

振動分光による $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ および $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の分子非対称化の研究

¹愛媛大院理工, ²理研

○山本貴^{1,2}, 高杉滉¹, 内藤俊雄¹, 加藤礼三²

Asymmetric distributions of electrical charges on $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ and $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

○Takashi Yamamoto^{1,2}, Koh Takasugi¹, Toshio Naito¹, Reizo Kato²

¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Japan

²RIKEN, Japan

【Abstract】 We observed C=C stretching modes of $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ and $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$, those which, respectively, exhibit antiferromagnetic and charge-ordered states in low temperatures. Behavior of electron-molecular vibrational modes of $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ and $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ suggest weak tetramerization and inter-dimer charge separation, respectively. Those phenomena are ascribed to cooperative interaction between electron-phonon interaction and nearest neighbor Coulomb interaction, which is characteristic of interchange in MO levels due to tight dimerization. Behavior of the charge sensitive modes of both compounds indicates asymmetric distribution in electrical densities of two ligands in monomer as predicted by theoretical studies, where different MOs near Fermi energy are mixed owing to asymmetric and tight dimerization.

【序】 金属ジチオレン錯体塩 (= $\text{X}[\text{M}(\text{dmit})_2]_2$ 塩, X: 一価の陽イオン, M: Pd・Pt) は二つの錯体分子が強い二量化を示しており, 二量体が擬三角格子を組む二次元系の分子性固体である (Fig. 1)。X を変えると多様な物性 (反強磁性絶縁体, 電荷整列絶縁体, 量子スピン液体, 圧力下超伝導, 圧力下金属化) を示す。二次元構造が同様な分子固体としては, 最大の基底状態を有するので, 電荷やスピンの高い自由度を与える何らかの機構が潜むと期待される。X[M(dmit)₂]₂ 塩の最大の特徴は, 強い二量化により単量体と二量体の分子軌道準位が逆転することであり, 我々は準位逆転に由来する重要な効果を見出した[1]。互いに独立した異なる軌道において, 一方の軌道では結晶中で分子間の結合 (= 電子-格子相互作用) を担い, もう一方の軌道では結晶中で電子相関 (電子間反発による電荷分離など) を担うという, d 電子系の軌道自由度のような効果を示す。また, 分子の対称

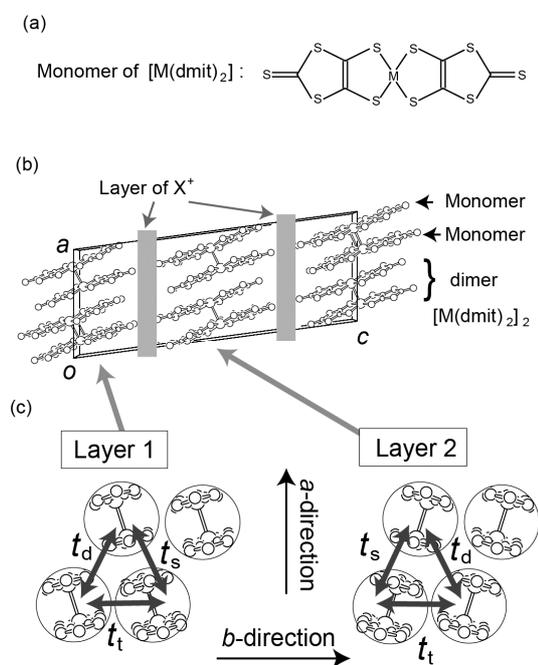


Fig. 1. (a) Monomer of $[\text{M}(\text{dmit})_2]_2$. (b) and (c) Schematic views of the crystal structure of β' - $\text{X}[\text{M}(\text{dmit})_2]_2$ salts as viewed along the (b) b - and (c) c^* -axes.

性低下に伴う軌道同士の混合により、電荷とスピンの新たな自由度を生むという理論研究も報告されている[2]。

そこで、既存の $X[M(\text{dmit})_2]_2$ 塩を上記の観点から再考する研究を行なっている。反強磁性状態の $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩 (P-Pd 塩) と、電荷整列を示す $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ 塩の類似物質である $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ 塩 (N-Pt 塩) の分子内振動の測定結果を基に、上述の効果を探索したので報告する。

【方法】 P-Pd 塩は 5 K に冷却して、 a -、 b -、 c^* -偏光の赤外反射スペクトル、および、633 nm レーザーによるラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルは c^* -偏光の光を入射して無偏光の後方散乱光を検知した。N-Pt 塩は 6 K に冷却して 785 nm レーザーによるラマンスペクトルを測定した。

