

非磁性酸化物結晶の磁場整列能率をさぐる

「場と反応」領域 植田 千秋

1. 研究の目的

非磁性物質の磁化率は一般に大変小さいため、これまで顕著な磁氣的効果は期待されてこなかった。非磁性物質に誘起される磁氣的効果のひとつに、その反磁性磁化率の異方性 ($\Delta\chi$)_{DIA} に起因した磁場整列が上げられる。これは以前から赤血球や DNA などの有機物質で見出されてきた現象だが、無機酸化物に関しては異方性の大きさが大変小さいと考えられたためか、整列の可能性は余り検討されていなかった。この研究では、以前から開発を進めてきた高感度の磁気異方性・測定法をさらに改良することで、さまざまな無機酸化物における ($\Delta\chi$)_{DIA} 値の検出を進めた。さらにこの結果に基づいて、現存する膨大な種類の非磁性酸化物が、どの程度の磁場整列能率を有するのか、明らかにしようとした。

これと平行して流体中に分散した非磁性の結晶粒子が、現実にもどのような条件で磁場整列を起こすかを実験的に探り、自然界での磁場整列現象や応用磁気科学への展開に向けた基礎データの蓄積を目指した。

2. 研究方法と成果

1) 高感度磁気異方性測定法の開発

無機酸化結晶の反磁性異方性に関して研究がこれまで停滞していたのは、その値が有機物質のそれに比べて大変小さく、既存の測定法（検出限界： 10^{-9} emu）では測定が困難だったためと考えられる。研究者は近年、強磁場条件で試料の回転の調和振動を測定することで、これまで検出できなかった微弱な磁気異方性を測定することに成功した。測定法の概略を第1図に示す。円柱状に切り出した単結晶を、均一な水平磁場中に細い糸で吊るす。円柱を切り出す際には、測定する異方性の2つの磁氣的主軸が、底面内に含まれるようにする。従来の標準的なトルク法では、試料を吊るす線材のネジレ復元力と試料に誘導される磁気異方性トルクが、微小な回転角でつりあった条件を用いる。このため測定感度は線材の性質で限定されてしまう。これに対して新しい方法では、異方性トルクがネジレ復元力を大きく上回る条件を設定した上で、結晶の磁氣的安定軸が磁場方向を平衡点として回転するような調和振動を発生させた。

具体的には下に示す回転運動方程式で、第二項が第一項に対して無視できる条件を実現し、

$$I d^2\theta/dt^2 = N\Delta\chi B^2\theta - (D/\ell)\theta \quad (1)$$

振動周期 τ が磁場Bのみに反比例するようにした。

$$\tau = 2\pi (I/N\Delta\chi)^{-1/2} (1/B) \quad (2)$$

すなわち、吊糸の定数である D (ねじれ剛性率) や ℓ (長さ) に依存せずに、測定した磁場と周期の反比例係数だけから、試料の磁気異方性 $N\Delta\chi$ が正確に決定される。実際の測定結果の一例を第 2 図に示す。(2) 式で予想されるように、強磁場領域では $1/\tau$ と B の比例関係が得られる。この測定では、吊糸として直径13ミクロン、長さ30cm の PET 線を用いて $(5\sim 30)\times 10^{-10}\text{emu/g}$ の試料 (直径 $\sim 1\text{cm}$) を測定したものであるが、約0.3テスラ以上の磁場強度で (1) 式の第二項は第一項の 5%以下となることが数値計算から確認される。磁場発生部には最大磁場強度2.1テスラの鉄心電磁石を用いた (論文 2)。

