

軌道とスピンの生み出す多様性

東京大学物性研究所 今田正俊

はじめに

この講演では軌道自由度の物理についての概観、課題の整理などを行なった[1]。

遷移金属酸化物などでの d 電子は結晶場分裂によって縮退がとける。例えば図 1 のように遷移金属のまわりに酸素が八面体構造で配位している、ペロブスカイト構造のような場合は、3 d 軌道の 5 重の縮重が eg と t_{2g} 軌道に分裂するなど、図 2 のように結晶

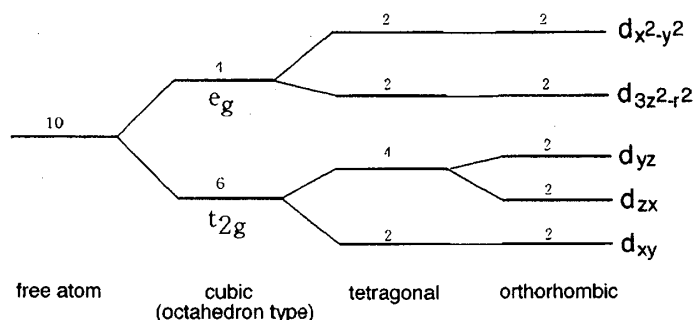
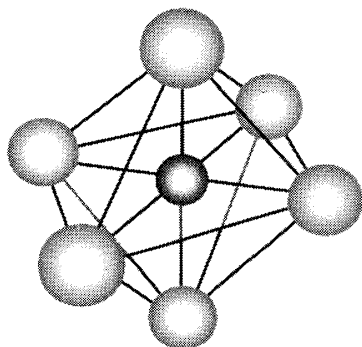


図 1 : ペロブスカイトなどで見られる

八面体構造

図 2 : d 軌道の結晶場分裂

の対称性によって軌道の縮重がとける。軌道自由度のある系では、多バンドの理論模型を考察することができるが、そこでは軌道間のクーロン相互作用の中に、フント則を生む交換相互作用や、軌道間のペアホッピング型の相互作用が含まれる。フント則を生む交換相互作用は強磁性出現の原因となることがあり、典型的にはマンガン酸化物などの模型となる二重交換模型の出発点となる。

また、異なるサイト間には軌道間の混成項が含まれ、これはスピン自由度の場合と違って、軌道によって混成が異方的であり、複雑である。また d 軌道だけでなく、酸化物の場合には酸素の 2 p 軌道の自由度を考える必要があることもある。

軌道、スピン、格子、電荷の強い絡み合い

さて、電子相関が強いときには以上のハバード型の模型から、絶縁体相では以下のようないわゆる Kugel-Khomskii 型の模型を導出することができる。

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle}^L [J_{ij}(\tau_i, \tau_j) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + K_{ij}(\tau_i, \tau_j)]$$

ここで τ は軌道自由度をあらわす擬スピンであり、強結合極限でスピン自由度と軌道自由度が、相対論的なスピン軌道相互作用とは別の形でカップルしている。ここで J や K はカップリング定数であるが、スピン自由どのときのハイゼンベルグ模型のような場合と異なり、軌道間のカップリングを与える K は軌道の向き、対称性によって複雑かつ異方的な場合が一般的である。このスピンと軌道のカップリングのために、多くの場合スピンが反強磁性的にカップルするためには、軌道が「強的」であったり、スピンが強磁性的にカップルするためには、軌道が「反強的」であるというような相互の絡み合いが生ずる。

また、軌道自由度はその波動関数の異方性のために、必然的に格子自由度ともカップルする。良く知られている場合が、ヤーンテラー歪と軌道のカップリングである。図3に KCuF_3 の場合の両者の絡み合いが示されている。

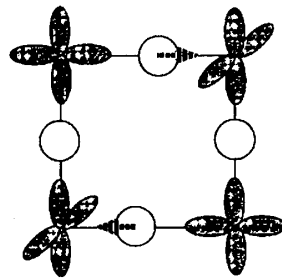


図3 KCuF_3 での軌道とヤーンテラー歪のカップリング

ペロブスカイト型酸化物ではヤーンテラー格子歪だけでなく、上記八面体の tilting に伴う格子変形（いわゆる GdFeO_3 型変形）も顕著な特徴であるが、これについては後に触れる。

さらに、マンガンペロブスカイト化合物のような場合には、電荷秩序の形成と軌道、スピンの秩序化も密接に結びついている。図4はCE型秩序と呼ばれる、電荷秩序とスピン軌道の秩序の関連を示している。

