

平成 27 年度

博士論文

スピン液体状態における熱輸送現象

2016 年 1 月 7 日

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

渡邊 大樹

With lowering temperatures, most of materials form long-range orders. This is because thermal fluctuations ($\sim k_B T$) become weaker than the interaction energy at low temperatures. In contrast, quantum fluctuations, which originate from the Heisenberg uncertainty principle, never cease even at the absolute zero temperature. Quantum fluctuations, thus, can be stronger than the interaction energy, giving rise to a disordered state in low temperatures. These states are called “quantum liquids”. The most famous example of the quantum liquids is the liquid Helium which never freezes at ambient pressure because of the strong effect of the zero-point vibration; a quantum liquid state is literally realized. In quantum liquids, quantum effects such as difference of quantum statistics in ^3He and ^4He manifest itself in a drastic way. These “exotic” states have attracted many researchers for many decades.

Quantum liquid states in spin systems have gotten a lot of attention recently [1]. Spins form ordered states when the interaction energy $J/k_B < T$, e.g. a ferromagnetic or an antiferromagnetic state. Theoretically, it has been expected that a quantum spin liquid (QSL) state is realized when quantum fluctuations enhanced by geometrical frustrations or low dimensions melt the ordered states of spins into a liquid like state. In quantum spin liquids, constituent spins are highly correlated but do not form long-range orders. In one dimensional system, the QSL states are well understood theoretically and experimentally. In 2D, on the other hand, many exotic states accompanied with unconventional quasiparticles have been expected theoretically. However, the nature of the QSL states remains mostly unknown.

To study the nature of QSLs, it is of vital importance to clarify the elementary excitations. Recently, it is shown that spin excitations of quantum magnets show Hall effect under fields in an analogous way to the conventional Hall effect of electrons in normal metals [2]. For mobile electrons, the Lorentz force is the origin of the Hall effect. On the other hand, in quantum magnets, which are insulators without mobile electrons the Hall effect is due to the topological effect (e.g. the Berry curvature for the ordered magnets). The spin excitations cannot carry charges, but can transport heats. Thus the Hall effect is expected to be observed as thermal Hall effect. This thermal Hall effect is suggested to exist also in QSLs, providing a new way to explore the quasiparticles in QSLs.

We performed longitudinal and transverse thermal transport measurements of a kagome insulating magnet volborthite ($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [3]. Volborthite has a two-dimensional kagome network of Cu^{2+} ions with inequivalent exchange interactions, forming a distorted

kagome magnet. Due to the strong geometrical frustration effect of the kagome structure, the magnetic ordering is suppressed down to $T_N \sim 1$ K against to the effective interaction energy $J_{\text{eff}}/k_B \sim 60$ K. Large and very clean single crystals of volborthite can be synthesized, providing great advantages to study the spin systems experimentally. From the heat capacity C and the magnetic susceptibility χ measurements, we found that a large C/T and χ remains in the zero-temperature extrapolation near $T > T_N$, suggesting a gapless spin liquid state is realized in $T_N < T < J_{\text{eff}}/k_B$.

From longitudinal thermal conductivity (κ_{xx}) measurements, we found that κ_{xx} is suppressed by magnetic fields below 20 K. In quantum magnets, thermal conductivity consists of thermal conduction of phonons ($\kappa_{xx}^{\text{phonon}}$) and that of spins ($\kappa_{xx}^{\text{spin}}$). For $\kappa_{xx}^{\text{phonon}}$, spins are scattering centers reducing $\kappa_{xx}^{\text{phonon}}$. Applying magnetic fields, thus, increases $\kappa_{xx}^{\text{phonon}}$. Therefore, the suppression of the thermal conductivity by fields can be attributed to the field effects on $\kappa_{xx}^{\text{spin}}$, proving the spin excitations carry heat in volborthite. From the suppression of $\kappa_{xx}^{\text{spin}}$, we also estimated the mean free path of spin excitations as 80 times longer than the distance between the nearest Cu atoms. Although the detail mechanism of suppression of $\kappa_{xx}^{\text{spin}}$ in volborthite is not completely clear, such suppression of $\kappa_{xx}^{\text{spin}}$ has been reported in 1D spin chain system [4] where the velocity of spinons is reduced under fields.

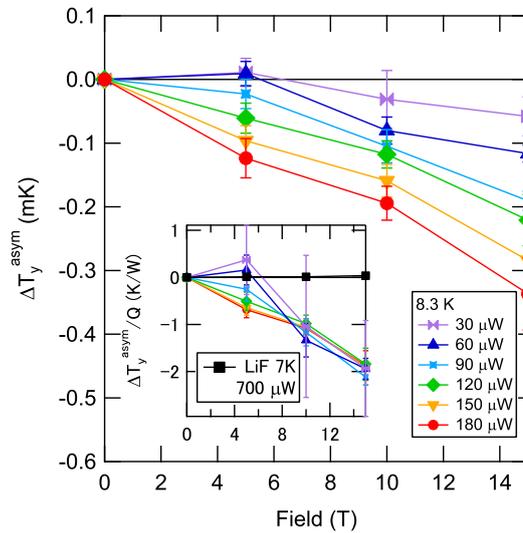


Fig. 1: The magnetic field dependence of $\Delta T_y^{\text{asym}} = [\Delta T_y(+H) - \Delta T_y(-H)]/2$. The inset shows $\Delta T_y^{\text{asym}}/Q$ with that of the heat bath (LiF).

To observe tiny thermal Hall signal, it is necessary to suppress background Hall effects from metals around the sample. We adopted an insulator with high thermal conductivity (LiF) as the thermal bath and apiezon N grease to attach the sample. These improvements enable us to resolve small Hall signal (the Hall angle $\tan \theta_H \sim 10^{-4}$), and to observe negative thermal Hall effect (κ_{xy}) in volborthite.

We checked carefully whether the very small Hall signal is intrinsic or not. First, as shown in Fig. 1, we confirmed that the asymmetric component of the transverse temperature difference, $\Delta T_y^{\text{asym}} = [\Delta T_y(+H) - \Delta T_y(-H)]/2$, has a linear dependence on the applied heater power (Q). Second, we've made sure that $\Delta T_y^{\text{asym}}/Q$ of the sample is much larger than that of the heat bath (inset of Fig. 1). Thus, we can safely confirm that the observed thermal Hall signal was intrinsic.

The temperature dependence of κ_{xy} is shown in Fig. 2. We found that κ_{xy} is absent at temperatures above J_{eff}/k_B but becomes finite below J_{eff}/k_B . κ_{xy} shows a peak at ~ 15 K at which the magnetic susceptibility also shows a peak. Below 15 K, $-\kappa_{xy}$ shows a rapid drop and change sign slightly above T_N . The intimate correlation between κ_{xy} and χ implies that the observed thermal Hall effect originates from the exotic spin excitations coupled with external fields. Assuming that the spin excitations obey the Wiedemann-Franz law, the effective Lorentz force acting on the spin excitations can be estimated as 1/100 of that on free electrons in metals.

This thesis is structured as follows. In chapter 1 we explain what is spin liquid and

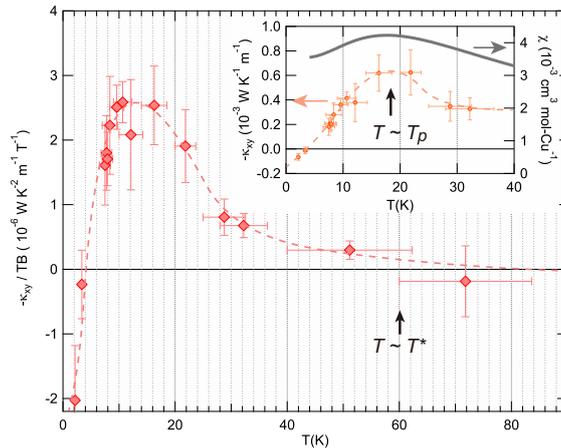


Fig. 2: The temperature dependence of $-\kappa_{xy}/TB$ [5]. The inset is $-\kappa_{xy}$ (left) and the magnetic susceptibility χ (right)

how it can be realized. In chapter 2 we discuss the importance of thermal transport measurement of spin liquids. In chapter 3 we review basic physical properties of volborthite. In chapter 4 we explain our experimental technique in detail. In chapter 5 we show our results of thermal transport measurements. Finally, chapter 6 is devoted to the summary.

目次

第1章 序論	7
1.1 $S = 1/2$ 1次元 Heisenberg 模型	7
1.2 三角格子	9
1.3 Mott 転移に近い三角格子	13
1.3.1 スピン液体の存在可能性	13
1.3.2 候補物質	15
1.4 カゴメ格子	17
1.4.1 理論計算	17
1.4.2 候補物質	18
1.4.3 エネルギーギャップ	18
1.4.4 分数励起	19
第2章 スピン系における熱輸送測定	21
2.1 スピン液体における低エネルギー励起	21
2.2 熱輸送測定による低エネルギー励起の研究	23
2.3 磁気秩序のある系の熱 Hall 効果	25
2.4 磁気秩序のない系の熱 Hall 効果	28
2.5 スピン液体における熱 Hall 効果の課題	29
第3章 測定試料の性質	31
3.1 結晶構造と有効模型	31
3.2 相図	34
3.3 Volborthite のスピン液体状態の性質	36
第4章 実験手法	37
4.1 測定値と熱輸送係数の関係	37
4.2 測定原理	39
4.3 測定セルの準備	40

4.4	温度計校正	44
4.5	測定のセットアップ	44
第5章	実験結果	47
5.1	熱伝導率	47
5.2	熱 Hall 効果	49
5.3	「Lorentz 力」の見積もり	51
5.4	T_N 直上での κ_{xy}	53
第6章	結論	54
第7章	謝辞	55
付録A	Boltzmann 方程式からの Wiedemann-Frantz 則の導出	61
A.1	電気伝導度	61
A.2	熱伝導度	62
A.3	ホール伝導度	63
A.4	熱ホール伝導度	65
付録B	Hubbard 模型の摂動展開	67
B.1	Hubbard 模型の 2 次以上の摂動	67
B.2	3 次摂動	72

第1章 序論

物性物理の研究対象は「相」によって分類され、不思議な性質をもつ相に研究者は興味を惹きつけられてきた。通常物質では物質の相は固体、液体、気体の三態に分類される。高温では、物質は構成分子がランダムに動きまわる、相関の弱い気体の状態をとる。温度を下げるにしたがって、対称性を保ちつつも相関の発達した液体状態へと変化し、最終的に低温では長距離秩序のある固体となる。

通常物質は低温では固体となるが、ここに量子統計を導入すると、量子ゆらぎによって極低温でも「液体」状態を保つことがありうる。このような状態を量子液体といい、通常物質とはことなる性質を有する相となる。量子液体の例としては超伝導、超流動などがある。

同様のことをスピン系においても考えることができる。通常磁性体は J/k_B で特徴づけられる温度を境に、低温では磁気秩序のある状態に、高温ではスピンのランダムな方向を向いている常磁性状態になる。量子スピン系を考えると、その中間的な状態として、スピン相関があるが量子ゆらぎによって磁気秩序が抑えられた量子スピン液体と呼ばれるが存在しうる [1]。量子スピン液体という名前は、物質の三態と磁性体のアナロジーを考えた際、磁気秩序相は長距離秩序のある固体相、スピン液体相は強い相関をもつが長距離秩序はない液体相、常磁性相は弱い相関しかもたない気体相に対応することからつけられたものである。量子スピン液体状態は通常磁性体とは異なる性質をもつ状態として、長らく興味をもたれてきた。

この章ではまず、理論・実験の両面からよく調べられている1次元のスピン液体を例にとりスピン液体とはどのような状態なのか説明し、次に2次元のスピン液体はどのような物理が期待されるか、どのような系で実現しうるか説明する。

1.1 $S = 1/2$ 1次元 Heisenberg 模型

1次元系では最近接スピンの数が2個しかないため、反強磁性秩序によるエネルギー利得が少ない。このためゆらぎが強く磁気秩序が強く抑えられるので量子スピン液体状態

のよい候補となる。1次元 Heisenberg 模型のハミルトニアンは

$$H = J \sum_i (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + S_i^z S_{i+1}^z) \quad (1.1)$$

である。実際、 $S = 1/2$ 1次元 Heisenberg 模型の基底状態は厳密にわかっており、それはスピンの回転対称性も、格子の並進対称性も破らないスピン液体状態 (朝永-Luttinger 液体) であり、エネルギーは $-(\log 2 - 1/4)JN = -0.4431JN$ である。実際に古典的な Néel 状態ではボンドあたりのエネルギーが $-\frac{1}{4}J$ なので系全体のエネルギー期待値は $-\frac{1}{4}JN = -0.25JN$ である。量子ゆらぎのある状態のほうが低いエネルギーを与える。

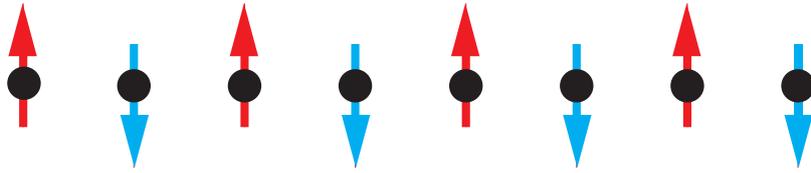


Fig. 1.1: 1次元スピン系の Néel 状態の模式図

$S = 1/2$ 1次元 Heisenberg 模型の基底状態からの励起は、スピノンと呼ばれる $S = 1/2$ のものであり、ドメイン壁とよいアナロジーの成り立つ (Fig.1.2)。スピノンのように、分数の量子数をもつ励起を分数励起 (fractionalized excitation) という。磁気秩序状態からの励起であるマグノン ($S = 1$) とは違い、2つのドメイン壁は自由に動きまわることができる。つまり、必ず2つの励起が1度にできることになる。この事情から、非弾性中性子散乱を行うと、そのスペクトルは連続的なものになる (Fig.1.3) [6]。これは中性子が物質に与えた運動量・エネルギーから、2つの励起がそれぞれ受け取った運動量・エネルギーを求めようとしても、未知数に対して方程式の数が足りなくなるからである。このときの連続的なスペクトルは spinon continuum と呼ばれている。

このように、 $S = 1/2$ 1次元 Heisenberg 模型の基底状態は分数励起という特徴的なものである。

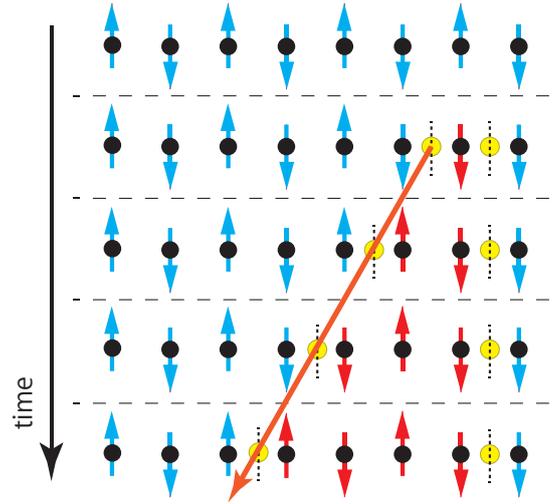


Fig. 1.2: 1次元スピ液体のスピン励起。下のものほど時刻の遅いものであり、ドメイン壁が左に進んでいる。

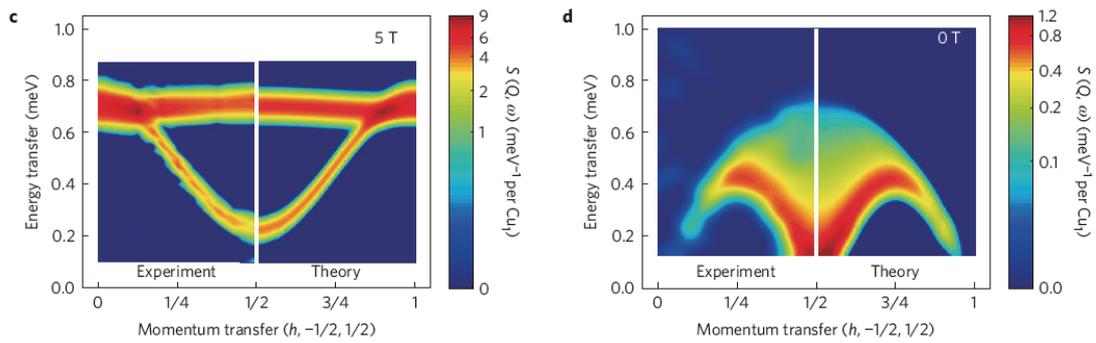


Fig. 1.3: $S = 1/2$ 1次元 Heisenberg スピン鎖の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ の非弾性中性子散乱強度。(c) は磁場によってスピンを偏極させた状態で、シャープな分散関係が見えており、これはマグノンの分散関係に対応する。ゼロ磁場の測定である (d) においては連続的な励起構造が見えている [6]。

1.2 三角格子

1次元系よりも2次元系のほうが、次元性からくるゆらぎは弱い。しかしながら、幾何学的フラストレーションによって磁気秩序が抑制されると量子スピ液体状態が実現しうると考えられている [7]。フラストレーションを持つ最も簡単な格子の例は反強磁性三角格子である。量子スピ系としてとりあつかった場合の基底状態を考える前の準備と

して、以下のように書ける古典三角格子反強磁性 Heisenberg 模型の基底状態を考える。

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.2)$$

ここで、和はサイト i とサイト j が隣り合っている場合のみをとる。まずは、正三角形の頂点に1つずつスピン $1/2$ がある、3 スピン系の基底状態を求める。

$$H = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) \quad (1.3)$$

$$= -\frac{3}{2}JS^2 + \frac{1}{2}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3)^2 \quad (1.4)$$

なので、最もエネルギーの低いスピン構造は $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 = 0$ となるように3つのスピンのうちどの2つをとってもなす角が 120 度となるような状態である (Fig.1.4)。

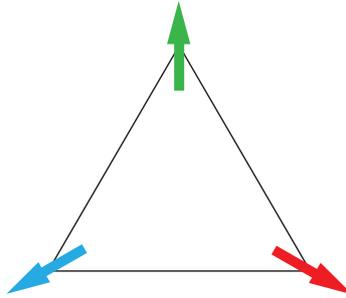


Fig. 1.4: 三角格子における 120 度構造の模式図

古典反強磁性三角格子の基底状態は、格子をつくるすべての三角形内のスピンのそれぞれ 120 度構造をとった3副格子状態であり、長距離秩序がある。(Fig.1.5)

量子三角格子 Heisenberg 模型の厳密解はいまだに解明されていないが、基底状態を調べるさまざまなアプローチがこれまで数十年に渡ってなされてきた。量子スピン液体のみならず、高温超伝導の研究にも影響を与えた Resonating Valence Bond (RVB) 状態も基底状態の有力候補のひとつであった [7,8]。RVB 状態とは、スピンの2つずつ singlet を組む状態を、さまざまなペアの作り方について重ねあわせた状態である。Fig.1.6 にその概念図を示す。青い楕円は singlet を表す。スピンの隣同士のみ singlet になるとした状態が short range RVB 状態といい、最近接以外のスピンともペアを組んでいる状態を取り入れた状態を long range RVB 状態という [1]。RVB 状態は、結晶の並進対称性もスピンの回転対称性も破らない量子スピン液体状態である。

量子反強磁性三角格子 Heisenberg 模型の基底状態として RVB 状態が Anderson によって提案されてから、この模型の基底状態は古典系と同様に長距離秩序を持つのか量子ス

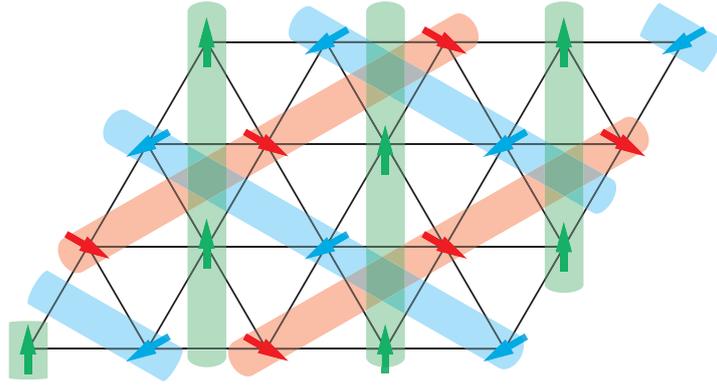


Fig. 1.5: 古典反強磁性三角格子の基底状態の模式図。すべてのプラケットが 120 度構造をとっている。

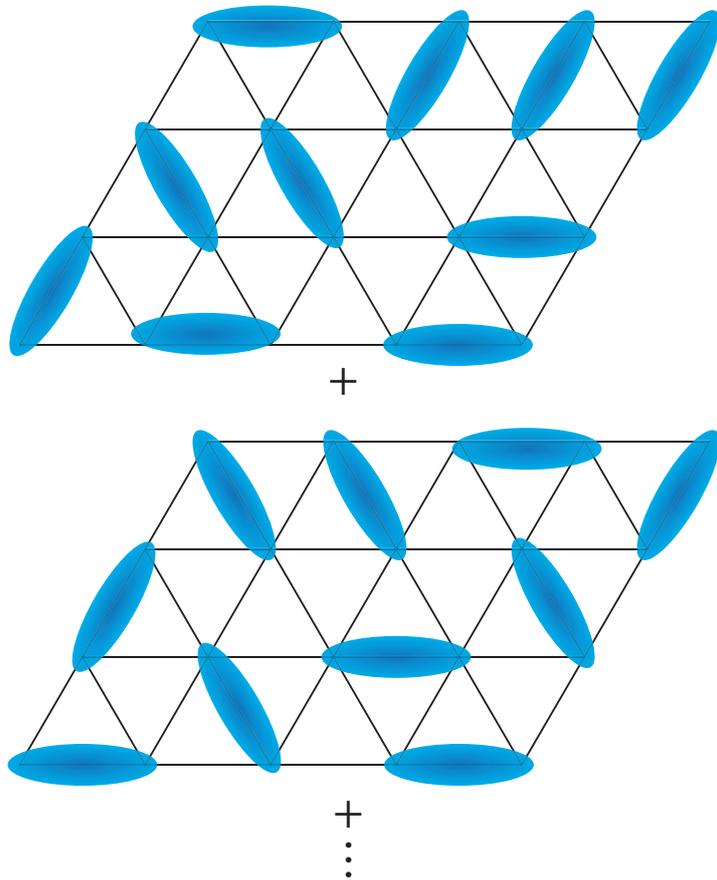


Fig. 1.6: short range RVB 状態の模式図。青い楕円が singlet を表し、様々な singlet の組み方についての重ね合わせをとっている

ピン液体になるのかということが大きな問題となった。しかしながら、現在では長距離秩序のある 120 度構造が基底状態であると考えられている。そのひとつの有力な根拠として Bernu らによる厳密対角化の計算結果がある [9,10]。120 度構造には、お互いの副格子磁化が 120 度を保ったまま回転する自由度があり、無限系では無限に縮退している。しかしながら、厳密対角化は有限個のスピンの系でしか行うことが出来ないため、この縮退は解けて多くの低エネルギーの励起状態ができる。この低エネルギー励起状態を quasidegenerate joint states(QDJS) という。Bernu らはこの QDJS の存在を厳密対角化によって明らかにした。さらに Bernu らは、オーダーパラメーターのサイズ依存性も計算した (Fig.1.7)。 $N^{-1/2} = 0$ の切片が熱力学極限でのオーダーパラメーター X_N であるが、有限の値が残ることが示されている。このことより、反強磁性三角格子 Heisenberg 模型の基底状態は古典系でも量子系でも長距離秩序が存在すると考えられる。

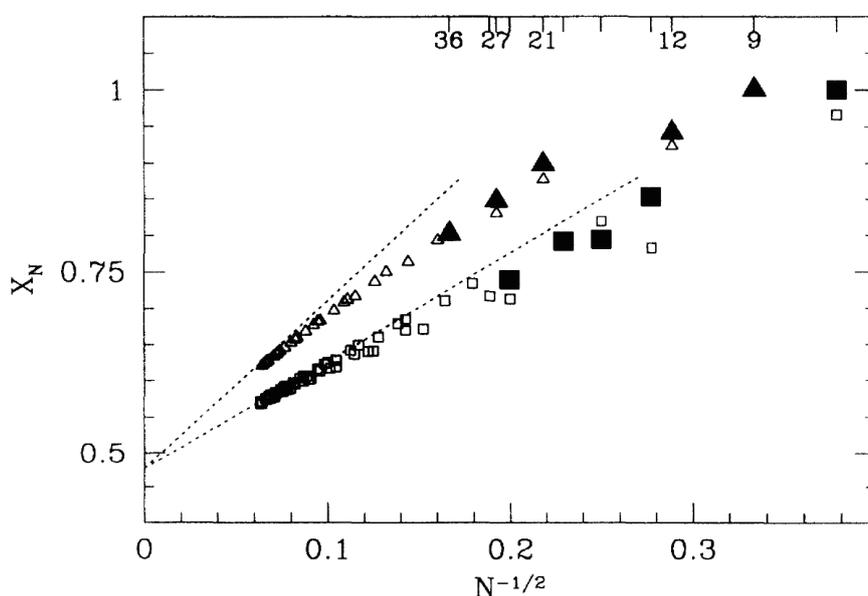


Fig. 1.7: オーダーパラメーターのサイズ依存性 [10]。 $N^{-1/2} \rightarrow 0$ の外挿でもオーダーパラメーターは有限に残っている。

