

**未踏電子相がもたらす強相関電子系ナノワイヤー金属錯体の機能変革**

**Innovative Functions Originating from Unexploited Electronic States in Nanowire Metal Complexes**

課題番号：19H05631

山下 正廣 (YAMASHITA Masahiro)

東北大学・理学研究科・客員研究者



研究の概要

エネルギーの近い様々な電子状態が安定に存在する固体物質系の開発は、基礎と応用の両面から極めて重要なテーマである。本課題では、有機物特有の設計性と無機物特有の豊富な電子機能を併せ持つ擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX 錯体) と呼ばれるナノワイヤー金属錯体を先駆的に研究し、既存の物質系にはない革新的な機能の創出に挑んでいる。

研究分野：錯体化学・物性物理学・超分子化学・表面界面科学・材料科学

キーワード：金属錯体化学、電子物性、強相関電子系、配位高分子、表面・界面

1. 研究開始当初の背景

固体の新しい電子状態の発見は、新しい機能の発現に繋がり、しばしば新しい学問分野の開拓を促してきた。古くは導電性高分子や高温超電導を示す銅酸化物、近年ではカーボンナノチューブやグラフェンといった炭素材料の電子物性研究が、その興味深い電子状態を土台として発展してきている。この電子状態の制御は機能の制御に繋がるため、エネルギーの近い様々な電子状態が安定に存在する物質系の開発は、基礎・応用の両面から極めて重要である。

2. 研究の目的

一次元電子系物質は、電子と格子との強い相関に基づく多様な電子状態と特異な電子物性を有しており、新しい電子状態が発現する物質系の候補として期待できる。なかでも、我々は有機物特有の設計性と、無機物特有の

豊富な電子機能を併せ持つ擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX 錯体) と呼ばれるナノワイヤー金属錯体に着目し、その科学を深化させることで、既存の物質系にはない革新的な機能の創出に挑む。

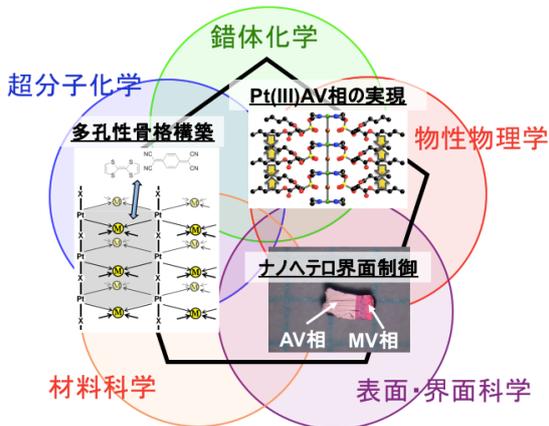
3. 研究の方法

本研究は以下の3つのテーマに取り組む。

**【テーマ1】Pt(III)AV相の実現による革新的電子物性の創出：**MX 錯体では平均原子価 (AV 相) と混合原子価 (MV 相) という二種類の電子状態が競合しているが、最も高い機能の発現が期待される Pt 錯体では、未だ AV 相は実現できていない。そこで、①アルキル鎖間の引力的相互作用、②多重水素結合ネットワーク形成、により、MX 錯体初の金属伝導あるいは世界最大の三次非線形光学応答といった革新的機能を発現させる。

**【テーマ2】ナノヘテロ界面制御を利用した新電子相の開拓と物性探索：**我々が開発した電気化学的エピタキシャル合成法により、2種類以上のMX 錯体からなるヘテロ接合結晶や超構造を作成する。この時の界面の電子状態を走査型トンネル顕微鏡や顕微ラマン散乱スペクトルの測定から明らかにする。また、導電キャリアが異なる結晶を接合することで、ダイオード等のデバイスを単一結晶として作製し、界面の物性を解明する。

**【テーマ3】MX 錯体への多孔性の導入による化学ドーピングの実現：**イオン置換や酸素欠損の導入は、無機物では一般的な物性制御法であるが、分子性結晶では大きさや形状の異なるイオンの導入と脱離を構造を保ちな



がら行うことは極めて困難である。そこで、置換不活性な Pd 錯体や Pt 錯体を利用した剛直な MX 多孔性フレームワークを構築し、ドーパントの挿入によるキャリア注入を行う。この化学ドーピングにより、非整数電荷をもった新しい電子状態を生み出し、これに由来する新奇物性を解明する。

