

分子科学アーカイブス

AC0009

分子磁性に興味をもつ分子科学者のための  
量子スピン入門

田村雅史 著

公開日	2008年	1月	11日	第1版
	2008年	1月	21日	第2版

分子科学会編集委員会は、優れたテキストを分子科学アーカイブスとして公開しますが、その内容の一切の責任は著者にあります。読者からの貴重なご意見は、(edit-office@j-molsci.jp)で随時受け付けております。ご意見は編集委員会から著者にお伝えし、テキストの内容に反映していきます。

著者紹介

田村雅史 (たむらまさふみ)

所属：理化学研究所

専門分野：物性物理学・物性化学（特に有機導体・分子磁性体）

## 改訂履歴

第 2 版      p.22-23 で文字化けによりマイナス符号が表示されていない部分を訂正した。

分子磁性に興味をもつ分子科学者  
のための量子スピン入門

(分子科学会アーカイブ版)

2007年10月  
田村雅史

## アーカイブ版への前書き

本稿のもと、「有機固体若手の会」（1995年発足）の1997年（第3回）夏の学校で筆者がおこなった講義と話題提供のための配布テキストである。その後、東邦大学理学部物理学科のWWWページで10年近く公開していた。何人かの方から、便利に利用した、役に立った、という好評の声を頂戴して嬉しく思っていたが、当初から一部の舌足らずな記述や誤りを訂正しなかった。10年も経つと、ここにとりあげた話題について詳しく書かれた著書も現れて、あまり価値がなくなった部分も出てきたし、新しく紹介したい話題もある。かくいう筆者自身も、フラストレートした系やスピンギャップ系の研究で現在なお認識を新たにさせられることがしばしばで、量子スピン系の奥の深さをしみじみ感じている。

このたび分子科学会の編集部から機会を与えられたので、訂正・追記や参考文献を書き加え、改訂したものを提出することとした。しかし改訂は最小限にとどめてある。編集者側からも、記録としてもとの雰囲気を残してほしいとの要望があり、改訂後も基礎から言葉を尽くして述べるという体裁はとっていない。言い訳めくが、もとの目的が、主として有機導体分野にかかわる低温物性物理から有機合成の若手専門家に、分子磁性体に対する見方をもってもらうための、3時間程度の講義と話題提供の配布資料である。（10年前には板書や身振りや小道具（棒磁石）を使って補足しながら話した。）これはテキストや講義録というよりむしろメモであり、さらに図や式を加えないと何をいつているのかわかりにくい部分も多いと思う。こういう事情のため非常に簡略化した体裁であり、あまり系統だったものではないことは、了解されたい。その不足を補うため、末尾に参考文献をつけて、多少の便宜を図った。また、その頃から分子磁性分野で重要になってきたトピックでも、まったく言及していないものがある。たとえば、単分子磁石、光誘起スピン転移、キラル磁性などである。理由は簡単で、これらは高スピン状態やスピン-軌道相互作用が主役を演じる現象であって、スピンの量子性は舞台から一歩後退していると見られるからである。

もともとの狙いとして、分子磁性研究の現場に立つとき必要になる知識でありながら、従来の普及教科書ではあまり述べられていない事柄を（特に、新しい話題でありながらも、量子論の初歩知識があれば直観的描像がつかめるものを）単刀直入に伝えることを意図した。たとえばここにあげた例題を、自ら手を動かして確かめることにより、量子スピンが分子上で何をやらかしているのか、肌で感じる感覚をもってほしい。もちろん磁性について系統的理解を深めるには、一方でまともな教科書や論文をきちんと読み込む必要がある。それでも、ここに書いたことを念頭に置いてもらえば、分子磁性研究者が、分子の性質やデータや数式のどこに目をつけて話をしているのか手っ取り早く理解しやすくなるだろうし、後半の強相関電子系の磁性など先端的な話題の議論にも、身近な感覚をもって参加してほしい、というのが狙いであった。このような小文でその目的が十全に果たされたとはもとより考えていないが、その糸口として今後しばらくの間、これが人の目にとまって多少の役に立つならば、幸いである。

# 目次

## はじめに

### < 1 > 量子スピンの基本

- 1.1 Heisenberg spin Hamiltonian
- 1.2 電子1個のスピン
- 1.3 Heisenberg 交換相互作用
- 1.4 2電子問題
- 1.5 例題
- 1.6 スピン次元と空間次元 (磁気異方性と空間異方性)

### < 2 > スピン系の磁性 (一般論)

- 2.1 マクロな磁性 (熱力学)
- 2.2 平均場近似
- 2.3 マクロ系の基底状態いろいろ
- 2.4 スピン波近似
- 2.5 磁気秩序に伴う物性の変化
- 2.6 非磁性状態 (量子スピン一重項) の簡単な例
- 2.7 スピンの揺らぎ (fluctuation)
- 2.8 平均場近似の拡張

### < 3 > 低次元スピン系

- 3.1 一次元系
- 3.2 Haldane 系と V B S (Valence Bond Solid)
- 3.3 二次元系
- 3.4 弱い鎖間・層間相互作用の役割 (現実の物質)
- 3.5 三次元
- 3.6  $\chi$  の数値表現
- 3.7 Frustration
- 3.8 低次元系のまとめ

### < 4 > 強相関系の磁性

- 4.1 Hubbard model と Heisenberg model
  - 4.1.a 2-site Hubbard model (水素分子の模型)
  - 4.1.b  $t$ - $J$  Model
- 4.2 有限系のトポロジカル条件 (Lieb 定理)
- 4.3 R V B

### < 5 > 強相関複数軌道系

- 5.1 有限系 = 分子内強相関の考察
- 5.2 スピン分極とトポロジー
- 5.3 スピン分極を使った分子間強磁性相互作用
- 5.4 平坦バンド強磁性
- 5.5 近藤格子と二重交換相互作用
- 5.6 遍歴電子磁性 (金属強磁性) の特徴

### < 6 > 後半のまとめにかえて

### 参考文献

## はじめに

このテキストを貫く流れは、

1. Valence Bond (VB) の考え方 (特にトポロジーとの関係)
2. スピン励起のエネルギーギャップの有無と磁性の関係

です。それぞれ、量子効果、スピンの揺らぎと呼ばれる概念に通じています。で、分子内の問題 (量子化学) も分子間の問題 (物性物理) も、よく見れば通じている、ということです。

---

---

## <1> 量子スピンの基本

### 1.1 Heisenberg spin Hamiltonian:

$$H = -2 \sum_{(i,j)} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i g_i \mathbf{H}_{\text{ex}}$$

交換相互作用と (外部磁場による) Zeeman エネルギー  
spin 以外の自由度は考えていない

※化学系の文献では上のように交換相互作用に係数 $-2$ をつけることが多い。これは、量子化学に現れる2電子積分 (交換積分  $K$ ) をそのままスピン系のエネルギーを表すのに用いているのである。物理系の論文の多く (特に強相関電子系や量子反強磁性系の場合) ではこの係数が $1$  (または $-1$ ) となっている。この $J$ の定義を面倒でも確認しないと、 $J$ の符号と数値が食い違って混乱するので、注意すること。(「強磁性的」というつもりで、「 $J$ が正」といっても通じないことがある。)

$J_{ij}$  : 交換相互作用 exchange coupling

$$\mathbf{S}_i = \begin{pmatrix} S_i^x \\ S_i^y \\ S_i^z \end{pmatrix} \quad \text{演算子 (下記 } 2 \times 2 \text{ 行列) を成分とするベクトル}$$

$\mu_B$  : Bohr 磁子 magneton

$g_i$  : g テンソル ( $3 \times 3$  行列)

$H_{\text{ex}}$  : 外部磁場

電子の磁気モーメント :  $\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{S}$

---

### 1.2 電子1個 $\dots S=1/2$ (spin-1/2);

$m_s = -1/2, +1/2$  (上向き  $\uparrow$ , 下向き  $\downarrow$ )

(多電子では一般に  $m_s = -S, -S+1, \dots, S-1, S$   
の  $2S+1$  通り : スピン多重度)

$$|\uparrow\rangle = |\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

: 2つの状態 = 二重項 (doublet)

$N$  電子系では、 $2^N$ 通りのスピン状態が可能

スピンの量子揺らぎ

- スピンのベクトルはまっすぐN極やS極を向いていない (ゼロ点振動)
- 歳差運動:  $S^z$ を確定させると、 $S^x$ と $S^y$ は不確定

演算子の行列表示

$$S^x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

$$S^z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$S^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = S^x + iS^y, \quad S^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = S^x - iS^y,$$

$$S^+ |\uparrow\rangle = 0, \quad S^+ |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle$$

$$S^- |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle, \quad S^- |\downarrow\rangle = 0$$

### 1.3 Heisenberg 交換相互作用

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z$$

$$= S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \quad \text{計算には後者の表示が便利}$$

• 対角項 (古典的; Ising) と非対角項 (量子的共鳴を起こす)

•  $S_i^z + S_j^z$  を変えない

→  $S_{\text{total}}^z = \sum_j S_j^z$  を変えない ( $S^+$ と $S^-$ を同数含む)

•  $S_{\text{total}}^2 = \left( \sum_j \mathbf{S}_j \right)^2$  も変えない

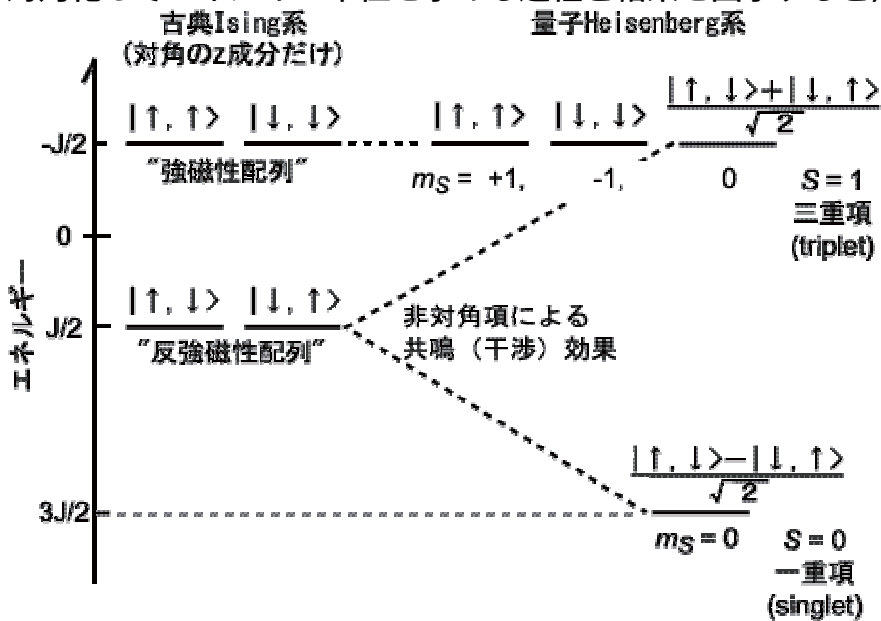
$$\left[ \sum_{(i,j)} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, S_{\text{total}}^z \right] = 0, \quad \left[ \sum_{(i,j)} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, S_{\text{total}}^2 \right] = 0 \quad (\text{交換関係})$$

1.4 2電子問題 (量子スピン系で何が起るかの概念をつかむ基本系)

4つのスピン状態  $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$ , で  $H = -2JS_1 \cdot S_2 = -2JS_1^z S_2^z - J(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+)$  の行列をつくる。

$S_1^z S_2^z$	$ \uparrow\uparrow\rangle$	$ \uparrow\downarrow\rangle$	$ \downarrow\uparrow\rangle$	$ \downarrow\downarrow\rangle$	
$\langle\uparrow\uparrow $	1/4				
$\langle\uparrow\downarrow $		-1/4			古典項は対角行列
$\langle\downarrow\uparrow $			-1/4		
$\langle\downarrow\downarrow $				1/4	
$S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+$	$ \uparrow\uparrow\rangle$	$ \uparrow\downarrow\rangle$	$ \downarrow\uparrow\rangle$	$ \downarrow\downarrow\rangle$	
$\langle\uparrow\uparrow $					
$\langle\uparrow\downarrow $			1		量子項は非対角
$\langle\downarrow\uparrow $		1			
$\langle\downarrow\downarrow $					

