

博士論文

アルカリ超酸化物 AO_2 の π 電子磁性と分子配列・
軌道秩序の相関に関する研究

令和3年3月

宮島 瑞樹

岡山大学大学院
自然科学研究科

目次

第 1 章	序論	5
1.1	分子磁性, p 電子系の磁性	5
1.2	酸素分子 O_2	7
1.2.1	固体酸素の結晶構造と磁性	7
1.2.2	物質表面, 細孔に吸着した O_2 の磁性	10
1.3	超酸化物イオン O_2^- 系	12
1.3.1	超酸化物イオン O_2^-	12
1.3.2	アルカリ超酸化物 AO_2	12
1.3.3	アルカリ三二酸化物 A_4O_6 ($A = Rb, Cs$)	20
1.4	軌道・スピン関連の物理	22
第 2 章	目的・本論文の構成	25
第 3 章	試料合成および各実験方法	27
3.1	試料合成方法	27
3.1.1	合成容器・合成ライン	27
3.1.2	合成手順	28
3.2	放射光 X 線回折実験による結晶構造解析	33
3.2.1	粉末 XRD 実験	34
3.2.2	粉末結晶構造解析	35
3.2.3	ラジエーションダメージの評価	36
3.2.4	単結晶 XRD 実験	38
3.3	物性評価	39
3.3.1	磁化率測定	39
3.3.2	強磁場磁化	40
3.3.3	電子スピン共鳴 (ESR)	40
3.3.4	ミュオンスピン回転・緩和測定 (μ SR)	41
3.3.5	中性子散乱	41
3.3.6	比熱測定	41
3.3.7	Raman 散乱実験	41
第 4 章	NaO_2 の磁氣的基底状態	45
4.1	結晶の逐次構造相転移	46

4.2	物性評価	56
4.2.1	磁化測定および電子スピン共鳴測定	56
4.2.2	強磁場磁化測定	60
4.2.3	μ SR	61
4.2.4	非弾性中性子散乱	62
4.2.5	比熱測定	65
4.3	非磁性状態の起源；単結晶放射光 XRD, 中性子弾性散乱, Raman 散乱	67
4.4	Discussion	75
第 5 章	CsO₂, RbO₂ の磁氣的基底状態	81
5.1	結晶の逐次構造相転移	82
5.2	磁性	97
5.2.1	CsO ₂	97
5.2.2	RbO ₂	104
5.3	Discussion	110
第 6 章	結論	113
	参考文献	115
	謝辞	121

第 1 章

序論

1.1 分子磁性， p 電子系の磁性

磁性体の多くは，遷移金属，希土類化合物であり， $3d$ 軌道， $4f$ 軌道上のスピンが磁性を担う．一方， p 軌道の電子が主役となる化合物では，多くの場合， p 電子は共有結合に使用されるため，不対電子が存在せず，スピンによる磁性は示さない．分子磁性体の場合は，分子内で分子軌道が構築され，結合に関与しない不対電子 (π 電子など) が磁性の起源となる．分子間は弱い van der Waals 力で結合しており，その相互作用は一般的に弱い．

分子性物質の磁性研究は，配位子に有機分子を持つ遷移金属錯体などで行われていたが，磁性の起源は遷移金属元素のスピンであり，分子は脇役であった．1991 年に有機分子のみからなる分子性物質 p -NPNN (p -nitrophenyl-nitronyl-nitroxide) が 0.65 K 以下で強磁性秩序を示すと報告されたことを契機に，多くの分子磁性体が発見され，分子磁性体の研究が急速に発展していった [1]．また，分子性物質では，分子の形状を反映して，分子間のパッキングが異方的になり， π 電子間の結合が異方的となることがある．このような場合，異方的に相互作用が発達し，低次元的な電子状態を持つようになる．

一般に低次元磁性体では，短距離秩序の領域が広がるとともに 3 次元的な秩序が生じにくくなり，低次元系特有の基底状態が現れる．1 次元反強磁性体では 1 次元鎖内の磁気交換相互作用 J の大きさに対応した温度で磁化率の極大を示す．これは Bonner-Fisher 曲線と呼ばれる [2]．また，1 次元反強磁性体ではスピン量子数が整数か半整数かの違いによって異なる基底状態となることが知られており，整数スピンでは基底状態と励起状態の間にエネルギーギャップが生じる Haldane 状態 [3] となり，最低温で磁化は 0 となる．一方，一般的に半整数スピンではエネルギーギャップは生じない．しかしながら，半整数スピン系でもギャップが開く場合がある．例えば，スピン系が格子系と結合した相転移である spin Peierls 転移である．Spin Peierls 転移は 1962 年には理論的には予測されていたが，1975 年に TTF-CuBDT で初めて実験的に観測された [4]．Fig. 1.2 に示した TTF-CuBDT の磁化率は Bonner-Fisher 型の温度依存性 [2] を示し， $T_{SP} \sim 12$ K 以下で，非磁性状態へと転移する [4]．この転移の特徴は，スピンの二量体化 (スピンドイマー) によって $S = 0$ の非磁性状態を形成する際に格子歪みが生じることである [5]．実際に T_{SP} 以下で，格子の歪みに対応した超格子反射が観測されている [6]．Spin Peierls 転移を示す物質は多くはないが，有機系ではいくつか報告されており [4, 7]，無機系でも CuGeO_3 [8]， TiOCl [9]， NaV_2O_5 [10] などが報告されている．

また，2 次元反強磁性体では，幾何学的なフラストレーション (三角格子，カゴメ格子) を示すような分子磁性体も発見されている．例えば， m -MPYNN $\cdot \text{BF}_4$ $1/3$ acetone では， m -MPYNN 分子

が Fig.1.3 に示すように、二量体を形成し、それらがカゴメ格子を形成する．二量体間の反強磁性相互作用のフラストレーション効果が期待され、実際、30 mK まで磁気転移は観測されない [11].

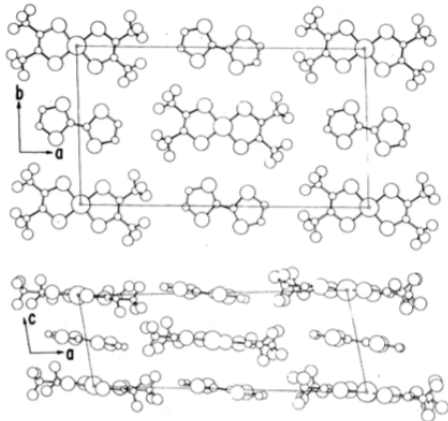


Fig. 1.1. TTF-CuBDT の結晶構造 [4]

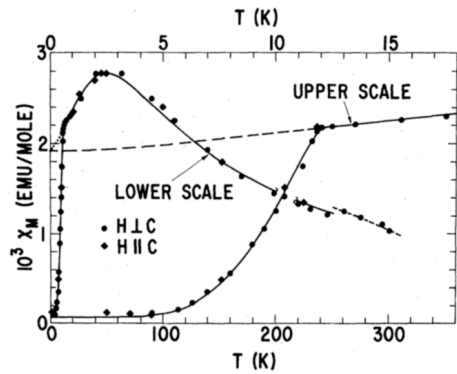


Fig. 1.2. TTF-CuBDT の磁化率の温度依存性 [4]

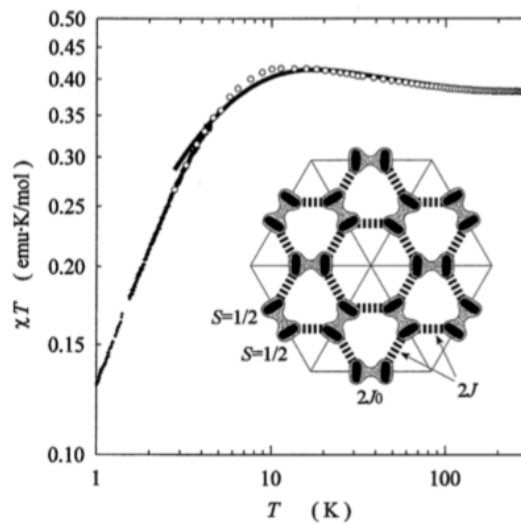


Fig. 1.3. *m*-MPYNN · BF₄ の磁化率の温度依存性 [11]

1.2 酸素分子 O₂

本研究の対象物質 AO₂ は酸素分子が磁性の起源である。まず、以下で酸素分子の磁性について述べる。

酸素分子 O₂ は酸素原子 2 つからなる二原子分子である。Fig. 1.4 に O₂ の分子軌道を示す。Hund の規則に従って分子軌道に電子を詰めていくと、2 つの反結合性 π* 軌道に、それぞれ孤立スピンが残る。このために、酸素分子の基底状態は ${}^3\Sigma_g^-$ のスピン・トリプレットとなり、スピン量子数 $S = 1$ を持つ。O₂ は最小の磁性分子であり、基底状態においてスピンを持った等核二原子分子は、他に存在しない。この特異な性質から古くから研究されてきた。

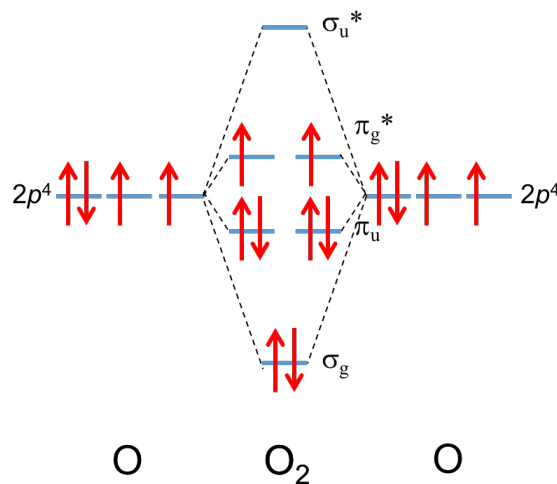


Fig. 1.4. 酸素分子 O₂ の分子軌道

1.2.1 固体酸素の結晶構造と磁性

O₂ は常圧 90.2 K で液化し、54 K で固体相への相転移が生じる。酸素の固体相には常圧で α, β, γ 相が存在し、それぞれ ~ 23.3 K, $23.3 \sim 43.8$ K, $43.8 \sim 54$ K の温度範囲で存在する。これらは、構造変化とともに磁性が変化することが知られている。常圧における各相の結晶構造を Fig. 1.5 に示す [12,13].

γ 相の結晶構造は Cubic 構造 ($Pm\bar{3}n$) であり、A15 と呼ばれる結晶構造である。単位格子には 8 つの O₂ 分子が存在し、それらは結晶学的に異なる 2 つのサイトに位置している。1 つは体心位置にある O₂ 分子であり、3 次元的 (球状) に回転している (Fig. 1.5(a) の白丸)。もう 1 つは座標 $(1/2, 1/4, 0)$ にある O₂ 分子であり、結晶面に垂直な面内 (円盤状) で回転をしている。磁化率の温度依存性は常磁性 (Curie-Weiss 則) と 1 次元反強磁性 (Bonner-Fisher 曲線 [2]) との足し合わせで説明されている [12,14]。球状に回転している O₂ 分子が常磁性、円盤状に回転している O₂ 分子は 1 次元反強磁性に対応すると考えられている。ここでの最近接の O₂ 分子間の距離は $r = 3.39$ Å である。

β 相の結晶構造は rhombohedral 構造 ($R\bar{3}m$) で、O₂ 分子軸は c 軸に平行に向いている。ここでの最近接の O₂ 分子間の配列は分子軸が平行に揃った H 型であり、O₂ 分子間の距離は $r = 3.3$ Å で

ある。 ab 面内の反強磁性相互作用が強く、また、 ab 面内で三角格子を形成しているため、幾何学的フラストレーションが存在する。そのため、長距離磁気秩序は示さない、

α 相の結晶構造は monoclinic 構造 ($C2/m$) であり、分子軸は ab 面に垂直に向いている。Fig. 1.5(c) に示したよう β 相と同じく、最近接の O_2 分子間の配列は H 型であり、 O_2 分子間の距離は $r = 3.2 \text{ \AA}$ である。反強磁性長距離秩序を示しているが、 ab 面内の磁気相互作用が強く、2次元性が強いことが報告されている。

固体酸素の各相 O_2 分子間の距離 r と磁気交換相互作用 J の関係は Fig. 1.6 に示したように、以下の関数で表せることが経験的に知られている [12]。この J は O_2 分子軸が互いに平行 (H 型) の場合で考えられている。

$$J = J_0 \exp(-\alpha(r - r_0)) \quad (1.1)$$

ここで、 $J_0 = 30 \text{ K}$ 、 $\alpha = 4.3 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $r_0 = 3.2 \text{ \AA}$ である。このように、 O_2 分子間の磁気交換相互作用は分子間の距離に敏感である。

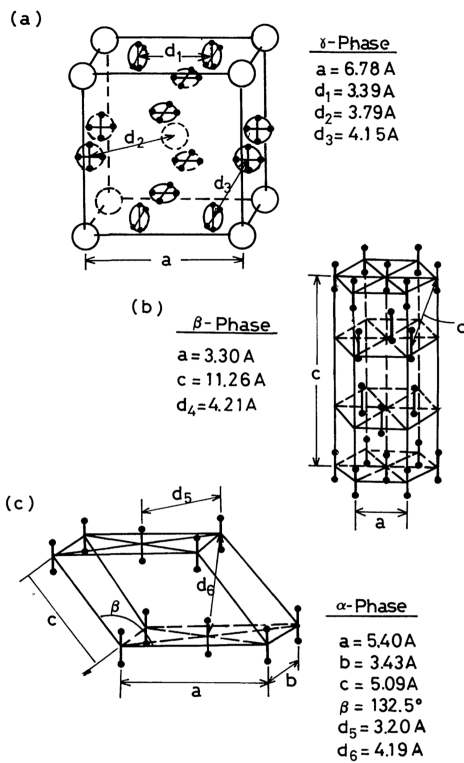


Fig. 1.5. 固体酸素各相の結晶構造 (a) γ 相, (b) β 相, (c) α 相 [12]

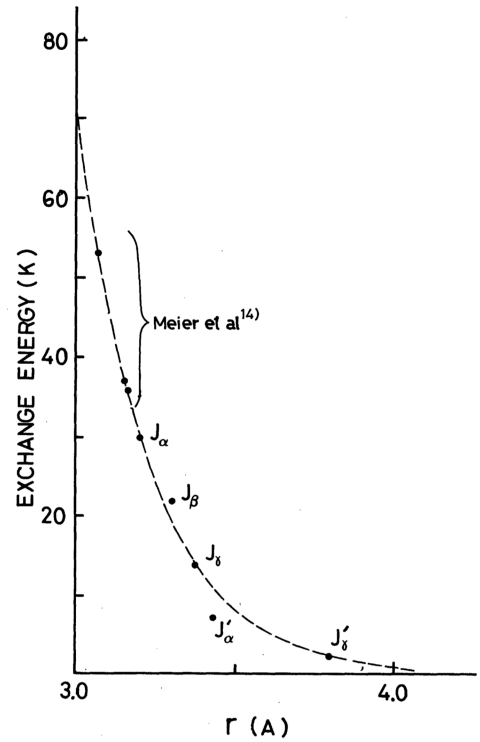


Fig. 1.6. 固体酸素各相の O_2 分子間距離 r (\AA) と磁気交換相互作用 J/k_B (K) との関係 [12]

Table 1.1. 常圧における固体酸素各相の結晶構造と磁性

Phase	T (K)	結晶格子 (空間群)	磁性
α	23.3	monoclinic ($C2/m$)	3D-AFM
β	23.3 ~ 43.8	rhombohedral ($R\bar{3}m$)	2D-AFM
γ	43.8 ~ 54	cubic ($Pm\bar{3}n$)	PM + 1D-AFM

また、O₂ 分子間の配列によって、磁気交換相互作用 J の符号、大きさが変わることが理論的に指摘されている [15–18]. O₂ 分子間の配列と J の関係を Fig. 1.7 に示した. 図の下に、O₂ 分子 (ダンベル状で示されている) の 2 分子間の配列の様子を示した. 特に重要な配列は、2 分子が平行に配列した H 型、H 型から 2 分子が紙面内で同じ方向に傾いた S 型、H 型の片方の分子が紙面方向に 90° 傾いた X 型である. H 型では反強磁性、S 型、X 型では強磁性的な相互作用が生み出される.

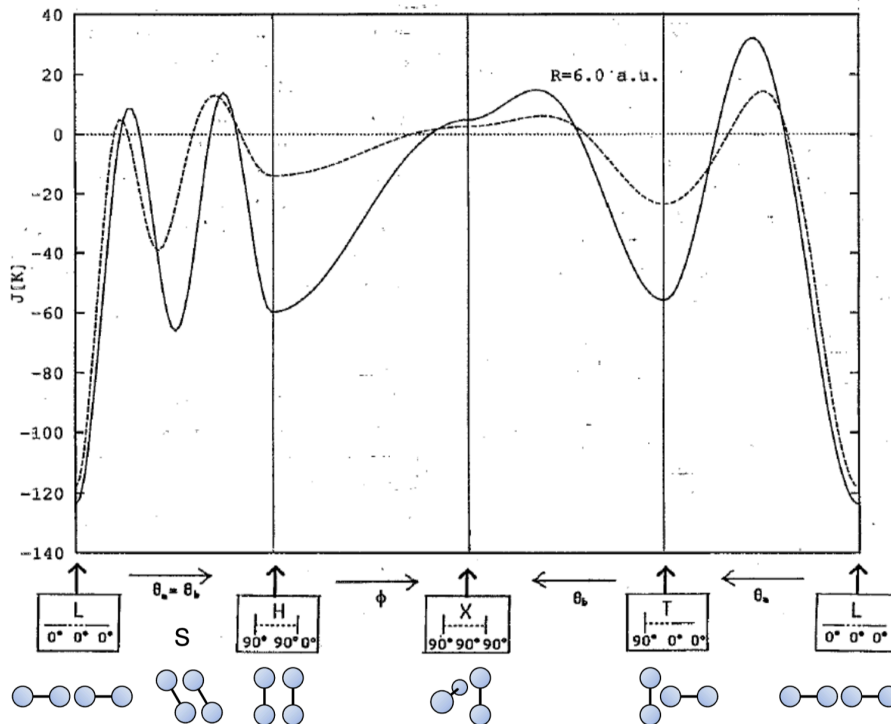


Fig. 1.7. O₂ 分子間の配列と磁気相互作用 J [16–18]

また、固体酸素は高圧、強磁場の極限環境下での物性研究が行われており、これまでに常圧相 α , β , γ 相の他に、高圧相 δ , ζ , ϵ , η 相、強磁場相 θ 相が報告されている [19–23]. 固体酸素の温度圧力相図、温度磁場相図を Fig. 1.8, 1.9 に示す. ~ 100 GPa の ζ 相では金属化し、 $T_C \sim 0.6$ K 以下で超伝導が観測された [24]. ζ 相では O₂ 分子が残っており、分子乖離は生じていない. そのために T_C が低いと考えられている.

強磁場相 θ 相は ~ 100 T の超強磁場で生じる [20, 21]. θ 相は強磁性的な磁気相互作用を持つと考えられている. 磁場によって、スピン状態が反強磁性的から強磁性的あるいは弱い反強磁性相互作用に変わる際に、酸素分子の配列が変化すると報告されている [20].

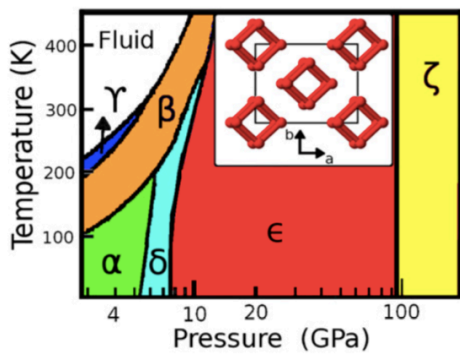
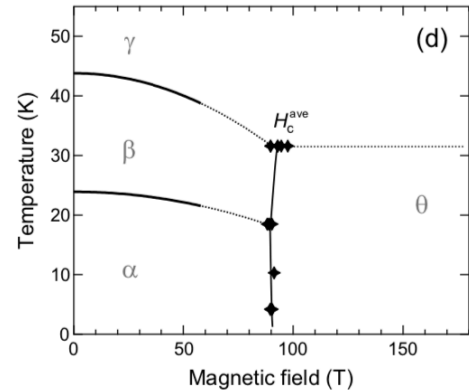
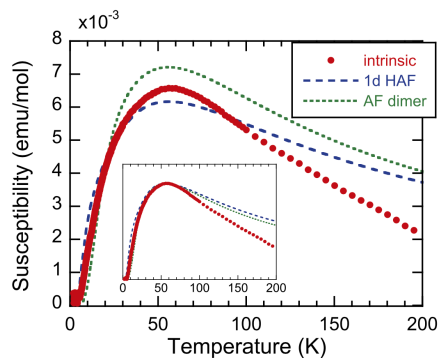
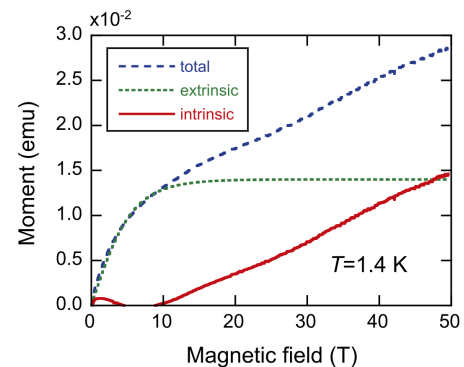


Fig. 1.8. 酸素の温度圧力相図 [25]

Fig. 1.9. 固体酸素 O₂ の温度磁場相図 [23]

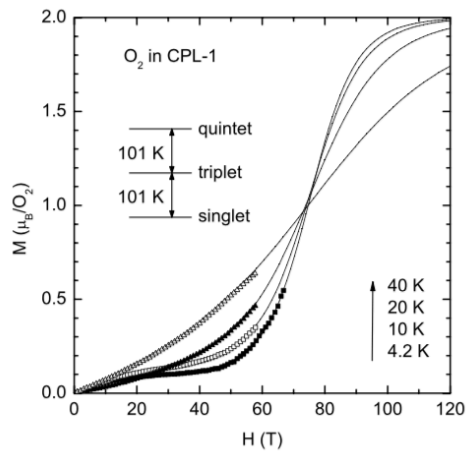
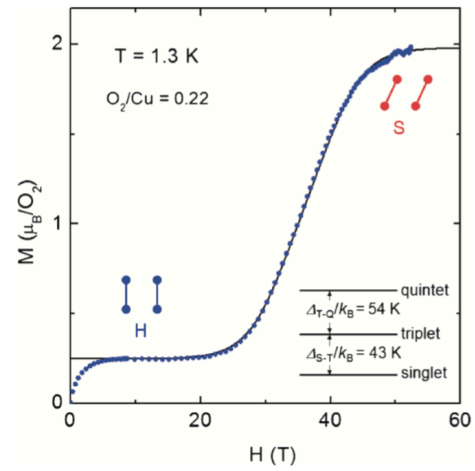
1.2.2 物質表面，細孔に吸着した O₂ の磁性

$S = 1$ の磁性分子である O₂ を，物質の表面，細孔に 1 次元的，2 次元的に整列させ，O₂ 分子による低次元磁性体の研究が行われてきた．シングルウォールカーボンナノチューブ (SWCNTs) 内に O₂ 分子を整列させた系では，磁化率の温度変化は低次元系に特徴的なブロードな極大が観測されている (Fig. 1.10)．Fig. 1.11 に示した強磁場磁化過程から，磁気励起にギャップが存在することがわかる [26]．これは整数スピン ($S = 1$) の 1 次元反強磁性体の特徴である Haldane 状態であると報告されている [3]．

Fig. 1.10. SWCNTs-O₂ の磁化率の温度依存性 [26]Fig. 1.11. SWCNTs-O₂ の磁化過程 [26]

多孔質物質 CPL-1 (coordination polymer 1 with pillared layer structure) および Cu-CHD (Cu-trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid) に O₂ を吸着させた系では，O₂ 分子がダイマーを形成し，基底状態ではスピンシングレット ($S = 0$) の非磁性状態となることが報告されている [27–29]．Fig. 1.12, 1.13 に示したように，強磁場磁化過程の結果，臨界磁場を越えると (メタ磁性的に) 非磁性状態から一段階で磁化が飽和する振る舞いが観測された．これはシングレット-トリプレットの励起を経ず，シングレットからクインテットへの励起が生じていることを示している．単純な $S = 1$ のスピンドイマー系で考えられるシングレット-クインテットの励起エネルギーよりも，小さい磁場で励

起が生じており、磁場中で O₂ 分子間の配列が H 型から S 型に変化したことで、磁気交換相互作用 J が強磁性的に変化し、クインテットへの励起エネルギーが下がったためだと考えられている。また、強磁場中では O₂ 分子間の配列は S 型が安定であることが理論的に予測されている [30]。また、CPL-1 の中性子散乱ではシングレット-トリプレットの励起が観測されており、これは中性子散乱では配列の変化は生じず、異なる励起が観測されると主張されている [31]。

Fig. 1.12. CPL-1 中の O₂ の磁化過程 [28]Fig. 1.13. Cu-CHD 中の O₂ の磁化過程 [29]

1.3 超酸化物イオン O_2^- 系

1.3.1 超酸化物イオン O_2^-

超酸化物イオン O_2^- は酸素分子に電子が1つ供給された1価の酸素分子イオンである。 O_2^- のO原子間の距離は、1.28 ~ 1.35 Åであり、 O_2 分子の1.21 Åよりも長く、O原子間の結合が弱くなっていることを示している [32]。Fig. 1.14 に示したように、酸素分子の反結合性 π^* 軌道の一方が閉核になり、基底状態 ${}^2\Pi_g$ でスピン量子数 $S = 1/2$ を持つようになる。また、スピンのどちらの π^* 軌道 (π_x^* または π_y^*) を占有するかという、軌道自由度が存在し、軌道とスピンに相関が生じる。

O_2^- が磁性を担う系としては、アルカリ超酸化物 AO_2 ($A = Na, K, Rb, Cs$)、アルカリ三酸化物 A_4O_6 ($A = Rb, Cs$) がある。

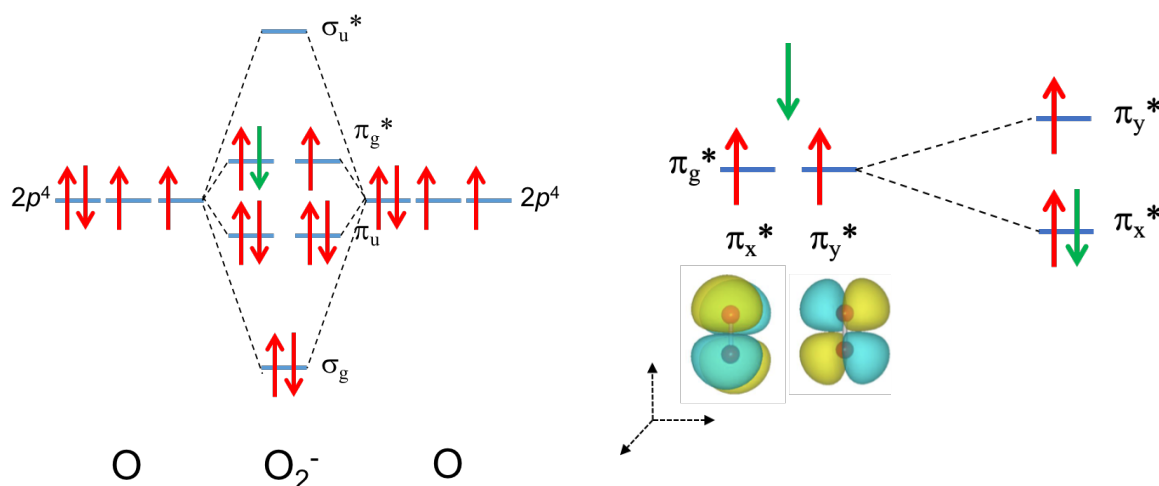


Fig. 1.14. 超酸化物イオン O_2^- の分子軌道

1.3.2 アルカリ超酸化物 AO_2

アルカリ超酸化物 AO_2 はアルカリ金属 (Na, K, Rb, Cs) と超酸化物イオン O_2^- が作る結晶である。非常にシンプルな系であるが、前述した酸素分子の配向、分子系における自由度、軌道秩序系の要素を含んでおり、スピン、格子、軌道、分子自由度といった自由度が複雑に絡み合った物性が期待される。 AO_2 の研究は1950年代から始まっているが [33]、つい最近、 CsO_2 における軌道秩序由来する1次元反強磁性の提案 [34]、朝永-Luttinger 液体 (TLL) が実現している [35] などの報告がされており、未だ解決していない問題がある、興味深い物質である。

一方、最近では AO_2 はバッテリーへの応用面でも研究されている。 LiO_2 を利用した $Li-O_2$ バッテリーは、エネルギー密度が従来の Li イオンバッテリーに比べて10倍以上と高く、電気自動車への応用などが期待されている [36]。一方で、 LiO_2 は AO_2 の中で最も不安定であり、これまでに物性、構造の報告はない [33]。 LiO_2 よりも安定な NaO_2 のバッテリーへの応用も報告されている [37-41]。

NaO₂ の結晶構造と磁性

Table 1.3, Fig. 1.15 に NaO₂ の結晶構造および磁性を示す [42, 43]. NaO₂ は Phase I で結晶構造は Cubic ($Fm\bar{3}m$) の NaCl 型の構造である. この結晶構造では O_2^- 分子の向きが定まっていない方向無秩序の状態であり, 図では O_2^- 分子を球で示している. $T_{S1} = 223$ K で Phase II の Cubic ($Pa\bar{3}$) の Pyrite 型の構造になり, ここでは O_2^- 分子軸は $\langle 111 \rangle$ 方向に秩序する [44]. $T_{S2} \sim 200$ K で Phase III の orthorhombic ($Pnmm$) の marcasite 型の構造となり, O_2^- 分子軸は c 軸方向に垂直である [45, 46]. この Phase II から III への転移にはヒステリシスが伴う. また, Table 1.3 に示した Phase IV では X 線回折実験からは構造変化は確認されていない. 中性子弾性散乱で強度比の変化が報告されているものの, 明確な構造変化は報告されておらず, 構造変化の有無も明らかでない [33, 44].

磁化率の温度依存性 (Fig. 1.16) から, 結晶構造の変化が観測されている T_{S1} , T_{S2} で異常が観測され, また, 43 K 付近に異常が観測されている [42]. Phase I, II の磁化率の温度依存性は常磁性的であり, Curie-Weiss 則へのフィッティングから有効磁気モーメント, Weiss 温度が Table 1.3 に示したように報告されている. Phase III の磁性は Fig. 1.16 に示したように, 温度の減少とともに磁化率の減少が観測されている. これは, Fig. 1.17 に示したような O_2^- の直接の交換相互作用による 1 次元反強磁性と考えられており, その磁気交換相互作用 J/k_B は, 計算から 370 K と報告されている [47]. また, 第一原理計算から, Phase III における各方向の J は Fig. 1.18 のように報告されており, c 軸方向の J は -60.4 meV と大きく, 他の方向の J の 100 倍以上である ($-$ は反強磁性的, $+$ は強磁性的相互作用) [48].

Phase IV では磁化率が急激に減少しているが, 中性子磁気散乱からは長距離磁気秩序は観測されていない. 磁化率の振る舞いから spin Peierls 系の可能性は示唆されているが, 詳細な磁性については明らかになっていない [49].

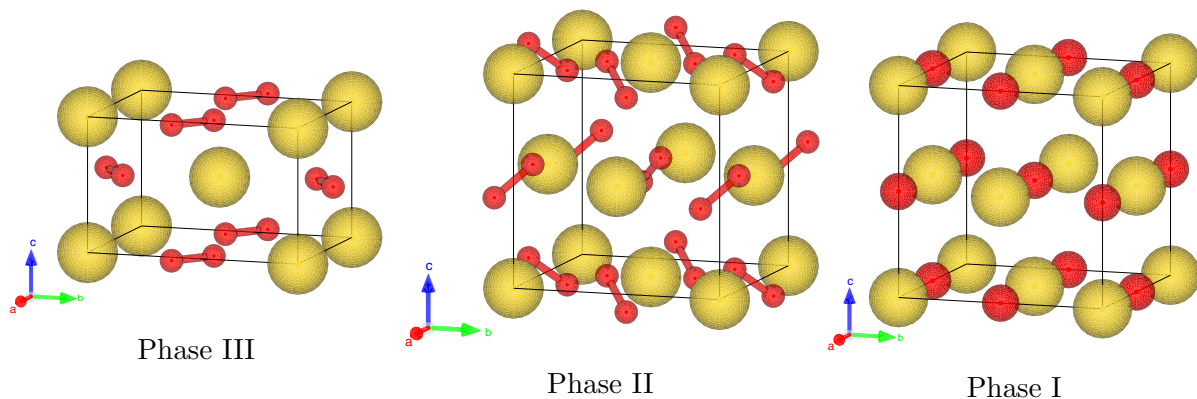
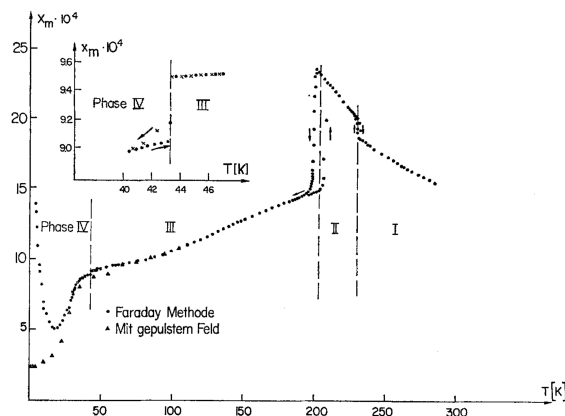


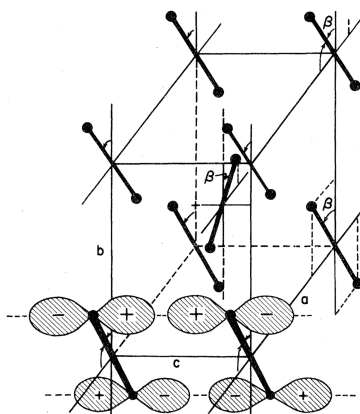
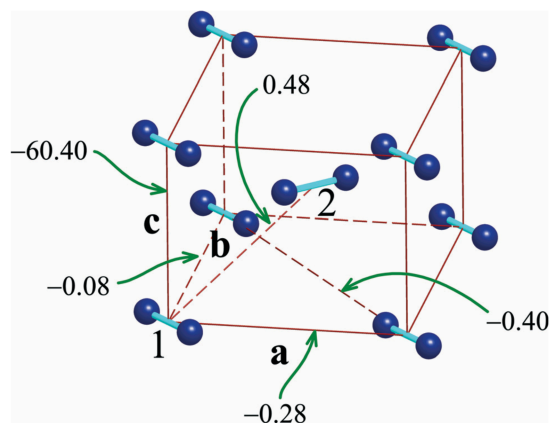
Fig. 1.15. NaO₂ の各相の結晶構造

Table 1.2. NaO₂ 各相の結晶構造 [33, 43]

Phase	T (K)	結晶格子 (空間群)
I	223	Cubic ($Fm\bar{3}m$)
II	196 ~ 223	Cubic ($Pa\bar{3}$)
III	43 ~ 196	orthorhombic ($Pnmm$)
IV	43	orthorhombic ($Pnmm$)

Fig. 1.16. NaO₂ の磁化率の温度依存性 $\chi - T$ [42]Table 1.3. NaO₂ の有効磁気モーメント μ_{eff} および Weiss 温度 Θ [42]

Phase	μ_{eff} (μ_B)	Θ (K)
I	1.97	-31
II	1.79	33

Fig. 1.17. NaO₂ の Phase III における O₂⁻ 間の磁気交換相互作用のパス [47]Fig. 1.18. NaO₂ の Phase III における O₂⁻ 間の磁気交換相互作用の大きさ (meV) [48]

KO₂, RbO₂, CsO₂ の結晶構造と磁性

KO₂, RbO₂, CsO₂ の結晶構造の変化を Table 1.4, 1.5, 1.6 にそれぞれ示す [33,43]. それぞれ, Phase I は NaO₂ と同じ面心の Cubic 構造であり, O₂⁻ 分子の向きが定まっていない方向無秩序の状態である. 一方で Phase II は NaO₂ とは違い, 体心の tetragonal 構造であり, O₂⁻ 分子軸は *c* 軸に平行になっている [50]. この後, 各結晶構造および磁性について詳細に述べる.

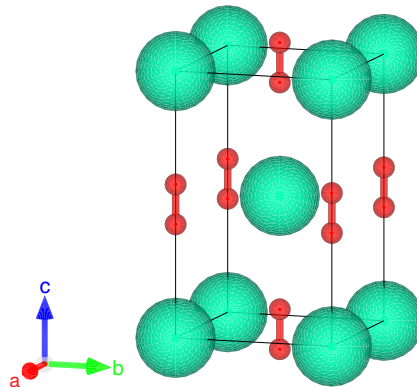


Fig. 1.19. KO₂, RbO₂, CsO₂ の室温結晶構造 [33,43]

KO₂

KO₂ では, Phase III でも体心の tetragonal 構造であるが, incommensurate(IC) な超格子反射が観測されている. この反射は反位相ドメインによるものと考えられている [43]. Phase IV では底心の monoclinic の構造へと変化し, 観測されていた超格子反射が commensurate(C) の反射になる. この相では O₂⁻ 分子軸の傾き (titing) が生じており, 軌道秩序が生じる [51]. Phase VI では面心 triclinic の構造になり, O₂⁻ 分子は主軸から 30° 傾くと報告されている [52,53]. なお, Phase V は狭い温度領域で存在し, Phase IV と VI の共存している相であると報告されている.

Table 1.4. KO₂ の各相の結晶構造, 磁性 (Weiss 温度 Θ) [33,43].

Phase	T (K)	結晶格子 (空間群)	超格子反射	磁性
I	$383 < T$	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	-	
II	$231 < T < 383$	tetragonal ($I4/mmm$)	-	$\Theta = -18$ K
III	$196 < T < 231$	tetragonal ($I4/mmm$)	IC $(3.40 \pm 0.02)a$	$\Theta = -44$ K
IV	$12.1 < T < 196$	monoclinic ($C2/c$)	C $2a$	$\Theta = 2.3$ K
V	$7.1 < T < 10.6$	(IV), (VI) 共存		$\Theta = -16$ K
VI	$T < 7.1$	triclinic ($F1$)		反強磁性秩序

各相の構造変化に対応して, 磁化率に変化が現れている. 常磁性領域を Curie-Weiss 則で評価した結果, 有効磁気モーメントはいずれも $S = 1/2$ から期待される値よりも少し大きく軌道の寄与が存

在すること, Phase IV を除いて Weiss 温度 Θ は負であることが報告されている. Phase VI は反強磁性秩序相であると報告されており, 中性子磁気散乱からも確認され, Fig. 1.21 に示すような磁気構造が報告されている [53,54]. ab 面内で強的にスピンの揃っており, 面直方向に反強的にスピンの揃っている A 型反強磁性である.

また, Fig. 1.22 に示した温度磁場相図が報告されている. P は常磁性相, AF は反強磁性秩序相, SF はスピントロップ相を意味している. これは磁場によって, 分子の配向が変化する magnetogyraton ではないかと理論的に考えられている [49,55].

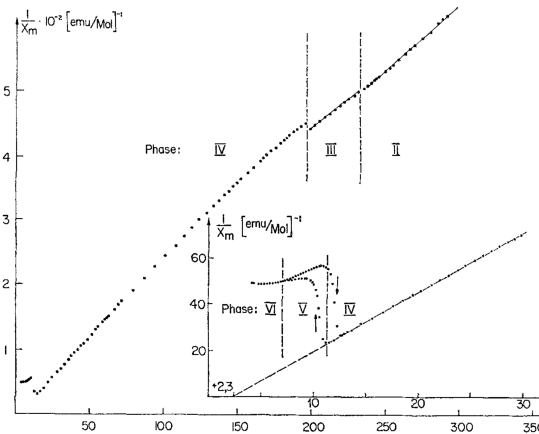


Fig. 1.20. KO_2 の磁化率の温度依存性 $1/\chi - T$ [42]

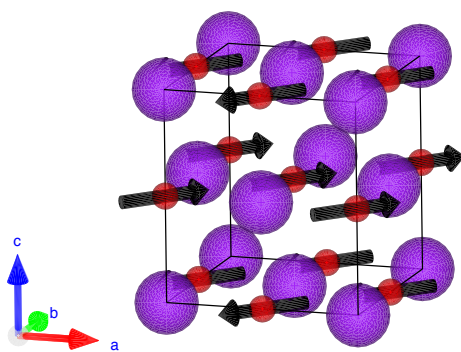


Fig. 1.21. KO_2 の磁気構造 [54]

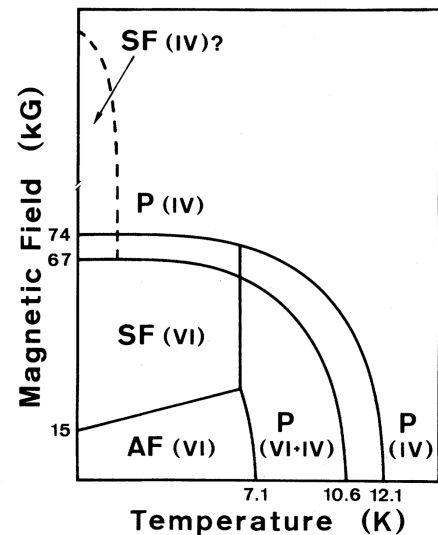


Fig. 1.22. KO_2 の T_N 付近の温度磁場相図 [49]

KO_2 における密度汎関数法 (DFT) を用いたバンド計算では金属状態が得られるが, 実際の実験結果とは異なる [56]. 我々の予備的なバンド計算でも CsO_2 , RbO_2 , NaO_2 でも金属状態が得られている. このことは, AO_2 の電子状態において, 電子相関, すなわち, クーロン相互作用やスピン軌道相互作用 (spin-orbit interaction; SOC) が重要であることを示している. $4d$ や $5d$ 電子の ReO_2 や IrO_2 などと比べて, AO_2 の場合, SOC の値は小さいが, tetragonal 相においても SOC によ

て軌道縮退を解くことが報告されている。AO₂ において構造転移や磁気秩序などの類似の変化が観測される一方で、酸素分子間の直接交換相互作用とアルカリ金属を介した超交換相互作用との競合によって、幾何学的なフラストレーションやスピンと軌道のフラストレーションが磁気的な振る舞いに大きく影響を与えることが指摘されている。

KO₂ はまた、Fig. 1.23 に示した O₂ 分子が tetragonal 構造の [110] 方向に 30° 傾き、*ab* 面内で強的な軌道秩序 (FO) が生じたモデルで磁気相互作用が計算されている。このモデルでは *ab* 面内で O₂-K-O₂ の 90° の角度を持った超交換相互作用が生じ、面間の [111] 方向の O₂-O₂ (L 型の配列) の直接の交換相互作用が生じる [57-59]。この磁気相互作用は Fig. 1.21 に示した磁気構造と一致している。

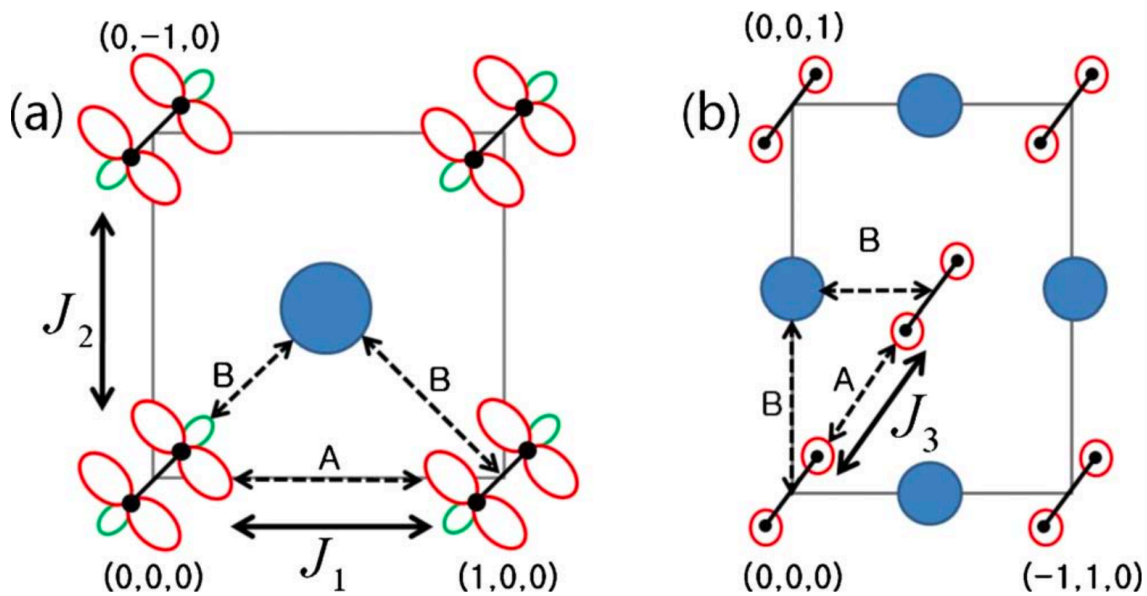


Fig. 1.23. KO₂ において考えられる磁気交換相互作用 [59].

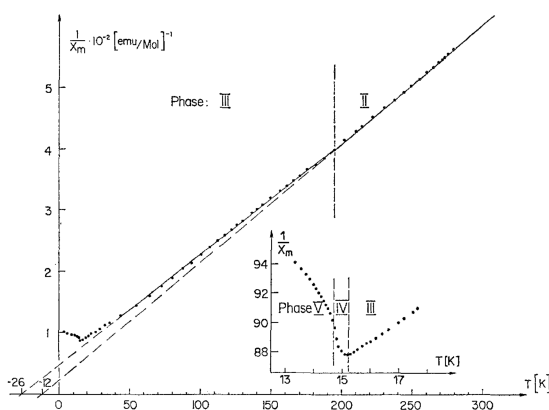
RbO₂

RbO₂ では Phase III 内で α , β , γ の三つの相が報告されている。これは Table 1.5 に示した各温度で構造変化は観測されたものの、Fig. 1.24 に示すように磁化率では変化が観測されなかったため、このように呼ばれている。Phase III β では、KO₂ と同様に IC な超格子反射が観測されている [43, 60]。Phase III γ では、monoclinic の構造へと転移するが、KO₂ とは異なり体心構造であることが確認されている。Phase IV は温度範囲が狭く、詳細は明らかになっていない。

各相の構造変化に対応して、磁化率に変化が現れている。常磁性領域を Curie-Weiss 則で評価した結果、有効磁気モーメントはいずれも $S = 1/2$ から期待される値よりも少し大きく軌道の寄与が存在すること、Weiss 温度は負であり、スピン間に反強磁性的な相互作用に働いていることが報告されている [42]。Phase V では反強磁性秩序が報告されているが、KO₂ のように磁気構造は決定されていない [53]。

Table 1.5. RbO₂ 各相の結晶構造, 磁性 (Weiss 温度 Θ) [33, 43].

Phase	T (K)	結晶格子 (空間群)	超格子反射	磁性
I	$420 < T$	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	-	
II	$194 < T < 420$	tetragonal ($I4/mmm$)	-	$\Theta = -12$ K
III α	$175 < T < 194$	tetragonal ($I4/mmm$)	-	$\Theta = -26$ K
III β	$90 < T < 175$	orthorhombic ($Immm$)	IC $(3.12 \pm 0.02)a$	
III γ	$15.1 < T < 90$	monoclinic	IC $(3.12 \pm 0.02)a$	
IV	$14.7 < T < 15.1$?		
V	$T < 14.7$	monoclinic		反強磁性秩序

Fig. 1.24. RbO₂ の磁化率の温度依存性 $1/\chi - T$ [42]

CsO₂

CsO₂ では Phase III で orthorhombic の構造になり, IC な超格子反射が観測されている [43] [60]. KO₂, RbO₂ と異なり, monoclinic の構造への変化は観測されていない.

各相の構造変化に対応して, 磁化率に変化が現れている. 常磁性領域を Curie-Weiss 則で評価した結果, 有効磁気モーメントがいずれも $S = 1/2$ から期待される値よりも大きく軌道の寄与が存在すること, Weiss 温度は負であり, スピン間に反強磁性的な相互作用に働いていることが報告されている. Phase IV で反強磁性磁気秩序を示すと報告されているが, 磁気構造までは明らかになっていない [53].

Table 1.6. CsO₂ 各相の結晶構造, 磁性 (Weiss 温度 Θ) [33, 43].

