特集-半導体

擬一次元白金錯体の電子構造と高压効果

Pressure Effects on the Electronic Structures in Quasi One-Dimensional Platinum Compounds

黒田 規敬

Kuroda, Noritaka

The relationship is outlined between the mixed-valence state and the electronic structure in the halogen-bridged platinum compounds. Pressure dependences of the optical absorption edge and the Raman frequency of halide stretching mode are interpreted in terms of the electron-lattice coupling characteristic of the PtX chains. Presented are the results of the recent optical experiments on the pressure-induced phase transition in PtCl and PtBr, demonstrating the role of the long range order among the chains. Also discussed is the behavior of the midgap absorption band, which is attributable to solitons, in PtCl under high pressures.

1.はじめに

白金、パラジウム、またはニッケルがハロゲンイオンによって架橋された鎖状の結合から成る化合物はハロゲン架橋擬一次元金属錯体と呼ばれ(現在では「MX chain」化合物という呼び名が定着しつつある)、200種近くの物質がこれまでに合成されている。これらの多くの多くは半導体であるが、構造の一次元性と、際立って強い電子格子相互作用[1]に加えて、電子相関の効果が顕著である[2]という、通常の半導体には見られない特長を持っている。さらに、これらの物質では電子格子結合と移動エネルギーおよび電子相関との相対的な強さが構成成分の化学種によって変えられるため、電荷密度波、スピン密度波、結合交替波、そしてスピンパイルス状態などの、多彩な基底電子状態を実現できるものと期待されている[3]。強相関低次元系の物性は固体物理学にとって最重要課題の一つである。MX chain 化合物はこの問題にアプローチするには格好の物質系と言えよう。

ここではエネルギーギャップの大きい白金錯体の性質について、主として光学測定を通して得られた結果を紹介する。筆者らは1987年に塩素架橋白金錯体の光吸収スペクトルに対する圧力効果を測定したところ、ソリトン励起の存在を示唆する珍しい現象を偶然見出した[4]。その後ラマン散乱の圧力効果などの測定も行ってきた。本稿ではこのような圧力効果が擬一次元

白金錯体の物性の理解にどのような役割を果たして来たかについて焦点を当ててみたい。

2.結晶構造と電子構造

ここで取り扱うのは主として、MX chain 化合物の中では最もよく知られている $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$ と、 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である。en はエチレンジアミン分子 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ を表わす。以後これらを便宜上それぞれ PtCl、PtBr と呼ぶことにする。

Fig.1 Schematic structure of a chain. en and X denote an ethylenediamine molecule and a halogen ion, respectively.

これらの白金錯体はFig.1に示すような鎖状の結合を骨格として構成されている[5,6]。各々のPtには、N核をほぼ正方的にPtに結合させて、2個のenが配位している。Pt間距離 a_0 はPtClで5.4Å、PtBrで5.7Åである。カウンターイオン ClO_4^- または SO_4^{2-} と en と

の間の水素結合を介して鎖は互いに平行に配列している。最近接鎖間距離は物質と配列構造で異なるが、8~9 Åである。化学的にはPtイオンの平均原子価は3価である。しかしながら、室温で既にハロゲンイオンがPtイオン間の中点から偏移して図のように二量体化すると同時に、 $\cdots \text{Pt}^{3-\rho} \text{Pt}^{3+\rho} \text{Pt}^{3-\rho} \text{Pt}^{3+\rho} \cdots$ という周期的混合原子価状態すなわち電荷密度波が実現している。ここで ρ は電荷の移動量を表わし、 $0 < \rho < 1$ である。Fig.2はこの二量体化に伴う電子帯構造の変化[7]を定性的に示したものである。Ptの $5d_{z^2}$ 軌道が最低伝導帯と最高価電子帯とに大きく分裂し、フェルミレベルが下がることが分かる。電荷密度波はこの $5d_{z^2}$ 軌道の電子によって形成されている。

Fig.2 Change of the electronic band structure in PtCl and PtBr upon dimerization of halogen ions. e_f refers to the Fermi level. Orbitals d and p are associated with Pt and halogen ions, respectively.

