電荷双安定性に由来する擬一次元ハロゲン架橋金属錯体の動的挙動創出と可視化

Creation and Visualization of the Charge Dynamics in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Metal Complexes Driven by the Charge Bistability

東北大学大学院理学研究科 高石 慎也 *

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

Shinya Takaishi*

Received February 15, 2011; E-mail: takaishi@agnus.chem.tohoku.ac.jp

Metal complexes have originally many kinds of bistability owing to charge, spin, lattice etc. Recently, there has been much effort for controlling the macroscopic properties by the molecular bistability through cooperative phenomena. In the one-dimensional systems, especially, dynamics can be expected owing to the bistability of molecules because cooperativity is not so strong comparing to three-dimensional systems. We have studied on the charge dynamics in quasi-one-dimensional halogen-bridged metal complexes by using charge bistability of metal ions.

In this review, a method for creating the charge bistability by reducing band gap energy and new method for detecting such a charge bistability by using scanning tunneling microscopy (STM) has been reported.

1. はじめに

金属イオンはスピンや電荷状態の多様性に起因した数多くの双安定性を潜在的に有しており、集積化によって、この双安定性をマクロスケールに連動させることが可能であると考えられる。

実際に近年、この双安定性を利用してマクロな物性を制御しよう、という試みが多方面でなされている¹⁻³⁾。金属イオンを一次元に集積させた一次元集積体においては、相互作用が一次元方向に限定されるため、その協同効果が三次元系に比べて弱く、金属イオン

Fig. 1 Schematic drawing of MX and MMX chains.

が元来持っている揺らぎがその物性を支配することが期待される。

以上より我々は、擬一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX, MMX 型錯体)(Fig. 1)に着目し、同錯体に対して電荷の双安定性を付与し、そこから生じる動的挙動を創出することを目的として研究を行ってきた。ここでは同錯体において、電荷の双安定性に起因する動的挙動を創出するための試み、およびそれを観測するための測定手法について述べる。

2. 擬一次元ハロゲン架橋単核金属錯体 (MX 錯体)

2.1. MX 錯体の歴史

MX 錯体の歴史は、19 世紀末に Wolfram が報告した Cl 架橋 Pt 錯体 $[\text{Pt}(\text{etn})_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (etn = aminoethane) に端を発する (Fig. 2)⁴⁾。この錯体は、金属光沢を持つ鮮やかな赤色を呈したことから、Wolfram 赤色塩と呼ばれるようになった。当初は、組成式から Pt^{3+} 錯体と考えられていたが、後に平面型の Pt^{2+} 錯体 ($[\text{Pt}^{2+}(\text{etn})_4]^{2+}$) と八面体型の Pt^{4+} 錯体 ($[\text{Pt}^{4+}(\text{etn})_4\text{Cl}_2]^{2+}$) が交互に積層した Pt^{2+} - Pt^{4+} の混合原子価状態をとっていることが明らかとなった⁵⁾。同錯体の偏光特性や電子スペクトルについては、1950 年代に槌田らによって精力的に研究され、赤色の起源が Pt^{2+} から Pt^{4+} への原子価間電荷移動 (IVCT: InterValence Charge Transfer) 遷移であると結論付けられた⁶⁾。さらに 1960 年代に入ると木田らにより MX 錯体

連絡先著者名: 高石 慎也

連絡先: 980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

東北大学大学院理学研究科

Tel: 022-795-3878 Fax: 022-795-6547

Corresponding Author: Shinya Takaishi

Address: 6-3 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

Keywords: one-dimensional, MX-chain, mixed valence, phase transition, scanning tunneling microscopy, phase transition

の類縁体が精力的に開発された⁷⁾。その後しばらく注目されることはなかったが、1980年頃から光物性を中心により注目を集め、高次の共鳴ラマン散乱⁸⁾、ソリトンやポーラロンに基づくミッドギャップ吸収⁹⁾、大きな Stokes シフトを伴う発光など¹⁰⁾、数多くの興味深い物性が報告されてきた。これに伴い物質開発も盛んに行われ始め、金属イオン (M

Fig. 2 Structure of Wolfram red salt.

alkylamine, ethylenediamine (en), 1*R*,2*R*-diaminocyclohexane (chxn)などを多岐に組み合わせた数多くのMX錯体が報告された。Pd、Ptと同属のNi錯体については長らく報告がなかったが、1981年に山下らにより[Ni(chxn)₂Br]₂Br₂が初めて報告された¹¹⁾。Ni錯体も当初はNi²⁺-Ni⁴⁺の混合原子価状態であると考えられていたが、後にX線構造解析の結果から架橋の臭化物イオンがNi間の中央にあり、Ni³⁺平均原子価状態であることが明らかにされた¹²⁾。現在では、これらのMX錯体について300種類以上の類縁体が報告されている。

