物性研究・電子版 Vol. 6, No. 4, 064216 (2017年11月号)

スピンアイスとスピン液体 – 氷に隠れた無秩序と秩序 –

学習院大学理学部物理学科 宇田川 将文

2017 年 10 月 5 日

概要

1982 年の分数量子ホール効果の発見はマクロな物質の状態に対する我々の理解を大きく変える契機となった。分数量子ホール状態、あるいはその一種の類似物であるスピン液体の性質の一端が「氷」を通して理解できるとなれば驚くだろうか？氷は言うまでもなく、我々の最も身近に存在する物質の一つである。しかしながら、我々はその身近な氷の性質をどれ程理解しているだろう？熱力学第三法則は物理学の基礎法則の一つである。しかしながら、常圧の氷ではその基本法則が見かけ上、破れているようにすら見える。六回対称の雪の結晶形は誰もが目にしたことのある、自然の美しさの象徴であろう。しかし、その実、氷には温度や圧力に応じて実に 17 種類もの (準) 安定な結晶形態が存在する。氷はまた、金属とは程遠いバンド構造をもちながら、不思議なことに電気伝導性はそれほど悪くない。そして、その電流は電子ではなく、氷結晶中のイオン欠陥が担うのだ。このような氷の特異な性質は Pauling や Onsager を始めとする、数多くの科学の巨人達を強く魅了して来た。この講義では、氷に良く似た性質をもつ奇妙な磁性体、スピンアイスを通じて、氷の奇妙な性質が、分数量子ホール状態やスピン液体を含むトポロジカル秩序相の理解にどのようにつながるかを紹介したい。ごく単純な理論模型の導入が物理現象に対する理解を一変させることがある。相転移、臨界現象においてイジング模型の果たした役割こそがその好例であろう。同様の意味で、スピンアイスはトポロジカル秩序相を理解するための「イジング模型」の役割を果たすのかもしれない。

1　はじめに

この講義のひとつめの主題は「氷」である。氷は我々の身近に存在する慣れ親しんだ存在だが、我々が固体物理で扱うような標準的な物質の分類、金属、絶縁体、磁石 $\cdots$ などというくくりでは捉えきれない不思議な性質をもっている。講義の前半では氷に類似した構造をもつ磁性体、スピンアイスの性質を通じて、氷に内包された豊かな物理を紹介したい。

そして、ふたつめの主題であるスピン液体とは、強磁性体や反強磁性体などとは異なり、絶対零度まで対称性の破れを伴う秩序が生じない磁性体を指す。スピン液体相が実現していると断言できる系は残念ながらまだ存在しない。しかしながら、もし実際に存在すれば、スピン液体はトポロジーによる特徴付け、分数量子ホール状態との深い関係、量子計算への応用、など数多くの魅力的な側面を持つ相であることが理論研究の末、明らかになってきた。この講義の後半ではスピンアイスの知識をもとにして、このスピン液体の性質の理解を目指したい。

2　スピンアイス

氷とは言うまでもなく、水 (H_2O) の固相を指す言葉である。しかし氷はしばしば通常の固体とはかけ離れた性質を示す[*1]。固化することによって体積が膨張する、などというのはその有名な一例だろう。この性質なしには我々人類が地球上で繁栄することは無かったかもしれない。また、ひと口に氷の固相と言っても、実に氷には 17 種類もの異なる結晶形態が存在する。いや、それすら実は不正確で、雪の結晶でおなじみの、氷の最もポピュラーな形態である六方晶は実は厳密な意味での結晶ではないのである。このあたりから話を始めよう。

氷のもつ奇妙な性質の多くは、氷の結晶中で水素原子配置が満たす局所的な拘束条件: アイスルールの結果として理解される [2, 3]。六方晶 (I_h) と局所的に同型の I_c 相の氷を考えよう。この相では、酸素原子 (O) は図 1(a) のようにダイヤモンド格子を作って規則的に配列する。

[*1] 氷の包括的なレビューとして文献 [1] を勧める。

一方、水素原子 (H) は酸素原子と共有結合して局所的に H_2O に近い構造を作ると共に、水素結合を介して隣り合う酸素原子を結びつけ、結晶を安定化する役割も果たす。結果として、水素原子は各 O-O ボンド上に一つずつ存在し、またボンドの中央ではなく、共有結合の相手である酸素原子側に片寄って位置する事になる。すなわち、結晶全体にわたって以下の二つの条件が満たされる。(1) 各 O-O ボンド上に必ず一つ水素原子が存在する。(2) 各酸素原子から伸びる 4 本のボンドのうち、2 つのボンドの上では酸素原子から近い位置に、残りの 2 つのボンド上では遠い位置に水素原子が存在する (2-in 2-out)。(1)、(2) の規則を合わせてアイスルールと呼ぶ [図 1(a)]。

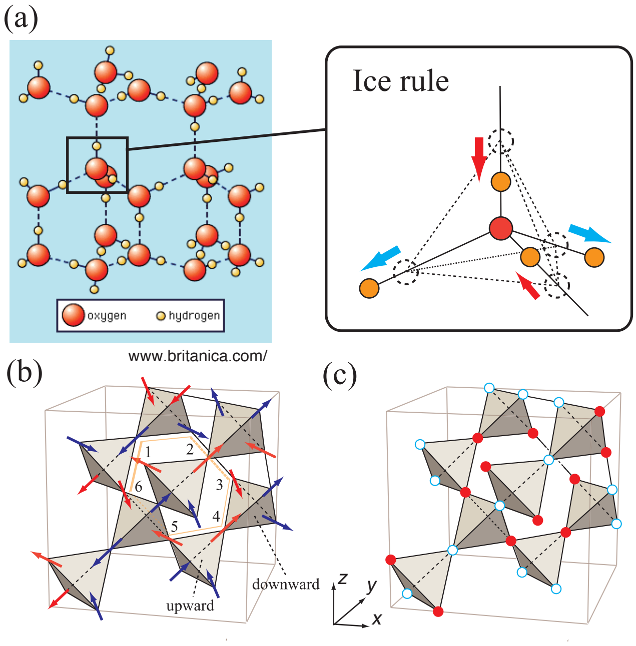

図 1 (a) 氷結晶とアイスルールの図 [www.britanica.com/中の図をもとに作成]、(b) スピンアイスにおけるアイスルール配置の図。矢印の向きが各サイトのスピンの向きを表す。四面体は向きによって、上向き (upward) と下向き (downward) の二つの種類に分けられる。黄線で表したパイロクロア格子の六角形 (1 – 6) は量子揺らぎを考慮するときに大きな意味を持つ。(c) Fe_3O_4 におけるアイスルール配置の図。赤丸 (白丸) が Fe^{2+}(Fe^{3+}) イオンを表す。

