

遷移金属化合物における 強相関電子物性

東北大学

大串 研也

はじめに

- このpptは、2015年の夏の学校における講演内容です。
- この資料では、理論にも触れていますが、完全なものではありません。
- この講演資料で概観に触れた後に、**専門書や論文に直接あたって理解を深めて下さい。**
- 幸い、この分野には日本語で書かれた良質の教科書が沢山あります。また、研究の最先端は日進月歩です。
- この資料の中で、図の出典は極力正確に記してあります。しかし、科学者のポートレートについては例外で、出典を明記していません。この点について、ご容赦下さい。

Outline

- ◆ 遷移金属化合物の強相関電子物性
- ◆ 銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
- ◆ Kitaevスピン液体候補物質 Na_2IrO_3

物質と物理を繋ぐ

Outline

◆ 遷移金属化合物の強相関電子物性

- ✓ 強相関電子系とは？
- ✓ 三大強相関量子相（超伝導・磁性・量子Hall効果）
- ✓ 強相関電子系としての物質
- ✓ 遷移金属化合物の強相関電子物性
 - 超伝導
 - 磁性
 - 量子Hall効果

強相関電子系とは？

素粒子としての電子

- 電荷

$$e = -1.6021763208 \times 10^{-9} \text{ C}$$

- 質量

$$m = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

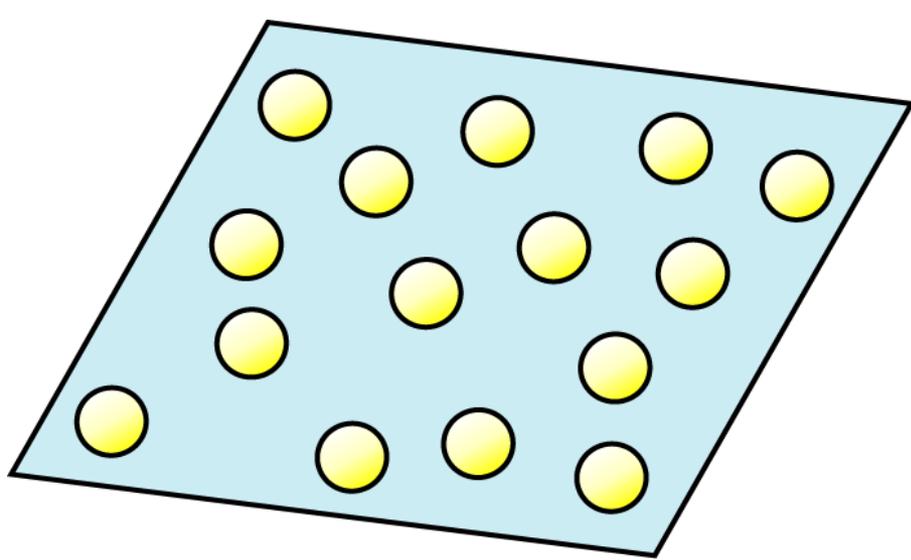
- 磁気モーメント $\mu_e =$

$$-9.284764620 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

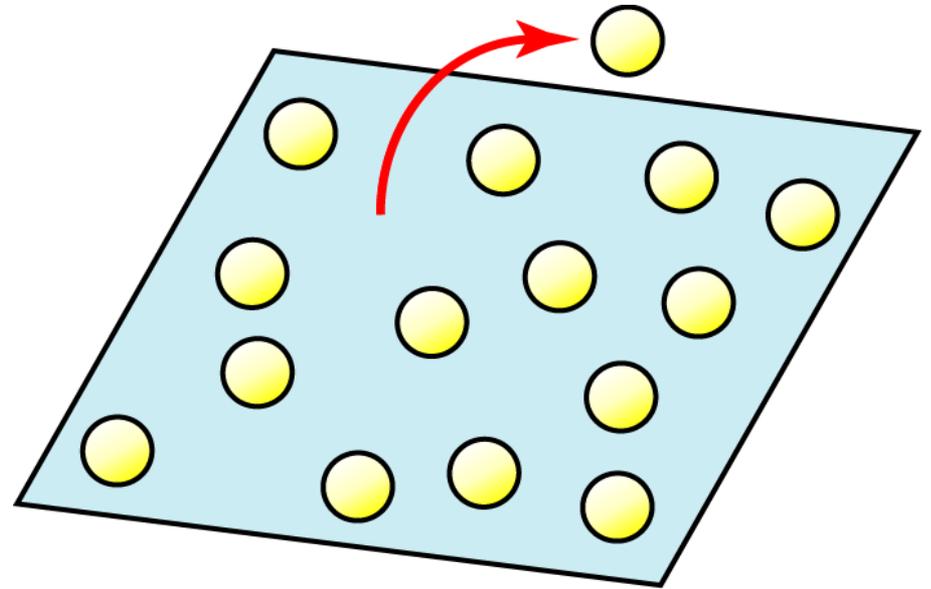


- 電荷-1, スピン1/2のフェルミ粒子
→ その性質は、ほぼ完全に分かっている。

自由電子系



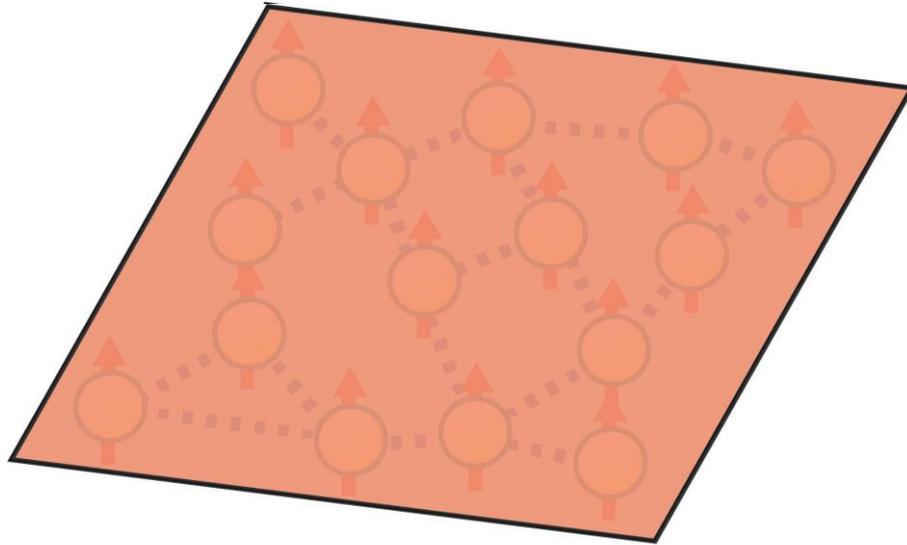
基底状態



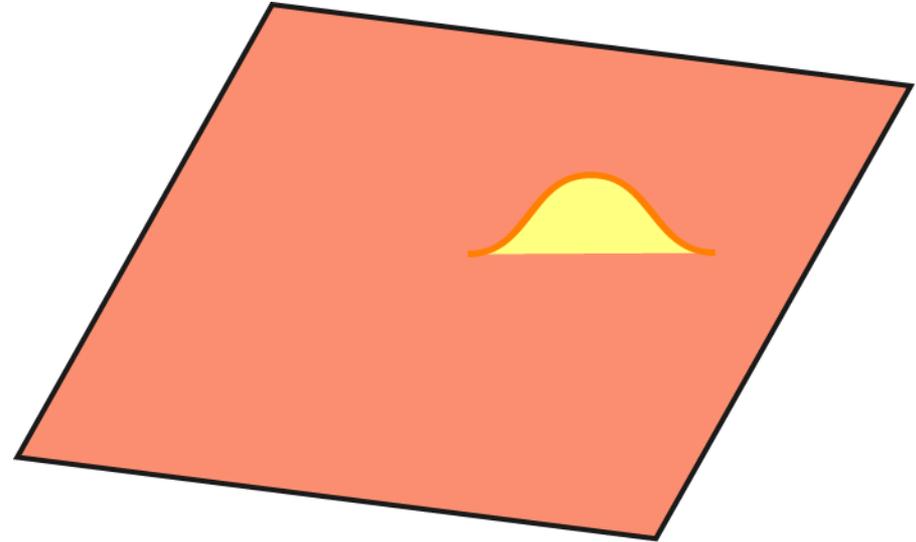
励起状態

- 励起状態は、一個の電子を動かすこと。
→ 自明。

強相関電子系



基底状態



励起状態

- 対称性・トポロジーで特徴付けられる量子秩序。
- “真空”からの素励起(準粒子・集団励起)は、一般に電子と異なる。

More is different !

三大強相關量子相

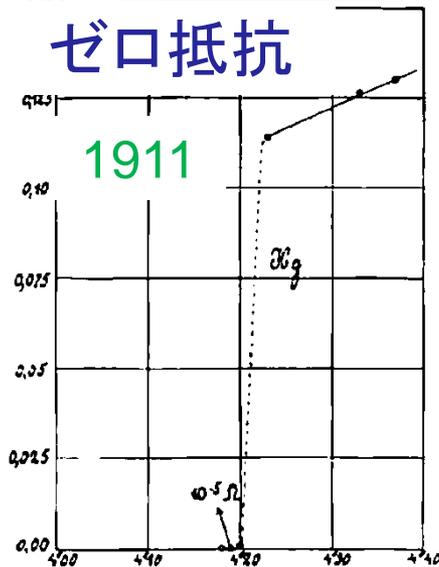
超伝導・磁性・量子Hall効果

強相関電子系の量子相(1): 超伝導

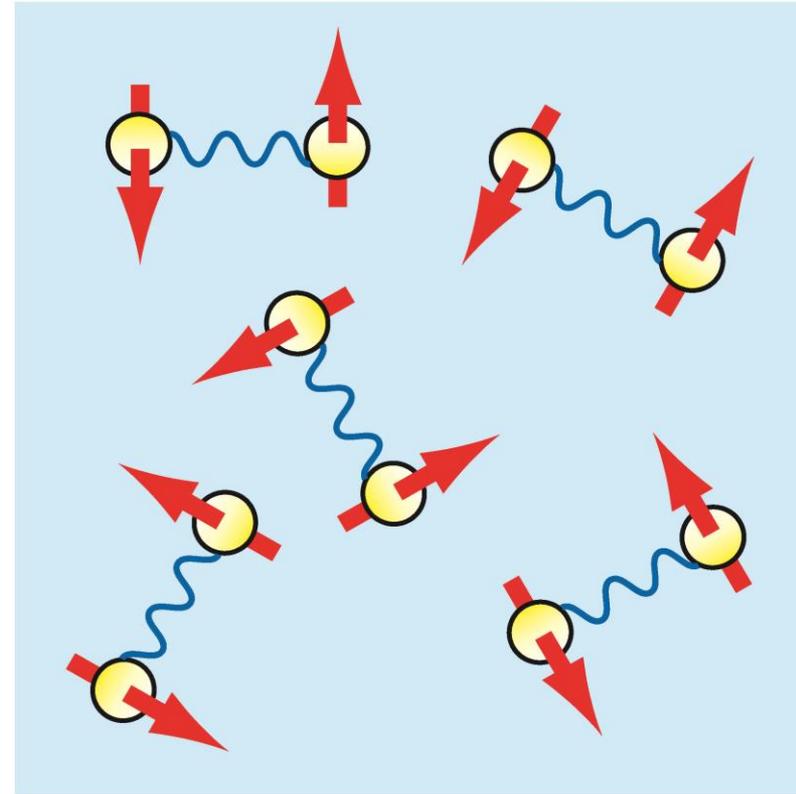
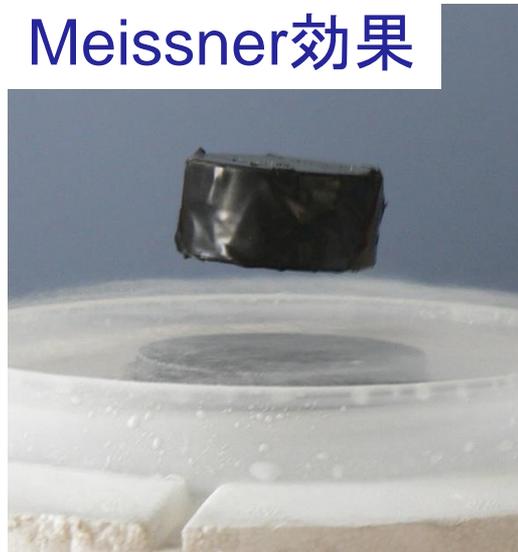


Kamerlingh Onnes
(1853-1926)

ゼロ抵抗



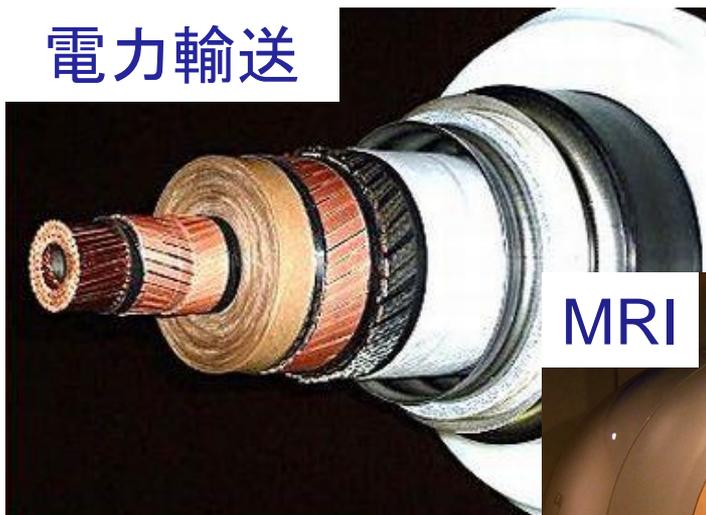
Meissner効果



- フォノン・スピン揺らぎによるCooperペアの形成。
- ゲージ対称性の破れ。位相が剛性を獲得。
- 素励起は、Bogoliubov準粒子(電荷ゼロ)。

強相関電子系の量子相(1): 超伝導

電力輸送



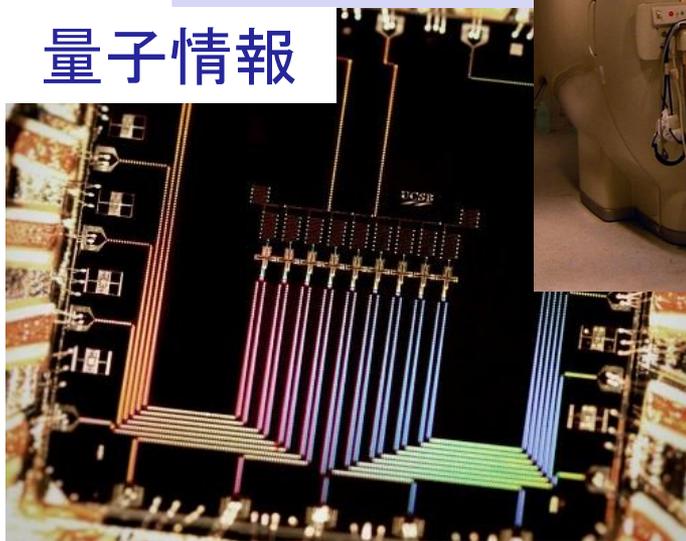
リニアモーターカー



MRI



量子情報



加速器科学



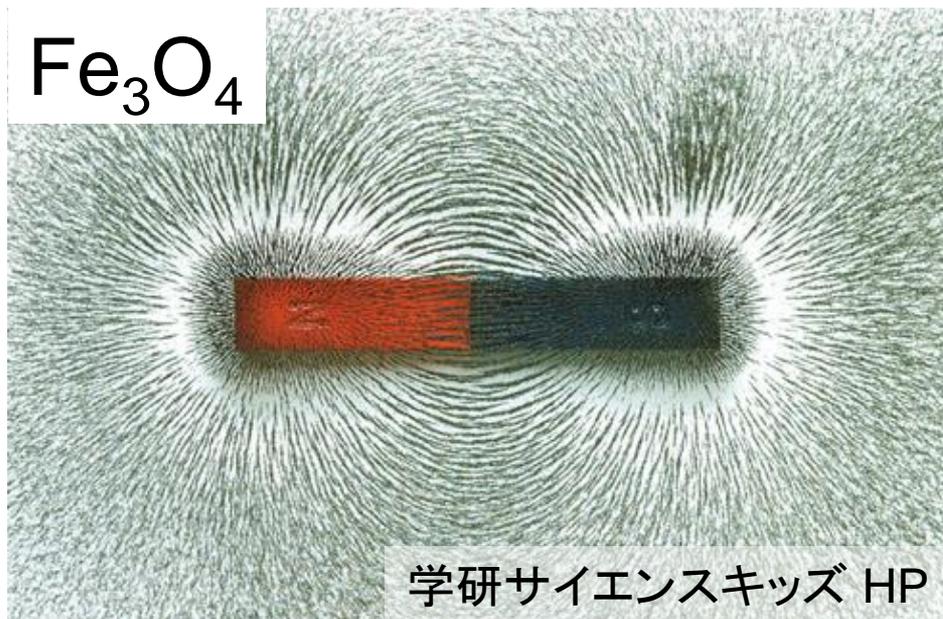
エネルギー・環境・医療分野への応用

古河電気工業 HP; リニア見学センター HP; Wiki MRI; Kelly, Nature (2015); SPring-8 HP.

強相関電子系の量子相(2): 磁性

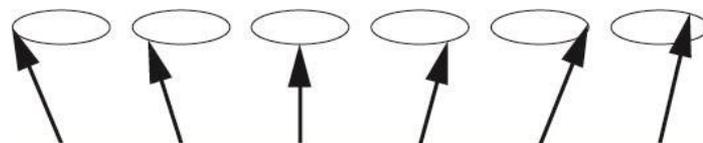
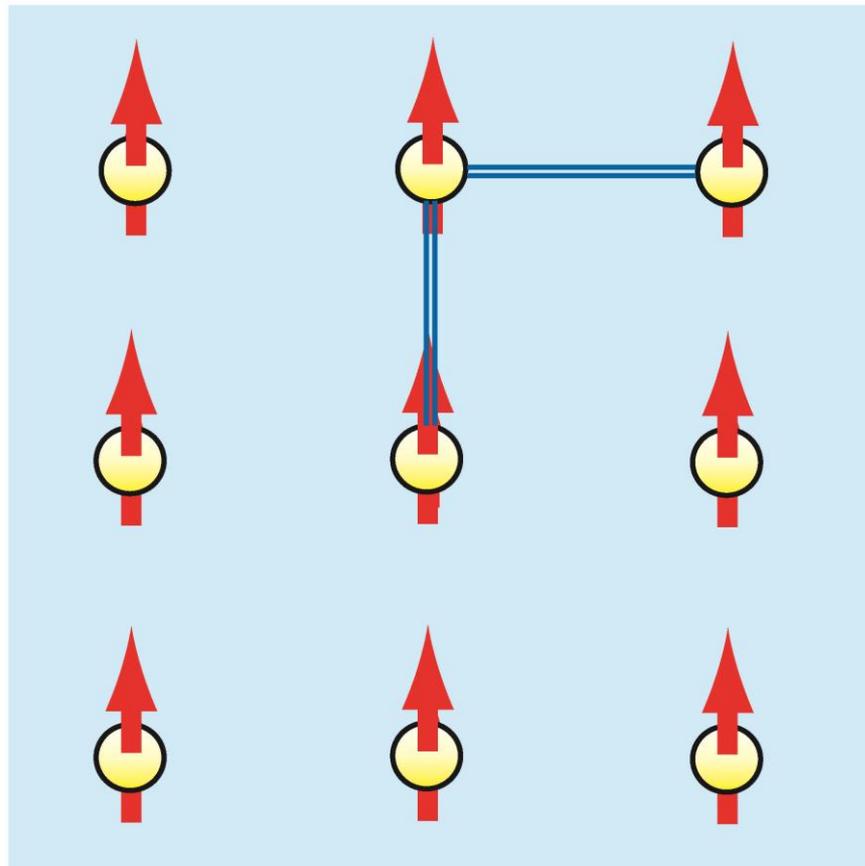


本多 光太郎
(1870-1954)



学研サイエンスキッズ HP

- スピンの整列。
- 回転対称性の破れ。
- 集団励起は、スピン波。

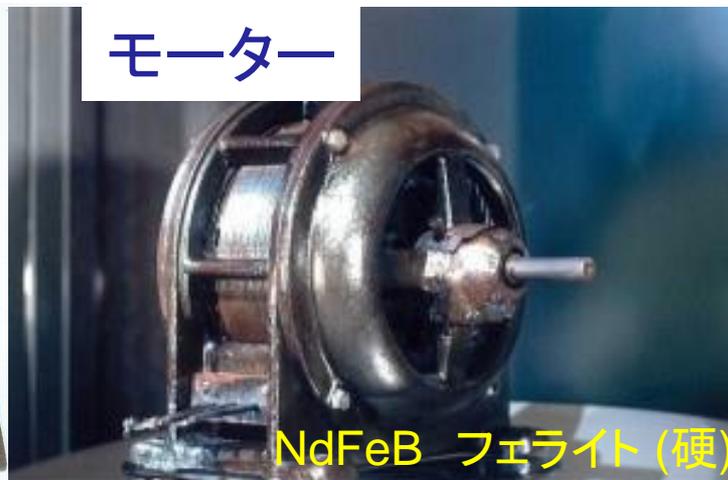


強相関電子系の量子相(2): 磁性

羅針盤



モーター



変圧器



NdFeB(硬)



ハードディスク



強相関電子系の量子相(2): 磁性

- 歌舞伎の演目「毛抜」は、磁石が題材。1742年、初演。



12代目市川團十郎

- 嫁入り直前の娘が、髪の毛が逆立つという病気にかかる。主人公が、毛抜きでひげを抜いていると、それが勝手に立って踊り始める。しかし、銀の煙管は踊りません。天井が怪しいと思った主人公は槍で天井を一突き。すると大きな磁石を持った忍びの者が飛び降りてきた。娘の前髪にさしていた鉄のかんざしが、磁石に反応したのが原因と判明。お家乗っ取りを図った家臣の悪事だった。

強相関電子系の量子相(3): 量子Hall液体

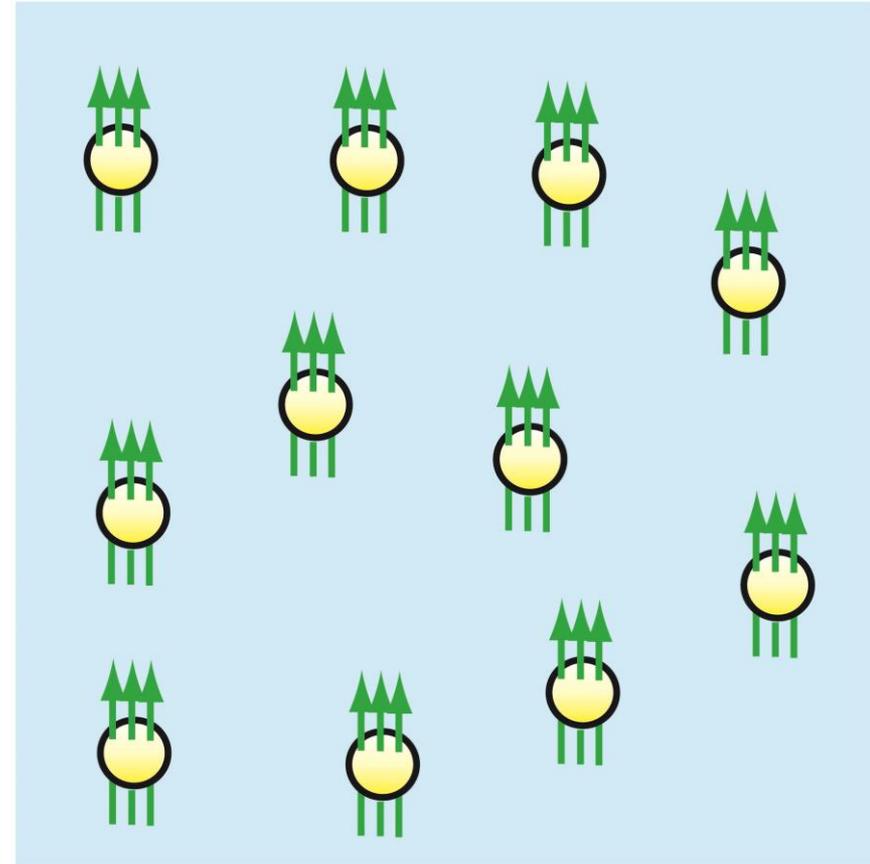
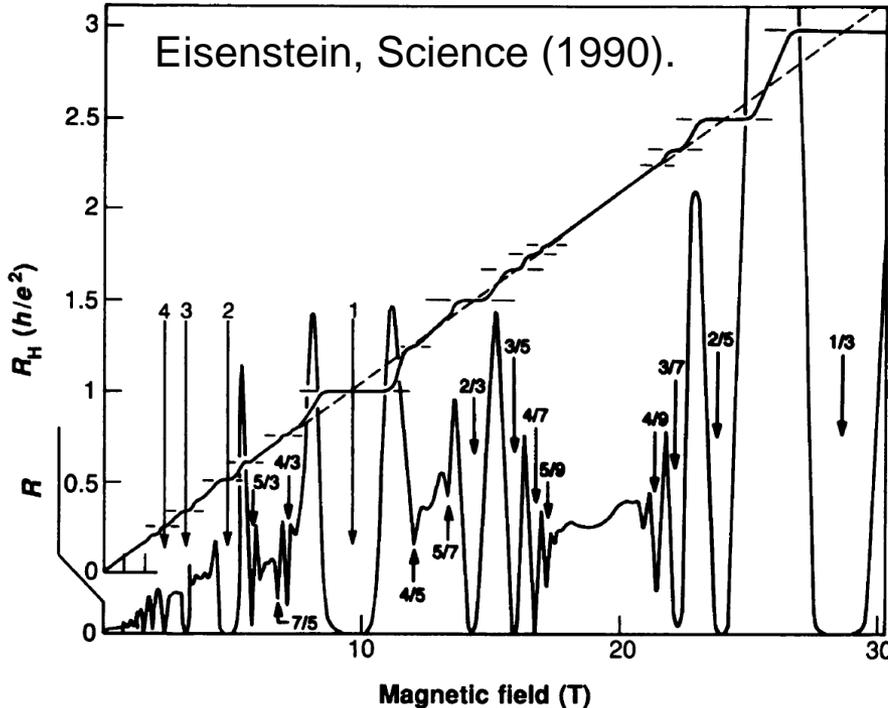


Klaus von Klitzing
(1943-)



Robert B. Laughlin
(1950-)

$$\phi_0 = \frac{hc}{e}$$



- Hall係数の分数量子化。
- トポロジカル秩序。複合粒子の超流動。
- 素励起は、分数電荷を有するエニオン。

強相関電子系の量子相(3): 量子Hall液体

- 抵抗標準

von Klitzing constant

$$R_K = \frac{h}{e^2} = 25812.807557(18) \Omega$$

- 微細構造定数 (電磁相互作用)の検証

Fine-structure constant

$$\alpha = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} = 7.2973525698(24) \times 10^{-3}$$



横河メータ&インスツルメンツ株式会社 HP

強相関電子系としての物質

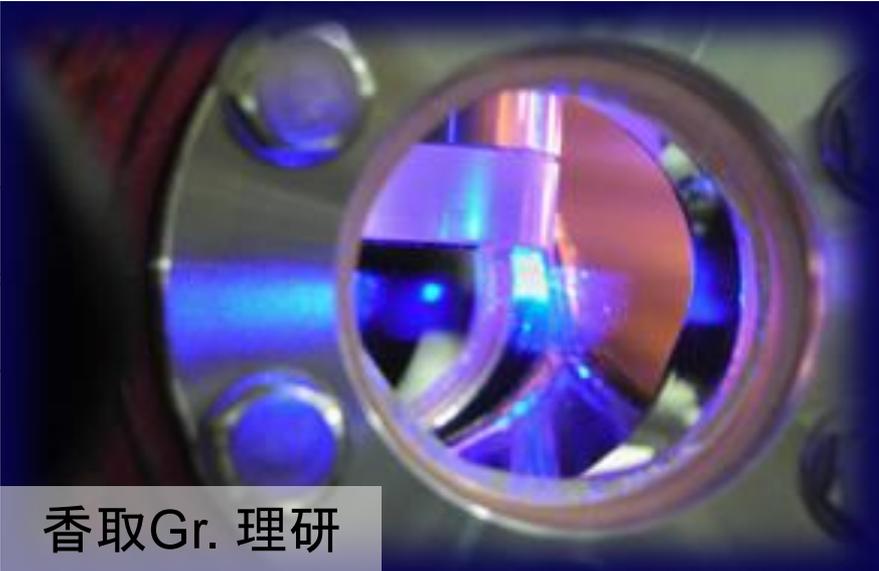
周期律における強相関電子(粒子)系

電子系ではないけれど、原子系も強相関。

Group → 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
 ↓ Period

1	1 H																2 He
2	3 Li	4 Be															10 Ne
3	11 Na	12 Mg															18 Ar
4	19 K	20 Ca															36 Kr
5	37 Rb	38 Sr															54 Xe
6	55 Cs	56 Ba															86 Rn
7	87 Fr	88 Ra															118 Uuo

レーザー冷却されたSr



香取Gr. 理研

超流動He

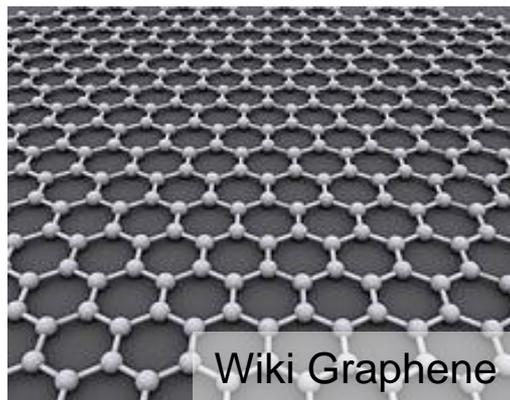


河野Gr. 理研

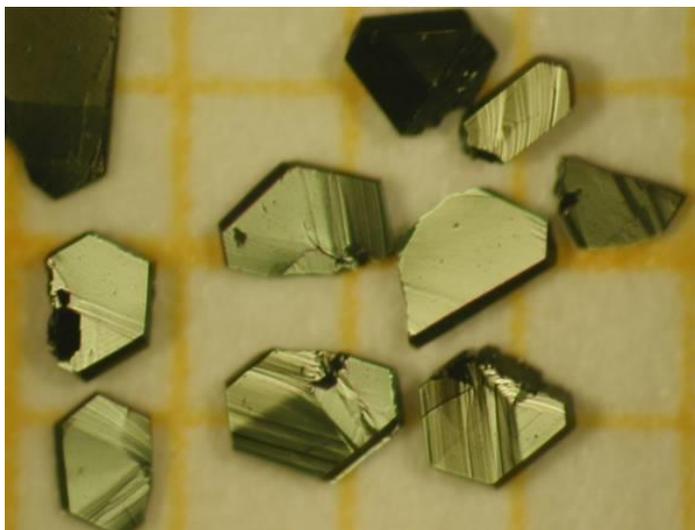
Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

周期律における強相関電子系

C (Graphene)



Si

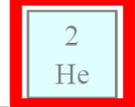


東北大学
佐々木Gr.



13 14 15 16 17 18

p電子系



5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

周期律における強相関電子系

Group ↓ Period	1	3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	2	4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	3	5d		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

3	11 Na	12 Mg	d電子系										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

周期律における強相関電子系

CeRhIn₅



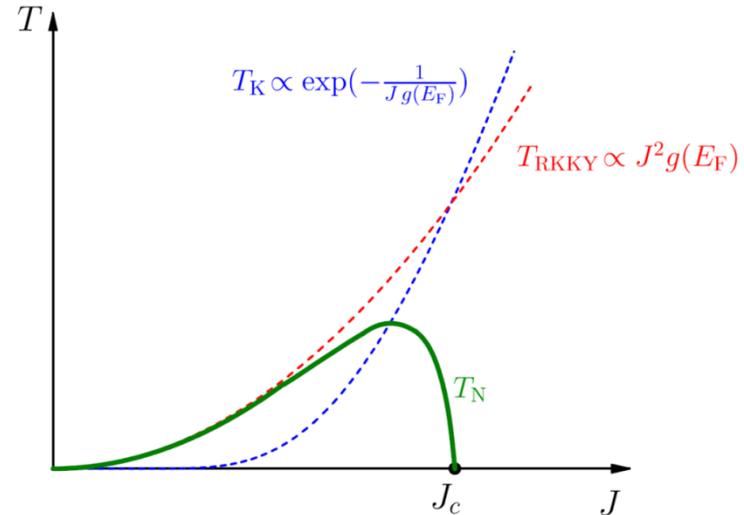
10mm

CeIrSi₃



10 mm

$$H_{KL} = \sum_{ij} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{ij} I_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + (1/2) \sum_i J S_i \cdot c_i^+ \boldsymbol{\sigma} c_i$$



大貫Gr. 琉球大学

Steglich, J. Phys.: Condens. Matter (2012)

18

2
He

10
Ne

18
Ar

36
Kr

54
Xe

86
Rn

118
Uuo

7

87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
----------	----------	--	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	------------	-----------	------------	-----------	------------	------------

電子系

Lanthanides

Actinides

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

周期律における強相関電子系

Group ↓ Period	1	3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu									
	2	4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag									
	3	5d		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au									
	4		11 Na	12 Mg	d電子系										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	5		19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
	6		37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
	7		55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
			87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

d電子系

(私にとって)とりわけ面白いのはd電子系

Actinides

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------

71 Lu

遷移金属化合物の強相関電子物性

超伝導・磁性・量子Hall効果

遷移金属化合物の強相関電子物性(1): 超伝導

- 超伝導体は、超伝導波動関数で特徴付けられる。

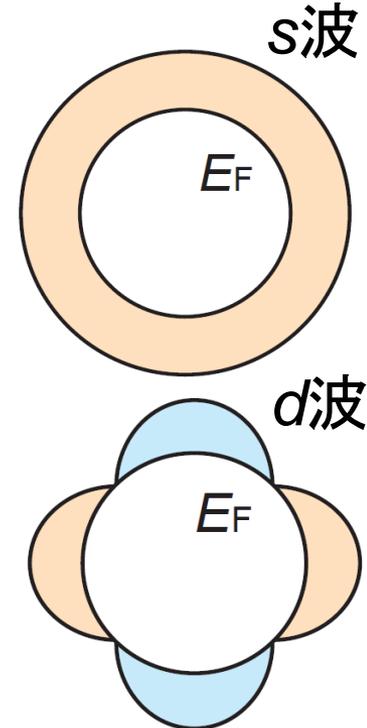
$$\Delta_{\sigma\sigma'}(k) = \sum_{k'} V_{k,k'} \langle c_{k'\sigma} c_{-k'\sigma'} \rangle$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \Psi(k) \\ -\Psi(k) & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\vec{d}_1 + i\vec{d}_2 & \vec{d}_3 \\ \vec{d}_3 & \vec{d}_1 + i\vec{d}_2 \end{pmatrix}$$

Spin-Singlet, Parity-Even

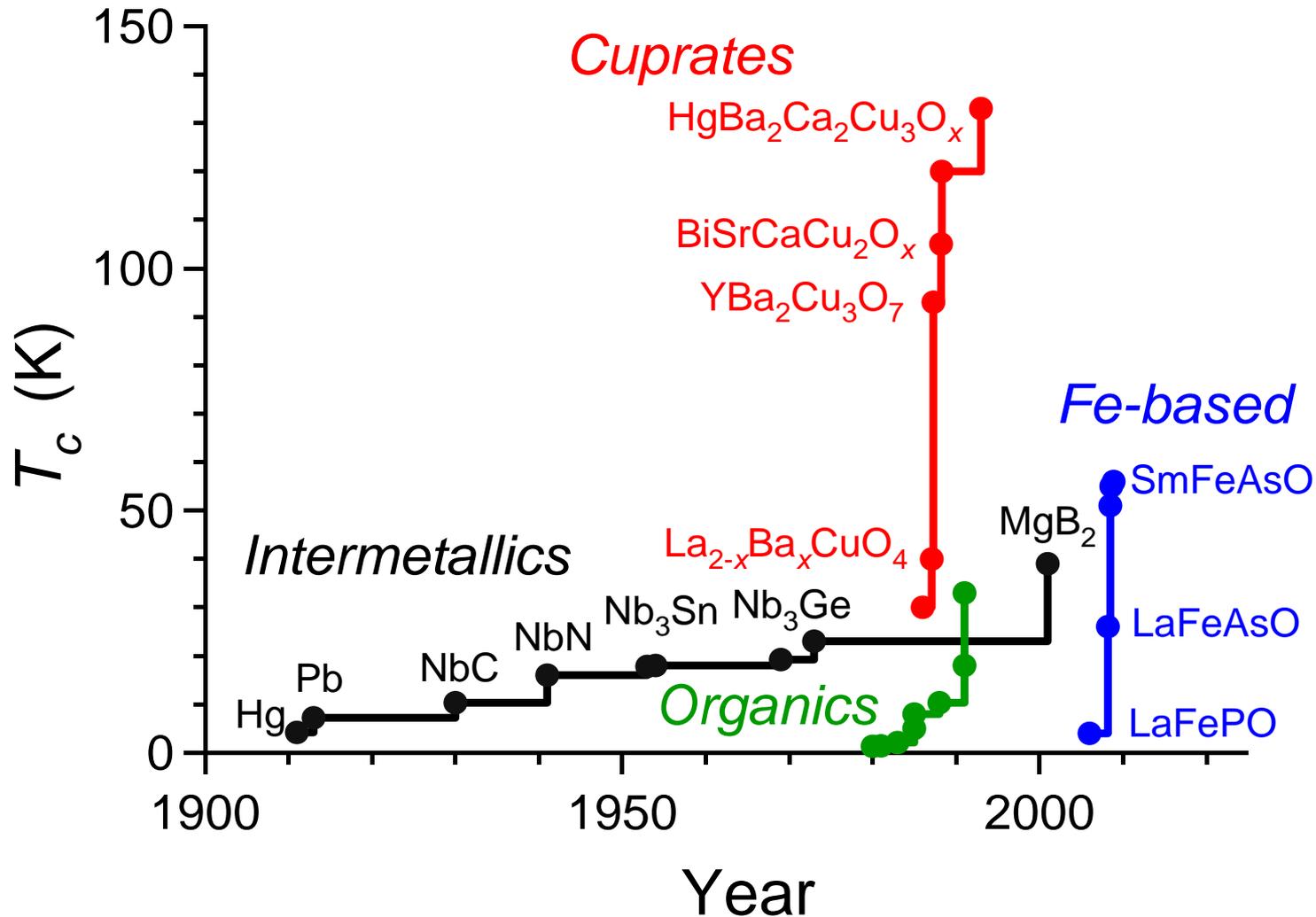
Spin-Triplet, Parity-Odd

$\Psi(k) = 1$	<i>s</i> 波	多くの超伝導体
$\Psi(k) = k_x^2 - k_y^2$	<i>d</i> 波	Cu酸化物
$\vec{d}(k) = \hat{z}(k_x \pm ik_y)$	<i>p</i> 波	Sr ₂ RuO ₄



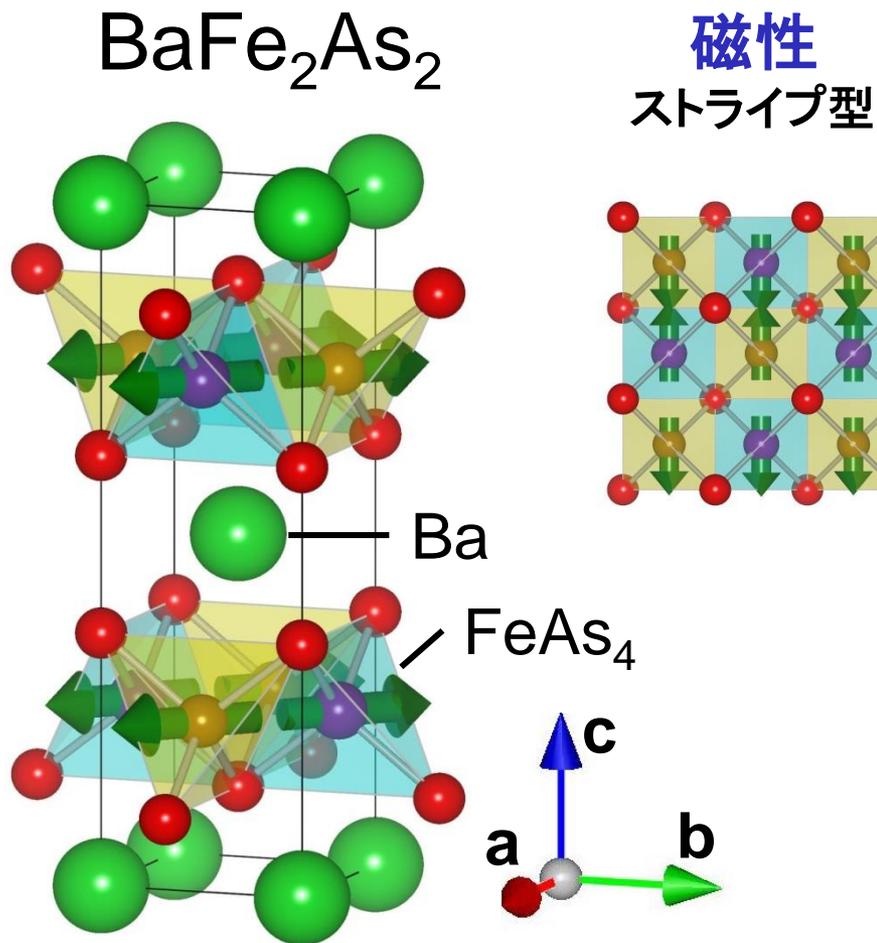
- 強相関電子系では、しばしば異方的になる。

遷移金属化合物の強相関電子物性(1): 超伝導

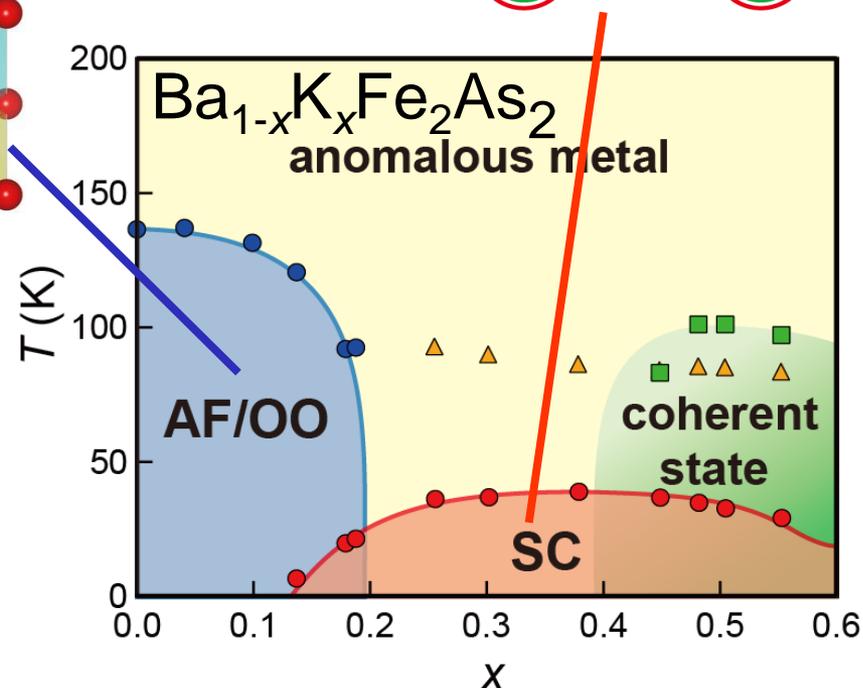
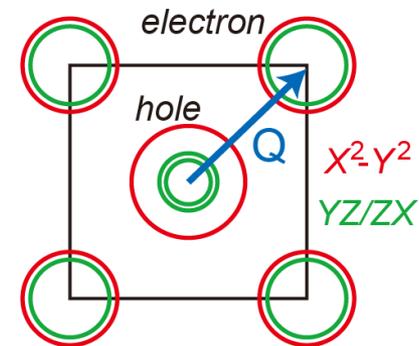


- 遷移金属化合物は、高温超伝導の格好の舞台。

鉄系超伝導体

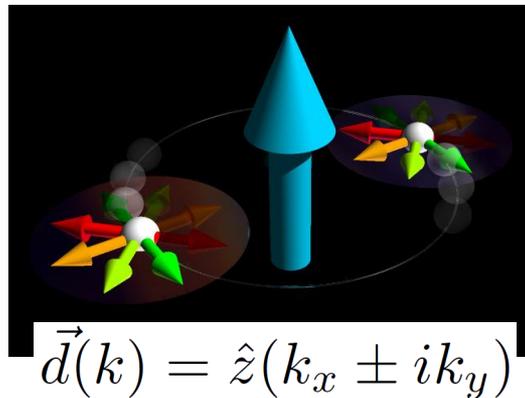
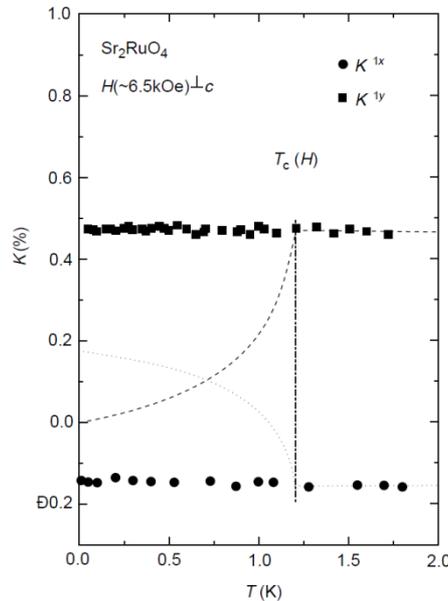
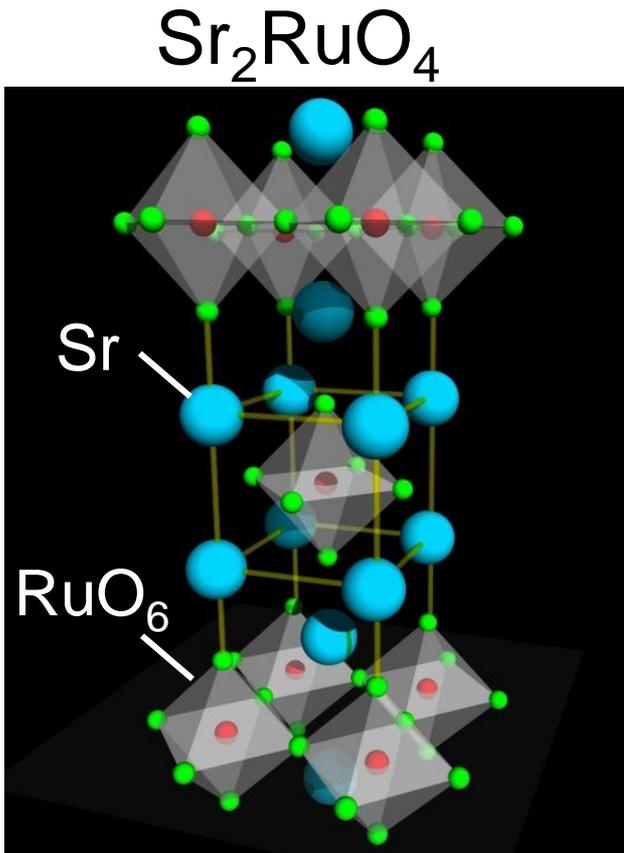


超伝導
拡張s波

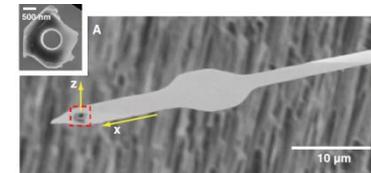


- スピン揺らぎにより、s+-対称性の高温超伝導 ($T_c \sim 50$ K) が実現。
- 軌道・電荷揺らぎなど他の内部自由度も重要である。
- 一次元梯子物質 BaFe_2S_3 で超伝導が発見されている。

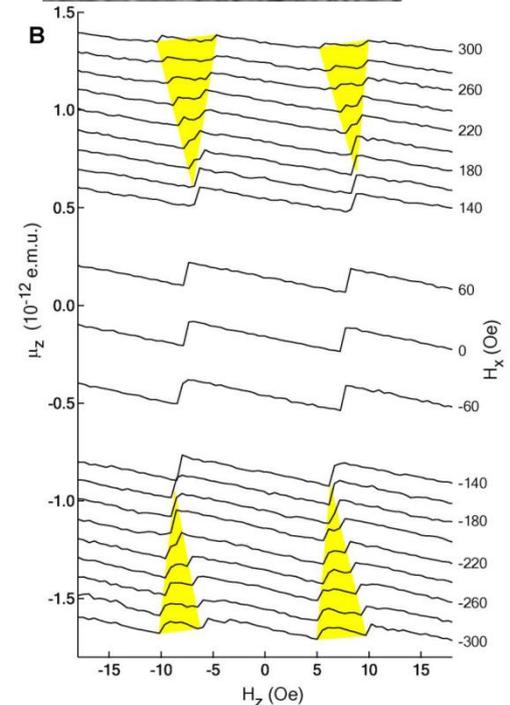
トポロジカル超伝導体



半整数磁束量子 $\phi_0/4$



$$\phi_0 = \frac{hc}{e}$$



Maeno, RMP (2003). Ishida, Nature (1998).

Jang, Science (2011).

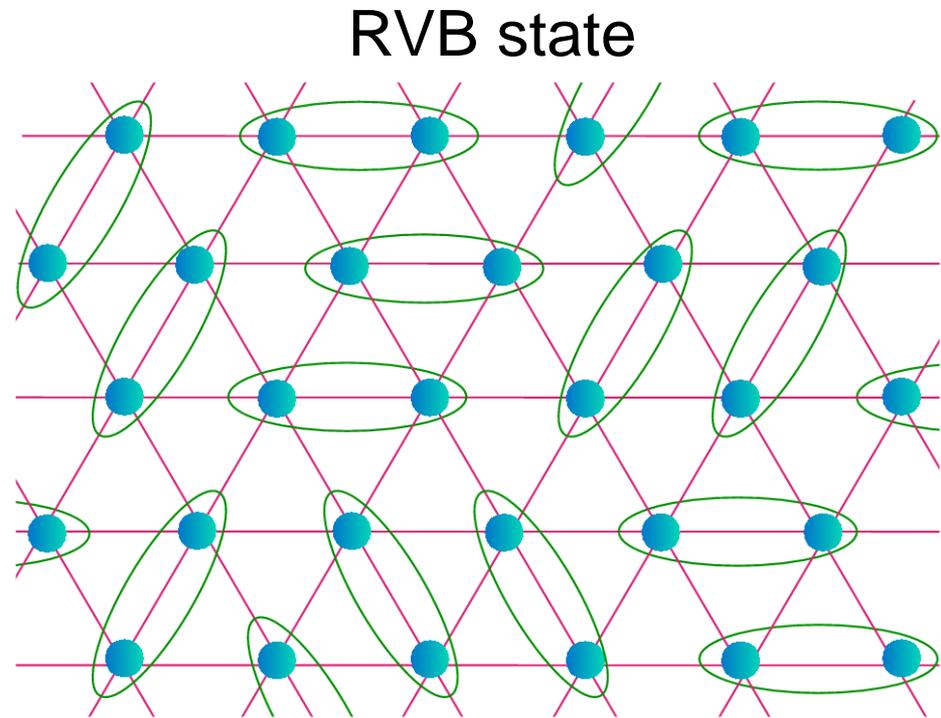
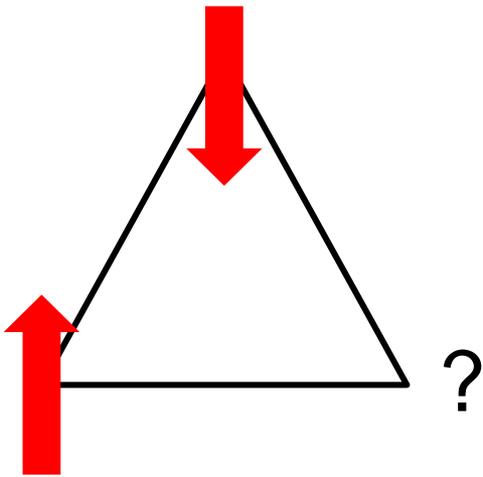
- 強磁性揺らぎが、**p波超伝導** ($T_c = 1.5 \text{ K}$)を誘起 (^3He 超流動の電子版)
- トポロジカル超伝導体**としても、研究されている。

遷移金属化合物の強相関電子物性

超伝導・磁性・量子Hall効果

遷移金属化合物の強相関電子物性(2): 磁性

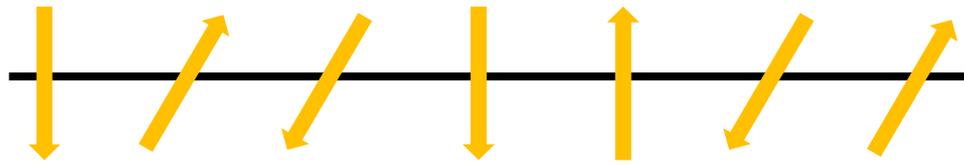
- 強磁性・反強磁性以外にも、様々な磁気状態がある。
- 「幾何学的なフラストレーション」や「量子揺らぎ」は、スピン秩序を阻害する。



Sachdev, arXiv:1203.4565

• 遷移金属化合物は、スピン液体を具現する良い候補。

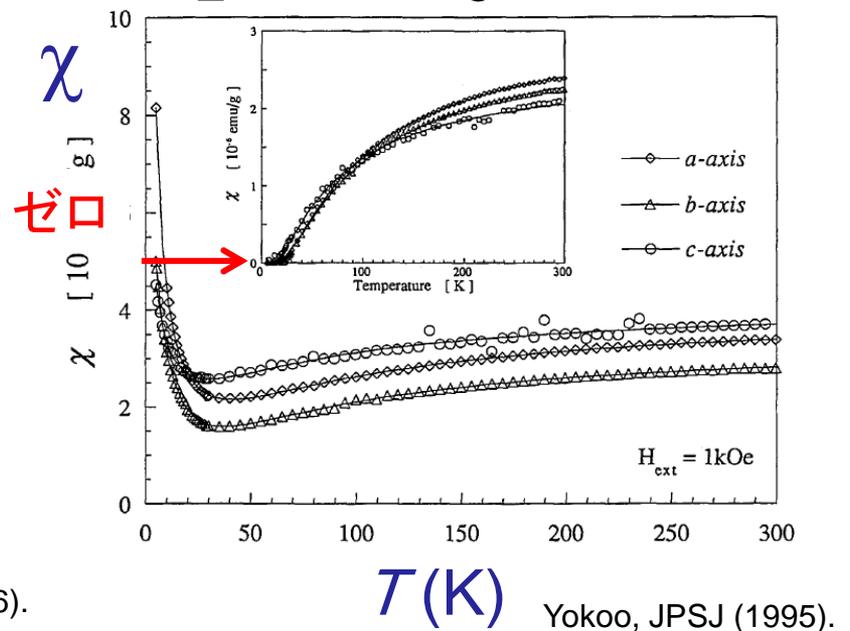
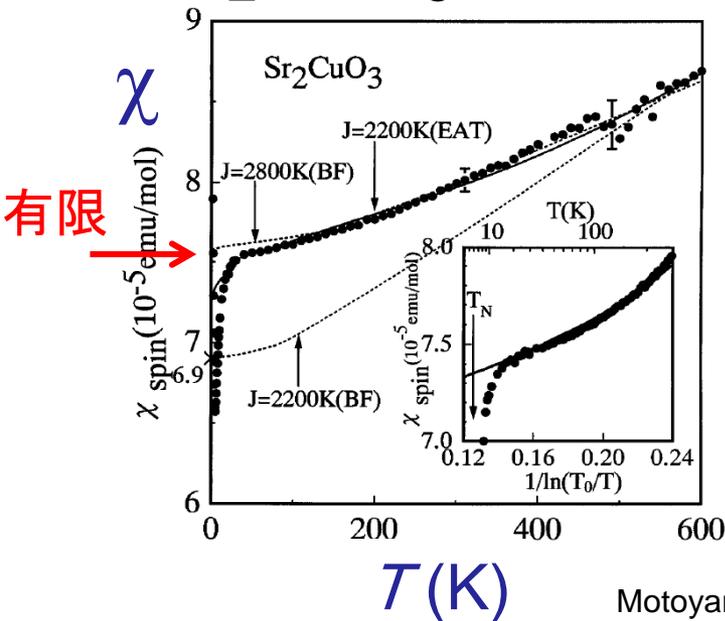
1次元量子スピン系



$$H = J \sum \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

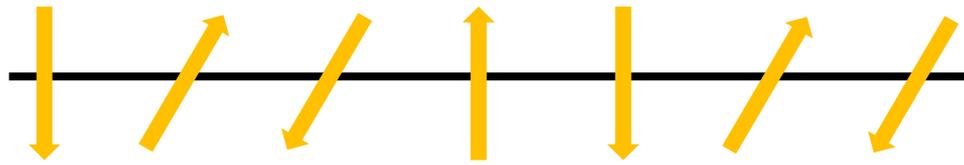
Sr_2CuO_3 ($S = 1/2$)

Y_2BaNiO_5 ($S = 1$)



- 量子揺らぎのために、静的秩序を示さない。スピン液体の一つ。
- S が奇数と偶数で、性質が異なる。

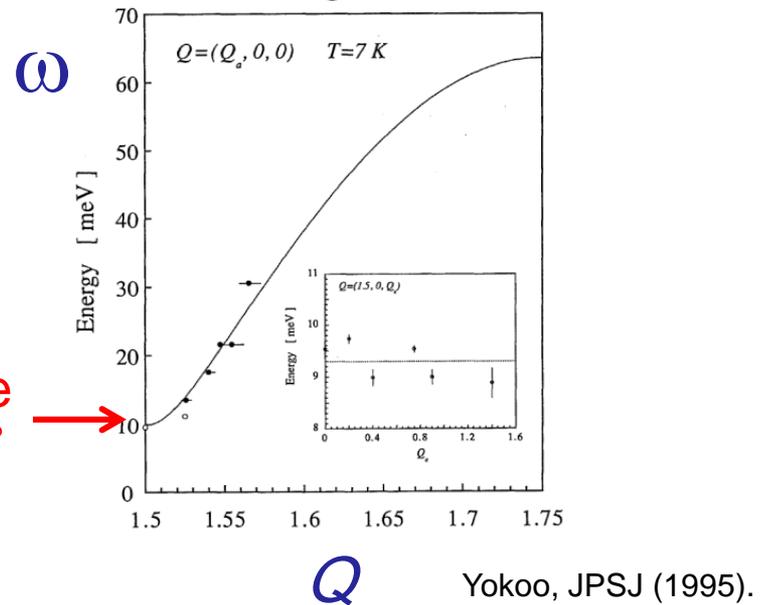
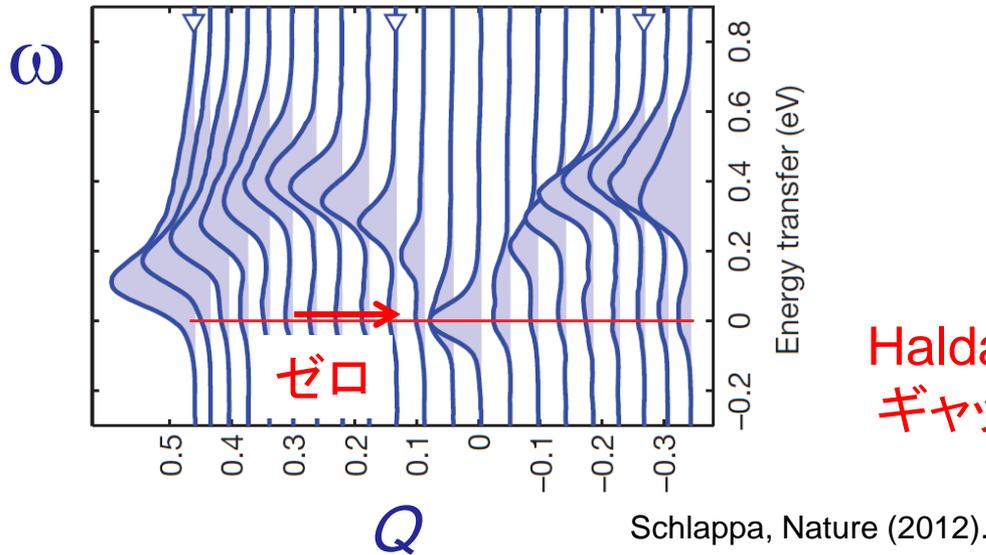
1次元量子スピン系



$$H = J \sum \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Sr_2CuO_3 ($S = 1/2$)

Y_2BaNiO_5 ($S = 1$)



$$S_{eff} = \int dxdt \left(\frac{iS}{4} \varepsilon_{ij} \vec{n} \cdot (\partial_i \vec{n} \times \partial_j \vec{n}) + \frac{1}{2g} (v(\partial_x \vec{n})^2 + \frac{1}{v} (\partial_t \vec{n})^2) \right)$$

Skyrmion = $e^{-2\pi i S Q}$

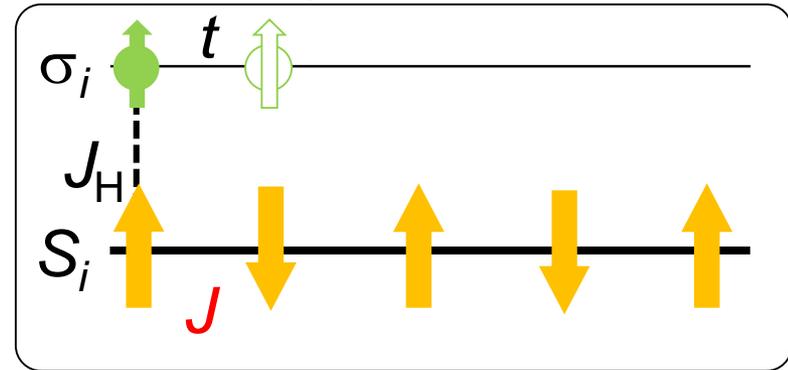
- 量子揺らぎのために、静的秩序を示さない。スピン液体の一つ。
- S が奇数と偶数で、性質が異なる。トポロジカル量子現象の一つ。

巨大磁気抵抗効果

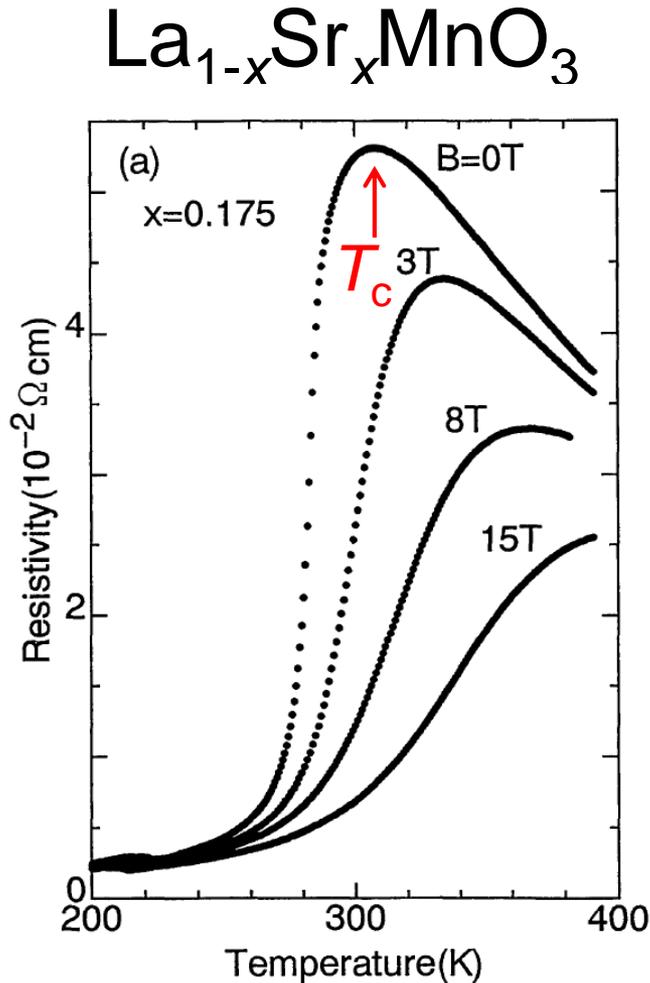
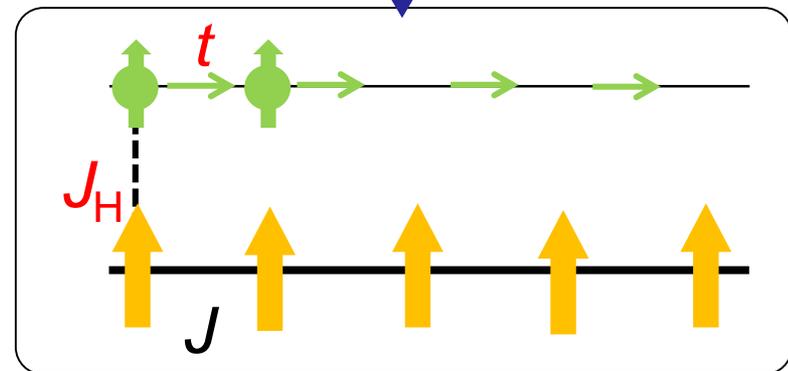
二重交換模型

$$H = -t \sum_{i,j} c_i^\dagger c_j - J_H \sum_i \vec{\sigma}_i \cdot \vec{S}_i + J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

反強磁性絶縁体



強磁性金属



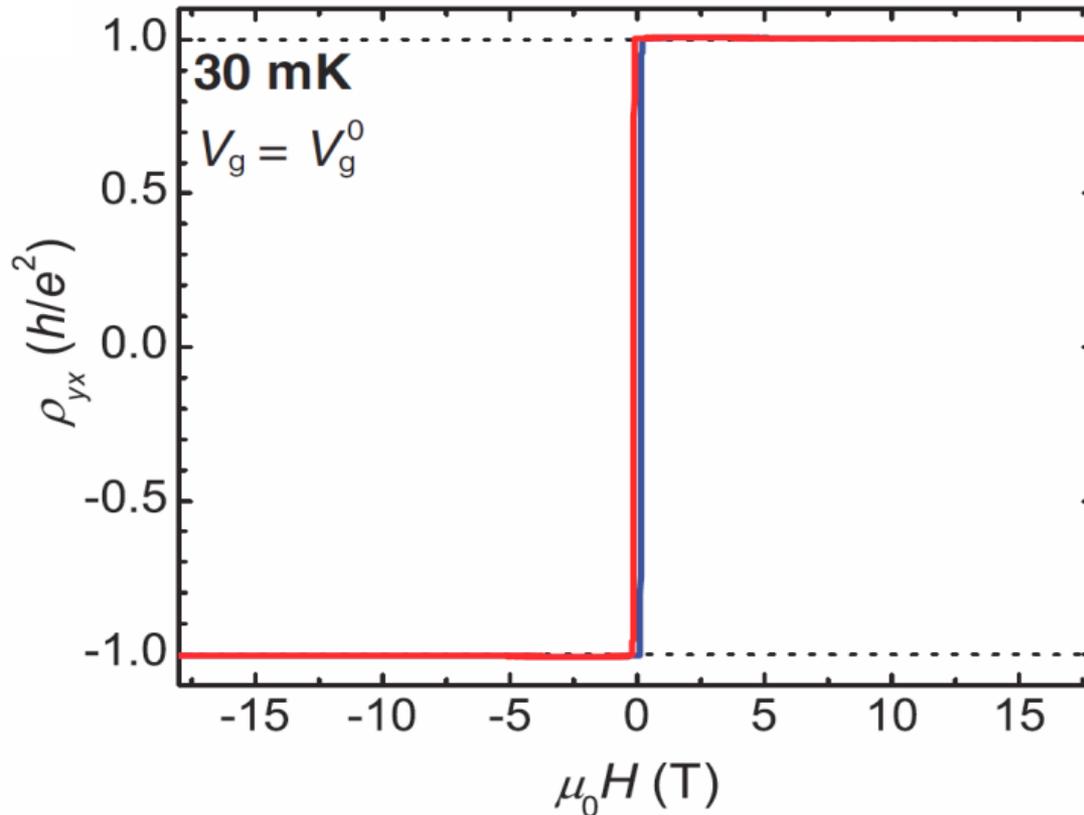
Urushibara, JPSJ (1994).

- 強磁性金属と反強磁性絶縁体が**エネルギー的に拮抗**しており、2相を磁場で制御することができる。

遷移金属化合物の強相関電子物性

超伝導・磁性・量子Hall効果

遷移金属化合物の強相関電子物性(3): 量子Hall効果



Chang, Science (2013).

- 強磁性体における異常Hall効果が、量子化する。
- スピン軌道相互作用が、物質に埋め込まれた量子位相を生み出し、トポロジカル量子現象を導く。

遷移金属化合物における強相関電子物性

$3d$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$4d$	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
$5d$		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

高温超伝導 (Fe, Cu)

トポロジカル超伝導 (Ru)

量子スピン系 (Ni, Cu, Ir)

巨大磁気抵抗 (Mn)

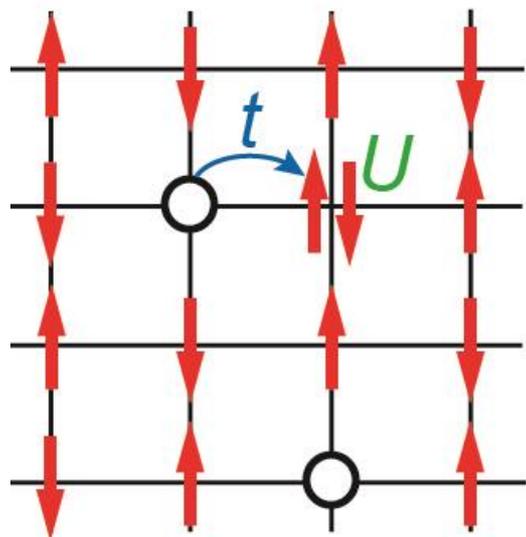
量子異常Hall効果 (Cr)

なぜ、こんなに面白いのか？

遷移金属化合物における強相関電子物性

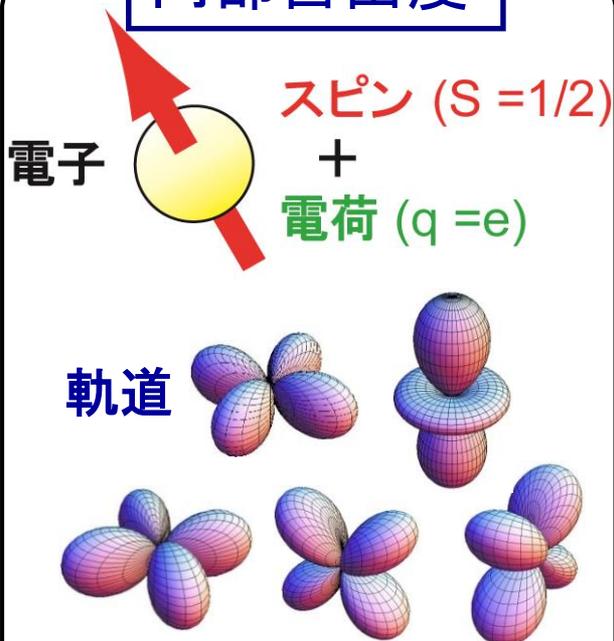
遷移金属化合物の3大特長

大きな相互作用



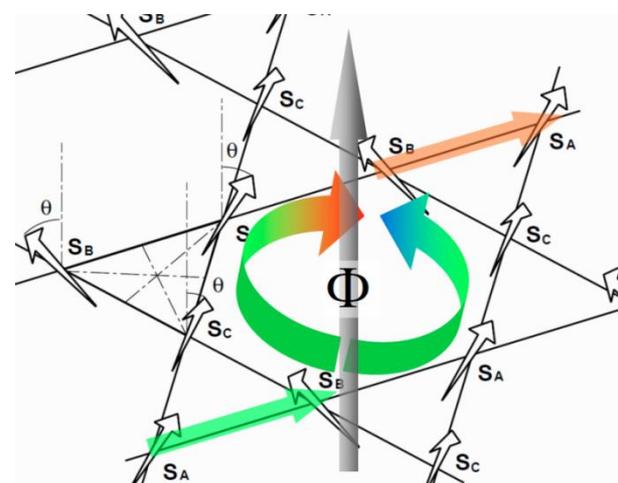
10 – 1000 K

内部自由度



副格子など...

量子位相



スピン軌道相互作用

高温超伝導, トポロジカル超伝導,
量子スピン系, 巨大磁気抵抗,
量子異常Hall効果

遷移金属化合物の1大短所

複雑!!

簡単化する方法(模型化)を考えよう!

