

論文の内容の要旨

論文題目 超強磁場における液体および固体酸素の物性
(Liquid and solid oxygen under ultrahigh magnetic fields)

氏名 野村 肇宏

1. 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量子数 $S = 1$ が基底状態となる、特異な分子磁石である。酸素分子が凝縮した液体および固体の状態では、スピン間の交換相互作用が相の形成に大きな影響を与える。これはファンデルワールス力による凝集力が1000 Kオーダーであるのに対し、磁気的なエネルギーが100 Kオーダーと大きな寄与を持つためである[1]。その結果、固体酸素には強固なスピン-格子結合が存在し、図1(a)のように磁気秩序状態と結晶構造が強く関連した相図が現れる[2, 3]。固体酸素におけるスピン-格子結合の存在は、その結晶構造が外部磁場に対して敏感であることを意味している。すなわち、外部磁場によって固体酸素の磁気構造を変化させた際、新たな結晶構造を有する強磁場相が出現する可能性がある。しかしながら強磁場下における固体酸素の先行研究は50 Tまでの磁化測定が行われているのみで[3]、磁場誘起相転移の観測には至らなかった。

最近、固体酸素の磁場誘起相転移の仮説は実験的に検証され、120 T以上の超強磁場領域に新規相の出現を示唆する結果が報告された[4]。本研究では、ここで出現した強磁場相を θ 相と呼ぶことにする。 α - θ 相転移の駆動力は酸素分子ダイマーの分子配列が、スピン状態に依存することから理解できる[5]。図1(b)に酸素分子の分子配列の例を示す。通常、酸素分子ダイマーはH型ジオメトリでシングレット状態($S_{\text{total}} = 0$)が最安定となる。一方、外部磁場によってスピンの揃えられたクインテット状態($S_{\text{total}} = 2$)においてはX型もしくはS型ジオメトリが最安定化することが指摘されている[5]。この分子再配列はバルクの固体酸素における磁場誘起相転移の駆動力となる。 α - θ 相転移は固体酸素における初めての磁場誘起相転移であり、酸素の物性研究におけるマイルストーンと呼べるものである。

しかしながら、 α - θ 相転移には100 Tという極限環境を要することから、 θ 相の結晶構造や磁気構造に関する知見は未だ無い。また、磁場-温度相図上における θ 相と α 、 β 、 γ 相との関係は熱力学的考察をする上で不可欠であり、解明が求められる。本研究では(A)磁気光吸収スペクトル測定、(B)磁化測定から固体酸素の磁場-温度相図を決定し、 θ 相の物性について考察することを目的とする。

2. 実験方法

(A)磁気光吸収スペクトル測定を例に、実験のプロックダイアグラムを図2(a)に示す。磁場は東京大学物性

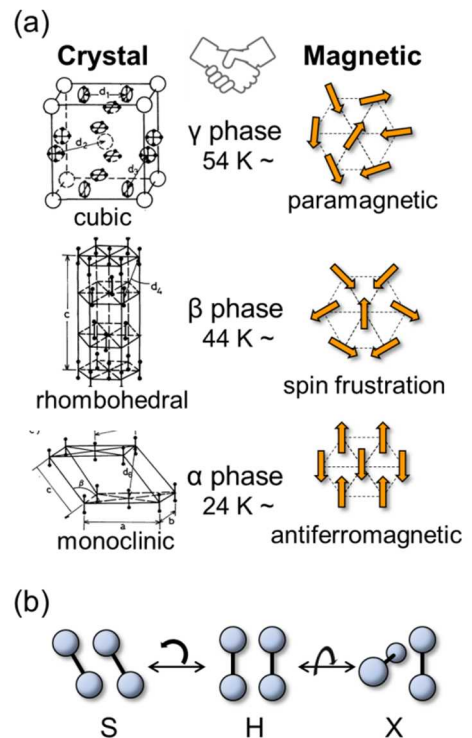


図1 (a) 固体酸素 α 、 β 、 γ 相の結晶構造と磁気構造[2, 3]
(b) 酸素分子ダイマーの分子配列

研究所の一巻きコイル磁場発生装置を用い、最大205 Tまでのパルス磁場発生を行った。パルス磁場発生時間は6~8 μs である。試料冷却にはヘリウムガスフロー型のクライオスタットを用い、4~90 Kの領域で温度制御を行った。固体酸素は試料空間を純酸素ガスで置換し、冷却することで生成する。

