

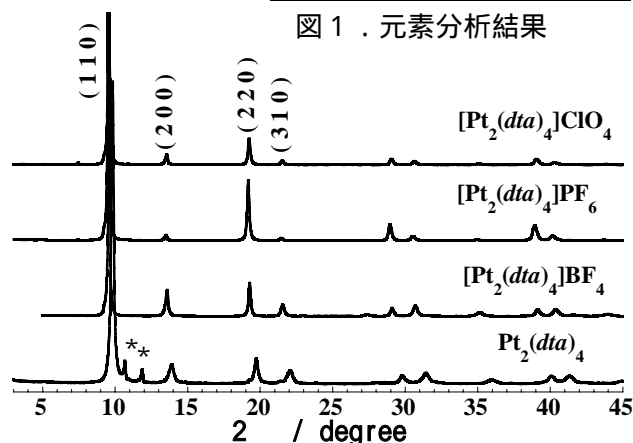
【序】金属間結合を有する「Metal-Dimer」骨格を集積ユニットとして用いた一次元電子系では、Metal-Dimerに対して一電子酸化(還元)を行うと、強いスピン・電荷・格子結合と各種ゆらぎ効果を系内に導入できる。ユニット内の電荷(スピン)が結晶全体に非局在化する系では特にその効果が顕著に現れ、ダイマー内及びダイマー間の電子移動積分(t_{intra} , t_{inter})とオンサイト及び隣接サイトの電子間クーロン斥力(U , V)、サイト非対角型(不對電子を持つ原子の変位による)電子格子結合(S)などの強弱によって多彩な電子相が生まれる。本研究では、スピン・電荷・格子結合と各種ゆらぎ効果に基づく新奇物性探索を目的として、複核白金()錯体 $Pt_2(dta)_4$ ($dta = CH_3CS_2^-$)を集積ユニットとして用いた一次元直鎖型混合原子価白金錯体の合成を試みた。

【合成】 $Pt_2(dta)_4$ と電解質[(*n*-Bu)₄N]A[A = BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^-]をクロロベンゼンに溶解させ、白金電極を用いて7~8週間程度、定電流電解酸化(0.2~0.5 μA)することにより単結晶を得た。

【結果と考察】図1に示す元素分析結果より、得られた炭素の値は原料錯体に比べ0.4~0.7%ほど減少している。減少分からカウンターイオンの導入量を算出するとこれらの錯体はともにダイマーユニット3個に対してカウンターイオンが約1個入っていると推定される。また、この組成比から白金の形式酸化数を見積もると2.15価と考えられる。得られた錯体の構造を検討するため粉末X線回折測定を行った。得られたパターンを図2に示す。得られたパターンはtetragonal構造を持つ原料錯体と類似しているため、得られた錯体も同様のtetragonal構造を持つと考えられる。また、それぞれのピークが原料錯体に比べ低角度側にシフトしていることから、鎖間の距離がカウンターイオンのサイズの影響を受けていると考えられる。

	C(%)	H(%)
$Pt_2(dta)_4$	12.72	1.60
BF_4	12.31	1.46
PF_6	12.04	1.44
ClO_4	12.33	1.78

図1 . 元素分析結果



* 多形 図2 . 粉末X線回折パターン

元素分析から予想された部分酸化状態にあることを詳細に検討するためにXPSの測定を行った。得られたスペクトルを図3に示す。得られたスペクトルは Pt^{2+} と Pt^{3+} の二成分で最もよく再現することができる。このことは電気化学的に酸化を行うことで、集積

ユニットの白金ダイマーが部分的に酸化され、白金3価の状態が生成していることを示唆しており、これらの錯体はPt²⁺, Pt³⁺の混合原子価状態にあることが明らかとなった。

電子スペクトルを図4に示す。得られた錯体では、原料錯体には見られない0.45 eV付近の赤外領域に強い吸収が観測された。これは原料錯体ではd軌道が満たされているため隣のダイマーユニットへの遷移が起こりえないのに対して、直鎖型錯体では部分酸化状態にあり、dバンドに空きがあるため、ダイマー間でCTが観測された。このエネルギーは、オンサイトクーロン反発エネルギーUに相当し、このように赤外領域でCTが観測された物質では高い伝導性が期待できる。

そこで、粉末ペレットを使用した直流電気伝導度の測定を行った。図5に電気抵抗率のアレニウス・プロットを示す。抵抗率は温度の低下とともに上がり、半導体的挙動を示した。これは粉末ペレットであるため、結晶粒界における熱活性型のホッピング伝導のためであると考えられる。粉末ペレットにもかかわらず、抵抗率、活性化エネルギーともに非常に小さいことから単結晶では金属伝導性が期待される。また、ClO₄塩、PF₆塩に関しては低温領域において測定点のアレニウス・プロットから外れることから、60 K付近で何らかの相転移が起きているのではないかと考えられる。詳細については当日報告する。

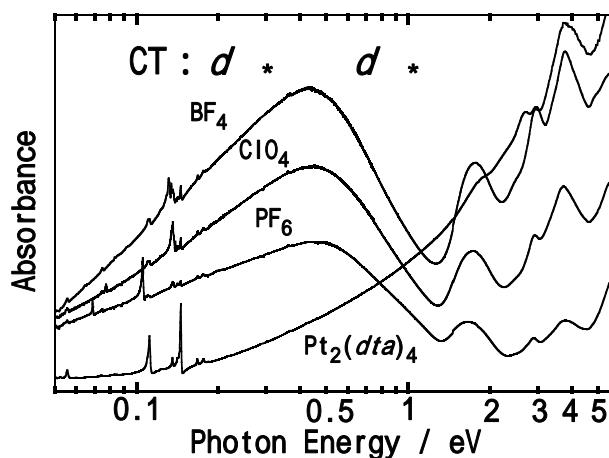


図4 電子スペクトル

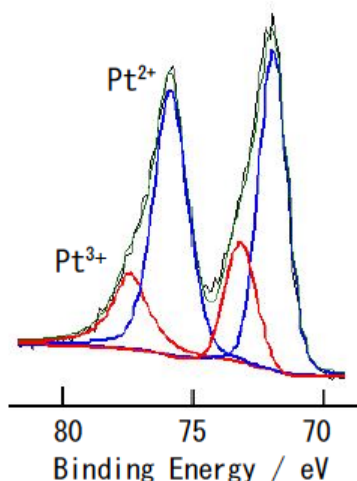
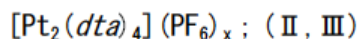


図3 X線光電子分光

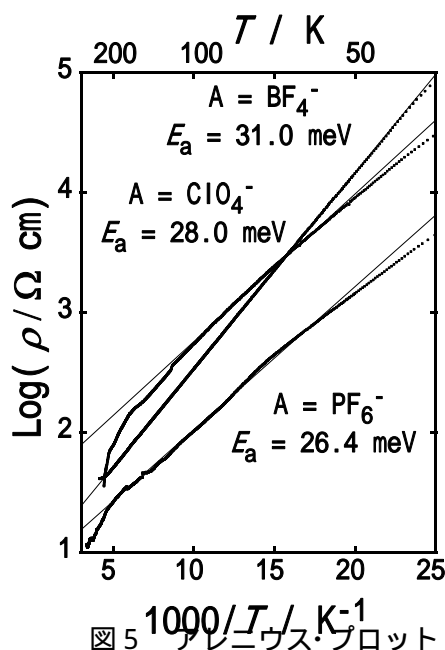


図5 アレニウス・プロット