

# フラストレート磁性体の物理

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 田畑吉計

## 1 はじめに

フラストレーションとは、局所的な相互作用エネルギーを最も得する配置を系全体で同時に満足できない状況、平易な言葉で言い換えれば「あちらを立てればこちらが立たない状況」のことを言う。これは局所的な最適化条件が違いに競合し同時に満足させることができないために起こるのだが、そのようなことは(社会問題でもよくあることだが)自然現象には多く散見できる。講義では磁性体におけるフラストレーション効果、それが引き起こす非自明な現象について紹介、解説する。1日目にフラストレート磁性体全般について概観し(本稿第2節)、2日目にフラストレート磁性体の例としてスピナイスについて(本稿第3節)、3日目にはスピングラスについて(テキストの長さの制限の都合上、本稿では割愛)やや詳しく講義する。フラストレート磁性体について日本語の優れた解説もたくさんあるので<sup>1)</sup>、それらも是非参考にしてほしい。

## 2 フラストレート磁性体

### 2.1 フラストレーションの生じる条件

ここではまず、磁性体におけるフラストレーションがどのようにして生じるのかを一般的に導入しておこう。

物質のもつ磁氣的性質”磁性”は、物質を構成する原子や分子、イオンがもつ磁気双極子に由来する。この磁気双極子は電子のスピ角運動量  $\mathbf{S}^{*1}$  に由来するので、結局物質の磁性は電子スピン  $\mathbf{S}$  に由来すると言って良い。外部磁場がかかっていない場合、物質のもつ磁氣的エネルギーは以下のようなスピン間の内積の形で表される。

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) \quad (1)$$

<sup>\*1</sup> 原子などは一般に複数の電子をもつ多電子系なので、この  $\mathbf{S}$  はそれらの合成スピン  $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$  である。また、磁気双極子には電子の軌道角運動量からの寄与もあるが、簡単のため本稿では必要のない限り  $\mathbf{S}$  のみに着目する。

ここで、 $\sum_{\langle i,j \rangle}$  は相互作用するスピンペアについての和であり、 $J_{ij}$  は相互作用の強さや安定なスピンペアの相対方向を決めるパラメータである。あるいは、式 (1) に強い一軸異方性エネルギー  $-D \sum_i (S_i^z)^2$  が加った場合を考えると、 $S_i^z = \pm S$  の低エネルギー状態だけを考えた有効模型の磁気エネルギーとして式 (1) の  $z$  成分の項だけを抜き出した

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z \quad (2)$$

がある。また、 $D < 0$  の場合は逆にスピンは  $xy$  面内に寝ている場合のエネルギーが低くなり、式 (1) の  $xy$  成分のみを抜き出した

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \quad (3)$$

が磁性体の振舞を表すハミルトニアンとなる。式 (1), (2), (3) で表される磁性体のモデルをそれぞれ Heisenberg モデル、Ising モデル、XY モデルと呼ぶ。また、これら磁気異方性に関して極限的なモデルだけでなく、中間の異方性をもつ磁性体のモデルとなる

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left[ J_{ij}^\perp (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + J_{ij}^\parallel S_i^z S_j^z \right] \quad (4)$$

もある。これは XXZ モデルと呼ばれ、 $J_{ij}^\perp / J_{ij}^\parallel$  が  $0, \infty, 1$  の極限でそれぞれ Ising、XY、Heisenberg モデルとなる。

スピン間相互作用の起源は様々であり\*2、その符号も正負どちらもとる得る。 $J_{ij} > 0$  の場合、 $\mathbf{S}_i$  と  $\mathbf{S}_j$  は互いに平行な場合に最低エネルギーとなり、 $J_{ij} < 0$  の場合、 $\mathbf{S}_i$  と  $\mathbf{S}_j$  は互いに反平行な場合に最低エネルギーとなる。全てのスピン間相互作用が正であればフラストレーションが起らない。どのような  $J_{ij}$  の組みを考えたとしても、任意のスピンペアの最低エネルギー状態はスピンが平行な場合であり、それらを全て満たした全スピンが平行となる”強磁性状態”が全系の基底状態となることは明らかである。では、 $J_{ij} < 0$  の場合はどうか？例えば図 1 (a) のような正方格子の最近接スピン間だけに相互作用が働く場合を考えよう。この場合、最近接スピンペアの最低エネルギー状態はスピンが反平行な場合であり\*3、図に示したように全てのスピン間を反平行にした”反強磁性状態”が全系の基底状態となる。

では次に、最近接スピン間だけに負の相互作用が働く三角格子 (図 1 (c)) を考えよう。三角格子の一つの三角形を取り出してみると (図 1 (b))、最近接スピンを全て反平行にできず、フラストレーションがあることがすぐ分かる。このようなフラストレーションを内在する格子を”フラストレート格子”と呼び、格子の幾何学で生じるフラストレーションを”幾何学的

\*2 2つの原子間で電子を交換することによって由来する交換相互作用、間に酸素などの非磁性原子を挟んで”間接的に”電子を交換することで生じる超交換相互作用、金属中で伝導電子を媒介して働く RKKY 相互作用などがある。

\*3 量子効果を考えるとこの反平行スピン状態 (Néel 状態) はエネルギー固有状態ではないため、実は最低エネルギー状態とは言えないが、ここでは量子効果はとりあえず無視しておく。量子効果については後で取り扱う。

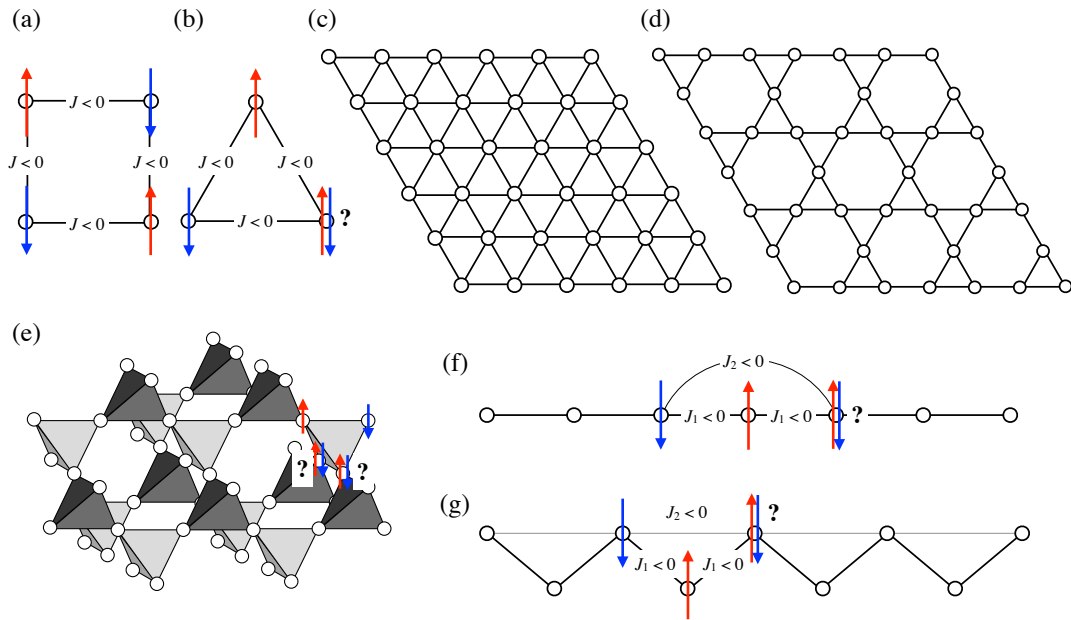


図1 反強磁性相互作用が働く正方ユニット (a)、三角ユニット (b) のスピンの配列。(c) 三角格子 (d) カゴメ格子 (e) パイロクロア格子と正四面体ユニットのスピンの配列 (f)  $J_1$ - $J_2$  モデル (g)  $J_1$ - $J_2$  モデルに等価なジグザグ格子。

フラストレーション”と呼ぶ。フラストレート格子には図1 (c) の三角格子の他に、三角形の頂点を繋いで作られるカゴメ格子 (図1 (d))、三角形を立体的に組み合わせた正四面体をユニットとするパイロクロア格子 (図1 (e)) などがある。

フラストレーションの起源としては、他に長距離相互作用によるものがある。例えば、図1 (f) のように最近接スピ間に  $J_1 < 0$ 、次最近接スピ間に  $J_2 < 0$  が働く場合を考えよう ( $J_1$ - $J_2$  モデル)。この場合、最近接スピンペアと次最近接スピンペアをともに互いに反平行にした状態が最低エネルギー状態であるが、もちろんそのようなことは不可能であり、フラストレーションが生じている。この長距離相互作用系のフラストレーションと前述の幾何学的フラストレーションは一見別物のように思えるが、図1 (g) のように格子を曲げたジグザグ格子にして最近接と次最近接の相互作用を書き入れると、この長距離相互作用系は最近接  $\times 2$  と次最近接で構成される三角形が連なったものと看做せ、結局、相互作用の三角形に由来するフラストレーションであることが分かる。

一般的には、格子内の相互作用ループ (閉じた結合配列) に対し、相互作用の符号の積が負、即ち、

$$I = \prod_{\langle ij \rangle \in \text{loop}} J_{ij} < 0 \quad (5)$$

が成り立つ場合にフラストレーションが生じる。この条件はループ内に奇数個の反強磁性相互作用がある場合に成り立つが、正方格子内のループは常に偶数の相互作用で構成されるため  $I > 0$  であり、フラストレーションは生じない。一方、三角格子などのフラストレート格子では三角形をユニットとして構成されているので  $I < 0$  となりフラストレーションが生じる。長距離相互作用系でも図1 (g) を見れば明らかなように  $I < 0$  となりフラストレーショ

ンが生じる\*4。

## 2.2 フラストレート系における磁気状態

### 2.2.1 基底状態の巨視的縮退

ここでは、巨視的なフラストレート系の基底状態の巨視的縮退について議論する。熱力学、統計力学で学んだように、温度  $T$  の熱平衡状態はヘルムホルツの自由エネルギー

$$F(T) = E - S(E)T \quad (6)$$

が最小となる状態である。ここで、 $E$  は系のエネルギー、 $S(E)$  はエントロピーである。エントロピー  $S(E)$  はエネルギー  $E$  の状態数  $\Omega(E)$  を使って  $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$  と与えられるが、熱平衡状態では  $S(E)$  も  $\Omega(E)$  も  $E$  の増加関数である。式 (6) から高温ではエントロピーの大きい (つまりエネルギーの高い) 無秩序状態が実現し、低温ではエネルギーの低い (エントロピーの小さい) 秩序状態が実現する。例えば、フラストレーションの無い正方格子や立方格子では前節で述べたように最低エネルギー状態に非自明な縮退はなく、その状態は強磁性状態や反強磁性状態のような”一意に”決まる秩序状態である。その縮重度はハミルトニアンがもつ対称性に由来する自明な縮退にのみ起因し、 $\Omega(E_g) \sim \mathcal{O}(1)$  (1 のオーダー) となる\*5。ある程度次元が高くなると\*6この無秩序状態と秩序状態の変化は有限温度で起こり、その変化は熱力学量の特異性を伴う”相転移”となる。相転移後の秩序状態ではハミルトニアンの対称性に由来する自明に縮退した状態のうちの一つが選ばれ、一見、対称性が破れた状態が実現する。これが”対称性の自発的破れ”である。(反)強磁性転移は対称性の自発的破れの最も簡単な例である。

一方、フラストレート系の場合はどうか？フラストレート系の特徴の一つは基底状態の巨視的縮退にある。その結果として、秩序状態への相転移が抑制され、無秩序なままの状態が低温でも実現してしまう。例として、三角格子上の Ising 反強磁性体を考えよう。前節の図 1 (b) にも示した通り、この場合格子の一つのユニット内の最安定なスピン配列は 2-up, 1-down あるいはそのスピン反転配列である 2-down, 1-up であり、6 重に縮退している。では、三角格子全体ではどうか？例えば、図 2 (a) の様に三角格子上に up スピンと down スピンを配置したとする。図中の空白点の部分には up スピン、down スピンいずれを置いても各三角ユニット内で 2-up, 1down あるいは 1-up, 2-down の最低エネルギー配列を満たしており、ユニット数の増大に応じた縮重度の増大が見て取れる。Wannier によって三角格子 Ising 反強磁性体の基底状態の縮重度は計算されていて<sup>2)</sup>、 $N$  スピン系では  $\Omega(E_g) \sim$

\*4  $J_1$ - $J_2$  モデルでは、 $J_1 > 0$  でも  $J_2 < 0$  であればフラストレーションが生じることが分かる。一方、 $J_2 > 0$  の場合は  $J_1 < 0$  でもフラストレーションは生じない