Phase	T (K)	結晶格子 (空間群)	超格子反射	磁性
I	$378 < T$	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	-	
II	$190 < T < 378$	tetragonal ($I4/mmm$)	-	$\Theta = -7$ K
III	$9.6 < T < 190$	orthorhombic ($Immm$)	IC $(3.45 \pm 0.02)a$	$\Theta = -28$ K
IV	$T < 9.6$	orthorhombic		反強磁性秩序

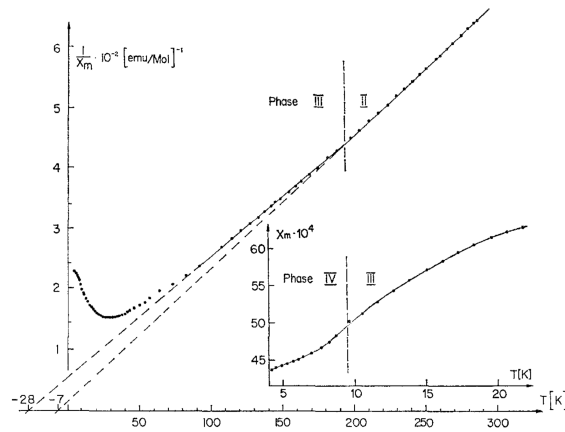


Fig. 1.25. CsO_2 の磁化率の温度依存性 $1/\chi - T$, inset は $\chi - T$ [42]

2012年にRiyadiらによって、 CsO_2 ではFig. 1.26に示した $T_{max} = 28$ Kの磁化率の極大が、1次元反強磁性の振る舞いであると報告された[34]。また、新たに70 Kに磁化率の異常が観測された。X線回折実験から70 K以下で a , b 軸が非等価になるtetragonalからorthorhombicへの構造変化が観測され、Raman散乱実験からは新たな信号が観測された。DFT計算とRaman散乱の結果から、70 K以下で $a \times 2b \times 2c$ の超格子構造へと変化し、Fig. 1.28に示したような a 軸方向に強的に、 b 軸方向に反強的な軌道秩序が生じると主張されているが、実験的には明らかになっていない。この構造では O_2^- 分子軸が c 軸から $\sim 5^\circ$ 傾いているとされている。軌道秩序の結果、 b 軸方向に $O_2 \pi_x^* - Cs p_z - O_2 \pi_y^*$ のジグザグの1次元反強磁性鎖が形成されると考えられている。

Klanjšekらは、NMRのスピン格子緩和時間 T_1^{-1} の温度依存性から CsO_2 の磁気的基底状態が朝永-Luttinger液体(TLL)[61]であり、Fig. 1.29に示したように、反強磁性秩序相(Néel相)は磁場誘起相であると報告している[35,62]。

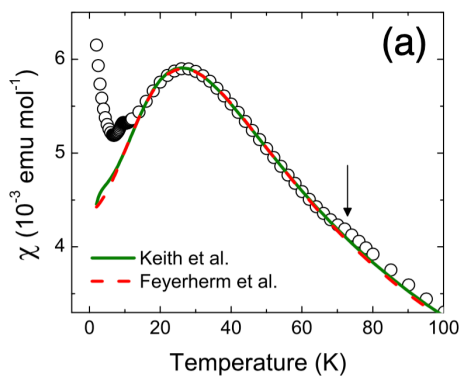


Fig. 1.26. CsO_2 の磁化率の温度依存性 [34]

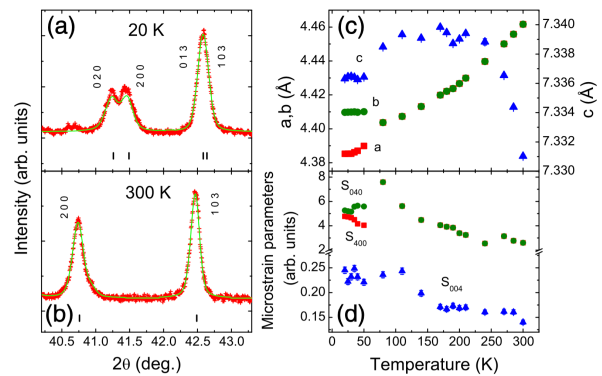


Fig. 1.27. CsO_2 の結晶構造の変化 [34]

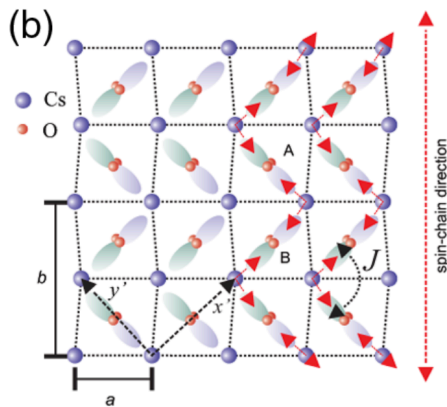


Fig. 1.28. CsO_2 の提案されている軌道秩序および1次元鎖構造 [34]

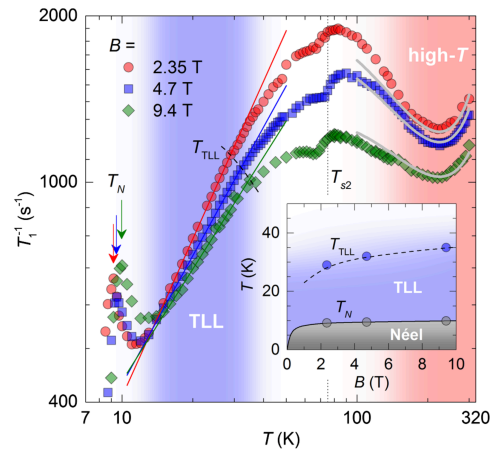


Fig. 1.29. CsO_2 のスピン格子緩和時間 T_1^{-1} の温度依存性 [35]

1.3.3 アルカリ三二酸化物 A_4O_6 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$)

A_4O_6 [$\text{A}_4(\text{O}_2^-)_2(\text{O}_2^{2-})$] はアルカリ金属 A と 2 つの超酸化物イオン O_2^- と 1 つの過酸化物イオン O_2^{2-} からなる系である。 Rb_4O_6 , Cs_4O_6 の結晶構造は 5 K まで Fig. 1.30(a) に示したような Cubic の構造であり, O_2^- と O_2^{2-} の区別のつかない状態である (O_2 の価数は平均として $-4/3$ となっている) [63]. また, これらの磁化率測定から, Fig. 1.31 に示したようなゼロ磁場冷却 (ZFC), 磁場中冷却 (FC) による違いが観測されており, 磁氣的にフラストレートしたスピングラス的な振る舞いと考えられている [64, 65].

Cs_4O_6 は圧力下での X 線回折実験が行われている。 6 GPa 以上では tetragonal の構造になり, Fig. 1.30(b) に示したような O_2 の価数が秩序した状態であると報告されている [63].

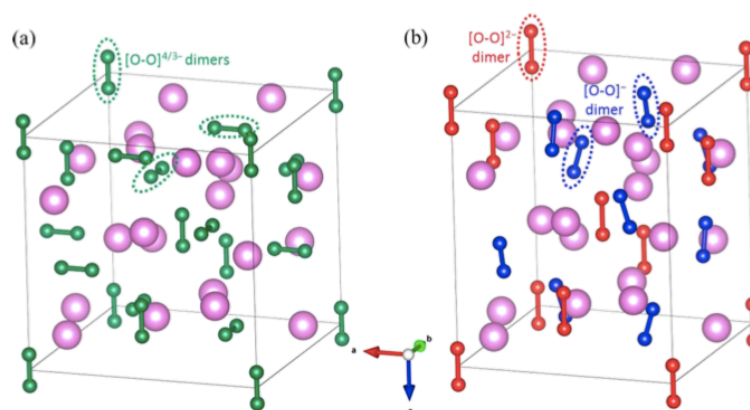
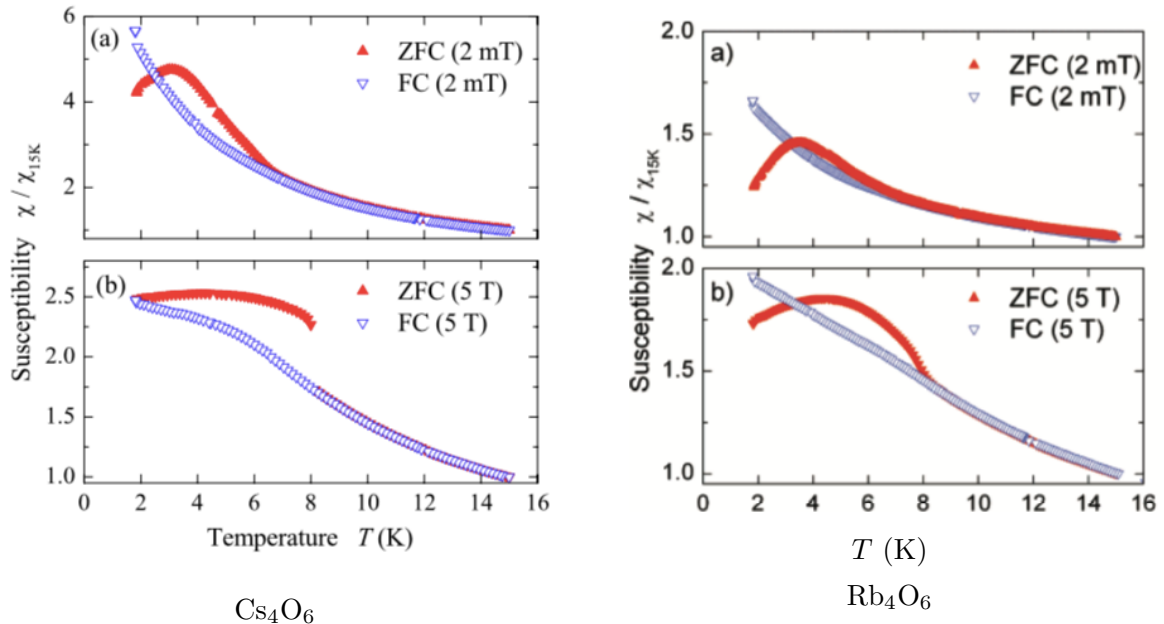


Fig. 1.30. Cs_4O_6 の結晶構造 (a) 常圧 Cubic 構造 (b) 6 GPa 以上の高圧相 tetragonal 構造 [63]

Fig. 1.31. Cs_4O_6 , Rb_4O_6 の磁化率の温度依存性 [64, 65]

1.4 軌道・スピン相関の物理

磁気交換相互作用 J は Heisenberg ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = 2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

において、 $J > 0$ では反強磁性、 $J < 0$ では強磁性である。スピン間の磁気交換相互作用は、スピン間の軌道の配列によって強磁性的、反強磁性的になることが知られている (Kanamori-Goodenough 則) [66].

自由電子はスピン、電荷の自由度を持っているが、結晶中では電子は格子の自由度と結合し、また、電子軌道に縮退があるイオンでは軌道自由度が存在し、多自由度の相関による複雑な物理が期待される。

ペロブスカイト型遷移金属化合物 AMX_3 (A: アルカリ金属, 希土類元素, M: 遷移金属元素, X = O, F) では、 MX_6 の八面体が基本構造となっており、X の作る八面体型の結晶場によって、M イオンの d 軌道が $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$, $e_g(d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2})$ 軌道に分裂する。このとき、 $M = Cu^{2+}$ の場合を考えると、 d^9 なので、 e_g 軌道の縮退が残っている。このような軌道縮退の残っている系では、自発的に格子の歪みが生じ、軌道縮退が解かれる (Jahn-Teller 効果) [67]. なお、実際の結晶中では、M イオンは隣り合って存在しており、各八面体は独立には歪むことはできず、結晶全体にわたって Jahn-Teller 効果が生じることになる。これは協力的 Jahn-Teller 効果と呼ばれている。

ペロブスカイト型遷移金属化合物の $KCuF_3$ は、結晶構造は 3 次元的であるが、磁化率の温度依存性は強い 1 次元性を示すことが報告されている [68]. これは Cu^{2+} イオンの d 軌道の軌道秩序によって説明される。 $d_{z^2-x^2}$, $d_{y^2-z^2}$ 軌道を交互に Cu^{2+} 上のホールが占有することで、Fig. 1.35 に示したような反強的な軌道秩序が生じ、 c 軸方向に軌道のパスが形成される。その結果、異方向的に相互作用が発達し、低温で 1 次元的な磁性を示す。同様の結晶構造を持つ $LaMnO_3$ では、 Mn^{3+} イオンの $d_{3x^2-r^2}$, $d_{3y^2-r^2}$ 軌道の反強的な軌道秩序が生じ、低温で面内で強磁性的、面間で反強磁性的なスピン配列を持つ A 型反強磁性と呼ばれる層状反強磁性秩序が生じることが報告されている [69].

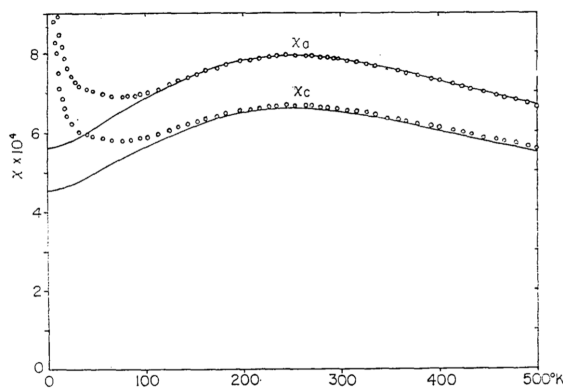


Fig. 1.32. $KCuF_3$ の磁化率の温度依存性 [68]

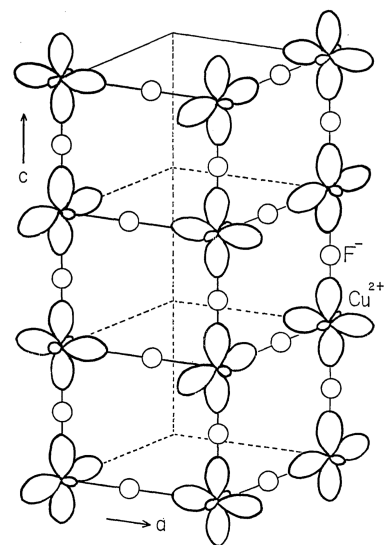


Fig. 1.33. $KCuF_3$ における軌道秩序模型 [68]

これらの低次元磁性、磁気秩序はスピンと格子の関係だけでは説明できず、軌道秩序の概念がなければ説明できない。軌道秩序と磁気秩序(磁性)の関係は、協力的 Jahn-Teller 効果, Kugel-Khomskii 模型 [70] によって説明される。

軌道秩序は分子系, p 軌道 (π 軌道) 系でも報告されている。フラーレン C_{60} の系では, $(NH_3)K_3C_{60}$ および TDAE- C_{60} (TDAE; tetra-*kis*-dimethylamino-ethylene) において軌道秩序による磁性が報告されている。 $(NH_3)K_3C_{60}$ では, 分子回転の凍結によって軌道の選択が生じ, 低温で反強磁性秩序を示す [71-73]。TDAE- C_{60} では, C_{60} の配向が揃った α' 型では強的な軌道秩序が生じ, $T_N = 7$ K 以下で反強磁性秩序を示す [74]。配向の異なる 2 つのサイトを持つ α 型では反強的な軌道秩序が生じ, $T_C = 16$ K 以下で強磁性秩序を示す。このように, C_{60} などの分子系においても配向秩序, 軌道秩序によって磁気秩序が生じることが報告されている。

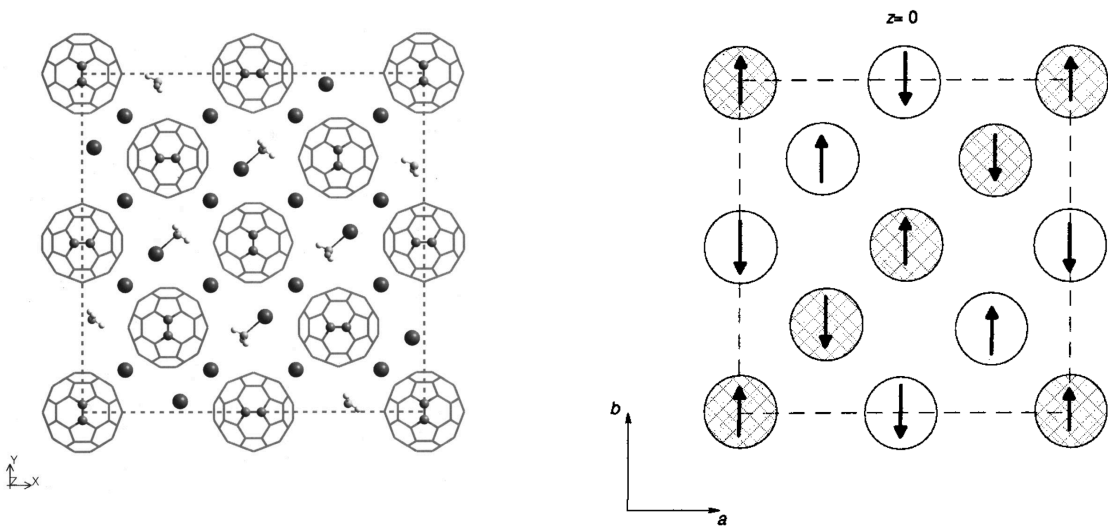


Fig. 1.34. $(NH_3)K_3C_{60}$ の C_{60} の軌道秩序, スピン配列 [72]

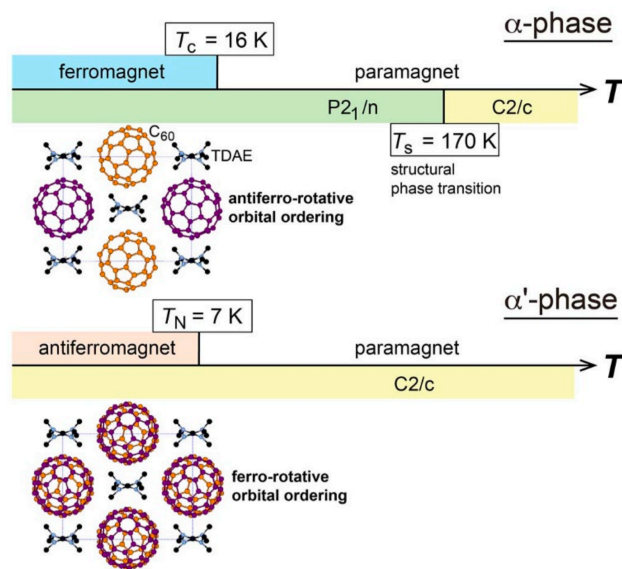


Fig. 1.35. TDAE- C_{60} における軌道秩序模型 [74]

第2章

目的・本論文の構成

スピンや格子、軌道自由度との結合によって発現する多彩な物性は d 軌道系、 f 軌道系から分子系 (π 軌道系) に至るまで様々な系で見出される。また、近年では共鳴 X 線散乱 (RXS)、コア差フーリエ合成法 (CDFFS) などの実験、解析手法によって軌道の直接観測が可能となり、軌道と物性の相関がより明らかになってきている。

第1章で述べたように、アルカリ超酸化物 AO_2 はアルカリ金属 A と O_2 分子からなるシンプルな系でありながら、スピン、格子、軌道の自由度、 O_2 分子の配向自由度が存在し、多自由度の複雑に絡み合った物性が期待されている。 AO_2 は古くから研究がなされた物質であり、各物質が示す多彩な磁性はそれぞれの物質における分子軌道の秩序化の違いによるものと考えられている。最近でも、 CsO_2 では軌道秩序による 1 次元反強磁性が実現し、その基底状態が TLL である可能性が指摘され、注目された。一方で、 AO_2 の結晶構造、磁性、軌道の相関について解決していない問題が多くある。特に、各物質の低温における磁気的な基底状態については、 KO_2 を除いて明確に決定されておらず、多自由度の結合に関する議論は進展していない。研究を妨げる要因の一つは、試料合成の困難さと物質の不安定性のために、良質な試料が得難いことである。

本研究の目的は、 AO_2 において、各物質で良質な試料を合成すること、結晶構造や対称性の変化から分子配列を確定すること、低温での磁気的基底状態を確定することである。結晶構造と磁性の関係を考察することで、 AO_2 における多自由度の結合に関する知見を得ることを目指した。

本学位論文における構成は以下のとおりである。第3章では、試料合成や各実験方法の詳細を述べる。第4章では、 NaO_2 の逐次構造相転移および磁性について述べ、磁気的基底状態および、その起源について議論する。第5章では、 CsO_2 、 RbO_2 の逐次構造相転移および磁性について述べ、 CsO_2 と RbO_2 の結晶構造を比較し、これらの分子配列、軌道と磁性について議論する。第6章では、本研究で明らかになったことをまとめて示し、結論を述べる。

良質な試料の合成・試料合成方法の確立

AO_2 の磁性、結晶構造を議論するためには、良質な試料が必要である。本研究では、 AO_2 の合成はアンモニアを溶媒に用いる方法で行った。まず、アンモニアを用いた AO_2 合成のための合成ライン、合成容器の作製・改良を行い、合成方法を確立した。特に NaO_2 では純良質な試料を得ることが困難であったため、さらに合成方法の改良を行い、良質な試料の合成条件を確立した。

NaO₂ の磁氣的基底状態の解明とその起源

NaO₂ では、43 K 以下の Phase IV で磁化率の急激な減少が観測されているものの、磁気転移の有無は明確になっておらず、磁氣的基底状態について明らかになっていなかった。この磁氣的基底状態を明らかにするため、磁化率の温度依存性、強磁場磁化過程の測定を行った。また、磁気秩序、磁気励起のギャップの有無を調べるために電子スピン共鳴 (ESR)、ミュオンスピン緩和 (μ SR) 実験を行った。

NaO₂ の磁氣的基底状態の起源について議論するためには、Phase IV の構造変化、対称性の変化を明らかにする必要がある。しかし、これまで明確な構造変化は報告されていなかった。したがって、粉末・単結晶放射光 X 線回折実験、粉末中性子弾性散乱、Raman 散乱実験を行い、構造変化、対称性の変化を捉えることを試みた。

CsO₂, RbO₂ の磁氣的基底状態と結晶構造、軌道との相関の解明

CsO₂ では磁化率の温度依存性の振る舞いから 1 次元な磁性を示すと報告されているが、同じ室温結晶構造を持つ RbO₂ では低次元性は報告されていない。また、CsO₂ の 1 次元磁性の起源は 70 K 以下で O₂⁻ の軌道秩序が生じるためと主張されているが、その結晶構造は実験的には明らかになっていない。CsO₂ と RbO₂ の結晶構造を比較し、磁性の違いを議論するために、粉末放射光 X 線回折実験を行い、結晶構造、O₂ 分子の配列を明らかにすることを目指した。

CsO₂, RbO₂ の磁氣的基底状態は反強磁性秩序相と報告されているが、前述したように磁氣的基底状態が明確にされていなかった。そこで、低温の温度磁場相図を明らかにするため、それぞれの磁気測定を行った。また、磁氣的基底状態における磁気秩序の有無を調べるために、ゼロ磁場 (ZF)- μ SR の実験を行った。特に、CsO₂ では磁場誘起秩序相との報告があるため、ゼロ磁場下での磁気秩序の有無が観測可能な ZF- μ SR は有用である。

第3章

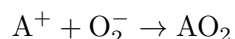
試料合成および各実験方法

この章では、各 AO_2 試料の合成方法および各種実験装置・実験方法について述べる。また、放射光 X 線回折実験において、問題となった試料のラジエーションダメージについても、ここで述べる。

3.1 試料合成方法

アルカリ超酸化物の合成法には大きく分けて、高温高压においてアルカリ金属を酸素 (O_2) ガスと反応させる方法 [75]、液体アンモニア (NH_3) に溶解したアルカリ金属を O_2 ガスと反応させる方法 [76] の二つがある。本研究ではアルカリ金属を NH_3 に溶解し、酸素ガスと反応させる方法で、 CsO_2 、 RbO_2 、 NaO_2 の試料を合成した。

AO_2 の合成反応は下記のように生じる。



3.1.1 合成容器・合成ライン

合成容器は耐圧ガラス工業の耐圧セル、ハイパーグラスシリンダー HPG96-3 を使用している。アルカリ金属および AO_2 は大気中では扱えないため、このセルのように密閉された閉鎖系が必要である。一方、閉鎖系で液体アンモニアを使用しているため、急激な反応や温度の上昇により、容器内圧力の上昇が起こった場合に容器の破裂などが考えられる。その防護策として、Fig. 3.1 に示す通り、急激な内圧の上昇に応じて圧力を逃す圧力リリーフ弁が容器の上部に取り付けられている。圧力値は 0.6 MPa に調整している。また、内部のガラス容器が破損した際の保護のために、ガラス容器はポリカーボネート (PC) のカバーで覆われている。

後述するように、合成容器への NH_3 の導入には容器を液体窒素で冷やして行うが、PC のカバーで覆われているため熱伝導が悪く、内部のガラス容器まで冷えず、 NH_3 をスムーズに液化し、容器内へ移すことができない。液化をスムーズに行うために、保護カバーの底部を PC に比べて熱伝導の良い真鍮で作製し、付け替えた。実際に底部を真鍮にすることで、 NH_3 をスムーズに合成容器内へ移すことが可能となった。

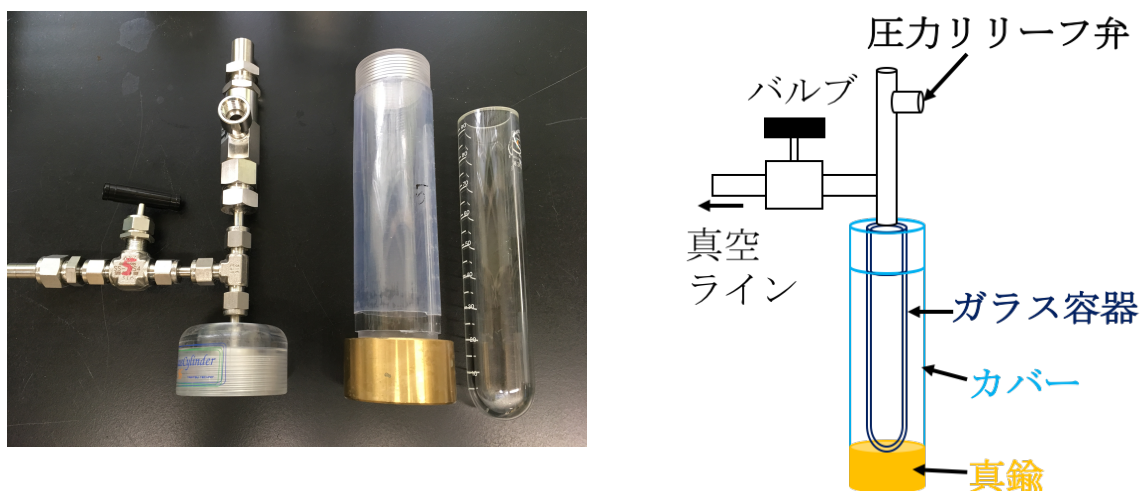


Fig. 3.1. HPG-96 を改良した合成容器

3.1.2 合成手順

合成に用いる真空ラインを Fig.3.2 に示す. それぞれのバルブを操作して, 真空排気, ガスの移動を行う.



Fig. 3.2. 合成用真空ライン

合成手順は以下の通りである.

- (1) Ar 雰囲気グローブボックス中で, アルカリ金属を計量し合成容器に入れる.
- (2) 合成容器を合成ラインに接続し, 真空ラインおよび合成容器内部を規定圧力 ($\sim 10^{-2}$ Pa) まで

ロータリーポンプで排気する。

(3) 真空排気後，合成容器の底部の真鍮部分を液体窒素にて冷却する。(NH₃ を合成容器に貯める際にスムーズに行うために，予め5分程度冷やしておく。)

(4) NH₃ をガスボンベから規定圧力 0.06 MPa に調整し，合成ラインへと送る。

(5) 合成ラインに貯められた NH₃ ガスを液体窒素で冷却された合成容器へと移す。この操作を 3-5 回繰り返し，アルカリ金属を十分に溶かせる量の NH₃ を入れる。(この時，NH₃ は合成容器内で凍る。)

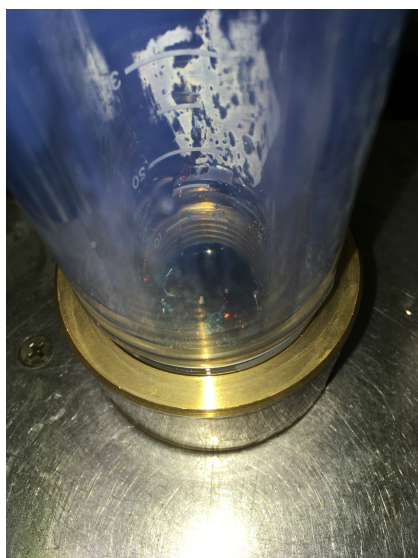
(6) 液体窒素から合成容器を取り出し NH₃ を融かす。液体 NH₃ にアルカリ金属を溶解させる。液体が濃青色になったのを確認後，合成容器を液体窒素で容器を冷やし，再び NH₃ を凍らせる。

(7) O₂ ガスをボンベから規定圧力に調整し，合成ラインへ送る。

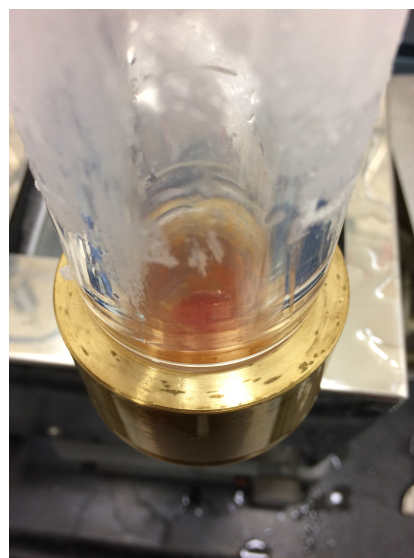
(8) 合成ラインから合成容器へ O₂ ガスを移す。

(9) -30°C 以下に設定したエタノールバスに合成容器を入れて反応開始。

なお，後述するように NaO₂ の合成には，モノメチルアミン (CH₃NH₂) を使用する。CH₃NH₂ は (6) と (7) の間で合成容器に入れる。反応期間は 2-3 日間。反応が十分に進行すると濃青色であった液体が無色透明になり，黄色～オレンジ色の沈殿物が析出する (Fig. 3.3)。反応後は NH₃，O₂ を真空排気したのち，Ar グローブボックス内で試料を回収する。アルカリ金属の種類によって，色の濃さに違いはあるが，黄色い試料を得ることができる。



反応前



反応後

Fig. 3.3. 反応による溶液の色の変化。反応前は濃青色の溶液であり，反応後は黄色～オレンジ色へと色が変わる。

CsO₂

合成に使用した金属 Cs はシグマアルドリッチ社の純度 99.95% のものである。Cs は非常に柔らかく，スパチュラ，ピンセットで取扱うことが困難である。そのため，Cs の容器を外側から Cs の融点以上までヒーターで温め，液化した Cs をピペットで吸い上げて合成容器へと移し入れた。ピペットはマイクロピペットを使用しており，ピペットチューブを取り付けて使用する。Cs を吸い上げた

のち、ピペットチューブごと Cs を計量し、後からピペットチューブの重さを引いて、Cs の質量を算出する。

CsO₂ の合成の詳細は以下のとおりである。Cs を NH₃ に溶解し、真空ラインにためた 1.3 bar の O₂ ガスを合成容器へ移し入れる。3 日程度反応させることで、オレンジ色がかった黄色い粉末試料を得ることができる。CsO₂ は比較的簡単に合成することができる。

得られた試料の X 線、磁化率から不純物の少ない、高純度の試料であることを確認している。報告されている磁化率の温度変化では、低温で Curie 的な常磁性磁化率が観測されているが、合成した試料では常磁性磁化率は小さい。

RbO₂

合成に使用した金属 Rb はシグマアルドリッチの純度 99.6% またはニラコの 99.9% のものである。Rb も Cs 同様、柔らかく、スパチュラ、ピンセットで取扱うことが困難であるため、ヒーターで温め、ピペットで吸い上げて合成容器へと移し入れる。

基本的な操作は Cs と変わらないが、使用する O₂ ガス圧は 1.8 bar である。RbO₂ ではスターラー(攪拌子)を使用することで、試料純度が向上する。得られた試料は白黄色であり、CsO₂ および後述する NaO₂ の透明度のある黄色とは異なる色をしている。

NaO₂

合成に使用した金属 Na はシグマアルドリッチの純度 99.95% のものである。Na はカッターナイフで必要分切り出して使用する。NaO₂ の合成は Cs, Rb と同様に NH₃ を用いて合成を行う。しかし、合成された試料の磁化率の温度依存性は、報告されている 230 K, 200 K 付近の磁化率に変化が現れているものの、より低温での磁化率の変化は、低温で増加する Curie 的な常磁性成分が大きく、明確に観測できていない (Fig. 3.4 左)。この試料では NaO₂ の本質的な磁性を議論することができないため、純良な試料の合成を以下の方法で試みた。

Shivakumara は、溶媒の NH₃ にモノメチルアミン (CH₃NH₂) を加える方法によって、(単相試料の合成には成功していないが、) 試料純度が向上することを報告している [77]。この合成方法を参考に、金属 Na を溶解する溶媒を NH₃ から、NH₃ と CH₃NH₂ の混合液へと変更した。Table 3.1 に NaO₂ 合成における NH₃, CH₃NH₂ の体積比と低温の Curie 成分の濃度を示す。NH₃, CH₃NH₂ の体積比以外の Na 量, O₂ 量はほぼ同一条件の Sample A ~ E までの 5 つを示した。試料純度は低温の Curie 成分濃度で評価した。

Sample A, B は NH₃ のみで合成した試料である。A, B では B の方が Curie tail が小さく、NH₃ の多い方が合成に有利であることがわかった。Sample C は CH₃NH₂ のみで合成を試みたものであるが、金属 Na がほとんど溶解せず、合成は行えなかった。D は NH₃ - CH₃NH₂ の混合液であるが、NH₃ : CH₃NH₂ = 5 : 3 では CH₃NH₂ が多く、C の場合と同様に Na の溶けきらない部分が残ってしまっていた。C, D に関しては金属 Na が残っているため磁化率測定は行っていない。NH₃ - CH₃NH₂ の混合比をいくつか試した結果、5 : 1 の条件で純良な試料が得られることがわかった。この条件で合成したものが Sample E である。Fig. 3.4 に示した Sample E の磁化率では低温 35 K 付近に異常を観測することができた。NH₃ に CH₃NH₂ を少量加えた混合液を使用することで、NaO₂ の純良試料を合成することに成功した。なお、使用した Na 量は約 40 mg であり、O₂ ガス圧は 2.0

bar である。同条件で Na 量を 80 mg に増やすと、透明黄色の試料と白黄色の試料の混ざった試料ができる。また、Sample E と同じ条件で、O₂ 量の違い (O₂ のガス圧, 輸送回数) によって、Table 3.2 に示したような結果になる。

Table 3.1. NaO₂ 合成における NH₃ および CH₃NH₂ の体積比

Sample	NH ₃	CH ₃ NH ₂	Curie tail	remarks
A	3	0	30%	白黄色
B	5	0	10%	白黄色
C	0	3	-	Na が溶解せず, 合成不可.
D	5	3	-	未反応金属 Na が残る.
E	5	1	1%	透明黄色 (Fig. 3.5)

Table 3.2. NaO₂ 合成における O₂ 量

Sample	O ₂ (bar)	回数	remarks
E	2.0	1	透明黄色.
F	1.0	1	未反応金属 Na が残る.
G	1.8	1	若干 Na が残る.
H	1.8	2	未反応.

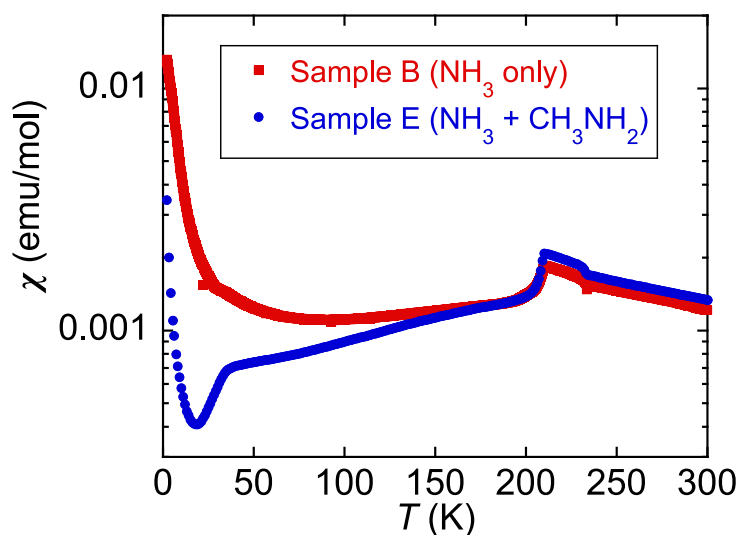


Fig. 3.4. 合成方法による磁化率の違い. 縦軸は log スケールの磁化率で示した. 赤四角は NH₃ のみで合成した Sample B, 青丸は NH₃ と CH₃NH₂ で合成した Sample E の磁化率を表す.

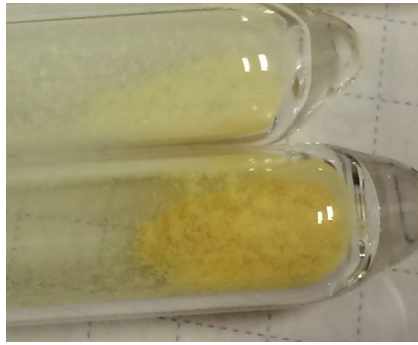
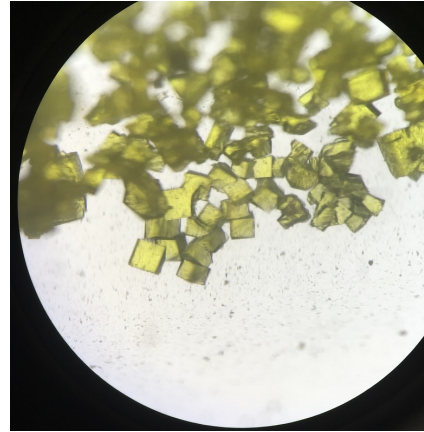
RbO₂(上), CsO₂(下)NaO₂

Fig. 3.5. 各試料の色

CsO₂, RbO₂, NaO₂ の各合成条件をまとめて Table 3.3 に示す.

Table 3.3. 各試料の合成条件

Sample	NH ₃	CH ₃ NH ₂	O ₂ 圧 (bar)	反応温度 (°C)
CsO ₂	3	0	1.3	-30
RbO ₂	3	0	1.8	-30
NaO ₂	5	1	2.0	-30

3.2 放射光 X 線回折実験による結晶構造解析

AO₂ の結晶構造を調べるために、X 線回折 (XRD) 実験を行った。一般的に、軽元素を含む物質、分子性物質の結晶構造解析は実験室の X 線では困難である。このような物質の結晶構造解析には中性子弾性散乱実験、放射光 XRD 実験が必要である。特に O 原子のような軽元素の位置を決定するためには中性子弾性散乱実験が必要である。しかし、中性子散乱の実験には試料量が粉末では最低でも 1 g, 単結晶では cm のサイズが必要である。まず、少量の試料でも実験が可能な放射光 X 線を用いた実験を行った。

放射光を用いた XRD 実験を高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory(KEK-PF) のビームライン BL-8A, 8B にて行った。この実験は、G 課題 2017G636 および大学院生課題 (T 課題)2019T003 のビームタイムで行った。BL-8A, 8B のビームラインは、大型のイメージングプレート (IP) を使用しており、放射光 X 線のエネルギーと組み合わせ高角の反射まで捉えることができる。回折系は Rigaku 社の Rapid Auto で操作することができ、一般的な実験室の Rigaku の単結晶 XRD 装置と同様に扱うことができる。

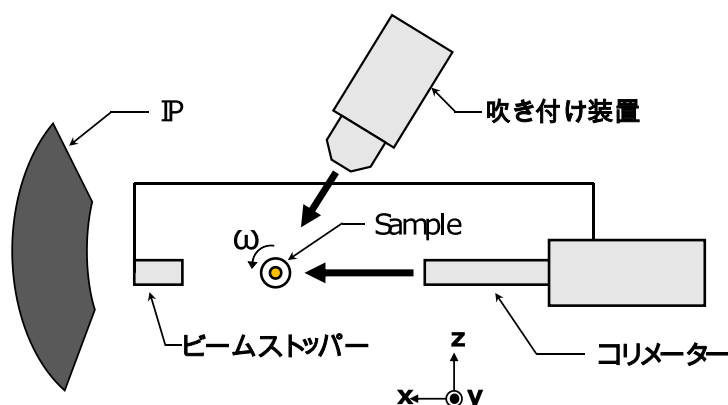


Fig. 3.6. X 線回折装置概略図

放射光 X 線はモノクロメータを用いて、X 線のエネルギーを変えることができる。BL-8A, 8B では Si(111) 面の二結晶モノクロメータが用いられている。使用したい波長に対応する X 線のエネルギーを選択して実験を行う。実際の X 線の波長は格子定数が既知である標準試料 CeO₂ を測定して決定する。

XRD 実験のための試料は ϕ 0.3 mm のソーダガラスキャピラリー (TOHO マークチューブ) へと封入したものを使用する。AO₂ 試料は空气中で不安定のため、Ar グローブボックス中でキャピラリーへ試料を入れる。He 吹き付け装置、冷凍機を用いた低温実験では、低温では試料への熱伝導が悪くなってしまうため、Fig.3.7 に示すような方法で He ガス置換を行い、キャピラリーを封管した。

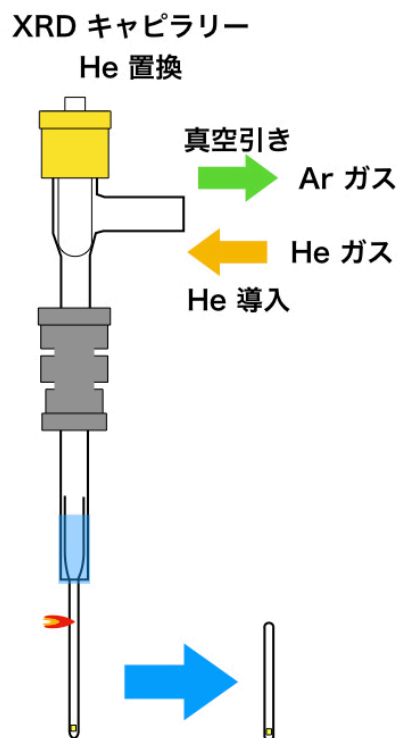


Fig. 3.7. 試料のガス置換

3.2.1 粉末 XRD 実験

粉末 XRD 実験の実験条件は Table 3.4 にまとめて示した。低温の実験は 40 K までは He 吹付装置，40 K 以下は冷凍機を使用した。40 K 以下の実験で使用する冷凍機は回折系に直接取り付けており，低温で冷凍機のコールドヘッドが縮むことで，試料位置がずれる。試料位置のズレは，回折系の y 軸を移動させて補正している。

Table 3.4. 粉末 XRD(PXRD) 実験条件

パラメータ	PXRD
X 線エネルギー (keV)	12.4
波長 (Å)	~ 1
ビームサイズ (mm)	0.3
$\delta\omega$ (°)	5
露光時間 (sec.)	60
温度調整	He 吹付, 冷凍機

粉末 XRD のための試料は，メノウ乳鉢で軽くすり潰したものをキャピラリーへと詰めた。なお， NaO_2 は，乳鉢ですりつぶすと，シート状に伸びてしまうため，カミソリで刻むようにした。いずれの粉末試料も Fig. 3.8 示したように，デバイシェラーリングを描いており，粗大粒子によるスポットなどは観測されず，十分に粉末化できていることが確認できる。このデータを Display ソフト上で， 2θ -intensity のデータに変換した。その変換のパラメータは Table 3.5 に示したとおりである。

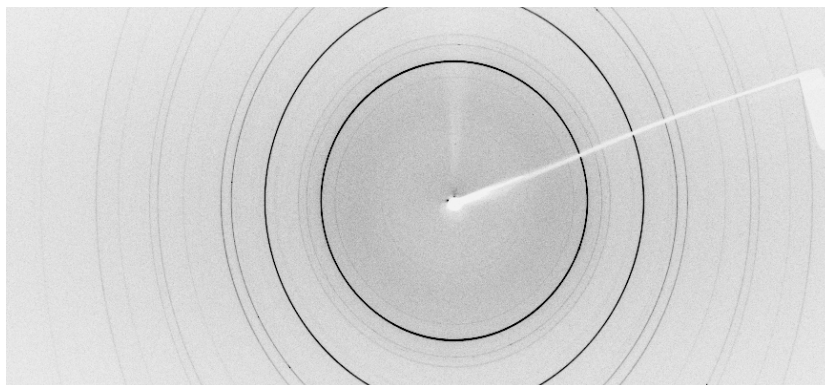


Fig. 3.8. 粉末 X 線回折パターン

Table 3.5. 2θ -intensity の変換のパラメータ

パラメータ	
offset width	1
step	0.029
noise	20 ~ 100
conversion type	arc
x axis	2theta
conversion	horizontal left

3.2.2 粉末結晶構造解析

粉末 X 線回折実験にて得られた回折パターンについて、結晶構造解析ソフト GSAS-II [78] を用いて、Rietveld 解析を行った。Rietveld 解析は LeBail 解析などのパターン分解の解析と違い、格子定数の他に原子座標 $\{x, y, z\}$ 、原子変位パラメータ (温度因子) $\{U\}$ まで解析可能である。解析の精度は主に重み付き誤差 R_{wp} 、フィッティングの良さを表す GOF (Goodness Of FITting) で判断している。 R_{wp} は

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i y_i(obs)^2}} \quad (3.1)$$

$$w_i = \frac{1}{y_i}$$

で与えられる。 y_i は i 番目の点での強度を表している。 $y_i(obs)$ は実際の観測データ、 $y_i(calc)$ は計算値を意味している。また、GOF は統計的に予想される最小の R_{wp} である R_e との比であり、以下の

式で表される.

$$\text{GOF} = \frac{R_{wp}}{R_e} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{N - P}} \quad (3.2)$$

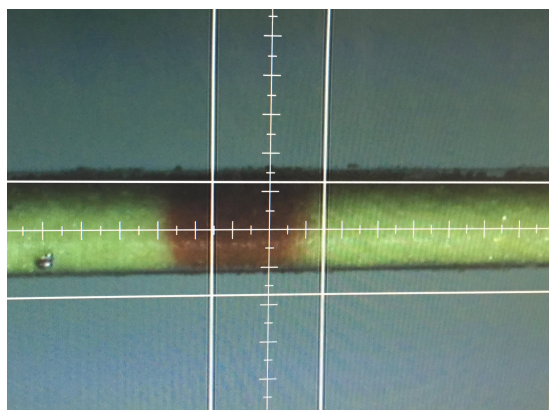
$$R_e = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i(\text{obs})^2}}$$

ここで N は全データ点数, P は精密化するパラメータ数である. $\text{GOF} = 1$ は解析が完璧であることを意味する. 一般的には R_{wp} は 5% 以下, GOF は 1.3 以下であれば良い解析であるとされる [79].

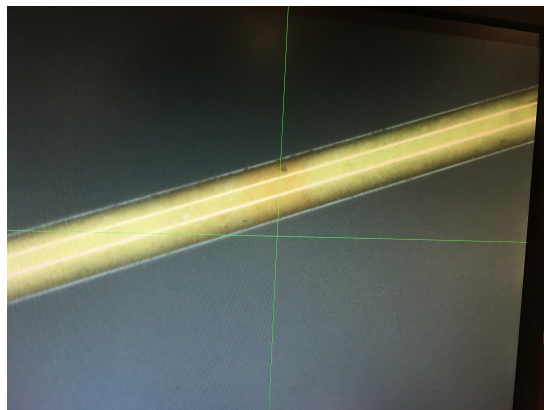
ガラスキャピラリーに詰めて測定しているため, ガラスのブロードなバックグラウンドが存在する. このバックグラウンドは任意の関数でフィッティングしている.

3.2.3 ラジエーションダメージの評価

NaO_2 , RbO_2 , CsO_2 の放射光 X 線回折実験において, 長時間露光によって, Fig. 3.11 に示すような試料の着色が観測された. また, Fig. 3.10 に示したように, RbO_2 , CsO_2 では短時間露光 (~1 分) では観測できていた構造変化を長時間露光 (~10 分) では観測することができなかった. これらは, 試料が X 線によるラジエーションダメージを受けていることを示しており, そのために長時間露光では構造変化を観測することができていないと考えられる. 第 5 章の実験結果で述べる RbO_2 , CsO_2 の放射光 X 線回折実験の結果は短時間露光で行ったものである.



