

2005年5月27日
独立行政法人 理化学研究所

マイナス 272℃に冷やした固体酸素が磁場で 1%も体積膨張

◇ポイント◇

- ・ 1%の膨張は物質中で最大、鉄に比べて 3 桁も膨張
- ・ 固体酸素の結晶形成には磁氣的相互作用が働く

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）は、固体酸素の体積が磁場中で 1%も大きく膨張することを発見しました。理研播磨研究所量子磁性材料研究チーム（勝又紘一チームリーダー）等による研究成果です。

酸素は空気中に約 20%含まれ、動植物にとってなくてはならない気体です。酸素の気体を冷やしていきまると、 -183°C で液体になり、 -218°C で固体となります。固体酸素は酸素分子が整然と並んだ単斜晶系の結晶構造をしています。通常の固体では電氣的な相互作用により構造が安定化されます。酸素分子はスピンとよばれる小さな磁石を持っており、磁性が結晶構造を決める上で重要な働きをするのではないかと考えられてきました。大型放射光施設（SPring-8）の理研物理科学ビームライン（BL19LXU）を使い、磁場中で固体酸素の X 線回折※1 実験を行ったところ、結晶の a 及び b 軸の格子定数※2（磁場ゼロでは a 軸が 5.381\AA 、b 軸が 3.427\AA ）が磁場と共に大きく伸びることが分かりました。 7.5 テスラ※3 の磁場ではその体積が約 1%も増加しました。磁性体である鉄も磁場中で膨張しますが、その量は 8 テスラで約 0.004%と僅かです。固体酸素の磁場による膨張量は、これまでに報告されている物質の中で最大であると思われます。また、この研究から、固体酸素の結晶構造の安定化に磁氣的相互作用が重要な働きをすることが明らかになりました。

固体酸素の磁場中膨張のメカニズムの解明から、新規磁性材料の創製が期待されます。

本研究成果は、イギリスの学術誌『Journal of Physics : Condensed Matter』5 月 27 日号に出版される予定です。

1. 背景

酸素の気体を冷やしていきまると、 -183°C で液体になり、更に冷やしますと、 -218°C で固体となります。固体酸素は冷やすに従って、ガンマ、ベータ、アルファの三つの相を取ります。アルファ相は -249°C 以下において安定で、反強磁性とよばれる磁性を示します。固体酸素は図 1 に示すように、酸素分子が整然と並んだ構造をしています。図中の赤い矢印はスピンと呼ばれる小さな磁石で、酸素原子の電子により作られます。

通常の結晶（例えば食塩、 NaCl ）では、プラスイオンとマイナスイオンの電氣的な力により、結晶構造が安定化されます。固体酸素は図 1 に示すように、酸素分子に小さな磁石（スピン）が付随しており、この磁氣的な力が結晶構造を決めるのに重要な働きをするのではないかとされていました。これを確かめるためには、

外から磁場をかけてスピンを操作し、それに伴って結晶格子が変化するかどうかなを見るのが最も直接的です。しかしながら、これまでは強磁場中での放射光 X 線回折を測定する装置がなかったため、こうした変化を観察することは非常に困難でした。

2. 研究手法と成果

大型放射光施設 (SPring-8) の理研物理科学ビームライン(BL19LXU)において、超電導磁石(図 2)を用いて、 -272°C に冷やした固体酸素の X 線回折測定を行いました。

回折測定の結果、磁場を加えない場合には a 軸が 5.381 \AA 、b 軸が 3.427 \AA でした。この格子定数のうち a 及び b 軸の格子定数が磁場と共に大きく伸び、7.5 テスラの磁場では a 軸が 5.408 \AA 、b 軸が 3.454 \AA と広がっていることが分かりました(図 3)。c 軸の格子定数と角度 β は磁場で殆ど変化しません。その結果、7.5 テスラの磁場で体積が約 1%増加しました。磁性体である鉄も磁場中で膨張しますが、その量は 8 テスラで約 0.004%であることから、酸素の膨張量が 3 桁も高く、いかに大きいものかが分かります。この膨張量は、我々の調べた限り、これまでに報告されている物質の中で最大です。

