

解 説

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体における 相転移及び相分離現象の解明

吉田 健文

電気通信大学 燃料電池イノベーション研究センター

(受取日: 2022 年 7 月 25 日, 受理日: 2022 年 8 月 27 日)

Investigation of Phase Transition and Phase Separation on Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Metal Complex

Takefumi Yoshida

Innovation Research Center for Fuel Cells, The University of Electro-Communications

(Received July 25, 2022; Accepted Aug. 27, 2022)

One-dimensional electron systems in condensed matter are an important subject in material science, where charge, lattice, and spin are dominant factors for non-linear physical properties. Here, I introduced the fundamental knowledge of the quasi-one-dimensional halogen-bridged metal (MX) complexes and the charge-density-wave-to-Mott-Hubbard (CDW-to-MH) charge transfer phase transition and its mechanism of the Pd complex with alkyl chain. Then, unique CDW-to-MH charge transfer phase transition and CDW-MH phase separation and its mechanism of the Pd complex with weak in-plane ligand field, where the hydrogen bond network induced the perturbation and propagation of the phase transition and separation. In addition, the CDW-MH phase separation was observed in the macro and nano scale by optical and scanning tunneling microscopies.

Keywords: one-dimensional electron system, quasi-one-dimensional halogen-bridged metal complex, palladium, phase transition, phase separation, hydrogen bond.

1. はじめに

私たちの身の回りにはスマートフォン、テレビ、パソコン、自動車は、金属、合金、プラスチック、ガラス、セラミックスと様々な材料により構成されている。その中でもシリコン、合金、金属酸化物などを中心とした半導体、伝導体、絶縁体は、電子機器の制御系の構成要素として重要な役割を果たしている。それらの固体物質の特性を調査し、新奇物質を開発していくことが、量子コンピューター、量子メモリー、超高速通信などの実現において重要である。このような固体物質の性質を実験的、理論的に解明していくのが固体物理学であり、特に物質開発に焦点を当てたものが固体物性化学である。

電荷・格子・スピンは固体物性を理解する上で不可欠な要素であり、特に一次元電子化合物においては、電子と格子の揺らぎの相関などが支配的なため、非線形的な物性が発現する。一次元電子系化合物として代表的なものは $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KCP)であり、Pt イオンが結晶構造中で一次元にスタックすることで、Pt の $5d_{z^2}$ 軌道が一次元に重なり合いバンド構造を形成している。¹⁻³⁾ また、組成からもわかるように Pt : Br = 1 : 0.3 の比で Br^- がドーピングされており、0.3 個相当の正孔が生じるため、室温において一次元鎖方向に金属的な高い電気伝導性を示す。一方、150 K 以下では、Pt...Pt 間距離が周期的に歪む金属-半導体相転移を起こし、電気伝導性が低下する。以上のように電子と格子の揺らぎの相関によって電子状態が決まるという点で、

一次元化合物は魅力的な化合物群であるといえる。本解説では、一次元電子系化合物、特に擬一次元ハロゲン架橋金属錯体における電子状態や電荷移動相転移について概説し、さらに筆者らが携わってきた相分離を伴う相転移現象について解説する。

2. 擬一次元ハロゲン架橋金属錯体

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体は、金属イオン ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) をハライド ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, 架橋ハロゲン) が架橋し、一次元鎖構造を形成している錯体の総称である (**Fig.1(a)**)。特に単核錯体が架橋されたものを MX 錯体、二核錯体が架橋されたものを MMX 錯体と呼ぶ (本解説では MX 錯体を扱う)。⁴⁾ これらの錯体は、金属イオンの d_{z^2} 軌道と架橋ハロゲンの pz 軌道からなる孤立した一次元電子系を有し、金属イオン、架橋ハロゲン、配位子、カウンターアニオン、それぞれ容易に置換可能であるため、分子設計の自由度が高い。その電子状態は、それぞれ競合する重なり積分 (t)、オンサイトクーロン反発 (U : 同一サイトに電子を二つ収容するのに必要なエネルギー)、隣接サイト間のクーロン反発 (V)、電子格子相互作用 (S : ハロゲンがずれることによって得られる安定化エネルギー) を用いた拡張 Peierls-Hubbard モデルによって説明される (**Fig.1(b)**)。⁵⁾ 特に U と S の大小関係により、混合原子価の charge-density-wave (CDW) 状態もしくは平均原子価 (単一原子価) の Mott-Hubbard (MH) 状態の二つの電子状態

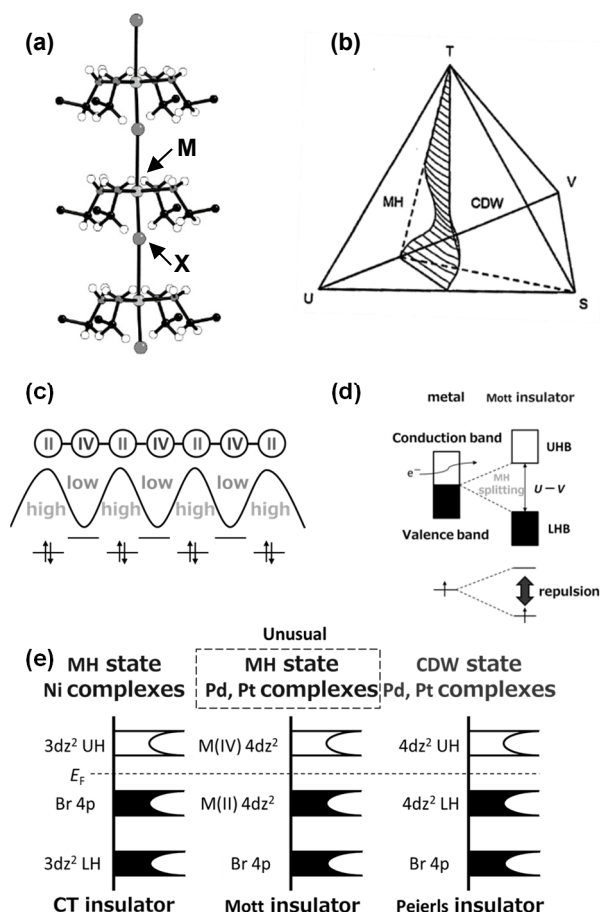


Fig.1 (a) The structure of quasi-one-dimensional halogen-bridged metal complex. (b) Extended Peierls-Hubbard model.⁵⁾ © 1983 Keiichiro Nasu. Originally published in *J. Phys. Soc. Jpn.* 52, 3865-3873, 1983, *Extended Peierls-Hubbard Model for One-Dimensional N-Sites N-Electrons System. I. Phase Diagram by Mean Field Theory*, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.52.3865>. (c) Diagram of the charge-density-wave state in MX complexes. (d) Mott-Hubbard splitting in MX complexes. (e) Band structure of CDW and MH states in MX complexes.

