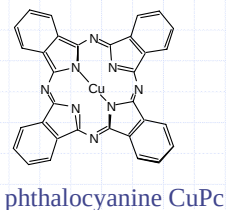
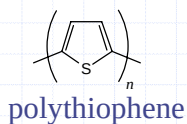
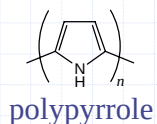
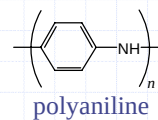
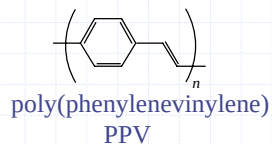
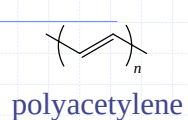
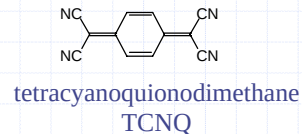
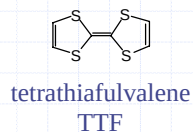
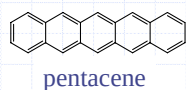


有機伝導体

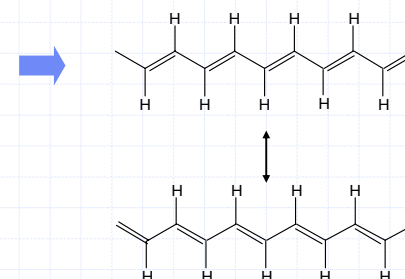
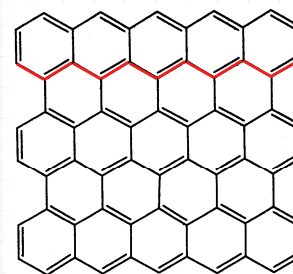
導伝性高分子: 共役 π 系を持つ高分子



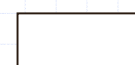
低分子
有機半導体
電荷移動錯体



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



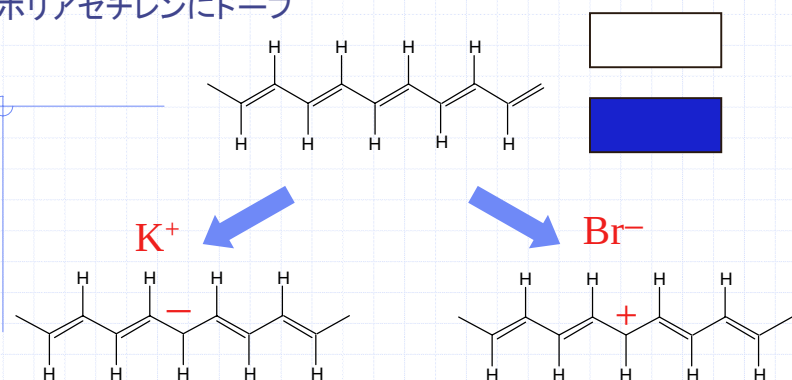
やはり二重結合の位置を動かせる
ので電気を流しやすい。

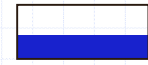


半導体

白川英樹 2000年ノーベル賞

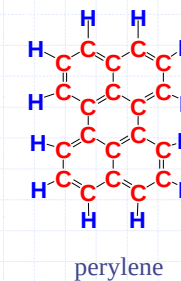
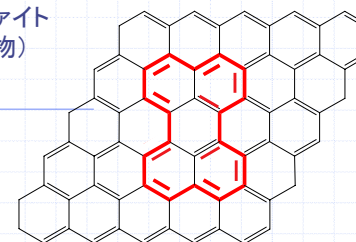
ポリアセチレンにドーブ



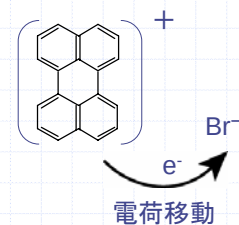

電子ドーブ (N型)
Negative


ホールドーブ (P型)
Positive

グラファイト
(無機物)



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⁻¹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).

電荷移動錯体

電荷移動錯体 charge-transfer complex

電子供与体 electron donor

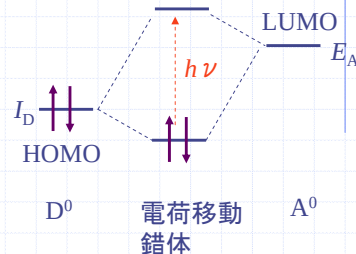
酸化されて $D^0 \rightarrow D^+$ になりやすい物質

HOMOのレベルが高い物質

電子受容体 electron acceptor

還元されて $A^0 \rightarrow A^-$ になりやすい物質

LUMOのレベルが低い物質



$D^0A^0 \rightarrow D^+A^-$ となったのがイオン性電荷移動錯体

ほとんど D^0A^0 のままなのが**中性電荷移動錯体** しかしこの場合でも

$$\phi = \phi(D^0 A^0) + c \phi(D^+ A^-)$$

のようにイオン性の寄与が若干混じり(右上図)、 $D^0A^0 \rightarrow D^+A^-$ に相当する電荷移動吸収が起こる(可視〜近赤外)。

$h\nu = I_D - E_A - E(D^+A^-) \sim$
 $E_{\text{redox}}(\text{HOMO}) - E_{\text{redox}}(\text{LUMO})$
 $> 0.1 \text{ V}$ D^0A^0 が D^+A^- より
安定: 中性
 $< 0.1 \text{ V}$ D^+A^- が D^0A^0 より
安定: イオン性

酸化還元電位

(cyclic voltammetry)

vs. SCE = 0.24 V NHE

標準カロメル電極

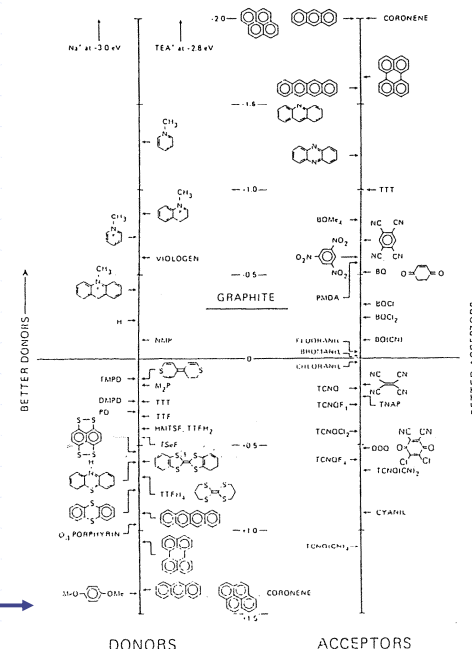
vs. Ag/AgCl = 0.22 V NHE

フェロセン=0.38 V vs. SCE

エネルギーレベル

$$= -E_{\text{redox}}(\text{vs. SCE}) - 4.4 \text{ V}$$

Torrance, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* →
126, 55 (1985).



(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。)

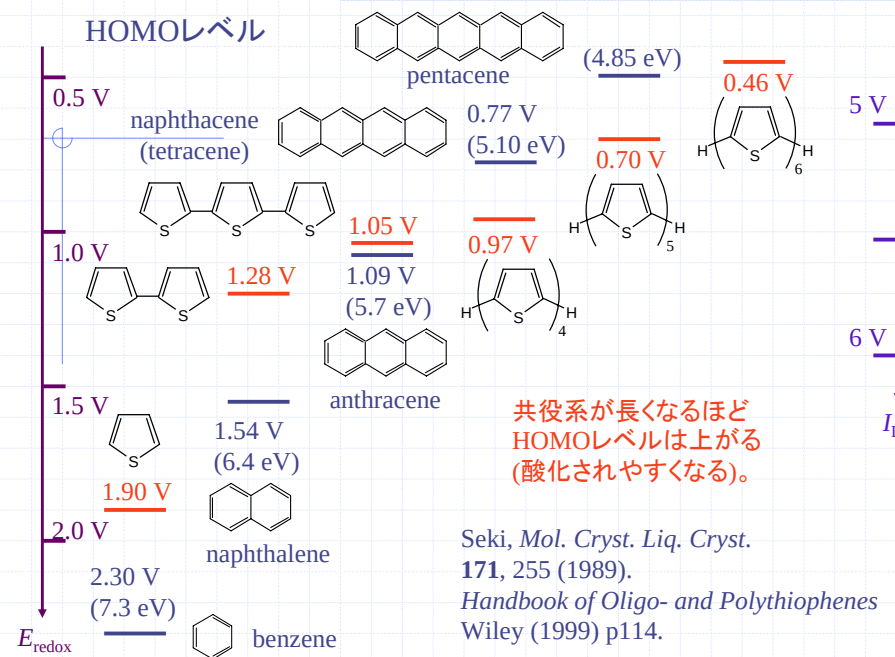
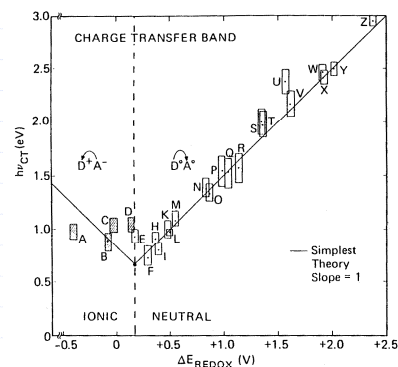
$$h\nu = I_D - E_A - E(D^+A^-)$$

 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

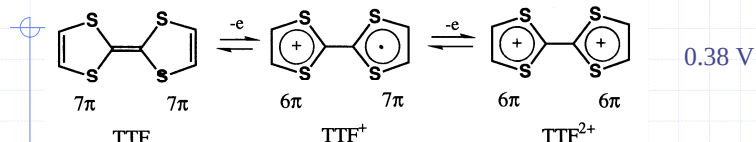
$$h\nu = I_D - E_A - E(D^+A^-) \sim E_{\text{redox}}(\text{HOMO}) - E_{\text{redox}}(\text{LUMO})$$



Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*
171, 255 (1989).
Handbook of Oligo- and Polythiophenes
Wiley (1999) p114.

