

12pWH-6 [Pd(dmit)₂]塩の電荷分離状態の分光測定と解析

理研・科学技術振興機構

田村雅史, 田嶋陽子, 竹中康司,
高木英典, 加藤礼三

Spectroscopic study of charge separation in [Pd(dmit)₂] salts

RIKEN, JST-CREST

M. Tamura, A. Tajima, K. Takenaka,
H. Takagi, R. Kato

[Pd(dmit)₂]塩の多くは、常圧下でハーフフィロド（二量体 1 個あたりスピン 1/2）の常磁性 Mott 絶縁体であり、加圧下で金属伝導を示す。ところが中には、金属状態や常磁性絶縁体状態から低温で一次相転移して、非磁性絶縁体の基底状態をもつものがある（Cs 塩および Et₂Me₂Sb 塩）。この低温相は、分子間距離の顕著な相違で特徴づけられる 2 種類の非等価な二量体をもつ。それらの二量体は、次のような電荷分離を起こして、異なった価数状態にあると考えられる。



もともと uniform なハーフフィロド系で電荷分離（電荷秩序）が起きることは、サイト間 Coulomb 斥力に基づいた従来の考え方では説明できない。我々は、[Pd(dmit)₂]塩の最大の特徴である、“HOMO-LUMO interplay” に注目して、電荷分離状態が安定化する機構を提案した [1]。すなわち片方の二量体が中性化して分子間距離を縮め、“分子間結合”を強化することによるエネルギー利得が、他方の二量体での電子対形成コストを上回っていると考えられる。

この“分子間結合”の強さは、HOMO および LUMO の結合性準位から反結合性準位への光学遷移のエネルギーに対応する。二量体構造をもつ [Pd(dmit)₂]塩では、1.3-1.4 eV 付近にこれらの遷移が重なって観測されているが、Cs 塩の低温相では 1.1 eV と 1.5 eV に分裂する [2]。これをそれぞれ [Pd(dmit)₂]_2²⁻ のものと [Pd(dmit)₂]_2⁰ のものであると帰属すれば、強度比も説明され、上記の電荷分離機構が支持される。

当日の講演では、Et₂Me₂Sb 塩に対する結果もあわせて議論する。

[1] M. Tamura, R. Kato: Chem. Phys. Lett. 387 (2004) 448.

[2] H. Tajima et al.: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 181 (1990) 233; Solid State Commun. 79 (1991) 337; A. E. Underhill et al.: J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991) 933.