

Au 化合物の原子価状態 *)

東京大学教養学部 小島憲道

(1995 年 5 月 2 日受理)

1. はじめに

Au, Hg など原子番号が大きい重元素では、原子核による強いクーロン力場により電子が高速度に加速されるため相対論的效果による異常が随所に現れてくる。特に s 電子は原子核と接触することができるため強い相対論的效果をうける。電子が高速度で運動している時、電子の質量 m は (1) 式で表される。

$$m = m_0 / \{1 - (v/c)^2\}^{1/2} \quad (1)$$

ここで m_0 は電子の静止質量であり、 c は光速である。Hg の 1 s 軌道を例にとると、そのボーア半径は (2) 式で表されるが、1 s 軌道の平均速度が光速の約 60% に達するため質

$$a_0 = \epsilon_0 h / \pi m Z e^2 \quad (2)$$

量 m は $m = 1.2 m_0$ となり、その結果 1 s 軌道半径は 20% 収縮し、エネルギーは 25% 低下する [1]。最外殻である 6 s 電子軌道も s 電子特有の軌道収縮・エネルギー低下を起こす。

*) 本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

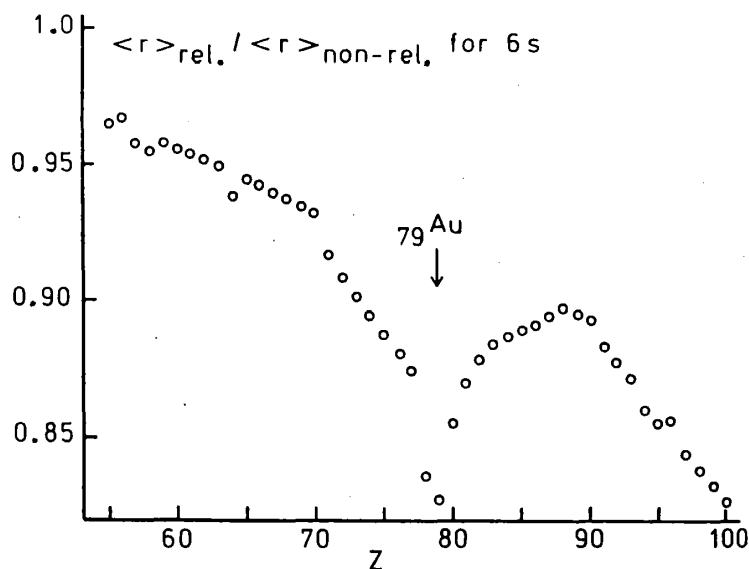


図1 相対論的效果による6s電子の軌道収縮。 $\langle r \rangle_{rel.}$ および $\langle r \rangle_{non-rel.}$ は、それぞれ相対論および非相対論により計算された6s電子の軌道半径[1]。

図1は重元素における6s軌道の相対論的效果による軌道収縮を示したものである[1]。図1より、Au付近が最も強い相対論的效果を受けていることがわかる。6s電子の著しい軌道収縮・エネルギー低下はイオン化エネルギーの増大、電気陰性度の増大となって物理的・化学的性質に深く関わってくる。例えば、Hgの融点が極めて低いこと、 Hg^+ イオンは殆どの場合二量化して6s結合軌道を閉殻軌道にすること、Au近傍の単体が化学的に極めて安定な金属であることなどの現象は相対論的效果による6s電子軌道の著しいエネルギー低下を反映したものである。

2. Au化合物の原子価状態

前節で述べたように、Au元素は相対論的效果による6s軌道の著しいエネルギー低下のため、電気陰性度が2.4と著しく高くなり、ヨウ素の電気陰性度2.5に匹敵する値となる。このため、Auは金属でありながらハロゲンに類似した化学的性質も示す様になり、原子価の値も-1から+VIIまで実現している。図2は二種の金属CsとAuの混晶の電気伝導度を示したものである[2]。CsとAuの組成比が1:1のところでは鋭く落ち込んでいるのは、 $CsAu$ が金属ではなくイオン結晶 Cs^+Au^- であることを示している。図3は種々のAu化合物におけるAu($4f_{7/2}$)の光電子分光(XPS)を示している[3]。横軸は $4f_{7/2}$

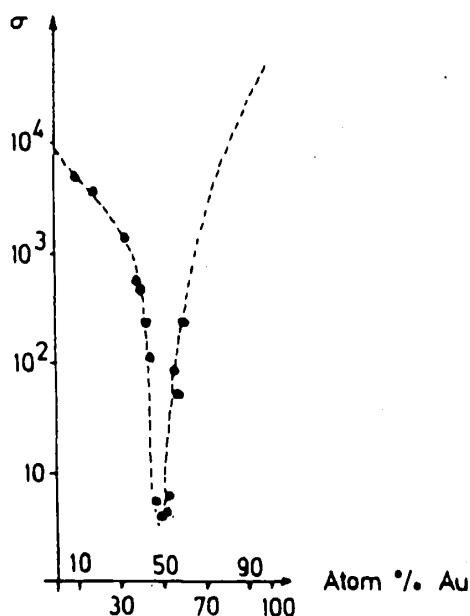


図2 $Cs_{1-x}Au_x$ の電気伝導度 [2].
 $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$.

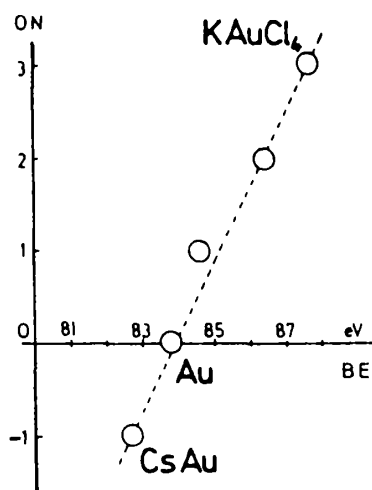


図3 Au化合物におけるAu-4f_{7/2}の光電子分光スペクトル [3]. 縦軸は酸化数を表す.

