ニッケル錯体、酸化と還元で非対称な光応答

還元状態で吸収が長波長側に移り、酸化状態で吸収スペクトルの形が大きく変化

本研究のポイント

・単一の分子骨格で正電荷・中性・負電荷の 3 つの電荷状態を制御し、可視～近赤外領域にわたる光吸収特性の大幅な変調・スイッチングに成功。

・還元（電子注入）では長波長側に吸収帯が現れ、酸化（正孔注入）では吸収帯が劇的に再構成されるという「非対称な光学応答」を発見し、軌道相互作用に基づく発現メカニズムを提唱。

・固体状態で異なる電荷状態を固定化したほか、中心金属の置換により吸収波長を約 1,300 nm（短波長赤外領域）まで長波長化することにも成功。

【研究概要】

次世代の先端光技術において、近赤外光［用語 1］を自在に制御できる新材料の開発が注目されています。横浜国立大学大学院工学研究院／先端科学高等研究院の藤野智子准教授、東京理科大学研究推進機構総合研究院の森初果教授（研究当時：東京大学物性研究所教授）、東京大学大学院新領域創成科学研究科の伊藤雅聡大学院生（研究当時）らによる研究グループは、優れた大気安定性を有し、電子と正孔の双方を流すことができる「両極性ニッケルジチオレン錯体［用語 2］分子」に着目しました。電気化学的に電荷を制御することで、可視から近赤外領域の光吸収をその場で切り替えることに成功し、還元と酸化で異なる「非対称な光応答」を見出しました。

本研究成果は、国際科学雑誌「Advanced Science」（2026 年 11 月 24 日付：中央ヨーロッパ時間）に掲載されました。

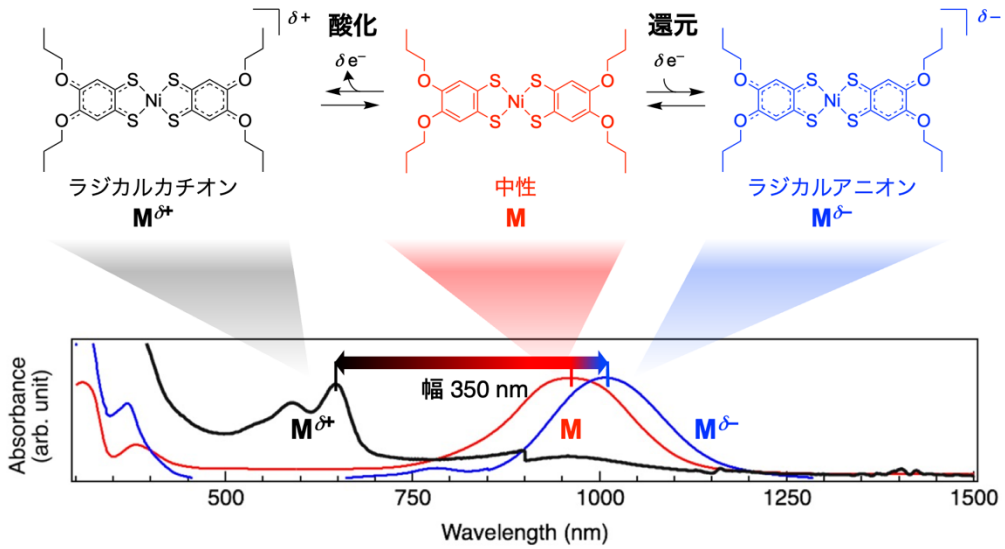


図 1. ニッケル（Ni）ジチオレン錯体の酸化還元応答による光吸収変調。（上段）電気化学的な電荷注入に伴う錯体分子の 3 つの状態（ラジカルカチオン［用語 3］、中性、ラジカルアニオン［用語 3］）。（下段）その場分光電気化学測定［用語 4］による光吸収スペクトルの変化。紫外・可視から近赤外領域の約 350 nm の幅にわたって、光吸収特性が大きく変化する様子を示す。

【社会的な背景】

近赤外光は、生体組織への透過性が高く大気散乱を受けにくいことから、光通信、生体イメージング、センシング素子など幅広い先端光学分野で重要な役割を担っています。従来、近赤外光を吸収・制御する材料には巨大なπ共役系［用語 5］を持つ有機分子が用いられてきましたが、「溶媒に溶けにくく加工が難しい」「大気中の酸素や水分で容易に酸化・劣化する」という実用上の課題を抱えていました。また化学修飾によって、分子構造そのものを変えて波長を調整する手法が主流であったため、分子骨格を変えることなく、外部からの刺激（外場）によって光吸収特性を精密に制御する新たなアプローチに注目が集まっています。

【研究成果】

横浜国立大学の藤野智子准教授（研究当時：東京大学物性研究所助教）、東京理科大学の森初果教授（研究当時：東京大学物性研究所教授）、東京大学大学院新領域創成科学研究科の伊藤雅聡大学院生（研究当時）、東京大学物性研究所の山浦淳一准教授、浜根大輔技術専門職員、アンジェ大学（フランス）の Flavia Pop 研究員、Narcis Avarvari 教授、東北大学の牧浦理恵教授（研究当時：大阪公立大学准教授）らの研究チームは、金属と配位子が強く結びついた「ニッケルジチオレン錯体分子 Ni(4OR)」に着目しました。この分子は大気下でも極めて安定であり、電子と正孔（ホール）の両方を流すことができる「両極性半導体［用

