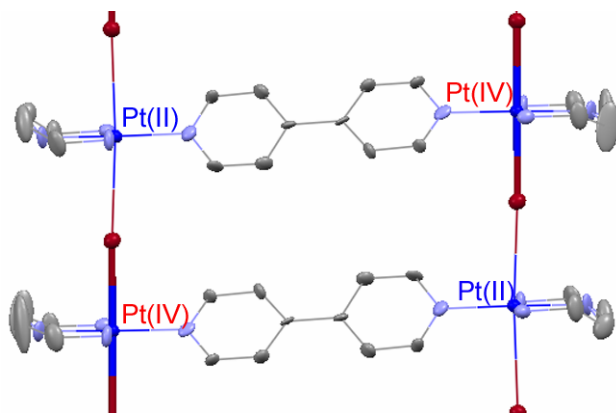


MX-Ladder 錯体の系統的構造制御

(九大院理、物構研¹)○小林厚志、大坪主弥、北川 宏、若林裕助¹、澤 博¹

【序論】 梯子型系は、一次元と二次元の狭間に位置し、梯子鎖の数に物性が大きく依存することや高圧力下において超伝導性を示すことから、多くの注目を集めている。しかし、従来の梯子型酸化物では構造的な自由度が小さいために、系統的な構造制御が困難であった。そこで我々はこれまでに、構造的自由度の高いハロゲン架橋一次元金属錯体(MX-Chain)を基盤として、架橋配位子により梯子系に拡張した新しい梯子型

Fig.1 [(PtBr-*dien*)₂*bpy*]₂Br₄の逆位相 CDW 状態

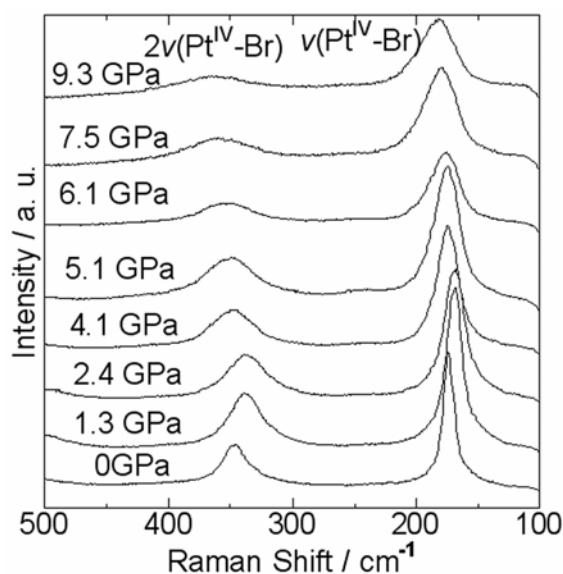
金属錯体である MX-Ladder 錯体[(PtBr-*dien*)₂*bpy*]₂Y₄ (*dien*: diethylenetriamine, *bpy*: 4,4'-bipyridyl, Y: Br⁻, NO₃⁻, etc)を合成し、Ladder 鎖内において二つの電荷密度波(CDW: …Pt²⁺…X-Pt⁴⁺-X…Pt²⁺…X-Pt⁴⁺-X…)が完全に逆位相に秩序化することを報告した(Fig.1)。今回、我々は MX-Ladder 錯体の電子状態で、重要な役割を果たしていると考えられる電子-格子相互作用を、高圧力印加と、架橋ハロゲンとカウンターイオンの Cl 置換、の二つの手法により制御し、Ladder 鎖の電子状態について検討を行ったので報告する。

【実験】 高圧力下の電子状態を検討するため、ダイヤモンドアンビルセルを用いて混合フッリナートを圧媒体とし、Raman スペクトル測定と X 線振動写真撮影(KEK-PF BL-1B λ=0.82621Å)を行った。架橋ハロゲンとカウンターイオンの Cl 置換は、次の反応で行った。