1.3 Mott 転移に近い三角格子

1.3.1 スピン液体の存在可能性

反強磁性三角格子 Heisenberg 模型の基底状態には長距離秩序があると考えられているが、反強磁性三角格子を持つ有機 Mott 絶縁体の中に交換相互作用 J と比べて非常に低温まで長距離秩序がないと考えられる物質が見つかった [11,12]。そこで、Mott 絶縁体をうまく記述する模型である Hubbard 模型の基底状態として、量子スピン液体が現れるかどうか問題となった。Hubbard 模型のハミルトニアンは

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{i,j} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.5)$$

である。複素数 $t_{i,j}$ はサイト i, j 間の移動積分で、 U は Coulomb 相互作用を表すパラメータである。第一項はサイト j からサイト i にスピンの向きを変えずに電子が飛び移ることを表しており、第二項は同じサイトに 2 つの電子が来た場合 Coulomb 相互作用することを表している。Hubbard 模型は原子間を電子が飛び移る効果と電子間の相互作用を非常に単純化した模型である。Hubbard 模型は 1 サイトあたりの電子数を 0 から 2 までの間に取ることができる。しばしば、1 サイトあたり平均 0.5 個の電子がいる場合を 1/4-filled、平均 1 個の場合を half-filled、平均 1.5 個の場合を 3/4-filled などという。以下では主に half-filled の場合を考える。 U を非常に大きくする極限では、Coulomb 反発により電子は隣のサイトにホッピングすることができなくなり系は絶縁体となる。このようにしてできる絶縁体を Mott 絶縁体といい、Mott 絶縁体への相転移を Mott 転移という。見方を変えると、Mott 絶縁体は各サイトがスピン 1/2 を持つスピン系とみなすことができる。このときのスピン間の相互作用を、 $t/U \ll 1$ とした Hubbard 模型を摂動展開することによって求めることができる (計算の詳細は付録 B に示した)。摂動計算を行うときは、中

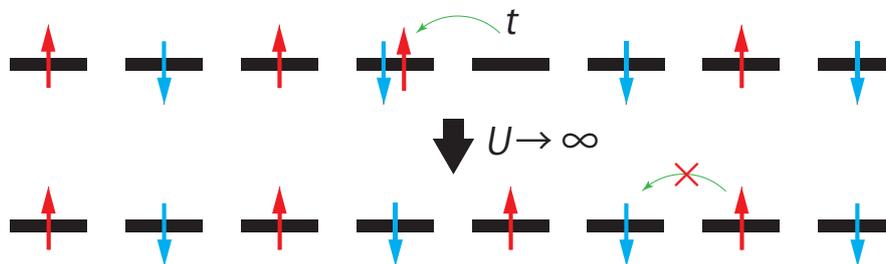


Fig. 1.8: Mott 絶縁体の概念図。 U が大きい極限では half-filled のハバード模型は 2 重占有が禁止され、絶縁体となる

間状態としてサイトが二重占有されている状態があらわれるが、隣り合うスピンの場合はパウリの排他原理によってホッピングが許されない。のみならず、隣り合うスピンの triplet を組んでいる場合すべては摂動に寄与しない。これによって電子が平行な状態では二次摂動によるエネルギー利得を得ることが出来ないため、電子間には反強磁性的な相互作用がはたらく。その結果 $J = \frac{2|t|^2}{U}$ の Heisenberg 模型と定数項を除いて同じになる。

Hubbard 模型では電子間に反強磁性相互作用があるが、三角格子の Hubbard 模型の基底状態が量子スピン液体になりうるか、ということが問題であった。 U が小さい極限では系は金属状態であり、逆に U が大きい極限では Hubbard 模型は Heisenberg 模型と等価となるので 120 度構造の基底状態となる。それゆえに、もしも量子スピン液体状態があるとすれば、それは Mott 転移の近傍にあるということがわかる。

この問題について、森田ら [13]、吉岡ら [14] は経路積分繰り込み群法を用いて三角格子 Hubbard 模型の基底状態を計算した。森田らの計算によって得られた相図を Fig.1.9 に示す。この計算では四角格子のホッピング t に加えて斜め方向のホッピング t' を入れることで二等辺三角形的な異方性のある三角格子を用いている。 $t'/t = 0$ は四角格子に対応し、 $t'/t \rightarrow \infty$ は一次元鎖に対応する。Fig.1.9 をみるとフラストレーションが大きい $t'/t = 1$ の付近では、反強磁性絶縁体相と常磁性金属相の間に非磁性絶縁体相が存在することがわかる。この非磁性金属相は具体的にどのような状態かは明らかではないが、量子ゆらぎによって磁気秩序が融解している量子スピン液体である可能性がある。また、吉岡らによって得られた計算結果を Fig.1.10, 1.11 に示す。Fig.1.10 はスピン相関関数のピークの U/t 依存性を表している。 $U_{c1} \sim 7.4t$ と $U_{c2} \sim 9.2t$ にそれぞれ一次転移があることがわかる。このことより、Fig.1.11 にあるように金属相と磁気秩序相の間に非磁性絶縁体相があることがわかる。

以上の計算結果から、基底状態に長距離秩序がある反強磁性三角格子 Heisenberg 模型とは異なり、三角格子 Hubbard 模型では金属相と反強磁性絶縁体相の間に非磁性絶縁体相が存在することがわかった。

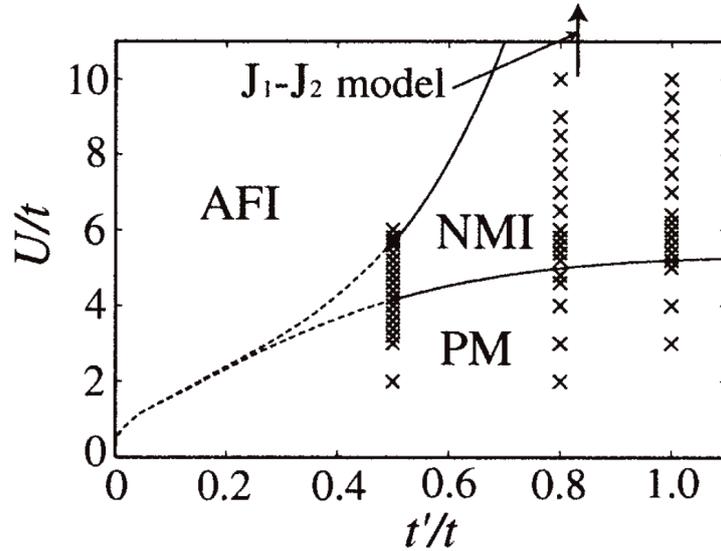


Fig. 1.9: 森田らによって得られた Hubbard 模型の基底状態の相図 [13]。反強磁性絶縁体相と常磁性金属相の間に非磁性絶縁体相が存在する。

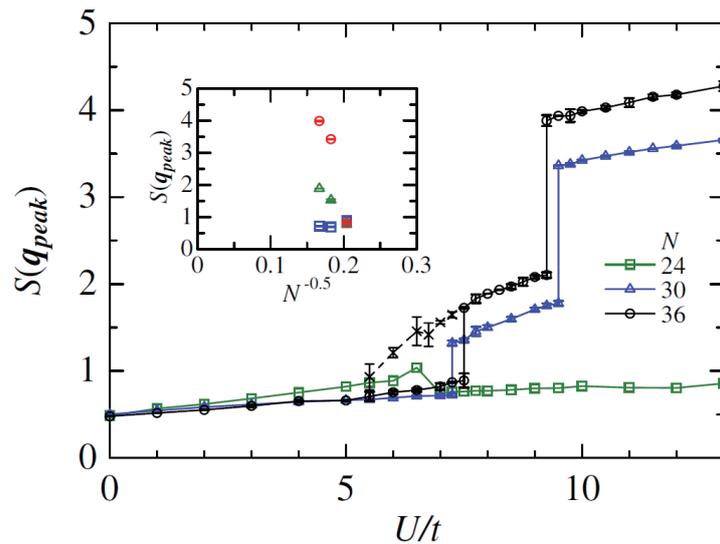


Fig. 1.10: 吉岡らによって得られたスピン相関関数のピーク値の U/t 依存性 [14]。2つの1次転移によるとびが見られる

1.3.2 候補物質

実際に Mott 転移に近い三角格子を持つ物質の中でスピン液体の候補物質とされるものには、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ [11,15]、EtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$] $_2$ [12,16–20] などがある。スピン液体であるかどうかの重要な条件は磁気秩序があるかどうかであるが、これらの

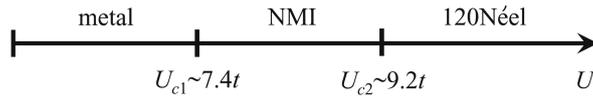


Fig. 1.11: 吉岡らによって得られた Hubbard 模型の基底状態の相図 [14]

物質では 100 K のオーダーである交換相互作用 J に対して 100 mK 以下まで磁気秩序がないことが実験から調べられている (Fig.1.12,1.13)。

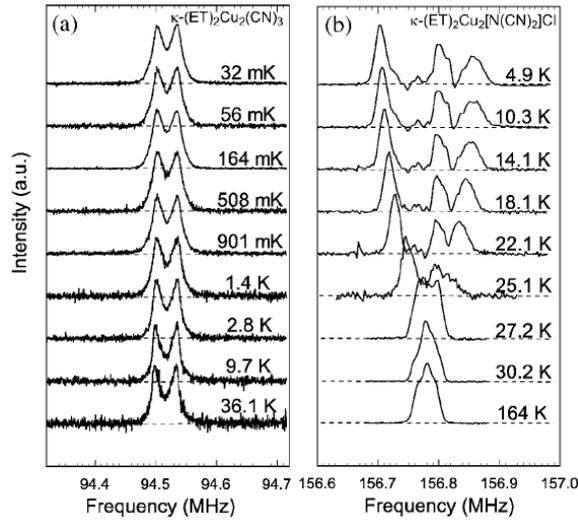


Fig. 1.12: スピン液体物質 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ (a) と 27 K で反強磁性秩序する κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ [N(CN) $_2$]Cl(b) の ^1H -NMR スペクトル [11]。(a) では最低温までスペクトルに変化がないが、(b) では 27K 以下で内部磁場の発生によるスペクトルの分裂が起こっている。(a) には内部磁場がないので、磁気秩序がないと言える。

NMR のスペクトルが交換相互作用 J に比べて低温まで変化しないことは、系に内部磁場が存在しないことを示しているため、これらの物質では磁気秩序がないと言える。

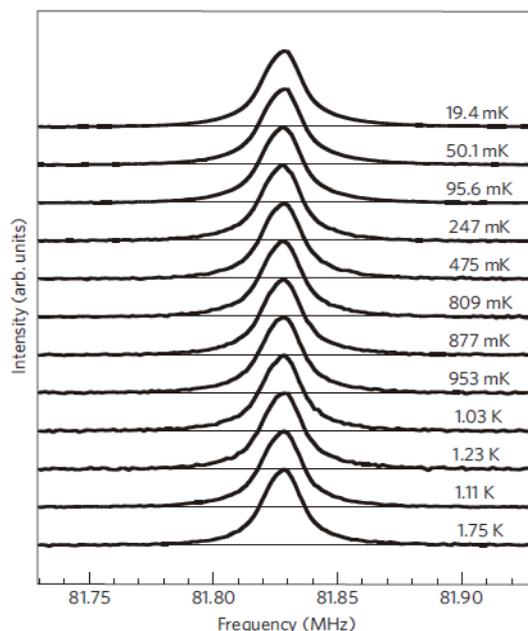


Fig. 1.13: $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の ^{13}C -NMR スペクトル。最低温まで内部磁場の発生によるスペクトルの変化がないので、磁気秩序がないといえる。[12]

1.4 カゴメ格子

もう一つの候補であるカゴメ格子とは、Fig.1.14に示すように、三角形が頂点共有で敷き詰められているような格子のことをいう。三角格子は一つのスピンのに関する最近接スピンの数が6つだったのに対し、カゴメ格子では4つなので、カゴメ格子のほうが三角格子よりも強いゆらぎがあると期待できる。

1.4.1 理論計算

量子反強磁性カゴメ格子 Heisenberg 模型の基底状態も、三角格子の場合と同様厳密には計算されていない。三角格子の場合とは違い、数値的な評価においても基底状態がどのような状態になるのかは議論が続いているのが現状である。近年、ギャップのあるスピン液体状態を支持する計算結果がいくつか報告されている。Yan らによる密度行列繰り込み群の方法による計算で、 $J/20$ 程度のエネルギーギャップをもつスピン液体状態が基底状態であるという報告がなされている [21]。また、西本らによるグランドカノニカル解析と密度行列繰り込み群を組み合わせた方法を用いた計算によると、ゼロ磁場での基底状態はトポロジカルエンタングルメントエントロピーが2になる、 Z_2 スピン液体であ

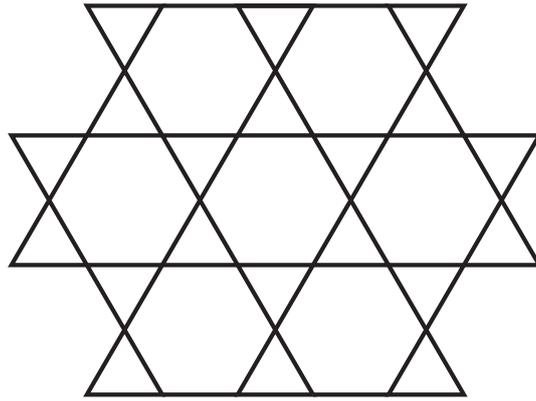


Fig. 1.14: カゴメ格子

り、 $J/20$ 程度のエネルギーギャップをもつと報告されている [22]。

1.4.2 候補物質

カゴメ格子をもつスピン液体の候補物質には、不純物が比較的多いがスピンのネットワークが理想的なカゴメ格子に近いとされる Herbertsmithite($\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$)、不純物は少ないが軌道が異なるサイトがスピンを担うために歪んだネットワークをもつ

Volborthite($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) などがある。

Herbertsmithite は $J/k_B \sim 200$ K に対して 50 mK まで磁気秩序を起こさないことが μSR などによって確認されている [23]。

Volborthite についての詳細は後の章で詳しく触れる。

1.4.3 エネルギーギャップ

理論計算に呼応して、カゴメ物質である Herbertsmithite($\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) の ^{17}O -NMR 測定からも $J/20$ 程度のエネルギーギャップの存在が指摘されている [24]。Herbertsmithite は不純物の存在が実験を行う上で大きな障害となっていた。この点に関して Fu らの測定によると、非磁性の Zn サイトに余剰な Cu 原子がはいっており、余剰の Cu スピンがキュリー的な磁化率を出している様子がナイトシフトから観察されている。キュリー的なナイトシフトをもつ成分とは異なるナイトシフトを示す成分が NMR スペクトルの一番大きなウェイトを占め、これがカゴメ格子面内の Cu サイト直近の O サイトだと考えられ

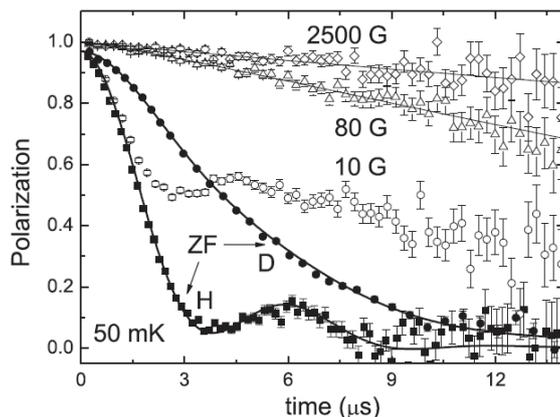


Fig. 1.15: Herbertsmithite の μ SR の結果。50 mK まで歳差運動がほとんど見られないことがわかる。50 mK の H 体のデータでは僅かに歳差運動が見えるが、重水素化することでこの効果は消えているので、スピンの寄与ではなく核の寄与であると Mendels らは考察している。

る。このように、不純物からの信号とカゴメ面内の Cu からの intrinsic な信号を区別することができる。メインのピークのナイトシフトを追っていくと、温度を下げるに従って 0 に向かう (Fig.1.16)。ナイトシフトは磁化率に比例しているため低温でカゴメ面のもつ磁化率が 0 に向かうことを意味する。つまり、Herbertsmithite は $J/k_B \sim 200$ K に比べて低温まで磁気秩序をおこさないことに加えて、基底状態からの磁気励起にエネルギーギャップをもつことが示された。このエネルギーギャップ Δ を、ナイトシフトの温度依存性の $T \exp(-\Delta/T)$ によるフィッティングから見積もるとゼロ磁場では $\Delta(0)/J = 0.03$ から 0.07 となる。

1.4.4 分数励起

スピン液体に期待されるエキゾチックな性質のひとつに分数励起の存在が挙げられる。 $S = 1/2$ 1次元 Heisenberg スピン鎖の中性子散乱において、分数励起の存在を示す根拠として spinon continuum があつたが、2次元系でこのような continuum が見えるのだろうか。この問題に対して Han らは充分大きな Herbertsmithite の重水素置換体を合成し、非弾性中性子散乱による研究をおこなった [25]。その結果として、Fig.1.17 のような散乱強度を得た。交換相互作用 $J/k_B \sim 200$ K に比べて 1/100 程度の温度領域でこのような continuum が見えることは励起が分数励起であることを示している。

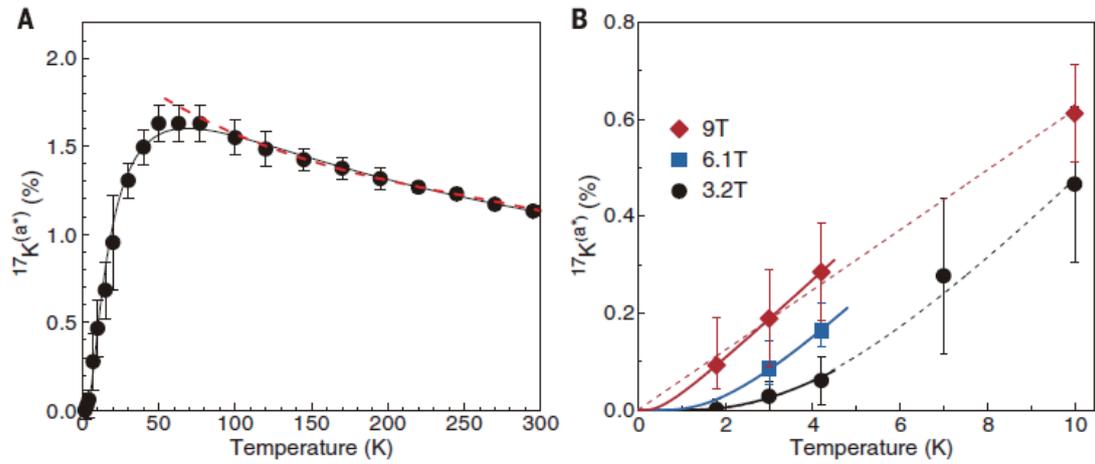


Fig. 1.16: (A) Herbertsmithite ($\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) の ^{17}O -NMR のナイトシフトの温度依存性。0 K ではゼロに向かっている。(B) ナイトシフトの温度依存性の低温部分の拡大 [24]。磁場を上げていくと低温での立ち上がりが鋭くなっていく様子は、磁場によってエネルギーギャップが小さくなっていることを示している。

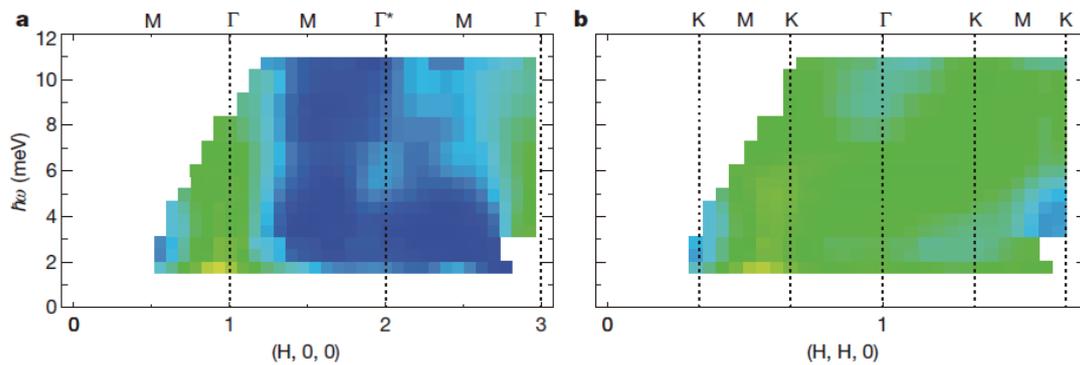


Fig. 1.17: 1.6 K での Herbertsmithite の非弾性中性子散乱によって得られた散乱強度。(a), (b) はそれぞれ逆空間上で異なる方向に沿ったものである。[25]。いずれにも、連続的な散乱強度が得られている。

第2章 スピン系における熱輸送測定

前章で述べたように、スピン液体の性質を調べるためには低エネルギー励起の性質を調べることが有効である。この章ではバルク応答を用いた低エネルギー励起の研究を紹介し、その中で熱輸送測定がどのような点において有用であるのか議論する。

2.1 スピン液体における低エネルギー励起

$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は低エネルギー励起の性質が詳しく調べられているスピン液体物質のひとつである。この系では極低温まで熱伝導率 κ [17](Fig.2.1)、比熱 C [19](Fig.2.2) の測定が行われている。

Fig.2.1 は熱伝導率測定の結果である。赤で示した $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2(\text{dmit-131})$ の熱伝導率はフォノンの寄与しかない $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の熱伝導率に比べて大きく、最低温でも有限の残留がある。これは最低温でもスピン励起が熱を運んでいることを意味し、ギャップレス励起の存在を示している。

Fig.2.2 は比熱測定の結果である。最低温にはアップターンが見えているが、アップターンの部分を除いて考えても絶対零度外挿において有限の残留がある。比熱測定の結果もゼロエネルギーの状態密度の存在、つまりギャップレス励起の存在を示しており、熱伝導率測定とコンシステントである。

さらに極低温までの磁気トルク測定の結果を Fig.2.3 に示した [20]。磁気トルクは外部磁場と磁化の内積であるので、仮に系に等方的な不純物が入っていたとしてもそれらからの寄与をうけない。この結果から絶対零度外挿でも有限の磁化率が残ることが明らかであり、これはギャップレス励起が磁氣的、つまりスピンを持つような素励起があることを示している。

系にギャップレスの磁気励起がある場合、スピン相関は指数関数的ではなく距離のべきで減衰する代数的なものとなる。このように、低エネルギー励起を調べることで系の状態に関する重要な情報を得ることができる。

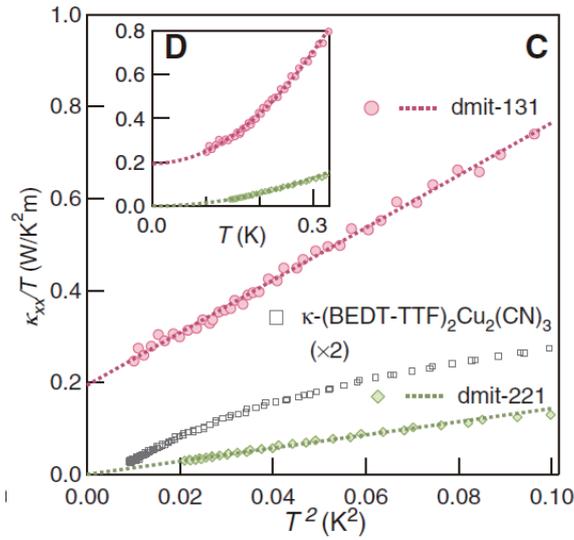


Fig. 2.1: スピン液体物質 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2(\text{dmit-131})$ と 70 K で電荷秩序化しスピンの自由度がなくなる $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2(\text{dmit-221})$ と $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の熱伝導率 [17]。dmit-131 の系では絶対零度外挿においても有限の κ/T が残っている。