\*5 例えば、Ising 模型であれば全スピンを反転させた状態同士は常に縮退しており ( $Z_2$  対称性)、Heisenberg 模型では全スピンを 3 次元空間内で任意に回転させた状態同士は常に縮退している ( $SO(3)$  対称性)。この自明な縮退による縮重度はスピン数  $N$  を増やしても増えず、 $\mathcal{O}(1)$  でしかない。

\*6 例えば、Ising 模型の場合は 2 次元、XY, Heisenberg 模型の場合は 3 次元以上。

$\exp(0.323N)$  となり絶対零度でもエントロピーは 0 にならず、巨視的な残留エントロピー  $S_{\text{res}} \sim 0.323Nk_B$  が残ることになる\*7。同様に三角ユニットが頂点共有したカゴメ格子を考えると、さらに大きな  $\sim \exp(0.502N)$  の縮退が基底状態にはあり、 $S_{\text{res}} \sim 0.502Nk_B$  の残留エントロピーが残る<sup>3)</sup>。これらは完全にランダムな高温極限のエントロピー  $Nk_B \ln 2 \sim 0.693Nk_B$  の約 47%、72% にも上り、とてもそのうちの一つの状態が選ばれて秩序状態に相轉移しそうにないことが理解できる。但し、高温の完全に無秩序な状態とも異なる。それは、スピン相関  $\langle S_i^z S_j^z \rangle$  の振舞を見れば分かる。 $\langle S_i^z S_j^z \rangle$  は距離  $r_{ij}$  を隔てたスピン  $S_i^z, S_j^z$  の向きの間にどの程度相関があるかを示す物理量で  $\langle \dots \rangle$  は物理量の熱平均値を表す。もしスピン系が磁気秩序を示すのであれば  $\langle S_i^z S_j^z \rangle$  は  $r_{ij} \rightarrow \infty$  で有限に残る\*8。無秩序状態では当然  $\langle S_i^z S_j^z \rangle \rightarrow 0$  ( $r_{ij} \rightarrow 0$ ) であり、 $\exp(-r_{ij}/\xi)$  のように指数関数的に減衰する。 $\xi$  は相関長と呼ばれ、スピン相関の届く目安の距離となる。磁気転移をする場合、 $\xi$  は磁気転移温度で発散する。このときスピン相関は指数関数から冪関数  $r^{-(d-2+\eta)}$  と変化する\*9。三角格子の Ising 反強磁性体の場合、磁気秩序は絶対零度まで示さないものの、相関長は温度の低下とともに伸び、絶対零度では発散してスピン相関はべき的な減衰  $r^{-1/2}$  を示す<sup>4)</sup>。これは系が磁気秩序寸前の”臨界”的な状態にあることを意味している。カゴメ格子 Ising 反強磁性体の場合、絶対零度でも相関長は発散せずスピン相関は指数関数型のままである。しかし、低温では相関長が長く伸び強いスピン相関が強くなっていることに違いはない。また、フラストレート系では低温のスピン相関には非常に特長的な空間構造をとることも多く\*10、等方的なスピン相関を示す高温の常磁性とはその意味でも区別される。このようなスピン相関の強い無秩序状態を高温の常磁性状態と区別して「スピン液体」と呼ぶ\*11。

ところで、カゴメ格子やパイロクロア格子のような頂点共有型の格子に Ising スピンのような離散自由度を配置する場合の縮重度については、簡単な見積り方がある。今、 $n$  個のサイトで構成されたユニットが  $N_u$  個頂点共有された格子を考える。十分大きな格子であれば、この格子の全スピン数は  $N = nN_u/2$  である。一つのユニット内で最安定なスピン配列が  $d$  重に縮退しているとして  $N$  スピン系の縮重度を計算しよう。まず、この格子を図 2 (b) のように各ユニットを一つ置きにまとめた A 副格子と B 副格子に分けて考える (図ではカゴメ格子を例にしている)。頂点共有格子なので各副格子内のユニットはサイトを共有しておらず、副格子間でサイトを共有している (ので、どちらかの副格子のスピン配列を決めてしまうともう一方も決まる)。格子全体の最低エネルギー配列を考えるために、ひとまず B 副格子は忘れて A 副格子にだけ着目する。A 副格子のユニットはサイトを共有し

\*7 Wannier の原論文ではこの残留エントロピーを正しく見積もるための積分表式が与えられているが、それを数値積分して得られた結果に関しては不正確な値 ( $0.3383Nk_B$ ) が書かれている。

\*8 通常、磁気秩序がある場合はスピンがある方向を向いたまま止まっているので  $\langle S_i^z \rangle$  が有限となる。そこで、この秩序に由来する自明な相関の分を差し引いて  $\langle S_i^z S_j^z \rangle - \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle$  をスピン相関と定義する。

\*9  $\eta$  は異常次元と呼ばれる臨界指数の一つである

\*10 例えば、カゴメ格子やパイロクロア格子では格子中の六角形のサイト間のスピン相関が特別強くなる傾向がある<sup>5)</sup>

\*11 ここでは、スピンの量子ゆらぎは全く無視しているので、特に古典スピン液体と呼ぶ。

ていないので、ユニットごとに独立にスピン配列を決めることができる。従って、A 副格子内のエネルギーを最小化するスピン配列の数は  $d^{N_u/2}$  である。この  $d^{N_u/2}$  個のスピン配列のうち、格子全体の基底状態となるのは、上では考慮しなかった B 副格子内の各ユニットも最安定なスピン配列をとるものだけである。その正確な見積もりは容易ではない(可能とも限らない)が、“大雑把な”見積もりは可能である。上では B 副格子については考慮しなかったので、B 副格子内のスピン配列は無作為に選んでいると考えると、B 副格子の各ユニットで最安定なスピン配列がとられる割合は、取りうる全てのスピン配列に対する最安定なスピン配列の割合、すなわち、 $(d/2^n)^{N_u/2}$  である。結果として、格子全体の基底状態の縮重度と残留エントロピーは

$$\Omega(E_g) \sim d^{N_u/2} \left(\frac{d}{2^n}\right)^{N_u/2} = \left(\frac{d^2}{2^n}\right)^{N_u/2} = \left(\frac{d^2}{2^n}\right)^{N/n} \quad (7)$$

$$S_{\text{res}} \sim \left(\frac{Nk_B}{n}\right) \ln\left(\frac{d^2}{2^n}\right) \quad (8)$$

と見積もられる。この見積もりは極めて大雑把なものではあるが、かなり正しい結果が得られる便利な方法である。例えばカゴメ格子の場合、 $n = 3$ ,  $d = 6$  なので  $S_{\text{res}} \sim (Nk_B/3) \ln(9/2) \sim 0.501Nk_B$  となり、前述の残留エントロピー  $0.502Nk_B$  がほぼ正しく見積もられる。パイロクロア格子の場合、正四面体ユニット内の最安定スピン配列は 2-up, 2-down で  ${}_4C_2 = 6$  重に縮退しており、 $n = 4$ ,  $d = 6$  となる。従って、 $S_{\text{res}} \sim (Nk_B/4) \ln(9/4) \sim 0.203Nk_B$  となって、やはり数値計算による正確な見積もり  $0.205Nk_B$ <sup>6)</sup> をほぼ再現している。ちなみに、ここで解説した残留エントロピーの見積もり方は、Pauling が氷の結晶 (Ih) 中の水素原子の配列に関するエントロピーを計算する方法として考案したものである<sup>7)</sup>。氷中の水素原子の配列に関する問題は、パイロクロア格子上的 Ising 反強磁性体の基底状態を求める問題と等価であり、それ故、パイロクロア Ising 反強磁性体は「スピンアイス」と呼ばれる。スピンアイスに関しては、3 節でより詳しく紹介する。

次に、フラストレート格子上に連続自由度をもつ XY スピンや Heisenberg スピンを置いた場合を考えよう。XY スピンや Heisenberg スピンは 2 次元平面、3 次元空間内で自由に

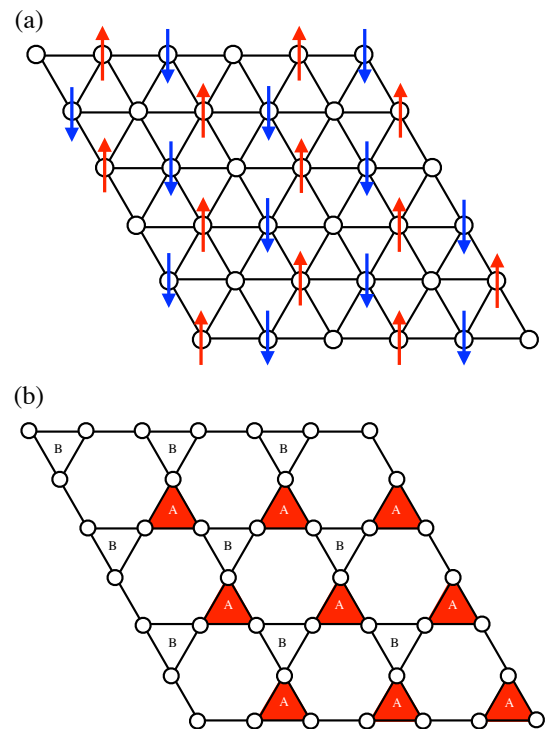


図2 (a) 三角格子 Ising 反強磁性体の最安定なスピン配列の一例。スピンを置いていないサイトには up, down どちらのスピンを置いてもエネルギーは変わらない。(b) カゴメ格子を2つの副格子に分けた図。

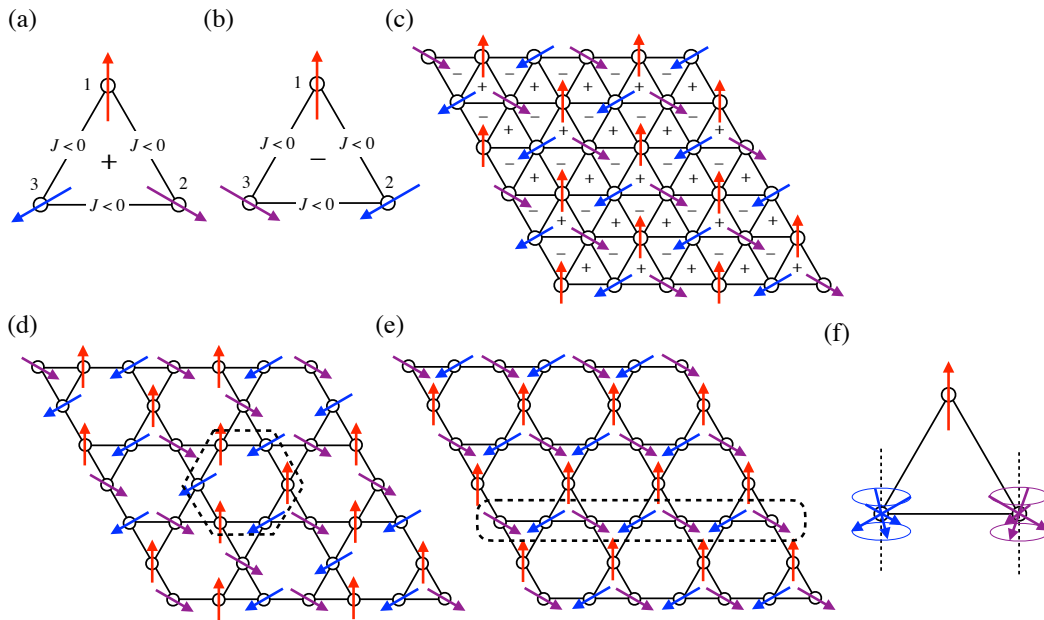


図3 (a) (b) 三角ユニットの  $120^\circ$  構造。それぞれベクトルスピнкаイラリティが正負の構造に対応している。(c) 三角格子に  $120^\circ$  Néel 構造を敷き詰めたスピン配列 ( $120^\circ$  Néel 状態)。ユニット内の  $\pm$  はベクトルカイラリティの符号。(d) (e) カゴメ格子に  $120^\circ$  Néel 構造を敷き詰めたスピン配列。それぞれ  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造と  $q = 0$  構造に対応。(f) Heisenberg スピンの場合に許される  $120^\circ$  構造の回転自由度。

