

4D01 ハロゲン架橋一次元 CDW 錯体 $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ の動的価数揺動

(東北大院理¹, CREST(JST)², 高エ研³, 東大新領域⁴, 名大院工⁵)
○高石 慎也^{1,2}, 川上大輔¹, 梶原 孝志^{1,2}, 宮坂等^{1,2}, 山下 正廣^{1,2}, 若林 裕助³,
澤 博³, 松崎弘幸⁴, 岡本 博⁴, 田中 久暁⁵, 渡邊大貴⁵, 伊東裕⁵, 黒田 新一⁵,

【序】擬一次元ハロゲン架橋単核金属錯体(MX 錯体)は強い電荷移動吸収、高次の共鳴ラマン散乱、大きな Stokes シフトを伴う発光、巨大な三次非線形光学応答など非常に興味深い物性を示すことから非常に注目されている化合物群である。これらの錯体は、Pt, Pd 錯体では M^{2+} - M^{4+} の電荷密度波(CDW)状態(混合原子価状態)、Ni 錯体では Ni^{3+} - Ni^{3+} の Mott-Hubbard 状態(平均原子価状態)をとることが知られている。CDW 状態を有する MX 錯体は、現在までに構成要素(中心金属、面内配位子、架橋ハロゲン、カウンターイオン)を各種組み合わせで 200 種類以上の錯体が報告されているが、これらの錯体の原子価は、高い活性化障壁のために動的に揺らぐことなく固定されていた。われわれは本研究において、あらたに $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ (chxn:1R,2R-diaminocyclohexane)を合成し、この錯体について、走査型トンネル顕微鏡(STM)、X 線散漫散乱、電子スピン共鳴(ESR)、電気伝導度などの測定を行い、この錯体の価数が動的に揺らいでいることを明らかにしたので、報告する。

【実験】錯体の合成は $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ をヨウ素で酸化することにより目的の化合物を得た。STM 測定は JEOL 社製 JSPM-5200 を用いて室温、常圧下で行った。X 線振動写真の測定は KEK-PF BL-1B の IP 検出器を用いた。

【結果と考察】 $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ の結晶構造を図 1 に示す。 $-\text{Pt}-\text{I}-\text{Pt}-\text{I}-\text{Pt}-\text{I}-$ の一次元構造を有するが、架橋ヨウ化物イオンは金属間中央からずれているため、この錯体の基底状態は $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{IV}}$ の CDW 状態であることがわかる。この架橋ハロゲンのずれは非常に小さく、ずれの程度を表すパラメータ $d = \{d(\text{Pt}^{\text{II}}\cdots\text{I}) - d(\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{I})\} / d(\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{IV}})$ は 0.042 であり、これまでに報告されている MX 錯体中最小であり、これより Pt^{III} 状態に非常に近いことが示唆される。図 2 に $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ の光学伝導度スペクトルを示す。 Pt^{II} から Pt^{IV} への電荷移動吸収体に帰属されるピークが 0.94 eV に観測された。このエネルギーは既知の MX 錯体中最小の値であり、光学伝導度スペクトルの結果も、 Pt^{III} 状態に非常に近いことを示している。

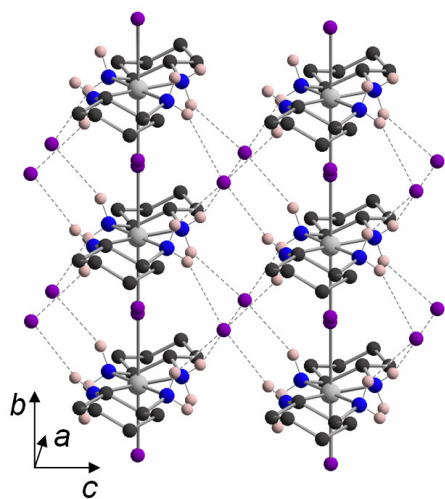


図1. $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ の結晶構造

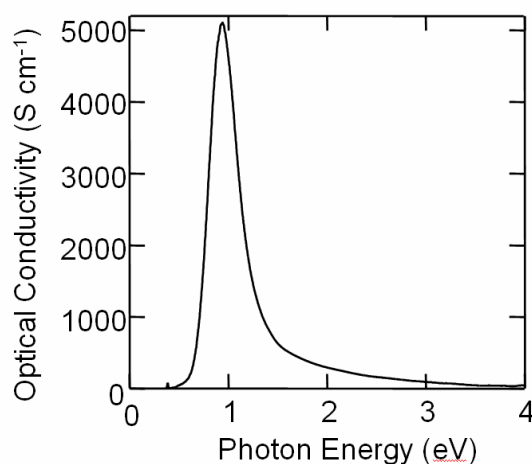


図2. $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ の光学伝導度

本化合物の鎖間の価数配列を明らかにするために、X線振動写真の測定を行った。その結果を図3に示す。一次元方向の指数に相当する $k =$ 半整数の部分に有限の線幅を持った散漫散乱が観測された。これは、価数配列が c 軸方向に数サイトに渡って揃っていることを示している。すなわち本化合物は擬二次元的な価数配列を有していることが分かる。また、この散漫散乱強度の温度依存性を測定したところ、180 K 以上で、温度上昇とともに散漫散乱強度が減少しており、室温における散漫散乱強度は極低温領域のそれと比較して約 30%程度減少していることが分かった。

