

ポリアセチレン(CH)_xは、最も簡単な共役有機高分子で、二つの異性体 シス型とトランス型が存在する。シス型には、図1aの構造の他に、二重結合と一重結合とも入れ替えた構造が存在し得るが、図1aの構造に比べ基底状態のエネルギーが高く、重合の際には図1aの構造が得られる。

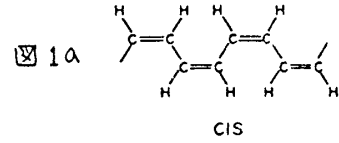
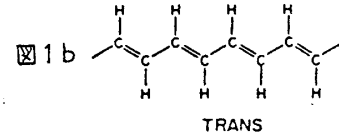
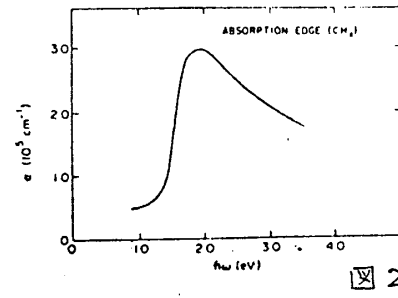
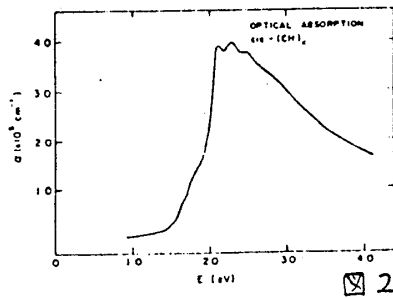


図1bのトランス型は、二重結合と一重結合の入れ替えに関し同等で、基底状態は縮退している。シス型はトランス型に比べ、基底状態のエネルギーが高く、シス型試料を、160C~200Cに保つと、一時間程度で異性化され、ほぼ完全にトランス型になる。



ポリアセチレンは半導体で、光吸収測定より得られるエネルギーギャップは、シス型 2.1eV, トランス型 1.5eVである。(図2)¹⁾ これらのエネルギーギャップは図1にみられる結合交替によるパイエルスギャップと解釈する事ができる。



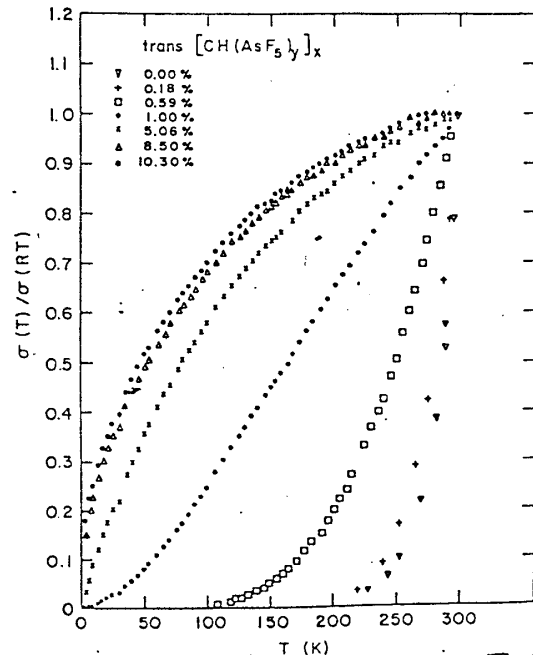
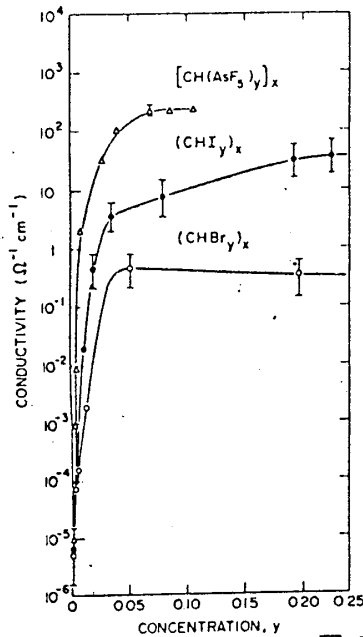
電気伝導度は、AsF₅等の不純物を添加する事で急増し、10⁻⁹Ω⁻¹cm⁻¹から10³Ω⁻¹cm⁻¹まで変化する。(図3)²⁾

