

有機電子材料物理

ENR.J406
MAT.P405

OCWからプリントを印刷してくること。

- 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 デバイス物理



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

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

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)

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i \quad N: 原子軌道の総数$$

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

(4) 永年方程式 $N \times N$ 次

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - E & \beta_{12} & 0 & \dots & \beta_{ij} = \int \chi_i^* H \chi_j d\tau \\ \beta_{21} & \alpha_{22} - E & \dots & \dots & \alpha_{ii} = \int \chi_i^* H \chi_i d\tau \\ 0 & \beta_{32} & \dots & \dots & \\ & & \ddots & \dots & \\ & & & \alpha_{33} - E & \end{vmatrix} = 0$$

非対角項：AO間の共鳴積分
対角項：番目AOのエネルギーレベル

分子軌道法

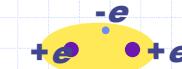
水素分子の場合

$$(2) LCAO-MO \quad \psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

$$(4) \text{ 永年方程式 } \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(6) \alpha - \beta - \psi = \chi_A - \chi_B$$

$$\alpha + \beta \uparrow \downarrow \psi = \chi_A + \chi_B$$



反結合軌道



結合軌道

したがって共有結合による安定化は

()

である。

(5) E の N 次方程式

(6) M 個のエネルギーレベル E (固有値)

c_i の連立方程式

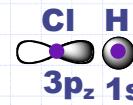
(7) M 組の c_i (固有関数) = 分子軌道

極性結合の場合

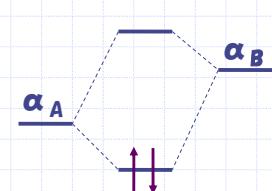
$$(2) \text{ LCAO-MO } \psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

$$(4) \text{ 永年方程式} \begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \rightarrow \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{|\alpha_A - \alpha_B|}{2} \left(1 + \frac{2\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2}\right)$$



