

Title	分子性結晶の電子状態および電荷輸送過程に関する研究
Author(s)	金藤, 敬一
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/498
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

分子性結晶の電子状態および
電荷輸送過程に関する研究

金 藤 敬 一

分子性結晶の電子状態および
電荷輸送過程に関する研究

金 藤 敬 一

目 次

	内 容 梗 概	(3)~(6)
第 1 章	緒 論	1
	参考文献	3
第 2 章	分子性結晶における電子状態及びキャリアー輸送の一般的考察	5
§ 2.1	緒 言	5
§ 2.2	分子性結晶の励起電子状態	6
§ 2.3	キャリアー生成、移動過程	12
§ 2.4	ポリマー (SN) x の金属的性質	14
	参考文献	17
第 3 章	フタロシアニン単結晶の蛍光及び燐光	20
§ 3.1	緒 言	20
§ 3.2	試 料	21
3.2.1	フタロシアニンの合成及び精製	21
3.2.2	薄膜及び可溶形	22
3.2.3	エピタキシャル成長	23
§ 3.3	実験方法	25
§ 3.4	実験結果及び検討	26
3.4.1	単結晶のルミネッセンス	26
3.4.2	結晶形とルミネッセンス	33
3.4.3	中性子線照射試料のルミネッセンス及び電気伝導	38
§ 3.5	結 言	40
	参考文献	41
第 4 章	白金フタロシアニン単結晶における三重項状態及びその磁場効果	44
§ 4.1	緒 言	44
§ 4.2	三重項状態のゼーマン効果	45
4.2.1	三重項状態のゼーマン効果の理論	45
4.2.2	実験結果及び検討	50

§ 4 . 3	三重項励起子間相互作用とその磁場依存性	59
4 . 3 . 1	三重項励起子間相互作用	59
4 . 3 . 2	三重項励起子間相互作用の磁場依存性	64
§ 4 . 4	結 言	66
	参考文献	67
第 5 章	フタロシアニンのレーザー光励起による光電導及び電気伝導	70
§ 5 . 1	緒 言	70
§ 5 . 2	レーザー光励起による Zn Pc 単結晶の光電導	70
5 . 2 . 1	N ₂ レーザー装置及び色素レーザー装置	70
5 . 2 . 2	実験結果及び検討	72
§ 5 . 3	エピタキシャル薄膜の電気的性質	76
§ 5 . 4	結 言	78
	参考文献	79
第 6 章	分子性結晶 (SN) _x ポリマーの電気伝導	82
§ 6 . 1	緒 言	82
§ 6 . 2	試 料	83
§ 6 . 3	(SN) _x の電気的・光学的性質	86
6 . 3 . 1	(SN) _x の電気伝導度及びその温度依存性	86
6 . 3 . 2	反射スペクトルの温度依存性	91
§ 6 . 4	結 言	95
	参考文献	106
第 7 章	分子性結晶の工学的応用	100
	参考文献	102
第 8 章	結 論	103
	謝 辞	105
	発 表 論 文	106
	学 会 発 表	108

内 容 梗 概

本論文は著者が大阪大学大学院に在学中及び大阪大学工学部電気工学教室に於いて行なってきた分子性結晶の電子状態及び電荷輸送過程に関する研究の成果をまとめたもので本文 8 章及び謝辞から成っている。

以下各章ごとに順を追って内容の概要を述べる。

第 1 章 緒 論

本章では分子性結晶の励起電子状態及び電気伝導機構の解明が物性論的に非常に重要な問題であり、電気工学においても重要な意義をもつことを述べ本論文の目的を明らかにしている。本研究では分子性結晶であるフタロシアニン、鎖状高分子の(SN) x をとりあげ、それらの電気伝導、光伝導及び発光等の諸現象が固体内の電子状態とどの様に関連しているかを総括的に述べ各章における主題の意義を明らかにしている。

第 2 章 分子性結晶における電子状態及び キャリアー輸送の一般的考察

本章では従来までの分子性結晶・有機半導体に関する研究報告を総括してフタロシアニンを中心とする分子性結晶の励起電子に起因する発光機構及びキャリアーの生成・移動機構、更に鎖状高分子結晶(SN) x の金属性の由来を一般的に考察している。

第 3 章 フタロシアニン単結晶の蛍光及び燐光

本章ではフォトルミネッセンスを中心とした実験より各種フタロシアニンの励起電子状態について考察を行なっている。即ち、フタロシアニン単結晶における蛍光($S_1 \rightarrow S_0$)は 650~900 nm に、また燐光($T_1 \rightarrow S_0$)は 0.95~1.2 μ に観測されることが報告されているが、燐光とされている発光がまさしく三重項状態によるものかについては確証されていなかった。銅フタロシアニンの 1.1 μ 近傍の発生スペクトルにおける温度依存性より、この発光が銅原子の不对 d 電子とフタロシアニン環の π

電子との相互作用により、三重項のエネルギー状態がGoutermanらが理論的に指摘した *tripdoublet* と *quartet* に相当する発光であることを述べている。又、白金フタロシアニン単結晶の 0.97μ 近傍の発光について低温での微細構造及びその温度依存性等についても言及する。更にフタロシアニンには様々な結晶形が存在することから、各結晶形での相違点を発光スペクトルから考察している。またある種のフタロシアニンでは発光がエキサイマー形になることを示しその関連より可溶性、エピタキシャル薄膜の発光スペクトルについても述べる。水素フタロシアニン単結晶において中性子線照射によって形成される電子準位について螢光の消光及び電気伝導度の変化より定性的な考察を行なっている。

第 4 章 白金フタロシアニン単結晶における三重項状態及びその磁場効果

本章では三重項状態のゼーマン効果及び励起子の2分子消光の磁場効果を白金フタロシアニン (Pt Pc) の燐光から直接的に観測し励起三重項状態の性質を明らかにしている。 Pt Pc における 0.97μ 近傍の発光は約 8.5 cm^{-1} 分裂している。この分裂が励起三重項状態の零磁場分裂に起因するものであることを実証する為、ゼーマン効果の実験と計算との比較検討よりその起源を明らかにした。零磁場分裂定数 ($D \approx 7.8 |E| \approx 0.7\text{ cm}^{-1}$) はアントラセンなどの芳香族化合物に較べ約2桁程大きく、又発光の寿命も非常に短かく数 $\mu\text{ sec}$ である。これは Pt Pc において中心原子が重金属であるため、大きいスピン・軌道相互作用によるものと考えて妥当であろうと述べている。

4.2 Kにおけるルビレーザー励起による燐光強度及び寿命の励起光強度依存性より $1 \times 10^{23} \text{ photons/cm}^2 \text{ sec}$ 以上の励起光強度では三重項励起子間相互作用によって燐光が消光されることを見出し、その2分子消光係数 γ を $1 \times 10^{12} \text{ cm}^3 / \text{sec}$ と見積った、更にこの2分子消光の磁場依存性より r は $30 \sim 50 \text{ kG}$ で最大になることを示し、これは零磁場分裂とゼーマン分裂の大きさが、ほぼ等しくなる磁場で r の最大が現われることをアントラセンと比較して述べている。

第 5 章 フタロシアニンのレーザー光励起による光電導及び電気伝導

本章ではフタロシアニン単結晶中の光キャリアーの生成・移動過程をレーザー光を用いて、誘起電荷量の励起光強度依存性及びキャリアー走行時間法によって明らかにしている。即ち励起光エネルギーが一重項励起状態より大きい場合 $Zn Pc$ (亜鉛フタロシアニン) 単結晶中のキャリアーは S_1 レベルを介した一光子過程で生成され、結晶中を約 $0.1 cm^2 / V \cdot sec$ の移動度で走行する。そして励起光強度が強くなればキャリアーは2分子再結合を起こすことが述べられている。

フタロシアニンは結晶形の相違で光学的性質が異なることは前にも述べたが本章では特に電氣的性質について述べる。エピタキシャル薄膜、石英板上の薄膜等についての電気伝導度及び光電導の測定を行い、エピタキシャル薄膜には電気伝導に特有の性質が現われることを示し、それを結晶の相転移の面から検討を行なっている。

第 6 章 分子性結晶 $(SN)_x$ ポリマーの電気伝導

分子性結晶において原子配置が特殊な構造をとると絶縁体及び半導体的性質とは全く異なった金属的性質を示すものがある。

本章では $(SN)_x$ ポリマーの電気伝導度及び反射スペクトル、又それらの結晶軸方向の依存性より $(SN)_x$ が一次元金属的であることを示し、その金属性について検討を行なっている。即ち絶縁体に近い S_8N_4 を銀の触媒中で昇華し、高分子化することによって得られた $(SN)_x$ 単結晶のファイバー方向 (b 軸) における電気伝導度は室温で $10^3 (\Omega cm)^{-1}$ の大きさであり抵抗-温度特性は金属でのいわゆるマチーセン則に従っている。4.2 K の抵抗は室温の約数十分の一である。30 K 近傍で抵抗が極小を示し、これは *Kondo* 効果に見られるキャリアーの磁気モーメントを持った粒子による散乱と考え磁化率の測定より考察を行なっている。反射スペクトルを *Drude* の自由一電子近似で解析した場合プラズマ周波数、散乱時間はそれぞれ $8.3 \times 10^{15} sec^{-1}$ 及び $1.3 \times 10^{15} sec^{-1}$ であり、これらの値から見積られる電気伝導度は約 $8 \times 10^3 (\Omega cm)^{-1}$ で4端子法より得られる結果と矛盾しないことを述べており、また有効質量についても検討を行なっている。

第 7 章 分子性結晶の工学的応用

本章では前章まで述べてきた分子性結晶の特異な性質を充分活用した電子材料素子への応用について考察している。

第 8 章 結 論

分子性結晶の電子状態及び電荷輸送過程に関する第 2 章から第 7 章までの研究結果を総括して本研究の結論を述べると共に今後の課題について言及している。

第 1 章 緒 論

分子性結晶及び有機材料は従来物理あるいは化学における研究対象であり、電気工学の分野では主に絶縁材料として用いられていたにすぎず、材料の複雑さと、又その応用上の必要性から現象論的な研究の域を脱し得なかった。しかし、有機結晶には無機半導体には見られない様々な特有な性質があり、それを無機半導体で成功した様に電子素子の材料として応用しようとする動向が高まってきている。そのためには分子性結晶を物性的見地から解明して現象の本質を探ることによって始めて効果的に又普遍的な材料素子として開発できることは云うまでもない。

現在のところ分子性結晶において最もよく研究が進んでいるものは芳香族化合物のアントラセン単結晶¹⁻⁴⁾ぐらいである。これは比較的分子構造が簡単で *zone refining* などによる精製が容易なためである。⁴⁾ しかし、このアントラセンでさえも分子は多数の原子から構成されているため、分子軌道法⁵⁾により現在のコンピューターを駆使しても理論的な面から厳密にそのすべての物性をひき出すことはできず、いまだ実験との比較による試行錯誤の段階である。また実験的な面から見ても、日新月异であり、ある時期に得られたデータはほんの数ヶ月ですべて書き換えられる場合がしばしばある。

この様に分子性結晶及び有機化合物の物性的あるいは工学的応用面からの研究は本格的に始まったばかりであるが液晶 *display*⁶⁾ や色素レーザー⁷⁾ の開発等に見られる様に着実に成果を上げており、将来最も多様な素子材料として有望視されている。

さて分子性結晶における様々な物理現象を見る場合、大きく2つの過程、即ち分子内と分子間相互作用に分けることが出来よう。つまり分子性結晶において分子を構成するものは主に強い共有結合であるが結晶を形成する分子間の結合は弱い *Van Der Waals* 力であり、前者の結合エネルギーは後者より数桁大きい。¹⁾ エネルギー的に見て光との相互作用は主に分子内の電子状態に関与しており、光学的性質はそのまま分子の性質が大きく反映されていると考えてよい。²⁾ 又結晶中の電気伝導及びエネルギー輸送過程は主に分子を媒体とする分子間相互作用に依存するものである。しかし厳密には様々な結晶形におけるルミネッセンスの相違^{2,8)} に見られる様に上述の分類が必ずしもあてはまらず系全体として考えなければならないことは勿論のことである。有機化合物あるいは分子性結晶における化学及び物理の範ちゅうは化学が主に分子内の現象を、物理が分子間の現象を追究していたと考えられるが工学的応用の面か

ら考えると、これらを統合した物性を考える必要があり、今日新しい分野として分子性結晶の光物性に代表される研究体系が形成された所以であろう。

本研究の一つは分子性結晶のフタロシアニン単結晶をとり上げその電氣的光学的性質を物性論的見地から解明し、現象の起源となる固体内の電子状態及びキャリアー生成機構を究明しようとするものである。フタロシアニンは生体中のクロロフィル及びヘモグロビン等と類似の分子構造をもつ極めて安定な有機化合物であり^{1,9)} 比較的大きい単結晶として得られる。そのため生体内でのエネルギー輸送についてモデル物質としての研究対象のみならず、有機半導体としての工業的応用の面からも研究されている。¹⁰⁾ 即ち生体内でのエネルギー輸送及び変換の高効率^{1,5)} を考えると植物における光合成を工業的手段で手中に得るのも夢ではなくなるかも知れない。フタロシアニンにおける電氣的光学的性質に関する前駆的な研究¹⁰⁾ はある程度なされているが特に三重項状態についての詳細は不明な点が多い。ここではフタロシアニン単結晶における三重項励起状態を更に深く究明している。

分子性結晶の示す多様な性質のうち特殊な組み合わせによって金属的性質を示すことがある。¹¹⁾ 例えば最近話題となっている低次元物質TTF-TCNQ^{11,12)}、KCP($K_2Pt(CN)_4 Br_{0.33}H_2O$)^{11,13)} 及び $(SN)_x$ ¹⁴⁾ である。これらの物質は有機化合物による高温での超伝導の可能性を秘めているとして精力的に研究がなされてきた。しかし、高温における超伝導の夢は一応破れたとは云え低次元物質の示す様々な性質は物性のみならず工学的見地からしても非常に興味ある現象で停滞していた分子物性の研究に新風を吹き込んだものと云えるだろう。

ここで取り扱う $(SN)_x$ はTCNQを中心とする電荷移動錯体及びKCPとは異なり現在知られている金属-絶縁体転移を起こさない唯一の低次元伝導体¹⁴⁾ であり、0.3 Kに到って超伝導となる。¹⁵⁾ これは非金属ポリマーによる超伝導の最初の発見であり、これが工学的応用に結びつかないとしても分子性結晶による超伝導への可能性が開かれたと云えるだろう。 $(SN)_x$ における国内の研究は現在理論グループ¹⁴⁾を除いて報告されておらず欧米に較べ実験分野で立ち遅れていることを付記しておく。

第2章では分子性結晶における電子状態及びキャリアーの輸送過程について一般見地から述べ特に三重項励起状態についてはこの論文の主題となるため多少詳しく述べた。又光電導の現象については光励起による分子内の電子遷移からキャリアー生成及び結晶中の移動過程について述べる。

$(SN)_x$ の金属性の起源と現在提唱されているバンドモデルについてその問題を明

らかにする。第3章では主にフタロシアニン単結晶の発光、特に燐光の温度依存性並びに結晶形による発光スペクトルの違いを中心に述べている。

第4章ではPt Pc単結晶における三重項状態のゼーマン効果を燐光スペクトルの磁場依存性より明らかにし零磁場分裂定数を評価している。更に三重項状態にある高密度励起子の励起子間相互作用について燐光の減衰波形より解析を行ない、又その磁場依存性についても述べている。

第5章では主にフタロシアニン単結晶のレーザー光励起による光電導現象を取り扱い、結晶中のキャリア生成及び移動機構を明らかにしている。第6章では(SN)_xの合成及び電気伝導度の測定より(SN)_xが金属的振舞いを示すことを述べ、反射スペクトルより自由電子の散乱時間、有効質量及びプラズマ周波数を評価しており、今後の問題点を明らかにしている。第2章から第6章までに述べたフタロシアニン及び(SN)_xに関する工学的応用については第7章に、又本論文のまとめを第8章に掲げている、最後に謝辞及び研究業績を記している。

参 考 文 献

- 1) 井口洋夫、中田一郎、簗野晶弘；有機半導体〔共立出版〕（1966）75。
- 2) R.S.Becker（神田慶也訳）；けい光とりん光〔東京化学同人〕（1971）93。
- 3) P.Avakian & R.E.Merrifield；*Molecular Crystals*, 5（1968）33。
- 4) 伊東宇一；アントラセンおよびアントラセン類似化合物の光電導に関する研究〔学位論文〕（1973）87。
- 5) 米沢貞次郎他；量子化学入門上〔化学同人〕（1972）40。
- 6) 小林駿介；液晶〔日刊工業新聞社〕（1970）5，立花太郎他；液晶〔共立出版〕化学ライブラリー1（1976）140。
- 7) 稲場文男他；レーザーハンドブック〔朝倉書店〕（1973）159。
- 8) 米沢貞次郎；量子化学入門下〔化学同人〕（1972）439。
- 9) F.H.Moser；*Phthalocyanine Compounds*（1963）。
- 10) 吉野勝美；有機結晶の電気的光学的性質に関する研究〔学位論文〕（1971）
- 11) 請井一利；物性 15（1974）134。

- 12) *L.B.Coleman, M.J.Cohen, D.J.Sandman, F.G.Yamagishi, A.F.Garito & A.J.Heeger; Solid State Commun.* 12(1973) 1125.
- 13) *M.J.Minot & J.H.Perlstein; Phys. Rev. Letts.* 15(1971) 371.
- 14) 上村 洸; 日本物理学会誌 31(1976)272、応用物理 45(1976)616、固体物理 11(1976)237.
- 15) *R.L.Greene, G.B.Street & L.J.Suter; Phys. Rev. Letts.* 34(1975)577.

第 2 章 分子性結晶における電子状態 及びキャリアー輸送の一般的 考察。

§ 2 . 1 緒 言

原子あるいは分子が単位となって規則正しく並んだものが結晶であり、分子が単位となったものが分子性結晶である。従って分子性結晶のカテゴリーにはアントラセン等の有機化合物は勿論のこと H_2 , N_2 などによって構成される低温での無機結晶も入る。しかしここでは一般に用いられているいわゆる室温で固相を示す結晶について取り扱う。分子性結晶がいわゆる Ge , Si 等の無機結晶と大きく異なる点は結晶中における隣り合う格子間の相互作用が大きいか小さいかであり、分子性結晶のそれは無機のものに較べはるかに小さい。それは価電子をもつ原子の結合は一般に強いものであるが、この結合力が分子を単位とした原子団で閉じている場合には結晶全体がこの力で結合している無機半導体に較べ、隣り合う格子間力は非常に小さくなる。分子性結晶が一つの固体として存在しているのは分子のもつ *Van Der Waals* 力によるものである。

従って分子性結晶の色々な性質は主に分子自体の個々の性質が強く反映されており分子間の相互作用が結晶全体としての性質を示す。¹⁾

それではここで主に取り扱う分子性結晶の光学的性質や電氣的性質は分子性結晶の何を反映するのであろうか？

厳密には分けられないがほぼ分子性結晶における光学的性質は主に分子内での電子遷移を反映するものであり、電荷の輸送的性質は分子間の電子遷移を反映するものと考えられよう。

さて分子性結晶に限らず物性を知るには、物質に何らかの方法で摂動を加えその過渡的あるいは定常的振舞いを観察する訳であるが、今日多種多様の方法が用いられている。物質 M を入力 I , 出力 O の変換素子と考えた場合、 $O = M \cdot I$ と表わすことができる。例えば I , O に光を用いればフォトルミネッセンスあるいはラマン散乱等のいわゆるスペクトル解析であり I に電流 O を光とすればエレクトロルミネッセンスなどである。

この様に入出力の種類を変えることによって始めて固体内の物性を様々な角度から

統一的に解明することが出来、またそれらの知見が工学的応用への普遍的な基礎となるろう。

§ 2.2 分子性結晶の励起電子状態

分子性結晶の電子状態を知るには、まず個々の分子について正確な電子状態を知り、次いで結晶全体に拡張してゆく必要がある。しかし現在の段階では、最も簡単な水素分子を例にとっても量子力学でその電子状態を完全に解くことはできず多くの近似を入れて計算されている。²⁾ ましてや多くの原子を含む複雑な分子においては尚更困難である。とは云っても非常に大まかな近似計算をしても分子の性質はある程度まで説明できる。それは分子のもつ対称性²⁾や簡単な分子で成功した方法で類推できるためである。更に結晶体として電子状態を求める場合、分子間の相互作用は個々の分子に比較的小さい摂動として加えることができる。従ってここでは主に分子自体の電子状態について概念的な記述にとどめておく。

分子の電子状態を取り扱う量子力学的方法には原子軌道法 (*Valence Bond Method*) と分子軌道法 (*Molecular Orbital*) との2つに大別することができる。²⁾ 前者の *V.B* 法は *Heitler London* が水素分子に用いた方法で、この方法の特色は分子を構成する原子の電子構造は原子が単独に存在するときの電子状態とあまり違わないと考えて取り扱うものである。後者の *M.O* 法は分子全体に広がる軌道を各電子に割り当てると云う考えに基づいており、複雑な分子の取扱いが *V.B* 法より容易である。²⁾ 分子軌道法には単純な *LCAO.MO* 法 (*Linear Combination of Atomic Orbital*) から *LCAO.MO.SCF* 法 (*Self Consistent Field*) と呼ばれる近似を進めたいろいろな方法がある。

分子性結晶の電子状態のうちこの論文で主に取り扱う π 電子系の励起一重項と三重項状態がどのような起源及び性質をもつ電子状態であるか単純な *LCAO.MO* 法を用いて概念的にみてみよう。

まず N 個の原子からなる分子を考え、それぞれの原子から分子結合に寄与している i 番目の電子の波動関数を χ_i ($i=1, \dots, N$) とする。これらを一次結合して分子の波動関数

$$\phi = \sum_{i=1}^N C_i \chi_i \quad (2.1)$$

を得る。

系のハミルトニアン \mathbf{H} , エネルギーを ϵ とすれば電子の波動方程式は

$$\mathbf{H}\phi = \epsilon\phi \quad (2.2)$$

となる。但し \mathbf{H} は核間反発を無視して

$$\mathbf{H} = \sum_i \left\{ -\frac{\Delta_i}{2m} - \sum_l \left(\frac{e^2}{r_{li}} \right) + \sum_k \frac{e^2}{r_{ik}} \right\} \quad (2.3)$$

の形で表わされる。第1項は電子の運動エネルギー、第2項は l 番目の核から i 番目の電子に及ぼす引力、第3項は電子間の反発による斥力のポテンシャルである。

出来るだけ低いエネルギーを与える波動関数を求めるには C_i を変数とする変分法を用いて (2.2) 式の固有値 ϵ を最小にすればよい。(2.2) 式より ϵ は

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{\int \phi^* \mathbf{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \\ &= \frac{\sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} (C_i^2 h_{ii} + 2C_i C_k h_{ik})}{\sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} (C_i^2 + 2C_i C_k S_{ik})} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\text{但し } h_{ii} = \int \chi_i^* \mathbf{H} \chi_i d\tau$$

$$h_{ik} = \int \chi_i^* \mathbf{H} \chi_k d\tau \quad (2.5)$$

$$S_{ik} = \int \chi_i^* \chi_k d\tau$$

であり h_{ii} , h_{ik} 及び S_{ik} はそれぞれクーロン積分、共鳴積分及び重なり積分と呼ばれている。従って ϵ を最小にするには C_i で微分して

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial C_i} = 0 \quad (2.6)$$

の連立方程式より得られる。(2.6) 式より C_i の係数から得られる永年方程式は

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \epsilon & h_{12} - \epsilon S_{12} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ h_{21} - \epsilon S_{21} & h_{22} - \epsilon & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & h_{NN} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (2.7)$$

となる。

これは N 次の電子エネルギーを与える方程式である。

$\sum_i C_i^2 = 1$ の規格化条件を考慮すれば分子の波動関数 ϕ を得ることができるが、それ自体莫大な計算でありしかも h_{ii} , h_{ik} 及び S_{ik} すら正確に定められない。実際には経験的にそれらの値を仮定したり、離れた電子間の相互作用を無視したいろいろな近似法で計算される。

例えば Hückel 法では $h_{ii} = \alpha$, $h_{ik} = \beta$ ($i = k \pm 1$; となり合う原子)

$h_{ik} = 0$ ($i > |k \pm 1|$; となり合う原子以外)、さらに $S_{ik} = 0$ と大胆な近似をする。それでもある程度うまく電子状態が説明できる。

さて N 個の原子から成る分子では

(2.7) 式より N 個の電子状態

が存在する。1つの電子準位にスピンを考慮して2つの電子を入れ低い準位から N 個の電子を埋めてゆくと模式的に Fig. 2.1 に示す様な電子配置が得られる。基底状態では N が偶数のとき Fig.

2.1 (a) の様にちょうど半分まで電子が詰まる。下半分が結合軌道 (*bonding orbital*)、上半分が反結合軌道 (*antibonding orbital*) と呼ばれてお

り、Fig. 2.1 (b) の N が奇数の場合、中央の準位は非結合軌道 (*nonbonding orbital*) となる。分子の対称性や異節原子、置換基などにより準位が縮退したり分裂して実際の場合は更に複雑となる。²⁾ また分子を構成する原子の数、種類等により準位間隔は変わり、一般に数が多くなる程間隔は狭くなる。

さて外部から電磁波などのエネルギーが分子に与えられると、そのエネルギーに相当するエネルギー準位間で電子が遷移する場合がある。例えば芳香族化合物等においては結合軌道の上端 Fig. 2.1 (a) の ψ_a と反結合軌道の ψ_b との間のエネルギー差がほぼ赤外から紫外領域の光エネルギーに相当する。

この論文の分子と光との相互作用は主に ψ_a と ψ_b 間の遷移を問題にするため深い準位や高い準位についてはここでは述べない。従って分子軌道 ψ_a 及び ψ_b が関与する電子状態について考える。

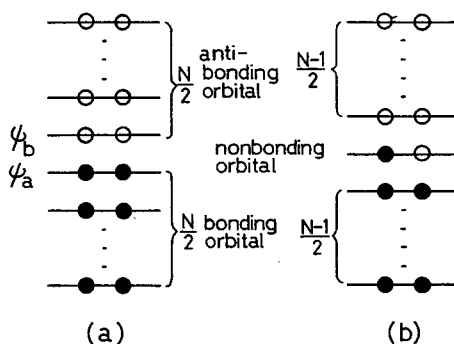


Fig. 2.1 N個の原子からなる分子の電子準位 (a) N; 奇数 (b); 偶数

基底状態で ψ_a 軌道にあった 2 つの電子 1, 2 のうち 1 コが ψ_b に遷移した状態が最低励起状態と呼ばれ、スピンを考慮して次の 4 つの電子状態が得られる

$${}^1\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \right\} \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \quad (2.8)$$

$${}^3\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \right\} \times \begin{cases} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \\ \frac{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

${}^1\psi$ は全スピン $S=0$ で多重度 $2S+1=1$ の一重項状態 (Singlet State) であり ${}^3\psi$ は $S=1$ で多重度 3 の三重項状態 (Triplet State) と呼ばれている。一重項及び三重項状態のエネルギーは、この系のハミルトニアンを \mathbf{H} として スピン部分を省略した波動関数を用いて、³⁾

$${}^1E = \iint {}^1\psi \mathbf{H} {}^1\psi d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.9)$$

$${}^3E = \iint {}^3\psi \mathbf{H} {}^3\psi d\tau_1 d\tau_2$$

と表わされる 但し $\mathbf{H} = \mathbf{H}_a + \mathbf{H}_b + g_{12}$ で第 1 項及び第 2 項はそれぞれの軌道電子に対するハミルトニアンであり、第 3 項は 2 個の電子間相互作用によるポテンシャルである。従って一重項及び三重項のエネルギーは

$$\begin{aligned} {}^1E &= E_a + E_b + C + J \\ {}^3E &= E_a + E_b + C - J \end{aligned} \quad (2.10)$$

但し $E_a = \langle \psi_a | \mathbf{H}_a | \psi_a \rangle$, $E_b = \langle \psi_b | \mathbf{H}_b | \psi_b \rangle$ で

$$\text{クーロン積分 } C = \langle \psi_a(1)\psi_b(2) | g_{12} | \psi_a(1)\psi_b(2) \rangle \quad (2.11)$$

$$\text{交換積分 } J = \langle \psi_a(1)\psi_b(2) | g_{12} | \psi_a(2)\psi_b(1) \rangle$$

となる。³⁾ 多くの場合 $J > 0$ であるため ³⁾ 三重項状態は一重項状態より $2J$ だけエネ

ルギーは低い。Fig. 2.2のようになる。

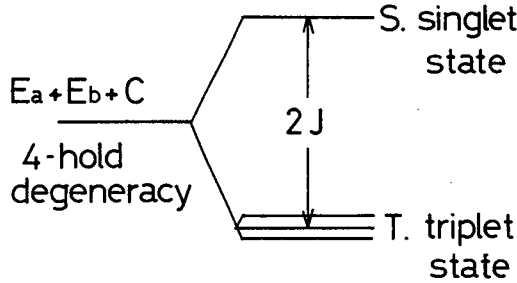


Fig. 2.2 一重項 (S) 及び三重項 (T) 状態のエネルギー準位

一重項及び三重項状態を模式的に書くと Fig. 2.3のようになる。

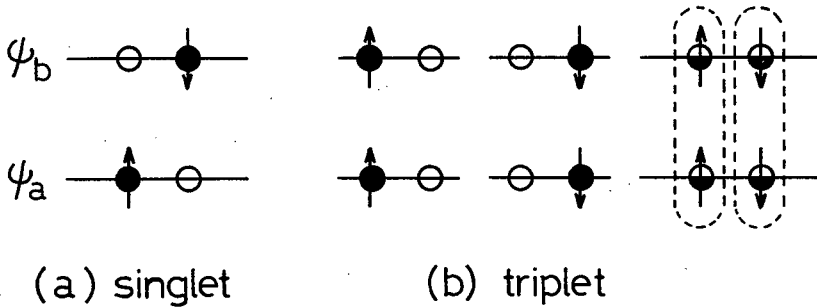


Fig. 2.3 一重項及び三重項状態のスピ配置

- (a) 一重項(s), $2S+1=1$. スピンの相対配置が反平行
- (b) 三重項(T), $2S+1=3$. スピンが平行配置

分子がこの様に一重項及び三重項状態に励起された状態はあたかも粒子の様に振舞うため一重項励起子 (Singlet exciton) 及び三重項励起子 (Triplet exciton) と呼ばれている。

これらの一重項、三重項準位は分子内振動や結晶場等の原因によって分裂しており複雑なエネルギー準位を形成するが、¹⁻²⁾ ほぼ上述の概念で考えることが出来る。

一般に一重項状態から基底状態への輻射遷移 (luminescence) を蛍光 (fluorescence); 三重項状態からのそれを燐光 (phosphorescence) と呼び区別されている。¹⁾ 一重項 (S) 三重項 (T) 間の遷移は元来スピン直交性のため禁制であるが重原子や常磁性原子の導入によって、スピン-軌道相互作用が増加し、S-T 遷移が可能となる。¹⁾ 従ってもともと許容遷移である蛍光 ($S_1 \rightarrow S_0$) の強度は強く寿命は短い (数 nsec 以下) が燐光 ($T_1 \rightarrow S_0$) は弱く寿命も長い (数 n sec 以上)。

Table 2.1 にベンゼン、ナフタレン、アントラセン及び亜鉛フタロシアニン (Zn Pc) の蛍光及び燐光の発光バンドを示す。²⁾

ベンゼンからアントラセン更にフタロシアニンとなるにつれて発光波長は長波長側に移動してゆく。これは先に述べた様に原子数の増加と共に電子準位間のエネルギー差が減少するためであり定性的に理解できる。

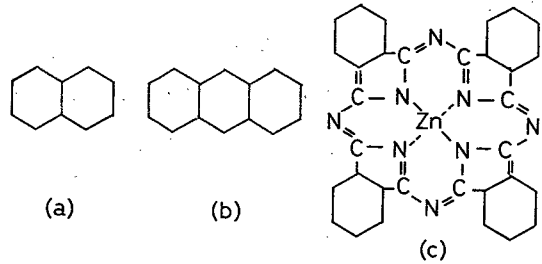


Fig. 2.4 (a)ナフタレン, (b)アントラセン, (c)Zn-フタロシアニンの分子構造

Fig. 2.4 (C)に示す分子構造を持つZn Pcにおいては(a)、(b)で示すナフタレン及びアントラセンに較べ著しくバンド巾が狭くなり、蛍光帯は可視域になり燐光は近赤外となる。勿論蛍光のバンド巾が減少する原因には単に原子数が増すだけでなく化学の立場から云われている着色基や助色団の付加²⁾などがある。フタロシアニンにおいては中心原子を各種の金属(Cu, Ni, Co, Pt, Pb等)に容易に置換することができ、⁴⁾ またその光学的性質は中心金属原子の種類により大きく異なる。⁵⁾ 例えば重原子及び常磁性金属(Pt, Cu等)が入ると蛍光は消光(quench)され、燐光のみが観測されるようになる。⁵⁻⁷⁾ これはこれらの金属によって増加したスピン-軌道相互作用によってS-T遷移が許容となった為と解釈されている。⁵⁾ 各種フタロシアニン単結晶の蛍光及び燐光については第3章及び第4章に詳しく述べる。

Table 2.1 有機化合物の蛍光及び燐光帯

molecule \ emission	fluorescence	phosphorescence
Benzen	250~310	340
Naphthalene	310~350	470
Anthracene	370~380	680
Zn-Phthalocyanine	750~950	1120

(unit; nm)

§ 2 . 3 キャリアー生成、移動過程

分子性結晶においては元来自由なキャリアーはなく伝導帯と価電子帯間のエネルギーギャップは無機半導体に比べ大きく、半導体と云うよりむしろ絶縁体に近い。しかしアントラセンで代表される様にその電気伝導度は非常に小さいながらも電気的性質が半導体的であるため、⁸⁾ 有機化合物の結晶を有機半導体と称している。

さて分子性結晶における電気伝導現象は次の3つのプロセスつまりキャリアーの生成、移動、消滅過程に大別することができよう。光電導を例にとるとそれらのプロセスに関与する媒質として光励起によるキャリアー生成が結晶中のマイクロな分子内にまた移動消滅過程はマクロに結晶全体が関与していると考えられることができる。

キャリアー生成には結晶中を自由に移動できる電子あるいは正孔を電界により注入するか光あるいは熱的に励起する必要がある。ここでは主に光励起について考える。

光によるキャリアー生成には光と分子と何らかの相互作用をする必要があり、分子内の電子エネルギー準位差に相当する波長の光のみが、主にキャリアー生成に寄与する。

分子内の電子準位は § 2 . 2 に述べた一重項及び三重項準位があり、これらの準位と光との相互作用は光の吸収として観測され分子は励起状態となる。

励起子は中性であるため電気伝導には寄与しないが結晶中を広い範囲にわたって移動し結晶の表面や格子欠陥等を介して自由キャリアーとなる。^{8,9)} また熱的に励起されたり、^{9,10)} 励起子どうしの衝突によって自由キャリアーが生成されることもある。^{11,12,13)}

