

学位論文

カゴメ格子に関連したフラストレート磁性体の理論的研究

(Theoretical study on frustrated magnets
related to kagome lattice)

平成 28 年 12 月博士 (理学) 申請

東京大学大学院理学系研究科

物理学専攻

溝口 知成

目次

謝辞	v
概要	vii
Abstract	ix
第1章 序論	1
第I部 ハイパーカゴメ格子をもつイリジウム酸化物の有効スピン模型と基底状態	5
第2章 イントロダクション	7
2.1 $5d$ 電子系の物理：スピン軌道相互作用と電子相関の協奏	7
2.2 イリジウム酸化物のローカルな電子状態	8
2.3 様々なイリジウム酸化物	9
2.4 ハイパーカゴメ格子をもつイリジウム酸化物	10
2.4.1 実験的研究のまとめ	11
2.4.2 理論的研究のまとめ	14
2.5 研究の目的と概要	16
第3章 有効スピン模型の導出	17
3.1 ハイパーカゴメ格子の構造と対称性	17
3.2 ボンド・サイトの分類	19
3.3 有効スピン模型の導出	20
3.3.1 電子系のハミルトニアン	20
3.3.2 強結合展開	23
3.3.3 模型の簡単化:理想的なハイパーカゴメ格子	24
第4章 基底状態相図	27
4.1 手法	27
4.1.1 Luttinger-Tisza 法	27
4.1.2 Simulated annealing 法	28
4.2 基底状態相図: 2パラメーターの場合	29
4.2.1 J - D 模型	29
4.2.2 J - K 模型	31

4.2.3	J - Γ 模型	31
4.3	基底状態相図: 3 パラメーターの場合	32
4.4	基底状態相図: 4 パラメーターの場合	34
4.5	実験との対応	35
第 5 章	まとめと展望	37
第 II 部	カゴメ格子上的古典スピン液体における分数電荷間相互作用	39
第 6 章	イントロダクション	41
6.1	トポロジカル相と励起の分数化	41
6.2	古典スピンアイスとモノポール: 古典スピン系における分数励起	42
6.3	分数励起間相互作用に由来する新奇な状態	44
6.4	研究の目的と概要	44
第 7 章	カゴメ格子上的 J_1 - J_2 - J_3 イジング模型とその基底状態	47
7.1	ハミルトニアンと電荷表示	48
7.2	電荷描像に基づく基底状態相図の理解	49
7.3	$J > 0$ の相境界の導出	52
7.3.1	ガウスの法則と同符号電荷クラスタ	53
7.3.2	エネルギーの評価	55
第 8 章	有限温度の解析手法	59
8.1	古典モンテカルロ法	59
8.1.1	Loop update	59
8.1.2	String update	60
8.1.3	新しい worm algorithm	61
8.2	Husimi tree 上の Bethe 近似	62
8.2.1	対称性の破れがない場合	63
8.2.2	対称性の破れがある場合	67
第 9 章	有限温度の性質	69
9.1	有限温度相図	69
9.2	電荷秩序相	69
9.2.1	比熱・エントロピー・磁化率	69
9.2.2	静的磁気構造因子	71
9.2.3	有限サイズスケーリング	73
9.3	新しいスピン液体	74
9.3.1	比熱・エントロピー・磁化率	74
9.3.2	静的磁気構造因子	79
第 10 章	まとめと展望	83

付録 A	Luttinger-Tisza 法による厳密解の導出	85
A.1	J - K 模型	85
A.1.1	LT ハミルトニアンブロック対角化	85
A.1.2	$K > 0$	87
A.1.3	$K < 0$	88
A.1.4	J - K 模型における偶発的 $SU(2)$ 対称性	90
A.2	J - Γ 模型	91
A.2.1	Γ 項のみの極限	91
A.2.2	ハイゼンベルグ項がある場合	93
付録 B	$q = 0$ の磁気秩序相の静的磁気構造因子	95
付録 C	$q = 0$ の磁気秩序相のスピンスカラーカイラリティ	99
付録 D	有限サイズスケールリングと転移温度の決定	101
D.1	有限サイズスケールリング	101
D.2	Binder parameter	102
付録 E	自己相関関数の計算による新しい worm algorithm の緩和の評価	105
付録 F	電荷密度の温度依存性	107

謝辞

本論文の作成にあたり、以下の方々にお世話になりましたので御礼申し上げます。

まず、指導教官の小形正男教授には修士・博士課程の5年間を通して様々な面で大変お世話になりました。物理の基礎的なことから研究に関することまで、時間を問わず議論に応じていただき、多くのことを学ぶことができました。小形研究室の助教である松浦弘泰先生には、研究生活の様々な面でアドバイスをいただきました。小形研究室のメンバーの皆さんとはときに研究について議論したり、ときにセミナーをして一緒に勉強したりと互いに切磋琢磨しあい、充実した研究生活を送ることができました。

本論文の第I部は2015年にトロント大学のYong Baek Kim教授のグループに滞在した際に行ったものです。滞在を受け入れてくださったYong Baek Kim教授とグループの皆様、特に共同研究者のKyusung Hwang氏とEric Kin-Ho Lee氏に感謝いたします。

本論文の第II部は学習院大学の宇田川将文准教授と沖縄科学技術大学院大学のLudovic D. C. Jaubert氏との共同研究です。両氏には貴重なお時間をいただいて多くの議論をしていただきました。厚く御礼申し上げます。

博士課程の3年間、大学院リーディングプログラム・フォトンサイエンスリーディング大学院(ALPS)から様々な支援をいただきました。

最後に、ここまで私を支えていただいた両親と家族に心から感謝いたします。

概要

本論文では、フラストレート磁性体とスピン液体に関連する2つの研究結果をまとめる。

まず第I部では、ハイパーカゴメ格子をもつイリジウム酸化物 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の磁性に関する研究結果を示す。

$\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ は量子スピン液体の候補物質として注目されている物質である。一般に Ir_2O_6 の正八面体構造をもつイリジウム酸化物では、電子相関と強いスピン軌道相互作用の協奏によって、擬スピン $j_{\text{eff}} = 1/2$ の状態が低エネルギーの物理を支配する。これは強い量子揺らぎがあることを意味し、量子スピン液体の実現に有利である。さらに $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ では、Ir の磁気モーメントが3次元のカゴメ格子 (ハイパーカゴメ格子) 上にあり、量子スピン液体のもう1つの鍵である強い幾何学的フラストレーションも有している。

実際に、実験的には、磁化率や比熱に異常がないなど量子スピン液体の兆候が見られている。一方で、 μSR や NMR では最低温領域でスピンダイナミクスの凍結が観測されている。したがって、本物質の基底状態が量子スピン液体であるか、磁気秩序状態であるのか、または静的で乱れた状態なのかは未だに解明されていない。

本研究では、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の低温での振る舞いを解明するための出発点として、理想的なハイパーカゴメ格子における局在スピンモデルの解析を行った。まず、多軌道ハバードモデルから出発した有効スピンモデルの導出を行った。その結果、4つのパラメーターをもつ J - K - D - Γ モデルを得た。次に、得られた有効スピンモデルに対して、基底状態相図の解析を行った。その結果、多様な異方的相互作用の組み合わせにより、3つの特徴的な $q = 0$ の磁気秩序状態 (\mathbb{Z}_2 、 \mathbb{Z}_6^{2p} 、 \mathbb{Z}_6^{1p} 状態) が発現しうることを示した。

次に第II部では、カゴメ格子上の J_1 - J_2 - J_3 イジングモデルにおける、分数電荷間の相互作用の効果を調べた結果を示す。

分数化は物質のトポロジカルな状態の普遍的な性質であり、これを調べることはトポロジカルな状態の性質を理解することにつながる。特に、分数自由度間の多体効果は、新奇な状態を生み出す可能性がある。

分数化はフラストレートした古典スピンモデルでも起こる。古典スピンモデルで得られる古典スピン液体は、量子スピン液体の母体となるので、古典スピンモデルにおける分数化を調べることでその「量子版」の性質を理解することができると考えられる。

分数自由度間の相互作用を調べるために、カゴメ格子上の J_1 - J_2 - J_3 イジングモデルの熱力学的性質を調べた。カゴメ格子では、各三角形上で3つのスピンの和を「電荷」と定義すると、この電荷が分数化された自由度となっている。本モデルでは次近接相互作用 (J_2) と次々近接相互作用 (J_3) が電荷に対する短距離相互作用を誘起する。

本研究では、まず、電荷に基づく基底状態の物理的描像の提示と、相境界についての厳密な議論を行った。その結果、電荷の間の相互作用に起因する電荷のパターン形成、すなわち、電荷の

長距離秩序状態をもつ古典スピン液体や、電荷の特定のパターンをもつが長距離秩序はもたないような古典スピン液体を見出した。次に、有限温度相図、熱力学量、静的磁気構造因子を、古典モンテカルロ法および Husimi tree 上の Bethe 近似を用いて調べた。その結果、電荷に長距離秩序のない古典スピン液体は、新奇な残留エントロピーの値と静的磁気構造因子の「半月型」構造に特徴付けられる新しい古典スピン液体であることを明らかにした。

Abstract

In this thesis, the results of two studies related to frustrated magnetism and spin liquids on a kagome and a hyperkagome lattice are presented.

In Part I, we develop a microscopic theory of magnetism in the hyperkagome iridate $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$.

$\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ is regarded as a promising candidate of a quantum spin liquid. In iridates with IrO_6 octahedra, a low-energy physics is dominated by a pseudo-spin $j_{\text{eff}} = 1/2$ state due to combination of an electron-electron interaction and a strong spin-orbit coupling, and this small moment induces a strong quantum fluctuation, which suppresses a magnetic orders and opens up a way to quantum spin liquids. Among such iridates, in $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$, Ir^{4+} ions are on a hyperkagome lattice (i.e., three-dimensional version of a kagome lattice). As is the case with a kagome lattice, a hyperkagome lattice has a strong geometrical frustration, which is another factor to realize quantum spin liquids.

Nevertheless, the true ground state of this material is still unclear. In an experimental side, thermodynamic quantities such as a magnetic susceptibility and a specific heat do not show any singularity thus the ground state of this material is possibly a quantum spin liquid. In contrast, recent μSR and NMR studies show that spin freezing occurs at the very low-temperature region, which contradicts a picture of a liquid state.

In this work, we analyze an local-moment model on a ideal hyperkagome lattice, as a starting point to reveal the low-energy physics in $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$. We first derive an effective c spin model from an electric multiorbital Hubbard model. As a result, a four-parameter model, i.e., J - K - D - Γ model, is obtained. We then investigate a ground state phase diagram of the obtained model at classical level, and find three characteristic magnetically-ordered states with ordered vector $\mathbf{q} = 0$.

In Part II, we investigate effects of interaction between fractional charges on J_1 - J_2 - J_3 Ising model on a kagome lattice.

Fractionalization, where original degrees of freedom of models are separated into smaller components, is a universal property of topological states of matter, and understanding the properties of fractionalized objects leads to the deeper understanding of the topological states themselves. In particular, interactions between fractional objects are particularly intriguing, since it may induce novel topological states.

Fractionalization can be seen even in classical spin liquids. Classical spin liquids, which are “parents” of quantum spin liquids, provide a nice playground to investigate the many-body effect of fractional objects, since they are expected to have common properties with their quantum analogs.

To this aim, we investigate equilibrium properties of J_1 - J_2 - J_3 Ising model on a kagome lattice. On a kagome lattice, we can define magnetic charges on triangles. In this model, the second and the third neighbor interactions can be transformed into a short-range interaction between magnetic charges.

We first show the physical pictures of ground states from a viewpoint of charge degrees of freedom, and present a rigorous argument on a phase boundary. We find that the short-range interaction between the magnetic charges induces the recombination of them; as a result, classical spin liquids, with and without a long-range order of charges, are found. Then, by using the classical Monte Carlo simulation and Bethe approximation on a Husimi tree, we elucidate the finite-temperature phase diagram, thermodynamic quantities, and static structure factors. We find that the classical spin liquid without a long-range order of charges is a new classical spin liquid, characterized by residual entropy and “half-moon” pattern in the static structure factor.

第1章 序論

物質における相転移は、物性研究の最も基本的な興味の一つである。従来、相転移とは系の持つ対称性を自発的に破ることであると考えられてきた。例えば、結晶の形成は並進対称性の破れ、磁気転移はスピン空間での（連続あるいは離散的な）回転対称性の破れ、超伝導転移は $U(1)$ ゲージ対称性の破れとそれぞれ結びついている。これらの相転移は、基本的には自由エネルギーを最小化するための内部エネルギーとエントロピーの競合で起こる。すなわち、高温ではエントロピーの利得を重視するために系を乱雑な状態に保とうとし、低温では内部エネルギーの低い、秩序をもった状態を選択する。自発的対称性の破れと相転移を記述する理論は、Landau 理論である。Landau 理論においては、対称性の破れを記述する局所的な「秩序変数」が設定され、自由エネルギーを最小とする秩序変数の値から自発的対称性の破れと相転移を理解することができる。

一方で、絶対零度でも対称性の破れを伴う秩序化が起こらない場合がある。その一例として、スピン液体があげられる。スピン液体とは、相互作用する局在スピン系における、絶対零度でも対称性の破れまたは長距離秩序をもたない状態のことである。歴史的には、スピン液体の存在は、三角格子量子 Heisenberg 模型の基底状態を説明するために 1973 年に Anderson によって予言され [1, 2]、のちに銅酸化物高温超伝導体のベースになる状態として再び注目を集めた [3]。スピン液体の起源として、幾何学的フラストレーションと量子ゆらぎがあげられる。幾何学的フラストレーションが起源となるスピン液体の代表例は三角格子上の反強磁性イジング模型である。三角格子上の反強磁性イジング模型は厳密解があり、基底状態でも有限の残留エントロピーを持つことが知られている [4]。この例のように、古典系で生じるスピン液体は、巨視的な基底状態の縮退で特徴付けられている。このような状態は、後述する量子スピン液体と区別するために、古典スピン液体（または協力的常磁性）と呼ばれる。一方、量子ゆらぎによって生じるスピン液体の代表例は 1 次元におけるスピン $\frac{1}{2}$ の反強磁性 Heisenberg 模型である。1 次元系では、強い量子揺らぎのために一種の臨界状態が実現し [5, 6]、巨視的な基底状態の縮退はない。このように量子スピン系で生じるスピン液体を量子スピン液体と呼ぶ。

量子スピン液体は対称性の破れを伴わないことから、Landau 理論によって記述することはできない。対称性の破れを伴わないが、トポロジーと密接な関連をもつ非自明な状態を包括した概念が「トポロジカル相」である [7]。これらの状態は、従来の対称性の破れを伴った秩序状態とは異なり、絶対零度の量子力学的な基底状態波動関数の性質に特徴付けられる。例えば、量子ホール系では、絶対零度で磁場を変化させると、対称性の破れは起こらないにも関わらず系の波動関数の性質が変化し、その変化はホール抵抗率のプラトーとして検出される。トポロジカル相は、基底状態の縮退度が系のトポロジーに依存する [8]、素励起が分数化する [9] などの特異な性質を有している。量子スピン液体もトポロジカル相の一つであると考えられている [10]。ゆえに、量子スピン液体は単に秩序化を起こさないということに留まらない、スピン系における本質的に新しい状態であり、その探索は物性物理の興味深い問題の一つである。

量子スピン液体を現実的な物質あるいは理論模型で探索するという観点では、前述のように強い幾何学的フラストレーションが磁気秩序状態の形成を妨げ、量子スピン液体を実現させる可能性がある [11]。幾何学的フラストレーションをもつ格子のなかで、カゴメ格子は、量子スピン液体の実現の有力な候補である。カゴメ格子は三角形が頂点を共有して繋がった構造を有している (図 1.1 参照)。ユニットである三角形の上の 3 つのサイトにスピンを置き、最近接の反強磁性的相互作用を考えると、すべてのボンドでエネルギーを最小化することはできず、フラストレーションを有する。さらにその三角形が隣の三角形と 1 つのスピンのみを共有する接続性の低い構造をとることで、先に例示した三角格子よりも強いフラストレーションを有したスピン系が実現する。実際に、カゴメ格子をもつ系では、量子スピン液体の実現候補物質が多く発見されている [12–14]。

理論的な観点からは、最もシンプルな模型であるスピン $1/2$ の Heisenberg 模型の基底状態や素励起の性質を解明する [15,16] ことも、もちろん重要な課題である。しかし一方で、現実の物質を対象とすると、Heisenberg 模型を超えた模型を考慮することも重要である。なぜなら、フラストレーション系では低エネルギーに多くの状態が集まっているので、たとえ微小でも付加的な相互作用が加わることでその縮退が解けて低温での振る舞いを劇的に変化させる可能性があるからである。また、純粋に理論的な観点からも、付加的な相互作用が新奇な状態を生み出す可能性があり、興味深い。

この観点から、本論文ではカゴメ格子に関連する 2 つの系における、反強磁性的な最近接相互作用を超えた多彩な相互作用の効果について述べる。第 I 部は $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ という物質に関する研究である。この物質は磁気モーメントがカゴメ格子の 3 次元版である「ハイパーカゴメ格子」をもつ。本研究では、本物質に対する有効模型の微視的な構築と、その基底状態の解析を行なった。第 II 部は分数電荷をもつ古典スピン液体における分数電荷間相互作用の効果に関する研究である。本研究では、「電荷」という描像が有効になるスピン模型に対し、その電荷間の多体効果によって生じる新しいスピン液体の探索を目指した。

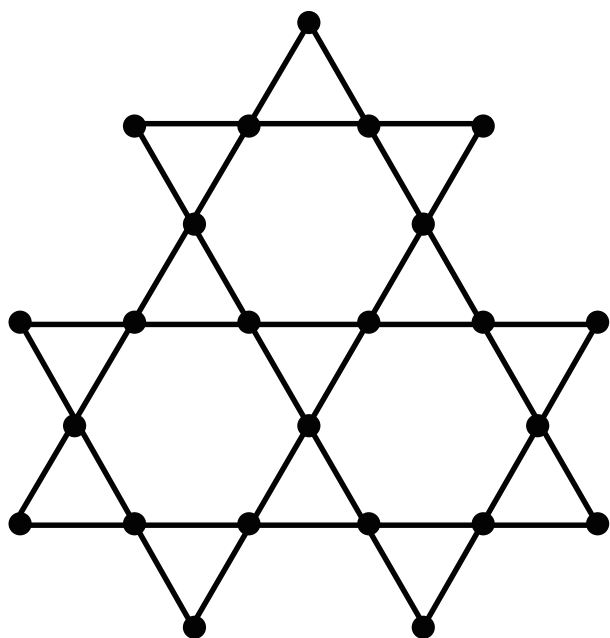


図 1.1: カゴメ格子。

第I部

ハイパーカゴメ格子をもつイリジウム酸化物の有効スピン模型と基底状態

第2章 イントロダクション

本章では第I部で取り扱う $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ に関する研究の背景を説明する。 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の磁気モーメントは Ir^{4+} イオンに由来し、その電子状態は $5d$ 電子が担っている。 $5d$ 電子系ではスピン軌道相互作用と電子相関の協奏に起因する新しい物理が注目されている。そこでまず、 $5d$ 電子系の電子状態について一般的な性質を説明する。次に、イリジウム酸化物のローカルな電子状態について具体的に説明する。続いて、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ 以外のイリジウム酸化物に関する簡単なまとめを提示する。次に、本題となる $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の実験的研究と理論的研究に関してまとめる。最後に本研究の目的と、第I部の構成について述べる。

2.1 $5d$ 電子系の物理：スピン軌道相互作用と電子相関の協奏

遷移金属酸化物は固体物理の中心的な研究対象の1つである [17, 18]。特に、遷移金属の磁性理論は強相関効果、スピンや軌道の複合的な自由度の取り扱いなど多くの基本的な問題を内包しているために集中的な研究がなされ、さらに1980年代の銅酸化物高温超伝導体の発見以降は強相関効果由来の超伝導という一大テーマに発展した。

この遷移金属酸化物研究の発展の流れの中で、近年、 $5d$ 電子系をもつ物質群が注目を集めている [19–21]。 $5d$ 電子系で鍵となるのはスピン軌道相互作用と電子相関の協奏である。スピン軌道相互作用は、相対論的效果によって電子の軌道角運動量とスピン角運動量の間を生じる結合である。スピン軌道相互作用はディラック方程式の非相対論極限をとることで導出でき、その表式は

$$H_{\text{SO}} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} (\mathbf{E} \times \mathbf{v}) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.1)$$

となる。ここで、原子軌道を考えよう。電場 E が原子核からのポテンシャル $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ から生じる場合、(2.1) で表されるスピン軌道相互作用は

$$H_{\text{SO}} = \lambda \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s}, \quad (2.2)$$

という形で書かれる。ここで $\boldsymbol{\ell} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ は電子の軌道角運動量である。結合定数 λ は

$$\lambda = \left\langle \frac{\hbar^2 Z e^2}{2m^2 c^2 r^3} \right\rangle, \quad (2.3)$$

で与えられる。ここで $\langle \rangle$ は考える原子軌道の波動関数に関する期待値を表す。一般に原子番号が大きいほどスピン軌道相互作用は大きくなるため、 $5d$ 電子系では $3d$ 、 $4d$ 電子系に比べてスピン軌道相互作用が大きい。一方、 $5d$ 電子系では原子軌道の広がりが大きいために、電子相関が弱くなる。具体的には、電子相関は、2つの電子の位置座標を r_1, r_2 として

$$H_{\text{int}} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (2.4)$$

と書くことができる。原子軌道の広がりが大きければ2つの電子間の距離 $|r_1 - r_2|$ は大きくなり、電子相関は弱くなる。5d 電子系では電子相関 (典型的には 1-2 eV) とスピン軌道相互作用 (典型的には 0.5 eV) が同程度のオーダーになり、ユニークな電子状態を作り出す。

このユニークな電子状態は 5d 電子における多彩な物理現象の土壌となっている。図 2.1(a) は、横軸にスピン軌道相互作用、縦軸に電子相関をとった概念的相図である [20]。この図を見ると、弱相関でスピン軌道相互作用のみが強いとトポジカル絶縁体を実現する [22]。実際、多くのトポジカル絶縁体では 6p 軌道が主要である。また、電子相関のみが強いと通常のコット絶縁体を実現する。これは 3d 電子系に相当するものである。一方、5d 電子系が属すると期待される「スピン軌道結合コット絶縁体」の領域では、ワイル半金属やスピン液体をはじめとした多くのエキゾチックな状態の出現が予言され、注目を集めている。

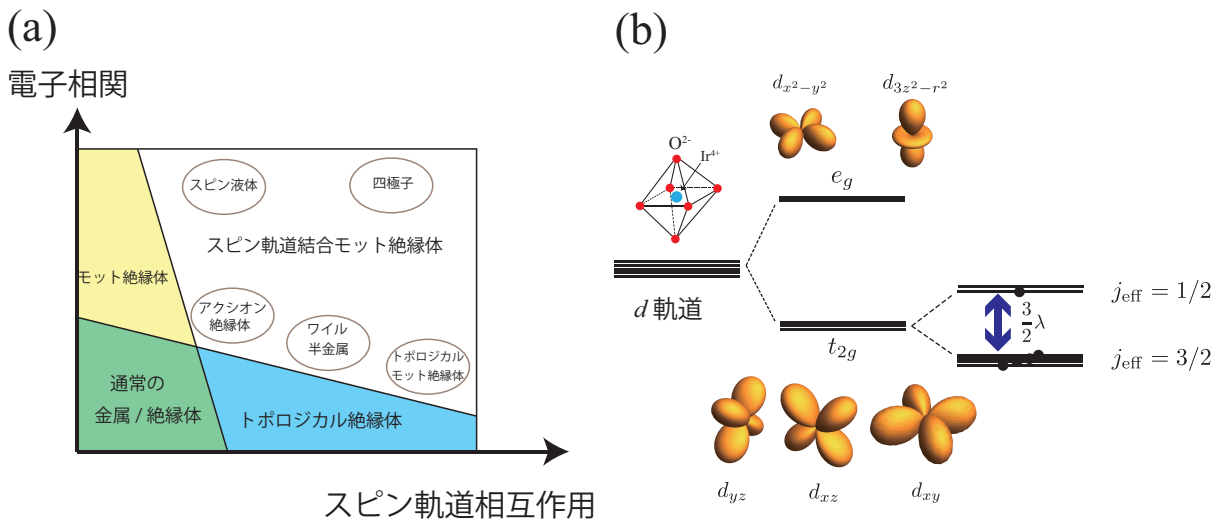


図 2.1: (a) スピン軌道相互作用と電子相関の協奏によって現れる様々な量子相の模式的な相図。文献 [20] を参考にした。(b) イリジウム酸化物のローカルな電子状態。

2.2 イリジウム酸化物のローカルな電子状態

5d 電子系の中で、本研究の対象となるイリジウム酸化物では Ir⁴⁺ イオンが (5d)⁵ の電子配置をもち、磁性に関連した新奇相の研究の舞台となっている。

図 2.1(b) に Ir⁴⁺ イオンが O²⁻ イオンに囲まれているときのローカルな電子状態を示す。d 軌道は角運動量 $l = 2$ をもち、 $l_z = 0, \pm 1, \pm 2$ の 5 つの軌道自由度がある。ここで、周囲のイオンから受ける電場の効果を考えよう。イリジウム酸化物では Ir⁴⁺ イオンが正八面体の頂点上にある 6 つの O²⁻ イオンから電場を受けている。この電場を結晶場と呼ぶ。結晶場のもとでは、d 電子系は t_{2g} 軌道 (d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}) と e_g 軌道 (d_{x²-y²}, d_{3z²-r²}) に分裂する。具体的に状態を書き下すと

$$|d_{yz}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|l_z = +1\rangle + |l_z = -1\rangle), \quad (2.5a)$$

$$|d_{xz}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|\ell_z = +1\rangle - |\ell_z = -1\rangle), \quad (2.5b)$$

$$|d_{xy}\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}}(|\ell_z = +2\rangle - |\ell_z = -2\rangle), \quad (2.5c)$$

および

$$|d_{x^2-y^2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\ell_z = +2\rangle + |\ell_z = -2\rangle), \quad (2.6a)$$

$$|d_{3z^2-r^2}\rangle = |\ell_z = 0\rangle, \quad (2.6b)$$

となる。波動関数の空間分布を考えると、 t_{2g} 軌道は O^{2-} イオンのない方向に分布をもつが、 e_g 軌道は O^{2-} イオンのある方向に分布をもつ。ゆえに、 t_{2g} 軌道の方が O^{2-} からの電場の影響が小さく、しがたって e_g 軌道よりエネルギーが低くなる。2つの間の分裂は数 eV と他のエネルギーに比べて大きいので、以下では e_g 軌道を無視し、 t_{2g} 軌道のみに着目する。 t_{2g} 軌道の中では、軌道角運動量演算子の行列表示は、 p 軌道に対する角運動量の行列要素と符号を除いて一致することが知られている。すなわち t_{2g} 軌道は $(d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}) \rightarrow (x, y, z)$ のような対応付けをすることで、あたかも有効角運動量 $\ell_{\text{eff}} = 1$ をもっているかのように見える。ただし、行列要素は p 軌道のそれと比較して、全体に $-$ 符号がつくことに注意する。

これを踏まえてスピン軌道相互作用を導入する。スピン軌道相互作用は $\ell_{\text{eff}} \cdot s$ に比例するので、全角運動量 $j_{\text{eff}} = \ell_{\text{eff}} + s$ が良い量子数となる。 $\ell_{\text{eff}} = 1$ と $s = \frac{1}{2}$ を合成すると、 $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ と $j_{\text{eff}} = \frac{3}{2}$ が構成される。エネルギーは前述の $-$ 符号の効果で $j_{\text{eff}} = \frac{3}{2}$ の方が低くなり、 $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ と $j_{\text{eff}} = \frac{3}{2}$ のエネルギー差は $\frac{3}{2}\lambda$ となる。これらの状態を5個の電子が占有すると、 $j_{\text{eff}} = \frac{3}{2}$ の状態は完全に占有され、 $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ に1つの電子が入る。その結果、イリジウム酸化物で電子相関の効果でモット転移が起こると、その有効モデルは擬スピン $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ に対する有効スピンモデルで記述されることになる。序論で述べたように、スピン液体の発現のために重要な要素の1つは量子ゆらぎであるから、(擬)スピンモーメントの小さいこの状態はスピン液体の物質探索の観点から重要である。

2.3 様々なイリジウム酸化物

イリジウム酸化物は金属から絶縁体まで多様な物質群があり、それぞれが磁性・超伝導・トポロジカル状態の探索の舞台となっている。表 2.1 は、主要なイリジウム酸化物を格子の形状で分類したものである。以下では本研究の対象である $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ 以外のイリジウム酸化物について簡単にまとめる。

2次元もしくは3次元の八ニカム格子をもつ A_2IrO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$) [23–27] は、Kitaev 模型 [28] の実現候補物質である。Kitaev 模型とは2006年に Kitaev が提案した、八ニカム格子上のボンド異方性のあるイジング模型 [28] で、この模型では基底状態が厳密に量子スピン液体となることが知られている。2009年に Jackeli と Khaliullin は、TM-O-TM(TM は遷移金属)のボンド角が90度となるような遷移金属酸化物では $j_{\text{eff}} = 1/2$ に対する有効スピンモデルが Kitaev 模型となることを示し [29]、以来このメカニズムによる Kitaev 模型の実現候補として A_2IrO_3 が注目を集めている。

これらのうち、 Na_2IrO_3 と $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ は本来の Kitaev 模型と同様八ニカム格子をもつ。一方、 $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ と $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ はそれぞれ、3次元的な八ニカム格子であるハイパー八ニカムおよびハ-

モニックハニカム格子をもつ。これらの3次元的なハニカム格子上でも Kitaev 模型と同等の模型が定義でき、やはり基底状態が厳密に量子スピン液体となる。ゆえに、これらの物質も3次元量子スピン液体の実現候補として注目されている。

しかし実際は、いずれの物質においても、Kitaev 相互作用以外の項の存在のために基底状態は磁気秩序状態であることが知られている [30–35]。

ペロブスカイト型のイリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 や Ba_2IrO_4 は、Kramers doublet をもつ正方格子の系であるという点で銅酸化物高温超伝導体の $5d$ 版として、超伝導の発現が期待されてきた [36, 37]。本論文の執筆時点でバルクの超伝導相は観測されていないが、薄膜では超伝導転移が起こるといふ報告もあり [38]、今後の発展が期待される。

パイロクロア格子をもつイリジウム酸化物 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では、希土類元素 R を変えることで、伝導性が絶縁体から金属に変化することが知られている [39]。絶縁体領域では Ir のモーメントがいわゆる “All-In-All-Out” 構造を形成すると考えられている [40]。金属と絶縁体の境界に近い $R = \text{Nd}$ のときは、磁場誘起金属絶縁体転移 [41] が報告されている。さらに、金属的な振る舞いをする $R = \text{Pr}$ のときは、“All-In-All-Out” 構造は見られず、自発磁化を伴わない熱ホール効果が報告されている [42, 43]。

理論的には、絶縁体領域近傍で “All-In-All-Out” 構造を形成 [44–48] することに由来するワイル半金属の発現 [44, 45, 48]、さらにワイル半金属から “quadratic band touching” 状態 (k^2 分散をもった上下のバンドが k 空間の1点で接した状態) への特異な量子相転移 [44, 45, 48] などが提唱されている。

表 2.1: イリジウム酸化物と、それに関連する現象のまとめ。

格子	物質	伝導性	特徴
2D/3D ハニカム	A_2IrO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$)	絶縁体	Kitaev スピン液体
ハイパーカゴメ	$\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$	絶縁体	スピン液体
ペロブスカイト	Sr_2IrO_4 , Ba_2IrO_4	金属・絶縁体	超伝導
パイロクロア	$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	金属・絶縁体	ワイル半金属、自発的熱ホール効果など

2.4 ハイパーカゴメ格子をもつイリジウム酸化物

本研究の対象である $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ は、2007年に発見された物質であり、当初はその格子の「特殊性」が注目を集めた。本物質では Ir^{4+} イオンは、ハイパーカゴメ格子と呼ばれる格子上に位置している。2次元のカゴメ格子は2次元平面上で三角形が頂点共有した構造を持っている。ハイパーカゴメ格子は3次元的な三角形の頂点共有ネットワークを有しており [次章の図 3.1(b) 参照]、その意味でハイパーカゴメ格子は「3次元版カゴメ格子」であると言える。

ハイパーカゴメ格子もカゴメ格子と同様に幾何学的フラストレーションが強い。また、上述の Ir^{4+} の立方晶の結晶場のもとでの電子状態に関する考察から、この系では $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ のスピン系が実現すると考えられる。したがって、本物質は幾何学的フラストレーションと量子揺らぎという、量子スピン液体の実現に必要な2つの「材料」を兼ね備えた物質の1つである。さらに、多くの量

子スピン液体の候補物質が三角格子・カゴメ格子などの(擬)2次元系であるのに対し、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ は3次元の格子をもつことも興味深い点である。

2.4.1 実験的研究のまとめ

$\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の実験的研究の結果を以下にまとめる。なお、これまで本物質の単結晶は生成されておらず、実験はすべて粉末試料または多結晶で行われたものである。

磁化率・比熱

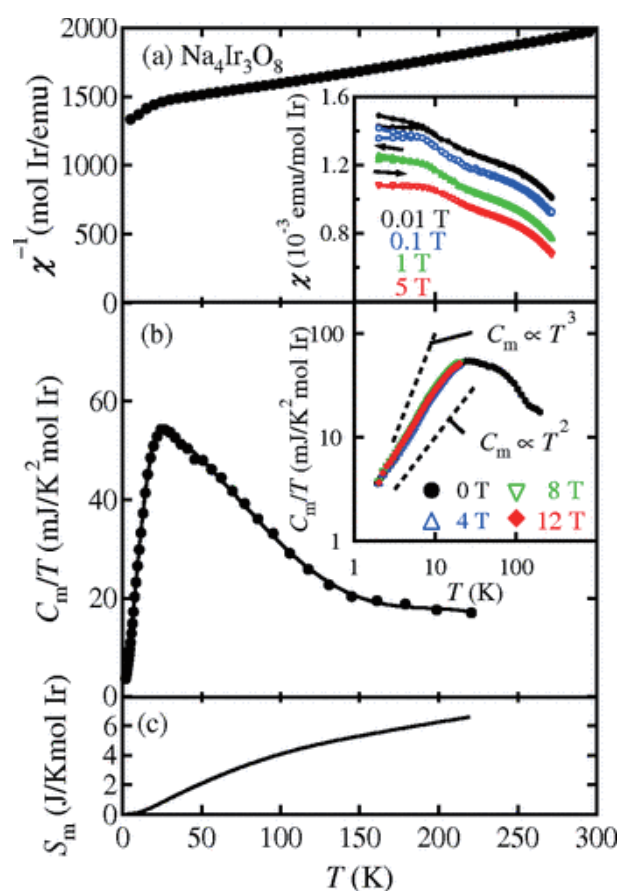


図 2.2: $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の磁化率 (上段)・比熱 (中段)・エントロピー (下段) の温度依存性。文献 [49] より引用。

熱力学量は相転移の有無や系の素励起の情報を得るために重要である。ここでは $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の磁化率と比熱についてまとめる。

磁化率の温度依存性は、図 2.2 の上段に示されている。磁化率は低温まで Currie-Weiss 則にしたがっており、6 K までは磁化率に異常は見られないため、少なくともこの温度までは磁気秩序がないことがわかる。Currie-Weiss 温度は $\Theta_{\text{CW}} = -650$ K であり、負で、その絶対値は非常に

大きい。有効磁気モーメントは $1.96\mu_B$ であり、これはスピン $1/2$ を仮定した場合の値よりやや大きい。 $T < 6$ K では、磁場なしで温度を下げたときの磁化率と、磁場下で温度を下げたときの磁化率が異なっている。これはスピングラスのようなダイナミクスの凍結を示唆している。

磁気比熱 (測定された比熱から格子の寄与を差し引いたもの) の温度依存性は図 2.2 の中段に示されている。それによると、24-30 K にブロードなピークをもつが、やはり異常は見られず、相転移がないことを示唆している。さらに低温では、多結晶の場合、比熱の温度べきは T^2 から T^3 の間である [49]。一方、粉末試料では T に比例する項があるという報告もある [50]。

μ SR・NMR

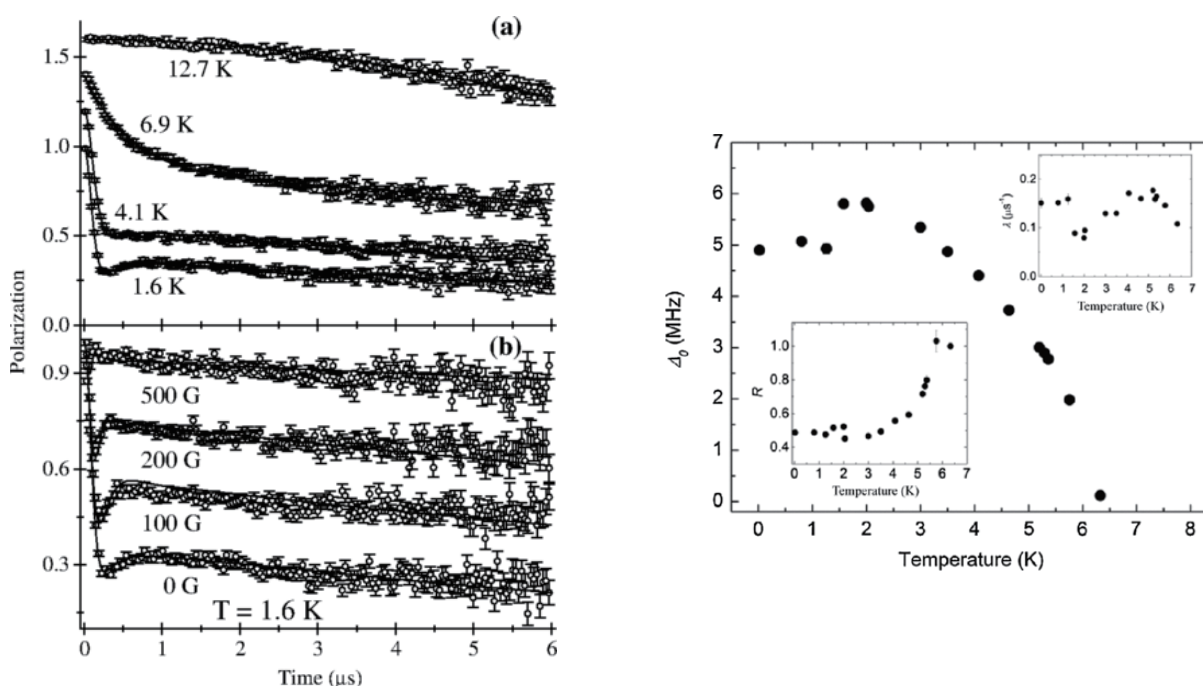


図 2.3: (左側) μ 粒子のスピンの分極の温度依存性および磁場依存性。(右側) 信号をフィッティングするとき用いられるフィッティングパラメーター Δ_0 の温度依存性。いずれも文献 [51] より引用。

μ SR や NMR は局所磁場を測定するプローブであり、磁気秩序やダイナミクスについての情報を得ることができる。

μ SR は、スピン偏極した μ 粒子を物質中に打ち込み、そのスピンの運動を観測して内部磁場を見る手法である。具体的には、 μ 粒子が崩壊した際に放出される陽電子の運動量がそのときの μ 粒子のスピンの方向に依存するので、その陽電子を検出することで μ 粒子のスピンの方向の時間依存性を観測できる。もし長距離磁気秩序があり、静的かつ空間的に一様な内部磁場がある場合は μ 粒子はその磁場を感じて歳差運動をするので、振動する信号が得られる。一方もし内部磁場が全くなければ信号は全く変化しない。実際の物質では、内部磁場が時間的・空間的な揺らぎや空間不均一性をもち、そのパターンに応じて特徴的な信号が得られる。

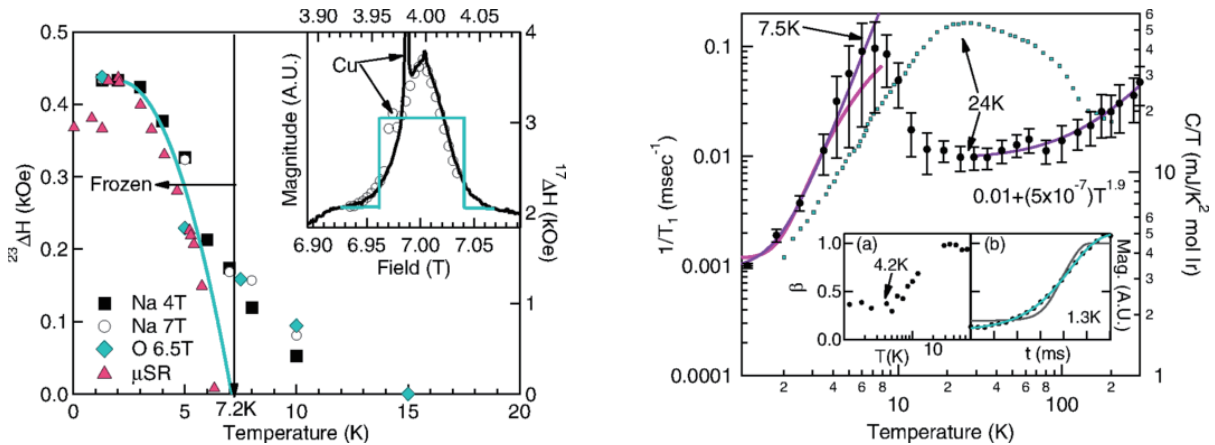


図 2.4: (左側) ^{23}Na サイトでの NMR のスペクトル幅の温度依存性。(右側) ^{23}Na サイトでの $1/T_1$ の温度依存性。いずれも文献 [52] より引用。

図 2.3 の左側は μ 粒子のスピンの分極の温度依存性および磁場依存性を示している [51]。この図から、最低温の 1.6 K では、分極が一度最小値を取ってから少し上昇し、その後ほとんど時間変化しなくなることがわかる。これは空間的にランダムな内部磁場をもつ系に対する典型的な振る舞いであることが知られており、Gaussian-broadened Gaussian 関数という関数でフィットされる。このフィッティング関数のパラメータの一つである Δ_0 は、典型的な内部磁場の大きさ $\langle B \rangle_{\text{rms}}$ と比例関係をもっている。図 2.3 の右側はその Δ_0 の温度依存性を示したものであり [51]、 $T = 6-7$ K のところで有限になっていることがわかる。すなわち、何らかの内部磁場が生じている。このことから、 μSR の典型的時間スケールであるマイクロ秒の分解能の範囲では、スピランダムな配置で凍結していることと考えられる。凍結によって生じるモーメントは $0.5\mu_B$ 程度と見積もられている。

NMR では、ゼロでない核スピンをもつ原子核 (同位体で置換することが多い) に静磁場をかける。するとその核スピンのゼーマン分裂を起こし、いくつかの準位ができる。ここにさらに振動する横磁場をかけて、ゼーマン分裂した準位間の共鳴を観測する。物質中では、共鳴周波数が孤立原子で想定される理想的な値からずれる。これは電子系の作る内部磁場に起因し、このずれをナイトシフトと呼ぶ。また、共鳴吸収が定常的に起こる状況下では、核スピンのゼーマン分裂した準位が格子系などの熱浴と結合して、共鳴吸収で得たエネルギーを熱浴に受け渡すことで平衡状態の分布 (すなわちボルツマン分布) を実現させる必要がある。¹ このときのスピン系と格子系の緩和時間を T_1 と呼ぶ。線形応答理論により、 T_1 は電子系の作る局所磁場の相関関数で表されることが知られているので、磁性体においてはスピンのダイナミクスを特徴付ける量になっている。

図 2.4 の左側は ^{23}Na サイトでの NMR のスペクトル幅の温度依存性である [52]。この図では、7.2 K 以下でスペクトル幅が増大している。これは静的な内部磁場があることを示しており、 μSR の結果とも対応している。もし長距離磁気秩序があれば、粉末試料では共鳴曲線は矩形型になることが知られているが、今の場合はむしろガウス型になっている。これは静的な内部磁場が長距

