

『反磁性磁場整列で宇宙磁場を探る？』

特集 プロジェクト研究

植 田 千 秋*

Magnetic orientation of non-magnetic oxide crystals induced by diamagnetic anisotropy

Key Words : diamagnetic anisotropy, non-magnetic materials, dust alignment, magneto-rotation, SIMS

1. はじめに

自然界ではこれまでさまざまな場所で多様な磁場整列が報告され、時として地球や宇宙の進化を解明する上で重要なきっかけとなってきた。例えば地層中に残る古地磁気の記録は、その形成年代を推定する基盤となったばかりでなく、結果として大陸が移動していることを証明する根拠にもなった。その一方で恒星や惑星の形成が宇宙磁場で支配されている可能性が、星間粒子の整列に基づいて議論されている。我々人類の歴史もまた、古くは東西の侵略者たちが抛り所とした羅針盤から、今日の磁気ディスクに至るまで、磁場整列のために大きく振り回され続けている。しかしながら自然界には、上記の星間ダスト整列のように、今なお未解決かつ重大な磁気的現象が存在する。解明が進まない原因のひとつは、自然界を構成する物質の圧倒的多数が反磁性状態にあるにもかかわらず、その理解がスピン系に比べて大きく立ち後れているためと考えられる。

反磁性物質に誘起される磁気効果の一つに、その異方性磁化率に起因する磁場整列があげられる¹⁾。これは30年ほど前から、赤血球やDNAなどの生体物質で見いだされてきた現象だが、無機酸化物に関してはその可能性はあまり検討されてこなかった。

筆者らは近年、様々な反磁性鉱物粒子が磁場整列することを実験的に見出した。さらにそれらの測定データに基づき、反磁性異方性の発生機構についての予備的なモデルを提案した。ここではそれらの概要を紹介したい²⁾。

2. 磁気異方性測定法の開発

反磁性結晶には顕著な磁気効果が期待されるにもかかわらず、その研究がこれまで停滞していたのは、その異方性磁化率が電子スピンのそれに比べて

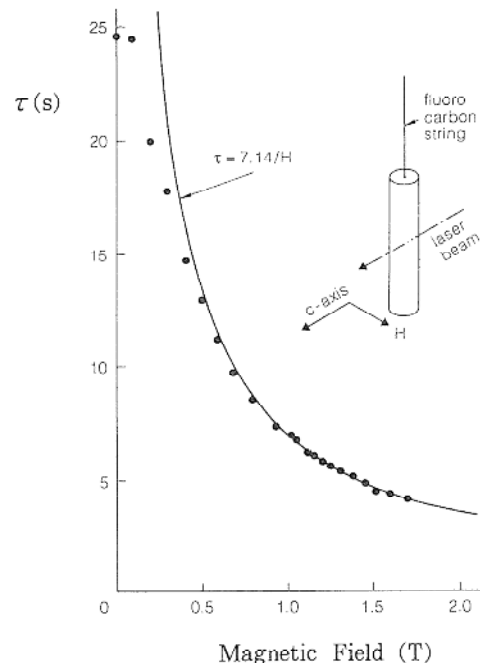


図1 新しい磁気異方性測定システムにおける調和振動の周期(τ)と磁場(H)の関係。水晶の単結晶を測定した例で、磁気的不安定軸であるc軸は円柱状試料の底面内にある。図中の曲線は $\tau = 2\pi\sqrt{I/(2N\Delta\chi)}(1/H)$ に従う。ただしIは円柱試料の慣性モーメントを表す。



*Chiaki UYEDA
 1957年9月27日生
 昭和59年大阪大学・大学院理学研究科・博士課程前記課程卒業
 現在、大阪大学大学院理学研究科、宇宙地球科学専攻、助教授、PRESTO・JST. 理学博士、物性物理
 TEL 06-6850-5798
 FAX 06-6850-5817
 E-Mail uyeda@ess.sci.osaka-u.ac.jp

大変小さく、既存の測定法(検出限界 $\sim 10^{-9}$ emu)では検出が困難であったためである。筆者らは強磁場条件で試料の回転調和振動を実現することで、これまで測定できなかった非磁性結晶の微弱な異方性 $\Delta\chi$ を検出することに成功した³⁾。

これまでの標準的な測定法(トルク法)では、試料を吊す線材のネジレ復元力と試料の磁気異方性トルクが微小回転角で釣り合った条件を用いる。このため感度の限界は線材の性質で規定されてしまう。これに対して筆者らは、異方性トルク($N\Delta\chi H^2$)が吊系のネジレ復元力を大きく上回る条件で、結晶の磁氣的安定軸が磁場方向を平衡点として回転調和振動するのを観測した。この条件では図1に示すように、振動周期(τ)は磁場強度(H)と試料の異方性($N\Delta\chi$)のみに依存し、線材の特性に依存しない高感度の測定が可能となる。