(A)磁気光吸収スペクトル測定はキセノンフラッシュランプを光源として、透過光をストリークカメラで分光測定した。入射光および透過光の伝送には光ファイバーを用いた。(B)磁化測定は図2(b)に示す、平行逆向きに巻かれたツインピックアップコイルを用い、誘導法で行った。外部磁場による誘導起電力は逆極性のコイルによって打ち消される。試料はツインピックアップコイルの一方に挿入し、磁化由来の誘導起電力のみ検出する。

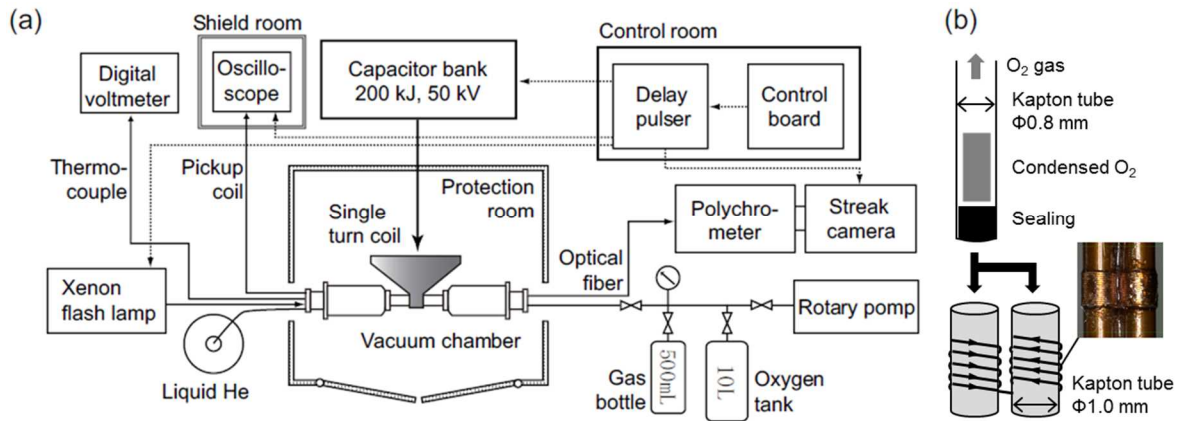


図2 (a) 固体酸素の磁気光吸収スペクトル測定のプロックダイアグラム
(b) 誘導法による磁化測定の模式図とツインピックアップコイルの写真

3. 実験結果

3-A. 磁気光吸収スペクトル測定

本研究では固体酸素の可視光吸収帯に着目し、磁気光吸収スペクトル測定を行った。この吸収帯の起源は二分子吸収遷移と呼ばれ、1光子で2分子を同時に励起する光学遷移である(${}^3\Sigma^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta^1\Delta$) [6]。二分子吸収遷移の特徴は電気双極子遷移の選択則から、遷移の前後で全スピン量子数が保存する点にある。この選択則を満たすために、基底状態($S=1$)の酸素分子は反強磁性ペアを形成し、 $S_{\text{total}}=0$ となる必要がある。外部磁場により酸素分子の磁化が強制的に揃えられた場合、この光学遷移は禁制になり、光吸収は消失する[7]。従って、二分子吸収遷移は固体酸素の磁性を反映し、相転移に関する知見を与える。

本研究では10~90 Kの温度範囲で磁気光吸収スペクトル測定を行ったが、42 K以下の温度領域で $\alpha-\theta$ 、 $\beta-\theta$ 相転移を示唆する実験結果を得た。代表的な α 相の測定結果を図3に示す。測定条件は温度 $T = 21.6$ K、最大磁場 $B_{\text{Max}} = 128$ Tである。図3(a)のパネル上部は磁場波形を、下部は透過光強度をカラースケールでプロットしている。透過光強度がパルス磁場頂上付近で急増し、下降過程70 Tに元の強度まで戻っていることがわかる。また図3(b)の吸収スペクトルの磁場依存性から、同時に二分子吸収ピークは消滅していることが分かる。これは先の議論から、固体酸素の磁化が急激に増加したことを示唆している。 β 相においてもほぼ同様の測定結果が得られた。

透過光強度の急増は固体酸素の構造相転移に由来していると考えられる[4, 8]。本研究で用いられた固体酸素結晶は多結晶であるが、 α 相(monoclinic)および β 相(rhombohedral)は異方的な結晶構造のため、結晶粒界で屈折率の不整合が起きる。屈折率の不整合は入射光を散乱し、透過光強度を減衰させる。一方で θ 相は等方的な結晶構造(cubic)を有すると考えられ、粒界における屈折率の整合性は改善され、光散乱は抑えられる。