-15 eV -13.6 eV



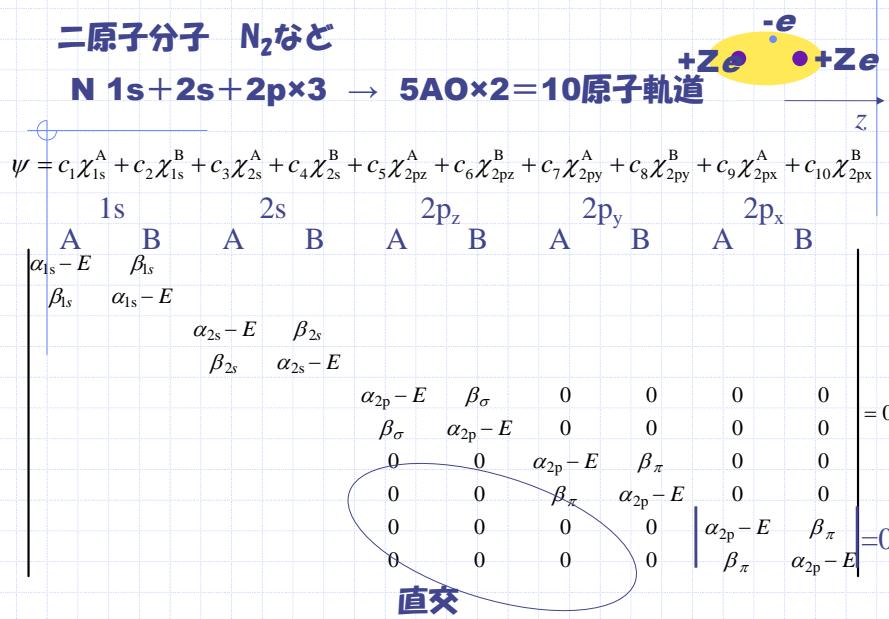
反結合軌道
Bに片寄っている

結合軌道
Aに片寄っている

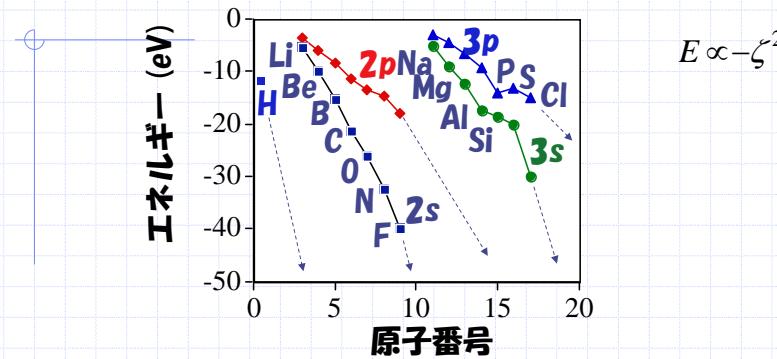
α_A の大きい原子
→ 電気的に陰性な原子

二原子分子 N₂など

$$\text{N } 1s + 2s + 2p \times 3 \rightarrow 5\text{AO} \times 2 = 10\text{原子軌道}$$

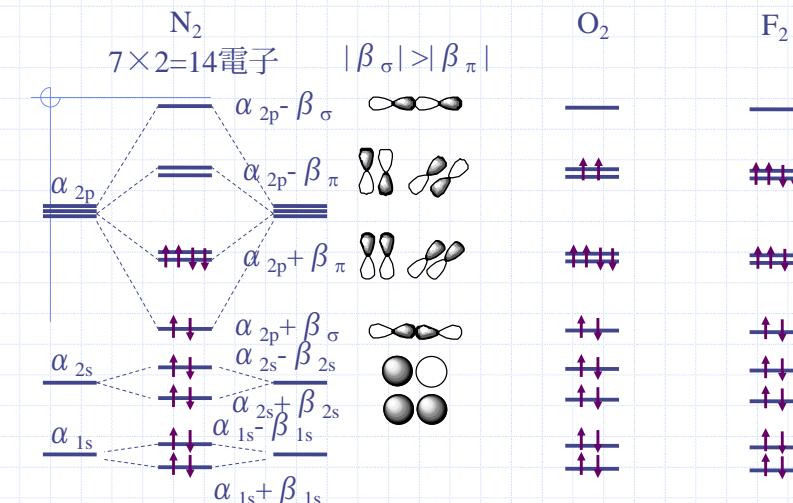


原子軌道のエネルギー $\alpha_A = \text{イオン化工エネルギー}$



遮蔽が不完全であるため、周期表の右に行くほど
イオン化工エネルギーは[] (原子軌道は[])
なる。
周期表の右に行くほど電気的に陰性になる。

電子はどのようにに入るか



結合次数を [] 計算せよ。 [] []

結合次数は [(結合軌道電子数) - (反結合軌道電子数)] / 2 である。

π電子系 Hückel法

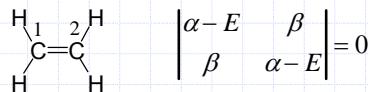
- σ 軌道と π 軌道は直交するので π 軌道のみ考えることができる。

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

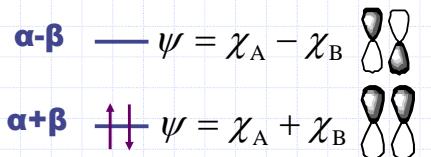
この部分のみ考える。

- 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。

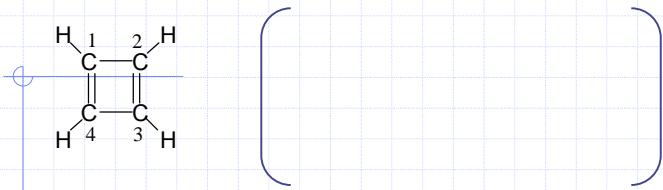
例 エチレン



結合エネルギーを計算せよ。



シクロブタジエンの行列式を作れ。



この解は

$$\alpha - 2\beta -$$

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

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

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

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

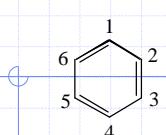
結合エネルギーを計算せよ。

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

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、番目と n 番目の炭素間に結合があれば β なければ0。
- 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)

