

磁性体中のスピンの量子ネマティック状態

桃井 勉 (独立行政法人理化学研究所 351-0198 和光市広沢 2-1 e-mail: momoi@riken.jp)

磁性体において、スピン間相互作用の競合から生じる磁気フラストレーションにより、スピンのベクトル的な秩序は持たないが、スピン空間の回転対称性が破れたスピンネマティック状態が出現することが、最近の理論研究から明らかになった。この状態は、スピンが矢印でなく棒状自由度のように振る舞うスピン液晶的な新しい量子状態である。様々な物質系において、強磁性相の隣にスピンネマティック相が現れることが予想される。

1. はじめに

スピンや電子が強く相互作用しあう凝縮系における新しい量子相の探索が、盛んに行われている。その一つとして、スピン自由度を持つ粒子(電子、原子等)が局在する磁性体において、スピン間相互作用の競合により、スピンの長距離秩序が壊され、スピン自由度が液体のように振る舞う量子状態の探索が、ホットなトピックとなっている。

通常の磁性体では、スピン同士の相互作用により、反強磁性状態に代表されるような磁気秩序が作られる。これらの秩序状態では、スピンの回転対称性が破れ、局所的なスピン期待値が有限になり、秩序変数がベクトルとして振る舞う。ところが、スピン間相互作用に競合がある場合には、スピン秩序が不安定化し、全系にわたるスピンの長距離秩序が形成されにくくなる。このようにスピン秩序を不安定化するスピン間相互作用の競合を、磁気フラストレーションと呼ぶ。アンダーソンにより、 $S=1/2$ のスピンの三角格子を組む反強磁性体において、スピン秩序が壊れた量子磁性状態が提唱¹⁾されてから、磁気フラストレーションを持つ量子スピンモデルにおける、スピン秩序が無い新奇な量子状態の探索が盛んに行われてきた。²⁾ スピンのいかなる秩序も無い量子的な状態(いわゆる量子スピン液体)、あるいはスピン秩序は無いもののスピンの複合自由度(テンソル積)が秩序化する変わった状態³⁾の探索が精力的に行われ多くの注目を集めている。

これまでの研究の多くは、反強磁性相互作用が競合した系を対象としている。一方、近年、最近接相互作用が強磁性的であり、それと競合する反強磁性相互作用が存在する物質(以下、このような系をフラストレート強磁性体と呼ぶ)が、沢山見つかっている。それらの物質において、単純な磁性秩序状態では説明できない振る舞いが実験的に観

測されている。このようなフラストレート強磁性体における量子状態の理論的研究はごく最近までなされておらず、未知の領域であった。

本解説で、フラストレート強磁性体に出現する、新しいタイプの量子スピン液体的な状態についての我々の最近の研究を紹介したい。この状態は、スピンの局所的な磁化を持たないスピン無秩序状態であり、いかなる並進対称性も破れていないことから、スピン液体的な状態と言える。しかし、スピンの回転対称性が部分的に破れ、スピンのベクトルとしての秩序は無いが、ベクトルの向き(矢印)の自由度を取り除いた棒状のディレクターと呼ばれる自由度と同じ対称性の破れが起きている。この状態は、対称性が液晶におけるネマティック相と同じことから、スピンネマティック状態と呼ばれる新しい量子磁性状態になっている(図1参照)。この変わった量子磁性状態が、フラストレート強磁性体において、一般的に現れることが明らかになりつつある。その出現機構と特性について、さらにはどのような物質に現れることが期待されるかを解説したい。

2. フラストレート強磁性体

磁気フラストレーションを持つ磁性体における、スピン秩序もスピンの周期的構造(結晶)も有しない量子力学的な無秩序状態、いわゆる量子スピン液体状態の研究は、これまで主に、反強磁性相互作用の競合の効果に注目して行われてきた。