CsO_2



RbO_2

Fig. 3.9. CsO_2 , RbO_2 の X 線による試料の着色

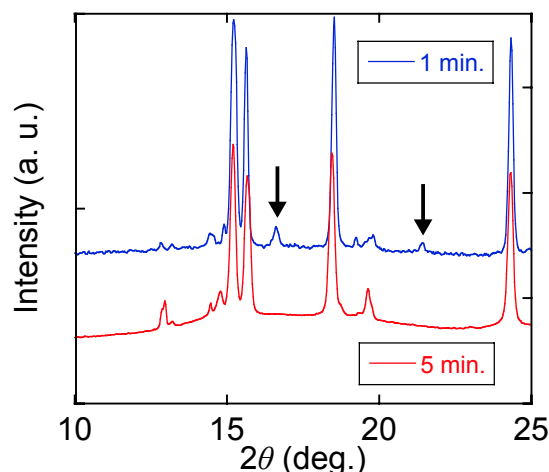
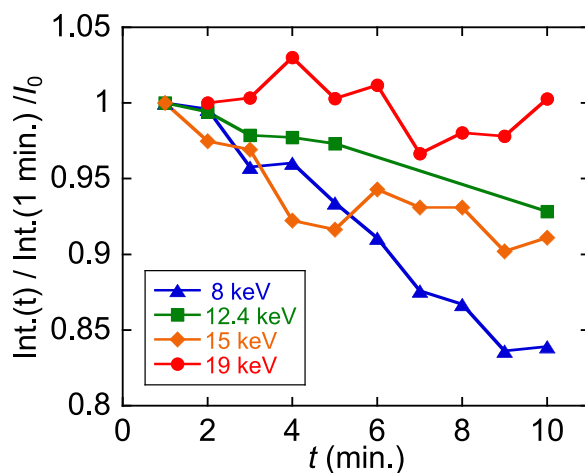
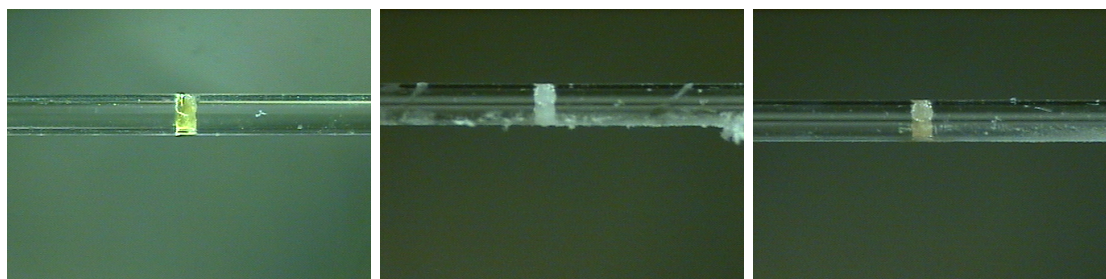


Fig. 3.10. CsO₂ の露光時間による回折パターンの違い (50 K)

NaO₂ の粉末 XRD 実験では、磁化率に変化が観測された低温 35 K 以下で、基本反射の変化、超格子反射など構造変化は観測されない。構造変化が観測されていない 1 つの要因として、RbO₂, CsO₂ のようにラジエーションダメージによって観測できなくなっている可能性を考えた。ラジエーションダメージの少ない条件を探すため、NaO₂ の試料のラジエーションダメージの評価を行った。X 線のエネルギー (波長) を変えて測定し、X 線のエネルギーによるラジエーションダメージの違いを評価する。ラジエーションダメージの影響は、露光時間 1 分の繰り返しによる試料の色の変化と基本反射の強度変化から評価する。

NaO₂ の各 X 線のエネルギーにおける積算露光時間による基本反射の強度変化を Fig. 3.11 に示す。縦軸は積算露光時間 t における強度 $\text{Int}(t)$ を、最初の 1 分露光における強度 $\text{Int}(1)$ からの変化 $\text{Int}(t)/\text{Int}(1)$ で示している。なお、回折強度の変化から入射 X 線強度 (I_0) の変化を取り除くため、 I_0 で割った値になっている。低エネルギーの 8 keV では露光時間を繰り返していくと基本反射の強度が減少していき、積算時間 10 分で元の 80% 程度まで減少している。12.4, 15 keV においても、減少量は少ないもののこの傾向が見られた。一方で、高エネルギーの 19 keV では低エネルギーで見られたような基本反射強度の減少は積算時間 10 分の範囲では見られなかった。Fig. 3.12 に示したように、19 keV でも試料の着色は生じているため、ラジエーションダメージを受けていることには変わらないが、その影響は小さいと考えられる。したがって、19 keV の X 線を用いて、NaO₂ 単結晶 X 線回折実験を行い、低温の構造変化を評価した。

Fig. 3.11. NaO₂ のラジエーションダメージの評価

露光前@室温

露光前@50 K

露光後@50 K

Fig. 3.12. NaO₂ の 19 keV の X 線による試料の着色

3.2.4 単結晶 XRD 実験

NaO₂ の単結晶放射光 XRD 実験を行った。単結晶 XRD 実験の実験条件は Table 3.6 にまとめて示した。

単結晶も粉末試料と同じく、ガラスキャピラリーに封入したものを使用した。

Table 3.6. 単結晶 XRD(SCXRD) 実験条件

パラメータ	SCXRD
X 線エネルギー (keV)	19.0
波長 (Å)	~ 0.65
ビームサイズ (mm)	0.3
$\delta\omega$ (°)	5
露光時間 (sec.)	60
温度調整	冷凍機

3.3 物性評価

3.3.1 磁化率測定

磁化率の測定には Quantum Design 社の MPMS, MPMS3 を使用した。どちらのシステムも磁場の検出に SQUID(Superconducting QUantum Interference Device) を用いており, 磁気天秤などに比べ, 精度よく測定することが可能である。MPMS3 の測定系の構成図を Fig. 3.13 に示した。測定は DC モードで測定し, 測定温度範囲は 2 - 300 K である。最大磁場は MPMS では ± 1 T, MPMS 3 では ± 7 T である。

磁化の温度変化測定 $M-T$ は温度変化は sweep モードで 1 K/min. で行った。磁化の磁場変化測定 $M-H$ は磁場を each stable モードで 0.05 T ごとに測定した。

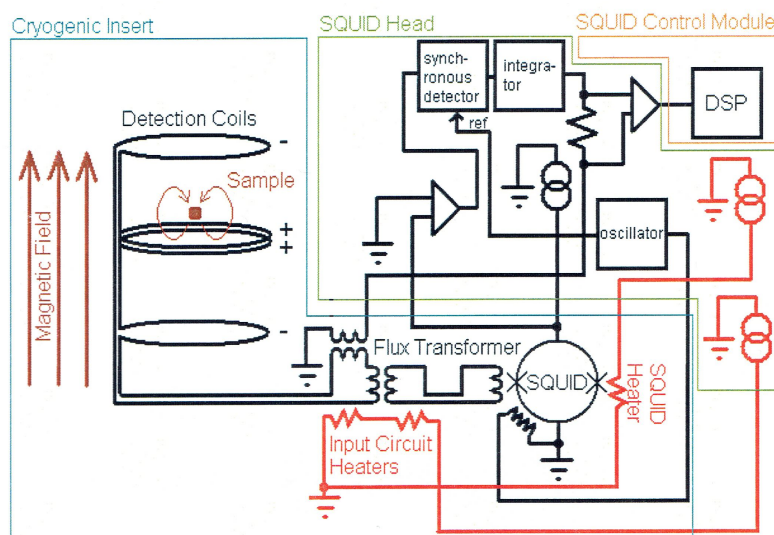


Fig. 3.13. MPMS3 の構成図

試料は Ar グローブボックス中で ESR tube に詰め, 真空封管した物を測定した。レスポンスカーブの対称を得るために, Fig.3.14 に示すように試料の入った ESR tube の反対側に空の ESR tube(石英ガラス)を配置して測定した。

測定して得られるのは磁化 M である。後述する各試料の温度変化は, $M-T$ の変化から M を測定磁場 H で割り, 磁化率で示した。

$$M = \chi H$$

特に mol 磁化率は

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{W M}{m H}$$

ここで, W は物質の分子量, m は物質の質量である。本論文では主に mol 磁化率 χ_{mol} を使用するため, 特に断らない限り, $\chi = \chi_{\text{mol}}$ とする。

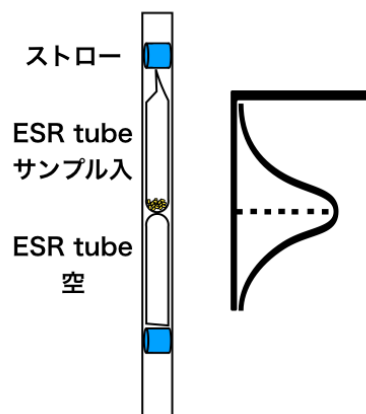


Fig. 3.14. 磁化率測定試料のセッティング

3.3.2 強磁場磁化

強磁場実験は東京大学物性研究所の最大磁場 75 T のショートパルスマグネットを使用した。使用した最大磁場は 60 T であり、最低温度は 1.3 K である。磁化はピックアップコイルを用いた誘導法で測定している。

強磁場用の試料のセッティングを Fig.3.15 に示す。石英ガラス棒を切ったものを熱収縮チューブの片側に入れ、熱で閉じる。その後、試料を入れて石英ガラスを入れて熱で閉じる。

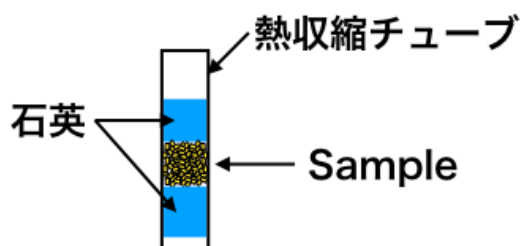


Fig. 3.15. 強磁場試料のセッティング

得られた磁化の大きさは MPMS で測定した磁化を用いて補正している。また、磁化の大きさはボーア磁子 μ_B を単位とする。スピン量子数 $S = 1/2$ では飽和磁化 $M_S = 1 \mu_B$ である。

3.3.3 電子スピン共鳴 (ESR)

使用した装置は Bruker 社の ESP 300e である。最大 1.2 T までのマグネットと X-バンド (10 GHz), Q-バンド (30 GHz) のマイクロ波が使用可能である。本実験では X-バンドを使用した。

温度変化には He クライオスタットを使用し、室温から 4 K まで測定した。試料は ESR tube に詰め、ターボ分子ポンプにて $\sim 10^{-3}$ Pa 以下まで真空引きしたのち、熱交換用の He ガスを入れて封管したものをを用いた。

3.3.4 ミュオンスピン回転・緩和測定 (μ SR)

μ SR は物質中にスピン偏極したミュオン (μ^+) ビームを打ち込み、 μ^+ の止まったサイト (ミュオンサイト) 周りの内部磁場を観測する手法である。ミュオンはスピン量子数 $S = 1/2$ を持っているため、物質に内部磁場が生じている場合、その磁場によって歳差運動をする。ミュオンは $2.2 \mu\text{sec}$. で陽電子とニュートリノへと崩壊する。陽電子の放出される方向はミュオンスピンの方向と相関があり、陽電子を検出することで、ミュオンスピンの時間変化を観測することができる。

陽電子検出器は試料の前 (F) 後 (B) にあり、それぞれの検出量を $F(t)$, $B(t)$ とする。非対称度 $A(t)$ は

$$A(t) = \frac{F(t) - \alpha B(t)}{F(t) + \alpha B(t)}$$

で表される。 α は検出器ごとの補正を与えるパラメータである。

物質中に内部磁場が存在する場合、非対称度 A の時間変化にミュオンスピンの歳差運動の周波数に対応した振動が観測される。

μ SR の実験は理化学研究所の渡邊功雄博士、Fahmi Astuti 博士との共同研究にて RIKEN RAL イギリス及び PSI スイスで行った [80]。DOLLY スペクトロメータを使用した。温度変化は ^4He を使用した Variox クライオスタットで 1.6 K まで、 ^3He を使用して 0.3 K まで行った。試料は Ar グローブボックス中で、アルミ蒸着されているビニールパックに詰めて封じたものを使用した。

詳細は Fahmi 氏学位論文にて述べられている [80]。

3.3.5 中性子散乱

中性子弾性散乱、非弾性散乱実験は東京大学物性研究所の益田准教授との共同研究で行った。実験は J-PARC の MLF に設置された高分解能チョッパー分光器 HRC を用いて行った。温度変化は GM 冷凍機を用いて行った。

試料は He グローブボックス中でアルミ製容器に封入したものを使用した。アルミ製容器のバックグラウンドはあらかじめ測定しておき、試料のデータから差し引いている。詳細な実験については、飯田氏修士論文にて述べられている [81]。

3.3.6 比熱測定

NaO_2 の比熱を緩和法で測定した。測定には Quantum Design 社の PPMS を使用した。

測定試料はペレットにし、試料が大気に触れないようにアピエゾン N グリスでコーティングしたものを使用した。なお、アピエゾン N グリスは予め、加熱脱気を十分に行ったものを使用した。

3.3.7 Raman 散乱実験

Raman 散乱実験は広島大学先進理工系科学研究科低温・光物性研究室にて行った。使用した Raman 分光器 (Triple monochrometer) は JASCO 社の NR-1800 である。分光器の光学配置

を Fig.3.16 に示した．検出器には窒素冷却 CCD 検出器 Princeton Instruments 社の LN/CCD-1100PB を使用した．レーザーは 561.4 nm 固体レーザー Spectra Physics の Excelsior ONE を使用した．低温の実験には GM 冷凍機 (SHI, SRDK-205) を使用して 4 K までの実験を行った．

実験手法は擬後方散乱法である．擬後方散乱法は試料正面の少し斜めからレーザーを当て、反射光を避ける手法である．エネルギーは He-Ne レーザーの自然放出によって補正している [82]．

試料はアルミ製のセル，ダイヤモンドアンビルセル (DAC) へ入れたものを測定した．アルミセル，アルミセルおよび DAC のセッティング，Raman 装置との配置を Fig.3.17, 3.18 に示す．

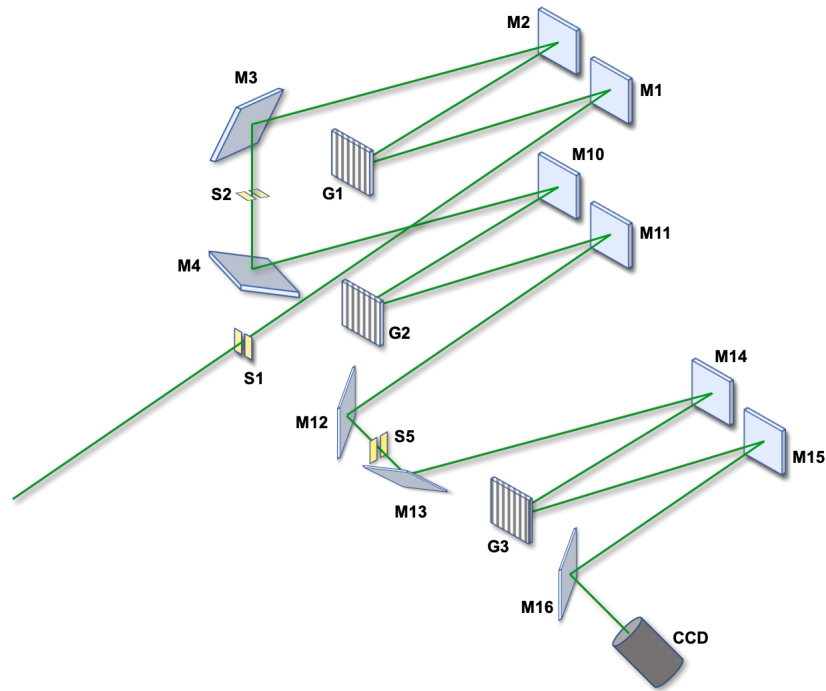


Fig. 3.16. Raman 分光器における光学配置 (M：ミラー，G：回折格子，S：スリット)

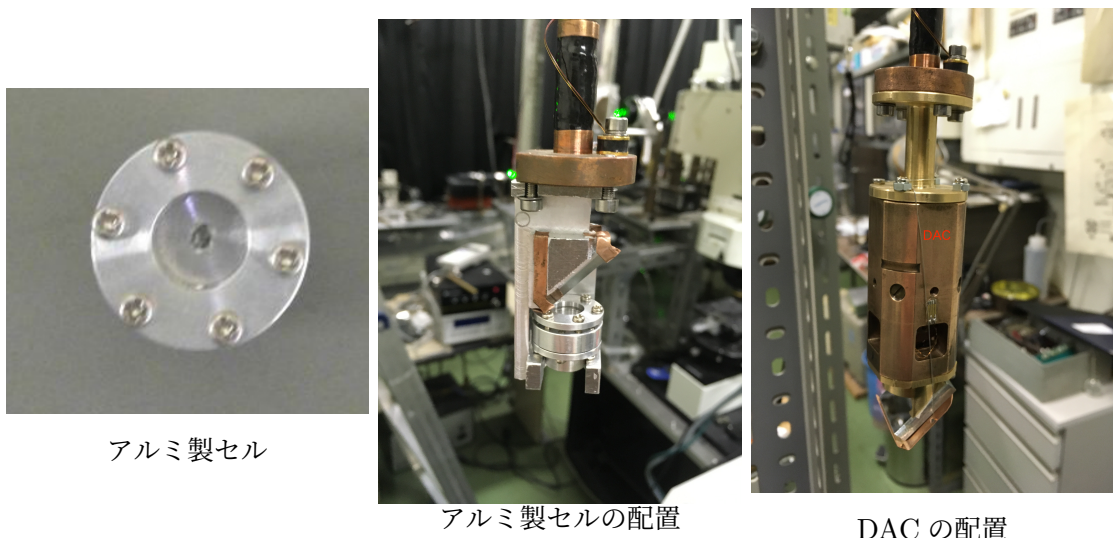


Fig. 3.17. Raman 散乱実験用アルミ製セルおよび DAC のセッティング

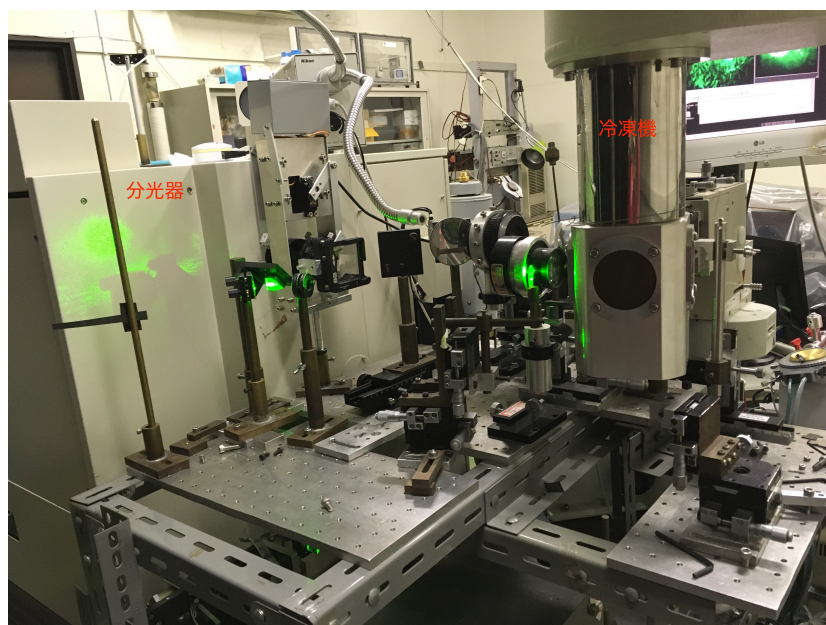


Fig. 3.18. Raman 分光器と試料位置. 冷凍機内にアルミ製セル, DAC に入れた試料が入っている.

第 4 章

NaO₂ の磁氣的基底状態

NaO₂ では、これまでに磁気転移の報告はなく、その磁氣的基底状態は明らかにされていない。本章では、NaO₂ の磁氣的基底状態およびその起源について議論する。

第 3 章で示した合成法により純良な NaO₂ 試料の合成に成功した。まず、粉末放射光 X 線回折実験から試料の評価および結晶構造の逐次構造相転移を調べ、結晶構造解析を行った。また、磁化率の温度依存性、強磁場磁化過程を測定し、低温の磁氣的基底状態を調べた。低温の磁気転移を探るために ESR, μ SR の実験を行った。磁氣的基底状態の起源を考えるために、比熱測定、単結晶放射光 X 線回折、中性子弾性散乱, Raman 散乱実験を行った。

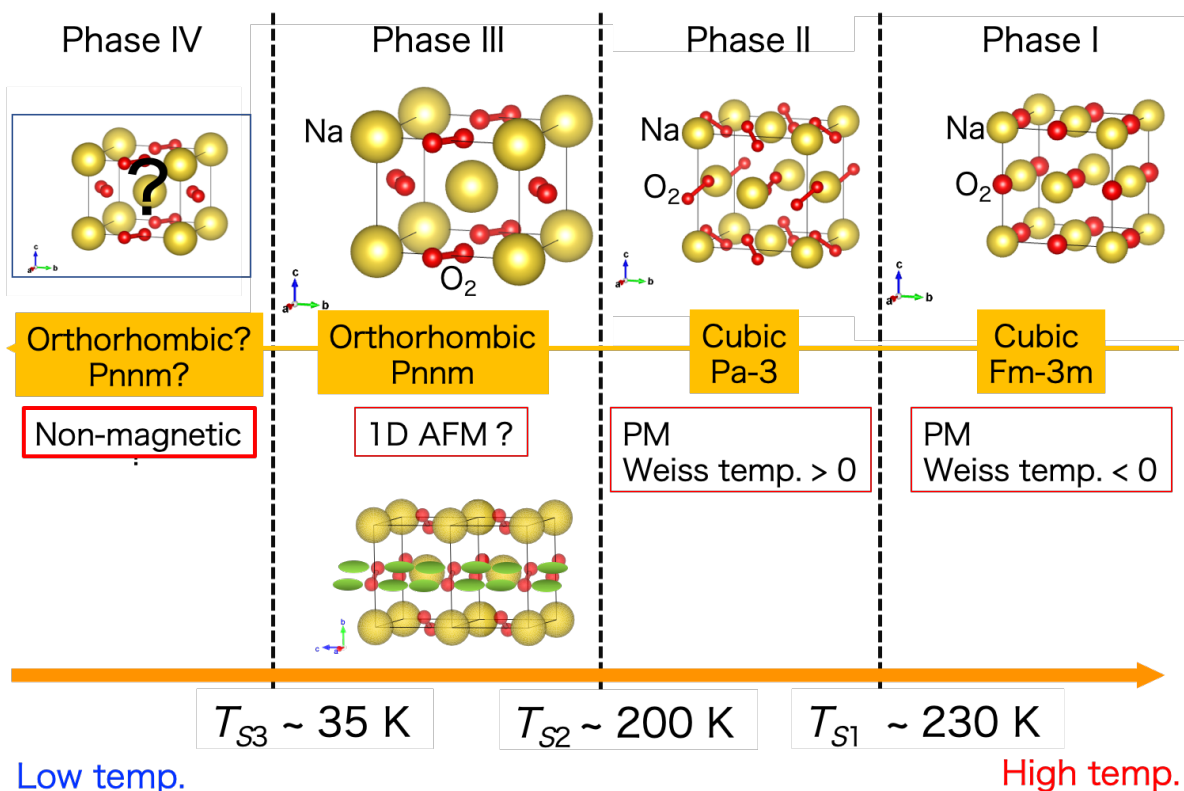


Fig. 4.1. NaO₂ の構造相転移と各相の磁性

4.1 結晶の逐次構造相転移

試料の結晶性および結晶の逐次構造相転移を調べるため、粉末 X 線回折 (XRD) 実験を KEK-PF のビームライン BL-8A および 8B にて行った。使用した X 線のエネルギーは 12.4 keV であり、波長は 0.99907 Å である。

まず、室温の粉末 XRD 実験の結果と Rietveld 解析の結果および結晶構造を Fig. 4.2, Table 4.1 に示す。室温のほとんどの反射は、第 1 章で述べた室温相の結晶構造の空間群 $Fm\bar{3}m$ から期待される指数でつけることができる [43]。不純物と考えられるピークを図中の*で示したが、その同定はできていない。この結晶構造では $Fm\bar{3}m$ の対称性から、O₂⁻ の分子軸は決まった方向に向くことができない、つまり、方向無秩序の状態である。そのため、Rietveld 解析では O₂ 分子の位置に O₂ 分子と電子数の等しい Cl 原子を置いた。

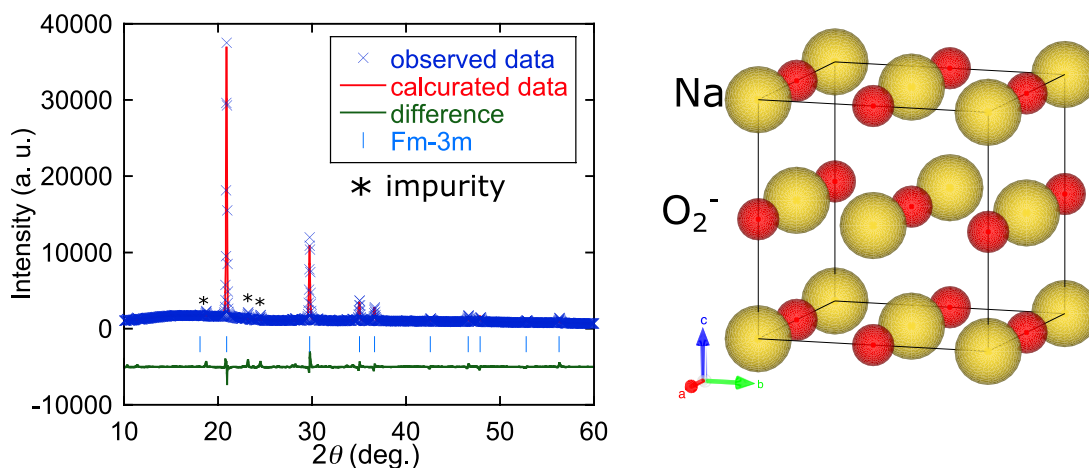


Fig. 4.2. NaO₂ における室温 (Phase I) の粉末 XRD プロファイルと Rietveld 解析結果および結晶構造。青 × は実験データ、赤線は解析結果、緑線は実験データと解析結果の差、水色の縦線は空間群 $Fm\bar{3}m$ で求められる反射位置を表す。*は不純物による反射を表す。右図の結晶構造では、O₂ 分子の方向が無秩序のため、赤い球で示した。

Table 4.1. Phase I の 300 K における Rietveld 解析から得られた各結晶構造パラメータ。重み付き誤差 R_{wp} , GOF (Goodness Of Fitting), 格子定数 a , 原子座標 (x, y, z) , 等方的原子変位パラメータ U_{iso} 。

T (K)	空間群	R_{wp} (%)	GOF	
300	$Fm\bar{3}m$	5.16	1.77	
格子定数	a (Å)			
	5.50167			
error	(0.00007)			
atom	x	y	z	U_{iso}
Na	0	0	0	0.04763
O ₂ (Cl)	0.5	0.5	0.5	0.27987

次に, Fig.4.3 および Fig. 4.4 に粉末 XRD パターンの温度変化を示す. *をつけた反射は不純物のものである. それぞれの図の右側のグラフは縦軸に温度 T , 横軸に 2θ , 強度をカラー (赤色で強度が強い) で示したプロットである. Fig.4.3 から, 室温で $2\theta = 21^\circ$ 付近に観測された 200 反射が温度の減少に伴い高角側へシフトしていく様子がわかる. この 200 反射は $T_{S1} \sim 220$ K では高角側へシフトするのみで, 分裂は生じていないため, T_{S1} 以下でも Cubic 構造である. 次に, $T_{S2} \sim 190$ K 以下では, 200 反射の分裂が観測され, a, b, c 軸のうち少なくとも 2 つは非等価になっている. したがって, T_{S2} 以下で tetragonal 構造より低対称な構造になる.

また, Fig.4.4 に示すように, T_{S1} 以下では $23.5^\circ, 26^\circ$ 付近に新たな反射が現れる. これらは Cubic 構造の 102, 112 反射にそれぞれ対応し, 室温構造の $Fm\bar{3}m$ 消滅則を破っている. 一方, T_{S2} 以下では $23.5, 26^\circ$ 付近の反射は消失し, $24^\circ, 25^\circ, 27^\circ$ 付近に新たな反射が現れる. 以上のことから, T_{S1} および T_{S2} で構造相転移が生じることが確認できる. これらの温度は過去の報告と一致している [43]. $T_{S1} < T$ を Phase I, $T_{S2} < T < T_{S1}$ を Phase II, $T < T_{S2}$ を Phase III とする. 各相の XRD パターンは, 報告されている空間群の消滅則と一致しており, Phase I は $Fm\bar{3}m$ (cubic), Phase II は $Pa\bar{3}$ (cubic), Phase III は $Pnmm$ (orthorhombic) である [33,43]. また, 後述する磁化率の温度変化において, $T_{S3} \sim 35$ K 以下で磁化率の急激な減少を観測しているため, この相を Phase IV とする. Phase IV における構造相転移の有無を調べるため, 冷凍機を用いて 30 K 以下の粉末 XRD 実験を行った. Fig. 4.5 にその結果を示す. T_{S3} 前後で XRD パターンを比較したが, ピークの分裂, 新たなピークの出現は確認できなかった.

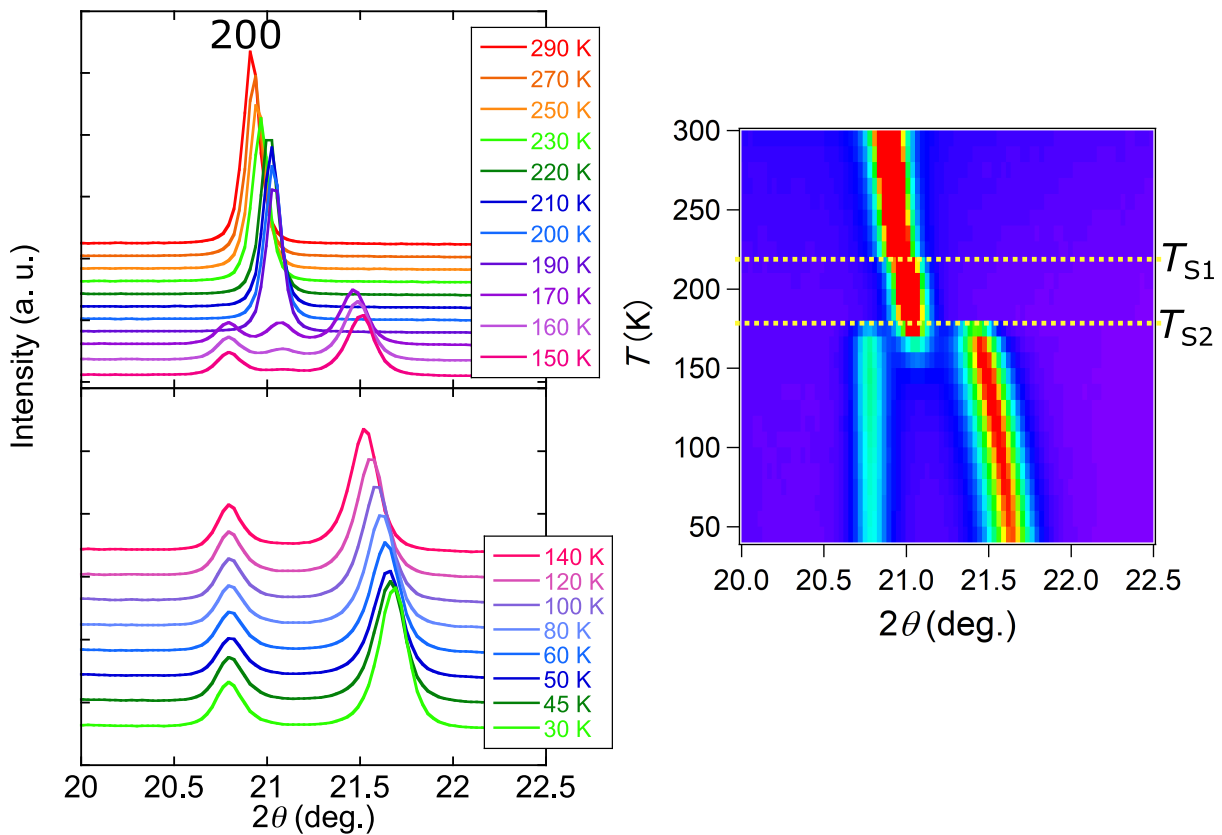


Fig. 4.3. NaO₂ の粉末 XRD パターンの温度変化 ($2\theta = 20^\circ \sim 22.5^\circ$).

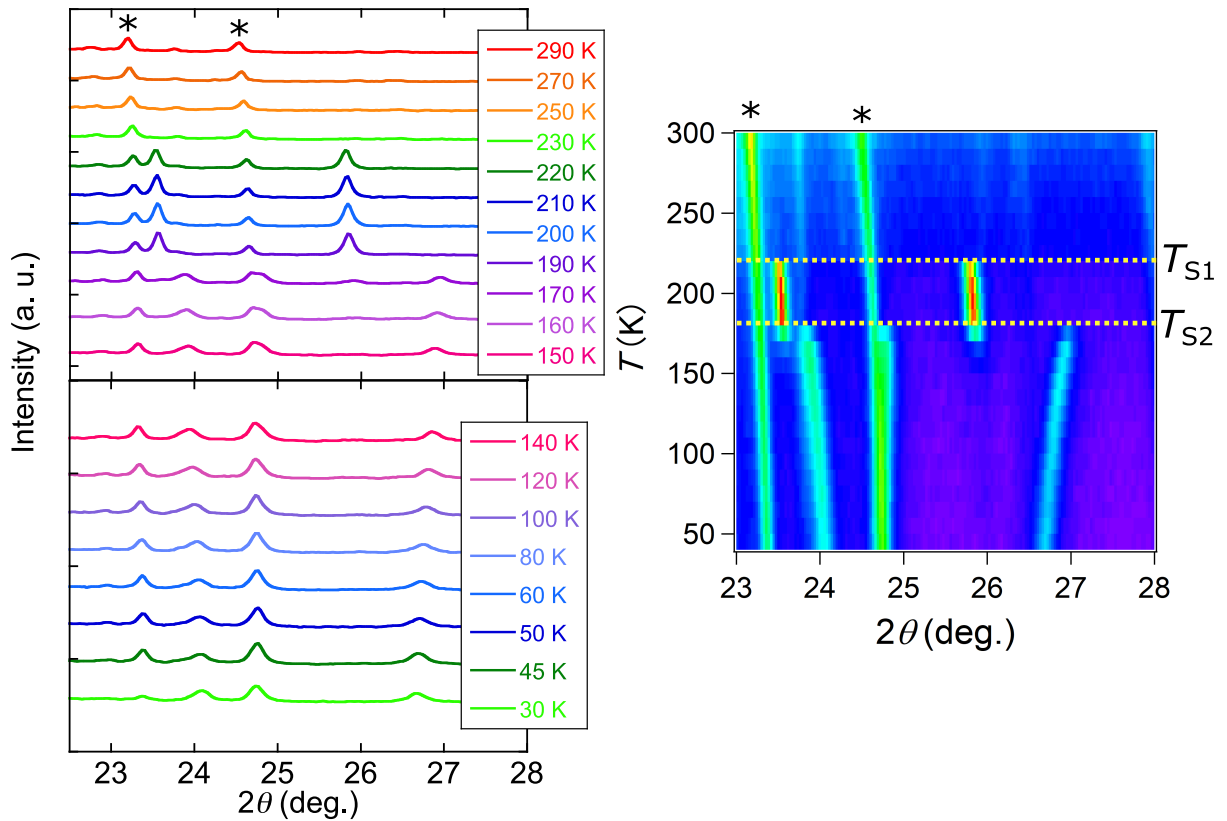


Fig. 4.4. NaO₂ の粉末 XRD パターンの温度変化 ($2\theta = 23^\circ \sim 28^\circ$).

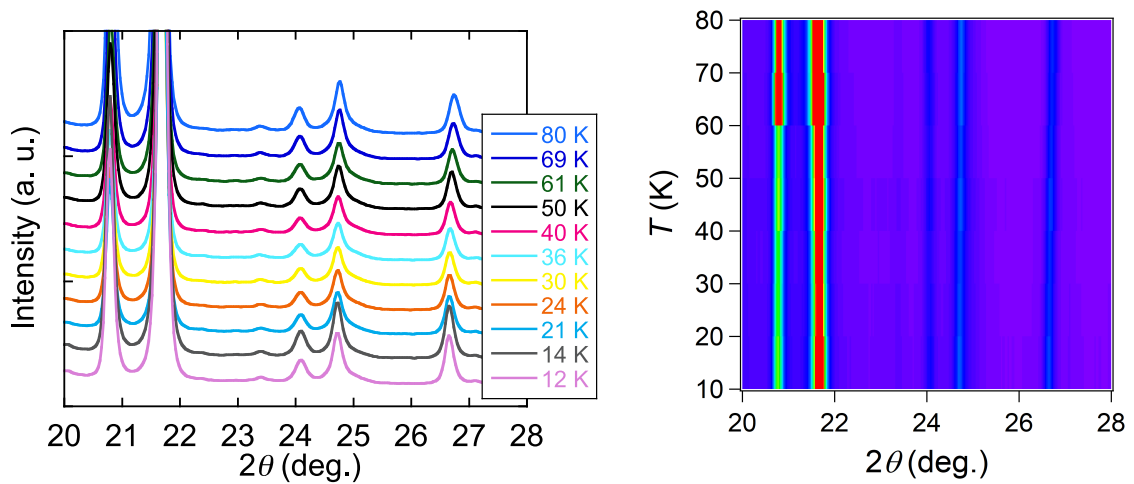


Fig. 4.5. NaO₂ の $T \leq 80$ K における粉末 XRD パターンの温度変化 ($2\theta = 20^\circ \sim 28^\circ$).

各相の結晶構造解析

各相の Rietveld 解析を構造解析ソフト GSAS II で行った。Phase I は $Fm\bar{3}m$ (cubic), Phase II は $Pa\bar{3}$ (cubic), Phase III および Phase IV は $Pnmm$ (orthorhombic) の空間群で行った。各相の解析結果についてまず述べる。

Phase I(300 K) の Rietveld 解析の結果は、前述の室温構造 Fig.4.2 に示した Cubic の NaCl 型構造である。この結晶構造では Na 原子の作る八面体の中心に O₂⁻ 分子が位置している。その O₂⁻ の向きは無秩序 (disorder) である。

Phase II(220 K) の解析結果および結晶構造を Table 4.2, Fig. 4.6 に示した. この相は Cubic の Pyrite 型構造である. この結晶構造では Na 原子の作る八面体の中心に O_2^- 分子が位置し, その O_2^- 分子軸は八面体の 4 つの面方向 $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ 方向の一つを向いている.

Phase III(100 K) の解析結果および結晶構造を Table 4.3, Fig. 4.7 にまとめて示した. この相は orthorhombic の marcasite 型構造である. この結晶構造では Na 原子の作る八面体の中心に O_2^- 分子が位置しているが, 八面体は orthorhombic の対称性により歪んでいる.

Phase IV の 12 K における解析結果を Fig. 4.8, Table 4.4 にまとめて示した. 解析の結果は Phase III と同様になった.

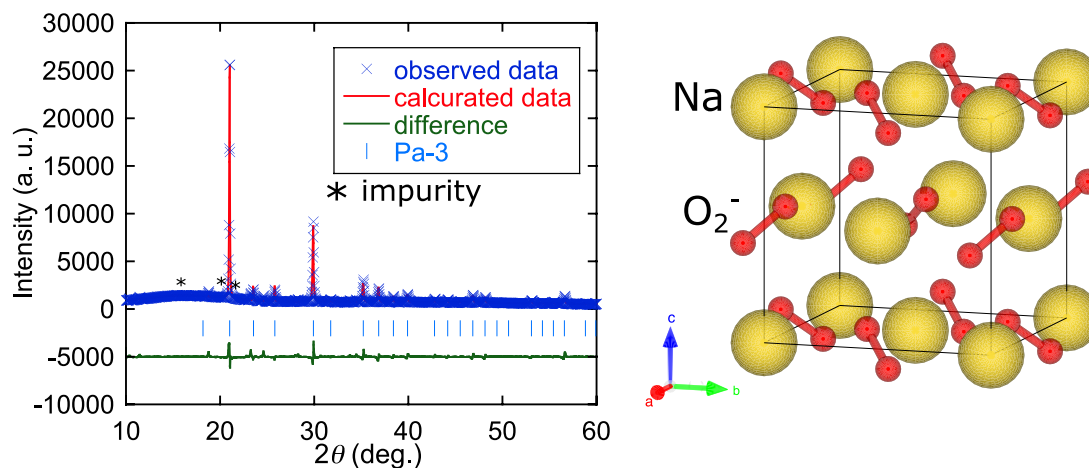


Fig. 4.6. NaO_2 における 220 K の粉末 XRD プロファイルと Rietveld 解析によって得られた結晶構造. 青 × が実験データ, 赤線が Rietveld 解析の結果, 緑線が実験データと解析結果の差, 水色の縦線は空間群 $Pa\bar{3}$ から求められる反射の位置を表す. *は不純物による反射を示す.

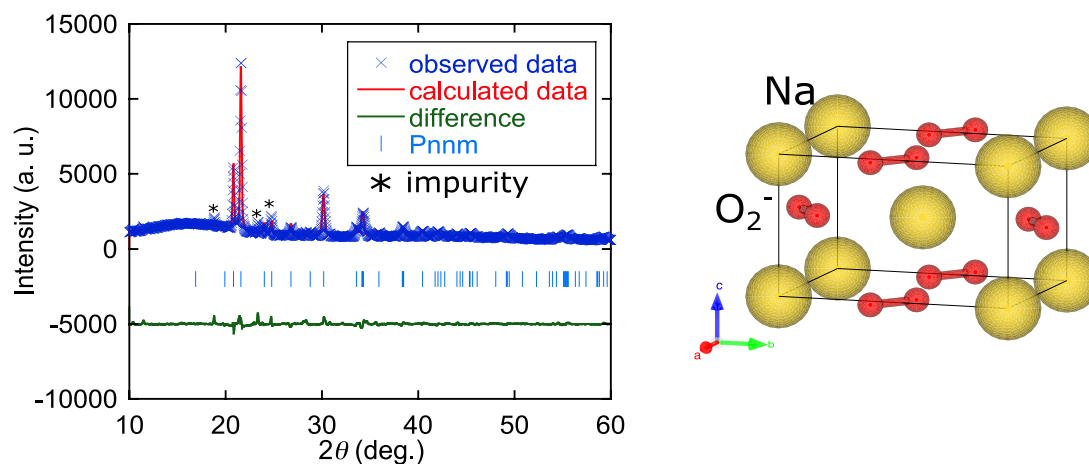


Fig. 4.7. NaO_2 における 100 K の粉末 XRD プロファイルと Rietveld 解析結果. 青 × は実験データ, 赤線は解析結果, 緑線は実験データと解析結果の差, 水色の縦線は空間群 $Pnnm$ で求められる反射位置を表す. *は不純物による反射を表す.

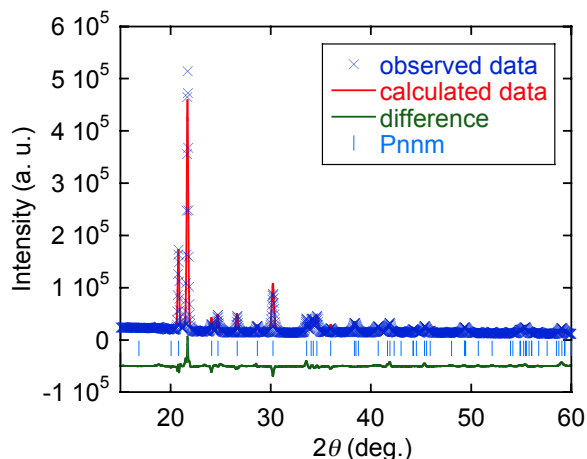


Fig. 4.8. NaO₂ の 12 K の粉末 XRD プロファイルと Rietveld 解析結果. 青 × は実験データ, 赤線は解析結果, 緑線は実験データと解析結果の差, 水色の縦線は空間群 $Pnnm$ で求められる反射位置を表す.

Table 4.2. Phase II の 220 K における Rietveld 解析から得られた各結晶構造パラメータ. 重み付き誤差 R_{wp} , GOF(Goodness Of Fitting), 格子定数 a , 原子座標 (x, y, z) , 等方的原子変位パラメータ U_{iso} .

T (K)	空間群	R_{wp} (%)	GOF	
100	$Pa\bar{3}$	6.3	2.06	
格子定数	a (Å)			
	5.47875			
error	(0.00009)			
atom	x	y	z	U_{iso}
Na	0	0	0	0.01905
O	0.43245	0.43245	0.43245	0.03352

Table 4.3. Phase III の 100 K における Rietveld 解析から得られた各結晶構造パラメータ. 重み付き誤差 R_{wp} , GOF(Goodness Of Fitting), 格子定数 a, b, c , 原子座標 (x, y, z) , 等方的原子変位パラメータ U_{iso} .

T (K)	空間群	R_{wp} (%)	GOF	
100	$Pnnm$	4.8	1.49	
格子定数	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
	4.31106	5.52452	3.38760	
error	(0.00045)	(0.00025)	(0.00025)	
atom	x	y	z	U_{iso}
Na	0	0	0	0.00601
O	0.11383	0.41468	0	0.01144

Table 4.4. Phase IV の 12 K における Rietveld 解析から得られた各結晶構造パラメータ. 重み付き誤差 R_{wp} , GOF(Goodness Of Fitting), 格子定数 a , b , c , 原子座標 (x , y , z), 等方的原子変位パラメータ U_{iso} .

T (K)	空間群	R_{wp} (%)	GOF	
12	$Pnmm$	7.95	3.5	
格子定数	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
	4.32613	5.52744	3.35310	
error	(0.00036)	(0.00024)	(0.00020)	
atom	x	y	z	U_{iso}
Na	0	0	0	0.00601
O	0.10832	0.40813	0	0.01877

次に、解析の結果得られた結晶構造から、Phase II と III の分子配列の変化と軌道の選択について議論する。Fig. 4.9 に Phase II, III における O_2^- を囲む Na 原子の作る八面体の様子を示す。また、Fig. 4.10 に Phase II, III の (010) 面, (020) 面を切り出した図を示す。図の O_2^- 分子上の u , d は O 原子が紙面上向き, 下向きにあることを示している。Phase II では、隣接する O_2^- の分子軸は互いに避けるように 4 つの方向に反強的に配列しており、最近接の O_2^- 分子間の配列は Fig. 4.11 に示した X 型である。この場合、 O_2^- の分子軸は固定されているが、Cubic の対称性、つまり、 $[111]$ 方向の 3 回回転軸が存在するため、Na 原子を頂点とする八面体は歪まず、 O_2^- 分子上の π^* 軌道の選択は生じない。

一方、Phase III では Fig. 4.9 に示したように八面体の各辺の長さは、青 (3.39 Å) < 緑 (3.89 Å) < 赤 (4.31 Å) となっていて、Na-O 間の距離は b 軸方向に伸びている。この八面体の歪みと対応して、 O_2^- 分子軸は八面体の 2 つの面方向 $[111]_{Cubic}$ または $[\bar{1}\bar{1}1]_{Cubic}$ 方向の一方を向く。Fig. 4.10 から、Phase III は Phase II が $[10\bar{1}]$ 方向に歪んだ構造であることがわかる。図中の青点線で囲った範囲は Phase III, つまり、orthorhombic 構造のユニットセルである。Phase III の (010) 面内では隣接する O_2^- 分子軸は強的に配列しており、(020) 面内でも強的に配列しているが、面間では反強的に配列している。したがって、Phase II から III への構造変化は、軌道縮退を解くために Jahn-Teller 的に格子を歪ませ、分子の配向変化を起こしたものと考えられる。

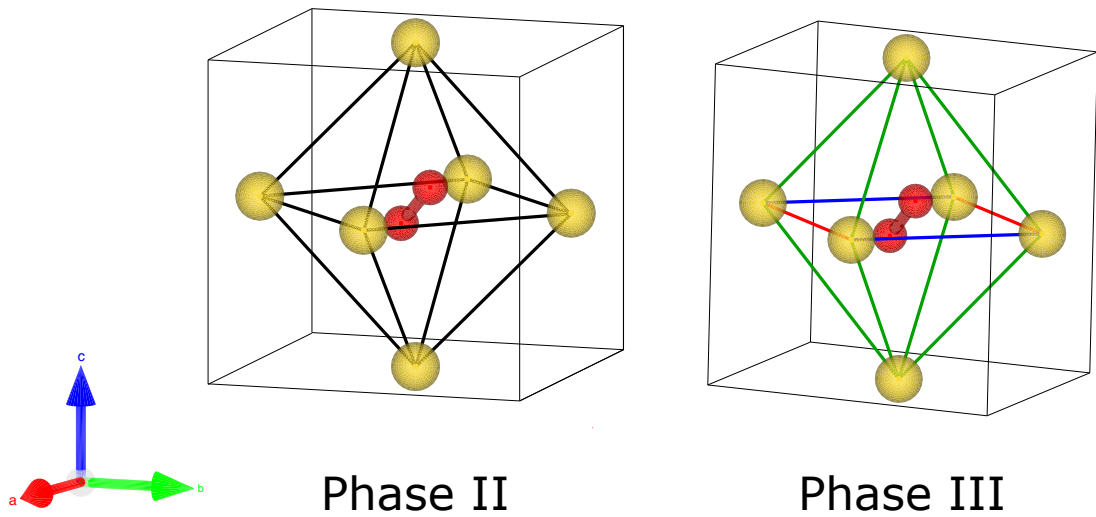


Fig. 4.9. Phase II, III において, O₂ を囲む Na 原子が作る八面体の様子. O₂ を囲む八面体を形成する Na-Na の距離は Phase II では 3.86 Å であり, Phase III では (赤)4.31 Å, (緑)3.89 Å, (青)3.39 Å である.

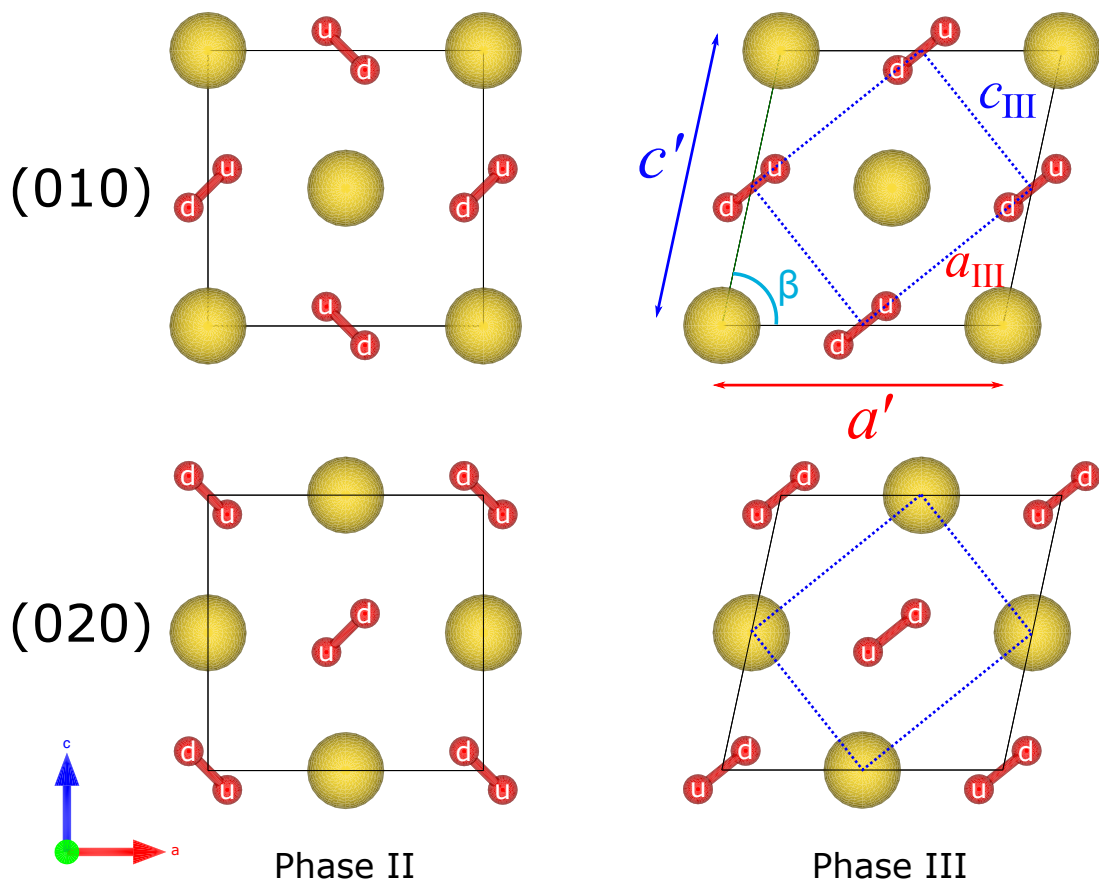


Fig. 4.10. Phase II から III への構造変化と (010) 面と (020) 面の O₂⁻ の配列変化. O 原子上の u は O 原子が紙面より上に, d は紙面より下にあることを表す. Phase III の青点線で囲った範囲は orthorhombic 構造のユニットセルであり, a_{III} , c_{III} はその a , c 軸を表す.

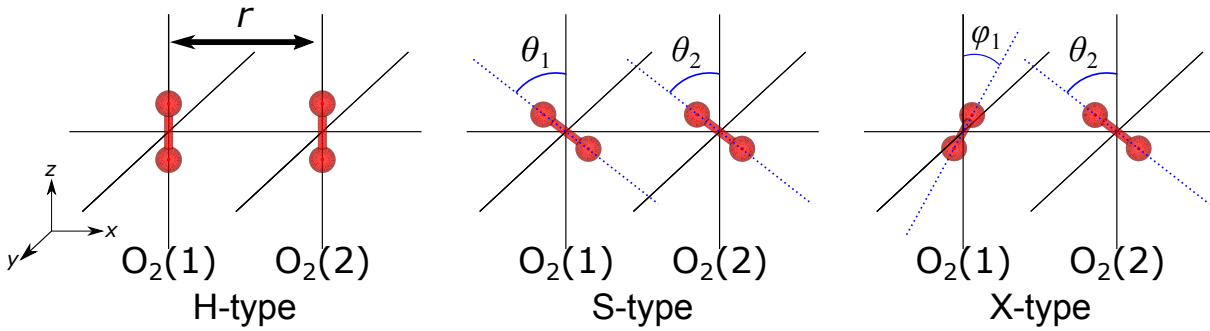


Fig. 4.11. 隣り合う O₂ 間の配列の様子. (左) H 型 (中央) S 型 (右) X 型.

