

正四面体スピンによる熱力学への挑戦  
～ブリージングパイロクロア磁性体における新しい量子状態の観測～

1. 発表者：

白 椽大（研究当時：東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設 博士課程3年  
現所属：横河電機）

松本 洋介（東京大学物性研究所新物質科学研究部門 助教）

左右田 稔（東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設 助教）

中辻 知（東京大学物性研究所新物質科学研究部門 教授）

河野 洋平（東京大学物性研究所新物質科学研究部門 博士課程3年）

榊原 俊郎（東京大学物性研究所新物質科学研究部門 教授）

益田 隆嗣（東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設 准教授）

木村 健太（大阪大学大学院基礎工学研究科 助教）

世良 正一（大阪大学大学院基礎工学研究科 博士前期課程2年）

竹内 徹也（大阪大学低温センター 助教）

2. 発表のポイント：

- ◆フラストレートしたスピンについて中性子を用いた実験を行ったところ、二つの安定状態を有する孤立正四面体スピンの観測され、熱力学の法則と一見矛盾する結果が得られた。
- ◆極限まで温度を下げていくことにより、最終的には法則が守られていることが確認されると同時に、極低温における液体のようなスピン状態の存在が明らかとなった。
- ◆スピン液体の性質が明らかにされることにより、量子コンピュータへの応用が期待される。

3. 発表概要：

四面体の頂点にスピンが配置しお互いが反対向きに向きあがる場合、スピン同士にフラストレーションが生じるため（フラストレート磁性体、注1）、複数の最安定状態が存在することが知られています。しかし物質中でこの状態が実現することは、絶対零度でエントロピー（注2）はゼロであるとする熱力学の第三法則と矛盾します。自然界はこの矛盾を解消するために、科学者に気づかれにくい方法で、新しい状態を発現させます。このためフラストレート磁性体は、物性物理学の分野において、新しい状態の探索の場として興味を持たれています。

今回、東京大学物性研究所の益田隆嗣准教授らの研究グループは、大阪大学、Australian Nuclear Science and Technology Organization (ANSTO)、台湾成功大学と共同で、フラストレート磁性体の一種であるブリージングパイロクロア磁性体（注3） $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ について中性子散乱（注4）実験を行いました。その結果、磁気スペクトル（注5）は二つの安定状態を有する正四面体スピンモデルで説明され、熱力学の法則と一見矛盾する結果が得られました。そこでさらに極低温比熱測定を行ったところ、絶対零度に近づくにつれてエントロピーが徐々に変化し、最終的に一つの状態が選択され、新しいスピン液体状態（注6）が実現していることが確認されました。この状態は量子コンピュータに応用されることが期待されます。

本研究は米国科学誌「Physical Review B(Rapid Communication)」で近日中に公開されます。また、同誌の Editors' Suggestion (注目論文) にも選ばれました。

#### 4. 発表内容：

##### ①研究背景

物質の振る舞いを支配する熱力学第三法則は、絶対零度でのエントロピーは0であり、最安定な状態は唯一であることを教えています。一方、歪みのない完全な正四面体の頂点上にスピンの配置した系を仮想的に考えた場合、二つの異なる安定状態を有することが知られていますが、これは熱力学の法則と矛盾します。この仮想的な正四面体スピンを現実の物質の中に置いたら何が起こるのか興味をもたれるところで、これまで全く歪みのない正四面体スピンを有する物質はほとんど存在しませんでした。この点、本研究グループの一員である大阪大学グループが最近開発した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  は、スピン 1/2 を有する Yb (イッテリビウム) イオンが正四面体を形成し (図 1b)、幅広い温度領域で歪みが観測されていない稀有な物質です。Yb 四面体は亜鉛イオンによって隔てられているため、それぞれはほぼ孤立した正四面体スピンとなっています。数多くの原子から構成されることを前提とし、熱力学の法則に支配される自然界において、少数のスピンからなる孤立したフラストレート磁性体を現実物質の中に実現させることは、いわば熱力学への挑戦ともいえることであり、この挑戦を受けて立つ自然界がどのような新しい状態を見せるのか、大変興味をもたれるところです。

