

15. ハロゲン架橋金属錯体における 非線形励起状態と光吸収スペクトル

田 川 幸 雄

擬一次元絶縁体であるハロゲン架橋金属錯体 $[M(en)_2][M(en)_2X_2]ClO_4$ ($M=Pt, Pd, Ni, X=Cl, Br, I$) は、強い電子格子相互作用のため2倍周期のCDWを形成している物質で、ポリアセチレンと同様にソリトンやポーラロンといった非線形励起状態の存在が予測されている。最近、白金錯体 ($M=Pt, X=Cl$) の光励起吸収で電荷移動吸収帯 (CT帯) の低エネルギー側にソリトンあるいはポーラロンが関与していると思われるA, B吸収帯が発見され興味を持たれている。A, B吸収帯の起源については、今までに電子状態の結合状態密度に基づいた議論しか成されておらず、それがソリトンによるものかポーラロンによるものの結論は出ていない。そこで、本修士論文ではパイエルスモデルを断熱近似のもとに数値的に解き、ソリトンやポーラロンの形状や局在電子状態が電子格子相互作用エネルギー (S) や飛び移り積分の大きさ (T) にどのように依存するかを系統的に調べた。またその固有状態を用いて、遷移行列要素を考慮した吸収スペクトルを計算し、ソリトンまたはポーラロンが関与した光吸収のスペクトルの形状の違いを明らかにした。

その結果、以下のことが明かとなった。

- [1] ソリトンおよびポーラロンの束縛準位と価電子帯の下端または伝導帯の上端の間の遷移は遷移行列要素が0になるため起こらない。
- [2] $S \lesssim T$ の場合にはソリトンが関与した吸収スペクトルのピークは1つのみで、複数のピーク (3個) を与えるのはポーラロンのみである。
- [3] S が T より大きくなるあたりからギャップ内に現れる束縛状態の数が増え、それに伴い吸収スペクトルのピークの数およびその形状は $S \lesssim T$ の場合とはかなり異なったものになってくる。
- [4] A, Bの吸収帯と、さらに低エネルギー側で新たに見つかったC吸収帯の起源は、ピークの現れる位置およびその強度から S が T より大きい領域でのポーラロンであると考えられる。