

2D02

軌道準位が逆転する分子性固体 $X[M(dmit)_2]_2$ における遠隔的相互作用

(愛媛大院理工¹, 理科大院理工², 理研³, 豊田理研⁴, 阪大院理⁵, 高輝度光科学研究センター⁶)

○山本貴^{1,3,5}, 藤本尚史¹, 内藤俊雄¹, 田村雅史², 加藤礼三³,

薬師久弥⁴, 中澤康浩⁵, 池本夕佳⁶, 森脇太郎⁶

(Ehime Univ., Tokyo Univ. of Science, RIEKN, Toyota Inst. of Chem. And Phys., Osaka Univ., JASRI/SPring-8) ○Takashi Yamamoto, Toshio Naito, Masafumi Tamura, Reizo Kato, Kyuya Yakushi, Yasuhiro Nakazawa, Yuka Ikemoto, Taro Moriwaki

【序】分子性固体の低次元不安定性やポリエンにおける結合交替のような、結晶中や高分子中の結合性に起因する現象は非常によく知られている。また、電荷整列状態や電荷揺らぎといった、最近接クーロン力 (V) のような遠隔力による相転移も広く認知されている。ところで、ジチオレン錯体に属する $X[M(dmit)_2]_2$ (大部分の X はオニウムである。 $M = Pd \cdot Pd$) は、Valence-Bond-Order (= VBO) と斥力が、競合するどころか、むしろ、協奏的に作用する。これは、 $[M(dmit)_2]$ が強い二量体化を示すことに起因する。二量体としての HOMO (LUMO) は、単量体の LUMO (HOMO) 2 つから形成される。このような現象は HOMO-LUMO 逆転と呼ばれる。本講演の前半では、VBO と斥力 (V) の協奏的相互作用が、二量体よりも広範囲に及ぶ (遠隔的である) ことを紹介し、その結果、幾つかの自由度が生まれることを紹介する。後半には、この自由度に起因すると考えられる 2 つの物質の基底状態に関して議論する。物質の略称は表 1 に示してある。

【軌道準位逆転の効果①】非磁性絶縁体の t13P と m13P (加圧下超伝導体) は、VBO と V が協奏的に作用し、4 量体化する。図 1 左にあるように、積層軸方向 (図では横方向) の 4 量体において、VBO の要請を受ける軌道 OCC-1 と、 V の要請を受ける軌道 OCC-2 が存在する。この協奏的作用のため、三角格子に極めて近い m13P でさえ秩序化して

しまう。ところで、積層軸間に関しては、t13P では V が優勢であり、m13P では VBO が優勢である。つまり、両者に自由度がある。

【軌道準位逆転の効果②】非磁性絶縁体の b22Sb は 8 量体化 (図 1 右) を示す。中央にあるイオンの二量体と外側にある中性的二量体では、主に電子が収容される軌道が異なる。それぞれ、単量体の HOMO と LUMO の影響を受けた軌道 (OCC-1 と OCC-2, OCC-3 と OCC-4) である。これだけでも二量体内の VBO と V が協奏的に作用する。しかし、これだけでは、8 量体であることの説明にはならない。面白いことに、二量体間距離 (隣接分子の Pd-Pd 距離) は、 $d_{PR} < d_{RR} < d_{PP}$ という関

表 1 物質略称・基底状態・三角格子からのズレの一覧。

CO = 電荷整列。 $2t_x / (t_x + t_b)$ は三方向の移動積分比で、拡張ヒュッケル法と反射スペクトルから見積られている。

物質名	略称	基底状態	$2t_x / (t_x + t_b)$
triclinic-EtMe ₃ P[Pd(dmit) ₂] ₂	t13P	dimer内 CO+VBO	0.289
monoclinic-EtMe ₃ P[Pd(dmit) ₂] ₂	m13P	VBO	1.049(0.95)*
β' -Et ₂ Me ₂ Sb[Pd(dmit) ₂] ₂	b22Sb	dimer間 CO+VBO	1.005
β' -EtMe ₃ Sb[Pd(dmit) ₂] ₂	b13Sb	スピン液体	0.907
β' -EtMe ₃ As[Pd(dmit) ₂] ₂	b22As	反強磁性	0.839

係になる。また、イオンの分子や中性的分子の電荷量は、整数値から大きくずれている。これらの現象は、t13P や m13P と同様に、積層軸方向の二量体間の相互作用を導入すれば説明できる。8量体の軌道では、VB0 と V の協奏的作用が二量体のとき以上に促進され、電荷が流れ込むからである。ところで、b22Sb も三角格子に極めて近い。それでもなお秩序化するのには、この協奏的相互作用に起因する。この場合でも、潜在的に自由度は存在し、例えば、二量体間相互作用の強さや、軌道逆転自体の有無、などである。前者に関しては、M = Pt と Pd の電荷配列の違いとの関連性から興味を持たれる[1]。