結晶構造から考えて、鎖に垂直な方向に電子帯はほとんど分散を持たないと想像される。擬一次元錯体と呼ばれるのはこのためである。しかしながら、結晶学的に見るとハロゲンの偏移すなわち電荷密度波の位相が、PtClの場合[5]のように鎖間で無秩序とは限らず、長範囲秩序を持つものもある。水素結合によって鎖間の秩序が誘導される可能性が最近認識され始めている。実際、PtBrでは鎖間にも長範囲秩序がある[6]。このことが後で述べるように、基底状態と励起状態の個性を決める上で本質的な要素になる。

3.基底状態の性質

これまで光学的に圧力効果が調べられている電荷密度

波型 MX chain 化合物では全て、静水圧を加えると基礎吸収端は著しく低エネルギー側にシフトする[4,8-12]。PtCl、PtBrでは1 GPa当たりおよそ0.2 eV低下する。また、ハロゲンイオンの対称伸縮モードのフォノンエネルギーも多くの場合1 GPa当たり1~2%低下する[9-13]。これらの事実はMX chain 化合物独特の性質を反映している。以下にPtClの場合を例に採ってそのメカニズムを簡単に説明しよう。

MX chain 化合物の電子状態はいろいろな手法で理論的に調べられ、実験と比較されている[2,3,7,14-18]。それらの研究によれば、MX 対一つ当たりの基底状態のエネルギーは、ハロゲンイオンの偏移を Fig.1 に示したように u とし、おおよそ

$$G(u) = \Phi(u) - 2\beta u + F \quad (1)$$

と表わせる。ここで $\Phi(u)$ は弾性エネルギーを表わす。 β は d_{z^2} 電子とハロゲンイオンとの間の電子格子結合定数であり、 F は隣接 Pt 間の移動エネルギーと電子相関によって与えられる量である。 ρ もこれらのエネルギー項の兼ね合いによって決まる。要するに電子格子結合が強い程電子は分極し、かつ格子を周期的に歪ませて自らのエネルギーを下げようとするを(1)式は表現している。

多くの白金化合物で $\text{Pt}^{3+\rho}$ と X との結合長は配位子やカウンターイオンに依存せず、 $\text{Pt}^{3+\rho}$ と X のイオン半径の和にほぼ等しくなっている[19]。PtCl では ρ の値はほとんど1である[20]。これはPtClでは電子格子結合が移動エネルギーよりも十分大きいことを意味している。このような場合、電子相関をハバードモデルで表わせば、エネルギーギャップは良い近似で

$$E_G = 4\beta u_0 - U + 4V \quad (2)$$

となる。ここで u_0 は u の平衡値であり、 U 、 V はそれぞれオンサイトおよびインターサイトの電子間クーロン反発定数である。隣接 Pt 間の移動エネルギーを t とすると $t \neq 0$ では E_G は(2)式の値より小さくなるが、その減少分は $2t^2/E_G$ 程度である[2]。実験で観測される基礎吸収の振動子強度は非常に大きく、スペクトルはガウス関数に近い形状を示す[21]。そのため、基礎吸収遷移では一つの Pt(II) から隣の Pt(IV) へ局所的に電子が励起され、いわゆる電荷移動励起子が生成されるものと考えられている。このとき電子と正孔の間にはクーロン引力が働くので、 $t \rightarrow 0$ の場合、遷移のエネル

ギ- E_{CT} は E_G と同じ近似で

$$E_{CT} = E_G - V = 4\beta u_0 - U + 3V \quad (3)$$

となる。

圧縮によってClの対称伸縮モードがソフト化することは、Pt-Cl-Pt結合がちょうど水素結合のような強い非調和性を持つことを示唆している。そこで極端なケースとして、最近指摘されたように[18]

$$\Phi(u) = Ku^4 \quad (4)$$

と置いて見よう。Clイオンの対称伸縮振動の変位ベクトルはFig.1に示した偏移のモードと同じなので、バネ定数は $\Phi''(u)|_{u=u_0}$ である。したがって振動数 ω は、Clイオンの質量を m として、