具体的には円柱状の単結晶を定常な水平磁場中に細糸でつるし、細糸を回転軸とした微小な回転運動を検出する。試料を円柱状に整形するのは反磁界によるトルクを排除するためであるが、整形の際、磁氣的安定軸(easy axis)および不安定軸(hard axis)が円柱の底面内に含まれるようにする。これにより安定軸、不安定軸および磁場は常に水平面内に含まれ、結晶は磁気異方性トルクによる水平面内の回転をする。試料の異方性トルクが吊系のネジレ復元力を大きく上回らせる方法として、①単結晶のサイズ(N)を大きくする、②磁場強度(H)を大きくする、③吊糸を長くして径を小さくすることでネジレ復元力を小さくする、などの方法が考えられる。①に関しては磁石の均一磁場空間の中に収容しうる最大サイズの結晶を使用する。通常の定常磁場マグネットの場合、0.1%以内の磁場均一度は通常約2cmの球内にかぎられる。このためNは最大でも1モル程度が限界である。②に関しては最大磁場強度5Tの水平型・超電導磁石を導入し、③に関しては直径8 μ mの細さのPET線を用い吊糸の長さを30cmとした。これらの条件により既成のトルク法に比べて3桁高い 1.2×10^{-12} emu/sampleの感度を達成しつつある。これにより非磁性の酸化物全般にわたって、異方性のデータを集積するための基盤が確立された。

今回開発されたシステムは、製作工程においても測定手順の面でも、既存の装置に比べてはるかに簡便であり、製作費の面でも従来よりはるかに安価で

ある。従って今後人間工学的な改良を加えることにより、標準的な測定装置の一つとして実用化され得る。本研究では測定対象を反磁性物質に限定したが、従来からのスピン系の測定にも問題なく適応できる。特に試料サイズが微小な場合は反磁性体中の微量なスピン磁性の検出などに威力を発揮するだろう。 10^{-12} emuという感度は、これまで検出されたことのない微弱なレベルの異方性であり、その意味で未知の極限領域である。従ってこれまで未検討だった効果による新しいタイプの異方性が今後見いだされる可能性も秘めている。

なお感度の向上はこれが限界ではなく、上記②③のパラメータはまだ改良される余地がある。まず③に関しては、今年度竣工した新研究棟に最上階から地上階まで直通の鉛直管が設置され、これを利用することで吊糸の長さを従来の30cmから一挙に2000cmまで増大させることが可能になった。一方、②に関しては市販の水平磁場型の超電導磁石で磁場強度が最大級の15Tの機種を導入することより感度はさらに3桁程度向上すると期待される。感度の向上は、強磁場開発の進歩と共に今後も限りなく向上するはずである。

3. 反磁性異方性の起源に関する Chemical Bond Model

反磁性異方性の発生機構についてはPauling以来、有機分子に関する論議が続いて来たが、無機酸化結晶についてはそもそも異方性の測定データが少なく、ほとんど議論されて来なかった。そこで我々は新たに得た測定値にもとづいて、いわばタタキ台的なモデルを考えた。これは結晶構造、電子の空間分布、それに測定された異方性の3者の間に何らかの規則性を見いだすことにほかならない。酸化結晶の場合、電子分布が空間的に一番広がっているのは、結合にあづかる酸素イオンのp軌道あるいはその混成軌道である。6配位の $[MO_6]$ 八面体の軌道に注目すると、軌道は結合方向、すなわち結合相手の原子に向かって細長く広がっている。

一方、これまでの測定結果を見渡すと、酸化結晶の中でhexagonal packingした酸素シート面が一般に磁氣的安定面となる傾向を持つ。これらの結晶の $[MO_6]$ ブロック内のM-O結合の方向に注目すると、いずれもregular symmetryから酸素シートの方向にわずかに配向している。しかも結晶の2次元

性が強くなって配向度が強くなるほど、異方性が大きい傾向がある。そこでM-O結合一本ごとに有意の異方性($\Delta\chi_{SP}$)があると仮定し、酸素シート内面とその法線方向の間の異方性を計算した。一般に化学式当りの反磁性磁化率はイオン一個ごとの値の単純和(パスカル則)で計算されるが、ここではこの加算則を χ テルソン成分に分けて行うことになる。

