

## 磁気モノポール

陰陽の点電荷があるのに対し、対称的な点磁荷(NとS)が無いことが長い間の疑問でした。最近になって磁気モノポールが発見されたという報告がありましたので、経緯の順を追ってみたいと思います。

### 1. 量子スピン液体状態

スピンの結晶内に存在する時、隣り合うスピンの並行に整列しようとする強磁性的相互作用と、反並行に整列しようとする反強磁性的相互作用とがあります。スピン液体状態が実現するのは後者の場合で、しかもスピンが存在する格子点が特殊な配列状態にある時に限られます。図1のようなスピン配列では反強磁性的秩序配列が一義的に可能ですが、三角形

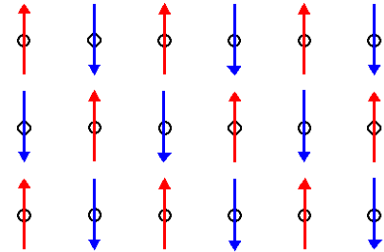


図1：反強磁性秩序状態

上に配列した場合には、どうなるのでしょうか？ この問題についての特集が、大阪大学低温センターだより No. 144 (2008年10月)に組まれています。

図2の右端のスピンは上向きでも下向きでも同じ相互作用エネルギーを持つので、一義的に秩序配列はできません。このように、格子がもつ幾何学的条件によって磁気秩序状態が実現しえないことを「磁気的フラストレーション」といいます。このような系でスピン液体状態が起こる可能性がP. W. Anderson教授(1974)によって理論的に示されて以来、多くの研究がされてきました。

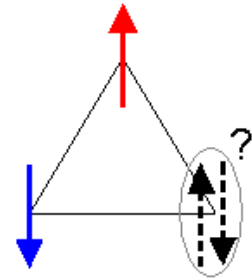


図2：三角形上のスピン配列

三角形を無限に敷き詰めた三角格子上で、同様の反強磁性的スピン相互作用をするスピン系を考えると、図3のように数多くの反強磁性的配列が考えられます。

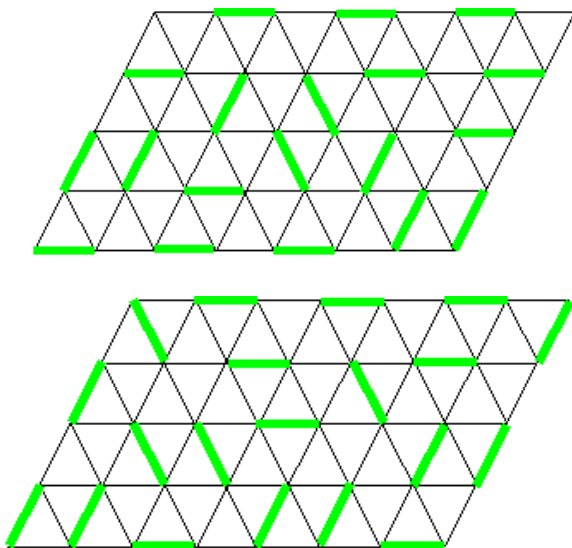


図3：三角格子における量子スピン液体状態

太い線はスピンの反並行に結合して合成スピンのゼロになった量子力学的結合体で、スピナー重項です。系全体では同じエネルギーとなります。ある時刻では上のスピン配列、次の瞬間には下の配列、、、という風に、数多くの配列が考えられて、一義的な秩序状態を考えることは出来ません。

図3のようなパターンはほぼ無限に存在しているため、この相互作用だけを考える限り、磁気秩序状態は実現しません。無数に近い状態が縮退しているのです。図1で示した反強磁性秩序状態では各々のスピンの向きが決まった周期構造をもっているため、いわばス

ピン結晶と呼べるのに対して、この磁気無秩序状態では時間的にも空間的にも

スピンの向きは決まらないため、揺らいでいる状態にあることを仮に量子スピン液体状態と呼んでいます。スピンのもつ量子性と反強磁性的相互作用、そして幾何学的フラストレーションとから起こる現象です。量子スピン液体状態は図3の三角格子に対して、その実現の可能性が示されたのですが、実際の結晶では三次元的相互作用が存在していて、理想的三角格子とみなせる物質は存在しません。近年研究がすすみ、三次元的な三角格子と考えられるパイロクロア格子、すなわち図4に示すように、正四面体が頂点を共有してネットワークを構成し、三角格子と同様に幾何学的フラストレーションを持つ系、あるいは他のフラストレーションを示す系でも可能性が指摘され、実際にそのような挙動を示す系が見出されてきました。