回転ができるので、三角ユニットの最低エネルギー状態は 2-up(down), 1-down(up) ではなく、図3 (a) (b) のような互いに  $120^\circ$  傾いた” $120^\circ$  構造”となる<sup>\*12</sup>。この  $120^\circ$  構造を三角格子に敷き詰めていくと、図3 (c) に示す様に局所スピフリップを許さない構造になっており、巨視的縮退は無いことが分かる。一方、頂点共有のカゴメ格子では XY スピン、Heisenberg スピンでも巨視的縮退が残る。これは、同じ  $120^\circ$  構造をユニットとしていても、図3 (d), (e) に示すような  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造 (図3 (c) の三角格子の磁気構造と同じ周期構造。三角格子から正六角形のサイトを一つ置きに抜いた構造) や  $q = 0$  構造 (格子と同じく三角ユニットが単位となった磁気構造) などがエネルギー的に縮退しているからである。カゴメ格子 XY 反強磁性体の基底状態を求める問題は、各サイトを隣接サイトが同じ色にならないように塗り分ける問題と等価で、その数は  $1.13471^N$  と求められており<sup>8)</sup>、巨視的縮退があることが分かる。Heisenberg スピン系の場合、それに加えて、図3 (d), (e) の破線で囲まれた六角形やライン上の部分の様に、交互に2種類の向きのスピが並び、それを取り囲むスピが残りの一方向を向いている部分があると、交互に並んだ部分の全スピを残りのスピ方向を軸に回転する自由度を有する (図3 (f) の様に紙面から起き上がる様に回す)。この様な局所スピ回転が許されるため、さらに多くの縮退が生じることとなる。

一般に、頂点共有型の格子では辺共有型の格子に比べ縮退が残りやすい。カゴメ格子と三角格子の比較では、離散自由度をもつ Ising スピン系ではどちらでも巨視的縮退があるものの縮重度はカゴメ格子の方が高く、連続自由度をもつ XY・Heisenberg スピン系では三角格

\*12 エネルギーを比較すると、 $-|J|S^2$  と  $-3|J|S^2/2$  で後者の方が低い。



子では巨視的縮退は無くなるがカゴメ格子では残っている。カゴメ格子で巨視的縮退が残るのは前述の説明の通り、頂点共有型格子であるためサイト間の結合数が少ないことにより局所スピンフリップ、局所スピン回転が許されるからである。他にも、頂点共有型のパイロクロア格子では、Ising スピン系だけでなく XY・Heisenberg スピン系でも巨視的縮退が残る。

## 2.2.2 フラストレーションによる新奇自由度の出現 -カイラリティ自由度

連続自由度をもつスピン系では三角格子の場合巨視的縮退は残らず、基底状態は三角ユニットの  $120^\circ$  構造を連ねた磁気秩序状態 ( $120^\circ$  Néel 状態) である。但し、連続自由度系なので Mermin-Wagner の定理<sup>9)</sup>により、有限温度で対称性の自発的破れは起こらない\*<sup>13</sup>。では、連続自由度をもつ三角格子反強磁性体ではフラストレーションに起因する特異な現象は現れないのかというと、そうではない。それが以下に示す「スピнкаイラリティ」の出現である。

図 3 (a), (b) はどちらも  $120^\circ$  Néel 構造であるが、スピンの一様回転によって移り変わることができない。この両者の違いは、三角ユニットのスピンを時計周りにサイトを移りながら (図中で  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ) スピンの向きの変化を見ると、時計周りにスピンの向きが回転する配置 (a) と反時計回りに回転する配置 (b) になっていることが分かる。これはベクトルスピнкаイラリティ

$$\chi_{123} = \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \times \mathbf{S}_1 \quad (9)$$

が反転した構造になっており\*<sup>14</sup>、 $120^\circ$  Néel 状態 (図 3 (c)) はベクトルスピнкаイラリティを正負に並べた反強カイラル構造と見ることができる。ベクトルスピнкаイラリティの自由度が  $120^\circ$  Néel 状態で現れるのは、通常の強磁性状態や反強磁性状態のような”コリニア”なスピン配列 (どのスピンの向きも同一線上にある配列) ではない”ノンコリニア”なスピン配列がフラストレーションによって実現しているからである\*<sup>15</sup>。また、スピンの同一平面内

\*<sup>13</sup> Mermin-Wagner の定理は、2次元系で有限温度での秩序変数の出現を禁止しているが、対称性の破れを伴わない相転移に関しては禁止していない。例えば、2次元 XY 強磁性体では、高温から温度を下げてくるとある温度で磁化率が発散し相転移が起こる。しかし、その相転移温度以下でも自発磁化は 0 のままであり、対称性の破れは起こっていない。自発磁化が現れ強磁性秩序をしめすのはあくまで絶対零度のみである。では磁化率の発散する温度で何が起きているかということ、その温度以下の全有限温度範囲でスピン相関長が発散しスピン相関が冪的な臨界状態をとる相が出現している。この転移を Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移と呼ぶ。強磁性状態を崩すゆらぎとして、隣り合うスピンの向きが少しずつ傾き渦状に巻いたスピン配列があるが、その様なスピン配列は一様強磁性状態のスピン配列から連続変形では作れない (どこかのスピンを反対方向に傾けていく必要がある) ため、強磁性状態のトポロジカル欠陥と看做せ、向きが反対の渦はそれぞれ正負反対のトポロジカル電荷をもった欠陥と考えることができる。先の相転移温度  $T_{\text{BKT}}$  以下の臨界的な相では渦は正負のペアが結合した状態でしか生成されず、BKT 転移は渦つまりトポロジカル電荷の結合・解離によって引き起こされるトポロジカル相転移と看做せる。Kosterlitz と Thouless はこの仕事で (Thouless はこれに量子ホール効果の仕事も加えて) 2016 年にノーベル物理学賞を受賞している。

\*<sup>14</sup> より正確に言うと、ここではスピンの向きを考えるサイトを時計周りに見るという制限を加えているので、スピンのラベリングの任意性を失わない定義をするには式 (9) で定義される  $\chi_{123}$  と、サイトを時計周りに見たときに正反時計回りを見たときに負となる単位法線ベクトル  $\mathbf{n}_{123}$  との内積をとった  $\chi_{123} \cdot \mathbf{n}_{123}$  を考えていることになる。

\*<sup>15</sup> より一般的には、ベクトルスピнкаイラリティはスピン空間の回転自由度を破る高次の秩序変数の一つと言え



に無い”ノンコプラナー”なスピン配列というのも実現し得る。その場合、スカラースピンカイラリティ

$$X_{123} = \mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3) \quad (10)$$

という物理量も現れる。

ところで、前述の様に連続スピン系では2次元系の場合有限温度に対称性の破れを伴う磁気秩序は現れない。しかし、三角格子の場合新たにベクトルスピンカイラリティの自由度が現れるため、状況が異なってくる。例えばXYスピン系の場合、スピンの回転面が $xy$ 面内に限定されているため、ベクトルスピンカイラリティはそれに垂直な方向しかとれず、Isingスピンと同様上向きか下向きの離散自由度となる。そのため、2次元系でも有限温度で相転移できる。相転移後の状態はスピンの回転自由度( $SO(2)$ 対称性)は破れておらず、カイラリティの離散自由度( $Z_2$ )だけが破れた”カイラル秩序”状態である。BKT転移(脚注\*13)もあるので、可能性としては、(i)カイラル転移が先に起きその後BKT転移が起こる( $T_{\text{chiral}} > T_{\text{BKT}}$ )、(ii)BKT転移が先に起きその後カイラル転移が起こる( $T_{\text{BKT}} > T_{\text{chiral}}$ )、(iii)カイラル転移とBKT転移が同時に起きる( $T_{\text{chiral}} = T_{\text{BKT}}$ )、と考えられるが、Miyashita-Shibaのモンテカルロシミュレーションによると、 $T_{\text{chiral}}/JS \simeq 0.513$ ,  $T_{\text{BKT}}/JS \simeq 0.502$ という結果が得られており、(i)であることが示されている<sup>10)</sup>。

Heisenbergスピン系の場合はさらにややこしい(と言うか、面白い)。基底状態が $120^\circ$ Néel状態であり、これが反強カイラル秩序でもあることはXYスピン系の場合と同じである。しかし、Heisenbergスピンは3次元空間内を自由に回転できるので、 $120^\circ$ 構造のスピン面、すなわちカイラリティベクトル $\chi$ もスピンの一様回転により任意の方向を向ける連続自由度をもつことになる。そのため、Mermin-Wagnerの定理により有限温度ではカイラル秩序も現れない。しかし、BKT転移とよく似たカイラリティベクトルの渦( $Z_2$ 渦)の生成に関するトポロジカル転移が有限温度で起こることが理論的に示され、数値計算でも確認されている<sup>11)</sup>。この相転移後の相では、渦の相関長は発散しているがスピン相関は有限に留まっていることがBKT相との違いである。

三角格子のモデルとして、現実の物質とより対応するのは三角格子が $z$ 方向に積み重なった積層三角格子である。この系は3次元系なので\*16、 $120^\circ$ Néel状態への相転移が有限温度で起こる。 $120^\circ$ Néel状態はスピン+カイラリティの秩序なので、ノンフラストレート系のコリニアな磁気秩序とは秩序変数の対称性が異なり、異なる”普遍性クラス”<sup>\*17</sup>の相転移と

る。例えば、スピンの2次の秩序変数は一般的に  $K_Q^{\alpha\beta} = (1/N) \sum_i e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_i} \sum_{j_i} c_{j_i} \langle S_i^\alpha S_j^\beta - \delta_{\alpha\beta} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j / 3 \rangle$  と表される。 $K_Q^{\alpha\beta} \neq 0$ (かつ  $\langle \mathbf{S}_i \rangle = 0$ )の相は一般的に”スピンネマティック相”と呼ばれ、現在さかんに研究されている。 $K_Q^{\alpha\beta}$ は対称テンソルと反対称テンソルに分けられ、 $K_Q^{\alpha\beta} = G_Q^{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} p_Q^\gamma$ と書ける。この式の中の擬ベクトル  $p_Q$ はベクトルスピンカイラリティに他ならず、カイラル秩序はp型ネマティック秩序とも呼ばれる。

\*16 三角格子の積層によっては層間の相互作用が相殺されてデカップルされる場合もある。例えば、隣接層のサイトが三角ユニットの重心の直上に位置する場合、各三角格子層で $120^\circ$ 構造が出来ると3サイトからの相互作用が相殺されてしまう

\*17 2次相転移の臨界点では物理量は無限大に発散したり温度や外場の分数べきの関数になるなどの異常な振舞

なりうる<sup>12)</sup>。例として、3次元のノンフラストレート系と層状三角格子系の秩序変数の対称性と普遍性クラスを表1に示す。

モデル	秩序変数の対称性	普遍性クラス
3D Ising	$Z_2$	$\alpha \sim 0.12, \beta \sim 0.33, \gamma \sim 1.24$
3D XY	$SO(2)$	$\alpha \sim -0.008, \beta \sim 0.35, \gamma \sim 1.32$
3D Heisenberg	$SO(3)/SO(2)$	$\alpha \sim -0.1, \beta \sim 0.36, \gamma \sim 1.39$
層状 AFT XY	$SO(2) \times Z_2$	$\alpha \sim 0.34, \beta \sim 0.25, \gamma \sim 1.13$
層状 AFT Heisenberg	$SO(3)$	$\alpha \sim 0.24, \beta \sim 0.30, \gamma \sim 1.17$

表1 3次元のノンフラストレート系と層状三角格子 (AFT) 系の秩序変数の対称性と普遍性クラス<sup>1)</sup>。

### 2.2.3 量子効果

ここまで、スピンを古典的に取り扱った場合について述べてきた。ここでは、スピンの量子ゆらぎがフラストレート磁性体にどのような効果を与えるかについて簡単に紹介する。

古典スピンではスピンは”ある方向を向いた状態”をとることができる(と考える)。これはスピンの各成分  $S^x, S^y, S^z$  をそれぞれ同時に確定できることを意味している。しかし、スピン(に限らず角運動量一般)の  $x, y, z$  成分の間には、

$$[\hat{S}^\alpha, \hat{S}^\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{S}^\gamma \quad (11)$$

という交換関係があり、各成分を同時に確定させることは出来ない。一方、スピンの大きさを表す  $\hat{S}^2 = (\hat{S}^x)^2 + (\hat{S}^y)^2 + (\hat{S}^z)^2$  と各成分の交換関係は

$$[\hat{S}^2, \hat{S}^\alpha] = 0 \quad (12)$$

となり、同時に確定できる。従って、あるスピンの状態はスピンの大きさを決めるスピン量子数  $S$  と(例えば)スピンの  $z$  成分  $m$  を使って  $|S, m\rangle$  と指定できる。 $|S, m\rangle$  の  $\hat{S}^2, \hat{S}^z$  の固有値は

$$\hat{S}^2 |S, m\rangle = S(S+1) |S, m\rangle, \quad (13)$$

$$\hat{S}^z |S, m\rangle = m |S, m\rangle \quad (m = -S, -S+1, \dots, S-1, S) \quad (14)$$