Fig. 2 . 5 に光キャリアーの生成機構の代表的な例を模式的に示した。

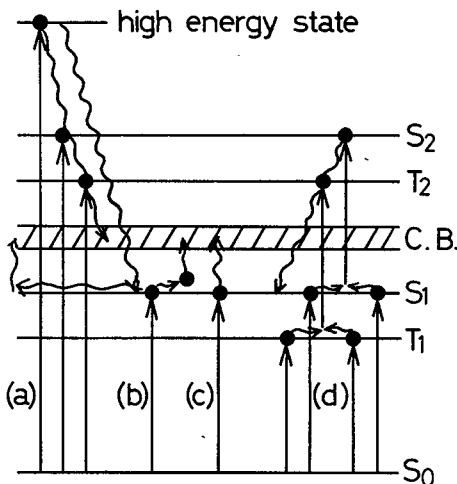


Fig. 2.5 キャリアーの生成機構を示す模式図

- (a) 高い励起準位からエネルギーを失いながら伝導帯 (C.B.) へ落ちるかあるいは S_1 状態へ落ち (b), (c), (d) の過程を経る。
- (b) 励起子が結晶中を移動し、表面あるいは格子欠陥などを介してキャリアーが生成される。
- (c) 熱的にキャリアーが生成される。
- (d) 励起子間の衝突によってキャリアーが生成される、あるいは衝突によって(a)の状態へ励起される後キャリアーが生成される。

吸収スペクトルと光電導スペクトルがよく対応していることから定性的には殆んど
 の場合 Fig. 2.5 に示す様に励起子を介してキャリアが生成されていると考えら
 れている。¹⁴⁾ 自由キャリアは結晶に印加された電界によって移動し、外部回路に電
 流として観測される。Fig. 2.6 に光電導の測定回路とその過渡的電流波形を Fig.
 2.7 に示す。

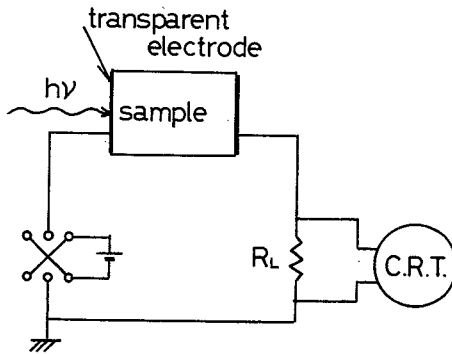


Fig. 2.6 光電導測定回路 (R_L : 負荷抵抗)

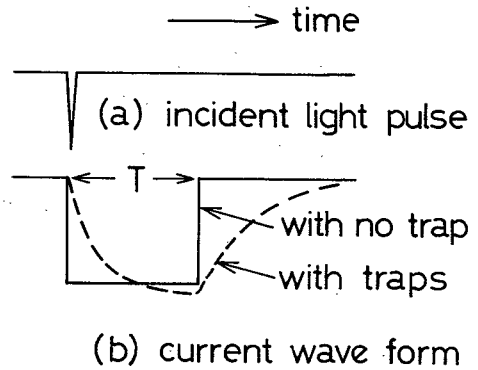


Fig. 2.7 過渡的光電導電流波形(a)励起光パルス(b)過渡電流、
 トラップがない場合、実線のように transit time
 が識別できるがトラップがあると破線のように波
 形はなめらかになる。

吸収係数の小さい波長の光を試料に照射するとキャリアは結晶全体にはほぼ一様に
 低密度で生成され光電流も小さく測定は難しい。しかし吸収係数の大きい波長の光の
 場合、キャリアは照射表面のごとく浅いところに高密度に生成され、キャリアの
 シートは電界によってドリフトしてゆき光電流は比較的大きく観測される。この場合、
 結晶の表面状態がキャリア生成に大きく影響を及ぼすことを注意する必要がある。
 結晶中にトラップがない理想的な試料の場合、その過渡的電流波形は Fig. 2.7 の
 実線のようにキャリアの対向電極へ到達する時間 (*transit time*) がはっきりと
 識別できるが、実際の試料では不純物や格子欠陥が捕獲中心 (*trapping center*)
 となり、波形は破線の様になだらかな曲線になる。ドリフト移動度 μ は試料の厚さ d
 印加電圧 V 、*transit time* を T として¹⁴⁾

$$\mu = d^2 / V \cdot T \quad (\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}) \quad (2.12)$$

から求める。移動度 μ はその絶対値の大きさ ($\mu \geq 1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$) によって適用限界
 があるが、バンド理論において、 m^* を有効質量、電荷量 e 、散乱時間 τ_s として

$$\mu = e \tau_s / m^* \quad (2.13)$$

で与えられるもので結晶中での自由キャリアの振舞いを知る上で非常に重要な物理量である。即ち分子性結晶にバンド理論が適用できるかどうか、適用できる場合何らかの方法で m^* を知れば $m^* = 1/\partial^2 E(k)/\partial k^2$ の関係から結晶中の伝導帯 $E(k)$ に関する情報を知ることができる。

実験的に m^* を求めることは非常に困難ではあるが、最近アントラセン単結晶で光キャリアのサイクロトロン共鳴の実験を行い、 $m^* = 1.1m_e$ (m_e は自由電子の質量) と云う値が報告¹⁵⁾ されており、また、 τ_c も評価されている。この様な実験はアントラセンを比較的高純度にすることができるためであって、今日他の有機化合物においては不純物の存在がまず第1の難関となっており m^* , τ_c の実験による分離は今後の重要な課題であろう。有効質量が自由電子の約1.1倍になることはアントラセン単結晶において伝導電子のバンド巾は非常に狭いと云うよりむしろバンドの概念は適用されない様である。例え分子性結晶にバンド理論をあてはめたとしても、移動度などの実験結果から予想されるバンド巾は $0.01 \sim 0.1 \text{ eV}$ と非常に狭く、バンド理論の適用は難しい。そこでキャリアの移動はむしろ分子を *site* とするホッピング伝導¹⁴⁾ によるものであろうと考えられているが現在この判定が議論の焦点となっている。

この様に分子性結晶におけるキャリアの輸送過程がいろいろ議論されているが、まだ本質的な問題点として試料の純度に大きな課題が残されている様である。

§ 2.4 (SN)_x ポリマーの金属的性質

(SN)_x の金属性について述べる前に現在知られている一次元金属的化合物、

(1) TCNQ を陰イオンとする各種の電荷移動錯体¹⁶⁻¹⁷⁾ (2) $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Krogmann 塩と呼ばれ略して $\text{KCP}(\text{Br})$ ¹⁷⁻¹⁹⁾ について少し触れておこう。

Fig. 2.8 (a), (b) はそれぞれ TTF・TCNQ 及び $\text{KCP}(\text{Br})$ の結晶構造を示す。

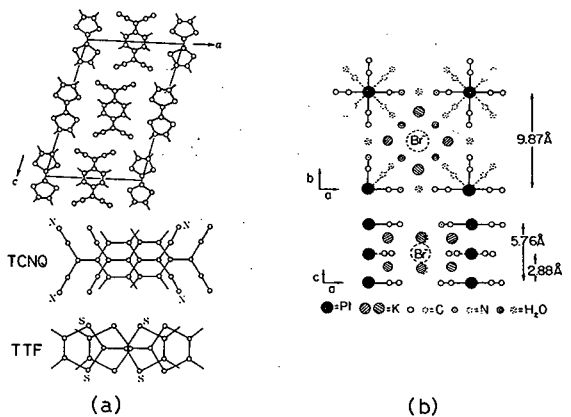


Fig. 2.8 (a) Tetrathiofulvalinium (TTF) - Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) の分子構造
(b) $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KCP) の分子構造

これらの金属性を示す理由を簡単に述べると(1)の場合、TTFより電子が1個TCNQに移動して(TTF)⁺(TCNQ)⁻となりしかも(TCNQ)⁻イオンがb軸方向に一次元の鎖を形成してb軸方向の一次元伝導に寄与する。²⁰⁾ 一方(2)KCP(Br)ではPtはFig. 2.8(b)に示す様にPtの5d軌道がまわりの4つのCNと積み重ねられた隣のPtとの間に混成軌道を形成してc軸方向に伸びる5dz²が一次元の鎖を形成する。このままではバンドは全部満され自由電子は存在しないが電気陰性度の高いBrあるいはを0.30の割合で添加すると満されたバンドの電子がハライドに吸収され白金の5dz²軌道の一次元鎖は電気伝導に寄与する様になる。^{19,20)}

軌道の伸びている方向の電気伝導度は室温でTTF・TCNQの場合10³Ω⁻¹cm⁻¹程度、KCP(Br)では約3×10²Ω⁻¹cm⁻¹と金属に近い値を示す。²⁰⁾

更に一次元錯方向とそれに垂直方向との電気伝導度の比σ_∥/σ_⊥は大きく、TTF・TCNQでは室温で10²~10³、KCP(Br)では10⁵に及ぶ、TTF・TCNQのσ_∥は温度低下と共に急激に大きくなり約56Kで最大値を示し(σ₅₆/σ_{ROOM} ≈ 20~500に及ぶ)それより低温では急速に小さくなって絶縁体的な性質を示す。¹⁶⁾ この56K近傍が金属-絶縁体転移、^{21,22)} 又はパイエルズ転移(*Peierls transition*)と呼ばれ一次元金属に特有の相転移である。KCP(Br)においてもこの*Peierls transition* が起り一次元金属の特徴を示す。

しかし(SN)_xにおいては0.3Kで超電導状態に致るまで*Peierls transition*を起さず²³⁻²⁵⁾他の一次元金属と非常に性質を異にする。(SN)_xが*Peierls transition*を示さない理由について、関心が寄せられ様々な仮説をたてた理論が提唱されているが決定的な証拠はあげられていない。現在報告されている(SN)_xのバンド構造について代表的な例を2つ上げ簡単にその特徴を述べてみよう。

分子軌道法を用いてFig. 2.9に示す(SN)_xの結晶構造²⁶⁾からバンドを計算する場合S原子の3s3p軌道とN原子の2s2p軌道を探る。単位胞中に4コのSN分子が含まれるから結局16

次元の永年方程式|H_{ij} - ES_{ij}| = 0を解いて一次元のエネルギーバンドを求める。バンドパラメーターのうちS原子の3sとN原子の2p状態及びS原子の3pとN原子2s状態間の行列要素H_{3s,2p}及

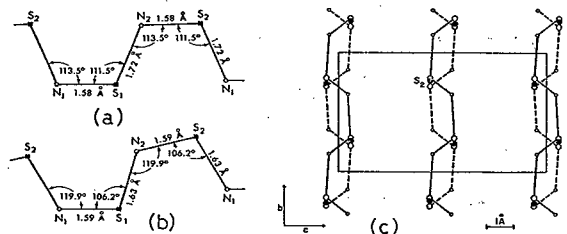


Fig. 2.9 (SN)_xの結晶構造 (a)電子線回折⁴⁴⁾ (b)X線回折¹¹⁾による分子構造 (c)結晶構造

び $H3p, 2s$ に異なった値を採用することによってバンド構造は異なり大きく分けて2つのモデルが提唱されている。

1つはこの $s-p$ 混合を支配するバンドパラメーターを小さくした $s-p$ 混合の弱い場合でKamimura²⁸⁾およびRajan - Falicov²⁹⁾らの提唱するoverlappingタイプ即ち三次元まで拡張して準一次元タイプと呼ばれるもので一次元に対してFig. 2.10に示すバンド構造が得られる。overlappingタイプの特徴はフェルミ準位が2つの伝導帯を横切ることである。

この伝導帯は共に p 軌道的性格を、もつが下の伝導帯は p 軌道の方がほぼ鎖に垂直で他の鎖方向を向いている(π 軌道的)のに対し、上の伝導帯では p 軌道の方がSNボンドの方向に向いていて σ 軌道的である。²⁰⁾

他の一つは $s-p$ 混合の強い場合でありParry-Thomas³⁰⁾およびFriesen³¹⁾らの提唱するタイプであり三次元的には半金属タイプと呼ばれるものである。

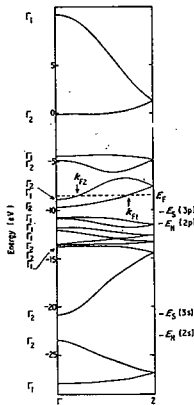


Fig. 2.10 overlappingタイプの一次元バンド構造³¹⁾

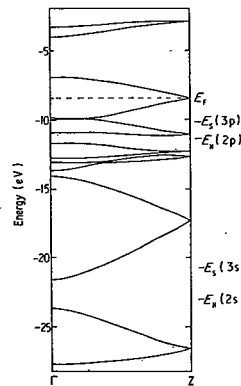


Fig. 2.11 半金属タイプの一次元バンド構造²⁸⁾

Fig. 2.11にこのタイプの一次元バンド構造を示す。 $s-p$ 混合のバンドパラメーターを大きくしたため上の伝導帯がエネルギーの高い方に押し上げられて2つの伝導帯の重なりが解けて伝導帯は一つになりフェルミ準位はZ点でバンドを横切る。

以上2つのタイプの一次元におけるバンド構造を示したが2つのバンド構造ともPeierls変形を起こす歪に対して安定ではなく一次元バンドのままでは(SN) x が極低温まで金属状態を保つことは説明できない。²⁰⁾しかしSN鎖間の距離はVan der Waalsの原子間距離よりやや短く弱いながらも鎖間相互作用が働き一次元バンドに特有なPeierls不安定性を抑止する効果をもっているのである。

(SN)_x を三次元的な立場からバンド構造を計算した第1の *overlapping band* タイプについてはフェルミ面が Fig. 2.12 に示す様に異方性の強い一次元金属であることが判る。³²⁾

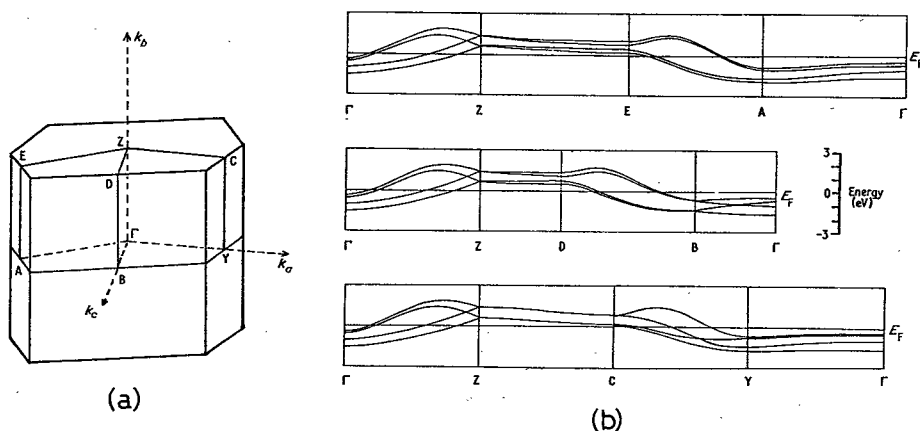


Fig. 2.12 overlappingタイプの三次元バンド構造³¹⁾

(a) (SN)_x の基本ブラベール格子、
(b) フェルミ準位近傍のエネルギーバンド

(SN)_x について観測された一次元的振舞いは第1の *overlapping* タイプの場合容易に説明できる様であるが、第2の半金属タイプの場合一次元的振舞いを説明するには電子または正孔のフェルミ面が極めて大きい異方性をもつ必要があり、この点に関する詳細な検討はまだ行なわれていない様である。どちらのバンド構造が正しいかについては § 1 にも述べた様にまだ実験的な確認は得られておらず判定を下すには自由電子の振舞いに関する詳細な実験が必要であろう。

参考文献

- 1) R.S. Becker (神田慶也訳); けい光とりん光 [東京化学同人] (1971).
- 2) 米沢貞次郎他; 量子化学入門(上)(下) [化学同人] (1972).
- 3) N.M. Atherton; *Electron Spin Resonance*, [Halston Press] (1974) 150.
- 4) F.H. Mosser; *Phthalocyanine Compounds* (1963).
- 5) K. Yoshino, M. Hikida, K. Tatsuno, K. Kaneto & Y. Inuishi; *J. Phys Soc. Japan*. 34 (1973) 441.

- 6) *K. Kaneto, K. Yoshino & Y. Inuishi ; J. Phys. Soc. Japan, 35(1973)621.*
- 7) *K. Kaneto, Y. Ido, K. Yoshino & Y. Inuishi ; J. Phys. Soc. Japan, 38(1975)1042.*
- 8) 伊東宇一；アントラセンおよびアントラセン類似化合物の光電導に関する研究〔学位論文〕(1973)。
- 9) *R.R. Chance & C.L. Braun ; J. Chem. Phys. 59(1973)2269.*
- 10) *I. Nakada & Y. Ishihara ; J. Phys. Soc. Japan, 19(1964)695.*
- 11) *S. Singh, W.J. Jones, W. Siebrand & B.P. Stoicheff, W.G. Schneider ; J. Chem. Phys. 42(1965)330.*
- 12) *M.V. Kurik & Y.I. Vertsimakha ; Soviet Phys. Semiconductor. 5(1972)1721.*
- 13) *K. Yoshino, K. Kaneto & Y. Inuishi ; Energy and Charge Transfer ; Edited by K. Masuda, M. Silver [Plenum Press] (1974)37.*
- 14) 井口洋夫、中田一郎、簗野昌弘；有機半導体〔共立出版〕(1966)100。
- 15) *D.M. Burland ; 7th Molecular Crystal Symposium [1975 Nikko] 121.*
- 16) *J.P. Ferrais & T.F. Finnegeen ; Solid State Commun., 18(1976)1169.*
- 17) 請井一利；物性 (1974)134。
- 18) *H.P. Geserich, H.D. Hansen, K. Kroghmann & P. Stampel ; Phys. Stat. Sol. 9(1972)187.*
- 19) *M.J. Minot & J.H. Perlstein ; Phys. Rev. Letts. 26(1971)371.*
- 20) 上村洸；応用物理 45(1976)616。
- 21) 福山秀敏；日本物理学会誌 31(1976)614。
- 22) *J.P. Rought, S.K. Khanna R. Comes, A.F. Garito & A.J. Heeger ; Phys. Rev. Letts. 37(1976)437.*

- 23) R.L. Greene, G.B. Street & L.J. Suter ; *Phys. Rev. Letts.* 34 (1975) 577 .
- 24) W.D. Gill, R.L. Greene, G.B. Street & W.A. Little ; *Phys. Rev. Letts.* 35 (1975) 1732 .
- 25) R.A. Scranton, J.B. Mooney, J.O. McCaldin, T.C. McGill & C.A. Mead, *Appl. Phys. Letts.* 29 (1976) 47 .
- 26) C.M. Mikulski, P.J. Ruso, M.S. Saran, A.G. MacDiarmid, A.F. Garito & A.J. Heeger ; *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6358 .
- 27) M. Boudelle ; *Cryst. Struct. Commun.* 4 (1975) 9 .
- 28) H. Kamimura, A.J. Grant, F. Levy, A.D. Yoffe & G.D. Pitt ; *Solid. Stat. Commun.* 17 (1975) 49 .
- 29) V.T. Rajan & L.M. Falicov ; *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 1240 .
- 30) D.M. Parry & J.M. Thomas ; *J. Phys. C. Solid State Phys.* 8 (1975) 145 .
- 31) W.I. Friesen, A.J. Berlinsky, B. Bergesson, L. Weiler & T.M. Rice ; *J. Phys. C, Solid. State Phys.* 8 (1975) 3549 .
- 32) H. Kamimura, A.M. Glazer, A.J. Grant, Y. Natsume, M. Schreiber & A.D. Yoffe ; *J. Phys. C, Solid State Phys.* 9 (1976) 291 .

第 3 章 フタロシアニン単結晶の蛍光 及び燐光

§ 3 . 1 緒 言

フタロシアニンが有機半導体として多くの研究者によって関心が持たれているのはそれが芳香族化合物のアントラセンなど異なり葉緑素中に含まれているクロロフィル等の生体物質と密接に関連しているためであることは既に § 1 で述べてきた。

フタロシアニンは青緑色を呈しており化学的に安定な染料として多く用いられており、青く見えることは赤を強く吸収しているためである。この吸収はフタロシアニン中の π 電子系の電子励起状態に起因している。さて § 2 . 2 で述べた電子励起状態がフタロシアニンの場合どの様になっているのであろうか？ これは光合成における初期段階である葉緑素中のクロロフィルが太陽光を吸収した後、つづいて起るエネルギー輸送及び変換のプロセスを解明する上で重要な意義を持っている。

Table 3 . 1 に主なフタロシアニンの溶液^{1,2)} 及び単結晶³⁻⁶⁾ の発光バンドを示す。

蛍光及び燐光バンドは各フタロシアニンともほぼ同じレベルにあり、蛍光は $14,000 \sim 15,000 \text{ cm}^{-1}$ ($650 \sim 720 \text{ nm}$, あるいは eV で表わし $1.7 \sim 1.9 \text{ eV}$) に燐光は $9,100 \sim 10,600 \text{ cm}^{-1}$ ($950 \sim 1100 \text{ nm}$, $1.1 \sim 1.4 \text{ eV}$) にある。水素フタロシアニン (H_2Pc) に於いては燐光は観測されず強い蛍光のみであるが中心原子が Zn , Cu , Pt 等の重金属及び常磁性金属になると蛍光と燐光、あるいは燐光のみが観測されるようになる。³⁾ これは金属イオンによって一重項と三重項波動関数を混合するスピン-軌道相互作用が増加したためであることは § 2 . 2 で述べた。蛍光は一般に広い温度領域でブロードな発光を示し、分子の振動構造をもつスペクトルとして観測され、また発光寿命は非常に短かく数 $nsec$ 以下であるが燐光は低温において微細構造をもつ鋭い線スペクトルとして観測され寿命も比較的長く数 μsec 以上である。^{3,5,6)}

燐光の微細構造の一つに零磁場分裂と呼

Table 3.1 各種フタロシアニン溶液及び単結晶における蛍光と燐光帯

Pc	fluorescence		phosphorescence	
	crystal	solution	crystal	solution
H_2	780	699	-	-
Mg	?	*683	?	*1,100
Cu	-	-	1,120	1,064
Zn	750	687	1,150	*1,092
Pd	800	*664	990	*991
Cd	?	*692	?	*1,087
Pt	-	-	971	*946

* E. R. Menzei et al⁷⁾ (unit; nm)

ばれる三重項準位が内部磁場（磁気双極子）や金属イオンによる不対 d 電子、更には結晶場によって縮退が解けたものがある。⁷⁻⁸⁾ この微細構造については電子スピン共鳴（ ESR ）^{9,10)} やスピン-格子緩和の測定¹¹⁾などによって研究されている。

さて 1μ 近傍に見られる発光が三重項準位からの輻射遷移によるものとされている³⁻⁶⁾ がその詳細はよく判っていない。

本章ではこの点を明らかにするため、燐光スペクトルの温度依存性特に液体ヘリウム温度以下での詳細な実験及び検討を行なう。

蒸着薄膜の発光スペクトルは溶液（*monomer*）及び単結晶（ β 相）とは異なり蒸着時の基板温度や熱処理によってアモルファス状態、 α 相、 β 相を形成する。¹²⁾ この様な結晶形による発光スペクトルの相違点についてもフタロシアニンの二量体（*dimer*）形成を考慮に入れて考察する。

又、単結晶中に中性線を照射することによって故意に格子欠陥を導入し、発光及び電気伝導の中性子線照射効果についても論じる。

§ 3 . 2 試 料

3 . 2 . 1 フタロシアニンの合成及び精製

フタロシアニンは金属の粉末、酸化物あるいは塩化物とフタロニトリルを混合し、空気中もしくは真空中で熱することによって合成する。^{13,14)} ここでは白金フタロシアニン（ $PtPc$ ）の合成について述べる。¹⁴⁾ $1g$ の塩化白金と $10g$ のフタロニトリルをよく混合し $Fig. 3.1$ に示す反応装置に入れる。反応過程は



であり、約 $280^\circ C$ で熱すると塩化水素を放出しながら淡い褐色から黄緑色を経て約 $5\sim 6$ 時間で暗青色に変わる。

最終的には濃い赤味を呈した紫色になる。室温に戻してよくエチルアルコールで洗浄した後、ソックスレーで抽出する。この段階ではまだ未反応の塩化白金やフタロニトリルを含んでいるため $Fig. 3.2$ に示す帯域昇華炉で数回昇華精製を行い発光スペ

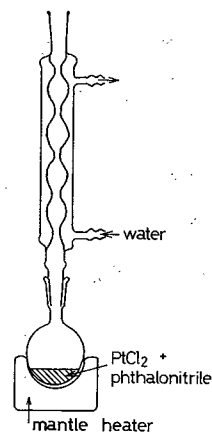


Fig. 3.1 $PtPc$ の合成装置

クトルが殆んど精製回数によって変化しなくなるまで行う。

炉はA.B.Cの部分に分かれており温度分布はFig. 3.2の上部に示す様に調整する。Aの部分に合成した試料を石英製のポートを入れ、キャリアガスとして高純度のN₂ガスを約200~300 ml/minの割合で導入し5~10 Torrに減圧して420°C前後に熱する。約300°Cに保たれたBの部分にフタロシアニンは再昇華してそれより低温で凝着するフタロニトリル等はB.Cを通過してL.N₂トラップに捕えられる。ポート内のフタロシアニンがすべて昇華した後、再昇華したBの部分が炉のAにくる様に炉管を左へ移動して第2回目の昇華に移る。この操作を数回くり返して高純度の単結晶を得ることができる。

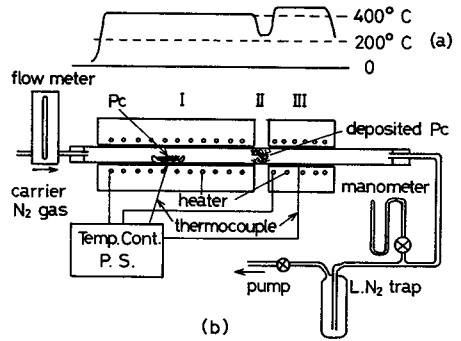


Fig. 3.2 フタロシアニンの昇華精製及び単結晶成長用炉 (a) 炉の温度分布 (b) 炉の構成

PtPc 単結晶はしゃく銅色を呈した金属光

沢をしており、長さ5~6 mm巾0.3~0.5 mm厚さ0.1~0.2 mmの平らたい針状結晶である。他のフタロシアニンについても同様な方法で合成できるが、Fig. 3.1の装置を用いずパイレックス管に金属の酸化物とフタロニトリルを減圧封入して250~300°Cに数時間加熱しても得られる。

3.2.2 薄膜及び可溶性

蒸着薄膜の結晶形は基板に用いる材料、基板温度、蒸着速度に大きく左右される。¹²⁾ 基板にアルカリハイライドを用いたエピタキシャル成長は§3.2.3で述べることにしてここでは蒸着方法及び可溶性の合成について述べる。

フタロシアニンの粉末あるいは単結晶をFig. 3.3(a)に示す石英製のルツボに入れる。ルツボの上端には石英のウールを少量軽く乗せ昇華にムラができない様にする。更にルツボ全体が一定の温度になる様にタンタル

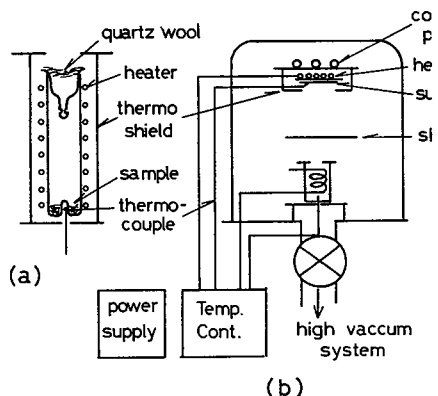
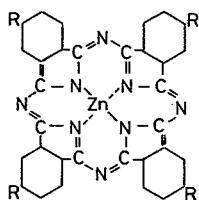


Fig. 3.3 蒸着装置 (a)ルツボ付近 (b)蒸着装置の構成図

板で熱シールドしその出口は直径10 mm程度の穴をあけておく。上部の基板は $L \cdot N_2$ から200°Cまで温度が変えられる様にヒーターと液体窒素の熱交換器をつけておく。基板温度が均一に保たれる様に銅板でおおう。ベルジャー内を 10^{-6} Torr以上の真空に保ちルツボの温度を420°C前後に熱すると約100~500 A^0/min の速度で蒸着される。

フタロシアニンは各種の有機溶媒に非常に難溶であるため溶液の濃度を高くして二量体あるいは多量体について調べるのは困難である。フタロシアニン分子に SO_2NHCH_3O などの基を付加すればアセトンやベンゼン等によく溶ける可溶形を作ることができる。^{12,15,16)}

亜鉛フタロシアニンの可溶形はZickendraht¹⁶⁾の方法で作成した。即ち約770 mgのZn Pcを約70°Cに熱したクロルスルホン酸3.5 ccの中へ約1時間にわたり攪拌しながら投入する。1時間半の間に約130°Cに熱しその温度で約4時間攪拌する。混合物を80°Cに冷して塩化チオニル1.5 ccを1時間半かけて滴下する。これを75°Cに温度を下げ更に4時間程攪拌する。室温に下げた後、急激な発熱反応を避けるため化合物を氷水の中に滴下する。水でよく洗浄した後、12 ccの水に入れ3-メトキシプロピルアミン0.5 gと炭酸水素ナトリウム0.4 gを加え35°Cの温度で12時間攪拌する。再び水で洗浄して乾燥させるとFig. 3.4に示すZn Pcの可溶形ができる。得られた試料はアセトン、ベンゼンによく解け(1 mol/l以上)青緑色を呈する。吸収ピークは675 nmに現われもとのZn Pcのピーク682 nmより多小短波長側へずれる。



R: $SO_2NH(CH_2)_3CH_3O$
Fig. 3.4 Znフタロシアニンの可溶形

3.2.3 エピタキシャル成長

各種フタロシアニンのエピタキシャル成長についてはN. Uyeda^{17,18)}による詳しい報告がある。基板にはアルカリハライド(KCl, KBr, NaCl等)あるいは白雲母のへき開面を用い基板温度を150~250°Cに加熱し、ゆっくり蒸着することによってエピタキシャル成長させることができる。

Fig. 3.5 (a)にKCl へき開面上にエピタキシャル成長させた場合のフタロシアニン分子とKCl 格子との相対関係を示す。¹⁷⁾

このときの分子配位は b 軸が基板面に斜に立つ様な斜方 b 軸配位であり基板との接触面ではフタロシアニン分子は一系列おきに基板と平行になっている。

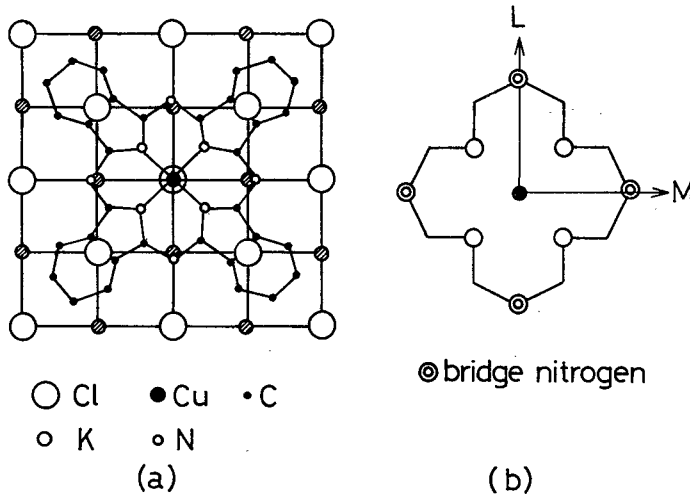


Fig. 3.5 (a)エピタキシャル薄膜におけるフタロシアニン分子の配置
 (b)フタロシアニン分子のブリッジニトorgen

つまりフタロシアニンのイソインドール (*isoindole*)核をつなぐブリッジニトorgen (*bridge-nitrogen* Fig. 3.5 (b)に示す)で定義される直交分子軸 L, M がアルカリハライドの (001) (010) 軸と平行になっている。

今仮りに分子の中央の金属イオンをKClのClイオンの上に重ねてみるとFig. 3.5 (a)の様に4個のブリッジニトorgenは本来ハロゲンイオンがくるべきところのKイオンの真上にくる。この様な第一番目の分子配置によって b 軸 (長軸) が膜面に一定角度傾斜し、配位の自由度が特定数に限られてくる。

即ちこの分子の上に次の分子が再び平行になって結晶が作られていくがその方向は少なくとも L 軸、 M 軸かが互いに *overlap* するので4つの重ね合わせが生ずる、これで b 軸の方向が決まるがそのおのおのに結晶の a または c 軸配向が2種類ずつとれるので全体として8種類の結晶形が現われることになる。いずれにせよ、平行 b 軸配位の場合には各分子が基板面につ立って b 軸が基板面と平行になる様に結晶が成長してゆき蒸着面の表面には分子の *edge* のみが現われてくるのに対して、斜方 b 軸配位の場合は膜の表面に π 電子軌道の露出した分子面が多く現われてくると予想される。¹⁷⁾

実際には基板の白雲母を 400°C 前後の温度で一時間程加熱した場合、あるいは基板としてアルカリハライドを用いた場合には斜方 b 軸配位が現われ、白雲母を 300°C で加熱した場合には平行 b 軸配位になるとされている。^{17,18)}

試料として用いたフタロシアニン は H_2Pc , ZnPc , CuPc , PbPc 及び PtPc の5種類で昇華法により数回精製した純度の高い粉末もしくは単結晶を用いた。

基板として $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 程度のアルカリハライド (NaCl , KCl) 単結晶の新らしいへき開面を用い蒸着する前に 300°C 以上の高温で1~2時間よく *baking* を行った後、 150°C 前後の温度に下げ通常の方法でエピタキシャル膜を作成した。²⁰⁾

アルカリハライド上のエピタキシャル膜は基板を水の表面にゆっくりと浸してゆくとフタロシアニンの膜はきれいに離れ、水面に浮ぶ、これをガラスあるいは石英板上にすくい取ることが出来る。

電気伝導を測定する場合はアルカリハライドの影響を避けるためこの方法で得た試料を用いた。

§ 3 . 3 実験方法

Fig. 3 . 6 にルミネッセンス測定装置のブロック図を示す。

励起光源として 1kW Xe ランプを用い、水槽及び熱線カットフィルター ($IRQ-80$) を通した後更に硫酸銅の水溶液によって約 5500 \AA より長波長の光をカットした。

励起光はレンズにより絞り試料表面に照射した。試料からのルミネッセンスはレンズで集光しフィルター ($VR-69$) を通した後、*Bausch-Lomb* 回折格子で分光しフォトマル ($RCA 7102$) で検知した。

フォトマルは SN 比をよくするため液体窒素温度に冷却しておいた。

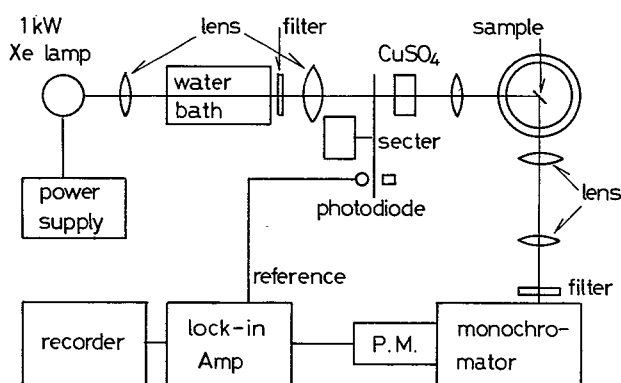


Fig. 3.6 ルミネッセンス測定装置

信号はロックインアンプで増幅しペン書きレコーダーに記録した。

詳しくは § 4 . 3 で述べるが発光寿命の測定には光源として半値巾約 30 nsec の Q-スイッチルビレーザを用いるミネッセンスはフィルター(コーニング7-69)で強いルビレーザ光をカットした後回折格子で分光しフォトマルで検知した。信号の観測には *Dual Beam* のシンクロスコープを用いてレーザ光強度も同時に写真に記録した。

