

MX 鎖における Pt^{3+} モット絶縁体への挑戦

理学研究科化学専攻 高石 慎也 (shinya.takaishi.d8@tohoku.ac.jp)

1. はじめに

Narrow gap 半導体は、赤外線検出器、赤外線LED、太陽電池、熱電デバイスなど、さまざまな用途に広く使用されている[1-4]。その中で近年、有機-無機ハイブリッド半導体が新しい半導体の一種として注目されている[5]。その一つに10族元素(Ni, Pd, Pt)を含む金属-ハロゲン化合物があり、主に一次元電子系として研究されている。これらの化合物では、金属イオンの d_z^2 軌道と架橋ハロゲンイオンの p_z 軌道から構成される一次元電子系が有機配位子や対イオンによって孤立している(図1(a))。理論的には、この系はPeierls-Hubbard系と見なされ、電子-格子相互作用(S)、オンサイト(U)および隣接サイト(T)間のクーロン反発、transfer積分(T)が競合または協力して作用する(図1(b)) [6]。「 S 」は $\text{M}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{IV}}$ 混合原子価(MV)状態を安定化させる(図1(c))。一方、「 U 」は M^{II} サイト上の電子対に影響するクーロン反発のため、MV状態を不安定化させる。そのため、大きな「 U 」値は相対的に平均原子価(AV)状態を安定化させる(図1(d))。AV状態は、固体物理学ではモット絶縁体として知られている。AV状態の錯体では強い電子相関による多くの物性が報告されている[7-8]。特に、Ni錯体は小さい3d軌道を持ち、大きな U 値を持つため、強相関電子系として多くの研究対象となっている。一方、PdおよびPt錯体は、より大きな4dおよび5d軌道(比較的小さな U)を持ち、 S が支配的なMV状態を示すことが知られている[9]。2008年に、我々は最初の $\text{Pd}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{III}}$ AV錯体 $[\text{Pd}(\text{en})_2][(\text{Suc-C5})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (en = エチレンジアミン、 Suc-C5 = ジペンチルスルホコハク酸)を報告した[10]。隣接するアルキル鎖間の引力が化学圧力として作用し、 $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 距離を短縮させ、206 Kで冷却時に一次相転移が起こり、 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Pd}^{\text{IV}}$ MV状態か

ら $\text{Pd}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{III}}$ AV状態に変化した。この報告に続き、さまざまなアプローチ(異なるアニオン骨格の使用、平面内の弱い配位子場、複数の水素結合の利用)により $\text{Pd}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{III}}$ AV化合物が報告されている[11-13]。

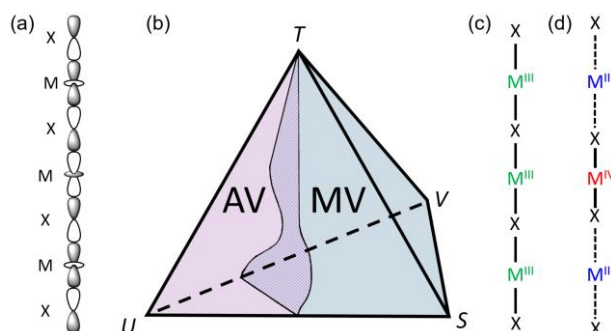


図1 (a) d_z^2 - p_z の混成一次元バンド構造。(b) MX鎖化合物の T - S - U - V 相図。(c) AV状態および(d) MV状態の鎖構造の概略図。

最近、我々はヨウ素架橋白金錯体 $[\text{Pt}(\text{en})_2][(\text{Asp-C10})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (図2(a))を合成した。この化合物は、すべてのPt-I鎖化合物の中で最短の $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 距離 (5.491(1) Å) および最小のバンドギャップ (0.41 eV) を示した[14]。2倍周期性に対応する弱いX線散漫散乱が観測されたことから、この化合物の電子状態はMV状態であると結論づけたが、MV-AV境界近くの電子状態の決定は非常に困難である。その理由を簡単に説明する。構造的にはAV状態とMV状態の違いは、主に架橋ハロゲンイオンの位置にある。AV状態では、架橋ハロゲンイオンは隣接する金属イオンの中央に位置するが(図3(a))、MV状態では架橋ハロゲンが中央からずれる。ほとんどの場合、原子価配列の三次元秩序が欠如しているため、0.5の占有率でディスオーダーを示す(図3(b))。その結果、架橋ハロゲンの平均電子密度は doublet ピークを示す(図