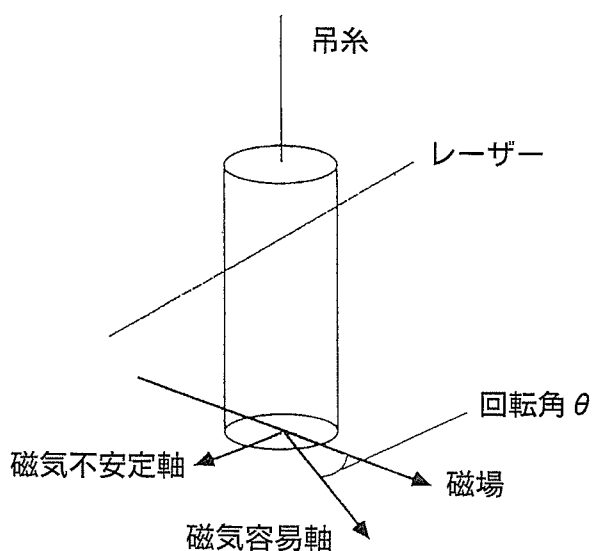
ところで反磁性磁化率の異方性を検出する場合、結晶に不純物として含まれる磁性イオンによる異方性が無視できない。そのためこれまでは高純度の人工結晶を上記の手法で測定し、コランダム、フォルステライト、フッ素雲母、カルサイトなど様々な対称性を持った酸化結晶の反磁性異方性を検出した。その結果は非磁性酸化物が一般に有意の反磁性異方性を持ち得ることを示唆するもので、他の非磁性結晶についても $(\Delta\chi)_{\text{DIA}}$ 値の集積が試みられた。しかしながら現存する高純度結晶の種類は限られており、データ集積を効率的に進めるには、人工結晶を新たに作成するよりも、現存する天然結晶の測定を進めるほうがより効果的である (論文 4)。この場合には、磁性イオンによる異方性を定量的に分離する必要があり、その目的のため本研究では上記の測定を室温から850K までの温度範囲で実施できるシステムを新たに開発した (論文 1)。

新しいシステムでは、試料および吊糸を密閉ガラス管内に収容し、内部を減圧することにより、加熱時の対流による試料の揺らぎを抑えた。また PET 線が熱可塑性であることから、試料と PET 線の間直径15ミクロンの白金線 (長さ約15cm) を挿入した。測定可能な試料サイズはガラス管の内径、均一磁場空間および吊糸の許容重量などから、最大で直径15mm、長さ20mm の円柱に限定されるが、それでも $0.5\times 10^{-10}\text{emu/g}$ 程度の感度で測定が充分可能であり、(次節の異方性の起原についての考察によると) 大抵の非磁性酸化物の $\Delta\chi$ 値がこの感度で検出できると期待される。

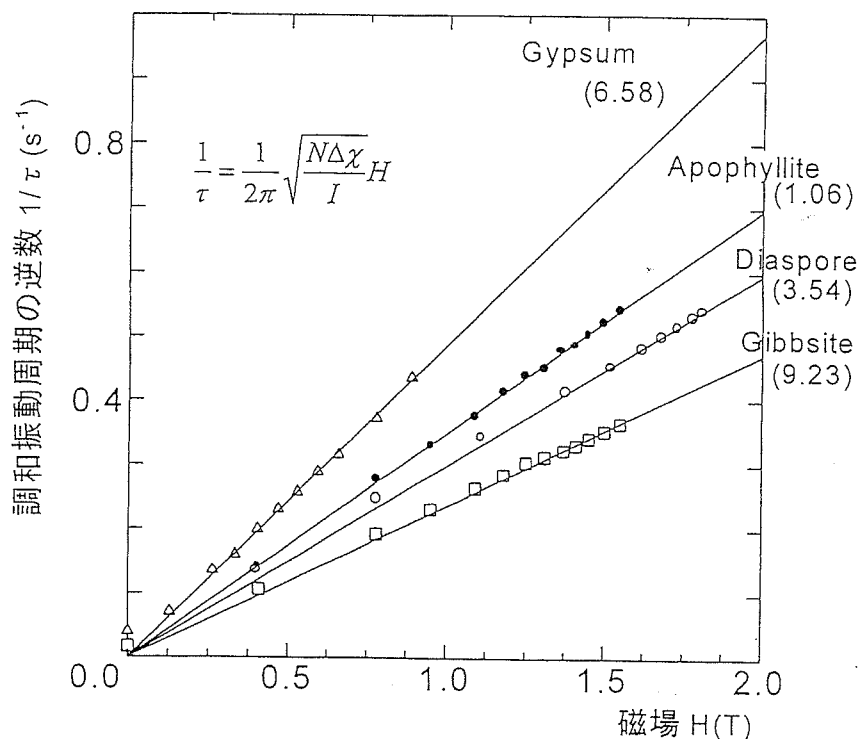
このシステムで測定された $\Delta\chi$ と温度の逆数との関係は、第3図に見られるように Curie-Weiss 則に従って直線関係にのる。個々の試料の測定点を作る直線の傾きは、不純物の磁性