のどちらかを示すことが知られており、それぞれの電子状態から生み出される有用な物性を示すことから、盛んに研究がなされてきた。

Pd, Pt 錯体は、 U の値が小さくエネルギー関係が $S > U$ となり、 $-X \cdots M^{II} \cdots X-M^{IV}-X \cdots$ のように架橋ハロゲンが四価側にずれた一次元の Peierls 歪みを有する混合原子価 (Robin-Day classification では class II) 状態を示す。この時、四価で電子が空の dz^2 軌道と二価で電子が満たされた dz^2 軌道が交互に並んでおり、一次元上に、疎-密-疎-密と電子密度が交互に並んでいることから、この状態のことを電荷密度波 (charge-density wave: CDW, Fig.1(c)) という。また、四価の dz^2 軌道サイトは伝導体、二価の dz^2 軌道サイトは価電子帯を形成し、 $2S-U+3V$ に相当するバンドギャップを有する (Fig.1(e))。このように本来、バンド理論から予測される金属状態でなく、周期的な格子ひずみの発生により一次元電子系化合物がバンドギャップを持ち絶縁体化することを Peierls 転移、またそれらの物質を総称して Peierls 絶縁体という。これらの化合物は、soliton や polaron に基づく midgap 吸収、intervalence charge transfer, Stokes シフトを伴う発光などの特徴的な物性を示す。⁶⁻⁸⁾

一方、Ni 錯体は、 U の値が大きくエネルギー関係が $U > S$ となり、 $-X-Ni^{III}-X-Ni^{III}-X$ のように架橋ハロゲンが中央に位置し等間隔にイオンが並ぶ平均原子価 (単一原子価:

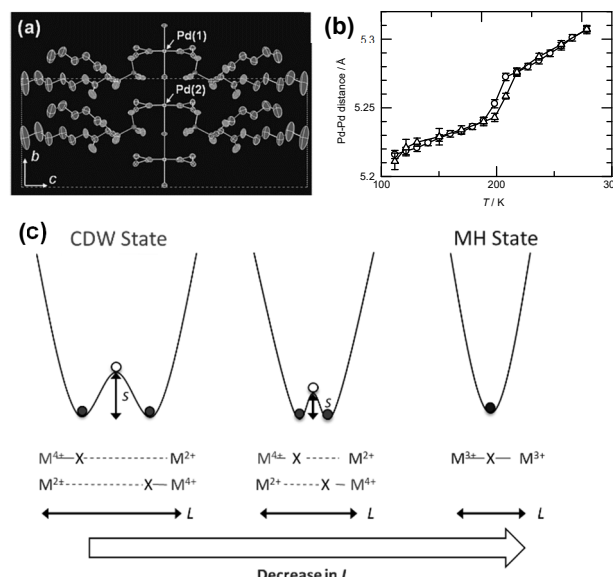


Fig.2 (a) The crystal structure of [Pd(en)₂Br](SucC₅-Y)₂.¹⁵⁾ (b) Temperature dependence of Pd $\cdots$ Pd distances of [Pd(en)₂Br](SucC₅-Y)₂.¹⁵⁾ Reprinted with permission from S. Takaishi, M. Takamura, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Iwata, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, H. Nishikawa, H. Oshio, K. Kato, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12080-12084 (2008). Copyright 2008 American Chemical Society. (c) Correlation between the Pd $\cdots$ Pd and electronic states.

Robin-Day の分類では class III) 状態を示す。この時、三価の dz^2 軌道には、一つずつ電子が占有しており、バンド理論ではこのような化合物は金属状態を示すが、実際には絶縁体である。これは U の値が大きく同一サイトでの静電反発により、 dz^2 軌道が Motto-Hubbard (MH) 分裂 (転移) を起こし、伝導帯の upper Hubbard バンド (UHB; 高エネルギーバンド) と価電子帯の lower Hubbard バンド (LHB; 低エネルギーバンド) 間に $U-V$ に相当するバンドギャップが生じるためである (Fig.1(d))。このような MH 状態をとる絶縁体のことを強相関電子系化合物と総称する。また LHB と UHB の間に架橋ハロゲンの pz 軌道のバンドが来るものを電荷移動絶縁体 (Ni 錯体)、 pz 軌道のバンドが LHB の下に来るものを Mott 絶縁体と呼ぶ (Pd, Pt 錯体) (Fig.1(e))。これらの化合物は、巨大な三次の非線形光学感受率や spin-Peierls 転移、巨大非線形伝導などのユニークな物性を示す。⁹⁻¹¹⁾

U の値は、価電子が収容される軌道の広さ (Ni(3d²) < Pd(4d²) < Pt(5d²)) に相関し、フリーのイオンで Ni(~6 eV), Pd(~1.5 eV), Pt(~1 eV) と実測されている (錯体では配位子の効果により U が減少する)。^{5,12,13)} この軌道の大きさに相関する U の値はほぼ定数であり、Ni 錯体においては S を大きく上回り、Pd, Pt 錯体では S を下回る関係にあることが知られている。言い換えるなら、Ni 錯体は MH 状態、Pd, Pt 錯体は CDW 状態しかとらないと長らく考えられてきた。しかし、岡本らにより、物理的な外部圧力を加えることにより、Pd 錯体が MH 状態に近づくという赤外分光スペクトルの結果が報告されたことをきっかけに、Pd 錯体における MH 状態の実現の機運が高まった。¹⁴⁾ そして高石らにより、長鎖アルキルが導入されたカウンターアニオンを用いることにより、Pd 錯体 ([Pd(en)₂Br](SucC₅-Y)₂) の MH 状態が実現された (Fig.2(a))。¹⁵⁾ [Pd(en)₂Br](SucC₅-Y)₂ は、高温では CDW 状態であり、温度を下げていくと 200 K 付近で、MH 状態へと電荷移動相転移を起こす。つまり低温において長鎖アルキルの熱運動が弱まることで、アルキル鎖間の

疎水性相互作用が強まり、それにより、MX 鎖の金属間距離が縮むことで、 $\cdots\text{Pd}^{\text{II}}\cdots\text{Pd}^{\text{IV}}\cdots\rightarrow\cdots\text{Pd}^{\text{III}}\cdots\text{Pd}^{\text{III}}\cdots$ と二価から四価に電子が受け渡され電荷移動相転移を誘発する。低温相において、Peierls 絶縁体の格子のひずみが解消されひずみのない Mott 絶縁体への転移する現象は逆 Peierls 転移であるといえる。