このアイスルールは氷に限らず、多くの系で形を変えて現れる。氷の場合は、「水素原子位置の偏り」が 2-in 2-out の規則を作るわけだが，2 状態をとるイジング自由度をもつ類似の格子構造の系であれば同様のルールを定義することが可能である。例えば図 1(b) のように正四面体が頂点共有で連なったパイロクロア格子を考えよう。スピンアイスの名前で知られる $Ho_2Ti_2O_7$[4] や $Dy_2Ti_2O_7$[5] といった物質群では、パイロクロア格子の各頂点に位置する希土類イオンが磁気モーメントを持ち、その向きは強い磁気異方性のために各頂点が属する二つの正四面体の重心を結ぶ方向に固定される。すなわち、一つの正四面体に注目した場合、スピンが内向き (in) と外向き (out) のどちらを向くかという 2 自由度が存在する事になる。さらに、これらの物質は低温では、全ての正四面体について、2 つのスピンは内向き、残りの 2 つのスピンは外向きを向く、という 2-in 2-out の条件が満たされることが知られている [図 1(b)]。氷との対応を考えるために、図 1(b) の各正四面体の中央に酸素原子があると想像してみよう。すると、酸素原子は氷と同じくダイヤモンド格子の構造を取り[*2]、酸素原子を結ぶボンド上にスピンが位置する事になる。ここで、スピンの向きがボンドの中央から見た水素原子位置の偏りを指し示すと考えると、上述の 2-in 2-out のスピン配置の規則は氷のアイスルールに完全に対応する事が分かる。

このようなスピンアイスを記述する Hamiltonian は非常に単純なものである。パイロクロア格子の各頂点に、$\sigma_i = \pm 1$ の 2 自由度を取るイジング変数 σ_i を定義する。パイロクロア格子には向きの異なる 2 種類の正四面体が含まれる [図 1(b)] が、例えば上向きの正四面体に対してスピンが外 (内) 向きを向く場合に $\sigma_i = +1(-1)$ と定める。このイジング変数に対し、

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (J > 0) \tag{1}$$

という最近接相互作用の反強磁性イジング模型を考えればアイスルールは実現し、基底状態では全ての正四面体で 2-in 2-out の条件が満たさ

[*2] これはパイロクロア格子がダイアモンド格子のライングラフであるという事実の反映である。

れる事になる。この単純な Hamiltonian が実現するために複雑な微視的機構は必要ない。最隣接の磁気モーメント間に強磁性的な相互作用が働けばよい [6]。例えば、$Dy(Ho)_2Ti_2O_7$ の場合には、磁気モーメント間に働く双極子相互作用が隣接モーメント間に強磁性的な相互作用を及ぼし、このような反強磁性イジング模型を導くことが知られている。

むしろアイスルールはこのように、ごく単純な相互作用から生じる規則であるため、多様な系での実現が期待される。マグネタイト Fe_3O_4 では 2 種類の鉄イオン Fe^{2+} と Fe^{3+} が同数、一つの副格子であるパイロクロア格子上に存在する。この系が示す金属絶縁体転移 [7] を説明する初期の理論として、各正四面体の四つの頂点が二つの Fe^{2+} と二つの Fe^{3+} に占有されたアイスルール的な電荷配置 [図 1(c)] が重要な役割を果たしている可能性が指摘された [8]。

また、このような多様性の一方で、アイスルールを満たす事から生じる普遍的な現象がいくつも存在する。ここではスピンアイスを例にとり、そのような重要ないくつかの概念について紹介する。以下、2.1-2.2 節の解説は文献 [9] の内容をもとにしている。

2.1 基底状態の縮退

一つ目は基底状態の巨視的縮退という現象である。アイスルールは系全体のスピン配置を一意に決めるほど強い条件ではない。そのため基底状態においても、エネルギー的に等しい異なるスピン配置が巨視的な数存在し、有限のエントロピーが残る[*3]。残留エントロピーの見積もりについては、Pauling による方法が標準的な手法として知られている [10]。簡単のために、2 次元のチェッカーボード格子 [図 2(a)] を例にとって、この方法を説明しよう。チェッカーボード格子はパイロクロア格子を [100] 方向に射影して得られる格子である。パイロクロア格子の正四面体は、チェッカーボード格子上では × が入った正方形 (X 正方形と呼ぶ事にする) に対応する。

このチェッカーボード格子の各頂点にイジング自由度として、図 2(a) のように赤丸または青丸を配置し、全ての X 正方形が二つの赤丸と二つの青丸で占められるという条件を課す。これにより、チェッカーボード格子版のアイスルールを定義する。さて、この時、アイスルールを満たす赤丸青丸の配置数は何通りあるだろうか？

Pauling の方法では、まず X 正方形を二つのグループ A, B に分けて、同じグループに属する X 正方形同士が共有サイトを持たないようにする [図 2(b)]。この上で、まずグループ A にのみ注目する。一つの X 正方形に対してアイスルールを満たす配置数は 6 通り [図 2(c)] なので、グループ A の X 正方形のみがアイスルールを満たすように粒子を配置するやり方は、$6^{N/2}$ 通り (N: X 正方形の総数) となる。しかしながら、この値は、グループ B を無視して得られたものであり、全ての X 正方形についてアイスルールが満たされる配置数は当然、はるかに小さい。それでは、$6^{N/2}$ 通りのうち、都合良くグループ B の全ての X 正方形についてもアイスルールが満たされる割合はどの程度だろうか？

Pauling のアイデアは、一つの X 正方形に赤丸青丸を配置するやり方の総数は 16 通りで、そのうち 6 通りはアイスルールを満たすのだから、グループ B の X 正方形一つあたり 6/16 を掛けてやれば、大雑把には正しい補正を与えるだろう、という大胆なものである。この考えに基づく残留エントロピーの近似値はサイト当たり

$$
\begin{aligned}
S_{\mathrm{P}} &= \frac{1}{2N} k_{\mathrm{B}} \log 6^{N/2} \Big(\frac{6}{16}\Big)^{N/2} \\
&= \frac{1}{2} k_{\mathrm{B}} \log \frac{3}{2} \simeq 0.203 k_{\mathrm{B}}
\end{aligned}
\tag{2}
$$

となる。この評価は X 正方形間の相関を無視したものであり、一見非常に乱暴に見えるが、実は意外なほど精度の良い近似となっている。チェッカーボード格子の厳密解 ($0.216k_{\mathrm{B}}$)[11] と比較すると、6% 程度のずれ、パイロクロア格子に対する数値計算の結果 ($0.205k_{\mathrm{B}}$)[12] とは 1% 程度のずれ、と精度の良い一致を見せ

[*3] 前章で、氷の六方晶が厳密には結晶でないと述べたのは、この縮退に伴う水素原子配置の乱れが結晶の規則性を不完全にするためである

る。実際、$Dy_2Ti_2O_7$ を舞台として、スピンアイスの残留エントロピーは実験的に観測されており、$0.229k_B$[5] とまずまず、Pauling の見積もりと良い一致を見せている[*4]。なお、カゴメ格子についてもアイスルールと似た拘束条件が定義でき、残留エントロピーについても類似の議論が可能である [13]。これについても、厳密解 [13, 14] 及び、磁場中の $Dy_2Ti_2O_7$ の実験結果 [15] と良い一致が得られている。また、この Pauling 近似は Bethe 近似としての定式化も可能であり、Husimi Cactus と呼ばれるツリー状のネットワークにおいては厳密な値を与える[*5]。

