

有機材料物理特論

OCWからプリントを印刷してくる。

- 第1回 分子軌道法、強結合近似その1
- 第2回 自由電子、強結合近似その2
- 第3回 フェルミ面、輸送現象
- 第4回 磁性、電子相関
- 第5回 有機導体
- 第6回 有機半導体
- 第7回 有機エレクトロニクス



参考書 「分子エレクトロニクスの基礎」 化学同人
2, 3, 4, 5, 7, 8章

分子軌道法

(1) 1電子Schrödinger方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n}{r_n} \right] \phi = E \phi$$

核を配置しておいてそこに1個の電子をほうりこむ



(2) LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

N : 原子軌道の総数

$$\psi = \sum_i^N c_i \chi_i$$

(3) $E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ でエネルギー極小 $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad i=1 \sim N$

(4) 永年方程式 $N \times N$ 次

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - E & \beta_{12} & 0 & \dots \\ \beta_{21} & \alpha_{22} - E & \beta_{23} & \\ 0 & \beta_{32} & \alpha_{33} - E & \\ & & & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

非対角項: AO間の共鳴積分

$$\beta_{ij} = \int \chi_i^* H \chi_j d\tau$$

$$\alpha_{ii} = \int \chi_i^* H \chi_i d\tau$$

対角項: 原子AOのエネルギーレベル

(5) E の N 次方程式

(6) M 個のエネルギーレベル E (固有値)

a の連立方程式

(7) M 組の a (固有関数) = 分子軌道

π 電子系 Hückel法

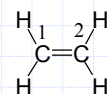
- σ 軌道と π 軌道は直交するので π 軌道のみ考えることができる。

$$\begin{vmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \pi \end{vmatrix} = 0$$

この部分のみ考える。

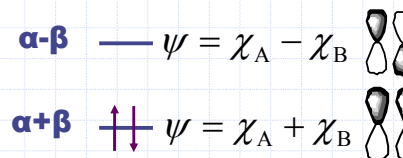
- 隣接したC=C間の共鳴積分 β のみ考え、他は0。
- 重なり積分はすべて $S=0$ とする。

例 エチレン



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

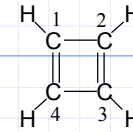
結合エネルギーを計算せよ。



複雑なπ電子系のHückel法

- π電子のあるCに番号を付ける。全部で M 個とする。
- $M \times M$ の行列式を書き、対角項はすべて $\alpha - E$ とする。
- 非対角項は、 i 番目と j 番目の炭素間に結合があれば β なければ0。
- $|\text{行列式}| = 0$ は E の M 次方程式になっているので、これを解いて M 個のエネルギーレベルを求める。
- 下から順に電子を入れていく。中性なら(電子数)=(炭素数)

シクロブタジエンの行列式を作れ。



この解は

$$\alpha - 2\beta \text{ ---}$$



$$\alpha + 2\beta \uparrow\uparrow$$



$$\begin{vmatrix} A & B \\ B & A \end{vmatrix} = |A+B||A-B| \text{ を用いて}$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & 2\beta \\ 2\beta & \alpha - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha - E & 0 \\ 0 & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

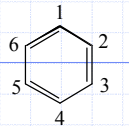
これを解いて $E = \alpha, \alpha, \alpha \pm 2\beta$ 左図のとおり

結合エネルギーを計算せよ。



二重結合2個分 $2 \times 2\beta = 4\beta$ よりも得をしていない。

ベンゼンの行列式を作れ。



この解は

$$\alpha - 2\beta \text{ ---}$$

$$\alpha - \beta \text{ ---}$$

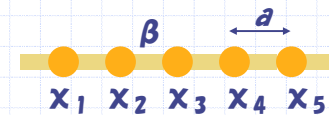


結合エネルギーを計算せよ。

二重結合3個分 $3 \times 2\beta = 6\beta$ よりも 2β 得をしている(非局在化エネルギー)。
環の炭素数が $4n+2$ 非局在 芳香族
 $4n$ 非局在なし (Hückel則)

エネルギーバンド (強結合近似)

右のような一次元鎖のLCAO-MO
(ポリアセチレンのHückel MO)