電気伝導度の濃度依存性は、不純物濃度1%近傍で、金属-半導体転移が起っている事を示唆している。しか

しながら、その温度依存性は、図4にみるように、10%以上の高濃度域においても、温度の減少とともに電気伝導は減少し、通常の金属とは著しく異なっている。これは、試料のポリアセチレン膜の、いわゆるフィブリル構造のためと考えられ、フィブリル間の接触抵抗が、この温度依存性の主な原因と考えられている。

電気伝導度

で示唆される1%近傍での金属-半導体転移をみるには、熱電能の測定が適している。即ち、熱電能は、ゼロ電流輸送係数であるので、フィブリル構造の影響は少なく、金属-半導体転移を、よりはっきりみる事ができる。



室温における熱電能係数の濃度依存性を図5に示す。熱電能係数は、 I_3 濃度 0.3% 近傍に於いて急減し、半導体から金属への転移を示している。事実、不純物を添加していないポリアセチレンの熱電能係数は大きく、又、温度依存性をもたないが、図6にみるように、高濃度域においては、熱電能係数は小さく、温度に比例している。高濃度域に於ける熱電能係数のこの振舞いは、金属に特有のもので、縮退電子系の存在を意味している。一般に、金属に於ける熱電能係数 S は、次式のように書く事ができる。

$$S = \frac{k_B \pi^2}{e^3} k_B T \frac{g(E_F)}{n}$$

ここで n は伝導電子数、 $g(E_F)$ はフェルミエネルギーでの状態密度である。図6の AsF_5 を添加した場合、(S はホールによるため正の値をとるが) 上式に対応する状態密度は、 $\sim 0.2 \text{ states/eV}\cdot\text{Atom}$ となる。³⁾

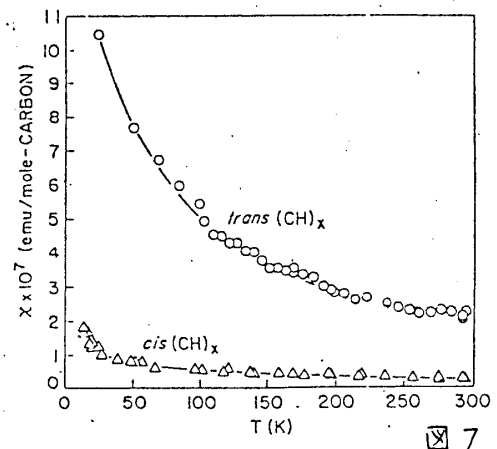
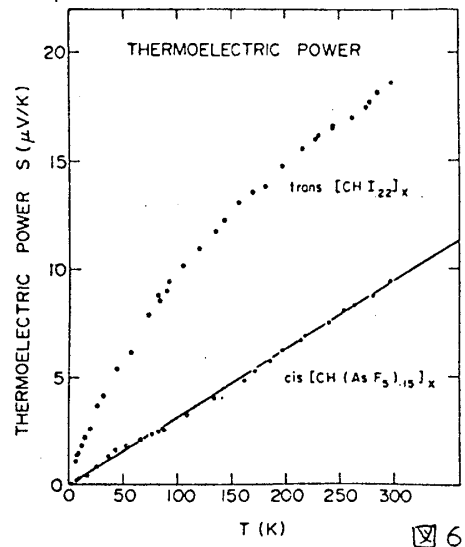
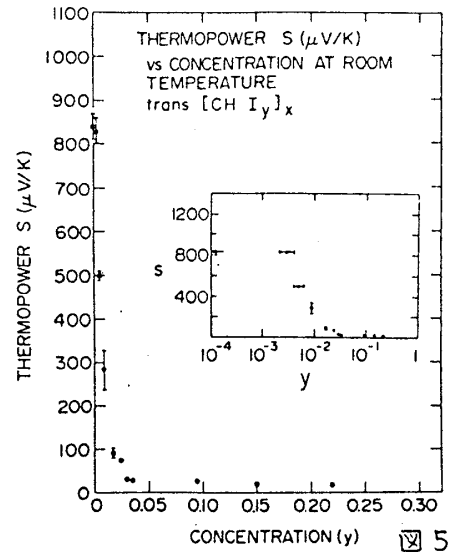
電気伝導度、熱電能係数のこのような振舞いは、不純物濃度 1% 近傍で、金属-半導体転移が起っている事を示している。