語 6]」としての特性を備えています［関連情報］。

本研究では、溶液中の中性分子を電気化学的に還元（電子注入）・酸化（正孔注入）することで、ラジカルアニオンとラジカルカチオンへとその場で変換し、単一の分子骨格でありながら 3 つの異なる電荷状態を実現しました（図 1）。その結果、吸収スペクトルは、約 350 nm の幅にわたって大きく変化しました。また、電子を注入すると吸収波長が連続的に長波長側へシフトする一方で、正孔を注入すると電子遷移プロファイルが劇的に再構成されるという、光応答における特異な「非対称性」が見られました。理論計算からこの非対称性が、金属と配位子の両方に広がる分子軌道（LUMO［用語 7］）と、配位子のみに局在する分子軌道（HOMO［用語 7］）の空間的な広がり方の違いに由来することを示し、その発現メカニズムを提唱しました。

さらに、電荷移動塩や電子受容体との電荷移動錯体の形成により、固体でも電荷状態を固定化しました。加えて、中心金属をニッケル（Ni）からパラジウム（Pd）へ置換することで HOMO–LUMO エネルギーギャップを 0.77 eV（電子ボルト、電気化学測定から求めた値）まで狭め、溶液中での吸収ピークを短波長赤外領域［用語 8］である約 1,300 nm まで大幅に長波長化することにも成功しました。

【今後の展開】

今後は、本研究で得られた広帯域な光吸収変調のメカニズムや分子設計指針をもとに、薄膜化や固体デバイス化に向けた研究の進展が期待されます。溶液中で実証された電荷状態による光学特性の変化を固体素子へと発展させることで、将来的には近赤外光を利用したスマートウィンドウ（調光材料）や光スイッチング技術など、次世代の光機能性材料・デバイスへの応用につながる基盤技術として貢献が見込まれます。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業（学術変革領域研究（B）「マルチ層配列」（課題番号：JP25H01403, JP25H01404）、基盤研究（課題番号：JP25K01841, JP22H00106, JP24K01301）、挑戦的研究（萌芽）（課題番号：JP25K22239）、国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）（課題番号：JP23KK0255）、特別研究員奨励費（課題番号：JP24KJ0630））、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 さきがけ「物質探索空間の拡大による未来材料の創製」（課題番号：JPMJPR22Q8）、JST 創発的研究支援事業（課題番号：JPMJFR257B）、JST 戦略的創造研究推進事業 CREST（課題番号：JPMJCR26X8）、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム（SPRING）SPRING GX（課題番号：JPMJSP2108）、JSPS 研究拠点形成事業「有機分子量子デバイスと次世代エレクトロニクスの研究」、公益財団法人岩谷直治記念財団、フランス国立研究機構（ANR PRC20-CE06-0023-01/SECRETS プロジェクト）、フランス国立科学研究センター（CNRS）、アンジェ大学などの支援を受けて実施されました。

【関連情報】

プレスリリース①　単一の半導体材料にて正孔と電子の異なる輸送異方性を実証 ～分子半導体における理論予測を実証し、次世代電子デバイス開発の新たな指針を提示～（2025/9/2）

https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/33972/detail.html

プレスリリース②　柔軟性と秩序性を両立した新有機常磁性体を開発 ～フレキシブルデバイスへの応用に期待～（2025/5/17）

https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/news2.html?pid=27056

プレスリリース③　大気下でもホールと電子の双方を流す新しい分子性半導体材料の開発に成功（2022/12/14）

https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/news2.html?pid=17347

【用語解説】

1. **近赤外光**
   可視光線より波長が長く（約 700～2,500 nm）、電波より短い電磁波。通信や暗視カメラ、医療診断などに広く用いられる。
2. **ニッケルジチオレン錯体**
   硫黄原子を含む有機配位子（ジチオレン）がニッケル原子に結合した錯体化合物。ニッケルの d 軌道と有機配位子のπ軌道が強く混ざり合う（dπ共役）ことで、純粋な有機分子にはない特異な電子・光物性を示す。
3. **ラジカルカチオン / ラジカルアニオン**
   中性の分子から電子を 1 個取り除くと、正の電荷を帯び、対になっていない電子（不対電子）を 1 個もつ状態になる。これをラジカルカチオンと呼ぶ。逆に電子を 1 個加えると、負の電荷と不対電子をもつラジカルアニオンになる。
4. **その場分光電気化学測定**
   溶液に電圧をかけて分子の酸化・還元反応を引き起こし、その場で光吸収スペクトルの変化を連続的に追跡する測定手法。
5. **π共役系**
   炭素などの原子が二重結合と単結合を交互に並べてつながった構造。この構造では、電子（π電子）が特定の結合にとどまらず分子全体に広がって動けるため、光を吸収したり電気を運んだりする性質が現れる。
6. **両極性半導体**
   正孔（ホール）と電子の両方をキャリアとして輸送できる半導体材料。

7. **HOMO / LUMO**

HOMO（最高被占軌道）は、電子が入っている分子軌道のうち最もエネルギーが高いもの。LUMO（最低空軌道）は、電子が入っていない分子軌道のうち最もエネルギーが低いもの。

8. **短波長赤外領域**

近赤外光のうち、おおむね 1,000〜2,500 nm の波長域。可視光と比べて、煙やもや、生体組織を透過しやすく、光通信や夜間・悪天候下での撮像、生体深部イメージングなどに利用される。

【論文情報】

掲載誌：*Advanced Science*

論文タイトル：Asymmetric Visible-to-Near-Infrared Absorption Responses of Nickel Dithiolene Complexes Induced by Ambipolar Charge Injection

著者：Masatoshi Ito, Tomoko Fujino*, Flavia Pop, Narcis Avarvari, Rie Makiura, Jun-ichi Yamaura, Daisuke Nishio-Hamane, and Hatsumi Mori*

DOI：10.1002/advs.78737

なお、本論文は、Advanced Science Young Innovator Award のバーチャルコレクション（Finalist：藤野智子）への招待論文です。