【結果・考察】 Fig. 2 に P-Pd 塩の a -軸偏光の赤外反射スペクトルから得た伝導度スペクトルを示す。B₂ は B モードと呼ばれる C=C 伸縮振動に属し、その波数は電荷量に鋭敏である。B₂ の波数は $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ 分子当たり -0.5 価 (配位子当たり -0.25 価) に位置する。本来 C=C 伸縮振動は温度低下に伴い、先鋭化してピーク高さが増大するが、むしろ減少している。一方で B₁ と B₄ は B₂ と強度交換をしているように見える。B₁ と B₄ は 50 cm⁻¹ 程度離れており、大きな価数の差が見込まれる。もし、B₁ と B₄ の出現の原因を、二量体毎に電荷量が異なるタイプの電荷整列と考えると、二量体の電荷量 (二量化度) に鋭敏でラマン活性な A (D) モードが分裂しないので矛盾する。ところで、(一部の) $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ 分子の非対称化を仮定すると、 a 軸方向に配位子間の電荷移動が分子内振動により誘発されるので、B₁ の線幅が広いことと矛盾しない。B₁・B₂・B₄ は電荷量が大・中・小である配位子に帰属され、電荷量の異なる配位子からなる $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ 分子の存在が示唆される。また、弱い四量化 (電子-格子相互作用) を示す C₄ も存在するので、軌道自由度に起因する効果 (四量化) と上述の非対称化が共存している。

Fig. 3 に N-Pt 塩のラマンスペクトルを示す。二量化度に鋭敏な D モードが分裂するので、二量体毎に電荷量が異なるタイプの電荷整列である。A モードはある程度電荷量に鋭敏である。D₁ より低波数側の弱いモードの何れかが A₄ モードに帰属されるのであれば、A₁・A₂・A₄ は P-Pd 塩の B₁・B₂・B₄ と同じ関係になる。N-Pt でも軌道自由度に起因する効果 (電荷分裂) と非対称化が共存している。

【参考文献】

- [1] T. Yamamoto, *et al. JPSJ* (2011) **80**, 123709.
 T. Yamamoto, *et al. JPSJ* (2014) **83**, 053703.
 T. Yamamoto, *et al. JPSJ* (2016) **85**, 104711.
 [2] H. Seo, *et al. JPSJ* (2015) **84**, 044716.

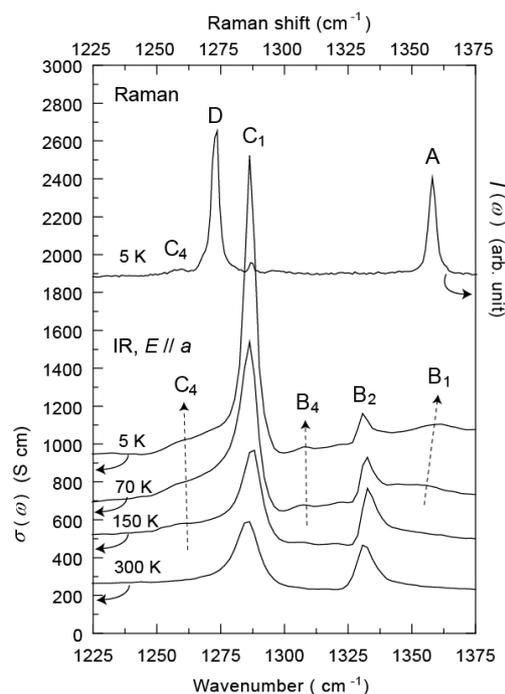


Fig. 2. Raman and conductivity spectra of P-Pd salt. Conductivity spectra of 150, 70 and 5 K are offset by 200, 400 and 800 S•cm, respectively.

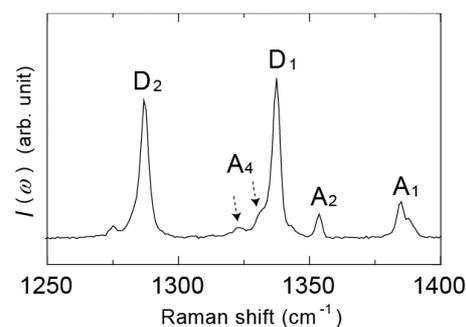


Fig. 3. Raman spectra of N-Pt salt at 6 K.