

# 電気を流す金属錯体



第25回 理科・化学教育懇談会フォーラム「錯体化学へようこそ」  
主催：日本化学会関東支部、共催：錯体化学会  
令和4年3月5(土) 10:00~10:40



京都大学 大学院理学研究科 化学専攻



北川 宏



京都大学  
KYOTO UNIVERSITY

# 伝導体には、電気伝導体と熱伝導体がある

## 伝導体

電気伝導体

電子伝導体 (トップ3: 銀、銅、金)

イオン伝導体: プロトン、Li イオン、酸化物イオン

熱伝導体

ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、銀、銅、金

熱湯を入れた硝子コップの上部は持てるが、ダイヤモンドのコップは熱くて持てない。

## 絶縁体

電気絶縁体

ダイヤモンド、ガラス、テフロン、磁器

熱絶縁体

ガラス、磁器、木材、発砲ポリスチレン

# 電気伝導体には 電子伝導体とイオン伝導体がある

電荷担体 (チャージ・キャリア)

電気伝導体

電子伝導体 (電子・正孔)

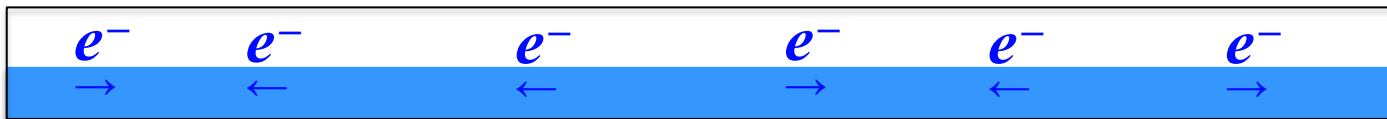
イオン伝導体 :  $H^+$ 、 $H_3O^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $O^{2-}$

熱伝導体

電子、フォノン (格子振動)

デバイ温度の高い (軽くて硬い) ダイヤモンドはフォノン速度が大きい

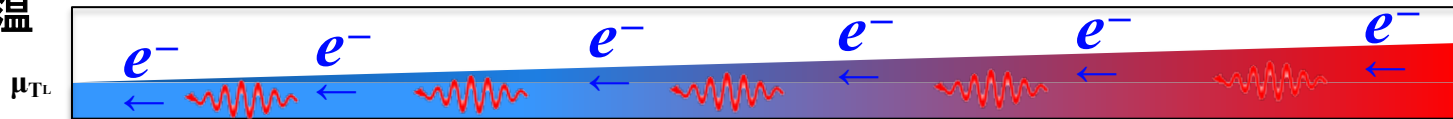
室温



室温

$E_F$ :フェルミ準位

室温



$\mu_T$  高温

# 電気伝導度・電気抵抗率の定義

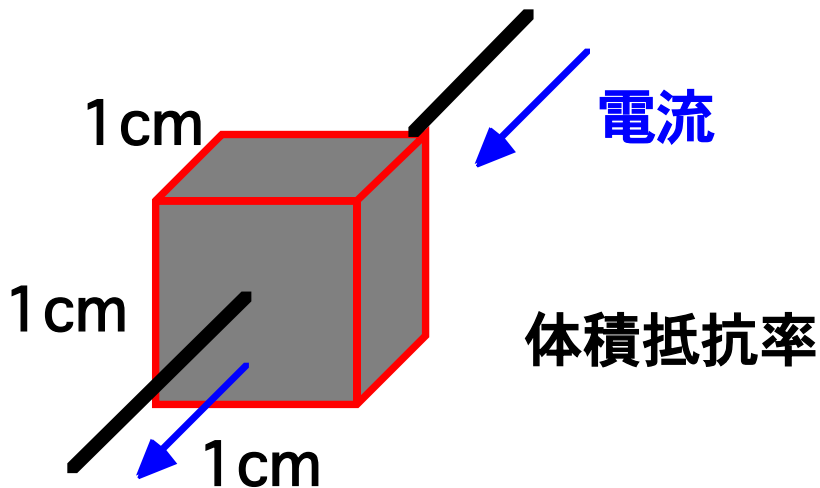
電気抵抗率： $\rho$  ( $\Omega \text{ cm}$ )

Electrical resistivity

電気伝導度： $\sigma$  ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = \text{S cm}^{-1}$ ) =  $\rho^{-1}$

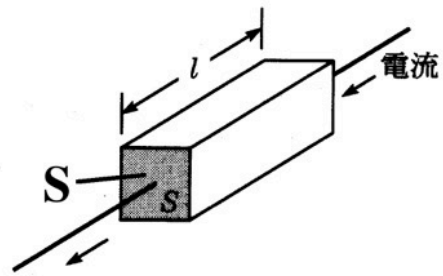
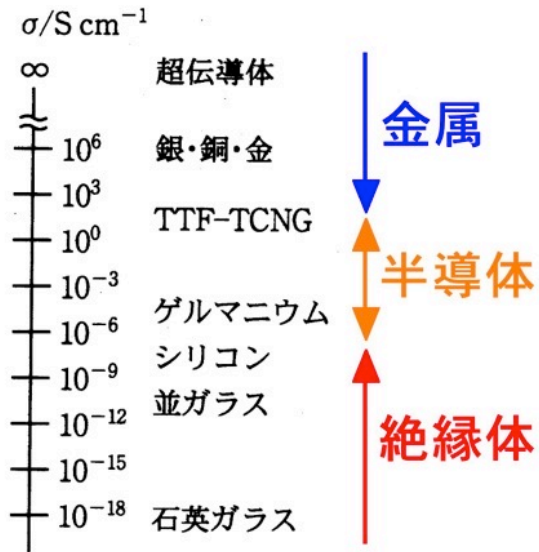
Electrical conductivity

$\Omega^{-1} = \text{S}$  読み方：ジーメンス/siemens



- Electrical：電気の（学術用語）
- Electric：電気の（一般用語）
- 伝導体（学術用語）
- 電導体、導電体（一般用語）
- 絶縁体：Insulator

# 電気抵抗の規格化：電気抵抗率（体積抵抗率）



抵抗率( $\rho$ ): Resistivity  
 抵抗 (R): Resistance  
 S: 断面積 ( $\text{cm}^2$ )  
 l: 長さ (cm)

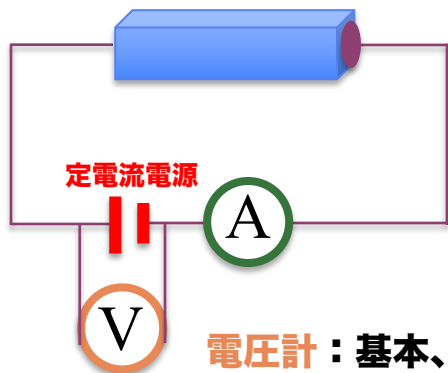
$$\rho = R \times \frac{S}{l}$$

$$= \frac{V}{I} \times \frac{S}{l} = \Omega \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}} = \Omega \cdot \text{cm}$$

# 直流電気抵抗の測定方法

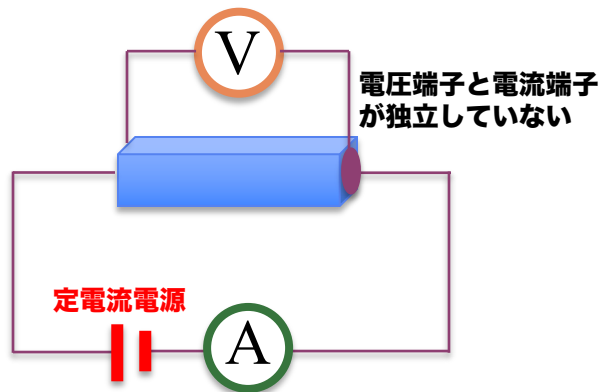
## 2端子法

$$R_{\text{wire}} + R_{\text{contact}} + R_{\text{sample}}$$



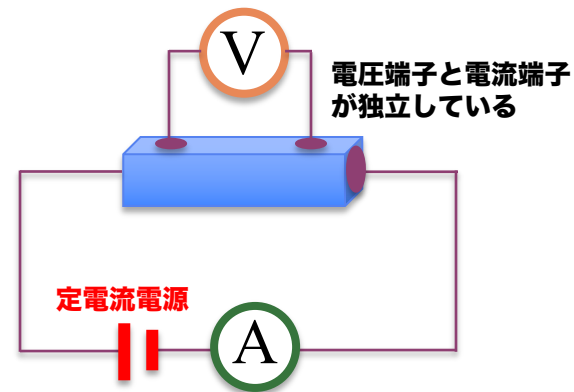
## 擬似4端子法

$$R_{\text{contact}} + R_{\text{sample}}$$



## 4端子法

$$R_{\text{sample}}$$

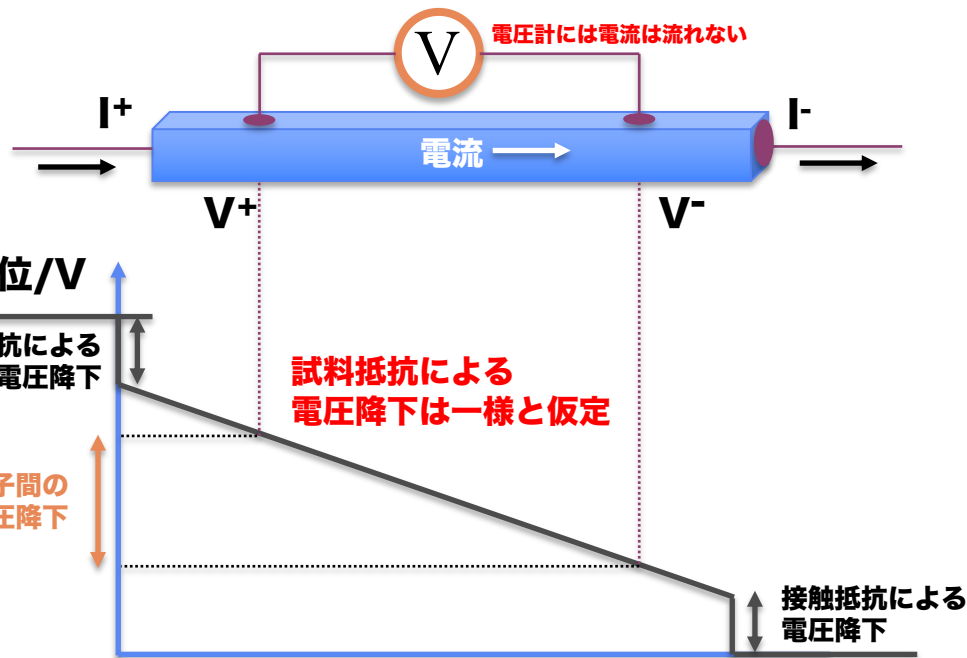
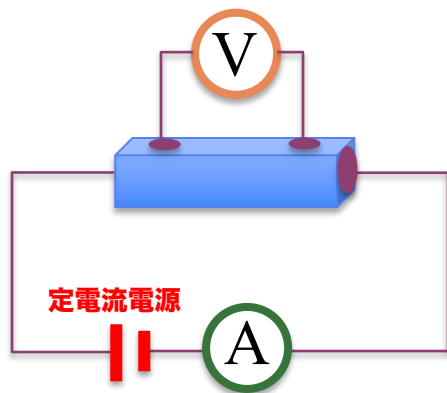


**電圧計**：基本、内部抵抗は無限大と考える（実際は違うが  $\sim 10^8 \Omega$ ）  
従って、電圧計には電流は流れないと考える

# 4端子法でなぜ接触抵抗が除けるのか？

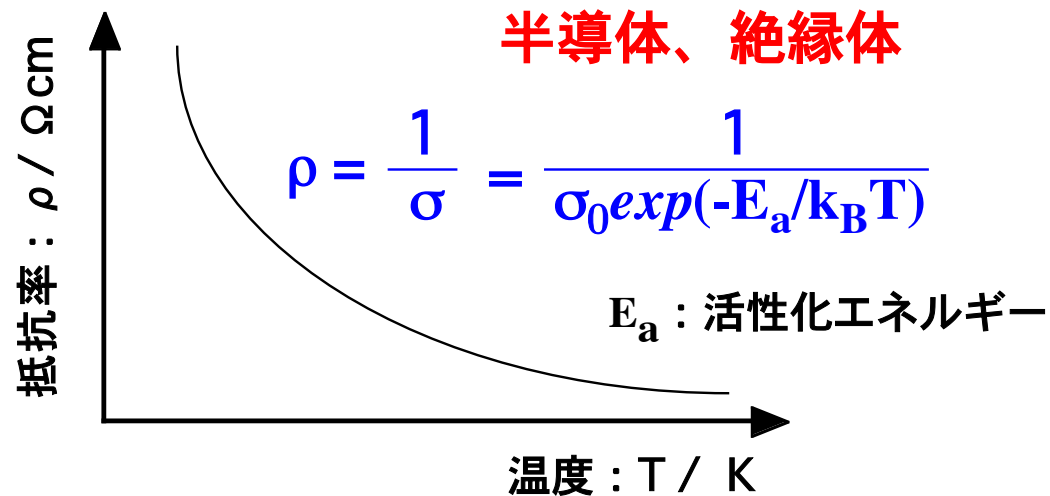
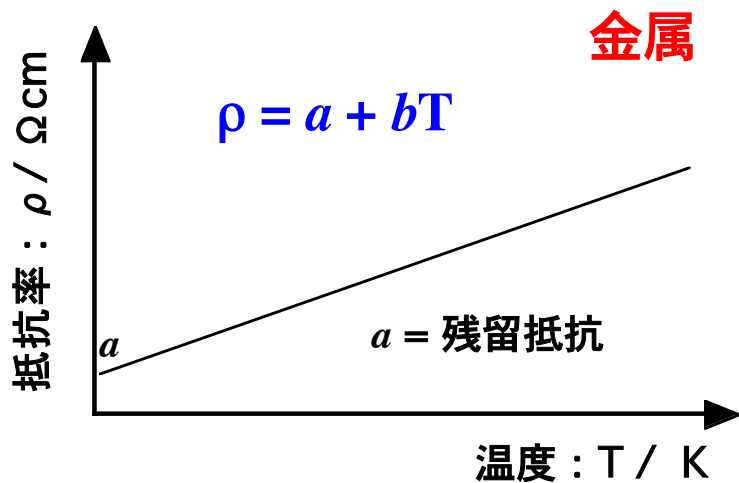
## 4端子法

