

# ダイマー系における量子スピンハイゼンベルク模型の基底状態

宮原 慎<sup>1)</sup>

(平成29年5月31日受理)

## Ground State of Quantum Heisenberg Model in Dimer Systems

Shin MIYAHARA<sup>1)</sup>

(Received May 31, 2017)

### Abstract

A product of dimer singlet states can be an exact ground state of the frustrated quantum Heisenberg model. Such an exact ground state has for a long time been regarded as of purely academic interest. However, recent developments in material design offer the genuine possibility of producing such exact states in real materials. In fact, the exact dimer singlet state of the two-dimensional Shastry-Sutherland model has already been found as the ground state of the quasi-two-dimensional orthogonal dimer material  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . In this review, we introduce a few examples of the exact dimer singlet state in frustrated models.

### 1. はじめに

量子スピン系では、磁気励起にギャップをもつようなスピンギャップ系が注目を集めている。このようなスピンギャップ系を安定化させる上では、量子揺らぎが重要な役割を果たす。量子揺らぎの効果には、古典的な系で安定となる磁性の長距離秩序を抑制する効果があり、しばしば特異な基底状態を顕在化させる。スピンギャップ系としては、一次元整数スピン系であるハルデン模型[1]やスピン1/2のラダー系ハイゼンベルク模型[2]が代表例としてよく知られている。

近年注目されているスピンギャップ系の一つとして、ダイマー—重項状態の直積で表せるスピン状態がある。反強磁性相互作用をもつ孤立ダイマーの基底状態は、非磁性の量子状態であり、磁気励起にギャップをもつ。フラストレーションのある系で、このようなダイマー—重項の直積として表せる状態は、厳密な基底状態となることがあることが示されており[3]、特異な量子状態として注目されている。フラストレーションとは、反強磁性体中の格子の幾何学条件により起こるスピン配列の不安定性であり、この不安定性によって引き起こされる量子揺らぎにより、スピンギャップ系のような特異な量子状態が出現する。

量子揺らぎの強いスピン系は、低次元系やフラストレーションのある系などの特殊な幾何学構造をもつ模

型でのみ顕在化する。そのため、こうした特殊な幾何学構造をもつ模型に関する研究は、理論計算によるのみ行われる時期が長く続いていた。しかし、近年の物質合成技術の発展にともない数多くの特殊な構造を示す物質が合成されるようになってきており、実験理論の両面から盛んな研究が行われている。こうした特殊な幾何学構造を示す物質の例として、ラダー系物質  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  [4]、1/5-欠損格子系物質  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  [5]、カゴメ格子系物質  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6]、 $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  [7,8] が存在する。本総説で解説するダイマー—重項積のスピン秩序状態が実現する系の例でも、二次元直交ダイマー系  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [9] が合成され、注目を集めている。

本総説では、スピンギャップをもつ量子スピン状態の典型例の一つであるダイマー—重項状態に着目し、その性質および特異性について説明する。ダイマー—重項の示す量子性を解説し、一重項積が実現する典型例として、フラストレート一次元ラダー模型および二次元直交ダイマー模型について解説する。後者の直交ダイマー模型は、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の磁気的性質を良く説明することのできる模型として知られおり、特殊な幾何学構造を示す物質の実現例となっている[9-11]。

### 2. ダイマー模型

孤立ダイマー系ハイゼンベルク模型のハミルトニアンは

1) 福岡大学理学部物理科学教室, 〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

$$H = J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{J}{2}(S_1^+S_2^- + S_1^-S_2^+) + JS_1^zS_2^z$$

で与えられる。ここで  $\mathbf{S}_i$  は  $i$  番目のスピンの  $S=1/2$  スピン演算子を  $J(>0)$  はスピン間の交換相互作用を表す。また、昇降演算子  $S_i^\pm$  は

$$S_i^\pm = S_i^x \pm iS_i^y$$

である。  $S_i^z=1/2$  となるスピン状態を  $\uparrow$  で、  $S_i^z=-1/2$  の状態を  $\downarrow$  で、それぞれ表すことにする。基底として、