固体酸素の磁場中での膨張は今回初めて観測された現象で、そのメカニズムの解明は今後の課題です。一般に、結晶を安定化するメカニズムはいくつかあり、例えば NaCl のようなイオン結晶の場合はイオン結合、金属の場合は金属結合、等です。固体酸素の場合は酸素分子間の van der Waals 力※4 によるもので、これはイオン結合や金属結合に比べて弱いものです。スピン間の磁氣的相互作用はイオン結合や金属結合の力に比べて弱いですが、van der Waals 力とは大きな差はありません。今回の結果から、固体酸素では結晶の安定性や立体構造に、磁氣的な相互作用が重要であることが明らかになりました。

3. 今後の期待

磁場中における X 線回折測定より、固体酸素の体積が極めて大きくなる現象を発見しました。このことから固体酸素の結晶構造の安定化に磁氣的相互作用が重要であることが明らかとなりました。このメカニズムを解明することにより、磁場で制御可能な新素材の開発が可能となるでしょう。それにより、磁場と連動するスイッチやセンサーなどの開発、磁場により働きを変える新しい電子素子などの開発に繋がることが期待されます。

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所 播磨研究所

量子材料研究グループ 量子磁性材料研究チーム

チームリーダー 勝又 紘一

Tel : 0791-58-2916 / Fax : 0791-58-2923

播磨研究推進部 猿木 重文

Tel : 0791-58-0900 / Fax : 048-467-0800

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

<補足説明>

※1 X線回折

X線は電磁波の一種なので、波の性質を持つ。そのため、X線の波長と同程度の距離に規則正しく並んだ散乱体があれば、回折現象を起こし特定の方向にX線の強いスポットが現れるはずである。これを、結晶を使って実証したのがブラッグ父子であり、現在、結晶構造解析の手法として広く使われている。

※2 格子定数

結晶を構成する最小のユニットの大きさを表すための単位。最小ユニットの辺の長さ a, b, c と、角度 α, β, γ の6個の定数を用いる。

※3 テスラ

「磁界（磁束密度）」の単位。1テスラ=10,000ガウス。

※4 van der Waals(ファンデルワールス)力

閉殻原子（He, Ne Ar など）や分子の集合体においてそれらの間に働く力。電子が時間的に変動することで、プラス極とマイナス極が生じて、向かい合った原子や分子同士を引き寄せるように働く力。ファンデルワールス力もしくはファンデルワールス力と読む。

