

酸素の超強磁場誘起相転移

野村 肇宏 〈静岡大学理学部 nomura.toshihiro@shizuoka.ac.jp〉

松田 康弘 〈東京大学物性研究所 ymatsuda@issp.u-tokyo.ac.jp〉

小林 達生 〈岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域 kobayashi@science.okayama-u.ac.jp〉

酸素分子は全スピン量子数 $S=1$ を有する、最も身近で単純な磁性分子である。永久磁石に引き付けられる淡青色の液体酸素は多くの読者が見聞きしたことがあるであろう。酸素分子の磁性は低温で固体になると、より顕著に物性にあらわれてくる。

特に重要なのが、固体酸素におけるスピン-格子結合である。固体酸素はファンデルワールス力により弱く結び付けられた分子性結晶である。これに対して、酸素分子間の磁氣的相互作用のエネルギースケールも凝集力として寄与するほど大きく、磁氣的秩序状態が結晶構造に直接的な影響を及ぼす。実際に、酸素分子のスピンが反強磁性秩序した際に結晶構造が変化することから、固体酸素はスピン制御性結晶と呼ばれる。

固体酸素が真にスピン制御性結晶であれば、反強磁性秩序したスピンを外部磁場で一方向に揃えた際に未知の結晶相が出現するはずである。この仮説を後押しするのが、酸素分子ダイマーの**安定配列**に関する研究である。

酸素分子ダイマーはH型の平行に隣り合った配列が最安定である。これはH型配列が π 軌道の重なり積分を最大化し、反強磁性交換相互作用によって安定化するためである。この反強磁性相互作用は隣接スピンの反平行のときは π 軌道間の電子移動が中間状態として許容されるのに対し、平行のときはパウリの排他律によって禁止されることから生じる。それに対して、スピンが強磁性的に揃った際にはむしろ重なり積分を最小化する傾いた配列やねじれた配列の方が有利である。これまで既知の固体酸

素は全てH型配列を単位とした結晶構造を有しているが、強磁場極限でこれらの構造は不安定化し、S型やX型を基本とした結晶構造へと分子再配列する可能性が高い。

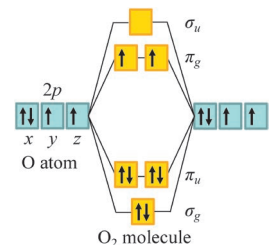
我々は東京大学物性研究所の**破壊型超強磁場**発生装置を用いて、固体酸素の磁化および可視光吸収スペクトル測定を行った。130 T級の磁場を印加した際、固体酸素の磁化は120 Tから急激に飽和に向かい、同時に結晶が青色から透明になる相転移が観測された。相転移は巨大なヒステリシスを伴う一次転移であり、相転移のダイナミクスがパルス磁場の継続時間(数マイクロ秒)にぎりぎり追従していることを示している。観測された強磁場相は固体酸素第8の相として θ 相と名付けた。

θ 相は低温かつ強磁場で安定化する強制強磁性固体酸素である。同様の強磁場相が高温の液体状態でも存在するか、という問いは我々にとって10年来の興味であり、長年計測技術を磨きながら探索を続けてきた。我々は90 Tまでの超音波測定から、液体酸素の音波減衰係数が磁場に対し非線形に増大する結果を得た。これは安定配列が磁場によって変化する過程で、S型やX型のようなねじれた局所構造の揺らぎが増大したためと考えられる。観測された異常な超音波減衰は、酸素の磁場誘起**液体-液体相転移**の前駆現象とも捉えることができる。

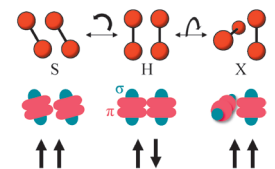
θ 相の発見は酸素分子の安定配列が磁場で制御可能であることを意味している。高温相である液体酸素において同様の相転移が起こりうるということは、酸素が関連する生化学反応さえも磁場で制御できる可能性を示唆している。

用語解説

酸素分子：酸素分子の基底状態。フント則のため π_g 軌道に二つの電子がスピンを揃えた状態で占有しており、全スピン $S=1$ をもつ。



安定配列：酸素分子ダイマーの代表的な配列。交換相互作用は π 軌道の重なりに大きく依存する。H型配列では反強磁性的相互作用が働く。外部磁場で強制的にスピンを揃えた場合は重なりが小さなS型やX型が安定化する。



破壊型超強磁場：瞬間的にコイルに大電流を流し、磁場を発生する手法をパルス磁場技術と呼ぶ。このとき、コイルの破壊を伴うものを破壊型パルス磁場と呼び、100 T以上の超強磁場を発生することができる。

液体-液体相転移：局所構造の対称性によって複数の液体相を区別することができる。温度や圧力を外部パラメータとした研究が盛んに行われている。