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$$

を用いると、ハミルトニアンは、

$$\begin{pmatrix} \frac{J}{4} & & & & \\ & -\frac{J}{4} & \frac{J}{2} & & \\ & \frac{J}{2} & -\frac{J}{4} & & \\ & & & & \frac{J}{4} \end{pmatrix}$$

と行列表示することができる。行列を対角化することで、エネルギー  $E = -3J/4$  をとる一重項状態  $|s\rangle$  と、  $E = J/4$  をとる三重項状態  $|t_\alpha\rangle (\alpha = -1, 0, 1)$  が存在することがわかる。それぞれの状態の固有関数は

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$|t_1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$|t_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$|t_{-1}\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

となる。一重項状態は全スピン  $\mathbf{S}$  のスピン量子数  $S$  が  $S=0$  となり、磁性を持たない状態となる。一方、三重項励起状態では、スピン量子数  $S=1$  となり、磁性を伴った状態が実現されている。  $J > 0$  のとき、一重項状態が基底状態となり、基底状態と励起状態の間に磁気励起に伴う有限のエネルギーギャップが存在する。このようなギャップをスピンギャップという。

近年、ダイマー一重項状態はベリー位相をもつことが示唆されており [12, 13]、トポロジカルな観点からも注目を集めている。1番目のスピンを角度  $\phi$  ひねった時、ダイマー系のハミルトニアンは、

$$J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rightarrow J e^{-i\phi(S-S_1^z)} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 e^{i\phi(S-S_1^z)}$$

と変換され、行列表示で

$$\begin{pmatrix} \frac{J}{4} & & & & \\ & -\frac{J}{4} & \frac{J}{2} e^{-i\phi} & & \\ & \frac{J}{2} e^{i\phi} & -\frac{J}{4} & & \\ & & & & \frac{J}{4} \end{pmatrix}$$

となる。このとき、一重項状態は

$$|s(\phi)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - e^{i\phi}|\downarrow\uparrow\rangle)$$

と変換される。ベリー位相  $\gamma$  は、  $|s(\phi)\rangle$  を用いて、

$$i\gamma = \int_0^{2\pi} d\phi \langle s(\phi) | \frac{d}{d\phi} | s(\phi) \rangle$$

と定義され、一重項状態のベリー位相は  $\pi \pmod{2\pi}$  となる。このように一重項状態は非磁性の状態であり、非自明なベリー位相をもつ。非自明なベリー位相の存在は、量子揺らぎにより特異な量子状態が実現していることを示唆する。

### 3. ダイマー系における厳密な基底状態

ダイマー一重項状態の直積で表せる状態

$$|\Psi\rangle = \prod \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle_i - |\downarrow\uparrow\rangle_i)$$

は、フラストレーションのある系において厳密な基底状態となることがある。ここで、  $i$  は、一重項を形成するスピン対の存在するボンドを表す。このような系の典型例として、フラストレート一次元ラダー系および二次元直交ダイマー系について解説する。

#### 3.1. フラストレート一次元ラダー系

フラストレート一次元ラダー格子は図1のようになる。この格子上でのスピンハミルトニアンは

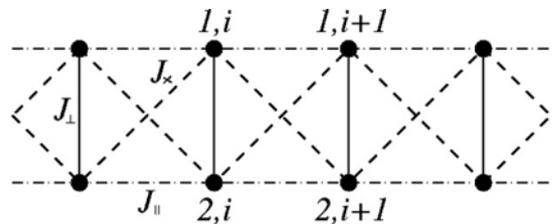


図1. フラストレート一次元ラダー格子。  $J_\perp$ 、  $J_\parallel$ 、  $J_x$  は相互作用を表す。

$$H = J_\perp \sum \mathbf{S}_{1,i} \cdot \mathbf{S}_{2,i} + J_\parallel \sum (\mathbf{S}_{1,i} \cdot \mathbf{S}_{1,i+1} + \mathbf{S}_{2,i} \cdot \mathbf{S}_{2,i+1}) + J_x \sum (\mathbf{S}_{1,i} \cdot \mathbf{S}_{2,i+1} + \mathbf{S}_{2,i} \cdot \mathbf{S}_{1,i+1})$$

