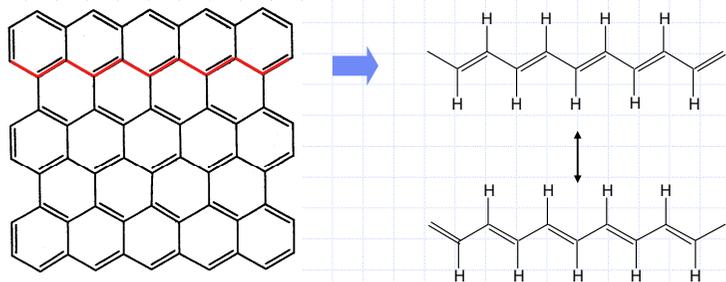
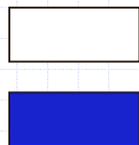


グラファイトから1本鎖を切り出す(両側にHをつける)  
→ ポリアセチレン



やはり二重結合の位置を動かせる  
ので電気を流しやすい。

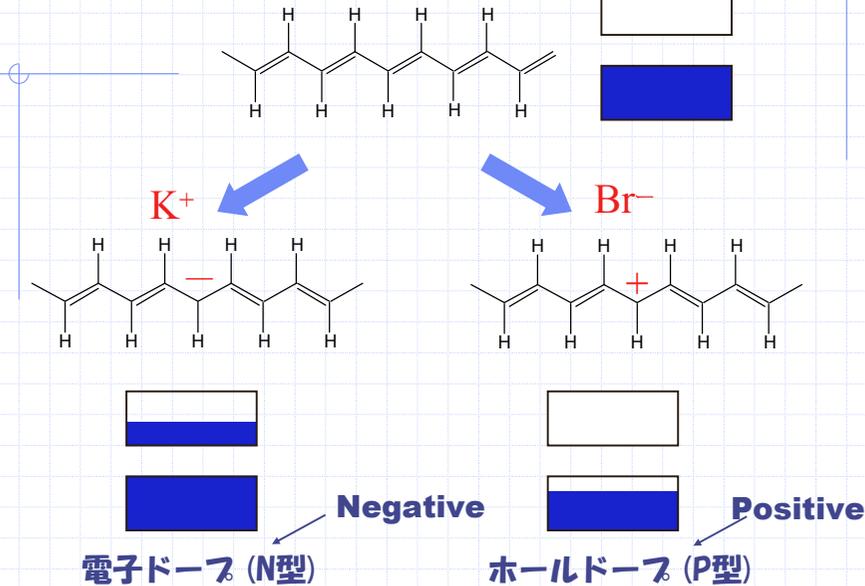


半導体

白川英樹 2000年ノーベル賞



ポリアセチレンにドーブ



### 電荷移動錯体 charge-transfer complex

電子供与体 electron donor

酸化されてD<sup>0</sup>→D<sup>+</sup>になりやすい物質  
HOMOのレベルが高い物質

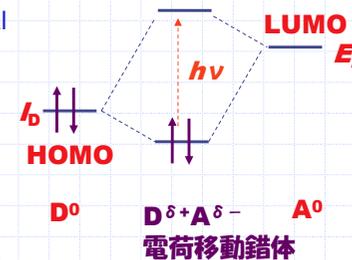
電子受容体 electron acceptor

還元されてA<sup>0</sup>→A<sup>-</sup>になりやすい物質  
LUMOのレベルが低い物質

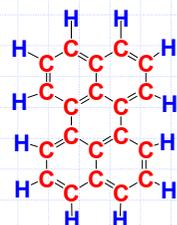
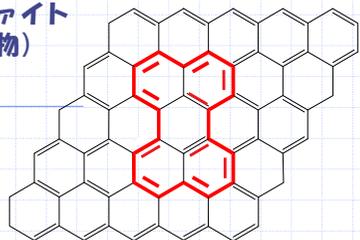
Lowest Unoccupied Molecular Orbital



Highest Occupied Molecular Orbital

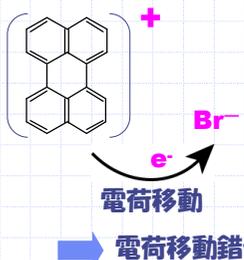


グラファイト  
(無機物)



Perylene

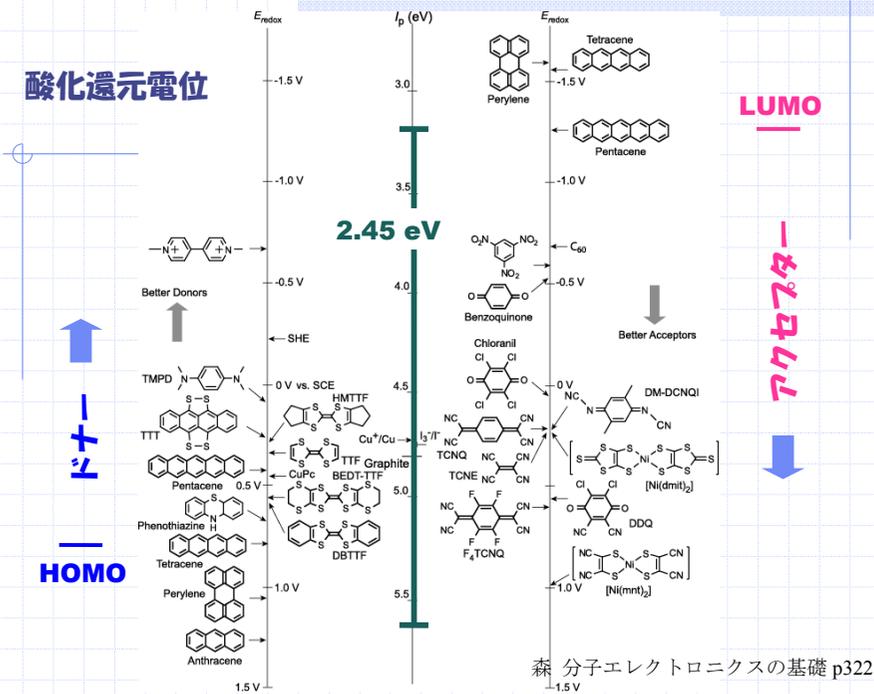
初めての電気を流す有機物



PeryleneにBrをドーブしたものが  
0.1 Scm<sup>-1</sup>の高い伝導性を示す。  
最初の高伝導の有機電荷移動錯体。  
赤松, 井口, 松永, *Nature*, 173, 168 (1954).



