

# 超強磁場における固体酸素の新規相

国際超強磁場科学研究施設 松田 康弘

## 1. 研究背景

「酸素分子は磁場で動いている。」

多孔性金属錯体への吸着酸素分子の研究 [1] において、岡山大学理学部教授の小林達生さんが考えた仮説でした。吸着酸素分子ダイマーの磁化過程が単純なスピン量子数  $S=1$  のダイマーモデルで説明できないことに端を発し、また、孤立ダイマーのポテンシャル計算 [2] からもその可能性が示唆されました。筆者は 2002 年から 2006 年まで岡山大で小林さんと物理学科の同僚であったことをきっかけに親しく話すようになり、2008 年に東北大を経て物性研に移ったことを機に、超強磁場下での酸素分子の振る舞いについて共同研究をスタートすることになりました。研究対象は吸着酸素ではなくバルクの固体酸素です。吸着系は試料のスピンの密度が小さく、測定の難しい超強磁場実験向きではないと考えました。固体酸素でもダイマーと同様の原理で構造相転移が起こるのではないかと期待したわけです。

## 2. 酸素分子の磁性と配置

酸素分子が  $S=1$  の磁性分子であるため固体ではファンデルワールス力だけでなく磁気相互作用が凝集エネルギーに大きく寄与し、様々な興味深い性質が現れます。大気圧下で冷却するだけでも高温側から  $\gamma$ 、 $\beta$ 、 $\alpha$  の 3 種類の固相が現れ、それぞれ結晶構造および磁気的な基底状態が異なります [3]。固体酸素は磁性体としても大変魅力的な物質であり現在も精力的に研究が行われていますが、その磁場-温度相図についてはほとんど研究報告がありません。実験室で比較的容易に扱える 10 T 程度の磁場では各相は安定であり、転移温度に明瞭な磁場依存性が観測されないためです。過去に固体酸素の磁化測定は 50 T まで報告がありますが、磁場誘起相転移は観測されませんでした [3]。

一方、酸素分子のダイマー状態については興味深い理論計算が報告されています [2]。分子間の軌道の重なりから反強磁性交換相互作用が安定になるため、孤立した酸素分子ダイマーは磁気的には  $S=1$  ダイマーのシングレット (全スピン  $S_T=0$ ) が基底状態であり、構造的には分子が平行に並んだ H 型配置をとります。(図 1 参照。) 大変興味深いのは、この H 型分子配置はシングレット状態を基底状態にもつ故に (反強磁性相互作用によるエネルギーの利得のため) 実現しており、理論計算からは  $S_T=2$  のクインテット状態では分子配置は S 型や X 型の配置がエネルギー的により安定になることです。分子間の軌道の重なり方が H 型とは異なるため、S 型や X 型では強磁性相互作用の実現が期待されています。 $S_T=2$  はダイマーの磁化が飽和した状態とみなせるため、酸素分子ダイマー ( $O_2-O_2$ ) は、強磁場中で分子配置が H 型から S または X 型に変化することが期待されます。この分子配置変化、つまり「酸素分子が磁場で動く」ことが、吸着系での酸素分子ダイマーの磁化過程が単純な  $S=1$  のダイマーモデルでは説明できない原因だと考えられた訳です [4]。

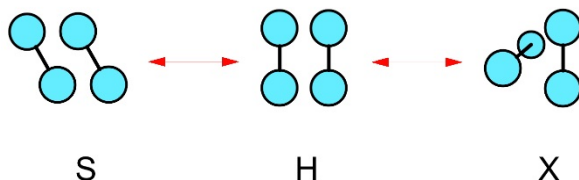


図 1. 酸素分子ダイマーの分子配置. 孤立状態では H 型配置が安定であることがわかっている。

固体酸素の  $\alpha$  相や  $\beta$  相では、 $O_2$  が格子点にそれぞれ分子軸を平行にして配置しており、局所的にみれば再隣接ペアは H 型の構造をとっているとみなすことができます。実際に酸素スピン間には反強磁性相互作用が働いていることがわかっており、低温の  $\alpha$  相は反強磁性秩序が確認されています。図 2 には  $\alpha$  相の結晶構造をスピン構造とともに模式的に示しまし

た [5]。これらのことから、 $\alpha$  相の反強磁性秩序を壊して磁化を飽和させることができれば、H 型配置が不安定になり、結晶構造が磁場によって変化する可能性が高いと思われました。

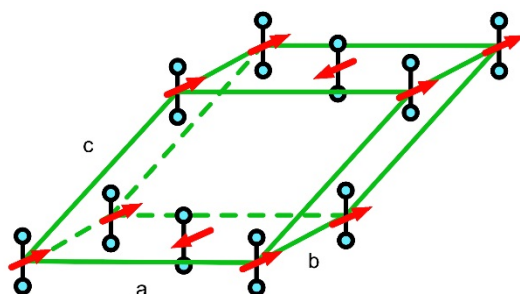


図 2. 固体酸素  $\alpha$  相の結晶構造(単斜晶)と分子配置、および磁気構造(赤矢印)。降温過程において大気圧、23.9 K で  $\beta$  相(六方晶)から反強磁性秩序を伴って  $\alpha$  相への構造相転移が起こる。

帯磁率からの概算では飽和磁場は  $\alpha$  相で 400 T 付近と見積もられ、物性研の破壊型パルス磁場で到達可能です。もっとも固体酸素ではダイマーと異なり 3 次元的な分子配置であるため結晶構造が変化することはそれほど明らかではなく、探索的色彩が強い研究です。さらに、原理的には可能でもマイクロ秒の短い磁場発生時間で果たして相転移がおこるかどうかは大きな心配事でした。しかしながら、兎にも角にもこれこそ物性研超強磁場で挑戦すべきテーマの一つと考え、研究をスタートさせました。