2.2. MX 錯体の電子基底状態

これまでに報告されているすべてのMX錯体はその電子基底状態が金属イオンに依存し、Ni錯体では平均原子価状態：-X-M³⁺-X-M³⁺-X-、Pd、Pt錯体では混合原子価状態：-X-M²⁺-X-M⁴⁺-X-を例外なく取ることが知られている。このように、MX錯体で金属イオンの種類によって電子基底状態が異なる理由は以下のように説明される。金属イオンは、面内(x, y方向)ではアミンの窒素原子による比較的強い配位を受けている(M-N間距離：2.0～2.1 Å)のに対し、軸方向(z方向)からはハロゲン化物イオンによる弱い配位を受けている(M-X間距離：2.6～3.5 Å)。そのため、金属イオン周りの配位環境はz方向に伸長した八面体構造と見なすことができる。金属イオンのとりうる酸化数はM²⁺(d⁸)、M³⁺(d⁷)、

Fig. 3 Energy level diagrams of d_{z^2} orbitals in averaged valence (a) and mixed valence (b) states.

M⁴⁺(d⁶)であるため、 d_{z^2} 軌道に収容される電子数はM²⁺($d_{z^2}^2$)、M³⁺($d_{z^2}^1$)、M⁴⁺($d_{z^2}^0$)となる。この軌道は、厳密には純粋な d_{z^2} ではなく金属イオンの d_{z^2} 軌道と架橋ハロゲンの p_z 軌道からなる反結合性軌道であるが、本稿では単純化して d_{z^2} 軌道と表記することにする。したがってMX錯体の電子状態は、N個の d_{z^2} 軌道にN個の電子をどのように収容するかという問題に帰着する。通常、単一の軌道に複数の電子を収容しようとすると、電子間の反発(U)による不安定化が生じるために、それぞれのサイトに一電子ずつ収容した状態(=均化状態(Fig. 3(a)))が最安定状態となる。Ni錯体が平均原子価状態をとる理由はこのように説明される。

一方PdやPt錯体では、電荷の不均化を生じて混合原子価状態をとる。この理由は次のように説明される。架橋ハロゲン(X)は負電荷を帯びているため、XがM...M間中央からずれると、 d_{z^2} 軌道のエネルギーは静電相互作用によりXが近づいた金属イオンでは不安定化し、遠ざかったイオンでは安定化する。このように格子が歪むことで d_{z^2} 軌道の縮退が解け、結果的に生じた安定化した軌道と不安定化した軌道のうち、安定化した軌道に電子が収容される。これにより、混合原子価状態(=不均化状態(Fig. 3(b)))が安定化される。このような効果は、広い意味でのJahn-Teller効果ともいえるが、原子(格子)の変位と電子のエネルギーが強く相互作用しているので、固体物性の分野では電子-格子相互作用(S)と呼ばれている。より一般的には、 S は U に競合する作用であることから、「負の U 」の一種としても知られている。

ここで、 S と U を用いて両状態のエネルギー差について、より定量的に議論したい。XがM...M間中央からずれることによって変化する d_{z^2} 軌道のエネルギーを S と定義すると、混合原子価状態は平均原子価状態と比較して1電子あたり S だけ安定化する一方、電子対の形成により U だけ不安定化することがわかる。したがって、 $U < S$ では混合原子価状態、 $S < U$ では平均原子価状態が基底状態となる。金属イオンによって基底状態が異なる理由は、主に価電子の空間的広がりによって U の大きさが異なることに起因している。この大きさは、Ni(~ 6 eV)¹³⁾、Pd(~ 1.5 eV)¹⁴⁾、Pt(~ 1 eV)¹⁵⁾程度と見積もられている。

2.3. 混合原子価錯体としてのMX錯体

混合原子価錯体は、原子価間電荷移動(IVCT)など、その電子移動に対する興味から、固体物性の一分野として古くから盛んに研究が行われてきた。また固体のみならず、溶液化学においてもCreutz-Taubeイオン：[(NH₃)₅Ru^{II}(pz)Ru^{III}(NH₃)₅]⁵⁺(pz = pyrazine)¹⁶⁾を代表とする混合原子価錯体について、光電子移動などの研究が実験、理論両面で盛んに行われている¹⁷⁾。混合原子価につい

ては、1967年にRobinとDayによって混合原子価化合物の体系化がなされ、電荷の不均化の度合いに応じてクラスIからクラスIIIまで分類されている¹⁸⁾。このクラス分けは現在でも混合原子価を議論する際によく用いられる。ここで各クラスの特徴を簡単に紹介したい。

クラスI：各酸化状態が非常に異なった環境にあり、二つの異なる酸化状態の間には相互作用はほとんどない。電気伝導性は絶縁体的 ($> 10^{10} \Omega\text{cm}$) である。

クラスII：各酸化状態の環境は異なるものの、クラスIに比べて環境の違いは小さく、可視、或いは近赤外領域にIVCT遷移が観測される。電気伝導性は半導体的 ($10\text{--}10^7 \Omega\text{cm}$) である。

