

量子物質の量子スピン液体

東京理科大学 先進工学部 物理工学科 教授 伊藤 哲明

0. はじめに

「量子物質」の定義は人によりさまざまであるが、本稿では、電気的性質に並ぶ物質の基本的性質である磁気的性質に対して、量子力学の不確定性原理が顕著な役割を果たす量子磁性体について紹介をしよう。

1. 局在磁性体とは

通常、物質の電気的性質は荷電粒子である電子の運動によって担われるが、同様に、磁気的性質も電子によって担われる。これは、電子は自転に相当する大きさ $\pi/2$ （これはプランク定数/ 2π ）のスピン角運動量 S を持ち、これが実効的な円電流として振る舞い、結果ミクロな磁気モーメントを作るからである。このような

電子が結晶中で局在していると、その物質においては、電子スピンによる磁気モーメントが配列していることになる。このような性質を持つ物質群は局在磁性体（あるいは、局在スピン系）と呼ばれる。

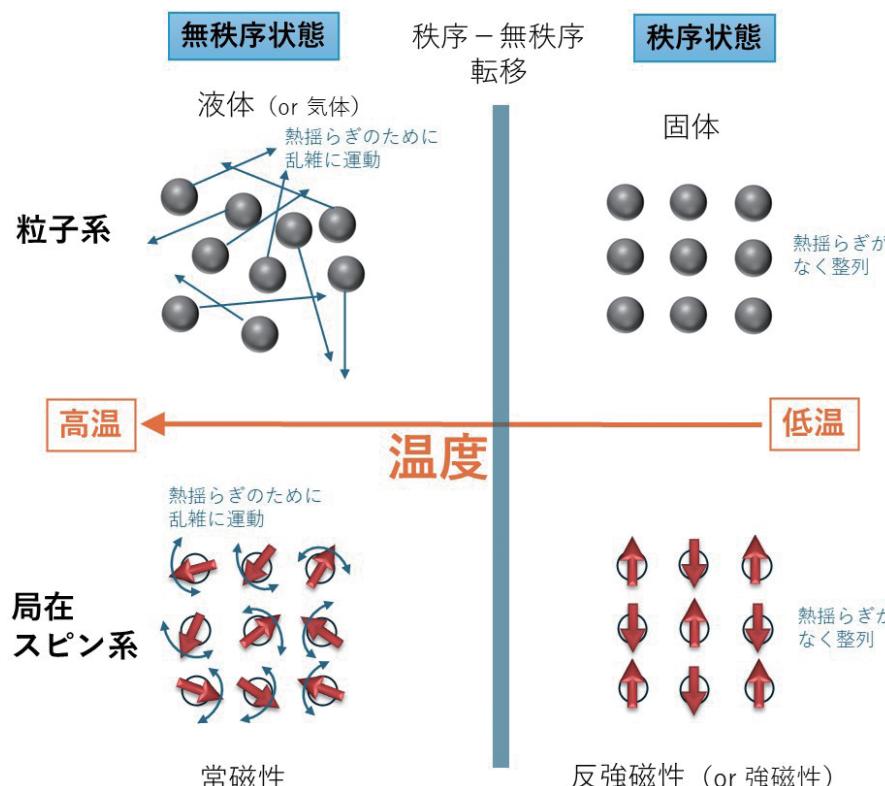
2. 局在磁性体の古典論

古典力学では、相互作用する多体粒子系は絶対零度では必ず固体化—すなわち秩序化—をする。上述のようなスピン系においても、隣接するスピン角運動量間には、2つの角運動量を平行ないし反平行に並べる相互作用が働くため、低温では固体化に対応する現象—すなわち磁気秩序化—が生じる。

上記のスピン間相互作用を特徴づける最も基本的な形はハイゼンベルグ相互作用 $H = \sum_{ij} JS_i S_j$ である。 S_i, S_j

は、相互作用をする i 番目、 j 番目のスピン角運動量ベクトルで、通常は隣接するスピン対と考えればよい。 H はハミルトニアン（エネルギー）であり、 $J > 0$ であれば S_i と S_j が反平行となったときエネルギーが低く（反強磁性相互作用）、 $J < 0$ であれば S_i と S_j が平行となったときエネルギーが低くなること（強磁性相互作用）をこの式は示している。