さて、前段落では、MX 鎖の金属間距離が縮まると逆 Peierls 転移が起こることを述べたが、ここでもう少し理論的な説明を行う。まず、CDW 状態での架橋ハロゲンが形成する静電ポテンシャルについて考えていこう。CDW 状態において、架橋ハロゲンは二価と四価の金属イオンの中央に存在するよりも、四価側にずれる方が安定である。この時、中央と四価側のポテンシャルエネルギーの差は、安定化エネルギーつまり S に相当する。また、金属間距離が縮むにつれて、中央と四価側の差異が小さくなるため、 S が減少する。この時、 U はほぼ定数であり、金属間距離が小さくなることで、 S の値が小さくなるとある時点で S が U を下回り、MH 状態をとることになる。これが逆 Peierls 転移のメカニズムである (Fig.2(b))。さらに $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}](\text{SucC}_5\text{-Y})_2$ においては、CDW と MH 状態の $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間距離の境界線が 5.26 Å であり、これは MX 錯体における一つの指標であるといえる (Fig.2(c))。

3. 配位子場を用いた Pd 錯体の MH 状態の実現： [Pd(cptn)₂Br]₂Br₂ の構造

さて、先行研究においては長鎖アルキルをカウンターアニオンに導入することにより、Pd 錯体の MH 状態を実現してきた。本章では弱い面内配位子場を使うことで金属間距離を縮め Pd 錯体の MH 状態を実現した例を示していく。歪んだヤーンテラー型の八面体六配位錯体において、面内方向の配位子場弱くなると軸方向の配位が強くなる傾向にある。これは、弱い面内配位によって d_{z^2} 軌道が xy 方向に拡張し、軸方向の静電反発も抑えられることで、軸配位が強まったと解釈できる。

そこで著者らは、シクロペンタンジアミン (以下 cptn) を配位子に用いることで、面内配位を弱める戦略をとった。cptn 配位子は、これまで報告のあったシクロヘキサジアミン (以下 chxn) 配位子に比べ、配位部位の $\text{H}_2\text{N-CH-CH-NH}_2$ 部位の開きが大きいため、 NH_2 の非共有電子対の Pd イオンへの配位が弱いと考えられる。実際に cptn 配位子を用いて合成した Pd 錯体： $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間距離は既存のものより短くなり、MH 状態を実現することができた (Fig.3(a)-(c))。また、この系の最大の特徴として挙げられるのは、CDW と MH 状態間の電荷移動相転移を起こす際に光学顕微鏡で視認可能な相分離状態を経ることである (Fig.3(d))。これらの詳細について以下述べていく。¹⁶⁻¹⁸⁾

最初に、この系の理解のために結晶構造について詳しく見ていく (Fig.3(a)-(c))。結晶構造は 93 K において orthorhombic $I222$, $a = 5.222$ Å, $b = 6.866$ Å, $c = 22.635$ Å で解析された。¹⁶⁾ $[\text{Pd}(\text{cptn})_2]$ 錯体が臭化物イオンで架橋され MX 一次元鎖構造を形成している (Fig.3(a))。一次元鎖同士は、配位子の NH_2 とカウンターアニオンの Br^- が $\text{N-H}\cdots\text{Br}^-\cdots\text{H-N}$ 水素結合することにより、二次元シート構造を形成する (Fig.3(a))。この二次元シート同士は五員環のメチレン鎖間のファンデルワールス力によりパッキングしている (Fig.3(b))。また、五員環の先端部分のメチレン基はディスオーダーしており、二つのコンフォメーションを取ることが可能である (Fig.3(c))。

次に、CDW 状態と MH 状態の細かな構造的差異を考察する。その上で問題になるのが、通常の単結晶 X 線構造解析において、室温 (CDW 状態)、および低温 (100 K 以下、

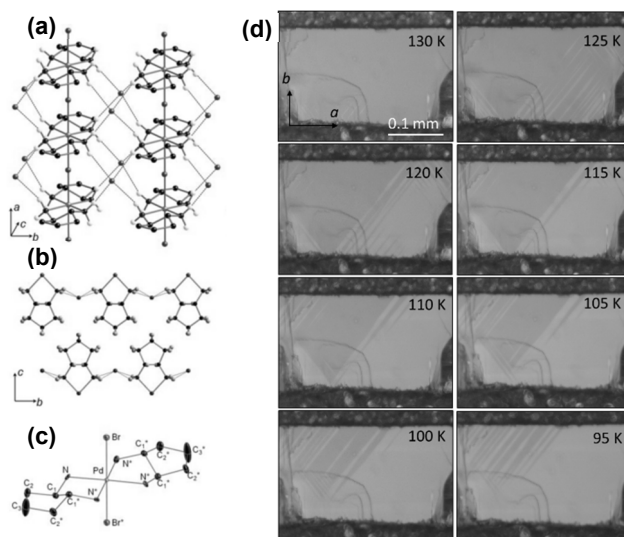


Fig.3 (a-c) The crystal structure of $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$. (d) Optical images of single crystal of $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ in various temperatures.¹⁶⁾ Copyright © 2016 WILEY - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

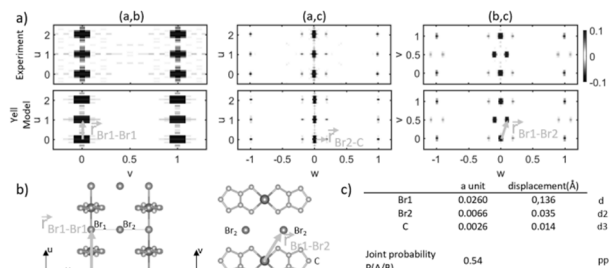


Fig.4 The results of three-dimensional-delta pair distribution function analysis.¹⁸⁾ Copyright © 2022 Wiley - VCH GmbH.