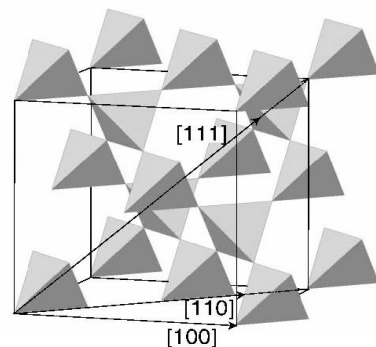


図4：パイロクロア格子

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> という電荷移動型錯塩は、ドナー分子のダイマーを単位構造とする三角格子構造を取り、 $S = 1/2$  のスピンの各ダイマーに局在していることが明らかにされています。BEDT-TTF の分子構造は、図5に示す通りです。

分子模型

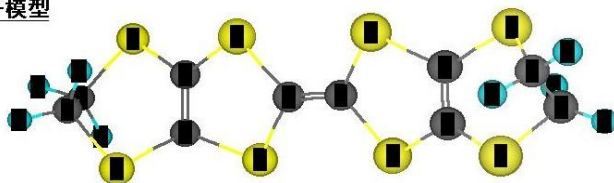
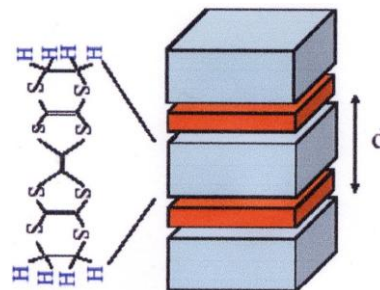


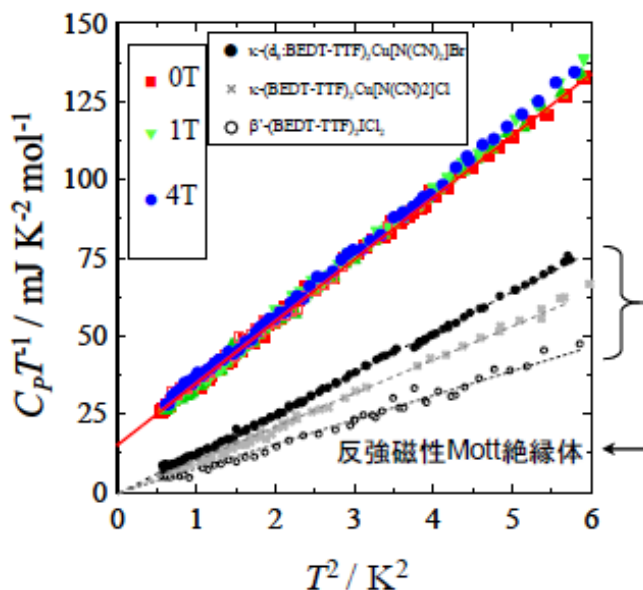
図5 BEDT-TTF の分子模型

黄色；イオウ 黒：炭素 青色：水素各原子

結晶は層状構造をとります。赤色で示した層には磁気双極子の担い手である銅イオンのスピンの理想的な三角格子点上を占め、各層は反磁性BEDT-TTFの長い分子で隔たれてから、この結晶は二次元三角格子系と考えて良いでしょう。この結晶の極低温での熱容量  $C_p$  が阪大理の中澤康浩氏らによって測定されました (S. Yamashita, Y. Nakazawa, and others, Nature Phys. 4, 459, 2008) 結果は  $C_p T^{-1}$  という量を  $T^2$  に対して右に示されています。類似した物質のデータも比較の為に図示されていますが、これらの物質では三角格子からのずれが大きい為、高温で相転移を起こして反強磁性秩序状態になっており、データを 0 K に補外すると零に収斂します。



