

## [Pd(dmit)<sub>2</sub>]塩における二量体内電荷分離 現象の発見

(理研・分子研) ○山本貴・田村雅史・深谷敦子・加藤礼三・薬師久弥  
Intra-dimer charge separation of the [Pd(dmit)<sub>2</sub>] salt  
(RIKEN, Institute for Molecular Science) YAMAMOTO, Takashi; TAMURA,  
Masafumi; FUKAYA, Atsuko; KATO, Reizo; YAKUSHI, Kyuya

【序】 $\kappa$ -型 ET 塩に代表される二量化の強い分子性導体の物性は、二量体を1分子とみなした On-site Coulomb 力( $U$ )に、支配されると考えられている。この考え方では、二量体内の分子は等価である。ところが、二量体内の分子間 Coulomb 力( $V_{\text{intra}}$ )も強いはずであり、二量体内の電荷分離が観測されないのは、不自然である。[Pd(dmit)<sub>2</sub>]塩は、この疑問を解消できると考えるに至った。何故なら、構造的な特性から、 $U$  と  $V_{\text{intra}}$  のどちらも支配的になり得るからである。本年会では、三斜晶系 EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 塩に着目し、分光学的手法にて電荷分離を調べた。

【実験・結果】これまでに、[Pd(dmit)<sub>2</sub>]塩の C=C 伸縮振動を解析する方法論はおろか、正しい帰属も存在しなかった。二量体内の分子間結合を考えることで、正しい帰属に到達できた。これを基に、電荷鋭敏モードと電荷配列鋭敏モードを見出し、多くの [Pd(dmit)<sub>2</sub>]塩に適用できることがわかった。表題物質の C=C 伸縮振動と電荷移動遷移を測定した結果、二量体内でイオンの分子(R)と中性的分子(P)に電荷分離し、積層方向に4分子を1単位とした対称的配列、積層軸方向に...[RP][PR]...を示した。

【考察】[Pd(dmit)<sub>2</sub>]塩は極めて強い二量化のため、分子軌道準位の逆転が起こる。この時、軌道準位と格子歪みが結合した二量体”間”電荷分離と、 $V_{\text{intra}}$ と格子歪みが結合した二量体”内”電荷分離が起こり得る。表題物質は後者に相当する。 $\kappa$  塩で明瞭な電荷分離が観測されないのは、前者・後者どちらか一方の要請すら満足できないためと考えられる。従って、[Pd(dmit)<sub>2</sub>]塩は、 $\kappa$  塩に代表される  $U$  に依拠した超伝導体と、 $\beta$ ”塩に代表される  $V$  に依拠した電荷揺らぎ超伝導体を、統一的に理解する鍵物質であることが示唆される。更に [Pd(dmit)<sub>2</sub>]塩は、多自由度(軌道準位・電荷・格子・スピン)を持つ分子固体という点でも興味深い。