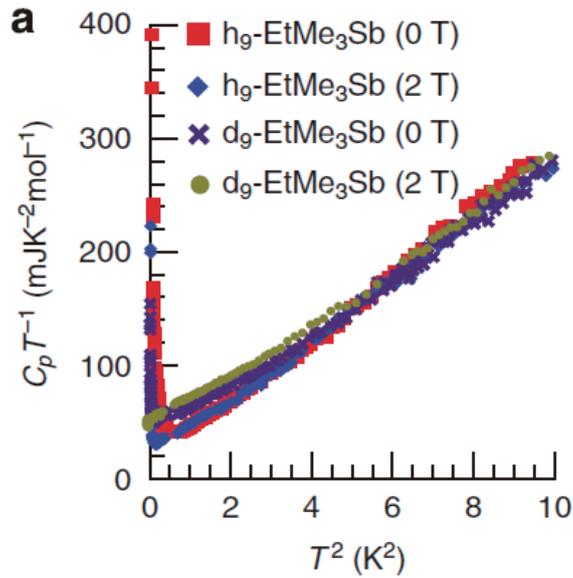


Fig. 2.2: $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ とその重水素置換体の比熱の温度依存性 [19]。最低温でのアップターンを無視しても、いずれの場合においても有限の残留がみられる。

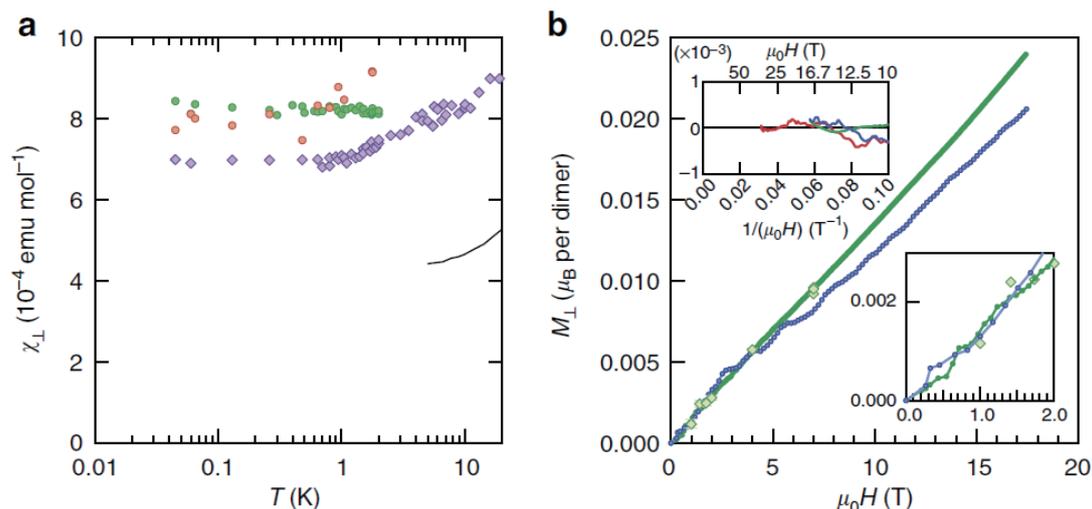


Fig. 2.3: (a) $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の磁気トルクから見積もった磁化率。赤と緑のシンボルはそれぞれ重水素置換していない試料のデータで、紫のシンボルは重水素体のデータである。ともに有限の残留があることがわかる。(b) 30 mK における磁化の磁場依存性。緑のシンボルは重水素置換していない試料のもので、青のシンボルは重水素置換体のものである。ともに 0 T から線形に立ち上がる磁化曲線になっており、ギャップレスの磁気励起があることを示している。インセットは高磁場での磁化の線形の振る舞いからのずれである

2.2 熱輸送測定による低エネルギー励起の研究

低エネルギー励起を調べる手段の一つに熱輸送測定があるが、スピン液体系において熱輸送測定を行うことの利点は主に以下の3つである

1. 絶縁体においても有効
2. 遍歴的な励起に敏感
3. 磁場とのカップリングに敏感

1つめについては、スピン液体物質はすべて絶縁体であることによる。絶縁体であるので電気伝導度などの励起に電荷があることを前提としたプローブを用いることはできないが、熱流であれば系に電荷の自由度がどのくらい関係なく流すことができる。

2つめは輸送係数測定全体の利点である。比熱や磁化率の測定にはかならず不純物スピンによる Curie 的な寄与が含まれてしまうが、熱輸送測定においてはそのような局在的な励起は寄与しない。

3つめの利点については、Hall 測定を行うことで得ることができる。もし系にベクトルポテンシャルや Berry 位相などとカップルするエキゾチックな励起があれば、それらによる熱 Hall 効果が起こる可能性がある [2]。

熱輸送測定の低エネルギー励起の研究へのひとつの適用例として、鉄系超伝導体のギャップ構造の研究がある [26]。鉄系超伝導体は従来型の超伝導体に比べ高い転移温度をもち、その超伝導発現機構が精力的に調べられている。超伝導の発現機構において、キャリアがどのような相互作用によってクーパー対を形成するか知ることは重要である。キャリア間に働く相互作用の詳細は運動量空間における超伝導体のエネルギーギャップの構造に強く反映される。特に、エネルギーギャップのゼロ点 (ギャップノード) があるかどうかということが、エネルギーギャップの構造を知る上で大きな手がかりとなる。Ba_(1-x)K_xFe₂As₂ も鉄系超伝導体の一つで、その超伝導ギャップ構造のドーパ依存性が議論されていた。

Ba_(1-x)K_xFe₂As₂ の超伝導ギャップ構造を調べるため行われた、極低温における熱伝導率測定の結果が Fig.2.4 である。x = 1, 0.93, 0.88 の κ/T は T = 0 に有限の残留をもつ振る舞いが見られているが、x = 0.76 の系では T = 0 の残留はない。このことは、x = 1, 0.93, 0.88 にはゼロエネルギーで励起できる遍歴的な励起があることを示しており、つまり超伝導ギャップにノードがあることを意味する。一方で、x = 0.76 ではゼロエネルギーの励起は存在せず、超伝導ギャップはフルギャップになっていることを示している。

このように、熱輸送測定は低エネルギー励起の研究に活用することができる有用なプローブである。

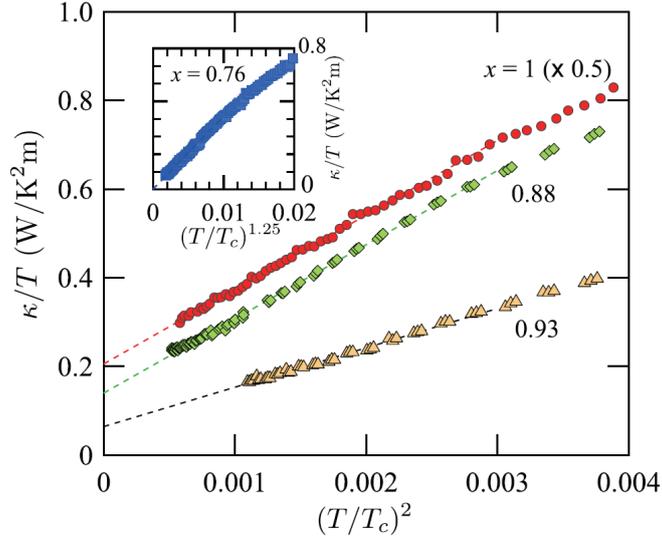


Fig. 2.4: $\text{Ba}_{(1-x)}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 1, 0.93, 0.88, 0.76$) の κ/T の温度依存性。 $x = 1, 0.93, 0.88$ のデータは絶対零度外挿で有限の残留がみられ、ギャップレスの励起があることがわかる。一方でインセットの $x = 0.76$ のデータでは絶対零度外挿での残留はなく、フルギャップであることがわかる。

2.3 磁気秩序のある系の熱 Hall 効果

通常、Hall 効果は金属や半導体といった電荷の自由度がある物質において、流れる電流に垂直方向に磁場をかけると電荷に Lorentz 力が働くことが原因で発生する。それゆえ、絶縁体においては通常の Hall 効果は起こらない。ただし、絶縁体といっても熱流を流すことはできる上、異常 Hall 効果のような Lorentz 力を必要としない Hall 効果もある [27]。もしスピン励起が異常 Hall 効果を起こすとすれば、絶縁体である磁性体でも熱 Hall 効果を起こしてもよいことになる。

この問題に対して小野瀬らは $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の熱 Hall 伝導度を測定した [28]。 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ はキュリー温度 $T_C = 70$ K の強磁性絶縁体である。 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ はパイロクロア格子をもつが、磁場方向によらず 0.2 T 程度の磁場で $1\mu_B$ に近い飽和磁化をもつ colinear な磁気秩序状態となる。この $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ において有限の熱 Hall 効果が観測されている。熱 Hall 伝導度は 70 K 程度から有限になり、温度を下げるにつれて増大する。50 K 付近で熱 Hall 伝導度は最大となり、その後は温度を下げるにつれて熱 Hall 伝導度は減少する振る舞いが報告されている。

さらに、井手上らによって、同じくパイロクロア格子をもつ強磁性絶縁体 $\text{Ho}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ についても同様の熱 Hall 効果が観測されたことが報告されている [29]。

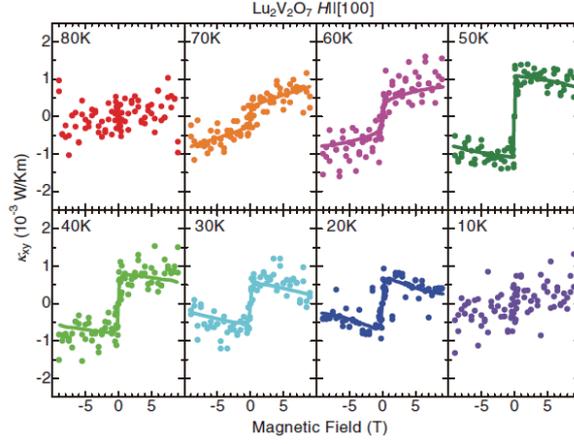


Fig. 2.5: 各温度での $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の熱 Hall 伝導度 κ_{xy} の磁場依存性 [28]。 $T_C = 70$ K 付近から有限の熱 Hall 効果が現れはじめ、低温では消失している。

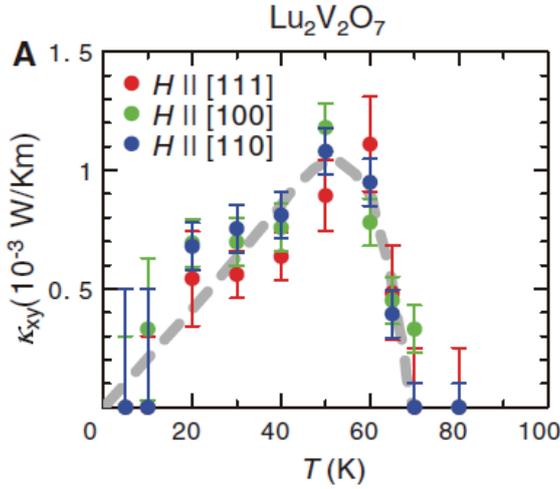


Fig. 2.6: $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の熱 Hall 伝導度 κ_{xy} の温度依存性。磁場角度依存性はエラーバーの範囲内では存在しない [28]。 $T_C = 70$ K 付近から熱 Hall 効果が出始めている。

磁気秩序のある系のスピン励起はマグノンがあるが、マグノンが曲がる機構を小野瀬らは以下のように考察し、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用によるものだとしている。 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の有効ハミルトニアンは以下のように書ける

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\langle i,j \rangle} [-J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)] - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (2.1)$$

J は最近接の交換相互作用で、 \mathbf{D}_{ij} は Dzyaloshinskii-Moriya ベクトルである。最後の項

は Zeeman カップリングを表す。この系で、完全にスピンの偏極した状態から i 番目のサイトだけが反対向きのスピンを持っている状態を $|i\rangle$ と表す。この i 番目のスピンと j 番目に入れ替わる行列要素を計算すると

$$\langle i|H_{\text{eff}}|j\rangle = \langle i| -J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) |j\rangle \quad (2.2)$$

$$= -\frac{\tilde{J}}{2} e^{-i\phi_{ij}} \quad (2.3)$$

ただし、 $\mathbf{n} = \mathbf{H}/H$, $D_{ij} = \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{n}$, $\tilde{J} = J + iD_{ij}$ である。このように、励起がホップするとき位相がつくと、それは実効的なベクトルポテンシャルとして振る舞う。このようにして Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用を通じてマグノンが位相を獲得して熱 Hall 効果を起こすと指摘されている。

また、マグノンと外部磁場のカップリングとして、3次のリング交換相互作用が考えられると桂らによって指摘されている [2]。カゴメ格子上的のハーフフィリングの Hubbard 模型をオンサイトの Coulomb ポテンシャルが大きいとしたときの摂動展開すると、2次摂動からは Heisenberg 型の相互作用を得るが摂動展開を3次まで行くと以下の項を得る

$$H_{\text{ring}} = -\frac{24t^3}{U^2} \sin \Phi \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k) \quad (2.4)$$

Φ はサイト i, j, k で作られるカゴメ格子を構成する三角形を貫く磁束である。これによってスカラーカイラリティと外部磁場が結合している。三角格子のように辺共有の格子ではこの効果は辺を共有する2つの plaquette 間で相殺してしまうが、カゴメ格子のように頂点共有の格子の場合この効果が有限に残りうる。

松本らは Berry 位相を用いたマグノンの熱 Hall 効果の定式化を行い、反強磁性の場合にも適用できる形で熱 Hall 伝導度を導出した [30]。その最終的な表式は以下のとおりである。

$$\kappa_{xy} = -\frac{k_B^2 T}{\hbar V} \sum_k \sum_{n=1}^N \left\{ c_2[g(\epsilon_{nk})] - \frac{\pi^2}{3} \right\} \Omega_{nk} \quad (2.5)$$

ここで c_2 は

$$c_2(x) = \int_0^x dt \left(\ln \frac{1+t}{t} \right)^2 \quad (2.6)$$

で定義される量で、 $g(\epsilon)$ は Bose 分布関数、 N はスピン波のバンドの数、 Ω_{nk} は Berry 曲率である。

2.4 磁気秩序のない系の熱 Hall 効果

前節では、基底状態に磁気秩序があり、そこからのマグノン励起が熱 Hall 効果を起こすことを実験・理論の両面から議論した。一方で磁気秩序のない、スピン液体状態でも熱 Hall 効果も起こりうるということが指摘されている [2]。\$S=1/2\$ のスピン演算子 \$\mathbf{S}_i\$ はフェルミオンの演算子 \$f_{i\sigma}, f_{i\sigma}^\dagger\$ を用いて以下のように表すことができる

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} f_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma} f_{i\sigma} \quad (2.7)$$

ここで \$\sigma, \sigma' = \uparrow\$ or \$\downarrow\$ であり、\$\boldsymbol{\sigma}\$ は Pauli 行列である。この \$f_{i\sigma}, f_{i\sigma}^\dagger\$ が表す準粒子はスピノンと呼ばれている。スピノンの物理を考える上で、重要なパラメータになるのが \$\chi_{ij} = \sum_{\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma}\$ である。この \$\chi_{ij}\$ の平均を \$\langle \chi_{ij} \rangle = |\langle \chi_{ij} \rangle| e^{ia_{ij}}\$ とし、スピノンがフェルミ面を作っているモデルを考えると、この \$a_{ij}\$ から作られる「電磁テンソル」\$\langle \mathcal{F}_{\mu\nu} \rangle\$ の平均と外部電磁場による電磁テンソル \$F_{\mu\nu}\$ が比例することが指摘されている [31, 32]。つまり

$$\mathcal{F}_{\mu\nu} = \partial_\mu a_\nu - \partial_\nu a_\mu \quad (2.8)$$

$$F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu \quad (2.9)$$

である \$\mathcal{F}_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}\$ に対して

$$\langle \mathcal{F}_{\mu\nu} \rangle \propto F_{\mu\nu} \quad (2.10)$$

となる。この \$\langle \mathcal{F}_{\mu\nu} \rangle\$ がスピノンの感じる「電磁場」として振る舞うことで、金属に対する通常の Hall 効果と同一の Hall 効果が起こることが予言されている。

スピン液体における熱 Hall 効果を観測する試みは行われているが、その存在は完全に明らかになったとは言えない。スピン液体物質である \$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2\$ において行われた熱 Hall 伝導度の測定によると、その Hall 角は測定誤差の範囲内でゼロであった (Fig.2.7) [17]。

さらに最近の進展として、スピンアイス系である \$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\$ の常磁性状態で熱 Hall 効果が観測された [33]。\$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\$ は \$|J| \sim 1\$ K 程度の交換相互作用のパイロクロア格子をもち、そのスピンは向きがパイロクロア格子を構成する四面体の頂点と重心を結んだ直線上に限られる Ising 的なものである、スピンアイスに属する物質である [34-37]。この \$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\$ において 0.84 K から 142 K に至るまで広い範囲で有限の熱 Hall 伝導度が観測されている (Fig.2.8) [33]。

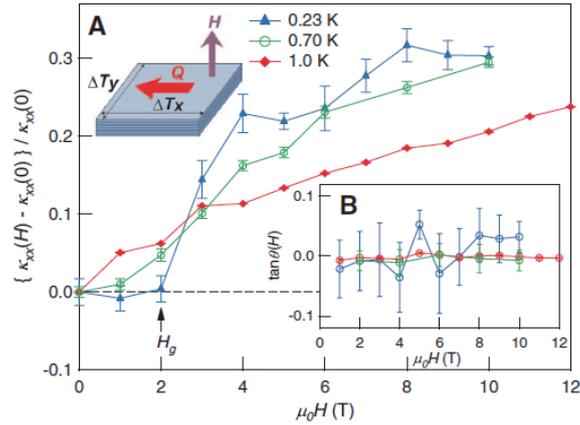


Fig. 2.7: $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の熱伝導の磁場依存性。インセットが熱 Hall 角である [17]。測定精度の範囲内で、熱 Hall 効果は観測されていない。

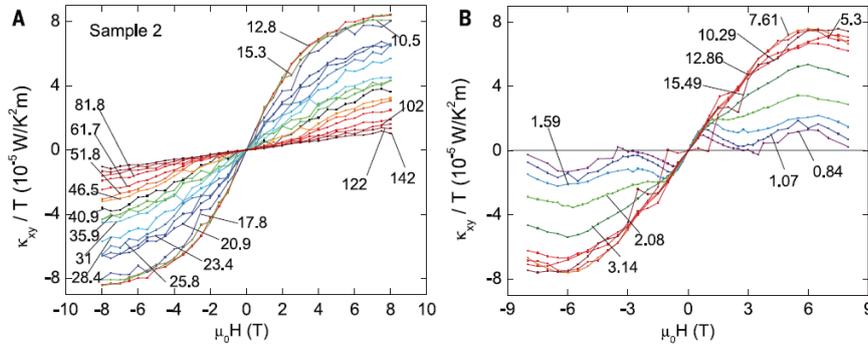


Fig. 2.8: $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の各温度における熱 Hall 伝導度 [33]。熱 Hall 効果が観測されているが、交換相互作用 J に比べて高い温度での測定になっている。

しかしながら、交換相互作用 J の大きさが 1 K のオーダーであることを考えると、実験が行われた温度域では十分スピン相関が発達していないと考えられる。つまり、スピン相関の強いスピン液体のような状態ではなくむしろ常磁性状態での測定になっている。

2.5 スピン液体における熱 Hall 効果の課題

前節で議論したようにスピン液体と熱 Hall 効果の間には以下の様な問題がある

1. スピン液体に熱 Hall 効果はあるのか？
2. スピン相関と熱 Hall 効果の関係は？

そこで本実験では高感度の測定を、常時性状態から交換相互作用 J に対して十分低温まで行うことでこれらの問題をクリアした。

第3章 測定試料の性質

3.1 結晶構造と有効模型

我々は熱ホール効果を測定する試料として volborthite($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を選定した [3]。Volborthite は 293 K では空間群 $C2/c$ に属する単斜晶であり、格子定数は $a = 10.6118 \text{ \AA}$, $b = 5.8708 \text{ \AA}$, $c = 14.4181 \text{ \AA}$, $\beta = 95.029^\circ$ であるが、290 K 付近で構造相転移を起こし空間群 $I2/a$ になる。低温相である空間群 $I2/a$ での格子定数は 150 K で $a = 10.6134 \text{ \AA}$, $b = 5.8703 \text{ \AA}$, $c = 14.4181 \text{ \AA}$, $\beta = 95.022^\circ$ である [38]。Volborthite の磁性を担うのは Cu サイトで、この Cu サイトがカゴメ格子をなす。Volborthite は純良で大きな結晶が得られる唯一のカゴメ系である。実際、カゴメ格子をもつ物質としてよく研究されている Herbertsmithite には 15 % 程度の磁性不純物が入っていると見積もられているが [24]、Vorborhite では 0.1 % 以下である [39]。ただし Cu サイトは結晶学的に非等価な 2 種類のサイトがあり (Fig.3.1、3.1)、volborthite は一様な交換相互作用をもつ反強磁性カゴメ格子ハイゼンベルグ模型とは異なる物性を示す。

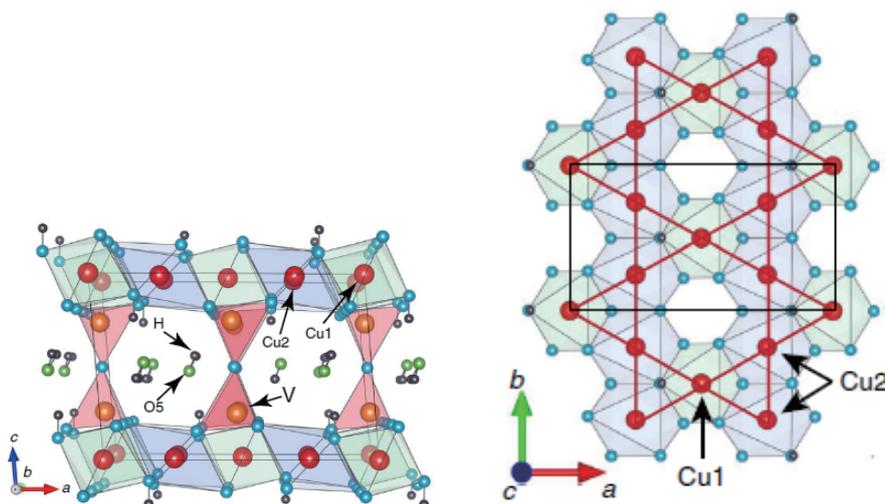


Fig. 3.1: Volborthite の結晶構造

実際、volborthite の磁化測定からは広い $1/3$ プラトーが観測されており [40](Fig.3.2)、

$S = 1/2$ の反強磁性カゴメ格子ハイゼンベルグ模型から期待される磁化プラトーの広さとは合致しない [22](Fig.3.3)。

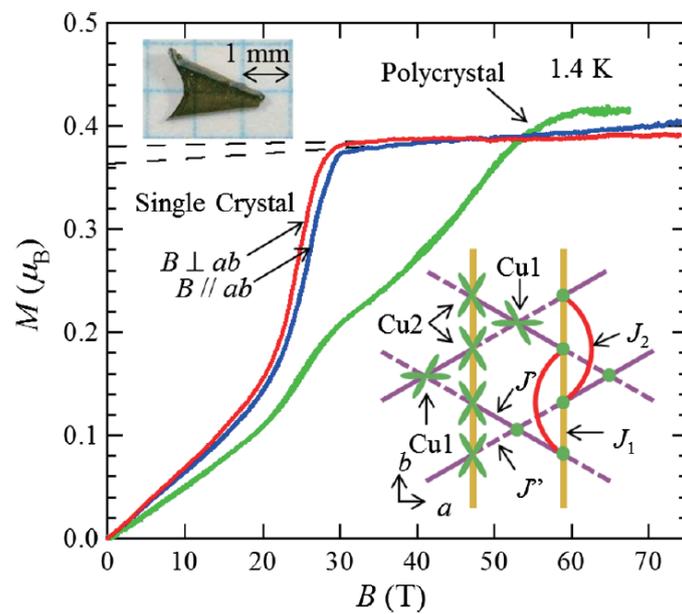


Fig. 3.2: 1.4 K における Volborthite の磁化曲線 [40]。広大な 1/3 プラトーが観測されている。

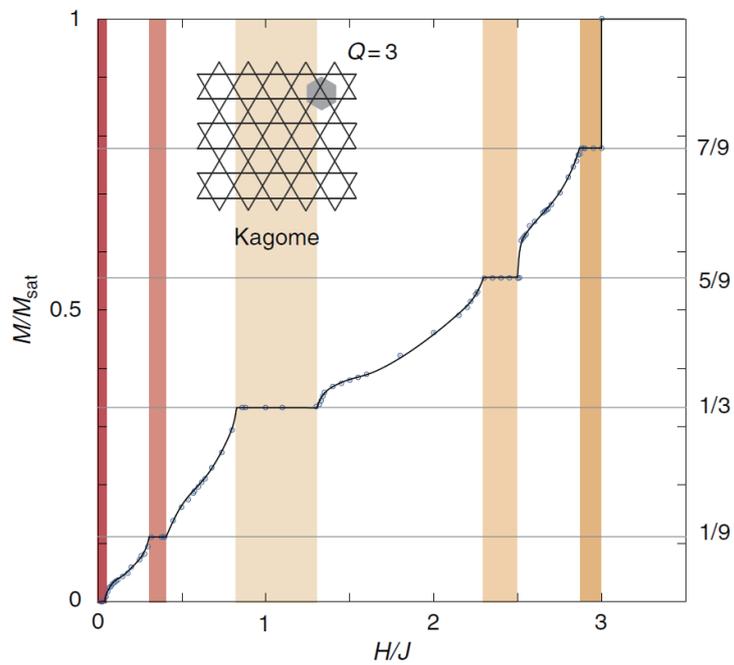


Fig. 3.3: 反強磁性カゴメ格子ハイゼンベルグ模型の磁化曲線 [22]