よいドナー、アクセプター

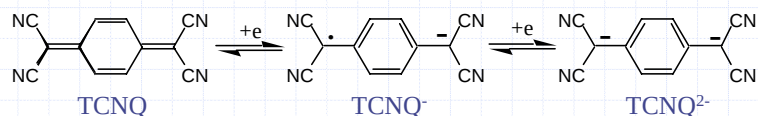
よいドナー Tetrathiafulvalene (TTF)



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。)

-NH₂、-OCH₃など電子供与基はドナー性を強くする。

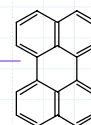
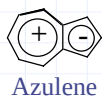
よいアクセプター Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)



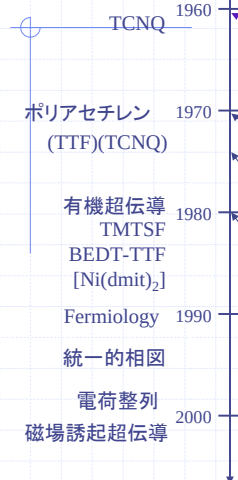
還元されるとキノイド構造が6πのベンゼン環に戻って安定化する。

-は2つの電子吸引基の根元に出る。

-CN、-NO₂など電子吸引基はアクセプター性を強くする。



PeryleneにBrをドーブしたものが0.1 Scm⁻¹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).



テフロンに関連してCN置換された有機物を研究していたde PontのグループがTCNQを開発。

Acker et al. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6408 (1960).

TTFが開発される。

Wudl et al. *J. C. S. Chem. Commun.* **1970**, 1453.

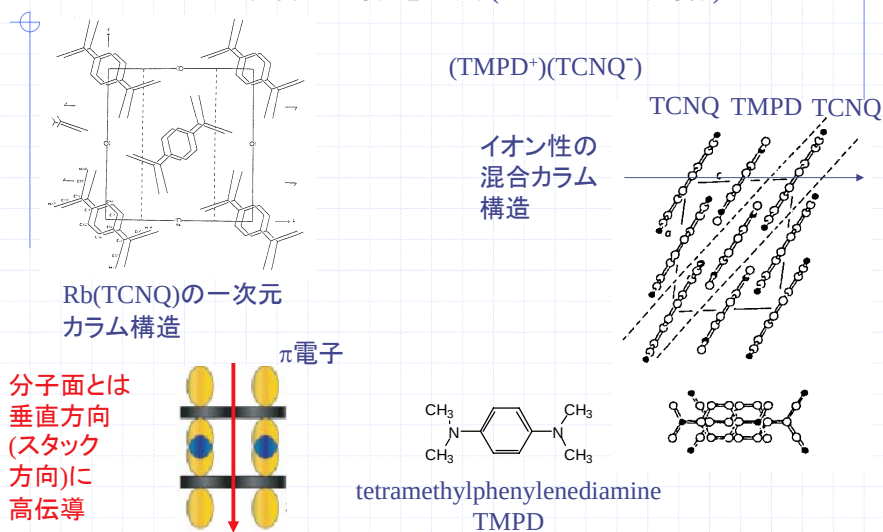
(TTF)(TCNQ): Organic Metal

(TMTSF)₂PF₆: 最初の有機超伝導

D. Jérôme, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **41**, L95(1980).

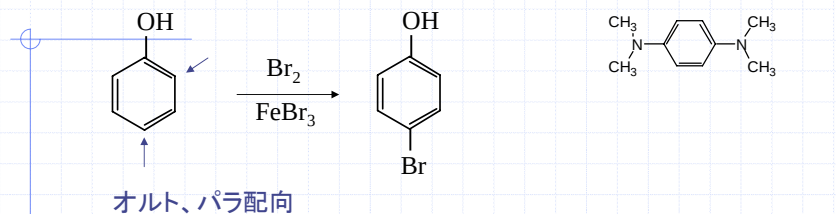
TCNQ錯体: 安定な電荷移動錯体をつくる。

アルカリ金属とのM(TCNQ)のような電荷移動錯体は10⁻²~10⁻⁴ Scm⁻¹程度の伝導性を示す。(1:1塩なので半導体)



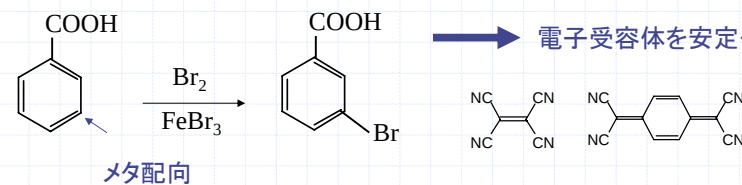
電子供与基: -OH、-OCH₃、-NH₂

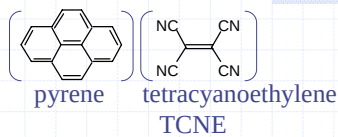
電子供与体を安定化



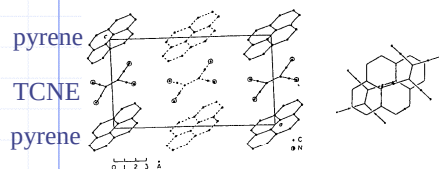
電子吸引基: -NO₂、-CN、ハロゲン、-COOH、-COOCH₃、-CHO

電子受容体を安定化

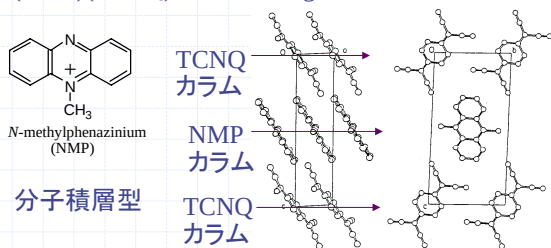




中性の混合カラム構造

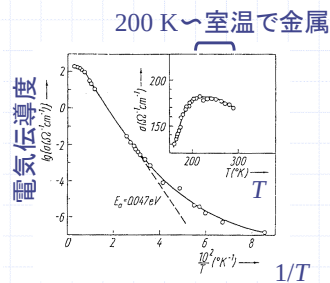
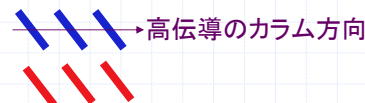


(NMP)(TCNQ): 最初の「Organic Metal」1966



混合カラム構造(mixed stack)
 中性、イオン性の場合: 低伝導

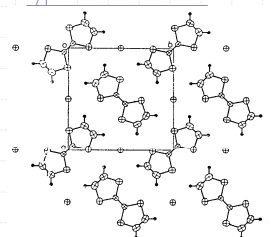
分子積層型(seggregate stack)
 部分電荷移動の場合: 高伝導, 金属



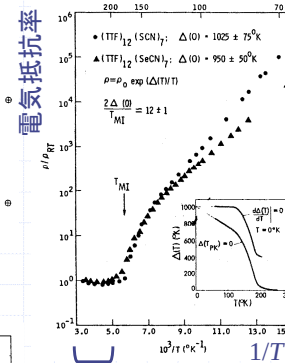
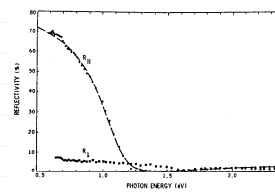
(TTF) X_x : 典型的な一次元金属 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, x \sim 0.71$)

