

遷移金属化合物における強相関電子物性

大串 研也

東北大学大学院理学研究科

電子が凝集し相互作用する系は、強相関電子系と呼ばれる。典型的な物質群の一つとして、遷移金属化合物がある。その特徴として、エネルギースケールが大きいこと、電荷・スピン・軌道・副格子の内部自由度が存在すること、量子位相が内在すること、が挙げられる。これらの特徴により、超伝導・スピン液体・巨大磁気抵抗などの新奇な強相関電子物性が劇的な形で発現する。一方で、遷移金属化合物は若干複雑であるという嫌いがあり、物質をどのように物理学の俎上に載せたいのかは判然としない部分も多い。本稿では、銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ とイリジウム系 Kitaev スピン液体候補物質 Na_2IrO_3 を例にとり、ミクロなモデルの抽出に焦点を絞って解説する。特定の物質に関する考察を通して、「物質と物理を繋ぐ」ことに慣れ親しんで頂きたい。

1 はじめに

1.1 強相関電子系

電子が凝集し相互作用する系は、強相関電子系と呼ばれる。強相関電子系では、しばしば対称性の破れやトポロジカル数で特徴付けられる量子秩序が生じ、巨視的なスケールで量子効果が発現する。超伝導・スピン液体・量子ホール効果は、その好例である。量子秩序は新たな「真空」と見做すことができ、その素励起は一般に電子の個別励起とは全く異なるものになる。特徴的な例として、マグノン・プラズモンなどの集団励起、Bogoliubov 準粒子・Stoner 励起・非可換エニオンなどの準粒子が挙げられる。基底状態としていかなる量子秩序が生じるか、その素励起としての集団励起・準粒子は何か、これらを理解することが強相関電子系研究の鍵である。

強相関電子系における量子秩序・素励起に関する情報は、物理的性質の観測を通して得られ

る。物質の示す物理的性質は物性と呼ばれ、電氣的・磁氣的・熱的・光学的・力学的性質など様々なものがある。各々の強相関電子系の特徴を色濃く反映した物性を調べることで、系の理解が進むことになる。同時に、物性そのものが面白いあるいは有用なこともある。例えば、超伝導体の電氣的性質であるゼロ抵抗は劇的な現象であるが、エネルギーロスなく電気を運ぶケーブルへの応用がなされている。他の例として、量子 Hall 液体における Hall 係数の量子化が挙げられ、これは抵抗標準として役立てられている。

1.2 遷移金属化合物

強相関電子系としては、有機化合物 (p 電子系) から重い電子系物質 (f 電子系) に至るまで様々な物質系が知られている。しかしながら、本稿では遷移金属化合物 (d 電子系) に対象を限ることにする。遷移金属化合物の特徴としては、エネルギースケールが大きいこと、電荷・スピン・軌道・副格子の内部自由度があること、

量子位相が内在することが挙げられる。これらの特徴の存在により、高温超伝導（銅酸化物・鉄ニクタイト）、エキゾチック超伝導（ルテニウム酸化物・コバルト酸化物など）、巨大磁気抵抗（マンガン酸化物など）、新奇スピン秩序（銅酸化物・イリジウム酸化物など）を含む、新奇な強相関電子物性が生み出される。

遷移金属化合物は確かに魅力的な物質群であるが、構成元素に着目すると3元素あるいは4元素の場合が多く、いささか複雑であるという嫌いがある。従って、特定の物質に着目することに決めても、それをどう物理学の俎上に載せたいのか判然としない部分も多い。こうしたことを念頭に本稿では、銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ とイリジウム系 Kitaev スピン液体候補物質 Na_2IrO_3 を例にとり、どのようにミクロなモデルを抽出するかに焦点を絞って解説する。特定の二つの物質に関する記述ではあるが、同様の考え方を踏襲することで他の物質にも応用が可能である。本稿が「物質と物理を繋ぐ」ことに慣れ親しんで頂くきっかけになれば幸いである。

本稿では、配位子場理論などの理論的内容に関しても触れるが、厳密性を欠いたものであることをお断りしておきたい。遷移金属化合物の強相関電子物性の研究は、伝統的に日本が得意としており、日本語で書かれた優れた教科書が多数存在する。本稿は、そうした教科書からの抜粋にすぎず、成書 [1, 2, 3, 4] へ誘うためのイントロダクションとして捉えて欲しい。以下の内容は、特に注記がない限り、上村 洸, 菅野 暁, 田辺 行人, ”配位子場理論とその応用”（裳華房, 1969）に依っている。また、末尾の参考文献リストは不完全なものである点にもご留意されたい。

2 銅酸化物超伝導体の有効模型

はじめに、ウォーミングアップとして、遷移金属化合物の代表例である銅酸化物超伝導体の

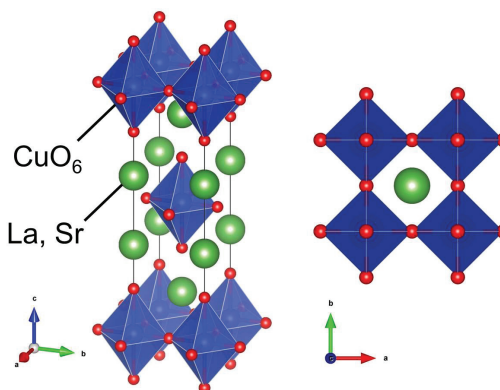


図1 銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の結晶構造。

有効模型を導く。銅酸化物超伝導体のプロトタイプとして $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ を考えよう。結晶構造は層状ペロブスカイト構造（図1）である。CuO₆ 八面体が頂点共有することで繋がっており、Cu の正方格子が形成されている。La と Sr は、正方格子の層間に挟まっており、擬2次元性を担保している。結晶構造は、厳密には斜方晶の対称性を有しているが、近似的に正方晶の対称性を仮定して議論を進める。

遷移金属化合物においては、陽イオンと陰イオンはイオン結合により結びついており、各イオンがある安定な形式価数を有しているというイオン結晶的な見方が良い出発点となる。今の場合、 La^{3+} 、 Sr^{2+} 、 O^{2-} と見做せば良く、このときこれらのイオンは閉殻となるため、系の磁性と伝導への寄与は小さい。一方で、Cu は O に八面体的に配位されている場合には2-3価が安定である。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では、電気的中性条件より $\text{Cu}^{(2+x)+}$ となる。特に $x=0$ の場合には、 $\text{Cu}^{2+} : (3d)^9$ の電子構造となり、この3d電子が系の磁性と伝導を担うことになる。

2.1 結晶場

電子状態を考察する上で、はじめに Cu^{2+} イオンの配位環境に着目しよう。 Cu^{2+} イオンは、 O^{2-} イオンに八面体的に配位されており、立方対称性を有する結晶場が働いている。この結晶場の影響により、3d軌道における5重

の縮退が解ける。電子状態は、正八面体群 O_h の規約表現により分類でき、それらは t_{2g} 軌道を基底とする T_{2g} 表現と、 e_g 軌道を基底とする E_g 表現である。 T_{2g} 表現は次元 3 であり 3 重に縮退しており、 E_g 表現は次元 2 であり 2 重に縮退している。なお、ここで下付き文字の「g」は gerade を意味し、パリティに関して偶の表現であることを意味している。本稿の以下では「g」を省略して記すことにするが、これは $O_h = O \times C_i$ (C_i は空間反転対称操作から成る群) で結びついた群 O を考えることに対応している。

基底となる波動関数は、

$$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \quad (1)$$

を使って (ただし、 $\rho = \frac{Z}{a_0}r$ 、 a_0 は Bohr 半径)、

$$\begin{aligned} \varphi_\xi &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_{32}(r), \\ \varphi_\eta &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2} R_{32}(r), \\ \varphi_\zeta &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_{32}(r), \\ \varphi_u &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} R_{32}(r), \\ \varphi_v &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} R_{32}(r) \end{aligned}$$