である。ここで、  $J_\perp$ 、  $J_\parallel$ 、  $J_x$  は反強磁性的な交換相互作用である。また、1, 2 のインデックスはラダーの足を指し、  $i$  はラダーの横木の位置を表す。  $J_\parallel = J_x$  が成り立つとき、ラダーの横木ボンドで一重項状態を形成した一重項積状態

$$|\Psi\rangle = \prod \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle_i - |\downarrow\uparrow\rangle_i)$$

が固有状態となる [14]。  $J_\parallel = J_x$  の時、ハミルトニアンは横木上のスピン対の全スピン  $\mathbf{T}_i = \mathbf{S}_{1,i} + \mathbf{S}_{2,i}$  を

用いて

$$H = J_{\perp} \sum \frac{1}{2} \left( T_i^2 - \frac{3}{2} \right) + J_{\parallel} \sum T_i \cdot T_{i+1}$$

と書き直すことができる。一重項状態では、スピン量子数  $T = 0$  のスピン状態が実現しているため、 $J_{\parallel}$  項は  $|\Psi\rangle$  の固有エネルギーに影響を与えることはなく、 $|\Psi\rangle$  が固有状態となる。よって、 $J_{\parallel} \ll J_{\perp}$  の条件下では、 $|\Psi\rangle$  が基底状態となることが分かる。 $|\Psi\rangle$  は非自明なベリー位相をもつ量子状態である。 $J_{\parallel}/J_{\perp}$  を増加させると、 $(J_{\parallel}/J_{\perp})_c = 0.71$  で量子相転移を示すことが明らかになっている [15, 16]。  $J_{\parallel} \gg J_{\perp}$  の極限では、 $S = 1$  の一次元鎖と同等な模型となる。そのため、 $J_{\parallel}/J_{\perp} > (J_{\parallel}/J_{\perp})_c$  では、ハルデン状態が実現していると考えられ、この相転移がダイマー一重項相とハルデン相との相転移となっていることがわかる。ベリー位相も、相転移に伴い変化する [12]。このように、ベリー位相が量子状態を表す良いパラメータとなっていると期待される。

$J_{\parallel} = J_{\times}$  の時には、ダイマー上の全スピンは、 $T = 0$  か 1 の状態に限られる。そのため、一重項のダイマーを三重項に置き換えた状態も固有状態となっており、励起された三重項励起が局在することが分かる。こうした三重項励起の局在性の強さは、磁場中で特異な量子状態 (磁化プラトー状態) を誘起する起源となっている [17]。

### 3.2. 二次元直交ダイマー系

二次元系の例として、直交ダイマー模型 [図2(a)] の例を示す。この模型は、二次元 Shastry-Sutherland 模型と幾何学的に同等である。厳密な基底状態に関する研究は、Shastry と Sutherland によって、図2(b) のような格子上で提唱された [18]。この模型は、後に  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  という擬二次元系物質で図2(a) のような格子として、実現していることが分かり [9-11]、注目を集めている。

図2(a)の格子上で、ハミルトニアンは

$$H = J \sum_{\text{n.n.}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J' \sum_{\text{n.n.n.}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

となる。この模型で、 $J$  ボンド上の一重項積状態が、固有状態となることは、図2(c) のようなハミルトニアン

$$h = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4) + J'(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \cdot \mathbf{S}_3$$

を考えることで理解できる。 $J$  ボンド上で一重項状態が作られると、 $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 = 0$  となり、一重項状態のエネルギーが  $J'$  に依存しない。よって、この模型でも、ダイマー一重項の積

$$|\Psi\rangle = \prod \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle_i - |\downarrow\uparrow\rangle_i)$$

