

光応答性を目的とした電荷移動錯体  $MV[Ni(dmit)_2]_2$  の物性測定

(北大院総化) ○高野崇廣、高橋幸裕、内藤俊雄、稲辺保

電荷移動錯体  $MV[Ni(dmit)_2]_2$  は、光誘起酸化還元特性を持つ  $MV^{2+}$  分子(A)(Fig. 1 下)と、多くの対イオンと伝導性錯体を形成する  $[Ni(dmit)_2]$  分子(B)(Fig. 1 上)からなる。この物質に光照射すると、A—B 間で電荷移動が起こり、B のバンドフィリングを変えられる可能性がある。本研究では、こうした光照射による電気伝導性制御を行うことを目的としている。 $MV[Ni(dmit)_2]_2$  はこれまでに、粉末 X 線回折<sup>[1]</sup>やペレットによる電気抵抗測定<sup>[2]</sup>しか報告されておらず、また、光照射による物性の変化についても報告されていない。粉末試料を用いた測定では、半導体的挙動を示すと報告された。しかし、単結晶試料を用いた我々の研究により、この物質は光照射前の段階で特異的な金属状態をとっていることがわかった。今回はこの点について報告する。

単結晶 X 線構造解析(Fig. 2)と強結合近似によるバンド計算(Fig. 3)を行った。一見すると混合積層型のカラム構造に見えるが、分子間相互作用を考慮すると B 分子の二量体が A 分子を取り囲む様に相互作用し、3 次元的なネットワークを形成していることがわかった。さらに、重なり積分の値( $4.8 \times 10^{-3}$ )から A—B 間に相互作用があることも示唆された。フェルミ準位付近のバンドには、全方向に小さいながらも有意の分散が見られた。これは、上述の、この物質の 3 次元性を反映している。バンド計算からは、この物質はバンド絶縁体であると考えられる。だが、電気抵抗は金属的な挙動<sup>[3]</sup>を示した。従って、実際には計算では考慮されていない効果によって金属的な電子構造をとっていると考えられるが、詳しいことは検討中である。また、フェルミ準位付近のバンド幅が非常に狭い( $\sim 0.05$  eV)ことから、この物質は電子相関が強いことが考えられる。Fig. 4 に多結晶試料を用いて測定した磁化率の温度依存性を示す。100 K 付近に頂点を持つ、上に凸の温度依存性が得られた。スピン間に反強磁性的な相互作用があることを示している。この様な挙動に対し、結晶構造も考慮して、まず Singlet-Triplet

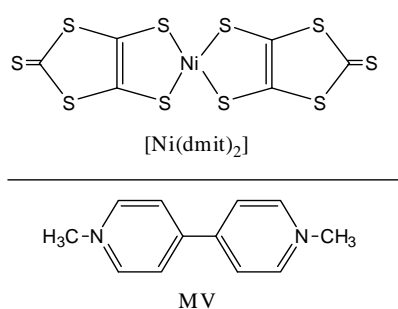
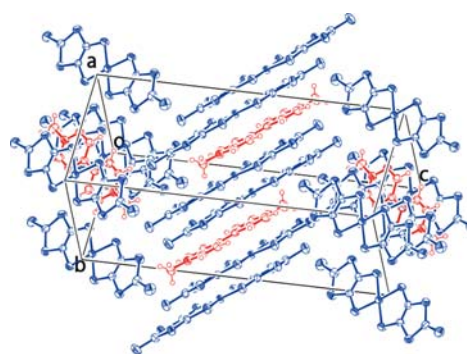
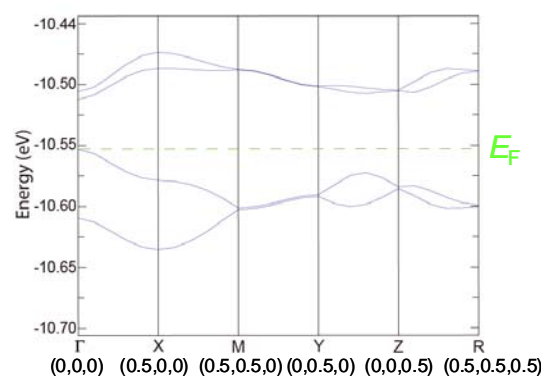
Fig. 1 MV と  $[Ni(dmit)_2]$ Fig. 2  $MV[Ni(dmit)_2]_2$  の結晶構造