¹実際には核スピン間にも相互作用があり、これも緩和に寄与する。核スピンの緩和時間は T_2 と呼ばれる。

離秩序によるものではなく、無秩序なスピフリージングによるものであることを示唆している。凍結によって生じるモーメントは $0.27\mu_B$ で、 μSR の結果と比較すると小さい。

また、図 2.4 の右側は縦緩和時間 T_1 の逆数の温度依存性である。これを見ると比熱のブロードなピークと対応するところ (24 K) で $1/T_1$ が極小となり、7.5 K で極大となり、そこから低温に向けて減少する。これは 7.5 K 以下で、スピンのダイナミクスが遅くなっていることを示している。

以上のように、 μSR や NMR の結果は、スピンのダイナミクスが凍結した状態の出現を示唆している。

ドーピングの効果

磁性以外の物性として、本物質は金属絶縁体転移の近くにあることから、キャリアドーピングの効果と輸送現象に関しても興味深い性質が見られ、盛んに研究されている [50, 53–56]。

2.4.2 理論的研究のまとめ

本物質に関連する理論的研究は数多くある [57–76]。これらの先行研究は、磁性に関する研究と金属絶縁体転移に関する研究の 2 つに分けることができる。ここでは前者に焦点を絞り、局在スピン模型に関係する研究について説明する。

まず、ハイパーカゴメ格子上的スピン $\frac{1}{2}$ の反強磁性 Heisenberg 模型に関する研究が盛んに行われた。ハイパーカゴメ格子上的反強磁性 Heisenberg 模型は強いフラストレーションをもつ。強いフラストレーションは、古典レベルでは巨大な縮退をもつ基底状態を生む。これを見るために、古典 Heisenberg 模型のハミルトニアンを

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{J}{2} \sum_{p \in \Delta} \sum_{i,j,k \in p} (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j + \mathbf{S}_k)^2 - (\text{const.}), \quad (2.7)$$

のように書き直す。ここでスピン \mathbf{S} は古典的な 3 次元空間のベクトルで $|\mathbf{S}| = 1$ とする。また $\langle i,j \rangle$ は最近接サイトのペアを表し、 p はハイパーカゴメ格子を構成する三角形のラベルを表す。式 (2.7) から、最低エネルギーを与えるのは全ての三角形で

$$\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j + \mathbf{S}_k = 0, \quad (2.8)$$

を満たすときであることがわかる。いまベクトルの長さは固定されているので、(2.8) が満たされるのは 3 つのスピンがお互いに 120 度の角をなすときである。ここで、式 (2.8) はあくまで局所的な拘束条件を与えるのみであり、長距離秩序は形成されない。例えば、ある三角形上のスピンの配置を決めたとしても、隣り合う三角形は 1 つしかスピンを共有していないので、残りの 2 つのスピンにはまだ自由度が残っている。この考察から、基底状態のスピン配置には巨大な縮退がある。すなわち、有限の残留エントロピーを有する。以上が古典模型における考察だが、量子模型ではここに強い量子ゆらぎが加わることで、量子スピン液体など特異な量子力学的状態の実現の可能性が開ける。

これを踏まえて先行研究の結果を概説しよう。まず、Heisenberg 模型に対して、高温の比熱や磁化率の振る舞いが調べられた。具体的には、スピン $1/2$ の量子模型に対して厳密対角化 [61] や

高温展開 [69] による計算が行われた。これらの研究で、高温の熱力学量の振る舞いについては実験結果をよく再現することがわかった。これは、Heisenberg 相互作用が本物質における支配的な相互作用である可能性を示唆している。

基底状態についてはいくつかの提案がなされている。

- 量子スピン液体

量子スピン液体を構成する理論にスレーブ粒子平均場がある。スピノンをフェルミオンとするアプローチは文献 [61] と [62] で行われた。文献 [61] で、 $U(1)$ 対称性をもち、かつ空間一様なゲージ場をもつ状態が最低エネルギー状態になることがわかった。このときスピノンはフェルミ面をもち、比熱は低温で T に比例する。ところが、前述の通り、実験では比熱は T^2 から T^3 のあいだのべきをもち、この状態とは矛盾する。文献 [62] では、Heisenberg 相互作用以外の何らかの摂動によってスピノンのペアリングが有限になり、かつそのペアリングがラインノードをもつものであれば、ゲージ場の対称性が $U(1)$ から \mathbb{Z}_2 におちて実験を説明できることが示唆された。実際、ハイパーカゴメ格子は空間反転対称性の破れた格子であり、スピン一重項と三重項のペアリングが混成するので、ラインノードは実現可能性があるということが言及された。

またシュウィンガーボソンを用いたアプローチは文献 [60] で行われた。ここでは、量子極限で \mathbb{Z}_2 スピン液体の可能性が示唆された。

- ネマティック秩序

磁気秩序以外の秩序相として、ネマティック秩序 (スピンについて 2 次以上の秩序変数で記述される秩序、多極子秩序とも呼ばれる) がある。実際に古典 Heisenberg 模型では、最近接相互作用のみでも、いわゆる “order-by-disorder” 機構によってネマティック秩序が安定化される可能性が示唆されている [57, 59]。

- バレンスボンド結晶

バレンスボンド結晶 (Valence Bond Crystal: VBC) とは、スピンシングレットをボンド上に重ならないように敷き詰めた状態である。VBC はスピン空間の回転対称性は破らないものの、空間並進対称性を破るので、量子スピン液体とは異なった状態である。文献 [67] では、級数展開法を用いて、スピン液体よりエネルギーの低い VBC 状態があることが示されている。

ここまでの Heisenberg 模型の先行研究の結果をまとめると以下ようになる。

1. 磁気秩序、磁気以外の秩序、スピン液体など様々な基底状態が提案されているが、実験を完全に説明するには至っていない。
2. 低温では、最近接 Heisenberg 相互作用以外の相互作用が重要になる可能性がある。

さらに、Heisenberg 模型を超えた模型の先行研究について概説する。実際の物質では、強いスピン軌道相互作用と、酸素を介したプロセスも含めた t_{2g} 軌道間のホッピングを考慮することで、様々な異方的相互作用があり、低温ではこれらの相互作用もスピン状態に影響を与える。先駆的な研究として、Chen と Balents は、本物質における強いスピン軌道相互作用の効果、および空間

反転対称性の破れが Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用を生み出すことを指摘した [58]。また、古典レベルでは DM 相互作用によって、Heisenberg 模型の基底状態の巨大な縮退が解け、特定の磁気秩序状態が選択されることが明らかになった。以来、異方的相互作用の効果が注目されることとなった。例えば文献 [71] では、後述する Kitaev 相互作用 (ボンドに依存したイジング型異方的相互作用) を考慮し、その古典相図が解析された。また文献 [72] では DM 相互作用と Kitaev 相互作用を組み合わせた模型の相図が示された。これらの研究はいずれも古典系の解析だが、Heisenberg 模型の基底状態の縮退がどのように解けるかを示した点が重要である。

2.5 研究の目的と概要

本研究では、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の低温の物性を解明することを目的とする。そのために、先行研究と同様に、理想的なハイパーカゴメ格子における局在スピン模型を解析するのは、良い出発点となると考えられる。ただし、本物質では強いスピン軌道相互作用と t_{2g} の多軌道性に起因して、スピン模型は Heisenberg 模型のように単純なものではなく、様々な異方的相互作用を含む [34, 58, 65, 66, 72]。この異方的相互作用は Heisenberg 模型の基底状態における巨大な縮退を解き、低温のスピン状態に大きな影響を与える。したがって、可能なスピン間相互作用を微視的に決定するのは重要である。そこで本研究では、 t_{2g} 軌道をもつ電子系のハミルトニアンから有効スピン模型を導出し、さらにその基底状態を解析した。

第 I 部の残りの部分は以下のように構成される。

第 3 章では、本物質の解析の出発点となるスピン模型の導出の方法を説明する。その準備として、まずハイパーカゴメ格子の構造とその対称性について説明する。この格子ではサイトやボンドを 3 種類に分類することができ、その分類がスピン模型やスピン配置の理解に重要となる。そこで、この分類の方法について詳細に説明をおこなう。また、特に重要な 2 つの対称操作についても説明する。次に、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ に対する有効スピン模型を導出する。具体的には、スピン軌道相互作用を考慮した多軌道ハバード模型で強結合展開を行う。さらに解析可能な模型を得るために、模型の簡単化を行う。

第 4 章では、得られたスピン模型に対する基底状態相図を導出する。まず、解析に用いた手法について説明する。ここでは解析的な手法 (Luttinger-Tisza 法) と数値的な手法 (Simulated annealing 法) を併用して解析を行ったので、その手法の詳細について説明する。さらにこれらの手法をもちいて得られた模型の基底状態相図を導出した結果を示す。最後に、実際の物質と得られた結果の対応を議論する。

第 5 章では、本研究のまとめと展望を示す。

第 I 部に関係する計算の詳細等は付録 A から C に示す。

第3章 有効スピン模型の導出

本章では、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の有効スピン模型のミクロな導出を行う。その準備として、まず $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の結晶構造、ハイパーカゴメ格子のもつ対称性、ボンド・サイトの分類について説明する。それを踏まえて、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の有効スピン模型を、電子系の多軌道ハバード模型から出発して導出する。

3.1 ハイパーカゴメ格子の構造と対称性

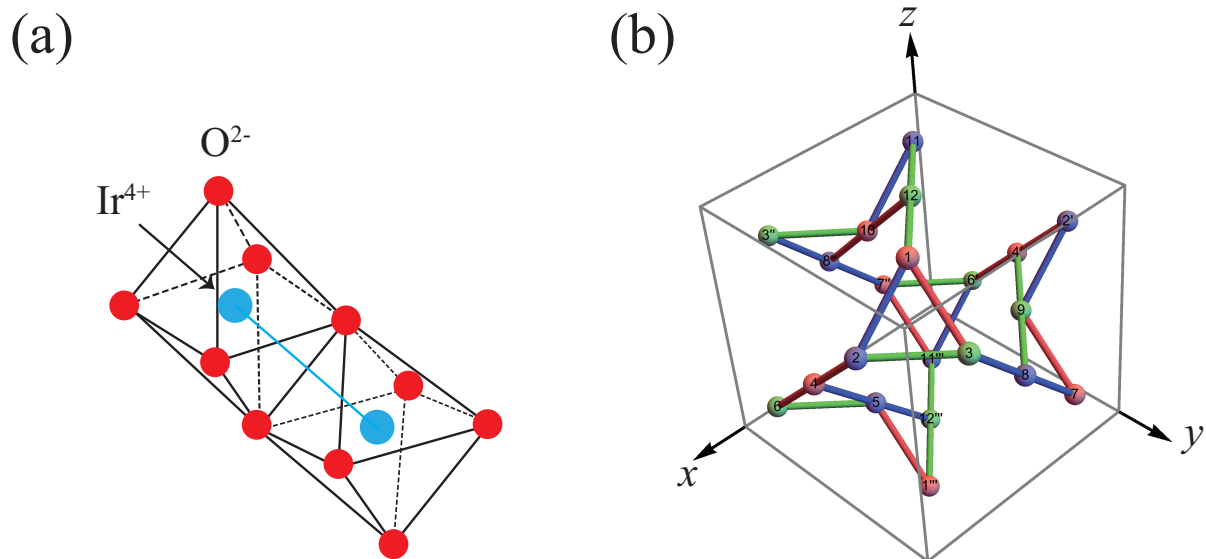


図 3.1: (a) 辺共有した正八面体構造。正八面体の頂点に O^{2-} 、中心に Ir^{4+} が位置する。
(b) ハイパーカゴメ格子。本物質の Ir サイトはこの格子をもつ。赤、青、緑のボンド（サイト）はそれぞれ x 、 y 、 z タイプのボンド（サイト）を表す。

まず結晶構造について説明する。 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ は立方晶である。実験的に得られた各原子の単位胞での位置は文献 [49] の表 1 に示されている。一見複雑な構造をとるが、Na を無視して Ir サイトと O サイトだけに注目すると、基本的な構造は正八面体 IrO_6 が辺共有でつながったものである [図 3.1(a)]。さらに Ir イオンだけを取り出したのが図 3.1(b) である。単位胞の Ir イオンの数は 12 個で、図 3.1(b) のように副格子 1 から 12 をラベルする。ここで、' や '' がついたサイトは注目す

表 3.1: Ir サイトの実際の物質での位置と、理想的なハイパーカゴメ格子の位置。

副格子	実際の位置	理想的な位置	副格子	実際の位置	理想的な位置
1	(0.625,0.613,0.863)	(5/8, 5/8, 7/8)	7	(0.125,0.887,0.137)	(1/8, 7/8, 1/8)
2	(0.863,0.625,0.613)	(7/8, 5/8, 5/8)	8	(0.363,0.875,0.387)	(3/8, 7/8, 3/8)
3	(0.613,0.863,0.625)	(5/8, 7/8, 5/8)	9	(0.113,0.637,0.375)	(1/8, 5/8, 3/8)
4	(0.875,0.387,0.363)	(7/8, 3/8, 3/8)	10	(0.375,0.113,0.637)	(3/8, 1/8, 5/8)
5	(0.636,0.375,0.113)	(5/8, 3/8, 1/8)	11	(0.137,0.125,0.887)	(1/8, 1/8, 7/8)
6	(0.887,0.137,0.125)	(7/8, 1/8, 1/8)	12	(0.387,0.363,0.875)	(3/8, 3/8, 7/8)

る単位胞の外にある。

実際の物質では、Ir サイトの位置は理想的な正八面体構造の原子位置から少しずれている。(表 3.1 参照。) O サイトにも同様にずれがあり、そのために非等価な O サイト O_1 と O_2 がある。ゆえに、実際の物質では空間反転対称性が破れている。

次に、ハイパーカゴメ格子に対する対称操作の中で特に重要となる 2 つについて説明する。

1 つ目は C_3 回転対称性である。回転軸は $[111]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}11]$ 方向の 4 つである。図 3.2(a) に $[111]$ 方向からみた図を示した。これを見ると確かに C_3 回転対称性を有していることがわかる。この対称性は、ハイパーカゴメ格子の単位胞を大きな正四面体上に乗せて考えると分かりやすい。図 3.2(a) の灰色の線は大きな正四面体とその内部の小さな正四面体を表している。実は、灰色の線の交点でサイトが抜けている部分にサイトを補うと、パイロクロア格子になる [57]。すなわち、ハイパーカゴメ格子の C_3 回転対称性は背後にあるパイロクロア格子に関連すると見てもできる。

2 つ目は C_2 回転対称性である。この対称操作は各 Ir サイトを通る回転軸 (以下局所 C_2 軸と呼ぶ) 周りで定義されている。すなわち、12 個の異なる回転操作がある。この対称操作の重要な性質として、回転軸の向きがサイトによって異なっている。例えば図 3.2(b) では、図 3.1(b) のサイト 3 を通る回転軸を示している。表 3.2 に局所 C_2 軸の方向を示した。軸は $[110]$ 、 $[1\bar{1}0]$ 、 $[101]$ 、 $[10\bar{1}]$ 、 $[011]$ 、 $[01\bar{1}]$ 方向のいずれかに平行である。

表 3.2: 各サイトのタイプの分類と局所 C_2 軸の向き。

サイト	タイプ	局所 C_2 軸	サイト	タイプ	局所 C_2 軸
1	x	$[011]$	7	x	$[011]$
2	y	$[101]$	8	y	$[10\bar{1}]$
3	z	$[110]$	9	z	$[1\bar{1}0]$
4	x	$[01\bar{1}]$	10	x	$[01\bar{1}]$
5	y	$[10\bar{1}]$	11	y	$[101]$
6	z	$[110]$	12	z	$[1\bar{1}0]$

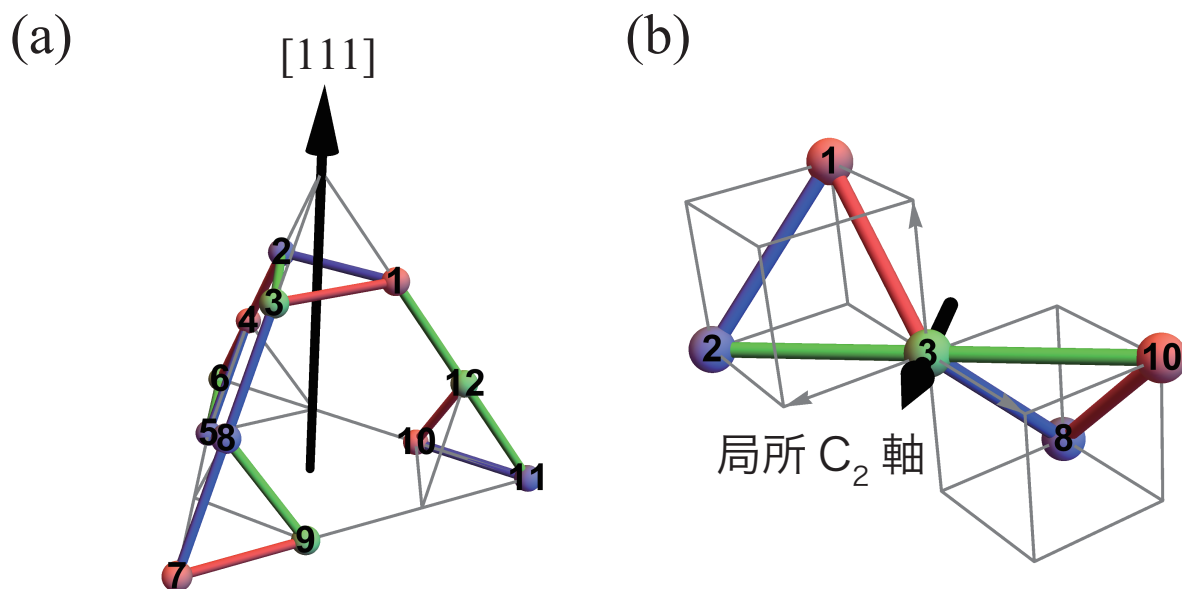


図 3.2: ハイパーカゴメ格子の (a) C_3 回転対称性。および (b) C_2 回転対称性の模式図。

3.2 ボンド・サイトの分類

この節ではハイパーカゴメ格子のボンドとサイトを3種類に分類する。なお、以下ではボンドとは最近接ボンドを指す。

サイトの分類はボンドの分類に基づいて行われるので、まずボンドを分類することを考える。24本の最近接ボンドは、 yz 面、 zx 面、 xy 面のいずれかと平行である。そこで、 yz 面内にあるボンドを x ボンド、 zx 面内にあるボンドを y ボンド、 xy 面内にあるボンドを z ボンドと呼ぶことにする。これにより、24本のボンドは x 、 y 、 z それぞれ8本ずつに分けられる。本論文では、 x ボンドを赤、 y ボンドを青、 z ボンドを緑で図示する。24本のボンドの分類は、3.3.3節の表3.4に示す。

次にこれを踏まえて、サイトの分類を行う。各サイトは4本のボンドをもつ。4本のボンドのタイプは(a) x ボンド2本、 y ボンド1本、 z ボンド1本; (b) x ボンド1本、 y ボンド2本、 z ボンド1本; (c) x ボンド1本、 y ボンド1本、 z ボンド2本のいずれかである。そこで(a)のようなサイトを x サイト、(b)のようなサイトを y サイト、(c)のようなサイトを z サイトと呼ぶことにする。ボンドと同様に、 x サイトを赤、 y サイトを青、 z サイトを緑で図示している。12個のサイトの分類は、表3.2に示す。

サイトの分類は、前節で述べた局所 C_2 軸と密接に関係している。例えば、図3.1(b)のサイト3に着目しよう。サイト3は z サイトである。図3.1(b)を見ればわかるように、2本の z ボンドが2-3-10のようにサイト3を一直線に貫いていることがわかる。これは他のすべてのサイトに見られる構造である。すなわち、 $\alpha = x, y, z$ として、 α サイトにつながる2本の α ボンドは、必ず

そのサイトを一直線に貫く。さらに図 3.2(b) を見ると、この一直線のボンドと局所 C_2 軸が直交することがわかる。ゆえに α サイトの局所 C_2 軸は $\beta\gamma$ 面内 ($\beta, \gamma \neq \alpha$) にあることがわかる。

3.3 有効スピン模型の導出

第 2 章で述べたように、イリジウム酸化物では、 t_{2g} 軌道が強いスピン軌道相互作用によって $j_{\text{eff}} = \frac{3}{2}$ と $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ に分裂する。それらを 5 つの電子が占有した場合、 $j_{\text{eff}} = \frac{3}{2}$ の状態が完全に占有され、 $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ の状態に 1 つ電子が入った状態になる。したがって、本物質の磁性を記述する模型として、 $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ の状態に対する有効スピン模型を導出する。これは通常の強結合展開を用いることで行うことができる。すなわち、電子系のハミルトニアンから出発し、電子相関が強いと考えて、ホッピングについて 2 次のプロセスの行列要素をスピン間相互作用の形に書き直す。この系は本質的に多軌道系であるので、 t_{2g} 軌道間のホッピング、各原子サイトでの多軌道相互作用、そしてスピン軌道相互作用を適切に取り扱う必要がある。本物質に対する強結合展開を用いた有効スピン模型の導出は先行研究でも行われているが [58, 65, 66, 72]、多軌道相互作用（特に Hund 結合）を適切に考慮した点が本研究の新規な点である。他のイリジウム酸化物における、多軌道相互作用を考慮した強結合展開は文献 [31, 77, 78] などで行われている。ここでは文献 [31, 78] の方法を参考にした。

以下では、最近接スピン間の相互作用のみに着目する。まず、 $(5d)^5$ 配置を持つイオンが 2 つある場合のボンド間の相互作用の一般系を導出する。それをもとに、本物質の相互作用を導出する。また簡単のため、以下では $(5d)^5$ 配置を t_{2g} 軌道に 1 つホールがある状態とみなし、ホール描像で強結合展開を行う。

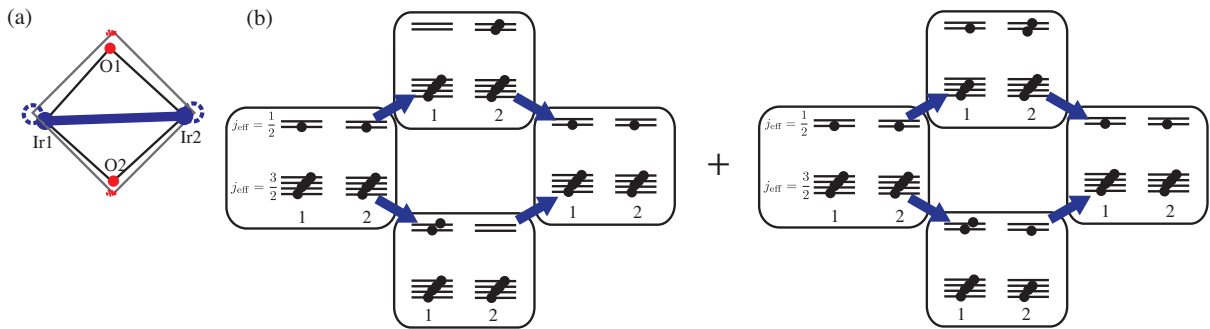


図 3.3: (a) 有効スピン模型の導出で着目するボンドと、それに配位する酸素。赤丸は酸素サイト、青丸はイリジウムサイトで歪みのある実際の原子配置を表す。破線の赤い円および青い円はそれぞれ歪みを無視し理想化された酸素サイトとイリジウムサイトの原子配置を表す。(b) 強結合展開で考える、 H_{hop} について 2 次のプロセスの概要。

3.3.1 電子系のハミルトニアン

まずは電子（今の場合はホール）系のハミルトニアンとして

$$H = H_{\text{hop}} + H_{\text{int}} + H_{\text{SO}}, \quad (3.1)$$

を考える。

式 (3.1) の第 1 項は t_{2g} 軌道間のホッピング項で、以下のように書くことができる。

$$H_{\text{hop}} = \sum_{\sigma} \hat{d}_{1,\sigma}^{\dagger} T_{12} \hat{d}_{2,\sigma} + \hat{d}_{2,\sigma}^{\dagger} T_{21} \hat{d}_{1,\sigma}, \quad (3.2a)$$

$$T_{12} = (T_{21})^{\text{T}} = \begin{pmatrix} s + q_{xx} & q_{xy} + v_z & q_{xz} - v_y \\ q_{xy} - v_z & s + q_{yy} & q_{yz} + v_x \\ q_{xz} + v_y & q_{yz} - v_x & s + q_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.2b)$$

ここで $\hat{d}_{i,\sigma} = (d_{i,yz,\sigma}, d_{i,xz,\sigma}, d_{i,xy,\sigma})^{\text{T}}$ とした。 d と d^{\dagger} はそれぞれホールの消滅演算子と生成演算子である。 $i = 1, 2$ は最近接のイリジウムサイトのラベルである [図 3.3(a) 参照]。 $\sigma = \uparrow, \downarrow$ は電子スピンのラベルである。ここでは 3×3 の行列の一般形をスカラー s 、ベクトル

$$\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z), \quad (3.3)$$

及び、行列

$$\overleftrightarrow{q} = \begin{pmatrix} q_{xx} & q_{xy} & q_{xz} \\ q_{xy} & q_{yy} & q_{yz} \\ q_{xz} & q_{yz} & q_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

を用いて表した。一見パラメーターが全部で 10 個あるように見えるが、行列 \overleftrightarrow{q} は

$$\text{Tr} \overleftrightarrow{q} = 0, \quad (3.5)$$

を満たすため、独立なパラメーターは 9 個である。

ホッピングパラメーターは Ir-Ir 間の直接ホッピングプロセスの寄与と Ir-O-Ir の酸素を介した間接ホッピングプロセスの寄与の両方を含むものである。明示的に書くと

$$T_{12} = T_{12}^{dd} + \frac{(T_{O_1\text{Ir}_2})^{\dagger} T_{O_1\text{Ir}_1}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{O_1}} + \frac{(T_{O_2\text{Ir}_2})^{\dagger} T_{O_2\text{Ir}_1}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{O_2}}, \quad (3.6)$$

となる。ここで T_{12}^{dd} が直接ホッピング、 $T_{O_i\text{Ir}_j}$ が酸素 i を介した間接ホッピングを表す。 ε_d および ε_{O_i} はそれぞれ Ir と O_i の原子準位を表す。ここで、 O_1 と O_2 が結晶学的に非等価なサイトであるために、一般に O_1 を介したホッピングと O_2 を介したホッピングとは異なり、これが反転対称性の破れを記述する v を有限にしている。 T_{12}^{dd} と $T_{O_i\text{Ir}_j}$ の具体形は、3.3.3 節で詳細に議論する。

式 (3.1) の第 2 項は各サイトでのオンサイトの電子相関であり、具体的には

$$H_{\text{int}} = \sum_{i=1,2} [U \sum_m n_{i,m,\uparrow} n_{i,m,\downarrow} + U' \sum_{m \neq m'} n_{i,m,\uparrow} n_{i,m',\downarrow} + (U' - J_H) \sum_{m < m', \sigma} n_{i,m,\sigma} n_{i,m',\sigma} - J_H \sum_{m \neq m'} d_{i,m,\uparrow}^{\dagger} d_{i,m,\downarrow} d_{i,m',\downarrow}^{\dagger} d_{i,m',\uparrow} + J_H \sum_{m \neq m'} d_{i,m,\uparrow}^{\dagger} d_{i,m,\downarrow}^{\dagger} d_{i,m',\downarrow} d_{i,m',\uparrow}], \quad (3.7)$$

と書くことができる。ここで U は同じ軌道間のクーロン相互作用、 U' は異なる軌道間のクーロン相互作用、 J_H は Hund 結合である。 m, m' は軌道のラベル、 $n_{i,m,\sigma} = d_{i,m,\sigma}^{\dagger} d_{i,m,\sigma}$ は電子数演算子である。 t_{2g} 軌道の場合には、(3.7) を

$$H_{\text{int}} = \frac{U - 3J_H}{2} [(N_1 - 1)^2 + (N_2 - 1)^2] - 2J_H (\mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2) - \frac{J_H}{2} (\mathbf{L}_{\text{eff},1}^2 + \mathbf{L}_{\text{eff},2}^2), \quad (3.8)$$

という形に書き換えられることが知られている。ここで N_i は i サイトの全ホール数演算子

$$N_i = \sum_{m,\sigma} n_{i,m,\sigma}, \quad (3.9)$$

S_i は i サイトの全スピン演算子

$$S_i = \sum_{m,\sigma,\sigma'} d_{i,m,\sigma}^\dagger [\sigma]_{\sigma,\sigma'} d_{i,m,\sigma'}, \quad (3.10)$$

L_i は i サイトの全軌道角運動量演算子でその各成分は

$$L_{\text{eff},i}^x = i \sum_{\sigma} d_{i,xz,\sigma}^\dagger d_{i,xy,\sigma} - d_{i,xy,\sigma}^\dagger d_{i,xz,\sigma}, \quad (3.11a)$$

$$L_{\text{eff},i}^y = i \sum_{\sigma} d_{i,xy,\sigma}^\dagger d_{i,yz,\sigma} - d_{i,yz,\sigma}^\dagger d_{i,xy,\sigma}, \quad (3.11b)$$

$$L_{\text{eff},i}^z = i \sum_{\sigma} d_{i,yz,\sigma}^\dagger d_{i,xz,\sigma} - d_{i,xz,\sigma}^\dagger d_{i,yz,\sigma}, \quad (3.11c)$$

である。式 (3.7) から (3.8) への書き換えには t_{2g} 軌道で

$$U' = U - 2J_H, \quad (3.12)$$

が成り立つことを用いた。式 (3.8) の形式の相互作用ハミルトニアンは金森ハミルトニアンと呼ばれている [79]。金森ハミルトニアンの固有値は N_i 、 L_i および S_i の固有値で指定される。すなわち、LS 多重項を用いて書くことができる。LS 多重項の状態は ^{2S+1}X ($X = S, P, D, \dots$) のように表示される [80]。ここで S 、 P 、 D は全角運動量の固有値に対応し、 S は $L = 0$ 、 P は $L = 1$ 、 D は $L = 2$ である。表 3.3 にホールが 2 個までの取りうる状態をまとめた。

表 3.3: 金森ハミルトニアンの固有状態。

状態 (LS 多重項)	N	L	S	エネルギー
1S	0	0	0	$\frac{U-3J_H}{2}$
2P	1	1	0	$-\frac{5J_H}{2}$
1S	2	0	0	$\frac{U-3J_H}{2}$
3P	2	1	1	$\frac{U-13J_H}{2}$
1D	2	2	0	$\frac{U-9J_H}{2}$

最後に、式 (3.1) の第 3 項はスピン軌道相互作用である。具体的には

$$H_{\text{SO}} = -\lambda \sum_i \ell_{\text{eff},i} \cdot \mathbf{s}_i, \quad (3.13)$$

である。スピン軌道相互作用の取り扱いについてはいくつか方法があるが [31, 78]、ここでは、スピン軌道相互作用の情報は「始状態と終状態が必ず $j_{\text{eff}} = 1/2$ にある」というところに取り込まれているとし、エネルギーレベルの λ 依存性は無視した。この近似は他のイリジウム酸化物で正当化されている [31]。

3.3.2 強結合展開

次に、 H_{hop} を摂動項、 H_{int} を非摂動項として取り扱い、 H_{hop} に関する 2 次摂動を考えて有効スピンモデルを導出する。

上述の通り、始状態と終状態は、各サイトに $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ のホールが 1 つずついるものとする。このとき、状態は各サイトのホールの j_z の量子数 $\pm\frac{1}{2}$ でラベルすることができる。 i サイトにホールが 1 ついる状態は、生成演算子を用いて

$$|\frac{1}{2}\rangle_i = d_{i,\frac{1}{2}}^\dagger |0\rangle_i = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(d_{i,xy,\uparrow}^\dagger + d_{i,xy,\downarrow}^\dagger + id_{i,xz,\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle_i, \quad (3.14a)$$

$$|-\frac{1}{2}\rangle_i = d_{i,-\frac{1}{2}}^\dagger |0\rangle_i = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(d_{i,xy,\downarrow}^\dagger - d_{i,xy,\uparrow}^\dagger + id_{i,xz,\uparrow}^\dagger \right) |0\rangle_i, \quad (3.14b)$$

と書くことができる [80]。ここで $|0\rangle_i$ は i サイトのホールの真空を表す。この量子数 $\pm\frac{1}{2}$ を抽象的に $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ と表記することにする。取りうる始状態および終状態は全部で $2^2 = 4$ つである。具体的には $|\frac{1}{2}\rangle_1 |\frac{1}{2}\rangle_2, |\frac{1}{2}\rangle_1 |-\frac{1}{2}\rangle_2, |-\frac{1}{2}\rangle_1 |\frac{1}{2}\rangle_2, |-\frac{1}{2}\rangle_1 |-\frac{1}{2}\rangle_2$ の 4 つである。図 3.3(b) に、ここで考える 2 次摂動のプロセスを示している。

始状態 $|\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2$ と終状態 $|\alpha'\rangle_1 |\beta'\rangle_2$ の間の行列要素は

$$\begin{aligned} & \sum_n \frac{(\langle\alpha'|_1 \langle\beta'|_2 T_{21} |n\rangle_1 |0\rangle_2)(\langle n|_1 \langle 0|_2 T_{12} |\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2)}{2E_1 - (E_2(n) + E_0)} \\ & + \frac{(\langle\alpha'|_1 \langle\beta'|_2 T_{12} |0\rangle_1 |n\rangle_2)(\langle 0|_1 \langle n|_2 T_{21} |\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2)}{2E_1 - (E_2(n) + E_0)}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

と書くことができる。ここで中間状態として現れる 2 ホール状態のラベルを n とした。 E_0 はホールが 0 個の状態のエネルギー、 E_1 はホールが 1 個の状態のエネルギー、 $E_2(n)$ はホールが 2 個で状態 $n(=^1 S, ^3 P, ^1 D)$ のエネルギーである。すべての取りうる始状態と終状態に関してこれを計算すると、 4×4 の行列の形式に書くことができる。

最後に、始状態と終状態に関する 4×4 の行列から、それに対応するスピン間相互作用の形式に書き換える。これを実行すると、最終的にスピン間の相互作用は

$$H_{12} = \mathbf{S}_1^T \begin{pmatrix} \tilde{J} + \tilde{\Gamma}_{xx} & \tilde{\Gamma}_{xy} + \tilde{D}_z & \tilde{\Gamma}_{xz} - \tilde{D}_y \\ \tilde{\Gamma}_{xy} - \tilde{D}_z & \tilde{J} + \tilde{\Gamma}_{yy} & \tilde{\Gamma}_{yz} + \tilde{D}_x \\ \tilde{\Gamma}_{xz} + \tilde{D}_y & \tilde{\Gamma}_{yz} - \tilde{D}_x & \tilde{J} + \tilde{\Gamma}_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{S}_2, \quad (3.16)$$

と書くことができる。 \tilde{J} 、 \tilde{D} および $\tilde{\Gamma}$ の具体的な表式は

$$\tilde{J} = \frac{4}{27} \left[\frac{18s^2 \mathbf{v}^2}{U - 3J_H} - \frac{\frac{5}{3} \mathbf{v}^2}{U - J_H} + \frac{9s^2 - \frac{4}{3} \mathbf{v}^2}{U + 2J_H} - \frac{3J_H \text{tr}(\overleftarrow{q}^2)}{(U - 3J_H)(U - J_H)} \right], \quad (3.17)$$

$$\tilde{D} = -\frac{16}{9} \left[\left(\frac{2}{U - 3J_H} + \frac{1}{U + 2J_H} \right) s\mathbf{v} + \frac{J_H \overleftarrow{q} \mathbf{v}}{(U - 3J_H)(U - J_H)} \right], \quad (3.18)$$

$$\tilde{\Gamma} = \frac{4}{27} \left[\left(\frac{15}{U - 3J_H} + \frac{1}{U - J_H} + \frac{8}{U + 2J_H} \right) (\mathbf{v}^T \mathbf{v} - \frac{\mathbf{v}^2}{3}) + \frac{18J_H (\overleftarrow{q}^2 - \frac{1}{3} \text{tr}(\overleftarrow{q}^2))}{(U - 3J_H)(U - J_H)} \right], \quad (3.19)$$

となる。ただし $\overleftrightarrow{\Gamma}$ は \overleftrightarrow{q} と同様、

$$\text{Tr } \overleftrightarrow{\Gamma} = 0, \quad (3.20)$$

を満たしている。

3.3.3 模型の簡単化:理想的なハイパーカゴメ格子

実際の $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ では、対称性の低さから \tilde{J} , \tilde{D} , $\overleftrightarrow{\Gamma}$ の全てが有限になる。しかし、独立なパラメーター 9 個に対する相図の解析は複雑である。第一原理計算によってホッピングパラメーターを決定し、現実的なパラメーターを絞り込む試みもあるが [65, 66]、副格子の多さから Slater-Koster (SK) パラメーターを用いたフィッティングを一意に与えるのは困難であると考えられる。そこで本研究では、理想的な正八面体構造からの歪みを無視して理想的なハイパーカゴメ格子を考えることで、9 個のパラメーターの中で本質的と考えられるものだけを抽出することを考える。

これを行うと、例えば z ボンドに対しては、2 つの Ir サイトとその周りの 2 つの O サイトは全て xy 平面上に位置し、Ir-O-Ir ボンドが 90 度をなす [図 3.3(a) の破線参照]。¹ 歪みを無視することで、サイトの配置に関しては局所的な反転対称性が回復する。ただし、2 つの O サイトは本来非等価なサイトであるにもかかわらず、歪みを完全に無視してしまうと、それらが等価になって対称性が「良くなりすぎて」しまい、一部の本質的と思われる異方的相互作用 (DM 項など) が消えてしまう。そこで、歪みを無視した後も O_1 と O_2 は非等価なサイトとして取り扱うことにする。すなわち、SK パラメーター [81] は、 O_1 に対するものと O_2 に対するもので異なるとする。このようなセットアップの元、 z ボンドに対する t_{2g} 軌道間のホッピング行列を SK パラメーターを用いて書き下すと、以下ようになる。

$$T_{12} = \begin{pmatrix} \frac{V_{dd\delta} + V_{dd\pi}}{2} & \frac{V_{dd\delta} - V_{dd\pi}}{2} - \frac{V_{pd\pi 2}^2}{\Delta_2} & 0 \\ \frac{V_{dd\delta} - V_{dd\pi}}{2} - \frac{V_{pd\pi 1}^2}{\Delta_1} & \frac{V_{dd\delta} + V_{dd\pi}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{V_{dd\delta}}{4} + \frac{3V_{dd\sigma}}{4} \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

ここで $V_{pd\pi i}$ 、 $V_{dd\sigma}$ 、 $V_{dd\pi}$ および $V_{dd\delta}$ は SK パラメーターであり、 $\Delta_i \equiv \varepsilon_{O_i} - \varepsilon_d$ は O サイトと Ir サイトの原子準位の差である。前述の O_1 と O_2 の非対称性は、(3.21) の行列の (1, 2) 成分と (2, 1) 成分の中の $\frac{V_{pd\pi 1}^2}{\Delta_1}$ と $\frac{V_{pd\pi 2}^2}{\Delta_2}$ の違いに反映されている。このホッピング行列は先ほどの s 、 v 、 \overleftrightarrow{q} を用いて書くと

$$s = \frac{3V_{dd\sigma} + 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta}}{12}, \quad (3.22a)$$

$$\mathbf{v} = \left(0, 0, \frac{V_{pd\pi 1}^2}{2\Delta_1} - \frac{V_{pd\pi 2}^2}{2\Delta_2}\right), \quad (3.22b)$$

$$\overleftrightarrow{q} = \begin{pmatrix} \frac{3V_{dd\sigma} + 2V_{dd\pi} - V_{dd\delta}}{12} & \frac{V_{dd\delta} - V_{dd\pi}}{2} - \frac{V_{pd\pi 1}^2}{2\Delta_1} - \frac{V_{pd\pi 2}^2}{2\Delta_2} & 0 \\ \frac{V_{dd\delta} - V_{dd\pi}}{2} - \frac{V_{pd\pi 1}^2}{2\Delta_1} - \frac{V_{pd\pi 2}^2}{2\Delta_2} & \frac{3V_{dd\sigma} + 2V_{dd\pi} - V_{dd\delta}}{12} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{3V_{dd\sigma} + 2V_{dd\pi} - V_{dd\delta}}{6} \end{pmatrix}, \quad (3.22c)$$

¹実際は Ir-O1-Ir ボンドが 96 度、Ir-O2-Ir ボンドが 99 度をなしており、歪みは比較的大きい。

となる。式 (3.22a)-(3.22c) からわかるように、 $v_{x/y}$ と $q_{xz/yz}$ はゼロになり、また $q_{xx} = q_{yy}$ が成り立つ。このホッピング行列のパラメーターを (3.17)-(3.19) に代入することで、 z ボンドに対する簡単化された有効スピン模型の表式

$$H_{12} = \mathbf{S}_1^T \begin{pmatrix} \tilde{J} - \frac{\tilde{\Gamma}_{zz}}{2} & \tilde{\Gamma}_{xy} + \tilde{D}_z & 0 \\ \tilde{\Gamma}_{xy} - \tilde{D}_z & \tilde{J} - \frac{\tilde{\Gamma}_{zz}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & J + \tilde{\Gamma}_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{S}_2, \quad (3.23)$$

を得る。式 (3.23) からわかるように、式 (3.16) と比べて $\tilde{D}_x, \tilde{D}_y, \tilde{\Gamma}_{xz}$ および $\tilde{\Gamma}_{yz}$ がゼロになる。表示を簡潔にするために、パラメーターを以下のように書き換える。

$$J = \tilde{J} - \frac{\tilde{\Gamma}_{zz}}{2}, \quad (3.24a)$$

$$K = \frac{3\tilde{\Gamma}_{zz}}{2}, \quad (3.24b)$$

$$D = \tilde{D}_z, \quad (3.24c)$$

$$\Gamma = -\tilde{\Gamma}_{xy}. \quad (3.24d)$$

ここまである特定のボンド (z ボンド) のみに着目してスピン間相互作用の導出を行ったが、24本のすべてのボンドは等価なボンドなので、1つのボンドについてスピン間相互作用がわかれば、残りのボンドに対しては対称操作を施すことでスピン間相互作用を導出することができる。具体的には x ボンドに対して

$$H_{\langle i,j \rangle \in x} = \mathbf{S}_i^T \begin{pmatrix} J + K & 0 & 0 \\ 0 & J & \xi_{ij}\Gamma + \eta_{ij}D \\ 0 & \xi_{ij}\Gamma - \eta_{ij}D & J \end{pmatrix} \mathbf{S}_j, \quad (3.25)$$

y ボンドに対して

$$H_{\langle i,j \rangle \in y} = \mathbf{S}_i^T \begin{pmatrix} J & 0 & \xi_{ij}\Gamma - \eta_{ij}D \\ 0 & J + K & 0 \\ \xi_{ij}\Gamma + \eta_{ij}D & 0 & J \end{pmatrix} \mathbf{S}_j, \quad (3.26)$$

z ボンドに対して

$$H_{\langle i,j \rangle \in z} = \mathbf{S}_i^T \begin{pmatrix} J & \xi_{ij}\Gamma + \eta_{ij}D & 0 \\ \xi_{ij}\Gamma - \eta_{ij}D & J & 0 \\ 0 & 0 & J + K \end{pmatrix} \mathbf{S}_j, \quad (3.27)$$

を得る。これをまとめると、

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle \in \alpha, \beta \gamma} \left[J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + K S_i^\alpha S_j^\alpha + D \eta_{ij} (S_i^\beta S_j^\gamma - S_i^\gamma S_j^\beta) + \Gamma \xi_{ij} (S_i^\beta S_j^\gamma + S_i^\gamma S_j^\beta) \right]. \quad (3.28)$$

という表式を得る。各項の意味は以下の通りである。 J は等方的な Heisenberg 項である。 K はボンド依存するイジング型異方性項である。具体的には、 α ボンドに対しては $S_i^\alpha S_j^\alpha$ という相互