対角化してエネルギー準位を求める過程と結果を図示すると、



古典系	→	量子系
強磁性 vs. 反強磁性		三重項 vs. 一重項
平行 vs. 反平行 Néel		$S = 1$ vs. $S = 0$ (非磁性)



角運動量の合成 (spin-1/2)±(spin-1/2) → (spin-0), (spin-1)

基底状態の性質

- $J > 0$  (Ferromagnetic) 古典も量子も似ているが、量子の方 ( $S=1$ ) には  $m_S=0$  がある  
この  $m_S=0$  は  $S=1$  スピン (2 電子) の「赤道面内回転」
- $J < 0$  (Antiferromagnetic) 古典と量子はまるで違う  
量子  $S=0, m_S=0$  (一重項電子対, VB) は、どの方向の磁気モーメントも外部に見せない融合状態  
量子の場合、 $J$  だけ余分の安定化がある

\*\*\*\*\*  $H$  の行列要素  $\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle$  の求め方の公式 (上記の拡張) \*\*\*\*\*

下記をスピンのすべての対 ( $i, j$ ) について繰り返す。

(1) 対角要素 ( $\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle$ ) について:

- $|\psi_1\rangle = |\dots, \uparrow_{i,\dots}, \uparrow_{j,\dots}\rangle$  または  $|\dots, \downarrow_{i,\dots}, \downarrow_{j,\dots}\rangle$  ( $(i, j)$  が平行対) ならば、  
 $\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle$  に  $-J_{ij}/2$  を加える
- $|\psi_1\rangle = |\dots, \uparrow_{i,\dots}, \downarrow_{j,\dots}\rangle$  または  $|\dots, \downarrow_{i,\dots}, \uparrow_{j,\dots}\rangle$  ( $(i, j)$  が反平行対) ならば、  
 $\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle$  に  $+J_{ij}/2$  を加える

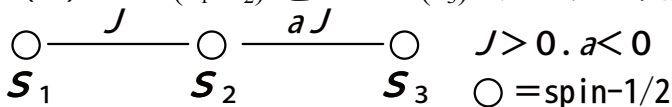
(2) 非対角要素 ( $\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle$ ) について:

- $|\psi_1\rangle = |\dots, \uparrow_{i,\dots}, \downarrow_{j,\dots}\rangle$  かつ  $|\psi_2\rangle = |\dots, \downarrow_{i,\dots}, \uparrow_{j,\dots}\rangle$  ならば、  
 $S^+_i S^-_j$  によって  $|\psi_2\rangle$  が  $|\psi_1\rangle$  に変わるので、  
 $\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle$  に  $-J_{ij}$  を加える
- ※同時に  $S^-_i S^+_j$  によって  $|\psi_1\rangle$  が  $|\psi_2\rangle$  に変わるので、  
 $\langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle$  にも  $-J_{ij}$  を加える
- ( $H$  はエルミートなので、 $\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle$ )

\*\*\*\*\*

1.5 例題

(1)  $S=1$  ( $S_1+S_2$ ) と  $S=1/2$  ( $S_3$ ) の「フェリ磁性」“Ferrimagnet”最小モデル



元になる可能なスピン配置:  $m_S = 3/2: |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle, m_S = 1/2: |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$

※異なる  $m_S$  は別の行列 ( $H$  は  $S^z$  の和を変えないから)

※負の  $m_S$  は、全部のスピンを同時に反転させれば正の  $m_S$  と同等 (同じ行列、同じ固有値)

$$H|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle = -\frac{1}{2}(J + aJ)|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$$

$$H|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle = -\frac{1}{2}(J - aJ)|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - aJ|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$$

$$H|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle = \frac{1}{2}(J + aJ)|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - aJ|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - J|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$$

$$H|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle = -\frac{1}{2}(aJ - J)|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - J|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$$

上述の公式がどう働いているか確認せよ。

$$m_S = 3/2 \cdots \text{固有値} - (1+a)J/2 \quad (\text{全部のスピンの}\uparrow)$$

$$m_S = 1/2$$

$$\frac{J}{2} \begin{pmatrix} a-1 & -2a & 0 \\ -2a & 1+a & -2 \\ 0 & -2 & 1-a \end{pmatrix} \text{の対角化から}$$

$$\text{固有値} - (1+a)J/2, (1+a \pm 2\sqrt{1-a+a^2})J/2$$

$$E = (1+a - 2\sqrt{1-a+a^2})J/2; \quad S = 1/2 : \text{基底状態} \quad \rightarrow \text{どんな状態か考えよ}$$

$$E = -(1+a)J/2; \quad S = 3/2 \quad (m_S = 3/2 \text{ と共通固有値だから})$$

$$E = (1+a + 2\sqrt{1-a+a^2})J/2; \quad S = 1/2 \quad (\text{第一励起状態})$$

基底状態と第一励起状態のエネルギー差を  $a$  に対してプロットしてみよ

※この例のように、 $m_S = S$  の固有ベクトルは自明（すべて $\uparrow$ ）で、固有値も簡単に出る。以下、絶対値最小の  $m_S$  に向かって、行列サイズは大きくなっていく。大きな  $m_S$  の固有値が小さな  $m_S$  の固有値の中にも必ず現れる（同じ  $S$  で指定される  $2S+1$  重縮重状態）ことを使って、固有方程式を因数分解して次数を落とせばよい。図示すると、

	$S_1 = N/2$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	...
$m_S = S_1$	*					
$m_S = S_1 - 1$	○	*	*			
$m_S = S_1 - 2$	○	○	○	*		
$m_S = S_1 - 2$	○	○	○	○	*	
...	...		...	...	...	...

の\*のところに出てくる新しい固有値を求めていけばよい。○のところはその上と同じ値である。

$$(2) \quad \begin{array}{c} \text{○} \xrightarrow{J} \text{○} \xrightarrow{-aJ} \text{○} \xrightarrow{J} \text{○} \\ \text{S}_1 \qquad \text{S}_2 \qquad \text{S}_3 \qquad \text{S}_4 \end{array} \quad J > 0, a > 0$$

○ = spin-1/2

$$H|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle = -\frac{1}{2}(2J - aJ)|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$$

$$H|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle = -\frac{1}{2}(-aJ)|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle - J|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$$

$$H|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle = -\frac{1}{2}(+aJ)|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - J|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + aJ|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$$

$$H|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle = -\frac{1}{2}(+aJ)|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + aJ|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - J|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$$

$$H|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle = -\frac{1}{2}(-aJ)|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - J|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$$

$$m_S = 2 \quad E = (a - 2)J/2 \quad (S = 2)$$

$$m_S = 1$$

$$\frac{J}{2} \begin{pmatrix} a & -2 & 0 & 0 \\ -2 & -a & 2a & 0 \\ 0 & 2a & -a & -2 \\ 0 & 0 & -2 & a \end{pmatrix} \quad \text{の対角化から}$$

$$E = (a \pm 2)J/2, (-a \pm 2\sqrt{1+a^2})J/2$$

$S=1$ が3つと  $S=2$ が1つ

$$m_S = 0$$

$$\frac{J}{2} \begin{pmatrix} -2-a & 2a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2a & 2-a & -2 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 2+a & 0 & -2 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 2+a & -2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & -2 & 2-a & 2a \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2a & -2-a \end{pmatrix} \quad \text{から}$$

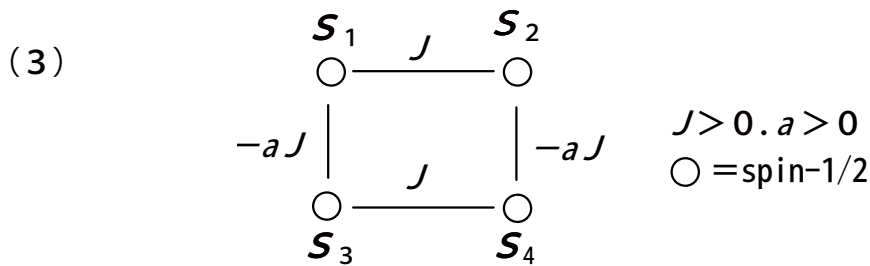
$$E = (a \pm 2)J/2, (-a \pm 2\sqrt{1+a^2})J/2, (2-a \pm 2\sqrt{4+2a+a^2})J/2$$

$S=0$ が2つと  $S=1$ が3つと  $S=2$ が1つ

基底状態:  $E = (2-a-2\sqrt{4+2a+a^2})J/2 \quad (S=0)$

第1励起状態:  $E = (-a-2\sqrt{1+a^2})J/2 \quad (S=1)$

基底状態と第一励起状態のエネルギー差は  $a$  を大きくしても頭打ち  
(端のある量子反強磁性系の特徴)



$$m_S = 2 \quad E = (a-1)J \quad (S=2)$$

$$m_S = 1$$

$$J \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & a \\ -1 & 0 & a & 0 \\ 0 & a & 0 & -1 \\ a & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{の対角化から } E = (a \pm 1)J, (-a \pm 1)J \quad (S=2, 1)$$

$$m_S = 0$$

$$J \begin{pmatrix} -1-a & a & 0 & 0 & a & 0 \\ a & 1-a & -1 & -1 & 0 & a \\ 0 & -1 & 1+a & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1+a & -1 & 0 \\ a & 0 & -1 & -1 & 1-a & a \\ 0 & a & 0 & 0 & a & -1-a \end{pmatrix} \quad \text{から}$$

$$E = (a \pm 1)J, (-a \pm 1)J, (1 - a \pm 2\sqrt{1 + a + a^2})J$$

基底状態：  $E = (1 - a - 2\sqrt{1 + a + a^2})J$  ( $S=0$ )  
 非常に安定・・・“二重結合”

※他にも教訓的な例題がたくさん考えられる。こんな場合はどうなるのだろうと思ったら、手を動かして計算してみよう。(エネルギー準位だけでなく、固有ベクトルも決めて、それがどんなスピン配列からできているのかをチェックするとよい。)

## 1.6 スピン次元と空間次元 (磁気異方性と空間異方性)

スピン次元 (磁気異方性) : ベクトル  $S$  の次元 (位置座標の次元とは別物)

Heisenberg スピン (上記) は「三次元」

XY スピン ( $S^z$ なし) は「二次元」

Ising スピン ( $S^z$ だけ) は「一次元」

※Heisenberg と XY は、スピンの向く方向を連続的に回転させることが可能 (連続対称性がある) が、Ising では二値的 (不連続)。

※磁気異方性はさらに、local なものと相互作用が異方的なものに分けられる。

Local な異方性 :  $g$  の異方性や  $D(S^z)^2$  項

異方的交換相互作用 :  $J_{ij}^x S_i^x S_j^x + J_{ij}^y S_i^y S_j^y + J_{ij}^z S_i^z S_j^z$

空間次元 (次元性, 空間異方性, サイト位置座標の次元) :

伝導体の transfer 積分  $t$  やバンド構造の次元と同様

結晶中での  $J$  のつながり方

鎖 : 一次元、層 : 二次元

ただし、

$J$  の次元性の磁性への効き方

$t$  の次元性 (バンドの異方性) の伝導性への効き方

は微妙に違う

「磁気異方性は、磁化率・磁気共鳴の実験から (簡単に) わかるが、次元性 (空間異方性) はなかなかわからない」

分子磁性研究の主目標は、物質設計による  $J$  の空間異方性の制御であるにもかかわらず、実験的検証は容易ではない。

(磁気異方性のほうは、磁性分子の軌道や配列からの予測や制御も比較的容易)

よくある間違い：「結晶の中で  $J$  がどの分子間を走っているかは、結晶に対してかける磁場の方向を変えて測定すればわかる」

磁場の方向は結晶に対するスピンの向き (磁気異方性) に関係するが、 $J$  はスピンの相対的な向き (内積  $S_i \cdot S_j$ ) だけに関係する。 $J$  と磁場方向は直接の関係はない。

