

氏 名	酒 井 政 道
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 63 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学位論文題目	擬一次元白金錯体のソリトンに関する分光学的研究
指 導 教 官	東北大学教授 仁科雄一郎
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 仁科雄一郎 東北大学教授 平井 正光 東北大学教授 渡辺 剛 東北大学教授 猪苗代 盛 東北大学助教授 黒田 規敬

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

一次元的な化学結合より成る結晶において、その構造周期の位相が反転する領域は、ドメインウォールを形成する。この領域は、固体中のソリトンの存在を示す代表例である。このようなソリトンが、どういう物質で、どのような条件で発現するのかと云う問題に対する我々の理解は極めて乏しい。唯一、トランス型ポリアセチレンのソリトンに関しては、実験的研究がなされているが、ここでは、ソリトンを生ス型からトランス型への変成段階で偶発的に生成させるか、或は、化学的なドーピングによって導入させている。この為、ソリトンに関する性質のうち、どこまでがその物質の一次元性に固有な性質なのか、明確になっているとは言い難い。本研究は、物理的環境、即ち温度と圧力を変えることによって、ソリトンの内因的生成条件がどう変化するかを分光学的に調べ、その発現と存在の安定条件に関する知見を得ようとするものである。具体的には、ソリトンの発現が最も期待出来る物質としてハロゲン架橋型白金錯体（以下、Pt-Xと略記、Xはハロゲン原子）に着目した。その理由は、(1)結晶構造が一次元的化学結合に基づいている、(2)整合度 2 を有する電荷密度波状態が安定である。(3)単結晶が得られる点である。(2)の性質によって、この物質のソリトンは、Mid Gap Level と云う特異的な電子状態を有する。この為、ソリトンがこの様な電子状態を通じて検出することが原理的に可能になる。また(3)は定量的知見を得るには必須条件である。

## 第2章 ハロゲン架橋型白金錯体の結晶構造と光物性

Pt-Xの結晶構造の基本単位は、4価と2価の白金イオンがハロゲンイオンによって架橋されて直鎖状に配列したものである(図1)。ここで、二つの白金サイトは結晶学的に等価でないことと、

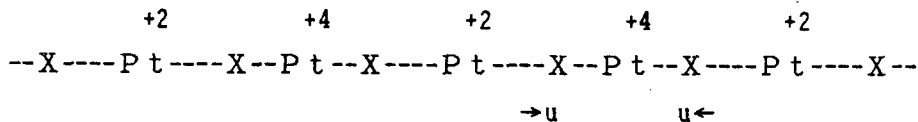


図1 ハロゲン架橋型白金錯体における直鎖構造

ハロゲンイオンの平衡位置が二つの白金イオンの中点から変位していることが、重要な結晶構造的特徴である。この様な白金イオンの混合原子価状態とハロゲンイオンによる格子歪は、パイエルス不安定性に起因した電荷密度波状態に対応する。結晶構造の特異性から、Pt-Xにはエネルギー的に縮重した二つの基底状態があって、それらが同一直鎖上に相並んで共存すれば、その境界がソリトンになる。ソリトンが存在する領域では、ブリルアンゾーン境界における定在波的性格をもつ電子波が存在出来なくなり、代わって、価電子帯と伝導帯の性質を半分ずつ持ち合わせた電子状態が形成される。この為、そのエネルギー準位はギャップの中央付近に位置する。このような準位は、Mid Gap Level (MGL) と呼ばれる。Pt-Xの場合、波動関数のパリティから、MGLと伝導帯或は価電子帯との光学遷移が許容である。従って、ソリトンの存在を光吸収スペクトルの測定によって検出することが可能である。またソリトンの生成エネルギーは、パイエルスギャップに比例することが、理論的に知られている。本研究ではパイエルスギャップの減少を通じて、生成エネルギーを低くすることに着目し、その為の手段として静水圧を用いる。

## 第3章 本研究の目的

第1, 2章の内容を踏まえて、研究目的を具体的に明示した。

## 第4章 試料作成と静水高圧下の光学測定方法

光学測定に用いる単結晶Pt-Clと混晶Pt-Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>は水溶液成長法によって作成した。実験方法の第1の特徴は、単結晶試料に数GPaの静水圧を印加する点、しかも室温のみならず100K~300Kの温度範囲で加圧する点である。静水高圧の発生手段としては、ダイヤモンドアンビルセルを用いる。この装置で許容される試料の大きさは高々100×100×20μm<sup>3</sup>である。この程度の大きさを対象にする分光測定を通常の光学測定系で十分精度良く行うことは、殆ど不可能である。本研究では、微小試料の分光測定用の顕微分光装置を製作し、これに高圧装置を組み込んで光吸収、発光、ラマン散乱等、一連の分光測定を行う。この点が第2の特徴である。Pt-Xは極めて大きな光学的異方性を有し、E∥b偏光の吸収係数はE⊥bのそのの~10<sup>5</sup>倍である。偏光を得るには、通常、直線偏光子を用いるが、高圧発生装置の外部で偏光させても、光学窓を通過した際にそれに生じている歪によって、偏光が解消されてしまう。そこで本研究では、高圧下で良好な偏光を得る為に、直線偏光子を高圧容器の中で試料と重ね合わせて設置し、偏光解消の問題を解決した。この方法は本

