

博士論文解説

SrCu₂(BO₃)₂ に対する 直交ダイマー・ハイゼンベルグスピン系の理論¹

Institut de Physique Théorique, Université de Lausanne
Institute for Solid State Physics, University of Tokyo
宮原 慎²

(2001年12月27日受理)

1 はじめに

低次元スピングャップ系は、凝縮系物理の中で最も注目を集めている話題の一つである。そのような系では量子揺らぎが重要な役割を果たす。量子揺らぎには古典的な系で期待される長距離秩序を抑制する効果があり、しばしば不思議な基底状態が実現される。その中にはスピンの励起に対してギャップが開くような基底状態がある。このような基底状態を持つ系はスピングャップ系と呼ばれ注目を集めている。整数スピンを鎖上に並べたハルデン模型やスピン-1/2を梯子上に並べた梯子模型がスピングャップ系の代表例として、良く知られている [7, 5]。これらの模型は、理論家によって考えられた机上の理論であったが、最近では、これらの模型に対応するような物質が実際に合成されている。前述のハルデン模型では Ni(C₂H₈N₂)₂NO₂ClO₄ (NENP) [25], 梯子系には SrCu₂O₃ [2] などがある。こうした物質による実験結果と理論計算との比較により量子スピン系の理解は深まっている。

この博士論文解説で紹介する SrCu₂(BO₃)₂ という物質も理論家と実験家が切磋琢磨する関係にある新物質であり、現在でも、理論、実験両面で盛んな研究が行なわれている。本解説では SrCu₂(BO₃)₂ における我々の研究についてまとめる。同時に、関連の深い理論や実験についても適宜ふれていく。この物質の磁氣的性質は2次元直交ダイマー、ハイゼンベルグ模型 (図1 (a)),

$$\mathcal{H} = J \sum_{\text{n.n.}} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + J' \sum_{\text{n.n.n.}} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (1)$$

でよく再現することができる [11, 15]。ここでは最近接相互作用 J と次最近接相互作用 J' が存在する。隣り合う2つの最近接ボンド J が直交していることが、この系の物性を語る

¹本稿は、編集部の方から特にお願いで執筆していただいた記事である。

²E-mail: miyahara@issp.u-tokyo.ac.jp

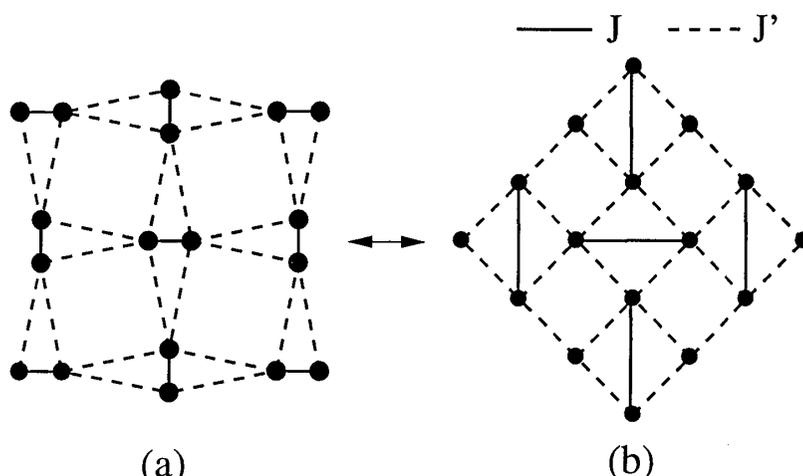


Figure 1: (a) 直交ダイマー模型 (b) Shastry-Sutherland 模型

上で重要な役割を果たしている。そのため我々はこの模型のことを直交ダイマー模型と呼ぶ。直交ダイマー模型は約 20 年ほど前に Shastry と Sutherland によって考えられた模型 (図 1 (b)) と等価な模型である。彼らは厳密な基底状態をもつ 2 次元模型としてこの模型を提唱した [27]。机上の理論であった模型が実際の物質として 20 年の年月を経て実現したわけである [11, 15]。実際に $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の結晶構造についてみよう [28, 11]。この物質は CuBO_3 層と Sr 層が交互に積層した層状化合物である。スピン-1/2 をもつ Cu^{2+} イオンを含む CuBO_3 面を図 2 に示す。ここでは、 CuO_4 四角形ユニット 2 個が稜共有して最近接相互作用 J を形成している。この面内では次最近接相互作用 J' として BO_3 分子を介した Cu^{2+} - Cu^{2+} 間相互作用が存在すると考えられる。図 2 の Cu^{2+} イオンのみを抜き出したものが図 1 (a) である。Shastry と Sutherland が示した厳密な基底状態は $J \gg J'$ の条件下で実現する。厳密な基底状態が成立するという点からは、図 1 (a) の模型の方が図 1 (b) より”自然”に $J > J'$ という条件を満足しうるように見える。このことは自然の偉大さを示しているといえるのではないか？

我々はこの直交ダイマーハイゼンベルク模型 (図 1 (a)) を用いて $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁気的性質に関する研究を行なった。以下、その結果についてまとめる。本解説の構成は次の通りである。最初の 2 つの章では外部磁場の無い時の話を扱う。最初に基底状態の性質について論じる。この系では基底状態として、少なくともスピングャップをもつダイマー-重項状態とギャップの開かない長距離秩序をもつ状態の 2 つの基底状態があることが明らかであり、2 つの状態間で量子相転移が起こる。この 2 つの相の間にある中間相の可能性についても論じる。次の章ではダイマー-重項相における励起状態について述べる。この系の励起状態の特徴としては第一励起状態の局在性が強いこと、さらに高エネルギーの励起では三重項励起が束縛状態を作り、励起が移動し易くなっていることの 2 点があげられる。ここでは、特に中性子実験の結果との比較を行ないながら励起状態について論じてい

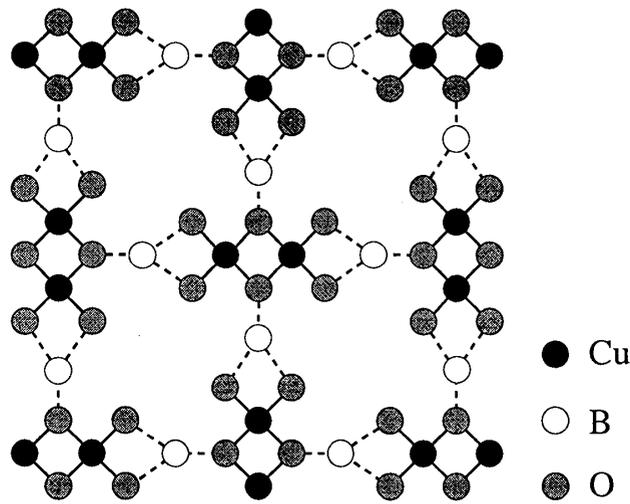


Figure 2: SrCu₂(BO₃)₂ における CuBO₃ 面. 黒丸は Cu を白丸は B を灰色の丸は O をそれぞれ示す. Cu サイトのみを抜き出したものが直交ダイマー模型 (図 1 (a)) に対応する.

く. 最後にこの系の磁場中での性質について論じる. SrCu₂(BO₃)₂ の磁化過程では磁化プラトーが観測されている. ここでは, 磁化過程の実験結果と比較をしながら, 外部磁場中でのこの物質の性質について論じる.