### 酸化還元電位



### 電荷移動吸収 (可視～近赤外)

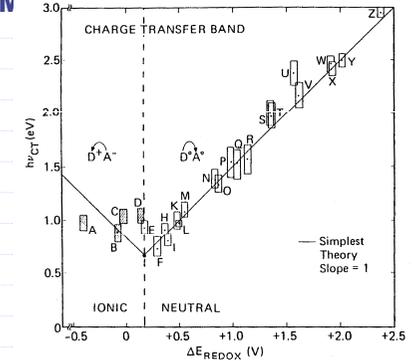
(無色の中性ドナーとアクセプターの溶液を混ぜると橙色～黄色に着色する。)

$$h\nu = I_D - E_A - E(D^+A^-)$$

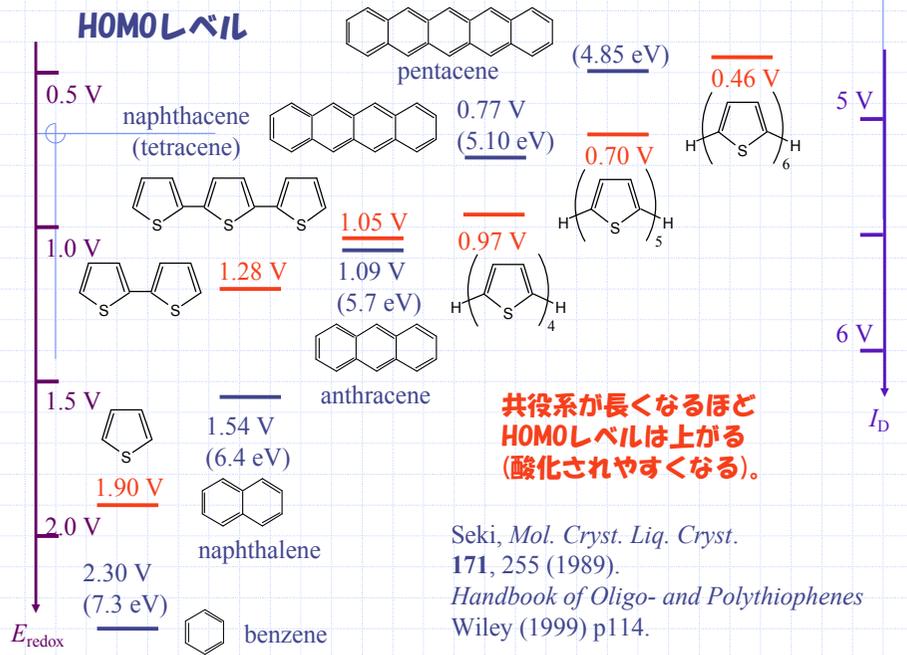
$I_D$ : ドナーのイオン化エネルギー  
 $E_A$ : アクセプターの電子親和力  
 $E(D^+A^-)$ :  $D^+$ と $A^-$ の静電エネルギー

$$h\nu = I_D - E_A - E(D^+A^-) \sim E_{redox}(HOMO) - E_{redox}(LUMO)$$

> 0.1 V  $D^+A^0$ が $D^+A^-$ より安定: 中性  
 < 0.1 V  $D^+A^-$ が $D^+A^0$ より安定: イオン性

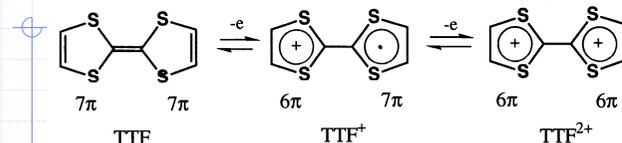


### HOMOレベル



### よいドナー、アクセプター

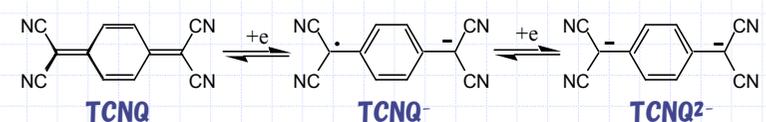
よいドナー Tetrathiafulvalene (TTF)



0.38 V

7π系なので、1個電子を放出してヒュッケル則を満たす6πになりやすい。(C→1π, S→2πと数える。)  
 -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>など電子供与基はドナー性を強くする。

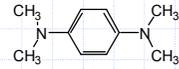
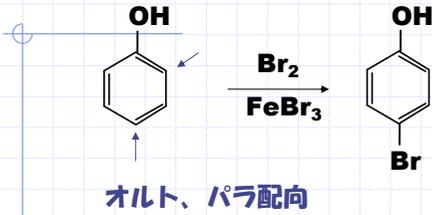
よいアクセプター Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)



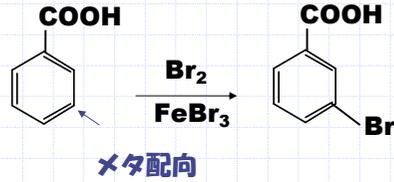
還元されるとキノイド構造が6πのベンゼン環に戻って安定化する。  
 -は2つの電子吸引基の根元に出る。  
 -CN, -NO<sub>2</sub>など電子吸引基はアクセプター性を強くする。



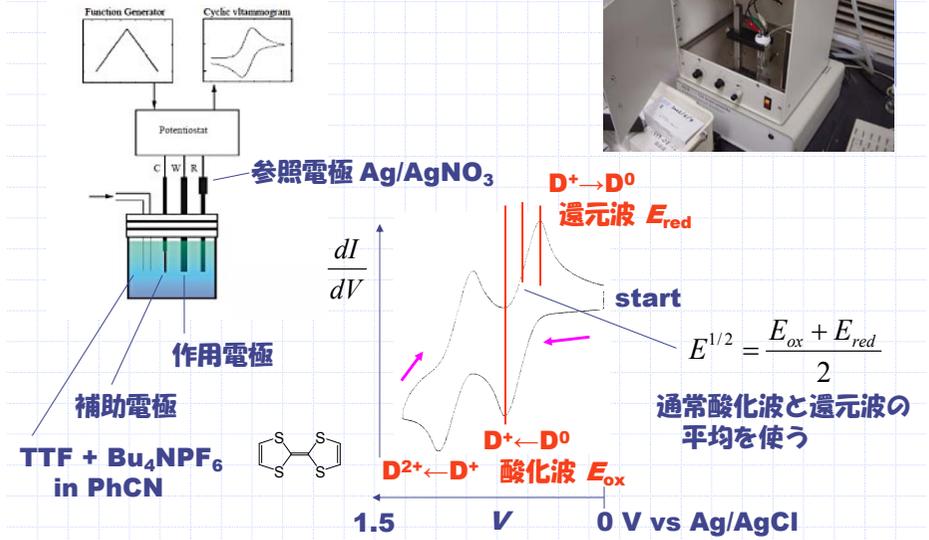
電子供与基: -OH, -OCH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub> → 電子供与体を安定化



電子求引基: -NO<sub>2</sub>, -CN, ハロゲン, -COOH, -COOCH<sub>3</sub>, -CHO

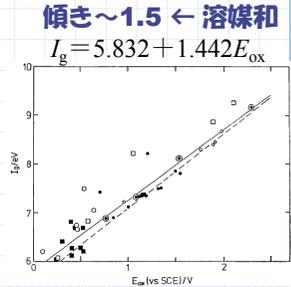


### Cyclic voltammetry 電気化学的酸化還元電位の測定



### イオン化ポテンシャルと酸化還元電位の換算

	I <sub>1</sub> /eV <sup>a</sup>	Ref.	I <sub>1</sub> /eV <sup>b</sup>			E <sub>ox</sub> /V (vs SCE)
			UPS	Yield	Ref.	
Benzene	9.17	69	7.3	118	2.30	
Naphthalene	8.12*	69	6.4	43	1.54	
Anthracene	7.36*	69	X5.6 <sub>g</sub>	24	1.09	
Naphthacene	6.89*	69	5.10	43	0.77	
Pentacene	6.58*	69	4.85	90		
Phenanthrene	7.86	73	X6.0 <sub>g</sub>	25	1.50	
Chrysene	7.51	73	5.8	43	1.35	
Benz[a]anthracene	7.38	73	5.64	90	1.18	
Triphenylene	7.81	75	6.2	91	1.55	
Dibenz[a,h]anthracene	7.35	43	5.55	91	1.19	
Picene	7.5	73	5.7	91	1.33	
Pyrene	7.37	75	X5.5 <sub>g</sub>	25	1.16	
Benz[a]pyrene	7.12	73	5.4	124	1.27	
Perylene	6.90*	43	X5.1 <sub>g</sub>	18	0.85	
Benz[ghi]perylene	7.12*	73	X5.2 <sub>g</sub>	25	1.01	
Coronene	7.25*	75	5.52	90	1.23	



Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **171**, 255 (1989).