軌道の結合エネルギー、縦軸は酸化数を表しているが、その相関関係は直線的でありCsAuのAu原子価が-1であることを証明している。CsとAgの組合せではこのような現象は起こらない。

ところでAuがとりうる-1~+VIIの原子価のうち、+II, +IV, +VIは極めて稀な原子価である。これらの原子価状態では、最高被占軌道(HOMO)が開殻であり不安定な電子配置となっているためである。+IIの原子価状態を例にとると、形式的原子価が+IIのAu化合物において、殆どの場合Au^{I·III}混合原子価状態となっている。均一なAu^{II}状態を示す物質はいくつかの有機金属錯体で報告されているが、これらの物質のHOMOの電子は有機配位子のπ電子が主成分であり、Auの5d電子の寄与は極めて小さいものである [4]。

最近我々は、ペロブスカイト型Au混合原子価錯体Cs₂Au₂X₆ (X=Cl, Br, I)において、高圧下でAu^{I·III}混合原子価状態から均一なAu^{II}原子価状態に転移すること、この転移に伴って構造および電子物性に極めて興味深い変化が起こっていることを見出した。d電子が重要な役割を果たすAu原子価転移およびAu^{II}原子価状態の証明はこれが初めての例である。ここでは、Cs₂Au₂X₆を中心に圧力誘起Au原子価転移とこれに密接に関係した構造転移および電子物性について述べる。

3. $Cs_2Au_2X_6$ ($X=Cl, Br, I$) のP-T相図

ここで紹介するペロブスカイト型構造を有するハロゲン架橋金混合原子価錯体 $Cs_2Au_2X_6$ ($X=Cl, Br, I$) は、常圧では分子性結晶の性格を持つ物質であるが圧力下で半導体・金属転移や金属・金属転移を起こすなど、バンドモデルで解釈される物質に姿を変える。

ところで金属・非金属の境界領域に位置する混合原子価化合物では、負Uセンター（バイポーラロン絶縁体）、均一原子価の金属状態、バイポーラロンのボーズ凝縮による超伝導状態の競合が予想され、重要かつ未開拓の物性現象が期待されている。この様な興味から、我々はこれまで、SR光を用いた超高圧下X線回折、超高圧下低温および高温電気伝導度、低温超高圧下 ^{197}Au メスバウアー分光などの実験により、金属・非金属境界領域における $Cs_2Au_2X_6$ の電子状態および結晶構造について系統的な研究を行ってきた [8-13]。

$Cs_2Au_2X_6$ は、図4に示すように、正方晶に歪んだペロブスカイト構造（空間群 $I4/mmm$ ）をとる。この系は Au^I ($5d^{10}$) - Au^{III} ($5d^8$) の混合原子価状態を示し、 Au^I は直線二配位的な八面体サイト、 Au^{III} は平面四配位的な八面体サイトにある。言い替えれば、 Au^IX_6 は c 軸方向に縮んだ八面体で、逆に $Au^{III}X_6$ は c 軸方向に伸びた八面体である。また、 Au の酸化状態を反映して高酸化数の $Au^{III}X_6$ 八面体の体積の方が、低酸化数の Au^IX_6 八面体の体積より小さくなっており、 AuX_6 八面体が交互に膨張・収縮を行う breathingモード型の格子変形が存在する。 $Cs_2Au_2X_6$ の混合原子価状態および結晶構造に関するこの様な特徴は、 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ など酸化物超伝導体の母結晶である $BaBiO_3$ の特徴と酷似している。

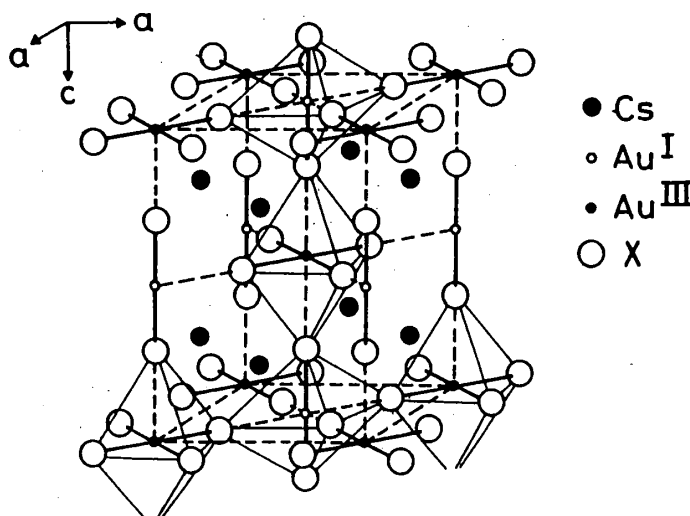


図4 $Cs_2Au_2X_6$ の結晶構造 [5-7].