Fig. 3 バンド構造

モデルでのフィッティングを試みた。しかし、実測値を再現するためには、全温度領域に渡って磁化率の主要な部分を占める定数項  $\chi_0$  を仮定しなければならず、この物理的な意味を説明できなかった。分子性結晶に典型的な他の反強磁性的スピン系を表す種々のモデルも試してみたが、どれも実測値を再現できなかった。 $\chi_p T$  vs  $T$  プロットが原点を通る直線に載ることと、磁化率の値が通常の Pauli 常磁性より一桁以上大きいことから、この物質は強い電子相関の影響による Enhance された Pauli 常磁性だと考えられる。偏光顕微反射 IR 測定から得られたスペクトルを Fig. 5 に示した。測定は単結晶の  $ab$  面に垂直に光を入射して行った。偏光角度  $0^\circ$  は  $a$  軸に平行であり、 $90^\circ$  は  $b$  軸に平行となっている。偏光依存性が小さく  $ab$  面内では等方的な電子構造を持っていることが判る。5000  $\text{cm}^{-1}$  以下に現れている幅広く強い分散は伝導電子によるものだと考えられる。一方、3000  $\text{cm}^{-1}$  以下に現

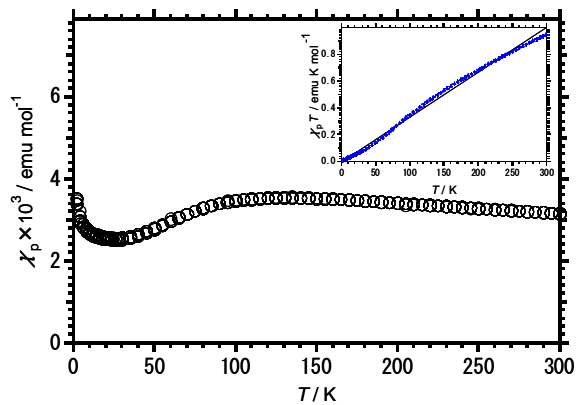


Fig. 4 磁化率データ

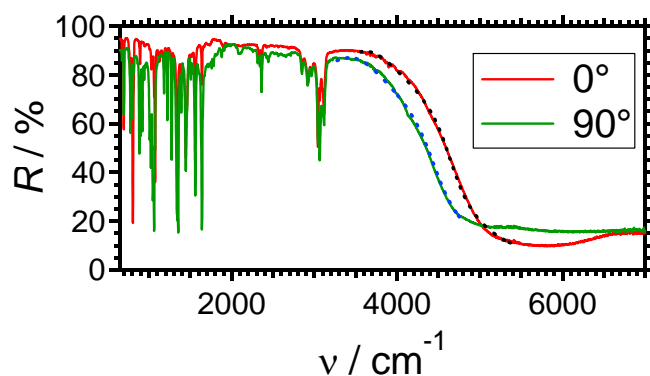


Fig. 5 偏光顕微反射 IR

ている多数の鋭いピークは試料が薄く ( $\leq 0.01$  mm)、金の蒸着膜の上に乗せて測定したため、透過(吸収)スペクトルを見ている可能性がある。引き続き検討する。一方、プラズマ端付近の形状から判断してローレンツ型のピークが重なっていると予想されたので、Drude-Lorentz モデルでフィッティング(Fig. 5 中の、黒と青の破線)を行った。その結果、 $a$  軸および  $b$  軸に沿った伝導電子のプラズマ振動数として、 $\omega_{p,a}/\text{cm}^{-1} = 4752$ 、 $\omega_{p,b}/\text{cm}^{-1} = 4575$  を得た。これらの値から光学的有効質量を計算したところ、通常分子性導電物質よりかなり大きな値 ( $m^*/m_e = 9$ ) が得られた。振電相互作用に帰属できるピークが観測されていないため、これは電子-電子相互作用による影響であると考えられる。すなわち、バンド計算の結果と同様にこの物質は電子相関が強いことを示している。

以上の実験結果から、この物質は光照射しない段階で金属的な電子状態を持ち、電子相関が強い物質であることがわかった。従って、 $\text{MV}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  は光や圧力といった摂動に敏感であることが期待される。光照射による  $\text{MV}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  の電気伝導性の変化については今後検討していく予定である。

[1] H. Kisch *et al.*, *Chem. Eur. J.* **7**(2001)

[2] H. Meier *et al.*, *Synthetic Metals* **48**(1992)

[3] T. Naito & T. Inabe, *J. Phys. IV* **114**, 553 (2004).