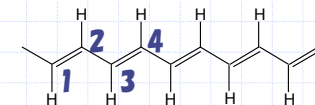
$$\psi = \sum_n c_n \chi_n$$

の永年方程式は

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

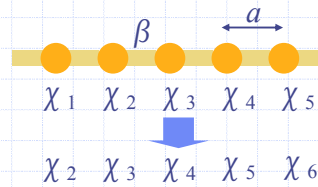
$N \times N$ 次

これを直接解く方法もあるが、別の解法をとる。



$$\psi = \sum_n c_n \chi_n$$

で1セル $a \rightarrow a$ 平行移動しても
原子の番号を付け替えたただけなの
で物理的内容は変化しないはず。
したがって、電子密度 $\rho = \phi^* \phi$ は
変化しない。よって各原子について $c_{n+1}^* c_{n+1} = c_n^* c_n$
つまり c_n で変化していいのは位相のみなので、これを
 $c_{n+1} = c_n e^{i\phi} = c_n e^{ika}$ とおく。つまり ϕ は



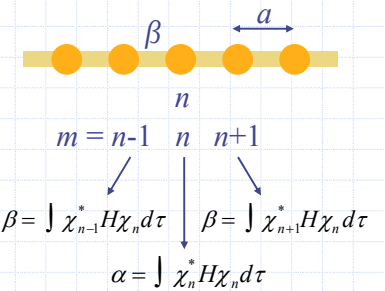
$$\begin{aligned} \psi &= c_0 [\chi_0 + e^{ika} \chi_1 + e^{i2ka} \chi_2 + e^{i3ka} \chi_3 + e^{i4ka} \chi_4 + \dots] \\ &= c_0 \sum_n e^{inka} \chi_n \end{aligned}$$

の形になる。(Bloch条件)
 c_0 は規格化定数にすぎないので以下忘れる。

$$\psi = \sum_n e^{inka} \chi_n \quad \text{のエネルギーは}$$

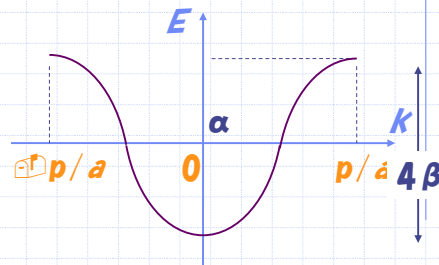
$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (\sum_m e^{-imka} \chi_m^*) H (\sum_n e^{inka} \chi_n) d\tau}{\int (\sum_m e^{-imka} \chi_m^*) (\sum_n e^{inka} \chi_n) d\tau}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\sum_m \sum_n e^{i(n-m)ka} \int \chi_m^* H \chi_n d\tau}{\sum_m \sum_n e^{i(n-m)ka} \int \chi_m^* \chi_n d\tau} \\ &= \frac{N(e^{ika} \beta + \alpha + e^{-ika} \beta)}{N} \end{aligned}$$



$$E = \alpha + 2\beta \cos ka \quad \leftarrow \cos ka = \frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2}$$

$$E = \alpha + 2\beta \cos ka$$

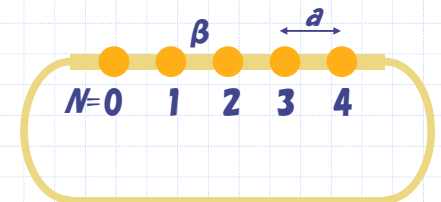


□ 周期関数なので
 $\pi < ka < \pi$ あるいは
 $\{ \} < k < \{ \}$
のみ考えればよい。

(2) $\beta < 0$ なので
Eの最大値は $k = p/a$ で $E = \{ \}$
Eの最小値は $k = 0$ で $E = \{ \}$

(3) 全体でバンド幅 $\{ \}$ のエネルギーバンド

$$E = \alpha + 2\beta \cos ka$$

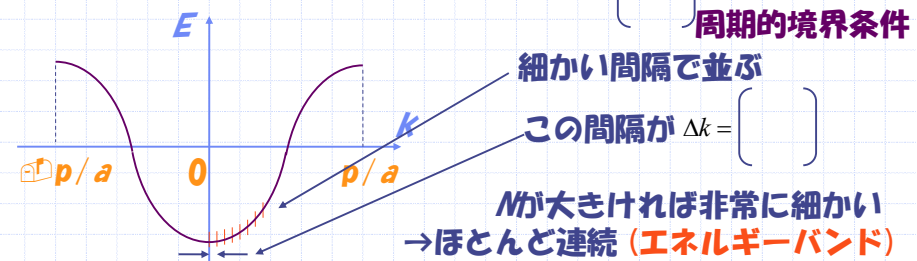


(4) 右のように輪にする。
(そうしないと端に特別な
「表面状態」ができてしまう。)