Peierls転移 ← 200 K以下で非磁性絶縁体

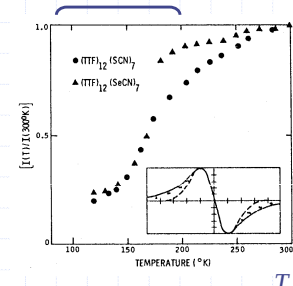
一次元カラム構造



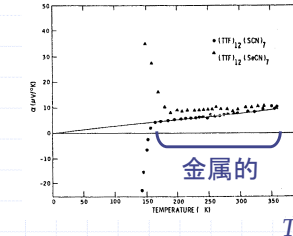
反射率:
 強い一次元性



200 K以上で金属的



熱起電力



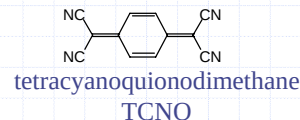
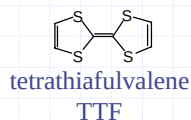
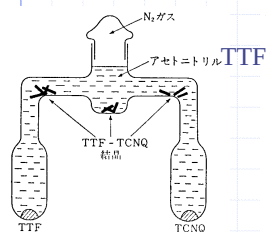
(TTF)(TCNQ)

1973

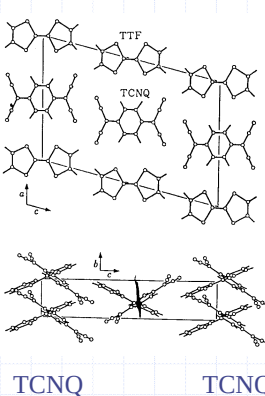
(TTF^{0.59+})(TCNQ^{0.59-})

拡散法結晶成長

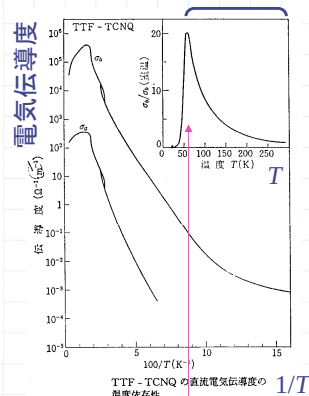
TTFとTCNQの
アセトニトリル
溶液から



分離積層型



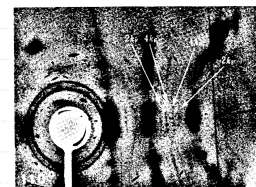
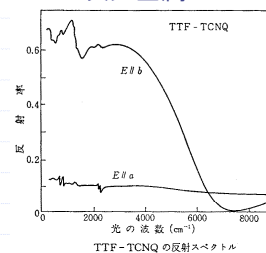
54 K ~ 室温で金属



54 Kで金属-半導体転移

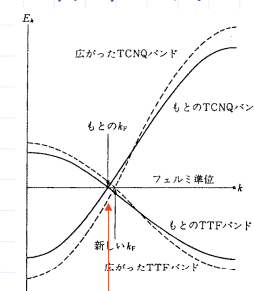
(TTF)(TCNQ)

反射率
 一次元金属

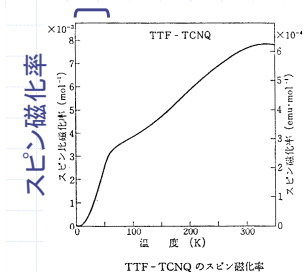


X線: $2k_F$ に周期

エネルギーバンド

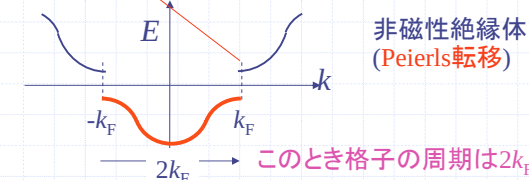


54 K以下で非磁性

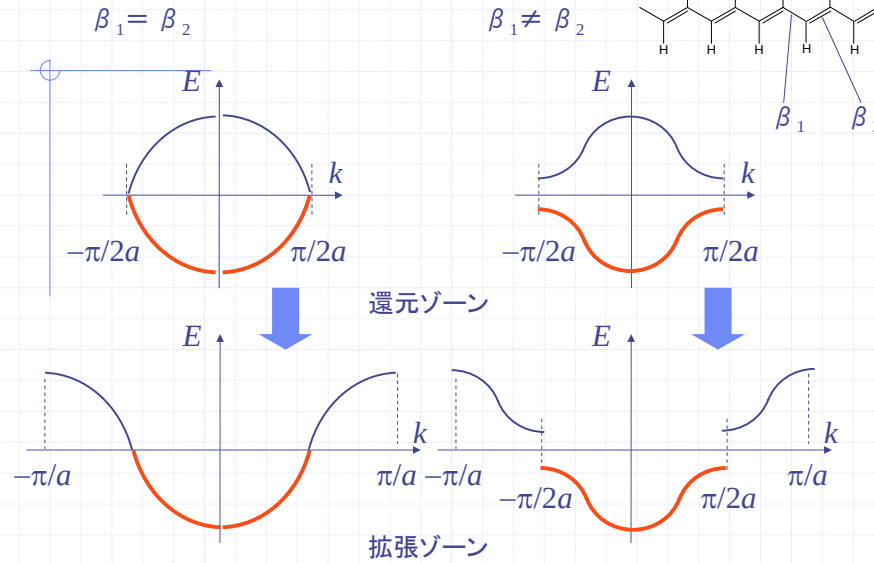


TTFのHOMOバンドとTCNQのLUMOバンドが
 $k_F = 0.1475b^* = 0.295\pi/b = (0.59/2)(\pi/b)$ でクロス。

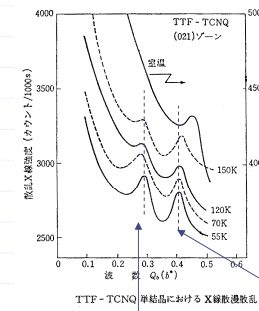
非磁性絶縁体に
 (Peierls転移)



一重結合と二重結合の β は異なる。

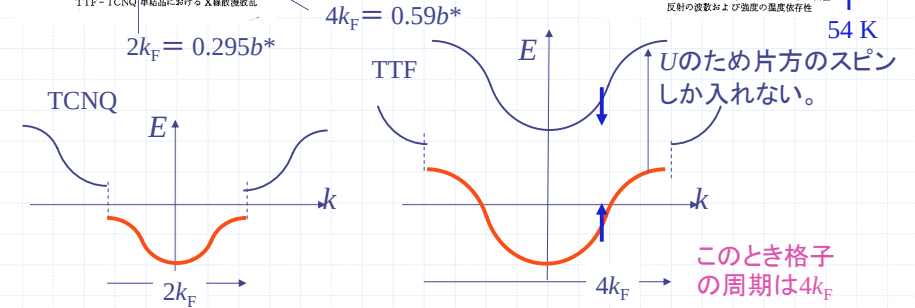
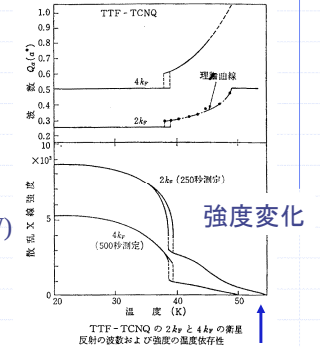


(TTF)(TCNQ)



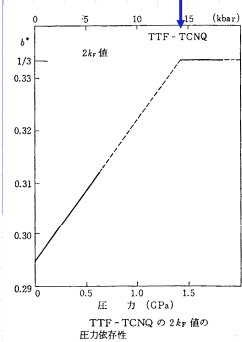
$1/2k_F$ の波長で電子密度に波ができています。
(電荷密度波)
Charge density wave (CDW)

k_F は若干温度変化

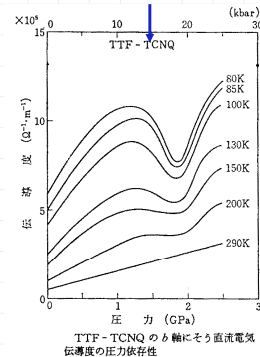


(TTF)(TCNQ)

圧力をかけると $2k_F$ が変化。
15 kbar 以上で $1/3$ に「lock in」

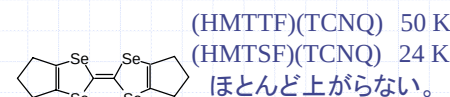


15 kbar 以上で低温の伝導度が減少。

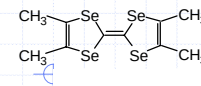


電荷密度波が全体として動いて運んでいた電流。
(CDW の集団運動)
(Frölich mode)