図5は $Cs_2Au_2X_6$ ($X=Cl, Br, I$) のP-T相図である [8]。これらの物質には立方晶および二種類の正方晶が共通して存在する。圧力誘起正方晶 (I) - 正方晶 (II) 転移は金属相で起こる一次相転移であり、この転移は可逆的である。ここでは、 $Cs_2Au_2I_6$ に

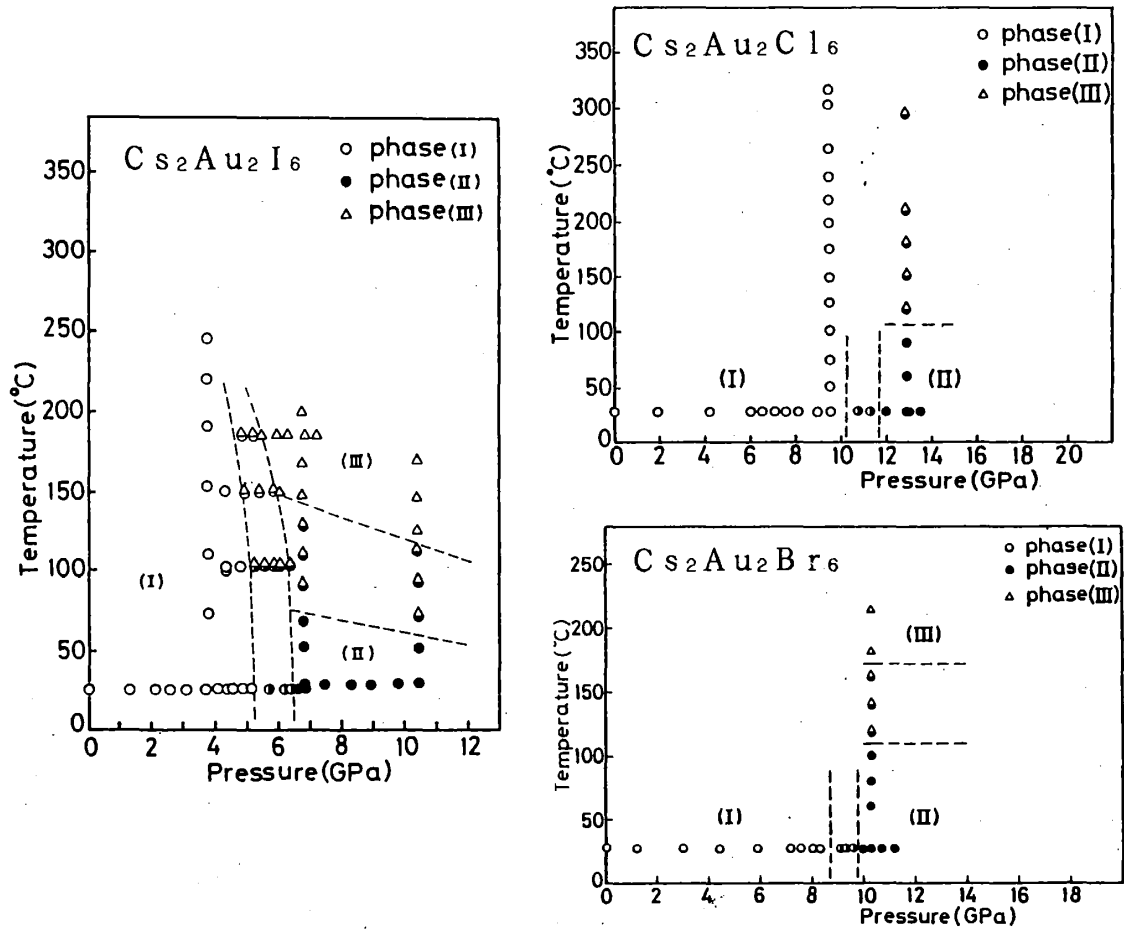


図5 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) のP-T相図 Phase (I): 正方晶 (I), Phase (II): 正方晶 (II), Phase (III): 立方晶

焦点を絞って議論する。 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の場合、正方晶 (I) - 正方晶 (II) 転移により c 軸は不連続に伸びる。 立方晶ペロブスカイト構造からの歪みを表すパラメーター $\sqrt{2}a/c$ の圧力依存性を図6に示す [8]。 圧力増加に伴い $\sqrt{2}a/c$ は 1.0 に近づくが $P = 5.5 \text{ GPa}$ の一次相転移後は逆に 1.0 から急激に遠ざかる。 このことは、5.5 GPaまでは、 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の異方性は減少し (三次元性が強まり)、5.5 GPa以降は逆に異方性が増大する (二次元性が強まる) ことを示している。 I^- イオンの P 軌道との混成を通して起こる Au イオンの 5d 軌道間の電子移動エネルギーが圧力増加に伴い大きくなり、その結果 Au^{I} と Au^{III} の電子状態の差が小さくなるのが $P < 5.5 \text{ GPa}$ での異方性の減少の起因であろう。 実際 Au^{I} と Au^{III} を架橋している I^- イオンは、 $\text{Au}^{\text{I}} - \text{Au}^{\text{III}}$ 間の電子状態の差の減少に伴い、Au 間の midpoint にシフトしていくことが確かめられている。 そして、もし Au の原子価状態が Au^{II} 状態、即ち d^9 電子配置になると、ヤーン・テラー変態を起こし系の対称性を下げることが期待され、まさしくこれが 5.5 GPa で起きているものと考えられる。

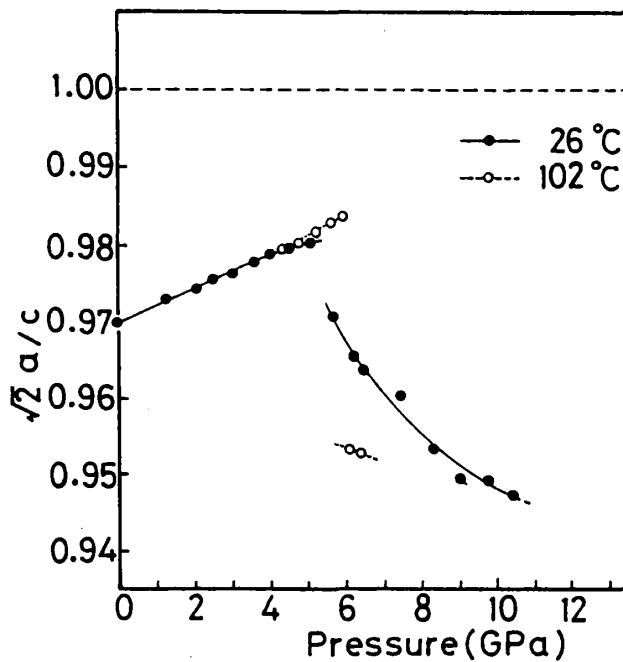


図6 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ における
正方晶の異方性パラメーター
 $2^{1/2} a/c$ の圧力変化