表 3.4: 各ボンドの DM 相互作用および Γ 項に対する符号因子。ボンドの下付き添え字 α は x 、 y 、 z の分類を表す。

$(i, j)_\alpha$	η_{ij}	ξ_{ij}	$(i, j)_\alpha$	η_{ij}	ξ_{ij}
$(1, 2)_y$	-	-	$(7'', 11''')$ _x	-	-
$(2, 3)_z$	-	-	$(11''', 6')$ _y	-	-
$(3, 1)_x$	-	-	$(6', 7'')$ _z	-	-
$(4, 5)_y$	+	+	$(1''', 5)$ _x	-	-
$(5, 6)_z$	-	-	$(5, 12''')$ _y	+	+
$(6, 4)_x$	+	+	$(12''', 1''')$ _z	+	+
$(7, 8)_y$	+	+	$(10, 8'')$ _x	+	+
$(8, 9)_z$	+	+	$(8'', 3'')$ _y	+	+
$(9, 7)_x$	-	-	$(3'', 10)$ _z	-	-
$(10, 11)_y$	-	-	$(4', 2')$ _x	+	+
$(11, 12)_z$	+	+	$(2', 9)$ _y	-	-
$(12, 10)_x$	+	+	$(9, 4')$ _z	+	+

作用になる。以後これを Kitaev 項と呼ぶことにする [28, 71]。 D は DM 項 [82, 83] である。 Γ は「対称的非対角項」、あるいは単に Γ 項と呼ばれる項である。DM 項と Γ 項は α ボンドに対して $S_i^\beta S_j^\gamma (\beta \neq \alpha, \gamma \neq \alpha)$ という相互作用になる。

$\eta_{ij} = \pm 1$ および $\xi_{ij} = \pm 1$ はそれぞれ DM 項および Γ 項に対する符号因子であり、これらの符号は結晶対称性から一意に定まるものである。表 3.4 に 24 本のボンドすべてに対する符号因子を示す。

以後、式 (3.28) で与えられる模型を J - K - D - Γ 模型と呼ぶ。本模型は、(3.16) と比較すると、理論的な解析が可能な程度に簡単化され、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ を考える上での出発点を与えると考えられる。

第4章 基底状態相図

本章では、前章で導出したハイパーカゴメ格子上的 J - K - D - Γ 模型の基底状態の解析を行った結果を示す。その準備としてまず、本研究で用いた手法をまとめる。実際の物質は擬スピン $j_{\text{eff}} = 1/2$ の系であり、量子効果が大きいことが期待される。しかし、この模型では量子スピン系を解析する手法を適応するのが難しい。例えば、厳密対角化では、単位胞あたりのイリジウムサイト数が 12 と非常に大きいために、単位胞の数を増やすことができず、サイズ効果による制限が大きい。また、量子モンテカルロ法は、一般にフラストレーションを持つ系に対しては負符号問題が生じるために適用できない。そこで、本研究では、古典スピン模型を解析する。多くのフラストレーションを持つスピン系で、古典スピンに対する基底状態相図の同定は、量子効果の解析のための出発点を与えることが知られており、実際の物質が量子スピン系であっても古典極限の解析には意味がある。

以下ではまず、本研究で用いた 2 つの手法を説明する。具体的には Luttinger-Tisza 法 (LT 法) [84, 85] と simulated annealing 法 (SA 法) である。前者は解析的な手法で、後者は古典モンテカルロ法に基づく数値的な手法である。

次に、2 つの手法を用いてハイパーカゴメ格子上的 J - K - D - Γ 模型の基底状態を調べた結果をまとめる。まず、LT 法で基底状態が厳密に求められる場合について説明する。具体的には、最初に Heisenberg 相互作用 J に追加で 1 つだけ異方的相互作用を加えた模型、すなわち J - D 模型、 J - K 模型、 J - Γ 模型に関する解析結果を示す。この 3 つの解析で、3 つの $q = 0$ の秩序状態が得られる。次に J と 2 つの異方的相互作用が入った模型の相図を示す。最後に J - K - D - Γ 模型の相図を示す。

4.1 手法

4.1.1 Luttinger-Tisza 法

まず、LT 法について説明する。この手法は古典スピン模型の基底状態を厳密に決定できる手法である。ただし、後述のように、物理的な解が満たすべき拘束条件があり、得られた最低エネルギー状態がこれを満たされない場合は本手法で基底状態を求めることはできない。

一般に、スピンについて 2 次の相互作用は、実空間で以下のように書くことができる。

$$H = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \sum_{\alpha,\beta} S_{i,a}^{\alpha} H_{(ia)(jb)}^{\alpha\beta} S_{j,b}^{\beta}. \quad (4.1)$$

ここで i, j は単位胞のラベル、 a, b は副格子のラベルであり、 $\alpha, \beta = x, y, z$ は古典ベクトルである

スピンの成分を表す。このハミルトニアンにフーリエ変換を施すと、

$$H = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{a,b} \sum_{\alpha,\beta} S_a^\alpha(-\mathbf{q}) H_{ab}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) S_b^\beta(\mathbf{q}), \quad (4.2)$$

を得る。ここで $H_{ab}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ を $(a\alpha), (b\beta)$ を足に持つ行列の形式にすると、その次元は $3 \times$ (副格子自由度の数) で表される。本研究の対象であるハイパーカゴメ格子の場合、副格子自由度は 12 なので行列の次元は 36 である。 $H_{ab}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ を各波数 \mathbf{q} で対角化し、「バンド構造」を決定すれば、その最低エネルギーが基底状態を与え、その固有状態を逆フーリエ変換することで実空間での基底状態スピン配置を求めることができる。しかし、元の模型の自由度は古典スピンであるので、スピンの長さは全てのサイトで等しくならなければならない。したがって、物理的な解は拘束条件

$$|\mathbf{S}_{(i,a)}| = 1, \quad (4.3)$$

を満たす必要がある。これは hard spin constraint と呼ばれる。したがって、上述の方法で決定した最低エネルギー状態が hard spin constraint を満たせば、LT 法によって古典の基底状態が厳密に求められるが、hard spin constraint が満たされなければ、LT 法では基底状態は求められず、得られた最低エネルギーは真の基底状態エネルギーの下限を与える。

4.1.2 Simulated annealing 法

LT 法で hard spin constraint を満たす解を得ることができない場合には、SA 法を用いて基底状態を求めた。SA 法は通常の古典モンテカルロシミュレーションを、高温から徐々に温度を下げながら行い、状態更新の採択率が一定以上低くなる所でシミュレーションを止めて得られたスピン配置を基底状態とする手法である。この手法は高温側からスタートすることで広い状態空間を探索し、かつ自由エネルギーの局所的な最小値に状態が落ち込んでしまうことをできるだけ防ぐという特徴がある。本研究では単位胞 $8 \times 8 \times 8$ 個 (スピン数 $12 \times 8 \times 8 \times 8$) の系に対し、通常の 1 スピンアップデートを用いたシミュレーションを行った。各スピンは 3 次元空間のベクトルなので、以下のように状態更新を行った [86]。まず 2 つの乱数 r_1 と r_2 を発生させる。次に $\zeta_1 = 1 - 2r_1$ 、 $\zeta_2 = 1 - 2r_2$ および $\zeta^2 = \zeta_1^2 + \zeta_2^2$ とする。このとき $\zeta^2 < 1$ の場合のみ、新しいスピンは

$$S_x = 2\zeta_1(1 - \zeta^2)^{1/2}, \quad (4.4a)$$

$$S_y = 2\zeta_2(1 - \zeta^2)^{1/2}, \quad (4.4b)$$

$$S_z = 1 - 2\zeta^2, \quad (4.4c)$$

とする。棄却判定には Metropolis 法を用いた。Metropolis 法は新状態と旧状態のエネルギー差を ΔE としたとき、新しい状態が採択される確率 p を

$$p = 1 \quad (\Delta E \leq 0), \quad (4.5a)$$

$$p = e^{-\Delta E/T} \quad (\Delta E > 0), \quad (4.5b)$$

とする方法である。本研究では、初期温度を $2J$ とし、一定回数のスピンアップデートを行ったのち、温度を 0.8 倍にすることで徐々に温度を下げていった。各温度に対してスピン数の 10^5 倍の

回数のスピナップデートを行った。1つのパラメーターにつき、10回の独立なシミュレーションを行い、基底状態のスピ配置を求めた。 $q = 0$ の磁気秩序が得られた場合、縮退度とスピ配置の詳細な解析を行うために、単位胞1個の系に対して同様の方法で30回の独立なシミュレーションを行った。具体的には、30個のスピ配置の中で得られた異なるスピ配置の数を数えることで縮退度を決定した。

4.2 基底状態相図: 2パラメーターの場合

まず J に加えて1つの異方的相互作用がある場合を考える。なお、以下で得られる結果は図 4.1の相図と図 4.2の基底状態のスピ配置にまとめることができる。

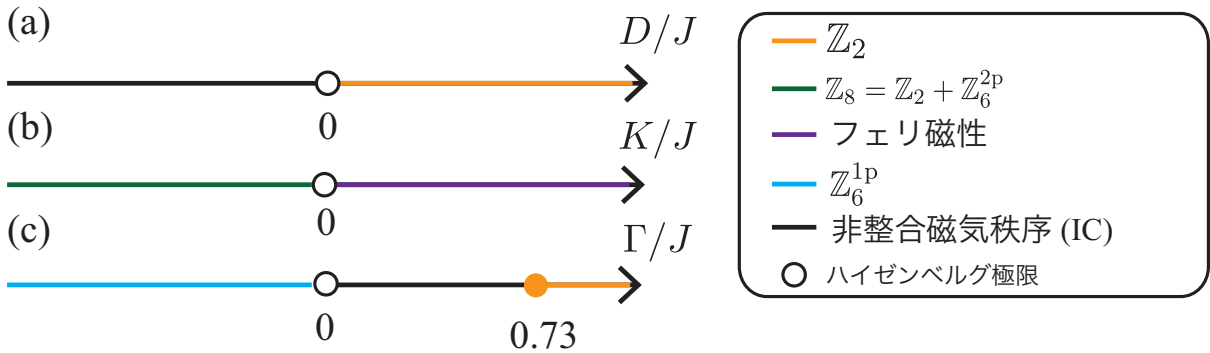


図 4.1: (a) J - D 模型、(b) J - K 模型、および (c) J - Γ 模型の相図。

4.2.1 J - D 模型

まず J - D 模型を考える。なお、 J - D 模型の解析は文献 [58] と [72] で解析されているが、このうち [58] では DM 相互作用を特徴付けるベクトル D の向きが我々の模型と異なる。以下では $J = 1$ として、これをエネルギーのユニットとする。図 4.3(b) と 4.3(c) に $D = -0.3$ と $D = 0.3$ の場合の最低エネルギーバンドの分散を示す。本論文ではバンド構造は立方晶の第 1 ブリルアンゾーン [図 4.3(a)] の高対称点 Γ 点 [$\mathbf{q} = (0, 0, 0)$]、X 点 [$\mathbf{q} = (\pi, 0, 0)$]、M 点 [$\mathbf{q} = (\pi, \pi, 0)$]、R 点 [$\mathbf{q} = (\pi, \pi, \pi)$] を通る線上でプロットしている。図 4.3(b) と 4.3(c) では、 $D = -0.3$ のときは最低エネルギー状態が非整合な波数にあり、 $D = 0.3$ のときは Γ 点にある。hard spin constraint を満たすのは $D > 0$ の場合なので、以下では $D > 0$ の場合のみに注目する。

$D > 0$ では、基底状態エネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \left(-1 - D - \sqrt{1 + 2D + 3D^2} \right), \quad (4.6)$$

で与えられる。具体的なスピ配置の一例を図 4.2(a) および 4.2(d) に示した。縮退度は 2 であり、 \mathbb{Z}_2 状態と呼ぶことにする。この状態は、先行研究ですでに発見されており [58, 72]、そのスピ配置が三角形に巻きつくような構造をしていることから、canted wind-mill 状態と呼ばれること

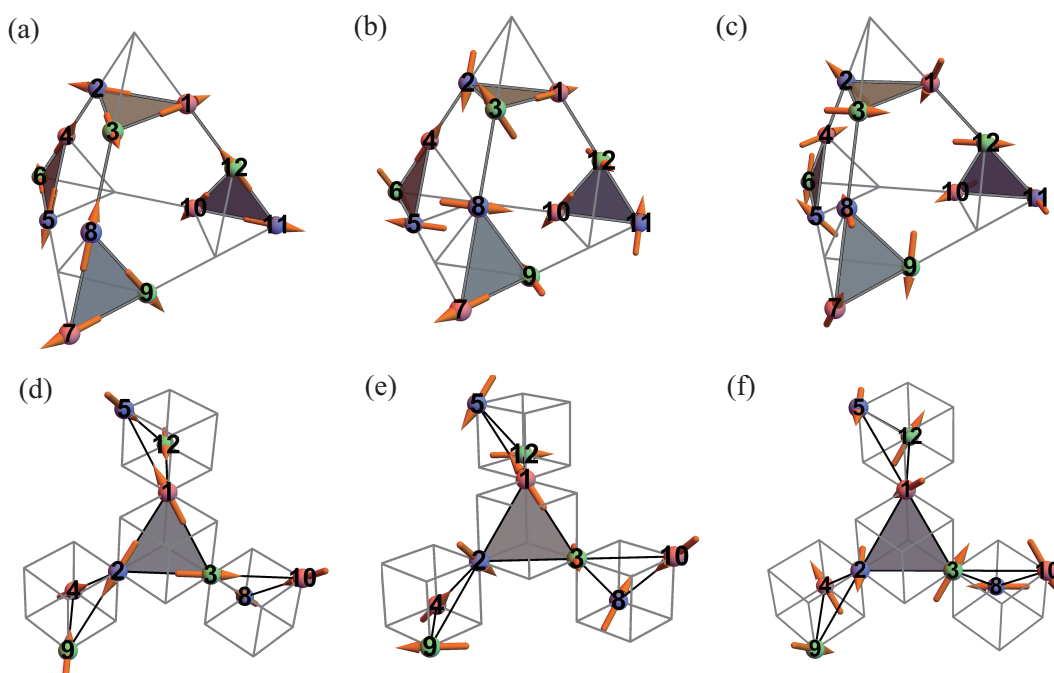


図 4.2: (a) \mathbb{Z}_2 状態、(b) \mathbb{Z}_6^{2p} 状態、および (c) \mathbb{Z}_6^{1p} 状態のスピンの配置。(d)-(f) は同じ配置を $[111]$ 方向から見たもの。それぞれ (d) \mathbb{Z}_2 状態、(e) \mathbb{Z}_6^{2p} 状態、および (f) \mathbb{Z}_6^{1p} 状態。

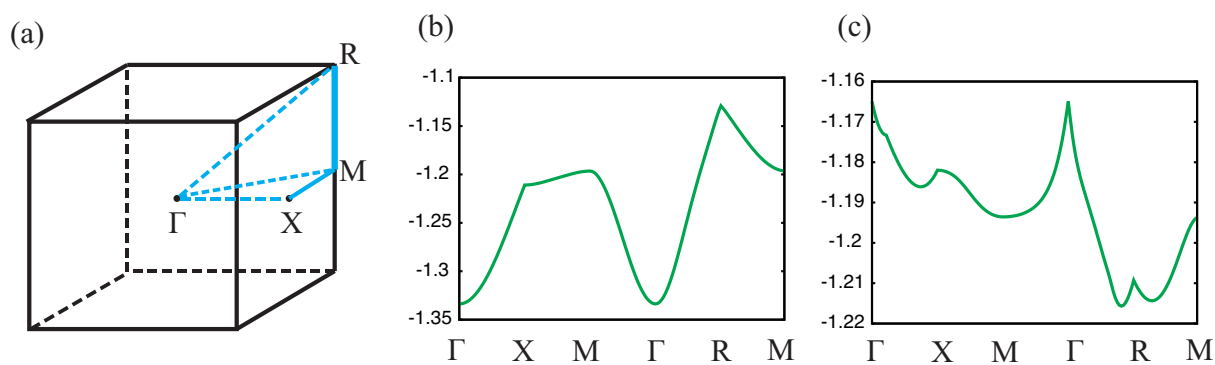


図 4.3: (a) 立方晶の第 1 ブリルアンゾーンと高対称点。(b) $J = 1, D = 0.3$ および (c) $J = 1, D = -0.3$ における LT 法の最低エネルギーバンドの分散。

もある。ここで canted とはスピンのハイパーカゴメ格子を形成する三角形の面上から少し傾いた構造を取ることに由来する。この傾きは $\alpha (= x, y, x)$ サイトのスピンの α 成分 S^α で記述される。ゆえに、 $S^\alpha = 0$ を満たすときはスピンの各三角形と同じ面上にある共面的な構造を取るの

で、wind-mill 状態と呼ばれる。¹

ここで $|S^\alpha| = 0$ のときは、各三角形で 120 度構造を満たすので、Heisenberg 模型の基底状態の空間の一部であることに注意する。これは、巨大に縮退した Heisenberg 模型の基底状態の空間の中で、異方的相互作用 D の効果によってある特定のスピン配置が基底状態として選択されたことを意味している。このように、「異方的相互作用によって 120 度構造（あるいはそこから少しスピンの傾いた状態）の中から特定の配置が選ばれることで磁気秩序状態が出現する」という構造は、後述の J - K 模型や J - Γ 模型に現れる磁気秩序状態においても共通である。

4.2.2 J - K 模型

次に J - K 模型を考える。なお、 J - K 模型の解析は文献 [71] と [72] で解析されている。なお、これらの文献では hard spin constraint を満たす解の具体的な構成方法が示されていないので、本論文の付録 A でこれを詳説する。図 4.4(a) と 4.4(b) に $K = 0.3$ と $K = -0.3$ の場合の最低エネルギーバンドの分散を示す。この模型では K が正負どちらでも最低エネルギー状態が Γ 点に位置している。しかし、スピン状態は K の正負でその性質が異なる。

$K > 0$ の場合は単位胞内のスピンをすべて足し合わせると有限の磁気モーメントをもつ状態、すなわちフェリ磁性が現れる。具体的には、磁気モーメントが $[111]$, $[11\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$, $[\bar{1}11]$ に平行な状態がそれぞれ 2 つずつあり、したがって縮退度は 8 である。これらの 4 つの磁気モーメントの方向は、第 3 章で説明した C_3 回転対称性の回転軸と平行である。ゆえに、例えば磁気モーメントが $[111]$ の状態は $[111]$ 軸周りの C_3 回転に対して不変な状態であり、他の 3 つの方向についても同様である。具体的なスピン配置は付録 A の図 A.2 に示す。

一方、 $K < 0$ の場合は全磁気モーメントは 0 である。基底状態は 8 重縮退した状態で、うち 2 つは C_3 回転に対して不変な状態、残りの 6 つは C_3 回転操作と時間反転操作 ($S \rightarrow -S$) によってお互いに移り変わることでできる状態である。2 つの C_3 回転に対して不変な状態は前節で述べた \mathbb{Z}_2 状態 (wind-mill 状態) と同じ状態である。これに対し、残りの 6 つの状態を \mathbb{Z}_6^{2p} 状態と名付けることにする。上付き添字の 2p は後述するもう 1 つの \mathbb{Z}_6 状態 (\mathbb{Z}_6^{1p} 状態) と区別するためにつけたもので、具体的には以下のような意味をもつ。いまハイパーカゴメ格子を構成するある 1 つの三角形を考えよう。2p とは、その三角形上の 3 つのスピンのうち、各サイトに定義された局所 C_2 軸と（ほぼ）平行なスピンの 2 つあるという意味である。ここで、局所 C_2 軸とほぼ平行なスピンの x サイトと y サイトにある場合は、その状態を $\mathbb{Z}_6^{2p}(xy)$ と呼ぶことにする。 $\mathbb{Z}_6^{2p}(yz)$ と $\mathbb{Z}_6^{2p}(xz)$ も同様に定義する。以上から、 J - K 模型の $K < 0$ の場合の基底状態は形式的に $\mathbb{Z}_8 = \mathbb{Z}_2 + \mathbb{Z}_6^{2p}$ と表すことができる。具体的なスピン配置の一例を図 4.2(b) および 4.2(e) に示した。

4.2.3 J - Γ 模型

最後に、 J - Γ 模型を考える。図 4.5 に $\Gamma = 0.2, 0.8$ および -0.3 の場合の最低エネルギーバンドの分散を示す。まず $\Gamma > 0$ のとき、 $\Gamma = 0.2$ の場合は最低エネルギー状態は M 点にあるが、 $\Gamma = 0.8$ では Γ 点にある。実際は $\Gamma \sim 0.73$ に相境界があり、 $\Gamma > 0.73$ では Γ 点、 $0 < \Gamma < 0.73$ では M 点

¹文献 [58] では D の向きが各三角形と垂直な方向に取られている。ゆえに共面的 wind-mill 状態が基底状態となる。

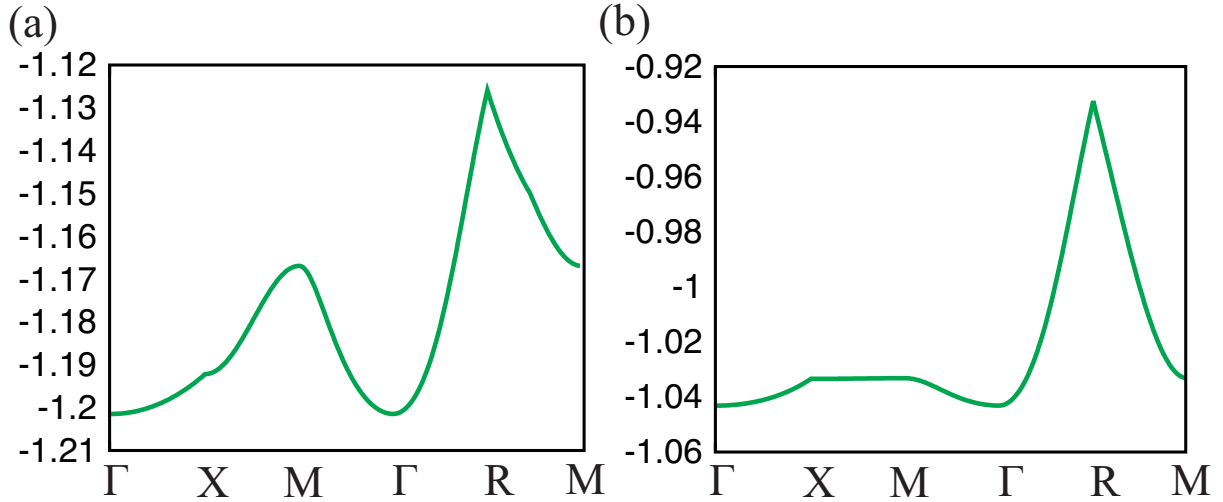


図 4.4: (a) $J = 1, K = 0.3$ および (b) $J = 1, K = -0.3$ における LT 法の最低エネルギーバンドの分散。

に最低エネルギー状態がある。 $0 < \Gamma < 0.73$ では hard spin constraint を満たす解は見つけれなかった。一方 $\Gamma > 0.73$ では \mathbb{Z}_2 状態が解になる。

$\Gamma < 0$ のときは Γ 点と R 点の間にフラットな分散が現れる。一般に、波数空間の一部ないし全体にわたって LT 法の最低エネルギーバンドの分散がフラットになることは、基底状態が巨大な縮退をもつことを示唆しており、強いフラストレーションのある系に特徴的な振る舞いである。ただし、今の場合は、有限の波数の状態で hard spin constraint を満たす状態を見つけることができず、 $q = 0$ においてのみ、hard spin constraint を満たす状態を構成することができる。その構成法の詳細は付録 A で述べる。基底状態は 6 重の縮退をもち、この状態を（前述の \mathbb{Z}_6^{2p} 状態と区別するために） \mathbb{Z}_6^{1p} 状態と名付けることにする。上付き添字の 1p 意味は \mathbb{Z}_6^{2p} 状態の場合と同様で、三角形上の 3 つのスピンのうち、各サイトに定義された局所 C_2 軸と平行なスピンの 1 つがあるという意味である。 C_2 軸と平行なスピンの位置が x サイトの場合、その状態を $\mathbb{Z}_6^{1p}(x)$ と呼ぶことにする。 $\mathbb{Z}_6^{1p}(y)$ と $\mathbb{Z}_6^{1p}(z)$ も同様に定義する。6 つの状態は 3 回回転操作と時間反転操作によって結びついている。具体的なスピン配置の一例を図 4.2(c) および 4.2(f) に示した。

4.3 基底状態相図: 3 パラメーターの場合

2 パラメーターの場合では、様々な異方的相互作用が様々な磁気秩序状態を安定化させることがわかった。しかし、異なる異方的相互作用が 2 種類以上組み合わせられた場合、異なる基底状態間で競合が起きる。このとき、2 パラメーターの場合に見つかった状態がどれほど安定に残るのか、あるいは異方的相互作用の組み合わせによって何か新しい状態が生じるかどうか、次に明らかにすべきことである。

そのために、 J と異方的相互作用 2 種類を組み合わせさせたモデルの解析を行った。その結果を図 4.6 に示す。ここで、 $-0.3 \leq K, D, \Gamma \leq 0.3$ とした。この異方的相互作用のパラメーター設定は、反

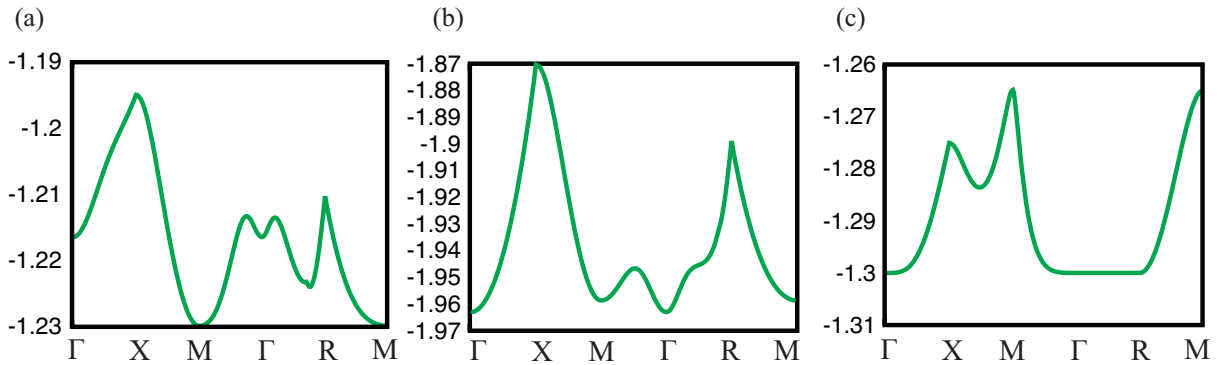


図 4.5: (a) $J = 1, \Gamma = 0.2$, (b) $J = 1, \Gamma = 0.8$ および $J = 1, \Gamma = -0.3$ における LT 法の最低エネルギーバンドの分散。

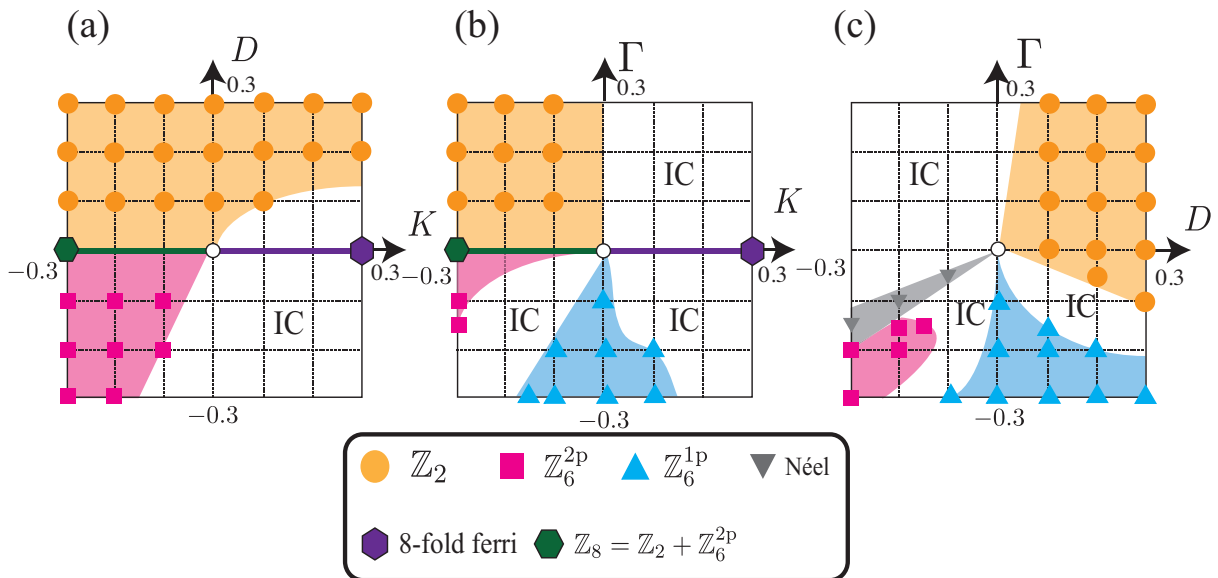


図 4.6: (a) J - K - D 模型、(b) J - K - Γ 模型および (c) J - D - Γ 模型の相図。

強磁性的 Heisenberg 相互作用が支配的であるという仮定に基づく。この仮定は、実験で観測されている磁化率の Curie-Weiss 則に従う振る舞いが、Heisenberg 模型で再現されていることを根拠としているが(第 2 章を参照)、実際の物質でこの仮定が妥当かどうかは定量的な議論が必要である。式 (3.17)-(3.19) から、ホッピングパラメーターの中で s が大きければ大きな J が得られると考えられ、SK パラメーターによる表式 (3.22a) から、そのような状態は Ir の d 電子間の直接ホッピングが大きい場合に実現すると考えられる。²

まず J - K - D 模型 [図 4.6(a)] を考える。この模型の相図は文献 [72] にも示されており、我々の結果と良い一致を示している。この図から $D > 0$ では Z_2 状態が安定であること、また $D < 0, K < 0$

²実際に第一原理計算の結果を用いてスピン間相互作用の結合定数を見積もった先行研究では、 J がもっとも大きくなっている [66]。ただし文献 [66] では Hund 結合の効果を無視しており、異方的相互作用が小さく見積もられている可能性がある。

では \mathbb{Z}_6^{2p} 状態が安定であることがわかる。これは、 J - K 模型で現れた \mathbb{Z}_8 状態が、 D の効果で \mathbb{Z}_2 状態と \mathbb{Z}_6^{2p} 状態に分裂するという描像で理解できる。また $K > 0$ で見られたフェリ磁性状態は、 D による摂動で不安定化することがわかる。

次に、 J - K - Γ 模型 [図 4.6(b)] では、 $K < 0$ かつ $|K| > |\Gamma|$ の領域で J - K - D 模型の場合と同様の \mathbb{Z}_8 状態の分裂が見られる。ただし、 \mathbb{Z}_6^{2p} 状態の面積は J - K - D 模型の場合と比較して非常に小さい。また、 $\Gamma < 0$ かつ $|K| < |\Gamma|$ のときには \mathbb{Z}_6^{1p} 状態が安定に存在する。

最後に、 J - D - Γ 模型 [図 4.6(c)] では、 $q = 0$ の状態と非整合磁気秩序状態以外に、Néel 状態 [$q = (\pi, \pi, \pi)$] が現れる。興味深いことに、 J - D 模型および J - Γ 模型には \mathbb{Z}_6^{2p} 状態は現れないにもかかわらず、 J - D - Γ 模型では \mathbb{Z}_6^{2p} 状態が存在し、しかもそれは、 D, Γ が負でその絶対値が比較的大きい領域でのみ現れる。また、 \mathbb{Z}_6^{1p} 状態は $D > 0$ に長く伸びていることもわかる。

3つの相図を通して、 \mathbb{Z}_2 、 \mathbb{Z}_6^{2p} 、 \mathbb{Z}_6^{1p} 、およびフェリ磁性以外の $q = 0$ の磁気秩序状態は出現しなかった。これらのうち、特に \mathbb{Z}_2 状態は $D > 0$ をならば広い領域で安定化される。また、有効磁気モーメントをもつフェリ磁性は、 J - K 模型のみで安定であり、他の異方的相互作用の摂動に対して不安定であることが明らかになった。

4.4 基底状態相図: 4パラメーターの場合

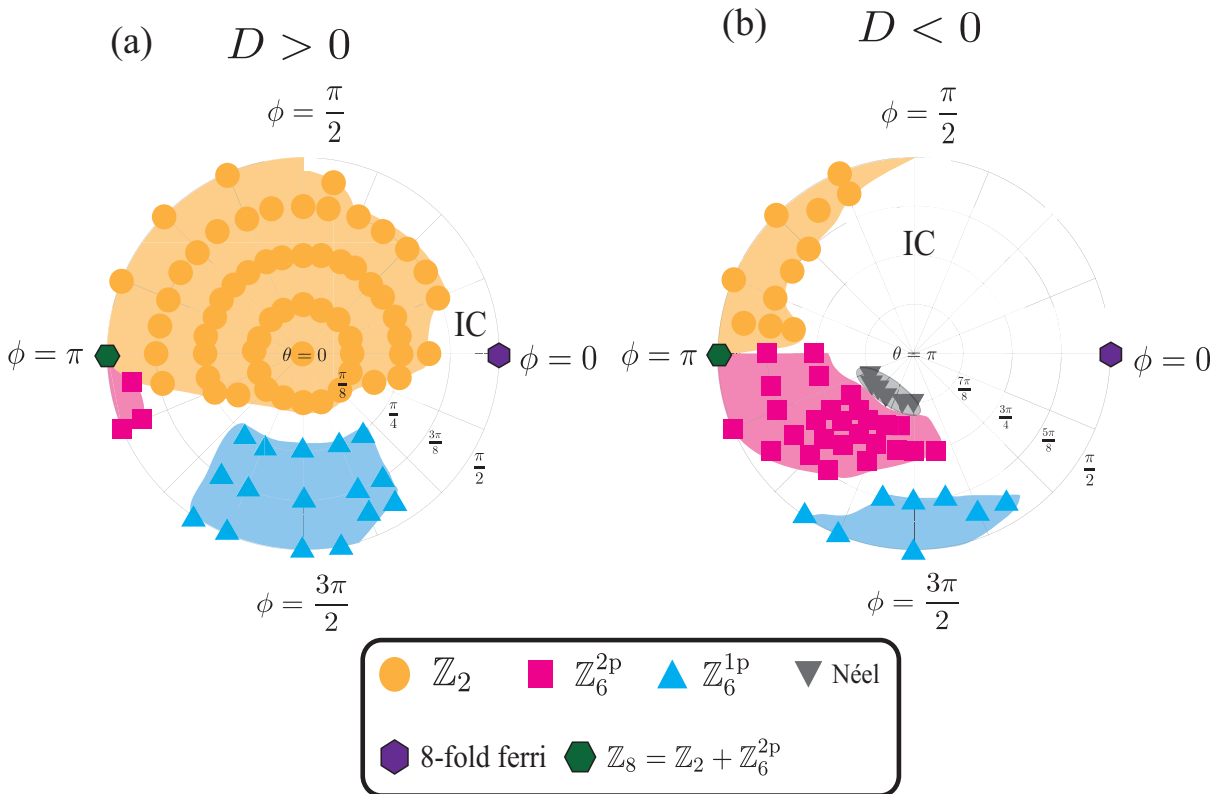


図 4.7: J - K - D - Γ 模型の相図。(a) $D > 0$ の場合および (b) $D < 0$ の場合。

最後に、 J - K - D - Γ 模型の相図を図 4.7 に示す。ここで、4つのパラメーターは

$$J = 1, \quad (4.7a)$$

$$K = 0.3 \sin \theta \cos \phi, \quad (4.7b)$$

$$\Gamma = 0.3 \sin \theta \sin \phi, \quad (4.7c)$$

$$D = 0.3 \cos \theta, \quad (4.7d)$$

とした。図は円形になっており、動径方向が θ 、角度方向が ϕ である。図 4.7 は、(a) が $D \geq 0$ の領域 ($0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$)、(b) が $D \leq 0$ の領域 ($\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \pi$) に対応している。図 4.7(a) の円の中心は $\theta = 0$ で外側に向かって θ が大きくなり、図 4.7(b) の円の中心は $\theta = \pi$ で外側に向かって θ が小さくなる。したがって、図 4.7 の (a) と (b) はちょうど球面の北半球と南半球とを円形に展開したような形になっている。

ここで、 J と異方的相互作用の大きさ $\sqrt{K^2 + D^2 + \Gamma^2}$ の比 0.3 は恣意的与えた値であるが、 $J \gg (K, D, \Gamma)$ という条件のもとで、どの磁気秩序がどの領域で安定に存在するかについて傾向を知るとい目的の上では、このパラメーターを調べれば十分と考えられる。実際、 J - K - D 、 J - K - Γ 、 J - D - Γ 模型の相図は J と異方的相互作用の相対比が 0.3 以外のパラメーター領域も含むが、ここでは新しい状態は出現しなかった。ゆえに、もし J と異方的相互作用の比を変えたとしても、相図の傾向が定性的に変更を受けることはないと考えられる。

以下で結果について詳しく議論する。まず、図 4.7(a)、すなわち $D > 0$ に注目する。 $D > 0, \Gamma > 0$ では \mathbb{Z}_2 状態が安定に存在することがわかる。これは前節で見たように、 J - K - D 、 J - K - Γ 、 J - D - Γ のいずれの模型にも、 $D > 0$ ないし $\Gamma > 0$ ならば広い範囲で \mathbb{Z}_2 状態が存在するために、それらが (K, D, Γ) のパラメーター空間上でつながることで \mathbb{Z}_2 状態が相図の広い面積を占めていると考えられる。一方で J - K - Γ 模型由来の \mathbb{Z}_6^{2p} 状態は非常に小さい。また $D > 0, \Gamma < 0, |\Gamma| > D, K$ では \mathbb{Z}_6^{1p} 状態が比較的大きな面積を占める。

図 4.7(b)、すなわち $D < 0$ では、広い領域が非整合磁気秩序状態で占められており、 J - D 模型の性質を反映している。また、他の有限波数の状態としては、狭い領域であるが Néel 状態も存在する。この波数は $q = (\pi, \pi, \pi)$ であり、 J - D - Γ 模型の相図 [図 4.6(c)] に見られたものと連続的につながっている。 $q = 0$ の状態の中では \mathbb{Z}_6^{2p} が最も支配的である。これもやはり J - K - D 、 J - K - Γ 、 J - D - Γ のいずれにもこの状態が現れ、それらがつながったためである。 \mathbb{Z}_6^{1p} 状態は $D > 0$ のときと比較すると縮小しているのがわかる。 \mathbb{Z}_2 状態も相図の外周付近に残っているが、これは J - D 模型由来ではなく J - K - Γ 模型由来である。

以上から、全異方的相互作用を取り込んだ相図でも特徴的な $q = 0$ の状態は \mathbb{Z}_2 、 \mathbb{Z}_6^{2p} 、 \mathbb{Z}_6^{1p} の 3 つであり、3 つのパラメーターの競合でそれぞれの状態が安定化しやすい領域が決まることがわかった。

4.5 実験との対応

ここまで、理想的なハイパーカゴメ格子における $j_{\text{eff}} = 1/2$ に関する有効スピン模型とその古典極限での相図を議論した。実際に本研究で得られた結果は、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ との対応を議論する際の出発点を与えると考えられるが、いくつか留意すべき点がある。それは以下の 2 点である。

(i) 電荷ゆらぎの効果

本物質は絶縁体であり、実際に電気抵抗の温度依存性からもそれを確かめることができる [56]。ただし、第2章で述べたように、 $5d$ 電子は軌道の広がりが大きいために、本物質は金属絶縁体の近傍にある。実際に、Na サイトに欠陥が生じることによるキャリアドープによって、金属的な振る舞いが生じる [55]。そのため、実際は電荷のゆらぎの効果も重要となる可能性がある。この効果を議論するためには、理論的には局在スピン模型ではなく多軌道ハバード模型を直接取り扱うことになる [63, 68, 70]。

(ii) 格子歪みの効果

理想的な正八面体構造から歪みは、 t_{2g} 軌道の中でさらに準位の分裂を引き起こす。具体的には、式 (3.1) の電子系のハミルトニアンに

$$H_{CF} = \sum_{i,\sigma,m} \varepsilon_{i,m} n_{i,m,\sigma}, \quad (4.8)$$

が加えられる。 H_{CF} は H_{SO} と非可換なので、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ と $j_{\text{eff}} = 3/2$ の混成を引き起こす。第一原理計算で、 t_{2g} 軌道の中での準位の分裂の大きさを見積もると、その大きさはスピン軌道相互作用の大きさ λ と同程度であり、現実的には無視できないと考えられる [65, 66]。実際に、第2章でも述べたように、磁化率のフィッティングから見積もられる磁気モーメントの値はスピン $1/2$ を仮定した場合より少し大きく、これは $j_{\text{eff}} = 3/2$ の混成に由来すると考えられる。また、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ のスピン系を仮定した後も、その相互作用の導出時に歪みを無視することでいくつかの行列要素を0にするという近似を行った。これは理論的に取り扱い可能な範囲にパラメーターの数を絞り込むために行った近似であるが、実際の物質の格子歪みが比較的大きいことを考慮すると、この近似の妥当性は歪みを含めた構造で計算された SK パラメーターを用いて定量的に議論する必要がある [65, 66]。しかし、本研究で得られた $q = 0$ の磁気秩序状態は、(フェリ磁性状態をのぞいて) いずれも図 4.7 で一定の領域を占有するので、これらの状態はある程度の摂動に対しては安定であると考えられる。また、歪みの入った構造も3重回転対称性を保つことから、歪みの効果を取り込んだとしてもスピンハミルトニアンは3重回転対称性を保つ。ゆえに、 \mathbb{Z}_6^{2p} 状態や \mathbb{Z}_6^{1p} 状態における6重縮退が歪みによって解けることはないと考えられる。

最後に、 μSR や NMR で見られたスピNFLについて現象論的な理解を示す。本研究では、グローバルな結晶対称性をやぶる磁気秩序状態 (\mathbb{Z}_6^{2p} 状態および \mathbb{Z}_6^{1p} 状態) を見出した。この磁気秩序状態は離散的であり、互いの状態を行き来するにはエネルギーバリアを超える必要がある。ゆえに、もしこれらの状態がドメインを形成すれば、スピNFLのような振る舞いを引き起こす可能性があると考えられる。

第5章 まとめと展望

本研究では、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ のスピン状態を解明することをモチベーションとして、理想的なハイパーカゴメ格子の有効スピン模型の導出およびその解析を行った。

まず第2章で、本物質の研究の背景を説明した。具体的には、 $5d$ 電子系における電子相関とスピン軌道相互作用のもたらす状態について説明し、さらに本物質における実験的・理論的研究をまとめ、本研究の目的を提示した。

第3章では理想的なハイパーカゴメ格子を仮定し、 $j_{\text{eff}} = 1/2$ に対する有効スピン模型を導出した。まず、ハイパーカゴメ格子の構造に関して説明した。この格子は副格子自由度が12と大きく複雑であるが、 C_3 回転対称性と各サイト周りの C_2 回転対称性という2つの重要な対称操作があり、また最近接ボンドやサイトを x 、 y 、 z という3種類に分類できることを示した。次に、多軌道ハバード模型から強結合展開を用いて有効スピン模型を導出した。その結果、有効スピン模型である J - K - D - Γ 模型とその結合定数の具体形を得た。この模型は等方的 Heisenberg 項 J の他に3つの異方的相互作用をもち、これらの異方的相互作用はボンドに依存した構造をもつことを明らかにした。

第4章では、得られた模型の基底状態相図の解析を、古典レベルで行った。 K 、 D 、 Γ の3つの異方的相互作用は、Heisenberg 模型の縮退した基底状態の中から異なった磁気秩序状態を選択する。ゆえに、3つの異方的相互作用の組み合わせによって様々な磁気秩序状態が実現し、特に $q = 0$ をもつ3つの特徴的な磁気秩序状態 (\mathbb{Z}_2 状態、 \mathbb{Z}_6^{2p} 状態、 \mathbb{Z}_6^{1p} 状態) があることを見出した。また、実際の物質との対応を議論した。

