

東京大学大学院新領域創成科学研究科
物質系専攻

平成27年度
博士論文

超強磁場における液体および
固体酸素の物性

Liquid and solid oxygen under
ultrahigh magnetic fields

指導教員 松田 康弘 准教授

47-137007 野村 肇宏

目次

第 1 章	序論	3
第 2 章	酸素分子ダイマーの物性	6
2.1	$S = 1$ スピンダイマーの磁化過程	6
2.2	吸着酸素分子ダイマーの磁化過程と磁場誘起再配列仮説	7
2.3	酸素分子のスピン依存型分子間ポテンシャル	9
第 3 章	液体および固体酸素の物性	12
3.1	酸素の相図	12
3.2	液体および固体酸素 α 、 β 、 γ 相の物性	15
3.2.1	強磁場磁化過程	16
3.2.2	二分子吸収遷移	17
3.2.3	熱物性	20
3.3	液体-液体相転移	22
第 4 章	液体および固体酸素の超強磁場磁化測定	24
4.1	実験方法	24
4.1.1	縦型一巻きコイル	24
4.1.2	誘導法による磁化測定	26
4.1.3	温度制御システム	27
4.2	実験結果と考察	29
4.2.1	固体酸素 α 相	30
4.2.2	固体酸素 β 相	36
4.2.3	固体酸素 γ 相	39
4.2.4	液体酸素	41
4.3	磁場-温度相図	45
4.4	まとめ	46
第 5 章	液体および固体酸素の超強磁場磁気光吸収スペクトル測定	47
5.1	実験方法	47
5.1.1	横型一巻きコイル	47
5.1.2	ストリークカメラ	47
5.1.3	光ファイバー組み込み型酸素セル	48

5.2	実験結果と考察	50
5.2.1	固体酸素 α 相	50
5.2.2	固体酸素 β 相	56
5.2.3	固体酸素 γ 相	60
5.2.4	液体酸素	67
5.3	磁場-温度相図	70
5.4	まとめ	71
第 6 章	ヒステリシスロスによる相転移検出手法の開発と固体酸素への応用	72
6.1	目的と意義	72
6.2	実験方法	73
6.3	実験結果と考察	76
6.3.1	固体酸素 α 相	76
6.3.2	固体酸素 β 相	80
6.3.3	固体酸素 γ 相	82
6.4	まとめ	84
第 7 章	液体および固体酸素の断熱下磁気熱量効果測定	85
7.1	磁気熱量効果測定による物性研究	85
7.2	実験方法	88
7.3	実験結果	91
7.4	考察	95
7.4.1	β - γ 相境界	95
7.4.2	α - β 相境界	98
7.5	まとめ	102
第 8 章	固体酸素の磁場-温度相図に関する考察	104
8.1	α - θ 相転移の磁場掃引速度依存性	104
8.2	固体酸素の磁場-温度相図	107
8.3	三重点に関する考察	110
第 9 章	結論	114
9.1	θ 相に期待される物性	114
9.2	本研究のまとめと展望	118
付録 A	測定条件表	121
付録 B	強磁場下誘電率測定	129
参考文献		131
謝辞		

第 1 章

序論

物質科学は元素に関する理解の深化とともに発展してきた。科学者は各元素の持つ特性を組み合わせることで高機能な材料を生み出し、科学的イノベーションを通して持続可能な社会へと貢献している。各元素を理解する上で試金石となり得るのは相図の理解である。温度、圧力、磁場といった外場に対して各元素がどのような相を形成し物性を示すのか、という基本的問題は未だ物質科学のフロンティアにあり、最も単純な水素原子についてさえ議論が終わりを見せる気配は無い [1-3]。

酸素分子 (O_2) の基底状態における電子配置 ${}^3\Sigma_g^-$ を図 1.1 に示す。酸素分子は等核二原子分子でありながら、スピントリプレットが基底状態となる点で、他の分子に比べ特徴的な物性を示す [4]。周期表を見渡しても、単体でこのような特性を持つ元素は他に無い。基底状態でスピン量子数 $S = 1$ を有することから、酸素分子は単体で分子磁石として振る舞う。その磁気的な性質は分子間同士の相関が強くなった液体や固体状態の物性に大きく影響する。特に固体状態において、磁気秩序状態が結晶構造を決定づけるように振る舞うことから、固体酸素は "spin-controlled crystal" と呼ばれる [5]。

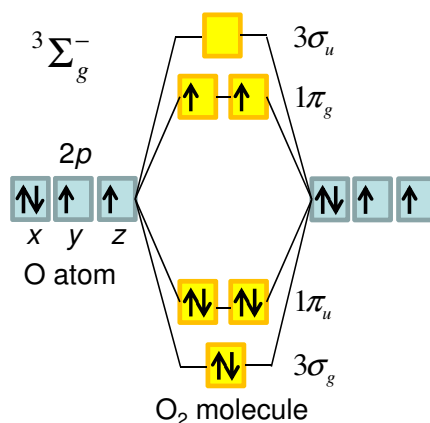


図 1.1: Electronic ground state of O_2 molecule.