ベンゼンの行列式を作れ。



この解は

$$\alpha - 2\beta -$$

$$\alpha - \beta =$$

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

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

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)

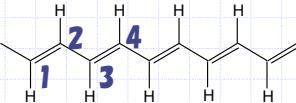
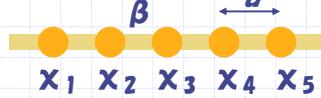
右のような一次元鎖のLCAO-MO
(ポリアセチレンのHückel MO)

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

の永年方程式は

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

$N \times N$ 次



これを直接解く方法もあるが、別の解法をとる。

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

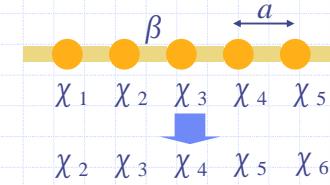
で $1 \text{セル} \rightarrow n \cdot a$ 平行移動しても
原子の番号を付け替えただけなので
物理的内容は変化しないはず。

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
 $c_{n+1} = c_n e^{ik\theta} = c_n e^{ika}$ 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。

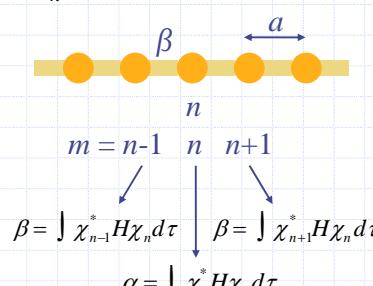


$$\psi = \sum_n e^{inka} \chi_n \quad \text{のエネルギーは}$$

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

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

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



$$\alpha = \int \chi_n^* H \chi_n d\tau$$

$$\beta = \int \chi_{n-1}^* H \chi_n d\tau$$

$$\beta = \int \chi_{n+1}^* H \chi_n d\tau$$

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

□ 周期関数なので

$\pi < ka < \pi$ あるいは

$(\dots) < k < (\dots)$

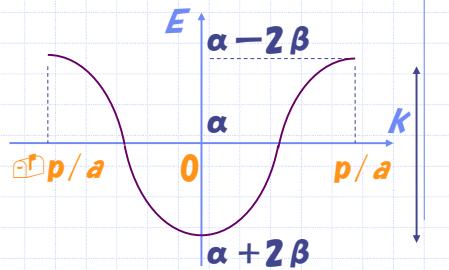
のみ考えればよい。

(2) $\beta < 0$ なので

E の最大値は $k = p/a$ で $E = \dots$

E の最小値は $k = 0$ で $E = \dots$

(3) 全体でバンド幅()のエネルギーバンド



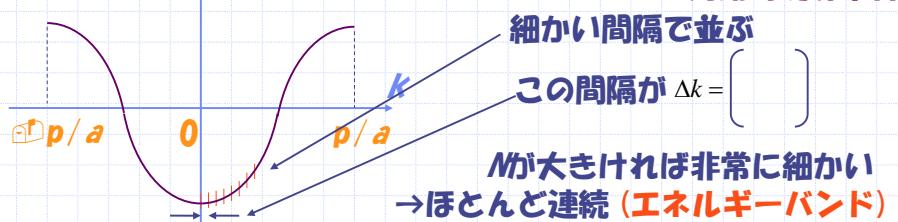
$$E = \alpha + 2\beta \cos ka$$

$$\psi = \sum_n e^{inka} \chi_n$$

(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

$$e^{iNka} = 1 \rightarrow Nka = 2\pi n \quad (n: \text{整数}) \rightarrow k = \left[\frac{n}{a} \right] \text{ 周期的境界条件}$$