イオンの濃度と、その磁性イオンが結晶の中で持つ常磁性異方性で決まる。一方、直線の Y 切片の値は、温度変化しない反磁性の異方性 $(\Delta\chi)_{DIA}$ を表す。同一物質の異なる試料の直線は Y 切片付近ではほぼ一点に収束しており、これが物質固有の反磁性異方性の値を示していると考えられる。収束点が Y 軸からずれる原因としては、(1) Weiss field による低温領域での直線からのずれ、(2) 天然結晶の不完全性などが考えられる。しかしながら 10% 程度の誤差を許容するなら、不純物磁性イオンを含んだ天然試料であっても 0.5g 程度の単結晶があれば、 1×10^{-10} emu/g の感度で $(\Delta\chi)_{DIA}$ 値を決定することができる。これにより非磁性酸化物の $(\Delta\chi)_{DIA}$ の集積は今後、飛躍的に進展すると期待される。

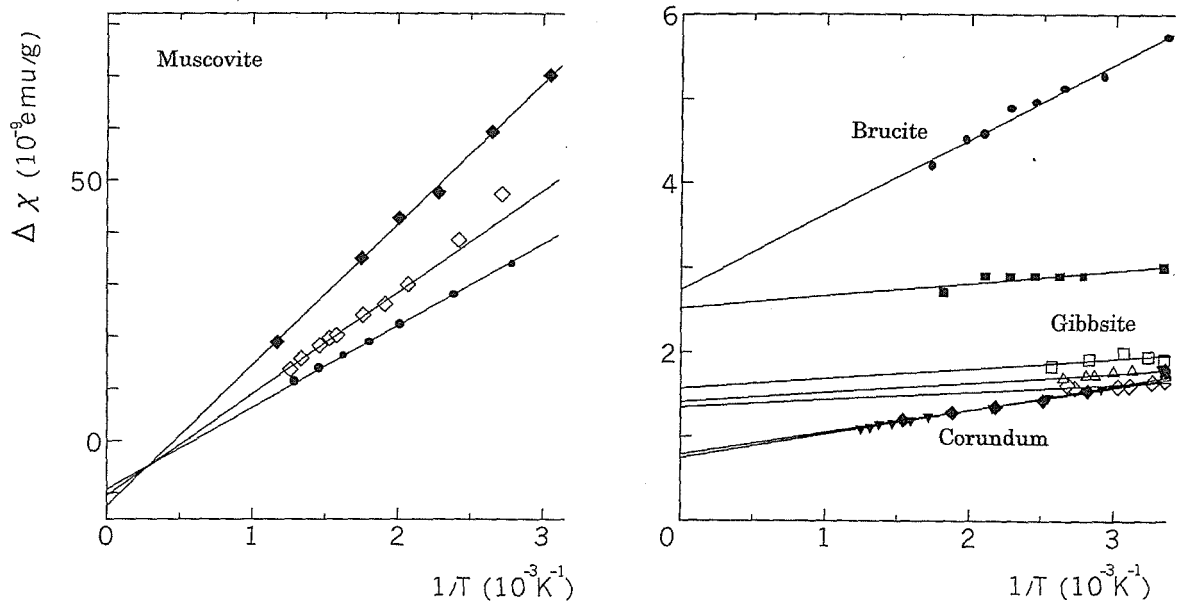
一方、感度向上をめざす立場からは、この手法はまだ限界に達していない。感度の向上は (1) 式において、結晶サイ



