

# 磁性イオンを導入したハロゲン架橋遷移金属錯体における 光磁気機能性の創出

## Developments of Magneto-Optical Properties in Halogen-Bridged Transition Metal Complexes with Magnetic Ions

東京大学 新領域創成科学研究科 岡本 博

Faculty of Frontier Science, University of Tokyo Hiroshi Okamoto

To develop new optical functions in solids, we have synthesized various types of one-dimensional transition metal compounds and studied their optical properties. We have demonstrated (1) photo-generations of solitons and polarons, and conversion of excitons to spin-soliton pairs in the Pt compounds; (2) extremely large third-order nonlinear optical response in the Ni compounds. In addition, we have succeeded in the synthesis of the Pt-Cu mixed crystal, which is considered a prospective magneto-optical material.

### 1. 研究目的

超伝導や強磁性などの重要な固体物性は、無機化合物に限らず、有機化合物においても近年実現されつつあり、有機超伝導体や有機強磁性体の発見へと展開している。一方、遷移金属錯体と呼ばれる化合物は、無機物質と有機物質の両者の特徴をあわせもっている未開拓の物質群であり、従来の無機化合物や有機化合物を越える興味ある物性や機能性を示す可能性がある。本研究では、電子間相互作用や電子格子相互作用が有効に働く金属錯体系を構築し、その光励起状態の性質を明らかにするとともに、光磁気機能性をはじめとする新しい光機能性を開拓することを目的とした。対象としたのは、ハロゲンと遷移金属が交互に並んだ一次元鎖からなるハロゲン架橋金属錯体と呼ばれる物質系である。本研究では、従来得られている錯体に加えいくつかの新物質を開発し、様々な光学的手法を用いて光機能性の研究を行なった。

### 2. 研究経過

最終的な目標である光磁気機能性の創出をめざし、以下の三つの物質系について光物性研究を進めた。

- 電子格子強結合系 Pt 錯体
- 強相関系 Ni 錯体
- Pt-Cu 混晶錯体

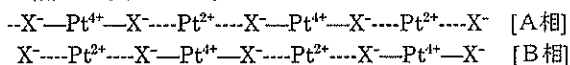
まず、典型的なハロゲン架橋金属錯体である Pt 錯体を用いて、強い電子格子相互作用のもとでの光キャリアの振る舞いを調べた。次に、電子間相互作用が本質的に重要である Ni 錯体において、その光学応答の特徴を明らかにすることを試みた。これら二つの結果を踏まえ、Pt 錯体と Ni 錯体の中間的な性格をもつ Pt-Cu 混晶において磁気光学特性の開拓をめざした。その結果、Pt 錯体においては、光励起によって励起子、ソリトン、ポーラロンが同時に現れることを見出し、またそれらの間の反応過程を観測した。また、Ni 錯体では、従来の物質に比べてけた違いに大きな非線形光学応答が現れることを見出した。Pt-Cu 混晶での磁気光学特性の開拓はまだ不完全ではあるが、単結晶作成に成功し基礎的な光物性を明らかにすることができた。以下でこれらの研究の概略を報告する。

### 3. 研究成果

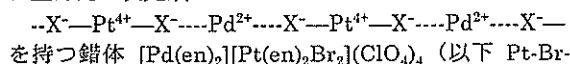
#### 3-1 Pt 錯体における励起子、ソリトン、ポーラロンの光反応ダイナミクス

(1) Pt 錯体における励起子、ソリトン、ポーラロン  
ハロゲン架橋 Pt 錯体では、一次元系特有の電子格子相互作用に基づくパイエルス不安定性のために、2価と4価の Pt イオンが交互に並んだ電荷密度波 (CDW) 状態が基底状態となっている (図 1 (a))。最低の電子励起状態は、Pt<sup>2+</sup>から Pt<sup>4+</sup>へ電子が移動した電荷移動 (CT) 励起子である (図 1 (b))。この CT 励起子のエネルギーは、以下で議論する Pt-Br 鎖を持つ錯体 [Pt(en)<sub>2</sub>][Pt(en)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (以下 Pt-Br-Pt と略す) では 2.4 eV であり、電子格子相互作用が非常に大きいことを示している。