と書ける。このうち、 $(\varphi_\xi, \varphi_\eta, \varphi_\zeta)$ が t_2 軌道であり、 (φ_u, φ_v) が e 軌道である。以下では、これらの波動関数を $(yz, zx, xy, 3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$ と記すこともある。

対称性の観点から分かるのはここまでで、固有値にあたるエネルギーの値に関しては実際に結晶場ポテンシャル

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (2)$$

を計算してやらねば分からない。実際に計算を実行すると、 T_2 表現が E 表現より低いエネルギーを有していることが分かる。これは直感と

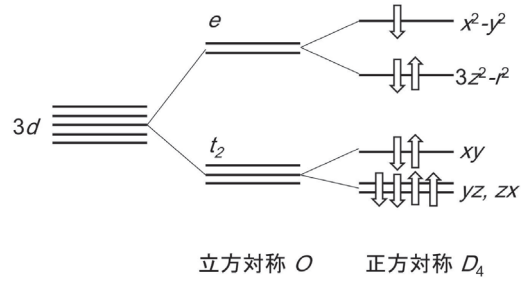


図 2 銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における Cu の 3d 軌道。

一致するものであり、 t_2 軌道は O^{2-} イオンから離れた方向に電子雲を伸ばしているため電子間の反発が小さく、エネルギー的に安定である。一方で、 e 軌道は O^{2-} イオンの方向に電子雲を伸ばしているために、電子間の反発が大きくなり、高いエネルギーを有している。

ここまでは、立方対称を仮定してきたが、実際の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ においては、Jahn-Teller 効果のために 2 個の頂点酸素が CuO_2 面から離れており、結晶場の対称性は正方晶 D_4 に落ちている。その結果、 T_2 表現は 2 重縮退した E 表現 (基底 $\varphi_\xi, \varphi_\eta$) と縮退のない B_2 表現 (基底 φ_ζ) に、 E 状態は縮退のない B_1 表現 (固有関数 φ_u) と縮退のない A_1 表現 (固有関数 φ_v) に分裂する。結局、図 2 のようなエネルギー準位が得られる。

Cu^{2+} イオンにおける 9 個の 3d 電子は、エネルギーの低い軌道から順に詰まっていく。各軌道がスピン自由度のため 2 個の電子を収容可能であることを考慮すると、1 個の電子に占有され半占有 (ハーフフィルド) 状態となる φ_v 軌道以外は、2 個の電子に占有され閉殻になる。Fermi エネルギーは φ_v 軌道を横切っており、以下ではこの φ_v ($x^2 - y^2$) 軌道に着目する。^{*1}

^{*1} e 電子系の重要な点は、スピン軌道相互作用の効果がい小さいことである。2 重群の概念を用いることで、 $(t_2)^6(e_g^3)$ 電子状態は 4 重縮退した U' 表現であることが示せる。このことから、スピン軌道相互作用は縮退を解かないことが分かる (ただしエネルギーは 2 次摂動のオーダーでシフトする)。

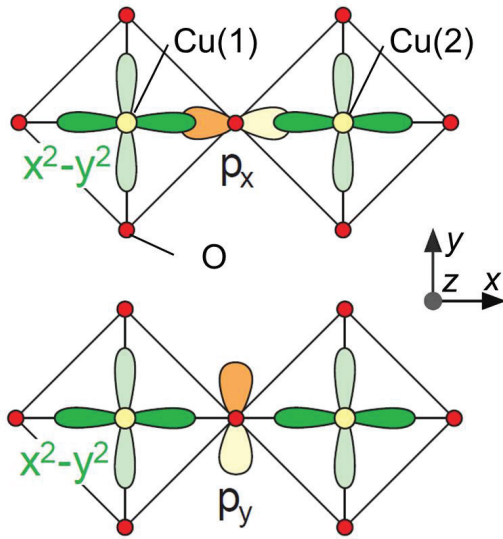


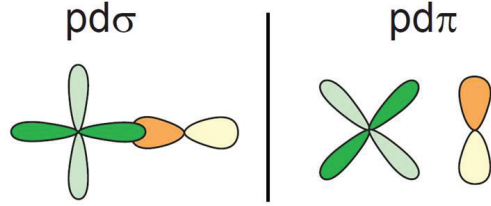
図3 Cu(1)-O-Cu(2) ボンドの飛び移り積分。

2.2 強束縛模型

ここまでは単一の Cu^{2+} イオンに着目してきたが、次に Cu のネットワークを考えよう。 CuO_6 八面体は面内で頂点共有により繋がっており、それにより Cu の正方格子が形成されている。図3に示す Cu(1)-O-Cu(2) のパスを考えよう。Cu(1) サイトの $3d$ 電子は隣接する Cu(2) サイトへ、中間にある O の $2p$ 軌道を介して飛び移る。この飛び移り積分は、一般に $3d$ 電子が占めている軌道の対称性に強く依存する。 $x^2 - y^2$ 軌道の場合には、図3(上)に示すように O の $2p_x$ 軌道を介した飛び移り積分は有限になる。一方で、図3(下)に示すように O の p_y 軌道を介した飛び移り積分は対称性の観点からゼロとなる。遷移金属の $3d$ 軌道と O の $2p$ 軌道が任意の方向に位置している際の飛び移り積分は、Slater-Koster の表 (表1) [2, 4] により与えられている。今の場合、例えば

$$t(x, x^2 - y^2) = \frac{\sqrt{3}}{2} l(l^2 - m^2)(pd\sigma) + l(1 - l^2 + m^2)(pd\pi)$$

において、方向余弦として $(l, m, n) = (1, 0, 0)$ を代入すれば、 $t(x^2 - y^2, x) = \frac{\sqrt{3}}{2}(pd\sigma)$ と求め

図4 Slater-Koster の表における $(pd\sigma)$ と $(pd\pi)$ 。

られる。ただし、重なり積分 $(pd\sigma), (pd\pi)$ は、図4に示すように定義されている。結局、O を介した Cu(1) と Cu(2) の間の電子遷移を表す d - p 模型として、

$$\begin{aligned} H_{t,1-2} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(pd\sigma)(d_{1\sigma}^\dagger p_\sigma + p_\sigma^\dagger d_{2\sigma}) + \Delta p_\sigma^\dagger p_\sigma + h.c. \\ &= \Delta(p_\sigma^\dagger + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{(pd\sigma)}{\Delta} d_{1\sigma}^\dagger)(p_\sigma + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{(pd\sigma)}{\Delta} d_{2\sigma}) \\ &\quad - \frac{3}{4} \frac{(pd\sigma)^2}{\Delta} d_{1\sigma}^\dagger d_{2\sigma} + h.c. \end{aligned}$$

が得られ、O の $2p$ 軌道の自由度を積分すると、

$$\begin{aligned} H_{t,1-2} &= -\frac{3}{4} \frac{(pd\sigma)^2}{\Delta} (d_{1\sigma}^\dagger d_{2\sigma} + d_{2\sigma}^\dagger d_{1\sigma}) \\ &= -t(d_{1\sigma}^\dagger d_{2\sigma} + d_{2\sigma}^\dagger d_{1\sigma}) \end{aligned}$$

が得られる。ただし、ここで Δ は、 $3d$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギー差であり、 $t = \frac{3}{4} \frac{(pd\sigma)^2}{\Delta}$ である。これを、正方格子のあらゆる隣接サイトで足し合わせたものがハミルトニアン of 運動項である。