一方で、最近にわかに、強磁性的な最近接相互作用とそれと競合する反強磁性相互作用を有するフラストレート磁性体(フラストレート強磁性体)が注目を集めている。例えば、基底状態にスピンギャップが観測された擬2次元物質⁴⁾ $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ 、あるいは低磁場下において強誘電性を示す LiCuVO_4 を含む擬1次元辺共有型銅酸化物^{5,6)} がこのような相互作用を持つ。これらの物質は、電子が局在したモット絶縁体であり、 Cu^{2+} サイトにある d 軌道電子の局在スピン $1/2$ が作る磁性体である。いずれの物質も、 p 軌道を有する陰イオン (Cl^- あるいは O^{2-}) が正方形の単位胞を作り、その中心に Cu^{2+} が位置している。さらにこの陰イオンの正方形が辺を共有する形でつながり(図2参照)、2次元正方格子あるいは1次元鎖を形成している。このような結晶構造の場合には、最近接スピン間の相互作用は、グッドイナフ・金森則により強磁性的になることが

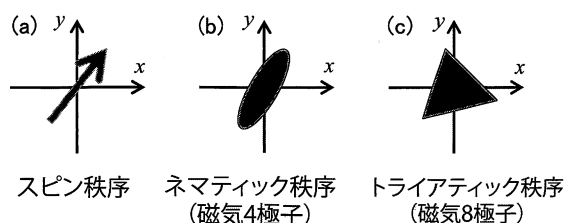


図1 各磁性相を特徴付ける秩序変数を持つスピン対称性。各秩序変数は、スピンの (a) ベクトル, (b) 2階対称テンソル, (c) 3階対称テンソルで与えられる。

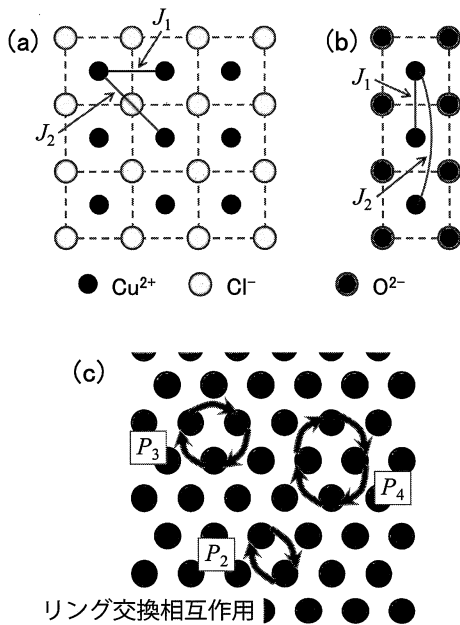


図2 フラストレート強磁性体に属する物質の結晶構造。(a) $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の CuCl 面。塩素イオンが作る四角形のほぼ中心に Cu^{2+} イオンがある。(b) 酸素辺共有型銅酸化物 LiCuVO_4 等の1次元鎖。(c) 三角格子を組む2次元固体ヘリウム3薄膜とその多スピン間相互作用。

知られている。簡単に言うと、 Cu^{2+} の d 電子が、陰イオンの p 軌道を介し隣接する Cu^{2+} サイトへ飛び移る摂動プロセスの遷移確率を持たず、その結果、反強磁性相互作用を生じない。そのため、直接交換相互作用から来る強磁性相互作用のみが効いてくる。一方で、次近接相互作用には、摂動的に出てくる反強磁性交換相互作用が強く存在している。これらの物質を、理論的に記述する最も単純化したスピンモデルは、強磁性の最近接相互作用 J_1 と反強磁性の次近接相互作用 J_2 を持つモデル（いわゆる J_1 - J_2 モデル）であろう。ハミルトニアンは、次のように与えられる。

$$H = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - h \sum_i S_i^z$$

ここで、 S_i^α ($\alpha = x, y, z$) は、スピン 1/2 のスピン演算子。一つ目の和はすべての最近接サイト対、二つ目の和はすべての次近接サイト対についてとる。最後の項は、磁場 h によるゼーマンエネルギーを表す。