ほぼ MH 状態) においてほぼ同じ構造として解析されることである。つまり、CDW 状態において架橋臭化物イオンが Pd イオン間の中央から $-\text{Br}\cdots\text{Pd}^{\text{II}}\cdots\text{Br}-\text{Pd}^{\text{IV}}-\text{Br}\cdots$ の様に四価の方へずれているはずだが、 $-\text{Br}-\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd}-\text{Br}-$ と $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間の中央に位置している。これは、一次元鎖方向 (この場合は a^* 方向) の回折の出方に関係している。(以下、マニャックな結晶構造解析の話になるため次節まで読みとばしてもらっても構わない。また、本系は $\alpha = \beta = \gamma = 90$ 度の orthorhombic (直方晶系) であるため、格子ベクトル a, b, c と対応する逆格子ベクトル a^*, b^*, c^* は同一方向である。また、 a^*, b^*, c^* の長さはそれぞれ $1/a, 1/b, 1/c$ となる。したがって、 a が長くなると a^* は短くなることを念頭においていただきたい。) MH 状態の $-\text{Br}-\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd}-\text{Br}-$ の様に架橋臭化物イオンが中央からずれていない場合、逆格子空間 (回折) では $-\text{Br}-\text{Pd}-$ の単周期に由来した a^* の間隔 ($h = 0, 1, 2 \cdots$) で Bragg 回折が観測される。一方、CDW 状態の $-\text{Br}\cdots\text{Pd}^{\text{II}}\cdots\text{Br}-\text{Pd}^{\text{IV}}-\text{Br}\cdots$ の様に架橋臭化物イオンが中央からずれている場合、逆格子空間 (回折) では a^* の間隔での Bragg 回折に加え、二倍周期 $-\text{Br}\cdots\text{Pd}^{\text{II}}\cdots\text{Br}-\text{Pd}^{\text{IV}}-\text{Br}\cdots$ に由来した回折が短周期の Bragg 回折間の中央 ($h + 0.5$) に観測される。この追加の回折は、 $-\text{Br}\cdots\text{Pd}^{\text{II}}\cdots\text{Br}-\text{Pd}^{\text{IV}}-\text{Br}\cdots$ 鎖間が結晶構造中で三次元オーダーしている (MX 鎖と垂直二方向に規則的に並んでいる) 場合は、Bragg 回折として観測されるが、鎖間が二次元オーダーまたはオーダーしていない (MX 鎖中の一次元オーダーのみ) 場合は、散漫散乱と呼ばれる幅の広い帯状の回折として現れる。さらに散漫散乱の強度

は、Bragg 回折に比べ数桁オーダーで弱い場合、通常は考慮されず結果として、MH 状態と同じく単周期の Br-Pd-Br-Pd-Br の様に解析される。

この散漫散乱を解析するため我々は three-dimensional-delta pair distribution function (3D- Δ PDF, PDF: 対相関関数法)を用いた。¹⁸⁻²⁰⁾ この手法は Patterson 関数の一種であり、ある原子からある距離にある原子の数を表すもので、方位情報をあらかじめ Bragg 反射の空間群から得ているため、粉末結晶やアモルファスに比べより詳細な構造情報を得ることができる。詳細は割愛するが、X 線回折実験で得られる二次元データを、空間群をもとに三次元に再構成し、散漫散乱を抽出、積分し、自己相関関数で畳み込みを行う。そうすると 3D- Δ PDF 関数が得られる。これを分子モデルからシミュレーション (Yell) により再現することで平均構造からの詳細な原子のずれを明らかにすることができる。

3D- Δ PDF 解析により $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ は、260 K で主に (1)CDW に由来する架橋ハロゲンの Pd^{IV} イオン方向へのずれ ($-\text{Br}\cdots\text{Pd}^{\text{IV}}\cdots\text{Br}-\text{Pd}^{\text{IV}}-\text{Br}\cdots$)、(2)カウンターアニオンの Br の二量化のずれ、(3)配位子のアルケン部位の $\text{C-H}\cdots\text{Br}^-\cdots\text{H-C}$ 水素結合による局所オーダーによるずれが 3 種類あることが分かった (Fig.4).¹⁸⁾

(1)一次元鎖方向に CDW 状態に由来する架橋臭化物イオンの Pd^{IV} イオン方向へのずれが確認された。また、二次元シート方向 (b 軸方向) に MX 鎖が同位相に並んでいることが明らかになった。これは後述の STM の測定結果とも符合し、二次元シートを形成する水素結合が対称的に形成されることに由来する。一方、 c 軸方向には逆位相のごくわずかな相関が確認された。また、分子モデルを使用したフィッティングでは、架橋臭化物イオンのずれは 0.136 Å であることが明らかになった。

(2)カウンターアニオンの Br は一次元鎖方向 (Pd^{IV} 平行方向) に二量化する。これは Pd イオンに配位している配位子の面内配位距離 ($\text{Pd}-\text{N}$ 距離) が Pd^{IV} イオンでは長く、 Pd^{IV} イオンでは短くなり、配位子と $\text{N-H}\cdots\text{Br}^-\cdots\text{H-N}$ 水素結合しているカウンターアニオンの Br が押し出し/引っ張り出されることに由来する。

(3)平均構造においてはディスオーダーしていた五員環の先端部分のアルケン基は、上下の配位子同士で二量化していることがわかった。これは c 方向にある $\text{C-H}\cdots\text{Br}^-\cdots\text{H-C}$ 水素結合をしているカウンターアニオンの Br が二量化しているためであると考えられる。また、この相関により c 方向に対しても短距離の MX 鎖同士の相関があると考えられる。

これら(1)(2)(3)のような CDW における水素結合による変位 (二量化) は、MH 状態においては観測されず、架橋集荷物イオン及びカウンターアニオンの Br はいずれも中央に位置する。このように CDW 状態において MX 鎖同士は金属の価数に密接に関連した水素結合ネットワークを形成しており、CDW・MH 相転移及び相分離において、変位 (二量化) の解消もしくは形成が電荷移動相転移の重要な振動・駆動力になっていると考えられる。

次に CDW 状態と MH 状態の境界について考察していく。前章で述べた通り、電子状態を決定する上での重要な指標として $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間距離があげられる。 $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ において、 $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間距離は室温で、5.26 Å を下回っていることから、先行研究から MH 状態にあると予測される。しかし、後述の分光データにより、室温では CDW 状態であり CDW・MH 相分離状態を経て、50 K で完全に MH 状態になることが分かっている。そこで正確な相境界を出すため相分離状態での粉末 X 線回折 (PXRD) の測定をおこなった。92 K (相分離状態) の PXRD より、 $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間距離は CDW 相では 5.231 Å、MH 相では 5.219 Å と CDW と、MH 状態のボー

ダーラインが 5.22 Å 付近へと変化していることがわかった。²¹⁾ また、CDW と MH 状態間の差異がわずか 0.012 Å 程度しかない。このような構造的な差異の小ささが相分離状態を許容している一因といえる。

4. 配位子場を用いた Pd 錯体の MH 状態の実現： $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の光学特性

次に単結晶におけるマクロスケールでの相分離状態について詳しく考察していく。¹⁶⁾ Fig.2(d)に示すように温度を下げていくと 130 K 付近から全体的に色の濃い (グレースケールのため：実際には赤味がかっている) 結晶に、色の薄い (実際には黄色味がかっている) ドメインが現れ相分離を起こしはじめる。50 K 付近になると薄い色のドメインが結晶全体に広がり相分離状態が解消される。この相分離状態のドメインの出方は結晶の形など個々の結晶によってばらつきがあるが、ほぼ一定の傾向を示す。また、相境界は結晶における(110)面と平行な方向 (orthorhombic のため $\pm$ を区別しない) とほぼ一致している。