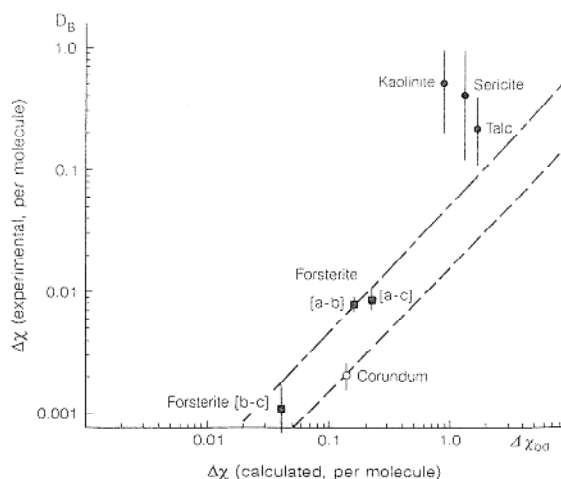


図2 結合一本当りの磁気異方性($\Delta\chi_{SP}$)を仮定したモデルに基づいた計算結果と測定値の比較。D_Bはベンゼン分子1個当りの異方性の測定値。参考文献5)により転載。

このモデルによる計算結果と測定値の比較を図2に示す。両者の間には3桁に渡って正の相関が見られ、しかも計算で求めた容易軸の方向は測定結果と常に一致する。相関が線型からずれる原因としては、①[MO₆]ブロック以外の結合の寄与、②結合のイオン性-共有結合性による $\Delta\chi_{SP}$ の差異③結合にあずからない電子対の寄与などが考えられる。例えば層状シリケートの実験値は計算値を大きく上回るが、これは層間の水素結合によると考えられる。またシリケートの場合、[SiO₄]の4面体ブロックからの寄与を考慮する必要があるが、一般に[SiO₄]のregular symmetryからの歪みは、[MO₆]8面体比べて小さく、その寄与はそれほど大きくないと予想される。

結晶中で[MO₆]ブロックが、例えば立方晶の場合のように、regular symmetryを保っている場合には6つのM-O結合の $\Delta\chi_{SP}$ は互いに相殺され、全体としての異方性はゼロとなる。この場合、酸素イオンO²⁻の反磁性磁化率は等方的となり、従来通りのパスカル則で取り扱える。しかし結晶の対称性

が低くなり[MO₆]がregular symmetryからずれて来るに従い、 $\Delta\chi_{SP}$ 同士は相殺されなくなり、結晶固有の反磁性異方性が表れる。

ただしこの計算は6配位の格子に限定した予備的なもので、一般の酸化結晶すべてに適用することはできない。[MO₆]以外の軌道の広がり一般的なものとしては、4価イオンを中心にした上記の4面体格子と水素結合によるものの2つが上げられる。そこでこのモデルの妥当性を定量的に評価するため、様々な結晶構造をもつ無機酸化物について、3種類の結合の寄与を取り入れた比較を進めつつある。

4. 宇宙・地球諸環境での反磁性磁場整列の可能性

初めに述べたように星間空間においては、形状位方性を持つ固体微粒子が、銀河磁場のためにその長軸を銀河面に垂直に配向させていることが知られている。このダスト整列は、星間空間の彼方にある恒星からの光の偏光で観測され、宇宙磁場の推定法として最もスタンダードな方法となっている。一般に星間ガスは平均で数%ほど電離していることから、ガス雲が収縮して星を形成する過程は星間磁場の支配を受けている。太陽系の現在の公転面の形と方向も、ガス雲が銀河磁場に対して垂直に選択的に収縮した結果だと考えられている。このように星間磁場の観測は恒星・惑星のなりたちを理解するうえで重要な要素とされている。

ところでこのような磁場観測の基盤である粒子整列の理論(Davis Greenstein Theory)は、観測でも実験でも検証困難ないくつかの事象が同時に成立つことを前提とする。具体的には、1) 固体微粒子中の磁性イオンが全て常磁性相にある、2) 微粒子が星間ガス温度相当の速度に比べて4桁高速の自転する、3) 微粒子表面の電荷と上記の回転により発生する誘導磁気モーメントが長時間(約10⁶年)にわたって安定に存在する、などの条件を必要とする。宇宙元素組成を考慮した場合、固体中に占める磁性イオンは大変希薄であるが、これと μ Gaussレベルの微弱な銀河磁場とのカップリングによる整列モデルを構築した結果、上記のような極端な前提が必要となった。

さらにこのモデルにおいて、2)が成り立つためにはダストの温度がガス温度に比べて低くなければならないが、この条件はガス密度が希薄な星間空間では成り立っても、星が形成される高密度の分子雲