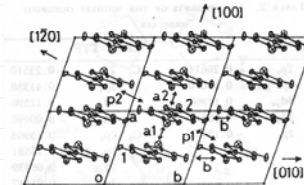
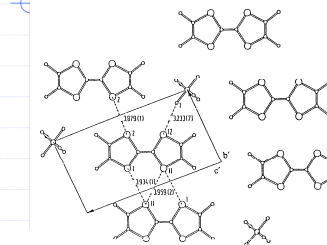
パイエルズ転移の温度を下げる試み: Se を入れて鎖間相互作用を増やす。



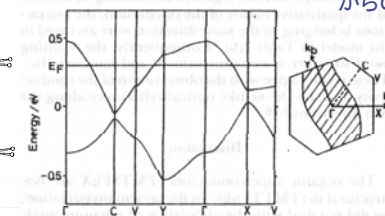
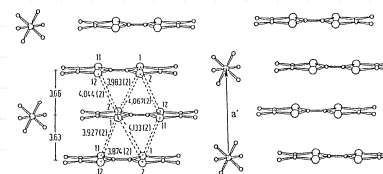
(TMTSF)₂PF₆: 最初の有機超伝導



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。

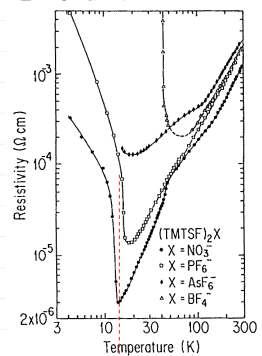


トランスファー積分 (meV)
方向 HOMO
a1 200
a2 230
b 35
p1 20
p2 7
分子軌道計算からの計算値



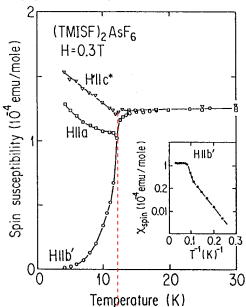
(TMTSF)₂PF₆: 最初の有機超伝導

電気抵抗率



12 K付近で金属-半導体転移

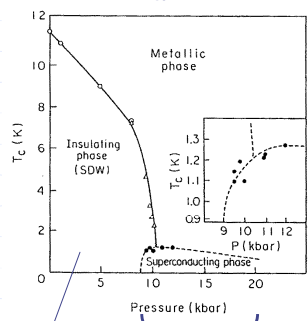
静磁化率



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 $T_c \sim 1$ K

反強磁性(SDW)絶縁相

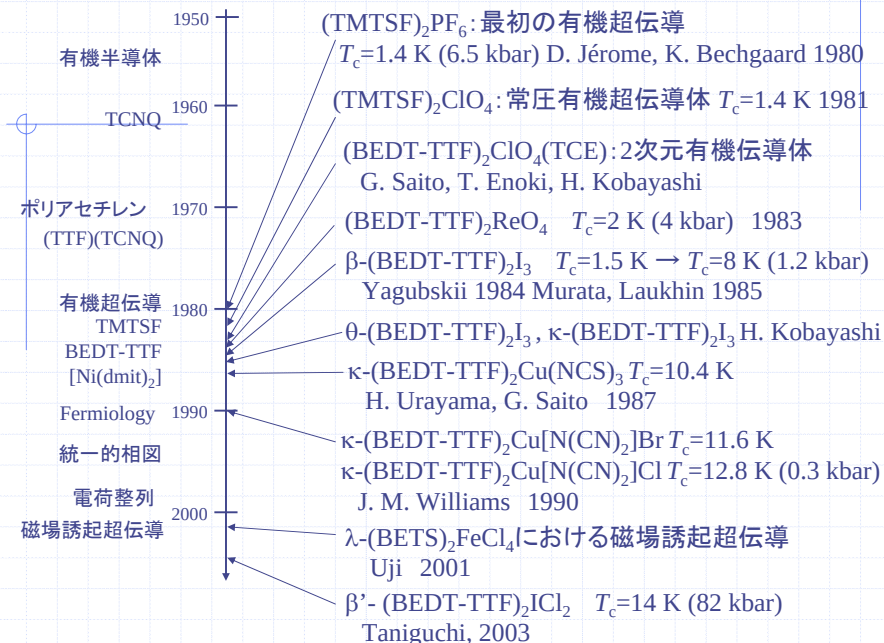
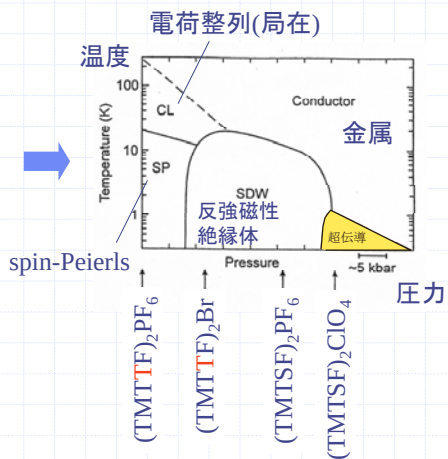


金属-絶縁体転移の原因と実験的区別

	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)			χ_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)				なし
モット 絶縁体・電荷整列			χ_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			χ_s は同左 線幅は T_{MI} で連続 CDW 同様 singlet-triplet model	$2k_F$ の長周期

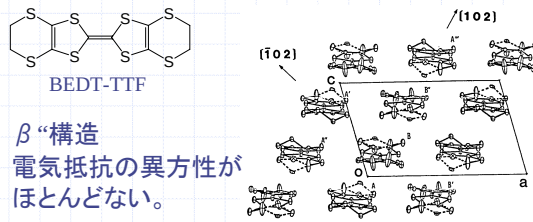
D ₂ X 1/4-フィルド	
ユニフォーム	電荷整列
二量体	反強磁性 (Mott) 絶縁体
四量体	非磁性 (バンド) 絶縁体

(TMTSF)₂X (擬一次元系) の 統一的相図 (Jérôme 相図)



(BEDT-TTF)₂ClO₄(TCE) TCE: 1,1,2-trichloroethane
G. Saito, T. Enoki, *Solid State Commun.* **42**, 557 (1982).
H. Kobayashi, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 297 (1983).

最初の2次元有機伝導体で低温まで金属的電気伝導性



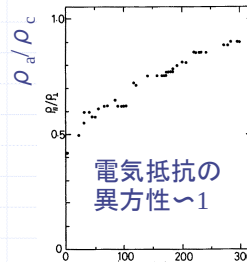
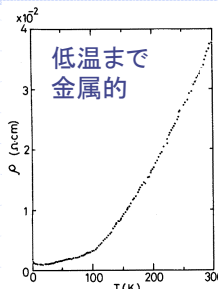
ClO₄塩としては (BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ (T_M=170 K) が一番でやすい塩。

(BEDT-TTF)₂ReO₄

IBM Group *Phys. Rev. Lett.* **50**, 270 (1983)

BEDT-TTFで最初の超伝導体。T_c=2 K (4 kbar)

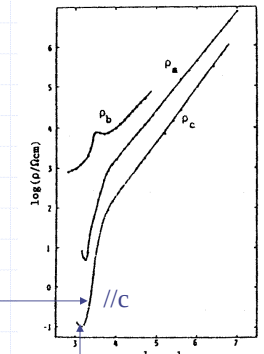
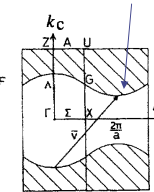
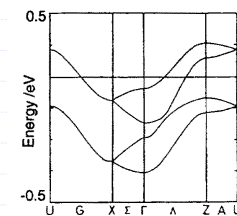
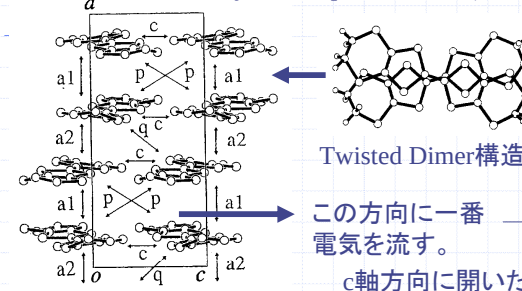
今だに誰も追試していない。(おそらくReO₄塩では(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂の方が普通の相であるため、2:1塩ができないため。)



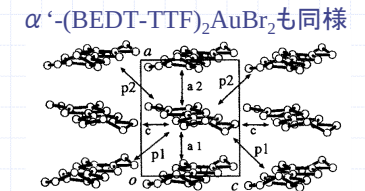
β-(BEDT-TTF)₂PF₆: 横方向に1次元的な塩

H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, 581.

Senadeera, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 4193 (1998).