次に光励起状態の緩和過程を考える。励起子は、やはり強い電子格子相互作用の効果でまわりの格子を歪ませて自己束縛励起子 (STE) を形成し、再結合発光を生じる。緩和過程には、STE から輻射的に緩和する過程のほかに、ソリトンやポーラロン対に解離する過程が存在する。ここで、Pt 錯体におけるソリトンとポーラロンについて簡単に紹介しておこう。Pt 錯体は、以下のような CDW の位相が異なる二つの基底状態 (A 相と B 相) をもっている。



このように二重に縮退した二つの状態が一つの一次元鎖に存在するときの境界がソリトンである。ソリトンの両側では CDW の位相が反転する。ポーラロンは、単一相 (A 相あるいは B 相) において、電子や正孔がまわりの格子を変形させて安定化したものである。Pt 錯体においては、ソリトンは、ポーラロンや STE にくらべて低いエネルギーを持つと考えられている。したがって、光励起状態の緩和過程におけるソリトンの役割を明らかにすることが重要な課題となる。Pt-Br-Pt において Pt イオンの半分を Pd に置換すると、Pt と Pd が交互に並んだ一次元鎖



Pd と略す) を得ることができる。Pd の 4 d 軌道は、Pt の 5 d 軌道よりも低いエネルギーにあるため、必ず Pd は 2 価、Pt は 4 価となり基底状態は縮退しない。このため、この系ではソリトンは安定に存在することができない。このような観点から、二重縮退系である Pt-

Br-Pt と非縮退系である Pt-Br-Pd の二つの錯体についてその光物性を比較することによって、ソリトンの存在やソリトンが関与する光誘起現象を明らかにすることを試みた。

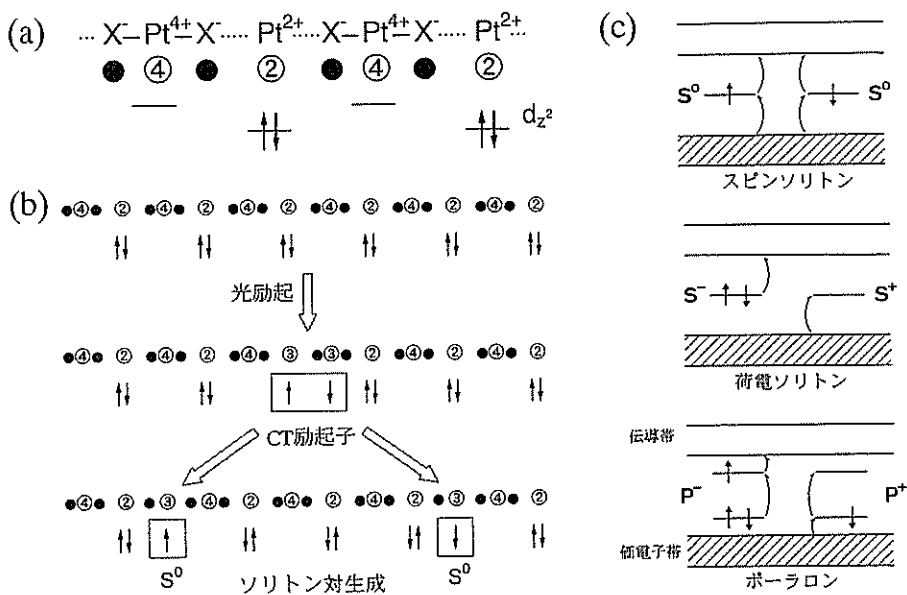


図 1 (a) Pt 錯体の一次元鎖の模式図。(b) 光励起による CT 励起子とスピソリトン ( $S^0$ ) 対生成の模式図。(c) スピソリトン、荷電ソリトン、ポラロンの電子構造。

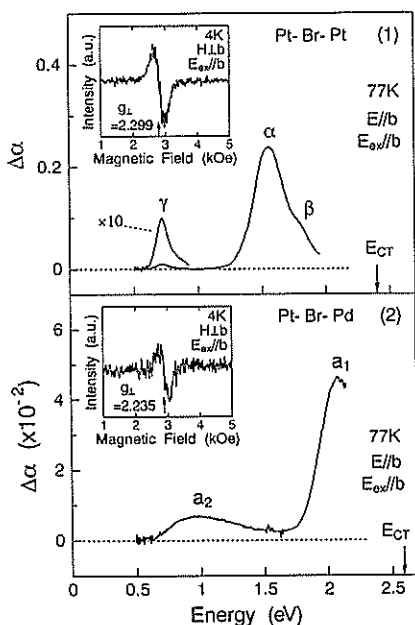


図 2 Pt-Br-Pt および Pt-Br-Pd における  $3.2 \text{ eV}$  励起での PA スペクトル。挿入図は、 $3.1 \text{ eV}$  励起での光誘起 ESR スペクトル。