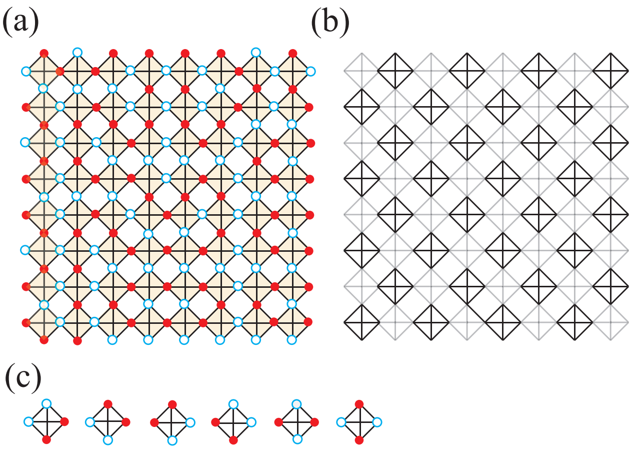

図 2 (a) チェッカーボード格子上のアイスルール配置の例。対角線にボンドが走る黄色の正方形が X 正方形。(b) グループ A(太線) と B(細線) への X 正方形の分割。(c) 一つの X 正方形における 6 通りのアイスルール配置。

2.2 双極子相関

それではスピンアイスの基底状態における空間構造はどのようになっているのだろうか？異なる空間配置をもつ状態がマクロな数縮退しているのだから、系は著しく乱れており、スピン相関は長距離で指数関数的に減衰すると期待するのが自然であろう。ところが実際には、距離に対してベキ的に減衰する準長距離相関が現れる事が分かっている [18]。

この振る舞いを理解するために、スピンアイスを例にとって、ある空間領域でスピンを粗視化したベクトル場 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ を考えよう。2-in 2-out の条件は空間の各点に入る flux と出る flux が等しい、divergence free の条件: $\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0$ とみなす事が出来る [図 3(a)]。すなわち、スピンアイスをランダムなスピンの集合というよりは、ランダムな磁力線の集合とみなすわけである。この条件下で、各領域における $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ の値がガウス型の統計分布に従って分布すると仮定すると、その空間相関は以下のような双極子型の準長距離相関になる。

$$\langle B_\mu(0)B_\nu(\mathbf{r})\rangle \propto \frac{1}{K|\mathbf{r}|^d}\left(\delta_{\mu\nu} - d\frac{r_\mu r_\nu}{|\mathbf{r}|^2}\right). \quad (3)$$

($\mu, \nu = x, y, z$、d は空間次元、K はガウス分布を特徴付ける定数を表す。) つまりアイスルール系には、マクロな縮退から期待される乱雑な状態とは一線を画す、準長距離相関という一種の「秩序」が存在しているわけである。

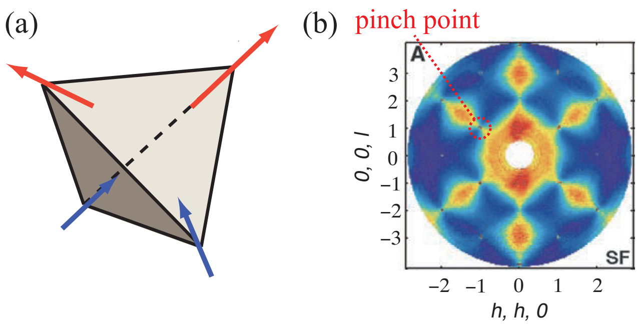

図 3 (a) ベクトル場 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ のみたす条件 ($\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$) の模式図。入る flux(青い矢印) と出る flux(赤い矢印) が各正四面体で同数存在する事を divergence free の条件と見立てる。(b) $Ho_2Ti_2O_7$ の中性子回折実験から得られたスピン構造因子。点線の丸で囲った部分に存在するくびれの構造が pinch point と呼ばれる特異点である。(文献 [19] 中の図をもとに作成)

実際に双極子型の相関が実現しているならば、式 (3) を Fourier 変換して得られる磁気構造因子

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{q}) \propto \langle B_\mu(-\mathbf{q})B_\nu(\mathbf{q})\rangle \propto \frac{1}{K}\left(\delta_{\mu\nu} - \frac{q_\mu q_\nu}{|\mathbf{q}|^2}\right) \quad (4)$$

の特徴が中性子回折の実験で確認できるはず

[*4] 氷では $0.205k_B$ である。なお、構造相転移による潜熱の放出を考慮しなければならないなど、やや複雑な事情もある。[16, 17]

[*5] Husimi Cactus 上で熱力学的に残留エントロピーを評価する。組み合わせ論的な計算はツリー構造の表面効果のために、誤った結論を導きやすい。

である。特に式 (4) によると、$S_{\mu\nu}(\mathbf{q})$ は $\mathbf{q}=0$ で、$\mathbf{q}\to 0$ の極限の取り方によって値の変わる特異点を持つ。スピンアイス状態を示す物質の一つである $Ho_2Ti_2O_7$ の中性子回折実験によって得られた、この物質のスピン構造因子を図 3(b) に示す [19]。ブラッグピークは存在せず、長距離秩序は不在であるが、ランダム系には決して見られない特徴的な回折パターンが生じている事が分かるだろう。現実の物質は格子の離散並進対称性を持っているため、上記の $\mathbf{q}=0$ の特異性は全ての逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ で観測されることになる。実際に図 3(b) を見ると、各 $\mathbf{G}$ において、鋭い “くびれ”のようなスペクトル構造が見られ、特異点が生じている事が分かる。この “pinch point” と呼ばれる特異点こそ、アイスルール系固有の準長距離相関が実現していることを指し示す “アイコンとしての役割を果たすのである。

2.3 分数励起

このように乱雑さと準長距離秩序が同居した特異な基底状態を持つスピンアイスだが、励起状態はどのような性質を示すだろうか？ここでは、アイスルール系特有の励起の分数化 [20, 21] という性質について紹介したい。

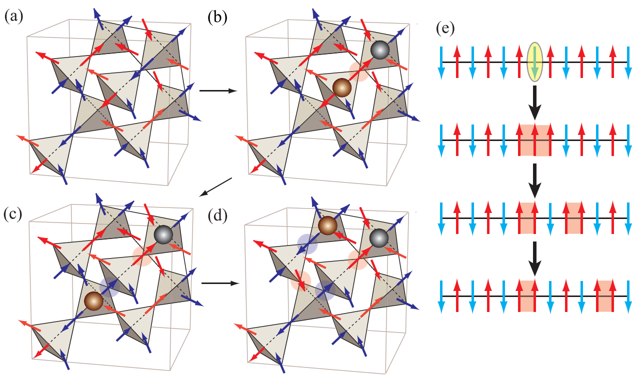

図 4 (a) スピンアイスの基底状態のひとつ。全ての正四面体が 2-in 2-out の条件を満たす。(b) (a) の状態からスピンをひとつ反転し、正のモノポール (1-in 3-out) と負のモノポール (3-in 1-out) の対を生成した図。(c) (b) の状態から、正のモノポールを含む正四面体の out スピンをひとつ反転する。正のモノポールが動く。(d) (c) の状態から連続的にスピン反転を行ない、モノポール対を引き離したときの配置。(e) 一次元反強磁性体における、局所スピン反転から二つのスピノン励起への分裂の模式図。

