

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：19750050

研究課題名（和文） 1－2次元間境界領域における新電子相探索

研究課題名（英文） An exploring study to find a new electronic phase in a cross-over region between one dimension and two dimension

研究代表者 小林 厚志 (KOBAYASHI Atsushi)  
北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：50437753

研究成果の概要：1・2次元の境界領域に位置する新規 MX-Ladder 錯体を合成し、その電子状態を詳細に検討した。その結果、一次元系 MX-Chain 錯体で観測されていた、電荷密度波相が梯子内だけでなく、梯子間でも秩序化した新たな電子相を発見し、また梯子内の物理パラメータを化学的に制御することで、梯子内の電子状態を逆位相電荷密度波から、同位相電荷密度波へと制御可能なことを見出した。

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	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	420,000	3,820,000

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：金属錯体化学・低次元電子系・固体物性

## 1. 研究開始当初の背景

一次元と二次元の境界領域にある梯子(Ladder)系は(Fig.1参照)、構成する一次元鎖の本数に系の電子状態が大きく依存すること(偶奇性)や、キャリアドーピングにより超伝導性が発現することが理論的に予測され、これまで銅酸化物系を中心とした研究により、これらの予測が正しく、興味深い物性が数多く発見されてきている。しかしながら、酸化物系では構造的な自由度が小さいために、系を支配する重要な物理パラメータ(電子移動積分 $t$ 、オンサイトおよび隣接サイトクーロン斥力: $U$ ,  $V$ 、電子-格子相互作用 $S$ など)を制御できない上に、Ladderを構成する一次元鎖の本数を制御するのも難しいのが現状であった。

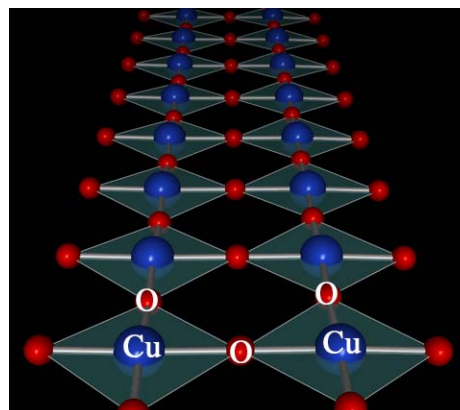


Fig.1 銅酸化物系梯子の構造

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、Fig.2 に示す構造的自由度の大きなハロゲン架橋一次元金属錯体 (MX-Chain) を複数本連結することが可能であれば、先に述べた銅酸化物 Ladder 系では不可能な物理パラメータの系統的な制御が可能になり、全く新しい電子相の発見につながると考え、MX-Chain を有機配位子により連結した、新しい梯子系物質である二本鎖型 MX-Ladder 錯体を設計(Fig.3 参照)、合成し、新電子層の探索を行うことを目的とした。