$$\omega = \sqrt{\frac{6\beta}{mu_0}} \quad (5)$$

と与えられる。

大気圧下のPtClでの u_0 と ω の値はそれぞれ0.39 Å および311 cm⁻¹である。そうすると(5)式より、大気圧下で $\beta=0.82$ eV/Å が得られる。一方、従来の考え通りPt-Cl-Pt結合が完全に調和的、すなわち $\Phi(u)$ が u^2 に比例するものとする[2,3,14-17]、 $\beta=2.5$ eV/Å が得られる。実際には完全に非調和的でも調和的でもあり得ないので、 $\beta=1\sim 2$ eV/Å と見なすのが妥当であろう。対称伸縮モードの変形ポテンシャルを見積もると伝導帯と価電子帯のどちらに対しても $\sim\beta u_0 a_0=5\sim 10$ eVという大きな値となる。このモードが電荷移動吸収端で著しい共鳴ラマン効果を示す[22]のうなずける。また、 E_{CT} が大気圧下で2.7 eVなので(3)式より $U-3V$ の値は-1.1 eV $\sim$ +0.4 eVということになる。初めに述べたように電子相関は重要な要素であるにも拘わらず、その実体が極めて複雑なために、信頼できる U と V の値はまだ得られていない。

(3)、(5)式より、 E_{CT} と ω の加圧による低下は β の値の減少が主要な原因になっているものと理解できる。格子定数 a_0 が減少すれば V が増大すると考えられるが、 βu_0 の減少がそれに十分打ち勝っていると言えよう。 a_0 の減少による t の増大の効果も無視できないが、PtClでは元来 t が非常に小さいので、この効果は小さいと思われる。PtBrでは t はそれほど小さくないと思われるので[15]、ある程度の寄与があるかもしれない。注目すべきことは、 $G(u)$ の極小値 $G(u_0)$ が

$$G(u_0) = -1.5\beta u_0 + (U/2) - V \quad (6)$$

と与えられることである。調和近似では右辺第一項の係数が-1になる。何れにしても、電荷密度波状態が安定であるためには $G(u_0) < 0$ でなければならない。加圧は $|G(u_0)|$ を減少させて、電荷密度波を弱めようとすることが分かる。実験で求められた E_{CT} と ω の変化量から計算してみると、Clの偏移 u_0 も圧力と共に減少していることが示唆される。

4. 圧力誘起相転移

加圧によって $|G(u_0)|$ が減少して行くならば、ある圧力で金属またはスピン密度波状態などへの相転移が生じるのではないかという期待が持たれる。事実、いくつかのMX chain化合物の電気伝導度が加圧によって急速に上昇することが以前から知られていた[8]。あるものは14 GPaの加圧によって7桁以上の上昇を示す。このとき、大気圧下で0.5 eV以上であった熱的なエネルギーギャップがおよそ0.05 eVにまで低下することが見出されている。また、鎖内Pt間距離と鎖間距離は5 GPaでそれぞれおよそ5%および8%縮む。これらの実験では多結晶試料をベルト型圧縮装置で加圧していたが、その後白金のヨウ素錯体単結晶について、0.7 GPaまでの静水圧効果が調べられた[23]。その結果、このように低い圧力にもかかわらず電気伝導度がおよそ3桁上昇することが確認された。しかしながら、熱的エネルギーギャップについては有意な変化は観測されなかった。

Fig.3 Illustration of the pressure cell of a DAC set up for measuring the linearly polarized optical absorption.

エネルギーギャップを観測するには光学的方法が最も適している。それにはダイヤモンドアンビルセ

ル(DAC)が好都合である。擬一次元物質は一般に強い直線偏光二色性を持つので光学測定には原則的に直線偏光を用いねばならないが、DACで押されたダイヤモンドに光を通すと歪のために偏光が乱れてしまう。そこで最初は、偏光子を使わずにすむ方法として結晶粉末をポリエチレンフィルムで包み、これをDACで圧縮して光吸収が測定された[8,9]。単結晶を用いた直線偏光吸収スペクトルの測定はFig.3に示すように、厚さおよそ10 μm のボラロイド偏光子の原板をDACの圧力セル内で試料に直接重ねてセットすることによって可能になった[4]。この方法で測定された、鎖軸に対して平行な偏光における PtCl の光吸収スペクトルの圧力変化をFig.4に示す。ちなみに、垂直偏光ではこのスペクトル領域ではほとんど吸収が観測されない。