### 酸化還元電位の標準 (cyclic voltammetry)

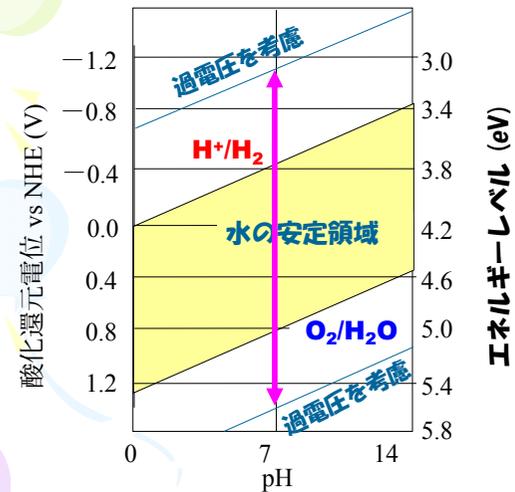
標準カロメル電極 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs. SCE = 0.24 V NHE  
vs. Ag/AgCl = 0.22 V NHE

Ferrocene = 0.38 V vs. SCE

エネルギーレベル = E<sub>redox</sub>(vs. SCE) + 4.4 V  
= E<sub>redox</sub>(vs. Ferrocene) + 4.8 V

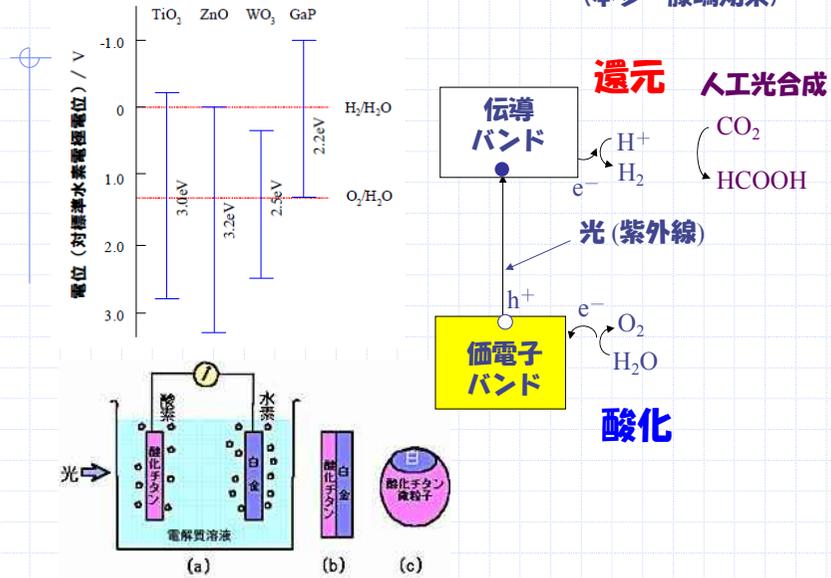
Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6064 (2008); H. Meng, *Chem. Mater.* **15**, 1778 (2003);  
De Leewd, *Synth. Met.* **87**, 53 (1997); Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5264 (2009).

### 水の安定領域



# 光触媒：TiO<sub>2</sub>に光を当てると水をH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解

(本多・藤嶋効果)

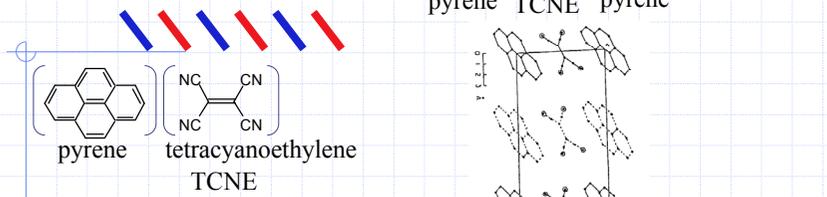


# 混合カラム構造 (mixed stack)

中性、イオン性の場合：低伝導

平面分子はスタックする

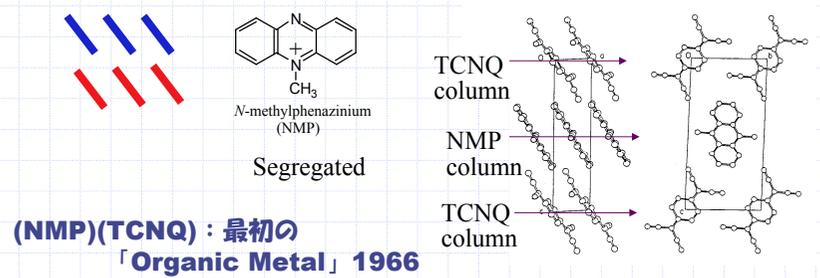
10<sup>-11</sup> S/cm



# 分子積層型 (segregate stack)

部分電荷移動の場合：高伝導、金属

170 S/cm

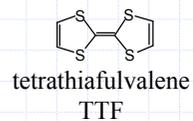
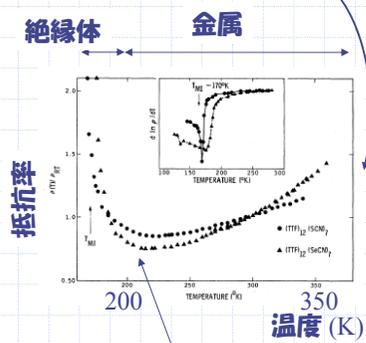
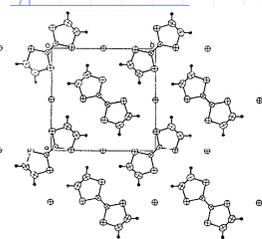


# (TTF)<sub>x</sub>：典型的な一次元金属

(X=Cl, Br, I, SCN, x~0.71)

1D スタック ⊥ 紙面

500 S/cm

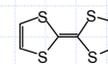


平面分子はスタックする

# (TTF)(TCNQ)

1973

(TTF<sup>0.59+</sup>)(TCNQ<sup>0.59-</sup>)

