

量子スピン液体相近傍での磁気モーメントの分子内分裂

藤山 茂樹 〈理化学研究所 fujiyama@riken.jp〉

加藤 礼三 〈理化学研究所 reizo@riken.jp〉

分子が自己組織的に集合し固体となっている分子性固体には、金属元素のみからできた化合物や金属酸化物などの無機固体にはない特徴がある。分子は多数の原子が集まった集合体であるため、分子性固体のコリットセルは非常に大きくなる。また伝導性や磁性を担う π 共役電子は分子上で非局在化しており、それらの分子間における相互作用は相対的に小さいため試料に対する圧力や電場印加などの摂動により容易に電子状態を変化させることが可能となる。

近年、分子性固体はこの「柔らかさ」という力学的特長以外に、固体中電子の量子性を巧みに取り出すのに適した物質系なのではないか、という認識がひろがりつつある。200 K を超える転移温度を示す H_2S や LaH_{10} などの超伝導は高圧力下で分子がポリマー結晶化し巨視的量子現象として発現した例である。

物質の磁性に着目する。磁性の起源は結晶格子点に局在した電子スピンである。本稿で扱う(Cation) $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では1価のカチオン(陽イオン)とアニオン(陰イオン)が1:2の比で存在する。アニオンである2つの $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子は、2分子がほぼ正対した二量体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ を形成しており、これが1つの $s=1/2$ 電子スピンをホストする $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 二量体を形成する。二量体どうしのスピン間相互作用は(近似的に)二等辺三角形ネットワークを形成し、二等辺と対辺の比に依存した多彩な磁性相を作り出す。磁性層間の相互作用は小さいため、本系は良好な二次元 $s=1/2$ 量子スピンのモデルを与える。

反強磁性相互作用のある二次元正方格子では、絶対ゼロ度ではスピンはアップ・ダウンが交替した秩序状態を作る。しかし、

電子スピスが三角形ネットワークを形成するとき、強い量子揺らぎによりスピンの整列は阻害され、量子スピン液体という非自明な磁気状態となる可能性が指摘されている。量子スピン液体は通常の古典的な秩序と異なり明確な対称性の変化を伴わないため実際の物質開発は難しく、またスピンの有する量子性を機能として取り出すことに成功していない。

一方これまでに分子性固体の複数の物質が量子スピン液体の候補物質として挙げられており多方面からの研究が行われている。

われわれは分子性量子スピン液体 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ と磁気相図上で隣接する反強磁性状態の核磁気共鳴スペクトルを測定し、2倍にもおよぶ大きさの違いを有する二種類の磁気秩序モーメントを観測した。秩序モーメントは分子二量体にホストされた $s=1/2$ スピンに由来することから通常ならば分子内で位相を揃えた一体のアップまたはダウンのモーメントが期待されるが、今回の実験は秩序モーメントが分子内で分裂することを示している。

この新規磁気構造は分子のもつ多軌道性と密接に関連していると考えられる。分子を理解するための福井謙一のフロンティア軌道理論はHOMO/LUMOという2つの分子軌道で理解される。両者は孤立した分子では混ざり合わないが、固体中の分子間ではそれが可能となり、個々の電子スピんに豊かな個性を与えることをこの成果は主張する。さらにこの個性は分子設計による制御が可能である。エネルギー階層の大きく異なる量子スピンと分子軌道の強い相関が示されたことで、量子揺らぎのようなミクロな世界の効果をマクロに取り出せるような新機能物質の開拓が可能となるだろう。

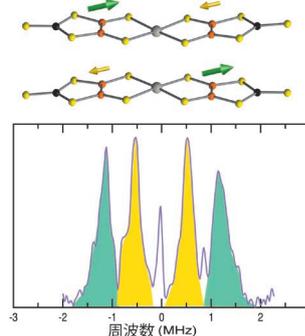
用語解説

量子スピン液体：

固体中で電子スピスが動かず原子位置にとどまる場合、その物質は磁性(磁石としての性質)をもつ。スピン間には平行、または反平行になろうとする作用があるため、ほとんどの物質でスピンは整列し秩序化する。しかし、量子力学の帰結である電子の波・粒子二重性により、スピンの波動性が強調され、スピン秩序が阻害される場合がある。これを量子スピン液体という。

フロンティア分子軌道：

分子の電子状態を記述するための一電子波動関数を分子内原子の波動関数の線形結合として近似したものを分子軌道という。1つの分子の分子軌道は多数あり、エネルギー値と対称性により整理される。これらは、エネルギーの低い順番に電子により占有されていく。分子の性質を決定づけるのは「電子が最後に占有した分子軌道」と「電子に占有されていない分子軌道でエネルギーが最も低いもの」の2つであり、両者の対称性は異なる。この2つをフロンティア分子軌道という。



(Cation) $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の反強磁性秩序相の磁気構造(上)およびNMRスペクトル。磁気モーメントとスペクトルのピークの色はそれぞれ対応している。