アイスルールを満たすスピンアイスの基底状態から最も簡単に励起状態を作るには、スピンをひとつ反転させればよい。この状態は図 4(b) のように二つの隣接する正四面体でアイスルールを破る励起状態となっている。次に、この状態から隣接するスピンを反転して行くプロセスを考える。すると図 4(c) のように、スピンの反転はアイスルールを破った正四面体の数を二つに保ったまま、正四面体の場所を移し、スピン反転を続けることによって、正四面体は引き離されて行く事になる [図 4(d)]。つまり、スピンという、系の基本的な量子数の変化が 2 つに分裂し、その各々があたかも独立した粒子のように振る舞うわけである。

類似の現象は 1 次元系のドメインウォール励起に見る事が出来る。図 4(e) のように、一次元反強磁性鎖を考え、一つのスピンを反転させる。すると、反転させたスピンの両側で強磁性的な配列が生じてエネルギーを損するわけだが、二カ所分の強磁性配列のエネルギーの損を保ったまま、スピン強磁性対 (スピノン励起) を引き離して行く事が出来る。アイスルール系はスピノン励起に類似した分数化を示す高次元の系として興味深い例を提示しているのである。

このスピンアイスの分数励起は、モノポールと呼ばれる [20]。スピンアイスの文脈では 2.2 節で考えたように、アイスルール条件は粗視化したベクトル場 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ の満たす divergence free 条件とみなせ、$\mathbf{B}(\mathbf{r})$ を “磁場” と見立てる事が出来た。従って、2-in 2-out の拘束を破る励起が存在する領域では $\nabla\cdot\mathbf{B}(\mathbf{r})\neq 0$ となり、$\mathbf{B}(\mathbf{r})$ を “磁場” に見立てる類比においては、有限の磁荷、すなわちモノポールが存在するというわけである。

この磁荷のアナロジーは興味深い問題を提起する。我々は電荷や磁荷のような “charge” に対して、どのような性質を期待するだろう？ひとつは保存則であろう。正の charge と負の charge は必ず対生成、対消滅することを期待する。実際、スピンアイスでは、正と負のモノポールは必ず対で生成消滅し、系全体では磁荷の保存則が成り立つ。また、もうひとつの性質として、我々は正の charge と負の charge の間

には引力が働くことを期待する。しかしながら、こちらの性質はスピンアイスでは必ずしも成り立つとは限らない*6。同種の "charge"間に引力が働くような奇妙な状況*7もスピンアイスにおいては考えられるわけである [24, 25]。

また、このような量子数の分数化に伴う興味深い観点として、分数励起の再結合が挙げられる。磁荷の間に働く有効相互作用を介して分数励起は非自明な組み替えを行なう。これにより、元々のスピンの自由度からは想像することが難しい集団励起や相が形成されることがある [22, 24, 25]。

2.4 トポロジカル秩序

さて、低エネルギーの励起はしばしば基底状態の秩序に対するゆらぎと解釈することができる。例えば、連続対称性が破れた系において現れる Goldstone mode は、低エネルギーの極限では、対称性の破れによってある方向に選ばれた秩序を別の方向に向けようとするゆらぎの作用とみなせる。スピンアイスのモノポール励起にも同様にゆらぎとしての側面が存在する。

チェッカーボード格子を再び考えよう。この格子上で改めて、スピンを用いた 2-in 2-out のアイスルールを定義する。すなわち、各 X 正方形に入るスピンと出るスピンがそれぞれ 2 つずつ、という制約を考える [図. 5(a)]。実はこの制約は、各 X 正方形の真ん中にサイトを置き、隣接サイトを接続してできる正方格子上の 6-vertex 模型の特別な場合を考えることと等価である。6-vertex 模型では図 5(b) のような 6 種類のスピン配置に対応する vertex 状態のみが許されるとした模型である*8。

さて、その上で、2 次元平面のひとつの方向 (仮に y 方向とする) を特別視して、y 方向に向かうように、各 vertex 状態に矢印を付ける [図 5(b)] (実線が下向き矢印、破線が上向きの矢印に対応)。すると、図 5(c) のように、周期

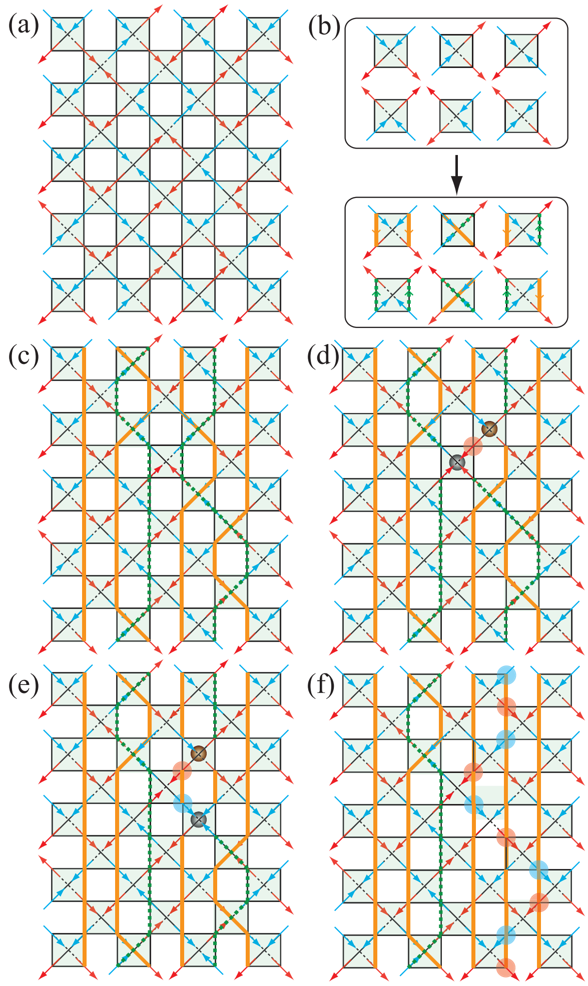

図 5 (a) チェッカーボード格子上でアイスルールを満たすスピン配置の例。(b) X 正方形におけるスピン配置と、対応する「矢印」表現。(c) (a) のスピン配置に対応する矢印表現。(d) (c) の配置からモノポール対をひとつ生成した図。(e) (d) からモノポールをひとつ動かす。(f) スピン反転を連続的に行ない、モノポールを y 方向に一周させて対消滅させた後の配置。