このような相互作用下の局在磁性体では、【図 1】に記すように、粒子系の固一液相転移と同様の秩序一無秩序相転移が生じるはずである。すなわち、高温では熱搖らぎのためにスピン系は乱雑な状態となり、低温では $J > 0$ であれば隣接スピンが反平行に並んだ反強磁性秩序状態（あるいは $J < 0$ であれば隣接スpinが平行に並んだ強磁性秩序状態）が形成されることとなる。



【図 1】古典論における粒子系と局在スピン系の秩序一無秩序相転移。粒子系においては、高温では粒子位置がランダムに運動する液体（or 気体）状態が実現し、低温では粒子位置が最安定配列となる固体秩序状態が実現する。同様に、局在スピン系においては、高温ではスピンの向きがランダムに運動する常磁性状態が実現し、低温ではスピンの向きが最安定配列となる反強磁性秩序（or 強磁性秩序）状態が実現する。

このような磁性体の相転移は常磁性—反強磁性 (or 強磁性) 相転移と呼ばれ、磁性の教科書を紐解くと必ず解説されている磁性物理の基礎理解となっている。

3. 局在磁性体の量子効果—不確定性原理—

以上の議論においては、量子力学の効果は考えてこなかった。これに対し、量子力学の基本原理である不確定性原理は、量子揺らぎを生じさせ、ときに絶対零度においても秩序化しない「量子液体状態」を実現させることがある。

粒子系の秩序状態、すなわち固体は、位置と運動量が最安定となっている状態であるが、量子力学によればこの両者には不確定性原理が働き両者を最安定に確定させることができない。このような不確定性原理が強く働く粒子系としては、液体ヘリウムや金属中の伝導電子が良く知られており、これらは絶対零度でも古典的秩序化（固体化）をせず、液体状態を保つ。このように絶対零度でも秩序化しない量子液体においては超流動や超伝導といった古典的には想像もつかない現象が生じ、過去 100 年以上の間多くの研究者の興味をひきつけてきている。

一方で、スピン系に対しても、このような不確定性原理に基づく量子液体状態が実現する可能性があるのではないか？ という問い合わせがある。電子の持つスピン角運動量の大きさは $\hbar/2$ であり、これはプランク定数のオーダーのミクロな量であるため、初等的量子力学で学ぶように、スピンベクトルの 3 成分 S^x, S^y, S^z の間には不確定性関係が働き、同時に確定させることができない。その一方、先に述べたスピン間ハイゼンベルグ相互作用は

$$JS_i \cdot S_j = J(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z)$$

であり、古典的秩序状態は隣り合うスピンの S^x, S^y, S^z の全てを平行あるいは反平行に確定させた状態である。

不確定性原理は本来この 3 成分を同時に確定させることを拒否しているため、絶対零度で実現する最安定磁気状態は、量子力学効果を考えると古典的磁気秩序と全く異質なものになる可能性があるのである。

この量子効果は反強磁性相互作用 ($J > 0$) の場合に重要となることが知られているので、本稿では以下、反強磁性相互作用 ($J > 0$) が働く系において、絶対零度最安定状態で何が起こるかを考えてみよう。

$\hbar/2$ スピンに対するハイゼンベルグハミルトニアノンは、初等量子力学の講義で学ぶ上昇・下降演算子 $S^\pm = S^{x\pm} + iS^y$ を用いて次のように変形できる。

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i,j} JS_i \cdot S_j = \sum_{i,j} J(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) \\ &= \sum_{i,j} J(S_i^z S_j^z + 1/2(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+)) \end{aligned}$$

最後の式前半の S_i^z, S_j^z 項（イジング項）は、古典力学と同様、 $|\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots\rangle$ のように↑スピンと↓スピンが交互に局在する古典的反強磁性秩序状態を最低エネルギーとする。それに対し、後半の $S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+$ 項（スピン反転項）は、この反強磁性秩序状態に対し演算すると、↑スピンと↓スピンの位置を交換し飛び移らせる項となっている。従ってこの項は、↑スピンや↓スピンが 1 つおきに局在した反強磁性秩序状態を形成するのではなく、量子力学的に遍歴する状態を作り出す効果を持つことになる。もしイジング項に対しこのスpin反転項が支配的になるようなことがおこれば、古典的反強磁性秩序ではなく、↑スピンや↓スピンが空間的に遍歴する状態が実現するだろう、というのが量子力学的スピン状態の基本的な考え方である。

