

水素-電子結合系における物性に関する研究

1991 年 11 月

総合研究大学院大学 数物科学研究科 機能分子科学専攻

892501 岡庭 香

目次

第1章	序論	
1-1	水素結合の歴史	1
1-2	固体中における水素結合	4
1-3	本論文の構成	8
	文献	9
第2章	1次元物質の一般的性質	
2-1	電子状態と光学的特性 [中性分子性結晶] [CT錯体] [共役系高分子]	11
2-2	CDWとSDW	19
2-3	磁性	21
2-4	二量体化	23
2-5	ソリトン, ポーラロン	26
	文献	31

目次

第3章	ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能	
3-1	序	33
3-2	ハロゲン架橋金属錯体における水素結合	42
3-3	実験	45
3-4	実験結果	
3-4-1	常圧下での光学的性質	47
3-4-2	圧力効果	52
3-5	考察	
3-5-1	赤外 NH 伸縮振動と混合原子価状態	58
3-5-2	圧力下での赤外 NH 伸縮振動と混合原子価状態	61
	文献	63
第4章	カラム間に水素結合をもつ分離積層型電荷移動錯体, DAP-TCNQ の物性	
4-1	序	65
4-2	DAP-TCNQ における水素結合	68
4-3	実験	72
	[1,6-diaminopyrene (DAP) の合成]	
	[単結晶作成]	
	[物性測定]	

目次

4-4	実験結果	73
4-5	考察	
4-5-1	TCNQ カラムの二量体化	83
4-5-2	電荷移動量 ρ	86
4-5-3	ミッドギャップ状態	88
4-5-4	電気伝導性	91
4-5-5	水素結合の役割	92
	文献	95
第5章	水素結合系 DTPP 結晶における分子内, 分子間電荷移動相互作用	
5-1	序	98
5-2	DTPP における水素結合	106
5-3	実験	110
	[試料作成]	
	[光学測定]	
	[光伝導]	
5-4	実験結果	112
5-5	考察	
5-5-1	Frenkel 励起子	119
5-5-2	電荷移動相互作用	121
5-5-3	発光, 緩和プロセス	122

目次

5-5-4	キャリアーの動的挙動および 電子（正孔）-水素相互作用 125 [積層（b）軸方向の光伝導電場依存性] [水素結合（c 軸）方向の光伝導電場依存性]
	文献 131
第6章	まとめ 133
	謝辞 135
	論文要旨 136
	研究業績リスト 143

第1章 序論

固体物性における水素結合の重要性はこれまでに様々なところで議論されてきたが、その研究は静的な性質に関するものが多く、動的な性質に関しては未解決の問題が多く残されていた。本研究論文は、水素結合中の水素（プロトン）の静的な問題ばかりでなく動的な性質、さらには電子との相互作用によって誘起される新たな性質について、実験的立場から検討すること、および水素結合を利用した固体物性の制御、新しい機能性をもつ分子システムの基礎的知見を得ることを目的としている。まずはじめに水素結合研究の歴史から振り返ってみることにする。

1-1 水素結合の歴史

水素結合は、アセト酢酸エステルの互変異性、アンモニアと水の相互作用、硫酸の構造などを説明するために Huggins により導入された概念である [1]。Latimer と Rodebush は 1920 年、極性分子の水溶液中でのふるまいについてこの概念を用いて説明した [2]。やはり Huggins によって 1922 年に塩化アンモニウム結晶の X 線構造解析において、最初に水素結合の存在が実験的に見出された [3]。水素原子は塩素原子と窒素原子を結ぶ直線の上に存在しており、このことは共有結合である N-H の他に $H \cdots Cl$ という引力的な相互作用があることを示唆するものであった。水素結合に関する最初の理論は 1928 年に Pauling によって提出された [4]。そこでは水素結合を $X-H \cdots Y$ と表したとき、水素原子の $1s$ 軌道はすでに X との共有結合に関与しており、 $H \cdots Y$ 間は静電的な相互作用のみから結合が生じていると議論された。その後も水素結合の理論的研究は、静電的な相互作用のモデルにより Bauer ら [5] や Lennard-Jones ら [6] によって発展させられた。

ところが X 線構造解析の技術が進むにつれて、上の $X-H \cdots Y$ の距離は常にその構成原子の van der Waals 半径の和よりも小さいことがわかってきた [7]。このことにより、水素結合では静電的な相互作用ばかりではなく、交換、

第1章 序論

電荷移動相互作用も重要な役割を果たしている可能性が期待されはじめた。これらの効果を考慮に入れた計算が原子価結合法を用いて Sokolov [8], Coulson ら [9], Tsubomura [10] によってなされた。彼らはそれぞれ異なった方法で計算したにもかかわらず、皆同様の結論に達した。すなわちその結論とは、 $X-H\cdots Y$ の距離が小さいときには、電子の非局在化エネルギーが水素結合そのものの安定化エネルギーに非常に大きく寄与しているというものであった。その後、分子軌道法が水素結合の研究に適用されはじめたが [11], それら一連の研究から導かれた重要な結論は、水素結合による分極や電荷移動の効果は、分子内での電荷の再配置を誘起し、分子間の相互作用に大きな影響を与えるということであった。また、電荷移動 (CT) 錯体と水素結合がまったく同じ思想のものであるということが Mulliken によって 1952 年に提唱された [12]。Mulliken の電荷移動 (CT) 理論に立脚した研究は今日までに数多くなされている [13]。

Mulliken の CT 理論は水素結合の研究において多くの成果を生んだが、ひとつの障害が残されていた。それは水素結合に起因する電荷移動 (CT) 遷移が観測されていないということであった。1964 年に Nagakura はマレイン酸アニオンにおいて CT 遷移と帰属されるバンドを実験的に観測して、この障害を部分的に取り除いた [14]。Mulliken, その他の研究者らはこのような CT 遷移が真空紫外領域に観測されることを指摘していた [15]。Nagakura の研究グループはさらに酢酸トリエチルアミンを気相で 165nm (7.5 eV) に、アセトニトリル中の *n*-ヘプタンについて 170nm (7.3 eV) に、マレイン酸アニオンにおいて 210nm (5.9 eV) に、分子間の水素結合に起因した CT 遷移を実験的に観測している [16]。その後、Morokuma の研究グループによって、水素結合は理論的に詳しく研究されている [17]。Table 1.1 には Morokuma らによって得られた水素結合している 2 つの分子の最適化した時のエネルギー成分を示してある。これによれば水素結合の安定化エネルギーは静電的なエネルギーによる部分が最も大きく、その次に CT 成分であることがわかる。

ここまでのひとつの極めて重要な結論は、CT 相互作用と水素結合の相互作用の間には本質的な違いが何もないということである [18]。

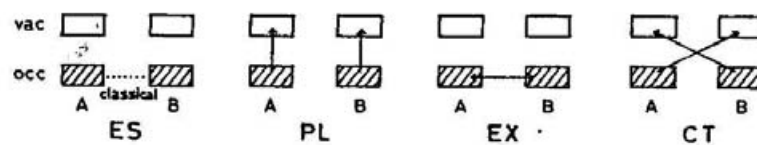
1-1 水素結合の歴史

Table 1.1 最適化された分子配置におけるエネルギー成分 (kcal/mol). 添字はそれぞれ ES; 静電的相互作用, EX; 交換相互作用, PL; 分極による相互作用, CT; 電荷移動相互作用, MIX; SCF による相互作用エネルギーと上の4つのエネルギーの和との差を表している. ES, EX, PL, CT, は下の図で示される [17,18].

Proton acceptor	Proton donor	Re(Å)	$\theta(\text{deg})^a$	ΔE	ΔE_{ES}	ΔE_{EX}	ΔE_{PL}	ΔE_{CT}	ΔE_{MIX}
H ₃ N	HF	2.68	0	-16.3	-25.6	16.0	-2.0	-4.1	-0.7
H ₂ O	HF	2.62	6	-13.4	-18.9	10.5	-1.6	-3.1	-0.4
HF	HF	2.71	60	-7.6	-8.2	4.5	-0.4	-3.2	-0.3
H ₃ N	HOH	2.93	0 ^b	-9.0	-14.0	9.5	-1.1	-2.4	-0.4
H ₂ O	HOH	2.88	60 ^b	-7.8	-10.5	6.2	-0.6	-2.4	-0.5
H ₃ N	HNH ₂	3.30	0 ^b	-4.1	-5.7	3.6	-0.6	-1.3	-0.2
H ₂ O	HNH ₂	3.22	60 ^b	-4.1	-4.6	2.5	-0.3	-1.5	-0.2
H ₃ N	HCH ₃	4.02	0 ^b	-1.1	-0.6	0.5	-0.3	-0.7	-0.0
H ₂ O	HCH ₃	3.80	60 ^b	-1.1	-0.5	0.5	-0.1	-0.9	-0.0

^a All the complexes are linear, having a linear X...H→Y. θ is the angle between this bond and the molecular axis of the proton acceptor.

^b Assumed.



第1章 序論

1-2 固体内の水素結合

水素結合 ($X-H \cdots Y$) の振動スペクトルの解釈は、 $X-H$ の振動と $X \cdots Y$ の振動が相互作用するという描像で議論されている [19]。この方法により気相における水素結合の振動スペクトルはかなりよく再現できる。また液相のそれは $X \cdots Y$ の振動を確率的に分布をもたせることによって定性的に表現しうる。ところがこのような描像は、固体における強い水素結合の振動スペクトルに関してはほとんど成功していない。これには系の電子状態に関連した以下のような理由が考えられる。結晶中では $X \cdots Y$ の振動はそれぞれ独立ではなく、格子フォノン的にふるまう。そうするとこの $X \cdots Y$ 振動モードはエネルギー分散をもち、 $X-H$ 振動と結合することによって、それにスペクトル幅を与えることになる。すなわちこれはある一つ分子の $X \cdots Y$ の振動はその隣の分子の $X \cdots Y$ と無関係ではないということであり、何が両者を関係付けているかは、どんな力が結晶をつくるのに寄与しているかという問題と同じである。とくに有機結晶の場合、中性の分子性結晶であれば主に van der Waals 力であるし、CT錯体結晶であれば電子の非局在化に寄与するCT相互作用であり、すなわちこれらは電子的な相互作用である。つまり系の電子状態（電荷分布）が必然的に $X-H$ 振動と相互作用することになる。また水素結合中の水素原子はほとんどの場合、 X 、 Y との電気陰性度の違いから正に帯電している。そのため、より直接的に系の電子状態と静電的な相互作用をする。さらに前節で述べたように、水素結合はそれ自身、電荷移動相互作用に寄与している。

このように有機固体内の水素結合に関してどのような相互作用が考えうるかを列挙することはさほど難しいことではない。しかし、全てを考慮に入れて理論的に解くことは莫大な計算量が必要であることは容易に想像でき、これが固体の水素結合に関する理論が進んでいない原因と考えられる。

しかしながら、このように水素結合は複雑に電子状態と相互作用することを逆に考えれば、電子状態は水素結合により制御しうるということになる。このことは Mitani らによって quinhydrone 結晶について議論された [20]。以下に quinhydrone 結晶の電子-水素相互作用について述べる。

quinhydrone 結晶はドナー分子となる hydroquinone (QH_2) とアクセプター分子となる p-benzoquinone (Q) の 1:1 のCT錯体である。溶液中においてこの物質は、電子移動をともなったプロトン移動が起こっていることが電気

1-2 固体内の水素結合

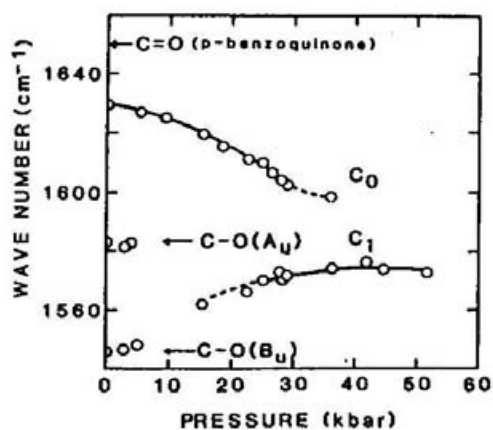


Fig.1.1 Quinhydrone 結晶における赤外 C=O 伸縮振動のピーク位置の圧力依存性 [20].

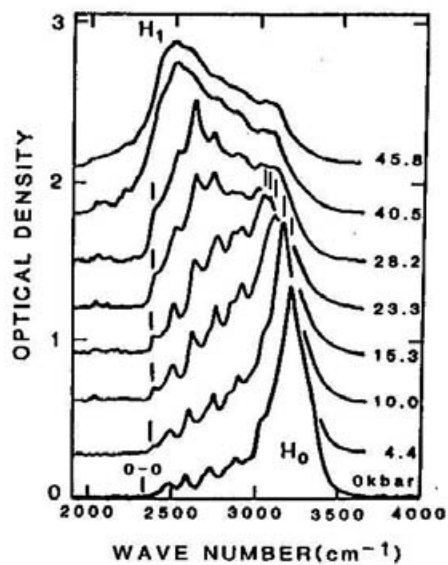


Fig.1.2 Quinhydrone 結晶における無偏光赤外 O-H 伸縮振動スペクトルの圧力依存性 [20].

第1章 序論

化学的な測定から示唆されている [21]. 結晶構造は a 軸にそって QH_2 と Q が交互に積層しており, また QH_2 と Q は (120) 方向に $O-H\cdots O$ 型の水素結合をもつ [22]. このような quinhydrone 結晶の赤外の CO および OH 伸縮振動の圧力効果は Fig.1.1 と Fig.1.2 に示される. まず Fig.1.1 に示される Q 分子の CO 伸縮振動は圧力を高くしていくと低波数側にシフトしていくのがわかる. これはたとえば TTF-chloranil (CA) などで議論されているような CT モデルの立場からすれば [23], このシフトは QH_2 から Q への電荷移動量が常圧から約 40 kbar で 0.3 から 0.6 程度に変化していることを示している. また CO 伸縮振動の変化と平行して OH 伸縮振動も Fig.1.2 に見られるように圧力下で変化する. 特に 28 kbar 程度から図中の H_0 バンドが消えていき, H_1 バンドが成長していくようすが見られる.

このことを分子間のトランスファーエネルギー t とプロトンのトンネルエネルギーをゼロと仮定して考える. (ここでプロトンのトンネルエネルギーとは水素結合中のプロトンの感じるポテンシャルエネルギーは一般に Fig.1.3 に示すように 2 つの極小値をもち [24], その極小の間をプロトンが量子力学的に移動するしやすさを意味する.) このような仮定の下では Fig.1.4 に模式的に示すように 2 つの状態が考えられる. ひとつは QH_2 と Q でからなる状態 (A 相) で, もう一つはプロトン移動が起こって QH^+ と QH^- からなる状態 (B 相) である. これら 2 つの状態は 2 つのエネルギーのバランスによって決まると考えられる. ひとつは QH_2 が Q に解離するのに必要なエネルギー E_d で, もう一つは QH^- と QH^+ というようにイオン化した時に, そのイオン間に働く静電エネルギー, すなわち Madelung エネルギー M である. Fig.1.2 で見られれた H_0 , H_1 バンドはそれぞれ Fig.1.4 の A 相と B 相の水素振動スペクトルと考えられる. 常圧では E_d が大きいためプロトンの感じるポテンシャルは非対称で系は A 相にあるが, 圧力を増し M が大きくなると対称に近づき B 相が安定化されることが考えられる. 現実の系ではトランスファーエネルギー t が有限で (CT 相互作用があり), 上で述べたように圧力下では QH_2 から Q への電荷移動量が増している. すなわち系は電荷補償をしているといつてよい. このようにプロトン移動と電子移動は互いに強く関係し合っている.

固体内の水素結合に関連した研究として, たとえば KH_2PO_4 (KDP 属) のように水素結合の 2 極小ポテンシャルを利用した誘電体の研究が詳しく行なわれているが [25], そこではとくに電子-水素相互作用という概念は必要とされ

1-2 固体内の水素結合

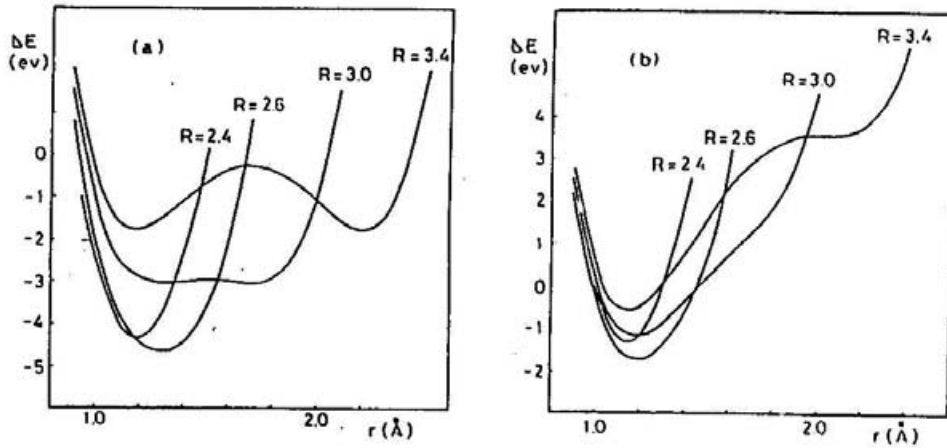


Fig.1.3 水素結合 (X-H...Y) におけるプロトンポテンシャルの XY 間距離依存性 [24].

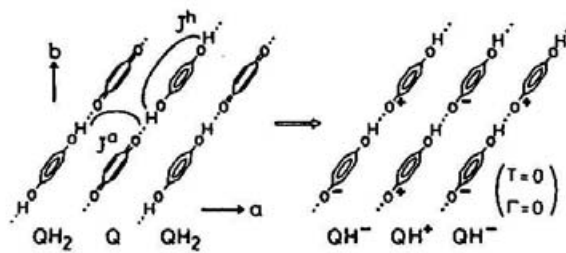


Fig.1.4 Quinhydrone 結晶におけるプロトン移動の概念図. 左は常圧における QH_2 , Q からなる状態, 右は高圧下で QH^+ , QH^- からなる状態 [20].

第1章 序論

ていない。quinhydrone でみられた実験事実は水素結合を用いて固体の電子状態を制御しうる可能性があることを示唆しているものであり、従来の誘電体における水素結合の研究とは本質的に異なるものである。

quinhydrone で見られた現象は電子と水素の協力現象であり、このような現象はさらに色々な系で色々な物性に効果を生じさせることが予測される。この考え方に基づいてこれまでにいくつかの物性開拓がなされているが [26]、本研究はこれらの研究に続くもので、電子-水素結合系が物性にどのような効果を与えるか、また水素結合を用いた分子設計が可能かどうかを検討することを目的としている。

1-3 本論文の構成

本論文では水素結合の形態の異なる3つの物質を取り上げ、主に分光学的な手法を用いて水素結合の物性に対する機能性を検討していく。これに先立って第2章では1次元系の一般的性質についての既成の考え方を極く簡単に定性的に説明する。この章の目的は、あとに続く章で水素結合の効果をより明確にするための予備的なものである。第3章ではハロゲン架橋金属錯体を研究対象として主に赤外分光学的実験をもとに、1次元電子系に水素結合が導入されたときの一般的な効果についての基礎的な知見を得ることを目的としている。第4章ではCT錯体に水素結合が導入されたときの電子状態への効果を、カラム間に水素結合をもつ分離積層型電荷移動錯体、DAP-TCNQ に関して詳しく議論する。第5章では中性分子性結晶 DTPP の光伝導性における水素結合の効果を調べる。第6章では本研究で得られた成果をまとめる。

文献

文献

- [1] M. L. Huggins: *Angew. Chem. Int. Edn.* 10 (1971) 147.
- [2] W. M. Latimer and Rodebush: *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 1419.
- [3] M. L. Huggins: *Phys. Rev.* 19 (1922) 346.
- [4] L. Pauling: *Proc. Natn. Acad. Sci. U.S.A.* 14 (1928) 349.
- [5] E. Bauer and M. Magat: *J. Phys. Radium* 9 (1938) 319.
- [6] J. Lennard-Jones and J. A. Pople: *Proc. R. Soc.* A205 (1951) 155.
- [7] W. C. Hamilton and J. A. Ibers: *Hydrogen Bonding in Solids* (Benjamin, New York, 1968).
- [8] N. D. Sokolov: "Hydrogen Bonding" p.285 ed. D. Hadzi and W. H. Thompson (Pergamon press, 1959, Oxford).
- [9] C. A. Coulson and U. Danielson: *Ark. Fys.* 8 (1954) 239,246.
- [10] H. Tsubomura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 27 (1954) 445.
- [11] P. A. Kollman: "Modern Theoretical Chemistry" vol.4 p.109 ed. H. F. Schaefer (Plenum Press, 1977, New York).
- [12] R. S. Mulliken: ~~*J. Phys. Chem.* 56 (1952) 801.~~ *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 811.
- [13] P. Bosi, G. Zerbi and E. Clementi: *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3376.
- [14] S. Nagakura: *J. Chim. Phys.* 61 (1964) 217.
- [15] R. S. Mulliken: *J. Chim. Phys.* 61 (1964) 20.
K. Toyoda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 1767.
- [16] H. Morita, K. Fuke and S. Nagakura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 645.
H. Nakanishi, H. Morita and S. Nagakura: *J. Molec. Spectr.* 65 (1977) 295.
H. Nakanishi, H. Morita and S. Nagakura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 1723.
- [17] K. Morokuma: *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 294.
- [18] H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas: "Molecular Interactions" vol. 1 ed. H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas (John Wiley & Sons, 1980) p.1.
- [19] S. Bratos, J. Lascombe and A. Novak: "Molecular Interactions" vol. 1 ed. H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas (John Wiley &

文献

- Sons, 1980) p.301.
- [20] T. Mitani, G. Saito and H. Urayama: Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2299.
- [21] B. R. Eggins and J. Q. Chamber: J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 186.
- [22] T. Sakurai: Acta Cryst. 19 (1965) 320.
- [23] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. C. Crowley, V. Y. Lee and P. Batail: Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1747.
- [24] M. Hasegawa, K. Daiyasu and S. Yomosa: J. Phys. Soc. Jpn. 27 (1969) 999, 28 (1970) 1304.
A. Igawa and H. Fukutome: Bull. Chem. Soc. Jpn. 47 (1974) 34.
- [25] キッテル: "固体物理学入門" 第6版 下 p.75 (丸善, 1988)
- [26] T. Inabe, I. Gautier-Luneau, N. Hoshino, K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Mitani, U. Nagashima and Y. Maruyama: Bull. Chem. Soc. Jpn. 64 (1991) 801.
K. Nakasuji, K. Sugiura, T. Kitagawa, J. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, H. Yamamoto, I. Murata, A. Kawamoto and J. Tanaka: J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1862.

第2章 1次元物質の一般的性質

本研究で取扱う物質は、基本的には1次元的な電子状態をもっていると言っ
ていいだろう。1次元系の性質は、実験的にも理論的にも詳しく調べられてお
り、本研究で取扱う1次元系に水素結合が導入された系を考察する上でも、既
存の考え方を参照することは意味のあることである。ここでは特に本論文に関
係する事柄について極く簡単にまとめておく。

2-1 電子状態と光学的特性

有機固体の光学的電子遷移は分子 (Frenkel) 励起子と電荷移動 (CT) 励
起子に大別されるであろう [1]。Frenkel 励起子は分子間の重なり積分がな
く、分子内遷移が基本となっている。すなわち同一分子上に電子-正孔対が生
じる。一方のCT励起子は分子間の重なり積分 (すなわち電荷移動 (CT) 相
互作用) が有限であり、電子-正孔対が隣り合った分子上に生じるものである。
この節では一般論として、中性分子性結晶、電荷移動 (CT) 錯体、そして共
役系高分子における光学的電子遷移に関してごく簡単に既存の考え方を述べる。

[中性分子性結晶]

Fig.2.1 の上にあるような単一分子からなる分子性結晶を考える。この中
でひとつの分子が励起状態にあるとき、すなわち Frenkel 励起子が生じたと
き、これとまわりの基底状態にある分子は相互作用する。この様子を数学的に
表現すると、

$$H_{exciton} = \sum_i E_i a_i^\dagger a_i + \sum_{ij} V_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (2.1)$$

第2章 1次元物質の一般的性質

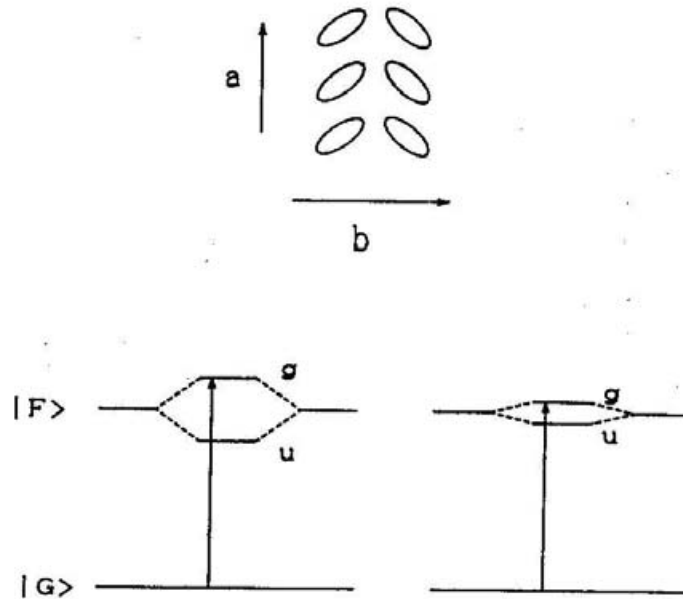


Fig.2.1 分子性結晶の概念図および Frenkel 励起子のエネルギー. 上の図のような分子配列をもつとき, 分子間の相互作用は a 方向と b 方向で異なる. $|G\rangle$ と $|F\rangle$ はそれぞれ基底状態と Frenkel 励起子の関数で, a 方向と b 方向で分裂の仕方が異なっていることを表している. 図中の g, u はそれぞれ関数の対称性, gerade, ungerade を表す.

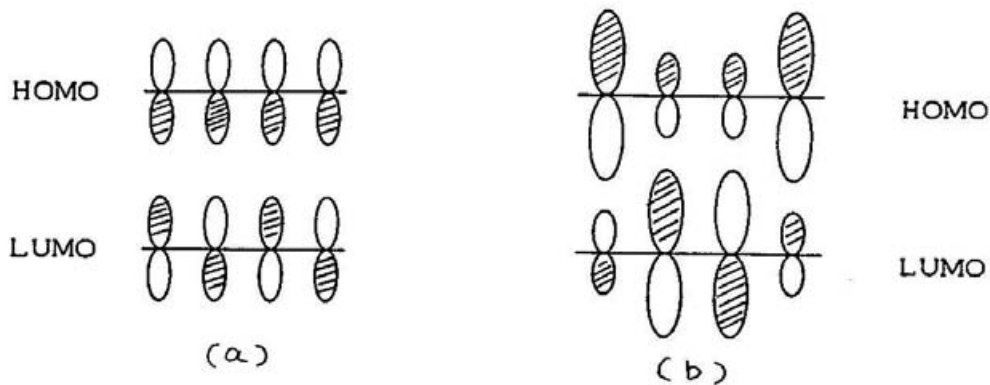


Fig.2.2 多重極間相互作用 [3] の説明図. (a) のように HOMO と LUMO で LCAO 係数の大きさが等しいときには多重極間相互作用は小さい. (b) のように LCAO 係数の大きさが異なると多重極間相互作用は大きくなる.

2-1 電子状態と光学的特性

となる [1,2]. ここで、添字 i は個々の分子を区別する指標である。 E は Frenkel 励起子の生成エネルギー、 V_{ij} は分子 i と j の間の (励起子間) 相互作用であり、 a^+ 、 a は Frenkel 励起子の生成、消滅演算子である。ここで二つの励起子に関して線形結合近似を適用すると、励起子のエネルギーは Fig. 2.1 に示されるように二つに分裂する。ただしここでは V は一般に正なので分裂した上のエネルギー単位が対称で下が反対称な関数となる。また Fig. 2.1 のように二つの軸に対して相互作用の大きさ V は一般に異なるので、下の図のように分裂幅がそれぞれ異なり、光学的許容遷移は偏光によって異なるエネルギー値をもつ。これがいわゆる Davydov 分裂である [2].

またこれとは別に分子軌道の対称性に基づいた光学的な効果、多重極間相互作用もある [3]. わかりやすく説明するために Fig. 2.2 のように4つの原子が原子軌道の一つずつ供給し合ってひとつの π 電子系をつくっているとす。左側の図では HOMO と LUMO は LCAO 係数の符号は異なるが大きさが同じものとする。電子密度はそれぞれの原子上で LCAO 係数の2乗に比例するので、このような場合には、全ての分子が基底状態にあるときと、ひとつの分子が励起されたときでは静電的な相互作用の大きさが同じである。ところが右側の図のように LCAO 係数の大きさが HOMO と LUMO でそれぞれの原子について異なっていると、基底状態とひとつの分子が励起された状態とではその静電的な相互作用の大きさが異なる。多くの場合この効果は励起分子、すなわち Frenkel 励起子をエネルギー的に安定化させ、これは (電子遷移エネルギーが分子間の相互作用が小さい気相や液相よりも相互作用の大きい固体の方が小さい)、いわゆるサイトシフトの原因となる。

つぎに中性分子性結晶における CT 励起子についての電子遷移のようすを Fig. 2.3 を用いて説明する。このような系では HOMO から LUMO への分子内遷移が基本となるので、ひとつの分子に関してそれら二つの分子軌道を考慮に入れ、分子が2個あるものとして考察する (ダイマーモデル)。二つの軌道が混合しあうと、結合性軌道 (対称) と反結合性軌道 (反対称) に分裂する。この場合には軌道の混合により電子はより広く動き回れることによるエネルギーの利得、すなわち電子の遍歴性を考えているので Frenkel 励起子における分裂とは異なり、対称な軌道が低いエネルギー値をとる。 Fig. 2.3 の左の図では HOMO と HOMO、LUMO と LUMO が2分子の間でそれぞれ混合しているときのエネルギー状態を表す。このときの電子吸収はその分子単独ときよりも低いエネルギーで遷移する (図中の矢印)。このとき遷移元と先の軌道は2つの分子軌道が混

第2章 1次元物質の一般的性質

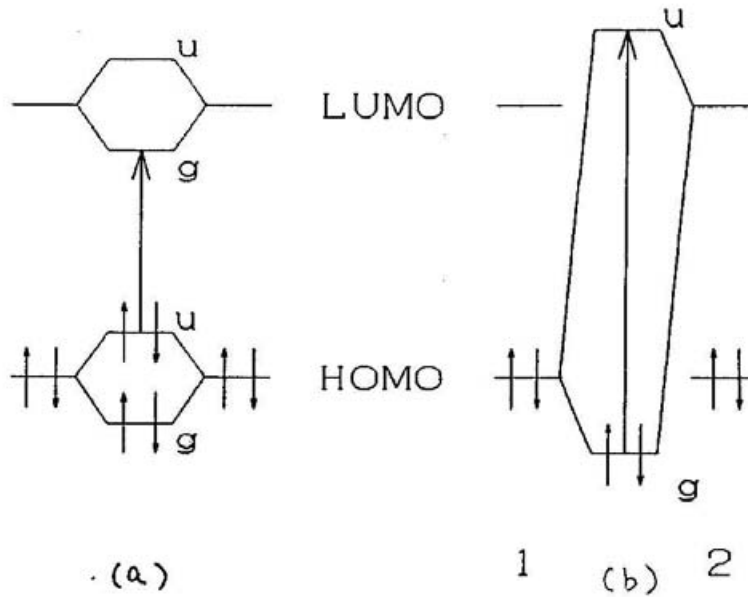


Fig.2.3 中性分子性結晶におけるCT的電子遷移の説明図. (a)では HOMO-HOMO, LUMO-LUMO の, (b)では HOMO-LUMO の波動関数が分子間で混合し合っているようすを示す. 図中の g, u はそれぞれ関数の対称性, gerade, ungerade を表す.

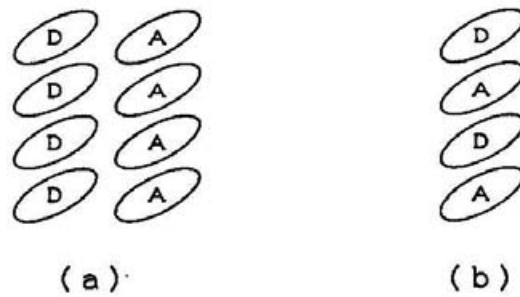


Fig.2.4 分離積層型 (a) と交互積層型 (b) 電荷移動錯体の模式図. 図中の D および A の文字はそれぞれドナー分子, アクセプター分子を意味する.

2-1 電子状態と光学的特性

成したものである。どちらの分子からどちらの分子へ遷移が起こったという議論はできない。電子が一方の分子から他方へ遷移することをCT励起というが、この場合もそのような遷移も含んでいることになるのでCT的な励起とっていいだろう。Fig.2.3の右の図では分子1のHOMOと分子2のLUMOが重なりをもち、混合しあっているようすを示す。上の考え方から軌道の分裂は元の分子のHOMO-LUMO間のエネルギー差よりも大きくなる。

すなわち、中性分子性結晶におけるCT的電子遷移は気相や液相における電子遷移と異なるエネルギーで起こり、そのエネルギー値はHOMO、LUMOの混合の仕方によって異なることがわかる。

第5章で見るDTPP結晶はここで述べた考え方が基本となる。

[CT錯体]

CT錯体結晶はFig.2.4に示されるように分離積層型と交互積層型の2種類に分類される。分離積層型の例としては、TTF-TCNQ [4]、アルカリ-TCNQ [5] 等がある。第4章で述べるDAP-TCNQはこの分類に属する。交互積層型の例としてはTTF-CA [6]、TMBD-TCNQ [7] 等多数ある [8]。第3章のハロゲン架橋金属錯体は、電子状態の点でこの分類に属すると言っていいだろう。またここでは上で見た中性分子性結晶と異なり、ひとつの分子に関してひとつの分子軌道を考えればよい (Fig.2.5 参照)。この2種類のCT錯体の電子遷移を直感的に理解するために、トランスファーエネルギー t をゼロと仮定した時の電子遷移 (CT励起) の様子を Fig.2.6 にまとめた。(CT励起というものはもちろん t があって起こるものであるが、ここでは各サイトに電子が2個、1個あるいは0個のいずれかであるという仮定を意味している。局在描像。)

Fig.2.6(a)の分離積層型では、各サイトは構成分子のHOMOあるいはLUMOを表している。(アクセプター分子の積層カラムを考えるとときにはLUMO、ドナー分子のカラムを考えるとときにはHOMOを表す。Fig.2.5参照) 電荷移動量 ρ が1すなわち half-filled のとき、基底状態では各サイトに電子は1つずつ分布している。CT励起状態ではあるサイトの電子が隣のサイトに移り、移った先のサイトでは電子が2つになり、電子間反発、オンサイトクーロンエネルギー U が働く。したがって、CT遷移エネルギーは U 程度の大きさとなる。このとき電子は積層軸にそって遷移するので、この遷移は積層軸と平行な

第2章 1次元物質の一般的性質

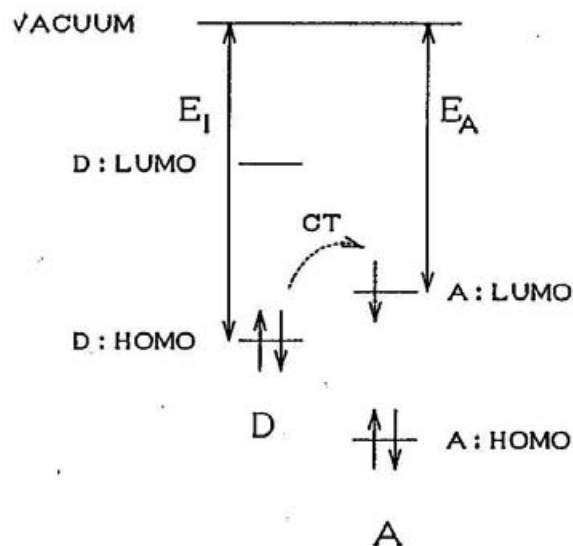


Fig.2.5 電荷移動錯体 (分子化合物) の電子状態. ドナー分子 (D) とアクセプター分子 (A) の分子軌道エネルギーを比べてみるとこの図のようになっている. 電荷移動は D の HOMO から A の LUMO で起こる. D の HOMO, A の LUMO のエネルギー単位はそれぞれイオン化エネルギー E_I と電子親和力 E_A で表される. D の LUMO は必ずしも真空単位よりも下にあるとは限らない.

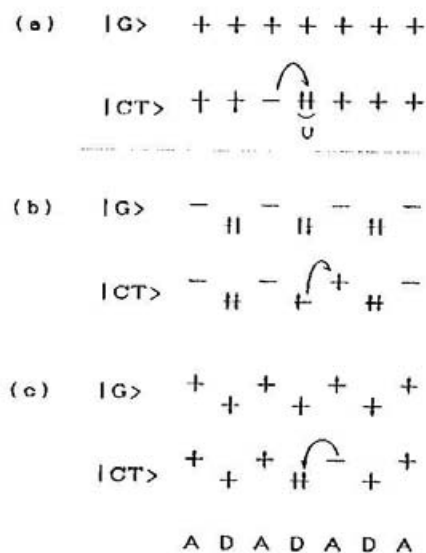


Fig.2.6 (a) 電荷移動量 ρ が 1 の分離積層型, (b) 中性および (c) イオン性交互積層型, それぞれの CT 錯体における CT 遷移. $|G\rangle$ は基底状態, $|CT\rangle$ は CT 励起状態を表わす.

2-1 電子状態と光学的特性

偏光に観測される。電荷移動量が小さいときには遷移先のサイトに必ずしも電子が存在しないので遷移エネルギーはゼロになり金属となる。

第4章における DAP-TCNQ の電子スペクトルの解釈はここで述べたことが基本となっている。

Fig.2.6(b)(c) の交互積層型ではドナーの HOMO とアクセプターの LUMO の軌道エネルギー単位を図に示してある。これらの単位はそれぞれイオン化エネルギー (E_I)、電子親和力 (E_E) で表現される (Fig.2.5)。この場合、基底状態は Fig.2.6(b) の中性状態と Fig.2.6(c) のイオン性状態の2種類あり、この基底状態の違いは主に $\Delta = E_I - E_E$ の大きさ、構成分子のオンサイトクーロンエネルギー U に依存しており、 Δ が小さいとき、 U が大きいときにはイオン性になりやすい傾向にある [9]。この Δ が 2V に近いところでは、たとえば TTF-CA のように中性-イオン性(N-I)転移が起こる物質がある [6]。CT励起エネルギーは中性とイオン性でそれぞれ、 $-V+\Delta$ 、 $3V-\Delta$ となる [9]。ここで V は近接サイトのクーロンエネルギーである。このことを非常によく表しているのが、Torrance による Fig.2.7 である[10]。

[共役系高分子]

共役系高分子としては、ポリアセチレン [11] が代表的な例と言える。この系では重なり積分が十分大きく、バンド幅がオンサイトクーロンエネルギー U よりも大きい。そのため1電子的な定式化により現実の系を説明できる。SSHのソリトンモデル [12]、あるいはそれを連続体化したTLMモデル [13]が現実によくした理解を与えるのはそのためである。ポリアセチレンについて考えると、ひとつの炭素原子は隣の炭素原子と2重結合をもち、反対側の隣の炭素原子とは1重結合を、また別に水素とも結合をもち、合計4つの共有結合をもっている。また炭素原子の電子配置は $2s^2 2p^2$ で計4つの電子をもっている。主鎖の π 電子系はひとつの炭素原子あたり1個の電子で占有されており、系全体で1次元の half-filled となっている。これによりバンドは半分満たされた金属となるはずだが、現実には2重、1重といった結合交替のため系は2倍周期をもち、バンドは $\pi/2a$ のところにギャップを生じ、系は絶縁体(半導体)となる。この様子を Fig.2.8 に示した。光学遷移はこのギャップを超えての遷移となる。

第2章 1次元物質の一般的性質

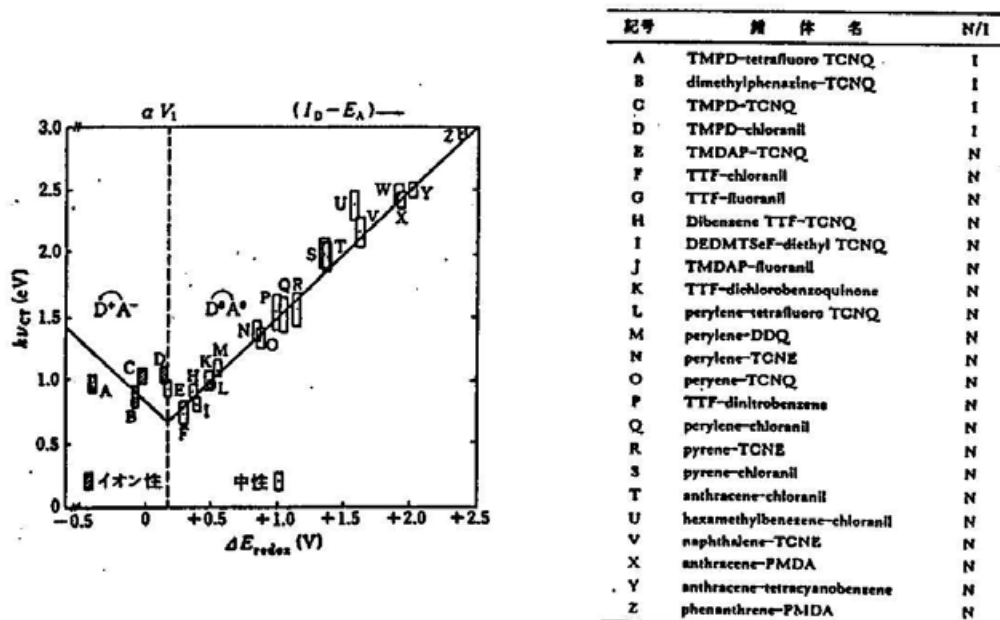


Fig.2.7 ドナー分子とアクセプター分子の酸化還元電位の差（横軸）とCT遷移エネルギー（縦軸）の対比 [10].

