

1. 研究課題名: 光によって生成する遷移金属錯体の新しい電子相
2. 研究者氏名: 岡本 博
3. 研究のねらい: (当初計画)

絶縁体を光励起すると、電子や正孔またスピンの生成するが、それらが周囲の結晶格子や局在スピンと強い相互作用を起こしたとすると、その相互作用を通じて結晶構造の変化(光誘起構造変化)やスピン配列の変化(光誘起磁性)が生じる可能性がある。本研究では、幅広い電子状態の制御が可能である遷移金属錯体系を対象として、電子格子相互作用や電子スピン相互作用が有効にはたらく物質系(固体場)を構築し、光誘起構造変化や光誘起磁性によって生じる新しい電子相を開拓することを目的とする。

#### 4. 研究結果及び自己評価

具体的な研究成果の詳細は研究報告書に記載したので、ここでは、研究の経緯および当初の研究計画との変更点、および自己評価を中心に述べる。

尚、次の文中で上付き番号は、6項の主要論文の番号である。

##### 4-1 ハロゲン架橋ニッケル錯体の巨大非線形光学応答について

上記3は、3年半ほど前に、本さきがけ研究を申請した際に提出した申請書の研究目的の文面である。中心的なテーマとしては、「一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体における光誘起電荷密度波-スピン密度波転移の研究」を掲げた。この光誘起相転移の研究を進めるにあたり、一次元系での電荷密度波相とスピン密度波相の光励起状態の情報を得ておくことがまず必要であると考えた。一次元電荷密度波相に関する研究は、筆者自身の研究を含め多くの研究があり、その光励起状態の性質はよく理解されている。一方、一次元スピン密度波相(厳密には、スピン液体状態にあるモットハバード相)の光励起状態の性質は、当時までほとんど研究されていないという現状であった。そこで、この一次元モットハバード相の光励起状態を解明する目的で、プロトタイプであるハロゲン架橋ニッケル錯体の光物性の研究を開始した。

当初、光誘起相転移に関連した情報が得られると期待される光誘起吸収や光伝導の測定を行ったが、なかなか強相関一次元電子系の特徴を引き出すことが出来なかった。そこで、共役系ポリマーなど一次元バンド絶縁体の光励起状態の研究に有効であった非線形分光法に注目し、三次の非線形光学定数<sup>(3)</sup>のスペクトル測定を切り口に光励起状態の性質を調べようと方針を変更した。電場変調分光法と呼ばれる手法でハロゲン架橋ニッケル錯体およびそれと全く同じ電子構造を持つ一次元銅酸化物について<sup>(3)</sup>スペクトルを測定したところ、これらの物質では<sup>(3)</sup>の絶対値が非常に大きいことがわかった。特にニッケル錯体の<sup>(3)</sup>は、従来<sup>(3)</sup>が大きいとされていた共役ポリマーやポリシランのそれよりも、一桁から二桁大きい。<sup>(3)</sup>スペクトルの解析を行うことにより、一次元モット絶縁体の光励起状態の性質と<sup>(3)</sup>の増大の機構に関して以下のような知見が得られた。一次元モット絶縁体では、奇と偶のCT励起状態が縮退しており、その結果、二つの励起状態間の遷移双極子モーメントが非常に大きくなる。これが、<sup>(3)</sup>が増大する主たる要因となっている。これは、強相関一次元系に特徴的な性質であり、バンド絶縁体やパイエルス絶縁体に属する他の一次元系と本質的に異なる点である。さらに、一次元銅酸化物においては、電場変調分光と第三高調波発生という異なる周波数領域で評価された二種類の<sup>(3)</sup>スペクトルを、同じ三準位モデルを

使ってほぼ矛盾なく再現することができた<sup>14)</sup>。このことは、電場変調分光の有効性を示すとともに、その解析結果の妥当性を証明するものである。

これらの強相関一次元系は、その光励起状態がピコ秒オーダーの速い緩和を示し、応用上すぐれた材料であることも明らかとなってきた<sup>11)</sup>。このような超高速緩和には、スピン間相互作用が大きい一次元量子スピン系としての性質が重要な役割を演じている可能性があり興味深い。ニッケル錯体や銅酸化物をはじめとする遷移金属化合物のバラエティ、またこれらの物質における薄膜化や微細加工の可能性を考えあわせると、今後、強相関一次元系が非線形光学材料の対象として基礎、応用の両面から広範に研究されることが期待される。