本研究の主な結果は以下のようにまとめられる。

- Hund 結合などの多軌道相互作用を適切に考慮し、有効スピン模型とその結合定数の表式を与えた。特に Γ 項はハイパーカゴメ格子では初めて取り込まれた項である。
- 基底状態相図を古典レベルで明らかにした。

これを踏まえて、本研究の展望について述べる。本研究では古典スピンの範囲で解析を行ない、可能な磁気秩序状態を同定することができた。しかし、実際の物質ではスピンは量子ゆらぎの効果を受け、本研究で得られた磁気秩序状態が量子ゆらぎの不安定化するかどうかを調べるのが次のステップとなる。

そのための1つの方法は、スピン波近似を用いた準古典的なアプローチである。これにより、量子ゆらぎの効果を取り込むことができ、量子スピン液体の可能性を探ることができる。

また、本研究で得られた一般的なスピン模型を元に、スレーブ粒子平均場を用いて直接スピン液体を構成し、その安定性を議論するという方法もある。実際、そのような研究は文献 [76] で行われている。

実験的研究との関連においては、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の単結晶が生成されれば、さらなる研究の進展が期待される。また、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ では磁気秩序が低温まで存在しないが、他のハイパーカゴメ格子をもつ物質で、本研究で発見された 3 つの $q = 0$ の磁気秩序状態の兆候が観測されれば興味深い。その実験的観測の手がかりを与える物理量として、付録 B に静的磁気構造因子を、付録 C にスピンスカラーカイラリティのパラメーター依存性を示した。

第II部

カゴメ格子上の古典スピン液体における 分数電荷間相互作用

第6章 イン트로ダクション

第II部では、カゴメ格子上の J_1 - J_2 - J_3 イジング模型を対象に、古典スピン液体に見られる分数化した自由度の間の相互作用の効果について調べた結果を示す。本章ではまず基本的な概念としてトポロジカル相と励起の分数化について説明する。次に、古典スピン模型で分数化された自由度が現れる例として、スピアイスについて説明する。さらに、分数化された自由度の間に相互作用が働くときに期待される非自明な現象の展望について述べる。最後に本研究の目的と第II部の構成を示す。

6.1 トポロジカル相と励起の分数化

相転移に関する Landau 理論は、磁性や超伝導の記述において大きな成功を収めた。Landau 理論において、相転移とはハミルトニアンのもつ対称性より低い対称性の状態が実現することであり、それは対称性の破れを表す局所的な秩序変数が低温で有限になることで記述される。一方で近年、トポロジカル相と呼ばれる新しいクラスの量子相が注目を集めている [7]。トポロジカル相とは絶対零度での量子力学的な相であり、対称性の低下を伴わないことから、従来のように局所的な秩序変数の発達では記述できない。通常の秩序変数に代わってトポロジカル相を特徴づけるのは、トポロジーと関係した不変量である。

トポロジカル相では、励起にもその特殊な性質が反映される。すなわち、模型のもつ本来の自由度（例えば電子やスピンなど）がさらに細かい構造に分数化されたような励起（分数励起）が出現する [9]。例えば、分数量子ホール系では分数電荷をもつ準粒子と準正孔が素励起となる。この場合、本来電子のもつ素電荷が分数になることが文字どおり「励起の分数化」である。さらに、これらの準粒子・準正孔は、フェルミ統計にもボース統計にも従わず、分数統計（エニオン統計）に従う。¹ 本論文の主題である量子スピン液体もトポロジカル相の一種であると考えられている。量子スピン液体では、本来のスピン自由度が分数化し、スピン $1/2$ を運ぶ粒子（スピノン）と揺らぎをもったゲージ場が発現する。

量子スピン液体の理論的な取り扱いには解析的にも数値的にも困難が多い。分数励起の性質についても、いくつかの厳密に基底状態が分かっている模型を対象に有限温度の性質やダイナミクスなど集中的に研究が行われているが [87–90]、そのような模型の種類は限られている。そこで、厳密解の知られていない一般のスピン模型に対して量子スピン液体の性質について考察するために、その「古典版」からのアプローチはしばしば有効である。なぜなら、量子スピン液体の中には、古典スピン液体の巨大に縮退した基底状態のスピン配置を量子力学的に重ね合わせた状態と見なせるものがあるためである。重ね合わせ状態は、古典スピン模型（模型を構成する演算子がハミルトニアンと可換な模型、例えば S_z のみで記述されるイジング模型）に、それと非可換な演算

¹ここでは分数励起を「元の自由度が分数化された励起」と定義したので、必ずしも分数統計をもつわけではない。

子 (例えば S_{\pm}) で記述される摂動を導入することで得られると期待される。このような方法で構成された量子スピ液体は、必然的にそのオリジナルとなる古典スピ液体がもつ性質の一部を受け継いでいると考えられる。したがって、古典レベルで分数励起をもつ系は、量子スピ液体における分数励起の性質を調べるためのよい出発点となっている。

6.2 古典スピアイスとモノポール:古典スピン系における分数励起

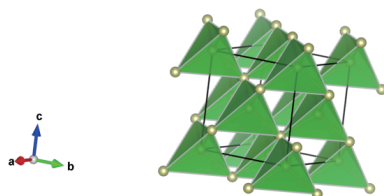


図 6.1: パイロクロア格子。

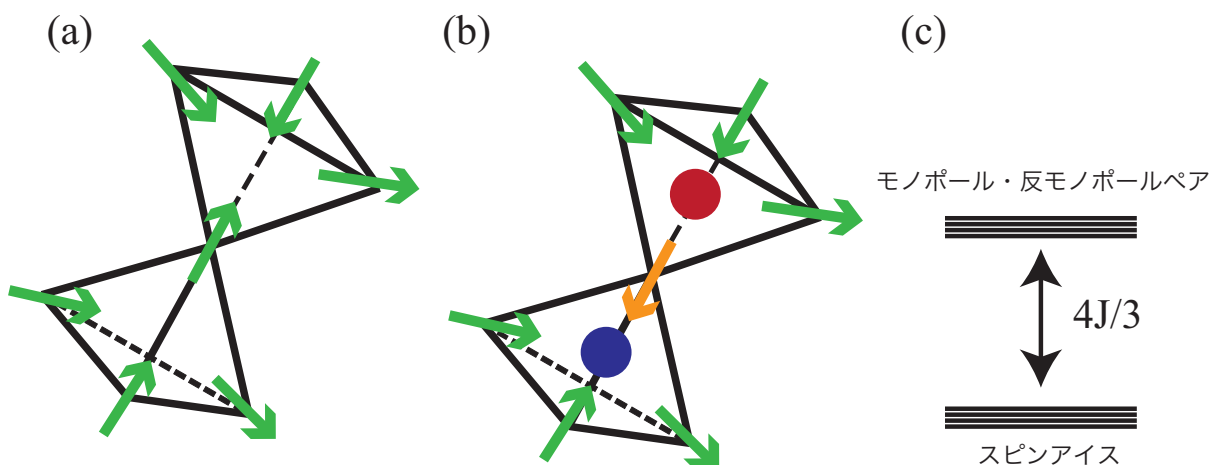


図 6.2: 正四面体上の (a) 2-in-2-out 状態、および (b) 3-in-1-out と 1-in-3-out のペアの状態。(c) 古典スピアイス模型の低エネルギー状態。

具体例として、古典スピ液体の典型例である古典スピアイスとその量子版である量子スピアイスについて考える。古典スピアイスは、パイロクロア格子 [頂点共有した正四面体により構成される格子、図 6.1 参照] 上でイジング型容易軸異方性 (正四面体に対して内向きあるいは外向き) をもつスピが強磁性的相互作用をする模型の基底状態として実現する状態である。具体的には、 $J > 0$ として

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (6.1)$$

$$\mathbf{S}_i = \eta_i \mathbf{d}_i, \quad (6.2)$$

$$\mathbf{d}_i = \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1), \frac{1}{\sqrt{3}}(1, -1, -1), \frac{1}{\sqrt{3}}(-1, -1, 1), \frac{1}{\sqrt{3}}(-1, 1, -1) \right\}, \quad (6.3)$$

$$\eta_i = \pm 1, \quad (6.4)$$

がスピンアイスハミルトニアンと呼ばれている。 \mathbf{d}_i が (6.3) に示された 4 つのベクトルのいずれになるかは、 i が属する副格子によって決定される。具体的には、そのサイトが属する正四面体の中心を向くように決定される。 $\eta_i = \pm 1$ はイジング変数である。このハミルトニアンは

$$H = \frac{J}{6} \sum_{p \in \text{tetra}} (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4)^2 - (\text{const.}), \quad (6.5)$$

と書き直すことができる。 $\sum_{p \in \text{tetra}}$ はパイロクロア格子を構成する正四面体に関する和を表す。基底状態は各正四面体について $\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 = 0$ を満たすもの、すなわち四面体上の 4 つのスピンのうち 2 つは四面体の外を向き、残りの 2 つは内を向いている状態である。このような構造を 2-in-2-out 構造と呼び、四面体に対して 2-in-2-out 構造が課されることを「アイスルールを満たす」と呼ぶ。[図 6.2(a) 参照。] アイスルールは各四面体に対する局所的な拘束条件であり、1 つの四面体上でスピンの配置を決定しても、格子全体のスピン配置が一意に決まるわけではない。したがって、スピンアイスには長距離秩序をもたない巨視的に縮退した古典の基底状態となっており、その意味でこれは古典スピン液体の一種であると言える。アイスルールを満たす状態は、スピンをフラックス (B) に見立てると、四面体に入るフラックスと四面体から出るフラックスが相殺しているように見える。すなわち $\nabla \cdot B = 0$ を満たしているように見える [91–95]。ゆえに、アイスルールを満たす状態は「磁荷」(モノポール) がない状態とみなすことができる。より具体的には、各四面体の磁荷 ρ_p を

$$\rho_p = \zeta_p(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4), \quad (6.6)$$

と定義すると、2-in-2-out 構造のときは $\rho_p = 0$ となるのがわかる。ここで四面体 [111] 方向に対して上向きか下向きかに応じて符号因子 $\zeta_p = \pm 1$ をつける。上向きの場合は $\zeta_p = +1$ 、下向きの場合は $\zeta_p = -1$ である。この符号因子により、上下すべての四面体上で、フラックスが出て行くときに磁荷が正になるように定義することができる。

スピンアイスにおける励起は、局所的にアイスルールを破ることで得られる。例えば図 6.2(b) のようにスピンを 1 つ反転させると、そのスピンの属する 2 つの四面体にそれぞれ 3-in-1-out と 1-in-3-out の四面体ができる。これは先ほどのフラックスのアナロジーでは、四面体から有限のフラックスが出ていると見なせる。実際、式 (6.6) の定義を用いると

$$\rho_p = \pm 2, \quad (6.7)$$

となる。この $\rho_p \pm 2$ の状態はそれぞれモノポール、反モノポールと呼ばれている [96]。図 6.2(b) ではモノポール、反モノポールのペアは隣りあう四面体上にいるが、一度このようなペアが出来ると、モノポールと反モノポールをエネルギーなしで引き離すことができる。具体的には、モノポールないしは反モノポールのいる四面体からある線上に沿ってスピンを反転させていく。ただし、その線は(終点を除いて)各四面体で in の状態のスピンの out の状態のスピンを 1 つずつ通過するとする。すると、モノポール(反モノポール)のもともとい四面体ではアイスルールが回復

されてモノポール (反モノポール) が消滅しその途中にある四面体では依然アイスルールが保たれるためにモノポールはないが、線の終点のスピンの属する四面体ではスピンの1つ反転するためにモノポール (反モノポール) ができる。このとき、アイスルールを破る四面体数はもとの配置と変わらないので、エネルギーも変化していない。このように、線上のスピンを反転させる操作は、モノポールをある四面体から別の四面体に移動させることに対応する。モノポールと反モノポールは、各々がスピン $\frac{1}{2}$ を運ぶ励起のように見えることから、これらは古典スピン系における分数励起となっていると言える。

スピンアイス模型の低エネルギーの様子は、図 6.2(c) のようになる。まず前提として、本模型はイジング自由度をもつ模型であることから、スペクトルは必ずギャップをもつ。基底状態は全四面体がアイスルールを満たす状態であり、巨視的な縮退をもつ。また、励起状態はモノポール・反モノポールペアの数で指定され、そのエネルギー間隔は $\frac{4}{3}J$ となる。

以上のように、スピンアイス模型は局所的な拘束条件を課された巨視的な縮退をもつ基底状態のある古典スピン模型であり、その励起は分数化されたモノポールである。実際の物質では、希土類パイロクロアと呼ばれる物質群 (例えば $Dy_2Ti_2O_7$ や $Ho_2Ti_2O_7$) でこれが実現していると考えられている。巨視的な縮退をもつスピンアイスは、量子スピン液体の母体となることが期待される。実際、スピンアイス模型に量子力学的な摂動を加えた状態は量子スピンアイスという量子スピン液体の一種になることが予言されている [97–101]。実際の物質としては、希土類サイトのスピンの小さい $Tb_2Ti_2O_7$ 、 $Yb_2Ti_2O_7$ 、 $Pr_2M_2O_7$ ($M = Sn, Zr$) などが量子スピンアイスの候補物質となっている。

6.3 分数励起間相互作用に由来する新奇な状態

トポロジカル相とそれに伴う分数励起の発現については、これまで多くの研究がなされているが、分数励起の間に働く相互作用の効果についての理解はそれほど進んでいない。なぜなら、ほとんどの場合分数励起は自由なものとして扱われるためである。

分数励起間相互作用によって分数励起が元の自由度で組んでいた相手と異なる相手と結合すると、自由な分数励起で記述されていたトポロジカル相と異なるトポロジカル相が現れる。これまで、そのような系はいくつか知られている。例えば、Kitaev によって導入された 1 次元トポロジカル超伝導 [102] などがその例である。この模型では、各サイトのフェルミオンが 2 つのマヨラナ粒子に分かれ、隣のサイトのマヨラナ粒子と再結合することで非自明な超伝導状態が発現する。

スピンアイスなどの古典スピン液体でも、分数化された自由度の多体効果によって、元の古典スピン液体 (分数自由度が自由な状態にある状態) と異なる状態が現れることが期待される。実際に、スピンアイスの場合、モノポール間の相互作用が特徴的な性質をもたらすことがわかっている [103, 104]。ゆえに、他の古典スピン液体でもこのような分数電荷の間の相互作用の効果を調べ、その普遍的な性質を解明することは重要である。

6.4 研究の目的と概要

本研究の目的は、分数電荷間の相互作用がもたらす新しい状態について調べることであり、前節でパイロクロア格子上のスピンアイス模型について詳しく述べたが、同様の電荷描像は、「数

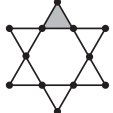
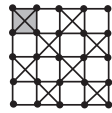


	3 スピン / クラスタ	4 スピン / クラスタ
2 次元	カゴメ格子 	チェッカーボード格子 
3 次元	ハイパーカゴメ格子 	パイロクロア格子 

図 6.3: ライングラフの一覧。次元と構成クラスタのスピン数で分類した。

個のスピンがお互いにボンドでつながっている構造体（これを以後「ユニット」と呼ぶ）が頂点共有でつながった構造をもつ格子（いわゆる「ライングラフ」²）上のイジング自由度をもつ模型で定義することができる（図 6.3 参照）。そこで本研究ではそれらの格子の中で、カゴメ格子上のイジング模型 [105–108] を考える。この模型は最近接相互作用 (J_1) のみを考えると巨視的な縮退をもつ古典スピン液体が実現することが知られているが、ここではさらに次近接 (J_2) と次々近接 (J_3) の相互作用を考慮する。この模型の平衡状態の性質を調べ、分数励起間の相互作用によって新しい基底状態が出現するか、それらの状態は熱力学量や静的磁気構造因子にどのような特徴をもつかを明らかにする。

次章で説明するように、本模型は特定のパラメーターを選ぶことによって分数化された電荷の間に短距離相互作用が働くような模型にマップすることができる。古典スピンアイスの場合と本質的に異なる点は、ユニットを形成するスピン数が奇数であるという点である。パイロクロア格子は四面体の頂点共有構造であり、その構成クラスタは四面体なのでスピン 4 つを含むものである。その場合、前述の通り、基底状態は 2-in-2-out 構造すなわち電荷 0 の状態である。したがって、電荷は励起状態にのみ存在するものである。実際に、先にあげた文献 [104] では、強い磁場によってモノポールが多く生成された状態からスタートして磁場を 0 にしたときのダイナミクスにモノポール間相互作用の効果が現れることが報告されている。しかし、次近接・次々近接相互作用が弱い領域では基底状態はやはり電荷に対する真空であり、モノポール間相互作用の効果は現れない。一方、カゴメ格子の場合、構成ユニットは三角形なので、構成スピン数が奇数であることから、電荷 0 の状態は原理的に構成できない。ゆえに、基底状態であっても電荷が有限の状態が実現され、電荷間の相互作用が基底状態にも顕著に現れることが期待される。

第 II 部の残りの部分は以下のように構成される。

まず第 7 章では本研究で用いたカゴメ格子上の J_1 - J_2 - J_3 イジング模型について詳細に説明する。特に、この模型で適切なパラメーターを選ぶと、ハミルトニアンが三角形上で定義された電荷の自由度を用いて書き換えることができることを示す。次に、電荷描像を用いて本模型の基底状態

²ライングラフとは、ある格子中のボンドの中間にサイトを置き、2本のボンドが頂点を共有するときにボンドの間においたサイトのあいだをボンドで結ぶことで得られる。図 6.3 に示す格子の場合、カゴメ、チェッカーボード、ハイパーカゴメ、パイロクロア格子はそれぞれハニカム、正方、ハイパーオクタゴン、ダイヤモンド格子に対して上記の操作をすれば得られる。

を整理する。さらに、 $J_2 = J_3 > 0$ での相境界について、厳密な議論を行う。

第 8 章では本研究で用いた解析手法を説明する。具体的に用いたのは古典モンテカルロ法と Husimi tree の Bethe 近似である。特に、古典モンテカルロ法では低温での緩和のために用いたアルゴリズムの詳細も説明する。

第 9 章では、有限温度の解析結果を示す。具体的には有限温度相図、熱力学量の温度依存性、そして静的磁気構造因子を計算した結果を示す。また、相転移のある状態（電荷秩序状態）について、有限サイズスケーリングを用いて相転移のユニバーサリティクラスを議論する。

最後に第 10 章では、本研究のまとめと展望を提示する。

第 II 部に関係する計算の詳細等は付録 D から F に示す。

第7章 カゴメ格子上の J_1 - J_2 - J_3 イジング模型とその基底状態

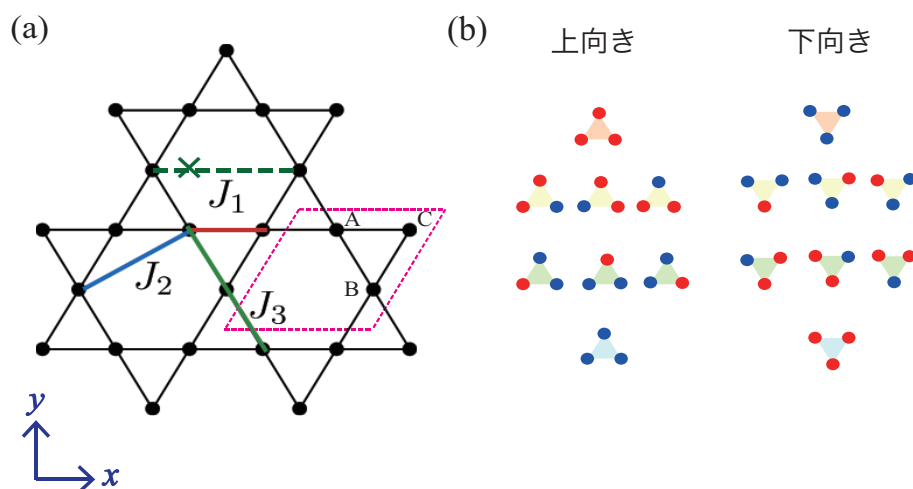


図 7.1: (a) カゴメ格子および本模型の模式図。赤の点線はカゴメ格子の単位胞を表す。A, B, C は副格子を表す。(b) 各三角形の取りうる状態のリスト。赤い点は $\sigma^z = +1$ 、青い点は $\sigma^z = -1$ を表す。三角形の色は電荷を表し、オレンジは $Q = +3$ 、黄色は $Q = +1$ 、緑は $Q = -1$ 、青は $Q = -3$ である。

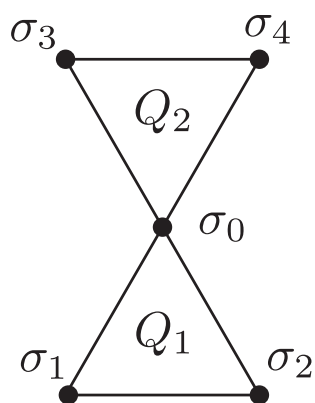


図 7.2: 隣り合う上下の三角形の配置。

本章では本研究で取り扱うカゴメ格子上の J_1 - J_2 - J_3 イジング模型とその基底状態について説明する。なお、以後は $k_B = 1$ とし、長さの単位はカゴメ格子の単位胞の辺の長さを 1 とするように

とる。[図 7.1(a) 参照。]

7.1 ハミルトニアンと電荷表示

以下のハミルトニアンを考える。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_{\text{n.n.}}} \sigma_i^z \sigma_j^z + J_2 \sum_{\langle i,j \rangle_{\text{2nd}}} \sigma_i^z \sigma_j^z + J_3 \sum_{\langle i,j \rangle_{\text{3rd}}} \sigma_i^z \sigma_j^z. \quad (7.1)$$

$\sigma_i^z = \pm 1$ はイジング変数である。 J_1, J_2, J_3 はそれぞれ、最近接、次近接、次々近接のイジング相互作用の結合定数である。ただし、次々近接については、六角形を跨ぐような相互作用は入れないものとする。[図 7.1(a) 参照。]

本モデルを解析するメリットは、あるパラメーター領域で「電荷」に短距離相互作用が働く模型という描像が見やすい形にハミルトニアンを書き換えることができる点にある。具体的には、パラメーターを

$$(J_1, J_2, J_3) = (1, J, J), \quad (7.2)$$

のようにとる。(すなわち、次近接と次々近接の相互作用が等しくなる場合に着目する。) また、カゴメ格子を構成する各三角形 p 上に、以下のように「電荷」を定義する。

$$Q_p = \sum_{i,j,k \in p} \zeta_p (\sigma_i + \sigma_j + \sigma_k), \quad (7.3)$$

ここで $\zeta_p = \pm 1$ は三角形の「向き」に依存する符号因子である。カゴメ格子は上向きの三角形と下向きの三角形が頂点を共有した構造をとる。そこで上向きの三角形 (\triangle と表記する) に対して

$$\zeta_p = +1, \quad p \in \triangle, \quad (7.4)$$

とし、下向きの三角形 (∇ と表記する) に対して

$$\zeta_p = -1, \quad p \in \nabla, \quad (7.5)$$

とする。各三角形で電荷の取りうる状態と、電荷の値を表す色分けを図 7.1(b) に示した。

この電荷を用いてハミルトニアンを書き直す。まず最近接項 \mathcal{H}_1 は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \frac{1}{2} \sum_p \sum_{p_1, p_2, p_3 \in p} (\sigma_{p_1} + \sigma_{p_2} + \sigma_{p_3})^2 - (\text{const.}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_p Q_p^2 - (\text{const.}), \end{aligned} \quad (7.6)$$

と書くことができる。ここで p は三角形のラベルである。

次に、 $\mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3$ を導出するために、図 7.2 のような、ある上向き三角形とそれに隣接する下向き三角形のペアを考えよう。 σ_0 から σ_4 および Q_1, Q_2 は図中にあるように定義する。このとき、隣り合う電荷の積に $-J$ をかけたものは、

$$-JQ_1Q_2 = J(\sigma_1 + \sigma_2)(\sigma_3 + \sigma_4) + J\sigma_0(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) + (\text{const.}), \quad (7.7)$$

となる。この式を見ると、第1項はちょうど次近接と次々近接の相互作用を足し合わせたものになることがわかる。また、第2項は最近接相互作用に J をかけたものになっており、この項は先ほどと同様に Q の2乗で書くことができる。第3項の定数は、2つの三角形が共有するスピン σ_0 の2乗に由来する。以上から、すべての隣り合う三角形のペアについて電荷の積に $-J$ をかけたものを足し合わせれば、(定数を除いて) 次近接と次々近接の相互作用の項に、電荷の2乗の和に J をかけたものを足したものと等しくなることがわかる。

以上より、式 (7.1) は

$$\mathcal{H} = \left(\frac{1}{2} - J\right) \sum_p Q_p^2 - J \sum_{\langle p,q \rangle} Q_p Q_q + (\text{const.}), \quad (7.8)$$

のように電荷自由度 Q についてのハミルトニアンに変形することができる。電荷は、三角形の中心を結ぶ格子、すなわちハニカム格子上にあるとみなせる。この電荷ハミルトニアンへの変形は最初に文献 [109] においてパイロクロア格子で導入されたもので、ここではそれをカゴメ格子に適用したものである。

電荷に関して詳しく見ると、取りうる値は、三角形上の3つのスピンのうち2つが等しく1つが他の2つと異なる場合は $Q = \pm 1$ になる [図 7.1(b)]。大局的な電荷配置は自由に決めることができるわけではなく、背後にあるスピンから拘束を受けている。次々節で詳しく説明するがこの拘束条件は格子版の「ガウスの法則」に集約される。ここでは「ガウスの法則」から導かれるいくつかの帰結について述べる。まず、各スピンの上下の三角形にひとつずつ属することの帰結として全電荷の保存

$$\sum_p Q_p = 0, \quad (7.9)$$

が成り立っている。また、同様の理由で、隣り合う上下の三角形の電荷がともに $+3$ ないし -3 になることはできない。

これを踏まえて式 (7.8) と見ると、まず第1項は大きな絶対値をもつ電荷を作るのに必要な表している。特に $J < \frac{1}{2}$ では、 $Q = \pm 3$ の電荷をつくるとエネルギー損失が起こる。ゆえに、 $|J|$ が小さい領域では、 $Q = \pm 1$ のみが存在する状態が低エネルギーの状態空間を形成すると考えられる。この $Q = \pm 1$ という拘束条件は、パイロクロア格子上のスピンアイス模型のアイスルールに相当する拘束条件となっている。

第2項の電荷間相互作用に関して興味深い点として、 J の符号による相互作用の性質の変化がある。すなわち、 $J < 0$ の場合は異符号の電荷間に引力が働くので、これは通常のエレクトロ静電学と合致するが、 $J > 0$ の場合は同符号の電荷間に引力が働くことになる。

7.2 電荷描像に基づく基底状態相図の理解

本模型の基底状態相図は、 J_2 と J_3 が異なる領域も含めて Wolf と Schotte によって与えられている [107]。そこでは、 $J_2 \neq J_3$ の場合に様々な磁気秩序状態が実現することが示されている。しかし、 $J_2 = J_3$ は相境界にあたる場合もあり、状態を特徴付けるスピン配置は不明瞭である。一方で、前節で見たように $J_2 = J_3$ の場合はハミルトニアンを電荷の自由度で書くことができるの

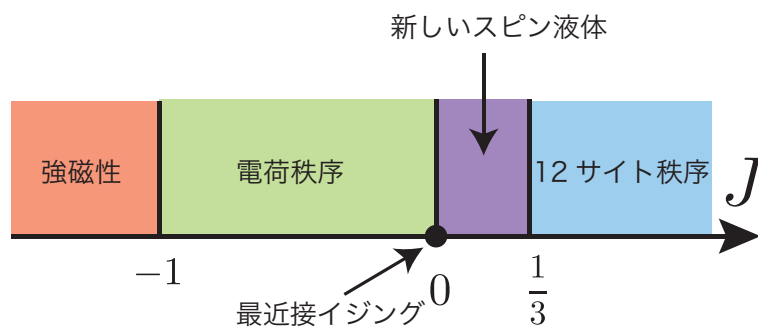


図 7.3: 本模型の基底状態相図。

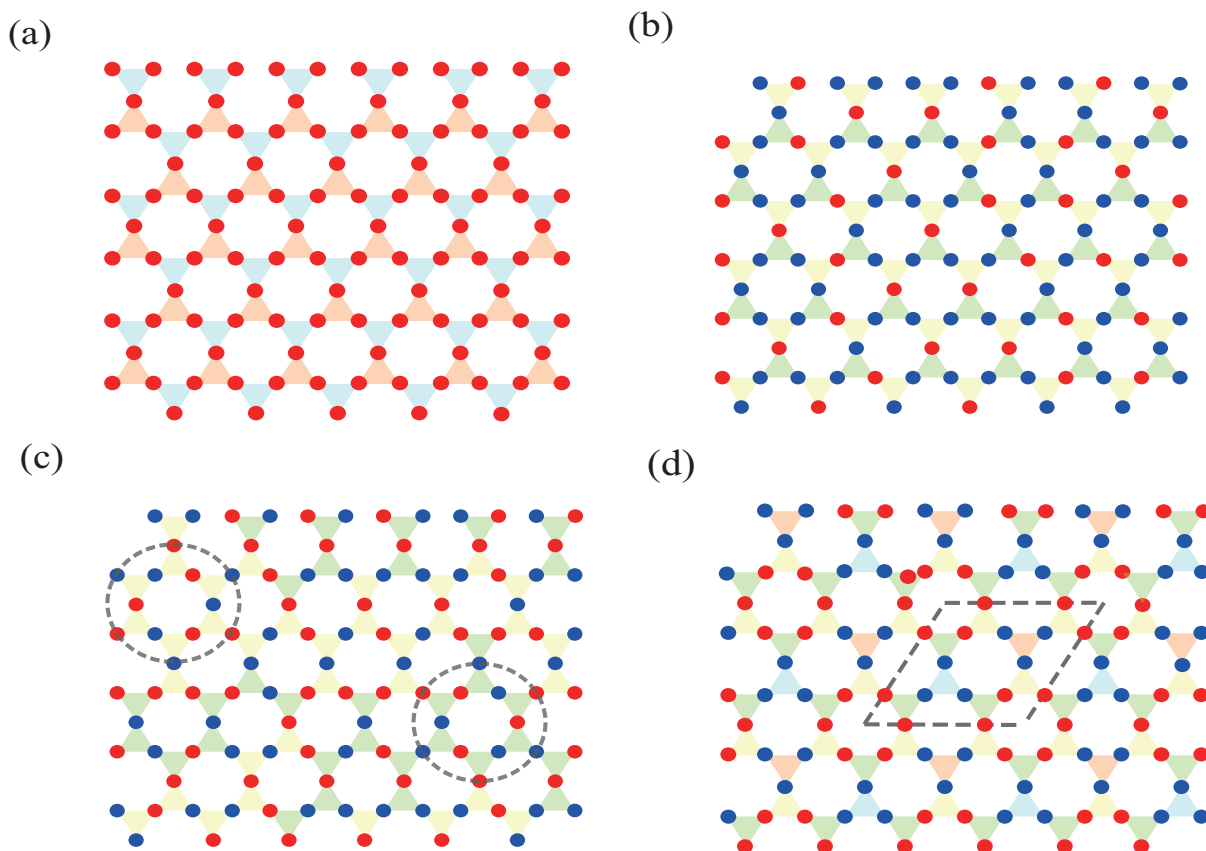


図 7.4: (a) 強磁性相 ($J < -1$)、(b) 電荷秩序相 ($-1 < J < 0$)、(c) 新しい古典スピン液体 ($0 < J < 1/3$)、および (d) 12 サイト磁気秩序相 ($J > 1/3$) のスピン・電荷配置。

で、電荷を用いることで基底状態の明確な物理的描像を与えることが期待できる。そこで本模型の基底状態を電荷の観点で整理する。基底状態相図は図 7.3 のようになる。本模型には 4 つの異なる基底状態がある。各状態のスナップショットは図 7.4 のようになる。以下でこの 4 つの状態の物理的描像を説明する。

$J < 0$ では異なる符号の電荷の間に引力が働く。したがって、電荷の配置としては隣り合う三

角形で、逆向きの符号のが向かい合うような配置を取ればそれが最低エネルギー状態となる。一方で、電荷の絶対値の自由度 (1 または 3) がまだ残っており、実際には電荷ハミルトニアン (7.8) の第 1 項と第 2 項の競合によって実現する相が決定される。

この描像は電荷ハミルトニアン (7.8) を

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}(1+J) \sum_p Q_p^2 - \frac{J}{2} \sum_{\langle p,q \rangle} (Q_p + Q_q)^2 + (\text{const.}), \quad (7.10)$$

のように書き換えることでより明確になる。すなわち $J < 0$ の場合は第 2 項の係数が正なので、基底状態は隣接電荷に対して $Q_p + Q_q = 0$ である。また、第 1 項の係数が正の場合 (すなわち $-1 < J < 0$) は $Q_p = \pm 1$ 、負の場合 (すなわち $J < -1$) は $Q_p = \pm 3$ が実現される。

実際にスナップショットを見ると、まず $J < -1$ では $Q_{\Delta} = \pm 3, Q_{\nabla} = \mp 3$ という状態になる [図 7.4(a)]。スピンの観点で見ると、これは強磁性相、すなわち全てのスピンの向きがそろった相である。1 スピンあたりのエネルギーは $-2 - 4J$ となる。

$-1 < J < 0$ では、 $Q_{\Delta} = \pm 1, Q_{\nabla} = \mp 1$ という状態が実現している [図 7.4(b)]。すなわち、隣り合う電荷の符号が必ず逆になっている。したがって、この相は $Q = \pm 1$ に対する電荷秩序相とみなすことができる。この配置ではすべての隣合う三角形で相互作用エネルギーの利得 J を得る。このとき、1 スピンあたりのエネルギーは $\frac{2}{3}(-1 + 2J)$ になる。

この状態は、すでに知られたいくつかの状態と本質的に等価である。具体的には、スピンスアイスに [111] 方向の磁場をかけて四面体上 4 つのスピンのうち 1 つの自由度を凍結したときに得られる「カゴメアイス」状態 [110–112]、人工スピンスアイスなどで、双極子相互作用に起因する多段階転移を起こすような系における「カゴメアイス II」状態 [113–115]¹、カゴメ格子上的イジング近藤格子模型で現れる「ループ液体」状態 [116]² が、本模型の電荷秩序相と等価である。

電荷秩序相では (上下ともに) 全ての三角形である磁化をもった状態が実現していることから、この相では $Q_{\Delta} - Q_{\nabla}$ と同時に磁化 m も有限になる。各三角形で 3 つのスピンのうち 1 つが他の 2 つのスピンの逆になっているので、磁化は $\frac{1}{3}$ である。また、この相では、電荷は長距離秩序をもつが、スピン配置は一意に決まらない。ゆえに基底状態にはまだ巨視的な縮退が残っている。このことは 9.2.1 節で詳しく議論する。

$J = 0$ は最近接のイジング模型であり、Kano と Naya による厳密解がある [105]。その基底状態は対称性の破れや長距離秩序をもたず、巨視的な縮退をもった典型的な古典スピン液体であることが知られている。電荷ハミルトニアン (7.8) の観点では、これは電荷間の相互作用がない場合に対応しており、エネルギーの高い $Q = \pm 3$ の存在が禁止されるという「ゆるやかな」拘束条件のみが課せられた状態である。ゆえに、基底状態の描像は電荷の言葉では、 $Q = \pm 1$ が、電荷保存の条件のもとで並んだものと見なせる。

$J > 0$ では同じ符号の電荷の間に引力が働く。したがって、すべての隣り合う三角形で相互作用エネルギーの利得を得るためには、すべての三角形が同一の符号をもつ必要がある。しかし、電荷保存の条件 [式 (7.9)] から、そのような配置は許されないことがわかる。したがって、なるべく同じ符号の電荷どうしで向かい合うが、全電荷の和は 0 になるような配置を取ることになる。さ

¹↑(↓) を、上向き三角形に対して外 (内) を向くベクトルに置き換えることで電荷秩序状態をカゴメアイスにマップすることができる。

²電荷秩序相で、隣り合う多数スピン (図 7.4(b) の場合は ↓) 同士をつなぎ合わせて線をつくると、いくつかの閉じたループがランダムに並ぶ構造ができる。

らに、 J が大きくなると、 $Q = \pm 3$ の電荷を作るエネルギーが低くなる (特に $J > \frac{1}{2}$ では、むしろ $Q = \pm 3$ を作ることでエネルギーの利得が生まれる) ことから、 J が十分大きいときは $Q = \pm 3$ の電荷をもつ配置も出現すると期待される。

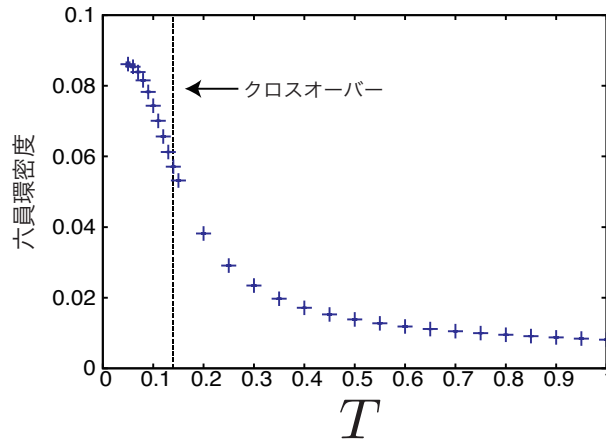


図 7.5: $J = 0.1$ での六員環の密度の温度依存性。

定量的な考察は次節で行い、ここではスナップショットを見て、その構造の特徴を議論しよう。図 7.4(c) を見ると、 $0 < J < \frac{1}{3}$ ではスピンにも電荷にも長距離秩序のない構造が実現している。しかし、電荷の配置は完全にランダムというわけではなく、一定の構造がある。具体的には、図 7.4(c) の点線で囲ってある部分では、 $Q = +1$ または $Q = -1$ の三角形が六員環構造を作っている。実はこの状態は、六員環の形成に特徴付けられた新しいスピン液体である。この六員環は、系の中にランダムに分布している。また、 $Q = +1$ または $Q = -1$ は、同じ電荷をもつ三角形をたどっていくことでいずれかの六員環にたどりつく構造になっている。³ 六員環の形成がこの状態の本質であることを確かめるため、図 7.5 に $J = 0.1$ での六員環の密度の温度依存性を示す。この図から、低温で六員環の密度が増大し、最終的に全六角形の 9 パーセント程度が同じ符号の三角形で囲まれることがわかる。

この新しいスピン液体のエネルギーは J によらず 1 スピンあたり $-\frac{2}{3}$ になる。

最後に、 $J > \frac{1}{3}$ のときは、 $Q = \pm 3$ の電荷の周りに 3 つの $Q = \pm 1$ の電荷をもった構造がなるべく密に充填された状態が実現される [図 7.4(d)]。その最密充填構造は 12 サイトで構成されたクラスタによる長距離秩序状態である。磁気単位胞は図 7.4(d) の菱形で囲われた部分であり、元の格子の単位胞と比べて 2×2 倍の構造になっている。また、エネルギーはサイトあたり $-2J$ となる。

7.3 $J > 0$ の相境界の導出

$J < 0$ の基底状態は電荷ハミルトニアンを書き換えることで理解できるのに対し、 $J > 0$ では定量的な理解が簡単には得られない。ここでは基底状態が $0 < J < \frac{1}{3}$ では新しい古典スピン液体で、 $J > \frac{1}{3}$ では 12 サイト秩序になることを厳密に証明する。

³ 図 7.4(c) では、大きな系のスナップショットの一部を切り取っているため、六員環にたどりつかないように見える電荷もある。これらの電荷はスナップショットで切り取られた部分の外にある六員環とつながっている。

7.3.1 ガウスの法則と同符号電荷クラスタ

ここで重要になるのが「ガウスの法則」の格子版である。これは三角形上に定義された電荷に対して対応するベクトル場（電場）を考えることで導入できる。具体的には、まずカゴメ格子の副格子 A, B, C [図 7.1(a) 参照] に対して単位ベクトル

$$\begin{aligned}\eta_A &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right), \\ \eta_B &= (0, 1), \\ \eta_C &= \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right),\end{aligned}\tag{7.11}$$

を定義する。これらのベクトルは、 η_α を副格子 α 上においたとき、上向き三角形に対して外向きを向くように定義されている。このとき、 i サイトでの電場 e_i を

$$e_{i \in \alpha} = \sigma_i \eta_\alpha,\tag{7.12}$$

のように定義する。

今、連結された N_Δ 個の三角形（この節では、添え字 Δ は上下両方を含む）で構成される領域 D を考えよう。 D を構成する三角形どうして共有されているサイトを「内部サイト」それ以外のサイトを「外周サイト」と呼ぶことにする。 D の境界 ∂D は、外周サイトの集合 $\partial D = \{\sigma_{D_1}, \dots, \sigma_{D_{N_b}}\}$ で与えられるとする。ここで N_b は外周サイトの数である。

さて、ガウスの法則は、「ある領域内にある電荷と、表面を貫くフラックスの数が等しい」という法則であり、この系では

$$\sum_{p \in D} Q_p = \sum_{i \in \partial D} e_i \cdot \xi_i^{(D)},\tag{7.13}$$

が成り立つ。ここで $\xi_i^{(D)} = \zeta_p \eta_\alpha (i \in \alpha)$ は D の外側を向くように定義されたベクトルである。証明は、内部サイトは D 内の上向き三角形と下向き三角形に一度ずつ属するために、そのスピンは符号因子 ζ_p が $+1$ の重みをもつ場合と -1 の重みをもつ場合で一度ずつ和の中に出てくるためにキャンセルしあって全電荷に寄与しないこと、および外周サイトが属する三角形のうち D に含まれるものに関する電荷の符号因子 ζ_p は $\eta_i \cdot \xi_i^{(D)}$ に等しいことを用いて行う。すなわち、

$$\begin{aligned}\sum_{p \in D} Q_p &= \sum_{p \in D} \zeta_p (\sigma_{1_p} + \sigma_{1_p} + \sigma_{1_p}) \\ &= \sum_{i_p \in \partial D} \zeta_p \sigma_{i_p} = \sum_{i \in \partial D} e_i \cdot \xi_i^{(D)},\end{aligned}\tag{7.14}$$

となる。前々節の全電荷保存則 [式 (7.9)] は、周期境界条件の元で D を全系にとった場合のガウスの法則から導かれる。

このガウスの法則を用いて、 $J > 0$ での基底状態エネルギーを評価する。任意の電荷の配置は、同符号の電荷同士を最大限つないだもの⁴（以後クラスタと呼ぶ）がお互いに接しあっている集合