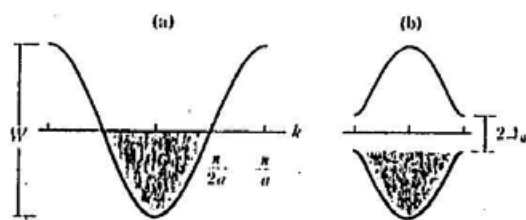


Fig.2.8 ポリアセチレンにおける π 電子のエネルギーバンド. (a) 結合交替のない場合, (b) 結合交替の結果単位胞の長さが $2a$ となり, バンドギャップが生じているようす [11].

2-2 CDWとSDW

2-2 CDWとSDW

1次元電子系はたとえば格子系との相互作用により、その周期性が変調され、絶対零度では必ず絶縁体となる。このことは Peierls がその著書の中で初めて示したことである [14]。この概念はこの論文にとっても非常に重要であるので、その要点を簡単に述べておく [15]。

波数 k をもつ1次元自由電子が任意の周期性 Q をもったポテンシャル V_Q により散乱されるようすは

$$H = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_k^\dagger a_k + \sum_k V_Q (a_{k+Q}^\dagger a_k + \text{c.c.}) \quad (2.2)$$

で表される。これを摂動法により電子密度を計算すると、

$$\chi(Q) = \frac{2m}{\pi n \hbar^2} \ln \left| \frac{Q + 2k_F}{Q - 2k_F} \right| \quad (2.3)$$

という部分をもつ（絶対零度）。ただし、 k_F はフェルミレベルでの波数である。バンド理論の教えるところは、ある q ($= 2\pi/a$, a は格子定数) という周期性をもった変調が電子系にかかると、 $q/2$ の波数のところにエネルギーギャップを生じるということである。(2.3)式における重大な結論は、1次元電子系における任意の周期性をもった摂動により、 $Q = 2k_F$ という周期性をもった電子密度が誘起され、 $Q/2$, すなわち k_F のところにエネルギーギャップが生じるということである。

また $Q = 2k_F$ のところで電子密度が極大をもつということは、任意の k_F , すなわち任意のバンドフィリングに応じていろいろな周期性をもった電子密度が生じ得る。ここでバンドフィリングを f とすると、電子密度は $n = 2f/a$ となる。また $k_F = \pi n/2$ であるので、実空間での電子密度の周期性を A とすると、

第2章 1次元物質の一般的性質

$$A = \frac{2\pi}{Q} = \frac{2\pi}{k_F} = \frac{a}{f} \quad (2.4)$$

となる。このように1次元鎖に電子密度がある周期性をもっていることを電荷密度波 (CDW) 状態という。たとえば half-filled ($f=1/2$) のときは、電子密度はもとの格子の周期の2倍となる。このように $1/f$ が整数の時には電子密度の周期と格子の周期が揃う。このような状態を commensurate (整合) CDW という。一方、 $1/f$ が整数でないときには CDW と格子の位相は揃わない incommensurate (不整合) CDW が生じる。また $1/f$ が整数に近いが僅かにずれているような状況では、1次元系の大部分は commensurate だが一部分そうでないということもある。このような状態は discommensurate CDW と呼ばれている。この CDW は格子や不純物の電荷と相互作用し、commensurate のときには整合性ロッキング、incommensurate のときにはピン止めというように CDW は結晶中で動けなくなっており、絶縁体化している [15]。

また CDW は格子の電荷と相互作用し、格子系を歪ませる。それにより $2k_F$ は X線散漫散乱により観測される [4]。ところが1次元の絶縁相でも $2k_F$ が X線で観測されない場合がある。たとえば $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の低温における絶縁体化はこの例である [8,16]。これはスピン密度波 (SDW) 状態が出現していると理解されている。(2.2) 式の第2項はスピンを無視して考えたが、スピンを考慮に入れて考えると、 α (上向き) スピンが上で述べた CDW のような密度波をつくり、 β (下向き) スピンはその逆の位相をもつ密度波をつくりうる。このとき電荷密度は1次元鎖の中で一様である。それゆえ格子歪は必ずしも生じないが $Q = 2k_F$ のところでエネルギーギャップを生じ、やはり系は絶縁体となる。

SDW 状態は1次元 Hubbard モデル

$$H = -t \sum_{i\sigma} (a_{i+1,\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \text{c.c.}) + \frac{U}{2} \sum_i n_{i\alpha} n_{i\beta} \quad (2.5)$$

からも平均場近似 [17]、数値計算 [18] のより導くことが出来る。このとき $U \neq 0$ であれば必ずギャップが生じる。

2-3 磁性

2-3 磁性

1次元電子系の磁性は Heisenberg ハミルトニアン

$$\begin{aligned} H &= \sum_i J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \\ &= \sum_i J (S^z_i S^z_{i+1} + S^x_i S^x_{i+1} + S^y_i S^y_{i+1}) \quad (2.6) \end{aligned}$$

を、平均場近似 [19]、有限系での厳密対角化 [20] することにより調べられている。これらの方法により求められた帯磁率の温度依存性をそれぞれ Fig.2.9 と Fig.2.10 に示す。Fig.2.9 では Ising モデル (スピン成分は z 方向のみ、厳密に解ける) と結果を比較している。はじめに簡単のため Ising モデルを定性的に考えてみる。絶対零度では、あるサイト i にあるスピンの向きが決まれば、その隣のサイト $i+1$ のスピンの向きも決まってしまう。このとき J が正であれば逆向きに (反強磁性)、負であれば同じ向きに (強磁性) 決まる。ここでは反強磁性の場合を考えると、絶対零度ではスピンが隣り合ったサイトで全て反平行に並ぶので全体として磁化はゼロとなる。高温ではスピンの向きは熱的にゆらいでいて定まらなくなり、 $T \gg J$ ではスピン間の相互作用を降り切ってしまう、常磁性的にふるまう。すなわち高温になるにしたがって磁化はゼロに近づく。磁化はその中間の温度領域では $T > J$ で自由スピンの、すなわちキュリー的な温度依存性をもち、 $T < J$ では、ゼロに向かっていく。Heisenberg モデルでも同様だが、違う点は絶対零度でもスピンは x と y 方向に自由度をもつので磁化はゼロとはならず、有限の値に収束する。

このような磁氣的相互作用が格子系と相互作用することによっても前節で見たような1次元系の不安定性が起こりうる。格子系との相互作用を入れるには、上の J を

$$J \rightarrow J_0 + \Delta J (u_i - u_{i+1}) \quad (2.7)$$

第2章 1次元物質の一般的性質

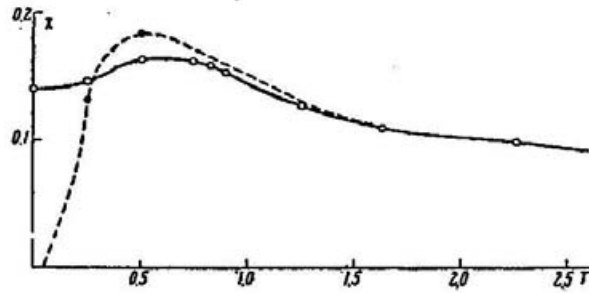


Fig.2.9 帯磁率 χ の温度依存性. Heisenberg モデルを平均場近似により解いたもの. 破線は Ising モデルによる厳密解 [19].

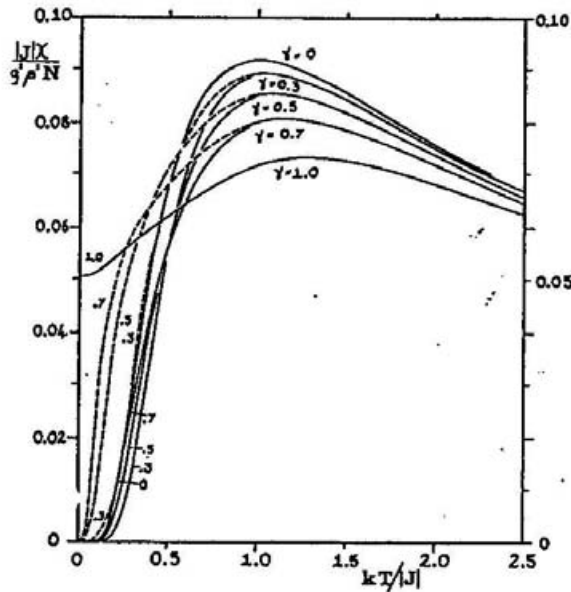


Fig.2.10 帯磁率 χ の温度依存性. 異方性のある Heisenberg モデルを有限系で厳密対角化したもの. γ は異方性を表すパラメーターで 0~1 の値を取り, 0 で Ising モデル, 1 で Heisenberg モデルとなる [20].

2-4 二量体化

とすればよい [21]. ただし, u_i は サイト i の平衡位置からのずれである. すなわちこれはサイトが変位することによって J の大きさが変わる効果を取り入れたものである. この式は適当な変換と 1 電子近似によって (2.2) 式と同じになり, (half-filled なので) $\pi/2a$ のところにエネルギーギャップを生じる. 二量体化格子における磁化の温度依存性は次節で述べる.

2-4 二量体化

half-filled のとき CDW は格子定数 a の 2 倍の周期となることは前に述べた. 格子はその電子の電荷と相互作用し 2 倍周期, すなわち二量体化する傾向にある. 二量体化の最も直接的な検出方法は X 線回折による $a/2$ に対応した反射を見ればよい. (K-TCNQ における二量体化のようすを Fig.2.11 に示してある [22].) ところが格子系の歪に対する弾性エネルギーが大きく, 格子が歪まないこともありうる. このようなときには X 線による二量体化の検出は出来ない. ところが赤外の全対称(a_g)モードには二量体化の兆候が現われ得る.

Rice は孤立した二量体について次のハミルトニアンを提案した [23].

$$H = H_e + H_v + \sum_{\alpha i} g_{\alpha} n_i Q_{\alpha i} - \mathbf{F} \cdot \mathbf{p} \quad (2.8)$$

$$H_e = \sum_i \epsilon_i n_i - t \sum_{\sigma} (a_{2\sigma}^\dagger a_{1\sigma} + \text{c.c.}) + \frac{U}{2} \sum_i n_i a_{i\beta} n_{i\beta} \quad (2.9)$$

$$H_v = \frac{1}{4} \sum_{\alpha i} (\dot{Q}_{\alpha i}^2 + Q_{\alpha i}^2) \omega_{\alpha} \quad (2.10)$$

$$p = \frac{1}{2} e a (n_1 - n_2) \quad (2.11)$$

これらの式を定性的に見てみることにする。(2.8)式の第1項、すなわち(2.9)式の電子に関するハミルトニアンは取り得る電子状態を記述している。ここで添字 i は分子1または2を表す指標であり、 σ はスピンを表す。また ϵ は分子 i の軌道エネルギー、 n は電子数、 t は2分子間の電子の遍歴性を表すトランスファーエネルギー、 a^+ 、 a は電子の生成および消滅演算子、 U はオンサイトクーロンエネルギーである。第2項((2.10)式)は、この場合、分子振動の全対称 (a_g) モードのエネルギーを表している。ここで Q は無次元の規格化座標、添え字 α は個々のモードの違いを表わす。 ω はそれぞれのモードの振動数である。第3項は分子上の電子数 n の変化により Q が受ける変化を表しており、これを電子-分子振動結合 (electron-molecular vibration (emv) coupling) という。 g はその結合定数である。また第4項は外部電場、すなわち光の電場ベクトル F により誘起される分子1と2の間の電子数 n の変化、すなわち分極を表す。

(2.9)式で表されるCT励起エネルギーに対応した光が、二量体に照射されると、Fig.2.12のように電子は片方の分子からもう一方の分子へと励起される。すなわち n_1 と n_2 の間に差が生じる。この差は(2.8)式の第3項で a_g モードの分子振動に変化をきたすことになる。たとえば n_1 の電子の不足分は n_2 の過剰な分になるので、分子1で Q が正なら分子2では負となる。言い換えれば二量体内でのCT遷移は emv カップリングにより二量体内で out-of-phase の分子振動の a_g モードを誘起することになり、この a_g モードは赤外活性となる。またこのときの電場ベクトルは分子1と分子2を結ぶ方向を向いている。

すなわちこの理論から導かれる結論は、1次元の系内に二量体的秩序がある

2-4 二量体化

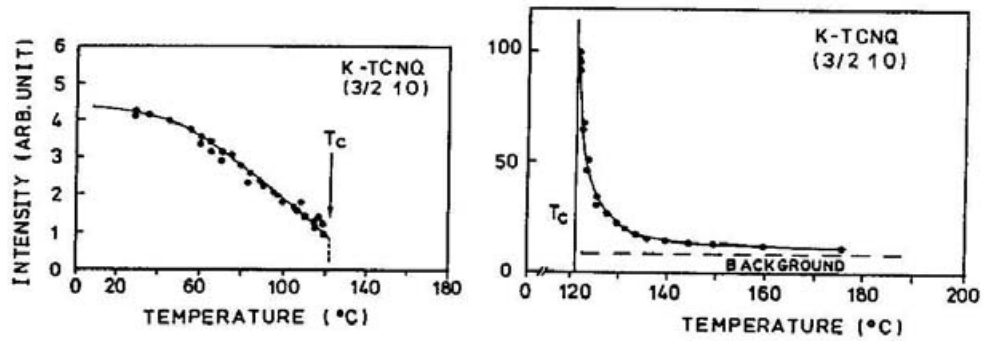


Fig.2.11 K-TCNQ の (3/2 1 0) の Bragg 反射強度の温度依存性 [22].

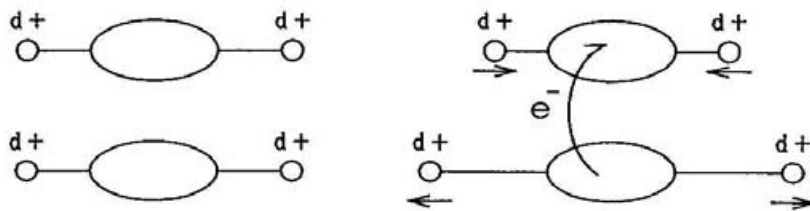


Fig.2.12 emv カップリングの模式図. 官能基は一般に電荷を持っており, CT遷移により分子上の電子数に変化が起こると図のような out-of-phase の a_g モードが赤外活性となる.

第2章 1次元物質の一般的性質

と、一様な系では禁制されている a_g モードが一次元鎖軸方向の偏光に対し活性化されるということである。ここでは格子自身が歪まなければならないという必然性はない。

磁氣的性質においても二量体化の兆候は現われる。Bulaevskii は

$$H = J \sum_i (S_{2i+1} \cdot S_{2i} + \gamma S_{2i} \cdot S_{2i-1}) \quad (2.12)$$

を平均場近似により考察した [24]。ここで γ は 0~1 の値をとり磁氣的な二量体化の尺度である。0 であれば孤立した二量体が集っているに過ぎず、反磁性となり、1 であれば (2.6) 式と同じである。二量体化は磁氣的に見れば、二つの開殻を一つの閉殻にしようとする傾向なので、絶対零度ではどんなに小さい二量体化の秩序でも磁化はゼロになる。このようすを Fig.2.13 に示した。これに関してはフィッティング関数も

$$\chi(\gamma, T) = \frac{a(\gamma)}{T} \exp\left\{-\frac{J\Delta(\gamma)}{T}\right\} \quad (2.13)$$

と与えられている [25]。

2-5 ソリトン, ポーラロン

ポリアセチレン $(CH)_x$ は 2-1 節でも述べたように、その骨格構造が σ 結合からなり、 π 電子は 2 重結合に寄与する。Fig.2.14 はその鎖状構造を表しているが、1 重結合と 2 重結合は交互に繰り返すことになる。このとき Fig.2.14 (a) と (b) のように繰り返しの位相が逆になっていてもエネルギーは同じで、系は 2 重縮退がある。ここで Fig.2.14 (a) のことを A 相、(b) のことを

2-5 ソリトン, ポーラロン

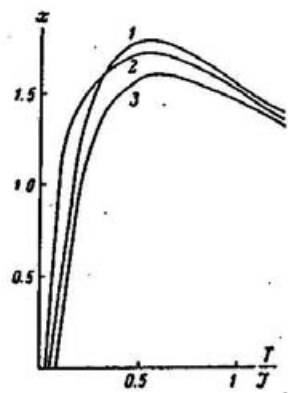


Fig.2.13 二量体化した1次元系の帯磁率の温度依存性 [25].

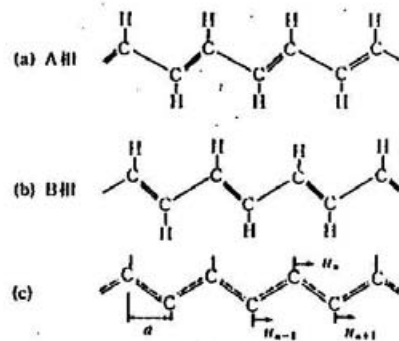


Fig.2.14 ポリアセチレン $(CH)_x$ の構造. (a) A 相, (b) B 相, (c) 仮想的な結合交替のない構造.

第2章 1次元物質の一般的性質

B相ということにする。いま Fig.2.14 (c) のように1重結合と2重結合の繰り返しがなく一様な結合により鎖状構造が生じているとしたときの C-C 間の距離を a とし、このときのそれぞれの C の位置を便宜上平衡位置ということにする。そうするとA相とB相の n 番めの C の平衡位置からのずれを u_n とすればそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} u_i &= (-1)^i u_0 && \text{(A相)} \\ u_i &= -(-1)^i u_0 && \text{(B相)} \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

となる。このように格子歪を記述したときに系の電子系は1電子近似で

$$\begin{aligned} H = & - \sum_i \{ t_0 + \alpha (u_i - u_{i+1}) \} (a^\dagger_{i+1} a_i + \text{c.c.}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_i K (u_{i+1} - u_i)^2 \end{aligned} \quad (2.15)$$

と書ける。これは通称SSHモデルといわれるもので、Su, Schrieffer と Heeger によって 1979 年に提唱されたものである [12]。このハミルトニアン
の解き方は有限サイトに関して数値的に解くやり方や [26] 格子系を連続体と見て解くやり方があるが [13]、いずれもあらかじめ格子歪を設定してから解く(断熱近似)。 (2.15) 式は1電子モデルであるので基本的には電子数に関係なく格子歪だけを設定して解けばよい。ここであらかじめ設定すべき格子欠陥のある状態には2種類のパターンが考えうる。ひとつはあるサイトを境にA相とB相が1本の鎖内に共存している状態であり、その境目のサイトはソリトンとよばれる (Fig.2.15 (a))。もうひとつは鎖内は全体的にA相またはB相と1種類の相しかもたないが、鎖の一部分で格子歪の強度が弱くなっている状態である。このような部分をポーラロンとよんでいる (Fig.2.15 (b))。ただしこのとき電子の過不足がなければポーラロンが生じ得ない。なぜなら2重結合(二量体)が存在するのは電子が各サイトにひとつずつあるからで、あるサイトに電子がないときかあるいは余分にあるときでなければ格子歪が弱くなる

2-5 ソリトン, ポーラロン

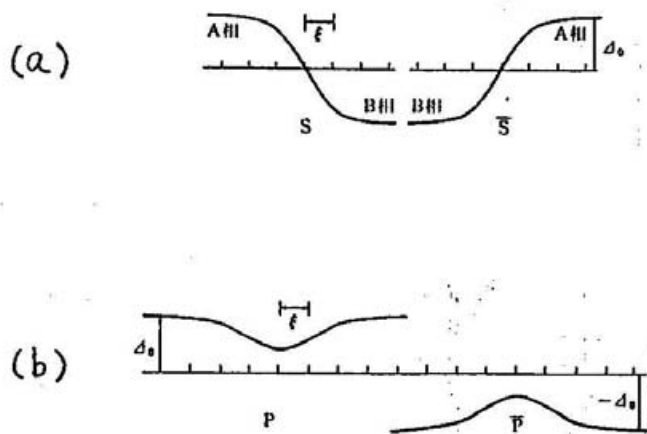


Fig.2.15 ソリトン^(a), ポーラロン^(b)の格子変位 $\Delta(na) = (-1)^n u_n$.

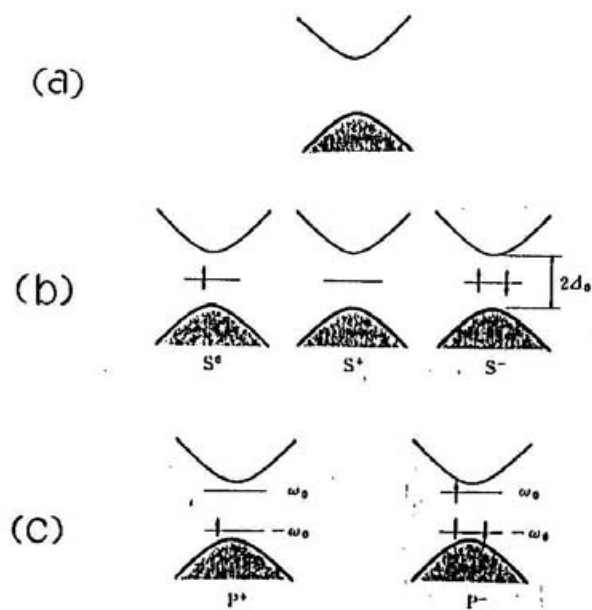


Fig.2.16 ポリアセチレン $(CH)_x$ のエネルギー状態. (a) 結合交替が一様な場合, (b) ソリトンが存在する場合, (c) ポーラロンが存在する場合.

第2章 1次元物質の一般的性質

ことはない。しかしながら電子系のエネルギー状態は格子歪のパターンによって定性的に Fig.2.16 のように決まる。図中の (a) は鎖が一様な場合、(b) はソリトンが存在するとき、(c) はポーラロンが存在するときのエネルギー状態を表している。(a) のギャップは系が二量体化していることによって生じており、この大きさは歪の大きさと (2.15) 式の α の大きさによって決まる。ここで特に重要なことはソリトンではギャップの間にひとつの、またポーラロンでは2つのミッドギャップ状態が生じることである。1電子近似であるので電子（または正孔）のドーピングについてはこの状態の上いくつの電子があるかを考えればよい。ソリトンの場合はドーピングしない場合と電子、正孔をドーピングした場合とで3種類のソリトンが考えられる。一方のポーラロンの場合はドーピングしない場合は考えられず、電子、正孔をドーピングした場合の2種類の状態が考えられる。ただし過渡的な現象に関してはこの限りではない。

文献

文献

- [1] 国府田, 十倉: 光物性ハンドブック p.339, 塩谷他編 (朝倉書店, 1984).
- [2] A. S. Davydov: "Theory of Molecular Excitons" (Plenum Press 1971).
- [3] D. P. Craig and H. Walmsley: Mol. Phys. 4 (1961) 113.
- [4] 鹿兒島, 三本木, 長沢: "一次元電気伝導体" p.53 (裳華房, 1982 東京).
- [5] H. Endres: "Extended Linear Chain Compounds vol. 3" p.263
ed. H. Endres (Plenum Press 1983).
- [6] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. C. Crowley, V. Y.
Lee and P. Batail: Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1747.
- [7] Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, A. Kobayashi, N. Iwasawa and
G. Saito: Phys. Rev. B42 (1990) 2374.
- [8] 齊藤, 山地: "伝導性低次元物質の化学" p.59 (化学総説 No.42, 1983).
- [9] 永長: 学位論文 (東京大学 1985).
- [10] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee:
Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 253.
- [11] [4] p.211
- [12] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger: Phys. Rev. B22
(1980) 2099.
- [13] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki: Phys. Rev. B21 (1980)
2388.
- [14] R. E. Peierls: "Quantum Theory of Solids" (Clarendon press,
Oxford, 1955).
- [15] [4] p.5.
- [16] A. W. Overhauser: Phys. Rev. 128 (1962) 1437.
- [17] B. Johansson and K. F. Berggren: Phys. Rev. 181 (1969) 855.
- [18] 斯波: 物性 1972 年 11 月号 615.
- [19] L. N. Buraevskii: Soviet Phys. JETP 16 (1963) 685.
- [20] J. C. Bonner and M. E. Fisher: Phys. Rev. 135 (1964) A640.
- [21] E. Pytte: Phys. Rev. B10 (1974) 4637.
- [22] H. Terauchi: Phys. Rev. B17 (1978) 2466.
- [23] M. J. Rice: Solid State Commun. 31 (1979) 93.
- [24] L. N. Buraevskii: Soviet Phys. JETP 17 (1963) 684.

第2章 1次元物質の一般的性質

- [25] L. N. Buraevskii: Soviet Phys. Solid State 11 (1969) 921.
- [26] S. Kivelson and D. E. Heim: Phys. Rev. B26 (1982) 4278.

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

3-1 序

ハロゲン架橋金属錯体 ($[M(A)_2][M(A)_2X_2]Y_4$) [1] は $[MA_2X]Y_2$ と略記され、 $M-X \cdots M \cdots X-M-X \cdots$ というように金属 (M) とハロゲン (X) が交互に1次元的に配列しており金属イオンのまわりには配位子 (A) がある (Fig.3.1). またその配位子は鎖間の対イオン (Y) と水素結合をつくっており系の1次元性を安定化させている. 金属だけに注目すると, 2価, 4価と交互に1次元鎖を構成しており, 系は混合原子価 (CDW) 状態をつくっている. この混合原子価と同時に, 金属間のハロゲンイオンは4価の金属の方へ変位している. この変位の度合いは X 線構造解析によって検出可能であり, これが混合原子価状態のひとつの指標となっている. 金属としては白金 (Pt), パラジウム (Pd), ニッケル (Ni) が, 架橋ハロゲンとしては塩素 (Cl), 臭素 (Br), ヨウ素 (I) が用いられる. また配位子としてはアミノ基をもつ有機物で, たとえばエチルアミン, エチレンジアミン (en), シクロヘキサンジアミン (chxn) などがある. 対イオンとしては, ClO_4^- , BF_4^- , ハロゲンイオンなどがある. その代表的な構成要素を Table 3.1 にまとめてある.

この物質の合成の歴史は古く 1900 年に H. Wolfram が $[Pt(NH_2C_2H_5)_4Cl_2][Pt(NH_2C_2H_5)_4]Cl_4 \cdot 4H_2O$ (Wolfram's red salt) を合成し [2], その後 Cl が Br に置き換わった Reihlen's green salt が合成された [3]. 最近では Yamashita によって 200 種以上の物質が合成されている.

このような物質について初めて物性研究を手掛けたのは Yamada と Tsuchida である [4]. 彼らは Wolfram's red salt と Reihlen's green salt について鎖軸方向に偏光した強い吸収帯があることを見出し, これが構成要素である $[Pt(NH_2C_2H_5)_4]X_2$ と $[Pt(NH_2C_2H_5)_4X_2]X_2$ ($X = Cl, Br$) には見られないことから, 2価のサイトから4価のサイトへの電荷移動 (CT) 励起による吸収であると帰属した.

この物質について物性研究が盛んに行なわれるようになったのは, ここ15年程のことである. これまでに電気伝導度 [5-7], 光伝導 [8,9], 吸収 [10,

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

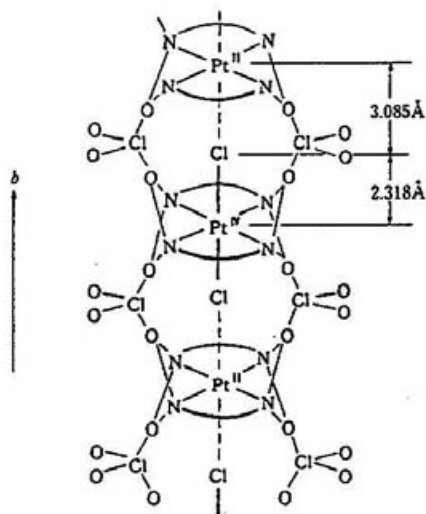


Fig.3.1 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$ の模式的な構造.

Table 3.1 ハロゲン架橋金属錯体の構成要素.

$(\text{MA}_4)(\text{MA}_2\text{X}_2)\text{Y}_4$
$(\text{MA}_4)(\text{MA}_2\text{X}_2)\text{X}_4$
$(\text{MA}_4)(\text{MA}_2\text{X}_2)\text{X}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$(\text{MA}_2\text{X}_2)(\text{MA}_2\text{X}_4)$
M : Ni, Pd, Pt X : Cl, Br, I
Y : ClO_4 , BF_4 , PF_6 , CuBr_4 , CuCl_4 , HSO_4 , NO_3 , CuBr_3 , Cu_3Br_3
A : NH_3 , <i>en</i> , $(\text{en})_{1/2}$, $(\text{pn})_{1/2}$, $(\text{tn})_{1/2}$, $(\text{btn})_{1/2}$, $(\text{cyn})_{1/2}$

en = ethylamine,
en = 1,2-diaminoethane,
pn = 1,2-diaminopropane,
tn = 1,3-diaminopropane,
btn = 2,3-diaminobutane,
cyn = 1,2-diaminocyclohexane

3-1 序

11], 発光 [11], 反射スペクトル [12,13], 共鳴ラマンスペクトル [11,14,15], XPS [16], X 線構造解析 [17-24], 高圧下での諸物性 [5,6] が調べられている。この中でも Tanino らによる研究がとくに興味深い。彼らは Fig.3.2 に見られるようにラマン散乱において 20 次にもわたる高次の振動構造、非常に大きなストークスシフトをともなった発光を見出した [11]。これは電子-格子相互作用が非常に大きいことを意味している。この実験によりこの物質群が物理的に興味深い対象であることが示され、今日までに数多くの研究が、合成、実験、理論の面から進められている [25]。この物質を研究する上での一つの大きなメリットは金属、架橋ハロゲン、配位子、またこれを鎖のサイドから支えている対イオン等の組成を系統的に置換できることである。Wada は金属、架橋ハロゲンを系統的に置換した数種の錯体について光学特性の検討をしている (Fig.3.3) [13]。ハロゲンのイオン半径は Cl, Br, I の順で大きくなり、イオン半径が大きくなれば金属の軌道との重なり積分が大きくなり、金属間の実効的なトランスファーエネルギー t が大きくなる。すなわちこれはバンド幅が大きくなったことを意味し、よって CTギャップが小さくなり CT遷移は低エネルギーにシフトする [26]。同じことが電気伝導度の温度依存性からも証明されている。すなわち Fig.3.4 および Table 2.2 に見られるように Cl, Br, I の順で電気伝導度が大きくなり、その活性化エネルギーが小さくなっているのがわかる [27]。

その後、Kurita らによって CT遷移の低エネルギー側に A, B バンドとよばれるミッドギャップ吸収の存在が実験的に見出された (Fig.3.5)。この吸収の解釈についてはソリトン、ポーラロンモデルに立脚して現在もホットな議論が続けられている [28]。

理論面では Whanbo らが EMO ベースのバンド計算を行なっている [29]。これによれば、架橋ハロゲンが仮想的に金属間の中心にある場合、金属の d_{z^2} 軌道に電子がひとつずつ詰った half-filled バンドが形成されているされ、そのバンド幅は 2 eV 程度で、現実的なハロゲンが中心から 4 価のサイトにずれた状態では、格子の周期が 2 倍となり、このバンドが分裂して絶縁体となっている (Fig.3.6)。Nasu は金属の d_{z^2} 軌道のみを half filled として陽に考え、トランスファー (t)、オンサイトクーロン反発 (U)、電子-架橋ハロゲン相互作用 (S)、最近接サイト間クーロン反発 (V) を入れた定性的な理論を構築している [26]。これによれば、 S が大きいところでは CDW, U が大きいところでは SDW 状態が安定であることを示唆される。最近では Bishop らに

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

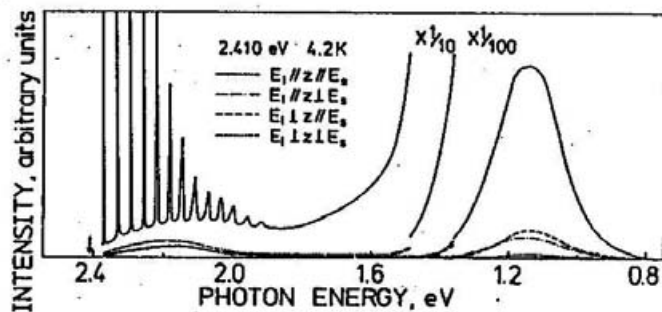


Fig.3.2 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$ のラマン散乱と発光. 矢印は励起位置 [28].

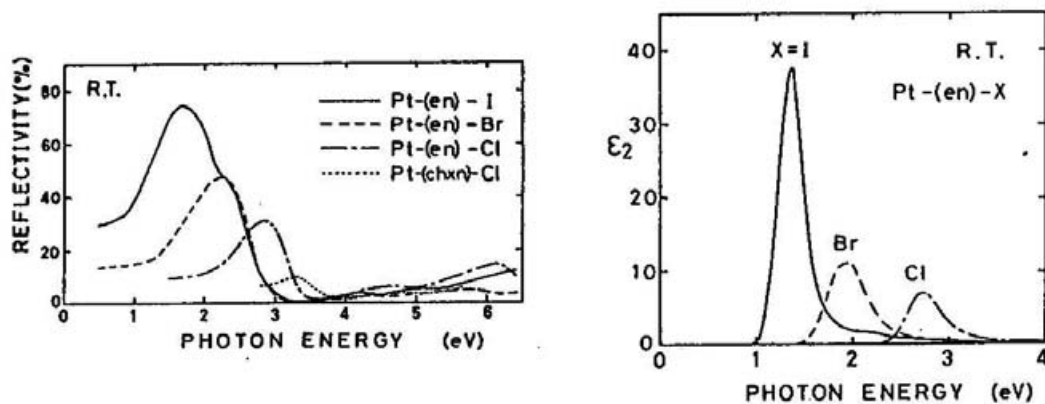


Fig.3.3 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の反射および誘電率の虚部のスペクトル [13].

3-1 序

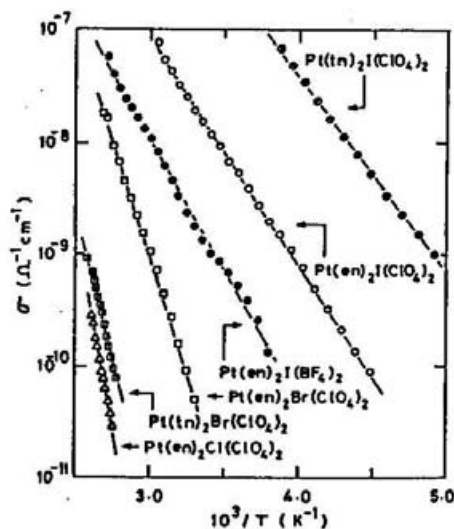


Fig.3.4 いくつかのハロゲン架橋金属錯体の電気伝導度温度依存性 [27].

Table 3.2 ハロゲン架橋金属錯体の室温における電気伝導度 σ , 活性化エネルギー E , 反射のピークエネルギー $h\nu_{\max}$ [27].

Compound	σ (25 °C) ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	σ_0 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	E (eV)	$h\nu_{\max}^a$ (eV)	η^b
(a) Single Crystals					
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$	2.0×10^{-13}	2.0×10^9	1.36	2.82	0.75
$[\text{Pt}(\text{tn})_2][\text{Pt}(\text{tn})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_4$	2.0×10^{-14}	5.9×10^6	1.21	2.05	0.86
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_4$	3.0×10^{-11}	5.4×10^3	0.84	1.88	
$[\text{Pt}(\text{tn})_2][\text{Pt}(\text{tn})_2\text{I}_2](\text{ClO}_4)_4$	7.0×10^{-7}	1.1	0.37	1.53	
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2](\text{ClO}_4)_4$	1.4×10^{-8}	3.2×10^{-1}	0.42	1.53	0.93
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2](\text{BF}_4)_4$	1.6×10^{-7}	8.1×10^{-2}	0.46	1.53	
(b) Pressed Pellets					
$[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$	2.0×10^{-12}	1.2×10^2	0.81	1.94	
$[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_4$	1.2×10^{-8}	2.8	0.49	1.61	
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2](\text{ClO}_4)_4$	3.0×10^{-9}	1.1	0.51	1.53	

^a Reference 2. ^b Reference 5. η denotes the ratio of the interatomic distances, $\text{Pt}(\text{IV})\text{-X}/\text{Pt}(\text{II})\text{-X}$, where X = Cl, Br, and I.

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

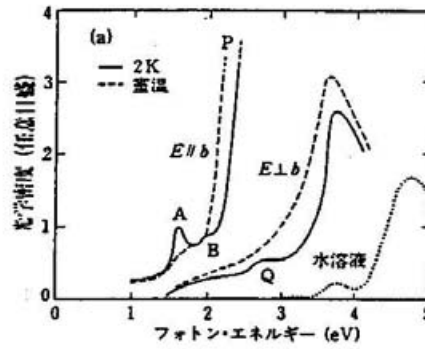


Fig.3.5 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$ の吸収スペクトル [28].

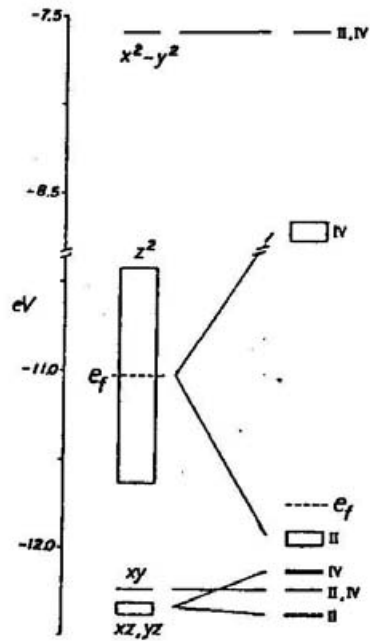


Fig.3.6 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{4+}$ のバンド構造. 左はハロゲンの歪がない場合, 右はハロゲンが歪んで結晶周期が左の2倍になっている場合 [29].

3-1 序

より金属の d_{z^2} 軌道およびハロゲンの p_z 軌道を陽に考慮に入れた $3/4$ filled 2バンドモデルによる理論が提案されている [30].

先に金属サイトは2価, 4価というように混合原子価をつくっていることを述べた. これは電子の数でいえば2個と0個のサイトが交互に並んでいることと等価である. 現実にはトランスファー t が有限であり (これは電子の非局在性を反映した量である), 金属サイトは $(3-\rho)$ 価, $(3+\rho)$ 価というふうに中途半端な価数をとる. ただしここでも half filled と考えることができ, commensurate な CDW 状態が実現していると考えられる. ここで ρ は CDW の振幅と見ることができ, XPS と X 線構造解析の対比によれば架橋ハロゲンのずれからこの量の大小関係を知ることができる (Fig.3.7) [18]. ただし本研究で取扱う $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ は架橋ハロゲンの変位がなく [31], $\rho=0$ で系は Mott 絶縁体^となっていると考えられている. $M = \text{Pt}, \text{Pd}$ では架橋ハロゲンは $(3+\rho)$ 価の金属サイトの方にずれており ρ は有限の値をとっていると考えられる. この混合原子価状態の挙動を詳しく検討するためには XPS や X 線構造解析では限界がある. なぜならこれらの方法では外場に対する系全体の挙動を調べることが難しいからである. 混合原子価状態を検討する上で, 系に静水圧をかけることはきわめて有効な手段である. 系に圧力をかけると金属間の距離が小さくなることが予想され, これはトランスファー t を大きくすることに対応する. 言い換えれば電子は動く回りやすくなり ρ は小さくなる. 高圧下で電気伝導度が増すこと (Fig.3.8) [5,6], CT遷移エネルギーがレッドシフトすること (Fig.3.9) [32] はこれらのことを反映していると考えられている. しかしながらこれまでのところこれらの圧力下における混合原子価状態に関する理解は推測であり, 直接的に系の電荷の状態を検知したわけではない.

これまでの研究では1次元鎖上の金属, 架橋ハロゲンの変位のみが系の物性を決定しているという立場から, 水素結合や配位子の電子状態に対する効果などは考慮に入れられていなかった. 最近, Toriumi らは配位子がシクロヘキサジアミン (chxn), 対イオンがハロゲンの一連の錯体に関して, 混合原子価状態の位相が隣り合う鎖間で一致していることを X 線構造解析によって明らかにした [24]. すなわち系は2次元的な秩序をもっている. このことは強い水素結合が電子的な相関を鎖間につくることにほかならない.