的境界条件のもとではこの矢印に従って、系を周回するループの数から、winding number w を定義することができる。図 5(c) の例では上向きに周回する回数から下向きのそれを差し引いて、$w = 2 - 4 = -2$ である。この winding number はスピン配置の局所的な変化によって変更を受けない。例えば、X の入らない正方形に沿ってスピンを反転するリング交換は矢印のついた string の詳細は変えるものの、winding number は不変に保つ。この意味で、winding number はスピンアイス基底状態のトポロジカ

*6 但し、$Dy(Ho)_2Ti_2O_7$ のような双極子相互作用に由来するスピンアイスについてはクーロン的 ($\propto -1/r$) な引力ポテンシャルが働く事が知られている [20]。

*7 QED の摂動展開の収束性に関連して、このような状況が考察された [23]。

*8 一般には各 vertex 状態に異なる weight を付与した模型を考える。

ル不変量とみなせ、同じ winding number をもつ状態の一群はひとつのトポロジカルセクターに属するとみなすことができる。

さて、それでは異なるトポロジカルセクターに属する状態は局所的な操作では結ぶ事ができず、完全に隔離されてしまうのだろうか？実はトポロジカルセクター間の「抜け道」を作るのが分数励起としてのモノポール、という捉え方ができる。図 5(d) のように、ひとつのトポロジカルセクターに属する基底状態から出発して、ひとつのスピンを反転させることにより、モノポール対を励起させる。すると、アイスルールが部分的に破れるために winding number を定義することはできなくなるわけだが、この対励起させたモノポールを図 5(e)→(f) のように、系を一周させるように移動させて、対消滅させる。すると系は再び基底状態に戻る。ここで、新しく系がおさまったトポロジカルセクターの winding number を見てみると、元の基底状態からずれた値 ($w = 1 - 5 = -4$) となっている事が分かる。ひとつのトポロジカルセクターに落ち込むことをトポロジーによって特徴付けられる秩序化と解釈するならば、分数励起は異なるトポロジカルセクター間を行き来する媒介として働き、このトポロジカル秩序に対するゆらぎの役割を果たすのである [26]。

3 スピン液体

さて、前節で見たような、様々な特徴をもつスピンアイスであるが、これらの性質は古典系として理解される範囲のものであった。縮退は一般に、量子効果に対して脆い。スピンアイスの性質は量子力学的な効果を考えるとどのように変更されるだろう？後半ではスピンアイスへの量子効果の考察を通じ、量子スピン液体の性質の一端を見てみたい。

3.1 スピンアイスの量子効果

スピンアイスに対する最も簡単な量子効果の例として、s_j^α を大きさ 1/2 のスピン演算子とし、隣り合うスピン間に弱い交換相互作用を仮定したパイロクロア格子上の量子 XXZ 模型の Hamiltonian を考える[*9]。

$$\mathcal{H} = J_z \sum_{\langle i,j \rangle} s_i^z s_j^z + J_\perp \sum_{\langle i,j \rangle} (s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y)$$

ここで、($J_z > 0$)。$J_\perp = 0$ のときは本質的に式 (1) の古典スピンアイスの Hamiltonian に他ならない。基底状態は巨視的に縮退し、励起状態はモノポール対で与えられ、有限のエネルギーギャップ $\Delta = J_z$ をもつ。ここで、弱く量子摂動を加え、$J_\perp \ll J_z$ とすると、$T \ll J_z$ の温度領域では励起状態の寄与は無視できて、量子効果は縮退基底状態に対する摂動として扱うことができるだろう。この場合、最低次の摂動プロセスは図 1(c) のように、六角形リングに沿ったリング的な交換相互作用となる。

$$\mathcal{H} = J_{\mathrm{ring}} \sum (S_1^+ S_2^- S_3^+ S_4^- S_5^+ S_6^- + \mathrm{H.c.}).$$

この摂動 Hamiltonian については、場の理論による考察や数値計算 [28]、あるいは Rokshar Kivelson point と呼ばれる厳密解が得られるポイントを起点とした解析が行なわれている [26]。ここでは次節で、少し異なる量子効果を考慮した模型の解析を紹介しよう。

3.2 Toric code model

スピンアイスのような巨視的に縮退した状態に対する量子効果を考えるための模型として、次の Hamiltonian で定義される、Toric-code 模型を考える。

$$\mathcal{H} = -\lambda_{\mathrm{A}} \sum_s A_s - \lambda_{\mathrm{B}} \sum_p B_p. \tag{5}$$

ここで、大きさ 1/2 のスピンが図 6(a) のように正方格子の各辺の中点に置かれたサイトに定義されているものとし、正方格子の各頂点 (star: s) 周りの 4 つのスピンの積から、$A_s = \prod_{i \in s} \sigma_i^x$ を、各正方形 (plaquette: p) 周りの 4 つのスピンの積から $B_p = \prod_{i \in p} \sigma_i^z$ をそれぞれ定義する。また、$\lambda_{\mathrm{A}}, \lambda_{\mathrm{B}} > 0$ である。

さて、まずこの模型はスピンアイスとどのように関係するのだろう？仮に $\lambda_{\mathrm{A}} = 0$ とすると、Toric code 模型は σ_i^z 演算子だけから定

*9 より現実的な微視的模型の構築については [27] を参照。

義され、古典的な模型となる。この極限で、基底状態はどのように記述されるだろうか？演算子 B_p は ± 1 の値を取ることから、全ての plaquette で $B_p = +1$ となるスピン配置が存在すれば、それが基底状態である。そのような状態を実現するには、各 plaquette 周りの 4 つの σ_i^z の積が $+1$ になるような 8 配位のいずれかとなっていれば良い。vertex 模型の表示を用いると、スピンアイスが 6-vertex 模型に map されたのに対し、古典極限の Toric code 模型の基底状態は 8-vertex 模型に対応する。この意味で、スピンアイスの拡張と考える事ができ、基底状態はやはりマクロな縮退を示す。6-vertex 模型のときのように、下向きスピンを横切るように線を引くと、各スピン配置に対応して loop 表現が手に入る [図 6(b)]。

3.2.1　基底状態

さて、それでは $\lambda_{\mathrm{A}} \neq 0$ とし、量子効果を考慮しよう。以下、σ_i^z を対角とする表示で考える。まず、A_s は各 plaquette 周りのスピンを必ず偶数個反転する。これと、Pauli 演算子の反交換関係: $\sigma_i^x\sigma_i^z = -\sigma_i^z\sigma_i^x$ から $[B_p, A_s] = 0$ がみたされ、Hamiltonian (5) を構成する演算子、B_p, A_s は全て互いに可換であることが分かる。従って、$B_p|\Psi\rangle = A_s|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$ を全ての s, p について同時にみたす状態 $|\Psi\rangle$ があれば、それが基底状態になる。