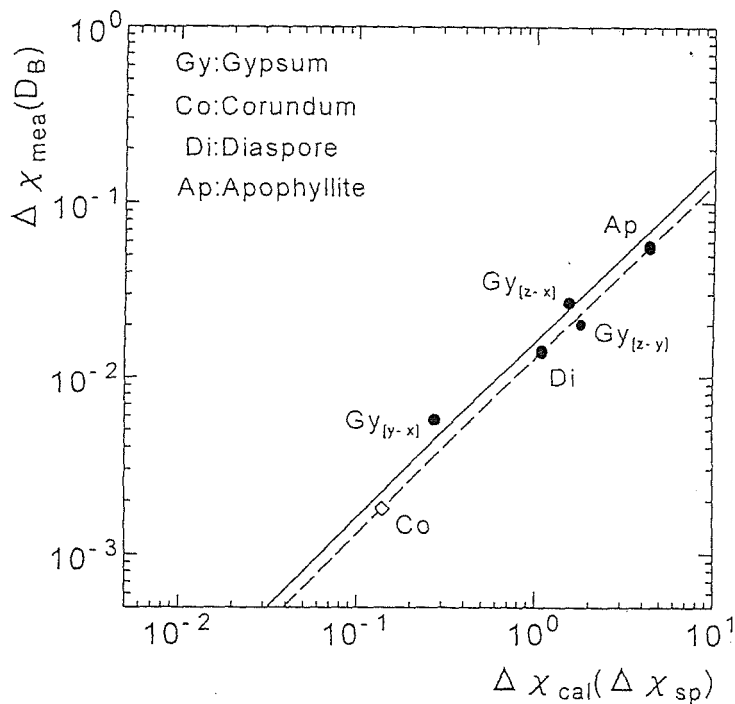
第1図 調和振動法の概略



第2図 調和振動法による測定結果の実例



第3図 磁気異方性 ($\Delta\chi$) の温度測定の実例



第4図 反磁性異方性：測定値と理論値の比較

ズ N、磁場 B それに吊糸の長さ l を大きくし、その一方で吊糸のネジレ剛性率 D を小さくすることで進む。そこで磁場発生部として、鉛直方向に開いた直径 50mm の室温空間をもつ超伝導磁石 (最高磁場 5 T) を導入し、吊糸として直径 8 ミクロンの PET 線を用いて感度を 1.3×10^{-12} emu/g まで向上させることに成功した (論文 7)。

さらに感度を向上させる目的で、昨年度竣工した新研究棟に、最上階から地上階まで直通の鉛直管を設置し、これにより吊糸

の長さ: l を 30cm から一挙に 2000cm まで増大させることが可能となった。これに現在市販されている水平磁場型の超伝導磁石で磁場強度が最大級 (~ 15 T) のものを導入できれば、両者を組み合わせることにより、感度は現在よりさらに 3 桁向上する。この感度が達成され

れば、例えば粘土鉱物などのように、微結晶でしか存在しない物質を直接測定することが可能となる。なおこの手法による感度は磁場強度の増大とともに今後も無制限に高くなるはずで、これからのマグネット開発の進展が期待される。

