

## 超強磁場における固体酸素の新規相探索

物質系専攻： 47-116039 野村 肇宏

指導教員： 松田 康弘 准教授

キーワード： 固体酸素、超強磁場、二分子吸収遷移、磁場誘起構造相転移

## 【研究背景と目的】

酸素は単純な等核二原子分子でありながらスピン  $S=1$  を有する稀有な分子であり、古くから科学者たちの興味を集めた[1]。酸素分子が凝集した固体の状態では、その磁気的特性がより顕著に現れる。固体酸素におけるスピン-格子結合はその一例であり、温度の低下に従い磁気相転移と構造相転移を伴って、 $\gamma$ 相（常磁性）、 $\beta$ 相（反強磁性短距離秩序）、 $\alpha$ 相（反強磁性秩序）という異なる相に変化する。結晶構造が磁気的な相互作用に依存するために、固体酸素はしばしばスピン制御性結晶（spin controlled crystal）と称される。

スピン制御性結晶と称されていながら、固体酸素の強磁場における研究はほとんど存在しない。50 T級の磁場領域に限れば、先行研究は1980年台の大阪大学の研究グループによる磁化の測定のみである[2]。従って、100 T以上の超強磁場下における、固体酸素の知見は一切存在しない。

超強磁場における固体酸素の物性の中で、最も興味深いのが磁場誘起相転移の有無である。先に述べたように、固体酸素の磁気と格子には密接な関連がある。そこで、外部磁場によって磁気状態を操作することで、結晶構造までも操作できる可能性がある。本研究では超強磁場発生技術を用いて、固体酸素の磁場誘起新規相の探索を行った。

## 【実験方法】

図1にサンプル周辺の測定系概要図を示す。クライオスタット内部のサンプル空間を酸素ガスで置換し、液体 He 冷却によって凝集させ

ることで固体酸素を生成した。サンプル空間の両端は、透過光強度測定用の光ファイバーで蓋がされている。温度の測定には  $\text{RuO}_2$  サーミスタを用いた。磁場は物性研究所の一巻きコイル磁場発生装置を用いて、最大 186 T、パルス幅 8  $\mu\text{s}$  のパルス磁場を発生させた。同時に固体酸素の透過光スペクトルをストリークカメラによって測定した。また、参照光として固体酸素が凝集する前の透過光スペクトルを用い、吸収スペクトルの磁場依存性を得た。

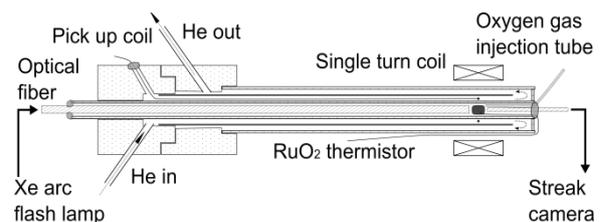


図1 サンプル周辺の測定系概要図

## 【実験結果】

$\alpha$ 相の 21.6 Kにおける測定結果を図2、図3に示す。図2は吸収スペクトルの二次元プロットと磁場の時間依存性を示したものである。吸収強度はグレースケールで示されており、黒い領域は吸収が強い領域を表す。特に 1.4~4.7  $\mu\text{s}$  の白い領域は透過光強度が急増した領域を表す。この二次元プロットを各磁場において平均化し、吸収スペクトルとして切り出したものが図3に対応する。磁場の上昇に伴い、吸収ピークは強度減衰しながら、低エネルギーシフトし、ピーク幅が大きくなる。磁場上昇過程の 150 T付近（前述の 1.4  $\mu\text{s}$  に対応）で吸収ピークは消滅し、同時に透過光強度の急増が観測された。この際、検出器の線形領域を外れたため、吸収スペクトルに異常なバックグラウンドが乗っ

てしまった。それらのスペクトル形状には信頼性がないため点線で示してある。その後、磁場下降過程の 70 T 付近（前述の 4.7  $\mu\text{s}$  に対応）で吸収スペクトルは復活し、同時に透過光強度も磁場印加前と同程度に戻った。復活した吸収スペクトルは、磁場印加前の $\alpha$ 相のものよりもスペクトル幅が広く、低エネルギー側に観測された。