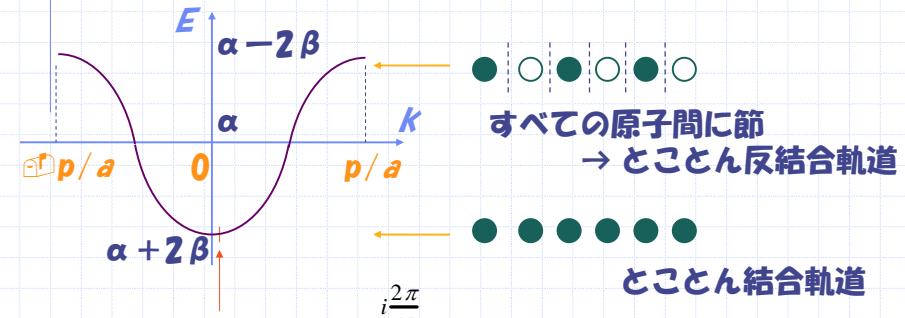


$$E = \alpha + 2\beta \cos ka$$

$$(5) \psi = \sum_n e^{inka} \chi_n \text{ で}$$

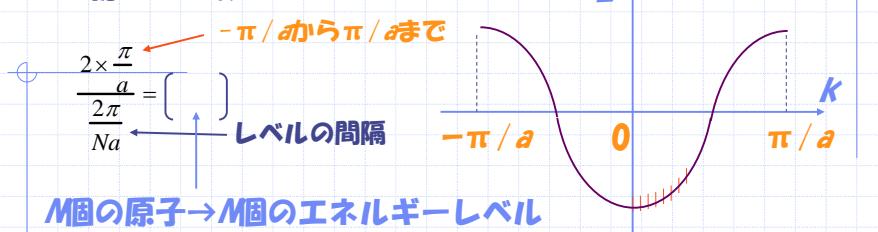
$k = 0$ とおくと
 $k = \pi/a$ とおくと

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



$k=0$ のとなりの状態は位相が $e^{i2\pi/N}$ ずつ回っていき、固体内部を1周すると位相が $2p$ だけずれる。つまり固体全体で節が1個だけある。

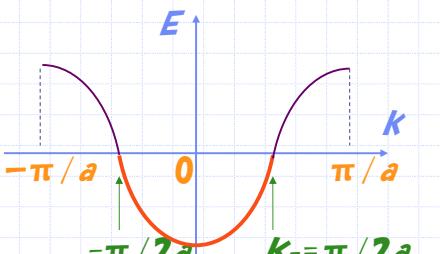
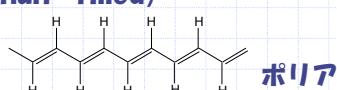
(6) 総レベル数



(7) M 個の電子があると

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

電子が半分つまっている。
(half-filled)



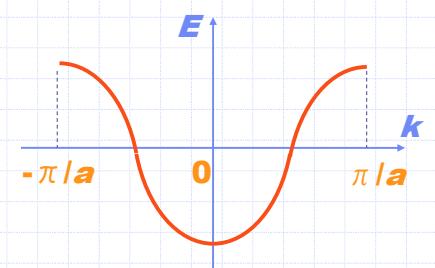
ポリアセチレンで結合交代がまったくない場合

(8) $2M$ 個の電子があると

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

全部の状態が占有

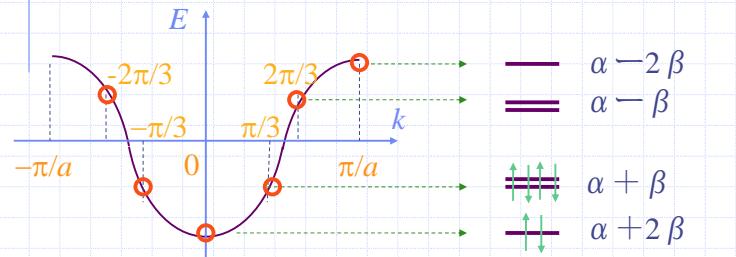
↑
1つの原子軌道 × あたり2個の電子が入る。 ↑と ↓



(9) $N=6$ の場合

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

$E = [] [] [] [] [] []$



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。

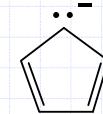
自由電子

- (1) 量子力学の基本原理から、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・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)