2.3 Hubbard 模型と Heisenberg 模型

次に、強相関効果を取り込むことを考える。電子間相互作用は最も簡便な形では、2 個の電子が同一サイトに来たときにエネルギーが高くなることとして表現することができる。以上のような議論により、系のハミルトニアンは、

$$H = -t \sum_{i,j} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3)$$

となる。ただし、ここで $c_{i\sigma}^\dagger, c_{j\sigma}$ はスピン σ を持った電子を i サイトに生成、消滅する演算子

表 1 Slater-Koster の表 (l, m, n は遷移金属と酸素の方向余弦を表す) [2, 4]。

$$\begin{aligned}
t(x, xy) &= \sqrt{3}l^2m(pd\sigma) + m(1 - 2l^2)(pd\pi) \\
t(x, yz) &= \sqrt{3}lmn(pd\sigma) - 2lmn(pd\pi) \\
t(x, zx) &= \sqrt{3}l^2n(pd\sigma) + n(1 - 2l^2)(pd\pi) \\
t(x, x^2 - y^2) &= \frac{\sqrt{3}}{2}l(l^2 - m^2)(pd\sigma) + l(1 - l^2 + m^2)(pd\pi) \\
t(y, x^2 - y^2) &= \frac{\sqrt{3}}{2}m(l^2 - m^2)(pd\sigma) - m(1 + l^2 - m^2)(pd\pi) \\
t(z, x^2 - y^2) &= \frac{\sqrt{3}}{2}n(l^2 - m^2)(pd\sigma) - n(l^2 - m^2)(pd\pi) \\
t(x, 3z^2 - r^2) &= l(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))(pd\sigma) - \sqrt{3}ln^2(pd\pi) \\
t(y, 3z^2 - r^2) &= m(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))(pd\sigma) - \sqrt{3}mn^2(pd\pi) \\
t(z, 3z^2 - r^2) &= n(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))(pd\sigma) + \sqrt{3}n(l^2 + m^2)(pd\pi)
\end{aligned}$$

である（前節では $d_{i\sigma}^\dagger, d_{i\sigma}$ などと表していた）。これが銅酸化物超伝導体を記述する基礎模型であり、Hubbard 模型と呼ばれる（図 5）。

Hubbard 模型の物理的意味を考える。 $t > U$ の場合には、電子は遍歴し系は良い金属となることが予想される。逆に $U > t$ の場合には、（電子数にも依るが）電子は局在し Mott 絶縁体となることが予想される。つまり、 U/t と電子数を縦軸と横軸とする 2 次元平面内で、特定のパラメータを変化させると、金属絶縁体転移が起きる。これは Mott 転移とも呼ばれ、強相関電子系の基礎概念となっている。

電子間相互作用は、電気的性質のみならず磁気的性質にも非自明な影響を与える^{*2}。その一例として、電子数が格子点の数と同じ場合（ハーフフィルド）でありかつ $U/t = \infty$ の場合を考える。このとき、電子は各サイトに局在するが、スピン間に相互作用が働く。後述する 2 次摂動論によって、有効ハミルトニアンとして、

$$H = J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (4)$$

が導かれる。ただし $J = 4t^2/U$ である。このハミルトニアンを Heisenberg 模型と呼ぶ。

Heisenberg 模型の物理的意味は、Hubbard 模型における無摂動項 $H_0 = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ に

より各サイトに局在している電子が、摂動項 $H' = -t \sum_{i,j} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$ により隣接サイトに飛び移り、再び元のサイトに戻ってくるという 2 次摂動の過程により、エネルギー利得を稼いでいるというものである。これが可能となるためにはスピンが反平行に揃うスピン相関があることが前提となり、従って反強磁性的な相互作用となっている。また、元々のハミルトニアン対称性を反映して、スピン空間での回転対称性が保たれている点も重要な特徴である。これは、後述する Kitaev 模型と対照的である。

銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ においては、母体 $x = 0$ は低温で反強磁性秩序を示す Mott 絶縁体である。この状態にキャリアを注入することで常磁性の金属となり、Mott 転移近傍で超伝導が発現する。こうした物性は、Hubbard 模型と Heisenberg 模型で定性的に記述可能である。しかしながら、正方格子上の Hubbard 模型と Heisenberg 模型の理論的取扱いは、多体性に起因する困難が存在し、現在までに数学的厳密解は得られていない。従って、既存の理論研究は、なんらかの近似を取り入れるか数値的計算に頼っている状況にある。とりわけ、 d 波超伝導の安定性に関する理論的扱いは難しく、高温超伝導の包括的理解には至っていないように思われる。

^{*2} 長岡の強磁性やフラットバンド強磁性などの例もある。

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} c_i^{\dagger} c_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

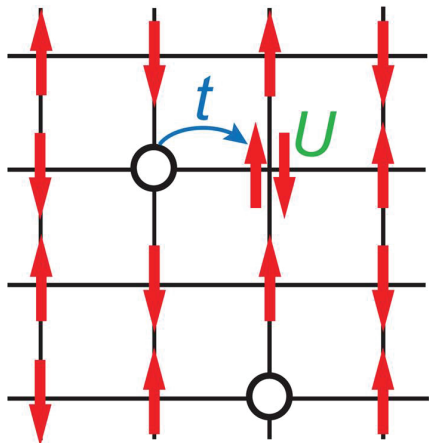


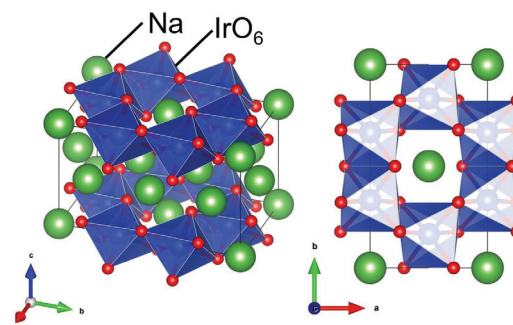
図5 銅酸化物超伝導体の有効模型。

3 蜂の巣格子を有するイリジウム酸化物の有効模型

銅酸化物超伝導体について、最新の研究テーマの一つである、蜂の巣格子型イリジウム酸化物の有効模型を導く [5, 6]。具体的な物質として、 Na_2IrO_3 を考える。結晶構造を図6に示している。 IrO_6 八面体が稜共有で繋がり、擬2次元的な蜂の巣格子を形成している。Naは蜂の巣格子の層間に挟まり、擬2次元性を担保している。この結晶構造は、厳密には単斜晶の対称性を有しているが、近似的に六方晶の対称性を仮定して議論を進める。

形式価数としては Na^+ 、 O^{2-} と見做せば良い。これらのイオンは閉殻であり、系の磁性と伝導への寄与は小さいと考えられる。IrはOに八面体的に配位されている場合、4-5価が安定であるが、 Na_2IrO_3 では電気的中性条件より Ir^{4+} イオンである。これは、 $(5d)^5$ の電子構造を有しており、この5d電子が系の磁性を担う。

ここで、3d電子系と5d電子系の類似点と相違点に触れる。波動関数における角度部分は両者で同じであり、従って軌道の対称性に関する

図6 蜂の巣格子を有するイリジウム酸化物 Na_2IrO_3 の結晶構造。

3d電子系の議論は5d電子系にもそのまま適用可能である。一方で、波動関数の動径部分が異なっており、5d電子系では電荷分布が空間的に広がっており、従って配位子の軌道と強く混成することになる。その結果、結晶場分裂が大きくなり、またCoulomb相互作用やHund結合などの電子相関効果が弱まる。これらが相俟って、3d電子系では高スピン配置が安定であるが、5d電子系では低スピン配置が安定となることが多い。また、3d電子系ではMott絶縁体となることが多いが、5d電子系では金属となることが多い。

3.1 結晶場とスピン軌道相互作用

3.1.1 結晶場

はじめに単一の Ir^{4+} イオンに着目する。 Ir^{4+} イオンは、 O^{2-} イオンに八面体的に配位されている。立方晶の結晶場により分裂した t_2 軌道および e 軌道に、5個の5d電子を詰めたいのであるが、5d電子系では結晶場分裂が大きくHund結合が小さいため、低スピン状態が安定である。従って、 $(t_2)^5$ 電子配置が実現する。