2 基底状態

2.1 厳密な基底状態

一般に 2 次元系では基底状態の波動関数を厳密に表すことは困難である. ところが, 直交ダイマー・ハイゼンベルグ模型ではあるパラメータ領域に限ってこの波動関数を厳密に表すことが可能である. では, この模型の厳密な基底状態とはどのような状態であろうか? それは次の式で表される,

$$|\Psi\rangle = \prod_a |s\rangle_a. \quad (2)$$

ここで

$$|s\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle_a - |\downarrow\uparrow\rangle_a) \quad (3)$$

であり, a は最近接の J ボンドを示す. この状態は最近接のボンド上でスピン一重項を組む状態であり, J, J' の値によらず直交ダイマー模型 (式 (1)) の固有状態になっている. まず, そのことを示そう. このことを理解する上で鍵となるのは最近接の 2 つのダイマーの直交性である. ダイマーの直交性は基底状態のみならず, この模型の性質を語る上でいつも重要な役割を果たしている. 図 3 のような単位ユニットを考え, ボンド a と b の状態を

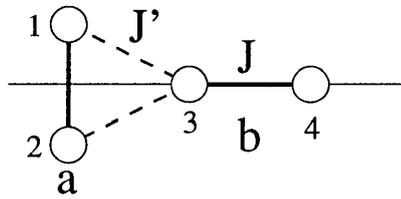


Figure 3: 直交ダイマー模型の単位ユニット

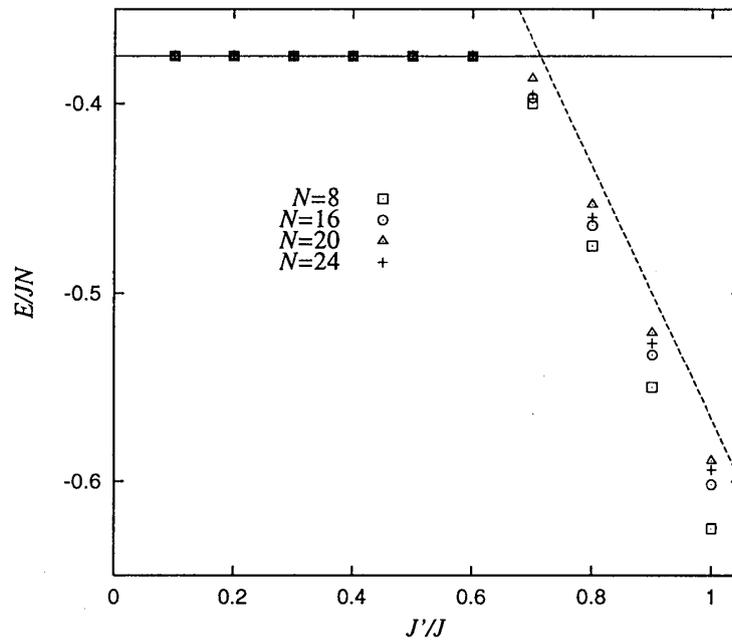


Figure 4: スピン数 8, 16, 20, 24 の有限系における基底状態のエネルギー. スピン数 8, 16, 20 では正方形のユニットセル, 24 では長方形のユニットセルを用いている. ダイマー一重項の相ではシステムサイズによらず, 一定のエネルギーをとる. 点線は変分計算の結果を示す.

一重項にとると, 第2近接の相互作用 J' の行列要素は 0 になる.

$$\mathcal{H}'_{ab}|s\rangle_a|s\rangle_b = 0. \quad (4)$$

ここで $\mathcal{H}'_{ab} = J'(s_1 + s_2) \cdot s_3$ であり, サイトのインデックスは図 3 に示されている. 式 (4) より式 (2) が J' によらずエネルギー $-\frac{3}{8}JN$ をもつ固有状態となることは明らかである. ただし N はスピン数である.

次に式 (2) が基底状態になる条件について考えよう. まず, $J' = 0$ の場合を考える. この時, 模型は孤立ダイマー系と等価である. ダイマーボンドの基底状態は式 (3) で表せるので, 式 (2) が基底状態となることは明らかである. このことから $J \gg J'$ の条件では式 (2) が基底状態であることが期待される. その一方で, 逆の極限 $J = 0$ では, 図 1 (b) より明ら

かなように、直交ダイマー模型は2次元正方格子と等価であり長距離秩序をもつような基底状態が期待される。 J, J' の値により異なる2つの基底状態が存在するため直交ダイマー模型では量子相転移が起こることが期待される。そのため式(2)が基底状態である領域は $J'/J < (J'/J)_c$ に限られる。図4に厳密対角化によって求められた基底状態のエネルギーを示す。図4より少なくとも一つの量子相転移点が存在することが明らかである。正方形単位格子をもつ系の基底状態のエネルギーよりシステムサイズ効果を考慮して転移点を求めると $(J'/J)_c > 0.69$ を得る。その一方で、量子モンテカルロ法でもとめられた2次元正方格子系の基底状態を変分関数とした時のエネルギーは $E_{AF} = -(0.669J' - 0.102J)N$ である。ダイマー一重項のエネルギー $E_{DS} = -3/8JN$ との比較から転移点を見積もると $(J'/J)_c = 0.71$ をえる。実際の基底状態のエネルギーは変分計算の結果よりも小さくなるので、 $(J'/J)_c < 0.71$ である。2つの条件より転移点は $(J'/J)_c = 0.7 \pm 0.01$ となる [15]. Ising 展開により求められた値では $(J'/J)_c = 0.691$ となり上記の結果を満足している [30]. 少数系においてスピングャップを計算すると、図8のような結果を得る。 $J'/J \geq 0.7$ では、システムサイズ効果を考慮すればスピングャップは有限の値を持たないことが分かり、この領域で長距離秩序が存在することと対応する。その一方でダイマー一重項相では有限のスピングャップが開いている。このように、厳密対角化の結果はダイマー一重項相と長距離秩序相との間の量子相転移を示す。

ここでは少数系の計算をもとにダイマー一重項相と長距離秩序相との間で相転移が起こるとして議論をすすめてきたが、この2つの相の間に、別の相が存在する可能性が提言されている [1, 13]. 次の章では、この中間相に関する議論を紹介する。

2.2 量子相転移

直交ダイマー系の量子相転移は今でも研究が進行中であり、基底状態の相図としては、図5のような3つの可能性が提唱されている。Sec. 2.1 で述べたように厳密対角化による有限系の計算では図5(a)のような相図が期待される。その一方で Schwinger boson 近似や級数展開を用いた計算によりそれぞれ異なった中間層の存在が指摘されている [1, 13]. 図5(b)の相図は Koga と Kawakami によって提唱された。ここで出現している中間相はプラケット一重項状態を始状態とした級数展開から求められた状態であり、スピングャップをもつ [13]. 一方 Albrecht と Mila は Schwinger boson 近似を用いて helical 秩序をもつ相が基底状態となる可能性があることを示した [1]. 厳密対角化の計算では中間相の存在は確認されていないがプラケット一重項状態や helical 秩序の相を議論する上ではシステムサイズの影響がダイマー一重項相に比べて大きく、数値計算より結論を得るためには更に大きな系での計算が必要となると考えられる。このように相反する相図が提唱されており、中間層は存在するのか? 存在するとすればどのような相が存在するのか? といった問題はまだまだ議論の余地のある問題であり、今後の発展が期待される [4, 31].

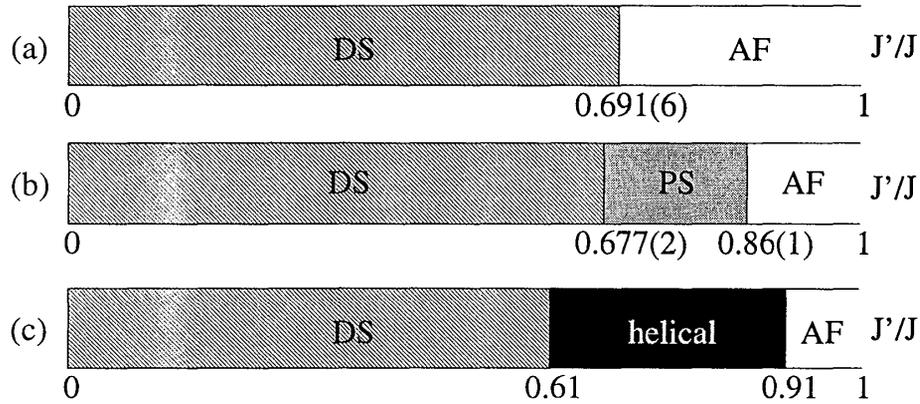


Figure 5: 直交ダイマー系の基底状態の相図. DS はダイマー一重項相, AF は反強磁性秩序相, PS はプラケット一重項相, helical は helical 秩序相を示す.

次に, $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ が実際のどの相に位置するのか考えよう. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ がスピンギャップをもつことは実験的に明らかであり, この系はギャップ相 (ダイマー一重項相あるいはプラケット一重項相) に存在すると考えられる. ESR, 中性子, Raman 散乱の実験で約 35K のスピンギャップが観測されており [22, 8, 26, 14]. 帯磁率 (図 6) や比熱 (図 7) の温度依存性でもギャップ系特有の温度依存性が観測されている [11, 10]. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の交換相互作用はスピンギャップと低温での帯磁率の温度依存性から $J = 85\text{K}$, $J' = 54\text{K}$ と見積もられる [17]. 図 6 に $J'/J = 0.62, 0.635, 0.64, 0.66$ における帯磁率の温度依存性を示す. ここで J の大きさは厳密対角化のスピンギャップ (24 サイト) が 35K になるように設定されている. 帯磁率の温度依存性は $J'/J = 0.635 \pm 0.01$ で良く再現されることがわかる. このことより, $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ はダイマー一重項相に含まれることが期待される. これらの交換相互作用の大きさを用いることで比熱の温度依存性や中性子実験のスペクトラムを良く再現することが可能である. その一例として比熱の温度依存性を図 7 に示す. 中性子実験との比較については, 次の励起の章で詳しく述べる.

