

# 平成17年度科学研究費補助金（学術創成研究費）研究進捗状況報告書

ふりがな		やました まさひろ		所属研究機関 ・部局・職	東北大学・大学院理学研究科・教授	
研究代表者氏名		山下 正廣				
研究課題名	和文	強相関電子系ナノワイヤー金属錯体の科学				
	英文	Science of Nano-Wire Metal Complexes with Strong Electron-Correlation				
研究経費 (直接経費) 18年度以降は内約額 単位:千円	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度	総合計
	69,900	60,300	59,600	58,300	57,000	305,100
研究組織 (研究代表者及び研究分担者)						
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担 (研究実施計画に対する分担事項)			
山下 正廣	東北大学・理学研究科・教授	錯体化学	研究代表者、研究統括および合成と物性評価全般			
伊藤 翼	東北大学・理学研究科・名誉教授	錯体化学	強相関電子系ナノワイヤーの開発			
梶原 孝志	東北大学・理学研究科・助手	錯体化学	強相関電子系ナノワイヤーの開発・構造評価			
高石 慎也	東北大学・理学研究科・助手	物理化学	強相関電子系ナノワイヤーの開発・物性評価			
杉浦 健一	首都大学東京・都市教養学部・教授	有機合成化学	強相関電子系ナノワイヤーの設計・開発			
宮坂 等	首都大学東京・都市教養学部・助手	錯体化学	ナノワイヤーの設計・開発・磁性評価			
岡本 博	東京大学・新領域創成科学研究科・教授	光物性	強相関電子系ナノワイヤーの光物性評価			
米満 賢治	自然科学研究機構・分子科学研究所・助教授	物性理論	物性の理論解釈からの評価			
<p><b>当初の研究目的</b> (交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。)</p> <p>インターネットをはじめとする最近の情報通信網の急速な発展の中で、特に、次世代型の超高速光通信や大容量高速光記憶等を実現するための新しい光機能性材料の開拓が望まれている。その光機能性材料の中心的役割を担うのが三次の非線形光学材料である。三次の非線形性を利用すると、光で光の位相や振幅を制御する光変調器や、光で光の経路を切り替える光スイッチ、光で光の透過率を切り替えるオン・オフスイッチ、さらには光だけで論理演算を行なう光コンピュータなどが実現できる可能性がある。一般に、低次元系では、電子が閉じ込められることによって大きな<math>\chi^{(3)}</math>が期待される。これまで、半導体の量子閉じ込め構造や、<math>\pi</math>共役ポリマー、ポリシランなどの一次元物質において、三次の非線形光学効果に関する研究が盛んに行なわれてきた。しかしながら、半導体材料では光励起状態の緩和の高速化に限界があることが明確になりつつあり、いまのところ実用化にはいたっていない。一方、ポリマーでは、物質の制御が困難であることや、<math>\chi^{(3)}</math>の大きさが十分ではないなどの問題点がある。このような現状から、大きな三次の非線形性を有し、且つ、超高速の応答を示す新しい電子材料の開拓が望まれている。最近、申請者は、電子間のクーロン反発によって開いたギャップを有するいわゆる「<b>強相関電子系</b>」とよばれる物質群のなかで、一次元的な電子構造を有する「<b>ハロゲン架橋ニッケル錯体</b>」とよばれる物質系が、非常に大きな三次の非線形光学応答を見出した。本研究では、この物質系を基礎として、三次の光学非線形性を増強させるための物質設計指針を明らかにし、より「大きな<math>\chi^{(3)}</math>」を有し、且つ「超高速応答」を示す新規物質系を創製することを目的とする。それをを用いて、「<b><math>\chi^{(3)}</math>を利用した光デバイスモデル</b>」の構築を試みる。</p>						

## これまでの研究経過

本研究は、学術創成研究費の趣旨の3つの観点のうち、どの観点到に主眼を置いて研究を行っているかについてお書きください。

創造的・革新的・学際的学問領域を創成する研究

研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、研究組織内の連携状況を含め、具体的に記入してください。

ハロゲン架橋型錯体における光学非線形性の増強とその特性を利用した**光デバイスモデルの構築**を達成するために、以下の4つの具体的課題を掲げ研究を進めてきた。

### 第三高調波発生 (THG) 法によるニッケル錯体の三次光学非線形性の精密評価

#### より大きな $\chi^{(3)}$ を有する物質系の開発

#### 通信波長帯に光学ギャップを有する物質系の開発

#### ニッケル錯体の光学薄膜の作製

これらの目標を達成するために、合成チーム(山下、伊藤、梶原、高石、杉浦、宮坂)、光物性評価チーム(岡本)、理論チーム(米満)で相互連携しながら研究を進めている。以下にそれぞれの目標に対する進捗状況を示す。

