

スピナイス実験

トポロジカル物性班 執筆者：井ノ上 慎一, 石井 敬直, 渡邊 悠稀, 須田 涼太郎

2022年5月15日

1 はじめに

トポロジカル秩序相の理解に重要と考えられているテーマの一つにスピナイスがあります。本記事では、スピナイスの中でもその性質が著しく現れることが実験的に知られている、スピンの離散自由度をとる古典スピナイスの $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と、連続自由度をとる量子スピナイスの $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ について行った実験について、ポスターで解説しきれなかった部分も含めて詳しく解説していきます。

2 スピナイスとはなにか

2.1 フラストレート系

今回実験を行ったスピナイスはフラストレート系の一種として捉えることができます。文献 [1] によると、**フラストレーション**とは、「局所的な相互作用が最も得する配置を系全体で同時に満足することができない状況」です。

最も簡単な例は図1のように、スピンの三角格子状に配置されており、スピン同士が半平行である場合にエネルギー的に安定になる場合です。このような場合には3つの隣り合う全てのスピン同士を半平行にするようなスピン配置が存在しないため、「局所的な相互作用を最も得する配置が系全体で同時に満足することができない状況」となります。

三角格子のように、格子の形状に起因するフラストレート系について、その格子は**フラストレート格子**と呼びます。後の章に登場する $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は、それぞれがフラストレート格子であり、パイロクロア格子と呼ばれる構造をとります。

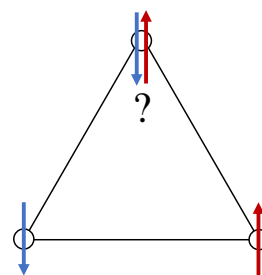


図1 フラストレート系の最も簡単な例.

2.2 スピンアイス

水 H_2O を常圧で 0°C 以下の温度に下げると, 1 個の H_2O 分子あたり 4 つの H_2O 分子と結合し, 正四面体構造を作ります. 正四面体の頂点に位置する 4 つの H_2O 分子に注目すると, 2 つの電気双極子モーメントが正四面体の内側を向いており, 残り 2 つが正四面体の外側を向いていることがわかります. この電気双極子モーメントに関する規則は 2-in 2-out と呼ばれ, アイスルールという名前がついています.

氷の結晶構造は一つの頂点が 4 つの正四面体に共有される構造ですが, 一つの頂点が 2 つの正四面体に共有されるような結晶構造はパイロクロア格子と呼ばれており, 今回実験を行った試料がこのパイロクロア格子に該当します. スピン同士が平行になるときエネルギー的に安定になる場合を考えます. 古典系のパイロクロア格子上でのスピン配置は, 氷と同じくアイスルールを満たす場合が基底状態になります. このアイスルールに関するパイロクロア格子と氷の類似性から, パイロクロア格子上でのスピンの様子はスピンアイスと呼ばれています.

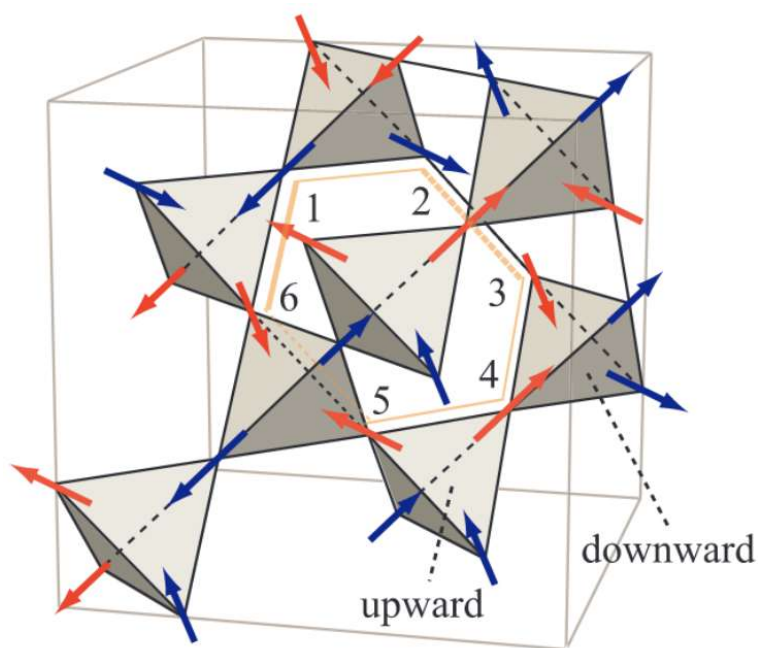


図2 パイロクロア格子. [2] の図 1 (b) を引用.

3 残留エントロピー

3.1 エントロピーと残留エントロピー

エントロピーには様々な定式化がありますが、ここでは統計力学のミクロカノニカル分布の文脈で基本的な式である、ボルツマンの式を用います。(統計力学の基本的な知識を知りたい方は、生物物理班の記事に統計力学の基本事項がまとまった部分があるので、そちらを読んでみてください。)

$$S = k_B \log W \quad (1)$$

ここで、 S はエントロピー、 k_B はボルツマン定数、 W は状態数です。状態数とは、系のエネルギー E 以下の状態の数で、量子力学的に言うと E 以下の重複度を含めたエネルギー固有値の個数ということになります。よって W は E の関数となっていて、ボルツマンの式からエントロピーがエネルギー E の関数として求まることになります。さて、熱力学第一法則より以下の式が成立します。

$$dE = TdS - PdV \quad (2)$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV \quad (3)$$

ここで、 E は内部エネルギー、 T は絶対温度、 P は圧力、 V は系の体積です。ここから、以下の式が成立することがわかります。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (4)$$

左辺は系の体積 V を固定したときの内部エネルギー E によるエントロピー S の偏微分を表しています。まとめると、ミクロカノニカル分布ではまず系の体積 V を固定して状態数 $W(E)$ を求め、それをボルツマンの式に代入してエントロピー $S(E)$ を求め、最後に E で偏微分することにより系の温度 T を求めるという流れになります。

エントロピーは示量性の物理量であり、系の物質量に依存します。エントロピーを物質量で割り、1 mol あたりのエントロピーに直したものをモルエントロピーと言います。モルエントロピーは示強性であり物質量に依存しない物理量となっており、この記事では S_m という記号を用います。

さて、 $T = 0\text{K}$ におけるエントロピーを考えてみましょう。絶対零度では系はエネルギーが最低の状態、すなわち基底状態となっています¹⁾。系の構成単位(原子、分子、スピンなど)の個数を N 、基底状態のエネルギーを E_0 とするとき、基底状態の個数²⁾を $W(E_0, N)$ で表します。アボガドロ定

1) 先ほど説明したようにミクロカノニカル分布では内部エネルギー E から温度 T を求めるという流れだったので、 $T = 0$ での内部エネルギーが基底状態のエネルギーに一致するというのはミクロカノニカル分布からは非自明なのですが、この議論の不備はお許しください

2) 量子力学的に言うと、状態空間におけるエネルギー固有値 E_0 の固有空間の次元(縮退度)です。

数を N_A とすると、モルエントロピーは以下のように計算できます。

$$S_m = \frac{k_B \log W(E_0, N)}{N/N_A} \quad (5)$$

$$= \frac{N_A k_B \log W(E_0, N)}{N} \quad (6)$$

$$= R \frac{\log W(E_0, N)}{N} \quad (7)$$

例えば、基底状態の個数 $W(E_0, N)$ が 1 個や 2 個など定数個の場合や、 $W(E_0, N) \propto N$ など N の多項式個である場合、 $N \rightarrow \infty$ で上記の値は 0 に収束します。

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\log W(E_0, N)}{N} = 0 \quad (8)$$

実際にほとんどの物質でこれは成立しています。また、現実の系では N はアボガドロ数と同程度のオーダーであり、 10^{23} という非常に大きな数なので、 S_m は非常に小さな値となり、 $0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とみなせます。以下に示す熱力学第三法則はこのことを述べたものになっています。