後述する Phase III の磁性を議論する上で、O₂⁻ 分子間距離および配列が重要となるので、これらについて詳細に述べておく。Phase III の O₂⁻ 分子間距離の最近接 (青丸)、次近接 (ピンク丸)、次々近接 (緑丸) を Fig.4.12 に図示した。最近接の O₂⁻ 分子は c 軸方向に沿っていて、O₂⁻ 同士の配列は分子軸が平行になっており、Fig. 4.11 に示した H 型である。100 K における分子の重心間の距離は ~3.39 Å である。これは固体酸素 α 相の最近接の O₂ 分子間の距離 3.2 Å [12] と近い。

次近接の O₂⁻ 分子は [111] 方向に沿っていて、その配列は X 型であり、100 K における分子の重心間の距離は ~3.89 Å である。次々近接の O₂⁻ 分子は a 軸方向に沿っていて、配列は S 型であり、100 K における分子の重心間の距離は ~4.31 Å である。Phase III で見られる、O₂⁻ 分子間の配列を Fig. 4.11 に示し、各配列の角度等について Table 4.5 に示した。Fig. 4.11 の O₂(1) と O₂(2) の重心位置の距離を r、O₂(1), (2) の xz 面内の傾きを θ_1, θ_2 、yz 面内の傾きを ϕ_1, ϕ_2 としている。

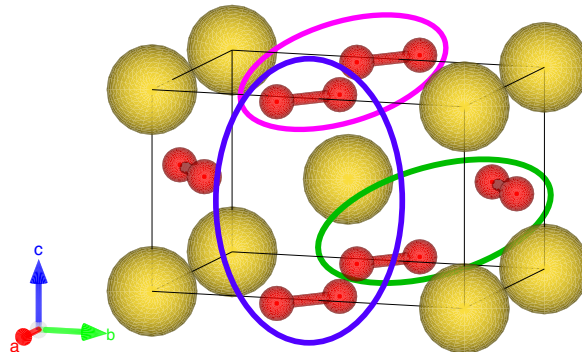


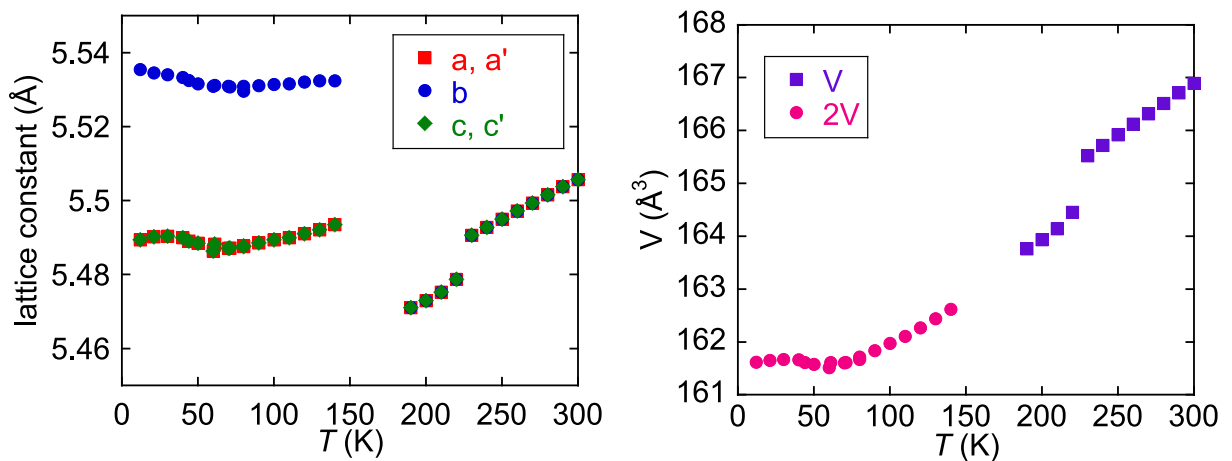
Fig. 4.12. Phase III における O₂⁻ 分子間の最近接 (青)、次近接 (緑)、次々近接 (ピンク) の配列.

Table 4.5. Phase III の O₂ 分子間配列. 分子間の距離 r, 角度 θ, ϕ は Fig.4.11 に定義した.

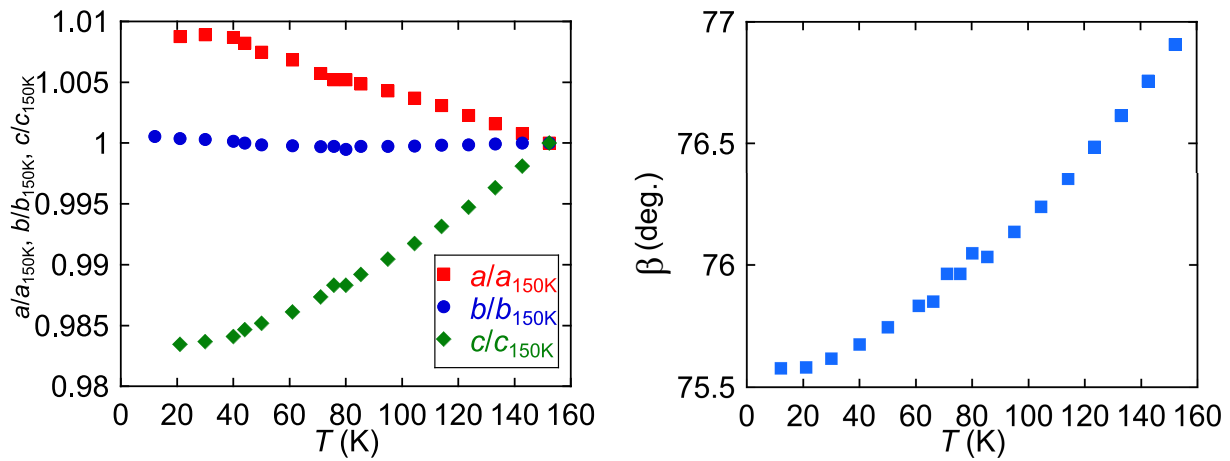
O ₂ type	方向	r (Å)	O ₂ (1) (θ_1, ϕ_1)	O ₂ (2) (θ_2, ϕ_2)
H	c 軸	3.39	(0, 0)	(0, 0)
S	a 軸	4.31	(46.1, 0)	(46.1, 0)
X	[111]	3.89	(0, 46.1)	(46.1, 0)

格子定数，体積の温度変化

Rietveld 解析から求めた，各相の格子定数の温度変化および体積の温度変化を Fig. 4.13 に示す．Phase III, IV の格子定数は Fig. 4.10 の a' , c' をとってプロットした．Phase I では温度の減少に伴って，格子が縮んでいき，Phase II へ転移する T_{S1} で大きく縮む．また，当然ながら体積も， T_{S1} で大きく減少している．これは，Phase I で無秩序であった O₂ 分子軸の向きが，Fig. 4.9 に示したように，Na 原子を避けて [111] 方向に配列することで格子内のパッキングが変化するためだと考えられる．さらに温度の減少に伴って，格子が縮んでいき， T_{S2} 以下の Phase III で a' , c' 軸 (Fig. 4.10) と b 軸が非等価になる． b 軸長および a' , c' 軸長は温度の減少に伴い，減少していくが，約 60 K 以下ではほぼ変化しなくなる．Phase III, IV では，ユニットセルが Phase II の半分になるため，2 倍した体積でプロットしてある．60 K 以下では，格子定数の変化同様，体積の変化は小さくなり，ほぼ変化しない．

Fig. 4.13. NaO₂ 格子定数および体積の温度変化

次に，Phase III, IV の格子定数の温度変化を詳細に述べる．Phase III, IV における格子定数の温度変化を Fig. 4.14 に示す．ここでは orthorhombic 構造の格子定数 a_{III} , b , c_{III} 軸 (Fig. 4.10) をとってプロットした．それぞれ，150 K の各軸長で割った値で示している．温度の減少とともに a 軸長は伸び， c 軸長は縮んでいる．また， a' , c' の間の角度 β (Fig. 4.10) の温度変化を Fig. 4.14 示す．つまり，低温で β が小さくなることに対応して， c_{III} は縮み， a_{III} が伸びる．図から c 軸長の変化が大きいことがわかる．それぞれの 140 K から 60 K までの格子定数の温度変化を直線近似し，その傾きから変化率 (軸圧縮率) を求めた (Table 4.6)．軸圧縮率は c 軸が最も大きく， a 軸と比べても 1.8 倍程度大きいことがわかった．

Fig. 4.14. NaO₂ の Phase III, IV の格子定数の温度変化Table 4.6. 60 K から 140 K における a , b , c 軸の圧縮率

l	$dl/dT \times 10^{-4} (\text{\AA}/T)$
a	2.93
b	-0.245
c	-5.16

4.2 物性評価

4.2.1 磁化測定および電子スピン共鳴測定

磁化率の温度依存性

NaO₂ の磁化率の温度依存性を MPMS 3 にて測定した。測定磁場は 0.1 T であり、測定温度範囲は 2 - 300 K である。測定方法は磁場中冷却 (Field Cooling ; FC) を行い、温度の上昇 (heating), 下降 (cooling) の条件で測定を行った。

NaO₂ の粉末試料の磁化率の温度依存性を Fig. 4.15 に示す。図中に示した、 $T_{S1} = 230$ K, $T_{S2} = 190 \sim 210$ K, $T_{S3} = 35$ K の温度で磁化率に異常が観測され、1 章で示した結果とほぼ一致している [42]。また、 T_{S1} , T_{S2} は前述した構造相転移温度と対応している。 T_{S2} の変化にはヒステリシスがあるため、赤矢印で heating, cooling を示した。 T_{S3} の変化はブロードであるため、図中の赤い破線で示したように常磁性領域の磁化率と低温の磁化率の交点を取って温度を定義した。前節と同様に $T_{S1} < T$ を Phase I, $T_{S2} < T < T_{S1}$ を Phase II, $T_{S3} < T < T_{S2}$ を Phase III, $T < T_{S3}$ を Phase IV と呼ぶ。

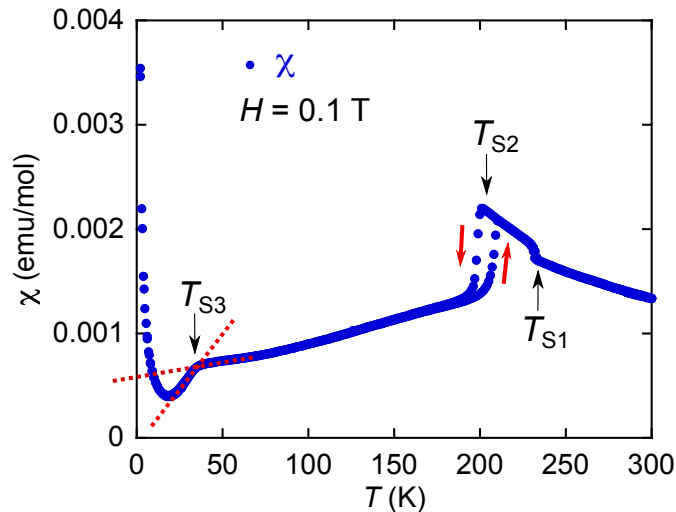


Fig. 4.15. 磁化率の温度依存性

まず、Phase I および Phase II の領域を Curie-Weiss 則 ((4.1) 式) を用いてフィッティングし、Curie 定数 C , Weiss 温度 Θ を見積もった。また、Curie 定数 C から有効磁気モーメント μ_{eff} を (4.2) 式を用いて見積もった。それぞれの領域の有効磁気モーメント μ_{eff} , Weiss 温度を Table 4.7 にまとめて示す。

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (4.1)$$

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B}$$

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A}} \quad (4.2)$$

ここで、 k_B は Boltzman 因子、 μ_B は Bohr 磁子、 N_A はアボガドロ数である。

Phase I, II の μ_{eff} の値は、どちらも純粋な $S = 1/2$ の系で期待される有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$ に近く、 $S = 1/2$ の系であることを示している。また、Weiss 温度 Θ は Phase I では $\Theta = -9.4$ K と小さい。過去に報告されている値 [42] よりも小さいが、前述したように、この相では O_2 分子の方向が無秩序 (disorder) であり、分子間の波動関数が固定されないことによると考えられる。Phase II では O_2 分子の方向が固定されるため、 $\Theta = 41.1$ K と値を持つ。 Θ が正であり、スピン間に強磁性的な相互作用が働いていることを示している。Phase II では結晶構造から最近接の O_2 分子の配列は X 型 (Fig. 4.11) であり、1 章で示したように酸素分子の π^* 軌道の重なりが小さくなる X 型では強磁性的な相互作用を持つことと対応する [15]。

Table 4.7. Phase I, II の有効磁気モーメント μ_{eff} と Weiss 温度 Θ

Phase	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	Θ (K)
I	1.82	-9.4
II	1.68	41.1

Phase III の領域では温度の減少とともに、磁化率が減少していく様子が観測された。この磁化率の変化は特徴的である。この系では伝導電子由来の磁化は期待できないため、Pauli 常磁性では説明できない。また、後述する μSR の実験から Phase III の領域で磁気的な長距離秩序は観測されていないため、3 次元磁気秩序による磁化率の減少では説明できない。 $S = 1/2$ の局在スピン系であることを考えると、磁気交換相互作用 J の大きな低次元反強磁性体の振る舞いが考えられる。この磁性の詳細については後述する。

T_{S3} 以下の Phase IV では磁化率が急激に減少し、より低温で増加する。第 3 章で述べたように、この低温で増加する成分は試料の質によって大きく変化し、 T_{S3} の異常が観測できなくなる場合がある。また、後述するように、 μSR 実験で 0.3 K の低温まで磁気転移が観測されず、この低温での増加する成分は不純物スピンによる常磁性磁化率と考えられる。そこで、磁化率 χ を以下のように、試料の本質的な磁性 χ_S と不純物スピンによる常磁性磁化率 χ_C で書けると考える。

$$\chi = \chi_S + \chi_C$$

$$\chi_C = \frac{C}{T}$$

χ_C を Curie 則で評価すると、得られた Curie 定数の値から ($S = 1/2$ と仮定した場合)、 χ_C は全体の磁化率の 1% 程度であることがわかった。その結果を Fig. 4.16 に示し、 χ_C を全体の磁化率から差し引いた磁化率 $\chi - \chi_C$ も合わせて示す。この結果から、 T_{S3} 以下で $\chi - \chi_C$ が 0 へ向かって減少していることが確認できる。試料が粉末試料であることを考慮すると、0 へ向かって磁化率が減少する振る舞いは NaO_2 の磁気的な基底状態が、 $S = 0$ の非磁性状態であることを示している。

基底状態が非磁性の場合では、磁気的な励起状態との間にスピングャップが存在する。このようなスピングャップ系では、磁化率は有限のスピンをもつ励起状態の占有数で記述され、(4.3) 式が導かれる [11]。この式を用いて、 T_{S3} 以下の磁化率をフィッティングを行うと、スピングャップの大きさが $\Delta/k_B = 51.2$ K と求まった。

$$\chi_S = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} A \exp\left(-\frac{2\Delta}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

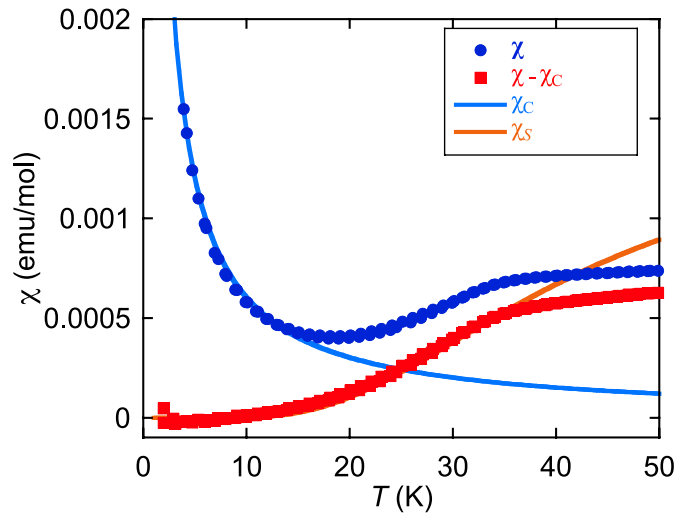


Fig. 4.16. 低温の磁化率の温度依存性. 青丸は実験データ, 水色の線は低温部分の Curie 則によるフィッティング χ_C , 赤四角は実験データから χ_C を差し引いた磁化率, オレンジ色の線は (4.3) 式によるフィッティング.

電子スピン共鳴 (ESR)

低温で観測される常磁性不純物の起源を明らかにすること, および低温での磁気転移の有無を探る目的で, NaO₂ の X バンド帯の CW-ESR の実験を行った. ESR 信号の温度変化を Fig. 4.17(a) に示す. 室温では ESR 信号は観測されない. これは, O₂ 分子の方向が無秩序であり, 線幅が広がっていて観測できないためと考えられる. Phase II の温度域 (220 K) から, 明瞭な ESR 信号が観測される. このことは, Phase II の O₂ 分子の秩序化に対応していると考えられる. また, これらの ESR 信号は, $H = 3400$ Oe 付近に現れており, g 値は ~ 2 である. 190 K 以下の Phase III の領域でも ESR 信号が $H = 3400$ Oe 付近に現れ, O₂ 分子上の局在スピン由来の信号であると考えられる. また, 190 K 以下では線幅の狭い信号と広い信号が観測された. Fig. 4.17(b) は, 100 K 以下の ESR 信号の積分強度のグラフである. 低温の信号を評価しやすくするため, 微分系で観測される ESR 信号を積分した吸収線形とした. 線幅の狭い信号の強度は最低温度付近で Curie 的に増加しており, Fig. 4.15 に示した磁化率の温度変化において, 最低温度付近で観測される常磁性成分に対応すると考えられる. また, この線幅の狭い成分が T_{S1} 以下で現れることから, 合成時に含まれるような不純物ではなく, 構造相転移の結果, 結晶のドメインの端などに生じるスピンであると考えられる.

100 K 以下の ESR 信号を線幅の狭い成分を $L_S(H)$, 広い成分を $L_B(H)$ の 2 つの Lorentz 関数で評価した. 各 Lorentz 関数 $L(H)$ は以下の式で評価した.

$$L_{\text{sum}}(H) = L_B(H) + L_S(H) \quad (4.4)$$

$$L(H) = \frac{I_m}{1 + [(H - H_0)/(\Delta H_{1/2}/2)]^2} \quad (4.5)$$

ここで, I_m は吸収強度, H_0 は共鳴磁場, $\Delta H_{1/2}$ は吸収線幅である. Fig. 4.18(a) に 50 K の ESR 積分信号の式 (4.4), (4.5) 式によるフィッティングを示す. フィッティングの結果得られた, 線幅の広い信号の積分強度と吸収線幅 $\Delta H_{1/2}$ の温度変化を Fig. 4.18(b) に示す. 積分強度が T_{S3} 以下で減少しており, 磁化率で観測された温度変化と対応している. したがって, 線幅の広い信号が試料の

本質的な信号であり、磁化率の測定では分離できない2つの成分を分離することができたことを示している。

一般的に、反強磁性秩序が生じる場合、Néel 温度 (T_N) 以下で常磁性共鳴 (EPR) の信号は消失し、反強磁性共鳴 (AFMR) が現れる [83]. NaO_2 では、最低温度でも EPR の信号が観測されており、磁気秩序は生じていないことが確認された。

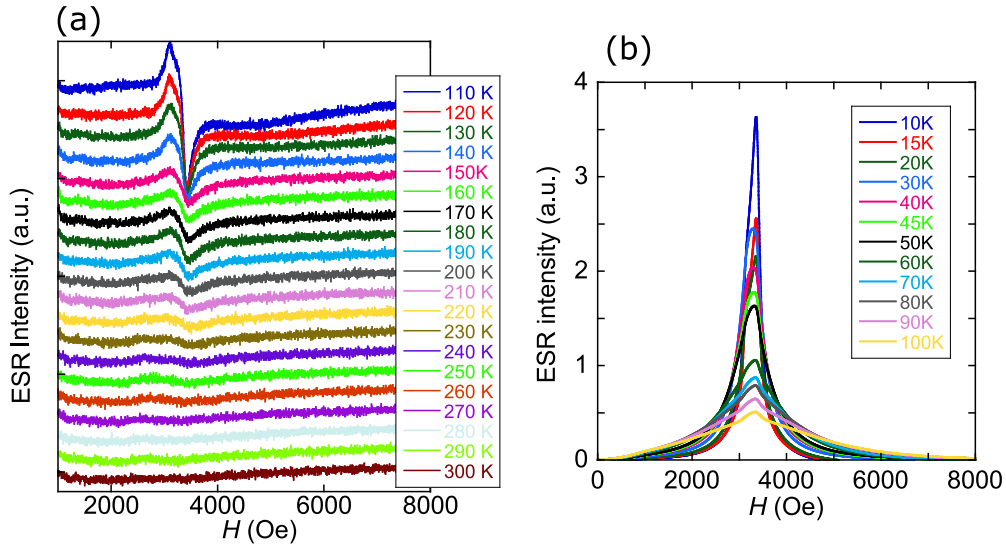


Fig. 4.17. NaO_2 の ESR 信号の温度依存性. (a) 微分系 (b) 積分系 ($T \leq 100$ K)

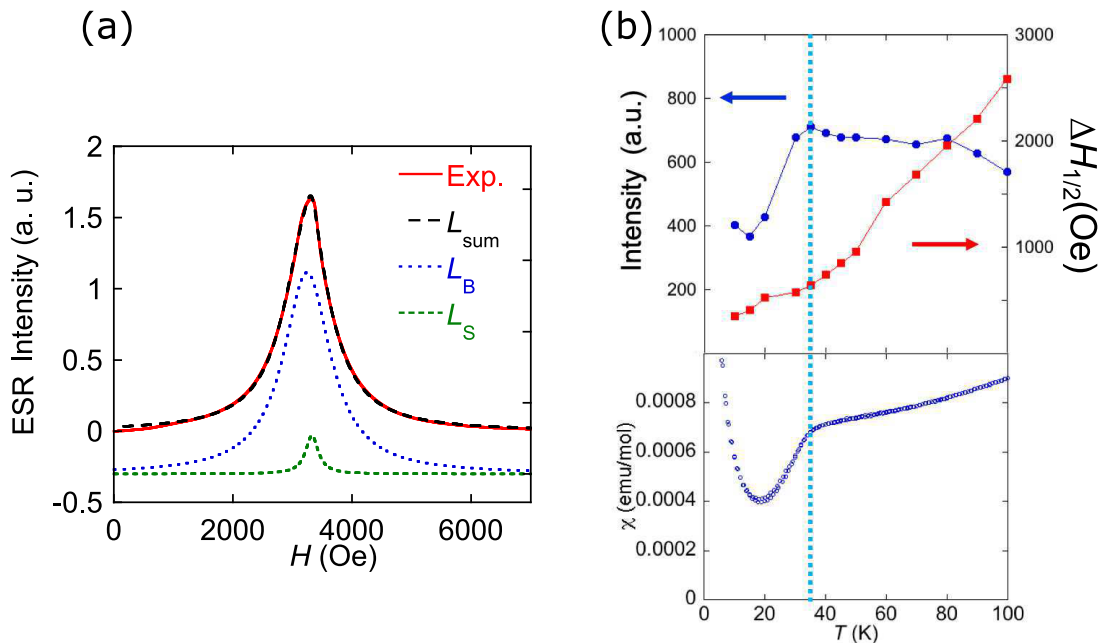


Fig. 4.18. (a) 50 K の ESR 積分信号のフィッティング. (b) 線幅の広い信号の積分強度および線幅 $\Delta H_{1/2}$ の温度変化と磁化率の温度変化の比較. (a) 赤線は 50 K の実験データ, 黒破線は式 (4.4) のフィッティング, 青点線は線幅の広い信号 L_B , 緑点線は線幅の狭い信号 L_S の Lorentz 関数を表している. (b) 青丸は ESR 信号の積分強度, 赤四角は吸収線幅 $\Delta H_{1/2}$ である. 図中の水色の破線は磁化率で定義した T_{S3} の位置を表している.

4.2.2 強磁場磁化測定

NaO₂ の磁化率の温度依存性、ESR における振る舞いは、磁氣的基底状態が非磁性状態である可能性を示している。磁気励起にエネルギーギャップがあるような系では、磁場による Zeeman エネルギーの利得によって、非磁性-磁性状態の転移が観測されることがある。NaO₂ の磁化過程を東京大学物性研究所強磁場施設のショートパルスマグネットを用いて測定した。測定温度は 4.2 K、最大磁場は 60 T である。

4.2 K における強磁場磁化過程 (微分磁化 dM/dH とそれを積分した磁化 M) の測定結果を Fig. 4.19 に示す。ここで、測定を行った試料は前節で示した Fig. 4.15 の磁化率を測定した試料と同一のものであることを示しておく。 M は磁場 H が 0 から 10 T 付近まで増加すると、一旦飽和し、その後、30 T 付近で M が急激に増加する。30 T 付近での M の変化は図中の矢印で示したようなヒステリシスを伴う。

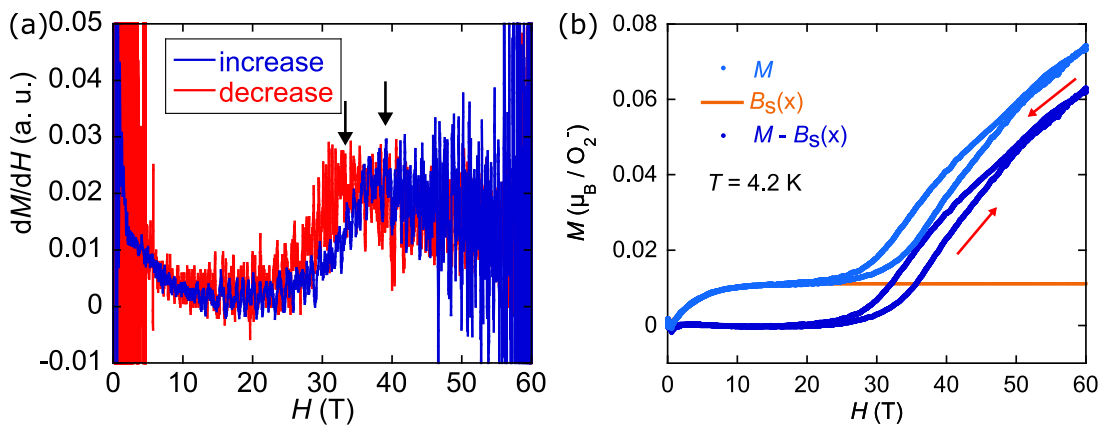


Fig. 4.19. NaO₂ の 4.2 K における強磁場磁化過程. (a) 磁場微分磁化 dM/dH の磁場変化. 赤線が磁場の上昇, 青線が磁場の下降による微分磁化を表す. それぞれ, 矢印を示した位置に信号を観測した. (b) 磁化 M の磁場変化. 縦軸は O_2^- あたりの磁化である. 水色丸が実験データ, オレンジ色の線は Brillouin 関数 $B_S(x)$ ($x = \mu_B H/k_B T$), 青丸は実験データから $B_S(x)$ を差し引いた磁化を表す.

まず、0 から 10 T 付近の低磁場での M の増加は常磁性成分によるものである。Fig. 4.16 の磁化率の温度変化に示したように、低温では Curie tail が観測されており、その量を $\sim 1\%$ と見積った。Fig. 4.19 に示した 10 T までの低磁場で現れる M を Brillouin 関数 (4.6) 式でフィッティングを試みた。

$$B_S = \frac{2(S+1)}{2S} \cot\left(\frac{2(S+1)\mu_B H}{2S k_B T}\right) - \frac{1}{2S} \cot\left(\frac{1}{2S} \frac{\mu_B H}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

Fig. 4.19(b) のオレンジ色の線がフィッティングした結果であり、飽和磁化は約 $0.01 \mu_B$ と見積もられた。これは $S = 1/2$ とすると、スピン量がおおよそ 1% となり、磁化率の温度変化で観測された Curie tail のスピン量と対応する。

したがって、この Brillouin 関数で記述される低磁場成分は不純物スピンの寄与として差し引くことが可能であり、差し引いた結果を Fig. 4.19(b) に青線で示した。この結果から、非磁性状態から磁性状態への転移が臨界磁場 $H_C \sim 30$ T で生じることがわかる。 H_C でヒステリシスが観測される

が、磁性状態へ転移する際のヒステリシスは、 CuGeO_3 、 TTF-CuBDT など、spin Peierls 系でも観測されている [84, 85]. これは非磁性 dimer 相から磁気的な相への転移が一次転移であるためだと考えられている.

4.2.3 μSR

理研 渡邊功雄 博士および Fahmi Astuti 博士との共同研究で、 μSR 測定を RIKEN RAL および PSI にて行った. 実験の詳細は、Fahmi Astuti 博士の学位論文 [80] に記載されている.

Fig. 4.20 は、 T_{S3} の前後 (0.3 K と 70 K) におけるゼロ磁場 (ZF)- μSR スペクトルを示す. 0.3 K の最低温度においても、試料内部の自発磁場の発達によって生ずるミュオンスピンの歳差運動に関連する、非対称度 A の変化は観測されず、磁気的な長距離秩序が存在しないことを示している. この結果は前述した他の実験と一致している. 0.3 K の μSR 信号における初期での急激な減少は、短距離スピン相関によるものと考えている.

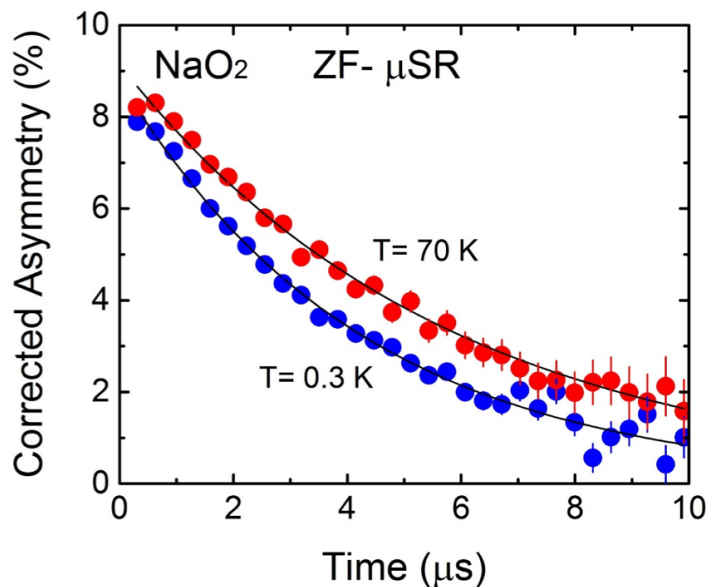


Fig. 4.20. NaO_2 における ZF- μSR 信号の時間変化. 赤丸は 70 K における μSR 信号, 青丸は 0.3 K における μSR 信号を表す. それぞれの黒線は (4.7) 式によるフィッティング曲線である.

ミュオンスピン緩和信号の時間変化は、試料中でミュオンが留まっている場所 (ミュオンサイト) 周辺の局所磁場の時間変化と分布に依存する. ミュオンの緩和へ寄与する機構には 2 つあり、(1) 近接の核スピンと (2) 揺らいでいる電子スピンの効果である. (1) のランダムに向けた核スピンによる緩和はガウス型の Kubo-Toyabe 関数として知られ、 $\exp(-(\sigma t)^2)$ で表される [86, 87]. また、(2) の電子スピンの揺らぎは十分に早く、それによる分極は単純な指数関数 $\exp(-\lambda t)$ で記述される [88]. したがって、2 つの寄与を考慮すると、非対称度の時間変化は

$$A(t) = A \exp(-\lambda t) \exp(-(\sigma t)^2) \quad (4.7)$$

と表せる. この式を用いて、 μSR 信号のフィッティングを行った. フィッティングの結果得られた σ および λ の温度依存性を Fig. 4.21 に示す. T_{S3} 以上では、 $\lambda \sim 0$ であり、 μSR の時間スケールで

は電子スピンは早く揺らいでおり、いわゆる motional narrowing 極限にあたる。また、 σ は ~ 0.22 であり、ミュオンスピン緩和は核スピンによる緩和によって決まる。一方、 T_{S3} 以下では σ が減少し、 λ が増加しており、電子スピン揺らぎの相関時間が十分遅くなることを示している。このような振る舞いは他のスピングャップ系においても観測されていて、スピングャップを超えて熱的に励起された状態にある電子スピンの揺らぎによって緩和が生じると考えられる [88,89]。このような場合、 λ の温度依存性は、

$$\lambda(T) = \frac{\lambda_0}{1 + A \exp(-2\Delta/k_B T)} \quad (4.8)$$

で記述される。この式を用いたフィッティングから $\Delta/k_B \sim 44.6$ K と見積もられる [90]。

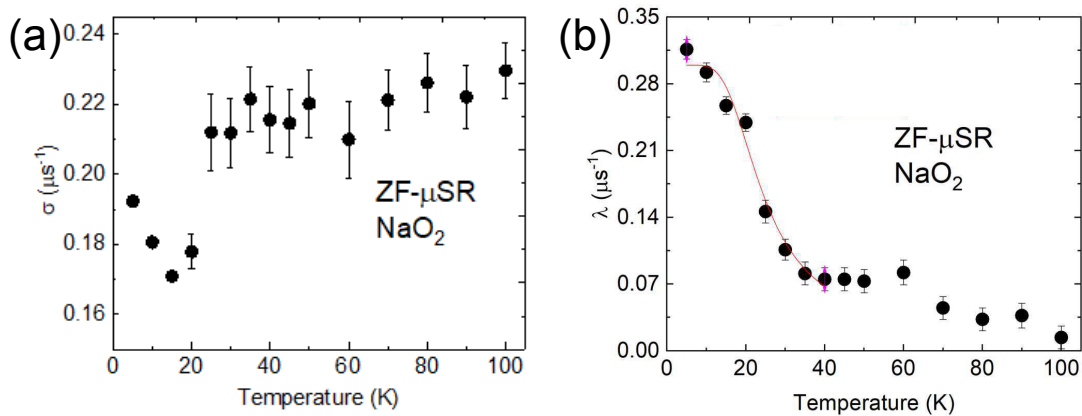


Fig. 4.21. (a) NaO₂ の σ の温度依存性. (b) NaO₂ の λ の温度依存性. 赤線は (4.8) 式によるフィッティング.

4.2.4 非弾性中性子散乱

東京大学物性研究所の益田隆嗣准教授との共同研究で、中性子非弾性散乱の実験を J-PARC にて行った。試料はアルミ製の試料缶に詰めて測定した。

Fig. 4.22(a) に $E_i = 30.69$ meV, $T = 2.70$ K で測定された中性子非弾性散乱のプロファイルを示す [81]。試料缶からの散乱によるバックグラウンドを差し引くため、同じ条件で測定された空の試料缶 (Fig. 4.22(b)) のデータを差し引いた。その差し引いたプロファイルを Fig. 4.22(c) に示す。2 \AA^{-1} より高い Q 領域ではフォノンに由来する励起が観測されている。また $Q = 1 \text{\AA}^{-1}$ に 10 meV 程度のギャップが開いた励起が観測された。Fig. 4.23 は $E_i = 30.69$ meV における $T = 2.70, 10.1, 20.1, 29.8, 37.3, 56.1$ K での温度依存性の測定結果を示す。いずれのデータもバックグラウンドを差し引いたデータである。低温で見られた磁気励起のギャップが 29.8 K 以上で潰れていることが分かる。

Fig. 4.24 に $E = 30.69$ meV, $Q = 1 \text{\AA}^{-1}$ におけるエネルギー方向の一次元カットの温度変化を示す。ただし、 $0.5 < Q < 1.5 \text{\AA}^{-1}$ の領域で強度を積分した。2.7 K で明瞭に観測されている 9.36 meV のピークが温度上昇とともに抑制され、転移点直上である 37.3 K 以上ではブロードなピークとなり温度依存しないことがわかる。 $E = 9.36$ meV におけるピークの各温度の強度と 56.1 K の強度の差 ΔI を温度に対してプロットしたグラフを Fig. 4.25 に示す。 ΔI が T_{S3} 以下で強度が秩序変数的な振る舞いを示している。中性子非弾性散乱から得られたギャップの大きさは、 T_{S3} 以下の磁

化率, μSR から求めたエネルギーギャップ Δ よりも大きく, 2 倍ほどの大きさである. また, ピークの位置は温度によって変化しておらず, ギャップの大きさが温度に依存しないことを示している. O_2 分子の系では, 磁化過程の結果と中性子非弾性散乱から得られるエネルギーギャップの違いが報告されており [31], 中性子では磁気測定とは異なる点の励起を見ている可能性がある.

中性子非弾性散乱実験によって, NaO_2 におけるスピン励起の直接観測に成功した.

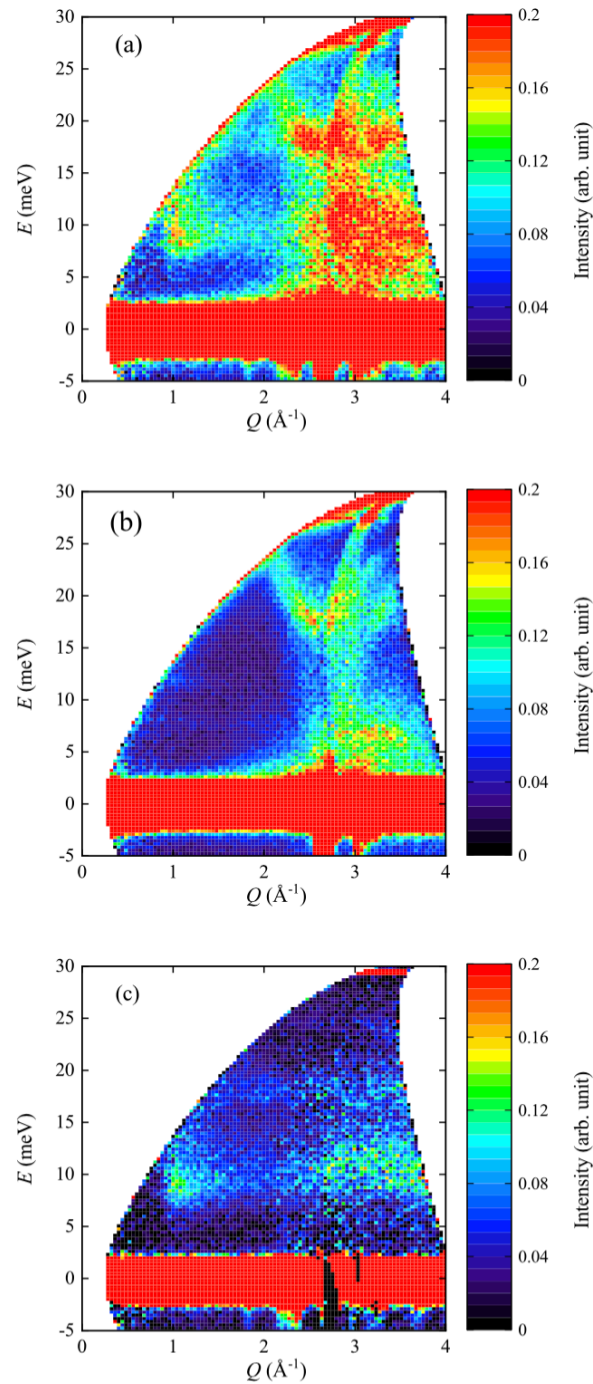


Fig. 4.22. (a) $E = 30.69$ meV における $T = 2.70$ K におけるスペクトル. (b) 空の試料缶を測定して得たバックグラウンド. (c) (a) から (b) を差し引いたスペクトル. [81]

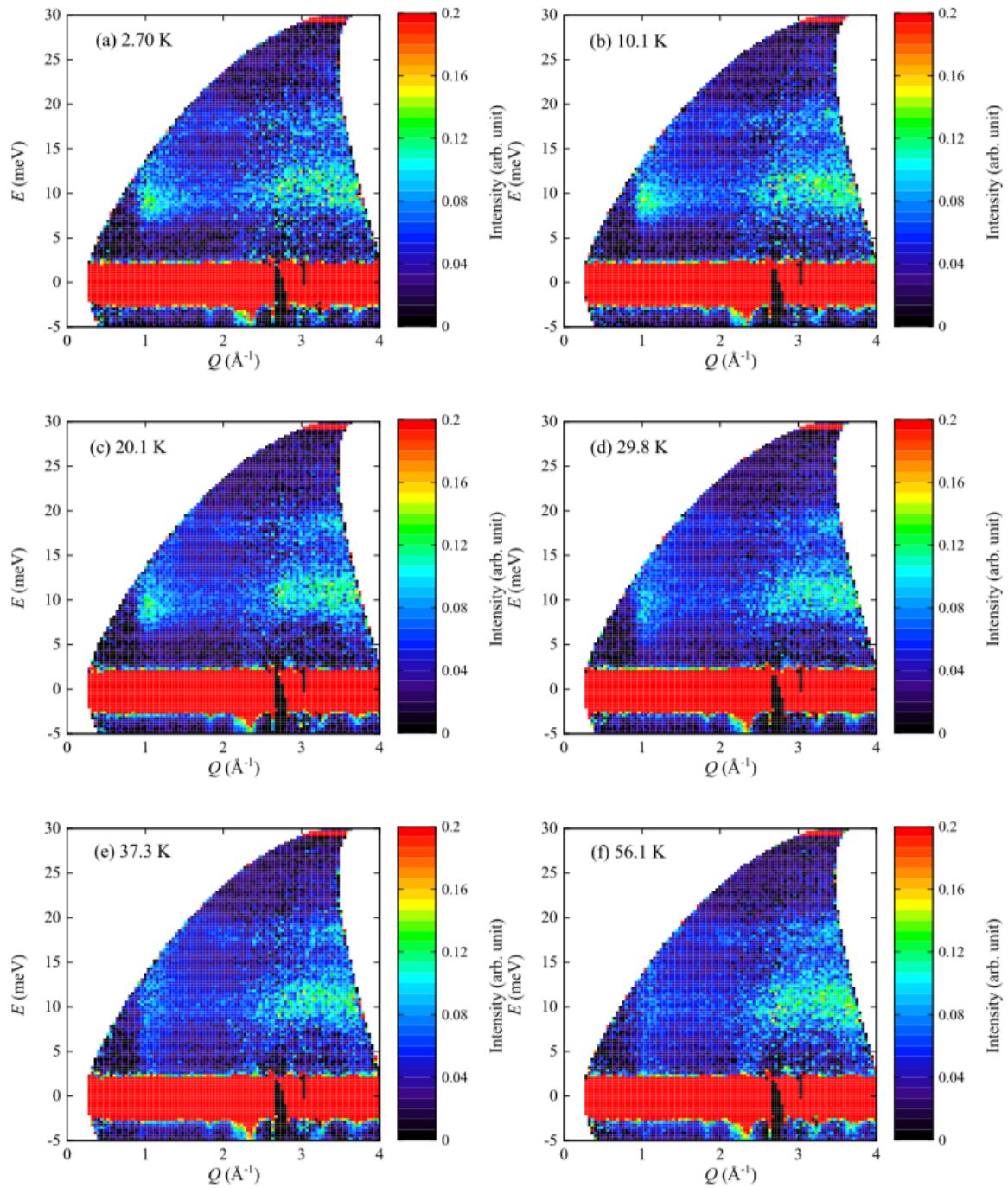


Fig. 4.23. $E = 30.69 \text{ meV}$ における $T =$ (a)2.70 K, (b)10.1 K, (c)20.1 K, (d)29.8 K, (e)37.3 K, (f)56.1 K の強度のエネルギー依存性 [81]

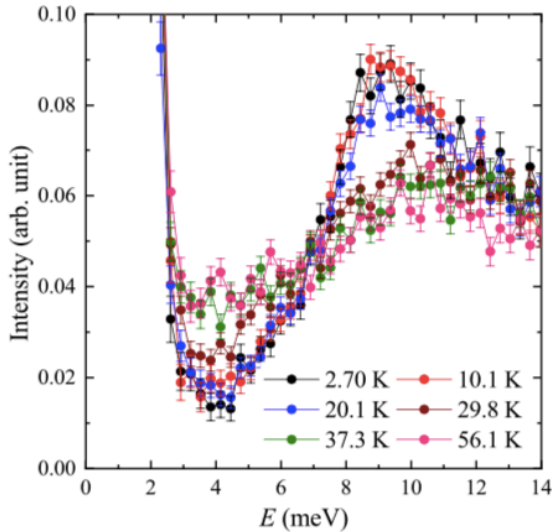


Fig. 4.24. $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ におけるエネルギー方向の 1 次元カットの温度変化 [81]

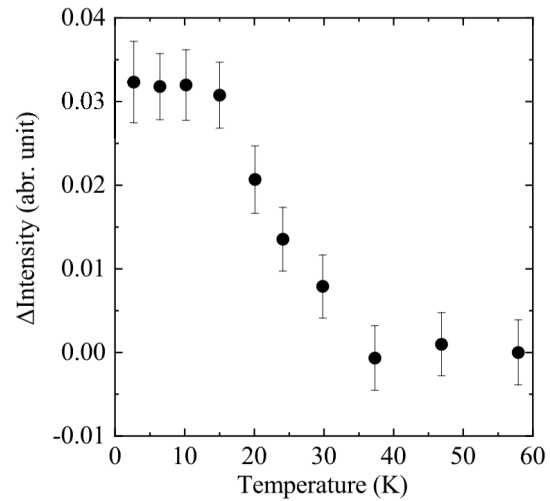


Fig. 4.25. $E = 30.69 \text{ meV}$ におけるピーク強度の温度依存性 [81]. 強度は 56 K のピーク強度との差で示している.

4.2.5 比熱測定

構造相転移や磁化率に変化のある温度 T_{S1} , T_{S2} において比熱 C_P の跳びが観測された. これは過去の報告と一致する [42]. 50 K 以下の C_P の温度変化を Fig. 4.26(a) に示す. 非常に小さいが, T_{S3} 付近に C_P に変化が観測された. また, この比熱の温度微分を Fig.4.26(b) に示す. 微分をとることによって, より明瞭に 34 K 付近に比熱の変化が生じていることがわかる. この結果は, T_{S3} で相転移が生じている可能性を示唆する.

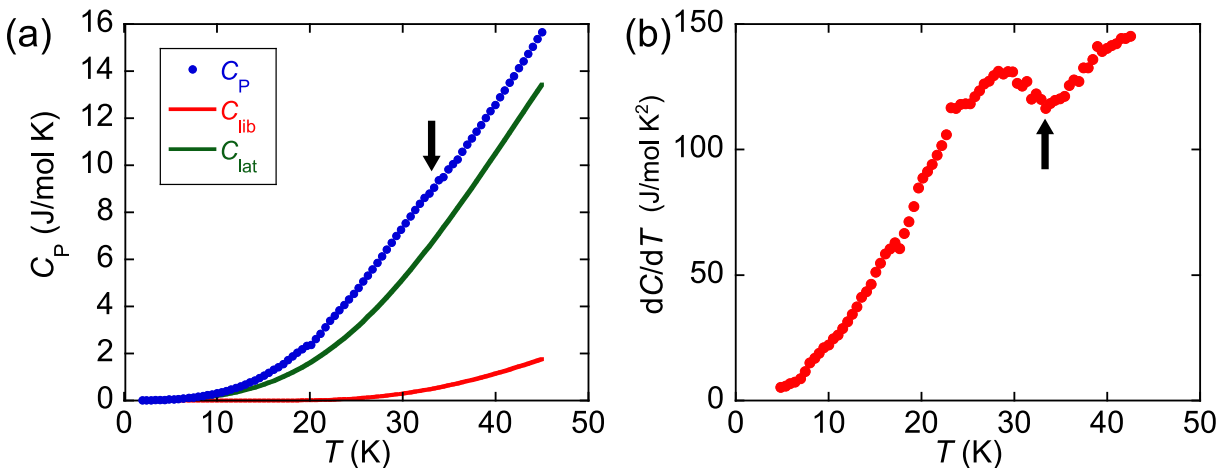


Fig. 4.26. (a) NaO_2 の 50 K 以下の比熱の温度変化. (b) 比熱の温度微分の温度変化. (a) 青丸は実験結果, 赤線は O_2 分子の libration モードの振動を Einstein 模型で計算したものの, 緑線は格子比熱を Debye 模型で計算したものを表す.

試料の比熱を以下のように考え, 磁気比熱を取り出すことを試みた. まず, 試料の全比熱 C_P は磁気比熱 C_{mag} , 格子比熱 C_{lat} , 分子の振動 (libraion モード C_{lib} , stretching モード C_{str}) の和で書

けると考える。すなわち、

$$C_P = C_{\text{mag}} + C_{\text{lat}} + C_{\text{lib}} + C_{\text{str}}$$

となる。 C_{lat} は報告されている Debye 温度 $\Theta = 268$ K [42] を使用して、Debye 模型から計算した。また、O₂ 分子の libration からの寄与 C_{lib} は、後述する Raman 散乱の結果から得られた $\nu_{L1} = 154$ cm⁻¹, $\nu_{L2} = 234$ cm⁻¹ の値を使用し、Einstein 模型で計算した [42]。Stretching モードからの寄与 C_{vib} は $\nu_S = 1163$ cm⁻¹ から算出できるが、 C_{mag} を見積もるような低温では他の影響に比べ非常に小さいため無視した。Fig. 4.26(a) 中の C_{lat} と C_{lib} はこのようにして見積もった結果である。これらを差し引いた結果を Fig. 4.27 に示す。一般的に転移温度以上では、磁気比熱は 0 となるが、この結果は転移温度以上でも有限の比熱が残っており、磁気比熱を正確に取り出すことはできていないと考えられる。

今後、断熱法などでより精密な比熱測定を行い、磁気比熱を評価することが必要である。

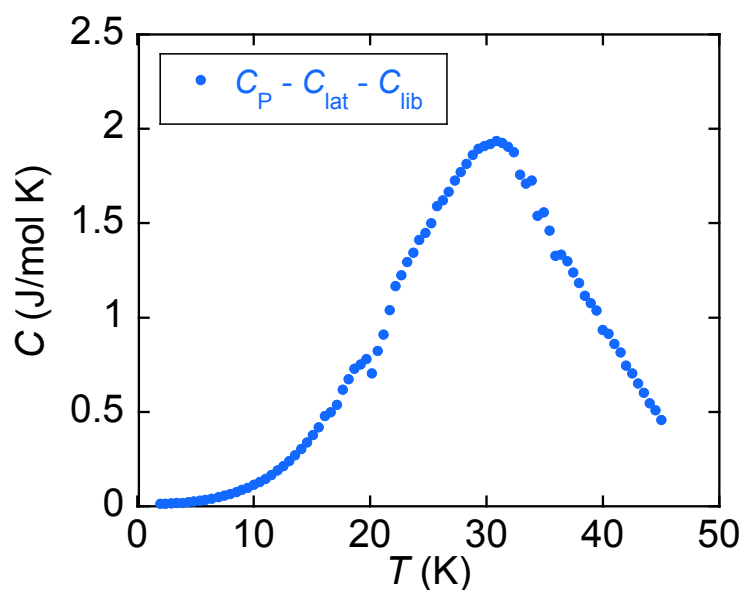


Fig. 4.27. C_{lat} と C_{lib} を差し引いた比熱.