**THG法によるニッケル錯体の三次光学非線形性の精密評価**：これまで、ニッケル錯体の三次光学非線形性は、静電場による光学スペクトルの変化を検出する電場変調分光法で評価されていた。光デバイスへの応用を視野に入れた場合、静電場を含まない、光だけを使った $\chi^{(3)}$ の定量的評価が重要となる。本研究では、単結晶を用いた反射配置でのTHG法による $\chi^{(3)}$ のエネルギー依存性の測定手法を世界に先駆けて確立し、応用上重要な、光の周波数領域での三次光学非線形性を評価することに成功した。その結果、ニッケル錯体において、 $\chi^{(3)}$ の大きさが $10^{-8}$ esuを越えるきわめて大きな値であり、さらには超高速(減衰時間~1-3 psec)の光応答性を有していることが明らかとなった(光物性評価チーム)。

**より大きな $\chi^{(3)}$ を有する物質系の開発**：電場変調分光法、および の研究結果を解析した結果、より大きな $\chi^{(3)}$ を実現するためには、鎖内のNi-Ni間距離を減少させること、および、結晶中で一次元鎖を密に配列させることが有効であることが明らかとなった(理論チーム)。この物質設計指針を元に、新たに面内配位子(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-bn(2R<sub>1</sub>,3R<sub>2</sub>-butanediamine)、R-pn(R-propanediamine))を合成し、それらを用いて2種類の新規ニッケル錯体を開発した。X線結晶構造解析の結果、これらの錯体では、Ni-Ni間距離が減少しており、また、結晶中で一次元鎖が密に配列していることが明らかとなった(合成チーム)。したがって、これらの錯体は、より大きな $\chi^{(3)}$ を有するものと期待される。

**通信波長帯に光学ギャップを有する物質系の開発**：光デバイスとしての応用を視野に入れた場合、電荷移動吸収帯(CTバンド)を通信波長帯にチューニングすることが非常に重要になる。われわれはニッケルとパラジウムとが任意の割合で固溶体を形成した[Ni<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>(chxn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub>(0≤x≤1)を開発し、CTバンドを0.5 から1.3 eVまで連続的に制御できることを明らかにした。また、これらの錯体の電子構造を磁性、光物性測定によって評価するとともに、局所電子構造を走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて明らかにした

**ニッケル錯体薄膜の作製**：これまで、Ni錯体では薄膜を得ることが困難であったため、上述したように光学非線形性の評価のために反射THG法を開発し、 $\chi^{(3)}$ の定量的な評価を行った用いた。光デバイスへの応用を視野に入れた場合、透過配置での高速光スイッチングの実現が不可欠である。今回、カウンターイオンにアルキル鎖を導入したハロゲン架橋白金錯体において、スピンコート法による良質な薄膜の作成に成功し(合成チーム)、透過法による光学特性の評価に成功した(光物性評価チーム)。今後この方法を用いて、ニッケル錯体薄膜を作製する予定である。この方法を用いることによって、パラジウム、白金錯体においても光誘起絶縁体-金属転移を用いたスイッチング材料や、二光子吸収を用いた非線形材料への応用が可能になる。

その他

### 光誘起相転移を利用した光スイッチングの実現

擬一次元ハロゲン架橋パラジウム錯体[Pd(chxn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub>において、超高速の光誘起相転移を実現した。この現象を利用して、光によるスイッチング素子としての応用が期待される。この場合も、 で示したスピンコートによる薄膜化が有効である。また、中心金属、架橋ハロゲンなどを変化させることで、CTバンドを制御でき、通信波長帯1.55 $\mu$ mにおいて光スイッチングを実現することが出来る。

**特記事項**

〔 これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入するとともに、推薦者の期待がどの程度達成されつつあるかについて記入してください。 〕

**Ni錯体の反射THGの測定の成功**

これまで、ニッケル錯体の三次非線形性は、電場変調分光法による評価しか行われていなかった。本研究では、単結晶を用いた反射配置での $\chi^{(3)}$ の測定手法を世界に先駆けて確立し、応用上重要な光の周波数領域での三次光学非線形性をエネルギー依存性を含めて評価することに成功した。その結果、ニッケル錯体において $\chi^{(3)}$ の大きさが $10^{-8}$ esuを越えるきわめて大きな値であることがわかった。この結果の学術的、産業的インパクトはきわめて大きい。

