超高压下における三次元ハロゲン架橋混合原子価錯体

Cs₂[Au^IX₂][Au^{III}X₄] (X=Cl, I)の単結晶X線構造解析マールブルク大^A・東大院総合文化^B松下信之^{A,B}, Hans Ahsbahs^A, Stefan S. Hafner^A, 小島憲道^B

この化合物は、[Au^IX₂]⁺と[Au^{III}X₄]⁻がハロゲン原子を橋かけ配位子として三次元的に積層した混合原子価錯体で、正方に歪んだペロブスカイト型構造をもつ。非銅系酸化物超伝導体、BaBi_{1-x}Pb_xO₃、K_xBa_{1-x}BiO₃の親物質であるBaBiO₃との関連から、結晶構造、電子構造の点で興味深い。化合物は大気圧下で絶縁体であるが、5~10GPaでは、電気伝導度が9~10桁上昇し、金属伝導を示す。超高压下での粉末X線回折は構造相転移の存在を、I架橋錯体の¹⁹⁷Auメスバウアースペクトルは12GPaでAu^{II}の単一原子価状態を示した。高压下での大変興味深い本化合物の物性、電子構造を理解するために、超高压下で単結晶X線構造解析を行い、原子座標、原子間距離等を得た。

高压力の発生には、ヘリウムガスを圧力媒体として、4ポスト型のMao-typeのダイヤモンドアンビルセルを使用した。これを封入管型単結晶四軸型X線自動回折計(Mo Kα, 60 kV, 30 mA)にセットし回折強度データを集めた。Cl架橋錯体では18GPaまで11点、I架橋錯体では7.5GPaまで8点で強度データ測定を行った。圧力校正はルビー蛍光法で行った。

格子定数の圧力依存性をFig.1に示す。構造相転移が、Cl架橋錯体では12.5GPa、I架橋錯体では6.0GPaに観測された。高压相はそれぞれ立方晶相、単斜晶相であることが明らかになった。これまで得られていた粉末X線回折の結果(高压相はともに正方晶)とは異なる結果である。格子定数は、Cl架橋錯体についてa軸は伸び、c軸は縮んだ(Fig.1(a))。I架橋錯体では逆にa軸が縮み、c軸が伸びた(Fig.1(b))。転移点では共に圧力ヒステリシスを示した。しかし、転移点での単位胞の体積変化に、I架橋錯体では不連続が見られたが、Cl架橋錯体では大きな不連続は見られなかった。

精密化より得た原子座標からAuの原子価状態の不均化(すなわち、混合原子価状態)に伴って生じていたハロゲン原子の変位が、Cl架橋錯体では、徐々に解消されab面内での変位がなくなる辺りで相転移が起り、I架橋錯体では、少しずつ解消されるが変位がまだ残っているところで相転移が起こることが明らかとなった。この構造相転移が混合原子価状態に起因しているとするれば、このように転移挙動が異なることは低压相での両者の電子構造が異なっていることを示唆している。また、Cl架橋錯体では、高压相(立方晶相)において、Auは結晶学的に1種類であることから、Au^{II}であると考えられるが、d⁹配置より期待できるヤーン・テラー歪みを示していない。これに対する解釈は、八面体は正方に歪んでいるがその向きがランダムであるために、結晶構造が平均構造として見えているというものや、Auの電子状態は単一であるが単純なd⁹配置ではない等が考えられる。

Fig. 1. 格子定数の圧力依存性

(a) Cs₂Au₂Cl₆ (b) Cs₂Au₂I₆