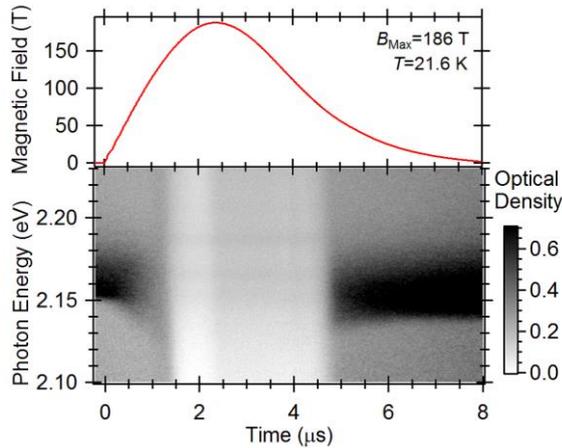


図 2 吸収スペクトルと磁場の時間依存性

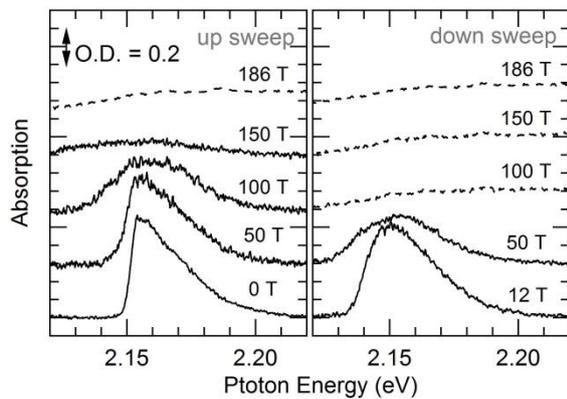


図 3 各磁場における吸収スペクトル

### 【考察】

観測された 2.15~2.20 eV の吸収ピークは酸素の二分子吸収遷移に由来するものである[3]。これは基底状態の酸素分子 ( $^3\Sigma$ ,  $S=1$ ) が反強磁性ペア ( $^3\Sigma^3\Sigma$ ,  $S_{\text{total}}=0$ ) を形成し、スピン  $S=0$  の励起状態 ( $^1\Delta^1\Delta$ ,  $S_{\text{total}}=0$ ) に光学遷移するものであり、基底状態における局所的な磁氣的相互作用を強く反映する。

二分子吸収遷移の消滅が意味するところは、

固体酸素における磁化の飽和である。結晶中の磁気モーメントが一方向に揃った際には、基底状態において反強磁性ペアを形成することができず、二分子吸収遷移は起き得ない。すなわち、150 T 付近（前述の 1.4  $\mu\text{s}$  に対応）において、固体酸素の磁化は飽和したと考えられる。

次に、二分子吸収遷移の消滅と同時に観測された、透過光強度の急増について考察したい。透過光の急増は測定した全エネルギー領域に及んでいるため、二分子吸収遷移の変化ではなく古典的な光散乱強度の変化として理解される。固体酸素 $\alpha$ 相は単結晶試料が得られにくく、多結晶ドメインによる散乱の影響で光を通しにくいことが知られている[1]。多結晶ドメインは、 $\gamma \rightarrow \beta$  相転移における体積減少が非常に大きく、同時に立方晶から菱面体晶へと対称性が下がるために生じる。ただし、等方的な結晶構造を有する $\gamma$ 相は、比較的光を透過しやすい性質がある。従って、今回の測定で観測された散乱強度の減少は、等方的な結晶構造の出現によるものと推測される。

以上の、吸収スペクトルの消滅と散乱強度の減少を説明する仮説が、「固体酸素の協力的強磁性相転移」である。酸素分子間の磁氣的相互作用は、その分子配列に依存することが知られている[4]。図 4 に酸素分子の配置と磁氣的相互作用の関係を示す[5]。基本的に固体酸素は、分子同士を平行に配置した H 型ジオメトリによって反強磁性交換相互作用を実現し、系を最安定にしている。しかし、磁気モーメントが揃った状態では、X 型ジオメトリの方が安定になることが予測されている[4]。これは X 型ジオメトリにおいて例外的に、交換相互作用が強磁性になるためである。つまり、臨界磁場において酸素分子はジオメトリを H 型から X 型へと変化させ、同時にスピンの向きを揃える、協力的な相転移現象が起きていると考えられる。また、この構造相転移に際して、等方的な結晶構造が出現し、散乱強度が減少していると推測