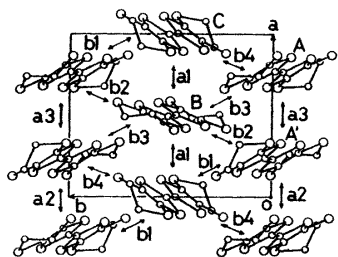


297 Kで「Peierls」転移 (2倍周期の非磁性絶縁体になる。)



α-(BEDT-TTF)₂I₃

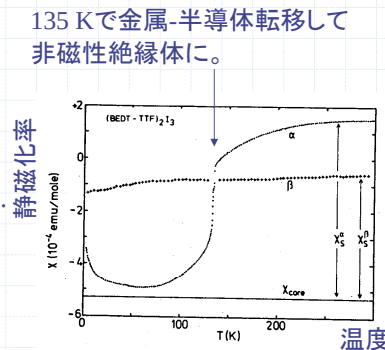
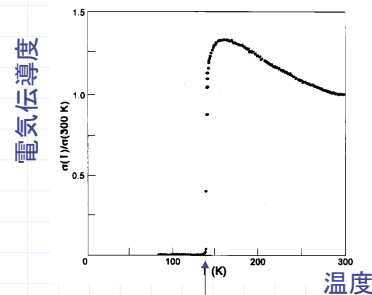
「α相」の起源物質



K. Bender, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **108**, 359 (1984).

T. Mori et al. *Chem. Lett.* **1984**, 957.

Rothamel, *Phys. Rev. B* **34**, 704 (1986).



β-(BEDT-TTF)₂I₃

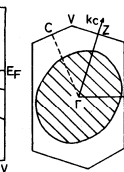
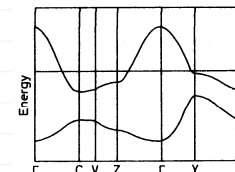
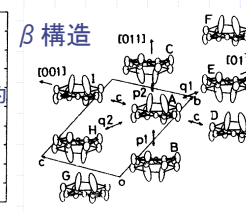
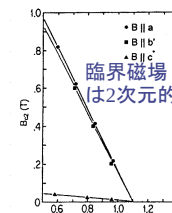
最初のBEDT-TTFでの常圧超伝導体(T_c=1.5 K)。

Yagubskii et al. *JETP Lett.* **39**, 12 (1984).

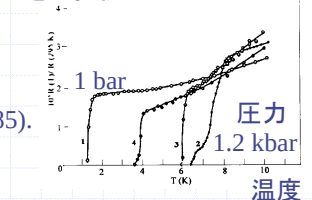
少しの圧力でT_cが8 Kに上がる。Murata *JPSJ*

54, 1236 (1985). Laukhin *JETP Lett.* **41**, 81 (1985).

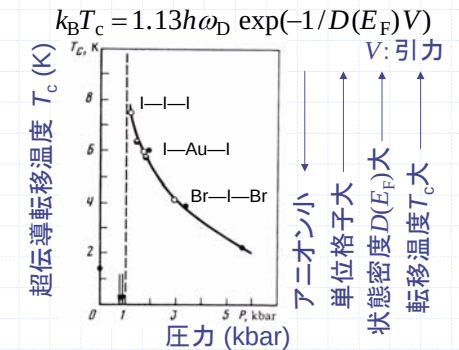
2次元的な閉じたフェルミ面をもつ最初の有機伝導体。Mori et al. *Chem. Lett.* **1984**, 957.



電気抵抗



I₃以外の直線上アニオンAuI₂, IBr₂もβ型の超伝導体(I₂Brは非対称のため×。)



BEDT-TTF塩の構造分類

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



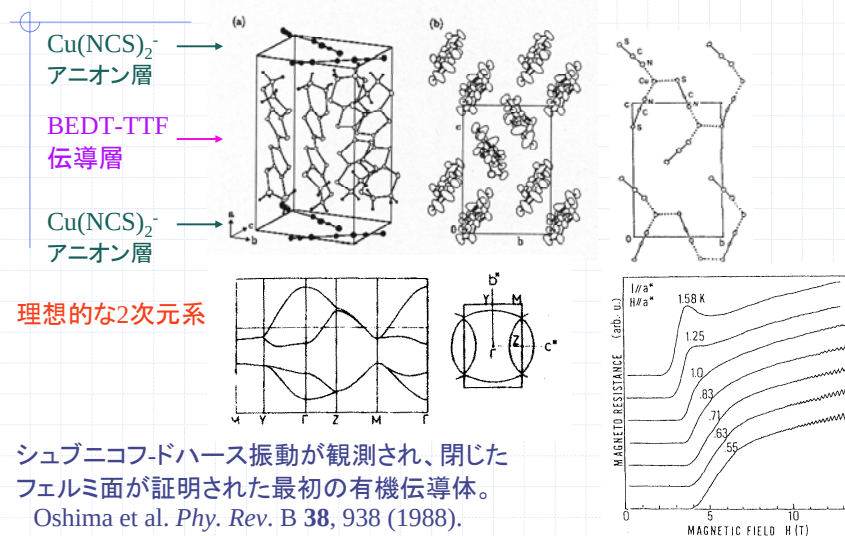
直線状アニオンを短くしていくと β (I_3 , AuI_2 , I_2Br , IBr_2) $\rightarrow$ β' (AuCl_2 , ICl_2 , IClBr) $\rightarrow \beta''$ (AuBr_2 , ICl_2 , AuClBr) と変化。
(室温から絶縁体) (低温まで単純な金属, 超伝導にはならない。)

電気化学的結晶成長



κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$

$T_c = 10$ Kを超える最初の有機超伝導体 ($T_c = 10.4$ K)
Urayama et al. *Chem. Lett.* **1988**, 55; **1988**, 463.



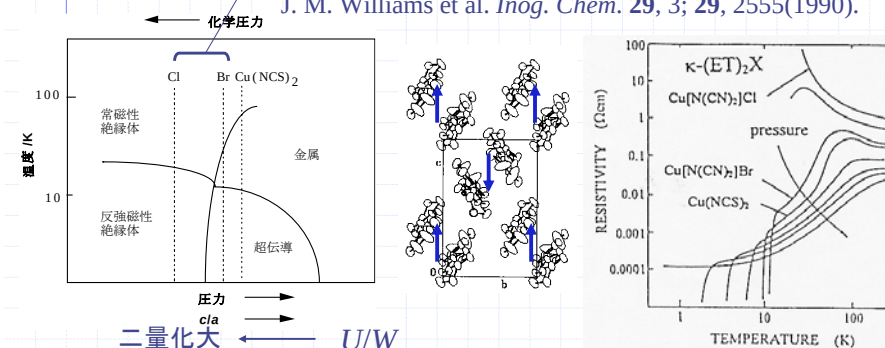
κ 相の統一的相図(鹿野ダイアグラム)

K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* **104**, 235 (1997).

κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ $T_c = 11.6$ K

κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ $T_c = 12.8$ K (0.3 kbar)

J. M. Williams et al. *Inorg. Chem.* **29**, 3; **29**, 2555 (1990).



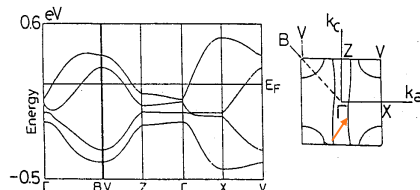
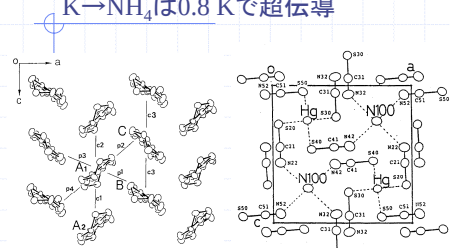
κ 塩の絶縁相は1/4-filledで二量化が強い状態でのモット絶縁相(低温で反強磁性絶縁相)である。超伝導は(銅酸化物の高温超伝導同様)モット絶縁相の近傍に出る。おそらく反強磁性相関が超伝導のペア生成に効いている。

α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄

H. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 2183 (1990).

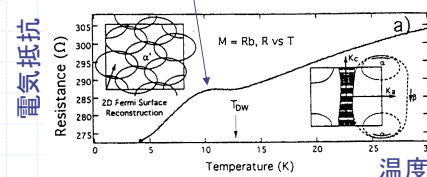
Osada, *Phys. Rev. B* **41**, 5428 (1990).