を見せる。この現象を相転移の”臨界現象”と呼び、先に述べた相関長の発散に由来する現象である。臨界点近傍における比熱  $C$ 、感受率  $\chi$ 、秩序変数  $m$ 、相関長  $\xi$  は還元温度  $\varepsilon \equiv (T - T_c)/T_c$  と(秩序変数に共役な)外場  $h$  を用いて、 $C \sim |\varepsilon|^{-\alpha}$ ,  $\chi \sim |\varepsilon|^{-\gamma}$ ,  $m \sim |\varepsilon|^\beta$  ( $\varepsilon < 0$ ),  $m \sim h^{1/\delta}$  ( $\varepsilon = 0$ ),  $\xi \sim |\varepsilon|^{-\nu}$  と表され、各物理量の振舞を決める  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu, \eta$ (臨界点での揺らぎの相関の距離依存性の指数(脚注\*9))などを”臨界指数”と呼ぶ。これらの臨界指数は独立なものではなく、 $\gamma = (2 - \eta)\nu$ ,  $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ ,  $\beta + \gamma = \beta\delta$  の関係がある(スケーリング関係式)。臨界指数は秩序変数のもつ対称性と系の空間次元だけで決まり、格子の構造や相互作用の強さなどのモデルの詳細には依存しない”普遍性”があることが知られており、同じ臨界指数のセットをもつ系は同じ普遍性クラスに属するという。臨界指数の普遍性は”繰り込み群”の考え方から自然に導かれる。

となる。スピンの大きさ  $\sqrt{S(S+1)}$  に比べ  $z$  成分の最大値  $|m| = S$  は小さいが、 $x$  成分、 $y$  成分が不確定 (0 にできない) ことによる。  $S$  が大きくなると両者の差は小さくなり古典的取り扱いが正当化される ( $S \rightarrow \infty$  が古典極限である)<sup>\*18</sup>。また、垂直成分  $\hat{S}^x, \hat{S}^y$  を使ってスピン昇降演算子  $\hat{S}^\pm \equiv \hat{S}^x \pm i\hat{S}^y$  を定義すると、式 (11) の交換関係から

$$\hat{S}^\pm |S, m\rangle = \sqrt{S(S+1) - m(m \pm 1)} |S, m \pm 1\rangle \quad (15)$$

となるのが分かり、垂直成分は  $z$  成分の固有状態同士を混ぜる働きをする。

これらを踏まえて反強磁性相互作用する Heisenberg スピン対を考えてみよう。簡単のために、 $S = 1/2$  であるとし、 $S^z = \pm 1/2$  を  $\uparrow, \downarrow$  で表す。例えば、スピン 1, 2 がそれぞれ  $S_1^z = 1/2, S_2^z = -1/2$  の状態は  $|\uparrow\downarrow\rangle$  と書く。古典スピンの場合、この 2 スピン系の基底状態は  $|\uparrow\downarrow\rangle$  あるいは  $|\downarrow\uparrow\rangle$  である。しかし、ハミルトニアン

$$\hat{H} = -J \left( \hat{S}_1^x \hat{S}_2^x + \hat{S}_1^y \hat{S}_2^y + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \right) = -J \left[ \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z + \frac{1}{2} \left( \hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+ \right) \right] \quad (16)$$

を見ると、スピンの垂直成分の相互作用項により  $|\uparrow\downarrow\rangle$  と  $|\downarrow\uparrow\rangle$  はエネルギー固有状態ではなく互いに混ざり込んでしまう。エネルギー固有状態は

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |\uparrow\uparrow\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |\downarrow\downarrow\rangle \quad (17)$$

であり、左端が基底状態 (singlet)、残りの 3 つは縮退していて励起状態 (triplet) となっている。基底状態はスピン 1, 2 の合成スピン  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$  が 0 の非磁性の状態であり、励起状態は合成スピンの状態が 1 の状態で、3 つの状態はそれぞれ  $S^z = 1, 0, -1$  の状態に対応している。このことは、各状態の  $\hat{S}^2, \hat{S}^z$  の固有値を計算してみると分かる。どの状態も  $\hat{S}^2, \hat{S}^z$  の固有状態になっていることはこれらと式 (16) のハミルトニアンとが可換であることから分かる<sup>\*19</sup>。

次に、式 (1) で表される巨視的な数のスピンの構成された反強磁性 Heisenberg 系を考えてみよう。古典的には隣り合うスピンの反平行になった Néel 状態  $|\uparrow\downarrow \cdots \uparrow\downarrow\rangle$  が基底状態であるが、スピン対の時と同様、垂直成分の相互作用項による相互作用するスピンを互いに反転させた状態との混ざり込みがあるため、量子効果も考えれば Néel 状態はエネルギー固有状態ではなく真の基底状態ではない<sup>\*20</sup>。真の基底状態は各サイトのスピンの“少し縮んで”

<sup>\*18</sup> どの程度  $S$  が大きければ量子効果を見捨てるかについては一般的には言えないが、実験などでは  $S \geq 3/2$  になると余り量子効果は観測されず、古典スピンとして取り扱うことが多い。

<sup>\*19</sup> Ising スピン対の場合は垂直成分の項がないので非磁性の singlet 状態は出てこない。Ising 系では各スピンの  $z$  成分の向きを指定した  $|\uparrow\downarrow \cdots \uparrow\rangle$  といった状態が常にエネルギー固有状態になっている。この意味で Ising 模型は古典模型である。

<sup>\*20</sup> 一方、強磁性状態  $|\uparrow\uparrow \cdots \uparrow\uparrow\rangle$  はエネルギー固有状態であり、強磁性 Heisenberg 模型の真の基底状態である。但し、その最低エネルギーの励起状態と目される一つスピンの反転した  $|\uparrow\uparrow \cdots \downarrow \cdots \uparrow\uparrow\rangle$  はやはりエネルギー固有状態ではない。エネルギー固有状態となるのは  $i$  番目のスピンを反転させた状態 ( $|\downarrow_i\rangle$  と表す) に  $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_i}/\sqrt{N}$  を係数として 1 次結合させた  $(1/\sqrt{N}) \sum_i e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_i} |\downarrow_i\rangle$  である。この状態は波数  $\mathbf{Q}$  の“スピン波 (マグノン)”が一つ生成された状態である。マグノンの励起エネルギーは  $\mathbf{Q}$  に依存し、 $J(\mathbf{Q}) = \sum_j J_{ij} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{ij}}$  を使って  $\hbar\omega(\mathbf{Q}) = 2[J(0) - J(\mathbf{Q})]S$  となる。つまり古典系の第一励起状態  $|\downarrow_i\rangle$  の  $N$  重の縮退が量子効果によって解かれている。

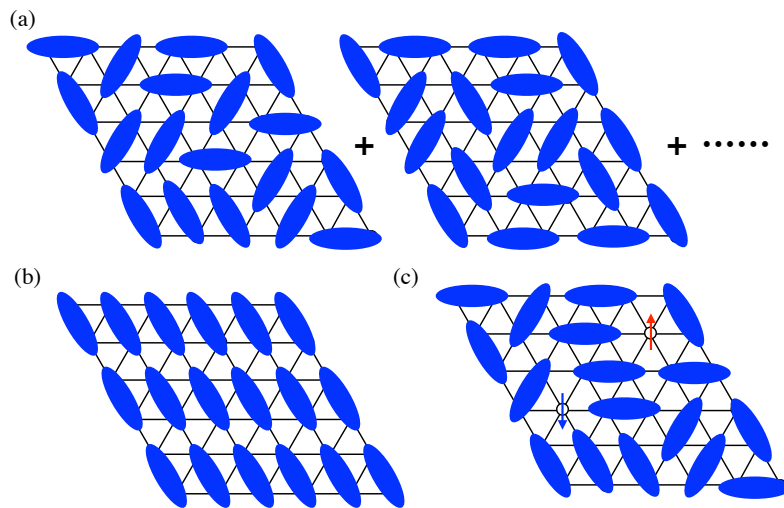


図4 (a) RVB 状態。(b) VBC 状態。(c) RVB 状態のスピノン励起。

反平行に並んだ状態である。その縮みはスピン波近似などで計算されている。例えば2次元正方格子の場合にはスピン量子数  $S$  に対し 0.197、単純立方格子の場合 0.078 だけ縮む<sup>13)</sup>。

では、フラストレート系の場合はどうか？歴史的な話をすると、Anderson は 1973 年の論文で  $S = 1/2$  の三角格子 Heisenberg 反強磁性体の基底状態が非磁性の singlet スピン対を敷き詰めた状態であると予想した<sup>14)</sup>。singlet スピン対の敷き詰め方には無数のパターンがあって縮退しているので、それらの量子力学的重ね合わせ状態 (図 4 (a)) をとると考えたのである。この状態は、singlet スピン対が対を形成するスピンを変えながら格子上を動いているような一種の共鳴状態であり、resonating-valence-bond 状態 (RVB 状態) と呼ばれる。このような、量子効果によって実現する、長距離磁気秩序を示さず、並進対称性なども自発的に破らない<sup>\*21</sup>非磁性の基底状態を”量子スピン液体”と呼ぶ。量子スピン液体からの励起状態は singlet が壊れてスピンが復活した状態で (図 4 (c))、この孤立したスピンは自由に格子上を移動できる。このような孤立スピンは  $S = 1/2$  のスピン自由度だけをもった粒子と看做せ、”スピノン”と呼ばれる。

残念ながら (?),  $S = 1/2$  の三角格子 Heisenberg 反強磁性体の基底状態は Anderson の予想した RVB 状態ではなく、古典系と同じ (但し、個々のスピンの量子効果により大きく縮んだ)  $120^\circ$  Néel 状態であることが分かっている<sup>15)\*22</sup>。一方、カゴメ格子の場合には、非磁性の基底状態が実現していることが分かっている<sup>16)\*23</sup>。但し、この非磁性の基底状態がどのような量子状態なのかについては、様々な可能性が挙げられてはいるものの<sup>\*24</sup>現在でも

\*21 例えば、図 4 (b) のように非磁性 singlet スピン対が整然と周期的に並んだ状態 (valence-bond-crystal, VBC) は元の三角格子の持つ並進対称性 (の一部) を破っており、非磁性の基底状態ではあるがスピン液体ではない。

\*22 あくまで、最近接相互作用だけが働く単純なモデルの場合のことであり、モデルでは考慮されていない何らかの 2 次的要素の効果で RVB が実現することまでは否定されていない。

\*23 また、パイロクロア格子の場合もやはり非磁性基底状態をとることが知られている。こうして見ると、古典系と同様、辺共有型の格子か頂点共有型の格子かの違いが重要であるように思える。

\*24 励起状態とのギャップがあるタイプのスピン液体 ( $Z_2$  スピン液体など)、ギャップのないスピン液体 ( $U(1)$  スピン液体)、ギャップをもった長周期の VBC 状態、など

全く決着は着いていない。

### 2.3 フラストレート磁性体の実験例

ここでは、フラストレート磁性体の実験例について幾つか簡単に紹介しておこう。

フラストレート磁性体の特徴である基底状態の巨視的縮退がそのまま観測される例は意外に少ない。これは、現実の系では単純なモデルには取り入れられていない2次的要素があり、その効果で基底状態の縮退が解けるからである。例えば、磁性を担うイオンの電子状態が(これまでの話では無視していた)軌道縮退を持つ場合、Jahn-Teller効果によって格子の対称性を破り三角ユニットを歪ませてしまう。そのため相互作用の競合のバランスが崩れ縮退が解けてしまう。また、最近接以外の相互作用の効果も無視できず、それによっ

ても縮退が解け得る。しかし、このような2次的要素の効果で縮退が解けて磁気秩序を示す場合でもそれは基本となる相互作用よりもずっと低いエネルギースケールの現象となるため、磁気転移温度  $T_0$  は  $J/k_B$  よりずっと低く抑えられる。実験的には磁化率の温度依存性から決まるワイス温度  $\theta_W$  で  $J/k_B$  を大雑把に評価できるので、 $T_0$  と  $\theta_W$  の比  $T_0/\theta_W$  が1より充分小さいことでフラストレーション効果を確認できる。また、磁性イオンに軌道縮退がなくてもフラストレーションによる巨視的縮退を破るように格子が自発的に歪み、磁気秩序が現れる場合もある(スピン Jahn-Teller 効果)<sup>\*25</sup>。この例として、スピネル化合物  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  の実験結果<sup>17)</sup> を図5に示そう。立方晶スピネル化合物  $AB_2X_4$  は  $B$  サイトがパイロクロア格子を形成する結晶構造をもち、 $B$  サイトに遷移金属などの磁性元素が入ることによってフラストレート磁性体となる。 $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  はその一例である。図を見ると、 $T_N = 7.8$  K で反強磁性に転移しているが、磁化率には不連続な飛びがあり、構造相転移を伴う1次転移であることが分かる。 $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  の場合、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンが  $B$  サイトに入っているが、その電子状態は、(i) 3d 軌道に電子が3個入っており、(ii)  $B$  サイトは八面体配位のため3d軌道は  $t_{2g}$ -triplet と  $e_g$ -doublet に分裂し  $t_{2g}$ -triplet が安定軌道状態であり、最低エネルギーの  $S = 3/2$  では  $t_{2g}$ -triplet に3個の電子が同じスピン状態に入っているため<sup>\*26</sup>軌道縮退は

