

3 スピン系の基底状態とスピン相関関数の特異点

徳光昭夫

Ground States and the Singularity of the Spin Correlation Functions of the 3-Spin System

A. Tokumitsu

概要

互いに磁氣的相互作用をする3スピン系の交換相互作用の範囲を正負に広げ、基底状態とスピン相関関数を調べた。3つの相互作用のうち、1つが反強磁性的でも、残り2つが強磁性的で十分強ければ、系は強磁性的基底状態となることがわかった。また、[1]で調べたすべての相互作用が反強磁性的で等しい場合には、スピン相関関数が特異点を持つことを明らかにした。その特異性は、異なる性質の基底状態の交差によってもたらされることがわかった。

1. 基底状態の相互作用依存性

3スピン量子系のハイゼンベルク・ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j, \quad (1)$$

と表される。ここで $\hat{\mathbf{s}}_i = (\hat{s}_i^x, \hat{s}_i^y, \hat{s}_i^z)$ は i 番目の電子のスピン (以下、スピン i と呼ぶ)、 J_{ij} ($i, j = 1, 2, 3; i \neq j$) はそれぞれスピン i とスピン j の交換相互作用である。記号 $\langle i, j \rangle$ は、スピン対の組を表す。 i 番目のスピン $\hat{\mathbf{s}}_i$ はパウリ行列 $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = (\hat{\sigma}^x, \hat{\sigma}^y, \hat{\sigma}^z)$:

$$\hat{\sigma}^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

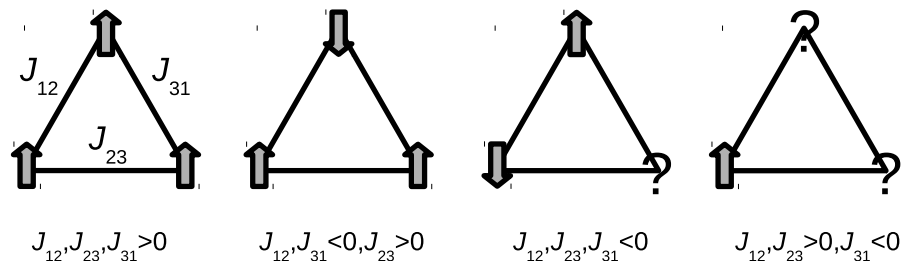
を用いて、 $\hat{\mathbf{s}}_i = \frac{1}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}$ と表される。全スピン $\hat{\mathbf{S}} = \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i$ の2乗 $\hat{\mathbf{S}}^2$ の固有値を $S(S+1)$ とすると、 S は $1/2$ または $3/2$ に限られる。[1]では相互作用が等しい $J_{12} = J_{23} = J_{31}$ の場合を扱ったが、相互作用が非一様な場合、すなわち相互作用を $J_{12} \neq J_{23} \neq J_{31}$ の場合に拡張して基底状態を調べることにより、この系の特徴が見えてくると考えられる。

各相互作用の符号によって、表1に示すように8通りの場合が存在する (図1)。このうち、 $J_{12}, J_{23}, J_{31} > 0$ の場合の基底状態は自明で、強磁性的状態である。また、2つが負で1つが正の場合も、 $S = 1/2$ の自明な状態となる。3つとも負の場合の基底状態は

No.	J_{12}	J_{23}	J_{31}
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-

表1 J_{12}, J_{23}, J_{31} の符号による8通りの場合

非自明であることはよく知られているが、1つが負で残り2つが正の場合も、相互作用の大小関係で基底状態が変わりうる。2つの正の相互作用がともに強ければ、強磁性的な $S = 3/2$ の状態が基底状態となると予想されるが、負の相互作用が強くなれば、その相互作用をする2スピンはスピン一重項を形成し、残りのスピンは不定となると考えられる。