熱力学第三法則

絶対温度がゼロの極限では、有限な密度の化学的に均質な物体のエントロピーは、圧力、集合状態、化学変化に無関係なある一定値に近づく。

かみ砕いて述べると、熱力学第三法則は不純物などが存在しない均質な結晶のエントロピーは、絶対零度の極限で物質の種類によらず一定値 $S(0)$ に近づくということです。エントロピーの基準は任意に取れるので、ボルツマンの式と一致するように $S(0) = 0$ とします。

しかし (8) に戻ると、この極限が 0 以外の値に収束する物質が存在するならば、絶対零度でも S_m は 0 とならないことになります。実際、フラストレート系では基底状態が個数が非常に多く、 $S_m(0) > 0$ となります。このように $S_m(0) > 0$ となるほど基底状態の個数が多い状況は、「基底状態がマクロに縮退している」などと表現されます。また、 $T = 0 \text{ K}$ でも残っている正のエントロピーのことを、残留エントロピーと言います。

3.2 残留エントロピーの測定原理

これまで古典スピンアイス系の残留エントロピーの理論値を見てきましたが、どのような測定・解析を行うことで残留エントロピーを実験的に求めることができるでしょうか。もちろん物質を絶対零度に冷却したり、エントロピーを直接測定することはできないので、準静的過程において成り立つ以下の式を用います。

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{C}{T} dT \quad (9)$$

ここで Q は熱量, C は比熱です. よって, 比熱を絶対温度の関数として測定し, C/T を絶対温度の関数として測定することで, 2つの絶対温度でのエントロピーの差を求めることができます.

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT \quad (10)$$

古典スピンアイス系の場合, $T \rightarrow \infty$ (高温極限) でのモルエントロピー $S_m(\infty)$ は理論的に簡単に計算できます. 実際, $T \rightarrow \infty$ において状態数 W は考えられる全ての状態の数に一致するため, スピンの個数を N とすると $W = 2^N$ となります³⁾. よって $N = N_A$ としてモルエントロピーを計算すると, $S_m(\infty) = R \log 2$ となります. 故に十分低温から十分高温まで比熱を測定し, (10) の積分を行って $S_m(\infty) - S_m(0)$ を求め, $S_m(\infty) = R \log 2$ を用いることで残留エントロピー $S_m(0)$ が測定できます.

4 古典スピンアイス系

古典スピンアイス系のハミルトニアンは以下のようになります.

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - B \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (11)$$

ここで, \mathbf{S}_i は正四面体の中心方向かその逆向きかの2通りの値を持つベクトルで, i 番目の古典スピンを表しています. 全てのスピンについて大きさ $|\mathbf{S}_i|$ は一定です. 第一項がスピン-スピン相互作用の項で, $J > 0$ はスピン-スピン相互作用の大きさを表す定数です. $\sum_{\langle i,j \rangle}$ は隣り合うスピンの組み合わせ (i,j) についての和を表しています. また, 第二項は磁場とスピンの相互作用を表す項で, B は大きさが外部磁場の強さに比例するベクトルです. 本章ではこのハミルトニアンをもとに考察を行っていきます.

4.1 外部磁場が0の場合

3) ミクロカノニカル分布の文脈において, $T \rightarrow \infty$ で $W = 2^N$ というのは厳密には誤りです.

例えばスピン-スピン相互作用が無視できるほど小さく, 磁場による安定化のみ考えた $H = -\mu B \sum_i \sigma_i^z$ というハミルトニアンで表される系を考えてみましょう. ただし, 簡単のため σ_i^z が ± 1 という2通りの値を持つ古典的なスピン系を考えます. 明らかに任意の i について $\sigma_i^z = 1$ という, 全ての磁気モーメントが磁場と平行に整列した状態が基底状態です. この系を非常に高温にすると, 磁気モーメントが磁場と平行に整列することで得られるエネルギーよりも熱エネルギーの方がはるかに大きくなるため, 任意の i について σ_i^z はおおよそ $1/2$ ずつの確率で ± 1 となり, 磁気モーメントの向きはばらばらになります. このとき, 内部エネルギーは0となります. よって, $T \rightarrow \infty$ での状態数はエネルギーが0以下の状態数となり, $2^N/2 = 2^{N-1}$ 個となります (あるスピン配置 σ_i^z に対して, 全てのスピン配置を反転した $-\sigma_i^z$ というスピン配置を考えるとエネルギーが -1 倍となるので, 全スピン配置のちょうど半分がエネルギー0以下の状態数です). しかし, この状態数のずれはモルエントロピーにほとんど影響を及ぼさないことが容易にわかります.

ちなみにカノニカル分布においては, $T \rightarrow \infty$ において $S = k_B \log W_{\text{all}}$ は正しいです (W_{all} は全状態数).

4.1.1 基底状態

外部磁場が0のとき、ハミルトニアンは以下のようになり、スピン-スピン相互作用の項のみが残ります。

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (12)$$

ここで、 \mathbf{S}_i と \mathbf{S}_j が正四面体の内向き（外向き）同士だった場合、内積 $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ がどのような値になるか考えます。計算方法は様々ありますが、ここでは図3のように座標を設定して計算してみましょう。スピンの大きさを S とすると、図3の二つのスピンのベクトルは以下のようになっています。

$$\frac{S}{\sqrt{3}} (1 \ -1 \ 1)^T, \frac{S}{\sqrt{3}} (-1 \ 1 \ 1)^T \quad (13)$$

よって、隣り合うスピンの正四面体の内向き同士/外向き同士だった場合、内積は $-S^2/3$ となります。また、片方が内向きでもう片方が外側というような場合には、内積は -1 倍となるので $S^2/3$ となります。ハミルトニアンにおいてスピンの内積に $-J$ という係数がかかっているため、隣接スピ

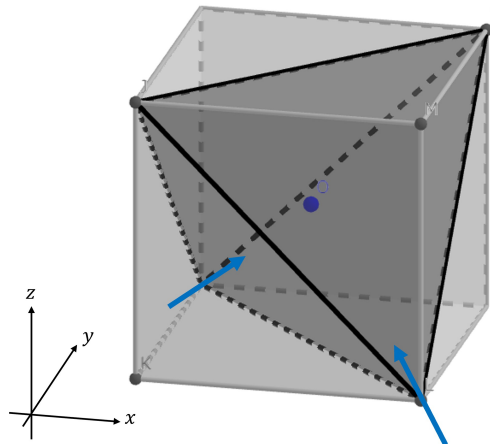


図3 隣り合うスピンの両方が正四面体の内向きだった場合

ンが内向き/外向き同士の場合よりも、内向きと外向きというように互いに逆向きになっている方がエネルギーが低く、安定であることとなります。残念ながら、正四面体上でどのようにスピンを配置しても全ての隣接スピンの互いに内外が逆になるようにすることはできず、一部の組ではエネルギー的に不安定な同じ向きを向いた配置となってしまいます。これがスピンアイスがフラストレート系となる理由です。

では、基底状態（エネルギーが最低の状態）のスピンの配置はどのようなものでしょうか。再び一つの正四面体に注目して考えると、考えられる配置は内向きと外向きのスピンの個数に応じて 4-in 0-out (0-in 4-out), 3-in 1-out (1-in 3-out), 2-in 2-out の3通りに分類できます。正四面体は6つの辺をもつので、6つの隣接スピンの組を持ちますが、そのうち同じ向きのものと逆向きのものの組数を表1にまとめました。また、あわせてエネルギーも示しています。

表 1 正四面体上のスピン配置とエネルギー

スピン配置	同じ向きの組の数	逆向きの組の数	エネルギー
4-in 0-out	6	0	$2JS^2$
3-in 1-out	3	3	0
2-in 2-out	2	4	$-\frac{2}{3}JS^2$

故に 2-in 2-out がエネルギーが最低であることがわかり, 全ての正四面体が 2-in 2-out になっている状態が基底状態であることがわかります.

4.1.2 磁化

磁化とは単位体積あたりの磁気モーメントであり, スピンの平均値に比例します. 外部磁場が 0 のとき, 基底状態のスピンの平均値を求めてみましょう.