研究がはじめてであり、第3の特徴と云える。

### 第5章 結晶の評価と光学測定の結果

as grownの単結晶Pt-Clの基礎吸収スペクトルを室温大気圧下で測定すると電荷移動吸収帯(2.8eV)の低エネルギー側、1.68eVにA吸収帯が観測され、その吸収強度に顕著な試料依存性が認められた。低温下で測定するとこの他に2.0eVにB吸収帯が観測された。これら二つの付加的吸収帯は、既存のバンド間遷移では説明出来ないものである。室温下で静水圧を印加すると、電荷移動吸収帯が低エネルギー側に移動すると共に、A吸収帯がその強度を増やしなが、低エネルギー側に移動することが見いだされた。図2に吸収スペクトルの静水圧依存性を、図3に、各吸収帯の移動量の静水圧依存性を示す。この際、静水圧によって誘起されたそれぞれの吸収帯の移動分の比が、圧力に依らず一定値 $\sim 0.4$ であることが明らかになった。更に、低温下における静水圧依存性を調べたところ、B吸収帯のエネルギーが圧力に殆ど依らないことが見いだされ、一見、A吸収帯とは、異なる挙動を示していることが分かった。大気圧下における吸収スペクトルの温度依存性の測定によって、温度の増加と共にA吸収帯の半値巾が顕著に増大すること、吸収の積分強度が単調に減少することが見いだされた。しかも静水圧下でも同様の傾向があることが分かった。また本研究では、ラマン散乱の静水圧依存性の測定を行った。その結果、圧力によるA吸収帯強度の増加が、決して構造変