#### 4-2 ハロゲン架橋複核白金錯体における光誘起相転移の探索

上記のように、ハロゲン架橋ニッケル錯体を中心とする一次元モット絶縁体において巨大な三次の非線形光学応答を発見し、光励起状態の特徴を理解することによって<sup>(3)</sup>増大の機構を解明することができ、この研究成果は英国 Nature 誌に掲載された<sup>6)</sup>。

また、新聞各紙にも報じられ、本研究の最大の成果となった。一方、当初の研究計画の柱である光誘起相転移の研究については、非線形光学応答の研究が軌道に乗り出した次年度（さきがけ研究開始から半年後）から集中的に行った。対象は、ハロゲン架橋複核白金錯体と呼ばれる一次元物質である。この物質の研究は、予想以上に難航した。当初、物質の結晶性がよくないために、物質の基礎データになかなか再現性が得られなかった。試料の合成は、東京都立大の山下グループにお願いしていたが、山下グループと綿密に情報交換を行って努力を重ねた。ほぼ一年半を費やしたが、その結果ようやく物質のキャラクタリゼーションが収束をみた。光誘起相転移の研究を開始したのは、さきがけ研究の研究期間が残り一年を切ってからであった。これについても、容易に結果は得られなかったが、圧力印加によって物質を相転移近傍に持って行き、それから光を照射するという手法を使って非常に鮮やかな光誘起相転移を発見することが出来た。この相転移は、当初の計画で目指した「一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体における光誘起電荷密度波 - スピン密度波転移」とみなすことが出来、光学的性質、磁性の他誘電性も変化する可能性がある興味深い転移であることが判明した。今後は、常温付近で相安定性を示す物質の開拓や、光誘起相転移の機構の解明、超高速光スイッチングの実現などを進めていく必要がある。

#### 4-3 自己評価について

筆者は、4年前の四月に東北大から東大に移り、研究室を構えることとなった。本さきがけ研究はその半年後に開始したため、まさにゼロからのスタートとなった。プロジェクト研究ということで、かなりねらいをしばって研究を始めたため、装置の立ち上げについては迷うことなく、集中的かつ効率よく進めることができた。得られた成果は、筆者自身としては完全に満足できるものではない。しかしながら、上記二つの研究結果は、その当該分野へのインパクトは非常に大きいものであった。これらは、光による物性制御という観点から、光物性研究の新しい展開への重要な切り口になるものと考えている。また、東京都立大の山下グループの他、さきがけ研究の期間中に名大の阿波賀グループとも共同研究が始まった。後者では、今後、有機ラジカル結晶における光による磁性制御をめざす予定である。

当初計画のテーマとしては、上記光誘起相転移の他、  
一次元ハロゲン架橋 Cu 錯体における光磁気機能性の開拓  
遷移金属ビピリジン錯体における光誘起強磁性の探索

も掲げていた。非線形光学応答の研究が急務となったため、これらについては、有効に研究を進めることが出来なかった。この点は、本さがけ研究における最も大きな反省点である。

## 5. 領域総括の見解

各種の遷移金属酸化物を中心とした「強相関電子系」の研究は基礎物性物理の分野で流行のテーマであり、本領域の中にも複数の研究者がこの課題に携わっている。その中で、本研究は無機化学分野で研究対象とされてきた白金錯体などの遷移金属錯体について、その1次元的電子状態に由来する特異な光物性に着目し、他の強相関系物質には見られない新規な特性を開拓することを目指してきた。そこでは、無機合成化学分野で開拓された構造制御技術を利用し、広範な物質系を対象に組織的な特性評価測定を実施することによって、多種多様な物質群の中から特定の機能性を最大限に発揮する物質を探索し、更にその機能性を最適化するための物質設計の指針を見出すことが期待された。幸い、本研究領域第1期研究者の中で、この目的に関心を持つ合成化学研究者が本研究者と密接な共同研究を開始し、“さがけ研究”の趣旨を生かした独自の共同研究が進展した。その結果、いくつかの国際的な水準の成果が得られ、3年間の研究期間に当初の目的の多くは十分に達成されたと言える。しかし、なお残された重要な課題も少なくない。

