

溶媒吸脱着に伴う二元系 MMX-Chain 錯体の

物性及び電子状態の変化

(東北大院理*, 東大新領域**, 名大院工***) ○井口 弘章*, 高石 慎也*, 梶原 孝志*, 宮坂 等*, 山下 正廣*, 松崎 弘幸**, 岡本 博**, 田中 久暁***, 黒田 新一***

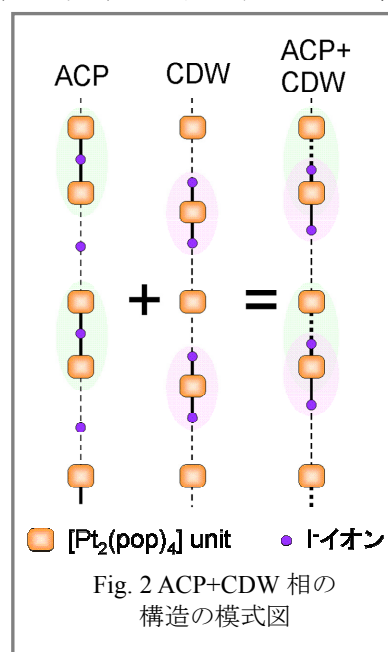
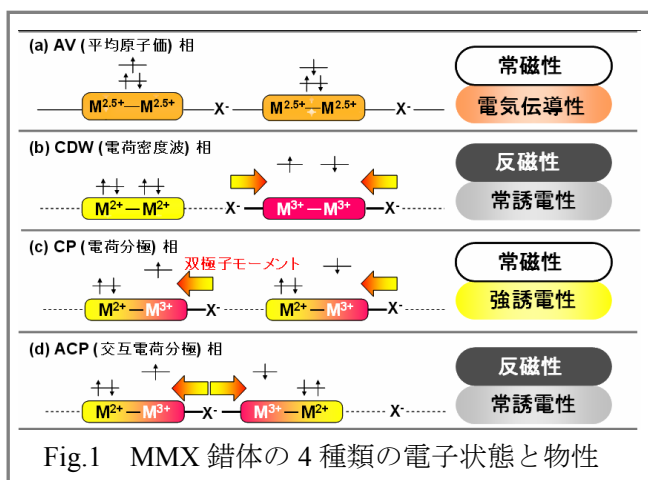
【序】

一次元電子系物質では、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、この電子状態を光・圧力・熱などの外場で制御できる可能性があることから、盛んに研究されてきた。なかでも、金属イオンを M、ハロゲン化物イオンを X としたときに、 $-M-M-X-M-M-X\cdots$ という配列を有する MMX 型擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MMX 錯体) は、多様な電子状態を有することが知られている。

MMX 錯体においてこれまで理論・実験の両面から確認されている 4 種類の電子状態を Fig.1 に示した。MMX 錯体は配位子の違いから dta (ジチオ酢酸) 系 $[M_2(RCS_2)_4]$ ($M = Ni, Pt$; $R = \text{alkyl chain group}$) と pop (亜リン酸縮合体) 系 $A_4[Pt_2(pop)_4X] \cdot nH_2O$ or $A'_2[Pt_2(pop)_4X] \cdot nH_2O$ ($pop = P_2H_2O_5^{2-}$; $A = \text{alkali metal, alkyl ammonium, etc.}$; $A' = \text{alkyldiammonium}$; $X = Cl, Br, \text{ and } I$) の 2 種類が知られているが、我々はこのうち pop 系に注目し、カウンターイオンを 2 種類含む二元系へと拡張することで、新奇な電子状態や物性の発現を試みてきた。

【これまでの研究結果】

我々はこれまでに十数種類の二元系 MMX 錯体 $A_2B[Pt_2(pop)_4I] \cdot 4H_2O$ ($A = K^+, Rb^+$; $B = \text{alkyldiammonium}$) を合成し、このうち $B = H_3NCH_2CHXCH_2NH_3^{2+}$; $X = H, Me, Cl$ の化合物において、新奇な電子状態である ACP+CDW 相 (Fig.2) を発見した。前回の討論会において、我々はこの電子状態の起源がアルキルジアンモニウムイオンの分子長に依存した K^+ または Rb^+ イオン周りの立体反発によるものであることを報告した。その後、結晶中の水分子が脱離した無水結晶の構造解析より ACP 相特有の二倍周期構造の消失がみられることや、水分子の脱離に伴う ^{31}P MAS-NMR スペクトルのブロードニングがみられるこ



