

## 局在スピントキャリアの両方が光に応答する有機電荷移動錯体

(愛媛大・院理工、広大・院理、北大・院理) 内藤俊雄、森重樹、小原敬士、西原貞文、井上克也、高橋幸裕、稲辺保

Organic charge transfer complex having both of carriers and localized spins simultaneously responsive to light

(Ehime Univ., Hiroshima Univ., Hokkaido Univ.) Toshio Naito, Shigeki Mori, Keishi Ohara, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Yukihiro Takahashi, Tamotsu Inabe

【序 論】 これまでに、遷移金属イオンなどの持つ局在性不対電子と平面 $\pi$ 共役系分子上の遍歴性不対電子を一つの電荷移動錯体中に共存させ相互作用させることで、磁性と伝導性が絡んだ興味深い電子物性が数多く報告されている。一方、平面 $\pi$ 共役系分子同士から生じる交互積層型の電荷移動錯体は、往々にして非磁性か反強磁性の単純塩に近い絶縁体であり、あまり興味を持たれなかった。最近我々は、こうした絶縁体に電荷移動吸収帯に相当する光を照射することで、磁性と伝導性が同時に可逆的に生じ、かつ両者に相互作用があるような電子系を実現できることを見出した。今回はそうした物質の中からこれまで別個に報告してきた  $\text{Cat}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  (Cat = methyl viologen ( $\text{MV}^{2+}$ ),  $N,N'$ -ethylene 2,2'-bipyridyl ( $\text{BPY}^{2+}$ ))について、従来の光伝導体と比較して何が新しいかという点に注意しながら、その光励起状態での電子物性発現機構について議論する。

【結果と議論】 両塩は複雑な結晶構造を取り、同形である (図 1)。 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  二量体が形成する擬三次元的ネットワークにカチオンが包込まれたとみなすのが、以下に述べる物性に整合する。

電子構造上の特長として、フェルミレベル近傍に位置するほとんど縮重したバンドが多数存在し、どのバンド幅も狭いことがあげられる。前者はどちらも類似の平面 $\pi$ 共役系分子であることと、ユニットセル内に多数の分子が含まれることに起因する。強結合近似によるバンド計算では、アニオン ( $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ )、カチオン ( $\text{Cat}^{2+}$ ) 両分子のフロンティア軌道はいろいろな比で混合してバンドを形成している。従ってフェルミレベル近傍で起こる紫外光 ( $\sim 250-450 \text{ nm} = 2.75-5 \text{ eV}$ ) 程度の励起は、ほとんどが両分子間の電荷移動 (CT) を伴うことになる。つまり、紫外領域全体にわたる光を当てた場合、こうした複数の CT 遷移が同時に起こるので、電荷移動量 $\delta$ は各遷移に伴う $\delta$ の和になる。 $\text{Cat}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ では、いずれも CT と帰属される多数の吸収帯が紫外領域全体に渡って連続して現れる。この特性が、これらの物質の紫外光に対する大きな選択的光伝導性と関連していると考えられる。ESR の  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  由来の信号の強度変化、バンド計算、UV スペクトルから紫外光照射下と未照射の状態の形式電荷の差 ( $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{(1-\delta)-}$  の $\delta$ ) は、 $\delta \sim 0.1$  (BPY 塩),  $0.02$  (MV 塩) と見積もられた。後者の「バンド幅が狭い」という特徴は、電子相関が強くと、ほんのわずかな形式電荷 (電荷移動量) の変化でも大きなフェルミ面の変化が起こりうることを意味する。すなわち場合によっては非金属—金属転移のような定性的な変化もありうる。基底状態では、ほぼ  $100\% \text{Ni}(\text{dmit})_2$  からなるバンドの上端にフェルミレベルが位置し、これらの物質  $\text{Cat}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  はバンド絶縁体である。この数 eV 上に、種々の混合比で両分子から形成された数多くのバンドが位置している。

ESR は紫外光の有無で明確に変わる。未照射では ESR silent (1.2–300 K) の MV 塩、Ni(dmit)<sub>2</sub> に起因する信号 ( $g=2.03$ ) だけが検出される BPY 塩とも、紫外光照射下では  $g=2.03$  (BPY 塩), 2.07 (MV 塩) の Ni(dmit)<sub>2</sub> に帰属される信号と  $g=2.00$  付近のラジカルカチオン由来の信号とが観測される。紫外光照射下での磁化率の温度変化とも矛盾はない。従って紫外光照射下では両分子の上にそれぞれ不対電子が生じていると結論できる。なお、以下の伝導性とも関連するが他の波長の光では顕著な磁性の変化が見られない。