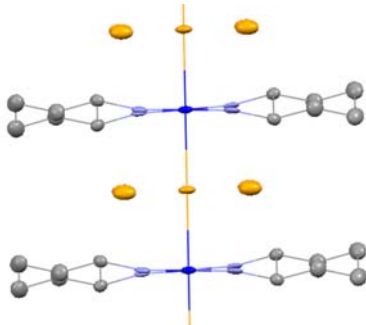


Fig.2 MX-Chain 錯体の一次元鎖構造

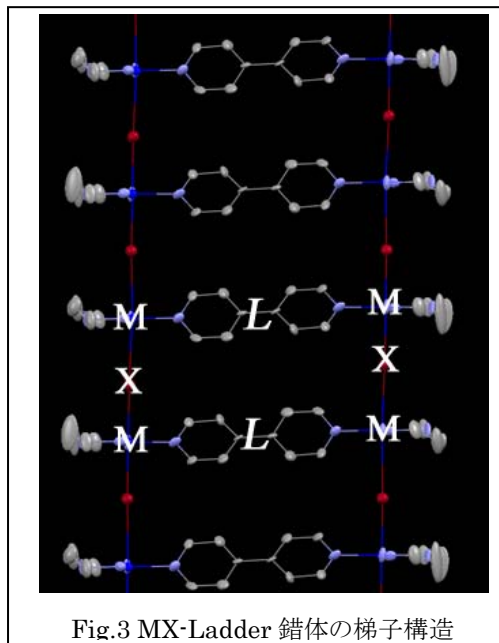
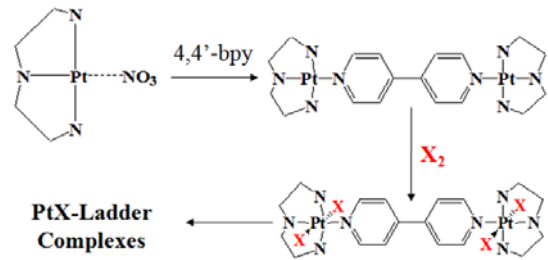


Fig.3 MX-Ladder 錯体の梯子構造

## 3. 研究の方法

合成は、種々の二座配位子 (4,4'-bipyridine, 1,4-diaminocyclohexane, etc) を用いて、単核錯体  $\text{Pt}(\text{dien})(\text{NO}_3)_2$  と反応させ二核錯体とした後に、ハロゲン酸化を行い、目的とする MX-Ladder 錯体を得た (Scheme1 参照)。単結晶 X線構造解析、拡散反射スペクトル、ラマンスペクトル、などを用いて、電子状態について詳細に検討を行った。



Scheme 1. MX-Ladder 錯体の合成

## 4. 研究成果

新規に合成した MX-Ladder 錯体系においては、Pt 系に特徴的な強い電子格子相互作用により、中心金属の価数が二価と四価が交互に配列する電荷密度波 (CDW: Charge-Density-Wave) が一本鎖内に形成されることを確認した。これは従来までの MX-Chain 錯体と同様の傾向であるが、その電荷配列は全く異なることを見出した。すなわち、一次元鎖系では三次元的に秩序化することがなかった CDW 状態が、二本鎖梯子内では逆位相や同位相に整列すること、またその秩序化には連結する配位子が重要な役割を果たしていることを見出した (Fig.4 参照)。

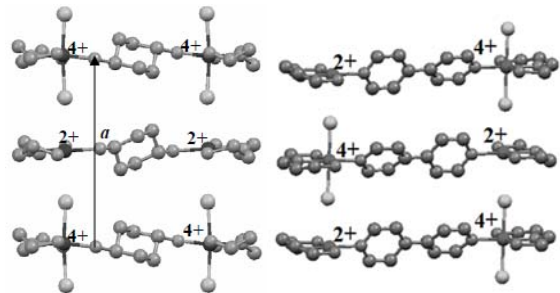


Fig.4. 同位相 CDW (左)と逆位相 CDW

同時に、連結させる配位子の形状により、梯子の形を二本鎖だけでなく、三本鎖や四角柱にも制御できることもわかった。拡散反射スペクトルの測定から (Fig.5.参照)、これら

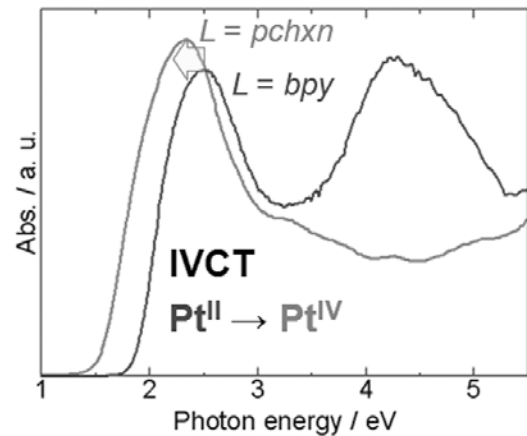


Fig.5 拡散反射スペクトル

Ladder 錯体の電子状態は、従来の一次元鎖系に比べて大きく異なり、また、梯子内における CDW 相関に大きく依存し、梯子内電子相関が重要な役割を果たしていることが明らかとなった (Fig.6 参照)。これらの結果はいずれも、梯子系における新しい電子状態の発見であり、基礎科学的に大きな意味を持つと考えており、今後さらに梯子型 MX 錯体の構造および電子状態制御を行うことで、新しい材料開発につながると期待され、さらなる物質開発が強く望まれる物質群であるといえる。