再び, 一つの正四面体に着目します. 正四面体のスピン配置は全部で $2^4 = 16$ 通りありますが, そのうち 2-in 2-out ルールを満たしているものは ${}_4C_2 = 6$ 通りです. この 6 通りの配置を全て列挙すると, 図 4 のようになります. 各配置についてスピンの平均値が $\mathbf{0}$ となっているわけではありませんが, この 6 通りの配置が当確率で出現するため, 全体でスピンの平均値が $\mathbf{0}$ となり, 磁化も $\mathbf{0}$ となります.

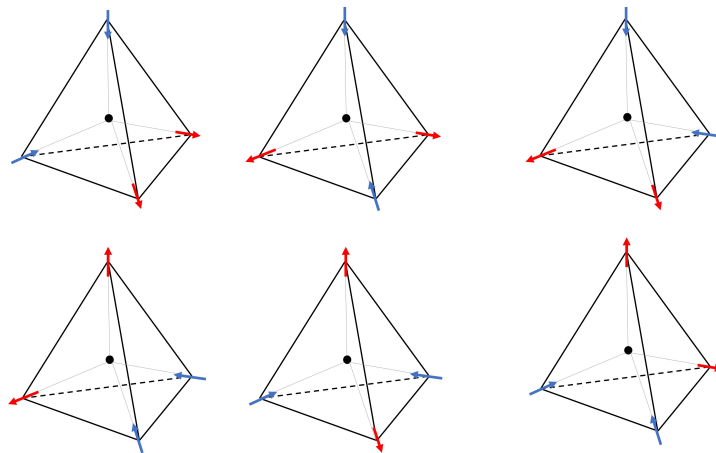


図 4 2-in 2-out を満たす 6 通りのスピン配置

4.1.3 残留エントロピー

外部磁場が 0 の場合の残留エントロピーを計算してみましょう. まずはスピンの個数を N として, $T = 0\text{K}$ の状態数, すなわち基底状態の状態数 $W(0)$ を求めます. 図 5 のように, パイロクロア格子中の正四面体を赤色と青色の二つのグループに分けます. このとき, 同じ色同士の正四面体はスピンを共有していないことに注意してください. また, 赤色/青色の正四面体はそれぞれ $N/4$ 個ずつ存在しています. 赤色の正四面体一つ一つは独立しているので, 全ての赤色の正四面体にお

いて 2-in 2-out ルールを満たす状態の個数は $2^N \times \left(\frac{4C_2}{2^4}\right)^{\frac{4}{N}} = 6^{\frac{N}{4}}$ 通りと求まります。このままである青色の正四面体において 2-in 2-out ルールが満たされているとは限りません。青色の正四面体一つあたり $\frac{4C_2}{2^4}$ をかければ大雑把に全四面体に置いて 2-in 2-out ルールが満たされる状態数になると考えられるので、 $W(0) \doteq 6^N \times \left(\frac{4C_2}{2^4}\right)^{\frac{4}{N}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{N}{2}}$ と求まります。このような状態数の計算方法は Pauling の方法と呼び、状態数の良い近似値を与えることが知られています⁴⁾。 $N = N_A$ (アボガドロ数) として式 (1) のボルツマンの式に代入すると、 $S_m(0) \doteq \frac{1}{2}R \log \frac{3}{2}$ と残留エントロピーの近似値が求まります。

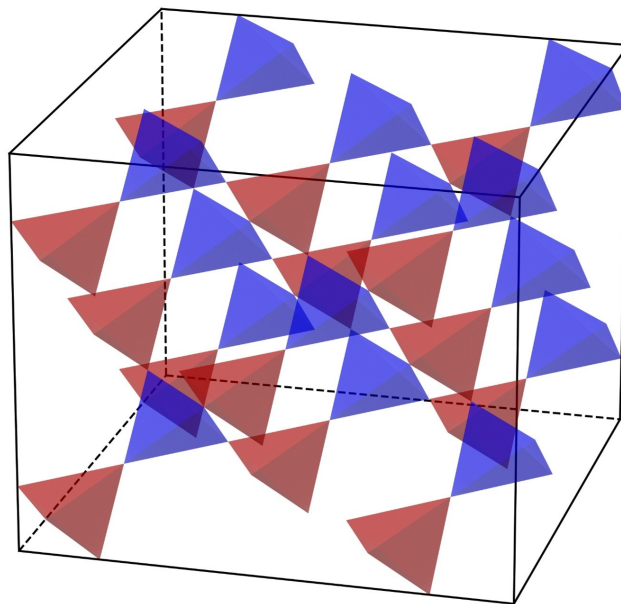


図 5 赤色と青色の正四面体にグループ分けしたパイロクロア格子

4.2 メタ磁性転移

古典スピナイス系の (111) 方向に磁場をかけていくと、メタ磁性転移と呼ばれる相転移が起こります。(111) 方向とは、図 6 において矢印で示した方向を指します。磁場をかけたときに基底状態がどのように変化するかを考察し、メタ磁性転移が起こる機構を見てみましょう。

4.2.1 基底状態

外部磁場が 0 のとき、図 4 のように各正四面体で 2-in 2-out ルールを満たしている状態が基底状態でした。しかし、磁場をかけていくと以下のハミルトニアン⁴⁾の第二項の寄与により、基底状態のエ

4) Pauling の方法が厳密解でなく近似値に過ぎないのは、異なるスピン同士が完全に独立ではなく、相関があることに由来します。例えば、全ての赤色の正四面体が 2-in 2-out ルールを満たしている場合に互いに最近接の 3 つの青色の正四面体 A, B, C を考えたとき、正四面体 A で 2-in 2-out ルールが成立するという事象を \bar{A} と表すことにします。同様に事象 \bar{B}, \bar{C} を定義すると、 $\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}$ は互いに独立ではありません。

エネルギーが分裂します.

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - B \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (14)$$

パイロクロア格子中でスピンは様々な方向を向いているため、磁場とスピンの内積 $\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i$ は一定ではありません. 例えば, 図6において正四面体の上側の頂点に位置するスピンは, 外向きのとき $-\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i = -BS$, 内向きのとき $-\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i = BS$ となります. 一方で残りの3つのスピンの外向きのとき $-\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i = \frac{1}{3}BS$, 内向きのとき $-\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i = -\frac{1}{3}BS$ となります. これをもとに図4の6つの配置について, 式(14)の第二項の値を計算すると, 上3つは $\frac{4}{3}BS$, 下3つは $-\frac{4}{3}BS$ となり, 2-in 2-out を満たすだけでなく, 正四面体の上側の頂点に位置するスピンの磁場に平行という条件を満たすものが基底状態となることがわかります.

さらに(111)方向の磁場を強くしていくと, あるところで2-in 2-out ルールを満たすことで得られるスピン-スピン相互作用による安定化よりも, 図6の最も右の配置のように, 全てのスピンの磁場の方向を向くことによって得られる磁場による安定化の方が大きくなります.