3 励起状態

この章では, ダイマー一重項相の励起状態について述べる. はじめに三重項励起の性質について述べる. この系の励起に特徴的なこととしては三重項励起の局在性が強いことがあげられる. 次の章では 2つの三重項励起が束縛状態をつくることで安定な状態になることについて述べる.

3.1 第一励起状態の局在性

ダイマー一重項相の励起状態を考える上では $J'/J \ll 1$ の極限からの摂動計算が有効な方法のうちの一つとなる. 摂動計算でスピンギャップの値を求めると, J'/J の 4 次の結果は

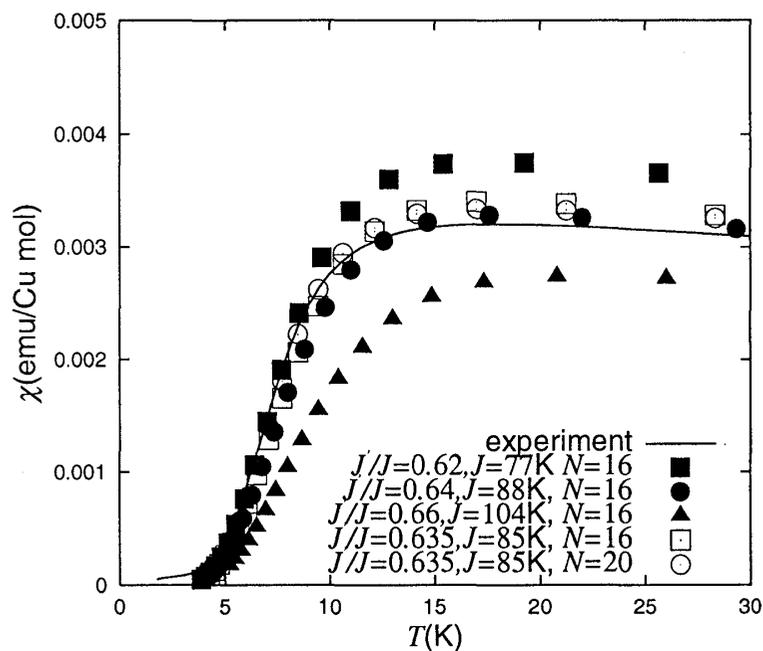


Figure 6: 帯磁率の温度依存性. $J'/J = 0.62, 0.635, 0.64, 0.66$ の結果を示す. J の大きさはスピンギャップの大きさが 35 K になるように決められている. サイト数は 16 サイトであり, $J'/J = 0.635$ の時のみ 20 サイトの結果が示されている.

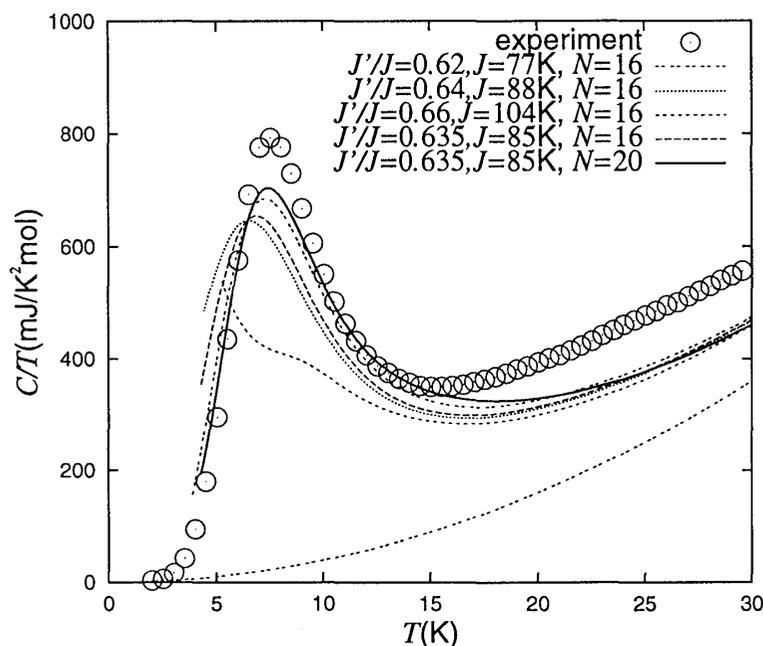


Figure 7: 比熱の温度依存性. $J'/J = 0.62, 0.635, 0.64, 0.66$ の結果を示す. J の大きさはスピンギャップの大きさが 35 K になるように決められている. サイト数は 16 サイトであり, $J'/J = 0.635$ の時のみ 20 サイトの結果が示されている. 計算結果にはフォノンの $C_{ph}/T = 0.4 \times T^2$ mJ/K² が加えられている.

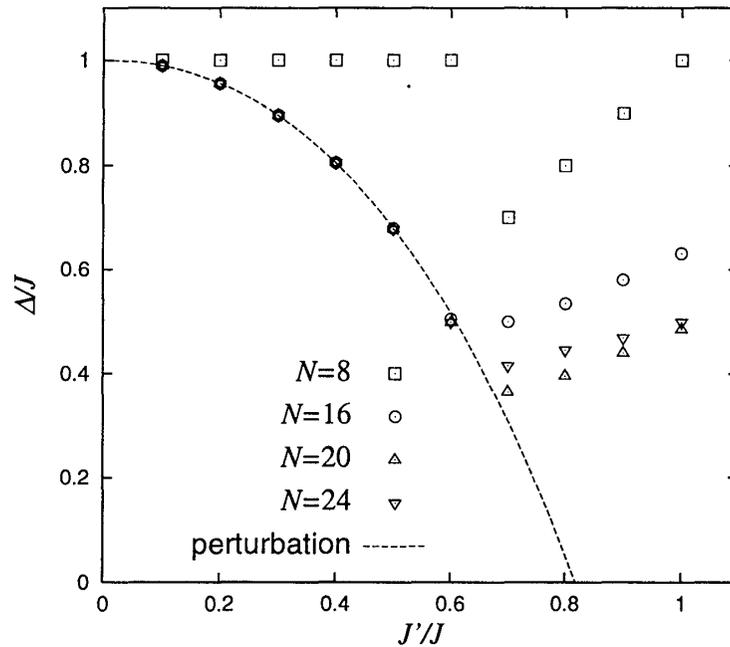


Figure 8: スピンギャップの大きさの J'/J 依存性. 厳密対角化の結果と摂動計算の結果が $J'/J \lesssim 0.5$ でよく一致していることがわかる. スピン数 8, 16, 20 の系は正方形のユニットセルを 24 は長方形のユニットセルをもつ. 正方形のユニットセルの結果より, システムサイズ効果を考えると, $J'/J > 0.7$ ではスピンギャップが開かない.

次のようになる [15].

$$\Delta = J \left(1 - \left(\frac{J'}{J}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{J'}{J}\right)^3 - \frac{1}{8}\left(\frac{J'}{J}\right)^4 \right). \quad (5)$$

4次摂動までの範囲では三重項励起は完全に局在している. この摂動計算では, 始状態として基底状態の一重項のうちの一つが三重項になった状態が考えられる. これらの状態は縮退しているが, 4次までの範囲でこれらの縮退がとけることはない. 三重項励起のエネルギーは波数によらず一定の値となり, 完全に平らな分散関係が得られる. このことは三重項励起の局在性が強いことを示す. 式 (5) の結果と厳密対角化の結果を図 8 に示す. 厳密対角化のスピン数 16, 20, 24 で得られたスピンギャップにおいてシステムサイズの影響が小さく, かなり広いパラメータ領域 ($J'/J \lesssim 0.5$) にわたって摂動計算と厳密対角化の結果が一致していることがわかる. これは, この系における励起状態の局在性の強さを反映している.

ここで次に自然と生じてくる疑問として, この系の励起状態は完全に局在しているか否かという問題がある. この疑問について考えよう. ここでも, 厳密な基底状態を議論する上で用いた図 3 の単位ユニットをもちいて話をすすめる. 以下では, 次のような最近接

サイト間上のダイマー基底を用いる.