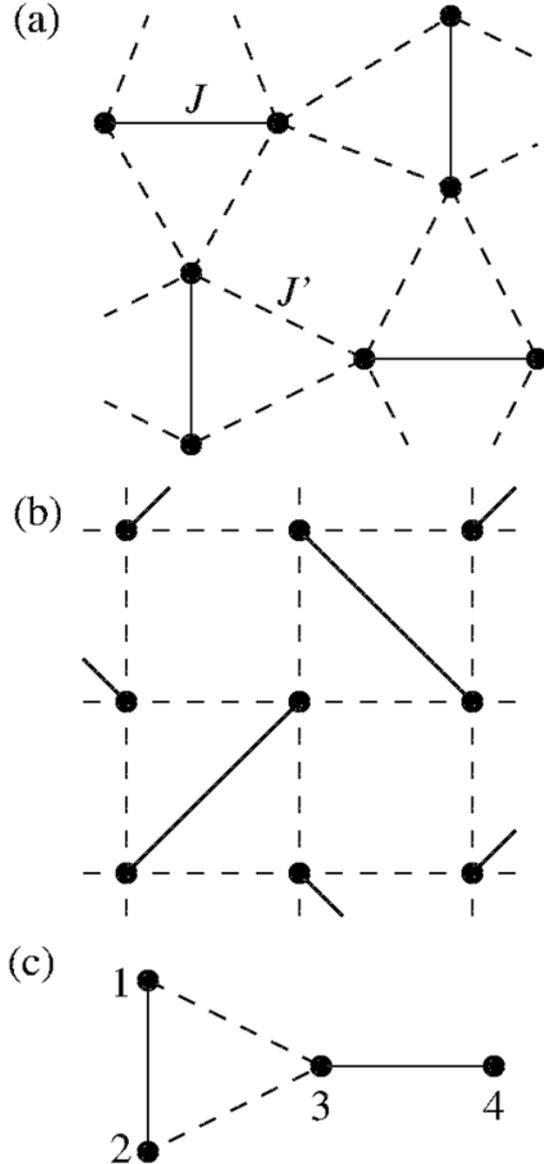


図2. (a) 直交ダイマー格子。  $J, J'$  は相互作用を表す。(b) Shastry-Sutherland 格子(c)直交する二つのダイマー。数字はスピンの指標を示す。

が、固有状態となることが分かる。ここで、 $i$  は、 $J$  ボンド上のスピン対を指す。 $J' \ll J$  の時、 $|\Psi\rangle$  は基底状態となり、スピンギャップをもつ。この基底状態においても、ダイマーボンド上のベリー位相は、非自明な値  $\pi$  をとる [13]。

$J = 0$  のとき、直交ダイマー格子は、二次元正方格子と同等な格子となり、基底状態は、磁気励起にギャップがない長距離秩序を示すことが期待される。実際、 $J'/J$  を変えることに量子相転移が起こることが知られており、現在のところ、ダイマー一重項のスピンギャップ状態、プラケット一重項のスピンギャップ状態、反強磁性の長距離秩序状態の3つの相が存在すると考えられている [19, 20]。擬二次元物質  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の相互作用は、スピンギャップの大きさや帯磁率の温度依

存性など磁気的性質から見積もられており、この物質の基底状態として、ダイマー—重項の基底状態が実現していることが示唆されている [11]。

ダイマー—重項の基底状態では、三重項励起の局在性が強く [10]、磁場中で磁化プラトーが存在することが期待されており [21-24]、実際の実験でもこうした磁化プラトーが観測されている [9, 25-28]、

#### 4. まとめ

今回、解説したダイマー—重項の基底状態は、Majumdar-Gosho 模型 [29] をはじめとして、他にも様々な系で実現することが知られている。長い間、こうした特異な基底状態は、理論的にのみ取り扱うことができる特殊な模型であった。しかし、近年の合成技術の発達、特異な幾何学構造をもつ物質の合成を可能としており、理論と実験がお互いに補完しながら、更なる研究発展が進んできている。今後、新物質が合成されることで、量子スピン系の更なる発展が期待される。