4. 自明な量子力学的スピン状態（2 量体スピン 1 重項状態）

さて、上記のような導入をすると、量子力学的スピン状態はかなり普遍的に見出されることのように一見思われるかもしれない。

実際、スピンが 2 つあるだけの系は、2 つのスピン間に反強磁性的なハイゼンベルグ相互作用 $H = JS_1 \cdot S_2 (J > 0)$ が働く状況下では、古典的秩序状態 $|\uparrow \downarrow\rangle$ や $|\uparrow \downarrow\rangle$ は最安定状態にはならず、これらの量子力学的重ね合わせ ($|\uparrow \downarrow\rangle - |\uparrow \downarrow\rangle$) という状態が最安定状態となることが良く知られている。この状態はスピンが消えた（専門用語では「合成スピン 0」）の状態として知られ、スピンがもともと存在していたにも関わらず、あたかも 2 つのスピンが見えなくなり、非磁性のように振る舞う状態である。これは、初等量子力学で「角運動量の合成」という分野において「スピン 1 重項」という用語で説明される現象であり、量子力学を学ぶ学科においては通常学部 2~3 年次で学ぶ教科書的な基本内容である。

ただし、実際のマクロサイズの局在磁性体物質では、スピンは上記のように 2 つのみということはありえなく、無限個のスピンが格子を組んで並んでいる。このような実際の磁性体物質において、量子力学的スピン状態は存在し得るのだろうか？

まず自明な思考として、2 つのスピンであれば量子力学的状態が実現することははっきりしているので、強く結合した 2 量体を形成したスピンが 2 量体間で

$$= |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$$

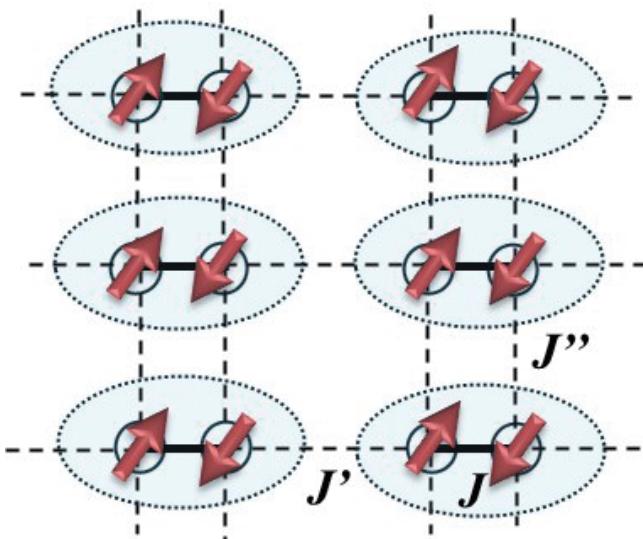


図2 自明な量子力学的スピン状態（2量体スピン1重項状態）。 $J > > J', J''$ であれば、2スピン系で実現する「スピン1重項」と本質的に同じ量子力学的状態が実現する。

弱くカップルしている【図2】のような格子上のスピン系を考えれば、これは上記「スピン1重項」と本質的に同様の量子状態が実現するであることが容易に想像できる。実際、このような2量体量子力学的スピン状態は、複数の物質で実際に観測されている。このような物質群では、高温では通常の常磁性体として振る舞い、温度を下げるとき古典的反強磁性秩序ではなく、2量体スピン対が1重項状態に落ち込んで非磁性となっていく現象が見いだされている。

5. 非自明な量子力学的スピン状態（量子スピン液体状態）

実際の物質において、より非自明な量子力学的状態は存在し得るであろうか？言い換えれば、前述の2量体スピン1重項と本質的に異なる量子力学的スピン状態、すなわち、2量体化を伴わない格子における量子力学的スピン状態は存在できるであろうか？例えば、通常の立方格子などで、量子力学的スピン状態は実現するであろうか？このような量子効果で秩序化しない非自明量子力学的スピン状態は、粒子系の「量子液体」状態とのアナロジーから「量子スピン液体」状態と呼ばれ、実現の可能性が探られてきた。