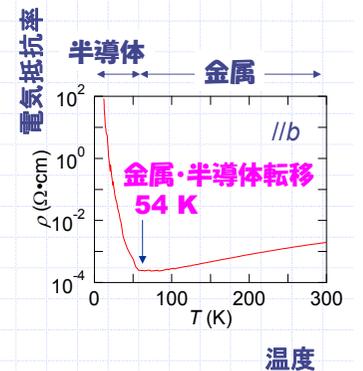
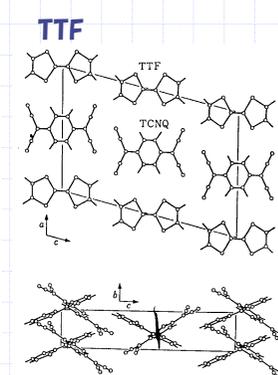
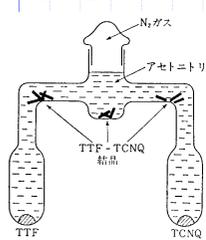


tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane  
TTF TCNQ

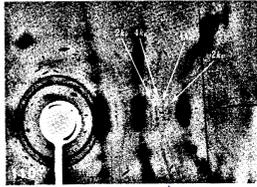
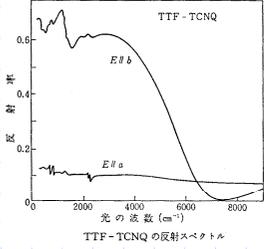
拡散法結晶成長

分離積層型

TTFとTCNQのアセトニトリル溶液から

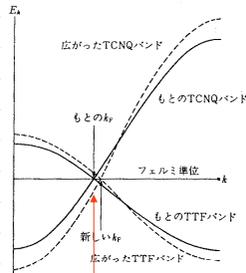


**(TTF)(TCNQ)**  
反射率  
一次元金属

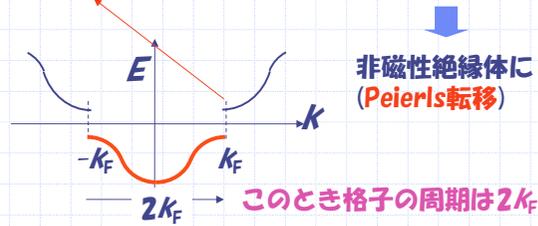


X線： $2k_F$ に周期

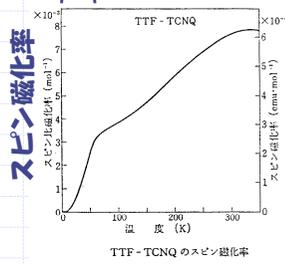
**エネルギーバンド**



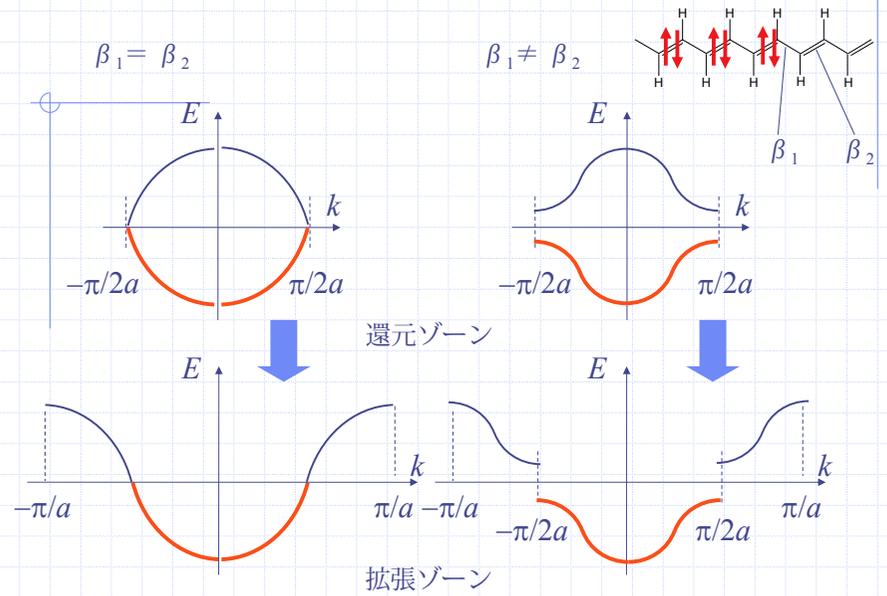
TTFのHOMOバンドとTCNQのLUMOバンドが  
 $k_F = 0.1475b^* = 0.295p/b = (0.59/2)(p/b)$ でクロス。



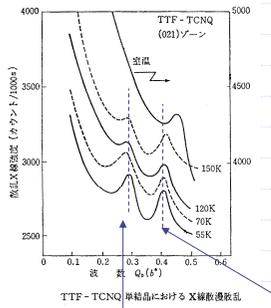
**54 K以下で非磁性**



**一重結合と二重結合のβは異なる。**

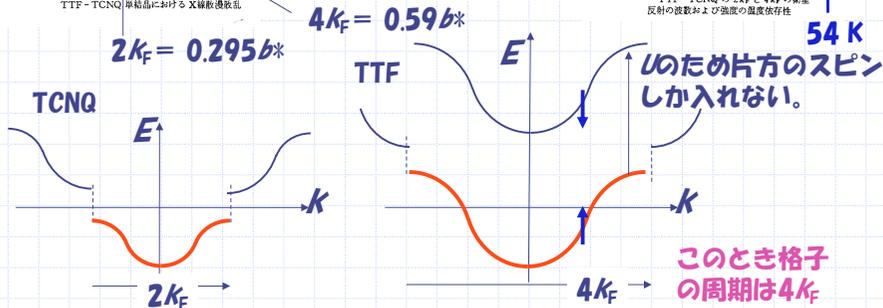
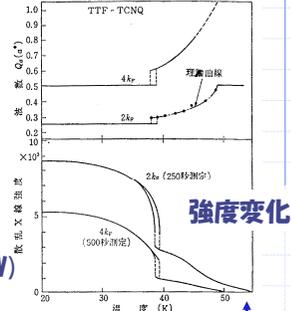


**(TTF)(TCNQ)**



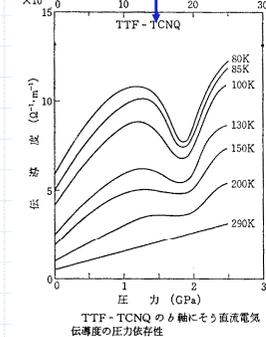
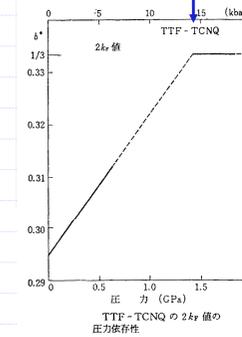
$D1/2+$   $1/2e/mol$   
 $1/2k_F$ の波長で電子密度に波ができています。  
**(電荷密度波)**  
Charge density wave (CDW)

**$k_F$ は若干温度変化**



**(TTF)(TCNQ)**

圧力をかけると $2k_F$ が変化。  
**15 kbar以上で低温の1/3に「lock in」伝導度が減少。**

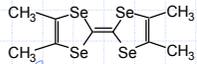


電荷密度波が全体として動いて運んでいた電流。  
**(CDWの集団運動)**  
(Frölich mode)

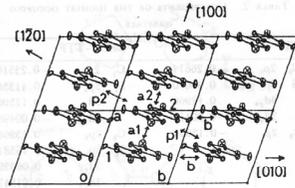
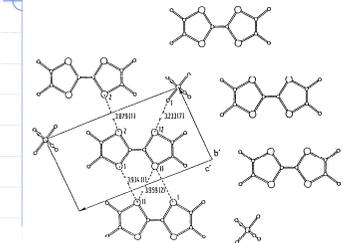
パイエルス転移の温度を下げるの試み：Seを入れて鎖間相互作用を増やす。