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (6)$$

$$|t_1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad (7)$$

$$|t_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (8)$$

$$|t_{-1}\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle. \quad (9)$$

$J'/J \ll 1$ の極限からの摂動計算は, 基底状態の一重項のうち, 一つの状態を三重項に変えた状態から始める. 式(4)が成り立つため, 図3の中で a あるいは b ボンドが三重項である時の行列要素を考えればよい. そのような行列要素は次のようにかける.

$$\mathcal{H}'_{ab}|s\rangle_a|t_m\rangle_b = 0 \quad (m = 0, \pm 1). \quad (10)$$

$$\mathcal{H}'_{ab}|t_1\rangle_a|s\rangle_b = \frac{J'}{2}|t_1\rangle_a|t_0\rangle_b - \frac{J'}{2}|t_0\rangle_a|t_1\rangle_b, \quad (11)$$

ここで $\mathcal{H}'_{ab} = J'(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) \cdot \mathbf{s}_3$ であり, サイトの番号は図3に示されている. ここで式(10)の行列要素は0になり, b ボンド上にある三重項は a ボンドへ移動することができない. 一方, 式(11)では三重項は a から b へと移動可能であるが, a ボンドも三重項状態のままである. 式(11)で出現した状態に対する行列要素(摂動の2次のプロセス)は次のようになる.

$$\mathcal{H}'_{ab}|t_1\rangle_a|t_0\rangle_b = \frac{J'}{2}|t_1\rangle_a|s\rangle_b + \frac{J'}{2}|t_0\rangle_a|t_1\rangle_b, \quad (12)$$

$$\mathcal{H}'_{ab}|t_0\rangle_a|t_1\rangle_b = \frac{J'}{2}|t_1\rangle_a|t_0\rangle_b - \frac{J'}{2}|t_1\rangle_a|s\rangle_b. \quad (13)$$

これらの結果を見てすぐわかるように, 2次摂動の範囲では三重項が a から b へ移るような過程は存在しない. このことが式(5)で完全に平らな分散関係が得られた要因である. 三重項を別のボンドへ移動させるような過程としてはより高次の過程を考える必要があり, 6次摂動から三重項励起の移動がおこる [15, 16, 12]. そのような過程の一例を図9に示す. ここではまず, 式(11)のような関係を用いて三重項励起からなるループをつくる. その後, 式(12)や式(13)のような関係を用いて一つずつ三重項を一重項に戻す. そうすることで, 6次摂動から三重項励起の移動がおこる. ただし, 図9に示したように次近接サイトへの移動のみが可能であり, 6次摂動では最近接サイトへの移動はおこらない. このように直交ダイマー系におけるダイマー一重項相ではその第一励起状態は局在性が強いことが分かる.

このような性質は SrCu(BO₃)₂ でもほとんど平らな分散として, 実際に中性子実験で観測されている [8]. 図10に中性子散乱の実験結果を示す. 図には24サイトの厳密対角化の結果も示している. 3meV付近に観測されている励起が上で議論したスピンギャップの励起に対応している. ESRや最近の高精度の中性子実験の結果では3meVのピークの分裂が確認されている. こうした分裂は Dzyaloshinski-Moriya の相互作用を考慮することで説明できる [22, 3, 18].

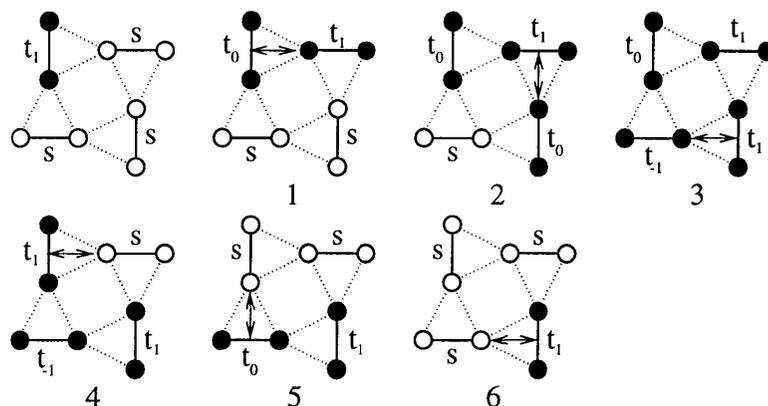


Figure 9: 三重項励起のホッピングプロセスの一例. 白ダンベルは一重項, 黒ダンベルは三重項をそれぞれ表す.

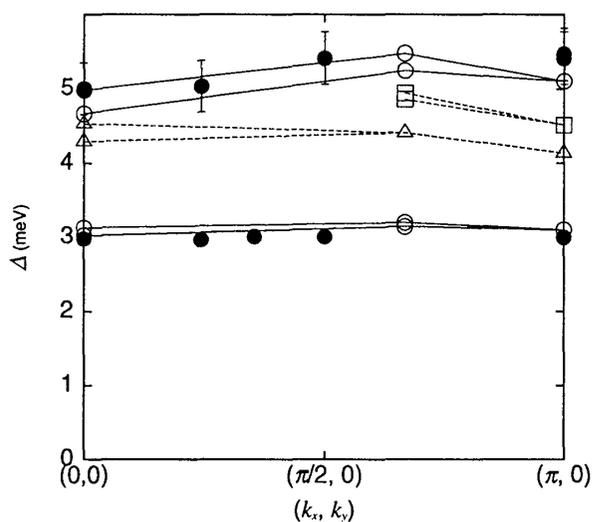


Figure 10: 中性子散乱の実験結果 (黒丸). 3meV に観測されているものがスピングャップに対応する励起であり, ほとんど平らな分散関係をもつ. 5meV 付近にも励起が観測されており, この励起は 3meV の励起に比べて分散関係の幅が広がっている. 24 サイトの厳密対角化の結果を白印でしめす. 白丸の結果は中性子散乱で観測可能な励起である.

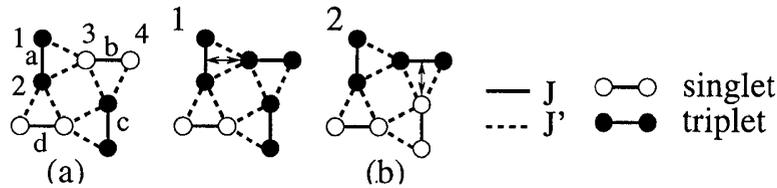


Figure 11: correlated hopping の一例. 摂動の 2 次のプロセスから三重項励起の移動が可能となる.

3.2 束縛状態

前章に述べたように, 中性子実験では第一励起状態として局在性の強い励起が 3meV で観測されている. 一方では, 高エネルギーの励起として 5meV の付近で分散の幅がより広い励起が観測されている (図 10). また 9meV 付近にも励起が観測されている [8]. ここでは 5meV の励起を中心にしてスピギャップよりも高エネルギー順位に相当する励起について考える.

以前にも見たように, SrCu₂(BO₃)₂ はダイマー一重項相に存在していると考えられている. そのため, 以下, この相の話に限定する. $J'/J \ll 1$ の極限からの摂動計算を考える. $J' = 0$ の時には 2Δ のところに励起が観測され, 波動関数は基底状態 (式 (2)) の状態から任意の 2 つの一重項を三重項に変えた状態となる. 3 次摂動の範囲では三重項状態が最近接, 次最近接に存在する状態間の縮退が解け, 互いの波動関数が交じり合う. そのような過程の一例を図 11 に示す. 図 11 より分かるように, 2 つの三重項励起が隣り合うことによって摂動の 2 次過程から三重項が移動する. このような三重項励起の移動は Momoi と Totsuka によって提唱され, correlated hopping と呼ばれている [19, 20, 12]. 2 つの三重項が励起されると, correlated hopping による運動エネルギーの利得のため束縛状態が安定となる [14, 12, 29, 6]. このような束縛状態では 全スピン S が 0, 1, 2 の場合が考えられる. 特に $S = 0, 1$ の時には三重項間には引力が働くことになり, 安定な束縛状態が得られる. また, correlated hopping の効果により束縛状態の分散関係は低次の摂動計算でも幅をもつ. $S = 1, J'/J = 0.5$ の摂動計算の結果を図 12 に示す. 中性子実験の選択則を考慮すると図 12 の実線に対応する励起が実験で観測されることがわかる. 摂動計算で得られた分散関係は中性子実験で 5meV の励起として観測された励起の分散関係と定性的に一致している [29].