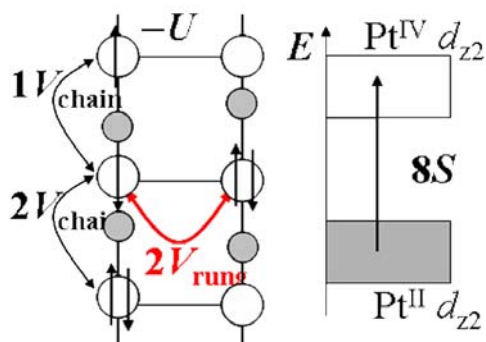


Fig.6. 同位相 CDW 状態の電子相関

## 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 3 件)

- 1) S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi and H. Kitagawa, Electroconductive Porous Coordination Polymer  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  Composed of Donor and Acceptor Building Units, *Inorg Chem.* **2009**, in press. 査読有
- 2) Y. Wu, A. Kobayashi, G. J. Halder, V. K. Peterson, K. W. Chapman, N. Lock, P. D. Southon, and C. J. Kepert, Negative Thermal Expansion in the Metal–Organic Framework Material  $\text{Cu}_3(1,3,5\text{-benzenetricarboxylate})_2$ , *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8929-8932. 査読有
- 3) A. Kobayashi, Formation of functionalized coordination polymer thin film on self-assembled monolayers, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2008**, *51*, 65-66. 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- 1) 小林厚志、米村 翼、加藤昌子、水素結合ネットワークを有する発光性白金錯体のペイポクロミズム、日本物理学会第 64 会年次大会、2009, 3/27-30, 東京.
- 2) A. Kobayashi, Dynamic structural transformation of a luminescent Pt complex induced by volatile organic vapors, The 4th Hokkaido University-Nanjing University Joint Symposium, 2008, 12/17, 札幌.
- 3) 小林厚志, 放射光を利用した高圧下における集積型白金錯体の構造-電子状態研究, SPring-8利用者懇談会 結晶化学研究会, 2008, 1/1, 東京.
- 4) A. Kobayashi, et al., Vapor Induced Structural Phase Transition in Vapochromic Pt Complex, 7th Japan-China joint symposium on Metal Cluster Compounds, 2008, 10/20-23, 札幌.
- 5) 小林厚志、米村 翼、加藤昌子、構造再生能を有するペイポクロミック白金錯体の研究、第58回錯体化学討論会、2008, 9/20-22、金沢.
- 6) A. Kobayashi, et al. A structural study on a nano-porous vapochromic Pt complex, XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 2008, 8/23-31, Osaka.
- 7) 小林厚志、北川 宏、二本鎖MX-Ladder錯体におけるCDW相関の制御、第57回錯体化学討論会、2007, 9/25-27、名古屋.
- 8) 小林厚志、北川 宏、二本鎖MX-Ladder錯体における架橋配位子置換効果、日本物理学会秋季大会、2007, 9/21-24、札幌.
- 9) A. Kobayashi, H. Kitagawa, Charge-Density-Wave Correlation in Two-Leg MX-Ladder System, International Symposium on Macro-Molecular Chemistry -MMC-12-, 2007, 8/27-31、福岡.
- 10) A. Kobayashi, H. Kitagawa, Control of Charge-Density-Waves Correlation in Two-Legged MX-Ladder System, First Asian Conference on Coordination Chemistry, 2007, 7/29-8/2、岡崎.

〔図書〕（計 1 件）

- 1) 山下正廣、小島憲道 編著、金属錯体の現代物性科学、三共出版、p356-p362、2008

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小林厚志(KOBAYASHI Atsushi)

北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：50437753

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし