

バナジウムスピネルの軌道自由度

京都大学 基礎物理学研究所 常次宏一

LiV_2O_4 の重い電子的振舞いや ZnV_2O_4 の低温相の磁気秩序を理解するために、バナジウムの d 電子の t_{2g} 軌道自由度の役割について議論した。

1 LiV_2O_4 の軌道揺らぎ

LiV_2O_4 で観測された低温における比熱や帯磁率の重い電子的振舞いの起源については、大別すると、近藤効果によるものというアイデアと、幾何学的フラストレーションによるものというアイデアの2つに意見が分かれている。幾何学的フラストレーションを持つパイロクロア格子上的量子スピン系に関する理論研究は、整数スピン ($S = 1$) の場合 [1] も、半整数スピン ($S = 1/2$) の場合 [2, 3] も共に、磁氣的励起に有限のエネルギーギャップを持つ、スピンシングレットセクター中において点群対称性が自発的に破れた基底状態が現れることを予言している。したがって、 LiV_2O_4 の低温における大きなスピン帯磁率を説明するためには、電子の遍歴性が重要である。また、軌道自由度が残っている系において磁気相関を議論するためには、軌道自由度とスピン自由度の相互作用を考察することが重要であることも良く知られている。

そこで、パイロクロア格子上的3重縮退した t_{2g} 軌道を取り入れた Hubbard 模型を用いて、原子内の軌道とスピンの分極の応答関数を計算し、電子間クーロン斥力によってもっとも増強される分極揺らぎの性質を明らかにした。電子密度は LiV_2O_4 におけるバナジウムイオンの価数から、原子当たり電子 1.5 個に固定し、クーロン斥力としては軌道間の対遷移を含めて原子内の全てのプロセスを考慮し、乱雑位相近似 (RPA) で応答関数への影響を計算した [4]。

その結果、クーロン斥力を大きくして行った時に最大の不安定性を示すのは、スピン密度と軌道分極が結合したモードで不整合の波数ベクトルを持つ揺らぎであることが分かった。また、このモードが静的長距離秩序を示すのは、この近似の下では、Hubbard 斥力 U の値にして 1[eV] 程度と非常に小さく、 LiV_2O_4 が金属相にあっても秩序相のすぐ近くにあって、秩序相の出現に伴う臨界揺らぎが非常に大きく発達しており、これが実験で観測された大きな比熱の起源になっていることを示唆している。

さらに重要な点は、スピン密度と結合した揺らぎのモードの応答関数に関しては、その波数依存性が非常に小さいことである。このことは、この揺らぎが局所的性格を強くもっ

ていることを意味しており、種々の実験において見いだされる近藤系との類似性がここから来ていると理解できる。

2 ZnV_2O_4 のスピン秩序と軌道自由度

上述したように、量子スピン模型の範囲では、 ZnV_2O_4 の磁気秩序を説明することは困難である。何らかの原因で交換相互作用が空間的に異方的になっているものと思われるが、この異方性がバナジウム d 電子の軌道自由度からもたらされる可能性を調べた。

ZnV_2O_4 は絶縁体であるので、クーロン斥力が強い極限を考えて各バナジウムイオンが d^2 配位をとるとして、スピンと軌道自由度についての Kugel-Khomskii タイプのハミルトニアンをパイロクロア格子上で考察し、さらに格子の Jahn-Teller 歪みによる結晶場分裂も考慮した。Hubbard 斥力 U と Hund 結合 J の比と Jahn-Teller 歪みを変化させた時、波数ベクトル $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ の状態中でどのようなスピンと軌道の配置がエネルギー最低になるかを平均場近似を用いて議論した [5]。

その結果、実験で観測されているスピン秩序が実現するためには、強磁性 Hund 結合 J が有限であり、しかも Jahn-Teller 歪みによる結晶場分裂もある程度の大きさをもっている必要があることがわかった。ただし、この近似ではスピン相互作用を古典的に扱っているため、基底状態の磁気構造に未だ縮退が残っている。この縮退を解いて、観測されている構造が唯一のエネルギー最低状態になるためには、量子揺らぎを適当に考慮する必要があると思われる、この点についての研究は現在進行中である。

謝辞

本研究の一部は、ERATO-SSS の求幸年氏との共同研究である。

参考文献

- [1] Y. Yamashita and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4960.
- [2] H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 640.
- [3] H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B **70** (2002) 024415.
- [4] H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 1844.
- [5] Y. Motome and H. Tsunetsugu, in preparation.