4. $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の高圧下伝導物性

図7は室温における $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ 単結晶の電気抵抗率の圧力依存性である[11]。室温で圧力を加えてゆくとc軸およびc面内の抵抗率($\rho_{\parallel c}$, $\rho_{\perp c}$)は急激に下がり、その減少は5 GPaで約9桁に達する。5.0–5.5 GPaの領域では、 $\rho_{\parallel c}$, $\rho_{\perp c}$ ともに3–4桁ジャンプし、6.5 GPa付近で緩やかな極大を示す。5.5 GPa付近の抵抗ジャンプおよび6.5 GPa付近の抵抗極大は、それぞれ $\text{Au}^{I,III} \rightarrow \text{Au}^{II}$ 原子価転移に起因する正方晶(I)–正方晶(II)転移の開始および終了に対応している。正方晶(II)では、図8に示すように $\rho_{\parallel c}$ と $\rho_{\perp c}$ の温度依存性に著しい相違がある[11]。両者とも温度が下がるにつれて抵抗率は増大するが、 $\rho_{\perp c}$ の場合低温になるにつれて勾配がなまり150 K以下では、ほぼ一定になる。 $\rho_{\parallel c}/\rho_{\perp c}$ は300 Kでは ~ 1 であるが、10 Kでは $\sim 10^3$

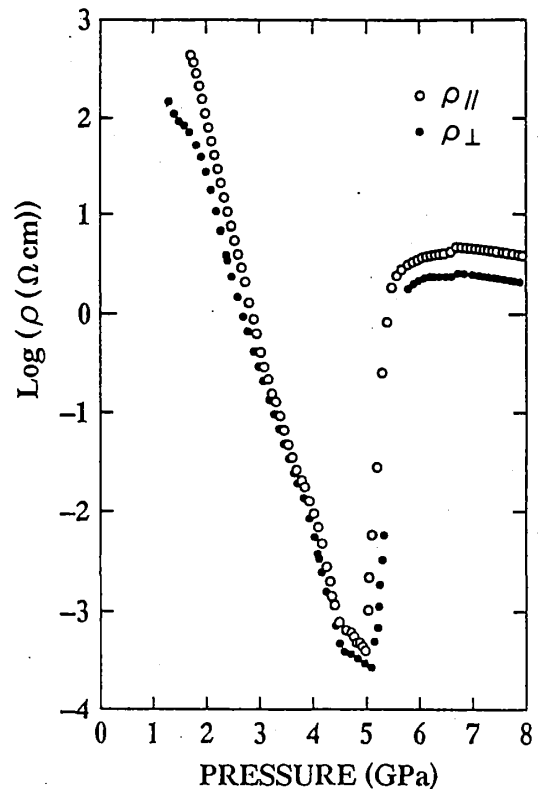


図7 単結晶 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の電気
抵抗率の圧力依存性

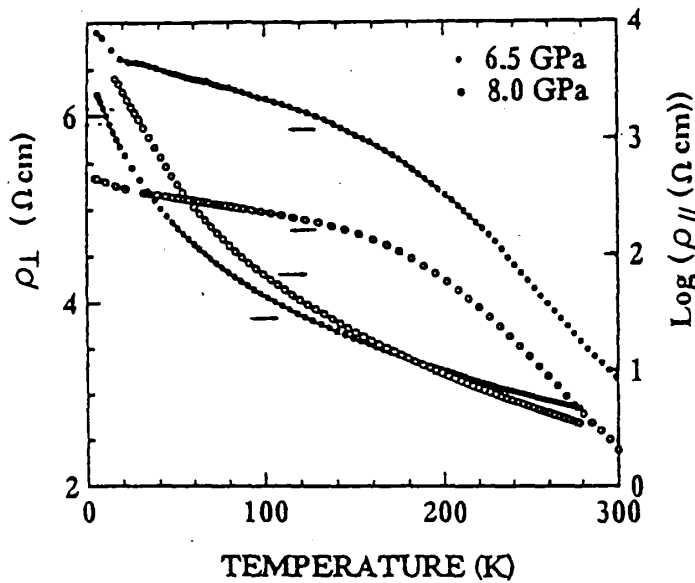


図8 単結晶 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ における正方晶 (II) の電気抵抗率の温度依存性

に達する。これは、加圧下で現れる正方晶 (II) においてHOMOが二次元面内に広がった $d_{x^2-y^2}$ 軌道であり正方晶 (II) は二次元伝導体として振舞う。正方晶 (II) では、 d^9 電子配置特有のバンド・ヤーン・テラー変態が起こっており、フェルミ面がほぼ消失しているものと考えられる。図9は温度誘起正方晶 (II) -立方晶転移の領域における $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の抵抗率の挙動を示したものである [10]。6.5 GPaにおいて温度を上げてゆくと、約330 Kで抵抗率が急激に低下し、約410 K以上になると抵抗率が温度の上昇とともに直線的に増大する。6.5 GPaにおける抵抗率の温度変化と図5のP-T相図と比較してみると、330 Kおよび410 Kはそれぞれ、温度誘起正方晶 (II) -立方晶転移の始点と終点に対応する。冷却過程では抵抗率が温度の低下とともに直線的に減少するが、これは正方晶 (II) -立方晶転移が非可逆であり、立方晶が準安定相として室温でも