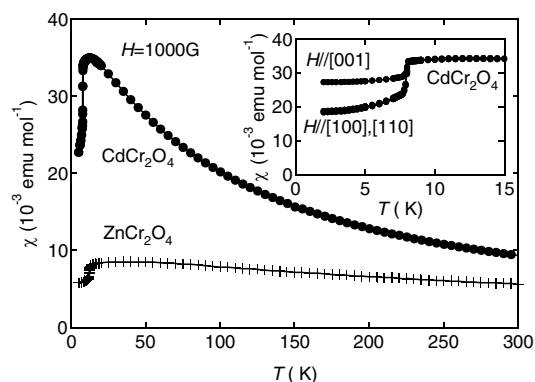


図5 スピネル化合物  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  の磁化率の温度依存性<sup>17)</sup>。

\*25 これは、フラストレート磁性体の巨視的縮退状態の顕著な現れと言ってもよい

\*26 Hund 則。原子核からの中心力ポテンシャルの元での単一の電子のエネルギーは軌道角運動量  $l$  の  $2l + 1$  個の軌道のエネルギーは縮退しているが、この軌道に複数の電子が入る場合には電子間相互作用などにより中心力ポテンシャルから外れ、縮退が解ける。Hund 則はその場合の最低エネルギーのスピンと軌道の状態に関して知られている経験則で、全スピン角運動量  $S$  と全軌道角運動量  $L$  を最大とするような電子、スピン配置をとる。電子数が less than half ( $< 2l + 1$ ) の場合、これは全ての電子が同じスピン状態で別々の軌道

ない。にも関わらず構造相転移 (立方晶  $\leftrightarrow$  正方晶) の相転移が磁気転移に付随して起こるのは、スピン Jahn-Teller 機構によるものである。

図 6 には六方晶  $\text{CsMnBr}_3$  の実験結果<sup>18)</sup>を示す。 $\text{CsMnBr}_3$  では  $\text{Mn}^{2+}$  が三角格子を組み、Cs, Br の層を挟んだ積層三角格子系になっている。 $\text{Mn}^{2+}$  スピン ( $(3d)^5$ ,  $S = 5/2$ ) は容易面型の磁気異方性をもっており、積層三角格子 XY スピン系のモデル物質と言える。この物質は  $T_N = 8.37$  K で  $120^\circ\text{Néel}$  状態へと転移するが、図 6 はその磁気転移の臨界指数を求めたものである。図 6 (a) は  $T_N$  近傍の比熱を還元温度  $\varepsilon = (T - T_N)/T_N$  (論文では還元温度に  $t$  の文字をあてている) の関数として、

$$C = A|\varepsilon|^{-\alpha} + B + E\varepsilon \quad (18)$$

を使って解析を行い、臨界指数  $\alpha = 0.40 \pm 0.05$  を得ている。また、図 6 (b) は中性子散乱実験で得られた  $\mathbf{Q} = (1/3, 1/3, n)$  (r.l.u.) の磁気

Bragg 散乱強度 ( $120^\circ\text{Néel}$  構造の副格子磁化すなわち秩序変数の 2 乗に比例) の温度依存性を還元温度に対し対数プロットしたものであるが、その傾きから臨界指数  $\beta = 0.21 \pm 0.02$  を得ている。これらの結果を表 1 の理論モデルのものと比較すると、この磁気相転移が通常の XY スピン系の相転移ではなくベクトルスピカイラリティの対称性を同時に破る  $SO(2) \times Z_2$  タイプの相転移になっていることが良く分かる。

カイラリティの絡む現象として三角格子 Heisenberg 反強磁性体の  $Z_2$  渦転移があることは 2.2.2 節で述べたが、この転移を実際の物質で見出す試みは理論が提唱された当初から様々に行われているものの、未だ確たる実験例は見つかっていない。それはスピンと異なり  $Z_2$  渦を直接観測する方法がないからである<sup>\*27</sup>。また、比熱などの熱力学量の異常は非常に弱く<sup>\*28</sup>、転移を検出すること自体が難しい。それは例えば、スピンの渦転移である BKT

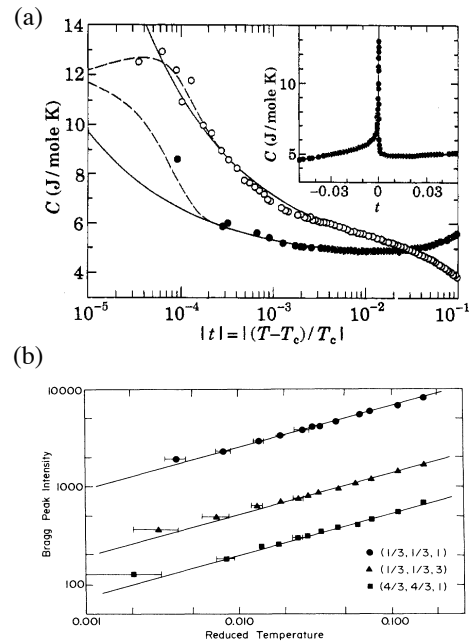


図 6 六方晶  $\text{CsMnBr}_3$  の比熱 (a) と磁気 Bragg 反射 (b) の温度依存性<sup>18)</sup>。

に入ることを意味する。これは  $\text{Cr}^{3+}$  の場合、 $t_{2g}$  の 3 つの軌道に別々に 3 つの電子が入った状態なので、電子の軌道の占め方に自由度はなく軌道縮退はない。 $\text{Cr}^{2+}$  の  $S = 2$  状態は (結晶場が弱い場合)  $e_g$  軌道の 2 重縮退が残る。

\*27 この点はカイラル秩序の観測についても同じである。スピン秩序を伴う場合には、中性子散乱実験による磁気 Bragg 反射観測・解析によるノンコリニア、ノンコプラナーなスピン配列の観測、編極中性子散乱実験によるベクトルスピカイラリティの正負の対称性の破れの観測などが可能であるが、スピン秩序を伴わない純カイラル秩序の観測は難しい。金属のように伝導電子を持つ系であれば、ホール抵抗を通じてスカラーカイラリティを観測できることが知られており、パイロクロア希土類酸化物  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  でカイラリティだけが秩序化 (凍結) していると考えられる結果が報告されている。

\*28 真性特異点になっている。

転移でも同じであるが、BKT 転移であれば、スピン相関長を中性子散乱実験で観測することが(少なくとも原理的には)可能であるが、 $Z_2$  渦転移では発散するのは渦相関長だけであり、それも難しい。近年行われた Okubo-Kawamura による三角格子 Heisenberg 反強磁性体のモンテカルロシミュレーションによれば、 $Z_2$  渦転移温度でスピンの動的構造因子  $S(\mathbf{q}, E)^{*29}$  に特徴的なセントラルピーク (波数  $\mathbf{q} = 0^{*30}$ , エネルギー  $E = 0$  を中心としたピーク構造) が現れることが示された<sup>19)</sup>。実験による観測は、未だ確実とは言えないものの、デラフォサイト化合物  $\text{CuCrO}_2$  でその兆候が捉えられている<sup>20)</sup>。この物質は積層三角格子化合物なので、 $T_N = 24 \text{ K}$  で 3 次元的な長距離磁気秩序である  $120^\circ\text{Néel}$  状態へ相転移するが、それよりずっと高温から特徴的な磁気散漫散乱が観測されており、これがシミュレーションで示されたセントラルピークではないかと考えられている。

量子スピン液体に関しては、Anderson による提案以来数多くの実験家による候補物質の探索が行われてきた。長らく見つからなかったが、2000 年代に入って続々と報告されるようになった。幾つか代表的なものを紹介しよう。図 7 は三角格子有機塩  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  の実験例である<sup>21)</sup>。この物質では  $(\text{ET})_2$  ダイマーが  $S = 1/2$  のスピンをもち、ほぼ正三角形の二等辺三角格子を形成している。各  $(\text{ET})_2$  二等辺三角格子層は  $\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  高分子層で挟まれていて非常に 2 次元性が良い。図 7 (a) の磁化率の温度変化から、(i) 磁気転移を示さないこと、(ii) 低温では各ダイマーのスピン自由度が失われた非磁性状態であること、(iii) 基底状態からのエネルギーギャップは無さそう、などが分かる。図 7 (b) のプロトン NMR スペクトルからは、非磁性の状態が少なくとも 32 mK の極低温まで維持されていることが分かる。磁化率の高温部の解析からこの物質のスピン間相互作用は  $J \sim 250 \text{ K}$  程度と見積もられており、その  $1/10000$  程度まで磁気秩序を示しておらず、非常に良い量子スピン液体物質となっていることが分かる。非磁性の量子スピン液体状態の性質として重要なのが、エネルギーギャップがあるかどうかであるが、図 7 (c) の比熱の温度依存性 ( $C/T$  vs  $T^2$  プロット) を見るとギャップは存在せず、低温極限で  $C \sim \gamma T$  と  $T$ -linear な温度依存性が観測されている。一方、図 7 (d) の熱伝導率測定からは 0.46 K ( $\sim J/500$ ) 程度の非常に小さいエネルギーギャップの存在が示唆されている。図 8 には Herbersmithite  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  の実験結果を示す<sup>22)</sup>。 $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  は  $S = 1/2$  をもつ  $\text{Cu}^{2+}$  イオンがカゴメ格子を形成する物質で、やはり相互作用  $J$  ( $\sim 180 \text{ K}$ ) よりもはるか低温の 50 mK まで磁気秩序を示さず非磁性の量子スピン液体的振舞が報告されている。図 8 (a) の比熱を見ると、先に挙げた  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  同様、低温で  $T$ -linear なギャップレスな振舞が見て取れる。一方で、NMR では 10 K ( $\sim J/20$ ) 程度の小さいギャップ有りの報告もあり (図 8 (b))、ギャップの有無に関しては未だ実験的な結論は得られていない。

\*29  $S(\mathbf{q}, E) \equiv \int d\mathbf{r} \int dt \langle \mathbf{S}_0(0) \cdot \mathbf{S}_r(t) \rangle e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + Et/\hbar)}$  はスピン相関の時間空間に関するフーリエ変換であり、波数  $\mathbf{q}$ 、エネルギー  $E$  の磁気励起スペクトルに対応する。中性子非弾性散乱強度として観測できる。

\*30 ここでは、 $120^\circ\text{Néel}$  構造の周期を表す波数を原点としている



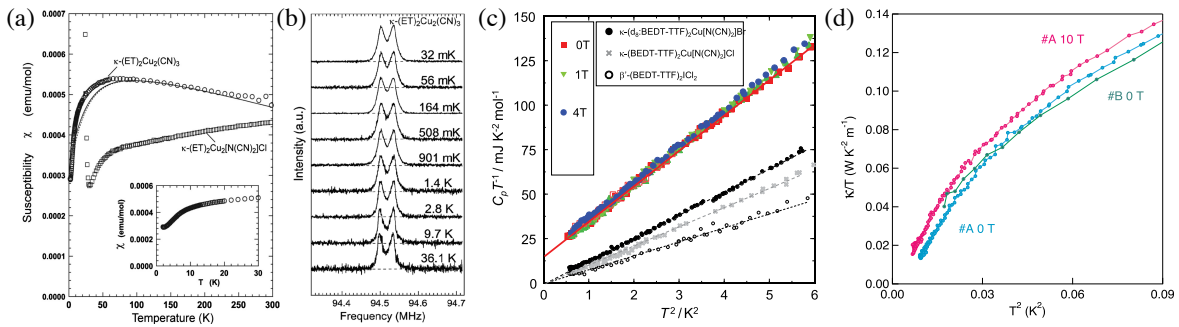


図7 三角格子有機塩  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  の磁化率の温度依存性 (a)、NMR スペクトルの温度変化 (b)、比熱の温度依存性 (c)、熱伝導率の温度依存性 (d)<sup>21)</sup>。