全体でN原子あるとすると、N番目 = 0番目だから

$$e^{iNka} = 1 \rightarrow Nka = 2\pi n \quad (n: \text{整数}) \rightarrow k = \{ \}$$

周期的境界条件



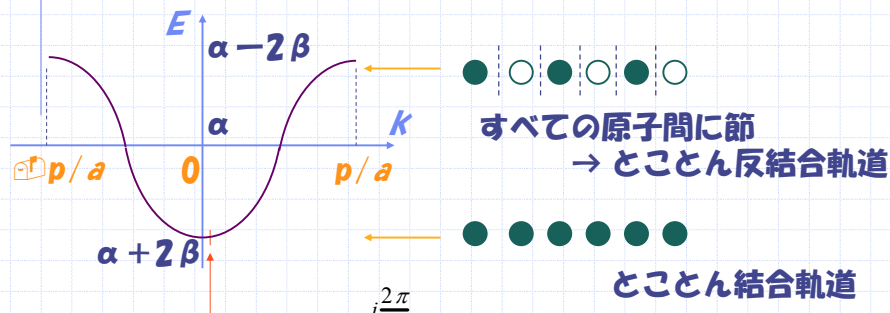
$$E = \alpha + 2\beta \cos ka$$

(5) $\psi = \sum_n e^{inka} \chi_n$ で

$k=0$ とおくと
 $k=\pi/a$ とおくと

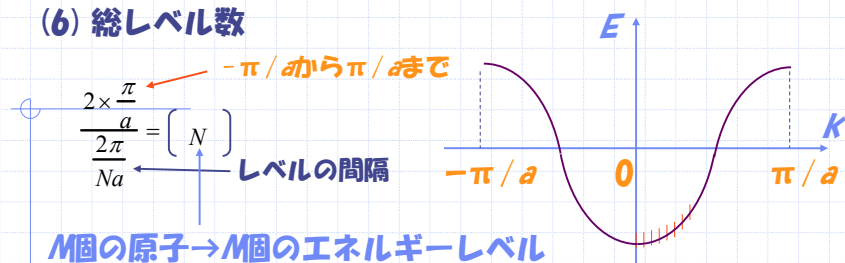
$$\psi = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$

$$\psi = \left[\begin{array}{l} \end{array} \right]$$



$k=0$ のとなりの状態は位相が $e^{i\frac{2\pi}{N}}$ ずつ回っていき、固体内を1周すると位相が 2π だけずれる。つまり固体全体で節が1個だけある。

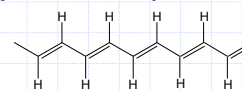
(6) 総レベル数



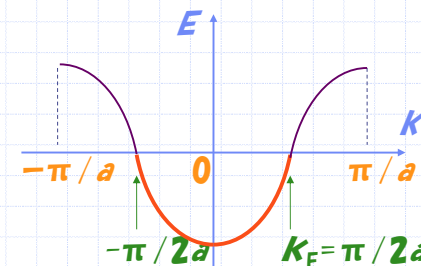
(7) M個の電子があると

$$2 \frac{2k_F}{2\pi} = N \rightarrow k_F = \left[\right]$$

電子が半分つまっている。
 (half-filled)