クラスIII：各酸化状態の環境が等価になり、それぞれを区別することはできない。クラスIIIはさらに電子の非局在度合いに応じて、電子が局在化したクラスIIIAと非局在化したクラスIIIBに分類される。

MX錯体をRobin-Dayの定義に基づいてクラス分けをすると、Pd, Pt錯体はクラスII、Ni錯体はクラスIIIAに分類される。本稿では、Pd, Pt錯体の電子状態を単純化して $\text{X}\cdots\text{M}^{2+}\cdots\text{X}\cdots\text{M}^{4+}\cdots\text{X}\cdots$ と表記しているが、より厳密には $\text{X}\cdots\text{M}^{3-\delta}\cdots\text{X}\cdots\text{M}^{3+\delta}\cdots\text{X}\cdots$ (δ : 不均化の度合い、 $0 \leq \delta \leq 1$) のように非整数の酸化状態をとっており、また、 δ の大きさに応じてクラスIからクラスIIIまで連続的に変化し、クラス間に明確な境界が存在しないことに注意しなければならない。

2.4. MX錯体の電子励起状態

MX錯体については強い電荷移動吸収、大きなStokesシフトを伴う発光、高次の共鳴Raman散乱、ソリトンやポーラロンに基づく物性など、数多くの興味深い物性がこれまでに研究されてきた。これらを理解するためには電子励起状態について理解する必要があるのでここで簡単に解説したい。

Fig. 4に混合原子価状態のハロゲン歪みに対する断熱ポテンシャルを示す。ポテンシャル曲線は厳密には平衡

Fig. 4 Adiabatic potential surface in mixed valence state.

位置 (極小) に対し非対称であるが、理論的には近似して調和振動子 (二次曲線) で表すことが多い。この場合、ポテンシャル曲線は中央からずれた二つの二次曲線で表され、それぞれ縮退した $\text{M}^{2+}\cdots\text{X}\cdots\text{M}^{4+}$ と $\text{M}^{4+}\cdots\text{X}\cdots\text{M}^{2+}$ の状態を表している。両状態のポテンシャル曲線が交差する付近では相互作用によりエネルギーが分裂している。ここではまず、 $\text{M}^{4+}\cdots\text{X}\cdots\text{M}^{2+}$ という基底状態から話を始める。光励起により、 M^{2+} サイトから M^{4+} サイトに電子移動が起こる際、Franck-Condon原理のため、配置座標上垂直に遷移が起こる。この電子移動により、過渡的にハロゲンが歪んだ平均原子価状態 ($\text{M}^{3+}\cdots\text{X}\cdots\text{M}^{3+}$) が生じる (過程①)。この状態は電荷移動励起子 (CTE: Charge Transfer Exciton) とよばれている。その後、平均原子価状態ではハロゲンは歪む必然性がないため、金属間中央に向かって格子緩和を起こした平均原子価状態 ($\text{M}^{3+}\cdots\text{X}\cdots\text{M}^{3+}$) を生じる (過程②)。この状態は、自分自身で電子を局在化してしまう一種の自縄自縛状態なので、自己束縛励起子 (STE: Self Trap Exciton) とよばれている。その後、多くはSTEからの発光により基底状態に戻る (過程③) が、無輻射的に失活し、ソリトン対を生じる場合もある (後述)。発光エネルギー (E_{lum}) は格子緩和によって安定化したSTEから起こるので、 E_{opt} に比べ非常に小さくなる。そのため、本化合物系は非常に大きいStokesシフトを示す。Fig. 5にそれぞれの状態を模式的に示す。通常はSTEから逆向きに電子移動して基底状態に戻るが (過程③)、ある割合で隣のサイトから電子移動を起こす場合 (過程④) や、元のCTと同じ向きに電子移動を起こす場合 (過程⑤) があり、それぞれ鎖の途中で混合原子価の位相が反転したスピンソリトン対と荷電ソリトン対が長寿命励起状態として生じる。これらのソリトンはドミノ倒しのように電子移動を繰り返し、一次元鎖状を拡散することが出来るが、ソリトン同士が衝突すると対消滅し基底状態に戻る。光励起ソリトンの存在は光誘起吸収 (PA: photoinduced absorption) スペクトルによって観測可能であり、 E_{opt} の約半分のエネルギー領域にミッドギャップ吸収として観測される。また、ソリトン対

Fig. 5 Schematic drawing of ground and excited states.