⁴2 つの三角形が「つながっている」とは、それらがスピンを共有することであると定義する。

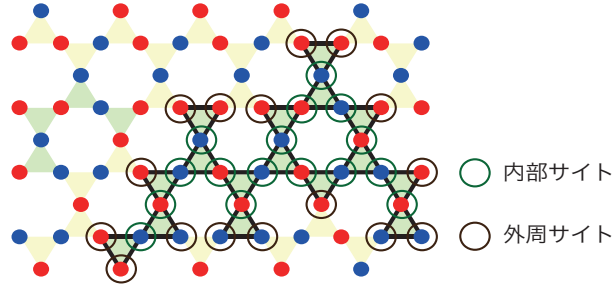


図 7.6: 同符号の電荷がつながったクラスタの例 (黒線で囲まれた部分。) 緑 (茶色) の円で囲まれたサイトはクラスタの内部 (外周) サイトである。

体とみなすことができる。[図 7.6 参照。] クラスタに対して内部サイトの数を N_i とする。するとそれぞれの定義から、 N_Δ, N_b, N_i の間には

$$3N_\Delta = 2N_i + N_b, \quad (7.15)$$

という関係が成り立つ。ガウスの法則と式 (7.15) を組み合わせることで、同じ符号の電荷をもつ三角形をつなげたクラスタについていくつかの性質を示すことができる。まず、 $Q = \pm 3$ の電荷はクラスタに最大 1 つまでしか入れられないことがわかる。これを示すために、 m 個の $Q = +3$ の電荷と $N_\Delta - m$ 個の $Q = +1$ の電荷から成る構成されるクラスタ j を考えよう。このクラスタの全電荷は

$$\sum_{p \in j} Q_p = N_\Delta^{(j)} + 2m, \quad (7.16)$$

となる。一方クラスタから出るフラックスは

$$\sum_{i \in \partial j} e_i \cdot \xi_i^{(j)} \leq N_b^{(j)}, \quad (7.17)$$

という不等式を満たす。ここでガウスの法則と式 (7.15) から、

$$m \leq N_\Delta^{(j)} - N_i^{(j)}, \quad (7.18)$$

となる。

ここで、 $N_\Delta^{(j)}$ と $N_i^{(j)}$ の関係式についてさらに考察しよう。そのために同符号電荷のクラスタ j を「帰納的」に、つまり 1 つの三角形から初めて 1 つずつ三角形をつないでいくことで構成することを考える。まず、1 つの三角形は $(N_\Delta^{(j)}, N_i^{(j)}, N_b^{(j)}) = (1, 0, 3)$ である。すなわち

$$N_i^{(j)} = N_\Delta^{(j)} - 1, \quad (7.19a)$$

$$N_b^{(j)} = N_\Delta^{(j)} + 2, \quad (7.19b)$$

となる。次に、(7.19a)、(7.19b) を満たすクラスタに 1 つ三角形を付け加えることを考えよう。ただし、新たに付け加えた三角形は、すでにクラスタに属する三角形と頂点を 1 つだけ共有するとする。この操作は三角形の数を 1 つ増やし、内部サイトを 1 つ増やし、外周サイトを 1 つ減らす

代わりに2つ増やすので、結局新たにできたクラスタも (7.19a) と (7.19b) を満たす。この操作を繰り返す限り (7.19a) と (7.19b) は常に満たされる。

(7.19a) と (7.19b) の関係が変化しうるのは、新たに付け加える三角形がすでにクラスタに属する三角形と頂点を2つ以上共有する場合である。いま2つ共有する場合を考えよう。この操作は三角形の数を1つ増やし、内部サイトを2つ増やし、外周サイトを1つ減らす。ゆえに、新しいクラスタは

$$N_i^{(j)} = N_{\Delta}^{(j)}, \quad (7.20a)$$

$$N_b^{(j)} = N_{\Delta}^{(j)}, \quad (7.20b)$$

という関係式を満たす。ここで、この操作の過程で、クラスタの内部サイトが閉じたループを作ることに注意しよう。すなわち、ループ1つにつき $N_{\Delta}^{(j)} - N_i^{(j)}$ がひとつ小さくなるのである。これを (7.18) と組み合わせることで、より強力な条件を見いだすことができる。具体的には、 $m \geq 0$ なので $N_{\Delta}^{(j)} - N_i^{(j)} \geq 0$ でなければならないため、 $N_{\Delta}^{(j)} - N_i^{(j)}$ を負にするような方法で構成されたクラスタ、すなわち閉じたループを2つ以上もつものは許されないということがわかる。つまり、同符号の電荷のクラスタではループは1つまでである。さらに、 $N_{\Delta}^{(j)} - N_i^{(j)}$ の最大値が1であることから $Q = \pm 3$ はクラスタにつき1つまでであること、また $Q = \pm 3$ が1つあるクラスタは閉じたループを作ることができないこともわかる。このように、ガウスの法則とクラスタのトポロジーを組み合わせることで、クラスタの電荷配置と形状について強力な拘束条件が課されていることがわかる。

7.3.2 エネルギーの評価

さて、このクラスタの集合体に対してエネルギーを評価しよう。

まず簡単のために、 $0 < J \ll 1$ の場合を考えよう。この領域では $Q = \pm 3$ の電荷はないという仮定が妥当と考えられる。このとき、クラスタ単体のエネルギーは

$$E_c^{(\alpha)} = \left(\frac{1}{2} - J \right) N_{\Delta}^{(\alpha)} - J N_i^{(\alpha)} + \frac{1}{2} J N_b^{(\alpha)}, \quad (7.21)$$

と書ける。ここですべての電荷の絶対値が1であることを用いた。このクラスタのエネルギーには、クラスタ内での電荷間相互作用だけでなく、クラスタ間の相互作用も考慮している。具体的には (7.21) の第2項がクラスタ内での電荷間相互作用であり、第3項がクラスタ間の相互作用である。第3項につく $\frac{1}{2}$ は、のちに全エネルギーを評価する際に2重カウントを避けるためについている。一方、各クラスタにガウスの法則を適用することを考える。いま正電荷からなるクラスタを考えると、クラスタの全電荷は $N_{\Delta}^{(\alpha)}$ である。一方でクラスタから出るフラックスは外周スピンの総数より小さいので、ガウスの法則から $N_{\Delta} \leq N_b$ となる。これを (7.21) に代入すると、

$$E_c^{(\alpha)} \geq \frac{1}{2} (1 - 3J) N_{\Delta}^{(\alpha)}, \quad (7.22)$$

を得る。全エネルギーは $E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} E_c^{(\alpha)}$ で与えられる。したがって、基底状態エネルギーの下限は N_{Δ}^{tot} を全三角形数として $\frac{1}{2} (1 - 3J) N_{\Delta}^{\text{tot}}$ で与えられる。

等号が成り立つときが基底状態であり、それはすべてのクラスタで $N_{\Delta}^{(\alpha)} = N_b^{(\alpha)}$ となるときである。ここで前節での考察から、その条件が満たされるのはすべてのクラスタが閉じたループを1つもつとき、すなわち各クラスタで六員環が形成されるときであり、まさに新しい古典スピン液体の電荷配置はこれを満たしていることがわかる。なお、電荷ハミルトニアン の定数項を考慮し、 N_{Δ}^{tot} がサイト数の $2/3$ であることを用いれば、前々節で述べたように1サイトあたりのエネルギーは $-2/3$ になることがわかる。

次に、 $Q = \pm 3$ の電荷の存在を許して、スピン液体と12サイト秩序の相境界を議論しよう。 $Q = \pm 3$ の電荷の存在を許すとき、全エネルギーは

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha \in \text{single}} E_c^{(\alpha)} + \sum_{\beta \in \text{triple}} E_c^{(\beta)}, \quad (7.23)$$

となる。ここで $\alpha \in \text{single}$ はクラスタ α に $Q = \pm 1$ しかないことを表し、 $\beta \in \text{triple}$ は $Q = \pm 3$ が1つあることを表す。

ここで、 $Q = \pm 3$ を許した際の $E_c^{(\alpha/\beta)}$ について再考する。上の議論ではクラスタ間の相互作用は $Q = +1$ と $Q = -1$ の間の相互作用に限られていたが、 $Q = \pm 3$ を許すと、外周サイトが $|Q| = 1$ と接するのか $|Q| = 3$ と接するのかを場合分けする必要がある。

まず、 $\alpha \in \text{single}$ のクラスタを考える。いま $N_b^{(\alpha)}$ 個の外周サイトのうち、 $N_b^{ss(\alpha)}$ 個は $|Q| = 1$ の電荷と接し、 $N_b^{st(\alpha)} (= N_b^{(\alpha)} - N_b^{ss(\alpha)})$ 個は $|Q| = 3$ の電荷と接するとする。するとクラスタあたりのエネルギーは

$$\begin{aligned} E_c^{(\alpha)} &= \left(\frac{1}{2} - J\right) N_{\Delta}^{(\alpha)} - JN_i^{(\alpha)} + \frac{J}{2} N_b^{ss(\alpha)} + \frac{3J}{2} N_b^{st(\alpha)} \\ &= \left(\frac{1}{2} - J\right) N_{\Delta}^{(\alpha)} - JN_i^{(\alpha)} + \frac{J}{2} N_b^{(\alpha)} + JN_b^{st(\alpha)}, \end{aligned} \quad (7.24)$$

と書くことができる。(7.24)の1行目から2行目への変形で $N_b^{st(\alpha)} = N_b^{(\alpha)} - N_b^{ss(\alpha)}$ を用いた。

次に、 $\beta \in \text{triple}$ のクラスタを考える。まず、 $|Q| = 3$ の電荷がクラスタ内の $|Q| = 1$ の電荷と接する数を $N^{(\beta)} (= 0, 1, 2, 3)$ とする。次に、 $N_b^{(\beta)}$ 個の外周サイトのうち、

- クラスタ内で $|Q| = 1$ の三角形に属し、 $|Q| = 1$ と接するもの: $N_b^{ss(\beta)}$ 個
- クラスタ内で $|Q| = 1$ の三角形に属し、 $|Q| = 3$ と接するもの: $N_b^{st(\beta)}$ 個
- クラスタ内で $|Q| = 3$ の三角形に属し、 $|Q| = 1$ と接するもの: $N_b^{ts(\beta)}$ 個
- クラスタ内で $|Q| = 3$ の三角形に属し、 $|Q| = 3$ と接するもの: $N_b^{tt(\beta)}$ 個

とする。これらの変数は互いに独立ではなく、

$$N_b^{ss(\beta)} + N_b^{st(\beta)} = N_b^{(\beta)} - (3 - N^{(\beta)}), \quad (7.25a)$$

$$N_b^{ts(\beta)} + N_b^{tt(\beta)} = 3 - N^{(\beta)}, \quad (7.25b)$$

を満たす。これらの変数を用いると、クラスタあたりのエネルギーは

$$\begin{aligned}
E_c^{t,(\beta)} &= \left(\frac{1}{2} - J\right)(3^2 + (N_\Delta^{(\beta)} - 1)) - J[3N^{(\beta)} + (N_i^{(\beta)} - N^{(\beta)})] \\
&+ \frac{J}{2}N_b^{ss(\beta)} + \frac{3J}{2}N_b^{st(\beta)} + \frac{3J}{2}N_b^{ts(\beta)} + \frac{9J}{2}N_b^{tt(\beta)} \\
&= \left(\frac{1}{2} - J\right)(3^2 + (N_\Delta^{(\beta)} - 1)) - J[3N^{(\beta)} + (N_i^{(\beta)} - N^{(\beta)})] \\
&+ \frac{J}{2}[N_b^{(\beta)} - (3 - N^{(\beta)})] + \frac{3J}{2}(3 - N^{(\beta)}) + JN_b^{st(\beta)} + 3JN_b^{tt(\beta)}, \tag{7.26}
\end{aligned}$$

と書くことができる。

(7.24) と (7.26) を足すと、全エネルギーを求めることができる。ここで、 $|Q| = 3$ の電荷に属する外周サイトの数の総和 $\sum_{\beta \in \text{triple}} (3 - N^{(\beta)})$ は、

$$\sum_{\alpha \in \text{single}} N_b^{st(\alpha)} + \sum_{\beta \in \text{triple}} (N_b^{st(\beta)} + N_b^{tt(\beta)}) = \sum_{\beta \in \text{triple}} (3 - N^{(\beta)}), \tag{7.27}$$

を満たす。これを用いると、全エネルギーは

$$\begin{aligned}
E_{\text{tot}} &= \sum_{\alpha \in \text{single}} \left(\frac{1}{2} - J\right)N_\Delta^{(\alpha)} - JN_i^{(\alpha)} + \frac{J}{2}N_b^{(\alpha)} \\
&+ \sum_{\beta \in \text{triple}} \left(\frac{1}{2} - J\right)(3^2 + (N_\Delta^{(\beta)} - 1)) - J[3N^{(\beta)} + (N_i^{(\beta)} - N^{(\beta)})] \\
&+ \frac{J}{2}[N_b^{(\beta)} - (3 - N^{(\beta)})] + \frac{5J}{2}(3 - N^{(\beta)}) + 2JN_b^{tt(\beta)}, \tag{7.28}
\end{aligned}$$

となる。ここに (7.15) と、ガウスの法則に起因する不等式、すなわち $\alpha \in \text{single}$ のクラスタに対しては式 $N_\Delta^{(\alpha)} \leq N_b^{(\alpha)}$ 、および $\beta \in \text{triple}$ のクラスタに対しては $N_\Delta^{(\beta)} + 2 \leq N_b^{(\beta)}$ を用いると、全エネルギーを

$$E_{\text{tot}} \geq \frac{1}{2}(1 - 3J)N_\Delta + 4 \sum_{\beta \in \text{triple}} (1 - JN^{(\beta)}), \tag{7.29}$$

と評価することができる。前述の $Q = \pm 1$ のみの場合とのエネルギー ($E^{(\text{single})} = \frac{1}{2}(1 - 3J)N_\Delta^{\text{tot}}$) との差は

$$E_{\text{tot}} - E^{(\text{single})} = 4 \sum_{\beta \in \text{triple}} (1 - JN^{(\beta)}), \tag{7.30}$$

となる。右辺が負になる条件が、 $|Q| = 3$ の数が有限になる不安定性を表している。これを満たす最小の J は、すべての β で $N^{(\beta)} = 3$ のときに与えられ、その最小値は $J = 1/3$ である。これはまさに前々節に示された相境界である。

最後に、 $J > 1/3$ の基底状態が 12 サイト秩序であることを示す。そのためには $\sum_{\beta \in \text{triple}} (1 - JN^{(\beta)})$ を評価すれば良い。ここで、 $N^{(\beta)} = n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) をもつクラスタの数 M_n を定義する。 $N^{(\beta)} = n$ のとき、クラスタには少なくとも $n + 1$ 個の電荷がある。 $|Q| = 3$ をもつクラスタの三角形の数の総数は、全系の三角形の総数より少ない。すなわち、

$$M_{\text{tot}} = \sum_{n=0}^3 (1 + n)M_n \leq \sum_{\beta \in \text{triple}} N_\Delta^{(\beta)} \leq N_\Delta^{\text{tot}}, \tag{7.31}$$

を満たす。式 (7.31) を用いると、 $\sum_{\beta \in \text{triple}} (1 - JN^{(\beta)})$ は

$$\begin{aligned} \sum_{\beta \in \text{triple}} (1 - JN^{(\beta)}) &= \sum_{n=0}^3 (1 - Jn)M_n \\ &= \sum_{n=0}^3 [(1 + J)M_n] - J \sum_{n=0}^3 [(1 + n)M_n] = (1 + J) \sum_{n=0}^3 M_n - JM_{\text{tot}}, \end{aligned} \quad (7.32)$$

を得る。ここで M_{tot} を固定したとする。すると、 $\sum_{n=0}^3 M_n$ を最小化するような状態が最低エネルギーを与える。いま M_{tot} を固定しているので、 $(1 + n)$ が最大となる $n = 3$ のクラスタを作ると $\sum_{n=0}^3 M_n$ が最小化される。具体的には $(M_0, M_1, M_2, M_3) = (0, 0, 0, M_{\text{tot}}/4)$ とすれば良い。このとき

$$\sum_{\beta \in \text{triple}} (1 - JN^{(\beta)}) = \frac{1 - 3J}{4} M_{\text{tot}}, \quad (7.33)$$

となる。 $J > 1/3$ で $1 - 3J < 0$ なので、 $\sum_{\beta \in \text{triple}} (1 - JN^{(\beta)})$ を最小化するには M_{tot} を最大化すればよく、それは (7.31) から $M_{\text{tot}} = N_{\Delta}^{\text{tot}}$ のときである。これは1つの $Q = \pm 3$ の電荷が3つの $Q = \pm 1$ に囲まれた状態である。これを満たすのは12サイト秩序に他ならず、したがって $J > \frac{1}{3}$ ではかならず12サイト秩序が安定化することが示された。なお、そのときのエネルギーは

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2}(1 - 3J)N_{\Delta}^{\text{tot}} + (1 - 3J)N_{\Delta}^{\text{tot}} = \left(\frac{3}{2} - \frac{9J}{2}\right) N_{\Delta}^{\text{tot}}, \quad (7.34)$$

となる。 $N_{\Delta}^{\text{tot}} = \frac{2}{3}N_{\text{site}}$ を代入し、電荷ハミルトニアンを書き換えの際に現れる定数項 $-(1 - J)N_{\text{site}}$ を含めると、前々節で示した12サイト秩序の基底状態エネルギー $-2JN_{\text{site}}$ と等しい。

第8章 有限温度の解析手法

前章では本模型の基底状態を電荷描像の観点から整理した。これを踏まえて各相の特徴的な性質が有限温度の物理量にどのように反映されるかを調べるのが次の目標となる。そこで本章では、有限温度の性質を調べるために用いた手法について説明する。

まず数値シミュレーションとして有限温度の古典モンテカルロ法を用いたので、その詳細について述べる。本模型の特定のパラメータ領域においては、低温では単純な1スピントリップでの緩和が遅くなり、熱平衡状態に到達するのが難しい。そこで特殊なアルゴリズムを用いることで緩和を行った。

また、熱力学量の計算においては、数値シミュレーションの結果との比較のために、解析的な方法である Husimi tree 上の Bethe 近似を行った。この手法は、六角形のリングが閉じないカゴメ格子で、格子の自己相似性を利用して自己無撞着方程式を立てて、それを解くというものである。

8.1 古典モンテカルロ法

本研究ではいくつかのシステムサイズ(サイト数 $N_{\text{site}} = 3 \times L \times L$, $L = 16, 32, 48, 64, 84$) に対して古典モンテカルロ法を用いたシミュレーションを行った。

高温領域では、通常の1スピントリップによる状態の更新を行い、棄却判定には Metropolis 法を用いた。しかし低温領域では、基底状態が巨大な縮退をもつにも関わらず、1スピントリップのみでは状態の更新が十分に行われず、ある特定の配置のみをサンプリングしてしまうという問題点がある。この問題を解消するために、グローバルな状態更新を導入し、緩和を促進してサンプリングを行った。どのような状態更新方法を導入すれば緩和が促進されるかは、系の低温のスピントリップ配置に強く依存する。そのため、 $-1 < J < 0$ と $0 < J < \frac{1}{3}$ では異なる状態更新方法を用いた。以下でその方法について説明する。

8.1.1 Loop update

まず、 $-1 < J < 0$ で用いた loop update [117,118] について説明する。後述のように、 $-1 < J < 0$ では電荷の秩序が形成されるので、電荷の配置を変えるような状態更新はエネルギーが増大し、低温ではほとんど受理されない。そこで、この領域では、スピントリップ配置を大域的に変更するが電荷の配置は変わらないような状態更新が必要となる。実際、loop update はそのような状態更新になっている。具体的な手順は以下の通りである。

- (1) 任意のスピントリップを1つ選ぶ。

- (2) 選んだスピンと隣り合うスピンの間で、上で選んだものと逆向きのスピンを線で結ぶ。逆向きのスピンの間に線がなければ線を消し、スピン反転は行わずに終了する。
- (3) 線の端のスピンに対して (2) の操作を繰り返す。ただし、線が同一の三角形を 2 回以上通らないようにする。
- (4) もし線の端がすでに線上にあるスピンに来たら、(すなわち、線がループを形成したら) 操作をやめる。
- (5) できた線に対して、最初のスピンから 2 回目に来たスピンまでの間の線(すなわち、ループの範囲外)の部分を取り除き、閉じたループの上にいるスピンを反転させる。
- (6) もし線が一定の長さを超えても重複スピンをもたないならば線を消し、スピン反転は行わずに終了する。

このようなスピン反転の操作は電荷配置を変えない。なぜなら、1つの三角形上で必ず \uparrow と \downarrow のペアを反転させるからである。(図 8.1 参照。)

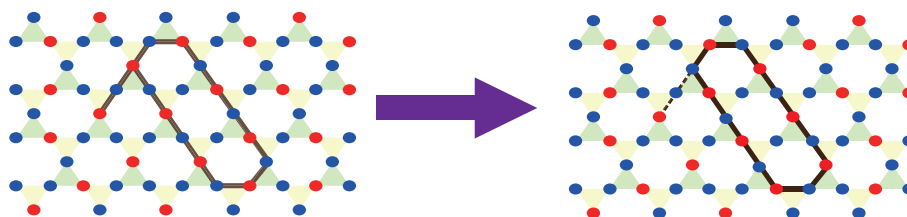


図 8.1: Loop update の模式図。

8.1.2 String update

電荷秩序相の低温側では、図 8.2 の丸で囲われた部分のように、同符号の電荷が 4 つ集まったキックができることがある。このキックを取り除くには真ん中の電荷の符号を変える必要があるが、1 スピンフリップではそれを実現できない。なぜなら、1 スピンフリップは隣り合う 2 つの三角形上で電荷を変化させてしまうからである。キックを取り除く方法の 1 つは、逆符号のキック同士を対消滅させるというものであり、ここでは String update という方法を用いてこれを行う。String update の具体的な手順は以下の通りである。なお、全ての三角形上の電荷が $Q = \pm 1$ のとき、スピン配置は $2\uparrow-1\downarrow$ ないし $2\downarrow-1\uparrow$ のいずれかであるので、以下では多い方のスピンを majority spin と呼ぶことにする。

- (1) 生成する string の長さを確率的に決定する。
- (2) 任意の三角形を選ぶ。
- (3) その三角形上のスピンから majority spin のうちを 1 つ選ぶ。

- (4) (3) で選んだスピンの最近接スピンのうち、選んだ三角形を通らないものを1つ選ぶ。ただしその最近接スピンの属する2つの三角形のうち、(3) で選んだスピンを含まないものに関して、選んだ最近接スピンの majority spin でなければならない。選んだスピンと(3) で選んだスピンを線で結ぶ。
- (5) (4) で選んだスピンに対して、(3) の操作をくり返し、スピンの繋がった string をつくる。
- (6) string の長さが(1) で決定した長さに達したとき、(4) の操作を止め、string 上のスピンを全て反転させる。
- (7) 初期状態のエネルギーと終状態のエネルギーを比較し、Metropolis 法をもちいて棄却判定を行う。棄却された場合は string 上のスピンを全て元に戻す。

このアルゴリズムでは、string がちょうど逆符号のキンク同士を対消滅させるときにエネルギー利得が大きくなり、その状態更新が採択される (図 8.2 参照)。

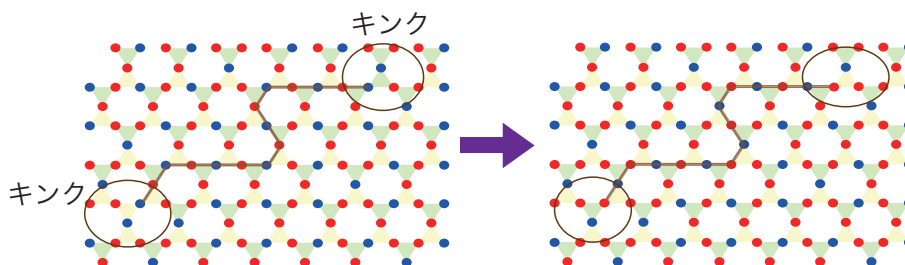


図 8.2: String update の模式図。

8.1.3 新しい worm algorithm

Loop update は電荷の配置を変化させない。しかし、もし低温の状態がスピン配置でなく電荷の配置についても縮退をもっているとすると、loop update では電荷配置の異なる状態に遷移できず、緩和は不十分ということになる。実際に $0 < J < \frac{1}{3}$ では電荷・スピンともに縮退をもつスピン液体が実現しているので、loop update を超えた状態更新のアルゴリズムが必要となる。

そこで $0 < J < \frac{1}{3}$ の低温領域では、新しい worm algorithm を用いた。具体的な手順は以下の通りである。なおここでは十分低温で $Q = \pm 3$ の三角形はないものとする。

- (1) 任意の三角形を選ぶ。その三角形上のスピンから majority spin のうちを1つ選ぶ。
- (2) 選んだ三角形の周りの3つの三角形の電荷を調べる。もし「3つのうち2つが選んだ三角形と逆符号」という条件が満たされていないならば、スピン反転は行わずに終了する。
- (3) (1) で選んだスピンの最近接スピンのうち、選んだ三角形を通らないものを1つ選ぶ。ただしその最近接スピンの属する2つの三角形のうち、(1) で選んだスピンを含まないものに関して、選んだ最近接スピンの majority spin でなければならない。選んだスピンと(1) で選んだスピンを線で結ぶ。

- (4) (3) で選んだスピンを含み、かつ (1) で選んだスピンを含まない三角形について、周りの 3 つの三角形の電荷を調べる。もし「3 つのうち 1 つが選んだ三角形と逆符号」という条件が満たされていないならば、「(1) で選んだスピン」を「線の先端のスピン」に置き換えて (3) を繰り返す。
- (5) もし「3 つのうち 1 つが選んだ三角形と逆符号」という条件が満たされるサイトに到達したら、操作をやめ、線上のすべてのスピンを反転させる。
- (6) もし線が一定の長さを超えても (5) が行われなければ線を消し、スピン反転は行わずに終了する。

このような操作は、線の両端にある電荷を変化させるが (図 8.3 参照)、エネルギーは変化しない。なぜなら、「3 つ隣接三角形のうち 2 つが自身と逆符号」という状態の三角形の数が増えたり減ったりしないからである。また、このアルゴリズムである過程とその逆過程はかならず同じ確率で起こるので、詳細釣り合いを満たしている。いま、新しい worm algorithm である状態 A が B に遷移したとする。そのときに作られた線の長さを ℓ とする。このアルゴリズムで確率的に決定されるのは、最初の三角形の選び方と、通過する各三角形での majority spin の選び方である。ゆえにこの $A \rightarrow B$ の遷移が起こる確率は $\frac{1}{N_{\Delta}} \times \left(\frac{1}{2}\right)^{\ell+1}$ となる。一方、 $B \rightarrow A$ の遷移が起こる確率は、 $A \rightarrow B$ の遷移で作られた線と全く同じ線ができる確率なので、やはりこれも $\frac{1}{N_{\Delta}} \times \left(\frac{1}{2}\right)^{\ell+1}$ となる。

図 8.4 はこのアルゴリズムで生成される線の長さの平均値の温度依存性を示したものである。これを見ると、低温では線の長さが 1.673 に近づいてゆき、線の長さは非常に短いことがわかる。それにもかかわらず、このアルゴリズムは最近接よりも遠い電荷をペアで更新するために、効率よく状態更新を起こすアルゴリズムになっている。付録 E にこのアルゴリズムを実装した場合の自己相関関数を示す。そこでは確かにスピんと電荷が低温でも十分に状態変化を起こしていることがわかる。このことから、新しい worm algorithm によって状態更新が行われ、広く状態空間をサンプリングすることができることがわかる。

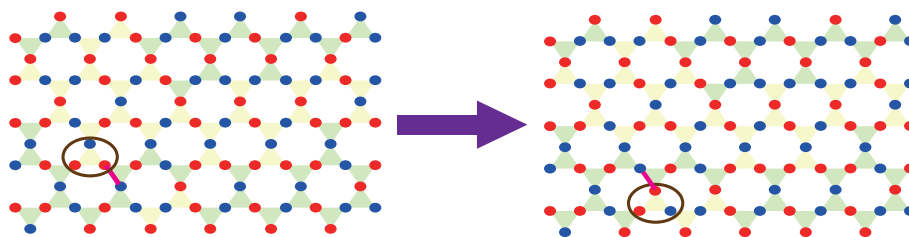


図 8.3: 新しい worm algorithm の模式図。

8.2 Husimi tree 上の Bethe 近似

古典モンテカルロ法の結果との比較のために、Husimi tree 上の平均場近似 (Bethe 近似) による計算を行った。ここでは、文献 [104] でパイロクロア格子に対して用いられている方法をカゴ

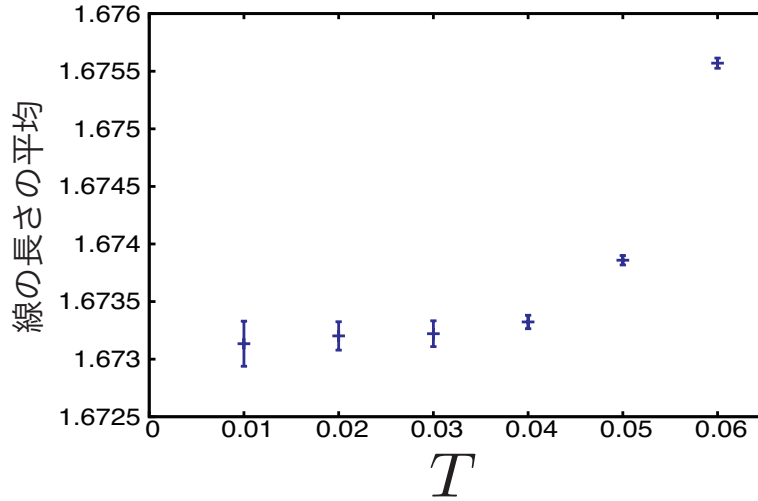


図 8.4: 新しい worm algorithm で作られる線の長さの温度依存性。

メ格子の場合に適応した。Husimi tree とは、カゴメ格子と同様に三角形の頂点共有をもつが、六角形のリングが閉じず、半無限構造をもつ格子である。[図 8.5(a) 参照。]

具体的な計算として、三角形上である電荷の値をとる確率重みを計算する。そのために、中心三角形の左下から伸びる枝取り除いた half cactus と呼ばれる格子上で計算を行う。[図 8.5(b) 参照。] Half cactus 上で計算を行う理由は、この格子に自己相似性があるからである。すなわち、中心三角形を取り去ると、中心三角形と直接つながっていた三角形を新たな中心として 2 つの新たな half cactus が現れる。この自己相似性を用いると、中心三角形の電荷がある値をとる確率重み（すなわち条件付き分配関数）が隣の三角形の電荷に関する条件付き分配関数の関数としてかけるので、条件付き分配関数に関する自己無撞着方程式を立てることができる。ただし後述のように、中心三角形の枝をもたないスピン（原点スピンと呼ぶ）は他のスピンと区別する必要がある。これを解いて求めた電荷の値に関する分配関数を元に、物理量を計算することができる。以下では、対称性の破れがない場合にその具体的な計算過程を示し、続いて対称性の破れが起こる場合については計算の拡張法を概説する。

8.2.1 対称性の破れがない場合

対称性の破れがなければ、電荷に関する条件付き分配関数は、電荷の絶対値のみに依存する。ただし、電荷が $Q = \pm 1$ のときは 3 つのスピンが majority spin と minority spin に分けられ、原点スピンが majority spin であるか minority spin であるかで隣の三角形の電荷分布が変化するので、分配関数は異なる値を取りうる。これらのことを考慮し、 $Q = \pm 3$ の場合の分配関数を z_3 、 $Q = \pm 1$ で原点スピンが majority spin の場合の分配関数を z_{1a} 、 $Q = \pm 1$ で原点スピンが minority spin の場合の分配関数を z_{1b} と書くことにする。図 8.6 に各状態の配置の例を示した。分配関数に対する自己無撞着方程式は

$$z_3 = e^{-9\beta(\frac{1}{2}-J)} \left[e^{-9\beta J} z_3 + 2e^{-3\beta J} z_{1a} + e^{3\beta J} z_{1b} \right]^2, \quad (8.1a)$$

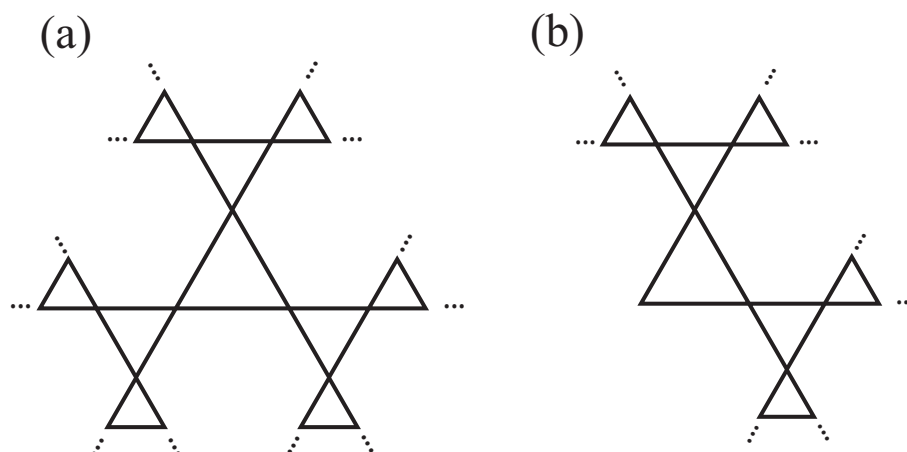


図 8.5: (a)Husimi tree および (b) 中心三角形から伸びる枝のうち 1 つを削除した half cactus。

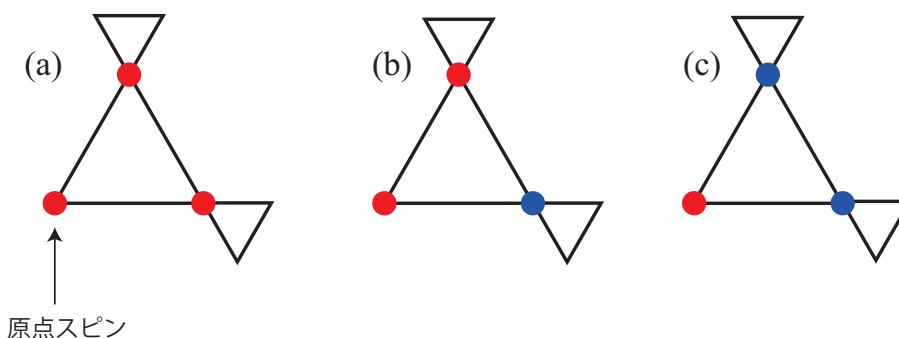


図 8.6: 原点スピンの属する三角形のスピン配置の例。(a) $Q = 3$ 、(b) $Q = 1$ で原点スピンの majority spin、および (c) $Q = -1$ で原点スピンの minority spin の場合。

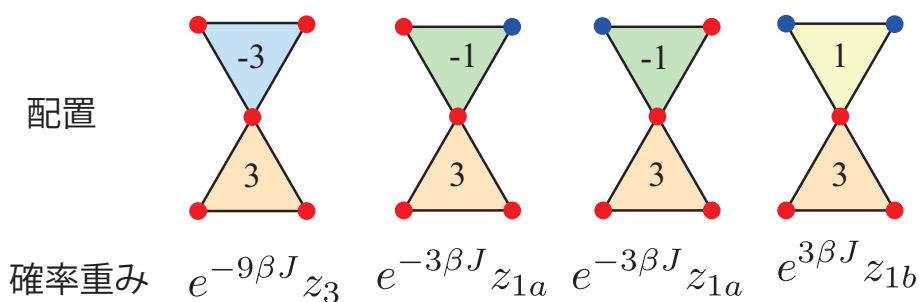


図 8.7: 中心三角形の電荷が +3 の場合の、隣接する三角形の全ての可能なスピン配置と、それに対応する確率重み。

$$z_{1a} = e^{-\beta(\frac{1}{2}-J)} \left[e^{-3\beta J} z_3 + 2e^{-\beta J} z_{1a} + e^{\beta J} z_{1b} \right] \left[e^{3\beta J} z_3 + 2e^{\beta J} z_{1a} + e^{-\beta J} z_{1b} \right], \quad (8.1b)$$

$$z_{1b} = e^{-\beta(\frac{1}{2}-J)} \left[e^{-3\beta J} z_3 + 2e^{-\beta J} z_{1a} + e^{\beta J} z_{1b} \right]^2, \quad (8.1c)$$

となる。ここで $\beta = 1/T$ とした。各項の最初の因子 ($e^{-9\beta(\frac{1}{2}-J)}$ ないし $e^{-\beta(\frac{1}{2}-J)}$) は電荷ハミルトニアン第 1 項に起因するボルツマン因子である。次に $[\dots]$ の中は隣の三角形の電荷を考慮した確率重みである。その中身は、電荷ハミルトニアン第 2 項 (隣り合う電荷間の相互作用) に起因するボルツマン因子と分配関数の積である。 z_{1a} を含む部分についている因子 2 は、 z_{1a} に相当する配置が 2 通りあることに対応する。例として、図 8.7 に中心三角形の電荷が +3 の場合の、隣接する三角形の全ての可能な spin 配置と、それに対応する確率重みを示した。図 8.6 からわかるように、 z_3 と z_{1b} に対応する配置では、中心三角形に隣接する 2 つの三角形で中心三角形と共有している spin が等しい。ゆえに、(8.1a) と (8.1c) の $[\dots]^2$ の 2 乗は、2 つの三角形が等価であることに対応する。一方、 z_{1a} では隣接する 2 つの三角形で中心三角形と共有している spin が逆符号なので、そのそれぞれで確率重みを計算する必要があり、それがそれぞれの $[\dots]$ に対応する。

次に、得られた分配関数を使って、エネルギーを求める。そのためには、電荷表示のハミルトニアン (7.8) から、電荷の 2 乗の期待値 $\langle Q_p^2 \rangle$ および隣り合う電荷の積の期待値 $\langle Q_p Q_q \rangle$ を求めればよい。

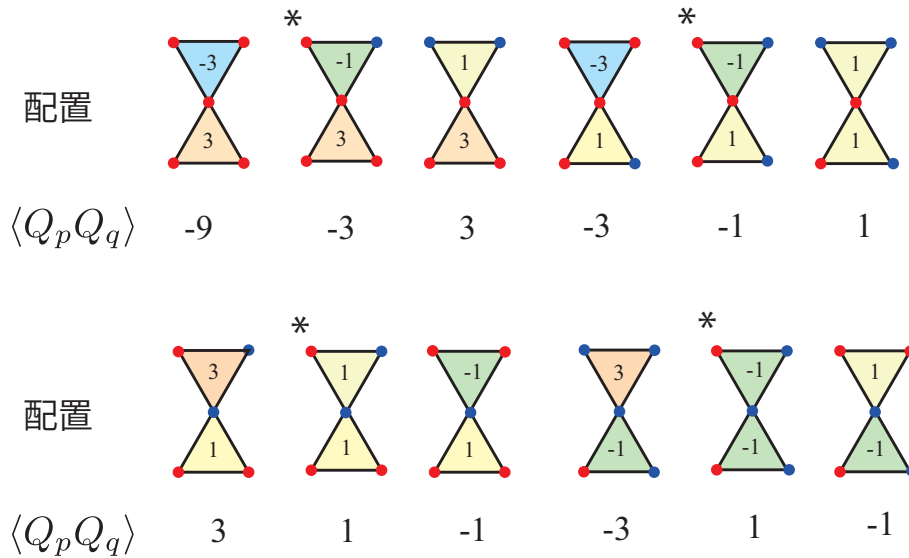


図 8.8: 原点 spin が \uparrow の場合の隣あう電荷配置。(* がついている配置は等価なものが 2 つある。)

まず、電荷の 2 乗の期待値を求める。注目する三角形の電荷の絶対値が Q になる確率 p_Q は、その電荷を置いた時のボルツマン因子と、その三角形につながる 3 つの三角形の電荷配置の確率分布を考えれば良く、以下のように求めることができる。

$$p_3 = \frac{2e^{-9\beta(\frac{1}{2}-J)} [e^{-9\beta J} z_3 + 2e^{-3\beta J} z_{1a} + e^{3\beta J} z_{1b}]^3}{\mathcal{N}}, \quad (8.2a)$$

$$p_1 = \frac{6e^{-\beta(\frac{1}{2}-J)} [e^{-3\beta J} z_3 + 2e^{-\beta J} z_{1a} + e^{\beta J} z_{1b}]^2 [e^{3\beta J} z_3 + 2e^{\beta J} z_{1a} + e^{-\beta J} z_{1b}]}{\mathcal{N}}. \quad (8.2b)$$

ここで確率の規格化因子 \mathcal{N} を

$$2p_3 + 6p_1 = 1, \quad (8.3)$$

となるように定義した。2 と 6 はそれぞれある三角形について電荷の絶対値が 3 と 1 になる場合の数である。

次に、隣り合う電荷の積の期待値 $\langle Q_p Q_q \rangle$ の計算手順は以下の通りである。

- (1) ある三角形に電荷 $Q = Q_1$ をおく。その確率は p_{Q_1} である。
- (2) その三角形の隣に電荷 $Q = Q_2$ をおく。その条件付き確率を $P(Q_2|Q_1)$ とする。
- (3) 電荷の積 $Q_1 Q_2$ に確率重み $(p_{Q_1}) \times P(Q_2|Q_1)$ をかけて、全ての場合について足しあげる。

原点スピンの場合の隣り合う電荷の配置を図 8.8 に示す。(原点スピンの場合は、図 8.8 に示した配置のすべてのスピンを反転させた配置があり、それぞれそのパートナーと同じ寄与を与える。) これを実行すると、以下ようになる。

$$\begin{aligned} \langle Q_p Q_q \rangle = & 2 \left\{ p_3 \left[\frac{(-9)z_3 e^{-9\beta J} + 2 \times (-3)z_{1a} e^{-3\beta J} + 3z_{1b} e^{3\beta J}}{\mathcal{M}_1} \right] \right. \\ & \left. + p_1 \left[2 \frac{(-3)z_3 e^{-3\beta J} + 2 \times (-1)z_{1a} e^{-\beta J} + z_{1b} e^{\beta J}}{\mathcal{M}_2} + \frac{3z_3 e^{3\beta J} + 2 \times z_{1a} e^{\beta J} + (-1)z_{1b} e^{-\beta J}}{\mathcal{M}_3} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (8.4)$$

となる。ここで

$$\mathcal{M}_1 \equiv z_3 e^{-9\beta J} + 2z_{1a} e^{-3\beta J} + z_{1b} e^{3\beta J}, \quad (8.5a)$$

$$\mathcal{M}_2 \equiv z_3 e^{-3\beta J} + 2z_{1a} e^{-\beta J} + z_{1b} e^{\beta J}, \quad (8.5b)$$

$$\mathcal{M}_3 \equiv z_3 e^{3\beta J} + 2z_{1a} e^{\beta J} + z_{1b} e^{-\beta J}, \quad (8.5c)$$

は条件付き確率の規格化因子である。得られた $\langle Q_p^2 \rangle$ と $\langle Q_p Q_q \rangle$ を用いると全系のエネルギーは

$$E = \frac{2N_{\text{spin}}}{3} \left(\frac{1}{2} - J \right) \langle Q_p^2 \rangle - N_{\text{spin}} J \langle Q_p Q_q \rangle - N_{\text{spin}} (1 - J), \quad (8.6)$$

となる。右辺第 3 項はハミルトニアンを電荷表示にする際に現れる定数項である。これによりエネルギーの温度依存性が求められるので、比熱とエントロピーの温度依存性を数値微分により求められる。すなわち、

$$C(T) = \frac{dE}{dT}, \quad (8.7)$$

$$S(T) = S(\infty) - \int_T^\infty dT' \frac{C(T')}{T'} = \log 2 - \int_T^\infty dT' \frac{C(T')}{T'}, \quad (8.8)$$