4.3 非磁性状態の起源；単結晶放射光 XRD，中性子弾性散乱，Raman 散乱

単結晶放射光 XRD，中性子弾性散乱を用いた超格子探索

Phase IV での磁気的基底状態は非磁性状態であり， T_{S3} 付近で比熱に異常が観測されたことから，その起源として spin Peierls 転移が考えられる．その場合，1次元鎖の分子の二量体化によって超格子構造が形成されると期待されるため，単結晶放射光 XRD 実験を行い， T_{S3} 以下の構造変化の有無を調べた．実験の詳細は第3章で述べた．まず，Fig.4.28 に室温における a^*b^* 面内の振動 XRD 写真を示す．各反射は Rapid offline のソフト上で Cubic の $Fm\bar{3}m$ で指数付けされた．次に，Fig. 4.29(a) に Fig. 4.28 と同じ角度で測定した，低温の振動 XRD 写真を示す．図からもわかるように，低温では複数のドメインに割れており，Rapid offline を用いた構造解析は困難である．Fig. 4.29(a) の緑色の点線で囲った範囲を拡大した図を Fig. 4.29(b), (c) に示した．温度は，それぞれ 80 K と 10 K である．Fig. 4.29(b) の青線で囲った反射の指数は，各反射の 2θ から見積もったものである．反射の指数から，この面は $a^*[101]^*$ 面であり，室温構造の a^*b^* 面に対応していることが確認できる．仮に，1次元鎖方向が O_2 分子の最近接である c 軸方向とすると，その方向に倍周期となる構造の場合，Fig. 4.29(c) の赤線で囲った位置に $(1\ k\ 1/2)$ の反射が現れることが期待されるが，実験では観測できなかった．そこで，どの程度の歪みであれば観測可能であるかを見積もることを試みた．

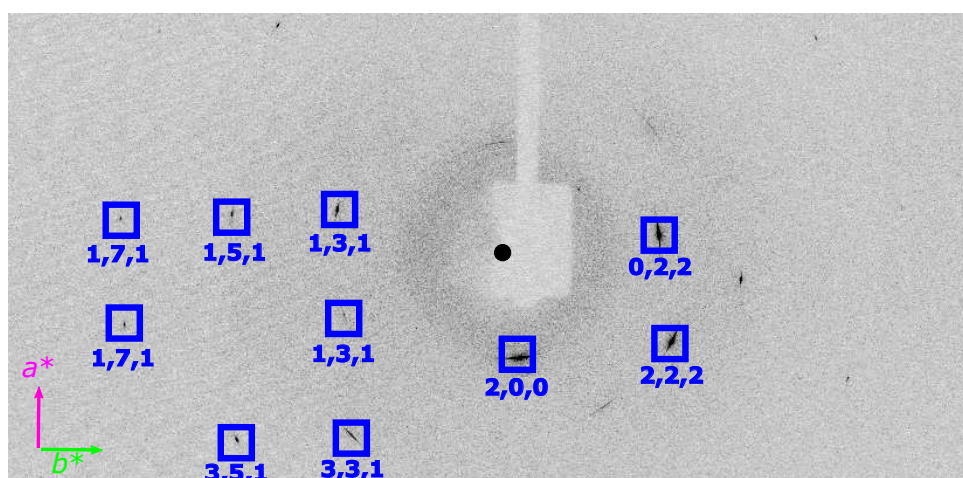


Fig. 4.28. NaO_2 の室温の振動写真．青線で囲った位置の反射には Rapid offline によって指数づけされた指数を示している．

c 軸方向に O_2 分子位置が δc 歪んだ二量体構造で反射強度を計算した． $\delta c/c = 3\%$ の歪みを考えた場合， $(1\ 2\ 1)$ 反射の強度と $(1\ 2\ 1/2)$ 反射の強度の比は

$$\frac{I_{calc}(1\ 2\ 1/2)}{I_{calc}(1\ 2\ 1)} = \frac{1}{500}$$

と計算される．この関係と実験で得られた $(1\ 2\ 1)$ 反射の強度 $I_{exp}(1\ 2\ 1) = 11000$ cps. から， $(1\ 2\ 1/2)$ 反射の予想される強度 $I_{expect}(1\ 2\ 1/2)$ を計算すると，

$$\begin{aligned}
 I_{expect}(1\ 2\ 1/2) &= \frac{1}{500} I_{exp}(1\ 2\ 1) \\
 &= \frac{1}{500} \times 11000 \\
 &= 22
 \end{aligned}$$

となる．ここで実験のバックグラウンド強度 dI は 22.4 cps. であるので，

$$I_{expect}(1\ 2\ 1/2) \leq dI$$

であり， $\delta c/c \leq 3\%$ の歪みでは観測が困難であると考えられる．また，他の反射範囲についても，期待される $(h\ k\ 1/2)$ 反射の位置および他の基本反射を調べたが，80 K と 10 K で有意な差は認められなかった．現状の XRD 実験からは， c 軸に二量体化構造や他の構造変化を示唆するような超格子反射は観測されない．

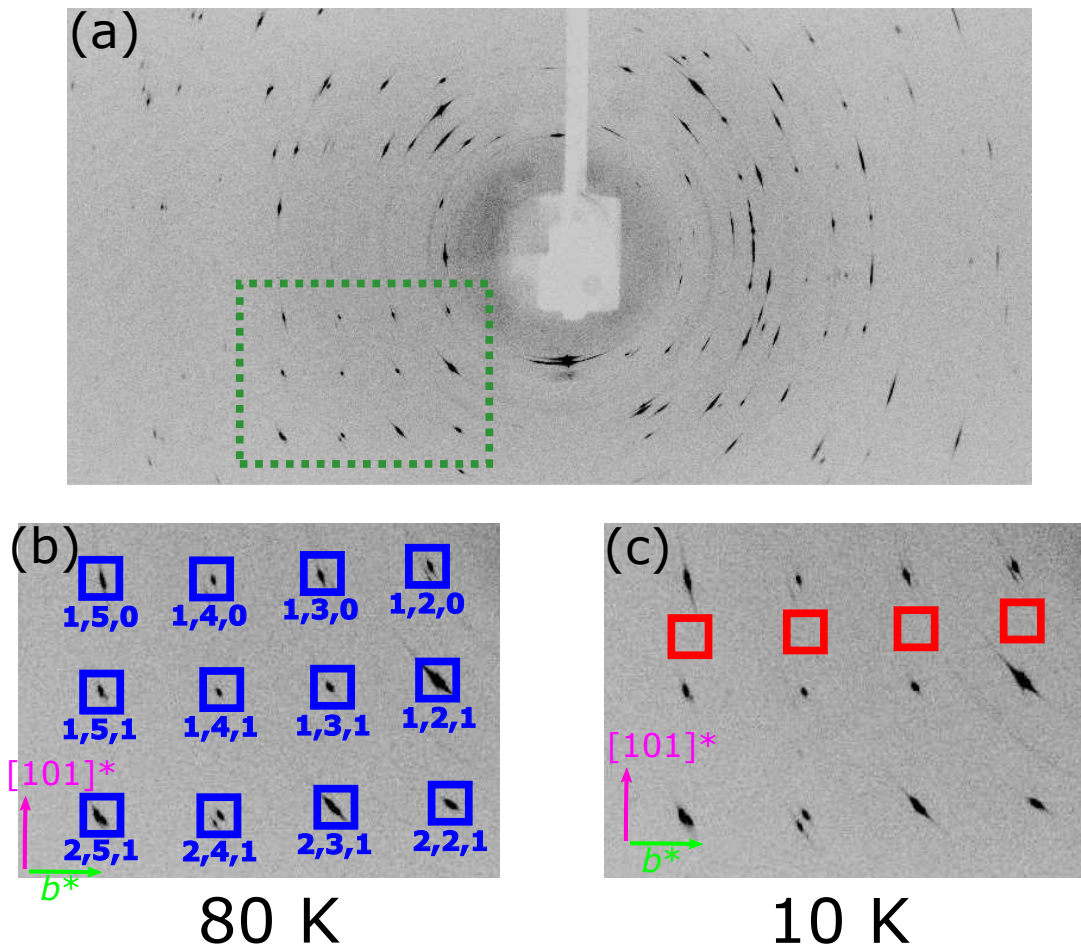


Fig. 4.29. NaO₂ の 10 K および 80 K の振動写真．(a) 低温 (80 K) における振動写真．(b), (c) 80 K, 10 K における (a) の緑色の点線で囲った範囲を切り出した図．(b) の青線で囲った指数は 2θ から見積もった指数を示した．この面は $a^*[101]^*$ 面である．(c) $1\ 2\ 1/2$ の反射が期待される位置を赤色の線で囲って示した．

単結晶放射光 XRD では観測されなかった構造変化を調べるため，中性子弾性散乱の実験を行った．試料は粉末であり，入射中性子のエネルギーは $E_i = 30.69$ meV である．2.7 K と 56.5 K の

データを Fig. 4.30 に示す．2.7 K，56.5 K で同じ反射が観測されており， c 軸に倍周期の構造で期待される $(0\ 0\ 1/2)$ 反射などは観測されなかった．そこで，二量体化による歪みが非常に小さく，実験的に観測できなかった可能性を考え，歪み δ の大きさを見積もった [81]．まず，実験結果から，核散乱の $(1\ 1\ 0)$ 反射の積分強度は $I(1\ 1\ 0) = 7.35(\text{a.u.})$ であり， $(0\ 0\ 1/2)$ の反射の現れる Q 位置のバックグラウンドは $dI = 0.0863$ である．仮に， c 軸方向に 2% 歪ませた場合， $(0\ 0\ 1/2)$ 反射の積分強度 $I(0\ 0\ 1/2)$ を計算すると $I(1\ 1\ 0)$ の 0.028 倍と得られた． $\delta c/c \ll 1$ のとき，中性子散乱における超格子反射の積分強度は $(\delta c/c)^2$ に比例するので，

$$I(0\ 0\ 1/2) = 0.028 \left(\frac{1}{0.02} \right)^2 \left(\frac{\delta c}{c} \right)^2 I(1\ 1\ 0)$$

と表される． $I(0\ 0\ 1/2)$ がバックグラウンド dI より小さいことを考えるので，

$$\begin{aligned} dI &> I(0\ 0\ 1/2) \\ 0.0863 &> 0.028 \left(\frac{1}{0.02} \right)^2 \left(\frac{\delta c}{c} \right)^2 7.35 \\ \left(\frac{\delta c}{c} \right) &< 0.013 \end{aligned}$$

となり，歪みは 1.3% 以下と求められた．XRD 実験から， c 軸方向に歪んだ場合， $\delta c/c$ は 3% 以下であると算出しており，この結果と矛盾しない．いずれにしても， T_{S3} での非磁性転移に関係した結晶構造の対称性の変化は，粉末および単結晶 XRD，粉末中性子弾性散乱実験からは観測されなかった．

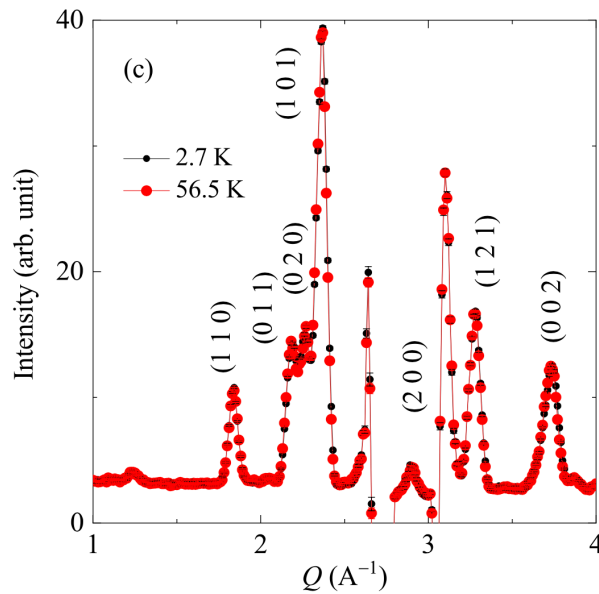


Fig. 4.30. $E_i = 30.69$ meV における粉末中性子弾性散乱 [81]

Raman 散乱実験による結晶対称性の変化の観測

広島大学の長谷川准教授との共同研究で Raman 散乱実験を行った．使用した光源のレーザーの波長は 561.4 nm であり，冷凍機を用いて，4 K から 300 K までの温度範囲で測定した．試料はダイヤモンドアンビルセル (DAC) に入れて測定し，低温でも加圧されていないことは，ルビー蛍光から確

認した. 測定した波数領域は $0 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ であり, $0 - 600$, $600 - 1200$, $1000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域に分けて測定した. それぞれの波数領域の露光時間は 60 sec. である. また, 50 K 以下の詳細な実験では, 3章に示したアルミ製のセルを使用し, 各波数領域の露光時間は 180 sec. である.

Fig. 4.31 に 4 K における $0 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の Raman 散乱スペクトルを示す. 図に示した $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$ 領域は分子の libration モード領域, $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ は stretching モード領域である. 中間領域では信号は観測されなかった.

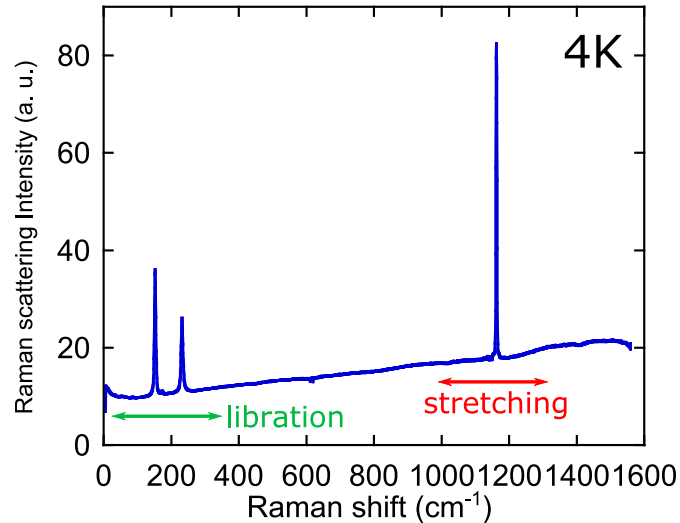


Fig. 4.31. $0 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ の 4 K の Raman 散乱スペクトル. 緑色の両矢印で示した範囲 ($\sim 100 - 300 \text{ cm}^{-1}$) は libration モード領域, 赤色の両矢印で示した範囲 ($1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) は stretching モード領域を表す.

まず, 波数 $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ の stretching モード領域の Raman 散乱スペクトルの温度変化を Fig.4.32 に示す. 右図は, 横軸を Raman shift, 縦軸を温度 T (上が低温), 強度を色で示したカラープロットである. 室温の Phase I では, 1160 cm^{-1} 付近に stretching モードが観測された. この stretching モードは, T_{S1} 以下の Phase II で一旦, 低波数側へシフトした後, $T_{S2} \sim 200 \text{ K}$ 以下の Phase III では, 高波数側へとシフトする. この各相で観測された stretching モードの波数は, 過去の報告と一致している [91, 92].

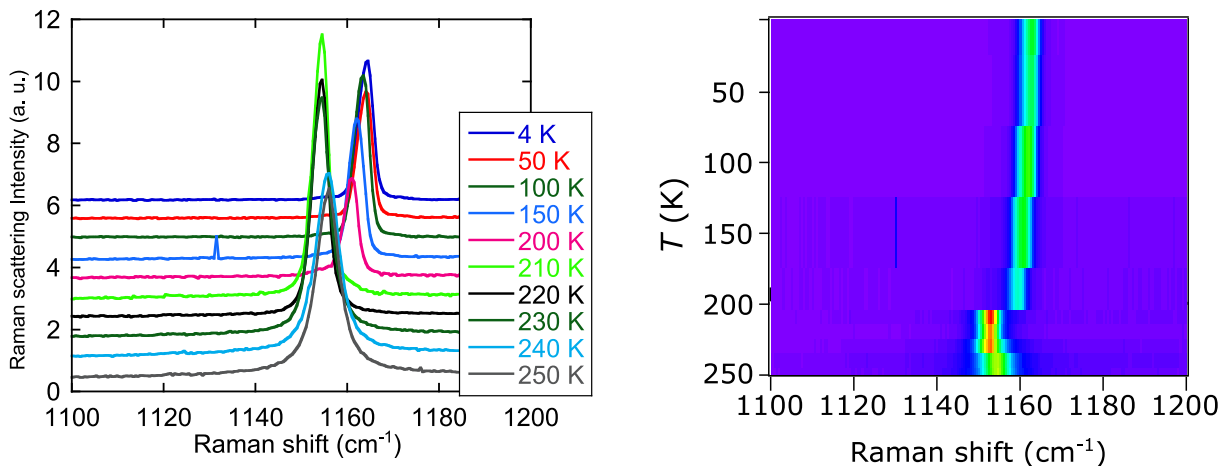


Fig. 4.32. stretching モードの温度変化.

次に、波数 0 - 300 cm^{-1} の libration モード領域における Raman 散乱スペクトルの温度変化を Fig.4.33 に示す。右図は、横軸を Raman shift，縦軸を温度 T (上が低温)，低波数で増大している成分を差し引いた強度を色で示したカラープロットである。 T_{S1} 以上の Phase I では、 O_2 分子は方向無秩序であるため、 libration モード由来のピークは観測されない。 T_{S1} 以下の Phase II では、線幅の広い libration モード由来と考えられるピークが、 120 cm^{-1} 付近に観測され、 O_2 分子の向きが秩序化されたことに対応する。 T_{S2} 以下の Phase III では、 Phase II と比較して、より線幅の狭い 2 つの libration モード由来のピークが観測された。各相で観測された libration モードの波数は、過去の報告と一致している [91]。 Table 4.8 に 60 sec. 露光で観測された各相の stretching モード (ν_S)， libration モード (ν_L) の波数をまとめて示す。

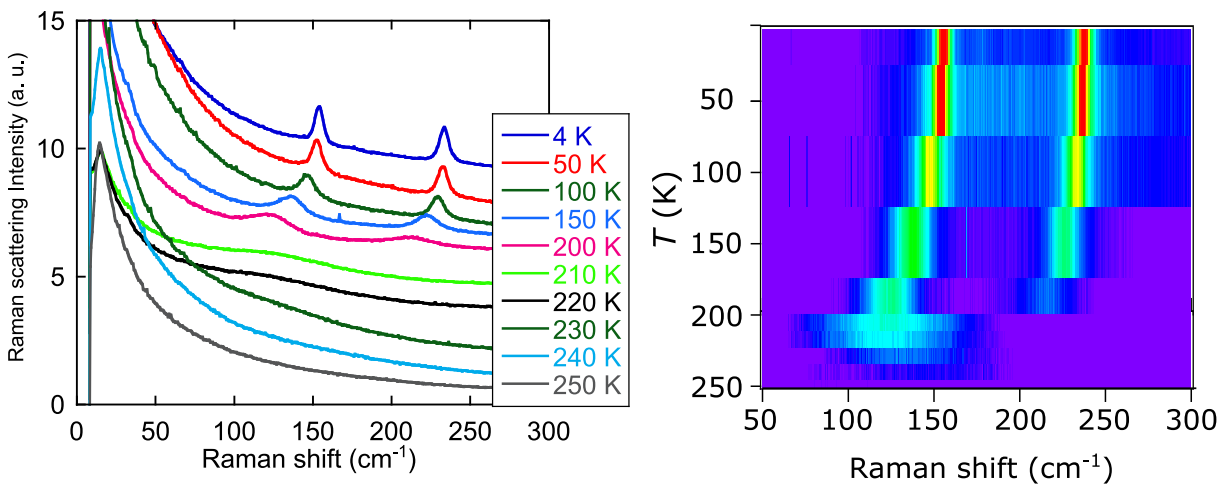


Fig. 4.33. libration モードの温度変化

Table 4.8. 各相の Raman 活性なモード

T (K)	Phase	Space Group	ν_S (cm^{-1})	ν_{L1} (cm^{-1})	ν_{L2} (cm^{-1})
300	I	$Fm\bar{3}m$ (O_h)	1156	-	-
210	II	$Pa\bar{3}$ (T_h)	1154	~ 120	-
100	III	$Pnmm$ (D_{2h})	1163	147	230
4	IV	-	1164	154	234

Raman 散乱の結果から T_{S3} 以下の対称性の変化を議論するため、 O_2 分子の基準振動モードを示す。ここで、 $T_{S2} \sim T_{S3}$ の範囲の Phase III の空間群 $Pnmm$ (D_{2h}) の、 Raman 活性な stretching モードと libration モードの組を示す。それぞれ、

$$\Gamma_S = A_g + B_{1g} \quad (\text{stretching モード})$$

$$\Gamma_L = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} \quad (\text{libration モード})$$

である [91]。 Table 4.9 に $Pnmm(D_{2h})$ の Raman 活性なモードをまとめて示し、 Fig. 4.34 にそれぞれの Raman 活性モードの O_2 分子基準振動の様子を図示した [91]。 Fig. 4.34 中の結晶構造の点線で囲った範囲の O_2 の関係を示している。矢印は紙面内で原子の振動している相対的な方向を示しており、 B_{2g} , B_{3g} モードにおける、 + と - はそれぞれ紙面上向きと下向きの振動を表している。

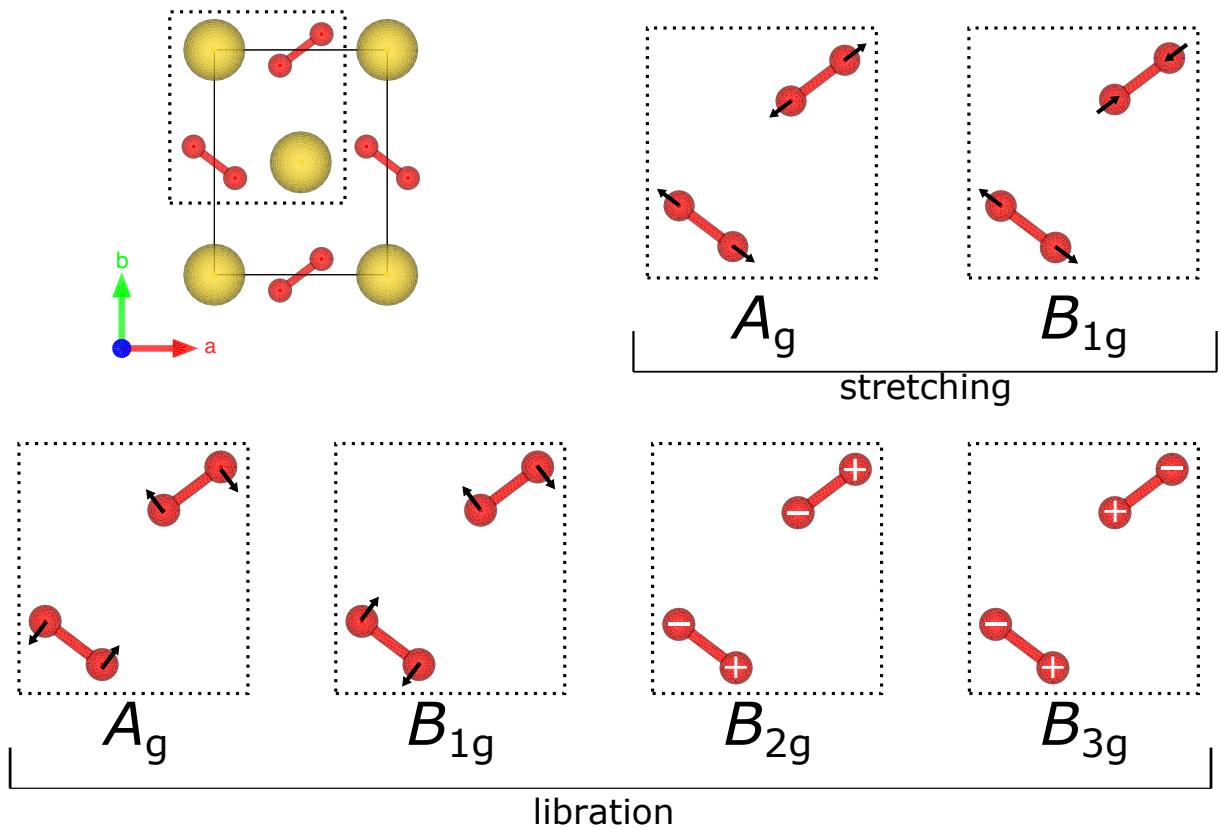


Fig. 4.34. D_{2h} の O₂ 分子の Raman 活性モード. 振動する方向を矢印で示した. B_{2g} , B_{3g} では紙面上向きと下向きの振動を + と - で示した.

Table 4.9. $Pnmm(D_{2h})$ の Raman 活性モード. in-phase(同位相) モード, out-of-phase(逆位相) モードをそれぞれ I および O で表す.

	Raman 活性	stretching Γ_S	libration Γ_L
A_g	○	I	O
B_{1g}	○	O	I
B_{2g}	○	-	O
B_{3g}	○	-	I
A_u	×	-	-
B_{1u}	×	-	-
B_{2u}	×	-	-
B_{3u}	×	-	-

T_{S3} における対称性の変化の有無を決定するために, 露光時間を 180 sec. に伸ばして S/N を上げ, より詳細に測定を行った. stretching モード領域の Raman 散乱スペクトルを Fig. 4.35 に示す. まず, stretching モード領域では, 前述した 1163 cm^{-1} 付近の stretching モードの他に, $1130, 1140\text{ cm}^{-1}$ に小さなピークが現れた. 1130 cm^{-1} 付近のピークは, $^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ の stretching モードであると考えられる. stretching モード領域の 1163 cm^{-1} および 1140 cm^{-1} 付近の信号は, 同位相 (in-phase) および逆位相 (out-of-phase) の stretching モード, すなわち, A_g と B_{1g} に対応する. この B_{1g} モードは今まで報告がなく, 今回初めて観測された. この領域では, T_{S3} を挟んで最低温

度に至るまで新たな信号は観測されない。

libration モード領域の Raman 散乱スペクトルを Fig. 4.36 に示す。L で示したピークはレーザーによるものである。libration モード領域では、 150 cm^{-1} および 240 cm^{-1} 付近のピークの他に、 130 cm^{-1} と 190 cm^{-1} 付近に初めて信号が観測された。 150 cm^{-1} および 240 cm^{-1} の強い信号は、in-phase の libration モード B_{1g} および B_{3g} にそれぞれ対応する。 130 cm^{-1} と 190 cm^{-1} 付近の信号は、out-of-phase の libration モード B_{2g} と A_g に帰属される。したがって、以上の結果は D_{2h} 対称性をもつ Phase III の全ての Raman 活性モード Γ_S および Γ_L が観測されたことを示す。Table 4.10 に、40 K の Raman 活性モードの波数をまとめて示した。

Table 4.10. $Pnmm(D_{2h})$ の Raman 活性モード@40 K

	Raman 活性	stretching	libration
A_g	○	1163	192
B_{1g}	○	1140	231
B_{2g}	○	-	127
B_{3g}	○	-	151

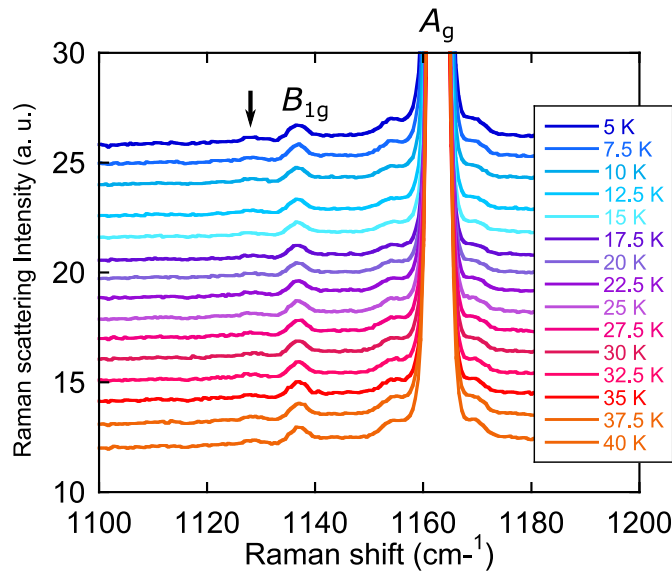


Fig. 4.35. $1100 - 1200\text{ cm}^{-1}$ の 40 K 以下の Raman スペクトル拡大。 A_g , B_{1g} の信号はそれぞれ、 $Pnmm$ の空間群における Raman 活性な O_2^- の stretching モードであり、矢印で示した位置の信号は $^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ の stretching モードである。

次に、Fig. 4.36 に見られるように、 Γ_L の他に約 30 K 以下で $56, 86, 173\text{ cm}^{-1}$ 付近に新たなピークが観測された。これらのピークをそれぞれ P_1, P_2, P_3 とする。Fig. 4.37 は、libration モード領域で観測された Γ_L モードおよび P_1, P_2, P_3 のピーク強度の温度依存性を示す。全て、5 K のピーク強度で規格化した変化を示している。 Γ_L モードの温度依存性が小さいのに対して、 P_1, P_2, P_3 のピーク強度は秩序変数的に 30 K 以下で増加していることがわかる。この結果は、 T_{S3} 付近に相転移が存在し、結晶構造の対称性が低下することを示す。

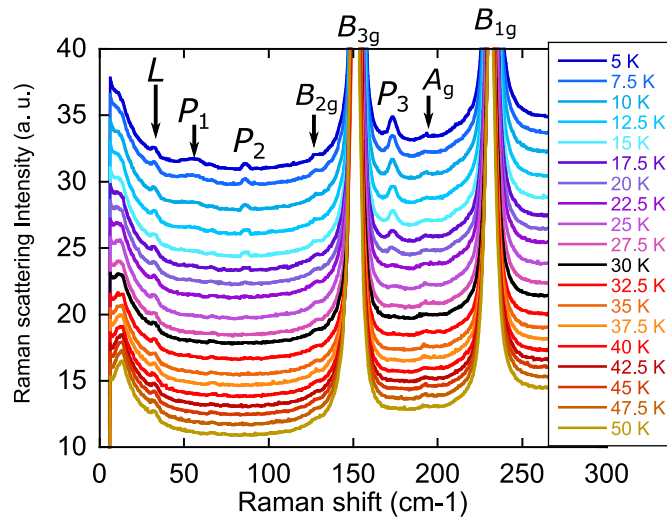


Fig. 4.36. 0 - 300 cm⁻¹ の 50 K 以下の Raman スペクトル拡大. L はレーザーによるピーク. A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} で示した信号は, $Pnmm$ の空間群における Raman 活性な O₂⁻ の libration モードである. P_1 , P_2 , P_3 の信号は ~ 30 K 以下で現れる信号である.

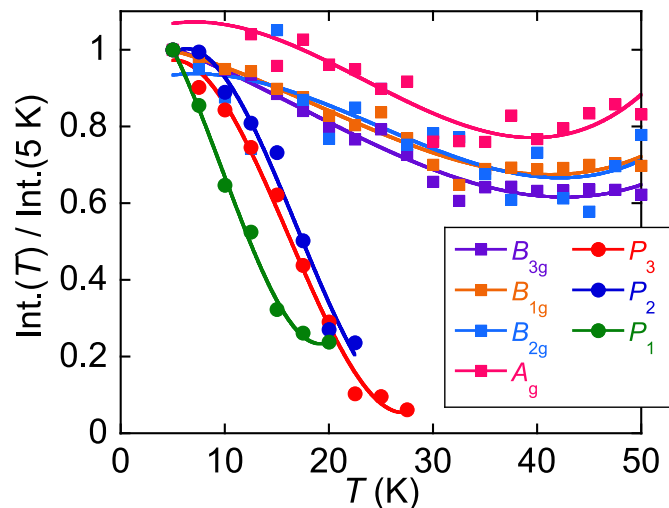


Fig. 4.37. libration モードおよび P_1 , P_2 , P_3 のピーク強度の温度変化. 各強度は 5 K の強度で規格化したもので示した.

上述したように, 30 K 以上で $Pnmm(D_{2h})$ 対称性における O₂ 分子振動の Raman 活性モードが全て観測されていることから, P_1 , P_2 , P_3 は libration モードではない. したがって, これらのピークは, Na 原子または O₂ 分子の並進モードであると考えられる. 並進モードが観測される理由としては以下の二つが考えられる. (1) Phase III における D_{2h} の赤外活性な並進モードが, Phase IV で反転対称性が破れたために観測された. (2) (何らかの) 長周期構造が形成された結果, その周期の格子振動の波数に対応する並進モードが現れた.

まず, (1) の赤外活性な並進モードは, B_{1u} : 156 cm⁻¹, B_{2u} : 88, 216, 259 cm⁻¹, B_{3u} : 114, 207, 278 cm⁻¹ に観測されることが報告されている [91]. そのうち, 88 cm⁻¹ の B_{2u} モードは, 今回観測した P_2 の波数に比較的近い. 一方, P_1 , P_3 のピークに対応するような赤外活性なモードは観測されていないため, P_1 , P_3 は D_{2h} の並進モードでは説明できない. したがって, T_{S3} 以下で現れる新たな Raman 散乱スペクトルは, Phase IV で長周期構造が形成されている可能性を示唆する.

4.4 Discussion

まず, NaO_2 において得られた実験結果をまとめる. $T > T_{S1} = 230\text{K}$ を Phase I, $T_{S2} = 200\text{K} < T < T_{S1}$ を Phase II, $T_{S3} = 35\text{K} < T < T_{S2}$ を Phase III, $T < T_{S3}$ を Phase IV とする.

- 粉末放射光 X 線回折実験から, $T_{S1} = 230\text{K}$, $T_{S2} = 200\text{K}$ において構造相転移を観測した. Phase I は Cubic($Fm\bar{3}m$) の NaCl 型構造, Phase II は Cubic($Pa\bar{3}$) の Pyrite 型構造, Phase III は orthorhombic($Pnmm$) の構造である. Phase IV での明瞭な構造変化は観測されない.
- Phase II では, O_2 分子を囲んだ Na 原子を頂点とする八面体に歪みはない. 一方, Phase III ではこの八面体に歪みが生ずる. この歪みの結果, Phase III では O_2 分子上の π^* 軌道の縮退が解けている可能性がある.
- Phase II では, 最近接の O_2 分子軸の配列が全て反強的になっており, 分子間では X 型の配列である. 一方, Phase III では, O_2 分子軸の配列は (010) 面内の最近接対は強的であり, b 軸方向で反強的になっており, 最近接対は H 型の配列である. その距離は, 3.39\AA である.
- Phase I, II の磁化率の温度依存性は Curie-Weiss 則に従い, $S = 1/2$ の局在スピン系であることが確認された. Phase III の磁化率の温度依存性は, 温度の下降とともに減少し, 低次元反強磁性体の振る舞いだと考えられる. Phase IV の磁化率の温度依存性から, $T_{S3} = 35\text{K}$ 以下で磁化率が急激に (指数関数的に) 減少し, 非磁性の基底状態であることがわかった.
- T_{S3} 以下の 4.2K における強磁場磁化過程の測定から, 非磁性状態から磁性状態への臨界磁場が 30 T 付近にあり, ヒステリシスが観測された.
- μSR 実験では, 0.3 K まで磁気秩序が観測されない. λ の温度依存性から, スピンギャップ的な振る舞いが観測された. スピンギャップは $\sim 44\text{ K}$ 程度になると見積もられた.
- 中性子非弾性散乱実験から, T_{S3} 以下で $\sim 9\text{ meV}$ の磁気励起を観測した.
- 全ての磁気測定は NaO_2 の基底状態が非磁性であることを示している. その起源として spin Peierls 転移が考えられるが, T_{S3} 以下の結晶構造の変化を粉末および単結晶放射線 X 線回折や中性子弾性散乱実験から観測することはできなかった.
- Raman 散乱実験では, Phase III における Raman 活性モードは全て観測することに成功した. 一方, Phase IV では Phase III から期待される Raman 活性モードでは説明できない信号を新たに観測することに成功した. その信号強度の温度依存性は, T_{S3} での相転移の存在を示しており, Phase IV で結晶構造の対称性の変化が生じることが初めて明らかになった.

Table 4.11. NaO_2 において得られた磁気パラメータ. $2J/k_B$ (K) は 50K での値 (後述).

T_{SP}^X (K), T_{SP}^C (K), $T_{\text{SP}}^{\mu\text{SR}}$ (K), $T_{\text{SP}}^{\text{Raman}}$ (K) は磁化率, 比熱, μSR , Raman 散乱から得られた転移温度. H_C (T) は強磁場磁化過程から得られた臨界磁場.

	$2J/k_B$ (K)	T_{SP}^X (K)	T_{SP}^C (K)	$T_{\text{SP}}^{\mu\text{SR}}$ (K)	$T_{\text{SP}}^{\text{Raman}}$ (K)	H_C (T)
NaO_2	280	35	34	35	30	30

Table 4.12. NaO₂ において得られた磁気パラメータ. Δ^X , $\Delta^{\mu SR}$, Δ^{INS} は磁化率, μSR , 中性子非弾性散乱から得られたスピンギャップ.

	Δ^X/k_B (K)	$\Delta^{\mu SR}/k_B$ (K)	Δ^{INS}/k_B (K)
NaO ₂	51.2	44.6	100

局在スピン系で非磁性状態を基底状態に持つ場合, dimer 系, spin Peierls 系, 1次元交替鎖が考えられるが, Raman 散乱や比熱の温度変化の結果から, T_{S3} 付近に相転移の存在を示している, dimer 系や1次元交替鎖は否定することができる. 以上の結果から, NaO₂ の磁氣的な基底状態は非磁性であり, その起源は spin Peierls 状態であると結論した. NaO₂ において実験的に得られたパラメータ, 各実験から見積もられたギャップ Δ の大きさをそれぞれまとめて, Table 4.11, Table 4.12 に示した.

ここで, Phase III における1次元反強磁性鎖の形成について議論する. まず, Phase III の磁性について考察し, 磁気相互作用 J の見積もりを行う. 続いて, J および格子の歪みの大きさ δ , スピンギャップ Δ の関係から, NaO₂ とこれまで報告されている spin Peierls 系との比較を行う.

はじめに, NaO₂ の Phase III の磁氣的相互作用のネットワークについて結晶構造から議論する. Phase III の結晶構造 (Fig. 4.7) では, 最近接の O₂ 分子間距離は c 軸長に対応しており, 100 K における距離は ~ 3.39 Å である. この距離は固体酸素 α 相の最近接距離 ~ 3.2 Å と近く [12], 波動関数の直接的な重なりによる磁気相互作用が生じると考えられる. また, Fig. 4.11 に示したように, c 軸方向の最近接の O₂ 間の配列は強的で, O₂ 分子軸が平行である H 型である. 一方, [111] 方向の次近接分子間の配列は互い違いに傾いた X 型, a 軸方向の次々近接分子間の配列は分子軸が同方向に傾いた S 型である. 酸素分子では, 上記の分子間配列において, H 型は反強磁性的相互作用, S 型, X 型は強磁性的相互作用となることが報告されている [15]. これらのことから, NaO₂ の Phase III では, 反強磁性相互作用が期待される H 型に O₂ 分子が配列し, 最近接距離にある c 軸方向に強い反強磁性的相互作用が発達していると考えられる [47]. したがって, Phase III における磁化率の温度依存性は, この1次元性を反映していると考えられる.

Heisenberg ハミルトニアン $\mathcal{H} = 2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ とすると, 一般的に, 低次元反強磁性体では磁化率の温度変化において, 磁氣的相互作用 J の大きさに対応する温度 T_{max} ($\sim 1.282J$) にブロードな極大を持つことが知られている [2]. $S = 1/2$, 1次元反強磁性体の場合, Bonner-Fisher (BF) 曲線がよく知られている. 式 (4.9) に示した2次元格子 (2DL) モデルでは, 面内の1次元鎖内 ($i+x$) 相互作用 J と鎖間 ($i+y$) の相互作用 $J' = \alpha J$ ($0 \leq \alpha \leq 1$) を考えている [93]. ($\alpha = 0$ では1次元鎖 (1D-chain) となり, $\alpha = 1$ では2次元正方格子 (2DSL) となるモデルである). しかしながら, NaO₂ の磁化率では, Fig. 4.15 に示したようにブロードな極大は観測されない. これは T_{S2} 以上の高温にブロードな極大があると考えられ, 非常に大きな J が期待される. BF 曲線と 2DL モデルと NaO₂ の Phase III の磁化率の温度変化との比較を行った.

$$\mathcal{H} = 2J \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+x} + \alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+y}) \quad (4.9)$$

BF 曲線および 2DL での計算結果と, NaO₂ の実験結果との比較を Fig. 4.38 に示す. 様々な J や α の値を試みたが, 実験結果を再現できなかった. 多くの磁性体では, これらのモデルは常磁性領域の磁化率を再現し, 磁気相互作用の見積もりを行うことができる. NaO₂ での不一致の原因として, 温度に対して一定の磁気相互作用を仮定することが問題であると考えた. すなわち, NaO₂ の Phase

III では, Fig. 4.14 に示したように, 最近接 O_2 分子間の距離が大きく温度に依存しており, 磁気交換相互作用も温度依存する可能性がある.

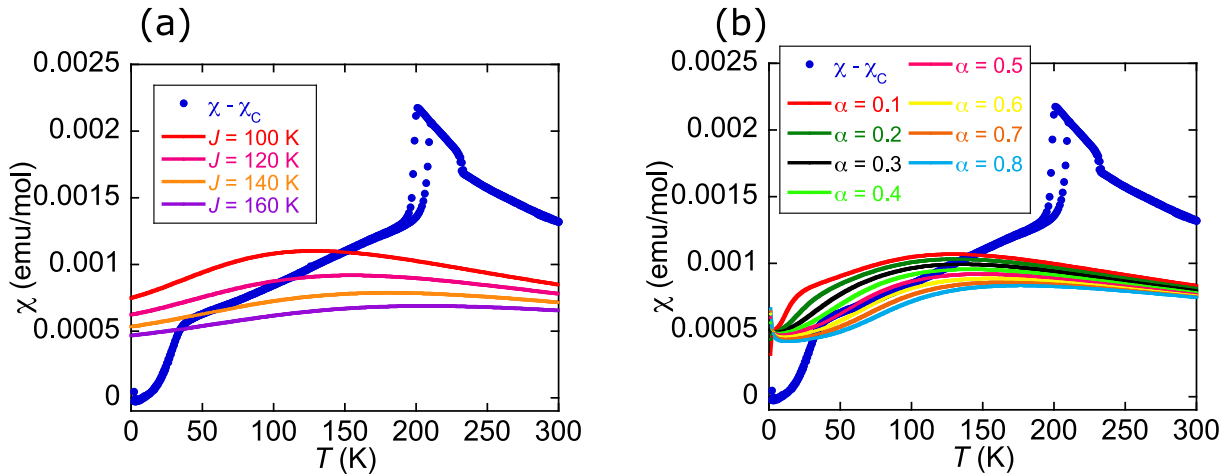


Fig. 4.38. NaO_2 の磁化率と (a)Bonner-Fisher 曲線, (b)2 次元格子モデル. 青丸は実験データから Curie tail を差し引いた磁化率である. (a) 赤色の線は $J = 100$ K, ピンク色の線は 120 K, オレンジ色は 140 K, 紫色は 160 K の Bonner-Fisher 曲線である. (b) $J = 100$ K で, α を 0.1 ~ 0.8 まで変えたものである.

ここで, 固体酸素の磁気交換相互作用を参考に議論する. 第 1 章でも示したように, 固体酸素において, O_2 分子間の磁気的な交換相互作用 J は O_2 分子間の距離 r に大きく依存し, 常圧の各相および高圧相での磁性の研究結果から経験的に以下の式 (4.10 式) で表せることが報告されている [12].

$$J(r) = J_0 \exp(-\alpha(r - r_0)) \quad (4.10)$$

固体酸素では $J_0/k_B = 30$ K, $\alpha = 4.3 \text{ \AA}^{-1}$, $r_0 = 3.2 \text{ \AA}$ と報告されている. この (4.10) 式を NaO_2 における Phase III に適用し, 磁化率の温度依存性について議論する.

Phase III における H 型の配列をした O_2 分子間距離は c 軸長に対応している. c 軸長の温度依存性を, Fig.4.39(a) に示すように, 以下の多項式で近似して, O_2 分子間距離の温度依存性とした.

$$r(T) = A + BT + CT^2 \quad (4.11)$$

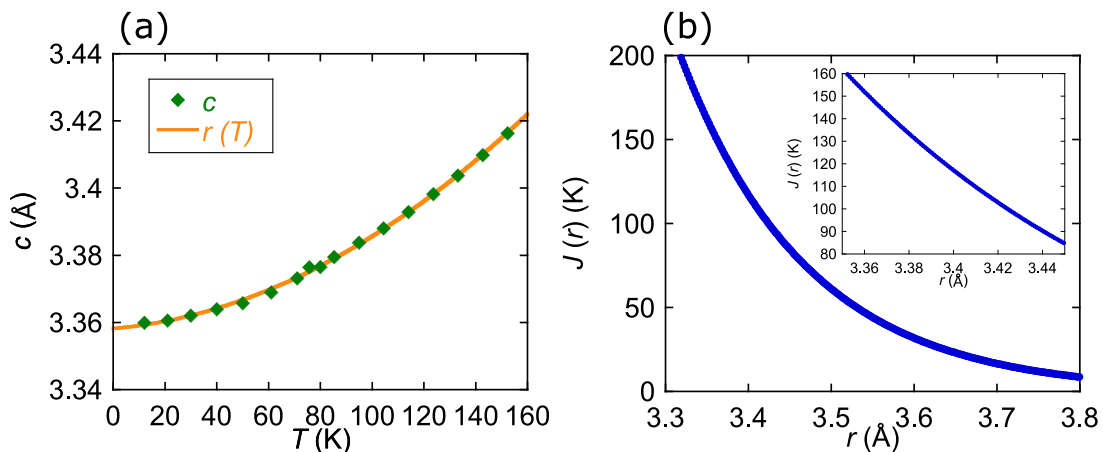


Fig. 4.39. (a) r (c 軸長) の温度依存性, (b) $J(r)$ の r 依存性. (a) 緑四角は各温度の c 軸長, オレンジ色の線は式 (4.11) によるフィッティング曲線.

ここで、フィッティングから $A = 3.3672$, $B = 9.9312 \times 10^{-6}$, $C = 2.4497 \times 10^{-6}$ と得られた。(4.10) 式における r_0 は 50 K の値 $r_0 = 3.3738 \text{ \AA}$ とし, J_0 と α はフィッティングパラメータとした。

この $J(r)$ を用いた Bonner-Fisher 曲線と Phase III の磁化率を Fig. 4.40 に示す。フィッティング曲線のパラメータは $\alpha = 6.5$, $J_0/k_B = 138.9 \text{ K}$ となった。このとき, $J(r)$ の r 依存性を示すと, Fig. 4.39(b) のようになっており, 小さい r において急激に増大していることがわかる。例えば, r が 3.44 \AA から 3.36 \AA の変化で, $J(r)$ が 90 から 150 K へと増大する。つまり, 低温で分子間距離が縮むと急激に $J(r)$ が大きくなる。Fig. 4.40 に示したように, $J(r)$ を用いると 50 K から 135 K まで実験結果をよく再現することがわかる。

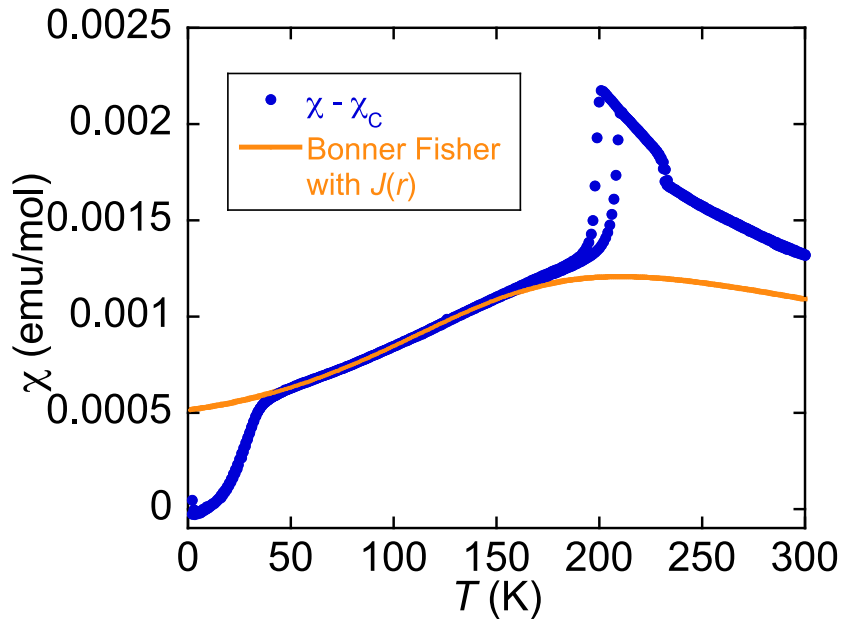


Fig. 4.40. NaO₂ の磁化率と $J(r)$ による Bonner-Fisher 曲線

NaO₂ を他の spin Peierls 系と比較する。Table 4.13 に, NaO₂ と spin Peierls 系の転移温度 T_{SP} , 磁気交換相互作用 $2J/k_B$, 臨界磁場 H_C , スピンギャップ Δ/k_B , 交替比 δ , および $\Delta/k_B T_{SP}$ をまとめて示した [7–10, 94].

Table 4.13. spin Peierls 系との比較

	T_{SP} (K)	$2J/k_B$ (K)	H_C (T)	Δ/k_B (K)	δ	$2\Delta/k_B T_{SP}$
MEM-(TCNQ) ₂	18	106	19	28	0.16	3.16
CuGeO ₃	14.1	88	13	24	0.167	3.43
TTF-CuBDT	12	77	12	21	0.167	3.53
NaO ₂	35	280	30	51.2	0.111	2.92

Spin Peierls 系のギャップ Δ と spin Peierls 転移温度 T_{SP} の関係は, $2\Delta/k_B T_{SP} = 3 \sim 3.5$ である。この値は BCS 理論の弱結合近似での超伝導ギャップと転移温度の関係に近い [5, 95]。NaO₂ では, $\Delta/k_B = 51.2 \text{ K}$, T_{SP} を 35 K として計算すると, $2\Delta/k_B T_{SP} = 2.92$ と少し小さいが, 概ね近い値になる。

Spin Peierls 転移後, 等方的な 1 次元鎖 ($J = J_1 = J_2$) から交替鎖 ($J_1 > J_2$) になる。このときの J_1, J_2 は J の交替比 δ を用いて, ($J_{1,2} = J(1 \pm \delta)$) のように定義されている [5]。また, スピン

ギャップ Δ との関係は以下のように定義されている.

$$\mathcal{H} = 2J \sum_i \{(1 + \delta) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + (1 - \delta) \mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}\} \quad (4.12)$$

$$\delta = \frac{\Delta}{2pJ}$$

ここで, $p \sim 1 + 2/\pi$ である.

NaO_2 の 1 次元鎖内の $2J$ は, 非磁性状態へ転移する直前の 50 K で 280 K と見積もることができる. spin Peierls 系の磁化率のフィッティングによく用いられる以下の Bulaevskii の式で T_{S3} 以下の磁化率を評価した [96]. Fig. 4.41 は $\chi T - 1/T$ のプロットを (4.13) 式でフィッティングしたものである. フィッティング範囲は 10 ~ 33 K であり, オレンジ色の実線はフィッティング曲線である. なお, 縦軸は log スケールである.

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{\alpha}{T} \exp\left(\frac{-2[1 + \delta]J\beta}{T}\right) \quad (4.13)$$

ここで, α, β は δ によって決まるパラメータであり, $\alpha = 0.138, \beta = 0.345$ で実験結果を再現する. このとき J の交替比は $\delta = 0.111$ ($J_2/J_1 = 0.8$) である. この結果から, 磁気相互作用 J_1, J_2 は

$$2J_1/k_B = 311.08\text{K}$$

$$2J_2/k_B = 248.92\text{K}$$

となる. また, スピンギャップ Δ は, 前述した指数関数から見積もった値と一致する.

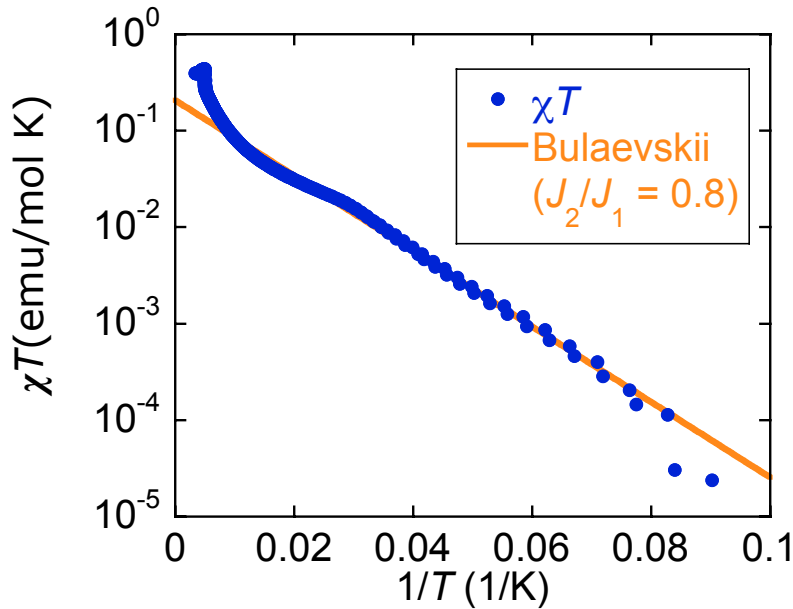


Fig. 4.41. NaO_2 の T_{S3} 以下の磁化率の Bulaevskii の式による評価. 縦軸は χT を log スケールで示し, 横軸は温度の逆数で示した. オレンジ色の線は式 (4.13) によるフィッティング.

