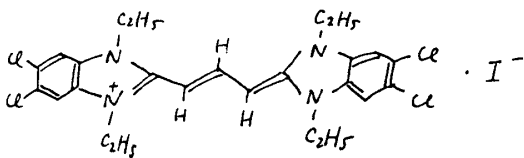


(名大理学部) 田 仲 二 朗

シアニン色素の J バンド

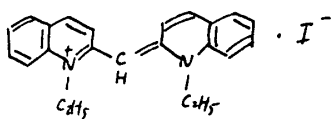
ある種のシアニン色素が、特別な会合状態を形成すると、著しく鋭い吸収帯を示すことが、昔から報告されている。この現象は、励起子吸収帯において、励起に際しておこる分子振動との結合によって、分子が変形するのに要する時間よりも、励起移動がより速かにおこるならば、鋭い吸収帯が出るのではないかと、定性的には理解されてきた。住ん¹⁾は、この現象を、Dynamical CPA の方法によって説明し、励起子帯のバンド巾 B と、電子・格子相互作用定数 S の大きさの比 (B/S) が大きい時に、バンドが鋭くなることを、モデル計算により示した。我々は、多くのシアニン色素の結晶について、J バンドを示す結晶を探し続けてきたが、多くの例を研究したにもかかわらず、長波長に現れる J バンド、或いは短波長に出現する H^* バンドが見える結晶は、数えどほどしかない。²⁾

5, 5', 6, 6'-テトラクロロ 1, 1', 3, 3'-テトラエチルベンツイミダゾロカルボシアニン・アイオダイト



は、もっともよい J 会合体をつくるシアニン色素であり、写真乳剤 (Ag Br, Ag Cl など) への増感作用が、極めて有効なことで知られている。この色素を異った溶媒から結晶をつくることにより、5種類の結晶を

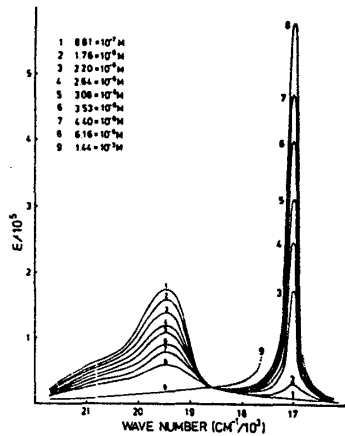
得て、その結晶構造と、電子スペクトルの関係を考察した。この中には、鋭い J バンドをふくむもの、鋭い H^* バンドをふくむものがある。我々の解析では、これらの結晶では、特に π 電子雲の重なりが大きくなっており、双極子相互作用の計算においても、 B が大きくなっていく。電子の交換相互作用が B の値を大きくするのには有効かどうかが、もっとも興味ある点であるが、結晶の空間群の計算性が、この二つの相互作用の相対的な関係に、重要なようである。また電荷共鳴型相互作用が、この現象に必要なように考えているが、必ずしも必要でないのかもしれない。2, 2'-シアニンの結晶について、



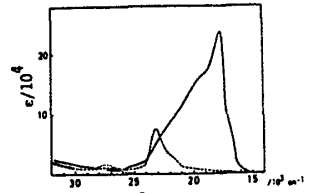
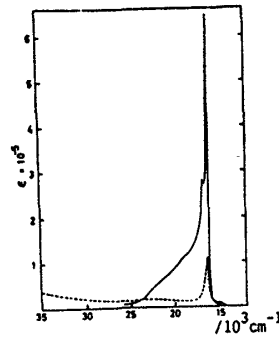
最近、国府田・十倉・和田³⁾は、住ん¹⁾の方法で J バンドを示すような B の値を推定して、複雑なスペクトル・パターンの説明を行った。ここでは電荷共鳴のことは、必要としていない。

住ん¹⁾の方法では、励起子バンドの中心のまわりに、半円形の励起子の状態密度を仮定するので、低エネルギー端 (J バンド) と、高エネルギー端 (H^* バンド) においては、励起子の状態密度が小さくなり、電子・格子相互作用が小さくなって、スペクトル線が、鋭くなって現れるものと考えられる。