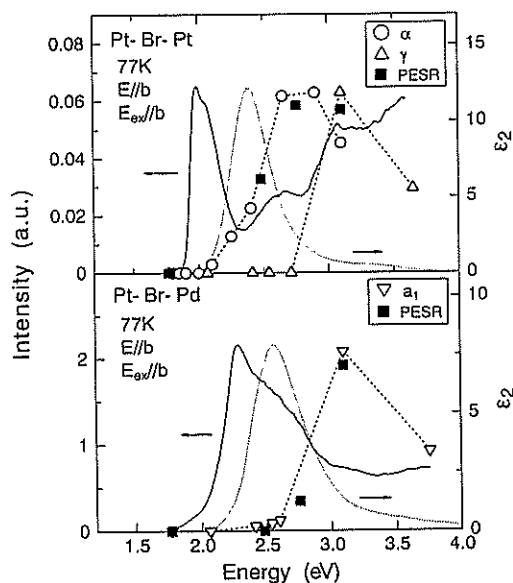


図 3 スピソリトン ( $\circ: \alpha$ )、ポラロン ( $\Delta: \gamma$ ,  $\nabla: a_1$ )、励起子発光 (実線) の励起スペクトル、および光誘起 ESR 信号の励起励起スペクトル ( $\blacksquare$ )。点線は、吸収スペクトル  $\epsilon_{20}$ 。

(2) ソリトンとポーラロンの観測 [1-3]

ソリトンやポーラロンは、図 1 (c) のようにギャップの中に局在準位をつくることが知られている。その局在準位に関連した吸収は、ギャップより低エネルギーの本来透明である領域に現れる。したがって、ソリトンやポーラロンの光生成を検知するには、いずれの場合もギャップ内に光誘起吸収 (PA) を観測することが直接的で有効な方法となる。図 2 は、Pt-Br-Pt および Pt-Br-Pd における PA スペクトルである。図中の  $E_{CT}$  は、光学ギャップに対応する励起子吸収帯のピークエネルギーである。観測された PA バンドについては、その時間依存性やエネルギー位置、また光誘起 ESR (図 2 の挿入図) の励起エネルギー依存性ととの比較等から詳しい検討が行なわれた。詳細は文献 [1] にゆずるが、Pt-Br-Pd で観測される二つのバンド  $a_1$  および  $a_2$  は、ポーラロンによるものであると結論される。また、Pt-Br-Pt で観測されるバンド  $\alpha$  および  $\beta$  はスピンソリトンに、バンド  $\gamma$  はポーラロンで観測される低エネルギー側のバンド (Pt-Br-Pd におけるバンド  $a_2$  に対応する) に帰属することができる。

(3) 励起子からソリトンへの反応過程 [1-3]

次に光励起状態の緩和過程を議論する。重要な問題は、STE の発光過程とソリトンあるいはポーラロン対への解離過程との関係を明らかにすることである。これについては、発光と PA の励起エネルギー依存性の比較 (図 3) が有効な情報を与える。図 3 からわかるように、Pt-Br-Pt におけるスピンソリトンの励起エネルギー依存性 (○) は、励起子吸収帯 (図中点線) のピークエネ

ルギー  $E_{CT}$  付近から増大するのに対し、ポーラロンのそれ ( $\Delta$ ) は、 $E_{CT}$  よりも 0.5 eV 以上高いエネルギーから増大する。すなわち、スピンソリトンが励起子から生成されるのに対して、ポーラロンは励起子からは解離できず、自由電子—正孔対に対応するより高いエネルギーの励起ではじめて生成される。発光の励起エネルギー依存性は、図 3 中の実線で示されている。Pt-Br-Pt では、発光強度は、吸収端から増加しはじめ、 $E_{CT}$  付近で急激に減少する。この減少は、スピンソリトン対 (○) の生成効率の増加とよく対応している。すなわち、励起子からスピンソリトン対への転換が起こることが示唆される。Pt-Br-Pd では、励起子吸収付近での発光強度の減少はみられないが、このことが、Pt-Br-Pt における「励起子→スピンソリトン対」の過程の存在を裏付けている。