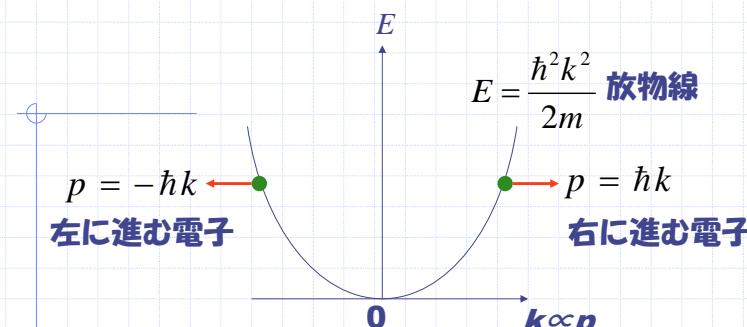
量子統計(フェルミ統計、ボーズ統計)

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、±A、±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。



波数 $k = 2\pi / \lambda$

波長の逆数

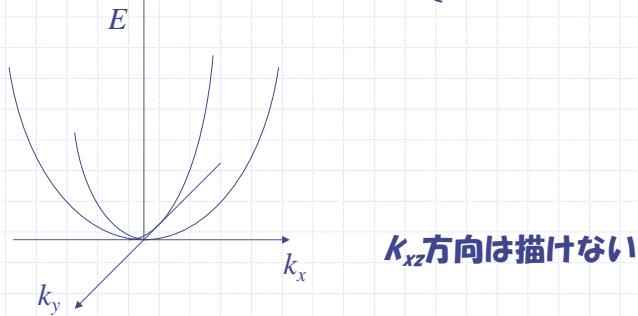
単位長さ × 2π の長さの中にある波の数

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

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

$V=0$ 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 $E = \left[\quad \right]$



今、無限に広がった空間ではなく、長さLの箱に閉じ込められており、かつ $x=L$ の端が壁ではなく、 $x=0$ につながっているとする。

(つなげないと壁のために「表面準位」が出てしまう。)

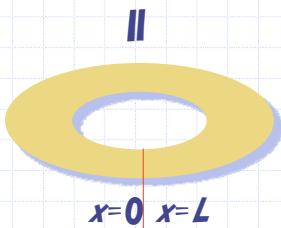
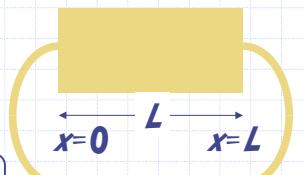
$$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

$$e^{ik_x L} = 1 \rightarrow k_x L = 2\pi n \rightarrow k_x = \left[\quad \right] \quad (n: \text{整数})$$

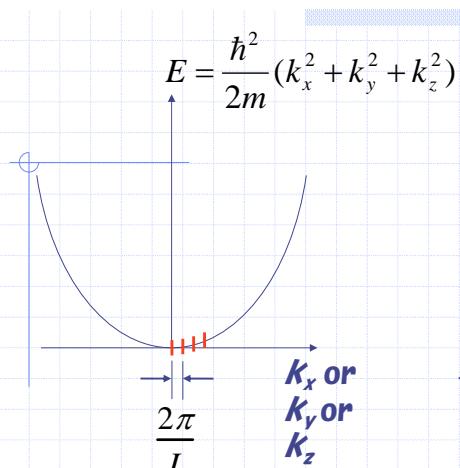
同様にして y, z 方向にも

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

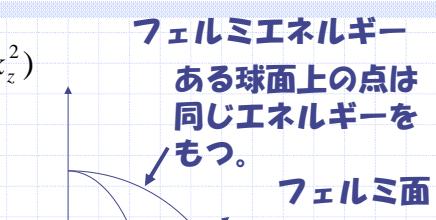
(一边Lの立方体とする。)



周期的境界条件



エネルギーレベルの間隔
→ L が大きければほぼ連続
→ エネルギーバンド



パウリの排他原理に従って
M個の電子をつめていく。
最低エネルギーの原点から
はじめて半径 $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$
の球内に電子をつめると