図1 $J_{12} \neq J_{23} \neq J_{31}$ の場合の基底状態

ハミルトニアン (1) の固有値を数値計算によって求めたのが、図 2~5 である。図 2 は $J_{12} = -1, J_{23} = +2$ での、エネルギー E の J_{31} 依存性を調べたものである。1つの曲線は2重 ($S = 1/2$ の場合)、または4重 ($S = 3/2$ の場合) に縮退している。

図 2 に示すように、 J_{31} が J_{23} と一致する $J_{31} = 2$ で、基底エネルギーの準位の交差が起きている。ここで、 $S = 1/2$ の状態から $S = 3/2$ の状態へ、基底状態が移り変わっている。 $J_{31} = 2$ では6重縮退となっている。

基底状態の移行がどこで起きるかを、 $J_{12} = -1.0, -0.75, -0.5$ の各条件で調べたのが図 3 である。交換相互作用が2つ以上負の場合にこの移行は起こらないので、 $0 \leq J_{23}, J_{31} \leq 3$ に限ってある。 J_{12} が -1.0 から -0.5 に変わるにつれて、 $S = 3/2$ が基底状態の範囲が広がる様子が見て取れる。

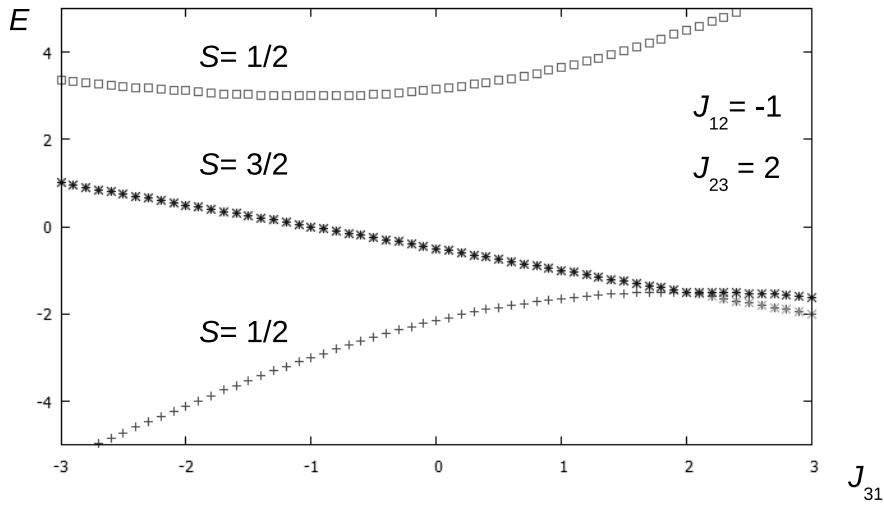


図2 $J_{12} = -1, J_{23} = 2$ の場合の, エネルギー E の J_{31} 依存性

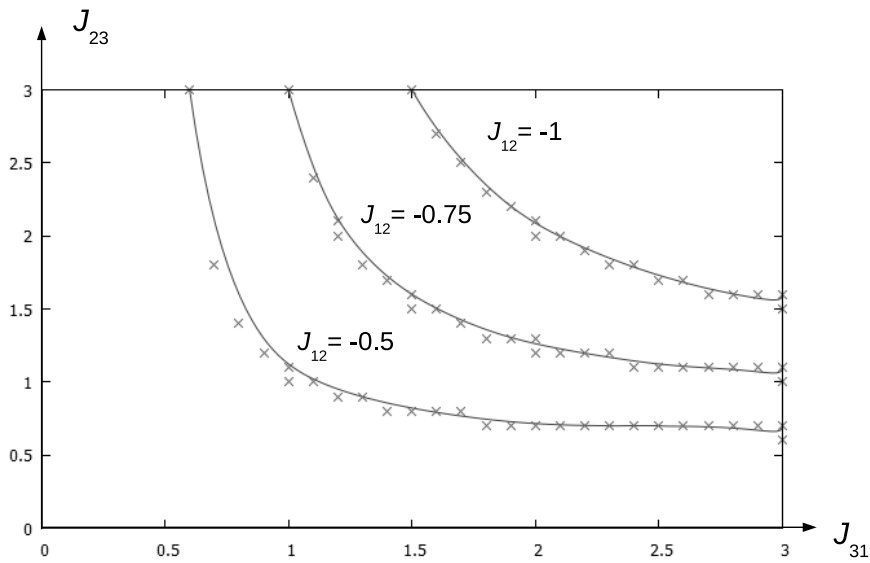


図3 基底状態が $S = 3/2$ と $S = 1/2$ である境界の, J_{12} 依存性。曲線より右上側が $S = 3/2$ である。記号×が計算値, 曲線はベジエ曲線による補間である。

