



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



高圧下における一次元白金錯体の絶縁体－金属－絶縁体転移と電子スペクトル

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-06-07 キーワード (Ja): キーワード (En): one-dimensional platinum complex, electrical resistivity, absorption spectra, insulator-to-metal-to-insulator transition, high pressure 作成者: 武田, 圭生, 城谷, 一民, 薬師, 久弥 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/133

高圧下における一次元白金錯体の絶縁体 - 金属 - 絶縁体転移と電子スペクトル

その他（別言語等）のタイトル	Absorption Spectra and Insulator-to-Metal-to-Insulator Transitions of One-Dimensional Platinum Complex at High Pressures
著者	武田 圭生, 城谷 一民, 薬師 久弥
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	50
ページ	55-59
発行年	2000-11-30
URL	http://hdl.handle.net/10258/133

高圧下における一次元白金錯体の絶縁体 —金属—絶縁体転移と電子スペクトル

武田 圭生*1, 城谷 一民*1, 薬師 久弥*2

Absorption Spectra and Insulator-to-Metal-to-Insulator Transitions of One-Dimensional Platinum Complex at High Pressures

Keiki TAKEDA, Ichimin SHIROTANI and Kyuya YAKUSHI

(原稿受付日 平成12年4月28日 論文受理日 平成12年8月31日)

Abstract

Electrical resistivities and absorption spectra of one-dimensional bis(1,2-benzoquinone-dioximate)platinum(II), Pt(bqd)₂, have been studied in detail at high pressures. The resistivity along the c-axis of a single crystal abruptly decreases with increasing pressure up to 0.9 GPa at room temperature. The pressure-induced insulator-to-metal-to-insulator(IMI) transitions in the complex have been found at around 0.8 and 0.9 GPa, respectively. The absorption spectra were measured with a diamond-anvil cell up to 3 GPa at room temperature. The absorption spectra of Pt(bqd)₂ markedly change at around the pressures which show the IMI transitions. The pressure-induced IMI transitions and the resistivity minimum arise from the change of the electronic states of Pt(bqd)₂ at high pressures.

Keywords: one-dimensional platinum complex, Electrical resistivity, Absorption spectra, Insulator-to-metal-to-insulator transition, High pressure

1 はじめに

白金—ベンゾキノンジオキシマート錯体 [Pt(bqd)₂]は+2価の白金イオンに2分子の σ -ベンゾキノンジオキシム [σ -bqd]が配位した平面型の錯体分子で、白金が直線的に等価に配列した一次元構造を持つ。大気圧下におけるPt(bqd)₂の電気抵抗率は針状軸方向で $3 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ である⁽¹⁾。また白金の5d_{z²}から6p_zへの遷移と帰属される吸収帯は8000cm⁻¹に現れる⁽²⁾。これらの値は類似の白金—

ジオンジオキシマート錯体の中で最も低い。Pt(bqd)₂は高真空下で化学変化することなしに昇華するので、蒸着膜を容易に作ることができる。その薄膜の電子状態はすでに研究されている⁽³⁾⁽⁴⁾。Pt(bqd)₂薄膜のイオン化電位は4.96eVと、電子供与体としてよく知られたTTF薄膜(5.0eV)のそれよりもわずかに小さい⁽⁴⁾。石英基板上の配向性薄膜の電気抵抗率は $10^4 \Omega \text{cm}$ で、金属錯体の蒸着膜としては最も低い値を持っている⁽⁵⁾。

大気圧下におけるPt(bqd)₂の単結晶のX線構造解析はすでに研究されている⁽⁶⁾。Pt(bqd)₂の結晶構造は斜方晶系で、空間群はIbam、格子定数はa=20.68Å, b=9.743Å, c=6.346Å, V=1279Å³,

*1 電気電子工学科

*2 分子科学研究所

Z=4である。図1aにPt(bqd)₂のab面の結晶構造を示す。Pt(bqd)₂分子は完全平面型の錯体で、分子はab面に平行に2次元的に配列する。図1bにPt(bqd)₂のc軸方向の結晶構造を示す。Pt(bqd)₂分子は90°回転しながら積み重なり、Ptの一次元鎖を作る。Pt-Pt間距離は3.173Åであり、金属-ジオキシマート錯体の中で最も短い。