磁気交換相互作用 J , スピンギャップ Δ から考えると, J の交代比 δ の値は 0.111 程度になることがわかった. 一方で, 前述したように, 放射光 XRD, 中性子弾性散乱実験では格子の歪みを観測

されず、仮に歪みが生じているとしても $\delta c/c < 0.013$ の歪みであると見積もった。この結晶構造の歪みで、Fig. 4.39(b) に示した距離に大きく依存するモデルで J を考える。歪む前の c 軸長を 3.374 \AA 、 $\delta c/c = 0.01$ で計算すると、 ~ 3.418 、 $\sim 3.330 \text{ \AA}$ になる。この c 軸長での J を評価すると、それぞれ、 $\sim 110 \text{ K}$ と $\sim 160 \text{ K}$ と求まった。交替差 δ は 0.185 となる。したがって、この程度の歪みでもスピングャップが生じることが確認できる。また、逆に J_1 、 J_2 から歪み $\delta c/c$ を考えると、 $J_1/k_B = 155 \text{ K}$ で 3.3565 \AA 、 $J_2/k_B = 124 \text{ K}$ で 3.3912 \AA となり、 $\delta c/c = 0.005$ と求まった。

また、O₂ 分子の磁気相互作用は距離だけではなく、配列にも依存するため、O₂ 分子の配列が H 型、X 型と交互になった場合でも J の交替は生じると考えられる。このように、NaO₂ 非磁性状態の形成に、一般的な spin Peierls 系のような格子の歪みによる距離の変化だけではなく、配列の変化が関わっている可能性も考えられる。

第 5 章

CsO₂, RbO₂ の磁氣的基底状態

これまでに CsO₂ と RbO₂ は KO₂ と同様に, その磁氣的基底状态が 3 次元反強磁性秩序状态と報告されているが, KO₂ のように磁気構造, 磁気相図は報告されておらず, その磁氣的基底状态は明確に決定されていなかった. また, CsO₂ では低次元的な磁性が観測され, その磁氣的基底状态が朝永-Luttinger 液体である可能性が報告されたが, 低次元性の機構は明らかになっていない. 一方で, 同じ室温構造の RbO₂ では低次元性は観測されない. 本章での目的は CsO₂, RbO₂ の磁氣的基底状态を明らかにすること, CsO₂, RbO₂ の結晶構造変化の違いから, 磁性との関係を考察することである.

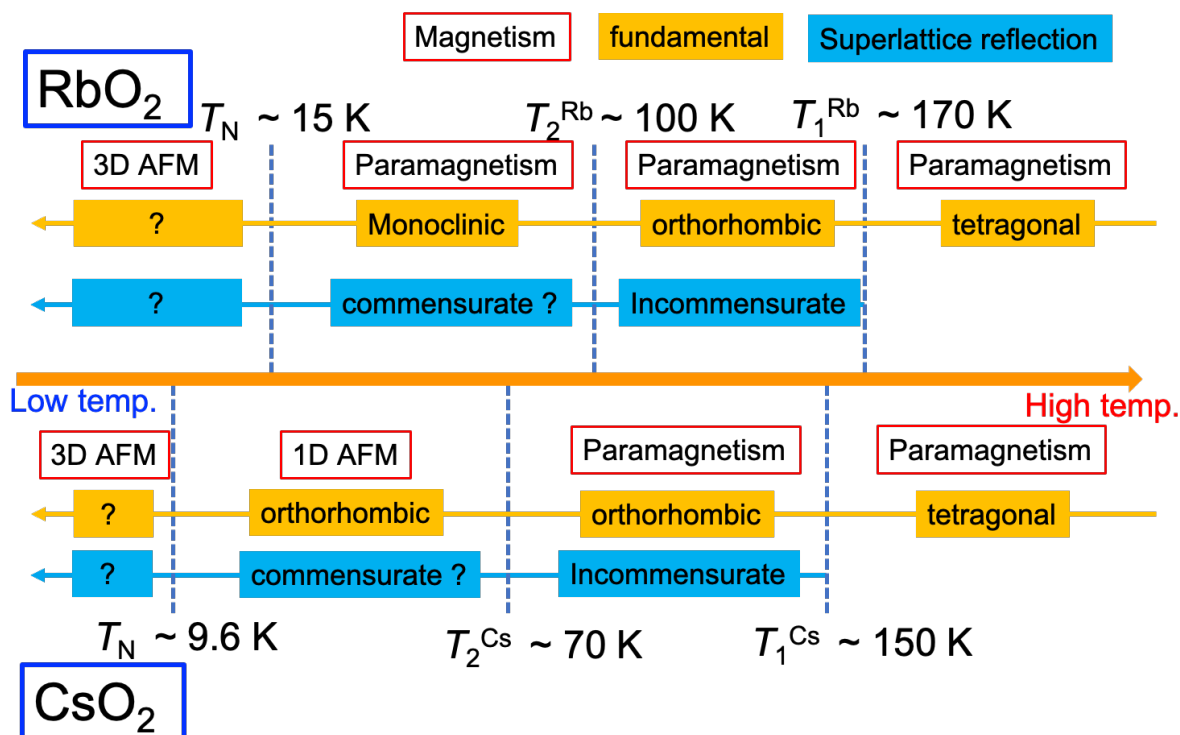


Fig. 5.1. CsO₂, RbO₂ の結晶構造, 磁性

5.1 結晶の逐次構造相転移

CsO₂, RbO₂ の放射光 X 線回折 (XRD) 実験を KEK-PF BL-8A にて行った. 使用した X 線のエネルギーは 12.4 keV であり, 波長は標準試料 CeO₂ の測定から求めた $\lambda = 0.99917 \text{ \AA}$ である. 温度変化には He 吹き付け装置を使用し, 室温から 40 K まで測定した.

まず, 室温の XRD パターンおよび解析結果を Fig. 5.2, Table 5.1, 5.2 に示した. CsO₂, RbO₂ ともに, 報告されている室温構造の空間群, $I4/mmm$ (tetragonal) で Rietveld 解析を行った [43]. この結果, 主な相は CsO₂ および RbO₂ であり, 不純物相はそれぞれ CsOH·H₂O, RbOH·H₂O であった. これらの不純物は不対電子を持たないため, 後述する CsO₂ および RbO₂ の磁性には影響しない.

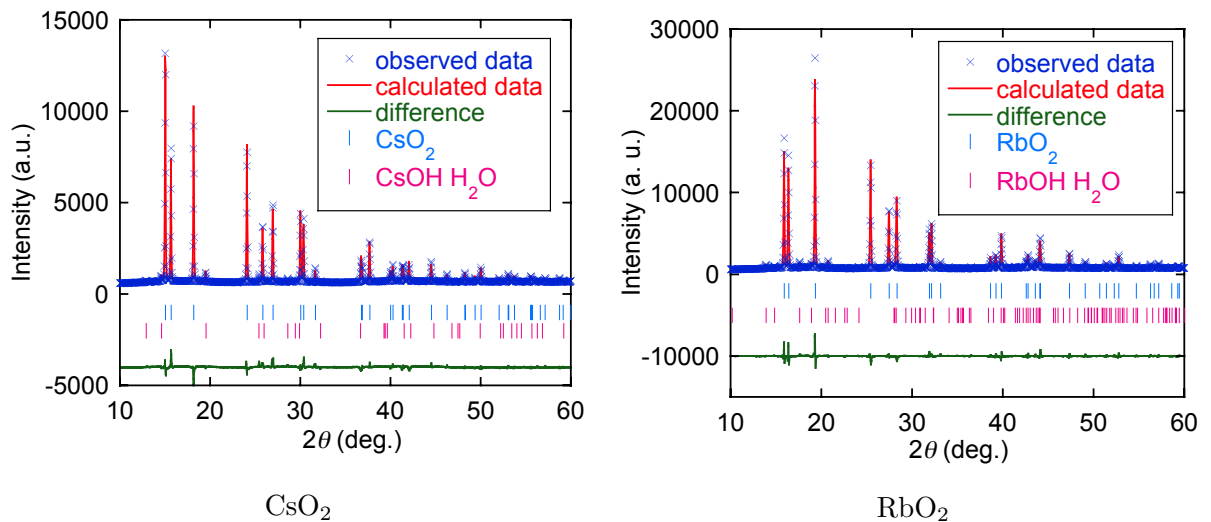


Fig. 5.2. CsO₂, RbO₂ の室温の粉末 XRD プロファイルおよび Rietveld 解析結果. 青 × は実験データ, 赤線は Rietveld 解析結果, 緑線は実験データと解析結果の差, 水色の縦線は CsO₂, RbO₂ の各相の空間群から求められる反射位置, ピンク色の縦線は不純物相の反射位置を表す.

Table 5.1. CsO₂ の室温 (Phase II) の Rietveld 解析結果. 重み付き誤差 R_{wp} , GOF(Goodness Of Fitting), 格子定数 a , c , 等方的原子変位パラメータ U_{iso} .

T (K)	空間群	R_{wp} (%)	GOF	
300	$I4/mmm$	4.51	1.24	
格子定数	a (Å)		c (Å)	
	4.46529		7.32980	
error	(0.00006)		(0.00011)	
atom	x	y	z	U_{iso}
Cs	0	0	0	0.04166
O	0	0	0.42277	0.11297

Table 5.2. RbO₂ の室温 (Phase II) の Rietveld 解析結果. 重み付き誤差 R_{wp} , GOF(Goodness Of Fitting), 格子定数 a , c , 等方的原子変位パラメータ U_{iso} .

T (K)	空間群	R_{wp} (%)	GOF	
300	$I4/mmm$	4.17	1.27	
格子定数	a (Å)	c (Å)		
	4.20866	7.00572		
error	(0.00004)	(0.00008)		
atom	x	y	z	U_{iso}
Rb	0	0	0	0.03506
O	0	0	0.40716	0.03955

次に, CsO₂, RbO₂ の XRD パターンの温度変化を Fig. 5.3 および 5.4 に示す. Fig. 5.3 に示すように, 室温の tetragonal 構造における 200 反射が $T_1^{Cs} \sim 150$ K, $T_1^{Rb} \sim 170$ K 以下で, それぞれ分裂している. これは 200 反射が 020, 200 反射へ分裂したことを示しており, a , b 軸が非等価になっていることを示している. また, Fig. 5.4 は, 110 反射付近を示しており, T_{Cs1} , T_{Rb1} で 110 反射の分裂は生じていない. したがって, この温度では tetragonal から orthorhombic の構造に転移すると考えられる. さらに温度を下げていくと, Fig. 5.4(b) に示すように, RbO₂ では $T_{Rb2} \sim 100$ K 以下で 110 反射が分裂している. これは 110 反射が 110, $\bar{1}\bar{1}0$ 反射へ分裂したことを示しており, $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 軸が非等価になる変化, つまり a , b 軸のなす角 γ が $\gamma \neq 90^\circ$ になったことを示している. したがって, RbO₂ では T_2^{Rb} において, orthorhombic から monoclinic の構造へ変化すると考えられる. 一方, CsO₂ では, 110 反射などの基本反射の分裂は 40 K まで観測されないため, 結晶全体としては orthorhombic の対称性を保っていると考えられる.

T_1^{Cs} , T_1^{Rb} の tetragonal から orthorhombic への構造相転移を二次相転移と考えると, 室温構造の空間群 $I4/mmm$ の部分群の $Immm$ になることが予想される. また, T_2^{Rb} の orthorhombic 構造から monoclinic 構造への構造相転移が二次相転移と考えると, $Immm$ の部分群の $I2/m$ ($I112/m$) になることが予想される. CsO₂, RbO₂ の orthorhombic の構造の空間群 $Immm$ は過去の報告と一致している [53]. また, 後述する磁化率測定から, これらの転移温度における相転移は二次的であることが確認されている.

T_1^{Cs} , T_1^{Rb} 以下の XRD パターンを空間群 $Immm$ の消滅則と比較すると, T_1^{Cs} , T_1^{Rb} 以下で, $Immm$ の消滅則で説明できる基本反射のほかに, 反射が現れていることが確認できる. これらの反射は過去に報告されている, 反位相ドメインによる超格子反射に対応すると考えられる [43]. Fig. 5.5 に, これらの超格子反射のうち, CsO₂ では $2\theta = 17^\circ$ 付近の反射, RbO₂ では 18.3° 付近の反射を示す. これらの超格子反射のピーク強度は最もピーク強度の強い基本反射の 1/100 程度である. 超格子反射の温度変化を見ると, T_1^{Cs} , T_1^{Rb} の構造変化に対応して, 現れていることが確認できる. さらに温度を下げていくと, CsO₂ では $T_2^{Cs} = 70$ K において, RbO₂ では T_2^{Rb} の monoclinic への構造変化と対応して, 2θ の跳びが生じることが確認できる. このような跳びは, 他の超格子反射でも観測されるが, 高角側へ跳びが生じる反射, 低角側へ跳びが生じる反射の両方が観測される.

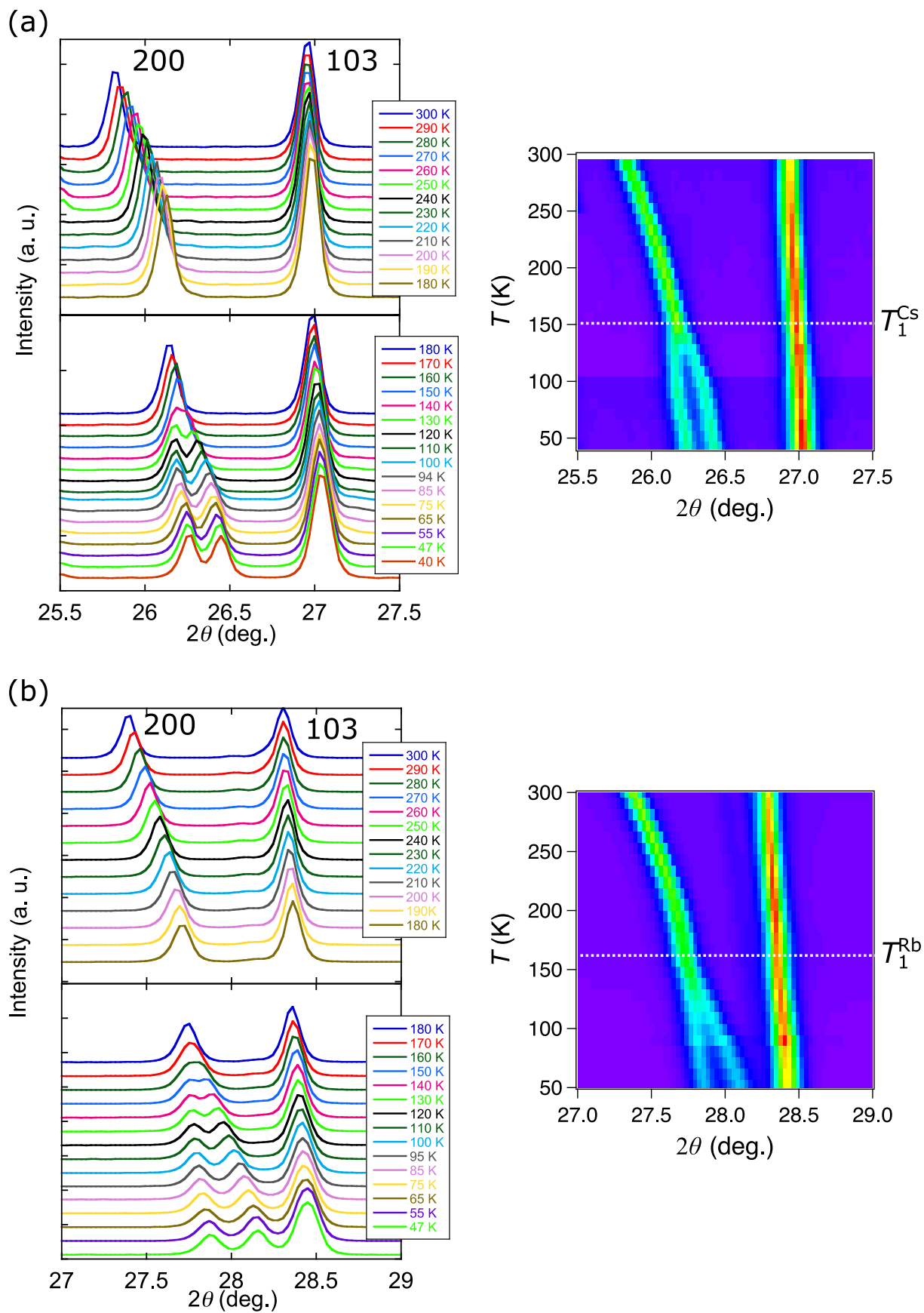


Fig. 5.3. (a)CsO₂($2\theta = 25.5^\circ \sim 27.5^\circ$), (b)RbO₂($2\theta = 27^\circ \sim 29^\circ$) の粉末 XRD パターンの温度依存性. 右図は横軸を 2θ , 縦軸を温度 T (K), 強度をカラーで示したプロットである.

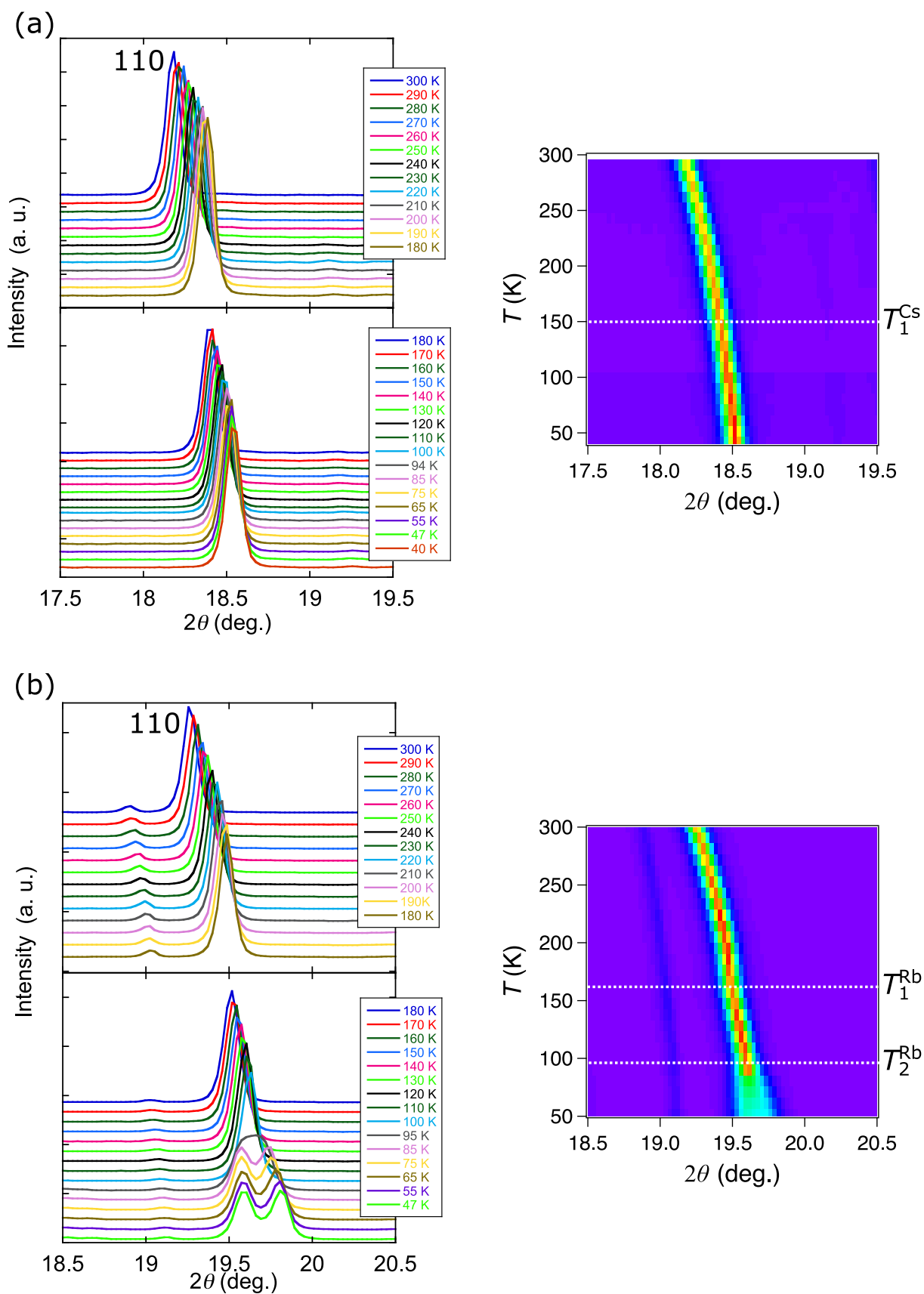


Fig. 5.4. (a) CsO_2 ($2\theta = 17.5^\circ \sim 19.5^\circ$), (b) RbO_2 ($2\theta = 18.5^\circ \sim 20.5^\circ$) の粉末 XRD パターンの温度依存性. 右図は横軸を 2θ , 縦軸を温度 T (K), 強度をカラーで示したプロットである.

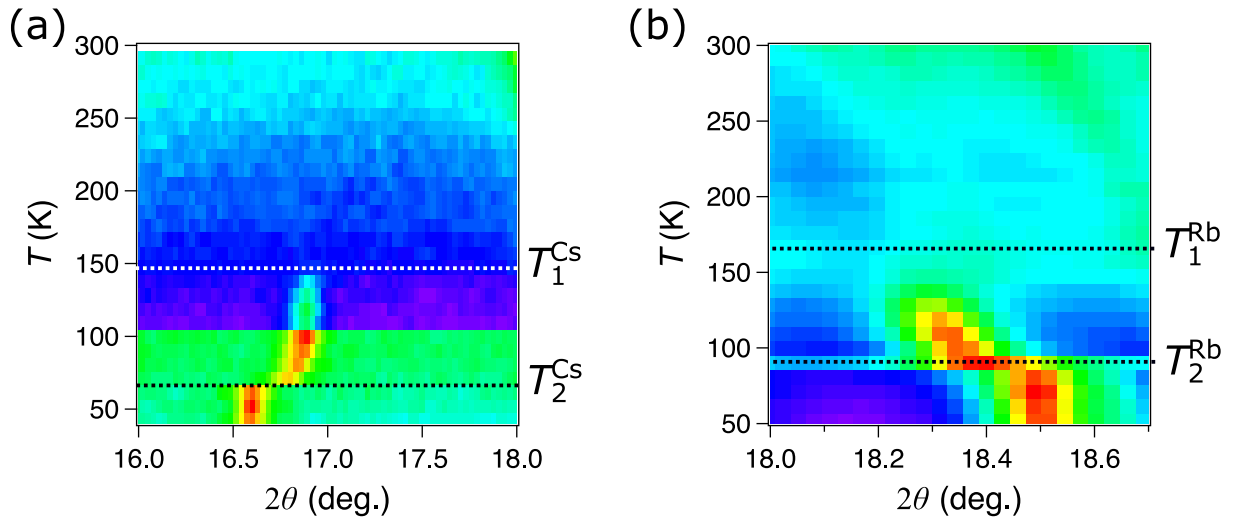


Fig. 5.5. (a)CsO₂ の T_1^{Cs} , (b)RbO₂ の T_1^{Rb} 以下で出現する超格子反射の温度依存性.

以上の構造相転移温度、超格子反射の指数が変化する温度で相を定義する．本論文では今後、CsO₂ では $T_1^{\text{Cs}} < T$ を Phase II, $T_2^{\text{Cs}} < T < T_1^{\text{Cs}}$ を Phase III, $T < T_2^{\text{Cs}}$ を Phase IV' とし、RbO₂ では $T_1^{\text{Rb}} < T$ を Phase II, $T_2^{\text{Rb}} < T < T_1^{\text{Rb}}$ を Phase III, $T < T_2^{\text{Rb}}$ を Phase IV とする．CsO₂, RbO₂ では、それぞれ高温 378 K, 420 K 以上で Cubic の構造の Phase I へと転移すると報告されているが [43], 本研究では確認していないため、Phase II から Phase IV の構造について議論する．この章では CsO₂, RbO₂ の各相の呼び方が、第 1 章で示した呼び方と異なることに注意していただきたい．

CsO₂ および RbO₂ の各相の XRD パターンに対して Rietveld 解析を行った．Phase II, III は $I4/mmm$, $Immm$ の空間群、CsO₂ の Phase IV' では $Immm$, RbO₂ の Phase IV では $I2/m$ の空間群で解析を行った．各相の解析に用いた空間群は Table 5.3 にまとめて示した．ここでは、低温で現れる超格子反射は取り入れずに解析を行った．

Table 5.3. CsO₂, RbO₂ の Rietveld 解析に使用した各相の空間群

	Phase II	Phase III	Phase IV (IV')
CsO ₂	$I4/mmm$	$Immm$	$Immm$
RbO ₂	$I4/mmm$	$Immm$	$I2/m$

室温構造の tetragonal 構造から、より低対称な結晶構造への相転移は O₂ 分子軸が tetragonal 構造の c 軸から傾くために生じる可能性がある．しかし、orthorhombic や monoclinic の対称性では c 軸方向に 2 回回転軸が存在するため、静的に O₂ 分子軸が傾いた構造を考えることはできない．X 線回折実験では、上述したように orthorhombic 相, monoclinic 相として解析することができる．このことは、仮に O₂ 分子軸が tetragonal の c 軸から傾くとしても、時間的または空間的に揺らいでおり、平均構造として捉えていると考えることができる．本研究では、まず、これらの結晶構造を平均構造として捉えて解析を行ったのち、各結晶構造パラメータの温度依存性から O₂ 分子の静的または動的な変位について議論する．

Phase II の解析結果は前述した Fig. 5.2 および Table 5.1, 5.2 に示した．その結晶構造を Fig. 5.6 に示す．この相では、CsO₂ と RbO₂ で同じ結晶構造であるため、図は CsO₂ を示した．O₂ 分

子の分子軸は c 軸に平行に向いていることがわかる。

Phase III の解析結果を Fig.5.7 および Table 5.4, 5.5 に、その結晶構造を Fig. 5.8 に示す (ただし, a , b の差は強調して示した). Phase III でも O_2 分子軸の向きは c 軸方向に向いていることがわかる。

Phase IV(IV') の解析結果を Fig.5.9 および Table 5.6, 5.7 に示す. CsO_2 では, Phase IV' の結晶構造は Phase III と同じであるため, 平均構造としては前述した通りである. RbO_2 では, CsO_2 と異なり, より低対称な monoclinic 構造へ転移する. その結晶構造を Fig. 5.10 に示す. (ただし, 95 K で $\gamma = 90.37^\circ$ であるが, 図では強調して示すため, 実際の角度よりも大きく示した).

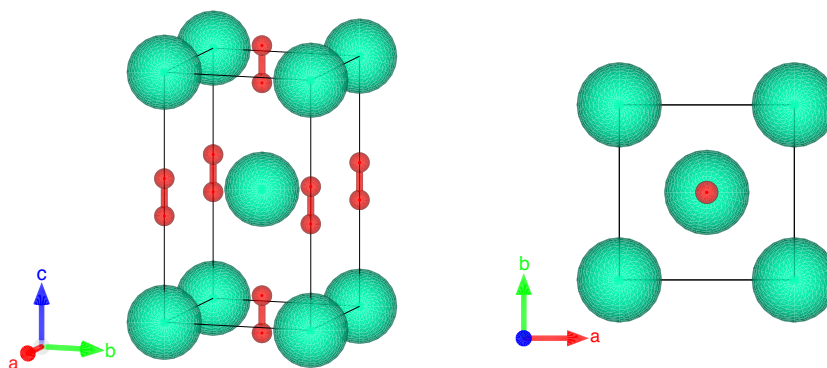


Fig. 5.6. CsO_2 , RbO_2 の Phase II の結晶構造. Phase II の tetragonal 構造. 右図に ab 面を示す.

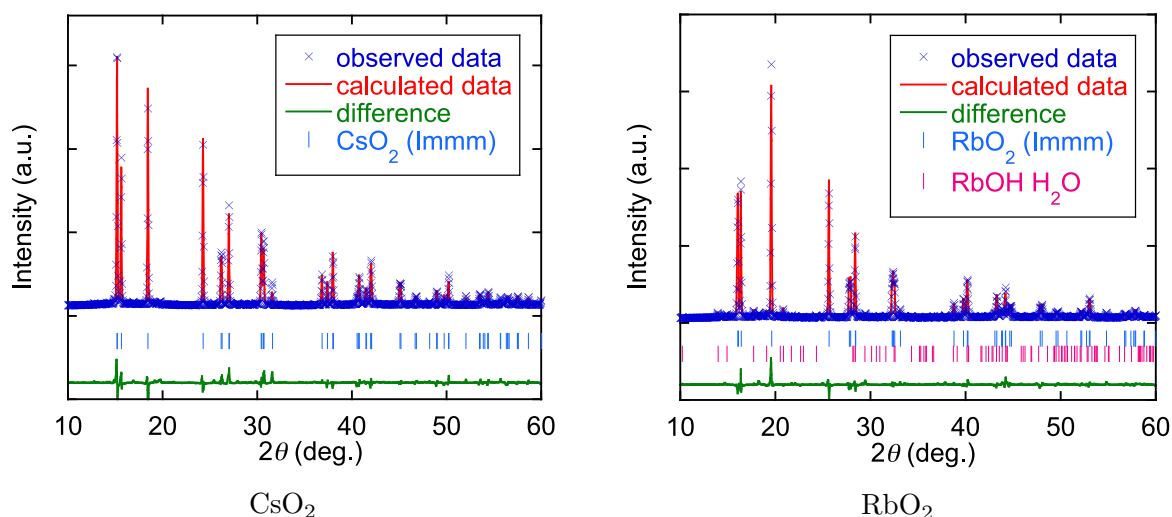


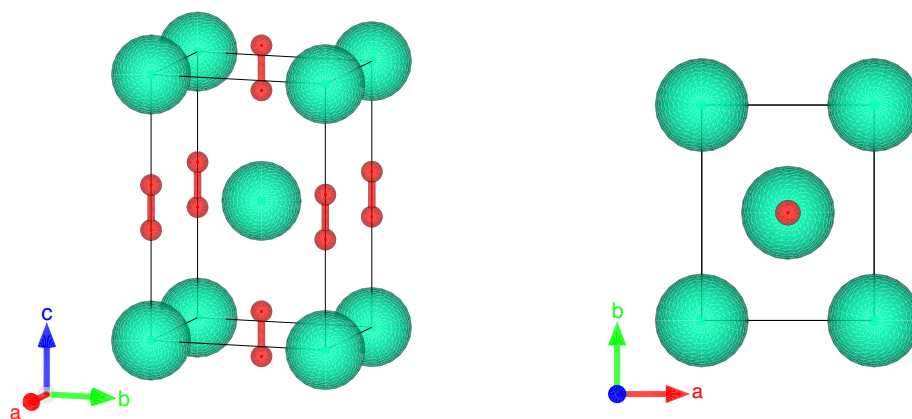
Fig. 5.7. CsO_2 , RbO_2 Phase III の X 線回折データおよび Rietveld 解析結果. 青 \times は実験データ, 赤線は Rietveld 解析結果, 緑線は実験データと解析結果の差, 水色の縦線は CsO_2 , RbO_2 の各相の空間群から求められる反射位置, ピンク色の縦線は不純物相の反射位置を表す.

Table 5.4. CsO₂ の Phase III の Rietveld 解析結果. 重み付き誤差 R_{wp} , GOF (Goodness Of Fitting), 格子定数 a , b , c , 等方的原子変位パラメータ U_{iso} .

T (K)	空間群	R_{wp} (%)	GOF	
130	$Immm$	5.94	1.75	
格子定数	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
	4.39903	4.41333	7.34105	
error	(0.00010)	(0.00011)	(0.00015)	
atom	x	y	z	U_{iso}
Cs	0	0	0	0.01203
O	0	0	0.41840	0.0918

Table 5.5. RbO₂ の Phase III の Rietveld 解析結果. 重み付き誤差 R_{wp} , GOF (Goodness Of Fitting), 格子定数 a , b , c , 等方的原子変位パラメータ U_{iso} .

T (K)	空間群	R_{wp} (%)	GOF	
130	$Immm$	6.47	2.06	
格子定数	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
	4.14325	4.16334	7.00745	
error	(0.00008)	(0.00008)	(0.00011)	
atom	x	y	z	U_{iso}
Rb	0	0	0	0.0202
O	0	0	0.40656	0.0258

Fig. 5.8. CsO₂, RbO₂ の Phase III の結晶構造. 同じ結晶構造であるため CsO₂ のみ示す. 右図に ab 面を示す. a と b の差は強調して示してある.

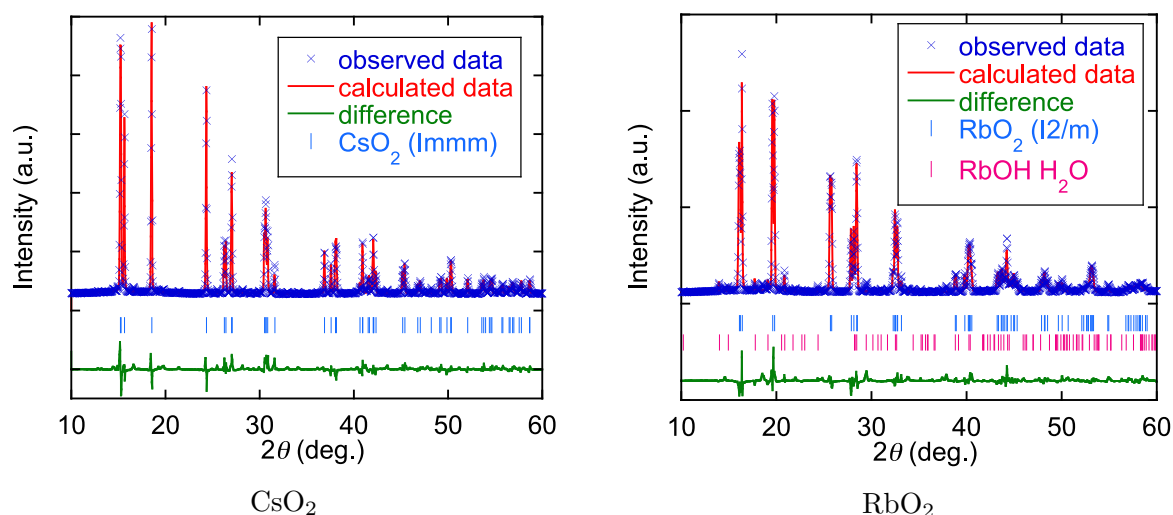


Fig. 5.9. CsO_2 , RbO_2 Phase IV の X 線回折データおよび Rietveld 解析結果. 青 \times は実験データ, 赤線は Rietveld 解析結果, 緑線は実験データと解析結果の差, 水色の縦線は CsO_2 , RbO_2 の各相の空間群から求められる反射位置, ピンク色の縦線は不純物相の反射位置を表す.

Table 5.6. CsO_2 の Phase IV' の Rietveld 解析結果. 重み付き誤差 R_{wp} , GOF (Goodness Of Fitting), 格子定数 a , b , c , 等方的原子変位パラメータ U_{iso} .

T (K)	空間群	R_{wp} (%)	GOF	
50	$Immm$	6.44	1.76	
格子定数	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
	4.37269	4.40221	7.34001	
error	(0.00010)	(0.00012)	(0.00015)	
atom	x	y	z	U_{iso}
Cs	0	0	0	0.00944
O	0	0	0.41114	0.04390

Table 5.7. RbO_2 の Phase IV の Rietveld 解析結果. 重み付き誤差 R_{wp} , GOF (Goodness Of Fitting), 格子定数 a , b , c , γ , 等方的原子変位パラメータ U_{iso} .

T (K)	空間群	R_{wp} (%)	GOF	
50	$I2/m$	7.42	2.19	
格子定数	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (deg.)
	4.10983	4.14950	7.00487	90.568
error	(0.00011)	(0.00011)	(0.00017)	
atom	x	y	z	U_{iso}
Rb	0	0	0	0.00969
O	0	0	0.40454	0.00256

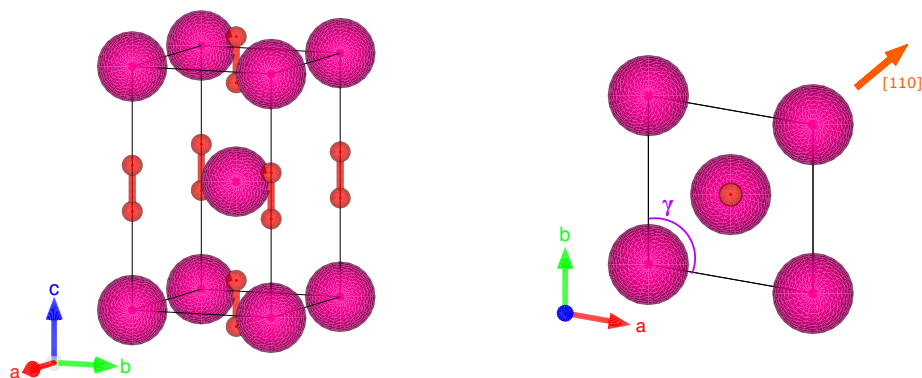


Fig. 5.10. RbO₂ の Phase IV の結晶構造. 右図に ab 面を示す. γ は実際よりも強調して示した.

次に、各相の結晶構造から、分子配列、軌道秩序について述べる. Phase II, III, IV(IV') における Cs(Rb) 原子を頂点に持つ八面体および ab 面を Fig. 5.11 に示す. 八面体を形成している Cs(Rb) 原子間の距離 A-A が等しいものは同じ色で示した. Phase II では $A-A(2)(4.463 \text{ \AA}) < A-A(1)(4.837 \text{ \AA})$ となっており, Cs-O₂ 間の距離は ab 面内では 3.160 \AA , c 軸方向には 3.663 \AA である. 八面体は c 軸方向に伸びており, ab 面内では静的な歪みはないことがわかる. したがって, O₂ 分子上の π^* 軌道の縮退は解けず, 軌道の選択は生じないと考えられる. (平均構造としては妥当であると考えられ, 仮に, より低対称になっていて軌道選択がなされているとしても, 平均構造として解析できる限りは空間的には無秩序であると捉えるしかない).

Phase III では八面体を形成している Cs 原子間の距離は, $A-A(2)(4.384 \text{ \AA}) < A-A(3)(4.410 \text{ \AA}) < A-A(1)(4.809 \text{ \AA})$ となっており, Cs-O₂ 間の距離は, ab 面内で 3.105 \AA であり, c 軸方向に 3.669 \AA である. したがって, tetragonal 構造から orthorhombic 構造への構造相転移によって, 八面体が b 軸方向に長く, a 軸方向に短くなることがわかる. この八面体の歪みにより, O₂ 分子上の π^* 軌道の縮退が解け, a 軸方向に軌道の選択が生じると考えられる.

Phase IV では八面体を形成している Rb 原子間の距離は, $A-A(2)(4.114 \text{ \AA}) < A-A(3)(4.152 \text{ \AA}) < A-A(4)(4.553 \text{ \AA}) < A-A(1)(4.570 \text{ \AA})$ となっており, Rb-O₂ 間の距離は, $[1\bar{1}0]$ 軸方向に 2.935 \AA , $[110]$ 軸方向に 2.916 \AA , c 軸方向には 3.503 \AA である. したがって, monoclinic 構造への転移によって, $[1\bar{1}0]$ 軸方向に八面体が伸び, $[110]$ 軸方向に縮んでいることがわかる. この八面体の歪みにより, $[110]$ 軸方向に沿った O₂ 分子上の π^* 軌道の選択が生じると考えられる.

平均構造における結晶構造解析から, 軌道の選択について議論した. 各相における, 選択されると考えられる軌道の方向を Fig. 5.12 に図示した.

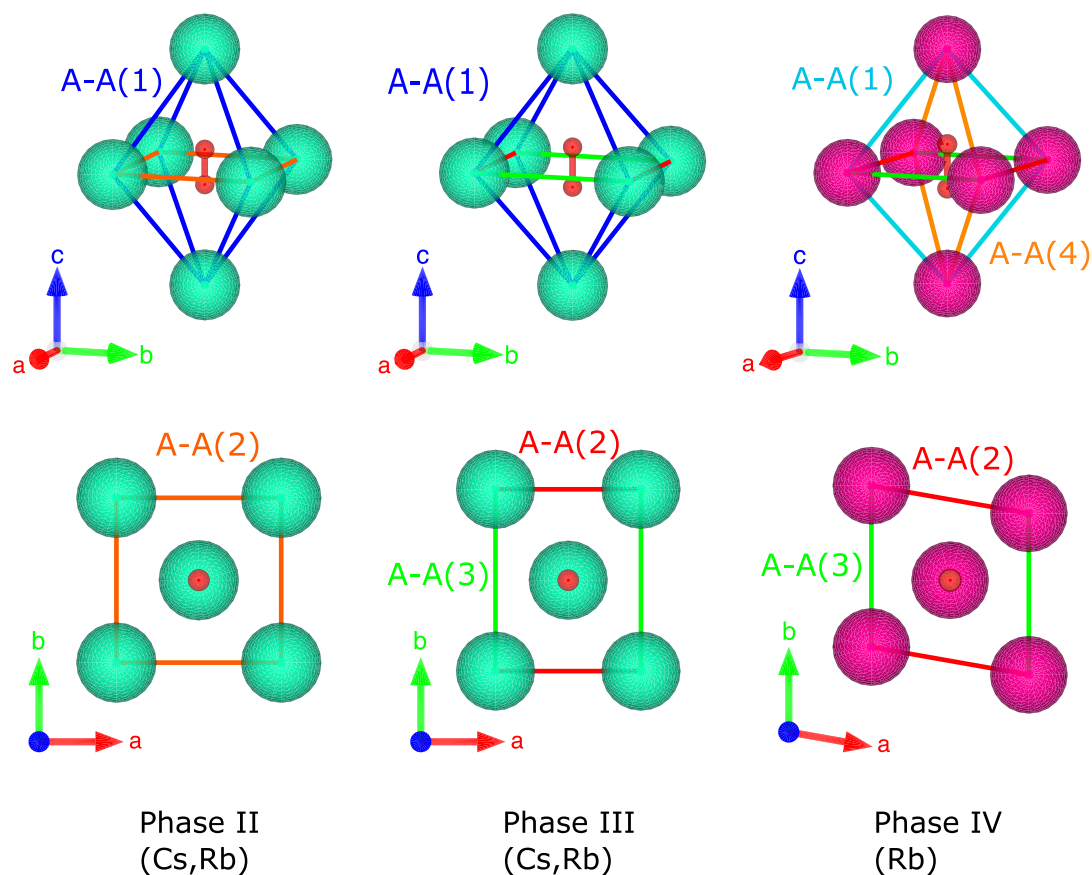


Fig. 5.11. CsO_2 , RbO_2 の各相における八面体および ab 面内の歪み. $A(\text{Cs, Rb})$ の距離を $A-A$ で示した.

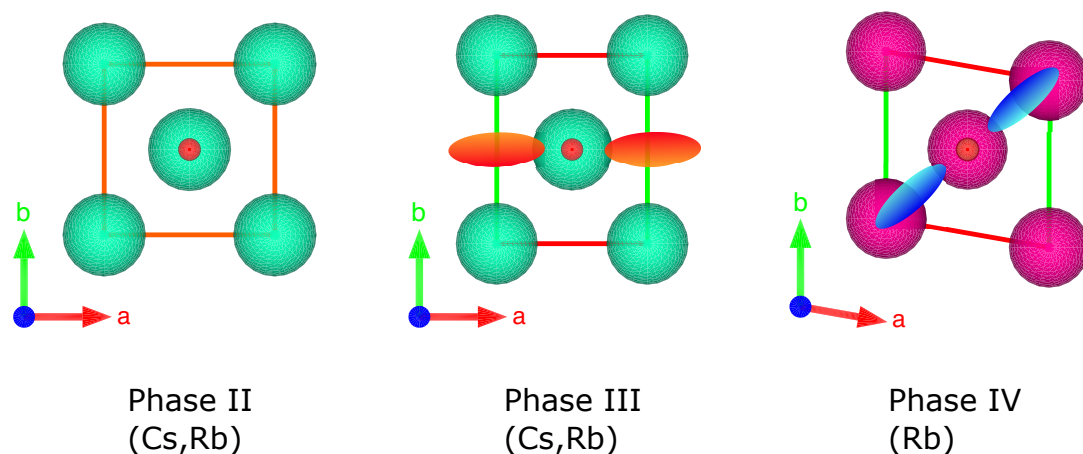


Fig. 5.12. CsO_2 , RbO_2 の各相で予想される π_g^* 軌道の方向. Phase II では軌道の選択が生じないと考えられるため, 軌道は図示していない. Phase III ではオレンジ色の楕円で軌道を図示した. RbO_2 の Phase IV では青色の楕円で軌道を図示した.

続いて, CsO_2 および RbO_2 の格子定数の温度依存性, O_2 分子内の O 原子間距離 $d_{\text{O-O}}$ の温度依存性, O 原子の原子変位パラメータ U の温度依存性を Fig.5.14, 5.15, 5.17 にそれぞれ示す. $d_{\text{O-O}}$ は c 軸上の座標 $(0, 0, z)$, $(0, 0, \bar{z})$ に位置する O 原子間の距離である. 分子内の O 原子間距離は酸素分子 O_2 では $\sim 1.2 \text{ \AA}$, 超酸化物イオン O_2^- では $\sim 1.3 \text{ \AA}$ と知られている. 原子変位パラメータ

U の評価に関して、X 線回折実験では特に軽元素の原子位置を正確に決めることが難しいため、 U は等方的原子変位パラメータ U_{iso} で解析されるのが一般的である。しかし、本解析では O₂ 分子の配向変化に関する情報得る目的で、異方的原子変位パラメータ $U_{aniso}(U_{ij})$ を用いて解析を行った。 U_{11} , U_{22} , U_{33} は、それぞれ a , b , c 軸方向の原子変位パラメータに対応している。なお、 U は原子座標 (平均位置) からの原子の変位 (ずれ) を表しており、回折実験からは動的な変位 (熱振動) か静的な変位 (重心位置のズレ、分子の傾き) かは区別することはできない。 U_{11} , U_{22} には Fig. 5.13 に示したように、分子の秤動運動 (libration) と、静的に分子が傾いているが、結晶全体としては分子の傾く方向が無秩序である効果、の両方が含まれていると考えた。

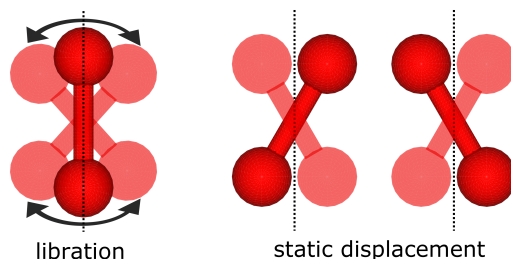


Fig. 5.13. O₂ 分子における原子変位パラメータ U_O の解釈. 左図に O₂ 分子の秤動運動 (libration), 右図に静的な傾きが結晶全体で揃っていない状態を図示した。

各結晶構造パラメータの温度依存性から O₂⁻ 分子の配列変化を各相に分けて考察する。

Phase II

まず、Fig. 5.14 の格子定数の温度変化を見ると、CsO₂ および RbO₂ の a 軸長および b 軸長が温度の減少に伴って減少し、300 K から 200 K で 0.06 Å 程度減少している。一方、どちらの物質でも c 軸長は温度の減少と共に増加するが、その増加量は、CsO₂ では ~ 0.012 Å, RbO₂ では ~ 0.006 Å と 2 倍程度異なる。次に、Fig. 5.15 に示す d_{O-O} の温度依存性から、CsO₂ では 300 K から 200 K の温度変化で d_{O-O} が ~ 1.1 Å から ~ 1.15 Å へ増加するのに対して、RbO₂ では 300 K で ~ 1.3 Å であり、ほとんど温度変化しないことがわかる。また、Fig. 5.17 に示す U の温度依存性から、CsO₂ では U_{11} ($= U_{22}$) は 300 K において 0.12 Å² であり、温度の減少に伴って 200 K 付近の 0.06 Å² まで減少するが、RbO₂ では 300 K の U_{11} が ~ 0.04 Å² であり、ほとんど温度変化しない。CsO₂ の U_{11} の変化は RbO₂ の 2 倍程度大きい。

CsO₂ の 300 K における d_{O-O} は ~ 1.1 Å と O₂⁻ から期待される O 原子間距離 ~ 1.3 Å よりも短くなっている。CsO₂ では、O₂ 分子軸の平均位置から揺らぎが大きく、 c 軸方向に有効的な d_{O-O} が小さく見積もられると考えた (Fig. 5.15 右図参照)。一方、RbO₂ では、300 K でも d_{O-O} が O₂⁻ において期待される 1.3 Å に近く、温度依存性も小さい。つまり、分子軸の揺らぎが小さいことを意味する。このように温度の減少に伴って、 d_{O-O} および c 軸長が伸びる振る舞いは、低温で O₂ 分子の揺らぎが抑えられ、 c 軸方向の有効的な分子の長さ d_{O-O} が伸びることによって考えられる。したがって、RbO₂ の方が、O₂ 分子の平均位置からの揺らぎが小さく、静的に O₂ 分子が c 軸方向に配向した構造であると考えられる。

Phase III

前述したように、CsO₂, RbO₂ はそれぞれ、 T_1^{Cs} , T_1^{Rb} において Phase III の orthorhombic 構造への構造相転移が生じ、 $a < b$ となる。どちらの物質も、Fig. 5.14 の a , b 軸長の温度依存性か

ら、その減少量は a 軸長の方が大きい。また、 c 軸長は、相転移温度以下で減少していく振り舞いを示しており、その変化量はどちらも $\sim 0.005 \text{ \AA}$ 程度である。Fig. 5.17 から、 U の値は RbO_2 の方が小さく、この相でも RbO_2 の方が分子の揺らぎが小さいことに対応している。温度の減少に伴って RbO_2 では U_{11} , U_{22} が徐々に減少するが、 CsO_2 では U_{11} , U_{22} 共に、ほとんど温度変化しない。一般的に、 U は熱振動による揺らぎと考えられるため、温度の減少に伴って減少する。Cs, Rb 原子の U_{iso} は Fig. 5.16 に示すように、ほぼ同程度であり、温度の減少に伴って減少している。CsO₂ の O 原子の U_{11} , U_{22} が温度にほぼ依存しないことから、CsO₂ の Phase III では U は熱振動のみから生じる揺らぎではなく、平均位置からの静的な変位を反映しているかもしれない。

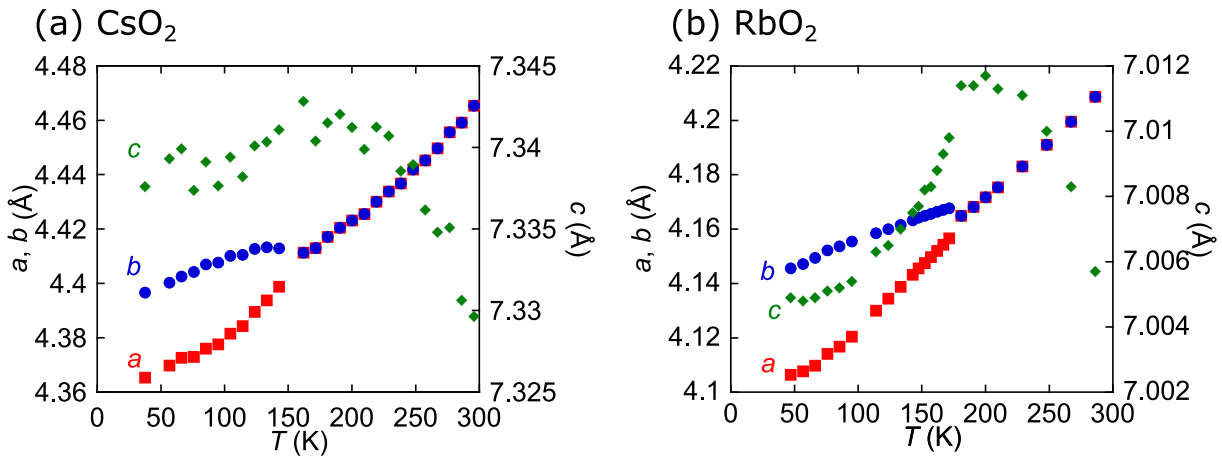


Fig. 5.14. (a)CsO₂, (b)RbO₂ の格子定数の温度依存性. 赤四角は a 軸長, 青丸は b 軸長, 緑菱形は c 軸長を表す.