ポリアセチレンで結合交代がまったくない場合

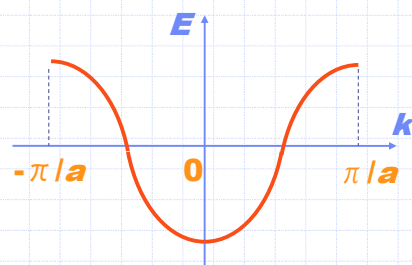


(8) 2M個の電子があると

$$2 \frac{2k_F}{2\pi} = 2N \rightarrow k_F = \left[\right]$$

全部の状態が占有

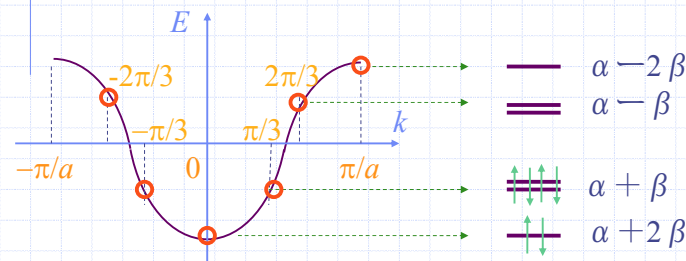
1つの原子軌道 x あたり2個の電子が入る。 ↑と↓



(9) N=6の場合

$$k = \frac{2\pi n}{Na} = \frac{2\pi n}{6a} \text{ なので } E = \alpha + 2\beta \cos ka = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{6} n$$

$$E = \left[\right] \left[\right] \left[\right] \left[\right] \left[\right] \left[\right]$$



ベンゼンのπ軌道(Hückel法)

同様にして任意のM個のCをもつ環のHückel法分子軌道が計算できる。

演習問題 シクロペンタジエニルアニオン

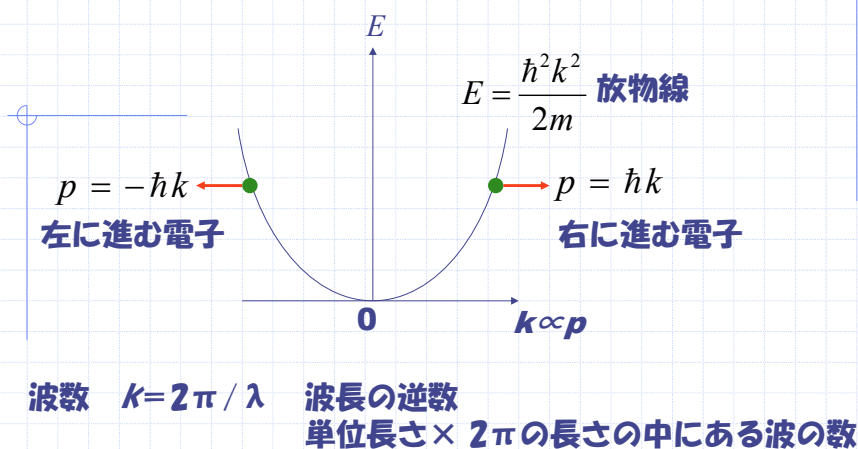
シクロペンタジエニルアニオンは右図のような分子で、一電荷は非局在化しているため正五角形をしている。この分子の π 電子系のエネルギーレベルを強結合近似の式 $E = \alpha + 2\beta \cos ka$ を利用して求める。



- (1) $N=5$ としたとき許される k の値、 0 、 $\pm A$ 、 $\pm B$ を求めよ。
- (2) エネルギーレベルを求めよ。
ただし $\cos(2\pi/5) = \cos 72^\circ = 0.309$ 、 $\cos(4\pi/5) = \cos 144^\circ = -0.809$ を用いよ。
- (3) アニオンのエネルギーをラジカル、カチオンのエネルギーと比較せよ。得られた結果をHückel則を適用して説明せよ。

自由電子

- (1) 量子力学の基本原理解から、一番簡単な自由電子の場合について調べる。
- (2) 金属電子を自由電子とみなして、多数の自由電子がある場合のエネルギーや運動量の分布について調べる。
- (3) 電子の分布をフェルミ統計に基づいて調べ、 $T \neq 0$ での金属電子の性質について議論する。
統計力学：古典統計(ボルツマン)
量子統計(フェルミ統計、ボース統計)

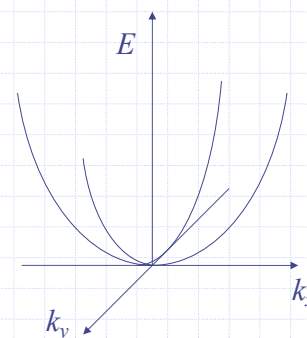


三次元の場合には $E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V$ なので
Schrödinger方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \psi = E \psi$$