ポリアセチレンのような結合交替系での金属-半導体転移の機構が、どのようなものかは、大変興味深い問題である。

スピン帯磁率、特にパウリ帯磁率は、状態密度を与えらるものとして重要な量である。パウリ帯磁率が、金属-半導体転移を境にどのように変化するかは、結合交替系での転移の機構について重要な情報を与えてくれる。

不純物を添加していないシス型試料は、極めて小さなキュリー的帯磁率を示すが、そのまま熱異性化しトランス型になると、帯磁率は一桁以上増加する。図7に、異性化にともなうスピン帯磁率の変化の一例を示す。

トランス型試料にみられるキュリー帯磁率は、不純物を添加すると減少する。図8にトランス型試料に AsF_5 を添加した場合のキュリー定数の不純物濃度依存性を示す。一方パウリ帯磁率は、電気伝導度、熱電能測定で観測された転移濃度 1% を越えても不純物濃度 7% までほぼ0であり、その後図9に示すように増加する。⁴⁾ 高濃度域で得られる状態密度は、 $\sim 0.1 \text{ states/eV}\cdot\text{Atom}$ で熱電能係数で得られたものと、ほぼ一致する。パウリ帯磁率の同様の振舞いは、ヨウ素を添加した系に於いても見いだされた。⁵⁾ 又、 AsF_5 を添加したものでは、 ^{13}C の NMR ナイトシフトが測定された。⁶⁾ 図10にみるように、 ^{13}C ナイトシフトは、不純物濃度 7% を境に急変し、パウリ帯磁率の振舞いと極めて良い一致を示している。不純物濃度 1% から 7% までの濃度域では、高い電気伝導度をもつにもかかわらず、パウリ帯磁率は、ほぼ0である。この事実は、この濃度域に於いて、電荷担体は、スピンを持たない事を意味している。



スピン帯磁率のこのような振舞いは、単純なバンド理論では説明できません。新しい電子状態、あるいは電子-格子状態の存在が必要である。

トランス型の基底状態の縮退を考慮すると、図11にみるように、結合交替の向きとわかるキック(中性ソリトン)、あるいは電荷ともなるキック(荷電ソリトン)をもつような励起状態の存在が考えられる。このような中性ソリトンには、不対電子をもち、シス型からトランス型へ異性化される際のスピン帯磁率の増加を説明する事ができる。

Su-Schrieffer-Heeger⁷⁾, Takayama-Lin-Liu-Maki⁸⁾らによると、これらのソリトンは、 ~ 15 格子に亘る広がりを持ち、生成エネルギーは $2\Delta/\pi$ と見つけられている。(2Δ は図2bにみるエネルギーギャップ) この生成エネルギーは Δ より小さく、ポリアセチレンに不純物を添加した際、価電子(伝導)帯に、ホール(電子)を1つ加えるよりエネルギー的に得で、不純物添加に際し荷電ソリトンが生成され得る事がわかる。このような荷電ソリトンは、スピンを持たない電荷担体となり、不純物濃度7%以下でのパウリ帯磁率の振舞いを説明する事ができる。不純物濃度7%近傍でのパウリ帯磁率の急変は、荷電ソリトン状態から一次元金属状態への転移と考えられ、この濃度でパイエルスギャップがとどまる事を示唆している。