異方性の原因 (量子スピン系の本筋からはややズレるが、磁気共鳴では大事 [7])

- 純粋な電子スピンは分子や結晶がどちらを向いているか知らない
- 周りの電子スピン & 軌道角運動量に教えられる

スピン-スピン双極子相互作用 (詳しくは磁気共鳴の本[7]を参照)

スピン-軌道相互作用

スピン-スピン双極子相互作用 (磁石 2 つの間の静磁気力 ~ 弱いけど遠距離まで届く)

$$\frac{g_1 g_2 \mu_B^2}{r_{12}^3} \left[ S_1 \cdot S_2 - \frac{3(S_1 \cdot r_{12})(r_{12} \cdot S_2)}{r_{12}^2} \right]$$

- 異方的な弱い交換相互作用  $S_1 K_{12} S_2$  に見える (分子間で  $K_{12}/k_B \sim 0.01$  K)

角度依存性:  $1 - 3\cos^2 \theta$

- スピンが秩序化したときの磁気構造を決める (磁化容易軸/困難軸)
- 不対電子 2 個以上の分子では、分子内異方性もつくる

(single ion anisotropy = local anisotropy)

スピン-軌道相互作用[8]  $\lambda S \cdot L$

$S = 1/2$  なら  $g$  や  $J$  に繰込まれる ( $S > 1/2$  ならゼロ磁場分裂も与える)

$g$  の異方性 => 磁化率の異方性 ( $\propto g^2$ )

$$S_i g_i \mathbf{H}_{\text{ex}} = S_i^x g_i^x H_{\text{ex}}^x + S_i^y g_i^y H_{\text{ex}}^y + S_i^z g_i^z H_{\text{ex}}^z$$

$J$  の異方性 ( $\propto (\Delta g/g)^2$ )

$$S_i J_{ij} S_j = J^x S_i^x S_j^x + J^y S_i^y S_j^y + J^z S_i^z S_j^z$$

$(S^z)_{\text{total}}$  が保存しなくなる

Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用 ( $\propto \Delta g/g$ )

$$D_{ij} \cdot (S_i \times S_j)$$

スピンどうし垂直になろうとする

対称性による制限 (サイト  $i$  と  $j$  が反転対称なら消える。)

他に実験上重要な異方性として、反磁場効果

(試料の外形に依存。常磁性状態でも無視できないことがあり、ESR の  $g$  値をズラせることもある。)

## <2> スピン系の磁性

### 2.1 マクロな系の磁性 (熱力学)

ミクロからマクロへの統計力学計算の流れ

系の Hamiltonian(エネルギー固有値)  $\rightarrow$  分配関数  $Z(H,T)$

(Boltzmann 因子:  $\exp(-E/kT)$  の和)

系が独立な  $N$  個の unit (温度  $T$  の熱浴に浸った) から成るならば,

系の分配関数  $Z = \text{unit の分配関数 } z \text{ の } N \text{ 乗 (カノニカル集合)}$

(気体のように unit が入れ替わるときは, さらに  $N!$  で割る)

分配関数  $\rightarrow$  自由エネルギー  $F = -kT \ln Z = -kT \ln z^N = -NkT \ln z$

自由エネルギー  $\rightarrow$  磁化  $M$ , エントロピー  $S$

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

磁化  $\rightarrow$  磁化率  $\chi$ , エントロピー  $\rightarrow$  比熱  $C$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \quad C = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

ついでに単位系 [9,10,11] (苦手意識を克服しよう---そのためのミソはある)

c g s では、自由エネルギー:  $\text{erg} = \text{g cm}^2 / \text{s}^2$

磁場  $H$ : Oe (=G), 磁束密度  $B$ : G

(意味は違うが  $H$  と  $B$  は同じ次元)

磁化  $M$ :  $\text{erg} / \text{Oe}$  (通称 emu) (熱力学公式  $M = -\partial F / \partial H$  と対応させよ)

体積あたり磁化率: 無次元 (通称 emu)

磁化率:  $\text{erg} / \text{Oe}^2 = \text{cm}^3$  (熱力学公式  $\chi = \partial M / \partial H$  と対応させよ)

( $\text{Oe}^2 = \text{erg} / \text{cm}^3$ )

モルあたり磁化率:  $\text{cm}^3 / \text{mol}$  (通称 emu/mol)

(反磁性・Pauli 常磁性  $\sim 10^4 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ )

Curie 定数:  $\text{cm}^3 \text{ K} / \text{mol}$  (通称 emu K/mol)

(独立な電子スピンの Curie 定数 0.375)

※磁性研究でよく使われるが、通称の emu が紛らわしく、電磁誘導が絡むと厄介

※上記の熱力学関係式と整合していることを確かめよ

S I では、自由エネルギー: J (ジュール)

磁場  $H$ : A/m (あまり使わないが、真空中の外部磁場を表すなら、真空透磁率  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$  をかけた  $\mu_0 H$  を磁束密度の次元の量として使う方法がある。)

磁束密度  $B$ : T (テスラ = 10000 G)

磁束  $\Phi$ : Wb (ウェーバー) = T m<sup>2</sup> = V s

磁化  $M$ : A/m = Wb m/H

インダクタンス  $L$ : H (ヘンリー) = Wb/A

透磁率・磁化率  $\mu, \chi$ : H/m

2.2 平均場近似 → Curie-Weiss 則 (磁性体の「状態方程式」)

$$\begin{aligned}
 H &= -2 \sum_{(i,j)} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}_{\text{ex}} \\
 &= g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \left( \mathbf{H}_{\text{ex}} - \frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j \right) \\
 &\approx g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \left( \mathbf{H}_{\text{ex}} - \frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \right)
 \end{aligned}$$

$\mathbf{S}_i = \langle \mathbf{S}_i \rangle$  として self-consistent に解く

[ ] 内第 2 項を平均場 (交換磁場) という

常磁性状態 ( $\mathbf{S}_i$  がランダムに配向) では、等方的!

$H_{\text{ex}}$  がゼロなのに  $\langle \mathbf{S}_i \rangle$  がゼロでなくなるとき、磁気秩序が生じている

$\langle \mathbf{S}_i \rangle$  が全部同符号 . . . . . 強磁性の自発磁化

$\langle \mathbf{S}_i \rangle$  が  $j$  によって符号をかえる . . . 反強磁性の副格子磁化

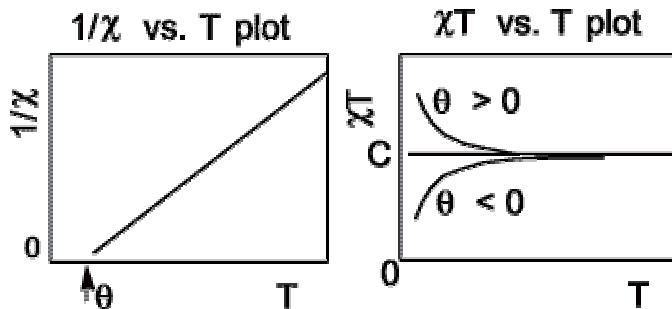
(Staggered Magnetization)

Curie-Weiss 則 (転移温度以上での平均場近似の解)

$$\chi(T) = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta} \quad (\theta=0 \text{ なら Curie 則: 理想常磁性体の状態方程式})$$

Curie 定数  $C = Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k$ : スピンの数  $N$  に比例

Weiss 温度  $\theta = 2zJS(S+1)/3k$ :  $J \times$  最近接スピンの数  $z$



高温・弱磁場 ( $g\mu_B H/kT \ll 1$ ) ではとにかく正しい

強磁場 → 飽和 (Brillouin 関数:  $S$  が大きいほど早く飽和)

低温 → 揺らぎ (短距離秩序) / 磁気秩序によるズレ

一般に高次元・大きな  $S$  で (古典スピンのなほど) よい近似

2.3 マクロ系の基底状態いろいろ

磁気秩序 = スピンの向きについて縮重した状態から 1 つが選ばれる (対称性の破れ)

強磁性・反強磁性・フェリ磁性・スパイラル磁性...

乱れた状態 = 縮重した状態 (Frustration) がそのまま凍結 = スピングラス

(エントロピーがゼロにならない)

非磁性状態 = 非縮重基底状態が量子 singlet = スピンギャップ

磁気モーメントなし、磁気秩序もなし (狭義の non-magnetic state)



(これも「乱れた状態」(quantum disordered state)に入れることがあるが、あまりよいことばではないと筆者は考える。)

$S = 1/2$  の系では、必ず並進対称性を破っている(格子ひずみ)

変わり種秩序: Kosteritz-Thoules (KT)渦 (トポロジカル秩序)

ある点の周りでスピンの向きが渦巻き状になり (vortex),

右巻きと左巻きでペアをつくるか、個々に独立であるかの相転移

---

## 2.4 スピン波近似 [6,14]

- 基底状態が磁気秩序状態であるとき有効
- 低温で有効 (基底状態に近い低エネルギー励起を記述)
- 基底状態に波数  $q$  のスピンのねじりを加える励起エネルギーを計算

Phonon の分散やバンド計算に似たものが出る。

強磁性の場合、 $E \propto J \cos(q) \sim q^2$

反強磁性の場合、 $E \propto |Jq|$                       ゼロ磁場, 異方性なし

Phonon に対応させて、magnon という励起粒子 (ボース粒子, boson) を考える。

スピンの励起は有限なので、自由 boson にはない粒子数の制限が必要

これを使って

スピンが集団で運動することによる基底状態の補正

物性量の計算

(低次元では発散しやすいので理論の改良が必要=>修正スピン波)

反強磁性スピン波について

$E(q)$  は各  $q$  で二重縮重 (磁場で「Zeeman 分裂」する)

( $S = 1/2$  の  $m_S = \pm 1/2$  に対応した「二重項」)

これは、有限系の基底一重項  $S = 0$  と第一励起三重項  $S = 1$  の間のギャップが、系のサイズを無限大にする極限でゼロになり、縮重して二重項ができたと解釈すればよい。

縮重した  $S = 0$  と  $S = 1$  = 2つの  $S = 1/2$  (等価)

---

## 2.5 磁気秩序に伴う物性の変化

- 自発磁化や顕著な異方性の発生 (スピンの向きが確定)
  - 秩序形成時に交換相互作用の役割はほとんど終わる
  - 秩序化したスピンがどの方向を向くかは、残りの異方的な相互作用 (双極子相互作用など) で決まる
  - 比熱に尖ったピークが出る (二次相転移)
  - 磁気共鳴における緩和時間の異常 (Critical slowing down)
-



## 2.6 非磁性状態の簡単な例

### 電子スピン対



褐色, 常磁性      無色, 非磁性

とにかく一番起こりやすいことの1つ (2電子系のふつうの基底状態)

2電子系の量子一重項基底状態は, 余分な安定化エネルギーをもつ  
要するにVB (結合電子対) ができること (分子内, 分子間で)

$$1 \text{ 本の VB} = 2 \text{ 電子 } \uparrow, \downarrow \text{ の一重項対} = \frac{|\dots \uparrow\downarrow \dots\rangle - |\dots \downarrow\uparrow \dots\rangle}{\sqrt{2}}$$

### 典型的な量子効果

スピンの向きは “なし” (磁気秩序なし)

量的には明確な非縮重基底状態で、その上にギャップ

### Singlet-Triplet (S-T) モデル

格子歪みあり (はじめから二量化)

局在2電子間に  $J < 0$  (反強磁性的) の場合

エネルギーギャップ  $= 2J$  (下に非磁性 singlet、上に triplet)

$kT \gg J$  では gap が無視できる --> 常磁性

$kT \ll J$  では triplet が無視できる --> 非磁性

磁化率は gap を越えて励起された triplet の数で決まる

(活性化型: 低温で指数関数的に減少)

Curie “定数” が温度変化

ここでは正統的計算で磁化率と比熱を求める

$$z(H, T) = 1 + \exp(2J/kT)[1 + 2 \cosh(g\mu_B H/kT)]$$

$$F(H, T) = -\frac{N}{2} kT \ln z(H)$$

$$M(H, T) = -\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{Ng\mu_B \exp(2J/kT) \sinh(g\mu_B H/kT)}{z(H, T)}$$

$$\chi(T) = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3k} \frac{3 \exp(2J/kT)}{1 + 3 \exp(2J/kT)} \frac{1}{T}$$

$$S(0, T) = -\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H=0}$$

$$C(0, T) = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{6NJ^2 \exp(2J/kT)}{[1 + 3 \exp(2J/kT)]^2 kT^2}$$

グラフに描いて考えてみよう:

$\chi$  や  $C$  はどんな温度変化? (Schottky 比熱) その意味は?