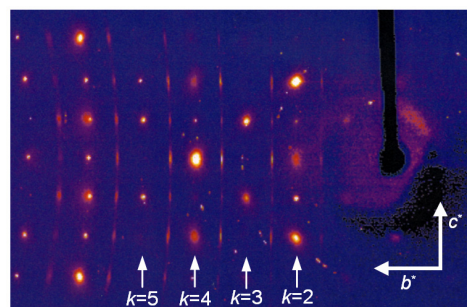


図3. $[\text{Pt}(\text{chxn})_2]\text{I}_2$ のX線振動写真

局所的にどのような電子状態が実現しているのかを明らかにするために、室温において STM 測定を行った。その結果を図4に示す。まず、四角の枠で囲んだ部分に注目すると、一次元(b 軸)方向に約 11 Å 周期で明るいスポットが観測された。これは、Pt-Pt 間距離の 2 倍に相当することから、 $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{IV}}$ の CDW 状態にあることを示している。また、CDW の位相は数サイトにわたって同位相で揃っていることが分かる。これは X 線散漫散乱の結果と一致する。特筆すべき点は、CDW 位相が反転している境界領域において、明るいスポットが約 5.5 Å 周期で観測されている点である。また、この領域は全体の 30%程度であることから、X 線散漫散乱強度の減少と何らかの関係があるものと考えられる。このような STM 像が観測される原因を考えると、①CDW 位相の反転領域で、 $\text{Pt}^{\text{III}}\text{-Pt}^{\text{III}}$ の平均原子価状態が実現されている。②この領域で、動的に CDW 位相が揺らいでいる、という 2 つの可能性が考えられる。どちらの状態が実現されているのかを明らかにするために

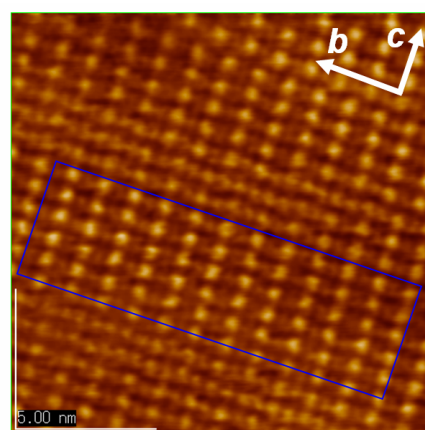


図4. $[\text{Pt}(\text{chxn})_2]\text{I}_2$ のSTM像(室温)

ESR スペクトルの測定を行った。ESR スペクトルの温度依存性を図5に示す。180 K 以上で約 3000 G 付近に、 Pt^{III} 由来のスピンの帰属される ESR シグナルが観測された。この ESR スペクトルの温度依存性は、散漫散乱の温度依存性と類似していることから、これらは同じ起源によるものであると思われる。しかし、室温における ESR スペクトルからスピン濃度を見積もったところ 0.01 %と X 線散漫散乱の減少割合 (30%) に比べ、非常に小さい。この原因については、いくつかの可能性が考えられるが、詳細については当日報告する予定である。

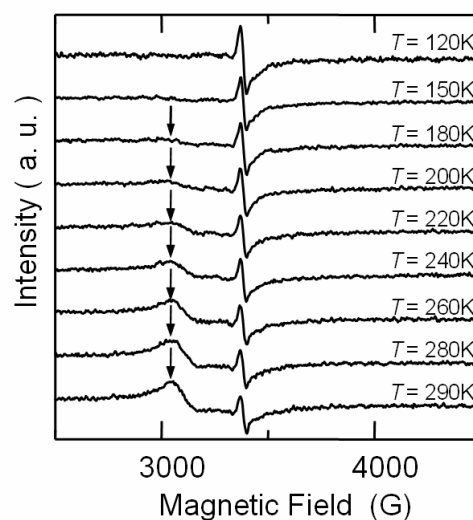


図5. $[\text{Pt}(\text{chxn})_2]\text{I}_2$ のESRスペクトル

