

振動分光学的手法による[Pd(dmit)₂]塩の分析法(阪大院理¹・理科大理工²・理研³・豊田理研⁴)山本 貴¹、中澤 康浩¹、田村 雅史²、加藤 礼三³、薬師 久弥⁴

【序】 X[Pd(dmit)₂]₂ (X = 対カチオン) は、図1に示すように、二量体化が強く、この二量体が積層構造を示す。二量体間の重なり積分は、積層方向・横方向・斜め方向、それぞれ同程度なので、擬二次元系(擬三角格子)である。X[Pd(dmit)₂]₂は分子性導体の中でも、多様な基底状態(二量体内の電荷分裂・二量体毎の電荷分裂・Valence Bond Order・スピン液体・反強磁性・超伝導)を取る。面白いことに、この多様性は、図1の共通した二次元構造から生じる。従って、X[Pd(dmit)₂]₂の分子間相互作用の僅かな違いを分析できれば、伝導性を支配する普遍的原理を導出できるはずである。本討論会では、振動分光による[Pd(dmit)₂]塩の分析法と、その適用結果を報告する[1]。

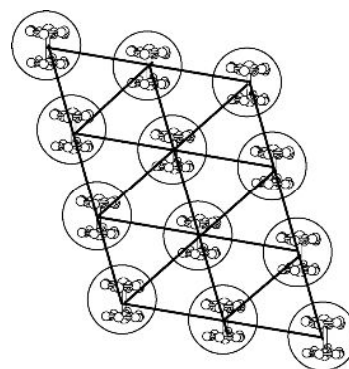


図1: X[Pd(dmit)₂]₂における、Pd(dmit)₂分子の二次元配列。

【基本的振動モード】 X[Pd(dmit)₂]₂は二量体化が極めて強いため、二量体の LUMO(HOMO)は、単量体の HOMO (LUMO) から形成される(準位の逆転)。これらの準位にある分子軌道では、C=C二重結合の寄与が大きい。従って、C=C伸縮振動を調べれば、伝導性・磁性に寄与する有用な情報が得られるはずである。まず、単純な二量体を考えると、4種類のC=C伸縮モードが許される(図2)。この4種が基本形である。

【振動モードの特性】 4種の振動モードの特性をまとめる。B(IR)の波数は分子の電荷量を最もよく反映するので、電荷分裂の判定に有用である。A(R)は、二量体毎の電荷を反映する一方、二量体内の個別の電荷には鈍感である。A(R)は本来ラマン活性である。ところが、e-mv相互作用により赤外活性なA(IR)モードとして観測される場合がある。これは、二量体間の相互作用が交替する場合(4量体形成など)に起こる。つまり、A(IR)の挙動から、二量体間相互作用を評価できる。D(R)は、二量体内相互作用の強さに応じて、低波数シフトを示す。D(R)は二量化度に鋭敏なので、軌道準位にも鋭敏である。従って、D(R)は励起光依存性も示す。C(IR)は、二量体間・二量体内、両方の相互作用の影響を受ける。

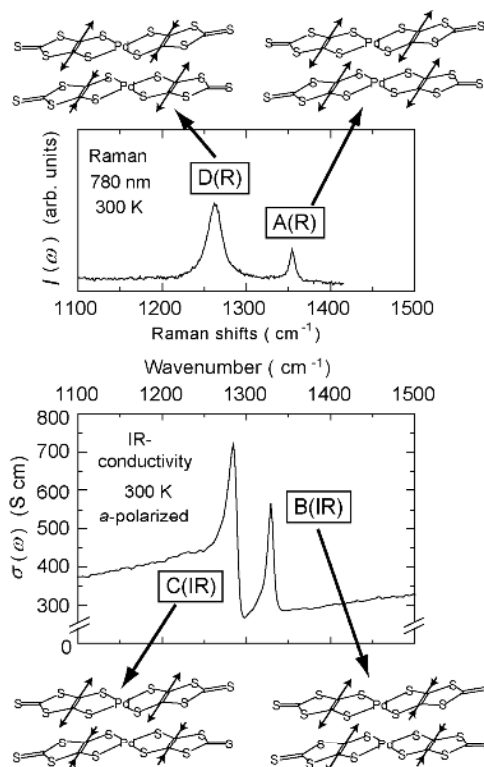


図2: X = Et₂Me₂Pの室温における、ラマン・赤外(伝導度)スペクトルに観測される。4種の基本的振動形。

【分析例①】 既に低温結晶構造が得られている、 $X=Et_2Me_2Sb$ について記す[2]。この物質は、約 70K 以下で二量体毎の電荷分裂を示す。図 3 に示すように、低温では 2 つの B(IR) (=B(IR)1 と B(IR)2) が観測されるので、イオンの分子と中性的分子が共存している。A(IR)まで A(IR)1 と A(IR)2 に分裂する。これは、二量体そのものがイオンの・中性的であることに対応する。D(R)モードの分裂は、二量体内相互作用 (二量化度) が、イオンの二量体と中性的二量体で異なるためである。二種類の A(IR)が観測されるのは、イオンの二量体と中性的二量体がそれぞれ 4 量体を形成するためである (上段の挿入図)。これらの結果は、構造解析の結果と悉く一致する。