の生成は熱エネルギーによっても可能であるが、その場合の活性化エネルギー (E_{act}) は、相互作用が小さい場合には E_{opt} の 1/4 程度となる。

2.5. MX 錯体の構造と電子状態の相関

MX 錯体については、現在までに中心金属、架橋ハロゲン、面内配位子、対イオンを変えることで 300 種類以上が報告されており、その構造と電子状態の相関について岡本、山下らにより精力的に研究されている¹⁹⁾。ここではその内容について簡単に紹介したい。

Fig. 6 に一連の MX 錯体における隣接金属イオン間距離 ($M\cdots M$ 距離) に対する金属-ハロゲン間距離 ($M\cdots X$ 距離) のプロットを示す。破線は、X が金属間中央にあるときの $M\cdots X$ 距離を表している。また、破線よりも下にある点は $M^{4+}\cdots X$ 距離、上にある点は $M^{2+}\cdots X$ 距離を表している。このプロットからいくつかの特徴が読み取れ、以下のように理解されている。① $M^{4+}\cdots X$ 距離は $M\cdots M$ 距離に殆ど依存しない。これは M^{4+} と X の間には明確な化学結合が存在しており、核間反発によりこれ以上短くなることができないことを示している。②同じ

Fig. 6 $M\cdots X$ distances of a series of MX chains as a function of $M\cdots M$ distances.

Fig. 7 E_{opt} and E_{lum} of a series of MX chains as a function of d parameter.

$M\cdots M$ 距離であっても $X = \text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ の順に X の金属間中央からのずれが大きくなる。これはハロゲン化物イオンのイオン半径の違い (Cl^- : 1.67 Å, Br^- : 1.82 Å, I^- : 2.06 Å) に起因していると考えられている²⁰⁾。③ X のずれは、金属イオンの種類に依らない。これは金属イオンのイオン半径に殆ど違いがない (Pd^{4+} : 0.76 Å, Pt^{4+} : 0.77 Å) ためであると考えられている²⁰⁾。④ X の種類ごとにみると、いずれの場合も $M\cdots M$ 距離が短くなるにつれて架橋ハロゲンが金属間中央に近づく。これは、Fig. 4 における二つの二次曲線が近づくことに対応している。

岡本らは、X のずれを定量的に評価するため、次式で表される $d(\text{distortion})$ パラメータを導入した。

$$d = \frac{l(M^{2+}\cdots X) - l(M^{4+}\cdots X)}{l(M\cdots M)}$$

ここで、 $l(M^{2+}\cdots X)$ 、 $l(M^{4+}\cdots X)$ 、 $l(M\cdots M)$ はそれぞれ $M^{2+}\cdots X$ 距離、 $M^{4+}\cdots X$ 距離、 $M\cdots M$ 距離を表している。

Fig. 7 に E_{opt} および E_{lum} の d パラメータ依存性を示す。このプロットでは、X の種類に依らず d と E_{opt} 、 E_{lum} は金属イオン種ごとに相関を示している。X の種類に依らない理由は、 d パラメータではイオン半径の違いが相殺されているためであると考えられる。それぞれの金属イオンについてみると、 d の減少とともに、 E_{opt} 、 E_{lum} ともに減少しており、これは Fig. 4 における二つの二次曲線が近づいたためであると理解される。

3. 擬一次元混合原子価-平均原子価相境界の探索²¹⁾

3.1. 研究の着想・戦略

これまでに述べた事柄を踏まえると、熱エネルギーによる電荷の動的挙動を創出する ($= E_{\text{act}}$ を小さくする) ためには、 $M\cdots M$ 距離を短くすることが重要であることがわかる。そこで我々は、混合原子価錯体の $M\cdots M$ 距離を短くすることで平均原子価状態に近づけ、両相の境界を探索することにした。 $M\cdots M$ 距離を縮める手段としては、結晶への圧力印加が有効である。固体物性の分野では、ダイヤモンドアンビルセルやクランプセルにサンプルを入れて、実際に物理的圧力を加える方法が確立されているが、この方法ではサンプルを密閉する必要があるため、測定手法に限られる。そこで我々は、分子間力を用いる化学的圧力に着目した。化学的圧力といえば、軽水素を重水素に置換する方法や、長鎖アルキル基を導入する方法 (ファスナー効果) などが知られており、後者を選択した。

我々の研究に先立ち、九州大学の君塚らによって、有機溶媒中で一次元鎖構造を維持し、サーモクロミズムを示す Pt 錯体 $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_{16}\text{-Y})_2$ ($\text{C}_{16}\text{-Y} = \text{dihexadecanesulfosuccinate}$) が報告されていた²²⁾。我々は、この錯体の室温での E_{opt} ($= 1.36 \text{ eV}$) が、既報の Pt-Br 錯体

Fig. 8 Crystal structure of $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ at 250 K (upper) and 150 K (lower). Dashed square shows unit cell of the crystal.