##### ②研究内容

物質のスピン状態は、中性子磁気散乱実験により調べることができます。そこで本研究グループは分解能の高い中性子分光器を用いて、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の中性子スペクトルをさまざまな温度で測定しました。その結果、4種類の異なるエネルギーを持つ励起状態が観測されました (図 2a)。励起は非常にシャープで、正四面体の間で相互作用がある場合に生じるぼやけは観測されず、理想的な孤立スピン系であることが分かりました。さらに、種々の Yb の間の相互作用を含んだ四面体スピンモデルによりスペクトルの解析を行ったところ、実験結果は計算により完全に再現されました (図 2b)。もしこの状態が実現しているとすれば、四面体 1 つあたりの最安定状態の数は 2 つとなっており、エントロピーは絶対零度でも有限な値となり熱力学第三法則と合致しないこととなります。そこで、極低温比熱の測定を行いエントロピーの見積もりを行ったところ、図 2c のように、1 K 以下で徐々にエントロピーがゼロに向かい、ついに一つの安定状態が選択される様子が観測されました。スピンの秩序化を示唆するような、比熱の急激な変化は観測されませんでした。このことから自然界は、何らかの付加的相互作用を通じて、全く新しいスピン液体状態を出現させていることが明らかになりました。理論的には、ほぼ孤立系であったとしても、ある種の相互作用が存在する場合には、部分ダイマー秩序やカイラル秩序を有するスピン液体が実現することが予想されています。また、スピンと格子の間の相互作用が強い場合には、格子が動的に歪むことによるスピン液体が実現されている可能性も考えられます。

##### ③社会的意義・今後の予定

本研究では、ブリージングパイロクロア磁性体において、中性子散乱実験と極低温比熱測定を組み合わせることで、新しいスピン液体が実現していることを明らかにしました。このスピン液体の詳細を知るためには、極低温高分解能中性子実験や現実物質に即したさらなる理論研究

が必要です。スピン液体の詳細が明らかになれば、量子コンピュータのデバイスとして利用されることが期待されます。

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：「Physical Review B(Rapid Communication)」近日掲載予定

論文タイトル：Low-Energy Excitations and Ground State Selection in Quantum Breathing Pyrochlore Antiferromagnet  $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$

著者：T. Haku, K. Kimura, Y. Matsumoto, M. Soda, M. Sera, D. Yu, R. A. Mole, T. Takeuchi, S. Nakatsuji, Y. Kono, T. Sakakibara, L.-J. Chang, and T. Masuda

## 6. 問い合わせ先：

東京大学物性研究所

准教授 益田隆嗣

電話番号 04-7136-3415

電子メール [masuda@issp.u-tokyo.ac.jp](mailto:masuda@issp.u-tokyo.ac.jp)

大阪大学大学院基礎工学研究科

助教 木村健太

電話番号 06-6850-6457

電子メール [kentakimura@mp.es.osaka-u.ac.jp](mailto:kentakimura@mp.es.osaka-u.ac.jp)

## 7. 用語解説：

(注1) フラストレート磁性体

競合するスピン相互作用が存在する磁性体のこと。たとえば、図 1a のように四面体の頂点上に配置する古典スピンについて、反平行な配置を安定化する反強磁性的相互作用が働く場合を考える。この場合、全てのスピンの組み合わせについて反平行な配置を取ることができないため、スピンフラストレーションが生じ、複数の状態が安定になる。

(注2) エントロピー

物質中の状態数の指標となる量のこと。状態数が 1 の場合は、エントロピーはゼロとなり、状態数の増大とともにエントロピーは増大する。

(注3) ブリージングパイロクロア磁性体

図 1b のように、三次元的にネットワークを組んでいる大小の正四面体の頂点上にスピンの配置している磁性体のこと。

(注4) 中性子散乱

中性子の持つスピンを利用して、物質の磁気状態を探索する実験方法のこと。物性研究所附属中性子科学研究施設では、日本原子力研究開発機構所有の研究用原子炉 JRR3 に数多くの中性子実験装置を所有し全国共同利用に提供している。しかし、東日本大震災以降 JRR3 は停止している（2016年6月現在）。中性子を利用した物性科学の進展のためには、速やかな再稼働が期待されている。

(注 5) 磁気スペクトル

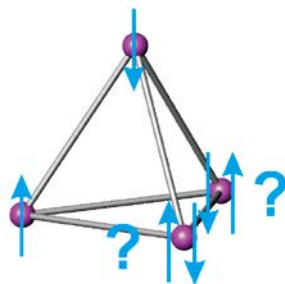
中性子散乱実験により得られた 4 次元空間 (エネルギー+3 次元波数空間) 上のデータのこと。これを解析することにより、物質中のスピンのミクロな運動を調べることができる。

(注 6) スピン液体状態

スピンの液体のように揺らいでいる状態のこと。スピン同士の相関は弱い、カイラリティなどある種の秩序を有する場合があります、数多くのスピン液体が存在する。

8. 添付資料:

(a)



(b)