3(c))。

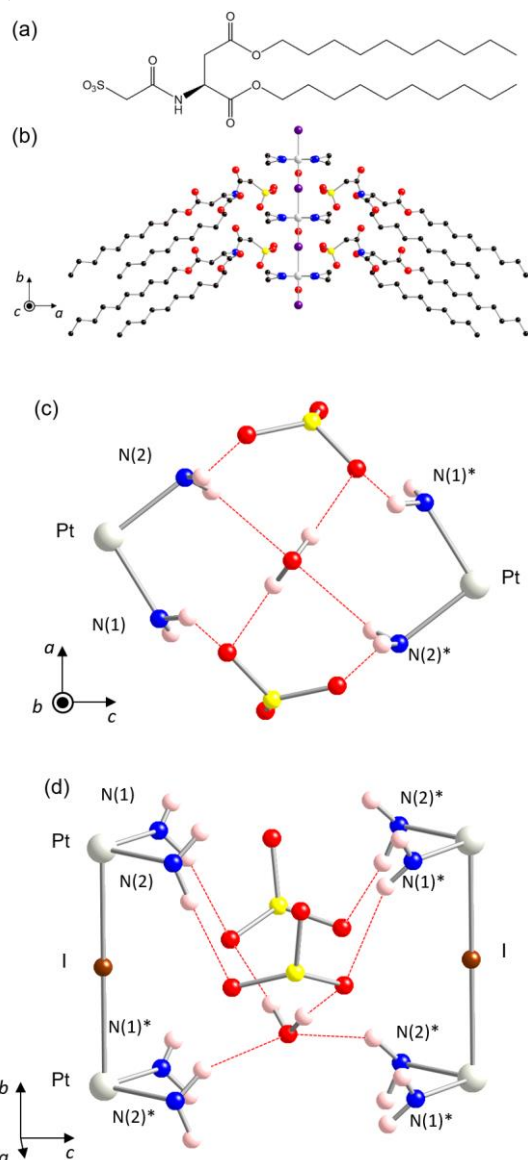


図2 (a) Asp-C10 の分子構造。(b) Asp-C10 の結晶構造の側面図。水素原子は明確さを保つため省略されています。(c) および(d) $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}](\text{Asp-C}_n)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ における水素結合の予想モチーフ。水素結合は赤い点線で表している。

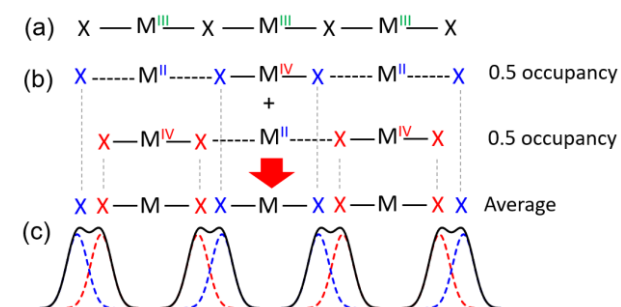


図3 AV 状態 (a) および MV 状態 (b) における鎖構造の概略図。(c) MV 状態における架橋ハロゲンイオンの平均電子密度

MV-AV 境界近くでは、ハロゲンの変位が極めて小さく、MV 状態でも平均電子密度は単一ピークを示すため、通常の X 線結晶構造解析では MV 状態と AV 状態を区別することが困難である。実際、 $[\text{Pt}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (cptn = 1R,2R-ジアミノシクロペンタン) の単結晶 X 線構造解析では、MV 状態にもかかわらず、隣接する Pd イオンの中央に単一の臭化物イオンが観測される[12]。この錯体の電子状態は FT-IR 分光によって MH 伸縮振動が分裂することから MV 状態と結論付けられた。この結果は、FT-IR が MX 鎖の電子状態を決定する上で敏感なプローブであることを示唆している。以上の背景に基づき、我々は偏光 FT-IR 分光法の温度依存性を用いて、一連の $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}](\text{Asp-C}_n)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n = 10 \sim 14$) 錯体の電子状態について研究をおこなった。