Pt(bqd)₂の針状結晶の抵抗率は圧力とともに急激に減少し、1GPa付近で金属化する。さらに加圧すると1.7GPa付近で抵抗極少に達し、その後抵抗は圧力とともに増大し、絶縁体化する⁽⁷⁾。このようにPt(bqd)₂は高圧下で絶縁体-金属-絶縁体転移のような特異な性質を示す。これらの機構を解明するため、軌道放射光を用いて高圧下の粉末X線回折を研究している⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

高圧下におけるPt(bqd)₂の可視領域の電子スペクトルはすでに調べられている⁽⁷⁾。中心金属であるPtの5d_{z²}-6p_z遷移の吸収バンドは近赤外領域に現れる。我々はこの領域に注目し、高圧下におけるPt(bqd)₂の電子スペクトルを詳細に研究した。本論文では高圧下における絶縁体-金属-絶縁体転移と電子スペクトルの関係を論ずる。

2 実験

Pt(bqd)₂はo-bqdの熱飽和エタノール溶液にK₂PtCl₄の水溶液を混合し、攪拌して合成した⁽³⁾⁽⁴⁾。またジメチルホルムアミドまたはo-ジクロロベンゼンを用いて再結晶を繰り返し精製した。

高圧下における吸収スペクトルは顕微測光装置とダイヤモンドアンビル型高圧セルを組み合わせで測定した。図2に装置の模式図を示す。光源にはキセノンランプを使用した。ランプから出た光はミラーで上へ送られ、アパーチャを通して、対物レンズで集光され、試料を透過した光はオプティカルファイバで分光器へ送られる。この装置で可視領域を、さらに近赤外領域はFT-IR(Nicolet MAGNA-IR760)を使用して測定した⁽¹⁰⁾。

測定試料は高真空下(約2.0×10⁻⁵ torr)においてダイヤモンドアンビルの表面に蒸着した。蒸着源からアンビル面までの高さは約5cmとした。膜厚は約1000Åである。

Pt(bqd)₂は再結晶法では多結晶体になり易く、大きな単結晶は得にくい。それ故、拡散法でPt(bqd)₂の単結晶を育成した。o-bqdとK₂PtCl₄の2つの物質が出会ったところで種結晶が生成さ

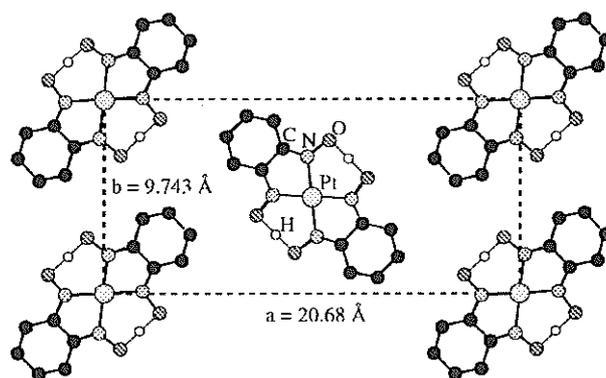


図1a Pt(bqd)₂の結晶構造(ab面)

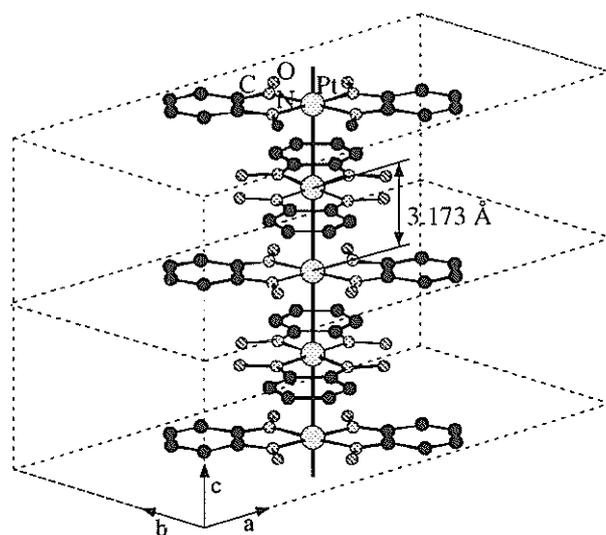


図1b Pt(bqd)₂の結晶構造(一次元鎖方向)