【分析例②: 多様な基底状態】 次に、a) $X=EtMe_3P$ (三斜晶・二量体内電荷分裂)、b) $EtMe_3P$ (単斜晶・Valence Bond Order・弱圧超伝導体)、c) $EtMe_3Sb$ (スピン液体)、d-1)・d-2) $Et_2Me_2P \cdot Me_4P$ (反強磁性体) における違いを述べる。図 4 のスペクトルは、下から上に向かって、縮退が解けて行く様相を呈する。以降、A(IR)の観点から、a)~d)の違いを述べる。A(IR)の強度は、a)では強く、b)ではやや強く、c)では弱くなり、d-1)・d-2)ではほぼ消失する。A(IR)の波数は、a)から c)の順に上昇する。解析の結果、a)では、(電荷分裂と協奏的に) 強固な 4 量体が生じている。b)は、4 量体の揺らぎ (組み換え) が、a)よりも低温まで保持される。c)では、4 量体の組み換えが顕著であり、電荷も Bond もスピンも秩序化できないと考えられる。d-1)・d-2)では、そもそも 4 量体化が起こらず、最もモット絶縁体に近い。このように、A(IR)モードだけでも、基底状態を議論できる、重要なデータを取得できる。

発表当日には、なぜ $X[Pd(dmit)_2]_2$ が 4 量体化を起こしたのか (揺らぐのか)、議論する予定である。D(R)・B(IR)や、近赤外領域の電子遷移についても報告する予定である。

【参考文献】 [1] T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, T. Fukunaga, R. Kato, and K. Yakushi, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 074717 (2011). [2] A. Nakao, R. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. 74, 2754 (2005).

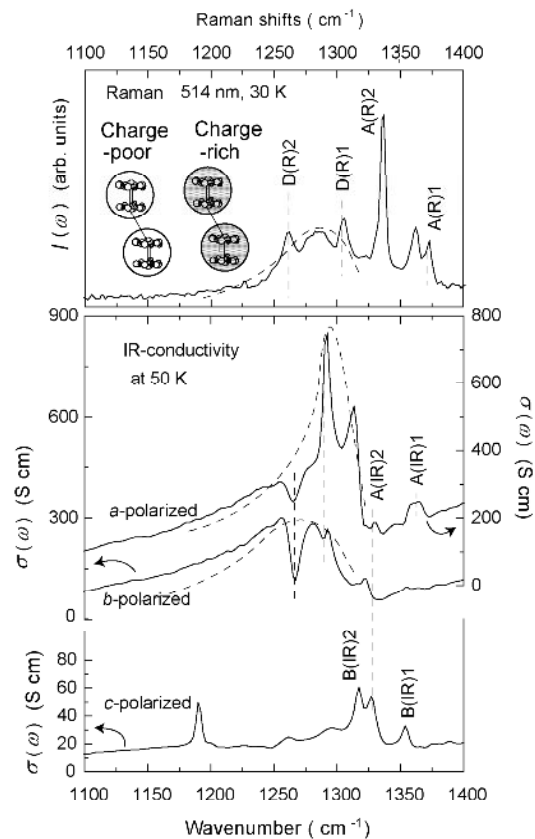


図 3: $X = Et_2Me_2Sb$ の、二量体毎の電荷整列状態における、ラマン・赤外 (伝導度) スペクトル。

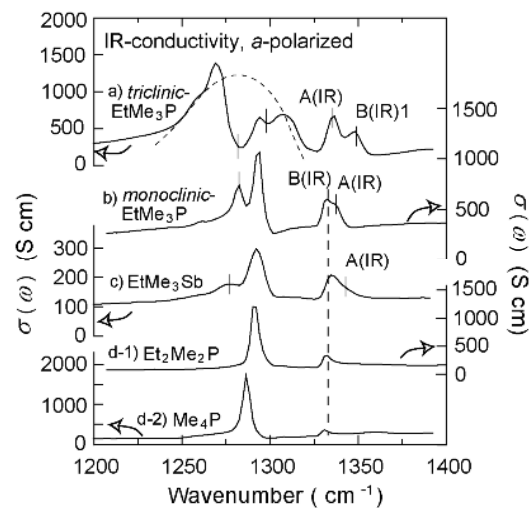


図 4: 様々な基底状態における赤外 (伝導度) スペクトル。最大伝導方向の偏光反射スペクトルから得ている。