ここまでのまとめ

- ◆ 強相関電子系では、超伝導・磁性・量子Hall効果の3大量子現象が発現する。
- ◆ 遷移金属化合物は、強相関電子系の典型物質であり、面白い物質が多数存在する。
- ◆ 遷移金属化合物の特徴は、1. 大きな相互作用、2. 内部自由度の存在、3. 量子位相の内在、の3点である。

Outline

- ◆ 遷移金属化合物の強相関電子物性
- ◆ 銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

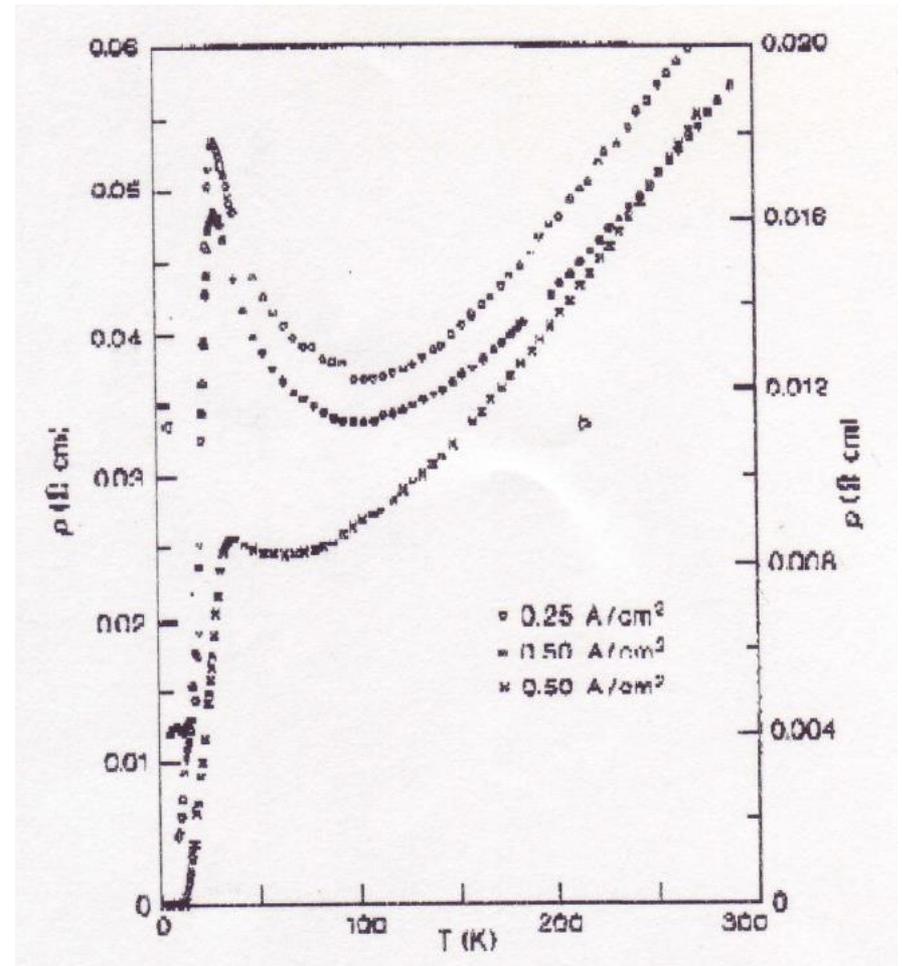
- ✓ 銅酸化物超伝導体の相図
- ✓ 有効模型 (Hubbard模型) の構築
- ✓ 銅酸化物超伝導体の相図の理解

銅酸化物超伝導体の相図

銅酸化物超伝導体

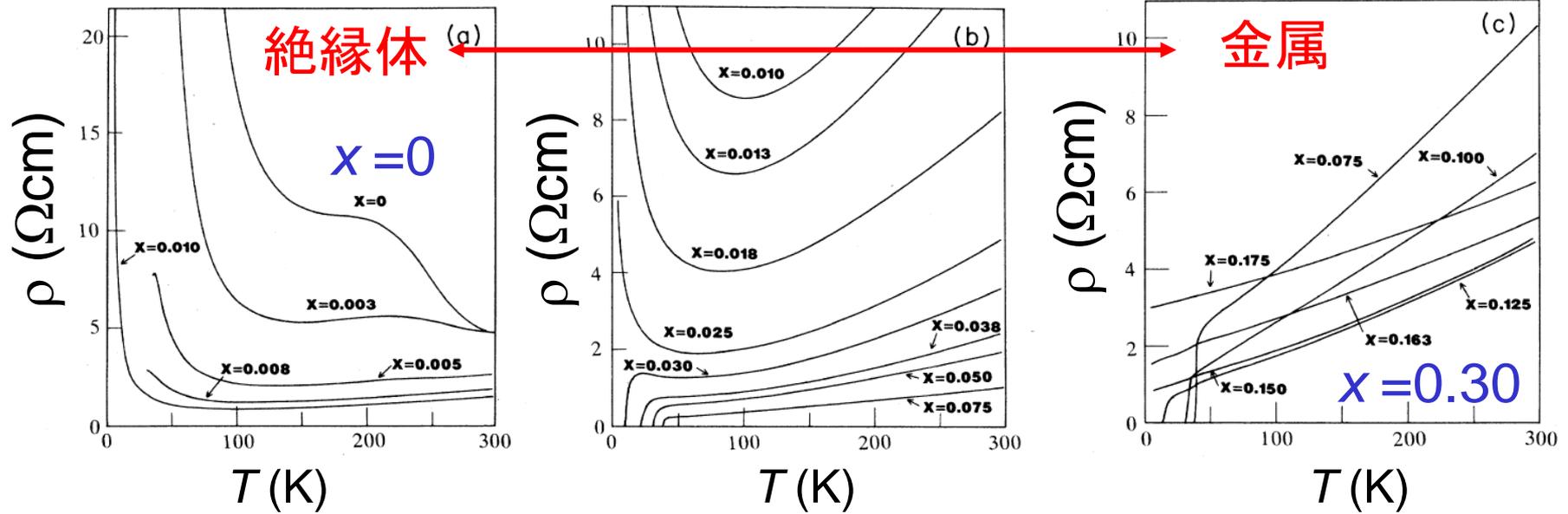


Alex Müller, Georg Bednorz



- 1986年に発見され、社会的にもフィーバーを巻き起こす。

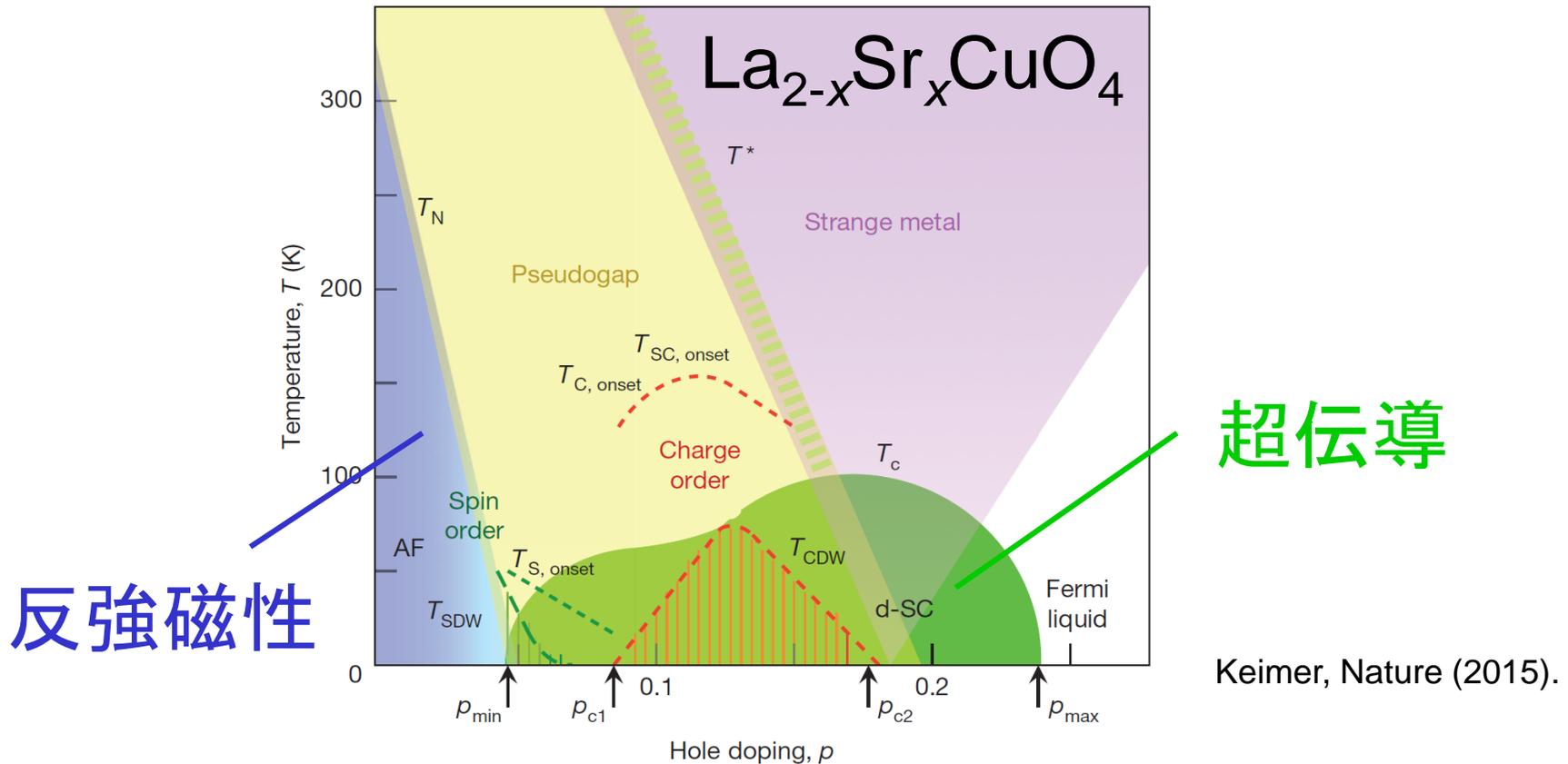
銅酸化物超伝導体



Takagi, PRB (1989).

銅酸化物超伝導体

絶縁体 ← → 金属



- 様々なファミリーがあるが、相図は共通している。

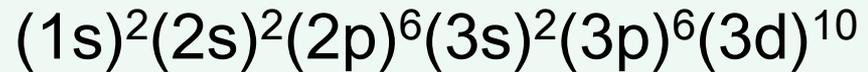
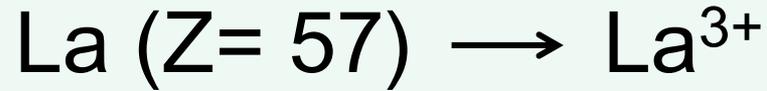
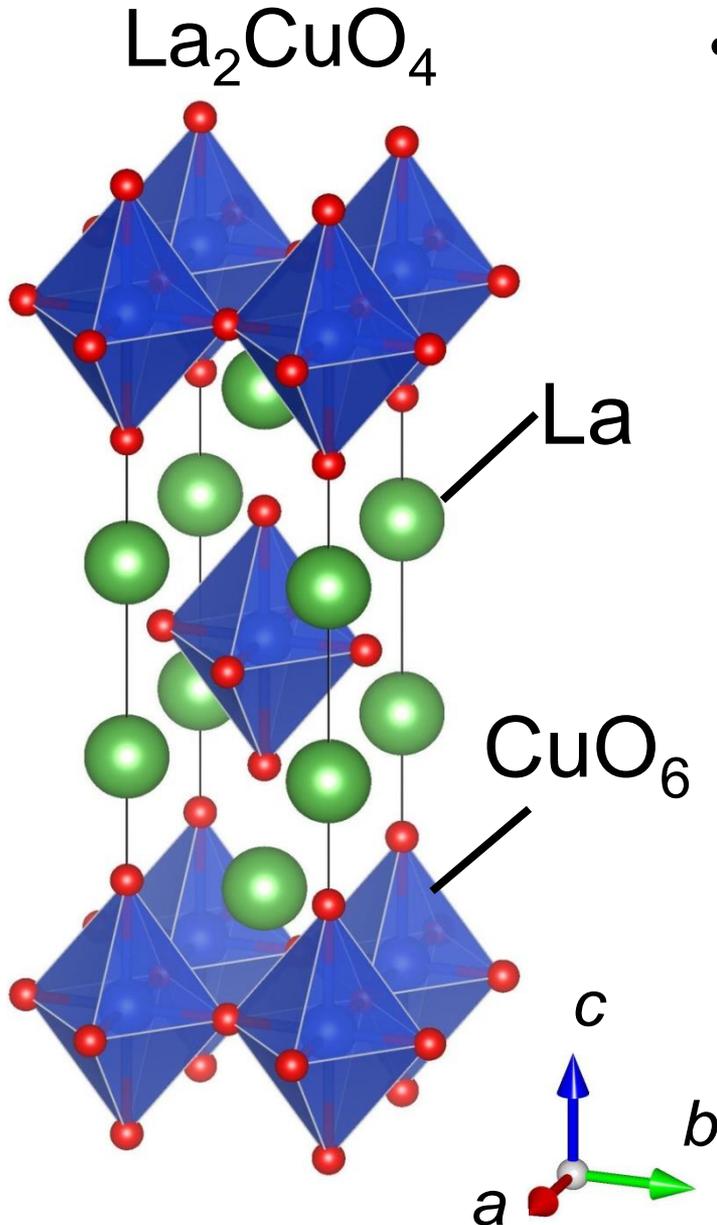
かなり複雑 => どう理解したらいいの？

有効模型の構築

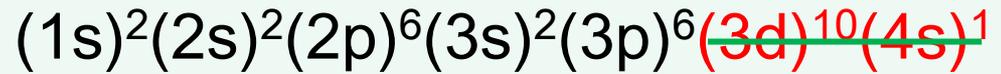
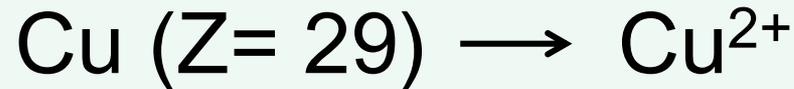
～Hubbard模型～

銅酸化物超伝導体

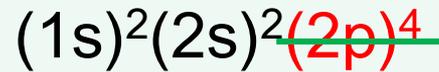
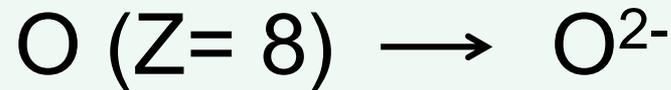
- しばらく、 $x = 0$ (母物質) を考える。



閉殻



$(3d)^9$



$(2p)^6$ 閉殻

- 電子物性を議論する上では、Cuの $(3d)^9$ 電子のみ考えればよい。

3d軌道

3d軌道

$$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}}$$

$$\rho = \frac{Z}{a_0} r, \quad a_0 \text{ は Bohr 半径}$$

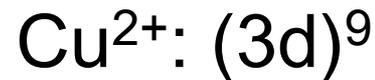
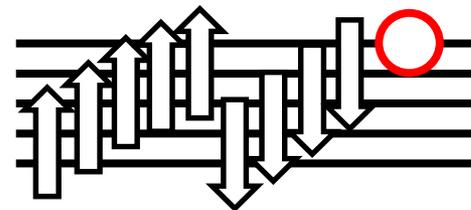
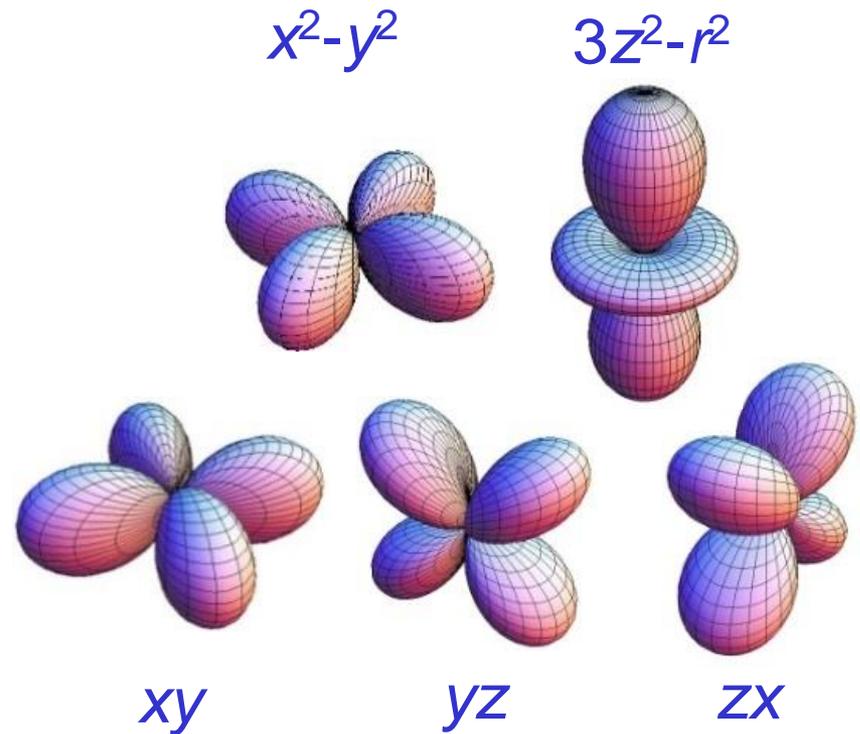
$$\varphi_{\xi} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_{32}(r),$$

$$\varphi_{\eta} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2} R_{32}(r),$$

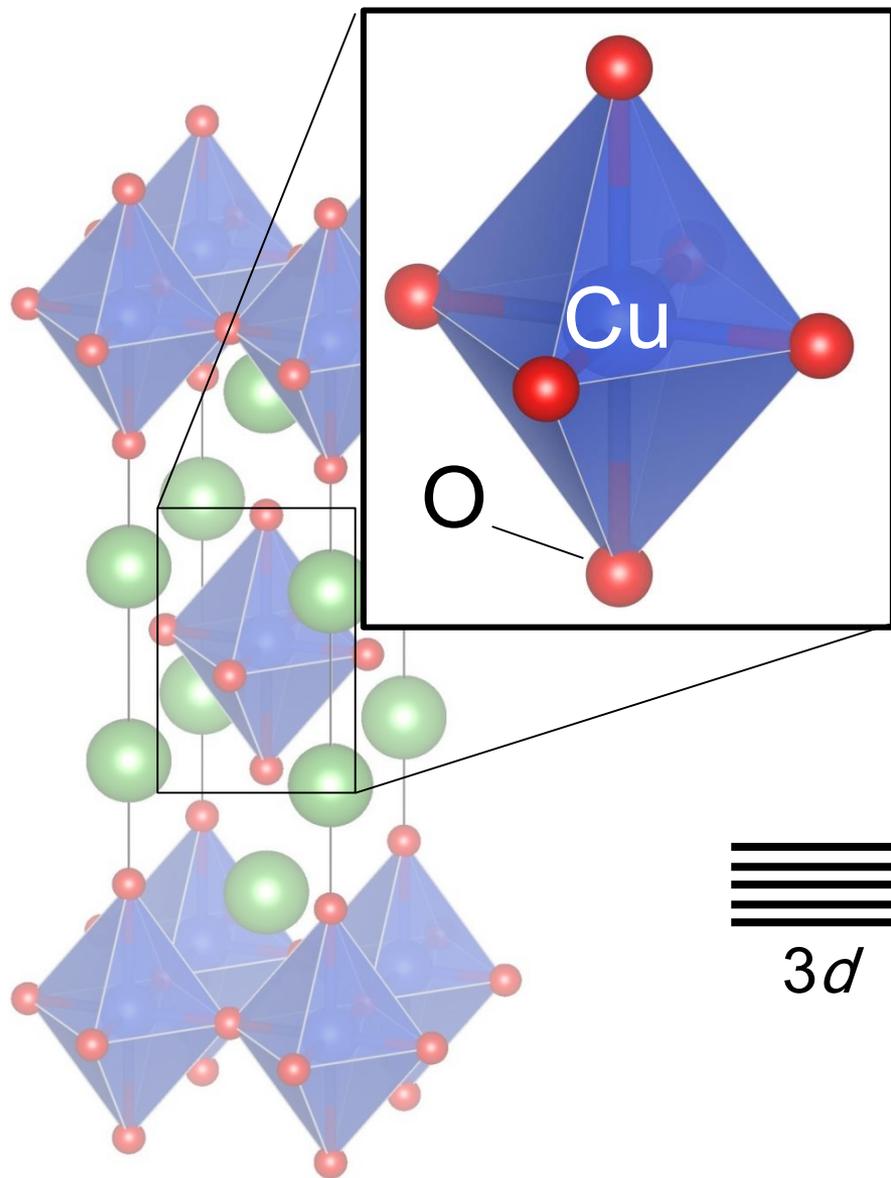
$$\varphi_{\zeta} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_{32}(r),$$

$$\varphi_u = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} R_{32}(r),$$

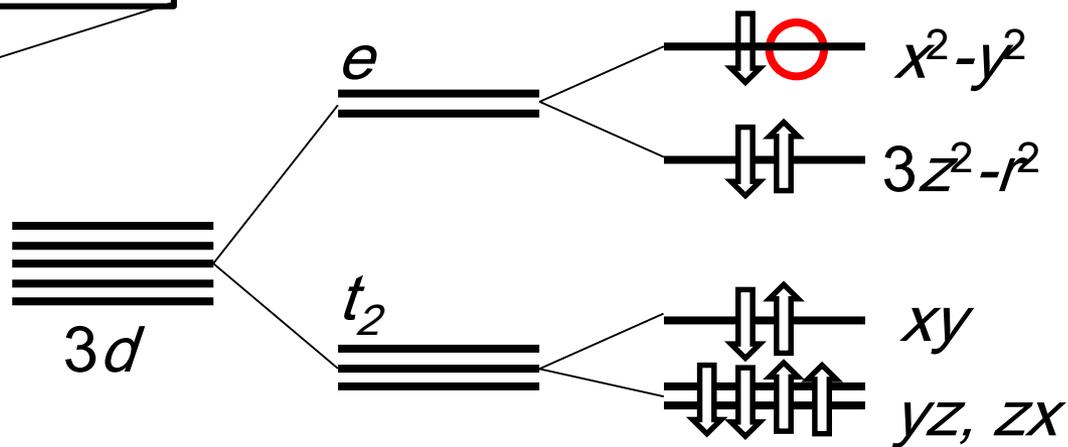
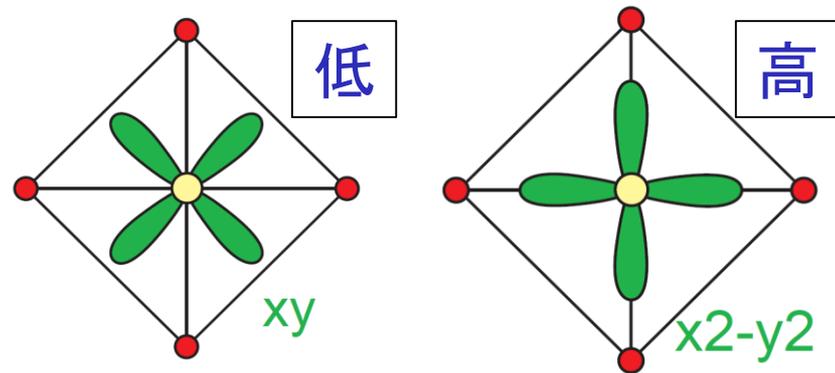
$$\varphi_v = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} R_{32}(r)$$



結晶場分裂



結晶場 $V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}$

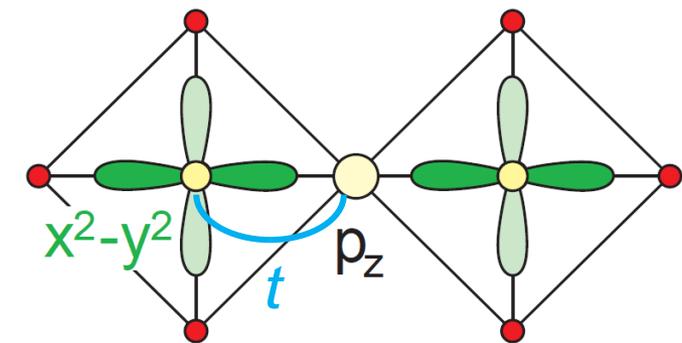
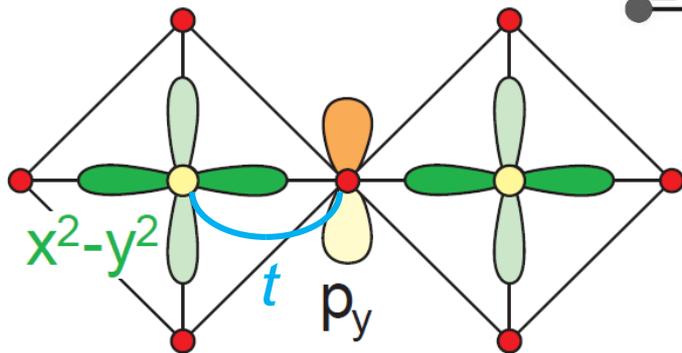
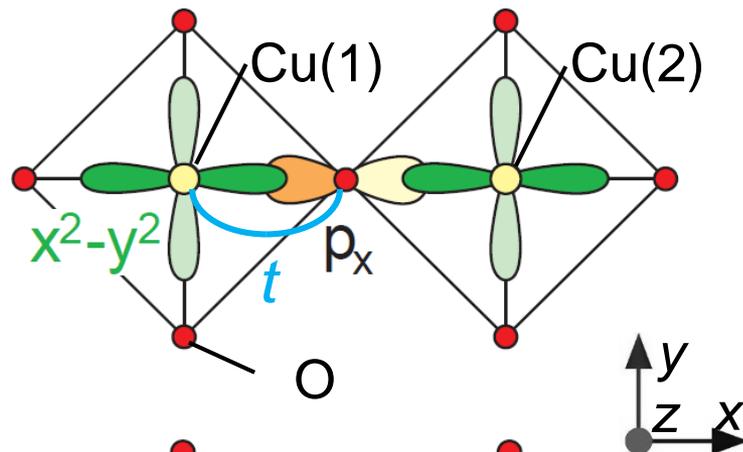
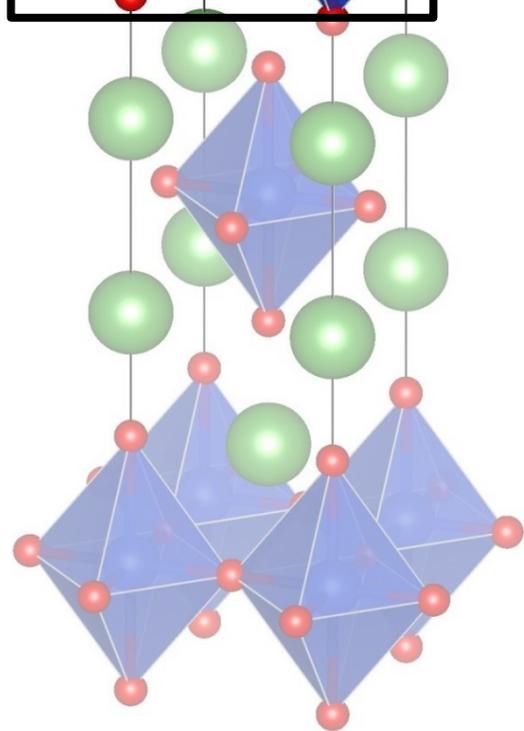
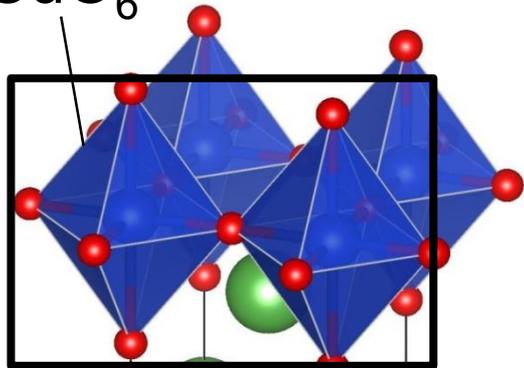


立方対称 O 正方対称 D_4

• x^2-y^2 軌道のみ考えればよい。

飛び移り積分

CuO_6



飛び移り積分

Slater-Kosterの表 (l, m, n)は方向余弦

$$t(x, xy) = \sqrt{3}l^2m(pd\sigma) + m(1 - 2l^2)(pd\pi)$$

$$t(x, yz) = \sqrt{3}lmn(pd\sigma) - 2lmn(pd\pi)$$

$$t(x, zx) = \sqrt{3}l^2n(pd\sigma) + n(1 - 2l^2)(pd\pi)$$

$$t(x, x^2 - y^2) = \frac{\sqrt{3}}{2}l(l^2 - m^2)(pd\sigma) + l(1 - l^2 + m^2)(pd\pi)$$

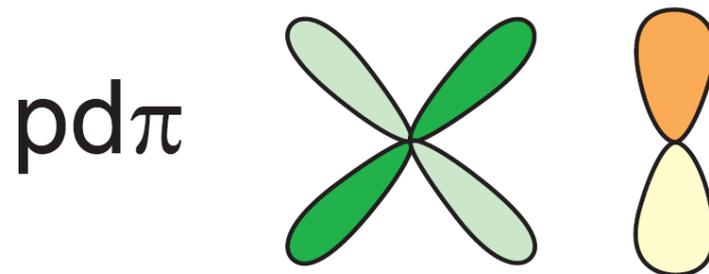
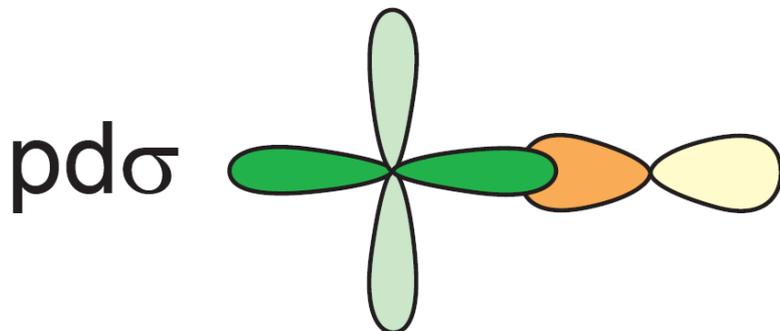
$$t(y, x^2 - y^2) = \frac{\sqrt{3}}{2}m(l^2 - m^2)(pd\sigma) - m(1 + l^2 - m^2)(pd\pi)$$

$$t(z, x^2 - y^2) = \frac{\sqrt{3}}{2}n(l^2 - m^2)(pd\sigma) - n(l^2 - m^2)(pd\pi)$$

$$t(x, 3z^2 - r^2) = l(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))(pd\sigma) - \sqrt{3}ln^2(pd\pi)$$

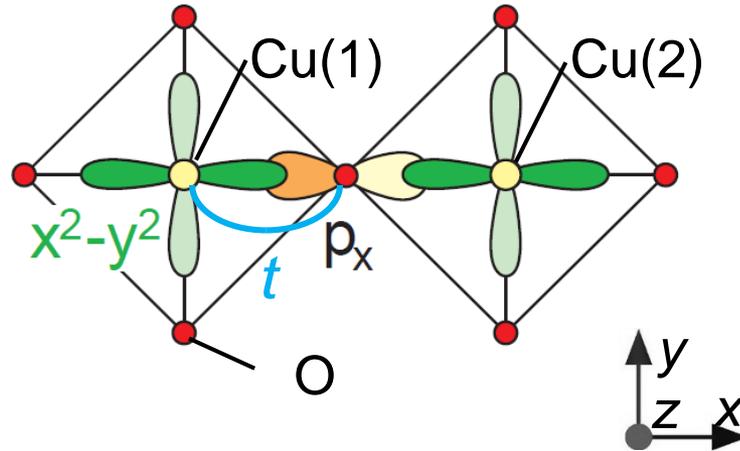
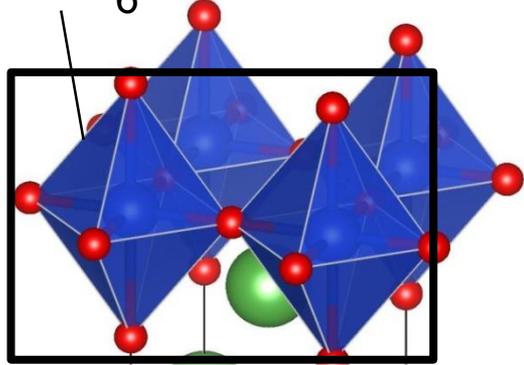
$$t(y, 3z^2 - r^2) = m(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))(pd\sigma) - \sqrt{3}mn^2(pd\pi)$$

$$t(z, 3z^2 - r^2) = n(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))(pd\sigma) + \sqrt{3}n(l^2 + m^2)(pd\pi)$$



飛び移り積分

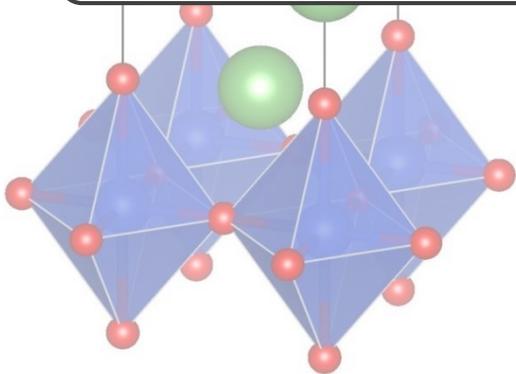
CuO₆



$$t = \frac{\sqrt{3}}{2} (pd\sigma)$$

$$t(x, x^2 - y^2) = \frac{\sqrt{3}}{2} l(l^2 - m^2)(pd\sigma) + l(1 - l^2 + m^2)(pd\pi)$$

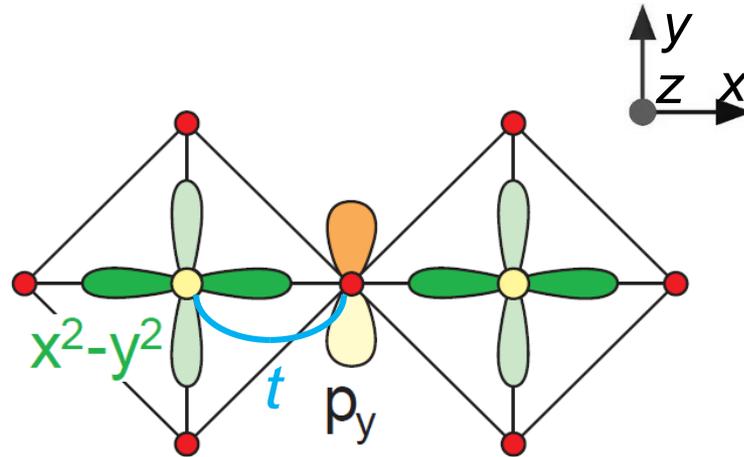
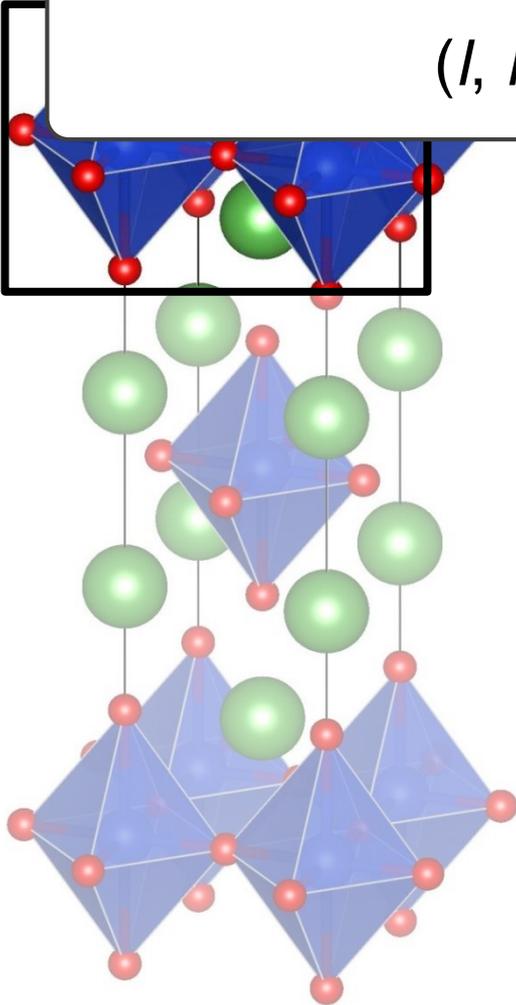
$(l, m, n) = (1, 0, 0)$ を代入する。



飛び移り積分

$$t(y, x^2 - y^2) = \frac{\sqrt{3}}{2}m(l^2 - m^2)(pd\sigma) - m(1 + l^2 - m^2)(pd\pi)$$

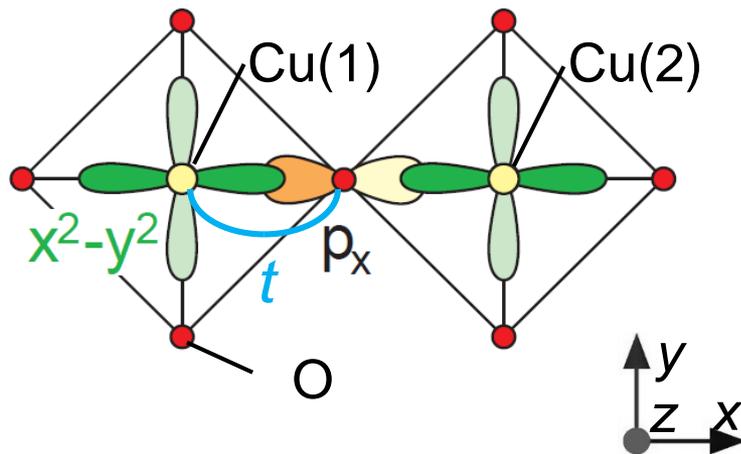
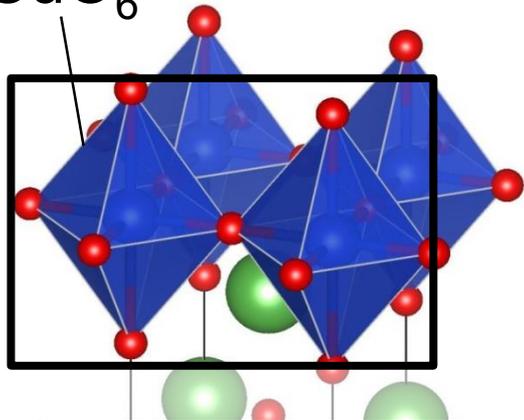
$(l, m, n) = (1, 0, 0)$ を代入する。



$t = 0$

飛び移り積分

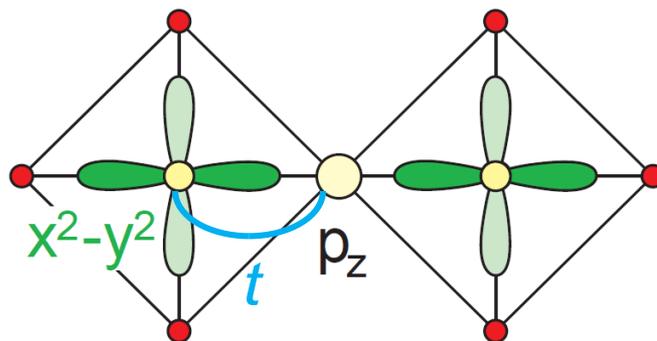
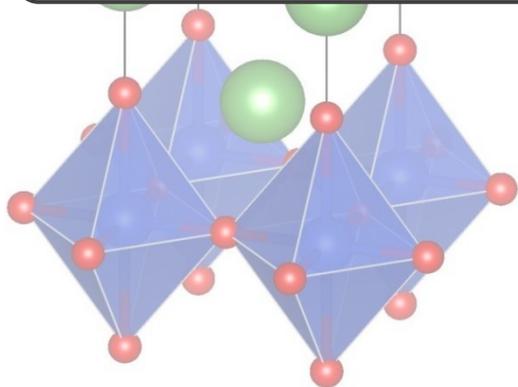
CuO₆



$$t = \frac{\sqrt{3}}{2} (pd\sigma)$$

$$t(z, x^2 - y^2) = \frac{\sqrt{3}}{2} n(l^2 - m^2)(pd\sigma) - n(l^2 - m^2)(pd\pi)$$

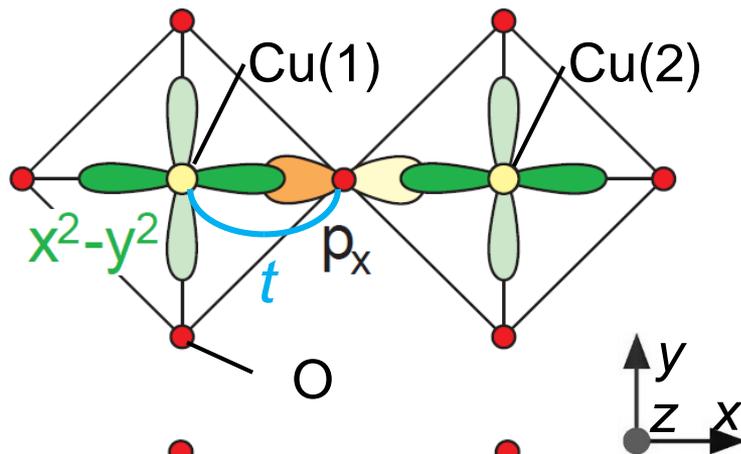
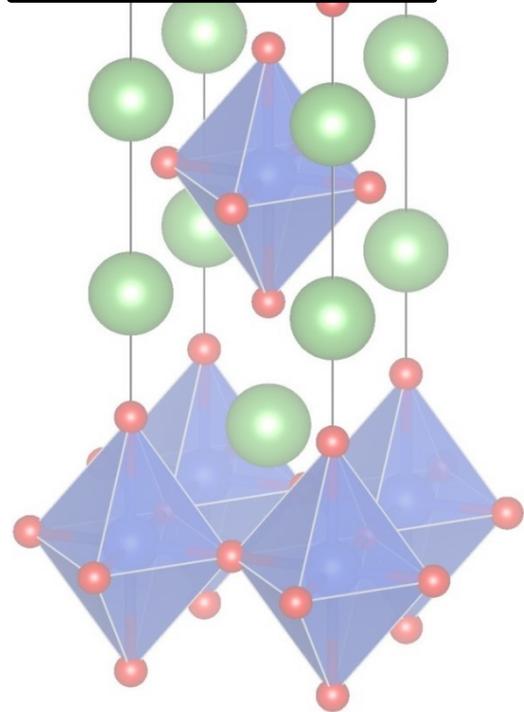
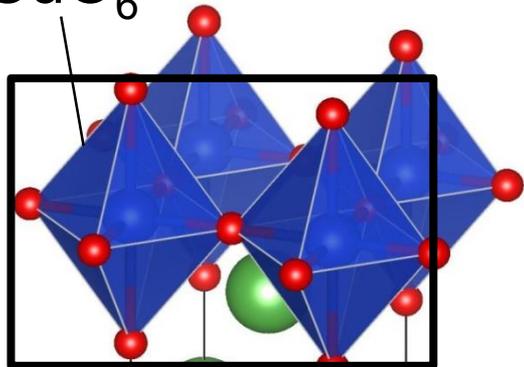
$(l, m, n) = (1, 0, 0)$ を代入する。