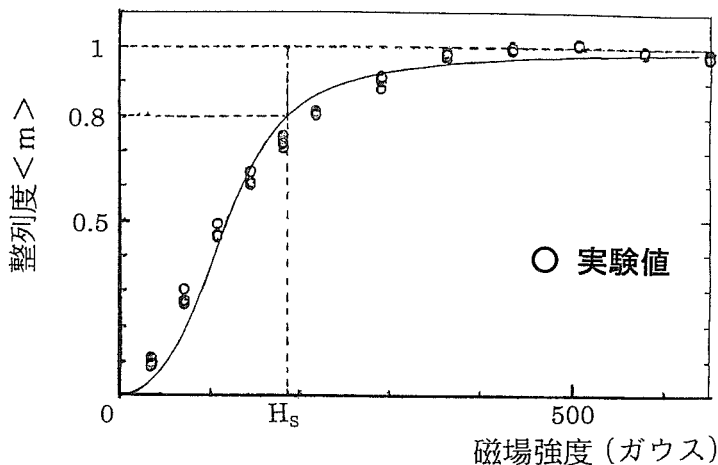
2) 反磁性異方性の起源について

反磁性異方性の発生機構については Pauling 以来、有機物質に関する議論が続いてきたが、無機酸化結晶についてはそもそも測定データが少なく、ほとんど検討されてこなかった。そこで今回新たに得たデータに基づいて予備的なモデルを考えた。これは結晶構造、電子の空間分布、それに測定された異方性の3者の間に何だかの相関を見出すことに他ならない。酸化結晶の場合、電子の空間的な広がりを担っているのは原子間の結合軌道であり、それは原子同士の結合方向に支配されている。一方、これまでの測定結果を集約すると、反磁性の磁気的主軸は個々の結合方向の配向する方向と一致していることが多い。そこでこの研究では、結晶を構成する個々の結合軌道が有意の $(\Delta \chi)_{DIA}$ 値を持ち、その単純和で結晶固有の反磁性異方性が発生するという仮説に立って、その検証のための測定と解析を進めた。

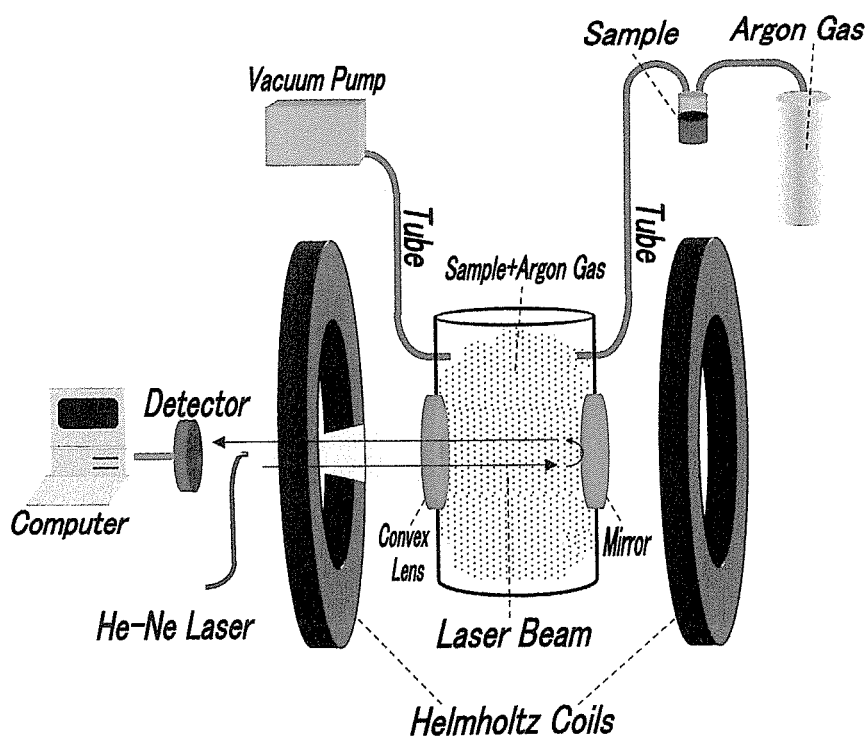
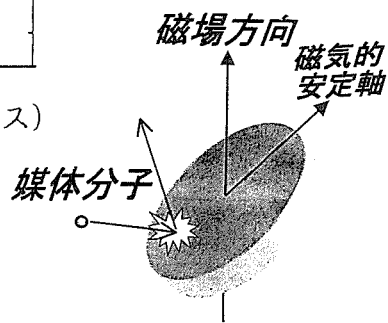
考察する結合のタイプとしては、酸化結晶の中で存在度が高く、かつ電子の広がり方が特徴的なものとして、1) イオン性の6配位結合、2) 共有結合性の4配位結合、3) 水素結合、4) 塩基性 OH 基の4種類に着目して研究を進めた。検証の第一段階として、それぞれの結合軌道一個あたりの $(\Delta \chi)_{DIA}$ を測定に基づいて推定した。たとえば水素結合の場合、結晶中における電子分布の異方性の大部分を O-H bond が担っている物質として、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、KDP、 AlOOH 、 $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を選定し、それらの $(\Delta \chi)_{DIA}$ の測定値と上記の仮説に基づく計算値と比較した。その結果、第4図に示すように3桁近くに渡って、両者の間には一次のよい相関が得られた。この相関から結合軌道一本あたりの $(\Delta \chi)_{DIA}$ 値は、 $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-30} \text{emu}$ と計算される。他の結合タイプについても同様の手法で、結合軌道一個あたりの $(\Delta \chi)_{DIA}$ 値が求まり、6配位結合： $(3.2 \pm 1.9) \times 10^{-30} \text{emu}$ 、4配位結合： $(9.0 \pm 3.0) \times 10^{-30} \text{emu}$ 、塩基性 OH 基： $(0.5 \pm 0.2) \times 10^{-30} \text{emu}$ などの値が得られた。