さらに相分離状態における各相の帰属について詳しく見ていく。Raman 分光において、CDW 状態では $\cdots\text{X}-\text{M}^{\text{IV}}-\text{X}\cdots$ の伸縮モードが活性であり、MH 状態においては鎖内でモーメントを打ち消しあうため不活性である。Fig.2(d)において色が濃いドメインは、90 cm^{-1} 付近にピークを示したことから、CDW 相であることが明らかになった。一方、色が薄いドメインにおいては CDW 相由来の 90 cm^{-1} のピークは観測されなかった (Fig.5(a))。このことより、後者のドメインは MH 状態にあることが明らかになった。

それぞれの相における光学伝導度を測定すると、先述のバンドギャップの値 (CDW 状態では $2S-U$ 、MH 状態では U に相当する (V は省略)) を得ることができる。室温つまり CDW 状態において、光学伝導度は 0.63 eV となった。一方、50 K つまり MH 状態においては、光学伝導度は 0.43 eV

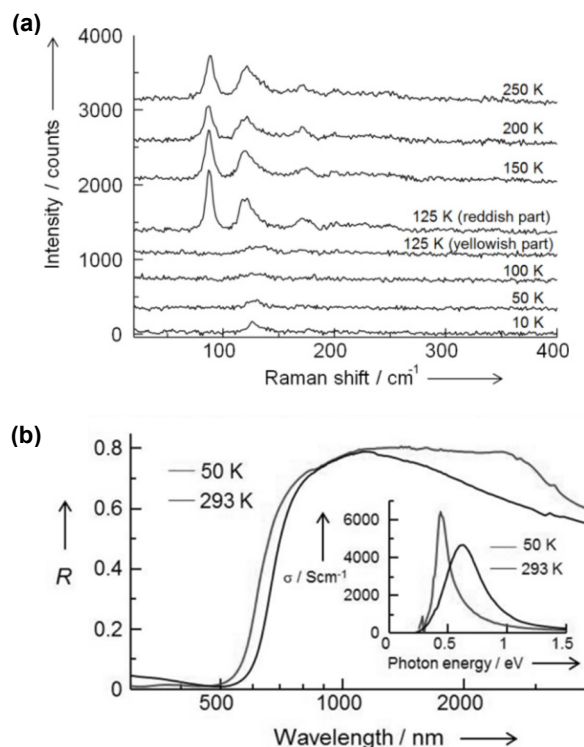


Fig.5 (a) The Raman spectra of $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ in various temperatures. (b) The reflectivity spectra and optical conductivities of $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ at 50 and 293 K. ¹⁶⁾ Copyright © 2016 WILEY - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

となった。それぞれの値を見ると、CDW 状態の値は先行研究の長鎖アルキルをカウンターアニオンに導入した系における MH 状態の値と同等であり、MH 状態の値はそれよりも小さい値となっている。つまり、本錯体においては、 U の値自体が $0.63 \rightarrow 0.43$ eV と小さくなっていることを示している。この結果は、Pd $\cdots$ Pd 間距離の CDW と MH 状態のボーダーラインが 5.22 Å 付近へと変化していることに符合する。つまり、 U が小さくなったことにより $S < U$ の条件を満たすために必要な S の値 (Pd $\cdots$ Pd 間距離に比例する、Fig.2(c)) も小さくなったと考えられる。

さらに既報の CDW 状態の MX 錯体との傾向を比較するため、 d 値という指標を用いた。この値は $d = 2[(M^{IV}-X \text{ の長さ}) - (M^{IV}-X \text{ の長さ}) / [a \text{ 軸の長さ}]]$ で計算され、金属間距離と架橋ハロゲンの変位を規格化できる。これまで、 d 値を横軸に、光学伝導度を縦軸にプロットすると、同じ金属種と架橋ハロゲン種の組み合わせの化合物は同一線上に並ぶことがわかっている。本系において d 値は 0.052 と計算され、光学伝導度の値 0.63 eV を縦軸にプロットすると、Fig.6 の様に既報の化合物と同様の線上に並ぶことが明らかになった。つまり、[Pd(cptn) $_2$ Br] $_2$ Br $_2$ は CDW・MH 相分離状態という唯一無二の特性を持つが既存の MX 錯体と同様の電子状態の傾向を示すことが示唆された。

