

MMX-Chain 錯体 $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2)_4\text{I}$ の高圧物性

(九大院理・東大物性研*・物構研**) ○大坪主弥・小澤秋男・小林厚志・山内美穂・北川 宏
 辺土正人*・上床美也*・若林裕助**・澤 博**

[緒言]

一次元ハロゲン架橋複核金属錯体(MMX-Chain)の代表例である $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2)_4\text{I}$ は白金ダイマーがヨウ化物イオンにより架橋された一次元鎖構造を有している。この錯体は類似の一次元金属錯体に比べて高い電気伝導性を示し、Pt ダイマー部分の電荷配列の自由度により温度や圧力などの外場に応じて一次元鎖上の電子状態が多彩に変化することが知られている。

本研究では、この錯体の物理パラメータを変化させ、電子状態を制御する手段として高圧力に注目し、各種高圧セルを用いて電気伝導度、ラマンスペクトル測定、X線振動写真撮影を行い、高圧力下における伝導挙動と電子状態の変化を検討したので報告する。

[実験]

ピストンシリンダー型のクランプセル(~2 GPa)と、東大物性研にてキュービックアンビルプレス装置(~8 GPa・東大物性研)を使用し、圧力媒体として混合フロリナート(FC-70 : FC-77 = 1 : 1)を用いて電気伝導度測定を行った。また、ダイヤモンドアンビルセル(~5 GPa)を使用し、圧力媒体としてメタノール・エタノール混合液体($\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4:1$)を用いてラマンスペクトル測定とX線振動写真撮影(KEK-PF BL-1B)を行った。

[結果と考察]

キュービックアンビルプレス装置を用いて得られた室温における電気抵抗率の圧力依存プロットを Fig. 1 に示す。圧力印加に伴い抵抗率は急激に減少したが、3.0 GPa において逆に上昇した後、3.5 GPa 付近から 8.0 GPa まで再び減少するという挙動を示した。

また、各圧力下における電気抵抗率の温度依存プロットを Fig. 2 に示す。2.2 GPa では 70 K という低温下において金属-半導体転移を示し、この錯体は純粋 d 電子系一次元金属錯体の中で最も低温まで金属相が安定化していることが明らかとなった。一方で、高圧力側の 3.5, 8.0 GPa では全温度領域で半導体的な挙動を示した。従って、この錯体は 3.0 GPa において圧力誘起による金属-半導体転移が起こることが示唆された。

この転移が起こる原因としては、本系では、隣接サイト間クーロン反発 V や一次元鎖間の相互作用が電子移動積分 t と拮抗しているため、圧力印加に伴い t が

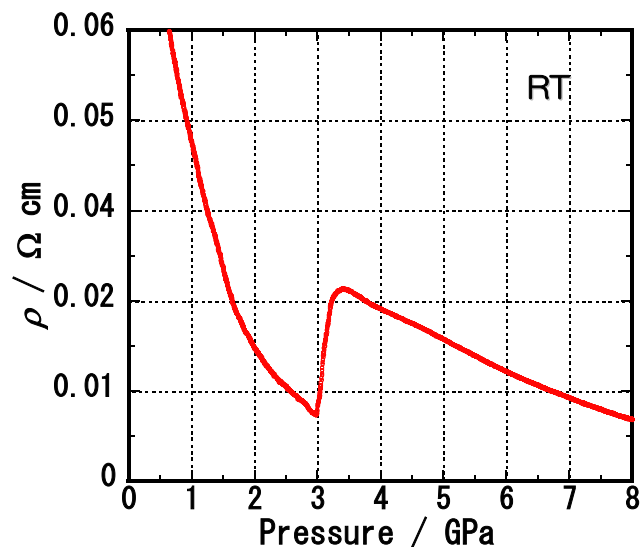


Fig.1 抵抗率の圧力依存性

増加するが、Vや鎖間の相互作用も同様に増加し、これらの増加が前者を凌いだ結果であると考えられる。

次に、室温におけるラマンスペクトルの圧力依存性を Fig. 3 に示す。190 cm^{-1} 付近に観測される δ (S-Pt-S) モードのピークが圧力印加に伴い、0.33 GPa において約 18 cm^{-1} も大きく低波数側にシフトしていることが明らかとなった(0 GPa \Rightarrow 0.33 GPa)。さらに圧力を加えると、この δ (S-Pt-S) モードのピークは逆に、次第に高波数側へシフトした(0.33 GPa \Rightarrow 1.2 GPa \Rightarrow 2.4 GPa)。そして 3.0 GPa において、このピークはもう一度低波数側に大きくシフトすることが明らかとなった(2.4 GPa \Rightarrow 3.0 GPa)。

