

# ■ スピンアイス: イントロダクション

## フラストレート系

自然はエネルギーを下げようとする方向に変化し、多くの場合温度を下げると少数の基底状態に落ち着きます。一方で、温度を下げた場合に多数の縮退した基底状態に落ち着くような系もあり、このような系は**フラストレート系**と呼ばれます。最も簡単な例は Figure 1 のスピン（電子の持つ自由度）が反平行のとき安定となるような系です。

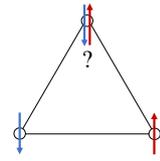


Figure 1. 3つの電子からなるフラストレート系.

## 古典スピンアイス

スピンの「↑」か「↓」のどちらかしか取らない場合にはスピンを古典的に扱うことができます。スピンの平行になると安定な系で、4つのスピンの Figure 2 の正四面体上に配置されている場合を考えます。このとき最低エネルギー状態はどのようなスピン配置で実現されるのでしょうか？

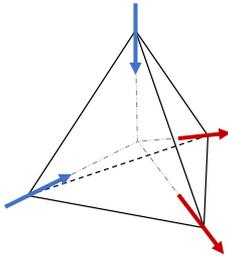


Figure 2. 2-in 2-out.

正解は2つのスピンの内側を、残り2つが外側を向く状態です (2-in 2-out)。このようなスピン配置は私達がよく知る「氷」の分子配置とよく似ているため**スピンアイス**と呼ばれています。

## 磁気モノポール

先程と同じ系に上方向に磁場を加えてみましょう。磁場が小さいときにはスピンは「アイスルール」を守って 2-in 2-out の状態がエネルギー的に安定ですが、磁場を強くしていくと「アイスルール」を破ってでも磁場の方向にスピンを揃えるような 3-in 1-out (1-in 3-out) の状態が安定になります。このとき、正四面体全体でみると磁場が「吸い込まれている」ようにみなせます。巨視的にみると、このような状態は負(正)の**モノポール** (単一の磁荷) が励起されたと捉えることができ、自然界には存在しないと考えられている磁気モノポールを擬似的に再現することができます。

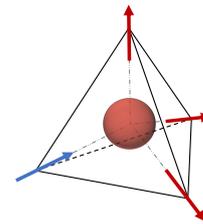


Figure 3. 1-in 3-out の配置とモノポール.

## 量子スピンアイス

スピンの XYZ の 3 方向に自由に回転できる場合を考えてみましょう。量子力学の不確定性原理から、1つの軸のスピンの値を決めると残りの 2 軸のスピンの値が決められなくなります。この不確定性によって系の状態は量子力学的な重ね合わせで表現されるようになり、非自明な現象を示すようになります。量子スピンアイスは現在でも未解決な問題があり、盛んに研究されている領域です。

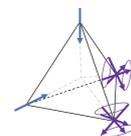


Figure 4. 量子スピンアイス. ([1] 図 3 (f) を引用.)

# エントロピー

簡単にエントロピーを紹介します。かなり大雑把に言うと、エントロピーは**系の乱雑さ**を表す物理量です。例えば、水は大気圧下では温度を上昇させるにつれて固体→液体→気体と状態変化しますが、このときにエントロピーはどうなっているでしょうか。まず固体では水分子は規則正しく整列しており、結晶を成しています。これが液体になると水分子は流動的に動けるようになり、気体になると激しく空間中を飛び回るようになります。よって、固体 < 液体 < 気体の順に乱雑であり、エントロピーは増大します。