#### 4. これまでの成果

【テーマ 1】対アニオンに脂肪族長鎖を持つアスパラギン酸イオンを導入した  $[\text{Pt}(\text{en})_2][(\text{asp-Cn})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (n=10, 12)]$  に静水圧をかけ、ラマンスペクトルを測定した。その結果、Pt-I 伸縮のラマンピークが高エネルギーシフトした。これは既報の Pd 錯体や Pt 錯体とは逆の傾向であり、予想に反し高压化で Pt-I 伸縮が硬くなっていることを示唆する。現時点では、Pt(III)AV 相では  $\cdots\text{Pt-I}\cdots\text{Pt-I}\cdots$  の非対称構造をとる、あるいは長鎖脂肪族系特有の低結晶性による問題と考えられる。

【テーマ 2】シクロヘキサジアン配位子を持つ Ni 錯体と Pd 錯体の Br 体のヘテロ結晶を、電気化学的エピタキシャル法により合成した。光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡像から、二種類の MX 錯体のドメインが明確に確認できた。更に、走査型トンネル顕微鏡で原子分解能の構造と状態観察を行い、Ni 錯体のドメインでは 5 Å 間隔の上部ハバードバンドのパターンを、Pd 錯体のドメインでは二倍周期 10 Å 間隔の電荷密度波のパターンを確認した。そしてヘテロ接合領域では、両端は Ni 錯体と Pd 錯体のパターンがそれぞれ確認され、原子レベルの接合部ではどちらのパターンからも変調された相が金属 5 サイト (~2.5 nm) の長さで渡って現れた。これは紛れもなく二種類の一次元鎖が原子レベルで繋がっていることを示す直接的証拠である (論文投稿中)。

【テーマ 3】多孔性を持つ Pt 錯体  $[\{\text{Pt}(\text{en})_2\}[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]_3][\{\text{MnCl}_5\text{Cl}_3\}_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (en = ethylenediamine) において、一次元チャンネルからの水分子吸脱着に伴う構造や物性変化の in-situ 追跡を行った。脱水前後の単結晶 X 線構造解析から、脱水状態のフレームワーク構造は吸着状態の構造と同一であり、MX 錯体のフレームワークは非常に強固で多孔性材料として優れていることが分かった。更に興味深いことに、磁性を持つ対アニオンの  $\text{MnCl}_5$  錯体は水分子が吸着した状態では遅い磁化緩和を示すのに対し、脱水後では磁化緩和が著しく速くなることが明らかになった。これは、吸着状態では水分子によるフォノン散乱が支配的になることで磁化緩和のフォノンボトルネック効果が起きたためと考えられる。この様なフォノン散乱による磁化緩和はこれまで報告例が無く、初めて明らかになった (論文投稿中)。

#### 5. 今後の計画

【テーマ 1】長鎖脂肪族系アニオンを組み込んだ MX 錯体はフィルム状のべらべらな結晶にしかならず、物性測定が困難を極める。また走査型トンネル顕微鏡による原子分解能観察もできなかった。そこで、長鎖部位をグリシン鎖に変えたアニオンを設計した。グリシン鎖は強固な多重水素結合ネットワークを作るため、長鎖脂肪族系より短い鎖長で強い化学圧力効果を生むことが期待される。

【テーマ 2】Ni 錯体と Pd 錯体の 2 層ヘテロ構造はできたので、今後は 3 層や 4 層以上の多層ヘテロ構造のデバイスを作製し、電気物性と電子状態を明らかにする。

【テーマ 3】ドナー・アクセプター分子が入る細孔を持つ MX 錯体のフレームワークを作る。我々が先に開発した dabdOH 配位子にゲスト金属捕捉サイトを導入することで、自己組織的にフレームワークを組み上げる。そして、ドナー・アクセプター分子を細孔内に導入し、構造や電子状態を解明する。

#### 6. これまでの発表論文等

(1) M. R. Mian, M. Wakizaka, T. Yoshida, H. Iguchi, S. Takaishi, U. Afrin, T. Miyamoto, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 1614-1619.

(2) M. R. Mian, U. Afrin, H. Iguchi, S. Takaishi, T. Yoshida, T. Miyamoto, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, M. Yamashita, *CrystEngComm*, **2020**, *22*, 3999-4004.

(3) T. Yoshida, S. Takaishi, S. Kumagai, H. Iguchi, M. R. Mian, M. Yamashita, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 11628-11631.

(4) M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 209-264.

論文他 21 件 (2019 年 4 月~2021 年 3 月)

2019 年 向井賞 (東京応化科学技術振興財団).  
2019 年 University of Ss. Cyril and Methodius 名誉博士号 (スロバキア).  
2020 年 日本化学会賞 (日本化学会).

#### 7. ホームページ

<https://yamashita-group.wixsite.com/yamashita-group>