2. スピン相関関数

図4は図2と同じく $J_{12} = -1, J_{23} = +2$ の場合に, スピン i とスピン j のスピンの z 成分の基底状態における相関関数 $\langle \hat{s}_i^z \hat{s}_j^z \rangle$ が, J_{31} によってどう変化するかを見たものである。ここで図中における (i, j) は $\langle \hat{s}_i^z \hat{s}_j^z \rangle$ を表す。また, average はスピンの組合わせに

よる平均値 $\frac{1}{3} \sum_{\langle i,j \rangle} \langle \hat{s}_i^z \hat{s}_j^z \rangle$ を表す。 J_{31} が負であればスピン (2,3) は同じ向き, (1,2) と (1,3) のスピン対はそれぞれ逆向きであるが, J_{31} が負から正に変化し増大するにつれて, $\langle \hat{s}_2^z \hat{s}_3^z \rangle$ が減少し 0 に近づくとともに, $\langle \hat{s}_3^z \hat{s}_1^z \rangle$ は 0 に向かって増大する。また, $\langle \hat{s}_1^z \hat{s}_2^z \rangle$ は, J_{31} の影響を直接受けないため, その反強磁性的効果が相対的に大きくなっていくことが分かる。

$S = 1/2$ から $S = 3/2$ に変わるところで, 相関関数に跳びがみられる。また, $J_{31} > 2$ で基底状態は 4 重縮退となっていて, 全スピンの z 成分の演算子 $\hat{S}^z = \sum_i \hat{s}_i^z$ の固有値 S^z により相関関数は 2 つに分かれる。 $S^z = \pm 1/2$ の場合は $-1/12$, $S^z = \pm 3/2$ の場合は $1/4$ である。

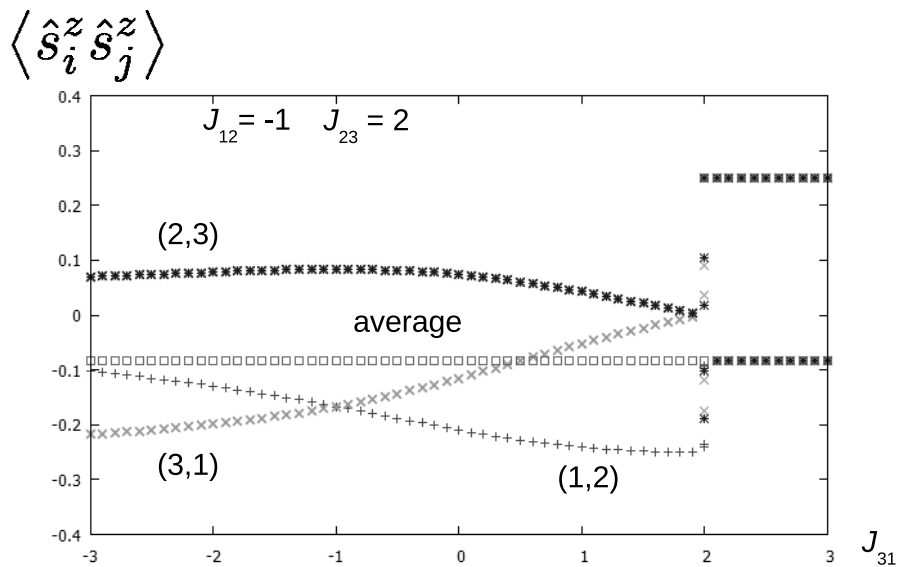


図 4 $\langle \hat{s}_i^z \hat{s}_j^z \rangle$ の J_{31} 依存性 ($J_{12} = -1, J_{23} = +2$)