現在提案されている有効模型は2種類ある。一つは最近接が強磁性、次近接が反強磁性のスピンの鎖に反強磁性的な鎖間相互作用があるとみる模型で [41](Fig.3.4)、もう一つは、先ほどの模型でむしろ鎖間相互作用が強く、有効的には trimer を作っているとみなせるような模型がある [42](Fig.3.5)。後者の coupled trimer 模型によると、volborthite は trimer を一つのユニットとして、trimer のつくる三角格子をもつとみなされる。

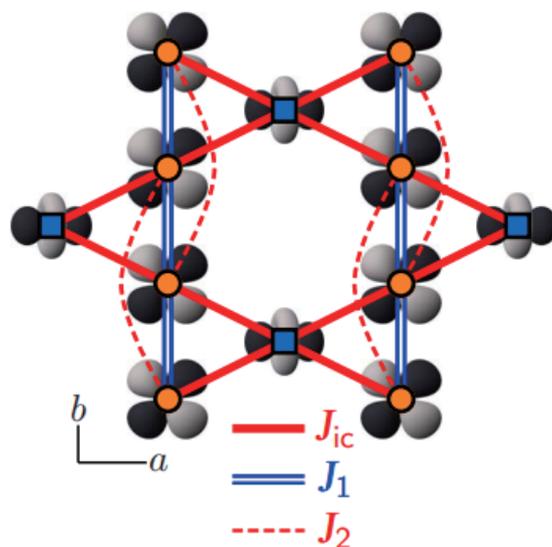


Fig. 3.4: 鎖間相互作用のあるスピンの鎖 [41]

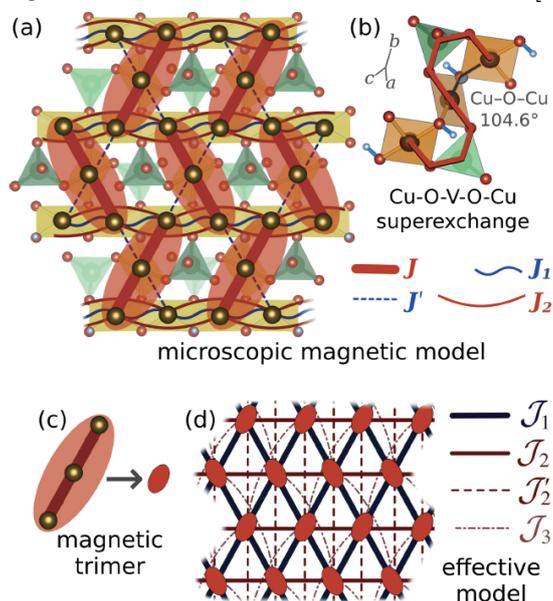


Fig. 3.5: coupled trimer 模型 [42]。J の最も強い3つのサイトが trimer を組み、その trimer が三角格子を組んでいるとみなすとよい有効模型が得られると指摘されている。

Frustrated spin chain 模型の場合でも coupled trimer 模型の場合でもフラストレーションが効いている。特に coupled trimer 模型と trimer 間の相互作用を無視した isolated trimer 模型の磁化率を比較すると 60 K 以下で coupled trimer 模型のほうの磁化率 χ が isolated な場合の Curie-Weiss 的な振る舞いよりも低くなることがわかっている [42](Fig.3.6)。

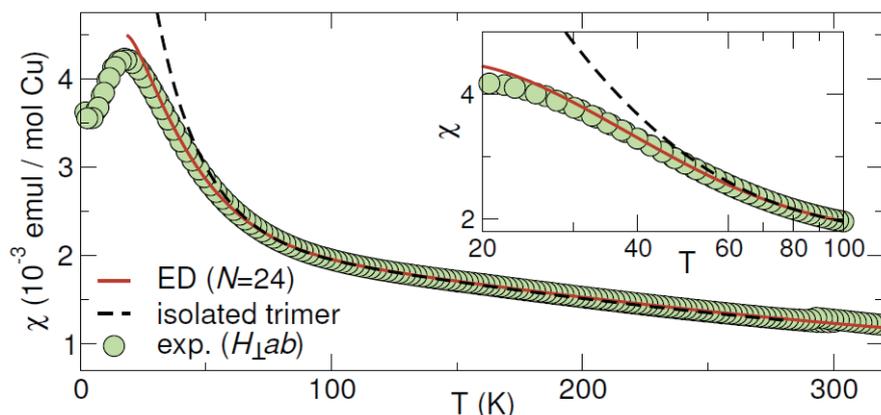


Fig. 3.6: trimer 模型の磁化率。赤線は trimer 間の coupling を入れた時の厳密対角化の結果で、黒破線が isolated trimer の結果。緑の丸は実験値である。

これは 60 K ($= T^* \sim J_{\text{eff}}/k_B$) 以下でスピン相関が発達した状態になっていることを意味する。

3.2 相図

粉末試料による実験結果から作られた相図を Fig.3.7 に示す [43]。単結晶試料の NMR と磁化測定によって、図中の I は磁気秩序相、II は incommensurate の SDW であることが指摘され、III はスピン鎖と鎖に挟まれたサイトが逆向きに磁化した 1/3 プラトーであると報告されている [40]。II と III の間には N 相と言われる別の秩序相があることも合わせて指摘されている。

Volborthite は $J_{\text{eff}}/k_B \sim 60$ K もの有効交換相互作用を持つにもかかわらず、ゼロ磁場下ではおよそ $T_N = 1$ K まで、4.5 T から 25.5 T 程度の範囲ではおよそ $T_N = 2$ K まで磁気秩序がみられない。つまり、volborthite ではフラストレーションの効果によって磁気秩序が抑制されていると言える。

Fig.3.8 は単結晶試料で測定された比熱のデータである。粉末試料で報告された相図との違い、1 K 付近の相転移が 2 段で起こっているが転移温度そのものは大きく変わらず 1 K 付近である。

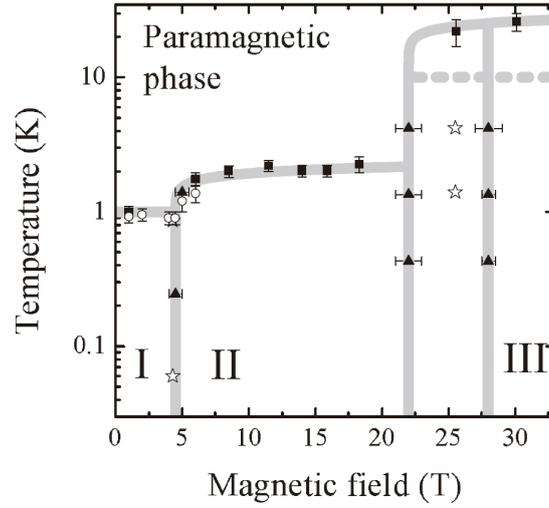


Fig. 3.7: 粉末 volborthite の相図 [43]

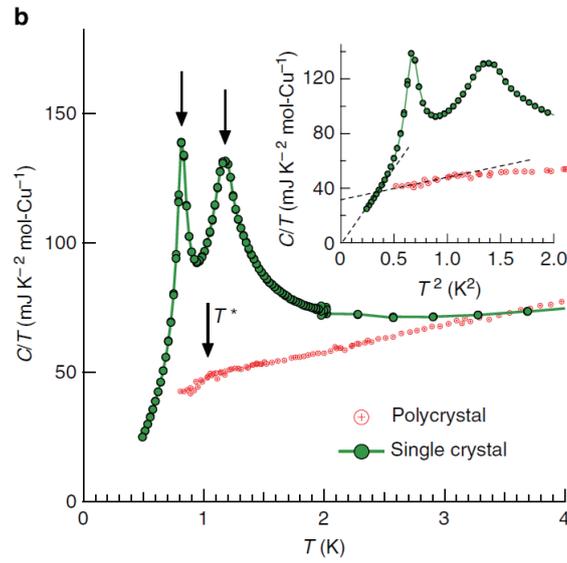


Fig. 3.8: 単結晶 volborthite の比熱 [44]。1 K 付近に二段転移がある。

これらの事実を合わせて考えると、スピン相関が発達し始める温度である $60 \text{ K} (= T^* \sim J_{\text{eff}}/k_B)$ から磁気秩序が起こる T_N までの温度範囲では、系はスピン液体状態になっていると考えられる。

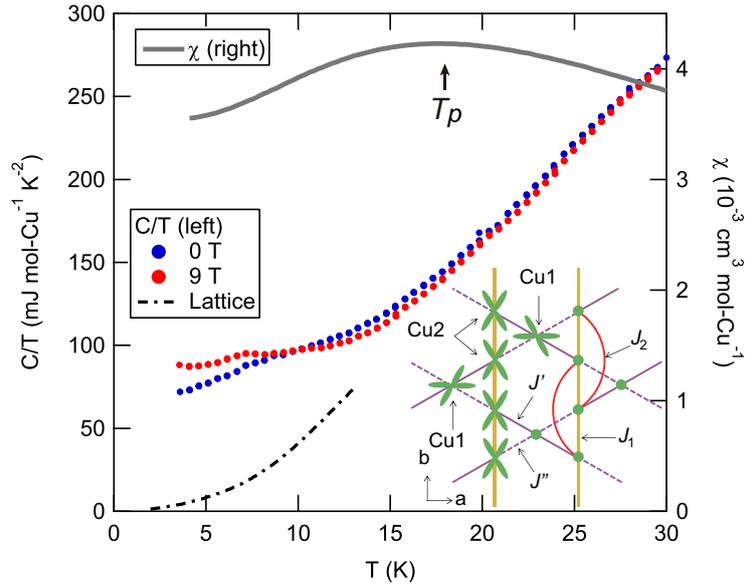


Fig. 3.9: 単結晶 volborthite の低温での比熱・磁化率の振る舞い [5]。 C/T , χ は T_N よりも上の温度から絶対零度に外挿すると有限に残る。

3.3 Volborthite のスピン液体状態の性質

Fig.3.9 は単結晶 volborthite の比熱、磁化率の温度依存性の低温部分である。それぞれから明らかな通り、 C/T , χ の、 T_N より上からの絶対零度外挿はそれぞれ有限に残る。これらのことから、この相ではスピン励起にエネルギーギャップのない、ギャップレススピン液体状態になっていると考えられる。

本実験の主なモチベーションは、このギャップレススピン液体相で熱ホール効果が観測できるか否か確かめることにある。

第4章 実験手法

4.1 測定値と熱輸送係数の関係

物質に熱流を流した時、応答として物質に熱勾配が生じる。このとき、熱伝導率テンソルと熱流、温度勾配の関係式は以下ようになる

$$j_i = -\kappa_{ij}\partial_j T \quad (4.1)$$

j_i は熱流の i 方向の成分、 κ_{ij} は熱伝導率テンソルである。実験のセットアップで、熱流の密度 \mathbf{j} は x 成分のみしかもたないようにすると、 $j_x = Q/wt$ を満たす。 Q は外部からかけるヒーターの電力である。

また、温度勾配が一定だとすれば $-\partial_x T = \Delta T_x/L$, $-\partial_y T = \Delta T_y/w$ となる。 w は試料の幅、 L は長さで、 t は厚みである。

さらに、90度の回転行列を U とし、 $U^{-1}\kappa U = \kappa$ という90度の回転対称性を課すと $\kappa_{xx} = \kappa_{yy}$, $\kappa_{xy} = -\kappa_{yx}$ となる

上記の式から以下の連立方程式が導かれる

$$\begin{pmatrix} \frac{Q}{wt} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} \\ -\kappa_{xy} & \kappa_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\Delta T_x}{L} \\ \frac{\Delta T_y}{w} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

これは未知数が κ_{xx} , κ_{xy} の2つの連立方程式とみなせるので実験値を用いれば解くことができる。

y 成分の方程式は

$$\frac{\Delta T_x}{L} \kappa_{xy} = \frac{\Delta T_y}{w} \kappa_{xx} \quad (4.3)$$

$$\frac{\kappa_{xy}}{\kappa_{xx}} = \frac{\Delta T_y/w}{\Delta T_x/L} \quad (4.4)$$

$$\kappa_{xy} = \frac{\Delta T_y/w}{\Delta T_x/L} \kappa_{xx} \quad (4.5)$$

となり、ホール角の表式と x 成分の式からホール成分を消す式を得る。

これを x 成分に代入し、 ΔT_y の 2 次を無視すると、結局 x 成分は横成分を考えない時の縦の熱伝導率を計算するときの式と同一になる。

$$\frac{Q}{wt} = \kappa_{xx} \frac{\Delta T_x}{L} \quad (4.6)$$

$$\kappa_{xx} = \frac{Q}{\Delta T_x} \frac{L}{wt} \quad (4.7)$$

κ_{xx} の式をホール角の式に代入することで、 κ_{xy} を得る

$$\kappa_{xy} = \frac{\Delta T_y/w}{\Delta T_x/L} \frac{\Delta T_x}{Q} \frac{wt}{L} \quad (4.8)$$

$$= \left(\frac{\Delta T_y}{Q} \right) \left(\frac{\Delta T_x}{Q} \right)^{-2} \frac{L^2}{w^2 t} \quad (4.9)$$

しばしばホール成分は厚みのみの影響をうけると言われるが、伝導度で表した場合は L, w, t のすべてが入ってくることに注意が必要である。

なお、これらは熱抵抗 W から計算をはじめてもコンシステントになる。

実際出発点を変えて計算してみると (width と熱抵抗テンソルで記号が衝突してるので注意)

$$-\partial_i T = w_{ij} j_i \quad (4.10)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\Delta T_x}{L} \\ \frac{\Delta T_y}{w} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w_{xx} & w_{xy} \\ -w_{xy} & w_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{Q}{wt} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

$$\begin{cases} \frac{\Delta T_x}{L} = \frac{Q}{wt} w_{xx} \\ \frac{\Delta T_y}{w} = -\frac{Q}{wt} w_{xy} \end{cases} \quad (4.12)$$

結局、熱抵抗テンソルは

$$W = \begin{pmatrix} \frac{\Delta T_x}{Q} \frac{wt}{L} & -\frac{\Delta T_y}{Q} t \\ \frac{\Delta T_y}{Q} t & \frac{\Delta T_x}{Q} \frac{wt}{L} \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

となる。熱抵抗テンソルの逆テンソルが熱伝導率テンソルだから

$$\begin{pmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} \\ -\kappa_{xy} & \kappa_{xx} \end{pmatrix} = \frac{1}{w_{xx}^2 + w_{xy}^2} \begin{pmatrix} w_{xx} & -w_{xy} \\ w_{xy} & w_{xx} \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

ここで、 w_{xy}^2 は ΔT_y の 2 次の項なので無視すると、Fourier 則から出発した場合と同じ式を得ることができる。

$$\kappa_{xy} = \frac{-w_{xy}}{w_{xx}^2} = \left(\frac{\Delta T_y}{Q} \right) \left(\frac{\Delta T_x}{Q} \right)^{-2} \frac{L^2}{w^2 t} \quad (4.15)$$

また、 κ_{xx} が既知の時は次のようにも書ける

$$\kappa_{xy} = \frac{\Delta T_y}{Q} \kappa_{xx}^2 \frac{1}{t} \quad (4.16)$$

4.2 測定原理

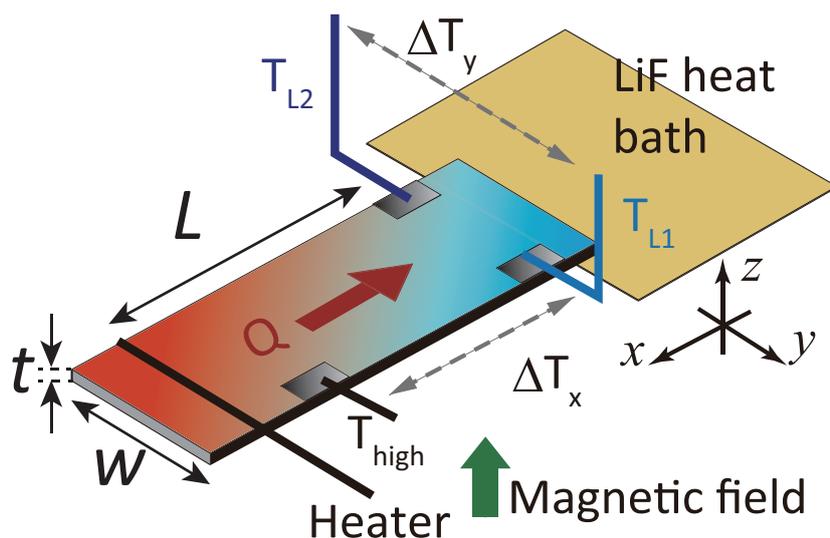


Fig. 4.1: 測定のセットアップ

測定は Fig.4.1 のようなセットアップで行った。試料の片方の端にヒーターをとりつけ、反対側の端は熱浴に接している。試料には温度計を3つ取り付け、試料にできる熱流に並行な方向の温度差と垂直な方向の温度差をそれぞれ読むことができる。試料の平均の温度は熱浴にとりつけたヒーターを用いて熱浴の温度を調節することで変えることができる。ヒーターの出力が0のとき、ある設定値 Q_1 , Q_2 , Q_3 のときとそれぞれ、系が定常状態になるまで待ち、ヒーターの出力が0のときと有限のときの温度差の差を解析に用いた。熱伝導率測定を行う際は線形応答の範囲から外れないように、典型的には試料の平均の温度に対して数%程度の温度差しかつけないが、熱ホール効果の測定の場合シグナルが非常に小さいので10%を上回るような大きな熱流を流す必要がある。シグナルの大きさと温度の不確かさにはトレードオフの関係があり、また温度計の感度は温度によって変化するので、本実験では測定温度に応じて適宜熱流の大きさを調節した。

4.3 測定セルの準備

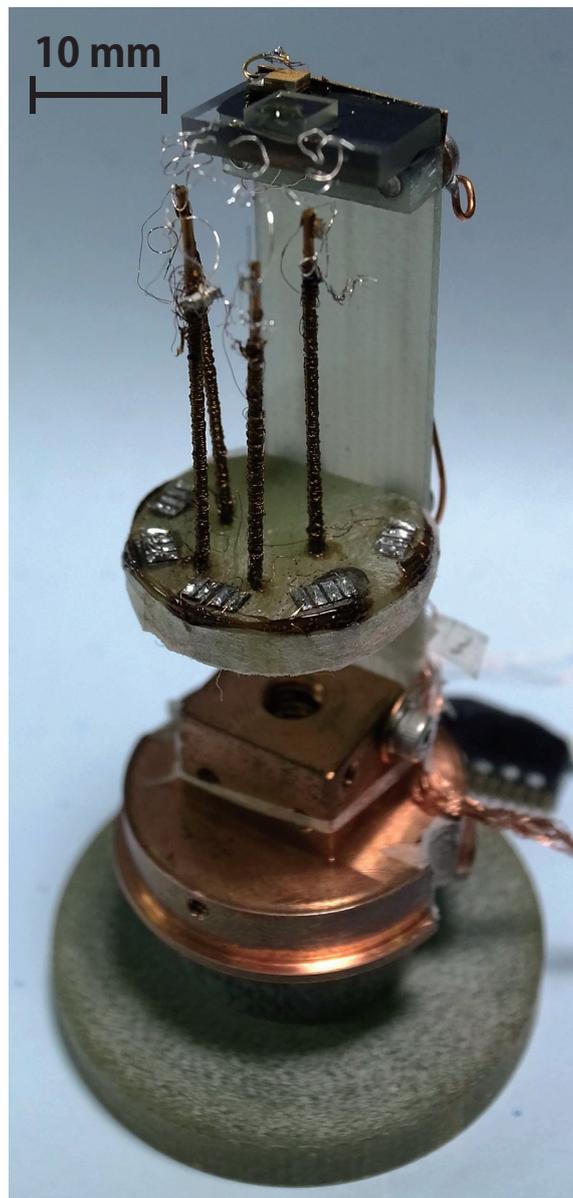


Fig. 4.2: 測定セル

用いた測定セルの写真を図.4.2に示した。測定セルには試料をのせる熱浴、熱浴の温度を測る温度計、試料の温度を測る温度計3つ、温度調整用のヒーター、試料に熱勾配をつけるヒーターが必要である。

低温測定では一般的に熱浴として銅や銀などの熱伝導率が高い金属が用いられるが、熱ホール測定においては熱浴に金属を用いると熱浴自身の熱ホール効果がバックグラウン

ドとして入ってしまうので熱浴に金属を用いてはならない。本実験ではフッ化リチウム (LiF) を用いた。LiF は 1K 程度では金属と同程度の高い熱伝導率を有し、かつ絶縁体であるので熱浴に用いるには格好の物質である。熱浴に直接ワニスで熱浴の温度を測定するための温度計 (CX-1030-SD-HT) と温度調整用のヒーター (RG2012N-102-W) をとりつけた。温度調整用のヒーターは熱浴に直接取り付けの場合小さなチップ抵抗を用いることになるが、本実験のように 100K 近くまでの測定にはヒーターの出力が不十分になる場合がある。本実験ではこの問題を回避するために、ラディエーションシールドの外に大きなヒーター (HS10 1K5 J) をとりつけ、適宜補助的にカンそのものを温めることで高温の測定を可能にした。

試料の温度を測定する温度計と熱勾配をつくるためのヒーターは、熱的に試料以外の他の部品からよく絶縁され、なおかつ試料の目的の部位とは温度が一致している必要がある。抵抗温度計を読むためにもヒーターに電流を流すためにも導線を取り付けることが必要であるが、一般には導線を伝わって熱が温度計、ヒーターに流れうる。この問題を解決するためには配線抵抗を大きくすればよい。本実験では温度計・ヒーターつけた導線はマンガニン線 ($\phi 0.03\text{mm}$ ポリイミド被覆 $0.65 \Omega/\text{m}$) を室温で 100Ω 程度の抵抗になるような長さをとった。これでも有限の熱流入があるが、経験的にはこの程度の配線抵抗をとっておけば配線を伝わる熱流入は実験に支障をきたさない程度に小さくできる。また、あまりに配線抵抗が大きくヒーターに用いるチップ抵抗の抵抗よりも配線抵抗が大きくなると、チップ抵抗よりも配線が熱を発してしまうので注意が必要である。

短いマンガニン線で十分な配線抵抗を確保するために細いマンガニン線を用いた。この程度の細さのマンガニン線はハンダ付けに工夫を要する。まず被覆をむくには一般的な被覆剥離剤につけるだけでは不十分である。カッターナイフの峰を使ってマンガニン線を切らないように撫でるように被覆にキズをつけていき、ある程度キズが入ったら被覆剥離剤を用いる。何度かこの工程を繰り返すとちょうどバナナの皮が剥けるように被覆が浮いてくるのでピンセットでつまんで取ることができる。被覆が剥けてもマンガニン線とハンダの相性はあまりよくなく、よく濡れない事が多い。これに対しては、細い銀線をマンガニン線に 1 回巻くと、銀線によくハンダがなじんでマンガニン線にもよくろう付けすることができる。こうして銀線を一度経由してから温度計やヒーターにハンダ付けするとよい。