酸素の相図に関して、1980 年頃からダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力-温度相図の詳細な研究が行われた [4]。現在までに固体酸素は大気圧下で 3 つ (α , β , γ)、高压下で 4 つ (δ , ϵ , ζ , η) の相の存在が報告されている。これほどまでに多彩な相図が出現するのは、酸素が磁性分子であることに加え、分子性結晶で結合エネルギーが小さいために、分子間距離が容易に変化するためと理解できる。

一方で、酸素の磁場-温度相図に関する研究はほとんど行われてこなかった。これは固体酸素の内部磁場が非常に大きく [6] (α 相で 230 T)、磁場誘起の相転移を調べるためには 100 T 級の超強磁

場が必要となるためである。現在までに 50 T までの磁場領域において、固体酸素各相の磁化測定 [6] と、液体酸素の光学測定 [7, 8] が行われているのみで、磁場誘起相転移に関する報告例は無い。

最近 Nomura らによって、120 T という超磁場領域において、固体酸素の磁場誘起相転移を示唆する測定結果が報告された [9–11]。ここで出現した相は、既知の固体酸素相の特徴と合致せず、新規な強磁場相と考えられる。本研究ではこの磁場誘起相を 8 番目の固体酸素相として θ 相と呼ぶことにする。しかしながら、 θ 相の出現には 100 T 以上の超強磁場が必要となることから、詳細な物性に関しては未だ謎が多い。本研究では破壊型の超強磁場発生手法を用いて、 θ 相の物性解明を行うことを第一の目的とする。

θ 相の物性を議論する上でまず明らかにすべきことは、固体酸素の磁場–温度相図である。相図を明らかにすることで、 θ 相の存在に関する再現性を確認するとともに、隣接する他の相との熱力学的関係についても明らかにすることができる。 θ 相の熱力学的安定性を議論することは、 θ 相出現の起源を明確にする上で不可欠と言える。

また本研究では θ 相に加えて、酸素の他の磁場誘起相の出現についても検証を行った。具体的には、強磁場液体相や強磁場プラスチック相の可能性についても調べるために、幅広い温度領域 ($4\text{ K} < T < 90\text{ K}$) で磁場–温度相図の解明を目指した。本研究で提唱する、酸素分子の磁場誘起再配列機構は固体酸素のみに限定された物理現象ではなく、孤立酸素や気体酸素、液体酸素においても本質的に重要な現象といえる。ただし、これらの相においても磁場誘起再配列機構が相転移につながるかどうかは自明ではない。本研究では特に、液体酸素においても同様の相転移が起きるかという点に着目して測定を行った。液体間の相転移現象は、液体という複雑系を区別する手がかりとして近年盛んに研究が行われており、その理解が求められている。

本研究では固体酸素の磁場–温度相図を明らかにするために、主に三種類の測定を行った。一つ目は超強磁場領域における磁化測定である。磁化は磁性体において最も重要な熱力学量の一つであり、相図を議論する上で必要不可欠な情報である。これにより磁場誘起相転移における磁気的状態の変化を調べ、 θ 相における磁性を議論する。二つ目は超強磁場領域における磁気光吸収スペクトル測定である。酸素は $^3\Sigma_g^-$ という特殊な電子配置を持つために、近赤外から可視光領域に光吸収帯を示す。これらは二分子吸収遷移と呼ばれ、基底状態における酸素分子間の磁気的相互作用を反映する。従って、光吸収スペクトルの磁場依存性を調べることによって、磁場誘起相転移に関する情報が得られると考えられる。三つ目は 60 T までの非破壊パルス磁場を用いた、断熱下磁気熱量効果測定である。この磁場領域では θ 相は出現しないが、低磁場領域の α 、 β 、 γ 相の間の相境界を決定することができる。これら相境界の磁場依存性も過去に実験的報告は無く、本研究で得られる新たな知見である。また、磁場–温度相図上の相転移点をプロットする上で、断熱磁化過程における温度変化を調べることも目的とした。これらの測定結果から酸素の磁場–温度相図を作成し、 θ 相を含めた各相の熱力学的関係について議論する。