される。協力的相転移によって出現した相を、固体酸素の新規な相として、本研究では $\theta$ 相と呼ぶことにする。

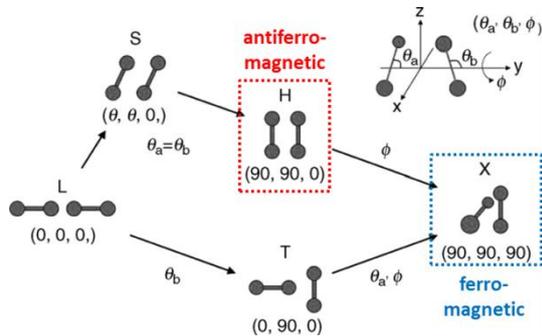


図4 酸素分子の配置と磁氣的相互作用[5]

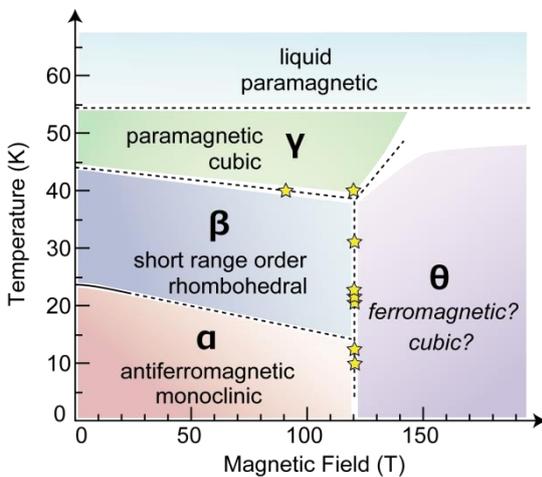


図5 固体酸素で予想される磁場-温度相図

異なる複数回の測定によって、 $\theta$ 相は広い温度領域において、強磁場安定相として存在することが分かった。図5に予想される磁場-温度相図を示す。相転移の臨界磁場は、巨大なヒステリシスのために正確に見積もることはできないが、一巻きコイル法の測定においては116~128 Tの間に存在すると考えられる。また相転移を確認した温度には星印を記してある。ただし、相転移の磁場値は参考として平均値122 Tで示している。

$\theta$ 相に期待される特徴はX型ジオメトリによる強磁性的な相関と、等方的な構造であると述べた。これは他の固体酸素相が全てH型ジオメトリを基調とした結晶構造を有し、反強磁性的な相関を示すのに対し、非常に特徴的である。また二分子吸収遷移の消滅と、散乱強度が

激減することから、可視光領域においてほとんど透明な結晶であることが期待される。こちらも他の固体酸素相がそれぞれ特徴的な色を呈するのに対し、ユニークな性質と言える。

具体的な $\theta$ 相の結晶構造の候補としては固体CO<sub>2</sub>型の結晶構造が挙げられる。これは面心立方格子の4サイトにおいて、分子軸がそれぞれ<111>方向に配向した構造であり、様々な分子性結晶において低温安定相として現れる[6]。この構造では最近接分子間の配列がX型とT型の間のような配置になっており、結晶全体で3次元的な強磁性相関を実現する可能性がある。

### 【まとめ】

超強磁場における固体酸素の光吸収スペクトル測定を行い、固体酸素の新規相出現と考えられる信号を得た。新規相に期待される物性は、強磁性相関と、等方的な結晶構造である。また可視光領域においてほとんど透明な結晶であると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] Yu. A. Freiman and H. J. Jodl, *Physics Reports* **401**, 1 (2004).
- [2] C. Uyeda *et al.*, *Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1107 (1985).
- [3] Yu. G. Litvinenko *et al.*, *Phys. Stat. Sol.* **30**, 49 (1968).
- [4] B. Bussery and P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **99**, 1230 (1993).
- [5] Y. Kubota *et al.*, *Coordination Chemistry Reviews* **251**, 2510 (2007).
- [6] V. G. Manzhelii *et al.*, "Physics of cryocrystals", American institute of physics (1997).

### 【学会発表】

- ・日本物理学会 第68回年次大会  
「固体酸素の超強磁場誘起新規相」 他3件
- ・The 10<sup>th</sup> International Conference on Research in High Magnetic Fields, Wuhan, China, July 2012

### 【論文】

- ・T. Nomura, Y. H. Matsuda, J. L. Her, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, T. C. Kobayashi, "Magneto-Absorption in the  $\alpha$  phase of Solid Oxygen at Megagauss Magnetic Fields", *J. Low. Temp. Phys.*, DOI 10.1007/s10909-012-0699-z, (2012). 査読有り