$R_{\text{sample}}$



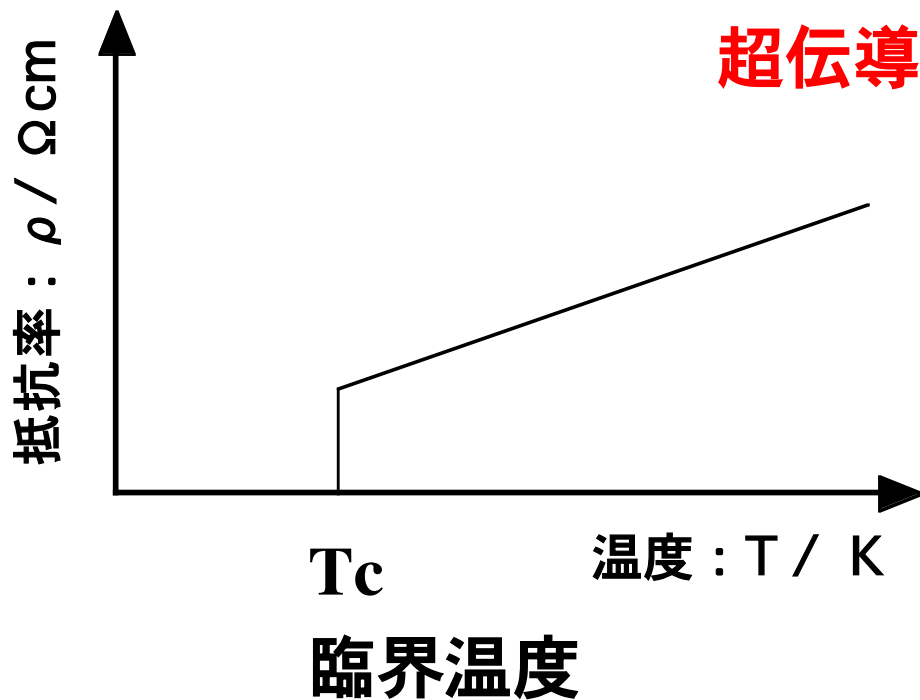
**電圧計**：基本、内部抵抗は無限大と考える（実際は違うが  $\sim 10^8 \Omega$ ）  
従って、**電圧計には電流は流れない**と考える

# 金属と半導体・絶縁体における抵抗の温度依存性





# 超伝導体における抵抗の温度依存性



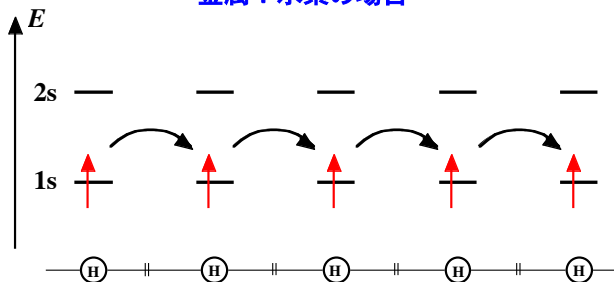
最近では、

$\text{H}_2\text{S}$ : 超高压下で、200 Kで超伝導  
 $\text{H}_3\text{S}^+$ : 室温超伝導体も発見されている

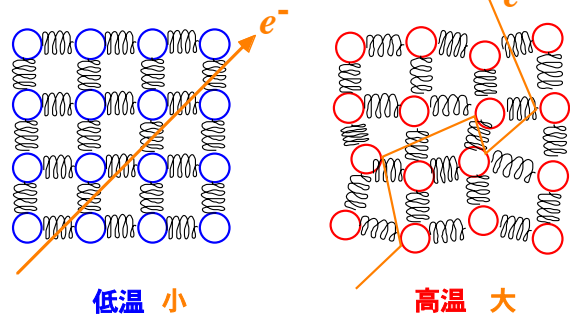
しかしながら、とんでもない超高压 (>100 GPa) が必要なので実用化は難しい

# 金属と半導体：1次元の水素原子とヘリウム原子の場合

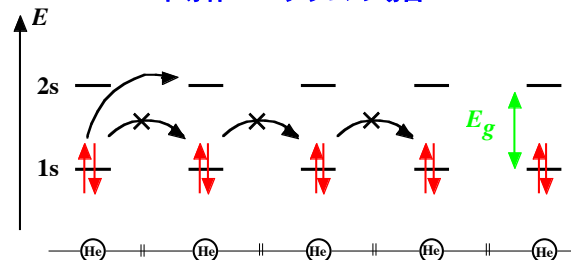
金属：水素の場合



格子振動による散乱



半導体：ヘリウムの場合



弾性

伝導度： $\sigma = n e \mu$

$n$ ：キャリアー数

$e$ ：電気素量

$\mu$ ：移動度

$$E_a = (1/2)E_g$$

$E_g$ の存在：熱活性型

キャリアー数

低温：少

高温：多

# 電子の軌道準位(軌道エネルギー)を決めている因子は？

## 1. 自分自身(原子)が原子核に所有している陽子の数

→ 陽子数(核電荷)が増えると軌道準位は下がる。

## 2. 電子による核電荷の遮蔽効果(有効核電荷)

→ 核電荷を遮蔽する価電子が増えると、軌道準位は上がる。

## 3. 共有結合による安定化エネルギー(隣の原子からの有効核電荷→共鳴積分 $\beta$ /移動積分 $t$ )

→ 共有結合が強くなると結合性軌道は下がり、反結合性軌道は上がる。

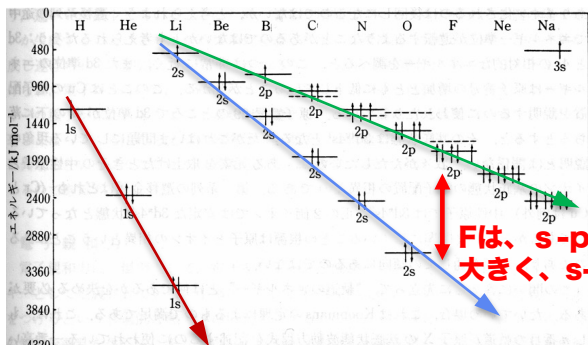
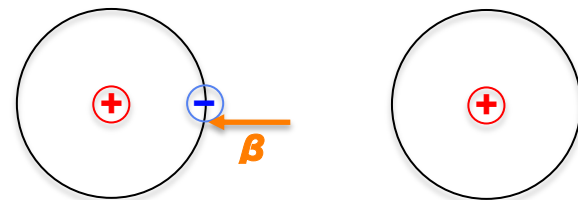
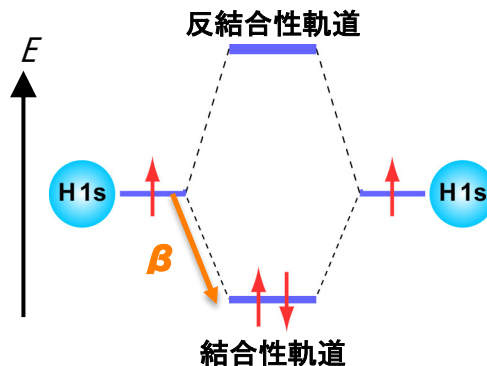


図 2・14 水素からナトリウムまでの軌道エネルギーの相対値。実線は一電子軌道エネルギーを示す。点線は実測されたイオン化エネルギーを示す。後者は電子-電子の相互作用のため実線で示されたものと異なっている



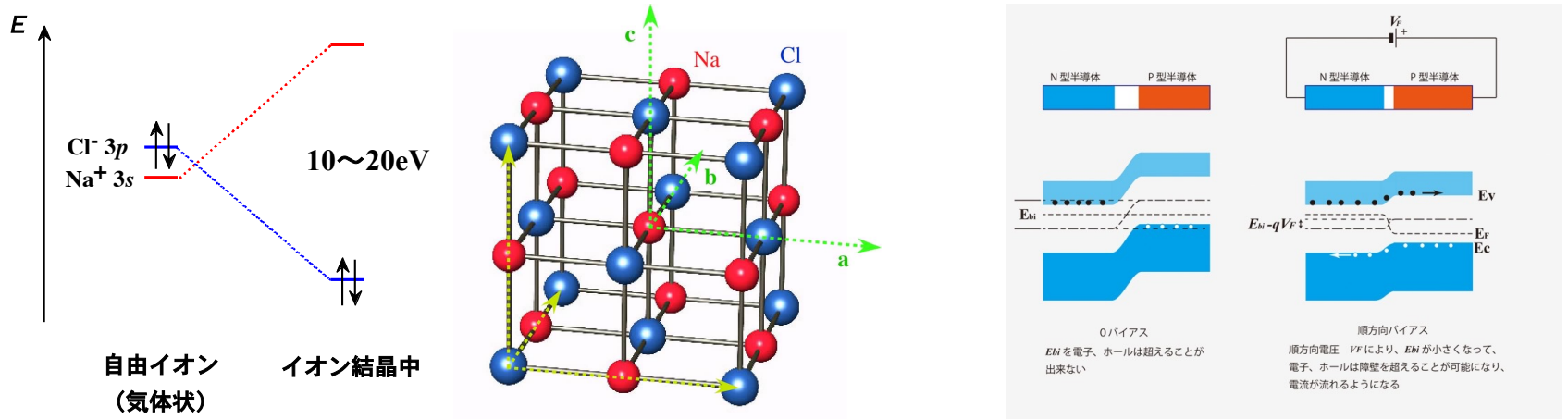
# 電子の軌道準位(軌道エネルギー)を決めている因子は？

## 4. マーデルング・ポテンシャル (イオン結晶中の静電ポテンシャル)

→ イオン結晶中の静電ポテンシャルが大きくなると、陰イオンに取り囲まれる陽イオンの軌道準位は上がり、逆に陽イオンで取り囲まれる陰イオンの軌道準位は下がる。

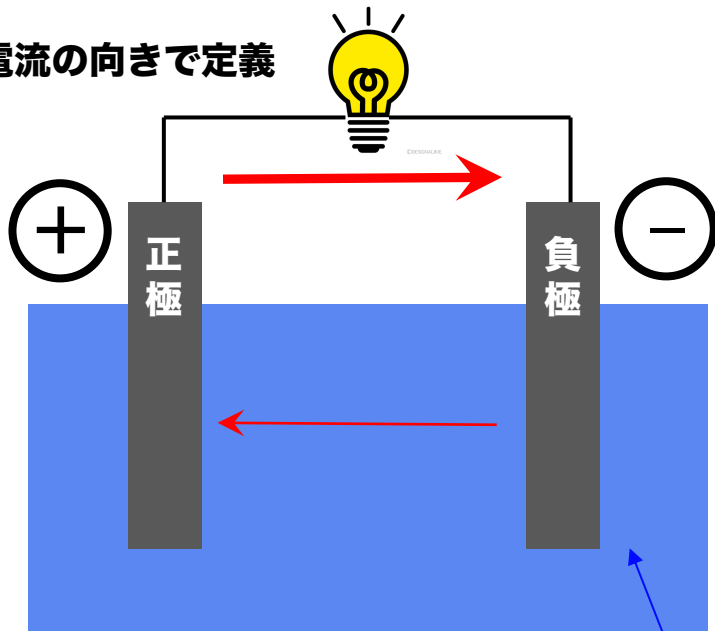
## 5. 強制的な外場 (電界効果トランジスタ：FET、電気化学測定：CV)