低温での測定については液体ヘリウム用クライオスタットを用いて液体ヘリウム温度、更には減圧して得られる温度約 1.7 K まで冷却した。

室温から液体窒素温までの温度はアルメルクロメル熱電対、液体窒素から液体ヘリウムまでの温度は金コバルト熱電対、液体ヘリウム温度以下ではヘリウムの蒸気圧で温度を測定した。

§ 3 . 4 実験結果及び検討

3 . 4 . 1 単結晶のルミネッセンス

フタロシアニンの光学的性質は分子の中央に存在する原子によって大きく変わることは既に述べた。即ち *Fig. 3 . 7* に示す様に水素フタロシアニン (H_2Pc) においては蛍光、銅フタロシアニン (CuPc) では燐光のみが観測され Zn フタロシアニン (ZnPc) 及びパラジウムフタロシアニン (PdPc) では蛍光と燐光が観測される。⁴⁾ これは元来禁制遷移である *Singlet-Triplet* ($S-T$) 遷移が重金属及び常

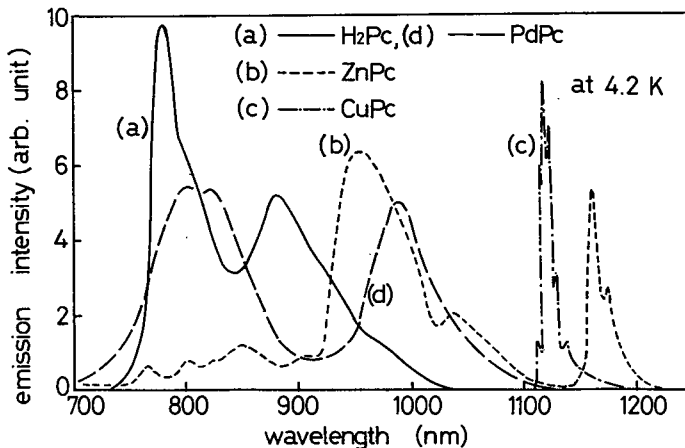


Fig. 3.7 4.2Kにおける(a) H_2Pc 、(b) ZnPc 、(c) CuPc 及び(d) PdPc 単結晶の発光スペクトル

磁性金属イオンによって許容になったためであると解釈されている。³⁾

CuPc 単結晶の 1μ 近傍の発光についてその温度依存性を詳しく示したのが Fig. 3.8 である。発光バンドは大きく分けて 1.12μ 近傍の鋭いラインバンドと 1.09μ のブロードなバンドの2つに分かれる。^{5,21)} 前者は低温においてのみ観測され高温では殆んど観測されず後者はその逆である。低温で観される発光ピーク $P_1(1.114\mu)$ $P_2(1.120\mu)$ 及び $P_3(1.124\mu)$ の発光強度の温度依存性を Fig. 3.9 に示す。

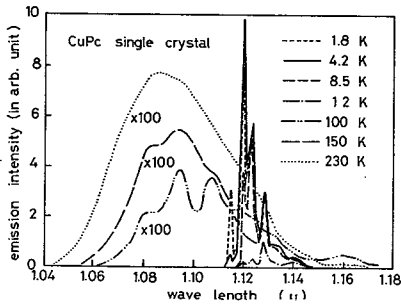


Fig. 3.8 CuPc 単結晶における 1μ 近傍の発光スペクトルの温度依存性。

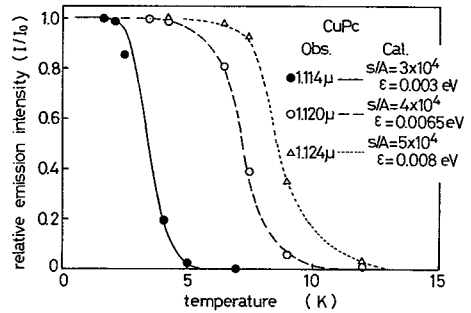


Fig. 3.9 CuPc 単結晶の 1.114μ , 1.120μ 及び 1.124μ の発光ピークにおける発光強度の温度依存性。

いずれの発光ピークも温度上昇と共に急速に発光強度は弱くなり 15 K 以上では 100 分の 1 以下になっている。このような温度依存性を示す発光機構は、発光効率を η としたとき次式で示される温度特性によく一致する。^{4,22)}

$$\eta = \frac{A}{A + s \exp(-\epsilon/kT)} \quad (3.1)$$

但し A は温度に依存しない輻射遷移の確率、 $s \exp(-\epsilon/kT)$ は温度に依存する無輻射遷移の確率であり k , T はそれぞれボルツマン定数、絶対温度 ϵ は発光準位から無輻射準位までのエネルギー差である。それぞれの発光バンド (P_1 , P_2 及び P_3) の温度依存性によく一致する様に選んだ s/A 及び ϵ の値を図中に示す s/A の値は $3 \sim 5 \times 10^4$ の大きさであり 4.2 K 以下での燐光寿命 $\tau \approx 1/A$ が $2 \sim 3\mu\text{ sec}$ であることより s および A の値はおおよそ $s \approx 2 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$, $A \approx 5 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ である。これは燐光状態における無輻射遷移確率が輻射遷移確率より $10^4 \sim 10^5$ 程大きいことを示しており、その為燐光が高温において観測され難いのである。

1.09μ のブロードな発光ピークの発光強度は温度と共に約 0.02 eV の活性化エネルギーで増加する。このエネルギーがほぼ 1.114μ と 1.09μ の発光バンドのエネルギー差 (0.024 eV) に相当していることより、 1.09μ の発光準位へ熱的に励起される起源となるエネルギー準位は 1.114μ の発光準位によるものと思われる。

さて高温側で現われる 1.09μ 近傍の発光ピークの寿命はルビーレーザー光の半値幅 (30 n sec) よりも短かく恐らく数 n sec 以下であろう。

銅原子にある不対 d 電子はフタロシアニン環の π 電子系と相互作用して分子の縮退した電子エネルギー準位を分離させたりあるいは新たな電子準位を形成する。²¹⁾ 常磁性的な性質をもつ三重項状態には強くカップルして三重項状態は *Fig. 3.10* に示す *tripdoublet* (2T) と *quartet* (4T) に分裂する。

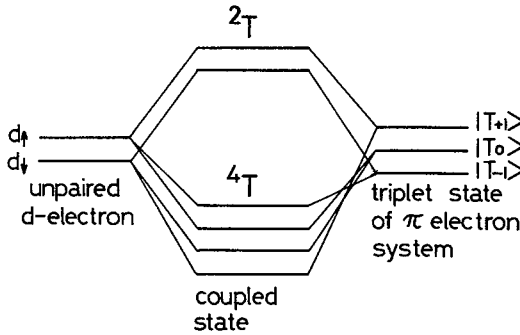


Fig. 3.10 不対 d 電子と π 電子系三重項状態とのカップリングによる 2T , 4T 準位のエネルギー模式図。

即ち不対 d 電子のスピンの d_{\uparrow} , d_{\downarrow} と三重項のスピンの状態 $T_{|+1\rangle}$, $T_{|0\rangle}$, $T_{|-1\rangle}$ の組み合わせは 6 つあり大きく 2 つと 4 つの組に分かれる。2 つの組は $d_{\uparrow}T_{|+1\rangle}$ 及び $d_{\downarrow}T_{|-1\rangle}$ の *tripdoublet* であり 4 つの組は $d_{\uparrow}T_{|0\rangle}$, $d_{\uparrow}T_{|-1\rangle}$, $d_{\downarrow}T_{|0\rangle}$ 及び $d_{\downarrow}T_{|+1\rangle}$ の *quartet* である。²¹⁾ スピンの配置から直観的に考えても 2T は 4T よりエネルギー的に高くまた不安定であることが判る。以上のことより **CuPc** 単結晶の 1μ 近傍の発光バンドの起源について 1.09μ の以光バンドは 2T 準位によるものであり、 1.12μ 近傍の発光バンドが 4T 準位によるものと推定できよう。

Ake, Gouterman らによっても銅ポリフィリンの三重項状態が 2T , 4T に分裂することが報告されている。²¹⁾

Fig. 3.11 に **PtPc** 薄膜の吸収スペクトル及び光電導スペクトルを示す。

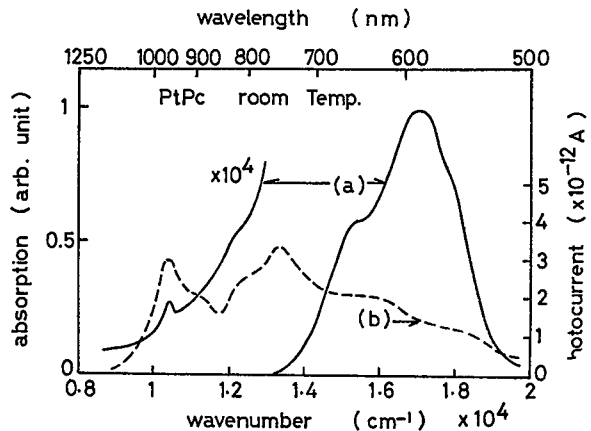


Fig. 3.11 **PtPc** 薄膜の (a) 吸収スペクトル (b) 光電導スペクトル。

光応答は500~800 nm
($12,000\text{ cm}^{-1}$ ~

$20,000\text{ cm}^{-1}$)と960

nm($10,400\text{ cm}^{-1}$)近

傍に見られる吸収帯に分

かれておりそれらのエネ

ルギー帯から前者は基底

状態から一重項状態への

吸収($S_0 \rightarrow S_1$ 遷移)で

あり後者は後に述べる燐光準位に相当する三重項状態への吸収($S_0 \rightarrow T_1$) 遷移であ

ろう。一般に三重項状態への光吸収は起り難いものであるが励起光が強い場合²³⁻²⁵⁾ある

いは常磁性金属を含む CuPc ³⁾ と同様に Pt 原子の重金属効果によって $S-T$ 相互作用

が増加したためと考えられる。

Fig. 3.12 に PtPc 単結晶の室温、液体ヘリウム温度における発光スペクトルを示す。発光は図に示す様に970 nm 近傍のみに現われ H_2Pc 及び ZnPc で見

られた700~900 nmの蛍光に相当する発光は観測されない。²⁶⁾ これは *Fig. 3.7* に示した CuPc 単結晶の場合³⁾ と同じである。つまり一重項状態の電子が Pt 原

子に起因する大きい $S-T$ 相互作用によって速やかに三重項状態へ遷移したためであ

り上述の $S_0 \rightarrow T$ 遷移の

観測と矛盾しない。

PtPc 単結晶の発光ス

ペクトルは *Fig. 3.8*

に示した CuPc 単結晶

のものと比較して微細構

造が少ない。これはCu

原子が不対 d 電子を有し

ているのに対し、Pt原子

では不対 d 電子がなく閉殻

構造をなしており複雑

な電子間相互作用が少な

いためであろう。しかし *Fig. 3.13* に1.7KのPtPc単結晶の発光スペクトルを

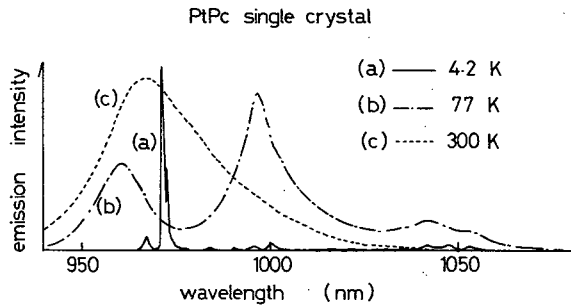


Fig. 3.12 PtPc 単結晶の(a)4.2K (b)77K (c)室温における発光スペクトル。

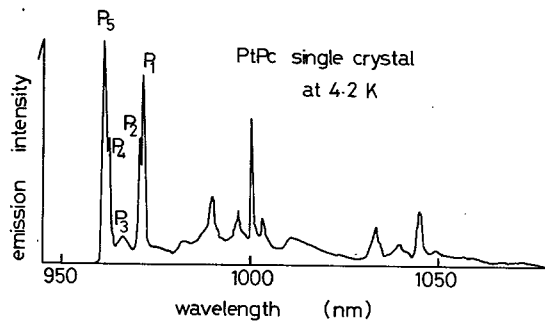


Fig. 3.13 1.7KにおけるPtPc単結晶の発光スペクトル

示す様に決して単純ではない。⁰⁾

1 μ より長波長側のブロードな発光の発光強度は昇華による精製をくり返すことによってある程度減少させることが出来る。従ってこれらは不純物あるいは格子欠陥によるものと考えられる。又 1 μ 及び 1.05 μ にある鋭い発光ピークはエネルギーに対してほぼ周期的に並んでいることより振動準位によるものであろう。

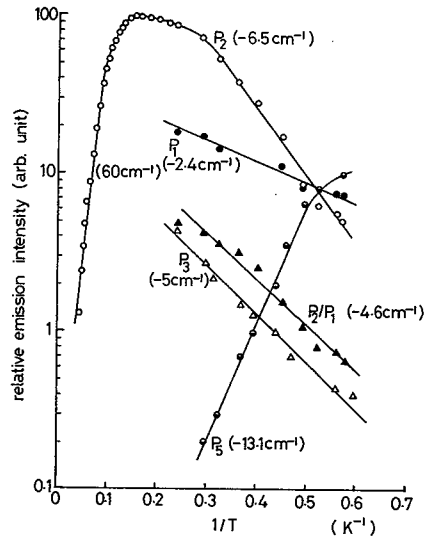


Fig. 3.14 PtPc 単結晶の各発光ピークの発光強度の温度依存性。P₁, P₂, P₃, P₄ は Fig. 3.13 の各ピークに相当する。

4.2 K に見られる発光ピーク P₁ 及び P₂ の磁場依存性の詳細は第 4 章で述べるがこれらは純粹な三重項状態からの発光と考えられる。又 1.7 K で見られる発光ピーク P₄ は P₁ の発光バンドとはほぼ 1110 cm⁻¹ 離れており、エネルギー間隔から三重項状態が Jahn-Teller 効果²⁷⁾ によって分裂したもう一つの準位と考えてよさそうであるが今のところ断定はできない。夫々の発光ピークにおける発光強度の温度依存性を Fig. 3.14 に示す。複雑な温度依存性を示しているが、特徴的な点は発光ピーク P₁ 及び P₂ とも温度減少と共に減少していくことであり P₂ ではその傾向が著しいことである。又、4.2 K で観測されていなかった高エネルギー側にあるピーク P₄ が観測されるようになることである。温度減少と共に発光強度が弱くなる現象は前に述べた CuPc の場合と異っている。低温になるに従ってピーク P₁, P₂ における発光強度の減少とピーク P₄ の出現には何か関連がある様に思われる。

3 つの発光準位 P₁, P₂ 及び P₄ について概念的に各準位への電子分布がどのような過程に支配されているか考察してみよう。

フォノンのみを介した電子遷移はすべて無輻射遷移となるが、電子遷移のおこるエネルギー差がフォノンのエネルギーに比べ非常に大きい場合はマルチプロセスとなって遷移確率の温度依存性は (3.1) 式に示した様に活性化過程となる。つまり低温になるに従って遷移確率は輻射遷移の確率で決まる一定値に近づく。CnPc の場合

4.2 K のフォノンに相当するエネルギー ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$) と微細構造のエネルギー差 (数 cm^{-1}) からみてこの過程をとることが予想できよう。しかし電子準位間のエネルギー差がフォノンと同程度若くは小さい場合、電子遷移の確率は直接フォノンを吸収したり放出して起こりフォノンのエネルギー-云換れば温度に依存する。²⁸⁾ これが電子-格子間相互作用であり考えている電子準位が三重項準位の様にスピンの関与するものであればスピン-格子緩和過程¹¹⁾ (*spin-lattice relaxation process*) と呼ばれている。スピン-格子緩和過程には3つの過程がある。一つはフォノンを直接吸収したり放出する直接過程 (*direct process*) と第2は別のフォノンを仲介するラマン過程 (*Raman process*) 及び共鳴ラマンに相当するオールバック過程 (*orbach process*) でありスピン-格子緩和過程の緩和時間 τ_{sl} は

$$1/\tau_{sl} = AT + BT^7 (\text{or } T^9) + C \exp(-\Delta E/kT) \quad (3.2)$$

で表わされる。^{11,28)} 第1項は直接過程で温度に比例、第2項はラマン過程で温度の7乗あるいは9乗に比例、第3項は *orbach process* である。

いずれにしても電子準位間の遷移速度は温度減少と共に小さくなる。さて PtPc の発光強度の温度依存性において P_1 , P_2 及び P_4 の電子分布は P_4 準位から P_1 及び P_2 へのカスケード過程を考えれば定性的に次の様に説明できる。即ち、電子は一旦高エネルギー側の P_4 準位を経てしかる後 P_1 , P_2 へと分布されると考える。 P_4 準位から P_1 , P_2 準位への電子遷移はそのエネルギー差が約 110 cm^{-1} と 4.2 K におけるフォノンのエネルギー ($kT_{4.2} \sim 3 \text{ cm}^{-1}$) に比べ非常に大きいためスピン-格子緩和過程よりむしろマルチフォノンによる活性化過程であろう。

4.2 K 及びそれ以上の温度では P_4 準位の電子は速やかに P_1 及び P_2 レベルへ無輻射的に移り発光は P_4 で殆んど観測されず P_1 , P_2 の発光が強く見られる。4.2 K 以下の低温になると P_4 から P_1 , P_2 への無輻射遷移が減少して P_4 準位からの発光が見られ始め P_1 , P_2 の発光強度が減少するのであろう。

発光ピーク P_1 と P_2 については高エネルギー側のピーク P_2 と低エネルギー側のピーク P_1 との発光強度の比 I_2/I_1 は温度と共に減少してゆき電子のボルツマン分布を仮定して得られる活性化エネルギーは約 6 cm^{-1} でピーク P_1 と P_2 とのエネルギー差 8.5 cm^{-1} よりやや小さい。つまりこれはスピン格子緩和過程が効いているためであるが現段階では定量的に詳細な議論は難しい。

Menzel³⁾らもPtPc溶液における燐光の温度依存性より低温で発光強度が減少することを報告しており、それは主に三重項準位間のスピン格子緩和によるものとして解析しており、間接的に三重項状態の零磁場分裂巾を 3 cm^{-1} 前後と見積っており³⁾単結晶の場合と多少異なる様である。

以上定性的にPtPc単結晶の発光強度の温度依存性について考察してきたが定量的に考えるには各レベルでの様々な遷移過程を考慮する必要がある。

H₂Pc単結晶における螢光スペクトルは4.2K, 77K及び300Kで大きく異っておりその原因はある温度で急激におこる相転移によるものではないかと考えられていた。²⁹⁾しかし発光スペクトルの温度依存性をFig. 3.15(a)(b)に示す様に4.2Kで780nmにピークを示していた発光は温度上昇と共に長波長側(低エネルギー側)へゆっくりとシフトしていき77Kで最も強く観測される808nmの発光ピークに帰着する。²²⁾又、4.2Kで807nmに見られる発光ピークもほぼ同様な温度依存性を示している。ところが77K以上では発光ピーク763nm, 860nm及び920nm等は温度が上昇しても殆んどエネルギーシフトはなく発光強度が減少する

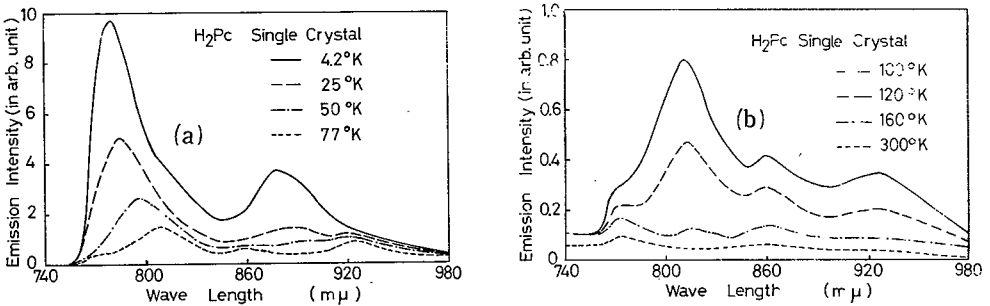


Fig. 3.15 H₂Pc単結晶の発光スペクトルの温度依存性
(a)4.2~77K (b)100~300K.

のみである。Fig. 3.16に4.2Kで見られる870nmのピークの各温度におけるエネルギーシフトと発光強度の変化を示す。温度上昇に伴う発光強度の減少はCuPc及びPtPcの燐光強度の温度依存性で述べた無輻射遷移の増加による発光強度の低下で一応説明できるが、ピークの低エネルギー側へのエネルギーシフトは非常に興味ある現象である。即ち一般的な傾向としては§3.4.2で述べる二量体形成³⁰⁾の場合と同様に温度減少に伴い発光ピークが低エネルギー側シフトするのが普通で理解しやすい。これは低温になるに従って熱攪乱による格子振動が減少するためエネルギー的により安定な分子配列に落ちつくためである。つまり低温になるに従ってUnit cell

中の分子間の重なりが実効的に大きくなり、その分だけ電子準位は低エネルギー側へシフトする。しかし上に述べた様に H_2Pc 単結晶の場合は全く逆の結果を与えている。

ともかく実験結果から云えることは、ある温度で急激に変化する相転移ではなく、むしろゆっくりとした結晶の構造変化であり、発光ピークとして観測される電子準位は温度減少と共に高エネルギー側へシフトすることである。この H_2Pc 単結晶の温度による発光バンドのエネルギーシフトについては目下検討中である。

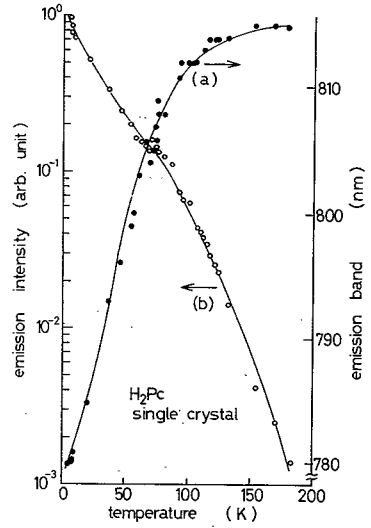


Fig. 3.16 H_2Pc 単結晶の4.2Kでの発光ピークについて (a)温度による発光強度の関係。

3.4.2 結晶形とルミネッセンス

フタロシアニンの結晶には結晶を成長させる条件により、様々な結晶形が存在することが判っている。^{4,17)} § 3.2.3で少し述べた様に昇華法によって得られる最も安定な結晶形は単斜晶系の β 型であり一般にフタロシアニンの針状結晶は、これに属する。

斜方晶形である α 型は室温で蒸着することによって又、濃硫酸溶液を水に滴下することによっても得られるが170°Cに熱すると相転移を起しすべて安定な β 型に変わる。又、 $PtPc$ において昇華法により得られる針状結晶は β 型より多少分子間の重なりが大きい γ 型をしている。³¹⁾ これは白金原子の外殻 d 電子によるものとされている。³¹⁾ 更にフタロシアニンの結晶形には $packing$ の少しずつ異なる δ, θ, χ など少なくとも7種類が存在することが現在までに知られている。¹⁷⁾

さてここではまず $CuPc$, H_2Pc 及び $ZnPc$ 薄膜における発光スペクトルの熱処理による変化について相転移の観点から少し述べてみよう。

Fig. 3.17に4.2Kでの $CuPc$ 蒸着薄膜の(a)オリジナル試料と(b)そ

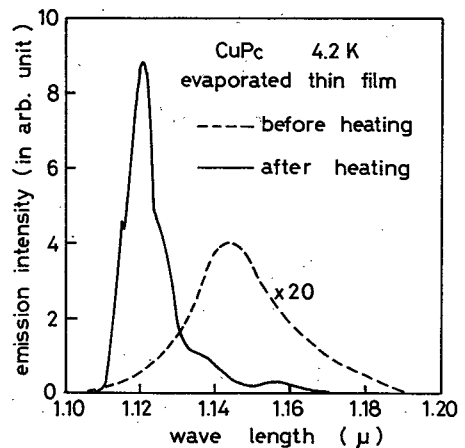


Fig. 3.17 $CuPc$ 薄膜の熱処理による発光スペクトルの変化 (実線 β 相、破線 α 相)。

れを真空中で数時間 200~250℃の温度で熱処理した後の発光スペクトルを示す。⁵⁾ オリジナル試料では約1.14 μに見られた構造のないブロードな発光スペクトルは熱処理後にはピークは短波長側にシフトし1.12 μ 近傍に構造をもつスペクトルに変化する。*Fig. 3.18(a)(b)*にCuPc 薄膜の熱処理前後における発光スペクトルの温度依存性を示す。

(a)の熱処理後のものは*Fig. 3.8*に示した単結晶のものと殆んど変わらない。又、熱処理前の薄膜における発光スペクトルはピークの位置が熱処理後のものより長波長側にあるが温度依存性はほぼ単結晶の場合と同様である。即ちこれらの発光ピークの起源は§3.4.1で述べたCuPc 単結晶の場合と同様に高エネルギー側の1.10 μの発光が *triplet* に又、低エネルギー側の1.14 μの発光が *quartet* に起因するものであることは容易に推定できよう。

*Fig. 3.19*にH₂Pc 薄膜の熱処理前と後の発光スペクトルを示す。H₂Pcの場合もやはりオリジナル試料では長波長側にブロードな発光スペクトルを示しているが熱処理によって*Fig. 3.15(a)*に示す単結晶のものとほぼ同じスペクトルを示す様になる。

*Fig. 3.20*にZnPc 蒸着膜の熱処理による発光スペクトルの変化を示しておく、この場合も熱処理によってCuPc H₂Pc と同様な変化をしている。⁵⁾ この様なフタロシアニン薄膜の熱処理による発光スペクトルの変化は次の様に解釈できよう。つまり熱処理前の結晶形は先に述べた様にα型をしているが熱処理によって安定なβ型に相転移を起こしたためでスペ

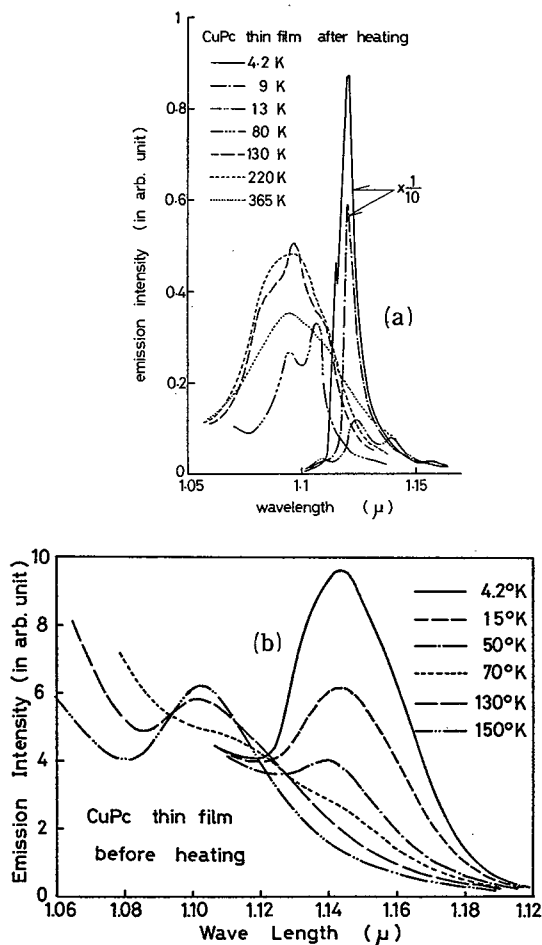


Fig. 3.18 CuPc 薄膜の発光スペクトルの温度依存性
(a)熱処理後 (b)熱処理前.

クトルの違いは α 型と β 型の違いによるものである。^{4,5)} α 型の結晶形では Fig. 3.21(a)に示す様にフタロシアニン分子の重なりは(b)の β 型のものより大きく分子間距離は短い。結晶全体としての系のエネルギーの安定性は別として分子間距離が短かければ分子の重なりは大きくその分だけ重なり積分は大きくなって分

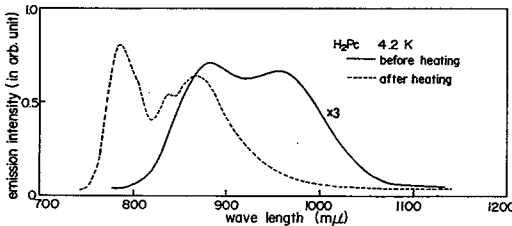


Fig. 3.19 H₂Pc 薄膜の4.2Kにおける実線; 熱処理前及び破線; 熱処理後の発光スペクトル.

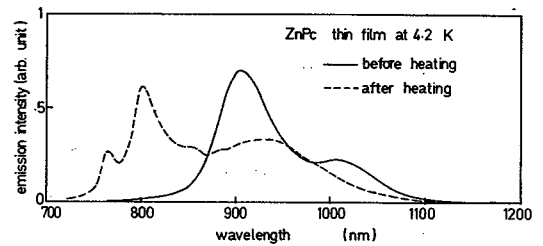


Fig. 3.20 ZnPc 薄膜の4.2Kにおける実線; 熱処理前及び破線; 熱処理後の発光スペクトル

子の基底状態と励起状態のエネルギー差は減少する。従って α 型の結晶形の方が β 型のものより低エネルギー側に発光ピークが観測されることになる。

しかし、Fig. 3.18に示した CuPc 蒸着膜の熱処理前の発光スペクトルにおいて構造が見られないのは単に α 型の結晶であると云う理由だけではなさそうである。つまり励起二量体 (*excimer*) では後程述べる様にモノマーにおいて観測される波長より長波長側に構造のないブロードな発光として観測される³⁰⁾ ことを考慮すれば CuPc 蒸着膜の熱処理前の発光は *triplet excimer* に起因しているのかも知れない。

Fig. 3.22(a)にアルカリハライド上にエピタキシャル成長させた H₂Pc 薄膜の発光スペクトルを示す。NaCl の基板温度を150°Cにした場合の発光スペクトルは Fig. 3.19 (a)の H₂Pc 薄膜のオリジナル試料と同じスペクトルを示しているが、ガラス基板の温度を150°Cにして得られる試料 Fig. 3.22(a)及び(b)の NaCl(200°C)とは異なっている。つまり(b),(c)の発光スペクトルでは β 型の単結晶で見られた発光ピークと起源が同じであると思われる780 nm の発光が肩

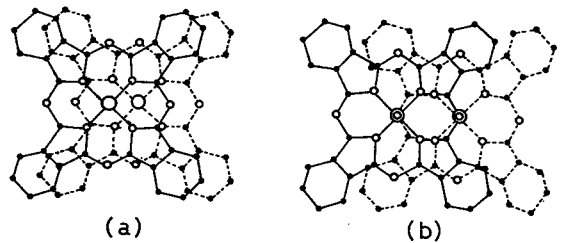


Fig. 3.21 α 及び β 相フタロシアニン結晶における分子の重なり相違(a) α 相 (b) β 相

として見られるが (a) の試料においては全く観測されない。これは H_2Pc の $NaCl$ の基板温度が $150^\circ C$ で得られるエピタキシャル薄膜では発光スペクトルの点から α 型をしていると考えられるが基板の温度が $200^\circ C$ になると、ガラス基板の温度を $150^\circ C$ とした場合と同様部分的に $\alpha \rightarrow \beta$ 型への相転移が起っているとすれば理解できる。²⁰⁾

Fig. 3.23 に H_2Pc の $4.2 K$ における χ 型と α 型の発光スペクトルを示す。

χ 型の試料は α 型の粉末試料を粉砕して得られる *Byrne* の方法で^{12,32)} 作成した。 χ 型の H_2Pc の発光スペクトルは Fig. 3.22 に示す α 型で見られる $960 nm$ の発光は観測されず $840, 880$

nm と 1μ のブロードな発光よりなっており α 型及び β 型とも異っている。

以上 $CuPc$, H_2Pc 及び $ZnPc$ 蒸着膜の発光スペクトルが熱処理によって変化し、それが $\alpha \rightarrow \beta$ 型への相転移によるものであると説明して来たが次に述べる $SnPc$ 及び $VOPc$ 蒸着膜においては熱処理によって殆んど発光スペクトルに変化は見られない。Fig. 3.24 (a)(b) に $SnPc$ 及び $VOPc$ 蒸着膜の発光スペクトルの温度依存性を示す。

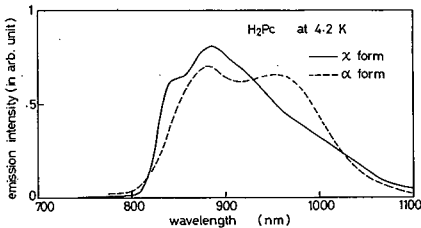


Fig. 3.23 H_2Pc の α 相と χ 相の発光スペクトル

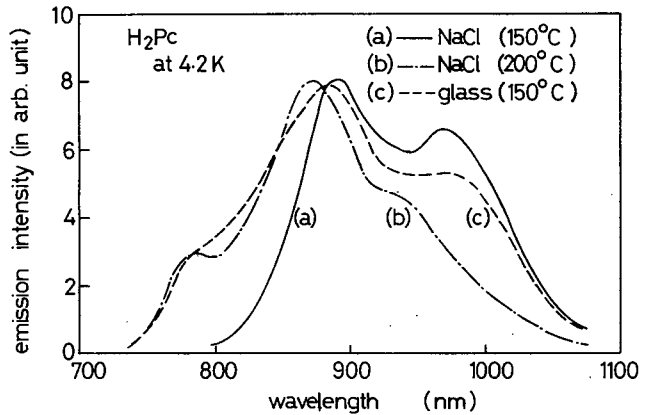


Fig. 3.22 エピタキシャル成長の H_2Pc フタロシアニン薄膜及びガラス板上の薄膜における発光スペクトル。

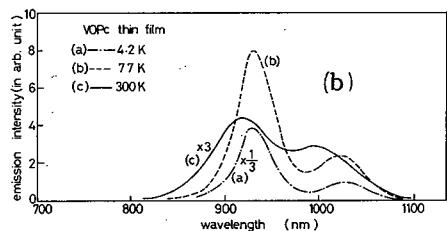
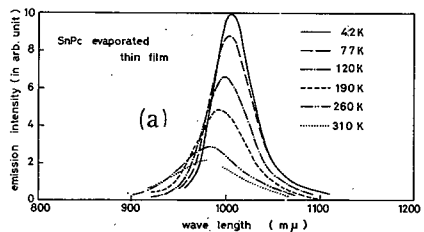


Fig. 3.24 (a) $SnPc$ 及び (b) $VOPc$ の蒸着膜における発光スペクトルの温度依存性

SnPc 薄膜では発光は 1μ 近傍にピークをもつ構造のないブロードなスペクトルを示しており、温度上昇と共に発光強度が減少しながらピークは短波長側へシフトしていき、更にスペクトル巾も広がっていく。VOPc においても発光ピークは $930nm$ と 1.03μ の2つに分れているがやはりSnPcと同様な温度依存性を示している¹²⁾ SnPc 薄膜に見られるスペクトルの温度依存性はBarksら^{30,33)}がペリレンで観測したexcimer発光と非常によく似た傾向を示しておりSnPc 薄膜の発光機構もexcimer形成による発光の可能性が考えられる。