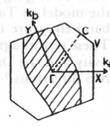
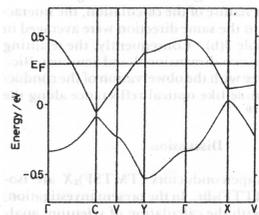
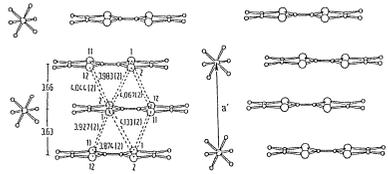
## (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> : 最初の有機超伝導



擬一次元金属：フェルミ面は開いているが鎖間に鎖方向の1/10程度の相互作用がある。

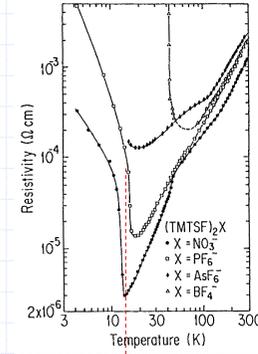


トランスファー積分(meV)  
方向 HOMO  
a1 200  
a2 230  
b 35  
p1 20  
p2 7  
分子軌道計算からの計算値



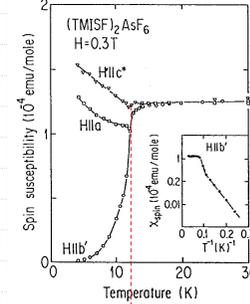
## (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> : 最初の有機超伝導

電気抵抗率



12 K付近で金属-半導体転移

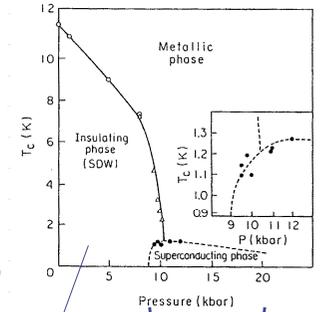
静磁化率



12 K以下で静磁化率に異方性

反強磁性 (スピン密度波) Spin density wave (SDW)

圧力下の相図



超伝導 Tc ~ 1 K

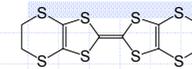
反強磁性(SDW)絶縁相



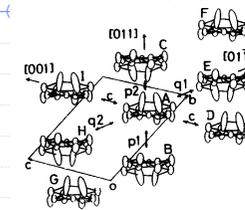
## 金属-絶縁体転移の原因と実験的区別

	電気抵抗率	静磁化率 (SQUID)	スピン磁化率 (ESR)	X線散乱
電荷密度波(CDW) (Peierls 転移)		$\chi$ 非磁性絶縁体	$\chi_s$ は同左 線幅は $T_{MI}$ で連続 $\chi \propto \frac{1}{k_B T (3 + e^{E_g/k_B T})}$	$2k_F$ の長周期 $> T_{MI}$ 散漫散乱 $< T_{MI}$ スポット
スピン密度波 (SDW)		反強磁性絶縁体 $\chi_{\perp}$ $\chi_{\parallel}$ $T_{MI}$	線幅は発散 強度は0へ	なし
モット絶縁体・電荷整列		常磁性絶縁体	$\chi_s$ は同左 線幅は $T_{MI}$ で連続 通常さらに低温でSDWか spin-Peierlsのどちらかが起こる。	モット: なし 電荷整列: 長周期
Spin-Peierls 転移		$\chi$ 非磁性絶縁体	$\chi_s$ は同左 線幅は $T_{MI}$ で連続 CDW同様 singlet-triplet model	$2k_F$ の長周期

## $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>



BEDT-TTF ( $T_c = 1.5$  K) での最初の常圧超伝導体  
30 S/cm



Transfer integrals

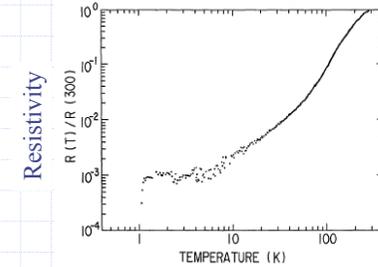
$\beta$  (meV)  
方向 HOMO  
p1 245  
p2 84  
c 50  
q1 127  
q2 68

From MO calc.

鎖間 ~ p2

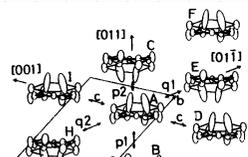
超伝導

金属



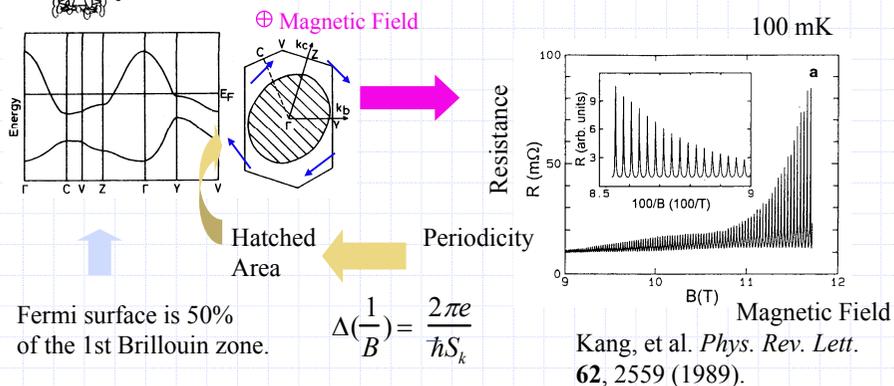
二次元金属

### Shubnikov- de Haas Oscillation in $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>



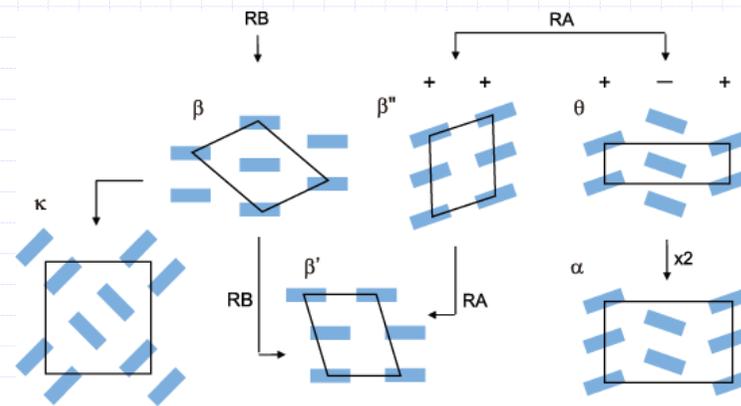
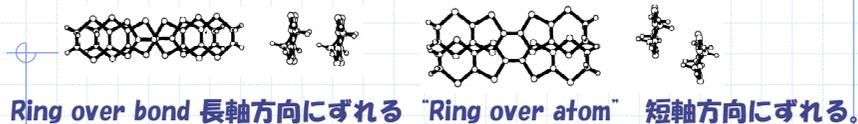
Oscillation of electrons rotating around the Fermi surface is observed at low  $T (< 1 \text{ K})$  and under strong magnetic field ( $> 10 \text{ T}$ ).