→ +の電位がかかると電子の軌道準位は下がり、-の電位がかかると軌道準位は上がる。



# 正極・負極、陽極・陰極の考え方

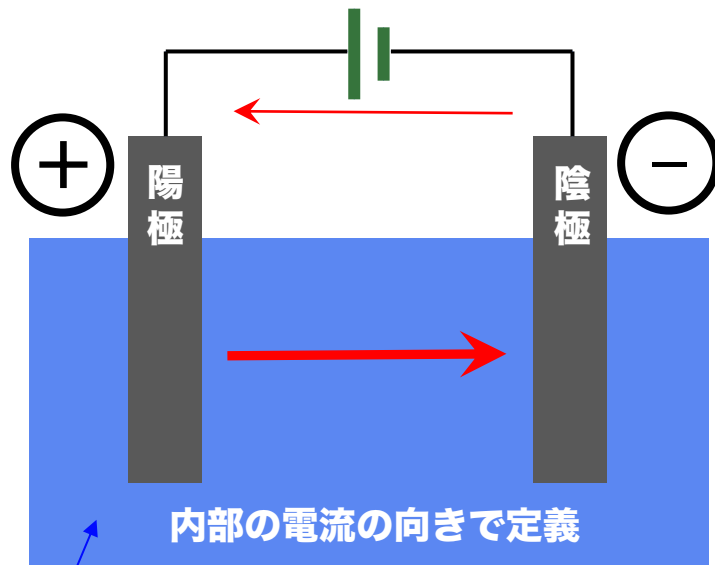
外部の電流の向きで定義



電池：外へ仕事をする

電解液

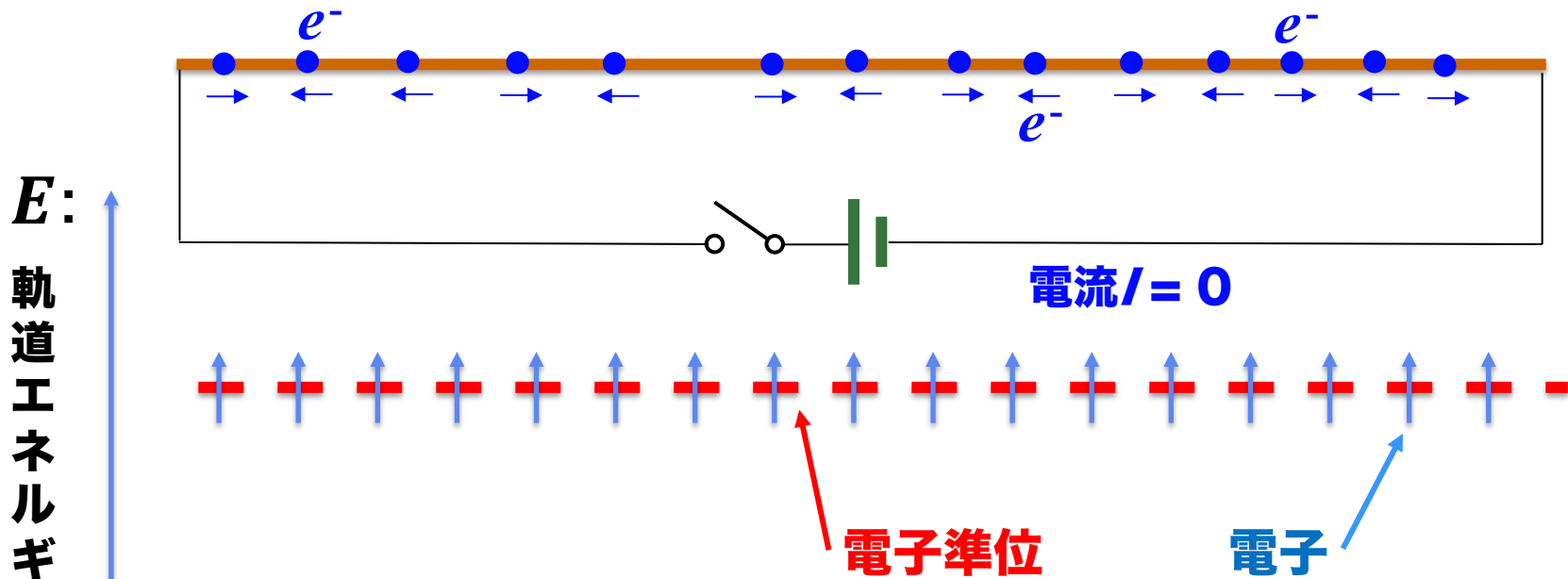
内部の電流の向きで定義



電気分解：内に仕事をする

# 電圧がかかっていない状態とは？

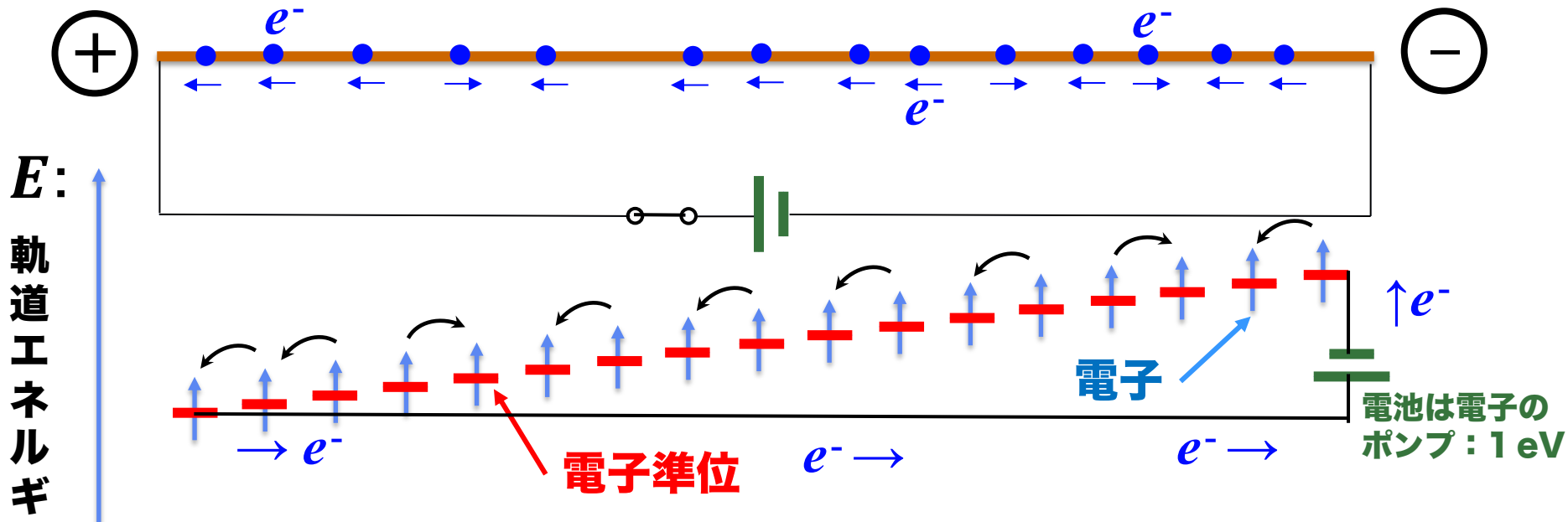
金属線 (両端の電位差=0V)



左に動いている電子と右に動いている電子は確率的に同数なので、正味のマクロな電子の流れは0 (電流は流れない)

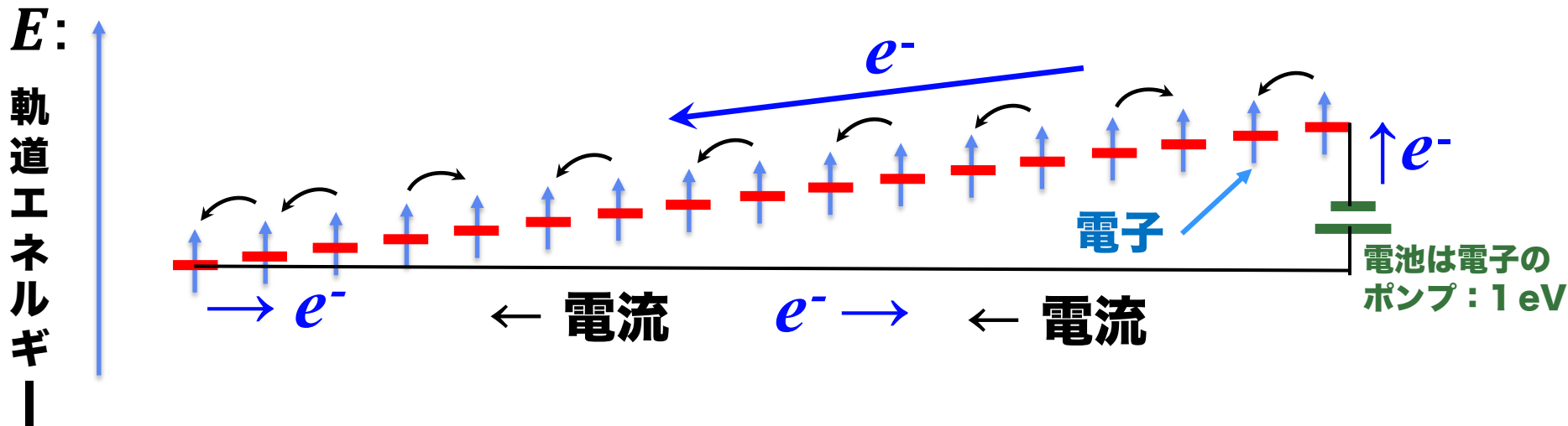
# 電圧をかけるということとは？

金属線 (両端の電位差=1V)



左に動いている電子の方が右に動いている電子よりも多くなり、正味のマクロな電子の流れが生じる (電流は流れる)

# 電流の向きと電子の流れが逆な理由は？



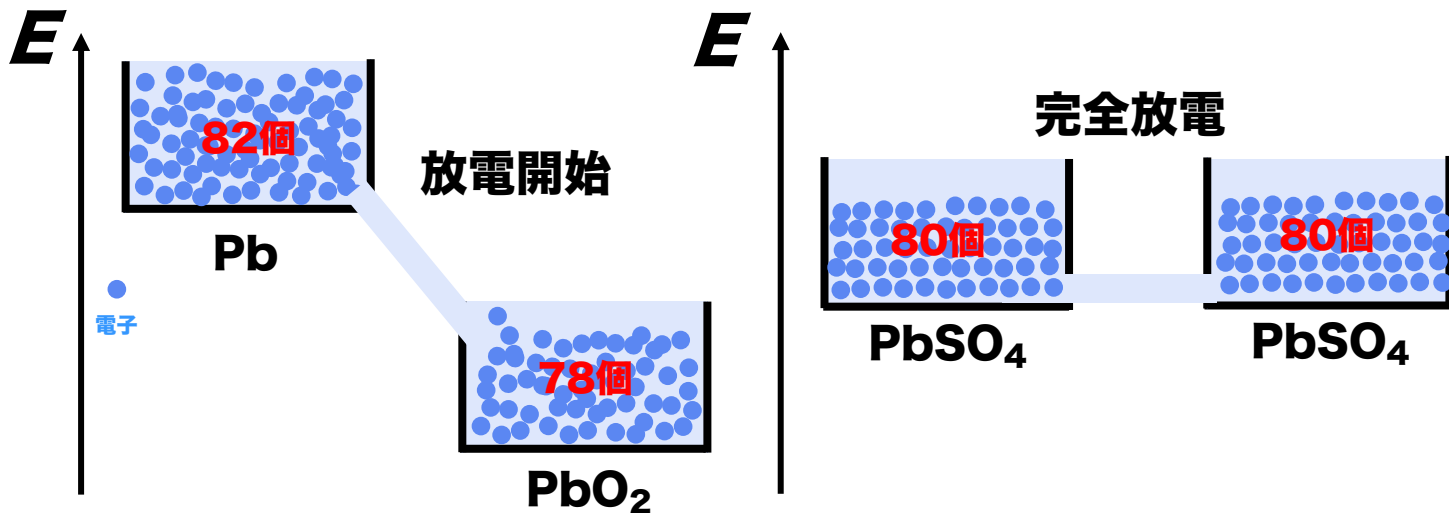
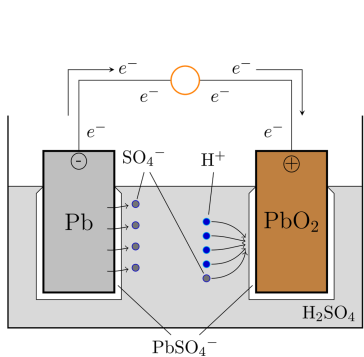
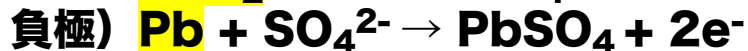
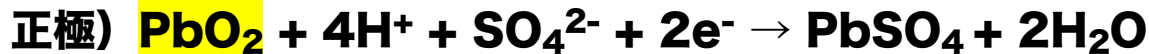
電流は正極 (+) から負極 (-) へ流れると定義されている



