

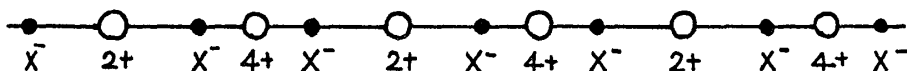
Title	ハロゲン架橋混合原子価鎖状結晶の光励起と緩和(VII. 電荷移動と構造相転移, 強結合電子・格子系の動的物性, 科研費研究会報告)
Author(s)	小林, 浩一
Citation	物性研究 (1982), 38(2): A87-A88
Issue Date	1982-05-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/90582
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

ハロゲン架橋混合原子価鎖状結晶の光励起と緩和

東大 物性研 小林浩一

電子励起状態が電子格子相互作用により格子変位をひきおこし、自からそれに捕えられて局在する、所謂、自己束縛の現象は、結晶が2次元、3次元の場合と1次元の場合とでは差異がある。2次元、3次元の場合には、相互作用の大きさが或る値を越えてはじめて、自己束縛状態は自由状態より安定になるが、両者の状態の間にはポテンシャル障壁があり、したがって、自由状態は準安定状態として存在する。これに反し、1次元の場合には、短距離相互作用により自己束縛状態は11かきみ場合でも常に安定で、しかも自由状態との間にはポテンシャル障壁は存在せず、したがって、自由状態は準安定状態として存在しないことが、理論的に予測される。このため、2次元、3次元系には、自由状態による吸収端発光と、ストークス・シフトした自己束縛状態からの発光の、二つの発光が見られるのが普通であるが、1次元系では、吸収端発光はみられず、自己束縛状態からの発光が主なものであろうと期待される。

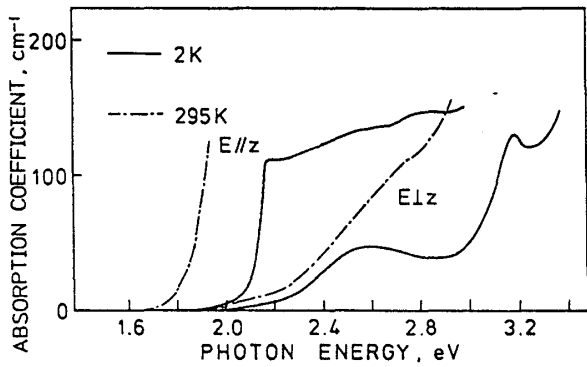
このような1次元系結晶の特徴を、実験的に光学的観測により示そうとしたのが、この研究である。これを行うには、電子励起状態が1次元的であると共、それと結合する格子系が1次元的である結晶を用いる必要がある。したがって、測定対象物質としては、①鎖状結晶であること、②励起状態が鎖軸方向に分極していること、③現象を考えやすくするために、電子励起に関係する原子と格子緩和をうけ持つ原子が互いに置るの望ましいこと、④格子緩和を受け持つ原子は、軸方向の電子励起に強く結合し、軸方向に振動するものがあることが必要である。これらの条件を満たす結晶として、次のようなハロゲン架橋混合原子価鎖からなる結晶が考えられる。



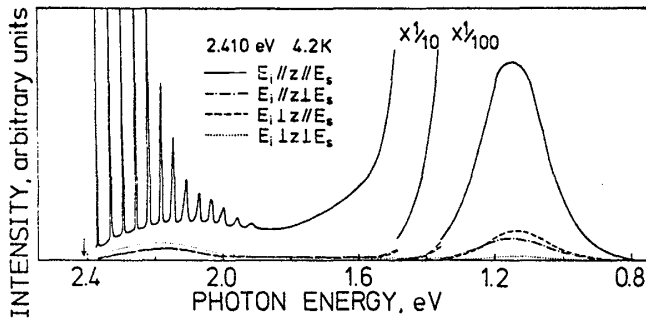
この鎖では、異原子価の同種金属イオン 2^+ と 4^+ とが交互に並び、その間にハロゲンイオン X^- がある。 X^- はフロンカのために 2^+ と 4^+ の中真にはなく、 4^+ に近づいているのが特徴である。この鎖上で、光学的に 2^+ から 4^+ に電荷移動励起をおこなえば、励起状態の分極は鎖軸方向にあり、これにともない X^- が金属イオン間の中真にむかう軸方向に移動するものと予想されるから、この鎖は、上の四つの条件を満たす系であると思われる。ハロゲン架橋混合原子価鎖の代表としてこの研究で用いられたものは、白金の塩素架橋混合原子価鎖結晶 *Wolffram's red* である。