他のフラストレート強磁性体の例としては、量子スピン液体的振る舞いが観測され^{7,8)}注目を集めている固体 ^3He 薄膜におけるヘリウム3原子の核スピン 1/2 が作る核磁性体がある。この系では、ヘリウム原子が持つ強い量子揺らぎにより、複数原子がリング交換（環状置換）する量子トンネル過程が存在する（図2(c)参照）。この過程により、核スピンの様々な多体リング交換相互作用が生じる。それらの中で、3体のリング交換から来る最近接強磁性相互作用が一番強くなっており、それと競合する反強磁性的な多体スピンのリング交換相互作用が多種存在することが、帯磁率等の温度依存性と経路積分モンテカルロ法によるシミュレーションの両者から示されている。

これまでの理論研究では、強磁性揺らぎの強いフラスト

レート系はあまり調べられていない。スピン秩序の崩壊、さらには新しい磁気秩序の形成に、強磁性揺らぎがどのような影響を与えるかを明らかにすることが、ここで紹介する研究の動機であった。

3. スピンネマティック状態とその出現機構

強磁性相互作用とそれと競合する反強磁性相互作用が共存する場合、どのような磁性状態が起こり得るか考えてみよう。当然ながら、強磁性相互作用が強い場合には、強磁性状態が安定になり、逆に反強磁性相互作用が強い場合には、反強磁性の秩序状態が安定になる。この2種類の相互作用の競合が強い時には、ちょうどこの2つの相がぶつかり合い、非常に量子揺らぎの大きな状態が実現することが期待される。このような場合に、量子揺らぎの効果により、その相境界に新しい量子相が出現することがよくある。

フラストレート強磁性体における新しい量子相の出現を知るには、磁場中の飽和磁場近傍におけるスピン励起（マグノン）の振る舞いを見ると理論的には理解しやすい。通常の強磁性体の場合、マグノンのスピン波励起は、波数空間の原点でエネルギーが零になるギャップレスモードを持つ。一方、反強磁性体では、例えば2次元正方格子上の場合、飽和磁場下で波数 (π, π) にギャップレスモードが現れる。このことは、飽和磁場より磁場を下げた場合に、スピンの横成分が波数 (π, π) の反強磁性秩序を持つ部分偏極状態（スピンの傾いた反強磁性状態）が出現することを反映している。ところが、強磁性相互作用と反強磁性相互作用の競合が強い領域では、マグノンの局在性が強くなり、運動量空間の線あるいは面上の広がった領域で励起エネルギーが零になる異常な零モードが現れる。この現象は、強磁性相互作用と反強磁性相互作用の競合により、マグノンが動き回るプロセスがキャンセルしてしまうためである。このような場合には、磁場を飽和磁場から下げた時に、横成分の部分格子磁化は形成されにくく、量子揺らぎの効果が重要になる。

では、フラストレートした強磁性体において、どのような状態が量子力学的に安定化するのであろうか。ここに、相互作用が部分的に強磁性的であることが効いてくる。2つのマグノンが、束縛マグノン対を作り、安定な束縛状態を形成する。⁹⁾ この状態は、 d 波の空間的対称性を持ち、反強磁性相互作用 J_2 が起こすホッピング過程により、運動エネルギーを得し安定化する（図3参照）。マグノンが個々に独立にほぼ局在しているより、マグノン対を形成し動き回る方がエネルギー的に安定になるのである。最近、このような束縛マグノン対の形成が、正方格子のみならず、三角格子、¹⁰⁾ あるいは1次元ジグザグ格子上^{11,12)}のフラストレート強磁性体においても確認されている。このマグノン対が完全偏極状態に引き起こす不安定性が、飽和磁場より低い磁場下に出現する新しい量子相を作る（図4参照）。この状態中では、このマグノン対が、ボーズ統計に従う一つ