# ところで、電池って一体何？

## 化学ポテンシャル電池

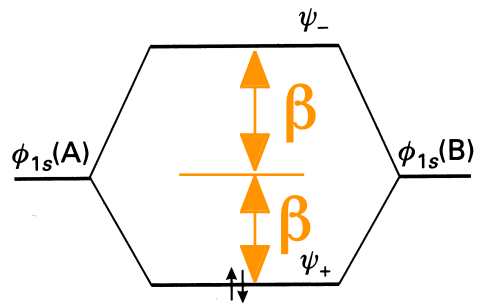
鉛蓄電池を例にして： $_{82}\text{Pb}$



# バンド描像で考えると

バンドとは

(1)  $\text{H}_2$

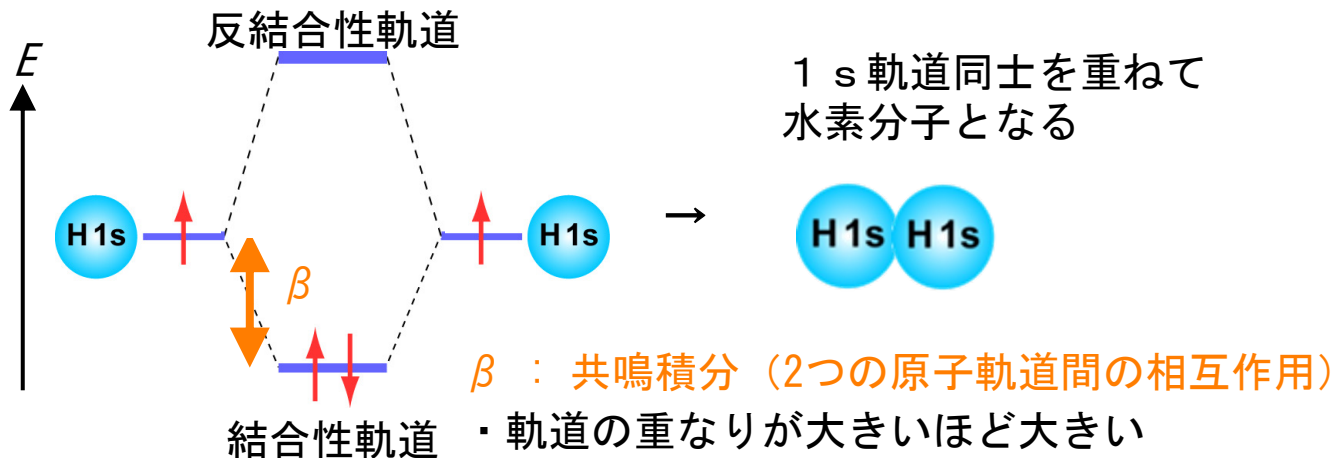


$\beta$  : 相互作用(共鳴)積分

# 共有結合の本質：クーロン相互作用

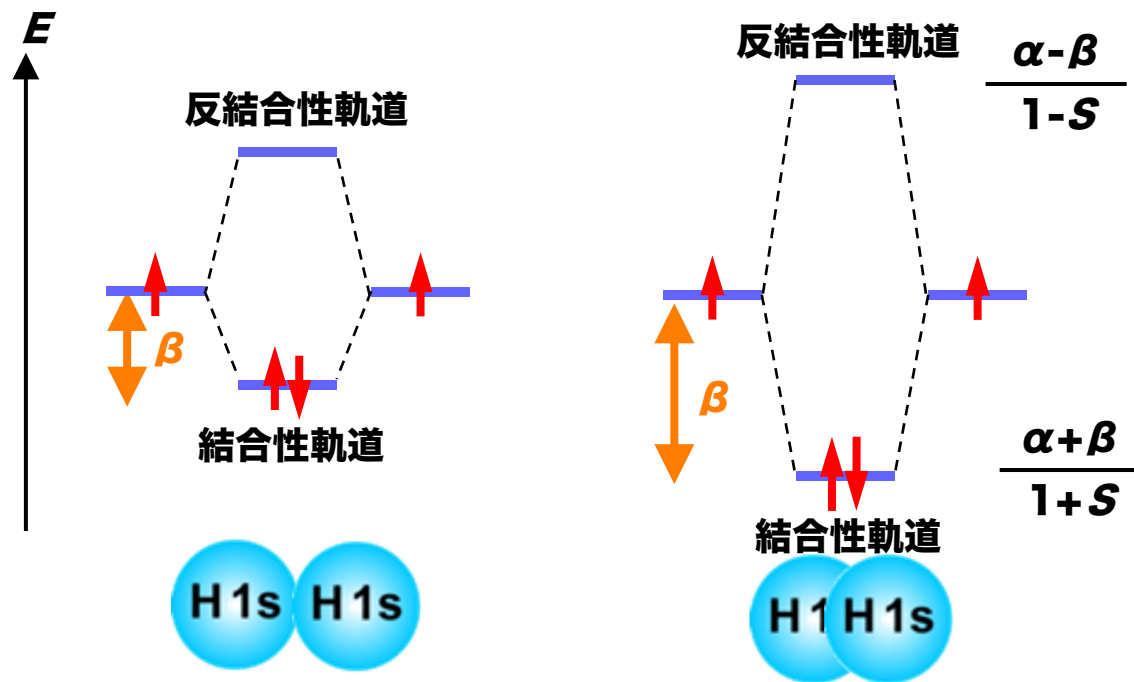


電子が両方の水素原子核の正電荷を感じて安定化する：電子君は両手に花（陽子さん）？



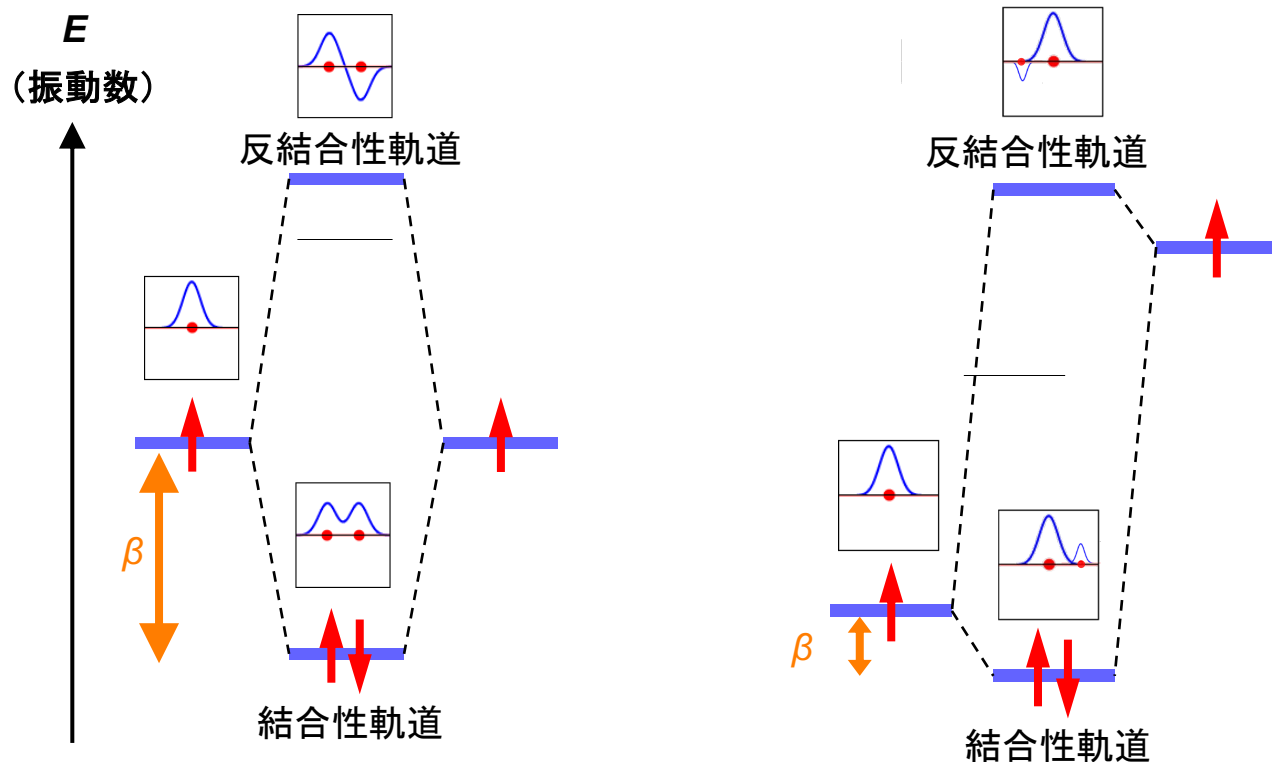
- ・ 軌道の重なりが大きいほど大きい
- ・ 2つの軌道のエネルギー（振動数）が近いほど大きく共鳴する

共有結合：波動関数の重なり（重なり積分： $S$ ）と軌道間のエネルギー差（共鳴積分： $\beta$ ）が重要



2つの軌道の重なりが大きいほど共鳴積分は大きい

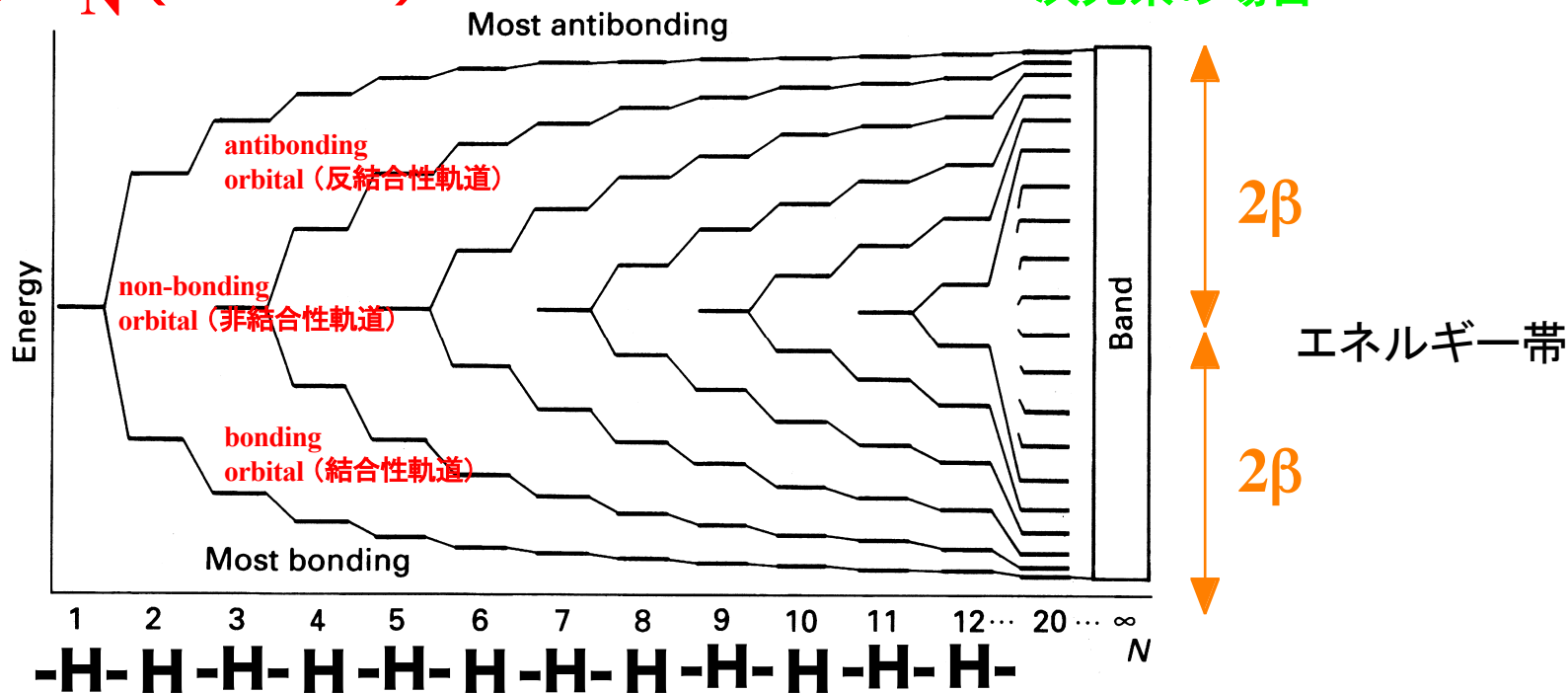
# 共有結合：波動関数の重なり（重なり積分： $S$ ）と軌道間のエネルギー差（共鳴積分： $\beta$ ）が重要



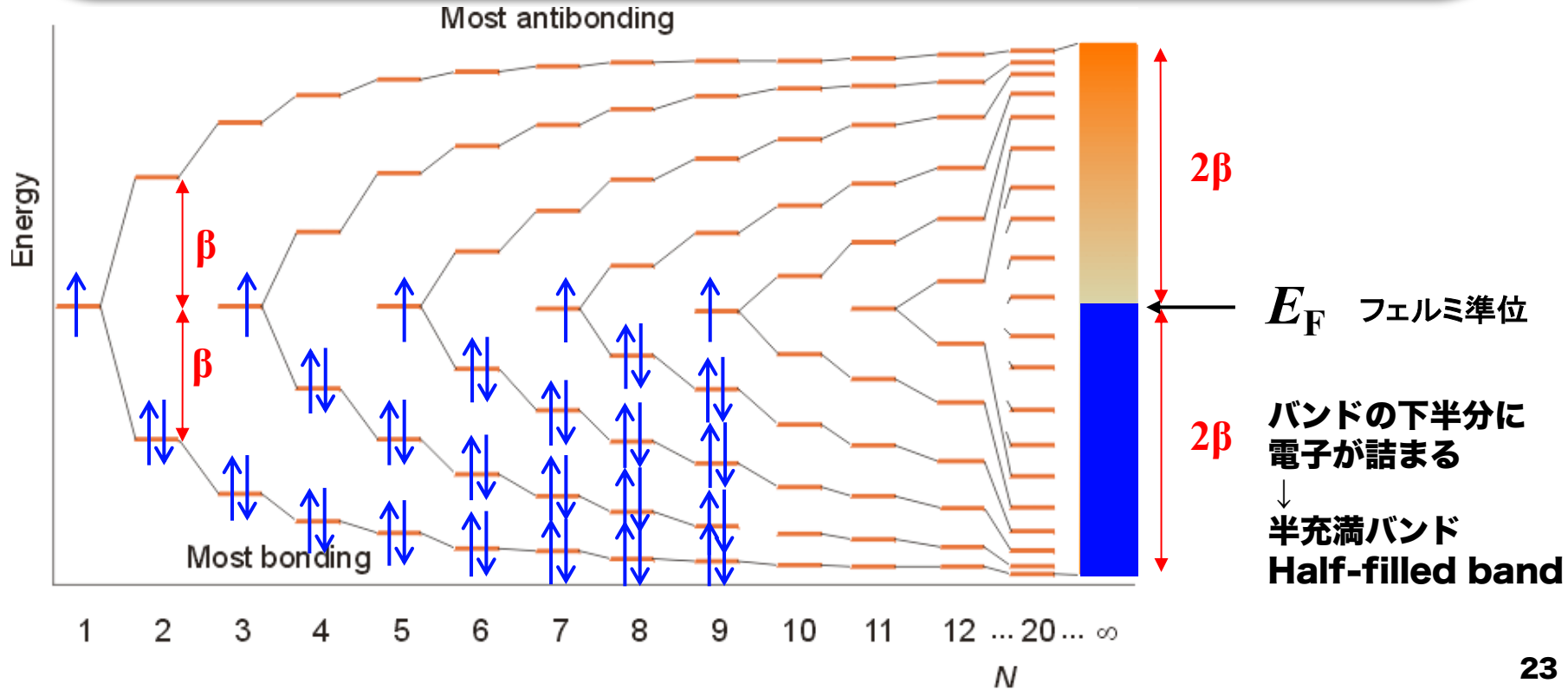
# 一次元バンド：水素原子

(2)  $H_N$  ( $N=1\sim\infty$ )

