

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Phase Transition of
Dipolar Spin Ice under Magnetic Field

(磁場中双極子スピンアイスの相転移に関する理論的研究)

学位論文内容の要旨

近年、パイロクロア型酸化物 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が氷の磁性体対応物 — スピンアイス物質として注目を集めている。これらの物質では正四面体が頂点を共有してできるパイロクロア格子に磁性イオン Dy^{3+} 、 Ho^{3+} が存在している (図 1)。磁性イオンの磁気モーメントは非常に大きく、局所的な $\langle 111 \rangle$ 方向の強い結晶場の下にある。したがって、各磁気モーメントは四面体の重心を向く Ising スピンとして振る舞う。最近接相互作用は両者が属する四面体に対し内向き (in) と外向き (out) でエネルギー的に安定となる。しかし、四面体の全ての最近接スピン対を in-out の配位にすることは出来ず、各四面体の基底状態は 2 つが内向き、残り 2 つが外向きとなるアイスルール「2-in & 2-out」のスピン配位となる。最近接相互作用のみを考えた模型 (最近接スピンアイス模型) では、このスピン配位は各四面体で 6 重に縮退し、結晶全体で基底状態のマクロな縮退が生じる。この基底状態のマクロな縮退は熱力学第 3 法則に反する絶対零度における有限のエントロピー (残留エントロピー) という形で観測されている。このスピンの基底状態におけるスピン配位は氷結晶中の陽子配位と類似している。氷の結晶中では、酸素イオンが 4 つの最近接酸素イオンと水素結合する。水素結合上で、陽子は中心からずれた位置に存在し、そのずれは Ising スピンで表せる。氷の結晶中では水分子の形が保たれるため、氷結晶中の陽子配位はスピンの「2-in & 2-out」の配位と等価になる。そのため、氷の結晶でも基底状態にマクロな縮退が生じ、残留エントロピーが観測される。

現実には、スピンアイス物質では磁気モーメントが非常に大きいため、長距離力である双極子相互作用を無視することが出来ない。双極子相互作用を考慮した模型は最近接スピンアイス模型と区別するために双極子スピンアイス模型と呼ばれ、精力的に研究されている。この双極子スピンアイス系で注目すべきは長距離の相互作用によって基底状態の縮退が解け、真の基底状態が一意に決まる点にある。零磁場では $\mathbf{k}_{\text{ord}} = (0, 0, 2\pi/a)$ 構造が真の基底状態となること、相互作用の Fourier 変換で確認されている。しかし、現実には、温度を下げて系がアイスルールを満たすランダムな状態になると、そこから $\mathbf{k}_{\text{ord}}$ の長距離秩序相への相転移が起こらず、残留エントロピーが観測される。これは、アイスルールを保ったままスピン配位を変更するには同時に複数のスピンを反転する必要があり、このような過程が現実には起こらないためである。このことをアイスルール状態でスピン配位が凍結していると表現する。氷に於いては、アイスルールを破るアルカリ不純物の添加により長距離秩序を持つ XI 相への転移が起こる。氷で残留エントロピーが観測されるのも、陽子の再配位が困難であることが原因であると言える。

スピンアイスは、誘電体である氷と比較すると、理論と実験の比較が容易であり、更に磁場をかけた実験が可能である。この点に於いて、スピンの研究はアイスルールの下での多

体系の振る舞いの本質を探る上で非常に有意義と考えられる。磁場を印加したときに「2-in & 2-out」の巨視的縮退がどのように解け、系の熱力学的振る舞いにどのような影響を及ぼすかという問題はスピンアイスの性質を調べる上で興味深く、理論と実験の両面から盛んに研究が行われている。最近接スピンアイス模型では、[110], [111] など、ある特定の方向の磁場中で基底状態に縮退が残ることが知られ、新しい基底状態の縮退として注目を集めている。長距離相互作用を考慮すると、零磁場の場合同様に、この縮退が解けることが期待される。しかし、零磁場の場合と違い、この非自明な真の基底状態を求めることは非常に困難である。中性子散乱実験では [110] 磁場中の真の基底状態は $Q = X$ 構造であることが示唆されている。Hiroi らは [110] 磁場中の比熱測定実験を行い 0.4 T 以上の磁場では 1.1 K 付近に鋭いピークの存在を確認し、これがスピン配位が長距離秩序を持たずに凍結することに起因すると提案し、真の基底状態としての $Q = X$ 構造に疑問を投じた。本論文では、[110] 磁場中の真の基底状態と比熱のピークの起源の解明を目的とし、双極子スピンアイスの理論的研究を行った。