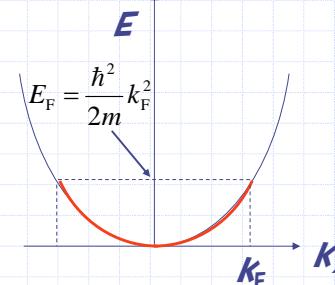
半径kの球の体積

$$2 \frac{3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = N \rightarrow \left[\quad \right] = N \quad \text{ただし } V = L^3$$

状態の間隔(3次元)
1つのエネルギーレベルに
↑と↓スピンの2個の電子

最もエネルギーの高い電子
(フェルミエネルギー)では
 $k_F^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ なので

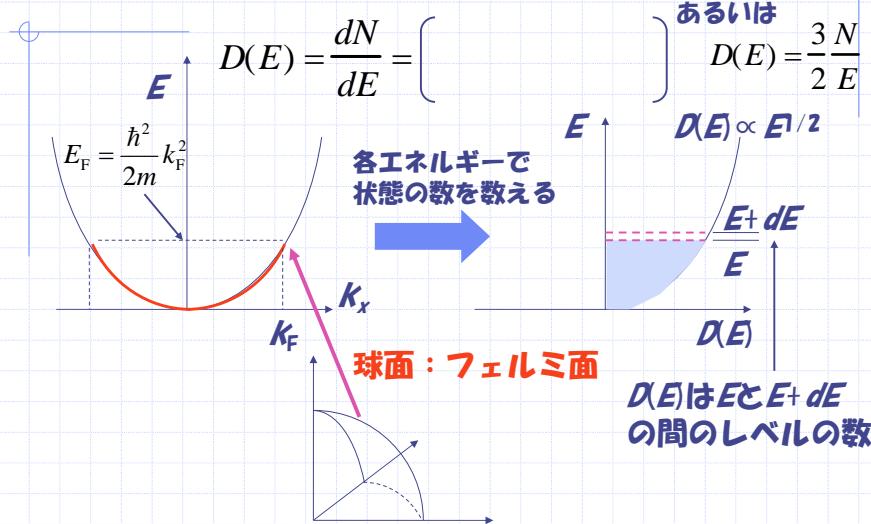
$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \times \left[\quad \right]$$



逆にMについて解いて

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \times \left[\quad \right]$$

これをEについて微分して、単位エネルギーあたりのエネルギーレベルの数(状態数 or 状態密度)は



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

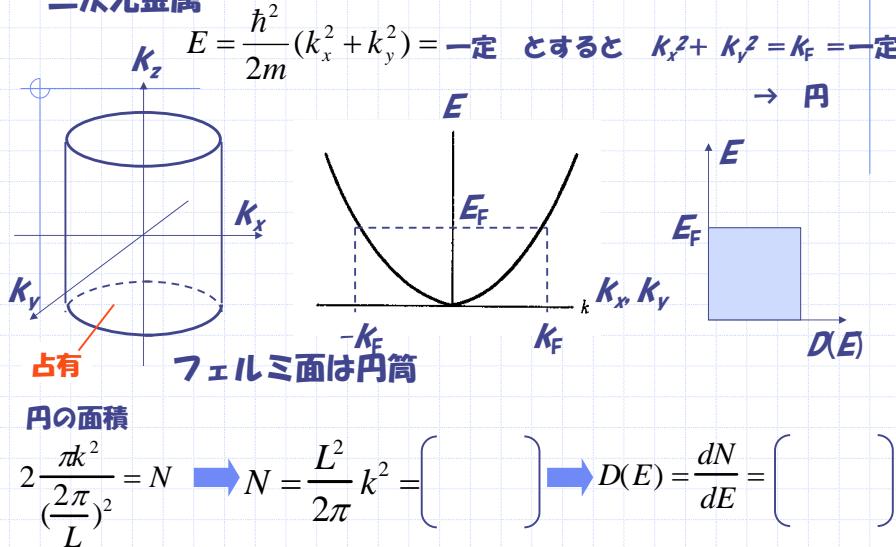
球の表面積
 $2 \frac{4\pi k^2 dk}{(\frac{2\pi}{L})^3} = dN$

状態の間隔(3次元)
 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ より $dE = \left[\frac{2m}{\hbar^2} k dk \right]$