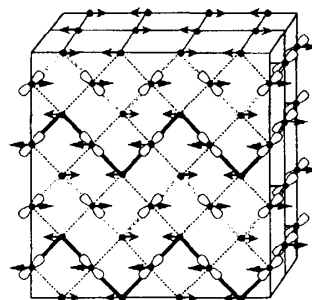


図4 : CE型秩序での軌道スピン電荷秩序の絡み合い

このように、多くの場合、スピン秩序と軌道秩序、格子変形は互いに強く絡み合って生じる。

軌道、スピン、格子のゆらぎ

スピンや軌道の自由度の長距離秩序だけでなく、短距離秩序やゆらぎが互いに強くカップルしていることも多くの強相関電子物質の特徴である。典型的な例はドーパされた LaMnO_3 に見られる。この化合物では、ヤーンテラー変形をともなう軌道およびスピンの秩序と二重交換型メカニズムによる強磁性状態が強く競合する。特にモット絶縁体である LaMnO_3 に少量の Sr や Ca をドーピングして金属化したときに、光学伝導度や輸送係数に現われる電荷ダイナミックスの異常は、この強い競合の反映である[2, 3]。この化合物の場合にはモット絶縁体近傍で光学伝導度のドルーデ重みが大変小さくなることが知られているが、これは軌道のゆらぎが格子の動的なゆらぎを伴いながら、モット絶縁体近傍で電荷ダイナミックスとカップルしているときにはじめて定量的に説明できることが示されている[3]。図5には強い電子相関、軌道ゆらぎ、ヤーンテラーゆらぎのすべての要素を考慮してはじめて実験結果が再現されるようすが示されている。

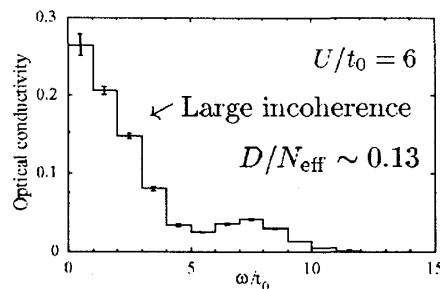


図5： Mn 酸化物の理論模型から計算された光学伝導度、光学スペクトル強度に対して、ドルーデ重みが10%程度という実験事実が再現される[3]。

さてスピンや軌道が強い量子ゆらぎを示しているときに、良く知られている単純な対称性の破れによる秩序が量子力学的に融解して、「量子液体」が実現していないか？というのは長年の課題である。

スピン自由度に関しては、最近、幾何学的フラストレーションの効果の強いハバード模型で、モット転移の近傍に「縮退の強い量子スピン相」が新たに見出された[4,5]。この量子スピン基底状態は今まで知られていなかったタイプの縮退した相であり、解明が待たれる。フラストレーションの効果の強い磁性体で、最近になってスピン秩序が生じなかったり、ランダムネスの効果がないと考えられるにもかかわらずグラス状態が見出されたりする例が増えており、新たに見つかった相との関連が予想される[6]。この問題は強相関効果が強まってきたときに、二重臨界点の近傍で生じうる強い不安定性と量子

臨界的なふるまいの現われに関する最近の重要な問題とも関わっている。これらについて統一的な理解が進むことが待たれる。

一方、軌道自由度とスピン自由度の大きな違いは、前者の場合、格子とのカップリングが強くなることである。軌道のエネルギーが縮退していても、格子変形によってその縮退がとかれると、軌道モーメントはクエンチされてしまい、多体的な量子液体状態になることは難しい。格子の動的なゆらぎも含んで、格子とスピンのカップルした形で多体的な量子状態に落ち込む可能性もないわけではないが、これはスピンの場合よりも格段に困難な課題であり、解明は進んでいない。

これに関連して興味深いのは LaTiO_3 の G 型反強磁性状態をどう理解するかという問題である。 LaTiO_3 ではヤーンテラー歪が検出されておらず、軌道が秩序化しているのかわかっていなかった。G 型反強磁性が出現するためには、軌道モーメントがクエンチされて、スピン軌道相互作用が働いていないことが期待される。最近になって、この系で、何らかの原因から生じた酸素の格子歪により 3 軸型の結晶場が生じて、 t_2g 軌道の縮重が解消して「強制的」な軌道秩序が生じ、このため G 型反強磁性が安定化されるという提案[7]と量子軌道液体が生じているという考え[8]が検討された。しかしながら、ごく最近になって上で述べた GdFeO_3 型の歪にともなって生じる希土類イオンの変位が Ti の 3d 軌道に結晶場分裂を引き起こし、これによって縮退が解消して軌道のモーメントはクエンチされ、G 型のスピン反強磁性が説明されるということがわかった[9]。 GdFeO_3 型の歪が場合によってはヤーンテラー歪と競合しながら、軌道の縮重をとくメカニズムになるという興味ある結果である。このようにモット絶縁相においては、格子とのカップリングによって、軌道縮重をとくメカニズムがいくつも競合している。このため、量子液体のようなエキゾチックな量子状態を実現できる可能性は大変に少ないと考えられる。

- [1] M.Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: Rev. Mod. Phys. 70 (1998) 1039.
- [2] Y. Motome, and M. Imada: Phys. Rev. B 60 (1999) 7921.
- [3] H. Nakano, Y. Motome, and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 1282
- [4] T. Kashima and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 3052
- [5] H. Morita S. Watanabe and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 71(2002) 2109
- [6]例えば J.E. Greedan, J. Mater. Chem. 11 (2001) 37.
- [7]M. Mochizuki and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001)
- [8] G. Khaliullin and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3950
- [9]M. Mochizuki and M. Imada: unpublished