

秩序なし+ギャップなしのドロドロ三つ巴液体状態を求めて

Keyword: スピン液体

1. はじめに

スピン系とは、空間に電子などが固定されて、そのスピンだけの自由度を議論するモデルである。統計力学の講義でモデルとして扱われることからわかるように、スピン系の物理は相当理解されている。多くの場合、スピン間相互作用によって低温でなんらかの長距離秩序が発生する。長距離秩序が発生しない場合には、基底状態からの励起状態がエネルギーギャップを持つ「スピンギャップ」状態になると考えられている。1次元のHaldane gapが有名である。

このようにスピン系といえば、長距離秩序を持つか、スピンギャップを持つかという2つの状態で話が終わると思われてきた。図1(a)は一般的に信じられている相図である。長距離秩序もなくスピンギャップもない状態は、量子臨界点の1点でしか存在しない。スピンギャップ相からアプローチすると、スピン励起のギャップが0となったときに、スピン励起がボース凝縮して長距離秩序になると考えてもよい。

しかし最近、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ やEtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$] $_2$ などの物質において、長距離秩序もなくスピンギャップもないようなスピン系が見つかった。¹⁾これをスピン液体という。実際、NMRなどにより低温まで長距離秩序が生じていないことが確認されるとともに、比熱や熱伝導の実験によって励起状態にエネルギーギャップがない(またはあっても非常に小さい)ということがわかっている。ここではスピン液体の理論についてまとめてみる。

2. フラストレーション

まずどのような状況でスピン液体が生じるかを考える。長距離秩序をこわすには、図1(b)のように3番目のスピンのどちらを向いてもエネルギーが変わらないような状況を考えればよい。これをフラストレーションという。²⁾(日本語では、三つ巴・三すくみ、などと言う。)例えば反強磁性三角格子・カゴメ格子・パイロクロア格子などがこの性質を持つ(長距離相互作用によるものも可能)。図1(a)の横軸はこのようなフラストレーションの度合いとみなされる。

ここで、相互作用が反強磁性であることが重要である。この場合、スピンの2つだけでも基底状態はスピン一重項 $1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ となり、この時点ですでに2つの状態の線形結合という量子力学的状態になっている。格子構造が幾何学的フラストレーションを持つ系に反強磁性相互作用があるというシンプルなハミルトニアンから、本質的に量子力学的な液体状態が生じるところがスピン液体の醍醐

味といえる。さらに電荷の自由度が付加されると、高温超伝導のようなエキゾチックな状態までも生じる可能性がある。

3. スピン液体の分類学

スピン系といえども、フラストレーションがあると量子モンテカルロ法などで負符号問題が生じ、低温の状態を調べるのが大変困難になる。そのため、スピン液体についての明確な理論は完成していない。図2の表は、スピン液体の分類をかなり大胆にまとめたものである。³⁾

表中一番上の欄は通常の長距離秩序がある場合である。2番目のvalence bond solid (VBS)は、スピン液体の一種ということもあるが、むしろ「固体」と呼ぶべきものでありスピンギャップを持つ。valence bondというのは2つのスピンのスピン一重項を形成したもので、それが図3(a)のように格子上にきちんと並んだ状態がVBSである。

3.1 RVB 状態

表の3番目以降がスピン液体。図3(b)では、valence bondが格子上に敷き詰められている状況はVBSと同じであるが、その位置は固定されておらず、いろいろな配置の状態が量子力学的な重ね合わせとなっている。この重ね合わせを共鳴と呼んでresonating valence bond略してRVBという。

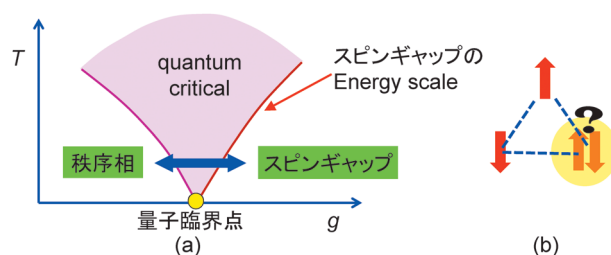


図1 (a) 一般的な相図。横軸は適当なパラメータ。(b) フラストレーション。

	秩序変数	ギャップの有無	励起
反強磁性AF	Staggered moment	gapless	magnon
valence bond solid (VBS)	S=0 dimer-dimer correlation	gapあり C activation-type χ activation-type	Confined spinon
RVB type I	なし	gapあり C activation-type χ activation-type	Deconfined spinon
RVB type II	なし	S=0 gapless, S=1 gap C finite (independent of H) χ activation-type	Deconfined spinon T=0 residual entropy
Spinon Fermi surface	なし	gapless C = γT (?) χ Finite	Deconfined (free) spinon + ゲージ場
Spinon Dirac Cone (Algebraic)	なし	gapless (Dirac point) C = γT^2 (?) $\chi \propto T$ (?)	Deconfined spinon + ゲージ場

