

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19750038
 研究課題名 (和文) スピン・電荷・格子結合に基づく一次元金属錯体のダイナミクス制御と新規物性探索
 研究課題名 (英文) Control of dynamics and exploration of the novel physical properties in one-dimensional complexes based on the spin-charge-lattice coupling

研究代表者 高石 慎也 (TAKAISHI SHINYA)
 東北大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：10396418

研究成果の概要：擬一次元ハロゲン架橋錯体は現在までに 300 種類以上の化合物が合成されているが、例外なく、Ni 錯体は Ni^{III} の Mott-Hubbard(MH)状態、Pd 錯体は Pd^{II}-Pd^{IV} の電荷密度波(CDW)状態をとる。われわれは、長鎖アルキル基を対イオンに導入することにより、Pd-Br 錯体において、Pd(III)の MH 状態を実現し、CDW-MH 相転移を観測した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|--------|-----------|
| 2007 年度 | 2,000,000 | 0 | 2,000,000 |
| 2008 年度 | 1,300,000 | 39,000 | 1,690,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 39,000 | 3,690,000 |

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：一次元錯体、相転移、Peierls 絶縁体、Mott 絶縁体、Pd(III)、混合原子価、平均原子価

1. 研究開始当初の背景

本研究の対象である電子・格子・スピンの三者が強く相互作用するハロゲン架橋一次元錯体と呼ばれる錯体群(MX, MMX 型錯体)は、電子・格子・スピンの三者が強く相互作用する系であり、構成要素(中心金属・架橋ハロゲン・配位子・対イオン等)、あるいは外場により電子状態を調節できることにある。通常、電子状態を決定する最も大きな要因は、中心金属であり、配位子や対イオンによって摂動を加えることができる。MX 系においては、同一サイト間の電子間静電反発(U)と電子-格子相互作用(S)の競合に

より、図 2 に示した二つの相が安定化される。通常、Ni 系では、 U により S は抑えられ、Ni³⁺-Ni³⁺の平均原子価相を形成するのに対し、Pd, Pt 系では、 S が支配的となり、M²⁺-M⁴⁺の混合原子価相を形成することが知られている。一方、MMX 系においては、M-M ユニット間にも電荷の自由度があるため、 U と S 、さらには隣接サイト間の電子間反発(J)の競合の結果、図 3 に示した 4 種類の相が安定化される。このように、MX, MMX 錯体系は、複数の要素が競合した結果、多様な電子相をとることができる。そのため、中心金属・架橋ハロゲン・配位子・対イオンといった構成要素を適切に設定することにより、化合物の電子

状態を相境界近傍に設定することが可能であり、このような相境界近傍では、双安定性に由来する電子状態のダイナミクス、および、それに起因した新規物性が期待される。

2. 研究の目的

金属錯体は元来、金属イオンが持つスピンや電荷といった電子状態の多様性に起因する、数多くの双安定性(高原子価・低原子価、高スピン・低スピンなど)を有している。このような双安定性を有する金属イオンを集積させることにより、双安定性をマクロスケールに連動させることが可能であると考えられる。三次元集積体においては、協同効果に基づく秩序状態が形成され、双安定状態間のクロスオーバーは相転移として観測される。一方、金属イオンを一次元に集積させた一次元集積体においては、その相互作用が一次元方向に限定されるため、協同効果が三次元系に比べ弱く、個々の金属イオンがもつ自由度が色濃く残り、金属イオンが元来持っている揺らぎがその物性を支配することが期待される。このような一次元集積体では、双安定状態間の揺らぎに基づく動的な電子状態を創出することができると考えられる。このような系では、これまでにない全く新しい概念に基づく物性が期待されると考えられる。そこで、本研究課題では、一次元集積型金属錯体において、双安定状態間の揺らぎに基づいたダイナミクスの創出、および、それに基づく新規物性を探索することを目的とした。

