

## DX-DCNQI 銀塩の光照射による物性変化

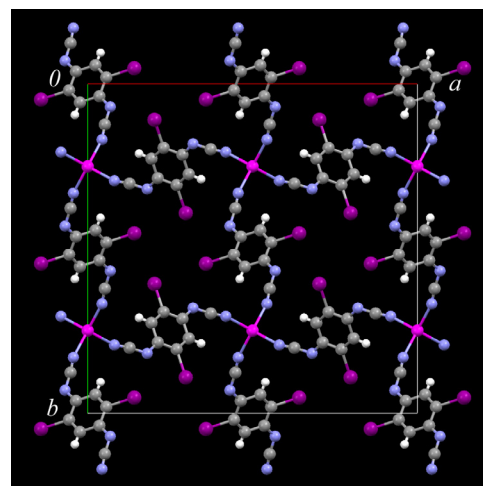
(北大院理<sup>1</sup>、北大創成<sup>2</sup>、北大触媒セ<sup>3</sup>、CREST<sup>4</sup>)○柿崎 啓宏<sup>1</sup>、菅原 英之<sup>1</sup>、内藤 俊雄<sup>1,2</sup>、稲辺 保<sup>1</sup>、宮本 剛志<sup>3</sup>、新美 大伸<sup>4</sup>、朝倉 清高<sup>3</sup>

[導入] 有機 $\pi$ アクセプターである 2,5-dimethyl-*N,N'*-dicyanoquinonediimine(DMe-DCNQI)と銀イオンからなる電荷移動錯体  $\text{Ag}(\text{DMe-DCNQI})_2$  は、一次元電気伝導体である。当研究室ではこの物質に可視・紫外光を照射し、その前後での電気伝導性の定性的変化、それに伴う様々な固体物性の変化について検討している。これまでの研究から、 $\text{Ag}(\text{DMe-DCNQI})_2$  に可視・紫外光を照射すると、電気伝導性が不可逆的に変化することが分かっている。DMe 体は照射条件によって様々な生成物を与え、伝導性変化のメカニズム解明に困難を伴う。そこで本研究では、置換基をハロゲンに換えた  $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$  [ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ] を用い、光照射前後での構造解析、物性変化及び熱的安定性の測定を試みた。また、これらの錯体は加熱によってアモルファス相へと変化する。DX 体のアモルファス相は DMe 体のそれとは異なる色をしている。反射光の波長の違いには、不対電子の有無の差が関与していると考えられる為、これらの相と電気抵抗との関係を考察する。

[実験] 1,4-dimethoxybenzene、2,5-dihalo-1,4-benzoquinone から合成した各 DX-DCNQI と  $\text{AgNO}_3$  を  $\text{CH}_3\text{CN}$  に溶かし、その溶液中に Ag wire を沈め、 $-30^\circ\text{C}$  で数日間静置するという手法により、 $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$  の黒色針状晶を得た。得られた  $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$  について X 線回折による単結晶構造解析を行った。 $\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$  については格子定数のみ報告<sup>[1]</sup>があり、 $\text{Ag}(\text{DCl-DCNQI})_2$ 、 $\text{Ag}(\text{DBr-DCNQI})_2$  は  $\text{Ag}(\text{DMe-DCNQI})_2$  と同形であることが知られている。この  $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$  に可視・紫外光を照射した。光源には 200 W Hg/Xe ランプ( $300 \leq \lambda \leq 600 \text{ nm}$ )を用いた。光照射後の試料について、磁化率の温度依存性の測定を行った。また、 $\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$  単結晶の半分をアルミ箔で覆った状態で光照射し、その表面を AFM で観察した。

[結果と考察] 単結晶構造解析の結果を以下に示す。 $\text{Ag}(\text{DBr-DCNQI})_2$ 、 $\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$  とともに同じ格子定数であった。

Compound	$\text{Ag}(\text{DBr-DCNQI})_2$	$\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$
Formula	$\text{C}_{16}\text{H}_4\text{N}_8\text{Br}_4\text{Ag}$	$\text{C}_{16}\text{H}_4\text{N}_8\text{I}_4\text{Ag}$
Formula Weight	735.75	923.75
Crystal System	tetragonal	tetragonal
Space Group	$I4_1/a$	$I4_1/a$
$a$ (Å)	22.517(2)	22.480(15)
$c$ (Å)	4.07(1)	4.071(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2064(7)	2057(2)
$Z$	4	4

Table 1  $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$  の結晶学的データFig. 1  $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$  の結晶構造