となる。

8.2.2 対称性の破れがある場合

次に、 $-1 < J < 0$ の電荷秩序がある場合を考えるため、対称性の破れがある場合の計算方法を示す。電荷の対称性の破れを考慮するためには $Q = +3$ と $Q = -3$ 、 $Q = +1$ と $Q = -1$ を区別する必要がある。それだけでなく、上向きの三角形と下向きの三角形も区別しなければならない。なぜなら、電荷の符号因子 ζ_p が上向きの三角形と下向きの三角形で逆符号だからである。したがって、条件付き分配関数のラベルは、電荷の絶対値ではなく、符号も含めた電荷と考えている三角形の上下にする必要がある。このとき、分配関数の自己無撞着方程式を考えよう。Half-cactus の原点となる三角形は上向き三角形なので、まず上向き三角形の分配関数の自己無撞着方程式を立てることができて、以下ようになる。

$$z_{+3}^{\Delta} = e^{-9\beta(\frac{1}{2}-J)} \left[e^{-9\beta J} z_{+3}^{\nabla} + 2e^{-3\beta J} z_{+1a}^{\nabla} + e^{3\beta J} z_{-1b}^{\nabla} \right]^2, \quad (8.9a)$$

$$\begin{aligned} z_{+1a}^{\Delta} &= e^{-\beta(\frac{1}{2}-J)} \left[e^{-3\beta J} z_{+3}^{\nabla} + 2e^{-\beta J} z_{+1a}^{\nabla} + e^{\beta J} z_{-1b}^{\nabla} \right] \\ &\quad \times \left[e^{3\beta J} z_{-3}^{\nabla} + 2e^{\beta J} z_{-1a}^{\nabla} + e^{-\beta J} z_{+1b}^{\nabla} \right], \end{aligned} \quad (8.9b)$$

$$z_{+1b}^{\Delta} = e^{-\beta(\frac{1}{2}-J)} \left[e^{-3\beta J} z_{+3}^{\nabla} + 2e^{-\beta J} z_{+1a}^{\nabla} + e^{\beta J} z_{-1b}^{\nabla} \right]^2, \quad (8.9c)$$

$$z_{-3}^{\Delta} = e^{-9\beta(\frac{1}{2}-J)} \left[e^{-9\beta J} z_{-3}^{\nabla} + 2e^{-3\beta J} z_{-1a}^{\nabla} + e^{3\beta J} z_{+1b}^{\nabla} \right]^2, \quad (8.9d)$$

$$\begin{aligned} z_{-1a}^{\Delta} &= e^{-\beta(\frac{1}{2}-J)} \left[e^{-3\beta J} z_{-3}^{\nabla} + 2e^{-\beta J} z_{-1a}^{\nabla} + e^{\beta J} z_{+1b}^{\nabla} \right] \\ &\quad \times \left[e^{3\beta J} z_{+3}^{\nabla} + 2e^{\beta J} z_{+1a}^{\nabla} + e^{-\beta J} z_{-1b}^{\nabla} \right], \end{aligned} \quad (8.9e)$$

$$z_{-1b}^{\Delta} = e^{-\beta(\frac{1}{2}-J)} \left[e^{-3\beta J} z_{-3}^{\nabla} + 2e^{-\beta J} z_{-1a}^{\nabla} + e^{\beta J} z_{+1b}^{\nabla} \right]^2. \quad (8.9f)$$

しかし、これだけでは方程式は閉じておらず、 z^{∇} に関する方程式が必要である。ここで、電荷秩序相の電荷のパターンを念頭に置き、以下の仮定を置くことにする。

$$z_{+3}^{\nabla} = z_{-3}^{\Delta}, \quad (8.10a)$$

$$z_{-3}^{\nabla} = z_{+3}^{\Delta}, \quad (8.10b)$$

$$z_{+1a}^{\nabla} = z_{-1a}^{\Delta}, \quad (8.10c)$$

$$z_{-1a}^{\nabla} = z_{+1a}^{\Delta}, \quad (8.10d)$$

$$z_{+1b}^{\nabla} = z_{-1b}^{\Delta}, \quad (8.10e)$$

$$z_{-1b}^{\nabla} = z_{+1b}^{\Delta}. \quad (8.10f)$$

この関係式を用いることで z^{Δ} に関する閉じた方程式ができ、これを数値的に解くことができる。 z^{Δ} と z^{∇} が得られれば、エネルギーの計算は対称性のある場合と全く同様にでき、比熱やエントロピーの温度依存性も得られる。

第9章 有限温度の性質

本章では、有限温度相図、熱力学量の温度依存性、そして静的磁気構造因子の解析結果を示す。まず、有限温度相図を示し、その特徴を議論する。さらに、 J が小さい領域について、熱力学量の温度依存性を示す。特に、基底状態のスピン・電荷配置の縮退度を特徴付ける量として、残留エントロピーを議論する。また、電荷秩序相については転移のユニバーサリティクラスも議論する。最後に、静的磁気構造因子を示す。特に、従来スピンアイスで見られているパターンとの関係性や新しいスピン液体に特徴的なパターンについて議論する。

9.1 有限温度相図

有限温度での相図は図 9.1 のようになる。 $J < 0$ の強磁性および電荷秩序相は相転移があるので、相境界は Binder parameter を計算することで決定した。(付録 D を参照。) 一方、 $0 < J < \frac{1}{3}$ では相転移はなくクロスオーバーなので相転移ではない。したがってここでの境界は比熱の低温側のピークの位置(後述)で決定した。 $J > \frac{1}{3}$ の 12 サイト磁気秩序の相転移は、 $Q = \pm 3$ の電荷の密度が不連続な増大が見られる場所で決定した。(付録 F を参照。)

$J < 0$ には常磁性、強磁性、電荷秩序の三重臨界点が存在する。三重臨界点は $(J, T) \sim (-1.1, 1.9)$ にあり、この J は基底状態の臨界点である -1 より小さいことがわかる。その起源は、強磁性は残留エントロピーをもたないが、後述のように電荷秩序は残留エントロピーをもつために、有限温度での自由エネルギーの利得があるからである。同様の理由から、新しいスピン液体状態も、有限温度では $J > \frac{1}{3}$ でも存在すると推測される。

9.2 電荷秩序相

以下では特に興味のある電荷秩序相と新しいスピン液体について、熱力学量の温度依存性と静的磁気構造因子を示す。まず電荷秩序相について議論する。

9.2.1 比熱・エントロピー・磁化率

図 9.2 は比熱 C 、エントロピー S 、磁化率 χ に温度をかけた χT の温度依存性である。

比熱は 2 つのピークをもつ。このうち、高温側のピークは、 $J = 0$ すなわち最近接のイジング模型にもみられるものである。電荷描像では、このピークで解放されるエントロピーは、 $Q = \pm 3$ の電荷を排除することに対応している。実際に、高温側のピークの下 ($T \sim 1$) では、エントロピーが $S \sim 0.5$ 程度になっている。この値は最近接のイジング模型の残留エントロピー ($S_{n,n} \sim 0.502$) [105] とほぼ一致する。

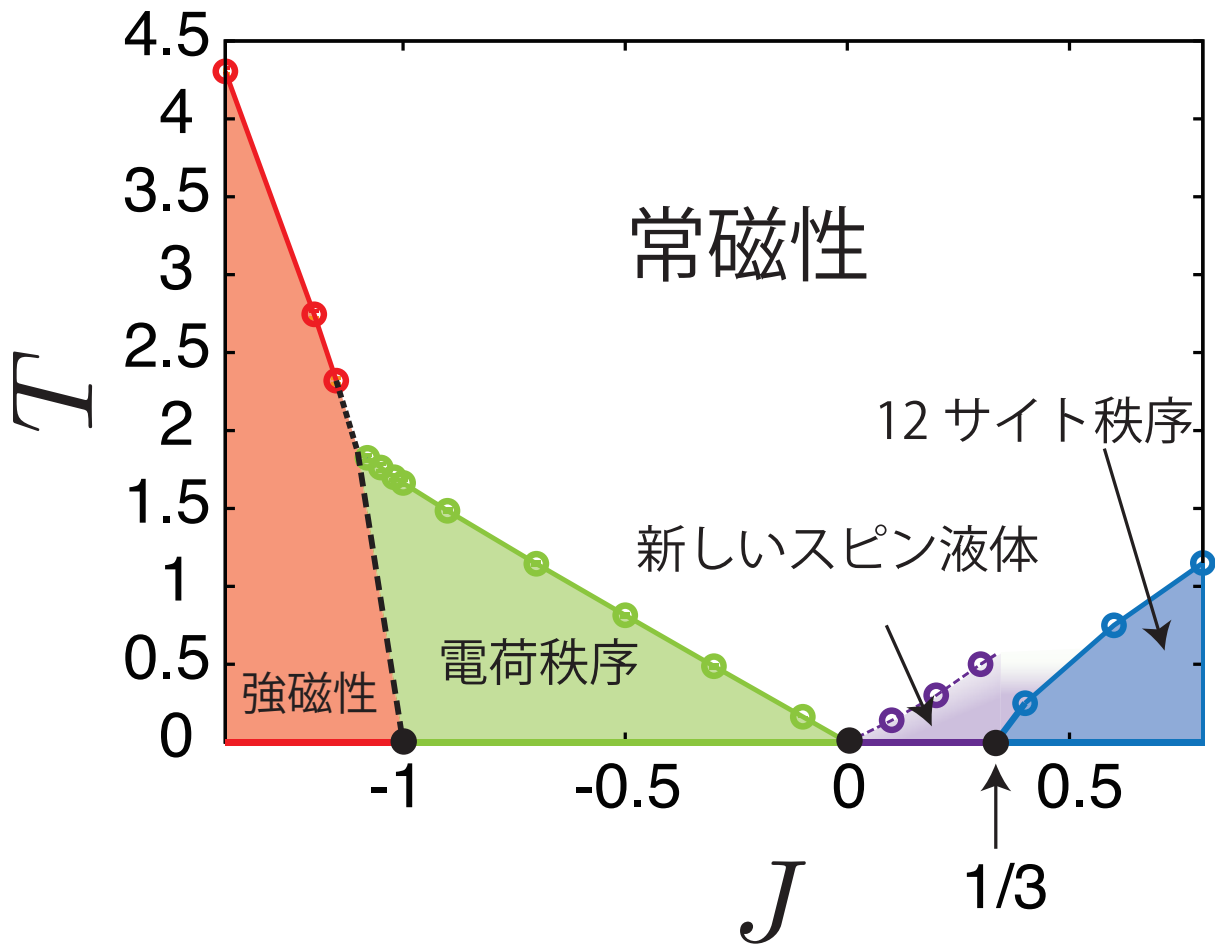


図 9.1: 本模型の有限温度相図。 $J < 0$ 側の実線は数値計算によって確かめられた相境界、破線は予想される相境界を表す。 $J > 0$ の破線は新しいスピ液体から常磁性へのクロスオーバーを表す。

低温側では $T_c \sim 0.163$ に比熱の発散が見られる。これは電荷秩序転移に対応する発散である。このとき、自発磁化も同時に発生することから、磁化率も発散することがわかる。

残留エントロピーは $S_0^{CO} \sim 0.08$ である。これは前述のように、電荷の配置を一意に決定しても、スピンの配置は一意に決定しないことに由来する基底状態の縮退があることを示唆している。この残留エントロピーはいわゆる Pauling 近似 [119] でよく再現される。Pauling 近似でのエントロピーの見積もりは以下ようになる。まず上向き三角形が全て 2-up-1-down となる場合の数は 3^{N_Δ} 通りある。¹次に上向き三角形が全て 2-up-1-down になったと仮定して、下向き三角形も 2-up-1-down になる条件付き確率を求めよう。三角形の 3 つの頂点のうち down を置くサイトの決め方は 3 通りである。また上向き三角形が全て 2-up-1-down なので、あるサイトが up になる確率は $2/3$ 、down になる確率は $1/3$ である。ゆえに求めたい条件付き確率は $3 \times (2/3)^2 \times (1/3) = 4/9$

¹ここでの N_Δ は上向き三角形の数であり、 $N_\Delta = \frac{N_{\text{site}}}{3}$ である。

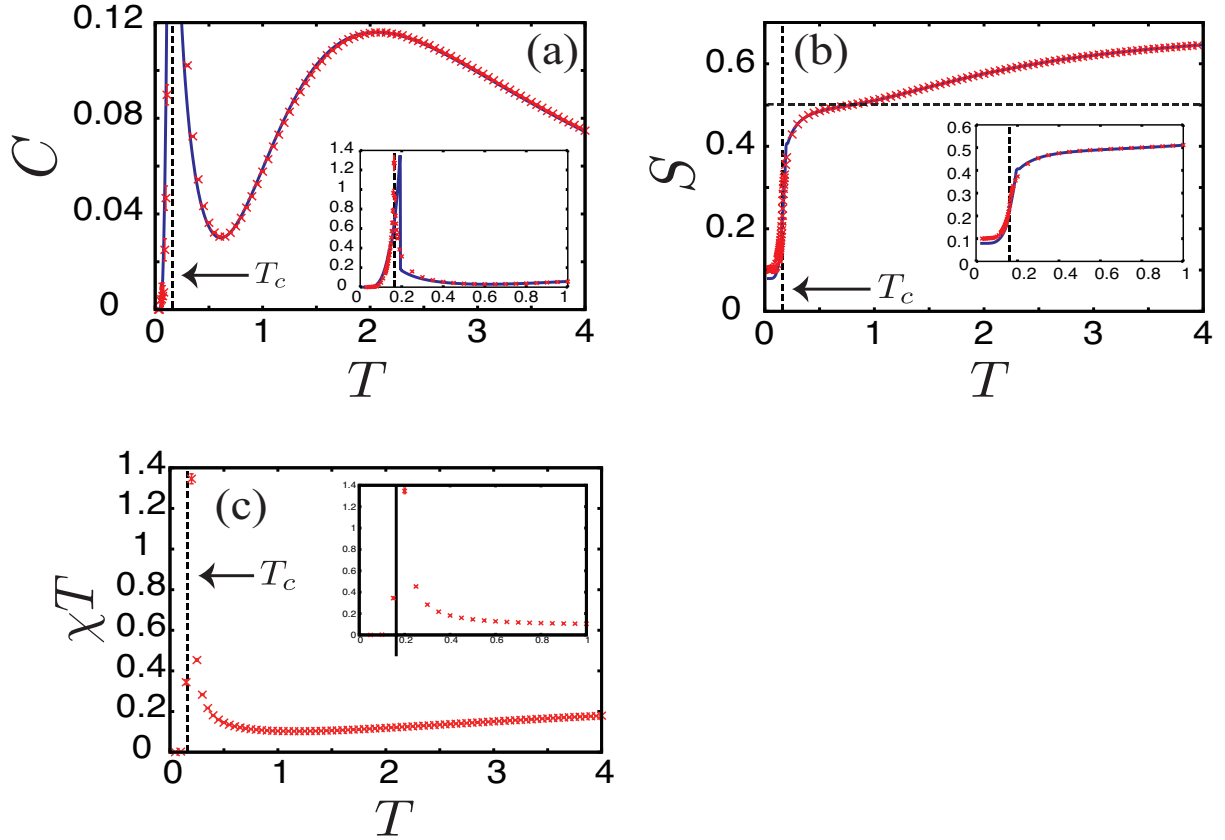


図 9.2: $J = -0.1$ での (a) C 、(b) S および (c) χT の温度依存性。赤い点がモンテカルロ ($L = 64$)、青い線が Husimi tree 上の Bethe 近似の結果。インセットは低温領域を拡大したもの。

である。以上から、Pauling 近似で見積もられるエントロピーの値は

$$S^{\text{Pauling}} = \{\log[6^{N_{\Delta}} \times (4/9)^{N_{\Delta}}]\} / N_{\text{site}} \sim 0.096, \quad (9.1)$$

となり、モンテカルロで得られた結果をよく再現する。

9.2.2 静的磁気構造因子

次に静的磁気構造因子を示す。静的磁気構造因子の定義は

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_{\text{site}}} \sum_{i,j} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}, \quad (9.2)$$

である。ここで $\mathbf{r}_{i(j)}$ は $i(j)$ サイトの実空間での位置座標である。

図 9.3(a) は $T = 3$ でのパターンであり、最近接相互作用に起因して第 2 ブリルアンゾーン周りに明るい領域が見られる。低温では、それぞれの相に対応した特徴的なパターンを示す。図 9.3(b) を見ると、 $J = -0.1$ では、転移点より上の $T = 0.5$ で「ピンチポイント」と呼ばれる特徴的な

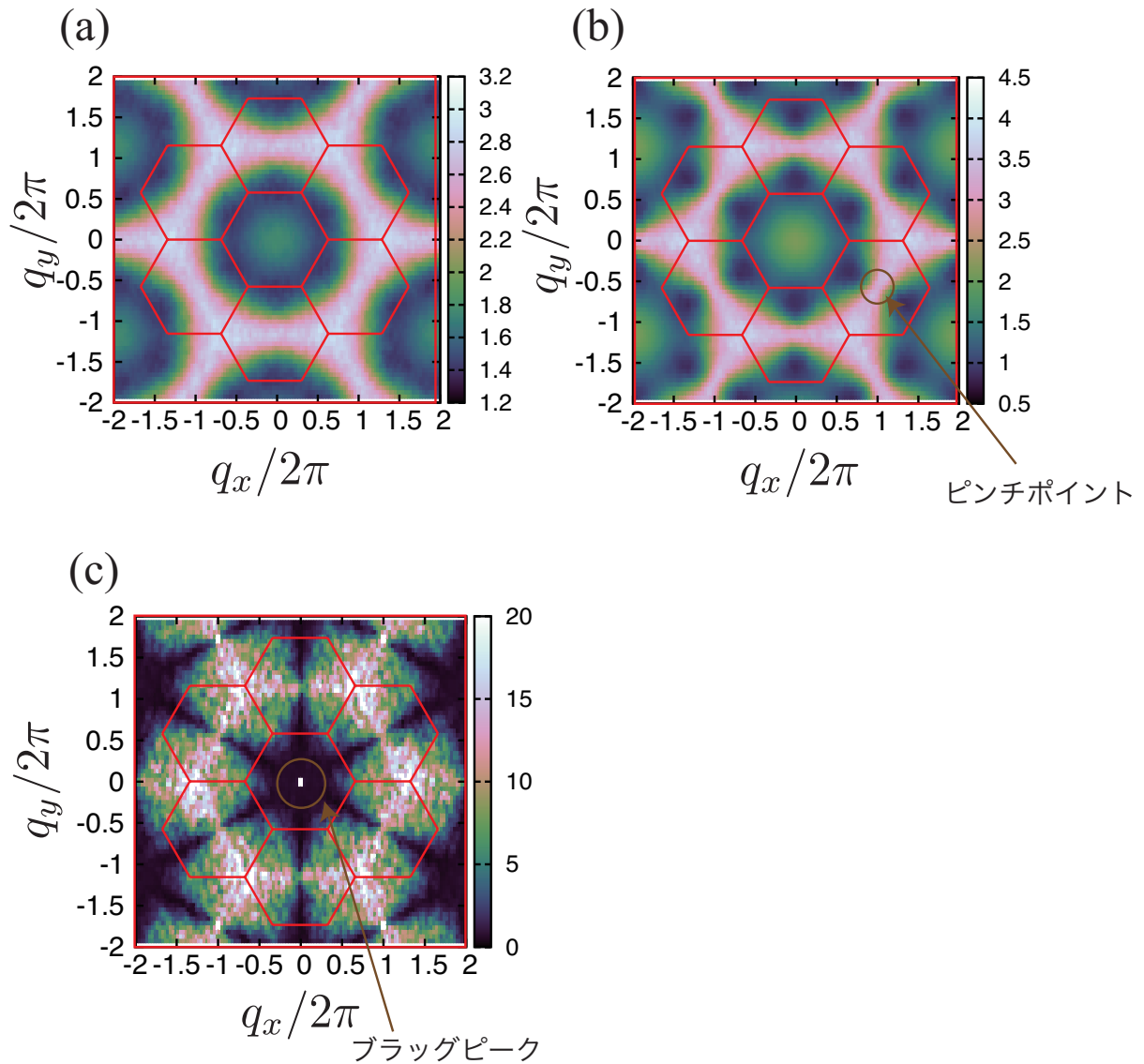


図 9.3: 波数空間での静的磁気構造因子。パラメータはそれぞれ (a) $(J, T) = (-0.1, 3)$ 、(b) $(J, T) = (-0.1, 0.5)$ 、(c) $(J, T) = (-0.1, 0.1)$ 。赤線はブリルアンゾーンを表す。

構造が現れる。これは、第 2 ブリルアンゾーンを中心とした蝶ネクタイ型構造であり、第 2 ブリルアンゾーンの中心は、近づける波数の方向に依存して極限値の異なる特異性をもっている。スピナイスでの研究により、このパターンは、各四面体での 2-in-2-out 構造に起因する、実空間でのべき的な相関をもつときに見られるものであることが知られている [94, 95]。カゴメ格子の場合は、すべての三角形で $Q = \pm 1$ となること、すなわちすべての三角形で $2 \rightarrow \uparrow - 1 \rightarrow \downarrow$ ないし $1 \rightarrow \uparrow - 2 \rightarrow \downarrow$ となること、が、このような相関に対応する。さらに図 9.3(c) を見ると、転移点以下の $T = 0.1$ では、ピンチポイントにくわえて、電荷の長距離秩序に対応するブラッグピークが現れる。電荷秩序の秩序ベクトルは $q = 0$ なので、ブラッグピークは逆格子点に現れることがわかる。

表 9.1: 2次元のイジングおよび3状態ポッツの臨界指数 [120]。

ユニバーサリティクラス	α	β	γ	ν
イジング	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{4}$	1
3状態ポッツ	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{5}{6}$

9.2.3 有限サイズスケーリング

ここでは、電荷秩序転移のユニバーサリティクラスを決定するために、有限サイズスケーリングを行った結果を示す。

ここで、スケーリングの対象とする物理量に注意する必要がある。臨界指数 α は通常通り比熱から求めることができるが、一方、電荷秩序の秩序変数は $Q_{\Delta} - Q_{\nabla}$ であるので、 β と γ はそれぞれ、 $Q_{\Delta} - Q_{\nabla}$ に関する感受率 χ_Q から求めるのが妥当と推定される。しかし、前節で見た通り、電荷秩序は有限の磁化の発達も伴っており、磁化 m もまた、転移点以下で有限の値をとるという意味で秩序変数の資格を有している。ゆえにここでは m と χ についてもスケーリング解析を行った。モンテカルル口法で数値計算をする際の磁化率の定義は

$$\chi_m = \frac{N_{\text{spin}}}{k_B T} (\langle m^2 \rangle - \langle |m| \rangle^2), \quad (9.3)$$

また電荷感受率の定義は

$$\chi_Q = \frac{N_{\Delta}}{k_B T} (\langle (Q_{\Delta} - Q_{\nabla})^2 \rangle - \langle |Q_{\Delta} - Q_{\nabla}| \rangle^2), \quad (9.4)$$

である。それぞれ第2項が磁化あるいは電荷秩序変数の絶対値の期待値の2乗であることに注意する。

この相転移のユニバーサリティクラスについては、Wolf-Schotte による先行研究で3状態ポッツであるという主張がなされている [107]。この結論は磁化と磁化率の臨界点近傍の温度依存性をフィットして出されたものであり、秩序変数の描像は明確に示されていない。一方で、電荷を秩序変数とする観点からは、この相転移はイジングのユニバーサリティクラスに属すると予測される。実際に、この電荷秩序と等価であるカゴメアイスII状態への相転移はイジングであるとされている [113–115]。そこで、ここでは3状態ポッツとイジングの両方の臨界指数を用いてスケーリングプロットを行なった結果を示す。

磁化・磁化率に関するスケーリングの結果を図9.4に、電荷・電荷感受率に関するスケーリングの結果を図9.5に示す。これらに関しては、イジング・3状態ポッツの両方が、よいフィッティングを与えているように見える。次に比熱のスケーリングを図9.6に示す。これを見ると、一見、3状態ポッツの方が良いフィッティングを与えているように見える。さらに、 $T = T_c$ における比熱のサイズ依存性を調べた。この量は $C(T_c) \sim L^{\alpha/\nu}$ のように振る舞う量である。図9.7にその結果を示す。この図では、データはイジングと3状態ポッツの中間程度に位置している。

電荷秩序状態の相転移のユニバーサリティクラスについて、上述の有限サイズスケーリングの結果から定量的な結論を得ることは難しい。しかし、前述のように秩序変数はイジング的であるという明確な物理的描像があり、実際にイジングのユニバーサリティクラスを仮定しても、電荷・磁化の両方の秩序変数に対して良いスケーリング曲線が得られることから、イジングのユニバーサリティクラ

スをもつと考える方が自然と推測される。また、付録Dに示す Binder parameter $g \equiv \frac{1}{2} \left(3 - \frac{\langle m^4 \rangle}{\langle m^2 \rangle^2} \right)$ の異なるサイズに対するデータの交点の値がイジングの場合の値と等しいことも、イジングのユニバーサリティクラスが妥当であることを示唆している。

より正確に臨界指数を決定する手法としてベイズ推定を用いる方法があり [121, 122]、この手法を用いることでこの問題を解決することができる可能性がある。

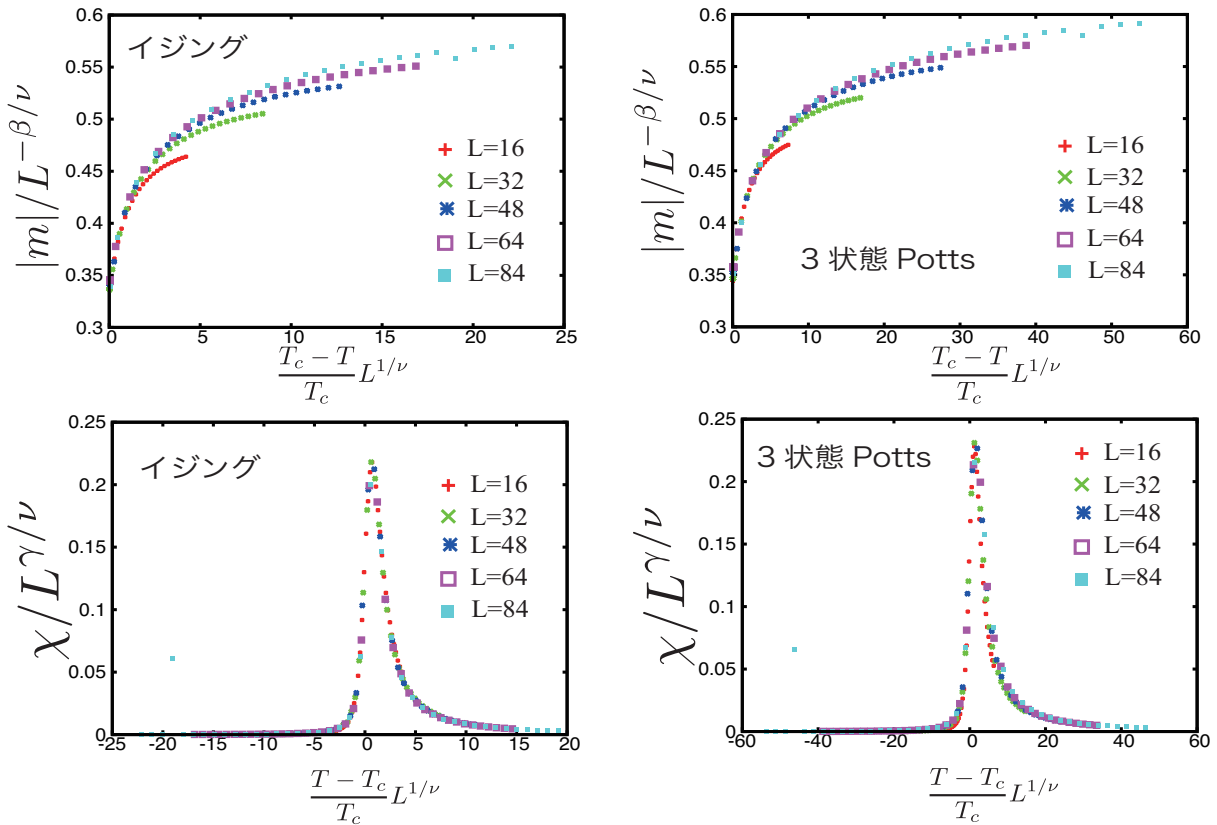


図 9.4: (a),(b) 磁化のスケリングプロット。(a) イジングおよび (b) 3 状態ポッツの場合。(c),(d) 磁化率のスケリングプロット。(c) イジングおよび (d) 3 状態ポッツの場合。

9.3 新しいスピン液体

次に新しいスピン液体について議論する。

9.3.1 比熱・エントロピー・磁化率

$J = 0.1$ での比熱・エントロピー・磁化率を図 9.8 に示す。新しいスピン液体でも比熱は 2 つのピークをもつ。高温側のピークは電荷秩序相の場合と同様に $|Q_p| = 3$ の電荷を排除することによるものであり、低温側のピークも相転移ではなく、常磁性からスピン液体へのクロスオーバーで

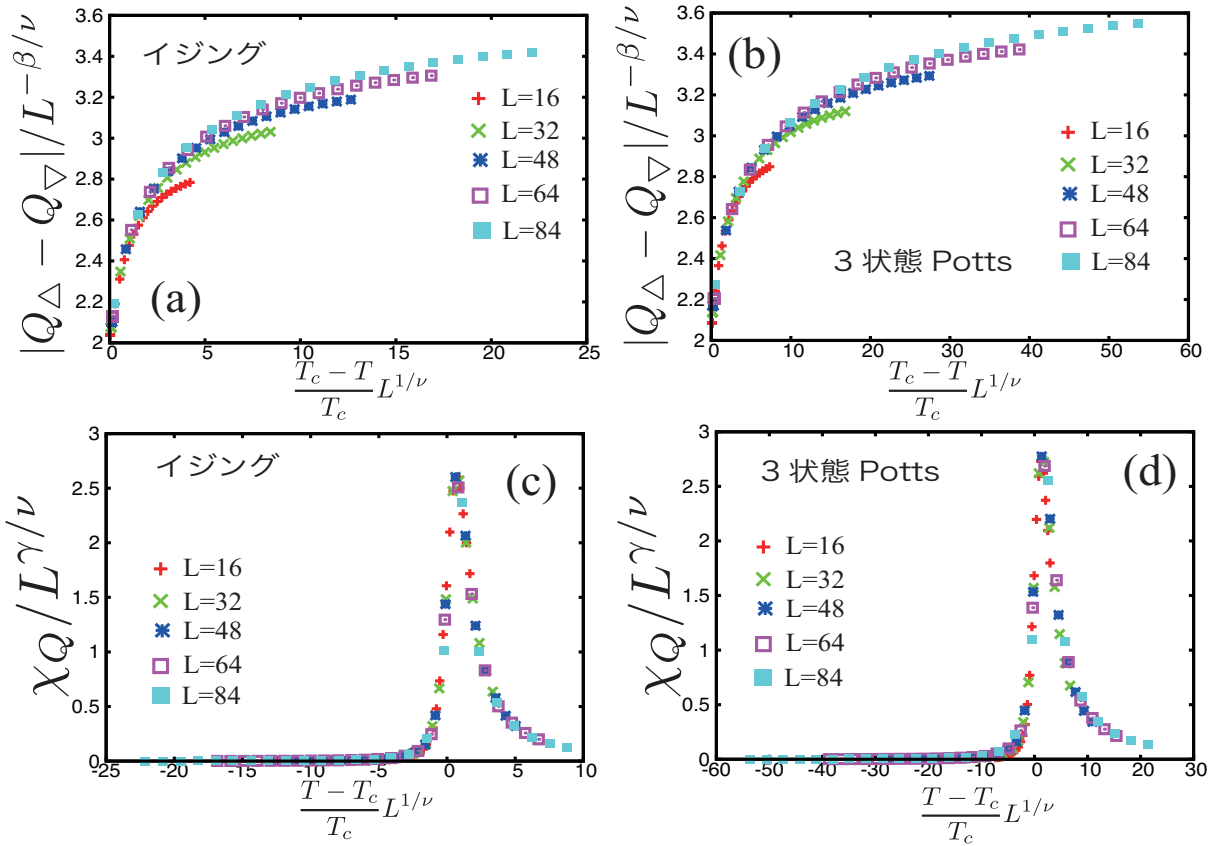


図 9.5: (a),(b) 電荷秩序変数 $Q_{\Delta} - Q_{\nabla}$ のスケーリングプロット。(a) イジングおよび (b) 3 状態ポッツの場合。(c),(d) 電荷感受率のスケーリングプロット。(c) イジングおよび (d) 3 状態ポッツの場合。

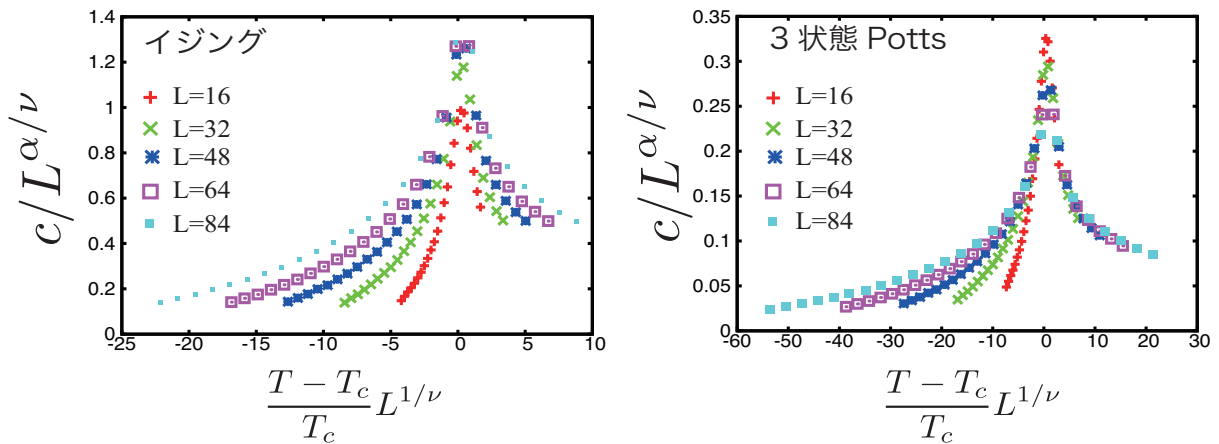


図 9.6: 比熱のスケーリングプロット。(a) イジングおよび (b) 3 状態ポッツの場合。

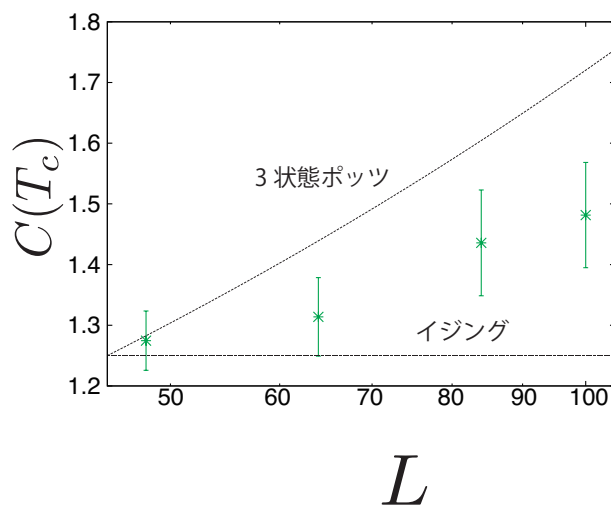


図 9.7: $T = T_c$ における比熱。ここで T_c は Binder parameter で決定されたものである。

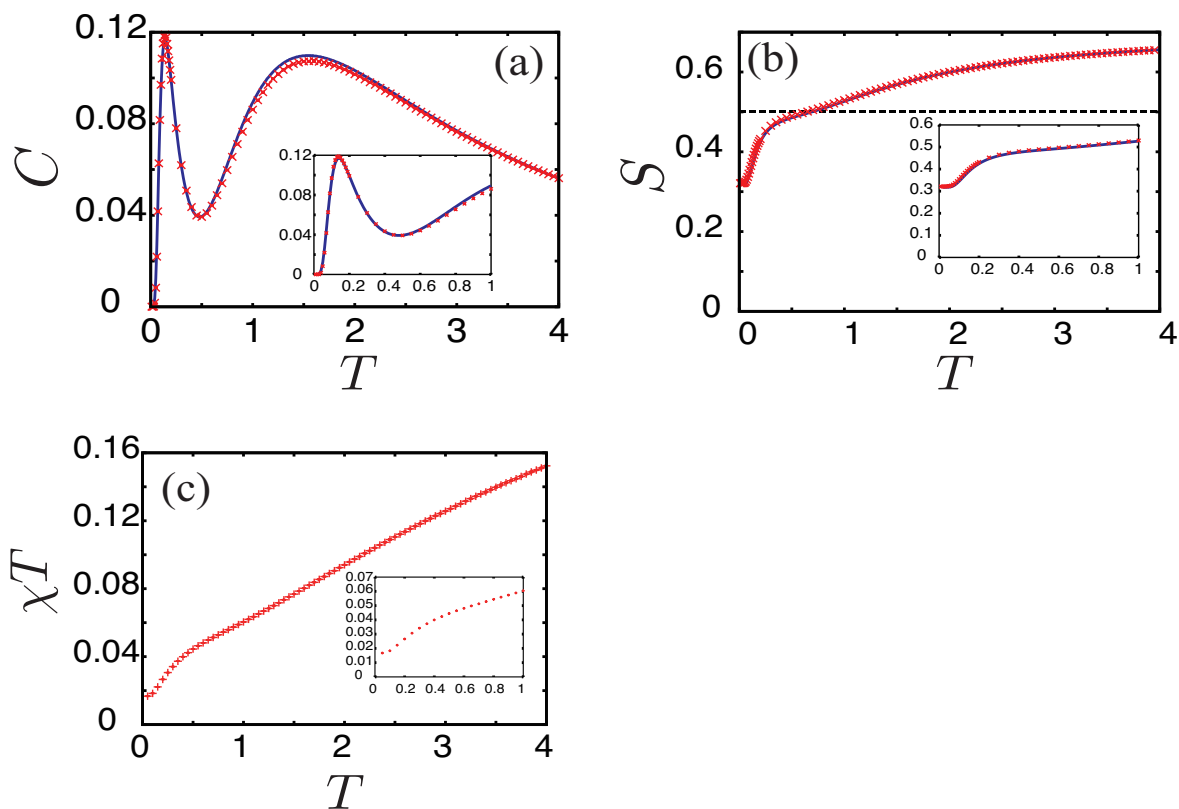


図 9.8: $J = 0.1$ での (a) C 、(b) S および (c) χT の温度依存性。赤い点がモンテカルロ ($L = 64$)、青い線が Husimi tree 上の Bethe 近似の結果。インセットは低温領域を拡大したもの。

ある。磁化率については磁気秩序がないことから発散はせず、低温まで Currie-Weiss 則に従っている。

エントロピーについては、低温側の比熱のピークである程度のエントロピーが解放され、最終的に残留エントロピーは約 $S_0^{\text{NCSL}} \sim 0.32$ となる。これは $J = 0$ の場合の値よりも小さく、電荷秩序相の値よりも大きい。すなわち、 $Q = \pm 1$ の電荷が（保存則を満たす範囲で）自由に配置される場合 ($J = 0$) と、長距離秩序を形成する場合 ($-1 < J < 0$) のちょうど中間的な値になっている。この残留エントロピーの値はこれまで知られているどの状態にも対応するものがない。したがって、この新奇な残留エントロピーの値はこの新しいスピン液体を特徴付ける量の 1 つになっている。

この残留エントロピーは、4 つの三角形 (図 9.9 参照) を単位とした Pauling 近似の拡張版を考慮することで説明することができる。いま、 $|Q| = 3$ の電荷はないとして、中心の上向き三角形のスピン配置を固定して、その電荷を $Q = +1$ とする。このとき、上向き三角形に隣接する 3 つの下向き三角形の配置は以下の 6 つのパターンに分類できる。

- (a) 3 つとも $Q = +1$ 。
- (b) 1 つが $Q = +1$ 、2 つが $Q = -1$ 。ただし上向き三角形の minority spin は $Q = -1$ と隣接。
- (c) 1 つが $Q = +1$ 、2 つが $Q = -1$ 。ただし上向き三角形の minority spin は $Q = +1$ と隣接。
- (d) 2 つが $Q = +1$ 、1 つが $Q = -1$ 。ただし上向き三角形の minority spin は $Q = -1$ と隣接。
- (e) 2 つが $Q = +1$ 、1 つが $Q = -1$ 。ただし上向き三角形の minority spin は $Q = +1$ と隣接。
- (f) 3 つとも $Q = -1$ 。

これらの配置は、三角形に共有されていない 6 つのスピンの配置に関する縮退をもち、その縮退度は図 9.9 の各配置の下に示されている。いま、新しいスピン液体が、平均的に 1 つの三角形あたり 2 つの同符号電荷のペアをもつので、(a) から (f) のうち (d) と (e) のみが可能であると仮定する。その確率は以下のように見積もられる。まず、4 つの三角形上のスピン数は 9 個なので、全状態数は 2^9 である。次に、中心三角形を $Q = \pm 1$ にする配置の選び方は 6 通りある。最後に、中心三角形のスピン配置を固定したとき、隣接する 3 つの三角形が (d) または (e) をとる場合の数は、図 9.9 に示された縮退度から $1 + 8 = 9$ である。以上より、求めたい確率は

$$P_{d+e} = \frac{6 \times 9}{2^9} = \frac{3^3}{2^8}, \quad (9.5)$$

となる。さて、Pauling エントロピーは、全系をこの 4 つの三角形からなる構造体で敷き詰めたとき、上述の構造が実現する場合の数から見積もることができる。構造体の数は $N_c = \frac{N_\Delta}{4} = \frac{N_{\text{site}}}{6}$ である。ゆえに、

$$S = \frac{1}{N_{\text{site}}} \log \left(2^{N_{\text{site}}} P_{d+e}^{N_c} \right) = \frac{1}{6} \log \left(\frac{27}{4} \right) \sim 0.32, \quad (9.6)$$

となる。 $2^{N_{\text{site}}}$ は全状態数である。ここでは隣り合う構造体間の相関を完全に無視したが、モンテカルロ法で得られた残留エントロピーと非常に近い値のエントロピーを得ることができる。

なお、上の議論は、六員環構造のない Husimi tree 上では正しいと考えられるが、六員環構造の許されるカゴメ格子では、このエントロピーの見積もりには改良の必要があると考えられる。なぜなら、実際は (a)、(b)、(c) の構造も許されている上に、六員環構造の位置に由来するエントロピーもあると考えられるからである。