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

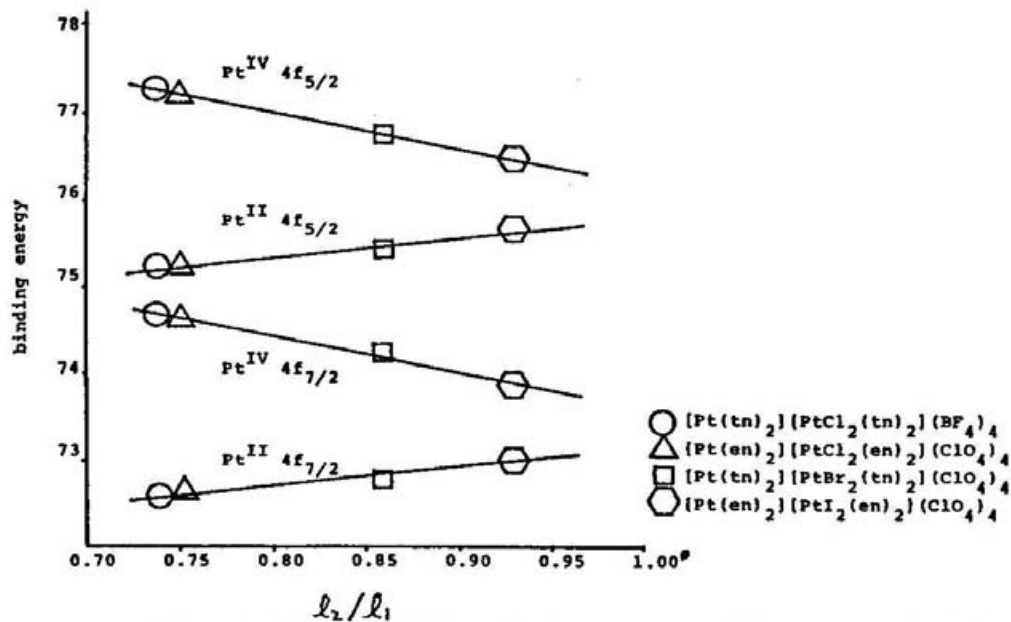


Fig.3.7 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の XPS による Pt 4f 結合エネルギーと架橋ハロゲンの歪の関係 [16].

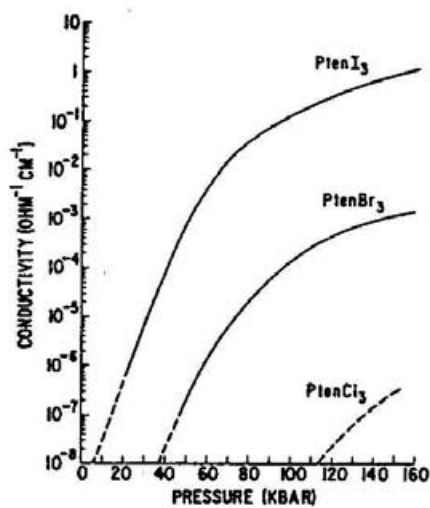


Fig.3.8 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の電気伝導度圧力依存性 [6].

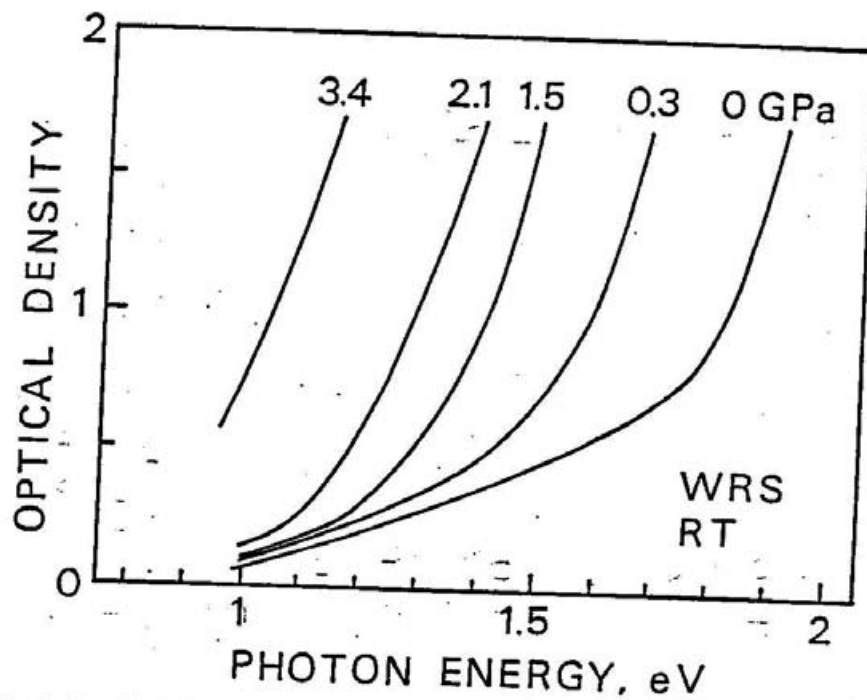


Fig.3.9 Wolfram's red salt のCT遷移しきい値の圧力依存性 [32].

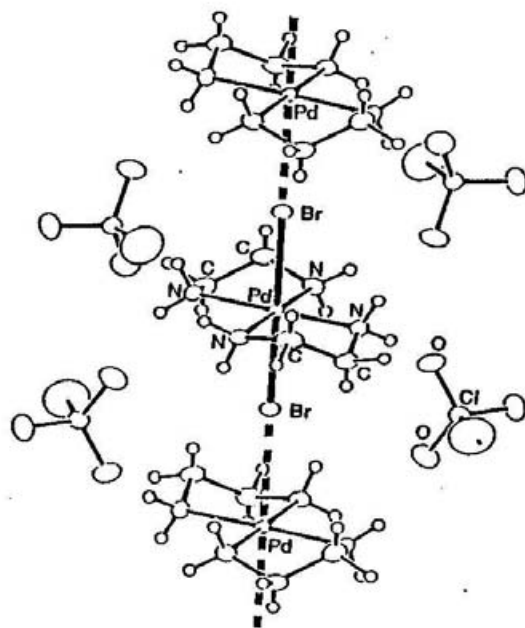


Fig.3.10 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$ の結晶構造 [24 a].

3-2 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合

ハロゲン架橋金属錯体は先にも述べたように1次元構造のサイトに対イオンがあり、これと配位子のアミノ基との間に水素結合がある (Fig.3.10)。ここでとくに注目する、 $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) はすぐ後で見られるように対イオンがパークロレート (ClO_4) の錯体よりも強い水素結合をもつ。(この錯体の結晶構造を Fig.3.11 に、bc 面に投影した概念図を Fig.3.12 に示す。) 水素結合が強くなるということは、元のアミノ基の N-H の結合が弱められ、水素原子自身は $\text{N-H}\cdots\text{Y}$ の間でどっちつかずの状況になる。すなわち水素原子は動きやすくなる。また同時にまわりの原子との電気陰性度の違いから水素はわずかに正電荷を帯びているので、一般的に言って、水素結合が強い時、水素は周囲の電荷の影響を受けやすくなる。すなわちハロゲン架橋金属錯体において水素結合が強いということは1次元鎖の電荷の状況が水素結合中の水素の挙動に反映されることが期待される。Commensurate な CDW を反映して架橋ハロゲンが4価のサイトの方にずれていることは先に述べたが、Fig.3.12 に矢印で示したように、同様なコヒーレントな位置の変位が水素にもあると推察される。(確かに $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ の距離は2種類ある。Table 3.3) このことは $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$) において金属サイトの電荷が2次元的な秩序をもつことと深く関連していると考えられる。さらにこの強い水素結合は Table.3.3 に見られるように金属間距離を縮める働きをも有している。すなわち系の電子状態 が強い水素結合により制御されていることになる。

このようにハロゲン架橋金属錯体では水素結合は直接的に間接的に系の物性の本質にかかわっている。本章ではハロゲン架橋金属錯体、とくに $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) について水素の伸縮振動を分光学的に調べることによって系の電子状態を議論する。これまでに蓄積されているハロゲン架橋金属錯体の諸物性のデータ、それに対する理論を考慮に入れて水素振動にどのような情報が含まれているかを検討する。

3-2 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合

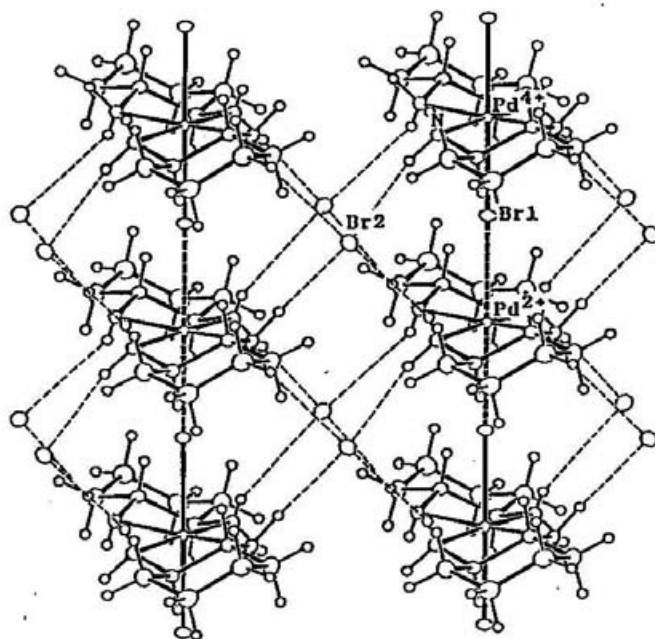


Fig.3.11 [Pd(chxn)₂Br]Br₂ の結晶構造 [24 b].

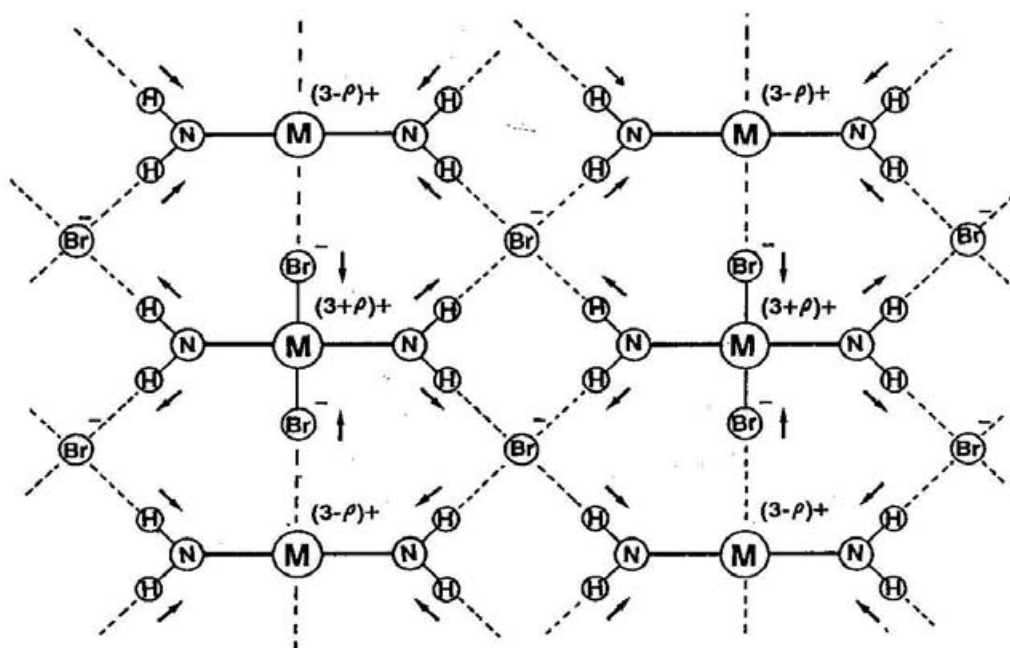


Fig.3.12 [M(chxn)₂Br]Br₂ の bc 面に投影した概念図.

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

Table 3.3 $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) および $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の原子間距離と規格化されたハロゲンの変位 Δ_x . ここで $\Delta_x = (l_1 - l_2) / (l_1 + l_2)$ と定義され, l_1 と l_2 はそれぞれ $M(3-\rho)-X$, $M(3+\rho)-X$ の間の原子間距離を意味する.

	l_1	l_2	Δ_x	M-N	N-H	N-H
$[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$						
M = Pt	2.882	2.490	0.0730	2.059	3.454	3.511
M = Pd	2.773	2.523	0.0472	2.059	3.421	3.499
M = Ni	2.580	2.580	0.0000	1.942	3.415	3.502
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$						
X = Cl	3.085	2.318	0.1420			
X = Br	2.995	2.546	0.0810			
X = I	3.036	2.791	0.0421			

3-3 実験

3-3 実験

ここで扱うハロゲン架橋金属錯体は主に $[M(chxn)_2Br]Br_2$ ($M = Pt, Pd, Ni$) であるが、比較のため対イオンが ClO_4^- の錯体も検討する。これらの合成方法は文献に示されている [33]。

透過および反射の分光学的測定は次の要領で行なった。目的の波長領域に合った光源からの光を適当な周波数でチョップし、凹面鏡を用いて分光器の入口スリットに焦点を合わせる。分光器は主に日本分光の CT-25C を用いた。分光器の入口はそれぞれの波長に応じてフィルターを交換できるようになっている。分光器から出た光を、偏光依存性を取る場合には偏光子を通し、さらに凹面鏡を使ってサンプルの位置に焦点を合わせる。サンプルを透過あるいは反射した光はさらに凹面鏡を使って検知器に焦点を合わせられる。検知器のシグナルとチョッピングの周波数をロックインアンプにより同期させ、これをパーソナルコンピューター NEC PC-9801RX を用いて記録する。それぞれの波長領域に対する光源、偏光子、検知器を Fig.3.13 に示す。また光学系の概略図を Fig.3.14 に示す。

ラマン散乱測定は分子研機器センターの JEOL JRS-400T を用いた。試料は乳鉢を用いて粉末にしてこれを錠剤成形器でペレット状にしたもの、または単結晶を用いた。励起にはアルゴンイオンレーザー 514.5 nm 200 mW が用いられた。このとき試料がレーザー照射のために壊れないように注意した。波長校正にはレーザーの自然発光を用いた。

高圧下での透過スペクトルはダイヤモンドアンビルセルが用いられた [34]。とくに赤外水素伸縮振動の高圧下での吸収スペクトルに関しては圧力媒体を poly-(chlorotrifluoroethylene) を用い、それ以外では流動パラフィンを用いた。圧力はルビーの発光ピーク (R_1 線) のシフトによって検知した [35]。ただしルビーはアルゴンイオンレーザー、514.5 nm 100 mW により励起した。

低温実験にはヘリウムガスフロー伝導型のエアプロダクト社製 HELI-TRAN を用いた。

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

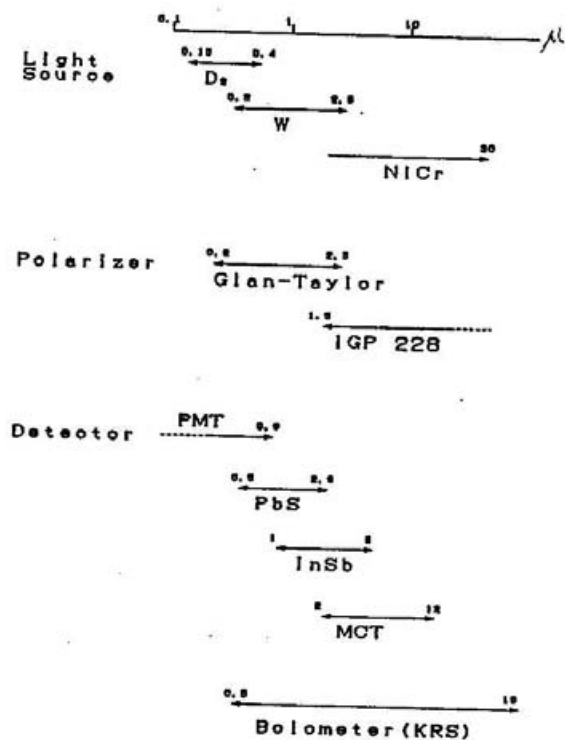


Fig.3.13 光源, 偏光子, 検出器の波長別選択表.

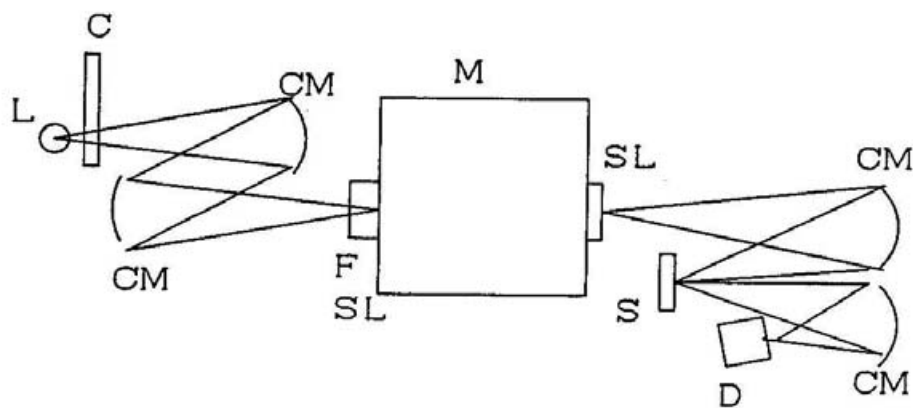


Fig.3.14 光学系概略図 (反射測定の場合). L: 光源, C: チョッパ, M: 分光器, S: 試料, D: 検出器, CM: 凹面鏡, SL: スリット.

3-4 実験結果

3-4 実験結果

3-4-1 常圧下での光学的性質

Fig.3.15 に $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$, $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}](\text{ClO}_4)_2$ およびそれらの構成要素である 1R,2R-ジアミノシクロヘキサン (chxn), シクロヘキサンの赤外水素伸縮振動スペクトルを示す. 図に見られるように 2850 と 2910 cm^{-1} に見られる 2本のピークは全てのスペクトルに共通していることからシクロヘキサンの CH 伸縮振動と帰属される. 2800 から 3400 cm^{-1} に広い幅をもった吸収はシクロヘキサンにのみ見られないことから, NH 伸縮振動と帰属される. この NH 伸縮振動は (chxn) から $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}](\text{ClO}_4)_2$ で 180 cm^{-1} , $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}](\text{ClO}_4)_2$ から $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ でおよそ 250 cm^{-1} 低エネルギーシフトしており, これは水素結合が強くなっていることを表している[36].

これら $[\text{M}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$)の NH 伸縮振動をより明らかにするために低温 (15K) における赤外吸収スペクトルを測定した (Fig.3.16). $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ では2つの強いピークと幾つかの弱いピークがあることがわかる. ここではこの2つの強いピークを高波数側から $\text{H}_{\nu 1}$, $\text{H}_{\nu 2}$ バンドと名付けることにする. これら $\text{H}_{\nu 1}$, $\text{H}_{\nu 2}$ バンドは Fig.3.15 において矢印で示したピークであり, 温度に対して非常に敏感であることがわかる. $\text{M} = \text{Ni}$ ではこれらに対応したピークは1本で (H_{ν}) 同じように温度に対して敏感である.

Fig.3.17 には $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の bc 面における赤外偏光反射スペクトルを示してある. 鎖軸に平行な偏光 ($\text{E} \parallel \text{chain}$) ではそこに見られる構造は弱く, 鎖軸に垂直な偏光 ($\text{E} \perp \text{chain}$) では強い構造が見られる. $\text{E} \perp \text{chain}$ に見られる2つのピークは低温において著しく尖鋭化することから, 上で述べた $\text{H}_{\nu 1}$, $\text{H}_{\nu 2}$ バンドであると帰属できる.

Fig.3.18 と Fig.3.19 にそれぞれ $[\text{M}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) の室温における電子遷移に関する偏光反射スペクトル, およびそれを Kramers-Kronig 変換をして誘電率の虚数部分に直したスペクトルを示す [37]. いずれも鎖軸 (b 軸) に偏向した構造をもっており, これはCT遷移と帰属される.

常温常圧における $[\text{M}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) のラマン散乱スペクトルを Fig.3.20 に示す. 190 cm^{-1} あたりに見られるピークは架橋ハロゲン (M-Br) の伸縮振動と帰属される [11]. 380 cm^{-1} あたりのピークは $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ のみに見られ, これは M-Br 伸縮振動の倍音と考えられる. ラマン強度は

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

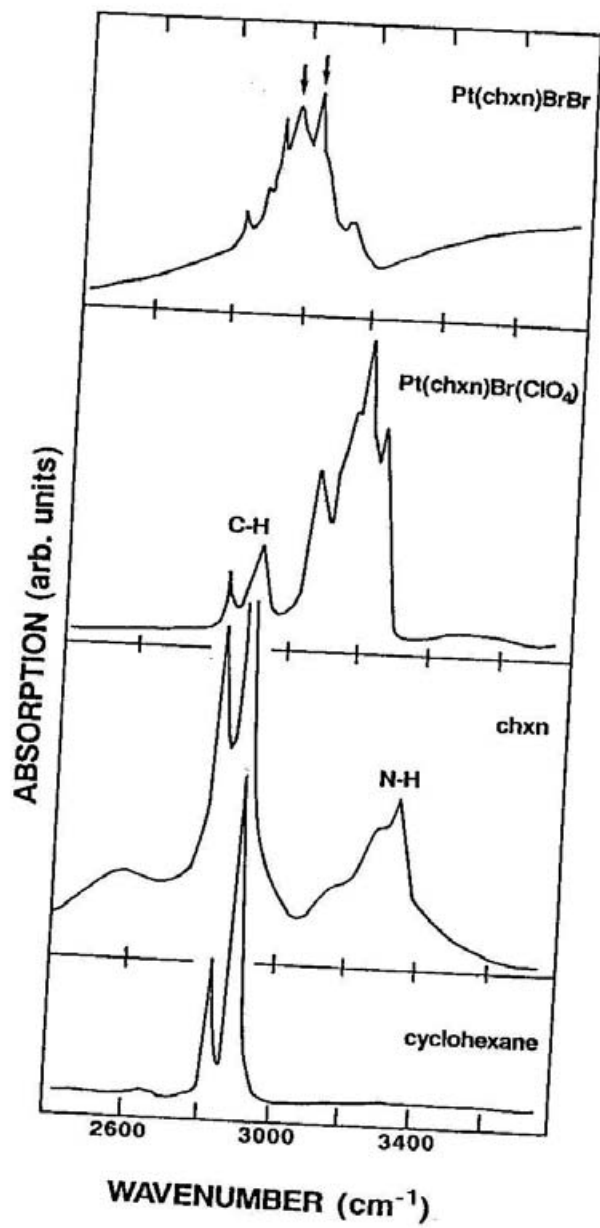


Fig.3.15 シクロヘキサン, (chxn), [Pt(chxn)₂Br](ClO₄)₂, [Pt(chxn)₂Br]Br₂ の赤外吸収スペクトル.

3-4 実験結果

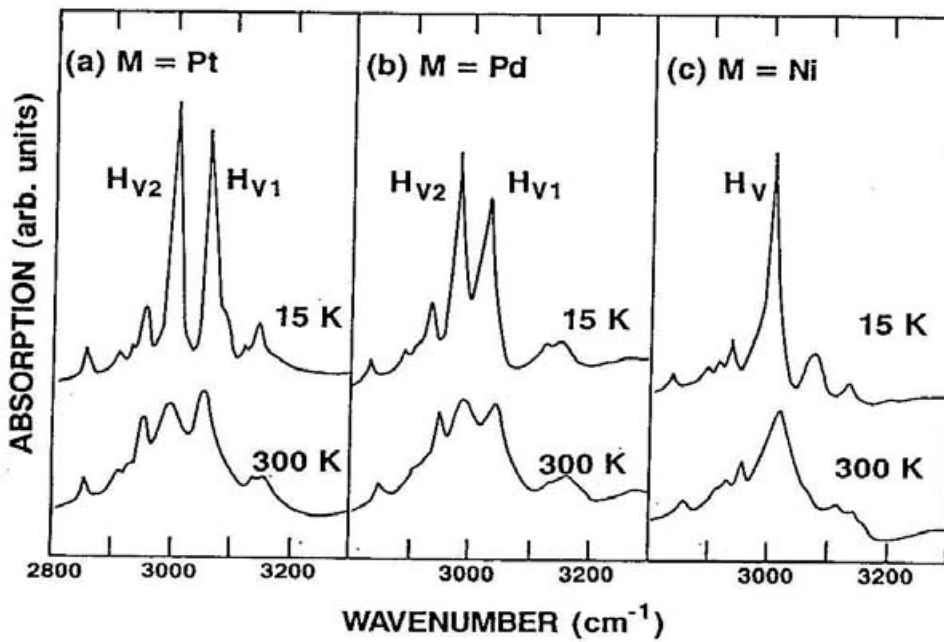


Fig.3.16 $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の KBr ペレットの 300 K と 15 K における赤外吸収. (a) $M = \text{Pt}$, (b) $M = \text{Pd}$, (c) $M = \text{Ni}$.

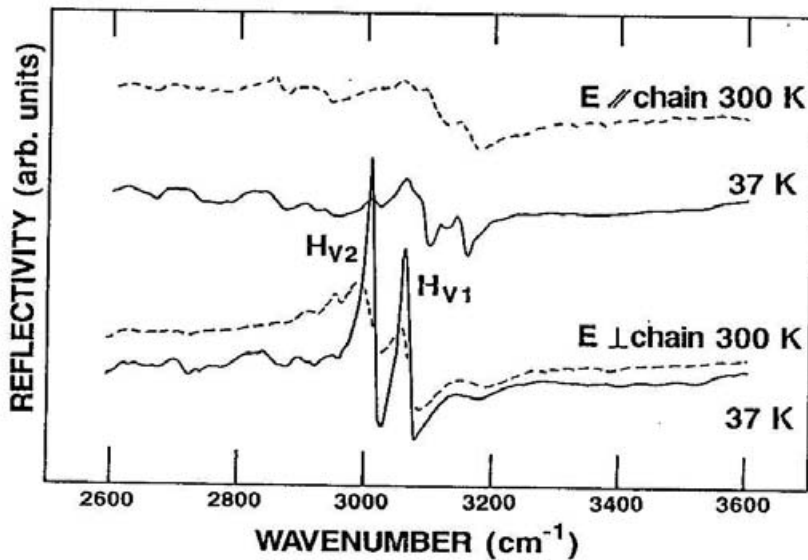


Fig.3.17 $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の 300 K (破線) と 37 K (実線) における赤外偏光反射スペクトル.

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

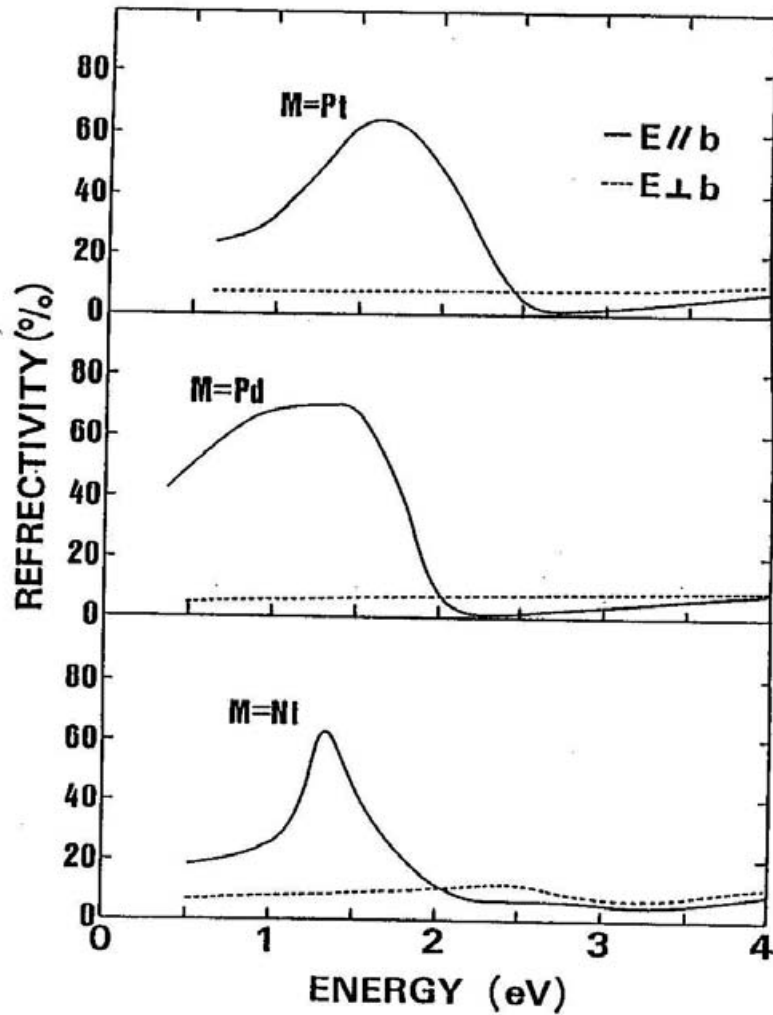


Fig.3.18 $[M(chxn)_2Br]Br_2$ ($M = Pt, Pd, Ni$) の偏光反射スペクトル. 実線および破線はそれぞれ鎖軸 (b 軸) に平行および垂直な光の電気ベクトルを表す.[37]

3-4 実験結果

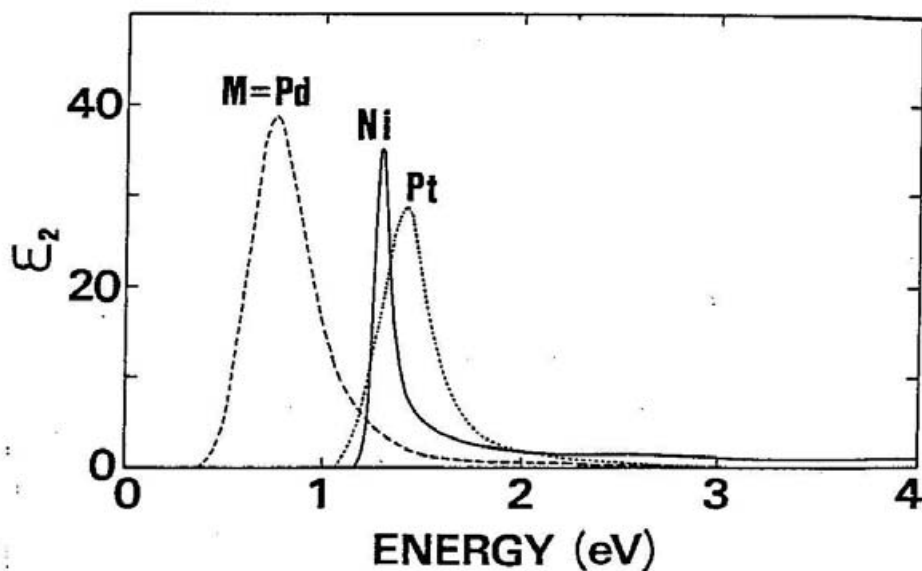


Fig.3.19 $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) の鎖軸に平行な偏光の反射スペクトルを Kramers-Kronig 解析を用いて誘電率の虚部に変換したスペクトル. [37]

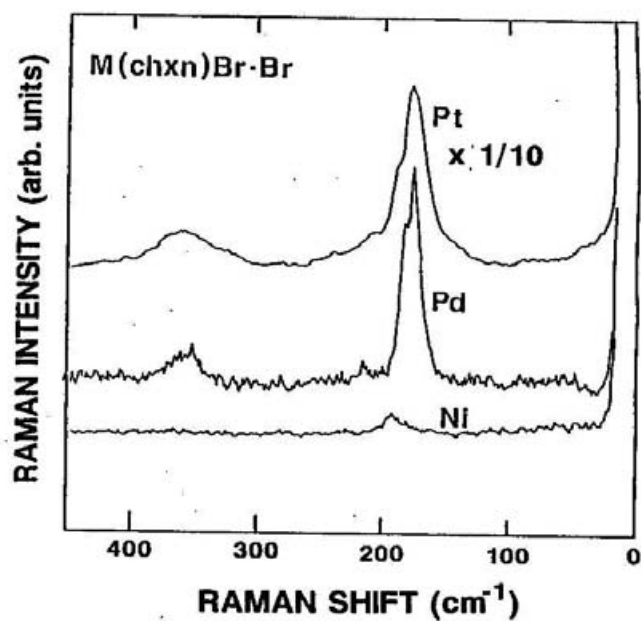


Fig.3.20 $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) のラマン散乱スペクトル.

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

Pt, Pd, Ni の順で小さくなり, Fig.3.21 に示されるように規格化した架橋ハロゲンの変位 Δ_x に対して指数関数的に強くなっていることがわかる。ただしここで $\Delta_x = (l_1 - l_2) / (l_1 + l_2)$ と定義され, l_1, l_2 はそれぞれ $M(3-\rho)-X, M(3+\rho)-X$ の原子間距離を示す。

3-4-2 圧力効果

Fig.3.22 に室温における $[M(chxn)_2Br]Br_2$ ($M = Pt, Pd, Ni$) の赤外吸収スペクトルの圧力依存性を示す。 $M = Pt$ では H_ν バンドの分裂が圧力が高くなるにしたがって小さくなっていく。 $M = Pd$ ではこの傾向がより著しく 17 kbar 以上では2本のピークは1本になっているように見える。ただしここで精度は 5 cm^{-1} である。 $M = Ni$ では1本のピークが高圧下でもあまり変化しないことが示されている。これらのピーク位置を圧力の関数として Fig.3.23 に示してある。

Fig.3.24 に $[M(chxn)_2Br]Br_2$ ($M = Pt, Pd, Ni$) の粉末の電子吸収スペクトルにおけるCTバンドのピーク位置の圧力効果を示す。縦軸にピーク位置を横軸に印加圧力を示してある。 $M = Pt, Pd$ では圧力が高くなるとレッドシフトするが $M = Ni$ ではピーク位置がほとんど変わらないことがわかる。

Fig.3.25 に $[Pd(chxn)_2Br]Br_2$ のラマン散乱スペクトルの圧力依存性を示す。また Fig.3.26 と Fig.3.27 にはそれぞれ M-Br 伸縮振動のピーク位置とラマン強度を圧力の関数としてプロットしてある。これらの図に見られるように圧力によってピーク位置はブルーシフトし、振動子強度は小さくなって行くことがわかる。これは Tanino らによる Wolfram's red salt における結果と一致している [32]。

$[M(chxn)_2Br]Br_2$ ($M = Pd, Ni$) についての電気伝導度の圧力依存性を Fig.3.28 に示す [37]。 $M = Ni$ では電気伝導度が圧力に対してほとんど変化しないが、 $M = Pd$ では圧力が高くなると導電性が増し、10 kbar 程度で飽和していることが見られる。

3-4 実験結果

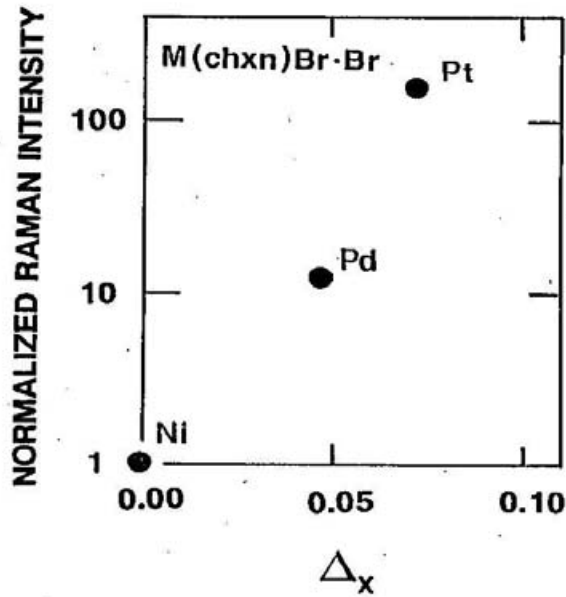


Fig.3.21 $[M(chxn)_2Br]Br_2$ (M = Pt, Pd, Ni) のラマン散乱強度と規格化したハロゲンの変位 Δ_x の対比.

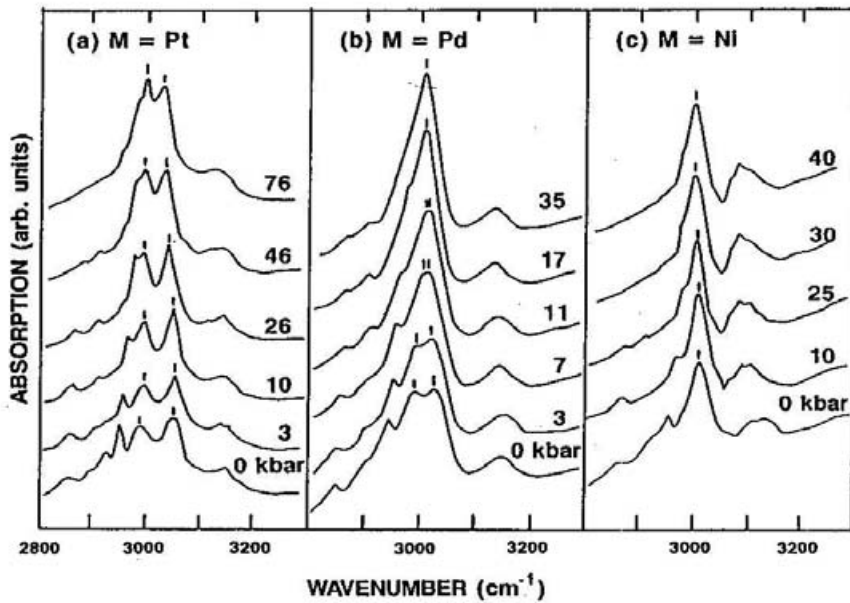


Fig.3.22 $[M(chxn)_2Br]Br_2$ の赤外吸収スペクトルの圧力依存性. (a) M = Pt, (b) M = Pd, (c) M = Ni.

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

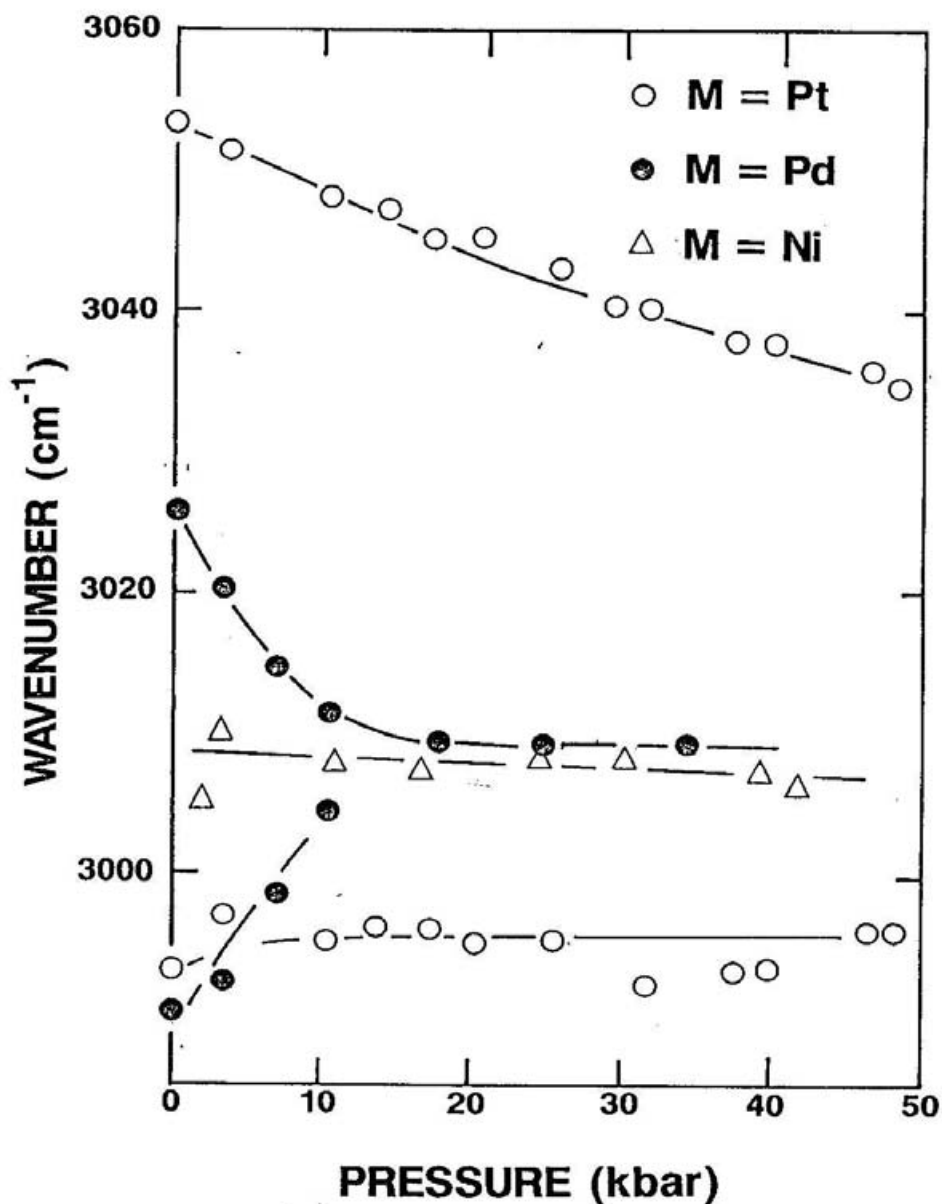


Fig.3.23 $[M(chxn)_2Br]Br_2$ (M = Pt, Pd, Ni) における H_v バンドのピーク位置と印加圧力の関係.