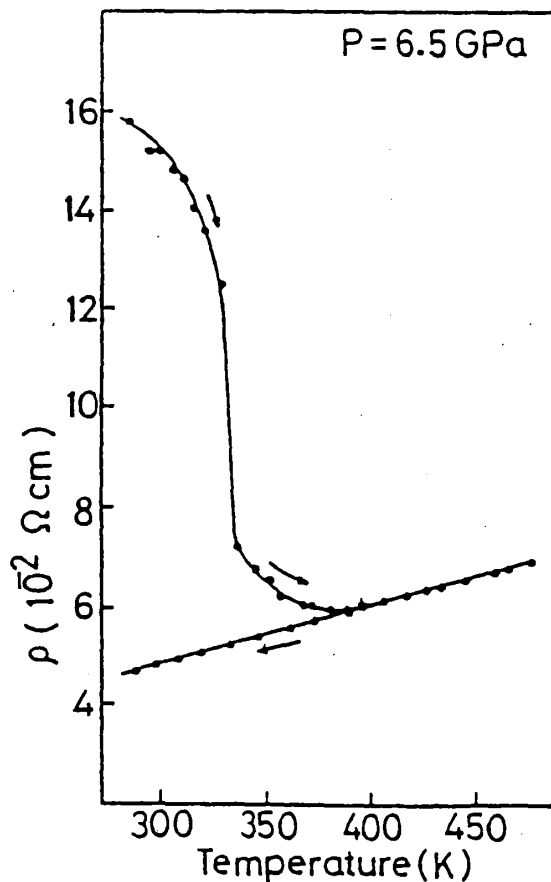


図9 6.5 GPaにおける $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の電気抵抗率の温度変化

存在することを示している。実際、高温高圧下で立方晶を出現させた後、温度・圧力を常温・常圧に戻してもX線回折パターンは立方晶のままである [12]。但し、この準安定相は液体窒素の中で保存すれば安定であるが、室温で放置すると次第に安定な正方晶 (I) に戻ってゆく。立方晶におけるAu原子価状態はAu^{II}で、HOMOは $d_{x^2-y^2}$ および d_{z^2} が縮退した3/4充満の軌道であり、三次元金属として振舞う。

5. 高圧下¹⁹⁷Auメスバウアー分光とAu原子価転移

以上のように、 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ は金属領域において、5.5 GPaでAu^{I,III}→Au^{II} 原子価転移に起因すると推定される正方晶 (I) - 正方晶 (II) 転移を起こす。結晶構造および伝導挙動から、Auの原子価は、正方晶 (I) ではAu^{I,III}混合原子価状態、正方晶 (II) およ

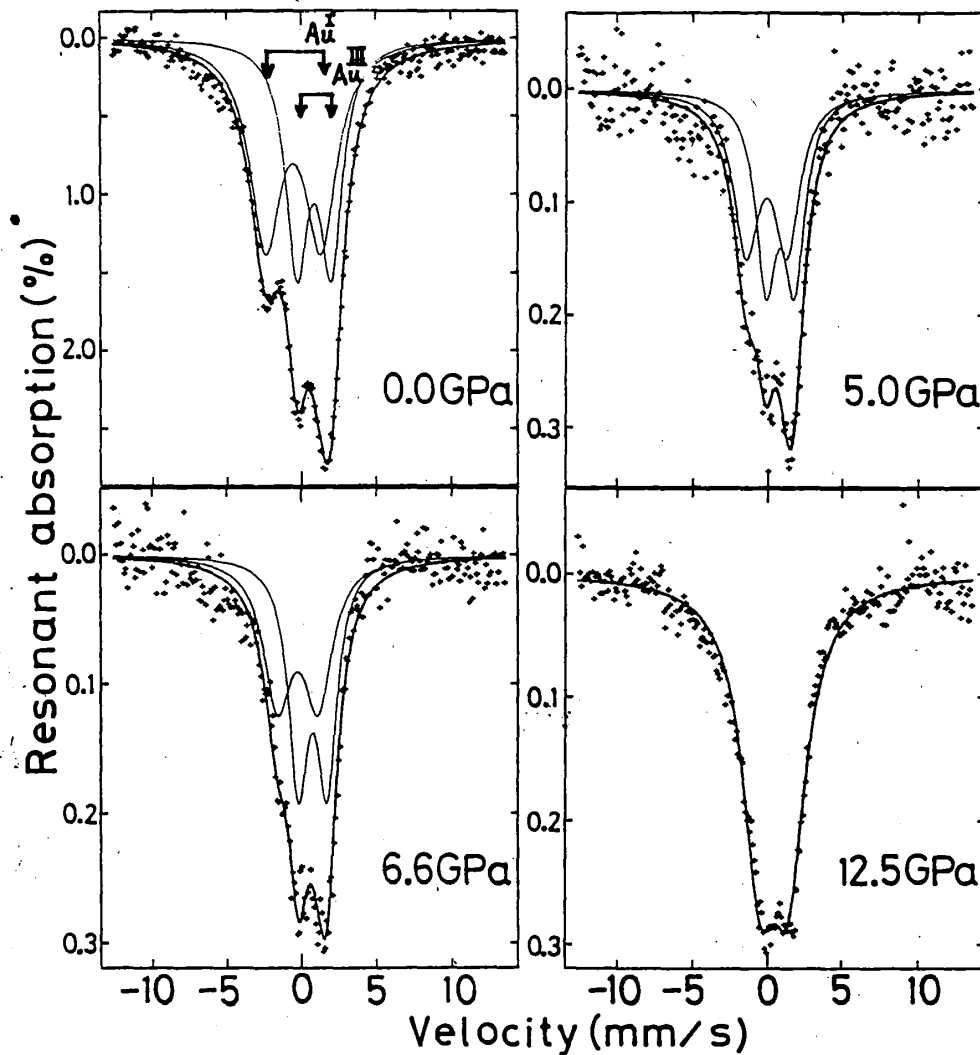


図10 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ における¹⁹⁷Auメスバウアー分光の圧力依存性