$T=0$  で、 $M$  の磁場依存性は?

$\chi$  や  $C$  は,  $kT = -2J$  付近で急な温度変化

これを Crossover と呼ぶ (相転移ではない。臨界点以上での気体-液体の変化と同類)

※スピנקロスオーバー転移ということばがあるが, 混同しないこと。

一次相転移: 自由エネルギー  $F$  の交差 (交点で, 安定相側の  $F$  の一次微分が不連続)

ヒステリシス (交点を行き過ぎる) を伴うことが多い。

転移には, 障壁を乗り越えること (活性化) が必要

乗り越えられない (時間がかかる) とき, 準安定状態

化学反応に類似

二次相転移: 対称性の破れ (自由エネルギー  $F$  の最小点が  $2 \sim \infty$  個に分裂)

秩序パラメータ ( $F$  の一次微分) がゼロから連続的に増加

一次元有機導体に関係の深い非磁性基底状態

Charge Density Wave (CDW) = Peierls 不安定性

新しい単位格子内で 2 個の伝導電子が非磁性化 (対形成)

バンド絶縁体: 電荷自由度の消失

Spin Peierls 状態

新しい単位格子内で 2 個の局在電子が非磁性化 (対形成)

できてしまえば, CDW と同じ状態 (区別するには壊してみる)

・これら 2 つは格子歪み (単位格子の拡大) を伴う。どちらも一次元性による「Fermi 面のネスティング」に由来する。ただし Spin Peierls 系では, 電子ではなく, スピン励起を表すソリトンの Fermi 面がネスティングする。

・転移温度以下で, 格子ひずみやエネルギーギャップがゼロから連続的に増加 (二次転移)

---

## 2.7 量子効果 vs. 磁気秩序・・・どっちになるか?

磁気秩序を有利にする条件: 異方性 (量子性 = 量子揺らぎの破壊)

高次元 (最近接スピン数)

次元性: 相手 1 個と量子 singlet をつくってスピンあたり  $3J/4$  の得

その対限りの local なもの (短距離的)

相手  $z$  個と反対向いて (Néel 状態)  $zJS \cdot S' \sim zJ/4$  の得

繰り返して遠くまで伝わる力

二次元 ( $z=3-6$ ) を境に高次元では秩序が有利

一次元系: 秩序化しない

二次元 Ising 正方格子: 秩序化する (Onsager 厳密解)

二次元量子 Heisenberg 正方格子:  $T=0$  で秩序化

二次元 XY 正方格子: KT

実際に長距離秩序が実現するかどうかは微妙な問題 (特に二次元)

(Mermin-Wagner, Kosterlitz-Thouless, ...)

---

## 2.8 スピンの揺らぎ (fluctuation) ・ ・ ・ 揺らぎということばはいろんな意味で使われる

揺らぎ：ある基準（平均値）からのズレ（時間的・空間的）

基準として，熱平衡状態，基底状態，高温一様（無秩序）状態 etc.

スピンの量子揺らぎ：スピンの方向がまっすぐ磁場方向を向かず、  
歳差運動（零点振動）していること

スピンの横揺らぎ：スピンの方向の自由度があること

スピンの縦揺らぎ：スピンの大きさの自由度があること

反強磁性揺らぎ：（常磁性に対して）反強磁性的相関が成長すること（反強磁性相関と呼ぶほうがよいと思います、個人的には）

量子 singlet の中では、量子揺らぎが最大、対全体として横揺らぎも縦揺らぎもゼロ

注意：非磁性 singlet 状態を“乱れた状態”と呼ぶことがある

注意：磁気秩序のない量子状態をスピン液体と総称することがある

---

## 2.9 平均場近似の拡張

(1) 基本単位（多スピン原子，分子，クラスターなど）を独立系として解き、その温度変化するモーメントが平均場の中に置かれたと考える。（Curie 定数が温度変化すると考える。）

例：Bleany-Bower 式

強い強磁性的  $J$  でカップルしたスピンの対ができていて、対の間に弱い相互作用が働くとき、後者を平均場で扱う。（ $J > 0$  の ST model × Curie Weiss）

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k} \frac{3\exp(2J/kT)}{1+3\exp(2J/kT)} \frac{1}{T-\theta}$$

※注意： $k|\theta| \ll J$  であるべき。ほぼすべてのスピン対が三重項になってはじめて平均場に意味がある。

※注意：同じ理由で  $J < 0$  での適用には疑問。（ $\theta$  が重要になる低温では、磁気モーメントをもつスピン対が急速に希薄になっていき、その間の相互作用を平均場として扱うことは無意味）。

(2) 結晶内の鎖間または層間の相互作用  $J$  を平均場として扱う [15,16]。

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - (2zJ/Ng^2\mu_B^2)\chi_0}$$

$\chi_0$ : 鎖または層の磁化率,  $z$ :  $J$  で相互作用する隣接サイト数

※鎖や層が一次元(二次元)強磁性体なら、低温で鎖や層の量子数  $S$  が大きくなり、この平均場はよい近似。

---

## < 3 > 低次元スピン系

### 3.1 一次元系

Spin-1/2 一次元鎖  $\dots J \dots J' \dots J \dots J' \dots J \dots$

$J, J' > 0$  (強磁性的)

基底状態は強磁性 (ただし一次元最近接系なので  $T_C = 0$ )

VB なし

$\chi$  は低温に向かって単調増大

$J < 0 < J'$  ( $J' \rightarrow \infty$  で Haldane 系)

$J < J' < 0$  (Alternating antiferromagnetic Heisenberg chain)

$J$  のところに VB (入り方は unique に決まる)

基底状態は非磁性 singlet

その上の励起状態 (triplet-like) との間にギャップ

$\chi$  は丸いピークを持って、 $T \rightarrow 0$  で  $\chi \rightarrow 0$  (ギャップ)

$T = 0$  で、 $M$  は有限の  $H$  から急に立ち上がる (ギャップ)

Spin Peierls 系の基底状態もこれと同じ

$J = J' < 0$  (Uniform Heisenberg Chain)  $\dots$  特異点

いわゆる Bonner-Fisher

基底状態はスピン液体の一例 (Cf. RVB)

VB の入り方は unique でない (縮重)

1 つに決めると並進対称性が破れる

ギャップなし

スピン相関は距離のベキで減衰

$\chi$  は丸いピークを持って、 $T \rightarrow 0$  で  $\chi > 0$  (gapless)

$\frac{\partial}{\partial T} \chi$  は  $T \rightarrow 0$  で発散する

この挙動が理論的に予言され、まもなく TCNQ ラジカル系の系で実例が見つかった [17,18]

$T = 0$  で、 $M$  は  $H = 0$  から linear に立ち上がる (gapless)

Bethe-Hulthen の厳密解がある

基底エネルギー:  $E = [1 + 2(2\log 2 - 1)]NJ/2$

励起エネルギー:  $\Delta E(q) = -J\pi |\sin q|$  (des Cloiseaux-Pearson モード)

この励起はスピン波ではなく、VB の入る場所をずらせてできる欠陥 (kink = スピンソリトン) を表している。

### 3.2 Haldane 系と VBS (Valence Bond Solid) [12,19]

Haldane's conjecture

「一次元 Heisenberg スピン鎖の基底状態は、

$S = 1/2, 3/2, \dots$  (半奇数) のとき gapless、

$S = 0, 1, 2, \dots$  (整数) のとき、縮退なしで gap の下」 ( $S = 0$  の場合は自明)

なにゆえ striking だったか？

古典的理論からすると、 $S$  が整数か否かで

系の基底状態の性質が定性的に異なるのが信じ難い

$S =$  半奇数のとき、スピン波理論がよい近似

励起状態は、基底状態のスピンを少しずつねじったもの

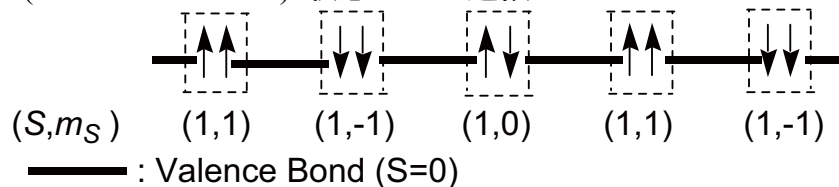
一次元の場合、反強磁性スピン相関が距離のべき関数

$S =$  整数のとき、スピン波理論は破綻

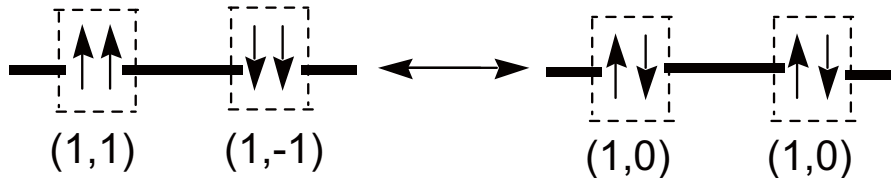
基底状態のスピンをねじった状態が無意味

Haldane 基底状態の理解

次の VBS (Valence bond solid) 状態がよい近似



- ( $S, m_S$ ) は、VB 両端が  $S = 0$  になるように
- 量子的に揺らいでいる (ゼロ点振動)



三重項の内部揺らぎと VB の一重項反対称性がマッチ

- ミソは、 $S = 1$  が 2 電子からできていること
- 次の Hamiltonian は VBS が厳密な基底状態

$$\sum_j \left[ \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_{j+1} + \frac{1}{3} (\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_{j+1})^2 \right]$$

基底状態の別の表現 (隠れた秩序)

$m_S = 1$  と  $-1$  が交互に並んだ状態に適当に  $m_S = 0$  を挟んだもの  
(これを称して乱れているという)

ちょっと考えればわかるが、 $m_S$  の配列として、

1,1 とか 1,0,1 とか -1,-1 とか -1,0,0,-1 などは、VBS 配列を破壊している  
スピン相関

距離の指数関数で非常に速く減少

一般に、化学結合系の結合力はかなり局所的

$m_S=1$  と  $-1$  の間に  $m_S=0$  をいくつか挟んでもよいことに対応

### VBS 基底状態からの励起

スピンを少しずつねじったスピン波状態ではない

(そもそもねじるべきスピンの消失している)

VBS を 1 つ取り除いた状態 (の線形結合) ~ 三重項

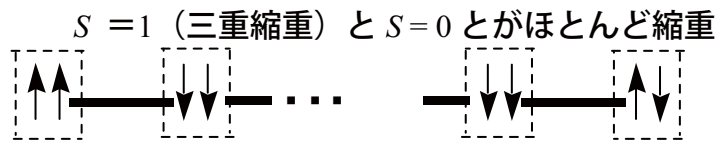
VBS の除去 = local に見れば S-T model の Crossover

### 有限 Haldane 鎖の特徴 (疑似四重縮重)

反強磁性スピン相関は短距離で減衰

--> VBS に参加しない両端のスピンはほとんど無相関

--> 両端の 2 スピンについて、



Almost Decoupled

要するに、ほとんど常磁性

### Haldane 系の仲間

#### 一次元系

$J < 0 < J'$  ( $J' \rightarrow \infty$  で Haldane 系)

$J < J' < 0$  (Alternating antiferromag. Heis. chain)

いずれも非磁性一重項基底状態の上に gap

$J < J' < \infty$  で、相転移はない ( $J'$  が ferro だろうと antiferro だろうと...)