3-4 実験結果

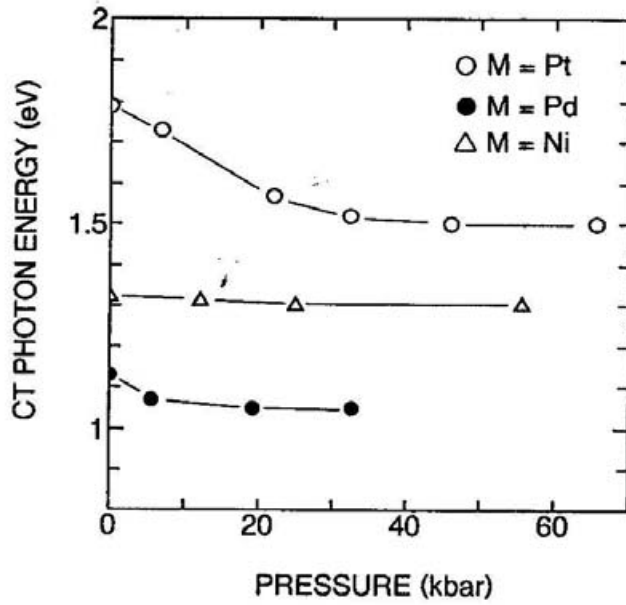


Fig.3.24 $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) のCTバンドエネルギー値の圧力依存性.

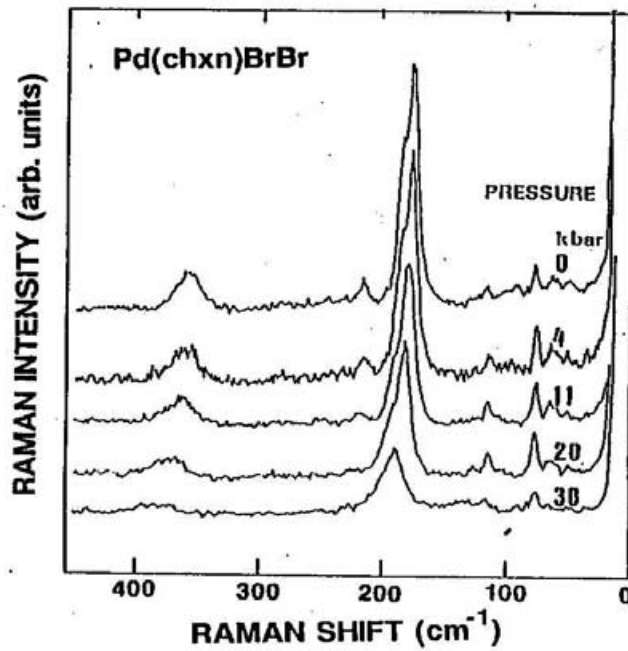


Fig.3.25 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ におけるラマン散乱スペクトルの圧力依存性.

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

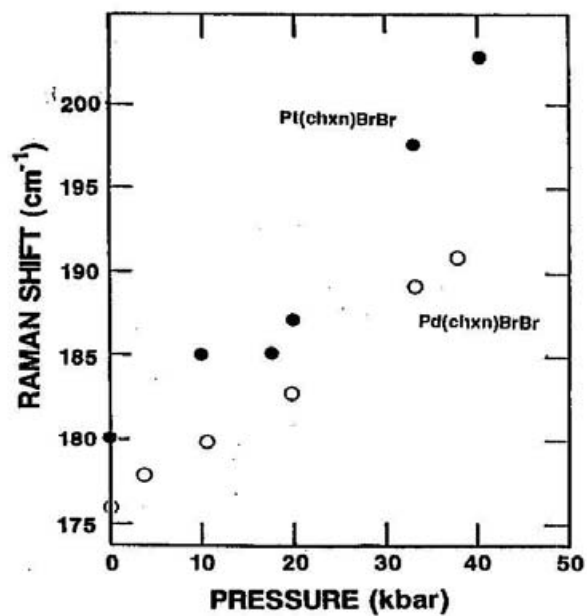


Fig.3.26 $[\text{M}(\text{chxn})_2\text{Br}]_2\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) におけるラマンシフトの圧力依存性.

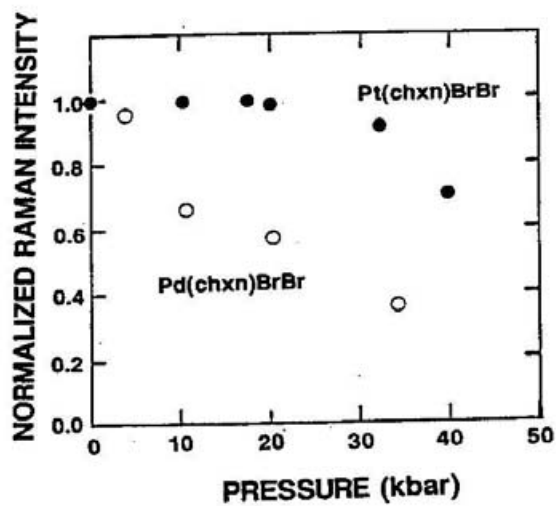


Fig.3.27 $[\text{M}(\text{chxn})_2\text{Br}]_2\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) におけるラマン散乱強度の圧力依存性.

3-4 実験結果

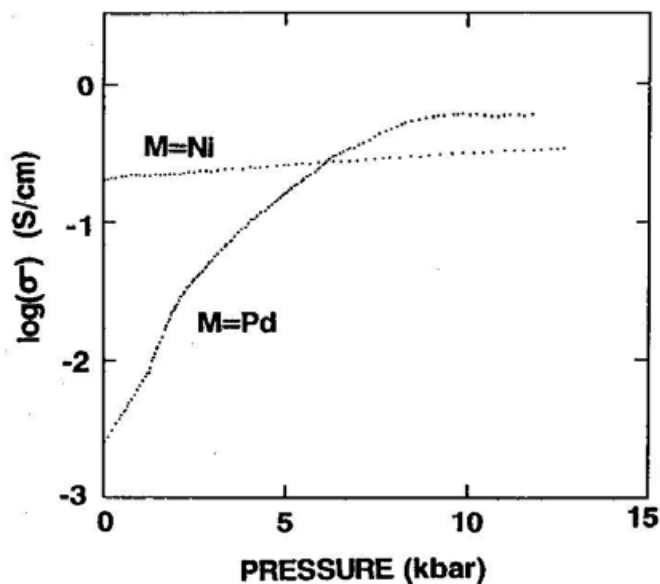


Fig.3.28 $[M(chxn)_2Br]Br_2$ ($M = Pd, Ni$) における電気伝導度の圧力依存性 [37].

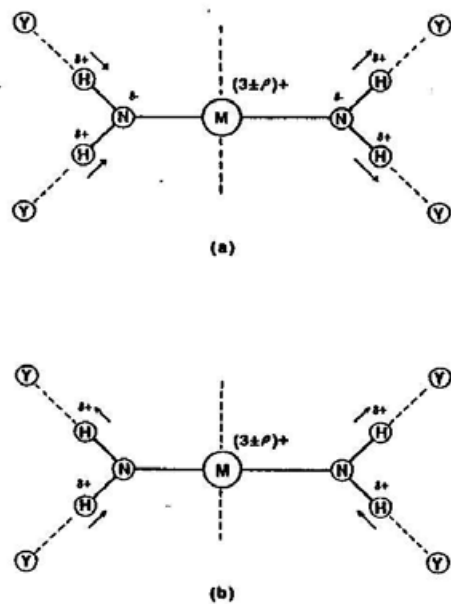


Fig.3.29 $[M(chxn)_2Br]Br_2$ における NH 伸縮振動の赤外活性モードの模式図. (a) b_{2u} like ($E \parallel chain$), (b) b_{lu} like ($E \perp chain$) モード.

3-5 考察

3-5-1 赤外 NH 伸縮振動と混合原子価状態

Fig.3.11 に見られるように $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) における $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ 型の水素結合は、空間的にほとんど一様な分布をもっているにもかかわらず、Fig.3.17 に見られるようにその赤外伸縮振動は強い偏光依存性を示す。これは $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ の伸縮振動の遷移双極子モーメントが孤立しているのではなく、配位子の電荷分布と相関をもつからであると考えられる。この系における可能な $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ 伸縮振動の赤外活性モードは、Fig.3.29 に模式的に示すように、それぞれ鎖軸に平行および垂直な偏光依存性をもつ b_{1u} と b_{2u} like モードの二つが考えられる。ここで like モードと表現しているのは、bc 面に投影された結晶の対称性のみにおいて意味をなすものであることに注意しなければならない。

通常の分子振動と比べると、この水素結合に関連したモードは幾つかの特異的な性質をもつ。最も著しい特徴は電子系との動的な相互作用である。電気陰性度の違いにより正に帯電している水素は、Fig.3.29 (a) に矢印で示した方向へ変位したとき、配位子の窒素原子の上に負の電荷を誘起すると考えられる。このことから b_{2u} like モード ($E \perp \text{chain}$) が大きな遷移双極子モーメントをもつことが容易に理解される。一方 b_{1u} like モード ($E \parallel \text{chain}$) でも負電荷が N 原子上に誘起されるはずであるが、Fig.3.29 (b) からそれが相殺されてしまい、遷移双極子モーメントは小さいことが理解される。すなわち $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ 赤外活性モードは鎖軸に垂直な方向に強く偏光していることが理解される。

またひとつの可能性として、配位子の N 原子は 1 次元鎖上の金属と配位結合をもつので、上で述べた b_{2u} like モードは金属サイトの電荷との相互作用が考えうる。これは以下のように考察される。たとえばニッケルは裸のオンサイトクーロンエネルギーは約 11 eV 程度であるが [38], $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 錯体では Fig.3.18 に示す電子スペクトルから約 1.3 eV 程度と見積もられる (Mott 絶縁体であるので、2-1 節参照)。このことは金属サイトとしての波動関数が配位子の波動関数との重なりによって、裸の金属のときよりも広がっていることを意味する。言い換えれば、金属と配位子 (特に N 原子) は全体として一つのサイトと考えることができ、このことにより b_{2u} like モード

3-5 考察

が1次元混合原子価状態に対して敏感であると考えられる。

Fig.3.16に見られた H_{v1} , H_{v2} バンドは $E \perp \text{chain}$ の偏光依存性を持ち, b_{2u} like モードと帰属される。上で述べたことから, H_{v1} , H_{v2} バンドはそれぞれ, $(3-\rho)$, $(3+\rho)$ 価のサイトを反映していると考えられる。なぜなら, Fig.3.29 を見てわかるように, 水素は正に帯電しているため, 金属価数との静電的な相互作用によって $(3-\rho)$ 価のサイトに結合した NH は力の定数が高められ, $(3+\rho)$ 価のサイトでは弱められるからである。すなわち H_{v1} , H_{v2} バンドの赤外振動波数は金属サイト上の電荷の過不足を反映しており, これは先に述べた CDW の振幅 ρ を表していることになる。

そのような観点からすれば $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($M = \text{Ni}$) における H_v バンドが一本のピークであることは系の価数状態が一様であることを意味しており, これは X 線構造解析から示唆される単一原子価状態と一致する。

また b_{2u} like モードが温度に対して敏感なのは, 電子系がこのモードと強く結合しており, さらにその電子系は他のフォノンモードと相互作用しているからで, b_{1u} like モードがそうでないのは電子系との相互作用が小さいためと考えられる。

Fig.3.30 には H_v バンドの分裂の大きさと規格化した架橋ハロゲンの変位 Δ_x の関数としてプロットしてある。同様の比較が Fig.3.7 において, XPS による結合エネルギーと架橋ハロゲンの変位においてなされており, 金属原子価とハロゲンの変位の間に直線的な関係が示されている。Fig.3.30 に示される直線的な関係は確かに H_v バンドの分裂の大きさが系の混合原子価状態を表わしていることがわかる。

同様な傾向が Fig.3.20 に示されるラマン散乱スペクトルにも見られる。180-190 cm^{-1} 付近に見られるピークは金属-架橋ハロゲン (M-Br) の伸縮振動と帰属される [11]。Fig.3.21 にはラマン強度の対数を上述の Δ_x に対してプロットしてある。 $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の M を Pt, Pd, Ni と変えることによってラマン強度が小さくなって行くのがわかる。このことからラマン強度は架橋ハロゲンの位置, 混合原子価状態と関連していることが考えられる。

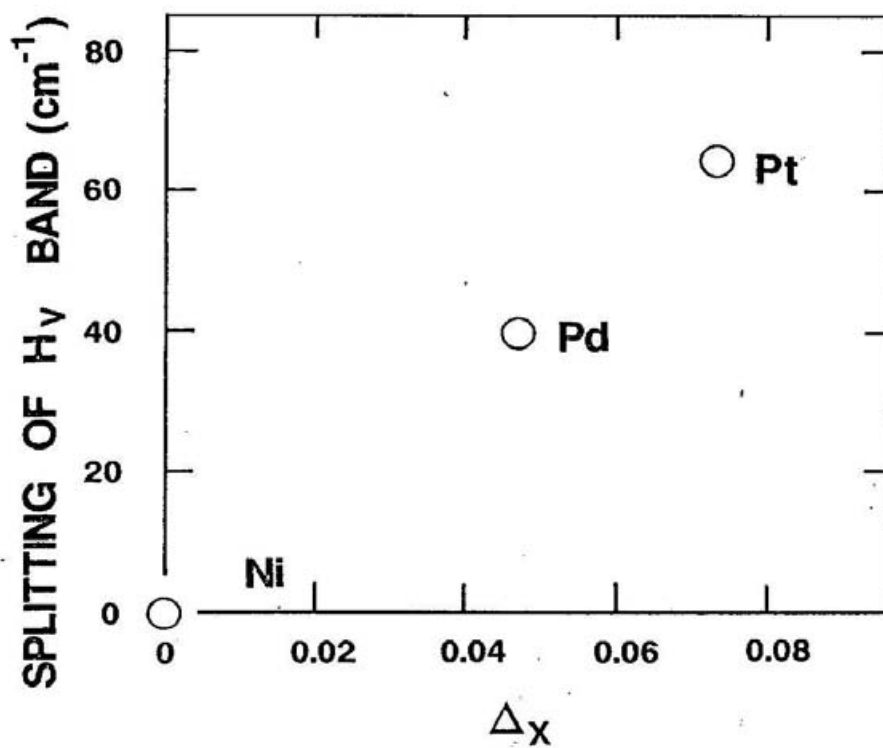


Fig.3.30 H_v バンドの分裂幅と規格化されたハロゲンの変位 Δx との相関.

3-5 考察

3-5-2 圧力下での赤外 NH 伸縮振動と混合原子価状態

Fig.3.22 に見られるように $[M(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$) 錯体に圧力が印加されると H_v バンドの分裂が小さくなる。これは架橋ハロゲンの変位 (Δ_x) が圧力の増加とともに小さくなったことを意味し、これは Tanino らのラマン散乱の圧力効果の考察と一致する [32]。また前節の考察から CDW の振幅 ρ が小さくなって金属サイトが3価の様な電荷状態に近づいたことを示唆している。圧力が結晶の様な収縮をもたらすものと仮定すると、金属-金属間の距離が小さくなり [6]、架橋ハロゲンを介した金属間の実効的なトランスファー t は大きくなる。(Fig.3.24 の CT バンドの圧力効果はこのことを定性的に示している [26]。) これにより CDW の振幅 ρ が小さくなると考えられ [32]、これまでラマン散乱、電子吸収、電気伝導度により推測されていた混合原子価状態の圧力下における挙動がより確かな検知方法により再確認されたことを意味している。

また Fig.3.23 に見られるように Pd 錯体では H_v バンドの分裂は約 20 kbar でほとんどなくなる。(Pd は Pt に比べて原子半径が小さいのでオンサイトクーロンエネルギー U が大きい。) このことは一見系が混合原子価状態から単一原子価状態へ移行したように見えるが、即座にこのことを結論できない。 Fig.3.25 から Fig.3.27 のラマン散乱の圧力効果を見ると $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ において 20 kbar 付近には特別な兆候は観測されず、様なラマン強度な変化が高圧まで続いている。しかしながら Fig.3.28 の電気伝導度の圧力依存性では 10 kbar 程度の圧力で電気伝導度は飽和している。すなわち確かに CDW の振幅は圧力の増加とともに小さくなり単一原子価状態に近づいていくが完全に単一原子価状態になっているかどうかはわからず、さらに詳しい実験が必要である。

ハロゲン架橋金属錯体の CDW の振幅 ρ を見積もるのにこれまでは XPS や X 線構造解析がなされてきた。X 線によるハロゲンの変位 Δ_x を求める方法では XPS に比べて極めて高い分解能をもつが、定性的でしかも間接的である。 Fig.3.30 に見られるように H_v バンドの分裂とハロゲンの変位 Δ_x が直線的な関係があることは、ハロゲンの変位と XPS による金属の原子価状態が直線的な関係があることから (Fig.3.7), 赤外分光によるこの方法が系の混合原子価状態を調べるのに有益な手段であることを示している。この方法の優れている点はたとえばここに示した圧力効果のように簡単な測定であるがゆえに、

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

外場の影響を調べるのに適している点である。

文献

文献

- [1] 山下：化学と工業 38 (1985) 918.
- [2] H. Wolffram: Dissertation (Konigsberg 1900).
- [3] H. Reihlen and E. Flohr: Ber. 67 (1934) 2010.
- [4] S. Yamada and R. Tsutida: Bull. Chem. Soc. Jpn. 29 (1956) 894.
- [5] R. Aoki, Y. Hamaue, S. Kida, M. Yamashita, T. Takemura, Y. Furuta and A. Kawamori: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 81 (1982) 301.
- [6] L. V. Interante and K. W. Browall: Inorg. Chem. 13 (1974) 1162.
- [7] T. W. Thomas and A. E. Underhill: J. Chem. Soc. A (1971) 512.
- [8] 春木, 田中, 栗田, 児島, 山田: 日本物理学会 1984 年会予稿集2 p.293.
- [9] 春木, 田中, 栗田: 日本物理学会 1984 年秋の分科会予稿集2 p.299.
- [10] P. Day: Low Dimensional Cooperative Phenomena, ed. H. T. Keller (Plenum Press, New York 1974) P.191.
- [11] H. Tanino and K. Kobayashi: J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 1446.
- [12] G. C. Papavassiliou: J. Chem. Soc. Faraday 76 (1980) 104.
- [13] Y. Wada, T. Mitani, M. Yamashita and T. Koda: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 483.
- [14] R. J. H. Clark, M. L. Franks and P. C. Turtle: Chem. Phys. Lett. 41 (1976) 287.
- [15] E. R. Campell, R. J. H. Clark and P. C. Turtle: Inorg. Chem. 17 (1978) 3622.
R. J. H. Clark and M. Kurmoo: J. Chem. Soc. Dalton (1981) 524.
- [16] M. Yamashita, N. Matsumoto and S. Kida: Inorg. Chim. Acta 31 (1978) L381.
- [17] H. J. Keller: "Extended Linear Chain Compounds" (Plenum Press 1982) p.357.
- [18] N. Matsumoto, M. Yamashita, I. Ueda and S. Kida: Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser C11 (1978) 209.
- [19] H. Endre, H. J. Keller, R. Martin, U. Tranger and M. Novotony: Acta. Cryst. B35 (1980) 35.
- [20] N. Matsumoto, M. Yamashita and S. Kida: Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 (1978) 3514.

第3章 ハロゲン架橋金属錯体における水素結合の機能

- [21] H. Endre, H. J. Keller, R. Martin, H. N. Gung and U. Traeger: Acta Cryst. B35 (1979) 1885.
- [22] N. Matsumoto, M. Yamashita, S. Kida and I. Ueda: Acta Cryst. B35 (1979) 1458.
- [23] A. Beamchamp, D. Layek and T. Theophanides: Acta Cryst. B38 (1982) 1158.
- [24] a) M. Yamashita, K. Toriumi and T. Ito: Acta Crystallogr. C4 (1989) 876.
b) K. Toriumi, M. Yamashita and H. Toftlund: submitted to Acta Crystallogr.
- [25] 那須, 山下, 三谷, 栗田: 日本物理学会誌 41 (1986) 317.
- [26] K. Nasu: J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 3865; 53 (1984) 302, 427; 54 (1985) 1933.
- [27] Y. Hamaue, R. Aoki, M. Yamashita and S. Kida: Inorg. Chim. Acta 54 (1981) L13.
- [28] 栗田: 固体物理 24 (1989) 594.
- [29] M. Whangbo and M. Foshee: Inorg. Chem. 20 (1981) 113.
- [30] J. T. Gammel, R. J. Donohoe, A. R. Bishop and B. I. Swanson: Phys. Rev. B42 (1990) 10566.
- [31] K. Toriumi, Y. Wada, T. Mitani, S. Bandow, M. Yamashita and Y. Fujii: J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 2341.
- [32] H. Tanino, N. Koshizuka, K. Kobayashi, M. Yamashita and K. Koh: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 483.
- [33] K. P. Larsen and H. Toftlund: Acta Chim. Scand. A31 (1977) 182.
H. Toftlund, D. W. Jensen and C. S. Jacobsen: Chem. Phys. Lett. 142 (1987) 286.
- [34] A. Jayaraman: Rev. Mod. Phys. 55 (1983) 65.
- [35] G. J. Piermarini et al.: J. Appl. Phys. 46 (1975) 2774.
- [36] W. C. Hamilton and J. A. Ibers: Hydrogen Bonding in Solids (Benjamin, New York 1968).
- [37] H. Okamoto, K. Toriumi, T. Mitani and M. Yamashita: Phys. Rev. B42 (1990) 10381.
- [38] 理科年表 (丸善 1991).

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型電荷移動錯体, DAP-TCNQの物性

4-1 序

はじめに有機電気伝導体の歴史を簡単に振り返ってみることにする。有機電気伝導体の研究は1954年、Akamatsu, Inokuchi と Matsunaga により perylene-Br 錯体において極めて高い電気伝導度 (10^{-1} S/cm) が観測されたことにはじまる [1]。1957年よりシアノ基を含む化合物を検討していた du Pont の研究グループは1962年に tetracyanoquinodimethane (TCNQ) を合成し多くの TCNQ 錯体をつくっていた [2]。これら錯体のうち (たとえば N-methylquinolinium-TCNQ など) いくつかは 10^2 S/cm ほどの極めて高い伝導性を示したが、多くの錯体は半導体的であった [3]。また N-methylphenazinium-TCNQ, quinolinium-(TCNQ)₂ は室温付近の小さな温度範囲で金属的な伝導性を示した [4]。またドナー分子はそれほど開発努力がなされていなかったが1970年に Wuldらによって tetrathiafulvalene (TTF) が合成された [5]。1972年には Ferrarisらによって TTF-TCNQ がつくられ、低温になるにしたがって電気伝導度が非常に高くなることが観測された [6]。すなわちこれは有機物質での最初の金属の発見であった。TTF-TCNQ は擬1次元物質として今日までに幅広く研究されている [7,8]。この物質が1次元的な電子状態をもつことは、たとえば Fig.4.1 に示すような光学的測定 [9]、Fig.4.2 に示すような異方的な伝導性 [10] から明らかとなる。

TTF-TCNQ の金属性はいくつかの条件が重なって起っている。第1には結晶構造で、この物質はドナー分子 (TTF) とアクセプター分子 (TCNQ) がそれぞれ独立に1次元的な積層カラムを形成する、いわゆる分離積層型であること [11]。第2にはドナー分子からアクセプター分子への電子の移動 (電荷移動量, ρ) が1対あたり 0.59 個 ($\rho = 0.59$) と中途半端な値をとること [12] などである。

分離積層型構造が金属的な伝導に寄与するのは、伝導バンドを形成するのに

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

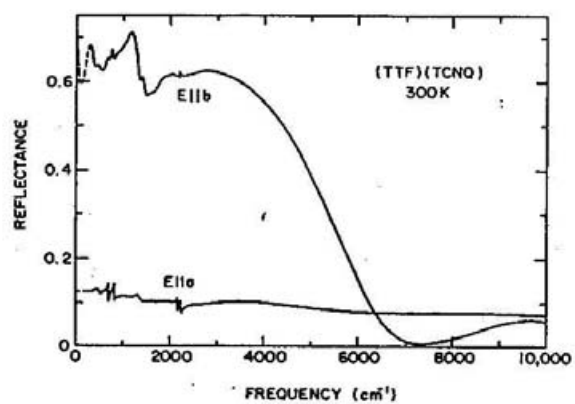


Fig.4.1 TTF-TCNQ の偏光反射スペクトル [9].

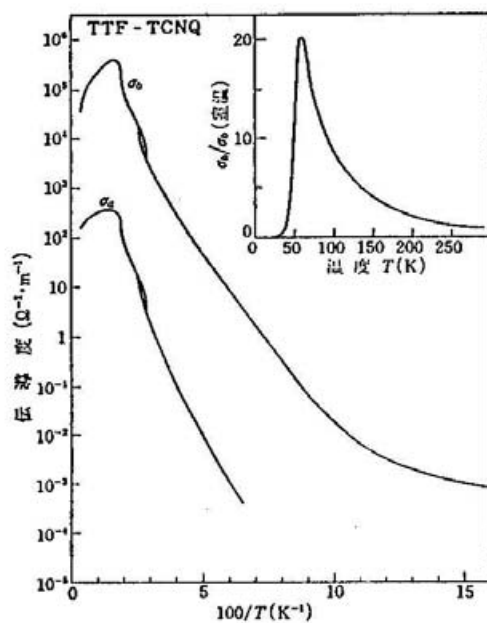


Fig.4.2 TTF-TCNQ の直流電気伝導度の温度依存性 [10].

好都合であるからである。たとえば TCNQ カラムのバンドを考えることにすると、電子を受け取る分子軌道 (Fig.2.5 参照), すなわち LUMO が積層方向の隣の分子の LUMO と重なり積分 (トランスファーエネルギー t) をもつことで強結合 (tight binding) [13] 的なバンドを形成し、これが伝導バンドとなる。

このように考えると ρ は 0 か 2 でなければ金属となるはずであるが、現実には TCNQ 分子の LUMO に電子が 2 つ入るときには、その電子間にクーロン斥力 (オンサイトクーロンエネルギー U) が働き、各サイトに電子が 1 個ずつつまるとき、すなわち $\rho = 1$ (half filled) のときには電子を隣のサイトに移動させるのに U だけエネルギーを損することになる。TCNQ カラムでは一般にオンサイトクーロンエネルギー U がバンド幅よりも大きいので、 $\rho = 1$ のときには、TCNQ の LUMO の重なりからできたバンドは U 程度のギャップ (Hubbard ギャップ) で分離されている。したがって系は絶縁体となる (Mott 絶縁体)。アルカリ金属-TCNQ 錯体等がこの例である。このため第 2 の条件である $\rho = 0.59$ は系が金属となるのに都合がよい。電荷移動量 ρ が 1 よりも大きい時にも金属になり得るが、そのような物質はまだ見つかっていない [8]。これはアクセプターの U があるため、 $\rho > 1$ だけ電子を移動させるとエネルギー的に損だからである。電荷移動量 ρ を決めている因子として次の 4 つが考えられている [14]。(1) 構成分子のイオン化エネルギーおよび電子親和力、(2) 電荷の間のマーデルングエネルギー、(3) 積層軸方向への電子の非局在化 (t) によるエネルギーの利得、そして (4) CDW の位相に関連した積層カラム間の van der Waals 力である。

ここで研究する 1,6-diaminopyrene(DAP)-TCNQ は、このようにある程度確立された分離積層型 CT 錯体の考え方の枠組みと、これに対し新しい相互作用であるカラム間の水素結合^{が未だ}を融合した系になっており、水素結合の新たな機能性を議論するのに都合のよい物質である。この物質は過去から知られていたが [17,18], 最近稲辺らによって良質の単結晶が得られ、構造解析 [19] および本研究で示す種々の物性測定が可能となった。次節にもう少しこの系の水素結合について述べる。

4-2 DAP-TCNQ における水素結合

第3章ではハロゲン架橋金属錯体における, 1次元混合原子価状態がその1次元鎖をまわりから支えている水素結合の赤外振動スペクトルにより検知できることを示した. ここで研究する DAP-TCNQ は π 電子から成っており, π 電子同志が積層軸方向に互いに重なりをもつので, 電子はハロゲン架橋金属錯体よりも非局在化していると考えられる. また Fig.4.3~5 に見られるように, 水素結合は, この広がった π 電子系との距離が十分に近く, より大きな電子-水素相互作用が期待される. この大きな電子-水素相互作用は, 前節で述べたこれまでの典型的な1次元CT錯体にはない物性をもたらすことが期待される. ただし, ここでの水素結合は N-H \cdots N 型であるため, Fig.4.6 に見られるように赤外の NH 伸縮振動の波数は N \cdots N 間距離に対して鈍感である [20]. そのためハロゲン架橋金属錯体のように赤外振動スペクトルから電子-水素相互作用の明らかな検証は困難である. そこでここでの研究は, 特に光学特性について, これまでよく研究されている他の2つの分離積層型 TCNQ 錯体と DAP-TCNQ を比較検討した. 一つは有機ドナーをもつ錯体として最も良く研究されている TTF-TCNQ, あと一つはアルカリ金属-TCNQ 錯体としてよく研究されている K-TCNQ である. 物性の上でこれら二つはまったく異なる, 前者は金属で後者は絶縁体である. この違いは前節でも述べたように電荷移動量 ρ に依存している. DAP-TCNQ の電荷移動量はこれらとの比較から推定される.

DAP-TCNQ の構造的特徴は Fig.4.3~5 に見られるように, カラム間に水素結合のある分離積層型構造をもつことである [19]. ここで結晶は三斜系に属し, 空間群は P_1 , 結晶データは $a = 7.937 \text{ \AA}$, $b = 17.307 \text{ \AA}$, $c = 3.898 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.38^\circ$, $\beta = 93.82^\circ$, $\gamma = 109.97^\circ$ である. 積層軸は c 軸である. また a 軸方向には同じ種類の分子が並んでおり, 特に TCNQ 分子の並びに注目すると, DAP 分子のアミノ基と水素結合を介して連結されているのがわかる. 積層している TCNQ, DAP 分子同志の面間距離はそれぞれ室温で 3.25, 3.26 である. この TCNQ-TCNQ の距離は TTF-TCNQ のそれ (3.17 \AA) と同程度である. また水素結合に関与している N \cdots N 間の距離は2種類あり, それぞれ 2.981 と 3.021 \AA である. この距離は十分に強い水素結合を意味している.

4-2 DAP-TCNQ における水素結合

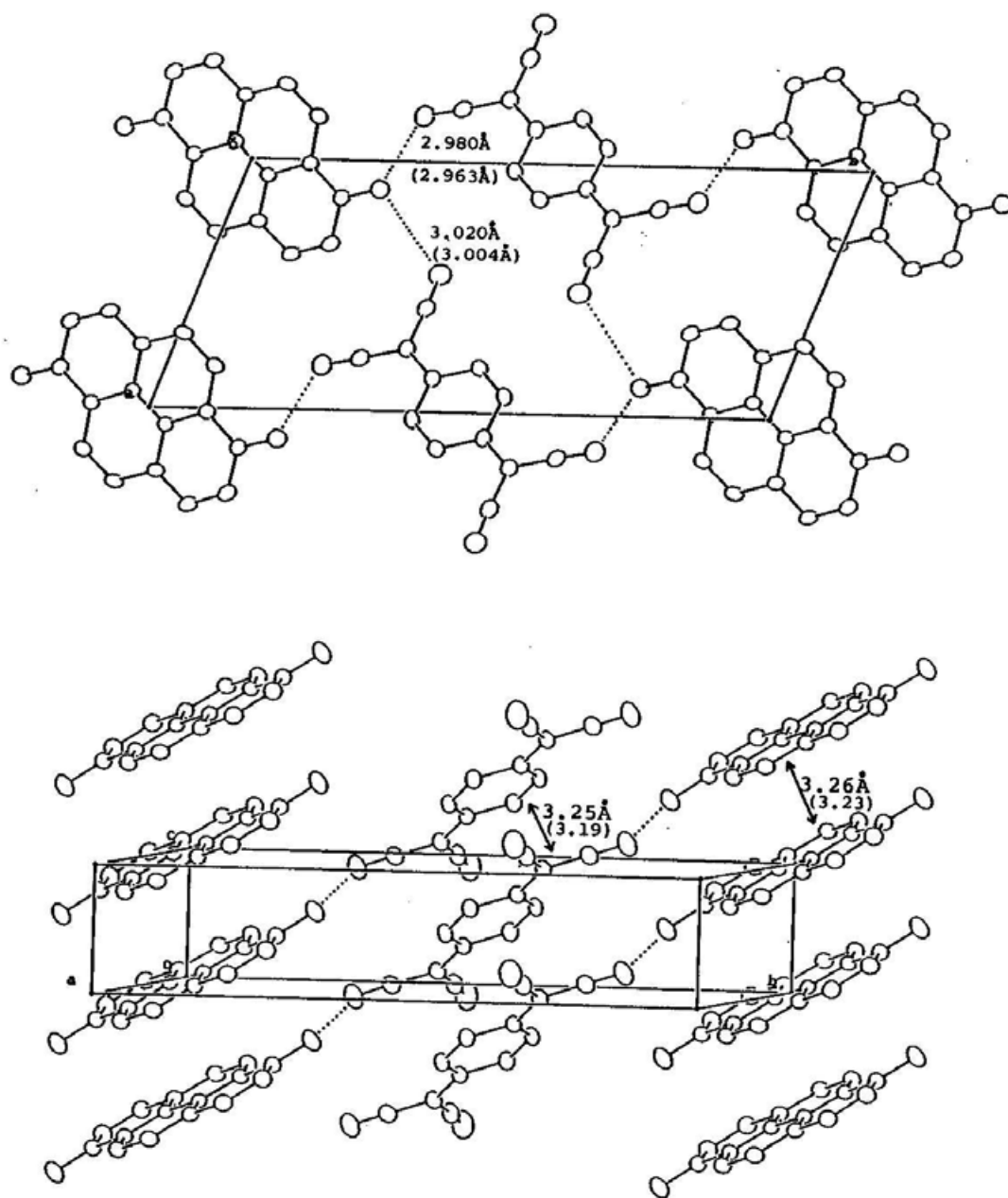


Fig.4.3 DAP-TCNQ の結晶構造 ①.

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

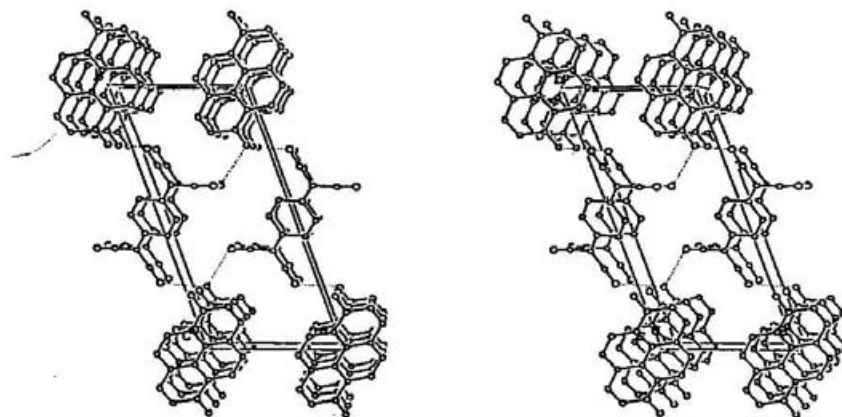


Fig.4.4 DAP-TCNQ の結晶構造 ②.

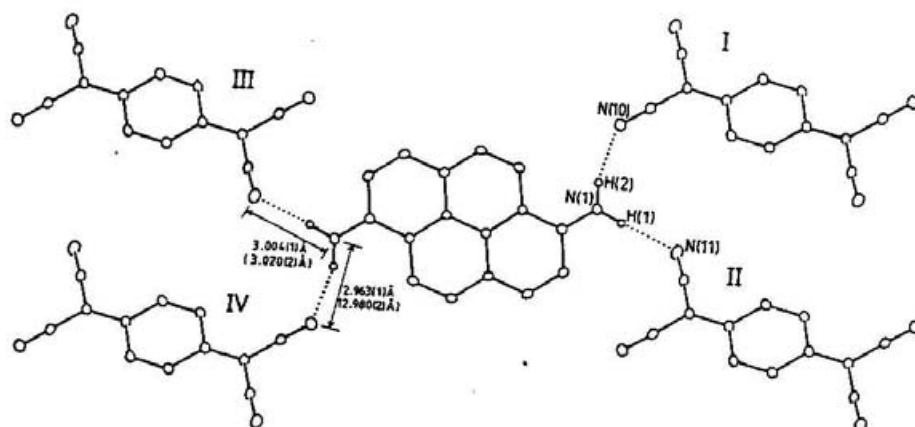


Fig.4.5 DAP-TCNQ の結晶構造 ③.

4-2 DAP-TCNQ における水素結合

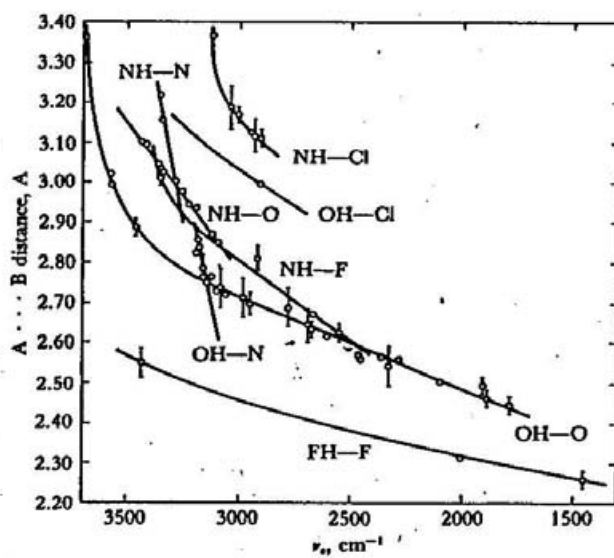


Fig.4.6 固体中の水素結合 (A-H...B) における A-H 伸縮振動波数 ν_{A-H} と A...B 間の距離の関係 [20].

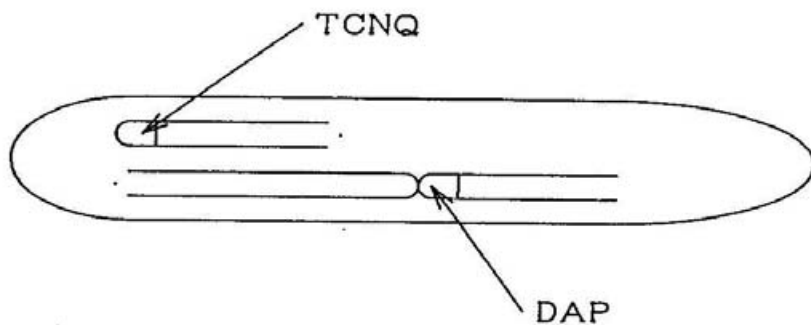


Fig.4.7 DAP-TCNQ の気相成長.