さて、任意個の A_s の積を要素とする集合を G としよう。G は可換群をなし、$\sum_{g\in G} g = A_s \sum_{g\in G} g$ をみたす。今、古典基底状態のひとつとして、z 方向の強磁性状態 ($\sigma_i^z = 1$ for all i) を $|0\rangle$ とすると、

$$A_s \sum_{g\in G} g|0\rangle = \sum_{g\in G} g|0\rangle, \tag{6}$$

かつ

$$B_p \sum_{g\in G} g|0\rangle = \sum_{g\in G} gB_p|0\rangle = \sum_{g\in G} g|0\rangle, \tag{7}$$

より、Toric code 模型の基底状態の波動関数は $|G|$ を群 G の要素の数として、

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{|G|^{1/2}} \sum_{g\in G} g|0\rangle, \tag{8}$$

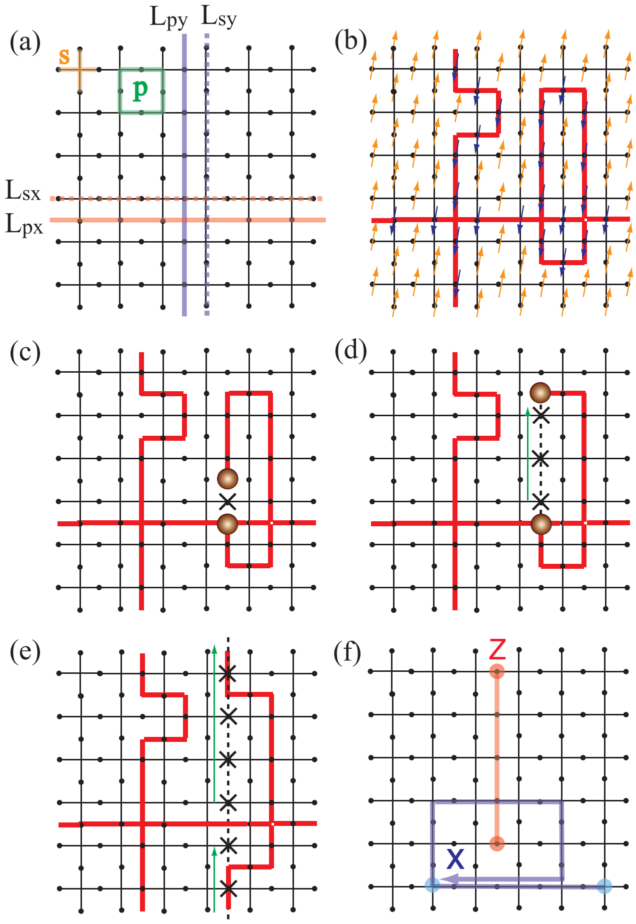

図 6　(a) toric code 模型が定義される格子の図。(b) スピン配置と loop 表現の対応図。(c) スピン反転 (σ_i^x の作用) により、対励起が生じた図。(d) 矢印に沿って、× 印のサイトに σ_i^x を作用させて行くと、励起を引き離して行く事が出来る。(e) 矢印に沿って、系を y 方向に一周して × 印のサイトに σ_i^x を作用させ励起を対消滅させる。終状態は始状態と異なる topological sector に属する。(f) 励起の統計的性質を調べる模式図。

と書け、基底エネルギーは $E_0 = -N(\lambda_{\mathrm{A}} + \lambda_{\mathrm{B}})$ となる。(N は系のスピンの数)

3.2.2　基底状態の縮退

さて、式 (8) が基底状態を与えることは分かったが、これがただひとつの基底状態だろうか？古典極限における基底状態の巨視的な縮退が量子効果によって直ちに完全に解けるかどうかは自明ではない。実は、一般には式 (8) はただひとつの基底状態ではない。この事を見るために、x-y の 2 方向に周期的境界条件を課した状況を考え、別の基底状態の構成を試みよう。

図 6(a) で表すように、plaquette の真ん中を

通るように系を縦断して一周する loop, $L_{p,y}$ に沿って σ_i^x の積を取った、string operator $T_{p,y} = \prod_{i\in L_{p,y}} \sigma_i^x$ を考える。$T_{p,y}$ は A_s の積として書くことはできず、群 G の要素として含まれない。一方、$T_{p,y}$ は σ_x の積であるため、全ての A_s と交換し、また、$L_{p,y}$ は全ての plaquette と偶数個のサイトを共有することから、B_p とも可換、すなわち Hamiltonian と交換する。同様に、star の真ん中を通るように系を横断して一周する loop, $L_{s,x}$ に沿って σ_i^z の積を取った、string operator $T_{s,x} = \prod_{i\in L_{s,x}} \sigma_i^z$ を定義すると、

$$[T_{s,x}, A_s] = [T_{s,x}, B_p] = [T_{p,y}, A_s] = [T_{p,y}, B_p] = 0$$

をみたす。式 (8) で構成した基底状態は $T_{s,x}|\Psi_0\rangle = |\Psi_0\rangle$ をみたす $T_{s,x}$ の固有状態となっていることに注意する。

さて二つの loop、$L_{p,y}$ と $L_{s,x}$ はひとつのサイトのみを共有するので、Pauli 演算子の反可換性から、$T_{s,x}T_{p,y} = -T_{p,y}T_{s,x}$ である。この関係は次のようにも表せる。

$$T_{s,x}^{-1}T_{p,y}^{-1}T_{s,x}T_{p,y} = -1 \tag{9}$$

この string operator を用いて構成した状態: $T_{p,y}|\Psi_0\rangle$ は $|\Psi_0\rangle$ とは別の縮退した基底状態となる。

まず、$\mathcal{H}$ との可換性から、

$$\mathcal{H}T_{p,y}|\Psi_0\rangle = T_{p,y}\mathcal{H}|\Psi_0\rangle = E_0T_{p,y}|\Psi_0\rangle \tag{10}$$

となり、$T_{p,y}|\Psi_0\rangle$ は $|\Psi_0\rangle$ と同じエネルギー E_0 をもつ事が分かる。一方で、

$$T_{s,x}T_{p,y}|\Psi_0\rangle = -T_{p,y}T_{s,x}|\Psi_0\rangle = -T_{p,y}|\Psi_0\rangle$$

である。すなわち、$T_{p,y}|\Psi_0\rangle$ は $|\Psi_0\rangle$ とは異なる $T_{s,x}$ の固有値をもち、従って、$|\Psi_0\rangle$ と異なる状態であることが分かる。

同様の縮退基底状態の構成が、string operator $T_{p,x} = \prod_{i\in L_{p,x}} \sigma_i^x$ と $T_{s,y} = \prod_{i\in L_{s,y}} \sigma_i^z$ の組を用いても可能である。すなわち、

$$|\Psi_0\rangle, T_{p,y}|\Psi_0\rangle, T_{p,x}|\Psi_0\rangle, T_{p,y}T_{p,x}|\Psi_0\rangle \tag{11}$$