実際フタロシアニン分子がペリレンの様に平面分子であること及びSnPcの発光がmonomer(単体で見られる発光スペクトル、非常に希薄な溶液の場合これに属する)や単結晶で見られる蛍光($650nm \sim 900nm$)より低エネルギー側 $1000 \sim 5000cm^{-1}$ で観測されること、更には上で述べた様にその発光が試料の熱処理によって変化しないことなどを考え合わせるとSnPc及びVOPc薄膜においてexcimerが形成¹²⁾される可能性は非常に大きい。

excimer発光は高濃度溶液あるいは低温での溶液においても観測されることが報告³⁰⁾されているため、ZnPcの可溶形を作成(§3.2.2)してその可能性を追求した。

Fig. 3.25 (a)(b)にZnPc可溶形のアセトン溶液における発光スペクトルのそれぞれ濃度依存性及び温度依存性を示す。

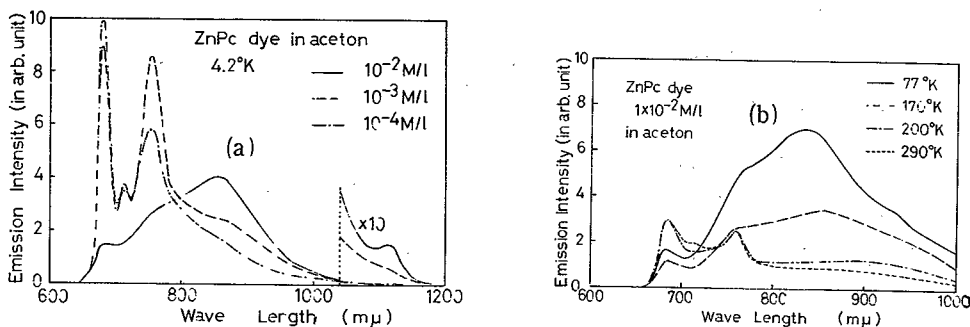


Fig. 3.25 ZnPc可溶形の発光スペクトル(a)4.2Kでの濃度依存性 (b)濃度 $1 \times 10^{-2} M/l$ での温度依存性

図に示す様に構造をもった650~800 nmの発光ピークの他に長波長側にブロードな発光が見られる。この長波長側(850~950 nm)の発光強度は濃度が増加(a)あるいは温度が低下(b)するに従って増加しておりBirksらが指摘しているexcimer形の発光^{30,33)}をしている。

以上のことよりフタロシアニンにおいても種類及び条件によってはexcimer形の発光をすることが一応結論できよう。SnPc薄膜における発光スペクトルは非常に整った温度依存性を示しておりexcimer形成の観点から非常に興味ある現象であり定量的な取り扱いが今後の課題である。

3.4.3 中性子線照射試料のルミネッセンス及び電気伝導

フタロシアニン単結晶に中性子線あるいは γ 線を照射すれば格子欠陥及び分子自体の破壊^{34,35)}による不純物が形成される。放射線の照射によって形成された電子準位がルミネッセンスや電気伝導にどのような影響を与えるかよく判っていない。

最近Fieldingら³⁴⁾によってフタロシアニン単結晶に中性子線を照射した場合、照射量を増加するにつれて1 μ 近傍に新たな光の吸収が現われてくることが報告されている。更にCuPc, ZnPc等の1 μ 近傍の発光の起源が格子欠陥や不純物による可能性がある指摘されているが、それらが1 μ 近傍の発光中心となり得るかどうかが判定する必要があるだろう。

Fig. 3.26 (b), (c) に中性子線をそれぞれ 1.1×10^{17} n/cm²及び 5.8×10^{17} n/cm²照射したH₂Pc

単結晶の4.2 Kにおける発光スペクトルを示す。(a)のオリジナル試料に較べ発光強度は照射量と共に減少するのみであり照射によってスペクトルの変化や1 μ 近傍及びそれより長波長側に新たな発光は全く観測されなかった。

Fig. 3.26 (d)は(c)を250°Cで20時間真空中でannealしたものであるが

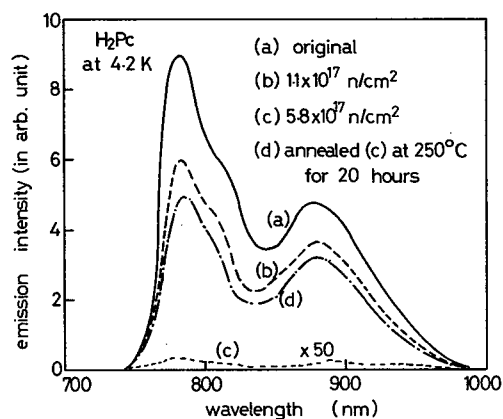


Fig. 3.26 H₂Pc単結晶における発光スペクトルの中性子線照射効果。

多少発光強度は回復するがそれ以上長時間行っても又 *anneal* 温度を変えても発光強度は元へは戻らなかった。

これらのことより中性子線照射によって形成された格子欠陥や不純物は蛍光を消光するのみでありそれらの電子準位は輻射的な発光に寄与しないと云えるだろう。また *anneal* によって発光強度がある程度回復することは高温による分子の熱分解は別として、少なくとも中性子線照射によって形成された格子欠陥の一部は *anneal* で多少元に戻ると云えよう。

しかし中性子線を $3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で 80 時間 ($8.6 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$) 照射した試料では発光は全く観測されなくなり *anneal* の効果も見られなくなる。中性子線 $3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec} \times 80 \text{ hour}$ 以上では Pc 分子は殆んど破壊されているかあるいは蛍光状態に励起された電子は殆んど多量の中性子線照射で形成された不純物あるいは格子欠陥によって捕獲されてしまうと考えられる。

中性子線によって形成された格子欠陥及び不純物の電子準位を知るため電気伝導度の温度依存性を調べた。その結果を、

Fig. 3. 27 に示す、電気伝導度においては発光スペクトル程、中性子線照射効果は顕著に現われないが線量 $5 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ 以上では伝導帯より下 0.65 eV にドナー準位が形成されていることが判る。未照射の結晶即ちオリジナル試料での活性化エネルギー 0.9 eV を価電子帯と伝導帯とのエネルギー差の半分であるとすれば、中性子線照射によって形成されたドナー準位は価電子帯より上 $1.1 \sim 1.2 \text{ eV}$ に存在することになる。

このエネルギー差は波長に換算するとほぼ 1μ 近傍により *Filding*らの指摘した中性子線照射によって増加する 1μ 近傍の吸収³⁴⁾と同じ起源のものであろう。しかしこの電子準位は発光中心とはならず蛍光を消光するのみであると結論できよう。

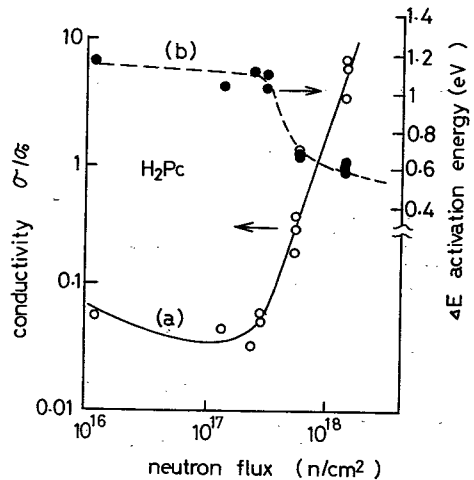


Fig. 3.27 H₂Pc 単結晶電気伝導に及ぼす中性子線照射効果 (a) 400 K における電気伝導度 (σ_0 は未照射試料の伝導度) (b) 温度依存性より得られる活性化エネルギー。

§ 3 . 5 結 言

合成して得られた各種フタロシアンの単結晶、薄膜及び可溶形についてのルミネッセンスに関する本章で述べた事項は次の様に要約できる。

- (1) 重金属を含む PtPc 及び PdPc 単結晶においてそれぞれ 0.97μ 及び 0.99μ に燐光が観測された。これは吉野らによって報告されている ZnPc や CuPc の 1.1μ 近傍の燐光に対応するもので重金属効果によって増加した $S-T$ 相互作用に起因するものと考えられる。また CuPc, PtPc の燐光スペクトルの温度依存性より (2)、(3) に述べる様に燐光状態についての詳細な知見を得た。
- (2) CuPc 単結晶における燐光の温度依存性より燐光準位には低温 ($4.2 \sim 50 \text{ K}$) で見られる 1.12μ 近傍の鋭い発光準位と高温 (50 K 以上) で見られるブロードな発光準位に分かれることを見出した。これは銅原子中に存在する不対 d 電子とフタロシアニン環の π 電子系が相互作用して三重項状態が 4T と 2T に分裂したものに起因するものである。
- (3) H_2Pc 及び CuPc 単結晶の発光強度の温度依存性は低温になるに従って増加し極低温では飽和する傾向にあるが PtPc 単結晶の場合は極低温では飽和せず特異な温度依存性を示す。これは PtPc において燐光状態のエネルギー分裂が H_2Pc 及び CuPc に較べ非常に小さいためスピン-格子緩和過程が重要な役割を果しているためであると考えられる。
- (4) フタロシアニンにおけるルミネッセンスは結晶形によって大きく異なり一般に α 型のものは β 型のものより発光スペクトルは低エネルギー側に見られ、しかも比較的構造は少ない。これは α 型の方が分子間の重なりが大きいためであり *dimer* あるいは *excimer* 形に近い電子エネルギー状態が形成されるためであろう。
- (5) アルカリハライド上のエピタキシャル薄膜におけるルミネッセンスは H_2Pc の場合 α 型のスペクトルを示しており蒸着時の基板温度に大きく左右されることが判った。また H_2Pc の χ 型のルミネッセンスは α 型及び β 型とも異っている。
- (6) SnPc 及び VOPc 薄膜では発光強度では温度上昇共に減少してゆきしかも発光ピークは高エネルギー側へシフトしてゆく、いわゆる *excimer* 型を示していることを見出した。又、ZnPc の可溶形においても発光スペクトルの温度依存性及び濃度依存性より 1μ 近傍のブロードな発光が *excimer* 型を示していることが判明した。

(7) 中性子線照射 ($10^{16} \sim 10^{18}$ neutrons/cm²) によって導入される H₂Pc 単結晶の格子欠陥及び不純物準位は、輻射的な準位とはならず蛍光を消光するのみであることが判った。又、中性子線照射試料における電気伝導度の温度依存性より伝導帯より下約 0.65 eV にドナー準位として形成されることが判明した。

参考文献

- 1) P.S. Vincett, E.M. Voigt & K.E. Rieckhoff; *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 4131.
- 2) K.E. Rieckhoff, & E.R. Menzel; *Phys. Rev. Letts.* 28 (1972) 261.
E.R. Menzel, K.E. Rieckhoff & E.M. Voigt; *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5726.
- 3) 吉野勝美; 有機結晶の電気的・光学的性質に関する研究 [学位論文] (1971)
- 4) K. Yoshino, M. Hikida, K. Tatsuno, K. Kaneto & Y. Inuishi; *J. Phys. Soc. Japan*, 34 (1973) 441.
- 5) K. Kaneto, K. Yoshino & Y. Inuishi; *J. Phys. Soc. Japan*, 35 (1973) 621.
- 6) K. Kaneto, K. Yoshino & Y. Inuishi; *J. Phys. Soc. Japan*, 37 (1974) 1297.
- 7) A. Carrington, A.D. McLachlan; (山本修他訳) 磁気共鳴, (1973) 130.
- 8) 米沢貞次郎他; 量子化学入門(下) [化学同人] (1972) 551.
- 9) C.A. Hutchison Jr & B.W. Mangum; *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 908.
- 10) W.G. Van Dorp, M. Soma, J.A. Kooter & J.H. Van der Waals; *Mol. Phys.* 28 (1974) 1551.
- 11) M. Schwoerer, D. Kilpper & Konzelman; 7th Molecular Crystal Symposium (1975 Nikko) 85.
- 12) 疋田正和; フタロシアニン蒸着膜の光学的性質に関する研究 [修士論文] (1971).
- 13) P.A. Barrett, C.E. Dent & R.P. Linstead; *J. Chem. Soc.*

- (London) (1936) 1719 .
- 14) P.A. Barrett, D.A. Frye & R.P. Linstead ; *J. Chem. Soc.*
(London) (1938) 1158 .
- 15) A.R. Monahan, J.A. Brado & A.F. DeLuca ; *J. Phys. Chem.*
76 (1972) 1994 .
- 16) C. Zickendraht & E.J. Koller ; *U.S. Patent*, 2.897.207 .
(1959) .
- 17) N. Uyeda, 物性, 7 (1966) 158 .
- 18) N. Uyeda, M. Ashida & E. Saito ; *J. Appl. Phys.* 36
(1965) 1453 .
- 19) S.E. Harrison & J.M. Assour ; *J. Chem. Phys.* 40 (1964)
365 .
- 20) K. Kaneto, Y. Ido, K. Yoshino & Y. Inuishi ; *Tech. Rept.*
Osaka Univ. 26 (1976) 161 .
- 21) R.L. Ake & M. Gouterman ; *Theoret. Chim. Acta*, 15 (1969)
20 .
- 22) K. Kaneto, K. Yoshino, M. Hikida & Y. Inuishi ; *Tech.*
Repts. Osaka Univ. 23 (1973) 493 .
- 23) K. Gamo & K. Masuda ; *J. Phys. Soc. Japan*, 25 (1968)
431 .
- 24) M.V. Kurik & Y.I. Vertsimakha ; *Soviet Physics Semicon-*
dutor, 5 (1972) 1721 .
- 25) K. Yoshino, K. Kaneto & Y. Inuishi ; *Energy and Charge*
Transfer, Edited by K. Masuda & M. Silver [Plenum
Press] (1974) 37 .
- 26) K. Kaneto, J. Yamamoto, K. Yoshino & Y. Inuishi ; *J.*
Chem. Phys. in Press.
- 27) I.Y. Chan, W.G. Van Dorp, T.J. Schaafsma & J.H. Van
der Woals ; *Mol. Phys.* 22 (1971) 741 .
- 28) B.D. Bartolo ; *Optical Interactions in Solids* [John
Wiley & Sons, Inc] (1968) 341

- 29) *K. Yoshino, K. Kaneto, J. Kyokane & Y. Inuishi; J. Phys. Soc. Japan, 31(1971)1594.*
- 30) *J.B. Birks; Photophysics of Aromatic Molecules [John Wiley & Sons, Inc] (1970).*
- 31) *C.J. Braun; J. Chem. Soc (A) (1968)2494.*
- 32) *J.F. Byrne & M. Lardon; U.S. Patent 3,357,989. (1967).*
- 33) *J.B. Birks & A.A. Kazzaz; Proc. Roy. Soc. A 304 (1968)291.*
- 34) *J.F. Boas, P.E. Fielding & A.G. Mackay; Aus. J. Chem. 27(1974)7.*
- 35) *B.R. Payne, Mrs. P. Scargill & G.B. Cook; Radioisotops in Scientific Research II (1958)154.*

第 4 章 白金フタロシアニン単結晶における 三重項状態及びその磁場効果

§ 4 . 1 緒 言

三重項状態は § 2 . 2 及び § 3 . 4 で述べた様に π 電子系のスピン配置が平行状態であるため常磁性の性質を示す。そのため磁場と相互作用を起こし縮退していた 3 つのスピン副準位は磁場によって分裂する。この三重項状態のゼーマン効果の前駆的研究は *Hutchison* らのアントラセンにおける電子スピン共鳴 (*E.S.R.*)¹⁾ 及び *Van der Waals* らによるポリフィリンの $S_0 \rightarrow T_1$ 吸収や燐光スペクトルの磁場依存性等^{2,3)} によってなされているが、ほんの数例にすぎない。

厳密には三重項スピンの磁気双極子やスピナー軌道相互作用などによって三重項状態のスピン副準位は分裂しており、それは零磁場分裂 (*ZFS*) と呼ばれている。⁴⁾

芳香族化合物の様に主に磁気双極子が分裂をひき起こす場合はその分裂巾はせいぜい 0.1 cm^{-1} までであるが重金属や常磁性金属を含む様なポリフィリン、フタロシアニン等においては主にスピナー軌道相互作用によって分裂し、その分裂巾は数 cm^{-1} に及ぶことがある。^{5,6,7)}

ESR 法によって測定できるエネルギー巾は用いる電磁波のエネルギーから見て *ZFS* の大きさがせいぜい $0.1 \sim 1 \text{ cm}^{-1}$ まででありそれ以上の大きさになると非常に難しくなる。金属を含むポリフィリン等の三重項状態のゼーマン効果の研究が *ESR* 法で行なわれず、直接燐光スペクトルなどの観測によってなされているのはこのためである。§ 3 . 4 で述べた様に *PtPc* 及び *CuPc* においては三重項状態の零磁場での発光スペクトルはいずれも数 cm^{-1} 以上分裂した構造をもっており、上述の観点から見て *ESR* 法による研究は難しいが、燐光スペクトルの磁場依存性からゼーマン効果を研究することは可能であり、しかも *ESR* 法では判定の難しい *ZFS* の絶対値を知ることができる。^{2,4)} *PtPc* 単結晶のゼーマン効果については § 4 . 2 に述べる。

三重項状態にある分子は磁気モーメントをもった励起子と考えることが出来、その寿命が比較的長く、又拡散距離も大きいため、励起子間相互作用が期待できる。励起子密度が小さい場合、励起子間相互作用はあまり顕著に見られないが、ある密度以上になると励起子どうしの融合によってエネルギーの高い一重項励起子や自由電子の形

成に寄与することが知られている。^{8,10)} これは三重項励起子-三重項励起子消滅 ($T-T$ annihilation) と呼ばれ例えばアントラセン等の芳香族化合物における遅延蛍光⁸⁾ あるいは $S_0 \rightarrow T_1$ 吸収に付随する光電導現象¹¹⁻¹²⁾ をひき起こす。これらは三重項励起子の消滅過程として高密度励起子の振舞いを知る有力な手段である。

三重項励起子は磁気モーメントをもっているため励起子間の *annihilation* はスピン状態の選択則によって制約される。⁸⁾ Merrifield,^{12,13)} M. Popeらに¹⁴⁾ よるアントラセンの遅延蛍光の磁場依存性は $T-T$ 消滅のスピン選択則によってうまく説明されており遅延蛍光が三重項励起子間相互作用に起因する¹²⁻¹⁵⁾ 根拠を示した画期的な実験であると云えよう。

$T-T$ 消滅は間接的な遅延蛍光の他に燐光の非指数関数的減衰からも観測することができるが、Nagakura等の研究^{9,16)} を除いてその報告例は少い。

蛍光の見られない PtPc においては燐光の減衰波形から直接 $T-T$ 消滅を観測することは容易であるが相互作用の起り得る励起子濃度にするには励起密度の高い Q-スイッチルビレーザを用いることによってはじめて実現できる。

ルビレーザ励起による $T-T$ 消滅及びその磁場依存性は § 4.3 に述べる。

§ 4.2 三重項状態のゼーマン効果

4.2.1 三重項状態のゼーマン効果の理論

三重項状態ではスピン磁気モーメントの双極子相互作用によって縮退していたスピン副準位が分裂することは即ち述べたがゼーマン効果を取り扱うにあたり理論的^{4,17,18)} に少し詳しく述べてみよう。零磁場分裂をひき起こす主な原因にはスピンスピンの双極子相互作用とスピン-軌道相互作用があるが最終的なハミルトニアンは形式的には同じであるのでここでは前者について検討する。

厳密には g テンソルに異方性があるが一般の有機化合物ではその異方性は可成り小さいので無視し、^{4,17)} 三重項状態にある系の 2 つのスピンに対するスピンハミルトニアンをゼーマン相互作用の項とスピンスピンの双極子相互作用の項で表わすと

$$\begin{aligned} H &= H_{Zeeman} + H_D \\ &= g\beta H \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + g^2\beta^2 \left\{ \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right\} \end{aligned} \quad (4.1)$$

となる。但し \mathbf{r} は 2 個の電子を結ぶベクトルであり $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ は分子内の 2 個の電子に対するスピン演算子である。⁴⁾ 2 個のスピン間に相関があるからすべてを全スピン \mathbf{S} で表わした方が便利である。従って

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_j^2 &= (\mathbf{S}_{1j} + \mathbf{S}_{2j})^2 \quad (j = x, y, z) \\ S_{1x}^2 &= S_{1y}^2 = 1/4 \quad \text{及び} \quad S_{1x} \cdot S_{1y} = \frac{1}{2}i S_{1z} \end{aligned} \quad (4.2)$$

などを (4.1) 式の展開項に代入するとすべてが全スピン \mathbf{S} で表わされた簡単化された双極子相互作用のハミルトニアン

$$\begin{aligned} H_D &= \frac{1}{2} g^2 \beta^2 S_x^2 \left(\frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right) + S_y^2 \left(\frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right) + S_z^2 \left(\frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right) \\ &\quad - (S_x S_y + S_y S_x) \frac{3xy}{r^5} - (S_y S_z + S_z S_y) \frac{3yz}{r^5} - (S_z S_x + S_x S_z) \frac{3zx}{r^5} \end{aligned} \quad (4.3)$$

が得られる。⁴⁾ 結局有効双極子ハミルトニアンは次の様になる。

$$H_D = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (4.4)$$

\mathbf{D} は零磁場分離 (ZFS) テンソルと呼ばれ対称テンソルでありその成分は電子の波動関数についての平均値として与えられる。即ち

$$D_{ij} = \frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left\langle \frac{r^2 \delta_{ij} - 3ij}{r^5} \right\rangle \quad (4.5)$$

但し δ_{ij} はクロネッカーのデルタ ($\delta_{i=j} = 1, \delta_{i \neq j} = 0$) である。

零磁場テンソルを対角化する様な主軸で表わすとハミルトニアンは

$$H_D = -X S_x^2 - Y S_y^2 - Z S_z^2 \quad (4.6)$$

となり、ここで $-X, -Y$ 及び $-Z$ は主値であり次の様に表わされる。

$$\begin{aligned} X &= -\frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle \\ Y &= -\frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle \\ Z &= -\frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \end{aligned} \quad (4.7)$$

しかしこの X, Y, Z はトレースレス ($X+Y+Z=0$) であるため ZFS を 2 個の独立な定数で表わすことができ、一般に D 及び E と呼ばれている。従って三重項状態のスピンのハミルトニアンは (4.6) と別の式

$$H_D = D(S_z^2 - \frac{1}{3}S^2) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (4.8)$$

でも表わされる。又 D, E と X, Y, Z の関係は

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{2}(X+Y) - Z = -\frac{3}{2}Z \\ E &= \frac{1}{2}(Y-X) \end{aligned} \quad (4.9)$$

である。物理的には D は分子平面とそれに垂直方向の異方性の度合を示し、 E は分子平面内の異方性の度合を示すものである。

一般に分子が平面構造をとり、分子面に垂直な方向を z 軸とすれば $|D| > |E|$ となる。零磁場分裂の様子を図示すると Fig. 4.1 の様になる。⁴⁾

以上三重項状態の零磁場のハミルトニアンを磁気相極子の観点から導いて来たが前にも述べたようにスピン軌道相互作用によって生ずる零磁場のハミルトニアンも形式的には (4.6) あるいは (4.8) 式と同じ形を示すことが知られている。^{17,18)}

三重項状態のスピン関数は (2.8) で示してあり、これと (4.6) 式の零磁場 (ZF) ハミルトニアン及びゼーマン相互作用のハミルトニアンを用いてエネルギー準位の計算をすることができる。(2.8) 式のスピン項は S_z の固有関数 α, β で表わされているのでこれ

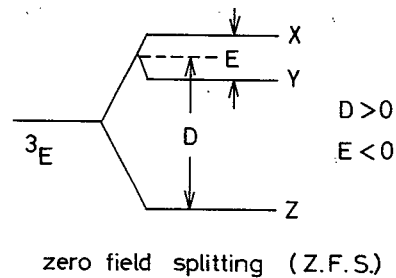


Fig. 4.1 三重項状態の零磁場分裂と ZFS パラメーターの関係。

を座標の関数に変換した方が計算が容易になる。従って次の 3 個のスピン関数 $|Tx\rangle, |Ty\rangle, |Tz\rangle$ に変換す。

$$\begin{aligned} |Tx\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\beta_1\beta_2 - \alpha_1\alpha_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|-1\rangle - | +1\rangle\} \\ |Ty\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}|\beta_1\beta_2 + \alpha_1\alpha_2\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}\{|-1\rangle + | +1\rangle\} \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$|T_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2\rangle = |0\rangle$$

この関数ではスピンはそれぞれ x, y, z 軸に量子化されており ZF のハミルトニアンは対角化されている。三重項スピン関数は (4.10) 式の一次結合

$$\theta_i = \sum_j C_{ij} |T_j\rangle \quad (i=1, 2, 3) \quad (4.11)$$

で表わされ、スピン副準位のエネルギーは

$$W_i = \langle \theta_i | H | \theta_i \rangle \quad (4.12)$$

を実際に計算することによって求めることができる。

$$\text{例えば } S_z |T_x\rangle = i |T_y\rangle, S_z^2 |T_x\rangle = |T_x\rangle$$

$$S_z |T_y\rangle = -i |T_x\rangle, S_z^2 |T_y\rangle = |T_y\rangle$$

$$S_z |T_z\rangle = 0, S_z^2 |T_z\rangle = 0$$

などの関係を用いてハミルトニアンの行列要素を求めると次の様になる。

$$\begin{array}{l} \langle T_x | \\ \langle T_y | \\ \langle T_z | \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline |T_x\rangle & |T_y\rangle & |T_z\rangle \\ \hline X & -ig\beta H_z & ig\beta H_y \\ \hline ig\beta H_z & Y & -ig\beta H_x \\ \hline -ig\beta H_y & ig\beta H_x & Z \\ \hline \end{array} \quad (4.13)$$

まず特殊な例として z 方向に磁場を印加すると $H_x = H_y = 0$ となるため (4.13) の行列は簡単になり、固有値は $W_3 = Z$ と永年方程式

$$\begin{vmatrix} X - W & -ig\beta H \\ ig\beta H & Y - W \end{vmatrix} = 0 \quad (4.14)$$

の解から得られ、その固有値は

$$W = \frac{1}{2}(X+Y) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(X-Y)^2 + g^2\beta^2 H^2} \quad (4.15)$$

となる。従ってこの場合の三重項状態の波動関数とエネルギー準位は次の様にまとめることができる。

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= \cos \theta | +1 \rangle - \sin \theta | -1 \rangle \\ W_1 &= \frac{1}{2}(X+Y) + \frac{1}{2}(X-Y) \tan \theta + g\beta H \\ \Theta_2 &= \sin \theta | +1 \rangle + \cos \theta | -1 \rangle \\ W_2 &= \frac{1}{2}(X+Y) - \frac{1}{2}(X-Y) \tan \theta - g\beta H \\ \Theta_3 &= | 0 \rangle \\ W_3 &= Z \end{aligned} \tag{4.16}$$

但し $\tan 2\theta = (X-Y)/2g\beta H$ である。

ここで $X > Y > Z$ と仮定すれば磁場に対するエネルギーシフトの様子は Fig. 4.2 (a) に示す様になる。^{4,16,17)}

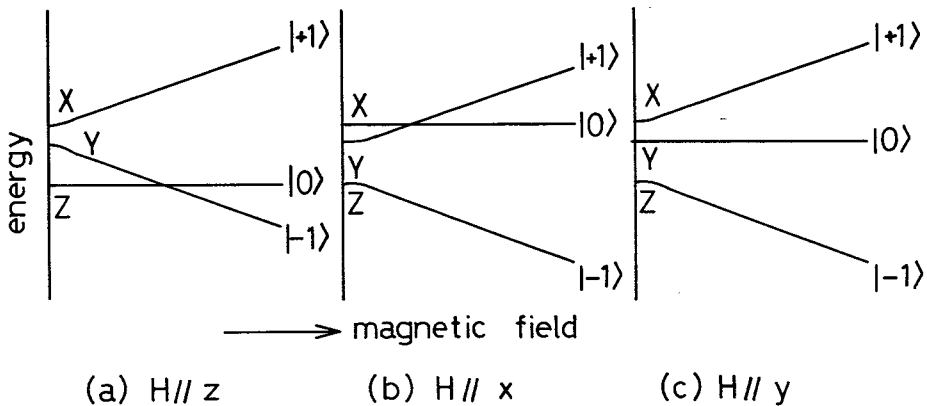


Fig. 4.2 三重項状態のゼーマン効果によるスピン副準位の磁場に対するエネルギーシフト。

Fig. 4.2 (b) 及び (c) に磁場をそれぞれ x 方向及び y 方向にかけた場合のエネルギーシフトの様子も示しておく。

以上特殊な例として磁場が x , y 及び z 軸の主軸方向にかけられた場合について述べてきた。実際の単結晶の場合、ふつう単位胞に空間的に配置の異なった 2 個の分子が存在し¹⁹⁻²¹⁾ 厳密に両方の分子に同じ角度から磁場を印加することは不可能である

ため、解析も(4.12)式で表わされる行列について一般的な形で解く必要があり計算は複雑になる。

理論的にはZFS定数D及びEと磁場の方向が判っていれば磁場中の燐光スペクトルのシフトの様子を完全に再現することができる訳であるから、逆にスペクトルの磁場依存性から重要なパラメータD及びEを決定することができる。

次章で述べるPtPc単結晶のゼーマン効果の目的の一つには§3.4で述べた970nm近傍の発光が正に上述の理論的解析を満たす三重項状態に起因するものであるかどうかの判定ともう一つはZFSの大きさと絶対値を知ることである。

4.2.2 実験結果及び検討

PtPc単結晶の燐光スペクトルについては§3.4で述べたがここでは発光ピーク P_1 及び P_2 の磁場中での振舞いについて述べる。

Fig. 4.3に4.2K以下の $10,290\text{ cm}^{-1}$ (971nm)近傍の発光スペクトルを示す。スペクトルは2つの発光準位 P_1

($10,289.1\text{ cm}^{-1}$)及び P_2 ($10,297.6\text{ cm}^{-1}$)の発光スペクトルがガウス型をして部分的に重なった形をしており²²⁾温度減少と共に線巾は減してゆき1.7Kでは分裂の様子がよく判る。

発光ピーク P_1 と P_2 の分裂巾は約 8.5 cm^{-1} ありPtPc単結晶の三重項状態のZFSに起因するものとして解析を行う。

§4.2.1で述べた様に磁気双極子によるZFSはせいぜい 0.1 cm^{-1} 程度で

あるのでこのPtPcの大きいZFSは主にスピン-軌道相互作用によるものであろうと推定できる。ZFでの分裂はFig. 4.1に示す様に一般的には3つの準位に分裂するが、必ずしもすべてが発光として観測されることはなく、3つのうち D_{1h} の対称性をもつフタロシアニン分子では複雑なスピン間相互作用がない限り対称性のためすくなくとも一つの副準位が無輻射的であることが知られている。^{7,23)} 従って

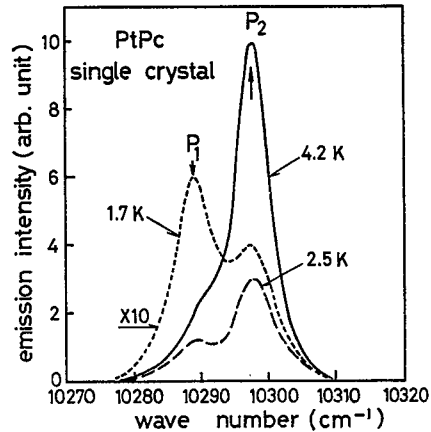


Fig. 4.3 PtPc単結晶の4.2K, 2.5K及び1.7Kの発光スペクトル。

PtPc 単結晶の燐光スペクトルが発光ピーク P_1 及び P_2 より構成されているのは理解できる。しかしそれらが ZF におけるスピン固有関数 $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ あるいは $|T_z\rangle$ のどれに相当するかはゼーマン効果の実験から解析してみないと判定できない。

Fig. 4.4 (a) 及び (b) に 4.2 K でそれぞれ磁場 (H) を PtPc 単結晶の b 軸に平行 ($H//b$) と垂直 ($H\perp b$) に印加した場合の発光ピーク P_1 及び P_2 磁場依存性を示す。

Fig. 4.4 (a) の $H//b$ に示す様に磁場と共に発光ピーク P_1 は低エネルギー側にシフトしてゆき、その発光強度は増加する。一方 ZF で強い発光を示していたピーク P_2 の発光強度は磁場と共に著しく減少していくことが判る。

Fig. 4.4 (b) に示す $H\perp b$ の場合も同様な磁場依存性を示している。30 kG 以上ではピーク P_2 は P_1 の肩となり不明瞭となっている。磁場強度 30 ~ 50 kG で得られる発光スペクトルから P_1 の発光をガラス型と仮定して差し引いたスペクトルは例えば Fig. 4.4 (c) に 40 kG の $H//b$ に示す様

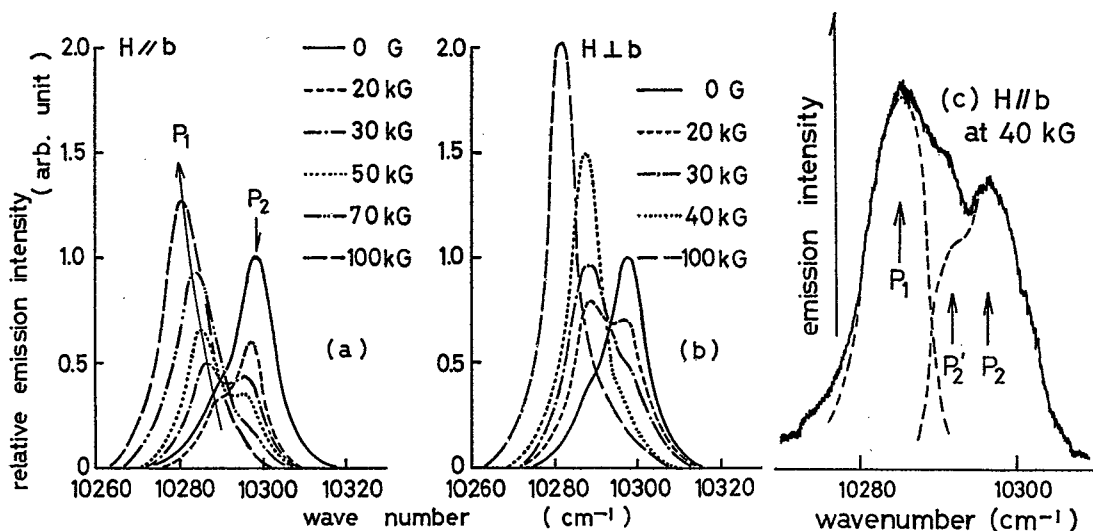


Fig. 4.4 PtPc 単結晶における燐光スペクトルの磁場強度依存性 (a) $H//b$, (b) $H\perp b$, (c) $H//b$, 40 kG における発光スペクトルの詳細及び P_2' の存在。

に P_2 の他に P_2' の肩をもったスペクトルとして観測される。この P_2' の発光強度は磁場と共に多少増加する様に見えるが充分高い磁場のもとでもやはりピーク P_1 の肩として弱く観測されるのみである。

$\eta > 0$ に対して

$$\eta - 30^\circ < \theta < \eta + 30^\circ \quad (4.18)$$

である。

さて(4.13)に(4.17)式を代入して永年方程式を展開すると、次の三次方程式が得られる。

$$W^3 - 3pW + 2q = 0 \quad (4.19)$$

$$\text{但し、 } p = -\frac{1}{3}(XY + YZ + ZX) + \frac{1}{3}(g\beta H)^2$$

$$q = \frac{1}{2}(g\beta H)^2(X \sin^2 \theta \cos^2 \phi + Y \sin^2 \theta \sin^2 \phi + Z \cos^2 \theta) - \frac{1}{2}XYZ \quad (4.20)$$