$V=0$ のときの解(固有関数)は $\psi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$

エネルギー(固有値)は $E = \left[\right]$



k_z 方向は描けない

$D(E)$ は E と $E + dE$ の間のレベルの数

状態密度の別の導き方

E と $E+dE$ の球殻の間にある状態の数 dN

球の表面積
 $2 \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = dN$ 状態の間隔(3次元)

$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ よい $dE = \left[\right]$

$D(E) = \frac{dN}{dE} = 2 \frac{4\pi k^2}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \frac{1}{\hbar^2 k} \frac{dk}{m} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} k = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$

$k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ 同じ式

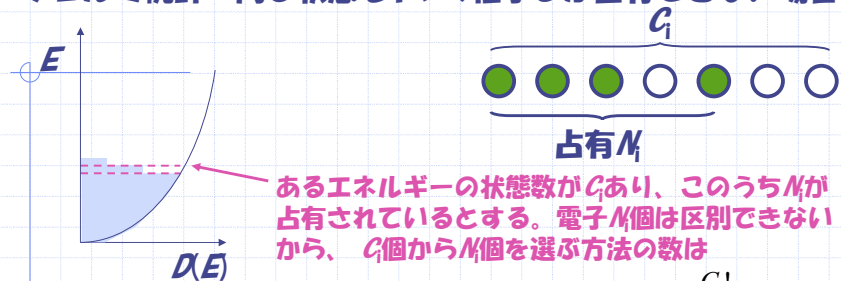
二次元金属

$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2) = \text{一定}$ とすると $k_x^2 + k_y^2 = k_F^2 = \text{一定}$ → 円

フェルミ面は円筒

円の面積
 $2 \frac{\pi k^2}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2} = N \rightarrow N = \frac{L^2}{2\pi} k^2 = \left[\right] \rightarrow D(E) = \frac{dN}{dE} = \left[\right]$

フェルミ統計：同じ状態を1つの粒子しか占有できない場合



エントロピーの統計力学的定義から

$W_i = \frac{C_i!}{N_i!(C_i - N_i)!}$

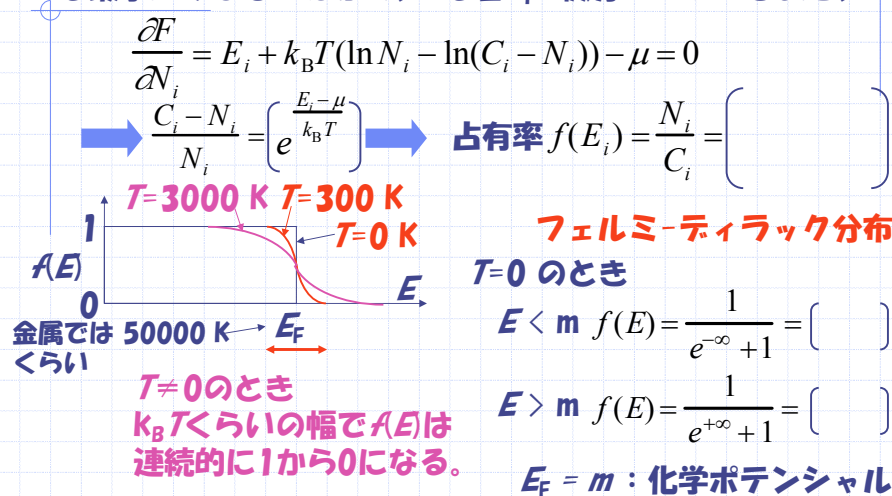
$S = k_B \ln W = k_B \ln \prod_i W_i = k_B \sum_i \ln W_i = k_B \sum_i \ln \frac{C_i!}{N_i!(C_i - N_i)!}$