が 4 重に縮退した基底状態を与え、$T_{s,x}$, $T_{s,y}$ の二つの string operator の固有値 ±1 によって、状態はラベル付けされる。このような Toric code 模型の基底状態は系の境界条件の選び方に依存して縮退度を変える。そのような縮退はトポロジカル縮退と呼ばれる。

3.2.3 励起状態

さて、それでは基底状態の構造が分かったところで、励起状態の様子を見てみよう。4 重縮退した基底状態のひとつ、$|\Psi\rangle$ を元に、励起状態を構成することを試みる。最も簡単に励起状態を作るには、$|\Psi\rangle$ に局所的な摂動を加えてみれば良い。例えば、$\sigma_i^x|\Psi\rangle$ という状態を作ると、サイト i を含む二つの plaquette で B_p の値が反転して、$B_p = -1$ となる [図 6(c)]。実際、この状態は $\mathcal{H}$ の固有状態となっており、励起エネルギーは $2\lambda_p$ である。同様に $\sigma_j^z|\Psi\rangle$ は励起エネルギー $2\lambda_s$ の励起状態を与え、この系は 4 重縮退した基底状態の上に有限の励起ギャップ $\Delta E = 2\mathrm{min}\{\lambda_p, \lambda_s\}$ をもつ系、ということが分かる。

さて、次に有限長の string に沿って、σ_i^x の積を作用させた状態を考える。例えば図 6(d) のように string l を定義して、$\prod_{j\in l}\sigma_j^x|\Psi\rangle$ という状態を考えると、やはり、励起エネルギー $2\lambda_p$ の固有状態を与える事が分かる。しかし、今度は、エネルギー励起の原因であった、反転した B_p の所在が空間的に離れた位置、string l の両端に来ている事が分かるだろう。$\prod_{j\in l}\sigma_j^x$ の作用は l に沿って、スピン反転を繰り返すことだと思い起こすと、この操作は 2.3 節で議論したモノポール励起を想起させないだろうか。

さらに、string l を長く延ばし、例えば y 方向に系を一周させて閉じた道を考えよう。道 l が閉じると、両端の励起は対消滅し、系は基底状態に戻される事になる [図 6(e)]。ここで注目すべきことは、励起が対消滅した後の終状態は、出発点の基底状態である $|\Psi\rangle$ とは異なる、という点にある。y 方向に閉じた string は (連続変形すると、) 前節で operator $T_{p,y}$ を定義するのに用いた loop: $L_{p,y}$ に他ならず、終状態は別の基底状態: $T_{p,y}|\Psi\rangle$ に帰着する。スピンアイスにおいてモノポール励起が異なるトポロジカルセクターを結びつけるゆらぎの役割を果たしたことと同様、Toric code 模型の縮退した基

底状態もまた、対生成された分数励起の対消滅によって結ばれるのである。

3.2.4 励起状態の統計性

Toric code 模型の励起は交換操作に対して、どのような統計性を示すだろうか？前節で見たように、励起状態は σ_i^x あるいは σ_i^z をサイトに作用させることにより、対生成される。$\sigma_i^x(\sigma_i^z)$ で生成される励起を X 粒子 (Z 粒子) と呼ぶことにしよう。

今、X 粒子を Z 粒子の周りに一周させ、どのような位相が獲得されるかを見ることにする。そのためにまず、Z 粒子を対生成し、string l_z に沿って、二つの Z 粒子を引き離す。すなわち、基底状態のひとつ、$|\Psi\rangle$ に $T_z = \prod_{i\in l_z}\sigma_i^z$ を作用させ、$T_z|\Psi\rangle$ という状態を作る。次に X 粒子を対生成させ、Z 粒子の片方を取り囲む string l_x に沿って、X 粒子を移動させる。すなわち、$T_x = \prod_{i\in l_x}\sigma_i^x$ を作用させ、$T_xT_z|\Psi\rangle$ とする [図 6(f)]。

するとこの一周操作は必然的に二つの string を一点で交叉させる事になり、再び交換関係から factor -1 が生じる事になる。ひとつの Z 粒子の周りを X 粒子が回ることにより、波動関数に位相-1 がかかる。一方で、Z 粒子同士、あるいは X 粒子同士の場合には trivial な位相しか生じない。すなわち、toric code model の励起状態は同種粒子については boson 的、異種粒子については fermion 的に振る舞う非自明な anyon 統計に従う事になる。そして、上記の導出の流れから推察されるように、その非自明な統計性は式 (9) に通じる、トポロジカル縮退を産み出す交換関係に端を発しているのである。

3.3 分数量子ホール相との類似点

興味深いことに、前節で示した Toric code 模型の特徴は分数量子ホール状態のいくつかの主要な性質と対応する。この対応関係を簡単に見てみよう。分数量子ホール効果とは例えば半導体界面のような 2 次元系に磁場をかけた際、電子 (キャリア) 数が最低 Landau 準位のちょうど $\nu = 1/m$ (m は奇数) を占める際に系のホール伝導度が $\sigma_{xy} = \nu\frac{e^2}{h}$ という値に量子化される現象である。

電子密度 $\nu = 1/m$ に対応する分数量子ホール状態の素励起は単位電荷が m 個に分裂してできる準粒子で、νe の有効電荷を持つ。さらにこの準粒子は粒子の交換に対して非自明な統計性を示し、1 つの粒子を他方の粒子の周りに一周させると、波動関数に $e^{i\frac{2\pi}{m}}$ の位相因子を付与する事になる。すなわち、周期的境界条件下で、3.2.3 節の議論で導入したように、素励起を対生成した後で系を横断させる operator: T_x, T_y を用いると、

$$T_y^{-1}T_x^{-1}T_yT_x = e^{i\frac{2\pi}{m}} \tag{12}$$

がみたされる。この関係は Toric code 模型の分数励起の入れ替えと、基底状態の縮退の議論を思い起こさせる。実際、周期的境界条件を課した系では、分数量子ホール状態は基底状態が m 重に縮退することが明らかになっている [29, 30]。

3.4 量子スピンアイス

最後に Toric code 模型を離れ、スピンアイスに素直に量子的な摂動プロセスを追加した Hamiltonian (5) の性質について簡単に触れておこう。この Hamiltonian は $J_\perp \ll J_z$ の領域で量子スピン液体相を示すことが場の理論からの推論や数値計算の結果として信じられている。このスピン液体相は $U(1)$ スピン液体と呼ばれ、Toric code 模型が示す Z_2 スピン液体相とは異なる性質をもつ。

$U(1)$ スピン液体ではスピンアイスの縮退が量子効果によって解かれた結果、基底状態は巨視的な数のスピンアイス状態の重ね合わせとして表される。Z_2 スピン液体との大きな違いは基底状態の上にエネルギーギャップがなく、連続的に励起状態が存在する点である。J_z 程度の励起エネルギーを持つ量子モノポール (electric charge) の他、低エネルギー領域を支配する 2 種類の励起として、photon と呼ばれる gapless の励起と magnetic charge と呼ばれる gap をもつ励起の存在が予言されている。