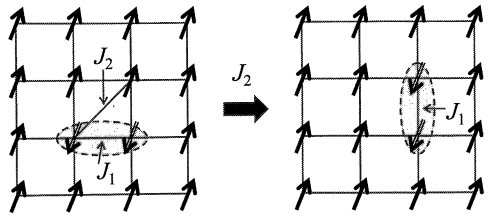


図3 正方格子 J_1 - J_2 模型における、マグノン2つが作る束縛状態の運動の様子。 d 波の空間対称性を持つため、反強磁性相互作用 J_2 を用いたホッピングによりエネルギーが下がる。

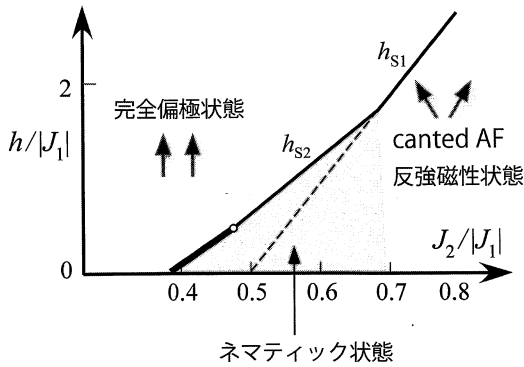


図4 フラストレート強磁性体の磁場中の相図。スピン完全偏極相とスピンの部分偏極した反強磁性(canted AF)相の間にスピンネマティック相が現れる。この時、飽和磁場 h_{S2} において、束縛マグノン対の励起が偏極状態への不安定化を引き起こす。一方、反強磁性相互作用が強い領域では、飽和磁場 h_{S1} において、通常のマグノン励起による不安定化が現れる。

の粒子として振る舞い、波数空間の原点にある最低エネルギーのモードに凝縮する。

このような理論的な理解の仕方は、飽和磁場近傍のスピン状態を、磁気励起(マグノン)の低密度状態として記述するとらえ方である。この量子状態の磁気的特性を理解するために、もう少しこのとらえ方で、この相の性質を見てみよう。マグノン対のボーズ・アインシュタイン凝縮(BEC)が起きている場合には、粒子間の位相のコヒーレンスが形成されており、

$$\langle S_i^- S_{i+1}^- \rangle = \varphi e^{2i\theta}, \quad \varphi > 0$$

の関係が成り立つ。ここで、 $S_i^- S_{i+1}^-$ はマグノン対粒子の生成演算子、 θ はスピン z 軸周りの回転角度を表す。粒子の生成演算子がスピン演算子2個から作られることから、スピン回転に依存する位相の角度は 2θ となる。この粒子の生成演算子を実部と虚部に分けると

$$\begin{aligned} \langle S_i^x S_{i+1}^x - S_i^y S_{i+1}^y \rangle &= \varphi \cos 2\theta, \\ \langle S_i^x S_{i+1}^y + S_i^y S_{i+1}^x \rangle &= -\varphi \sin 2\theta \end{aligned}$$

という関係が成り立つことが分かる。⁹⁾ この左辺が、スピンの対称化された2階のテンソルになっており、スピンネマティック秩序変数³⁾(スピンの四極子秩序変数)になっている。実際に、この秩序変数の値が θ を180度回転すると元に戻る振る舞いを示すことから、2つのスピンが作る自由度がベクトル的でなく、液晶の棒状回転子(ディレ

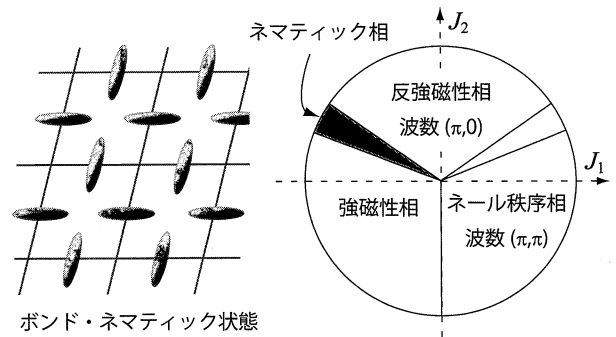


図5 正方格子 J_1 - J_2 模型のスピンネマティック状態におけるボンド上のディレクター構造(左)とゼロ磁場相図(右)。 J_1 が負(強磁性的)、 J_2 が正(反強磁性的)の領域にネマティック相が現れる。