検証の次の段階として、上記の結合タイプが2種以上複合した結晶の $(\Delta \chi)_{DIA}$ 値が、個々の結合軌道の $(\Delta \chi)_{DIA}$ 値の単純和として表されるか否かを調べる必要がある。この目的のために現在、10種類あまりの雲母鉱物、粘土鉱物の $(\Delta \chi)_{DIA}$ 値を測定し、計算値との比較を進めつつある。

ここで考察した反磁性異方性 $(\Delta \chi)_{DIA}$ 値は、その物質にどれ位の磁場をかければ磁場整列しうるかを示す物質固有の係数としての意味を持つ。



第5図 ガス分散媒中の非磁性粒子の磁場整列過程



第6図 ガス分散粒子の磁場整列実験のための装置

3) 希薄媒体中での非磁性結晶粒子の磁場整列実験

非磁性粒子を磁場で整列させる過程は、従来は有機物質を中心に進められ、室温の液体中に粒子を分散させた系で行われてきた。液体中では粒子の磁気的安定軸は液体分子の熱運動のためにランダムな方向を向いているが、これに磁場を印加して熱運動 (kT) を約一桁上

回る磁気異方性エネルギー ($N\Delta\chi H^2$) が粒子に誘導されると、磁氣的安定軸は磁場方向に整列する。粒子の整列度は、分散液に通したレーザーの透過光の強度から測定される。理論的にはそれは磁氣的安定軸と磁場方向のなす角 θ の関数の磁場強度 B におけるボルツマン平均で計算され、例えば第5図の実線に見られるように実験値とおおむねよい一致を示す。整列に要する磁場は、物質固有の化学式当りの $(\Delta\chi)_{\text{DFA}}$ 値、結晶粒子の大きさ (すなわちモル数 N)、そして媒体の温度 T で決定されるとされてきた。しかしこれまでは赤血球やなどの生体物質を中心に研究されてきたためか、これらのパラメータを実際に変化させて理論を検証する試みはなかった。

これに対し無機結晶を用いた実験では、これらのパラメータを変化させる実験が可能であり、これまでに T 、および N を変化させた検証実験を行った結果、磁場整列が実際に媒体分子の熱運動とのつりあい進むことを確認した (論文2、5、6、)。さらに上記の3つのパラメータを一定にし、分散媒の粘性係数を変化させた結果、水やエタノールに比べて1000倍以上の強粘性領域では、整列磁場は4~5倍に増加することが明らかとなった。これは熱運動以外に媒体分子の作用が整列エネルギーに寄与していることを示唆するもので、今後、実際の整列過程を解明する上で重要な事象である。一方、その逆の極限である希薄媒体中で磁場整列を行った場合、整列磁場がどのように変化するかが興味深い問題となる。