Shubnikov-de Haas oscillation

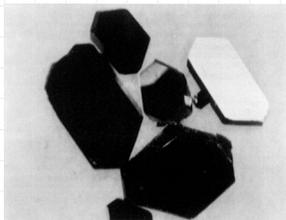
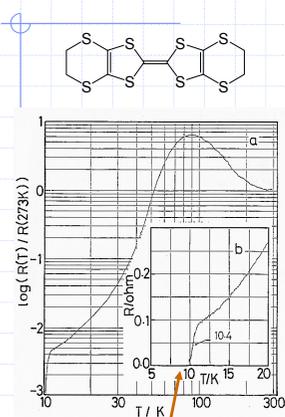


### BEDT-TTF塩の構造分類

Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 2509 (1998); **72**, 179 (1999); **72**, 2011 (1999).



### $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>



Electrochemical Crystal Growth



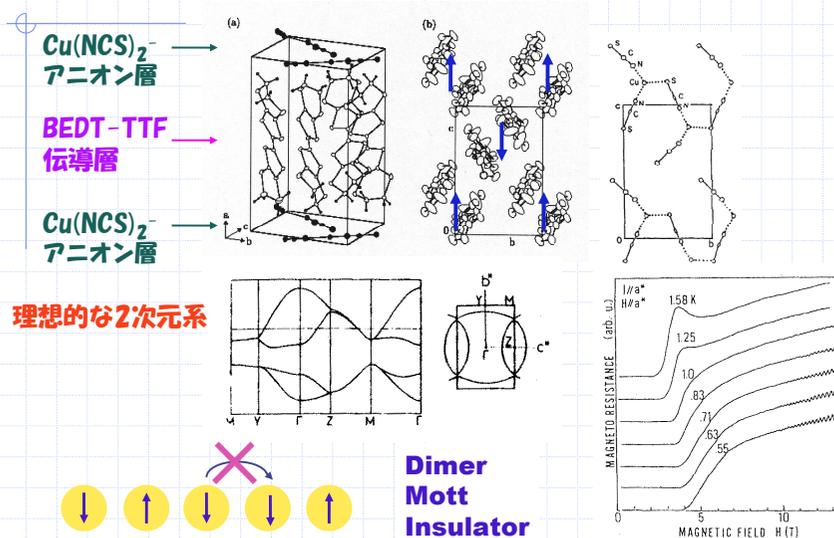
Superconductivity at 10.4 K (1987)



### $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>

$T_c = 10 \text{ K}$ を超える最初の有機超伝導体 ( $T_c = 10.4 \text{ K}$ )

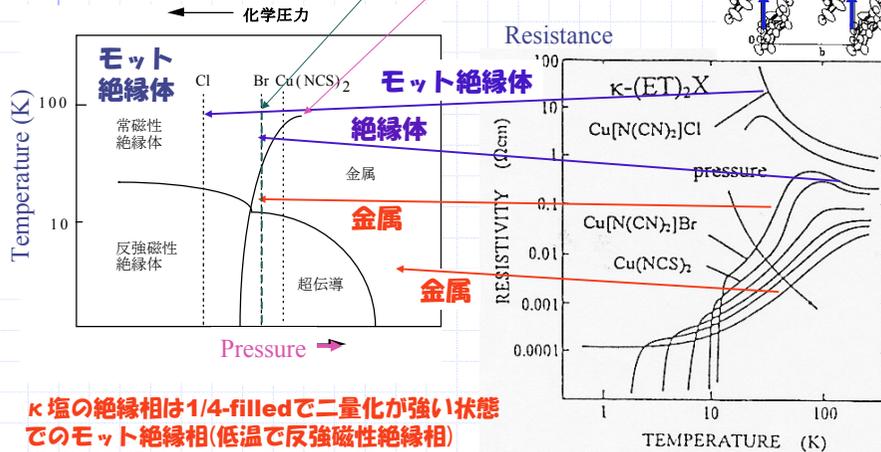
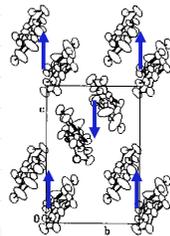
Urayama et al. *Chem. Lett.* **1988**, 55; **1988**, 463.



### Metal-insulator transition

κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[C(CN)<sub>2</sub>]Cl  
 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[C(CN)<sub>2</sub>]Br  
 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>

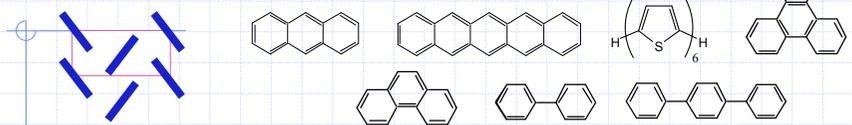
熱収縮で右へ  
 臨界点



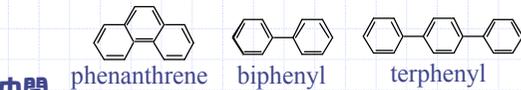
κ塩の絶縁相は1/4-filledで二量化が強い状態でのモット絶縁相(低温で反強磁性絶縁相)超伝導は(銅酸化物の高温超伝導同様)モット絶縁相の近傍に出る。

### 有機半導体の中性結晶の構造 Acta Crystallogr. B 45, 473 (1989).

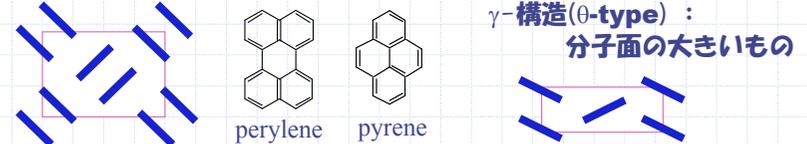
Herringbone (θ-type) : 側面の大きいもの



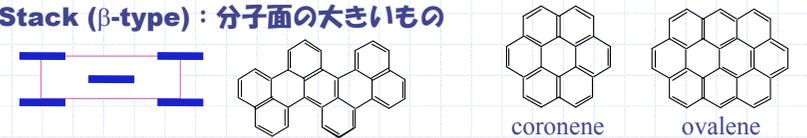
Dimer (κ-type) : 中間



γ-構造(θ-type) : 分子面の大きいもの



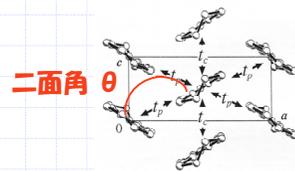
Stack (β-type) : 分子面の大きいもの



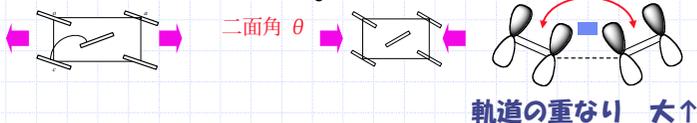
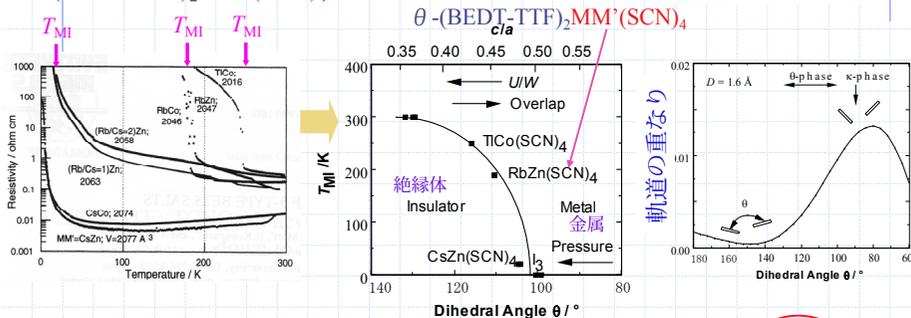
分子面が大きくなるにしたがって傾きが小さくなる。