また、近年の理論研究により、ダイマー—重項積状態のような量子揺らぎにより安定化された状態は、局所的なベリー位相と関連することが分かってきた [12, 13]。新たにトポロジカルな観点からスピン量子状態を理解することが、量子スピン状態の更なる研究発展につながることを期待される。

#### 参考文献

1. F. D. M. Haldane, Phys. Lett. A **93**, 464 (1983).
2. E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino, Phys. Rev. B **45**, 5744 (1992).
3. C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila, Introduction to Frustrated Magnetism (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011), Chap. 19.
4. Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, and Y. Bando, J. Solid State Chem. **95**, 230 (1991).
5. S. Taniguchi, T. Nishikawa, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, T. Nishioka, M. Kontani, and K. Sano, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2758 (1995).
6. Z. Hiroi, M. Hanawa, N. Kobayashi, M. Nohara, H. Takagi, Y. Kato, and M. Takigawa, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3377 (2001).
7. P. Mendels, F. Bert, M. A. de Vries, A. Olariu, A. Harrison, F. Duc, J.-C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato, and C. Baines, Phys. Rev. Lett. **98**, 077204 (2007).

8. J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J.-H. Chung, D. G. Nocera, and Y. S. Lee, Phys. Rev. Lett. **98**, 107204 (2007).
9. H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N. V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C. P. Slichter, T. Goto, and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82**, 3168 (1999).
10. S. Miyahara and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82**, 3701 (1999).
11. S. Miyahara and K. Ueda, J. Phys. Condens. Matter **15**, R327 (2003).
12. Y. Hatsugai, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 123601 (2006).
13. I. Maruyama, S. Tanaya, M. Arikawa, Y. Hatsugai, J. Phys. Conf. Series **320**, 012019 (2011).
14. I. Bose and S. Gayen, Phys. Rev. B **48**, 10653 (1993).
15. Y. Xian, Phys. Rev. B **52**, 12485 (1995).
16. H. Kitatani and T. Oguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1387 (1996).
17. A. Honecker, F. Mila, and M. Troyer, Eur. Phys. J. B **15**, 227 (2000).
18. B. S. Shastry and B. Sutherland, Physica **108B&C**, 1069 (1981).
19. A. Koga and N. Kawakami, Phys. Rev. Lett. **84**, 4461 (2000).
20. P. Corboz and F. Mila, Phys. Rev. B **87**, 115144 (2013).
21. T. Momoi and K. Totsuka, Phys. Rev. B **61**, 3231 (2000).
22. T. Momoi and K. Totsuka, Phys. Rev. B **62**, 15067 (2000).
23. S. Miyahara and K. Ueda, Phys. Rev. B **61**, 3417 (2000).
24. P. Corboz and F. Mila, Phys. Rev. Lett. **112**, 147203 (2014).
25. K. Onizuka, H. Kageyama, Y. Ueda, T. Goto, Y. Narumi, and K. Kindo, J. Phys. Soc. Japan **69**, 1016 (2000).
26. K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatić, C. Berthier, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca, and F. Mila, Science **298**, 395 (2002).
27. M. Takigawa, M. Horvatić, T. Waki, S. Krämer, C. Berthier, F. Lévy-Bertrand, I. Sheikin, H. Kageyama, Y. Ueda, and F. Mila, Phys. Rev. Lett. **110**, 067210 (2013).
28. Y.H. Matsuda, N. Abe, S. Takeyama, H. Kageyama, P. Corboz, A. Honecker, S.R. Manmana, G.R. Foltin, K.P. Schmidt, and F. Mila, Phys. Rev. Lett. **111**, 137204 (2013).
29. C. K. Majumdar and D. K. Ghosh, J. Math. Phys. **10**, 1388 (1969).