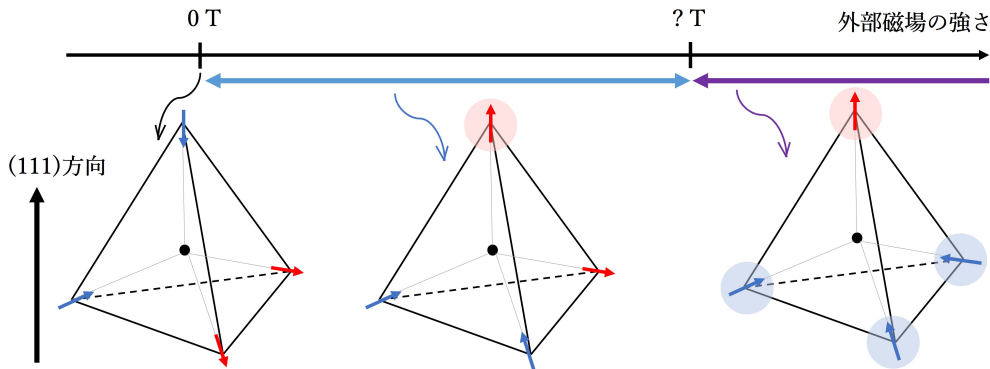


図6 外部磁場による基底状態の変化

実際にスピン N 個の系で全ての正四面体が図6の中央の配置である場合と右側の配置である場合のエネルギーを比較してみましょう. まず全ての正四面体が図6の中央の配置である場合ですが, 表1で計算したように一つの正四面体あたりのスピン-スピン相互作用によるエネルギーは $-\frac{2}{3}JS^2$ となります. 正四面体は全体で $N/2$ 個あるため, スピン-スピン相互作用の総和は $-\frac{1}{3}NJS^2$ です. また, 磁場との相互作用によるエネルギーですが一つの正四面体につき $-\frac{4}{3}BS$ だったので, スピン一つあたり $-\frac{1}{3}BS$ となり, 全体で $-\frac{1}{3}NBS$ と求められます. 故に, 合計のエネルギーは $-\frac{1}{3}NJS^2 - \frac{1}{3}NBS$ となります. 続いて全ての正四面体が図6の右側の配置である場合ですが, 表1よりスピン-スピン相互作用によるエネルギーは0となります. また, 正四面体一つあたりの磁場との相互作用によるエネルギーは $-2BS$ であるため, スピン一つあたりに直すと $-\frac{1}{2}BS$ で, 全体で $-\frac{1}{2}NBS$ です. よって $B = 2JS$ において $-\frac{1}{3}NJS^2 - \frac{1}{3}NBS = -\frac{1}{2}NBS$ となり, この点で基底状態が入れ替わることになります.

4.2.2 磁化

磁化はスピンの平均値, $\frac{1}{N} \sum_i \mathbf{S}_i$ に比例する物理量でした. 図 6 のように基底状態が変化することで, 磁化も変化することが予想されます. 磁場が 0 の場合は 4.1.2 で触れたように磁化は $\mathbf{0}$ となります. 続いて, 少し磁場をかけると図 6 の中央のような配置 (図 4 の下 3 つ) になります. 対称性より (111) 方向に垂直な成分は全ての配置について平均すると 0 になるので, (111) 方向の成分のみを考えればよいことになります. よってスピンの平均値は (111) 方向に大きさ $\frac{1}{3}S$ を持つベクトルとなります. 最後に, 図 6 の右側の配置を考えると, 対称性よりスピンの平均値は (111) 方向で, 大きさは $\frac{1}{2}S$ と求まります. よって, 図 6 の中央の配置から右側の配置になると磁化は $3/2$ 倍になることがわかります. このような基底状態の磁化の変化を図示したのが図 7 です. このように, 磁場を変化させると磁化が非連続的に変化する点があり, ここで相転移が起っています. これらの相転移を **メタ磁性転移** と言います.

図 7 は基底状態の磁化の磁場依存性を示したものであり, 絶対零度での状況に対応しています. 実際の物質は正の温度を持つため, 基底状態よりエネルギーが高い状態も寄与します. このため, 磁化は相転移点付近で図 7 ほど急峻な変化はせず, もう少し滑らかに変化すると予想されます.

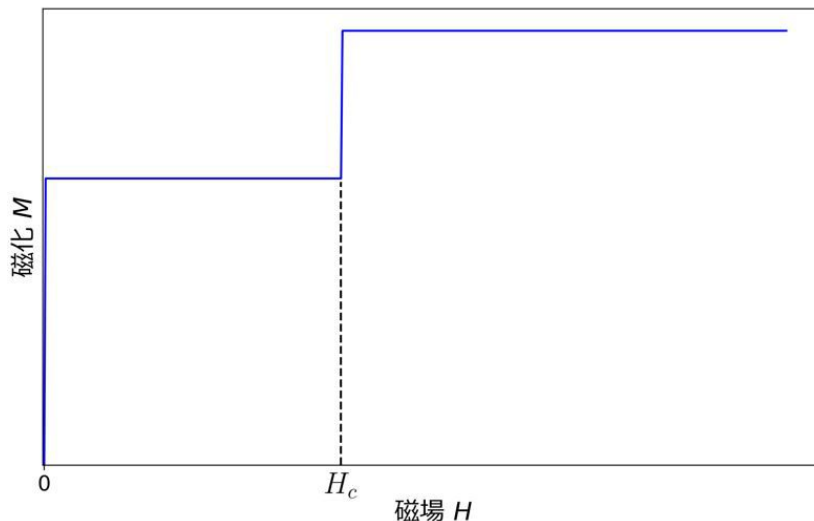


図 7 古典スピナイス系における基底状態 ($T = 0\text{ K}$) での磁化の磁場依存性

4.2.3 残留エントロピー

最後に, 残留エントロピーの磁場依存性を考えてみましょう. 磁場が 0 のときの場合は 4.1.3 で計算したように $S_m(0) = \frac{1}{2}R \log \frac{3}{2}$ でした. 磁場をかけると基底状態が変化するので, 状態数 $W(0)$ が変わり残留エントロピーが変化します. 4.1.3 と同様に Pauling の方法を用いて近似的に残留エントロピーを計算してみましょう.

まず、全ての正四面体が図6の中央の配置を満たしている状態の数を求めます。最初に図5の赤色の正四面体が全て図6の中央の配置となる場合の数を求めます。各正四面体につき、2-in 2-out ルールを満たし(111)方向に平行/反平行なスピンの磁場と平行になるスピン配置は計3通りあり、赤色の正四面体は $N/4$ 個あるので、 $3^{N/4}$ 通りと求まります。この中には青色の正四面体が図6の中央の配置となっていないものもあるので、各青色の正四面体がこの配置となっている確率を見積もります。青色の正四面体の4つの頂点のうち、(111)方向のスピンは既に磁場と平行に定まっているので、残りの3つのスピンのうち2つが青色の正四面体から見てout、1つがinとなっていれば良いことになります。ここで、 $3^{N/4}$ 通りの中でoutである確率は $\frac{2}{3}$ 、inである確率が $\frac{1}{3}$ なので、各青色の正四面体が図6の中央の配置となっている確率は以下のように求まります。

$$3 \times \left(\frac{2}{3}\right)^2 \times \frac{1}{3} = \frac{4}{9} \quad (15)$$

青色の正四面体は $N/4$ 個あるので、 $W(0)$ は以下のように計算できます。

$$3^{N/4} \times \left(\frac{4}{9}\right)^{N/4} = \left(\frac{4}{3}\right)^{N/4} \quad (16)$$

故に、残留エントロピーは $\frac{1}{4}R \log \frac{4}{3}$ となります。

最後に、全ての正四面体が図6の右側の配置を満たしている状態の数を求めると、全てのスピンの磁場の方向を向いている場合なので、1通りしかありません。故にこの場合の残留エントロピーは0となります。

5 量子スピンアイス系

古典スピンアイスと量子スピンアイスは、Pr, Tbなどの不対f電子を持つ希土類元素(特にランタノイド)のイオンの持つスピンの量子性と、スピン-スピン相互作用の寄与の相対的な大きさで決まります。イオンの持つスピンの量子性がスピン-スピン相互作用に比べて無視できる場合は、スピンの自由度を持つ古典スピンアイスとなります。イオンの持つスピンの量子性がスピン-スピン相互作用に比べて無視できない場合は、スピンの連続自由度を持つ量子スピンアイスとなります。また1Kスケールよりも更に低温のmKスケールまで冷却すると、量子スピン液体と呼ばれる状態になる物質[11]や、磁気秩序を示すようになる物質[12]があることが知られています。

5.1 古典スピンアイス系との違い

古典スピンアイス系と量子スピンアイス系の違いはそのハミルトニアンにあります。格子の条件などから、各スピンの自由度が1つしか持ち得ない場合が古典スピンアイス系、各スピンの自由度を3つを保つ場合には量子スピンアイス系となります。

外部磁場がゼロの場合には、それぞれは次のようなハミルトニアンとして書き下されます。ただし、古典スピンアイス系についてはスピンの動ける方向をZ方向としました。

古典スピナイス系 (Ising 模型)

$$H = -J_{zz} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z \cdot S_j^z \quad (17)$$

量子スピナイス系 (Heisenberg 模型)