K→NH₄は0.8 Kで超伝導



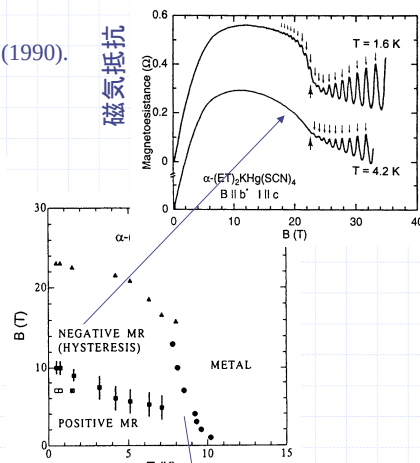
開いたフェルミ面のため8 KでCDW or SDWになる。

電気抵抗



温度

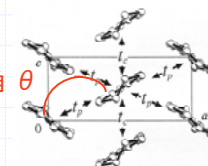
磁気抵抗



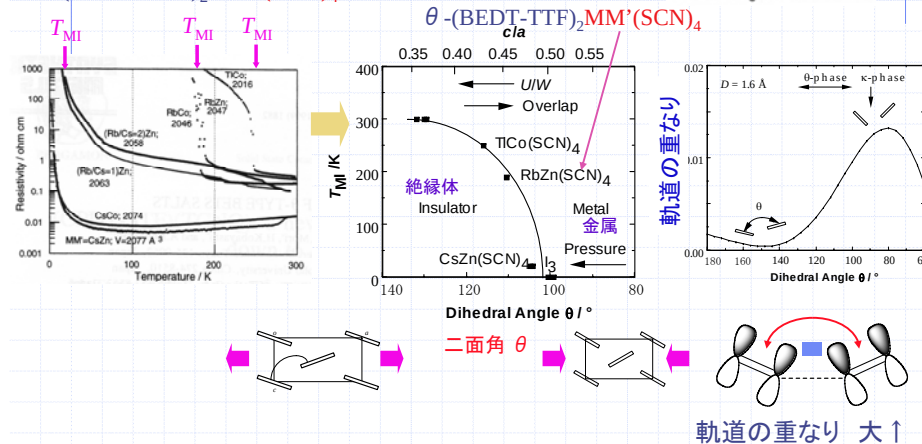
θ 相の統一的相図

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

二面角 θ



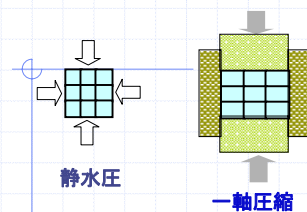
θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄



軌道の重なり

軌道の重なり 大↑

一軸圧縮法による統一的相図の検証

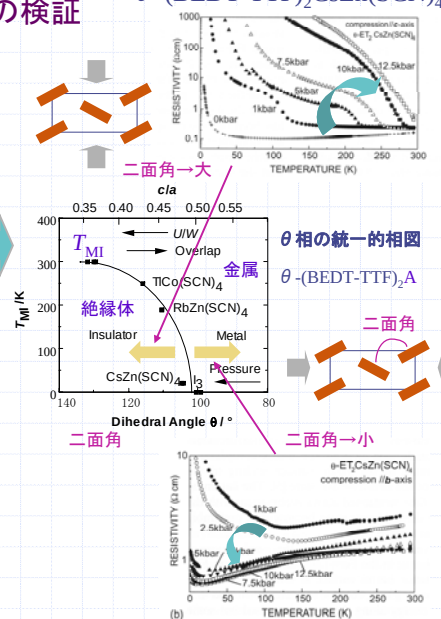


静水圧ではできない微妙な構造制御
柔らかい有機物は圧縮に特に敏感

一軸下で初めて超伝導を示す

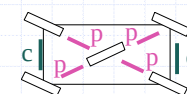
α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄
 α -(BEDT-TTF)₂I₃
 θ -(DIETS)₂Au(CN)₄

θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄

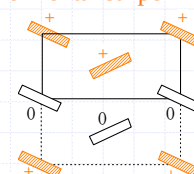


θ 相の電荷整理

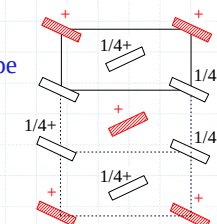
θ 相: ユニフォームな2次元格子
絶縁化するには電荷整理するしかない。

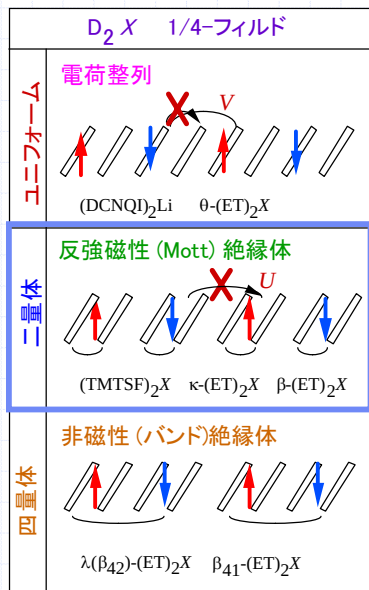


低温の絶縁相: 電荷整理
Horizontal stripe



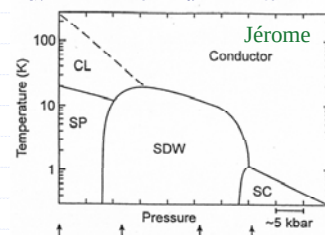
「金属」相でも3倍、あるいはそれ以上の周期のnon-stripeの電荷整理が起こっている。
平坦な電気抵抗
NMR, ラマン, X線
 T_{MI} が1次転移



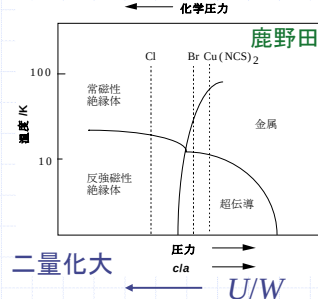


1/2+

擬一次元系の統一的相図



κ 相の統一的相図

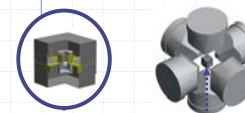
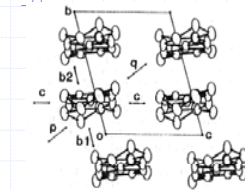


二量化大

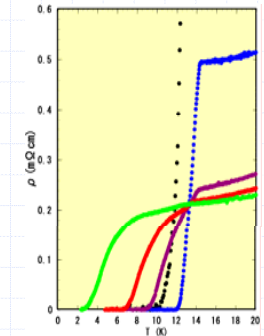
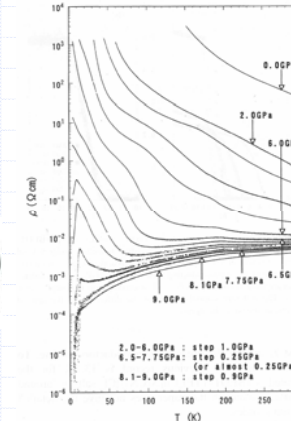
U/W

超高压下のβ'-(BEDT-TTF)₂ICl₂の超伝導 T_c=14.2 K (82 kbar)

Taniguchi, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72, 468 (2003).



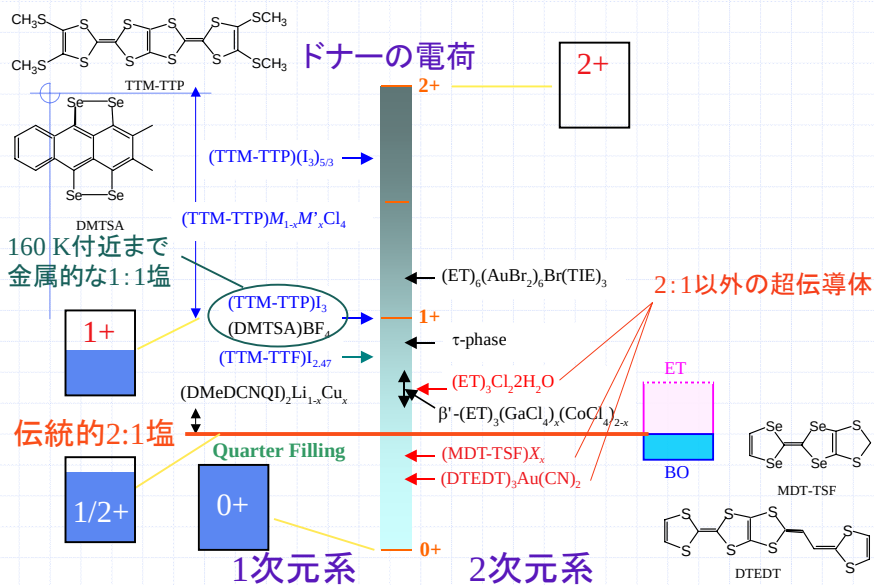
六方アンビル



室温で半導体のモット絶縁体に超高压をかけてT_cの記録を更新。

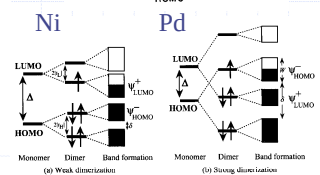
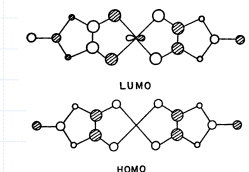
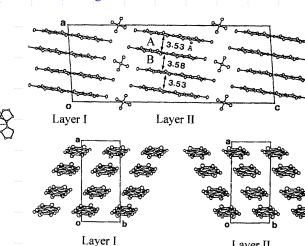
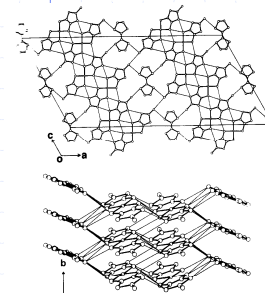
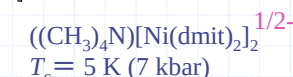
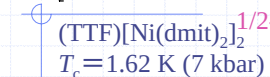
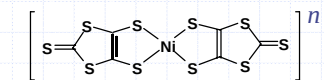
2:1組成以外の有機伝導体