[110] 磁場中ではパイロクロア格子を磁場の影響を受ける α -鎖と磁場の影響を受けない β -鎖の 2 つに分離して考察すると系の状態を理解し易い (図 1)。[110] 磁場が十分強い場合、 α -鎖のスピンは鎖内で強磁性的に並び、更に、鎖間の配位も強磁性的なものとなる (α -F 配位)。この状態で、温度を下げると β -鎖上のスピンはアイスルールによって、鎖内で強磁性的に並ぶ。ところが、最近接スピンアイス模型では β -鎖間では常磁性的に並び (β -P 配位)、基底状態に縮退が残る。実験で示唆されている $Q = X$ 構造が [110] 磁場中の真の基底状態であるか否かを確認するため、長距離の相互作用の効果を考慮した解析を行った。最近接スピンアイス模型と同様に α/β 鎖間のスピン配列に着目すると、零磁場の真の基底状態である k_{ord} 構造は“ α -AF & β -AF”と表され、問題の $Q = X$ 構造は“ α -F & β -AF”と表されることが分かる。そこで、 α/β 鎖間の配位に関して強磁性的なもの F と反強磁性的なもの AF だけを考慮する。Ewald 法を用いて、4 通りのスピン配位の相互作用のエネルギーを計算すると $E_0^{\alpha\text{-AF},\beta\text{-AF}} = -1.5060$ K/spin, $E_0^{\alpha\text{-F},\beta\text{-AF}} = E_0^{\alpha\text{-AF},\beta\text{-F}} = -1.0938$ K/spin, $E_0^{\alpha\text{-F},\beta\text{-F}} = -0.6816$ K/spin と求まる。この 3 つのエネルギーは、0.4122 K/spin で等間隔になっていることから、F/AF の配位のみを考えた場合に α 鎖と β 鎖に相互作用がないことを示唆している。実際、 α -F/AF 鎖から β -鎖上のスピンに働く内部磁場は全て打ち消しあうことが確認できる。零磁場の真の基底状態が α -AF & β -AF となることから、 β 鎖はそれぞれ反強磁性的に並んでいるときにエネルギーが最小になることが分かる。従って、磁場が強い場合は α -F が実現するので、 α -F & β -AF が基底状態になる。[110] 磁場中では、 α -F & β -AF のエネルギーが減少するが、 α -AF & β -AF のエネルギーは変化しない。そのため、磁場が $H_c = 0.142$ T のところで基底状態の入れ替わりが起こる。従って、 $H > H_c$ より強い磁場では α -F & β -AF ($Q = X$ 構造) が真の基底状態となる。次に、 α -F & β -AF 相への一次相転移が起こることを示すため、single spin flip のモンテカルロシミュレーションを行った。その結果、比熱のデータ (図 2) は実験をよく再現し、0.35 T 以上の磁場では、スピン配位の凍結の影響を受けずに α -F & β -AF 相への一次相転移が起こることを確認し、相図を完成させた (図 3,4)。

以上、本研究により、磁場中双極子スピンアイス系に関して以下の新しい知見を得た。(i) [110] 磁場中の真の基底状態は長距離力である双極子相互作用によって α -F & β -AF 構造となる。これは、磁場中双極子スピンアイスの真の基底状態として、自明なものを除いた場合、初めて理論的に確定したものである。(ii) 温度磁場相図を完成させ、[110] 磁場中の相転移の全体像を解明した。特に、実験で観測される比熱の鋭いピークの起源が α -F & β -AF 相への一次転移であることを解明した。