中で最小の E_{opt} を示す $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (1.40 eV)²³⁾ のそれよりも小さいことに着目し、本錯体ではファスナー効果が働いているに違いはないと考えた。そこで早速、Pd-Br 錯体の合成に取りかかった。Pd-Br 錯体を用いた理由は、研究開始時点で $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ が既存の錯体中で最も小さい E_{opt} (= 0.75 eV)²³⁾ を持ち、最も平均原子価状態に近いと考えたためである。

3.2. $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ の構造と電子状態

我々はまず始めに、炭素鎖数 (n) が 5 から 16 までの一連の錯体: $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_n\text{-Y})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ の合成を行い、これらのうち最も結晶性のよい $n = 5$ の錯体の構造と電子状態を詳しく調べた。250 K で単結晶 X 線構造解析を行ったところ、架橋 Br^- イオンは Pd 原子間の中央からずれていたため、従来どおりの混合原子価状態であることが分かった (Fig. 8(上))。一方、150 K で構造解析したところ、架橋 Br^- イオンは Pd 原子間のほぼ中央に観測さ

Fig. 9 Temperature dependence of Pd···Pd distance in $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

れ、平均原子価状態が示唆された (Fig. 8(下))。詳細を調べるために Pd···Pd 距離の温度変化を測定したところ、典型的な混合原子価錯体である $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ では殆ど変化しない (5.29 Å) のに対して、この化合物は 5.31 Å (290 K) から 5.21 Å (110 K) まで 0.1 Å (2%) 程度の大きい熱収縮を示した (Fig. 9)。これは、高温で活発であったアルキル鎖の熱運動が低温で凍結したために Pd 原子間距離が短くなったと理解できる。すなわち、本系はアルキル鎖間の引力的相互作用による Pd···Pd 距離を縮める効果と、アルキル鎖の熱揺らぎによる Pd···Pd 距離を広げる効果が競合しているといえる。さらに、約 205 K (5.27 Å) でヒステリシスを伴う Pd···Pd 距離の不連続 (一次相転移) が観測された。

次に、電子状態の変化と相転移の関係を調べるために、ラマンスペクトルの測定を行った。ラマンスペクトルは電子状態を決定する有効な手段である。混合原子価状態では $\text{Br-Pd}^{4+}\text{-Br}$ の対称伸縮モードに基づく共鳴ラマン散乱が観測されるのに対して、平均原子価状態では架橋ハロゲンが金属間の中央にあるために禁制となる。Fig. 10 に示すように、205 K 以上では 120 cm^{-1} 付近に $\text{Pd}^{4+}\text{-Br}$ の伸縮振動に基づくピークが観測されるのに対して、200 K 以下では観測されなくなり、相転移に伴い平均原子価状態が実現されていることが確認された。ESR スペクトル、熱容量測定などからもこれを支持する結果が得られ、この相転移により混合原子価状態から平均原子価状態に変化していることが明らかとなった。

Pd···Pd 距離が大きく変化していることから、 E_{opt} の変化が期待される。そこで、偏光反射スペクトルを

Fig. 10 Temperature dependence of Raman spectra in $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 11 Temperature dependence of E_{opt} in $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Kramers-Kronig 変換して得られる光学伝導度スペクトルから E_{opt} を見積もった。 E_{opt} を温度の関数でプロットすると Fig. 11 のようになる。室温から約 205 K までは温度が下がるにつれてピーク位置が低エネルギーへとシフトしている。これは、温度低下とともに Pd···Pd 距離が縮んだことによる。一方、205 K 以下では Pd···Pd 距離が縮んでいるにもかかわらず E_{opt} はほとんど変わらない。この違いは、両電子状態における電子遷移の起源を考えると説明できる。混合原子価状態 (205 K 以上) では、電子遷移は Pd^{2+} から Pd^{4+} への IVCT 遷移であるのに対し、平均原子価状態 (205 K 以下) では、 Pd^{3+} - Pd^{3+} から不均化状態である Pd^{2+} - Pd^{4+} 状態 (より厳密には Pd^{2+} - Pd^{4+} 状態 (L)) と Pd^{4+} - Pd^{2+} 状態 (R)) の線形結合である $|\text{L}\rangle$ - $|\text{R}\rangle$ 状態) を生じる。この遷移は、バンド描像では U により分裂した d_{z^2} 軌道の下部 Hubbard バンドから上部 Hubbard バンドへの遷移と説明される。ここで、両電子状態における遷移エネルギーを見積もると次のようになる。混合原子価状態では、Fig. 3 に示したように M^{2+} サイトと M^{4+} サイトで d_{z^2} 軌道のエネルギーに $2S$ の差があるので、IVCT 遷移による CTE の生成には $2S$ のエネルギーが必要な反面、電子対を解消するために U だけ安定化する。そのため、 E_{opt} は $2S-U$ と見積もられる²⁴⁾。

Fig. 12 Temperature dependence of electrical resistivity in $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

一方、平均原子価状態では X が金属間中央にある混合原子価状態 ($\text{M}^{2+}\text{-X-M}^{4+}$) への遷移であるため、 E_{opt} は U で表される²⁴⁾。 U は、一般に金属イオンのみに依存し、周りの環境にほとんど依存しないので 205 K 以下ではピークは温度変化しなかったと理解できる。したがって、この相転移の起源は、温度低下に伴う S の減小によるといえる。このように、化学的圧力を利用し S を抑制する (格子が歪む利得を無くす) ことで、Pd 錯体で平均原子価状態を実現することができた。