クター)のように振る舞うことが分かる。また、波数零の粒子が凝縮していることから分かるように、この状態は並進対称であり、周期的な構造化(粒子の結晶化)は起こらない。さらに、スピン横成分の相関関数 $\langle S_i^x S_j^x \rangle$ は、演算子 S_i^x がマグノン対を壊すために、束縛エネルギー分のギャップが空いた指数関数的振る舞いを示す。一方、スピンの縦成分の相関関数 $\langle S_i^z S_j^z \rangle - \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle$ は、スピンのネマティック秩序に伴うギャップレスモードの出現のために、べき乗則的に振る舞う。これらの特徴から、スピンネマティック状態は、スピン秩序を持たない一種のギャップレス量子スピン液体であるとみなせる。

以上の議論は、飽和磁場近傍で信頼できる解析結果にもとづくものであったが、正方格子 J_1 - J_2 模型では、有限系の数値対角化による低励起スペクトルの解析から、 d 波の対称性を持つマグノン対の凝縮が、飽和磁場から零磁場までのすべての磁化において起こることが確認された。⁹⁾ また、零磁場の基底状態におけるネマティック相関関数は、図5に示したネマティック秩序に対応する特徴を示す。ネマティック秩序のディレクターが縦ボンドと横ボンドで直交するのは、マグノン対が d 波の空間対称性を持つことに由来する。有限系の数値計算結果は、このネマティック相が強磁性相と反強磁性相の間の有限のパラメータ領域に安定に存在することを示唆する。

4. 様々なスピン多極子状態

その後の異なる格子構造を持つ系の研究、あるいは多スピンによる反強磁性相互作用を含む多体交換模型の研究により、フラストレート強磁性体では、強磁性相と反強磁性相の間にマグノン束縛粒子の凝縮により形成される量子スピン多極子相が、一般的に出現することが明らかになりつつある。中でも興味ある例として、格子の形や相互作用の種類に依存して、束縛状態を作るマグノンの数が、3個あるいは4個になる場合がある。以下、2例紹介したい。

まず、最初の例は、三角格子上の多体リング交換模型である。¹⁰⁾ 2章でも述べた通り、この模型は、2次元の固体ヘリウム3薄膜の核磁性を良く記述すると思われる。

この模型において、強磁性状態が消失する相境界近傍を調べると、相互作用のパラメーターに依存して3個のマグノンの束縛状態が安定化する場合と、 $d+id$ 波の対称性を持つ2個のマグノンの束縛状態が安定化する場合がある。この3個のマグノンの束縛粒子が凝縮する相では、トライアティック秩序(八極子秩序)を持つ量子多極子状態が形成される。トライアティック秩序状態では、三角形単位胞内の3個のスピンの作る複合スピン自由度が、図1(c)のような正三角形と同じ対称性を持つスピン構造を作り、この自由度が長距離秩序を形成する。これらの多極子状態と、実験で観測されたスピン液体的振る舞い^{7,8)}の関係の解明が待たれている。

第2の例は、ジグザグ鎖と呼ばれる、最近接スピン間相互作用が強磁性、次近接スピン間相互作用が反強磁性になっている1次元系である。¹²⁾ この系では、強磁性相互作用を大きくするにつれて、束縛状態を構成するマグノンの数が、2から3へ、3から4へと、逐次、大きくなる階層構造が見られる。高磁場において、これらマグノン束縛粒子がボーズ気体として振る舞い、多極子朝永-ラッティンジャー(TL)液体を作る。この状態では、スピンの横成分は指数関数的に減衰するのに対し、スピン多極子自由度の相関関数はべき乗的に振る舞い、この系における一番強い相関を与える。ボゾン化法による有効理論から得られた長距離における相関関数の振る舞いと、密度行列繰り込み群法により数値的に得られた相関関数は、非常に良い一致を示しており、多極子TL液体の存在が裏付けられた。