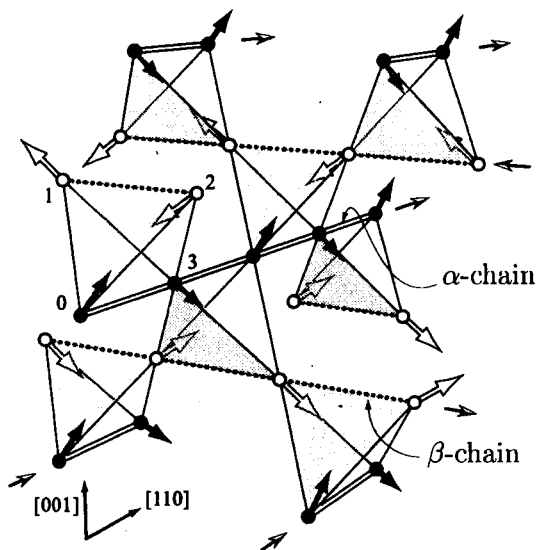


図 1: パイロクロア格子と α -F & β -AF 構造。

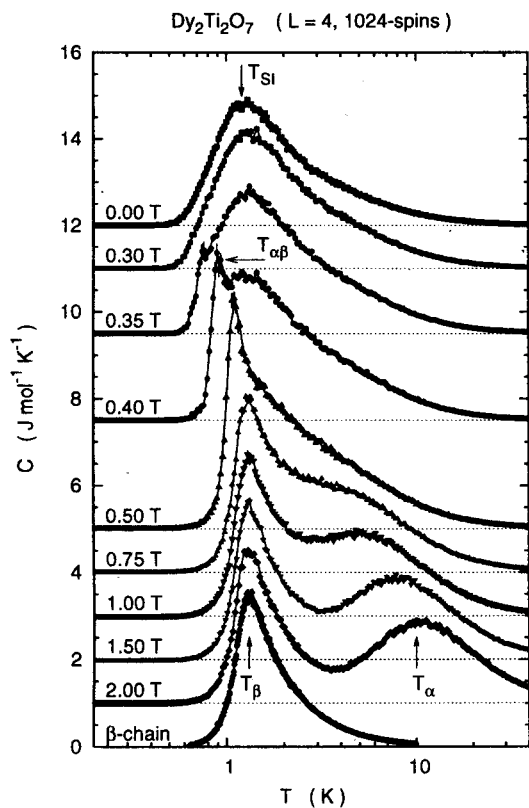


図 2: モンテカルロシミュレーションによる [110] 磁場中における双極子スピナイス系 ($\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) の比熱の温度依存性。