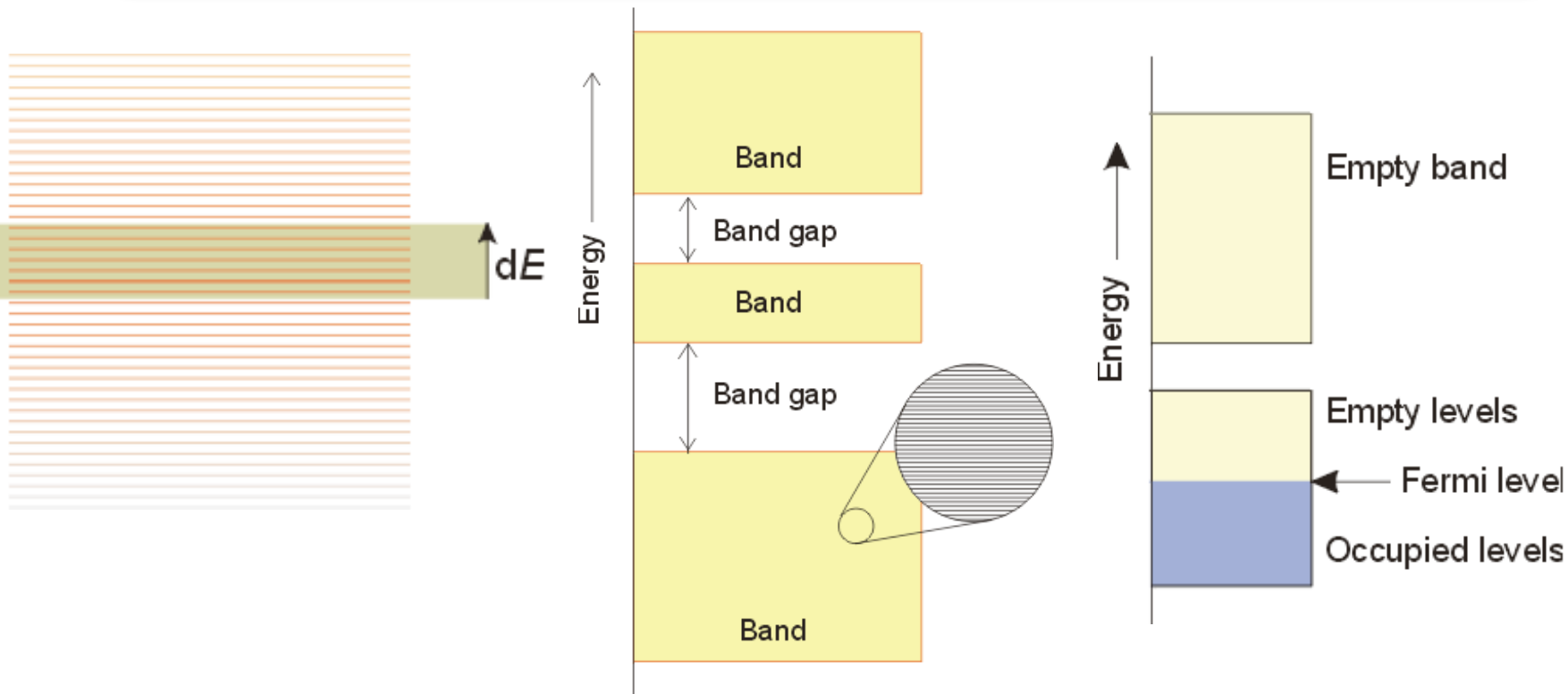
一次元系の場合



# 一次元バンド：水素原子

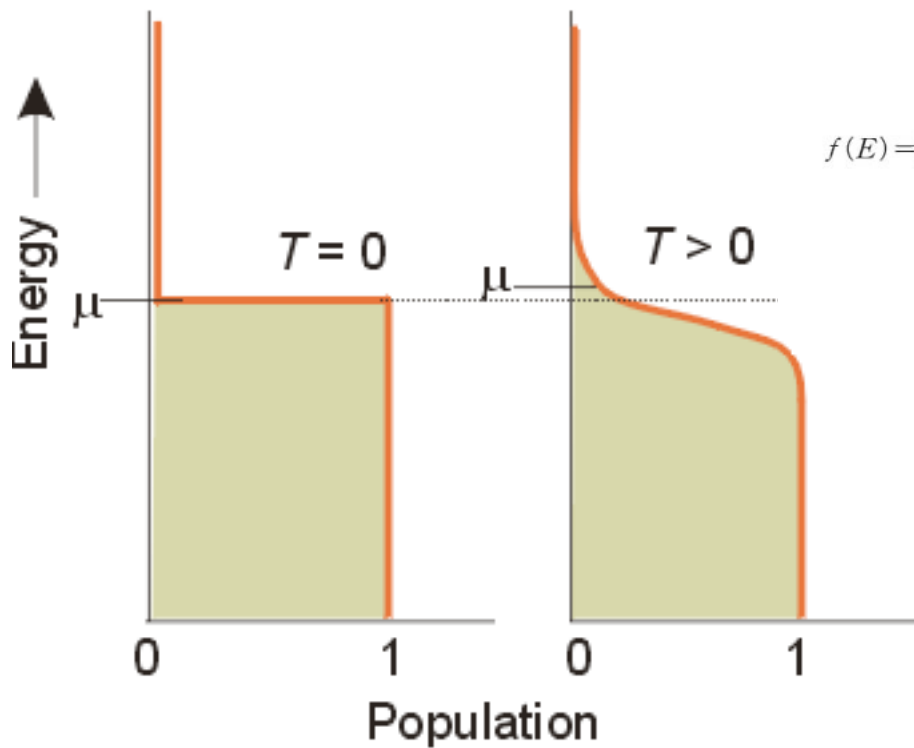


# エネルギー帯（バンド）といえども 分子軌道（結晶軌道）の集まり



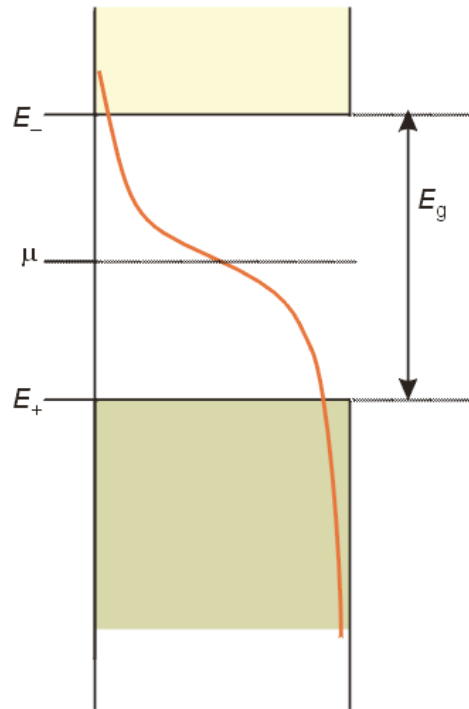


# フェルミ・ディラック分布関数

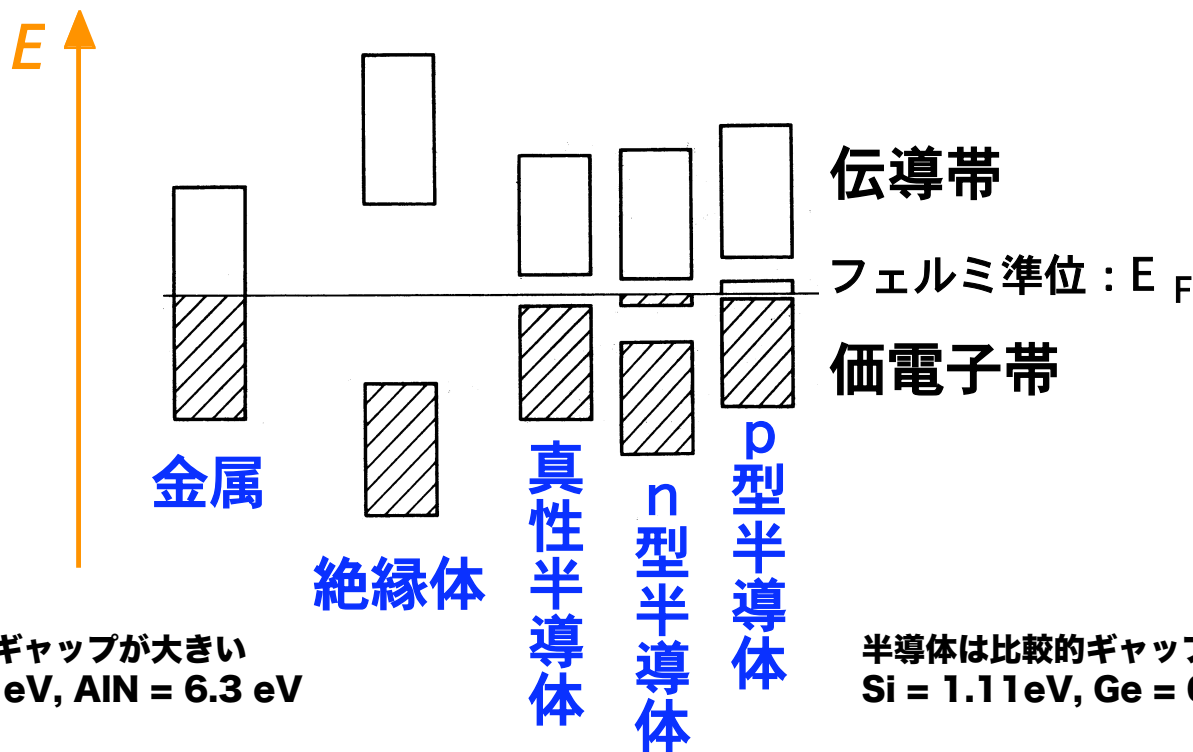


$$f(E) = \left( \exp \frac{E - E_F}{kT} + 1 \right)^{-1}$$

level



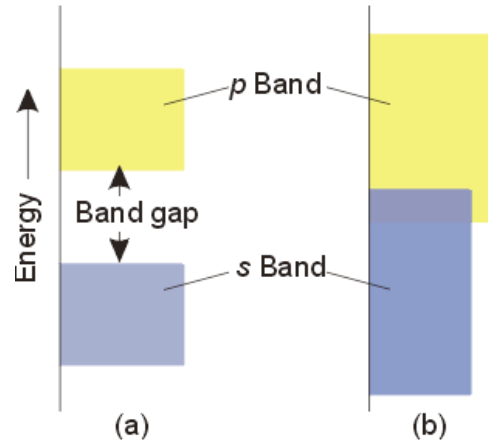
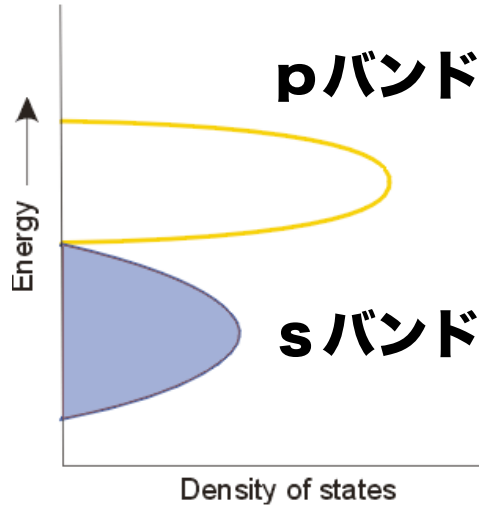
# 金属、絶縁体、真性半導体、n型半導体、p型半導体



絶縁体はギャップが大きい  
 $C = 5.5 \text{ eV}$ ,  $\text{AlN} = 6.3 \text{ eV}$

半導体は比較的ギャップが小さい  
 $\text{Si} = 1.11 \text{ eV}$ ,  $\text{Ge} = 0.67 \text{ eV}$

# アルカリ土類金属が金属である理由



IUPAC Periodic Table of the Elements

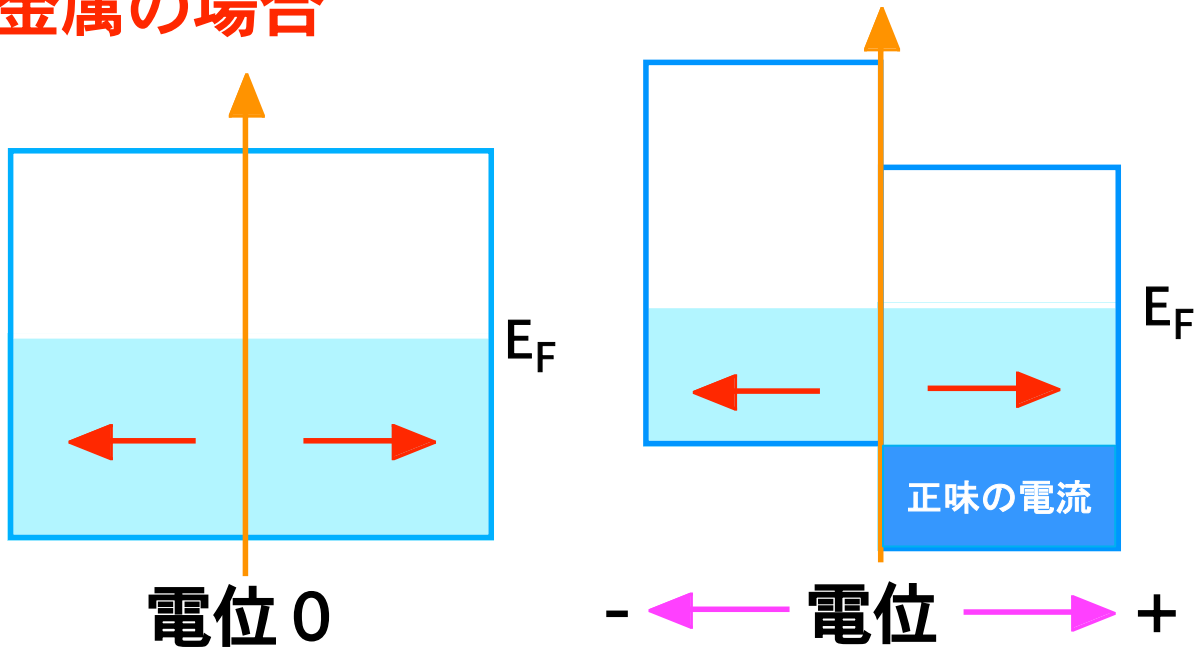
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
H hydrogen [1.00794]																	He helium [4.002602]												
3 Li lithium [6.941]	4 Be beryllium [9.012182]											5 B boron [10.811]	6 C carbon [12.011]	7 N nitrogen [14.00643]	8 O oxygen [15.999]	9 F fluorine [18.9984032]	10 Ne neon [20.1797]												
11 Na sodium [22.98976928]	12 Mg magnesium [24.304]											13 Al aluminum [26.9815386]	14 Si silicon [28.0855836]	15 P phosphorus [30.973762]	16 S sulfur [32.06]	17 Cl chlorine [35.453]	18 Ar argon [39.948]												
19 K potassium [39.0983]	20 Ca calcium [40.078]	21 Sc scandium [44.9559122]	22 Ti titanium [47.88]	23 V vanadium [50.9415]	24 Cr chromium [51.9961]	25 Mn manganese [54.938044]	26 Fe iron [55.845]	27 Co cobalt [58.933195]	28 Ni nickel [58.6934]	29 Cu copper [63.546]	30 Zn zinc [65.38]	31 Ga gallium [69.723]	32 Ge germanium [72.630]	33 As arsenic [74.9216]	34 Se selenium [78.96]	35 Br bromine [79.904]	36 Kr krypton [83.80]												
37 Rb rubidium [85.4678]	38 Sr strontium [87.62]	39 Y yttrium [88.905842]	40 Zr zirconium [91.224]	41 Nb niobium [92.90638]	42 Mo molybdenum [95.94]	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium [101.07]	45 Rh rhodium [102.9055]	46 Pd palladium [106.3676]	47 Ag silver [107.8682]	48 Cd cadmium [112.411]	49 In indium [114.818]	50 Sn tin [118.710]	51 Sb antimony [121.757]	52 Te tellurium [127.6]	53 I iodine [126.905]	54 Xe xenon [131.29]												
55 Cs cesium [132.90545196]	56 Ba barium [137.327]	57 La lanthanum [138.90547]	58 Ce cerium [140.12]	59 Pr praseodymium [140.90766]	60 Nd neodymium [144.242]	61 Pm promethium [144.9126]	62 Sm samarium [150.36]	63 Eu europium [151.964]	64 Gd gadolinium [157.25]	65 Tb terbium [158.92534]	66 Dy dysprosium [162.50015]	67 Ho holmium [164.930329]	68 Er erbium [167.259]	69 Tm thulium [168.93032]	70 Yb ytterbium [173.0547]	71 Lu lutetium [174.967]													
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [263]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [265]	109 Mt meitnerium [266]	110 Ds darmstadtium [267]	111 Uuu ununundium [268]	112 Uub ununbium [269]	113 Uuq ununquium [270]	114 Uuh ununhexium [271]	115 Uuq ununquium [272]	116 Uuh ununhexium [273]	117 Uue ununseptium [274]	118 Uuo ununoctium [275]												
89 La lanthanum [138.90547]	90 Ce cerium [140.12]	91 Pr praseodymium [140.90766]	92 Nd neodymium [144.242]	93 Pm promethium [144.9126]	94 Sm samarium [150.36]	95 Eu europium [151.964]	96 Gd gadolinium [157.25]	97 Tb terbium [158.92534]	98 Dy dysprosium [162.50015]	99 Ho holmium [164.930329]	100 Er erbium [167.259]	101 Tm thulium [168.93032]	102 Yb ytterbium [173.0547]	103 Lu lutetium [174.967]	104 Ac actinium [227]	105 Th thorium [232.0377]	106 Pa protactinium [231.03688]	107 U uranium [238.02891]	108 Np neptunium [237.048173]	109 Pu plutonium [244.06422]	110 Am americium [243.061381]	111 Cm curium [247.070353]	112 Bk berkelium [247.070353]	113 Cf californium [251.083207]	114 Es einsteinium [252.083207]	115 Fm fermium [257.10352]	116 Md mendelevium [258.10352]	117 No nobelium [259.10352]	118 Lr lawrencium [262.10352]

Notes:  
 - IUPAC alternative names or spelling used for the elements aluminum (aluminium) and caesium (cesium) and, in special circumstances, sodium (natrium), potassium (kalium), iron (ferrum), copper (cuprum), silver (argentum), tin (stannum), antimony (stibium), tellurium (telluris), and lead (plumbum).  
 - In (elementary) cell notation, hydrogen (hydrogen), oxygen (oxygen), and mercury (hydrargyrum) are listed separately.  
 - Relative atomic masses (atomic weight) of elements with no IUPAC assigned standard values are listed between square brackets.  
 - Uncertainties in the last figure in parentheses (R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Edition, CRC Press, 1999, pp. C-112-C-113).  
 - Based on atomic number 114 has not yet been named. The IUPAC provisional name is shown.  
 - Claims for the existence of elements with atomic numbers 112, 114, and 116 have not been recognized by IUPAC as of August 2003.