### θ相の統一的相図

H. Mori et al. Phys. Rev. B 57, 12023 (1998).



θ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MM'(SCN)<sub>4</sub>



電荷整列 : half-filled以外の場合  $H = \sum_{i \neq j} t_{ij} a_i^\dagger a_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{i \neq j} n_i n_j$



隣のサイトに来るとV(off-site Coulomb repulsion)だけエネルギーが高くなる。

1/4-filledの場合でも、電子が1個おきに並んだ状態が安定。

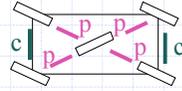
電荷整列(電荷秩序charge order)による絶縁化。



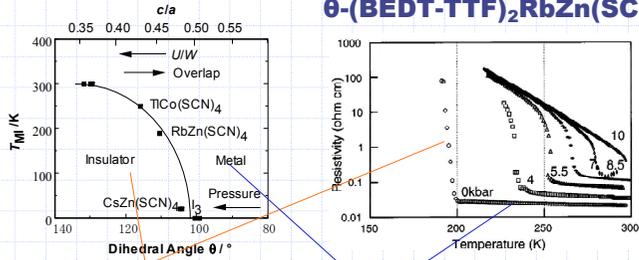
2倍周期  
 (Mott絶縁体では何も新しい周期は出ない)  
 (一次元系の場合の4k<sub>F</sub>電荷密度波に相当)

**θ相の電荷整列**

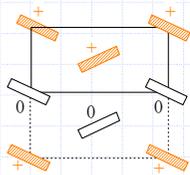
θ相：ユニフォームな2次元格子  
絶縁化するには電荷整列するしかない。



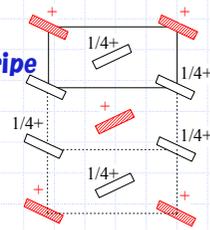
**θ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>**



**低温の絶縁相：電荷整列  
Horizontal stripe**

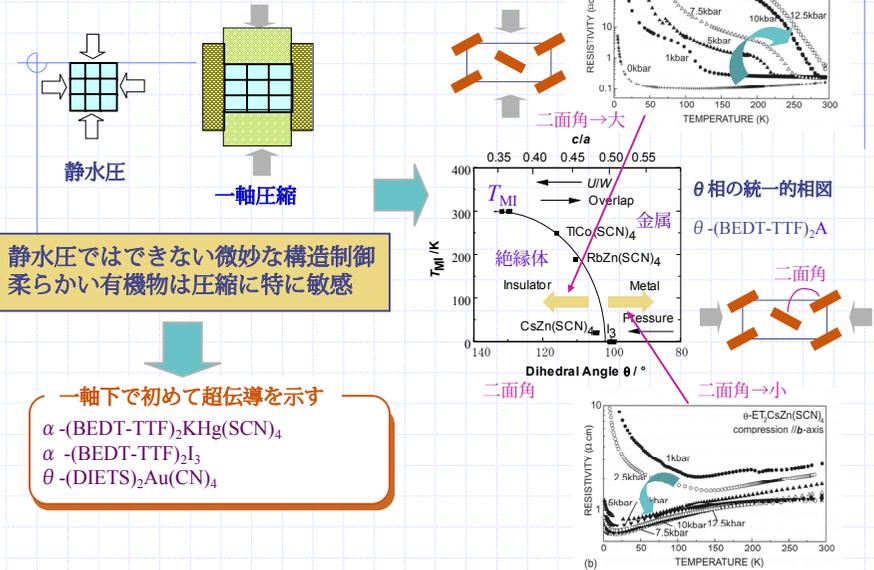


「金属」相でも3倍、あるいはそれ以上の周期のnon-stripeの電荷整列が起こっている。  
平坦な電気抵抗  
NMR, ラマン, X線  
T<sub>MI</sub>が1次転移



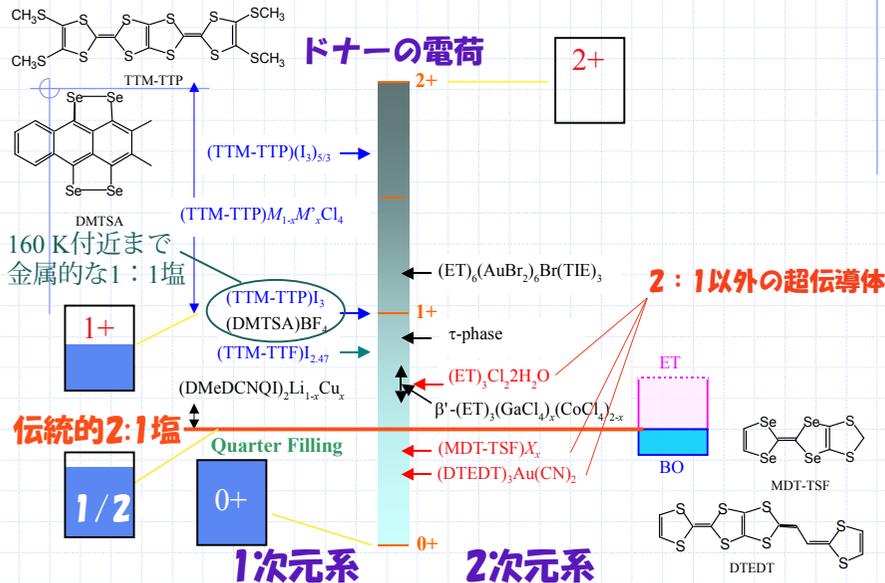
**一軸圧縮法による統一的相図の検証**

**θ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub>**



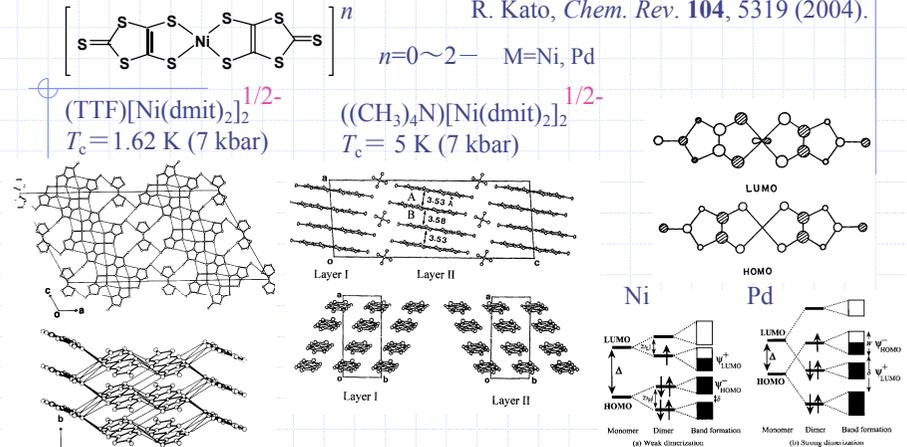
**2:1組成以外の有機伝導体**

T. Mori, Chem. Rev. 104, 4947 (2004).



**[M(dmit)<sub>2</sub>]: 唯一のアニオン性超伝導体**

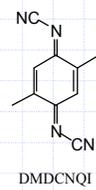
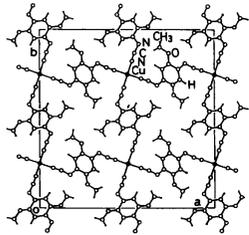
R. Kato, Chem. Rev. 104, 5319 (2004).