5. おわりに

フラストレート磁性体におけるスピンネマティック状態についての最近の理論的研究の進展を紹介した。強磁性が消える相境界近傍に、スピンネマティック相(あるいはスピン多極子相)が一般的に出現することが予想される。

ここで紹介したマグノン不安定性による解析は、飽和磁場近傍の高磁化状態で信頼性が高い。零磁化を含む低磁化における磁性状態は、マグノン対の高密度・強相関領域であるため、マグノン対が安定に残るか今後さらなる理論的研究による検証が必要であろう。また、実験によりどのようにスピンネマティック状態を検出するかが、今後の重要な課題となる。そのためにもスピンネマティック状態における動的物理量の理論的な解明が必要であろう。例えば、1次元の多極子TL液体では、NMRの緩和率が著しく減少することが予想される。¹³⁾ これは、スピンの横成分の励

起にギャップが空いていることによる。しかし、ネマティック秩序がボンド上に定義されていることから、2次元・3次元系の理論的な取扱いは難しい。ごく最近、スピンのフェルミオン表示を用いた平均場理論¹⁴⁾が構築されたばかりであり、今後の理論の展開が期待される。

本解説の主な部分は、Nic Shannon(ブリストル大)、Philippe Sindzingre(パリ第6大)両氏との共同研究の成果である。また、その後の関連する部分は、Lars Kecke, 古崎 昭, 佐藤正寛, 進藤龍一(以上, 理研), 引原俊哉(北大), 久保 健(青学大)の各氏との共同研究によるものである。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) P. W. Anderson: *Mater. Res. Bull.* **8** (1973) 153.
- 2) G. Misguich and C. Lhuillier: in *Frustrated Spin Systems*, ed. H. T. Diep (World Scientific, Singapore, 2004).
- 3) A. F. Andreev and I. A. Grishchuk: *Sov. Phys. JETP* **60** (1984) 267.
- 4) H. Kageyama, *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 1702; 陰山 洋, 他: *固体物理* **41** (2006) 129.
- 5) M. Enderle, *et al.*: *Europhys. Lett.* **70** (2005) 237.
- 6) 他のジグザグスピン鎖物質は、例えば、文献 [M. Hase, *et al.*: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 104426] の表1を参照。
- 7) K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata and H. Fukuyama: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3451.
- 8) R. Masutomi, Y. Karaki and H. Ishimoto: *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 025301; 梶富龍一, 柄木良友, 石本英彦: *固体物理* **39** (2004) 379.
- 9) N. Shannon, T. Momoi and P. Sindzingre: *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 027213.
- 10) T. Momoi, P. Sindzingre and N. Shannon: *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 257204.
- 11) A. V. Chubukov: *Phys. Rev. B* **44** (1991) R4693.
- 12) T. Hikihara, L. Kecke, T. Momoi and A. Furusaki: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 144404.
- 13) M. Sato, T. Momoi and A. Furusaki: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 060406(R).
- 14) R. Shindou and T. Momoi: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 064410.

(2009年12月22日原稿受付)

Spin Nematic States in Frustrated Magnets

Tsutomu Momoi

abstract: Recent theoretical studies revealed that “magnetic frustration” in magnetic compounds, driven by competing spin interactions, can destabilize local spin ordering, instead giving rise to formation of a spin nematic state. Though spins do not show any vector order, spin degrees of freedom on each bond behave as a director (headless arrow) showing a directional order, which is similar to nematic order in liquid crystals. It was found that the spin nematic phase often appears proximity to the ferromagnetic phase boundary.