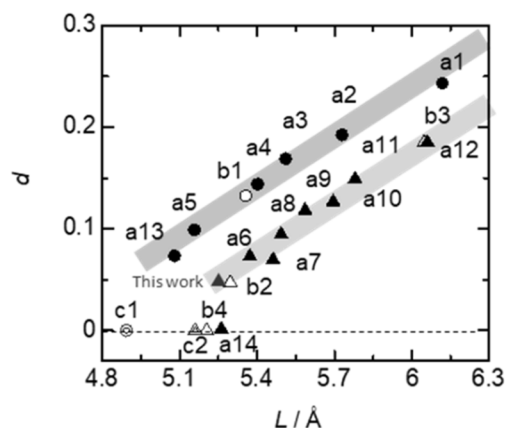


Fig.6 Correlation between $d (= (l_2 - l_1)/L$, where $l_2 = d(M^{II}\cdots X)$ and $l_1 = d(M^{IV}-X)$) and L ($M-X-M$ distance). Circles and triangles represent Cl- and Br-bridged MX chains, respectively. Filled, hollow, and double markers show Pt-, Pd-, and Ni-based MX chains, respectively. Red color represents this work. Data are shown for [Pt(en) $_2$ Cl](ReO $_4$) $_2$ (a1),²²⁾ [Pt(chxn) $_2$ Cl](ClO $_4$) $_2$ (a2),²³⁾ [Pt-(pn) $_2$ Cl](ClO $_4$) $_2$ (a3),²⁴⁾ [Pt(en) $_2$ Cl](ClO $_4$) $_2$ (a4),²⁵⁾ [Pt-(chxn) $_2$ Cl]Cl $_2$ (a5),²⁶⁾ [Pt(chxn) $_2$ Br] $_2$ Br $_2$ (a6),²⁷⁾ [Pt(tn) $_2$ Br](BF $_4$) $_2$ (a7),²⁴⁾ [Pt(en) $_2$ Br](ClO $_4$) $_2$ - α (a8),²³⁾ [Pt(etn) $_4$ Br] $_2$ Br $_2$ (a9),²⁴⁾ [Pt-(en) $_2$ Br](ClO $_4$) $_2$ - β (a10),²⁸⁾ [Pt(chxn) $_2$ Br](ClO $_4$) $_2$ (a11),²⁹⁾ [Pt-(en) $_2$ Br](ReO $_4$) $_2$ (a12),²⁴⁾ [Pd(en) $_2$ Cl](ClO $_4$) $_2$ (b1),³⁰⁾ [Pd-(chxn) $_2$ Br] $_2$ Br $_2$ (b2),²²⁾ [Pd(en) $_2$ Br](ReO $_4$) $_2$ (b3),²³⁾ [Ni(chxn) $_2$ Cl]Cl $_2$ (c1),²³⁾ [Ni(chxn) $_2$ Br] $_2$ Br $_2$ (c2),²³⁾ [Pt(dabOH) $_2$ Cl]Cl $_2$,³¹⁾ [Pt(dabOH) $_2$ Br] $_2$ Br $_2$.³¹⁾ The highlight lines are guides for the eyes for each X- ion. (chxn = cyclohexanediamine; en = ethylenediamine; etn = ethylamine; tn = 1,3-diaminopropane, pn = 1,2-diaminopropane).¹⁸⁾ Copyright © 2022 Wiley - VCH GmbH.

5. [Pd(cptn) $_2$ Br] $_2$ Br $_2$ のマクロスケールにおける CDW・MH 相分離状態

ここまで、[Pd(cptn) $_2$ Br] $_2$ Br $_2$ の CDW・MH 相は、既存の MX 錯体と同様の理論により説明できることがわかった。しかし、CDW・MH 相それぞれが共存する相分離状態がなぜ起こったかについては、説明できていない。ここでは相分離

の境界面 (ab 面) 方向における MX 鎖同士をつなぐ N-H $\cdots$ Br $\cdots$ H-N 水素結合について、室温及び 93 K での違いについて着目していく。Fig.7 のように室温において N-H $\cdots$ Br $\cdots$ H-N 水素結合の角度は 100.59° であるのに対し、93 K では 100.40° と小さくなっている。つまりジャッキをイメージするとわかりやすいが、低温になると MX 鎖が縮まり、それに伴い水素結合をしている Br-カウンターアニオンが押し出され、高温ではその逆が起きていることになる。これは結晶格子の温度依存性を見ると、CDW 相から MH 相の割合が多くなっていく降温過程において、 a 軸が減少しているのに対して b 軸はほぼ一定であり、熱収縮を考慮すれば a 軸と b 軸が真逆の傾向を示していることがわかる (Fig.8)。さらに 92 K における PXRD の結果から、同一温度において CDW 相は a 軸が長く b 軸が短い、MH 相はその逆の傾向を示すことが分かっている。²¹⁾ つまり、CDW 相では N-H $\cdots$ Br $\cdots$ H-N 水素結合を介して a 軸方向への抗力があり、MH 相では b 軸方向への抗力があると言い換えることができる。これらは単結晶を冷却していく際の等方的な熱収縮に対して CDW 相が a 軸方向、MH 相では b 軸方向へそれぞれ抗力を分担していると考えられ、これが CDW・MH 相分離を生み出していると考えられる。実際にこの a 軸、 b 軸の差 (0.012 Å, 0.007 Å) を単結晶スケール (~ 100 μ m : $\sim 2.0 \times 10^4$ units) で乗算するとそれぞれ 0.24 μ m, 0.14 μ m となり、この分の熱収縮の変化を吸収できる。また、各相の境界つまり (110) 面と平行な方向 (orthorhombic のため $\pm$ を区別しない) の斜線 $l (= \sqrt{a^2 + b^2})$ は、CDW 相、MH 相それぞれ、 8.707 Å, 8.705 Å となり差がほぼなく相境界においてひずみが発生しない。このような相分離などにより自発的な抗力 (弾性力) を持つような現象を強弾性と呼び、[Pd(cptn) $_2$ Br] $_2$ Br $_2$ における CDW・MH 相分離現象の原因であると考えられる。

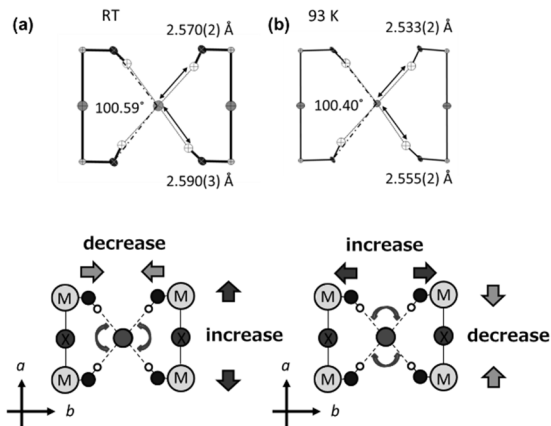


Fig.7 Hydrogen-bonding structure and its schematic illustration of [Pd(cptn) $_2$ Br] $_2$ Br $_2$ at (a) RT, (b) 93 K.²¹⁾

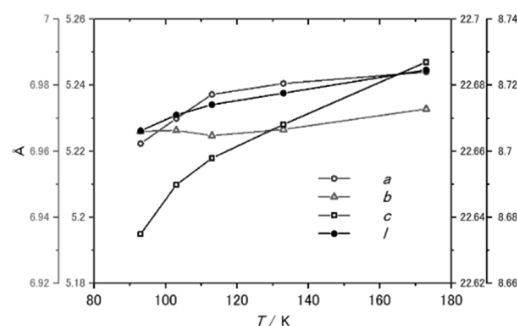


Fig.8 Unit cell parameters for [Pd(cptn) $_2$ Br] $_2$ Br $_2$ at various temperatures (diagonal: $l = (a^2 + b^2)^{1/2}$).²¹⁾

6. $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ のナノスケールにおける CDW・MH 相分離

ここまでマクロスケールでの相分離現象について考察してきたが、 $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ はナノスケールにおいても相分離現象を示すことが明らかになっている。¹⁷⁾ 走査トンネル顕微鏡 (STM) は、1980 年代前半に開発された比較的新しい測定技術で、試料と探針の間を流れるトンネル電流を測定し、数 nm オーダーの原子分解能で試料の電子密度を測定することが可能である。MX 錯体においても高石らにより、CDW, MH 状態それぞれの観測がなされている。MX 錯体においては正のバイアスを印加する時、探針のフェルミ準位から金属イオンの空のバンドにトンネル電流が流れる。つまり、CDW 状態においては四価の金属イオンの d_{z^2} 軌道が形成するバンドにトンネル電流が流れる。したがって、MX 鎖方向に対して、二価の金属サイトをスキップした一つおき (二倍周期, 約 10 Å おき) に明点が観測されることになる (Fig.9(a))。一方、MH 状態においては、三価の金属イオンの d_{z^2} 軌道が形成する空の upper Hubbard バンドを介して電流が流れるため、MX 鎖に対して各三価サイトごと (単周期, 約 5 Å おき) に明点が観測されることになる (Fig.9(b))。