このように量子スピンの振舞を示す物質が近年数多く報告されるようになってきたが、実験で観測されている振舞は既存の理論でうまく説明できるものばかりではなく、実際に観測されている量子スピン液体状態については現在様々な議論がなされている。その一つに系に内在する乱れ”ランダムネス”の影響に関するものもある<sup>23)\*31</sup>。理論モデルとしては、相互作用  $J$  がある程度の幅で分布することが仮定されているが、その場合、例えば RVB の各 singlet 対の結合の強さも分布し、スピノンの局在化などが起こり、singlet スピン対がランダムに局在化した valence-bond-glass (VBG) とも言うべき状態が実現すると考えられる。この場合、例えば低温の温度に比例する比熱などは実に自然に説明できる。

### 3 スピンアイス

パイロクロア格子 Ising 反強磁性体の基底状態のスピンの配列を求める問題は、2.2.1 節で少し述べたように、氷の結晶中の水素原子の配列を求める問題<sup>\*32</sup>と同じであり、スピンアイス

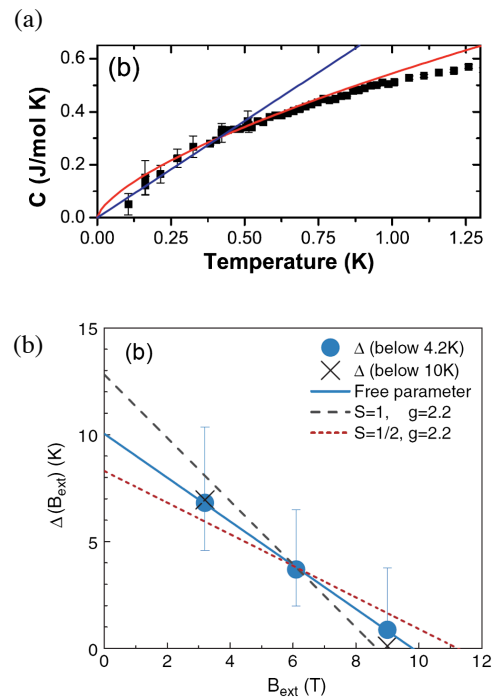


図8 ZnCu $_3$ (OH) $_6$ Cl $_2$  の比熱の温度依存性 (a) と NMR 測定で見積もったギャップエネルギーの磁場変化 (b)<sup>22)</sup>。

\*31 今回例に挙げた物質の場合どこにランダムネスの起源がありうるだろうか？ ZnCu $_3$ (OH) $_6$ Cl $_2$  はカゴメ格子層に関しては perfect kagome と呼ばれ格子の歪みなどはないことが知られている。しかし、カゴメ層の Cu とその上下に位置する Zn とのサイト置換があることが報告されており、それがランダムネスの起源となりうる。κ-(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  は (ET) $_2$  ダイマーが二等辺三角格子を形成しているが、一つのダイマーには  $S = 1/2$  のスピンを担う不対電子がどちらのモノマーに偏在しているかに関する自由度があり、この自由度が物質全体でランダムに配列・凍結することでランダムネスが生じていると考えられている。

\*32 大気圧下の氷の結晶では、酸素原子はダイヤモンド格子を形成し、水素原子は酸素原子と共有結合して局所的に H $_2$ O 分子に近い構造を作るとともに、水素結合を介して隣り合う酸素原子を結びつけている。結果と

と呼ばれる。ここでは、フラストレート磁性体の典型例として、スピナイスに関して少し詳しくに紹介をしよう。

### 3.1 古典スピナイスの巨視的縮退と磁場効果

水の結晶中の水素原子の配列の問題とパイロクロア格子上的 Ising 自由度との同等性は、Anderson の 1956 年の論文で最初に議論された<sup>24)</sup>。Anderson は反強磁性スピネル化合物  $AB_2X_4$  のあるいは逆スピネル化合物  $A(AB)X_4$  のパイロクロア格子上的磁性 B イオンのスピン配列あるいは A, B 原子の原子配列の問題を論じた。前者がスピナイスであるが、論文中でも指摘されている通り、実際のスピネル化合物ではスピナイス状態は見つからなかった。

実際の物質でスピナイス状態が発見されたのは Anderson の論文から 40 年以上経過してからで、1990 年代後半に希土類のパイロクロア酸化物  $Dy_2Ti_2O_7$ ,  $Ho_2Ti_2O_7$  で見つかった<sup>25)</sup>。これらの物質では希土類の  $Dy^{3+}$  イオンや  $Ho^{3+}$  イオンが磁性を担い、非常に強い一軸異方性をもった Ising スピンを持ち<sup>\*33</sup>、Ising スピン間には強磁性相互作用が働く系となっている。強磁性相互作用が働いているのに、なぜスピナイスになるのだろうか？そのカラクリは、正四面体の 4 サイトで結晶場の主軸 (Ising スピンの  $z$  軸) が同じではなく異なる方向、正四面体の重心方向を向いていることである。4 サイトの  $z$  軸方向の単位ベクトルを  $z_\alpha$  ( $\alpha = 1 - 4$ ) と書くと、 $z_\alpha \cdot z_\beta = -1/3$  ( $\alpha \neq \beta$ ) の関係にある。パイロクロア格子

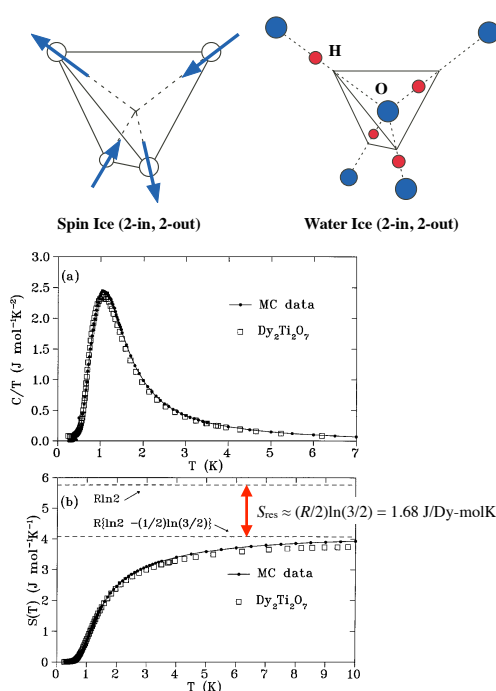


図9  $Dy_2Ti_2O_7$  の磁気比熱の温度依存性 ( $C/T$  vs  $T$  プロット) とそれを積分して求めた磁気エントロピーの温度依存性。上の図はスピナイスと氷の結晶との対応を示した図。

して、水素原子は各 O-O ボンド上に一つ存在し、各酸素原子から伸びる 4 本のボンドのうち 2 つのボンド上の水素原子は酸素原子に近い位置に (2-in)、2 つは遠い位置に (2-out) 配置する。これは水素原子の副格子が骨格としてパイロクロア格子を形成し、実際の水素原子の位置はパイロクロア格子の格子点から少しずれた in, out の自由度を持っていて、一つの正四面体で 2-in, 2-out の規則 (アイスルール) を満たすように全体で配列していること意味している。水素原子の位置の 2 自由度をスピンの up, down と考えると、この水素原子の配列の問題はパイロクロア Ising 反強磁性体の基底状態のスピン配列の問題 (各正四面体で 2-up, 2-down の配列をとる) と同じであることが分かる。

\*33 例えば、 $Dy^{3+}$  イオンは 4f 軌道 ( $l = 3$ ) に 9 個電子を持ち核の中心力ポテンシャルの元では 2022 重に電子状態が縮退しているが、原子内電子相関などに起因する Hund 則、スピン軌道相互作用、結晶場で縮退が解け、全角運動量  $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$  の  $z$  成分の固有状態  $|J_z\rangle \approx |\pm 15/2\rangle$  の 2 重縮退を基底状態とする電子状態がパイロクロア酸化物中ではできており、低温ではこの 2 重縮退の自由度だけが問題となる。この 2 重縮退は  $J_x, J_y$  成分がほぼ 0 であるため、Ising スピンと看做せる。

の最近接サイトは必ず  $\alpha \neq \beta$  の条件を満たすことを考えると、この系のハミルトニアンは、Ising スピン  $\mathbf{S}_i = S_i^z \mathbf{z}_{\alpha_i}$  を使って

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{z}_{\alpha_i} \cdot \mathbf{z}_{\alpha_j}) S_i^z S_j^z = \frac{J}{3} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z \quad (19)$$

となり、 $J > 0$  の場合、 $-J/3$  の反強磁性相互作用をする正四面体の重心方向に in, out の自由度をもつ Ising スピン  $S_i^z = \pm 1$  の系となり、スピナイスモデルになることが分かる。

図 9 は  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の磁気比熱の温度依存性 ( $C/T$  vs  $T$  プロット) とそれを積分して求めた磁気エントロピーの温度依存性である。ほぼ磁気比熱が 0 になっている高温 ( $\sim 10$  K) でもエントロピーは  $R \ln 2$  に達しておらず、これは測定最低温度 0.4 K まででリリースされない残留エントロピーがあることを意味している。その値はほぼ Pauling の見積もり通り  $\sim (R/2) \ln(3/2)$  (2.2.1 節参照) であり、スピナイス状態が低温で実現していることを良く示している。

スピナイスの面白い点の一つに、磁場をかけることで磁気状態を色々いじれることが挙げられる。例として結晶の  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$  方向に磁場をかけた場合を考えよう<sup>\*34</sup>(図 10 (a), (b), (c))。  $[100]$  方向に磁場をかけた場合、2-in, 2-out のアイスルールを保ったまま正四面体のスピンのそれぞれ磁場方向を向いた状態を作れる。但し、そのような 2-in, 2-out のスピン配列は一つしかないのでスピナイスの縮退は完全に無くなる。次に  $[110]$  方向に磁場をかける場合を考えよう。パイロクロア格子は  $[110]$  方向に伸びた 1 次元鎖とそれに垂直な  $[\bar{1}10]$  方向の 1 次元鎖が交互に並んだネットワークと看做せるが、磁場によって  $[110]$  方向の 1 次元鎖のスピンは in, out の条件を満たして全て磁場方向に揃う。一方、 $[\bar{1}10]$  方向の 1 次元鎖のスピンは磁場方向に成分を持たないので実効的に零磁場の状態にある。また、 $[\bar{1}10]$  鎖間に挟まっている  $[110]$  鎖のスピンは up-down と揃っているので、 $[\bar{1}10]$  鎖間相互作用が実効的に働かなくなってしまう。つまり、3 次元格子であるパイロクロア格子に  $[110]$  方向の磁場をかけることで、デカップルされた 1 次元 Ising 反強磁性鎖が出現するわけである<sup>\*35</sup>。では、 $[111]$  方向に磁場をかけた場合はどうか？パイロクロア格子は  $[111]$  方向から見ると、三角格子とカゴメ格子が交互に積層した構造になっている。 $[111]$  方向の磁場は三角格子上のスピンを全て磁場方向に揃えるが、カゴメ格子上のスピンには (アイスルールが保たれている限り) 縮退が残る。また、間の三角格子のスピンが揃ってしまうと、( $[110]$  方向に磁場をかけた場合と類似して) 隣のカゴメ格子層からデカップルされる。つまり、 $[111]$  方向の磁場によって今度は 2 次元カゴメ格子 Ising 反強磁性体が現れるわけである<sup>\*36</sup>。この状態はスピナイスの巨視的縮退が 2 次元カゴメ格子のみに残った状態で”カゴ

<sup>\*34</sup> 但し、スピンの正四面体の重心方向への一軸異方性は非常に強く、磁場によって重心方向からは離れない条件で考える。実際、 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  などでスピンを重心方向から外すには非常に強い磁場が必要となる。

<sup>\*35</sup> もし、横成分  $S^{x,y}$  がある程度存在すれば、 $[110]$  方向の磁場はこのスピンの横成分と結合し、 $S^z$  成分に対する量子効果を引き起こす。このとき、 $[110]$  方向の磁場下のスピナイスは (量子相転移の最も基本的なモデルである) 1 次元横磁場 Ising モデルとなる。