そこで代表的な無機・非磁性結晶であるグラファイトを He ガス中に分散させ、その磁場整列過程を定量的に測定するシステムの開発を進めた。以前に行った予備的な測定では、通常のポールピース電磁石の極間にガラス管を設置し、その内部に試料を封入した。しかしながらガラス管の内径が極間距離 (50mm) に制限されて小さいため、グラファイトの浮遊時間が短く、定量性の高い測定は不可能であった。そこでこの研究では、直径：1000mm、最大磁場強度：600G の空芯コイルと、その均一磁場空間内に設置した直径：20.0mm、高さ：50.0mmの真空容器からなるシステムを新たに導入した (第6図)。その結果、粒子の浮遊時間は飛躍的に増大し、第5図に示すように上記の理論曲線とよく再現する測定が可能となった。図は室温・大気圧条件でのグラファイト粒子の測定結果であるが、同一条件でエタノールを分散媒とした測定と比較して、整列磁場に変化は見られなかった。今後、このシステムを用いて、高真空中での整列実験を実現し、希薄媒体中での整列磁場の変化を定量的に探る基盤が整った。

なおこのシステムの確立は磁場整列の温度依存性を広い温度範囲で実現する上でも重要なステップである。これまでの温度測定ではエタノールを分散媒として室温から180Kまでの範囲で実現したが、温度範囲をさらに広げる場合、分散媒として液体を用いたのでは限界があり、ガス分散を用いる必要がある。今回製作したシステムにより将来的には10°K から10°K

の広い温度範囲で測定が実現すると期待される。

3. 今後の展望

先に述べたように、無機酸化物の磁場整列能率に注目した研究は、自然科学のどの分野においてもあまり進んでいない。今回の研究では残念ながら、酸化物全般にわたっての整列能率： $(\Delta\chi)_{\text{DIA}}$ 値を定量的に明らかにするには至らなかった。しかしながら、今回実現した温度測定の手法を駆使することで、今後 $(\Delta\chi)_{\text{DIA}}$ 値の集積は飛躍的に進展すると考えられる。データの集積により、非磁性酸化物の磁場整列能率の全体像が明らかとなれば、それは将来、反磁性磁場整列をさまざまな分野に適用する際の基礎データとして寄与すると期待される。

4. 発表論文

- 1) Detection of Small Diamagnetic Anisotropy of Inorganic Oxides using Field-Induced Harmonic-Oscillation in the High Temperature Region. C.Uyeda, K.Ohtawa and K.Okita, Physics Letter A (to be published)
- 2) Diamagnetic Orientation of Inorganic Particles and Its Application to Astrophysics. H.Chihara and C.Uyeda (1999) "Recent Research Developments in Applied Physics", (Transworld Research Network), **2**, 385-409.
- 3) Isotopic Mass Fractionation of Condensation processes in the Premordial Solar System, C.Uyeda (1999) "Trends in Geochemistry", **1**, Research Trends (in press)
- 4) Flux growth of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{SiO}_3$ orthoenstatite crystals. T.Tanaka, H.Takei and C.Uyeda (1999), J.Crystal Growth, **200**, 155-160.
- 5) The magnetic ordering of Graphite Grains and an Experimental Application to Grain Alignment. H.Chihara, C.Uyeda and T.Okamura, (1998) Publ.Astrom.Soc. Jpn. **50**, 149-150.
- 6) The magnetic ordering of graphite grains and its application to the astronomical problems. H.Chihara, C.Uyeda and T.Okamura, (1998) J.Magn. & Magn.Mater. **177-181**, 1455-1456.
- 7) High Sensitive measurements on magnetic Anisotropy Using Harmonic Oscillation. C.Uyeda, M.Okita and H.Chihara, (1998) Physica B **246-247**, 171-174
- 8) Measurement of Extremely Slow Relaxations in Glass and Metastable Systems. G.Tatara, S.Miyashita and C.Uyeda (1998) Proc.BEST Capsule **2001**, pp134-135

国内口頭発表件数：12件、招待講演：1件、国際会議発表件数：2件