

3A14 STM による擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の局所電子構造の直接的観測

(都立大院理¹、CREST²、東大新領域³、名大院工⁴、Visionarts research inc.⁵)

○山下正廣^{1,2}、高石慎也^{1,2}、宮坂等¹、杉浦健一¹、松崎弘幸^{2,3}、岸田英夫³、岡本博³、田中久暁⁴、丸本一弘⁴、伊東裕⁴、黒田新一⁴、高見知秀⁵

【序】擬一次元ハロゲン架橋錯体は大きな電荷移動吸収、高次の共鳴ラマン散乱、大きな Stokes シフトを伴う発光、非常に大きな三次非線形光学応答^[1]など非常に興味深い物性を示すことから非常に注目されている化合物群である。これらの錯体は、Pt, Pd 錯体では $\text{M}^{2+}\text{-M}^{4+}$ の混合原子価(電荷密度波)状態、Ni 錯体では $\text{Ni}^{3+}\text{-Ni}^{3+}$ の平均原子価(Mott-Hubbard)状態をとることが知られている。最近報告された Ni-Pd 混合金属錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の電子状態はこれら二つの状態間の競合が期待されるため、非常に興味深い。この混合金属錯体の電子状態についてはこれまで、スピン磁化率、IR スペクトル、X-線散漫散乱などにより研究が行われてきたが、局所電子構造については明らかになっていない。我々は本研究において、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いてこれらの混合金属錯体における電子状態を直接的観察することに成功したので報告する。

【実験】Ni-Pd 混合金属錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ は文献に従って行った。STM 測定は JEOL 社製 JSPM-5200 を用いて、室温、常圧下で行った。

【結果と考察】 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (chxn: 1*R*, 2*R*-diaminocyclohexane) の STM 像を図 1 に示す。輝点が約 $5 \times 7 \text{ \AA}$ おきに観測された。これは、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の一次元鎖(b 軸)方向の Ni-Ni 間距離(5.16 \AA)、および垂直(c 軸)方向の Ni-Ni 間距離、(7.12 \AA)に相当することから、bc 面内の $\text{Ni}(\text{chxn})_2$ ユニットが輝点として観測されていることが分かる。このことは、この錯体はすべての Ni の環境が等価な $\text{-Ni}^{3+}\text{-Br-Ni}^{3+}\text{-Br-Ni}^{3+}\text{-}$ の平均原子価状態にあることを示している。次に混合原子価錯体 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の結晶構造、および STM 像を図 2 に示す。輝点が約 $10 \times 7 \text{ \AA}$ おきに観測された。この錯体の Pd-Pd 間距離は一次元方向が 5.29 \AA 、垂直方向が 7.07 \AA であることから、輝点は明らかに一次元鎖方向の 2 倍周期構造、すなわち、 $\text{...Pd}^{2+}\text{...Br-Pd}^{4+}\text{-Br...Pd}^{2+}\text{...}$ の混合原子価状態を反映しており、2 倍周期構造の位相が c 軸方向に揃っている、いわゆる 2 次元電荷密度波状態をとっていることが明らかとなった。また、この STM 像は正のサンプルバイアスで測定したため、輝点は伝導バンド(Pd^{4+})を表していることが分かる。