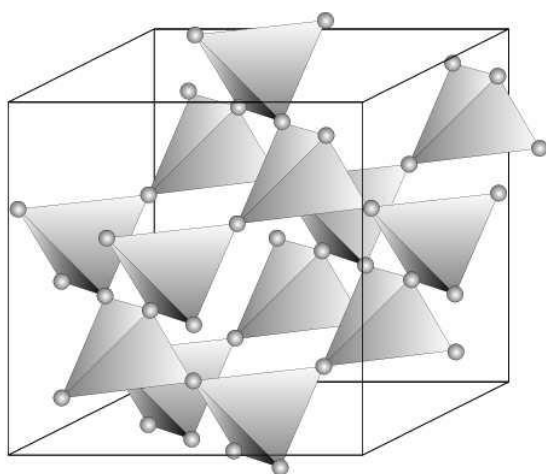
絶縁体である本物質のデータは、極めて例外的な挙動を示します。直線的に変化するデータと縦軸の切片が明らかに有限であって、これは金属



中の伝導電子からの寄与と類似しています。その熱容量は  $C_p = \gamma T + bT^3$  の形で表されます。切片の値からフェルミ面における伝導電子の状態密度を計算するのが一般的な手法です。しかし、本物質は絶縁体なのです。それにも関わらず電子熱容量項が存在することは、このスピンの系が金属でおこるフェルミ液体に近い基底状態を作っていることを強く示唆しています。同じ図に4テスラまでの磁場中でのデータも示されていますが、強磁場を印加しても殆ど熱容量に変化が現われないことから、この励起は強く相互作用しあったスピンの集団系の性質であると言うことができ、興味深い実験データと解釈です。正に捜し求められたスピン液体の挙動だと信じられます。

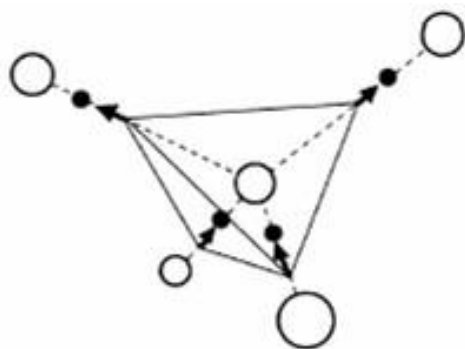
## 2. Spin ice

スピン氷とは妙な名前ですが、ある物質中でのスピンの振る舞いと、氷結晶中での水分子の振る舞いに共通の接点があるからです。結晶の立体構造により幾何学的フラストレーションを持った系の例として、パイロクロア酸化物  $A_2B_2O_7$  の構造を図4に示しました。同じエネルギーを持つ構造が数多く存在し、対応するエントロピーが0Kになっても零とはならず、残余エントロピーとして取り残されて第三法則を満足しない例を与えます。最初に発見された例は  $Dy_2Ti_2O_7$  です。J. Harris *et al.*, Phys. Rev. Lett., **79**, 2554 (1997).



この場合、 $Ti^{4+}$ は反磁性イオンですから、問題となるのは正四面体の各頂点の位置を占める希土類イオンです。結晶場との相互作用により付随するスピンの向きは異方性を示し、正四面体の頂点と重心を結ぶ直線上の内向きと外向きの2通りに限られます。イジング軸異方性を持つと表現されます。そのスピン間には、同じ方向を向けようとする強磁性的な有効最近接相互作用が働きます。計算すると、各正四面体において最低エネルギー状態を取るスピン配置は、2つのスピ

ンが内向きで残りの2つのスピンの外向きという配置です。2-in, 2-out と表しておきます。どの2つでも良いので、一つの正四面体あたり  ${}_4C_2 = 6$  通りのスピン配置が可能です。しかし、隣の正四面体との関係が、やはり強磁性的配置を保たねばなりませんので、上の配置数に制限を付けねばなりません。