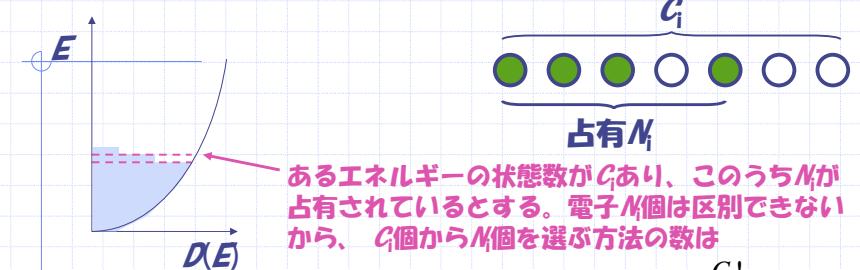
$D(E) = \frac{dN}{dE} = 2 \frac{4\pi k^2}{(\frac{2\pi}{L})^3} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k}{m} dk} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} k = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$

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

二次元金属



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



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

エントロピーの統計力学的定義から

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

Stirlingの公式 $\ln N! = N \ln N - N$

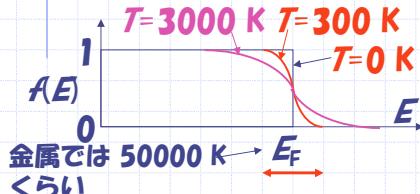
実現する N の分布はギブス自由エネルギー

$$F = E - TS - mN \quad \text{ただし } E = \sum N_i E_i, \quad N = \sum N_i$$

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、

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = E_i + k_B T (\ln N_i - \ln(C_i - N_i)) - \mu = 0$$

$$\rightarrow \frac{C_i - N_i}{N_i} = e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} \rightarrow \text{占有率 } f(E_i) = \frac{N_i}{C_i} = \left[e^{-\frac{E_i - \mu}{k_B T}} \right]$$



金属では 50000 K くらい
 $T \neq 0$ のとき
 $k_B T$ くらいの幅で $f(E)$ は連続的に 1 から 0 になる。

フェルミ-ディラック分布

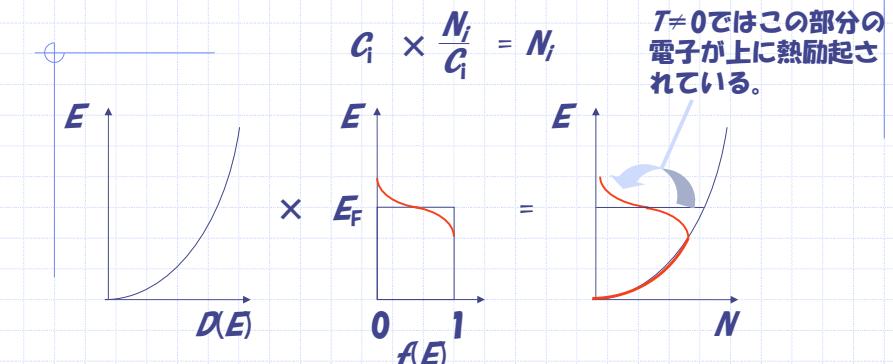
$T=0$ のとき

$$E < m \quad f(E) = \frac{1}{e^{-\infty} + 1} = []$$

$$E > m \quad f(E) = \frac{1}{e^{+\infty} + 1} = []$$

$E_F = m$: 化学ポテンシャル

実際の電子数は $D(E) \times f(E)$



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

金属電子の(内部)エネルギー

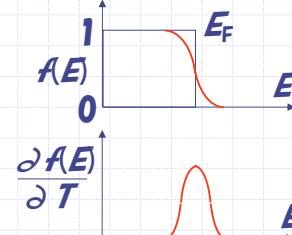
$$U(T) = \int_0^\infty (E - E_F) D(E) f(E) dE$$

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

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

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \left[\frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \right] dx = \frac{dE}{k_B T}$$

$\frac{\partial f(E)}{\partial T}$ 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