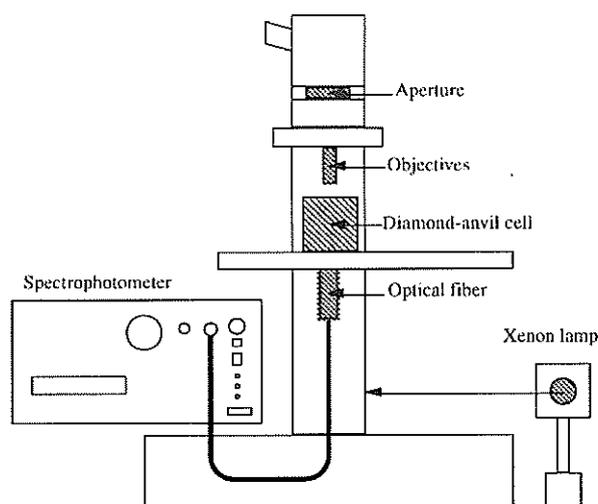


図2 高圧下における顕微測光システム

れ、それが成長して単結晶が育成される。暗室中で約1年間室温で放置し、ゆっくりと結晶成長させたので良質の単結晶が得られた。得られたPt(bqd)₂の単結晶は黒色で、形状は短冊状であり、表面は鏡面のように光を反射する。単結晶は大きなもので4 × 0.2 × 0.025 mm程度である。

高圧下におけるPt(bqd)₂の単結晶の電気抵抗率は多重極限装置を使用して測定した。多重極限装置とは温度、圧力、磁場を制御し、極低温、高圧、強磁場という極限環境下での物性測定を行うことができる装置である⁽¹¹⁾。圧力発生には静水圧性の高いピストンシリンダー型高圧発生装置を用いている。高圧セル内の圧力は20ton油圧シリンダーをコントロールすることによって常に一定に保持することができる。圧力セルはタングステンカーバイド製ピストン、BeCuシリンダー、BeCu製台座、テフロンセル、タングステンカーバイド製ヘッド等から構成される。圧力媒体にはフッ素ナートを使用した。リード線にφ25μmの金線を使用し、直流4端子電位差法で電気抵抗を測定した。

3 結果

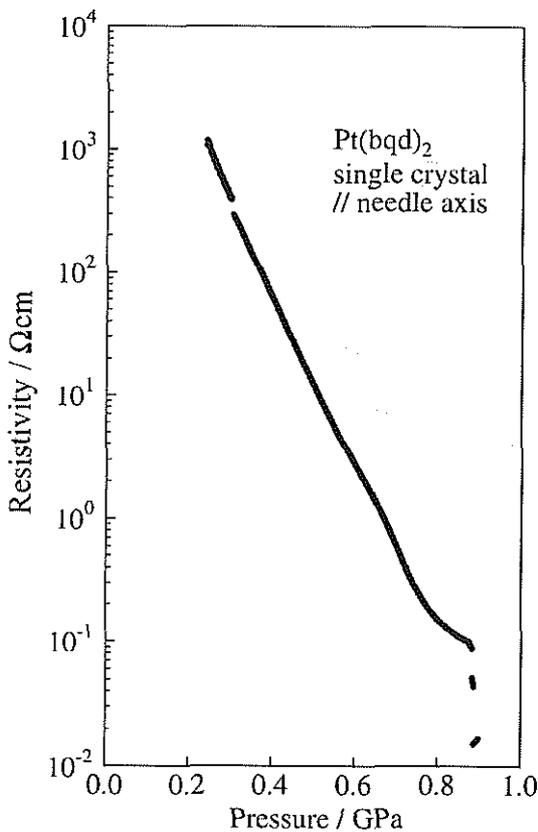


図3 高圧下におけるPt(bqd)₂の電気抵抗率

多重極限装置を使用し、Pt(bqd)₂単結晶の電気抵抗率の測定を行った。図3に直流4端子電位差法で測定したPt(bqd)₂単結晶の電気抵抗率の圧力変化を示す。加圧とともに抵抗は急激に減少していくが0.7GPa付近から若干緩やかになり、0.9GPaで大きな変化が見出された。この前後で抵抗率は約10⁻¹Ωcmから約10⁻²Ωcmへと1桁減少した。温度依存性の測定は飛びが起こる前の0.8GPa下と抵抗極小を示す0.9GPaで行った。図4に高圧下での電気抵抗率の温度依存性を示す。0.8GPaでは温度とともに抵抗率が増加するという金属的な振る舞いが、また0.9GPaでは半導体的な挙動が観測された⁽¹²⁾。