(4.19)式の根は磁場 H を分子に θ 及び ϕ の任意の角度で印加した場合の固有値を与えるものであり、磁場に対する三重項スピン準位のエネルギーシフトを示すものである。まず、 $H \parallel b$ ($\eta = 0$) の場合について発光バンドの磁場強度依存性を計算してみよう。この場合 θ は約 30° とそれぞれの分子に対して一義的に定まるため $H \parallel b$ 以外の場合に較べより正確な計算と実験の比較ができよう。

Fig. 4.6 に $H \parallel b$ 配置における三重項スピン準位のエネルギーシフトを磁場の関数として示す。図中丸印は実験より

得られた発光ピークのエネルギーシフトで実線及び破線は計算値である。点線は ZFS パラメーター D を正にしたとき最もよく実験結果に近づく様に D 、 E 及び ϕ をどの様に変化させても例えば、図中に示す $D = +8.5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E \approx 0 \text{ cm}^{-1}$

$|\theta| = 30^\circ$ 、 $\phi = 0^\circ$ と選んだのと同様に実験との一致はよくない。つまり最も低エネルギー側にある固有値 W_1 の各磁場におけるエネルギーシフトの

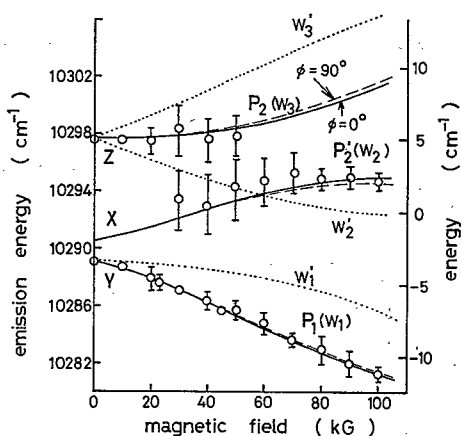


Fig. 4.6 三重項状態のスピン副準位の磁場によるエネルギーシフト ($H \parallel b$)

大きさは実験値よりはるかに小さく、又、 W_2 W_3 の磁場依存性も実験値とは程遠いものである。

一方 D を負にした場合 *Fig. 4. 6* の実線 $\phi = 0^\circ$ 及び破線 $\phi = 90^\circ$ で示す様に D 及び E パラメータを $D = -7.8 \text{ cm}^{-1}$ $E = -0.7 \text{ cm}^{-1}$ に選ぶと実験結果によく一致する。 $\phi = 0^\circ$ と 90° の場合の計算値が図で示す様にあまり変わらず、実験の誤差の範囲におさまる。このことはフタロシアニン分子の x , y 面内での異方性が z 成分に較べ非常に小さいことを示しており、 x y 軸を入れ変えても E の絶対値が逆になるだけでその差は実験誤差内に入ることを示している。

しかし乍ら E の絶対値は定めることができる。つまり $|E| = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ 以外の値を用いて計算した場合、 80 kG 以上の高磁場での実験と計算の一致は非常に悪い。 D の絶対値については後で述べる様にゼーマンシフトの結晶軸と磁場方向依存性より確定的に $D < 0$ と定めることができる。

結局 PtPc 単結晶の三重項状態における ZFS パラメータを $D = -7.8 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ $|E| = 0.7 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ と評価でき、又発光ピーク P_2 は ZF での三重項スピン副準位の Z 成分に起因するものであり、 P_1 は X あるいは Y 成分によるものと帰着できるであろう。

それぞれの発光ピークの発光強度の磁場依存性を *Fig. 4. 7* に示す。固有値 W_1 に相当する P_1 の発光強度は $H // b$ ($\eta = 0^\circ$) 及び $H \perp b$ ($\eta = 90^\circ$) の場合とも磁場と共に増加し P_2 は減少している。

Fig. 4. 8 に示す様に発光ピーク P_1 の発光寿命は $\eta = 90^\circ$ のとき磁場に対し大

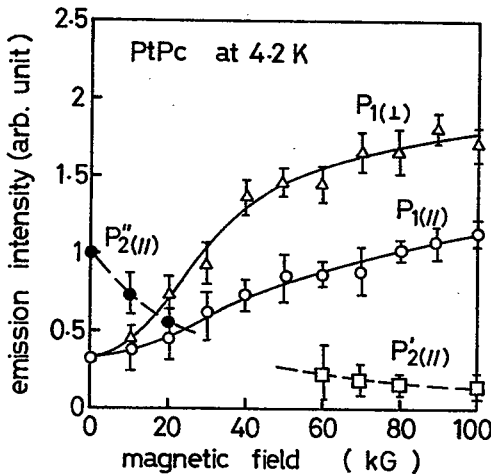


Fig. 4.7 発光ピーク P_1 及び P_2 の発光強度の磁場依存性。

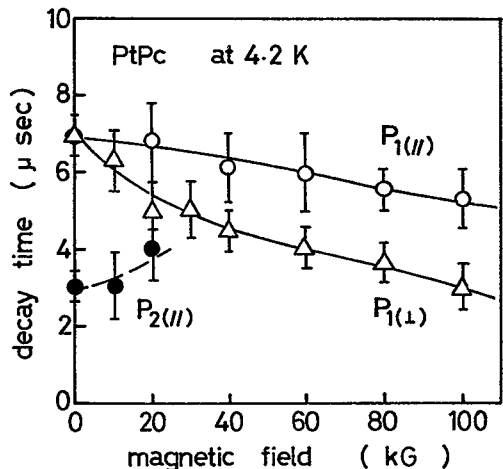


Fig. 4.8 発光ピーク P_1 及び P_2 の発光寿命の磁場依存性。

大きく減少しているが $\eta = 0^\circ$ ではそれ程大きく変化しない、又、発光ピーク P_2 については多少発光寿命が長くなっている様である。

これらの発光寿命の磁場による変化はそれぞれのスピン副準位において異なった遷移確率をもつスピン関数の割合が変化するいわばスピン関数の混合効果である。

定常励起のもとでは発光強度は i 番目のスピン副準位における発光効率 ψ_i と電子密度 n_i との積で与えられ、発光効率は k_i と k'_i をそれぞれ i 番目の準位の輻射遷移確率及び無輻射遷移確率として次式で表わされる。

$$\psi_i = \frac{k_i}{k_i + k'_i} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.21)$$

又、遷移確率 $k_i + k'_i$ は観測された発光寿命の逆数に対応するから、 ZF での発光寿命はまさに $k_j + k'_j$ ($j = x, y, z$) の逆数に相当することになる。

ZF における発光寿命は *Fig. 4.8* より P_1 (Z 成分)が $7 \mu \text{ sec}$, P_2 (X あるいは Y 成分)が $3 \mu \text{ sec}$ であることより

$$k_z + k'_z \simeq 3.3 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}, k_x + k'_x \quad \text{or} \quad k_y + k'_y \simeq 1.4 \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \text{ と評価できる。}$$

更に磁場が印加されたときの i 番目の遷移確率は近似的に

$$k_i + k'_i = \sum_j C_{ij}^2 (k_j + k'_j) \quad (4.22)$$

と書き表わすことができよう。

但し、 C_{ij}^2 は (4.11) 式で定義される i 番目のスピン固有関数における i 成分の存在確率である。

先に求めた D 及び E の値を用いて C_{ij}^2 の値について磁場の関数として計算した結果を *Fig. 4.9* に示す。

$$\Theta_i = \sum_j C_{ij} |T_j\rangle, \quad j = x, y, z$$

$$\Theta = \pm 30^\circ, \quad \phi = \begin{cases} \text{---} & 0^\circ \\ \text{---} & 90^\circ \end{cases}, \quad \begin{array}{l} D = -7.8 \text{ cm}^{-1} \\ E = -0.7 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

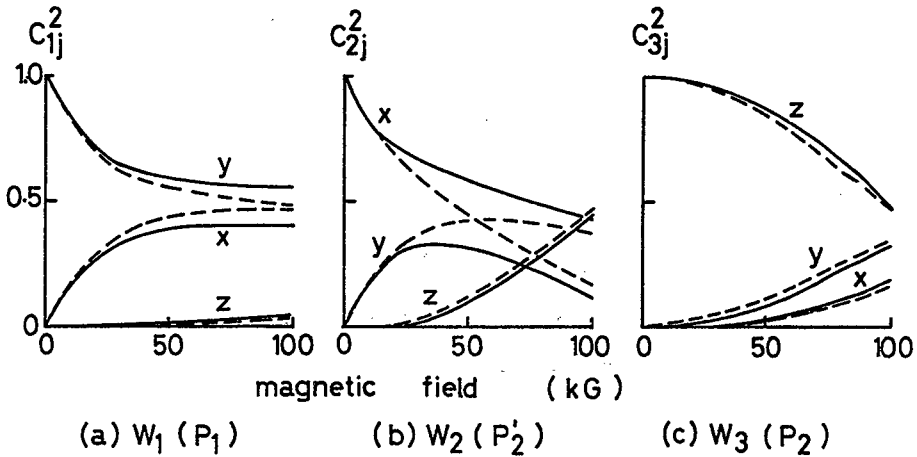


Fig. 4.9 C_{ij}^2 の磁場依存性

Fig. 4.8に示した発光寿命の磁場依存性は先に述べた様に異なった遷移確率をもったスピン関数の混合効果 (Fig. 4.7) によって定性的に説明できよう。例えば発光ピーク P_2 を例にとって考えてみると、Fig. 4.9に示す様に Θ_3 のスピン関数において C_{3j}^2 ($j=x, y, z$) のうち最も大きい割合を占めているものは遷移確率の大きい Z 成分であるが、これは磁場増加と共に減少している。つまり磁場増加に伴って P_2 の発光寿命は長くなることが予想でき Fig. 4.8 の P_2 の実験結果と矛盾しない。

k_i 及び n_i の定量的な値が判らないため発光強度の磁場依存性について詳しい議論はできないが少なくとも次のことが云えるであろう。

即ち先に述べた ZF で2つの発光が見られしかも Z 成分の発光強度が最も強いことより、 $n_z k_z \gg n_x k_x$ or $n_y k_y$ であり、かつ、 $n_x k_x$ あるいは $n_y k_y$ のうち一方は無視できる程小さいと推定できよう。

また50 kG 以上の高磁場が印加されたとき最も高エネルギー側にある W_3 準位から発光が見られず、 W_2 レベルから見られる理由は次の様に解釈できよう。つまり、Fig. 4.7に示す様に最も輻射的である $|Tz\rangle$ 成分の寄与の割合が磁場と共に W_3 準位では減少してゆき W_2 準位では増加しているためであり、もう一つは

磁場増加と共に拡大するゼーマン分裂のためもし電子の分布が3つのレベル間でボルツマン分布の熱平衡に支配されているとすれば高エネルギー側にある電子の分布 n_3 は n_2 以上に大きく減少するであろう。

発光ピーク P_1 の発光強度とエネルギーシフトの結晶軸と磁場方向依存性は先に求めた ZFS パラメーター D 及び E が妥当な値であることを示している。

Fig. 4.5 の模式図に示した様に結晶の b 軸に対して磁場を η の角度で印加すると M_1 及び M_2 分子の分子面に垂直な Z 軸と磁場とのなす角は、*Fig. 4.10* の斜線をつけた部分、つまり $\eta - 30^\circ < \theta < \eta + 30^\circ$ の範囲に入ることになる。

従ってスピン副準位 W_1 のエネルギーシフトについての磁場角度 η 依存性を考える場合、*Fig. 4.10* の斜線内の分子すべてについて考慮する必要がある。また、分子の x 及び y 軸の選び方が実験誤差内であるため $0^\circ < \phi < 90^\circ$ の領域も計算に入れなければならない。

これらを考慮した場合の W_1 準位の 100 kG におけるエネルギーシフトの η 依存性は $D = -7.8, |E| = 0.7\text{ cm}^{-1}$ として *Fig. 4.11 (a)* の斜線内である。丸印は実験結果を示すもので $\eta = 0$ でエネルギーシフトが最も大きく $\eta = 90^\circ$ で小さく *(a)* の $D < 0$ の場合の計算結果とよく一致している。*Fig. 4.11 (b)* は $D > 0$ に選んだものであるが予想される相対的なエネルギーシフトの η 依存性は $\eta = 0^\circ$ で最も小さく $\eta = 90^\circ$ 近傍で大きく、更にエネルギーシフトの絶対的な大きさも小さく、実験結果との対応は非常に悪い。

つまり $D < 0$ の方が妥当であり実験結

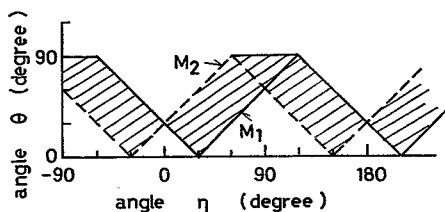


Fig. 4.10 η に対する θ のとり得る角度領域。

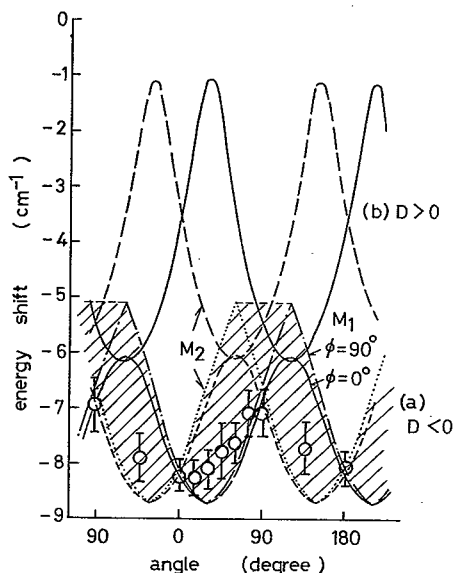


Fig. 4.11 発光ピーク P_1 における 100 kG 印加下でのエネルギーシフトの η 依存性

果に矛盾しないと云える。尚かつ100 kGにおける $D < 0$ の場合における W_2 単位のエネルギーシフトの η 依存性も発光ピーク P'_2 のそれとよく一致しており三重項状態のZFSパラメータが $D = -7.8 \text{ cm}^{-1}$ $|E| \approx 0.7 \text{ cm}^{-1}$ として不合理でないことを示している。

Fig. 4.12 (a)に発光ピーク P_1 の100 kGにおける発光強度の η 依存性を示す。 $\eta = 90^\circ$ の発光強度は $\eta = 0^\circ$ のときより1.5~2倍程大きくなっている。この理由は電子密度 $n_1(\eta)$ と発光効率 $\psi_1(\eta)$ に分けて(1) W_1 レベルにおいて $\eta = 90^\circ$ の方が $\eta = 0^\circ$ より電子密度が高い、(2)輻射選移の確率が $\eta = 90^\circ$ で最大になるかの主にどちらかの原因あるいは(1)、(2)両方の原因によると考えられる。もし(1)の仮定が主な原因とすれば3つの副準位間の電子分布が熱平衡で支配されていないことになる。つまりFig. 4.11に示す様に W_1 単位における100 kGのエネルギーシフトの大きさは $\eta = 0^\circ$ の方が $\eta = 90^\circ$ の場合より大きく、電子の分布密度も、 $\eta = 0^\circ$ の方が大きくなるのが期待されるから発光強度はむしろ $\eta = 0^\circ$ の方が強くなるであろう。実際の場合100 kGにおける3つのエネルギー差から見て分布密度は η に対してあまり変わらない様である。従って(1)の仮定は実験結果に反しており考え難い。しかし(2)の仮定が主な原因とすれば発光強度の η 依存性をうまく説明できるであろう。

Fig. 4.12 (b),(c)及び(d)に W_1 準位に寄与するそれぞれのスピン関数 $|Tx\rangle, |Ty\rangle$ 及び $|Tz\rangle$ の占める割合 C_{ij}^2 の角度 η 依存性を示す。

角度 θ がFig. 4.10に示す様に広い領域をとっているため C_{ij}^2 はある角度 η に対して一義的に定められないがFig. 4.12 (b),(c)及び(d)の斜線内にあると考えられる。Fig. 4.12 (d)

の C_{iz}^2 と(a)の実験結果とは非常によく似た η 依存性を示しており、先に述べた様に

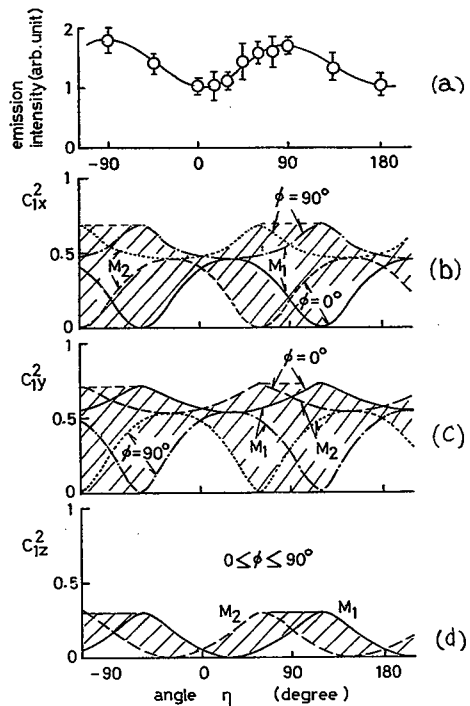


Fig 4.12 発光ピーク P_1 の100 kGにおける(a)発光強度の η 依存性及び(b),(c),(d): C_{ij}^2 の η 依存性

$|Tz\rangle$ 成分が最も強く発光するスピン副準位とすれば $\eta = 90^\circ$ で輻射遷移の確率も最大となることが予想され実験結果はうまく説明されたことになる。一方 Fig. 4.12 (b)(c) に示す C_{ix}^2 及び C_{iy}^2 の η 依存性は C_{iz}^2 に較べ (a) の実験結果に近いと云えない。

結局、ピーク P_1 の 100 kG における発光強度の η 依存性は主に遷移確率の変化に起因すると考えられ、それはとりも直さず W_1 準位での $|Tz\rangle$ 成分の占める割合の変化とみることができよう。

以上のことより、PtPc 単結晶の三重項状態における ZFS パラメータは $D = -7.8\text{ cm}^{-1}$, $|E| \approx 0.7\text{ cm}^{-1}$ であり 3 つの副準位のうち Z 成分が最も輻射遷移確率の高いスピン関数と云えよう。

§ 4.3 三重項励起子間相互作用とその磁場依存性

4.3.1 三重項励起子間相互作用

PtPc 単結晶における三重項励起状態の定常的な振舞いについては前章で述べてきたが本章では励起状態の過渡的な消滅過程について主に述べる。さて励起状態にある分子は無輻射的な格子との相互作用あるいは輻射的な光子の放出によって最終的な基底状態へと遷移する訳であるが、一般に励起状態にある分子(即ち励起子)の数は時間に対して指数関数的に減衰してゆく。しかし励起子の密度が非常に高くなると励起子間相互作用が無視できなくなり励起子の減衰は非指数関数的になる。^{9,16,24)} この様な励起子間相互作用のうち三重項励起子どうしが関与するものが § 4.1 で述べた $T-T$ annihilation 呼ばれるものである。

$T-T$ annihilation が現われ始める励起子密度より励起子の拡散距離あるいは相互作用を起し得る起励子間距離などが推定できる。^{8,9)}

Fig. 4.13 に発光寿命の測定に用いた装置のブロック線図を示す。

最高出力数 MW, 半値巾 30 nsec の Q-スイッチルビレーザより放出された励起光を CuSO_4 の減衰器を通して液体ヘリウムクライオスタット中の試料に照射する。試料からの発光はレンズにより集光しフィルター (Corning 社 7-69) を通した後分光してフォトマルで受光する。FET によりインピーダンス変換を経て Dual Beam シンクロスコープでレーザー光の出力と共に記録する。

ルビーレーザー
光のエネルギーは
ほぼフタロシアニ
ンの一重項励起準
位 (S_1) に相当す
るが前に述べた様
に PtPc の場合
大きい $S-T$ 相互
作用によって速や
かに励起電子は三
重項準位 (T_1) に
移る。その $S_1 \rightarrow$

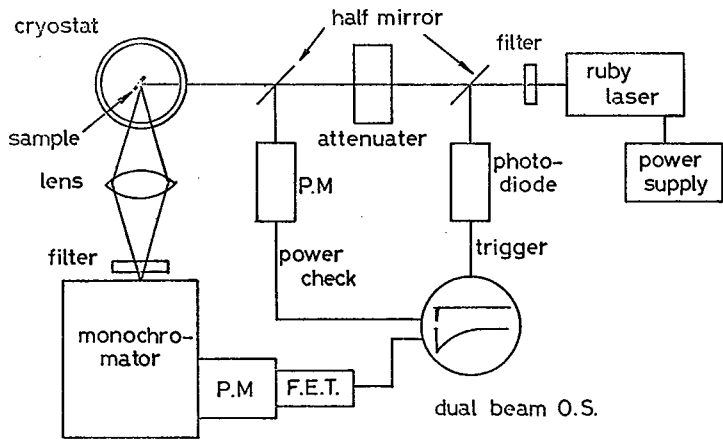


Fig. 4.13 液体ヘリウム温度での発光寿命の測定装置。

T_1 遷移に要する時間はこの実験系で制約される時間スケールから見て、即ち発光がほぼ励起と同時に起こることより恐らく数 $n\text{ sec}$ 以下と考えられる。またルビーレーザー光励起による PtPc 単結晶の 4.2 K での発光の量子効率はおおよそ 5×10^{-4} である。²²⁾

Fig. 4.14 は PtPc 単結晶の 4.2 K におけるルビーレーザー光励起による発光スペクトルである。Fig. 3.12 に示した Xe ランプ励起の場合に得られたものとはほぼ同じスペクトルが得られ測定装置が正常に働いていることが確認できる。

この場合も Fig. 4.14 に示す様にやはり 970 nm あたりの発光が最も強く、§ 4.2 で述べた様に三重項励起子に起因するものであるから、この発光ピークについて以下の考察を行う。

Fig. 4.15 に 970 nm の発光ピークにおける発光強度のレーザー強度依存性を示す。励起光強度が弱いところでは発光強度は励起強度の増加と共にほぼ *linear* に増加するが励起光強度が $10^{23} \text{ photons/cm}^2$

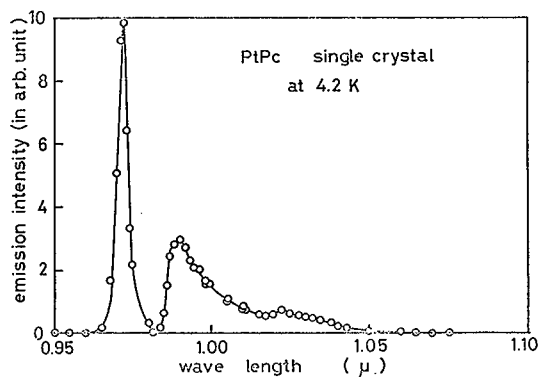


Fig. 4.14 ルビーレーザー励起による PtPc 単結晶の 4.2 K での発光スペクトル

・sec以上になると Fig. 4.15 に示す様にもはや *linear* ではなく *sublinear* な依存性を示す。

励起光強度が 10^{23} photons/cm²・sec 以下の弱い場合とそれ以上のときの発光の減衰の様子をそれぞれ Fig. 4.16 (a) に示す。

(a) の場合厳密には § 4.2 で述べた様に寿命 $3 \mu\text{sec}$ と $7 \mu\text{sec}$ の2つの成分によって構成されているがその発光強度の比は $10:3 \sim 10:2$ であるため、 $3 \sim 4 \mu\text{sec}$ 以下の時間での減衰波形は主に $3 \mu\text{sec}$ の寿命をもつ成分ではほぼ指数関数的に減衰している。

しかし励起光強度が充分強くなると Fig. 4.16 (b) に示す様に明らかに減衰波形は *quench* されており (a) の場合と違って非指数関数的に減衰し見かけの寿命は短かく観測される。この様に見かけの寿命は Fig. 4.17 に示す様に励起光強度が 10^{23} photons/cm²・sec 以上で顕著に減少し始め、これは Fig. 4.15 に示した発光強度が励起光に対して *sublinear* な依存性をし始める励起光強度とほぼ同じ強さでおこる²³⁾ この現象はとりも直さず *T-T annihilation* が起っている証拠

であり定量的には次の様に解析できる。励起子密度を n , 指数関数的減衰を示す一分子再結合係数を α , *T-T annihilation* をひきおこす2分子再結合係数を γ と

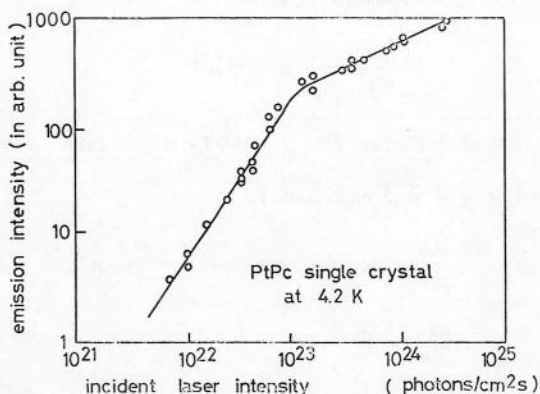


Fig. 4.15 970 nm の発光ピークにおける発光強度対レーザー強度。

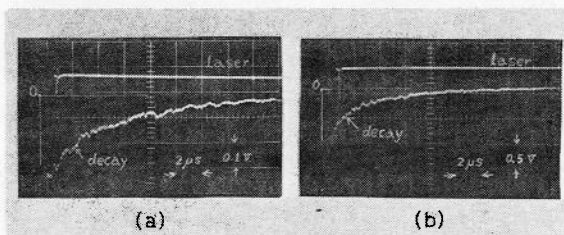


Fig. 4.16 PtPc 単結晶の970 nm 発光ピークにおける (a) レーザー強度が 10^{23} photons/cm²・s 以下のとき (b) レーザー強度がそれより充分強いとき。

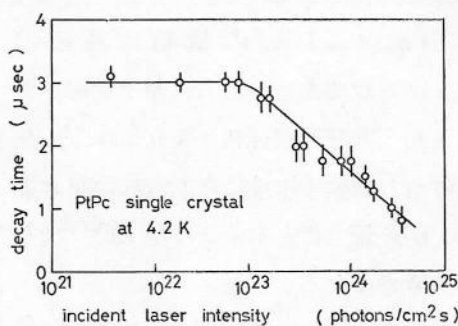


Fig. 4.17 PtPc 単結晶の970 nm における発光寿命のレーザー強度依存性

すると n の時間的減衰は

$$-\frac{dn}{dt} = \alpha n + \gamma n^2 \quad (4.23)$$

で与えられる。 $T-T$ annihilation の起っているときの見かけの寿命 τ' は (4.23) 式を変形して

$$-\frac{dn}{dt} = (\alpha + \gamma n) \cdot n = \frac{1}{\tau'} n \quad (4.24)$$

$$\text{但し } \alpha + \gamma n = 1/\tau'$$

が得られる。 τ' は n の関数となり n の増加によって見かけ上減少する。

$T-T$ annihilation が無視できる励起光強度即ち減衰波形が指数関数時に減衰するとき得られる発光寿命 τ_0 は α の逆数と考えることができるから $\alpha = 1/\tau_0$ として (4.24) 式より

$$\frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau_0} = \gamma n \quad (4.25)$$

が得られる。つまり $1/\tau' - 1/\tau_0$ は励起子密度 n あるいは励起光強度に比例することになる。²⁴⁾

実験より得られた $1/\tau' - 1/\tau_0$ 対励起光強度の関係は Fig. 4.18 に示す様には直線性を示している。

Fig. 4.18 の横軸は励起の光子数であるがこれに量子効率 $\sim 5 \times 10^{-4}$ 及び吸収係数 $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ を掛けると励起子密度になり直線の傾きより γ が評価できその値はほぼ $10^{-12} \text{ cm}^3/\text{sec}$ の大きさになる。

$T-T$ annihilation の別の解析として、実際に (4.23) 式を積分することによって得られる次式^{9,11)}から

$$\frac{1}{n} = \left(\frac{\gamma}{\alpha} + \frac{1}{n_0} \right) e^{\alpha t} - \frac{\alpha}{\gamma}$$

$$(4.26)$$

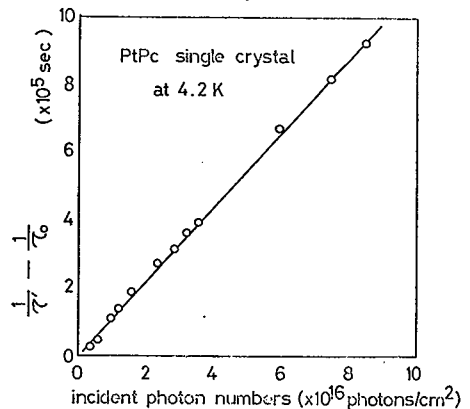


Fig. 4.18 $1/\tau' - 1/\tau_0$ 対レーザ光強度依存性

但し n_0 は $t=0$ の時の励起子密度である。

減衰波形を直接解析することができる。

つまり (4.26) 式に示す様にある時刻 t における励起子密度の逆数は $e^{\alpha t}$ に比例することより $T-T$ annihilation の起っていることを確かめることができ、更に $e^{\alpha t} = 0$ における切片より r を評価することができる。

この解析方法は煩雑であるが短時間で実験データを取らなければならない場合非常に有益である。§ 4.3.2 では主にこの方法で解析した。

Fig. 4.19 に $T-T$ annihilation の起っているときの発光の減衰波形を (4.25) 式に従って解析した結果を示す。縦軸は各時間における発光強度から得られる励起子密度の逆数を示しており横軸は $e^{\alpha t}$ である。図に示す様により直線性を示しており切片より得られ

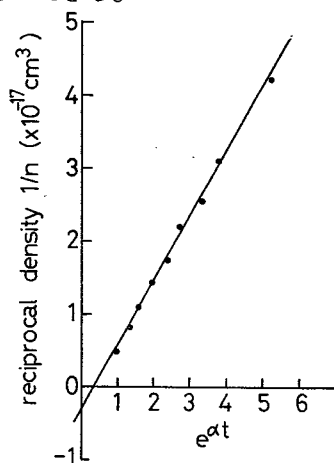


Fig. 4.19 $T-T$ annihilation が起っているときの減衰波形から解析した $1/n$ 対 $e^{\alpha t}$ 、但し $\alpha \sim 3.3 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ である

る $-\alpha/r$ から $\alpha \approx 3.3 \times 10^6 \text{ sec}$ として $r \approx 1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{sec}$ と評価できる。

アントラセンなどの芳香族化合物で報告されている 2 分子再結合係数 r の値は一重項励起子及び三重項励起子について $10^{-8} \sim 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{sec}$ の大きさであり、^{8,9,16,25} PtPc 単結晶で得られた $10^{-12} \text{ cm}^3/\text{sec}$ の値はほぼ妥当であろうと思われる。

以上の実験結果より大ざっぱに励起子間相互作用の起こり始める励起子間距離及び拡散係数を大ざっぱに評価してみよう。

フタロシアニン単結晶における分子の密度は約 $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。

ところで $T-T$ annihilation の起こり始めるルビーレーザー強度は $1 \times 10^{23} \text{ photons/cm}^2 \cdot \text{s}$ であるため一重項状態へ吸収されたフォトンが三重項励起子となる確率即ち量子効率を測定結果より 5×10^{-4} 、ルビーレーザー光での吸収係数を 10^5 cm^{-1} と仮定し²⁶⁾ またレーザー光の半値巾を 30 n sec とすればその時の励起子密度は約 $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となる。

つまり分子 1 万個に対して三重項に励起された分子が 1 個の割合で存在する励起子密

度になると励起子間相互作用が起り始めることになり、結晶が等方的媒質であると仮定すれば三重項励起子の拡散距離 L は少なくとも 200 \AA 以上と見積ることができる。また拡散距離 L 、1分子再結合係数 α 及び拡散係数 D の関係⁸⁾

$$L = \sqrt{2D/\alpha} \quad (4.27)$$

より $D \geq 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と評価できる。

室温のアントラセン単結晶における三重項励起子の拡散距離及び ab 面での拡散係数はそれぞれ $L \approx 10 \mu$ 及び $D \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とされており、⁸⁾ PtPc 単結晶の三重項励起子の拡散距離はアントラセンに較べ短かいと云える。しかし PtPc における $S-T$ 相互作用の大きさから見てまず妥当な値であろう。

§ 4.3.2 三重項励起子間相互作用の磁場依存性

前章では三重項励起子間相互作用について取り扱ってきたがこの章ではその磁場効果について述べる。

$T-T$ annihilation における外部磁場の印加は § 4.2 で述べたゼーマン効果によるスピン副準位のエネルギー分裂及びスピン関数の混合によって励起子のペア状態にスピン選択則^{4,12-15)} が顕著に働き annihilation の過程は複雑となる。

ここでは $T-T$ annihilation が起り得るレーザー光励起のもとで発光の減衰曲線を (4.26) 式から解析し r の磁場依存性を求めた。

Fig. 4.20 に $H \perp b$ についての $H = 40 \text{ kG}$ 及び 100 kG の磁場のもとにおける発光の減衰曲線から得られる $1/n$ 対 $e^{\alpha t}$ の関係を示す。ここで α は磁場を印加した状態で $T-T$ annihilation の無視できるレーザー光強度のとき得られる発光寿命の逆数であり、Fig. 4.8 より求めることができる。それらは 40 kG 及び 100 kG でそれぞれ $2.2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ 及び $3.5 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ である。

Fig. 4.21 に相対的な $T-T$ annihilation 定数 r の磁場依存性を示す。零磁場での r の値は § 4.3.1 で述べた様に $10^{-12} \text{ cm}^3/\text{sec}$ のオーダーである。²²⁾

r の極大値はほぼ磁場強度 $30 \sim 40 \text{ kG}$ であり零磁場での値より $40 \sim 50\%$ 大きい。また Fig. 4.21 に示す様に r の磁場依存性に多少の異方性が見られる。²⁶⁾

この r の磁場依存性は三重項スピン状態の磁場依存性即ちペア状態のスピン選択側より定性的に次の様に理解できよう。

三重項励起子間の相互作用においてペア状態のスピンは全スピが一重項である、 $| -1, +1 \rangle, | 0, 0 \rangle$ と三重項である $| 0, -1 \rangle, | 0, +1 \rangle$ 及び五重項である $| -1, -1 \rangle, | +1, +1 \rangle$ とに分類することができる。⁸⁾

例えば遅延蛍光に現われる *T-T annihilation* は主にペア状態のうち一重項的な性質をもっているペアが寄与する訳でこれが云わるスピンの選択則である。

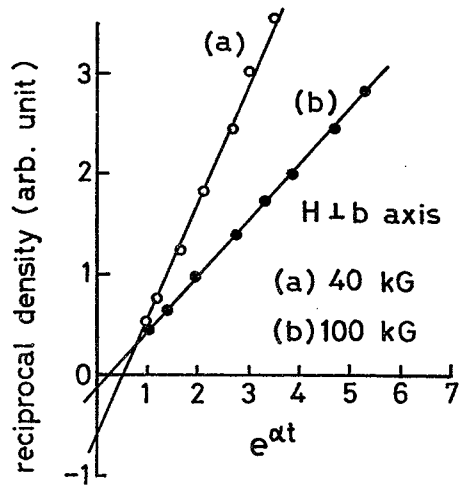


Fig. 4.20 H \perp bの配置における発光の減衰波形より得られる $1/n$ 対 $e^{\alpha t}$ の関係

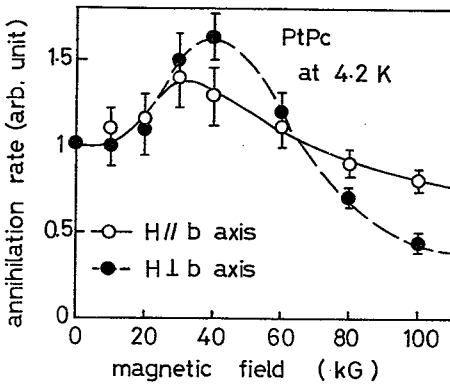


Fig. 4.21 PtPc 単結晶の三重項励起子における γ の磁場依存性

減り r は磁場増加と共に減少する。⁸⁾

アントラセン単結晶での *ZFS* の大きさは約 0.07 cm^{-1} であり遅延蛍光が最大となる磁場強度はほぼ 350 G になることが報告されている。^{8,12)}