Fig. 12 に $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の電気抵抗率の温度変化を示す。半導体の電気抵抗は、温度低下とともに増大するのが普通であるが、本錯体では混合原子価領域において、電気抵抗率が温度低下とともに減小する通常と逆の挙動を示した。これは、温度低下とともに Pd···Pd 距離が短くなり、それによって E_{act} が小さくなったためであると解釈できる。さらに、215 K 以下で急激に電気抵抗率の減小が観測された。これは、この温度領域では混合原子価状態と平均原子価状態のエネルギーが拮抗しており、そのために電荷の動的な揺らぎが起きていると考えられる。

以上のように我々は、従来混合原子価状態をとることが知られていた Br 架橋 Pd 錯体に対し、化学的圧力を導入することにより、初めて平均原子価状態を実現し、また、両電子状態の境界領域において、動的な価数揺動を創出することに成功した。今後は、固体 NMR などを用いて価数揺動についてより詳細を明らかにしていきたい。

■ 4. STM を利用した Ni-Pd 混合金属錯体における局所原子価構造の直接観測²⁵⁾

4.1. 研究の着想・目的

MX 錯体の電子基底状態は金属イオンに依存し、我々の開発した $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_n\text{-Y})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以外ではすべての Pd、Pt 錯体では混合原子価状態、Ni 錯体では平均原子価状

Fig. 13 Crystal structure of $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$.

態をとることは既に述べたとおりである。これらの電子基底状態は X 線構造解析や Raman スペクトルから構造に関する情報を得て、間接的に見積もられてきており、電荷を直接観測する手法は皆無であった。そこで我々は、電荷の情報を直接観測することが可能である走査トンネル顕微鏡 (STM) に着目した。この手法は、単に電荷の情報を直接的に得ることができるだけでなく、同手法の高い空間分解能を利用して局所的な電荷配列を測定することが可能であるため、本研究における目的である電荷の動的挙動を可視化する手法として有用であると考えられる。

4.2. $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$

本研究では最初に平均原子価状態をとる $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ を測定対象として選んだ。この錯体の結晶構造を Fig. 13 に示す¹²⁾。この錯体は、*b* 軸方向に $-\text{Br}-\text{Ni}^{3+}-\text{Br}-\text{Ni}^{3+}-\text{Br}-$ の一次元鎖が伸びており、面内では *chxn* 配位子 2 分子が Ni に配位結合している。*chxn* 配位子の窒素原子に結合している水素原子と、カウンターイオンの Br との間に水素結合が存在し、*bc* 面内に比較的強い 2 次元的な水素結合ネットワークが存在している。一方、*a* 軸方向には *chxn* 配位子同士の弱い van der Waals 接触のみが存在しているため、カッターを用いて容易に結晶の *bc* 面を劈開することができる。このようにして劈開した結晶をカーボンペーストでステージ上に貼り付け、STM 測定を行なった。Fig. 14 に $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の STM 像を示す。約 5×7 Å おきに輝点が観測された。これは、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の一次元鎖 (*b* 軸) 方向の Ni-Ni 間距離 (5.16 Å)、および垂直 (*c* 軸) 方向の Ni-Ni 間距離 (7.12 Å) に相当することから、Ni イオンの周期性を反映していることがわかる。

Fig. 14 STM image of $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$.

4.3. $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$

次に混合原子価錯体について測定を試みた。測定対象として、結晶構造が $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ と同形の $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ を用いた²⁶⁾。この錯体は $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$

Br_2 と同様に *bc* 面内に水素結合のネットワークが存在しているため、容易に *bc* 面の清浄表面を出すことができると考えられるためである。

$[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の STM 像を Fig. 15 に示す。約 10×7 Å おきに輝点が観測された。この錯体の Pd-Pd 間距離は一次元方向が 5.29 Å、垂直方向が 7.07 Å であることから、輝点は明らかに一次元鎖方向の 2 倍周期構造、すなわち、 $\cdots\text{Pd}^{2+}\cdots\text{Br}-\text{Pd}^{4+}-\text{Br}\cdots\text{Pd}^{2+}\cdots$ の混合原子価状態を反映していることがわかる。また、混合原子価の位相が鎖間 (*c* 軸方向) でそろっていることがわかる。この結果は、若林らによる X 線散漫散乱の結果と一致している²⁷⁾。

Fig. 15 STM image of $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$.

4.4. トンネル電流の起源

Fig. 16 に $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ および $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ のバンド構造を示す。本 STM 測定は正のサンプルバイアスで測定したので、探針 (Pt/Ir) のフェルミエネルギーからサンプルの伝導帯へのトンネル電流が観測されていることになる。すなわち $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ では Ni の d_{z^2} 軌道からなる上部 Hubbard バンド、 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ では、 Pd^{4+} の d_{z^2} バンドへのトンネル電流が観測されていることになる。したがって輝点は、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ では $\text{Ni}^{3+}(\text{chxn})_2$ ユニット、 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ では $\text{Pd}^{4+}(\text{chxn})_2$ ユニットを表していると考えられる。

Fig. 16 Band structure of $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (a) and $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (b).