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} (J_{xx} S_i^x \cdot S_j^x + J_{yy} S_i^y \cdot S_j^y + J_{zz} S_i^z \cdot S_j^z) \quad (18)$$

XXZ 模型

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left(J_{ij}^{\perp} (S_i^x \cdot S_j^x + S_i^y \cdot S_j^y) + J_{ij}^{\parallel} S_i^z \cdot S_j^z \right) \quad (19)$$

1次元方向にのみ動ける Ising 模型と Heisenberg 模型の中間にあたる模型として、2方向の相互作用が等しいとする XXZ 模型があります。\$J_{ij}^{\perp}/J_{ij}^{\parallel} = 0, 1, \infty\$ の場合がそれぞれ Ising 模型, Heisenberg 模型, XY 模型に対応します。1方向に関しての相互作用の大きさが支配的で、残り2方向に関する相互作用の大きさが等しくかつ微小とみなせるような物質(結晶)もあります。

5.2 量子スピナイス系の摂動論

Heisenberg 模型のまま量子スピナイス系を扱うのは困難なので、Z方向に関する相互作用が支配的であるとして、XXZ 模型に近似をして考えます。

\$J_z \gg J_{\perp}\$ として、ハミルトニアンは次のように表されます。

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} [J_z S_i^z \cdot S_j^z + J_{\perp} (S_i^x \cdot S_j^x + S_i^y \cdot S_j^y)] \quad (20)$$

$$= \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J_z S_i^z \cdot S_j^z + \frac{J_{\perp}}{2} (S_i^+ \cdot S_j^- + S_i^- \cdot S_j^+) \right] \quad (21)$$

$$(22)$$

ここで、興味のある状態は量子スピナイス系の基底状態は付近の励起であったことと、古典スピナイス系の基底状態は 2-in 2-out のアイスルールを満たす状態であったことを思い出して、古典スピナイス系の基底状態付近でXXZ 模型の摂動を考えます。文献 [1], [13] によると、最低次の摂動ハミルトニアンは3次で、次のように表されます。

$$H_{\text{ring}} = -\frac{3J_{\perp}^3}{2J_z^2} \sum_{h \in \mathbb{Q}} \left(S_{h,1}^+ S_{h,2}^- S_{h,3}^+ S_{h,4}^- S_{h,5}^+ S_{h,6}^- + \text{h.c.} \right) \quad (23)$$

このハミルトニアンから、パイロクロア格子上的正六角形領域について、各スピンの \$(+, -, +, -, +, -)\$ もしくは \$(-, +, -, +, -, +)\$ である場合に \$3J_{\perp}^3/2J_z^2\$ だけのエネルギー利得を得ることが分かります。このエネルギー利得を得られる状態は、古典スピナイス系の基底状態の一部であるため、リング型の相互作用を考えることで古典スピナイス系の縮退が解けたと理解できます。

6 実験の概要

古典スピナイスである HTO と量子スピナイスである PZO に対して, MPMS を用いて磁化率 χ の温度依存性及び試料の有効磁気モーメントの外部磁場依存性を測定し, PPMS を用いて比熱 C の温度依存性を測定しました. その後比熱 C の測定結果から C/T を 2K ~ 40K の温度領域で積分することにより, 残留エントロピーを計算しました.

7 実験手法/実験装置

本実験では $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (HTO), $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (PZO) それぞれに対して磁化と比熱を測定しました. 磁化を測定するには図 8 の磁気特性測定システム (MPMS) を用い, 比熱を測定するには図 9 の物性測定システム (PPMS) を用いました.

さて, 本節ではポスターで扱いきれなかった実験装置の測定原理の詳細について解説していきます. MPMS, PPMS の順で測定原理を説明します.



図 8 Quantum Design 社製の MPMS[®] 3.



図 9 Quantum Design 社製の PPMS[®] 3..

7.1 MPMS による磁化測定の測定原理

実験では 2K~40K という低温領域で測定を行いました. これは図 10 のデュワー冷却器で実現されます. 下の大きな空洞に液体ヘリウムを, 図の右上と左上に当たる空洞に液体窒素を入れて利用します. 液体ヘリウムの沸点は 4.2K で液体窒素の沸点は 77K です. なぜ液体窒素を入れるのかというと, それは液体ヘリウムの周囲の環境を (液体ヘリウム以外の物質で) 低い温度にすることで,

少しでも液体ヘリウムの気化を減らしたいからです。ヘリウムは近年高騰しており、贅沢に使うことが憚られるのです。また、デュワーは魔法瓶のような構造をしており、空気とは断熱されています。さらに図 10 の上部を見るとわかるように、液体ヘリウムを注入する入り口は細くなっています。これは空気中からの熱輻射を減らし、やはり液体ヘリウムの気化を抑えるためです。その他にも液体ヘリウムの気化を抑えるための工夫がありますが、ここでは以上に留めておきます。

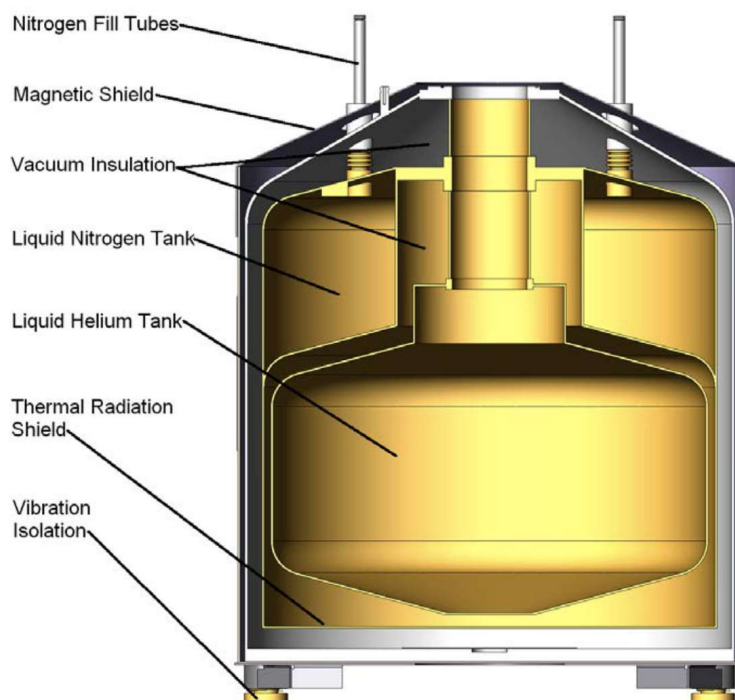


図 10 MPMS3 のデュワー冷却器。 [3]

抵抗のないショートした回路に流れる超伝導電流が作る磁場は非常に安定です。MPMS ではこの性質を利用して、試料の磁化に起因する誘導起電力を測定することで、磁化を測定することができます。

図 11 のような回路で設計されています。ソレノイドに電流が流れているときに Quick Switch をオンにすると、回路がショートします。このショートした回路では電流の減衰がないので、発熱を抑えつつ非常に安定な永久電流が流れることとなります。試料中の磁化の存在による電流の変動(磁束の変化)は、図 12 の Super Quantum Interference Device(超伝導量子干渉素子, SQUID) という超高感度な磁気センサーによって、電圧に変換されます。⁵⁾ これにより、試料の磁化を測定することが可能になるのです。

5) SQUID の詳細な原理は [3] や [10] などを参照してください。

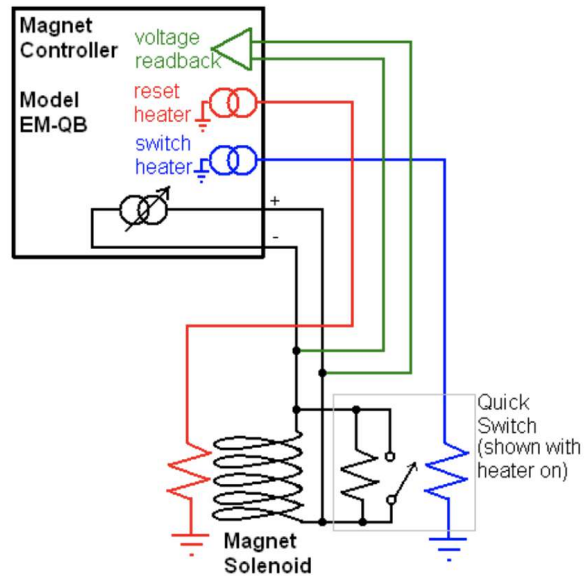


図 11 磁石制御図. [3]