2. 実験方法

偏光 FT-IR スペクトルは、Jasco FT-IR 6200 分光計に接続された Jasco IRT-5000 顕微鏡を用いた。銅箔 (厚さ 0.03 mm) に直径 0.1 mm の 2 つの穴を精密ドリルで開けた。 $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}](\text{Asp-C}_n)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の薄い単結晶 (厚さ 0.01 mm 未満) を穴の 1 つに貼り付けた。入射光の偏光は、 $E \parallel c$ に設定した。結晶を含む穴と結晶を含まない穴を、それぞれサンプル (S) とバックグラウンド (BG) の測定に使用し、サンプルの光透過率 (T) を $T = S/BG$ から得たのち、 $\text{Abs} = -\log_{10}(T)$ の式を用いて吸光度 (Abs) に変換した。

3. 結果と考察

$[\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}](\text{Asp-C}_n)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の予想される水素結合モチーフは、図2(c)および(d)に示す。 $\text{O} \cdots \text{O}$ または $\text{N} \cdots \text{O}$ の距離が 3.2 Å 未満の水素結合を赤色点線で示す。水素結合は、en 配位子の NH プロトンとスルホン酸イオンの酸素原子、および格子水分子の間に存在している。また、格子水分子の OH プロトンとスルホン酸イオンの酸素原子の間にも水素結合が存在している。結晶学的に非等価な 2 つの N 原子が存在している。N-H および O-H 振動の遷移双極子モーメントの方向を考慮すると、現在の実験

設定 ($E \parallel c$) では、N-H の対称伸縮振動および O-H の反対称伸縮振動モードのみが観測されるはずである。

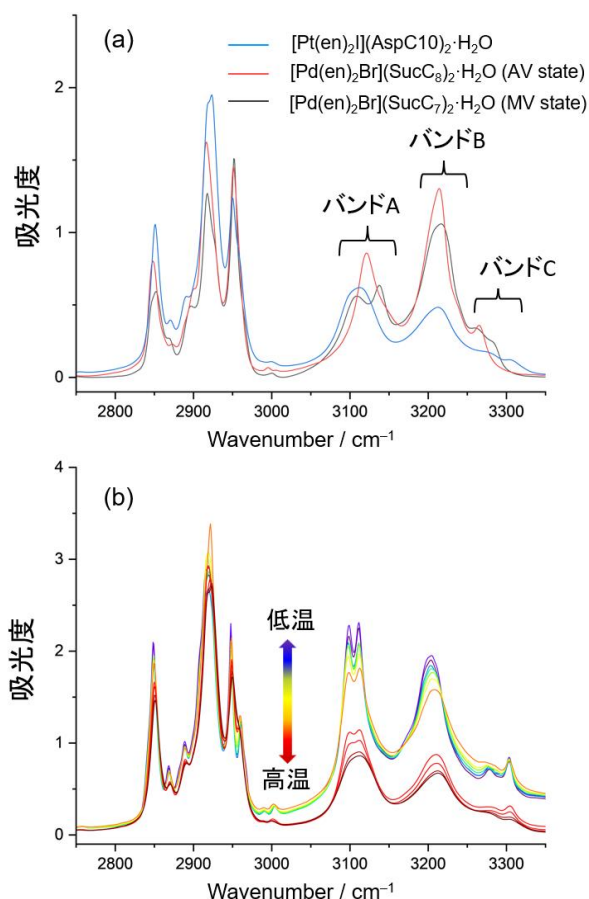


図 4 (a) $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}](\text{Asp-C10})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (260 K), $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{Suc-C7})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (270 K, MV state), and $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{Suc-C8})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (260 K, AV state), (b) temperature dependence of FT-IR spectra of $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}](\text{Asp-C10})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ FT-IR のスペクトル。