では成立しない^{1),7)}。すなわち恒星や惑星の形成過程を考察する基盤としては、この理論は必ずしも充分確立されていない。今後これにかわる可能性の一つとして、主要磁性相である反磁性に起因するモデルが検討される可能性が高い。筆者らはそのようなモデルの素過程として反磁性異方性に起因する粒子整列が重要と考え、宇宙条件で整列をめざした実験を進めている。

その第一段階として、室温条件の液体にミクロンサイズの単結晶粒子を分散させ、その磁場整列を行った。整列はレーザー透過光による定量的な測定と固化された分散液の電顕観察の両方で確認した。定量測定では上記、分散液を定常磁場中に設置し、これにレーザー光を透過させる。粒子は一般に光学異方性を持ち、その主軸が磁気異方性のそれと一致する。このため磁場整列はレーザーの透過光強度と磁場強度の関係から定量的に観測される。

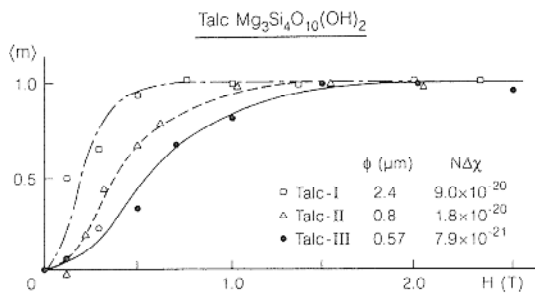


図3 タルク単結晶粒子の磁場整列の測定結果。 ϕ (μm)は平均粒径、 $N\Delta\chi$ は各々の曲線より計算された粒子1個当りの異方性を表す。参考文献5)より転載。

層状シリケートの一種であるタルク粒子に関する結果を図3に示す⁹⁾。横軸は磁場強度を、縦軸は整列度の指標である order parameter $\langle m \rangle$ を表す。これは磁場方向と磁気容易面のなす角を θ として $1/2(\cos^2 \theta - 1)$ のボルツマン平均をとったもので、粒子集団が完全にランダムな状態は $\langle m \rangle = 0$ 、逆に完全に整列した状態は $\langle m \rangle = 1$ で表される。これまでの生体物質の整列実験に関する理論的な考察では、整列は粒子の磁気異方性エネルギーが媒体分子による熱擾乱エネルギーを1桁上回る条件で実現するとされてきた⁸⁾。図中の曲線はこの理論に基づいて $\langle m \rangle$ の磁場依存性を計算したものであるが、測定値とよく一致しており、整列過程が粒子1個の磁気異方性エネルギー ($N\Delta\chi H^2/2$) と熱擾乱エネルギー ($k_B T$) のバランスで進むことが確認される。さ

らにこの理論によると整列は、温度 T 、粒子中の分子数 N 、および1分子あたりの反磁性異方性 $\Delta\chi$ の3つのパラメータに依存することが予想されるので、その検証実験を進めた。これは従来の有機物質では難しく、無機結晶粒子を用いた実験で初めて実現するものである。一連の測定では有限の磁場強度で整列が完了しないことから、 $\langle m \rangle = 0.8$ での磁場強度を整列磁場： $H_s (= \sqrt{15 k_B T / N \Delta \chi})$ と定義し、上記のパラメータと整列過程の関係を定量的に調べる指標とした。

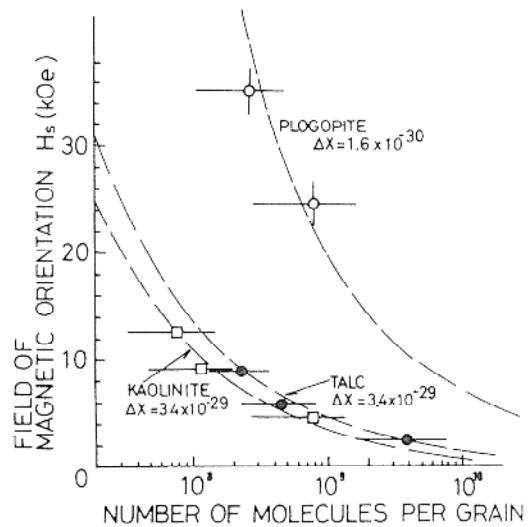


図4 異なる $\Delta\chi$ 値をもつ物質についての整列磁場の N 依存性。参考文献9)より転載。

N 、および $\Delta\chi$ に関する結果を図4に示す⁹⁾。これは異なる $\Delta\chi$ 値をもつ数種の物質について N 依存性を測定した結果で、 N の違いは分散液中の平均粒子サイズを変えることにより実現した。図中の曲線は上記理論から計算した結果を示す。この結果から $\Delta\chi$ のおよその値が推定できるが、サイズ分布に起因するエラーバーのために精度はあまりよくない。しかしながら粘土鉱物のように大きな単結晶が存在しない物質については、この実験が今のところ唯一の $\Delta\chi$ 推定法である。前節の一般則を評価するには、2次元性の強い粘土鉱物の正確な $\Delta\chi$ 値が重要であり、このため粒子サイズをそろえた系での測定を現在進めつつある。