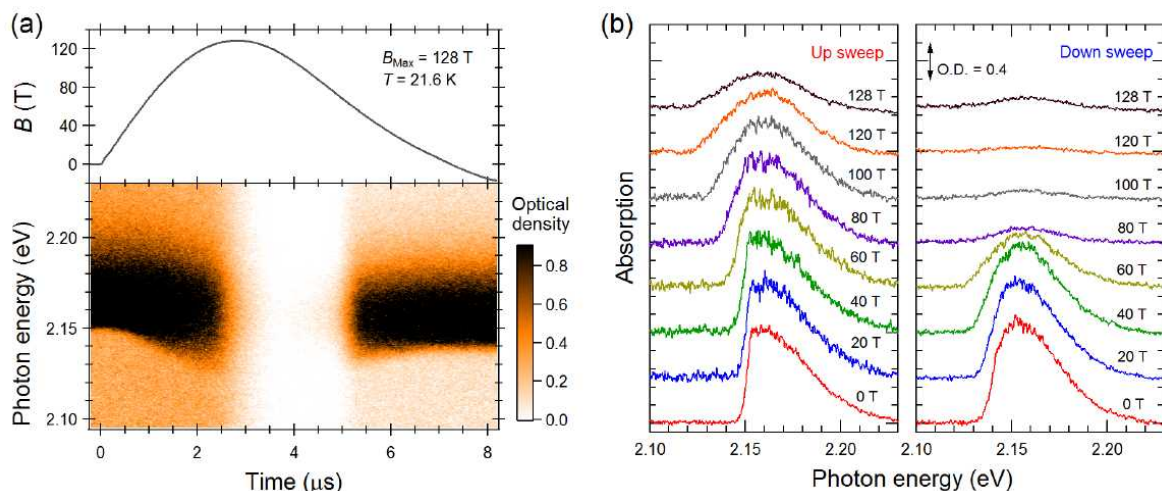


図3 (a) 固体酸素 α 相の磁気光吸収スペクトルの磁場依存性
(b) 各磁場における光吸収スペクトル

3-B. 磁化測定

本研究では4~90 Kの温度範囲で磁化測定を行ったが、40 K以下の温度領域で α - θ 、 β - θ 相転移を示唆する実験結果を得た。代表的な測定結果として、固体酸素 α 相と β 相の磁化曲線および時間微分を図4(a), (b)に示す。磁場上昇過程の120 T付近において、磁化の急増が観測された。その後、磁化はヒステリシスを経て、磁場下降過程70 T付近において急激に減少している。これは図3に示した、透過光強度の急増と一致しており、 α - θ 、 β - θ 相転移に由来する信号と考えられる。このことから α - θ 、 β - θ 相転移は構造と磁性が同時に変化する相転移であり、 θ 相は高い磁化率を持つ相であることが分かる。相転移における磁化の飛びは磁気光吸収スペクトル測定で観測された、二分子吸収遷移の消滅と対応する。

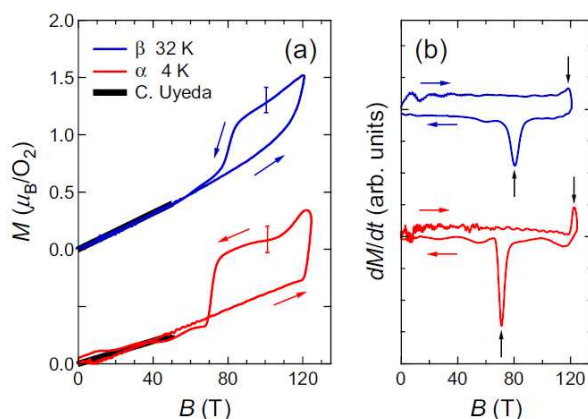


図4 (a) 固体酸素 α 相($T = 4$ K, $B_{\text{Max}} = 124$ T)と β 相($T = 32$ K, $B_{\text{Max}} = 121$ T)の磁化曲線と (b) dM/dt 曲線