実験との定量的な比較を行なうために厳密対角化の手法を用いて動的構造因子

$$S(q, \omega) = \sum_n |\langle n | S_q^z | 0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_n + E_0), \quad (14)$$

の計算を行なった. ここで $|0\rangle$ は基底状態を $|n\rangle$ は励起状態を表し, E_0, E_n はそれぞれの

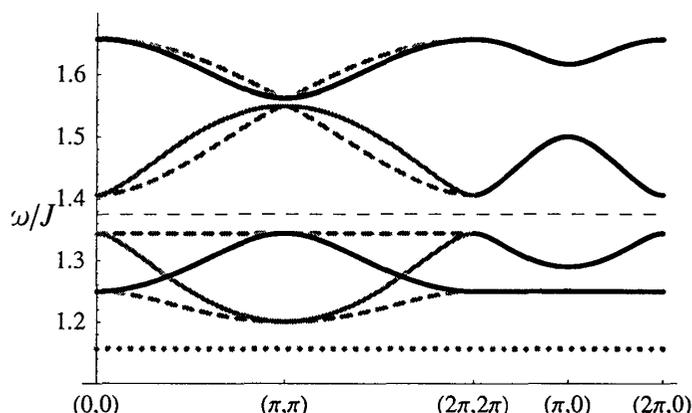


Figure 12: 摂動計算による $S = 1$, $J'/J = 0.5$ の時の分散関係. 実線の束縛状態が中性子散乱で観測される. 細い破線はスピングャップのエネルギーの2倍に相当する.

状態のエネルギーを表す. S_q^z は次のように定義される.

$$S_q^z = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{iqr_i} S_i^z. \quad (15)$$

図 13 に $\mathbf{q} = (2\pi, 2\pi)$, $J'/J = 0.2, 0.4, 0.6, 0.635$ の時の $S(q, \omega)$ の様子を示す. ここで, 横軸の ω の値は各 J'/J のスピングャップの大きさ Δ で規格化してある. $J'/J = 0.2$ のスペクトラムと摂動計算の結果との比較により束縛状態に対応するピークがわかる. J'/J を連続的に変えることで $J'/J = 0.635$ で見られる大きなピークが束縛状態に対応することがわかる. 24 サイトの厳密対角化による束縛状態の波数依存性を図 10 に白記号で示す. この中の丸で記された励起が中性子で観測可能な励起に対応しており, 実験結果とよく一致した結果が得られる. 波数 $(2\pi, 2\pi)$ で中性子実験でえられたスペクトラムと厳密対角化の結果を比較すると図 14 のようになり両者の結果はよく一致する. このように中性子の実験で観測された 5 meV (約 60K) のピークは束縛状態に対応していると考えられる. 図 14 に見られるように 9meV 付近 (約 100K) で観測されているピークも計算結果と良く対応している. しかし, 高エネルギー側では多くのピークが観測されておりその起源を明確にするのは困難である. 2Δ 近傍に広がっている連続帯, 2個の三重項から形成される反束縛状態, 3個の三重項からなる束縛状態が可能性として考えられ, 今後の研究が期待される.

4 磁場中での状態

4.1 磁化プラトー

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁化過程の測定は, はじめ Kageyama らによって粉末のサンプルで 40 T まで行なわれた [11]. その実験では十分低温まで温度を下げることにより, Cu^{2+} イオンの

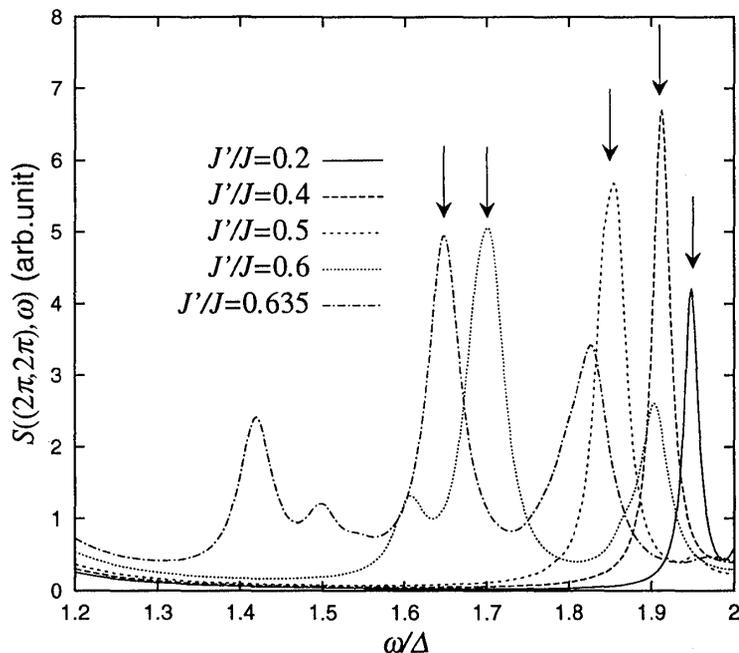


Figure 13: 24 サイトにおける $\mathbf{q} = (2\pi, 2\pi)$, $J'/J = 0.2, 0.4, 0.6, 0.635$ の時の $S(q, \omega)$. 横軸の ω の値はスピンギャップの大きさと規格化してある. 図中の矢印は束縛状態に対応するピークを示す.

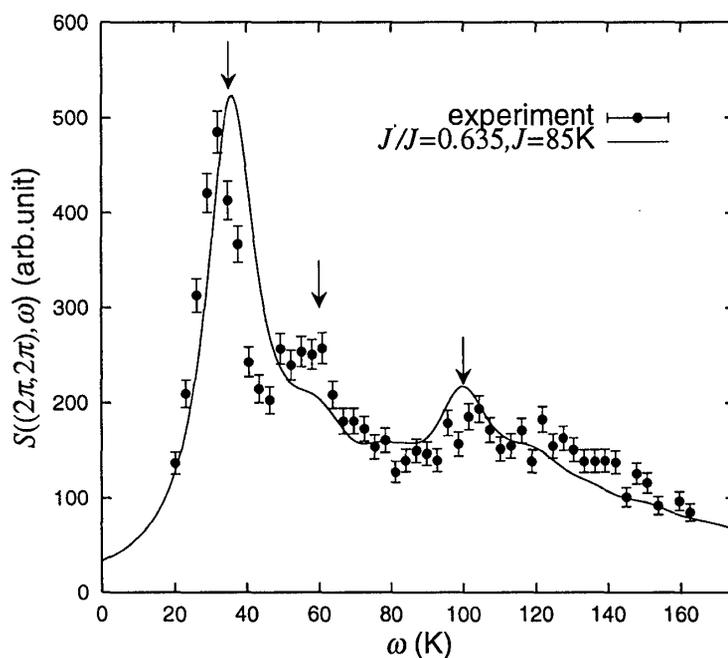


Figure 14: 4 サイトにおける $\mathbf{q} = (2\pi, 2\pi)$, $J'/J = 0.635$, $J = 85\text{K}$ の時の $S(q, \omega)$. 黒丸は中性子の実験結果を示す. 計算結果と実験結果が良く一致している.

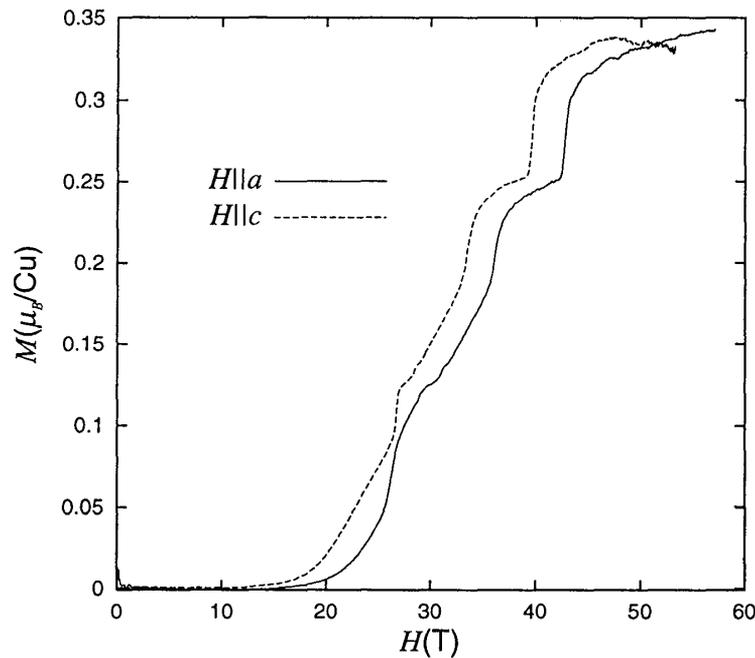


Figure 15: 単結晶も用いて観測された磁化曲線. 磁化 $1/8$, $1/4$, $1/3$ のところにプラトーが観測されている.