より具体的には、以下に示す目的を設定した。

1. MX型Pd, Pt錯体における混合原子価-平均原子価相転移の発現

MX型ハロゲン架橋金属錯体は、Ni錯体では平均原子価相、Pd, Pt錯体では、混合原子価相を取ることが知られており、一例の例外もない。これは、Ni錯体では基本的に(U>S)なのに対し、Pd, Pt錯体では(S>U)であるためであることが理論的に明らかになっている。すなわち、U>S状態とS>U状態のマクロ双安定状態にあるといえる。もし、PdあるいはPt錯体において、平均原子価相を実現することができれば、Ni系に比べ、Pd, Pt系ではバンド幅が広がるために、バンドギャップを劇的に減少させることが可能であり、さらには、バンドギャップをゼロにできれば、金属伝導性が期待される。これまで、一次元電子系で金属状態が実現された例は、 $\text{Br}_{0.3}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ とMMX錯体 $\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CR})_4\text{I}$ のみであり、金属伝導性を示す第3の化合物が合成できると考えられる。Pd, Pt系で、平均原子価状態を実現させるためには、Sを減少させること、すなわち、金属間距離を減少させることにより、実現することができる。

3. 研究の方法

先に述べたように、Pd, Pt 錯体で、平均原子価相を実現するために、金属間距離を減少させるための物質設計を行った。金属間距離を減少させるためには、すでに対イオンのアルキル基に働くファスナー効果が非常に有効であることが分かっているので、対イオンとして、スルホコハク酸ジアルキルエステルを中心に用いた。スルホコハク酸ジエステルはキラル中心を持っているが、市販の試薬では、ラセミ体しか合成することができない。現在のところ、錯体の結晶化の際に、自然分晶する場合と、S体とR体が両方含まれる場合があり、これが、結晶作製を困難にしている。したがって、光学活性な対イオンの合成、あるいは光学分割の方法を確立した。この錯体の原子価状態を、ラマンスペクトル、光学電導度スペクトル、X線構造解析を用いて明らかにした。

4. 研究成果

$[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})$ ($\text{C}_5\text{-Y} = \text{dipentylsulfosuccinate}$)の結晶構造解析を行ったところ、250 Kでは、架橋 Br^- イオンはPd原子間の中央からずれていた。このために、従来どおりの $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Pd}^{\text{IV}}$ 混合原子価状態であった一方、この結晶を150 Kに冷やして構造解析したところ、架橋 Br^- イオンはPd原子間の中央にあることが明らかとなった。詳細に調べるために $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間距離の温度変化を測定したところ、典型的な $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Pd}^{\text{IV}}$ 混合原子価錯体 $\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}_3$ では殆ど温度変化しない(5.29 Å)のに対して、この化合物では5.31 Å (290 K)から5.21 Å (110K)まで0.1 Å (2%)も短くなっていた。これは、高温ではカウンターイオンの長鎖アルキル基の末端炭素の温度因子が大きい、低温になるとその温度因子が小さくなり、Pd原子間距離が短くなったと理解できる。すなわち、本系はアルキル鎖間の引力的相互作用による $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間距離を縮める効果と、アルキル鎖の熱揺らぎによる $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間距離を広げる効果が競合していたことを示している。さらに、約205 K (5.27 Å)でヒステリシスを伴う $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間距離の不連続(一次相転移)が観測された。

電子状態の変化と相転移の関係を調べるために、ラマンスペクトルの測定を行った。ラマンスペクトルは電子状態を決定する有効な手段である。 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Pd}^{\text{IV}}$ 混合原子価状態では $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{-Br}$ の伸縮モードに基づく共鳴ラマン散乱が観測されるのに対して、 Pd^{III} 単一原子価状態では架橋 Br^- イオンがPd原子間の中央にあるために禁制となる。205K以上では 120cm^{-1} 付近に $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{-Br}$ の伸縮振動に基づくピークが観測されるのに対して、204K以下では

観測されなくなり、相転移が確認された。この相転移は、ESR スペクトル、熱容量測定などからも確認され、この相転移により、混合原子価状態から単一原子価状態に変化していることが明らかとなった。当然、電荷移動 (CT) 吸収帯も変化するはずである。CT 吸収帯の温度依存性を測定したところ、室温から約 205K までは温度が下がるにつれてピーク位置が低エネルギーへとシフトしている。これは、温度低下とともに Pd··Pd 間距離が縮んだことによる。一方、205K 以下では不思議なことに、Pd··Pd 間距離が縮んでいるにもかかわらず CT 吸収帯のピーク位置はほとんど変わらない。この違いは、両電子状態における電子遷移の起源を考えると説明できる。Pd^{II}-Pd^{IV} 混合原子価状態 (205 K 以上) では、電子遷移は Pd^{II} から Pd^{IV} への CT 遷移であるのに対し、Pd^{III} 単一原子価状態 (205 K 以下) では、*U* により分裂した *dz*² 軌道の下部 Hubbard バンドから上部 Hubbard バンドへの遷移と説明される。この電子遷移のエネルギーは混合原子価状態では *2S-U*、単一原子価状態では *U* で表される。*U* は、一般に温度に依存しないので 205 K 以下ではピークは温度変化しなかったと理解できる。したがって、この相転移の起源は、温度低下に伴う *S* の減少によるといえる。このように、化学的圧力を利用し *S* を抑制する (格子が歪む利得を無くす) ことで、Pd^{III} 単一原子価 (モット絶縁体) 状態を初めて実現したわけである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

1. Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, Atsushi Goto, Tadashi Shimizu, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, One-Dimensional Bromo-Bridged Ni^{III} Complexes [Ni(*S*, *S*-bn)₂Br]Br₂ (*S*, *S*-bn = 2*S*, 3*S*-diaminobutane): Synthesis, Physical Properties and Electrostatic Carrier Doping, Chem. Euro. J., **14**, 472-477 (2008). 査読有

2. Jimin Xie, Hashen Wu, Daisuke Kawakami, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, and Shin-ichi Kuroda, Electronic Structure of Co^{III} Doped Bromo-Bridged Ni Complexes, [Ni_{1-x}Co_x(chxn)₂Br]Br₂, Inorg. Chem., **47** (6),

1949-1952 (2008) 査読有

3. Tatsuzo Miyagoe, Shoichi Tao, Atsushi Maeda, Hiroyuki Matsuzaki, Hideki Ohtsu, Miki Hasegawa, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, and Hiroshi Okamoto, Ultrafast Optical Responses in a One-Dimensional Mott Insulator of a Br-Bridged Ni Compound, J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 023711 (2008). 査読有

4. Satoshi Matsunaga*, Kouichi Takizawa, Daisuke Kawakami, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita*, Hiroyuki Matsuzaki and Hiroshi Okamoto, Three-Dimensionally Ordered CDW State in Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Dinuclear Platinum Mixed-Valence Compounds; A₄[Pt₂I(pop)₄]·nH₂O (A = Aromatic Ammonium Cations), Euro. J. Inorg. Chem. 2008, 3269-3273 (2008). 査読有

5. Shinya Takaishi, Mitsuhiro Takamura, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Muneaki Iwata, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, Hiroyuki Nishikawa, Hiroki Oshio, Kenichi Kato, Masaki Takata, Charge-Density-Wave to Mott-Hubbard Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Pd Compounds, J. Am. Chem. Soc., **130**, 12080-12084 (2008). 査読有

6. Tohru Suemoto, Youtarou Takahashi, Keizo Yasukawa, Daisuke Kawakami, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Atsushi Kobayashi, and Hiroshi Kitagawa, Ultrafast dynamical study of self-trapped excitons in ladder type of halogen-bridged Pt complexes, J. Luminescence **128**, 1081-1083 (2008). 査読有

7. Hiroki Hiraga, Hitoshi Miyasaka, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Masahiro Yamashita, Hybridised complexes of [Mn^{III}]₂ single-molecule magnets and Ni dithiolate complexes, Inorg. Chim. Acta, **361**, 3863-3872 (2008). 査読有

8. Takashi Kajiwara, Motohiro Nakano, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Coordination-Tuned Single-Molecule-Magnet Behavior of Tb^{III}-Cu^{II} Dinuclear System, Inorg. Chem. **47**, 8604-8606 (2008). 査読有

9. Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Mixed Charge-Ordering State of MMS-Type Quasi-One-Dimensional Iodide-Bridged Platinum Complexes with Binary Counteranions, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17668-17669 (2008). 査読有

10. Hisamitsu Arakawa, Daisuke Kawakami, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita,* Hideo Kishida, Hiroshi Okamoto, Tuning of Electronic Structures of Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Pd^{II}-Pd^{IV} Mixed Valence Complexes by Substituting Counter Anions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 189-191 (2007). 査読有

11. Hiroki Tanaka, Takashi Kajiwara,* Yukihiro Kaneko, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Synthesis, structure, and magnetic property of a new Fe(II)-Fe(III) alternating single-chain magnet constructed with a methyl-substituted bpca⁻ ligand, *Polyhedron*, **26**, 2105-2109 (2007). 査読有