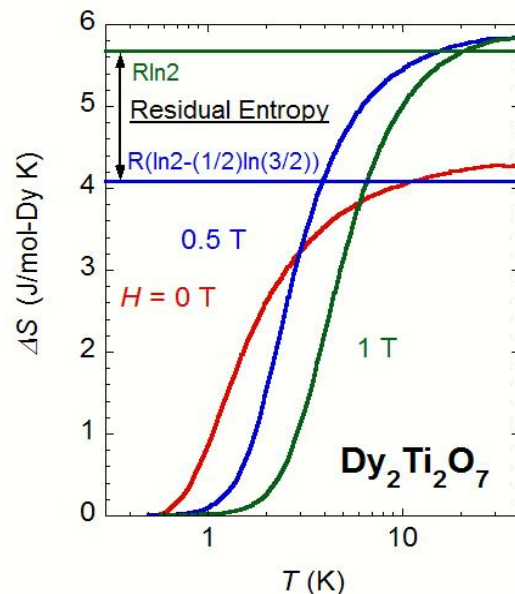


これは氷結晶における水分子の向きの乱れによるエントロピーと全く同じ問題となります。氷も一種のフラストレーション系です。すでに1935年、L. Paulingによって氷における微視的状态の数、引いては対応するエントロピーが近似的に計算されていました。水分子には2つの陽子と2つの孤立電子対とが正四面体配置をしており、回りを正四面体的に取り囲む4つの水分子と水素結合をします。結果として各酸素

を正四面体的に取り囲む4つの水分子と水素結合をします。結果として各酸素

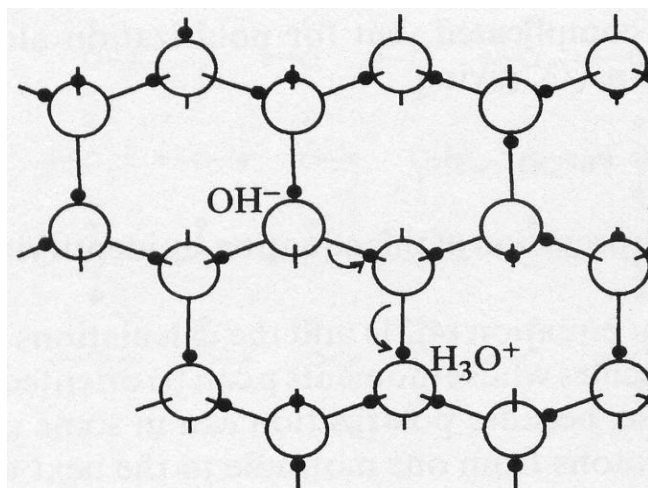
原子には4つの水素結合が出来、そのうちで2つの水素が近くに、残りの2つは隣接酸素に近い場所を占めます。

氷結晶に対しては、多くの教科書に付随するエントロピー算出法が書かれており、水分子1モル当り  $R \ln(3/2)$  と与えられています。 $R$ は気体定数です。1モルのパイロクロア系に対しては、正四面体の数は1/2モルとなるので、対応するエントロピーは上の値の半分になります。実際にこの系の熱容量を測定したのは、京都大学固体量子物性の前野研究室です。大変興味深い実験結果で、詳細は研究室HPの研究紹介欄に載せられていました。以下のURLから、図の幾つかを使わせて頂きました。  
<http://www.ss.scphys.kyoto-u.ac.jp/res-sub/> 磁場をかけると、磁場方向に向いているスピンのエネルギーが下がって系の縮退が解けるので、温度によるエントロピー変化は大きくなります。零磁場下では縮退した儘のようで、スピン液体状態が低温まで続きます。零磁場での残余エントロピーは  $(R/2) \ln(3/2)$  となって、理論的考察と良く一致しています。零磁場下では更に低い温度で縮退が取り除かれるのか、あるいはガラス転移を経て凍結するのか？は興味ある研究課題となりましょう。



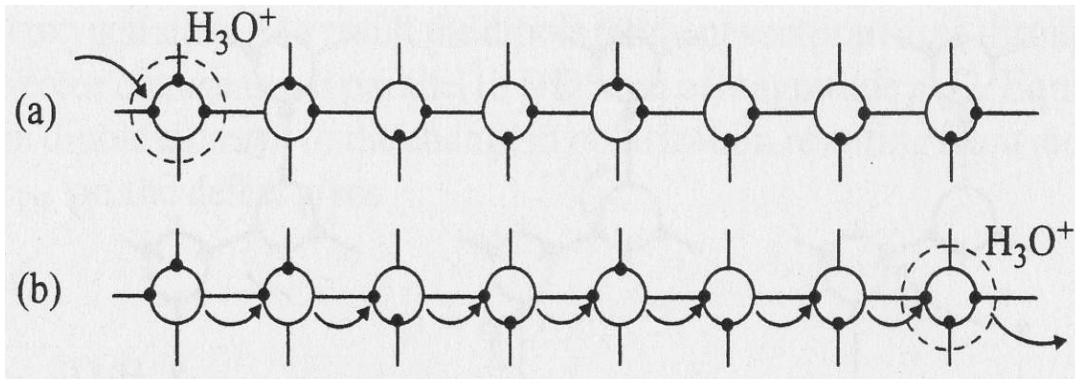
氷の結晶は絶縁体なのですが、電場をかけると電流が流れます。この機構については色々研究され、ある種の格子欠陥が本質的に存在することによって明らかにされ、欠陥濃度の算出法も与えられています。格子欠陥はエネルギーの高い状態ですが、どの場所に欠陥を作るかという配置エントロピーの寄与がありますので、平衡状態でも僅かながら存在しうるので。