図 5 は同じく, スピンの x 成分の相関関数である。 $J_{31} \leq 2$ では, z 成分の相関関数とほぼ同様であるが, $S = 3/2$ に転移後のふるまいが異なる。 $S^z = \pm 1/2$ の場合は $1/6$, $S^z = \pm 3/2$ の場合は 0 である。 z 成分の相関関数との違いは, 固有ベクトルの基底に \hat{S}^z の基底を用いたためである。

3. $J_{12} = J_{23} = J_{31} < 0$ の場合の, 相関関数の特異性

$J_{12} = -1$ の場合に, J_{23} と J_{31} を -3 から $+3$ まで変えた時の, 基底状態におけるスピン 1 とスピン 2 の z 成分の相関関数 $\langle \hat{s}_1^z \hat{s}_2^z \rangle$ を見たものが図 6 である。 $S = 3/2$ の部分は, 低い方の値である $-1/12$ を用いて描いている。

図からわかるように, $J_{23} = J_{31} = -1 (= J_{12})$ の点で, 相関関数が特異点を持つ。

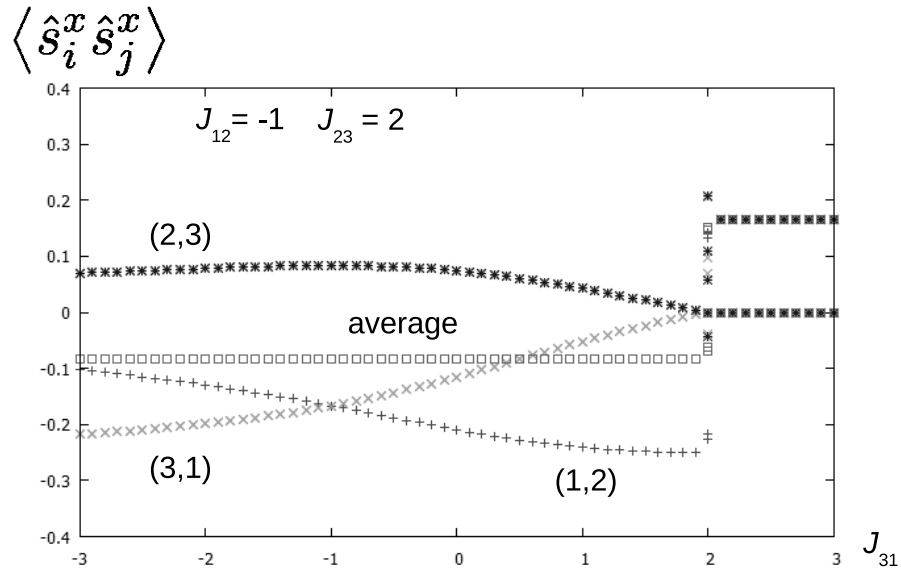


図5 $\langle \hat{s}_i^x \hat{s}_j^x \rangle$ の J_{31} 依存性 ($J_{12} = -1, J_{23} = +2$)

$J_{23} = J_{31}$ の線に沿って相互作用を変えると、 $\langle \hat{s}_1^z \hat{s}_2^z \rangle$ はこの点で $+1/12$ から $-1/4$ へ急に変化する。この特異点は、 $\langle \hat{s}_2^z \hat{s}_3^z \rangle$ 、 $\langle \hat{s}_3^z \hat{s}_1^z \rangle$ でも現れる。ただしスピンの組み合わせによって特異性の向きが異なるため、平均値 $\frac{1}{3} \sum_{\langle i,j \rangle} \langle \hat{s}_i^z \hat{s}_j^z \rangle$ には特異性が現れない。そのため個々のスピン対の相関関数が測れない限り、この特異性を測定するのは難しいと予想