$= k_B \sum_i (C_i \ln C_i - N_i \ln N_i - (C_i - N_i) \ln (C_i - N_i))$

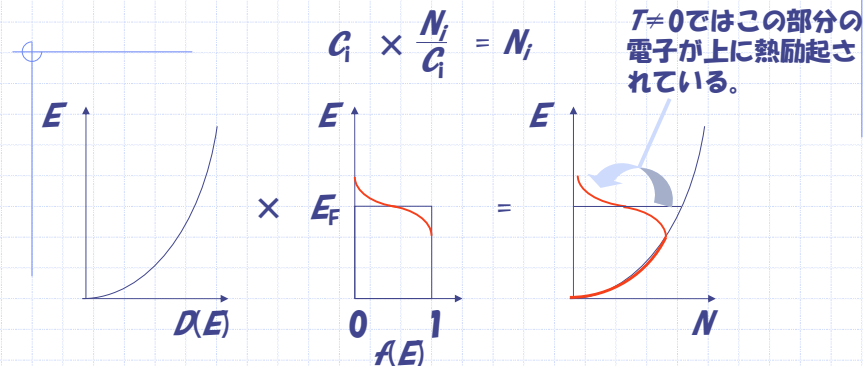
Stirlingの公式 $\ln N! = N \ln N - N$

実現する N_i の分布はギブス自由エネルギー

$F = E - TS - \mu N$ ただし $E = \sum N_i E_i$, $N = \sum N_i$
 を最小にするものだから、 F を各 N_i で微分してゼロとおき、



実際の電子数は $D(E) \times A(E)$



$$\frac{E_F}{k_B T} \approx \frac{50000 \text{ K}}{300 \text{ K}} > 100 \quad \text{なので熱励起されているのは全体の1\%以下。}$$

金属電子の(内部)エネルギー

$$U(T) = \int_0^\infty (E - E_F) D(E) f(E) dE$$

比熱

E_F をエネルギーの基準にとる

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^\infty (E - E_F) D(E) \frac{\partial f(E)}{\partial T} dE$$

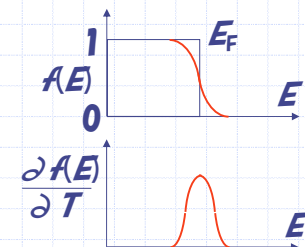
π は $A(E)$ にのみ入っている。

ここで $f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^x + 1}$

$x = \frac{E - \mu}{k_B T}$ なので

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{k_B T}} + 1} \right] dx = \frac{dE}{k_B T}$$

$\frac{\partial A(E)}{\partial T}$ は E_F の近くの $k_B T$ のみで0でないから、この範囲で $D(E) \sim D(E_F)$ と近似して



$$C_V = D(E_F) \int_0^\infty (E - E_F) \frac{\partial f(E)}{\partial T} dE$$

$$= D(E_F) \int_0^\infty (k_B T x) \frac{x}{T (e^x + 1)^2} k_B T dx$$

$$= k_B^2 T D(E_F) \int_0^\infty x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx \quad \text{積分表より } \pi^2/3$$

$$= \left[\right] T \quad C_V = \gamma T \quad \text{自由電子(金属電子)の比熱}$$

あるいは $D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{k_B T_F}$ T_F : フェルミ温度 を用いて

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} \frac{3}{2} \frac{N}{k_B T_F} k_B^2 T = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} = \frac{\pi^2}{2} n R \frac{T}{T_F}$$

気体定数

Dulong-Petitの法則より、自由電子が理想気体だとすると $C_V = 3R$ の比熱があるはずであるが、実際はこの

$$\frac{T}{T_F} \approx \frac{300 \text{ K}}{50000 \text{ K}} \approx 10^{-2} \quad \text{以下}$$

➡ 自由電子がフェルミ分布しているため、 E_F 近傍の $k_B T$ 程度の電子しか熱励起されておらず、比熱に効かない。

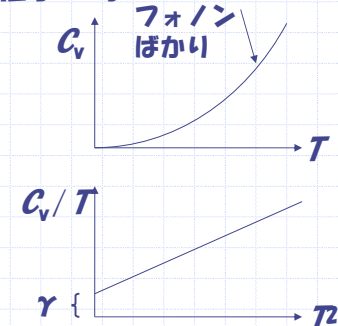
➡ 金属電子はとても“フェルミ粒子”的 高温では

➡ フェルミ気体 cf. 古典気体

格子振動(フォノン)比熱が $C_V \propto T^3$ となる低温で

$$C_V = \gamma T + \beta T^3 \quad \text{自由電子} \quad \text{フォノン} \quad \frac{C_V}{T} = \gamma + \beta T^2$$

