

科学研究費補助金（学術創成研究費）公表用資料
〔事後評価用〕

平成15年度採択分

平成20年 3月31日現在

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

研究課題名（英文）Science of Nano-Wire Metal Complexes with
Strong Electron-Correlation

研究代表者

氏名 山下正廣 (Yamashita Masahiro)

所属研究機関・部局・職 東北大学・大学院理学研究科・教授



研究の概要：次世代型の超高速光通信や大容量高速光記憶などを実現するための新しい光機能材料の開拓が望まれている。その中心となる化合物が三次非線形光学材料である。先に我々は強相関電子系ナノワイヤーNi(III)錯体において世界最高の三次非線形光学効果を見いだした。本研究ではこの物質を基礎として、三次の光学非線形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 $\chi^{(3)}$ を有し、かつ超高速応答を示す新規物質系の創成を行った。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：強相関電子系、三次非線形光学効果、モット絶縁体、ナノワイヤー

1. 研究開始当初の背景

20世紀の最後の20年はバルク物性を制御することに多くの研究者が集中していた。一方、21世紀の科学はナノレベルに有り、ナノの世界には単に加算的ではない「量子効果」や「非線形性」が期待でき、基礎科学的だけではなく産業的インパクトが極めて大きいと考えられていた。そこで我々は強相関電子系ナノワイヤーに注目して研究を進めた。

2. 研究の目的

我々は強相関電子系ナノワイヤーNi(III)金属錯体が世界最高の三次非線形光学効果を示すことを報告した。本研究ではこの物質を基本として三次非線形光学効果をさらに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 $\chi^{(3)}$ を有し、かつ超高速応答を示す新規物質を創成することを目的とした

3. 研究の方法

将来の応用を考えた場合、試料の薄膜化は不可欠である。Ni錯体において有機溶媒との親和性を大きくするために配位に長鎖アルキル基を付けることにより有機溶媒に分散させ、スピンコート法により薄膜を作成する。Pd錯体は電子・格子相互作用が強いためこれまで全ての化合物がパイエルス絶縁体であった。カウンターイオンに長鎖アルカンсульホン酸イオンを用いてモット絶縁体を作成し、種々の光誘起相転移を創成し、超高速応答を実現する。

4. 研究の主な成果

1) Ni錯体の反射THGの測定に成功

これまで、ニッケル錯体の三次非線形光学特性は、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 10^8esu 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。

2) Ni-Pd混合金属錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]_2\text{Br}_2$ 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、 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]_2\text{Br}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)の単結晶作製に成功した。これらの錯体ではCTバンドが 0.5eV から 1.3eV 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、モットーハバード状態(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。

3) ハロゲン架橋ニッケル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が、配位子にアルキル鎖を導入した Ni 錯体において、スピ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。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った。

4) 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 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]_n\text{Br}_2$ 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 Pd^{III} のモットー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。

5) $\text{Pd}(\text{II})-\text{Pd}(\text{IV})$ パイエルス絶縁体 \leftrightarrow $\text{Pd}(\text{III})$ モット絶縁体逆パイエルス転移を示す錯体の合成と $\text{Pd}(\text{III})$ モット絶縁体基底状態の合成に成功

ハロゲン架橋ナノワイヤー Pd 錯体は電子相関より電子・格子相互作用が強いためにこれまですべての Pd 錯体においては架橋ハロゲンが金属間中央からずれた $\text{Pd}(\text{II})-\text{Pd}(\text{IV})$ パイエルス絶縁体状態であった。 $\text{Pd}(\text{III})$ モット絶縁体を実現しようと、カウンターイオンに長鎖アルカンサルフォン酸イオンを入れたところ、炭素鎖が 5 個の場合に 200K 付近で $\text{Pd}(\text{II})-\text{Pd}(\text{IV})$ パイエルス絶縁体が $\text{Pd}(\text{III})$ モット絶縁体に逆パイエルス転移をすることを見いだした。アルキル鎖の長さを 10 個以上にすると室温で基底状態が $\text{Pd}(\text{III})$ モット絶縁体となった。これらは世界で初めての現象である。原因は長鎖アルキル間の化学的圧力 (ファスナー効果) のためである。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

従来は困難とされていた Ni(III) 錯体の薄膜化に成功し、フェムト秒の超高速緩和であることを見いだした。また、前例のない Pd(III) モット絶縁体の合成に世界で初めて成功し、様々な光誘起相転移と超高速緩和を見いだした。これらの成果は世界で初めてであり、インパクトは非常に大きい。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

1) S. Tao, T. Miyagawa, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Ohtsu, M. Hasegawa, S. Takaishi, **M. Yamashita**, and H. Okamoto, "Ultrafast Optical Switching by Using Nanocrystals of a Halogen-Bridged Nickel-Chain Compound Dispersed in an Optical Polymer", *Adv. Mater.*, 19, 2707-2710 (2007)

2) S. Takaishi, D. Kawakami, M. Sasaki, T. Kajiwara, **M. Yamashita**, H. Miyasaka, K. Sugiura, Y. Wakabayashi, H. Sawa, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Watanabe, H. Tanaka, K. Marumoto, H. Ito, and S. Kuroda, "Dynamical Valence Fluctuation at the CDW Phase Boundary in Iodide-Bridged Pt Compound $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_n\text{I}_2$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 6420-6425 (2006)

3) D. Kawakami, **M. Yamashita**, S. Matsunaga, S. Takaishi, T. Kajiwara, H. Miyasaka, K. Sugiura, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, Y. Wakabayashi, and H. Sawa, "Halogen-Bridged Two-Leg Ladder $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{IV}}$ Mixed-Valence Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 7214-7217 (2006)

4) H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, K. Takizawa, S. Matsunaga, S. Takaishi, H. Miyasaka, K. Sugiura, and **M. Yamashita**, "Vapochromic Behavior Accompanied with Phase Transition between Charge-Polarization and Charge-Density-Wave States in a Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Dinuclear Platinum Compound", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3240-3243 (2005)

ホームページ等

<http://coord.chem.tohoku.ac.jp/~sakutai/>