全磁化の $1/8$ と $1/4$ に対応する磁化プラトーが観測された. この系での磁化プラトーの出現の要因は励起の章で見た, 三重項励起の局在性の強さに起因していると考えられる [15]. 磁場を大きくしていくと, 適当な磁化で三重項励起が結晶化することで安定な状態をつくり, 磁気励起にギャップが開きプラトーとなる. こうした立場から momoi, totsuka [19, 20] と miyahara, ueda [16] のグループがそれぞれ独立に磁化プラトーに関する理論研究を行なった結果, $1/8$ と $1/4$ の他にも $1/3$ のプラトーが出現することが示唆された. その後単結晶を用いた更に高磁場での実験が行なわれ, 実際に $1/3$ のプラトーが観測されている [24]. その結果を図 15 に示す. 理論的には $1/2$ のプラトーも示唆されており, 更に高磁場中での実験をおこなうことで, $1/2$ プラトーの存在の有無を確認することも実験的に面白い課題の一つとして残されている.

磁化曲線を考えるにあたって, 式 (9) のダイマー基底を用いて議論をすすめる. ここで磁場は二次元面に垂直にかかる, 4つのダイマー基底のうち $|s\rangle$ と $|t_1\rangle$ の2つの基底がエネルギーが低い状態となる. そこで磁場中でのダイマーの状態は上記のいずれかの状態をとると仮定する. $|s\rangle$ を 0, $|t_1\rangle$ を 1 で表すとするとダイマーボンド上の状態は hard core boson を用いて記述できる.

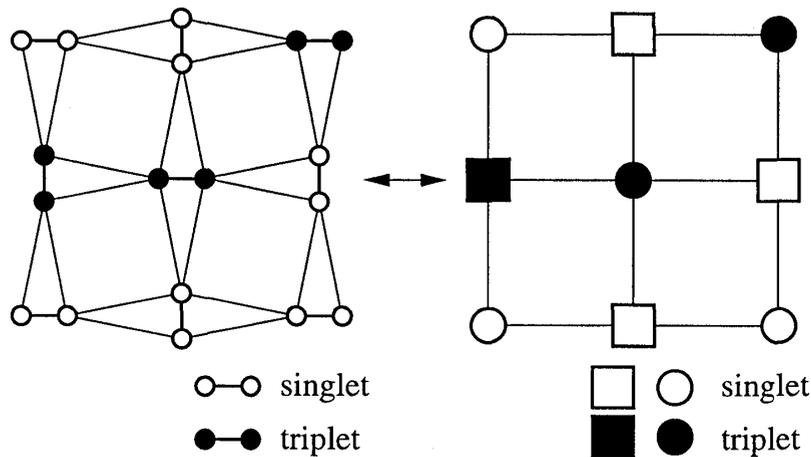


Figure 16: hard core boson 模型へのマッピング. 直交ダイマー模型は 2 種類のサイトからなる 2 次元正方格子上的 hard core boson 模型へマッピングできる. サイトにより 3 次の三重項間相互作用の方向がことなる.

その時, 元のハイゼンベルグ模型は次のような正方格子上的ハードコアボゾン模型で記述できる (図 16).

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{eff} &= \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_k + \mathcal{H}_i \\
 &= \mu \sum_{kl} n_{kl} + t \sum_{kl} (c_{kl}^\dagger c_{k+l\pm 1} + h.c.) \\
 &\quad + \sum_{k'l' \neq kl} V(\mathbf{r}_{kl} - \mathbf{r}_{k'l'}) n_{kl} n_{k'l'}
 \end{aligned} \tag{16}$$

ここで μ は boson 粒子のケミカルポテンシャルであり, 元のハミルトニアン of 外部磁場に相当する. t は三重項励起のホッピング項であり, V は三重項間の相互作用に相当する.

J' の 3 次摂動の範囲で有効ハミルトニアンを考えると図 17 のような三重項間相互作用が存在する. 三重項間相互作用の特徴として, 3 次近接の相互作用には方向依存性がある. 図 17 の相互作用 V_3 では 2 次摂動の範囲で相互作用が生じるが, V_3' では 3 次摂動の範囲では相互作用がない. また, V_3 は次近接相互作用 V_2 よりも大きい. こうした三重項間相互作用は各プラトーで出現する超格子構造を決める上で重要な役割を果たしている.

この系では三重項励起の局在性が強いので, $t = 0$ と仮定する. これによって式 (16) を Ising 的な古典系として取り扱うことが可能になる. 更に 3 次摂動で出現しない長距離の相互作用を Yukawa 型 $V_0 e^{-\xi/r}/r$ と仮定する. Sr(CuBO₃)₂ で見積もられている相互作用 $J'/J = 0.635$ を用いることで摂動計算の結果から V_2/V_1 , V_3/V_1 を, 少数系の厳密対角化の結果と一致するように Yukawa 型の長距離相互作用のパラメータ V_0/V_1 , ξ をそれぞれ決める. 正方形の単位格子をもつ 16, 20, 26, 32, 36 サイトと長方形の単位格子をもつ 24 (6×4), 32 (8×4) サイトの系を用いて各磁化における最小のエネルギーを持つ超格子構造を計算することで図 18 のような磁化曲線をえる. 図よりわかるように磁化 1/8, 1/4, 1/3,

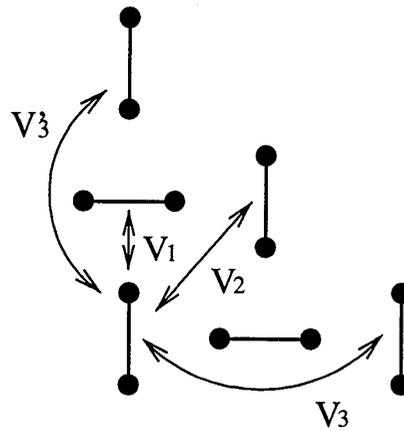


Figure 17: 3次摂動の範囲で出現する三重項間相互作用.

1/2 のところにプラトーが出現することがわかる. 挿入図として 24, 32 サイトでの厳密対角化の結果を示している. 32 サイトの結果では 1/8, 1/4, 1/2 のプラトーが, 24 サイトの結果では 1/3, 1/2 のプラトーがそれぞれ観測されている. システムサイズにより出現しないプラトーがあることはとり得る磁化の大きさと境界条件による. hard core boson 模型で求めた磁化曲線や 24 サイトでの結果より, 1/3 プラトーの幅は 1/2 プラトーよりも大きくなることが期待される. これらは 3 次近接の相互作用が次近接相互作用より大きい事, 方向依存性があることに起因している. 次に各プラトーでの基底状態について考える.

4.2 超格子構造

式 (16) を用いて磁化曲線を計算するにあつて各磁化プラトーでの古典的な超格子構造がわかる. 各プラトーでの状態を考える上では, 三重項間相互作用の方向依存性が重要な役割を果たしている. この効果が顕著に現れている例の一つとして 1/4 プラトーの場合を考える. 三重項間相互作用が等方的であるとすれば磁化 1/4 では三重項の分布は図 19 (b) のような正方形のユニットセルを持つような超格子構造が期待される. 一方, 式 (16) より得られた超格子構造では図 19 (a) のような三重項励起がストライプを形成する状態が安定状態となる.