下図は二次元的に表示した氷結晶で、白丸は酸素、小さな黒丸は水素、酸素を結ぶ棒線は水素結合を表し、各水素結合には必ず1個の水素が含まれます。水素とは言っても、酸素に電子雲を引っ張られているので裸の水素、すなわち陽



子と考えた方が近いでしょう。また、各酸素には必ず2個の水素が付随します。Bernal と Fowler が最初に提案した氷の条件と呼ばれるもので、Pauling はこの条件に基づいてエントロピーを計算したのです。いま、熱的なゆらぎによって氷の条件が局所的に破れ、1つの酸素の回りに3つの陽子が集まって  $H_3O^+$  イオンと  $OH^-$  イオンとが対になって出来たとしましょう。

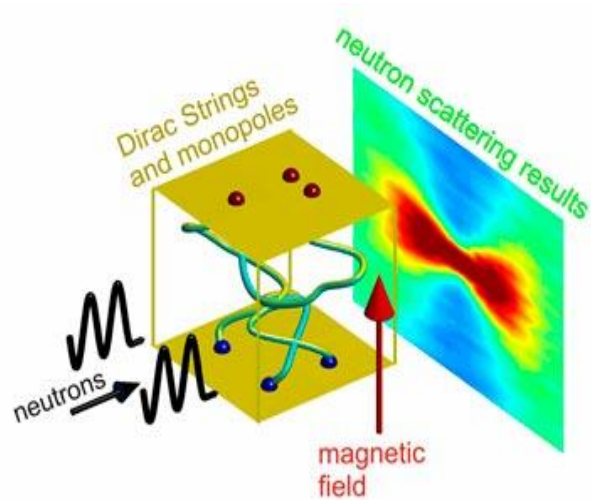




これらイオン欠陥はエネルギー的に高い状態で、直ぐに2つが結合して元の中性分子に戻るでしょう。しかし、ゆらぎによって隣へ移動することもあり得ます。一つずつ順番に陽子が将棋倒しのように移動すれば、図(b)のようになります。ここでは直線的に描かれていますが、縦にも移動できます。このような励起線を紐のように考えると、電気的中性の紐の両端は正と負の電荷となり、結晶中に点在する正負の点電荷群はクーロン則に従って相互作用を及ぼし合いません(クーロン相)。電場を加えますと両イオンはそれぞれ陰陽両電極に引っ張られて別々に移動し、電流として観測されることになります。氷中でのイオン欠陥生成エネルギーや移動に要する活性化エネルギーなどの値は知られています。欠陥濃度はボルツマン分布則に従って、温度上昇と共に増えていきます。

### 3. 磁気モノポール

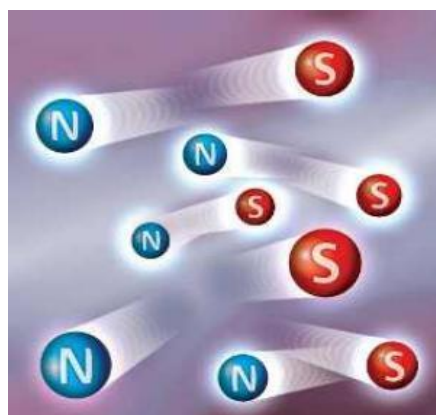
上記考察の延長として、パイロクロア格子の正四面体でスピンの2-in, 2-outの状態から3-in, 1-outの状態へ励起され、氷結晶におけるイオン欠陥のように移動すれば、どうなるのでしょうか？ どこかで1-in, 3-outの逆スピン配列が必然的に存在している筈で、磁気的中性の紐の端にはN極、他の端にはS極に対応する正負両磁荷が出来ています。極く最近になってJonathan Morrisを始めとする英国、ドイツの国際共同チームが、このような状態の中性子散乱実験を行ないました。外部磁場の強さによって変化する回折像の変化から、紐の性質がどのように変化するかを詳しく調べました。