一方温度による整列磁場の変化も、エタノール中に分散させたグラファイト粒子の整列を室温から200Kまでの測定をすることで実現し⁷⁾、整列過程と熱運動の関係を初めて直接確認した。しかし200

K以下では分散液が凝固してしまうため、このシステムで星間条件($T=10\sim 100\text{K}$)の整列特性を検証することはできない。そこでHeガス中にグラファイトを分散させ、その磁場整列を測定するシステムを現在開発中である。このシステムにより今後温度を $1\sim 10^3\text{K}$ の広範囲で変化させるばかりでなく、媒質ガスの圧力・分子種をも変化させることが可能となる。星間空間での整列を再現するには、さらに無重力・希薄ガス環境を実現する必要があり、それに向けても現在準備中である。これらの達成により、(恒星内部も含めた)宇宙の様々な環境でガス分子が整列過程に実際にどういう作用を及ぼすかを理解する基盤が整う²⁾。

5. おわりに

先に述べたように無機酸化物の反磁性異方性に着目した研究は、自然科学のどの分野でもあまり進んでいない。今回開発された測定法により、これまで不可能であった異方性データの集積が進み、無機酸化物全般にわたって異方性の全体像が明らかとなれば、それは将来、反磁性磁場整列を(材料をも含めた)自然界の様々な整列現象に応用する際の基礎データとして寄与するであろう。

なお一般に反磁性磁化率は磁性イオンのそれに比べて4~5桁も小さく、試料中に含まれるわずかな磁性不純物の空間分布が無視できないことが多い。試料内の不純物元素の微細な3次元分布を知ることが、この研究に限らず今日の物質科学の大前提であるが、そのような分析では2次イオン質量分析計(SIMS)が今日もっとも効率的かつ正確な手法であるとされている^{10,11)}。筆者らもこの研究を進めるに当たって、他機関のSIMSを利用してもらって分析を進めてきたが、同装置は物質科学を手がける主要な国公立機関に標準装備として設置されつつあり、本学でも早期の導入が切望される。

謝 辞

ガス分散粒子の磁場整列実験の実現にあたっては、第1回の日本原子力研究所黎明研究の援助を受けて軌道にのせることができた。さらに低圧・微小重力での粒子整列実験は、今年度から国際宇宙ステーション地上公募実験(日本宇宙フォーラム)の採択を受け

て本格的に開始することになった。反磁性異方性の一般則の検証は、科学技術振興事業団さきがけ研究21・『場と反応』領域の一環として現在研究が進みつつある。また新研究棟の鉛直管の設計に当たっては、本学施設課の御協力をいただいた。

参 考 文 献

- 1) A. Yamagishi, T. Higashi, T. Takeuchi and M. Date, *Physica B*, 164, 222-225, (1990).
- 2) H. Chihara and C. Uyeda Diamagnetic Orientation of Inorganic Particles and its Application to Astrophysics, in "Recent Research Developments in Applied Physics", Transworld Research Network (in press) (1999).
- 3) C. Uyeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, L268-L267 (1993).
- 4) C Uyeda, M. Okita and H. Chihara, *Physica B* 246-247, 171-174 (1998).
- 5) C. Uyeda. *Phys. Chem. Minerals*. 20 77-81 (1993).
- 6) C Uyeda, T Takeuchi, T Yamanaka and Y Miyako, *Physica B*211 342-344 (1995).
- 7) H. Chihara, C. Uyeda, A. Tsuchiyama and T. Yamanaka, *Publ. Astron. Soc. Jpn.* 50 149-150 (1998).
- 8) A. Yamagishi T. Takeuchi, H. Higashi and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 58, 2280, (1989).
- 9) C. Uyeda, A. Yamagishi T. Takeuchi A Tsuchiyama, T Yamanaka and M. Date, *Phys. Chem. Mineral* 20, 369-374 (1993).
- 10) C Uyeda, J Okano and H. Nishimura, Isotope variations of light elements in chondrites-ion microprobe studies in "Primitive Solar Nebula and Origin of Planets" (T Oya ed., Terra Pub. Co.) pp.395-408 (1993).
- 11) for example, *Proc. 9th Intern. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX* A. Bennigthoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner eds. John Wiley & Sons (1994).