細いマンガニン線のツイストペアを作る際にはゼムクリップが非常に便利である。十分強度のある線のツイストペアを作る場合は電動ドリルなどを使って行う事が多いが、同じことを細いマンガニン線でやると簡単に切れてしまう。手動で撚っていくほうが適度な力で撚り線をつくれる。一般的なゼムクリップを伸ばしてマンガニン線を引っ掛けて

回すと効率よく細い線のツイストペアを作ることができる。

マンガン線をコンパクトに測定セルに収めるためにマンガン線をカプトンチューブにまきつけた。中空のカプトンチューブは剛性はさほど高くないが熱をよく絶縁するので熱を伝えたくないがメカニカルに保持したい部品に活用できる。線を巻きつける際は、コンデンサーや抵抗などについている針金の足をチューブの中に通し、コンデンサーをクリップで固定すると作業がしやすい。端からカプトンチューブにマンガン線のツイストペアを巻いていき、数回巻いたら少量のワニスでワイヤーをカプトンチューブに固定する作業を繰り返して、必要な長さのマンガン線をカプトンチューブに巻く。この際マンガン線同士の間隔を開ける必要はない。もちろん間隔を開けたほうが熱流入を避けられるはずだが、経験的にはそこまでせずとも十分な絶縁を得られる。ワニスをつける際はなるべくワニスが広がり過ぎないように、巻いたマンガン線の端にスポット状につけていくのが理想である。目安としては100 Ω程度の配線抵抗を確保したφマンガン線を巻くのに必要なカプトンチューブの長さは25mm程度であるが、加工途中では長めにとっておくとよい。本実験ではツイストペアをさらに2組でツイストしたものにさらにツイストしてないストレートのマンガン線1本、計5本のラインを1本のカプトンチューブにまとめたものを4本用意した。ツイストペアになっているマンガン線は温度計・ヒーターに接続する端子として、ストレートのマンガン線は電気抵抗測定用として熱接触をとるための銀線に接続する端子として用いた。

温度計やヒーターをマンガン線にハンダ付けする前に、温度計・ヒーターと試料の温度を一致させるための銀線をそれぞれにとりつけた。試料と温度計・ヒーターは熱的によく結合している必要があるため、温度計・ヒーターに銀線を導電性のエポキシ樹脂で固定した。実験の際には試料と温度計・ヒーターから伸びた銀線を銀ペースト(株式会社アクシス製 AXST-50)などで接着することで試料と温度計・ヒーターの間の熱接触をとった。

ヒーターに銀線を取り付ける時の作業のようすをFig.4.3に示す。このようにいったん片方の端子を太めの銅線に固定し、銅線をクリップなどで保持すると作業がし易い。銀線をヒーターチップに巻きつけ、そこに導電性のエポキシ樹脂を少量つける。加熱が必要な場合はクリップごと試料を焼成するための炉に入れるなどするとよい。導電性のエポキシ樹脂によって銀線とチップ抵抗の端子が短絡してはならないので、エポキシ樹脂が固まったあとに必ずテスターで絶縁性を確認する必要がある。

本実験で用いたベアチップのセルノックス温度計(CX-1050-BR)に銀線を取り付ける際は、表面のパターンが重要なため、チップ抵抗のように巻きつけることはできない。我々は裏面に銀線を導電性のエポキシ樹脂でとりつけた。また、これらの銀線は電気抵抗を

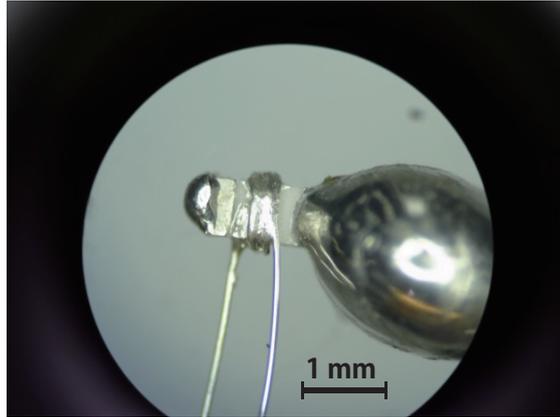


Fig. 4.3: ヒーターに銀線を取り付ける

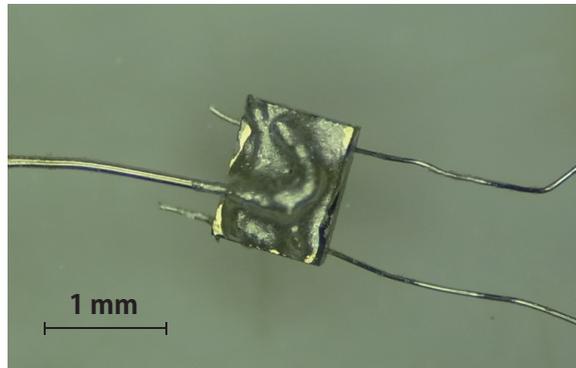


Fig. 4.4: 温度計に銀線を取り付ける

測定するためにも用いることができるので、金属の熱伝導率を測定する際はこれらの端子を通じて Wiedemann-Franz 則を確認できる。

マンガン線プラス端子、マイナス端子同士を銀線で一卷きし、銀線とマンガン線をハンダ付けした上で、マンガン線から伸びた銀線を温度計・ヒーターにハンダ付けした。ヒーターへのハンダ付けは通常チップ抵抗にハンダ付けするのと同じ要領でできるが、本実験で用いた温度計 (CX-1050-BR) は熱に弱いので通常のハンダ付けを避けた。本実験ではインジウムを用いてハンダ付けすることで低い温度でのハンダ付けをすることができた。サズールなどのフラックスを温度計の端子部に少量塗り、ハンダごてについた少量のインジウムでハンダ付けを行うと比較的にスムーズに作業が行える。

温度計・ヒーターとマンガン線の接着ができれば、温度計・ヒーターをカプトンチューブに固定する。本実験ではワニスを用いて固定した。

温度計が固定できたらセルの設計通りの長さにカプトンチューブを切って完成である。

カプトンチューブはかならずしも直立せず、いずれかの方向に曲がる癖がついている可能性があるため、外のラディエーションシールドなどに接触しないような向きに調整が必要である。カプトンチューブが短すぎたり長過ぎたりすると試料を取り付ける熱浴との高さが合わず、試料と温度計を端子付けする際の難易度が上がる。

4.4 温度計校正

温度計には一般的に個体差があるために抵抗値を校正する必要がある。温度計の温度特性は熱的なショックで変わる可能性があるため、かならず温度計を実際用いる測定セルに実装したあとで行う必要がある。温度計校正の簡単な方法は校正済みの温度計と未校正の温度計を熱的に強く接触させ、校正済みの温度計と未校正の温度計の温度が一致するようなセットアップにして、抵抗の温度依存性を測定するものである。本実験では、フッ化リチウムの熱浴をより熱伝導率の高い銅の熱浴に取り替えて、校正済み温度計で実験で用いる温度計を校正した。温度計はそれぞれ銅の熱浴に銀ペースト(株式会社アクシス製 AXST-50)でよく接着した。43K以下の温度域では熱浴に取り付けたヒーターを用いてよく温度を止めた測定を行い、43Kより上の温度域では真空カンに少量の熱交換ガスとしてのヘリウムを導入し、温度可変インサート(VTI)の温度自体をゆるやかに変化させて測定したデータを用いた。

抵抗温度計にはかならず磁気抵抗があり、本実験で用いたCX-1050-BRにも磁気抵抗があるので、磁場中での温度計校正が必要である。これを簡単に、かつ正確に行う方法は私の知る限り存在しない。しかし本実験でもちいたCX-1050-BRは磁気抵抗の個体差が小さく、Brandtら([45])によって磁気抵抗の値がよく調べられており、再現性がよかったため、磁気抵抗はBrandtらの文献値を用いて校正した。

4.5 測定のセットアップ

測定前に試料の成形を行う。Fig.4.5に合成されたvolborthiteの単結晶の形状を示す。

Volborthiteは矢じり形をしており、矢じりの先端から中央のくぼみにかけて相境界のある双晶である。これをデザインナイフを用いて2つに割ることで単結晶を得る。結晶を綺麗に割るにはナイフの刃を点ではなく線で当てるのがコツである。ナイフが試料に平行にあたるように横からナイフの角度を調整し、真上から相境界に沿って両断すると綺麗に割れやすい。この時、広い面はカゴメ面と平行になっている。

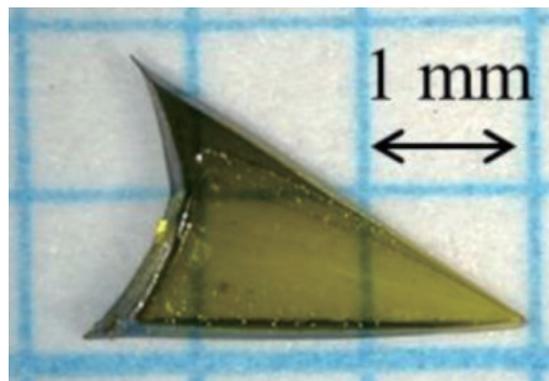


Fig. 4.5: Volborthite の結晶

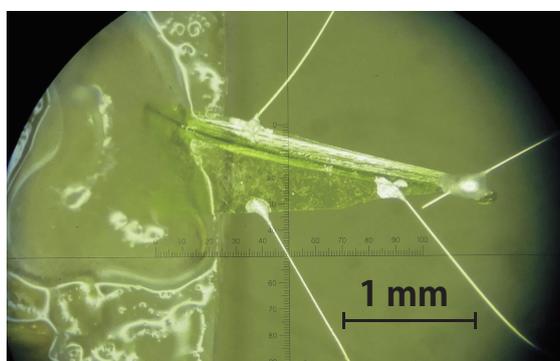


Fig. 4.6: 試料に端子付けした様子

試料に端子をとりつけた様子を Fig.4.6 に示す。試料への端子付けは熱輸送測定の設定アップにおいて最も重要で、実験者の技能に大きく左右される部分である。端子付けが不十分であると、試料と温度計の温度が一致しなかったり、試料と熱浴の間に温度差ができ試料が冷えないなどの問題が発生する。また、端子付けに用いるペーストの選定も決まった答えはなく、測定する試料によって逐一ベストなものとは変わり得る。本実験では微小な熱ホール効果を観測する必要があるため、バックグラウンドの熱ホール効果を生みうる導電性のペーストを直接試料につけることも可能な限り避けるべきである。試行錯誤の結果、熱浴と試料の間は真空グリス (アピエゾン N) で、試料と温度計に繋がる金線の間はごく少量の銀ペースト (株式会社アクシス製 AXST-50) を用いる方法がベストであった。試料に金線を取り付けるために用いるペーストの量は熱浴と試料の間の接触をとるために用いるペーストの量、よりもずっと少なく、その程度であれば銀ペーストの熱ホール効果が無視できることを確認した。

試料を測定セルにのせ、端子をつける手順は以下のとおりである。まず試料をガラスプレートの端に半分はみ出させ、予め少量の真空グリスを端につけた薄く小さな LiF の板ですくうように試料を乗せ換えた。こうすることでピンセットでつかみにくい試料でも簡単に移動させることができるようになる。LiF の小板に試料をつけたら、薬包紙などで軽く試料を LiF に押し付ける。こうすることで試料と LiF の間の真空グリスの量を減らし、試料と熱浴の接触を強くできる。これを怠ると試料がうまく冷えないばかりか、熱ホール効果を測定するのに十分な量の熱流を流すことができなくなる。次はその LiF を測定セルの熱浴の LiF に運び両者を真空グリスで接着する。ここでも軽く LiF を押し付けて LiF 同士の接触を良くしておく。測定セルに試料が乗ったら次は試料と温度計から伸びている銀線を金線と銀ペースト (株式会社アクシス製 AXST-50) でつなぐ作業を行う。まず金線をペーストなしで自然においた時に理想的な配置になるように銀線の位置関係の調節と金線のカットを行う。次に金線と銀線を銀ペーストでつなぎ、つなぎ目の銀ペーストが乾き切らないうちに金線の向きを微調整して金線が試料に触れている状態にする。その状態にしてから試料と金線のあいだにごく少量の銀ペーストを塗る。このときの作業では、つまようじの先に細い金線をテープで固定したものを「筆」として使うと作業がしやすい。また試料に銀ペーストがついた筆で触れる前に一度熱浴の全く試料とは関係のない場所に「試し塗り」しておくことで銀ペーストの広がる具合や乾き加減などがこまかくわかり、失敗が減る。

冷凍機は VTI を用い、温度計を読む ACブリッジには AVS47(Pikowatt 社) と LS370(Lake shore 社) を用いた。磁場は超伝導マグネットを用いてかけた。

第5章 実験結果

5.1 熱伝導率

Volborthite ではスピン励起が熱の伝導を担うか確認するために、熱 Hall 効果の議論に入る前に縦の熱伝導率 κ_{xx} の温度・磁場依存性を議論する。 κ_{xx}/T の温度依存性を、外部磁場が 0 T、15 T の場合のそれぞれについて Fig.5.1 に示した [5]。

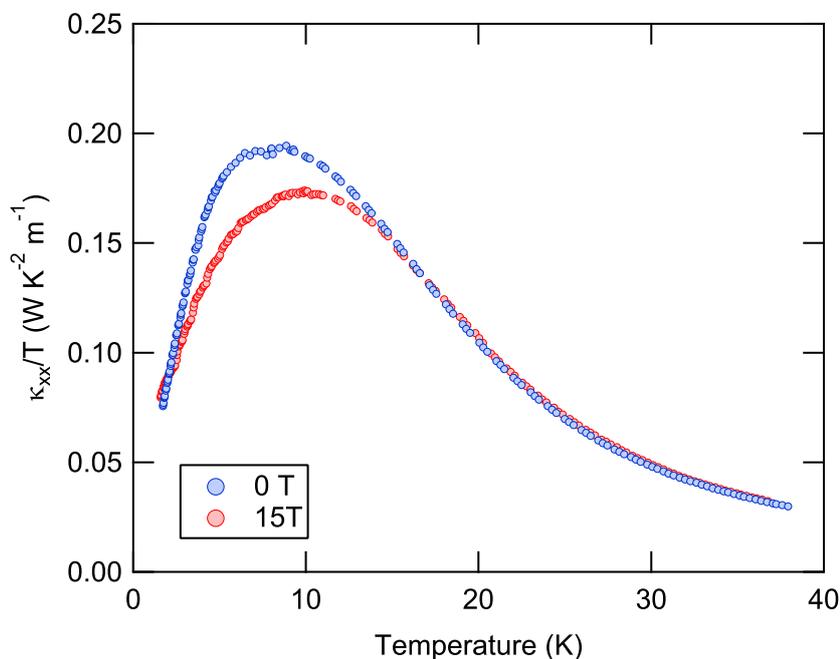


Fig. 5.1: Volborthite の熱伝導率の温度依存性 [5]

κ/T は 40 K 付近から温度を下げるとゆるやかに増大し、10 K 前後でピークをもったあと、減少していく。特に注目すべき点は、10 K 付近では磁場中のほうが熱伝導率が低いことである。

κ_{xx} の磁場中での変化率、 $\Delta\kappa_{xx}(H)/\kappa_{xx}(0) = [\kappa_{xx}(H) - \kappa_{xx}(0)]/\kappa_{xx}(0)$ の磁場依存性を Fig.5.2 に示した。 κ_{xx} は高温では磁場中でゆるやかに増加する傾向をみせるが、20 K 程度から徐々に磁場中での増加が抑えられて、減少に転じる。2 K のデータには磁場中で

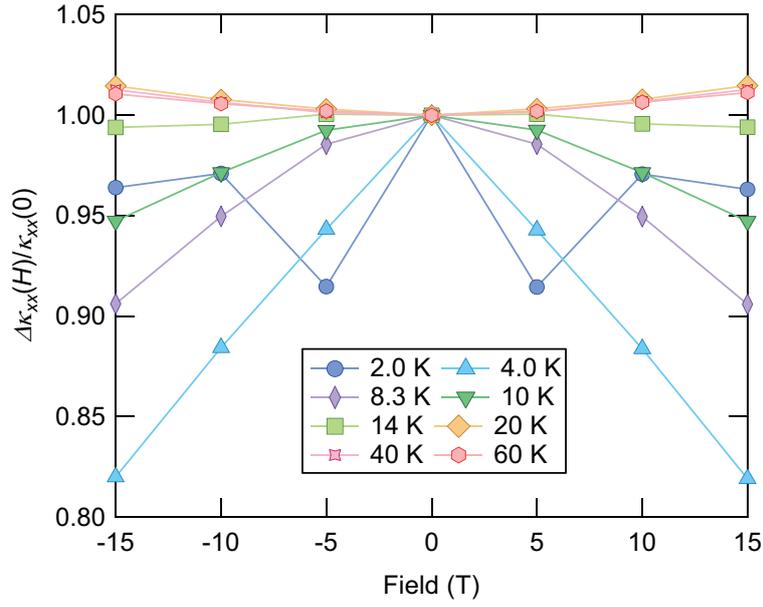


Fig. 5.2: Volborthite の熱伝導率の磁場依存性 [5]

の磁気秩序に伴う異常がみられている。

Volborthite はスピンの自由度をもつ絶縁体なので、熱伝導はスピン励起による項とフォノンによる項の和で表現される。

$$\kappa_{xx} = \kappa_{xx}^{\text{spin}} + \kappa_{xx}^{\text{ph}} \quad (5.1)$$

一般的には磁場中ではフォノンの熱伝導率は増加する。 κ_{xx}^{ph} の磁場依存性に効いてくる効果は spin-phonon 散乱である。このうち、弾性散乱はスピンが揃うことによって抑制される。非弾性散乱はスピンのダイナミクスに関係するが、これも磁場中で Zeeman ギャップが広がることで抑制される。実際に、フォノンの寄与が大きくなると考えられる 20 K 以上の高温領域で熱伝導率は増大していることから、フォノンの熱伝導率は磁場中で増大していることがわかる。 κ_{xx}^{ph} は磁場中で増大すると考えられるので、 κ_{xx} の磁場中での減少を説明するには $\kappa_{xx}^{\text{spin}}$ が減少していると考えられるしかない。つまり、少なくともこの熱伝導率の減少分はスピン励起による熱伝導であると考えられる。

スピン励起による熱伝導率が磁場中で減少する理由を考察する。 $\kappa_{xx}^{\text{spin}}$ はスピンの比熱 C^{spin} 、スピン励起の速度 v^{spin} 、平均自由行程 l^{spin} を用いて以下のように近似される。

$$\kappa_{xx}^{\text{spin}} \sim C_{\text{spin}} v_{\text{spin}} l_{\text{spin}} \quad (5.2)$$

それぞれのファクターの磁場依存性について考える。 C_{spin} は Fig.3.8 に示されているように、熱伝導率が減少している温度域では磁場中でほとんど変化しない。さらに、磁場中ではスピンの乱れが散乱に寄与しなくなってくるから l_{spin} は長くなる。そうすると、可能性としては v_{spin} が減少している以外ないことになる。実際 1次元スピン鎖では磁場中でスピン励起の速度が減少することが報告されており [4]、これと同様な現象がおきていると考えられる。

次に、スピン励起がどの程度熱を運んでいるかの指標として、 l_{spin} を見積もる。

$$\kappa_{xx}^{\text{spin}}/T \leq \Delta\kappa_{xx}/T(15\text{T}) = 0.03 \text{ W K}^{-2} \text{ m}^{-1} \quad (5.3)$$

$$C_{\text{spin}}/T = 50 \text{ mJ K}^{-2} \text{ Cu} - \text{mol}^{-1} \quad (5.4)$$

とし、 $v_{\text{spin}} = J_{\text{eff}}a/\hbar = 2.3 \times 10^3 \text{ m/s}$ とした。なおここで用いた a は Cu サイトの間隔で $a = 2.9 \text{ \AA}$ である。これらの値を用いると、 $l_{\text{spin}} \sim 23 \text{ \AA} \sim 80a$ である。つまり、磁気励起は非常によく動く。

5.2 熱 Hall 効果

次に熱 Hall 効果の測定結果の議論を行う。試料に取り付けた温度計は熱流に完全に直交するようにはとりつけられず、熱流に対して直交する方向の温度差だけでなく、多かれ少なかれミスアライメントの効果で縦の温度差を拾ってしまう。そこで、以下のように温度差を磁場に関して反対称化した

$$\Delta T_y^{\text{asym}} = \frac{\Delta T_y(+H) - \Delta T_y(-H)}{2} \quad (5.5)$$

Fig.5.3 に ΔT_y^{asym} の磁場依存性をヒーターから流す熱量 Q を変化しつつ測定した結果を示した。インセットは同様の解析を $\Delta T_y^{\text{asym}}/Q$ に対して行ったものである。

Fig.5.3 から明らかなように、volborthite において有限の負の熱ホール効果を観測することができた。

観測できた ΔT_y^{asym} はわずか 0.1 mK のオーダーであり、非常に小さな効果なので、私たちはこの信号が試料からの intrinsic な信号であるかどうか注意深く検討した。

まず、試料に流す熱流を変化させての測定を行った。その結果、 ΔT_y^{asym} は流す熱流を大きくすると大きくなることがわかった。Fig.5.3 のインセットは ΔT_y^{asym} を熱流で割っ

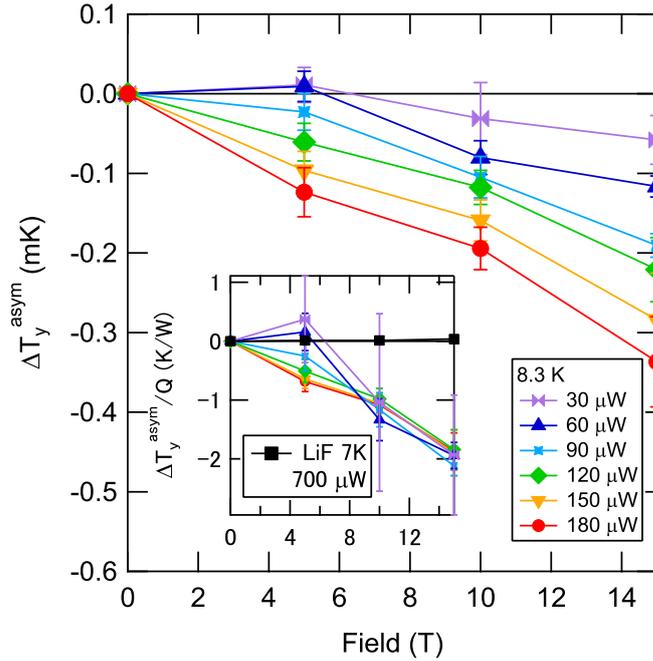


Fig. 5.3: Volborthite の ΔT_y^{asym} の磁場依存性 [5]。インセットは $\Delta T_y^{\text{asym}}/Q$ についてプロットしたもの。

たものをプロットしたものである。このデータから、 $\Delta T_y^{\text{asym}}/Q$ はエラーバーの範囲内で熱流によらない値になり、 ΔT_y^{asym} は流す熱流の大きさに比例していることがわかった。

さらにインセットには LiF の $\Delta T_y^{\text{asym}}/Q$ を黒いシンボルでプロットした。このデータから、LiF の熱 Hall 効果よりもの volborthite の熱 Hall 効果のほうが、特にシグナルが大きくなる高磁場で有意に大きいことがわかる。つまり、我々が観測した熱 Hall 効果はバックグラウンドによるものではなく試料に由来する intrinsic なものであるといえる。

Fig.5.4 に $-\kappa_{xy}/TB$ と $-\kappa_{xy}$ の温度依存性を示した。 κ_{xy} は大部分で負なので、縦軸に負符号がついている。

$-\kappa_{xy}/TB$ は 60 K ($= T^* \sim J_{\text{eff}}/k_B$) から温度を下げるにつれて徐々に立ち上がり、15 K (T_p) 付近にピークを持ったあと急激に減少する。注目すべき点として、磁化率のデータから、60 K というのは磁化率の振る舞いが Curie-Weiss 的な振る舞いから外れ始める温度であることと、磁化率も同様に 15 K 付近にピークを持つことである (Fig.3.6)。これらの $-\kappa_{xy}/TB$ と磁化率の関連性から、熱 Hall 効果はスピンに関連の深いものであり、熱 Hall 効果を担うのはスピン励起であると考えられる。

