

## MMX-Chain 錯体の電子状態制御

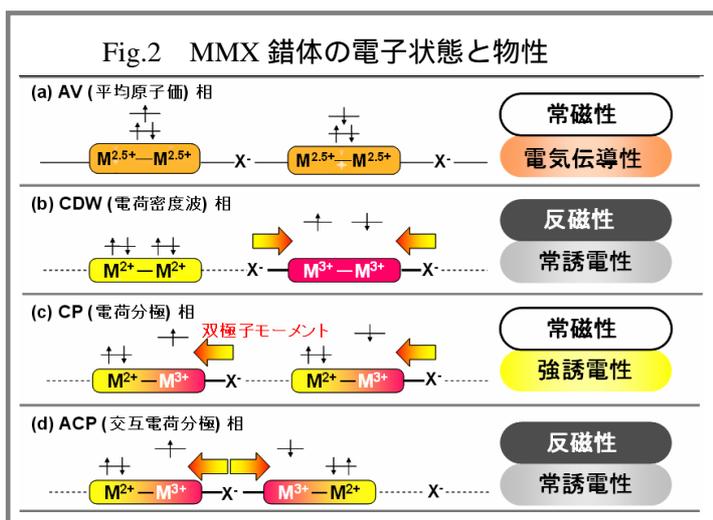
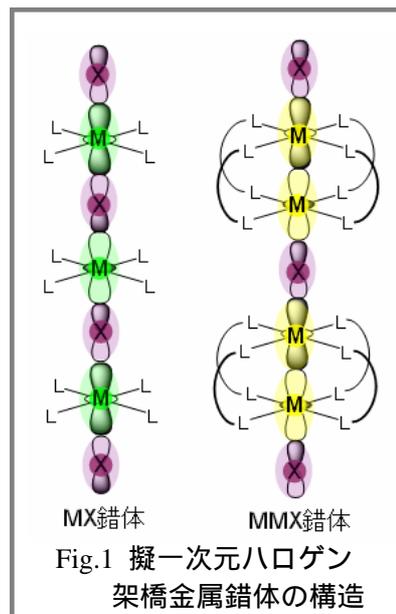
(東北大院理<sup>\*</sup>, 東大新領域<sup>\*\*</sup>, 名大院工<sup>\*\*\*</sup>, CREST<sup>†</sup>) ○井口 弘章<sup>\*</sup>, 高石 慎也<sup>\*,†</sup>, 梶原 孝志<sup>\*,†</sup>, 山下 正廣<sup>\*,†</sup>, 松崎 弘幸<sup>\*\*</sup>, 岡本 博<sup>\*\*</sup>, 田中 久暁<sup>\*\*\*</sup>, 黒田 新一<sup>\*\*\*</sup>

## 【序】

一次元電子系物質は、スピン・電荷・格子の揺らぎによって様々な電子状態が安定化し、この電子状態が光・圧力・熱などの外場に応答して変化することから、盛んに研究されてきた。なかでも擬一次元ハロゲン架橋金属錯体は、巨大な三次の非線形光学応答を示すなど、興味深い物性を示すことから、近年注目を浴びている。

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体には、金属イオンを M、ハロゲン化物イオンを X としたときに、 $-M-X-M-X\cdots$  という配列を有する MX 錯体と  $-M-M-X-M-M-X\cdots$  という配列を有する MMX 錯体の 2 種類が知られている (Fig.1)。このうち MMX 錯体は、Fig.2 に示すように、理論的には 4 種類の電子状態をとらうと考えられてきた。MMX 錯体は配位子によって dta(ジチオ酢酸)系  $[M_2(RCS_2)_4]I$  (M = Ni, Pt; R = alkyl chain group) と pop(垂リン酸縮合体)系  $A_4[Pt_2(pop)_4X]\cdot nH_2O$  or  $A'_2[Pt_2(pop)_4X]\cdot nH_2O$

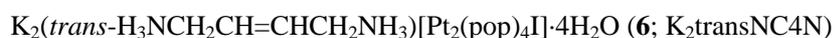
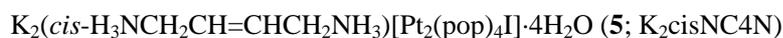
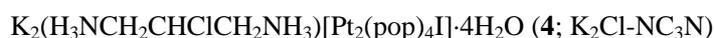
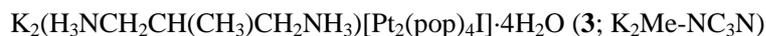
(pop =  $P_2H_2O_5^{2-}$ ; A = alkali metal, alkyl ammonium, etc.; A' = alkyldiammonium; X = Cl, Br, and I) の 2 種類に分かれるが、いずれも 4 種類の電子状態全てを発現することには成功していなかった。しかし本発表者らは、pop 系 MMX 錯体において、カウンターイオンを二元系へと拡張した新たな錯体  $A_2B[Pt_2(pop)_4I]\cdot 4H_2O$  (A =  $K^+$ ,  $Rb^+$ ; B = alkyldiammonium) を合成し、初めて ACP (交互電荷分極) 相の発現に成功した。これによって pop 系では、理論的に考えられていた 4 種類の電子状態全てを確認できた。