12. H. Ito, D. Suzuki, H. Watanabe, H. Tanaka, S. Kuroda, M. Umemiya, N. Kobayashi, M. Goto, K.-i. Sugiura, H. Miyasaka, S. Takaishi, T. Kajiwara, M. Yamashita, E. Ohmichi, T. Osada, Metal-insulator transition of charge transfer salts based on unsymmetrical donor DMET and metal halide anions, (DMET)₂(MCl₄)(TCE)₂ (M = Mn, Co, Cu, Zn; TCE = 1,1,2-trichloroethane), *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8510-8518 (2007) 査読有

13. S. Tao, T. Miyagoe, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Ohtsu, M. Hasegawa, S. Takaishi, M. Yamashita, and H. Okamoto, Ultrafast optical switching using nanocrystals of a halogen-bridged nickel-chain compound dispersed in an optical polymer, *Adv. Mat.*, **19**, 2707 (2007). 査読有

14. Fumio Araoka, Akira Ozawa, Daisuke Kawakami, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Takayoshi Kobayashi, Time resolution of chirped lattice vibrations in a mixed-valence metal-halogen complex system, *Phys. Rev. B*, **75**, 224304 (2007).

査読有

15. Hashen Wu, Daisuke Kawakami, Mari Sasaki, Jimin Xie, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Why does the Disorder of R-pn and rac-pn Ligands in the Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Ni^{III} Complexes, [Ni(pn)₂Br]Br₂ (pn=1,2-diaminopropane) Afford Similar STM Patterns?, *Inorg. Chem.* **46**, 7140-7143 (2007). 査読有

16. Hideki Ohtsu, Shinya Takaishi, Keita Imamura, Ayumi Ishii, Koji Tanaka, Miki Hasegawa, Masahiro Yamashita, *Euro. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4425-4428 (2007). 査読有

17. Takashi Kajiwara, Isao Watanabe, Yukihiro Kaneko, Shinya Takaishi, Masaya Enomoto, Norimichi Kojima, Masahiro Yamashita, Direct Observation of the Ground-Spin Alignment of Fe(II)-Fe(III) Single-Chain Magnet by Muon-Spin Relaxation, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12360-12361 (2007). 査読有

18. Hiroki Hiraga, Hitoshi Miyasaka, Kazuya Nakata, Takashi Kajiwara, Shinya Takaishi, Yugo Oshima, Hiroyuki Nojiri, Masahiro Yamashita, Hybrid Molecular Material Exhibiting Single-Molecule Magnet Behavior and Molecular Conductivity, *Inorg. Chem.* **46**, 9661-9671 (2007). 査読有

[学会発表] (計 5 件)

1. 高石慎也, Phase Control and Band Gap Engineering in Halogen-Bridged 1D Metal Complexes, 日本化学会春季年会アジアシンポジウム, 2009, 3, 29, 日本大学

2. 高石慎也・鈴木良知・梶原孝志・宮坂等・山下正廣, Cu(pdt)₂(pdt: 2,3-pyrazinedithiol)を錯体配位子とした配位高分子の構造と電子状態, 第58回錯体化学討論会, 2008, 9, 21, 金沢大学

3. Shinya Takaishi, Functionality in One-Dimensional Halogen-Bridged Metal Complexes, International Conference on Functional Materials and Devices (ICMFD2008), 2008, 6, 18, マレーシア クア

ラルンプール

4. 高石慎也・細田深雪・梶原孝志・宮坂等・山下正廣, 電気伝導性を有する新規多孔性配位高分子Cu[Cu(pdt)₂]の構造と物性, 日本化学会春季年会, 2008, 03, 30, 立教大学

5. Shinya Takaishi, Miyuki Hosoda, and Masahiro Yamashita, CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE NOVEL CHARGE-TRANSFER SALT Cu[Cu(pdt)₂] and Cu[Cu(pdt)₂], Asian Conference on Coordination Chemistry, , 2007, 08, 01, 岡崎コンファレンスセンター

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

発明者: 岡本博、松崎弘幸、山下正廣、高石慎也、太田康公、権利者: (独) 科学技術振興機構、国内、光スイッチング用素子材料及びそれを有する光スイッチ装置並びに光スイッチング方法、特願 2009-34662, 2009, 2, 17

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高石 慎也 (TAKAISHI SHINYA)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 10396418

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者