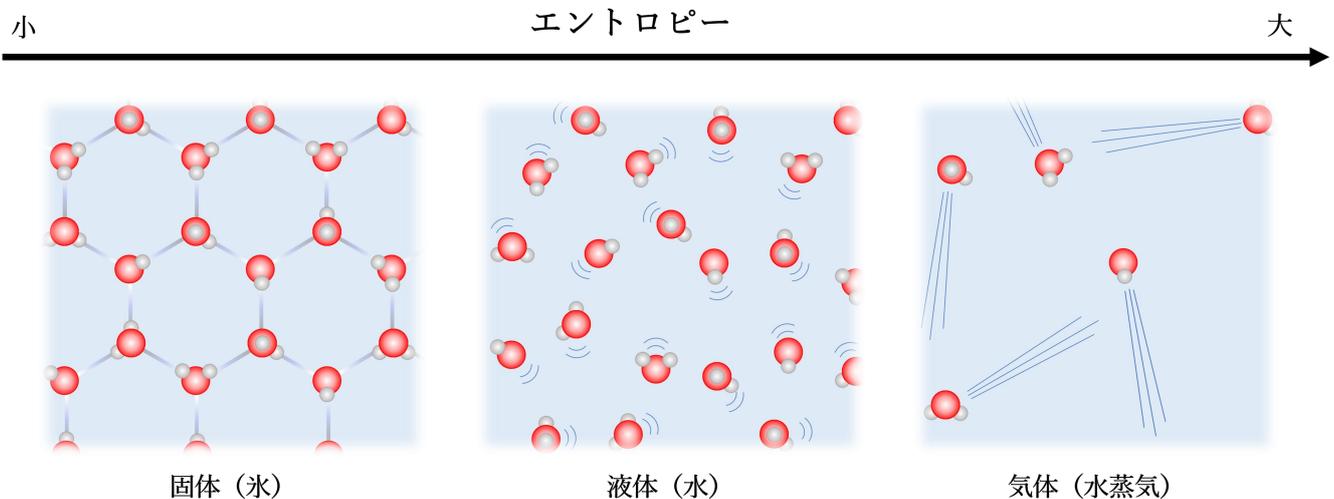


Figure 5. 水の状態変化とエントロピー.

エントロピーをもう少し定量的に取り扱ってみましょう。エントロピーには様々な定式化がありますが、ここでは以下の**ボルツマンの公式**を用います。

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

ここで、 $S$  はエントロピー、 $W$  は状態数、 $k_B$  はボルツマン定数です。状態数とは系のエネルギー  $E$  以下の状態の数を指します。さきほどエントロピーは固体 < 液体 < 気体の順に増加するというのを「乱雑さ」という曖昧な概念で説明しましたが、この順に状態数が増加するためというのがより正確な説明になります。

エントロピーは物質量に比例するため、エントロピーを物質量で割った 1 mol あたりのエントロピー、すなわちモルエントロピー  $S_m$  がよく用いられます。

## 残留エントロピー

系の構成単位（原子、分子など）の個数を  $N$  とするとき、多くの物質では絶対温度  $T = 0 \text{ K}$  での状態数（基底状態の状態数） $W(0)$  の対数  $\log W(0)$  は  $O(1)$  となる一方、フラストレート系では  $O(N)$  となります。このため多くの物質で  $T = 0$  でのモルエントロピー  $S_m(0)$  がほぼ  $0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となる一方で、フラストレート系では  $S_m(0) > 0$  となります。このように、 $T = 0$  でも残っているエントロピーを**残留エントロピー**と呼びます。

## 残留エントロピー

例えば、外部磁場が0のときの古典スピアイス系の残留エントロピーを考えてみましょう。すべての正四面体で2-in 2-out ルールを満たす状態で、スピンの数を  $N$  とすると、基底状態は  $2^N \times (4C_2/2^4)^{\frac{N}{2}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{N}{2}}$  通りと近似的に求められます。モルエントロピーを求めるため、アボガドロ数を  $N_A$  として  $N = N_A$  とすると、残留エントロピー  $S_m(0)$  は  $\frac{1}{2}N_A k_B \log \frac{3}{2} = \frac{1}{2}R \log \frac{3}{2}$  ( $R$  は気体定数) と見積もることができます。

以上が外部磁場が0の場合でしたが、磁場をかけるとエネルギーが最小のスピンの配置が変わり、それに伴って残留エントロピーが変化することが予測されます。

## 比熱と残留エントロピー

外部磁場が0の場合の古典スピアイス系の残留エントロピーの理論値を紹介しましたが、どのような測定を行えば残留エントロピーが求まるのでしょうか？ エントロピーを直接測定することはできないので、熱力学の以下の関係式を使います。

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{C}{T}dT \quad (2)$$

ただし、 $Q$  は系に与えられた熱、 $C$  は比熱を表します。よって、絶対温度  $T$  の関数として比熱  $C$  を測定して  $\int_0^T \frac{C}{T}dT$  を計算すれば  $S_m(T) - S_m(0)$  が求められます。ここで  $T \rightarrow \infty$  の極限でのモルエントロピーを  $S_m(\infty)$  とすると、高温極限では全てのスピンの配置が可能になるため、 $W(\infty) = 2^N$  であり、 $S_m(\infty) = R \log 2$  となります。よって、低温から高温まで十分広い範囲にわたって比熱を測定することで  $S_m(\infty) - S_m(0)$  が求まり、 $S_m(\infty) = R \log 2$  を用いると残留エントロピー  $S_m(0)$  を求めることができます。

