

1．研究課題名：多様な電子相と相転移を有する低次元無機・有機ハイブリッド化合物

2．研究者名：山下 正廣

3．研究のねらい：

有機・無機ハイブリッド化合物は、無機の特徴(電子の多様性、スピン状態の多様性、立体化学の多様性等)と有機の特徴(構造の多様性、設計の容易な分子等)をうまく組み合わせることにより、従来の無機物あるいは有機物を超える物性が期待される。本研究対象とする化合物は(1)擬一次元鎖ハロゲン架橋白金系混合原子価錯体と、(2)S=1,2 ハルデンギャップ系化合物である。(1)は電子格子相互作用、電子相関、電子移動の競合するパイエルス・ハバード系物質であり、CDW、SDW、金属相などを取り得る。また、ソリトンやポーラロンの生成も制御できる。この化合物において、化学成分の組み合わせ、ドーピング、光誘起、磁場誘起により、パイエルス・ハバード系の本質を解明する。また、(2)の相転移に関する研究は皆無であり、圧力誘起、磁場誘起相転移の研究によりハルデンギャップ系の電子状態の本質の解明を行う。

4．研究結果及び自己評価：

擬一次元鎖ハロゲン架橋金属錯体は大きな電荷移動吸収帯、高次の共鳴ラマン散乱、大きなストークスシフトをもつ発光、ソリトンやポーラロンに基づくミッドギャップの吸収、大きな三次非線形光学効果などを示すことから興味が持たれている物質群である。金属イオンがPdの場合は電子格子相互作用が強いために架橋ハロゲンが金属間の中央からずれたM(II)-M(IV)混合原子価状態(CDW)をとるが、Niの場合は架橋ハロゲンは電子相関が強いために架橋ハロゲンは金属間の中央にあるモット・ハバード状態(SDW)をとる。このようにPdとNiは基底状態が全く異なっている。もし、単結晶中でNiとPdの混晶した $Ni_{1-x}Pd_x(chxn)_2Br_3$ が得られるならば電子格子相互作用と電子相関が競合することによりどんな電子状態をとるのであろうか？その点を解明するために、それらの混晶 $Ni_{1-x}Pd_x(chxn)_2Br_3$ を電気化学的酸化法により単結晶として得ることを試み、作製に成功した。X線結晶解析の結果、NiとPdは連続的に混ざっていることがわかった。単結晶反射スペクトル、赤外スペクトル、ラマンスペクトル、XPS、ESR測定などの結果からNiの比率が増えるにつれてPdのCDW状態が次第にSDW状態へと変化することを見出した。つまり単独では安定に存在しないPdのSDW状態が初めて達成されたのである。これは、Niの電子相関が非常に強い(~6 eV)のためである。

今後はホールドーピングを試みるためにNi(III)-Co(III)混晶系を試みる予定である。このことにより電荷移動吸収帯がより低エネルギーに移ることにより、大きな三次非線形光学効果が期待される。

5．領域総括の見解：

架橋型白金系混合原子価錯体の研究は、光物性と合成化学の境界領域での独自の研究成果

によって、世界的に日本のお家芸的分野として認知されている。その中で、本研究者は、典型的な低次元白金系錯体の合成に関して、従来より指導的な役割を演じてきた中堅研究者である。本領域での3年間の研究は、その発展的継続であり、その中からいくつかの世界的水準の成果が得られたことは、評価できる。ただし、合成化学の研究では、個人レベルの発想や研究実施が困難であり、多分に集団指導体制スタイルに馴染みやすい。本研究者の多年の実績と、この3年間の本領域での異分野交流の経験を活かして、今後、常識的発想を逸脱した飛躍的展開がもたらされることを期待したい。

## 6 . 主な論文

### 1) Gigantic Optical Nonlinearity in One-Dimensional Mott-Hubbard Insulators

H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, and Y. Tokura

Nature, 405, 929 (2000)

### 2) First Syntheses of Cocrystallites Consisting of Anti-Formed Metal

Octaethylporphyrins with Fulleren C60

T. Ishi, N. Aizawa, H. Hara, M. Yamashita, H. Matsuzaka, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, and Y. Iwasa

J. Chem. Soc., Dalton, 2000, 4407