**Ni-Pd混合金属錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ における光学ギャップ制御とSTMによる局所電子構造の解明**

光デバイスへの応用を視野に入れた場合、通信波長帯( $1.55\mu\text{m} = 0.8\text{ eV}$ )にCTバンドをチューニングすることが重要である。われわれはNi錯体とPd錯体とが任意の割合で固溶体を形成しえることを明らかにし、 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ( $0 \leq x \leq 1$ )の単結晶作製に成功した。これらの錯体ではCTバンドが0.5 eVから1.3 eVまで連続的に変化することを明らかにした。この結果は、 $x$ を変化させることによって、用途に応じてCTバンドを最適化させることが出来ることを示している。また、これらの錯体の局所電子構造を、走査型トンネル顕微鏡(STM)により明らかにし、モット-ハバード状態(Ni錯体)、電荷密度波状態(Pd錯体)、およびこれらの競合する様子をSTMによって実空間で観測することに成功した。同時に、スピンソリトンの直接観測に成功した。STMによるソリトンの直接観測は世界で初であり、学術的インパクトは極めて大きい。

**新規ハロゲン架橋ニッケル錯体の合成に成功**

現在ハロゲン架橋ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ は世界最大の $\chi^{(3)}$ を持つ化合物であるが、光デバイスとしての応用を視野に入れた場合、さらに大きな $\chi^{(3)}$ を有する物質を得ることが必要である。より大きな $\chi^{(3)}$ を実現するためには Ni-Ni間距離の減少、鎖間距離の減少が効果的であることを明らかにし、その物質設計指針を元に、2種類の新規ハロゲン架橋ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{RR-bn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{R-pn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の開発に成功した。これらの錯体は上に示した2つの設計指針を満たしていることが明らかとなった。

**ハロゲン架橋白金錯体の薄膜化に成功**

光デバイスへの応用を視野に入れた場合、透過法による光学非線形性の評価が不可欠であるが、これまで、Ni錯体は薄膜を作成することが困難であったため、光学非線形性の評価は反射法が用いられていた。今回、カウンターイオンにアルキル鎖を導入したPt錯体において、スピンコート法による良質な薄膜の作成に成功し、透過法による基礎的光学特性の評価に成功した。今後ニッケル錯体へのこの手法の適用と、超高速光スイッチングへの展開が期待される。この方法を用いることによって、白金錯体やパラジウム錯体においても、光誘起絶縁体-金属転移を用いた光スイッチングや、二光子吸収を用いた光スイッチングへの展開と応用へ向けての新規材料探索が可能となる。

**ハロゲン架橋パラジウム錯体を用いた光誘起相転移の発現に成功**

擬一次元ハロゲン架橋パラジウム錯体 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ は、 $\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{IV}}$ の電荷密度波(CDW)状態を基底状態に持つ錯体であるが、この錯体の電荷移動(CT)吸収帯を光励起することによって、CDW状態から $\text{Pd}^{\text{III}}$ のモット-ハバード状態に相転移させることに成功した。この現象を薄膜試料において実現することによって、高速光スイッチング材料としての新しい展開が期待される。

## 研究成果の発表状況

この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）最初と最後のページ、発表年（西暦）及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。