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

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

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

$$= \left[\frac{\pi^2}{3} \right] T \quad C_v = \gamma T$$

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

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

气体定数

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

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

→ 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

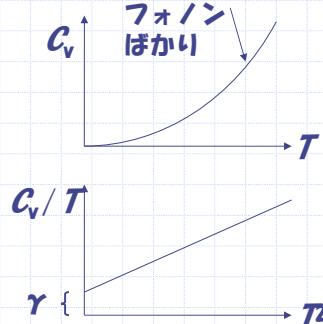
→ フェルミ気体 cf.古典気体

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

$$C_v = \gamma T + \beta T^3 \rightarrow \frac{C_v}{T} = \gamma + \beta T^2$$

自由電子 フォノン

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。



$$f(E_i) = \frac{N_i}{C_i} = \left[\dots \right] \text{ ポース-AINシュタイン統計}$$

$T \rightarrow 0$

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

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

すべての粒子が最低準位に落ち込む

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

フォノン(格子振動)はボース-AINシュタイン粒子
 光(フォトン)も同様 → 黒体放射

$$f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}}} \quad \left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right\}$$

量子統計

演習問題：ボース-AIN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

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

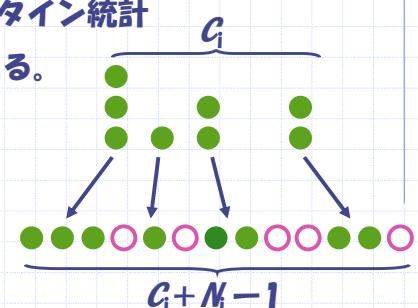
$C_i - 1 \rightarrow C_i$ とすると

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

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

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = \left[\dots \right] = 0$$

$$\frac{C_i + N_i}{N_i} = e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}}$$



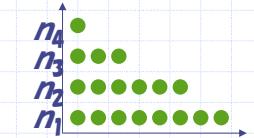
$$-\frac{E_i - \mu}{k_B T}$$

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

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



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

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 ($S = k_B \ln W$)

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

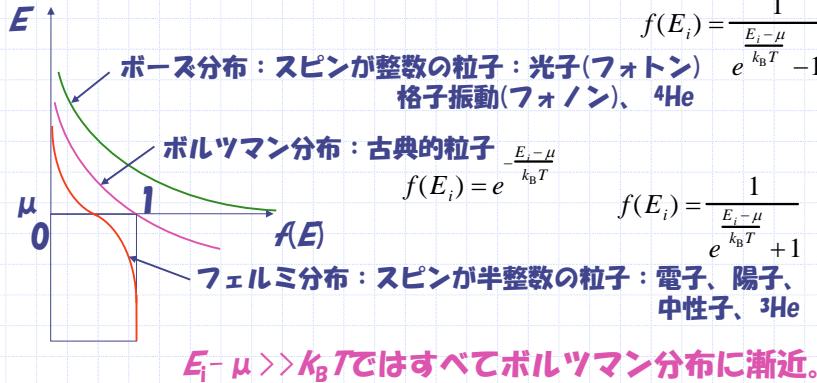
n で微分して0とおくと

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = \left(\dots \right) = 0$$

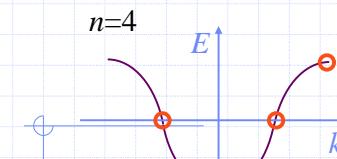
したがって

$$f(E_i) = n_i = \left(\dots \right)$$

ボルツマン分布



$n=4$



$$e^{ika} = x + iy$$

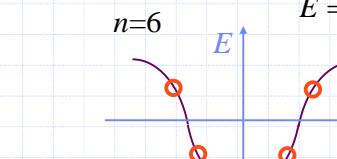
$$= \cos \theta + i \sin \theta$$

$$3\pi/2$$

Nonbonding

$n=6$

$n=6$



$N=4n$ uses nonbonding level

→ No stabilization

$N=4n+2$ does not have nonbonding

→ stabilization → Hückel role

$n=8$

$3\pi/2$

$\pi/2$

$\pi/4$

0

ka