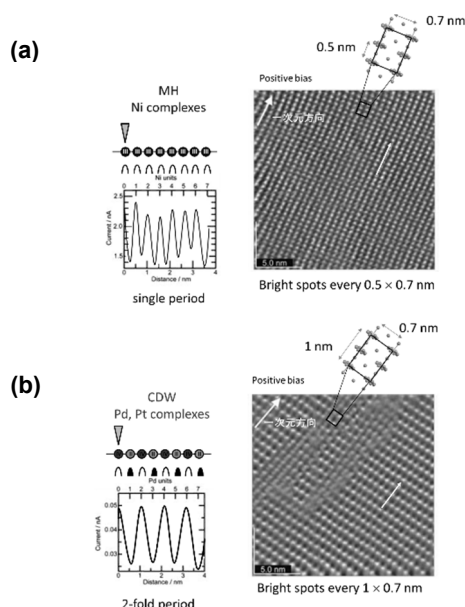


Fig.9 The diagram of STM measurement and measured images of MX complexes. (a) MH state, (b) CDW state. ³³⁾ Copyright © 2004 WILEY - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

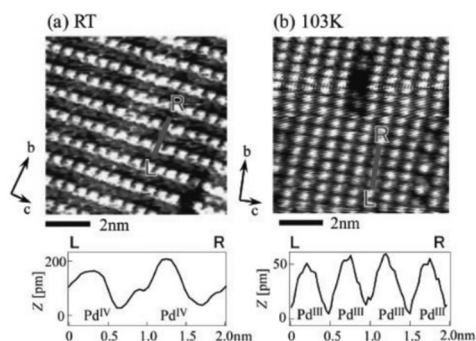


Fig.10 STM images of $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ surfaces obtained at (a) RT ($V_s = 1.5$ V, $I_t = 0.08$ nA) and (b) 103K ($V_s = 4.0$ V, $I_t = 0.1$ nA). ¹⁷⁾ Copyright (2016) The Japan Society of Applied Physics.

$[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ において、室温および 100 K において、STM 測定をおこなったところ、一次元鎖方向に対して室温では二倍周期 (約 10 Å おき)、100 K では単周期 (約 5 Å おき) に明点が観測された (Fig.10)。つまり、室温では CDW 状態、100 K では MH 状態が観測されたことになる。これは MX 錯体において同一物質で CDW 状態と MH 状態が STM で初めて観測された例であり、未だに後続物質も存在しない。さらに 113 K において CDW 相と MH 相が相分離状態で共存していることも観測された。これは μm オーダーで観測された相分離が nm オーダーでも観測されたことを意味している。次に 103 K ~ 158 K までの温度範囲で相分離の様子を観測していくと、 $25 \times 25 \text{ nm}^2$ の範囲において CDW:MH の比が 10:0 (155 K) $\rightarrow$ 6:4 (113 K) $\rightarrow$ 1:9 (103 K) $\rightarrow$ 1:9 (115 K) $\rightarrow$ 10:0 (158 K) と変化していることがわかった (Fig.11)。ここで注目すべきは、この CDW, MH 状態にある程度保持力が働き相間の比がヒステリシスを示していることである。また相分離の境界付近に格子欠陥が存在することが多く、マクロスケールの場合と同様に周囲の環境に依存する。MX 錯体において CDW・MH 相転移及び相分離が同一物質で観測された例はなく、 $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ はユニークな系であるといえる。

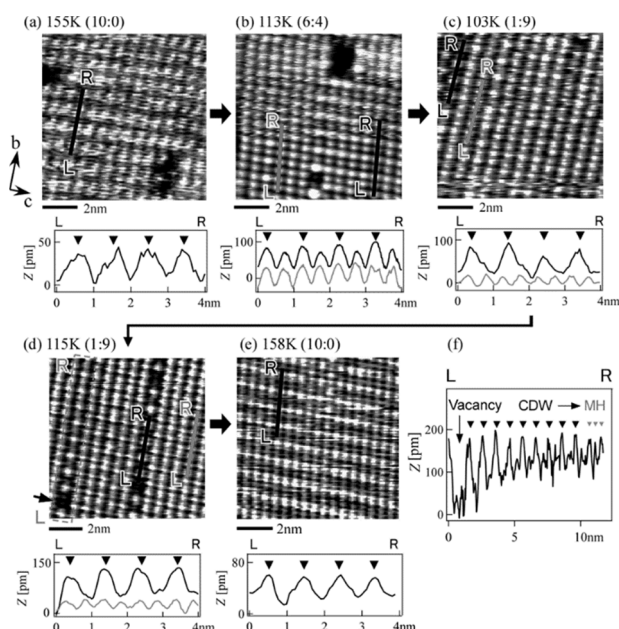


Fig.11 Variation in the STM images of the $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ surface with decreasing (a-c) and increasing (d, e) sample temperature, showing the temperature dependence of the phase transition between the CDW and MH phases. The measurement conditions (V_s, I_t) were (a) (2.0 V, 0.2 nA), (b) (3.5 V, 0.1 nA), (c) (4.0 V, 0.08 nA), (d) (3.3 V, 0.08 nA), and (e) (3.8 V, 0.08 nA). The area ratios between the CDW and MH phases shown above the STM images were obtained from the average of the STM images measured over $25 \times 25 \text{ nm}^2$ areas at different locations at each temperature. (f) Cross section along the 1D chain surrounded by the dashed rectangle in (d). ¹⁷⁾ Copyright (2016) The Japan Society of Applied Physics.