び立方晶では Au^{II} 状態と推定される。しかし、分子集合体では殆ど報告例を見ない Au^{II} の存在を証明するには、もっと直接的な実験的証拠が必要である。

高圧下での Au の電子状態を微視的かつ直接的に調べるには、 ^{197}Au メスバウアー分光が最も有力な実験手段である。超高圧下 ^{197}Au メスバウアー分光を行うには、線源の寿命が短寿命であり γ 線が高エネルギーであるため、原子炉・超高圧・低温の設備が不可欠である。今回、我々はマールブルク大学との共同研究で、低温高圧下での $Cs_2Au_2I_6$ の ^{197}Au メスバウアー分光実験を実現させることができた。

図10は $Cs_2Au_2I_6$ における ^{197}Au メスバウアースペクトルの圧力依存性を示したものである。4.2 Kにおける常圧のスペクトルには $Au^{I,III}$ 混合原子価状態を反映して二種類のダブルットが現れる。ところが、12.5 GPaのスペクトルは一種類のダブルットになっており、 Au 原子価状態が均一な Au^{II} 状態になっていることを示している [13]。ダブルットの起源は、正方晶を反映した核四極子分裂によるものである。

ところで、 $Cs_2Au_2I_6$ の正方晶 (II) においては、HOMOは半充填の $5d_{x^2-y^2}$ 軌道であり強い二次元的交換相互作用が期待される。もし、 Au スピン間に磁気秩序があれば、ゼーマン分裂により ^{197}Au メスバウアースペクトルは8本に分裂するはずである。しかし、図10を見る限り4.2 Kでは磁気秩序は認められない。これは、 $Cs_2Au_2I_6$ のHOMOのスピンの、 Au の $5d_{x^2-y^2}$ 軌道と I の $5p$ 軌道の強い混成により、非局在化していることによるためと思われる。

以上のように、低温高圧下 ^{197}Au メスバウアー分光測定により、高圧下で出現する $Cs_2Au_2I_6$ の正方晶 (II) の Au 原子価が、極めて稀な Au^{II} 状態であること、 Au 原子価状態と結晶構造との間に密接な相関関係があり5.5 GPaで起こる圧力誘起正方晶-正方晶転移が $Au^{I,III} \rightarrow Au^{II}$ 原子価転移に誘起されたものであることを初めて証明することができた。

6. Au 原子価の価数揺動

ところで、 $Au^{I,III} \rightarrow Au^{II}$ 原子価転移の直前即ち正方晶 (I) - 正方晶 (II) 転移の低圧側では Au 原子価の価数揺動が予想されるが、この領域ではどのような物性現象が現れるであろうか。5.5 GPaの相転移前の各圧力下における電気抵抗率の温度依存性を図11に示す [12]。図11に見られる様に、相転移前の圧力下では数多くの抵抗異常が現れる。c軸方向 ($\rho \parallel c$) については、3.0 GPaで200 Kに抵抗の極大が観測され、この圧力下で既に金属的な温度依存性を示す領域が存在している。4.0 GPaでは200 Kから4.2 Kまで金属的な伝導挙動を示すようになる。4.2 GPaでは200~220 K付近の抵抗極大は抑制され、100 K付近に新しい抵抗極大が現れる。4.4 GPa以上になると200~220 K付近の抵抗異常は完全に消失するが、100~130 Kの抵抗異常は圧力の増加に伴って相転移直前まで著しく増幅される。しかし、図5から明らかのように、相転移点以上の圧力領域