**sバンドとpバンドは通常重なるので  
アルカリ土類金属も金属伝導性を示す**

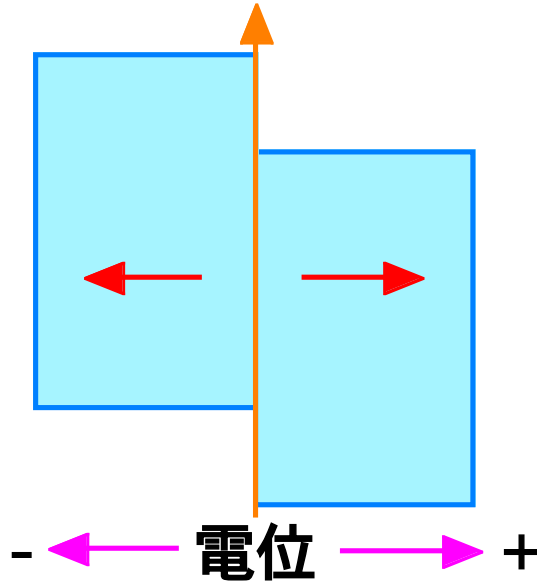
# エネルギー帯（バンド）は電子のタンク

## (1) 金属の場合



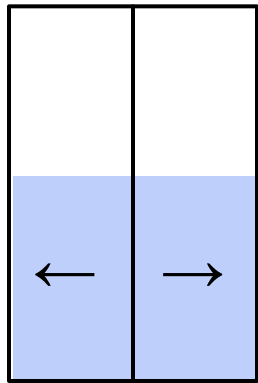
# 絶縁体の場合

## (2) 絶縁体の場合



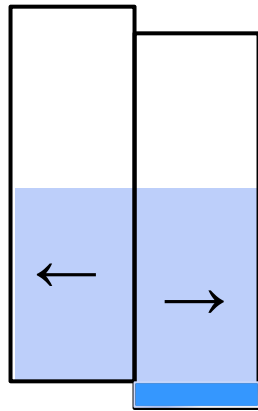
既に電子のタンクは満タンで左のタンクから右のタンクへの電子の流入はおこらず、左右それぞれに動いている電子の量は同じ。従って、マクロな電子の流れ（電流）は発生しない。

# オームの法則： $V=IR$



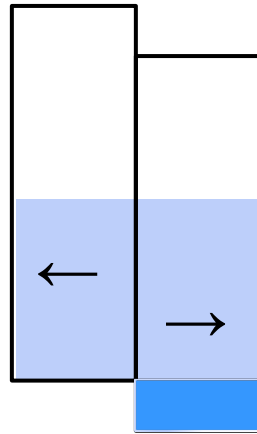
← 電位 →

**0 V**



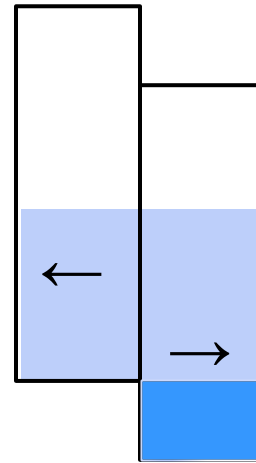
- ← 電位 → +

**1 V**



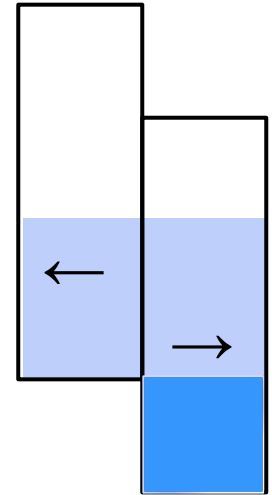
- ← 電位 → +

**2 V**



- ← 電位 → +

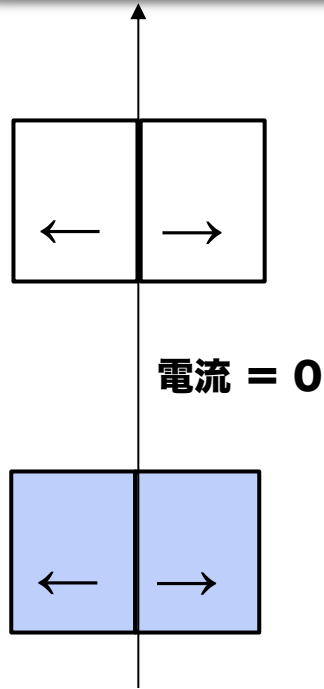
**3 V**



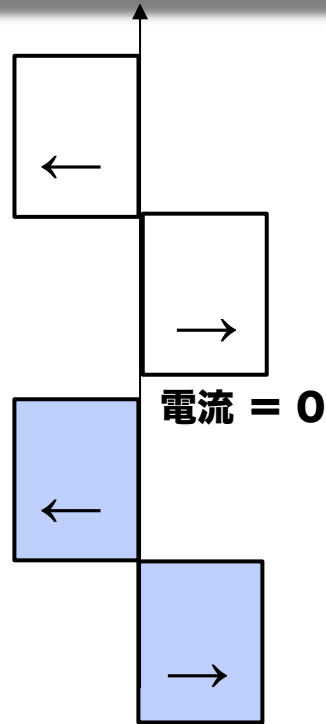
- ← 電位 → +

**4 V**

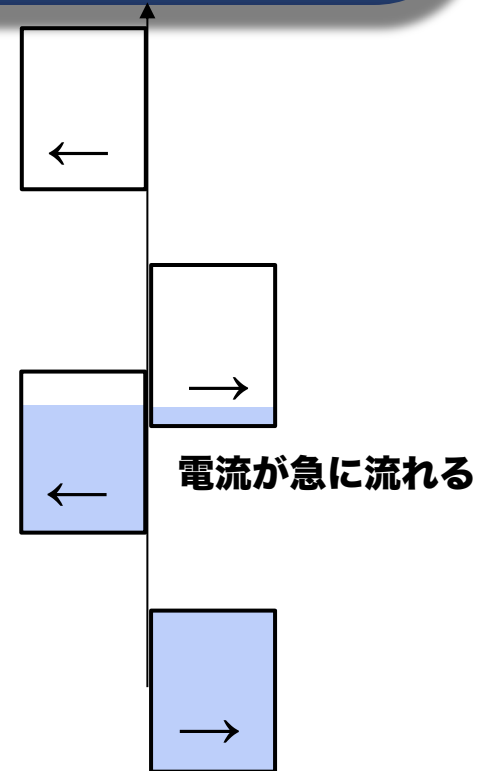
# 絶縁破壊



← 電位0 →

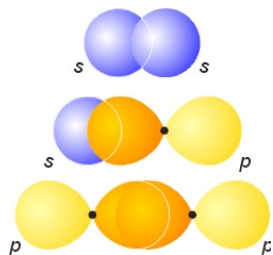


- ← 電位小 → +



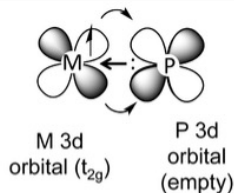
- ← 電位大 → +

# 電気を流す錯体を作るには Orbital Engineering (軌道工学) が重要



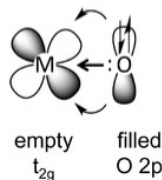
波動関数の  
オーバーラップ

位相が合っているか



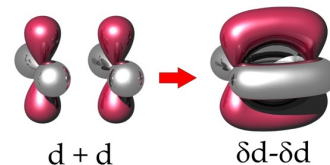
d-d  $\pi$ -bond

軌道エネルギー差は大きくないか？



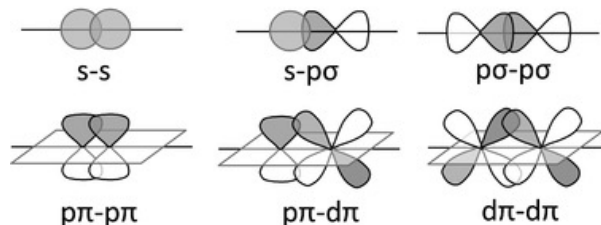
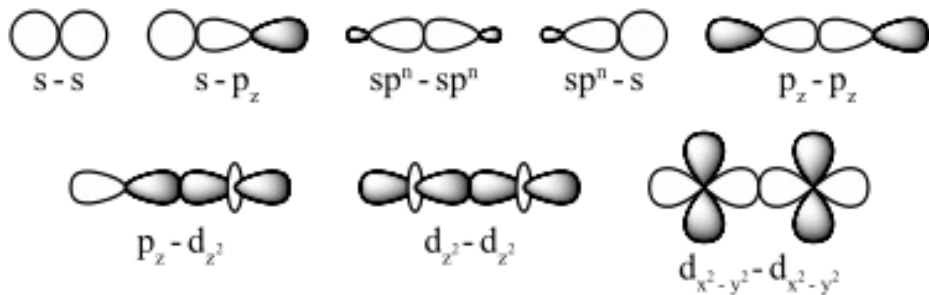
d-p  $\pi$ -bond

Delta Bond Type



波動関数が直交していないか？

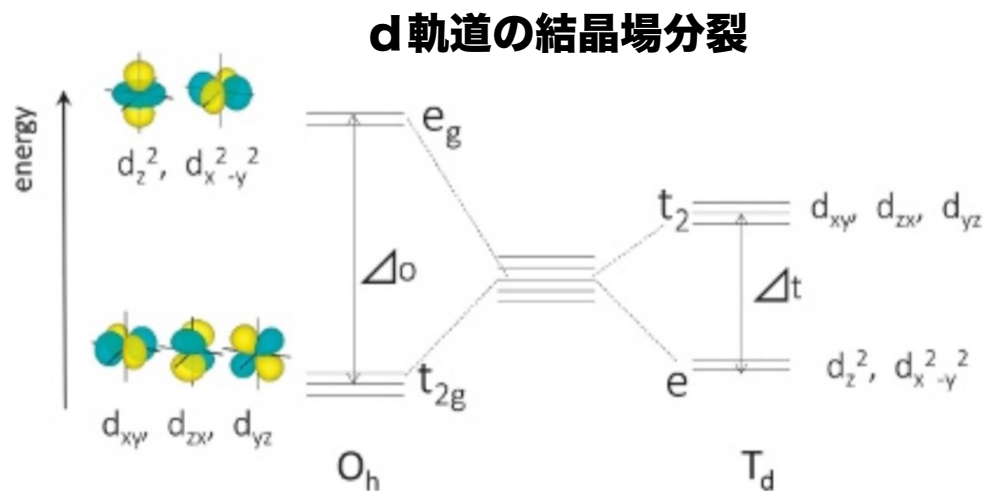
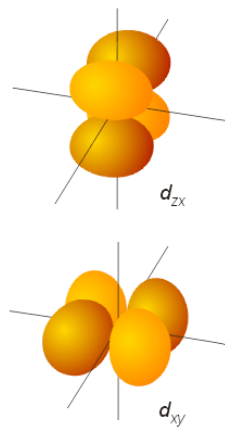
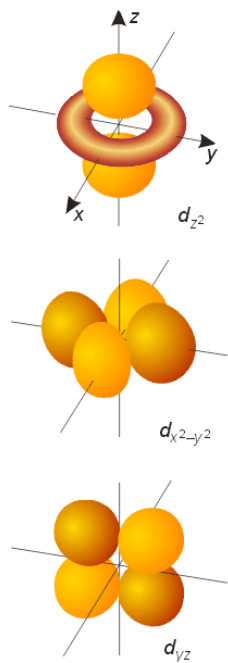
$\sigma$  bonds