$[\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}](\text{Asp-Cn})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (260 K)、 $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{I}](\text{Suc-C7})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (270 K, MV 状態)、および $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{I}](\text{Suc-C8})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (260 K, AV 状態) の FT-IR スペクトルを図 4(a) に示す。2800-3000 cm^{-1} の領域は、en 配位子および Suc-Cn または Asp-Cn 対イオンの C-H 伸縮振動に由来し、この領域は錯体の電子状態にはほとんど影響されない。一方、3000~3300 cm^{-1} の領域は N-H および O-H 伸縮振動に由来する。これらのピークは、大まかにバンド A、B、および C に分類された。上述のように、対称 N-H 伸縮振動および反対称 O-H 伸縮振動は、現在の実験設定で観測されるはずである。また、通

常、N-H 伸縮モードは O-H 伸縮モードよりも低い周波数で観測される。したがって、バンド A と B はそれぞれ N(1) および N(2) 原子の対称 N-H 伸縮モードに、バンド C は反対称 O-H 振動モードと帰属した。

バンド A は、 $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{I}](\text{Suc-C8})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (260 K, AV 状態) ではシングレットピークが観測されたのに対し、 $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{I}](\text{Suc-C7})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (270 K, MV 状態) では約 35 cm^{-1} のピーク間ギャップ (Δ_{vpp}) を持つダブルレットピークが観測された。これは、バンド A が錯体の電子状態に敏感であることを示している。 $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{I}](\text{Asp-C10})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (260 K) の場合、シングレットピークが観測され、一見すると AV 状態にあるように見えるが、二倍周期に対応する X 線散漫散乱の存在から、この錯体が MV 状態にあることが示されている。これは、おそらく $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}](\text{Asp-C10})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の電子状態が MV-AV 境界に非常に近く、 Δ_{vpp} が各ピークの幅よりも小さいため、擬似シングレットピークが生成されるためであると考えられる。

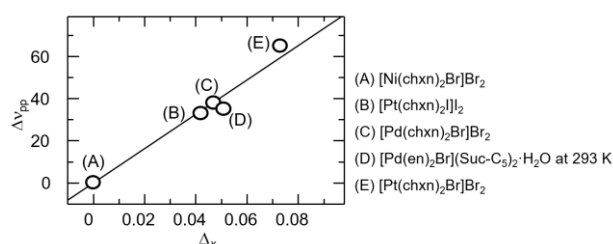


図 5 N-H バンド伸縮 (Δ_{vpp}) と、2 つの金属間の midpoint からのハロゲンの変位との関係。chxn: 1R,2R-ジアミノシクロヘキサン。

FT-IR 分光法では、温度が低下するにつれて吸収ピークが鋭くなることがよくある。そこで、 $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}](\text{Asp-C10})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の FT-IR スペクトルの温度依存性を測定した (図 4(b))。バンド A に帰属されるピークは冷却に伴い徐々に鋭くなり、100 K 以下ではダブルレットを示した。この結果は、この化合物が MV 状態にあることを支持している。しかし、 $\Delta_{\text{vpp}} = 11 \text{ cm}^{-1}$ は、 $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{I}](\text{Suc-C7})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 35 cm^{-1} に比べてはるかに小さく、

[Pt(en)₂I](Asp-C10)₂·H₂O が [Pd(en)₂I](Suc-C7)₂·H₂O に比べて MV-AV 境界に近いことを示唆している。Okaniwa らの研究は、 Δv_{pp} の大きさと架橋ハロゲンの変位との間に線形相関があることを示した [15]。次に、 Δv_{pp} をハロゲンの変位パラメーター Δx の関数としてプロットした。 Δx は以下の式で定義される：

$$\Delta x = (d_1 - d_2) / (d_1 + d_2),$$

ここで、 d_1 および d_2 はそれぞれ、 $M^{II} \cdots X$ 距離および $M^{IV} \cdots X$ 距離を表す。 Δv_{pp} と Δx の間には明確な相関があることが分かる (図 5)。 $\Delta v_{pp} = 11 \text{ cm}^{-1}$ は $\Delta x = 0.013$ に対応し、架橋ヨウ化物イオンの変位が $Pt \cdots Pt$ 距離の 1% に過ぎないことを示している。