低温(< 4 K)での比熱の測定から $\gamma \rightarrow D(E_F)$ を実験的に求められる。



演習問題：ボース-アインシュタイン統計

N 個の粒子を C_i 個の準位に入れる。
いくつ入れてもよい。

N 個の玉と $C_i - 1$ 個のしきり
板をならべる数

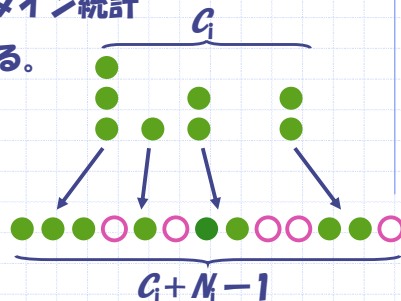
$$W_i = \frac{(C_i + N_i - 1)!}{N_i! (C_i - 1)!}$$

$C_i - 1 \rightarrow C_i$ とすると

$$\ln W_i = (C_i + N_i) \ln(C_i + N_i) - N_i \ln N_i - C_i \ln C_i$$

これを $F = E - TS - mN$ に入れて N_i で微分してゼロとおき、

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = \left[\frac{C_i + N_i}{N_i} - 1 \right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{C_i + N_i}{N_i} = e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}}$$



$$f(E_i) = \frac{N_i}{C_i} = \left[\frac{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}}}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} - 1} \right] \quad \text{ボース-アインシュタイン統計}$$

$T \rightarrow 0$

$$E_i - \mu > 0 \quad e^{+\infty} \rightarrow +\infty \quad f(E) \rightarrow 0$$

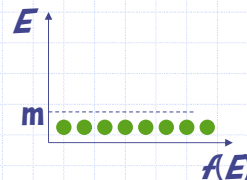
$$E_i - \mu = 0 \quad e^0 \rightarrow 1 \quad f(E) \rightarrow +\infty$$

すべての粒子が最低準位に落ち込む

$$E_i - \mu \rightarrow \hbar\omega \text{ とおくと } f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad \text{プランク分布}$$

フォノン(格子振動)はボース-アインシュタイン粒子
光(光子)も同様 $\rightarrow$ 黒体放射

$$f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} \left[\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right] \pm 1} \quad \text{量子統計}$$



$$E - \mu \gg k_B T \text{ では } e^{\frac{E - \mu}{k_B T}} \gg 1 \text{ だから } f(E_i) = e^{-\frac{E_i - \mu}{k_B T}}$$

ボルツマン分布(古典統計)

古典統計

$N = \sum n_i$ 個の粒子が n_i 個ずつ状態に
分布しているとする。
このときの統計的重みは

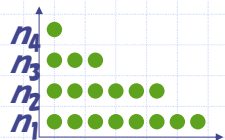
$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad \ln N! = N \ln N - N \quad \text{Stirlingの公式}$$

だから

$$\ln W = \ln \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i$$

これを $F = E - TS - mN$ に入れて ($S = k_B \ln W$)

$$F = \sum_i E_i n_i - k_B T (N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i) - \mu \sum_i n_i$$

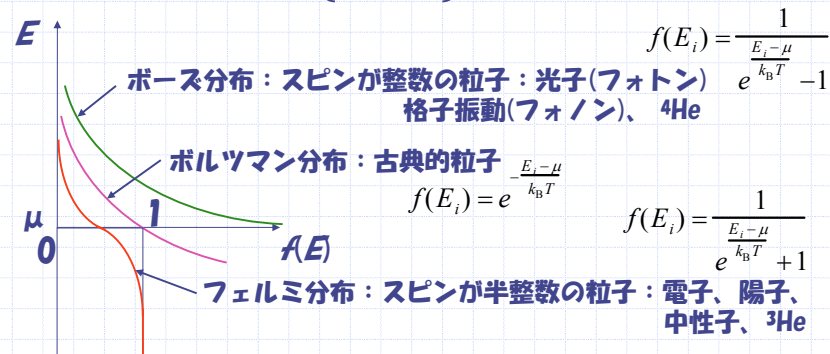


N で微分して 0 とおくと

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = \left[\frac{E_i - \mu}{k_B T} - 1 \right] = 0$$