3.1.2 スピン軌道相互作用： $(t_2)^1$ の場合

t_2 電子系と e 電子系との大きな違いは、スピン軌道相互作用の役割である。 e 電子系では、スピン軌道相互作用の行列要素がゼロとなるため、一般にその寄与を無視することができる。一方で、 t_2 電子系では行列要素がノンゼロであるため、エネルギーレベルは分裂する。 Ir^{4+} イ

オンの $(t_2)^5$ 電子配置を考察する前に、 $(t_2)^1$ 電子配置の 2T_2 状態が分裂する様子を、 O 群の 2 重群 O' 群により考察する。

O' 群においてスピン $1/2$ は E' 表現に属している。 $T_2 \times E' = E'' + U'$ なる計算により、 2T_2 状態は二つの状態に分裂することが分かる (規約表現の直積の簡約については、表 2 を参照されたい)。 E'' の縮重度は 2、 U' の縮重度は 4 であり、その和は当然であるが 2T_2 の縮重度 6 (スピンの縮重度 2 と軌道の縮重度 3 の積) と一致している。それぞれの規約表現の基底となる波動関数も対称性の観点から求めることができるはずであるが、ここではスピン軌道相互作用のハミルトニアンを固有値問題として取り扱うことにより求める。

スピン軌道相互作用は、

$$H_{\text{so}} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \text{grad} v_{\text{crys}}(\vec{r}) \times \vec{p} \cdot \vec{s} \equiv \vec{l}(\vec{r}) \cdot \vec{s} \quad (5)$$

と書ける。 t_2 軌道の波動関数 ($\varphi_{\xi\uparrow}, \varphi_{\eta\uparrow}, \varphi_{\zeta\uparrow}, \varphi_{\xi\downarrow}, \varphi_{\eta\downarrow}, \varphi_{\zeta\downarrow}$) を基底とすると、単一のパラメータ $\zeta = -i\langle \xi | t_\gamma | \eta \rangle$ (軌道 ζ と混同しないように注意) により、

$$H_{\text{so}} = \frac{\zeta}{2} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 & 0 & -1 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & i & i & 0 & 0 \\ -1 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

と表せる。これを対角化すると、固有値は $E(E'') = \zeta$ と $E(U') = -\zeta/2$ であることが分かる。 E'' の固有関数 $\varphi_{1\pm}$ と U' の固有関数 ($\varphi_{2\pm}, \varphi_{3\pm}$) は、

$$\begin{aligned} \varphi_{1\pm} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_{\zeta} | \pm) \pm (\varphi_{\xi} \pm i\varphi_{\eta} | \mp) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}(c_{\zeta\uparrow\downarrow}^\dagger \pm (c_{\xi\downarrow\uparrow}^\dagger \pm ic_{\eta\downarrow\uparrow}^\dagger)) | 0), \\ \varphi_{2\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{\xi} \pm i\varphi_{\eta} | \pm) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\xi\uparrow\downarrow}^\dagger \pm ic_{\eta\uparrow\downarrow}^\dagger) | 0), \\ \varphi_{3\pm} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_{\zeta} | \pm) \mp (\varphi_{\xi} \pm i\varphi_{\eta} | \mp) \end{aligned}$$

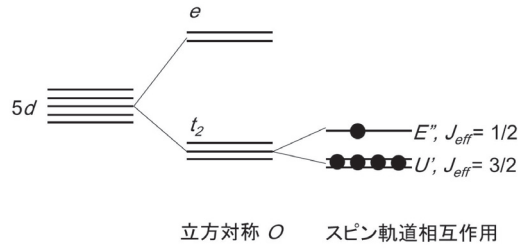


図 7 蜂の巣格子を有するイリジウム酸化物 Na_2IrO_3 における Ir の 5d 軌道。

$$= \frac{1}{\sqrt{6}}(2c_{\zeta\uparrow\downarrow}^\dagger \mp (c_{\xi\downarrow\uparrow}^\dagger \pm ic_{\eta\downarrow\uparrow}^\dagger)) | 0)$$

である。ここで、 $\uparrow, \downarrow$ スピンを、適宜、 $+$ 、 $-$ と記したことに注意されたい。

3.1.3 スピン軌道相互作用： $(t_2)^5$ の場合

ここまでは $(t_2)^1$ 電子配置を考えてきたが、 Ir^{4+} イオンを考慮して $(t_2)^5$ 配置の電子状態を考える。実は、スピン軌道相互作用などの一電子演算子に関しては、 $(t_2)^n$ での行列要素と、相補状態 $(t_2)^{(6-n)}$ での行列要素は、対角要素に現れる定数を除いて符号が異なるだけで大きさが等しいことを示せる。従って、 $(t_2)^1$ 電子配置における ζ を $-\zeta$ と置き換えれば良く、 E'' が U' よりもエネルギーが低くなり基底状態となる (図 7)。

E'' 表現および U' 表現で記述される電子状態は、それぞれ $J_{\text{eff}} = 1/2, 3/2$ 状態と呼ばれることが多い。本稿でも以後そのようにするが、ここにその理由を付記する。 t_2 軌道を基底としたときの軌道角運動量の各行列要素は、 p 軌道を基底としたときの値と符号を除いて同一であることが示せる。従って、 t_2 電子は実効的に $L = 1$ 軌道角運動量を有していると見做せ、これがスピン軌道相互作用を通じて $S = 1/2$ スピン軌道角運動量と結合することで、 $J = 1/2, 3/2$ 状態が生じていると考えることができる。それぞれが、 E'', U' 表現に対応しており、これが $J_{\text{eff}} = 1/2, 3/2$ 状態と呼ぶ所以である。

表 2 O' 群における直積表現の簡約 [3]. $A_1, A_2, E, T_1, T_2, E', E'', U'$ 表現の次元は、それぞれ 1, 1, 2, 3, 3, 2, 2, 4 である。

O	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
A_2	A_2	A_1	E	T_2	T_1	E''	E'	U'
E	E	E	$A_1 + A_2 + E$	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$	U'	U'	$E' + E'' + U'$
T_1	T_1	T_2	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$	$E' + U'$	$E'' + U'$	$E' + E'' + 2U'$
T_2	T_2	T_1	$T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$E'' + U'$	$E' + U'$	$E' + E'' + 2U'$
E'	E'	E''	U'	$E' + U'$	$E'' + U'$	$A_1 + T_1$	$A_2 + T_2$	$E + T_1 + T_2$
E''	E''	E'	U'	$E' + U'$	$E' + U'$	$A_2 + T_2$	$A_1 + T_1$	$E + T_1 + T_2$
U'	U'	U'	$E' + E'' + U'$	$E' + E'' + 2U'$	$E' + E'' + 2U'$	$E + T_1 + T_2$	$E + T_1 + T_2$	$A_1 + A_2 + E + 2T_1 + 2T_2$

3.2 強束縛模型

3.2.1 t_2 軌道間の飛び移り積分

これまでは単一の Ir^{4+} イオンに着目してきたが、次に Ir のネットワークを考えよう。 IrO_6 八面体は面内で稜共有により繋がっており、それにより Ir の蜂の巣格子が形成されている。注意したいのは、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では CuO_6 八面体が頂点共有により繋がっており Cu-O-Cu ボンドの角度は 180° であった一方で、 Na_2IrO_3 では IrO_6 八面体は稜共有により繋がっており、Ir-O-Ir ボンドの角度は 90° である点である。図 8 に示す Ir-O-Ir ボンドを考えると、Ir(1) から隣接する Ir(2) への $5d$ 電子の遷移は、中間にある O の $2p$ 軌道を介して生じる。そのパスとしては O(1) を経由する場合と O(2) を経由する場合の二つが考えられる。それぞれのパスで飛び移り積分が有限となるのは、 $\text{Ir}(1)y_z\text{-O}(1)p_z\text{-Ir}(2)zx$ 、 $\text{Ir}(1)zx\text{-O}(2)p_z\text{-Ir}(2)yz$ の二つに限られている。これは Slater-Koster の表を用いて計算することでも確かめられる。銅酸化物超伝導体と同様の手続きを踏むことで、

$$H_{t,1-2} = -\frac{(pd\pi)^2}{\Delta}(c_{1\xi\sigma}^\dagger c_{2\eta\sigma} + c_{1\eta\sigma}^\dagger c_{2\xi\sigma}) + h.c. \\ = -t(c_{1\xi\sigma}^\dagger c_{2\eta\sigma} + c_{1\eta\sigma}^\dagger c_{2\xi\sigma}) + h.c.$$

