

物性研究 小 解 説

Resonating Valence Bond とスピン波

東京工大・理 小 口 武 彦

反強磁性体の Heisenberg モデルの基底状態は古くから研究されてきた。その代表的な方法の一つはスピン波理論であるので、まず、その概略を述べよう。

結晶格子が2つの部分格子に分けられる Frustration がない場合を考えよう。スピンの大きさは S 、スピンの総数は N 、最隣接格子点の数を Z 、交換相互作用の係数を $2|J|$ とする。最初にスピンを古典的に扱ってみる。このときの基底状態中では、2つの部分格子点のスピンの z 成分がそれぞれ $S, -S$ である。これを Néel 状態と呼ぶことにする。その基底状態のエネルギー E_g は $E_g(\text{Néel}) = -NZ|J|S^2$ である。Néel 状態ではスピンの x, y 成分の寄与はない。これに対しスピン波理論では、Néel 状態を基とし、スピンの x, y 成分を考慮する。調和近似のスピン波理論の結果ではハミルトニアンは

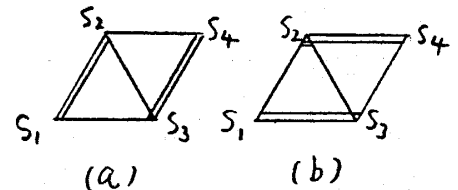
$$\mathcal{H} = -NZ|J|S(S+1) + \sum_k \epsilon_k \left(a_k^* a_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_k \epsilon_k \left(b_k^* b_k + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

となる。 a_k, b_k (a_k^*, b_k^*) は2つのモードに属する波数 k をもつスピン波の消滅(生成)ボーズ演算子であり、 ϵ_k は波数 k のスピン波のエネルギーである。 $1/2$ の項は調和振動子の零点エネルギーに相当するものである。(1)の第1項を分析してみると、最隣接の2個のスピンのベクトル合成が0であるときのエネルギー $-2|J|S(S+1)$ に pair の総数 $ZN/2$ を掛けたものになっている。しかし、すべての pair を構成するスピンのベクトル合成を0にすることは不可能であるから、第1項は低くなり過ぎている。第2, 第3項の零点エネルギーがその一部をキャンセルして E_g を多少持ち上げてはいるが、この補正はそう大きくないので、一般にスピン波理論による E_g はかなり低い値が得られる。とくにスピン波の近似を進めると、例えば1次元の場合は厳密解より低い値になってしまう。さらに、スピン波理論は Néel 状態という秩序状態を出発点としているから、1次元格子のように明かに秩序がない場合は、その基礎があやしくなる。

1973年に Anderson¹⁾ は Resonating Valence Bond (RVB) の考えを反強磁性体の Heisenberg モデルに適用した。RVB は金属中の電子について Pauling が以前に提案したものである。RVB 状態は $S = 1/2$ 、格子は三角格子や面心立方格子のように frustration を持つ場合が適

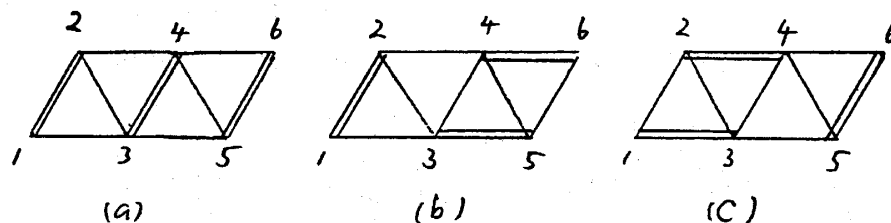
している。こういう場合は Anderson によると隣接格子点上のスピンは 2 個ずつ対になって、singlet の関数 $(i, j) \equiv (\alpha_i \beta_j - \beta_i \alpha_j) / \sqrt{2}$ を作る。ここに α_i, β_i は i 番目の格子点のスピン関数を表わす。しかも、この singlet は (i, j) に固定されずに、その近くの (k, l) に移動してもよいという考えである。Anderson は第 2 論文で Fazekas と共著²⁾ で RVB の具体的な計算をしているが、卒直に言って私はこの第 2 論文は満足すべき結果とは思えない。以下に私の考えと計算結果を述べたい。

$S = 1/2$ の三角格子で第 1 図はその 4 個のスピン波である。スピンを古典的に考えて、 $S_1^z = S_2^z = 1/2, S_3^z = S_4^z = -1/2$ のとき、4 スピン系のエネルギーは $E = -0.5|J|$ である。しかし、三角格子を 3 個の部分格子に分け、それ