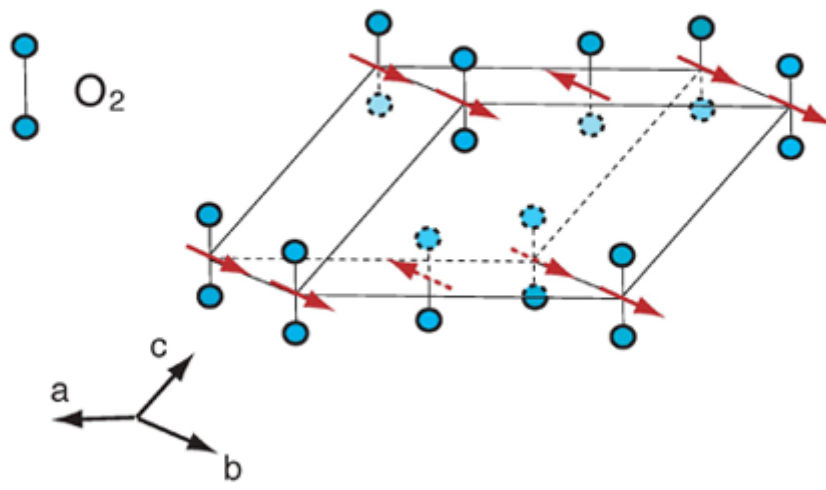


図1 アルファ相固体酸素の結晶構造と磁気構造

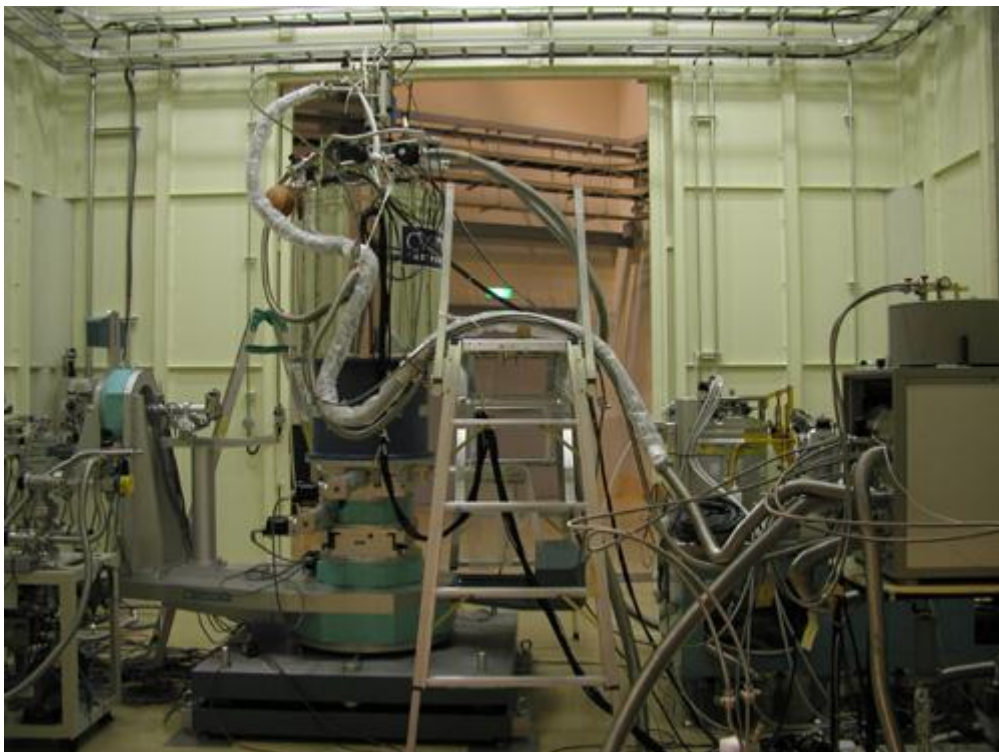


図2 固体酸素の X 線回折測定を行った超電導磁石

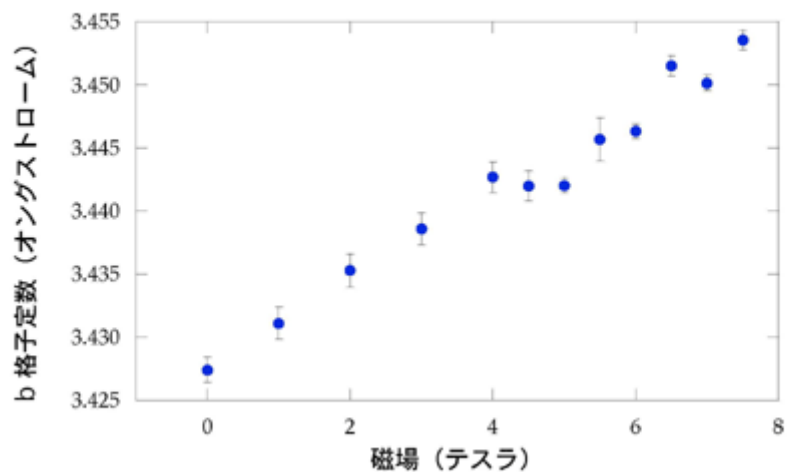
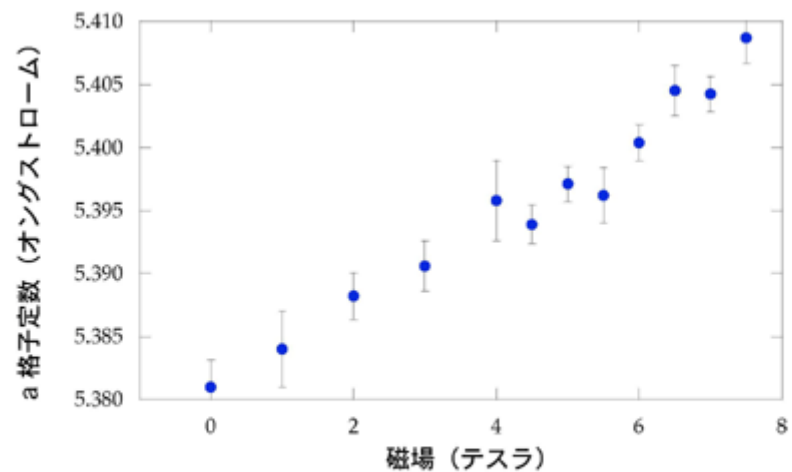


図3 固体酸素の結晶格子定数 a (上図) b (下図) の磁場依存性磁場の増加に伴い、結晶格子定数が大きく増加している。