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

4-3 実験

[1,6-diaminopyrene (DAP) の合成]

DAPの合成法の概略を説明する。pyrene に酢酸と硝酸を加え加熱すると、1,8- または 1,6-dinitropyrene が得られる。これに硫化ナトリウムの水溶液、エタノールを加えて還元すると 1,8- と 1,6- diaminopyrene が生ずる。さらにクロルベンゼンを加えると 1,6-diaminopyrene の一部が析出する。残りを濃縮し、硫酸を加えると難溶の 1,6-dinitropyrene と易溶の 1,8-dinitropyrene とに分離できる。それぞれをアンモニア水で還元すると 1,6- および 1,8-diaminopyrene がそれぞれ単離される。

[単結晶作成]

DAP 分子, TCNQ 分子それぞれをサブリメーション法で精製する。精製された分子をコサブリメーション法で単結晶作成する。きれいに洗浄し、よく乾燥させたサンプル管に DAP と TCNQ をそれぞれ 10 mg, 30 mg 程度入れる。サンプル管は内径が 5~6 mm 程度で長さ 3 cm 程度の片側を閉じたものが良い。両方のサンプル管の距離を保つために Fig.4.7 にあるように片方のサンプル管にガラス棒を付けるとよい。この2つをきれいに洗浄し、よく乾燥させた内径が 2 cm 程度のガラス管に入れ、ロータリーポンプで 10~60 分真空排気する。このガラス管を真空引きしながら封じ切り、あらかじめ温度を設定した炉に入れる。炉はガラス管にニクロム線を巻いたものがよい。設定温度は DAP 側を 180 °C 程度, TCNQ 側を 160 °C 程度にすると板状の結晶が得られた。結晶が成長するのに 3~7 日かかり、最大で $0.8 \times 0.5 \times 0.08 \text{ mm}^3$ 程度の ac 面に広がった板状の単結晶が得られた。

[物性測定]

直流 (dc) 電気伝導度 σ は四端子法により温度の関数として、それぞれの軸方向に平行に電流を流して電圧降下を検知することによって得られた。ただし

4-4 実験結果

結晶は ac 面に広がった板状であるので、b 軸に平行な伝導度に関しては二端子法により測定した。

粉末の吸収スペクトルは紫外-可視-近赤外については分子研機器センターの日立 U-3400 をまた赤外領域については JASCO FTIR-8000 を用いた。ここで試料は単結晶を乳ばちで粉末化し臭化カリウムに分散させ、錠剤成形器によりペレット状にした。赤外の偏光反射スペクトルの温度依存性は単結晶について第3章に示した方法で測定した。広いエネルギー領域の偏光反射スペクトルの測定には顕微分光法を採用した。ただし、紫外-可視-近赤外領域は分散型分光器を赤外領域では上で述べた FTIR を用いた。

帯磁率の測定は Faraday 法を用いた。反磁性成分は実験的に見積り、トータルの帯磁率から差し引いた。非線形伝導の温度依存性は二端子法により測定された。

4-4 実験結果

直流電気伝導度 σ は温度の逆数の関数として Fig.4.8 に示してある。3本の実線はそれぞれ上から c, a, b 軸方向の σ である。室温付近の活性化エネルギーおよび 298 K の σ をそれぞれの電流方向に対して Table 4.1 にまとめている。a 軸方向の σ はその活性化エネルギーを 180 K あたりで 0.28 eV から 0.096 eV に変え、さらに 110 K 以下では σ が c 軸方向よりも大きくなる。DAP-TCNQ の特異な電気伝導性を強調するために、有機ドナー-TCNQ 錯体とアルカリ-TCNQ 錯体の伝導度温度依存性の特徴を、同じ図にそれぞれ領域で A と B で示しておいた。(よりわかりやすくするため、室温の伝導度と活性化エネルギーの文献値を模式的に Fig.4.9 に示した [3,21].) これからわかるように DAP-TCNQ はこれまでに知られていた擬1次元有機CT (TCNQ) 錯体とはまったく異なった電気伝導性を示していることがわかる。すなわち、通常の TCNQ 錯体と比べて常温での伝導度が大きいわりに、その活性化エネルギーが大きく、また a 軸と c 軸の間の異方性が小さい。たとえば TTF-TCNQ では Fig.4.2 に示すように積層軸 (b 軸) とそれに垂直な a 軸では σ の値は3

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

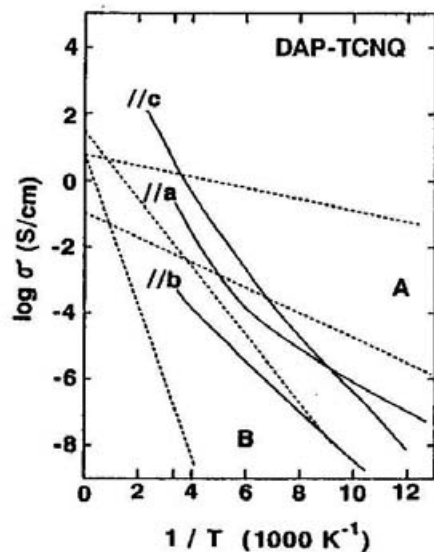


Fig.4.8 DAP-TCNQ の直流電気伝導度の温度依存性.

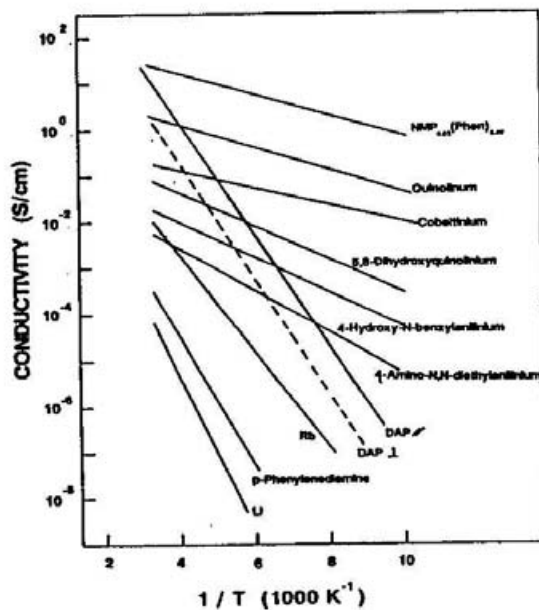


Fig.4.9 色々な TCNQ 錯体の電気伝導度の温度依存性の概念図。ここでは室温の電気伝導度とその付近の活性化エネルギーの文献値からそれぞれの錯体について線を引いた [3, 21].

4-4 実験結果

Table 4.1 DAP-TCNQ の 300 K における電気伝導度 σ と活性化エネルギー E_a .

電流方向	σ (300 K) (S/cm)	E_a (eV)
c (積層軸)	3.3	0.24
a (TCNQ-TCNQ)	0.25	0.27 (0.096)*
b (TCNQ-DAP)	4.3×10^{-4}	0.15

* : 括弧内の数字は 180 K 以下の値.

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

析も違うが [10], DAP-TCNQ では積層軸 (c 軸) と a 軸では 1 析しか違わない。

Fig.4.10 に室温における粉末の赤外 CN 伸縮振動をそれぞれ, DAP-, K-, TTF-TCNQ 錯体と中性の TCNQ 分子と比べてある。これらのピーク波数はその帰属とともに Table 4.2 にまとめてある。K-TCNQ に関して, 3本のピークが見られるが, 高波数と低波数のピークはそれぞれ b_{1u} , b_{2u} モードと帰属される [22]。これは Fig.4.11 に示すように TCNQ 分子の長軸と短軸で振動波数が異なることによっていると考えられている。真ん中に見られるピークは a_g モードと帰属される。TTF-, DAP-TCNQ もこれと同じように帰属されるが, DAP-TCNQ の場合, a_g モードは強度が弱くこの図では見えていない。

DAP-TCNQ の赤外 CN 伸縮振動の偏光反射スペクトルの温度依存性を Fig.4.12 に示す。温度が下がるにしたがって c 軸に平行な偏光 ($E \parallel \text{stack}$) に見られる構造 (a_g モード) は, しだいにその強度を増していく。一方, c 軸に垂直な偏光 ($E \perp \text{stack}$) の構造 (b_{1u} , b_{2u} モード) は, 温度に対し変化していないのがわかる。Fig.4.13 には a_g モードの反射スペクトルを Kramers-Kronig 変換して求めた吸収強度と半値幅を温度に対してプロットした。同様な解析を b_{1u} , b_{2u} モードについても行なっているが, 温度に対する変化が見られなかった。

Fig.4.14 には DAP-TCNQ の室温での粉末の吸収スペクトルが広範囲のエネルギー領域にわたって TTF- および K-TCNQ と比べられている。ここで, 特に赤外領域を強調するために横軸の光子エネルギーは対数表示にしてある。またこれらのスペクトルは見やすくするため, 一番強いピークが同じ高さになるように規格化してある。K-TCNQ の 1 eV 付近の遷移は電荷移動 (CT) 励起と帰属されている [23,24]。DAP-TCNQ でも K-TCNQ に比べると少し低エネルギーに位置しているが, 似た遷移が見られる。ところが, TTF-TCNQ では 1 eV 付近には吸収がほとんどなくなっている。さらに低エネルギーの領域では K-TCNQ では電子的と思われる遷移は見られないが, TTF-TCNQ と DAP-TCNQ では電子的と考えられる遷移が見られる。

さらに詳しく検討するために K-TCNQ と DAP-TCNQ について偏光反射スペクトル (Fig.4.15) を測定した。また積層軸に平行な偏光の反射に関して, Kramers-Kronig 変換を用い, 誘電率の虚部, ϵ_2 のスペクトル (Fig.4.16) を得た。これらの図から明らかなように DAP-TCNQ は K-TCNQ と共通して 1 eV 付近に積層軸に偏向した構造をもつ。DAP-TCNQ のスペクトルにおいて

4-4 実験結果

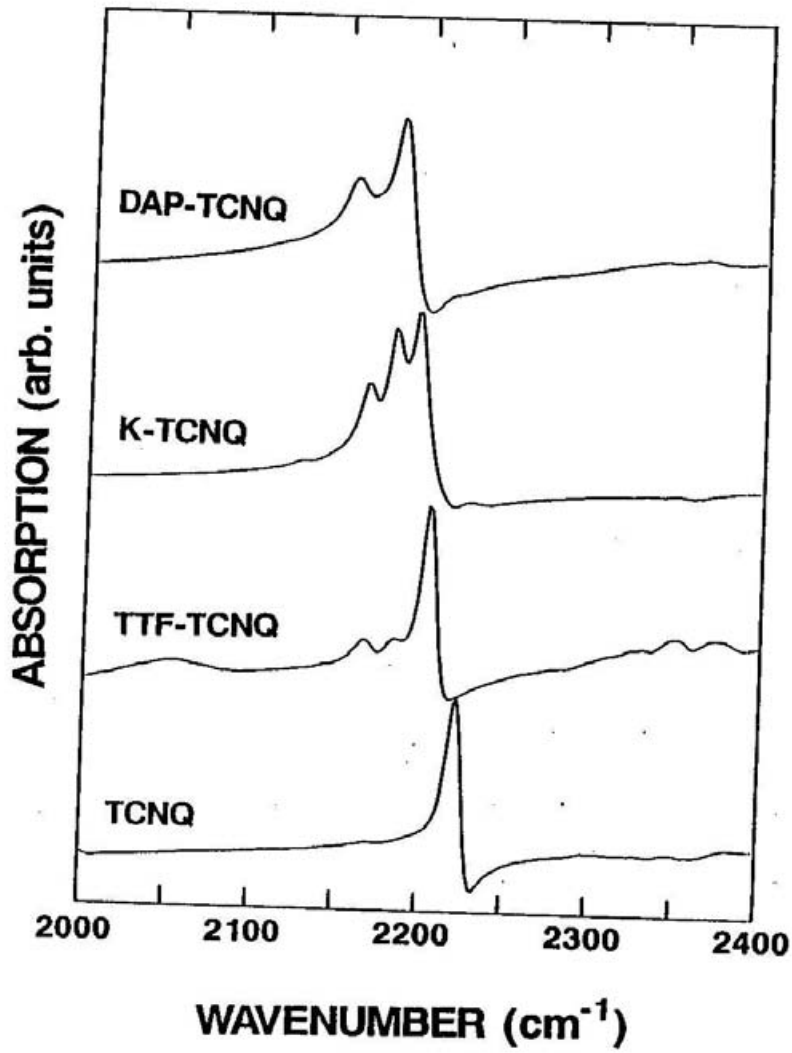


Fig.4.10 中性の TCNQ, TTF-TCNQ, K-TCNQ, DAP-TCNQ の赤外 CN 伸縮振動.

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

Table 4.2 TCNQ 錯体の電荷移動量 ρ と赤外 CN 伸縮振動のピーク波数とその帰属.

錯体	ρ	CN 伸縮振動の波数 (cm^{-1}) [帰属]
TCNQ ⁰	0	2224 [-]
TTF-TCNQ	0.59	2203 [b_{1u}], 2184 [a_g], 2166 [b_{2u}]
K-TCNQ	1	2197 [b_{1u}], 2182 [a_g], 2166 [b_{2u}]
DAP-TCNQ	~ 1	2184 [b_{1u}], 2157 [b_{2u}]

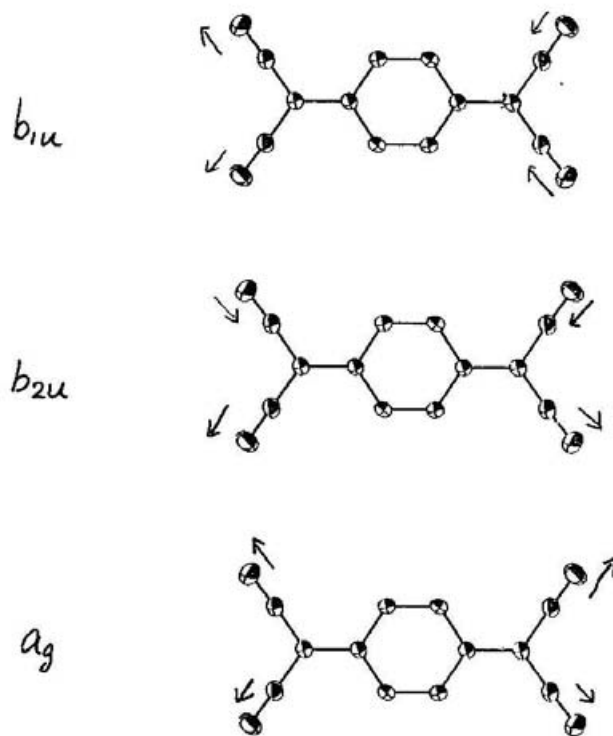


Fig.4.11 TCNQ 分子における CN 伸縮振動のモード.

4-4 実験結果

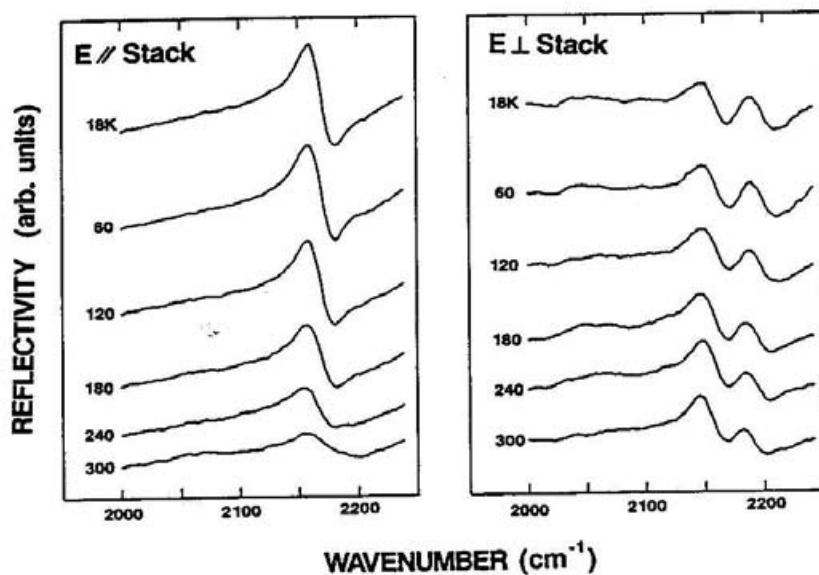


Fig.4.12 赤外 CN 伸縮振動の偏光反射スペクトルの温度依存性.

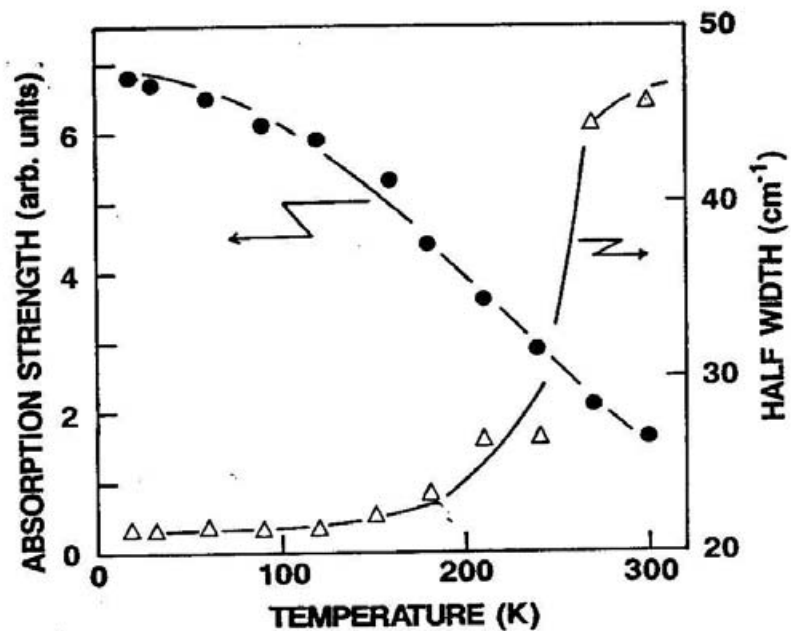


Fig.4.13 赤外 CN 伸縮振動 a_g モードのピーク強度と線幅の温度依存性.

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

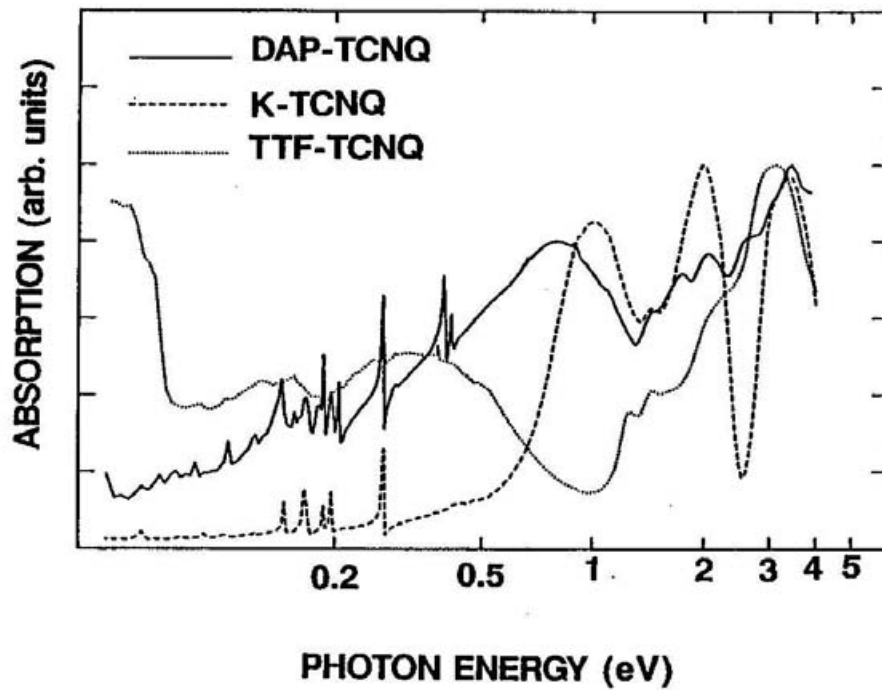


Fig.4.14 DAP-TCNQ, K-TCNQ, TTF-TCNQ の粉末の電子吸収スペクトル.

4-4 実験結果

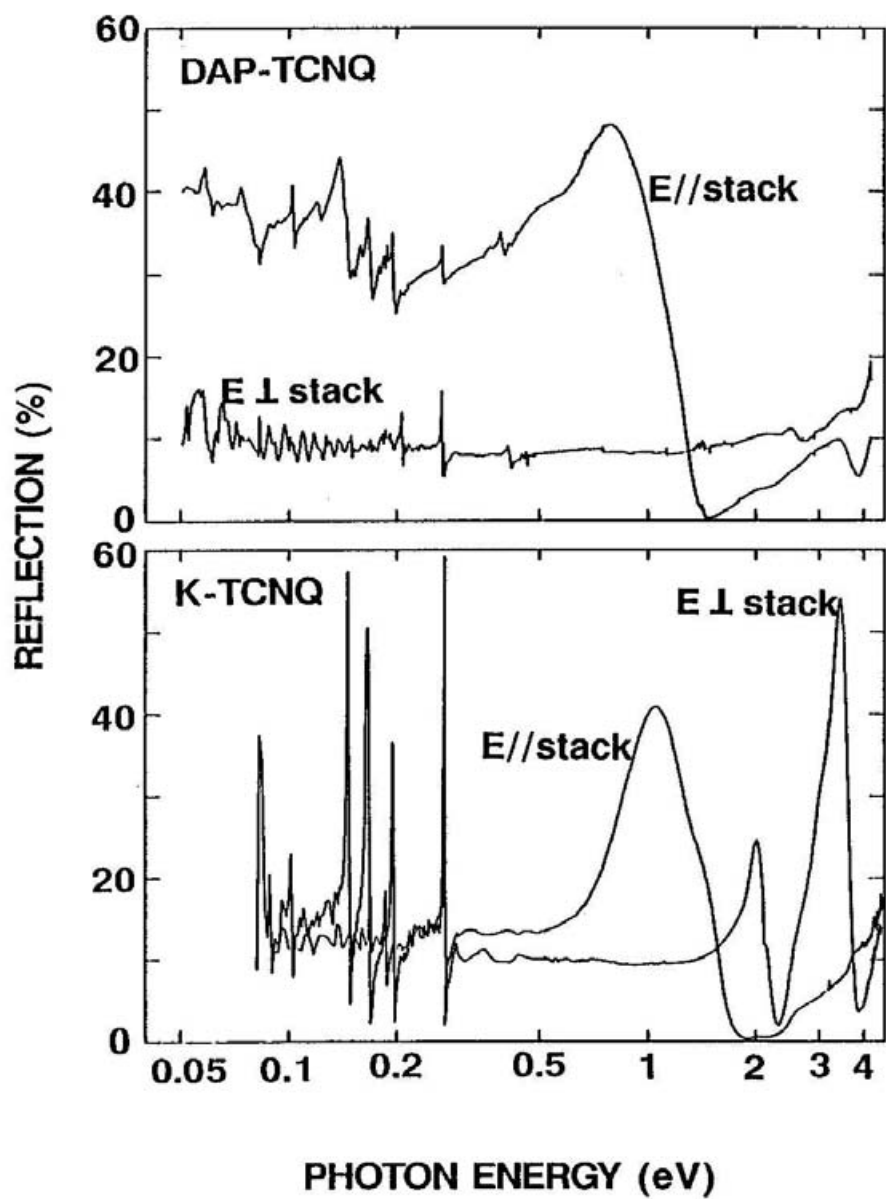


Fig.4.15 DAP-TCNQ と K-TCNQ の室温における偏光反射スペクトル.

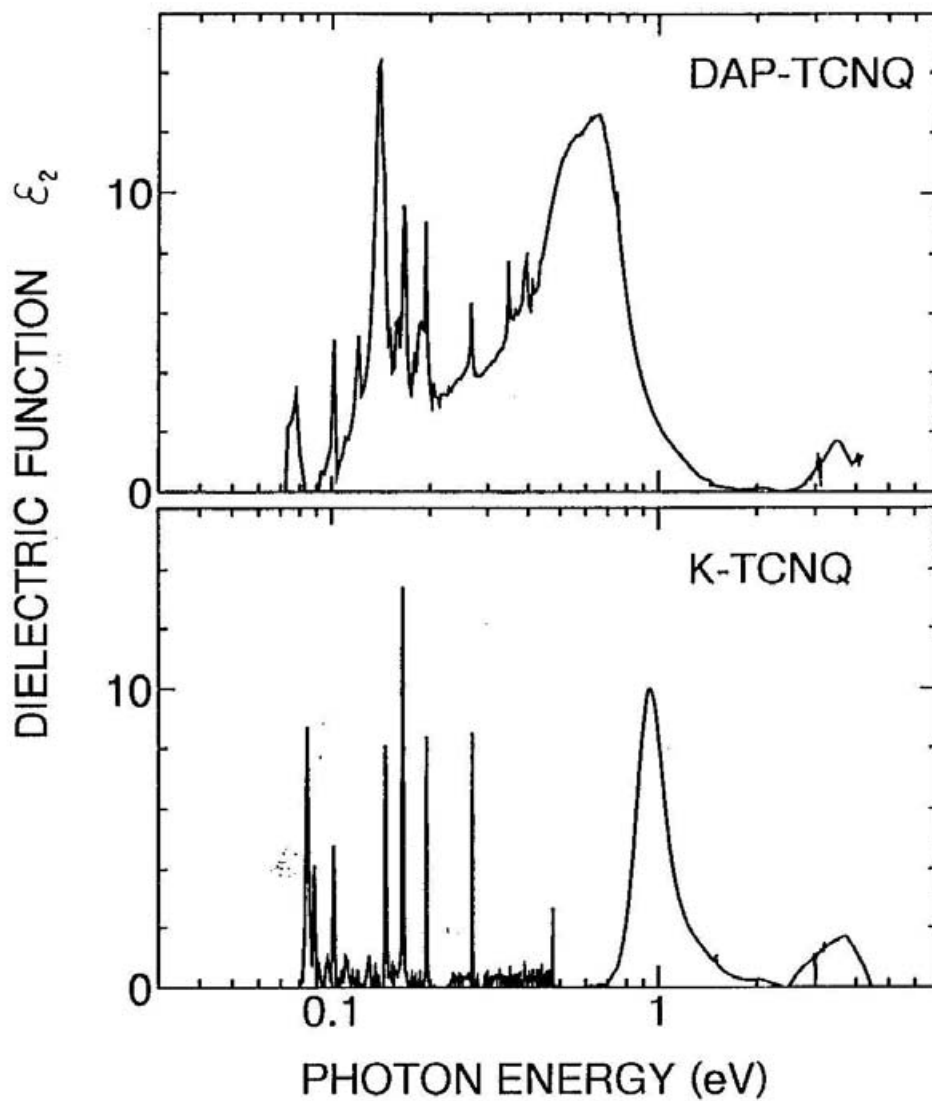


Fig.4.16 DAP-TCNQ と K-TCNQ の積層軸方向の反射スペクトルを Kramers-Kronig 解析を用いて誘電率の虚数部に変換したスペクトル.

4-5 考察

特徴的なことは粉末の吸収スペクトルで見られたのと同様に 0.1 から 0.2 eV 付近と 0.5 eV 付近に2つの電子的と考えられる構造をもち、これが積層軸に平行な偏光依存性をもつことである。ただし 0.1 から 0.2 eV 付近の吸収は分子振動と同じエネルギー領域にあり、これらを分離することは困難であるが、これが電子的な遷移である可能性が高い。また反射スペクトルを光学的伝導度に変換し、これの光子エネルギーに関する 0~2 eV の間と 0~0.2 eV の間の積分値の比をとると、すなわち振動子強度の比をとると、およそ 100 : 1 となる。

Fig.4.17 に帯磁率 χ の温度依存性を示す。約 150 K まで帯磁率は温度とともに減少していき、それ以下の温度では大きくなっていく。50 K 付近で帯磁率のカーブが乱れているのは酸素分子の磁性による。低温で増加する帯磁率の挙動はキュリースピンのみであり、そのスピン濃度は 0.6 % (160 サイトに 1 スピン) と見積もられる。

いろいろな温度での非線形伝導のようすが Fig.4.18 に示される。伝導度は電場 $E = 0$ に外挿した値で規格化してあり、これと電場 E (V/cm) が両対数でプロットしてある。伝導度 σ は低電場ではオーミックだが高電場になると急に非オーミック (非線形) になる。この限界の電場は温度が下がるとともに高電場側にシフトしていくようすが見られる。

4-5 考察

4-5-1 TCNQ カラムの二量体化

Fig.4.11 と Fig.4.12 に見られるように赤外 CN 伸縮振動の a_g モードは温度を下げるにしたがってその強度を増し、線幅を狭くしていく。一方、 b_{1u} 、 b_{2u} モードは強度も線幅も温度に関してほとんど一定である。このことは TCNQ カラムの二量体化として議論されている [25,26]。 a_g モードは均一な積層のカラムでは禁制されているが、反転対称性が崩れているとき CT 遷移にともなわれて活性化される。このことはごく簡単に 2-4 節に述べた。また a_g モ

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

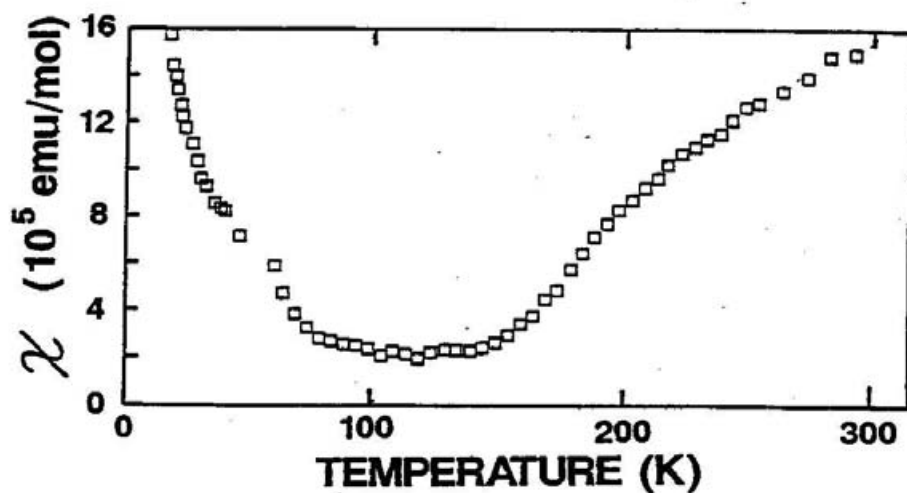


Fig.4.17 Faraday 法による DAP-TCNQ の静磁化率の温度依存性.

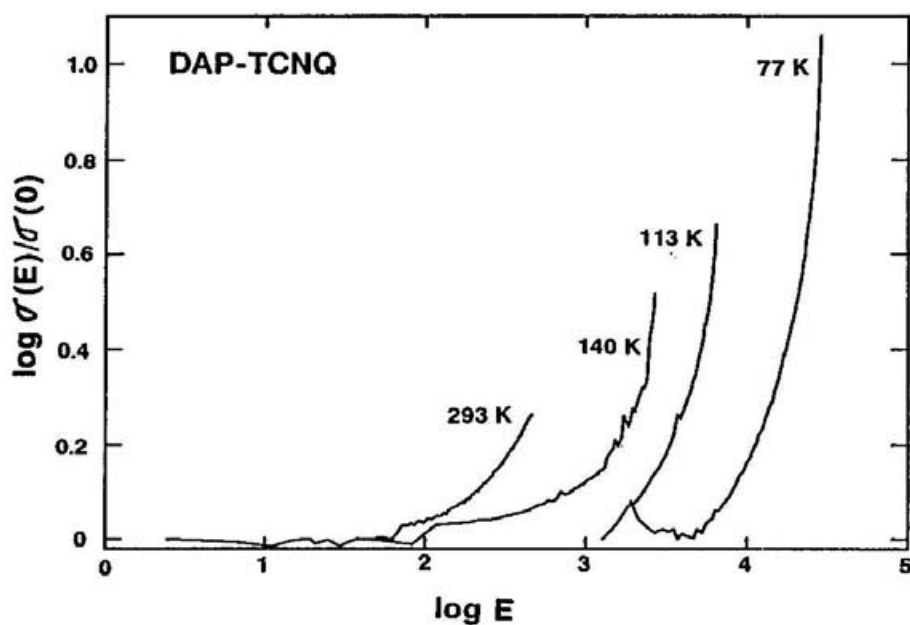


Fig.4.18 いくつかの温度における DAP-TCNQ の積層軸方向の電気伝導度の電場依存性.

4-5 考察

一の強度は二量体化の度合いを示していると考えられ、Fig.4.12 から二次転移的な二量体化が起こっていることが示唆される。ただし X 線構造解析からは二量体化に対応した変化は 100~300 K の範囲では見られていない [19].

a_g モードの線幅も二量体化の性質を表している [25]. b_{1u} , b_{2u} モードは温度に対して線幅がほとんど変わらないが、 a_g モードは尖鋭化していく。このことは、線幅が分子の固有振動に関係した部分と二量体化格子の振動に関係した成分に分けられることを意味している。 b_{1u} , b_{2u} モードが温度変化を示さないのは、系の温度に対して敏感なモードとの相互作用が小さいためと考えられる。一方、 a_g モードは2-4節で見たように二量体化格子のにおける CN の out-of phase の振動である (Fig.2.12). すなわち、Fig.4.12 から極低温における 21 cm^{-1} 程度の線幅は分子固有のもので、温度変化している部分は二量体化に関連したものであると考えられる。この振動の線幅に関する物理的意味は、遷移の一般的な議論から、格子全体にわたって時間的に out-of-phase の二量体化格子の振動の位相が揃っているかどうかの目安となる。常温付近の線幅は振動子強度が小さいためあまり正確ではないが、250 K 以下で二量体化格子の位相が結晶全体に渡って整い始めていることがわかる。

帯磁率の温度依存性にも二量体化に対応した変化が見られる。2-4節に示したように Bulaevskii は half-filled 1次元二量体化格子について平均場近似で帯磁率の温度変化を求めた。(2.12) 式の γ は磁気的な二量体化の度合いを意味し、2-4節にその定義を示してある。非常に大雑把な評価であるが、ここで J を $4t^2/U$ で近似し、DAP-TCNQ の t と U を TTF-TCNQ, K-TCNQ の値と同程度と仮定すると、150~200 K の範囲で γ の値は 0.8 より少し大きくなる。

また、Fig.4.18 に示す非線形伝導の温度依存性も二量体化の傾向を表している。図に見られる伝導度が急に増す電場の臨界値は、二量体化の結合秩序波状態 (BOW) がその電場で壊れることに関連していると考えられ、その臨界値は温度の減少とともに高電場側にシフトしているようすが見られる。すなわち低温になるにしたがって二量体化の秩序が強くなっていき、これを壊すのに必要な電場のエネルギーも高くなっていくものと考えられる。類似の現象が TTF-TCNQ の低温相でも観測されており、これは CDW の depinning として解釈されている [16].

4-5-2 電荷移動量 ρ

TCNQ 錯体における赤外 CN 伸縮振動は, 電荷移動量 ρ に依存してシフトし分裂する. Chappell らによれば [27], このシフト大きさは ρ を見積もるのに利用できる. (Fig.4.19 に見られるように, ピーク波数と ρ の間には直線的な関係がある.) Fig.4.10 には ρ の違いによって, このピークがシフトしているようすが見られる. DAP-TCNQ の b_{1u} , b_{2u} モードを K-TCNQ のそれと比較して見ると, それぞれ DAP-TCNQ の方が 13 cm^{-1} と 9 cm^{-1} だけ低波数側にピークがある. これは $C\equiv N$ の力の定数が DAP-TCNQ の方が小さくなっていることを意味しているが, ρ が K-TCNQ ($\rho=1$) よりも大きいことを意味しているのではない. Chappell が考察したように ρ が 1 に近いところでは, カチオンの電荷が強く, 伝導電子による遮蔽が少ないので, シフトの大きさと ρ との間の相関が悪くなる. それに加えて, DAP-TCNQ では Fig.4.10 に見られるように $C\equiv N$ は DAP 分子のアミノ基と水素結合をつくっており, これは明らかに $C\equiv N$ 振動をレッドシフトさせる [20]. これらのことから赤外 CN 振動スペクトルからは正確に ρ を決定することはできないが, それが 1 に近いことが推定される.

電荷移動量 ρ は TCNQ 分子内の原子間結合距離とも相関があり [28], Fig. 4.20 に示される結合距離の比から ρ を求めることができるが, この比をとってみても, ρ が僅かに 1 よりも大きいような比になってしまう. しかしながら, TCNQ 分子のオンサイトクーロンエネルギー U が 1 eV 程度であること, またこれまでに $\rho > 1$ の錯体が得られていないことを考慮に入れると, ρ が 1 よりも大きくなることは考え難いので, このデータもまた ρ が 1 に近いことを示しているといえるだろう.

Fig.4.14~16 の 1 eV 付近の電子遷移について考察する. 2-1節でも述べたように K-TCNQ のような Mott-Hubbard 系ではCT遷移はオンサイトクーロンエネルギー U 程度の光子エネルギーで起こる. すなわち, 各サイトに電子が 1 個ずつ詰っているので, あるサイトの電子が隣のサイトに移るとき, 移る先のサイトでは電子が 2 個になり, 電子間に反発力が働くことになる. Fig. 4.15 の K-TCNQ のスペクトルに見られる 1 次元カラムと平行な偏光依存性をもった 1 eV 付近の構造は, このCT遷移であると帰属されている [23, 24].

DAP-TCNQ のスペクトルにおいても K-TCNQ で見られたCT遷移と同様に積層軸に平行な偏光方向に 1 eV 付近に構造が見られることから, この遷移はCT

4-5 考察

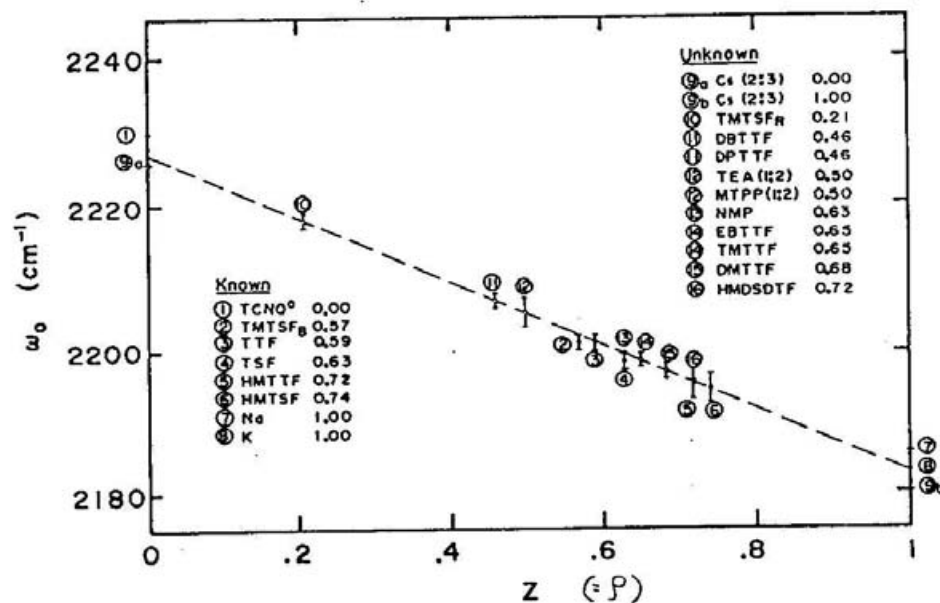


Fig.4.19 TCNQ 分子における CN 伸縮振動のピーク波数と電荷移動量 ρ の関係 [27].

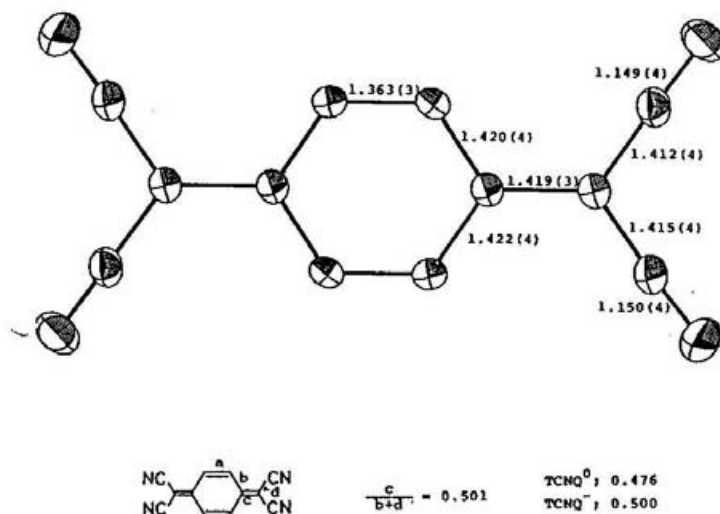


Fig.4.20 TCNQ 分子の原子配置. 原子間の結合距離の比 $c/(b+d)$ と電荷移動量 ρ の間には相関がある. [28]

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

遷移と帰属してもよいだろう。すなわち DAP-TCNQ においても K-TCNQ 同様に電子相関 U が重要であり、この電子状態は Mott-Hubbard 的な描像でとらえることができると考えられる。(Fig.4.1 と Fig.4.14 における TTF-TCNQ ではこのような 1 eV 付近の遷移は見られない。これは電子が移る先のサイトに電子が存在するとは限らないので U が効かないのである。)

また、Fig.4.9 に見られるように DAP-TCNQ は室温における電気伝導度が K-TCNQ よりも7桁以上も大きい。このことは系にキャリアが存在することを示唆している。TCNQ 分子は系の中で 1 eV 程度の U をもつこと、またこれまでに ρ が 1 よりも大きい TCNQ 錯体が得られていないこと [8] を考慮に入れると、このキャリアは電子ではなく正孔である可能性が高い。すなわち ρ は 1 より僅かに小さいことになる。

ここでは正確に ρ の値を見積もることはできないが、帯磁率のデータ (Fig. 4.17) がこの値にある範囲を与える。前節で見たように TCNQ カラムは低温で二量体化する。低温でのキュリースピン成分は二量体化のペアからもれた電子による寄与が含まれるものと考えられる。ただし、このキュリースピン成分のうち、どれだけが磁性不純物や DAP 分子からの寄与であるかは定量的に知ることができない。しかしながら TCNQ カラムにあるスピンのうち低温でペアにならなかったスピンの数は、観測にかかったキュリースピンの数 (0.6 %) 以上にはなり得ないので、 $0.994 \leq \rho < 1$ と考えられる。

4-5-3 ミットギャップ状態

この系の特徴をまとめてみると、電荷移動量 ρ が 1 に近く、電子相関が重要な Mott-Hubbard 的な描像で記述しうる系であるとともに、二量体化の要因となる大きい電子-格子相互作用をもつ系である。このような系がどんな電子状態をとるかは極めて興味深い問題である。

Half-filled の Mott-Hubbard 系は Fig.4.21 (a) に模式的に示されるように、局在描像では各サイトは電子が一つずつ詰っており、バンド描像では U 程度の大きさのギャップでバンドが分離されている。K-TCNQ はこの例であり、Fig.4.16 の下の図の 1 eV 付近に見られる構造は下部 Hubbard バンドから上部 Hubbard バンドへの (CT) 遷移である。電荷移動量 ρ が僅かに 1

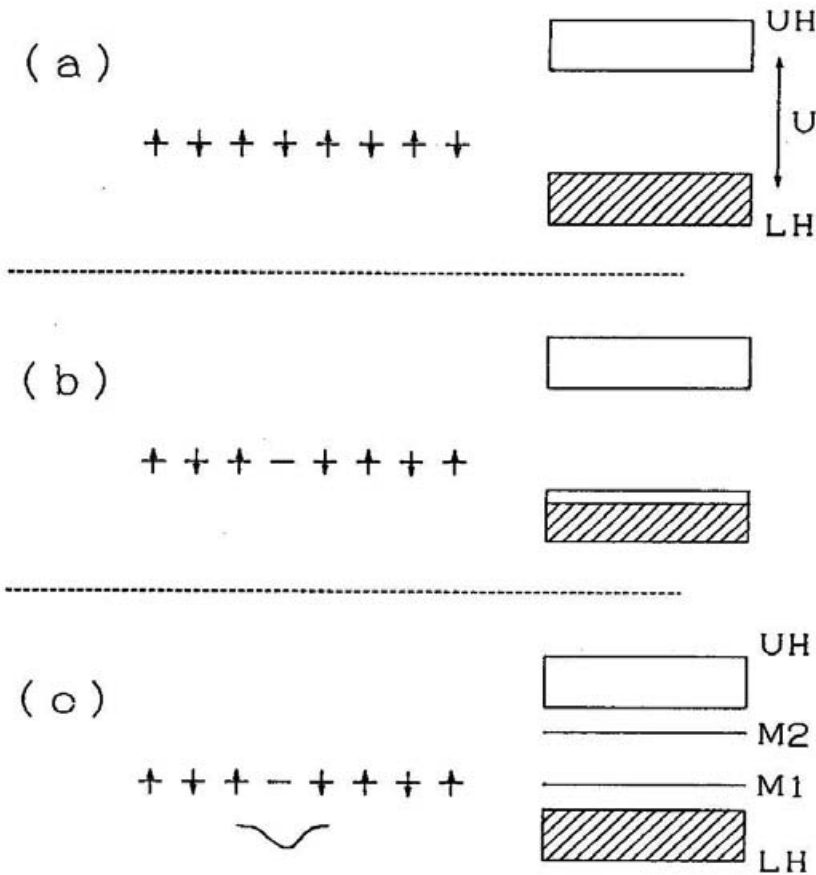


Fig.4.21 局在描像とバンド描像による Mott-Hubbard 的 1 次元電子系. (a) 電荷移動量 ρ が 1, すなわち half-filled のとき, (b) ρ が 1 より僅かに小さくなったとき (金属的), (c) たとえば格子歪によってキャリアーが束縛状態にあるときの状況を模式的に示している. 図中の文字はそれぞれ, UH; 上部 Hubbard バンド, LH; 下部 Hubbard バンド, M1; ミッドギャップ状態 1, M2; ミッドギャップ状態 2 を示す.