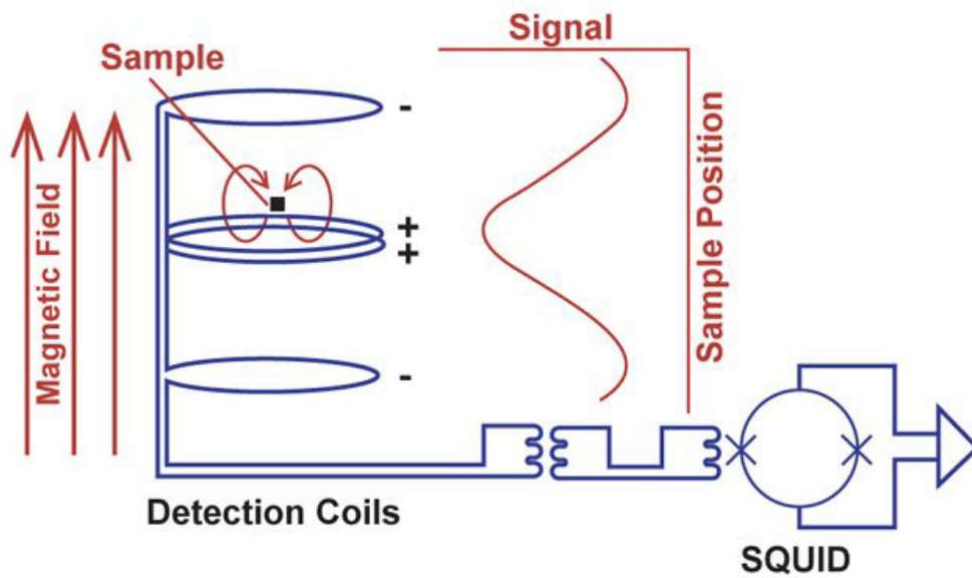


図 12 SQUID 検出回路図. [3]

7.2 PPMS による比熱測定の実験原理

PPMSはその名の通り、物性を広く測定できる装置です。具体的には、比熱や熱膨張などの熱特性の他、機械特性、磁気特性、電気特性、表面特性と言った多様な物性が測定できることが特徴です。

本記事では実際に測定した比熱の測定原理に焦点を絞って解説します。比熱の測定は**緩和法**を用いて行われます。緩和法が何かを解説していきます。

比熱の測定に用いた系は図 13 です。同図の中央にはサファイアの板があります。この板には裏側に取り付けられているヒーターからの熱供給が、試料に対し均等に行き渡るようにする役割があります。サファイアの板と試料はグリースで接着します。この系の模式図が図 14 です。試料と熱浴は比較的小さな熱伝導度⁶⁾ K_{link} のパスによって、熱的に接続されています。

図 15 に考えている状況をさらに単純化したものを示してあります。ヒーターによる熱供給の結果、定常状態では試料の温度は熱浴の温度 T_f よりもわずかに高い温度 T_i で落ち着いています。この状況でヒーターを切ります。ヒーターを切った時刻を $t = 0$ とします。 $t > 0$ では、空气中への熱放射を無視すれば、試料と熱浴の温度差 $T(t) - T_f$ に比例して、熱は試料から熱浴側にのみ逃げることになります。したがって、試料の比熱を C として、次の熱伝導方程式が成立します。

$$\underbrace{\frac{d}{dt}CT(t)}_{\text{試料の持つ熱量の時間変化}} = \underbrace{-K_{\text{link}}(T(t) - T_f)}_{\text{熱浴側への熱の移動速度}} \quad (24)$$

一般には比熱 C は温度の関数であるため、ここでは時間の関数となるはずですが、 $T_i \sim T_f$ の温度で考えていることから、ここでは一定とみなせます。したがって、式 (24) の解は $T(t) - T_f = Ae^{-at}$ ($A : \text{const.}$) とおけます。これを式 (24) に入れて整理すると

$$-CaA = -AK_{\text{link}} \quad (25)$$

$$\therefore a = \frac{K_{\text{link}}}{C} \quad (26)$$

となることから、試料の温度は

$$T(t) = T_f + A \exp\left[-\frac{K_{\text{link}}}{C}t\right] \quad (27)$$

と書いて、図 16 の右側のようになることがわかります。即ち、温度が $1/e$ に減衰する時間を測定することにより比熱を求めることができるのです。

6) 熱伝導度は、1 K の温度差がある場合に、単位時間あたりに断面を通過する熱量を指します。単位は $\text{JK}^{-1}\text{s}^{-1}$ です。

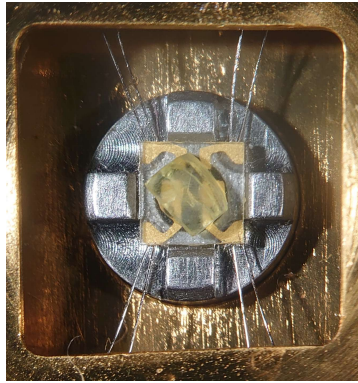


図 13 比熱を測定する系. 中央にあるのはサファイアの板で、試料は載せていない状態の写真です.

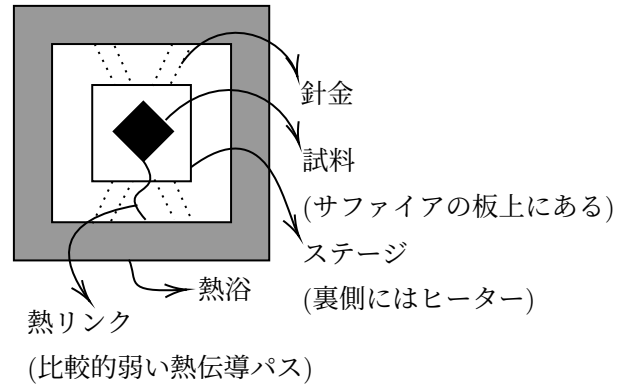


図 14 図 13 に試料を乗せた系の模式図. 試料と熱浴は比較的小さな熱伝導度 K_{link} のパスで接続されています.

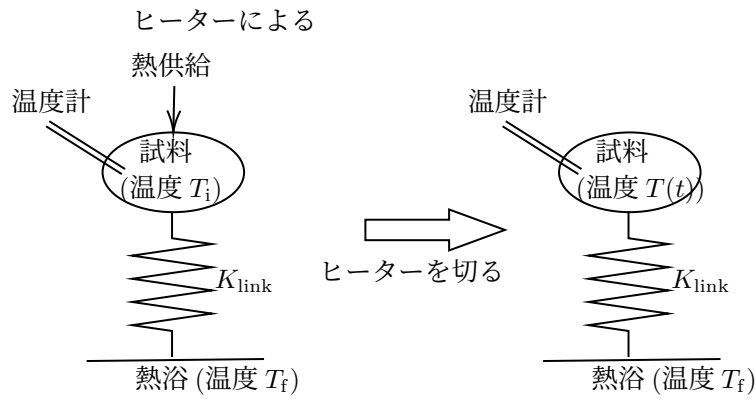


図 15 緩和法で考える状況.

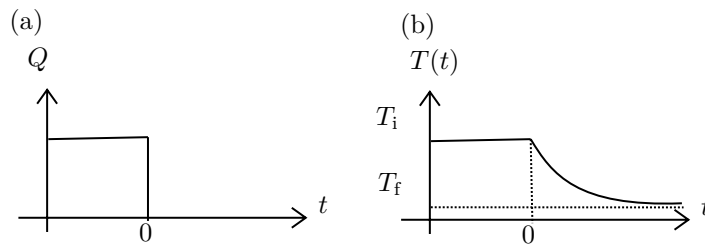


図 16 (a) ヒーターによる熱供給. ヒーターを切った時刻を $t = 0$ としています. (b) 試料の温度変化. ヒーターによって、試料の温度は熱浴の温度 T_f よりもわずかに高い温度 T_i になっています. この状況でヒーターを切った後、熱浴と試料の温度差に比例して熱が熱浴に逃げるので、指数関数的な温度下降となります.