が得られる。ここで、 $t = \frac{(pd\pi)^2}{\Delta}$ である。これを、蜂の巣格子のあらゆる隣接サイトで足し合

わせた

$$H_t = -t \sum_{i,j} \sum_{\sigma} (c_{i\xi\sigma}^\dagger c_{j\eta\sigma} + c_{i\eta\sigma}^\dagger c_{j\xi\sigma}) + h.c. \quad (6)$$

がハミルトニアン運動項である。

3.2.2 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態への射影

さて、こうして求まった t_2 軌道間の飛び移り成分を、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態に射影することを考える。そのためには、 $(\varphi_{1+}, \varphi_{1-})$ を基底としたときの $H_{t,1-2}$ の行列要素を求めればよい。例えば、

$$\langle \varphi_{1+}(1) | H_{t,1-2} | \varphi_{1+}(2) \rangle \\ = \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \langle 0 | (c_{1\xi\downarrow} - ic_{1\eta\downarrow} + c_{1\xi\uparrow}) \\ (c_{1\xi\sigma}^\dagger c_{2\eta\sigma} + c_{1\eta\sigma}^\dagger c_{2\xi\sigma})(c_{2\xi\downarrow}^\dagger + ic_{2\eta\downarrow}^\dagger + c_{2\xi\uparrow}^\dagger) | 0 \rangle \\ = \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \langle 0 | (ic_{1\xi\downarrow} c_{1\xi\sigma}^\dagger c_{2\eta\sigma} c_{2\eta\downarrow}^\dagger - ic_{1\eta\downarrow} c_{1\eta\sigma}^\dagger c_{2\xi\sigma} c_{2\xi\downarrow}^\dagger) | 0 \rangle \\ = i - i \\ = 0$$

であり、同様の計算により

$$\langle \varphi_{1+}(1) | H_{t,1-2} | \varphi_{1-}(2) \rangle = 0 \\ \langle \varphi_{1-}(1) | H_{t,1-2} | \varphi_{1+}(2) \rangle = 0 \\ \langle \varphi_{1-}(1) | H_{t,1-2} | \varphi_{1-}(2) \rangle = 0$$

が求められる。つまり、純粋な $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道間には、電子の飛び移り積分がないことが分かる。Ir の $5d$ 軌道と O の $2p$ 軌道には有限の混成があるにも関わらず、隣接した遷移金属の $5d$ 軌道の間で電子が飛び移れないのはとても不思議に感じられる。この理由は式変形の中途を見てやれば分かり、稜共有ネットワークの $\text{Ir}(1)\text{-O}(1)\text{-Ir}(2)$

と Ir(1)-O(2)-Ir(2) の二つのパスが、実効的な飛び移り積分に i と $-i$ の寄与をしており、和としてゼロになっていることにある。つまり、原子単位の極小のリングにおいて、位相が π 異なる成分が量子干渉している。これが、稜共有で繋がる $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態の重要な特徴であり、この点は後の超交換相互作用の導出においても重要となってくる。

3.3 Hubbard 模型

3.3.1 電子間相互作用

次に、強相関効果を取り込むことを考える。多軌道の系では、単一サイトの Coulomb 積分に複数の項が存在し、ハミルトニアンは、

$$H_{\text{int}} = H_U + H_{U'} + H_J + H_{J'} \quad (7)$$

のように複数の項の和で表される。それぞれの項は、

$$H_U = U \sum_i \sum_{\alpha} n_{i\alpha\uparrow} n_{i\alpha\downarrow},$$

$$H_{U'} = \frac{U'}{2} \sum_i \sum_{\alpha \neq \beta} (n_{i\alpha\uparrow} + n_{i\alpha\downarrow})(n_{i\beta\uparrow} + n_{i\beta\downarrow}),$$

$$H_J = -\frac{J}{2} \sum_i \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{\sigma, \sigma'} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\alpha\sigma'} c_{i\beta\sigma'}^{\dagger} c_{i\beta\sigma},$$

$$H_{J'} = \frac{J'}{2} \sum_i \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{\sigma \neq \sigma'} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\alpha\sigma'}^{\dagger} c_{i\beta\sigma'} c_{i\beta\sigma}$$

である。ここで、

$$\langle \alpha\beta | \alpha'\beta' \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}_1) \varphi_{\beta}^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_{\alpha'}(\vec{r}_1) \varphi_{\beta'}(\vec{r}_2)$$

として、 $U = \langle \eta\eta | \eta\eta \rangle$, $U' = \langle \eta\xi | \eta\xi \rangle$, $J = \langle \eta\xi | \xi\eta \rangle$, $J' = \langle \eta\xi | \xi\eta \rangle$ である。 H_{int} において、第一項は同じ軌道内の Coulomb 斥力、第二項は異なる軌道間の Coulomb 斥力、第三項は異なる軌道間に働く交換相互作用、第四項は異なる軌道間のペアホッピングを意味している。これらのパラメータは独立ではなく、 $U = U' + 2J$, $J = J'$ の関係式で結びついている。また、大小関係として $U > U' \gg J = J' > 0$ なる関係がある。^{*3}

^{*3} 3d 軌道の場合、 $U : U' : J \sim 1 : 0.910 : 0.044$ である。

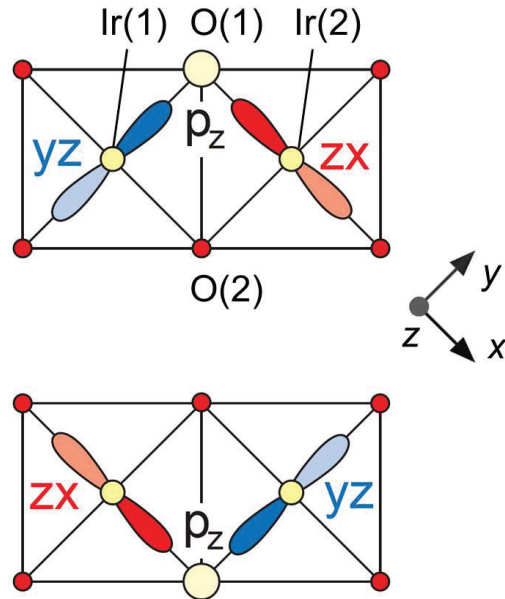


図8 Ir(1)-O-Ir(2) ボンドの飛び移り積分。

3.3.2 多軌道 Hubbard 模型

以上のような考察により、 t_2 電子系を記述する模型として、

$$H = H_{\text{so}} + H_t + H_{\text{int}} \quad (8)$$

が得られる。この 6×6 行列で表せるハミルトニアンは、任意のフィリングの t_2 電子系を記述するために有効な一般的なものである。特に、 H_{so} を除いた 2 項からなるハミルトニアンは、多軌道 Hubbard 模型と呼ばれる。