このように、中性ソリトン、荷電ソリトンの概念は、ポリアセチレンの磁性を良く説明する。しかし、大きな生成エネルギーを持つ中性ソリトンが、シス型からトランス型へ異性化される際どのように生成され、熱平衡に達するのか等、幾つかの問題が指摘される。特に、荷電ソリトンによる金属-半導体転移の問題、不純物濃度7%でのパウリ帯磁率の転移の問題、非線形励起としての荷電ソリトンに於ける半端電荷の問題等を理解するには一層の理論的研究が必要であり、又、実験的にも興味深い対象と云えよう。

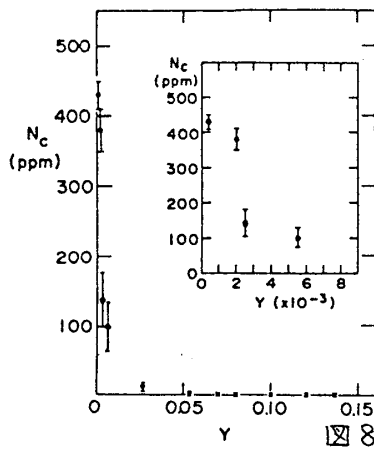


図8

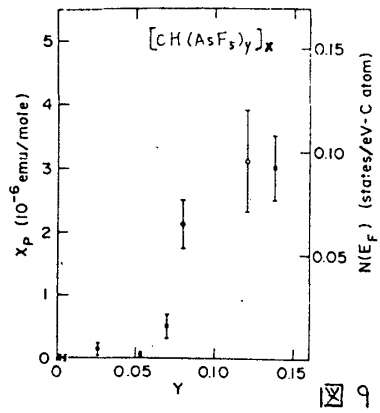


図9

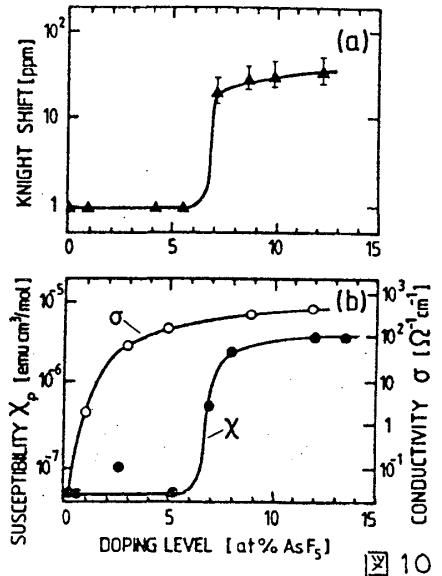
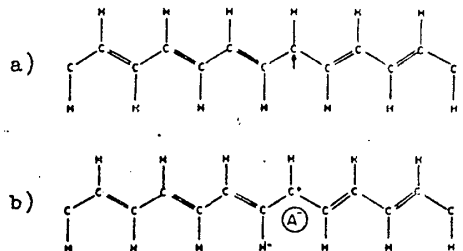


図10

図11



文献 1) C. R. Fincher, Jr et al. Phys. Rev. **B19** (1979) 4140
 2) C. K. Chiang et al. J. Chem. Phys. **69** (1978) 5098
 3) Y. W. Park et al. Solid State Commun. **29** (1979) 747
 4) S. Ikehata et al. Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1123
 5) A. J. Epstein et al. Solid State Commun. in Press
 6) M. Peo et al. Solid State Commun. **38** (1981) 467
 7) W. P. Su et al. Phys. Rev. Lett. **42** (1978) 1698
 8) H. Takayama et al. Phys. Rev. **B21** (1980) 2388