図2 スピン液体の分類。

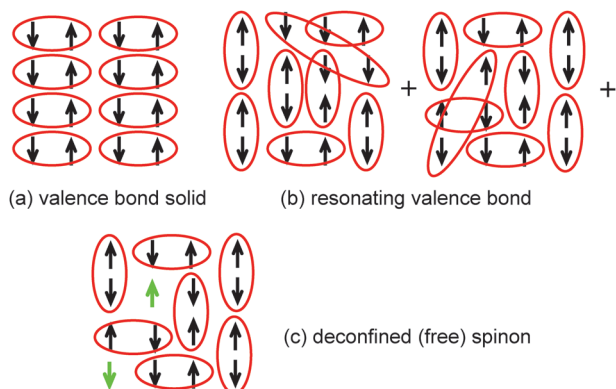


図3 各種のスピン状態. 赤い○で囲まれた2つのスピンは、スピンー重項を形成しているとする。

1つのスピンの着目すると、その valence bond の相手は時々刻々変化していると考えてもよい。その意味で「液体的」な状態である。ただし重ね合わせの数は膨大であり、かつそれぞれの状態の係数がどのような値であるかは、はっきりとわかっているものではない。

ただし、そうは言っても記述することは可能である。P. W. Anderson は 1987 年に高温超伝導の候補として

$$P_G |\text{BCS 基底状態}\rangle = P_G \prod_k [u_k + v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger] |0\rangle \quad (1)$$

という状態を考えた。⁴⁾ P_G は右側の波動関数から $\uparrow$ と $\downarrow$ の電子が同じ格子に上にある状態を排除するという演算子である。格子の数と電子数が同じ場合、この演算子のおかげで電子は格子に隙間なく敷き詰められて動くことができなくなる。実際 (1) 式を実空間で表すと、確かに図 3(b) のような RVB 状態になっていることがわかる。身動きできないクーパ対が valence bond となっていて、図 3(b) の様々な配置の係数は u_k と v_k によって決まる。つまり (1) 式は、明示的に書き下された RVB 状態の 1 つなのである。

実際、正方格子ではこの RVB 状態と反強磁性が共存したものが最もよい変分波動関数であることがわかっている。⁴⁾ さらにこれにホールが導入されれば、電子が動けるようになって、ただちに強相関の超伝導状態に移行できると考えられ、高温超伝導の候補の 1 つとなっている。⁴⁾

3.2 その他のスピン液体

RVB 状態の応用として、「超伝導」ギャップを 0 とすれば

$$P_G |\text{FS}\rangle = P_G \prod_{|k| < k_F} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (2)$$

という状態になる。この状態は表の 5 番目の spinon Fermi surface である。フェルミ面が存在するような形に書かれているが、 P_G のために電子は動けず絶縁体であるのは変わらない。spinon とは、図 3(c) のように valence bond が 1

つ壊れて、2つの自由スピンの準粒子として振舞うと期待されたものである。この励起のために、温度 T に比例した電子比熱のようなものが得られると期待されている。

また (1) 式で「超伝導」ギャップが d 波超伝導のようなノードを持つ場合も考えられる。この場合、励起がちょうど Dirac 電子系と同じような分散関係を持つので、spinon Dirac cone と呼ばれる (表の最下段)。algebraic spin liquid と呼んでいる研究者もいるが、実体は RVB 状態の 1 つである。これら 2 つのスピン液体状態では、spinon がゲージ場と結合するとして、場の理論的な議論もされている。

3.3 RVB type II

表の 4 番目の RVB type II は非常に特異な状態であり、理論的に未解明である。とくにカゴメ格子で実現しているのではないかと考えられている。³⁾ 少数系でのハミルトニアン の厳密対角化によると、この系には長距離秩序がなく、かつ $S=0$ の励起状態が基底状態のエネルギー近傍に異常に密集して多数存在していることがわかっている。このことは、実験的に低温比熱の異常として見られるはずである。さらに最近では cuboctahedron 型と呼ばれる非常に風変わりなスピン構造が実現しているのではないかと議論もあり、⁵⁾ カゴメ格子のスピン系はとて面白い。

4. 有機物でのスピン液体

最初に挙げた有機物でのスピン系は、異方的 2 次元三角格子上で実現されている。図 2 の表に従って考えると、ギャップや比熱の実験などから、超伝導ギャップの小さい RVB type I か spinon Fermi surface がスピン液体の候補と考えられる。ただし、後者は数値計算などでは安定解として見つからない。また、仮想的にはあるが spinon Fermi surface を仮定してゲージ場との結合を考慮すると、比熱が $C \propto 1/T^{1/3}$ などとなって、実験結果と合わないこともわかっている。筆者は spinon Fermi surface に限りなく近い RVB type I であって、ゲージ場との結合が無視できるものと考えているが、まだ理論的には決着がついていない。

参考文献

- 1) レビューとして、K. Kanoda and R. Kato: Ann. Rev. Condens. Matter Phys. **2** (2011) 167.
- 2) まとまった本として、Introduction to Frustrated Magnetism, ed. by C. Lacroix, et al. (Springer, 2010).
- 3) C. Lhuillier and G. Misguich: cond-mat/0109146 参考.
- 4) いろいろと詳しい事柄については、M. Ogata and H. Fukuyama: Rep. Prog. Phys. **71** (2008) 036501 を参照.
- 5) L. Messio, et al.: Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 207204.

小形正男 (東京大学大学院理学系研究科)

(2013 年 9 月 16 日原稿受付)