PtPc 単結晶における *ZFS* の大きさは § 4.2 に述べた様に約 8.5 cm^{-1} でアントラセンに較べ約 2 桁大きい。つまり PtPc で r 最大の現われる磁場強度はアントラセンの場合より約 2 桁大きいことが予想され実験結果と矛盾しない。

さて発光の減衰波形から得られる r の磁場依存性は遅延蛍光から求める場合と違い三重項及び五重項のペア状態も *annihilation* に寄与するであろう。しかし高磁場でも PtPc の場合 Fig. 4.21 に示す様に r が減少することから少なくともペ

さて磁場が印加されると三重項状態の *ZFS* とゼーマン項の相互作用の相対的大きさによって一重項的な性質をもつペア状態の割合が変化する。つまり r が磁場に依存することになる。ゼーマン分裂の大きさが *ZFS* より小さいかあるいは同じ程度の磁場のもとでは磁場増加と共に r は増加する。それ以上の高磁場ではスピン状態は磁場方向即ち $| -1 \rangle$ の状態に量子化され結果として一重項的な性格をもつペア状態の割合は

ア状態 $| -1, -1 \rangle$ は一重項的性格をもつペア状態より *annihilation* する確率は小さいと云える。²⁶⁾ 何故なら、高磁場では先に述べた様に三重項励起子は殆んど $| -1 \rangle$ に量子化されるためである。

PtPc における r の最大は零磁場のものより 40~50% 増加しており、アントラセンの遅延蛍光より得られる増加分 5% より可成り大きい。^{8,12)} これは蛍光の減衰波形から見積られる 2 分子再結合係数 r には *annihilation* によって一重項励起子が形成されるのみでなくより高いエネルギーをもつ三重項励起子や自由電子などの生成も含まれているためと考えられる。

T-T annihilation に起因する蛍光及び光電導また r の異方性は興味あるところで目下検討中である。

§ 4 . 4 結 言

PtPc 単結晶の三重項状態におけるゼーマン効果及び三重項励起子間相互作用に関する実験結果を要約して次に記す。

- (1) PtPc 単結晶における三重項状態のスピ副準位は零磁場で約 8.5 cm^{-1} 分裂した 2 つの発光ピーク P_1 (発光バンド $10,289.1 \text{ cm}^{-1}$) と P_2 ($10,297.6 \text{ cm}^{-1}$) として 4.2K 以下で観測される。この零磁場での分裂巾は芳香族化合物の零磁場分裂 (*ZFS*) より 1~2 桁大きく PtPc の場合強いスピン-軌道相互作用によるものと考えられる。
- (2) 起伝導マグネットによる 100 kG までの磁場印加によって三重項状態のゼーマン効果を燐光スペクトルから解析を行った。つまり(1)に示した発光ピーク P_1 は磁場増加と共に発光強度は強くなり低エネルギー側にシフトしていくが P_2 の発光強度は弱くなりむしろわずかに高エネルギー側にシフトする結果が得られた。また中間の磁場強度 (30~50 kG) では燐光スペクトルは 3 つの発光準位から構成されておりスピ副準位がすべて輻射的となったため、これはゼーマン効果によって異なった遷移確率をもつスピ関数の混合によるものと解釈できる。
- (3), (2) で述べた PtPc 単結晶の三重項状態におけるゼーマン効果の実験より *ZFS* パラメータ D , E を $D \simeq -7.8 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ $|E| \simeq 0.7 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ と見積った、この値はスピ副準位のエネルギーシフトの磁場強度依存性及びエネルギーシフトにおける単結晶の軸方向と磁場方向の角度依存性についてのすべての実験結果と矛盾

しない。

- (4) PtPc 単結晶における燐光強度、燐光寿命及び上述のエネルギーシフトの磁場依存性からスピン副準位 $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ 及び $|T_z\rangle$ のうち $|T_z\rangle$ が最も輻射遷移確率が高く減衰時間も $3 \times 10^{-6} \text{ sec}$ と短いことが判った。又、 $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ 準位のうちどちらか一方は輻射的で減衰時間 $7 \times 10^{-6} \text{ sec}$ をもつが他方は非輻射的であると結論できる。
- (5) Q-スイッチルビレーザで 4.2 K の PtPc 単結晶を励起した場合、 $10,290 \text{ cm}^{-1}$ 近傍に観測される燐光は励起光強度を $10^{23} \text{ photons/cm}^2 \text{ sec}$ 以上にすると発光強度は励起光強度の $1/2$ 乗に比例し、しかも見かけの発光寿命が減少することを見出した。これは三重項励起子間相互作用即ち $T-T$ annihilation によるものであり、2分子再結合係数 r を $\sim 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{sec}$ と見積った。この $T-T$ annihilation の起り始める励起子密度から PtPc 単結晶中の 4.2 K における三重項励起子の拡散距離 L 及び拡散係数 D を大ざっぱにそれぞれ $L \gtrsim 200 \text{ \AA}$ 及び $D \gtrsim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と評価した。
- (6) r の磁場強度依存性において磁場強度 30 ~ 40 kG で r が最大になり零磁場のものより 40 ~ 50% 増加することを見いだした。これはアントラセン単結晶の遅延蛍光より得られる r の最大を与える磁場強度 350 G に較べ約 2 桁大きくアントラセン及び PtPc の ZFS の大きさから見て妥当であることが判明した。又、PtPc の r の磁場強度依存性は $T-T$ annihilation を起し得る三重項励起子のペア状態における選択則を満たしている。

以上三重項状態の励起子に関する本章の実験結果から得られた結論を述べてきたが ZFS パラメータの E 値及び $T-T$ annihilation における磁場に対する異方性更には光電導現象などの詳細な三重項励起子の振舞いは未知な点が多く今後の重要な課題である。

参考文献

- 1) C.A. Hutchison Jr. & B.W. Mangum; *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 925, 32 (1960) 1261, 34 (1961) 908.
- 2) W.G. van Dorp, G.W. Canters & J.H. van der Waals; *Chem. Phys. Letts.* 35 (1975) 450.
- 3) G.W. Canters, J. van Egmond, T.J. Schaafsma & J.H.

- van der Waals* ; *Mol. Phys.* 24 (1972) 1203 .
- 4) *N.M. Atherton* ; *Electron Spin Resonance* [John Wiley & Sons Inc] 1974 .
 - 5) *A.J. McHugh, M. Gouterman & C. Weiss Jr.* ; *Theoret Chim. Acta.* 24 (1972) 346 .
 - 6) *R.L. Ake & M. Gouterman* ; *Theoret Chim. Acta.* 15 (1969) 20 .
 - 7) *E.R. Menzel, K.E. Rieckhoff & E.M. Voigt* ; *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5726 .
 - 8) *P. Avakian & R.E. Merrifield* ; *Mol. Phys.* 5 (1968) 37 .
 - 9) *P. Avakian & R.E. Merrifield* ; *Mol. Phys.* 23 (1972) 1211 .
 - 10) *J. Jortner* ; *Phys. Rev. Letts.* 20 (1968) 244 .
 - 11) *K. Gamo, K. Masuda & J. Yamaguchi* ; *J. Phys. Soc. Japan* 25 (1968) 431 .
 - 12) *R.C. Johnson, R.E. Merrifield, P. Avakian & R.E. Flippen* ; *Phys. Rev. Letts.* 19 (1967) 285 .
 - 13) *R.E. Merrifield* ; *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 4318 .
 - 14) *N. Geacintov, M. Pope & F. Vogel* ; *Phys. Rev. Letts.* 22 (1969) 593 .
 - 15) *V. Ern & R.E. Merrifield* ; *Phys. Rev. Letts.* 26 (1968) 609 .
 - 16) *A. Inoue, K. Yoshihara & S. Nagakura* ; *J. Chem. Soc. Japan*, 45 (1972) 1973 .
 - 17) *A. Charrington & A.D. McLachlan* (山本修他訳) ; 磁気共鳴 [培風館] (1974) 132 .
 - 18) 米沢貞次郎他 ; 量子化学入門 [化学同人] (1971) .
 - 19) *C.J. Brown* ; *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2488 .
 - 20) *C.J. Brown* ; *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2494 .
 - 21) *S.C. Mathur, J. Singh & D.C. Singh* ; *J. Phys. C, Solid*

- State Phys.* 4(1971)3122.
- 22) *K. Kaneto, Y. Ido, K. Yoshino & Y. Inuishi ; J. Phys. Soc. Japan*, 38(1975)1042.
- 23) *I.Y. Chan, W.G. van Dorp, T.J. Schaafsma & J.H. van der Waals ; Mol. Phys.* 22(1971)741.
- 24) *K. Kaneto, K. Yoshino, & Y. Inuishi ; J. Phy. Soc. Japan*, 37(1974)1297.
- 25) *T. Kobayashi & S. Nagakura ; Mol. Pkys.* 24(1972)695.
- 26) *K. Kaneto, K. Yoshino & Y. Inuishi ; Chem. Phys. Letts.* 40(1976)505.

第 5 章 フタロシアニンのレーザー光励起 による光電導及び電気伝導

§ 5.1 緒 言

1960年代に始まるレーザーの実用化^{1,2)}によって分子性結晶における光学物性の研究は画期的な発展を遂げている。極めて高い単一波長性、コヒーレント性及び高出力性を活かしたレーザー光学の有機半導体への応用は有機化学と物理学の境界を超えた一つの新しい研究分野としてその形体を整えつつあると云えよう。

レーザーの発振波長は真空紫外から遠赤外領域³⁾まで広がっており今後更に拡張されるだろう。また色素レーザーなどによる可変波長レーザーの出現によって殆んどすべての可視領域を連続的にカバーできる様になった。この様な可変波長レーザーは上述のレーザーとしての特徴を備えており分子の電子状態を任意にかつ選択的に励起することができるため分子性結晶の励起電子状態の研究は飛躍的に伸展しその前途は洋々たるものになっている。分子性結晶の光電導に関する一般的考察は§ 2.3に記述しているなのでここでは省略する。フタロシアニン単結晶の光電導についての研究はK. Yoshino⁴⁾によって報告されているがキャリアの生成機構及び移動過程の詳細はよく判っていない。本章ではZnPc単結晶のドリフト移動度の温度依存性からキャリアの移動過程を究明する。又、N₂ガスレーザーを励起光源とした各種色素レーザーを用いてフタロシアニン単結晶における光キャリア生成過程に一考を与える。§ 5.3ではフタロシアニンのエピタキシャル薄膜に現われる特異な電気伝導の温度依存性及び光電導スペクトルについて述べる。

§ 5.2 レーザー光励起によるZnPc単結晶の光電導

5.2.1 N₂レーザー装置及び色素レーザー装置

N₂ガス放電によって得られる 3371 \AA のレーザー発振は $n\text{ sec}$ の短いパルスでしかも高出力が得られる。従って寿命の短い励起状態でもその時間変化が観測でき更に紫外光であるため多数の物質を励起できることからN₂レーザーはレーザーとしての紫外光源及び色素レーザーの励起用として広く用いられている。

Fig. 5.1に試作したN₂レーザーヘッドを示す。放電部分は横励起形(*trans-*

verse double discharge type⁵⁾で放電回路はいわゆる *Blumlein circuit* を用いている。放電時間を短くするため、回路のインピーダンスは極力小さくなる様に放電用コンデンサ(セラミック 2000 pF × 19個)は主放電面に近づけてある。電極は厚さ 1 mm、長さ 510 mm のステンレス平板を用い、陽極側は先端を鋭らせ陰極側はステンレスパイプで丸みをつけている。

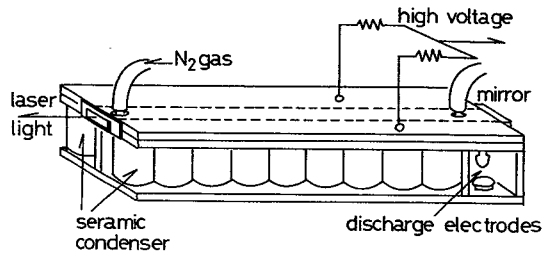


Fig. 5.1 試作した N₂ レーザーヘッド

Fig. 5.1 では放電ギャップを出力側と反対側に付けてあるがほぼ、ヘッドの中央に配置した方が放電の様子は良好である。

放電部分の断面積は $9 \times 2.5 \text{ mm}^2$ で長さは 550 mm である、出力端より放出されるレーザー光は約 $10 \times 2.5 \text{ mm}^2$ で長方形をしており色素セルを励起するには都合がよい。得られたレーザー光のパルス巾は約 8 nsec であり、印加電圧 20 KV, N₂ 圧力 90 Torr. で約 0.2 ~ 0.3 MW の出力が得られる。

Fig. 5.2 に色素レーザー装置を示す。

N₂ レーザーによって色素レーザー共振器の横方向から励起し、beam expander で発振ビームを広げ回折格子の一点にビームが集中するのを防ぐ。

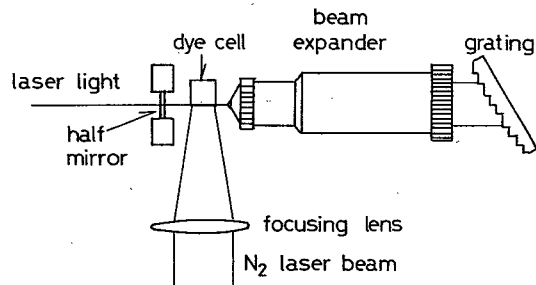


Fig. 5.2 色素レーザーの構成図

色素セルは外径 12 mm 角の石英セルを用い、セル端面による共

振を避るため約 20° 励起光のビームに対し斜めにセルを傾けて配置した。

実験に用いた色素と得られた発振波長及びピークのレーザー光強度を Table 5.1 に示す。得られたレーザー光は 420 nm の紫より 615 nm の赤に至るまでほぼ可視全域をカバーできる。⁶⁾色素レーザーの発振効率は励起光強度に大きく依存している

様である。経験的に最大の色素レーザー出力を得るには、色素の飽和溶液から出力が最大となる様に色

る様に色

素濃度を

薄めてゆ

くのが簡

単である。

N_2 レー

ザー励起

による色

素レーザー

への変

換効率

は非常に高

Table 5.1 色素レーザーの種類及び溶媒と特性

dye	solvent	wavelength (nm)	peak power (kW)
POPOP (2,2'-p-phenylene-bis 5-phenoxazole)	Toluene	422 ~ 432	35
4MJ (4-methyl-umbelliferone)	Ethanol (acid)	475 ~ 527	38
Fluorescein-Na (Uranine)	Ethanol (basic)	554 ~ 574	3
Rhodamine 6GX	Ethanol	582 ~ 607	21
Rhodamine B	Ethanol	588 ~ 615	16

く、4-MUでは約20%に及ぶ。また、色素レーザーのスペクトル巾は回折格子で同調した場合 1 \AA 以下でありパルス巾は約 10 n sec であった。

5.2.2 実験結果及び検討

ルビーレーザーの波長に相当するフタロシアニンの励起状態はほぼ一重項単位であり、単結晶におけるその光の吸収係数は 10^5 cm^{-1} と大きく、光は殆んど結晶表面で吸収される。強いレーザー光による電極からの電子の注入を避けるため電極配置は表面伝導形とし更に電極に直接励起光が照射されない様配慮した。

つまり、電子が電極から注入されると、結晶中で生成される電子と区別できなくなりキャリア発生機構を正しく議論できないからである。表面伝導形の試料を用いているため、結晶表面の影響を極力避けるため 10^{-5} torr 以上の高真空中で実験を行った。

Fig. 5.3 (a)(b)にZnPc単結晶のルビーレーザー光励起による光電導の誘起電荷波形の一例を示す。(a)はレーザー光強度が弱い場合で波形が飽和し始める時間から結晶中を走行するキャリアの走行時間を知ることができる。⁷⁾これは後で述べる様に印加する電界の強さに応じて変化しており正しく走行時間を示すものである。Fig. 5.3 (b)はレーザー強度が充分強いときに得られる波形で立ち上がり時間は

μsec 以下であり印加電界によって殆んど変化しない。これは励起光が強いと高密度のキャリアが形成され、その大部分が2分子再結合で短時間に消滅するためであると考えられ、⁸⁾この波形からは走行時間は正しく評

価されない。従って移動度は前者 (a) の波形から求めた。

Fig. 5. 4 に誘起電荷量の印加電圧依存性 (Schubweg 曲線) を示す、折れ曲り点以上の電界では生成された殆んどのキャリアは対向電極へ到達していると見做せるから、移動度はこの領域の電界から評価した。この折れ曲り点より低電界側ではキャリアは対向電界へ着つまでに消滅している訳であるから折れ曲り点での電界におけるキャリアの走行時間はほぼキャリアの寿命と

考えることができる。これより ZnPc 単結晶における室温でのキャリア寿命は約 $0.5 \sim 0.6 m sec$ 見積ることができる。Fig. 5. 5 に温度をパラメータとしたときの ZnPc 単結晶における b 軸方向の走行時間 T に対する印加電圧の逆数を示す。図に示す様により直線性を示しておりこの直線の傾きより移動度が評価でき、室温では約 $0.1 cm^2 / V \cdot sec$ である。⁴⁾ a 軸方向の移動度は約 $0.02 cm^2 / V \cdot sec$ であり a 軸 b 軸とも移動度は温度が増加するにつれて Fig. 5. 6 に示す様に増加する。移動度の活性化エネルギーは a , b 軸ともほぼ $0.1 \sim 0.15 eV$ で軸方向によってあまり差異はない様である。移動度の温度依存性より伝導機構としてトラップ制限^{9,10)}

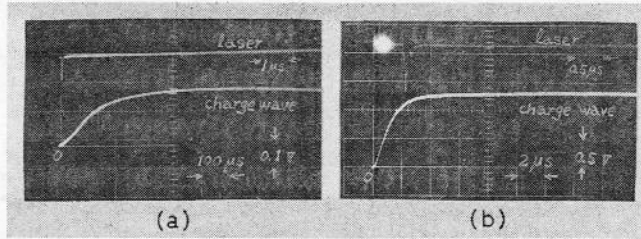


Fig. 5.3 ルビーレーザー光励起による ZnPc 単結晶の誘起電荷波形(a)レーザー強度の弱い場合 (b)強い場合

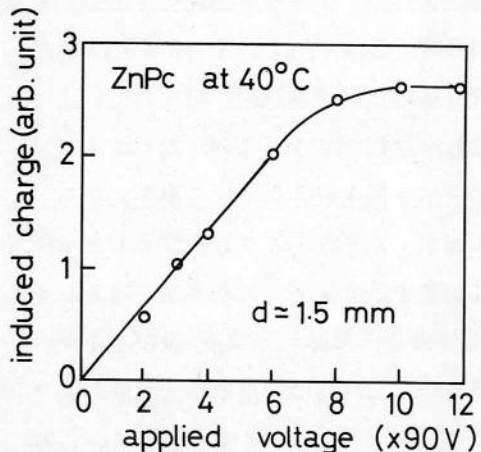


Fig. 5.4 ZnPc 単結晶のルビーレーザー励起における Schubweg 曲線

かホッピング伝導^{7,11)}の2つが考えられるがTSCの測定¹²⁾より得られるトラップ準位には0.1~0.15 eVに相当するものが見あたらないうことより、伝導は主にホッピングによる可能性が高いと云えよう。

Fig. 5. 7にN₂ レーザー、色素レーザー及びルビーレーザーで励起したときの誘起電荷量の励起光強度依存性を示す。色素レーザー(425, 500及び600 nm)で励起した場合の誘起電荷量は励起光強度のほぼ一乗に比例している。またN₂ レーザー励起による弱い励起強度の領域(2 kW以下)においてもほぼ一乗に比例する結果が得られている。これは励起フォトン1個に対してキャリアが1個生成されている勘定になる。337, 425, 500及び600 nmに相当するフォトンエネルギーはそれぞれ3.7, 2.9, 2.5及び2.1 eVであり、これらは一重項励起状態のエネルギー1.7~2.0 eVより大きく、これらの光で励起された分子の励起状態は一応一重項状態あるいはそれ以上の電子励起状態になると考えることができる。この様な分子の電子励起状態から、続いておこる電子遷移のうちここでは、キャリアの生成機構について考察してみよう。

Fig. 5. 8に425 nmと600 nm励起における誘起電荷量の温度依存性を示す。この直線の傾きより得られる活性

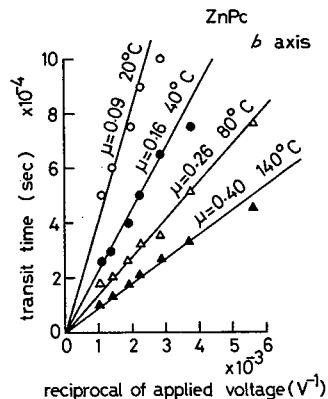


Fig. 5.5 ZnPc単結晶における温度をパラメータとしたtransit time対印加電圧の逆数。

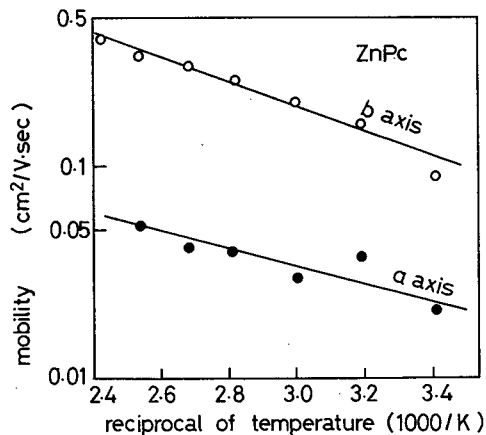


Fig. 5.6 ZnPc単結晶におけるキャリア移動度の温度依存性

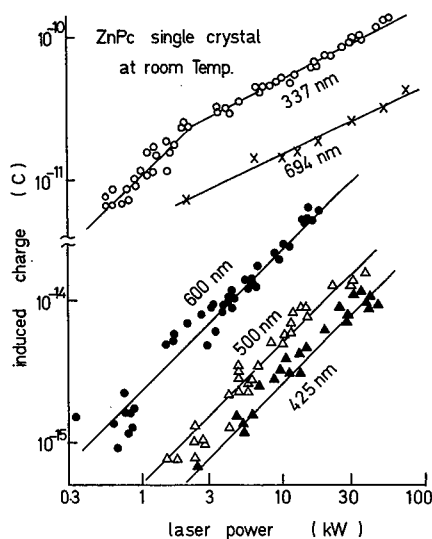


Fig. 5.7 各種波長レーザーによる光電導の誘起電荷量対レーザー強度(但し694 nmのルビーレーザー励起の励起光強度は任意)

化エネルギーは励起波長によってあまり変わらずほぼ 0.3 eV である。先に述べた移動度の温度依存性からキャリアの移動に要する活性化エネルギーが約 $0.1 \sim 0.15 \text{ eV}$ ¹²⁾ であることを考慮すれば、キャリアの生成過程に必要とされる活性化エネルギーはその残りの約 $0.15 \sim 0.2 \text{ eV}$ と考えられる。このキャリア生成に必要なエネルギーが初期の励起電子状態にあまり関係しないことは、つま

りキャリアの生成には伝導帯より $0.15 \sim 0.2 \text{ eV}$ 下の電子準位（これはエネルギー的に見て最低励起一重項状態に相当する）を経ていることになる。

これは最低励起一重項状態より高い電子状態にあった電子がフォノンを介して極めて速やかに遷移をおこし、^{7,13)}一旦最低励起一重項状態になると考えられよう。一重項励起状態はフレンケル型の励起子であるため⁷⁾それ自体キャリアとして電荷を運ぶことはできない。従って一重項励起子がキャリア（結晶中を自由に動くことのできる電子あるいは正孔）として生成されるためには電子あるいは正孔に解離する必要がある。¹⁴⁾ この解離に必要なエネルギー

が先程述べたキャリア生成に要する活性化エネルギー $0.15 \sim 0.2 \text{ eV}$ であると考えられることができる。以上の結果より ZnPc 単結晶における光キャリアの生成機構についてのエネルギー準位の模式図を Fig. 5.9 に示す。つまり光により一旦高い電子状態に励起された電子は速やかに最低励起一重項状態 S_1 に落ちる。

しかる後、活性化エネルギー 0.15

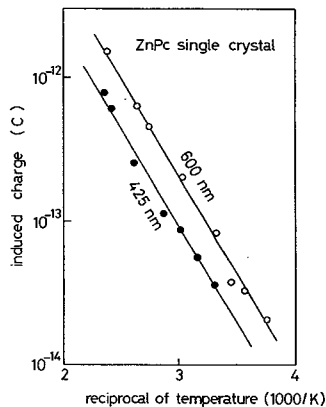


Fig. 5.8 ZnPc 単結晶における 425 nm 600 nm 励起光による誘起電荷量の温度依存性

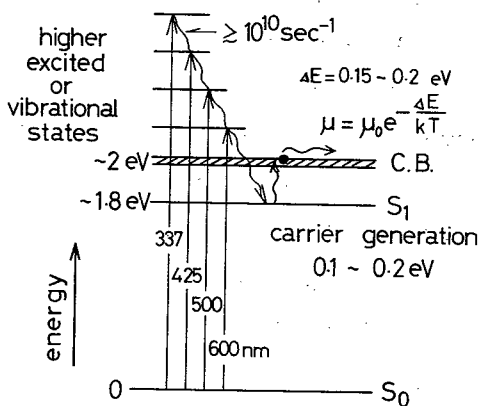


Fig. 5.9 ZnPc 単結晶における光キャリア生成機構の模式図

～0.2 eV を得て移動度約 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ をもつキャリアーとなる。

さて Fig. 5.7 に示す様に N_2 レーザー励起に於いて、励起強度の強い領域で ZnPc 単結晶を励起した場合ルビーレーザーで励起した場合¹²⁾と同様に誘起電荷量は励起強度のほぼ $1/2$ 乗に比例している。これは誘起電荷量が多くなると自由電子の間で2分子消滅が起るためと考えれが説明できるだろう。

以上、ZnPc 単結晶における光電導機構について最終的結論を導びくには早計であるがあえて考察を行なってみた。可変波長レーザーを用いていろいろな励起波長による電荷生成、移動、消滅機構の研究は非常に興味あるところで詳しい研究は今後の課題である。

§ 5.3 エピタキシャル薄膜の電気的性質

フタロシアニン薄膜の電気伝導についてはガラス板上に蒸着した α 形及び β 形フタロシアニンに関して多くの報告¹⁴⁻¹⁹⁾があるがエピタキシャル薄膜についての報告は見られない。

Fig. 5.10 に PbPc を KCl に蒸着したエピタキシャル薄膜と、ガラス板上に蒸着した薄膜における電気伝導度の温度依存性を示す。

ほぼ 0.8 eV の活性化エネルギーで温度と共に電流は増加している。KCl 上のエピタキシャル薄膜では約 10°C に小さい電流のピークが見られるがガラス基板上に蒸着した薄膜ではこの様なピークは現われない。又、このピークは温度を上げる場合も下げる場合にも現われ S. E. Harrison²⁰⁾ らの報告している雰囲気が関与する表面状態によるものではなく、エピタキシャル薄膜特有のものであろう。この電流ピークが現われる原因として (1) 高い密度をもつ浅いトラップ準位が存在する (2) エピタキシャル薄膜特有の相転移による、の2つが考えられるが (1) の場合可能性は小さいと考えられる。つまりトラップ準位からの

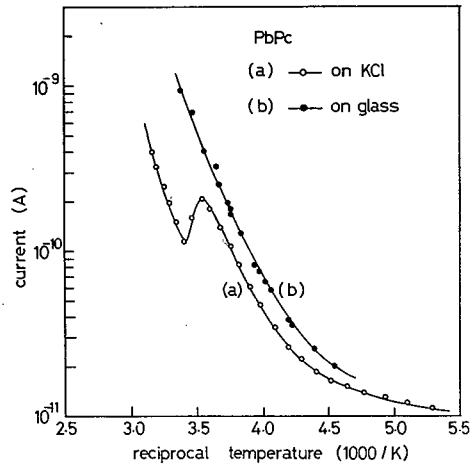


Fig. 5.10 PbPcをKCl及びガラス基板上に蒸着した薄膜における電気伝導度の温度依存性

この電流ピークが現われる原因として (1) 高い密度をもつ浅いトラップ準位が存在する (2) エピタキシャル薄膜特有の相転移による、の2つが考えられるが (1) の場合可能性は小さいと考えられる。つまりトラップ準位からの

電子放出であれば、丁度 $T \sim S \sim C$ (熱刺激電流) の様に、温度を上昇するときだけに現われて温度を下げる場合には現われない筈である。一般にキャリアーが電子の場合、キャリアーは価電子帯及びドナー準位 (ホールの場合はアクセプター準位) から提供され、その数は温度と共に単調に増加する活性化過程であるから電流も当然単調に増加することが期待される。しかしエピタキシャル薄膜に見られる、ある温度での電流ピークの出現はその温度で相転移が起こり特異的にキャリアー数が増加するか、もしくは移動度が増加するためと考えられる。Y. A. Vidadi²²⁾ らはフタロシアン単結晶において誘電率と $\tan \delta$ の測定から室温近傍で相転移が起ることを報告している。PbPc エピタキシャル薄膜に現われる電流ピークも相転移が関与しているかも知れない。

また最近 Ukei²³⁾ らによって PbPc 薄膜の電気伝導度が温度低下と共に単調増加する現象が報告されている。この様に薄膜における電氣的性質の相違は結晶形と関連しており興味もたれる。

Fig. 5.11 に PtPc のエピタキシャル薄膜における電気伝導度の温度依存性を示す。やはり 60°C 前後に電流のピークが見られ、この場合も PtPc と同様の機構によって説明できよう。しかしこの様なエピタキシャル薄膜に現われる特異な相転移についての詳細な機構は不明である。

Fig. 5.12 に H_2Pc , ZnPc 及び CuPc のエピタキシャル薄膜における電気伝導度の温度依存性を示す。電流は

温度と共に増加するが、図に示す様にはほぼ室温から 100°C の間で急激に増加する。また温度の上昇速度によってこの電流対温度の曲線は殆んど変わらない。

この傾きから得られる活性化エネルギーは図中に示してあるが高温側で見られる H_2Pc 及び ZnPc の活性化エネルギーは 2 eV 前後であり単結晶^{24,25)} のものとあまり変わらない。しかし CuPc 薄膜においては約 1.1 eV で単結晶のものより小さいが S. E. Harrison らの報告する²¹⁾ ガラス板上の CuPc 薄膜とはよく一致している。一方低温側で見られる活性化エネルギーは $0.03 \sim 0.06 \text{ eV}$ であり、 $T \sim S \sim C$ よ

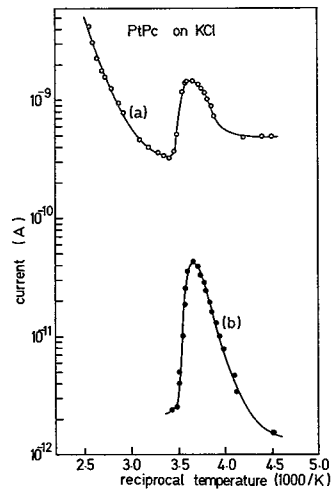


Fig. 5.11 PtPc エピタキシャル薄膜における電気伝導度の温度依存性

り得られたトラップ準位 ($0.3 \sim 0.4 \text{ eV}$)¹²⁾より可成り浅い。これはエピタキシャル膜特有のトラップ準位あるいは膜の表面状態に起因するものであろう。

Fig. 5.13に各種フタロシアニンのエピタキシャル膜における光電導スペクトルを示す。 H_2Pc , ZnPc , CuPc , PbPc 及び PtPc における光応答は $600 \sim 800 \text{ nm}$ に見られ、これらはフタロシアニン分子の一重項励起状態に相当し、単結晶で得られる²⁵⁾ものとはほぼ一致する。更に 1μ 近傍及びそれより長波長側に

に見られる CuPc , PtPc , PbPc の光応答はこれら金属原子を含むフタロシアニンでの大きい $S-T$ 相互作用による三重項状態に起因するものと考えられ、^{10,18,25)}

§ 3.4で述べた燐光帯とよく一致している。結論としてエピタキシャル薄膜における光電導スペクトルは単結晶のものと大きく異ならないと云えよう。

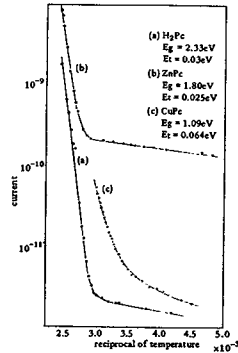


Fig. 5.12 H_2Pc , ZnPc 及び CuPc エピタキシャル薄膜の電気伝導度の温度依存性

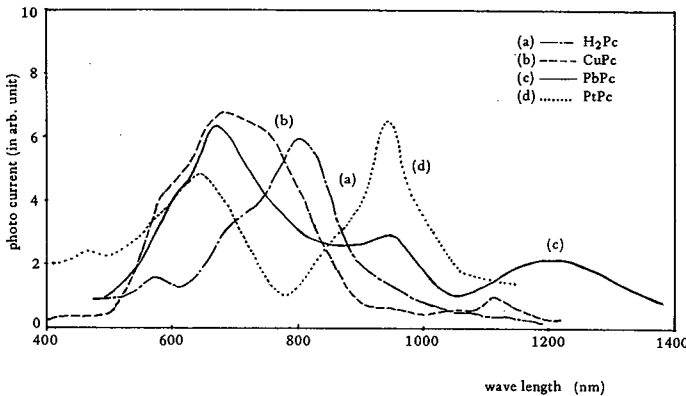


Fig. 5.13 H_2Pc , ZnPc , CuPc , PbPc 及び PtPc のエピタキシャル薄膜における光伝導スペクトル

§ 5.4 結 言

各種レーザー (N_2 レーザー、色素レーザー及びルビーレーザー)を励起光源としてフタロシアニン単結晶を励起し、誘起された光電導の電界依存性、レーザー光強度依存性及び温度依存性より結晶中に生成されるキャリアーの生成、移動消滅過程に関

する本章の実験結果を総括すると、

- (1) Q-スイッチルビーレーザー励起による光電導を *time of flight method* により ZnPc 単結晶の移動度及びその温度依存性を測定した。その結果、室温における移動度は *b* 軸及び *a* 軸方向でそれぞれ約 0.1 及び 0.02 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり温度上昇と共に双方とも約 0.15 ~ 0.2 eV の活性化エネルギーで増加することが判明した。この値はバンド理論の適用できる値 ~ 1 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ より小さく伝導は主にホッピング伝導によるものと推定した。
- (2) N₂、色素レーザー及びルビーレーザー励起による、誘起電荷量の励起光強度依存性及びその温度依存性よりキャリアはこれらの波長の光 (337 ~ 700 nm) で励起した場合 1 光子過程で生成され、しかも最低励起一重項準位を介して生成されると考えられる。又、励起光強度が充分強くなると誘起電荷量は励起光強度の 1/2 乗に比例する結果が得られるがそれは § 4.3 に述べた 2 分子消滅によるものと考えた。(1)、(2)の結果より ZnPc 単結晶におけるキャリアの生成機構についてのエネルギーモデル図を示した。
- (3) アルカリハライド上にエピタキシャル成長させた PbPc 及び PtPc 薄膜において、電気伝導度の温度依存性よりそれぞれ 10 °C 及び 60 °C 前後に電気伝導度の極大が現われることを見出し、それらはエピタキシャル薄膜特有の相転移によるものと考えた。これは Y. A. Vidadiri の報告する相転移に関連した現象と思われる。又 H₂Pc, ZnPc, CuPc 及び PtPc のエピタキシャル薄膜における光電導スペクトルは単結晶のものと殆んど変わらないことが判った。

以上現在までに得られた結果をまとめたが将来可変波長レーザーを用いることによって励起電子状態の選択励起及びその励起光強度依存性等から励起電子状態間のエネルギー輸送及びキャリア生成機構に関する詳細な知見を得ることが期待できる。また分子性結晶のエピタキシャル成長は分子配列を意図的に構成させることができ、従来見られなかった分子性結晶の特異な性質を引き出すことができると予想され、今後大いに発展する課題と思われる。

参考文献

- 1) T. H. Maiman ; *Nature* (1960) 493 .
- 2) A. Javan & W. R. Stevenson ; *Phys. Rev. Letts.* 5 (1960) 557 .