それぞれの項のエネルギースケールを確認する。スピン軌道相互作用 ζ は 3d 電子系では $0.02 - 0.08\text{eV}$ 程度であるが、原子番号の大きな 5d 電子系では $0.2 - 0.6\text{eV}$ (Ir では 0.55eV) である。飛び移り積分 t は、遷移金属の d 軌道と酸素の $2p$ 軌道とのエネルギー差に依存しており物質に強く依存するが、3d 電子系でも 5d 電子系でも、ざっくり $0.1 - 0.5\text{eV}$ である。電子相関に関わる量は、3d 電子系では U が $\sim 6\text{eV}$, J が $\sim 1\text{eV}$ であるが、5d 電子系では波動関数の広がりに応じて小さくなっており U が $\sim 2\text{eV}$, J が $\sim 0.2\text{eV}$ である。以上のことから、 Na_2IrO_3 では

$U > \zeta > J \sim t$ であることが分かる。

従って、多軌道 Hubbard 模型において、電子相関に関する項 H_{int} が主要な寄与を与えるが、これにより同一サイトにおける 2 重占有が排除される。Ir⁴⁺ イオンでは、 t_2 軌道に各サイトあたり 1 個のホールが存在するが、このホールは局在し系は Mott 絶縁体となる。次に大きな寄与をするのは、スピン軌道相互作用に関する項 H_{so} であるが、これは $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道と $J_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道への軌道の再構成を促す。これにより、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道がハーフフィルドの状態となり、ホールは $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道からなるバンドを運動すると考えられるが、そう単純な描像は成り立たない。というのも、先述したように、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態においては有効飛び移り積分がゼロとなっているため、伝導バンドを構成することができないからである。ホールの遍歴は、 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道への遷移を使って初めて可能となる。このような意味で、稜共有八面体より成る Ir 酸化物の磁性と伝導を議論するためには、スピン軌道相互作用を取り込んだ多軌道 Hubbard 模型を真正面から取り扱う必要がある。

3.4 Kitaev 模型

3.4.1 $(t_2)^4$ 電子配置

$J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態は Kramers 縮重を残しており、擬スピンの自由度が存在する。隣接する局在 $J_{\text{eff}} = 1/2$ スピン間には超交換相互作用が働くが、これは H_t に関する 2 次摂動により生じる。その導出のためには、中間状態である $(t_2)^4$ 電子配置に関する情報が必要である。 $(t_2)^4$ 電子配置のエネルギー準位を知るためには、その相補状態である $(t_2)^2$ 電子配置に対して調べればよい。 $(t_2)^2$ 電子配置に関するエネルギー準位を求めた後に、一体の物理量であるスピン軌道相互作用 ζ に関しては符号を反転し、二体の物理量である電子間相互作用 U, U', J, J' に関しては符号を据え置けば、 $(t_2)^4$ 電子配置のエネルギー準位が知れる。

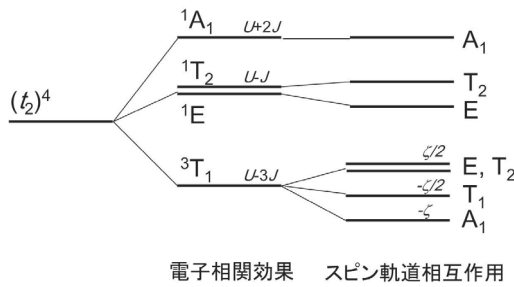
こうした事情により、以下ではしばらく $(t_2)^2$

電子配置を扱う。このように複数の電子が単一サイトの軌道を占有している場合にも、その電子状態を群論により分類することが可能である。 O 群の場合、 $(t_2)^2$ 状態は、 $^1A_1, ^1E, ^3T_1, ^1T_2$ の各表現で特徴付けられる状態に分類できる。それぞれの状態は 1, 2, 9, 3 重に縮退しているが、その和である 15 は、 t_2 電子系の軌道自由度 3 とスピン自由度 2 の積である 6 個の状態から 2 個の状態を選ぶ場合の数 $_6C_2$ と一致していることが確認できる。それぞれの規約表現の基底となる固有関数も、対称性の観点から求めることができ、

$$\begin{aligned}\varphi(^1A_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger + c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger + c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^1E, u) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger - c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger + 2c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^1E, v) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger - c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=1, \alpha) &= c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\zeta\uparrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=0, \alpha) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger - c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=-1, \alpha) &= c_{\eta\downarrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=1, \beta) &= c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\xi\uparrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=0, \beta) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger - c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=-1, \beta) &= c_{\zeta\downarrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=1, \gamma) &= c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\eta\uparrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=0, \gamma) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger - c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=-1, \gamma) &= c_{\xi\downarrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^1T_2, \xi) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger + c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^1T_2, \eta) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger + c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^1T_2, \zeta) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger + c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger) |0\rangle\end{aligned}$$

である。

対称性からエネルギーに関する情報を引き出せないのは、電子相関効果の働かない一電子系のときと同様である。Coulomb 相互作用の行列要素を実際に計算すると、 $E(^1A_1) = U + 2J' = U + 2J$, $E(^1E) = U - J' = U - J$, $E(^3T_1) =$

図9 $(t_2)^4$ 電子配置のエネルギー準位。

$U' - J = U - 3J, E(^1T_2) = U - J$ である。Hund 結合による利得により、 $S = 1$ の 3T_1 が $S = 0$ の $^1A_1, ^1E, ^1T_2$ よりも低いエネルギーを有していることが分かる。しかしながら、その他のエネルギーの大小関係を物理的に理解するのは簡単ではなく、例えば 1E と 1T_2 が同一のエネルギーを持っていることは偶然であり、共有結合性の効果などで波動関数が純粋な d 軌道から逸脱した際には一般に異なるエネルギーとなる。

以下の議論には必要ではないのであるが、折角なので $(t_2)^2$ 電子配置におけるスピン軌道相互作用の役割を評価しよう。ここでも 2 重群の概念を用いればよい。 $S = 0$ 状態が A_1 表現に、 $S = 1$ 状態が T_1 表現に属することを踏まえると、 $A_1 \times A_1 = A_1, E \times A_1 = E, T_1 \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2, T_2 \times A_1 = T_2$ より、 3T_1 のみ分裂することが分かる。その分裂エネルギーの様子は実際に計算しないといけないのであるが、書物を参照すると $E(A_1) = \zeta, E(E) = -\zeta/2, E(T_1) = \zeta/2, E(T_2) = -\zeta/2$ であることを知る [3]。

ここまで、 $(t_2)^2$ 電子配置について考えてきたが、 $(t_2)^4$ 電子配置に話を戻そう。 U, U', J, J' の符号を変えず、 ζ の符号を反転させることで、図9に示すエネルギー準位が得られる。

3.4.2 Kitaev 型相互作用

では、実際に $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態の擬スピン間に働く超交換相互作用を導いてみよう。現在考えているのは、 t_2 電子系の多軌道 Hubbard 模型の特殊な状況として、ホール数が格子の数と

同じ場合、つまり $(t_2)^5$ 電子配置であり、且つ $U > \zeta > t \sim J$ の場合である。ハミルトニアンが無摂動項 H_0 は H_{int} における $H_U, H_{U'}$ および H_{so} であり、各 Ir サイトの $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道に 1 個のホールが局在する。摂動項 H' は、 H_t および H_{int} における $H_J, H_{J'}$ である。

2 次摂動における中間状態は、隣接する Ir サイトにホールが 2 個詰まった状態である、ホールの詰まり方としては、2 個のホールが $J_{\text{eff}} = 1/2$ を占有することを考えたいが、これは $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道間の有効飛び移り積分がゼロであるため超交換相互作用に有限の寄与を与えない。従って、中間状態においてホールが $J_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道にも入る場合のことを考えなければならない。ホールが 2 個入ったときの電子状態のエネルギー準位は図9に示したものであるが、 $U > \zeta$ を考慮し中間状態におけるスピン軌道相互作用の寄与は無視できると仮定する*4。

2 次摂動の範囲で、Ir(1) と Ir(2) の $J_{\text{eff}} = 1/2$ スピンに対する有効ハミルトニアンは、

$$H_{1-2} = - \sum_{\alpha\beta} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \alpha | H_{t,1-2} | n \rangle \langle n | H_{t,1-2} | \beta \rangle}{E_n - E_0} | \alpha \rangle \langle \beta |$$