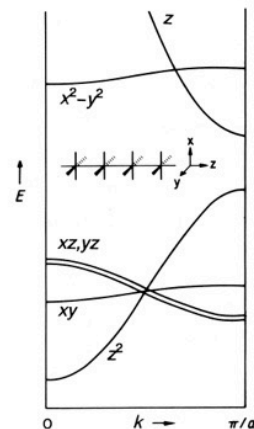
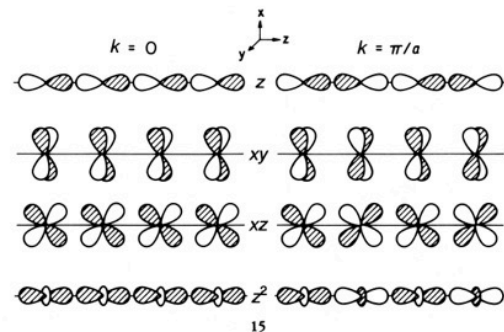
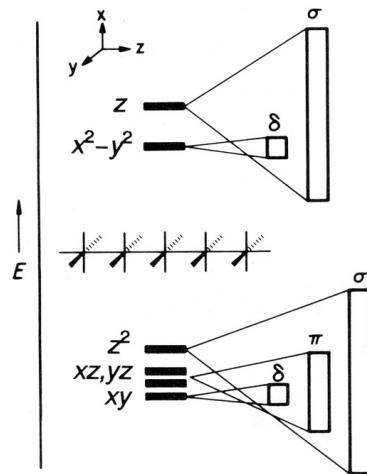
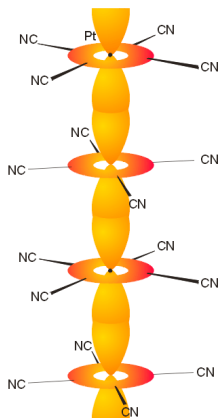
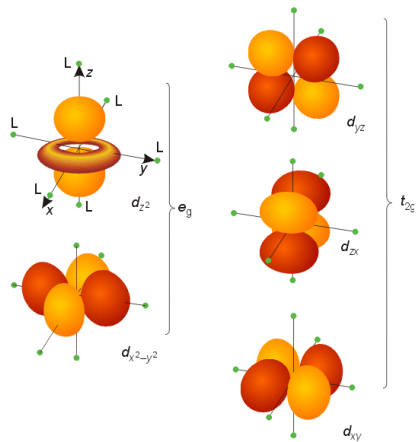
# 電気を流す錯体を作るには Orbital Engineering (軌道工学)が重要

電気を流す錯体の場合はd軌道を無限につなぐことになる。

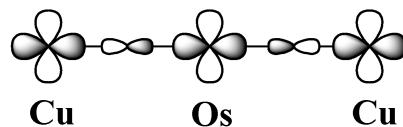
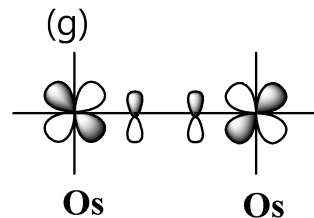
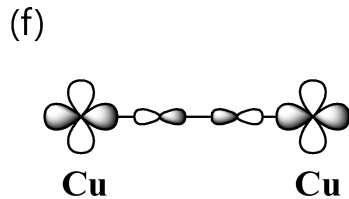
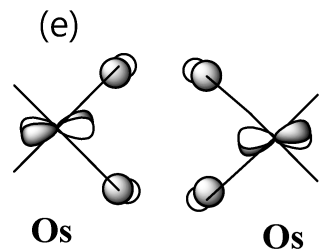
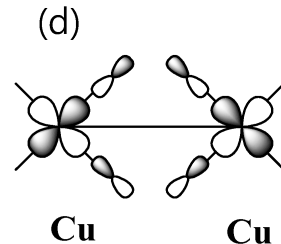
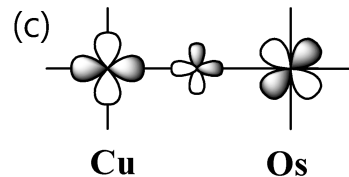
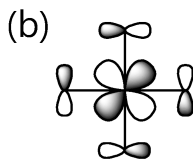
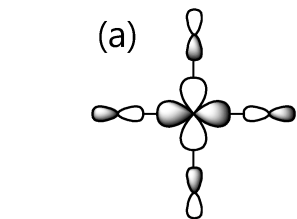
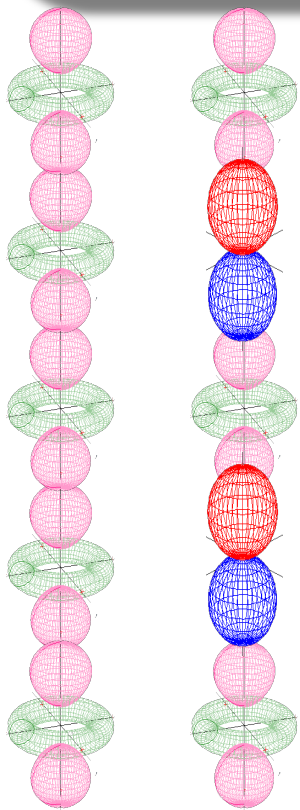


# 電気を流す錯体を作るには Orbital Engineering (軌道工学) が重要

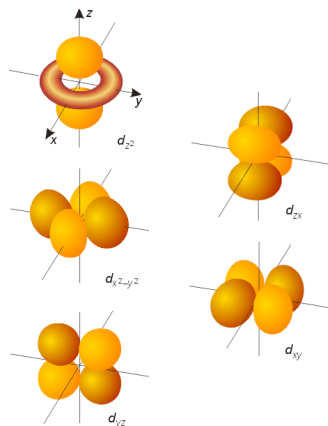
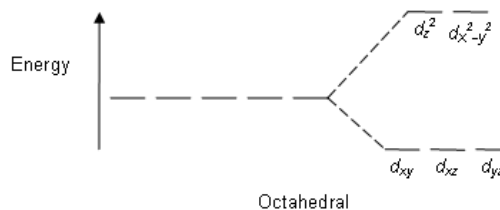
- 鉄則① 軸方向にのびている $e_g$ 軌道は $\sigma$ 型でつなぐしかない。大きな重なり積分が期待出来る。伝導性に有利。
- 鉄則② 軸から斜め45度方向に延びている $t_{2g}$ 軌道は $\pi$ 型でつなぐしかない。重なり積分は大きくは無い。
- 鉄則③  $\delta$ 型結合は重なり積分がとても小さいので伝導性はほぼ期待出来ない



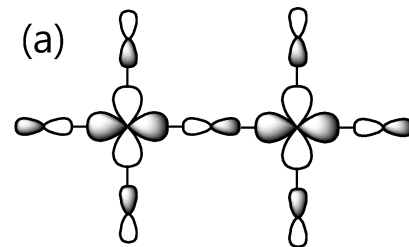
# 電気を流す錯体を作るには Orbital Engineering (軌道工学) が重要



# 電気を流す錯体を作るには Orbital Engineering (軌道工学) が重要

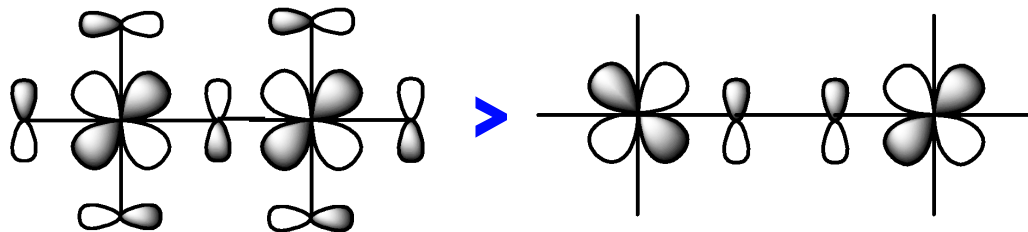


- σ型で繋ぐ (基本、単原子イオン)**
- 酸化物イオンでd軌道をつなぐのが最も大きな超交換相互作用をもたらす (銅ペロブスカイト)
  - 次に相互作用が大きいのはハロゲン化物イオン ( $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ )

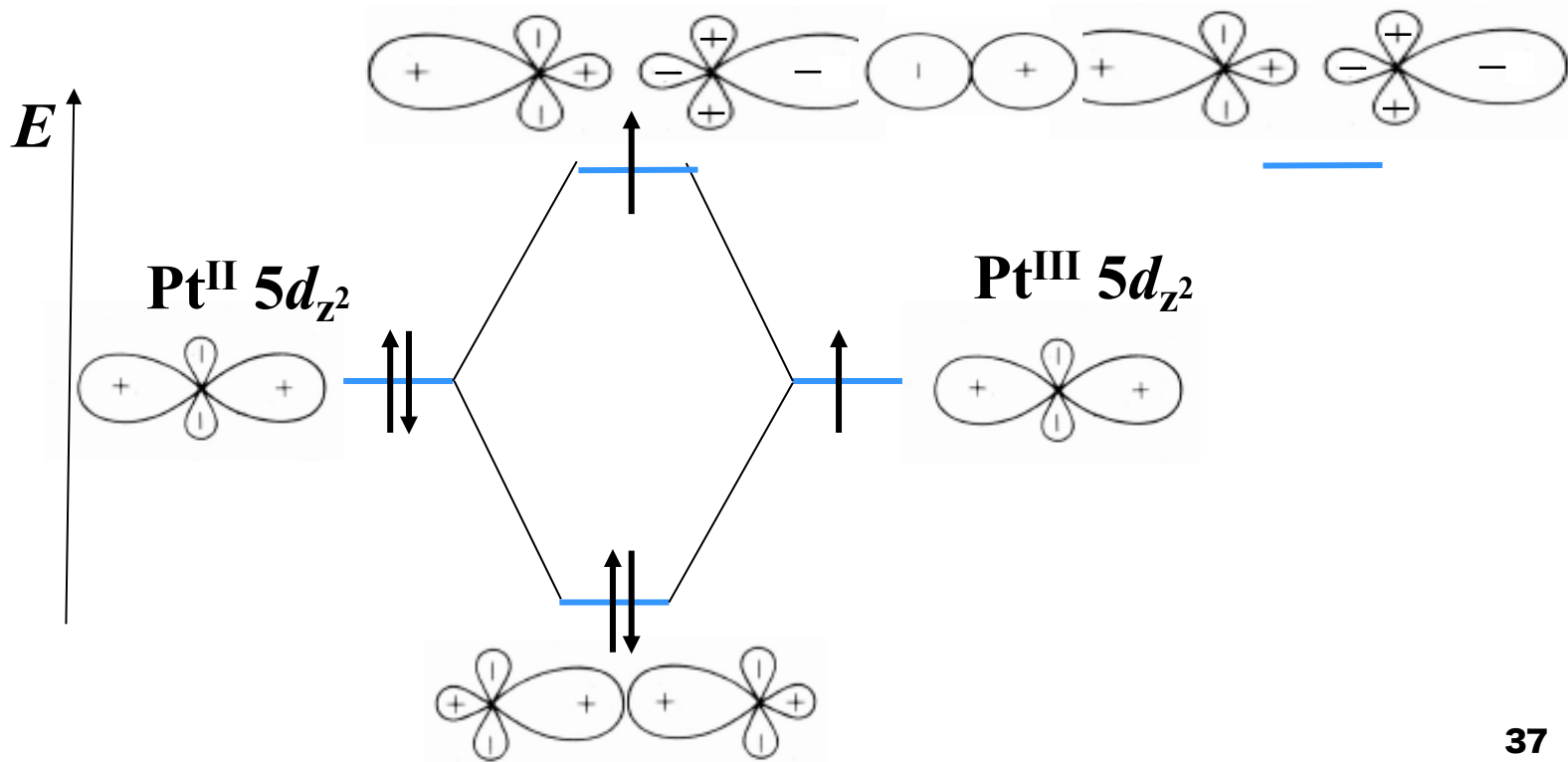


**π型で繋ぐ (基本、小さなπ系が大きな超交換相互作用を稼ぐ)**

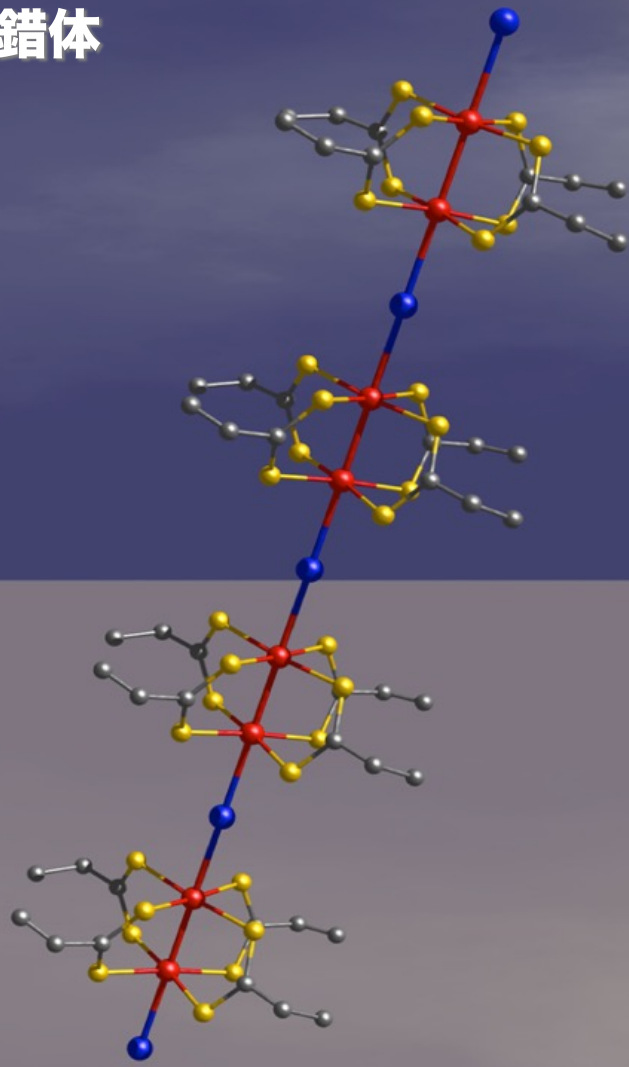
- $O^{2-}$ か $CN^-$ がベスト (ex. プルシアンブルー型)
- ビピリジンなどのベンゼン骨格などで繋ぐとほぼ絶望的 (超交換相互作用は繋ぐ原子数のべき乗で小さくなる)



