

4P023 MMX-Chain 錯体 $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2)_4\text{I}$ における X 線散漫散乱の圧力依存性

(九大院理¹・物構研²) 小林厚志¹, 北川 宏¹, 若林裕助², 澤 博²

【序論】 MMX-Chain と呼ばれるハロゲン架橋一次元複核金属錯体は、金属ダイマーユニット(MM)がハロゲン化物イオン(X)によって架橋された一次元鎖構造を持ち、複核ユニット内における電荷配列の自由度によって、多彩な電子状態と物性が期待される系である。以下に MMX-Chain において、期待される基本的な 4 つの電荷秩序モデルを示す。

平均原子価(AV)相： $-\text{M}^{2.5+}-\text{M}^{2.5+}-\text{X}-\text{M}^{2.5+}-\text{M}^{2.5+}-\text{X}-$

電荷密度波(CDW)相： $-\text{M}^{2+}-\text{M}^{2+}-\text{X}-\text{M}^{3+}-\text{M}^{3+}-\text{X}-$

電荷分極(CP)相： $-\text{M}^{2+}-\text{M}^{3+}-\text{X}-\text{M}^{2+}-\text{M}^{3+}-\text{X}-$

交互電荷分極(ACP)相： $-\text{M}^{2+}-\text{M}^{3+}-\text{X}-\text{M}^{3+}-\text{M}^{2+}-\text{X}-$

MMX-Chain の一例である $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2)_4\text{I}$ は、Fig.1.に示す構造

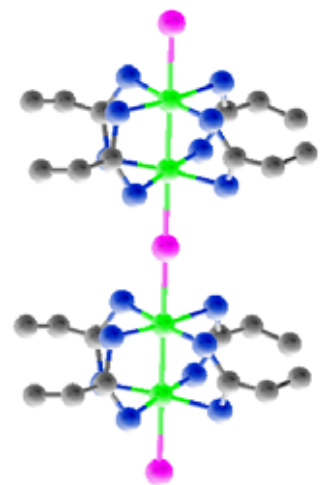


Fig.1. $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2)_4\text{I}$ の構造

を持ち、常圧室温において金属的伝導性を示す。また X 線振動写真の測定から、二次元二倍周期秩序が存在することが報告され^[1]、その伝導性は圧力印加により、半導体的(~ 20 kbar)、金属的(20 kbar 付近)、再び半導体的(30 kbar~)と変化する^[2]。しかしながら、これらの二次元二倍周期秩序や圧力印加による伝導性の逐次変化の詳細に関しては、未だ不明な点が多い。そこで、本研究では MMX 鎖の電子状態に敏感な X 線散漫散乱の圧力依存性を測定し、常圧における二倍周期秩序と高圧力下における MMX 鎖上の電子状態について、検討を行ったので報告する。

【実験】 X 線散漫散乱の実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設(KEK-PF) BL-1B に設置されている MPD 回折計を使用した X 線振動写真撮影と、BL-4C に設置されている HUBER6 軸回折計を使用した精密強度分布測定との 2 つを併用して行った。散漫散乱の強度評価は直線とローレンツ関数の足し合わせによるフィッティングを行い、ローレンツ関数成分を散漫散乱の強度として評価した。圧力印加にはダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力較正はルビー蛍光法により行った。

【結果と考察】 常圧室温における X 線振動写真を Fig.2.に示す。一次元鎖方向に相当する b^* 軸方向に二倍周期の散漫散乱が明瞭に観測され、その出現パターンは強い Bragg 点が現れる $k = 3n$ の前後($k = 3n \pm 0.5$)において非常に強く、弱い Bragg 点に挟まれる $k = 3n + 1.5$ では、確認できないほど弱いことがわかった。散漫散乱の強度分布を測定した結果と、二倍周期秩序を有する原子変位パターン(ACP, CDW, MX-dimer)から強度計算を行った結果

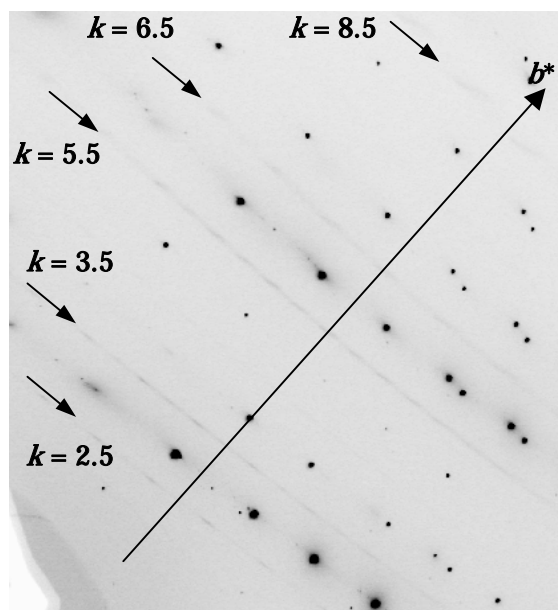


Fig.2. 常圧室温における X 線振動写真

をあわせて Fig.3.に示す。この結果から、散漫散乱の強度分布をよく再現しているのは CDW もしくは MX-dimer 型モデルであり、ACP 型ではないことが明らかとなった。また、散漫散乱の b^* 軸方向における半値幅から、二倍周期秩序の相関距離は 500 Å 程度と見積もられた。現在、共鳴 X 線散乱法を用いて CDW 型と MX-dimer 型のどちらがより適切であるのかを判断するため、解析を進めている。