しかしながら実際には、通常の格子においては、量子ゆらぎ（スピン反転項）の効果は $\hbar/2$ スピンに對しても小さく、通常は古典的反強磁性秩序が最安定状態で実現すると考えられてきている。実際、三次元の立方格子（あるいはそれ以上の次元の超立方格子）では、最安定状態における古典的反強磁性秩序の出現は厳密に証明されている^{1,2)}。（なお、このことが、2節「局在磁性体の古典論」で述べた古典論の理解が、磁性体のスタンダード理解となっている所以である。）

一般に次元を小さくすると量子ゆらぎの効果は強くなるが、二次元正方形格子では厳密な証明はないものの、最安定状態では反強磁性秩序が実現することはほぼ確実視されている³⁾。一次元鎖格子では数学的には量子液体が実現し得るが⁴⁾、このスピン液体状態は非常に不安定で、僅かなイジング異方性や鎖間相互作用で最安定状態は古典的反強磁性秩序に変わってしまう。（そもそも、たとえ古典秩序化を免れても、この一次元量子液体はspin-Peierls不安定性という名前で知られる不安定性を持ち、安定には存在できず格子の自発的2量体化が生じ、前節の2量体スピン1重項状態に移行してしまう。）

このような事情で、通常の格子では量子スピン液体の実現は不可能であり、古典的反強磁性秩序が成立する。従って量子スpin液体の実現のためには、次節で述べる幾何学的フラストレーションと呼ばれる効果の助けを借りなくてはならず、このような効果を持つ特殊な結晶格子が必須となるのである。

6. 幾何学的フラストレーションと二次元三角格子

磁性体の幾何学的フラストレーションとは、スピン同士の相互作用が格子の幾何学的配置によって同時に満たされない状況を指す。典型例が【図3】に示される二次元三角格子反強磁性体である。反強磁性相互作用では隣接するスピンが反平行に並ぼうとするが、三角形の各頂点にスピンを置いた場合、2つのスピンを「上」「下」と決めるとき3つ目のスピンは一方とは反平行、もう一方とは平行にならざるを得ず、すべての結合を満足させる配置は存在しない（【図3】右図）。この「どのスピンも完全には安定できない」状態がフラストレーションである。このような格子においては、古典的秩序状態がエネルギー的に不安定になるため、量子スピン液体のような非自明状態が最安定状態として実現する可能性がでてくる。

このような議論の始まりは、1973年、のちにノーベル物理学賞を受賞するP.W. Andersonが二次元三角格子反強磁性体において論じた論考に端を発する。この原論文は、ノーベル賞研究者の提案であるという点のみならず、論文内で議論が完結しておらず「あとは皆で考えよう」という趣のものであったため、その後多くの研究者が二次元三角格子においてこの非自明量子力学的状態（量子スピン液体）実現可能性の成否を考察するようになった。

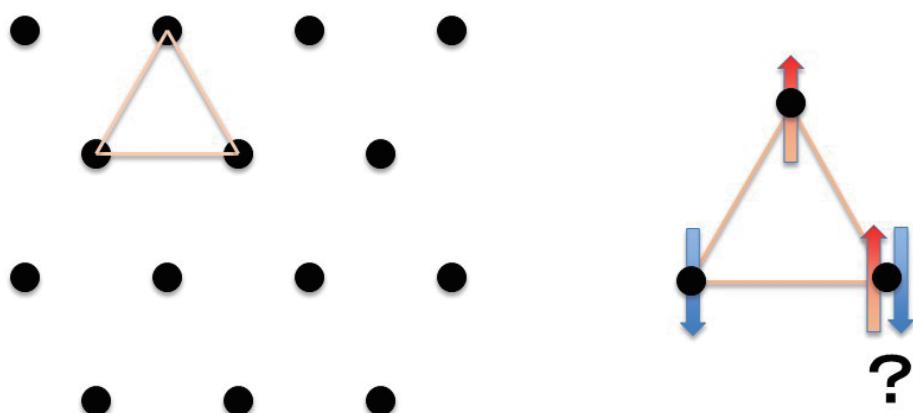
7. 現実の二次元 三角格子磁性体物質

前節までの状況を受けて、実験研究側でも二次元三角格子の局在磁性体の開拓が望まれていた。しかしながら、このような物質開拓は簡単なことではなく、長らく理想的な物質は知られてこなかった。