熱力学的には同じ性質

励起状態の波数依存性が異なるのみ (励起三重項をつくる場所の問題)

VBS が一意的につくれる系である

### 有限系

端 (不対電子) がない系 = 非磁性分子 (たいていの有機分子) 全般

端 (不対電子) がある系 --> 疑似四重縮重を示す系 (量子効果の効き具合)

### 二次元以上

一意的な VBS の構成可能性 (トポロジー条件) :

スピン量子数の2倍  $2S$  が、最近接数の整数倍かどうか？

例)  $S=3/2$  の蜂の巣格子 (グラフアイト型)

$S=2$  の正方格子、ダイヤモンド格子、etc.

(ポリエチレンもダイヤモンドも原子間距離が長ければ...)

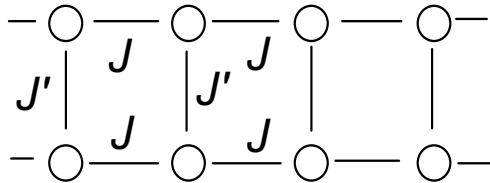
だが、高次元になるとスピン相関が伸びる → 磁気秩序の可能性

Spin ladder (偶数本鎖)

Spin ladder の磁性 (基底状態) : まだ未解決の問題あり

leg (梯子の長手方向) :  $J$

rung (梯子の踏むところ) :  $J'$



$J, J' > 0$

強磁性

$J, J' < 0$

- 偶数本 (2-leg ladder etc.) : spin gap あり
- 奇数本 (3-leg ladder etc.) : spin gap なし

$J' < 0 < J$

leg 1本が古典スピン --> Neel 反強磁性？

$S=0$  の一次元鎖 -----> 非磁性 with spin gap ?

$J'/J$  に依存して基底状態が変わるはず

$J < 0 < J'$

Haldane からの類推で行けば、

- 偶数本 (2-leg ladder etc.) : spin gap あり
- 奇数本 (3-leg ladder etc.) : spin gap なし

ところが、VBSの作り方は一意的とは限らない

### 3.3 二次元系

二次元 Heisenberg 強磁性体

$T=0$  まで長距離秩序なし (Mermin-Wagner 定理)

Ising なら相転移する

K T (Kosteritz-Thouless) 転移 (XY model)

ある温度以下で磁化率発散

その温度以下: スピンの渦 vortex が対をつくる

渦はエネルギーが高いので少ない

その温度以上: スピンの渦は無制限にできる



二次元 Heisenberg 反強磁性体 ( $S=1/2$ ) (高温超伝導の母体)

基底状態は反強磁性秩序化していると信じられている

$T=0$  まで長距離秩序なし、gap なし、と信じられている

$\chi$  の挙動は一次元 uniform chain と似ている ( $T=0$  付近は異なる)

一次元と二次元を  $\chi$  の温度依存性だけで区別するのは危なっかしい

---

### 3.4 弱い鎖間・層間相互作用の役割 (現実の物質)

短距離秩序 (short range order) --> 長距離秩序

短距離秩序で鎖・層の  $S$  が大きくなったら (鎖内・層内相関が発達したら)

「古典化」する → 平均場で補正可能

---

### 3.5 三次元: frustration がなければたいてい秩序化する

立方格子  $S=1/2$  反強磁性 Heisenberg model は証明あり

---

### 3.6 $\chi$ の数値表現 (例)

$S=1/2$  Uniform 反強磁性 Heisenberg 鎖 (いわゆる Bonner-Fisher) [20]

$$|J|\chi(T) = (Ng^2 \mu_B^2 / kT) P(x)/Q(x)$$

$$P(x) = 1/4 + 0.14995x + 0.30094x^2$$

$$Q(x) = 1 + 1.9862x + 0.68854x^2 + 6.0626x^3$$

$$x = |J|/kT \quad (0 < x < 2)$$

$S=1/2$  交代反強磁性 Heisenberg 鎖 (Alternating:  $\cdots J \cdots \alpha J \cdots J \cdots \alpha J \cdots$ ) [21]

$$|J|\chi(T) = (Ng^2 \mu_B^2 / kT) P(x)/Q(x)$$

$$P(x) = 1/4 + Bx + Cx^2$$

$$Q(x) = 1 + Dx + Ex^2 + Fx^3$$

$$x = |J|/kT \quad (0 < x < 2)$$

$0 < \alpha < 0.4$  で、

$$B = -0.12587 + 0.22752 \alpha$$

$$C = 0.019111 - 0.13307 \alpha + 0.50967 \alpha^2 - 1.3167 \alpha^3 + 1.0081 \alpha^4$$

$$D = 0.10772 + 1.4192 \alpha$$

$$E = -0.0028521 - 0.42346 \alpha + 2.1953 \alpha^2 - 0.82412 \alpha^3$$

$$F = 0.37754 - 0.067022 \alpha + 6.9805 \alpha^2 - 21.678 \alpha^3 + 15.838 \alpha^4$$

$0.4 < \alpha < 1$  で、

$$B = -0.13695 + 0.26387 \alpha$$

$$C = 0.017025 - 0.12668 \alpha + 0.49113 \alpha^2 - 1.1977 \alpha^3 + 0.87257 \alpha^4$$

$$D = 0.070509 + 1.3042 \alpha$$

$$E = -0.0035767 - 0.40837 \alpha + 3.4862 \alpha^2 - 0.73888 \alpha^3$$

$$F = 0.36184 - 0.065528 \alpha + 6.65875 \alpha^2 - 20.945 \alpha^3 + 15.425 \alpha^4$$



$S = 1/2$  二次元反強磁性 Heisenberg 正方格子 [22]

$$|2J|\chi(T) = (Cg^2/4T) [1 + P(x)/(1+Q(x))] \quad (\text{原論文の誤植訂正})$$

$C$ : Curie 定数

$$P(x) = 0.998556x - 1.28534x^2 + 0.656313x^3 + 0.235862x^4 + 0.277527x^5$$

$$Q(x) = -1.84279x + 1.14141x^2 - 0.704192x^3 - 0.189044x^4 - 0.277545x^5$$

$$x = -|2J|/T$$

※これらの式の出典論文には、数値計算結果に対する fitting で得たと記されている。しかし、このような有理式=(多項式)/(多項式)の表式は、一般に高温展開(磁化率など物性量を  $J/T$  のべき級数で求めたもの)からパデ Padé 近似子の手法で直接得られる形である。特に uniform chain や正方格子ではかなり高次まで高温展開の級数が求められており [23,24]、そこからパデ近似子を作って用いる方が、根拠が明確で現在では推奨される。(高温展開の級数そのままでは収束性が悪く、データの解析には役立たない。)パデ近似子の数学は文献参照 [25]。

※なお、 $|J|\chi$  が  $T/J$  (の逆数) の関数として、 $J$  自体によらない形で与えられることを銘記しておくといよい。 $\chi$  を  $T$  に対してプロットしたとき、 $\chi$  のピークは  $J$  をパラメータとして  $\chi_{\max} T_{\max} = \text{const.}$  の曲線上を動き、 $|J|$  を大きくすれば  $\chi_{\max}$  は  $|J|$  に反比例して減少し、 $T_{\max}$  は  $|J|$  に比例して増える。

### 3.7 Frustration (低次元に限った話ではない)

古典系の例:

Ising 三角格子 (基底状態は  $\infty$  重縮重)

$T = 0$  でエントロピー non-zero (スピングラス) (熱力学第三法則の対象外)



などの混合

古典 Heisenberg 三角格子 ( $S$  を演算子ではないベクトルとする,  $S = \infty$ )

120 度構造の秩序 (スパイラル秩序の一種)

ある三角形ではたとえば  の 2 通りが可能  
(カイラリティ自由度, 二重縮重)

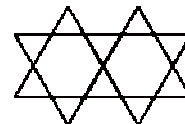
量子 Heisenberg 三角格子

120 度構造の秩序が基底状態と信じられている

が、あまりにも弱い秩序で、实例はまだ見つかっていない

量子 Heisenberg Kagomé 格子

基底状態もその上の励起状態も  $S = 0$  らしい  
(その本性はまだよくわかっていない)



量子スピンの立場で見ると,  $S = 1/2$  3つの正三角反強磁性系の状態は



という共鳴状態にある。

この線形結合係数（1の3乗根）の位相差が、右回り（ $-120^\circ$ ）と左回り（ $120^\circ$ ）の2通り可能で、二重縮重（スピンの向き  $m_s$  を入れると4重）

カイラリティ chirality

スピンの回轉變換（スピノル演算）を使うと、この共鳴は120度構造と等価

### 3.8 低次元系のまとめ

- 揺らぎが大きい（なかなか磁気秩序を示さない）
- 量子効果が強い（最近接数が少ない，磁気秩序ができにくい）
- 非磁性基底状態になるか否かはVBのトポロジーで決まる
- 反強磁性が non-uniform に入ると、VBSができて  
ゼロ次元に持っていかれる（かえって次元性を下げる）

## < 4 > 強相関係の磁性

### 4.1 Hubbard model と Heisenberg model

#### 4.1.a Two-site Hubbard model (水素分子の模型)

$$H = -t \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{1\sigma}^+ c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^+ c_{1\sigma}) + U(n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow})$$

$t$ : transfer 積分 (Hückel の共鳴積分と同内容)

$U$ : on-site Coulomb 反発

$c^+, c$ : fermion 演算子

$$c^+ |0\rangle = \pm |1\rangle, c^+ |1\rangle = 0$$

$$c |0\rangle = 0, c |1\rangle = \pm |0\rangle$$

符号: 左に電子が偶数個なら+, 奇数個なら-

反交換関係:

$$c_j^+ c_k^+ = -c_k^+ c_j^+, c_j c_k = -c_k c_j$$

$$c_j c_k^+ = \delta_{jk} - c_k^+ c_j$$

$n$ : 数演算子

$$n_k = c_k^+ c_k$$

#### 2 電子のとりうる状態 (6通り)

$$|\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle, |\uparrow \downarrow, 0\rangle, |0, \uparrow \downarrow\rangle$$

について,  $H$  の  $6 \times 6$  行列表示を求める。

$$(c_{1\uparrow}^+ c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^+ c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^+ c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow}) |\uparrow, \uparrow\rangle = 0$$

$$(c_{1\uparrow}^+ c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^+ c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^+ c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow}) |\downarrow, \downarrow\rangle = 0$$

$$\begin{aligned} (c_{1\uparrow}^+ c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^+ c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^+ c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow}) |\uparrow, \downarrow\rangle &= c_{2\uparrow}^+ |0, \downarrow\rangle - c_{1\downarrow}^+ |\uparrow, 0\rangle \\ &= |0, \uparrow \downarrow\rangle + |\uparrow \downarrow, 0\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (c_{1\uparrow}^+ c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^+ c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^+ c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow}) |\downarrow, \uparrow\rangle &= -c_{1\uparrow}^+ |\downarrow, 0\rangle + c_{2\downarrow}^+ |0, \uparrow\rangle \\ &= -|\uparrow \downarrow, 0\rangle - |0, \uparrow \downarrow\rangle \end{aligned}$$

$$(c_{1\uparrow}^+ c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^+ c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^+ c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow}) |0, \uparrow \downarrow\rangle = |\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle$$

$$(c_{1\uparrow}^+ c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^+ c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^+ c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow}) |\uparrow \downarrow, 0\rangle = |\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle$$

