

異種金属一次元鎖錯体のバンド構造と電気伝導度

(岐阜大工¹・東大院工²) ○植村 一広¹・佐藤 正寛²

Band Structures and Electrical Conductivities of Heterometallic One-dimensional Chains

(¹Faculty of Engineering, Gifu University, ²School of Engineering, The University of Tokyo)

○Kazuhiro Uemura,¹ Masahiro Sato²

We have synthesized several heterometallic one-dimensional chains where multiple kinds of metals are aligned with metal-metal bonds by utilizing the HOMO-LUMO interaction at dz^2 orbitals. In this study, we will show calculated band structures, measured resistivities, and their temperature dependences of several heterometallic one-dimensional chains, discussing the relationship with physical properties.

Keywords : Electrical Conductivity; Band structure; One-dimensional; Hetero-metal

我々は、これまでに、金属 dz^2 軌道の HOMO-LUMO 相互作用を利用して、複数種の金属が直接の金属結合で規則的に並んだ異種金属一次元鎖錯体を合成してきた。¹⁾ 例えば、 dz^2 軌道に HOMO をもつ白金四核錯体の $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]_2(\text{PF}_6)_4$ (piam = pivalamidate) と、LUMO をもつ酢酸ロジウム ($[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$) を混合すると、 $-\text{Rh}-\text{Rh}-\text{Pt}-\text{Pt}-\text{Pt}-\text{Pt}-$ と並んだ $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_n](\text{PF}_6)_{4n} \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) となる (図 1)。本研究では、**1** と、これまで合成してきた異種金属一次元鎖錯体の Wien2k で計算した状態密度 (DOS)、および直流伝導度測定の結果を報告する。**1** の形式金属酸化数を考慮すると、 z 方向への σ 性軌道を伝導帯と価電子帯にもつと考えられ、計算の結果、フェルミレベルの上下 3 eV 付近に、Pt (青色) と Rh (赤色) 上の電子密度が重なった DOS を確認できた。微結晶 **1** のペレット二端子法で直流伝導度測定したところ、常温の抵抗率は $2.6 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ であった。低温にすると抵抗率は上昇し、アレニウスプロットより 0.7 meV の活性化エネルギーを見積もれた。一方、白金四核錯体の架橋配位子を acetamidate にすると、**1** と同様の並びをもつ一次元鎖となるが、白金とロジウムの配位平面のねじれ角がほぼゼロであった。**2** の DOS は、フェルミレベル近傍に Rh があり、バンドギャップが狭い結果となった。

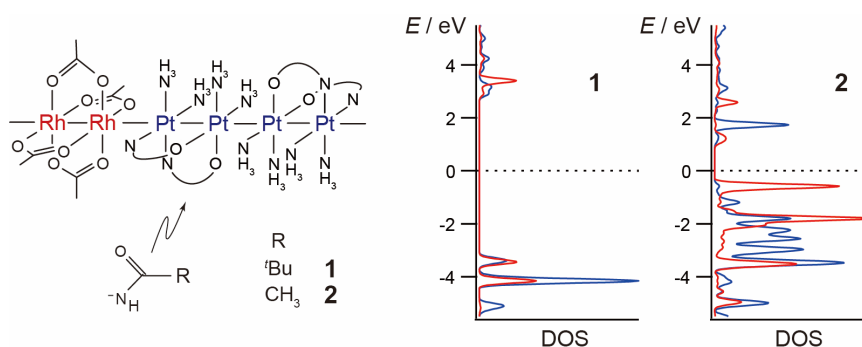


図 1. 異種金属一次元鎖 **1** と **2** の構造と状態密度.

1) K. Uemura, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 5474–5492.