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



[M(dmit)₂]: 唯一のアニオン性超伝導体

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

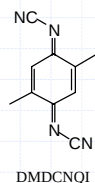
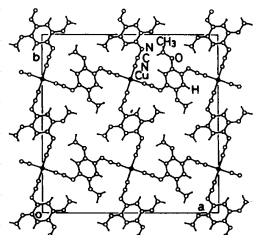


(EDT-TTF)[Ni(dmit)₂](1.3 K)以外は高压下での超伝導体。

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)₂ 金属に直接配位した有機伝導体

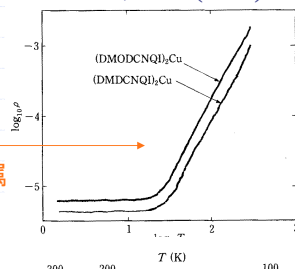
一次元スタック
CNのNがCuに配位



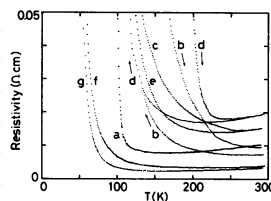
森, 固体物理, **24**, 113 (1989).
R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 515 (2000).
S. Hünig, *Chem. Rev.* **104**, 5535 (2004).

N,N'-dicyanoquinonediimine

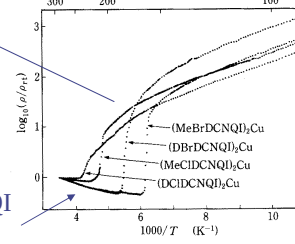
Cu^{1.3+}が鎖間相互作用を媒介するため低温まで金属



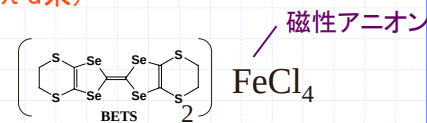
Cu→Li, Na, Agなどの錯体はPeierls転移



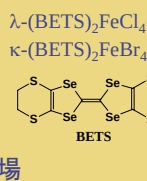
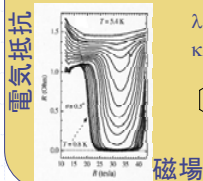
ハロゲン置換DCNQIは金属-半導体転移



磁性アニオンを含む有機伝導体(π d系) のさまざまな物性

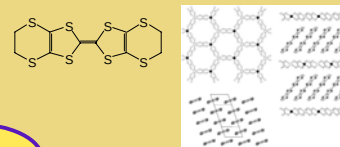


磁場誘起超伝導



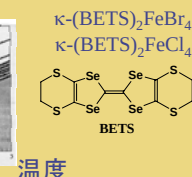
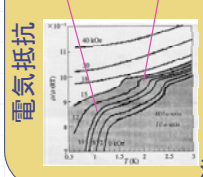
強磁性金属

(BEDT-TTF)₃[MnCr(C₂O₄)₃]CH₂Cl₂



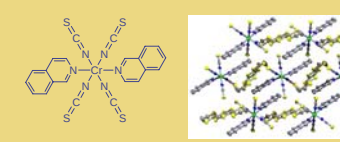
π d系

超伝導と反強磁性の共存



フェリ磁性電荷移動錯体

(Donor) [Cr(NCS)₄(isoq)₂]



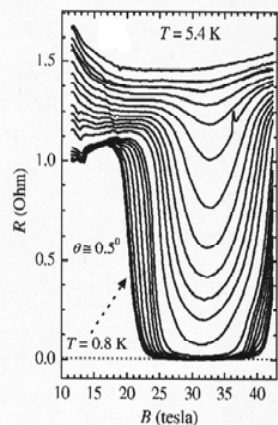
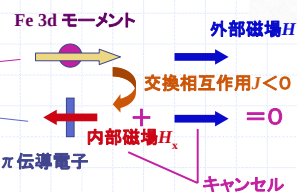
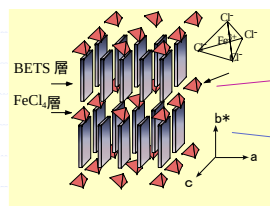
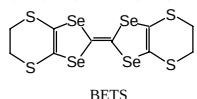
λ-(BETS)₂FeCl₄における磁場誘起超伝導

通常の超伝導体では磁場により超伝導は不安定化

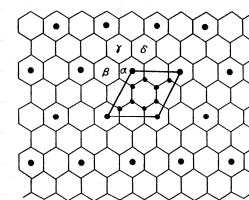
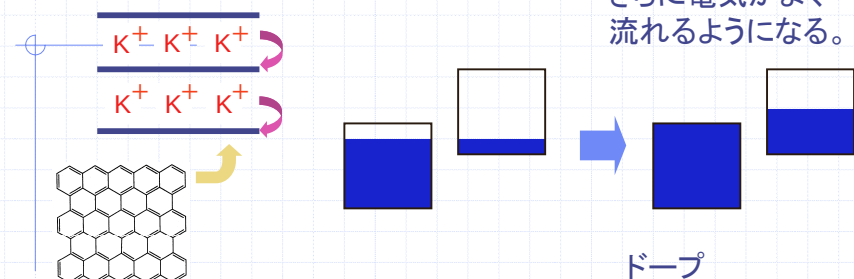
しかしλ-(BETS)₂FeCl₄では磁場中でのみ超伝導が安定化

π-d相互作用に起因する現象

S. Uji, et al *Nature*, **410**, 908(2001).



グラファイト層間化合物



C₈K

非常に低温で超伝導になる。

C₈K T_c = 0.39-0.55 K

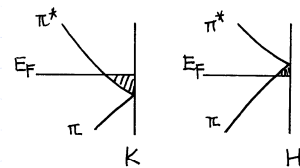
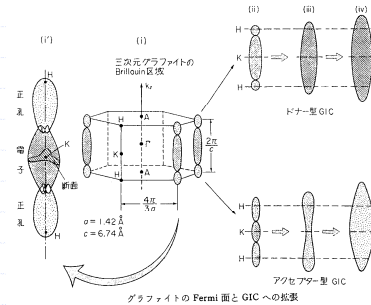
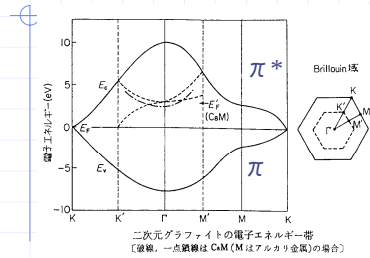
C₈Rb T_c = 0.03-0.15 K

