

MMX-Chain 錯体の圧力誘起相転移

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

[緒言]

一次元ハロゲン架橋複核金属錯体(MMX-Chain)は金属ダイマーがハロゲンにより架橋された一次元鎖構造を有し、金属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や物性が多彩に変化することが知られている。

これまでに我々は、金属的伝導性を示す MMX-Chain 錯体の $\text{Pt}_2(\text{dtp})_4\text{I}$ ($\text{dtp} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2^-$) について高圧力下における電気伝導度、Raman スペクトルそして X 線振動写真を測定し、この錯体が 2.2 GPa で純粋 d 電子系一次元金属錯体の中で最も安定な金属状態を示すこと、3.0 GPa で構造変化を伴った圧力誘起金属-絶縁体転移を示すことを報告してきた^[1]。本研究では、高圧力下における金属伝導性と一次元鎖構造の相関を明らかにするため、配位子のアルキル鎖が短い $\text{M}_2(\text{dta})_4\text{I}$ 錯体 ($\text{dta} : \text{CH}_3\text{CS}_2^-$, $\text{M} : \text{Pt}, \text{Ni}$) の高圧力下 Raman スペクトルと X 線振動写真撮影を測定し、高圧力領域において金属相を有する $\text{Pt}_2(\text{dtp})_4\text{I}$ と比較、検討を行ったので報告する。

[実験]

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($\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4 : 1$)を用いて室温下で Raman スペクトル測定(励起光源: Showa Optronics JUNO 532-100 S Nd-YAG laser, 532 nm)と X 線振動写真撮影(KEK-PF BL-1B $\lambda = 0.688 \text{ \AA}$)を行った。

[結果と考察]

$\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$ の室温における 1.9 GPa の X 線振動写真を Fig. 1 に示す。観測されたすべての Bragg スポットは、MMX ユニットひとつを繰返し周期とする単位格子で指数付けされ、超格子反射や散漫散乱などは観測されなかった。一次元鎖上に電荷密度波相(CDW: $\dots\text{Pt}^{2+}-\text{Pt}^{2+}\dots\text{I}-\text{Pt}^{3+}-\text{Pt}^{3+}\text{I}\dots$) や交互電荷分極相(ACP: $\dots\text{Pt}^{2+}-\text{Pt}^{3+}\text{I}-\text{Pt}^{3+}-\text{Pt}^{2+}\dots\text{I}\dots$) などの二倍周期秩序を有する電荷秩序相が存在する場合には、超格子反射または散漫散乱が $k = 3n + 0.5$ ($k \parallel \text{chain}$, n : 整数) の位置に出現すると予想されることから、1.9 GPa では CDW 相や ACP 相は存在していないと考えられる。

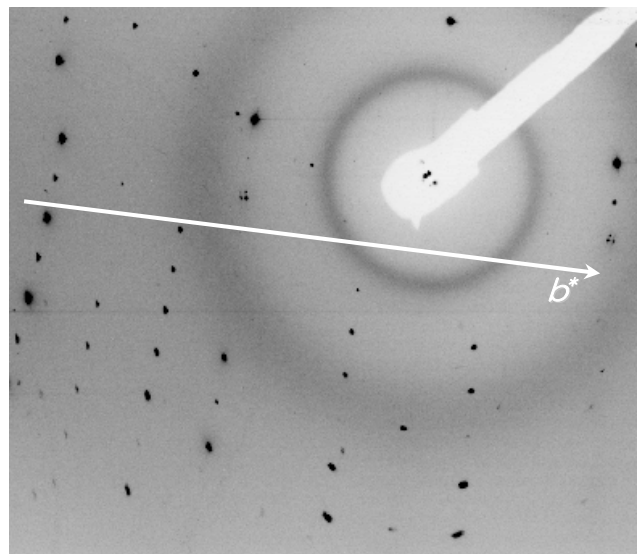


Fig. 2 1.9 GPa における X 線振動写真
(b^* 軸は一次元鎖方向に対応)

室温における $\text{Pt}_2(\text{dta})_4$ の Raman スペクトルの圧力依存性を Fig. 2 に示す。常圧(0 GPa)において $\delta(\text{SPtS})$ モードと帰属されるピークが約 170 cm^{-1} に観測され、また Fig.3 に示すようにこのピークは圧力印加とともに、1.0 GPa 付近までは急激に、それ以上の領域では緩やかに高波数シフトした。その他の観測されたピークは、圧力印加による顕著な変化を示さなかった。高圧力領域に金属相が存在する $\text{Pt}_2(\text{dtp})_4$ では、 $\delta(\text{SPtS})$ モードが半導体相である電荷分極相(CP: $\cdots \text{Pt}^{2+}-\text{Pt}^{3+}-\cdots \text{Pt}^{2+}-\text{Pt}^{3+}-\cdots$)と、金属相である平均原子価相(AV: $-\text{Pt}^{2.5+}-\text{Pt}^{2.5+}-\cdots \text{Pt}^{2.5+}-\text{Pt}^{2.5+}-\cdots$)に由来する二本観測されることを考慮すると^[2]、8.0 GPa までの高圧力領域で半導体的な振る舞いを示す $\text{Pt}_2(\text{dta})_4$ ^[3]で観測された 170 cm^{-1} 付近の $\delta(\text{SPtS})$ モードは、単周期電荷秩序を有する半導体相 CP に由来していると考えられる。