一方電荷共鳴相互作用が関係しているとする我々の考え⁴⁾が正しいのかどうかは、さらに関連する別の分子結晶で、鋭い吸収帯を示すものについて研究していく必要がある。特に強い金属状反射 (Metallic Reflectivity) を示す (これはポーラリトン反射ともいう) 場合に、このようなことがおこるので、その原因をも含めて研究し、この一連の研究が、完成するよう努力を続けている。



前述の色が
水溶液中で
モーター 8 量体
を形成するに
よるスペクトル
変化。
右側の鋭い吸収帯
がバンド



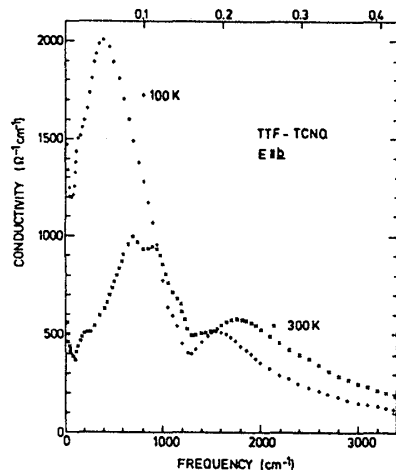
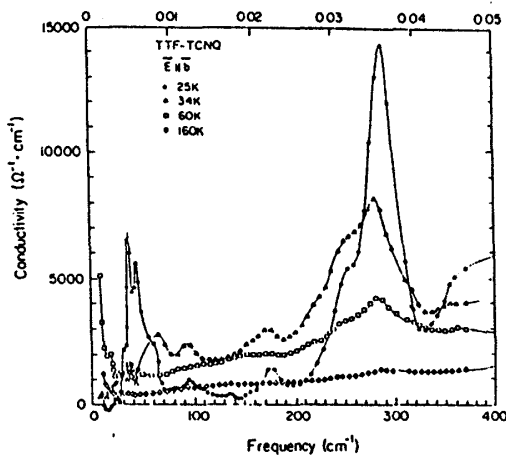
前述の色が
2 分子のメーセルを小さく
結晶をつくる時の

(Bull. Chem. Soc. Jpn.
53, 3120 (1980).)

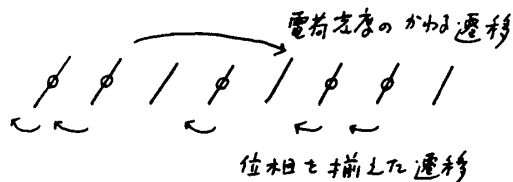
吸収スペクトルと 1 分子のジフルオロメタンを
小さく結晶の吸収スペクトル²⁾

高電導性有機結晶の電子遷移

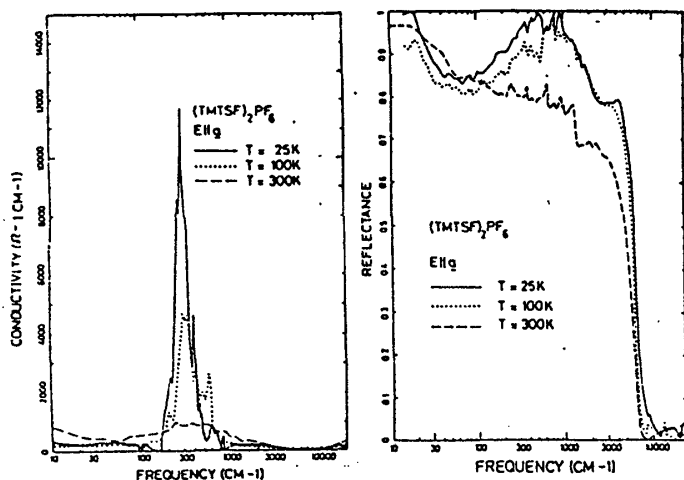
一次元金属性を示す TTF-TCNQ や、極低温において超電導性を示した (TMTSF)₂PF₆ などの結晶においては、その高い電導性 (室温で 500 ~ 1000 Ω⁻¹cm⁻¹) と、電子構造の関係を明らかにする上で、低エネルギー部での金属的な反射スペクトルの研究がもっとも興味深い。これは第一に、これらの結晶の電子構造は、いわゆる一電子近似の自由電子によると考えられる。困難な、強い電子相関を持つ筈だからである。その場合電荷密度波 (CDW) が発達するとされ、その運動によって、電流が運ばれ、また CDW と格子の相互作用によって Peierls 転移がおこる。さらに低温では CDW のピン止めがおけるとされてきた。この一連の温度変化に対応したスペクトル変化の研究が、



