

目 次

はじめに	田中 昭二... i
------------	------------

I 総 論

1 合 成

1A 無機物質の合成	中平光興, 林 宏哉... 1
------------------	-----------------

1 遷移金属カルコゲン化合物	1	タンタル	8
a) 真空封入法	2	4 層構造酸化物	9
b) 単結晶育成と相平衡	3	A=Na, K, M=Cr, Mn, Co, $x \leq 1$	
2 IV A族	5	のものについて	10
チタン	5	5 層構造ハロゲン化合物	11
3 V A族	6	6 1次元カルコゲン化合物	11
バナジウム	6	7 1次元無機高分子 (SN) _x	12
ニオブ	6	文 献	12

1B 有機物質の合成	松永 義夫... 15
------------------	-------------

1 陽イオンラジカル塩	15	4 共役二重結合系から成る高分子イオン	
2 陰イオンラジカル塩	19	の塩	24
3 イオン性顕著な分子化合物	22	文 献	25

2 低次元物質の構造——2次元物質を中心として	井口 洋夫... 27
-------------------------------	-------------

1 2次元物質の分類	27	1.5 III-VI 化合物	31
1.1 単 体	28	1.6 IV-VI 化合物	31
1.2 ハロゲン化金属	29	2 層状物質の生成	31
1.3 水酸化金属	29	3 有機物からの層状構造へのアプローチ	33
1.4 遷移金属ダイカルコゲナイド	29	文 献	35

3 低次元物質の物性

3A 低次元電子系概説——とくに化学者のために	北澤 宏... 36
-------------------------------	------------

1 1次元金属の許容電子準位	36	5 1次元金属の低温での絶縁体—パイエ	
2 バンドギャップと格子の周期性	38	ルス転移	40
3 金属と絶縁体の区別	38	6 電荷密度波とパイエスル転移	40
4 TTF-TCNQ はなぜ金属か	39	7 層状構造化合物の電荷密度波	41

8	コーン異常	42	11	低次元性と超伝導	45
9	格子周期と電荷密度波の波長	43	文	献	45
10	電荷密度と超伝導	43			
3B	1 次元電子系の基本的性質	46		上村 洗	46
1	パイエルス転移	46	6	鎖間相互作用とコーン異常	54
2	電子密度の波	48	7	フェルミ面のネスティング	55
3	巨大コーン異常	49	8	ゆらぎについて	56
4	電荷密度波	52	文	献	57
5	パイエルス変形状態における電気伝導	53			

II 各 論

<1 次元物質>

4	TTF・TCNQ 錯体および関連物質	59		斉藤軍治, 山地邦彦	59
1	有機電導体を得るには	59		72/BTP・TCNQ 系 (6 個程度)	72/フ
2	構成分子	60		ェノチアジン, ジアミン錯体およびTCNQ	
2.1	電子受容体	61		系以外の受容体から成る錯体	72
	受容体 (9), (10), (11) その他	61/受	5.2	陰イオンラジカル塩 (17 個程度)	72
	容体 (1), (2), (3) 63/受容体 (4) そ		5.3	3 元系 (13 個程度)	72
	の他 64/受容体 (6), (7), (8) 64		5.4	陽イオンラジカル塩 (51 個程度)	73
2.2	電子供与体	65	6	Organic metal から有機超伝導体へ	73
3	有機電導体の作成法	65	6.1	次元性	73
3.1	直接法	66	6.2	Disorder	74
3.2	複分解 ($D^+X^- + M^+A^- \rightarrow (Dr^+)_m$	66	7	TTF・TCNQ の性質	75
	($Ar^-)_n$) およびその類似法	66	7.1	金属的伝導性の起源	76
3.3	Hydride transfer 反応を利用して	66	7.2	金属絶縁体転移	77
3.4	遷移金属錯体を利用して	66	7.3	電気伝導度	78
3.5	3 元錯体の作成	66	7.4	電荷移動度をめぐって	79
3.6	電気化学的酸化還元法 (電解法)	67	8	TTF・TCNQ 関連物質の展開	80
4	有機電導体単結晶の育成法	67	9	(TMTSF) ₂ X 塩と類縁物質	81
4.1	Electrocrystallization	68	9.1	有機超伝導体の発見	81
4.2	昇華法	69	9.2	結晶構造と電子帯	82
5	TTF・TCNQ および他の organic	71	9.3	SDW 転移	82
	metal	71	9.4	陰イオンの配向の秩序	83
5.1	イオンの CT 型	71	9.5	相図の理論	84
	TTF・TCNQ (TNAP も含む) 系 (50 個		9.6	超伝導体としての性質	85
	程度) 71/TTF・TCNQ 系 (15 個程度)		文	献	86