高圧下におけるPt(bqd)₂の吸収スペクトルを図5に示す。大気圧下において8000 cm⁻¹付近に現れる吸収帯はPtの5d₂₂から6p₂への遷移といわれているが⁽²⁾、6500 cm⁻¹、5300 cm⁻¹と4200 cm⁻¹のバンドが、5d₂₂から6p₂への遷移の可能性が大きい。なぜなら加圧により8000cm⁻¹付近の吸収帯はほとんど移動せず、6500 cm⁻¹と5300 cm⁻¹の吸収帯は長波長側へ大きくシフトしているからである。これらのシフトの大きさはそれぞれ-5300 cm⁻¹/GPa、-5000 cm⁻¹/GPaであった。単純に外挿すると1GPa付近で光学的エネルギーギャップは0になる。4200 cm⁻¹付近の吸収帯は0.3GPaですでに3000cm⁻¹以下まで移動したものと思われる。0.7GPaでは4000 cm⁻¹以下の吸収強度が鋭く立ち上がっている。Pt(bqd)₂は0.8GPa付近で金属化することから伝導吸収が起こったものと考えられる。3GPa下では吸収強度は波数の低下にともなっ

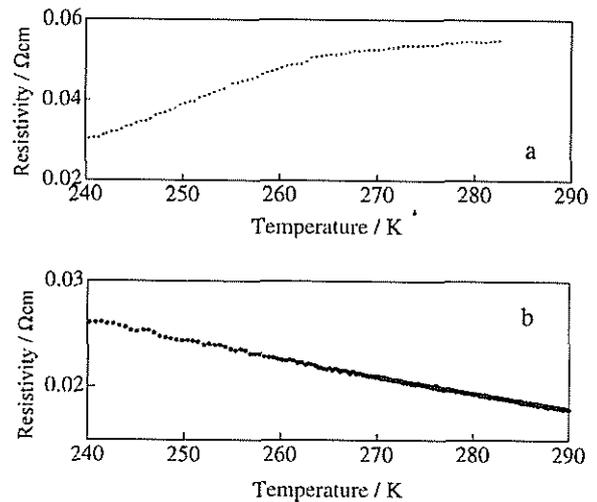


図4 aと4b 高圧下におけるPt(bqd)₂の電気抵抗率の温度依存性(a:0.8GPa、b:0.9GPa)

て減少し、半導体的な挙動が見られている。1.2 GPaでは15,000 cm⁻¹付近に圧力誘起吸収帯が見出された。

4 考察

白金-ジメチルグリオキシマート錯体 [Pt(dmg)₂]は、Pt(bqd)₂と同様高圧下で絶縁体-金属-絶縁体転移を示す⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾。Pt(dmg)₂の電子スペクトルの圧力効果はすでに研究されている⁽¹⁰⁾。大気圧下においてPt(dmg)₂の5 d_{z²}から6p_zへの遷移の吸収帯は15,000 cm⁻¹付近に現れる。加圧するとこの吸収帯は長波長側へ大きく移動する。シフトの大きさを見積もると-2300 cm⁻¹となる。吸収端は12,000 cm⁻¹付近にあるので遷移のエネルギーは5 GPaで0になる。高圧下における電気抵抗率の温度変化から得られたエネルギーギャップの値もゼロになる。

Pt(bqd)₂の白金は図1の結晶構造に示されているように、配位子の4つの窒素原子により正方形型に囲まれている。配位子場の理論によれば白金の5重に縮退したd軌道はD_{4h}の配位子場により、d_{x²-y²}, d_{yz}とd_{zx}(二重縮退), d_{z²}, d_{xy}の4つのエネルギー準位に分裂する。白金の+2価は8個のd電子を持つので、d_{x²-y²}, d_{yz}とd_{zx}, d_{z²}はd電子によって満

たされている。Pt(bqd)₂の結晶は図1bに示したようにPtの一次元鎖を持つ。d_{z²}軌道は一次元鎖方向に分極しているため電子雲は重なり合い、価電子帯を形成してバンドは電子で満たされている。伝導帯はPtの6p_zより成る。Pt(dmg)₂と同様に考えられる。

