

謎の固体酸素 ϵ 相の結晶構造を解明

赤い酸素 O_8 クラスターの発見

10 GPa (約 10 万気圧) から 96 GPa の高圧力下で出現する固体酸素の ϵ 相は、1979 年に発見され、これまで多くの実験や理論研究が行われてきたが、その構造は不明のままであった。われわれは放射光を用いた、粉末 X 線回折実験と結晶構造解析を行い、長年の謎であったその構造を決定することに成功した。そしてその構造には、これまで誰も予想しなかった 4 個の O_2 分子が集まった O_8 クラスターが存在することを発見した。

謎の酸素 ϵ 相

水素 (H_2)、窒素 (N_2)、酸素 (O_2) などの圧力で誘起される分子解離や金属化の研究は、固体物理学、地球惑星科学の長年のテーマとなっている。室温で酸素に圧力を加えると、固体化して β 相という状態になり、さらに圧力を増すと 9 GPa で δ 相、10 GPa で ϵ 相へと相転移する。分子間相互作用の増大により、固体の色はピンク (β 相)、オレンジ (δ 相)、赤 (ϵ 相) と変化し、はじめ赤であった ϵ 相の色は加圧とともに黒くなる (図 1 矢印)。最近になって、酸素の ϵ 相を 96 GPa まで加圧するとさらに相転移を起こし、 ζ 相が出現することが発見された。この ζ 相は金属光沢を示し、低温にすると超伝導特性を示す。酸素分子 O_2 は、磁気モーメントをもつ数少ない分子であり、分子磁性と結晶構造、電子構造、超伝導との関

連性が注目されていた。

酸素 ϵ 相の構造の候補としては、酸素分子 O_2 がペアになった O_4 モデル (光学測定による予測) や、 O_2 が一次的につながったチェーンモデル (理論計算による予測) が提唱されてきた。しかし、これらの構造モデルから計算される回折パターンは、実験で得られた回折パターンと一致せず、これらの構造モデルを疑問視する声が大きかった。このように ϵ 相の結晶構造は 1979 年の発見以来、多くの実験や理論研究にもかかわらず、謎のままであった。

放射光で X 線回折測定

酸素 ϵ 相の作成は次のように行った。まず、液体窒素で酸素ガスとダイヤモンドアンビルセルという高圧装置を冷却し、酸素を液化する。この液体酸素をダイヤモンドアンビルセル内の

藤久 裕司 ふじひさひろし

hiroshi.fujihisa@aist.go.jp

計測フロンティア研究部門
ナノ移動解析研究グループ 主任研究員
(つくばセンター)

1995 年工業技術院物質工学工業技術研究所に入所。現在、産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門。爆発安全研究センター兼任。入所以来、温度圧力環境下や微小試料での粉末 X 線回折実験と構造解析に従事している。今後は回折実験技術、構造解析技術の両面を強化し、あらゆる研究場面で粉末構造解析を活用していきたいと考えている。

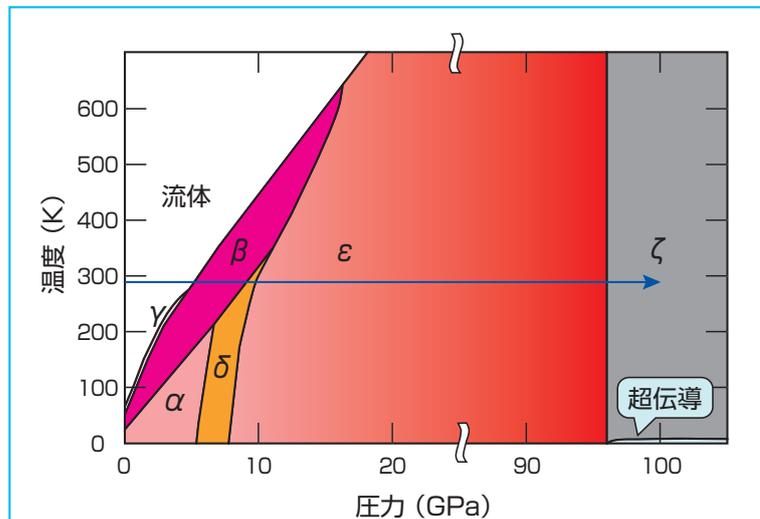
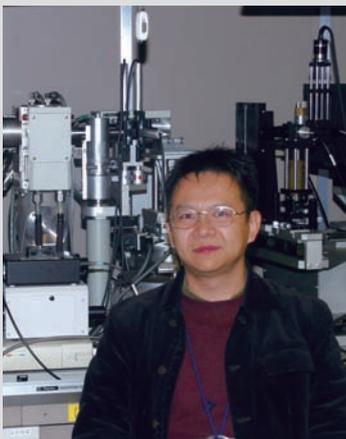