また、 $-\kappa_{xy}/TB$ は T_N の直上で符号が逆転する。

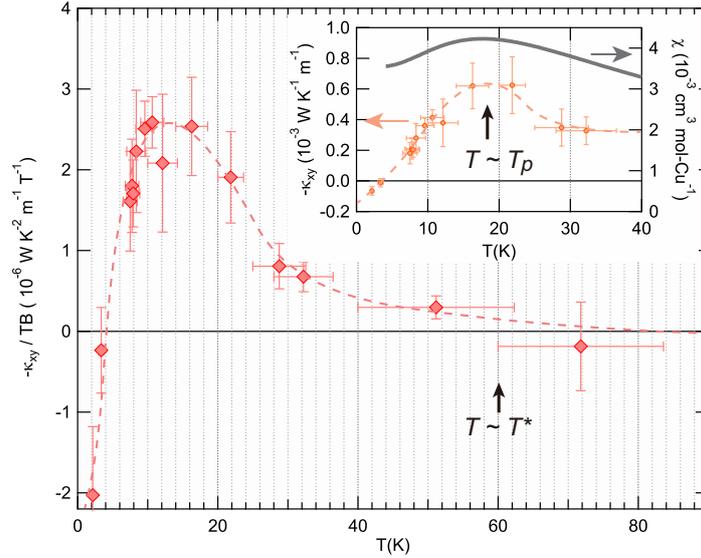


Fig. 5.4: Volborthite の $-\kappa_{xy}/TB$ の磁場依存性 [5]。インセットは $-\kappa_{xy}$ についてプロットしたもの (左軸) と磁化率 (右軸) を合わせてプロットした。

5.3 「Lorentz 力」の見積もり

スピン励起が熱 Hall 効果を担うキャリアだとすれば、熱 Hall 効果が現れる物理的機構はどのようなものだろうか。熱 Hall 効果が見られた相は C/T , χ が絶対零度極限でも有限に残るギャップレススピン液体相であった (Fig.3.9)。 C/T , χ が絶対零度極限でも有限に残るという性質はフェルミ面のある金属と共通している。このような、ギャップレススピン液体相の性質とその相での熱 Hall 効果を説明する理論の一つに、スピノンのフェルミ面を考えるモデルがある [2]。桂らの理論によると、スピノンとカップルする仮想的なゲージ場が存在し、その仮想的なゲージ場と外部磁場がカップルしていることによって、外部磁場がスピノンに作用できる。すると、あたかも金属中の電子が磁場中でローレンツ力を感じるかのように、電荷のないスピノンが実効的な「ローレンツ力」を受ける。

そこで、一つの可能性として、ボルボサイトのギャップレススピン液体相にはスピノンのフェルミ面があり、金属とよいアナロジーが成り立つと仮定してスピノンが感じる実効的なローレンツ力の大きさは自由電子の感じるローレンツ力にくらべてどの程度の大きさになるかの見積もりを行う。金属系ではホール角は以下のように与えられる

$$\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} = \frac{(eB)_e \tau_e}{m_e} \quad (5.6)$$

τ_e は電子の散乱時間である。この式の分母分子に Wiedemann-Franz 則を適用すると、熱のホール角と電気のホール角が等しいことがわかる。

$$\frac{\kappa_{xy}/T}{\kappa_{xx}/T} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} = \frac{(eB)_e \tau_e}{m_e} \quad (5.7)$$

金属とスピン液体でよいアナロジーが成り立つとすれば、スピン液体でのホール角も同様に表される。

$$\frac{\kappa_{xy}^{\text{spin}}/T}{\kappa_{xx}^{\text{spin}}/T} = \frac{(eB)_{\text{spin}} \tau_{\text{spin}}}{m_{\text{spin}}} \quad (5.8)$$

$(eB)_{\text{spin}}$ の物理的意味は、スピノンの「charge」と仮想的なゲージ場の積である。これらの式から、 $(eB)_e$ と $(eB)_{\text{spin}}$ の比を計算することができる。つまり

$$\frac{\kappa_{xy}^{\text{spin}}/T}{\kappa_{xx}^{\text{spin}}/T} = \frac{(eB)_{\text{spin}} \tau_{\text{spin}}}{m_{\text{spin}}} \quad (5.9)$$

$$\frac{\kappa_{xy}^{\text{spin}}/T}{\kappa_{xx}^{\text{spin}}/T} \frac{m_{\text{spin}}}{\tau_{\text{spin}} (eB)_e} = \frac{(eB)_{\text{spin}} \tau_{\text{spin}}}{m_{\text{spin}}} \frac{m_{\text{spin}}}{\tau_{\text{spin}} (eB)_e} \quad (5.10)$$

$$\frac{(eB)_{\text{spin}}}{(eB)_e} = \frac{\kappa_{xy}^{\text{spin}}/T}{\kappa_{xx}^{\text{spin}}/T} \frac{m_{\text{spin}}}{\tau_{\text{spin}} (eB)_e} \quad (5.11)$$

であり、右辺は全て実験値から見積もることができる。

$$m_{\text{spin}} \sim \frac{\hbar^2}{J_{\text{eff}} a^2} \sim 170 m_e \quad (5.12)$$

$$\tau_{\text{spin}} \sim \frac{l_{\text{spin}}}{v_{\text{spin}}} \quad (5.13)$$

$$\kappa_{xx}^{\text{spin}}/T \leq \Delta \kappa_{xx}/T \sim 0.03 \text{ WK}^{-2} \text{m}^{-1} \quad (5.14)$$

$$\kappa_{xy} \sim -3 \times 10^{-4} \text{WK}^{-2} \text{m}^{-1} \text{ at } 8 \text{ K, } 15 \text{ T} \quad (5.15)$$

以上より、 $(eB)_e$ と $(eB)_{\text{spin}}$ の比は

$$\left| \frac{(eB)_{\text{spin}}}{(eB)_e} \right| \leq -8 \times 10^{-3} \quad (5.16)$$

となる。つまり、スピノンは自由電子にくらべて1/100程度の大きさのローレンツ力を感じているということである。この、スピノンと外部磁場のカップリングが弱いという見積もり

はこれまで他のスピン液体に関する実験で熱 Hall 効果やフェルミ面の存在にともなう量子振動が観測できていなかったことと矛盾しない [15,20]。また、磁気秩序がなく、なおかつ熱 Hall 効果が観測されている $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ で同様の見積もりを行うと $(eB)_{\text{spin}}/(eB)_e \sim 100$ となる [33]。Volborthite とくらべて桁違いに大きいのが、これは $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の実験に銀ペーストが使われていることによる銀ペーストの寄与や、交換相互作用 J に比べて高温でも観測されていることからフォノンの寄与である可能性が考えられる。

5.4 T_N 直上での κ_{xy}

κ_{xy} の符号は T_N の直上で逆転する。 $\kappa_{xy} \sim (C/T)l_{\text{spin}}^2(eB)_{\text{spin}}/m_{\text{spin}}$ だが、 C/T , l_{spin} はこの温度領域では大きく変化しないので、この変化は $(eB)_{\text{spin}}$ の変化によるものであると考えられる。 $(eB)_{\text{spin}}$ の変化する理由にはいくつか可能性があるが、一つは、磁気秩序相が近づくことによって仮想的なゲージ場が不安定化することで $(eB)_{\text{spin}}$ が抑えられるというシナリオである [32]。もう一つは、 $(eB)_{\text{spin}}$ の符号が異なる励起の出現である。カゴメ格子は3サイトで三角形のプラケットと6サイトで六角形のプラケットの2通りのプラケットをもつ。これらのもつ仮想的なゲージ場の符号はことなる (Fig.5.5)。そのため、低温領域では摂動の高次の項である6サイトのホッピングがより効きやすくなることから、熱 Hall 効果を打ち消す方向に働いている可能性がある。

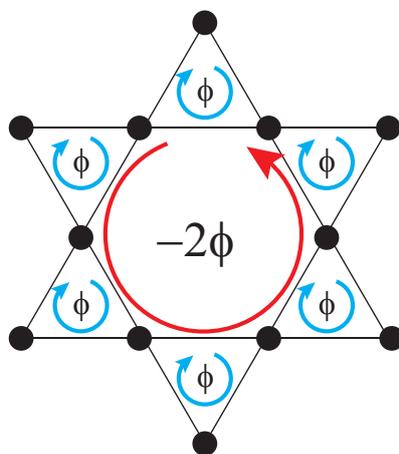


Fig. 5.5: カゴメ格子のプラケット

第6章 結論

第2章で提起した問題は以下の2つであった。

1. スピン液体に熱 Hall 効果はあるのか？
2. スピン相関と熱 Hall 効果の関係は？

これらに対して我々は Volborthite の超高感度熱輸送測定を行った。

まず1点目に関して、我々はギャップレススピン液体相において非常に小さいながらも有限の熱 Hall 効果を観測することができた。観測した信号が非常に小さいものだったため、熱流の大きさを変化させた測定と、試料をのせない状態でのバックグラウンドの信号の測定を行い、観測した信号が intrinsic なものであることを確認した。これらから、Volborthite のギャップレススピン液体相には有限の熱 Hall 効果が存在するといえる。

そして2点目について、我々は κ_{xy} の温度依存性を測定した。その結果 κ_{xy} は相関が発達し始める温度スケールである 60 K 以下で有限になり、磁化率がピークを示す温度で κ_{xy} もピークを示すことがわかった。これらのことから、観測された熱 Hall 効果はスピン励起に由来するものだということがわかった。さらに、 T_N の直上で κ_{xy} の符号は反転する。この理由は、秩序相が近づいて不安定化している可能性と高次のホッピングによる逆向きの flux の寄与が入ってきている可能性などがありうるが、より詳細に関しては今後の研究を待つ必要がある。

第7章 謝辞

本研究を行うにあたって、数多くの方々からご協力をいただきました。

松田祐司教授には、挑戦的なテーマに挑ませていただいたこと、自由に研究させていただいたことに感謝しております。

芝内孝禎教授には、学位論文の構成について大変有意義な助言をいただきましたことについて感謝しております。

山下穰准教授には、京都大学からの指導委託をうけていただき、本実験の直接の指導をおこなっていただけましたことについて感謝しております。

山下研究室の皆様にも日々の実験のサポートにおいて大変お世話になりました。

廣井善二教授、廣井研究室学生の石川孟氏には本研究に欠かせない良質な試料を数多く提供いただき感謝しております。

日本学術振興会には多大なる資金援助を行なっていただいたことを深く感謝しております。

関連図書

- [1] L. Balents, “Spin liquids in frustrated magnets,” *Nature* **464**, 199 (2010)
- [2] H. Katsura, N. Nagaosa, and P. A. Lee, “Theory of the thermal hall effect in quantum magnets,” *Phys. Rev. Lett.* **104**, 066403 (2010)
- [3] Z. Hiroi, H. Yoshida, Y. Okamoto, and M. Takigawa, “Spin-1/2 kagome compounds: volborthite vs herbertsmithite,” *J. Phys. Conf. Ser.* **145**, 012002 (2009)
- [4] A. V. Sologubenko, K. Berggold, T. Lorenz, A. Rosch, E. Shimshoni, M. D. Phillips, and M. M. Turnbull, “Magnetothermal transport in the spin-1/2 chains of copper pyrazine dinitrate,” *Phys. Rev. Lett.* **98**, 107201 (2007)
- [5] D. Watanabe, K. Sugii, M. Shimosawa, Y. Suzuki, T. Yajima, H. Ishikawa, Z. Hiroi, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and M. Yamashita, submitted
- [6] M. Mourigal, M. Enderle, A. Klöpperpieper, and J.-S. Caux, “Fractional spinon excitations in the quantum Heisenberg antiferromagnetic chain,” *Nat. Phys.* **9**, 435 (2013)
- [7] P. W. Anderson, “Resonating valence bonds: A new kind of insulator?,” *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973)
- [8] P. W. Anderson, “The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity,” *Science* **235**, 1196 (1987)
- [9] B. Bernu, C. Lhuillier, and L. Pierre, “Signature of Néel order in exact spectra of quantum antiferromagnets on finite lattices,” *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2590 (1992)
- [10] B. Bernu, P. Lecheminant, C. Lhuillier, and L. Pierre, “Exact spectra, and spin susceptibilities, and order parameter of the quantum Heisenberg antiferromagnet on the triangular lattice,” *Phys. Rev. B* **50**, 10048 (1994)

- [11] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, “Spin liquid state in an organic Mott insulator with a triangular lattice,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003)
- [12] T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, and R. Kato, “Instability of a quantum spin liquid in an organic triangular-lattice antiferromagnet,” *Nat. Phys.* **6**, 673 (2010)
- [13] H. Morita, S. Watanabe, and M. Imada, “Nonmagnetic insulating states near the Mott transitions on lattices with geometrical frustration and implications for κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2109 (2002)
- [14] T. Yoshioka, A. Koga, and N. Kawakami, “Quantum phase transitions in the Hubbard model on a triangular lattice,” *Phys. Rev. Lett.* **103**, 036401 (2009)
- [15] M. Yamashita, N. Nakata, Y. Kasahara, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, S. Fujimoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Thermal-transport measurements in a quantum spin-liquid state of the frustrated triangular magnet κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃,” *Nat. Phys.* **5**, 44 (2009)
- [16] T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura, and R. Kato, “Quantum spin liquid in the spin-1/2 triangular antiferromagnet EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂,” *Phys. Rev. B* **77**, 104413 (2008)
- [17] M. Yamashita, N. Nakata, Y. Senshu, M. Nagata, H. M. Yamamoto, R. Kato, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Highly mobile gapless excitations in a two-dimensional candidate quantum spin liquid,” *Science* **328**, 1246 (2010)
- [18] T. Itou, K. Yamashita, M. Nishimiya, A. Oyamada, S. Maegawa, K. Kubo, and R. Kato, “Nuclear magnetic resonance of the inequivalent carbon atoms in the organic spin-liquid material EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂,” *Phys. Rev. B* **84**, 094405 (2011)
- [19] S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, and R. Kato, “Gapless spin liquid of an organic triangular compound evidenced by thermodynamic measurements,” *Nat. Commun.* **2**, 275 (2011)
- [20] D. Watanabe, M. Yamashita, S. Tonegawa, Y. Oshima, H. M. Yamamoto, R. Kato, I. Sheikin, K. Benia, T. Terashima, S. Uji, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Novel

- Pauli-paramagnetic quantum phase in a Mott insulator,” *Nat. Commun.* **3**, 1090 (2012)
- [21] S. Yan, D. A. Huse, and S. R. White, “Spin-liquid ground state of the $s = 1/2$ kagome Heisenberg antiferromagnet,” *Science* **332**, 1173 (2011)
- [22] N. Shibata S. Nishimoto and C. Hotta, “Controlling frustrated liquids and solids with an applied field in a kagome Heisenberg antiferromagnet,” *Nat. Commun.* **4**, 2287 (2015)
- [23] P. Mendels, F. Bert, M. A. de Vries, A. Olariu, A. Harrison, F. Duc, J. C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato, and C. Baines, “Quantum magnetism in the paratacamite family: Towards an ideal kagomé lattice,” *Phys. Rev. Lett.* **98**, 077204 (2007)
- [24] M. Fu, T. Imai, T.-H. Han, and Y. S. Lee, “Evidence for a gapped spin-liquid ground state in a kagome Heisenberg antiferromagnet,” *Science* **350**, 655 (2015)
- [25] T.-H. Han, J. S. Helton, S. Chu, D. G. Nocera, J. A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm, and Y. S. Lee, “Fractionalized excitations in the spin-liquid state of kagome-lattice antiferromagnet,” *Nature* **492**, 406 (2012)
- [26] D. Watanabe, T. Yamashita, Y. Kawamoto, S. Kurata, Y. Mizukami, T. Ohta, S. Kasahara, M. Yamashita, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, S. Ishida, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, A. B. Vorontsov, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Doping evolution of the quasiparticle excitations in heavily hole-doped $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$: A possible superconducting gap with sign-reversal between hole pockets,” *Phys. Rev. B* **89**, 115112 (2014)
- [27] N. Nagaosa, J. Shinova, S. Onoda, A. H. McDonald, and N. P. Ong, “Anomalous Hall effect,” *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539 (2010)
- [28] Y. Onose, T. Ideue, H. Katsura, Y. Shiomi, N. Nagaosa, and Y. Tokura, “Observation of the magnon Hall effect,” *Science* **329**, 297 (2010)
- [29] T. Ideue, Y. Onose, H. Katsura, Y. Shiomi, S. Ishiwata, N. Nagaosa, and Y. Tokura, “Effect of lattice geometry on magnon Hall effect in ferromagnetic insulators,” *Phys. Rev. B* **85**, 134411 (2012)

- [30] R. Matsumoto, R. Shindou, and S. Murakami, “Thermal hall effect of magnons in magnets with dipolar interaction,” *Phys. Rev. B* **89**, 054420 (2014)
- [31] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X. G. Wen, “Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity,” *Rev. Mod. Phys.*(2006)
- [32] O. I. Motrunich, “Orbital magnetic field effects in spin liquid with spinon Fermi sea: Possible application to κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃,” *Phys. Rev. B* **73**, 155115 (2006)
- [33] M. Hirschberger, J. W. Krizan, R. J. Cava, and N. P. Ong, “Large thermal Hall conductivity of neutral spin excitations in a frustrated quantum magnet,” *Science* **348**, 106 (2015)
- [34] I. Mirebeau, P. Bonville, and M. Hennion, “Magnetic excitations in Tb₂Sn₂O₇ and Tb₂Ti₂O₇ as measured by inelastic neutron scattering,” *Phys. Rev. B* **76**, 184436 (2007)
- [35] M. J. P. Gingras, B. C. den Hertog, M. Faucher, J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, L. J. Chang, B. D. Gaulin, N. P. Raju, and J. E. Greedan, “Thermodynamic and single-ion properties of Tb³⁺ within the collective paramagnetic-spin liquid state of the frustrated pyrochlore antiferromagnet Tb₂Ti₂O₇,” *Phys. Rev. B* **62**, 6496 (2000)
- [36] J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, B. D. Gaulin, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, R. F. Kiefl, M. D. Lumsden, W. A. MacFarlane, N. P. Raju, J. E. Sonier, I. Swainson, and Z. Tun, “Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet Tb₂Ti₂O₇,” *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1012 (1999)
- [37] Y.-J. Kao, M. Enjalran, A. D. Maestro, H. R. Molavian, and M. J. P. Gingras, “Understanding paramagnetic spin correlations in the spin-liquid pyrochlore Tb₂Ti₂O₇,” *Phys. Rev. B* **68**, 172407 (2003)
- [38] H. Ishikawa, “カゴメ格子反強磁性体における多様な軌道配列とフラストレート磁性,” 修士論文 (2013)
- [39] H. Yoshida, Y. Okamoto, T. Tayama, T. Sakakibara, M. Tokunaga, A. Matsuo, Y. Narumi, K. Kindo, M. Yoshida, M. Takigawa, and Z. Hiroi, “Magnetization ‘‘ steps ’’ on a kagome lattice in volborthite,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 043704 (2009)

- [40] H. Ishikawa, M. Yoshida, K. Nawa, M. Jeong, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, M. Takigawa, M. Akaki, A. Miyake, M. Tokunaga, K. Kindo, J. Yamaura, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, “One-third magnetization plateau with a preceding novel phase in volborthite,” *Phys. Rev. Lett.* **114**, 227202 (2015)
- [41] O. Janson, J. Richter, P. Sindzingre, and H. Rosner, “Coupled frustrated quantum spin-1/2 chains with orbital order in volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,” *Phys. Rev. B* **82**, 104434 (2010)
- [42] O. Janson, S. Furukawa, T. Momoi, P. Sindzingre, J. Richter, and K. Held, “Magnetic behavior of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ determined by coupled trimers rather than frustrated chains,” arXiv, 1509.07333(2015)
- [43] M. Yoshida, M. Takigawa, S. Krämer, S. Mukhopadhyay, M. Horvatić, C. Berthier, H. Yoshida, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, “High-field phase diagram and spin structure of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024703 (2012)
- [44] H. Yoshida, J. Yamaura, M. Isobe, Y. Okamoto, G. J. Nilsen, and Z. Hiroi, “Orbital switching in a frustrated magnet,” *Nat. Commun.* **3**, 860 (2012)
- [45] B. L. Brandt, D. W. Liu, and L. G. Rubin, “Low temperature thermometry in high magnetic fields. VII. cernoxtm sensors to 32 T,” *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 104 (1999)

付録 A Boltzmann 方程式からの Wiedemann-Frantz 則の導出

金属の電気伝導率 σ と熱伝導率 κ の間にはつぎのような関係が成り立つことが知られている

$$\kappa = L_0 T \sigma \quad (\text{A.1})$$

L_0 はローレンツ数という定数で $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ であり、 T は温度である。これを Wiedemann-Frantz 則という (以下では WF 則と略す)。この関係式は非常に重要なので成立することを確認しておく。

A.1 電気伝導度

Boltzmann 方程式から金属の電場応答について計算し、電気伝導度を導く。

電磁場中での Boltzmann 方程式は

$$\partial_t f + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s \quad (\text{A.2})$$

$f(\mathbf{k}, T(\mathbf{r}))$ は非平衡状態の分布関数で、温度勾配を通してのみ空間依存性を持つとする。このセクションではいったん磁場の存在は忘れる。定常状態を仮定し、すべての時間微分はゼロとする。このとき偏微分の性質から、

$$\nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{k}, T(\mathbf{r})) = \partial_T f(\mathbf{k}, T(\mathbf{r})) \nabla_{\mathbf{r}} T \quad (\text{A.3})$$

となる。また、散乱項に関して次の仮定をおく (緩和時間近似)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s = \frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (\text{A.4})$$

ただし、 f_0 は平衡状態の分布関数である。これらの仮定を入れると f の方程式は簡単になり

$$f = f_0 + \tau \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f - \tau \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} T \partial_T f \quad (\text{A.5})$$

$$f \sim f_0 + \tau \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 - \tau \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} T \partial_T f_0 \quad (\text{A.6})$$

右辺を平衡状態の分布関数で置き換えていい理由は、 $f - f_0$ は外場の1次のオーダーで、今は外場の1次の項のみを考えているからである。

電流密度は、電子の速度に期待値に電荷をかけたものであるから

$$\mathbf{j}_e = -\frac{1}{8\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} e \mathbf{v} f \quad (\text{A.7})$$

右辺の非平衡分布に対して Boltzmann 方程式を用いると

$$\mathbf{j}_e = -\frac{e^2}{8\pi^3 \hbar} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} \mathbf{v} \tau (\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}) f_0 \quad (\text{A.8})$$

なおここでは電場応答のみを考えるので、温度勾配は無視した。簡単のため、 $\mathbf{E} = (E_x, 0, 0)$ とする。物質が等方的なら $\mathbf{j}_e = (j_{ex}, 0, 0)$ である。

$$j_{ex} = -\frac{e^2}{8\pi^3 \hbar} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} v_x E_x \tau \partial_{k_x} f_0 \quad (\text{A.9})$$

$\partial_{k_x} f_0 = \partial_E f_0 \partial_{k_x} E = \hbar v_x \partial_E f_0$ であるから

$$\sigma_{xx} = \frac{j_{ex}}{E_x} = -\frac{e^2}{8\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} v_x^2 \tau \partial_E f_0 \quad (\text{A.10})$$

f_0 の微分はフェルミエネルギー付近でしか値を持たず、等方的な系を仮定すると、この積分は実行できて

$$\sigma_{xx} = -\frac{e^2 v_F^2 \tau(E_F)}{24\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} \partial_E f_0 \quad (\text{A.11})$$

$$= -\frac{e^2 v_F^2 \tau(E_F)}{3} \int_0^\infty dE D(E) \partial_E f_0 \quad (\text{A.12})$$

$$= \frac{e^2 v_F^2 \tau(E_F)}{3} D(E_F) \quad (\text{A.13})$$

A.2 熱伝導度

熱流 \mathbf{j}_Q は

$$\mathbf{j}_Q = \mathbf{j}_E - \mu \mathbf{j}_n \quad (\text{A.14})$$

である。 $\mathbf{j}_E, \mathbf{j}_n$ はそれぞれ、エネルギー流と粒子流である。粒子流は電流と同じく速度の平均値で、エネルギー流はエネルギーと速度の積の平均値であるから

$$\mathbf{j}_Q = \frac{1}{8\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} E \mathbf{v} f - \mu \frac{1}{8\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} \mathbf{v} f \quad (\text{A.15})$$

$$= \frac{1}{8\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) \mathbf{v} f \quad (\text{A.16})$$