第 1 図

ぞれのスピンの向きを $0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ にしたいいわゆる 120° 構造では、Frustration が緩和されて $E = -1.25|J|$ となる。つぎに、スピンを量子力学で扱う。第 1 図 (a), (b) で 2 重線は singlet を意味する。このときは (a), (b) 図はともに $E = -3|J|$ となり非常に低くなる。これは古典的のスピン pair は単に 1 成分が反平行になっているのに対し、singlet 状態はスピンの 3 成分がすべて反平行になっているためである。とに角 singlet が如何に有効エネルギーを下げるができるかがわかる。さらに、(a), (b) を同じ重みで 1 次結合をとった $(1, 2)(3, 4) + (1, 3)(2, 4)$ という状態は、この 4 スピン系の正しい固有関数になっていて、その固有値は $E = -3.5|J|$ である。この状態は singlets が固定されずに (a), (b) 図の間で resonate していると考えてもよいので、これが RVB であるといえよう。



第 2 図

第 2 図ではスピンが 6 個で、singlets は 3 個作れる。その配列方法は (a), (b), (c) の 3 通りある。古典的な 120° 構造では $E = -2.25|J|$ である。それに対し (a), (b), (c) の各々単独では $E = -4.5|J|$ である。前と同様に (a), (b), (c) を等しい重みで加えた RVB 状態では $E = -5.318|J|$ である。厳密解は $E = -5.417|J|$ であるから RVB における誤差は 1.8% である。波動関数については厳密なものは

$$\begin{aligned}
\Phi_{\text{rigorous}} = & \{ 0.461 (\beta\alpha\alpha\beta\beta\alpha) + 0.271 [(\beta\alpha\beta\alpha\alpha\beta) + (\alpha\beta\beta\alpha\beta\alpha)] \\
& + 0.210 [(\alpha\beta\alpha\alpha\beta\beta) + (\alpha\alpha\beta\beta\alpha\beta)] + 0.132 [(\alpha\beta\beta\beta\alpha\alpha) \\
& + (\beta\beta\alpha\alpha\alpha\beta)] + 0.118 (\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta) + 0.058 (\beta\beta\beta\alpha\alpha\alpha) \\
& + 0.020 (\beta\beta\alpha\beta\alpha\alpha) \} - \{ \alpha \leftrightarrow \beta \text{の交換} \}
\end{aligned} \tag{2}$$

ただし、スピン関数はスピン 1, 2, ..., 6 番の順に並べてある。一方、RVBの波動関数を規格化して整理すると

$$\begin{aligned}
\Phi_{\text{RVB}} = & \{ 0.452 (\beta\alpha\alpha\beta\beta\alpha) + 0.302 [(\beta\alpha\beta\alpha\alpha\beta) + (\alpha\beta\beta\alpha\beta\alpha)] \\
& + 0.151 [(\alpha\beta\alpha\alpha\beta\beta) + (\alpha\alpha\beta\beta\alpha\beta) + (\alpha\beta\beta\beta\alpha\alpha) + (\beta\beta\alpha\alpha\alpha\beta) \\
& + (\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta)] \} - \{ \alpha \leftrightarrow \beta \text{の交換} \}
\end{aligned} \tag{3}$$

となるから (3) を (2) と比較すると、RVBの波動関数の構造は厳密なものと同じであり、しかも、その数値も極めてよい近似になっていることがわかる。第2図にさらに三角形を横に2つ着けた8スピンの場合は、厳密な値 $E = -7.363|J|$ に対し、singletsを4個もつ5組の配列から作ったRVB状態では $E = -7.153|J|$ であるから(この計算は大学院生、田口善弘君による)、誤差は2.9%である。

以上の例から類推して、一般にsingletsをできるだけ沢山作り、それらの配列を等しい重みで加えたRVB状態は、近似的にはかなりよい基底状態を表わしているものと思われる。もちろん係数をすべて等しくせずに、変分パラメータにしたり、またはsingletsの全体的な配置から係数を決めるような精密化をすれば、結果は一層改善されるであろう。

以上のようにRVB状態ではsingletsが固定されていないのでmovable spin singlets modelといった方が適当かもしれない。スピン波理論の基底状態は固定しているので、もしそれをspin solidというなら、RVB状態はspin liquidといえるであろう。

それでは $S = 1/2$ 、三角格子の反強磁性体 Heisenberg モデルの基底状態はスピン波理論による 120° 構造から作ったものであるのか、あるいはRVB状態であるのか、という質問が出るであろう。上に述べたように、スピン波理論はエネルギーの上限を与えているわけではないので、単にエネルギーを比べるだけでは正確な判定はできない。むしろ波動関数が大切であろう。スピン波理論では3部分格子の痕跡が残るのに対し、RVB状態ではそれが無い。この問題では理論と実験の両面から研究するのがよいと思う。理論面では厳密解に少しでも近づくため、目下、西森秀稔氏と共同で研究を遂行中である。紙面の都合でそれらについては割愛する。

小口武彦

参 考 文 献

- 1) P.W. Anderson, Mater. Res. Bull. 8 (1973) 153. (Pergamon Press)
- 2) P. Fazekas and P.W. Anderson, Phil. Mag. 30 (1974) 423.