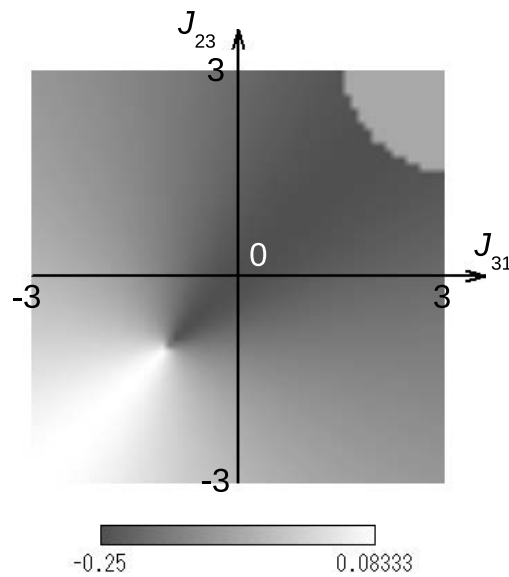


図6 $J_{12} = -1$ の場合の、 $\langle \hat{s}_1^z \hat{s}_2^z \rangle$ のグレースケールグラフ。白が高く、黒が低い。右上の $S = 3/2$ の領域は、2つの値の一つ $-1/12$ を用いている。 $J_{23} = J_{31} = -1$ の点を $J_{23} = J_{31}$ の線に沿って横切ると、ジャンプがある。

される。

スピンの x 成分の相関関数の平均値： $\langle \hat{s}_1^x \hat{s}_2^x \rangle, \langle \hat{s}_2^x \hat{s}_3^x \rangle, \langle \hat{s}_3^x \hat{s}_1^x \rangle$ にも同様の特異性が現れる。また、各スピンの区別はないので、 $J_{23} = -1, J_{31} = -1$ の平面でも同じような特異点が見られる。さらに言えば、 $J_{12} = J_{23} = J_{31} < 0$ の条件であれば、相互作用の大きさにかかわらず同じような特異点が見られるはずである。

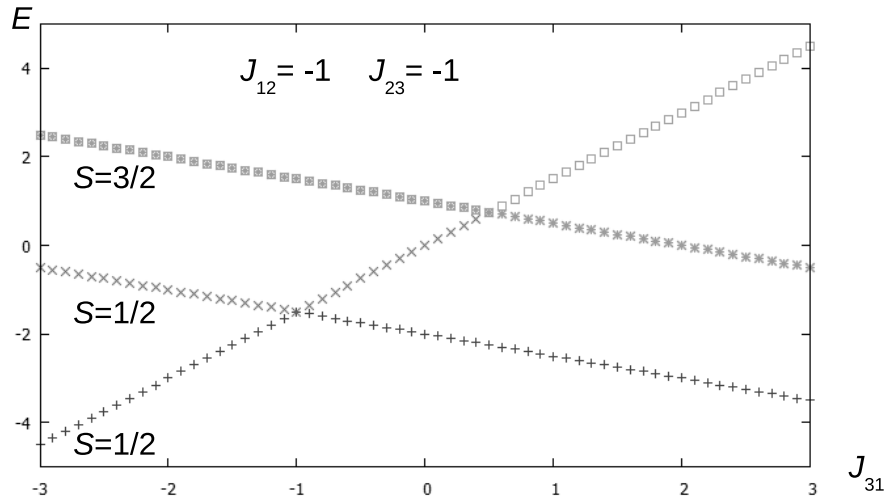


図7 $J_{12} = -1, J_{23} = -1$ の場合のエネルギー E の J_{31} 依存性。 $J_{31} = -1$ で基底状態の交差が見られる。