【結果と考察】 [(PtBr-*dien*)₂*bpy*]₂Br₄ の Raman スペクトルの圧力依存性を Fig.2 に示す。

電荷密度波状態に特徴的な対称伸縮振動モードν(Pt^{IV}-Br)が、全測定圧力領域で明瞭に観測された。したがって、9.3GPa までの圧力範囲においては、電荷密度波状態を維持していると考えられる。ν(Pt^{IV}-Br)モードは圧力に依存しており、0 GPa から 2.4 GPa までは低波数側へシフトするが、それ以上の圧力領域では、線幅のブロードニングを伴って逆に高波数側へシフトした。低圧力領域におけるν(Pt^{IV}-Br)の低波数シフトは、圧力印加に伴って架橋 Br⁻イオンが隣接 Pt イオン間の midpoint に近づき、Pt^{IV}-Br 結合が弱まったことを示している。2.5 GPa 以上におけるν(Pt^{IV}-Br)の高波数シフトは、隣接 Pt 間距離が減少し、それに伴って Pt-Br 結合距離が減少したことに対応すると考えられる。

Fig.2 [(PtBr-*dien*)₂*bpy*]₂Br₄の室温における

Raman スペクトルの圧力依存性

0.1 GPa と 2.1 GPa における $[(\text{PtBr-dien})_2\text{bpy}]_2\text{Br}_4$ の X 線振動写真を Fig. 3 に示す。0.1 GPa では明瞭に観測されていた Ladder 鎖方向に対応する $l = \text{奇数}$ の Bragg スポットが 2.1 GPa の圧力下においては、振動写真では確認できないほど非常に強度が弱くなっていることがわかった。Raman スペクトルが CDW 状態の存在を示唆していることを考慮すると、 $l = \text{奇数}$ の Bragg スポットの著しい強度の減少は、常圧では三次元的に秩序化していた逆位相 CDW 状態が、圧力印加により CDW 間の相関が弱くなり、三次元秩序を失ったことで Bragg スポットから散漫散乱に変化したためであると考えられる。

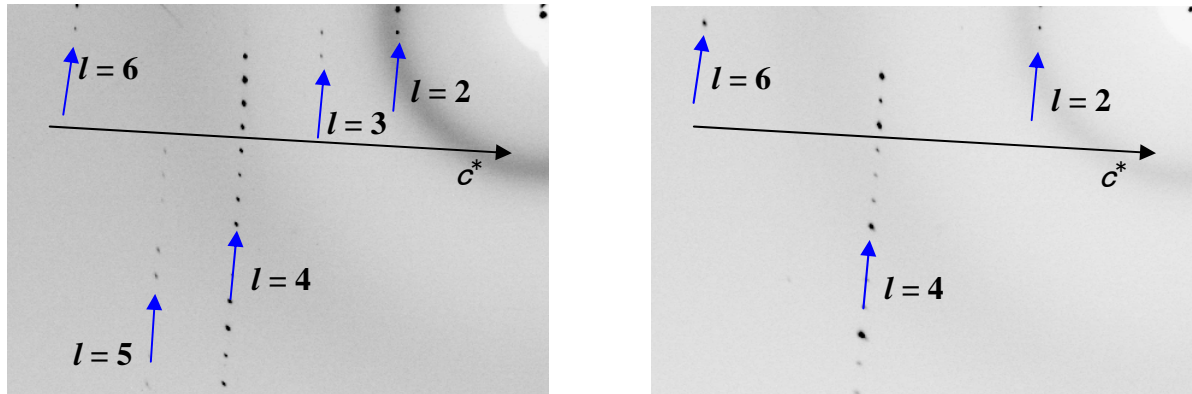


Fig.3. $[(\text{PtBr-dien})_2\text{bpy}]_2\text{Br}_4$ の X 線振動写真 (左) 0.1 GPa, (右) 2.1 GPa $c^* // \text{Ladder}$