Wolffram's red は、 $\text{Pt}^{4+}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2$ と $\text{Pt}^{2+}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4$ との電荷移動型錯体と考えられるが、次のようにも見る事ができる。今、仮想的に、 $-\text{Pt}^{3+}-\text{Cl}^--\text{Pt}^{3+}-\text{Cl}^--\text{Pt}^{2+}$ のような Pt^{3+} と Cl^- の鎖を考える。これは金属的であるから、 $2k_F$ パイエル入転移をおこし、一つおきの Pt に電荷が局在し、又、 Cl^- は中真の位置から移動し、電荷が局在した白金原子より遠い方に変位する。*Wolffram's red* はこの最終安定状態であると解釈できる。或は又、上の金属鎖において、一つおきの Pt^{3+} から隣りの Pt^{3+} へ電子を励起した結果生じる電荷移動励起子が、1次元に特有な電子格子相互作用の結果おこる、 Cl^- の中真からの移動による自己束縛により、安定

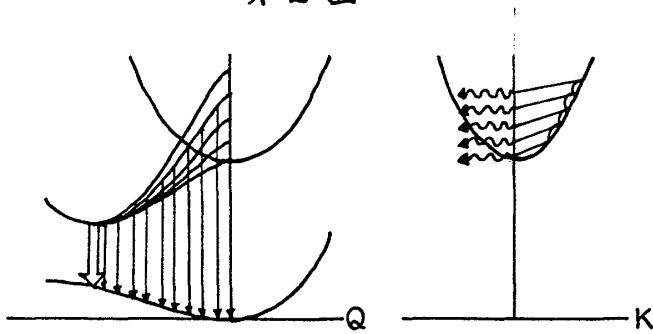
に凍結されたものと同じと見ることが出来る。したがって、Wolfram's red の Pt^{2+} から Pt^{4+} への光による電荷移動励起は、これらの逆過程と考えられる。



オ1図



オ2図



オ3図

エネルギーから立ちあがり、入射エネルギーと共に移動するのが特徴である。

以上の結果をオ3図に示したモデルにより解釈する。即ち、光により作られる電荷移動励起状態は、右図のごとく、 Q の軸方向振動に基づくフォノンを放出しながら、 K 空間をカスケード的に落ち、これに対応するラマン高調波を出す。1次元結晶では励起状態は障壁無しに自己束縛状態に落ちこむから、左図の如くカスケード過程の各状態にある電子の一部は、ここからの分枝により、状態を収縮しながら自己局在状態に向う。この緩和過程の途中で出た光がラマン線の下に見られるブロードな発光で、最後に落ちついた自己局在状態からの発光が赤外域のガウス型発光である。この過程によれば、自由状態からの発光はラマン線の形で見られず、3次元結晶に見られる吸収端発光もない筈であるが、測定結果もそうなのである。

オ1図は Wolfram's red の吸収スペクトルである。吸収端は軸方向に強く偏光し、 Pt^{2+} の $5d_{z^2}$ から Pt^{4+} の $5d_{z^2}$ への電荷移動励起に対応する。高エネルギーに見られる $E_{\perp z}$ の山は局在した $d-d$ 遷移にもとづくものである。

オ2図はこの電荷移動吸収帯で励起した時に見られる共鳴ラマンスペクトルとルミネッセンススペクトルで、入射光の電場 E_{in} が軸方向 (z) に平行、ならびに垂直な時にあらわれるものである。

E_s は散乱光の電場である。この図に見られるラマン線は、 Q の軸方向の振動にもとづくもので、このラマン線は $E_{in} \parallel z$ 光のみで励起され、 $E_{in} \perp z$ 光では励起されない。又、この高調波は10次以上這みられ、電荷移動励起と強く結合していることがわかる。ラマン線の下に見られるブロードな発光は、低エネルギー側に裾を長くひき、赤外域の4倍程度強いガウス型発光に連続的につながる。この二つの発光は、 $E_{in} \perp z$ 光によっても僅かではあるが励起できる。発光の強度はエネルギーにより変化し、低エネルギーになるにつれて次第に強く軸方向に偏光し、ガウス型発光に至って最大になる。ラマン線の下に見られるブロードな発光は、入射エ