$|\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle, |\uparrow \downarrow, 0\rangle, |0, \uparrow \downarrow\rangle$  は互いに直交するから,

$$\begin{array}{cccccc}
t & |\uparrow, \uparrow\rangle & |\downarrow, \downarrow\rangle & |\uparrow, \downarrow\rangle & |\downarrow, \uparrow\rangle & |0, \uparrow\downarrow\rangle & |\uparrow\downarrow, 0\rangle \\
\langle\uparrow, \uparrow| & & & & & & \\
\langle\downarrow, \downarrow| & & & & & & \\
\langle\uparrow, \downarrow| & & & & t & t & \\
\langle\downarrow, \uparrow| & & & & -t & -t & \\
\langle 0, \uparrow\downarrow| & & t & -t & & & \\
\langle\uparrow\downarrow, 0| & & t & -t & & & 
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc}
U & |\uparrow, \uparrow\rangle & |\downarrow, \downarrow\rangle & |\uparrow, \downarrow\rangle & |\downarrow, \uparrow\rangle & |0, \uparrow\downarrow\rangle & |\uparrow\downarrow, 0\rangle \\
\langle\uparrow, \uparrow| & & & & & & \\
\langle\downarrow, \downarrow| & & & & & & \\
\langle\uparrow, \downarrow| & & & & & & \\
\langle\downarrow, \uparrow| & & & & & & \\
\langle 0, \uparrow\downarrow| & & & & U & & \\
\langle\uparrow\downarrow, 0| & & & & & U & 
\end{array}$$

$|\uparrow, \uparrow\rangle \quad |\downarrow, \downarrow\rangle$  はそのまま  $E=0$  の固有状態

$$\begin{array}{cccccc}
H & |\uparrow, \downarrow\rangle & |\downarrow, \uparrow\rangle & |0, \uparrow\downarrow\rangle & |\uparrow\downarrow, 0\rangle & \\
\langle\uparrow, \downarrow| & & & -t & -t & \\
\text{残りの} & \langle\downarrow, \uparrow| & & t & t & \text{の対角化} \\
\langle 0, \uparrow\downarrow| & -t & t & U & & \\
\langle\uparrow\downarrow, 0| & -t & t & & U & 
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccc}
H & \frac{|\uparrow,\downarrow\rangle+|\downarrow,\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} & \frac{|\uparrow,\downarrow\rangle-|\downarrow,\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} & \frac{|0,\uparrow\downarrow\rangle+|\uparrow\downarrow,0\rangle}{\sqrt{2}} & \frac{|0,\uparrow\downarrow\rangle-|\uparrow\downarrow,0\rangle}{\sqrt{2}} \\
\frac{\langle\uparrow,\downarrow|+\langle\downarrow,\uparrow|}{\sqrt{2}} & & 0 & & \\
\frac{\langle\uparrow,\downarrow|-\langle\downarrow,\uparrow|}{\sqrt{2}} & & 0 & & -2t \\
\frac{\langle 0,\uparrow\downarrow|+\langle\uparrow\downarrow,0|}{\sqrt{2}} & & -2t & & U \\
\frac{\langle 0,\uparrow\downarrow|-\langle\uparrow\downarrow,0|}{\sqrt{2}} & & & & U
\end{array}$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{U + \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U \end{pmatrix}$$

基底状態 (一重項・結合性) :  $E = \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}$

三重項状態 (非結合性) :  $E = 0$   
 $|\uparrow,\uparrow\rangle, (|\uparrow,\downarrow\rangle+|\downarrow,\uparrow\rangle)/\sqrt{2}, |\downarrow,\downarrow\rangle$

イオン化状態 (一重項) :  $E = U$

反結合性的状態 (一重項) :  $E = \frac{U + \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}$

基底一重項状態  $\rightarrow$  三重項状態の励起エネルギー

$$\Delta E = -\frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}$$

$$\approx 4t^2 / U \quad (U \gg t)$$

$$\approx 2t - U/2 + U^2 / 16t \quad (U \ll t)$$

これを交換相互作用と見なして、 $2J$ と書く (kinetic exchange)

( $t$ なしでも出てくるものは potential exchange という)

$U$ がゼロなら, MO法と一致 (三重項やイオン化状態の非結合性を含めて)

$U$ が大きくなると, 基底一重項が不安定化

一般に、電子相関が強くなると ( $U/t \rightarrow$ 大)、

イオン化配置 (電荷が偏った状態) が不安定化 (局在化 = 電荷自由度減少)

--> 基底一重項の安定化への寄与減少 (反強磁性  $J$  の絶対値減少)

--> 磁性 (スピン自由度) が出やすくなる (一重項電子対よりも常磁性に)

MO/バンドの一電子描像 (局在配置 + イオン化配置) から、

Heitler-London 描像 (局在スピン配置) へ

電荷自由度 vs. スピン自由度: 互いに拮抗 ( $\uparrow$ と $\downarrow$ が1サイトに集中するか分離するか)

以下、強相関 ( $U \gg t$ ) とする

基底状態付近  $\dots 2J=4t^2/U$  の Heisenberg model で記述

(スピン自由度のみ考慮)

一般に、 $U \gg t$  の Hubbard model は摂動論によって

$2J=4t^2/U$  の Heisenberg model に帰着

#### 4.1.b $t$ - $J$ Model

ホールの占有数を制限:  $n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow} = c_{j\uparrow}^+ c_{j\uparrow} + c_{j\downarrow}^+ c_{j\downarrow} = 1 - \delta$

次の変換で、スピン演算子をつくる

$$S_j^z = (n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow})/2,$$

$$S_j^x = (c_{j\uparrow}^+ c_{j\downarrow} + c_{j\downarrow}^+ c_{j\uparrow})/2$$

$$S_j^y = i(c_{j\downarrow}^+ c_{j\uparrow} - c_{j\uparrow}^+ c_{j\downarrow})/2$$

$$\begin{aligned} H &= -t \sum_{(j,k)} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{j\sigma}^+ c_{k\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{k\sigma}) + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \\ &\rightarrow -t \sum_{(j,k)} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (1 - n_{j,\sigma}) c_{j\sigma}^+ c_{k\sigma} (1 - n_{k,-\sigma}) + \mu \sum_j \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{j\sigma}^+ c_{j\sigma} \\ &\quad + 2J \sum_{(j,k)} \left[ \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_k - (n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow})(n_{k\uparrow} + n_{k\downarrow})/4 \right] \\ &\rightarrow -\delta t \sum_{(j,k)} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{j\sigma}^+ c_{k\sigma} \\ &\quad + 2J \sum_{(j,k)} \left[ (c_{j\uparrow}^+ c_{j\downarrow} c_{k\downarrow}^+ c_{k\uparrow} + c_{j\downarrow}^+ c_{j\uparrow} c_{k\uparrow}^+ c_{k\downarrow}) - (n_{j\uparrow} n_{k\downarrow} + n_{j\downarrow} n_{k\uparrow}) \right] / 2 \end{aligned}$$

第1項: 電荷自由度、第2項: スピン自由度 ( $t$ - $J$  model)

$\delta$ : 占有数制限 (half-filled で  $\delta = 0$ )

さらに、

$$H \rightarrow -\delta t \sum_{(j,k)} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{j\sigma}^+ c_{k\sigma} - 2J \sum_{(j,k)} b_{jk}^+ b_{jk},$$

$$b_{jk}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{j\uparrow}^+ c_{k\downarrow}^+ - c_{j\downarrow}^+ c_{k\uparrow}^+)$$

$$b_{jk} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{j\uparrow} c_{k\downarrow} - c_{j\downarrow} c_{k\uparrow})$$

第2項：VBのエネルギー（見かけ上はVBの一体問題）

( $b^+, b$  : singlet VBの生成・消滅演算子)

これも  $t$ - $J$  model（スピン自由度はVBの形成・切断で表現）

寄り道（VBのもつ対称性）：

局所 gauge 不変性：  
 $c_{j\sigma}^+ \longrightarrow \exp(-i\theta_j) c_{j\sigma}^+$   
 $c_{j\sigma} \longrightarrow \exp(i\theta_j) c_{j\sigma}$  で  $b^+, b$  不変

--> 局所量子位相  $\theta_j$  の任意性 = 局所粒子数保存

--> “ベクトルポテンシャル”（磁気；運動量）と

“スカラーポテンシャル”（電気；座標）の任意性

Gauge 変換：

$$A \longrightarrow A + \text{grad } u$$

$$V \longrightarrow V - \partial u / \partial t$$

$$\Psi \longrightarrow \Psi \exp(i e u / \hbar)$$

粒子の遍歴 --> 位相を揃える

粒子の局在 --> 数を保つ

・・・化学結合 ( $b^+, b$ ) の物理的本性でもある

Hamiltonian の Transfer 項も局所 gauge 不変となるには、

$$t_{jk} \rightarrow t_{jk} \exp[i(\theta_k - \theta_j)]$$

ベクトルポテンシャル  $A$  があれば、

$$t_{jk} \text{ は } t_{jk} \exp[i e a A_{ki}]$$

局所 gauge 不変条件から、

$$c_{j\sigma}^+ = f_{j\sigma}^+ b_j$$

$$c_{j\uparrow}^+ c_{j\uparrow} + c_{j\downarrow}^+ c_{j\downarrow} \longrightarrow f_{j\uparrow}^+ f_{j\uparrow} + f_{j\downarrow}^+ f_{j\downarrow} + b_j^+ b_j = 1$$

つまり電子を、

up-spin と down spin、電荷 0 の fermion  $f$

spin なし、電荷+1 の boson (ホール)  $b$   
に分解

分解したまま ( $f$ と $b$ が別々に励起できる) なら、  
スピン-電荷分離 (Luttinger liquid など)

スピン-電荷分離と分子の問題については後述

#### 4.2 有限系のトポロジー (Connectivity)・・・Lieb 定理など [1, 27, 29, 30]

あるいは Longuet-Higgins conjecture

Lieb-Mattis 定理

Lieb 定理 (half-filled Hubbard model)

Lieb-Mattis 定理 (量子反強磁性 Heisenberg model)

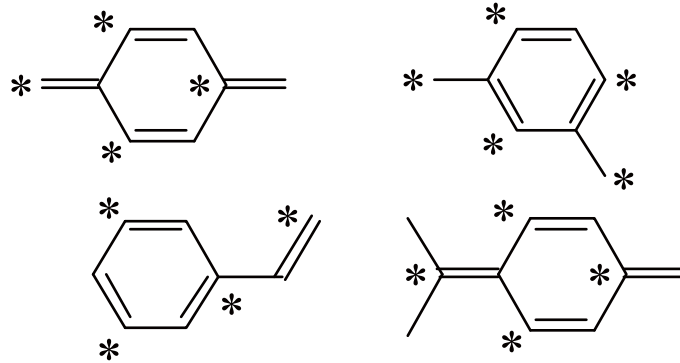
Longuet-Higgins 予想 (Hückel 交互炭化水素)

前提: bipartite (二分割可能) 格子で最近接相互作用のみ考える

Bipartite とは, A, B 2つの副格子に分割できて,

Aの最近接は全部B、Bの最近接は全部A (物理の用語)

= “交互 (炭化水素) 系”・・・奇数員環を含まない系 (化学の用語)



基底状態の  $S = | \text{*付原子数} - \text{*なし原子数} | / 2$

上図の分子の基底状態の  $S$  はそれぞれいくつ? (トポロジカル条件)

副格子AとBが同じサイト数 (有限) なら、基底状態は1つで  $S = 0$  (偶交互系)  
サイト数が異なれば、基底状態で、

$S = [\text{非結合性軌道 (電子) の数}] / 2 = | \text{サイト数の差} | / 2$  (奇交互系)

後述の分子磁性のトポロジカル規則の基礎

無限系への外挿 (要注意! 簡単な話ではない!)

$S = 0$  基底状態がそのまま無限系の非磁性状態になる

とは限らない

・エネルギーギャップが有限にとどまるか?