最近 Tanner, Jacobsen^{5,6)} によりなされた。左図にその結果を示すと、もっとも温度の低い 25K での測定で、波数 40 cm⁻¹ と 300 cm⁻¹ に巨大な吸収帯が現れる。Peierls 転移前の 60K においては、40 cm⁻¹ のバンドはたがが、300 cm⁻¹ のものは出現し始めている。さらに室温付近では、このバンドは高エネルギーにシフトして、ゆがみものとなっている。直流電気伝導度の値と、これらの電子遷移と説明するのは、次頁に示すような、電子配置を考えたモデルで説明ができる。まず直流電導度は、CDW の位相の揃った運動が、活性化エネルギーなしでおこるとすると、 $\sigma = \pi e^2 / h (e r_0)^2 n / k T$ で与えられる⁷⁾。この式は多くの有機結晶に当て、正しいオーダーの値を与える。しかし、Peierls 転移後は、この種の遷移が、40 cm⁻¹ 程度のエネルギーを要する。これに対し、電荷密度の変化するような電子遷移は、低温で 300 cm⁻¹、室温では 700 cm⁻¹ 付近にピークを示すものと思われる。低温から室温へのエネルギー変化は、電子・格子相互作用によるものと思われる。

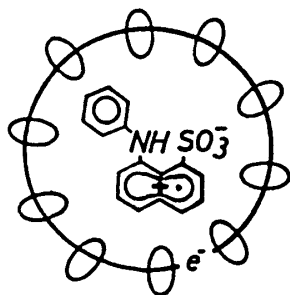


なお、この巨大な吸収率に対応する遷移モードの大きさは、左図で、教格子間隔以上におよぶものである。



次に (TMTSF)₂PF₆ の結晶について。 (TTF)・TCNQ と同じように、300 cm⁻¹ に強い吸収帯を示すことが、Jacobsen⁸⁾ により示された。このことは、この二つの結晶の電子構造が類似していることを暗示している。しかしこの結晶では、Peierls 転移は、電荷密度の上では、20 K 付近でみられるが、X 線パターンの変化は、まだ観測されていない。そして 300 cm⁻¹ の強い吸収帯は、25 K ~ 300 K の間で、ほとんど位置は変わっていないので、電子・格子相互作用が (TTF)・TCNQ よりも、小さいのではないかと考えられる。

電子移動反応と格子振動



Model of the CTTS state.

8. アニリノ-1-ナフタレンスルホン酸は、極性溶媒中で、けい光の量子収率が異常に減少し、寿命が極端に短くなるという性質があり、これまでに多くの研究があったが、我々の研究^{9,10)} で、これが、分子の最低一重項励起状態から、左図のような溶媒への電荷移動力 (CTTS) 状態への、電子移動によるものであることがわかった。けい光寿命の温度変化と、溶媒の水酸基の重水素効果から、この電子移動反応が、極性溶媒の -OH 基の変角振動と、カップルしておこなわれていることが示された。またこの実験によって、右衛門佐の電子移動理論が有効なことが示された。これも、電子の運動と、格子(分子)振動とのカップリングの一例である。

文献

- 1) H. Sumi, J. Phys. Soc. Jpn. **36**, 770 (1974). *ibid.*, **38**, 825 (1975).
- 2) "Relaxation of Elementary Excitations" Edit. R. Kubo & E. Hanamura, p.181, Springer (1980).
- 3) 和田芳樹, 十倉好紀, 国村隆夫, 物理解会, 1981, 10月 4) J. Tanaka, M. Tanaka and M. Hayakawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 3109 (1980). 5) C. S. Jacobsen, Lecture Notes in Physics **95**, 223 (1974).
- 6) D. B. Tanner, K. D. Cummings & C. S. Jacobsen, preprint. 7) J. Tanaka *ibid.* Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 2358 (1976). 8) C. S. Jacobsen, D. B. Tanner & K. Beilgaard, preprint 9) Nakamura *ibid.* Chem. Phys. Lett. **22**, 419 (1981) 10) *ibid.* **28**, 57 (1981).