量子モノポール (electric charge) と対をなす励起である magnetic charge の素性については少し踏み込んだ説明が必要である。まず、量子的な摂動項のために、スピンの方向は容易軸からわずかにずれることが許される。この軸

方向からのずれの角度の自由度を用いて、例えば六員環に沿った渦を定義することができる。六員環の中心を貫いて伸びる渦糸を磁力線と見立てると、磁力線の途切れる端点には対応する磁場の charge が存在する事になる。このような構造は一見、「磁力線」の長さに比例する大きなエネルギーを持ちそうだが、例えば Hamiltonian (5) に現れるリング交換項は渦の生成エネルギーコストを持たないので、端点のみでエネルギーを損する事になる。従って、この構造は張力のないひもで結ばれた「点状の」励起と考える事ができ、端点に生じる charge のことを magnetic charge と呼ぶのである。

Toric code 模型のような扱いやすい可解模型の基盤をもつ Z_2 スピン液体と異なり、$U(1)$ スピン液体の理解は理論面においてもまだ心もとない。最近、$Yb_2Ti_2O_7$ や $Pr_2Zr_2O_7$ といった、量子スピンアイスの候補物質において、熱輸送などを通じて量子モノポールや上記の低エネルギー励起を観測する試みがある [31]。まだ、決定的な実験結果が得られているとは言いがたいが、磁場に対する特徴的な依存性を見せる熱伝導度の振る舞いは量子スピン液体の素励起の寄与を反映したものと解釈することができる。実験との説得力ある対応関係を樹立するために、微視的な理論模型に基づいた量子スピン液体の素励起論の確立が待たれるところである。

4 まとめ

以上、スピンアイスとスピン液体の性質について概観してきた。量子スピン液体の研究は理論が先行し、いまだ現実の系でのスピン液体相の実現はなされていない。しかしながら、最近、有望な系がいくつも見つかってきたことは喜ばしいことである。量子スピンアイスの候補物質である $Pr_2Zr_2O_7$ や $Yb_2Ti_2O_7$ については精力的な研究が行われている。また、Toric code 模型をひとつの極限として実現する Kitaev スピン液体については最近、華々しい研究の進展が見られる。特に、Li_2IrO_3 や α-$RuCl_3$ といった候補物質が次々と見出され、遠からず、スピン液体実現の夢がかなうことを強く予感させる。Kitaev スピン液体については 3 次元で定義された場合に、loop 状の素励起が生じ [32]、それに起因する相転移が起こるなどの興味深い予言 [33, 34] もあり、今後の進展が楽しみである。

しかし、スピン液体相が実現したとしてもそれを実験的に同定することは容易ではないだろう。スピン液体相はトポロジカル秩序により特徴付けられるが、トポロジカル秩序を判定する非局所量を直接測定することは難しい。トポロジカル秩序に付随する顕著な現象 – 分数量子ホール状態におけるホール伝導度の分数量子化、(古典系ではあるが) スピンアイスにおける pinch point – を観測するのはひとつのやり方であろう。

一方で、別の道筋として、トポロジカル秩序そのものは観測できなくても、そのゆらぎである分数励起の性質を通じたスピン液体相の同定は可能かもしれない。とはいえ、分数励起のダイナミクスを理解することは現段階の理論では不足である。理論的に解析可能な可解模型は多数の保存量を有するために可解である。しかしながら保存量はその定義からダイナミクスをもたないため、可解模型に基づく動的性質の解析の妥当性には疑問が残る。分数励起の量子ダイナミクスを正しく記述し、実験的な観測可能量と比較する方法論の構築がこれからの課題であろう。

参考文献

[1] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, Physics of Ice (Oxford University Press, Oxford, 1999) は氷についての包括的なレビューである。

[2] J. D. Bernal and R. H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).

[3] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).

[4] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey, Phys. Rev. Lett. **79**, 2554 (1997).

[5] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan and B. S. Shastry, Nature **399** (1999) 333.

[6] R. Moessner, Phys. Rev. B **57** (1997)

R5587.
[7] E. Verwey, Nature **144** (1939) 327.
[8] P. W. Anderson, Phys. Rev. **102** (1956) 1008.
[9] 宇田川 将文, 石塚 大晃, 求 幸年, 固体物理 **46**, 87-99, (2011).
[10] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond 3rd ed. (Cornell, Ithaca, 1960).
[11] E. H. Lieb, Phys. Rev. Lett. **18** (1967) 692.
[12] J. F. Nagle, J. Math. Phys. **7** (1966) 1484.
[13] M. Udagawa, M. Ogata, and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 2365.
[14] F. Y. Wu, Phys. Rev. **168** (1968) 539.
[15] Z. Hiroi, K. Matsuhira, S. Takagi, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, (2003) 411.
[16] W. F. Giauque and J. W. Stout, J. Am. Chem. Soc. **58** (1936) 1144.
[17] O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, and S. Seki, J. Chem. Thermo. **6** (1974) 815.
[18] D. A. Huse, W. Krauth, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 167004.
[19] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, and S. T. Bramwell, Science **326** (2009) 415.
[20] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Nature **451** (2008) 42.
[21] P. Fulde, K. Penc, and N. Shannon, Ann. Phys. (Leipzig) **11** (2002) 892.
[22] C. Castelnovo, R. Moessner and S. L. Sondhi, Phys. Rev. Lett. **104**, 107201 (2010).
[23] F. J. Dyson, Phys. Rev. **85**, 631 (1952).
[24] M. Udagawa, L. D. C. Jaubert, C. Castelnovo, and R. Moessner, Phys. Rev. B **94**, 104416 (2016).
[25] T. Mizoguchi, L. D. C. Jaubert and M. Udagawa, arXiv:1702.03794.
[26] M. Hermele, M. P. A. Fisher and L. Balents, Phys. Rev. B **69**, 064404 (2004).
[27] S. Onoda and Y. Tanaka, Phys.Rev.B **83**, 094411 (2011).
[28] O. Sikora, F. Pollmann, N. Shannon, K. Penc and P. Fulde, Phys. Rev. Lett. **103**, 247001 (2009).
[29] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **55**, 2095 (1985).
[30] M. Oshikawa, Phys. Rev. Lett. **84**, 1535 (2000).
[31] Y. Tokiwa, T. Yamashita, M. Udagawa, S. Kittaka, T. Sakakibara, D. Terazawa, Y. Shimoyama, T. Terashima, Y. Yasui, T. Shibauchi, Y. Matsuda, Nature Communications **7**, 10807 (2016).
[32] S. Mandal and N. Surendran, Phys. Rev. B **79**, 024424 (2009).
[33] J. Nasu, T. Kaji, K. Matsuura, M. Udagawa, and Y. Motome, Phys. Rev. B **89**, 115125 (2014).
[34] J. Nasu, M. Udagawa and Y. Motome, Phys. Rev. Lett. **113**, 197205 (2014).