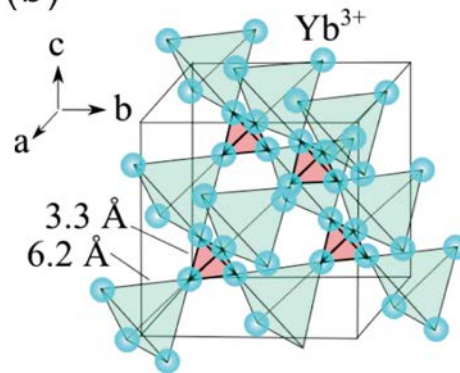


図 1: (a) 正四面体の頂点上に反強磁性的な古典スピンの配置されている様子。

(b) ブリージングパイロクロア磁性体  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$

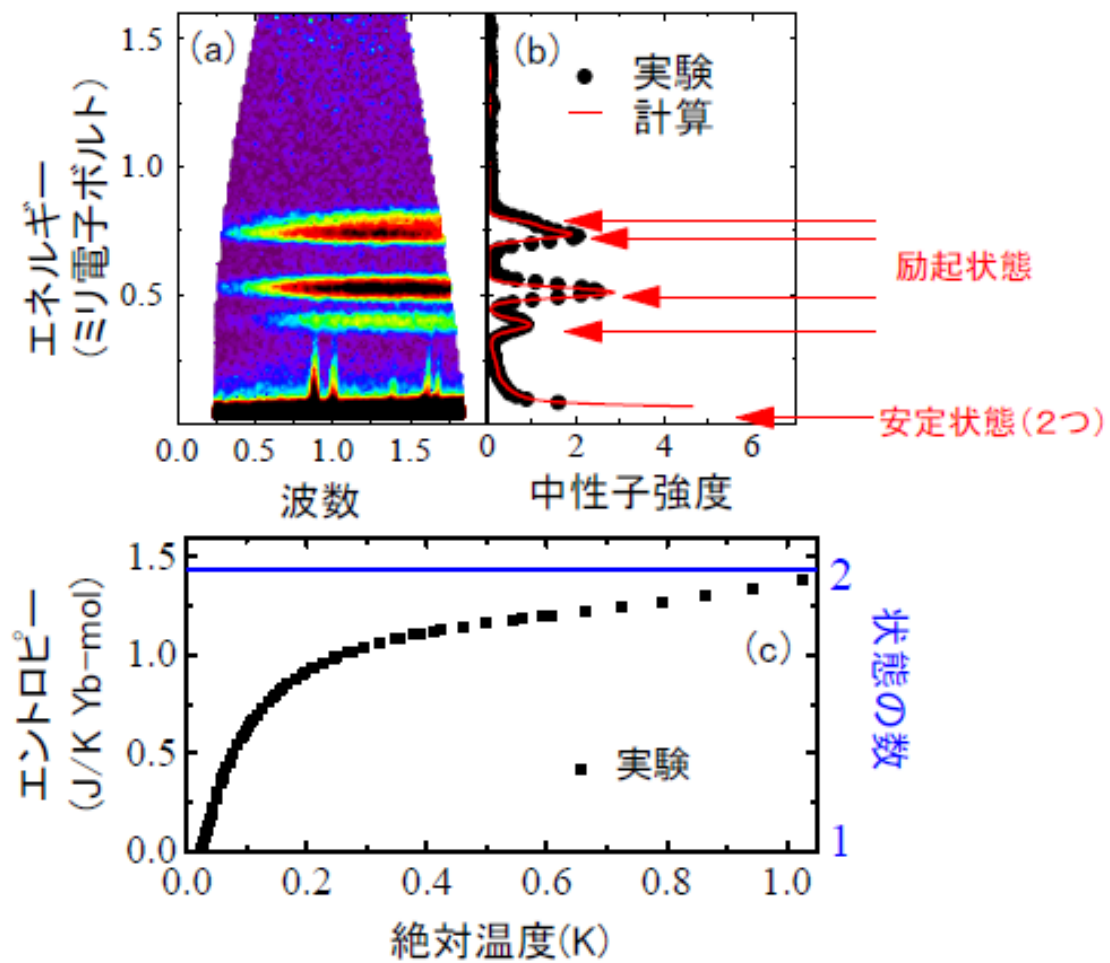


図 2:  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の中性子スペクトルとエントロピー。

- (a) 温度 1.5K で測定された中性子スペクトル。
- (b) 安定状態と励起状態のエネルギー分布。
- (c) エントロピー変化の様子。絶対温度 0 度に向かってエントロピーが 0 に向かい、状態の数が 2 つから 1 つに減っていく様子が観測された。