

電荷移動型錯体励起子の格子緩和

東京大学 工学部

十倉 母紀, 国府田 隆夫

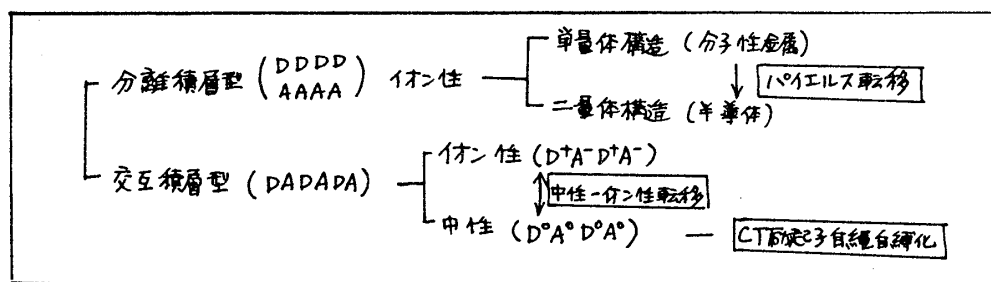
§1. はじめに

電荷移動型(CT)錯体とは「最低の電子励起状態が電荷移動を伴うような分子化合物」の総称である。必ずしも基底状態がイオン的であることを意味しない。むしろ、既知の物質では基底状態が中性に近いものが多いが、中には基底状態での電荷移動度が中途半端な値をとる物質もある。しかし、これらの多様なπ分子性CT錯体に共通した特徴の一つは、分子の積層形態が互いに異方的である。分子間でのπ電子状態の重なりが準一次元的に限られている点である。このために、CT錯体には低次元系に特有な強い電子-格子相互作用が現れる。

表1に1:1の電子供与体(D)分子と電子受容体(A)分子から成るπ分子性CT錯体の大まかな分類を示した。積層の形態としては、D分子同志またはA分子同志が独立なカラム構造をつくる場合(分離積層型)とD分子、A分子が交互に積層する場合(交互積層型)とがある。前者は一般に基底状態が準イオンの(平均電荷移動度 $\langle f \rangle = 0.5 - 1.0$)であり、積層軸方向の分子間が等間隔である場合には金属となる。しかし、よく知られているように、このような準一次元金属は積層軸方向の格子変位に対し安定ではなく、一般に有限温度以外でペリエ尔斯転移により二量体構造に移り半導体となる。一方、交互積層型の場合には、π電子の重なりの大まかい方向で分子交替があるため、元来半導体または絶縁体である。この場合の基底状態には中性($D^0A^0D^0A^0$)の場合とイオン性($D^+A^-D^+A^-$)の場合とがあるが、いずれにしても最低励起状態は $D^0A^0 \rightarrow D^+A^-$ あるいは $D^+A^- \rightarrow D^0A^0$ のような電荷移動を伴うCT励起子状態である。

表1

1:1 π分子性CT錯体の分類



§2. CT励起子-格子相互作用

交互積層型CT錯体の一例として、アントラセン(以下ANと略記)をD分子、無水ピロメリト酸(PMDA)をA分子とするAN-PMDA結晶をとう上げる。図1にAN-PMDA結晶中の分子配置を模式的に示した。この場合にはC軸が分子積層軸になっているため、この方向でのπ電子の重なりが大まかい。この系のCT励起子状態はD分子(AN)から積層方向で隣接するA分子(PMDA)へ電子が移動し、D分子上に残された正孔とA分子上の電子がクーロン力で結合した状態である。CT励起子の結合エネルギーはDA分子対間の相対的な位置関係に強く依存している。従って、CT励起子の緩和状態は、励起子結合エネルギーの利得を大きくするような格子変位(主として積層軸方向に沿った縮み)を伴う。このような励起子結合エネルギーの変化による緩和の機構は、無機イオン結晶の場合のように一電子バンドの変形ポテンシ

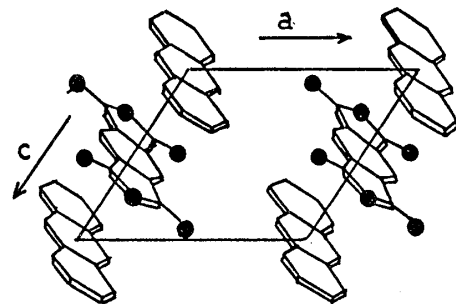


図1 AN-PMDA結晶の分子配置 (黒丸は面内配座を表す)