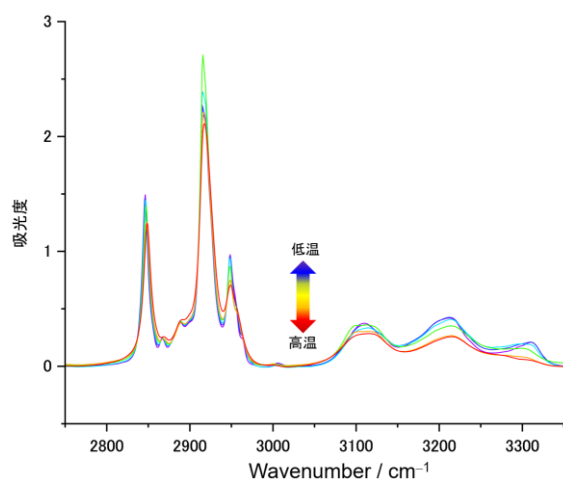


図6 [Pt(en)₂I](Asp-C14)₂·H₂O における FT-IR スペクトルの温度依存性

[Pt(en)₂I](Asp-Cn)₂·H₂O (n = 11-14) の一連の FT-IR スペクトルの温度依存性を測定した。n = 14 のスペクトルを図 6 に示す。n ≤ 12 の化合物では、バンド A が低温で明確にダブルットとなり、MV 基底状態を示している一方、n ≥ 13 では、バンド A は低温でもシングレットのままで、線幅が広がった。これは、未だ実現されていない Pt^{III}-Pt^{III} AV 状態の可能性を示唆しているが確証を得るためには、さらに確固たる証拠が必要である [16]。

4. まとめ

我々は偏光 FT-IR 分光法の温度依存性を用いて、[Pt(en)₂I](Asp-Cn)₂·H₂O 錯体の電子状態を調べた。架橋ヨウ化物イオンの変位は $Pt \cdots Pt$ 距離のわずか

1%であるとともに、n ≥ 13 では、N-H 伸縮振動モードがシングレットのままであった。この結果は、これまでに例のない Pt^{III}-Pt^{III} AV 状態を示唆している。

謝辞

ここで紹介した内容は、山下正廣名誉教授 (理学研究科)、熊谷翔平准教授 (東京科学大学)、井口弘章准教授 (名古屋大学) 各氏との共同研究による成果である。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] A. Rogalski, *Rep. Prog. Phys.* 2005, 68, 2267, .
- [2] M. Yuan, et al., *Nature Nanotech.* 2016, 11, 872.
- [3] S. Gélinas, et al., *Science* 2014, 343, 512.
- [4] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nature Mater.* 2008, 7, 105.
- [5] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050.
- [6] Nasu, K., *J. Phys. Soc. Jpn.* 1983, 52, 3865.
- [7] H. Kishida, et al., *Nature* 2000, 405, 929.
- [8] S. Takaishi, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 3171.
- [9] H. Okamoto, M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998, 71, 2023.
- [10] S. Takaishi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12080.
- [11] S. Kumagai, S. Takaishi, B. K. Breedlove, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, M. Yamashita, *Chem. Commun.* 2014, 50, 8382.
- [12] T. Yoshida, et al., *ChemistrySelect* 2016, 2, 259.
- [13] M. R. Mian, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 6562.
- [14] M. Shin, S. Takaishi, S. Kumagai, Y. Ueda, B. K. Breedlove, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Wakabayashi, M. Yamashita, *Dalton Trans.* 2013, 42, 6277.
- [15] K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi, M. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1991, 60, 997.
- [16] S. Kumagai, et al., *Chem. Commun.*, 2023, 59, 14118.