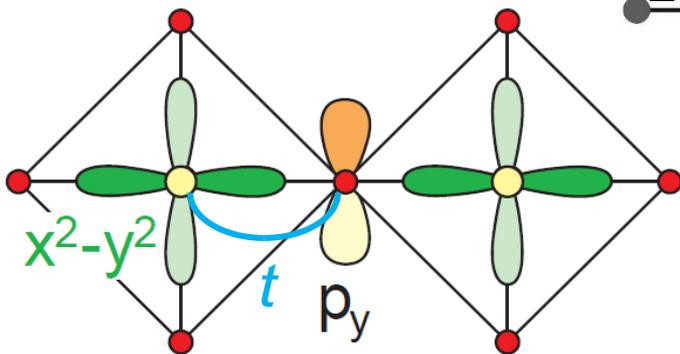
$$t = 0$$

飛び移り積分

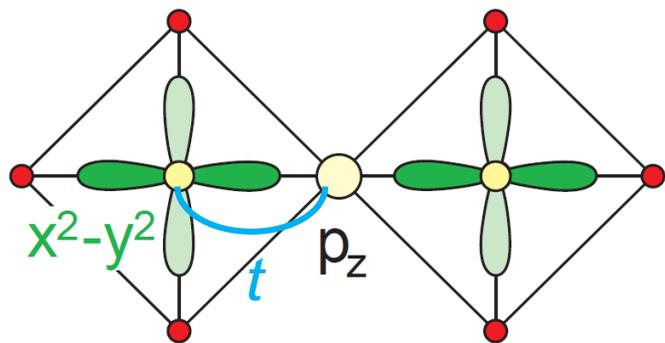
CuO₆



$$t = \frac{\sqrt{3}}{2} (pd\sigma)$$



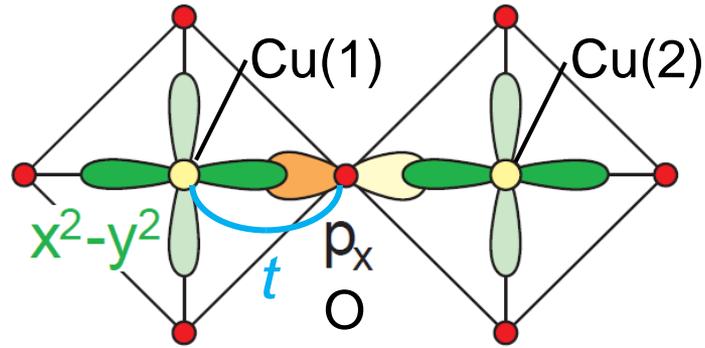
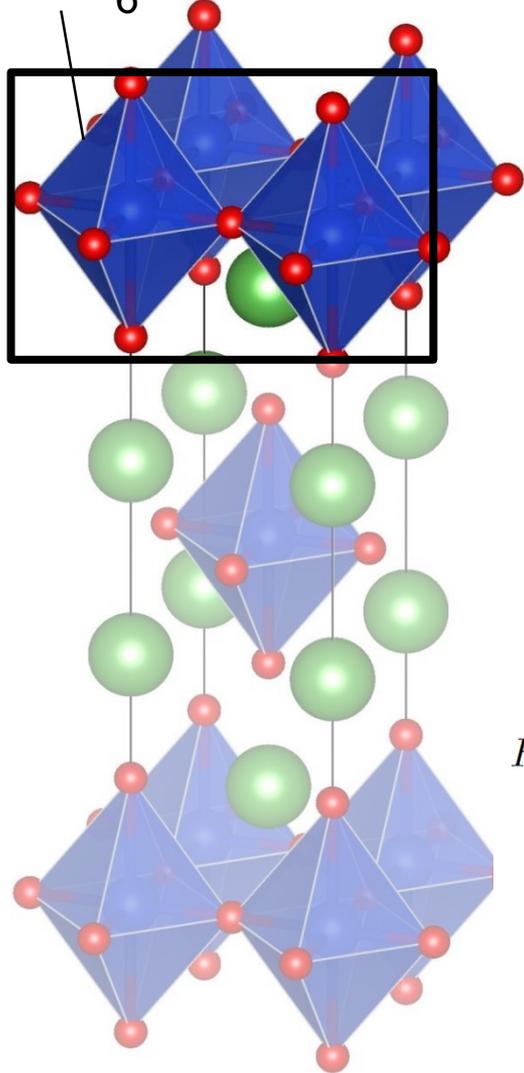
$$t = 0$$



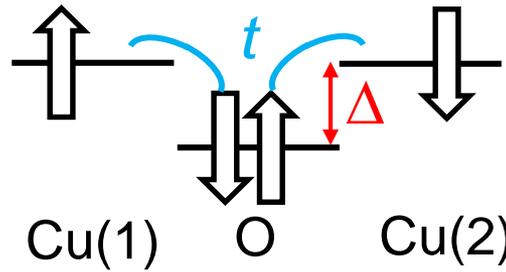
$$t = 0$$

飛び移り積分

CuO₆



$$t = \frac{\sqrt{3}}{2} (pd\sigma)$$



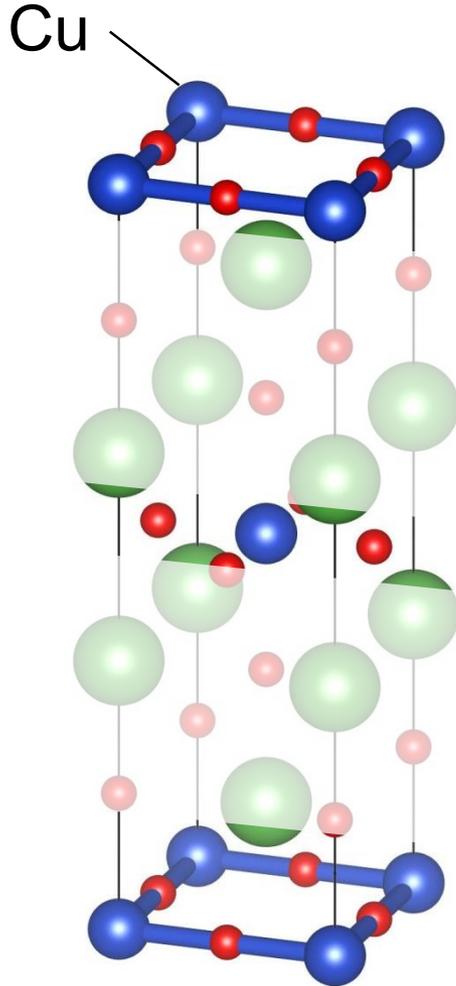
$$H_{t,1-2} = \frac{\sqrt{3}}{2} (pd\sigma) (d_{1\sigma}^\dagger p_\sigma + p_\sigma^\dagger d_{2\sigma}) + \Delta p_\sigma^\dagger p_\sigma + h.c.$$

$$= \Delta (p_\sigma^\dagger + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{(pd\sigma)}{\Delta} d_{1\sigma}^\dagger) (p_\sigma + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{(pd\sigma)}{\Delta} d_{2\sigma}) - \frac{3}{4} \frac{(pd\sigma)^2}{\Delta} d_{1\sigma}^\dagger d_{2\sigma} + h.c.$$

$$= -\frac{3}{4} \frac{(pd\sigma)^2}{\Delta} (d_{1\sigma}^\dagger d_{2\sigma} + d_{2\sigma}^\dagger d_{1\sigma}) \quad \leftarrow \text{酸素 } p \text{ 軌道を積分}$$

$$= -t (d_{1\sigma}^\dagger d_{2\sigma} + d_{2\sigma}^\dagger d_{1\sigma}) \quad \leftarrow t = \frac{3}{4} \frac{(pd\sigma)^2}{\Delta}$$

銅酸化物超伝導体の有効模型



- d^\dagger を c^\dagger と置き換える。

$$H_{t,1-2} = -t(c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma})$$

- 格子上で足し合わせる。

$$H = -t \sum_{i,j} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$$

- Coulomb相互作用を加える。

$$H = -t \sum_{i,j} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

$(n_{i,\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma})$

Hubbard模型

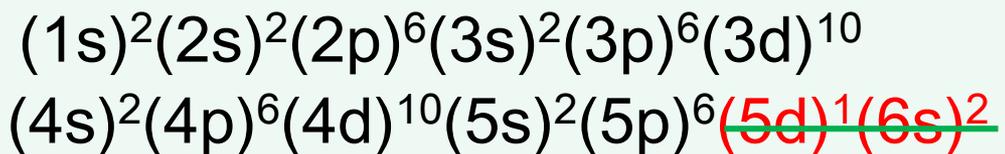
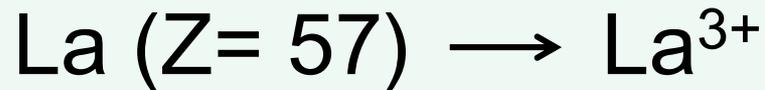
銅酸化物超伝導体の有効模型



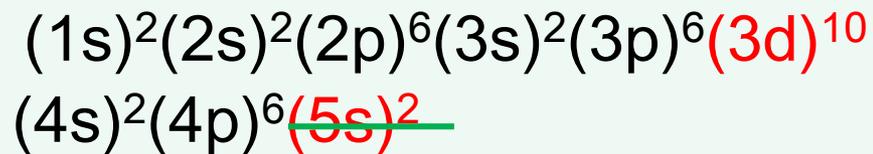
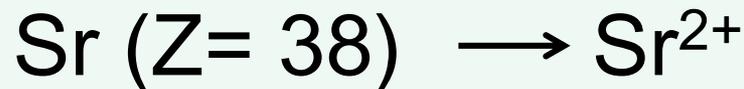
La³⁺のSr²⁺への置換

電気的中性条件

Cu^{(2+x)+}: ホール注入



閉殻



閉殻

銅酸化物超伝導体の有効模型

✓ Hubbard模型が内包する物理

$$H = -t \sum_{i,j} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

□ $x = 0$: Half fillingの場合

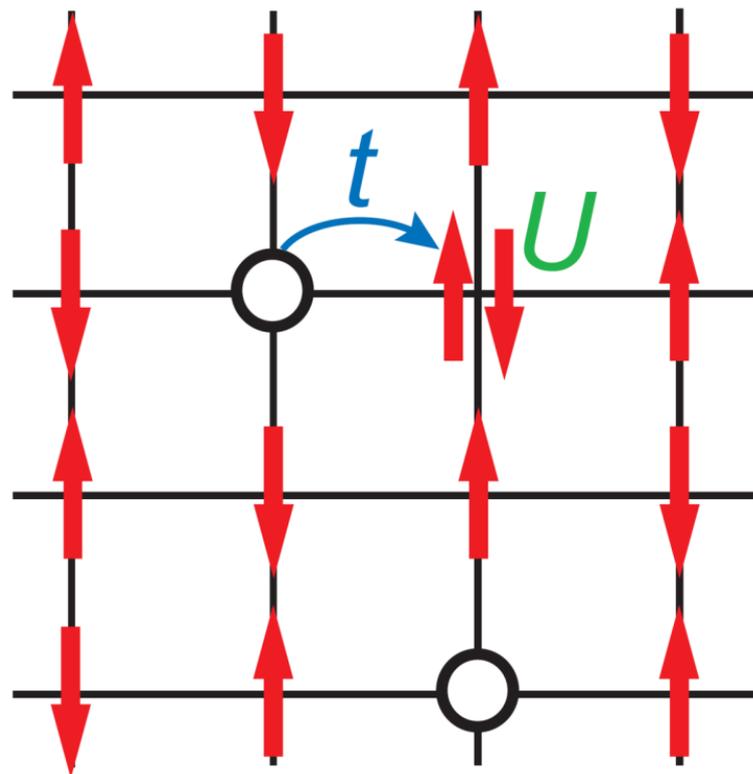
- $t \gg U \longrightarrow$ 金属
- $t \ll U \longrightarrow$ モット絶縁体
- モット転移, $U = 6.5 \sim 7.0 t$

□ La_2CuO_4 におけるパラメータ

- $t \sim 0.4 \text{ eV}$, $U \sim 6 \text{ eV}$
 \longrightarrow **モット絶縁体**

□ 金属化の方法

- バンド幅制御と**フィリング制御**



銅酸化物超伝導体の有効模型

- $U/t \gg 1$ かつHalf-filled ($x=0$)の場合

$$H = H_0 + H'$$

$$H_0 = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad H' = -t \sum_{i,j} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$$

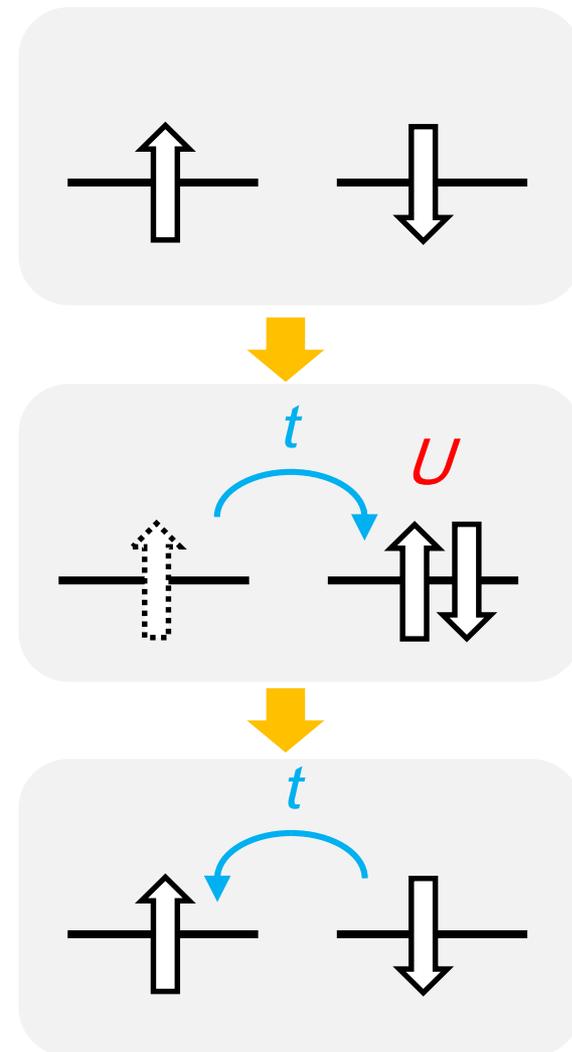
- 2次摂動により、有効Hamiltonianを求める。

$$H = J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (J = 4t^2/U)$$

Heisenberg模型

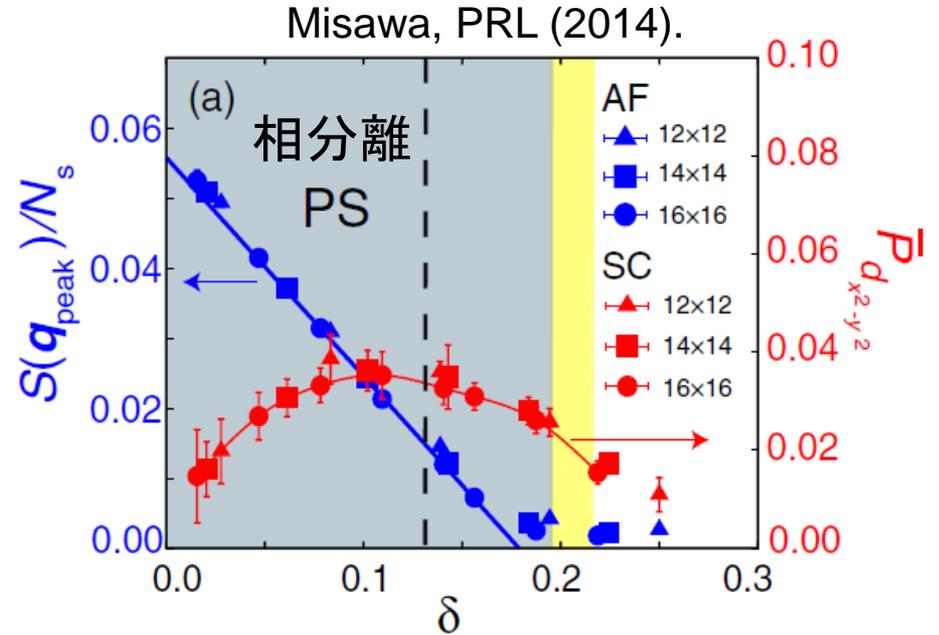
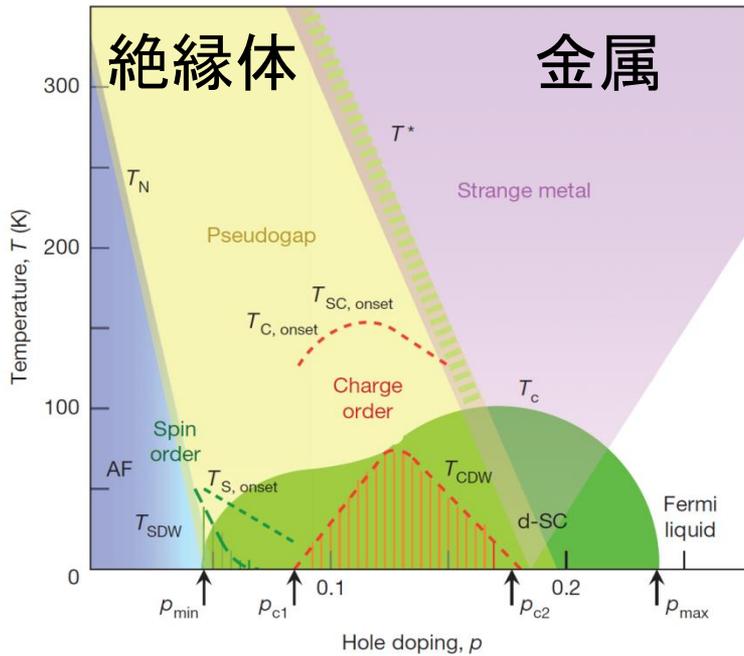
- Heisenber模型の特徴

反強磁性的、等方的



銅酸化物超伝導体の相図の理解

銅酸化物超伝導体



変分MonteCarlo, $U/t = 10$

$x = 0$: Heisenberg模型

- 厳密に解けない。数値計算により、長距離秩序 ($m = 0.62 \mu_B$) を示すことが明らかにされている。電荷ギャップ有限、スピンギャップゼロ。

$x \neq 0$: Hubbard模型

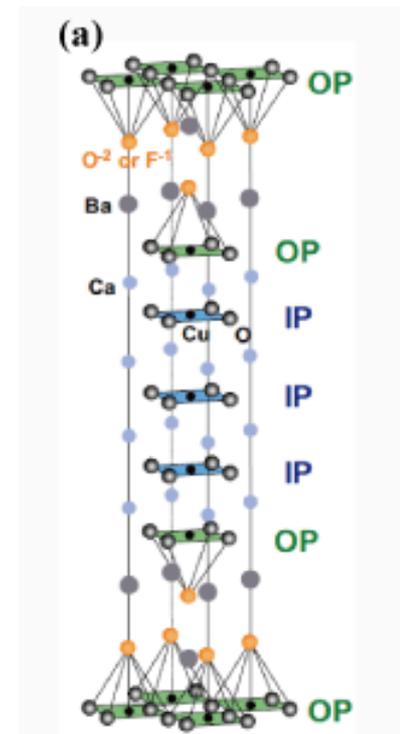
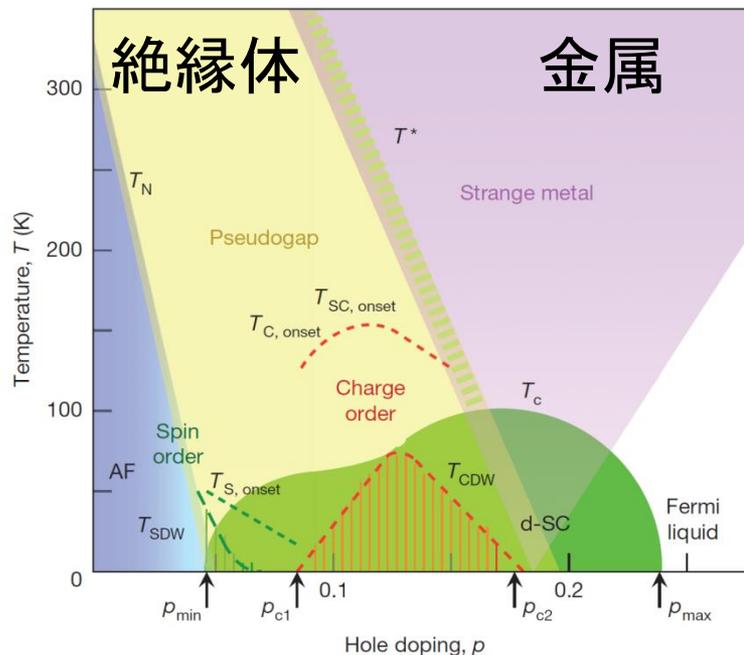
- 種々の近似を用いた数値計算により、モット転移を示すこと・ d 波超伝導が出現することが明らかにされている。
- スピン揺らぎ (+ 電荷揺らぎ) が、超伝導を導く。

Manousakis, RMP (1991).

銅酸化物超伝導体

✓ 未解明の点

- 擬ギャップ状態の謎
隠れた秩序? d 波超伝導のプレカーサー?
- より高温にするには?
多層系にする。頂点酸素の影響をなくす。



Shimizu, JPSJ (2011).

ここまでのまとめ

- ◆ 銅酸化物超伝導体の有効モデルは、
 $x = 0$ ではHeisenbergモデル
 $x \neq 0$ では、Hubbardモデル
- ◆ 反強磁性秩序は完全に分っている。
- ◆ モット転移・ d 波超伝導は分りつつある。
- ◆ 擬ギャップ相は、未だ分らない。

Outline

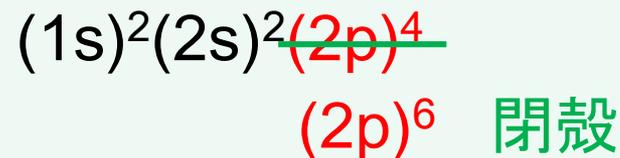
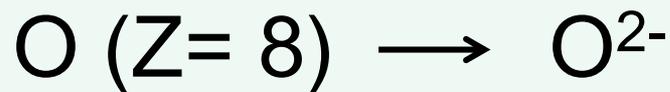
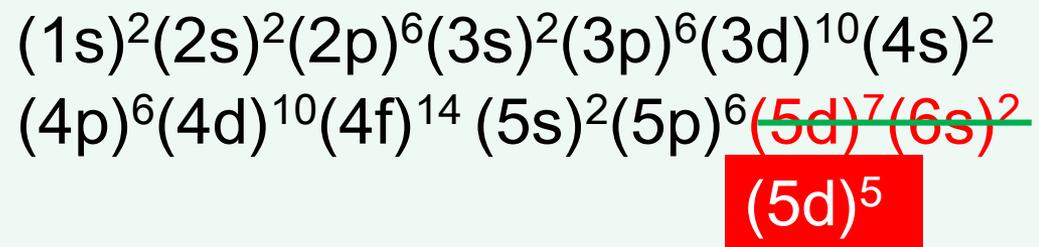
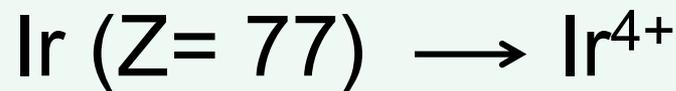
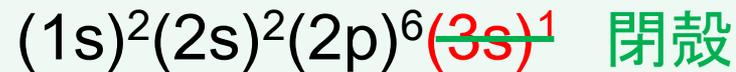
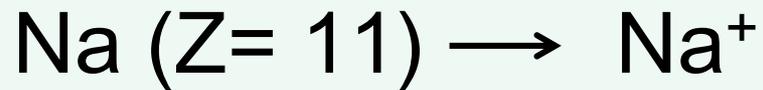
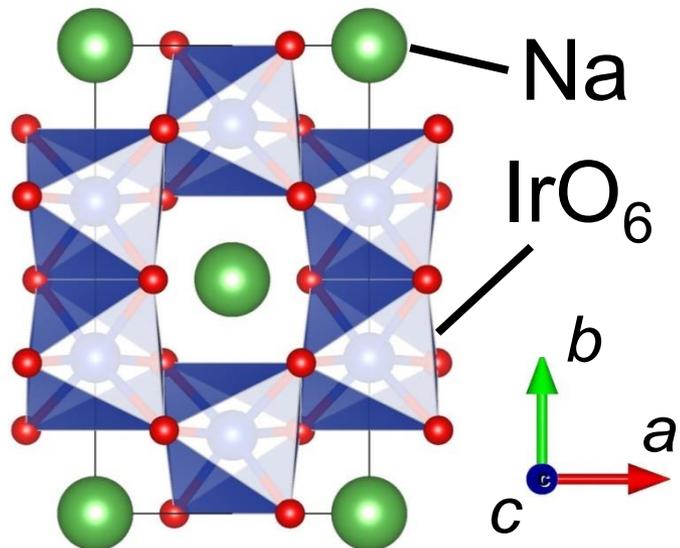
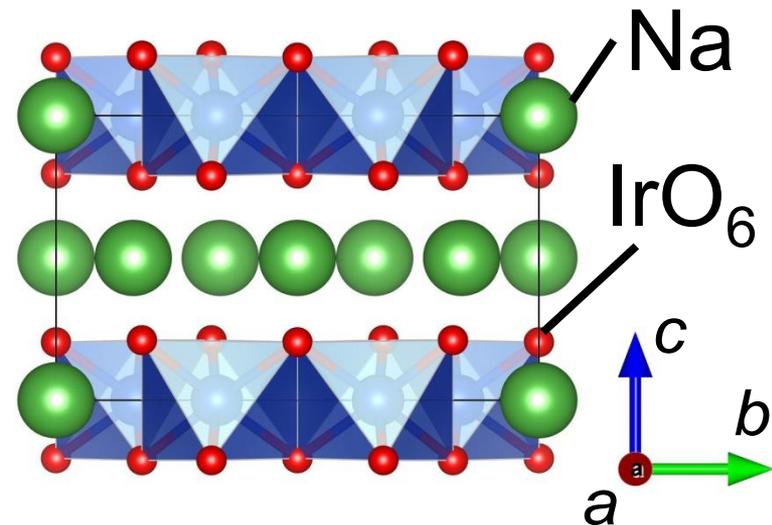
◆ Kitaevスピン液体候補物質 Na_2IrO_3

- ✓ Na_2IrO_3 の有効模型の構築
- ✓ Kitaev模型の厳密解
- ✓ Na_2IrO_3 の物性
- ✓ 関連物質 CaIrO_3 におけるKitaev型相互作用
- ✓ その後の発展

Kitaevスピン液体候補物質

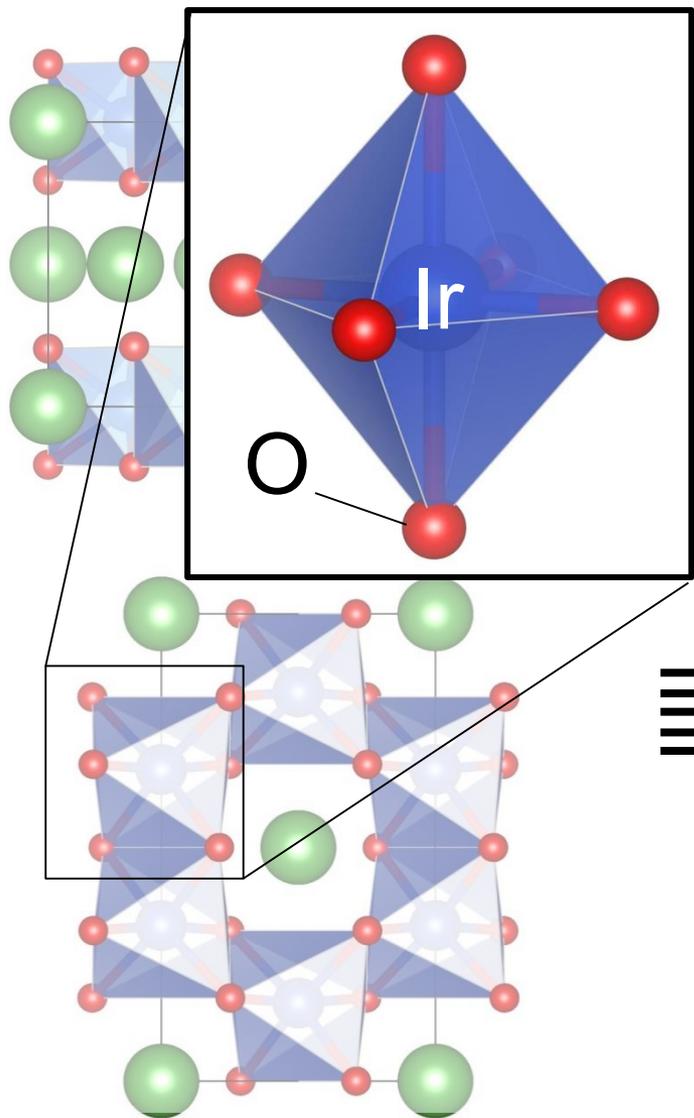
Na_2IrO_3 の有効模型構築

Kitaevスピン液体候補物質 Na_2IrO_3



- 電子物性を議論する上では、Irの $(5d)^5$ 電子のみ考えればよい。

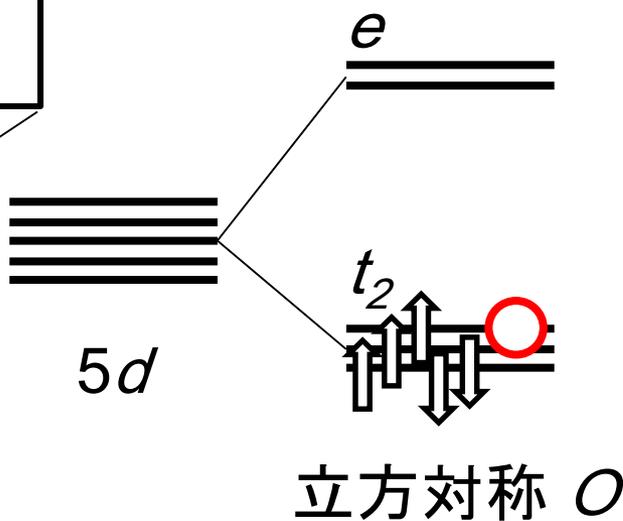
結晶場分裂



結晶場
$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}$$

スピン軌道相互作用

$$H_{\text{so}} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \text{grad}v_{\text{crys}}(\vec{r}) \times \vec{p} \cdot \vec{s} \equiv \vec{t}(\vec{r}) \cdot \vec{s}$$



遷移金属におけるスピン軌道相互作用

スピン軌道相互作用 (eV)

3d	Sc 0.01	Ti 0.02	V 0.03	Cr 0.04	Mn 0.05	Fe 0.06	Co 0.08	Ni 0.10	Cu 0.12
4d	Y 0.04	Zr 0.06	Nb 0.08	Mo 0.10	Tc 0.12	Ru 0.15	Rh 0.18	Pd 0.21	Ag 0.25
5d		Hf 0.22	Ta 0.28	W 0.34	Re 0.40	Os 0.47	Ir 0.55	Pt 0.63	Au 0.71

Yanase, Harima, 固体物理 (2011).

- 5d電子系では、相対論効果が顕著であり、スピン軌道相互作用が大きい。

スピン軌道相互作用

スピン軌道相互作用 $H_{\text{so}} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \text{grad}v_{\text{crys}}(\vec{r}) \times \vec{p} \cdot \vec{s} \equiv \vec{t}(\vec{r}) \cdot \vec{s}$

t_2 軌道 ($\varphi_{\xi\uparrow}, \varphi_{\eta\uparrow}, \varphi_{\zeta\uparrow}, \varphi_{\xi\downarrow}, \varphi_{\eta\downarrow}, \varphi_{\zeta\downarrow}$) を基底

$$H_{\text{so}} = \frac{\zeta}{2} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 & 0 & -1 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & i & i & 0 & 0 \\ -1 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\zeta = -i \langle \xi | t_\gamma | \eta \rangle$$

• $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態, $E(U') = -\zeta/2$

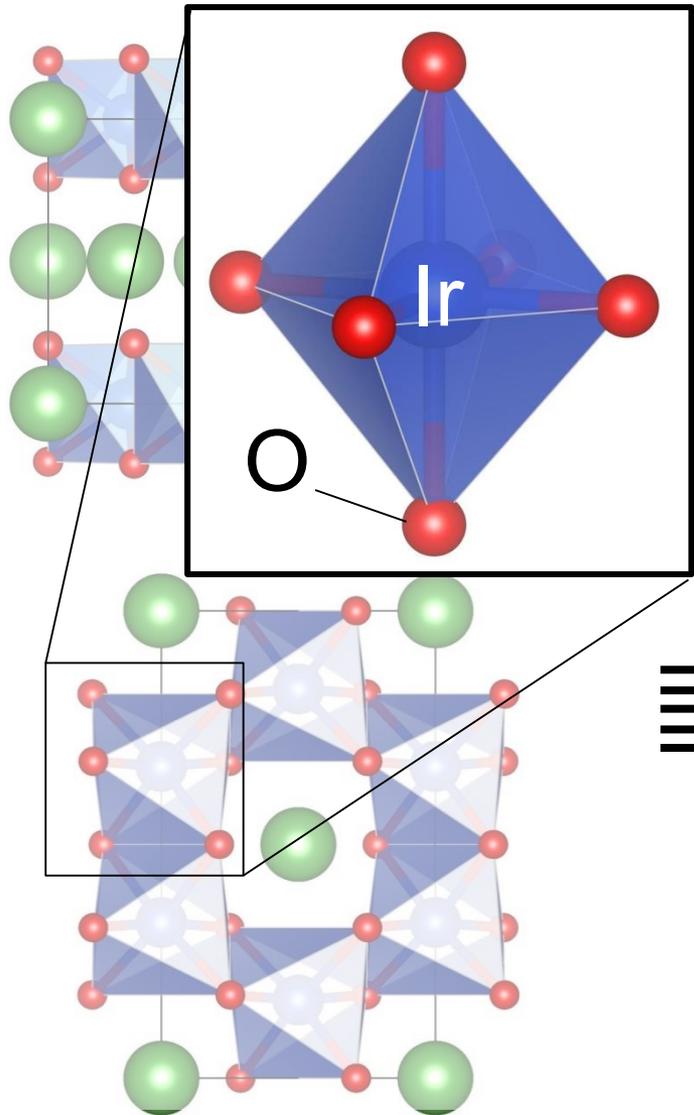
$$\begin{aligned} \varphi_{1\pm} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_\zeta | \pm \rangle \pm (\varphi_\xi \pm i\varphi_\eta) | \mp \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} (c_{\zeta\uparrow\downarrow}^\dagger \pm (c_{\xi\downarrow\uparrow}^\dagger \pm ic_{\eta\downarrow\uparrow}^\dagger)) | 0 \rangle, \end{aligned}$$

• $J_{\text{eff}} = 3/2$ 状態, $E(E'') = \zeta$

$$\begin{aligned} \varphi_{2\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_\xi \pm i\varphi_\eta) | \pm \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{\xi\uparrow\downarrow}^\dagger \pm ic_{\eta\uparrow\downarrow}^\dagger) | 0 \rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{3\pm} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varphi_\zeta | \pm \rangle \mp (\varphi_\xi \pm i\varphi_\eta) | \mp \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2c_{\zeta\uparrow\downarrow}^\dagger \mp (c_{\xi\downarrow\uparrow}^\dagger \pm ic_{\eta\downarrow\uparrow}^\dagger)) | 0 \rangle \end{aligned}$$

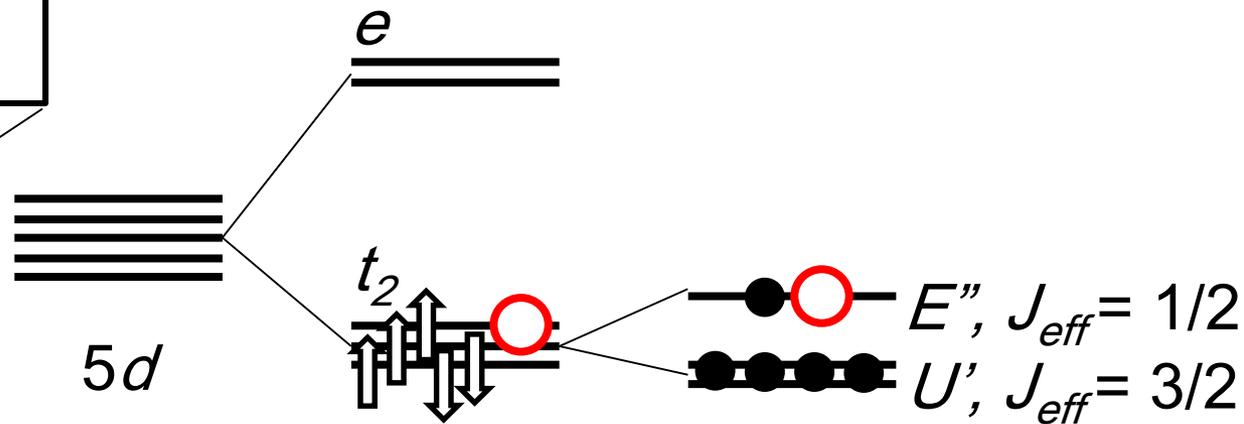
結晶場分裂・スピン軌道相互作用



結晶場
$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}$$

スピン軌道相互作用

$$H_{so} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \text{grad}v_{\text{crys}}(\vec{r}) \times \vec{p} \cdot \vec{s} \equiv \vec{t}(\vec{r}) \cdot \vec{s}$$