ナルを介する機構とは本質的に異なっている。

格子緩和したCT励起子の特徴は、とうわけ？その発光スペクトルの形状に現れる。AN-PMDA結晶およびそのD分子をペリレン（PEと略記）に変えたPE-PMDA結晶の2Kでの吸収および発光スペクトルをそれぞれ図2、図3に示した。図中で*印で示した最初の中の広い発光帯が格子緩和したCT励起子によるものであり、↓印は分子内振動によるバイブロニック構造である。一方、偏光反射スペクトルのK-K解析によって得られた吸収スペクトルにも同様に中の広い極大構造(*) およびそのバイブロニック構造(↓)が観測されるが、AN-PMDA、PE-PMDA結晶ともに発光と吸収スペクトルの形状は、鏡映関係から著しく外れている。PE-PMDA結晶のスペクトル(図3)を例にとれば、発光および吸収の立ち上がりから*印で示した各々の極大位置までのエネルギー間隔が格子との相互作用の強度を測る目安となるが、吸収スペクトルではこれが見かけ上小さく観測されている。これはCT励起子が積層軸方向に共鳴的に伝搬することによって格子との相互作用の一部を受け流している効果による。AN-PMDA結晶では、PE-PMDA結晶に比して励起子-格子相互作用が弱いため、自由励起子の運動による吸収スペクトルの尖鋭化が更に著しい。図2の吸収スペクトルには、明瞭なゼロ・フォノン線(↓印)とこれに続くLAフォノン・サイドバンドが数回構造まで観測されている。次に示すようにこのような微細構造をうまく利用すれば、CT励起子での自由運動と格子緩和効果の競合の状況をさらに明らかにすることができる。

図2

AN-PMDA結晶の吸収
および発光スペクトル

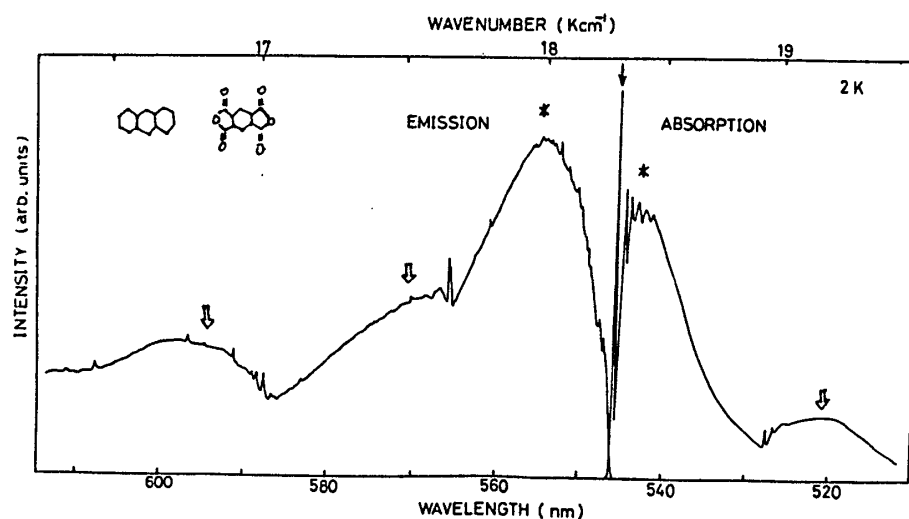
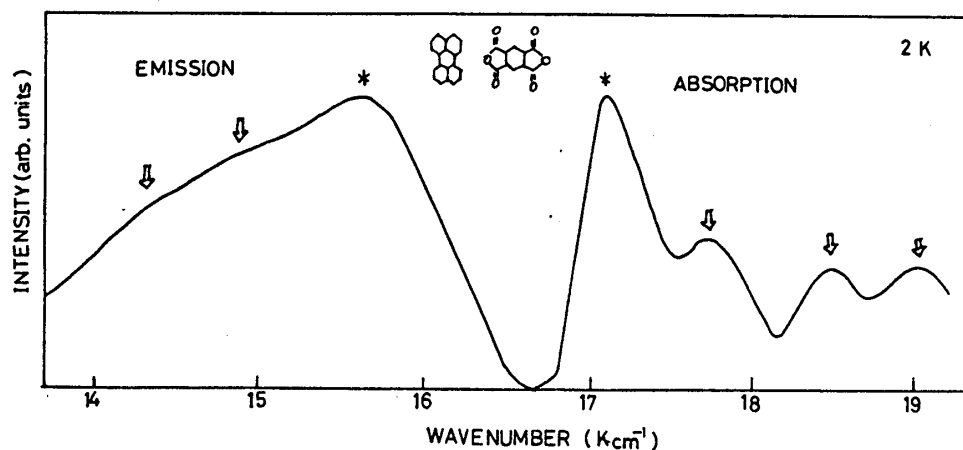