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

より少ない系で, 最も単純に予測される電子状態は, Fig.4.21 (b) のようにほとんどのサイトは電子が詰っているが, いくつかは電子の詰っていないサイトがあるというもので, バンド描像で考えれば下部 Hubbard バンドが完全に満たされず, 系は金属になるというものである. ところが DAP-TCNQ ではそのような ρ をもつにもかかわらず金属とはならず, 特異的な半導体的伝導を示す (Fig.4.8). さらに光学スペクトル (Fig.4.16) からは下部 Hubbard バンドと上部 Hubbard バンドとの間に状態が存在していることが示唆される. これをバンド描像で見ると Fig.4.21 (c) のように Hubbard バンドの間にミッドギャップ状態が生じており, Fig.4.16 で見られた 0.1~0.2 eV と 0.5 eV の遷移はそれぞれ下部 Hubbard バンド (LH) から M1 および M2 のミッドギャップ状態への遷移であると考えられる. (ここで下部 Hubbard バンドからミッドギャップ状態 M1 への遷移とCT遷移との振動子強度の比はおよそ 100 :1 である. 状態間の波動関数の対称性がわからないので正確な議論はできないが, これから ρ は 0.99 のオーダーであることがわかり, 低温の帯磁率から推定される値を支持している.)

このような1次元のミッドギャップ状態は, これまでポリアセチレン等でソリトン, ポーラロンとして詳しく議論されている [29]. 2-5節で見たように, ポリアセチレンのソリトン, ポーラロン理論はバンド幅がオンサイトクーロンエネルギー U よりも大きいので U の効果は小さいとして1電子近似で議論されていた (SSHモデル) [30]. すなわち, そこでは本来系は金属であるが, 格子の二量体化によりギャップ生じているのである. それゆえソリトン, ポーラロン単位はすべて電子-格子相互作用に起因した1次元格子の歪のパターンに依存しており, ミッドギャップに1つ状態ができるのがソリトン, 2つできるのがポーラロンという具合だった [29]. この系では U はバンド幅に比べて大きく, 元来のギャップが U に由来しているにもかかわらず, SSHモデルにおいて議論されたミッドギャップ状態と酷似した状態が生じることは極めて興味深い.

DAP-TCNQ が Fig.4.21 (b) のような金属とはならないひとつの可能性として, 二量体化の要因となる電子-格子相互作用に依存していると考えられる.

Fig.4.21 (c) の局在描像に模式的に示したように電子のないサイト, すなわち正孔は部分的に格子歪をやわらげていると考えられ, これはその正孔を束縛してしまうというものである (正孔のエネルギー単位が高くされる). すなわち, 正孔単位が格子歪により価電子バンドから分離されているという見方であ

4-5 考察

る。

これとは別にごく最近, Hubbard モデルにおいてソリトン, ポーラロンが準安定化状態をもつことが計算から確かめられている [31]. すなわちソリトン, ポーラロンが格子歪と関係なく, 電子が自分のつくる電荷に変調され電子的な1次元の欠陥状態が生じうるといふものである.

4-5-4 電気伝導性

電荷移動量 ρ が1よりも僅かに小さいということは, Fig.4.21 (c) に示すように, ほとんどのサイト (TCNQ 分子) には1つの電子が詰っているが, 僅かに電子のないサイト (正孔) が存在することを意味している. すなわち電気伝導は正孔的であると考えられる. また, TCNQ カラムは低温になるにしたがって二量体化していく. 正孔はこのような状況で上で述べたようなソリトン, またはポーラロン状態をとりうる. いずれの場合にも, 正孔の動きには格子歪をともなっていることになり, 正孔が1次元カラム内を動くときには二量体化格子の再編成が起こることになる. すなわち電気伝導度の活性化エネルギーには格子の二量体化の強さに依存した易動度からの寄与が大きいと考えられる.

十倉らは 10 種類ほどの交互積層型電荷移動錯体について, 電気伝導度の活性化エネルギーと誘電率の活性化エネルギーを比べて, 両者がほぼ等しいことから, これらの錯体ではキャリアー数は温度に対してほぼ一定で, 易動度が熱活性になっていることを指摘した [32]. このような傾向がアルカリ-TCNQ でも見られることから, 同様な結論をしている [33]. まったく同じ考察が DAP-TCNQ の場合にも成立つと考えられる. すなわちキャリアー数が熱活性化型ではなく, 易動度が熱活性的になる. 電気伝導度の活性化エネルギーがアルカリ-TCNQ と DAP-TCNQ でほぼ等しいことは (Fig.4.9) 両方の錯体で伝導度の活性化エネルギーを決めている因子, すなわち格子の二量体化に依存した易動度がほぼ同じ温度依存性をもつためと考えられる.

4-5-5 水素結合の役割

水素結合が安定化する一つの要因は電荷移動機構によって説明される [34]. すなわち, 水素結合それ自体が電荷移動に寄与しているということである. DAP および TCNQ の分子面がひとつの面内にあるとすると, TCNQ 分子の窒素の 2p 軌道の x, y 成分は DAP 分子のアミノ基の水素と重なり積分をもつが, z 成分とはもたない. これだけなら水素結合に関連した電荷移動機構が HOMO よりも低いエネルギーの分子軌道に寄与しているだけで, 物性にはあまり影響して来ないはずである. ところが Fig.4.3 に見られるように, 結晶中では DAP の分子面と TCNQ 分子面は同じ面内になく, TCNQ および DAP の窒素原子の 2p_z 軌道と水素の 1s 軌道は重なり積分を僅かではあるがもつように配置している. このことは, DAP 分子のアミノ基を介して, b 軸方向の DAP 分子と TCNQ 分子の間, および a 軸方向の TCNQ 分子同志の間に実効的なCT相互作用が, HOMO および LUMO の間で存在することを意味している. このように水素結合を介したカラム間のCT相互作用があると, 幾つかの重要な効果が考えられる.

Noguera が電荷移動量 ρ に関して議論したように [14], 電子が非局在化することによってのエネルギーの利得は, ρ を大きくする方向にある. もし水素結合がなければこの系も金属的であったが, 水素結合のために, 電子が非局在化することによってのエネルギーの利得が大きくなり, さらに ρ が大きくなったという可能性も考えられる. すなわちこの系に特異的な ρ は水素結合により安定化されているという可能性がある.

積層軸 (c 軸) にほぼ垂直な a 軸方向にもかなりの電気が流れることも, この水素結合を介したCT相互作用が寄与している可能性が高い. すなわちバンド質量は大きい伝導バンドが a 軸方向にも存在しているということである.

このようなカラム間の相互作用は, カラム間に電荷分布や, 二量体化の位相の相関が生ずる可能性をも示唆している. 二量体化の位相がカラム間で揃っているとすれば, Fig.4.22 に模式的に示したようにソリトンよりもポーラロン状態の方が考えやすい. なぜなら, ソリトンでは電荷を動かす際に, 隣のカラムの格子の位相までも再編成しなければならなくなるからである.

Fig.4.8 に見られた a 軸方向の σ がその活性化エネルギーを 180 K あたりで 0.28 eV から 0.096 eV に変え, さらに 110 K 以下では c 軸方向の σ

4-5 考察

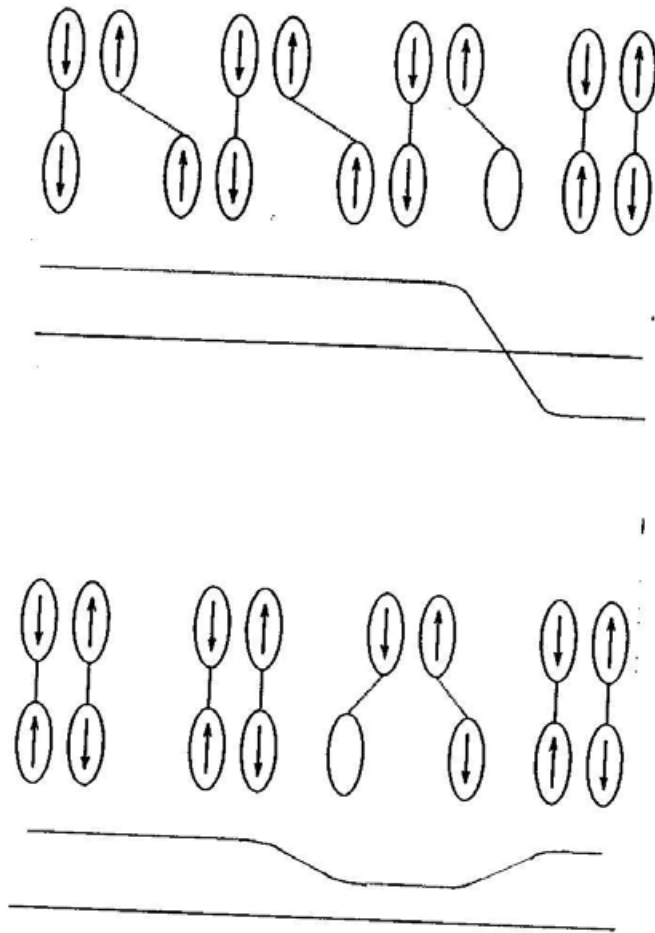


Fig.4.22 カラム間に水素結合による相互作用のあるときのソリトン，ポーラロンのようす。

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

よりも大きくなるという現象は次のように推察できる。カラム間のCT相互作用は二量体の位相を揃えるばかりでなく、電荷密度にも相関を与えるはずである。いま a 軸方向の電子（正孔）の遍歴性を考えることにする。ここでもやはり電子相関が重要な Mott-Hubbard 的な描像でとらえることができる。ただし a 軸方向に関してやはり 1 次元的と考えれば、このときには電子（正孔）数は保存されない。なぜなら c 軸方向のバンド幅の方が大きいので容易に電子（正孔）は隣の鎖の移れるからである。したがって a 軸方向にはバンドフィリングの異なったカラムが多数存在することになる。このとき特に低温ではそれぞれのカラムが同じ数の電子（正孔）をもっているよりも、多くのカラムは half-filled だが、いくつかのカラムがより少ないバンドフィリングである方が、全体としての電子（正孔）の遍歴性からのエネルギーの利得が大きいという可能性が考えられる。すなわち非占有サイトが a 軸方向に並んだ方がエネルギーが低いと考えられる。このことは a 軸方向に電気の流れやすいパスができることに対応する。このようなパスは高温では熱による攪乱のために生じておらず、低温になると出来てくることが予測される。

文献

文献

- [1] H. Akamatsu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga: *Nature (London)* 173 (1954) 168.
- [2] T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. G. McGeer, B. C. McKusick and W. J. Middleton: *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2340.
T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. G. McGeer, B. C. McKusick, W. J. Middleton, R. M. Scribner, C. W. Theobald and W. D. Phillips: *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2775.
R. E. Merryfield and W. D. Phillips: *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2778.
- [3] D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson and W. E. Mochel: *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6408.
D. S. Acker and W. R. Hertler: *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3370.
L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, R. E. Benson and W. E. Mochel: *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3374.
W. R. Hertler, H. D. Hartzler, D. S. Acker and R. E. Benson: *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3387.
- [4] I. F. Shchegolev, L. I. Bravov, A. V. Zvarykina and R. B. Lyubovskii: *JETP Lett.* 8 (1968) 218.
L. I. Buravov, D. N. Fedutin and I. F. Shchegolev: *Sov. Phys. JETP* 32 (1971) 612.
- [5] F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel: *J. C. S. Chem. Commun.* (1970) 1453.
- [6] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka and J. H. Perlstein: *J. Chem. Soc.* 95 (1973) 948.
- [7] 鹿兒島, 三本木, 長沢: "一次元電気伝導体" (葦華房, 1982 東京)
- [8] E. Conwell: "Semiconductors and Semimetals", ed. R. K. Wilardson and A. C. Beer (Academic Press, Inc., London, 1988) vol. 27, "Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals".
- [9] A. A. Bright, A. F. Garito and A. J. Heeger: *Solid State Commun.*

第4章 カラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体, DAP-TCNQの物性

- 13 (1973) 943.
D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. F. Garito and A. J. Heeger: Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 1301.
A. A. Bright, A. F. Garito and A. J. Heeger: Phys. Rev. B10 (1974) 1328.
D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. F. Garito and A. J. Heeger: Phys. Rev. B13 (1976) 3381.
- [10] M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito and A. J. Heeger: Phys. Rev. B10 (1974) 1298.
S. Etemad: Phys. Rev. B13 (1976) 2254.
T. Ishiguro, S. Kagoshima and H. Anzai: J. Phys. Soc. Jpn. 41 (1976) 351.
M. J. Cohen and A. J. Heeger: Phys. Rev. B16 (1977) 688.
- [11] T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, J. P. Ferraris and D. O. Cowan: J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1973) 471.
T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips and D. O. Cowan: Acta Cryst. B30 (1974) 763.
- [12] S. Kagoshima, H. Anzai, K. Kamimura and T. Ishiguro: J. Phys. Soc. Jpn. 39 (1975).
S. Kagoshima, T. Ishiguro and H. Anzai: J. Phys. Soc. Jpn. 41 (1976) 2061.
- [13] C. Kittel: "Introduction to Solid State Physics" (John Wiley & Sons, Inc., 1986, New York).
- [14] C. Noguera: J. Phys. C 18 (1985) 1647.
- [15] H. Frohlich: Proc. Roy. Soc. London A 223 (1954) 296.
- [16] H. Fukuyama and P. A. Lee: Phys. Rev. B17 (1978) 535.
- [17] P. L. Kronick, H. Scott and M. M. Labes: J. Chem. Phys. 40 (1964) 890.
- [18] H. Scott, P. L. Kronick, P. chairge and M. M. Labes: J. Phys. Chem. 69 (1965) 1740.
- [19] T. Inabe et. al. to be published.
- [20] W. C. Hamilton and J. A. Ibers: "Hydrogen Bonding in Solids" (Benjamin, New York, 1968).

文献

- [21] N. Sakai, I. Shirotani and S. Minomura: Bull. Chem. Soc. Jpn. 45 (1972) 3321.
- [22] Z. Iqbal, C.W. Christoe and D. K. Dawson: J. Chem. Phys. 63 (1975) 4485.
- [23] K. Yakushi, T. Kusaka and H. Kuroda: Chem. Pheys. Lett. 68 (1979) 139.
- [24] K. Yakushi, S. Miyajima, T. Kusaka and H. Kuroda: Chem. Phys. Lett. 114 (1985) 168.
- [25] H. Okamoto, Y. Tokura and T. Koda: Phys. Rev. B36 (1987) 3858.
- [26] M. J. Rice: Solid State Commun. 31 (1979) 93.
- [27] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler and D. O. Cowan: J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2442.
- [28] T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, A. N. Bloch and D. O. Cowan: Acta Cryst. B38 (1982) 1193.
- [29] 小野寺: 固体物理 18 (1983) 369.
- [30] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger: Phys. Rev. B22 (1980) 2099.
- [31] 下位, 福留: 日本物理学会 1991 年会, 予稿集 2 p.326.
- [32] Y. Yokura, S. Koshihara, Y. Iwasa, H. Okamoto, T. Komatsu and T. Koda: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 2405.
- [33] 岩佐, 国府田: 固体物理 25 (1990) 259.
- [34] H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas: "Molecular Interactions" vol. 1 (John Wiley & Sons, Chichester, 1980).

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

5-1 序

DTPP (1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4c]-pyrrole) は CIBA-GEIGY により開発された物質であり、光電特性に優れ、コピーマシンやレーザープリンターの感光体としての応用が期待されているものである [1]。この物質は後でも述べるように、単一分子内にドナー性部分とアクセプター性部分をもち、結晶として分子間に電荷移動相互作用および水素結合をもつ。ここでの目的は、このような物質の形態と物性、とくに光伝導性との関係を電子-水素相互作用という観点から検討することである。

有機分子性結晶における光伝導の機構をごく簡単に述べる。有機結晶における光キャリアー生成は、直接的なバンド間遷移による過程よりもむしろ電子-正孔対（励起子）がキャリアーに解離する過程が支配的であるとされている [2]。この励起子がキャリアーに解離する機構は、これまでに数多く議論されている [3]。また光伝導が起こるためには、キャリアーが結晶中を動き回れるようなパスがあることが必要となる。すなわち、分子間の軌道の重なり積分（CT相互作用）が大きければ大きいほど（バンド幅が広ければ広いほど）、キャリアーは動きやすくなる。

光伝導性の優れた有機分子性結晶として、金属フタロシアニンが古くから詳しく調べられているので [4]、以下に金属フタロシアニンに関連した過去の研究を振り返り、有機結晶の光伝導機構に関する議論を追ってみることにする。

Gamo らは b 軸に積層した 1 次元的構造をもつ β 型銅フタロシアニン [5] の光伝導性に関して詳しく議論しているのを紹介する [6]。積層軸方向に外部電場をかけたときの、光伝導の励起スペクトルおよび吸収スペクトルを Fig.5.1 に示す。吸収、励起スペクトルともに 1125 nm (1.1 eV) 付近にピークをもち、800 nm (1.55 eV) 付近では吸収および光伝導の強度が、ともに非常に大きくなっていることがわかる。ここで吸収スペクトルと同じエネルギーのところ (1.1 eV) に光伝導の励起スペクトルがピークをもつことに関して、表面で励起子が解離して光キャリアーが生じたと議論されている。光電流の光

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

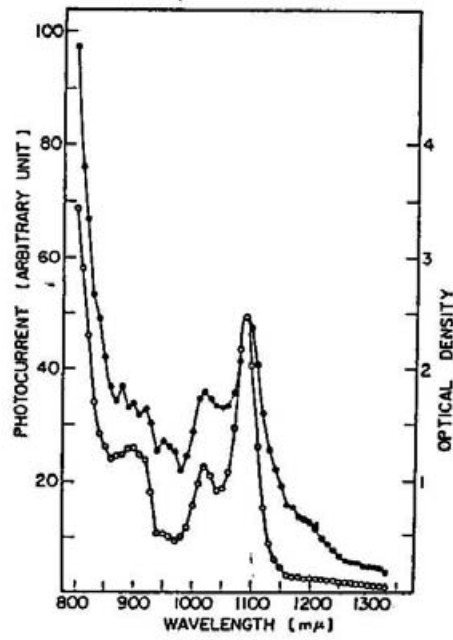


Fig.5.1 β -CuPc の吸収および光伝導の励起スペクトル. ○は吸収, ●は光電流 [6].

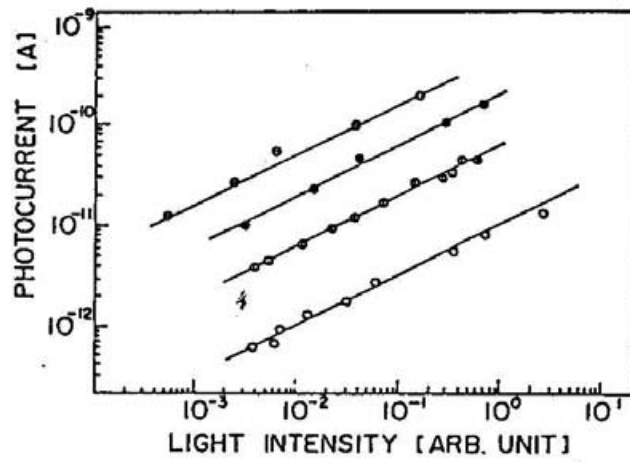


Fig.5.2 β -CuPc における光電流の光強度依存性 [6].

強度依存性を見ると、光電流は光強度の平方根に比例することから (Fig. 5.2), 2分子間での電子-正孔の再結合 (bimolecular recombination) が起こっていると解釈されている [7]. Fig.5.3 は光電流, および暗電流の電場依存性を示している. 電場と電流が1次の関係にあることに関し, 空間的な電荷の影響がないためと結論している. 暗電流および光電流の温度依存性を Fig. 5.4 に示す. 活性化エネルギーは暗電流と光電流でそれぞれ 1.96 eV (O_2 雰囲気下では 1.60 eV) と 0.41 eV であった. (同時にこの図は電流値が雰囲気によって大きく変わることを示している.)

また Yoshino らも金属フタロシアニンの光伝導性について検討している [8]. Thermally stimulated current (TSC) による, 銅フタロシアニンの励起子の結合エネルギー (trap level) は 0.38 eV と見積もられている. このことから Gamo らの得た, 光伝導度の温度依存性から求めた活性化エネルギーは, およそ励起子の結合エネルギーを表していると見てよいだろう. しかしながら, 鉛フタロシアニンでは, TSC による励起子の結合エネルギーが 0.40 eV であり, time of flight から求めた移動度も熱活性化型となり, その活性化エネルギーが暗電流, 光電流ともに 0.1~0.15 eV 程度であった (Fig.5.5). これについては2つの伝導機構があると議論されている. すなわち, キャリアの束縛に支配されている部分と, ホッピング伝導による部分があるとされている. 彼らはまた, 光電流の光照射強度依存性をレーザーを用いて測定しており Gamo らと同様な結果 (光伝導は光強度の平方根に比例する) を得た. 同時に, 近赤外領域に発光が観測されることも報告している. すなわちこれは, 2分子による電子-正孔の再結合による発光であると議論している.

Iyechika らは β 型銅フタロシアニンの 13500 cm^{-1} (1.7 eV) あたりに見られるピーク (Frenkel 励起子) について, 詳しく議論している [9]. Fig.5.6 と Fig.5.7 は, 溶液の吸収, それぞれの偏光方向に対する反射スペクトルおよびそれを Kramers-Kronig 変換して光学伝導度に直したスペクトルを示す. ここでは2-1節で述べた Davydov 分裂, サイトシフトがみられている. また Tokura らは β 型銅フタロシアニンに関して 1.6~2.5 eV の範囲について電場変調分光を行なっている (Fig.5.8) [10]. この測定で高エネルギーにある吸収が電場により強く変調されていることから, このエネルギー領域にCTバンドがあると結論している.

これら銅フタロシアニンにおける性質をまとめてみる. まず, 励起子の性質として, Davydov 分裂, サイトシフトが観測される. キャリア生成は表面

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内, 分子間電荷移動相互作用

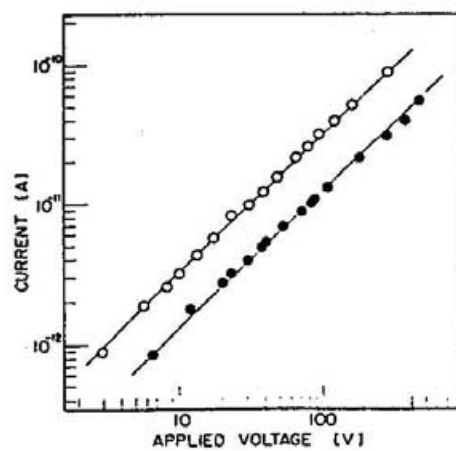


Fig.5.3 β -CuPc における暗電流および光電流の外部電場強度依存性. ○は光電流, ●は暗電流 [6].

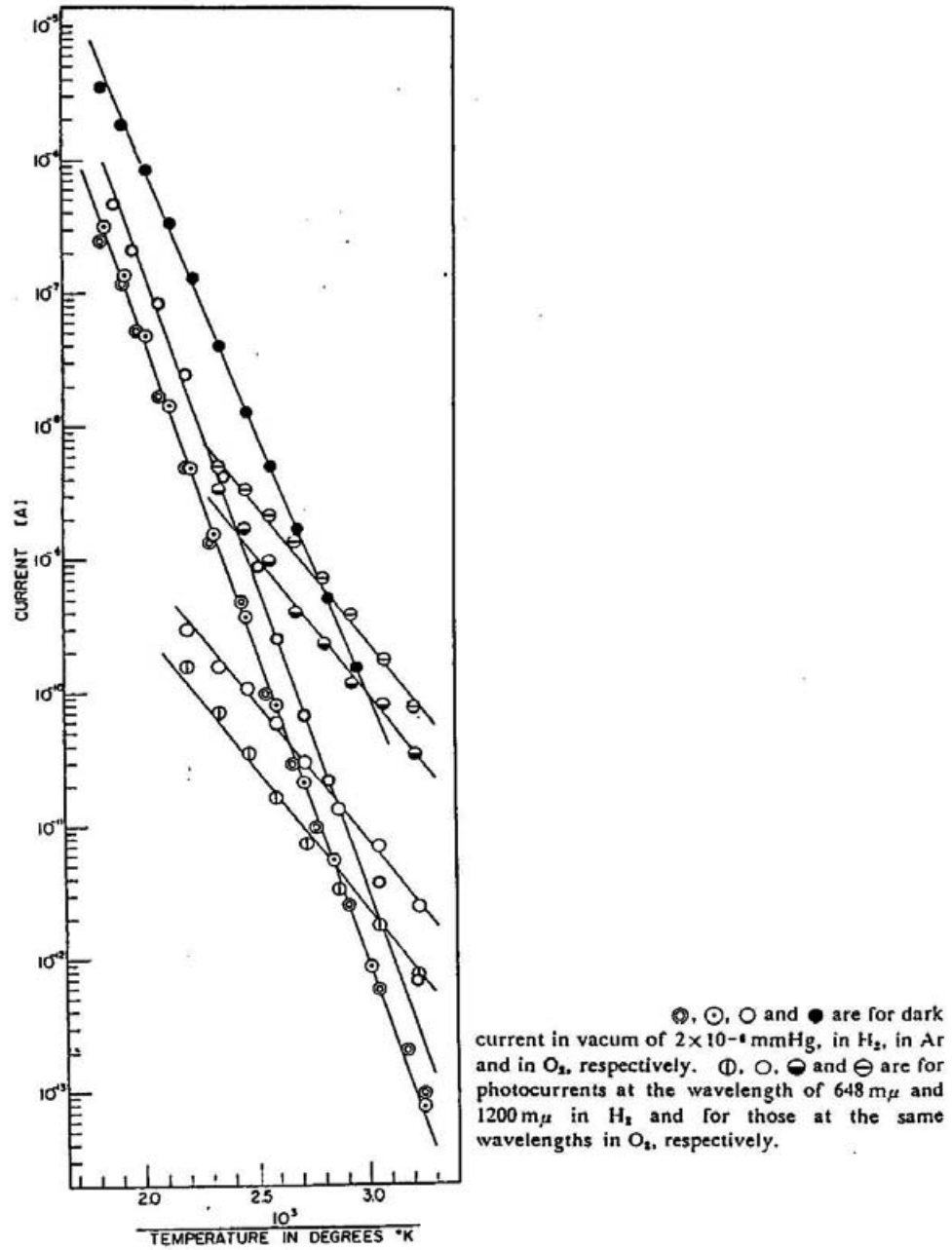


Fig.5.4 β -CuPc における暗電流および光電流の温度依存性 [6].

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

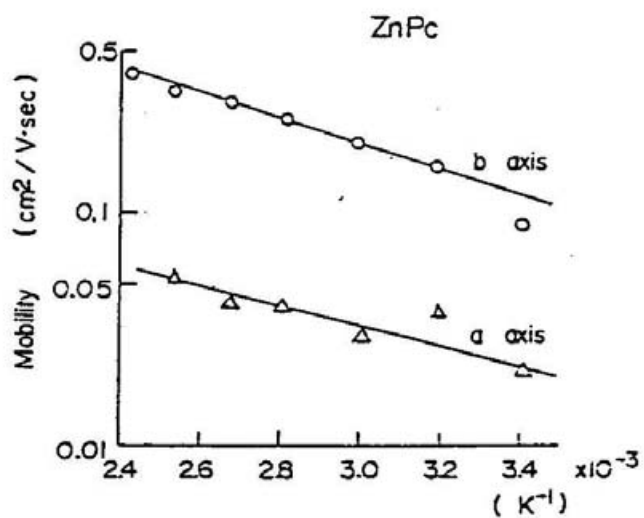


Fig.5.5 ZnPc における易動度の温度依存性 [8].

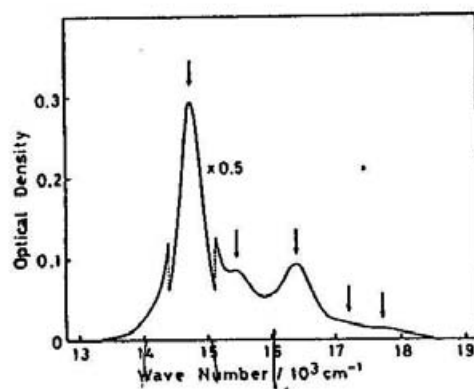


Fig.5.6 CuPc 溶液の吸収スペクトル [9].

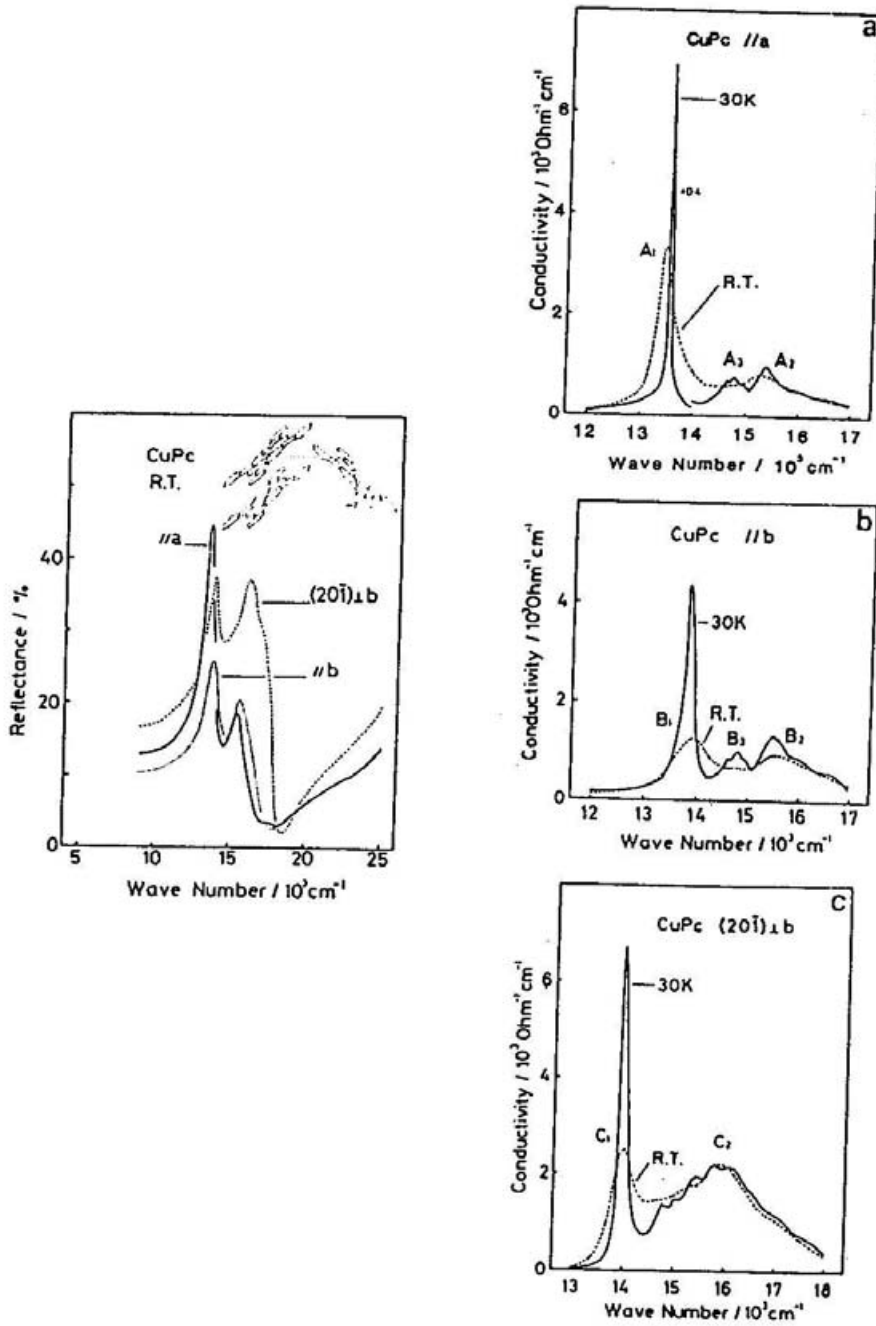


Fig.5.7 CuPc の偏光反射スペクトルおよび光学伝導度 [9].

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内，分子間電荷移動相互作用

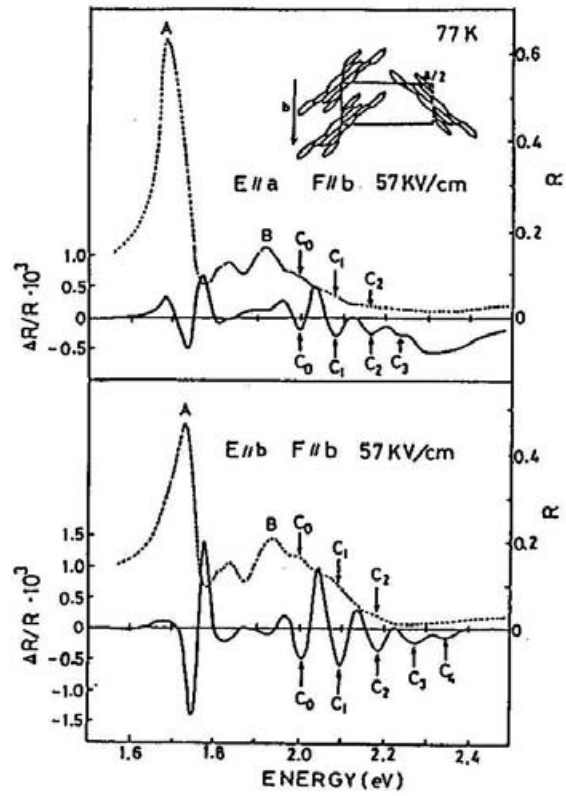


Fig.5.8 CuPc の電場変調反射スペクトル [10].

5-2 DTPP における水素結合

における2分子再結合により起こる。励起子の結合エネルギーは 0.4 eV 程度である。キャリアーの輸送に関してはCT相互作用が寄与していると議論されている。

これらのことは DTPP の光伝導性、すなわち中性分子性結晶としての類似点や水素結合が存在することによる効果などを議論する上で、比較対象としての意義をもつ。

5-2 DTPP における水素結合

DTPP 分子の最大の特徴は分子内にドナー性部分とアクセプター性部分が共存していることである。Fig.5.9 に経験的分子軌道計算 (PM3) から求めた HOMO, LUMO に対するそれぞれの原子軌道の寄与を示してある [11]。各原子の上の丸の大きさは、それぞれ p_z 軌道の LCAO 係数の大きさを表しており、ハッチングのあるなしは係数の正負を表す。これからわかるように、HOMO に寄与する原子と LUMO に寄与する原子は異なっている。このことから HOMO から LUMO への分子内遷移は分子面方向に強く偏向した遷移双極子をもつことが容易に理解される。ここで特に注意を必要とされるのは、硫黄原子が HOMO にも LUMO にも大きな寄与をもつことである。

結晶は多型がありこれまでに α , β , γ の3種類がみつまっている [12]。 α 型と γ 型は似通った構造をとるので、ここでは特に α 型と β 型を比べることにする。Fig.5.10 に α および β 型の結晶構造を示す。どちらも b 軸が積層方向で、 c 軸方向に水素結合が N-H...S 型で存在する。ところが、積層の仕方は両方の結晶型で大きく異なり、 α 型で分子面が b 軸に対し約 45° 傾いているのに対し、 β 型ではフェニル基を除いた部分の分子面がほぼ平行に、 b 軸に対しほぼ垂直に積層している。さらに最も顕著な点は、Fig.5.11 に示されるように分子の重なりが、 α 型と β 型で大きく異なっていることである。 α 型では HOMO, LUMO に大きな寄与がある硫黄原子が重なりをもたずに孤立しているのに対し、 β 型では硫黄原子が効率よく重なっている。このことから β 型では HOMO-HOMO, LUMO-LUMO, HOMO-LUMO の重なり積分が大きいと考えられる。また c 軸方向の水素結合の距離を N...S 間で比べてみると、 α 型と β

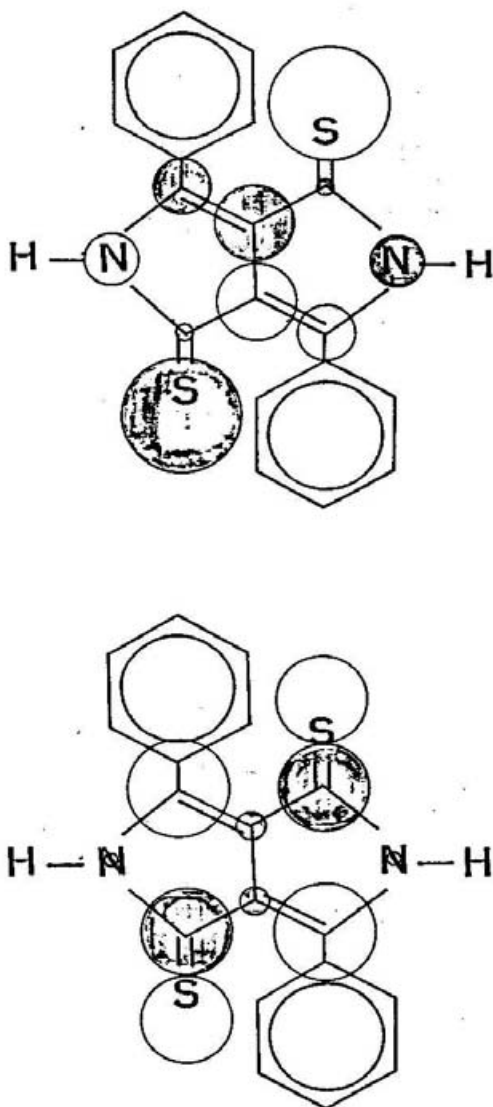


Fig.5.9 DTPP 分子の HOMO と LUMO. それぞれの原子上での丸の大きさは各原子の p_z 軌道の LCAO 係数の大きさを表しており，ハッチングのあるなしはその符号の違いを表している。

5-2 DTPP における水素結合

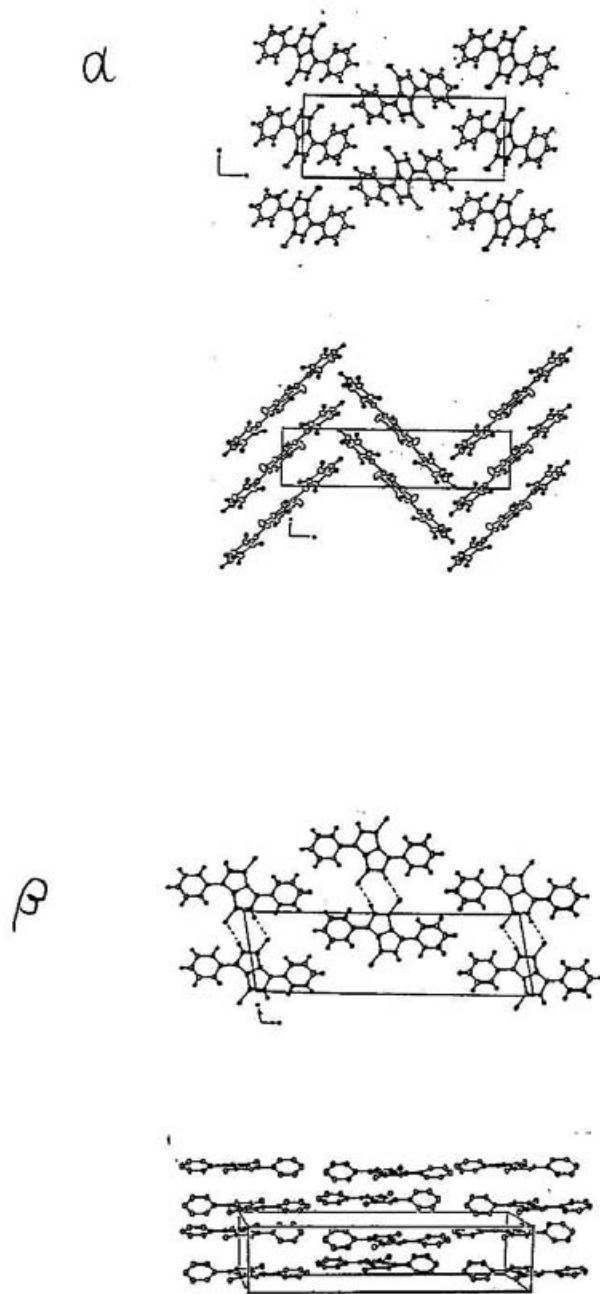


Fig.5.10 α および β 型の DTPP 結晶構造 [12].