次に考えるべきことは、励起子→スピンソリトン対の過程が、STE を経て生じるか、励起子から直接生じるかという問題である。もし STE からスピンソリトン対への解離が起こるならば、二重縮退系と非縮退系で、発光のダイナミクスに顕著な違いが観測されるはずである。そこで STE 発光の発光寿命  $\tau$  の温度依存性を測定した。詳細は省略するが、スピンソリトン対は、STE から生じることが判明した。Pt-Br-Pt において STE がソリトンへ解離する際のバリア  $\Delta$  は約 10 meV であり、その時定数は低温で 100 psec、室温で 200 psec と見積もられる。Pt-Br-Pt では、STE とソリトン対との間のバリアは極めて小さく、ソリトン対への解離過程が励起子発光の寿命を支配している。本研究で明らかとなった Pt-Br-Pt での光励起状態の緩和過程を図 4 に模式的に示した。

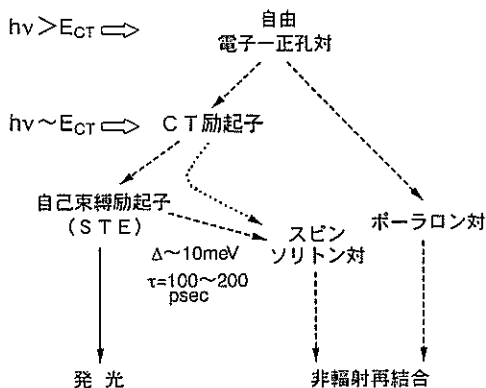


図 4 Pt-Br-Pt における光励起状態の緩和過程。

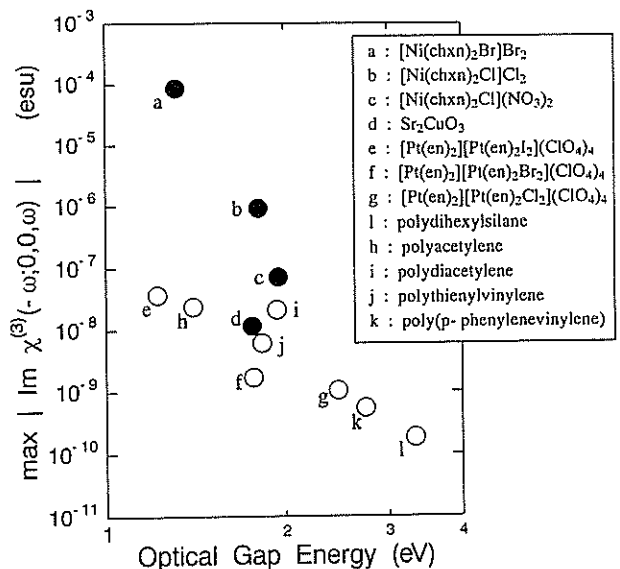
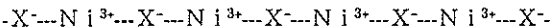


図 5 様々な一次元系における  $\max |Im \chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)|$ 。

### 3-2 Ni錯体における巨大非線形光学応答

ハロゲン架橋遷移金属錯体には、CDWとなるPtやPd錯体のほか、以下に示すようなハロゲン変位がないNi錯体が得られている。

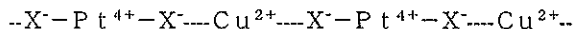


このNi錯体は、一次元銅酸化物 ( $Sr_2CuO_3$ ,  $Ca_2CuO_3$  等) と同様ないわゆる電荷移動縁体であり、強相関一次元系の典型的なモデル物質とみなすことができる [4]。このような強相関系の光学応答については十分な理解がなされていないのが現状である。そこで、電場変調分光測定を中心に、Ni錯体の励起準位構造と非線形光学応答について研究した。

中心対称性のある構造では、最低次の非線形光学応答は三次となる。この三次の非線形光学応答は光相安定性や光スイッチング、第三高調波発生など多彩な非線形光学現象を支配するものであり、応用の観点から大きな三次の非線形光学定数  $\chi^{(3)}$  をもつ物質が望まれている。一般に、一次元系では、電子が一方に閉じ込められているために大きな  $\chi^{(3)}$  が観測される。いろいろな物質に対してこの  $\chi^{(3)}$  を比較するには、電場変調分光 (外部電場の印加による吸収係数や反射率の変化を測定する手法) を用いるのが最も簡便で有効な方法である。図5は、電場変調分光により求められた  $\chi^{(3)}$  の最大値 ( $\max\{|\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)\}|$ ) を光学ギャップの関数としていろいろな一次元系について比較したものである。図中の○は、バンド絶縁体であるポリシラン、および、パイエルス絶縁体である  $\pi$  共役ポリマーやPt錯体を示している。一方図中黒丸は、強相関一次元系 (モット絶縁体) であるNi錯体および一次元銅酸化物 ( $Sr_2CuO_3$ ) の結果である。三つのNi錯体を比較すると、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]_2$  の順に  $\chi^{(3)}$  が増加しているが、これは、架橋ハロゲンやカウンターイオンの違いによってこの順にバンド幅が増加していることに関係している。図からわかるように、Ni錯体の  $\chi^{(3)}$  は、他の一次元系のそれに比べてけた違いに大きい。現在、 $\chi^{(3)}$  の増大の要因を調べているが、その原因の一つは、Niとハロゲンの間の大きなpd混成のために励起状態間の振動子強度が増大していることにあることがわかってきている。