8 結果/解析

8.1 温度と磁化率の関係と Curie-Weiss の法則

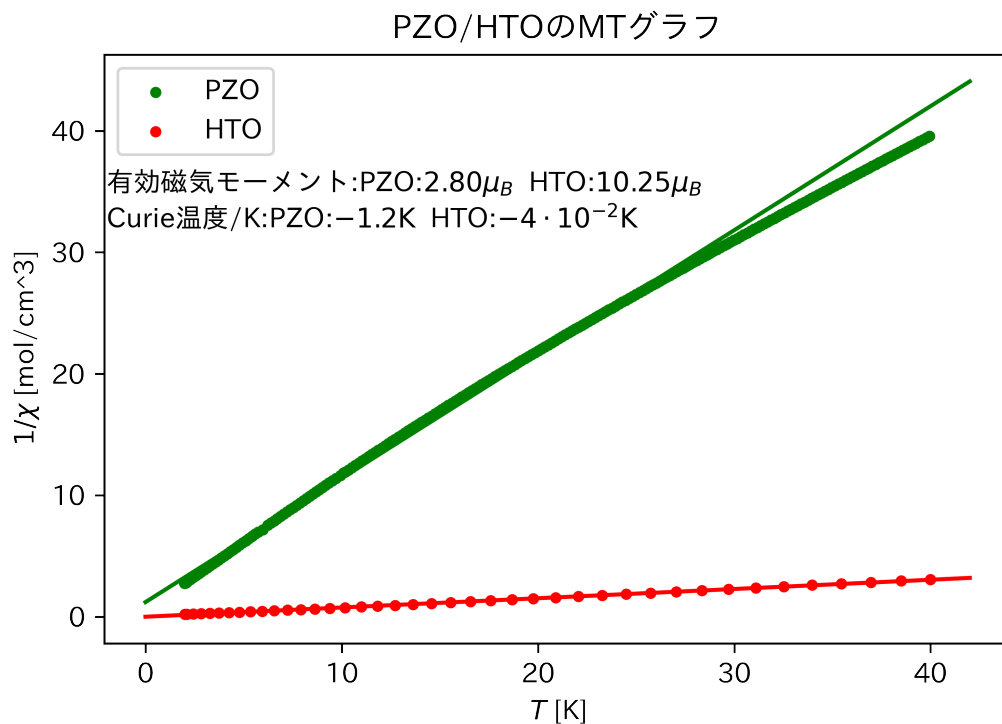


図 17 温度と、磁化率の逆数の関係. 実直線は直線近似. 近似直線の係数から C , θ_p が求まる.

温度に対して磁化率の逆数を測定し、プロットしたものが図 17 です. Curie-Weiss の法則によると、

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (28)$$

(χ は磁化率, C は物質の Curie 定数, T は物質の温度, θ_p は Curie 温度) の関係が成立します. ここからは磁化率の逆数と温度が線形になることが予想されるので、磁化率の逆数と温度をプロットし一次近似をすることで C , θ_p を求める事が出来ます. Curie 定数 C について単位系の変換を行うことで有効磁気モーメントを求めることが出来, Curie 温度は実験結果では負と求まったことから式 (28) の右辺分母は非 0 となるため有限温度で磁化が発散することではなく, 反強磁性的であることが分かります.

8.2 メタ磁性転移の検出

(111) 方向の外部磁場に対して試料の磁化をプロットしたものが図 18,19 です. 外部磁場の増加によって試料のスピンの (111) 方向へ転向することで試料の (111) 方向の磁気モーメントの増加が起

こっています。HTO では低温の 1 T 前後で磁気モーメントの増加が緩やかになり、さらに外部磁場を高めるとまた増加が急になっていることが特に 1.8 K で確認できます。ここから 2in-2out から 3in-1out への遷移、すなわちメタ磁性転移が起きていると考えられます。この傾向はより低温の測定を行った場合より顕著になると考えられます。一方で PZO は古典スピナイス系ではないためにメタ磁性転移は確認できません。量子スピナイスではスピン方向の自由度があり、離散的ではないためと考えられます。

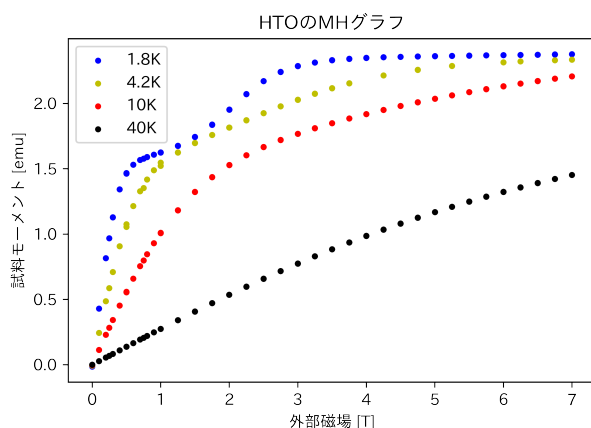


図 18 MH プロット:HTO.

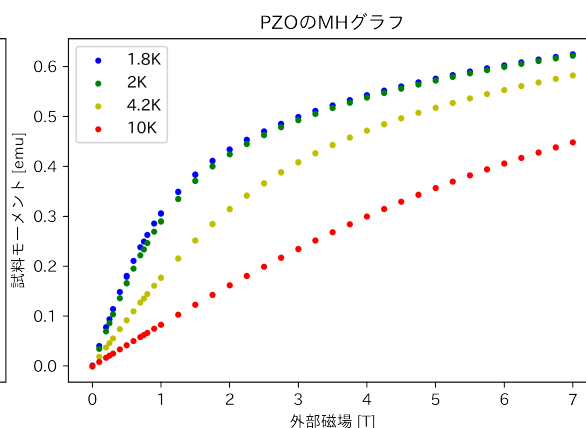


図 19 MH プロット:PZO.

8.3 比熱の計測

8.3.1 比熱とエントロピーの関係と残留エントロピー

HTO, PZO の比熱の温度依存性を電子以外の比熱への寄与が無視できる 10 K 以下で計測し、 C/T をプロットしたものが図 20 です。さらに 2 K から C/T を積分することでエントロピーを求めたものが図 21 です。(2 K におけるエントロピーの値は先行研究 [4],[5],[6] の結果を拝借しています。0.5 T のエントロピーについては低温部を測定した先行研究が存在しないため省略しました。) エントロピーの収束値と $R \log 2$ との差から、0 T における HTO の残留エントロピーは $0.2R$ であることが分かります。これは 4.1.3 節の $\frac{1}{2}R \log \frac{3}{2}$ と一致します。

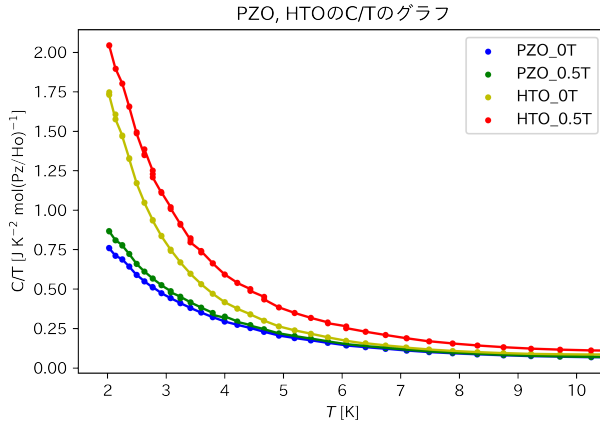


図 20 温度と比熱の関係.