次に架橋ハロゲンカウンターイオンを Br から Cl へ置換した $[(\text{PtCl}_x\text{Br}_{(1-x)}-\text{dien})_2\text{bpy}]_2\text{Cl}_{4y}\text{Br}_{4(1-y)}$ の単結晶 X 線構造解析により得られた Ladder 鎖構造を Fig.4 に示す。 c 軸方向に二本の MX 鎖が連結された Ladder 鎖を形成していた。 $[(\text{PtBr-dien})_2\text{bpy}]_2\text{Br}_4$ ($x=y=0$, 無置換型) では、CDW が三次元的に秩序化していたが、 $[(\text{PtCl}_x\text{Br}_{(1-x)}-\text{dien})_2\text{bpy}]_2\text{Cl}_{4y}\text{Br}_{4(1-y)}$ では架橋ハロゲンがディスオーダーしていることから、三次元秩序を持たないと考えられる。ハロゲンの混合率はそれぞれのハロゲンサイトの占有率より、約 80 % ($x=y=0.8$) が Cl イオンに置換したと見積もられた。Fig.5 に Raman スペクトルを示す。完全置換型の $[(\text{PtCl-dien})_2\text{bpy}]_2\text{Cl}_4$ ($x=y=1$) では、 $\nu(\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl})$ 、 $2\nu(\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl})$ と帰属できるピークがそれぞれ 311cm^{-1} 、 620cm^{-1} に観測された。部分置換型では $\nu(\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl})$ は 311cm^{-1} と、完全置換型と同位置に観測されたが、 $\nu(\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Br})$ と考えられるピークは 3 つに分裂し、その位置も無置換型よりも高波数側へシフトしていることから、Cl イオンへの置換の影響を反映していると考えられる。当日は完全置換型 $[(\text{PtCl-dien})_2\text{bpy}]_2\text{Cl}_4$ の結晶構造なども含めて、詳細に議論する。

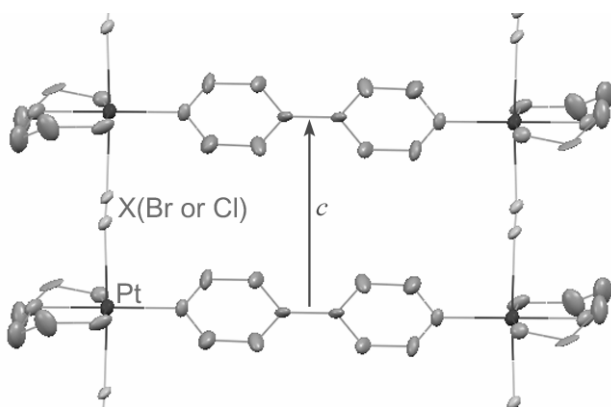


Fig.4 $[(\text{PtCl}_x\text{Br}_{(1-x)}-\text{dien})_2\text{bpy}]_2\text{Cl}_{4y}\text{Br}_{4(1-y)}$

($x=y=0.8$) の Ladder 構造

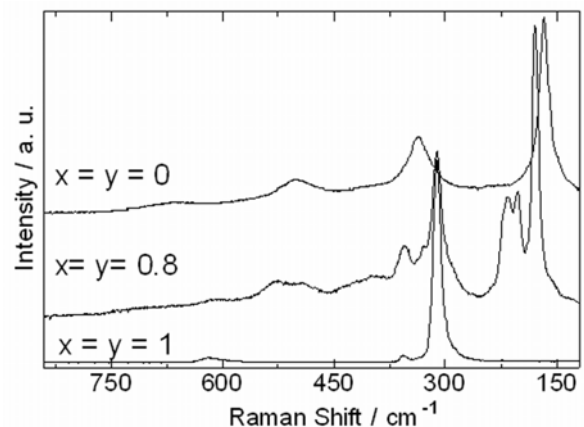


Fig.5. $[(\text{PtCl}_x\text{Br}_{(1-x)}-\text{dien})_2\text{bpy}]_2\text{Cl}_{4y}\text{Br}_{4(1-y)}$ の

Raman スペクトル