

氏名	きたがわひろし 北川宏
学位(専攻分野)	博士 (理学)
学位記番号	理博第1377号
学位授与の日付	平成4年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Systematic Studies on the Mixed-Valence States of Perovskite-Type Transition-Metal Complexes $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (ペロブスカイト型遷移金属錯体 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) の混合原子価状態に関する系統的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 齋藤軍治 教授 小菅皓二 教授 新庄輝也

### 論文内容の要旨

ここ数十年、一次元電子系の物性制御の観点から一次元ハロゲン架橋混合原子価錯体の研究が活発に行われ、一次元系の混合原子価状態に対する理解が深まっている。しかし、三次元系のハロゲン架橋混合原子価錯体の研究例は非常に少なく、まだ十分系統的行われていない。

そこで申請者は、三次元系の物性研究対象として、ペロブスカイト型混合原子価錯体  $\text{CsAuX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) を選び、その固体電子状態を調べるため X 線構造解析, X 線光電子分光 (XPS),  $^{197}\text{Au}$  メスバウアー分光, 光スペクトル, 直流電気伝導度などの測定を行い、この物質の構造及び電子状態について系統的研究を行っている。

申請論文の前半においては、 $\text{CsAuX}_3$  系の混合原子価状態と電荷移動相互作用の異方性について調べている。この系は歪んだペロブスカイト構造をとり、 $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Au}^{\text{III}}$  の混合原子価状態を示す。XPS の測定から、 $\text{Au}^{\text{I}}$  と  $\text{Au}^{\text{III}}$  の電子状態は電荷移動相互作用によりそれぞれ  $\text{Au}^{\text{II}}$  の電子状態に近づいていることを明らかにし、また  $\text{Au}^{\text{I}}$  と  $\text{Au}^{\text{III}}$  の電子状態の差が  $\text{X}=\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  の順に減少することを定量的に示している。このことは、 $^{197}\text{Au}$  メスバウアー分光における異性体シフトの挙動及び光スペクトルにおける原子価間電荷移動励起吸収帯のエネルギー値からも確認されている。さらに  $^{197}\text{Au}$  メスバウアー分光における核四極子分裂及び単結晶偏光反射スペクトルの解析から、xy 面内 ( $\perp c$ ) の  $\text{Au}^{\text{I}}(dx^2-y^2) \rightarrow \text{Au}^{\text{III}}(dx^2-y^2)$  間電荷移動相互作用がこの系で中心的役割を担っており、三次元的構造にもかかわらず Au 間の相互作用が二次元的であることを見出している。

また、 $\text{CsAuX}_3$  とは別に、立方晶ペロブスカイト構造をとる不定比化合物  $\text{CsAu}_{0.6}\text{Br}_{2.6}$  の合成に成功し、XPS,  $^{197}\text{Au}$  メスバウアー分光測定から、この系の Au が単一原子価状態であることを見出している。

申請論文の後においては、 $\text{CsAuX}_3$  の高圧下における構造及び電子状態について調べている。

粉末試料を加圧成形したペレットによる高圧下の電圧伝導度測定から、 $\text{CsAuX}_3$  において、圧力誘起金

属転移が4.5GPa下で起こり、6.5GPa下で室温から温度を上昇させると330K付近で別の金属相に転移することを見出している。また、高温高圧下で出現する金属相は、常温常圧で準安定相として取り出せることを明らかにしている。ハロゲン架橋錯体の中でCsAuI<sub>3</sub>において初めて金属相が見出されたのは、次元性を上げることによるパリエルス不安定性の抑制の結果と解釈している。また、単結晶を用いた低温高圧下の電気伝導度測定により伝導度の温度依存性・異方性を調べ、5.5GPa前後で抵抗率が約4桁不連続に増加する転移を見出している。

CsAuI<sub>3</sub>における圧力誘起金属転移のメカニズムを調べるため、申請者はSR光を用いた高圧下X線構造解析を行っている。圧力誘起金属転移は、架橋ハロゲンがAu間の midpoint にシフトすることに伴う、Au<sup>I</sup>とAu<sup>III</sup>の5dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>バンドの縮退化に起因するものと解釈している。また、5.5GPaで正方晶の歪みが増す1次の構造転移を見出している。4桁の不連続な抵抗率の増加を伴うこの構造転移は、Au<sup>I,III</sup>→Au<sup>II</sup>原子価転移に起因するバンド型ヤーン-テラー機構によるものであると解釈している。