4.5. $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$

最近、Ni と Pd が任意の割合で混合された固溶体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ が山下らのグループによって合成された²⁸⁾。これらの錯体の電子状態は平均原子価状態と混合原子価状態とが単結晶中で競合することが期待されるため興味深い。これまでに、IR スペクトル²⁹⁾、光学伝導度スペクトル²⁹⁾、ESR スペクトル³⁰⁾、X 線散漫散乱²⁷⁾ など多くの研究が行われてきており、約 $x = 0.8\text{--}0.9$ 付近で平均原子価状態から混合原子価状態へのクロスオーバーが起こることが明らかになっている。しかしながら、それらはすべてバルクでの測定であるため、その局所構造についての情報は得られていない。われわれは STM 測定により 2 状態間の競合を分子スケールで観測することを試みた。

Fig. 17 STM image of $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$.

Fig. 17 に 4 種類の試料 ($x = 0.70, 0.80, 0.86, 0.95$) の STM 像を示す。 $x = 0.70$ の試料では、ほとんど 2 倍周期構造は観測されず $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ と同様な像が得られた。これは、 $x = 0.70$ では Pd の原子価の大部分が $3+$ になり平均原子化状態をとっていることを示唆している。さらに Pd の割合を増加させると、 $x = 0.80$ では、混合原子価状態に起因する 2 倍周期構造が、所々で観測された。この像から混合原子価構造の相関長を見積もると、 b 軸方向で 8 ± 4 サイト、 c 軸方向で $1\text{--}2$ サイトと見積もられた。 $x = 0.95$ では、大部分が 2 倍周期構造をとっており、 b 軸方向の相関長は測定領域 ($20\text{ nm} \approx 40$ サイト) 以上であり、 c 軸方向の相関は 8 ± 4 サイトであることがわかった。混合原子価構造の相関長については、若林らによって、X 線散漫散乱から見積もられているが²⁷⁾、STM と X 線散漫散乱からそれぞれ見積もられた相関長はよい一致を示すことがわかった。

4.5. ソリトンの観測

さらに $x = 0.95$ の試料の STM 像において非常に興味深い現象が観測された。Fig. 17 中の灰色の矢印で示し

た一次元鎖は、混合原子価の位相が鎖内で反転していることがわかる。これは、Fig. 5 に示したソリトンの模式図と一致する。原子価交替の位相が反転するサイト (ソリトン幅) はハロゲン架橋 Pd 錯体では、10 金属サイト程度に広がりをもっていることが理論的に予想されていたが、今回 STM によって、はじめてソリトンの広がりを実空間において観測することができた。今回観測されたソリトンのダイナミクスについては今のところ不明であるが、Ni と Pd のエネルギーレベルが異なるため、今回観測されたソリトン構造は Ni サイトによってピン止めされたものである可能性が高いと考えられる。

6. 終わりに

我々は本研究において、Pd 錯体で混合原子価—平均原子価相転移を実現するとともに、両相の境界領域で電荷の動的挙動を創出することに成功した。また、 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ において局所的な電荷配列を分子レベルで可視化することに成功した。しかしながら、本研究の最終目的である電荷の動的挙動自体を分子レベルで可視化することには未だ成功していない。そのためには、混合原子価—平均原子価相転移を示し、且つ STM の測定が可能な新規錯体の開発が不可欠であり、これは今後の課題である。

本研究は文部科学省科学研究費補助金「若手研究 (B)」の支援を受けて行われた。また本研究は、東北大学の山下正廣教授および学生諸子、東京大学の岡本博教授グループ、SPring8 の高田昌樹教授グループ、名古屋大の黒田新一教授グループ、大阪大の中澤康浩教授グループ、九州大の君塚信夫教授グループなど、多くの方々の多大な支援のもとで行われた。この場を借りて御礼申し上げたい。

文献

- (a) E. Collet, M. H. Lemee-Caillet, M. Buron-Le Cointe, H. Caillet, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, S. Techert, *Science*, **300**, 612 (2003). (b) C. W. Siders, A. Cavalleri, *Science*, **300**, 591 (2003).
- (a) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **41**, 678 (2002). (b) H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Matsuda, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **43**, 5231 (2004). (c) H. Tokoro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 1422 (2007).
- D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5515 (2008).
- H. Wolfram, Dissertation, Königberg (1990).
- B. M. Craven, D. Hall, *Acta Cryst.*, **14**, 475 (1961).
- (b) S. Yamada, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 421 (1956). (c) S. Yamada, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 894 (1956).
- S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1804 (1965).
- (a) R. J. H. Clark, M. L. Franks, W. R. Trumble, *Chem. Phys. Lett.*,