(111) 方向 (Figure 7 に示した方向) に磁場 0 T と 0.5 T をかけた場合の古典スピアイス系のシミュレーション結果を例に説明します。左のグラフが横軸に  $\log$  スケールで  $T$  を、縦軸に  $\frac{C_m}{T}$  を取ったグラフで、これを積分したものが縦軸に  $S_m(T) - S_m(0)$  を取った右のグラフです ( $C_m$  はモル比熱)。右のグラフは高温側で一定値に収束していますが、この極限值が  $S_m(\infty) - S_m(0)$  であり、 $y = S_m(\infty) = R \log 2$  との差が残留エントロピーになっています。

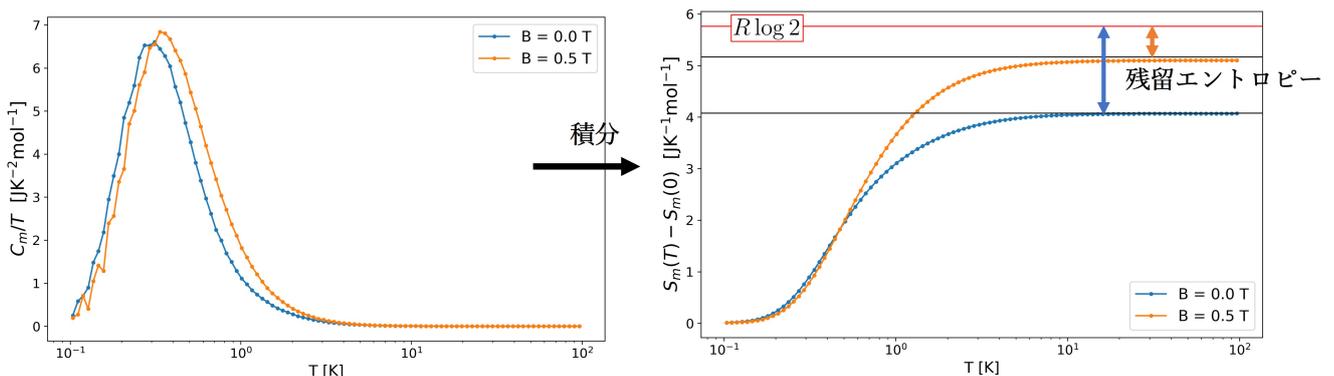


Figure 6. シミュレーションによる古典スピアイス系の残留エントロピーの数値計算.

## メタ磁性転移～基底状態のスピンの配置～

古典スピアイス系の場合, (111) 方向 (Figure 7 に示した方向) に磁場を印加していくと何が起こるのでしょうか? まず, 磁場が 0 T のとき, Figure 7 の左図のように, 全ての正四面体で 2-in 2-out ルールが成立している状態が基底状態となります. (111) 方向に磁場をかけていくと, 中央の図のように (111) 方向に平行なスピンの向きが磁場方向に固定され, 残りの 3 つのスピンは 2-in 2-out ルールが満たされるように配置されます. さらに磁場を強くしていくと, 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, 磁場と同じ向きになることによる安定化の方が大きくなります. 結果的に右図のように全てのスピンの向きが上を向いた 3-in 1-out の状態になります.

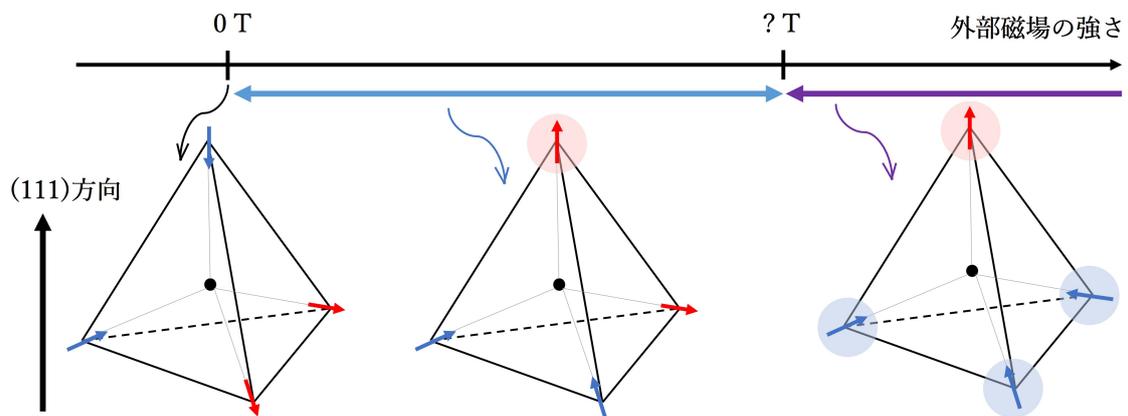


Figure 7. 外部磁場による基底状態の変化.