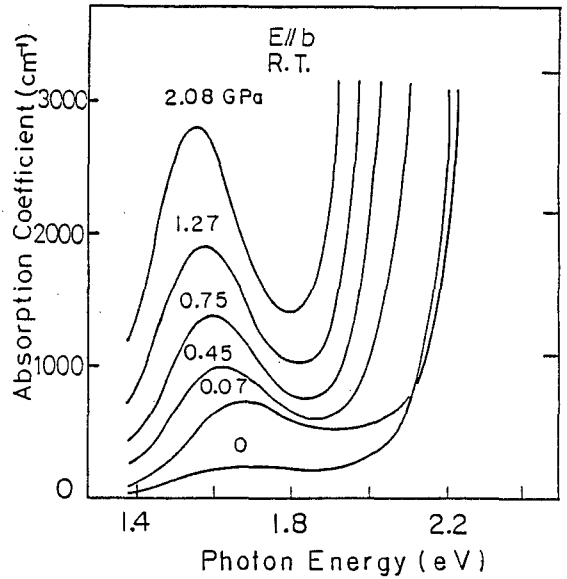


図2 Pt-Clにおける光吸収スペクトルの静水圧依存性

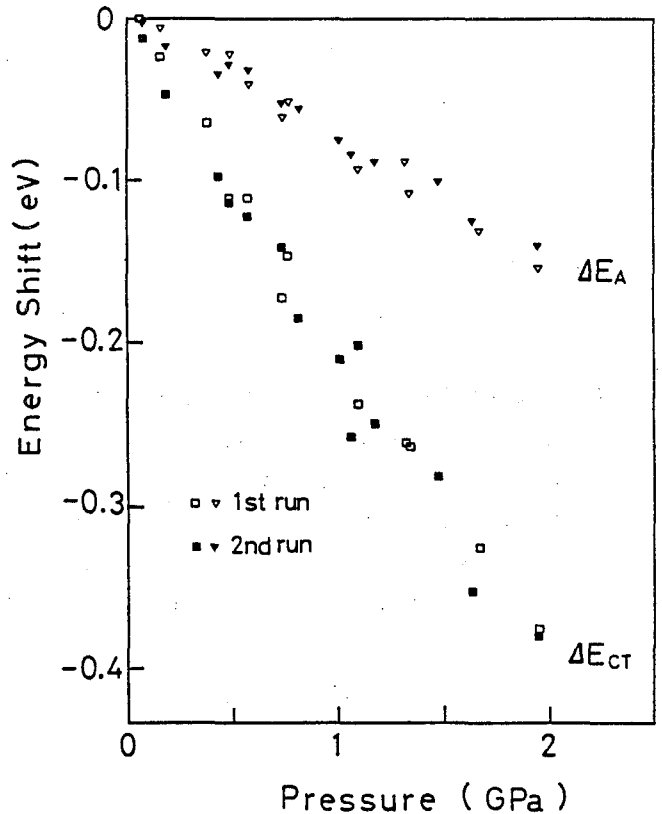


図3 電荷移動吸収帯とA吸収帯エネルギーの静水圧による移動量

化や固相反応によるものでなく、Pt-Cl に固有な性質であることが分かった。

Pt-Cl には二つの構造多形が存在し、結晶構造にはその違いが明らかにされているものの、分光学的な相違は不明であった。本研究では、構造相転移時における吸収スペクトルの変化を詳細に調べた。その結果、電荷移動吸収帯が高エネルギー側に 0.03 eV 移動すること、A、B 吸収帯の強度が不連続に変化することが見いだされた。更に、圧力誘起構造相転移時における結晶構造の時間的変化をビデオカメラによって追跡することにより、相境界の伝播特性に関する知見が得られた。即ち、相境界は、b 軸にはほぼ平行に形成され、b 軸に垂直方向に  $\sim 10^{-2}$  cm/sec の速度で伝播することが明らかにされた。これらのことは、本研究において製作された顕微分光装置が、相転移の動力学的性質の解明に有効な手段であることを示すものである。

## 第 6 章 実験結果の解析と考察

最初に第 5 章で述べた一連の分光測定の結果に基づいて、静水圧の印加によって誘起された二つの吸収帯の起源について検討し、その吸収は MGL-バンド間遷移による可能性が最も高いことを示した。A 吸収帯は、そのピークエネルギーとスペクトル巾の値から、ギャップ内準位とバンド間の遷移によるものであることが分かる。ここで、その遷移エネルギーを  $E_A$  とする。ギャップ内準位がソリトン準位であることを肯定するいくつかの事実のうち最も決定的なのは、圧力による各吸収帯の移動量の相互関係である。即ち、A 吸収帯エネルギーの圧力変化を  $\Delta E_A$ 、電荷移動吸収帯の圧力変化を  $\Delta E_{CT}$  とすると、静水高圧下では  $\Delta E_A / \Delta E_{CT} \sim 0.4$  の関係が成立した。Pt-X の電荷移動吸収エネルギー  $E_{CT}$  は、パイエルスギャップ  $E_g$  からハバート型の on site のクーロン斥力  $U$  を差し引いたもので、 $E_{CT} = E_g - U$  で与えられる。U はイオン半径の大きさに依存する量であって、静水圧には依らない。従って  $\Delta E_A = 0.4 \Delta E_g$  が成立することが分かる。このことは、ギャップ内準位とバンド間のエネルギー差  $E_A$  が、パイエルスギャップ  $E_g$  と常に、 $E_A = 0.4 E_g$  の関係を保っていることを示すものである。つまり、パイエルスギャップのほぼ中央に孤立した準位が形成されていると考えられる。これが、正にソリトンに特有な MGL に他ならない。ソリトンには中性のものと電荷を持ったものがあるが、光遷移エネルギーの値とそのパイエルスギャップとの相互関係から、本研究で検出したものは、中性ソリトンであると考えられる。

次に本章では、MGL-バンド間遷移による吸収スペクトルを一次元バンドモデルで解析している。即ち、MGL の様な局在準位と、分散を持った伝導帯或は価電子帯との間で光学遷移が生じると、スペクトルにはバンドの状態密度が直接反映される。一次元的な分散を持つバンドの状態密度は、エネルギーの極大と極小点で発散する。この為、スペクトルには、発散に対応した二つのピークが出現する筈であり、それらが、A、B 吸収帯であると解釈出来る。この解釈に基づくと、B 吸収帯エネルギーが圧力に殆ど依存しないことが理解出来る他、バンド巾や白金イオン間の移動積分に関する知見が得られることが分かった。図 4 に実験とその解析から得られたパイエルスギャップ、バンド巾、移動積分の静水圧依存性を示す。A、B 吸収帯のソリトンモデルによる解釈の妥当性は、この様にして得られる移動積分の値を通じて評価できるが、本研究によって得られた値 (0.6 eV) は、XPS 等の全く異なる実験方法によって得られている値と良く一致している。尚、移動積分の圧力依