Fig.4 Optical absorption spectra in PtCl at various pressures. The inset shows the spectra for two different portions of the sample at 4.1 GPa. (after [11])

Fig.4でCTと書いた鋭い立ち上がりが電荷移動吸収である。大気圧下ではこの立ち上がりはおよそ2.2 eVに現われるが、既に述べたように、始めは圧力と共に急速に低エネルギー側にシフトして行く。ところが、3 GPaを超えると逆に高エネルギー側にシフトする。

Fig.5はPtClにおけるClの対称伸縮モードのラマン散乱スペクトルを5.4 GPaまでの圧力下で測定した結果である。3 GPa辺りで新しいラマン線が現われ、元のラマン線との間で強度を交換しながら、向きを反転させて高エネルギー側に動いて行く。3 GPa近傍で何らかの相転移が起こっているに違いないが、高压相が金属でないことは吸収スペクトルから明白である。光学的にはむしろ、高压相は低压相とよく似た電荷密度波状態とみなすのが自然である。

Fig.5において一つの奇妙な事実が見られる。それは3 GPa から5 GPa以上にまでわたる広い範囲で二つの相が共存していることである。スペクトルの変化はほぼ可逆的であり、また、圧力を下げても転移圧のヒ

Fig.5 Raman scattering spectra of the Pt-Cl stretching mode in PtCl at various pressures [11].

ステリシスはほとんど見られない。したがってこの相転移は通常の1次の圧力誘起構造相転移に比べてかなり様相が異なっている。TTF-chloranilなどの電荷移動錯体が圧力によって中性-イオン性相転移を起こし、この場合も広い圧力範囲で二相が共存することが知られている[24]。しかしながらその理由はまだよく解明されていない。圧力下の $[\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{MnCl}_4]$ で見られるような変調構造間の逐次相転移[25]が可能性として考えられるが、ラマンピークの圧力変化にそれを支持する兆候はこれまでのところ見つかっていない。

Fig.6 Schematic domain structure of the mixed phase of an MX chain.

PtClの圧力誘起相転移を説明する一つのモデルは π (ウブシロン)型臨界点である。この臨界点は最近になって変調構造との関連で理論的に見出された[26]。いま隣接する鎖間に相互作用が無いとし、Fig.6に示

した二相の界面の間に鎖内で長距離反発力が働くとしよう。そうすると、もしも一つの界面の生成エネルギー σ が正であったならば、二相の単位胞当たりの自由エネルギーが等しくなったときに相転移が不連続的に起こる筈である。一方 σ が負の値を持つならば、自由エネルギーの差 ϵ が負から正に変わる有限の領域で二相が平衡を保ちながら共存することが容易に想像できる。共存領域の広さは σ に依存し、二相の体積比は ϵ で決まる。 $\sigma - \epsilon$ 相図は Γ の文字を左に倒したような相境界を呈する[11]。 ϵ は圧力を P 、単位胞体積の差を Δv として $P\Delta v$ によって補償されるので、圧力と共に連続的に相転移が進行することになる。PtCl で実際にこのケースの相転移が起きているとすれば σ が負でなければならないが、その理由については次節で少し触れる。

PtBr もおよそ 2 GPa で相転移を起こすが、Fig. 7 に示すように、エネルギーギャップは転移点で増大せず圧力と共に減少し続ける。さらに PtCl の場合と違って、著しいヒステリシスがあり、一旦相転移を起こすと大気圧に戻しても完全には元の低圧相に戻らない。ラマンスペクトルで見える限り、Pt-Br-Pt 結合に劇的な変化は起こっていない[12]。おそらく鎖間長範囲秩序の有無が高圧相の性質の違いに密接に関係しているものと思われる。少なくとも、PtCl の場合に考えられたような単純な Γ 型臨界点は存在しないであろう。

以上のように、静水圧下での電荷密度波状態の振舞いは意外に複雑である。より高い圧力を加えるとどのような状態が新たに出現するのか、興味深い。

Fig. 7 Absorption spectra in PtBr at various pressures [12].