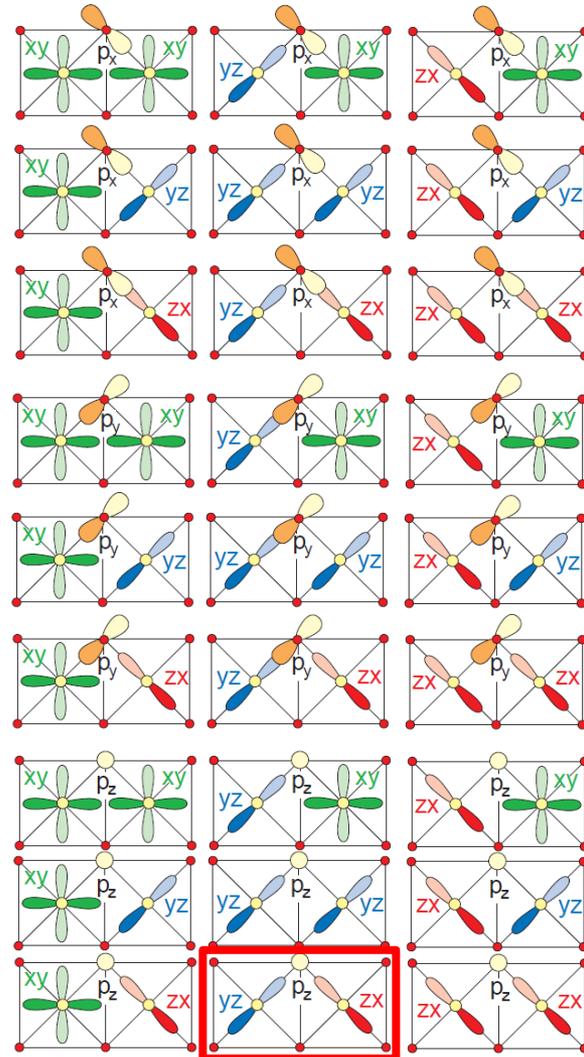
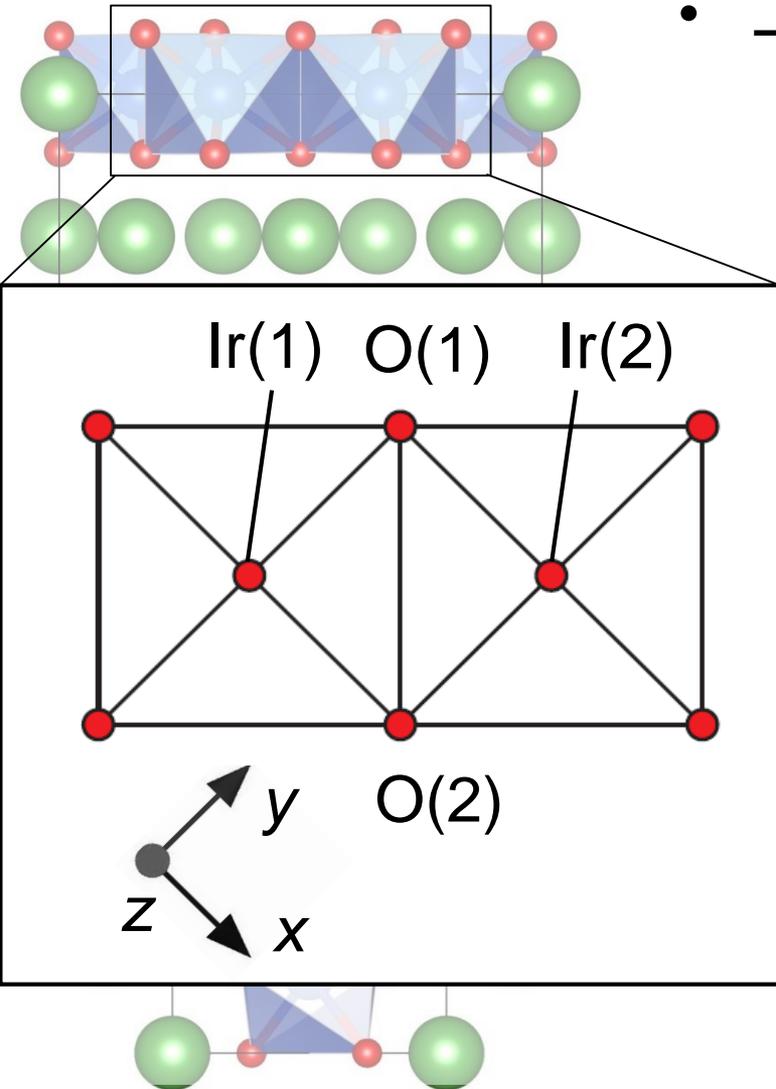


立方対称 O スピン軌道相互作用

- $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道が主要であるが、しばらく xy, yz, zx 軌道全てを扱う。

飛び移り積分

- t_2 軌道の飛び移り積分を考える。
- 上側酸素O(1)を経由するパスは、27通り。



飛び移り積分

Slater-Kosterの表 (l, m, n)は方向余弦

$$t(x, xy) = \sqrt{3}l^2m(pd\sigma) + m(1 - 2l^2)(pd\pi)$$

$$t(x, yz) = \sqrt{3}lmn(pd\sigma) - 2lmn(pd\pi)$$

$$t(x, zx) = \sqrt{3}l^2n(pd\sigma) + n(1 - 2l^2)(pd\pi)$$

$$t(x, x^2 - y^2) = \frac{\sqrt{3}}{2}l(l^2 - m^2)(pd\sigma) + l(1 - l^2 + m^2)(pd\pi)$$

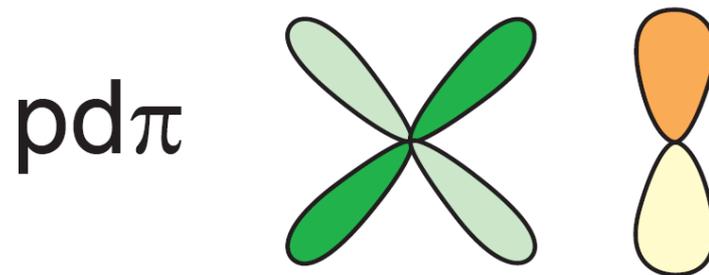
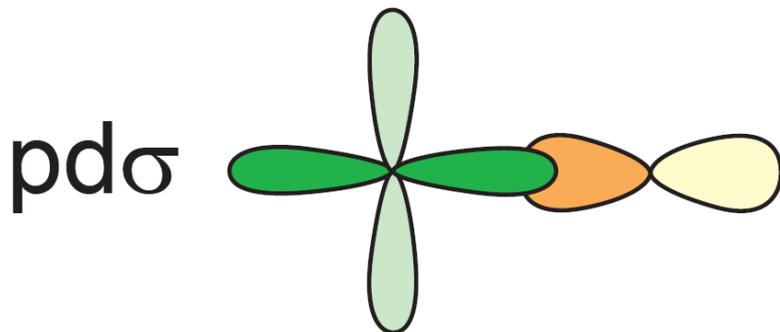
$$t(y, x^2 - y^2) = \frac{\sqrt{3}}{2}m(l^2 - m^2)(pd\sigma) - m(1 + l^2 - m^2)(pd\pi)$$

$$t(z, x^2 - y^2) = \frac{\sqrt{3}}{2}n(l^2 - m^2)(pd\sigma) - n(l^2 - m^2)(pd\pi)$$

$$t(x, 3z^2 - r^2) = l(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))(pd\sigma) - \sqrt{3}ln^2(pd\pi)$$

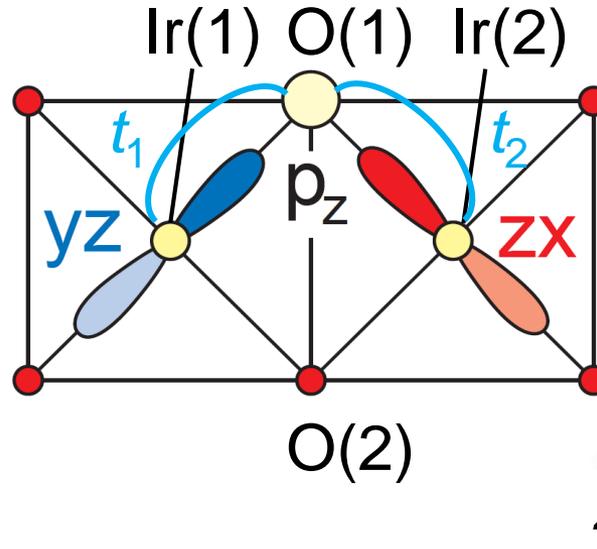
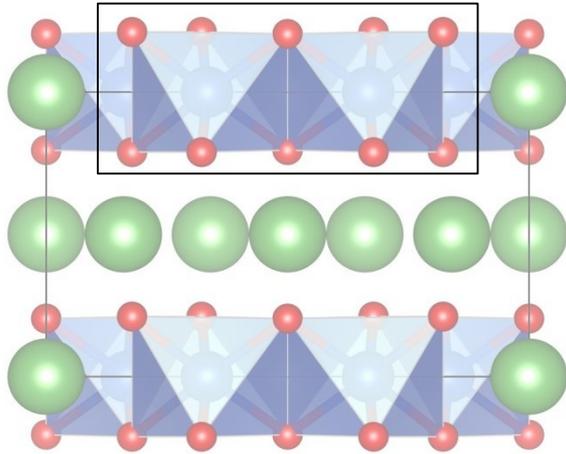
$$t(y, 3z^2 - r^2) = m(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))(pd\sigma) - \sqrt{3}mn^2(pd\pi)$$

$$t(z, 3z^2 - r^2) = n(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))(pd\sigma) + \sqrt{3}n(l^2 + m^2)(pd\pi)$$



飛び移り積分

- O(1)を経由するパス。



$$t_1 = t_2 = (pd\pi)$$

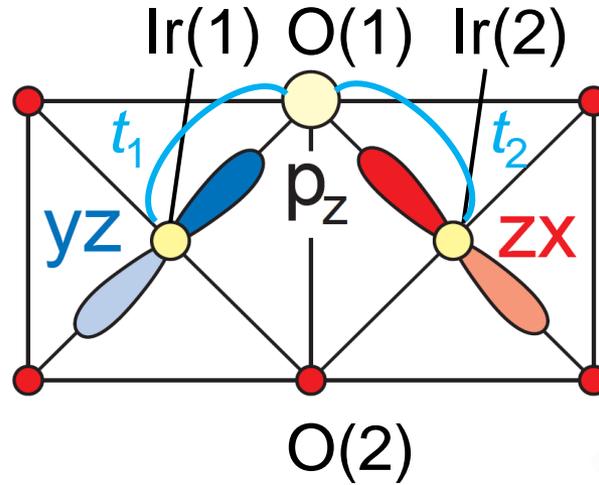
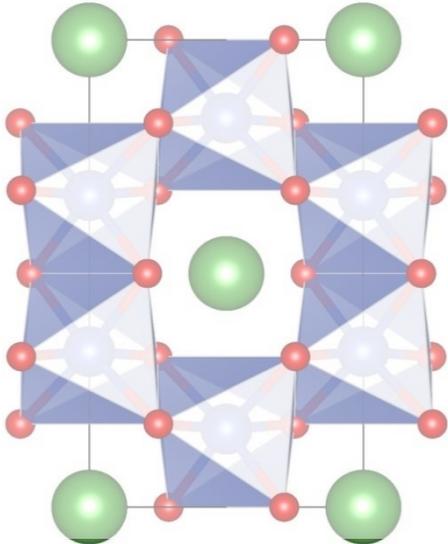
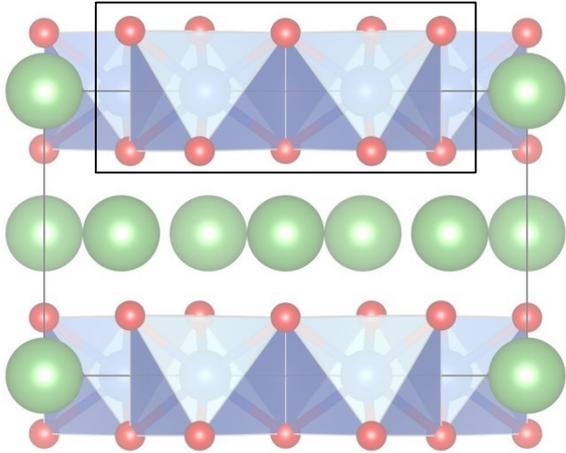
$$t(x, xy) = \sqrt{3}l^2 m(pd\sigma) + m(1 - 2l^2)(pd\pi)$$

(l, m, n) = (0, 1, 0)を代入する。

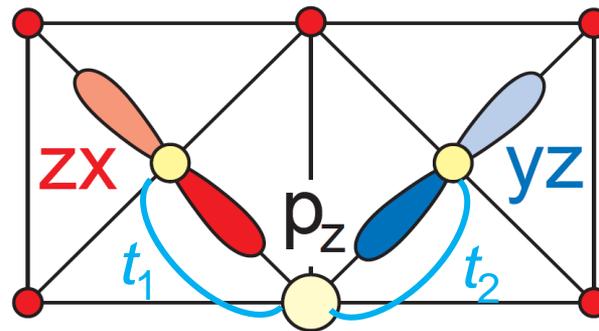


飛び移り積分

- O(1)とO(2)を経由する、二つのパスが有限。

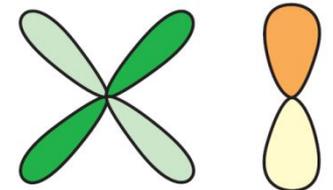


$$t_1 = t_2 = (pd\pi)$$

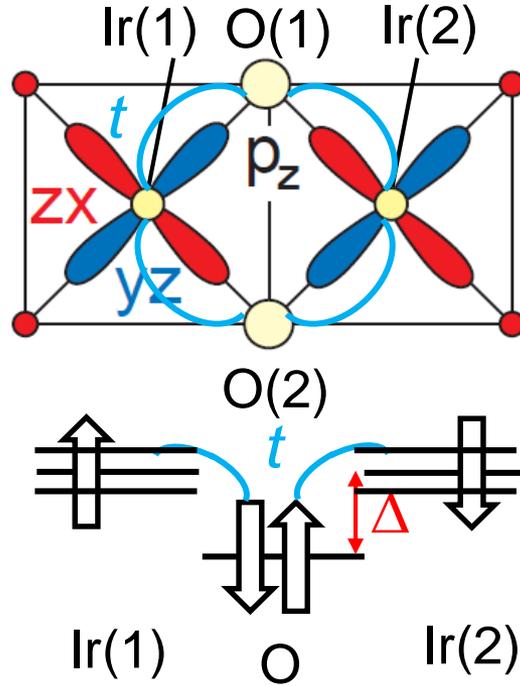
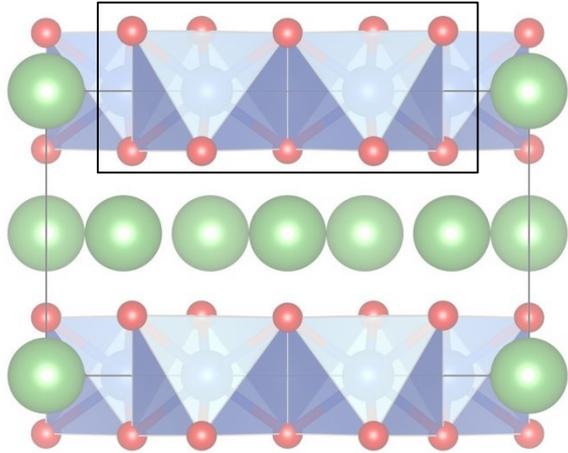


$$t_1 = t_2 = (pd\pi)$$

$pd\pi$



飛び移り積分



$$t = (pd\pi)$$

$$\begin{aligned}
 H_{t,1-2} &= (pd\pi)(d_{1\xi\sigma}^\dagger p_{1z\sigma} + p_{1z\sigma}^\dagger d_{2\eta\sigma} + d_{1\eta\sigma}^\dagger p_{2z\sigma} + p_{2z\sigma}^\dagger d_{2\xi\sigma}) + \Delta(p_{1\sigma}^\dagger p_{1\sigma} + p_{2\sigma}^\dagger p_{2\sigma}) + h.c. \\
 &= -\frac{(pd\pi)^2}{\Delta}(d_{1\xi\sigma}^\dagger d_{2\eta\sigma} + d_{1\eta\sigma}^\dagger d_{2\xi\sigma}) + h.c. \quad \leftarrow \text{酸素 } p \text{ 軌道を積分} \\
 &= -t(c_{1\xi\sigma}^\dagger c_{2\eta\sigma} + c_{1\eta\sigma}^\dagger c_{2\xi\sigma}) + h.c. \quad \leftarrow t = \frac{(pd\pi)^2}{\Delta} \quad (d^\dagger \longrightarrow c^\dagger) \\
 &= -t \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{matrix}
 \end{aligned}$$

Na₂IrO₃ の有効模型

- 格子上で足し合わせ、相互作用を加える。

$$H = H_{so} + H_t + H_U + H_{U'} + H_J + H_{J'}$$

$$H_t = -t \sum_{i,j} \sum_{\sigma} (c_{i\xi\sigma}^{\dagger} c_{j\eta\sigma} + c_{i\eta\sigma}^{\dagger} c_{j\xi\sigma}) + h.c.$$

$$H_U = U \sum_i \sum_{\alpha} n_{i\alpha\uparrow} n_{i\alpha\downarrow}, \quad \text{同一軌道内の斥力}$$

$$H_{U'} = \frac{U'}{2} \sum_i \sum_{\alpha \neq \beta} (n_{i\alpha\uparrow} + n_{i\alpha\downarrow})(n_{i\beta\uparrow} + n_{i\beta\downarrow}),$$

異なる軌道間の斥力

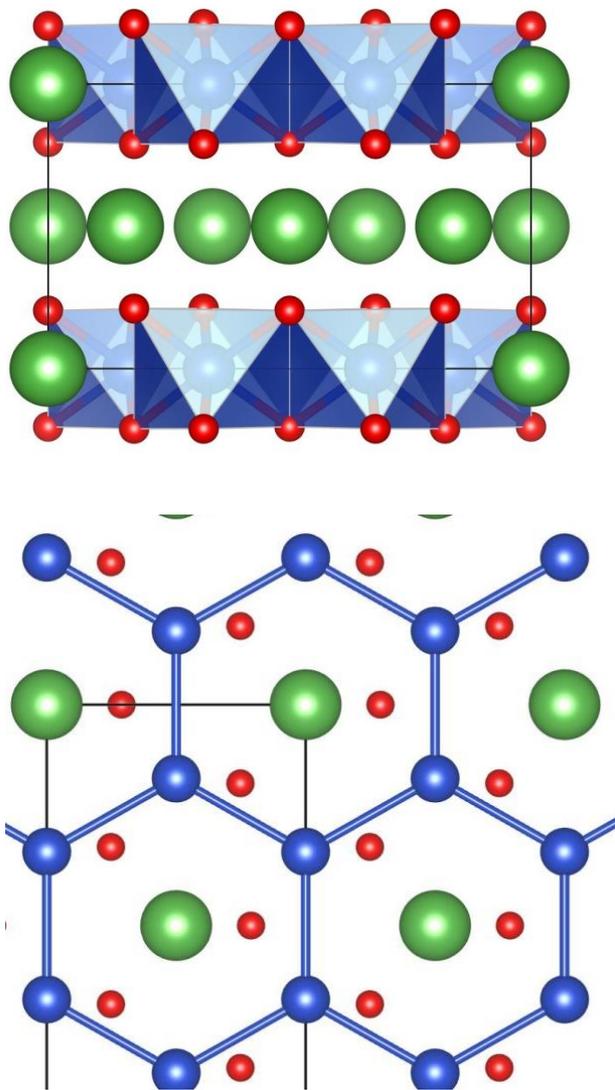
$$H_J = -\frac{J}{2} \sum_i \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{\sigma, \sigma'} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\alpha\sigma'} c_{i\beta\sigma'}^{\dagger} c_{i\beta\sigma},$$

交換相互作用

$$H_{J'} = \frac{J'}{2} \sum_i \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{\sigma \neq \sigma'} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\alpha\sigma'}^{\dagger} c_{i\beta\sigma'} c_{i\beta\sigma}$$

ペアホッピング

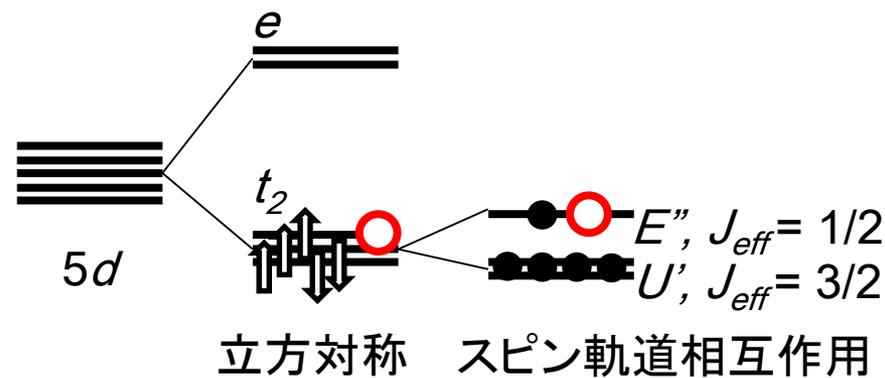
$$U = U' + 2J, \quad J = J'$$



t₂電子系を表す多軌道Hubbard模型

Na₂IrO₃ の有効模型

- 6 × 6行列は、解くのが大変。
- $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道に射影してしまえば、いいのでは？
- 実はそう単純ではない。運動項がゼロとなってしまう！
=> 多体系でなくなってしまう。



$$|\psi_{\pm}\rangle = |xy_{\pm}\rangle \pm |yz_{\mp}\rangle + i|zx_{\mp}\rangle$$

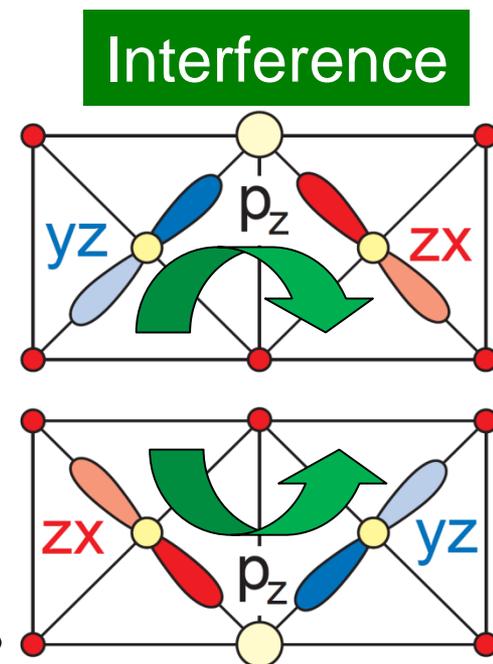
$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{1+}(1) | H_{t,1-2} | \varphi_{1+}(2) \rangle \\ &= \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \langle 0 | (c_{1\xi\downarrow} - ic_{1\eta\downarrow} + c_{1\zeta\uparrow})(c_{1\xi\sigma}^{\dagger}c_{2\eta\sigma} + c_{1\eta\sigma}^{\dagger}c_{2\xi\sigma})(c_{2\xi\downarrow}^{\dagger} + ic_{2\eta\downarrow}^{\dagger} + c_{2\zeta\uparrow}^{\dagger}) | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \langle 0 | (ic_{1\xi\downarrow}c_{1\xi\sigma}^{\dagger}c_{2\eta\sigma}c_{2\eta\downarrow}^{\dagger} - ic_{1\eta\downarrow}c_{1\eta\sigma}^{\dagger}c_{2\xi\sigma}c_{2\xi\downarrow}^{\dagger}) | 0 \rangle \\ &= \underline{i} - \underline{i} \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\langle \varphi_{1+}(1) | H_{t,1-2} | \varphi_{1-}(2) \rangle = 0$$

$$\langle \varphi_{1-}(1) | H_{t,1-2} | \varphi_{1+}(2) \rangle = 0$$

$$\langle \varphi_{1-}(1) | H_{t,1-2} | \varphi_{1-}(2) \rangle = 0$$

- 多体問題を扱いたいなら、6軌道を扱う必要あり。



Na₂IrO₃ の有効模型

- ホール描像に移る (t_2 軌道にホールが1個)。

- エネルギースケールをチェックする。

$\zeta \sim 0.6$ eV, $t \sim 0.4$ eV, $U = 2$ eV, $J \sim 0.2$ eV.

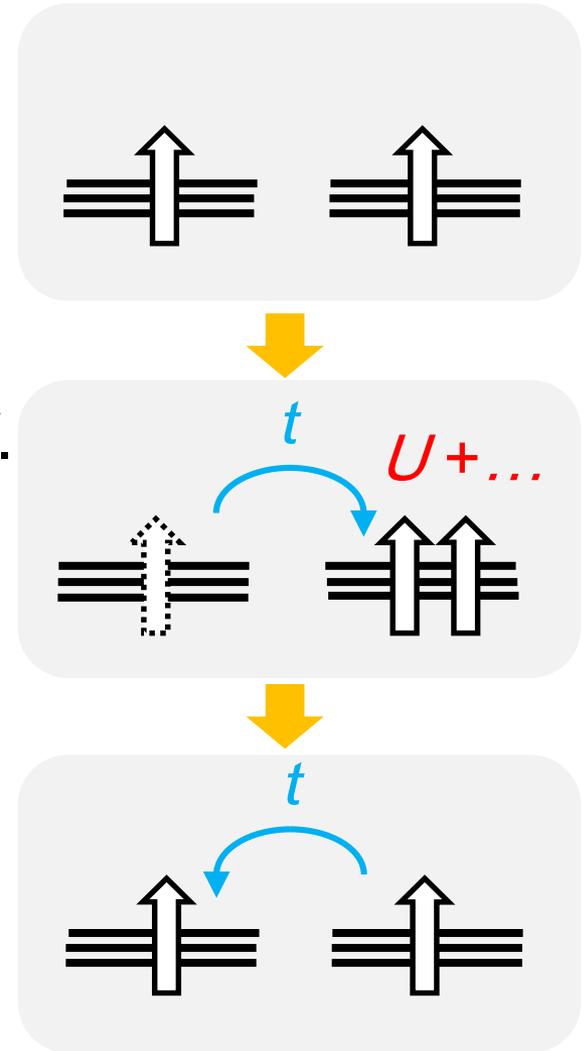
$$U > \zeta > J \sim t$$

- 2次摂動により、有効Hamiltonianを求める。

$$H = H_0 + H'$$

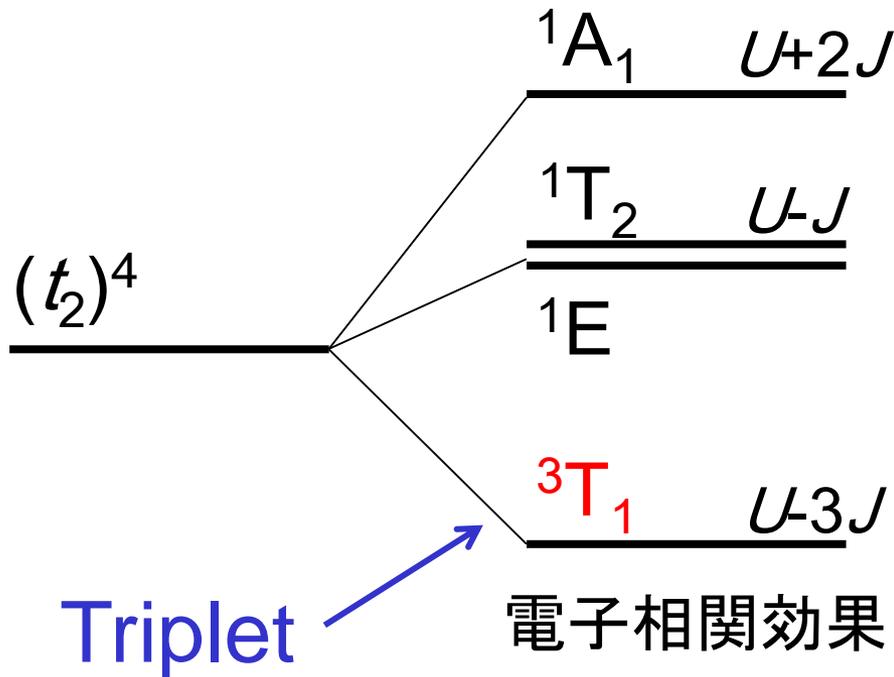
$$H_0 = H_{so} + H_U + H_{U'}$$

$$H' = H_t + H_J + H_{J'}$$



$(t_2)^4$ の電子状態

- ホールが、2個入った状態の波動関数。



規約表現: $2S+1\Gamma$

$$\begin{aligned} \varphi(^1A_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger + c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger + c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^1E, u) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger - c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger + 2c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^1E, v) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger - c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=1, \alpha) &= c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\zeta\uparrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=0, \alpha) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger - c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=-1, \alpha) &= c_{\eta\downarrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=1, \beta) &= c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\xi\uparrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=0, \beta) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger - c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=-1, \beta) &= c_{\zeta\downarrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=1, \gamma) &= c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\eta\uparrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=0, \gamma) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger - c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^3T_1, M=-1, \gamma) &= c_{\xi\downarrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \varphi(^1T_2, \xi) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger + c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^1T_2, \eta) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\zeta\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger + c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ \varphi(^1T_2, \zeta) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{\xi\uparrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger + c_{\eta\uparrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger) |0\rangle \end{aligned}$$

Na₂IrO₃ の有効模型

- 多軌道Hubbard模型

$$H = H_0 + H'$$

$$H_0 = H_{so} + H_U + H_{U'}$$

$$H' = H_t + H_J + H_{J'}$$

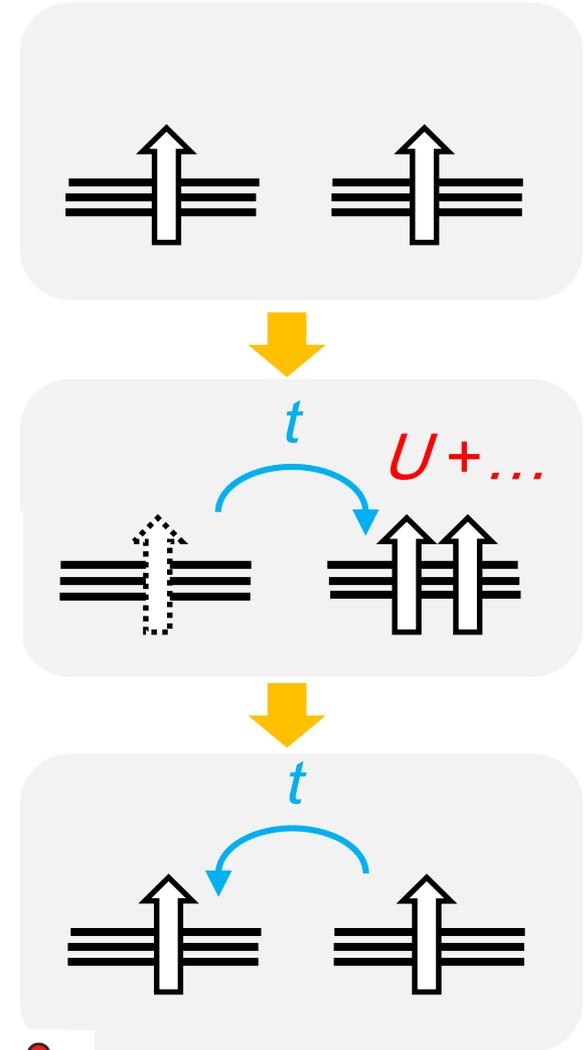
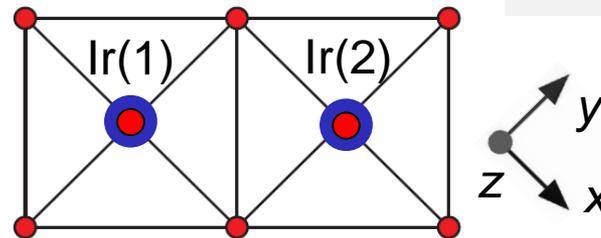
- 2次摂動により、有効Hamiltonianを求める。

$$H_{1-2} = - \sum_{\alpha\beta} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \alpha | H_{t,1-2} | n \rangle \langle n | H_{t,1-2} | \beta \rangle}{E_n - E_0} | \alpha \rangle \langle \beta |$$

$$H_{1-2} = -\frac{4}{3} J \left(\frac{t}{U} \right)^2 S_1^z S_2^z = -J_K S_1^z S_2^z$$

Kitaev型相互作用

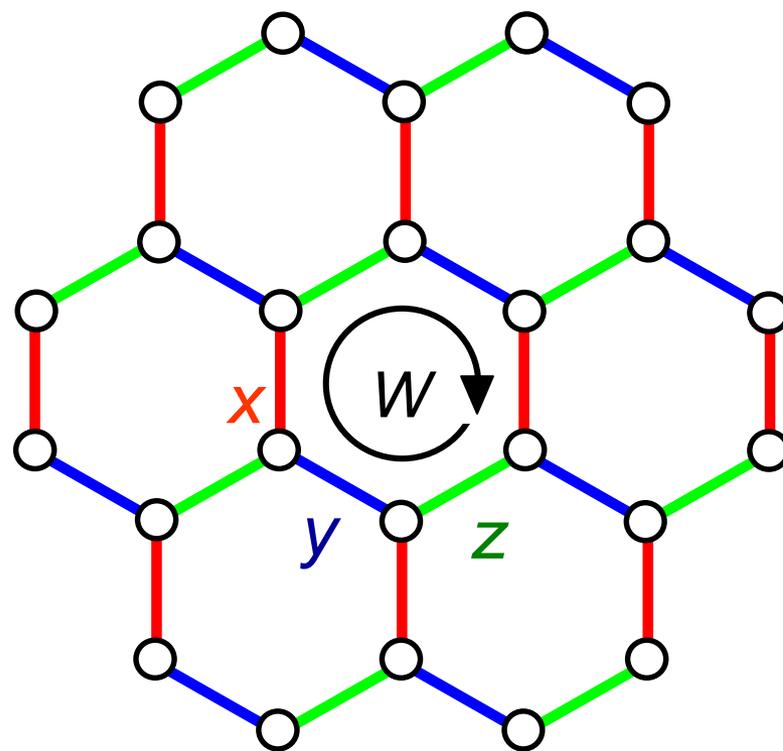
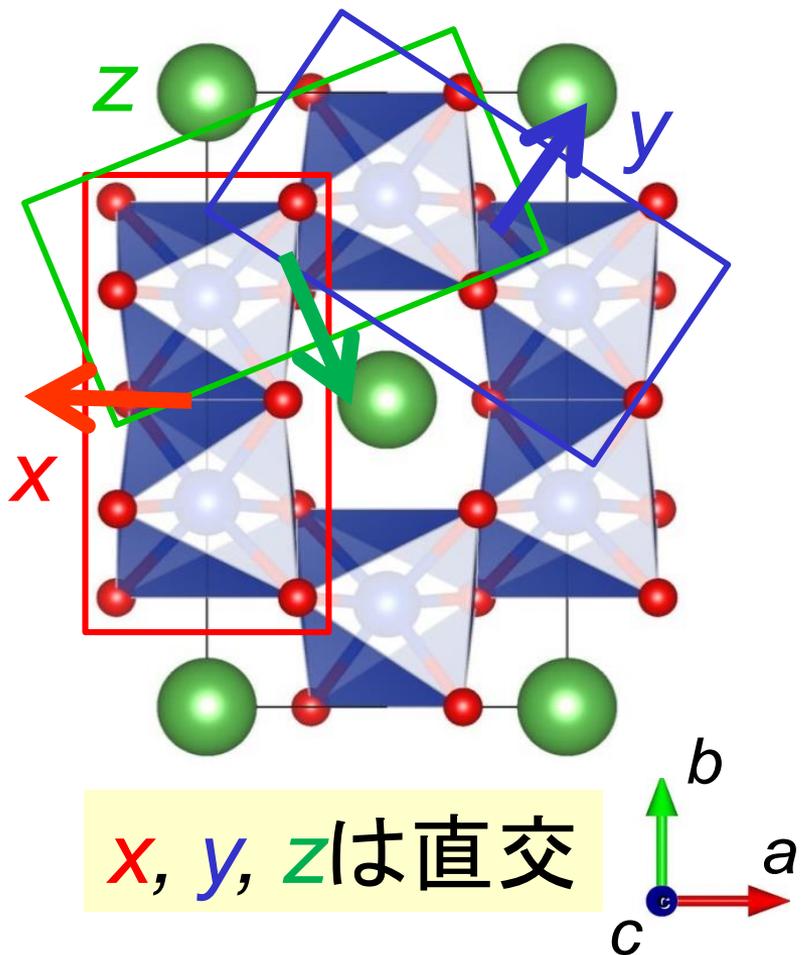
- Kitaev型相互作用の特徴
強磁性的、異方的、 $(J/U) \ll 1$



Na₂IrO₃ の有効模型

$$H = -J \left(\sum_{x\text{-link}} \underline{S_i^x S_j^x} + \sum_{y\text{-link}} \underline{S_i^y S_j^y} + \sum_{z\text{-link}} \underline{S_i^z S_j^z} \right)$$

Kitaev模型



幾何学的フラストレーション

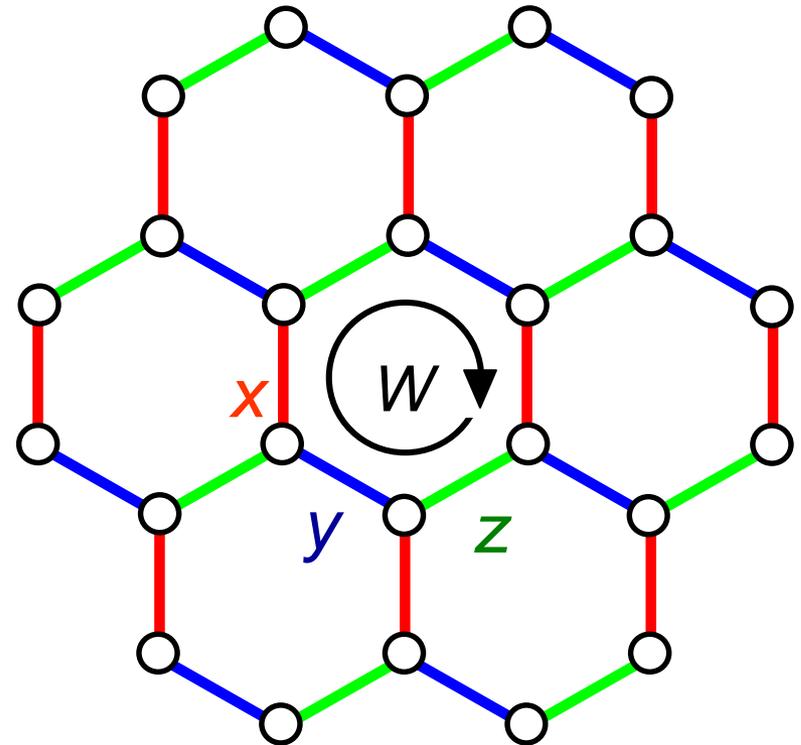
Kitaev模型の解

Kitaev模型



Kitaev

$$H = -J \left(\sum_{x\text{-link}} \underline{S_i^x S_j^x} + \sum_{y\text{-link}} \underline{S_i^y S_j^y} + \sum_{z\text{-link}} \underline{S_i^z S_j^z} \right)$$



- A. Kitaev, Ann. Phys. 321, 2 (2006).
- X.-Y. Feng, G.-M. Zhang, and T. Xiang, Phys. Rev. Lett. 98, 087204 (2007).
- H.-D. Chen and J. Hu, Phys. Rev. B 76, 193101 (2007).
- H.-D. Chen, and Z. Nussinov, J. Phys. A Math. Theor. 41, 075001 (2008).
- G. Baskaran, S. Mandal, and R. Shankar, Phys. Rev. Lett. 98, 247201 (2007).