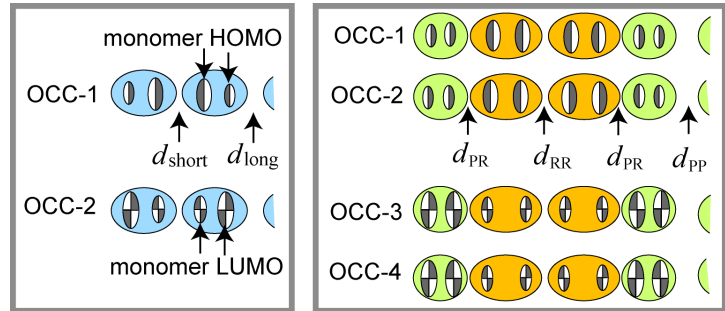


図1 分子間の軌道相互作用を考慮に入れた、4量体（左）と8量体（右）の例。全て占有軌道で、OCC-1 が最も高い準位である。白黒の楕円は単量体の HOMO と LUMO である。白黒は位相を、大小は電荷量を表している。

【自由度の存在が示唆される物質】スピン液体の b13Sb と反強磁性の b13As について紹介する。図2で示した両者の赤外・ラマンスペクトルは、上述した m13P (t13P) と b22Sb の中間に位置するような挙動を示した。この現象から、m13P (t13P) と b22Sb の双方の協奏的相互作用が競合する（自由度がある）ことが示唆される。b13Sb と b13Ab には相違もあり、b13Sb のほうが b13As よりも、局在状態のスペクトルから遠い。例えば、二量化度・電荷量・4量化度に鋭敏なモード ($D \cdot B \cdot A_{IR}$) は、b13Sb ではブロードに観測され、b13As では明瞭に分裂（独立）して観測される。これは、協奏的相互作用によって許される複数の状態が、動的に共存するのか、静的に共存するのかという違いを反映している、と示唆される。この VB0 形成に関わる自由度の存在は、b13Sb のスピン液体的挙動や、6K における熱異常との関連からも興味を持たれる[2]。

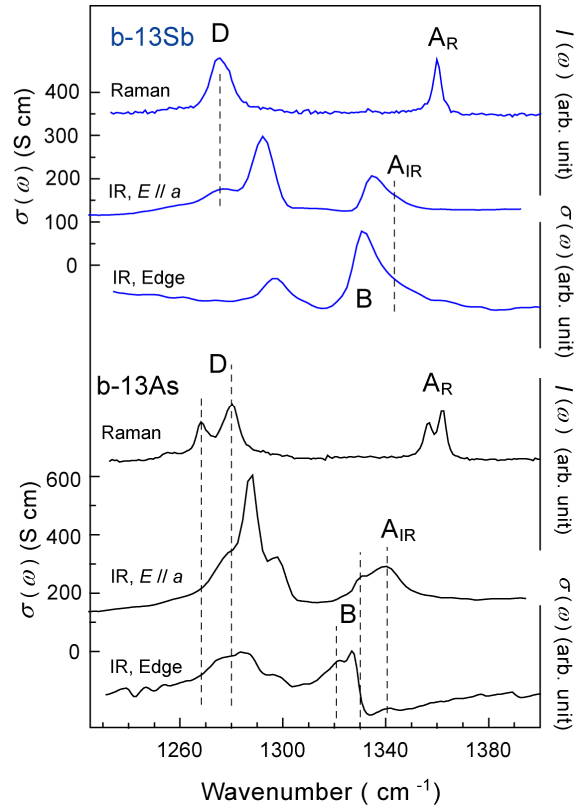


図2 スピン液体b13Sbと反強磁性体b13Asの5Kにおける。C=C伸縮振動スペクトル。それぞれ上から順に、「633nm励起のラマンスペクトル」、「a偏光の反射スペクトルから得た伝導度スペクトル」、「伝導面垂直に近い偏光を用いた反射スペクトルから得た伝導度スペクトル」である。

- [1] 石川忠彦ら、日本物理学会第68回年会（2013年3月）28pXN-8。T. Ishikawa, *et. al.*, PIPT5, June 2014, Bled, Slovenia
- [2] S. Yamashita, *et. al.*, *Nat. Comm.*, 2, 275/1-275/6 (2011).など