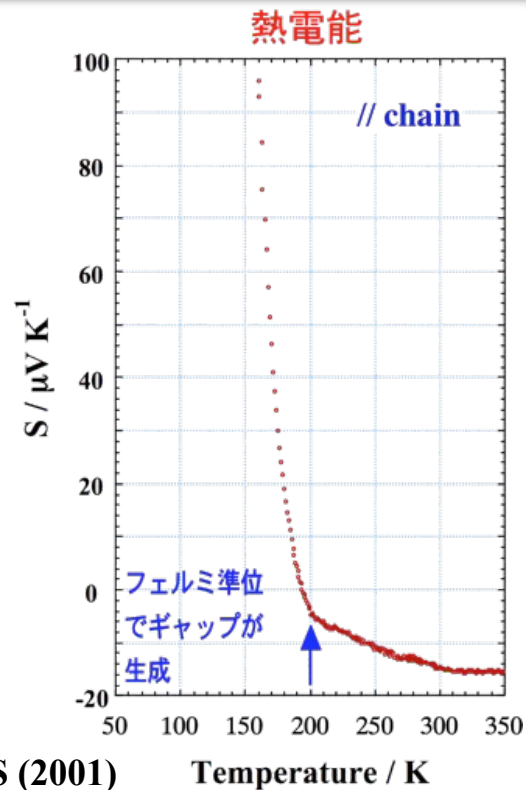
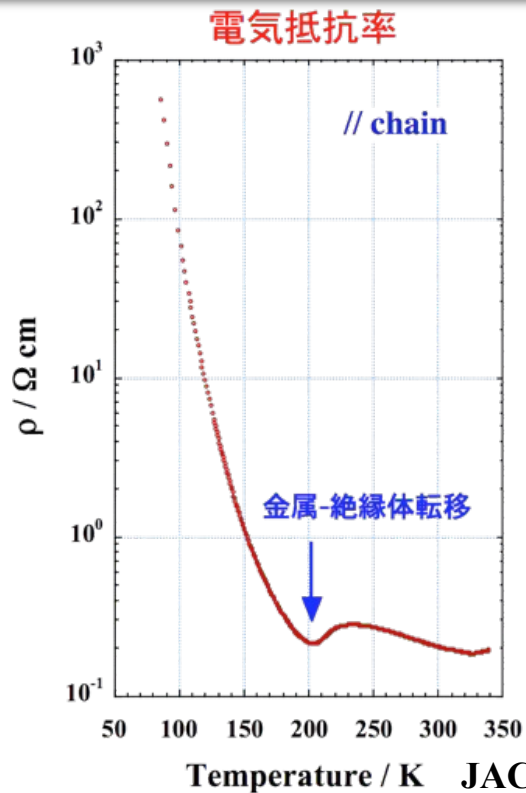
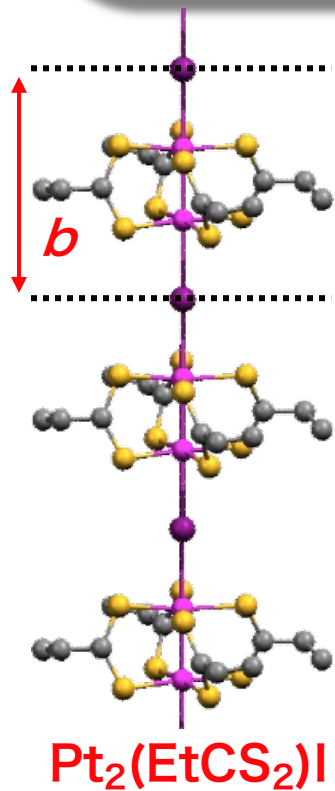
# 電気を流す錯体を作るには $d_0$ 型2核錯体を利用する (Pt<sup>II</sup>-Pt<sup>III</sup>)



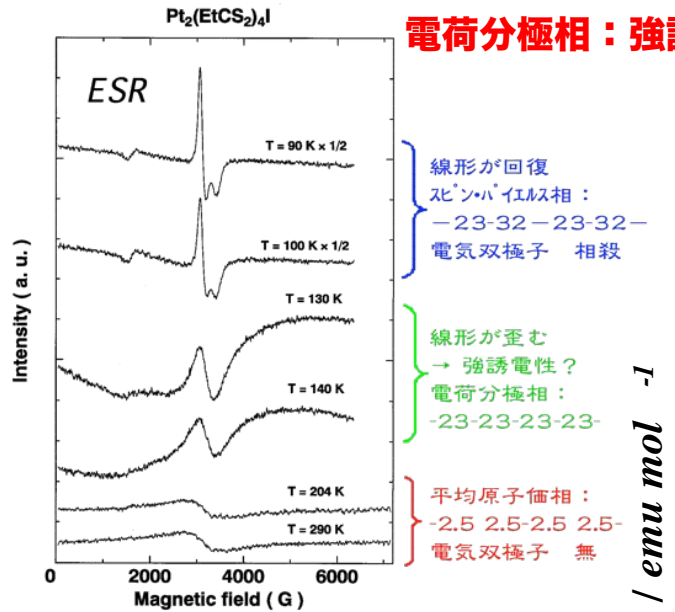
電導性一次元遷移金属錯体  
 $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2)_4\text{I}$



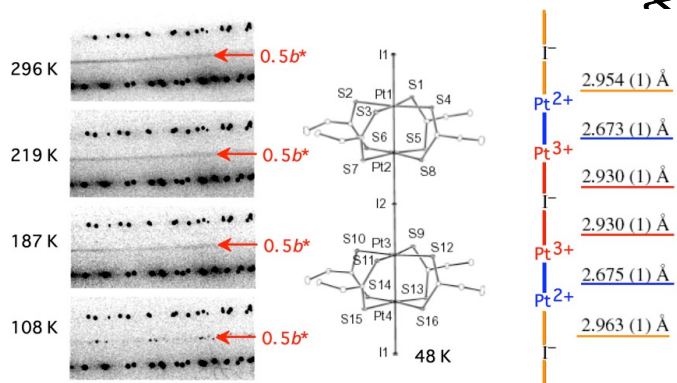
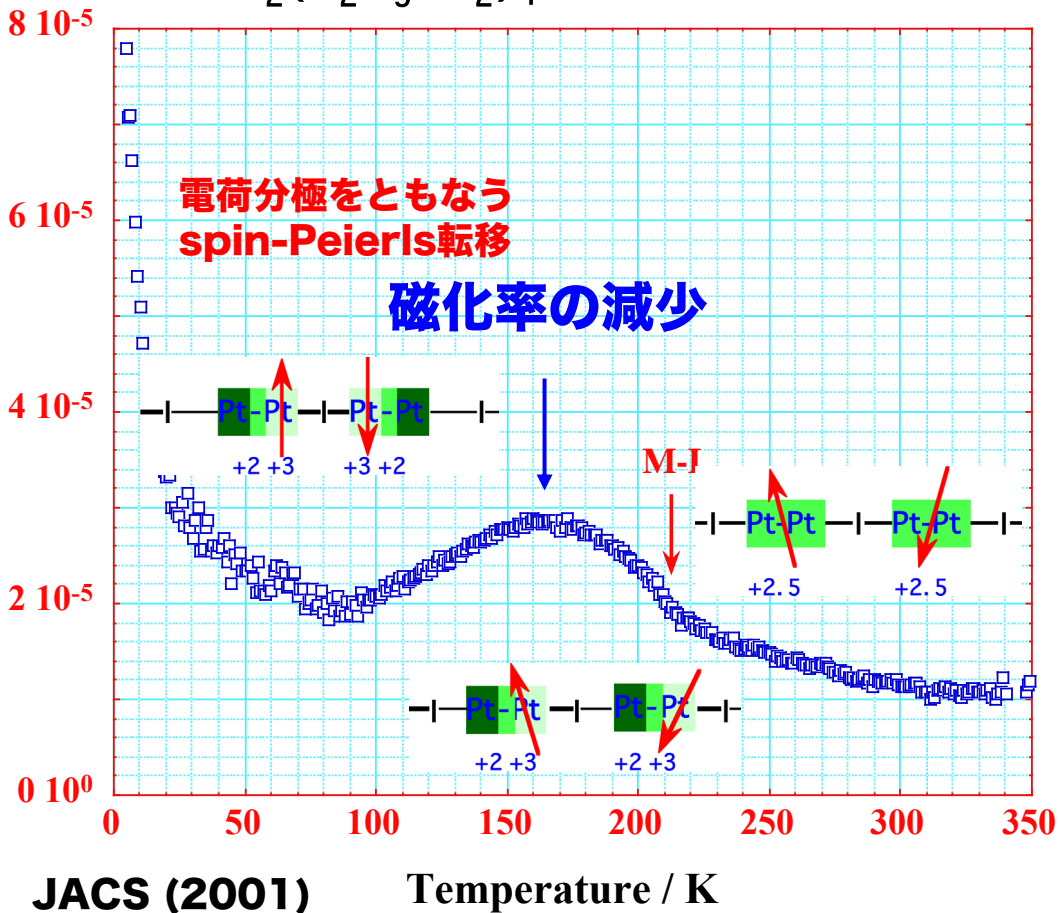
# ハロゲン架橋金属錯体における金属相の発見



**電荷分極相：強誘電性を強く示唆**



**$\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2)_4\text{I}$  のスピン帯磁率**

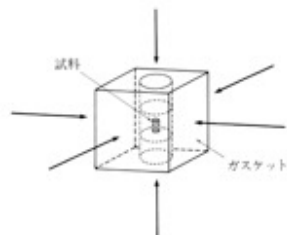
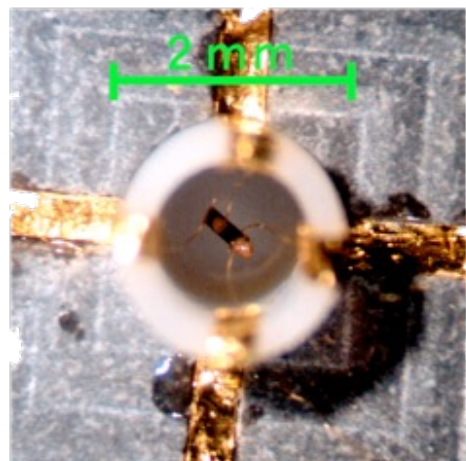


JACS (2001)

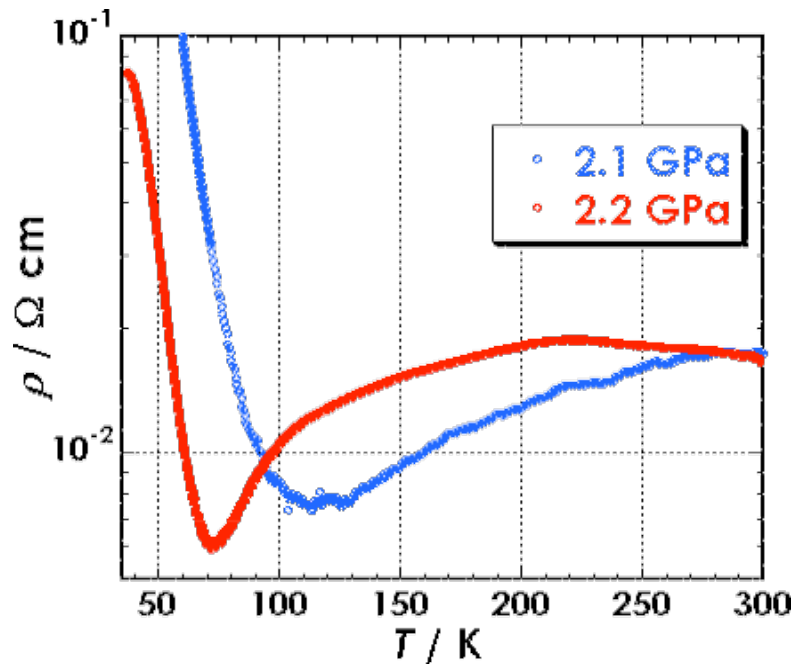
Temperature / K



# キュービク・アンビル型低温高圧発生装置（東大物性研）



一次元純粋d電子金属錯体で最も低温まで安定な金属



$T_{M-I} = 70 \text{ K}$

JACS (2006)

# 電気を流す錯体を作るには

## 一般論

### 金属伝導性錯体を創るには

#### 1. 集積系であること

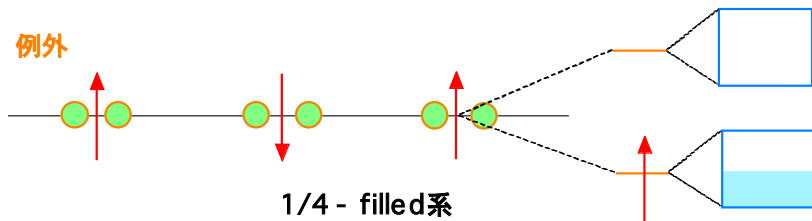
- ・ ディスクリート系では無理
- ・ 架橋配位子を用いる（共有結合ネットワーク）
  - 架橋イオン（ハロゲンイオン、酸素イオン、 $\pi$ 共役系）
- ・ 短い分子間距離（ファンデルワールスネットワーク）
  - M-M距離  $< 3.0 \text{ \AA}$ 、 $\pi$ - $\pi$ 距離  $< 3.4 \text{ \AA}$

#### 2. 不対電子（ラジカル）を有する

- ・ 閉殻構造でない、部分酸化状態、混合原子価状態

#### 3. ユニフォームな構造を有する

- ・ 超周期がない、二量体化していない、構造歪みがない。



### 金属伝導性錯体を創るには

#### 4. 次元性をあげる

- ・ パイエルス転移を抑制する

#### 5. オンサイトクーロン反発 $U$ を減少させる

- ・ 電子雲拡大、大きい $\pi$ 共役系、金属間結合

#### 6. フロントティア軌道工学

- ・ 結晶工学では駄目、軌道の対称性、直交性の考慮
- ・ 電荷移動型軌道工学（セルフ・ドーピング）
- ・ 架橋型軌道工学（ $\sigma$ 型架橋、 $\pi$ 型架橋）
- ・ ダイレクト型軌道工学（外部ドーピング）

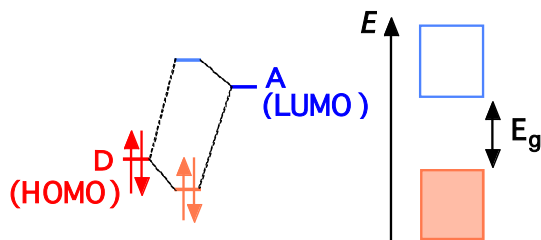
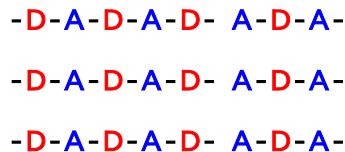
#### 7. 努力（物質観）と運（動物的臭覚）

# 電気を流す錯体を作るには 一般論

電荷移動型軌道工学  
(セルフ・ドーピング)

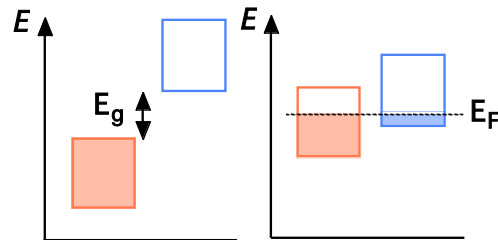
D : ドナー、A : アクセプター

(1) 交互積層型



但し、強制ドーピングで金属化

(2) 分離積層型 (セルフドーピング)



中性状態

電荷移動状態