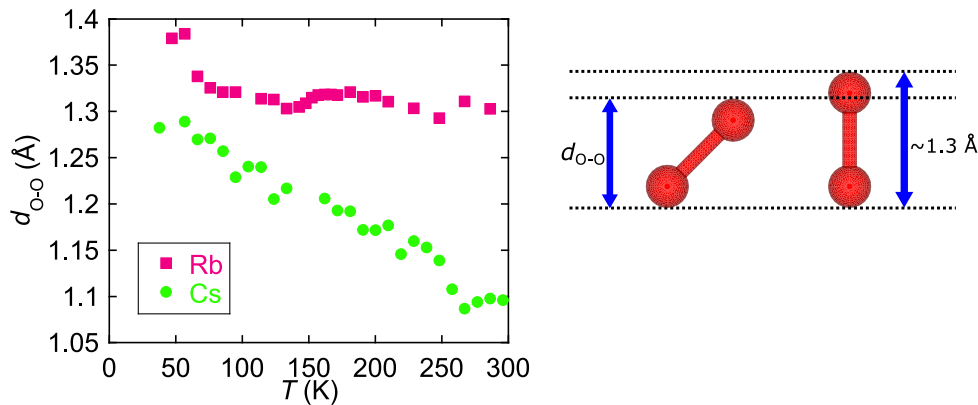


Fig. 5.15. CsO₂, RbO₂ の $d_{\text{O-O}}$ の温度依存性. 黄緑色の丸が CsO₂ における $d_{\text{O-O}}$, ピンク色の四角が RbO₂ における $d_{\text{O-O}}$ を表す. 右図は O₂ 分子の揺らぎと c 軸方向の有効的な $d_{\text{O-O}}$ の関係を示す.

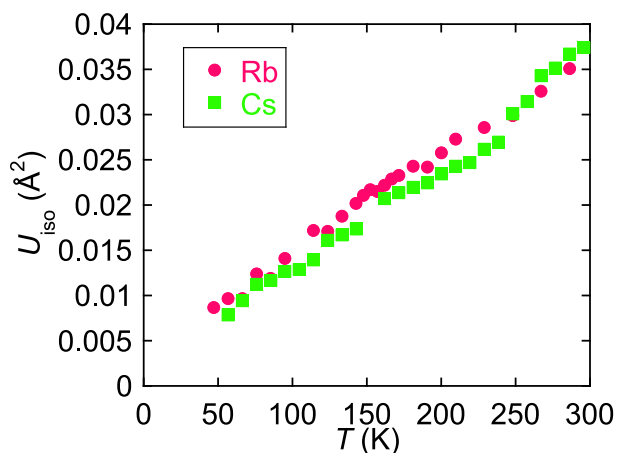


Fig. 5.16. CsO₂, RbO₂ の Cs, Rb 原子の等方的原子変位パラメータ U_{iso} の温度依存性. 黄緑色の四角が Cs, ピンク色の丸が Rb の U_{iso} を表す.

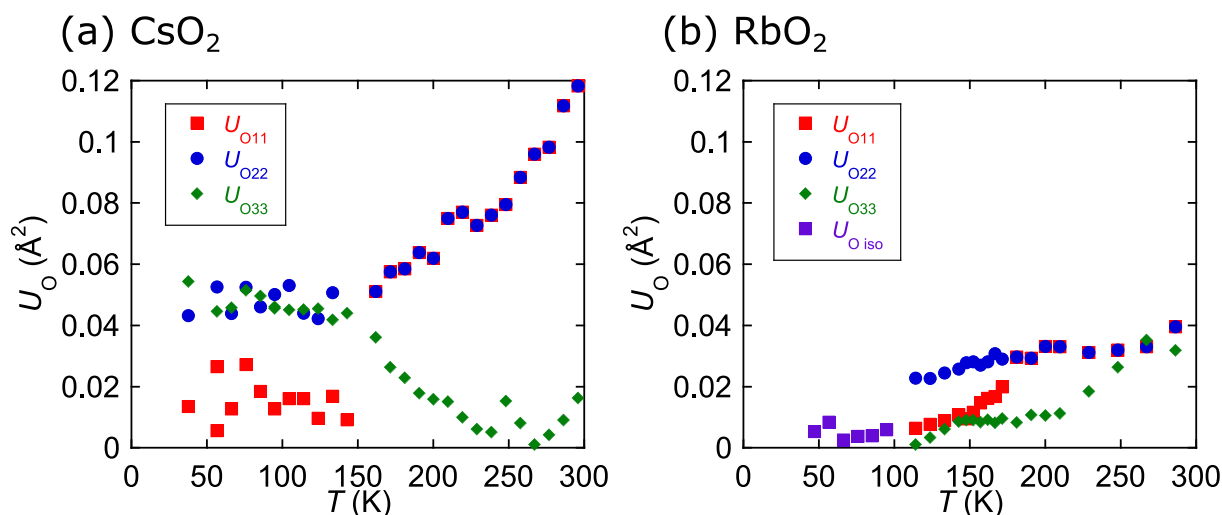


Fig. 5.17. (a)CsO₂, (b)RbO₂ の U_O の温度依存性. 赤四角は U_{11} , 青丸が U_{22} , 緑色の菱形が U_{33} を表す. 紫四角は U_{iso} を表す.

Phase IV

RbO₂ では T_2^{Rb} 以下で, 結晶構造は monoclinic 構造である. Fig. 5.14 から, T_2^{Rb} 以下で a , b 軸長は温度と共に減少し, c 軸長の変化は小さくなり低温で飽和する. Fig. 5.18 に γ の温度依存性を示す. この相では, U_{aniso} で解析すると U_{ij} の値が負になってしまうため, U_{iso} で解析した. $[1\bar{1}0]$ 方向の長さが伸び, γ を 90° から歪ませる原因として, Rb 原子で作られた八面体の O₂ 分子の配向変化によるものと考えられる.

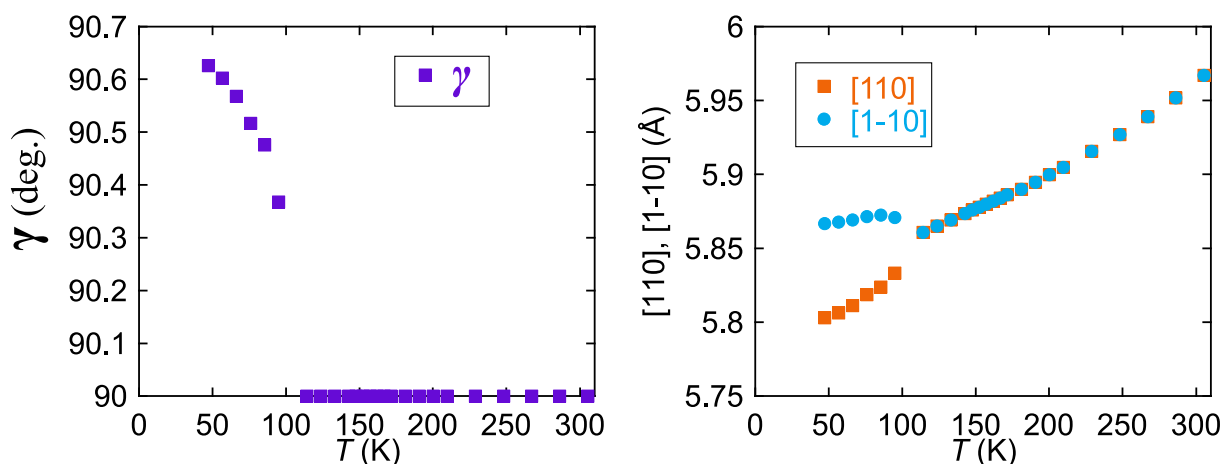


Fig. 5.18. RbO_2 の γ および $[110]$, $[1\bar{1}0]$ 軸長の温度依存性.

CsO_2 では (少なくとも) XRD パターンの温度変化からは, orthorhombic の構造より低対称な構造への変化は確認されず, 低温の平均構造は Phase III と同じ orthorhombic 構造である. 後述する磁化測定の結果から, $T_2^{\text{Cs}} \sim 70$ K に磁化率の異常が観測されており, 温度変化においてヒステリシスを伴うことから一次転移的な相転移が生じている可能性がある.

後述するように, CsO_2 では低次元的な磁化率の温度変化が観測されている. その起源として, Fig. 5.19 に示すような b 軸方向に沿って Cs 原子で作られる八面体の歪みがジグザグに整列し, その結果, O_2 分子の軌道が 1 次元的に配列することで, $\text{O}_2\text{-Cs-O}_2$ の交換相互作用が 1 次元鎖を形成するモデルが提案されている [34]. 仮に, この結晶構造が Phase IV の構造であるとすれば, $a \times 2b \times 2c$ の超格子構造であり, 局所的な対称性は monoclinic の対称性になる. これは互い違いに monoclinic のセルが並び平均的に orthorhombic の構造と考えても良い. 以前の X 線回折実験では, $T_2^{\text{Cs}} = 70$ K 以下で orthorhombic 構造へ転移すると報告されているが, 本研究から orthorhombic 構造への構造相転移は, より高温の T_1^{Cs} で生じることが明らかになった. 現状では, 明確に超格子構造を示唆するような結果は得られておらず, 提案されたモデルが正しいかどうかは明らかになっていない. また, CsO_2 では Phase IV で Phase III と同じ orthorhombic 構造であるとすれば, Fig. 5.12 に示したように a 軸方向に軌道秩序が生じ, a 軸方向に 1 次元鎖が形成される可能性もある. この場合, NaO_2 で考えたような $\text{O}_2\text{-O}_2$ の直接の相互作用になると考えられる. しかし, この構造で 1 次元磁性が生じるかは定かでない. 今後の課題である.

一方, 後述するように, RbO_2 は低次元的な磁性を示さず, 3 次元な磁気転移を示す. Phase IV の平均結晶構造から O_2 分子の軌道配列について考察する. Phase IV の結晶構造とその ab 面内で考えられる軌道配列の様子を Fig. 5.19 に示した. 結晶全体として monoclinic の構造であり, π_g^* 軌道は $[110]$ 方向に強的に秩序していると考えられる.

CsO_2 と RbO_2 は Phase III までは同様な結晶構造を示すが, より低温では異なる構造となる. 軌道配列の違いを導く, 微妙な結晶構造の違いによって, 1 次元的な磁性を示すか, 示さず 3 次元的に秩序するかという差を生み出していると考えられる.

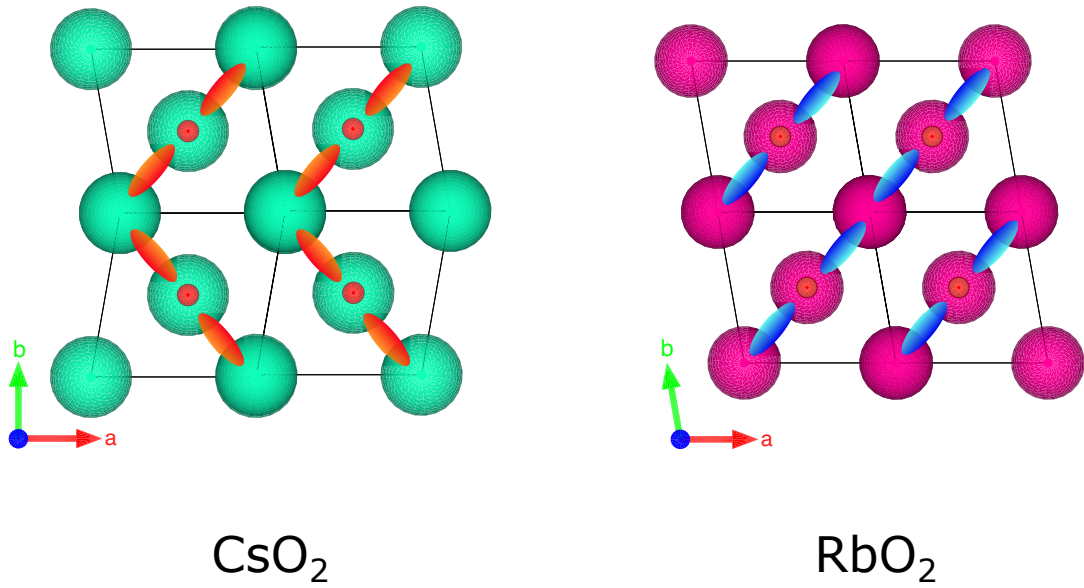


Fig. 5.19. CsO_2 の Phase IV', RbO_2 の Phase IV において予想される軌道秩序パターン. それぞれの ab 面を示した. 軌道は CsO_2 ではオレンジ色の楕円, RbO_2 では青色の楕円で図示した.

5.2 磁性

5.2.1 CsO₂

CsO₂ の磁化率の温度依存性

CsO₂ の粉末試料の磁化率の温度依存性を測定した。測定磁場は 0.1 T であり、測定温度範囲は 2 - 300 K である。磁場中冷却 (Field cooling; FC) した試料を、温度の上昇 (heating), 下降 (cooling) の条件で測定した。

Fig.5.20 に CsO₂ の磁化率の温度依存性を示す。低温で Curie tail が観測されないことから、X 線回折実験から確認したように常磁性不純物は含んでおらず、試料純度が高いことが確認できる。Fig.5.20(a) の 70 K 以上の高温域では温度の減少とともに磁化率が増加する常磁性的な振る舞いを示している。また、 $T_2^{\text{Cs}} \sim 70$ K 付近にヒステリシスを伴う異常が観測された後、 $T_{\text{max}} \sim 28$ K 付近にブロードな極大が観測される。より低温では、Fig.5.20(d) に示したように、 $T_{\text{N}} \sim 10$ K に磁化率の異常が観測される。

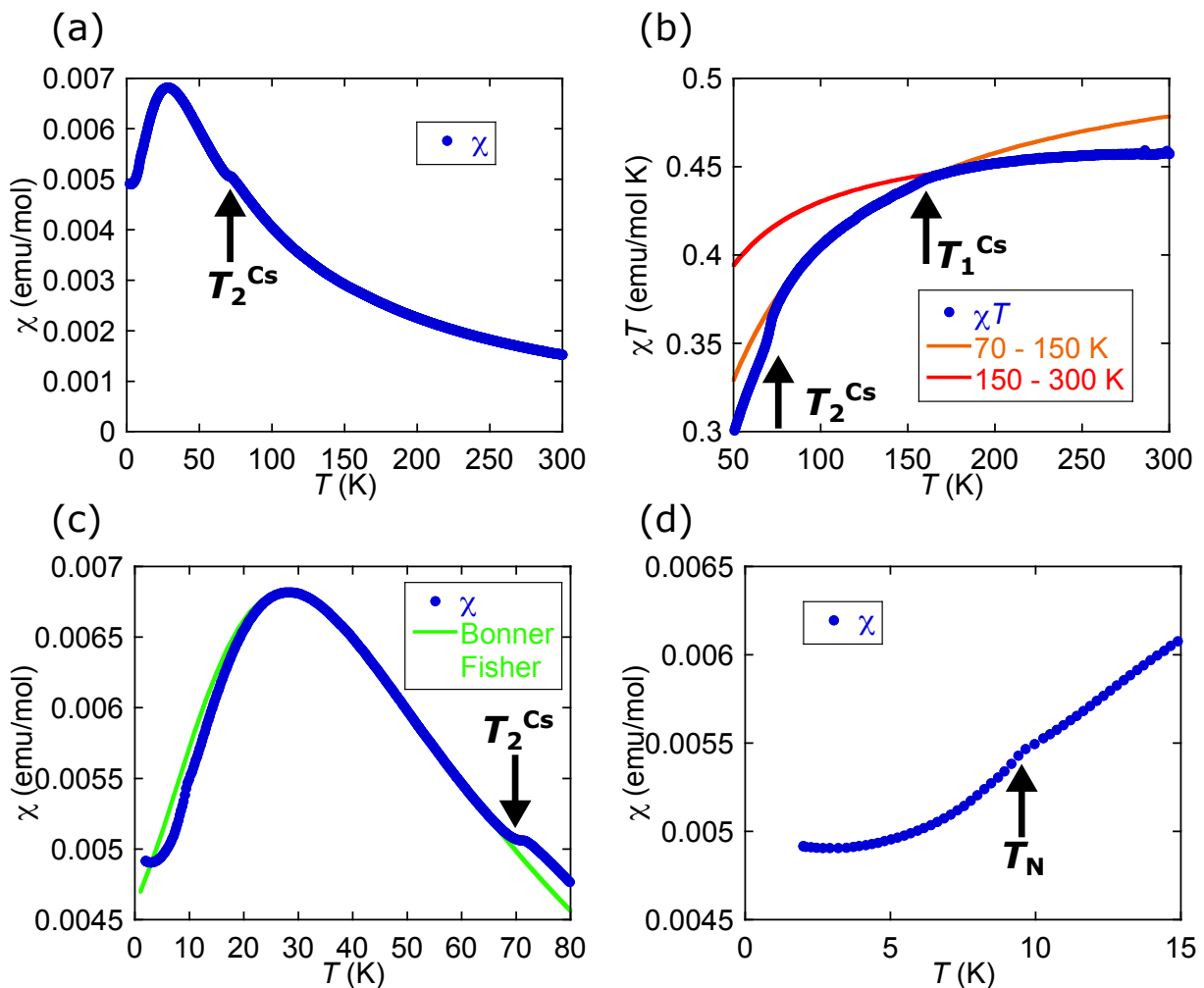


Fig. 5.20. CsO₂ の磁化率の温度依存性. (a) χ - T , (b) χT - T と Curie-Weiss フィットティング, (c) T_{max} 付近の拡大と Bonner-Fisher 曲線によるフィッティング [2], (d) T_{N} 付近の拡大

磁気相互作用の符号を明確にするために, Fig. 5.20(b) に $\chi T-T$ のグラフを示した. $\chi T-T$ から $\chi-T$ では明確にわからなかった Phase II(tetragonal 構造) から Phase III(orthorhombic 構造) への構造相転移温度 $T_1^{\text{Cs}} \sim 150$ K 付近に磁化率の異常が確認できる. Phase II, III の磁化率の振る舞いは常磁性的であるので, これらの磁化率の温度依存性に対して, Curie-Weiss 則にフィッティングした. そのフィッティング曲線は Fig. 5.20(b) 中にオレンジ色 (70 - 150 K), 赤色 (150 - 300 K) の線で示している. Curie-Weiss フィッティングから得られた CsO₂ 各相の有効磁気モーメント μ_{eff} , Weiss 温度 Θ を Table 5.8 に示す. μ_{eff} が $S = 1/2$ から期待される $1.73 \mu_{\text{B}}$ より大きくなっており, これは軌道の寄与があることを示唆している. Θ は Phase II, III ともに負であり, スピン間に反強磁性的な相互作用が働いていることを示している. Phase II から III の転移で Θ が大きくなっており, 構造変化によって反強磁性磁気相互作用が増強される.

Table 5.8. CsO₂ の常磁性領域の有効磁気モーメント μ_{eff} , Weiss 温度 Θ

Phase	μ_{eff} (μ_{B})	Θ (K)
II	1.95	-10.1
III	2.05	-30.0

第1章で示したように, 磁化率に異常の現れる $T_2^{\text{Cs}} \sim 70$ K 付近で tetragonal 構造から orthorhombic 構造へと変化すると報告されている [34] が, 本研究から tetragonal 構造から orthorhombic 構造への構造変化は $T_1^{\text{Cs}} \sim 150$ K 付近で生じることが明らかになっており, T_2^{Cs} では超格子反射の 2θ の跳びは観測されたものの, 明確な構造変化は観測されない. 結晶構造の節で定義したように, CsO₂ の 70 K 以下を Phase IV' とする.

$T_{\text{max}} \sim 28$ K に観測された磁化率のブロードな極大は, 低次元反強磁性体に特有の振る舞いである. 1 次元反強磁性体の場合, その磁化率の振る舞いは, スピン量子数が整数, 半整数かによって異なることが知られている. 低温 ($T < T_{\text{max}}$) では, 整数スピンの場合, Haldane ギャップが存在し [3], 磁化が 0 へ近づくが, 半整数スピンではギャップが開かず, 低温で有限の磁化が残る. CsO₂ は半整数スピン $S = 1/2$ を持つので, Haldane ギャップは生じない. 常磁性領域の ($T_{\text{max}} < T$) 磁化率を, よく知られた Bonner-Fisher(BF) 曲線で近似し, 1 次元鎖内の交換相互作用の大きさを見積もった [2,97]. Fig.5.20(c) に示すように, 磁化率は BF 曲線によくフィッティングされ, 1 次元鎖内の交換相互作用の大きさは $J/k_{\text{B}} = 21.4$ K と見積もられた. この値は報告されている J の値とも一致する [34,35]. なお, J は

$$\mathcal{H} = 2JS_i \cdot S_j \quad (5.1)$$

の形式をとった.

Fig. 5.20(d) に示した T_{N} での磁化率の異常は, 反強磁性秩序によるものであり, 後述する μSR の実験の結果もこれを支持する.

CsO₂ における 3 次元磁気秩序相の温度磁場相図

Fig. 5.21(a) に, 低温領域での磁化の温度変化を 0.1 T から 7 T の各磁場で測定した結果を示す. T_{N} 以下で磁化率は 2 T までは温度の減少に伴って減少するが, 3 T 以上では増加する. この結果は, 低温でスピフロップ (SF) 転移が生じていることを示唆しており, その SF 臨界磁場 H_{SF} は

3 T 付近にあると考えられる。また、 T_N は 2 T までは、磁場の増加に伴って低温側へシフトするが、3 T 以上の磁場では高温側へシフトし、低磁場での T_N に近くなる。

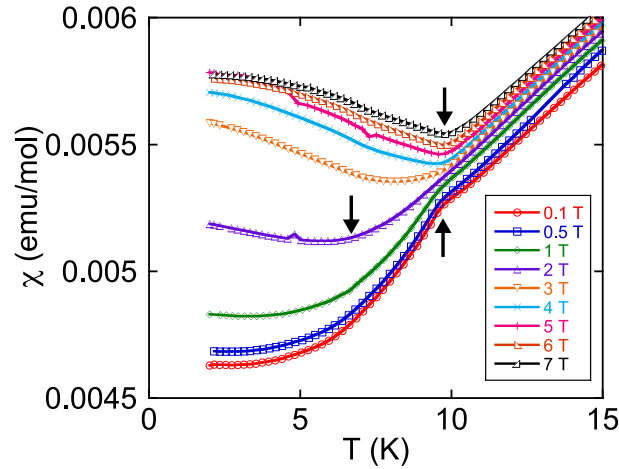


Fig. 5.21. CsO_2 の T_N 付近の各磁場における磁化率の温度変化 [98]. 矢印は各磁場における T_N を表す。

温度を固定して、磁化の磁場変化を測定した結果を Fig. 5.22 に示す。Fig. 5.22(a) は各温度での磁化の磁場変化 ($M - H$)、(b) は磁場微分磁化の磁場変化 ($dM/dH - H$) である。磁場微分磁化の磁場変化 ($dM/dH - H$) から、図中に矢印で示した磁場付近に明確な極大が確認できる。これが観測される磁場は、磁化曲線の傾きが変化している磁場に対応しており、2.5 ~ 3 T でスピントロップ転移が生じていることを示している。以上の結果から、各磁場の T_N および各温度の H_{SF} をプロットすると、Fig. 5.23 のような温度磁場相図を描くことができる。図中の AF1 は反強磁性相、AF2 はスピントロップ相、PM は常磁性相を表している。この相図は、一軸異方性を持つ反強磁性体の相図とよく一致する。

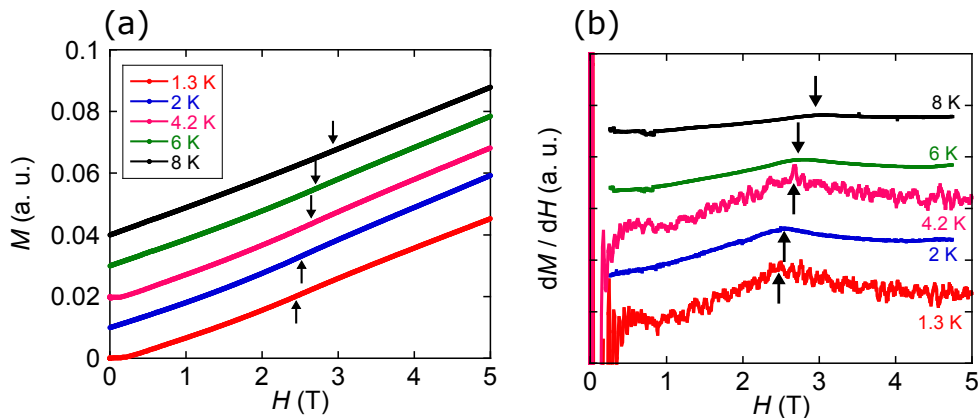


Fig. 5.22. CsO_2 の T_N 以下の (a) 各温度における磁化の磁場変化、(b) 各温度における磁場微分磁化の磁場変化。 (a) 2 K 以上のデータは縦にずらして示した。各矢印は各温度における臨界磁場 H_{SF} の位置を表す。PM は常磁性相、AF1 は反強磁性相、AF2 はスピントロップ相を表す。

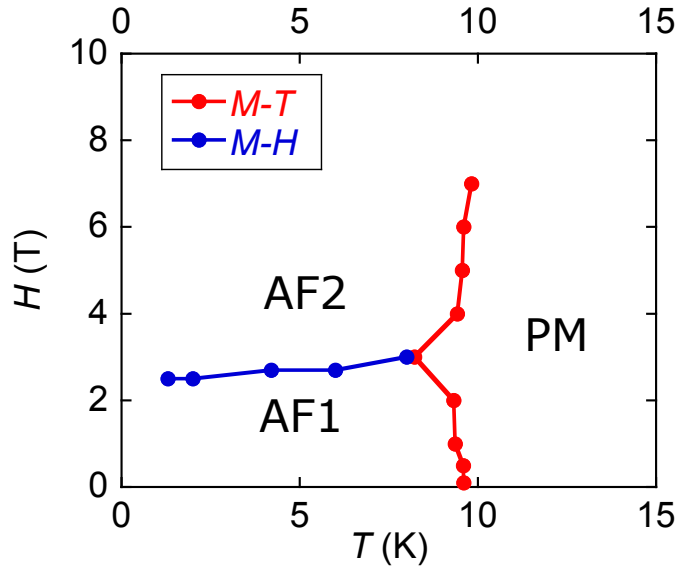


Fig. 5.23. CsO₂ の T_N 付近における温度磁場相図. 赤丸は磁化の温度変化から得られた各磁場の T_N , 青丸は磁化の磁場変化から得られた各温度の H_{SF} を表す.

臨界磁場 H_{SF} は交換相互作用による磁場 H_E , 異方性磁場 H_A を用いて

$$H_{SF} = \sqrt{2H_E H_A} \quad (5.2)$$

$$H_E = \frac{2zJS}{g\mu_B}$$

と書くことができる [99]. H_E を $z = 2$, $S = 1/2$, $J/k_B = 23.2$ K を用いて計算すると, $H_E = 30$ T が得られる. H_{SF} は 1.3 K において, ~ 2.47 T であり, これと H_E から, $H_A = 0.102$ T と求まる. $S = 1/2$ であるから, この異方性磁場の起源は磁気双極子相互作用によるものであると考えられる [99].

CsO₂ の強磁場磁化過程

CsO₂ の粉末試料を用いて, 60 T までの強磁場磁化過程を 1.3 K から 80 K まで温度を変えて測定した. CsO₂ の強磁場磁化過程, その磁場微分磁化の磁場変化を Fig. 5.24 に示す. 磁化は O₂⁻ 分子あたりの磁化である. CsO₂ の低温 1.3 および 4.2 K の磁化曲線に着目すると, 低次元系に特有な up-turn を示し, 60 T 付近ではほぼ一定となる [98]. 60 T 付近での磁化の大きさは O₂⁻ 分子あたり約 $1 \mu_B$ であり, O₂⁻ あたりスピンの $S = 1/2$ を持つとすれば, 磁化が飽和していることを示している. 40 K 以上では, 磁場の上昇に線形に比例して増加するようになり, 60 T でも磁化は飽和を示さない.

1.3 K の磁化曲線を 1 次元 Heisenberg 反強磁性体の $T = 0$ K における Bethe 仮説を用いた厳密解の結果と比較したのが Fig. 5.25 である. Fig. 5.25 の赤色の実線は 1.3 K の実験結果の磁化曲線, 青色の破線は $J/k_B = 19.3$ K を用いた厳密解, 緑色の点線は磁化率の温度変化を BF 曲線にフィッティングして得られた $J_{1D}/k_B = 21.4$ K を用いた場合の厳密解の磁化曲線である [100]. $J_{1D}/k_B = 19.3$ K の青色の破線と実験結果を比べると, ~ 45 T 以下の磁場ではよく一致しているが, 飽和磁場付近の再現性はよくない. 一方, $J_{1D}/k_B = 21.4$ K の緑色の点線と比べると飽和磁場付近は実験結果と近いが, 全体的な磁化曲線の振る舞いは異なっている. これらは $T = 0$ K における厳密解から計算された磁化曲線であるので, 有限温度の効果を考えた. $J_{1D}/k_B = 19.3$ K として, 有限温度の

効果を $T/J = 0.1$ 取り入れたものが、図中の黒色の破線である [101]. $T = 0$ K の場合と比べて、飽和磁場付近の振る舞いが実験結果と近くなるが、完全には再現しない. 鎖間相互作用や異方性の効果を考慮する必要があると考えられ、今後、単結晶を用いた測定も必要である.

また、Fig. 5.24(a) の磁場微分の磁化曲線において、 $H_C \sim 45$ T 付近にシャープな信号が観測された. この起源は明らかでないが、 KO_2 において理論的に予測されている磁場誘起の配列変化によるものかもしれない [49].

磁化過程から飽和磁場は $H_S \sim 60$ T と見積もられるので、以下の式から反強磁性磁気相互作用 J を求めると $J_{1D}/k_B = 23.2$ K となった.

$$J = \frac{g\mu_B H_S}{4k_B}$$

これは磁化率および磁化過程から求めた値とほぼ一致する.

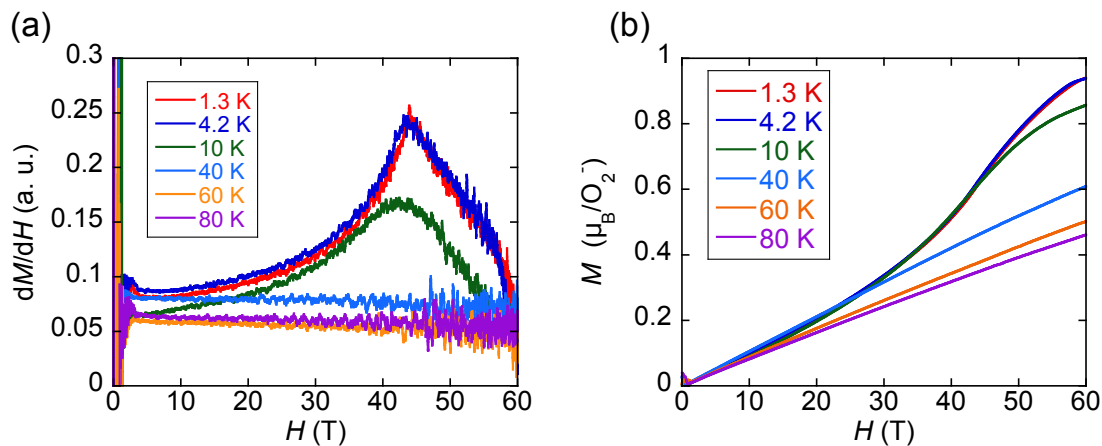


Fig. 5.24. CsO_2 の各温度における (a) 磁場微分磁化の磁場変化, (b) 強磁場磁化過程.

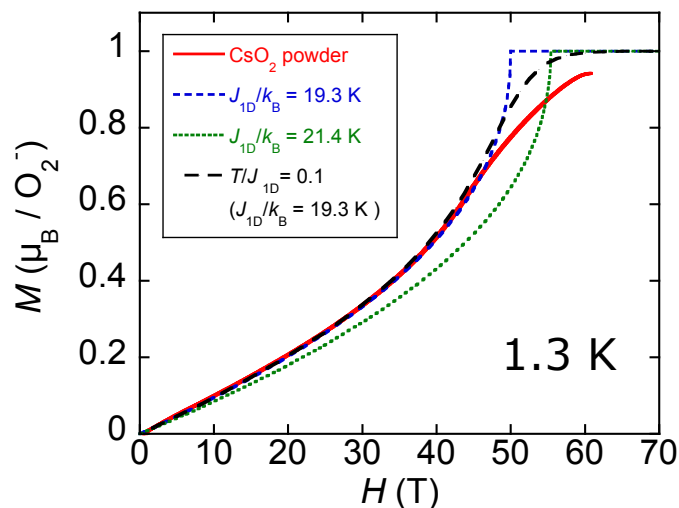


Fig. 5.25. CsO_2 の 1.3 K における強磁場磁化過程と理論曲線との比較 [98]. 赤線は 1.3 K の実験データ, 青破線は $J_{1D}/k_B = 19.3$ K の理論曲線, 緑点線は $J_{1D}/k_B = 21.4$ K の理論曲線である. 黒色の破線は $J_{1D}/k_B = 19.3$ K に有限温度の効果を $T/J = 0.1$ 取り入れたものである.

CsO₂ における μ SR 実験による 3 次元磁気秩序の観測

共同研究者の Fahmi Astuti 博士および渡邊功雄博士によって、RIKEN RAL および PSI にて CsO₂ の μ SR の実験が行われた。実験の詳細は、Fahmi Astuti 博士の学位論文 [80] に記載されている。

Fig. 5.26 は、連続ミュオンビームを用いて複数の温度で測定した CsO₂ のゼロ磁場 (ZF) - μ SR 信号の時間スペクトルを示す。長い時間領域のスペクトルを Fig. 5.26(a) に、短い時間領域のスペクトルを (b) に示した。10 K における μ SR 信号は長い緩和時間を示し、ミュオンが静止する場所での静的な核双極子磁場分布によって緩和することを示している。温度が減少すると、 μ SR 信号が変化し、おおよそ 9 K 以下でミュオン歳差運動による信号が現れる。さらなる温度の減少によってミュオン歳差運動の周波数が大きくなるのがわかる。これは、ミュオンサイトでの内部磁場が発達することを示している。時間スペクトルは約 2 K 以下で飽和する。以上の結果は O₂ 分子上の電子スピンの長距離秩序の形成を示す。

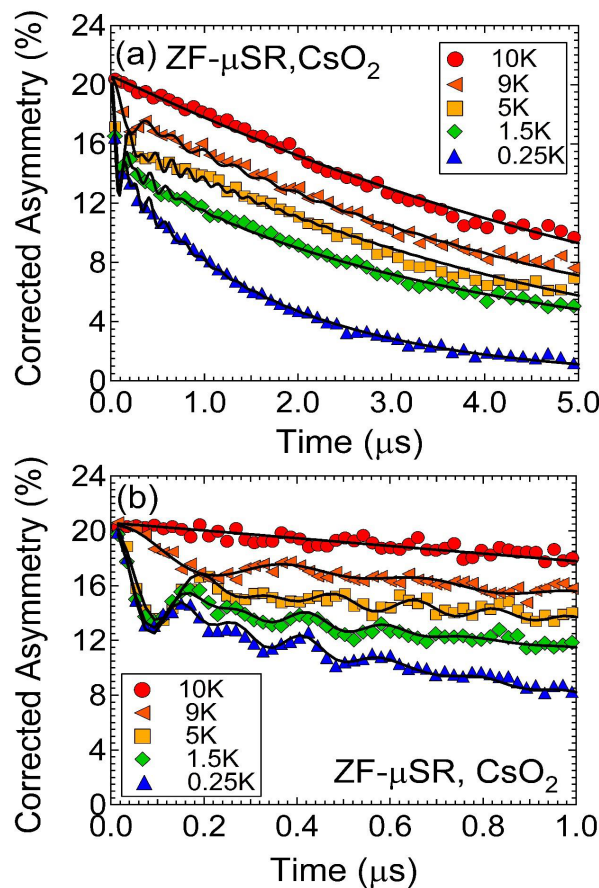


Fig. 5.26. CsO₂ の ZF- μ SR 時間スペクトル (a) $\sim 5\mu\text{sec}$. の時間領域, (b) $\sim 1\mu\text{sec}$. の時間領域. 各温度のデータの黒線は 5.3 式によるフィッティング。

Fig. 5.26(b) に示すように μ SR 信号には beating が確認されている。これは、ミュオン歳差運動の周波数が複数あることを示しており、ミュオンが静止する内部磁場の異なるサイトが複数あることに対応する。これを明確に示すために、0.3 K における時間スペクトルを高速フーリエ変換解析する

と、最低2つの内部磁場の存在が見出される。時間スペクトルから、より詳細な情報を得るため、以下の式で解析した。

$$A(t) = A_1 \exp(-\lambda_1 t) \cos(\omega_1 t + \phi_1) + A_2 \exp(-\lambda_2 t) \cos(\omega_2 t + \phi_1) + A_3 \exp(-\lambda_3 t) \quad (5.3)$$

ここで、 $A_i (i = 1, 2, 3)$ は非対称性パラメータ、 $\lambda_i (i = 1, 2, 3)$ は歳差運動の緩和時間、 $\omega_i (i = 1, 2)$ は歳差運動の周波数、 $\phi_i (i = 1, 2)$ は歳差運動の位相である。Fig. 5.27(a) に A_i の温度依存性、(b) に λ_i の温度依存性を示す。Fig. 5.27(c) に内部磁場 H_{int} の温度依存性を示す。それぞれのサイトの内部磁場は低温で飽和しており、 $H_{\text{int}1} \sim 540$ G、 $H_{\text{int}2} \sim 390$ G と求められる。これらの内部磁場は 10 K 付近から発達し始め、この温度は磁化率で観測された磁気相転移温度 T_N と一致する。したがって、 CsO_2 の磁氣的基底状態は 3 次元反強磁性秩序相であることが明確となった。この μSR 実験はゼロ磁場で行っており、3 次元反強磁性秩序相は NMR 実験で提案された磁場誘起秩序ではなく、 O_2 分子上の電子スピンの自発的な秩序によるものであると結論できる [35]。

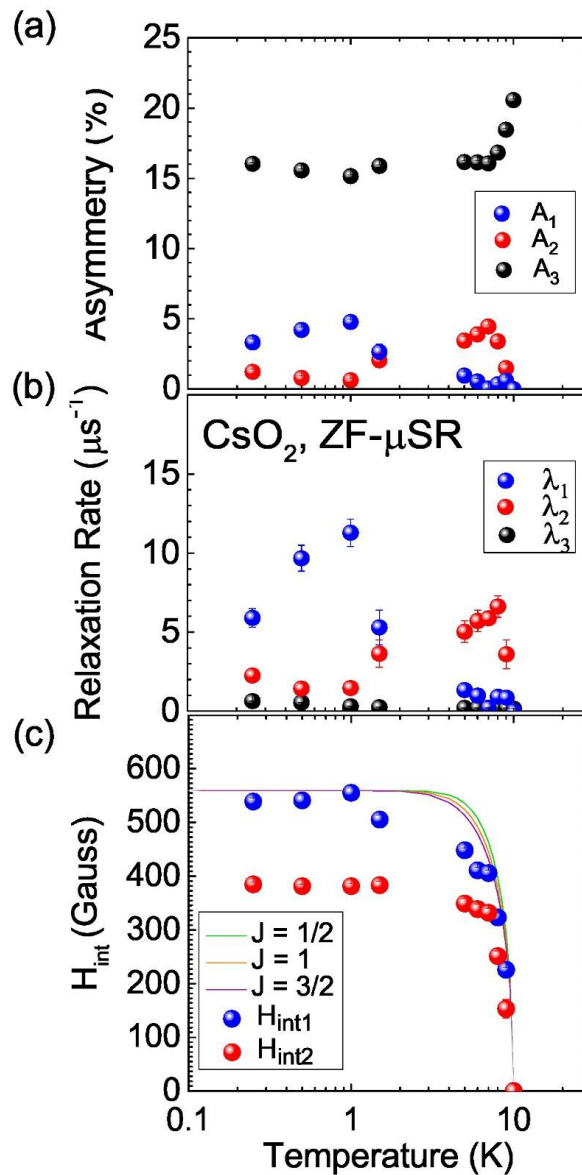


Fig. 5.27. CsO_2 の (a) 非対称度 A_i の温度変化、(b) 緩和時間 λ_i の温度変化、(c) 各サイトの内部磁場 $H_{\text{int}i}$ の温度変化

次に, T_N 以下の非対称度 A_i から, 磁気秩序相の体積分率 f_{mag} を以下の式を用いて求めた [102].

$$f_{mag} = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{A_3}{A_{tot}} \right) \quad (5.4)$$

$$A_{tot} = \sum_{i=1}^3 A_i$$

その結果, f_{mag} が T_N 以下では ~ 0.4 と見積もられ, これは結晶全体の 40% 程度しか, 長距離磁気秩序が発達していないことを示している [80]. つまり, 長距離磁気秩序しないスピンのかなり多く残っていることを示している. 試料にこれほど多くの秩序化しない領域が生じることは, 磁化過程でほぼ O₂ 分子あたりの磁化が飽和するような振る舞いが観測されており, 試料の質では説明できない. これは大変興味深い結果であるが, 現状では, この無秩序領域の起源は明確になっていない. 一方, 後述する RbO₂ では f_{mag} はほぼ 100% と見積もられている. 結晶構造の節でも示したように CsO₂ の場合, 低温まで O₂ 分子の揺らぎが残っていることや, スピン系の次元性などが関連しているかもしれない.

5.2.2 RbO₂

RbO₂ の磁化率の温度依存性

RbO₂ の粉末試料の磁化率の温度依存性を測定した. 測定磁場は, どちらも 0.1 T であり, 測定温度範囲は 2 - 300 K である. 磁場中冷却 (Field cooling; FC) した試料を, 温度の上昇 (heating), 下降 (cooling) の条件で測定した.

Fig.5.28 に RbO₂ の磁化率の温度依存性を示す. CsO₂ と同じく, 低温で Curie tail が観測されないことから, X 線回折実験から確認されたように常磁性不純物は含んでおらず, 試料純度が高いことが確認できる. Fig.5.28(a) に示すように, 20 K 付近まで温度の減少とともに, 磁化率が増加する常磁性的な振る舞いを示す. 一方, RbO₂ では CsO₂ のようなブロードな極大は観測されない. より低温では, Fig.5.28(d) に示したように, $T_N \sim 15$ K に磁化率の異常が観測される.

Fig. 5.28(b), (c) に温度領域を分けて, χT - T 曲線のグラフを示した. χT では明確ではないが, χT - T から Phase II (tetragonal 構造) から Phase III (orthorhombic 構造) への構造相転移温度 $T_1^{\text{Rb}} \sim 170$ K 付近, および Phase III から Phase IV (monoclinic 構造) への構造相転移温度 $T_2^{\text{Rb}} \sim 100$ K 付近に磁化率の異常が確認できる. Phase II, III, IV の磁化率の振る舞いを Curie-Weiss 則にフィッティングした. そのフィッティング曲線は Fig. 5.20(b), (c) 中にオレンジ色 (110 - 170 K), 赤色 (180 - 250 K), ピンク色 (50 - 90 K) の線で示している. Curie-Weiss フィッティングから得られた各相の有効磁気モーメント μ_{eff} , Weiss 温度 Θ を Table 5.9 に示す. μ_{eff} が $S = 1/2$ から期待される $1.73 \mu_B$ より大きくなっており, これは軌道の寄与があることを示唆している. Θ は Phase II, III, IV, いずれも負であり, スピン間に反強磁性的な相互作用が働いていることを示しているが, その大きさは各相で大きく変化しない.

Fig. 5.28(d) に示した T_N での磁化率の異常は, 反強磁性秩序によるものであり, 後述する μSR 実験の結果もこれを支持する.

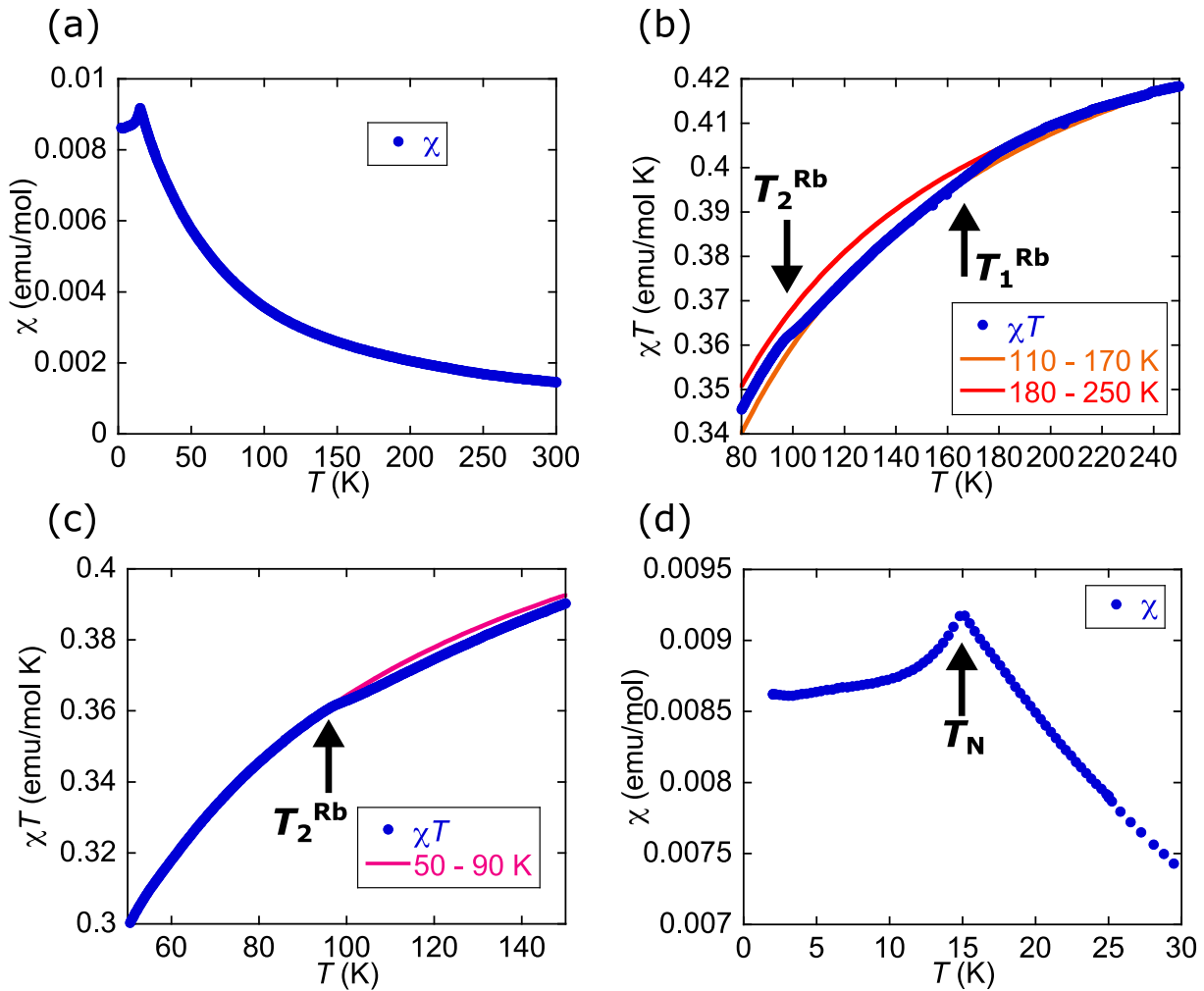


Fig. 5.28. RbO_2 の磁化率の温度依存性. (a) χ - T , (b), (c) χT - T と Curie-Weiss フィッティング, (d) T_N 付近の拡大

Table 5.9. RbO_2 の常磁性領域の有効磁気モーメント μ_{eff} , Weiss 温度 Θ

Phase	μ_{eff} (μ_B)	Θ (K)
II	1.93	-26.5
III	1.94	-30.9
IV	1.92	-27.6

RbO_2 における 3 次元磁気秩序相の温度磁場相図

Fig. 5.29(a) に RbO_2 の磁化の温度変化を 0.5 T から 6 T の各磁場で測定した結果を示す [103]. T_N 以下で磁化率が 1.5 T までは温度の減少に伴って減少しているが, 2 T 以上では増加している. この結果は, T_N 以下の低温でスピフロップ (SF) 転移が生じることを示唆しており, その SF 臨界磁場 H_{SF} は 2 T 付近にあると考えられる. RbO_2 で観測された T_N 以下の磁化率の磁場依存性は, 単純な一軸異方性のみでは説明できず, 強磁場低温で磁化が増加する振る舞いが観測され, これは弱強磁性による磁化の存在を示唆している. Fig. 5.29(b) に示した各磁場の磁場微分磁化率の温度変化

から T_N の変化を求めた。磁場微分磁化率の信号は磁場の上昇に伴い低温側へシフトし、2.5 T を境に再び高温側へシフトしていることがわかる。この変化は CsO₂ と同様である。

温度を固定し、各温度で磁化の磁場変化を測定した結果を Fig.5.30(a) に示す。 T_N 以上の 20 K における磁化曲線は 5 T まで、直線で増加するのに対し、 T_N 以下の磁化曲線は 2 T 付近から、傾きが変わり、5 T まで磁化が増加する。 Fig. 5.30(b) に磁場微分磁化の磁場変化を示す。 T_N 以下で、磁場微分磁化の 2.5 T 付近に信号が現れている。この信号は温度の上昇に伴って高温側へシフトし、 T_N 以上の高温では消失する。したがって、 $H_{SF} = 2 \sim 2.5$ T で SF 転移が生じていることを示している。各温度の磁場微分磁化に信号の現れる磁場を H_{SF} とした。以上の結果から、温度磁場相図が Fig.5.31 のようになった。図中の AF1 は反強磁性相、AF2 はスピントロップ相、PM は常磁性相を表している。この相図は、 Fig. 5.23 に示した CsO₂ のものとよく似ている。

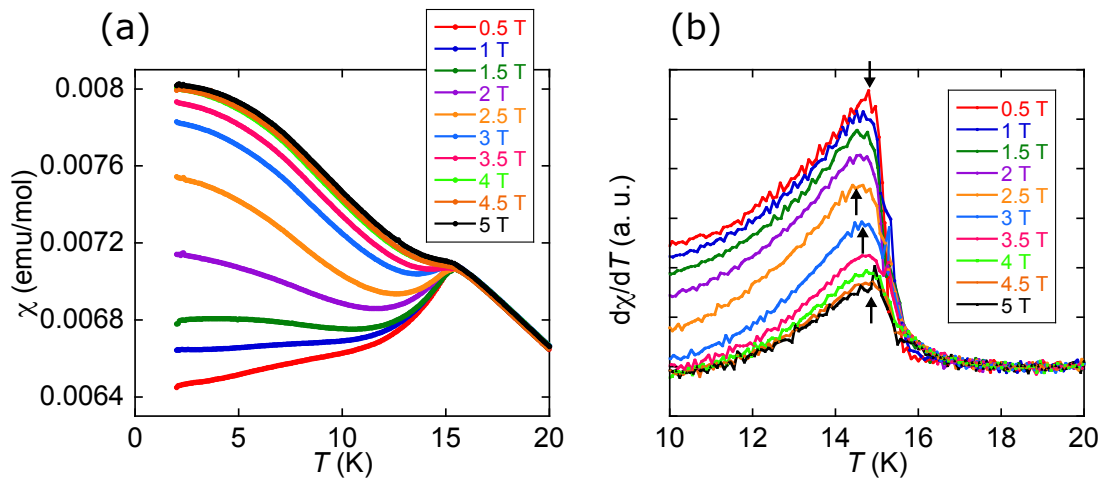


Fig. 5.29. RbO₂ の T_N 付近の (a) 各磁場における磁化率の温度変化, (b) 磁場微分磁化率の温度変 [103]. 矢印で示した位置が各磁場における T_N である。

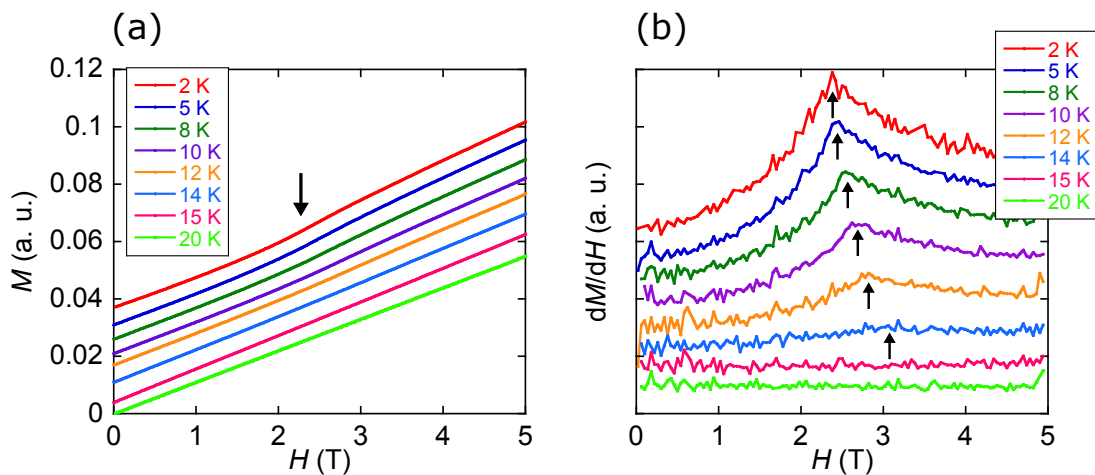


Fig. 5.30. RbO₂ の T_N 以下の (a) 各温度における磁化の磁場変化, (b) 各温度における磁場微分磁化の磁場変化 [103]. 矢印で示した位置が各温度における臨界磁場 H_{SF} である。

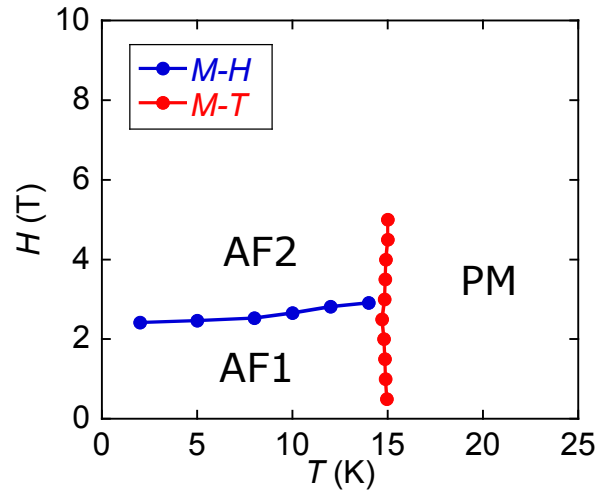


Fig. 5.31. RbO_2 の T_N 付近における温度磁場相図 [103]. 赤丸は磁化の温度変化から得られた各磁場における T_N , 青丸は磁化の磁場変化から得られた各温度における H_{SF} である. PM は常磁性相, AF1 は反強磁性相, AF2 はスピントロップ相を表す.