### 3. 超強磁場における光吸収スペクトルと磁化

2012 年 9 月 27 日、最大 187 T までの超強磁場において光吸収スペクトルが強磁場領域で劇的な変化を示し、固体酸素の磁場誘起相転移が初めて観測されました。研究開始から 4 年目のことです。長期の期間を必要とした理由はいくつかありますが、最大の理由は当初の想定よりも実験がずっと困難であったことでした。

固体酸素新規相の発見は、新領域創成科学研究科・物質系専攻、当時修士 2 年生の野村肇宏(としひろ)君(現：博士課程 2 年生)の実験によってなされました。2011 年 4 月の野村君の研究への参画によって(半ば頓挫しかかっていた)研究は大きく進展しました。固体酸素の実験における技術開発や工夫はこの短い記事では紹介する事ができませんが、相転移を見つけるまでの多数の試みは野村君の修士論文 [6] に詳しくまとめられています。

図 3 に光吸収スペクトルの磁場依存性によって、新規相出現を捉えた結果を磁場波形とともに示します [7]。破壊型磁場発生法のひとつである一巻きコイル法(横型)による実験です。2.15 ~ 2.19 eV に暗くみえる部分が酸素由来の吸収帯であり、酸素分子の 2 分子吸収過程に起因しています。約 2.5  $\mu$ s においてこの吸収帯がほぼ消滅しており相転移が起こったことがわかります。このとき磁場は約 120 T です。注目すべきは、吸収帯の消失に加えて、同じタイミングで吸収強度がエネルギーに依存せず一様に小さくなることです。言い換えると固体酸素が急に透明化したと言えます。ここでは詳しい説明は控えますが、この透明化は結晶がマルチドメイン構造であることによる古典的な光散乱効果で理解でき、構造相転移によって結晶の対称性が高くなり、ドメイン境界での光散乱が抑制されたため起こったと考えられます。さらに、遷移の選択則から 2 分子吸収過程は磁化の飽和で消失すべきことを考慮すると、発見された現象は、酸素分子の磁化がほぼ飽和まで急激に増大するメタ磁性転移と構造相転移が同時に起こったため生じたと考えることで説明されます。ダイマーの場合と同様の原理によって、磁化の飽和によって局所的な分子配列が H 型から別の配列に変化した可能性が極めて高いと考えられました。

相転移による光スペクトルの変化は劇的ですが、確かに磁化が転移磁場で急激に増大するかどうかを直接確かめることが、現象の理解を確かなものにします。図 4 は、ピックアップコイルによる誘導起電力測定から直接的に磁化を測定した結果です。測定温度は 4.2 K、縦型一巻きコイル法を用いています。



ります。そのためには、100 T 超の強磁場領域での新たな物性測定技術開発が重要であることはもちろんですが、固体酸素と類似の状況が実現する他の系の探索も興味深いと思います。ファンデルワールス結晶(分子結晶)において分子間の磁気相互作用がある程度強い系では、外部磁場によって結晶の対称性や交換相互作用の符号まで変化させ、新たな相を誘起することが可能であることを今回の研究結果が教えてくれています。

## 5. おわりに

固体酸素の強磁場新規相の探索は、今年 4 月に投稿論文の掲載が許可されて一つの区切りができました [7]。研究開始から 6 年かかりましたが、この間、小林さんには何度も岡山大から物性研を訪れて議論を重ねて頂きました。また、本研究成果は野村肇宏君の活躍無くしては達成できなかったものです。現在、博士課程 2 年生として日々研究に取り組む傍ら、新規相発見に関して最近の成果も含めた詳しい解説記事を執筆中です [8]。出版された折りには是非ご覧頂けたらと思います。

なお、本研究においてなされた超強磁場中での光学測定および磁化測定は、嶽山研究室の長年の努力によって開発された技術なくしては成し得なかったものであり嶽山正二郎所員に深く感謝したいと思います。また、初期には当時特任研究員の HER, Jim-Long 博士(現: Chang Gung University, Taiwan)に大変お世話になりました。さらに、物性研究所の松尾晶さん(金道研技術専門職員)、金道浩一所員には技術的支援や物理の議論において様々なアドバイスを頂きました。ここに感謝したいと思います。

最後に蛇足ですが、実はここ 6 年間の固体酸素の研究において超強磁場実験中に遭遇した不可思議な現象がいくつかあります [6]。その大部分は実験技術的な問題に起因する可能性が高いこともあり、現在のところ本稿のような記事でご紹介する段階にありませんが、もしかしたら酸素分子の有する未知の性質と関係するかもしれないと考えています。今後の研究展開で、この様な雲をつかむような話も段々と明らかにしていければと期待し、筆を置きたいと思います。

## 参考文献

- [1] R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T.C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.C. Chang, T.C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science* **298**, 2358 (2002).
- [2] B. Bussery and P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **99**, 1230 (1993).
- [3] C. Uyeda, K. Sugiyama, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1107 (1985).
- [4] 2014 年現在、以下の論文において吸着酸素分子の配置が温度で変化することが確かめられている。A. Hori, T.C. Kobayashi, Y. Kubota, A. Matsuo, K. Kindo, J. Kim, K. Kato, M. Takata, H. Sakamoto, R. Matsuda and S. Kitagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 084703 (2013).
- [5] Yu. A. Freiman and H. J. Jodl, *Physics Reports* **401**,1 (2004).
- [6] 野村肇宏、「超強磁場における固体酸素の新規相探索」、(平成 24 年度修士論文、東京大学大学院・新領域創成科学研究科・物質系専攻)。
- [7] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, J. L. Her, and T. C. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 247201 (2014).
- [8] 野村肇宏 他、固体物理、(2014)。(執筆中)