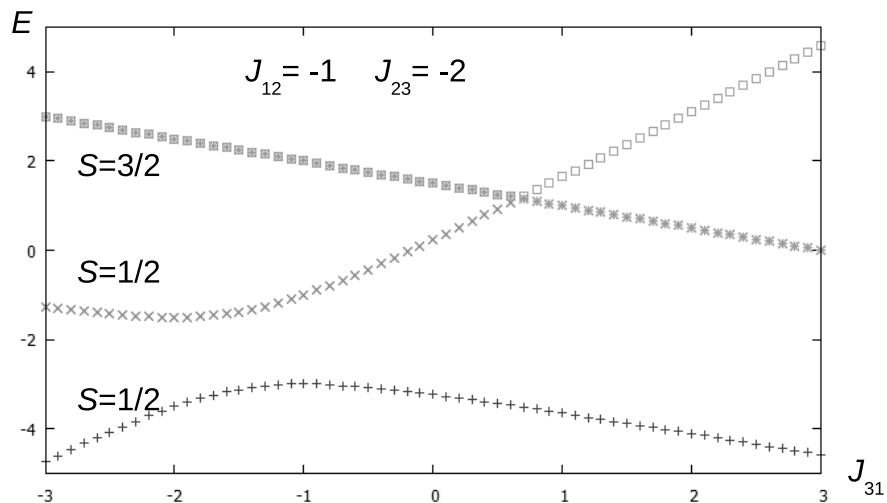


図8 $J_{12} = -1, J_{23} = -2$ の場合のエネルギー E の J_{31} 依存性。基底状態に J_{31} の変化による交差はない。

なぜこの点に特異性が現れたのか、調べてみる。[1] で示したように、 $J_{12} = J_{23} =$

$J_{31} = -1$ の場合、基底状態は4重に縮退している。この4つの状態は、 $S^z = \pm 1/2$ の他に、ベクトルカイラリティ $\sum_{\langle j,k \rangle} \langle \hat{s}_j \times \hat{s}_k \rangle$ で区別される。図7は $J_{12} = J_{23} = -1$ の条件下での、エネルギーの J_{31} 依存性である。2つある $S = 1/2$ の状態はそれぞれ2重縮退、 $S = 3/2$ の状態は4重縮退している。 $J_{31} = -1$ の点で、 $S = 1/2$ の状態同士の交差が起きる。一方、図8のように $J_{12} = -1$ かつ $J_{23} = -2$ の場合は、基底エネルギーの交差は起きずエネルギーギャップが生じる。

以下、特異点周辺の基底状態について議論する。状態を表すのにテンソル積を用いる。1スピンの基底として、 \hat{s}^z の固有ベクトル $|u\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|d\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ を用い、3スピンの基底を1スピン基底のテンソル積： $\{|uuu\rangle, |uud\rangle, |udu\rangle, |udd\rangle, |duu\rangle, |dud\rangle, |ddu\rangle, |ddd\rangle\}$ で表す。たとえば、スピン1が $|u\rangle$ 、スピン2が $|u\rangle$ 、スピン3が $|d\rangle$ の状態は $|uud\rangle = |u\rangle_1 |u\rangle_2 |d\rangle_3 = |u\rangle_1 \otimes |u\rangle_2 \otimes |d\rangle_3$ である。また以下では表現のわずらわしさを避けるため、必要な場合を除き、状態の規格化は行わない。

$(J_{12}, J_{23}, J_{31}) = (-1.0, -0.9, -0.9)$ の場合、 $S^z = +1/2$ の状態は

$$|udu\rangle - |duu\rangle = (|u\rangle_1 |d\rangle_2 - |d\rangle_1 |u\rangle_2) |u\rangle_3, \quad (3)$$

$S^z = -1/2$ の状態は

$$|udd\rangle - |dud\rangle = (|u\rangle_1 |d\rangle_2 - |d\rangle_1 |u\rangle_2) |d\rangle_3 \quad (4)$$

である。これらはいずれも、相互作用の最も強いスピン1とスピン2が一重項を作り、スピン3が $|u\rangle$ または $|d\rangle$ として付属している。