ここに Boltzmann 方程式を用いると

$$\mathbf{j}_Q = \frac{1}{8\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) \mathbf{v} \tau (-\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}) T \partial_T f_0 \quad (\text{A.17})$$

温度勾配は x 方向のみにあるとすると

$$j_{Q_x} = \frac{1}{8\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) v_x^2 \tau (-\partial_x T) \partial_T f_0 \quad (\text{A.18})$$

$$\kappa_{xx} = -\frac{j_{Q_x}}{\partial_x T} = \frac{1}{8\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) v_x^2 \tau \partial_T f_0 \quad (\text{A.19})$$

この積分は、系に特徴的な励起があるエネルギーでしか効いてこないとすると、簡単になる。 τ はエネルギーのみに依存するとして、フェルミオンの系を考えるとこの積分はフェルミ球の上のみで考えれば良い。したがって

$$\kappa_{xx} = \frac{\tau(E_F) v_F^2}{24\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) \partial_T f_0 \quad (\text{A.20})$$

$$= \frac{1}{3} C v_F^2 \tau(E_F) \quad (\text{A.21})$$

C は比熱である。 $v_{F_x}^2 = v_{F_y}^2 = v_{F_z}^2 = \frac{1}{3} v_F^2$ を用いた。また、Wiedemann-Franz 則が見やすいようにこの式を変形しておく。

$$\kappa_{xx} = \frac{\tau(E_F) v_F^2}{24\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) \partial_T f_0 \quad (\text{A.22})$$

$$= \frac{\tau(E_F) v_F^2}{3} \int_0^\infty dE D(E) (E - \mu) \partial_T f_0 \quad (\text{A.23})$$

$$= \frac{\tau(E_F) v_F^2 D(E_F)}{3} \int_0^\infty dE (E - \mu) \frac{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1\right)^2} \frac{E - \mu}{k_B T^2} \quad (\text{A.24})$$

$$= \frac{\tau(E_F) v_F^2 D(E_F) k_B^2 T}{3} \int_{-\frac{E_F}{k_B T}}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (\text{A.25})$$

$$= \frac{\tau(E_F) v_F^2 D(E_F) k_B^2 T}{3} \frac{\pi^2}{3} \quad (\text{A.26})$$

ここまで計算しておく、WF 則を確認するのは容易で

$$\frac{\kappa_{xx}/T}{\sigma_{xx}} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \frac{\pi^2}{3} \quad (\text{A.27})$$

A.3 ホール伝導度

Boltzmann 方程式を用いて σ_{xy} を計算する。直観的に分かる通り、ホール効果は磁場と電場の両方の存在下でしか出てこない、外場の 1 次のみを残す近似を使うと計算

できない。実際に外場の1次までの Boltzmann 方程式を用いて電流を計算すると、磁場が出てくる項は

$$(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} f_0 = (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v} \partial_E f_0 \quad (\text{A.28})$$

となる。任意の3次元ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} に対して $(\mathbf{a} \times \mathbf{b})$ と \mathbf{a} は直交するので内積はゼロであるから、磁場の寄与は消える。

それでは、電場と磁場がそれぞれ1次で効く項を残した Boltzmann 方程式を導き、それを用いてホール係数を計算する。まず温度勾配を無視して

$$f = f_0 + \tau \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f \quad (\text{A.29})$$

$$f \sim f_0 + \tau \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} [f_0 + \tau \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0] \quad (\text{A.30})$$

$$(\text{A.31})$$

ここで、外場の1次の項は今興味が無いので無視する。また、 $(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}$ のうち先に f_0 に作用する項は磁場の1次するときと同じ理由でゼロになる。

$$f = f_0 + \tau \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} [\tau \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0] \quad (\text{A.32})$$

さらに、電場の2次の項はホール効果には関係ないので無視すると

$$f \sim f_0 + \tau^2 \frac{e^2}{\hbar} [(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}][\mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \partial_E f_0] \quad (\text{A.33})$$

一般に、ベクトル \mathbf{a} と関数 f, g に対して、 $(\mathbf{a} \cdot \nabla)(fg) = g(\mathbf{a} \cdot \nabla)f + f(\mathbf{a} \cdot \nabla)g$ なので

$$f \sim f_0 + \tau^2 \frac{e^2}{\hbar} [\partial_E f_0 (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}) + (\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}) (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \partial_E f_0] \quad (\text{A.34})$$

このうち、 $\nabla_{\mathbf{k}}$ が $\partial_E f_0$ を叩く項は $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ と直交するのでゼロ。ナブラを積の微分を使って計算すると

$$f \sim f_0 + \tau^2 \frac{e^2}{\hbar} \partial_E f_0 E_i (\mathbf{v} \times \mathbf{B})_j \partial_{k_j} v_i \quad (\text{A.35})$$

v_i の微分は

$$\partial_{k_i} v_j = \frac{\partial_{k_i} \partial_{k_i} E}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \partial_{k_i} \partial_{k_i} \left(\frac{1}{2m} (\hbar \mathbf{k} + e \mathbf{A})^2 \right) \quad (\text{A.36})$$

$$= \partial_{k_i} \left(\frac{\hbar k_j}{m} + \frac{e}{m} A_j \right) \quad (\text{A.37})$$

$$= \frac{\hbar}{m} \delta_{ij} \quad (\text{A.38})$$

を用いると

$$f \sim f_0 + \tau^2 \frac{e^2}{m} \partial_E f_0 \mathbf{E} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (\text{A.39})$$

ここからようやくホール係数を計算することができる。 $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$, $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ とすると

$$j_{e_x} = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\text{1stBZ}} d\mathbf{k} (-e) v_x f \quad (\text{A.40})$$

$$= -\frac{1}{8\pi^3} \int_{\text{1stBZ}} d\mathbf{k} e v_x \tau^2 \frac{e^2}{m} \partial_E f_0 \mathbf{E} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (\text{A.41})$$

$$(\text{A.42})$$

ホール係数に着目しているので、 E_x に比例する項は無視する。

$$j_{e_x} = \frac{e^3 B_z E_y}{8\pi^3 m} \int_{\text{1stBZ}} d\mathbf{k} v_x^2 \tau^2 \partial_E f_0 \quad (\text{A.43})$$

電気抵抗を計算した時と同様に積分を実行すると

$$j_{e_x} = -\frac{e^3 B_z E_y \tau^2 v_F^2 D(E_F)}{3m} \quad (\text{A.44})$$

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^3 B_z \tau^2 v_F^2 D(E_F)}{3m} = -\omega_c \tau \sigma_{xx} \quad (\text{A.45})$$

というよく知られた関係式が得られる。 ω_c はサイクロトロン振動数である。

A.4 熱ホール伝導度

ホール伝導度と同様に、熱ホール伝導度も計算できる。まずは Boltzmann 方程式のうち、温度勾配と磁場にそれぞれ1次で比例する項を計算しておく。

$$f = f_0 + \tau \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f - \tau (\mathbf{v} \cdot \nabla_r) T \partial_T f \quad (\text{A.46})$$

$$f \sim f_0 - \tau \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \tau (\mathbf{v} \cdot \nabla_r) T \partial_T f_0 - \tau (\mathbf{v} \cdot \nabla_r) T \partial_T \tau \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 \quad (\text{A.47})$$

2行目ですでに温度勾配と磁場にそれぞれ1次で比例する項以外を無視した。ホール伝導度するときと同様、第三項はゼロである。さらに、この先の計算もホール伝導度の計算とほぼ同様にできて

$$f \sim f_0 - \tau^2 \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} (\mathbf{v} \cdot \nabla_r) T \partial_T f_0 \quad (\text{A.48})$$

$$\sim f_0 - \tau^2 \frac{e}{\hbar} \partial_T f_0 (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} (\mathbf{v} \cdot \nabla_r) T \quad (\text{A.49})$$

$$\sim f_0 - \tau^2 \frac{e}{\hbar} \partial_T f_0 (\partial_j T) (\mathbf{v} \times \mathbf{B})_i \partial_{k_i} v_j \quad (\text{A.50})$$

$$\sim f_0 - \tau^2 \frac{e}{m} \partial_T f_0 (\nabla_r T) \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (\text{A.51})$$

この f を使って熱ホール伝導度を計算する。 $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ かつ温度勾配は x, y 方向のみにあるとして、 y 方向の温度差に比例する項のみに着目すれば

$$j_{Q_x} = \frac{1}{8\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) v_x f \quad (\text{A.52})$$

$$= -\frac{1}{8\pi^3} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) v_x \tau^2 \frac{e}{m} \partial_T f_0 (\nabla_{\mathbf{r}} T) \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (\text{A.53})$$

$$= \frac{e}{8\pi^3 m} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) v_x \tau^2 \partial_T f_0 \partial_y T v_x B_z \quad (\text{A.54})$$

$$= \frac{\partial_y T e B_z}{8\pi^3 m} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) v_x^2 \tau^2 \partial_T f_0 \quad (\text{A.55})$$

$$= \frac{\partial_y T e B_z v_F^2 \tau^2 (E_F)}{24\pi^3 m} \int_{1\text{stBZ}} d\mathbf{k} (E - \mu) \partial_T f_0 \quad (\text{A.56})$$

$$\frac{j_{Q_x}}{(-\partial_y T)} = -\frac{1}{3} C v_F^2 \tau (E_F) \times \omega_c \tau \quad (\text{A.57})$$

$$= -\kappa_{xx} \omega_c \tau \quad (\text{A.58})$$

この表式から、自動的にホール伝導度の間の Wiedemann-Frantz 則も導くことができる。
すなわち

$$\frac{\kappa_{xy}/T}{\sigma_{xy}} = \frac{\kappa_{xx}/T}{\sigma_{xx}} = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \frac{\pi^2}{3} \quad (\text{A.59})$$

付録B Hubbard模型の摂動展開

B.1 Hubbard模型の2次以上の摂動

Hubberd 模型とは

$$H = U \sum_l n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} - \sum_{\langle l,l'\rangle, \sigma} t_{l,l'} c_{l\sigma}^\dagger c_{l'\sigma} \quad (\text{B.1})$$

で表されるハミルトニアンを扱う格子上の模型である。 $c_{l\sigma}^\dagger, c_{l\sigma}$ はサイト l 、スピン σ の電子の生成・消滅演算子で、 $n_{l\sigma}$ はサイト l 、スピン σ の電子の数である。第一項はオンサイトのクーロン相互作用、第二項はホッピングを表す。第二項の和は最近接のみをとり、ホッピングの際にスピンは変化しない。またホッピング $t_{l,l'}$ は一般的には複素数を取り、 $t_{l,l'}^* = t_{l',l}$ を満たす。簡単のため、 t は位相のみがボンドに依存するとする。この模型で、ハーフフィリングかつ t が小さいとして第二項を摂動項として扱くと、2次摂動までの低エネルギー有効ハミルトニアンとして Heisenberg 模型が導ける。これを実際確かめる。

方針としては、ホッピングを無視した無摂動のハミルトニアンの固有状態は縮退しているが、その基底状態の縮退が摂動でとける様子を調べ、まったく同じエネルギースペクトルを与えるハミルトニアンを導く。その準備として、まずは一般の摂動論について必要な関係式を導く。

ハミルトニアンを $H = H_0 + \lambda V$ と書いておく。 H_0 は無摂動のハミルトニアンで固有値、固有ベクトルは全て求まっているとする。 V が摂動項である。 λ は摂動の次数を見やすくするためのパラメータで、最終的には $\lambda = 1$ とおく。仮定として、摂動項も含んだハミルトニアンの固有値、固有ベクトルも λ のべきで書けるとする。つまり

$$E_{n,\alpha} = \sum_k \lambda^k E_{n,\alpha}^{(k)} \quad (\text{B.2})$$

$$|\varphi_{n,\alpha}\rangle = \sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^\beta |\varphi_{n,\beta}^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{B.3})$$

ここで、 n はエネルギーの低い方から数えて n 番目のエネルギー固有値、 α は固有空間を張る固有ベクトルたちのラベルである。0次の固有ベクトルで線形結合をとっている理由

は、0次の固有ベクトルがもつ縮退がとけた時に、縮退をといたあとの固有ベクトルの取り方が任意ではなくなるためである。 $\sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^\beta |\varphi_{n,\beta}^{(0)}\rangle = |\xi_{n,\alpha}^\beta\rangle$ としておく。Hubberd 模型の言葉でいうと、 $n = 0$ の場合は各サイトにスピンのバラバラな電子が1つずついる状態を表している。 $n = 1$ は二重専有が1つある状態で、 $E_{1,\alpha} = U$ である。この表式を Schrödinger 方程式に代入すると

$$H|\varphi_{n,\alpha}\rangle = E_{n,\alpha}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{aligned} & (H_0 + \lambda V) \left[\sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^\beta |\varphi_{n,\beta}^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle + \dots \right] \\ &= \sum_k \lambda^k E_{n,\alpha}^{(k)} \left[\sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^\beta |\varphi_{n,\beta}^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle + \dots \right] \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

以上の式の λ の各次数の係数が等しいとおくことで、逐次摂動を入れていくことができる。まずは λ の1次の項を考える。

$$H_0|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + V \sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^\beta |\varphi_{n,\beta}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + E_{n,\alpha}^{(1)} \sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^\beta |\varphi_{n,\beta}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.6})$$

$$(E_n^{(0)} - H_0)|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle = (V - E_{n,\alpha}^{(1)}) \sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^\beta |\varphi_{n,\beta}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.7})$$

両辺に左から $\langle \varphi_{m,\gamma}^{(0)} |$ をかけて、1次の固有値、固有ベクトルを0次の固有値、固有ベクトルで表すことを目指す

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \varphi_{m,\gamma}^{(0)} | \varphi_{n,\alpha}^{(1)} \rangle = \sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^\beta (\langle \varphi_{m,\gamma}^{(0)} | V | \varphi_{n,\beta}^{(0)} \rangle - E_{n,\alpha}^{(1)} \langle \varphi_{m,\gamma}^{(0)} | \varphi_{n,\beta}^{(0)} \rangle) \quad (\text{B.8})$$

$$= \sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^\beta (\langle \varphi_{m,\gamma}^{(0)} | V | \varphi_{n,\beta}^{(0)} \rangle - E_{n,\alpha}^{(1)} \delta_{m,n} \delta_{\gamma,\beta}) \quad (\text{B.9})$$

最後の行は固有ベクトルの正規直交性を用いた。まず、 $n = m$ の場合。

$$E_{n,\alpha}^{(1)} a_{n,\alpha}^\gamma = \sum_{\beta=1}^{N_0} a_{n,\alpha}^\beta \langle \varphi_{n,\gamma}^{(0)} | V | \varphi_{n,\beta}^{(0)} \rangle \quad (\text{B.10})$$

となる。形式的に式を見やすくするためにもう少し変形しておく。上式に左から $|\phi_{n,\gamma}^{(0)}\rangle$ をかけて γ の和をとる。 n 番目のエネルギーをもつ固有空間に射影する演算子を $\phi_n =$

$\sum_{\beta} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle \langle \phi_{n,\beta}^{(0)}|$ と定義すると

$$\sum_{\gamma} E_{n,\alpha}^{(1)} a_{n,\alpha}^{\gamma} |\varphi_{n,\gamma}^{(0)}\rangle = \sum_{\gamma} |\varphi_{n,\gamma}^{(0)}\rangle \sum_{\beta=1}^{N_0} a_{n,\alpha}^{\beta} \langle \varphi_{n,\gamma}^{(0)} | V | \varphi_{n,\beta}^{(0)} \rangle \quad (\text{B.11})$$

$$E_{n,\alpha}^{(1)} |\xi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle = \phi_n V |\xi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.12})$$

$$= \phi_n V \phi_n |\xi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.13})$$

これは一つの固有値方程式とみなすことができる。この式の意味するところは、1次の摂動によるエネルギーのずれは、 V を無摂動の固有状態に射影した上で V を対角化すれば求められるということである。ここで、いったん一般論から Hubbard の場合に戻る。今問題にしているのは基底状態の縮退のとける様子であるから、 $n=0$ の場合を考えれば良い。 V によって電子が1回だけホッピングできるが、1回だけでは絶対に二重専有のない状態にうつることはできない。よってこの V の行列要素はすべてゼロ。1次の摂動では縮退はとけない。

また一般論にもどり、 $n \neq m$ の場合を考える。

$$\langle \varphi_{m,\gamma}^{(0)} | \varphi_{n,\alpha}^{(1)} \rangle = \frac{\sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^{\beta} \langle \varphi_{m,\gamma}^{(0)} | V | \varphi_{n,\beta}^{(0)} \rangle}{E_n - E_m} \quad (\text{B.14})$$

これを用いると、 $|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle$ は完全系なので

$$|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle = \sum_{m,\beta} |\varphi_{m,\beta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{m,\beta}^{(0)} | \varphi_{n,\alpha}^{(1)} \rangle \quad (\text{B.15})$$

となる。これを用いると $|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle$ が $|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle$ の線形結合で表せて、具体的には

$$|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n, \beta} |\varphi_{m,\beta}^{(0)}\rangle \frac{\sum_{\gamma=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^{\gamma} \langle \varphi_{m,\beta}^{(0)} | V | \varphi_{n,\gamma}^{(0)} \rangle}{E_n - E_m} + \sum_{\beta} c_{n,\alpha}^{(1),\beta} |\xi_{n,\beta}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.16})$$

になる。最後の項は不定性として残ってしまう。この表式はより高次の摂動を取り入れるときに必要になる。

1次では基底状態の縮退がとけないことがわかったので、 λ の2次の項について考える。係数を等しいとおくことで

$$H_0 |\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle + V |\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle + E_{n,\alpha}^{(1)} |\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + E_{n,\alpha}^{(2)} \sum_{\beta=1}^{N_n} a_{n,\alpha}^{\beta} |\varphi_{n,\beta}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.17})$$

1次の場合と同様、両辺に左から $\langle \xi_{m,\gamma}^{(0)}|$ をかける。

$$\begin{aligned} E_m^{(0)} \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | \varphi_{n,\alpha}^{(2)} \rangle + \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | V | \varphi_{n,\alpha}^{(1)} \rangle = \\ E_n^{(0)} \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | \varphi_{n,\alpha}^{(2)} \rangle + E_{n,\alpha}^{(1)} \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | \varphi_{n,\alpha}^{(1)} \rangle + E_{n,\alpha}^{(2)} \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | \xi_{n,\beta}^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

まずは $n = m = 0$ の場合を考える。両辺の $E^{(0)}$ の項は消える。さらに、Hubberd 模型では $E_{0,\alpha}^{(1)}$ はゼロであることが 1 次摂動の結果からわかっているので結局残る項は

$$\langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | V | \varphi_{0,\alpha}^{(1)} \rangle = E_{0,\alpha}^{(2)} \delta_{\gamma\alpha} \quad (\text{B.19})$$

のみである。 $|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle$ を $|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle$ の線形結合で書くと

$$E_{0,\alpha}^{(2)} \delta_{\gamma\alpha} = \langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | V | \varphi_{0,\alpha}^{(1)} \rangle \quad (\text{B.20})$$

$$= \sum_{m,\delta} \langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | V | \varphi_{m,\delta}^{(0)} \rangle \langle \varphi_{m,\delta}^{(0)} | \varphi_{0,\alpha}^{(1)} \rangle \quad (\text{B.21})$$

$$= \sum_{m \neq 0,\delta} \langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | V | \varphi_{m,\delta}^{(0)} \rangle \frac{\langle \varphi_{m,\delta}^{(0)} | V | \xi_{0,\alpha}^{(0)} \rangle}{E_0 - E_m} \quad (\text{B.22})$$

なお、 $|\varphi_{0,\alpha}^{(1)}\rangle$ のうち、 $\sum_{\beta} c_{0,\alpha}^{(1),\beta} |\xi_{0,\beta}^{(0)}\rangle$ の項は

$$\langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | V | \xi_{0,\beta}^{(0)} \rangle = \langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | V | \xi_{0,\beta}^{(0)} \rangle \quad (\text{B.23})$$

$$= \langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | \phi_0 V \phi_0 | \xi_{0,\beta}^{(0)} \rangle \quad (\text{B.24})$$

$$= \langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | E_{0,\beta}^{(1)} | \xi_{0,\beta}^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{B.25})$$

である。

これを 1 次の時と同様に固有方程式の形にして、形式的に見やすくしておく。左から $|\xi_{0,\gamma}^{(0)}\rangle$ をかけて γ の和をとる。すると

$$\sum_{\gamma} E_{0,\alpha}^{(2)} \delta_{\gamma\alpha} |\xi_{0,\gamma}^{(0)}\rangle = \sum_{m \neq 0,\delta,\gamma} |\xi_{0,\gamma}^{(0)}\rangle \langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | V \frac{|\varphi_{m,\delta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{m,\delta}^{(0)}|}{E_0 - E_m} V | \xi_{0,\alpha}^{(0)} \rangle \quad (\text{B.26})$$

$$E_{0,\alpha}^{(2)} |\xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle = \sum_{m \neq 0,\delta} \phi_0 V \frac{|\varphi_{m,\delta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{m,\delta}^{(0)}|}{E_0 - E_m} V | \xi_{0,\alpha}^{(0)} \rangle \quad (\text{B.27})$$

$$= \left(\sum_{m \neq 0,\delta} \phi_0 V \frac{|\varphi_{m,\delta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{m,\delta}^{(0)}|}{E_0 - E_m} V \phi_0 \right) |\xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.28})$$

$$= \left(- \sum_{m,\delta} \phi_0 V \frac{|\varphi_{m,\delta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{m,\delta}^{(0)}|}{U} V \phi_0 \right) |\xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.29})$$

$$= \left(-\phi_0 \frac{V^2}{U} \phi_0 \right) |\xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.30})$$

これで、この右辺の演算子が求めたい有効ハミルトニアンであることがはっきりした。この有効ハミルトニアンをスピンの言葉で書き直す。その上で、以下で定義する演算子 $P_{1,2,3,\dots,n}$ を導入する

$$P_{1,2,3,\dots,n} |\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \dots \sigma_n\rangle = |\sigma_n \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_{n-1}\rangle \quad (\text{B.31})$$

P_{12} はスピン演算子を用いて書くことが出来る、 $|s\rangle$ で singlet を、 $|t\rangle$ で triplet を表すことにすると、 P_{12} の定義からただちに

$$P_{12}|s\rangle = -|s\rangle \quad (\text{B.32})$$

$$P_{12}|t\rangle = |t\rangle \quad (\text{B.33})$$

であるので、

$$P_{12} = 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \frac{1}{2} \quad (\text{B.34})$$

となることが確認できる。また、 P_{12} を生成消滅演算子の形でかくと

$$P_{12} = (c_{1\alpha}^\dagger c_{1\beta})(c_{2\beta}^\dagger c_{2\alpha}) \quad (\text{B.35})$$

である。さらに

$$P_{12}^\dagger = P_{12}^{-1} = P_{12} \quad (\text{B.36})$$

である。この P_{12} を用いて V^2 を表すことが出来る。

$$V^2 = \left(-\sum_{\langle a,b \rangle, \sigma} t c_{a\sigma}^\dagger c_{b\sigma}\right) \left(-\sum_{\langle c,d \rangle, \sigma'} t c_{c\sigma'}^\dagger c_{d\sigma'}\right) \quad (\text{B.37})$$

ある2つのサイトに着目して、簡単にそのサイトだけで計算を行う。 ϕ_0 で挟んでしまうので、二重専有ができてしまうような項は全部消えることに注意すると、残る項は2種類で

$$t^2 \sum_{\sigma, \sigma'} (c_{1,\sigma}^\dagger c_{2,\sigma} c_{2,\sigma'}^\dagger c_{1,\sigma'} + c_{2,\sigma}^\dagger c_{1,\sigma} c_{1,\sigma'}^\dagger c_{2,\sigma'}) \quad (\text{B.38})$$

$$= t^2 \sum_{\sigma, \sigma'} (c_{1,\sigma}^\dagger c_{1,\sigma'} (\delta_{\sigma, \sigma'} - c_{2,\sigma'}^\dagger c_{2,\sigma}) + (\delta_{\sigma, \sigma'} - c_{1,\sigma'}^\dagger c_{1,\sigma}) c_{2,\sigma}^\dagger c_{2,\sigma'}) \quad (\text{B.39})$$

$$= t^2 \sum_{\sigma, \sigma'} (c_{1,\sigma}^\dagger c_{1,\sigma} + c_{2,\sigma}^\dagger c_{2,\sigma'} - 2c_{1,\sigma}^\dagger c_{1,\sigma'} c_{2,\sigma'}^\dagger c_{2,\sigma}) \quad (\text{B.40})$$

$$= 2t^2(1 - P_{12}) \quad (\text{B.41})$$

各サイトには電子は1ついるので $\sum_{\sigma, \sigma'} (c_{1,\sigma}^\dagger c_{1,\sigma} + c_{2,\sigma}^\dagger c_{2,\sigma'}) = 2$ であることに注意せよ。つまり有効ハミルトニアンは

$$H_{\text{eff}}^{(2)} = \sum_{\text{link}} \frac{2t^2}{U} (P_{12} - 1) \quad (\text{B.42})$$