<sup>\*36</sup> 但し、磁場がかかっているので全スピンを反転させる対称性は無くなっている

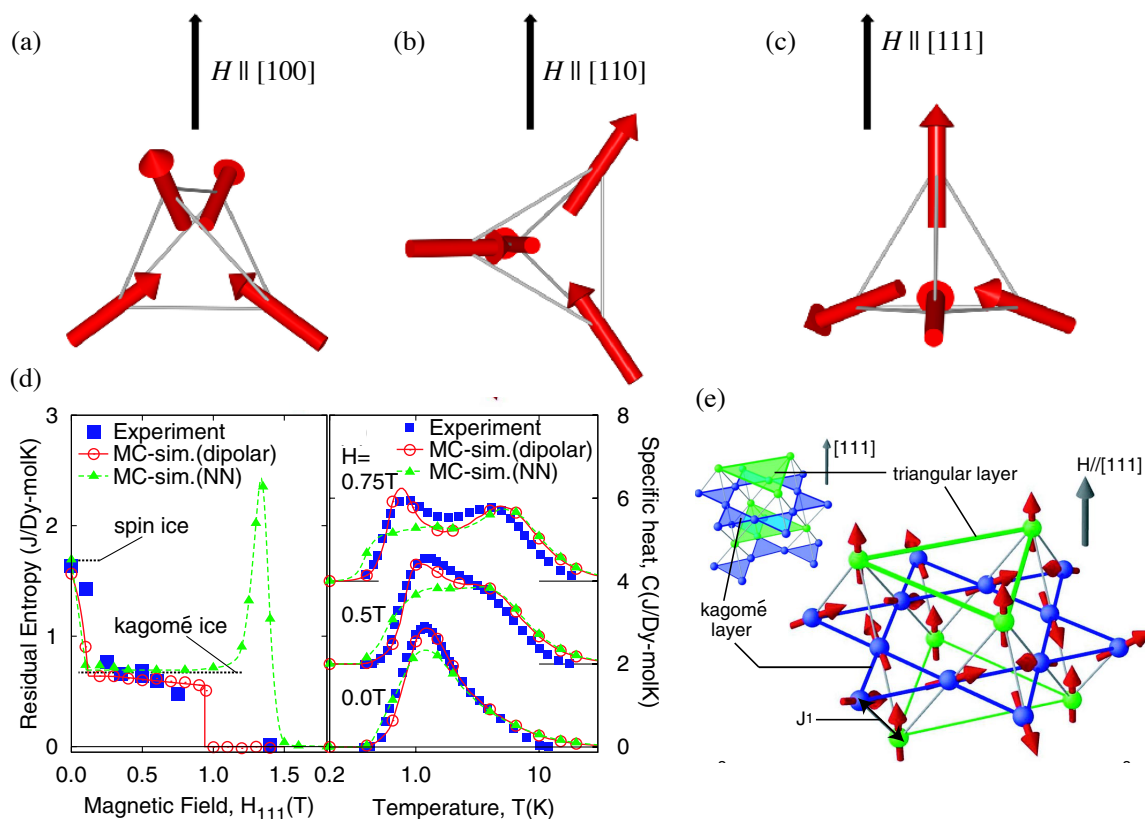


図 10 (a) [100] 方向、(b) [110] 方向、(c) [111] 方向に磁場をかけた場合の正四面体のスピン配列。(d)  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の磁場中比熱の温度変化と残留エントロピーの磁場変化。理論の予測値とモンテカルロシミュレーションの結果も載せている。(e) [111] 方向に磁場をかけた場合の三角格子面、カゴメ格子面のスピン配列。

メアイス”と呼ぶ。図 10 (d) には磁場を [111] 方向にかけた場合の残留エントロピーの磁場変化を示すが<sup>26)</sup>、 $0.3 \text{ T} \lesssim H \lesssim 0.9 \text{ T}$  の磁場範囲で残留エントロピーのプラトーがあることが分かる。この領域がカゴメアイス状態であり、実験結果と理論的な見積もり  $S_{\text{res}} \sim 0.0808R \approx 0.671 \text{ J/Dy-molK}$  とは良く一致している。

### 3.2 古典スピニアイスの双極子相関と磁気モノポール励起

ところで、実際の希土類パイロクロア酸化物でスピニアイス状態が実現しているのは、実は少し奇妙である。元々のスピニアイスのモデルでは最近接の Ising スピン間にしか相互作用が働かないのに対し、希土類パイロクロア酸化物の主たる相互作用は磁気双極子相互作用

だからである (双極子スピナイス)<sup>\*37</sup>。2つのスピン間に働く磁気双極子相互作用は

$$D \left[ \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5} \right] \quad (20)$$

と書ける長距離相互作用 ( $\propto 1/r_{12}^3$ ) であるが、通常相互作用の長距離成分は最近接相互作用モデルのフラストレーションを解消するよう働く。しかし、実験結果と最近接相互作用モデルとの一致は非常に良い。どのようなカラクリが働いているのだろうか？

実は、スピナイス状態の特徴的なスピン相関にその理由がある<sup>27)</sup>。スピナイス状態の2つのスピンの間には

$$\langle S_1^\alpha S_2^\beta \rangle \propto \frac{1}{r_{12}^3} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{r_{12}^\alpha r_{12}^\beta}{r_{12}^2} \right) \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (21)$$

の形のスピン相関がある。つまり、スピナイス状態は巨視的な数のスピン配列が縮退してはいるものの決して乱雑なスピン配列をしているのではなく、距離のべき関数で減衰するスピン相関をもつ”準長距離秩序状態”である。この式(21)を式(20)と比較すると全く同じ形をしており、双極子相互作用はスピナイス状態と非常に相性が良いことが分かる。このスピナイスのスピン相関を”双極子相関”と呼ぶ。この双極子相関は中性子散乱実験によって実験的にも確認されている<sup>28)</sup>。式(21)を Fourier 変換すると中性子散乱で観測できる磁気構造因子

$$S_{\alpha\beta} \propto \langle S^\alpha(-\mathbf{q}) S^\beta(\mathbf{q}) \rangle \propto \delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (22)$$

が得られる。この磁気構造因子の一番の特徴は  $\mathbf{q} = 0$  の点に特異点がある ( $\mathbf{q} \rightarrow 0$  の極限の取り方で (近づく方向の違いにより) 値が異なる) ことである。図 11 (a), (b) は実際の中性子散乱実験の結果 (とモンテカルロシミュレーションの計算結果) であるが、スピナイス (カゴメアイス) 状態では  $\mathbf{q} = 0$  (逆格子点) のところに中性子散乱強度の括れ (ピンチポイント) があり、この特異点が現れていることが分かる。

では、スピナイス状態で双極子相関が現れるのは何故だろうか？これはスピナイス状態の一つの正四面体のスピン配列が 2-in, 2-out、つまり  $\sum_{i=1,2,3,4} \mathbf{S}_i = 0$  の条件を満たしていることに起因する。今、正四面体の各頂点のスピンを正四面体の重心へのベクトル場  $\mathbf{B}_r$  と見做すと、重心位置  $r$ <sup>\*38</sup>でのベクトル場の divergence が 0、すなわち、 $\nabla \cdot \mathbf{B}_r = 0$  と書き直すことができる。これは Maxwell 方程式の磁場の式と同じであり、スピナイス状態はランダムな磁力線の集合と看做せるわけであり、その空間相関は自然と双極子相関の形となる。

<sup>\*37</sup> 通常の磁性体では磁気双極子相互作用をスピン間の相互作用として考慮することは少ない。何故なら、通常の磁性体中のスピン間相互作用 ((超) 交換相互作用、RKKY 相互作用など) は双極子相互作用が無視できるほど強いからである。希土類パイロクロア酸化物では、希土類の 4f 電子の波動関数の広がり小さく酸素の p 軌道を媒介する超交換相互作用が非常に弱いこと ( $\sim 0.1$  K)、 $\text{Dy}^{3+}$  や  $\text{Ho}^{3+}$  の磁気モーメントが非常に大きく ( $\sim 10 \mu_B$ ) 磁気双極子相互作用が比較的強いこと ( $\sim 1$  K) による。

<sup>\*38</sup> 格子全体ではダイヤモンド格子を形成している



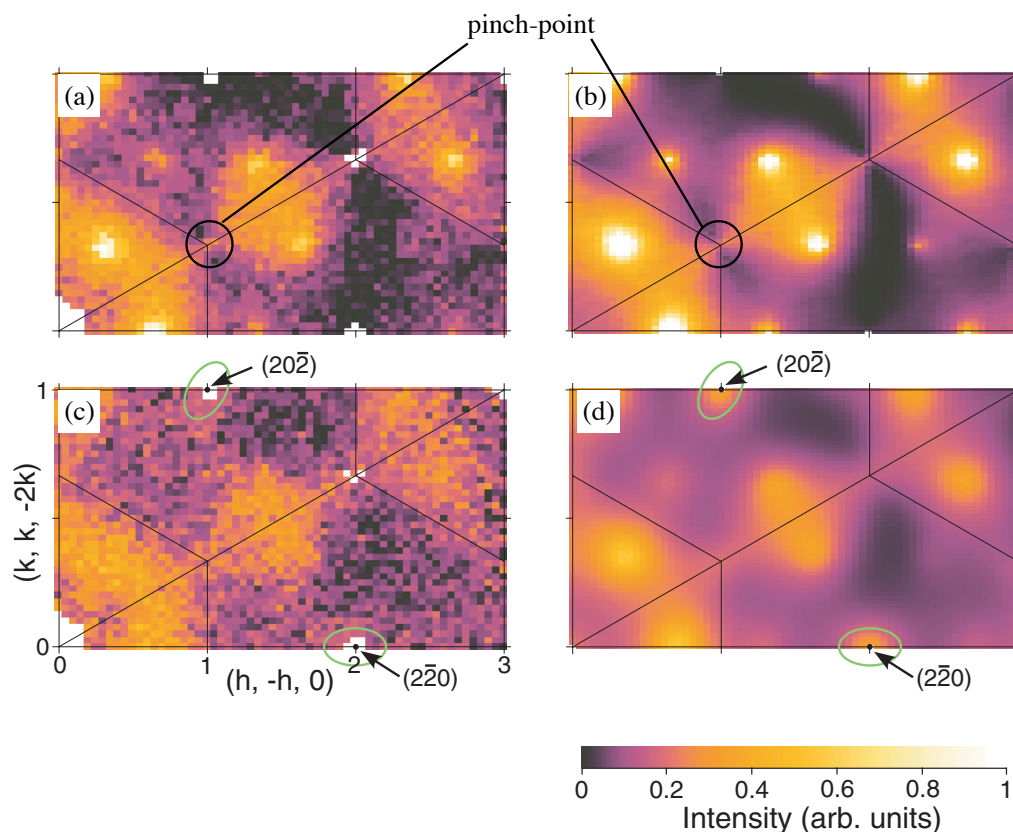


図 11  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の  $T = 0.43 \text{ K}$ ,  $H = 0.5 \text{ T}$  (カゴメアイス) での中性子散乱強度マップ : (a) 実験、(b) シミュレーション。アイス状態が崩れる寸前の  $T = 0.43 \text{ K}$ ,  $H = 0.93$  での中性子散乱強度マップ : (c) 実験、(d) シミュレーション。

スピンアイス状態のスピンを真空の磁場に擬することができるならば、そこからの励起状態、例えばある正四面体のスピンの一つだけを反転させた状態はどのように考えられるだろうか？このときこのスピンの両側の正四面体ではアイスルールが破れ (3-in, 1-out と 1-in, 3-out になる)、 $\nabla \cdot \mathbf{B}_r \neq 0$  となっている。これは、これらの正四面体の重心に正負の”磁気モノポール”対が現れたと看做せる。スピンを次々と反転させれば、この正負の磁気モノポールを引き離すこともでき、その間には (元々のスピン間相互作用の形に依存する) 相互作用が働く\*<sup>39</sup>。つまり、スピンアイス状態からの素励起はエネルギーギャップ (=  $J$ ) をもつ磁気モノポール励起と看做せる<sup>29)</sup>。磁気モノポール励起は温度を上げたときの熱励起によるものや磁場をかけてアイスルールを壊した場合などに起こる。図 11 (c), (d) にはスピンアイス (カゴメアイス) 状態から磁場をかけて完全編極状態\*<sup>40</sup>になる直前の磁場での中性子散乱強度マップ (実験 & シミュレーション) を示す。磁気モノポールが希薄に励起された磁気モノポール気体状態のマップであるが、双極子相関 (つまり、 $\nabla \cdot \mathbf{B}_r = 0$ ) の特徴であるピンチポイントが崩れ、 $(2, 2, 0)$  点付近に磁気散漫散乱が現れている。これは、正負の磁気モノポール間には (双極子スピンアイスの場合) 引力が働いているのでモノポールの凝集が起こるが、それを観測しているわけである<sup>28)</sup>。

\*<sup>39</sup> 双極子スピンアイスの場合 Coulomb 型 ( $\propto 1/r$ ) となる

\*<sup>40</sup> 磁気モノポールの言葉で言えば、正負の磁気モノポールが隣り合わせに並んだモノポール結晶である。

### 3.3 量子スピナイス

次に、スピナイスにおける量子効果<sup>30)</sup>について紹介しておこう。

量子スピナイスのハミルトニアンとして、パイロクロア格子上的の XXZ 模型を考える。

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[ J_z \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z + J_\perp \left( \hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y \right) \right] = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[ J_z \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z + \frac{J_\perp}{2} \left( \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+ \right) \right] \quad (23)$$