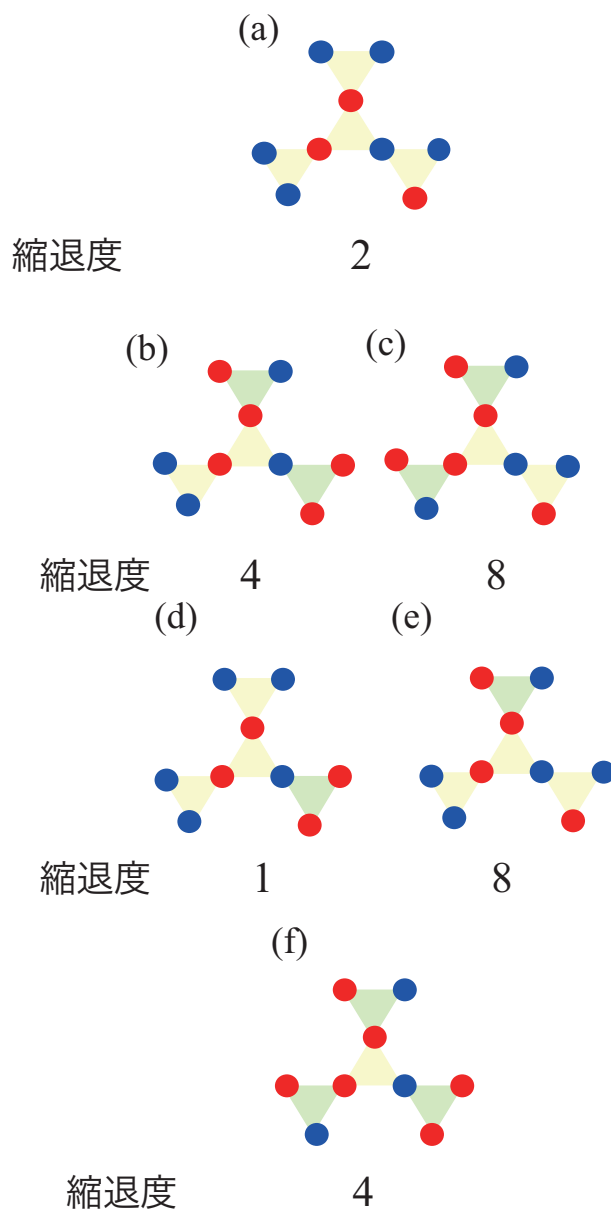


図 9.9: 上向き三角形と、それに隣接する 3 つの下向き三角形の電荷配置のパターン。(a) から (f) の配置の説明は本文中に記す。

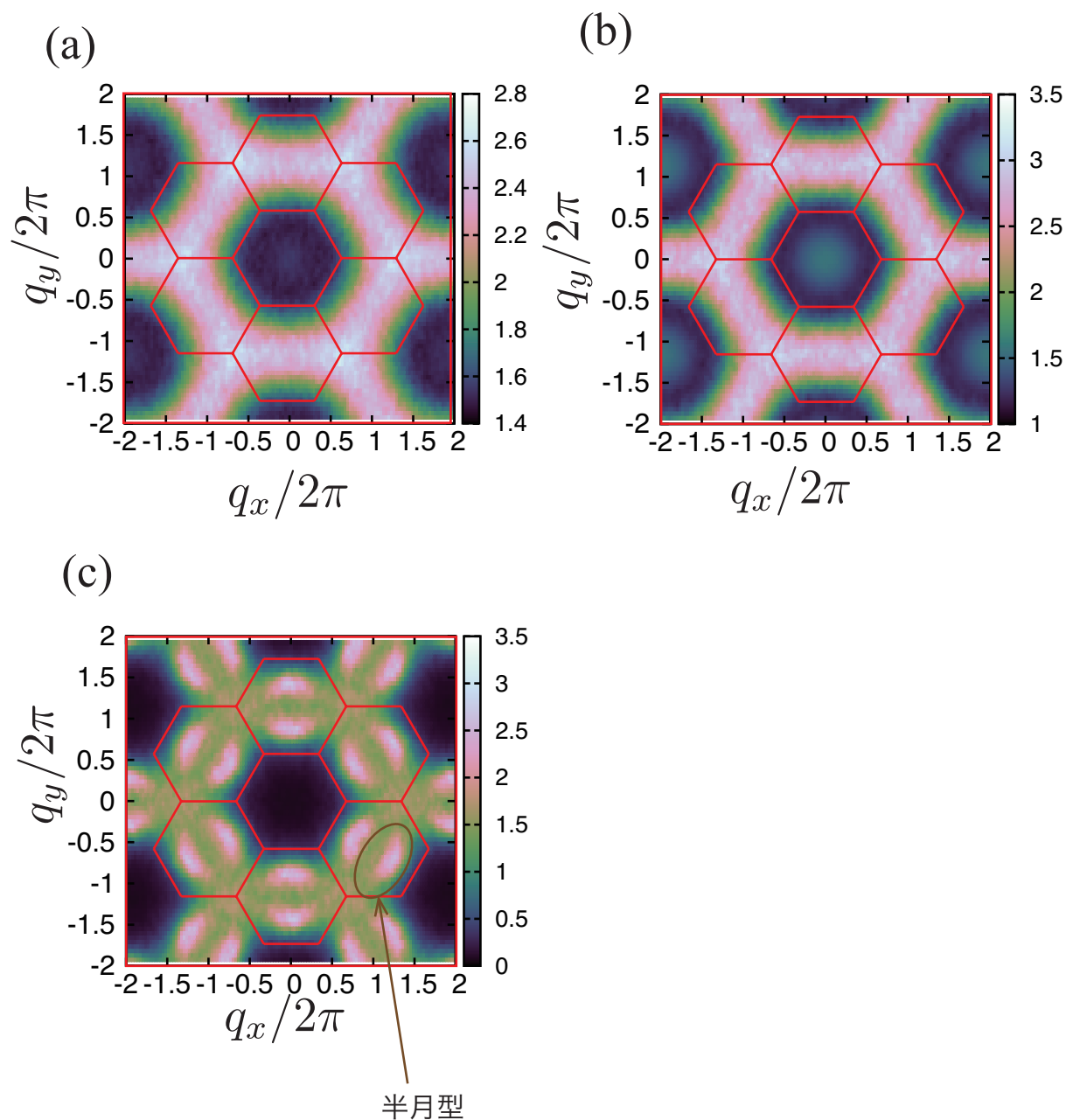


図 9.10: 波数空間での静的磁気構造因子。パラメータはそれぞれ (a) $(J, T) = (0.1, 3)$ 、(b) $(J, T) = (0.1, 0.5)$ 、(c) $(J, T) = (0.1, 0.1)$ 。赤線はブリルアンゾーンを表す。

9.3.2 静的磁気構造因子

次に静的磁気構造因子を見てみよう。図 9.10(a) は $T = 3$ でのパターンであり、 $J = -0.1$ の場合 [図 9.3(a)] とほぼ同じパターンを示す。図 9.10(b) を見ると、 $J = 0.1$ では、 $T = 0.5$ でもピンチポイントは見られない。 $J = 0.1$ でも $T = 0.5$ ではすでにすべての三角形で $Q = \pm 1$ となっている

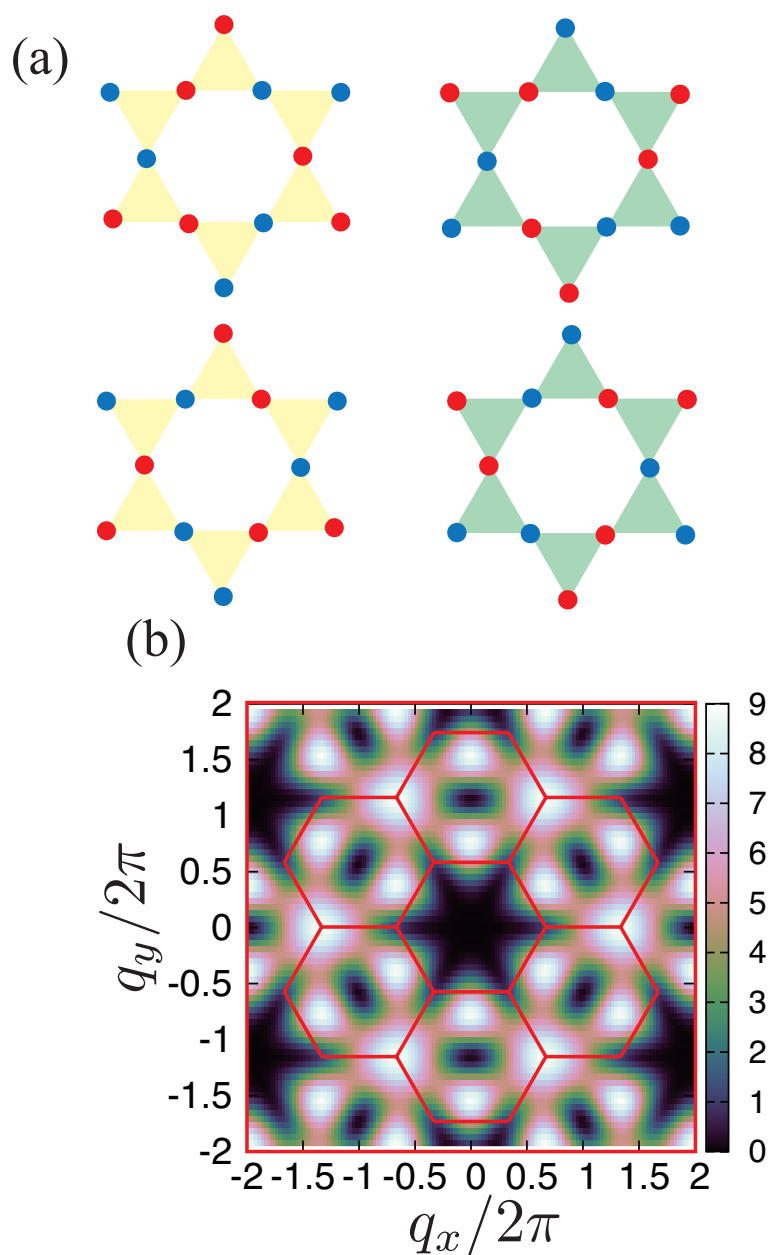


図 9.11: (a) 4つの六員環。(b) 静的磁気構造因子の、(a)の構造からの寄与。

ることを考えると、ピンチポイントが現れないのは一見奇妙に思えるが、これは新しいスピン液体の前駆的な状態により、長距離の相関の寄与が上書きされてしまうことに起因すると考えられる。さらに図 9.10(c) を見ると、比熱の低温側のピークより低い温度の $T = 0.1$ では、第2ブリルアンゾーンの中心を囲むように「半月型」の構造が見られることがわかる。[11] 方向で最も強い強度を持つ点は $[3/4, 3/4]$ と $[5/4, 5/4]$ である。半月型構造は六員環に由来する。それを示すために、図 9.11(a) に示すような、4つの六員環を考える。これらの六員環内部の相関のみの寄与をプロットしたのが図 9.11(b) である。これをみると、確かに第2ブリルアンゾーンの中心を囲む半月

型構造が現れ、確かに実空間における六員環の内部の相関が半月型構造に反映されていることがわかる。すなわち、ピンチポイントの消失と半月型構造の出現は、新しいスピン液体ではべき的な長距離相関ではなく六員環の内部の短距離の相関が本質的であるということを示唆している。

このように、新しいスピン液体は低温で特異な磁気構造因子のパターンを示し、実験的にこのようなスピン液体を探すための鍵となることがわかる。具体的には、中性子散乱でこのようなパターンが発見されれば、六員環の内部の相関をもつスピン液体が実現している可能性があることを示唆している。

第10章 まとめと展望

本研究では、カゴメ格子上的 J_1 - J_2 - J_3 イジング模型で、電荷描像が適用できるパラメーターに着目し、新奇な基底状態と熱力学量・静的磁気構造因子に見られる性質を示した。

第6章では研究の背景として、トポロジカル相と分数化について概説した。また、古典スピン液体で分数化が実現する例として、スピンアイスを取り上げて説明した。さらに、本研究でカゴメ格子上的古典スピン液体に着目する理由について、スピンアイスと対比して説明した。

第7章では、本研究で用いたカゴメ格子上的 J_1 - J_2 - J_3 イジング模型を導入し、 $(J_1, J_2, J_3) = (1, J, J)$ というパラメーターを選ぶとハミルトニアンがハニカム格子上で定義された電荷ハミルトニアン¹の形に書き換えられることを示した。また、基底状態を電荷の観点から整理した。 $J < 0$ では電荷が上下の三角形で逆符号をもつ秩序状態が基底状態となる。 $J > 0$ では、電荷の背後にあるスピンの電荷配置に「ガウスの法則」に相当する拘束条件を与えることで、電荷間相互作用の作り出す基底状態は非自明なものとなる。特に $0 < J < 1/3$ に現れる新しいスピン液体では、同じ符号の電荷が六員環構造をつくるのが本質であることを見た。また、 $J > 0$ での基底状態と相境界について、「ガウスの法則」を用いた厳密な証明を与えた。

第8章では、本模型の有限温度の性質を解析するために用いた手法について詳細に説明した。古典モンテカルロ法では、低温での熱平衡化を促すためにグローバルな状態更新を実装したので、その手順を説明した。また、モンテカルロ法で得た結果との比較のために、Husimi tree 上の Bethe 近似を行ったので、その計算法を示した。

第9章では有限温度の性質についてまとめた。まず、本模型の有限温度相図を提示し、その特徴を議論した。次に、電荷秩序相と新しい古典スピン液体に着目し、それぞれの熱力学量や静的磁気構造因子を計算した結果を示した。新しい古典スピン液体については、新奇な残留エントロピー $S \sim 0.32$ をもつことが明らかになり、また、実空間での六員環構造の形成が静的磁気構造因子の半月型のパターンに反映されていることも明らかになった。

本研究の主な結果は以下のようにまとめられる。

- 電荷描像の導入により、基底状態を整理した。
- $0 < J < 1/3$ で、新しい古典スピン液体を発見した。このスピン液体は、拘束条件のもとで電荷が相互作用した結果生じるものであり、六員環構造に特徴付けられる。
- 新しい古典スピン液体の残留エントロピーを明らかにし、また静的磁気構造因子の半月型のパターンを発見した。

これを踏まえて、本研究の展望について述べる。本研究と先行研究 [103,104] により、カゴメ格子とパイロクロア格子で電荷間に短距離相互作用が働く模型の特徴的な性質を調べられた。そこで、表 6.3 に示されたライングラフの中の残りの2つ、すなわちチェッカーボード格子とハイパー

カゴメ格子を調べることで、分数電荷間相互作用の効果を網羅的に調べられ、その普遍的・あるいは格子に特有の性質が明らかになると考えられる。

実験的には、立方晶のスピネルをもつ物質 ZnCr_2O_4 で、六員環まわりの相関が発達している可能性が示唆されている [123]。格子がカゴメではなくパイロクロアである点は異なるが、類似の六員環構造をもったスピン液体が実際に実現しているとすれば、興味深い。

また、本研究で発見された新しい古典スピン液体に対し、さらに量子ゆらぎの効果を調べると、新奇な量子スピン液体を探索できる可能性がある。実際にカゴメ格子上の J_1 - J_2 - J_3 量子ハイゼンベルグ模型の相図は文献 [75] などで調べられており、そこで見つかった量子スピン液体が、古典極限の六員環構造をもったスピン液体とどのように接続しているかを解明すれば、特徴的な実空間構造や、エキゾチックな素励起をもった新しい量子スピン液体を発見できる可能性がある。

付録A Luttinger-Tisza法による厳密解の導出

本章では J - K 模型と J - Γ 模型の LT 法での解析の詳細を示す。すでに本文中でバンド構造を示したので、ここでは hard spin constraint を満たす解の構成方法を提示する。

A.1 J - K 模型

第4章で述べたように、 J - K 模型では、LT 法での最低エネルギーバンドは Γ 点に最小値をもつ。ゆえに以下では Γ 点でのハミルトニアン固有値、固有状態を考えることにする。また、 $J = 1, K/J = k$ とする。

A.1.1 LT ハミルトニアンのブロック対角化

J - K 模型の場合、各サイトのスピンの α 成分は別のサイトのスピンの α 成分としか結合しない。ゆえに、ハミルトニアンは3つの 12×12 行列にブロック対角化される。このブロック対角化を行い、さらに基底の並べ替えを行うことで、ハミルトニアンは

$$H_J(0) + H_K(0) = (S_x, S_y, S_z) \begin{pmatrix} H_x & 0 & 0 \\ 0 & H_y & 0 \\ 0 & 0 & H_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

と書くことができる。ここで基底ベクトルは、

$$S_x = (S_6^x, S_4^x, S_2^x, S_5^x, S_1^x, S_3^x, S_8^x, S_{10}^x, S_{12}^x, S_9^x, S_7^x, S_{11}^x), \quad (\text{A.2a})$$

$$S_y = (S_{12}^y, S_5^y, S_4^y, S_1^y, S_2^y, S_9^y, S_6^y, S_{11}^y, S_{10}^y, S_3^y, S_8^y, S_7^y), \quad (\text{A.2b})$$

$$S_z = (S_7^z, S_6^z, S_5^z, S_2^z, S_3^z, S_{10}^z, S_1^z, S_{12}^z, S_{11}^z, S_8^z, S_9^z, S_4^z), \quad (\text{A.2c})$$

であり、 H_x, H_y and H_z の具体的な形は

$$H_x = \begin{pmatrix} H_{diag} & H_3 & 0 & H_2 \\ H_3^T & H_{diag} & H_1 & 0 \\ 0 & H_1 & H_{diag} & H_3^T \\ H_2 & 0 & H_3 & H_{diag} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.3})$$

$$H_y = \begin{pmatrix} H_{diag} & H_3 & H_2 & 0 \\ H_3^T & H_{diag} & 0 & H_3 \\ H_2 & 0 & H_{diag} & H_1 \\ 0 & H_3^T & H_1 & H_{diag} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

$$H_z = \begin{pmatrix} H_{diag} & 0 & H_1 & H_3^T \\ 0 & H_{diag} & H_3 & H_2 \\ H_1 & H_3^T & H_{diag} & 0 \\ H_3 & H_2 & 0 & H_{diag} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

で与えられる。ここで

$$H_{diag} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1+k}{2} & 0 \\ \frac{1+k}{2} & 0 & \frac{1+k}{2} \\ 0 & \frac{1+k}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.7})$$

$$H_2 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.8})$$

$$H_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

である。 H_x, H_y, H_z はユニタリ変換でつながっているので、以下では H_z について考える。 H_z の固有値は

- ± 1
- 0 (2-fold)
- $E_1(k) = -\sqrt{\frac{2+k(2+k)}{2}}$ (2重縮退)
- $E_2(k) = \sqrt{\frac{2+k(2+k)}{2}}$ (2重縮退)
- $E_3(k) = -\frac{1+\sqrt{1+2k^2}}{2}$
- $E_4(k) = \frac{-1+\sqrt{1+2k^2}}{2}$
- $E_5(k) = \frac{1-\sqrt{9+2k(4+k)}}{2}$
- $E_6(k) = \frac{1+\sqrt{9+2k(4+k)}}{2}$

のようになる。最小固有値の候補となるのは E_1, E_3, E_5 である。図 A.1(a) にこれらの k 依存性を示した。この図から、 $k > 0$ では $E_5(k) = \frac{1-\sqrt{9+8k+2k^2}}{2}$ が、 $k < 0$ では $E_3(k) = -\frac{1+\sqrt{2k^2+1}}{2}$ が基底状態となることがわかる。以下ではそれぞれの固有状態について hard spin constraint が満たされる状態を構成することを考える。

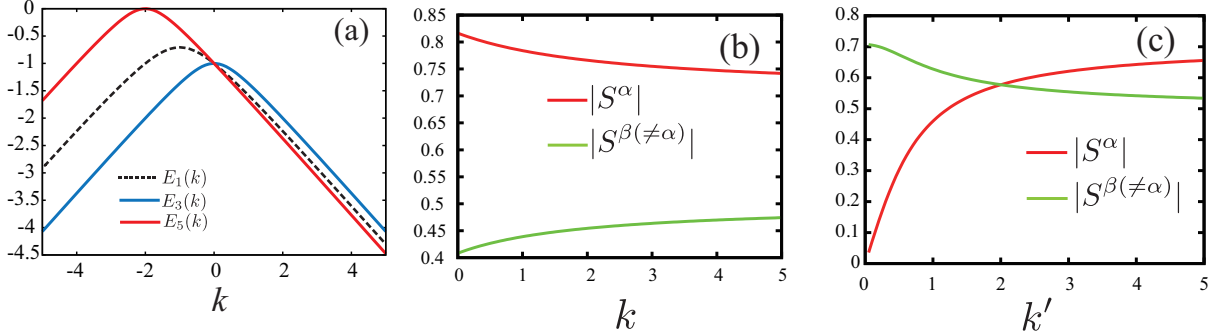


図 A.1: (a) H_z の固有値の E_1, E_3, E_5 の k 依存性。 (b), (c) 基底状態の α タイプのサイトにおける $|S^\alpha|$ および $|S^{\beta(\neq\alpha)}|$ 。 (b) $K > 0$ および (c) $K < 0$ の場合。

A.1.2 $K > 0$

固有値 $E_5(k) = \frac{1-\sqrt{9+8k+2k^2}}{2}$ をもつ固有状態は

$$\mathcal{S}_z = (\mathbf{u}_1(k), \mathbf{u}_1(k), \mathbf{u}_1(k), \mathbf{u}_1(k)), \quad (\text{A.10a})$$

$$\mathbf{u}_1(k) = \left(1, -\frac{1 + \sqrt{9 + 8k + 2k^2}}{2 + k}, 1\right), \quad (\text{A.10b})$$

となる。表 3.2 のサイトの分類と、(A.2a)-(A.2c) に示された基底の並び順を見比べると、 \mathcal{S}_z のなかで $-\frac{1+\sqrt{9+8k+2k^2}}{2+k}$ の成分をもつのは全て z サイトであることがわかる。同様の関係は $H_{x(y)}$ の固有ベクトル $\mathcal{S}_{x(y)}$ についても成り立つ。

$\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z$ から hard spin constraint を満たす解を構成することを考えよう。ここで、上述のサイト分類と \mathcal{S}_α の各成分との関係が役立つ。 α サイトは \mathcal{S}_α において成分 $S^\alpha = -\frac{1+\sqrt{9+8k+2k^2}}{2+k}$ をもち、それ以外の成分 $\beta \neq \alpha$ については \mathcal{S}_β において $S^\beta = 1$ をもっている。すなわち、 $\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z$ を同じ重みで足し合わせてそれらを規格化すると、すべてのサイトでスピンの同じ長さをもった状態が実現する。具体的には、

$$\mathbf{v}_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3} = \frac{1}{N(k)} \begin{pmatrix} \zeta_1 \mathcal{S}_x \\ \zeta_2 \mathcal{S}_y \\ \zeta_3 \mathcal{S}_z \end{pmatrix}, \quad (\text{A.11})$$

なるベクトル $\mathbf{v}_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3}$ は、ハミルトニアン (A.1) の最低エネルギー固有状態で、かつ hard spin constraint を満たす。ここで $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3 = \pm 1$ は符号因子であり、その取り方は全部で $2^3 = 8$ 通りである。また、 $N(k)$ は各サイトのスピンの長さを 1 にするための規格化因子で

$$N(k) = \frac{\sqrt{4k^2 + 16k + 18 + 2\sqrt{9 + 8k + 2k^2}}}{k + 2}, \quad (\text{A.12})$$

で与えられる。式 (A.10b) と式 (A.12) から、 α サイトのスピンの α 成分の絶対値は

$$|S^\alpha| = \frac{1}{N(k)} \cdot \frac{1 + \sqrt{9 + 8k + 2k^2}}{2 + k}, \quad (\text{A.13})$$

となり、それ以外の成分の絶対値は

$$|S_a^{\beta(\neq\alpha)}| = \frac{1}{N(k)}, \quad (\text{A.14})$$

となる。前述のように符号因子の取り方は全部で 8 通りあり、これが基底状態の縮退度となる。8 つの基底状態の単位胞内のスピン配置を図 A.2 に示した。本文で示したように、この磁気秩序状態は単位胞内のスピンの和が有限となるフェリ磁性状態である。磁化の向きは $[111]$, $[11\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$, および $[\bar{1}11]$ のいずれかに平行である (図 A.2 参照)。

また、図 A.1(b) は $|S^\alpha|$ と $|S^{\beta(\neq\alpha)}|$ の k 依存性を示したものである。この図からわかるように、 $|S^\alpha|$ は任意の k で $|S^{\beta(\neq\alpha)}|$ より大きくなっている。特に $k \rightarrow \infty$ の極限では $|S^\alpha| \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}$, $|S^{\beta(\neq\alpha)}| \rightarrow \frac{1}{2}$ となり、この状態は Kitaev 極限の基底状態の 1 つである¹。

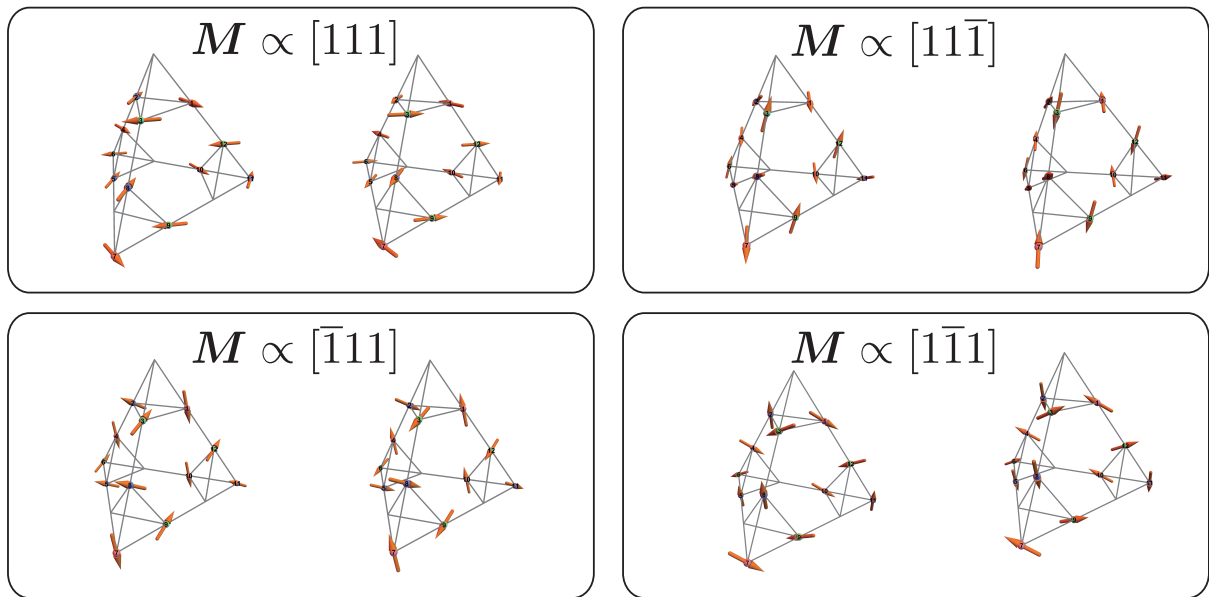


図 A.2: J - K 模型 ($K > 0$) の、8 つの基底状態のスピン配置。磁化 M の値で分類した。

A.1.3 $K < 0$

次に、 $K < 0$ の場合を考えよう。以下では簡単のために

$$k' = |k|, \quad (\text{A.15})$$

¹ハイパーカゴメ格子上の Kitaev 模型もフラストレートしており、基底状態は巨大な縮退をもつ。ここで得られた解は縮退した基底状態の 1 つである。

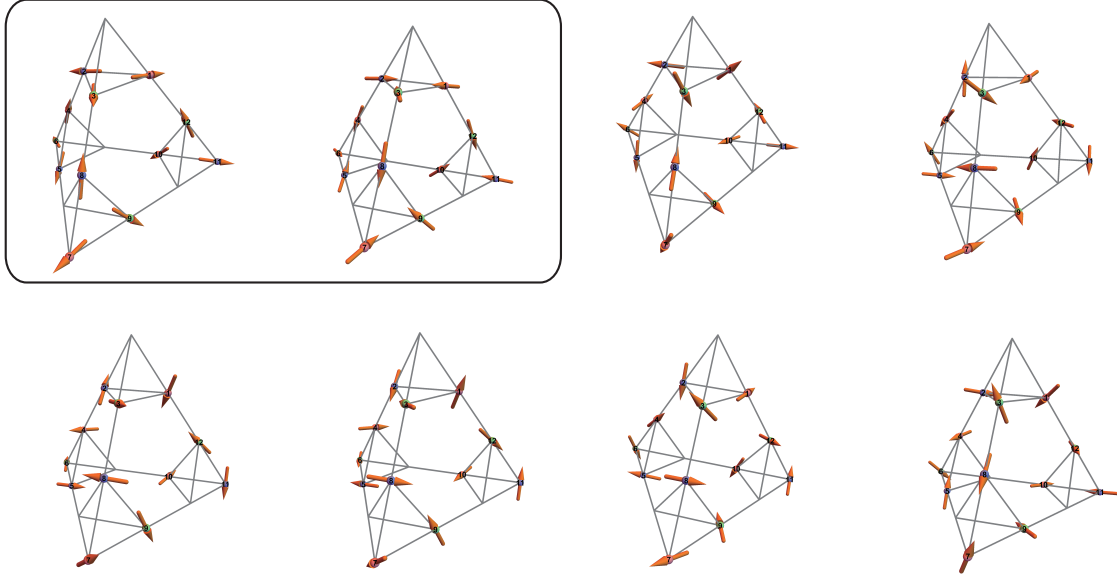


図 A.3: J - K 模型 ($K < 0$) の 8 つの基底状態のスピン配置。黒枠で囲われたものが \mathbb{Z}_2 状態、残りが \mathbb{Z}_6^{2p} 状態に属する。

という表記を用いることにする。

H_x, H_y, H_z の固有ベクトルはそれぞれ、

$$\mathcal{S}_x = (\mathbf{u}_2(k'), -\mathbf{u}_2(k'), \mathbf{u}_2(k'), -\mathbf{u}_2(k')), \quad (\text{A.16a})$$

$$\mathcal{S}_y = (-\mathbf{u}_2(k'), \mathbf{u}_2(k'), \mathbf{u}_2(k'), -\mathbf{u}_2(k')), \quad (\text{A.16b})$$

$$\mathcal{S}_z = (-\mathbf{u}_2(k'), -\mathbf{u}_2(k'), \mathbf{u}_2(k'), \mathbf{u}_2(k')), \quad (\text{A.16c})$$

$$\mathbf{u}_2(k') = \left(1, \frac{1 - \sqrt{2k'^2 + 1}}{k'}, 1\right), \quad (\text{A.17})$$

で与えられる。 \mathcal{S}_α のなかで $\frac{1 - \sqrt{2k'^2 + 1}}{k'}$ の成分をもつのは全て α サイトである。したがって、hard spin constraint を満たす解を構成するためには、やはり $\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z$ を同じ重みで足し合わせれば良い。すなわち、

$$\mathbf{w}_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3} = \frac{1}{N'(k')} \begin{pmatrix} \zeta_1 \mathcal{S}_x \\ \zeta_2 \mathcal{S}_y \\ \zeta_3 \mathcal{S}_z \end{pmatrix}, \quad (\text{A.18})$$

はハミルトニアン の最低エネルギー固有状態であり、hard spin constraint を満たす。 $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3 = \pm 1$ は先ほどと同様の符号因子であり、8 通りの選び方がある。また

$$N'(k') = \frac{\sqrt{4k'^2 + 2 - 2\sqrt{2k'^2 + 1}}}{k'}, \quad (\text{A.19})$$

は規格化因子である。先ほどと同様に各成分の絶対値を書き下すと

$$|S_a^\alpha| = \frac{1}{N'(k')} \frac{1 - \sqrt{2k'^2 + 1}}{k'}, \quad (\text{A.20})$$

$$|S_a^{\beta(\neq\alpha)}| = \frac{1}{N'(k')}. \quad (\text{A.21})$$

となる。基底状態は $K > 0$ の場合と同様に 8 重縮退をもつが、単位胞内の磁気モーメントの和は 0 であるので、単に \mathbb{Z}_8 状態と呼ぶ。本文中で述べたように \mathbb{Z}_8 状態は $\mathbb{Z}_8 = \mathbb{Z}_2 + \mathbb{Z}_6^{2p}$ という構成になっている。8 つの基底状態のスピ配置を図 A.3 に示した。

図 A.1(c) は $|S^\alpha|$ と $|S^{\beta \neq \alpha}|$ の k' 依存性である。 $k > 0$ の場合と異なり、 $k' = 2$ で $|S^\alpha|$ が $|S^\beta|$ より大きくなるのがわかる。 $k' \rightarrow \infty$ の極限では $|S^\alpha| \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} |S^\beta| \rightarrow \frac{1}{2}$ となってやはり Kitaev 極限 ($K < 0$) の基底状態の 1 つに近づいていく。

A.1.4 J - K 模型における偶発的 SU(2) 対称性

J - K 模型では、Kitaev 項が有限になることで SU(2) 対称性が破られるが、ある特別な K の値でのみ、SU(2) 対称性が偶然に回復される。この性質は、ハイパーカゴメ格子のみならず、様々な格子上の J - K 模型で指摘されている [30, 34]。具体的には $K = -2J$ の場合がこれに当たる。このとき、 x, y, z ボンドのスピ間相互作用はそれぞれ

$$H_{x\text{-bond}} = (S_i^x, S_i^y, S_i^z) \begin{pmatrix} -J & & \\ & J & \\ & & J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_j^x \\ S_j^y \\ S_j^z \end{pmatrix}, \quad (\text{A.22a})$$

$$H_{y\text{-bond}} = (S_i^x, S_i^y, S_i^z) \begin{pmatrix} J & & \\ & -J & \\ & & J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_j^x \\ S_j^y \\ S_j^z \end{pmatrix}, \quad (\text{A.22b})$$

$$H_{z\text{-bond}} = (S_i^x, S_i^y, S_i^z) \begin{pmatrix} J & & \\ & J & \\ & & -J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_j^x \\ S_j^y \\ S_j^z \end{pmatrix}, \quad (\text{A.22c})$$

となる。すなわち、ハミルトニアンは対角でその要素の絶対値は等しいが、 α ボンドに対しては α 成分だけに $-$ がつく。ここで、この交換相互作用がすべての成分に対して同符号となるような変換を考える。この変換の詳細は格子に依存するが、ハイパーカゴメ格子の場合、特定の副格子に対してスピンのある 1 成分に $-$ 符号をつけることでこれが実現される。表 A.1 がその変換の一例となる。この変換を施すと、ハミルトニアンは

$$H = \sum_{\langle i, j \rangle} \rho_{i, j} J \tilde{S}_i \cdot \tilde{S}_j, \quad (\text{A.23})$$

となる。ここで $\rho_{i, j} \pm 1$ はボンドに依存した符号因子、 \tilde{S}_i, \tilde{S}_j は変換後のスピンである。これにより、すべてのボンドでスピ間相互作用が等方的となり、SU(2) 対称性が回復される。

この性質は基底状態にも反映される。式 (A.17) に $k' = 2$ を代入すると

$$\mathbf{u}_2(k') = (1, -1, 1), \quad (\text{A.24})$$

を得る。すなわち、 S_α における α サイトの成分の絶対値とそのほかの成分の絶対値が等しくなる。この性質により、hard spin constraint を満たす解を構成するための条件が緩和される。すなわち、解を特徴づけるパラメーターが3つの \mathbb{Z}_2 の成分 $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3 = \pm 1$ ではなく、球面上の点に対応する3つの実数 $a_1, a_2, a_3 (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1)$ になる。具体的には

$$\mathbf{w}_{a_1 a_2 a_3} = \begin{pmatrix} a_1 \mathcal{S}_x \\ a_2 \mathcal{S}_y \\ a_3 \mathcal{S}_z \end{pmatrix}, \quad (\text{A.25})$$

が hard spin constraint を満たす解となる。 a_1, a_2, a_3 が球面上の座標であることが偶発的 $SU(2)$ 対称性の帰結となる。

A.2 J - Γ 模型

次に、 J - Γ 模型の $\Gamma < 0$ の LT 法による解析を行う。本文で示したように、最低エネルギーバンドは Γ 点から R 点の間に平坦バンドがあるが、有限波数の状態は hard spin constraint を満たさず、実際に SA 法でも有限波数の状態は得られなかった。そこで、以下では $q = 0$ に着目し、hard spin constraint を満たす基底状態を構成することを考える。

A.2.1 Γ 項のみの極限

図 4.5(c) を見ると、基底状態のエネルギーは $-(|J| + |\Gamma|)$ になっていることがわかる。 J のみの極限および Γ のみの極限は共に強いフラストレーションをもち、LT 法の最低エネルギーバンドはフラットになっているが、その基底状態エネルギーはそれぞれ $-|J|$ 、 $-|\Gamma|$ である。このこと

表 A.1: $SU(2)$ 対称性を満たすハミルトニアンを構成するスピンの変換。

副格子	符号を変える成分
1	x
2	z
4	y
6	z
8	y
9	x
10	z
11	x
12	y

から、 J - Γ 模型 ($\Gamma < 0$) の基底状態は、 J のみの極限の基底状態と Γ のみの極限の基底状態の中で共通のものであると推測される。

この知見のもとで、まず Γ 項のみの模型を解くことを考える。以下この節でのみ $|\Gamma| = 1$ とする。 $q = 0$ に着目すると、ハミルトニアンは適当な基底のもとで4つの 9×9 行列にブロック対角化できる。具体的には、以下ようになる。

$$H_{\Gamma}(q = 0) = \begin{pmatrix} H_{block} & & & \\ & H_{block} & & \\ & & H_{block} & \\ & & & H_{block} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.26})$$

$$H_{block} = \begin{pmatrix} H_1 & H_2 & H_2 \\ H_2 & H_1 & H_2 \\ H_2 & H_2 & H_1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.27})$$

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.28})$$

$$H_2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.29})$$

ここで、基底ベクトルは以下のように与えられる。

$$S = (\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \Sigma_4)^T, \quad (\text{A.30})$$

$$\Sigma_1 = (S_6^x, S_5^y, S_1^z, S_{11}^z, S_{10}^x, S_3^y, S_7^y, S_9^z, S_4^2)^T, \quad (\text{A.31a})$$

$$\Sigma_2 = (S_5^x, -S_{12}^z, S_{10}^y, S_6^y, S_7^x, -S_8^z, -S_4^z, S_2^y, S_3^x)^T, \quad (\text{A.31b})$$

$$\Sigma_3 = (S_5^z, -S_4^x, S_9^y, S_1^y, S_3^z, -S_8^x, -S_{12}^x, S_{11}^y, S_7^z)^T, \quad (\text{A.31c})$$

$$\Sigma_4 = (S_9^x, -S_8^y, S_{10}^z, S_2^z, S_1^x, -S_{12}^y, -S_4^y, S_6^z, S_{11}^x)^T. \quad (\text{A.31d})$$

H_{block} を対角化すると、その最小固有値は -1 であり、2重縮退していることがわかる。固有ベクトルは

$$v_1 = (-1, 1, -1, 0, 0, 0, 1, -1, 1)^T, \quad (\text{A.32a})$$

$$v_2 = (-1, 1, -1, 1, -1, 1, 0, 0, 0)^T, \quad (\text{A.32b})$$

である。

次に、得られたブロックハミルトニアンの固有ベクトルから、hard spin constraint を満たす状態を構成することを考えよう。以下のような組み合わせは hard spin constraint を満たす。

$$(1) \Sigma_1 = \frac{\zeta_1^1 v_2}{\sqrt{2}}, \Sigma_2 = \frac{\zeta_1^2 (v_1 - v_2)}{\sqrt{2}}, \Sigma_3 = \frac{\zeta_1^3 v_1}{\sqrt{2}}, \Sigma_4 = \frac{\zeta_1^4 v_2}{\sqrt{2}}$$

$$(2) \Sigma_1 = \frac{\zeta_2^1(v_1 - v_2)}{\sqrt{2}}, \Sigma_2 = \frac{\zeta_2^2 v_2}{\sqrt{2}}, \Sigma_3 = \frac{\zeta_2^3 v_2}{\sqrt{2}}, \Sigma_4 = \frac{\zeta_2^4(v_1 - v_2)}{\sqrt{2}}$$

$$(3) \Sigma_1 = \frac{\zeta_3^1 v_1}{\sqrt{2}}, \Sigma_2 = \frac{\zeta_3^2 v_1}{\sqrt{2}}, \Sigma_3 = \frac{\zeta_3^3(v_1 - v_2)}{\sqrt{2}}, \Sigma_4 = \frac{\zeta_3^4 v_1}{\sqrt{2}}$$

これらの状態のスピン配置は、以下のような性質を満たす。

(1) x サイト: $S \parallel xz$ 面, y サイト: $S \parallel yz$ 面, z サイト: $S \parallel xy$ 面

(2) x サイト: $S \parallel xy$ 面, y サイト: $S \parallel xz$ 面, z サイト: $S \parallel yz$ 面

(3) x サイト: $S \parallel yz$ 面, y サイト: $S \parallel xy$ 面, z サイト: $S \parallel xz$ 面

これらのスピン配置は、やはり符号因子 ζ_i^j の選び方に起因して、 $3 \times 2^4 = 48$ 通りある。

A.2.2 ハイゼンベルグ項がある場合

ここにハイゼンベルグ項を導入する。前節で構成した 48 個の配置に対して、ハイゼンベルグ項のエネルギーを計算し、そのエネルギーが $-J$ になるものが基底状態である。

その結果、A.2 に示す 6 つの状態がその条件を満たすことがわかった。これらの状態ではすべてのボンドでボンドエネルギーが $-J/2$ となり、その結果エネルギーが $-J$ となる。

この 6 つの状態が本文中で述べた \mathbb{Z}_6^{1p} 状態の構成要素である。 \mathbb{Z}_6^{1p} 状態は他の $q = 0$ の磁気秩序状態と比べて 2 つの点で特徴的である。第一にこれらの状態は共面的であり、しかも配置が Γ に依らない。 J - D および J - K 模型では、スピン配置は D や K に依存し、一般のパラメーターに対しては非共面的であったことと対照的である。第二に、サイト分類とスピンの向きの対応関係が \mathbb{Z}_2 または \mathbb{Z}_6^{2p} 状態と大きく異なる。すでに前節で述べたが、例えば $\mathbb{Z}_6^{1p}(x)$ 状態では x サイトのスピンは yz 面上、 y サイトのスピンは xy 面上、 z サイトのスピンは xz 面上にある。一方、 \mathbb{Z}_2 状態と \mathbb{Z}_6^{2p} 状態では x サイトのスピンは yz 面上、 y サイトのスピンは xz 面上、 z サイトのスピンは xy 面上にある。このように \mathbb{Z}_6^{1p} 状態では α サイトのスピンの向きと $\beta\gamma$ 面 ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$ は x, y, z のいずれか) の関係が他の 2 つの状態と異なっている。

表 A.2: J - Γ 模型 ($\Gamma < 0$) の 6 つの基底状態。

	Σ_1	Σ_2	Σ_3	Σ_4
$\mathbb{Z}_6^{1p}(x, 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}v_1$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}v_1$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(v_2 - v_1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}v_1$
$\mathbb{Z}_6^{1p}(x, 2)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}v_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}v_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(v_2 - v_1)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}v_1$
$\mathbb{Z}_6^{1p}(y, 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(v_2 - v_1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}v_2$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}v_2$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(v_2 - v_1)$
$\mathbb{Z}_6^{1p}(y, 2)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(v_2 - v_1)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}v_2$	$\frac{1}{\sqrt{2}}v_2$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(v_2 - v_1)$
$\mathbb{Z}_6^{1p}(z, 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}v_2$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(v_2 - v_3)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}v_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}v_2$
$\mathbb{Z}_6^{1p}(z, 2)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}v_2$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(v_2 - v_1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}v_1$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}v_2$

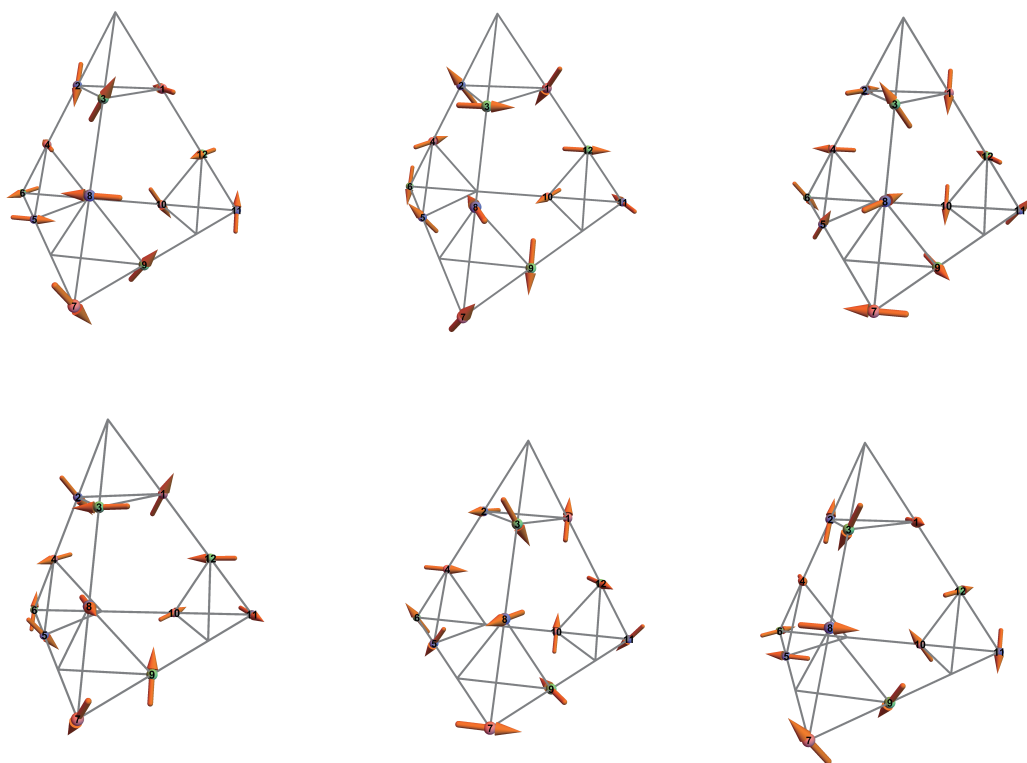


図 A.4: J - Γ 模型 ($\Gamma < 0$) の 6 つの基底状態のスピン配置。

付録B $q = 0$ の磁気秩序相の静的磁気構造因子

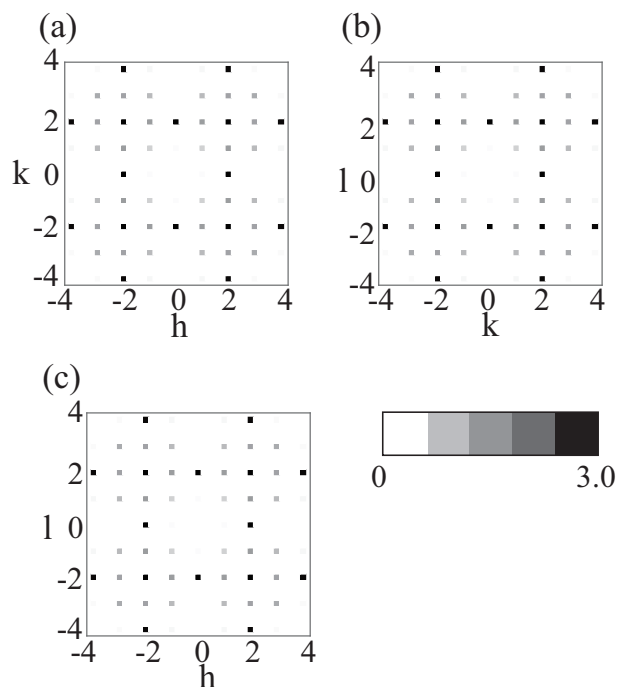


図 B.1: Z_2 状態の静的磁気構造因子。それぞれ、(a) $(h, k, 0)$ 面、(b) $(0, k, l)$ 面、および (c) $(h, 0, l)$ 面。