では元の直交ダイマーハイゼンベルク模型でも同じような基底状態が実現されているのだろうか? そのことを確かめるために, 有限系におけるスピン-スピン相関

$$S_q^{zz} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle S_i^z \cdot S_j^z \rangle \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (17)$$

を計算した. 古典的に考えられたプラトーでの基底状態は縮退をもつ. 有限系の量子模型においても基底状態は縮退した状態となり, Lanczos 法で得られる基底状態は初期状態に依存する. そこで我々はいくつかのランダムな初期状態から計算を始めそれらの平均値

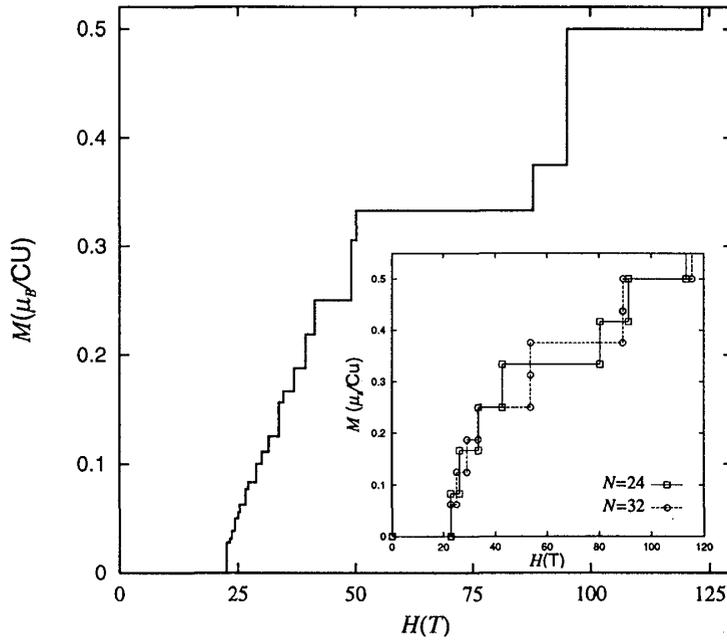


Figure 18: ハードコアボゾン模型で得られた磁化曲線. $1/8, 1/4, 1/3, 1/2$ のプラトーが観測される. 挿入図は直交ダイマー模型における厳密対角化の結果 ($N = 24, 32$) を示す.

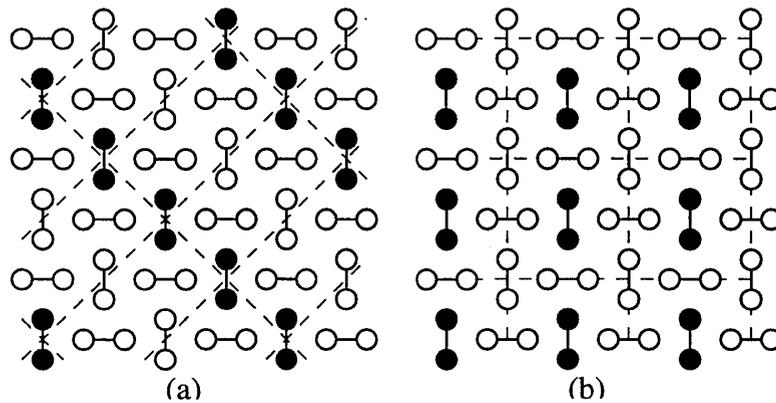


Figure 19: $1/4$ プラトーでの超格子構造. 黒いダンベルは三重項励起を白いダンベルは一重項を表す. (a) hard core boson 模型で得られた安定状態. 三重項はストライプ状に並ぶ. 量子的な場合でも同様な対称性をもつ基底状態が期待される. (b) 等方的な三重項相互作用が働く場合に期待される超格子構造. 正方形のユニットセルをもつ.

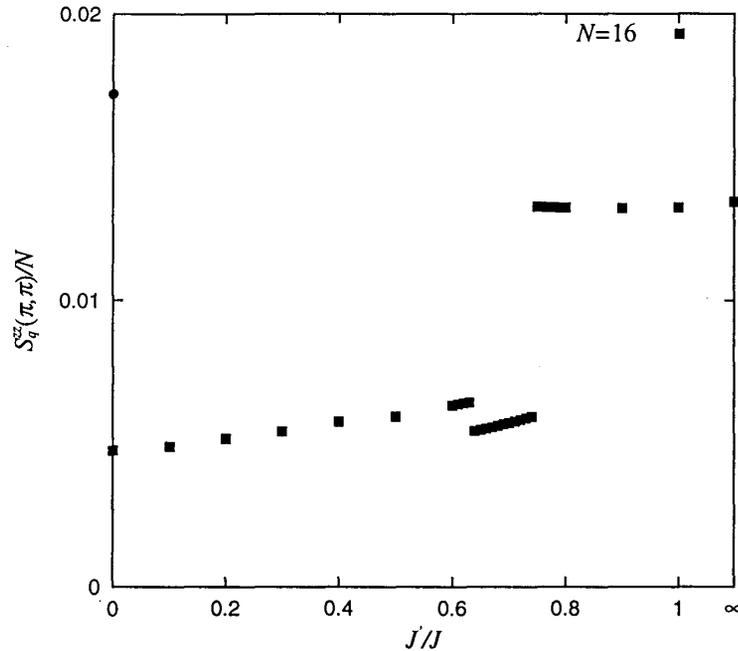


Figure 20: 16 サイト, 磁化 1/4, $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ の時の S_q^{zz} の J'/J 依存性. $J'/J = 0$ には古典的に得られた基底状態の S_q^{zz} を示している. 四角がストライプ構造 (図 19 (a)) の, 丸が正方形のユニットセル (図 19 (b)) の S_q^{zz} を表す. ダイマー-重項相の基底状態はストライプ構造をとることがわかる. $J'/J = \infty$ の時には 16 サイト 2次元正方格子の場合を示している. 16 サイト, 磁化 1/4 の場合にはダイマー-重項相と反強磁性相との間に中間相が存在することがわかる.

$\overline{S_q^{zz}}$ を求めた. $\overline{S_q^{zz}}$ は

$$\overline{S_q^{zz}} = \frac{1}{N_r} \sum_i S_{qi}^{zz} \quad (18)$$

で定義される. N_r はサンプル数であり, $N_r = 50$ とした. 16 サイト, 磁化 1/4, $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ の時の S_q^{zz} を図 20 に示す. 古典的な基底状態の S_q^{zz} を $J'/J = 0$ のところに示してある. 図 19 (a) の結果を四角で図 19 (b) の結果を丸で表す. 図 20 より明らかのように, $J'/J = 0$ より連続的に J'/J を増やしていくと S_q^{zz} は図 19 (a) の結果より連続的に変化していることがわかる. このことよりダイマー-重項相では磁化 1/4 の基底状態は図 19 (a) のようなストライプ構造をもつと言える.

磁化 1/4 の時と同様にして古典的に得られた基底状態と有限系の S_q^{zz} を比較することで各プラト-での基底状態の性質を知ることができる. 磁化 1/8, 1/3, 1/2 の時の基底状態を図 21 に示す. 磁化 1/8, 1/2 の基底状態は正方形の単位格子をもち, 磁化 1/3 では 1/4 と同じようなストライプ構造をとることが分かった.

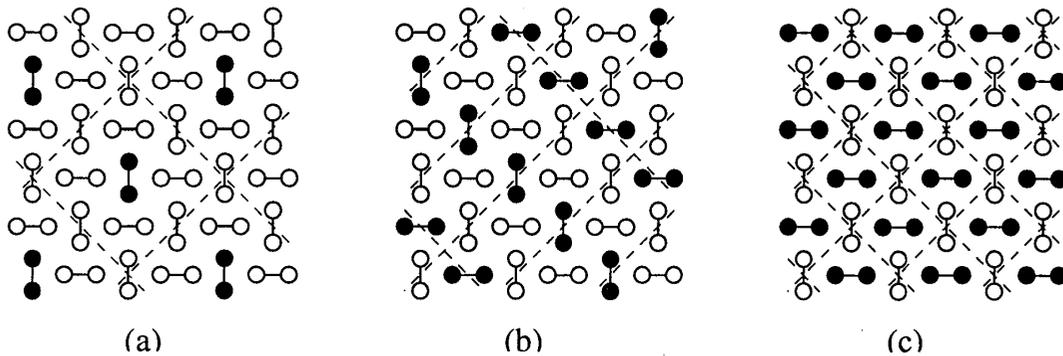


Figure 21: 各プラトーでの超格子構造. 黒いダンベルは三重項励起を白いダンベルは一重項を表す. (a) 磁化 1/8. 正方形の単位格子. (b) 磁化 1/3. ストライプ構造. (c) 磁化 1/2. 正方形の単位格子.

5 結論

SrCu₂(BO₃)₂ では Shastry と Sutherland により約 20 年前に提唱された厳密な基底状態が実現している. この系の基底状態に関しては, 直交ダイマー模型の相図を決定することが残された課題の一つである. 一方, 実験的には, 同じような構造を持つ新たな物質の発見が期待される. 反強磁性相にある物質や SrCu₂(BO₃)₂ よりも小さなスピンギャップを持つ物質が発見されると直交ダイマー系に関する理論的な理解もより深まると期待される. 新物質の合成という点では Sr の置換などの試みが行なわれているが, SrCu₂(BO₃)₂ と大きく異なるような結果は得られていない [9]. 一方で, パラメータの変化という意味では高圧下での実験が期待される. SrCu₂(BO₃)₂ は相転移点の近傍に位置していると考えられており, 圧力の効果で実際に相転移が起こる可能性がある.

