

【基盤研究(S)】

大区分E



研究課題名 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

東北大学・材料科学高等研究所・教授 やました まさひろ
山下 正廣

研究課題番号：19H05631 研究者番号：60167707

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

【研究の背景・目的】

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といえる。

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、上記のような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。

【研究の方法】

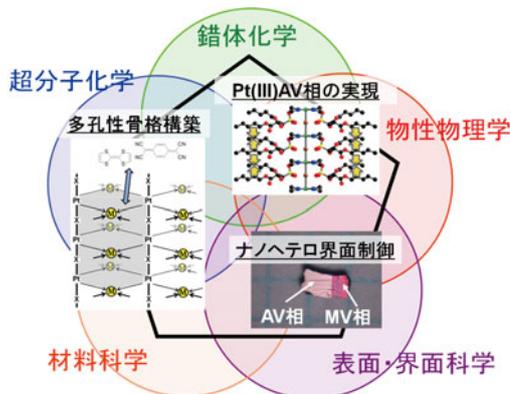
本研究では主に以下の3つのテーマに取り組む。

【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かった。本テーマでは、これまでに開発してきた、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、などのAV相安定化手法を総動員することで、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ことを目指す。

【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：電解法を用いて液相からエピタキシャル成長を何度も繰り返すことで、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(STM)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、イオンの大きさを無視できない分子性結晶では、大きさや形状の異なるイオンの導入・脱離を結晶構造を保ちながら行うことは極めて困難である。本テーマでは、Pd、Ptイオンの置換不活性さを利用してMX錯体を

骨格の一部とした多孔性骨格を構築し、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の解明を行う。



【期待される成果と意義】

MX錯体の新たな電子状態を開拓することで、巨大な三次非線形光学効果などの既知の機能に加えて、金属伝導性・ダイオード特性・分子応答性といった新奇な機能の発現が期待される。また、化学ドーピングにより、分子性一次元電子系物質の基礎学理の更なる理解が促進されると期待できる。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- M. R. Mian, H. Iguchi, S. Takaishi, M. Yamashita et al., Multiple-Hydrogen-Bond Approach to Uncommon Pd(III) Oxidation State: A Pd-Br Chain with High Conductivity and Thermal Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6562–6565 (2017).
- S. Kumagai, S. Takaishi, H. Iguchi, M. Yamashita, Charge-bistable Pd(III)/Pd(II,IV) coordination polymers: phase transitions and their applications to optical properties. *Dalton Trans.*, **44**, 8590–8599 (2015).

【研究期間と研究経費】

令和元年度～令和5年度
152,900千円

【ホームページ等】

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