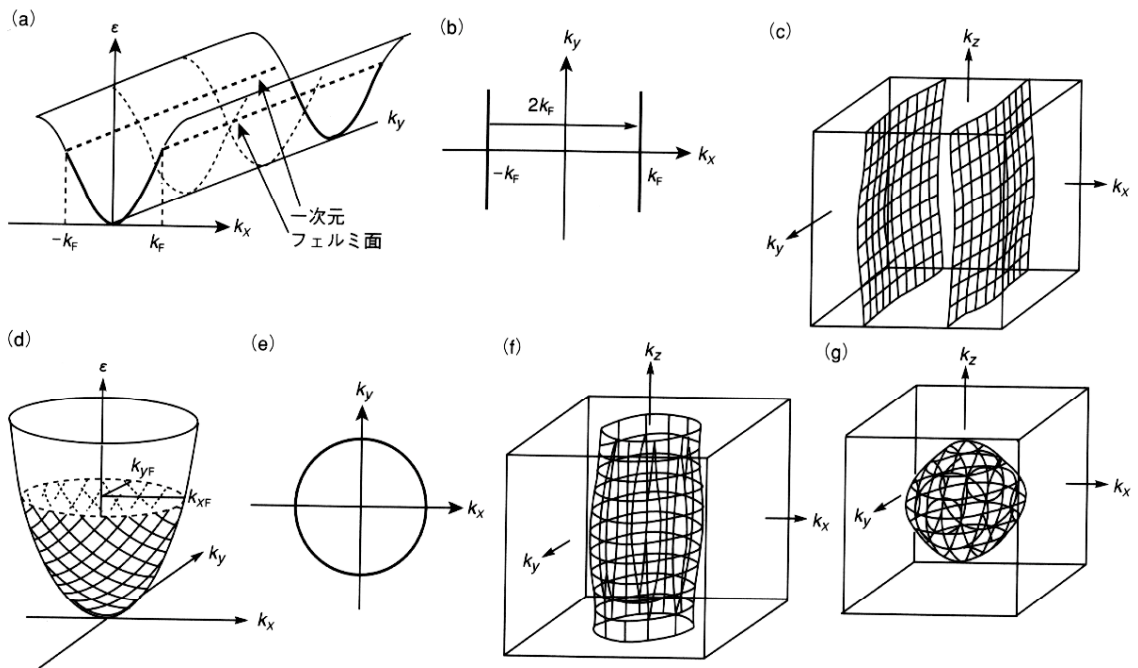


図 5.4 各種のエネルギー分散とフェルミ面

(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。

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π-π重なりのあるb軸方向だけ

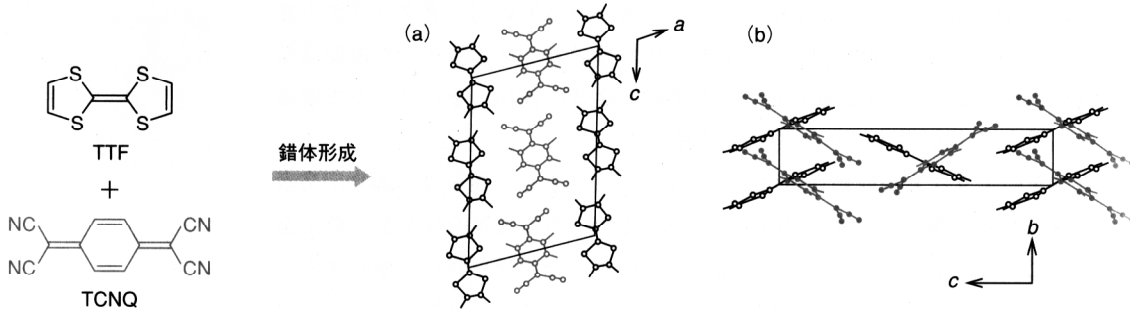


図 8・8 TTF-TCNQ (1:1) 錯体. (a) b軸方向から (上から), (b) a軸方向から (横から)

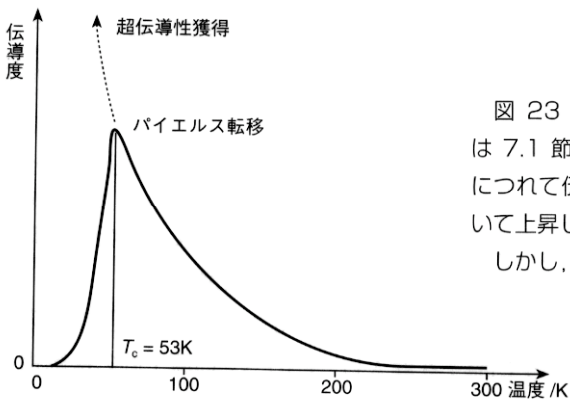


図 23 は TTF-TCNQ 電荷移動錯体の伝導度の温度依存性である。伝導度は 7.1 節図 2 で見た金属伝導度の温度変化と同じ傾向を示して、低温になるにつれて伝導度が向上している。100K を切る辺りから伝導度は急勾配を描いて上昇し、十分に超伝導性獲得を視野に入れたかのような傾向を示している。しかし、次の瞬間の急落である。この不連続な急落をパイエルス転移と呼ぶ。

[「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]