この章では、3つの $q = 0$ の磁気秩序相の静的磁気構造因子のパターンを示す。静的磁気構造因子は通常中性子散乱で見ることができる。しかし本論文の執筆段階では $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の試料が粉末あるいは多結晶のものしか存在せず、単結晶が生成されたという報告はない。また、もし仮に単結晶が生成されたとしても、Irが中性子を吸収するという性質を持つため、中性子散乱は困難と思われる。このように $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ では実験的な困難はあるものの、別のハイパーカゴメ磁性体で磁気秩序状態が発見される可能性もあるので、3つの $q = 0$ の区別のために静的磁気構造因子のパターンを見るのは有用である。

静的磁気構造因子の定義は

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}, \quad (\text{B.1})$$

($\langle \rangle$ は熱平均を表す) で与えられる。ここで絶対零度の場合を考えよう。このとき、基底状態のス

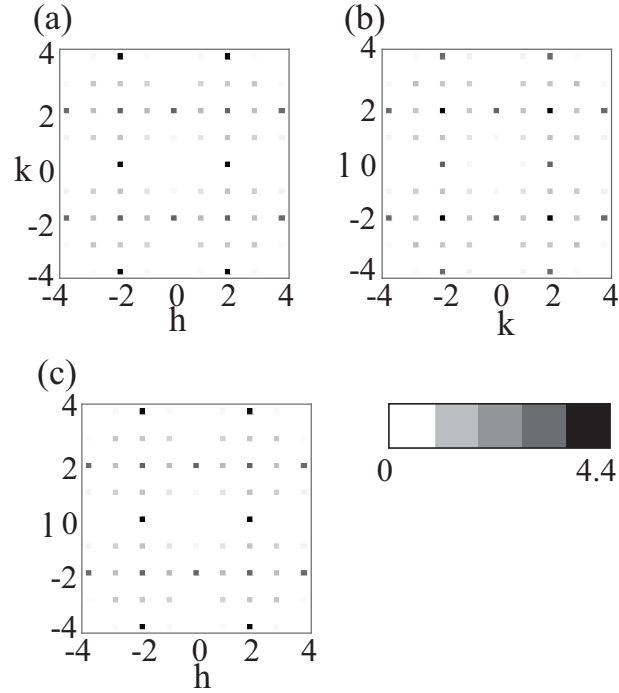


図 B.2: \mathbb{Z}_6^{2p} 状態の静的磁気構造因子。それぞれ、(a) $(h, k, 0)$ 面、(b) $(0, k, l)$ 面、および (c) $(h, 0, l)$ 面。

ピン配置は決まっているので、

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}, \quad (\text{B.2})$$

となる。 $q = 0$ の磁気秩序状態では、 $S(\mathbf{q})$ が有限になるのは \mathbf{q} が逆格子ベクトル、すなわち

$$\mathbf{q} = 2\pi(h, k, l), \quad h, k, l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (\text{B.3})$$

のときのみである。

図 B.1、図 B.2 および図 B.3 はそれぞれ \mathbb{Z}_2 状態、 $\mathbb{Z}_6^{2p}(yz)$ 状態および $\mathbb{Z}_6^{1p}(x)$ 状態の静的磁気構造因子である。1つの状態につき、3つの断面 [$(h, k, 0)$ 面、 $(0, k, l)$ 面、 $(h, 0, l)$ 面] での値をプロットしている。

これらの図から、まず、3つの相のいずれでも $q = 0$ では静的磁気構造因子が0になっている。これは、いずれの状態でも、磁気モーメントが0だからである。すなわち、

$$S(0) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \left(\sum_i \mathbf{S}_i \right)^2 = 0, \quad (\text{B.4})$$

となる。

また、 \mathbb{Z}_2 状態では3つの断面いずれでもパターンが同じであることがわかる。これは \mathbb{Z}_2 状態の C_3 回転対称性によるものである。一方で $\mathbb{Z}_6^{2p}(yz)$ 状態と $\mathbb{Z}_6^{1p}(x)$ 状態では断面によってパターンが変わっている。これは、これらの状態が C_3 回転対称性をやぶっているためである。これらの

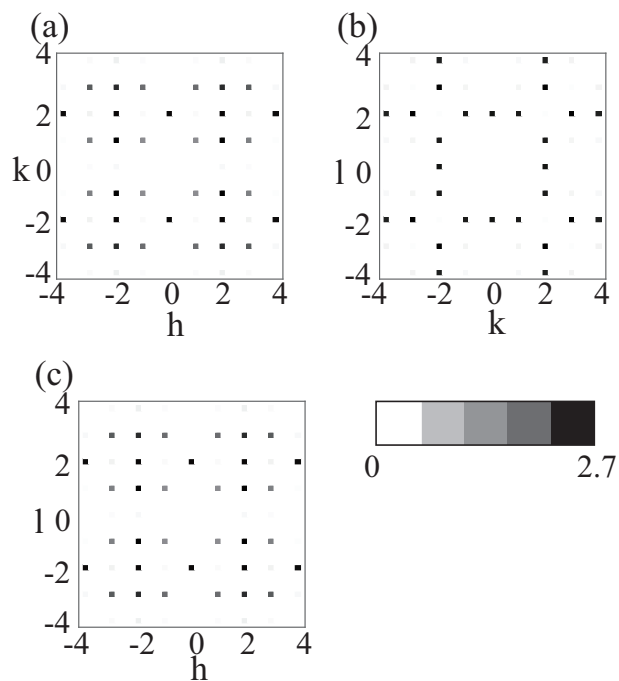


図 B.3: \mathbb{Z}_6^{1p} 状態の静的磁気構造因子。それぞれ、(a) $(h, k, 0)$ 面、(b) $(0, k, l)$ 面、および (c) $(h, 0, l)$ 面。

パターンをもとに、静的磁気構造因子をもし観測することができれば、 \mathbb{Z}_2 状態、 \mathbb{Z}_6^{2p} 状態、 \mathbb{Z}_6^{1p} 状態のいずれが実現しているかを区別することができる。

付録C $q = 0$ の磁気秩序相のスピンスカラーカイラリティ

本章では、 $q = 0$ の磁気秩序状態における非共面性について議論する。本文でも述べたように、 $q = 0$ 磁気秩序相は 120 度構造から少しスピンの傾いた構造をもつ。この傾きにより、スピンは非共面的磁気構造をもつ。一般に、非共面的磁気構造は特異な輸送現象と密接に結びつく。例えば、非共面的磁気構造をもつ局在スピンと伝導電子が結合すると、電子の波動関数に非自明な位相が与えられ、いわゆる「トポロジカルホール効果」が起こる [124]。あるいは、伝導電子のない場合でも、非共面的磁気構造の特性が熱ホール伝導率に現れる可能性がある。なぜなら、マグノン由来の熱ホール伝導率は TKNN 公式に近い表式で表されるからである [125]。

スピンの非共面性を測る物理量として、スピンスカラーカイラリティ

$$\kappa_{123} = \mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3), \quad (\text{C.1})$$

がある。図 C.1 は $q = 0$ の磁気秩序状態が現れるスピンスカラーカイラリティの (θ, ϕ) 依存性である。ここでパラメータは式 (4.7a)-(4.7d) で指定される。この図から、一般的なパラメータではその状態でもスピンスカラーカイラリティが有限であることがわかる。

また、いくつかの特別な点ではスピンスカラーカイラリティが 0、すなわち共面的な磁気秩序状態が現れることがわかる。具体的には、 \mathbb{Z}_2 状態では $(\theta, \phi) = (\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}), (\frac{\pi}{4}, \pi)$ 、 \mathbb{Z}_6^{2p} 状態では $(\theta, \phi) = (\frac{3\pi}{4}, \frac{3\pi}{2})$ 、 \mathbb{Z}_6^{1p} 状態では $(\theta, \phi) = (\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2})$ である。これらの点は \mathbb{Z}_2 状態では $\Gamma = 0$ かつ $|K| = |D|$ の点および $K = 0$ かつ $|K| = |\Gamma|$ の点、 \mathbb{Z}_6^{2p} 状態では $K = 0$ かつ $|D| = |\Gamma|$ の点、 \mathbb{Z}_6^{1p} 状態では $K = D = 0$ の点であり、パラメータ間に特殊な関係があるときに共面的な状態が実現することがわかる。

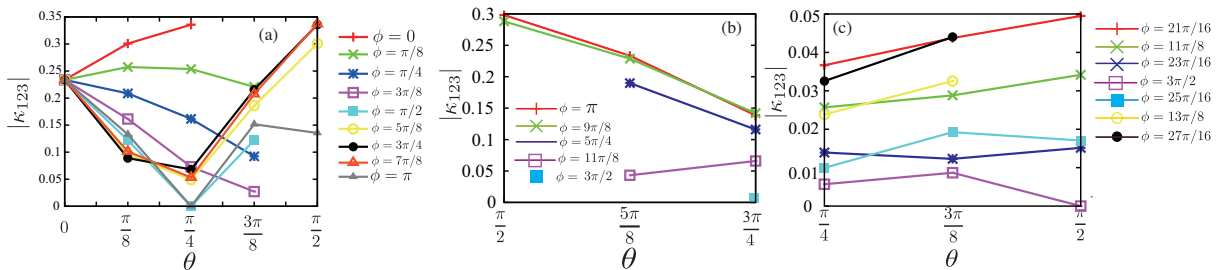


図 C.1: スピンスカラーカイラリティの (θ, ϕ) 依存性。(a) \mathbb{Z}_2 状態、(b) \mathbb{Z}_6^{2p} 状態および (c) \mathbb{Z}_6^{1p} 状態。

付録D 有限サイズスケーリングと転移温度の決定

本文で述べたように、 $J < 0$ の領域では相転移がある。本章では、有限サイズスケーリングの考え方と、それを用いた転移温度の決定の方法についてまとめる。

D.1 有限サイズスケーリング

相転移は自由エネルギーの微分の発散によって特徴付けられる。この発散は熱力学極限において定義されるものであり、モンテカルロ法のような有限サイズのシミュレーションでは、物理量の発散は起こらない。したがって、有限サイズのシミュレーションで求めた物理量から、熱力学極限における真の物理量を推定する必要がある。これは有限サイズスケーリングと呼ばれる手法で実行できる。

サイズが無限の極限を考えたとき、ある物理量 A の期待値が転移温度近傍で

$$\langle A \rangle(\infty, T) \sim |t|^{-x_A}, \quad (\text{D.1})$$

のように発散しているとする。 x_A は物理量 A に対する臨界指数である。ここで無次元温度 $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ を用いた。左辺の引数の ∞ はシステムサイズが無限大であることを表す。この系の有限サイズ (d 次元空間での体積 V 、長さ $L = V^{1/d}$ とする) での振る舞いを考える。有限サイズスケーリングの仮定は、有限サイズの物理量の振る舞いが L と、無限系での相関長 ξ_∞ の比で特徴付けられるということである。相関長は転移温度近傍で $\xi_\infty \sim |t|^{-\nu}$ のように振る舞う。ここで $\langle A \rangle(L, T)$ が同次式であると仮定する。すると、以下の関係式を得ることができる。

$$\langle A \rangle(L, T) = L^{x_A/\nu} f_A \left(\frac{L}{\xi_\infty} \right). \quad (\text{D.2})$$

$f_A(y)$ は解析関数であり、引数が L/ξ_∞ なので、右辺が t に陽に依存しない形となる。

しかし、(D.2) はまだ ξ_∞ という無限系でしか求められない量を含むので、次に ξ_∞ を有限系の相関長 ξ_L で表すことを考える。まず、 $\langle A \rangle$ を ξ にとると式 (D.2) は

$$\xi(L, T) = L f_\xi \left(\frac{L}{\xi_\infty} \right), \quad (\text{D.3})$$

となる。ここで f_ξ に逆関数が存在することを仮定してこれを ξ_∞ について解くと

$$\xi_\infty = \frac{L}{f_\xi^{-1}(L/\xi(L, T))}, \quad (\text{D.4})$$

となる。ゆえに、任意の物理量 A に対して

$$f_A\left(\frac{L}{\xi_\infty}\right) = f_A\left(f_\xi^{-1}(L/\xi(L, T))\right) = \bar{f}_A\left(\frac{L}{\xi(L, T)}\right), \quad (\text{D.5})$$

となり、やはり右辺は t に依存しない量となる。さらに

$$\bar{f}_A\left(\frac{L}{\xi(L, T)}\right) = \bar{f}_A\left(\frac{1}{f_\xi(L/\xi_\infty)}\right) = \bar{f}_A\left(\frac{1}{f_\xi(Lt^\nu)}\right) = \tilde{f}_A(L^{1/\nu}t), \quad (\text{D.6})$$

と変形することで、有限サイズスケーリングの式

$$\langle A \rangle(L, T) = L^{x_a/\nu} \tilde{f}_A(L^{1/\nu}t), \quad (\text{D.7})$$

を得る。式 (D.7) から、 $\langle A \rangle(L, T)/L^{x_a/\nu} = \tilde{f}_A(L^{1/\nu}t)$ を $L^{1/\nu}t$ の関数としてプロットすれば、 L に依存しない普遍的なカーブが得られるはずである。実際に 12 章 3 節で示した有限サイズスケーリングの結果は、相転移のユニバーサリティクラスを仮定し、様々な L に対して T_c 近傍で \tilde{f}_A をプロットし、その曲線の一致の仕方で仮定したユニバーサリティクラスの妥当性を判断した。

D.2 Binder parameter

次に有限サイズスケーリングの考え方をういて転移温度を決定する方法を示す。転移温度の決定のために用いられる物理量として、Binder parameter がある [126]。Binder parameter は

$$g \equiv \frac{1}{2} \left(3 - \frac{\langle m^4 \rangle}{\langle m^2 \rangle^2} \right), \quad (\text{D.8})$$

で定義される。 g の温度依存性について、極限での振る舞いを考えよう。まず $T \rightarrow 0$ では基底状態で $\langle m^4 \rangle = \langle m^2 \rangle^2 = m^4$ となるので $g \rightarrow 1$ となる。一方 $T \rightarrow \infty$ では、ガウシアンゆらぎを仮定すると $g \rightarrow 0$ となる。 $T = T_c$ では異なるサイズに対する g が一点で交わるので、その交点から T_c を決定することができる。

図 D.1 に $-1.4 \leq J < 0$ の binder parameter の温度依存性を示した。この図から、三重臨界点の近傍 ($-1.2 < J < -1.08$) では、相の競合に起因すると考えられる大きなゆらぎの影響でエラーバーが大きくなっているが、それ以外の領域では異なるサイズに対する Binder parameter が (ほとんど) 1 点で交わっていることがわかり、転移点を決定することができる。Binder parameter の交点は電荷秩序、強磁性のいずれの場合も交点はおよそ 0.9 であり、これは 2 次元イジング模型の場合と同じである。これは、これらのユニバーサリティクラスがイジングであることを示唆している。

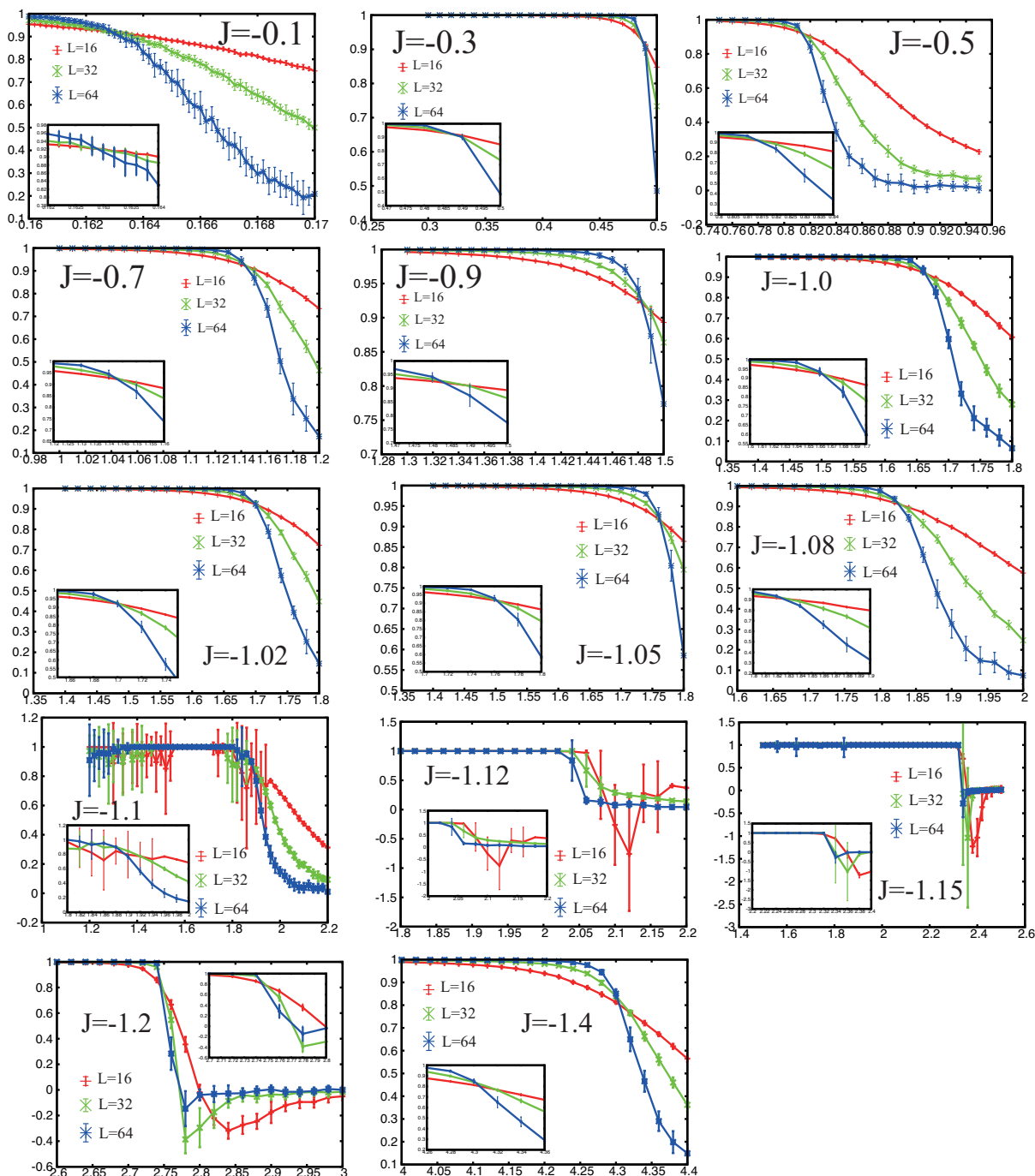


図 D.1: $-1.4 \leq J < 0$ の Binder parameter の温度依存性。

付録E 自己相関関数の計算による新しいworm algorithmの緩和の評価

この章では、 $J = 0.1$ での、1スピンドリップ、loop update、および新しいworm algorithmを用いた場合の自己相関関数を示し、新しいworm algorithmが新しいスピンドリップ液体での低温の緩和に有効であることを示す。

スピンに関する自己相関関数を

$$R_{\text{spin}}(t) = \frac{\sum_i \sigma_i(0)\sigma_i(t)}{N_{\text{spin}}}, \quad (\text{E.1})$$

と定義する。ここで t はモンテカルロステップを表す。1モンテカルロステップは N_{single} 回の1スピンドリップと N_{loop} 回のloopを作る試行と N_{worm} 回のwormを作る試行から成る。本文中で示した低温での結果は $(N_{\text{single}}, N_{\text{loop}}, N_{\text{worm}}) = (N_{\text{spin}}, 0, N_{\text{spin}})$ としたときのものである。

また同様に、上向き三角形上の電荷に関する自己相関関数を

$$R_{\Delta}(t) = \frac{\sum_{p \in \Delta} Q_p(0)Q_p(t)}{N_{\Delta}}, \quad (\text{E.2})$$

と定義する。

図E.1は1スピンドリップのみ $[(N_{\text{single}}, N_{\text{loop}}, N_{\text{worm}}) = (N_{\text{spin}}, 0, 0)]$ 、1スピンドリップとloop update $[(N_{\text{single}}, N_{\text{loop}}, N_{\text{worm}}) = (N_{\text{spin}}, N_{\text{spin}}/8, 0)]$ 、および1スピンドリップとworm algorithm $[(N_{\text{single}}, N_{\text{loop}}, N_{\text{worm}}) = (N_{\text{spin}}, 0, N_{\text{spin}})]$ を用いた場合のスピンおよび電荷の自己相関関数である。この図から、スピン・電荷共にworm algorithmは数10ステップのオーダーで自己相関関数が0に向かうが、1スピンドリップのみ、または1スピンドリップとloop updateの場合には 10^5 モンテカルロステップの後でも自己相関関数が有限となることがわかる。これは新しいworm algorithmが緩和を促進していることを示している。また、1スピンドリップのみのときと、1スピンドリップとloop updateの場合を比較すると、loop updateはスピンドリップの緩和を早めるが、電荷の緩和には寄与していないことがわかる。これは、loop updateが、電荷の配置を変えないようなupdateしか行わないからである。

図E.2は $(N_{\text{single}}, N_{\text{loop}}) = (N_{\text{spin}}, 0)$ のときの様々な N_{worm} に対する自己相関関数である。この図から、 $N_{\text{worm}} = (N_{\text{spin}}/32)$ と比較的小さい値でも、スピン・電荷ともに150モンテカルロステップで自己相関関数がほとんど0に達していることがわかる。

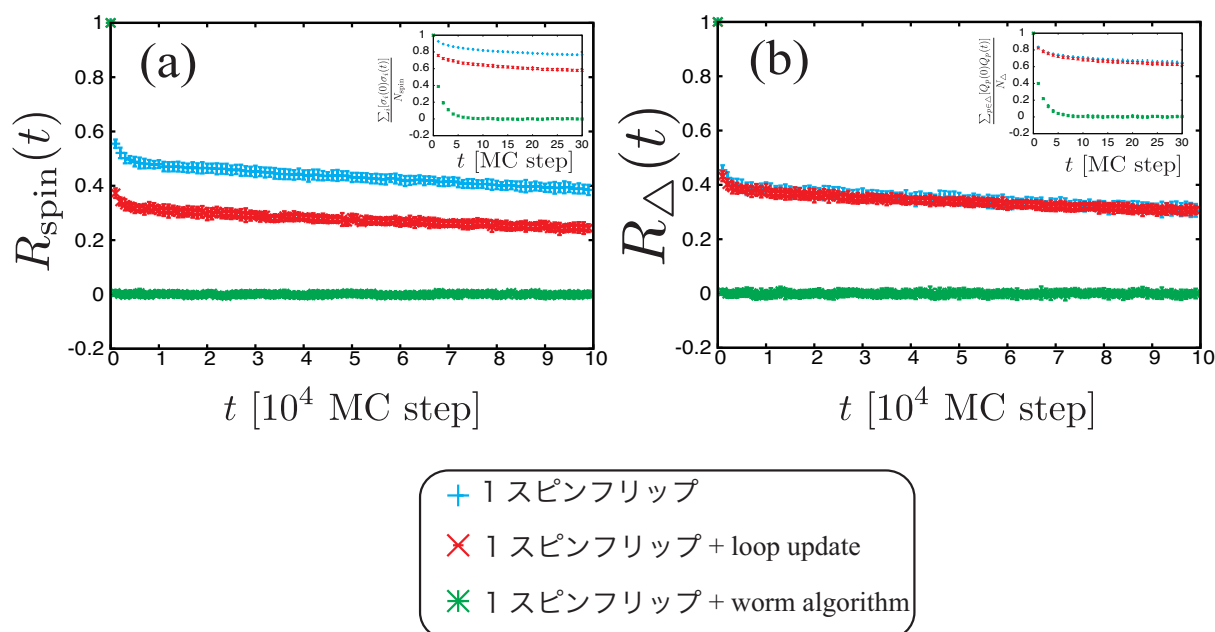


図 E.1: (a) スピンおよび (b) 電荷の自己相関関数。青は 1 スピンフリップのみ、赤は loop update を実装した場合、緑は worm algorithm を実装した場合である。

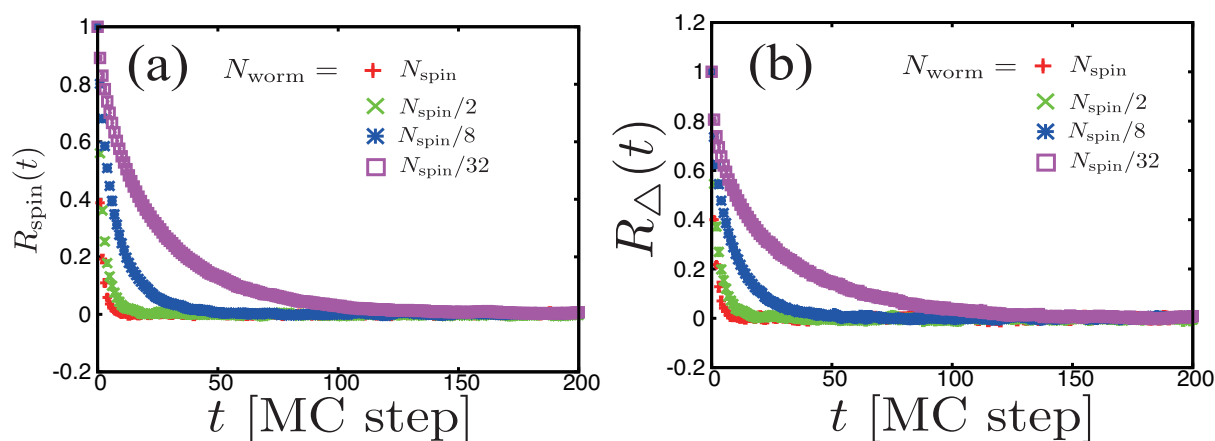


図 E.2: 様々な N_{worm} に対する自己相関関数。(a) スピンおよび (b) 電荷。

付録F 電荷密度の温度依存性

この章では、 $J > \frac{1}{3}$ の $Q = \pm 1, \pm 3$ の電荷の分布の温度依存性を示す。本文で見たように、12サイト秩序状態は $Q = \pm 3$ の出現で特徴付けられる。ゆえに、 $Q = \pm 3$ の密度が増大する温度を転移温度と見なした。

12サイト秩序の電荷配置 [図 7.4(d)] を見ると磁気単位胞内で $Q = +3$ と $Q = -3$ の電荷が1つずつ、 $Q = +1$ と $Q = -1$ の電荷が3つずつなので、低温では

$$\frac{N_{+3}}{N_{\Delta}} = \frac{N_{-3}}{N_{\Delta}} = \frac{1}{8}, \quad (\text{F.1a})$$

$$\frac{N_{+1}}{N_{\Delta}} = \frac{N_{-1}}{N_{\Delta}} = \frac{3}{8}, \quad (\text{F.1b})$$

に近づくと期待される。これを踏まえて図 F.1 を見ると、まず $Q = \pm 3$ の飛びが見られる点があり12サイト秩序への転移を示唆している。また、低温で (F.1a) と (F.1b) で示した値に近づいていることもわかる。 $J = 0.6$ と $J = 0.8$ では最低温で $Q = \pm 3$ の密度が減少に転じているが、これは緩和が不十分であることに起因する振る舞いであると考えられる。

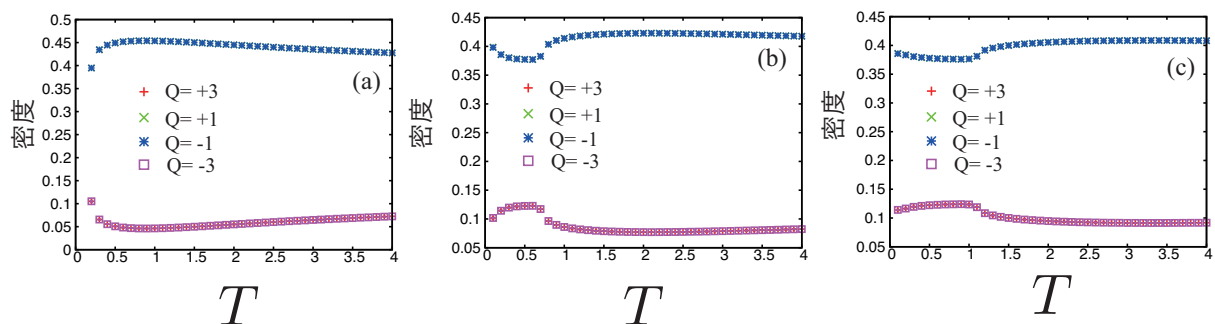


図 F.1: $Q = \pm 1, \pm 3$ の電荷の密度の温度依存性。(a) $J = 0.4$, (b) $J = 0.6$, (c) $J = 0.8$ の場合。

参考文献

- [1] P. W. Anderson, *Mater. Res. Bul.* **8**, 153 (1973).
- [2] P. Fazekas and P. W. Anderson, *Phil. Mag.* **30**, 423 (1974).
- [3] P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).
- [4] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **79**, 357 (1950).
- [5] I. Affleck, D. Gepner, H. J. Schulz, and T. Ziman, *J. Phys. A: Math. Gen.* **22**, 511 (1989).
- [6] R. R. P. Singh, M. E. Fisher, and R. Shankar, *Phys. Rev. B* **39**, 2562 (1989).
- [7] X.-G. Wen, *Quantum Field Theory of Many-Body Systems — From the Origin of Sound to an Origin of Light and Electrons*, (Oxford University Press, Oxford, 2004).
- [8] X. G. Wen and Q. Niu, *Phys. Rev. B* **41**, 9377 (1990).
- [9] M. Oshikawa and T. Senthil, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 060601 (2006).
- [10] X.-G. Wen, *Phys. Rev. B* **65**, 165113 (2002).
- [11] L. Balents, *Nature (London)* **464**, 199 (2010).
- [12] Z. Hiroi, M. Hanawa, N. Kobayashi, M. Nohara, H. Takagi, Y. Kato, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3377 (2001).
- [13] Y. Okamoto, H. Yoshida, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 033701 (2009).
- [14] B. Fåk, E. Kermarrec, L. Messio, B. Bernu, C. Lhuillier, F. Bert, P. Mendels, B. Koteswararao, F. Bouquet, J. Ollivier, A. D. Hillier, A. Amato, R. H. Colman, and A. S. Wills, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037208 (2012).
- [15] P. Lecheminant, B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre, and P. Sindzingre, *Phys. Rev. B* **56**, 2521 (1997).
- [16] S. Yan, D. A. Huse, and S. R. White, *Science* **332**, 1173 (2011).
- [17] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (2008).
- [18] Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000).

- [19] D. Pesin and L. Balents, *Nat. Phys.* **6**, 376 (2010).
- [20] W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim, and L. Balents, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5**, 57 (2014).
- [21] J. G. Rau, E. K.-H. Lee, and H.-Y. Kee, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7**, 195 (2016).
- [22] M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [23] Y. Singh and P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **82**, 064412 (2010).
- [24] X. Liu, T. Berlijn, W.-G. Yin, W. Ku, A. Tsvelik, Y.-J. Kim, H. Gretarsson, Y. Singh, P. Gegenwart, and J.P. Hill, *Phys. Rev. B* **83**, 220403(R) (2011).
- [25] Y. Singh, S. Manni, J. Reuther, T. Berlijn, R. Thomale, W. Ku, S. Trebst, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 127203 (2012).
- [26] A. Biffin, R. D. Johnson, S. Choi, F. Freund, S. Manni, A. Bombardi, P. Manuel, P. Gegenwart, and R. Coldea, *Phys. Rev. B* **90**, 205116 (2014).
- [27] T. Takayama, A. Kato, R. Dinnebier, J. Nuss, H. Kono, L. S. I. Veiga, G. Fabbris, D. Haskel, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 077202 (2015).
- [28] A. Kitaev, *Annals of Physics* **321**, 2 (2006).
- [29] G. Jackeli and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017205 (2009).
- [30] J. Chaloupka, G. Jackeli, and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027204 (2010).
- [31] J. G. Rau, E. K.-H. Lee, and H.-Y. Kee, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 077204 (2014).
- [32] Y. Yamaji, Y. Nomura, M. Kurita, R. Arita, and M. Imada, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 107201 (2014).
- [33] E. K.-H. Lee, R. Schaffer, S. Bhattacharjee, and Y. B. Kim, *Phys. Rev. B* **89**, 045117 (2014).
- [34] I. Kimchi, J. G. Analytis, and A. Vishwanath, *Phys. Rev. B* **90**, 205126 (2014).
- [35] E. K.-H. Lee, and Y. B. Kim, *Phys. Rev. B* **91**, 064407 (2015).
- [36] B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, and T. Arima, *Science* **323**, 1329 (2009).
- [37] H. Watanabe, T. Shirakawa, and S. Yunoki, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 027002 (2013).
- [38] Y. K. Kim, N. H. Sung, J. D. Denlinger, and B. J. Kim, *Nat. Phys.* **12**, 37 (2016).
- [39] K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 094701 (2011).

- [40] S. M. Disseler, Phys. Rev. B **89**, 140413(R) (2014).
- [41] K. Ueda, J. Fujioka, B.-J. Yang, J. Shiogai, A. Tsukazaki, S. Nakamura, S. Awaji, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **115**, 056402 (2015).
- [42] D. Yanagishima and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 2880 (2001).
- [43] S. Nakatsuji, Y. Machida, Y. Maeno, T. Tayama, T. Sakakibara, J. van Dujin, L. Balicas, J. N. Millican, R. T. Macaluso, and J. Y. Chan, Phys. Rev. Lett. **96**, 087204 (2006).
- [44] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B **83**, 205101 (2011).
- [45] Y. Yamaji and M. Imada, Phys. Rev. X **4**, 021035 (2014).
- [46] F. Ishii, Y. P. Mizuta, T. Kato, T. Ozaki, H. Weng, and S. Onoda, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073703 (2015).
- [47] H. Shinaoka, S. Hoshino, M. Troyer, and P. Werner, Phys. Rev. Lett. **115**, 156401 (2015).
- [48] L. Savary, E.-G. Moon, and L. Balents, Phys. Rev. X **4**, 041027 (2014).
- [49] Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **99**, 137207 (2007).
- [50] Y. Singh, Y. Tokiwa, J. Dong, and P. Gegenwart, Phys. Rev. B **88**, 220413(R) (2013).
- [51] R. Dally, T. Hogan, A. Amato, H. Luetkens, C. Baines, J. Rodriguez-Rivera, M. J. Graf, and S. D. Wilson, Phys. Rev. Lett. **113**, 247601 (2014).
- [52] A. C. Shockley, F. Bert, J.-C. Orain, Y. Okamoto, and P. Mendels, Phys. Rev. Lett. **115**, 047201 (2015).
- [53] T. Takayama, A. Yaresko, A. Matsumoto, J. Nuss, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, and H. Takagi, Sci. Rep. **4**, 6818 (2014).
- [54] D. Pröpper, A. N. Yaresko, T. I. Larkin, T. N. Stanislavchuk, A. A. Sirenko, T. Takayama, A. Matsumoto, H. Takagi, B. Keimer, and A. V. Boris, Phys. Rev. Lett. **112**, 087401 (2014).
- [55] B. Fauqué, X. Xu, A. F. Bangura, E. C. Hunter, A. Yamamoto, K. Behnia, A. Carrington, H. Takagi, N. E. Hussey, and R. S. Perry, Phys. Rev. B **91**, 075129 (2015).
- [56] A. Balodhi, A. Thamizhavel, and Y. Singh, Phys. Rev. B **91**, 224409 (2015).
- [57] J. M. Hopkinson, S. V. Isakov, H.-Y. Kee, and Y. B. Kim, Phys. Rev. Lett. **99**, 037201 (2007).

- [58] G. Chen and L. Balents, Phys. Rev. B **78**, 094403 (2008).
- [59] M. E. Zhitomirsky, Phys. Rev. B **78**, 094423 (2008).
- [60] M. J. Lawler, H.-Y. Kee, Y. B. Kim, and A. Vishwanath, Phys. Rev. Lett. **100** 227201 (2008).
- [61] M. J. Lawler, A. Paramakanti, Y. B. Kim, and L. Balents, Phys. Rev. Lett. **101** 197202 (2008).
- [62] Y. Zhou, P. A. Lee, T.-K. Ng, and F.-C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **101** 197201 (2008).
- [63] M. Udagawa and Y. Motome, J. Phys.: Conf. Ser. **145**, 012013 (2009).
- [64] D. Podolsky, A. Paramakanti, Y. B. Kim, and T. Senthil, Phys. Rev. Lett. **102**, 186401 (2009).
- [65] M. R. Norman and T. Micklitz, Phys. Rev. B **81**, 024428 (2010).
- [66] T. Micklitz and M. R. Norman, Phys. Rev. B **81**, 174417 (2010).
- [67] E. J. Bergholtz, A. M. Läuchli, and R. Moessner, Phys. Rev. Lett. **105**, 237202 (2010).
- [68] D. Podolsky and Y. B. Kim, Phys. Rev. B **83**, 054401 (2011).
- [69] R. R. P. Singh and J. Oitmaa, Phys. Rev. B **85**, 104406 (2012).
- [70] G. Chen and Y. B. Kim, Phys. Rev. B **87**, 165120 (2013).
- [71] I. Kimchi and A. Vishwanath, Phys. Rev. B **89**, 014414 (2014).
- [72] R. Shindou, Phys. Rev. B **93**, 094419 (2016).
- [73] T. Mizoguchi, K. Hwang, E. K.-H. Lee, and Y. B. Kim, Phys. Rev. B **94**, 064416 (2016).
- [74] Y. Wan and Y. B. Kim, Phys. Rev. B **94**, 224401 (2016).
- [75] F. L. Buessen and S. Trebst, Phys. Rev. B **94**, 235138 (2016).
- [76] B. Huang, Y. B. Kim, and Y.-M. Lu, Phys. Rev. B **95**, 054404 (2017).
- [77] H. Matsuura and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 093701 (2014).
- [78] J. G. Rau, Ph. D. thesis, University of Toronto (2014).
- [79] J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).
- [80] 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)。
- [81] J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).

- [82] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- [83] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [84] J. M. Luttinger and L. Tisza, Phys. Rev. **70**, 954 (1946).
- [85] J. M. Luttinger, Phys. Rev. **81**, 1015 (1951).
- [86] D. P. Landau and K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulation in statistical physics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [87] J. Knolle, D. L. Kovrizhin, J. T. Chalker, and R. Moessner, Phys. Rev. Lett. **112**, 207203 (2014).
- [88] J. Nasu, M. Udagawa, and Y. Motome, Phys. Rev. Lett. **113**, 197205 (2014).
- [89] Y. Kamiya, Y. Kato, J. Nasu, and Y. Motome, Phys. Rev. B **92**, 100403(R) (2015).
- [90] J. Nasu, J. Knolle, D. L. Kovrizhin, Y. Motome, and R. Moessner, Nat. Phys. **12**, 912 (2016).
- [91] R. W. Youngblood and J. D. Axe, Phys. Rev. B **23**, 232 (1981).
- [92] D. A. Huse, W. Krauth, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Phys. Rev. Lett. **91**, 167004 (2003).
- [93] C. L. Henley, Phys. Rev. B **71**, 014424 (2005).
- [94] S. V. Isakov, K. Gregor, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Phys. Rev. Lett. **93**, 167204 (2004).
- [95] C. L. Henley, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **1**, 179 (2010).
- [96] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Nature **451**, 42 (2008).
- [97] K. A. Ross, J. P. C. Ruff, C. P. Adams, J. S. Gardner, H. A. Dabkowska, Y. Qui, J. R. D. Copley, and B. D. Gaulin, Phys. Rev. Lett. **103**, 227202 (2009).
- [98] K. A. Ross, L. Savary, B. D. Gaulin, and L. Balents, Phys. Rev. X **1**, 021002 (2011).
- [99] L. Savary and L. Balents, Phys. Rev. Lett. **108**, 037202 (2012).
- [100] S. Lee, S. Onoda, and L. Balents, Phys. Rev. B **86**, 104412 (2012).
- [101] M. J. P. Gingras and P. A. McClarty, Rep. Prog. Phys. **77**, 056501 (2014).
- [102] A. Y. Kitaev, Phys.-Usp. **44**, 131 (2001).
- [103] J. G. Rau and M. J. P. Gingras, Nat. Commun. **7**, 12234 (2016).
- [104] M. Udagawa, L. D. C. Jaubert, C. Castelnovo, and R. Moessner, Phys. Rev. B **94**, 104416 (2016).

- [105] K. Kano and S. Naya, Prog. Theor. Phys. **10**, 158 (1953).
- [106] P. Azaria, H. T. Diep, and H. Giacomini, Phys. Rev. Lett. **59**, 1629 (1987).
- [107] M. Wolf and K. D. Schotte, J. Phys. A: Math. Gen. **21**, 2195 (1988).
- [108] T. Takagi and M. Mekata, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 3943 (1993).
- [109] H. Ishizuka and Y. Motome, Phys. Rev. B **88**, 100402(R) (2013).
- [110] K. Matsuhira, Z. Hiroi, T. Tayama, S. Takagi, and T. Sakakibara, J. Phys.: Condens. Matter **14**, L559 (2002).
- [111] M. Udagawa, M. Ogata, and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2365 (2002).
- [112] H. Aoki, T. Sakakibara, K. Matsuhira, and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2851 (2004).
- [113] G. Möller and R. Moessner, Phys. Rev. B **80**, 140409(R) (2009).
- [114] G.-W. Chern, P. Mellado, and O. Tchernyshyov, Phys. Rev. Lett. **106**, 207202 (2011).
- [115] G.-W. Chern and O. Tchernyshyov, Phil. Trans. R. Soc. A **370**, 5718 (2012).
- [116] H. Ishizuka and Y. Motome, Phys. Rev. B **88**, 081105(R) (2013).
- [117] G. T. Barkema and M. E. Newman, Phys. Rev. E **57**, 1155 (1998).
- [118] M. E. Brooks-Bartlett, S. T. Banks, L. D. C. Jaubert, A. Harman-Clarke, and P. C. W. Holdsworth, Phys. Rev. X **4**, 011007 (2014).
- [119] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell Univ. Press. Lthaca, New York, 1945.)
- [120] F. Y. Wu, Rev. Mod. Phys. **54**, 235 (1982).
- [121] K. Harada, Phys. Rev. E **84**, 056704 (2011).
- [122] K. Harada, Phys. Rev. E **92**, 012106 (2015).
- [123] S.-H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T. H. Kim, and S.-W. Cheong, Nature **418**, 856 (2002).
- [124] G. Tatara and H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2613 (2002).
- [125] H. Katsura, N. Nagaosa, and P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **104**, 066403 (2010).
- [126] K. Binder, Z. Phys. B **43**, 119 (1981).