

内部自由度を持つ擬一次元物質ハロゲン架橋複核金属錯体 $\text{Pt}_2(\text{EtCS}_2)_4\text{I}$ の電荷秩序構造

若林裕助^A, 佐賀山基^A, 澤博^A, 小林厚志^B, 北川宏^B KEK PF^A, 九大理^B

ハロゲン架橋擬一次元複核金属錯体(MMX 錯体)は金属-金属-ハロゲンを単位とする鎖が束ねられた構造を持っており, 金属イオンによる複核部に電荷配列の内部自由度が存在する特異な一次元物質である。この内部自由度を持たない単核の MX 錯体は全てが絶縁体であるにもかかわらず, 複核錯体では近年になって金属的な伝導を示す物質が報告されており[1], ここで取り上げる $\text{Pt}_2(\text{EtCS}_2)_4\text{I}$ もその一つである。しかしながら, この内部自由度がどのように物性に関与しているかを知るのはこれまで困難であった。その理由は, この系の高い一次元性に起因する構造の低次元性によって, 価数配列を決める事が困難であったためである。

我々は, 低次元構造を直接反映する X 線散漫散乱強度分布を解析することによって, この物質の低次元構造を明らかにした。X 線散乱強度分布をフーリエ変換することで, 平均構造と真の構造の差の二体相関関数を得ることができる。この情報から構造モデルを絞り込み, 吸収端近傍での散漫散乱強度のエネルギースペクトルの実測値と計算値を比較することで構造を確定することができた(測定は BL-4C で行った)。結果として, この物質では図 1 の様に $\text{X-M}^{2+}\text{M}^{2+}\text{-X-M}^{3+}\text{M}^{3+}\text{-X}$ といった価数配列が実現していることがわかった。さらに, 圧力下でこの構造がどのように変化するかを BL-1B で測定した。室温での物性測定の結果, 図 2 の通り 1.5kbar と 5kbar に電気伝導度の異常があることが知られている。15kbar 以下の圧力域で単結晶構造解析が可能な Be 製ピストンシリンダーを導入し, 三次元的な平均構造には顕著な構造変化が無いことを確認した(図 2,3)。一方, $\text{X-M}^{2+}\text{M}^{2+}\text{-X-M}^{3+}\text{M}^{3+}\text{-X}$ 型の価数配列に対応する超構造は DAC を用いた測定から 5kbar で消失することが確認され, この価数配列は電気伝導度と強い結びつきを持っていることがわかった。今後, この結果を基に, 一次元系における価数の内部自由度と, 金属的伝導との関係について研究を展開していく。

References [1] Kitagawa, H. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10068.

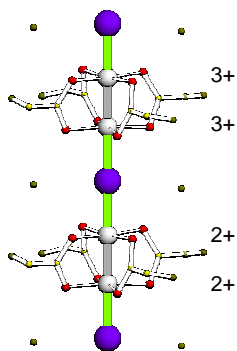


図 1: $\text{Pt}_2(\text{EtCS}_2)_4\text{I}$ の構造

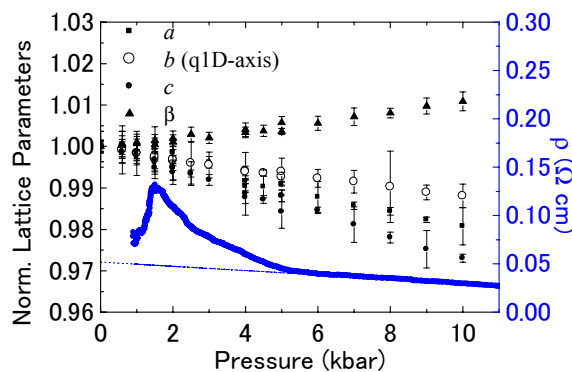


図 2: 格子定数と電気抵抗率の圧力依存性。細い線は 6kbar 以上の抵抗率を外挿したもの。1.5kbar の他に, 5kbar に抵抗率の異常が見られる。

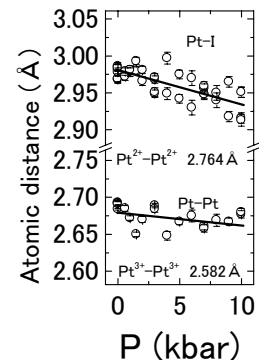


図 3: Pt-Pt, Pt-I 距離の圧力依存性