5 有機金属錯体

5A 1次元高伝導性金属錯体 木田 茂夫...91

- 1 金属原子間に強い直接相互作用のみ
られる錯体 93
- 1.1 テトラシアノ白金酸塩 93
- 1.2 ジオクサラト白金酸塩 93
- 1.3 マグナス塩 94
- 1.4 ハロゲノカルボニルイリジウム錯体 94

- 2 平面状大型有機配位子錯体 95
- 2.1 ビス(ジオキシマト)錯体 95
- 2.2 フタロシアン錯体 97
- 2.3 その他のマクロ環錯体 99
- 文献 101

5B 1次元高伝導性白金錯体 長沢 博... 103

- 1 結晶構造と電子状態 103
- 2 電気的性質 105
- 3 コーン異常と電荷密度波 107

- 4 金属-非金属遷移 109
- 5 混合原子価モデル 110
- 文献 112

6 1次元ポリマー

6A (SN)_x の製法と物性 中田 一郎...113

- 1 製法 113
- 2 物性 115

- 3 文献 119

6B 1次元導電性有機ポリマー 白川 英樹... 120

- 1 導電性有機ポリマーと π 共役 120
- 2 ケミカルドーピング 121
- 3 ポリアセチレン 122
- 3.1 合成 122
- 3.2 構造 123
- 3.3 電磁氣的性質 123
- 4 置換アセチレンポリマー 125
- 5 ポリジアセチレン 126

- 6 ポリ(パラフェニレン)とその他の
芳香族共役ポリマー 127
- 7 ポリピロールとその他の複素環共役
ポリマー 128
- 8 ポリ(パラフェニレンスルフィド) 129
- 9 その他の共役系ポリマー 129
- 文献 130

〈2次元物質〉

7 遷移金属ダイカルコゲナイドの(MX₂)物質 田中昭二, 内藤方夫... 134

- 1 電荷密度波(CDW) 134
- 1.1 CDWと次元性 134
- 1.2 Incommensurate CDWと
commensurate CDW 135
- 1.3 集団励起モード(振幅モード, 位相モ
ード) 136
- 1.4 転移温度以上の振舞い 136

- 2 結晶構造とバンド構造 137
- 2.1 結晶構造 137
- 2.2 結晶成長 138
- 2.3 バンド構造 138
- Tight binding アプローチ 138/フェル
ミ面 139
- 3 1T-TaS₂ および 1T-TaS₂ の物性 140