一方、 $(J_{12}, J_{23}, J_{31}) = (-1.0, -1.1, -1.1)$ の場合、 $S^z = +1/2$ の状態は

$$2|uud\rangle - |udu\rangle - |duu\rangle = |u\rangle_1 (|u\rangle_2 |d\rangle_3 - |d\rangle_2 |u\rangle_3) + |u\rangle_2 (|u\rangle_1 |d\rangle_3 - |d\rangle_1 |u\rangle_3), \quad (5)$$

$S^z = -1/2$ の状態は

$$|udd\rangle + |dud\rangle - 2|ddu\rangle = (|u\rangle_1 |d\rangle_3 - |d\rangle_1 |u\rangle_3) |d\rangle_2 + |d\rangle_1 (|d\rangle_2 |u\rangle_3 - |u\rangle_2 |d\rangle_3) \quad (6)$$

である。いずれも、スピン2とスピン3、スピン3とスピン1がそれぞれ一重項を組んだ状態の重ね合わせとなっている。すなわち、 $J_{23} = J_{31} = -0.9$ の場合と $J_{23} = J_{31} = -1.1$ の場合では、基底状態の性質が異なることがわかる。

特異性を調べるために、 $J_{12} = -1, J_{23} = -1 + \delta, J_{31} = -1 + \epsilon$ とおき、ハミルトニアン $\hat{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j$ の固有状態を調べる。エネルギーの低い方から2つまでの固

有値・固有ベクトルは,

$$\text{固有値 } E_1 = \frac{1}{2}(\epsilon + \delta - 3) - \sqrt{\epsilon^2 - \delta\epsilon + \delta^2}, \quad (7)$$

$$|S^z = \frac{1}{2}\rangle = |uud\rangle - \left[\frac{\sqrt{\epsilon^2 - \delta\epsilon + \delta^2} + \epsilon}{\epsilon - \delta} \right] |udu\rangle + \left[\frac{\sqrt{\epsilon^2 - \delta\epsilon + \delta^2} + \delta}{\epsilon - \delta} \right] |duu\rangle, \quad (8)$$

$$|S^z = -\frac{1}{2}\rangle = |udd\rangle - \left[\frac{\sqrt{\epsilon^2 - \delta\epsilon + \delta^2} + \epsilon - \delta}{\epsilon} \right] |dud\rangle + \left[\frac{\sqrt{\epsilon^2 - \delta\epsilon + \delta^2} - \delta}{\epsilon} \right] |ddu\rangle, \quad (9)$$

$$\text{固有値 } E_2 = \frac{1}{2}(\epsilon + \delta - 3) + \sqrt{\epsilon^2 - \delta\epsilon + \delta^2}, \quad (10)$$

$$|S^z = \frac{1}{2}\rangle = |uud\rangle + \left[\frac{\sqrt{\epsilon^2 - \delta\epsilon + \delta^2} - \epsilon}{\epsilon - \delta} \right] |udu\rangle - \left[\frac{\sqrt{\epsilon^2 - \delta\epsilon + \delta^2} - \delta}{\epsilon - \delta} \right] |duu\rangle, \quad (11)$$

$$|S^z = -\frac{1}{2}\rangle = |udd\rangle + \left[\frac{\sqrt{\epsilon^2 - \delta\epsilon + \delta^2} - \epsilon + \delta}{\epsilon} \right] |dud\rangle - \left[\frac{\sqrt{\epsilon^2 - \delta\epsilon + \delta^2} + \delta}{\epsilon} \right] |ddu\rangle, \quad (12)$$

である。2つのエネルギーの関係は $E_1 \leq E_2$ である。等号は $\delta = \epsilon = 0$ の場合、すなわち、 $J_{12} = J_{23} = J_{31}$ の場合に限り成り立ち、その時、基底状態は4重に縮退する。その条件から少しでも外れると、基底状態は2重縮退になる。また、 $J_{12} = J_{23} = J_{31}$ の場合を除き、基底状態はベクトルカイラリティの固有状態ではないことが示される。なお、上記の状態は $\epsilon, \delta \rightarrow 0$ で特異性を持つように見えるが、それは見かけ上である。