7. まとめ

本稿では、MX 錯体に関する基礎的な知識を紹介したのち、筆者らが行ってきた MX 錯体: $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の詳細構造、CDW・MH 相転移及び相分離現象について紹介した。 $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ では、MX 鎖同士が $\text{N-H} \cdots \text{Br} \cdots \text{H-N}$ 水素結合などのネットワーク構造で密接にしていることを

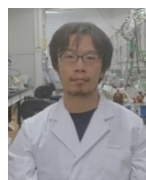
明らかとなった。CDW・MH 相転移における Pd···Pd 間距離のボーダーラインが既報のものより短くなっており、これは弱い面内配位子場により、Pd イオンのオンサイトクーロン反発 U が小さくなったためであると考えられる。CDW・MH 相分離は各相同士で構造的な違いがわずかにあることにより許容され、またそのわずかな違いによって、結晶全体の熱収縮に対する自発的な反発力を生むことが容易になっている。近年、有機超弾性に代表されるように分子性化合物の自発的な弾性エネルギーに着目が集まっている。^{34,35)} 本稿で紹介した $[\text{Pd}(\text{cptn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ は二つの異なる電子状態を保持できるユニークな例である。このような性質は分子性の一次元電子系化合物の可能性をさらに広げると考える。

謝 辞

本稿で紹介した研究成果は、筆者が東北大学大学院在学中に得たものです。本研究成果を得るにあたり、山下正廣先生（東北大学）、高石慎也先生（東北大学）、井口弘章先生（東北大学）にご指導いただきましたことこの場で御礼申し上げます。また 3D- Δ PDF の解析で協力いただいた Laurent Guérin 博士（レンヌ第一大学）、分光測定で協力いただいた岡本博先生（東京大学）、STM 測定で協力いただいた重川秀実先生（筑波大学）、吉田昭二先生（筑波大学）に感謝いたします。

文 献

- 1) J. S. Miller and A. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.* **20**, 1 (1976).
- 2) H. R. Zeller and A. Beck, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 77 (1974).
- 3) S. C. Abrahams, *Acta Crystallographica Section B* **52**, 790 (1996).
- 4) M. Yamashita and H. Okamoto, *Material Designs and New Physical Properties in MX- and MMX-Chain Compounds*, Springer, Berlin (2012).
- 5) K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3865 (1983).
- 6) H. Okamoto, Y. Kaga, Y. Shimizu, Y. Oka, Y. Iwasa, T. Mitani, and M. Yamashita, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 861 (1998).
- 7) S. Yamada, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **29**, 421 (1959).
- 8) H. Tanino and K. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 1446 (1983).
- 9) H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Nature* **405**, 929 (2000).
- 10) S. Takaishi, Y. Tobu, H. Kitagawa, A. Goto, T. Shimizu, T. Okubo, T. Mitani, and R. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1614 (2004).
- 11) H. Kishida, T. Ito, A. Nakamura, S. Takaishi, and M. Yamashita, *J. Appl. Phys.* **106**, 016106 (2009).
- 12) H. Okamoto, Y. Shimada, Y. Oka, A. Chainani, T. Takahashi, H. Kitagawa, T. Mitani, K. Toriumi, K. Inoue, T. Manabe, and M. Yamashita, *Phys. Rev. B* **54**, 8438 (1996).
- 13) H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi, and M. Yamashita, *Mater. Sci. Eng. B* **13**, L9 (1992).
- 14) K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi, and M. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 997 (1991).
- 15) 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, and M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12080–12084 (2008).
- 16) T. Yoshida, S. Takaishi, H. Iguchi, H. Okamoto, H. Tanaka, S.-i. Kuroda, Y. Hosomi, S. Yoshida, H. Shigekawa, T. Kojima, H. Ohtsu, M. Kawano, B. K. Breedlove, L. Guérin, and M. Yamashita, *ChemistrySelect* **1**, 259–263 (2016).
- 17) Y. Hosomi, S. Yoshida, A. Taninaka, T. Yoshida, S. Takaishi, O. Takeuchi, M. Yamashita, and H. Shigekawa *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 08NB16 (2016).
- 18) L. Guérin, T. Yoshida, E. Zatterin, A. Simonov, D. Chernyshov, H. Iguchi, B. Toudic, S. Takaishi, and M. Yamashita, *Chem Phys Chem* **23**, e202100857 (2022).
- 19) A. Simonov, T. Weber, and W. Steurer, *J. Appl. Cryst.* **47**, 1146–1152 (2014).
- 20) A. Simonov, T. De Baerdemaeker, H. L. Boström, M. L. R. Gómez, H. J. Gray, D. Chernyshov, A. Bosak, H. Bürgi, and A. L. Goodwin, *Nature* **578**, 256–260 (2020).
- 21) T. Yoshida, S. Takaishi, L. Guérin, T. Kojima, H. Ohtsu, M. Kawano, T. Miyamoto, H. Okamoto, K. Kato, M. Takata, Y. Hosomi, S. Yoshida, H. Shigekawa, H. Tanaka, S. Kuroda, H. Iguchi, B. K. Breedlove, Z.-Y. Li, and M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **10.1021/acs.inorgchem.2c02078**, (2022)
- 22) S. Kumagai, S. Takaishi, M. Gao, H. Iguchi, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **57**, 3775–3781 (2018).
- 23) H. Okamoto and M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 2023–2039 (1998).
- 24) R. J. H. Clark, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy Volume 11*; R. J. H. Clark, R. E. Hester; Wiley: Hayden, **1984**; Chapter 3.
- 25) N. Matsumoto, M. Yamashita, I. Ueda, and S. Kida, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C* **11**, 209–216 (1978).
- 26) K. P. Larsen, H. Toftlund, E. Näsäkkälä, A. Kjekshus, T. Rakke, and A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* **31a**, 182–186 (1977).
- 27) H. Okamoto, K. Toriumi, T. Mitani, and M. Yamashita, *Phys. Rev. B* **42**, 10381–10387 (1990).
- 28) K. Toriumi, M. Yamashita, S. Kurita, I. Murase, and T. Ito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **49**, 497–506 (1993).
- 29) B. Scott, S. P. Love, G. S. Kanner, S. R. Johnson, M. P. Wilkerson, M. Berkey, A. Swanson, B. I. Saxena, X. Z. Huang, and A. R. Bishop, *J. Mol. Struct.* **356**, 207–229 (1995).
- 30) A. L. Beauchamp, D. Layek, and T. Theophanides, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **38**, 1158–1164 (1982).
- 31) M. R. Mian, H. Iguchi, S. Takaishi, U. Afrin, T. Miyamoto, H. Okamoto, and M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **58**, 114–120 (2019).
- 32) M. R. Mian, H. Iguchi, S. Takaishi, H. Murasugi, T. Miyamoto, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6562–6565 (2017).
- 33) S. Takaishi, H. Miyasaka, K. Sugiura, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Tanaka, K. Marumoto, H. Ito, S. Kuroda, and T. Takami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3171–3175 (2004).
- 34) S. Takamizawa and Y. Takasaki, *Crys. Growth Des.* **19**, 1912–1920 (2019).
- 35) S. Takamizawa and Y. Miyamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 6970–6973 (2014).



吉田 健文
Takefumi Yoshida
E-mail: takefumi.yoshida@uec.ac.jp