とから、水分子の脱離による平均原子価 (AV) 相への転移が示唆されることを報告してきたが、脱離後の電子状態については未解明な点が多かった。

【本発表内容】

我々は、水分子の吸脱着に伴う物性及び電子状態の変化の詳細を明らかにするため、吸脱着前後における電気伝導度、光学伝導度スペクトル、ラマン散乱スペクトル等を測定した。

Fig.3 に $\text{K}_2(\text{H}_3\text{NC}_3\text{H}_6\text{NH}_3)[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) の含水時、脱水時、再吸着時の電気伝導度を示した。脱水によって電気伝導度は室温において約 10 倍上昇し、傾きから求められる活性化エネルギーもおおよそ 1/2 に減少しており、一次元鎖内のユニット間距離 (Pt-I-Pt 間距離) が減少することによりトランスファー積分が増加したものと考えられる。なお、**1** を飽和水蒸気下に晒して約 1 日おくと伝導度はほぼ初めの値に戻ったことから、水分子を可逆的に再吸着していることがわかった。これは XRD の結果からも裏付けられた。

Fig.4 には **1** の含水及び脱水時の光学伝導度スペクトルを示した。これより、電荷移動吸収エネルギー (E_{CT}) は脱水によって 0.85 eV から 0.45 eV へと大幅に減少していることがわかった。これもユニット間距離の減少を示唆する結果である。

Fig.5 に示した **1** の含水及び脱水時の偏光ラマン散乱スペクトルには、いずれも 70~100 cm^{-1} の範囲に 2 つのピークが観測された。これは、脱水時においても依然として 2 種類の Pt-Pt 結合が存在していることを示唆している。

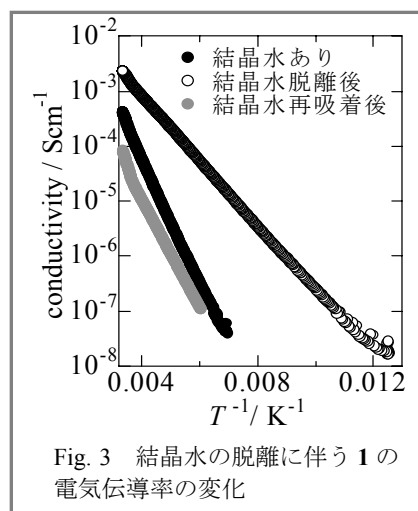


Fig. 3 結晶水の脱離に伴う **1** の電気伝導率の変化

本発表では、これらの結果と ^{31}P MAS-NMR スペクトルの温度変化等の結果から、**1** 及び他の二元系錯体の脱水状態における電子状態の詳細について報告する。

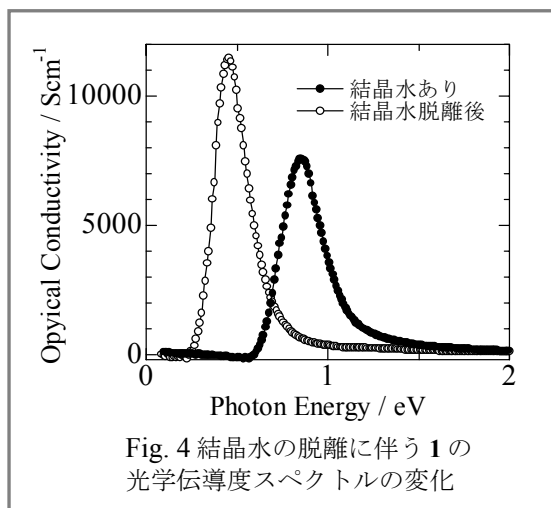


Fig. 4 結晶水の脱離に伴う **1** の光学伝導度スペクトルの変化

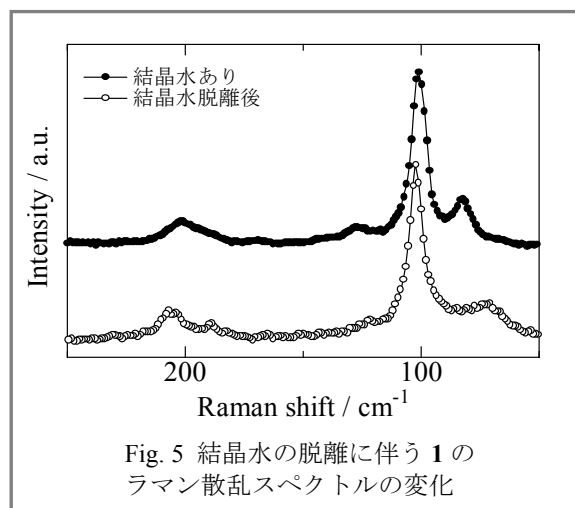


Fig. 5 結晶水の脱離に伴う **1** のラマン散乱スペクトルの変化