5. ソリトン、ポーラロン励起

三次元長範囲秩序の有無は励起状態の性質に一層明瞭に反映される。Fig. 4 に見られるように、PtCl では

ギャップ内吸収帯 (Aバンド) が室温でも観測され、しかも加圧によって成長する[4]。これに対して PtBr では、低温でいくつかのギャップ内吸収帯が現われるが、Fig. 7 より分かるように室温では非常に弱く、また加圧しても成長してこない。

何らかの理由で鎖上に電子が励起されると (1) 式で述べた電子格子結合によって空間的に局在化し、エネルギーギャップ内に深い準位を形成する。このような自己局在励起状態には、励起子、ポーラロンそしてソリトンなどがある。ただ、自己局在励起子は再結合消滅速度が速いので、通常はその際に放射される蛍光として観測され、吸収スペクトルには現われない。ギャップ内またはミッドギャップバンドとして、光吸収で観測できるのはポーラロンとソリトンである。原子価の秩序という見地から見ればこれらは何れも電荷密度波の乱れ的一种である。Fig. 8 に $t \rightarrow 0$ でのポーラロンと一つのスピンソリトンの原子価構造を示す。

Fig. 8 Valence structure of a chain supporting (a) no defects, (b) a polaron pair, and (c) a spin soliton. Shaded areas show the charges of the polarons and the unpaired spin of the soliton. Numbers denote valencies of Pt ions.

ポーラロンやソリトンは不純物や格子欠陥によって導入されたり、あるいは、励起子の電荷またはスピンの分離してできる[10, 16]。Fig. 8 より分かるように、ポーラロンは電荷密度波の位相を局所的に乱すのみであるが、ソリトンはさらに左右どちらかの位相を 180 度逆転させる。三次元長範囲秩序を持つ物質中のソリトン励起は明らかにエネルギー的に不利である。それ故 PtBr ではソリトンはできにくいと考えるのが妥当であろう。一方、三次元秩序の無い物質では位相を反転しても結晶エネルギーを上げないので、ポーラロンだけでなく、ソリトンも励起され得る[14]。

ソリトンには Fig. 8(c) に示したスピンソリトンの他

に、電荷を持ったソリトンもある。またスピンソリトンには2価のPtサイトに挟まれた、3.5価のPt対から成るものも理論的には考え得る[27]。ESRを測定してPt核とCl核の超微細構造テンソルが求められた結果、PtClではFig.8(c)のスピンソリトンと同じ形態のスピンが実際に励起できることが明らかになった[28,29]。ESR測定によってこのように励起状態のスピン分布形態が同定されているのは今のところPtClのみである。PtClのClをBrまたはIに替えてもESRは観測されるが[30]、おそらくtが大きくなるためであろう、スピンの多数のPt核とBrまたはI核の上に広がるので、ソリトンか否かを判別するのに必要なスピンの分布形態を一義的に同定することが難しい。

ESR測定から得られるもう一つの結論は、ポーラロンも常磁性スピンを持っているにもかかわらず、普通に測定する限りPtClでそれらしい共鳴シグナルが全く検出されないという点である。理論によれば、ポーロンとソリトン各1個当りのギャップ内光吸収強度はモデルに依らず同程度である[3,17,31,32]。つまり、Fig.4の光吸収スペクトルに現われたAバンドは基本的にソリトンによる可能性が高い。ソリトンの光学的特徴の一つは、よく知られているように、吸収帯がギャップのほぼ1/2のエネルギー位置に現われることである。残念ながらVの値が分かっていないので、ハバードモデルの枠内でもPtClの E_G の正確な値は分からない。実験的には、加圧するとAバンドはCTバンドと同方向にシフトする。そのシフト量は常にCTバンドのシフトの0.4~0.5倍になっている。

Aバンドの吸収強度が加圧によって増大することを既に述べた。ソリトンだとすればどのようにして個数が増えるのだろうか?或いは個数は変わらず、振動子強度自体が大きくなるのであろうか?また、前節で述べた圧力誘起相転移ではソリトンが二相の界面になるとすれば話が合いそうに思えるが[11]、本当はどうなのだろうか?十分な答えはまだ得られていない。

6. おわりに

MX chain化合物のユニークな物性が最近次々と明らかになった。それは理論に負うところが大きいがこれまでの理論はどれも、PtClのESRで観測されるようなスピンの分布形態を持ったソリトンを合理的に再現することに成功していない。そのため、理論サイドの研究の多くはAバンドの起源をポーラロンに求めている[16,17,31,32]。実験と理論を橋渡しするためのキー