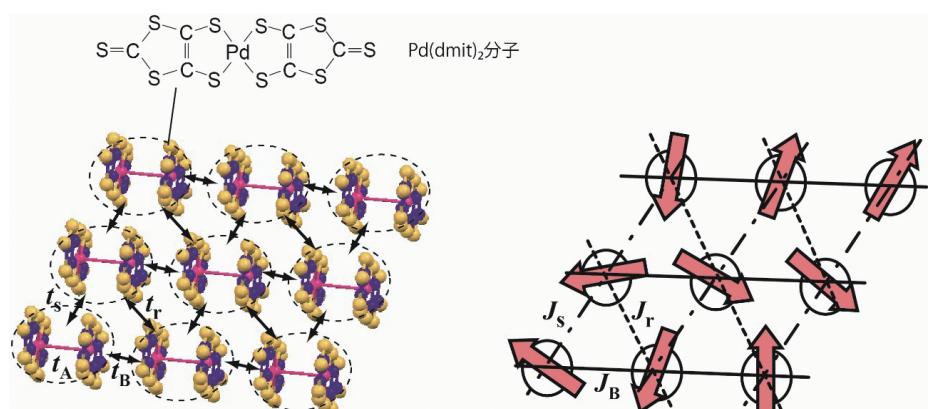
局在磁性体研究の中心的物質群は、遷移金属化合物であろう。遷移金属イオン（例えば Cu^{2+} イオン）は、局在電子を有するため、1節「局在磁性体」で説明したような磁性体の典型例となる。しかしながら、このような遷移金属イオンを、2量体歪みを持たないように二次元三角格子に配列させるのは困難であり、理想的な二次元三角格子磁性体は見つかってこなかった。

そのような状況下で、21世紀初頭に、全く異なる物質群が二次元三角格子磁性体としてふるまうことが示され、この分野の実験研究に大きなブレークスルーが起きた。それが【図4】の例に示されるような、有機物質群である。これらは一見複雑な有機物質群であるが、よくよく調べてみると、大きな分子ユニット上に1つ電子が局在しており、これが三角格子上の局在スピンネットワークを構成しているのであることが示されたのである。

これら有機物質群の格子は、正確には三辺は完全には等しくない不等辺三角格子であり、多くは古典的反



【図3】二次元三角格子（左）と磁性体の幾何学的フラストレーション効果（右）。



【図4】二次元三角格子物質有機物質の一例（この例は $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ という物質である）。一見複雑な有機分子から構成されるが、大きな分子ユニット上に電子が1つ局在しているため、右図で示すような単純な二次元三角格子スピン系が実現している。

強磁性秩序を示す。しかしながら、有機物質系の特徴として物質細部の修飾で格子定数を変化させることができるのであるが、格子を正三角格子に近づけるようにパラメーターを調整すると、低温まで古典的反強磁性秩序を示さない状況になることが見いだされてきている。したがってこれらの有機物質群で、実際に量子スピン液体が実現している可能性があるのである。ただし、この状態が古典的秩序を持たない量子力学的状態であることは確立しているものの、その性質については現在も様々な実験的主張がなされ議論の渦中となっている。磁性ならびに量子力学の根源問題として、この分野の解明が強く望まれている状況である。

【参考文献】

- 1) F. J. Dyson, E. H. Lieb, and B. Simon, *J. Stat. Phys.* **18**, 335 (1978).
- 2) T. Kennedy, E. H. Lieb, and B. S. Shastry, *J. Stat. Phys.* **53**, 1019 (1988).
- 3) たとえば、J. D. Reiter and A. P. Young, *Phys. Rev. B* **37**, 5978 (1988).
- 4) L. Hulthén, *Arkiv. Mat. Astron. Fysik* **26A**, No11 (1938).
- 5) P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).