Pt(bqd)₂の5 d_{z²}から6p_zへの遷移の吸収帯は8,000 cm⁻¹付近のバンドと考えられている⁽²⁾。しかしこの吸収帯は圧力効果をほとんど示さない。高圧下における粉末X線回折によるとPt(bqd)₂とPt(dmg)₂のa軸やb軸に比べて、c軸(一次元鎖方向)は縮みやすい⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。Pt(dmg)₂の5 d_{z²}から6p_zへの遷移のエネルギーは加圧により大きく減少する。これらのことからPt(bqd)₂の5 d_{z²}-6p_z遷移の吸収帯は8,000 cm⁻¹のバンドではなく、これより低いエネルギーの吸収帯であろう。これは大気圧下における電気抵抗率の温度依存性から見積もられるエネルギーギャップが、約0.3eVであることから支持される。加圧によりエネルギーギャップは劇的に減少して0.8 GPa付近で価電子帯と伝導帯は接触し、金属化する。

Pt(dmg)₂分子のエネルギー準位は分子軌道法により計算されている⁽¹⁴⁾。このエネルギーダイアグラムを図6に示した。価電子帯の最も高い所にd_{z²}軌道よりなる9a_g準位があり、すぐ下に3b_{3g}(π₄と

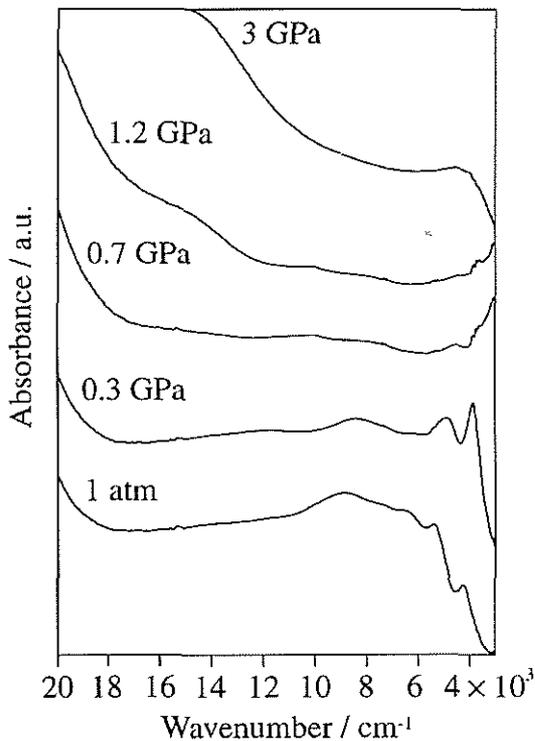


図5 高圧下におけるPt(bqd)₂の吸収スペクトル

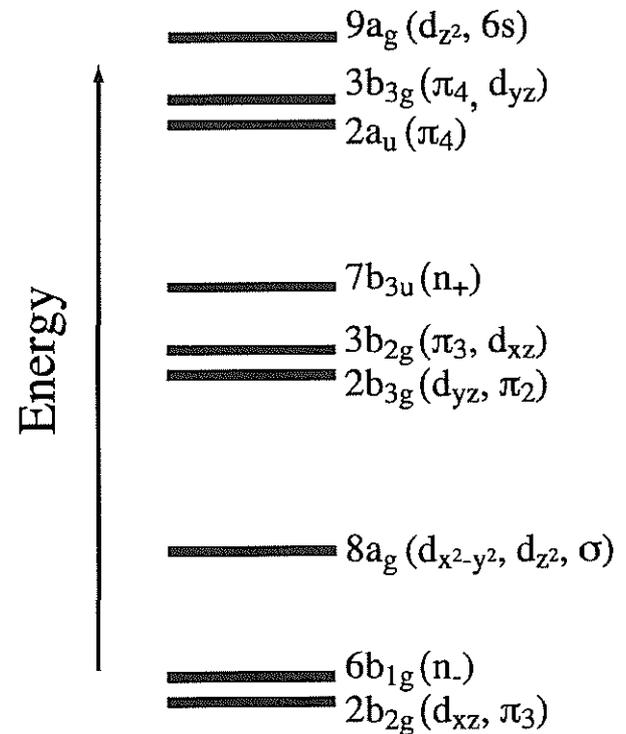


図6 Pt(dmg)₂分子のエネルギー準位

d_{yz} と $2a_u(\pi_4)$ と続く。 d_{z^2} 軌道の電子雲は主に一次元鎖方向にのびているが、 d_{yz} は分子面内(ab面内)方向にも広がっている。 $Pt(dmgl)_2$ の高圧下のX線回折によれば、 $Pt(bqdl)_2$ と同様Ptの一次元鎖方向がもっとも縮やすい。しかしa,b軸ともに減少するので、 $Pt(dmgl)_2$ 分子間の相互作用は増大する。このため鎖間の隣接分子のCとO原子の間の距離は高圧下でかなり短くなっていることが見出されている⁽¹³⁾。 $Pt(bqdl)_2$ でも類似の現象が起こっている。それ故、高圧下では $Pt(dmgl)_2$ 分子間の二次元的な相互作用はかなり大きくなっていると考えられる。それ故、高圧下では $3b_{3g}$ と $9a_g$ 準位が入れ替わり、価電子帯のトップが逆転する可能性がある。もしこのようなことになれば伝導帯を形成する p_z バンドとの重なりは悪くなるので、加圧による抵抗率の増大や金属-絶縁体転移が起こりえる。 $Pt(bqdl)_2$ 分子のエネルギー準位は計算されてはいないが、 $Pt(dmgl)_2$ の電子状態と類似しているであろう。電気抵抗率の極小が現れる圧力付近から $Pt(bqdl)_2$ の電子状態が本質的に変化し、金属-絶縁体転移を引き起こしたと思われる。

5 まとめ

$Pt(bqdl)_2$ 単結晶の電気抵抗率は加圧とともに減少し、0.9GPa付近で約 $10^{-1}\Omega\text{cm}$ から約 $10^{-2}\Omega\text{cm}$ へと1桁減少する事を見出した。また0.8と0.9GPaにおいて電気抵抗率の温度依存性を研究し、0.8GPaでは金属的な振る舞いが、0.9GPaでは半導体的な挙動が観測された。電子スペクトルでは 8000cm^{-1} 、 6500cm^{-1} 、 5300cm^{-1} と 4200cm^{-1} に吸収帯が観測される。