ポイントを我々はまだ見落としているに違いない。このような問題を含め、MX chain化合物に興味を持たれる読者が少しでも増えれば幸いである。

参考文献

- [1] H. Tanino and K. Kobayashi: J. Phys. Soc. Jpn., **52**, 1446-1456 (1983), "Relaxation of electron-phonon system in optically excited quasi-1-D mixed valence crystal Walfgram's red salt."
- [2] K. Nasu: J. Phys. Soc. Jpn., **53**, 302-301 (1984), "Extended Peierls-Hubbard model for one-dimensional N-sites N-electrons system. II. Effect of fluctuation, optical and magnetic excitations."
- [3] J. T. Gammel, K. Yonemitsu, A. Saxena, A. R. Bishop, and H. Roder: Synthetic Metals, **55-57**, 3377-3382 (1993), "Electron-phonon driven spin frustration in multi-band Hubbard models: MX chains and superconductors."
- [4] N. Kuroda, M. Sakai, Y. Nishina, M. Tanaka, and S. Kurita: Phys. Rev. Lett., **58**, 2122-2125 (1987), "Soliton-to-band optical absorption in a quasi one-dimensional Pt^{II} - Pt^{IV} mixed-valence complex under hydrostatic pressure."
- [5] K. Toriumi, M. Yamashita, S. Kurita, I. Murase, and T. Ito: Acta Cryst., B **47**, 497-506 (1993), "Phase Transitions of halogen-bridged M^{II} -X- M^{IV} mixed-valence complexes $[M(en)_2][MX_2(en)_2](ClO_4)_4$ ($M=Pt, Pd, X=Cl, Br$). Structural studies of the high- and low-temperature phases of $[Pt(en)_2][PtBr_2(en)_2](ClO_4)_4$."
- [6] N. Matsushita: private communication.
- [7] M. Whangbo and M. J. Foshee: Inorg. Chem., **20**, 113-118 (1981), "Electronic structures of $[PtL_4 \cdot PtL_4X_2]^{4+}$ and NbX_4 chains."
- [8] L. V. Interrante, K. W. Browall, and F. P. Bundy: Inorg. Chem. **13**, 1158-1162 (1974), "Studies of intermolecular interactions in transition metal complexes. IV. A high pressure study of some mixed-valence platinum and palladium complexes."
- [9] H. Tanino, N. Koshizuka, M. Yamashita, and K. Hoh: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 483-486 (1985), "Pressure dependence of absorption edge, luminescence peak and Raman frequency in Walfgram's red salt."
- [10] M. Sakai, N. Kuroda, and Y. Nishina: Phys. Rev. B, **40**, 3066-3076 (1989), "Optical studies of the quasi-one-dimensional charge-density wave state in $[Pt(en)_2][Pt(en)_2Cl_2](ClO_4)_4$ ($en=ethylenediamine$) under hydrostatic pressure."

