

強く二量化した二軌道分子の電子状態： [Pd(dmit)₂]塩のモデル

理研

田村雅史，加藤礼三

Electronic States of a Strongly Dimerized Two-Orbital System: A Model for
the [Pd(dmit)₂] Salts

RIKEN Masafumi Tamura, Reizo Kato

種々の有機導体の中で，[Pd(dmit)₂]塩の特徴は非常に強い二量化である．二量体では，元の[Pd(dmit)₂]分子のHOMOもLUMOも大きく二分裂する(分裂幅 ~ 1.2 eV)．その結果，陰イオンラジカル塩(アクセプター)であるにもかかわらず，不対電子(伝導キャリア)は，元のLUMOからできたバンドではなく，元のHOMOの反結合性軌道からできたバンドに入る．この系の電子状態を考えると，このように二軌道の自由度が(潜在的に)かかわってくる点に，他の有機導体にはない特徴がある．

[Pd(dmit)₂]塩の固体としての電子状態については，すでに森らによる研究があり，二量体間の相互作用や基底状態の磁気相図などが計算されている[1]．ここではそれとはやや異なって，二量体の分子設計という観点から，二量体自身の電子状態を簡単なモデルで取り扱い，二軌道の自由度が与える影響を考察した．例えば，ETのような1軌道系の二量化では，鹿野田らによって指摘されたように， $t \ll U$ (t は二量化の強さ， U は単量体内の電子間斥力)の極限で，二量体内の有効電子間斥力は， $U_{\text{eff}} \propto t$ と表せる[2]．しかし今の場合にはこの極限は必ずしも適当ではない．そこで2つの軌道(HOMOとLUMO)をもつ分子が二量化してできた4軌道系をHubbardモデルで表現し，二量体に2 \sim 4個の電子が収容されたときの最低スピン多重度基底状態をそれぞれ求めて，それらのエネルギー $\varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ から $U_{\text{eff}} = \varepsilon_2 + \varepsilon_4 - 2\varepsilon_3$ を評価した．Spin singlet 基底状態の計算に関しては，対称性とvalence bond描像の利用により計算が簡単化され，結果の解釈も容易になる．計算結果によれば， $t \sim U$ の領域では， U_{eff} は二量化の強さ t に単純には比例せず，また二量化を強くしていくと U_{eff} が飽和したり減少したりすることがある．この傾向は，元の分子でのHOMO-LUMO準位差が相対的に小さいと，さらに顕著になる． U_{eff} が増加しなくなるのは，二量体に4電子収容したとき，HOMO-HOMOとLUMO-LUMOに1対ずつ入り，「二重結合」ができて安定化されることによる．この結果は，通常バンド計算の予測を素直に拡張したものになっているが，一方で電子相関が重要な場合に軌道自由度が潜在的に果たし得る役割を1つ示している．

文献

[1] M. Mori *et al.*: *J. Low Temp. Phys.* **117** (1999) 1723; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341** (2000) 549; *Synth. Met.* **120** (2001) 945.

[2] 鹿野田: 固体物理 **30** (1995) 240.