以上のようにCsAuI<sub>3</sub>では、高圧下で、電子系と格子系が密接に連動しながら逐次相転移することが明らかにされ、高圧下(5.5GPa)で出現する相転移は、Au<sup>II</sup>の原子価状態の達成によるものと解釈している。これらの現象は、一次元系のハロゲン架橋混合原子価錯体では報告例のないものであり、本三次元系に特徴的なものといえる。

#### 論文審査の結果の要旨

ここ四年余りの高温超伝導体の物質探索研究により、混合原子価を示すペロブスカイト型銅酸化物が数多く合成され、多くの新しい高温超伝導体が誕生している。しかし、その機構は依然未解決であり、銅酸化物以外の物質開発が重要視されている。三次元ハロゲン架橋混合原子価錯体は、このような超伝導探索の興味とともにその電子-格子相互作用と物性の相関に多大の興味もたれているが、物質例が乏しく十分な系統的研究が行われていない。

以上のことから申請者はペロブスカイト構造を有する三次元ハロゲン架橋混合原子価錯体CsAuX<sub>3</sub>(X=Cl, Br, I)に着目し、その固体電子状態について、X線構造解析、X線光電子分光(XPS)、<sup>197</sup>Auメスバウアー分光、光スペクトル、高圧下におけるX線構造解析・電気伝導度など広範囲の物性測定による系統的研究を行い、以下のような興味深い知見を得ている。

(1)CsAuX<sub>3</sub>は三次元直交型-X-Au<sup>I</sup>-X-Au<sup>III</sup>-のネットワークを有する混合原子価錯体である。XPS、<sup>197</sup>Auメスバウアー分光、光スペクトルの測定により、Au<sup>I</sup>とAu<sup>III</sup>は、架橋ハロゲンを介するAu 5dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>軌道間の電荷移動相互作用により、互いに+II価の電子状態に近づくことを見出している。また、<sup>197</sup>Auメスバウアー分光と単結晶偏光反射スペクトルの測定により、この系が三次元的なペロブスカイト構造にもかかわらず、電荷移動相互作用によるAu間の相互作用が二次元的であることを見出している。

(2)申請者はCsAuX<sub>3</sub>とは別に歪みのない立方晶ペロブスカイト構造をとる不定比化合物CsAu<sub>0.6</sub>Br<sub>2.6</sub>を合成することに成功し、XPS、<sup>197</sup>Auメスバウアー分光測定からこの系のAuが単一原子価であることを明らかにしている。

(3)申請者は7GPaまでの高圧下における電気伝導度測定により、CsAuI<sub>3</sub>が室温で4.5GPaの加圧によ

り半導体から金属に相転移すること、また6.5GPa, 330Kの高温高压下で別の金属相に相転移することを見出している。また、高温高压下で出現する金属相を、常温常圧で準安定相として取り出すことに成功している。

(4)申請者はCsAuI<sub>3</sub>の良質な単結晶を得ることに成功し、それを用いて低温高压下の電気伝導度測定を行い、(a)5.5GPa付近で抵抗率 $\rho$ が約4桁不連続的に増加すること、(b)3~5GPaの圧力領域で、 $\rho//c$ と $\rho\perp c$ はいずれも室温以下において複数の極大を持つ異常な温度依存性を示すことを見出している。

(5)申請者は、高压下におけるCsAuI<sub>3</sub>の構造と伝導物性の相関関係を明らかにするため、SR光を用いた高压下X線構造解析を行っている。解析の結果、(a)圧力誘起金属転移は、架橋ハロゲンがAu間の中心にシフトすることに伴うAu<sup>I</sup>とAu<sup>III</sup>の $dx^2-y^2$ バンドの縮退化に起因すること、(b)5.5GPaで正方晶の歪みを増す1次構造相転移を起こすこと、(c)高温高压下で出現する金属相は立方晶ペロブスカイト構造であることを見出している。(d)また4桁の抵抗増大を伴う5.5GPaの一次構造転移はAu<sup>I</sup>, Au<sup>III</sup> → Au<sup>II</sup>原子価転移に起因するヤーン-テラー機構によるものであると解釈している。

以上のように、申請論文はハロゲン架橋混合原子価錯体において三次元系に着目し、その構造、混合原子価状態、電荷移動相互作用の異方性、電気伝導性等について、常圧から高压下まで系統的にはじめて研究を行ったものであり、数多くの興味ある貴重な知見が得られており、当該研究分野に寄与するところが大きであると判断される。なお、参考論文五編は主論文の先駆をなすものである。主論文ならびに参考論文を通じて、申請者が優れた学識と研究能力を持つものと判断できる。

よって、本申請論文は博士(理学)の学位論文として価値があるものと認める。また主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心として関連分野について試問を行った結果、合格と認めた。