$J_{23} = J_{31} = -1.1$ から $J_{23} = J_{31} = -0.9$ まで、 $J_{23} = J_{31} = -1.0$ の点を回避するパラメータを取った場合の、 $S^z = 1/2$ の状態の確率振幅の変化を描いたものが図9である。 $S^z = -1/2$ の場合も、確率振幅のつく基底が異なるだけで、傾向は同様である。横軸は、図10の番号が表すパラメータセットを表す。状態の位相(符号)は、経路に沿って確率振幅が滑らかにつながるように取った。 $J_{23} = J_{31} = -1.0$ の点を回避すれば、基底状態は滑らかに移行することがわかる。したがって、相関関数の特異性は、基底状態の交差による性質の変化がもたらしたものと結論できる。なお、 $J_{23} = J_{31} = -1.0$ のまわりを一周して元に戻った時に、状態の位相は π ずれることが図9から読み取れる。位相も特異性を特徴づけることがわかる。

4. 議論

[1] では $J_{12} = J_{23} = J_{31}$ の場合のみを調べた。そこでは、カイラリティという、系を特徴づける量が存在することが示された。一般の系で $J_{12} = J_{23} = J_{31}$ が成り立つのは、かなり特殊な状況と言える。

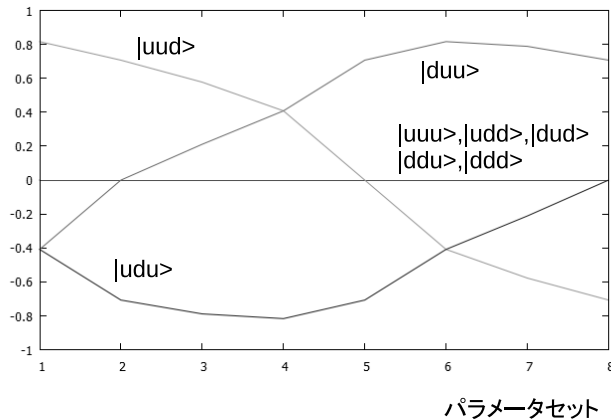


図9 , 図10の各点における基底状態の, 各基底の確率振幅 ($S^z = 1/2$)。図中の $|uud\rangle$ の曲線は, 基底 $|uud\rangle$ の確率振幅の変化を表す。

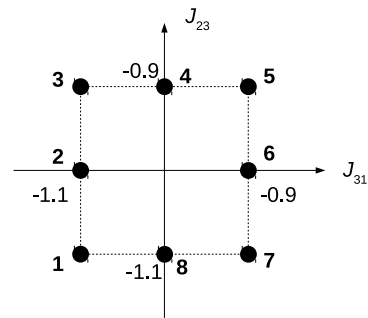


図10 $J_{23} = J_{31} = -1.0$ を回避する経路。●の番号が図9のパラメータセットを表す。

しかし, 三角格子系などの結晶では異方性があるので, 例えば圧力によるひずみがスピンの反強磁性相互作用を異方的に変えれば, $J_{12} = J_{23} = J_{31}$ と同じ状況を実現できるかもしれない。そうすれば, カイラリティに相当する物理量を観測できる可能性があると考えられる。

5. まとめ

本稿では, 磁気相互作用をする3スピン系の基底状態とスピン相関関数が相互作用の強さや正負によってどう変わるかを調べた。

1つの相互作用が反強磁性であっても, 残り2つの相互作用が十分強い強磁性であれば, 系の基底状態は強磁性となることを数値計算により示した。またそのパラメータ領域は, 反強磁性相互作用が弱いほど広がることが分かった。

完全なフラストレーションの条件は, スピン相関関数に特異点を与えることが分かった。その条件からわずかに外れた領域の基底状態が滑らかに移行することから, 特異性はその条件下で性格の異なる基底状態の交差が起きるためにもたらされるものであることが示された。

参考文献

- [1] 徳光昭夫, 「フラストレートしたスピン系の基底状態」 *Annual Review 2015*, vol.20(2016). Graduate School of Natural Sciences, Nagoya City University