## メタ磁性転移～磁化の変化～

このような基底状態の変化は低温で磁化を測定することで観測できます. 磁化は全スピンの平均に比例する物理量です. 再び Figure 7 の正四面体を見ながら考えましょう. まず 0 T では 4 つのスピンの平均は 0 になりますが, 少し磁場をかけて中央の正四面体の配置にすると, 上側の頂点のスピンの向きが磁場方向に固定されるためスピンの平均も磁場方向になります. さらに磁場をかけると, あるところで 3-in 1-out の状態となり, スピンの平均はさらに大きくなります. よって磁場を変化させると基底状態での磁化の大きさは Figure 8 のようになり, 磁場がある値 ( $H_c$ ) のところで磁化が不連続的に変化することがわかります. これらの相転移を **メタ磁性転移** と言います.

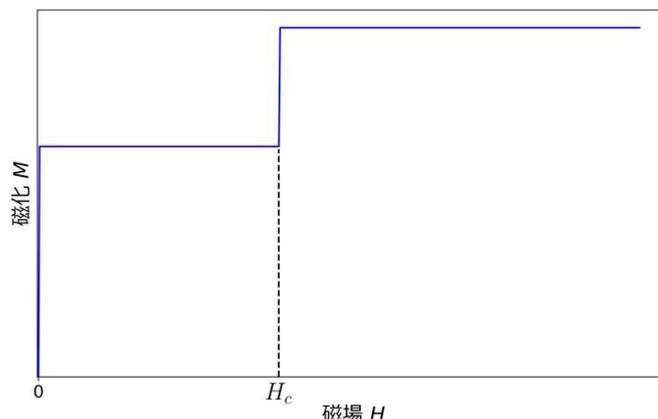


Figure 8. 外部磁場と基底状態 ( $T = 0$ ) における磁化の大きさの関係.

# 試料と測定装置

## 試料

具体的に古典・量子スピナイスの性質を示す物質として  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (HTO),  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (PZO) が知られています. これらの比熱と磁化を測定しました.

測定に用いた HTO は Figure 9 のものです. 黄色の柱状の試料を (111) 方向に研磨し, 図のように厚さ約 3 mm になってから測定しました. PZO は Figure 10 の緑色の試料です. 左側の棒状のもの (長さ約 1.5 cm) をカットして右側のような円盤状 (厚さ約 1 mm) にした後 (111) 方向で研磨してから測定しました.

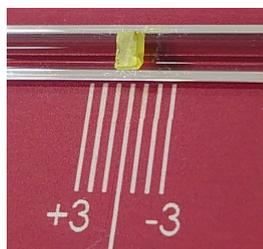


Figure 9. 測定した HTO 試料. 古典スピナイス.

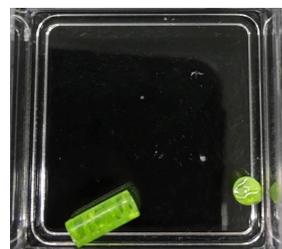


Figure 10. 測定した PZO 試料. 量子スピナイス.

## 測定装置

Figure 11 の磁気特性測定システム (MPMS) を用いて 2 K ~ 40 K の温度領域<sup>a</sup>で各試料の磁化を測定しました. 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.

また物性測定システム (PPMS) を用い, 各試料の比熱の測定を同温度領域で行いました.

<sup>a</sup> 液体窒素で 77 K の環境にした容器の中に液体ヘリウムを投入することで, このような低温を実現しています.

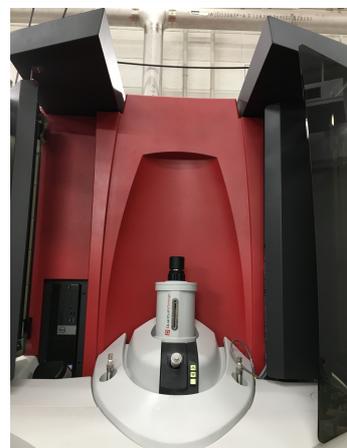


Figure 11. Quantum Design 社製の MPMS<sup>®</sup>3.