Fig.4.に 1.3、4.8 kbar における X 線振動写真の $k=5$ 付近の拡大図を示す。また、その下に写真の点線上の散乱強度を示す。常圧室温にて観測された二倍周期秩序を示す $k=n+0.5$ に現れる濃淡を持つ散漫散乱は、1.3 kbar において依然として明瞭に観測された。これは 1.3 kbar において、二次元二倍周期秩序を保持していることを示している。圧力印加に伴い散漫散乱の強度は著しく減少し、4.8 kbar においてほぼ完全に消失した。この圧力は、電気抵抗率の圧力依存性の測定において観測された抵抗率減少の変曲点に一致する。従って、5 kbar 付近までの抵抗率の急激な減少は、二倍周期秩序が徐々に圧力印加によって失われ、単周期秩序に移行するためであると考えられる。このときの MMX 鎖上の電荷秩序は、半導体的であることから CP 相 ($\text{Pt}^{2+}\text{-Pt}^{3+}\text{-I} - \text{Pt}^{2+}\text{-Pt}^{3+}\text{-I} -$) であると考えられる。さらに圧力を 25 kbar までかけても、散漫散乱は消失したままであり、大きな変化は見られなかった。したがって、20 kbar 付近において観測された金属伝導性は、CP 相から単周期秩序である AV 相 ($\text{Pt}^{2.5+}\text{-Pt}^{2.5+}\text{-I} - \text{Pt}^{2.5+}\text{-Pt}^{2.5+}\text{-I} -$) への変化に対応すると考えられ、そのため X 線振動写真では変化が観測されなかったと考えられる。詳細は当日報告する。

[1] M. Mitsumi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11179.

[2] 徳永、北川、池田、辺土、上床、日本化学会第 83 回春季年会予稿集、2F3-07 (2003).

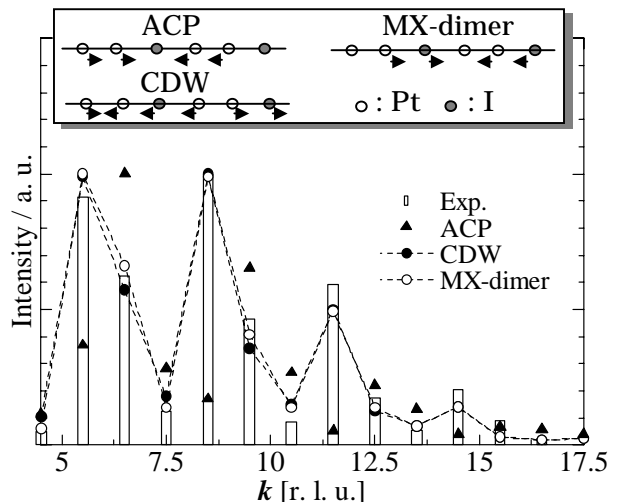
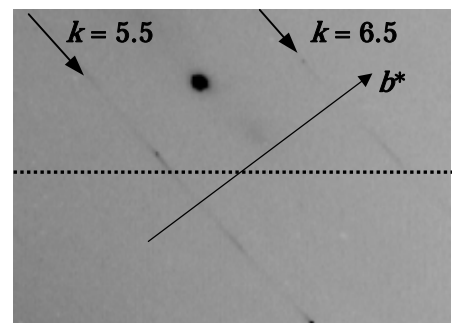
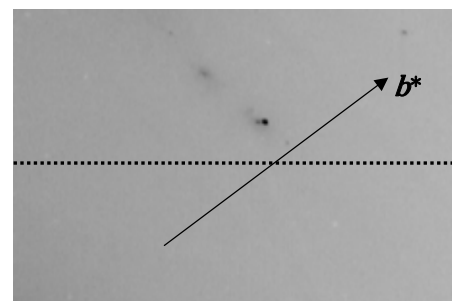


Fig.3. 常圧室温における散漫散乱の強度分布と各原子変位モデルから算出した計算結果



1.3 kbar



4.8 kbar

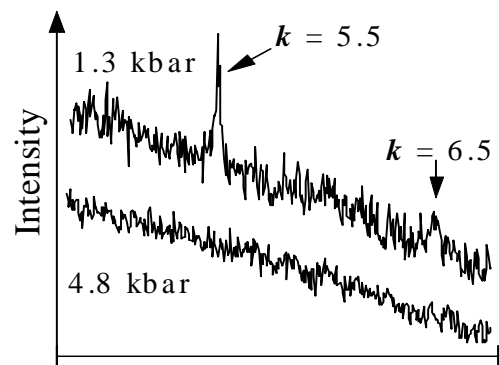


Fig.4. X 線散漫散乱の圧力依存性