

29pWL-15 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の 70 K 相転移(4) : 磁性と転移機構

理研, 科学技術振興機構

田村雅史, 田嶋陽子, 加藤礼三

70 K Phase Transition in $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (4): Magnetism and the Mechanism

RIKEN, JST-CREST

Masafumi Tamura, Akiko Tajima, Reizo Kato

一般に四面体型陽イオン (Me_4P^+ など) と $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ の 1:2 塩は, 常圧では常磁性絶縁体である. これは強く二量化した $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ユニット上に 1 個ずつキャリアが局在した Mott 絶縁体状態で, 局在スピン間にはフラストレートした反強磁性相関が働いている[1].

$\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ も常温程度では同様の磁性を示す. ところが最近作製に成功した高純度試料で磁性の温度変化を調べると, 70 K で常磁性から非磁性に急激に変化する一次相転移が観測された (図 1). 以前の試料も転移点以上の挙動はほとんど同じだが, 低温までフラストレートした常磁性状態が続く[1].

二量体の電子状態を 4 軌道 Hubbard 模型で取り扱ったところ, 強い二量化の下では HOMO と LUMO の電荷が互いに遮蔽し

合う効果により中性二量体が安定化し, 自ら二量化を強めて HOMO-LUMO 二重結合を形成することがわかった. これに伴って不對電子が対を作って他方の $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ に入り, 非磁性の電荷分離 (不均化) 状態に転移すると考えられる ($2 \text{ dimer}^- \rightarrow \text{dimer}^0 + \text{dimer}^{2-}$). 最終的には二量体間の静電相互作用で電荷配列が秩序化するはずだが, この模型では転移機構は, むしろ二量体内の格子変形を伴った共鳴安定化であり, HOMO-LUMO 二準位系に特徴的な機構が働いている. 実際, dimer^0 と dimer^{2-} に対応する構造非等価な二量体が低温相の X 線構造解析によって見出されている (29pWL-14).

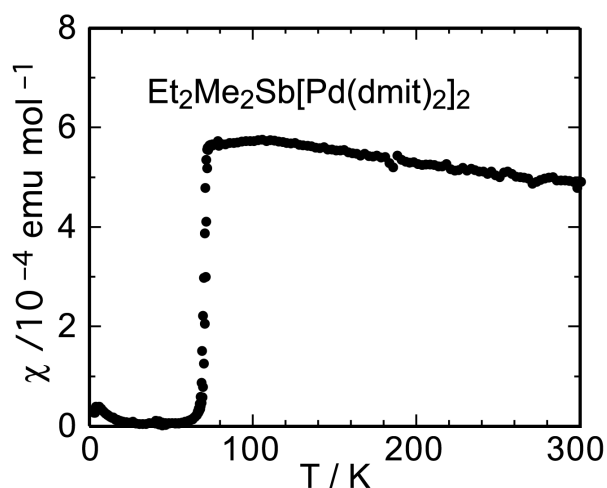


図 1 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の磁化率の温度依存性.

[1] M. Tamura and R. Kato: *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) L729.