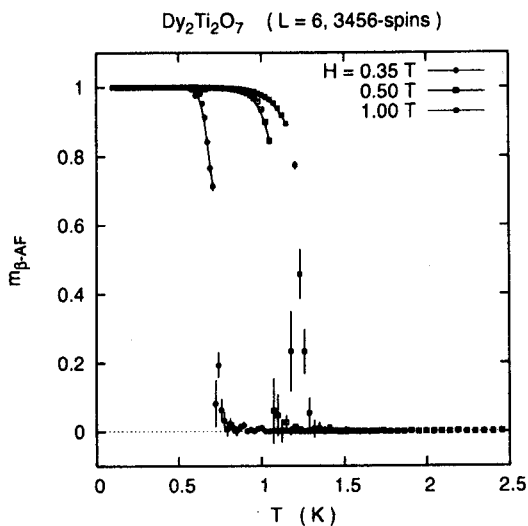


図 3: モンテカルロシミュレーションによる [110] 磁場中における秩序パラメータ。転移点で値が不連続になることから、一次転移であることが分かる。

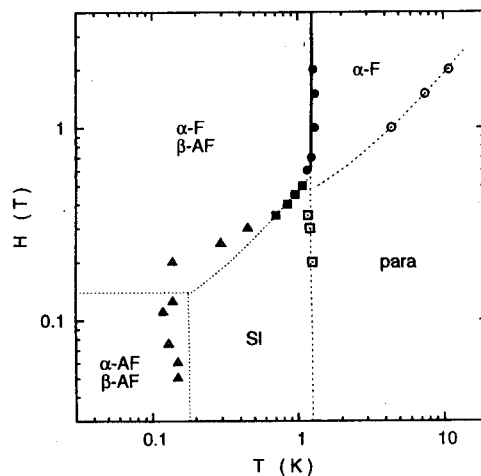


図 4: $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の温度磁場相図。磁場は [110] 方向で、各データ点は比熱のピークであり、○、□ はクロスオーバー、●、■ は一次転移を表す。△ は loop flip によって得られた結果。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 和 田 宏

副 査 教 授 八 木 駿 郎

副 査 助 教 授 北 孝 文

副 査 助 教 授 根 本 幸 児

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Phase Transition of Dipolar Spin Ice under Magnetic Field

(磁場中双極子スピンアイスの相転移に関する理論的研究)

近年、パイロクロア型酸化物 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ や $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が氷法則をもつ磁性対応物—スピンアイス物質として注目を集めている。氷法則とは水が氷になるとき水分子 H_2O を保存した形で結晶化するという法則である。正4面体が頂点を共有するパイロクロア格子上に Dy^{3+} 、 Ho^{3+} の磁性イオンは正4面体の重心を向く Ising スピンとして振る舞い、最近接相互作用はスピン内向き (in) かスピン外向き (out) を取るのが有利である。しかし各正4面体では2個のスピンが内向き、2個のスピンが外向きの6個の状態 (2 in&2 out) がフラストレーションのため基底状態として縮退している。2 in&2 out が守られるように全系の基底状態が決まり、これが氷法則と同じルールになっているためスピンアイスとよばれる。この仕事の目的はこのアイス法則を持つスピンアイス物質で観測される相転移現象の解明がである。

まず、申請者は最近接相互作用のとき CVM(クラスター変分法) のカクタス近似で比熱実験の絶対ゼロで観測される有限エントロピーの説明に成功した。しかしながら、近接相互作用では磁場を印加したときの実験の振る舞いが説明できない。理由は、この系の磁気モーメントは大きく長距離の双極子相互作用が重要であるためである。近接相互作用のときは CVM を使って解析的に系を考察できるが、長距離相互作用のある場合は解析的取り扱いが困難となる。申請者はまず双極子相互作用を扱うのに有効なエバルトの方法を用い、波数空間で固有値問題を扱うことにより、系のエネルギー準位を明らかにした。また、[110] 方向に磁場を印加する場合には系は磁場に平行な α 鎖の集団とそれに垂直な β 鎖の集団に分けられることに注目した。エネルギー準位の解析から α 鎖群および β 鎖群がそれぞれ強磁性 (F) あるいは反強磁性 (AF) 状態であるとき α 鎖および β 鎖は独立に振舞うことを発見し、磁場のないときの基底状態は α -AF& β -AF であり、磁場を印加して行くと $H_C = 0.142T$ で磁場方向の α 鎖は強磁性転移を起こし α -F& β -AF(Q 構造) が基底状態となることを明らかにした。次に有限温度の振る舞いを調べるために、モノテカルロ・シミュレーションを行った。その結果、 $0.35T$ より大きな磁場の下では、温度を下

げてゆくと磁場によって α -Fに転移し、さらに $T = 1.1K$ あたりで、アイス法則を満足するように α -F& β -AF(Q 構造) へ一次転移によって相転移することを明らかにした。この一次相転移は single spin flip で可能であるが、磁場が弱いときの基底状態への転移は loop flip の特殊なモンテカルロが必要であり、現実の実験ではこの基底状態へは到着できず、長距離相互作用があっても磁場ゼロでは絶対零まで有限エントロピー（残留エントロピー）が観測されることになる。申請者はこれらの結果をまとめて[110] 方向磁場での相図をはじめて完成した。

この仕事は JSP の Editor's choice に採択されなど、この分野の進歩に顕著な貢献をした。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があると認めるものである。