RbO_2 の強磁場磁化過程

RbO_2 の粉末試料の 60 T までの強磁場磁化過程を測定した. RbO_2 では 4.2 K のみ測定した.

Fig. 5.32 に RbO_2 の 4.2 K における強磁場磁化過程を示す. CsO_2 と異なり, up-turn は確認されない. また, 一般的な 3 次元反強磁性体のように, 磁場に対して線形に変化する磁化曲線とも異なり, 現状ではこの磁化曲線の振る舞いは説明することができていない. 一方, RbO_2 では 60 T でも O_2^- 分子あたりの磁化は $\sim 0.6 \mu_B$ であり, 飽和しないことがわかる. この磁化を直線で外挿して, $M = 1 \mu_B$ になる磁場を見積もると, ~ 100 T となる. この結果は, スピン間の磁気相互作用が CsO_2 より強いことを示唆している.

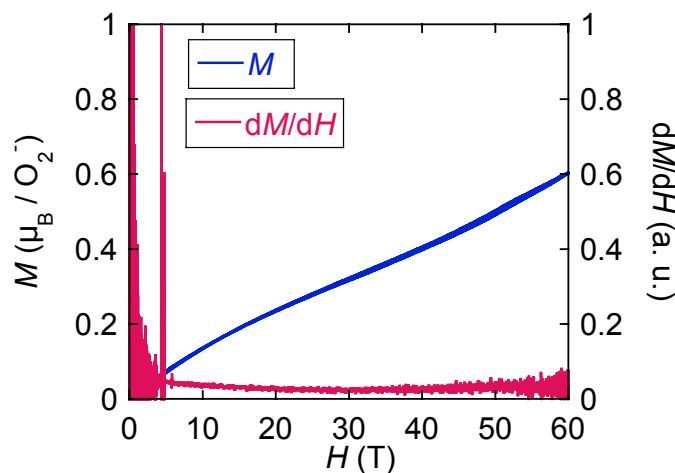


Fig. 5.32. RbO_2 の 4.2 K における強磁場磁化過程

RbO₂ における μ SR 実験による 3 次元磁気秩序の観測

共同研究者の Fahmi Astuti 博士および渡邊博士によって、RIKEN RAL および PSI にて RbO₂ の μ SR の実験が行われた。実験の詳細は、Fahmi Astuti 博士の学位論文 [80] および論文 [104] に記載されている。

Fig. 5.33 に、連続ミュオンビームを用いて複数の温度で測定した RbO₂ のゼロ磁場 (ZF) μ SR 信号の時間スペクトルを示す。16 K における μ SR 信号は長い緩和時間を示し、ミュオンが静止するサイトでの静的な核双極子磁場分布によって緩和することを示している。温度が減少すると、 μ SR 信号が変化し、おおよそ 15 K 以下でミュオン歳差運動による信号が現れる。さらなる温度の減少によってミュオン歳差運動の周波数が大きくなるのがわかる。これは、ミュオンサイトでの内部磁場 H_{int} が発達することを示している。この結果は O₂ 分子上の電子スピンの長距離秩序の形成を示す。

Fig. 5.33 に示すように μ SR 信号には beating が確認されている。これは、ミュオン歳差運動の周波数が複数あることを示しており、ミュオンが静止する内部磁場の異なるサイトが複数あることに対応する。これを明確に示すために、2 K における時間スペクトルを高速フーリエ変換解析すると、最低 2 つの内部磁場の存在が見出される [80]。時間スペクトルから、より詳細な情報を得るため、(5.3) 式で解析した。

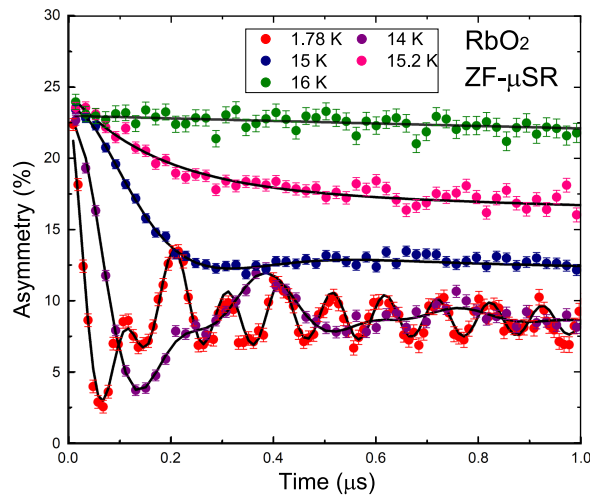


Fig. 5.33. RbO₂ の ZF- μ SR 時間スペクトル [80, 104]. 各温度のデータの黒線は (5.3) 式によるフィッティング。

Fig.5.34 に各ミュオン静止サイト ($i = 1, 2$) の内部磁場 H_{inti} の温度依存性を示す。それぞれのサイトの内部磁場は、低温で $H_{\text{int}1} \sim 723$ G, $H_{\text{int}2} \sim 340$ G と求められる。この結果を以下の式でフィッティングした [105]。

$$H_{\text{int}}(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_N} \right)^\alpha \right]^\beta \quad (5.5)$$

磁気相転移温度 $T_N = 15.1$ K, $\beta = 0.36$, $\alpha = 2.88$ であると見積もられた。この温度は磁化率で観測された磁気相転移温度 T_N と一致する。したがって、RbO₂ の磁氣的基底状態は 3 次元反強磁性秩序相であることが明確となった。

次に, A_i から, (5.4) 式を用いて磁気秩序相の体積分率 f_{mag} を求めると, T_N 以下で $f_{mag} \sim 1$ へと飽和することがわかった [80]. これは, 結晶全体に長距離磁気秩序が発達していることを示しており, CsO_2 とは異なっている.

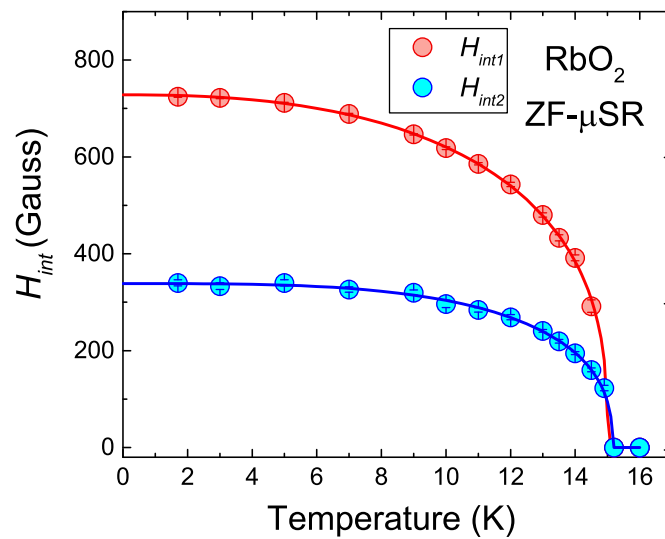


Fig. 5.34. RbO_2 の各サイトの内部磁場 H_{inti} の温度変化 [80, 104]. 赤丸はサイト 1 の内部磁場, 青丸はサイト 2 の内部磁場である. 各データのフィッティング曲線は (5.5) 式によるものである.

5.3 Discussion

CsO₂ と RbO₂ の結晶構造と磁性についてまとめる.

- アンモニアを溶媒として用いる方法で CsO₂ および RbO₂ の粉末試料を合成した. 粉末放射光 X 線回折実験から, 純良な試料であることを確認した. 主な相は CsO₂, RbO₂ であり. 微量の不純物は CsOH·H₂O, RbOH·H₂O であった. これらは不対電子を持たないため, 磁性には影響しない.
- CsO₂ では, $T_1^{\text{Cs}} = 150$ K において, tetragonal 構造から orthorhombic 構造への結晶構造の変化を観測した. $T_2^{\text{Cs}} \sim 70$ K 以下で, 超格子反射の 2θ が跳ぶ様子が観測されたが, 明確な構造変化を示すような基本反射の変化は観測されず, 平均的に orthorhombic 構造である.
- RbO₂ では, $T_1^{\text{Rb}} = 170$ K で, tetragonal 構造から orthorhombic 構造への結晶構造の変化, $T_2^{\text{Rb}} \sim 100$ K で, orthorhombic 構造から monoclinic 構造への結晶構造の変化を観測した.
- CsO₂ および RbO₂ の各相の結晶構造解析を行い, 各結晶構造, その格子定数および各構造パラメータを求めた. Phase II は tetragonal 構造 ($I4/mmm$) であり, Cs, Rb 原子の作る八面体が c 軸方向に伸びているが, ab 面内では等方的である. よって, O₂ 分子上の π^* 軌道の縮退が解けず, 軌道の選択は生じないと考えられる.
- Phase III では, orthorhombic 構造 ($Immm$) であり, Cs, Rb 原子の作る八面体は a 軸方向に短く, b 軸方向に長い. この八面体の歪みによって, O₂ 分子上の π^* 軌道の縮退が解け, a 軸方向に軌道の選択が生じると考えられる.
- RbO₂ の Phase IV では monoclinic 構造 ($I2/m$) であり, Rb の作る八面体が $[110]$ 方向に縮み, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に伸びている. この八面体の歪みによって, $[110]$ 方向に軌道の選択が生じると考えられる.
- CsO₂ では, O 原子の原子変位パラメータ U_O が RbO₂ と比べて大きく, O₂ 分子の平均位置から揺らぎが大きいことがわかった. CsO₂ と RbO₂ の c 軸長および O₂ 分子内の O 原子間距離 $d_{\text{O-O}}$ の変化の違いは, この揺らぎのために生じていると考えられる. RbO₂ では O₂ 分子が静的に平均位置にある構造であるが, CsO₂ では O₂ 分子の揺らぎが大きく, 低温でもその揺らぎが残っている.
- CsO₂ の磁化率の温度依存性から, Phase II から III への構造相転移温度 $T_1^{\text{Cs}} = 150$ K 付近, $T_2^{\text{Cs}} = 70$ K 付近, $T_N \sim 10$ K に磁化率の異常が観測された. T_N は反強磁性転移温度である. また, $T_{\text{max}} \sim 28$ K に磁化率の極大が観測され, 低次元性を示している.
- RbO₂ の磁化率の温度依存性から, Phase II から III への構造相転移温度 $T_1^{\text{Rb}} = 170$ K 付近, Phase III から IV への構造相転移温度 $T_2^{\text{Rb}} = 100$ K 付近, $T_N \sim 15$ K 磁化率の異常が観測された. T_N は反強磁性転移温度である. また, CsO₂ のような磁化率にブロードな極大は観測されない.
- CsO₂, RbO₂ における温度磁場相図を決定した. スピンフロップ磁場 H_{SF} はそれぞれ, ~ 3 T, ~ 2.5 T であり, 温度磁場相図は, どちらも一軸異方性反強磁性体のものと一致している.
- CsO₂ の強磁場磁化過程の結果, 1.3 K の磁化過程の振る舞いは低次元系に特有の up-turn を示しており, 約 60 T で O₂⁻ あたりの磁化が $1 \mu_B$ に飽和した. $S = 1/2$, 1 次元 Heisenberg 反強磁性体の厳密解の磁化曲線と比較した. $J/k_B = 19.3$ K の厳密解では $H_C = 45$ T 付近

までよく一致しているが、飽和磁場付近では一致しない。

- RbO₂ では 4.2 K の強磁場磁化過程の結果、CsO₂ のような up-turn は観測されない。また、一般的な 3 次元反強磁性体のように、磁場に対して線形に変化する磁化曲線とも異なっている。
- CsO₂ および RbO₂ の μ SR の結果、内部磁場 H_{int} の発達し始める温度が磁化率に現れている磁気転移温度 T_N と一致しており、磁氣的基底状態は 3 次元反強磁性秩序相であることが明確になった。一方で、磁気秩序相の体積分率 f_{mag} を計算すると、RbO₂ では $f_{\text{mag}} \sim 100\%$ であるのに対し、CsO₂ では $f_{\text{mag}} \sim 40\%$ であった。このことは、CsO₂ では長距離磁気秩序していないスピンの残っていることを示しており、O₂ 分子の揺らぎ、スピン系の低次元性が関連しているかもしれない。

第 1 章に示したように、KO₂ では、 ab 面内で強磁性的、面間で反強磁性的にスピンの揃った A 型の反強磁性磁気構造が報告されている [54]。KO₂ では、反強磁性相の結晶構造は triclinic 構造であるが、そこでは O₂ 分子が tetragonal 構造の [110] 方向に 30° 傾き、 ab 面内で強磁性的な軌道秩序 (FO) が生じると考えられている。このモデルでは ab 面内で O₂-K-O₂ の 90° の角度を持った超交換相互作用が生じ、面間の [111] 方向の O₂-O₂ (L 型の配列) の直接の交換相互作用が生じる [59]。その結果、面内で強磁性的な相互作用、面間で反強磁性的な相互作用が生じると報告されている。この結果は磁気構造と一致する。

KO₂ で報告されている monoclinic 構造は $C2/c$, b -unique の構造であり、RbO₂ の monoclinic の構造とは異なる [43]。なお、RbO₂ の monoclinic 相を、KO₂ と同じ構造を用いて解析したが、本章で述べた構造より収束が悪かった。したがって、本章で述べた結晶構造を用いて、RbO₂ の磁気相互作用について考察する。この構造において、最近接の O₂-O₂ 間は a 軸方向であり、4.11 Å である。次近接は b 軸方向で 4.15 Å であり、次々近接は [111] 方向で、その距離は ~ 4.5 Å である。また、Rb-O₂ の距離は [110] 方向で 2.91 Å, [1 $\bar{1}$ 0] 方向で 2.935 Å, c 軸方向で 3.5 Å である。

結晶格子の歪みから、Fig. 5.35 に示すように軌道は [110] 方向に選択され、 ab 面内で強磁的に軌道が揃う。O₂-O₂ の最近接の磁気交換相互作用を J_1 , 次近接を J_2 , 次々近接 (ab 面間) を J_3 とする。O₂-Rb-O₂ のパスで最近接となる磁気相互作用を J_4 とする。Rb-O₂ 間の [110] 方向のパスを A, [1 $\bar{1}$ 0] 方向を B, c 軸方向を C とする。

まず、 ab 面内の磁気相互作用を考える。 J_4 は ab 面内で [110] 方向に $\pi^*(\text{O}_2)-p_z(\text{Rb})-\pi^*(\text{O}_2)$ の 180° の超交換相互作用であり、Kanamori-Goodenough 則から反強磁性的な相互作用となる [66]。 J_1 , J_2 を Fig. 5.35(a) の A-B のパスで考えると、A と B のなす角 θ_{AB} は 90° に近く、 ab 面内の $\pi^*(\text{O}_2)-p_z(\text{Rb})-\pi^*(\text{O}_2)$ の $\sim 90^\circ$ の超交換相互作用とすると、強磁性的な相互作用となる。一方、 J_1 では $\theta_{AB} < 90^\circ$, J_2 では $\theta_{AB} > 90^\circ$ である。 J_4 を反強磁性的、 J_1 , J_2 を強磁性的とすると、相互作用がフラストレートする。

次に、面間の磁気相互作用を考える。 J_3 を Fig. 5.35(b) の A-C のパスで考えると、A と C のなす角は 90° であり、 $\pi^*(\text{O}_2)-p_z(\text{Rb})-\pi^*(\text{O}_2)$ の 90° の超交換相互作用から、強磁性的な相互作用になる。しかし、 J_4 による反強磁性的な内部磁場によって、 J_3 は弱くなると考えられる。以上で、RbO₂ における磁気相互作用のパスについて考察した。今後、磁気構造を中性子散乱などで明らかにする必要がある。

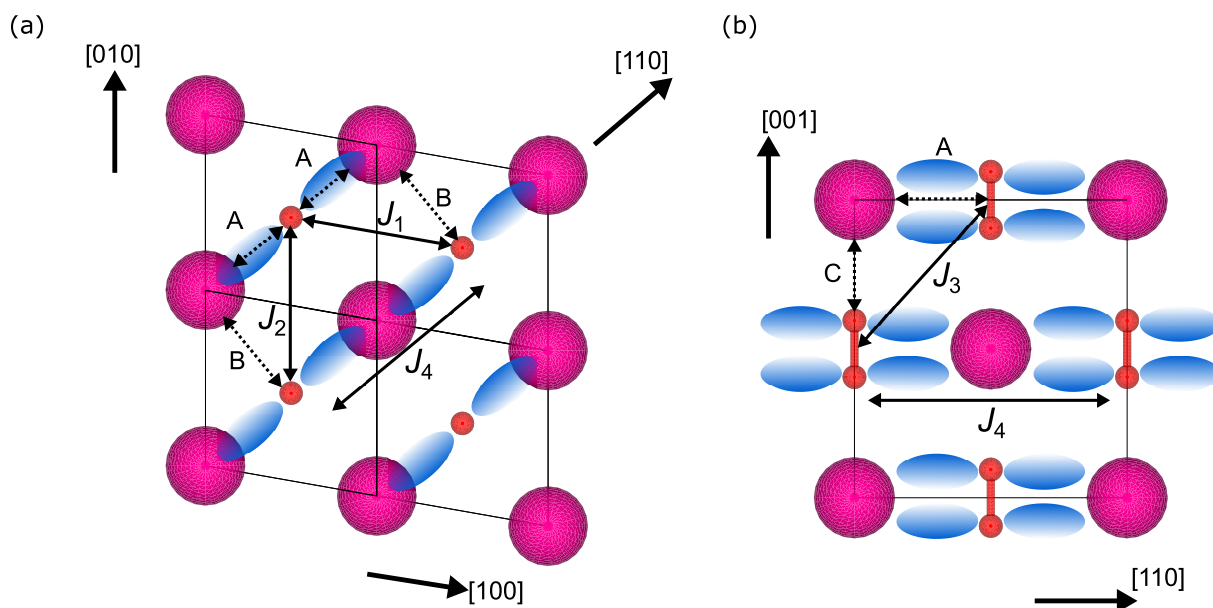


Fig. 5.35. RbO₂ における軌道秩序と磁気相互作用のパス. (a)*ab* 面内の磁気相互作用, (b) 面間の磁気相互作用. 青色の楕円で軌道を表した. O₂-O₂ の最近接の磁気相互作用を J_1 , 次近接を J_2 , 次々近接を J_3 で示し, O₂-Rb-O₂ の最近接の磁気相互作用を J_4 で示した. Rb-O₂ 間の [110] 方向のパスを A, [1 $\bar{1}$ 0] 方向を B, *c* 軸方向を C で表した.

CsO₂ では 1 次元磁性が観測されており, 本研究からも 1 次元反強磁性であることを確認した. 一方で, 低温の結晶構造は orthorhombic 構造であり, この構造では 1 次元性は生じず, より低対称の構造になると考えられる. Riyadi らの Raman 散乱の結果, 70 K 以下で O₂ の libration モード, および格子振動が観測されている [34]. この結果から, 1 次元磁性のモデルとして $a \times 2b \times 2c$ の超格子構造と提案されているが, 本研究の結果, 70 K 以下で明確な構造変化は観測されず, 結晶構造変化を明らかにできなかった.

第6章

結論

本研究では、アルカリ超酸化物 AO_2 を対象として、磁性および結晶構造に関して研究を行った。以下で、本研究から明らかになったことをまとめて示す。

第3章では試料合成について述べた。

AO_2 合成のための合成ライン、合成容器の作製を行い、本研究室における合成方法を確立した。 NH_3 を溶媒とした合成方法で、 CsO_2 、 RbO_2 の試料合成を行った。また、 NaO_2 では、 NH_3 に CH_3NH_2 加えた混合液を溶媒に使用し、合成を行った。 NH_3 と CH_3NH_2 の混合比、 O_2 ガス量のパラメータ、反応温度、反応時間を調整し、最適な合成条件を見つけ出し、純良試料の合成に成功した。

第4章では NaO_2 の逐次構造相転移と磁性について述べた。

NaO_2 の粉末放射光 XRD 実験、結晶構造解析の結果、 $T_{S2} = 200 \text{ K}$ における Phase II Cubic($Pa\bar{3}$) から Phase III orthorhombic($Pnmm$) の構造変化で、 O_2^- 分子を囲んだ Na 原子を頂点とする八面体に歪みが生じることがわかった。この歪みの結果、Phase III では O_2^- 分子上の π^* 軌道の縮退が解かれ、 c 軸方向に軌道の選択が生じると考えられる。

Phase I, II の磁化率の温度依存性は Curie-Weiss 則に従い、 $S = 1/2$ の局在スピン系であることが確認された。Phase III では磁化率が温度の下降とともに減少しており、低次元反強磁性体の振る舞いだと考えられるが、通常の Bonner-Fisher 曲線、2次元格子模型では再現しなかった。磁気交換相互作用 J の温度依存性を取り込んだモデルを考えることで、Phase III の磁化率を再現することができた。この低次元磁性は軌道秩序によって1次的に磁気交換相互作用が発達したためだと考えられる。

$T_{S3} = 35 \text{ K}$ 以下の Phase IV では、磁化率が急激に (指数関数的に) 減少する様子が観測された。磁気秩序が ESR, μSR 実験において観測されないことから、 NaO_2 の磁氣的基底状態が非磁性状態であることが明らかになった。また、 4.2 K における強磁場磁化過程から、非磁性状態から磁気状態への臨界磁場が 30 T 付近に存在することがわかった。

中性子非弾性散乱実験から、スピン励起の直接観測に成功し、 T_{S3} 以下で $\Delta \sim 9 \text{ meV}$ のギャップが存在することがわかった。一方で、磁化率、 μSR から得られたギャップの大きさは $\Delta/k_B \sim 50 \text{ K}$ であり、 Δ の大きさが中性子非弾性散乱と2倍程度異なる。理由は現状ではわからないが、磁気測定で観測される励起とは異なる励起を観測している可能性がある。

NaO_2 の非磁性状態の起源を明らかにするため、比熱の温度変化、 T_{S3} における結晶構造、対称性の変化を調べた。まず、比熱の温度変化測定の結果から、 T_{S3} 付近に異常が観測され、相転移の存在

が示唆された。粉末・単結晶放射光 X 線回折実験, 粉末中性子弾性散乱実験の結果, T_{S3} 以下で明確な構造変化は観測されなかった。一方で, Raman 散乱実験からは T_{S3} 以下で新たな信号が明瞭に観測され, 対称性の変化が生じていることが明らかになった。したがって, これらの結果から, NaO_2 の非磁性状態の起源が spin Peierls 転移であると結論した。

第5章では, CsO_2 と RbO_2 の逐次構造相転移と磁性について述べた。

CsO_2 , RbO_2 の粉末放射光 XRD 実験および結晶構造解析の結果, それぞれ, $T_1^{\text{Cs}} = 150 \text{ K}$, $T_1^{\text{Rb}} = 170 \text{ K}$ で tetragonal($I4/mmm$) から orthorhombic($Immm$) への構造変化が生じていることがわかった。この構造変化で, O_2 を囲む Cs, Rb 原子の作る八面体が歪むことで, O_2 分子上の π^* 軌道の縮退が解け, 軌道の選択が生じると考えられる。また, CsO_2 では低温でも orthorhombic の構造であるが, RbO_2 では $T_2^{\text{Rb}} \sim 100 \text{ K}$ で orthorhombic から monoclinic($I2/m$) への構造変化が生じ, Rb の作る八面体が $[110]$ 方向に縮み, $[\bar{1}10]$ 方向に伸び, より低対称になることがわかった。したがって, この結晶構造の違いによって, 異なる軌道秩序が生じた結果, CsO_2 では低次元的な磁性, RbO_2 では 3 次元的な磁性といった違いが生じていると考えられる。また, O 原子の原子変位パラメータ U_O の解析から, CsO_2 では低温でも O_2^- 分子の揺らぎが残っていることが明らかになった。一方で, CsO_2 の 70 K 以下の構造変化は明確に観測されず, その結晶構造を明らかにすることはできなかった。

CsO_2 , RbO_2 の磁気測定の結果, 低温の温度磁場相図が明らかになった。これらの温度磁場相図は 1 軸異方性の反強磁性体であることを示している。また, CsO_2 , RbO_2 の ZF- μSR 実験から, T_N 以下で磁気秩序が生じており, 磁氣的基底状態が 3 次元反強磁性秩序相であることが明らかになった。一方で, 磁気秩序相の磁気体積分率が RbO_2 では 100% であるのに対し, CsO_2 は 40% であった。このことは CsO_2 では長距離磁気秩序していないスピンの残っていることを示しており, O_2^- 分子の揺らぎ, スピン系の低次元性が関連している可能性がある。

CsO_2 の 1.3 K の強磁場磁化過程の結果, 低次元系に特有の up-turn が観測され, CsO_2 の 1 次元性が明確に明らかになった。また, 約 60 T で O_2^- あたりの磁化が $1 \mu_B$ に飽和することがわかった。一方, RbO_2 では 4.2 K の強磁場磁化過程の結果, CsO_2 のような up-turn は観測されず, 60 T でも磁化は飽和しない。

本研究の結果, NaO_2 , RbO_2 および CsO_2 の低温の磁氣的基底状態が非磁性相, 3 次元反強磁性秩序相であることが明らかになった。特に NaO_2 の磁氣的基底状態が非磁性であることを初めて明らかにした。これらの多彩な磁気相は, 各 AO_2 の結晶構造の違いによって, 異なる分子配列および軌道秩序パターンが形成された結果, 生じていると考察した。したがって, AO_2 の磁性は, スピンと格子, 分子配列, 軌道の自由度が密接に結合した結果, 生じていることが明らかになった。

AO_2 は多自由度密接に結合しているため, 非常に微妙な構造変化で磁性の違いが生じている。今後, 静水圧, 化学圧力 (置換系・混晶系) によって結晶格子を変化させることで, 多自由度による多彩な物性が発現し, 多自由度と物性の関係がより明らかになるであろう。

参考文献

- [1] M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa, and M. Kinoshita. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 67, pp. 746–748, (1991).
- [2] J. C. Bonner and M. E. Fisher. *Phys. Rev.*, Vol. 135, p. A640, (1964).
- [3] F. D. M. Haldane. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 45, No. 16, pp. 1358–1362, (1980).
- [4] J. W. Bray, H. R. Hart, L. V. Interrante, I. S. Jacobs, J. S. Kasper, G. D. Watkins, S. H. Wee, and J. C. Bonner. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 35, No. 11, pp. 744–747, (1975).
- [5] E. Pytte. *Phys. Rev. B*, Vol. 10, pp. 4637–4642, (1974).
- [6] Q. Liu, S. Ravy, J.P. Pouget, C. Coulon, and C. Bourbonnais. *Synth. Met.*, Vol. 56, No. 1, pp. 1840 – 1845, (1993). Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM'92).
- [7] S. Huizinga, J. Kommandeur, G. A. Sawatzky, B. T. Thole, K. Kopinga, W. J. M. de Jonge, and J. Roos. *Phys. Rev. B*, Vol. 19, pp. 4723–4732, (1979).
- [8] M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 70, p. 3651, (1993).
- [9] R. Rückamp, J. Baier, M. Kriener, M. W. Haverkort, T. Lorenz, G. S. Uhrig, L. Jongen, A. Möller, G. Meyer, and M. Grüninger. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, p. 097203, (2005).
- [10] M. Isobe and Y. Ueda. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 65, No. 5, pp. 1178–1181, (1996).
- [11] N. Wada, T. Kobayashi, H. Yano, T. Okuno, A. Yamaguchi, and K. Awaga. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 66, No. 4, pp. 961–964, (1997).
- [12] C. Uyeda, K. Sugiyama, and M. Date. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 54, No. 3, pp. 1107–1115, (1985).
- [13] G. C. DeFotis. *Phys. Rev. B*, Vol. 23, pp. 4714–4740, (1981).
- [14] E. Kanda, T. Haseda, and A. Ötsubo. *Physica*, Vol. 20, No. 1, pp. 131–132, (1954).
- [15] M. C. van Hemert, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 51, pp. 1167–1170, (1983).
- [16] Paul E. S. Wormer and Ad van der Avoird. *J. Chem. Phys.*, Vol. 81, No. 4, pp. 1929–1939, (1984).
- [17] B. Bussery, S. Ya. Umanskii, M. Aubert - Frécon, O. Bouty. *J. Chem. Phys.*, Vol. 101, No. 1, pp. 416–423, (1994).
- [18] 野村肇宏. PhD thesis, 東京大学大学院新領域創成科学研究科, (2015).
- [19] M. Santoro, E. Gregoryanz, H.-K. Mao, and R. J. Hemley. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, p. 265701, (2004).
- [20] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, J. L. Her, and T. C. Kobayashi. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 112, p. 247201, (2014).

- [21] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, and T. C. Kobayashi. *Phys. Rev. B*, Vol. 92, No. 6, pp. 064109–, (2015).
- [22] T. Nomura, Y. Kohama, Y. H. Matsuda, K. Kindo, and T. C. Kobayashi. *Phys. Rev. B*, Vol. 95, No. 10, pp. 104420–, 03 (2017).
- [23] T. Nomura, Y. H. Matsuda, and T. C. Kobayashi. *Phys. Rev. B*, Vol. 96, No. 5, p. 054439, (2017).
- [24] K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M. I. Eremets, and K. Amaya. *Nature*, Vol. 393, No. 6687, pp. 767–769, (1998).
- [25] Y. Crespo, M. Fabrizio, S. Scandolo, and E. Tosatti. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, Vol. 111, No. 29, p. 10427, (2014).
- [26] M. Hagiwara, M. Ikeda, T. Kida, K. Matsuda, S. Tadera, H. Kyakuno, K. Yanagi, Y. Maniwa, and K. Okunishi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 83, No. 11, p. 113706, (2014).
- [27] T. C. Kobayashi, A. Matsuo, M. Suzuki, K. Kindo, R. Kitaura, R. Matsuda, and S. Kitagawa. *Prog. Theoretical Phys. Supplement*, Vol. 159, pp. 271–279, (2005).
- [28] A. Hori, T. C. Kobayashi, A. Matsuo, K. Kindo, R. Matsuda, and S. Kitagawa. *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 200, No. 2, p. 022018, (2010).
- [29] A. Hori, T. C. Kobayashi, Y. Kubota, A. Matsuo, K. Kindo, J. Kim, K. Kato, M. Takata, H. Sakamoto, R. Matsuda, and S. Kitagawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 82, No. 8, p. 084703, (2013).
- [30] K. Nozawa, N. Shima, and K. Makoshi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 71, No. 2, pp. 377–380, (2002).
- [31] T. Masuda, S. Takamizawa, K. Hirota, M. Ohba, and S. Kitagawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 77, No. 8, p. 083703, (2008).
- [32] K. M. Ervin, I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons, and W. C. Lineberger. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 107, No. 41, pp. 8521–8529, (2003).
- [33] W. Hesse, M. Jansen, and W. Schnick. *Prog. Solid State Chem.*, Vol. 19, No. 1, p. 47, (1989).
- [34] S. Riyadi, B. Zhang, R. A. de Groot, A. Caretta, P. H. M. van Loosdrecht, T. T. M. Palstra, and G. R. Blake. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 108, p. 217206, (2012).
- [35] M. Klanjšek, D. Arčon, A. Sans, P. Adler, M. Jansen, and C. Felser. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 115, p. 057205, (2015).
- [36] J. Lu, Y. Jung Lee, X. Luo, K. Chun Lau, M. Asadi, H.-H Wang, S. Brombosz, J. Wen, D. Zhai, Z. Chen, D. J. Miller, Y. Sub Jeong, J.-B. Park, Z. Zak Fang, B. Kumar, A. Salehi-Khojin, Y.-K. Sun, L. A. Curtiss, and K. Amine. *Nature*, Vol. 529, No. 7586, pp. 377–382, (2016).
- [37] P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vračar, A. K. Dürr, A. Garsuch, J. Janek, and P. Adelhelm. *Nature Materials*, Vol. 12, No. 3, p. 228, (2013).
- [38] S. Yang and D. J. Siegel. *Chem. Mater.*, Vol. 27, No. 11, pp. 3852–3860, (2015).
- [39] B. Lee, D.-H. Seo, H.-D. Lim, I. Park, K.-Y. Park, J. Kim, and K. Kang. *Chem. Mater.*, Vol. 26, No. 2, p. 1048, (2014).
- [40] P. Hartmann, D. Grübl, H. Sommer, J. Janek, W. G. Bessler, and P. Adelhelm. *J. Phys.*

- Chem. C*, Vol. 118, No. 3, p. 1461, (2014).
- [41] P. Hartmann, C. L. L. Bender, J. Sann, A. K. Dürr, M. Jansen, J. Janek, and P. Adelhelm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 15, No. 28, p. 11661, (2013).
- [42] A. Zumsteg, M. Ziegler, W. Känzig, and M. Bösch. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 17, No. 4, pp. 267–291, (1974).
- [43] M. Rosenfeld, M. Ziegler, and W. Känzig. *Helv. Phys. Acta*, Vol. 51, No. 2, p. 298, (1978).
- [44] W. Känzig and M. Labhart. *Journal de Physique Colloques*, Vol. 37, No. C7, pp. C7–39–C7–45, (1976).
- [45] G. F. Carter and D. H. Templeton. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 75, No. 21, pp. 5247–5249, (1953).
- [46] D. H. Templeton and C. H. Dauben. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 72, No. 5, pp. 2251–2254, (1950).
- [47] S. D. Mahanti and G. Kemeny. *Phys. Rev. B*, Vol. 20, pp. 2105–2117, (1979).
- [48] I. V. Solovyev, Z. V. Pchelkina, and V. V. Mazurenko. *CrystEngComm*, Vol. 16, pp. 522–531, (2014).
- [49] M. A. Bösch, M. E. Lines, and M. Labhart. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 45, pp. 140–143, (1980).
- [50] S. C. Abrahams and J. Kalnajs. *Acta Crystallographica*, Vol. 8, No. 8, pp. 503–506, (1955).
- [51] M. Ziegler, H. R. Meister, and W. Känzig. *Helv. Phys. Acta*, Vol. 48, No. 4, p. 599, (1975).
- [52] F. Halverson. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 23, No. 3, pp. 207–214, (1962).
- [53] M. Labhart, D. Raoux, W. Känzig, and M. A. Bösch. *Phys. Rev. B*, Vol. 20, p. 53, (1979).
- [54] H. G. Smith, R. M. Nicklow, L. J. Raubenheimer, and M. K. Wilkinson. *J. Appl. Cryst.*, Vol. 37, No. 3, pp. 1047–1049, (1966).
- [55] M. E. Lines and M. A. Bösch. *Phys. Rev. B*, Vol. 23, No. 1, pp. 263–270, (1981).
- [56] I V Solovyev. *New J. Phys.*, Vol. 10, No. 1, p. 013035, (2008).
- [57] A. K. Nandy, P. Mahadevan, P. Sen, and D. D. Sarma. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 105, No. 5, pp. 056403–, (2010).
- [58] M. Kim and B. I. Min. *Phys. Rev. B*, Vol. 89, No. 12, pp. 121106–, (2014).
- [59] M. Kim, B. H. Kim, H. C. Choi, and B. I. Min. *Phys. Rev. B*, Vol. 81, No. 10, pp. 100409–, (2010).
- [60] G. Kemeny, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, and D. Sahu. *Phys. Rev. B*, Vol. 24, No. 9, p. 5222, (1981).
- [61] S. Tomonaga. *Prog. Theoretical Phys.*, Vol. 5, No. 4, pp. 544–569, (1950).
- [62] T. Knaflič, M. Klanjšek, A. Sans, P. Adler, M. Jansen, C. Felser, and D. Arčon. *Phys. Rev. B*, Vol. 91, p. 174419, (2015).
- [63] H. E. Okur, R. H. Colman, Y. Ohishi, A. Sans, C. Felser, M. Jansen, and K. Prassides. *Inorg. Chem.*, Vol. 59, No. 2, pp. 1256–1264, (2020).
- [64] J. Winterlik, G. H. Fecher, C. A. Jenkins, S. Medvedev, C. Felser, J. Kübler, C. Mühle, K. Doll, M. Jansen, T. Palasyuk, I. Trojan, M. I. Eremets, and F. Emmerling. *Phys. Rev. B*, Vol. 79, No. 21, p. 214410, (2009).
- [65] J. Winterlik, G. H. Fecher, C. Felser, C. Mühle, and M. Jansen. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 129, No. 22, pp. 6990–6991, (2007).

- [66] J. Kanamori. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 10, No. 2, pp. 87–98, (1959).
- [67] H. A. Jahn and E. Teller. *Phys. Rev.*, Vol. 49, p. 874, (1936).
- [68] S. Kadota, I. Yamada, S. Yoneyama, and K. Hirakawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 23, No. 4, pp. 751–756, (1967).
- [69] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 81, pp. 582–585, (1998).
- [70] K. I. Kugel' and D. I. Khomskii. *Sov. Phys. Uspekhi*, Vol. 25, No. 4, pp. 231–256, (1982).
- [71] H. Tou, Y. Maniwa, Y. Iwasa, H. Shimoda, and T. Mitani. *Phys. Rev. B*, Vol. 62, No. 2, pp. R775–R778, (2000).
- [72] S. Margadonna, K. Prassides, H. Shimoda, T. Takenobu, and Y. Iwasa. *Phys. Rev. B*, Vol. 64, p. 132414, (2001).
- [73] K. Ishii, T. Watanuki, A. Fujiwara, H. Suematsu, Y. Iwasa, H. Shimoda, T. Mitani, H. Nakao, Y. Fujii, Y. Murakami, and H. Kawada. *Phys. Rev. B*, Vol. 59, No. 6, pp. 3956–3960, (1999).
- [74] T. Kambe and K. Oshima. *Sci. Rep.*, Vol. 4, No. 1, p. 6419, (2014).
- [75] S. E. Stephanou, William H. Schechter, W. J. Argersinger, and Jacob. Kleinberg. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 71, No. 5, pp. 1819–1821, (1949).
- [76] Il'ya Ivanovich Vol'nov and A. W. Petrocelli. *Superoxides of the Alkali and Alkaline Earth Metals*, pp. 91–124. Springer US, Boston, MA, (1966).
- [77] Shivakumara GiriyaPura Parameshwarappa. PhD thesis, University of groningen, (2012).
- [78] B. H. Toby and R. B. Von Dreele. *J. Appl. Cryst.*, Vol. 46, No. 2, pp. 544–549, (2013).
- [79] 中井泉, 泉富士夫. 粉末 X 線解析の実際 第 2 版. 朝倉書店, (2009).
- [80] Fahmi Astuti. PhD thesis, 北海道大学, 理学院 (物性物理科学専攻), (2019).
- [81] 飯田晋介. Master's thesis, 東京大学大学院新領域創成科学研究科, (2019).
- [82] E. B. Saloman and C. J. Sansonetti. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 33, No. 4, pp. 1113–1158, (2004).
- [83] 伊達宗行. 電子スピン共鳴. 培風館, (1997).
- [84] H. Ohta, S. Imagawa, H. Ushiroyama, M. Motokawa, O. Fujita, and J. Akimitsu. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 63, No. 8, pp. 2870–2873, (1994).
- [85] D. Bloch, J. Voiron, J. C. Bonner, J. W. Bray, I. S. Jacobs, and L. V. Interrante. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 44, pp. 294–298, (1980).
- [86] R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki, and R. Kubo. *Phys. Rev. B*, Vol. 20, pp. 850–859, (1979).
- [87] S. J. Blundell. *Contemporary Physics*, Vol. 40, No. 3, p. 175, (1999).
- [88] P. J. Baker, S. J. Blundell, F. L. Pratt, T. Lancaster, M. L. Brooks, W. Hayes, M. Isobe, Y. Ueda, M. Hoinkis, M. Sing, M. Klemm, S. Horn, and R. Claessen. *Phys. Rev. B*, Vol. 75, p. 094404, (2007).
- [89] Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, M. Isobe, and Y. Ueda. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, pp. 3301–3304, (1999).
- [90] F. Astuti. *RIKEN Accelerator Progress Report*, Vol. 52, p. 20, (2018).
- [91] M. Bösch and W. Känzig. *Helv. Phys. Acta*, Vol. 48, No. 5-6, p. 743, (1975).

-
- [92] J. B. Bates, M. H. Brooker, and G. E. Boyd. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 16, No. 2, p. 391, (1972).
- [93] B. C. Keith, C. P. Landee, T. Valleau, M. M. Turnbull, and N. Harrison. *Phys. Rev. B*, Vol. 84, p. 104442, (2011).
- [94] D. E. Moncton, R. J. Birgeneau, L. V. Interrante, and F. Wudl. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 39, pp. 507–510, (1977).
- [95] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. *Phys. Rev.*, Vol. 108, No. 5, pp. 1175–1204, (1957).
- [96] N. Bulaevskii. *Sov. Phys. Solid state*, Vol. 11, No. 5, p. 921, (1969).
- [97] W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, and D. J. Hodgson. *Inorg. Chem.*, Vol. 17, No. 6, pp. 1415–1421, (1978).
- [98] M. Miyajima, F. Astuti, T. Kakuto, A. Matsuo, D. P. Sari, R. Asih, K. Okunishi, T. Nakano, Y. Nozue, K. Kindo, I. Watanabe, and T. Kambe. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 87, No. 6, p. 063704, (2018).
- [99] 金森順次郎. 磁性. 培風館, 初版第 23 刷, (2016).
- [100] R. B. Griffiths. *Phys. Rev.*, Vol. 133, p. A768, (1964).
- [101] K. Okunishi. *Phys. Rev. B*, Vol. 60, pp. 4043–4052, (1999).
- [102] S. Sanna, G. Allodi, G. Concas, A. D. Hillier, and R. De Renzi. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, p. 207001, (2004).
- [103] 福田崇人. Master's thesis, 岡山大学大学院自然科学研究科, (2020).
- [104] F. Astuti, M. Miyajima, T. Fukuda, M. Kodani, T. Nakano, T. Kambe, and I. Watanabe. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 88, No. 4, p. 043701, (2019).
- [105] A. J. Steele, T. Lancaster, S. J. Blundell, P. J. Baker, F. L. Pratt, C. Baines, M. M. Conner, H. I. Southerland, J. L. Manson, and J. A. Schlueter. *Phys. Rev. B*, Vol. 84, p. 064412, (2011).

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のご協力をいただきました。ここで、お世話になった方々に感謝を述べたいと思います。

まず、指導教員である神戸高志准教授には、物性物理の研究、実験に関することに限らず、様々な面でご指導いただきました。博士課程に進み、ここまで研究を行うことができたのは、非常に興味深いテーマを与えていただいたおかげです。ありがとうございました。

岡山大学理学部の小林達生教授には本学位論文の主査を引き受けていただき、議論していただきました。先生には酸素の物性についてご教授していただき、研究、実験の面白さを教えていただきました。また、Raman 散乱実験、高圧実験に使用した DAC のセッティングを行っていただきました。ありがとうございました。

岡山大学理学部の岡田耕三教授、近藤隆祐准教授には本学位論文の副査を引き受けていただき、議論していただきました。ありがとうございました。

岡山大学理学部の池田直教授には学部生の頃に研究の指導をいただきました。放射光の実験について助言をいただきました。また、先生の発想、着眼点は私にはないものであり、勉強になりました。ありがとうございました。

理化学研究所仁科加速科学研究センターの渡邊功雄博士には、 μ SR 実験のほか、海外でのワークショップへの参加など議論の場を設けていただきました。本研究のテーマのきっかけをいただきました。ありがとうございました。

現 Surabaya 工科大学の Fahmi Astuti 博士には、 μ SR 実験とその解析を行っていただきました。また、学会、実験のたびに議論していただきました。ありがとうございました。

現芝浦工業大学の Dita Puspita Sari 助教、現 Surabaya 工科大学の Retno Asih 博士には μ SR 実験のサポートをしていただきました。ありがとうございました。

茨城大学理学部の中野岳仁准教授には、学会、実験のたびに有益な議論をしていただきました。ありがとうございました。

上智大学理工学部の後藤貴行教授には、NMR 実験を行っていただきました。また、様々な議論をしていただきました。ありがとうございました。

新潟大学理学部の奥西巧一准教授には、1次元反強磁性体の計算結果を提供していただきました。ありがとうございました。

広島大学総合科学部の長谷川巧准教授には、Raman 散乱実験の協力をいただきました。また、Raman 散乱の結果の解釈について議論していただきました。ありがとうございました。

東京大学物性研究所国際超強磁場科学研究施設の金道浩一教授、松尾晶博士には、強磁場の実験を行っていただきました。ありがとうございました。

東京大学物性研究所の益田隆嗣准教授、飯田晋介氏には、中性子散乱の実験を行っていただきました。ありがとうございました。

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所の熊井玲児教授，佐賀山基准教授にはフォトンファクトリーでの放射光 X 線回折実験の協力をいただきました。また，特別共同利用研究員として受け入れていただき，指導をいただきました。ありがとうございました。

岡山大学異分野基礎科学研究所の Harald Olaf Jeschke 教授には，アルカリ超酸化物の計算を行っていただきました。ありがとうございました。

岡山大学理学部附属工場の小原憲義氏，小林元成氏には，合成セルのほか様々な物を作っていただきました。ありがとうございました。

岡山大学低温センターの浦上久幸氏には，液体窒素，液体 He の管理および供給を行っていただきました。ありがとうございました。

岡山大学異分野基礎科学研究所の久保園芳博教授には，非常勤研究員として雇っていただき，金銭面でのサポートをいただきました。ありがとうございました。

現量子科学技術研究開発機構の藤原孝将博士，岡山大学池田研究室の深田幸正氏には，数少ない物性実験系の博士学生として相談を聞いていただきました。ありがとうございました。

岡山大学小林研究室の西森弘顕氏，卒業生の佐藤飛諒氏には高圧実験のサポートをしていただきました。ありがとうございました。

当研究室の三田魁人氏，卒業生の角藤壮氏，小谷柁史氏，福田崇人氏には研究生生活でお世話になりました。ありがとうございました。

博士課程までの長きに亘り，金銭面でのサポートをしていただいた両親，祖母に感謝いたします。ありがとうございました。