

6 章解答

(1) 左 $E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[QH_2]}$

右 $E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(Hg^{+})}{[Hg]}$

(2) 準備中

(3) 二量体の第一吸収エネルギーに相当する遷移は φ_1 から $\varphi_4 \sim \varphi_6$ への遷移であるから、そのエネルギー ΔE は

$$\begin{aligned} \Delta E &= E - E_- \\ &= 2t \left[\left\{ 1 + \left(\frac{U}{4t} \right)^2 \right\}^{1/2} - \frac{U}{4t} \right] \end{aligned}$$

となる。 $U \rightarrow 0$ のとき $\Delta E = 2t$ となる。 $U/4t \geq 1$ ときは $E_- = 0$ となるために基底状態は四重項状態となり、第一吸収エネルギーに相当する遷移はこの四重項状態から φ_2 への遷移となるため、そのエネルギーは U となる。

(4) 準備中

(5) HMTTF・TCNQ や HMTSF・TCNQ は、 $I_p - E_A$ が M に近いために部分電荷移動状態を与え、金属となる。ところが、これらの F₄TCNQ 錯体では E_A の増大により $I_p - E_A$ が M から離れるため、完全電荷移動状態 ($\delta = 1$) の絶縁体となる。

(6) Se 原子は S 原子に比べて原子サイズが大きい。このため、TSF 分子のオンサイトクーロン反発 U は TTF 分子のそれに比べて小さい。また、TSF カラム内での TSF 分子同士の重なりは、TTF カラム内での TTF 分子同士の重なりより大きいことから、トランスファー積分 t は TSF 錯体のほうが大きい。これらの理由から、TSF 錯体の伝導度は TTF 錯体に比べて優れている。また、TSF 錯体における TSF カラム間の TSF 同士の重なりは、TTF 錯体における TTF カラム間の TTF 同士の重なりよりも大きい。このため、TSF 錯体は TTF 錯体に比べて次元性が大きく、低温までパイエルズ転移が抑制されている。

(7) ・中性-イオン性相転移系 (例 TTF・*p*-クロラニル)

ドナーとアクセプターが交互に積層した錯体の電荷移動吸収体のエネルギーを縦軸

に、ドナーとアクセプターの酸化還元電位差を横軸にプロットすると、V字型の理論線にそれらのプロットが乗る。このときV字の谷近傍は中性-イオン性転移近傍に位置している。したがって谷近傍に位置する錯体は、わずかな外的刺激により中性-イオン性転移を示すことが期待される。

・モット絶縁体-金属転移系（例 K・TCNQ）

$U_{\text{eff}} \gg 4t$ のときモット絶縁体となる。したがって、トランスファー積分 t を大きくして、モット絶縁体と金属の近傍まで近づける。具体的には、対成分のサイズを変えることにより t の制御を行う。あるいは U_{eff} の軽減を図る。しかしながら、結晶中で実際に働く U_{eff} を制御することは非常に難しいので、より制御しやすい U_2 を軽減する。TCNQ 系アクセプターの場合はシアノ基同士を引き離す。これらの手法を組み合わせることにより、モット絶縁体-金属転移を示す物質を得ることが期待される。

・電荷秩序絶縁体-金属転移系〔例 (EDO-TTF)₂PF₆〕

パイエルス転移の転移温度 T_p は

$$k_B T_p = 1.13 \varepsilon_B \exp(-\pi \hbar^2 \omega_0 v_F / 2g^2 a)$$

ε_B ：電子分布が摂動を受けるエネルギー領域, ω_0 ：電子-格子相互作用がないときの基準モードの振動数, v_F ：フェルミ速度, g ：電子-格子結合定数, a ：格子間隔のように表される。したがって、同位体置換などを行うことによって ω_0 を下げれば、転移温度を上昇させることができる。