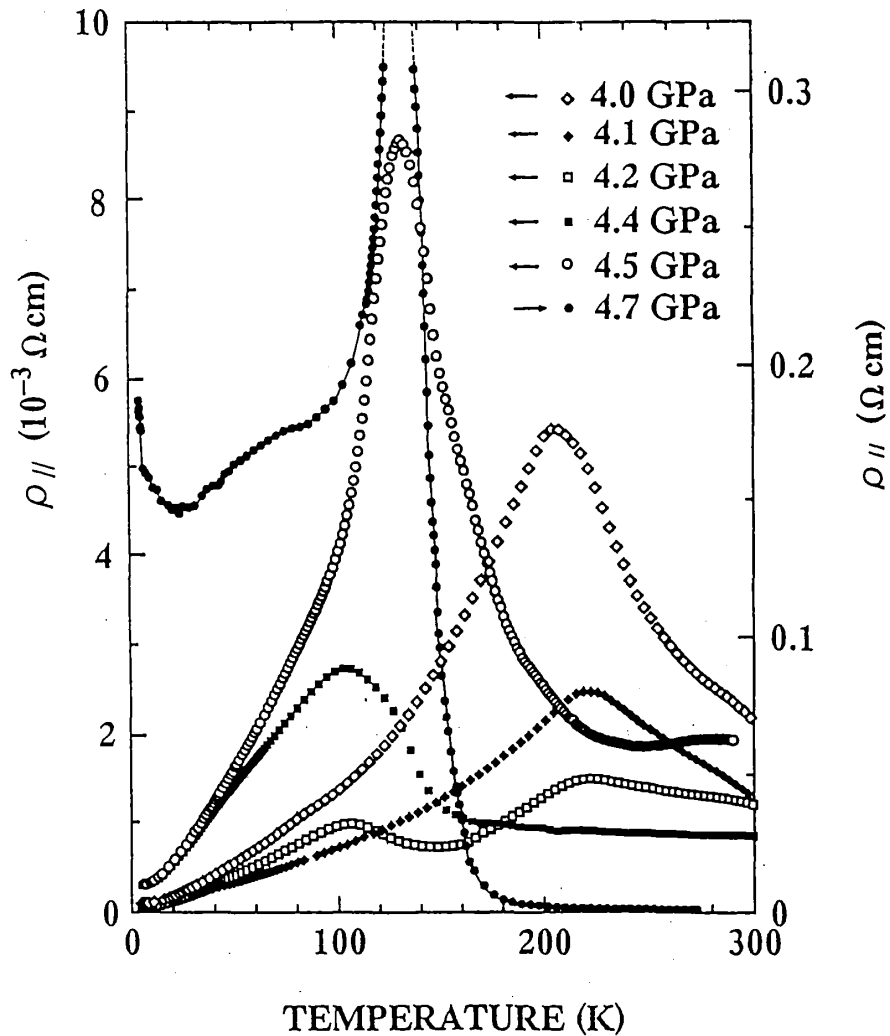


図11 4.0-4.7 GPaの圧力領域における単結晶 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の電気抵抗率の温度依存性

では、もはやこの様な抵抗異常は現れず、正方晶-正方晶転移のところでAu原子価状態に著しい変化が起こっていることを強く示唆している。c面内の抵抗率($\rho \perp c$)の温度依存性も、 $\rho \parallel c$ とほぼ同様である。正方晶-正方晶転移の低圧側で伝導挙動が0.1 GPaきざみで著しく変化する現象は非常に珍しく多くの謎を秘めており、Au原子価の価数揺動と密接に関係しているものと思われる。

7. $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ (X=Cl, Br, I) のヤーン・テラー変態

図12は $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ (X=Cl, Br, I) の立方晶ペロブスカイト構造からの歪みを表すパラメーター $\sqrt{2}a/c$ の圧力依存性をまとめたものである。X=Iの場合、正方晶 (I)

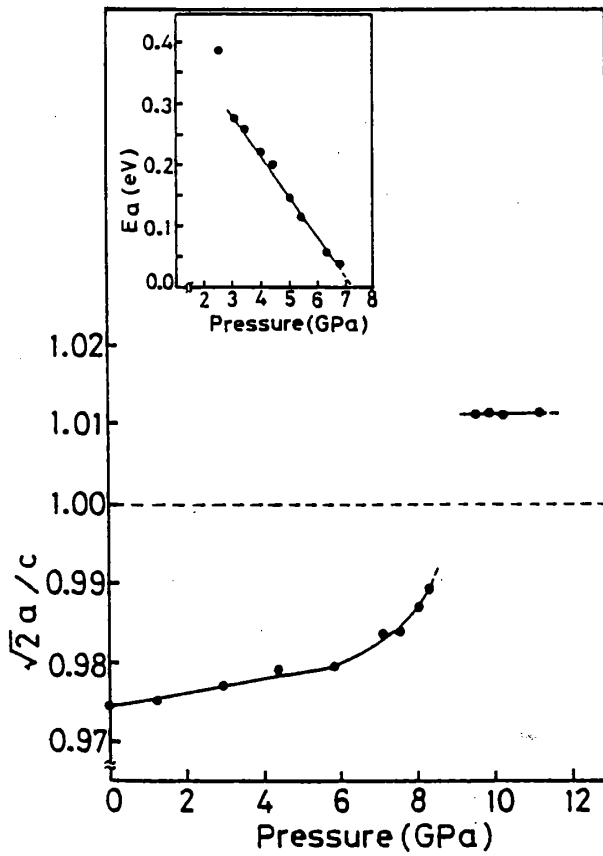


図12 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ における正方晶の異方性パラメーター $2^{1/2}a/c$ の圧力変化 挿入図は $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ の電気伝導度における活性化エネルギーの圧力依存性を示す。

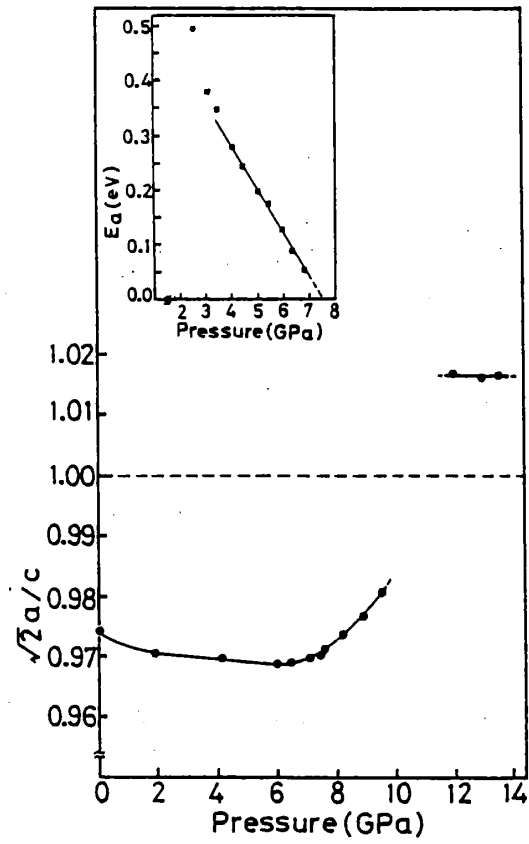


図13 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ における正方晶の異方性パラメーター $2^{1/2}a/c$ の圧力変化 挿入図は $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ の電気伝導度における活性化エネルギーの圧力依存性を示す。

