

加藤礼三

理化学研究所 加藤分子物性研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

reizo@riken.jp



## 分子性量子スピン液体におけるスピン・電荷・軌道・格子自由度

正三角形を辺共有で敷き詰めた格子の各頂点に電子を 1 つずつ置いた時、電子のスピン間に（スピンを互いに逆向きにして整列しようとする）反強磁性相互作用が働くと、スピンの向きが定まらず（スピンがどちらを向いてもエネルギーが変わらない）フラストレーションが起こる。量子効果の強い  $S=1/2$  スピンの場合は、スピン間に valence bond（スピン二重項：2 つの状態の量子力学的線形結合。共有結合）が形成され、その位置が定まらないで膨大な数の配置パターンが量子力学的に重なり合うというのが、Resonating Valence Bond (RVB) と呼ばれる「量子スピン液体」(QSL) のモデルである。QSL は、未だに波動関数すら確定していないエキゾチックな量子状態である。我々は、金属錯体のアニオンラジカル塩  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  が QSL の候補物質であることを見出し、その性質を研究している[1]。この系ではスピン  $1/2$  を有する二量体ユニット  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^-$  が三角格子を形成している。対カチオン部位 ( $\text{EtMe}_3\text{Sb}^+$ ) の置換・混晶化によって三角格子の異方性が制御でき、基底状態が、反強磁性 (AF) 相、電荷秩序 (CO) 相、Valence bond 秩序 (VBO) 相と多様に変化する。 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の QSL 状態は、「相」として AF 相と CO 相との間に挟まれている。CO 相と VBO 相は、いずれも格子変形を伴う非磁性状態への転移によって生じ、VBO 相では四量体、CO 相では八量体が形成され、両者共に、不均一な電荷分布を伴う閉殻構造を持つ。重要な点は、これらの閉殻多量体において、valence bond 形成による安定化と、電荷の不均化によるクーロン反発の緩和とが連携していることである。また、AF 相においても、1 つの  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  分子の左右で電荷の不均化が起きていることを観測した[2]。

振動（赤外・ラマン）スペクトル解析は、QSL 状態において 3 つの状態（二量体、四量体、八量体）が絶えず組み替わり、QSL 状態の発現に重要な役割を果たしていることを示唆している[3]。通常、「スピン系」の議論はスピンの自由度だけを取り扱うが、分子系の量子スピン液体では、さらに電荷・軌道・格子自由度が、連動して関与することが明らかとなってきた。

### 参考文献

- 1) R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 355-374 (2014).
- 2) S. Fujiyama and R. Kato, ISCOM2017, POS-035, Miyagi, Japan, 2017 September.
- 3) T. Yamamoto, T. Fujimoto, T. Naito, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Yakushi, Y. Ikemoto, T. Moriawaki, and R. Kato, *Scientific Reports*, **7**, 12930 (2017).