(EDT-TTF)[Ni(dmit)<sub>2</sub>](1.3 K)以外は高压下での超伝導体。  
バンド構造は一次元的。HOMOとLUMOが左右の配位子の位相を逆にしたようなものであるため、エネルギーレベルが近く、二量化の大きいPd錯体ではフェルミ面がHOMOバンドに来る。

### Cu(DMDCNQI)<sub>2</sub> 金属に直接配位した有機伝導体

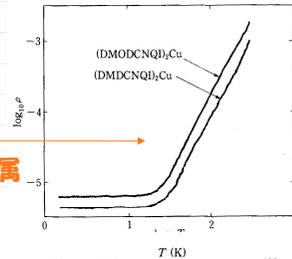
一次元スタック  
CNのNがCuに配位



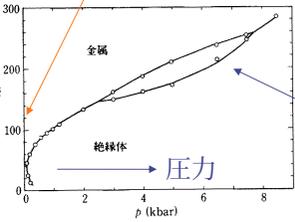
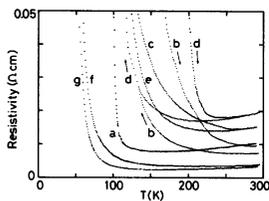
N,N'-dicyanoquinonediimine

Cu<sup>1.3+</sup>が鎖間相互作用を媒介するため低温まで金属

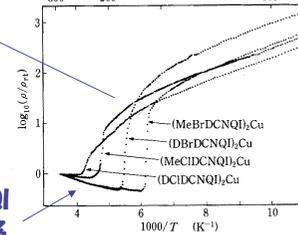
森, 固体物理, 24, 113 (1989).  
R. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 73, 515 (2000).  
S. Hünig, Chem. Rev. 104, 5535 (2004).



Cu→Li, Na, Agなどの錯体はPeierls転移



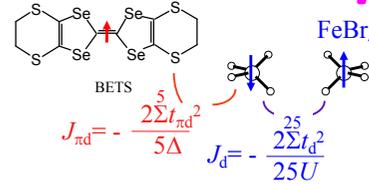
ハロゲン置換DCNQIは金属-半導体転移



### バンド理論を越えて (1) πd系の理論

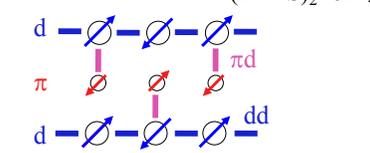
t → Jの見積もり

T. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. 71, 826 (2002).



磁性アニオン  
S = 5/2

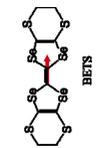
磁気構造



$$k_B T_N = \frac{35}{6} [J_d + \frac{\chi_q}{2k_B C_\pi} J_{\pi d}^2] = (dd) + (\pi d) \sim 2.5 \text{ K}$$

反強磁性転移温度

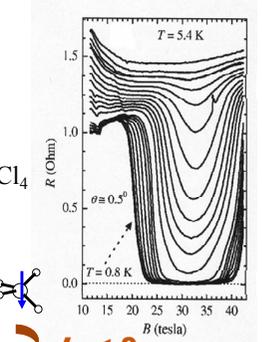
λ-(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>



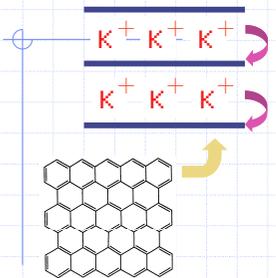
Jπd < 0

外部磁場 + 内部磁場 = 0

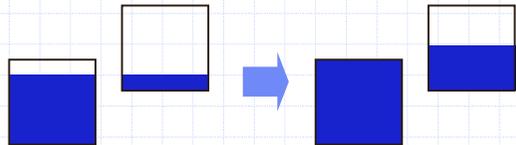
磁場誘起超伝導中心磁場



### グラファイト層間化合物



さらに電気がよく流れるようになる。



ドーピング

C<sub>8</sub>K

非常に低温で超伝導になる。  
C<sub>8</sub>K T<sub>c</sub> = 0.39-0.55 K  
C<sub>8</sub>Rb T<sub>c</sub> = 0.03-0.15 K  
C<sub>8</sub>Cs T<sub>c</sub> = 0.02-0.14 K

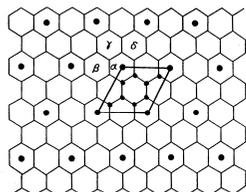
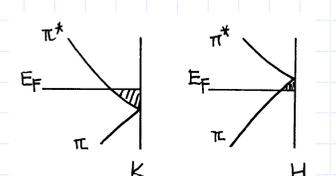
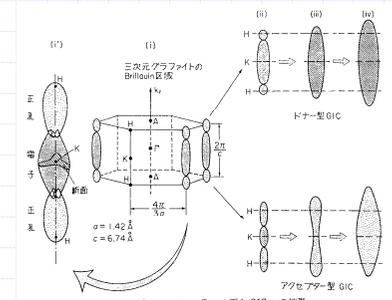
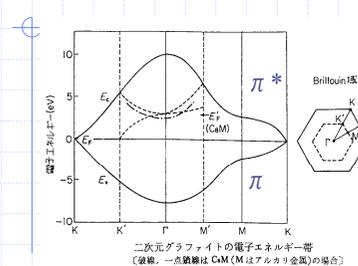


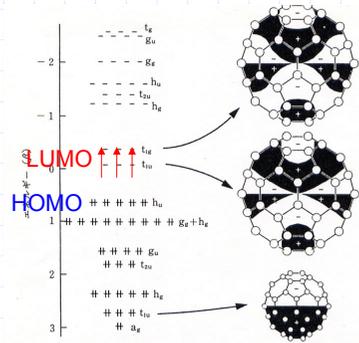
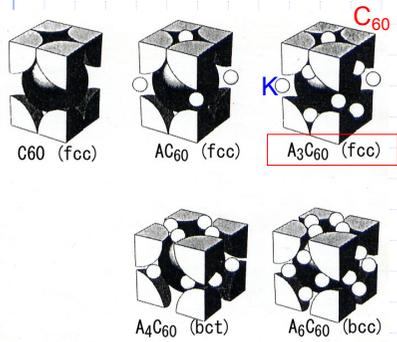
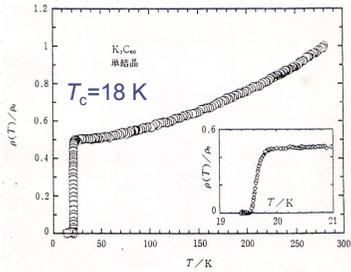
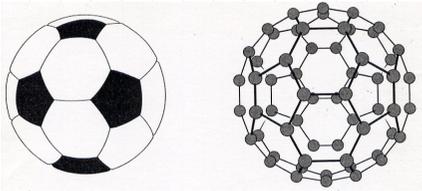
図6 グラファイト・カリウム C<sub>8</sub>K中のカリウム原子(●印)の配置

### グラファイトのエネルギーバンド

2次元半金属



# Fullerene salts: $K_3C_{60}$



# 超伝導物質の転移温度と発見年