である。ただし和はリンクごとに1回ずつとっている。よく知られた表式に変形するため、和の取り方を変えて P_{12} をスピン演算子で書き直すと

$$H_{\text{eff}}^{(2)} = \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{2t^2}{U} \left(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - \frac{1}{4} \right) \quad (\text{B.43})$$

であることが確認できる。これはエネルギーをはかる基準をずらす定数がついているだけで Heisenberg 模型そのものである。

3 次の摂動計算を行うために、 $\langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | \varphi_{n,\alpha}^{(2)} \rangle$ の計算を行う。 $m \neq n$ の場合

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | \varphi_{n,\alpha}^{(2)} \rangle = \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | (V - E_{n,\alpha}^{(1)}) | \varphi_{n,\alpha}^{(1)} \rangle \quad (\text{B.44})$$

$$\begin{aligned} \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | \varphi_{n,\alpha}^{(2)} \rangle &= \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | (V - E_{n,\alpha}^{(1)}) \sum_{l,\beta} \frac{|\varphi_{l,\beta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{l,\beta}^{(0)}|}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} V | \xi_{n,\alpha}^{(0)} \rangle \\ &\quad + \sum_{\beta} \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | \frac{(V - E_{n,\alpha}^{(1)}) c_{n,\alpha}^{(1),\beta}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} | \xi_{n,\beta}^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

であるから、 $n = m$ の不定性の分を足して

$$\begin{aligned} |\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle &= \sum_{m \neq n, \gamma} \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | (V - E_{n,\alpha}^{(1)}) \sum_{l \neq n, \beta} \frac{|\varphi_{l,\beta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{l,\beta}^{(0)}|}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} V | \xi_{n,\alpha}^{(0)} \rangle | \xi_{m,\gamma}^{(0)} \rangle \\ &\quad + \sum_{\beta, \gamma, m \neq n} \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | V c_{n,\alpha}^{(1),\beta} | \xi_{n,\beta}^{(0)} \rangle | \xi_{m,\gamma}^{(0)} \rangle + \sum_{\beta} c_{n,\alpha}^{(2),\beta} | \xi_{n,\beta}^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.46})$$

B.2 3次摂動

3次までの摂動展開を行い、リング交換相互作用を導く。 λ の3次の項を拾ってくる

$$\begin{aligned} H_0 |\varphi_{n,\alpha}^{(3)}\rangle + V |\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle &= \\ E_{n,\alpha}^{(0)} |\varphi_{n,\alpha}^{(3)}\rangle + E_{n,\alpha}^{(1)} |\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle + E_{n,\alpha}^{(2)} |\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + E_{n,\alpha}^{(3)} |\xi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.47})$$

基底状態に興味があるのでまず $n = 0$ かつ、 α のなかで $E_{0,\alpha}^{(2)}$ が最も低い値をもつものたちを考える。この条件をみたす α の集合を $\Lambda_0^{(2)}$ とかく。ハバード模型では $E_{0,\alpha}^{(1)} = 0$ だとわかっているので、左から $\langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} |$ ($\gamma \in \Lambda_0^{(2)}$) をかけて

$$\langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | V |\varphi_{0,\alpha}^{(2)}\rangle = E_{0,\alpha}^{(2)} \langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | \varphi_{0,\alpha}^{(1)}\rangle + E_{0,\alpha}^{(3)} \langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | \xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.48})$$

$$= E_{0,\alpha}^{(2)} \langle \xi_{0,\gamma}^{(0)} | \varphi_{0,\alpha}^{(1)}\rangle + E_{0,\alpha}^{(3)} \delta_{\gamma\alpha} \quad (\text{B.49})$$

左から $|\xi_{0,\gamma}^{(0)}\rangle$ をかけて、 γ の和をとる。新たな射影演算子として $\phi_0^{(2)} = \sum_{\alpha \in \Lambda_0^{(2)}} |\xi_{0,\alpha}^{(2)}\rangle \langle \xi_{0,\alpha}^{(2)}|$ を定義する。すると

$$\phi_0^{(2)} V |\varphi_{0,\alpha}^{(2)}\rangle = E_{0,\alpha}^{(2)} \phi_0^{(2)} |\varphi_{0,\alpha}^{(1)}\rangle + E_{0,\alpha}^{(3)} |\xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.50})$$

式が長くなるので項別に整理する。まず $E_{0,\alpha}^{(2)}\phi_0^{(2)}|\varphi_{0,\alpha}^{(1)}\rangle$ の項は

$$E_{0,\alpha}^{(2)}\phi_0^{(2)}|\varphi_{0,\alpha}^{(1)}\rangle = E_{0,\alpha}^{(2)}\phi_0^{(2)} \left(\sum_{m \neq 0, \beta} |\varphi_{m,\beta}^{(0)}\rangle \frac{\langle \varphi_{m,\beta}^{(0)} | V | \xi_{0,\alpha}^{(0)} \rangle}{E_0 - E_m} + \sum_{\beta} c_{0,\alpha}^{(1),\beta} |\xi_{0,\beta}^{(0)}\rangle \right) \quad (\text{B.51})$$

ここで、 $\phi_0^{(2)}|\xi_{m,\beta}^{(0)}\rangle$ は、射影演算子の定義から $m \neq 0$ のときゼロである。なので

$$E_{0,\alpha}^{(2)}\phi_0^{(2)}|\varphi_{0,\alpha}^{(1)}\rangle = E_{0,\alpha}^{(2)} \sum_{\beta \in \Lambda_0^{(2)}} c_{0,\alpha}^{(1),\beta} |\xi_{0,\beta}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.52})$$

次に $\phi_0^{(2)}V|\varphi_{0,\alpha}^{(2)}\rangle$ の項を整理する。

$$\begin{aligned} \phi_0^{(2)}V|\varphi_{0,\alpha}^{(2)}\rangle &= \phi_0^{(2)}V \sum_{m \neq 0, \gamma} \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | (V - E_{0,\alpha}^{(1)}) \sum_{l \neq 0, \beta} \frac{|\varphi_{l,\beta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{l,\beta}^{(0)}|}{(E_0^{(0)} - E_l^{(0)})(E_0^{(0)} - E_m^{(0)})} V |\xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle |\xi_{m,\gamma}^{(0)}\rangle \\ &\quad + \phi_0^{(2)}V \sum_{\beta, \gamma, m \neq 0} \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)} | V c_{0,\alpha}^{(1),\beta} |\xi_{0,\beta}^{(0)}\rangle |\xi_{m,\gamma}^{(0)}\rangle + \phi_0^{(2)}V \sum_{\beta} c_{0,\alpha}^{(2),\beta} |\xi_{0,\beta}^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.53})$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\substack{m \neq 0, l \neq 0 \\ \gamma, \beta}} \phi_0^{(2)}V \frac{|\xi_{m,\gamma}^{(0)}\rangle \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} V \frac{|\varphi_{l,\beta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{l,\beta}^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_l^{(0)}} V \phi_0^{(2)}|\xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle \\ &\quad + \phi_0^{(2)} \sum_{\beta, \gamma, m \neq 0} c_{0,\alpha}^{(1),\beta} \phi_0 V \frac{|\xi_{m,\gamma}^{(0)}\rangle \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} V \phi_0 |\xi_{0,\beta}^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.54})$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\substack{m \neq 0, l \neq 0 \\ \gamma, \beta}} \phi_0^{(2)}V \frac{|\xi_{m,\gamma}^{(0)}\rangle \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} V \frac{|\varphi_{l,\beta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{l,\beta}^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_l^{(0)}} V \phi_0^{(2)}|\xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle \\ &\quad + \sum_{\beta \in \Lambda_0^{(2)}} c_{0,\alpha}^{(1),\beta} E_{0,\beta}^{(0)} |\xi_{0,\beta}^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.55})$$

3次摂動を計算する上で重要なのは

$$\sum_{\substack{m \neq 0, l \neq 0 \\ \gamma, \beta}} \phi_0^{(2)}V \frac{|\xi_{m,\gamma}^{(0)}\rangle \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} V \frac{|\varphi_{l,\beta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{l,\beta}^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_l^{(0)}} V \phi_0^{(2)} \quad (\text{B.56})$$

の計算である。基底状態から出発して、3回のホッピングでまた基底状態に戻るような過程を考える。このとき、関与する3つのサイトの間でリング状に電子がホッピングする場合しか寄与しない。なので $E_m = E_l = U$ しかとりえない。このことと $\sum_{m,\gamma} |\xi_{m,\gamma}^{(0)}\rangle \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)}| = 1$

と $\phi_0^{(2)}V|\xi_{0,\gamma}^{(0)}\rangle = 0$ を用いると計算がシンプルになり

$$\sum_{\substack{m \neq 0, l \neq 0 \\ \gamma, \beta}} \phi_0^{(2)} V \frac{|\xi_{m,\gamma}^{(0)}\rangle \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} V \frac{|\varphi_{l,\beta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{l,\beta}^{(0)}|}{E_0^{(0)} - E_l^{(0)}} V \phi_0^{(2)} \quad (\text{B.57})$$

$$= \sum_{\substack{m, l \\ \gamma, \beta}} \phi_0^{(2)} V \frac{|\xi_{m,\gamma}^{(0)}\rangle \langle \xi_{m,\gamma}^{(0)}|}{U} V \frac{|\varphi_{l,\beta}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{l,\beta}^{(0)}|}{U} V \phi_0^{(2)} \quad (\text{B.58})$$

$$= \phi_0^{(2)} \frac{V^3}{U^2} \phi_0^{(2)} \quad (\text{B.59})$$

となる。つまりまとめると

$$E_{0,\alpha}^{(3)}|\xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle = \phi_0^{(2)} \frac{V^3}{U^2} \phi_0^{(2)} |\xi_{0,\alpha}^{(0)}\rangle \quad (\text{B.60})$$

V^3 の計算を行うために、再度 P_{123} の性質を利用する。 P_{123} は二重専有のない状態で射影をとると以下の性質を満たす

$$P_{123} = P_{12}P_{23} \quad (\text{B.61})$$

$$P_{123}^\dagger = P_{123}^{-1} \quad (\text{B.62})$$

まず1つ目について、これは演算子の定義から。

$$P_{12}P_{23}|\sigma_1\sigma_2\sigma_3\rangle = P_{12}|\sigma_1\sigma_3\sigma_2\rangle = |\sigma_3\sigma_1\sigma_2\rangle = P_{123}|\sigma_1\sigma_2\sigma_3\rangle \quad (\text{B.63})$$

であることが確認できる。2つ目の性質は具体的に生成消滅演算子で書くと確認できる

$$P_{123} = (c_{1\alpha}^\dagger c_{1\beta})(c_{2\beta}^\dagger c_{2\gamma})(c_{3\gamma}^\dagger c_{3\alpha}) \quad (\text{B.64})$$

$$P_{123}^\dagger = (c_{1\beta}^\dagger c_{1\alpha})(c_{2\gamma}^\dagger c_{2\beta})(c_{3\alpha}^\dagger c_{3\gamma}) \quad (\text{B.65})$$

$$(\text{B.66})$$

であるから

$$P_{123}^\dagger|\sigma_1\sigma_2\sigma_3\rangle = |\sigma_2\sigma_3\sigma_1\rangle \quad (\text{B.67})$$

$$P_{123}P_{123}^\dagger = 1 \quad (\text{B.68})$$

を確認できる。これらを用いて P_{123} をスピン演算子で書くことが出来る。

$$P_{123} = P_{12}P_{23} = \left(2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \frac{1}{2}\right) \left(2\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{B.69})$$

$$= \frac{1}{4} (\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + 1) (\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_3 + 1) \quad (\text{B.70})$$

$$= \frac{1}{4} (\sigma_1^\mu \sigma_2^\mu \sigma_2^\nu \sigma_3^\nu + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_3 + 1) \quad (\text{B.71})$$

$$= \frac{1}{4} (\sigma_1^\mu (\delta_{\mu\nu} + i\epsilon_{\mu\nu\lambda} \sigma_2^\lambda) \sigma_3^\nu + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_3 + 1) \quad (\text{B.72})$$

$$= \frac{1}{4} (i\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot (\boldsymbol{\sigma}_2 \times \boldsymbol{\sigma}_3) + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}_3 + \boldsymbol{\sigma}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}_1 + 1) \quad (\text{B.73})$$

$$= \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1 + \frac{1}{4} + 2i\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3) \quad (\text{B.74})$$

また、計算の便利のために以下の関係式をあらわにしておく。

$$P_{123} + P_{123}^\dagger = P_{12} + P_{23} + P_{31} - 1 \quad (\text{B.75})$$

$$i(P_{123} + P_{123}^\dagger) = -4\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3) \quad (\text{B.76})$$

それでは V^3 を計算する。2次するときと同様、ある3つのサイトに着目して計算を行う

$$V^3 = \left(-\sum_{\langle a,b \rangle, \sigma} t_{ab} c_{a\sigma}^\dagger c_{b\sigma}\right) \left(-\sum_{\langle c,d \rangle, \sigma'} t_{cd} c_{c\sigma'}^\dagger c_{d\sigma'}\right) \left(-\sum_{\langle e,f \rangle, \sigma''} t_{ef} c_{e\sigma''}^\dagger c_{f\sigma''}\right) \quad (\text{B.77})$$

$t_{12}t_{23}t_{31} = t_\Delta^3$ とし、二重専有を作らないことを考慮するとこの中で残る項は以下の12個である

$$-t_\Delta^3 c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} c_{2\sigma'}^\dagger c_{3\sigma'} c_{3\sigma''}^\dagger c_{1\sigma''} \quad (\text{B.78})$$

$$-t_\Delta^{3*} c_{1\sigma}^\dagger c_{3\sigma} c_{2\sigma'}^\dagger c_{1\sigma'} c_{3\sigma''}^\dagger c_{2\sigma''} \quad (\text{B.79})$$

$$-t_\Delta^3 c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} c_{3\sigma'}^\dagger c_{1\sigma'} c_{2\sigma''}^\dagger c_{3\sigma''} \quad (\text{B.80})$$

$$-t_\Delta^{3*} c_{1\sigma}^\dagger c_{3\sigma} c_{3\sigma'}^\dagger c_{2\sigma'} c_{2\sigma''}^\dagger c_{1\sigma''} \quad (\text{B.81})$$

$$-t_\Delta^{3*} c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma} c_{3\sigma'}^\dagger c_{2\sigma'} c_{1\sigma''}^\dagger c_{3\sigma''} \quad (\text{B.82})$$

$$-t_\Delta^3 c_{2\sigma}^\dagger c_{3\sigma} c_{3\sigma'}^\dagger c_{1\sigma'} c_{1\sigma''}^\dagger c_{2\sigma''} \quad (\text{B.83})$$

$$-t_\Delta^{3*} c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma} c_{1\sigma'}^\dagger c_{3\sigma'} c_{3\sigma''}^\dagger c_{2\sigma''} \quad (\text{B.84})$$

$$-t_\Delta^3 c_{2\sigma}^\dagger c_{3\sigma} c_{1\sigma'}^\dagger c_{2\sigma'} c_{3\sigma''}^\dagger c_{1\sigma''} \quad (\text{B.85})$$

$$-t_\Delta^3 c_{3\sigma}^\dagger c_{1\sigma} c_{1\sigma'}^\dagger c_{2\sigma'} c_{2\sigma''}^\dagger c_{3\sigma''} \quad (\text{B.86})$$

$$-t_\Delta^{3*} c_{3\sigma}^\dagger c_{2\sigma} c_{1\sigma'}^\dagger c_{3\sigma'} c_{2\sigma''}^\dagger c_{1\sigma''} \quad (\text{B.87})$$

$$-t_\Delta^3 c_{3\sigma}^\dagger c_{1\sigma} c_{2\sigma'}^\dagger c_{2\sigma'} c_{1\sigma''}^\dagger c_{2\sigma''} \quad (\text{B.88})$$

$$-t_\Delta^{3*} c_{3\sigma}^\dagger c_{2\sigma} c_{2\sigma'}^\dagger c_{1\sigma'} c_{1\sigma''}^\dagger c_{3\sigma''} \quad (\text{B.89})$$

これらは2つのタイプに分けられる。最初の生成演算子と最後の消滅演算子の作用するサイトが同じものと、異なるものである。最初の生成演算子と最後の消滅演算子の作用するサイトが同じものの代表として一つだけ計算してみると

$$- \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} t_{\Delta}^3 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma} c_{2\sigma'}^{\dagger} c_{3\sigma'} c_{3\sigma''}^{\dagger} c_{1\sigma''} \quad (\text{B.90})$$

$$= - \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} t_{\Delta}^3 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma''} (\delta_{\sigma, \sigma'} - c_{2\sigma'}^{\dagger} c_{2\sigma}) (\delta_{\sigma', \sigma''} - c_{3\sigma''}^{\dagger} c_{3\sigma'}) \quad (\text{B.91})$$

$$= -t_{\Delta}^3 \left(\sum_{\sigma} c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} - \sum_{\sigma, \sigma''} c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma''} c_{2\sigma''}^{\dagger} c_{2\sigma} - \sum_{\sigma', \sigma''} c_{1\sigma'}^{\dagger} c_{1\sigma''} c_{3\sigma''}^{\dagger} c_{3\sigma'} \right) + \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma''} c_{2\sigma'}^{\dagger} c_{2\sigma} c_{3\sigma''}^{\dagger} c_{3\sigma'} \quad (\text{B.92})$$

$$= -t_{\Delta}^3 (1 - P_{12} - P_{13} + P_{123}^{\dagger}) \quad (\text{B.93})$$

となる。最初と最後の生成消滅演算子がサイト1にかかるものは上で計算したもののエルミート共役で

$$\sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} t_{\Delta}^{3*} c_{1\sigma}^{\dagger} c_{3\sigma} c_{3\sigma'}^{\dagger} c_{2\sigma'} c_{2\sigma''}^{\dagger} c_{1\sigma''} \quad (\text{B.94})$$

$$= -t_{\Delta}^{3*} (1 - P_{12} - P_{13} + P_{123}) \quad (\text{B.95})$$

両者を足すと

$$\begin{aligned} & -t_{\Delta}^3 (1 - P_{12} - P_{13} + P_{123}) - t_{\Delta}^{3*} (1 - P_{12} - P_{13} + P_{123}^{\dagger}) \\ & = -2(1 - P_{12} - P_{13}) \text{Ret}_{\Delta}^3 - (P_{123} + P_{123}^{\dagger}) \text{Ret}_{\Delta}^3 + i(P_{123} - P_{123}^{\dagger}) \text{Im}t_{\Delta}^3 \quad (\text{B.96}) \end{aligned}$$

最初と最後の生成消滅演算子がサイト2にかかるもの、3にかかるものも同様に計算できる。

$$\begin{aligned} & - \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} (t_{\Delta}^3 c_{2\sigma}^{\dagger} c_{3\sigma} c_{3\sigma'}^{\dagger} c_{1\sigma'} c_{1\sigma''}^{\dagger} c_{2\sigma''} + h.c.) \\ & = -2(1 - P_{23} - P_{12}) \text{Ret}_{\Delta}^3 - (P_{123} + P_{123}^{\dagger}) \text{Ret}_{\Delta}^3 + i(P_{123} - P_{123}^{\dagger}) \text{Im}t_{\Delta}^3 \quad (\text{B.97}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} (t_{\Delta}^3 c_{3\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} c_{1\sigma'}^{\dagger} c_{2\sigma'} c_{2\sigma''}^{\dagger} c_{3\sigma''} + h.c.) \\ & = -2(1 - P_{31} - P_{23}) \text{Ret}_{\Delta}^3 - (P_{123} + P_{123}^{\dagger}) \text{Ret}_{\Delta}^3 + i(P_{123} - P_{123}^{\dagger}) \text{Im}t_{\Delta}^3 \quad (\text{B.98}) \end{aligned}$$

最初と最後の生成消滅演算子が作用するサイトが違う項の代表として以下のものを計算する

$$- \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} t_{\Delta}^3 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma} c_{3\sigma'}^{\dagger} c_{1\sigma'} c_{2\sigma''}^{\dagger} c_{3\sigma''} \quad (\text{B.99})$$

$$= \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} t_{\Delta}^3 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma'} c_{3\sigma'}^{\dagger} c_{3\sigma''} c_{2\sigma} c_{2\sigma''}^{\dagger} \quad (\text{B.100})$$

$$= \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} t_{\Delta}^3 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma'} c_{3\sigma'}^{\dagger} c_{3\sigma''} c_{2\sigma} c_{2\sigma''}^{\dagger} \quad (\text{B.101})$$

$$= \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} t_{\Delta}^3 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma'} c_{3\sigma'}^{\dagger} c_{3\sigma''} (\delta_{\sigma\sigma'} - c_{2\sigma''}^{\dagger} c_{2\sigma}) \quad (\text{B.102})$$

$$= \sum_{\sigma, \sigma'} t_{\Delta}^3 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma'} c_{3\sigma'}^{\dagger} c_{3\sigma} - \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} t_{\Delta}^3 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma'} c_{3\sigma'}^{\dagger} c_{3\sigma''} c_{2\sigma''}^{\dagger} c_{2\sigma} \quad (\text{B.103})$$

$$= t_{\Delta}^3 (P_{13} - P_{123}^{\dagger}) \quad (\text{B.104})$$

残っている項の中に、上で計算した項のエルミート共役もあるので、それを加えて

$$- \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} (t_{\Delta}^3 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma} c_{3\sigma'}^{\dagger} c_{1\sigma'} c_{2\sigma''}^{\dagger} c_{3\sigma''} + h.c.) \quad (\text{B.105})$$

$$= 2P_{13} - (P_{123} + P_{123}^{\dagger}) \text{Ret}_{\Delta}^3 + i(P_{123} - P_{123}^{\dagger}) \text{Im}t_{\Delta}^3 \quad (\text{B.106})$$

他の項も同様に計算できて

$$- \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} (t_{\Delta}^{3*} c_{1\sigma}^{\dagger} c_{3\sigma} c_{2\sigma'}^{\dagger} c_{1\sigma'} c_{3\sigma''}^{\dagger} c_{2\sigma''} + h.c.) \quad (\text{B.107})$$

$$= 2P_{12} - (P_{123} + P_{123}^{\dagger}) \text{Ret}_{\Delta}^3 + i(P_{123} - P_{123}^{\dagger}) \text{Im}t_{\Delta}^3 \quad (\text{B.108})$$

$$- \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} t_{\Delta}^{3*} c_{2\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} c_{3\sigma'}^{\dagger} c_{2\sigma'} c_{1\sigma''}^{\dagger} c_{3\sigma''} \quad (\text{B.109})$$

$$= 2P_{23} - (P_{123} + P_{123}^{\dagger}) \text{Ret}_{\Delta}^3 + i(P_{123} - P_{123}^{\dagger}) \text{Im}t_{\Delta}^3 \quad (\text{B.110})$$

結局、 V^3 の中でサイト 1、2、3 に関係するものの中で残る項を全部足すと

$$V^3 = 6(P_{12} + P_{23} + P_{31} - 1) \text{Ret}_{\Delta}^3 \quad (\text{B.111})$$

$$\begin{aligned} & -6(P_{123} + P_{123}^{\dagger}) \text{Ret}_{\Delta}^3 + 6i(P_{123} - P_{123}^{\dagger}) \text{Im}t_{\Delta}^3 \\ & = 6i(P_{123} - P_{123}^{\dagger}) \text{Im}t_{\Delta}^3 \end{aligned} \quad (\text{B.112})$$

となる。 $(P_{123} - P_{123}^{\dagger})$ はスカラーカイラリティに比例する量であり、 t の位相はパイエルズ位相であるから $\text{Im}t_{\Delta}^3$ は plaquette を貫く磁束を Φ_{Δ} とすると $\text{Im}t_{\Delta}^3 = \text{Im}|t|^3 e^{i\Phi_{\Delta}} = |t|^3 \sin \Phi_{\Delta}$ であり、磁場とスカラーカイラリティがカップルしている項になる。ゼロ磁場ではこの項は完全に消える。