励起状態の局在性が強いという性質は SrCu₂(BO₃)₂ の磁性を考える上で非常に重要な役割を果たしている. また, 少数系での計算が実験結果と比較的よく一致しているのもこの性質によるためであると考えられる. 励起状態では, ESR [22, 21] や Raman 散乱 [14] で禁制遷移が観測されており, その起源を明確にする必要がある. また最近では高分解能での中性子実験が行なわれており [3], これらの結果との比較検討を行なうことは励起状態の性質の理解を深める上でも大切である. また, ESR [23] で観測されているような, 高磁場中での励起状態の性質を考えることも残された課題の一つである.

この系での磁化プラトーの出現の起源も, 励起状態の局在性の強さによっている. 理論的には 1/8, 1/4, 1/3, 1/2 プラトーが予測されており, 実際に, 実験では 1/8, 1/4, 1/3 プラトーが観測されている. 1/2 プラトーは 100 T 付近に観測されると考えられており, 更に高磁場中での磁化曲線を観察することで 1/2 プラトーの存在の有無を確かめることが期待される. また, 各プラトーでの NMR や中性子散乱実験を行なうことで, 実験的に各プラトーでの超格子構造を確認することが期待される. また, 図 15 から分かるように磁

化曲線はスピンギャップに対応する磁場よりも低磁場で有限の磁化をもつ。こうした有限の磁化は温度に依存しないことが実験で確かめられている。この有限の磁化の起源を明らかにすることは、理論的な今後の課題の一つである。

これまでの話でも分かるようにこの系は理論と実験が切磋琢磨している系である。今後も理論、実験の両面でさらなる発展がなされることが期待される。

謝辞

SrCu₂(BO₃)₂ の研究に寄与された多くの実験、理論研究者の皆様に感謝したい。特に共同研究者である上田和夫氏、戸塚圭介氏に感謝する。中でも上田和夫氏からは、博士論文執筆の指導教官として、様々なことを御指導いただいた。また、陰山洋氏にはこの研究のはじめから最後まで多くの有益な実験結果を提供していただいた。ここに感謝の意を表したい。また、筆者は日本学術振興会から特別研究員として補助を受けている。

References

- [1] M. Albrecht and F. Mila. Schwingere boson. *Eur. Phy. J. B*, 34:145, 1996.
- [2] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, and Y. Kitaoka. SrCu₂O₃. 73:3463, 1994.
- [3] O. Cepas, K. Kakurai, L. P. Regnault, J. P. Boucher T. Ziman, N. Aso, M. Nishi, H. Kageyama, and Y. Ueda. Dzyaloshinski-moriya interaction in the 2d spin gap system SrCu₂(BO₃)₂. 87:167205, 2001.
- [4] C. H. Chung and J. B. Marston. middle phase. 64:134407, 2001.
- [5] E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino. ladder. *Phys. Rev. B*, 45:5744, 1992.
- [6] Y. Fukumoto. Two-triplet-dimer excitation spectra in the Shastry-Sutherland model for SrCu₂(BO₃)₂. *J. Phys. Soc. Japan*, 69(9):2755–2758, Sep 2000.
- [7] F. D. M. Haldane. haldane gap. *Phys. Lett. A*, 93:464, 1983.
- [8] H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso, K. Onizuka, T. Yoshihama, K. Nukui, K. Kakurai, K. Kodama, and Y. Ueda. Direct evidence for the localized single-triplet excitations and the dispersive multiple-triplets excitations in SrCu₂(BO₃)₂. 84:5876–5879, 2000.
- [9] H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, S. Hane, H. Mitamura, T. Goto, K. Yoshimura, and K. Kosuge. Ba- and Ca-substitution effect on the spin gap in SrCu₂(BO₃)₂ with

- the exact dimer ground stat. *Proc. 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields*, pages 235–237, 1999.
- [10] H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, M. Nohara, H. Suzuki, and N. Takagi. Low-temperature specific heat study of srcu₂(bo₃)₂ with an exactly solvable ground state. *J. Exp. and Theor. Phys.*, 90:129–132, 2000.
- [11] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N.V. Mushnikov, M.Kato, K. Kosuge, C.P. Slichter, T. Goto, and Y. Ueda. Exact dimer ground state and quantized magnetization plateaus in the two-dimensional spin system srcu₂(bo₃)₂. 82(15):3168–3171, April 1999.
- [12] C. Knetter, A. Bühler, E. Müller-Hartmann, and G. S. Uhrig. Dispersion and symmetry of bound states in the shastry-sutherland model. 85(18):3958–3961, 2000.
- [13] A. Koga and N. Kawakami. Quantum phase transitions in the shastry-sutherland model for srcu₂(bo₃)₂. 84(19):4461–4464, 2000.
- [14] P. Lemmens, M. Grove, M. Fisher, G. Guntherodt, V. N. Kotov, H. Kageyama, K. Onizuka, and Y. Ueda. Collective singlet excitations and evolution of raman spectral weights in the 2d spin dimer compound srcu₂(bo₃)₂. 85:2605–2608, 2000.
- [15] S. Miyahara and K. Ueda. Exact dimer ground state of the two dimensional heisenberg model for srcu₂(bo₃)₂. 82:3701–3704, 1999.
- [16] S. Miyahara and K. Ueda. Superstructures at magnetization plateaus in srcu₂(bo₃)₂. 61:3417–3424, 2000.
- [17] S. Miyahara and K. Ueda. Thermodynamic properties of the three-dimensional orthogonal dimer model for srcu₂(bo₃)₂. *J. Phys. Soc. Japan*, 69, Suppl. B:72–77, 2000.
- [18] S. Miyahara and K. Ueda. The magnetic excitations in srcu₂(bo₃)₂. *J. Phys. Soc. Japan*, 70, Suppl. B:180–182, 2001.
- [19] T. Momoi and K. Totsuka. Magnetization plateaus as insulator-superfluid transitions in quantum spin systems. 61:3231, 2000.
- [20] T. Momoi and K. Totsuka. Magnetization plateaus of the shastry-sutherland model for srcu₂(bo₃)₂: Sdw, supersolid and bound states. 62:15067, 2000.

- [21] H. Nojiri, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, T. Asano, Y. Ajiro, and M. Motokawa. Submillimeter-wave esr study on quantum spin system. *J. Phys. Soc. Japan, Supplement B*, 69:83–88, 2000.
- [22] H. Nojiri, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, and M. Motokawa. Direct observation of the multiple spin gap excitations in two-dimensional dimer system $\text{srcu}_2(\text{bo}_3)_2$. *J. Phys. Soc. Japan*, 68:2906–2909, 1999.
- [23] H. Nojiri, H. Kageyama, Y. Ueda, and M. Motokawa. Esr study on the excited state energy spectrum of $\text{srcu}_2(\text{bo}_3)_2$ - a central role of multiple-triplet bound states. unpublished, 2000.
- [24] K. Onizuka, H. Kageyama, Y. Ueda, T. Goto, Y. Narumi, and K. Kindo. $1/3$ magnetization plateau in $\text{srcu}_2(\text{bo}_3)_2$ - stripe order of excited triplets -. *J. Phys. Soc. Japan*, 69:1016–1018, 2000.
- [25] J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, and W. G. Stirling. *Nenp. Europhys, Lett.*, 3:945, 1987.
- [26] T. Rõõm, U. Nagel, E. Lippmaa, H. Kageyama, K. Onizuka, and Y. Ueda. Far infrared study of the two dimensional dimer spin system $\text{srcu}_2(\text{bo}_3)_2$. 61:14342–14345, 2000.
- [27] B.S. Shastry and B. Sutherland. shastry-sutherland model. *Physica B*, 108:1069, 1981.
- [28] R. W. Smith and D. A. Keszler. $\text{Srcu}_2(\text{bo}_3)_2$. *J. Solid State Chem.*, 93:430, 1991.
- [29] K. Totsuka, S. Miyahara, and K. Ueda. Low-lying magnetic excitation of shastry-sutherland model. *Phys. Rev. Lett.*, 86:520–523, 2001.
- [30] Z. Weihong, J. Oitmaa, and C. J. Hamer. Series expansions for a heisenberg antiferromagnetic model for $\text{srcu}_2(\text{bo}_3)_2$. 60(9):6608–6616, 1999.
- [31] Z. Weihong, J. Oitmaa, and C. J. Hamer. The phase diagram of the shastry-sutherland antiferromagnet. 65:014408, 2002.