図3

PE-PMDA結晶の吸収
および発光スペクトル



§3. CT励起子の自由状態と自縛自縛状態

図2のAN-PMDA結晶の発光スペクトルを更に詳しく調べると、格子緩和したCT励起子による中の広い発光帯に重畳して、多数の鋭い極大構造が存在することに気付く。これらの構造のエネルギー位置はゼロフォノン励起子(↓印)を始状態として特定の分子内振動あるいは分子回転振動を伴った基底状態に移る遷移エネルギーに対応している。この事実、CT励起子の緩和状態において、ゼロフォノン線を与えている自由励起子(FE)状態と同時に、格子との相互作用によって自縛自縛化した励起子(STE)状態が存在していることを示唆している。

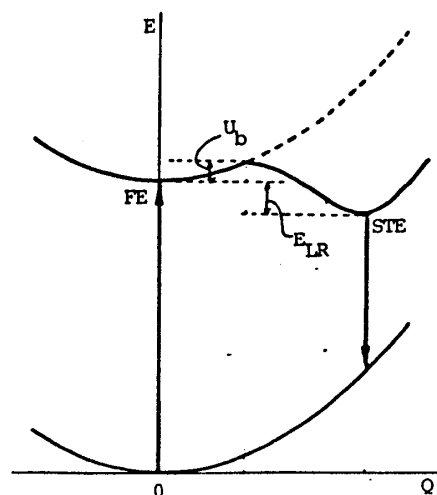


図4 配位座標モデル

D分子のアントラセン分子($C_{14}H_{10}$)の一部を重水素した同位体分子($C_{14}D_{10}$)で置換した混晶系について、ゼロフォノン吸収線および鋭いFE発光線の組成変化をCPA理論により詳しく解析した結果¹⁾によると、このゼロフォノン線を与えているFEのバンド幅は約 100 cm^{-1} であることが明らかとなった。一方、発光スペクトルから見積った格子緩和エネルギー E_{LR} (図4参照)は約 190 cm^{-1} でバンド幅の2倍程度ある。この結果、FE状態とSTE状態とを隔てるポテンシャル障壁の高さ U_b は数 cm^{-1} 程度であると予測される。実際、図2の発光スペクトルに現れたFEによる微細構造は8K以上の温度で完全に消失するが、これはFEが熱的に容易にSTEへ転換されることを示している。

§4. おわりに

以上に述べた例は、基底状態がほぼ中性と見做せる錯体でのCT励起子緩和の特徴を示すものである。D分子、A分子の組み合わせを更に変えて、CT励起子のエネルギーをある有限の値($\sim 0.7\text{ eV}$)まで減少させると、外部の擾動(圧力、温度、溶媒)により基底状態自体がイオン性に相転移する(表1参照)ことが最近明らかになった²⁾。このようなCT錯体での中性-イオン性相転移現象は、CT励起子での基底状態と励起状態が入れかわることを意味し、格子緩和については格子転移とも深く関わる問題であり、光物性の研究対象として大きな興味をもたれる。現在、このような観点からTTF-クロラニルその他の錯体結晶の光学スペクトルの測定を進めている。

文献

- 1) Y. Tokura and T. Koda: Solid State Commun. **40** (1981) 299.
- 2) J.B. Torrance, A. Girlando, J.J. Mayerle, J.I. Crowley, V.Y. Lee and P. Batail: Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1747.