## 【本発表内容】

二元系の錯体  $K_2(H_3NC_3H_6NH_3)[Pt_2(pop)_4I]\cdot 4H_2O$  (1;  $K_2NC_3N$ ) は ACP 相であったが、このアルキルジアンモニウムイオンの炭素骨格を 3 から 5 に伸ばした  $K_2(H_3NC_5H_{10}NH_3)[Pt_2(pop)_4I]\cdot 4H_2O$  (2;  $K_2NC_5N$ ) は ACP 相ではなかった。このような違いがなぜ生じるのかを突き止めるため、我々は

様々な構造の骨格を有するアルキルジアンモニウムイオンの導入を試みた。その結果、以下の 4 種類の錯体を合成することに成功した。



単結晶 X 線構造解析の結果、錯体 3,4 は二倍周期構造を有し、Pt-I-Pt 距離は 2 種類存在していることから ACP 相であることが明らかとなった。しかし単純な ACP 相ではなく、架橋  $\Gamma$  イオンの位置が Pt 複核ユニット間の中央からずれていた。これは Fig.3 に示したように、ACP 相と CDW 相の両者の特徴を併せ持った構造であり、新しい電子状態であることがわかった。

一方、錯体 5,6 は架橋  $\Gamma$  イオンの位置がディスオーダーして観測され、過去の傾向に照らして考えると CDW 相の可能性が高いと考えられる。

ACP 相の構造を有する錯体 (1,3,4)とそうでない錯体 (2,5,6)を比較したところ、ACP 相の構造を有する錯体は結晶系が Tetragonal か、Orthorhombic でも一次元鎖と垂直な

軸である a 軸と b 軸の長さが近く (<1.2Å)、そうでない錯体は Orthorhombic で a 軸と b 軸の長さに差があった (>2.4Å)。a 軸と b 軸の長さが近いと、隣り合う一次元鎖の pop 配位子とその間の  $\text{K}^+$  イオンがより直線配列に近づき、 $\text{K}^+$  イオンの周囲が酸素原子によって混み合うと考えられる。錯体 1,3,4 ではこの混み合いを解消するために pop 配位子がねじれ、それによって二倍周期構造が生じて ACP 相になると考えられる。

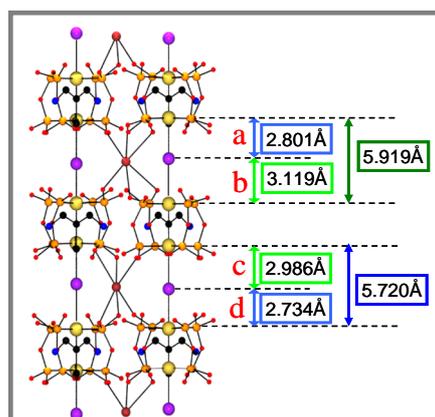


Fig.3 錯体 3 の鎖部分構造

CDW 相 :  $a < b, c > d, a = d, b = c$   
 ACP 相 :  $a + b > c + d, a = b, c = d$   
 錯体 3 :  $a < b, c > d, a + b > c + d$

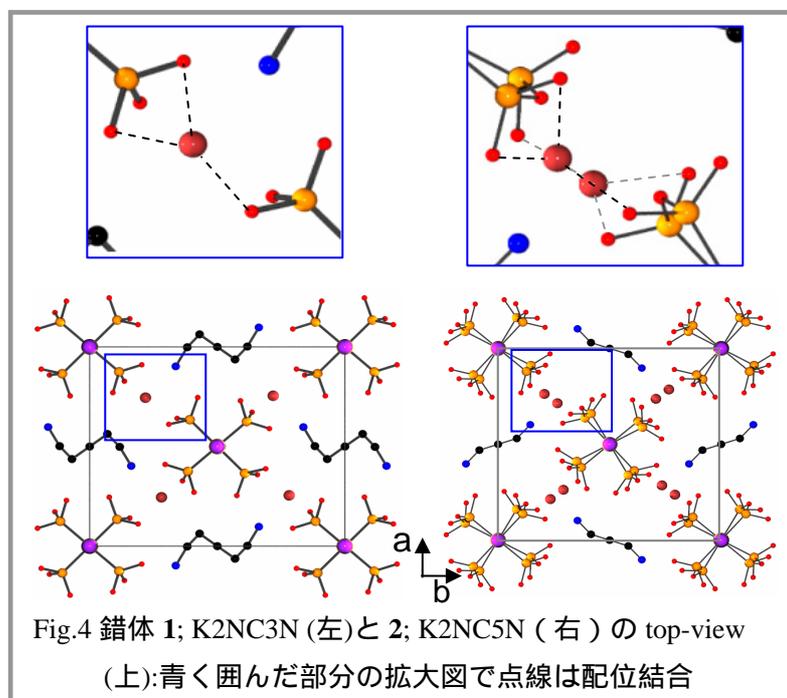


Fig.4 錯体 1; K<sub>2</sub>NC<sub>3</sub>N (左)と 2; K<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>N (右) の top-view

(上):青く囲んだ部分の拡大図で点線は配位結合

本発表では、この結果を含め、4 種類の電子状態が安定化される条件を、カウンターカチオンの構造や一次元鎖の構造と関連付けて説明する。