

必要であり、鎖間相互作用（3次元性）が比較的強い場合に相当することが指摘されている。

一方、1次元性が強い場合の例として、スピナーパイエルズ転移を示す有機電荷移動錯体の例を示した。多くの錯体では、パイエルズ相（低温相）を光励起すると、パイエルズ歪のない分子ドメイン（高温相）が生成され（吸収された1個のフォトンに対し、20-100分子サイトの割合）、これがほぼ $t^{-1/2}$ の時間依存性で消滅する様子が観測）される。これは、単純な光熱変換によって起こった過渡的な転移ではなく、光によって注入されたドメイン壁の再結合過程によると理解できる。

また、協力現象に基づく光誘起構造変化の新しい例として、プロトンを介在して繋がった擬1次元 π 分子結晶とそのドメイン壁励起の可能性を論じた。

錯体結晶での光注入ドメイン構造

東大・理 腰 原 伸 也

十 倉 好 紀

低次元有機錯体結晶では、強い電子-格子相互作用に起因する相転移現象が数多くの物質で報告されている。またその相転移点付近で測定される大きな誘電率や特異な伝導現象の発現には、ドメイン壁やソリトンといった非線形励起の運動が重要な役割を演じていると考えられている。ここでは中性-イオン性相転移を起こすことで有名な TTF-CA 単結晶と、スピナーパイエルズ的な二量体化転移を起こすことで知られているラジカル塩アルカリ (K, Rb)-TCNQ 単結晶について、相転移点の上下を含む温度域について、光励起によって注入されるドメイン励起の動的挙動を報告する。まず TTF-CA についてであるが、この結晶は、アクセプター (A^{-P} : クロラニル) とドナー (D^{+} : TTF) が交互に一次元的に積層し、 $T_c(81K)$ 以下でイオン性相 ($I: \rho \simeq 0.6$)、 T_c 以上で中性相 ($N: \rho \simeq 0.3$) となっている。その電荷移動量の違いは反射スペクトルに明瞭に現われる (図1参照)。この結晶をN相に保って 5800Å のパルス光または 5145Å のCW光を照射するとN相とI相の反射差スペクトルが光誘起スペクトルとして測定された (図1参照)。得られた結果から、以下の点が明らかとなった。(1) N相中にI相のドメインが注入され、その大きさはI光子当たり80DÅペアーにも及ぶ。(2) 光伝導と光誘起反射率変化の温度依存性がほぼ一致しており光注入されたドメインと光励起荷電担体が密接な関連を持っている。(3) I相中に光注入されるN相ドメインの大きさの温度依存性は、QCl₃ (クロラニル: QCl₃ と違ってイオン性になりにくい) のドーピングによってI相中に誘起されるN相の大きさの温度依存性とよく一致する。アルカリ-TCNQについても同様な測定から、二量体化歪 (BOW) が発生している結晶中に、非二量体化 (non-BOW) したドメインが光注入されることが明らかとなった。

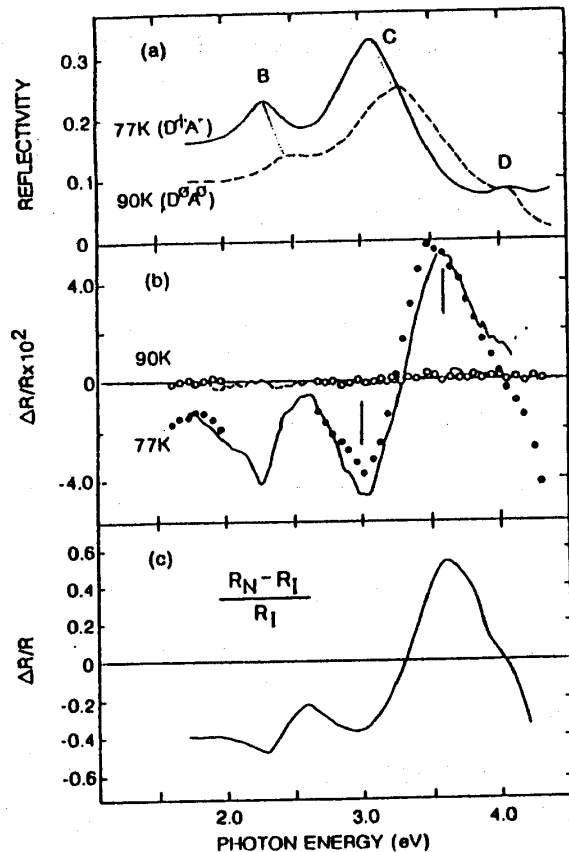


図1 (a) TTF-CAの反射スペクトル：実線 I 相破線 N 相 (b) 光誘起反射スペクトル：実・破線 CW 励起 黒・白丸パルス励起 (c) N 相と I 相の差スペクトル

ポリアセチレンのソリトン（合成と実験）

筑波大学・物質工学系 白川英樹

ポリアセチレンは $-(CH=CH)-$ を単位とする最も単純な直鎖状有機高分子化合物で、 π 電子を一次元に長く並べた系と見ることができる。二重結合の立体配置により、シス型とトランス型の二つの異性体が存在する。合成時にシス型に富んだ試料ができるが、加熱や熱やドーピングなどにより熱力学的に安定なトランス型に異性化する。トランス型には二つの縮重した構造が可能のため、その接点では一個の π 電子が安定に孤立でき、炭素-炭素結合を歪ませながら非常に低いエネルギーで一次元運動をする。この不対 π 電子が中性ソリトン (domain wall, phase kink などとも呼ばれる) で、電荷をもたないため伝導には寄与しないが、アクセプターやドナーとの電荷移動 (ドーピング) により、それぞれ、正や負に荷電したスピンのゼロの荷電担体となる。ポリアセチレンの光学的、電磁氣的性質とドーピングにともなうこれらの性質の変化の多くはソリトンの存在で説明できるが、すべてを統一的に説明できるわけではない。

ポリアセチレンは不溶・不融のため再結晶化が不可能で、合成時の形態や分子構造の欠陥などが諸性質の測定結果に大きく影響していると考えられる。物性研究に用いられる試料は主としてアセチレンの重合反応により合成されているが、合成方法の改良により、今日ではヨウ素でドーブした一軸配向試料の分子軸方向の電気伝導度の値として $10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上の値が報告されている。前述