有限 --> 非磁性基底状態

ゼロ --> 対称性が破れるか？

破れない --> 常磁性 (スピン液体)

(例えば一次元 Heisenberg 鎖)

破れる --> 磁気秩序 (Néel 反強磁性)

(縮重基底状態: スピンを全部反転したものが同じエネルギー)

スピンの反転 = 時間反転

磁気秩序とは、縮重状態の1つを選んで時間反転対称性を破ること

※単純 MO 法 (弱相関) と量子スピンモデル (強相関)

たいていの場合、似た基底状態を与える (少なくとも定性的に OK)。

(フラストレーションがあっても、奇数電子でも)

要注意な場合:

- 縮重軌道にスピンがあって、フント則を考慮するとき  
(直交 MO 間の potential exchange は、ふつうのスピンモデルには入れていない)

Jahn-Teller 変形で縮重が解ければ、この問題は生じない

- Hückel 則はスピンモデルからは出てこない

シクロブタジエンもベンゼンと同様 (下記 RVB) になる

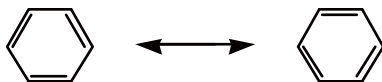
### 4.3 RVB

VBS = VB の "固体"

RVB = VB の "液体" = VB を置く位置が unique でない

2つ以上の VB 配置が共鳴し合って基底状態

(要するに、VB 法のベンゼンの取扱い)



注意: 「VB の "液体"」という言葉を受ると、

非磁性基底状態だと思ってしまうが、無限系ではそうとは限らない

反例: gap がゼロに向かう場合 (Bonner-Fisher)

VB の集団の中に、あぶれたスピンが混じっている

共鳴のメカニズム

1) スピンの量子性 (交換量子トンネル)

1-2-3 系で

$m_S = 1/2$  の 1-2 間 VB 状態  $\psi = (|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2}$  に

$S_2 \cdot S_3$  を作用させると、

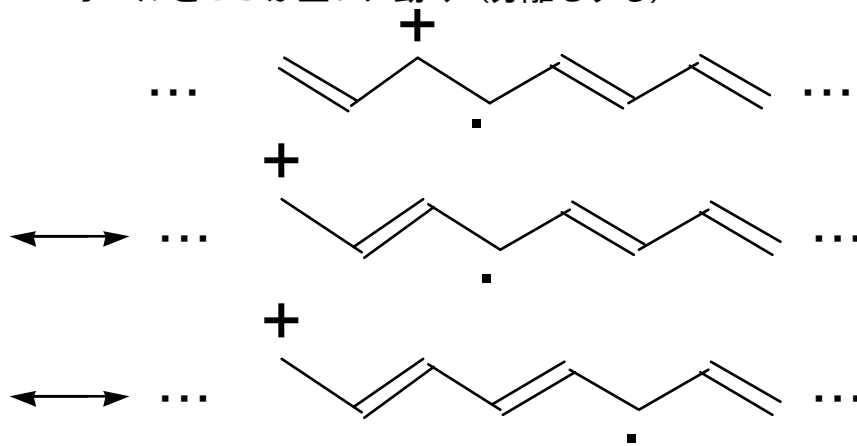
$$\left[ S_2^z S_3^z + \frac{1}{2} (S_2^+ S_3^- + S_2^- S_3^+) \right] \psi = -\frac{1}{4} \psi + \frac{1}{2\sqrt{2}} |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$$

$$= \frac{1}{2} \frac{|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} + \frac{1}{4} \frac{|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$$

第1項：2-3間VB, 第2項：1-2間三重項  
つまり、1-2VBが壊されて2-3VBができる  
注意：電荷自由度なしでもRVBはあり得る

2) 電子の遍歴性 (half-filled でない場合)

ホールとVBが互いに動く (分離もする)



高温超伝導で有名になったもの

結合交代なしのポリアセチレンや K-TCNQ

VBをつくる反強磁性相関に関する spin (pseudo)gap?

--> VBの切断エネルギー~J

--> 超伝導機構に関係がある? (延々と論争中)

Jとtは、VBを動かすという点では似ているという話  
だが、1)と2)ではかなり性質が違いそうである

## < 5 > 強相関複数軌道系

単一軌道 Hubbard 模型

= 電荷自由度とスピン自由度のつづしあい

--> 非磁性金属 (Fermi 液体、Luttinger 液体...)

--> 反強磁性 Heisenberg 模型 (VB, スピンの量子効果...)

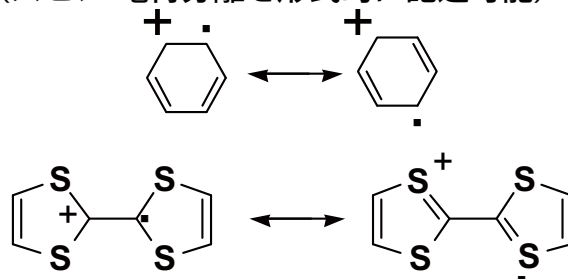
どうひねくっても、強い磁性は出てこない

強磁性や遍歴電子磁性 (伝導性+磁性) は単一軌道の制限を外してはじめて出てくる

### 5.1 有限系=分子内強相関・・・まずは有限系=分子内の考察から...[1, 2]

$\pi$  電子系にホールを 1 個ドーピングした系の模型

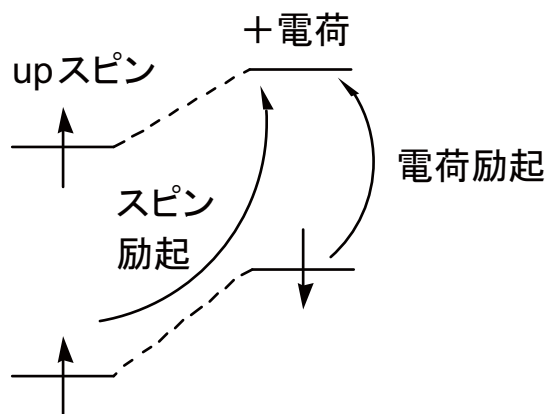
VB 法 (スピン-電荷分離を形式的に記述可能)



MO 法

1 つの Slater 行列式 (電子配置) で,  $S^z$  と  $S^2$  の固有関数をつくる (スピンの回転対称性を維持) という制限 (Restricted Hartree-Fock, RHF) では, スピン-電荷は必ず一致

MO 法に強相関=スピン-電荷分離の描像を持ち込むと

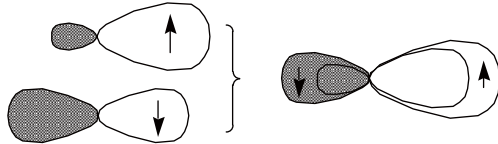


Unrestricted HF (UHF) MO

(このままでは  $S^2$  の固有関数でないことに注意)

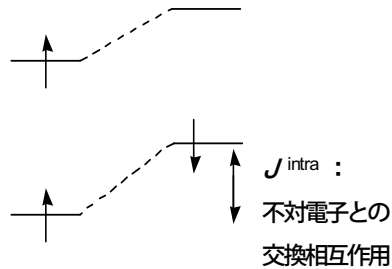
スピン分極 =  $\uparrow$  軌道と  $\downarrow$  軌道のエネルギー差が発生

↑軌道と↓軌道の形も異なってくる



分子内に「磁気秩序」的状況が発生  
 (数が違うので↑, ↓スピンを非等価に扱って、  
 対称性を破ってしまう)

スピン分極の原因=分子内 Coulomb 反発 (Exchange)



別のいい方：不對電子による“内部磁場”で  
 一重項VB (下の軌道) が緩められた

## 5.2 スピン分極とトポロジー

スピン分極が強い分子の形・・・トポロジー条件

3 π 電子 系の例	アリルラジカル <chem>H2C-CH=CH2</chem>	ブタジエニル カチオンラジカル <chem>H2C-CH=CH-CH2+</chem>
π 軌道準位 と π-MO の形		
	<p>非結合性軌道</p> <p>↑</p> <p>↓</p> <p>↑</p> <p>↓</p>	<p>↑</p> <p>↓</p> <p>↑</p> <p>↓</p>
	<p>↑</p> <p>↓</p> <p>↑</p> <p>↓</p>	<p>↑</p> <p>↓</p> <p>↑</p> <p>↓</p>
	<p>↑</p> <p>↓</p> <p>↑</p> <p>↓</p>	<p>↑</p> <p>↓</p> <p>↑</p> <p>↓</p>
スピン密度	<p>↑</p> <p>↓</p> <p>↑</p> <p>↑</p> <p>↑</p>	<p>↑</p> <p>↑</p> <p>↑</p> <p>↑</p> <p>↑</p>
	<p>奇交互系</p>	<p>偶交互系</p>
	<p>SOMOがない場所に、 外部と相互作用可能な 負(↓)のスピンドensity が出る</p>	<p>すべてのC上に↑ スピンのあるので、 ↓スピンの逃げる 余地がありません</p> <p>スピンドensityはSOMO (↑)の電荷密度に ほぼ等しい(↓成分 は、同軌道の↑成分 とほぼ打ち消し合う)</p>

- 不対電子軌道の節が原子上 = 奇交互系
- 分子内交換相互作用  $J^{\text{intra}}$  を大きくするには、  
SOMO と HOMO がともに振幅をもつ原子(団)の  
on-site Coulomb 反発を大きく

こうして、分子内に“反強磁性”（フェリ磁性）を発生させることが可能  
複数軌道の関与が本質的

※ちなみに、非交互系（奇数員環）ではフラストレーションによってスピン分極（分子内「磁気秩序」）は弱められる

トポロジータ的なスピン分極制御 = 分子磁性の常套手段

- 分子自身のスピン（密度）を大きく（高スピン分子）
- 分子間でスピンを揃える（--> 強磁性 etc.）

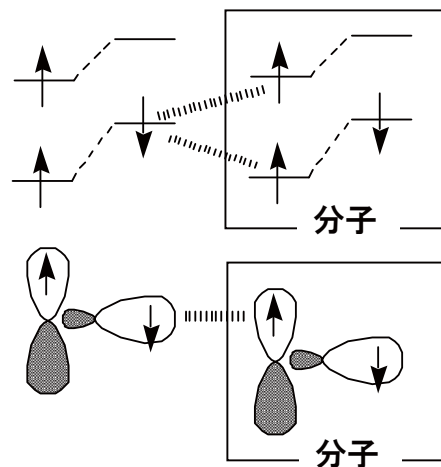
Dynamic spin polarization

ラジカルのイオン化によってスピンはどうなる？

= 電荷自由度とスピン自由度の共存・競合

まだこれからのテーマ（特に非交互系：TTF など）

### 5.3 スピン分極を使った分子間強磁性相互作用 [1,2]



- 量子スピンフェリ磁性と見ることも可能  
(1分子を複数サイトに分解)

Bipartite で副格子サイト数の異なる half-filled Hubbard 模型は、  
Lieb 定理から必ずフェリになる

フェリ磁性：2つの副格子 A と B とが等価でない

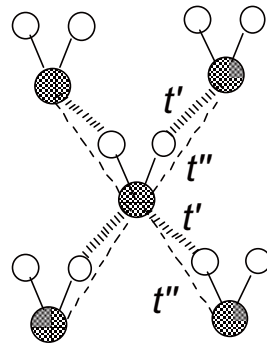
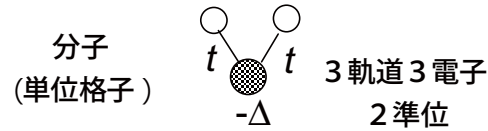
- 狭義のフェリ磁性：A と B の磁気モーメントの違い
- 広義には、A と B のサイト数が違ってよい。

Lieb ferrimagnet と呼ぶ（あまり普及していないことば）

- VBS を RVB 的にした、ともいえる

- 再びトポロジック的条件 (今度は分子間で)  
分子間 SOMO-SOMO でなくて、  
分子間 SOMO-HOMO, HOMO-HOMO の相互作用が有利

このモデルを強相関 Hubbard モデルに焼き直すと、



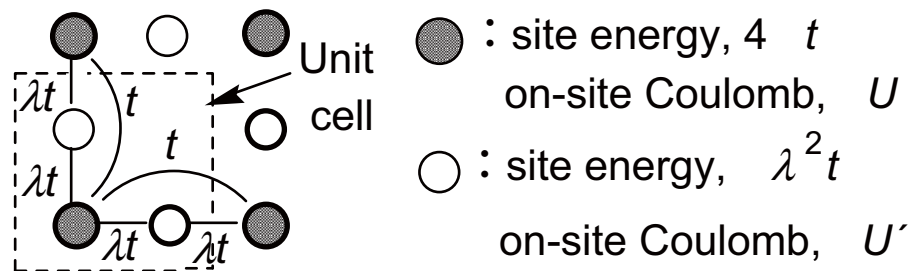
実はこれは、

- 有機強磁性体  $\beta$ -p-NPNN
- 田崎らによる平坦バンド Hubbard 強磁性
- Mielke のカゴメ格子平坦バンド Hubbard 強磁性と同じトポロジーをもっている