- 3) 稲場文男他 ; レーザーハンドブック [朝倉書店] (1973) .
- 4) 吉野勝美 ; 有機結晶の電氣的光学的性質に関する研究 [学位論文] (1971) .
- 5) *I. Nagata & Y. Kimura ; J. Phys.* 6 (1973) 1193 .
- 6) 前田三男、宮副泰 ; 応用物理 41 (1972) 818 .
- 7) 井口洋夫、中田一郎、簗野昌弘 ; 有機半導体 [共立出版] (1966) .
- 8) *K. Yoshino, K. Kaneto, K. Tatsuno & Y. Inuishi ; Tech. Repts. Osaka Univ.* 22 (1972) 585 .
- 9) *A. Many & G. Rakavy ; Phys. Rev.* 126 (1962) 1980 .
- 10) *K. Gamo, K. Masuda & J. Yamaguchi ; J. Phys. Soc. Japan,* 25 (1968) 431 .
- 11) *Y.A. Vidadı, L.D. Rozenshtein & E.A. Chistyakov ; Soviet Phys. Solid State,* 11 (1969) 173 .
- 12) *K. Yoshino, K. Kaneto, K. Tatsuno & Y. Inuishi ; J. Phys. Soc. Japan,* 35 (1973) 120 .
- 13) *R.S. Becker* (神田慶也訳) ; けい光とりん光 [東京化学同人] (1971) .
- 14) *A. Bergman & J. Jortner ; Phys. Rev. B,* 9 (1974) 4560 .
- 15) *C.R. Westgate & G. Warfield ; J. Chem. Phys.* 46 (1976) 94 .
- 16) *G.H. Heilmair & S.E. Harrison ; Phys. Rev.* 132 (1963) 201 .
- 17) *N.N. Ussov & V.A. Benderskii ; Soviet Phys. Semiconductor* 2 (1968) 580 .
- 18) *S.E. Harrison ; J. Chem. Phys.* 50 (1969) 4739 .
- 19) *G.H. Heilmair & G. Warfield ; J. Phys. Chem.* 38 (1963) 163 .
- 20) *G.A. Cox & P.C. Knight ; J. Phys. C, Solid State Phys.* 34 (1973) 1655 .
- 21) *S.E. Harrison & K.H. Ludewig ; J. Chem. Phys.* 45 (1966) 343 .
- 22) *Y.A. Vidadı, E.A. Chistyakov & L.D. Rozenshtein ;*

- Soviet Phys. Solid State.* 11(1970)1945.
- 23) *K. Ukei, T. Takamoto & E. Kanda ; Phys. Letts.* 45A
(1973)345.
- 24) *P.E. Fielding & A.G. Mackay ; Aus. J. Chem.* 17(1964)
750.
- 25) *K. Yoshino, K. Kaneto, J. Kyokane & Y. Inuishi ; Tech.
Repts. Osaka Univ.* 21(1971)549.

第 6 章 分子性結晶 (SN) $_x$ ポリマーの 電気伝導

§ 6 . 1 緒 言

(SN) $_x$ は1910年F. B. Burt¹⁾によって始めて合成された、その後Goehringら²⁾による化学的性質とその分子構造に関する報告があるが、1962年になって始めてその電気伝導度の測定がなされた。³⁾その報告では室温における電気抵抗が0.013 Ωcm と非常に小さいが温度減少と共に抵抗が増加する、いわゆる半導体的な振舞いを示すものであった。1970年頃から高い電気伝導度を示す有機化合物の金属的な振舞いに関心もたれ、更に有機材料による超伝導の可能性がTTF・TCNQ 錯体などで議論され始めたころ(SN) $_x$ の電気伝導度について詳しい研究がV. V. Walatka⁴⁾らによってなされた。彼らの報告では(SN) $_x$ の電気伝導度は室温で数百 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ にも達し、更に温度低下と共に増加するいわゆる金属的性質を示すものであった。この報告を契かけとして(SN) $_x$ に関する研究は爆発的になされ、今日多くの研究グループによって各方面からその物性及び応用について研究されるに致っている。しかし残念なことに国内における(SN) $_x$ の研究は現在東大グループ⁵⁾と著者のグループのみで行なわれているのにすぎず西欧に比べ実験面での立ち遅れが淋しいところである。これは(SN) $_x$ の合成において、中間生成物 S_4N_4 及び S_2N_2 の爆発性が^{6,7)}一因をなしているのかも知れない。

(SN) $_x$ の物性及びバンド構造などについては§ 2 . 4で述べており、又、最近詳しい報告書⁵⁾も出ているので、本章では(SN) $_x$ の合成及び電気伝導度の温度依存性を中心に述べる。

さて(SN) $_x$ の鎖方向の電気抵抗は温度と度に単調に減少してゆくが初期に得られた試料では不純物及び格子欠陥が多く30~50 Kで極小を示し、更に低温では再び抵抗が増加する特徴が見られた。^{4,8)}その後試料の精製及び高分子化の技術が進歩するにつれて電気抵抗に極小値を示さない試料^{9,10)}が得られる様になり、この極小の現象については詳しく調べられなかった。(SN) $_x$ 単結晶の質の目安として電気的には室温と液体ヘリウム温度とにおける電気抵抗の比 $\rho_R/\rho_{4.2}$ が一般に用いられており、初期のものは3~20⁴⁾であったが最近では100を超える様になった。^{9,10)}この値が

40~50以上になると抵抗は極小を示さない様である。筆者が最初に合成して得られた(SN)_x単結晶においては、わずかに抵抗の極小は現われたが、現在では $\rho_R/\rho_{4.2}$ が200に近いものが得られ抵抗の極小値も現われず西歐のものと質的には同じ程度の単結晶が得られる様になった。

現在までに(SN)_xについて報告されている代表的な研究とその文献を総括しておく。

① S₄N₄, S₂N₂及び(SN)_xの合成

1, 2, 6, 7, 11, 12, 13, 14

② 電気伝導度等の温度依存性(比熱を含む)及び超伝導

3, 4, 8, 10, 15, 16, 17, 18, 19

③ 反射スペクトル及び電子線スペクトル

9, 20, 21, 22, 23, 24, 25

④ バンドの理論計算

26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38

⑤ Review 及びその他

5, 39, 40, 41

§ 6.2 試 料

(SN)_xはS₄N₄を重合して得られるが、S₄N₄は市販されておらずArnoldらの方法で合成した。¹²⁾ Fig. 6.1にS₄N₄の合成装置を示す。市販のS₂Cl₂は純度がありよくないので一度減圧蒸留した後、使用した。

要点はほぼ10:1のCHCl₃:S₂Cl₂溶液を三角フラスコ内に入れ氷と塩(KClあるいはNaCl)の寒剤で-10℃前後に冷した後、乾燥したアンモニアガスを通して反応させる。

フラスコ内がオレンジ色から茶褐色の黒い塊になった頃寒剤より取り出す。この反応中は温度が急上昇しない様ガス流は少なめの方が好ましい。寒剤より取り出した後はガス流を少し多めにし、よく振りまぜながら50℃以上にならない様適時水で冷す。30分程で黄土色から柿

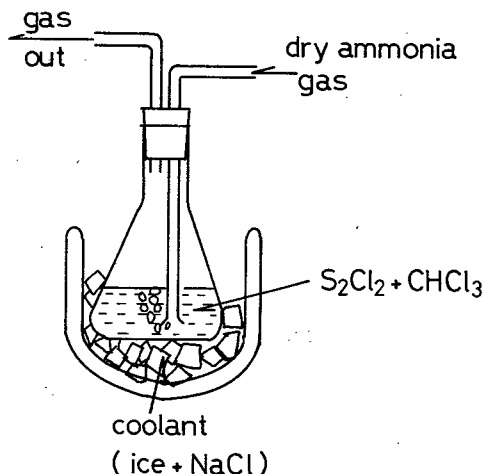


Fig. 6.1 S₄N₄の合成装置

色に変わり、発熱反応は終わる。全体が紅ザケ色になるまで更に30分程アンモニアガスを通すと S_4N_4 、S、 NH_4Cl 等の混合物が得られる。この反応過程で特に重要な点は(1)アンモニアガスを通す前にクロロホルムと一塩化イオウの溶液を充分冷しておくこと(30分以上)(2)寒剤からフラスコをとり出すタイミング(3)最後の段階で反応物が紅ザケ色になるまで、アンモニアガスの流量を多めにし充分反応させることである。

得られた混合物をクロロホルムで充分ろ過すると固体の塩化アンモニウム(NH_4Cl)からクロロホルムに溶けた S_4N_4 及びSに分離することができる。このクロロホルム溶液を約 $1/2 \sim 1/3$ になるまで濃縮した後、多量のメチルアルコール中に投入すると S_4N_4 とイオウの沈澱物が得られる。 S_4N_4 とイオウの沈澱物をろ過して得られた粉末から二硫化炭素でイオウを抽出し、クロロホルムで S_4N_4 を再結晶させ、更に昇華法によって精製する。 S_4N_4 の単結晶は鮮やかなオレンジ色をした針状結晶であり、高純度のものでは、機械的ショックや急激な熱刺激で爆発する様である。^{6,7)} また1ヶ所に1g以上蓄積すると危険である。

S_4N_4 から $(SN)_x$ への高分子化はA.G. MacDiarmidの方法¹¹⁾に従った。Fig. 6.2に用いた反応装置を示す。図中Bの銀綿は直径30~40 μ の銀線を約1gほぐして一様な綿状にしたものである。この銀綿の詰め方は $(SN)_x$ の性質に微妙な影響を与える様である。約0.5gの精製した S_4N_4 をAの部分に入れ 10^{-5} torr程度の真空中で80 $^{\circ}C$ 前後の温度で昇華させる。

S_4N_4 ガスは250 $^{\circ}C$ 前後に熱した銀綿の触媒中Bを通過し上の液体窒素温度に冷したフィンガートラップCの表面に S_2N_2 の形で凝着する。約6~

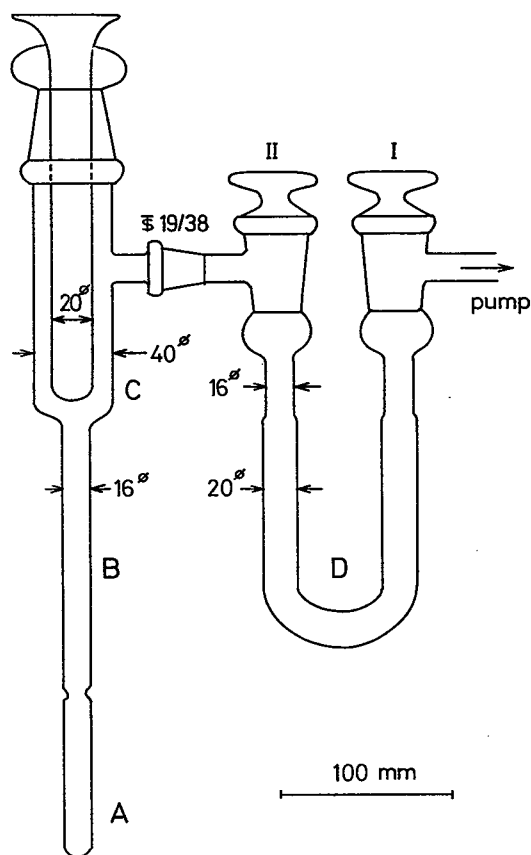


Fig. 6.2 $(SN)_x$ の合成装置

7時間で昇華は完了する。

フィンガートラップ中の液体窒素を自然に蒸発させ、ほぼ室温になったところでU型トラップDを0℃に保ちコックIを閉じる。この状態で約40時間放置すると、フィンガートラップに凝着していたS₂N₂はU型トラップに黒鉛色をした最大2~3mm角のS₂N₂単結晶として成長する。気温が高いとS₂N₂がU型トラップへ移り終らないうちにフィンガートラップ表面で高分子化が進み金色に見える。ここで高分子化が起こるとU型トラップ中の単結晶はそれ以上成長しない。コックIIを閉じてU型トラップを室温に上げ約60時間以上かけて高分子化を行う。最近この過程を10週間程行なって電気抵抗の比 $\rho_R/\rho_{4.2}$ が200以上に及ぶ試料が得られたと報告されている。¹⁰⁾ 高分子化を行なった後コックIを開いて再び真空引きをし未反応のS₂N₂等を脱気する。

高分子化への反応時間が比較的最長いためガラス器具の真空気密が十分に保たれている必要があり、しばしば起る失敗の原因は殆んど真空漏れによるものであった。従って反応に用いるガラス器具は出来るだけすり合わせやコックの数を極力減らす様工夫した。色々な方法で試みたがPennsylvania 大学で用いられている直角トラップ¹¹⁾ (Fig. 6.2のDに相当する部分)は必ずしも必要ではなく、また出来上った試料の大きさから見て反応系を双胴にしなくてもよさそうである。得られた(SN)_x単結晶の顕微鏡写真Fig. 6.3に示す。

試料の元素分析の結果S : 68.32, N :

30.95 Wt %は計算値S : 69.59, N :

30.41%とよく合っている。

表面は金色をしており滑らかに見えるが顕微鏡で見るとFig. 6.3に示す様に数μ程度の

繊維で構成されている。鋭い針先などで単結晶をへき開すると、太さ数μほどの繊維状に裂くことができ、その繊維は綿毛の様に柔らかい。

繊維の長い方向がb軸である。試料の長さには限界があるため、(2~3mm)電気抵抗を測定する際、出来るだけ細くして抵抗を大きくする必要がある。しかし技術的に難しく、太さを数μ程度にするのが限度であり、この場合電圧電極間距離、数百μで室温において数Ωの抵抗をもつ試料が得られる。この太さ数μ、長さ1mm程の繊維に銀ペースト(DuPont 4922)で4つの電極を顕微鏡を見ながら付け直流4端



Fig. 6.3 (SN)_x単結晶の顕微鏡写真

子法で電気抵抗を測定した。電流電極については(SN) x 試料の端面をシルバーペーストが均一におおう様特に特に注意する必要がある。

(SN) x の単結晶あるいは粉末を真空中で150℃前後に熱することにより昇華させ室温以下に冷却したガラス基板あるいはポリマー薄膜上に蒸着させることができる。⁴⁰⁾また延伸したポリマー上に蒸着した場合は延伸した方向に(SN) x の b 軸が配向する。薄膜⁴⁰⁾でもやはり反射光は金色であり、配向した薄膜においては光の偏光特性は単結晶と同じであるが電気伝導度は可成り小さい。

§ 6.3 (SN) x の電氣的・光學的性質

6.3.1 (SN) x の電気伝導度及びその温度依存性

(SN) x の電気伝導度を述べる前に $S_2N_2 \rightarrow (SN)_x$ 過程における電気伝導度の時間的变化について述べる。Fig. 6.4に $S_2N_2 \rightarrow (SN)_x$ 薄膜が形成される過程での電気伝導度の測定装置を示す。

金電極を蒸着した基板上に、§ 6.2で述べた方法によって S_2N_2 を凝着させる。基板温度を液体窒素温度から自然に室温まで上昇させる過程で電気伝導度を測定した。液体窒素温度から0℃近傍までは抵抗は非常に大きく電極間距離約1~2mmで S_4N_4 を約0.05gを昇華させた場合、抵抗は $10^{12}\Omega$ 以上である。しかし温度が室温近傍になるとFig.

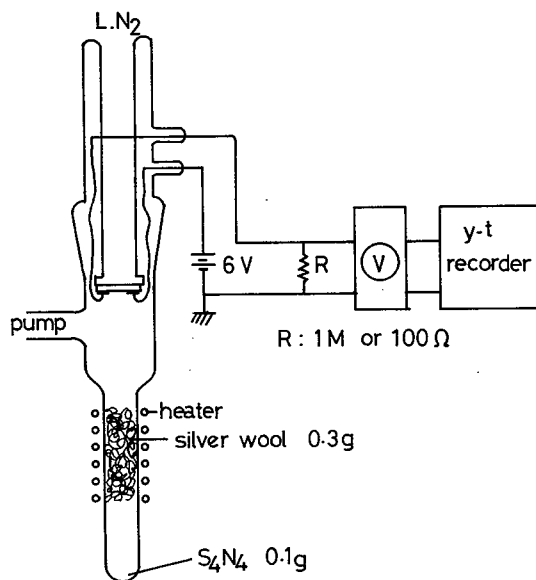


Fig. 6.4 $S_2N_2 \rightarrow (SN)_x$ 過程での電気伝導度の測定装置

6.5に示す様にほんの数分間で伝導度はおおよそ3~4桁増加する。このときの S_2N_2 表面の色の変化の様子は液体窒素温度で茶褐色であったものが丁度白っぽくなり徐々に黄色みがかっていく時である。

その後、試料表面がゆっくりと青くなってゆくに従って電気伝導度は更に十数時間かけて1~2桁増加する。現段階では現象からの推定にすぎないが、最初の数分間に急激に電気伝導度が増加する過程はガラス基板の温度が室温に近づくにつれて S_2N_2 がラジカルになりshort rangeで分子量の少ない(SN) x になりつつある過程と考

えられる。その後ゆっくりした増加はそれらが *long range* で高分子化が起っていると考えられよう。

最終的にこの場合の電気抵抗は $10^6 \sim 10^5 \Omega$ になる。

Fig. 6.6 に電気伝導度が時間に対しほぼ飽和した段階で、真空引きを止めた場合と再び真空引きを始めたときの電気伝導度の変化の様子 (a) 及び温度依存性 (b) を示す。

空気の導入による伝導度の低下は酸素等のガスの吸着によるものと考えられる。

薄膜の電気伝導度の温度依存性は金属的ではなく約 0.1 eV の活性化エネルギー

をもつ半導性を示している。これは部分的に形成されている短かい SN 鎖間をキャリアが *hopping* するのに必要な活性化エネルギーであろうと思われる。ガラス基板上に S_2N_2 を蒸着した場合、分子配列はランダムで $(\text{SN})_x$ の分子の長さも比較的短かく電気抵抗も単結晶に較べ 4~5 桁程大きい。§ 6.2 で述べた延伸したマイラー上の *oriented film* についてもやはり分子の長さは単結晶とは比較にならない程短かい様である。

更に Fig. 6.4 の方法で得られる $(\text{SN})_x$ 薄膜は光に対して敏感でありわずかな光で伝導度は増加する。この現象についての詳細は目下研究中である。

$(\text{SN})_x$ 単結晶の繊維方向の電気伝導度は室温で約 $3 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であり繊維と垂直方向ではそれより約 1 桁小さい。V-I 特性は Fig. 6.7 に示す様に広い範囲にわたって比例しており $(\text{SN})_x$ が全くオーミックであることを示している。

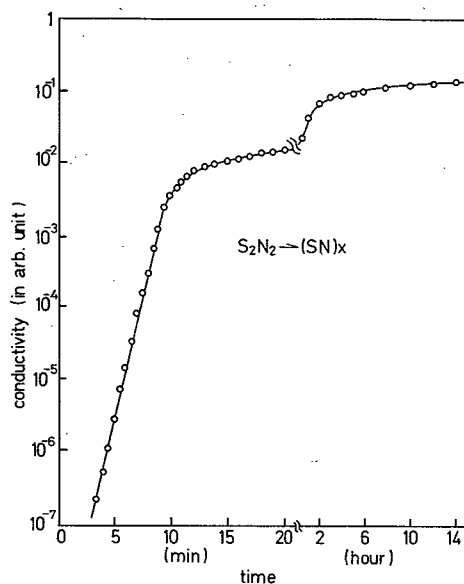


Fig. 6.5 $\text{S}_2\text{N}_2 \rightarrow (\text{SN})_x$ 過程の電気伝導度の時間的変化

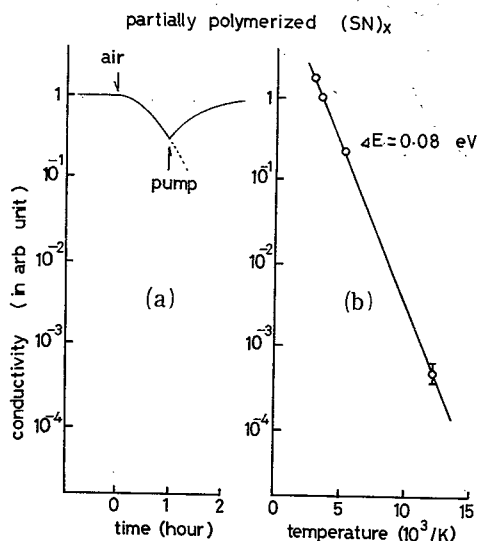


Fig. 6.6 $(\text{SN})_x$ 薄膜の電気伝導度 (a) 高分子化過程での空気の影響 (b) 温度依存性

試料直径が約 $10\ \mu$ の場合数 mA の電流、電流密度にして数千 A/cm^2 で焼失する。

Fig. 6. 8 に電気伝導度の試料断面積依存性を示す。

細い試料程、見かけ上大きい伝導度を得られている。本来等方媒質においては伝導度は試料形状に依存しない筈であるが、 $(SN)_x$ の様に極端に異方性の大きい試料では形状効果が現われる。この現象の解釈として (1) 電流端子における電極と試料間の接触の不完全により見かけ上、伝導度が小さく評価される。(2) 高伝導率を有する表面層の存在が考えられるが (2) についてその存在は確かめられていない。(1) については試料が一次元的であるため電流接面の不完全さがそのまま試料中を流れる電流の不均一性になり、太い試料程電流値が過小評価されるためと考えられる。つまり電流電極となる b 軸端が太さ数 μ の繊維の終端で粗いた

め銀ペーストの表面張力によって電極接面が不均一になるのであろう。

Fig. 6. 9 (a) は真空中で $4.2\ K$ から $370\ K$ の間の熱サイクルを連続的に行なったときの固有抵抗と温度の関係を示したものである。一旦高温にした試料では低温で見られる不純物散乱の割合が多少増加する。しかし上げる温度を室温までに止めれば抵抗は殆んど増加しない。

アルゴンガス中でも真空中とほぼ同じ傾向である。Fig. 6. 9 (b) は (a) とは異なった試料であるが熱サイクルを空気中に行なった場合の温度対固有抵抗の履歴曲線である。真空中のものより抵抗の増加は著しく、また $50\ K$ 以下で再び抵抗が増加

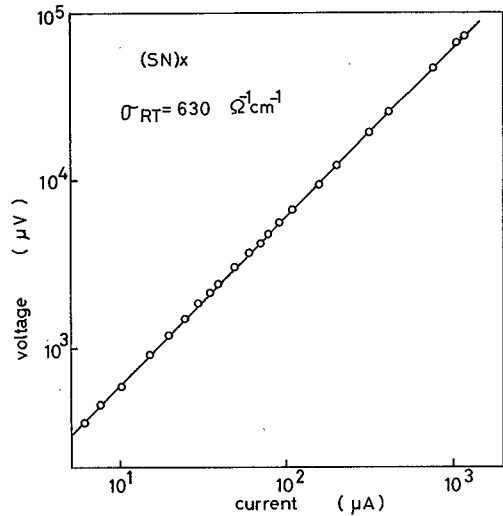


Fig. 6.7 $(SN)_x$ 単結晶の V-I 特性

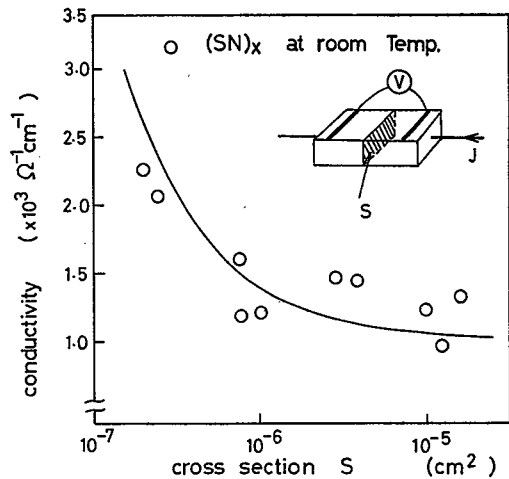


Fig. 6.8 $(SN)_x$ 単結晶における電気伝導度の試料断面積依存性。

する現象が顕著に現われてくる。

以上の実験結果を定性的に理解するため極小値の現われる温度(30~50 K)を境に低温側と高温側に分けて考えてみよう。(SN) x の電気伝導はいわゆる金属にお

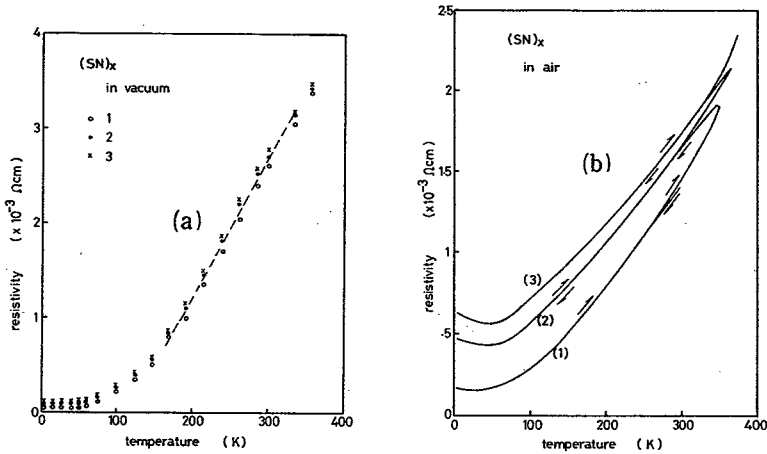


Fig. 6.9 (SN) x 単結晶の熱サイクルと電気抵抗(a)真空中
(b)空气中

けるマチーセン則に従っていると考え低温側での電子散乱は主に不純物、格子欠陥によるもので、高温側では温度に依存するフォノンあるいは電子によって散乱されると考える。まず低温側について考えてみよう。先に述べた様に不純物の多い試料や空气中で熱処理した試料において低温で抵抗が増加する原因として、半導体で見られる $T^{-3/2}$ に依存する荷電不純物 (*charged impurity*) による散乱⁴²⁾ あるいは $-\ln T$ に依存する *Kondo* 効果が上げられる⁴³⁾。

前者については (SN) x の場合、半導体に較べ数桁キャリアー密度¹¹⁾ が大きいいため荷電不純物は自由キャリアーによりシールドされ実効的な散乱中心になり得ないと考えられる。実際固有抵抗 ρ と温度 T の両対数プロットより得られる傾きは $-\frac{1}{20}$ 近くになり (SN) x の異方性が大きいとしてもこの可能性は小さい。Fig. 6.10 は Fig. 6.9 (b) の 30 K 以下での ρ と $\ln T$ をプロットしたものであり比較的よい直線性を示している (1), (2), (3) と熱処理回数を増してゆく程傾きは大きくなり、*Kondo* 効果における磁気モーメントを持った不純物濃度が増加したのと同じ現象である。

Fig. 6.11 に (SN) x 単結晶の帯磁率の温度依存性を示す。

(a) 抵抗 *minimum* を示さないオリジナル試料であり帯磁率は約 $0.1 \sim 0.2 \times 10^{-6}$ emu/g で、パウリ常磁性である。

パウリ帯磁率 $\chi_p = \mu_B^2 D(E_F)$ (μ_B はボーア磁子、 $D(E_F)$ はフェルミ準位の状態密度) からフェルミ準位の状態密度を自由電子及び分子内の反磁性を一応無視して評価するとほぼ $D(E_F) \simeq 0.14 \pm 0.6$ states/(eV · spin molecule) となり低温での比熱の測定から得られる値¹⁹⁾ とほぼ一致する。

オリジナル試料における電気抵抗の温度依存性を Fig. 6.12 (a) に示す様に低温で抵抗に極小は現われない。

Fig. 6.11 (b) は γ 線を 10^7 R 照射した (SN)x 単結晶の帯磁率である。帯磁率は温度の逆数にほぼ比例しておりキュリー・ワイス則に従った常磁性を示している。直線の傾き即ちキュリー定数から見積られる磁気双極子密度は約 2.5×10^{20} cm⁻³ である。又、 γ 線を照射した試料の電気抵抗は Fig. 6.12 (b) に示す様に 30 ~ 40

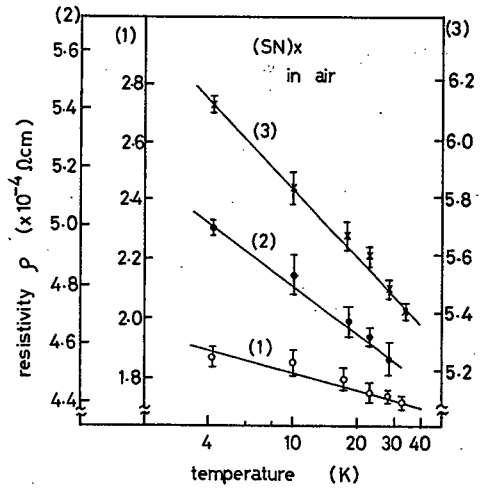


Fig. 6.10 30K以下での固有抵抗の温度依存性 ρ 対 1 nT, 番号は Fig. 9(b)の番号に相当する。

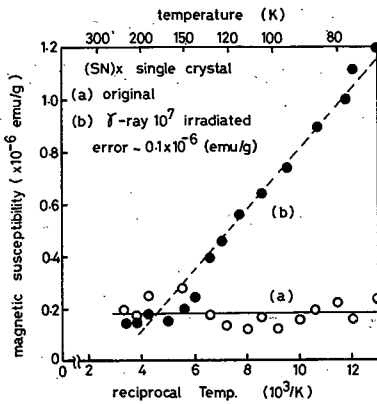


Fig. 6.11 (SN)x 単結晶の帯磁率の温度依存性 (a) γ 線の未照射試料 (b) γ 線 10^7 R 照射した試料

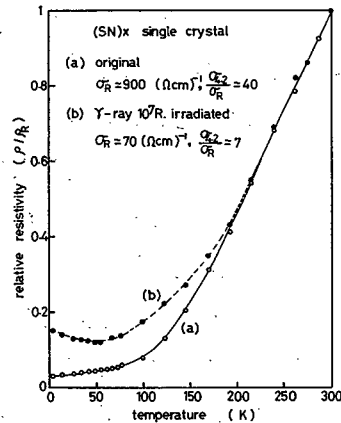


Fig. 6.12 (SN)x 単結晶の抵抗の温度依存性 (a), (b) は Fig. 6.11 の (a), (b) に対応する

K で極小を示し、先に述べた熱処理による抵抗の変化と同様である。以上のことを総合すると、真空中、アルゴンガス中で加熱あるいは γ 線照射によって、主に SN 鎖が

熱分解あるいは切断され伝導チャンネルが減少して固有抵抗が永久的に増加すると考えられる。そして切断されたSN鎖の端が *dangling bond* となり隣りのSN鎖を移動する電子にあたかも磁気モーメントをもった不純物の様に相互作用を及ぼし *Kondo* 効果に似た現象をひき起こしているのかも知れない。空气中で熱処理した場合は伝導チャンネルの切断に加え酸素の影響が相乗され *Kondo* 効果が顕著に現われるのではないかと考えられる。

しかしSN鎖の切断及び酸素等の存在がどのような形で磁気モーメントを持つ不純物に特徴的な *Kondo* 効果に似た現象をもたらすのか、あるいは別の散乱機構によるものかは、更に詳しい実験と解析が必要であるため現在帯磁率の低温領域の測定を検討中である。

次に電気抵抗の高温 ($T > 300\text{ K}$) 領域についてマチーセン則 $\rho = \rho_0 + \rho(T)$ (ρ_0 残留抵抗) の $\rho(T)$ が温度にどのような形で依存しているか考察する。*Fig. 6.9 (a)* における ρ 対 T の曲線では約 $150 \sim 300\text{ K}$ においてはほぼ比例の関係が見られ、これは単純にいわゆる等方的な金属における自由電子のフォノン散乱に起因するものと考えてもよさそうである。

しかし一次元に近い大きい異方性をもつ (SN) $_x$ については等方媒質と同じ解釈はできないであろう。

$\ln \{ (\rho - \rho_0) / (\rho_R - \rho_0) \}$ 対 $\ln T$ (ρ_R は室温 ρ_0 は *Fig. 6.9 (a)* で $T \rightarrow 0$ に外挿した固有抵抗) をプロットすると *Fig. 6.13* に示す様に $30 \sim 300\text{ K}$ の広い領域で傾き $2.3 \sim 2.5$ のよい直線性が見られる。最近

(SN) $_x$ の単結晶の抵抗の温度依存性から $\rho(T) \propto T^2$ に従うとして電子の散乱はフォノンよりむしろ電子散乱による *Umklapp process* によるものであると云う報告¹⁰⁾ がなされている。筆者の用いた試料においても *Fig. 6.13*

に示す様に $\rho(T) \propto T^{2.3 \sim 2.5}$ と2乗より大きい依存性を示す。しかし異方性の大きい (SN) $_x$ の散乱機構を結論づけるには更に詳しいデータのもとに検討する必要があるだろう。

6.3.2 反射スペクトルの温度依存性.