中性子も磁気モーメントを持っているので、紐の両端に現われる磁荷と相互作用し、紐の形状や向きの変化によって干渉像が変化する様子を強力に調べることが出来る訳です。ある条件では紐の長さを制御することが可能であり、紐の両端はNおよびSの2つのモノポールとして振舞うとして記述できます。現在、その熱容量の磁場依存性を測定して、更なる確証を得たいとしています。D. J. P. Morris *et al.*, *Science* 16 Oct. 2009:Vol 326. No 5951, p 411 DOI: 10.1126/science.1178868

他方、ラウエ・ランジュバン研究所の Fennel 達は、電気と磁気との対称的性格から、もし磁氣的モノポールが存在するとすれば、それは磁氣的クーロン相で実現する筈との観点から、ほぼ同時期に実験を行ないました。Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>結晶を使い偏極した中性子線を用いた極低温実験で、(0, 0, 2)などの特異点での中性子散乱像が、温度や磁場でどのように変化するかを追跡しました。モノポールが無い状態では像は非常に鮮明ですが、少し温度を上昇させ、熱的励起によってモノポールが出来るようになると、像は次第に不鮮明になることから、この結晶ではほぼ完全にクーロンの法則を満足した結晶相であると述べています。また測定した低温熱容量の値は、希薄電解質水溶液に対する Debye-Hückel 則に基づいて計算した値と極めて良く一致したことから、クーロン相であることを証明しました。Electricity という名前に対応して Magnetricity という名称が与えられていて、電磁気学の理解を深めるべく更なる研究が進められています。T. Fennel *et al.*, Science 16 October 2009, Vol 326, No.5951, p.415; DOI: 10.1126/Science.1177582. これら最近の論文は PHYSICSWORLD.COM などでも紹介されています。http://physicsworld.com/cws/article/news/40302

また、Bramwell 達はミュオンを使って、結晶内での磁場測定から素磁荷の値を決定することを行ないました。(Bramwell *et al.*, Nature, 2009, 461, 956). 負ミュオン $\mu^-$ は負の電荷を持ち、質量が電子の 207 倍で、かつスピン 1/2 を持ちます。生成したミュオンのスピンは、完全に進行方向に偏極している特性があります。 $\mu^-$ を固体に打ち込み、寿命 2.2  $\mu$ s 後に崩壊して出てくる粒子の性質を調べると、ミュオンが静止した場所での磁場やゆらぎに関する情報が得られます。スピン氷の単結晶の軸をミュオンのスピン方向に揃え、磁場を垂直に掛けます。結晶を零ケルビン近くまで冷却し、放出されるミュオンの $\beta$ 線の非対称性を時間の関数として測定した結果から、内部磁場情報が導かれます。その結果から磁気モノポールがもつ素磁荷の値として  $5 \mu\text{B } \text{\AA}^{-1}$  の数値が得られました。この手法は Spin ice における磁荷の存在を証拠づけるだけでなく、磁気伝導度の変化の測定をも可能にします。点電荷が電場によって移動すると電流が観測されると同様に、点磁荷は磁場によって磁流を生じるのです。磁場によってモノポールが移動する描像が右のように描かれていました。著者達は、磁気モノポールが基礎分野だけでなく、どのような応用的発展を遂げるか？に非常に大きな期待を寄せています。



英国の友人 Alan Leadbetter 教授から “pencilled in” という英語表現を教わったことがあります。予定表に書き込む時には、変更が可能なように鉛筆を使います。予定が確定すれば “ink in” にする訳です。論文というのは本質的に pencilled in の側面を持っており、これが ink in になるのは重要性が広く世界的に認められ、教科書として活字化される時なのです。そのような日が一日も速く来ることを強く望んでおります。

(2010 January)