3.1 CDW と超格子構造	140	4.2 諸物性	146
CDW 転移 140/ネスティングベクトルと超格子構造	141	電子輸送現象 (1)一概観 146/電子輸送現象 (2)—CDW の乱れによる電子散乱 147/帯磁率と NMR 148/ラマン散乱と集団励起モード 149	
3.2 諸物性	142	4.3 2H ポリタイプの CDW のまとめ	149
電子輸送現象 (1)一概観 142/電子輸送現象 (2)—1T-TaSe ₂ の電子局在	143/帯磁率 144	5 1T-VSe ₂ , 1T-TiSe ₂ の CDW	150
3.3 1T-TaS ₂ と 1T-TaSe ₂ の CDW のまとめ	145	5.1 1T-VSe ₂ の CDW	150
4 2H-NaSe ₂ , 2H-NbSe ₂ , 2H-TaS ₂ , 2H-TaSe ₂ の物性	145	5.2 1T-TiSe ₂ の CDW	150
4.1 CDW と超格子構造	145	6 MX ₂ の超伝導	151
CDW 転移 145/Nesting vector と超格子構造 146		6.1 転移温度	151
8 遷移金属トリカルコゲナイド (MX ₃) および MX ₅		6.2 超伝導の異方性と次元	152
1 MX ₃	156	6.3 超伝導と CDW	153
1.1 NbSe ₃ の電荷密度波	157	文献	153
1.2 TaS ₃ の電荷密度波	158	1.4 NbSe ₃ と TaSe ₃ の超伝導	162
1.3 電荷密度波の運動	159	2 ZrTe ₅ , HfTe ₅	164
9 黒鉛および黒鉛層間化合物——合成、構造および		文献	166
化学的特性	高橋 洋	168	
1 黒鉛の材料化学的特徴と GIC 生成	168	液相接触反応法 (混合法) 178/固相加圧法 178/溶媒法 178	
2 GIC の構造	170	3.3 アクセプター型 GIC の合成	179
2.1 概説	170	ハロゲンおよび低沸点ハロゲン化合物 GIC の気-固相反応による合成 179/金属ハロゲン化合物 GIC の two-bulb 法による合成 179/その他の方法 179	
2.2 ドナー型 GIC の構造	170	4 GIC の化学的特性および応用	179
アルカリ金属 (M)-GIC 170/アルカリ金属を含む 3 元系 GIC 172		4.1 概説	179
2.3 アクセプター型 GIC の構造	172	4.2 GIC の層間位置での 2 次元的反応	180
概説 172/ハロゲン-GIC の構造 173/金属ハロゲン化合物-GIC の構造 173/その他のアクセプター型 GIC 176		4.3 アルカリ金属-GIC の水素などの吸収	180
2.4 非伝導型黒鉛化合物	176	4.4 アルカリ金属-GIC と有機分子との反応	181
3 GIC の合成	177	文献	182
3.1 概説	177		
3.2 ドナー型 GIC の合成	177		
気相定圧反応法 (two-bulb 法) 177/			

10 黒鉛層間化合物——電子の物性	田沼 静	185
1 黒鉛の電子構造と伝導特性		185
1.1 電子構造		185
1.2 輸送現象		187
2 黒鉛層間化合物の輸送現象		188
2.1 熱伝導		188
2.2 電気伝導		189
2.3 磁気抵抗		191
3 光学的性質		191
3.1 光反射		191
3.2 ラマンスペクトル		192
4 磁性		193
4.1 スピン磁性		193
4.2 軌道常磁性		194
5 超伝導性		195
6 電子構造		196
6.1 3次元リジッドバンドの折り畳み		196
6.2 2次元金属シート		198
6.3 電荷の層間分布と長距離力		199
文献		200
11 III-VI族化合物——層状構造の化学結合	黒田規敬, 仁科雄一郎	202
1 III-VI族化合物ではなぜ層状構造が安定か		202
2 化学結合のイオン性		205
2.1 Pauling, Coulson, Suchet のイオン性		205
2.2 Phillips の分光学的イオン性		206
3 格子力学的性質とイオン性		208
4 物理的立場からみた III-VI 族層状化合物の化学結合		209
文献		211
12 黒 リ ン	丸山 有成	212
1 黒リン単結晶の作製法		213
1.1 高压融解法		213
1.2 ビスマス溶解法		214
2 物性と電子構造		214
2.1 バンド構造などの計算		214
2.2 電気伝導度の測定		215
2.3 磁気抵抗効果など		216
2.4 光学スペクトル		217
2.5 高压下の物性		219
3 層間化合物の合成と物性		219
3.1 黒リン-セシウム		219
3.2 黒リン-リチウム		220
3.3 その他の場合		220
文献		220
13 Ag₂F	城谷一民, 井口洋夫	222
1 混合原子価		223
2 Ag ₂ F 単結晶の育成		224
3 Ag ₂ F の物理的性質		224
文献		227
<付 表> 伝導性低次元物質一覧		228
あとがき	井口 洋夫	244