- 41, 287 (1976). (b) R. J. H. Clark, M. Kurmoo, D. N. Mountney, H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1851 (1982). (c) R. J. H. Clark, *Chem. Soc. Rev.*, **19**, 107 (1990). (d) R. J. H. Clark, *Adv. Infrared Raman Spectr.*, **11**, 95 (1983).
- 9) (a) H. Okamoto, Y. Kaga, Y. Shimizu, Y. Oka, Y. Iwasa, T. Mitani, M. Yamashita, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 861 (1998). (b) Tanino, H.; Kobayashi, K. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 1446 (1983).
- 10) (a) H. Tanino, K. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 1446 (1983). (b) S. Tomimoto, H. Nansei, S. Saito, T. Suemoto, J. Takeda, S. Kurita, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 417 (1998). (c) T. Suemoto, S. Tomimoto, *J. Luminescence*, **83-94**, 13 (1999).
- 11) M. Yamashita, Y. Nonaka, S. Kida, Y. Hamaue, R. Aoki, *Inorg. Chim. Acta*, **52**, 43 (1981).
- 12) K. Toriumi, Y. Wada, T. Mitani, S. Bandow, M. Yamashita, Y. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2341 (1989).
- 13) H. Okamoto, Y. Shimada, Y. Oka, A. Chainani, T. Takahashi, H. Kitagawa, T. Mitani, K. Toriumi, K. Inoue, T. Manabe, M. Yamashita, *Phys. Rev. B*, **54**, 8438 (1996).
- 14) (a) Okamoto, H.; Mitani, T.; Toriumi, K.; Yamashita, M. *Mater. Sci. Eng. B*, **13**, L9 (1992). (b) Okamoto H.; Mitani, T. *Prog. Theor. Phys.*, **113**, 191 (1993).
- 15) (a) K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 3865 (1984). (b) K. Iwano, K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 1380 (1992). (c) S. M. Webber-Milbrodt, J. T. Gammel, A. R. Bishop, E. Y. Lor, Jr., *Phys. Rev. B*, **45**, 6435 (1992).
- 16) (a) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3988 (1969). (b) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1086 (1973).
- 17) (a) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 107 (1984). (b) J. Poppe, M. Moscherosch, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **32**, 2640 (1993). (c) D. Yokogawa, H. Sato, Y. Nakao, and S. Sakaki, *Inorg. Chem.*, **46**, 1966 (2007).
- 18) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **10**, 247 (1967).
- 19) H. Okamoto, M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2023 (1998).
- 20) 日本化学会編, 化学便覧改訂4版, 丸善, pp. II-726.
- 21) S. Takaishi, M. Takamura, T. Kajiwarra, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Iwata, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, H. Nishikawa, H. Oshio, K. Kato, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12080 (2008).
- 22) N. Kimizuka, S. H. Lee, T. Kunitake, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 389 (2000).
- 23) H. Okamoto, K. Toriumi, T. Mitani, M. Yamashita, *Phys. Rev. B*, **42**, 10381 (1990).
- 24) (a) 谷野浩史, 固体物理, **17**, 733 (1982). (b) 那須奎一郎, 山下正廣, 三谷忠興, 栗田進, 日本物理学会誌, **41**, 317 (1986).
- 25) S. Takaishi, H. Miyasaka, K. Sugiura, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Tanaka, K. Marumoto, H. Ito, S. Kuroda, T. Takami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3171 (2004).
- 26) A. Hazell, *Acta Cryst. C*, **47**, 962 (1991).
- 27) Y. Wakabayashi, N. Wakabayashi, M. Yamashita, T. Manabe, N. Matsushita, *Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 3948 (1999).
- 28) (a) T. Manabe, M. Yamashita, T. Kawashima, H. Okamoto, H. Kitagawa, T. Mitani, K. Toriumi, H. Miyamae, K. Inoue, K. Yakushi, *Proc. of SPIE*, **3145**, 106, (1997). (b) T. Manabe, T. Kawashima, M. Yamashita, H. Okamoto, H. Kitagawa, T. Mitani, M. Inokuchi, K. Yakushi, *Synth. Met.*, **86**, 2233 (1997).
- 29) (a) M. Yamashita, T. Ishii, H. Matsuzaka, T. Manabe, T. Kawashima, H. Okamoto, H. Kitagawa, T. Mitani, K. Marumoto, S. Kuroda, *Inorg. Chem.*, **38**, 5124 (1999). (b) H. Matsuzaki, K. Iwano, T. Aizawa, M. Ono, H. Kishida, M. Yamashita, H. Okamoto, *Phys. Rev. B*, **70**, 035204 (2004).
- 30) K. Marumoto, H. Tanaka, S. Kuroda, T. Manabe, M. Yamashita, *Phys. Rev. B*, **60**, 7699 (1999).
- 31) K. Iwano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 935 (1999).

Profile

高石 慎也

東北大学大学院理学研究科助教 博士(理学)

[経歴] 1998年筑波大学第一学群自然科学類卒業、2003年筑波大学大学院化学研究科博士課程修了、同年東京都立大学大学院理学研究科博士研究員、2004年東北大学大学院理学研究科助手、2006年より現職。

[専門] 錯体化学、固体物性化学、固体NMR