量子効果はそれほど強くなく、第二項以降の横成分の項は第一項の摂動項として働く場合 ( $J_z \gg J_\perp$ ) を考える。量子効果はスピナイス状態の巨視的縮退を (部分的に) 解くが、その最低次の摂動プロセスはパイロクロアのカゴメ格子層の六角形リングに沿ってスピンを反転させるもの (3次摂動項の一つ) で<sup>\*41</sup>、この摂動エネルギーを表す有効ハミルトニアンは、

$$\hat{H}_{\text{ring}} = -g \sum_{\text{all hexagon}} \left( \hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- \hat{S}_3^+ \hat{S}_4^- \hat{S}_5^+ \hat{S}_6^- + \text{h.c.} \right) \quad g = \frac{3J_\perp^3}{2J_z^2} \quad (24)$$

となる。ここで、各スピン演算子を以下の様に変換する。

$$\hat{S}_i^z = \hat{n}_i - \frac{1}{2}, \quad \hat{S}_i^+ = \sqrt{\hat{n}_i} e^{i\hat{\theta}_i} \sqrt{1 - \hat{n}_i}, \quad \hat{S}_i^- = \sqrt{1 - \hat{n}_i} e^{-i\hat{\theta}_i} \sqrt{\hat{n}_i}, \quad [\hat{\theta}_i, \hat{n}_j] = i\delta_{ij} \quad (25)$$

但し、 $n_i = \pm 1/2$  とする ( $S = 1/2$  の (擬) スピンを想定)。これを式 (24) のリング交換相互作用のハミルトニアンに代入すると、

$$\hat{H}_{\text{ring}} \rightarrow \hat{H}_{\text{rotor}} = -2g \sum_{\text{all hexagon}} \cos \left( \hat{\theta}_1 - \hat{\theta}_2 + \hat{\theta}_3 - \hat{\theta}_4 + \hat{\theta}_5 - \hat{\theta}_6 \right) \quad (26)$$

となり、スピン回転演算子  $\hat{\theta}_i$  で書き直すことができる。ここで、各六角形リングに沿ったスピン回転演算子の (左回りにとった) 和でその六角形リングを貫くベクトル場  $\mathcal{E} \equiv \sum_{\bigcirc} \hat{\theta}_i$  を定義する。このベクトル場を使うと式 (26) は、

$$\hat{H}_{\text{rotor}} = -2g \sum_{\text{all hexagon}} \cos \mathcal{E}_s \approx g \sum_{\text{all hexagon}} \mathcal{E}_s^2 \quad (27)$$

となる (最後の式変形では量子効果が小さい  $\theta_i \ll 1$  という条件を使っている)。ベクトル場  $\mathcal{E}_s$  は実は”擬似的な電場”と看做せる。それは (詳細な説明は省くが)、古典スピナイスで定義したスピンの  $z$  成分を表す擬似磁場  $B_r$  を真空中の磁場の様に、 $r$  を囲む 6 つの格子点  $s$  (これはパイロクロア格子の六角形リング 4 つで囲まれた格子点であり、やはり格子全体ではダイヤモンド格子を形成する) の上のゲージ場  $\mathcal{A}_s$  を使って  $B_r = \nabla_{\bigcirc} \times \mathcal{A}_s$  と書き表す

<sup>\*41</sup> この摂動プロセスが働くには六角形リングに沿ったスピンの  $\text{in}$ ,  $\text{out}$  になっていないといけませんが、そうではない (アイスルールを守った) スピナイス状態の配列もあるので、この摂動項によって古典スピナイスの縮退は解ける。



と、 $\mathcal{E}_s \propto -\partial A_s / \partial t$  となることから電場と看做して良いことが分かる。量子スピナイスの基底状態は、(i) 各四面体のスピンの総和が0(アイスルール)を保ち、(ii) 六角形リングのスピンの交互に in, out をとる状態である。(i) の条件は古典スピナイスと同じで  $\nabla \cdot \mathcal{B}_r = 0$  であるが、((i) を満たしつつ)(ii) の条件を満たす状態は  $\nabla \cdot \mathcal{E}_s = 0$  である。つまり、“電荷”も“磁荷”もない電場と磁場がランダムな“真空”状態である。

では、その励起状態は一体どのようなものだろうか？一つは古典系でも現れた磁気モノポール励起である。これはアイスルールを破る励起であり、 $\Delta_{mm} = J_z$  のエネルギーギャップをもつ励起(“質量”をもつ粒子励起)である。量子系ではさらに電場の自由度があり、その divergence free 条件を破る励起があり得る。これは“電気モノポール励起”であるが、 $\nabla \cdot \mathcal{E}_s \neq 0$  とするには一つの六角形リングで (ii) の条件を破る必要がある。(ii) の条件の破れた六角形リングでは式 (24) のエネルギー利得が無くなるので、その励起エネルギーは  $\Delta_{em} = g = 3J_z^3 / 2J_\perp^2$  でありやはりエネルギーギャップをもつ励起であるがそのギャップは磁気モノポールの場合に比べずっと小さい。これらの他に、電場と磁場の振動モードが存在する。そのエネルギーは波長の短い極限 ( $q \rightarrow 0$ ) で  $\omega \propto q$  の線形分散をもつギャップレスなモードで、質量0の“光子”の励起と看做せる。

ここで説明した量子スピナイスでの“電磁気学”を実験的にどのように見出せばよいだろうか？一つは上で紹介した磁気あるいは電気モノポール励起、さらには光子励起の観測が挙げられる。熱伝導測定によってそれらを捉えたとする実験報告<sup>31)</sup>が最近されたので、それを最後に紹介しよう。図12は量子スピナイスのモデル物質と考えられている希土類パイロクロア酸化物  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の極低温熱伝導測定の結果である。熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性から3つの温度域に分けられるが、温度域 II, III ではギャップタイプの温度依存性  $\exp[-\Delta/T]$  が観測されている。そのギャップエネルギーはそれぞれ  $\Delta_{\text{II}} \sim 0.53$  K,  $\Delta_{\text{III}} \sim 6$  K であり、これはそれぞれこの物質の他の測定で見積もった  $g \sim 0.6$  K,  $J_z \sim 6.8$  K と良く一致しており、それぞれ電気、磁気モノポール励起による熱伝導と考えられる。温度域 I ではそのようなギャップタイプの振舞は見られず、70 mK 付近に極大を示している。この温度依存性はギャップレスの音響フォノンによる熱伝導の振舞とよく似ており、同様のギャップレス励起(但し、そのエネルギースケールはフォノンの 1/1000 程度)によるものであり、光子による熱伝導であると考えられる。

ここで説明した量子スピナイスでの“電磁気学”を実験的にどのように見出せばよいだろうか？一つは上で紹介した磁気あるいは電気モノポール励起、さらには光子励起の観測が挙げられる。熱伝導測定によってそれらを捉えたとする実験報告<sup>31)</sup>が最近されたので、それを最後に紹介しよう。図12は量子スピナイスのモデル物質と考えられている希土類パイロクロア酸化物  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の極低温熱伝導測定の結果である。熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性から3つの温度域に分けられるが、温度域 II, III ではギャップタイプの温度依存性  $\exp[-\Delta/T]$  が観測されている。そのギャップエネルギーはそれぞれ  $\Delta_{\text{II}} \sim 0.53$  K,  $\Delta_{\text{III}} \sim 6$  K であり、これはそれぞれこの物質の他の測定で見積もった  $g \sim 0.6$  K,  $J_z \sim 6.8$  K と良く一致しており、それぞれ電気、磁気モノポール励起による熱伝導と考えられる。温度域 I ではそのようなギャップタイプの振舞は見られず、70 mK 付近に極大を示している。この温度依存性はギャップレスの音響フォノンによる熱伝導の振舞とよく似ており、同様のギャップレス励起(但し、そのエネルギースケールはフォノンの 1/1000 程度)によるものであり、光子による熱伝導であると考えられる。

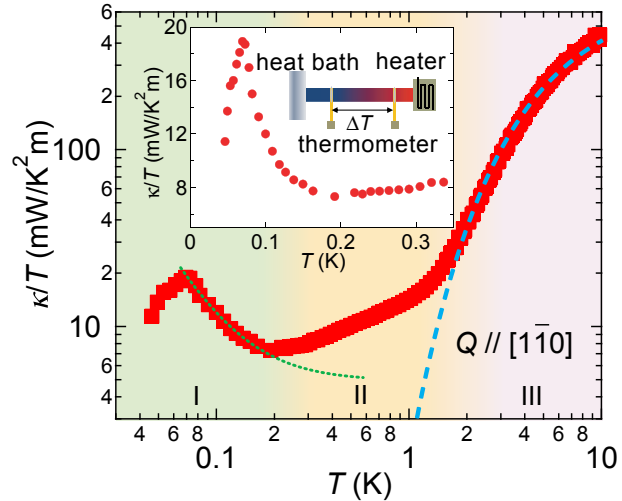


図12  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の熱伝導の温度依存性<sup>31)</sup>。

## 4 最後に

以上、フラストレート磁性体の物理について駆け足で紹介をした。テキストの長さの制限の都合上、詳しい説明を端折った部分も多く、分かりづらい箇所も多々あると思われるが、フラストレート磁性体の様々な非自明な現象について興味を持つきっかけにでもなってくれれば幸いである。

## 参考文献

- [1] 例えば、久保健、田中秀数「磁性 I」朝倉書店、川村光「重点解説 スピンと磁性」(数理学別冊)サイエンス社、宮下精二「ゆらぎと相転移」丸善出版。
- [2] G. H. Wannier Phys. Rev. 79, 357 (1950).
- [3] K. Kano and S. Naya, Prog. Theor. Phys. 10, 158 (1953).
- [4] J. Stephenson, J. Math. Phys. 5, 1009 (1964).
- [5] S. -H. Lee et al., Nature 418, 856 (2002).
- [6] J. F. Nagle, J. Math. Phys. 7, 1484 (1966).
- [7] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond 3rd ed. (Cornell, Ithaca, 1960).
- [8] R. J. Baxter, J. Math. Phys. 11, 784 (1970).
- [9] N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17, 1133 (1966).
- [10] S. Miyashita and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. 53, 1145 (1984).
- [11] H. Kawamura and S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. 53, 4138 (1984).
- [12] H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. 59, 2305 (1990).
- [13] P. W. Anderson, Phys. Rev. 86, 694 (1952).
- [14] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. 8, 153 (1973).
- [15] T. Jolicoeur and J. C. Le Guillou, Phys. Rev. B 40, 2727 (1989), B. Bernu et al., Phys. Rev. B 50, 10048 (1994).
- [16] P. Lecheminant et al., Phys. Rev. B 56, 2521 (1997).
- [17] H. Ueda et al., Phys. Rev. Lett. 94, 047202 (2005).
- [18] R. Deutchmann et al., EPL 17, 637 (1992), T. E. Mason et al., Phys. Rev. B 39, 586 (1989).
- [19] T. Okubo and H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 084706 (2010).
- [20] R. Kajimoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. 84, 074708 (2015).
- [21] Y. Shimizu et al., Phys. Rev. Lett. 91, 107001 (2003), S. Yamashita et al., Nat. Phys. 4, 459 (2008), S. Yamashita ibid 5, 44 (2009).
- [22] J. S. Helton et al., Phys. Rev. Lett. 98, 107204 (2007), M. Fu et al., Science 350, 655 (2015).

- [23] 川村光 日本物理学会誌 72, 492 (2017).
- [24] P. W. Anderson, Phys. Rev. 102, 1008 (1956).
- [25] M. J. Harris et al., Phys. Rev. Lett. 79, 2554 (1997), A. P. Ramirez et al., Nature 399, 333 (1999).
- [26] K. Matsuhira et al., J. Phys.: Condens. Matter 14, L559 (2002), Y. Tabata et al., Phys. Rev. Lett. 97, 257204 (2006).
- [27] D. A. Huse et al., Phys. Rev. Lett. 91, 167004 (2003).
- [28] S. T. Bramwell et al., Phys. Rev. Lett. 87, 047205 (2001), T. Fennell et al., Science 326, 415 (2009), H. Kadowaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 78, 103706 (2009).
- [29] C. Castelnovo et al., Nature 451, 42 (2008).
- [30] O. Benton et al., Phys. Rev. B 86, 075154 (2012).
- [31] Y. Tokiwa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 87, 064702 (2018).