る。 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ の場合、正方晶 (I) - 正方晶 (II) 転移のところで $\sqrt{2}a/c$ はドロップし、さらに圧力の増加とともに減少していく。換言すれば、正方晶 (II) では、正方晶の歪みが圧力とともに増大し、立方晶からはなれていく。ところが $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ および $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ の場合、 $\sqrt{2}a/c$ は約 7 GPa 付近で急激に増大し始め、正方晶 (I) - 正方晶 (II) 転移のところで 1.00 を越す。7 GPa 付近の圧力領域は $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ および $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ が半導体-金属転移を起こす圧力に対応しており、この圧力領域における $\sqrt{2}a/c$ の急激な増大は Au^{I} の HOMO と Au^{II} の LUMO の重なりに誘起されたものと考えられる。

ところで、正方晶 (II) において、 $\sqrt{2}a/c$ の値が $Cs_2Au_2I_6$ では 1.0 より小さくなっているのに対し、 $Cs_2Au_2Br_6$ 、 $Cs_2Au_2Cl_6$ では 1.0 より大きくなっている。これは、 $Au^{I,III} \rightarrow Au^{II}$ 原子価転移にともなうヤーン・テラー転移により $Au^{II}I_6$ は伸びた八面体になるのに対し $Au^{II}Cl_6$ および $Au^{II}Br_6$ は縮んだ八面体になっていることを意味している。従って、正方晶 (II) において、 $Cs_2Au_2I_6$ は半充填の $d_{x^2-y^2}$ 軌道が HOMO であることを反映して二次元伝導体として振舞うのに対し、 $Cs_2Au_2X_6$ ($X=Cl, Br$) は半充填の d_{z^2} 軌道が HOMO であることを反映して一次元伝導体として振舞うものと推定される。

d⁹ 電子配置の八面体がヤーン・テラー効果により、伸びた八面体になるか縮んだ八面体になるかは高次の電子・振動相互作用の係数の符号によって決まる [14]。Pryce 達 [14] によれば、高次項の係数の符号は中心金属イオン-配位子間の共有結合性と相関があり、共有結合性が強いほど八面体の伸びの程度が大きくなる。 $Cs_2Au_2I_6$ の正方晶 (II) において圧力の増加とともに $\sqrt{2}a/c$ が減少する現象は、加圧にともなう $Au-I$ 間の共有結合性の増大で、 AuI_6 八面体が c -軸方向にさらに伸びることで理解できる。 $Cs_2Au_2X_6$ ($X=Cl, Br$) の正方晶 (II) では、 AuX_6 は縮んだ八面体であるが、ヤーン・テラー効果による縮んだ八面体の出現は極めて稀である。高圧下では $Au-X$ 間の共有結合性の増加により、縮んだ八面体から伸びた八面体への変化、即ち $\sqrt{2}a/c > 1$ から $\sqrt{2}a/c < 1$ への再逆転が起こる可能性がある。

4. おわりに

我々は高圧下において、ペロブスカイト型混合原子価錯体 $Cs_2Au_2X_6$ ($X=Cl, Br, I$) の構造および物性を調べてきたが、その途上で様々な興味ある現象に出会ってきた。特筆すべき事として、 $Au^{I,III} \rightarrow Au^{II}$ 原子価転移に誘起された構造転移、 Au 化合物では極めて稀な Au^{II} 原子価状態をとる二種類の金属相の存在、高温高圧下で出現する立方晶金属相が常温常圧下で準安定相として存在すること、低温高圧下で出現する複数の抵抗極大などの発見がある。特に、金属・非金属境界領域では、 Au の価数揺動と密接に関係していると思われる巨大な抵抗極大の出現など、重要にして未開拓の問題を数多く含んでいる。

謝辞

この解説で紹介した $Cs_2Au_2X_6$ ($X=Cl, Br, I$) に関する研究は以下に示す多くの方々との共同研究であり、心から感謝の意を表したい。北川宏博士 (北陸先端大)、長谷川正大氏 (東レ)、亀卦川卓美博士・下村理教授 (高エネ研)、高橋博樹博士・毛利信男教授 (東大物性研)、網田富士嗣氏 (京大理)、Li Zhang 博士・S. S. Hafner 教授 (マールブルク大・ドイツ)、J. Stanek 博士 (ヤギエオ大・ポーランド)。

参考文献

- [1] P. Pyykko and J. P. Desclaux: *Accounts of Chemical Research* (1979) 276.
- [2] F. Hensel: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**(1980) 593.
- [3] J. Knecht, R. Fischer, F. Overhof and F. Hensel: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1978) 905.
- [4] H. Schmidbaur and K. C. Dash: *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* **25**(1982) 239.
- [5] B. Brauer and G. Sleater: *J. Less-Common Metals* **21**(1970) 283.
- [6] J. C. M. Tindemans v. Eijndhoven and G. C. Verschoor: *Mat. Res. Bull.* **9**(1974) 1667.
- [7] N. Matsushita, H. Kitagawa and N. Kojima: submitted to *Acta Cryst. C*.
- [8] H. Kitagawa, H. Sato, N. Kojima, T. Kikegawa and O. Shimomura: *Synth. Metals* **41-43**(1991) 1953, *Solid State Commun.* **78**(1991) 989.
- [9] N. Kojima, M. Hasegawa, H. Kitagawa, T. Kikegawa and O. Shimomura: *J. Am. Chem. Soc.* **116**(1994) 11368.
- [10] N. Kojima, H. Kitagawa, T. Ban, F. Amita and M. Nakahara: *Solid State Commun.* **73**(1990) 743.
- [11] H. Kitagawa, N. Kojima, H. Takahashi and N. Mori: *Synth. Metals* **56**(1993) 3303.
- [12] H. Kitagawa, N. Kojima, H. Takahashi and N. Mori: to be published in *Phys. Rev. B*.
- [13] S. S. Hafner, N. Kojima, J. Stanek and Li Zhang: *Phys. Rev. Lett.* **A192** (1994) 385.
- [14] M. H. L. Pryce, K. P. Sinha and Y. Tanabe: *Mol. Phys.* **9**(1965) 33.