#### 5.4 平坦バンド強磁性 [27,31,32]

次のモデルで、

1/6-filled (3つのうち一番下のバンドが half-filled) のとき、  
基底状態は安定な強磁性である (Mielke and Tasaki, 1993)



- : site energy,  $4t$   
on-site Coulomb,  $U$
- : site energy,  $\lambda^2 t$   
on-site Coulomb,  $U'$

一電子 Hamiltonian

$$H = \begin{pmatrix} 4t + 2t(\cos k_a + \cos k_b) & \lambda t[1 + \exp(ik_a)] & \lambda t[1 + \exp(ik_b)] \\ \lambda t[1 + \exp(-ik_a)] & \lambda^2 t & 0 \\ \lambda t[1 + \exp(-ik_b)] & 0 & \lambda^2 t \end{pmatrix}$$

バンド計算から、 $E = 0, \lambda^2 t, [\lambda^2 + 2(1 + \cos k_a + \cos k_b)]t$

最初の2つは平坦バンド ( $k$ に無関係)  
 なぜ平坦か・・・ 非結合性だから  
 平坦  $\rightarrow$   $\infty$ 重に縮重  $\rightarrow$  Hund 則により強磁性

有効スピン Hamiltonian で  
 $J\infty$ 連結サイトの on-site Coulomb

- 平坦バンドの生じる条件 = “connectivity”  
 = トポロジー条件

強磁性に至るには

プラス 3つのバンドの上下関係  
 プラス 電子数 の条件

- 非結合性は、相互作用がないから生じるのではない!  
 トポロジー条件:  $V B$ が描けないところに  
 スピンが余る (強相関的表現)  
 弱相関でも適用可 (バンド計算でわかる)

分子磁性のスピン整列規則[1]との類似性

共通点: トポロジーの支配, Hund 則と縮重

相違点: 平坦バンド強磁性は, Lieb フェリではない  
 (モデル内の全電子がスピン平行)

新たにわかったこと: バンド計算との関係

厳密な意味での “connectivity”

非結合性をもたらす第2近接  $t$

分子・結晶設計へ (適用範囲の拡張?)

### 5.5 近藤格子と二重交換相互作用[33-35]

孤立平坦バンドモデルは、伝導性にとってはやや非現実的  
 複数軌道強相関系としては

むしろ、近藤格子 (例:  $\pi$ - $d$ 相互作用系) が一般的

近藤格子の  $V B$  描像

Periodic Anderson Hamiltonian

$$H = \sum_{j,j',\sigma} t_{jj'} (c_{j\sigma}^+ c_{j'\sigma} + c_{j'\sigma}^+ c_{j\sigma}) + E_d \sum_{j\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{j\sigma} \\ + U \sum_j d_{j\uparrow}^+ d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^+ d_{j\downarrow} + t_{\pi-d} \sum_{j\sigma} (d_{j\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ d_{j\sigma})$$

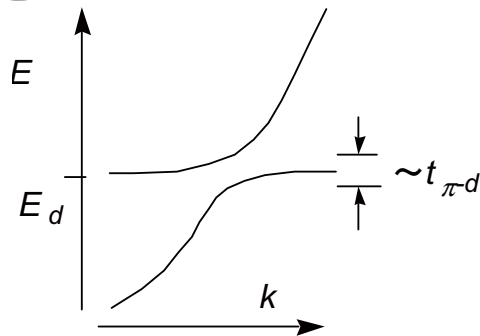
- 第1項： $\pi$ バンド, 第2項： $d$ 準位
- 第3項： $d$ 軌道の on-site Coulomb
- 第4項： $\pi$ - $d$ 混成

--> 摂動で  $s$ - $d$  Hamiltonian

$$H = \sum_{j,j',\sigma} t_{jj'} (c_{j\sigma}^+ c_{j'\sigma} + c_{j'\sigma}^+ c_{j\sigma}) + J \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{s}_j$$

$$J = -8t^2/U$$

バンド構造



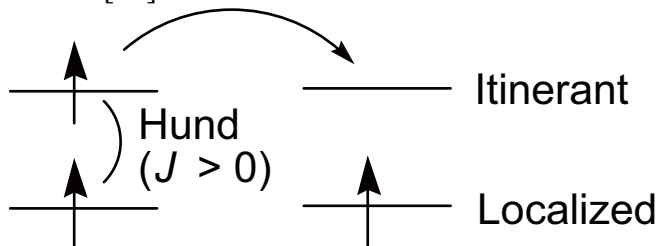
VBS：VB電子対は静止

RVB：VB電子対は動く

近藤格子：VB電子対の一方は静止、他方は動く

一次元の近藤格子は広い条件で強磁性基底状態をもつ [33]  
(低電子密度 or large  $J$ )

二重交換相互作用系 [35] = 近藤格子で  $J > 0$  (Hund) の場合



こちらは、実際に室温で金属強磁性・巨大磁気抵抗が出ている  
(Mn perovskite)



## 5.6 遍歴電子磁性（金属強磁性）の特徴

- 縦のスピン揺らぎ  
電荷自由度のため、サイトのスピンの温度変化  
（方向だけでなく長さも変わる）  
--> 見かけの Curie 則（金属鉄など）の原因  
（温度誘起の縦揺らぎ）
- スピン波以外に個別励起が起きる（Stoner 励起）
- 磁性と伝導性に強い相関があり得る（磁気抵抗異常など）

---

### <6> 後半のまとめにかえて（簡単にはまとまらないので）

強磁性（あるいは磁気秩序）は、いったんできてしまえば、スピンの量子性という観点からは陳腐に見える（かもしれない）が、スピンを揃えるということに、量子力学の本質（軌道位相の問題・電子相関など）が深く関わっている。

## 参考文献

まず、刊行から 10 年以上経たが、分子磁性そのものについての成書として、

- [1] 伊藤公一編：「分子磁性」，学会出版センター (1996)；K. Itoh, M. Kinoshita (ed.) Molecular Magnetism, New Magnetic Materials, Kodansha (Tokyo, 2000).

を挙げる。次のものは分子磁性や有機導体関連の広範囲の物質について物理的考察と文献多数を含む比較的新しい総説である：

- [2] S. J. Blundell, F. L. Pratt: J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) R771.

オーソドックスな磁性の入門的教科書としては、

- [3] C. キッテル：「固体物理学入門 下」  
[4] 金森順次郎：「磁性」，培風館 (1969)  
[5] 安達健五：「化合物磁性 局在スピン系」，「化合物磁性 遍歴電子系」，裳華房 (1996)  
[6] 小口武彦：「磁性体の統計理論」，裳華房 (1970)

また磁気共鳴（特に ESR）を学ぶ人のためには、

- [7] 伊達宗行：「電子スピン共鳴」，培風館 (1978)

に、強い磁気異方性やスピン軌道相互作用などを含む遷移金属の磁性は、

- [8] 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)

に、詳しい説明がある。電磁気の単位系については、筆者自身が

- [9] 日本化学会編：「第 5 版 実験科学講座 7 — 電気物性，磁気物性 —」第 1 章，丸善 (2004)

にも解説したが、実際の運用については次のモノグラフで、

- [10] 岡本祥一：「磁気と材料」第 6 章，共立出版 (1988)

根本的な考え方（例えば  $H$  と  $B$  の違いなど）については次の本で学んでほしい：

- [11] 今井功：「電磁気学を考える」，サイエンス社 (1990)

量子スピンの理論への生き活きとした入門講義録が、

- [12] 田崎清明：物性研究，**58**(2) (1992) 121.

である。また、交換相互作用の中身にも踏み込んだ新しい本として、次のものがある：

- [13] 夏目雄平，小川建吾，鈴木敏彦：「計算物理 III 数値磁性体物性入門」，朝倉書店 (2002)  
スピン波理論の低次元量子スピン系（特にフェリ磁性鎖）への応用については次の記事が面白い。

- [14] 山本昌司：固体物理 **34** (1999) 36; 固体物理 **38** (2003) 332.

拡張平均場の原論文は、

- [15] D. J. Scalapino, Y. Imry, P. Pincus: Phys. Rev. B **11** (1975) 2042

- [16] M. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 1854.

Spin-1/2 反強磁性 Uniform Heisenberg 鎖の磁化率の低温極限の挙動は、

- [17] S. Eggert, I. Affleck, M. Takahashi: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 332.

で理論的に予測され、対応する実験結果が分子磁性の分野から次の論文で報告された：

- [18] S. Takagi et al.: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **334** (1999) 247; S. Takagi, H. Deguchi, K. Takeda, M. Mito, M. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1934.

Haldane 系の理論の解説は、

- [19] 田崎清明：固体物理 **27** (1992) 1

低次元スピン系の磁化率の表式の本論文は、

[20] W. Hatfield, R. R. Weller, J. W. Hall: *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3825.

[21] J. W. Hall, W. E. Marsh, R. R. Weller, W. E. Hatfield: *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1033.

[22] F. M. Woodward, A. S. Albrecht, C. M. Wynn, C. P. Landee, M. M. Turnbull: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 144412.

で、[20] が uniform 鎖、[21] が交代鎖、[22] が正方格子で、それぞれ実験データと比較されている。最新の高温展開の結果は、uniform 鎖では、

[23] M. Shiroishi, M. Takahashi: *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 117201.

が、正方格子では次のものが、筆者の知る限り最も高次まで求めている。

[24] J. Oitmaa, E. Bornilla: *Phys. Rev. B* **53** (1996) 14228.

パデ近似子について詳しくまとめられた本は、

[25] G. A. Baker, Jr, P. Graves-Morris, *Padé Approximants 2nd Ed.*, Cambridge University Press (1996).

強相関電子系の一般的なテキストは、

[26] 斯波弘行：「電子相関の物理」，岩波書店（2001年）

特に磁性の起源に詳しく踏み込んでいる本として、

[27] 草部浩一，青木秀夫：「多体電子論 I 強磁性」，東京大学出版会（1998）

[28] 守谷亨：「磁性物理学一局在と遍歴，電子相関，スピンゆらぎと超伝導」，朝倉書店（2006）を挙げる。[27] は分子磁性との関係も強く意識している。量子スピン系や分子磁性体のトポロジカルなスピン整列規則の本論文は、

[29] H. C. Longuet-Higgins: *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 265.

[30] E. H. Lieb, D. Mattis: *J. Math. Phys.* **3** (1962) 749; E. H. Lieb: *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1201; 1927.

である。[12]と[27]にも解説されている。平坦バンド強磁性については、[27]に加えて、解説

[31] 田崎晴明：固体物理, **31** (1996) 173.

と、次の本論文がある：

[32] A. Mielke: *J. Phys. A* **24** (1991) L73; *ibid.* **25** (1992) 4335; H. Tasaki: *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1608; A. Mielke, H. Tasaki: *Commun. Math. Phys.* **158** (1993) 341; H. Tasaki: *Prog. Theor. Phys.* **99** (1998) 489.

一次元近藤格子について、参考にしたのは

[33] 上田和夫，常次宏一：日本物理学会誌 **48** (1993) 704

であるが、近藤格子（重い電子系）についての理論と実験は次の本に詳しい：

[34] 上田和夫，大貫惇睦：「重い電子系の物理」，裳華房（1998）

二重交換相互作用系の特集記事は、

[35] 固体物理 **32** (1997) No. 4

ここで触れる余裕はないが、 $\pi$ -d 相互作用をもつ分子磁性体・有機導体や、スピンラダー系，フラストレーション系については、最近の研究進展が著しく、多数の文献がある。それらのテーマについての解説や review をあたっていただきたい。