存性を実験的に決定したのは、これがはじめてである。更にこの章では、吸収強度に関する定量解析によって、ソリトン密度とその静水圧依存性、温度依存性、混晶効果を評価した。その結果、室温大気圧下で密度にして $\sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のソリトンが存在し、その数が、圧力の増加、或は、温度の減少に伴って増大することが明らかになった。換言すれば、Pt-Clにおけるソリトンは低温高圧下で最も安定化する。最後に、実験結果の解釈上の問題点について述べた。

### 第7章 結 論

以上のことから、整合度2を有する擬一次元的な電荷密度波相には、ソリトン発現の物理的原因が本質的に内在していることが明らかになり、その生成と数の制御には、ポリアセチレンで用いられていたような外来的手段が必ずしも必要でなく、温度と圧力と云う物理的環境の変化が重要であることがはじめて明らかに出来た。

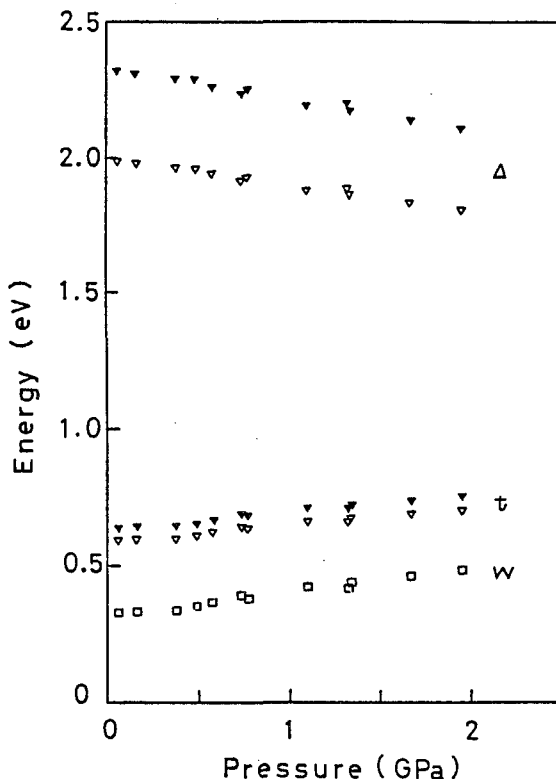


図4 パイエルスギャップ(2Δ), バンド巾(W), 移動積分(t)の静水圧依存性。尚, パイエルスギャップについてはその半分の値をプロットした。

## 審査結果の要旨

低次元異方性の強い化学結合構造を持つ化合物では、しばしば価数揺動による構造不安定性が生じる。特に一次元的な結合構造の物質にはパイエルス不安定性にもとづく周期的な格子点の歪みや電荷密度波の存在することが既に実験的に明らかになっている。しかしながら、その周期性の不整が光学的にどのような影響を及ぼすかについての実験的研究は少ない。本論文は一次元性ハロゲン架橋白金錯体、 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$  ( $\text{en}=\text{エチレンジアミン}$ )、において白金原子の価数がほぼ2価、およびほぼ4価の両状態より成り、塩素原子を挟んで一次元鎖状に整列する点に着目し、その価数交替周期に対応した電荷密度波の不整が、孤立波(ソリトン)の概念で説明できることを、高圧下での顕微分光解析により示したもので、全編7章より成る。

第1章は序論で、ソリトンの概念を説明している。

第2章に、ハロゲン架橋白金錯体の構造と光学特性についての概要を述べ、価数交替周期の不整によるソリトンの生成は禁止帯幅のほぼ中間のエネルギー領域に局在する準位を形成するという理論的解析に言及している。

第3章は本研究の目的を記述している。

第4章は試料の作成方法と、ダイヤモンドアンビルによる4.5 GPaまでの高圧下で10  $\mu\text{m}$ 程度の試料寸法の顕微分光測定方法を説明している。この精密測定技術は微細試料の高圧下における分光測定の手段として一般性のあるもので、今後の材料研究にも非常に有用である。

第5章は塩素および臭素架橋型白金錯体の常圧および高圧下における光学吸収とラマン散乱スペクトルの測定結果を示し、これより中性ソリトン準位が禁止帯幅の0.37倍の所に存在することを見出している。また、微小圧力による低温相への構造相転移を光吸収スペクトルの変化により同定し、これによってソリトンの密度が著しく増大することを見出している。

第6章は考察で、ソリトンの概念による実験結果の解析の正当性を、ポーラロンとして解析する場合と比較して討議している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、擬一次元的真性半導体において、電荷密度波の不整がソリトンを形成し得ることを高圧と顕微分光の手段を組み合わせることにより解明したもので、応用物理学の進歩に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。