Fig. 6.14 に反射スペクトル測定に用いた装置のブロック図を示す。

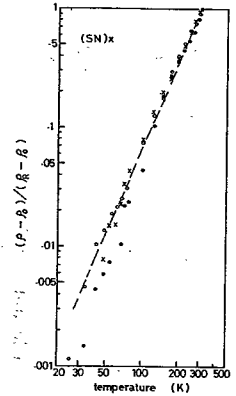


Fig. 6.13 (SN) $_x$ 単結晶の $\ln (\rho - \rho_0) / (\rho_R - \rho_0)$ 対 $\ln T$. ρ_0, ρ_R はそれぞれ $T \rightarrow 0$ に外挿した固有抵抗及び室温の固有抵抗

分光した光は *optical guide* により試料面にできるだけ入射角を小さくして照射できる様にし、試料 *holder* は液体ヘリウムに浸すことができる様工夫した。*optical guide* を通過する光は偏光特性が失なわれるため偏光板は試料直前に入れる必要があり、また偏光板は温度によって透過率が変化するため注意を要する。*reference* として100%反射に近いアルミ板と0%の黒体を用い、得られたスペクトルから試料の反射率を計算して求めた。

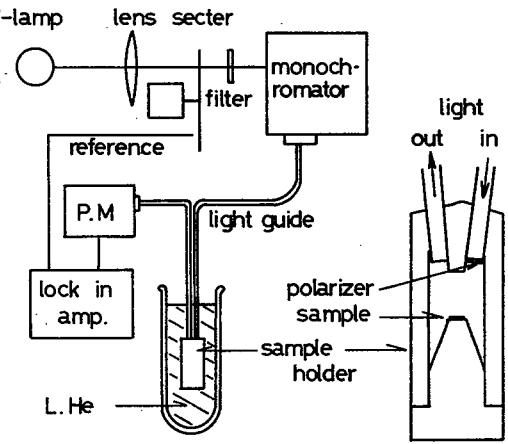


Fig. 6.14 液体ヘリウム温度での反射スペクトルの測定装置

Fig. 6.15 (a)(b)に(SN)*x* 単結晶の反射率の室温と液体ヘリウム温度におけるプラズマ端付近のスペクトルを示す。

反射スペクトルに見られるプラズマ端は $E // b$ (E : 光の電界) の場合 2.6 ~ 2.7 eV に現われるが $E \perp b$ の場合全体に反射率は小さく 1 ~ 3 eV の範囲では殆んど変

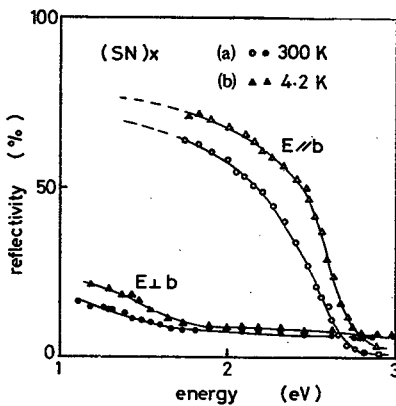


Fig. 6.15 室温及び4.2Kにおけるプラズマ端近傍の反射スペクトル

化していない。つまり(SN)*x* 単結晶の反射率にも大きい異方性が見られる。 $E // b$ に現われるプラズマ端近傍の反射スペクトルを次式で示すドルーデの一電子近似で解析した^{5,22)}

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (6.1)$$

但し $\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^*}$, ϵ_∞ は高周波における誘電率、 τ は電子の散乱時間、 n は自由電子の密度である。

又反射率は

$$R = \frac{1 + |\epsilon| - \{2(|\epsilon| + \epsilon_1)\}^{1/2}}{1 + |\epsilon| + \{2(|\epsilon| + \epsilon_1)\}^{1/2}} \quad (6.2)$$

で表わされ、未知のパラメータ ϵ_∞ , ω_p , τ を実験より求めた反射スペクトルに一致する様に選んだ。Table 6.1 に室温におけるドルーデのパラメータ ϵ_∞ , ω_p , τ 及び $\sigma_{opt} = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi}$ の関係より得られる光の周波数での電気伝導度、又結晶構造²²⁾ から見積られる自由電子密度 n を $3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と仮定して得られた自由電子の有効質量も合わせて掲げておく。

反射スペクトルに現われるプラズマ端は著者ら、Penn²²⁾, Karlsruhe²⁰⁾ 及び IBM⁹⁾ のグループ間においてはほぼ 2.7 eV であり殆んど差異はないがドルーデのパラメータに多少の違いが見られる。

	ϵ_∞	$\omega_p \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ $\times 10^{15}$	$\tau \text{ (sec)}$ $\times 10^{-15}$	$\sigma_{opt} \text{ (}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ $\times 10^3$	m^*/m_e
Ours	4.4	8.3	1.3	7.9	1.3
Penn	1.46	3.6	1.9	3	5.2
Karlsruhe	6.5	4.1	2.6	2.5	0.9
IBM	3.6	7.2	1.0	5	2

Table 6.1 (SN)xの反射スペクトルより得られるドルーデのパラメータ
但し m_e は自由電子の質量

上村らの理論計算^{5,27,39)}によると § 2.4 で述べた様にフェルミ面は2つのバンドによって横切られており、フェルミ面に現われる電子は有効質量 $1.00 m_e$ と $0.25 m_e$ (m_e は自由電子の質量) の2種類が存在すると予想されている。

Karlsruhe の報告を除いていずれも自由電子のものより大きい。これはドルーデ近似において自由電子密度を $3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ とした一電子モデルで計算を行なったためであろうとされている。⁵⁾

見かけのプラズマ端は $\epsilon_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$ で与えられ^{5,39)} Table 1 の結果によれば約 2.62 eV となり反射スペクトルとよく一致している。この値は波長で約 4700 \AA に相当し、その波長より短い光は透過され長い光は反射される。つまり (SN)x 薄膜の透過光が青く見えるのはこのためである。

また $E \perp b$ の光は $E // b$ の場合程 *Fig. 13* に示す様に波長依存性はなく長波長側の反射率も小さいため約 4700 \AA より長波長の反射光は強い偏光特性をもっている。

Table 6.2 室温及び4.2Kにおける(SN)xの反射スペクトルより得られるドルーデのパラメータ。

		300 K	4.2 K	
ϵ_{∞}		4.4	4.4	4.2
ω_p	$\times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$	8.3	8.6 ± 0.1	8.3
	eV	5.5	5.7 ± 0.1	5.5
τ	$\times 10^{-15} \text{ sec}$	1.3 ± 0.1	1.9 ± 0.2	2.2 ± 0.1
σ_{opt}	$\times 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	7.9	12.4	13.4
m^*/m_e		1.3	1.2	1.3

Table 6.2 に室温で得られたドルーデのパラメータと4.2 Kで得られたものとを比較して掲げる。4.2 K では見かけのプラズマ端は *Fig. 6.13 (b)* に示す様に多少高エネルギー側にシフトしており、又 *edge* も急峻になっている。*edge* が急峻になるのはTable 6.2 に示す様に電子の散乱時間が長くなるためであるが *edge* の *blue* シフトには2つの解釈ができつまり ω_p の増加があるいは ϵ_{∞} の減少と見ることができる。広い波長領域で反射スペクトルを測定すればどちらか判定できるであろうが、現段階で得られているスペクトルからは判定できないためTable 6.2 には ω_p 及び ϵ_{∞} をそれぞれ室温の値に仮定して解析した結果を掲げる。低エネルギー側の *fit* からはむしろ ω_p が増加していると考えた方が多少実験結果に近い様である。 ω_p の増加は有効質量の減少につながるが、これは上村らの提唱するバンドモデル^{27,29)} において2つのバンド間の相対的な電子分布が低温になるに従って変化したためかも知れない。

さて四端子法で測定した直流の電気伝導度は室温と4.2 K ではほぼ2桁以上の差があるが光学的に測定した場合その変化はせいぜい2倍程度であり大きく異っている。これは直流の電気伝導に寄与する自由電子と反射のプラズマ端に現われる自由電子の起源が異なるためかも知れない。

つまり (SN)x に2種類の自由電子が存在するとしてプラズマ周波数 $\omega_p = (4\pi n e^2 / m^*)^{1/2}$ と伝導度 $\sigma = n e^2 \tau / m^*$ を考慮するとプラズマ端には $(n / m^*)^{1/2}$ の大きい方が実効的に現われるが電気伝導度には $n e^2 / m^*$ と τ との積で大きい方が

効いてくると考えれば上述の実験結果は一応説明できる。しかしこれは仮説であって定量的な裏付けを得るためには2種類の自由電子の有効質量、密度更には散乱時間を分離して求める必要がある。これらは $(SN)_x$ の物性を探るキーポイントであり又 § 2.4 で述べた理論より導かれた2つのバンドモデルに判定を下す重要な物理量である。

現在バンド構造及び自由電子の振舞いについてトンネル分光、磁気抵抗効果、ホール効果、マイクロ波による反射及び損失、更に超伝導等の実験を検討中である。

§ 6.4 結 言

非金属 S, N からなるポリマー $(SN)_x$ の電氣的光源的性質が低次元の金属的性質を示すことは欧米の研究者らによって華々しく報告された感はあるがその物理的な本質はまだ正確に把握できていない。又、ここで述べた $(SN)_x$ の合成及び電気伝導等の測定が現在国内における超伝導ポリマーの前駆的な研究であるがこれを契期として飛躍的な研究が望まれる。

本章で述べた $(SN)_x$ の合成及び電気伝導度、反射率等の基礎的な実験結果を要約すると次の様になる。

- (1) S_2Cl_2 と NH_3 より S_4N_4 を合成しそれを重合することによって $(SN)_x$ を合成することができた。単結晶は金色をしておりその電気伝導度は室温で約 $3 \times 10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$ と高くその温度依存性は金属的である。又、ファイバー方向とそれに垂直な方向とでは伝導度に1桁以上の差があり大きい異方性を示している。
- (2) 結晶性の悪い試料及び $(SN)_x$ 単結晶を $60^\circ C$ 以上に熱するかあるいは r 線を照射すると電気抵抗はある温度で極小を示し、これが *Kondo* 効果に似た現象であることを見出した。これは恐らく SN 鎖の熱分解による切断によるものであろうと推定できる。
- (3) 反射スペクトルをドルーデの自由一電子モデルで解析して、その結果ファイバー方向における自由電子のプラズマ周波数 ω_p , 散乱時間 τ 及び有効質量 m^* を $\omega_p \simeq 7.9 \times 10^{15} sec^{-1}$, $\tau \simeq 1.3 \times 10^{-15} sec$, $m^* \simeq 1.3 m_0$ と評価した。又 $4.2 K$ における反射スペクトルも測定し、見かけのプラズマ端がわずかに高エネルギー側へシフトしかつ散乱時間が室温の約 1.6 倍になること

を見い出した。

- (4) 純度の高い(SN)*x*単結晶の帯磁率はほぼ 10^{-7} emu/g でパウリ常磁性の性質を示している。帯磁率からフェルミ準位の状態密度を評価すると0.1~0.2 states/(eV·spin molecule)であった。また抵抗極小を示す試料においては常磁性的な温度依存性を示しており、Kondo 効果に似た現象と関連しているものと考え詳しい検討を行なっている。

以上述べた実験結果はまだ基礎的なデータであるがこれらをもとに現在更に高純度の単結晶を合成し、その電気磁気効果、トンネル分光及び磁気プラズマ等の研究を進めている。

参考文献

- 1) F.P. Burt ; *J. Chem. Soc.* (1910)1171.
- 2) M. Goehring & D. Voigt ; *Naturwissenschaften*, 40 (1953)452.
- 3) P.L. Kronick, H. Kaye, E.F. Chapman, S.B. Mainth & M.M. Labes ; *J. Chem. Phys.* 36(1962)2235.
- 4) V.V. Walatka Jr. & M.M. Labes ; *Phys. Rev. Letts.* 31(1973)1139.
- 5) H. Kamimura ; 応用物理. 45(1976)616, 日本物理学会誌 31(1976)272.
- 6) M.V. Blanco & W.L. Jolly ; *Inorg. Synthesis*, 9 (1967)98.
- 7) H.G. Heal ; *Advance Inorg. Chem. Radiochem.* 15 (1972)375.
- 8) C.H. Hsu & M.M. Labes ; *J. Chem. Phys.* 61(1974)4640.
- 9) P.M. Grant, R.L. Greene & G.B. Street ; *Phys. Rev. Letts.* 35(1975)1743.
- 10) C.K. Chiang, M.J. Cohen, A.F. Garito, A.J. Heeger, C.A. Mikulski & A.G. MacDiarmid ; *Solid State Commun.* 18(1976)1451.

- 11) C.M. Mikulski, P.J. Russo, M.S. Saran, A.G. MacDiarmid, A.F. Garito & A.J. Heeger ; *J. Am. Chem. Soc.* 97(1975)6358.
- 12) M.H.M. Arnold, J.A.C. Hugill & J.M. Hutson ; *J. Chem. Soc.* (1936)1645.
- 13) J. Bragin & M.V. Evans ; *J. Chem. Phys.* 51(1969)268.
- 14) G.B. Street, H. Arnold, W.G. Gill, P.M. Grant & R.L. Greene ; *Mat. Rev. Bull.* 10(1975)877.
- 15) R.L. Greene, G.B. Street & L.J. Suter ; *Phys. Rev. Letts.* 34(1975)577.
- 16) W.D. Gill, R.L. Greene, G.B. Street & W.A. Little ; *Phys. Rev. Letts.* 35(1975)1732.
- 17) L.J. Azevedo, W.G. Clark, G. Deutscher, R.L. Greene, G.B. Street & L.J. Suter ; *Solid State Commun.* 18(1976)1205.
- 18) R.L. Civiak, C. Elbaum, W. Junker, C. Gough, H.I. Kao & L.F. Nichols & M.M. Labes ; *Solid State Commun.* 18(1976)1205.
- 19) R.L. Greene, P.M. Grant & G.B. Street ; *Phys. Rev. Letts.* 34(1975)89.
- 20) W. Möller, H.P. Geseirich & L. Pintschovius ; *Solid State Commun.* 18(1976)791.
- 21) L. Pintschovius, H.P. Geseirich & W. Möller ; *Solid State Commun.* 17(1975)477.
- 22) A.A. Bright, M.J. Coken, A.F. Garito, A.J. Heeger, C.M. Mikulski, P.J. Russo & A.G. MacDiarmid ; *Phys. Rev. Letts.* 34(1975)206.
- 23) L. Ley ; *Phys. Rev. Letts.* 35(1975)1796.
- 24) P. Mengel, P.M. Grant, W.E. Rudge, B.H. Schechtman ; *Phys. Rev. Letts.* 35(1975)1803.

- 25) C.H. Chen, J. Silcox, A.F. Garito, A.J. Heeger & A.G. MacDiarmid ; *Phys. Rev. Letts.* 36(1976)525 .
- 26) W.E. Rudge & P.M. Grant ; *Phys. Rev. Letts.* 35 (1975)1799 .
- 27) H. Kamimura, A.J. Grant, F. Levy, A.D. Yoffe & G.D. Pitt ; *Solid State Commun.* 17(1975)49 .
- 28) D.E. Parry & J.M. Thomas ; *J. Phys. C, Solid State Phys.* 8(1975)L. 45 .
- 29) A.A. Bright & P. Soven ; *Solid State Commun.* 18 (1976)317 .
- 30) W.I. Friesen, A.J. Berlinsky, B. Bargsen, L. Weiler & T.M. Rice ; *J. Phys. C. Solid State Phys.* 8(1975) 3549 .
- 31) H. Kamimura, A.M. Glazer, A.J. Grant, Y. Natsume, M. Schreiber & A.D. Yoffe ; *J. Phys. C: Solid State Phys.* 9(1976)291 .
- 32) C. Merkel & J. Ladik ; *Phys. Letts.* 56A(1976)395 .
- 33) V.T. Rajan & L.M. Falicov ; *Phys. Rev. B*, 12(1975) 1240 .
- 34) D.R. Salahub & R.P. Messmer ; *J. Chem. Phys.* 64 (1976)2039 .
- 35) R.H. Baughman, R.R. Chance & M.J. Cohen ; *J. Chem. Phys.* 64(1976)1869 .
- 36) A.J. Epstein & N.O. Lipari ; *Phys. Letts.* 56A (1976)235 .
- 37) M. Sehlüder, J.R. Chelikowsky & M.L. Cohen ; *Phys. Rev. Letts.* 35(1975)869 .
- 38) A. Zunger ; *J. Chem. Phys.* 63(1975)4854 .
- 39) 上村 洸 ; 固体物理 11(1976)237 , *Proceeding of the 13th Int. Conf. Phys. Semiconductor (Roma 1976)* .
- 40) R.A. Scranton, J.B. Mooney, J.O. McCaldin, T.C.

McGill & C.A. Mead ; Appl. Phys. Letts. 29(1976)
47.

41) *A.A. Bright, M.J. Cohen, A.F. Garito, A.J. Heeger,
C.M. Mikulski & A.G. MacDiarmid ; Appl. Phys. Letts.*
26(1975)612.

42) 青木昌治 ; 電子物性工学〔コロナ社〕(1973)295.

43) *J. Kondo ; Prog. Theor. Phys.* 32(1964)37.

44) *M. Boudeulle ; Cryst. Struct. Commun.* 4(1975)9.

第 7 章 分子性結晶の工学的応用

分子性結晶そのものを工学的に応用して電子素子材料として用いるには無機半導体に較べ熱的にも化学的にも不安定であるため現在無機化合物ほど広く用いられていない。しかし無機半導体が真空管にとって変わるには長い歴史があり、ほんの十数年前には現在の *LSI* やその応用に見られる超小型コンピューターの出現などは夢だに思わなかったであろう。

分子性結晶あるいは有機半導体も違った意味で新しい電子素子材料として活躍することは容易に予想できる。例えば液晶に見られるディスプレイ¹⁾や各種有機色素の可変波長レーザー²⁾あるいはカラー写真の増感剤など着実な成果を上げていると云えよう。この様な分子性化合物の応用はその研究がほんの始まったばかりの産物であり今後の成果が大いに期待できよう。

さて多少奇抜で冗長的であるかも知れないが分子性結晶及び有機化合物の工学的応用について述べてみよう。

有機化合物は無限に近い原子配列の可能性がありしかもその電子エネルギー状態も広い領域にわたっているためその励起電子間の遷移を利用してエネルギーを変換することができる。これはまさしく色素レーザーの原理であるがどうしても劣化の難点はのがれられない。これは入射のエネルギーがあまりにも高く、分子内の共有結合を解離する以上のエネルギーが投入されるためであり、又光が化学反応をおこすひき金となるためである。現在では劣化の影響を少なくするために色素溶液を高速に循環する方法がとられている。しかし入射される励起エネルギーでも分解しない強い共有結合をもった媒体をバッファーとして用いバッファーからレーザー発振体へ、うまくエネルギーが輸送される様に、電子状態を設計すれば有機色素の固体レーザーも可能であろう。つまり色素の固体化を単なる媒質として用いるのではエネルギー準位の観点から設計するものである。

又、§1で述べた様に生体内でのエネルギー輸送が高効率に行なわれかつ全く無駄のないことは見逃せない。これは自然の与えた全く理想的で神秘的と思われる程分子間の電子状態の設計がなされているためであり、今後の工業活動はこの見地から考える必要があろう。例えば太陽電池にしても従来はエネルギーを電気的なエネルギーとして蓄積することに主眼をおいて開発してきた。むろんエネルギーを取り出す場合には

電氣的なエネルギーとして取り出した方が、容易であるが蓄積する点においては如何なる形でもよく光合成に見られる澱粉や蛋白質の様に化学結合として蓄積した方が効率が非常に高いと思われる。また取り出す際も太陽電池を別として現在の様に単に燃焼させる方法によらず別の方法で活性化エネルギーを与え高効率に取り出すことができるであろう。人類がこの高度な技術を手中に納めるには今後数百年あるいは数千年の歳月を必要とするかも知れないが決して諦めてはならないだろう。

三重項状態の励起子は一般に寿命が長く従来までは色素レーザーにとって螢光を消光する電子準位として働き積極的にレーザーの発振準位としては用いられなかった。しかし § 3 及び § 4 で述べた様に重金属及び常磁性金属を添加することによって燐光のみが見られしかもその寿命は著しく減少することが明らかになった。即ちうまく重金属、常磁性効果を利用して燐光を積極的にレーザー発振させることは可能と思われる。燐光準位は従来用いられている、螢光準位に較べ低エネルギー側にあるため色素レーザーを更に長波側へ拡張できるであろう。また三重項励起子のゼーマン効果を併用すれば磁場によるチューニングも可能と思われる。

三重項状態の励起子の寿命が長い点を利用するものとして遅延素子が考えられる。これは三重項励起子の拡散を用いるもので結晶の純度を充分高くすれば素子として応用できる程拡散距離や速度を増加させることができよう。つまり拡散速度は温度に依存するものであるから温度を変化させることによって励起子の拡散速度をコントロールし光信号あるいは電気信号を結晶中で遅延させることができる。

またアントラセン等で見られる遅延螢光や π 分子消滅による分子内での π 光子吸収を応用すれば低エネルギーフォトンを高エネルギーフォトンに変換することができよう。

分子性結晶のエピタキシャル成長は人為的に分子配列をコントロールできる点で今後大いに期待できる分子設計である。

つまりエピタキシャル薄膜は結晶のサイズを大きくするだけでなく § 3 . 4 で述べた様に分子性結晶の特異な性質をひき出すことが出来る。

例えば基板と蒸着する分子性化合物を適当に選ぶことによって、分子の π 電子をエピタキシャル表面に露出させることが出来るであろうし、励起子の二次元的振舞いが期待できよう。この様な分子性化合物のエピタキシャル成長についての研究は殆んどなされておらず今後更に基礎的な研究が望まれる。

原子力発電及びMHD発電が叫ばれている今日絶縁材料の放射線劣化は関心の的になっている。又放射線の生体への影響も究明されなければならない。これらの観点か

ら分子性結晶の放射線照射効果の研究は重要であり、かつ、これらの知見は被曝に対処する指針を与えるであろう。例えば被曝線量に対する電気伝導度の関係及び被曝によって形成される電子準位の位置は絶縁能力を知る目安やすくなるであろうし、又逆にそれらを応用することも出来よう。

(SN) x の物性は現在ようやく理解され始めているがその低次元性³⁾及び大きい電気陰性度⁴⁾は従来の金属に見られなかったものであるため応用面も広いであろう。例えば延伸したポリマー上の薄膜及び単結晶の透過光及び反射光は大きい偏光特性を持っているため偏光子として応用できる。

また大きい電気陰性度を示しているため半導体、絶縁体あるいは金属に(SN) x を蒸着して界面現象を応用することが出来よう。例えば半導体に蒸着してフォトセルとして用いることが出来るかも知れない。

しかし(SN) x の持つ最も重要な意味はそれが工学的に応用し得る点にあるのではなくむしろ非金属ポリマーで超伝導が見い出されたことであり、今後の分子性化合物に新しい期待を持たせたことにある。

これは例えば生体内における高効率のエネルギー輸送過程にも関連して室温での超伝導が実現できる可能性を含んでいると云えよう。

参考文献

- 1) 小林駿介；液晶〔日刊工業新聞社〕
- 2) 稲場文男他；レーザーハンドブック〔朝倉書店〕
- 3) 上村洸；応用物理、45(1976)616.
- 4) R.A. Scranton, J.B. Mooney, J.D. McCaldin, T.C. MacGill & C.A. Mead ; *Appl. Phys. Letts.* 29(1976) 47.

第 8 章 結 論

本論文の第 3 章から第 6 章に至るフタロシアニン及び $(SN)_x$ に関する電氣的及び光学的手段により得られた実験結果を要約して総括すると以下の様になる

- (1) 中心原子として重金属を含むフタロシアニン (PdPc, PtPc) は CuPc 同様燐光のみが観測されることが見いだされた。
- (2) CuPc 単結晶における燐光の温度依存性より 1.09μ と 1.12μ の発光バンドに分裂していることが観測され、それは銅原子の対 d 電子によって三重項状態が 2T と 4T に分裂したためであると解釈した。
- (3) フタロシアニンにおけるルミネッセンスは結晶形によって異なり薄膜の熱処理による発光スペクトルの変化は $\alpha \rightarrow \beta$ 相への変化によるものと説明した。又、CuPc 薄膜においても 2T , 4T からの発光を観測し、熱処理前の薄膜においては *triplet excimer* 形成の可能性があることを指摘した。
- (4) SnPc 及び VOPc 薄膜においてそのルミネッセンスの温度依存性は *excimer* 形の特徴を備えていることを見出し、又、ZnPc の可溶形においても同様な結果が得られた。
- (5) H_2Pc 単結晶の中性子線照射により形成された電子準位は発光に寄与せず蛍光を消光するのみであることを示した。
- (6) PtPc 単結晶の三重項状態のゼーマン効果を燐光スペクトルの磁場依存性より調べ、その結果三重項状態の零磁場分裂定数 D 及び E を $D \simeq -7.8 \text{ cm}^{-1}$ 及び $|E| \simeq 0.7 \text{ cm}^{-1}$ と見積った。また零磁場での燐光バンドは $10,289.1 \text{ cm}^{-1}$ 及び $10,297.6 \text{ cm}^{-1}$ の 2 つが観測されそれぞれの発光寿命は $7 \mu \text{ sec}$ 及び $3 \mu \text{ sec}$ であった。
- (7) ゼーマン効果の結晶軸依存性及び磁場強度依存性より PtPc 単結晶における三重項スピン副準位 $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ 及び $|T_z\rangle$ のうち最も発光強度の強い準位は $|T_z\rangle$ であり $|T_x\rangle$ あるいは $|T_y\rangle$ の一方は無輻射的であると判明した。
- (8) 4.2 K での PtPc 単結晶において Q -スイッチルビレーザ強度が $10^{23} \text{ photons/cm}^2 \text{ sec}$ 以上の励起強度で $T-T$ 消滅を起すことを見だし 2 分子再結合係数 r を約 $10^{-12} \text{ cm}^3/\text{sec}$ と見積った。これより三重項励起子の拡散係数を $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以上と評価した。

- (9) PtPc 単結晶における r の磁場依存性より 30 ~ 40 kG で r に最大が現われることを見出しそれは三重項励起子のペア状態における消滅のスピンの選択則によるものと解釈した。
- (10) ZnPc 単結晶を Q-スイッチルビレーザで励起した場合得られる誘起電荷波形より結晶中におけるキャリアのドリフト移動度及びその温度依存性を求めた。室温での b 軸方向の移動度は $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ あり温度と共に活性化エネルギー 0.15 ~ 0.2 eV で増加することを見出した。
- (11) N_2 及び色素レーザーで励起した場合の誘起電荷量の励起波長依存性及び励起強度依存性より 337 ~ 700 nm の波長領域では一光子過程でしかも一旦最低励起一重項状態を経てキャリアが生成されるものと推定した。
- (12) PbPc 及び PtPc のエピタキシャル薄膜において電気伝導度は室温近傍でピークを示すことを見出しそれはエピタキシャル薄膜特有の相転移によるものであろうと考えた。
- (13) (SN) x 単結晶を合成し b 軸方向の室温での電気伝導度が $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、電氣的にも光学的にも低次元の金属的性質を有していることを示した。また熱処理をした試料及び r 線を照射した試料において電気抵抗が低温で極小を示す現象を帯磁率の測定と併わせ Kondo 効果の観点から解析を行ない、それが主に SN 鎖の切断によるものであろうと考えた。
- (14) (SN) x 単結晶の反射スペクトルをドルーデの一電子近似によって解析し自由電子の b 軸方向における室温でのプラズマ周波数 ω_p , 散乱時間 τ , 有効質量 m^* を $\omega_p \simeq 7.9 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$, $\tau \simeq 1.3 \times 10^{-15} \text{ sec}$ 及び $m^* \simeq 1.3 m_e$ と評価した。又 4.2 K での反射スペクトルの測定も行ない電気伝導度の温度依存と併せて自由電子の散乱機構を考察した。

以上本論の結論を述べたが今後の主な課題として

- (1) 可変波長レーザーによる分子の励起状態及びキャリアの生成移動、消滅機構の更に詳細な研究
- (2) (SN) x に関する自由電子の振舞い及びバンド構造の解明などが残されている。

謝 辞

本研究を結ぶにあたって、終始御指導、御鞭撻を賜った大阪大学犬石嘉雄教授に衷心より感謝の意を表わすと共に実験の遂行、論文の作成にあたり御懇切な御指導を戴いた吉野勝美講師に心から感謝の意を表します。

また、筆者が大阪大学大学院工学研究科に在籍中御指導を頂いた大阪大学木下仁志教授、西村正太郎教授、川辺和夫教授、山中千代衛教授、藤井克彦教授、鈴木胖教授、三川礼教授及び横山昌弘教授に深く感謝の意を表します。

筆者が在籍する研究室においては白藤純嗣助教授、低温センター山本純也助手には有益な御討論を頂き深く感謝の意を表します。また直接試料の作成、実験解析等に御協力を戴いた同僚の故疋田正和氏を始めとする 大学院生井門喜信君、谷村勝巳君卒業研究生辰野恭一君、吉田康夫君、柏谷裕君、奈良高専京兼純助手並びに実験の過程において有益な御討論を戴いた井上正崇助手、田口常正助手を始めとする犬石研究室の諸氏に深く感謝の意を表します。また本研究を遂行するにあたり終始無言で協力してくれた妻富江に感謝します。

研 究 業 績

主な発表論文

- 1) *Fluorescence Spectra of Phthalocyanine Single Crystals.*
J. Phys. Soc. Japan, 31 (1971) 1594.
- 2) *Emission Spectra of Phthalocyanine Crystals*
J. Phys. Soc. Japan, 34 (1973) 441.
- 3) *Photoconductivity of Zinc Phthalocyanine Induced by Ruby and Glass Lasers.*
J. Phys. Soc, Japan, 35 (1973) 120.
- 4) *Temperature Dependence of Phosphorescence Emission in Phthalocyanine Crystal*
J. Phys. Soc. Japan, 35 (1973) 621.
- 5) *Electroluminescence in polyethylene Terephthalate*
J.J. Applied. Phys. 13 (1974) 1023.
- 6) *Phosphorescence in Platinum Phthalocyanine Single Crystals Excited by Ruby Laser*
J. Phys. Soc. Japan, 37 (1974) 1297.
- 7) *Behavior of Triplet Excitons in Platinum Phthalocyanine Single Crystals*
J. Phys. Soc. Japan, 38 (1975) 1042.
- 8) *Effects of Magnetic Field on Triplet-Triplet Annihilation in Pt-Phthalocyanine Single Crystal at 4.2K.*
Chem. Phys. Lett. 40 (1976) 505.
- 9) *Effects of Magnetic Field on Triplet State of Pt-Phthalocyanine Single Crystal.*
J. Chem. Phys. in Press.
- 10) *Electrical Conductivity of (SN)_x Polymer.*
Chem. Phys. Lett. submitted
- 11) (SN)_x の合成と電気伝導、

応用物理 46. №3 (1977) 299.

- 12) *Temperature dependence of Electrical Resistivity and magnetic susceptibility in (SN)_x Single crystal*
Solid State Commun. (in press)
- 13) *Temperature dependence of Reflectance Spectru of (SN)_x Single Crystal.*
J. Phys. Soc. Japan, Submitted
- 14) *Electrical Properties of (SN)_x Film Evaporated on Low Temperature*
Japan J. Appl. Phys. Submitted

その他の発表論文

- 1) *Electrical and Optical Properties of Phthalocyanine Single Crystals II.*
Technol. Rept. Osaka Univ. 21 (1971) 549.
- 2) *Electrical and Optical Properties of Phthalocyanine Single Crystal III.*
Technol. Rept. Osaka Univ. 22 (1972) 585.
- 3) *Emission Spectra of Phthalocyanine in Thin Film and Solution.*
Technol. Rept. Osaka Univ. 23 (1973) 171.
- 4) *Emission Spectra of Phthalocyanine II.*
Technol. Rept. Osaka Univ. 23 (1973) 493.
- 5) *Electrical and Optical Properties of Phthalocyanine Crystals. Part IV. Phosphorescence of PtPc Single Crystals.*
Technol. Rept. Osaka Univ. 25 (1975) 43.
- 6) *Electrical Conduction in Epitaxial Films of Phthalocyanines.*

- Technol. Rept. Osaka Univ.* 26 (1976) 161.
- 7) 燐光状態のゼーマン効果
大阪大学低温センターだより №13 (1976) Janu. 4.
- 8) *Electrical Properties of Polymeric Sulfur Nitride (SN)_x*
Technol. Rept. Osaka Univ. 26 (1976) 455.
- 9) *Anisotropy of Carrier Mobility and Electro-Optical effects in Smectic Liquid Crystal*
Technol. Rept. Osaka Univ. 26 (1976) 445.

国際学会、シンポジウム発表

- 1) *Photoconduction and Emission of Phthalocyanine in the Near Infrared.*
U.S.- Japan Seminar on Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors.
Osaka, Japan August 1973.
- 2) *Behavior of Triplet exciton in Phthalocyanine Single Crystal.*
7th Molecular Crystal Symposium
Nikko Japan, Sept. 1975.
- 3) フタロシアニン中の励起子
日本物理学会、名古屋 1976. April (5 pR4).
- 4) (SN)_xの電気抵抗の温度依存性及び帯磁率
物性研短期研究会(パイエルズ転移) 東京 1976. Nov.

学会一般講演

- 1) フタロシアニンの電氣的光学的性質 II

- 日本物理学会 S . 4 6 . 4
- 2) フタロシアニンの電氣的光学的性質 III
日本物理学会 S . 4 6 . 1 0 (3 0 p E 1)
- 3) フタロシアニンの電氣的光学的性質 IV
日本物理学会 S . 4 7 . 4 (4 a M 4)
- 4) フタロシアニンの電氣的光学的性質 V
日本物理学会 S . 4 7 . 1 0 (1 0 a S 9)
- 5) フタロシアニン薄膜の発光スペクトル
日本物理学会 S . 4 7 . 1 0 (1 0 a S 1 0)
- 6) フタロシアニンの電氣的光学的性質 VI
日本物理学会 S . 4 8 . 4 (3 p D 8)
- 7) フタロシアニン薄膜の発光スペクトル II
日本物理学会 S . 4 8 . 4 (3 p D 9)
- 8) フタロシアニンの電氣的光学的性質 VII
日本物理学会 S . 4 8 . 1 0 (2 5 a K 1 2)
- 9) フタロシアニンの螢光と燐光
日本物理学会 S . 4 9 . 4 (5 p K 1 2)
- 10) 白金フタロシアニンの *triplet exciton* の振舞い
日本物理学会 S . 4 9 . 1 0 (1 2 a N 1 0)
- 11) エピタキシャル、フタロシアニンの電氣的光学的性質
日本物理学会 S . 4 9 . 1 0 (1 2 a N 1)
- 12) 白金フタロシアニンの *triplet exciton* の振舞い II
日本物理学会 S . 5 0 . 4 (3 a N 8)
- 13) エピタキシャル成長フタロシアニンの電氣的光学的性質 II
日本物理学会 S . 5 0 . 4 (2 p M 3)
- 14) 白金フタロシアニンに於ける三重項励起子のスピン-格子緩和
日本物理学会 S . 5 0 . 1 0 (1 2 p A 1 2)
- 15) エピタキシャル成長フタロシアニンの電氣的光学的性質 III
日本物理学会 S . 5 0 . 1 0 (1 2 p A 1 3)
- 16) 液晶の電氣伝導
日本化学会、液晶討論会 S . 5 0 . 1 0 (3 B O 8)

- 17) 三重項励起子間相互作用の磁場依存性。
 日本物理学会 S . 5 1 . 4 (5 a R 6)
- 18) (SN) x の合成及び電氣的、光學的性質 (5 a R 1 0)
 日本物理学会 S . 5 1 . 4
- 19) S₄N₄の電氣的光學的性質 (6 p R 1)
 日本物理学会 S . 5 1 . 1 0
- 20) (SN) x の磁氣抵抗効果及びホール効果 (6 p R 3)
 日本物理学会 S . 5 1 . 1 0
- 21) (SN) x の電氣伝導度の温度依存性 (6 p R 2)
 日本物理学会 S . 5 1 . 1 0
- 22) ポリマー(SN) x の一次元金属伝導 (5 G . 3 7)
 電氣関係学会関西支部連合大会 S . 5 1 . 1 1
- 23) (SN) x 単結晶作成過程についての一考察'' (SN) x 蒸着膜の電氣的性質''
 日本物理学会 S . 5 2 . 4 (6 a P 8)
- 24) (SN) x の抵抗極小と帯磁率
 日本物理学会 S . 5 2 . 4 (6 a P 9)
- 25) (SN) x 単結晶の反射スペクトルの温度依存性
 日本物理学会 S . 5 2 . 4 (6 a P 1 0)