是非、原著に触れて下さい。

Kitaev模型

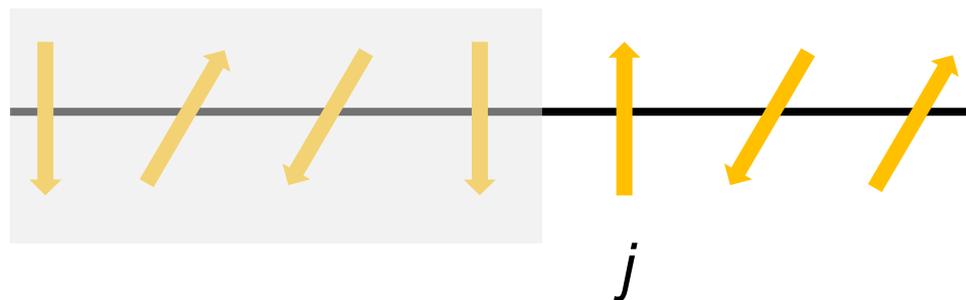
- Kitaev模型は、2次元多体系にも関わらず厳密に解ける。
- ここでは、新しい解法に基づいて概略を紹介する。

- その前に、1次元量子スピン系の復習

Jordan-Wigner変換

$$S_j^+ = f_j^\dagger e^{i\pi \sum_{l < j} f_l^\dagger f_l}$$

$$S_j^z = f_j^\dagger f_j - 1/2$$



$$H_{XXZ} = \sum_j J(S_j^x S_{j+1}^x + S_j^y S_{j+1}^y) + J_z S_j^z S_{j+1}^z$$

$$= \sum_j \frac{1}{2} J(f_j^\dagger f_{j+1} + f_{j+1}^\dagger f_j) + J_z \underbrace{(f_j^\dagger f_j - \frac{1}{2})(f_{j+1}^\dagger f_{j+1} - \frac{1}{2})}_{\text{相互作用}}$$

相互作用

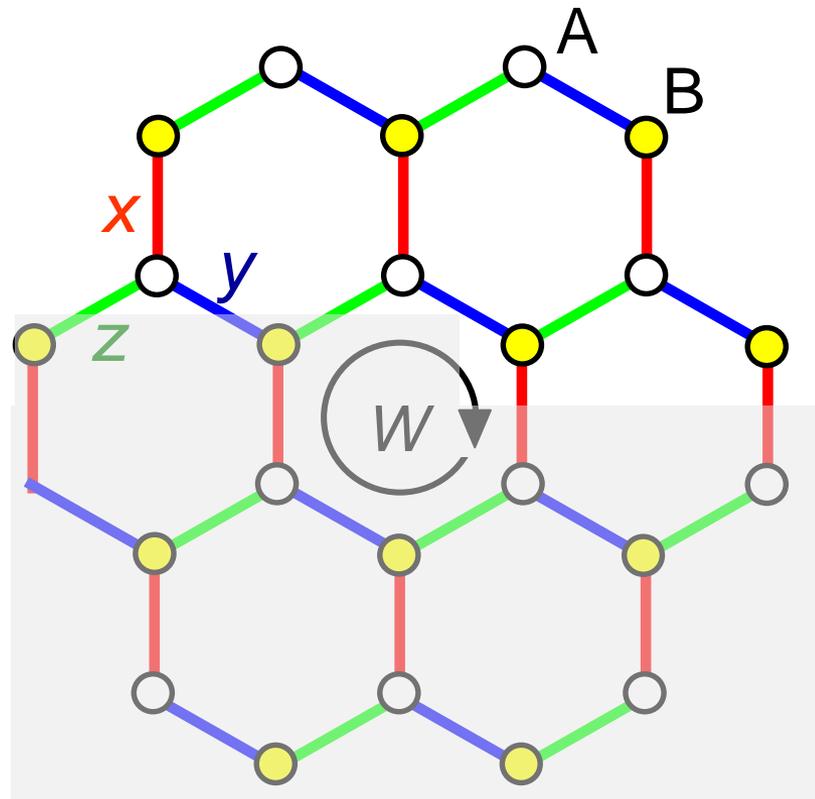
Kitaev模型

$$\begin{aligned}
 H &= -J_x \sum_{x\text{-link}} \sigma_i^x \sigma_j^x - J_y \sum_{y\text{-link}} \sigma_i^y \sigma_j^y - J_z \sum_{z\text{-link}} \sigma_i^z \sigma_j^z \\
 &= J_x \sum_{x\text{-link}} (f^\dagger - f)_A (f^\dagger + f)_B - J_y \sum_{y\text{-link}} (f^\dagger - f)_B (f^\dagger - f)_A - J_z \sum_{z\text{-link}} \underbrace{(2f^\dagger f)_B (2f^\dagger f - 1)_A}_{\text{相互作用}}
 \end{aligned}$$

JW變換
↓
相互作用

Jordan-Wigner變換

$$\begin{aligned}
 \sigma_{jl}^+ &= 2f_{jl}^\dagger e^{i\pi(\sum_{i,k<l} f_{ik}^\dagger f_{ik} + \sum_{i<l} f_{il}^\dagger f_{il})} \\
 \sigma_{jl}^z &= 2f_{jl}^\dagger f_{jl} - 1
 \end{aligned}$$



Kitaev模型

$$\begin{aligned}
 H &= -J_x \sum_{x\text{-link}} \sigma_i^x \sigma_j^x - J_y \sum_{y\text{-link}} \sigma_i^y \sigma_j^y - J_z \sum_{z\text{-link}} \sigma_i^z \sigma_j^z \\
 &= J_x \sum_{x\text{-link}} (f^\dagger - f)_A (f^\dagger + f)_B - J_y \sum_{y\text{-link}} (f^\dagger - f)_B (f^\dagger - f)_A - J_z \sum_{z\text{-link}} (2f^\dagger f)_B (2f^\dagger f - 1)_A \\
 &= iJ_x \sum_{x\text{-link}} c_A c_B - iJ_y \sum_{y\text{-link}} c_B c_A - iJ_z \sum_{z\text{-link}} \frac{id_B d_A c_B c_A}{\text{相互作用}}
 \end{aligned}$$

JW変換



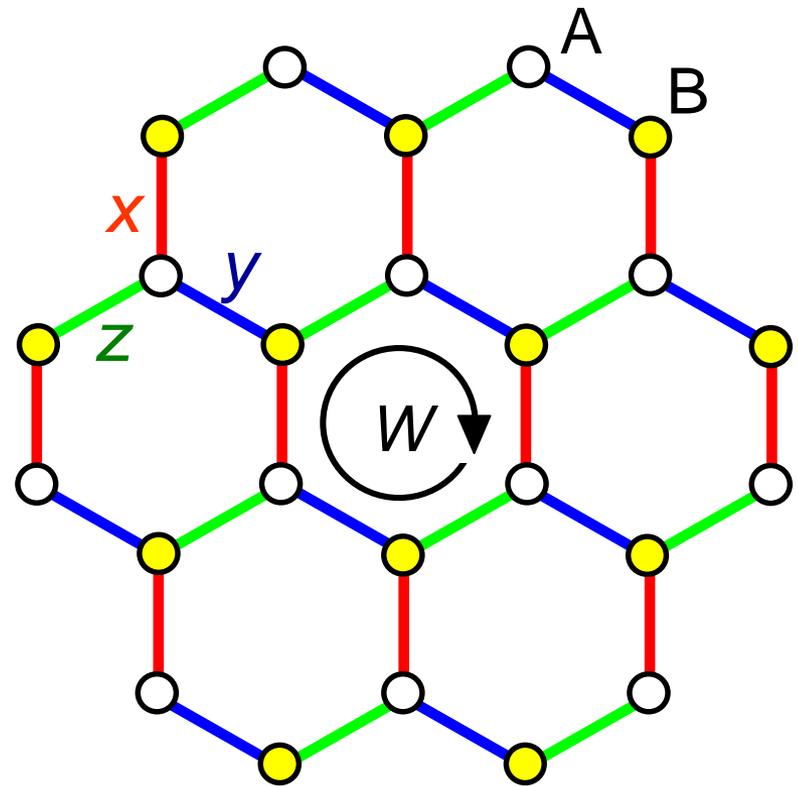
← 二つのMajorana粒子

Jordan-Wigner変換

$$\begin{aligned}
 \sigma_{jl}^+ &= 2f_{jl}^\dagger e^{i\pi(\sum_{i,k<l} f_{ik}^\dagger f_{ik} + \sum_{i<l} f_{il}^\dagger f_{il})} \\
 \sigma_{jl}^z &= 2f_{jl}^\dagger f_{jl} - 1
 \end{aligned}$$

Majorana粒子

$$\begin{aligned}
 c_A &= i(f^\dagger - f)_A, d_A = (f^\dagger + f)_A \\
 c_B &= (f^\dagger + f)_B, d_A = i(f^\dagger + f)_B \\
 (m^2 = 1, m^\dagger = m, \{m_1, m_2\} = 0)
 \end{aligned}$$



Kitaev模型

$$H = -J_x \sum_{x\text{-link}} \sigma_i^x \sigma_j^x - J_y \sum_{y\text{-link}} \sigma_i^y \sigma_j^y - J_z \sum_{z\text{-link}} \sigma_i^z \sigma_j^z$$

保存量(フラックス)

$$W_p = \sigma_1^y \sigma_2^z \sigma_3^x \sigma_4^y \sigma_5^z \sigma_6^x$$

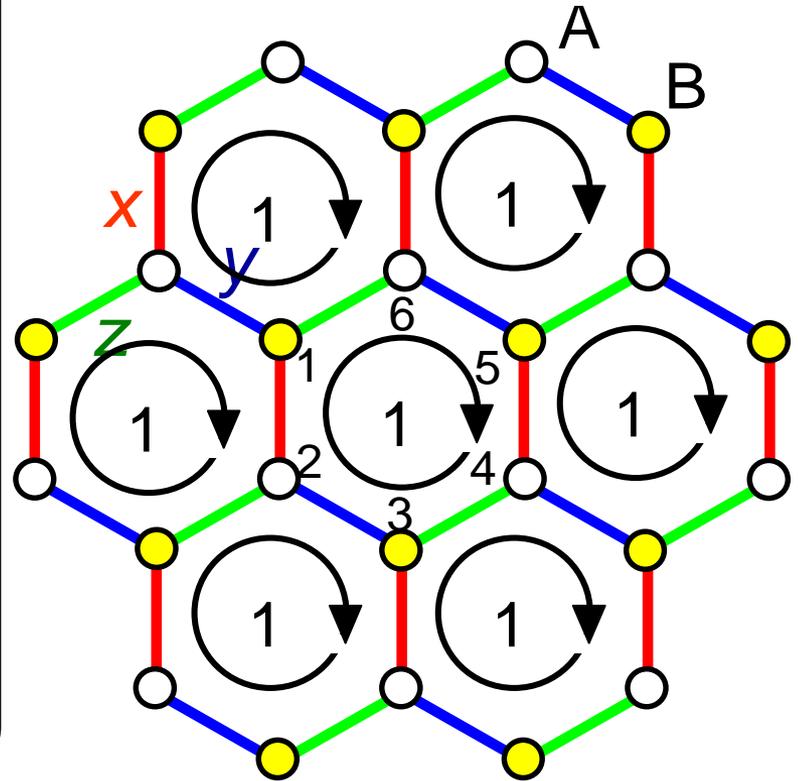
$$[H, W_p] = 0, [W_p, W_{p'}] = \delta_{p,p'}$$

- W_p の固有値(= ± 1)は良い量子数 ($N/2$ 個)。Hilbert空間は(W_1, W_2, \dots)で特徴付けられる。
- 実は、(W_1, W_2, \dots) = (1, 1, ...)が基底状態(ボルツクスなし)。Kitaevはしらみつぶしにエネルギーを計算したが、Lieb (1994)の定理を使うことでも示せる。
- VortexはMajorana粒子 d と関係。

$$W_p = \underbrace{(id_1 d_6)}_1 \underbrace{(id_3 d_4)}_1$$

$$2^N = 2^{N/2} \times 2^{N/2}$$

スピンの 2^N 状態は、 $2^{N/2}$ の Majorana 粒子 c と $2^{N/2}$ の Majorana 粒子 $d(W)$ の状態と等価である。



Kitaev模型

$$H = -J_x \sum_{x\text{-link}} \sigma_i^x \sigma_j^x - J_y \sum_{y\text{-link}} \sigma_i^y \sigma_j^y - J_z \sum_{z\text{-link}} \sigma_i^z \sigma_j^z$$

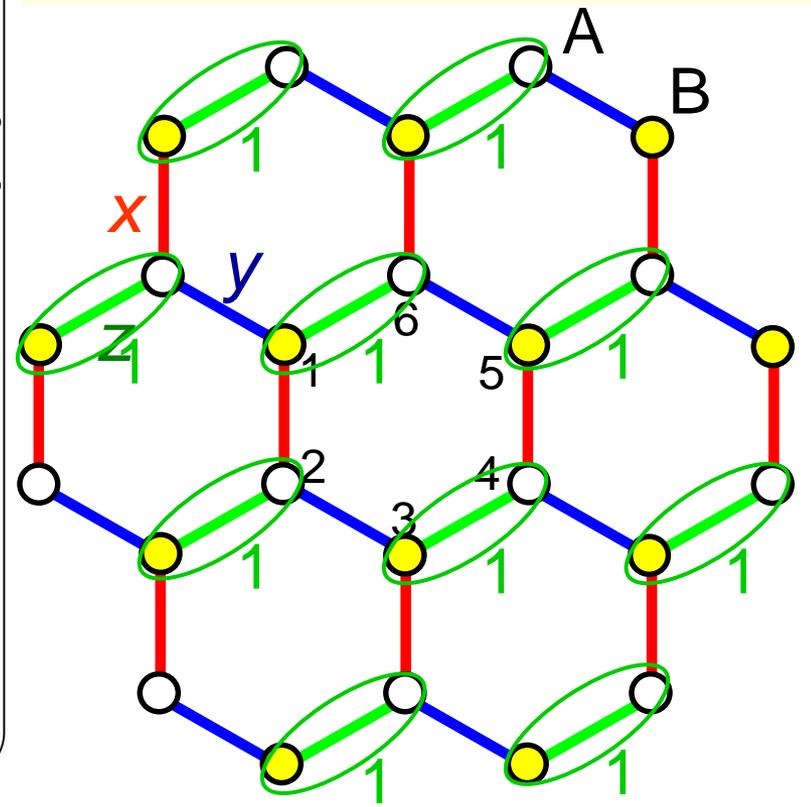
保存量(フラックス)

$$W_p = \sigma_1^y \sigma_2^z \sigma_3^x \sigma_4^y \sigma_5^z \sigma_6^x$$

$$[H, W_p] = 0, [W_p, W_{p'}] = \delta_{p,p'}$$

- W_p の固有値(= ± 1)は良い量子数 ($N/2$ 個)。Hilbert空間は (W_1, W_2, \dots) で特徴付けられる。
- 実は、 $(W_1, W_2, \dots) = (1, 1, \dots)$ が基底状態 (ボルツェクスなし)。Kitaevはしらみつぶしにエネルギーを計算したが、Lieb (1994)の定理を使うことでも示せる。
- VortexはMajorana粒子 d と関係。

$$W_p = \underbrace{(id_1 d_2)}_1 \underbrace{(id_5 d_4)}_1$$



Kitaev模型

$$\begin{aligned}
 H &= -J_x \sum_{x\text{-link}} \sigma_i^x \sigma_j^x - J_y \sum_{y\text{-link}} \sigma_i^y \sigma_j^y - J_z \sum_{z\text{-link}} \sigma_i^z \sigma_j^z \\
 &= J_x \sum_{x\text{-link}} (f^\dagger - f)_A (f^\dagger + f)_B - J_y \sum_{y\text{-link}} (f^\dagger - f)_B (f^\dagger - f)_A - J_z \sum_{z\text{-link}} (2f^\dagger f)_B (2f^\dagger f - 1)_A \\
 &= iJ_x \sum_{x\text{-link}} c_A c_B - iJ_y \sum_{y\text{-link}} c_B c_A - iJ_z \sum_{z\text{-link}} \underbrace{id_B d_A}_{1} c_B c_A \quad \leftarrow \text{二つのMajorana粒子} \\
 &= iJ_x \sum_{x\text{-link}} c_A c_B - iJ_y \sum_{y\text{-link}} c_B c_A - iJ_z \sum_{z\text{-link}} c_B c_A \quad \leftarrow \text{相互作用なし}
 \end{aligned}$$

JW変換



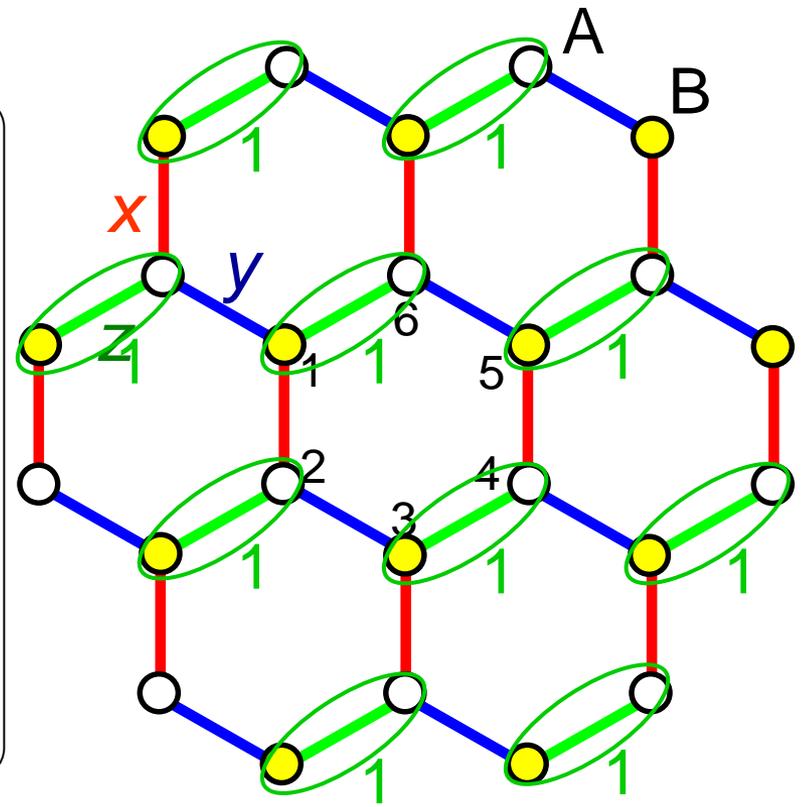
保存量(フラックス)

$$W_p = \sigma_1^x \sigma_2^y \sigma_3^z \sigma_4^x \sigma_5^y \sigma_6^z$$

$$[H, W_p] = 0, [W_p, W_{p'}] = \delta_{p,p'}$$

- 実は、 $(W_1, W_2, \dots) = (1, 1, \dots)$ が基底状態
- VortexはMajorana粒子 d と関係。

$$W_p = \underbrace{(id_1 d_2)}_1 \underbrace{(id_5 d_4)}_1$$



Kitaev模型

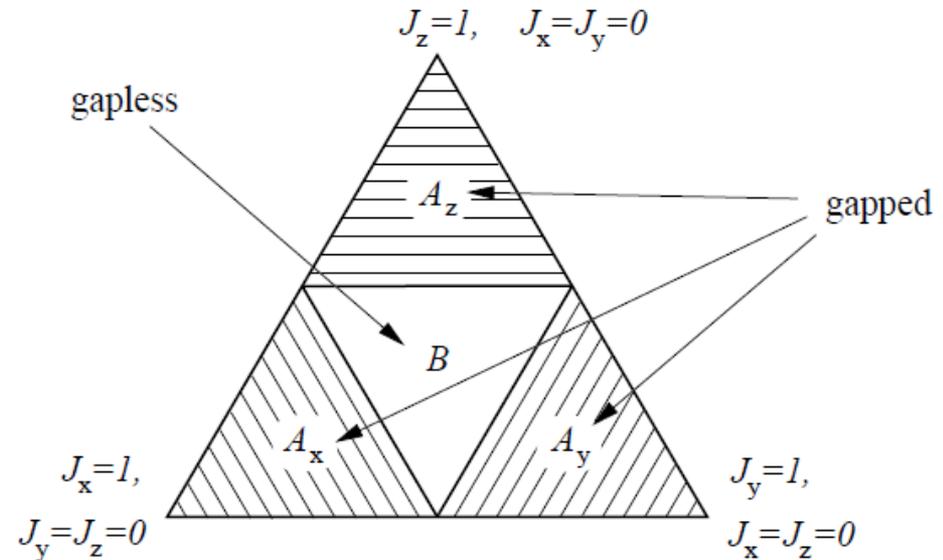
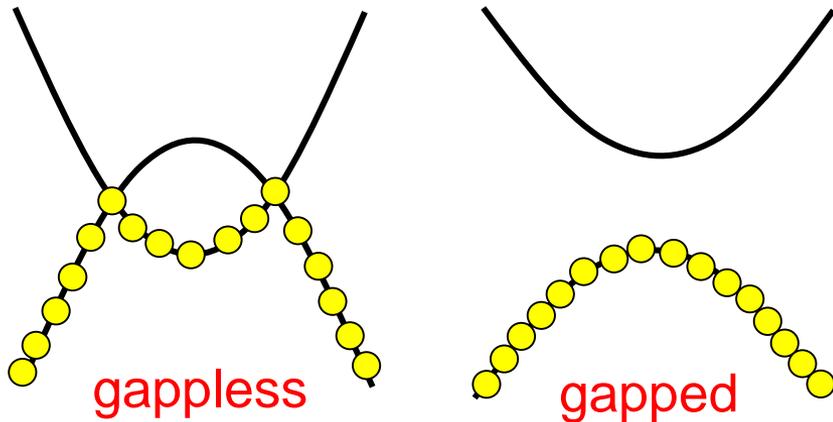
$$H = iJ_x \sum_{x\text{-link}} c_A c_B - iJ_y \sum_{y\text{-link}} c_B c_A - iJ_z \sum_{z\text{-link}} c_B c_A$$

- フェルミ粒子を導入 $a = (c_A + ic_B)/2, a^\dagger = (c_A - ic_B)/2,$

$$H = \sum_q (\epsilon_q a_q^\dagger a_q + i \frac{\Delta_q}{2} (a_q^\dagger a_{-q}^\dagger + h.c.)) \quad \begin{cases} \epsilon_q = 2J_z - 2J_x \cos q_x - 2J_y \cos q_y, \\ \Delta_q = 2J_x \sin q_x + 2J_y \sin q_y. \end{cases}$$

- Bogoliubov変換。固有値を計算 $E_q = \pm \sqrt{\epsilon_q^2 + \Delta_q^2}.$
- N/2個の電子を詰める

$$|g\rangle = \prod_k (u_k + v_k a_k^\dagger a_{-k}^\dagger) |0\rangle$$

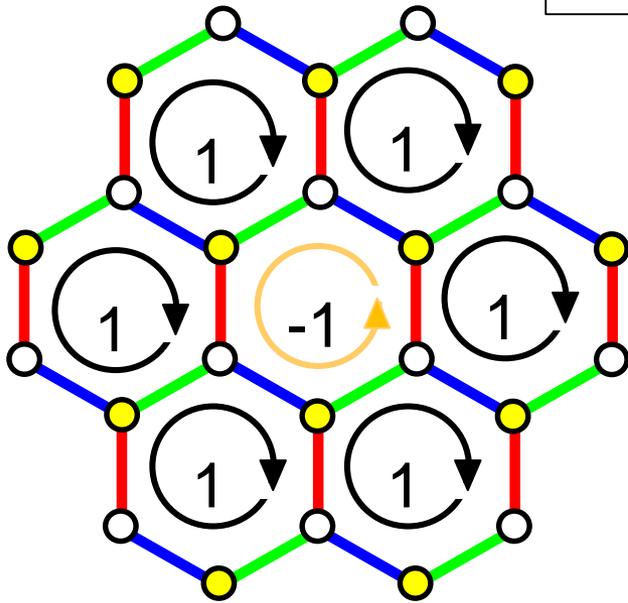


- NNNでスピン相関ないことを示せる。

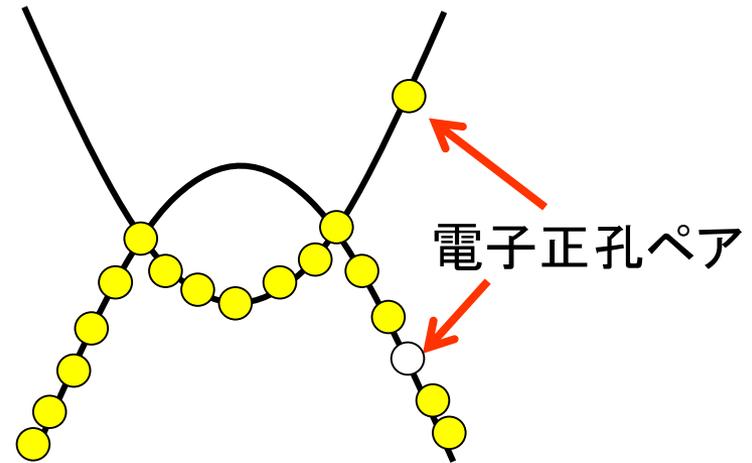
対称性の破れを伴わないスピン液体

Kitaev模型

2種類の励起

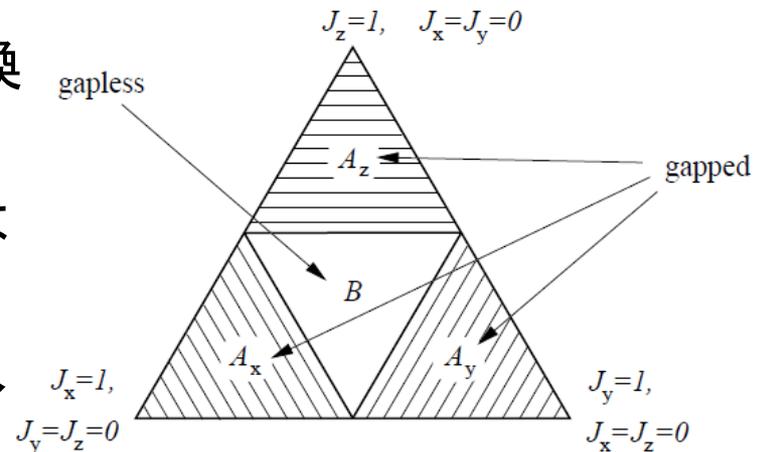


Vortex (d, W)

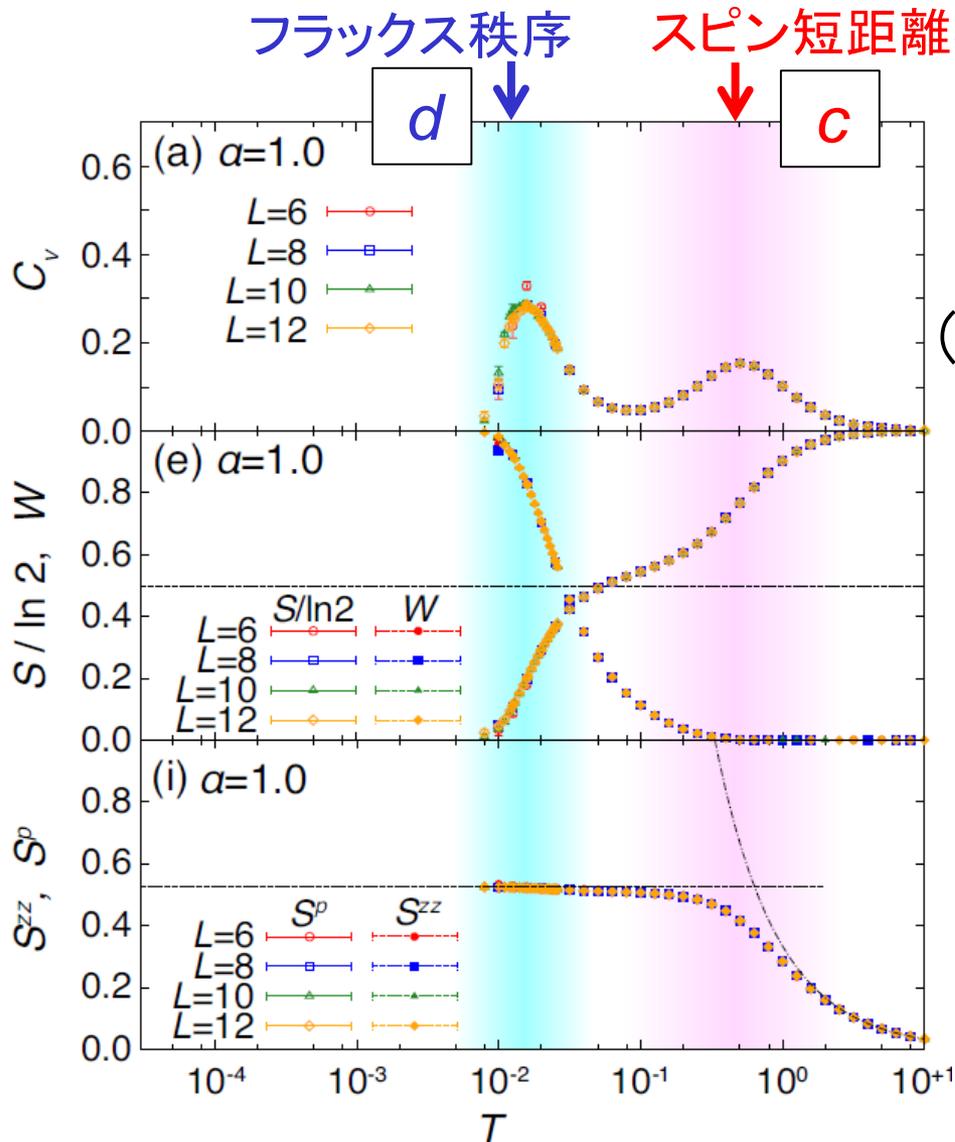


フェルミオン励起 (c)

- A相: フェルミオンギャップあり。Vortexは可換エニオン(ギャップあり)。
- B相: フェルミオンは、ギャップレス。Vortexは(磁場下)で非可換エニオン(ギャップあり)。
- エニオンは、トポロジカル量子コンピュータへ応用可能。



Kitaev模型: Thermodynamics



比熱にダブルピーク
(長距離秩序ではない)

$$2^N = 2^{N/2} \times 2^{N/2}$$

- スピンが、 c マヨラナ粒子と d マヨラナ粒子に分化する。

ここまでのまとめ

- ◆ Na_2IrO_3 の有効モデルは、Kitaevモデル。
- ◆ Majorana粒子を導入して、厳密に解ける。
基底状態はスピン液体。
- ◆ 素励起は、エニオン。
- ◆ Majorana粒子は、実験的に観測できる。

Na_2IrO_3 の物性

Na₂IrO₃の物性: 単結晶育成

Flux method

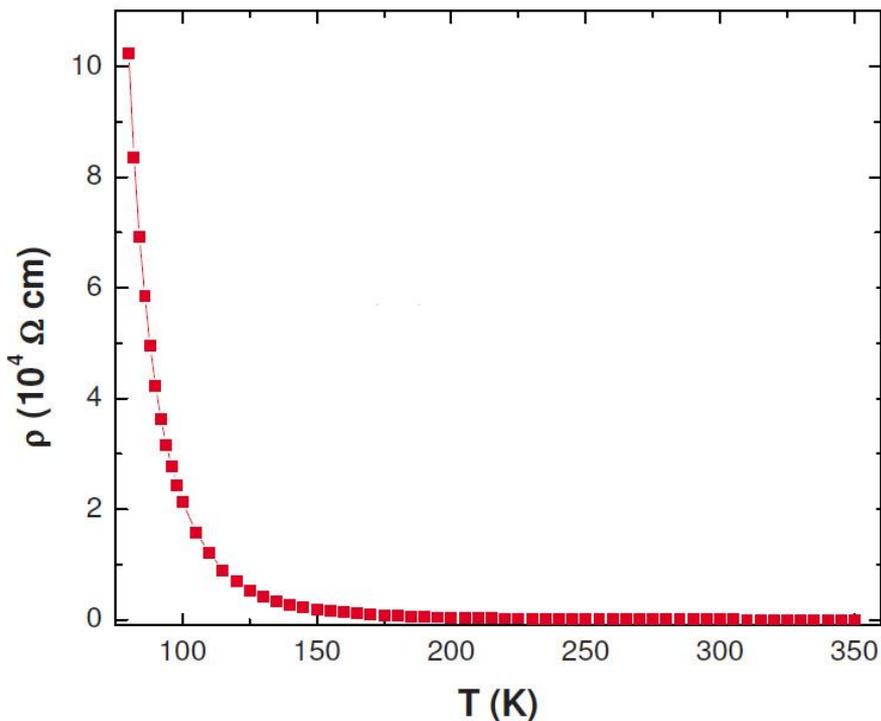
- Na₂CO₃ : IrO₂ = 50 : 1 inside a Pt crucible.
- Kept at 1050 C for 6 hours, cooled to 1000 C for 0.5 hours, and then cooled to 800 C for 200 hours.



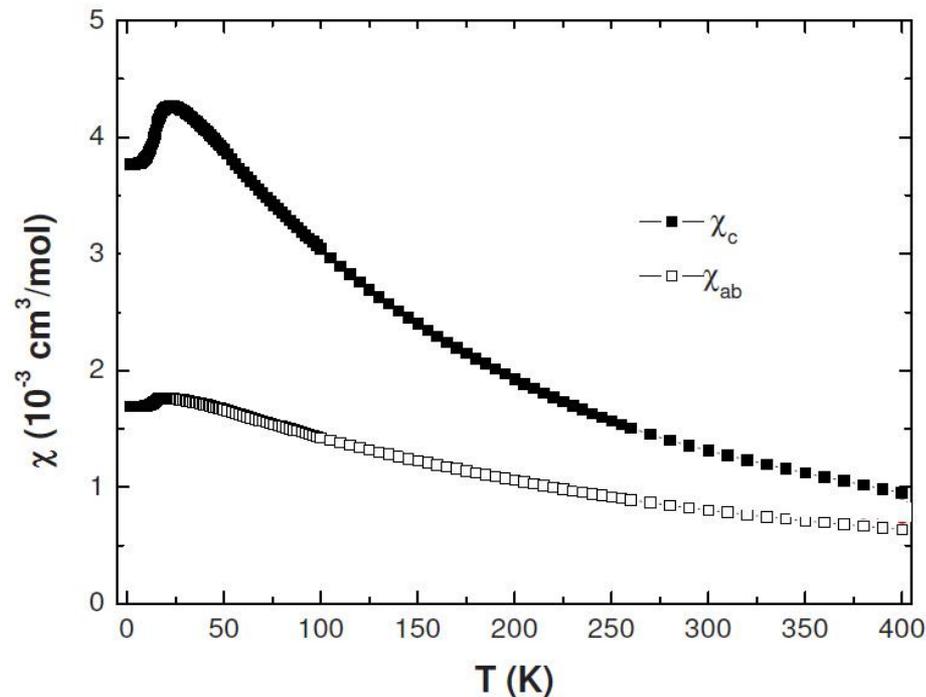
Ye, PRB (2012).
Chun, Nat. Phys. (2015).

Na₂IrO₃の物性: 電気抵抗率・磁化率

Singh, Gegenwart, PRB (2010).



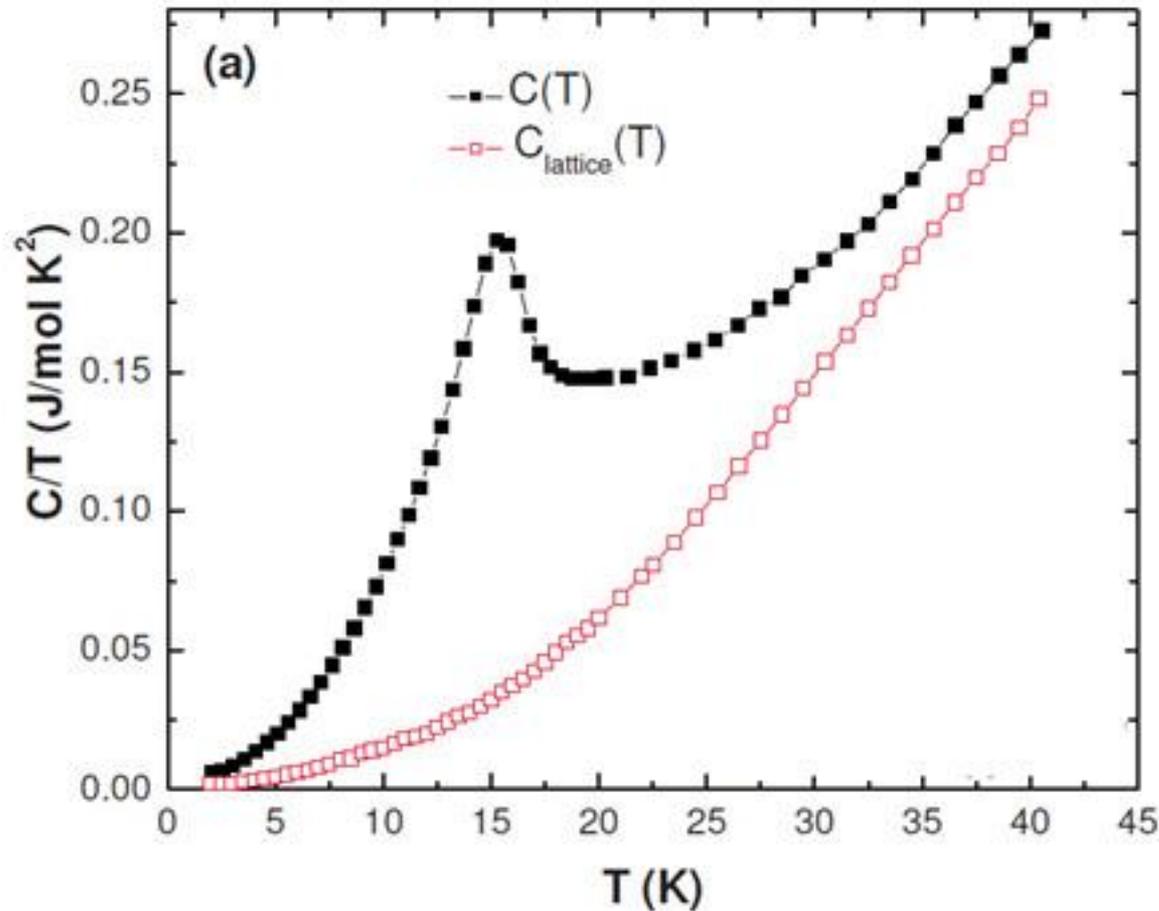
Mott絶縁体



磁化率に異常, 15 K.
(反強磁性秩序?)