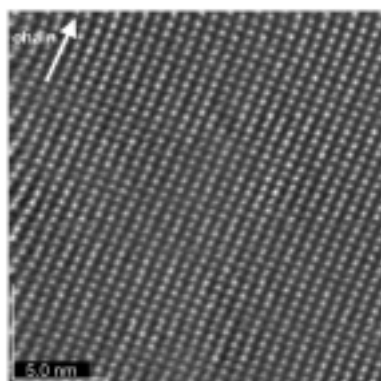


図 1. $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の STM 像

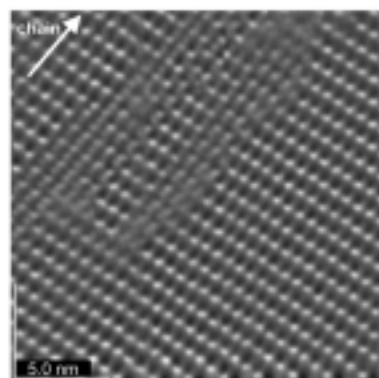


図 2. $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の STM 像

図3に Ni-Pd 混合金属錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($x=0.70, 0.80, 0.95$)の STM 像を示す。 $x=0.70$ の試料では、ほとんど $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ と同じ像が得られた。これは、 $x=0.70$ では Pd の原子価が3+になり平均原子化状態をとっていることを示している。 $x=0.80$ では、混合原子価状態に起因する2倍周期構造が、所々で現れており、 $x=0.95$ では、大部分が2倍周期構造をとっていることがわかった。このように平均原子価状態と混合原子価状態のクロスオーバーの局所構造を初めて直接的に観測することに成功した^[2]。

さらに $x=0.95$ の試料の STM 像において非常に興味深い現象が観測された。図3c中の黒色の矢印で示した一次元鎖は、原子価交替の位相が鎖内で反転していることがわかる。これを詳細に解析するため、図4に一次元鎖上におけるトンネル電流のプロットを示す。確かに、高さの高いピークと低いピークの順番が途中で逆転していることが分かる。これはスピンソリトン相当する。また、原子価交替の位相が反転するサイト(ドメインウォール)は、ハロゲン架橋 Pd 錯体では、10 金属サイト程度に広がりをもっていること理論的に予想されていたが、STMによりドメインウォールの広がりが実験的に証明された。

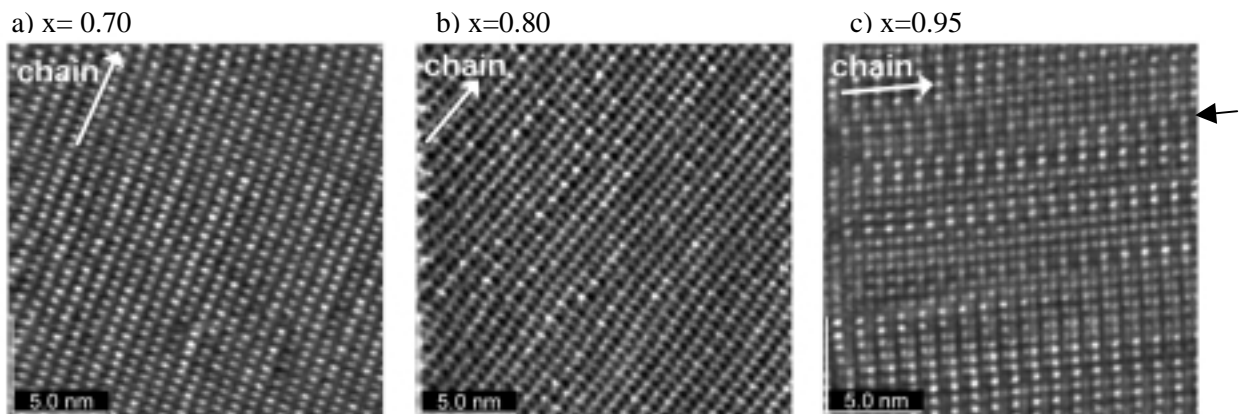


図3. $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($x=0.70, 0.80, 0.95$)の STM 像

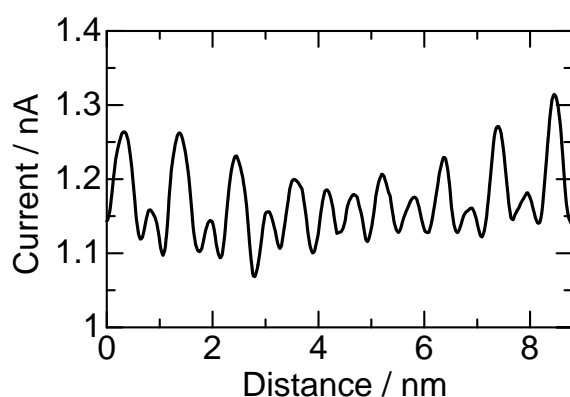


図4. 一次元鎖(図3cの黒色矢印)上の電流プロファイル

[1] H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, Y. Tokura, *Nature*, **405**, 929 (2000).

[2] S. Takaishi, H. Miyasaka, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Tanaka, K. Marumoto, H. Ito, S. Kuroda, T. Takami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 3171 (2004)