- [11]N.Kuroda, M.Sakai, Y.Nishina, and K.Sasaki: Phys. Rev. Lett. **68**, 3056-3059 (1992), "Pressure-induced continuous phase transition of charge-density-wave state in a linear-chain complex."
- [12]N.Matsushita and N.Kuroda: Mol. Cryst. & Liq. Cryst. (1994), "Optical studies of MX chain complex $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ under high pressure." (in press)
- [13]H.Tanino, N.Koshizuka, K.Kobayashi, M.Yamashita, and K.Hoh: Proc. IXth International Conf. on Raman spectroscopy, The Chem. Soc. Jpn., 1984, 792-793, "Raman scattering and luminescence study of halogen-bridged mixed-valence metal complexes under high pressure."
- [14]S.Ichinose: Solid State Commun., **50**, 137-140 (1984), "Mobile valence-alternation domain walls in Walfam's red salt."
- [15]D.Baeriswyl and A.R.Bishop: Physica Scripta, T1 **9**, 239-245 (1987), "Halogen-bridged metal complexes: Model compounds for high-Tc superconductors?"
- [16]M.Suzuki and K.Nasu: Phys. Rev. B, **45**, 1605-1611 (1992), "Nonlinear lattice-relaxation process of excitons in quasi-one-dimensional halogen-bridged mixed-valence metal complexes: Self-trapping, solitons and polarons."
- [17]J.T.Gammel, A.Saxena, I.Batistic, A.R.Bishop, and S.R.Phillpot: Phys. Rev. B, **45**, 6408-6434 (1992), "Two-band model for halogen-bridged mixed-valence transition-metal complexes. I. Ground state and excited spectrum."
- [18]M.Alouani, J.W.Wilkins, R.C.Albers, and J.M.Wills: Phys. Rev. Lett., **71**, 1415-1418 (1993), "Tuning of the charge-density wave in the halogen-bridged transition-metal linear-chain compounds."
- [19]H.Okamoto, T.Mitani, K.Toriumi, and M.Yamashita: Mater. Sci. and Eng., B1 **3**, L9-L14 (1992), "Control of CDW state in halogen-bridged metal complexes."
- [20]H.Tanino, H.Oyanagi, M.Yamashita, and K.Kobayashi: Solid State Commun., **53**, 953-956 (1985), "Pt L_3 near edge structure of halogen-bridged mixed-valence Pt complexes and Pd-Pt mixed-metal complexes."
- [21]Y.Wada, T.Mitani, M.Yamashita, and T.Koda: J. Phys. Soc. Jpn., **54**, 3143-3153 (1985), "Charge transfer exciton in halogen-bridged mixed-valence Pt and Pd complexes: Analysis based on the Peierls-Hubbard model."
- [22]M.Tanaka, S.Kurita, Y.Okada, T.Kojima, and Y.Yamada: J. Phys., **96**, 343-348 (1985), "Resonance Raman and luminescence studies on the quasi-one-dimensional crystals of $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$."
- [23]R.Aoki, Y.Hamaue, S.Kida, M.Yamashita, T.Takemura, Y.Furuta, and A.Kawamori: Mol. Cryst. & Liq. Cryst., **81**, 301-309 (1982), "One-dimensional electric conduction mechanism in mixed-valence complexes."
- [24]K.Takaoka, Y.Kanako, H.Okamoto, Y.Tokura, T.Koda, T.Mitani, and G.Saito: Phys. Rev. B, **36**, 3884-3887 (1987), "Infrared molecular-vibration spectra of tetrathiafulvalene-chloranil crystal at low temperature and high pressure."
- [25]N.Hamaya, S.Shimomura, and Y.Fujii: J. Phys.: Condens. Matter, **3**, 3387-3391 (1991), "Systematics in the modulated phases of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$."
- [26]K.E.Bassler, K.Sasaki, and R.B.Griffiths: J. Stat. Phys., **62**, 45-88 (1991), "Interface interactions in modulated phases, and upslon points."
- [27]N.Kuroda, M.Kataoka, and Y.Nishina: Phys. Rev. B, **44**, 13260-13269 (1991), "Perturbation theory for the formation energy of solitons and polarons in mixed-valence linear-chain complexes."
- [28]N.Kuroda, M.Ito, Y.Nishina, A.Kawamori, Y.Kodera, and T.Matsukawa: Phys. Rev. B, **48**, 4245-4249 (1993), "K-band EPR of photoinduced midgap states in an M-X chain complex $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$, (en)=ethylenediamine."
- [29]黒田規敬: 日本物理学会誌, **48**, 454-457 (1993), "光で励起される擬一次元白金錯体の異常原子価状態."
- [30]A.Kawamori, R.Aoki, and M.Yamashita: J. Phys. C., **18**, 5487-5499 (1985), "EPR studies on halogen-bridged one-dimensional Pt(II)-Pt(IV) mixed-valence complexes, $\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}(\text{ClO}_4)_2$."
- [31]Y.Tagawa and N.Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn., **59**, 4074-4086 (1990), "Optical absorption spectra associated with solitons and polarons in one-dimensional mixed-valence metal complexes."
- [32]K.Iwano and K.Nasu: J. Phys. Soc. Jpn., **61**, 1380-1389 (1992), "Theory for spectral shape of optical absorption in halogen-bridged mixed-valence metal complexes."

[1994年6月13日]