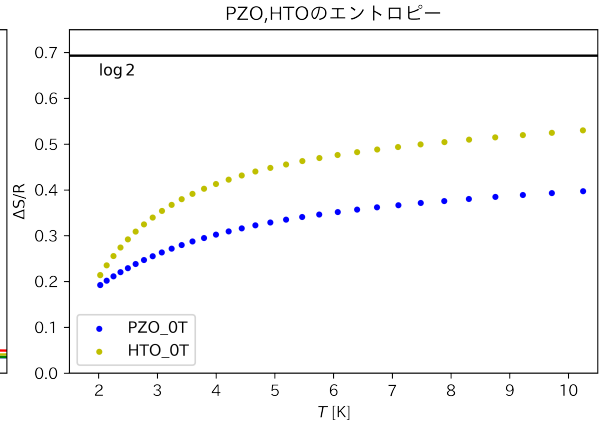


図 21 温度とエントロピーの関係.

8.3.2 比熱の shottkey フィッティングの試み

[9]によると, 正則イジング多面体の比熱は shottkey 理論で説明できます. 今回の実験についても比熱のデータを shottkey 型の比熱にフィッティングすることで考察を試みました.

2 準位系の分配関数は, Δ をエネルギー差として,

$$Z = 1 + g \exp(-\beta\Delta) \quad (29)$$

と表せます. この時ハミルトニアン H は

$$H = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \Delta \frac{g}{\exp(\beta\Delta) + g} \quad (30)$$

であるから, 比熱は

$$C = \frac{\partial H}{\partial T} = k_B \frac{g(\beta\Delta)^2}{(\exp(\beta\Delta/2) + g \exp(-\beta\Delta/2))^2} \quad (31)$$

と表せます. この式 31 を用いて, 2つのパラメータ g, Δ を変数に比熱のデータのフィッティングを Nelder-Mead 法で行いました. PZO, HTO の比熱と 0 T での HTO の shottkey フィッティングを以下の図 22 に示します.

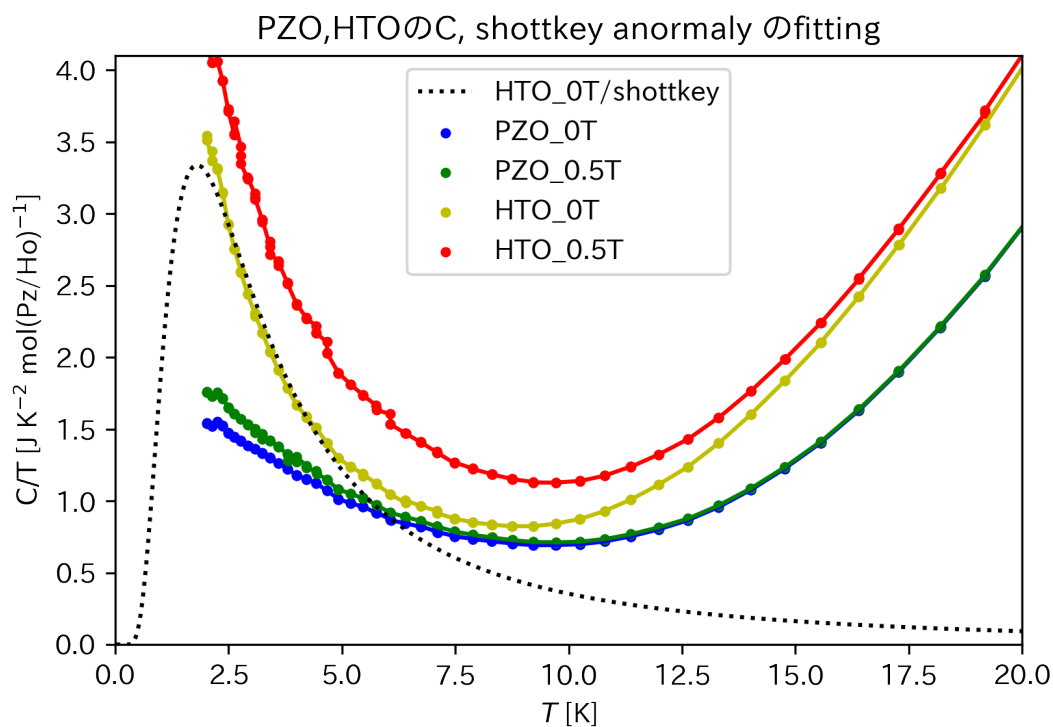


図 22 PZO, HTO の比熱と shottkeyfitting の試み.

黒点線がフィッティングで求めた g, Δ を用いた 2 準位の shottkey 型の比熱です. しかしこのフィッティングは 0T での HTO の実験データ (黄色線部) と形状が一致しません. 加えて, フィッティングで求めたパラメータは Nelder-Mead 法の開始位置のパラメータによって有意に変わり得たため, くスピンアイスの比熱を shottkey 型にでのフィッティング出来たとは言えませんでした. そもそも shottkey 型の比熱には図 22 の低温 2K 以下の点線部のように低温部のピークが現れますが, 今回の実験では 2K 以下の測定が出来なかったためこの低温部のピークについて検証することができませんでした. また結晶場や格子系などの寄与により高温部で比熱が温度に対し上がっていることなども原因となったと考えられます.

9 結論

今回の実験では磁化の温度依存性及び外部磁場依存性, 試料の有効磁気モーメントの外部磁場依存性, 比熱の温度依存性を測定しました.

磁化の温度依存性の測定からは, Curie-Weiss の法則との適合と Curie 温度の導出からスピンアイ

スが反強磁性的であることを確認できました。

有効磁気モーメントの外部磁場依存性の測定からは、古典スピナイスである HTO で実際に低温でメタ磁性転移が起きることが確認でき、パイアクロー格子でのフラストレート系でのスピンの振る舞いについて実験的証拠に基づく描像を得ることができました。

比熱測定では、0 T における残留エントロピーを求めることは出来たものの、今回の実験では 2 K 以下の低温部分のデータが測定できず、またその不足を補完する 0.5 T におけるエントロピーのデータが得られなかったため、残留エントロピーと外部磁場の関係及び比熱のピークについて観測、考察をするに至りませんでした。特に量子スピナイスおよび古典スピナイスの振る舞いの違いは比熱のピーク等には 2 K 以下の低温部顕著に現れると期待できたために、今回の実験では量子スピナイス特有の振る舞いを捉えることはできませんでした。

より低温部の測定を行うことで、古典スピナイスのより鋭敏なメタ磁性転移の観測や、比熱のピークの形状の観測とその shottkey 理論へのフィッティング等、より踏み込んだ考察が可能になると期待されます。

10 謝辞

本実験は中辻・酒井研究室の皆様のご協力の下に行われました。特に Nan Tang さんには実験全体に渡る根気強い指導を、Feng Zili さん、磯前貴央さんには研磨の指導を、黒沢駿一郎さん、Wang Yangming さんには X-線の指導を、朝倉海寛さんには MPMS の指導を賜りました。ご協力くださったすべての皆様に深く感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] 田畑吉計, 物性研究・電子版, **7**, 2 (2018).
- [2] 宇田川将文, 物性研究・電子版, **6**, 4 (2017).
- [3] Quantum Design, MPMS 3 User' s Manual (2016).
- [4] K. Kimura, S. Nakatsuji, JJ. Wen *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1934 (2013).
- [5] Sheetal *et al.*, J. Phys.: Cond. Mat. **34**, 245801 (2022).
- [6] S. T. Bramwell *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 047205 (2001).
- [7] T. Sakakibara, T. Tayama, Z. Hiroi, K. Matsuhira, and S. Takagi, Phys. Rev. Lett. **90**, 20 (2003).
- [8] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan & B. S. Shastry, Nature, **399**, 333–335 (1999).
- [9] K. Karlová, J. Strečka, T. Madaras, Physica B, **488**, 49–56 (2016).

- [10] 松田瑞史, 栗城真也, 応用物理, **71**, 12, 1534–1537 (2002).
- [11] M. Fujihala, K. Morita, R. Mole, *et al.*, Nat. Commun. **11**, 3429 (2020).
- [12] L.J. Chang, S. Onoda, Y. Su, *et al.*, Nat. Commun. **3**, 992 (2012).
- [13] M J P Gingras and P A McClarty, Rep. Prog. Phys. **77** 056501 (2014).