以上の結果から、配位子のアルキル鎖が短い $\text{Pt}_2(\text{dta})_4$ では、圧力印加により金属相 AV ではなく、半導体相 CP が安定化していることが示唆され、配位子のアルキル鎖長が MMX 鎖の電子状態に多大な影響を及ぼしていると考えられる。また、高圧力領域において金属相 AV が出現せず半導体相 CP の安定化する要因としては、配位子のアルキル鎖長が短いことにより、金属相を有する $\text{Pt}_2(\text{dtp})_4$ よりも、一次元鎖間の電子相関が大きな影響を及ぼしたためと考えているが、詳細は現在検討中である。当日は $\text{Ni}_2(\text{dta})_4$ の Raman スペクトルも含めて詳細に議論する予定である。

References

- [1] K. Otsubo, A. Kobayashi, H. Kitagawa, M. Hedo, Y. Uwatoko, H. Sagayama, Y. Wakabayashi, and H. Sawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8140-8141.
- [2] 大坪ら、第55回錯体化学討論会、25B06
- [3] 須藤ら、日本化学会第81回春季年会、2B3-39

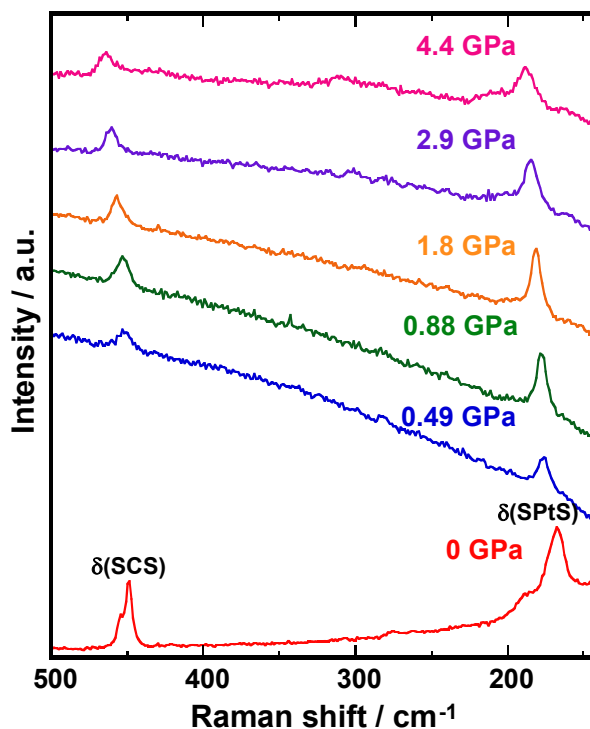


Fig. 2 $\text{Pt}_2(\text{dta})_4$ における Raman スペクトルの圧力依存性

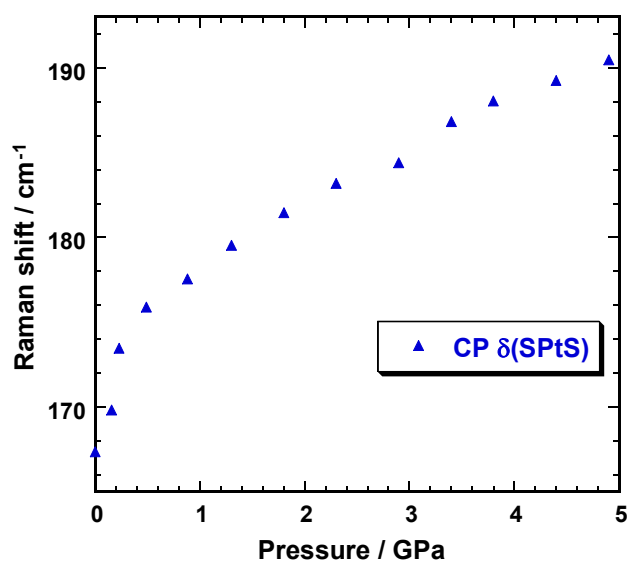


Fig.3 $\text{Pt}_2(\text{dta})_4$ における $\delta(\text{SPtS})$ の圧力依存性