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

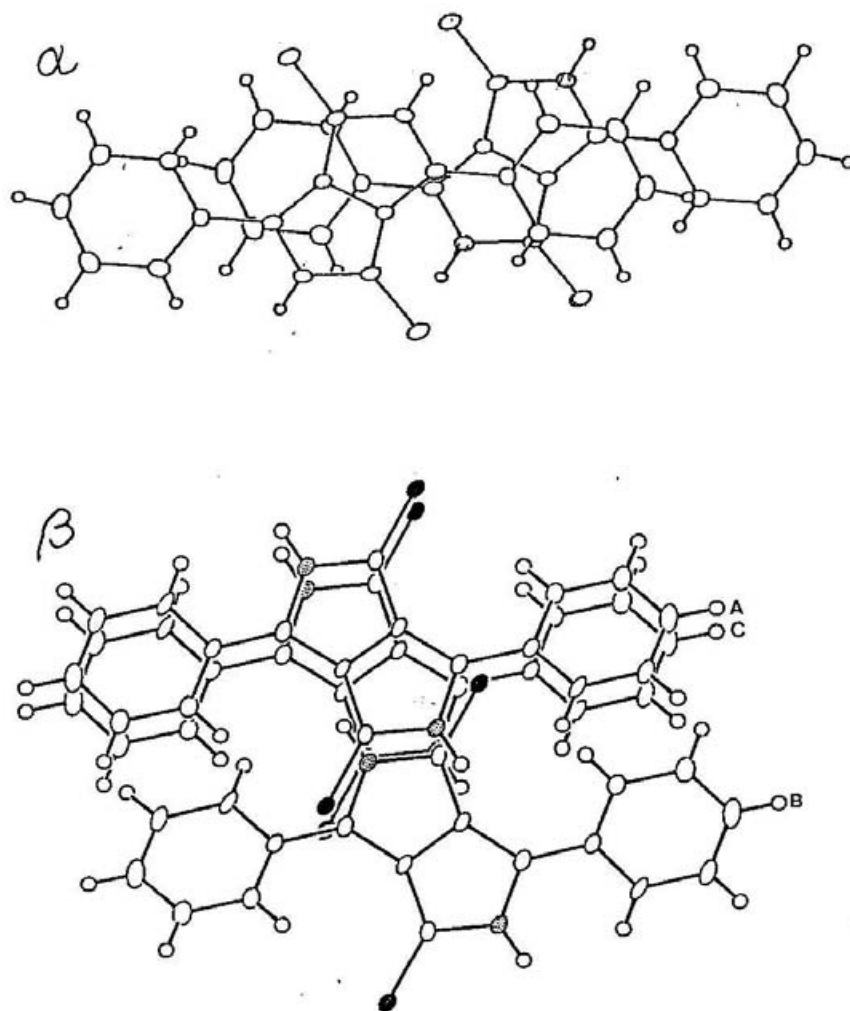


Fig.5.11 α および β 型の DTPP 結晶における分子の重なり [12].

5-3 実験

型でそれぞれ 3.440 と 3.356 で β 型の方が水素結合が強いことがわかる。 β 型結晶は bc 面が広がった板状であり, c 軸に沿って結晶はわれやすい。すなわち, b 軸方向の積層による電荷移動相互作用 (共有結合性) よりも c 軸方向の水素結合の方が力学的には強い結合をつくっていることになる。

以下, 光伝導性をはじめとして, 興味深い物性は β 型のみで見られるので, β 型を詳しく検討する。 α 型はCT相互作用の比較対象として取り扱う。

5-3 実験

DTPP の合成方法は文献に示されている [13]。粉末の DTPP は Fig.5.12 に示される装置を用いて sublimation 法により結晶化された [14]。電気炉は 5 段階に温度設定可能で, 最も温度の高いところに粉末試料を置く。試料の入るガラス管はロータリーポンプで 10^{-1} Torr 程度に圧力が保たれている。またガラス管の中は 2 ml/min 程度の流速でキャリアーガスとして, アルゴンガスを流してある。温度設定は試料側から 275, 260, 250, 240, 180 °C としたとき, 260 °C のところにやや小さな β 型結晶が, 250 °C のところに比較的大きな β 型結晶が析出し, 240 °C のところでは α 型と β 型が混ざり合って存在していた。 β 型の結晶で最大級のもは $0.4 \times 0.4 \times 0.08$ mm³ 程度であった。

溶液および単結晶を粉末化した電子吸収スペクトルは分子研機器センターの日立 U-3400 を用いた。溶液は粉末の試料をアセトンに溶解して石英ガラスセルに入れ, また単結晶は乳鉢で粉末化し, 流動パラフィンに分散させ, CaF₂ 光学結晶にはさんでスペクトルを測定した。

光学スペクトルの圧力効果は, 第3章で示したようにダイヤモンドアンビルセルを用いて測定した。偏光反射スペクトルは, 顕微分光装置を用いて測定し, 解析には Kramers-Kronig 変換を用いた [15,16]。

発光スペクトルは, 単結晶サンプルを液体窒素に浸けて, アルゴンイオンレーザー 5145 Å 100 mW により励起して測定した。励起光は偏光回転子 1/2 波長板を用いて, サンプルからの発光は Glan-Thomson プリズムを用いて偏光依存性を測定した。偏光した発光を 10 cm 分光器 Jasco CT-10 を用いて分光

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内，分子間電荷移動相互作用

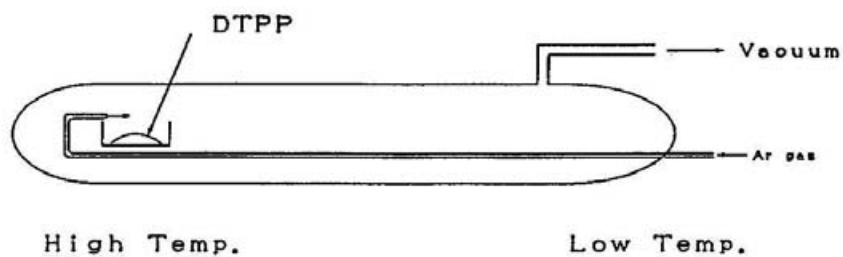


Fig.5.12 サブリメーション装置.

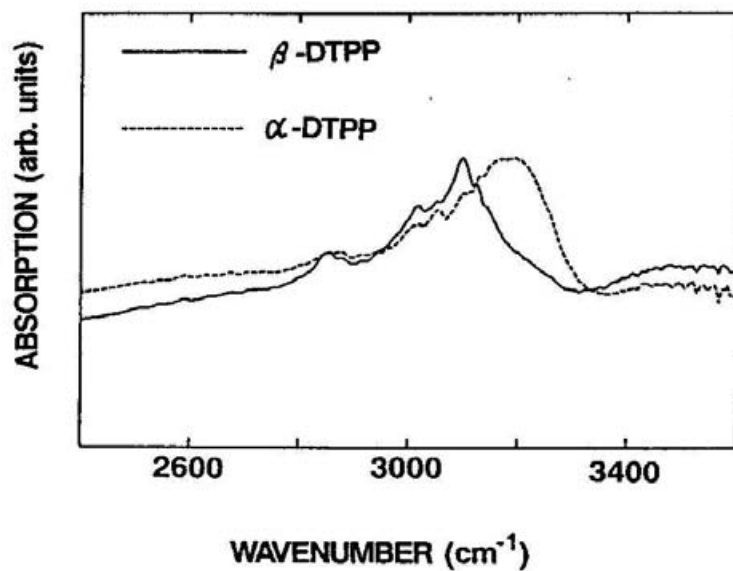


Fig.5.13 α および β 型の DTPP 結晶の粉末における赤外 NH 伸縮振動.

5-3 実験

し、PbS セルで検出した。励起光はチョップされており、PbS からのシグナルは励起光の周波数に合わせてロックイン検出され記録された。

光伝導は次のようにして測定された。チョップしたハロゲンランプの光を 25 cm 分光器 Jasco CT-25C で分光し、凹面鏡を用いてサンプルに焦点を絞る。一方、単結晶試料にはカーボンペーストと金線を用いて電極を設けてあり、ここに外部電場を印加してある。光があたったときとあたらないときの電流の差をロックインアンプを用いて検出する。光電流の励起スペクトルは印加電場を 1.5×10^3 V/cm 程度で分光波長をスキャンさせて、電場依存性は印加電圧をフォトマル用電源を用いて 10^4 V/cm 程度までスキャンさせて、また温度依存性では第3章で述べたヘリウムフロー型クライオスタットを用い、印加電場を 1.5×10^3 V/cm 程度で温度をスキャンさせて測定した。ただし、励起スペクトルはそれぞれの波長における光子数で、電場依存性は初期電場での光電流で、温度依存性は室温での光電流の値で規格化した。

5-4 実験結果

Fig.5.13 に粉末の α 、 β 型結晶の NH 伸縮振動を比べてある。 α 型で 3200 cm^{-1} に見られた構造が β 型では 3100 cm^{-1} 程度にシフトしている。これは、結晶構造解析の N...S 間距離から推察されるのと同様に、 α 型と比べて β 型の方が水素結合が強いことを意味している。またここで見られた β 型の NH 伸縮振動は、Fig.5.14 の偏光反射スペクトルから、c 軸（分子面）方向に大きな遷移双極子をもつことがわかる。

Fig.5.15 に DTPP アセトン溶液、粉末化した α 、 β 型の電子吸収スペクトルを比較してある。溶液では 2.02, 2.16 eV に、 α 型では 1.69, 2.00 eV に、 β 型では 1.43, 1.69 eV にそれぞれ2つのピークが見られる。それぞれにおいて、2つのピークの強度比がほぼ等しいことから、分子内遷移が結晶化することによって低エネルギーシフトしたものと考えられる（サイトシフト）。

α 型と β 型結晶を粉末化した電子吸収スペクトルの圧力依存性を Fig.5.16 に示す。印加圧力の増加とともに、2つあるうちの低エネルギー側のピークが、

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内, 分子間電荷移動相互作用

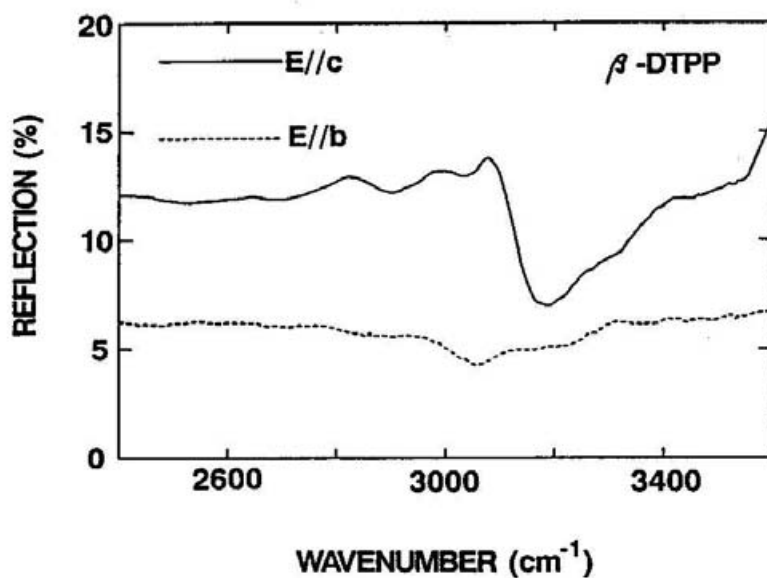


Fig.5.14 β 型 DTPP 結晶の赤外 NH 伸縮振動に関する偏光反射スペクトル.

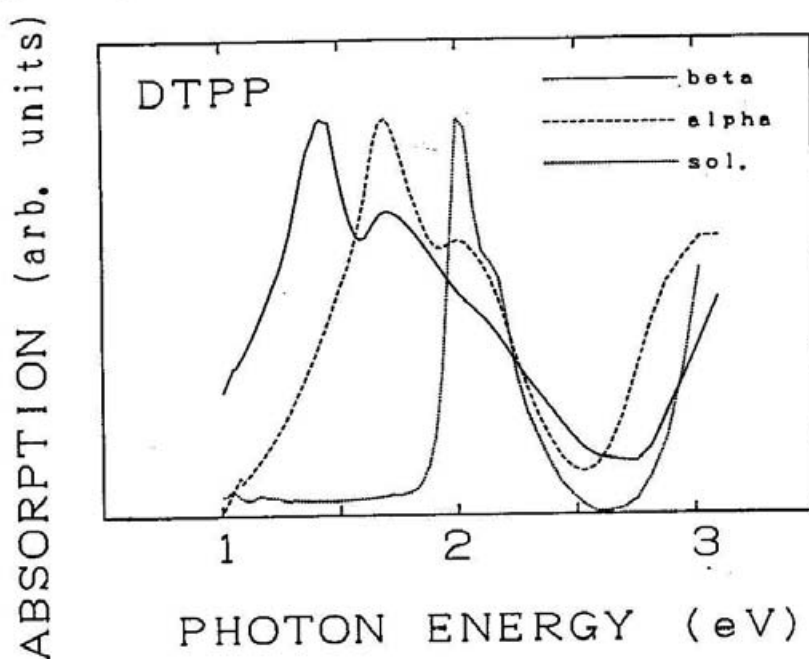


Fig.5.15 DTPP アセトン溶液, α および β 型の DTPP 結晶の粉末における電子吸収スペクトル.

5-3 実験

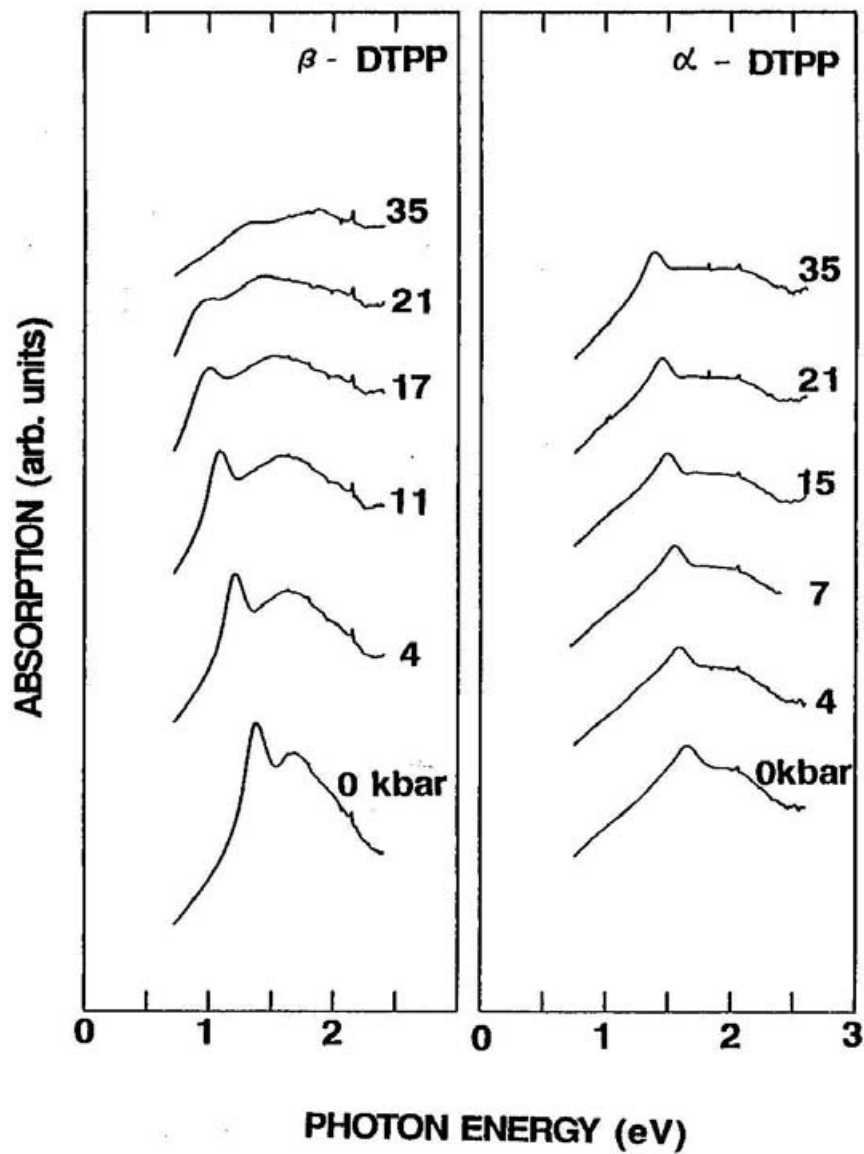


Fig.5.16 α および β 型の DTPP 結晶の粉末における電子吸収の圧力依存性.

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

とくに β 型で、大きく低エネルギーシフトしていることがわかる。21 kbar における常圧からのシフトは、 α 型で 0.2, β 型で 0.45 eV 程度で、両者の間には大きな差がある。

Fig.5.17 に β 型単結晶の偏光反射スペクトルとこれを Kramers-Kronig 解析により光学的伝導度に変換したものを示す。実線が c 軸（水素結合、分子面）方向、破線が b 軸（積層軸）方向の偏光である。粉末の吸収スペクトルで見られていた構造は c 軸方向に強く偏光している。また粉末の吸収で見られていた構造の低エネルギー側に、小さな構造があることがわかった。特に注意すべき点は、このような弱い構造（矢印）が、両方の偏光に観測されたことである。そのエネルギー値は c, b 軸についてそれぞれ 1.21, 1.33 eV であった。

β 型単結晶の光伝導の励起スペクトルを外部電場の方向 (F) と光の偏光 (E) に対して Fig.5.18 に示す。上の図は外部電場を b 軸に平行に印加したときの、下の図は c 軸に平行に印加したときの光電流である。また図中の実線と点線はそれぞれ c 軸, b 軸に平行な入射光の偏光を表している。どちらの電場方向でも、しきい値は光の偏光に依存し、そのエネルギー値は、反射およびそれを光学伝導度に直したスペクトルで見られる低エネルギーの矢印で示した小さな構造のエネルギー位置とほぼ一致する。また、外部電場が積層軸方向に印加されている時 ($F \parallel b$) と水素結合の方向に印加されている時 ($F \parallel c$) では、スペクトル形状が大きく異なる。 $F \parallel b$ では高エネルギー領域で光電変換効率が落ちており、ピーク様のスペクトル形状となっていることがわかる。一方の $F \parallel c$ では、ステップ関数型のスペクトル形状となっている。

Fig.5.19 に β 型単結晶の常温における光電流の外部電場強度依存性を、外部電場方向 (F), 励起光の偏光方向 (E), 励起エネルギーごとに示してある。4つの図の左から順に ($F \parallel b, E \parallel c$) ($F \parallel b, E \parallel b$) ($F \parallel c, E \parallel c$) ($F \parallel c, E \parallel b$) の軸方向依存性を、また図中の実線、破線、点線は励起エネルギー、それぞれ 1.23, 1.37, 1.62 eV を表している。 $F \parallel b$ では偏光、励起エネルギーに関係なく光電流は電場の強さに比例する。一方、 $F \parallel c$ では偏光、励起エネルギーに依存して、光電流 (I) と電場の強さ (F) の間の関係は 1 次以上で、 $I \propto F^b$ としたときの b の値が 1.2~2.5 となり、励起エネルギーが低いほどこの次数が大きくなっているようすがわかる。

β 型単結晶の光電流の温度依存性を Fig.5.20 に示す。印加電場方向と偏光方向を平行にして、それぞれ b, c 軸に対して測定した。このとき励起エネルギー

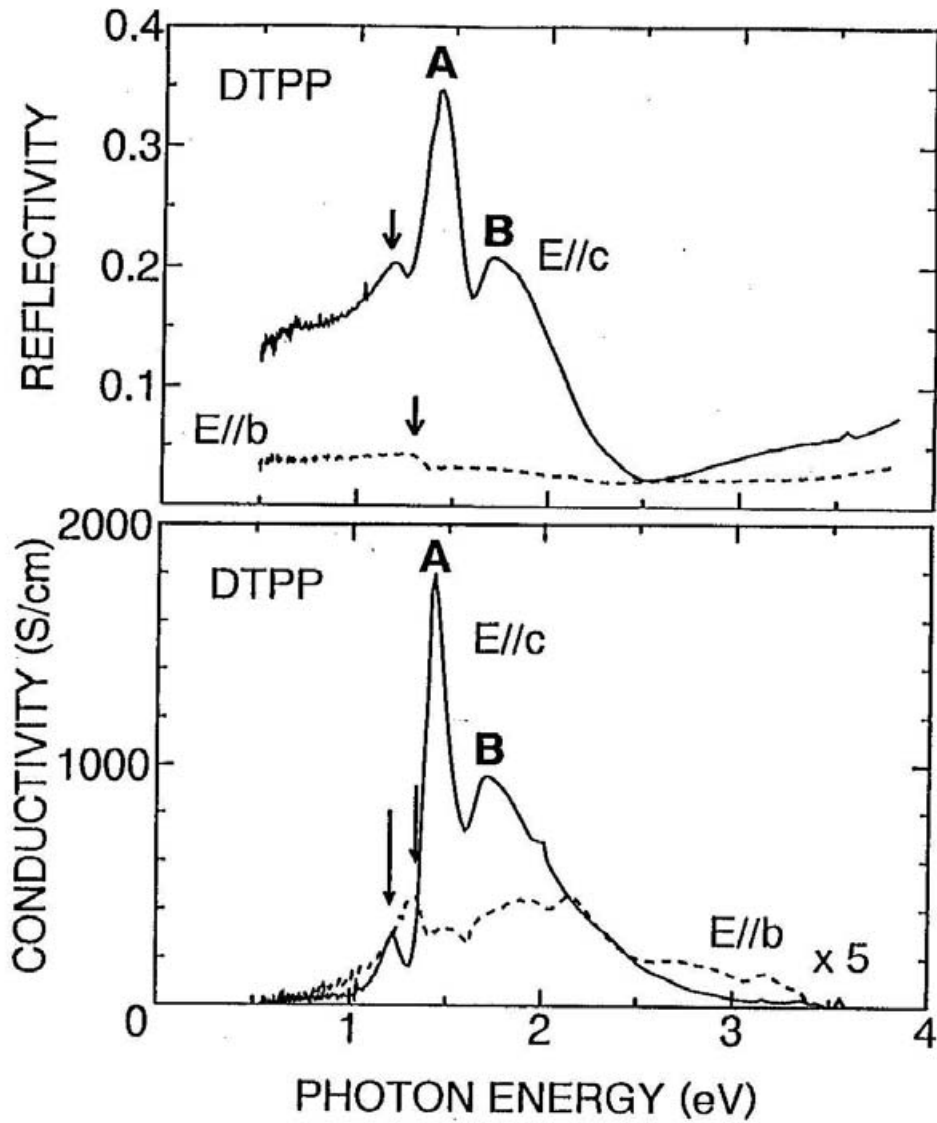


Fig.5.17 β 型 DTPP 結晶の偏光反射スペクトル (上) およびそれを Kramers-Kronig 解析により変換した光学的伝導度スペクトル (下) .

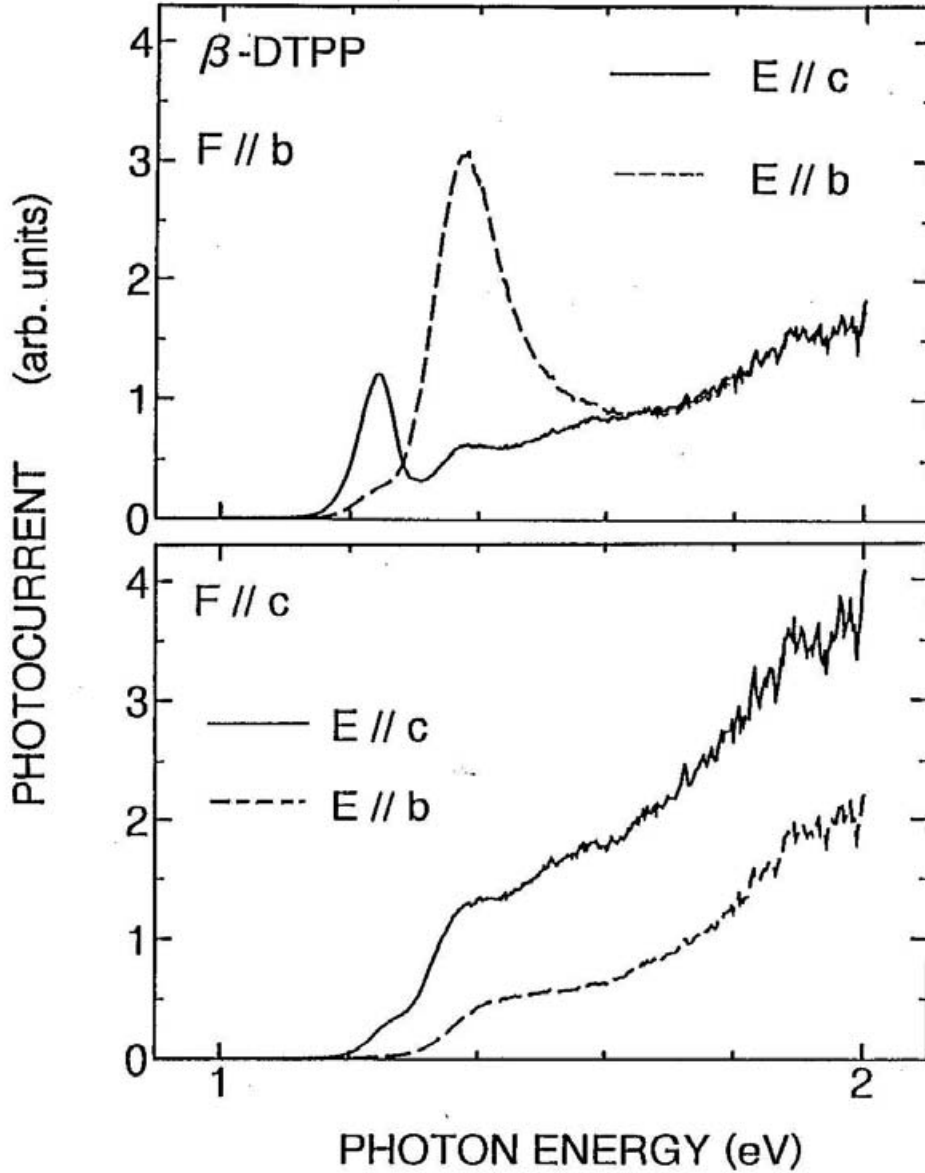


Fig.5.18 光電流の励起スペクトル。図中の実線と破線はそれぞれ c 軸および b 軸に平行な照射光の偏光 (E) を表す。上下の図はそれぞれ b 軸および c 軸に平行な外部電場 (F) の印加方向, すなわち光電流の方向に関するスペクトルである。

5-3 実験

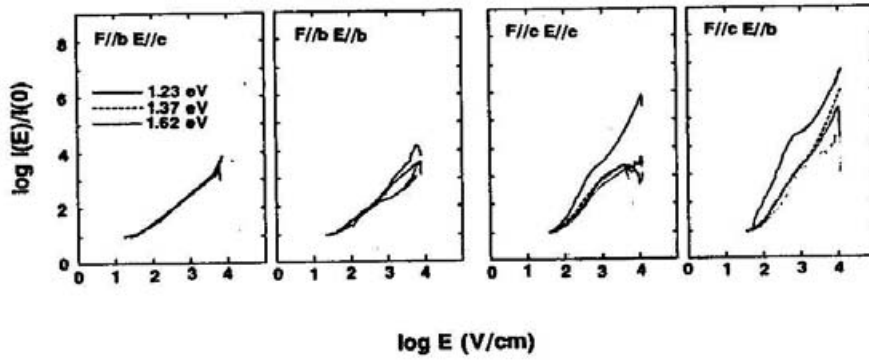


Fig.5.19 光電流の外部電場強度依存性. 4つの図はそれぞれ外部電場の方向 (F), 照射光の偏光 (E) に関してプロットしてある. 図中の実線, 破線, 点線はそれぞれ励起エネルギー 1.23, 1.37, 1.62 eV を意味している.

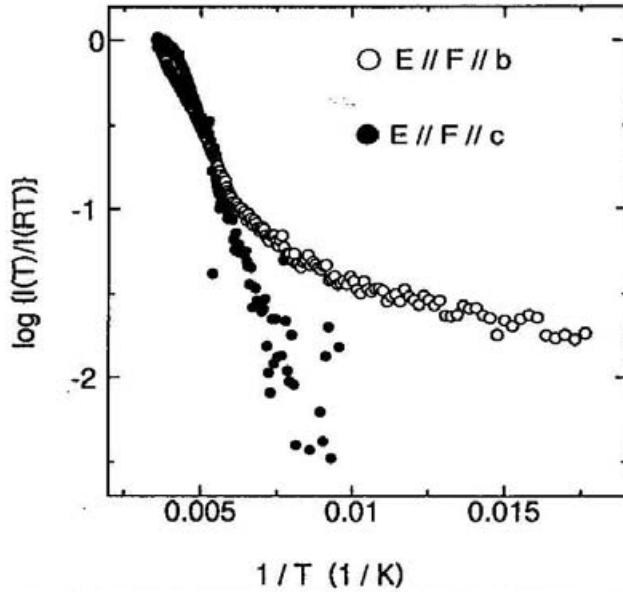


Fig.5.20 光伝導の温度依存性. 照射光の偏光と外部電場の方向は一致させ, 励起エネルギーは b 軸と c 軸でそれぞれ 1.24, 1.28 eV とした.

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

ギーは b 軸に関しては 1.24 eV , c 軸に関しては 1.28 eV とした. 図に見られるように c 軸方向は全温度領域で一定の変化を示すが, b 軸方向では 140 K あたりで活性化エネルギーが変化している様子がわかる. 活性化エネルギーは c 軸の全領域, および b 軸の 140 K よりも高温では 41 meV , b 軸の低温領域では 3.9 meV であった.

Fig.5.21 に β 型単結晶の発光スペクトルの偏光依存性を, 励起光の偏光依存性も含めて示してある. 図中の文字 E_{\parallel} , E_{\perp} はそれぞれ励起光の偏光と試料からの発光の偏光を表している. 図に見られるように発光は 1.3 eV 付近に観測され, b 軸に平行な偏光で励起したときには強く発光するが, c 軸に平行な偏光での励起では弱いあるいは発光しない. 特に顕著なことは, b 軸に平行な偏光で励起したとき, 発光は c 軸に平行な偏光が強く, b 軸に平行な偏光は弱いことである. また α 型結晶では発光は極めて弱かった.

5-5 考察

5-5-1 Frenkel 励起子

Fig.5.17 の反射スペクトルおよび光学的伝導度スペクトルは, 遷移が強く c 軸方向に偏向しており, b 軸方向ではそれが極めて弱い様子を示している. この分子ははじめに述べたように分子内にドナー性部分とアクセプター性部分をもつので, 分子内遷移は分子面に平行な偏光方向に大きな振動子強度をもつことが考えられる. これらのことから β 型結晶で 1.4 eV と 1.8 eV に見られる構造は分子内遷移, すなわち Frenkel 励起子と帰属してよいだろう. しかし, そのエネルギー値は溶液と比べるとかなり異なっている. 結晶化した時の低エネルギーシフトは, サイトシフトとして多くの分子性結晶に見られ, そのシフト量は $400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 程度であり, 分子間の多重極間相互作用がこのシフトに重要な影響を与えると理解されている [17]. このような現象は Fig.5.6~7 のフタロシアニンにも見られている. ところがこの DTPP ではそのシフト量が極めて大きく, 溶液から β 型で 0.6 eV (4900 cm^{-1}) もシフトしている.

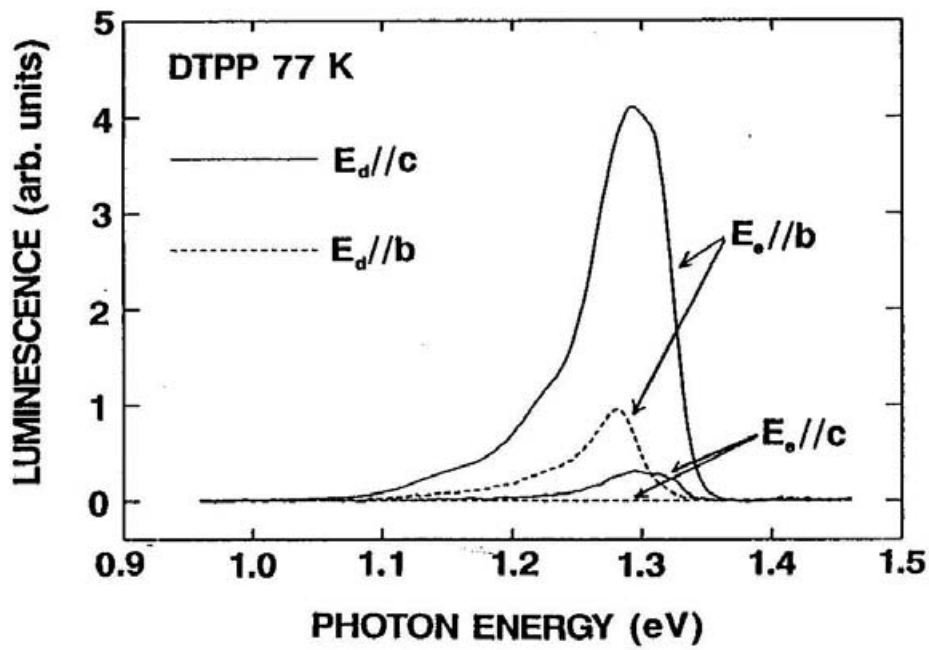


Fig.5.21 発光スペクトルの偏光依存性. 図中の文字 E_e および E_d はそれぞれ励起光と発光の偏光を表す.

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

これと同様に、Fig.5.16 の電子スペクトルの圧力効果でも β 型が著しく低エネルギーシフトしている。

このことは2-1節で簡単に説明した多重極間相互作用から定性的に理解される。Frenkel 励起子のこの大きなサイトシフト、圧力による低エネルギーシフトは結局のところ Fig.5.9 に見られるように HOMO に寄与する原子と LUMO に寄与する原子は異なっていること、すなわち分子内にドナー性部分とアクセプター性部分があることに依存していると考えられる。さらに大きな多重極間相互作用をもつように分子がパッキングしており、Frenkel 励起子が結晶内で安定化されていると考えられる。

5-5-2 電荷移動相互作用

上で述べた Frenkel 励起子と帰属される遷移の他に、Fig.5.17 には低エネルギーに矢印で示した弱い構造が両方の偏光方向に見られる。そのエネルギー値は $E \parallel c$ と $E \parallel b$ で、それぞれおよそ 1.2, 1.3 eV であった。また Fig. 5.18 の光伝導の励起スペクトルにおいて、そのしきい値が反射および光学的伝導度における矢印で示した弱い構造のエネルギー位置とほぼ一致していること、およびその光伝導効率が極めて高いことは、その弱い構造がCT的な性格をもった遷移である可能性を強く示唆している。(2光子過程によって光伝導が起こることもありうるので [3]、一概にこの遷移がCT的であるとは言えない。しかし2光子過程で起こる場合には、その効率が著しく小さいと考えられる。) 一般に有機結晶では、光吸収によって生成した励起子がキャリアー(電子と正孔)に解離し、光伝導はキャリアーが結晶中を渡り歩くことによって起こると議論されている [3,10]。このためにはキャリアーのパス、すなわち軌道の重なりが分子間になければならない。したがって、光伝導が生じていることはCT相互作用があることに対応する。ここで特に注意すべき点は、Fig.5.17 に矢印で示したCT的と考えられる遷移が積層軸のみならず、水素結合の方向にも観測されることである。また光電流の大きさはどちらの方向も同じ程度である。b軸方向に電場を印加した時($F \parallel b$)の光電流には、上で見た結晶構造から明らかなように、積層軸方向の分子間CT相互作用によるキャリアーのパスが寄与しているものと考えられる。一方c軸方向($F \parallel c$)では、水

5-5 考察

素結合に誘起されたCT相互作用 [18] が寄与している可能性が考えられる。これらCT遷移のようすを模式的に Fig.5.22 に示しておいた。

5-5-3 発光, 緩和プロセス

Fig.5.18 の光伝導の励起スペクトルにおいて, 外部電場が積層軸方向に印加されているとき ($E \parallel b$), ピーク様のスペクトル形状をもつ。すなわち高エネルギーの光伝導は, 低エネルギーのそれより効率が悪いということになる。このような現象は銅フタロシアニン, テトラセンなどでも見られ, 表面で励起子が多数生成され, 2つの励起子からひとつの励起子が発光緩和し, 残された電子, 正孔がキャリアとなる2分子再結合 (bimolecular recombination) として解釈されていた。このことは光電流が励起光のパワーの $1/2$ 乗に比例することから確かめられている [6-8]。たしかに, 吸収のあるエネルギー領域での光伝導であるので, 光はほとんど結晶表面で吸収されてしまい, そこでキャリアは生成すると考えられる。しかしながら, それらの研究では電場方向や偏光の依存性を検討していないので, どんな物質についてもピーク様のスペクトル形状を, すべて表面でキャリア生成が起こっているためとは結論できない。このように結論した背景には1次的な励起によってつくられる励起子は, すべて Frenkel 励起子であるという暗黙の仮定があったためと考えられる。

この β -DTPP ではむしろそのような解釈は実験事実と矛盾する。表面でキャリアが生成するということは, 吸収がそのエネルギー領域で強いことを意味する。しかし, 吸収が強い偏光 ($E \parallel c$) でも弱い偏光 ($E \parallel b$) でも光電流の励起スペクトル形状はあまり変わらず, むしろ外部電場の方向によってピーク様の形状か, ステップ関数型の励起スペクトルなる。このことは, 表面でのキャリア生成の有無とは別に, より複雑な光伝導メカニズムが存在することを示唆している。

$E \parallel b$ でピーク様の励起スペクトルが見られることの他に, Fig.5.21 に示すような発光スペクトルが観測される。ここで特徴的なことは, 積層 (b) 軸に平行な偏光で励起したときには強く発光し, 分子面 (c 軸) 方向の偏光で励起したときには弱いか全く発光せず, また特に顕著なことは, 積層軸に平行な偏光で励起したとき, 観測される発光は積層軸に垂直, すなわち分子面に平行

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

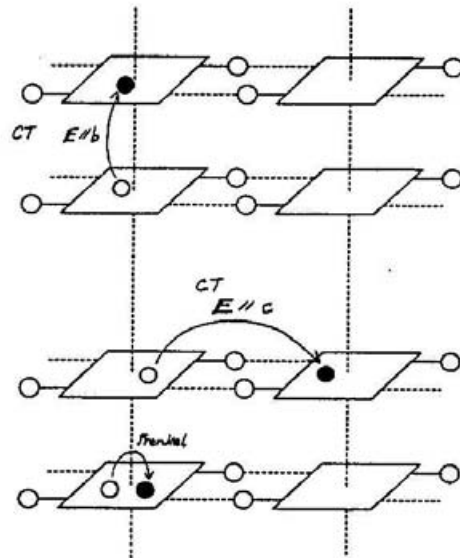


Fig.5.22 励起子の模式図. b, c 軸に平行な偏光により生じるCT励起子および Frenkel 励起子を示す. ただし, ●は電子, ○は正孔を意味する.

	$E // b$	$E // c$
$F // b$		
$F // c$		

Fig.5.23 CT励起子中の電子および正孔が外部電場により動かされる方向を示している. 図の縦方向は b 軸方向, 横は c 軸方向を表しており, 同時に小さい丸は分子間の水素を示している. ただし, ●は電子, ○は正孔を意味する.