## 6. 主な論文等

- 1) H. Okamoto and M. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Jpn., Accounts, 71, 2023-2039 (1998).
- 2) M. Yamashita, S. Miya, T. Kawashima, T. Manabe, T. Sonoyama, H. Kitagawa, T. Miya, H. Okamoto, and R. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., 121, 2321-2322 (1999).
- 3) M. Yamashita, T. Manabe, K. Inoue, T. Kawashima, H. Okamoto, H. Kitagawa, T. Mitani, K. Toriumi, H. Miyamae, and R. Ikeda, Inorganic Chemistry, 38, 1894-1899 (1999).
- 4) M. Yamashita, T. Manabe, T. Kawashima, H. Okamoto, and H. Kitagawa, Coordination Chemistry. Review, 190-192, 309-330 (1999).
- 5) H. Okamoto, H. Kishida, M. Ono, H. Matsuzaki, M. Yamashita, and T. Manabe, Journal of Luminescence, 87-89, 204-206 (2000).
- 6) H. Kishida, M. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, and Y. Tokura, Nature, 405, 929-932 (2000).
- 7) H. Kishida, K. Fujinuma, and H. Okamoto, Synth. Met., 120, 909-910 (2001).
- 8) T. Manako, Y. Okimoto, M. Izumi, S. Shinomori, H. Kishida, H. Okamoto, T. Fukumura, M. Ohtani, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett., 79, 1754-1756 (2001).
- 9) H. Kishida, M. Ono, K. Miura, H. Okamoto, M. Izumi, T. Manako, M. Kawasaki, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Tohyama, K. Tsutsui, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett., 87, 177401-177404 (2001).
- 10) “Room-Temperature Magnetic Bistability in Organic Radical Crystals: Paramagnetic-Diamagnetic Phase Transition in TTTA” W. Fujita, K. Awaga, H. Matsuzaki, and H. Okamoto,

Phys. Rev. B, (2001) in press.

- 11) "Ultrafast optical switching from an ionic to a neutral state in tetrathiafulvalene-p-chloranil (TTF-CA) as observed in femtosecond reflection spectroscopy" S.Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H.Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura Phys. Rev. Lett., 88 , 57402-57405 (2002) .
- 12) "Syntheses and physical properties of quasi-one-dimensional halogen-bridged CuII-PtIV mixed-metal complexes,  $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtX}_2(\text{chxn})_2]\text{X}_4$  , T. Kawashima, K. Takai, H. Aso, T. Manabe, K. Takizawa, C. Kachi-Terajima, T. Ishii, H. Miyasaka, Inorganic Chemistry, (2001) in press.
- 13) 岡本 博、日本物理学会誌 Vol. 55, 31-36 (2000).
- 14) 岸田英夫、岡本 博、固体物理、Vol.36, 125-137 (2001).
- 15) 岡本 博、岸田英夫、化学と工業、Vol.54, 579-584 (2001).
- 16) 岡本 博、新しい磁気と光の科学“新材料と電場効果”、第2章 強相関一次元系の巨大非線形光学応答 41-68、講談社サイエンティフィック (2001).

#### [新聞記事]

- 1) 日刊工業新聞 2000年6月22日 6面「モットハバード絶縁体 3次の光学非線形性発見 東大 光材料の開発に期待」
- 2) 日経産業新聞 2000年6月22日 10面「東大が光素子用新素材 変化の大きさ、約1000倍」
- 3) 神奈川新聞 2000年6月22日朝刊 25面「東大のグループ 光信号操作に新物質を発見 電算機にも応用」
- 4) 河北新報 2000年6月22日 朝刊 24面「東大グループ 光で光信号切り替え可能 新しい物質を発見」
- 5) 中日新聞 2000年6月22日 朝刊 3面「別の光で光信号を切り替え 新物質を発見 銅酸化物とニッケルハロゲン化物 岡本東大助教授ら発表」
- 6) 化学工業日報 2000年6月22日 11面「東大、極めて大きな光学非線形性を発見、モット・ハバード絶縁体」
- 7) 四国新聞 2000年6月22日 朝刊 3面「光で光信号切り替え 東大で発見 新物質、電算機の応用も」
- 8) 南日本新聞 2000年6月22日 夕刊 2面「光で光信号切り替え 東大助教授ら 新物質を発見」
- 9) 日本工業新聞 2000年6月23日 19面「東大、1000倍の光学非線形物質発見、光コンピューター実現へ」
- 10) 日本経済新聞 2000年6月24日 朝刊 15面「光コンピューター用絶縁光学材料を発見 東大」