## 結果

### 温度と磁化率の関係と Curie-Weiss の法則

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右図です. Curie-Weiss の法則によると  $\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$  ( $\chi$  は磁化率,  $C$  は物質の Curie 定数,  $T$  は物質の温度,  $\theta_p$  は Curie 温度) の関係が成立します. これより磁化率の逆数と温度をプロットすることで  $C$ ,  $\theta_p$  を求める事ができます. 実験結果では Curie 温度が負なので, 磁化率が発散することはなく, 反強磁性的であることが分かります.

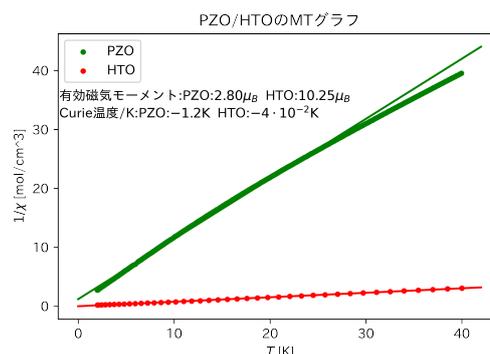


Figure 12. 温度と, 磁化率の逆数の関係. 実直線は直線近似. 近似直線の係数から  $C$ ,  $\theta_p$  が求まる.

## メタ磁性転移の検出

(111) 方向の外部磁場に対し試料の磁化のプロットが Figure 13, 14 です。外部磁場の増加により試料のスピンの (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が増加しています。低温の 1 T 前後の HTO では、外部磁場を強めていくと磁気モーメントの増加が一旦緩やかになり、その後再び急になっていることが特に 1.8 K で確認できます。このことから 2-in 2-out から 3-in 1-out 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。一方で PZO は古典スピンアイスではないためにメタ磁性転移は確認できません。量子スピンアイスではスピン方向の自由度があるからだと考えられます。

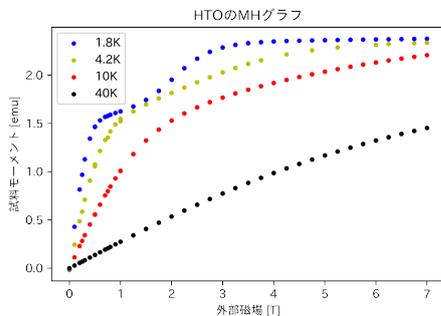


Figure 13. MH プロット:HTO.

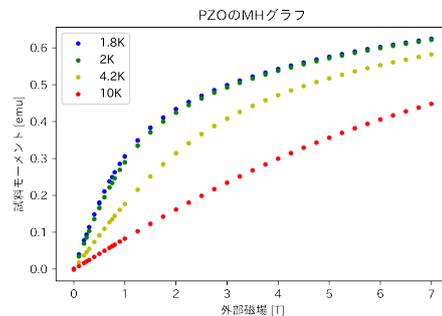


Figure 14. MH プロット:PZO.

## 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のプロットが Figure 15 です。(なお, 10 K 以下の低温では電子以外の比熱への寄与が無視できます。)そして 2 K から  $C/T$  を積分してエントロピーを求めたものが Figure 16 です。(2 K におけるエントロピーの値は先行研究 [3], [4], [5] の結果を引用。)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。

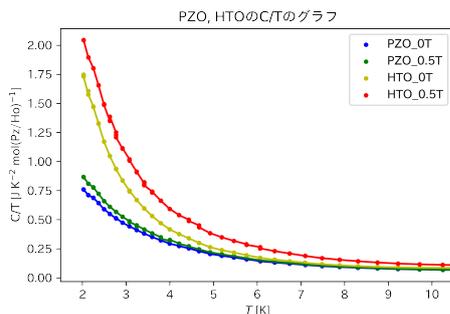


Figure 15. 温度と比熱の関係.

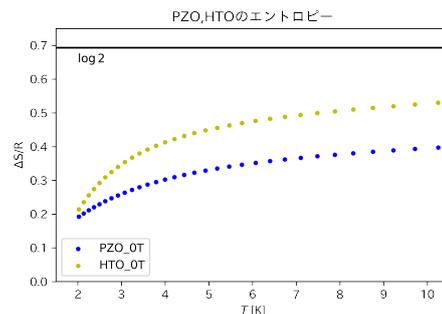


Figure 16. 温度とエントロピーの関係.

## 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] K. Kimura, S. Nakatsuji, JJ. Wen *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1934 (2013).
- [4] Sheetal *et al.*, J. Phys.: Cond. Mat. **34**, 245801 (2022).
- [5] S. T. Bramwell *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 047205 (2001).