SQUID によって測定した、可視・紫外照射前後での  $\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$  の磁化率の温度依存性の変化を Fig. 2 に示す。 $\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$  の磁化率は、全温度領域で常磁性を示すことが報告<sup>[1]</sup>されている。実際照射前の磁化率は、温度の低下に伴って単調に増加し、報告に一致した常磁性を示した。

一方照射後は、照射前と比べて磁化率がより増大している。これは、照射によって生じた格子欠陥由来の局在スピンの増加を示している。その原因として、結晶中に三次元的にランダムに導入された相互作用の無視できる一般的格子欠陥ではなく、 $\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$  の磁化率が持つ本質

的振る舞いを反映している可能性が考えられる。この物質の磁性・伝導性はともに DI-DCNQI 上の不対電子により支配されている。従って、こうした照射による磁化率の変化は、DI-DCNQI カラム上にある(半導体的)伝導電子の変化に起因することが推測される。ヨウ素以外の置換基をもつ銀塩、および電気伝導度に関しては現在測定中であり、詳細は当日報告する予定である。

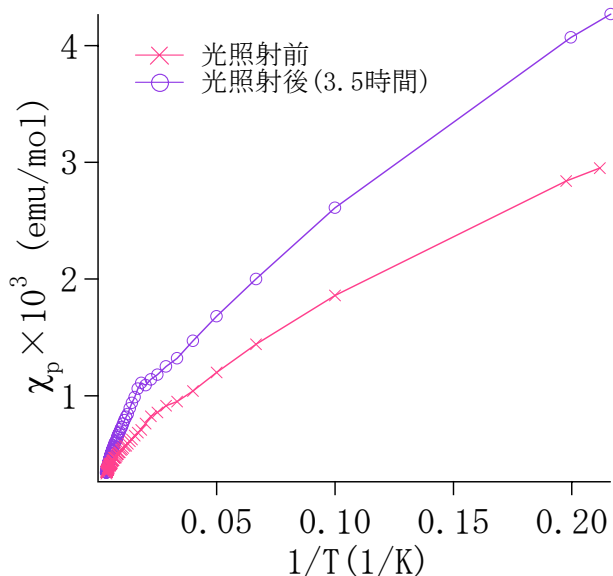


Fig. 2 照射前後における  $\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$  の磁化率の温度依存性

Fig. 3 は  $\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$  単結晶を半分だけ露光した境界付近の光学顕微鏡写真である。露光された部分(図の上半分側の部分；肉眼でははっきり青みを帯びて見える)が変色している。同じ境界付近 ( $439 \times 439 \text{ nm}^2$ ) を AFM にて観察したところ、その範囲内の高低差(断面の凹凸)は最大で 15 nm 程度であり、全体の凹凸平均値は 1.0 nm であった。このことから、見た目の色が変わっている部分も、ナノメートルオーダーで平滑面であり、表面が機械的な損傷を受けていないことが分か

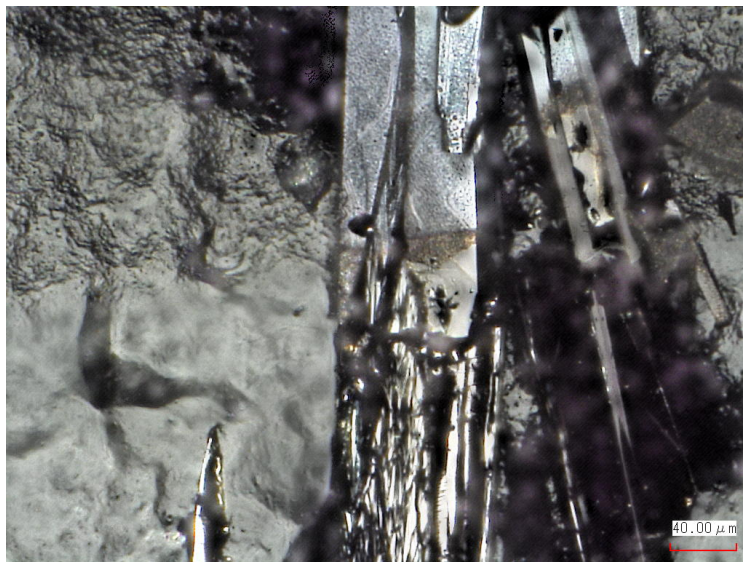


Fig. 3 部分的照射(1時間)後の  $\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$  の結晶表面 (境界部分)

った。一般に反射光(スペクトル)と電子構造には相関があり、電気伝導度と反射率とは誘電率を介して一定の関係がある。従って色の違いは電子状態の変化に因り、電気伝導度が変化していることを示唆している。

[1] Ko-ichi Hiraki and Kazushi Kanoda, *Physical Review B*, **54**, (1996), 17276