図 1 酸素の温度圧力相図

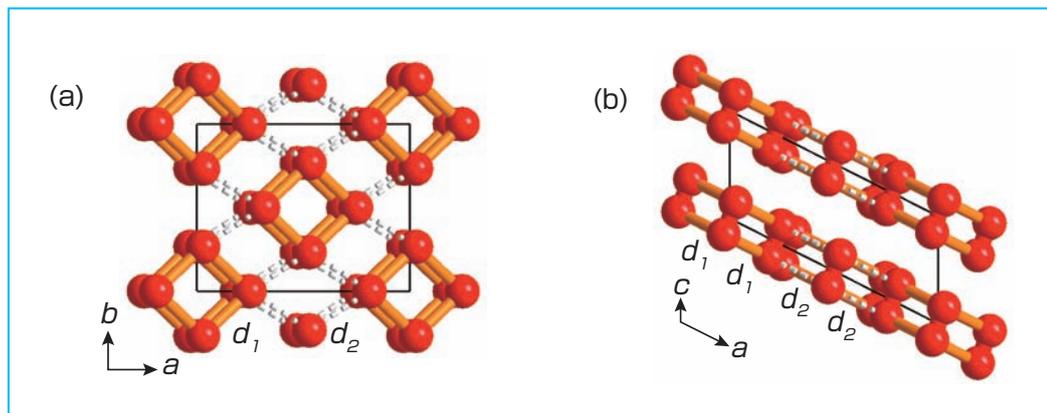


図2 固体酸素ε相の11 GPaでの結晶構造 (a)ab面への投影図 (b)ac面への投影図

酸素分子内結合距離は0.120 nmである。O₈クラスター内の結合距離(オレンジ棒線 d₁)は0.234 nm、クラスター間の距離(点線 d₂)は0.266 nmである。

試料室に封入し、圧力を加えると液体酸素は固体になる。圧力を加えたままであれば、温度が室温に戻っても酸素は固体状態で存在することができる。ただし、作成できる試料はきわめて微量(直径60μm、厚さ30μm程度)な上に、酸素は軽元素であるためX線回折強度が弱く、質の高い回折パターンを得ることは難しい。しかし、大型放射光施設SPRING-8ビームラインBL10XUの高輝度放射光を利用することで、十分な強度と分解能をもつ粉末X線回折パターンを得ることができた。

酸素ε相の結晶構造の解析

粉末回折パターンから結晶構造を決定する解析の手順は以下のとおりである。まず、酸素ε相の結晶構造は最も対称性が低い空間群P1であると仮定して、シミュレーテッドアニーリング法で初期構造モデルを作った。次に、その構造の特徴を考慮しながら対称性を徐々に上げていき、空間群C2/mの構

造モデルにたどりついた。最後に、リートベルト法を用いて酸素ε相の構造を精密化した(図2)。決定された構造中には、4個の酸素分子が箱状に集まったO₈クラスターが存在していることが明らかになった(図3)。

こうしてε相の構造は、これまでの光学測定により予測されたO₄モデルでも、また理論的に予測されていたチェーンモデルでもなく、O₈クラスターが基調になっていることがわかった。この構造が96 GPaまで保たれてい

ることも、今回の測定で確認した。このような箱状のクラスターは、酸素ではじめて発見されただけでなく、これまであらゆる二原子分子において理論的にも実験的にも報告されていないユニークな形態である。

今後の予定

今後は、今回決定した酸素ε相の構造を手がかりに、96 GPa以上で、金属化しかつ超伝導を示す酸素ζ相の構造解析を試みる予定である。これに成功すれば、酸素の金属化、超伝導の機構解明に重要な情報をもたらすことができる。また今回、二原子分子の新しい形態が発見されたことで、今後、水素をはじめとする他の元素の構造研究に弾みがつくと期待される。今回見つかったO₈クラスターの形成機構はまだ明らかではないが、酸素分子間の電荷移動または酸素分子がもつ磁気モーメントが重要な役割を果たしていると考えている。

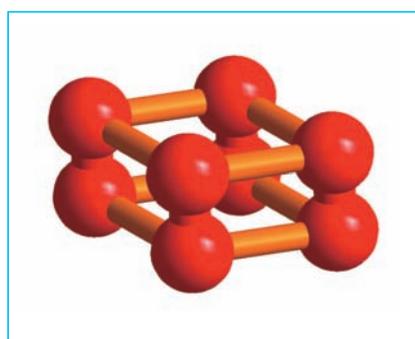


図3 固体酸素ε相中で発見されたO₈クラスターの構造

関連情報：

- 共同研究者 赤浜裕一、川村春樹(兵庫県立大学)、大石泰生、下村理(JASRI/SPRING-8)、山脇浩、坂下真実、後藤義人、竹谷敏、本田一匡(計測フロンティア研究部門)
- 参考文献 Hiroshi Fujihisa et al.: Phys. Rev. Lett. 97, 085503 (2006).
- 産総研、兵庫県立大学、JASRI 共同プレス発表 2006年9月6日:「四半世紀にわたり謎だった固体酸素ε相の結晶構造を解明」
- 日経産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報 2006年9月7日号、科学新聞 2006年9月22日号