

温めると縮む磁石の謎がついに解けた！



望月 維人

早稲田大学理工学術院先進理工学部

masa_mochizuki@waseda.jp

通常物質は冷やすと収縮し、温めると膨張する。しかし、ごく稀に冷やすと膨張し、温めると収縮する「負の熱膨張」を示す物質がある。このような物質の研究は、1897年に発見されたインバー合金の研究に端を発し、100年以上もの長い歴史がある。特に近年、基礎科学のみならず応用上の観点からも注目を集めており、国内外において、熾烈な研究開発と知財獲得の競争が繰り広げられている。技術の進歩により極限まで精密化された現代の光学デバイスや測定機器、医療器械においては、温度変化による材料の体積変化が致命的な問題となり得るが、温度降下によって縮む通常物質と、温度降下によって膨らむ負の熱膨張物質とを組み合わせることで、温度が変化しても体積や長さがほとんど変わらない複合材料を作ることができる。

以上のような社会的要請を背景に、深化と広がりを見せているこの研究分野であるが、実は、負の熱膨張のメカニズム自体はあまり解明されておらず、科学的な考察に基づいた物質探索や研究が行われているとは必ずしも言い難い。メカニズムの解明が遅れている最大の要因の一つとして、この現象が、電子間の相互作用により電子が担うことになるスピンや軌道自由度と、結晶格子の複雑な絡み合いに起因していることが挙げられる。このような物質系や物性現象の理解には、単純化されたモデルや現象論によるアプローチでは不十分なことも多く、物質の個性に立ち返った微視的な考察と精密なモデルの構築が不可欠である。

難問である負の熱膨張現象の中でも、半

世紀もの長きにわたって謎とされてきた物質群、逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 (Mn_3AN) の負の熱膨張現象の発現メカニズムが、近年の一連の研究で解明された。この研究ではまず、 Mn_3AN (A は亜鉛やガリウムなど) が示す負の熱膨張現象が、ある種の反強磁性秩序相への相転移と同時に起こることに着目し、 $Mn3d$ 電子の軌道とスピン状態を微視的に考察することで、この物質群の磁性を再現する数理モデルを構築した。そして、 Mn スピン間にはたらく交換相互作用が「反強磁性的結合」と「強磁性的結合」の2種類の相反する寄与から構成されていることと、それらが異なるスピン間距離依存性を持つことを考慮し、この物質群のスピン-格子結合系を記述する数理モデルを解析することで、磁性と密接に関連した負の熱膨張現象のメカニズムを解明している。

上に述べたメカニズムは、興味深いことに、逆ペロフスカイト型構造だけでなく、他の結晶構造を持つ物質でも実現し得る一般性を持っていることが明らかとなった。具体的には、スピン間相互作用が相反する寄与から構成される物質は、磁気相転移が引き起こす顕著な負の熱膨張現象を示す可能性が高い。これにより、そのような競合が起こりやすい結晶構造を持つ物質群を、未知の負熱膨張物質の有望な候補として提案・予言することができるようになった。これは、今まで実験的な経験則に頼ってきた本分野の研究を、戦略的な指導原理に基づく「サイエンス」へと昇華させる大きな一歩と言える。

—Keywords—

逆ペロフスカイト結晶構造：図のように、遷移金属イオン (M) を頂点とする正八面体の頂点共有ネットワークで構成される結晶構造で、正八面体の中心 (B サイト) を軽い窒素イオン N やホウ素イオン B などが占める。負の熱膨張を示す逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3AN では、 M サイトをマンガンイオン Mn が、 B サイトを窒素イオン N が占めており、図の A サイトには亜鉛 Zn やガリウム Ga などの金属イオンや半導体イオンが入っている。この結晶構造は、結晶歪みがなければ、立方対称性を持っている。頭に「逆」がつかない通常のペロフスカイト構造では、遷移金属イオンが八面体の中心にあり、軽い元素が八面体の頂点にあることが一般的で、それとは逆の配置になっていることから逆ペロフスカイト構造と呼ばれる。