### 3-3 Pt-Cu混晶の光励起状態

ハロゲン架橋遷移金属錯体において、光キャリアと局在スピンとの相互作用を利用した磁気光学特性の発現をめざし、非磁性のPt錯体に磁性イオンを導入した新物質開拓を行った。その結果、



なる構造をもつ錯体結晶 ( $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{Pt}(\text{chxn})_2X_4]X_4$ ;  $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) を得ることに成功した [5]。この物質の光物性は、Cuイオンの  $d_{x^2-y^2}$  軌道に存在する局在スピン ( $S=1/2$ ) と、一次元バンドを形成する  $d_z^2$  軌道の光キャリアとの間の相互作用に強く依存すると予想さ

れる。偏光反射スペクトルの測定から、 $Cu^{2+} \rightarrow Pt^{4+}$  の遷移が  $3.5 \sim 4 \text{ eV}$  にあり、局在スピンと光励起状態 (正孔) のスピンとの間のフント結合が  $0.5 \text{ eV}$  ときわめて大きいことがわかった。また、時間分解発光スペクトルの測定結果から、局在スピンの存在に起因した特異な励起子緩和過程が観測された。

## 4. 今後の課題と発展

ハロゲン架橋Pt錯体において、ソリトンおよびポーラロンの光生成-緩和過程の違いを明確にするとともに、緩和過程における「STE→スピンソリトン対」の光反応過程を明らかにした。このハロゲン架橋Pt錯体では、強い電子格子相互作用と電子相関を有する一次元系において重要な素励起 (ソリトン、ポーラロン、励起子、STE) がすべて登場する、すなわち、一次元系の光物性を研究する上で極めて一般的で汎用性のある舞台が提供されている、という点が最も強調しておきたい点である。この意味で、本研究の結果は、一次元半導体の光電特性を理解する上での基本的に重要な知見であると考えられる。

一方、強相関系であるNi錯体では、従来にない巨大な非線形光学応答が見出された。しかしながら、光励起状態の性質を含めてその物理的内容については今後解明すべき課題が多い。物質の種類を増やすことも必要であるが、Ni錯体において良質な結晶性を持つ薄膜試料を作成することが極めて重要である。薄膜試料が得られれば、第三高調波発生、ポンププローブ分光や二光子吸収など非線形光学測定のパラエティーを大幅に広げることが可能であるし、応用面への期待も膨らむ。

Pt-Cuの混晶系については、この2年間は結晶作成と基礎的な光学特性を調べるにとどまったが、今後磁気光学の測定を試み、実際に光磁気機能性の評価を行いたいと考えている。

本研究で取り上げたハロゲン架橋遷移金属錯体は、光機能性材料の観点から極めて魅力的な物質群である。今後、この物質群は基礎、応用の両面からこれまで以上に活発な研究がなされていくものと期待される。

## 発表論文リスト

- [1] H. Okamoto et al, Phys. Rev. Lett. 80, 861-864 (1998).
- [2] H. Okamoto and M. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, 2023-2039 (1998).
- [3] 岡本 博, 日本物理学会誌, 印刷中
- [4] H. Okamoto et al, J. Lumi. in press.
- [5] T. Kawashima et al., Synth. Met., in press. 本稿で引用した以外で本研究と関連する発表論文
- [6] H. Okamoto et al., J. Lumi. 76/77, 211-213 (1998).
- [7] M. Yamashita et al., J. Am. Chem. Soc. 121, 2321-2322 (1999).
- [8] T. Manabe et al., Synth. Met., in press.
- [9] M. Yamashita et al., Coord. Chem. Rev., in press.