従来の光伝導性のない特徴として、どちらも主に紫外光 (~250–450 nm) に対してのみ応答するという波長選択性がある。また光の強度に対して二次関数的に光電流が増大する点も新しい。未照射では両塩とも絶縁体もしくは半導体であるが、紫外光に対しては素早く、明確で安定した応答 (光電流) を示す。これらの塩のバンドギャップは、電気伝導度の活性化エネルギーから考えると 5000–10000 nm 程度だが、上述以外の波長の光には全くと言っていいほど光伝導性を示さない。例えば 375 nm のレーザー光 (~16 mWcm<sup>-2</sup>) の場合、BPY 塩は 10 倍程度、MV 塩は 1000 倍以上 (どちらも 200 K, 真空下) 伝導性が上がる。ちなみに比較のために我々が測定した多くの Ni(dmit)<sub>2</sub> 塩では光の波長や強度、温度に関係なく、ほとんど光伝導性を示さない。また [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup> (n = 1,2) は、孤立した状態では紫外領域に吸収を持たない (Gaussian09)。従って、これらの大きな光電流が生じる機構の一因として、MV や BPY が強い光誘起酸化還元能をもつことが関係しているのではないかと考えている。なお MV 塩は、紫外光照射下で近藤効果として説明できる挙動を示す (図 2)。このようにバンド絶縁体が光励起によって安定な金属となった要因や伝導電子と局在スピンの相互作用した要因として、冒頭に述べた [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> の形成する弱いながらも等方的な分子間相互作用 (擬三次元的で幅の狭いバンド構造) と、それを分断することなくうまく隙間に入り込んだ Cat<sup>2+</sup> との織りなす結晶構造 (分子配列) が挙げられる。平面  $\pi$  共役系分子同士を用いた電荷移動錯体の光励起状態だからこそ、実現した電子系であるといえる。

**【結論】** 上記の議論を総合すると、これらの特異的な光伝導性および磁性は次のような機構で説明される。紫外領域に集中して現れる多数の電荷移動吸収帯を同時に励起することで、Ni(dmit)<sub>2</sub> の狭い伝導バンドに対し金属的挙動を発現するのに十分な量の正孔を注入し、同時に Cat 上に局在スピンを生成した。BPY や MV など光化学反応性を持ったカチオンでなければこうした電子系が実現しないかどうかは、今後周辺物質も含めて調べていく必要があるが、いずれにせよ、交互積層型錯体の CT 遷移は重要な鍵であろう。つまり従来の光伝導体のない波長選択性などが現れた原因は、単にバンドギャップを超える同一化学種内の光学励起ではなく、CT 遷移に基づく明確なキャリア注入にあると考えられる。

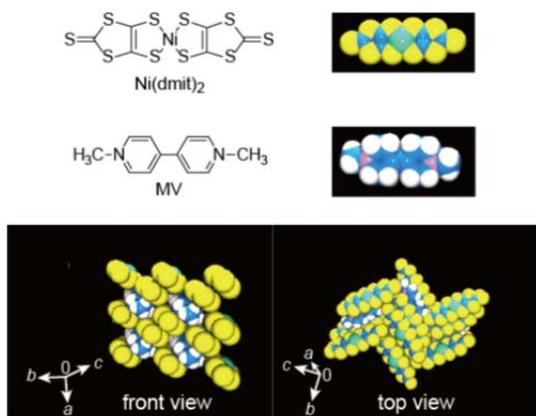


図 1. MV[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の結晶構造

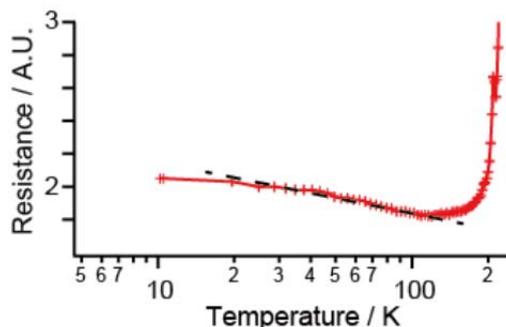


図 2. 紫外光照射下での電気抵抗 (MV 塩)