と書ける。ただし、 $| \alpha \rangle, | \beta \rangle$ は Ir(1) と Ir(2) に各 1 個の $J_{\text{eff}} = 1/2$ スピンが存在する状態である。例えば、Ir(1) のホールが φ_{1+} 、Ir(2) のホールが φ_{1+} を占有している状態を $| ++ \rangle$ と表すと (左側が Ir(1)、右側が Ir(2))、 $| \alpha \rangle, | \beta \rangle$ は $| ++ \rangle, | +- \rangle, | -+ \rangle, | -- \rangle$ のいずれかとなる (つまり、有効ハミルトニアンは 4×4 の行列式であり、16 個の係数を計算する必要がある)。 $| n \rangle$ は中間状態であり、Ir(2) が $(t_2)^6$ の半閉殻で、Ir(1) に 2 個のホールが詰まった状態である。この状態は、Ir(1) の 2 個のホールに関する 4 個の規約表現、計 15 個の波動関数で特徴付けられる。有効

*4 $\zeta > J$ なので真面目に取り扱った方が良い気もするが、そのような計算は行われているのだろうか？

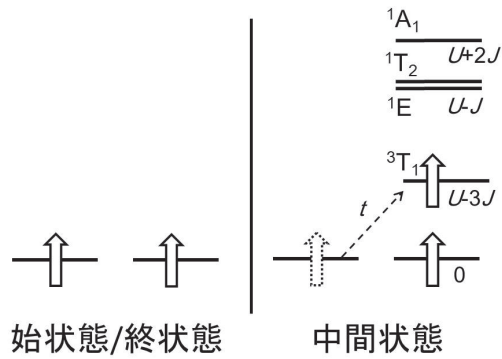


図 10 Kitaev 型相互作用に最も大きな寄与をする摂動過程。

ハミルトニアンの中に現れる行列要素は、例えば、

$$\begin{aligned} & \langle ++ | H_{t,1-2} | \varphi(^3T_1, M = -1, \gamma) \rangle \\ &= -\frac{1}{3} t \langle 0 | (c_{1\xi\downarrow} - ic_{1\eta\downarrow} + c_{1\xi\uparrow})(c_{2\xi\downarrow} - ic_{2\eta\downarrow} + c_{2\xi\uparrow}) \\ & \quad (c_{2\xi\uparrow}c_{1\eta\uparrow} + c_{2\xi\downarrow}c_{1\eta\downarrow} + c_{2\eta\uparrow}c_{1\xi\uparrow} + c_{2\eta\downarrow}c_{1\xi\downarrow}) \\ & \quad c_{1\xi\downarrow}c_{1\eta\downarrow} | 0 \rangle \\ &= \frac{2}{3} t \end{aligned}$$

のような計算により求められる。全ての中間状態に関して足し合わせることで、

$$\begin{aligned} H_{1-2} = & -\frac{1}{3} J \left(\frac{t}{U} \right)^2 (|++\rangle\langle ++| + |--\rangle\langle --| \\ & - |+-\rangle\langle +-| - |-+\rangle\langle -+|) \end{aligned}$$

が得られる（対角項の定数を見捨てている）。これは、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ スピン演算子 $\vec{S}$ を導入すると、

$$H_{1-2} = -\frac{4}{3} J \left(\frac{t}{U} \right)^2 S_1^z S_2^z \quad (9)$$

と書ける^{*5}。これが、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ スピン間の超交換相互作用であり、Kitaev 型相互作用と呼ぶことがある。

Kitaev 型相互作用の特徴は、強磁性的である、稜共有平面に垂直方向への Ising 異方性がある、通常の超交換相互作用に対して $J/U (\sim 0.1)$ のオーダーで小さい、の 3 点が挙げられる。これ

らの特徴の物理的な意味は、以下のようなものである。摂動過程としては、本来なら隣接サイトの $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道に飛び移れば良く、このような場合には Heisenberg 型の等方的な相互作用が生じると考えられる。しかしながら、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態では稜共有八面体の二つのパスで飛び移り積分が干渉してゼロとなってしまう。そのため、こうした $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道内での摂動過程は有限の寄与を与えない。むしろ、隣接サイトの $J_{\text{eff}} = 3/2$ 軌道へ遷移する過程が重要であり、特に Hund 結合 J によりエネルギー利得のある 3T_1 状態の寄与が大きくなる（図 10）。Hund 結合による利得のために超交換相互作用は強磁性的なものとなり、また超交換相互作用の大きさに J が露わに入ってくる。超交換相互作用が異方的である点は簡単に説明できないが、稜共有ボンドでは回転対称性が破れており、この軌道空間における回転対称性の破れがスピン軌道相互作用によりスピン空間の回転対称性の破れに伝わっていると考え、なんとなく理解することができる。

3.4.3 Kitaev 模型の数理

Na_2IrO_3 においては IrO_6 八面体が稜共有することで、蜂の巣格子を形成している。 $J_{\text{eff}} = 1/2$ スピンの間には、Kitaev 型相互作用が働いているが、重要なのは異方性の主軸がボンドにより異なることである。結晶構造をつぶさに眺めると、図 11 のような x, y, z 方向を主軸とする Kitaev 型相互作用が働いていることが分かり、そのハミルトニアンは、

$$H = -J \left(\sum_{x\text{-link}} S_i^x S_j^x + \sum_{y\text{-link}} S_i^y S_j^y + \sum_{z\text{-link}} S_i^z S_j^z \right) \quad (10)$$

である。これが Kitaev 模型である [6]。

Kitaev 模型において、スピンの間に強磁性的な相互作用が働いているため、強磁性秩序が安定ではないかと思うが、そう単純ではない。 x -link で相互作用する二つのスピンは、強磁性的に揃ってエネルギー利得を稼ぐために x 方向に向こうとする。しかしながら、こうして生じた x 方向を向いたスピンは、 y -link と z -link を通じて別のスピンと相互作用しているため、これらの link の相互作

^{*5} 係数部分が先行研究と合わないのですが、ご勘弁下さい。

$$H = -J \left(\sum_{x\text{-link}} S_i^x S_j^x + \sum_{y\text{-link}} S_i^y S_j^y + \sum_{z\text{-link}} S_i^z S_j^z \right)$$

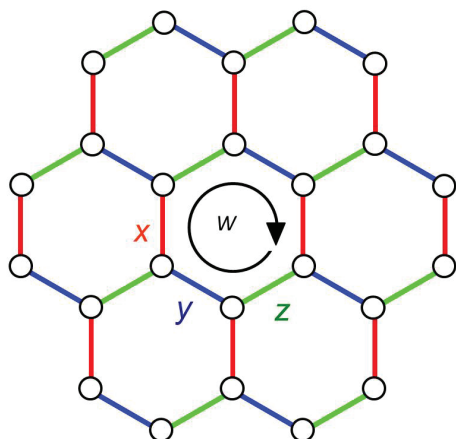


図 11 蜂の巣格子を有するイリジウム酸化物の有効模型。

用でエネルギー利得を稼ぐためには、スピンは y ないし z 方向を向かなければならない。つまり、スピンは x, y, z いずれの方向に向いて良いのか分からない状況にある。こうした幾何学的フラストレーションが存在する場合には、スピンは特定の磁気構造に秩序化することができず、有限のスピン相関を持ちながら動的に揺らぐことになる。こうした量子相のことをスピン液体と呼ぶ。