C₈Cs T_c = 0.02-0.14 K

図8 グラファイト・カリウム C₈K 中のカリウム原子(●印)の配置

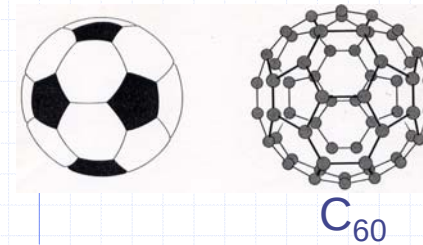
グラファイトのエネルギーバンド

2次元半金属

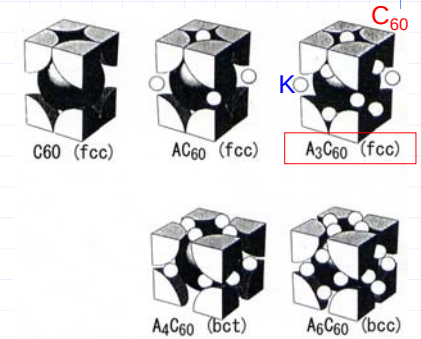


3次元分子性超伝導体: K_3C_{60}

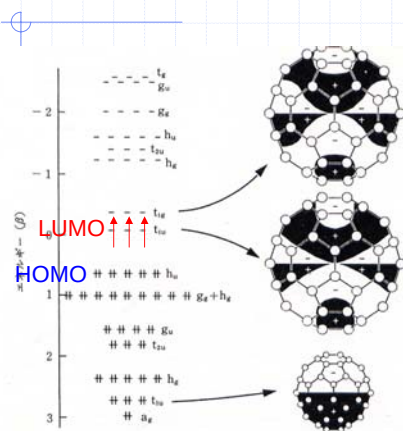
Fullerene



Buckminster Fuller制作ドーム

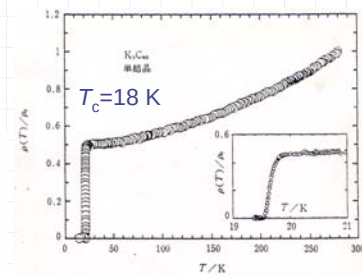


K_3C_{60} の分子軌道と超伝導

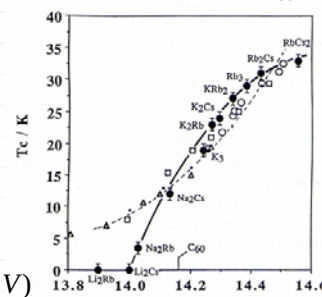


弱結合BCS

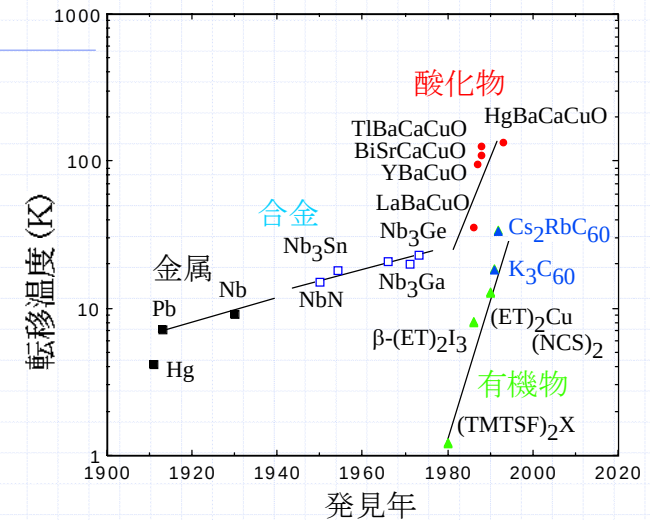
$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp(-1/D(E_F)V)$$



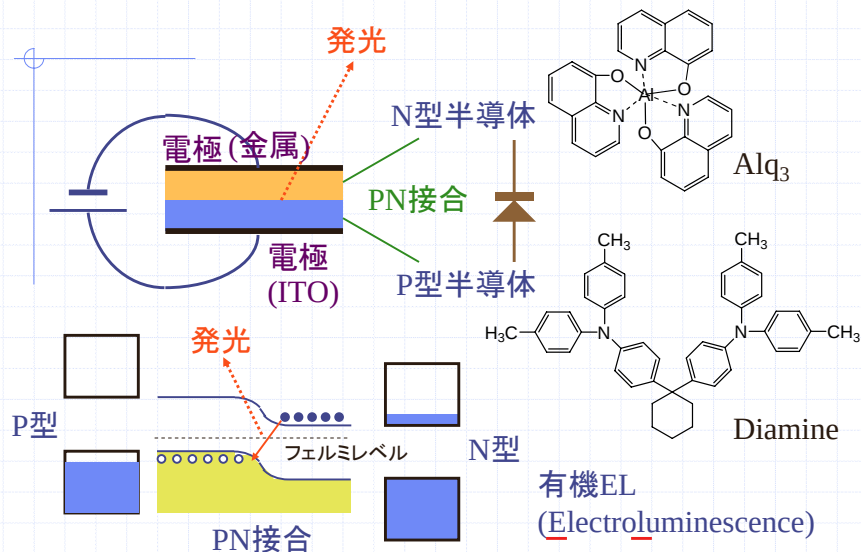
cf. $T_c = 33\text{ K}$ (Cs_2RbC_{60})



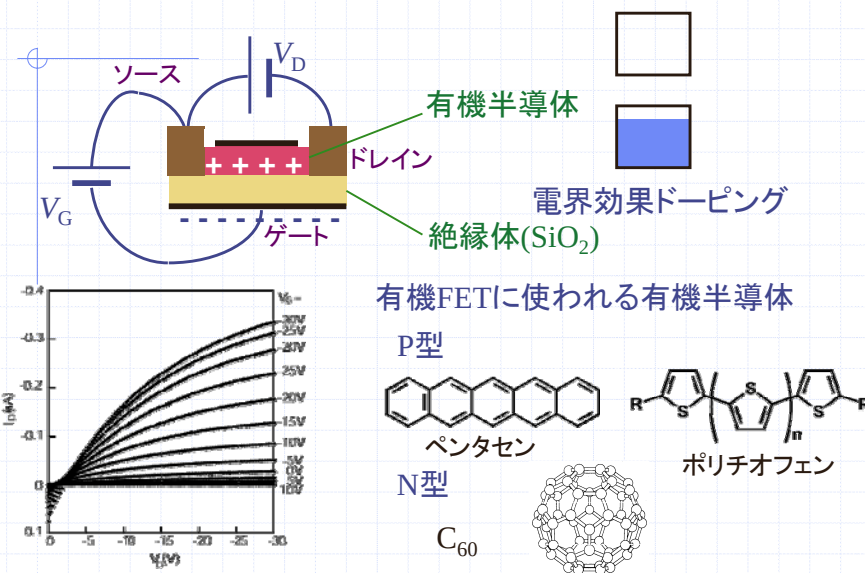
超伝導物質の転移温度と発見年



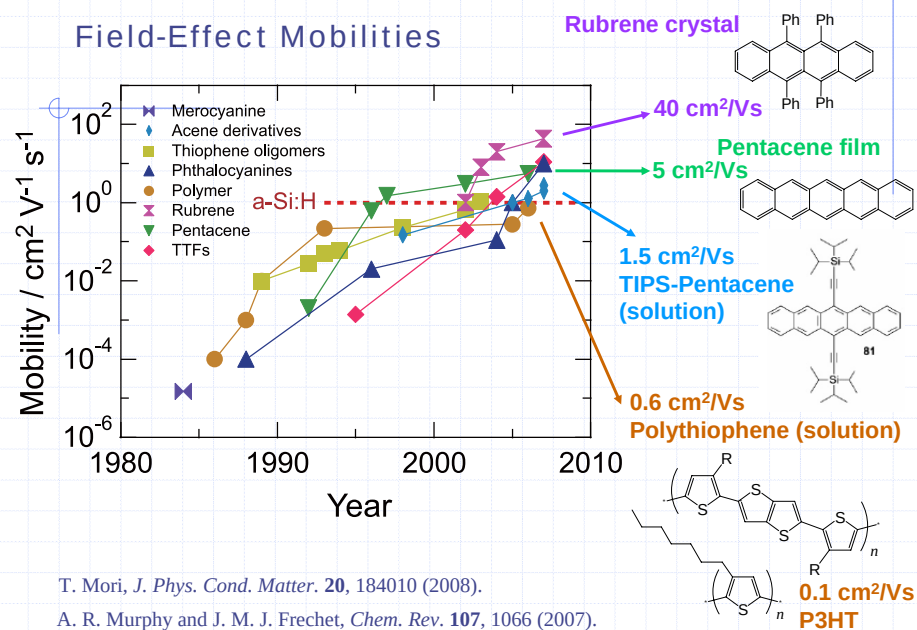
有機発光ダイオード (LED)



有機電界効果トランジスタ(FET) ← Field Effect Transistor



Field-Effect Mobilities

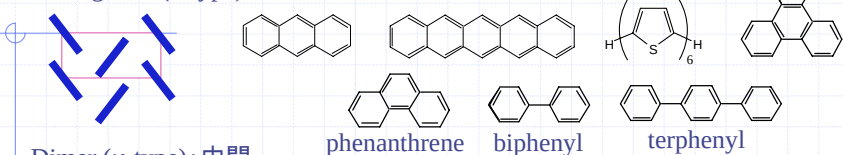


T. Mori, *J. Phys. Cond. Matter.* **20**, 184010 (2008).

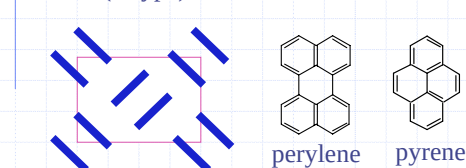
A. R. Murphy and J. M. J. Frechet, *Chem. Rev.* **107**, 1066 (2007).

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

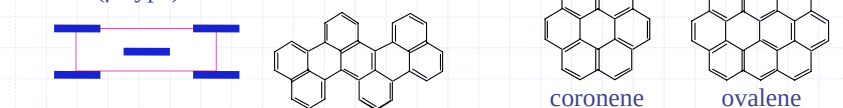
Herringbone (θ-type): 側面の大きいもの



Dimer (κ-type): 中間



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。