この結果は、圧力印加によってこの錯体の電子状態が低圧力側 (0.33 GPa) と高圧力側 (3.0 GPa) で大きく変化していることを強く示唆するものである。また、Fig. 1 において電気抵抗率が 3.0 GPa で急激に増加し、金属-半導体転移を起こしており、Fig. 3 のラマンスペクトルの結果においても 3.0 GPa において δ (S-Pt-S) モードのピークが大きくシフトし、他のモードが圧力印加で大きく変化していないことから、この δ (S-Pt-S) モードのピークが伝導挙動の変化に対応したものであると考えられる。

ラマンスペクトルのピークがシフトしたのは圧力印加に伴い Pt ダイマー部分の電荷配列の変化により結合強度が大きく変化したためであると考えられるが、詳細については現在検討中であり、X 線振動写真の結果を含め当日発表する予定である。

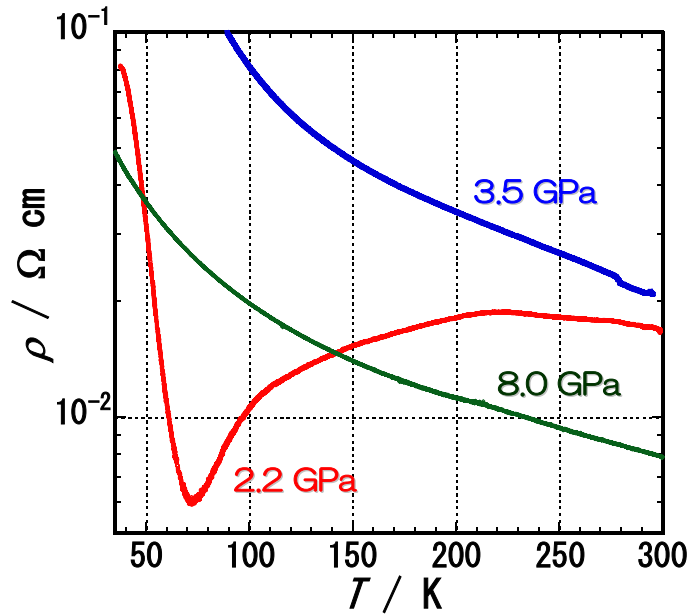


Fig.2 抵抗率の温度依存性

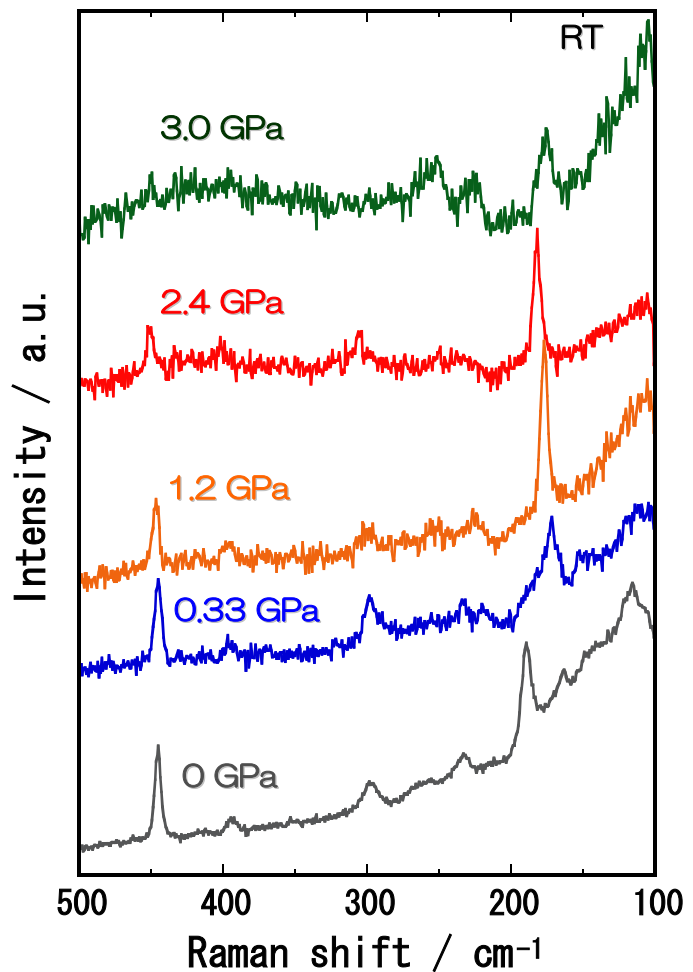


Fig. 3 ラマンスペクトルの圧力依存性