Kitaev 模型は数理科学的に著しい特徴を有しており、ある種の保存量の存在のために、2 次元の多体系であるにも関わらず数学的に厳密に解くことができる^{*6}。厳密解によると、基底状態はギャップレスのスピン液体である。また、Kitaev 模型は異方性のある場合に拡張でき、任意の J_x, J_y, J_z を有する模型に関してもやはり厳密解が得られている。相互作用の異方性が強い場合には、基底状態はギャップフルのスピン液体であり、素励起が非可換エニオンとして振る舞う。非可換エニオンは、トポロジカル量子コンピュータへの応用という観点から興味を惹いている。この他にも、Kitaev 模型の理論研究は様々な展開

を見せており、動的相関の厳密な導出 [7]、熱力学量における量子スピンの分数化 [8]、光誘起トポロジカル量子相の予言 [9]、3 次元系への拡張 [10, 11]、などの研究がなされている。

3.5 実験の現状

このように、 Na_2IrO_3 の有効模型は、スピン液体という新奇な巨視的量子状態を厳密解に有するという驚くべきことが分かった。では、実際の物質の示す物性はどのようになっているのだろうか？残念ながら期待しているようなエキゾチックな状況は実現しておらず、低温で zigzag 型の磁気秩序を示すことが判明している [12, 13]。その理由としては、理想的な結晶構造からのずれが挙げられている。Ir サイトにおいて局所的に三方晶の結晶場が働き立方対称性が崩れる場合、Ir のホールが有する軌道は理想的な $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道から修正を受けることになる [14, 15]。その結果生じる Ir スピン間の Heisenberg 型相互作用が、幾何学的フラストレーションの効果を弱め、磁気秩序を安定化させていると考えられる。 Na_2IrO_3 を記述するより精緻な模型を構築する研究が、盛んになされている [14, 15]。勿論、Ir 酸化物におけるスピン液体の探索研究も、いまなお最前線のテーマである^{*7}。

4 おわりに

遷移金属化合物の強相関電子物性を理解する上で鍵となっている概念は、1. 結晶構造（対称性）、2. 遷移金属の価数（電子数・電子配置）、3. 遷移金属の局所的な配位環境（八面体・四面体など）、4. 多面体の結合形態（頂点共有・稜共有・面共有）、5. スピン軌道相互作用の大きさ（原子番号）、6. アニオンの電気陰性度、7. 格子系との結合の大きさ、などである。これらの概念に着目し所定の手続きを経れば、任意の遷移金属化合物

^{*6} 本稿に書ききれなかったが、講演で内容に触れたい。

^{*7} Ir 酸化物の研究では、共鳴 X 線散乱が威力を発揮している [16, 18, 20, 22, 23]。講演では、筆者の Ir 酸化物に関する研究 [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23] も含めてその内容に触れる予定である

に対して有効模型が導出可能である。是非、実験家の皆さんには自分の扱っている物質の本質を記述する模型を考えて頂きたいし、理論家の皆様には自分の扱っている模型を具現する物質を考えて頂きたい。

本稿では、ケーススタディーとして銅酸化物超伝導体と蜂の巣格子を有するイリジウム酸化物を例にとり、微視的模型の構築を試みた。銅酸化物超伝導体においては、 $x^2 - y^2$ の単一軌道を考えればよく、またスピン軌道相互作用も無視できることから、とても単純な状況にある。しかしながら、導出された正方格子上的 Hubbard 模型および Heisenberg 模型を数学的に扱うことは困難であり、高温超伝導の理論的解明には至っていない。高温超伝導という衝撃的実験事実の前で、人間は無力だと思わざるを得ない。一方で、イリジウム酸化物においては、 t_2 軌道の多軌道性に真正面から向き合わなければならず、またスピン軌道相互作用も取り込まないという意味で、とても複雑な状況にある。しかしながら、導出された Kitaev 模型は数学的に厳密に解くことが可能であり、しかもその解はスピン液体の存在を意味している。とはいっても、実際の物質ではエキゾチックな量子状態は実現しておらず、がっかりさせられる。

「単純な系で劇的な現象が発現し、でも分からない」と、「一見すると複雑な系に美しい数理が潜み、でも実証できない」のでは、どちらが宜しいのか？実験家は銅酸化物超伝導体を楽しみ、理論家は Kitaev 模型を楽しめばよいというものだろうか？それとも、実験と理論がうまく繋がる、美しくかつ劇的な物性物理の世界があるのだろうか？強相関電子系の物性科学を志す若い皆さんに、是非、新しい世界を切り拓いて欲しいと思っている。

参考文献

- [1] 上村 洸, 菅野 暁, 田辺 行人, "配位子場理論とその応用" (裳華房, 1969).
- [2] 藤森 淳, "強相関物質の基礎—原子、分子か

ら固体へ" (内田老鶴圃, 2005).

- [3] J. S. Griffith, "The Theory of Transition-Metal Ions" (Cambridge University Press, 1971).
- [4] W. A. Harrison, "Elementary Electronic Structure" (World Scientific, 2004).
- [5] G. Jackeli and G. Khaliullin, Phys. Rev. Lett. **102**, 017205 (2009).
- [6] A. Kitaev, Ann. Phys. (Amsterdam) **321**, 2 (2006).
- [7] J. Knolle, D.L. Kovrizhin, J.T. Chalker, and R. Moessner, Phys. Rev. Lett. **112**, 207203 (2014).
- [8] Joji Nasu, Masafumi Udagawa, Yukitoshi Motome, arXiv:1504.01259.
- [9] M. Sato, Y. Sasaki and T. Oka, arXiv:1404.2010.
- [10] S. Mandal and N. Surendran, Phys. Rev. B **79**, 024426 (2009).
- [11] Joji Nasu, Masafumi Udagawa, and Yukitoshi Motome, Phys. Rev. Lett. **113**, 197205 (2014).
- [12] S. K. Choi, R. Coldea, A. N. Kolmogorov, T. Lancaster, I. I. Mazin, S. J. Blundell, P. G. Radaelli, Yogesh Singh, P. Gegenwart, K. R. Choi, S.-W. Cheong, P. J. Baker, C. Stock, and J. Taylor, Phys. Rev. Lett. **108**, 127204 (2012).
- [13] Feng Ye, Songxue Chi, Huibo Cao, Bryan C. Chakoumakos, Jaime A. Fernandez-Baca, Radu Custelcean, T. F. Qi, O. B. Korneta, and G. Cao, Phys. Rev. B **85**, 180403 (2012).
- [14] Jeffrey G. Rau, Eric Kin-Ho Lee, and Hae-Young Kee, Phys. Rev. Lett. **112**, 077204 (2014).
- [15] Y. Yamaji, Y. Nomura, M. Kurita, R. Arita, and M. Imada, Phys. Rev. Lett. **113**, 107201 (2014).

- [16] B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, and T. Arima, *Science* **323**, 1329 (2009).
- [17] K. Ohgushi, H. Gotou, T. Yagi, Y. Kiuchi, F. Sakai, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **74**, 241104(R) (2006).
- [18] K. Ohgushi, J. Yamaura, H. Ohsumi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, H. Takagi, M. Takata, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 217212 (2013).
- [19] Y. Hirata, M. Nakajima, Y. Nomura, H. Tajima, Y. Matsushita, K. Asoh, Y. Kiuchi, A. G. Eguiluz, R. Arita, T. Suemoto, and K. Ohgushi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 187402 (2013).
- [20] Yasuyuki Hirata, Kenya Ohgushi, Jun-ichi Yamaura, Hiroyuki Ohsumi, Soshi Takeshita, Masaki Takata, Takahisa Arima, *Phys. Rev. B* **87**, 161111 (2013).
- [21] Yasuyuki Hirata, Hiroyuki Tajima, and Kenya Ohgushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 035002 (2013).
- [22] M. Moretti Sala, K. Ohgushi, A. Al-Zein, Y. Hirata, G. Monaco, and M. Krisch, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 176402 (2014).
- [23] 大串 研也, 大隅 寛幸, 山浦 淳一, 有馬 孝尚, *日本結晶学会誌* **56**, 36 (2014).