5-5 考察

な偏光が強いということである。このことは観測される発光が Frenkel 励起子からのものであることを意味している。また分子間のCT相互作用が小さいと考えられる α 型結晶では、発光が極めて弱い。

以下に光電流の励起スペクトル形状と特徴のある発光の偏光依存性について考察する。Fig.5.23 に光伝導におけるCT励起子のようすをそれぞれの外部電場方向、励起の偏光方向に関して模式的に示してある。ただしここでは図の上下方向が b 軸、左右方向が c 軸方向であることを意味しており、簡単のため、水素結合中の水素はひとつだけ描いてある。図中の●は電子で、○は正孔を表し、それらについて矢印で外部電場によって動きうる方向を示してある。また分子間にある水素結合中の水素原子について、キャリアーの存在による静電的な作用の方向をも示してある。

分子間の HOMO-LUMO 間の軌道の混合以外に HOMO-HOMO, LUMO-LUMO 間にも混合があることから、Frenkel 励起子よりもエネルギーの低いところとともに、高いところにもCT的な遷移状態があるので、光伝導のしきい値よりも高いエネルギーで励起すればCT励起子は生じ得る。(Fig.2.3 参照。これらのCT的な遷移状態において、波動関数の対称性から光学許容遷移でないときには、仮想状態を経てCT励起子が生じると考えられる。)

結晶構造から見てCT相互作用は b 軸方向で大きく、c 軸方向では小さいことが、言い換えれば、バンド有効質量 m が b 軸方向で小さく、c 軸方向で大きいことが容易に推測できる。このことは同時に、フォノンなどによる散乱の影響(衝突時間 τ の逆数に關係する)が c 軸方向で大きくなることを意味している。(2次摂動を考えた時、分母の始状態と終状態でのエネルギーの減算の結果が小さくなるからである。)キャリアーの易動度は $\mu = e\tau/m$ で与えられる。ただし、 e は電気素量で、この式から定性的に易動度は b 軸方向が c 軸方向に比べてかなり大きいことが予想される。b 軸方向に電場をかけた場合にはキャリアーの易動度が大きいと考えられるので、同一分子上で電子と正孔が会う確率が高い。とくに高いエネルギーで励起したときには電子、正孔は余分のエネルギーをもっていることになるので、よりその確率が高くなるだろう。一方の c 軸方向に電場を印加したときには、易動度が小さい分だけその確率が小さい。同一分子上で電子と正孔が会うとき、いくらかの確率で電子と正孔は再結合し、たとえば発光してキャリアーは消失する。これが $F \parallel b$ の光電流が高エネルギー領域で小さくなり、ピーク様の励起スペクトル形状となる原因と考えられる。

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

発光の偏光依存性に関しても同様の考察が成立つ。b 軸に平行な偏光で C T 励起子をつくったときには、ひとつの積層カラムの中に同数の電子、正孔がつくられ、それらは b 軸方向に動きやすいため同一分子上に来たときに、Frenkel 励起子として発光によりキャリアーは消滅する。c 軸に平行な偏光で励起したときには、電子と正孔は水素結合を隔て、異なったカラムにそれぞれひとつずつ励起される。c 軸方向の易動度は小さく、再結合するためには水素の電荷を跳び超えなければならないのでその確率は小さい。このことが b 軸に平行な偏光で励起したときに、c 軸方向の偏光の (Frenkel 励起子からの) 発光が強く見られ、c 軸方向で励起した時には発光効率が小さいことの原因と考えられる。すなわちこの議論では、発光は一度 C T 励起子状態を経ていると考えており、このことは C T 相互作用の小さい α 型結晶では発光が極めて小さいということから支持される。

5-5-4 キャリアーの動的挙動および電子 (正孔) - 水素相互作用

キャリアーの生成機構およびその動的挙動を実験的に把握することは困難である。なぜなら、結晶においては構成要素そのものから、あるいはその集団的ふるまいから双極子モーメントが誘起され、外部電場がキャリアーにどのように作用するかがわからない。この双極子モーメントは局所的な内部電場の方向や大きさをも変えうる。また結晶は一般に欠陥をもっているので、これによってキャリアーが散乱される効果もある [3]。しかしながら、ここでは DTPP 結晶に関して可能な光伝導機構を議論する。

光伝導のキャリアーの生成機構や動的挙動に最も大きな影響を与えるのは、系の中の電荷をもった要素である。DTPP 結晶の場合、それは水素結合中の水素であると考えられる。ここではキャリアーの生成機構、動的挙動に対する水素結合の効果を考察する。

[積層 (b) 軸方向の光伝導電場依存性]

光吸収によって生じた電子と正孔はクーロン力により互いに引き合っている

5-5 考察

(励起子状態). Fig.5.20 の光伝導の温度依存性が熱活性化型になることから, 直接的なバンド間遷移により自由キャリアーが生成するのではなく, 少なくともキャリアーが束縛された単位にあることがわかる. この束縛エネルギーを断ち切るために, すなわち励起子がキャリアーに解離するために余分のエネルギーを必要とするが, これは光エネルギー, 熱エネルギー, 電場のエネルギーなどによって賄われる.

Fig.5.19 に見られるように, 光伝導の外部電場強度依存性は, 光電流の方向によって異なり, 積層 (b) 軸方向では励起光の偏光やエネルギーによる依存性はなく, 光電流は外部電場の1次に比例する. またこの線形の電場依存性は光吸収の最低遷移エネルギーにおいても起こっている. 線形の電場依存性は外部電場がキャリアーの輸送にのみ消費され, 光吸収によって生じた電子-正孔対は, 自動的にキャリアーに解離していることを示唆している. このような自動的なキャリアーへの解離過程については, 以下に示すような幾つかの可能性がこれまでに議論されている [3]. (1) 電子-正孔対の結合によるエネルギーの利得 (励起子の結合エネルギー) が小さく, 伝導バンドが十分に広い場合. (2) 表面において多数の励起子が生じ, 2励起子間でひとつの励起子の電子と, もう一方の励起子の正孔が再結合し, 残された電子と正孔がキャリアーになる場合. (3) 系の中に多数の (たとえば欠陥などによる) 局在化した電荷が存在し, 電子または正孔のどちらか一方が, それにクーロン力により束縛される場合. (4) 励起子状態から2光子過程を経て伝導帯に励起される場合. (5) 励起子状態から熱的に伝導帯に励起される場合. (6) 電子および正孔の電荷が他の電荷, たとえば分子内の官能基によって遮蔽されて電子-正孔間のクーロン力が実効的に小さくなる場合などが考えられている. これらのうち, どの効果がどれだけ寄与するかはわからないが, 分子構造や結晶構造から見て, この系に特徴的でしかも比較的大きな効果を与えると推測される (6) の場合についてもう少し詳しく議論する.

水素結合中の水素原子は結合している相手の原子 (この場合SとN) との電気陰性度の違いから正に帯電している [19]. Fig.5.10 の結晶構造を見てわかるように, ひとつの分子 (サイト) は二つの水素結合にあずかる水素をもっており, 隣からの分も数えると, ひとつの分子は4つの水素原子によって囲まれている. ひとつの分子を囲んでいるこれら4つの水素原子は, その分子に電子 (正孔) が存在するとき, 静電的に引き寄せられる (遠ざけられる). Fig.5.24 には, CT励起子が光によってつくられたときに, 水素原子が動かされ

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

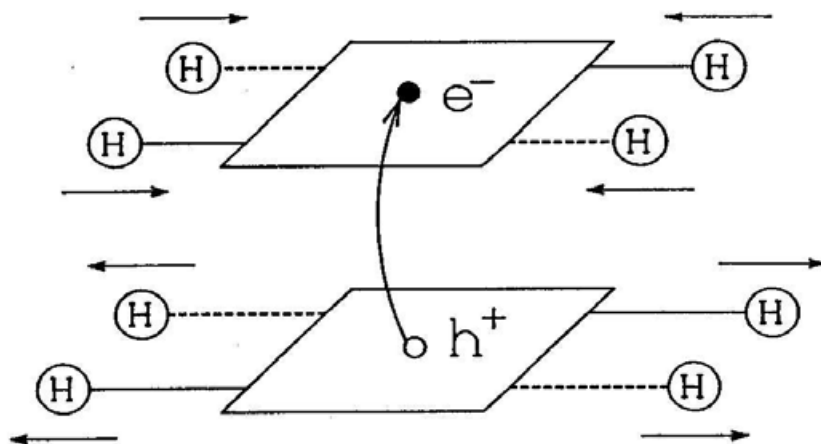


Fig.5.24 CT励起子の模式図. CT励起子が生じたときに水素結合中の水素が受ける変位の方向を示している.

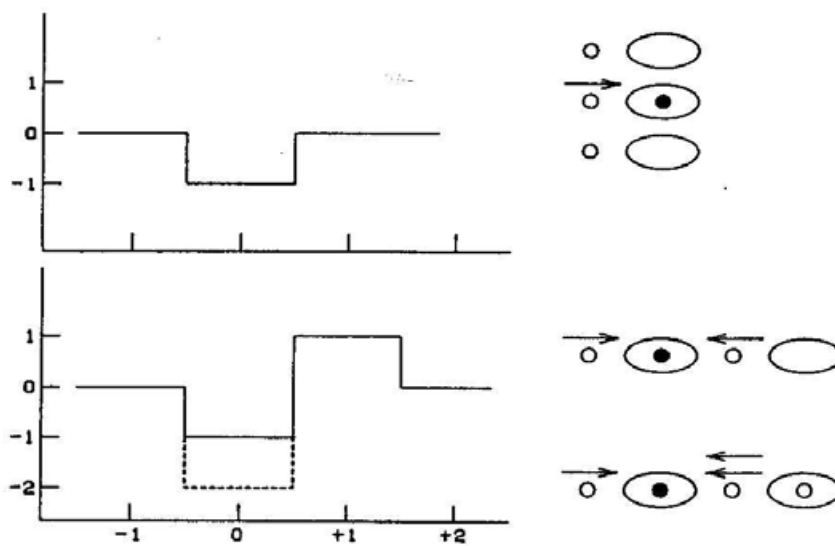


Fig.5.25 電子の輸送方向に依存した水素原子の歪のようす.

5-5 考察

るようすを模式的に示してある。この効果は2-4節で述べた emv カップリングと酷似している。水素原子が動かされることによる静電的なエネルギーの利得および弾性的なエネルギーの損失は各々の水素原子について、

$$\begin{aligned} \Delta U &= -\delta e \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_0 + \Delta r} \right) + \frac{1}{2} k \Delta r^2 \\ &\approx -\delta e \frac{\Delta r}{r_0^2} + \frac{1}{2} k \Delta r^2 \end{aligned} \quad (5.1)$$

である。ただし、 δ 、 e はそれぞれ水素原子と電子（または正孔、ただし正孔のときは第1項の負符号は取り除く）の電荷、 r_0 および Δr は水素原子の平衡位置（電子（正孔）と水素原子の間の平均距離）とそこからのずれ（分子の中心へのずれを正、外へのずれを負とする）である。 k は水素原子のずれに関する力の定数である。この式からわかるように、電子（正孔）がある分子の上に来たとき、ひとつの水素結合に対し、関数 ΔU はある正（負）の Δr で極小を取り、そこでの ΔU の値は負である。ひとつのCT励起子 (Fig.5.24) ができると、水素結合中の水素を歪ませて $8\Delta U$ だけエネルギーを得することになる。すなわちCT励起子は水素結合中の水素の動的挙動により安定化される。同一分子上に電子と正孔が生成される Frenkel 励起子では、電荷は相殺されるので、このようなことは起こり得ない。

このようなCT励起子における水素原子の位置的変位は、電子および正孔の電荷を実効的に小さくし、電子-正孔間に働くクーロン力を遮蔽すると考えられる。それゆえ、CT励起子はキャリアーへ解離しやすくなると推測される。すなわち、電子がある分子上にあるとき、その負電荷の静電ポテンシャルは水素の正電荷が近づくことにより部分的に相殺され、実効的な負電荷を弱める。逆に正孔があるときには、その正電荷は水素が遠ざかることにより実効的に弱められることになる。

[水素結合 (c 軸) 方向の光伝導電場依存性]

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内、分子間電荷移動相互作用

水素結合の(c軸)方向では主に励起光のエネルギーに依存して、光電流は外部電場の1.2~2.5次程度になる。しきい値付近での励起エネルギー(1.23 eV)ではその次数が高くなっている。ただしキャリアー生成過程が電場に依存しているのか、易動度が電場に依存しているのかは、ここまでの実験からではわからないが、水素結合の動的な挙動を考慮に入れて可能な考察を試みる。

水素結合中の水素の歪による電子-正孔間のクーロン相互作用の遮蔽は、c軸方向に生じたCT励起子に関してもb軸と同様に効果があるはずである。ところが、このように光電流の電場依存性がb軸と異なるのは、余分の電場エネルギーがキャリアー生成にではなく、キャリアーを動かす際に必要となっている可能性が高い。すなわち易動度が電場依存性をもつと考えられる。ただしこの場合、外部電場は水素結合の方向とほぼ平行になるので、水素が結晶全体にわたって歪まされる効果も考えるが、Fig.5.19に見られるように励起エネルギーによって非線形性が異なるので、以下に述べるような効果も存在しうる。

Fig.5.14に見られるように、水素振動はc軸に方向(分子面方向)に強く偏向しているため、以下のような効果が考えうる。電子(正孔)がb軸、c軸にそって移動するとき、ある分子に結合しているひとつの水素が受ける力のようなすはFig.5.25の右のように考えることができる(ただし正孔のときには矢印が逆)。b軸方向に電子(正孔)が動くとき(上の図)、着目する分子に結合した水素は、その分子上に電子(正孔)が来たときのみ静電的な力を受ける。ところが、c軸方向に電子(正孔)が動くときには(下の図)、着目する分子上に電子(正孔)があるときと、その隣の分子上にあるときと、2回静電的な力を受けることになる。左側の図はそのようすを表している。横軸は電子(正孔)のある分子を示し、0は着目している分子に電子(正孔)があるときで、±1なら着目している分子の隣に電子(正孔)があることを示す。縦軸は静電的な力の大きさ f 、または水素のもとの位置からのずれ Δr を意味する(正孔のときは符号が逆になる)。水素の弾性エネルギー((5.1)式の第2項)の損失は、電子(正孔)がb軸方向に移動するときよりも、c軸方向に移動するときの方が2倍大きいことが容易に理解される。またFig.5.25に示したように、電子-正孔対がc軸に沿った隣り合った分子にある場合、さらに大きな水素の弾性エネルギーの損失がある。このようにc軸方向に光

5-5 考察

電流を流すときには余分の電場が必要であることが推測される。

また、しきい値付近での非線形性が大きく、高いエネルギーでは小さいことは、高いエネルギーで励起したときには、水素の弾性エネルギーからの損失を補うための余分のエネルギーが、光子エネルギーから供給されると考えられる。

第5章 水素結合系 DTPP 結晶における分子内, 分子間電荷移動相互作用

文献

- [1] J. Mizuguchi and A. C. Rochat: *J. Imag. Sci.* 32 (1988) 135.
J. Mizuguchi and S. Homma: *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 3104.
J. Mizuguchi: *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 3111.
- [2] N. N. Usov and V. A. Benderskii: *Phys. Stat. Sol.* 37 (1970) 535.
G. A. Cox and P. C. Knight: *J. Phys.* C7 (1974) 146.
Z. D. Popovic and J. H. Sharp: *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 5076.
- [3] M. Pope and J. Burgos: *Mol. Cryst.* 3 (1967) 215.
N. Geacintov and M. Pope: *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1194.
N. Geacintov and M. Pope: *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 814.
J. Jortner: *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968) 244.
M. Pope and Ch. Swenberg: "Electronic Processes in Organic Crystals" (Oxford Univ. Press, Oxford, 1982).
R. H. Batt, C. L. Braun and J. F. Hornig: *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 167.
R. R. Chance and C. L. Braun: *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 3573.
K. Kato and C. L. Braun: *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 172.
E. A. Silinsh, V. A. Kolesnikov, I. J. Muzzkante and D. R. Balode : *Phys. Stat. Sol. (b)* 113 (1982) 379.
E. A. Silinsh and A. J. Jurgins: *Chem. Phys.* 94 (1985) 77.
E. A. Silinsh and H. Inokuchi: *Chem. Phys.* 149 (1991) 373.
- [4] F. H. Moser and A. L. Thomas: "The Phthalocyanines, vol. 1 Properties" (CRC press, Florida 1983).
- [5] J. M. Robertson: *J. Chem. Soc.* (1935) 615.
- [6] K. Gamo, K. Masuda and J. Yamaguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 25 (1968) 431.
- [7] N. Geacintov M. Pope and H. Kallmann: *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 2639.
- [8] K. Yoshino, K. Kaneto, K. Tatsuno and Y. Inuishi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 35 (1973) 120.
- [9] Y. Iyechika, K. Yakushi and H. Kuroda: *Chem. Phys.* 87 (1984) 101.
- [10] Y. Tokura, T. Koda, Y. Iyechika and H. Kuroda: *Chem. Phys. Lett.*

文献

- 102 (1983) 174.
- [11] J. Toyoda: unpublished data.
- [12] J. Mizuguchi, A. C. Rochat and G. Rihs: Acta Cryst. C46 (1990) 1899.
M. Arita, J. Mizuguchi and G. Rihs: Acta Cryst. in printing.
- [13] A. Iqbal, L. Cassar, A. C. Rochat, J. Pfenninger and O. Wallquist: J. Coat. Tech. 60 (1988) 37.
- [14] J. Mizuguchi: Krist. Tech. 16 (1981) 695.
- [15] 工藤: "光物性の基礎" (オーム社, 東京 1990).
- [16] D. M. Roessler: J. Appl. Phys. 16 (1965) 1119; 17 (1966) 1313.
- [17] D. P. Craig and S. H. Walmsley: Mol. Phys. 4 (1961) 113.
- [18] H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas: "Molecular Interactions", vol. 1 (John Wiley & Sons, Chichester 1980).
- [19] 井上: "現代物理化学序説" (培風館, 東京 1974).

第6章 まとめ

電子-水素相互作用という立場から物性を検討してみると、本研究でみられたように非常に多彩な性質がこれにより誘起されていることがわかる。水素結合の働きは、基本的には(1)分子間に引力的な相互作用を与えること、(2)電子系と静電的な相互作用をすること、(3)電荷移動相互作用に寄与することが挙げられる。ひとつの分子はそれ自身個性をもっている。このような分子の集合体である結晶では、第2章に示したように分子間の相互作用を通じてこれまで非常に多様な性質が実験的に観測され、また理論的にも議論されている。有機結晶における電子物性に関して、これまでによく議論されていた分子間の相互作用はCT相互作用と、van der Waals力であった。固体物性における水素結合による分子間相互作用に関しては上で述べた(1)の効果と2極小ポテンシャルをもつという点のみが議論されていた。しかしながら、第1章で述べたquinhydrone結晶の研究およびそれに続く研究、そして本研究と、水素結合が電子物性に対して極めて重要な役割を果たすことが明らかになってきた。

第3章のハロゲン架橋金属錯体では水素結合が強いとき、すなわち対イオンがハロゲンのとき、鎖間で混合原子価状態の位相が揃うことが観測され、さらにはその混合原子価状態が赤外の水素振動スペクトルに反映されることがわかった。これは上の(2)の効果が顕著に現れた例である。水素結合中の水素原子はそれと結合している原子との電気陰性度の違いから正に帯電している。さらに水素原子は質量が小さいので系内の電荷分布の影響を受けやすい。第3章の意義はこのことを具体的に証明し、またそれが固体の電子状態に重大な影響をもたらしていることを示したことにある。

第4章のDAP-TCNQでは、電子が1次元鎖内をより動きやすくなっているCT錯体に水素結合が導入されたとき、どのような効果をもたらされるかを調べている。ここでは水素結合の存在に起因して、half-filledに近い基底状態が実現していると考えられ、さらに水素結合の方向にも積層軸方向の1/10程度の伝導性が観測される。これは上で述べた(3)の効果であると推測される。

(3)の効果はこれまで無視されがちであった。その理由は、 π 電子をもつひとつの分子を分子軌道法により計算してみると、水素はHOMO、LUMOに寄与

第6章 まとめ

しないからである。ところが、そのような計算には水素は π 電子系の骨格原子と同一面内にあるという暗黙の仮定がある。水素結合のある結晶内では、むしろその水素原子は π 電子系と同一面内にない方がより一般的であり、このようなどときには水素結合の方向にもCT相互作用が生じているはずである。第4章の実験結果はそれを証明するのに十分なものとはいえないが、可能性を論ずる上では非常に重要なものとなっているといえる。

第5章の中性分子性結晶 DTPP では光キャリアーと水素結合の相互作用による効果を調べている。この物質では光伝導が水素結合の方向にも積層軸と同程度の高い効率で観測され、励起子が自動的に解離していることを示唆している実験事実が得られた。前者は(3)の効果であると考えられ、後者は水素の動的過程をともなった(2)の効果、すなわち電子-正孔の電荷に水素の変位が誘起され、電子-正孔間のクーロン力が遮蔽されているという効果であると考えられる。現在この物質は最も応用に近いところに位置している。

本研究の3つの物質で明らかかなように水素結合は、極めて重要でなおかつ機能性に富んだ分子集合体を形成する分子間相互作用である。このように水素結合を用いた新しい物性の開拓は大いなる可能性に満ちている。本研究論文はその可能性の一部を示したに過ぎないが、これからの展開の上で非常に重要な効果を具体的に示した点に意義があると思われる。

謝辞

本研究を進めるにあたり，実験の細かい手順から議論にいたるまで，ご指導して下さった三谷忠興助教授と岡本博博士に心から感謝致します。

また次に挙げる方々にも大変お世話になりました。感謝の意を表したいと思います。

丸山有成教授，稲辺保博士，緒方啓典氏（以上，分子研分子集団動力学部門），
鳥海幸四郎助教授（姫路工業大学理学部），

山下正広助教授（名古屋大学教養部），

中筋一弘教授，豊田二郎氏（以上，分子研相関分子科学第一研究部門），

阿波賀邦夫博士（分子研低温センター），

今枝健一博士，森健彦博士（以上，分子研分子集団研究系），

坂東俊治博士，山中孝弥氏（以上，分子研機器センター），

浅香修治博士，北川宏氏，堀米利夫氏，岡田則夫氏，鈴木光一氏，加藤真治氏，

水谷伸雄氏，吉田久史氏，内山功一氏^V（以上，分子研装置開発室）。

永田正明氏

論文要旨

固体物性における水素結合の重要性はこれまでに様々なところで議論されてきたが、その研究は静的な性質に関するものが多く、動的な性質に関しては未解決の問題が多く残されていた。本研究論文は、水素結合中の水素（プロトン）の静的な問題ばかりでなく動的、さらには電子との相互作用によって誘起される新たな性質について、実験的立場から検討すること、および水素結合を利用した固体物性の制御、新しい機能性をもつ分子システムの基礎的知見を得ることを目的としている。これまでの研究の結果、幾つかの水素結合に起因する重要な効果が見出されたので本論文をまとめるに至った。

以下に本論文の構成にしたがって要点をまとめてみる。

第1章は序論として水素結合のこれまでの研究について述べてある。水素結合は Huggins により 1920 年ごろに導入された分子間力に関する概念であり、極性分子の水溶液中での挙動をうまく説明しうるものであった [1]。初めの理論は Pauling により提案され、水素の $1s$ 軌道が共有結合にあずかっており、静電的な相互作用のみが水素結合に寄与しているとされていた (1928 年) [2]。その後も静電的な相互作用のみを考慮に入れた理論が展開されたが、1950 年代に Mulliken により水素結合が2分子間の電子移動にも寄与している可能性が指摘された [3]。長倉らの研究グループはこのことを確かめるべく気相中の分子に関して水素結合による電荷移動遷移 (CTバンド) を実験的に見出した (1964, 1977 年) [4]。このような背景をもとに Ratajczak はその著書の中で水素結合している2つの分子は電荷移動錯体と全く同じ思想のものであると述べている [5]。

これとは別に、水素結合に関する赤外振動スペクトルは、水素結合を $X-H \cdots Y$ と書いたときに $X-H$ の振動と $X \cdots Y$ の振動が結合したものとして議論されている。この解析は気相と液相ではある程度の定性的な解釈を与えているが、固体内における強い水素結合に関してはほとんど成功していない [6]。

またこれまでの水素結合に関連した固体物性の研究としては、水素結合の2極小ポテンシャルを利用した誘電体の研究が行なわれているが、そこで議論されていることにはとくに電子-水素相互作用という概念は必要とされていなかった [7]。

論文要旨

このような状況のもとで、三谷らはキンヒドロロン結晶における赤外分光法により水素結合と系の電子状態が極めて強く関係し合っていることを見出した(1988年) [8]。この事実は水素結合を用いて固体の電子状態を制御しうる可能性があることを示唆している。この考え方に基づいてこれまでにいくつかの物性開拓がなされているが、本研究はこれらの研究に続くものである。

第2章にはあとの章で度々参照される1次元物質の一般的性質に関する既成の理論の概略を述べた。

第3章では1次元の鎖間に水素結合が存在するときの電子状態について議論する。1次元系の特徴は電子状態が著しく周りの環境に敏感であるがために、新たに付加される相互作用の影響を調べるのに適している。この考え方に基づいて行なった研究における具体的な成果は、ハロゲン架橋金属錯体を研究対象とする赤外振動スペクトルの解析により、この物質に特有な混合原子価状態が、鎖間の水素結合に強く影響されていることを明らかにしたことである。すなわち電子-水素相互作用を有する1次元電子状態の特異性を実験的に明らかにした。

ハロゲン架橋金属錯体は $[M(A)_2X]Y_2$ と略記され、 $M-X \cdots M \cdots X-M-X \cdots$ というように金属 (M) とハロゲン (X) が交互に1次元的に配列しており、金属イオンのまわりには配位子 (A) がある。またその配位子は鎖間の対イオン (Y) と水素結合をつくっており、系の1次元性を安定化させている。金属だけに着目すると、 $(3+\rho)$ 価、 $(3-\rho)$ 価と交互に1次元鎖を構成しており、系は混合原子価 (CDW) 状態をつくっている。同時に金属間のハロゲンイオンは $(3+\rho)$ 価の金属の方へ変位している [9]。

このハロゲン架橋金属錯体は1次元のモデル物質として幅広く理論、実験両面から研究されており、最近ではソリトン、ポーラロンといった1次元特有の素励起状態の研究が精力的になされている [10]。しかしながら、これまでの研究では系の物性が1次元鎖上の金属、架橋ハロゲンの変位によってのみ決定されているという立場から、水素結合や配位子の効果は考慮に入れられていなかった。鳥海らは配位子がシクロヘキサジアン ($chxn$)、対イオンがハロゲンの一連の錯体に関して、混合原子価状態の位相が隣り合う鎖間で一致していることをX線構造解析によって明らかにした [11]。このことは鎖間に水素結合を介した相互作用が存在していることを実証している。

論文要旨

本研究では、まず水素結合の強さが対イオンの違いによってどのように変化するかを赤外振動スペクトルによって検討した。その結果、対イオンがハロゲンのときには水素結合が強く、 ClO_4^- のときには弱いということが明らかになった。すなわち鎖間に秩序がある錯体では強い水素結合が形成されているということが分かった。さらに鎖間に秩序のある $[\text{M}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) について極低温での水素振動スペクトルを見ると、幾つかのバンドのうち2本のみ (Ni 錯体では1本のみ) が著しく尖鋭化し、そのバンドは鎖軸と垂直な方向に強く偏向していることが分かった。本研究ではこのバンド (NH 伸縮振動) を H_v バンドと名付けた。結晶構造から $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ 結合は1次元鎖軸から見てほぼ一様に分布している。それにもかかわらず NH 伸縮振動に強い偏光依存性があるということに関して以下のような議論が可能である。すなわちこの NH 振動に関して赤外活性な振動モードは2種類あり、一つは鎖軸に平行、一つは垂直な方向の偏光依存性をもつ。一般に水素はまわりの原子との電気陰性度との違いから正に帯電している。鎖軸に垂直な偏光の場合、水素が光の電場によって振動させられると、配位子の窒素原子の上に電荷のゆらぎが誘起され、大きな双極子モーメントをもった振動子が生じる。窒素原子は金属と配位結合しているため、 H_v バンドの波数は金属の原子価数に強く依存することになる。それゆえ H_v バンドの分裂はそれぞれの金属サイトの価数の違い、すなわち CDW の振幅 ρ の大きさを反映していることになる。一方の鎖軸に平行な偏光では電荷のゆらぎが誘起されにくく、振動子強度は小さい。これまでに X線構造解析と XPS から架橋ハロゲンのずれと ρ の間に線形の関係が示されている [12]。同様の比較を H_v バンドの分裂の大きさと架橋ハロゲンのずれに対してしてみると、やはり線形の関係が得られ、 H_v バンドの分裂が確かに混合原子価状態 ρ を表していることがわかる。

この研究における特筆すべき点は、 H_v バンドによる混合原子価状態の検出方法が X線構造解析や XPS による方法より精度よくなおかつ簡便にできることである。この簡便さがゆえに、外場における混合原子価状態の変化を詳しく調べることができる。ひとつの例として圧力下における H_v バンドの挙動を調べると、これまでに推測されていたとおり [13]、高圧では ρ が小さくなる傾向にあることが確認された。

第4章ではカラム間に水素結合をもつ分離積層型電荷移動錯体、1,6-ジアミノピレン(DAP)-TCNQ について考察する。この物質は室温での電気伝導度が高

論文要旨

い (10 S/cm) にもかかわらず、その活性化エネルギーが大きい (0.24 eV) という極めて特異的な電気伝導性を示す。また、このように常温での伝導性が高いわりには電気伝導度の異方性が小さく積層軸方向と水素結合方向は1桁しか伝導度が違わないという特徴をもつ。

本研究では DAP-TCNQ 結晶を他の代表的な分離積層型である TTF-TCNQ, K-TCNQ と比較検討している。TTF-TCNQ は電荷移動量 ρ が 0.59 でよく知られた1次元金属であり [14], K-TCNQ は ρ が 1 で1次元 Mott 絶縁体である [15]。

赤外の CN 振動, X線構造解析によると DAP-TCNQ の電荷移動量は1に非常に近いと考えられる。また粉末の電子吸収を比較してみると, DAP-TCNQ は K-TCNQ と同様に 1 eV 付近に吸収がみられる。K-TCNQ のこの遷移は積層カラム内の TCNQ イオン間での電荷移動遷移と帰属されており [16], DAP-TCNQ の吸収も同じ遷移と考えられる。一方の TTF-TCNQ では電荷移動遷移に対応する光学吸収は見られない。したがって, DAP-TCNQ では K-TCNQ と同様に電子相関が重要な Mott-Hubbard 的な描像でとらえることができよう。また DAP-TCNQ の室温における電気伝導度は K-TCNQ のそれと比べてみると, 7桁以上も大きい値を示す。このことは DAP-TCNQ が intrinsic なキャリアーをもっているためと考えられる。したがって, DAP-TCNQ の電荷移動量は1に非常に近いが1より僅かに小さいことが推定される。また赤外の偏光反射スペクトルの測定から CN 伸縮振動の全対称 (a_g) モードが低温になるにしたがって強度を増していくことが判明した。このことは一次元格子系が二量体化していくことを意味する [17]。

この系の特徴をまとめてみると, 電荷移動量が1に近く, 電子相関が重要な Mott-Hubbard 的な描像で記述しうる系であるとともに, 二量体化の要因となる大きい電子-格子相互作用をもつ系である。このような系がどのようなモデルで理解されるかを調べるために, 広いエネルギー領域での偏光反射スペクトルを測定した。DAP-TCNQ では上で述べた電荷移動励起と帰属される 1 eV 付近のバンドの低エネルギー側に二つの電子的な遷移と考えられるバンドが観測された。このような低エネルギーのバンドは K-TCNQ には見られないものである。すなわちこの二つのバンドは Hubbard ギャップの間に生じたミッドギャップ状態の存在を示唆している。ミッドギャップ状態はポリアセチレンなどで1電子近似の範囲で詳しく議論されている。そこでは1次元電子系は元来金属的電子状態をもつが, 格子が二量体化することによってギャップを生じている

論文要旨

[18]. 一方, DAP-TCNQ のように電子相関の強い1次元系ではギャップはオンサイトの電子間反発に由来すると考えられるが, それにもかかわらずこのようなミッドギャップ状態が見られたということはこれまでに例がなく, また非常に興味深いことである.

Noguera によれば, 電荷移動錯体は積層カラム内の電子の非局在化エネルギー, すなわち電荷移動相互作用が大きいと電荷移動量が大きくなる傾向を示す [19]. DAP-TCNQ の特異的な電荷移動量は, 電子の非局在性が水素結合によりカラム間にも生じていることに起因すると推察される. 同時にこの水素結合の効果は, 電気伝導の異方性が小さいことの原因となっている可能性が高い.

第5章では中性分子性結晶 DTPP (1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4c]-pyrrole)を研究対象とし, 水素結合が光伝導性に対してどのような効果をもたらすかということを議論する. この物質は分子内にドナー性部分とアクセプター性部分をもっており, 結晶では積層軸方向 (b 軸) に電荷移動相互作用, それと垂直方向 (c 軸) には水素結合が N-H \cdots S の形で存在する. また分子面は b 軸に対してほぼ垂直に積層している. このように特異的な状況の下での水素結合の効果を調べることは非常に興味深いことである.

この結晶の偏光反射スペクトルを見ると c 軸に強く偏向している構造が 1.4 と 1.8 eV に見られる. 分子内にドナー性部分とアクセプター性部分があること, および溶液中でも同様なスペクトルが得られることから, この構造は分子内遷移と考えられる. この構造とは別に c, b 軸に平行な偏光に対しそれぞれ 1.2, 1.3 eV に弱い構造が観測される. また光伝導の励起スペクトルを見ると, それぞれの照射光の偏光に対し, 反射スペクトルに弱い構造が存在する低いエネルギー領域から非常に効率のよい光伝導が観測される. このことから, 偏光反射スペクトルで見られた低エネルギーの弱い構造は分子間の電荷移動励起である可能性が高い. また積層軸のみならず水素結合の方向 (c 軸) にも同程度の大きさの光電流が観測される. c 軸方向の光電流に関しては水素結合の寄与が大きいと考えられる. (これは水素結合を介した電荷移動相互作用に起因する可能性が高い.) また光電流の電場強度依存性をみると, c 軸方向の光電流は非線形だが, b 軸は線形である. 有機結晶における光キャリア生成のメカニズムは幾つかのモデルによって議論されているが [20], この系での特徴ある光電流の電場依存性には, 水素結合が重要な役割を演じていることが考えられる. そのひとつの可能性として電荷移動励起子の自動イオン化モ

論文要旨

デルが想定される。つまり水素はまわりの原子との電気陰性度の違いから正に帯電しているため、光吸収によって電荷移動励起子が生じた時には水素は平衡位置から変位しうる。これにより電子、正孔の有効電荷は小さくされ自由キャリアーに解離しやすくなるというモデルである。

第6章では本研究で得られた成果を総括している。水素結合は基本的には分子間引力、電子系との静電的な相互作用、電荷移動相互作用に分けられるが、これらから誘起される効果は非常に多彩である。分子はそれ自身個性をもちうるが、これが分子間に新たな相互作用が生まれるとより興味深い性質を示すようになる。そのうちのひとつは、水素結合中のプロトン移動を含めた電荷移動相互作用であり、この相互作用は分子集合体としてはこれまでにない特異な性質を示すようになる。

このように水素結合を用いた新しい物性の開拓は大いなる可能性に満ちている。本研究論文はその可能性の一部を示したに過ぎないが、これからの展開の上で非常に重要な効果を具体的に示した点に意義があると思われる。

文献

- [1] M. L. Huggins: *Angew. Chem. Int. Edn.* 10 (1971) 147.
- [2] L. Pauling: *Proc. Natn. Acad. Sci. U.S.A.* 14 (1928) 349.
- [3] R. S. Mulliken: *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 801.
- [4] S. Nagakura: *J. Chim. Phys.* 61 (1964) 217.
H. Morita, K. Fuke and S. Nagakura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 645.
H. Nakanishi, H. Morita and S. Nagakura: *J. Molec. Spectr.* 65 (1977) 295.
H. Nakanishi, H. Morita and S. Nagakura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*

論文要旨

- 51 (1978) 1723.
- [5] H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas: Molecular Interactions vol. 1 ed. H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas (John Wiley & Sons, 1980) p.1.
- [6] S. Bratos, J. Lascombe and A. Novak: Molecular Interactions vol. 1 ed. H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas (John Wiley & Sons, 1980) p.301.
- [7] キッテル: 固体物理学入門 第6版 下 p.75 (丸善, 1988)
- [8] T. Mitani, G. Saito and H. Urayama: Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2299.
- [9] 山下: 化学と工業 38 (1985) 918.
- [10] 栗田: 固体物理 24 (1989) 594.
- [11] K. Toriumi, M. Yamashita and H. Toftlund: submitted to Acta Crystallogr.
- [12] M. Yamashita, N. Matsumoto and S. Kida: Inorg. Chim. Acta 31 (1978) L381.
- [13] L. V. Interante and K. W. Browall: Inorg. Chem. 13 (1974) 1162.
H. Tanino, N. Koshizuka, K. Kobayashi, M. Yamashita and K. Koh: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 483.
- [14] 鹿児島, 三本木, 長沢: 一次元電気伝導体 (裳華房, 1982 東京)
- [15] H. Endres: Extended Linear Chain Compounds vol. 3 (Plenus 1983, New York) p.263.
- [16] K. Yakushi, T. Kusaka and H. Kuroda: Chem. Phys. Lett. 68 (1979) 139.
K. Yakushi, S. Miyajima, T. Kusaka and H. Kuroda: Chem. Phys. Lett. 114 (1985) 168.
- [17] M. J. Rice: Solid State Commun. 31 (1979) 93.
- [18] 小野寺: 固体物理 18 (1983) 369.
- [19] C. Noguera: J. Phys. C 18 (1985) 1647.
- [20] E. A. Silinsh and H. Inokuchi: Chem. Phys. 149 (1991) 373.

研究業績リスト

<学術雑誌に掲載された論文>

1. K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi and M. Yamashita
"IR Study of the H-Bond Coupled with the Mixed-Valence State of Halogen-Bridged Metal Complexes",
Journal of the Physical Society of Japan, 1991, Vol. 60, No. 3, pp.997 - 1004.
2. K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Inabe, T. Mitani, J. Toyoda, Y. Morita, K. Nakasuji, H. Yamamoto, T. Deno and S. Honma
"Intra- and Inter-Molecular Charge-Transfer Interactions in H-Bonded DTPP Crystals"
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 掲載予定.
3. H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, K. Toriumi and M. Yamashita
"Photo-induced Gap State in the Mott-Hubbard System of Halogen-bridged Ni³⁺ Complex ($\{Ni(chxn)_2Br\}Br_2$)",
Solid State Communications, 1991, Vol.77, No.6, pp.465-469.

研究業績リスト

4. H. Okamoto, K. Toriumi, K. Okaniwa, T. Mitani, and M. Yamashita

"A New 1-D Conducting State Stabilized by Strong H-Bondings in Halogen-Bridged Metal Complexes "

Synthetic Metals, 1991, vol.41-43, pp.2791-2794.

5. T. Inabe, I. Gautier-Luneau, N. Hoshino, K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Mitani, U. Nagashima and Y. Maruyama

"Structure and Optical Properties of Thermo-chromic Schiff Bases. Charge Transfer Interaction and Proton Transfer in the N-Tetrachlorosalicylidene-aniline and N-Tetrachlorosalicylidene-1-pyrenyl-amine Crystals",

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1991, Vol. 64, pp.801-810.

6. K. Nakasuji, K. Sugiura, T. Kitagawa, J. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, H. Yamamoto, I. Murata, A. Kawamoto and J. Tanaka

"Exploration of New Cooperative Proton-Electron Transfer (PET) System. First Example of Extended Conjugated Quinhydrones: 1,5-Dihalo-2,6-naphthoquinhydrones",

The Journal of the American Chemical Society, 1991, Vol.115, No.5, pp.1862-1864.

研究業績リスト

<学会等での口頭発表>

1. 岡庭 香, 岡本 博, 三谷洋興, 稲辺 保, 阿波賀邦夫, 丸山有成

「水素結合をもつイオン性錯体 (DAP-TCNQ) の物性」

日本物理学会, 岐阜, 平成2年10月

2. 岡庭 香, 岡本 博, 稲辺 保, 三谷洋興, 山本 宏, 出野 貴,
本間清史

「水素結合系DTPP結晶における分子内分子間電荷移動相互作用」

日本物理学会, 東京, 平成3年3月

3. 岡庭 香, 岡本 博, 三谷洋興, 稲辺 保, 緒方啓典, 阿波賀邦夫,
丸山有成

「水素結合をもつ擬1次元伝導体 (DAP-TCNQ) の光吸収」

日本物理学会, 札幌, 平成3年9月

4. K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Inabe, T. Mitani, J. Toyoda, Y. Morita,
K. Nakasuji, H. Yamamoto, T. Deno and S. Honma

"Intra- and Inter-Molecular Charge-Transfer Interactions in
H-Bonded DTPP Crystals"

The 5th International Conference on Unconventional Photoactive

研究業績リスト

Solids. "Symposium on Molecular Systems"
October 1991, Okazaki.