加圧により 8000cm^{-1} 付近の吸収帯はほとんど移動せず、 6500cm^{-1} と 5300cm^{-1} の吸収帯は長波長側へ大きくシフトした。 Pt の $5d_{z^2}$ から $6p_z$ への遷移は 8000cm^{-1} 付近の吸収帯と言われているが、加圧シフトの大きさから 6500cm^{-1} 、 5300cm^{-1} と 4200cm^{-1} のバンドの可能性が大きい。0.7GPaでは赤外領域の吸収強度が増加し、3GPaでは吸収端が観測された。1.2GPaでは $15,000\text{cm}^{-1}$ 付近に圧力誘起吸収帯が見出された。

絶縁体-金属-絶縁体転移は高圧下における電子状態の本質的な変化に起因する。

文献

- (1) M.M. Belombe, J. Solid State Chem., 22 (1977), p151-156
- (2) J.W. Brill, M.M. Belombe and M. Novotny, J. Chem. Phys., 68(1978), p585-592
- (3) I. Shirotnani, N. Minobe, Y. Ohtsuki, H. Yamochi and G. Saito, Chem. Phys. Lett., 147 (1988), p231-234
- (4) I. Shirotnani, T. Kudo, N. Sato, H. Yamochi and G. Saito, J. Mater. Chem., 5(1995), p1357-1362
- (5) I. Shirotnani, K. Takeda, F. Onuma and N. Sato, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 285(1996), p119-124
- (6) M.M. Belombe, J. Solid State Chem., 27 (1979), p389-396
- (7) I. Shirotnani, A. Kawamura, K. Suzuki, W. Utsumi and T. Yagi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991), p1607-1612
- (8) K. Takeda, I. Shirotnani, J. Hayashi, T. Adachi and O. Shimomura, Rev. High Pressure Sci. Technol., 7(1998), p673-675
- (9) 城谷一民, 武田圭生, 豊田研究報告, 51(1998), p31-37
- (10) K. Takeda, I. Shirotnani and K. Yakushi, Chem. Mater. 12(2000)p912-916
- (11) 関根ちひろ, 清水学志, 城谷一民, 巨海玄道, 室蘭工業大学紀要, 47号(1997), p73-81
- (12) K. Takeda, I. Shirotnani, C. Sekine and K. Yakushi, J. Phys. : Condens. Matter, 12(2000) pL1-L6
- (13) M. Konno, T. Okamoto, and I. Shirotnani, Acta Crystallogr., B45(1989), p142-147
- (14) S.D. Bella, M. Casarin, I. Fragala, G. Granozzi and T.J. Marks, Inorg. Chem., 27(1988), p3993-4002