したがって

$$f(E_i) = n_i = e^{-\frac{E_i - \mu}{k_B T}} \quad \text{ボルツマン分布}$$

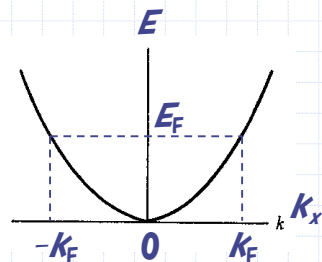
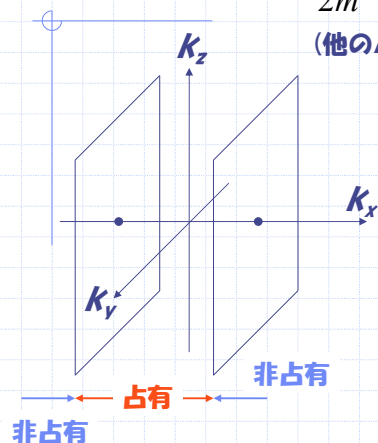


$E_i - \mu \gg k_B T$ ではすべてボルツマン分布に漸近。

一次元金属

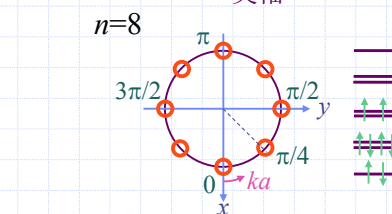
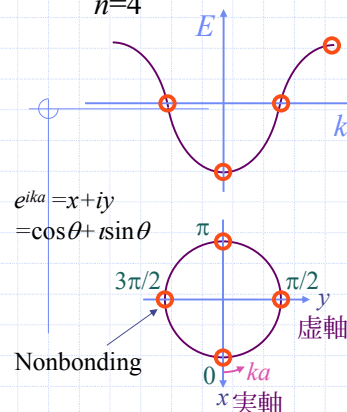
$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} = \text{一定} \quad \text{とすると} \quad k_x = k_F = \text{一定}$$

(他の k_y, k_z 方向には運動量を持たない
= 動かない。)



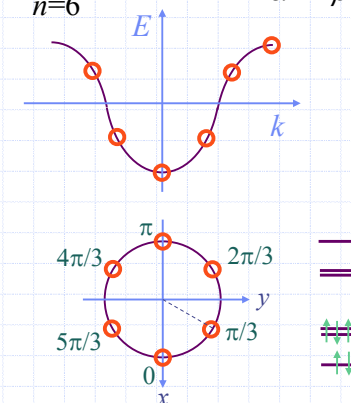
フェルミ面は1対の平面

$n=4$



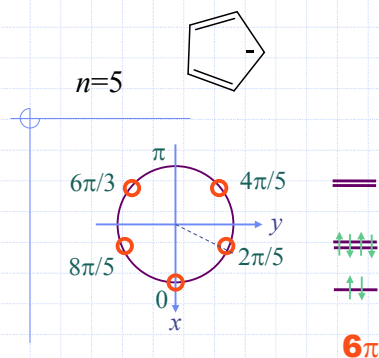
$$E = \alpha + 2\beta \cos ka$$

$n=6$



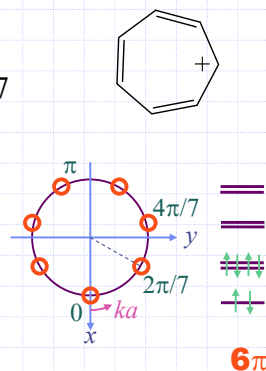
$N=4n$ 非結合軌道を使う
→ 安定化無し
 $N=4n+2$ すべて結合軌道
→ 非局在安定化 → ヒュッケル則

$n=5$



6π

$n=7$

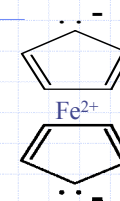


6π

$x=0$ ($\alpha=0$)より上は入らない方が安定(反結合)
→ 常に 6π 電子系が安定
→ 炭素数ではなく電子数について $4n+2$ のヒュッケル則が成立

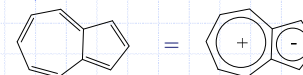


5員環 → マイナスで 6π → 安定なマイナスイオン



Ferrocene

Fe^{2+} と有機アニオンとのイオン結晶
→ 有機溶媒に溶ける電気化学標準物質
(Fe^{3+} に酸化される)



Azulene

C_{10}H_8 でナフタレンの異性体であるが極性分子