### 学術誌

- 1 . M. Yamashita, T. Ono, S. Matsunaga, M. Sasaki, S. Takaishi, Y. Iwahori, H. Miyasaka, K.-i. Sugiura, H. Kishida, H. Okamoto, H. Tanaka, Y. Hasagawa, K. Marumoto, H. Ito, S. Kuroda, and N. Kimura  
Carrier Doping Effect into Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Ni(III) complexes with with Strong Electron-Correlation by Cu(II) ions,  $[\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_{2-x}$   
*Inorganic Chemistry*, **42**, 7692-7694 (2003).
- 2 . S. Takaishi, H. Miyasaka, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Tanaka, K. Marumoto, H. Ito, S. Kuroda, T. Takami  
Visualization of Local Valence Structures in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Complexes  $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$  by STM  
*Angewandte Chemie, International Edition*, **43**, 3171-3175 (2004).
- 3 . M. Yamashita, D. Kawakami, S. Matsunaga, Y. Nakayama, M. Sasaki, S. Takaishi, Y. Iwahori, H. Miyasaka, K.-i. Sugiura, Y. Wada, H. Miyamae, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Tanaka, K. Marumoto, and S. Kuroda  
Novel Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{IV}}$  Mixed-Valence Compounds with Magnetic Counter-anions,  $\{[\text{Pt}(\text{en})][\text{PtX}_2(\text{en})]\}_3\{(\text{MX}_3\text{X}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} (\text{M}=\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{and Fe}^{2+}; \text{X}=\text{Cl}^- \text{ and Br}^-)$   
*Angewandte Chemie, International Edition*, **43**, 4763-4767 (2004).
- 4 . H. Kishida, H. Okamoto, B. L. Lee, H. Kokubo, and T. Yamamoto,  
Third-harmonic generation in CT-type conjugated polymers  
*Transaction of the Materials Research Society of Japan*, **29**, 981-984 (2004).
- 5 . H. Matsuzaki, K. Iwano, T. Aizawa, M. Ono, H. Kishida, M. Yamashita, and H. Okamoto,  
Tuning the electronic structure from charge-transfer insulator to Mott-Hubbard and Peierls insulators in one-dimensional halogen-bridged mixed metal compounds?  
*Physical Review B*, **70**, 035204-035209 (2004).
- 6 . M. Ono, K. Miura, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, Y. Taguchi, Y. Tokura, M. Yamashita, and H. Okamoto,  
Linear and nonlinear optical properties of one-dimensional Mott insulators consisting of Ni-halogen chain and CuO-chain compounds  
*Physical Review B*, **70**, 085101-085120 (2004).
- 7 . H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, B.L. Lee, H. Kokubo, T. Yamamoto, and H. Okamoto,  
Third-order optical nonlinearity in charge-transfer type conjugated polymers  
*Physical Review B*, **70**, 115205-115209 (2004).
- 8 . A. Maeda, M. Ono, H. Kishida, T. Manako, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Okamoto,  
Third-order nonlinear susceptibility spectra of CuO chain compounds investigated by the Z-scan method  
*Physical Review B*, **70**, 125117-125123 (2004).
- 9 . H. Okamoto, S. Iwai and H. Matsuzaki,  
Photoinduced phase transitions in one-dimensional correlated electron systems  
in *Photoinduced phase transitions ed. by K. Nasu* (World Scientific), 239-308 (2004).
- 10 . H. Matsuzaki, K. Iwano, T. Aizawa, M. Ono, H. Kishida, M. Yamashita, and H. Okamoto  
Tuning the Electronic Structure from Charge-Transfer Insulator to Mott-Hubbard and Peierls Insulators in One-Dimensional Halogen-Bridged Mixed Metal Compounds  
*Physical Review B*, **70**, 35204-1-35204-7 (2004).
- 11 . N. Kimura, A. Josako, M. Kano, K. Kisoda, T. Manabe, M. Yamashita, and R. Ikeda  
Metal Valence Structures and Magnetic Interaction in Halogen-Bridged 1-D Ni-Pd Mixed-Metal Complexes Studied by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  Solid State NMR  
*Bulletin of Chemical Society of Japan*, **77**, 1815-1819 (2004).
- 12 . A. Maeda, S. Matsumoto, H. Kishida, T. Takenobu, Y. Iwasa, M. Shiraishi, M. Ata, and H. Okamoto,  
Large Optical Nonlinearity of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes under Resonant Excitations  
*Physical Review Letters*, **94**, 047404-047407 (2005).
- 13 . K. Yonemitsu  
Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: I.  
Threshold Behavior in Ionic-to-Neutral Transition  
*J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2868-2878 (2004).
- 14 . K. Yonemitsu  
Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: II.  
Linear Behavior in Neutral-to-Ionic Transition  
*J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2879-2886 (2004).
- 15 . K. Yonemitsu  
Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: III.  
Interference Caused by a Double Pulse  
*J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2887-2893 (2004)
- 16 . H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, K. Takizawa, S. Matsunaga, S. Takaishi, H. Miyasaka, K. Sugiura, and M. Yamashita  
Vapochromic Behavior Accompanied by Phase Transition between Charge-Polarization and Charge-Density-Wave States in a Quasi-One-Dimensional Iodine-Bridged Dinuclear Platinum Compound  
*Angewandte Chemie, International Edition*, **44**, Early View (2005).

### 国際会議

- 1 . M. Yamashita  
Nano-Science of Advanced Metal Complexes  
International Conference on Coordination Chemistry, Bratislava(Slovakia), July 2003
- 2 . M. Yamashita  
Gigantic Third-Order Optical Nonlinearity of Nano-Wire Metal Complexes  
MRS Meeting, Singapore, December 2003