4. 固体酸素の磁場-温度相図と考察

(A)磁気光吸収スペクトル測定および(B)磁化測定の結果から固体酸素の磁場-温度相図を決定することができる。しかしながら、 α - θ 、 β - θ 相転移は大きなヒステリシスを伴う一次相転移であり、相転移磁場には磁場掃引速度依存性がある。すなわち、相転移磁場は測定条件ごとに異なり、相図上でばらつきを生む原因になる。そこで本研究では磁場掃引速度が15~40 T/ μ sの範囲のデータのみを取り扱う。またヒステリシスロスが存在から、磁場下降過程における試料温度は初期温度と異なり、相転移磁場を磁場-温度平面上にプロットできない。本研究では磁場上昇過程の相転移磁場のみを考察することにする。

相転移磁場を磁場－温度平面上に相転移磁場をプロットすると図5のような相図が得られる。 α － θ 、 β － θ 相境界は相図上でほぼ垂直で、温度依存性は小さいことが分かる。磁化に関するクラウジウスクラペイロンの式、 $dT/dB = -\Delta M/\Delta S$ 、から相境界の傾きが垂直ということは、2相間のエントロピー差が極めて小さいことを意味する。すなわち、 α 、 β 、 θ 相のエントロピーはほぼ等しいことになる。具体的なエントロピー差を α － θ 相境界を例に見積もると、相境界の傾きは $|dT/dB| > 2 \text{ K/T}$ 、磁化の飛びは $\Delta M \sim 1\mu_B$ から、エントロピー差は $\Delta S_{\alpha\theta} < 0.36R$ と得られる。このエントロピー差はゼロ磁場における β － γ 相転移の値、 $\Delta S_{\beta\gamma} = 2.04R$ に比べて十分小さい。

ここから結論できるのは、 γ 相のエントロピーは α 、 β 、 θ 相に比べて非常に大きいということである。すなわち、 θ 相と γ 相はエントロピーの観点から明確に区別することができる。これは γ 相がプラスチック相であり、分子回転の自由度を持つ高エントロピー相であることを考慮すると自然な結論と言える。別の言い方をすれば、 θ 相では α 相や β 相と同じように分子回転の自由度は凍結している。この結論は熱力学第三法則、すなわち θ 相のエントロピーが絶対零度でゼロに向かうことに対応する。

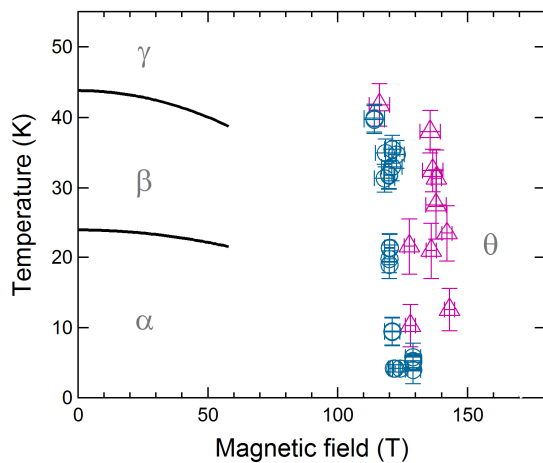


図5 固体酸素の磁場－温度相図。磁場上昇過程における相転移磁場をプロットしてある。三角は磁気光吸収スペクトル、丸印は磁化測定の結果。断熱化磁気熱量効果測定から得られた相境界は実線で示してある。

5. 結論

一巻きコイル法を用いて超強磁場下における固体酸素の磁気光吸収スペクトル測定および磁化測定を行った。4~42 Kの温度領域で α － θ 、 β － θ 相転移が観測され、これらの相転移において結晶構造と磁性の両方が同時に変化していることが明らかになった。磁場上昇過程における α － θ 、 β － θ 相転移磁場の温度依存性はほとんど無く、相境界は磁場－温度平面上でほぼ垂直であることが分かった。相境界の熱力学的考察から、 α 、 β 、 θ 相のエントロピー差は小さく、 θ 相において分子回転は止まっていると結論した。

6. 引用文献

- [1] Yu. A. Freiman and H. J. Jodl, *Low Temp. Phys.* **28**, 491 (2002).
- [2] Yu. A. Freiman and H. J. Jodl, *Physics Reports* **401**, 1 (2004).
- [3] C. Uyeda *et al.*, *Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1107 (1985).
- [4] 野村肇宏、修士論文「超強磁場における固体酸素の新規相探索」、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 (2013).
- [5] B. Bussery and P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **99**, 1230 (1993).
- [6] Yu. G. Litvinenko *et al.*, *Phys. Stat. Sol.* **30**, 49 (1968).
- [7] C. Uyeda *et al.*, *Phys. Soc. Jpn.* **57**, 3954 (1988).
- [8] T. Nomura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 247201 (2014).