Na₂IrO₃の物性: 比熱

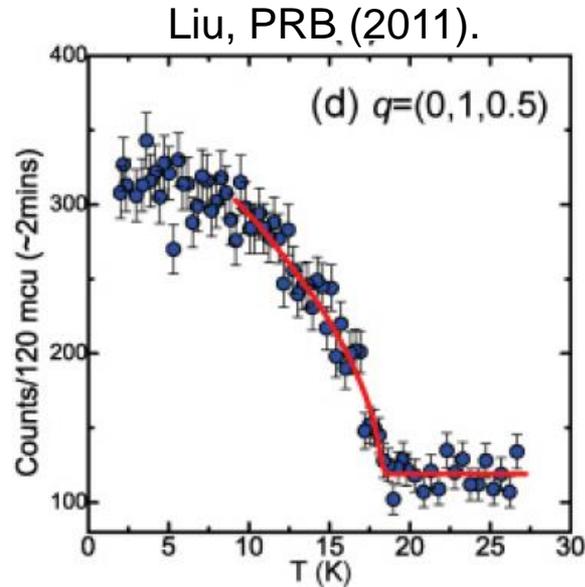
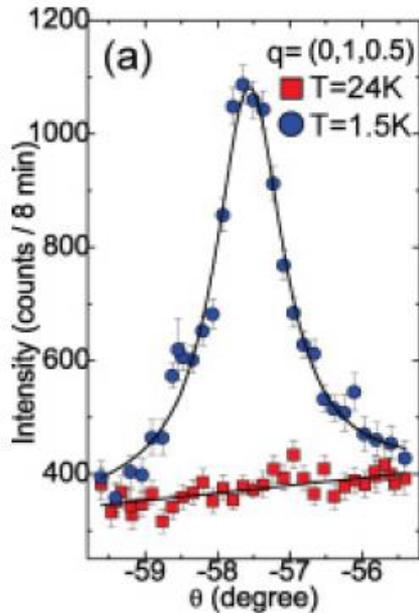
Singh, Gegenwart, PRB (2010).



- 15 K転移は、2次相転移。
- ダブルピークの兆候は無い。

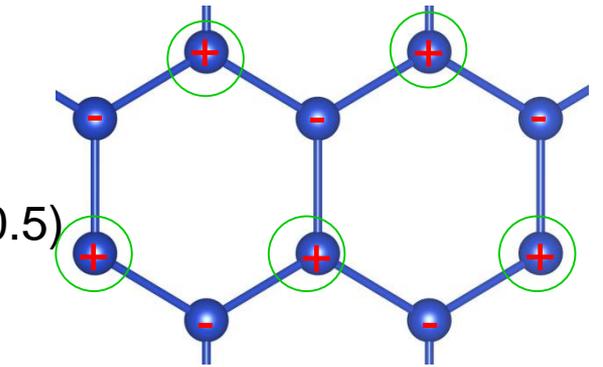
Na₂IrO₃の物性: 磁気構造

中性子散乱

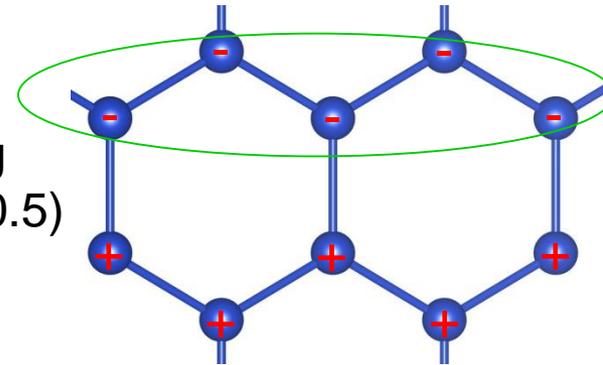


- $Q = (0, 1, 0.5)$ から、Neel秩序は排除。
- 様々な反射の強度から、**zigzag秩序**であることが分かる(強磁性的ボンド)。
- ただし、スピンの向きについては、分からない。

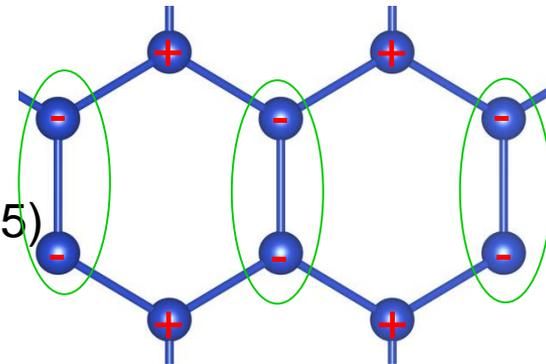
Neel
($q = 0, 0, 0.5$)



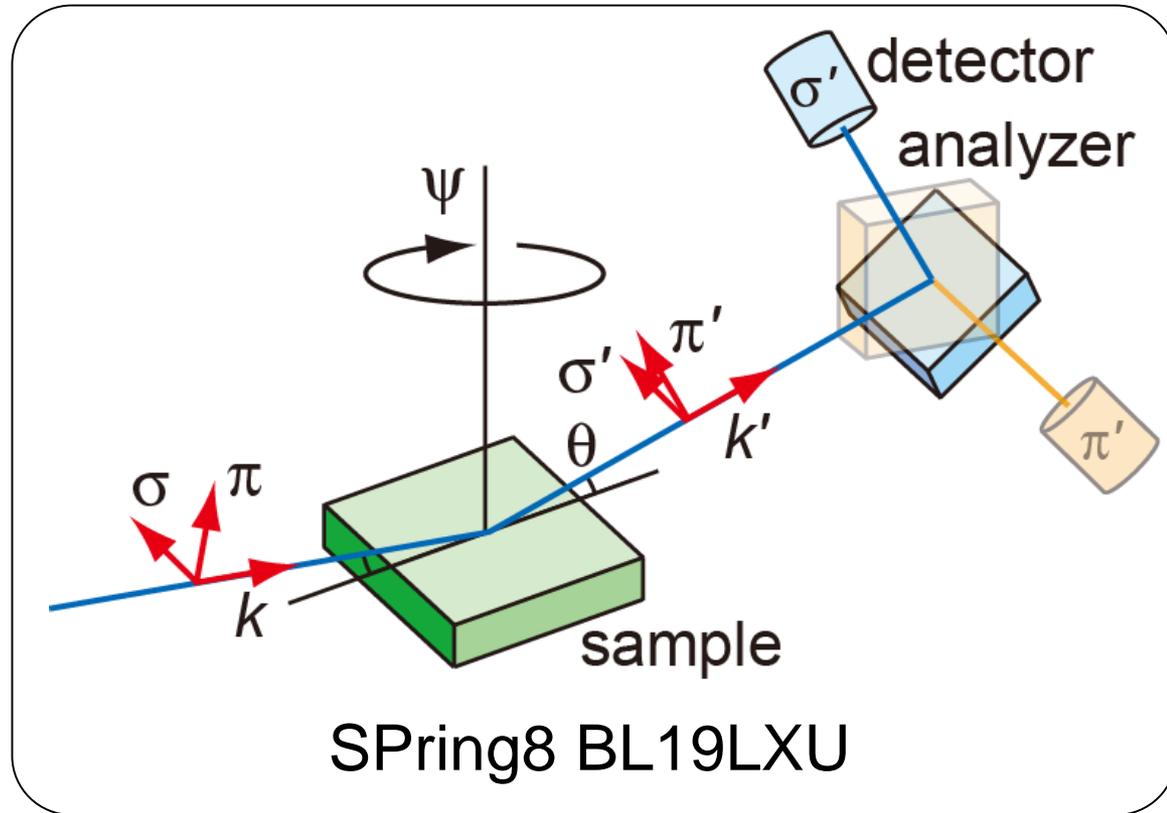
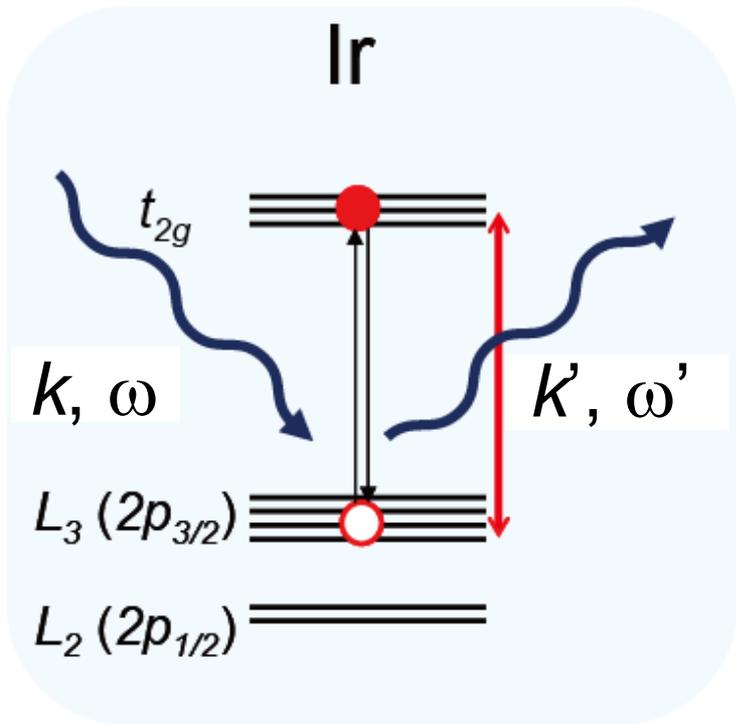
Zigzag
($q = 0, 1, 0.5$)



Stripe
($q = 0, 1, 0.5$)



Resonant X-ray diffraction



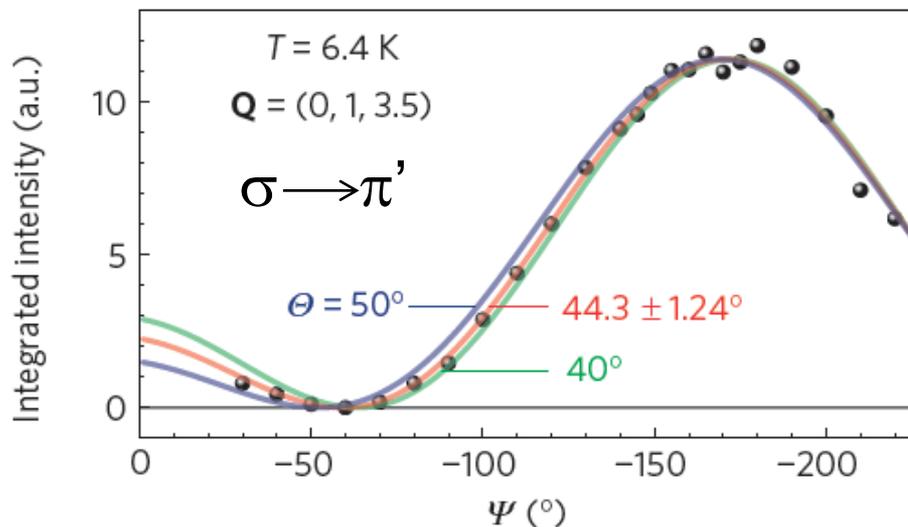
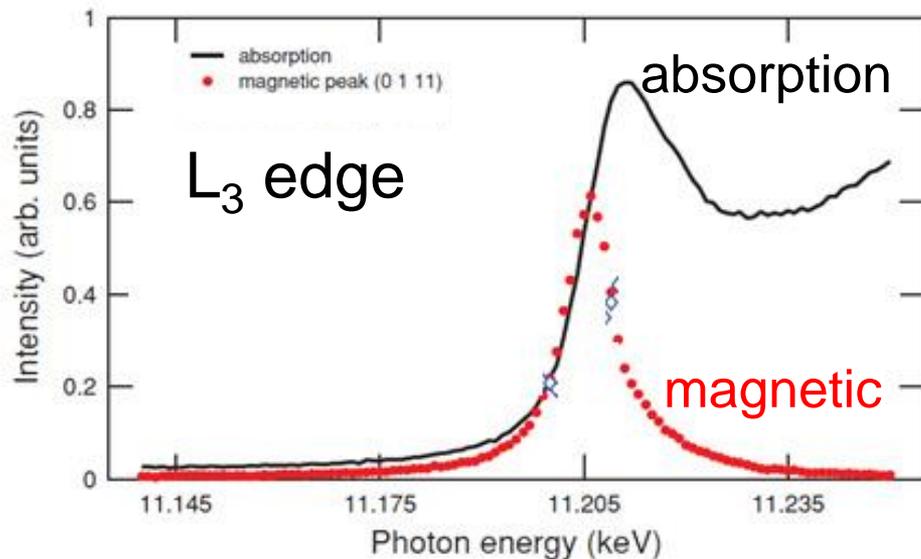
- Ir is a neutron-absorbing element.
- L edge of Ir, 11.2 keV~1.1 Å.
- Dipole allowed \rightarrow Resonantly enhanced magnetic signal.
- Moment direction sensitive.

$$F = \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{\epsilon}_i \times \vec{\epsilon}_s e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

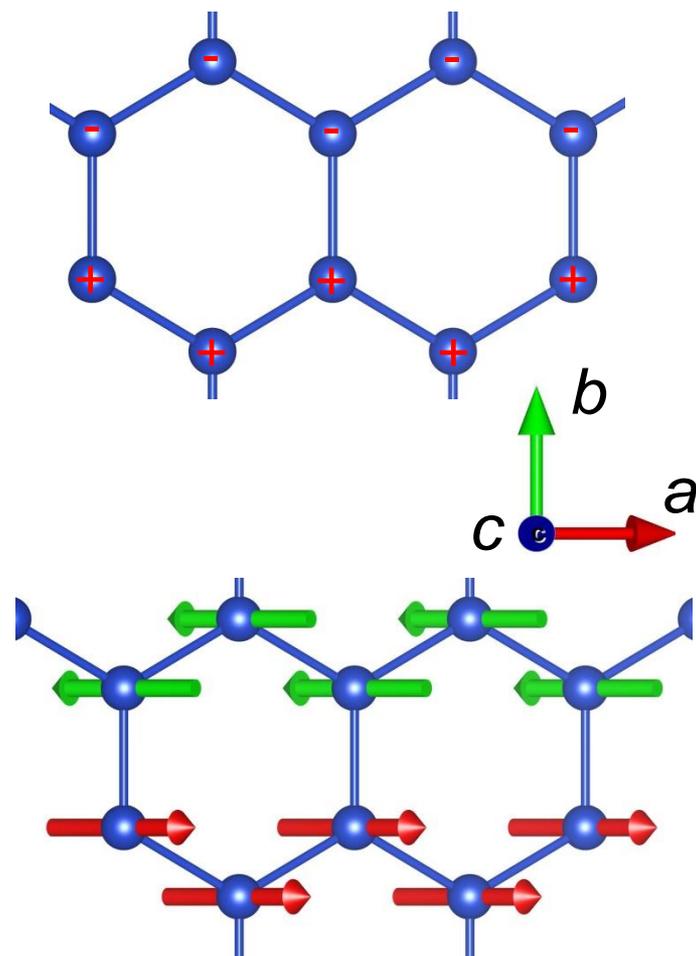
Na₂IrO₃の物性: 磁気構造

共鳴X線散乱

Liu, PRB (2011).
Chun, Nat. Phys. (2015).

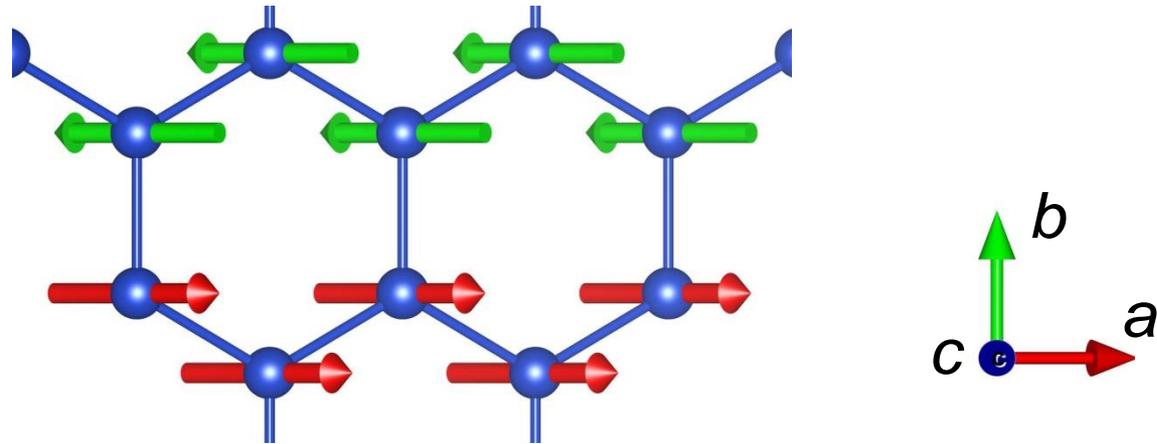


Zigzag
($q = 0, 1, 0.5$)

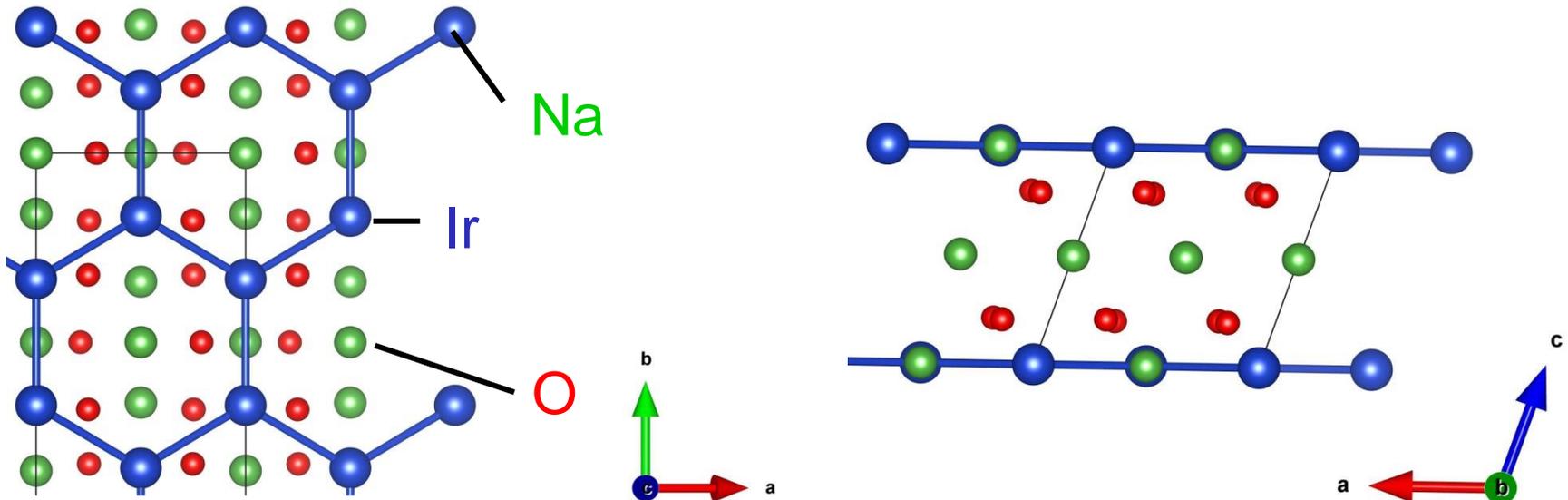


- スピンが、ac面45° を向いていることが分かる。

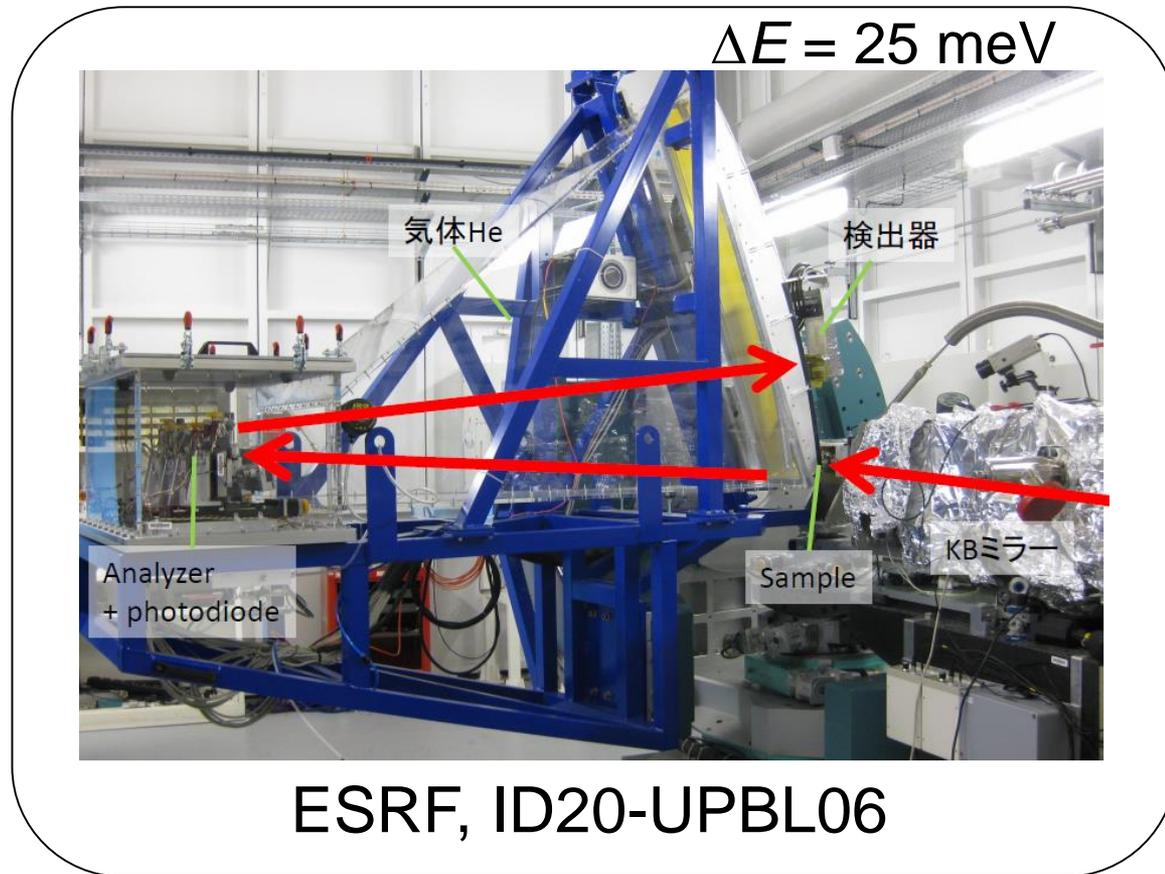
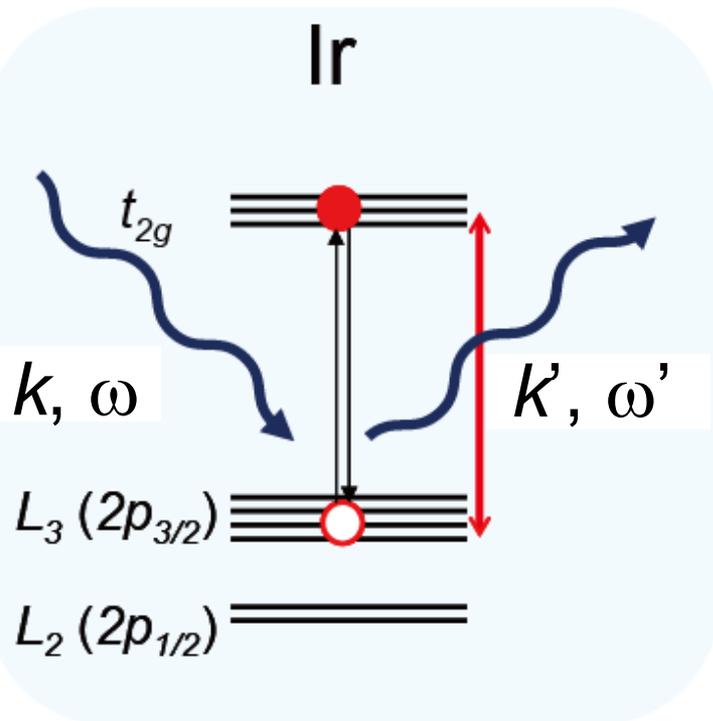
Na₂IrO₃の物性: 磁気構造



- なぜ、3回対称性が破れているのか？
- 空間群は **monoclinic** の C2/m $a \neq b \neq c, \alpha = 90, \beta \neq 90, \gamma = 90$



Resonant X-ray diffraction

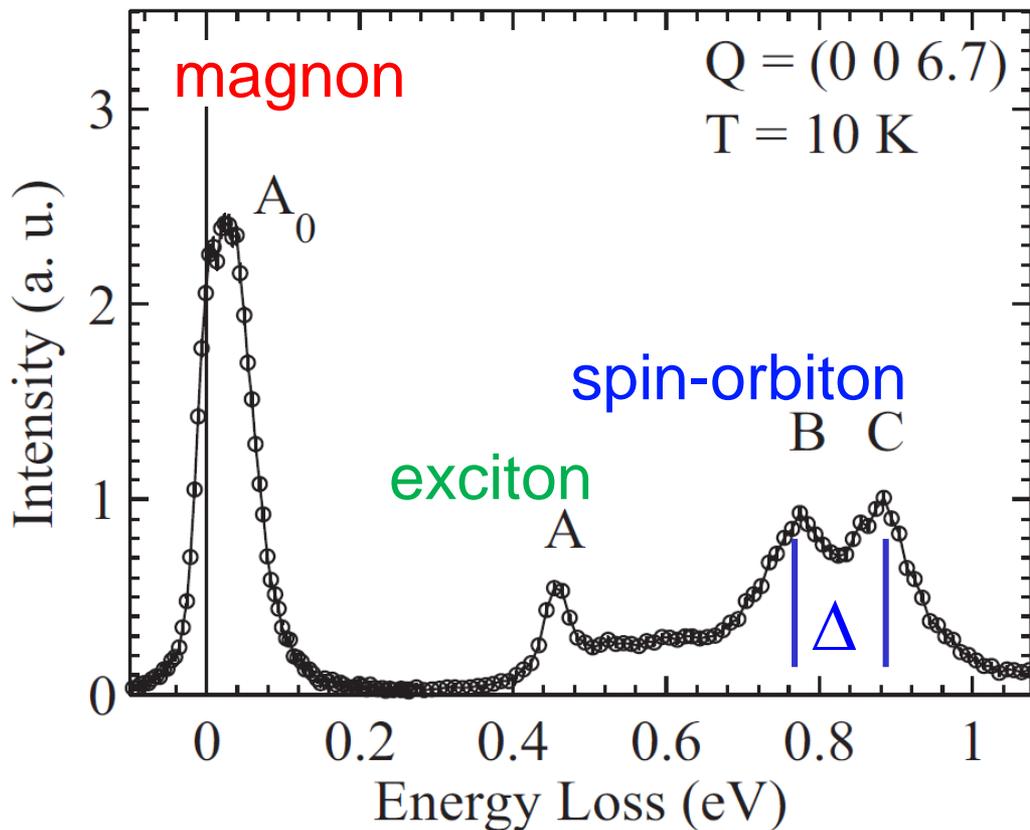


ESRF, ID20-UPBL06

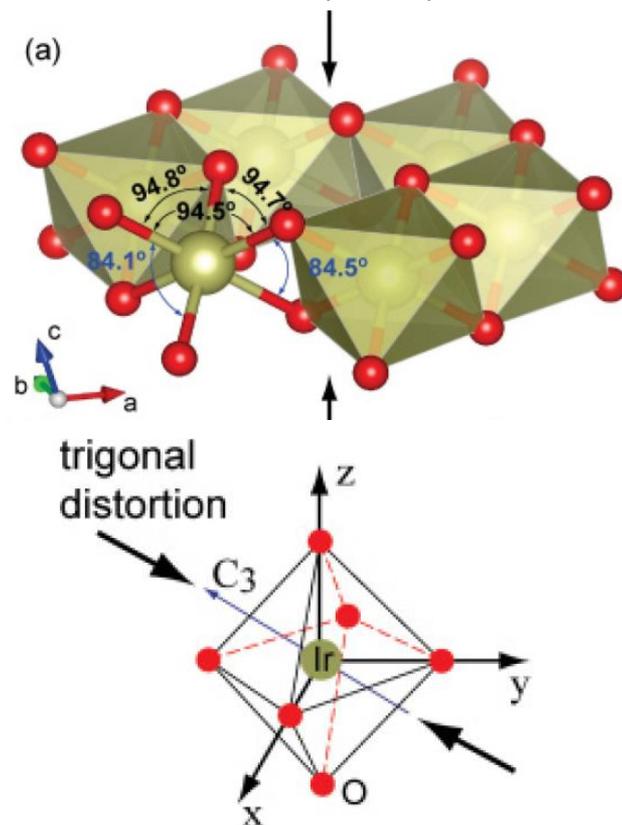
- Ir is a neutron-absorbing element.
- L edge of Ir, 11.2 keV~1.1 Å.
- Dipole allowed nature
→ Resonantly enhanced magnetic signal.

Na₂IrO₃の物性: 軌道状態

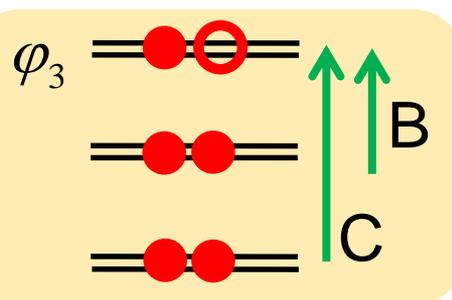
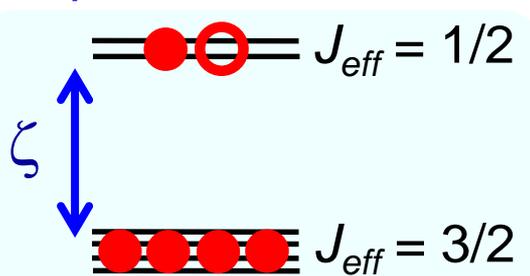
H. Gretarsson *et al*, PRL (2013), PRB (2013).



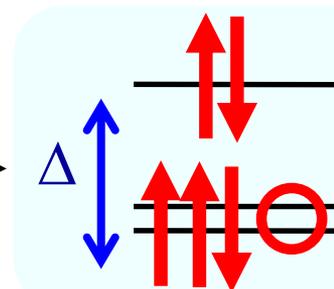
Ye, PRBL (2012).



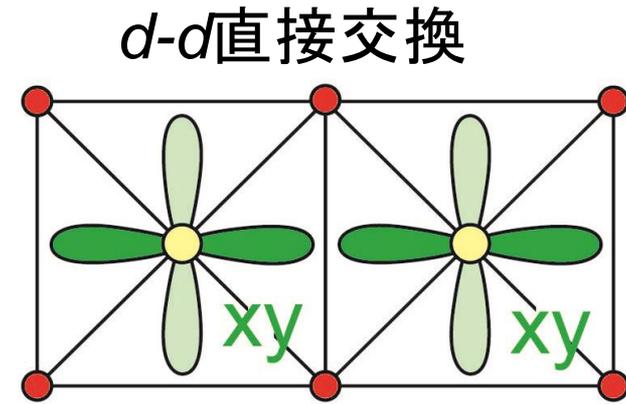
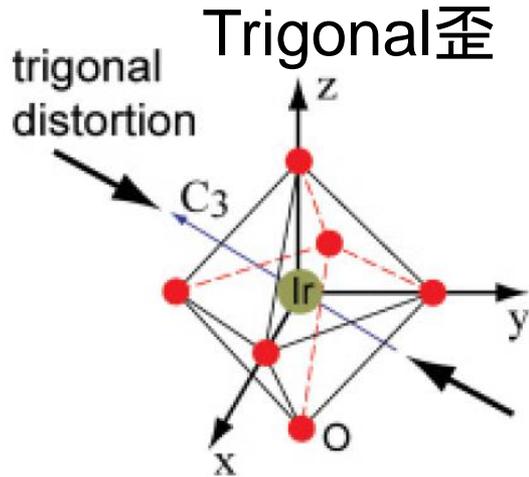
Spin-orbit interaction



Crystal field

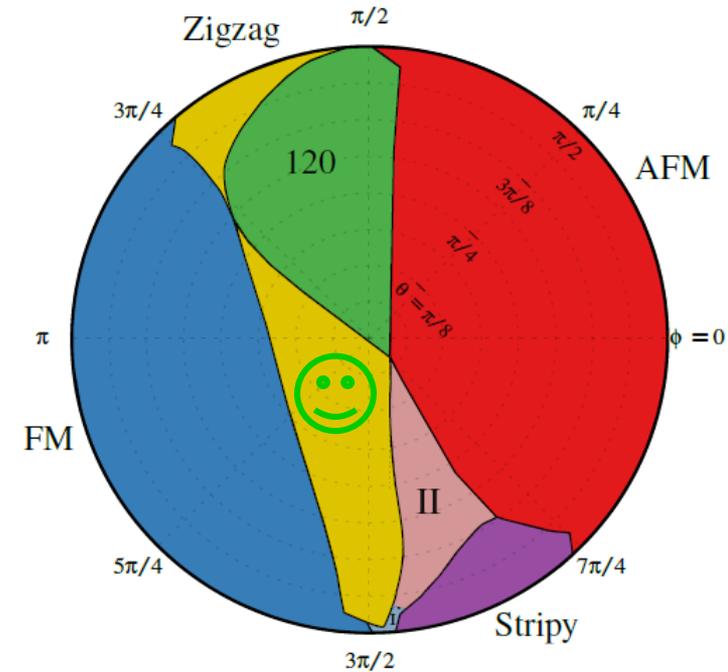


Trigonal歪とd-d直接交換を取り込んだ理論



$$H = \sum_{\langle ij \rangle \in \alpha\beta(\gamma)} [J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + K S_i^\gamma S_j^\gamma + \Gamma (S_i^\alpha S_j^\beta + S_i^\beta S_j^\alpha)] + \Gamma' \sum_{\langle ij \rangle \in \alpha\beta(\gamma)} [S_i^\alpha S_j^\gamma + S_i^\gamma S_j^\alpha + S_i^\beta S_j^\gamma + S_i^\gamma S_j^\beta].$$

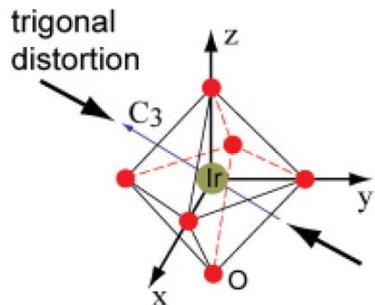
$$J = \sin \theta \cos \phi, \quad K = \sin \theta \sin \phi, \quad \Gamma = \cos \theta,$$



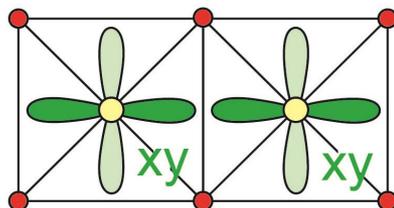
(a) $\Gamma' = -0.05$

第一原理計算(Monoclinic歪+Trigonal歪+d-d直接交換)

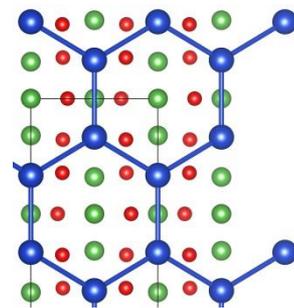
Trigonal歪



d-d直接交換

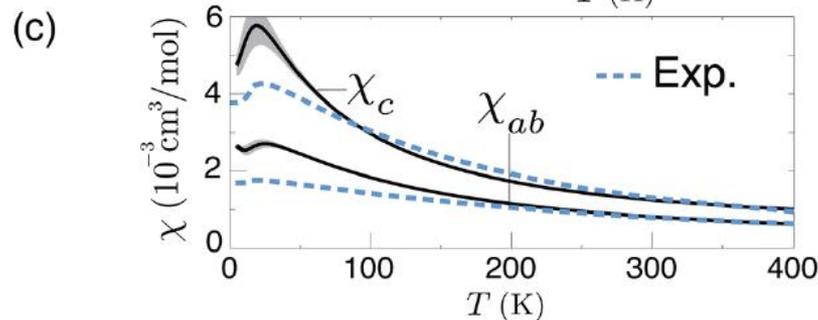
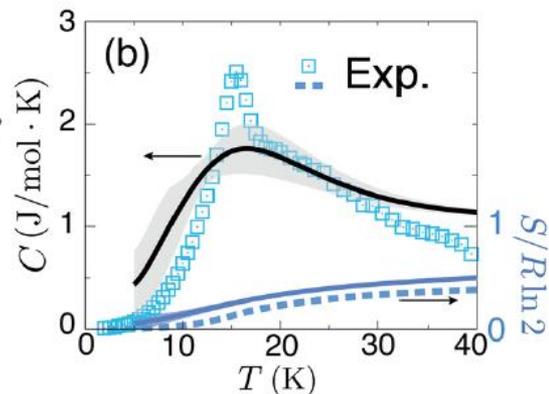
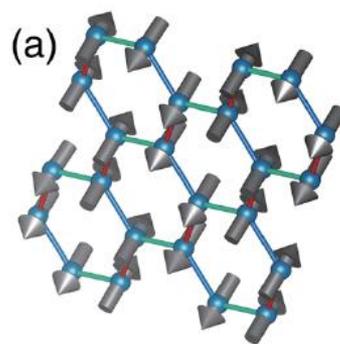


Monoclinic歪み



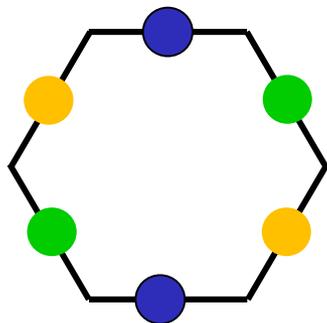
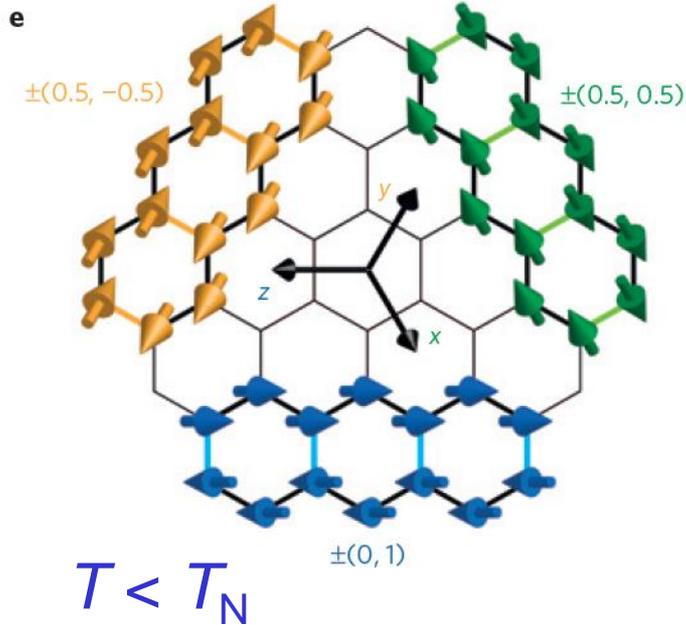
$$\hat{H} = \sum_{\Gamma=X,Y,Z} \sum_{\langle \ell, m \rangle \in \Gamma} \vec{S}_\ell^T \mathcal{J}_\Gamma \vec{S}_m,$$

$$\mathcal{J}_X = \begin{bmatrix} K' & I_2'' & I_2' \\ I_2'' & J'' & I_1' \\ I_2' & I_1' & J' \end{bmatrix}, \quad \mathcal{J}_Y = \begin{bmatrix} J'' & I_2'' & I_1' \\ I_2'' & K' & I_2' \\ I_1' & I_2' & J' \end{bmatrix}, \quad \mathcal{J}_Z = \begin{bmatrix} J & I_1 & I_2 \\ I_1 & J & I_2 \\ I_2 & I_2 & K \end{bmatrix},$$



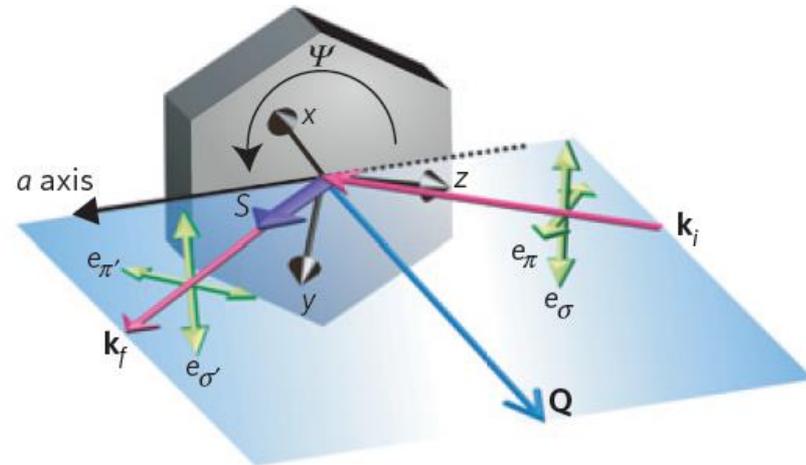
\mathcal{J}_Z (meV)	K	J	I_1	I_2		
	-30.7	4.4	-0.4	1.1		
$\mathcal{J}_{X,Y}$ (meV)	K'	J'	J''	I_1'	I_2''	I_2'
	-23.9	2.0	3.2	1.8	-8.4	-3.1

Na₂IrO₃の物性: 磁気揺らぎ

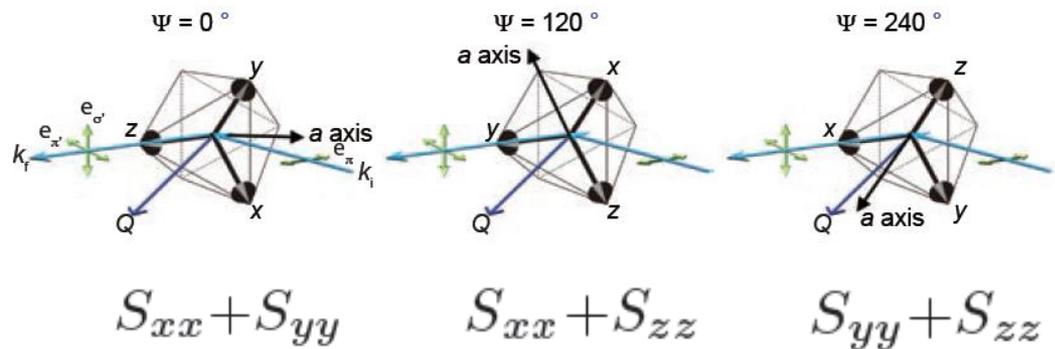


Chung, Nat. Phys. (2015).

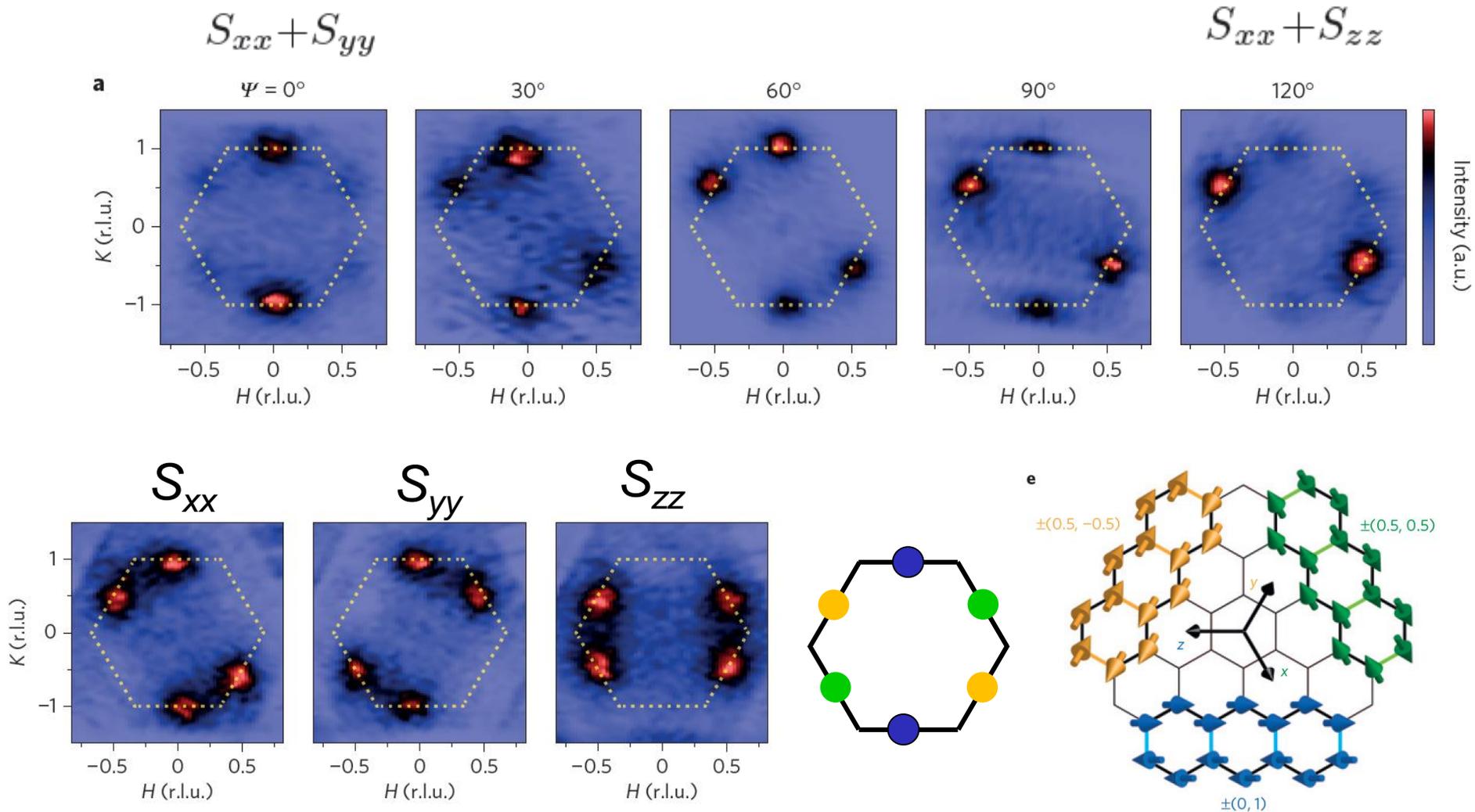
- Diffuse scattering at $T=17$ K ($> T_N$)
- $Q = (0, 1, 3.5)$
- π in $\sigma' + \pi'$ out



$$F = \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{\varepsilon}_i \times \vec{\varepsilon}_s e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$



Na₂IrO₃の物性: 磁気揺らぎ



- 実空間のスピン方向と磁気波数Qが1 : 1に相関。
- 異方的交換相互作用が働いていることの実証

Chung, Nat. Phys. (2015).

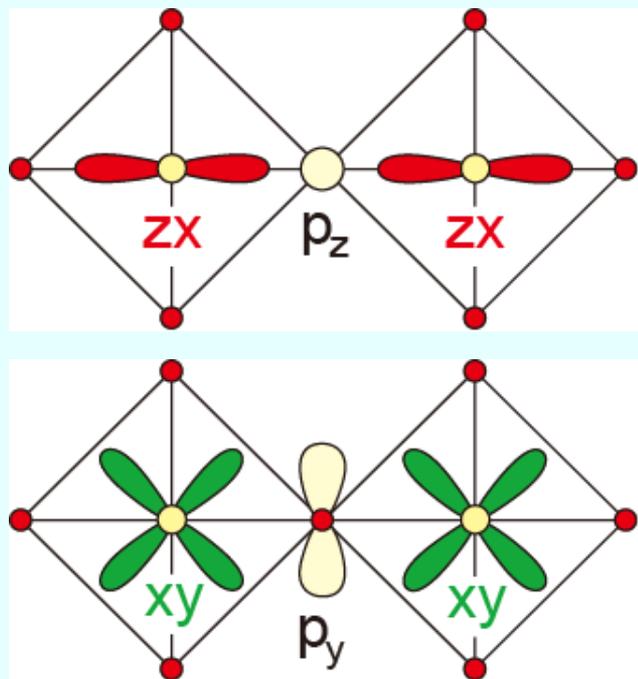
関連物質 CaIrO_3 における
Kitaev型相互作用

Superexchange interaction in $J_{eff} = 1/2$ state

Jackeli, Khaliullin, PRL (2009), Shitade, PRL (2009).

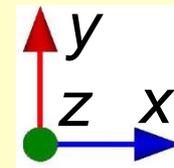
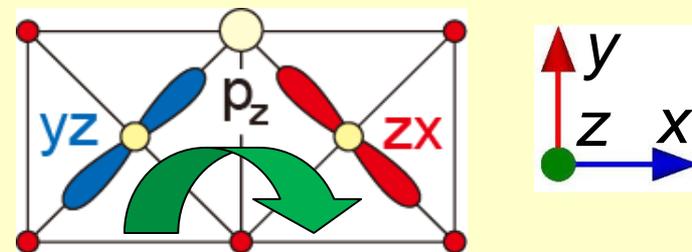
$$|\psi^\pm\rangle = |xy^\pm\rangle \pm |yz\bar{\uparrow}\rangle + i |zx\bar{\uparrow}\rangle$$

- Corner-sharing (180° bond)
- Edge-sharing (90° bond)

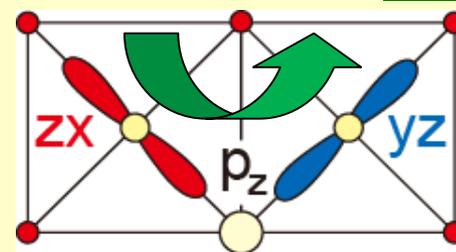


Isotropic Antiferromagnetic

$$J_1 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (J_1 \approx t^2 / U)$$



Interference

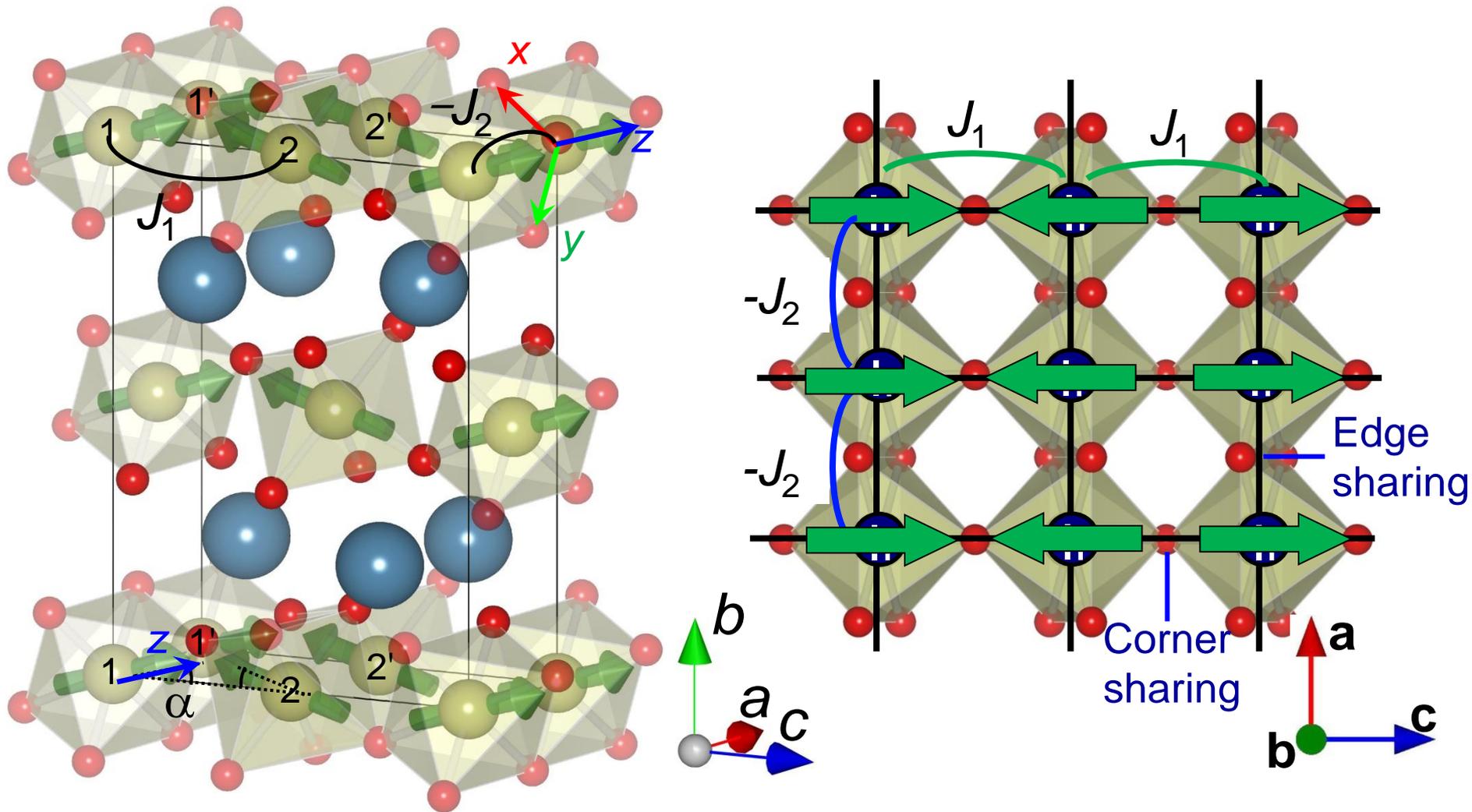


Anisotropic Ferromagnetic

$$-J_2 S_i^z S_j^z \quad (J_2 \approx t^2 J_H / U^2)$$

Magnetic structure of CaIrO_3

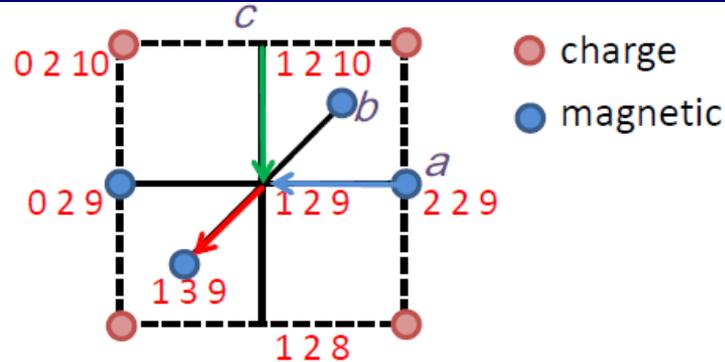
Ohgushi, PRL (2013).



- Canting angle, $\theta \sim 4^\circ$.
- $J_2/J_1 \sim \theta/\alpha \sim 0.15$.

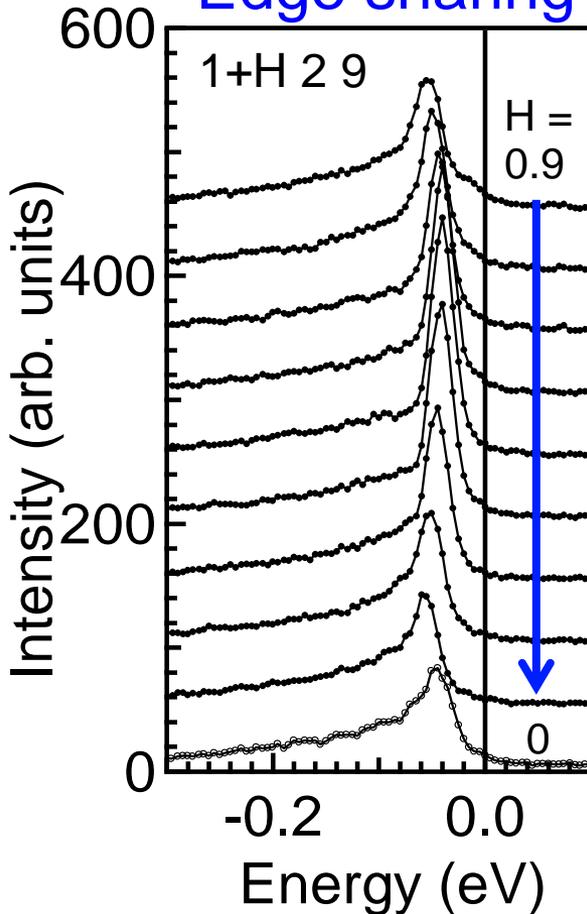
RIXS for CaIrO_3 : Magnetic excitations

$T = 30 \text{ K}$

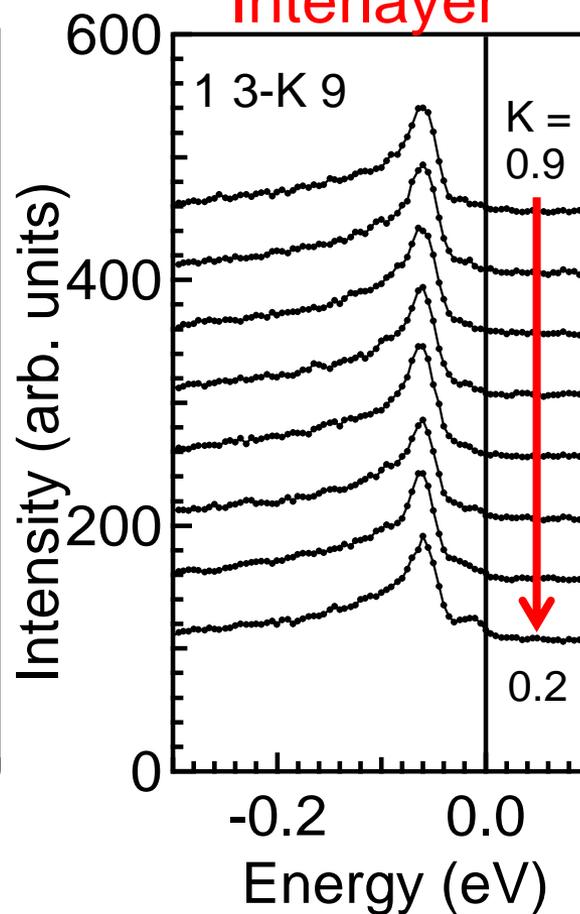


Ohgushi, unpublished.

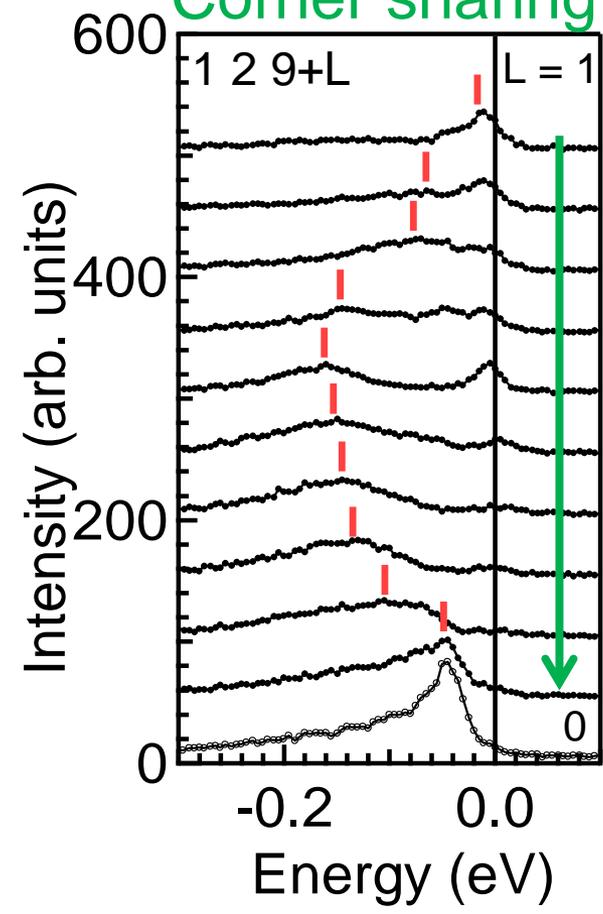
Edge sharing



Interlayer

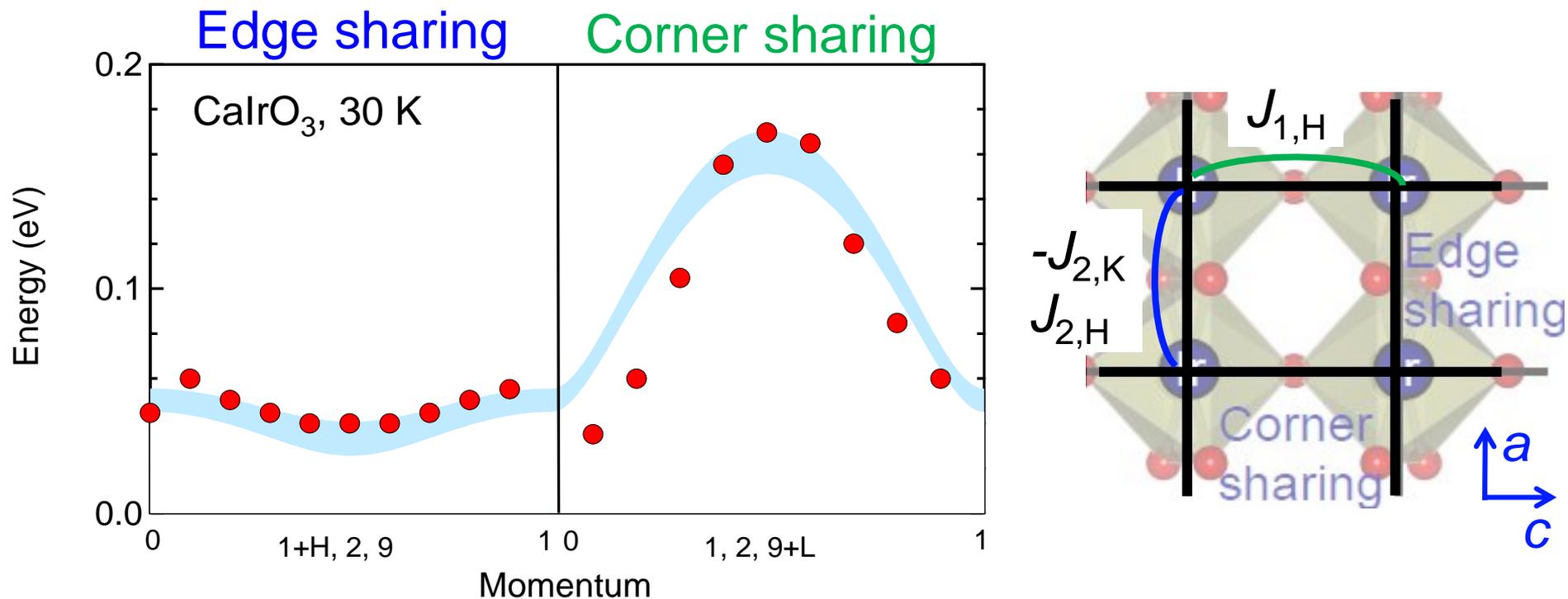


Corner sharing



RIXS for CaIrO_3 : Magnetic excitations

- $H = J_{1,H} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - J_{2,K} S_i^z S_j^z + J_{2,H} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$
- Spin wave, $E = 2S \sqrt{((J_{1,H} + J_{2,K} - J_{2,H} + J_{2,H} \cos k_x)^2 - (J_{1,H} \cos k_z/2)^2)}$

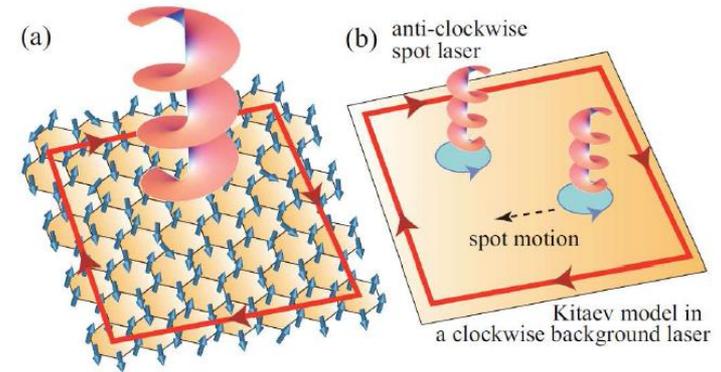
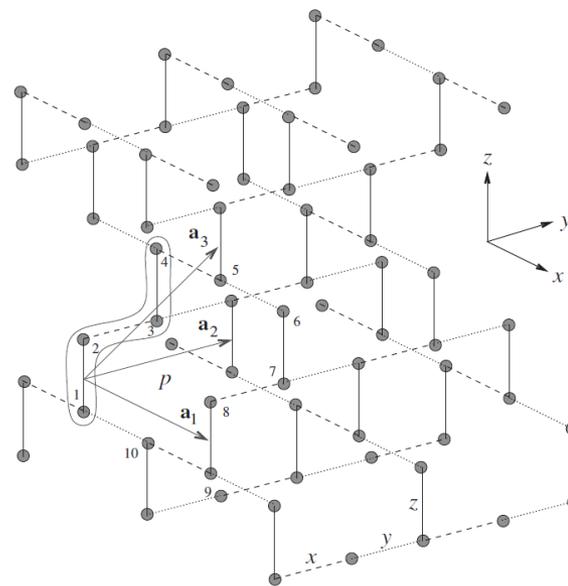
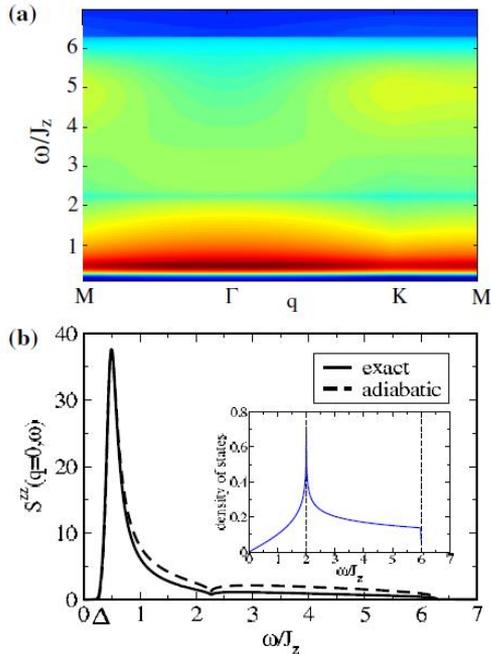


- $J_{1,H} = 152 \pm 10$ meV, $J_{2,K} = 8.0 \pm 1.2$ meV, $J_{2,H} = 2.2 \pm 0.1$ meV.
- $J_{2,K}/J_{1,H} = J_H/U = 0.05$. ($J_{2,K}/J_{1,H} = 0.15$ from static order)
- Role of other anisotropic exchange terms and single-ion anisotropy.

その後の展開

その後の展開: 理論

- Kitaev模型の動的スピン相関厳密解。 Knolle, PRL (2014).
- Kitaev模型の3次元系への拡張。 Mandal, PRB (2009).
- レーザー誘起のトポロジカル量子相の研究。 Sato, arXiv:1404.2010



その後の展開: 実験

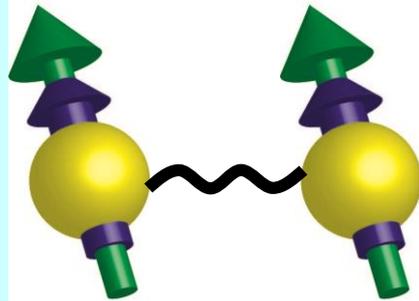
- 物質探索 (Li_2IrO_3 , RuCl_3)

Takayama, PRL (2015); Majumder PRB (2015).

2010年～

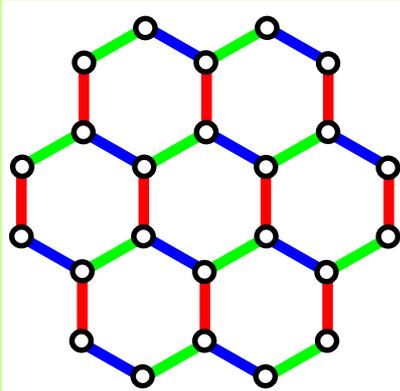
20XX年

基礎



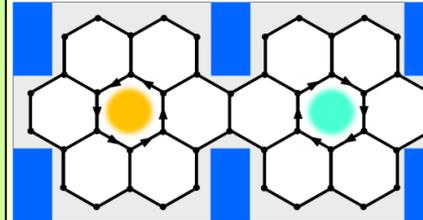
Kitaev型相互作用
の理解

物質



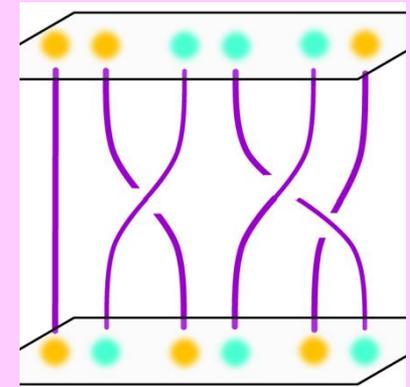
非可換エニオン物質
(Kitaevスピン液体)

素子



量子ビット・ゲート
の作製

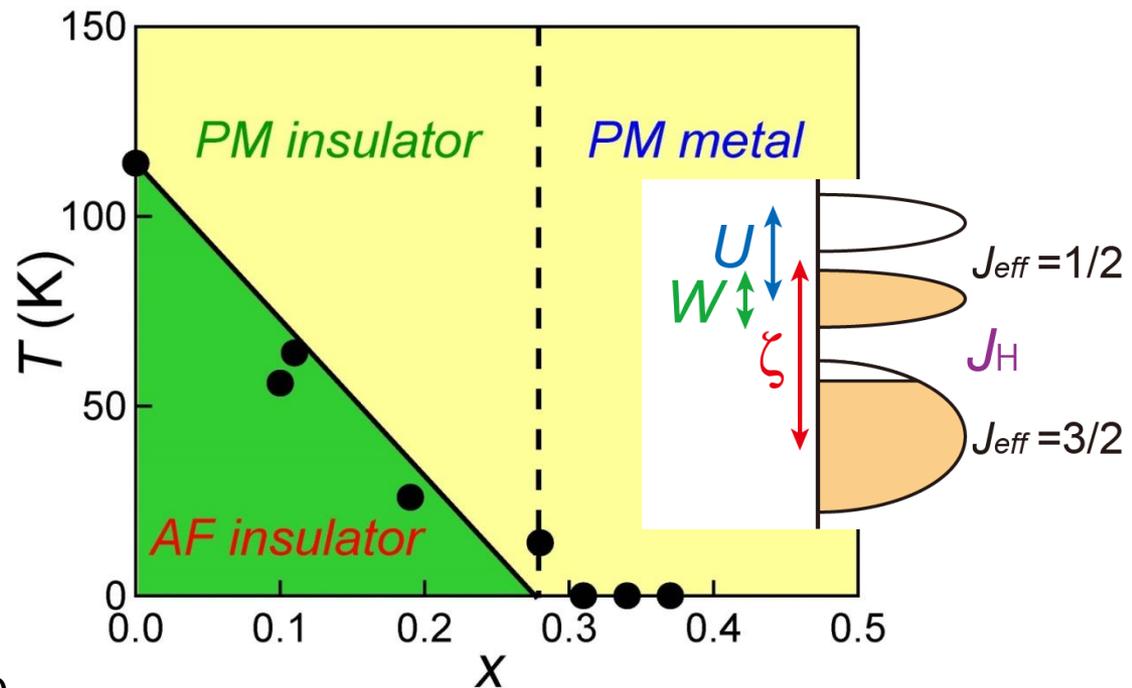
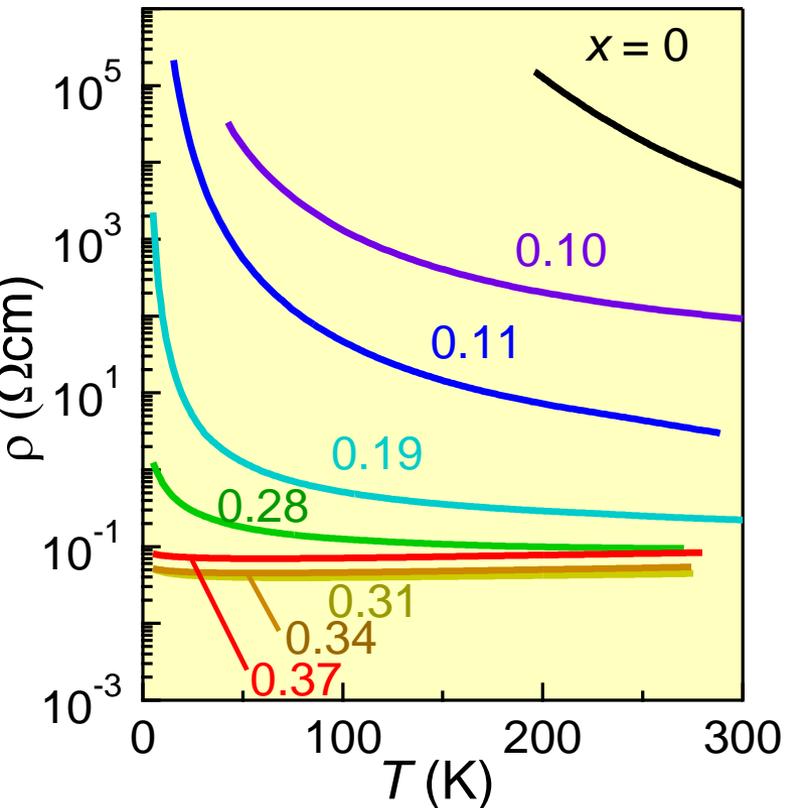
応用



量子アルゴリズム
の実行

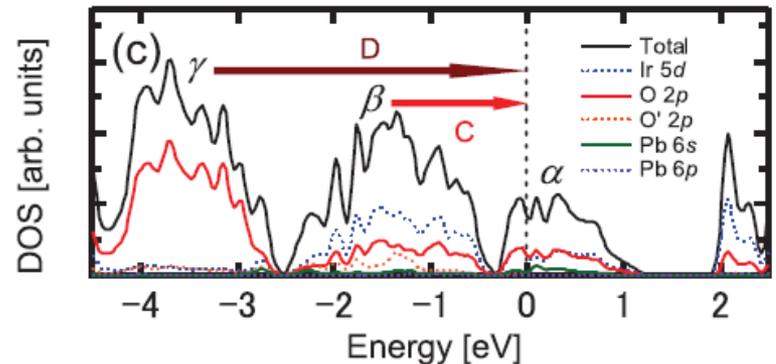
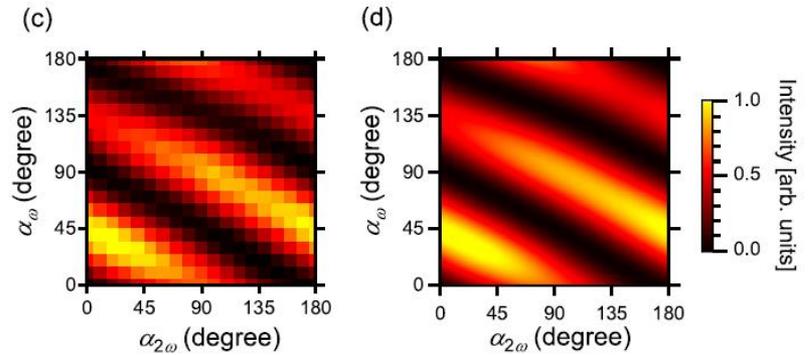
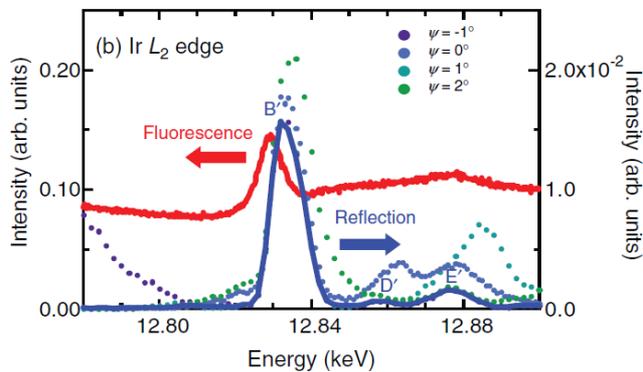
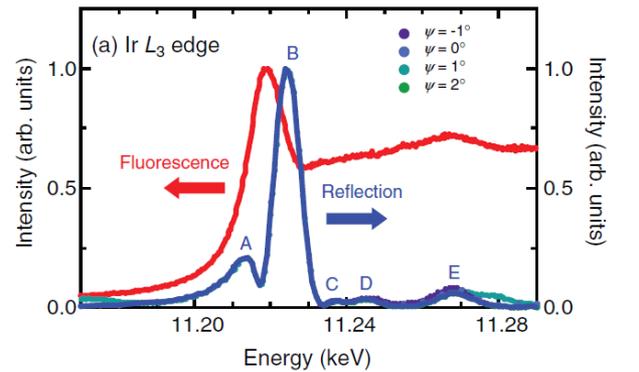
その後の展開: 実験

- 物質探索 (Li_2IrO_3 , RuCl_3) Takayama, PRL (2015); Majumder PRB (2015).
- 金属への展開。 Ohgushi, PRB (2006); PRL (2013); PRB (2013).



その後の展開: 実験

- 物質探索 (Li_2IrO_3 , RuCl_3) Takayama, PRL (2015); Majumder PRB (2015).
- 金属への展開。 Ohgushi, PRB (2006); PRL (2013); PRB (2013).



ここまでのまとめ

- ◆ Na_2IrO_3 では、理想からのずれによりスピン液体は実現していない。
- ◆ zigzag型の磁気秩序は、精密な理論で明らかにされている。
- ◆ Kitaev型相互作用がdominant(例 CaIrO_3)。
- ◆ 歪みのない新物質開拓が重要。

全体のまとめ

- ◆ 強相関電子物性(超伝導・磁性・量子Hall効果)が、劇的に発現する。
- ◆ 遷移金属化合物は、一見複雑だが、キチンと筋道立てて理解できる。
- ◆ 理論(数理物理・場の理論・計算物理)と実験(合成・基礎物性・放射光)の連携。

ようこそ、遷移金属化合物の世界へ!!