本論文の構成は以下の通りである。第 2 章では、液体および固体酸素の基本ユニットとも言える、酸素分子ダイマーの物性について紹介する。ここでは酸素の磁場誘起相転移の着想ともいえる、磁場誘起分子再配列機構について述べる。第 3 章では、液体および固体酸素の基本的物性について先行研究のレビューを行う。特に本研究で行った、磁気物性、光物性、熱物性について着目しながら各相の特徴について言及する。また、液体における相転移現象についても先行研究を紹介する。第 4 章では、一巻きコイル法を用いた超強磁場下における磁化測定の結果を報告する。第 5 章では、一巻きコイル法を用いた磁気光吸収スペクトル測定の結果について報告する。第 6 章では、一巻きコイル法を用いて磁場–温度相図を作成する上で問題となる、ヒステリシスロスに関する議論を行う。第 7 章で

は、非破壊パルス磁場を用いた断熱下磁気熱量効果測定の結果について報告する。第 8 章では、第 4 章、第 5 章、第 7 章の測定結果を用いて、酸素の磁場-温度相図を作成し、各相の熱力学的関係について議論を行う。また、相図を作成するに伴って、相転移磁場の磁場掃引速度依存性も議論する。第 9 章では、本研究で明らかになった事項をまとめ、結論を述べる。

巻末には、本研究で行った測定の条件について付録 A としてまとめる。各測定結果には測定番号順 N1 から N205 まで名前を振ってあり、本論文ではこれを用いて区別することとする。本研究から決定した磁場温度相図上のプロットについても付録 A にまとめる。また、固体酸素の強磁場下誘電率測定の結果について付録 B で簡単な報告を行う。

第2章

酸素分子ダイマーの物性

酸素分子ダイマーの物性は、酸素のスピン依存型分子間ポテンシャルを考察する上で不可欠であり、液体および固体酸素の強磁場物性を考える基本材料となる。特に、酸素分子ダイマーの分子配列とスピン状態は密接に関連しており、ここから磁場誘起の分子再配列仮説、ひいては液体および固体酸素の磁場誘起相転移仮説が導かれる。次節からは理想的な $S = 1$ スピンダイマーと、酸素分子ダイマーの磁化過程を比較し、本研究の着想について言及する。

2.1 $S = 1$ スピンダイマーの磁化過程

ここではまず、理想的なスピン $S = 1$ 反強磁性ダイマーについて考察する。2つのスピン演算子をそれぞれ \mathbf{S}_1 、 \mathbf{S}_2 とし、ハイゼンベルグ型の交換相互作用定数を $J(> 0)$ で表すと、系のハミルトニアンは以下で書ける。

$$\mathcal{H} = J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (2.1)$$

ここで全スピン演算子 $\mathbf{S}_{\text{total}}$ は、

$$\mathbf{S}_{\text{total}} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2, \quad (2.2)$$

で書ける。従って、

$$(\mathbf{S}_{\text{total}})^2 = (\mathbf{S}_1)^2 + (\mathbf{S}_2)^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (2.3)$$

今、スピン量子数 $S = 1$ のダイマーを考えるから、 $(\mathbf{S}_1)^2 = (\mathbf{S}_2)^2 = S(S + 1) = 2$ である。従ってエネルギーの固有値 E は、全スピン量子数 S_{total} を用いて

$$E/J = S_{\text{total}}(S_{\text{total}} + 1)/2 - 2, \quad (2.4)$$

と書ける。全スピン量子数は $S_{\text{total}} = 0, 1, 2$ の状態を取り得る。これらシングレット、トリプレット、クインテットに対応するエネルギーをそれぞれ E_S 、 E_T 、 E_Q で表すと、

$$E_S = -2J, \quad (2.5)$$

$$E_T = -J, \quad (2.6)$$

$$E_Q = J, \quad (2.7)$$

と得られる。従って、シングレットートリプレット、トリプレットークインテット間のスピンギャップはそれぞれ、

$$\Delta E_{S-T} = J, \quad (2.8)$$

$$\Delta E_{T-Q} = 2J, \quad (2.9)$$

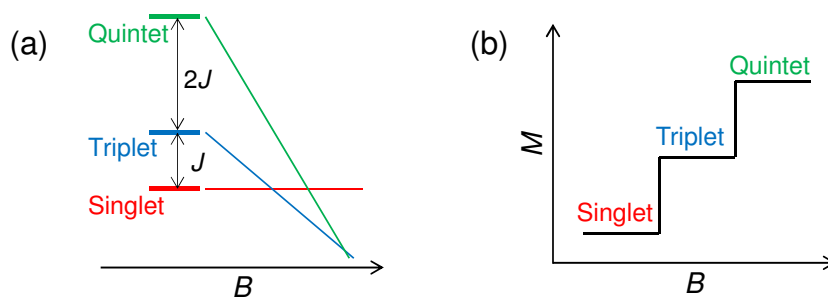


図 2.1: (a) Energy levels of the spin $S = 1$ dimer located in magnetic fields. Only the states of $S_z = +1$ for triplet and $S_z = +2$ for quintet are shown. (b) Magnetization curve of the spin $S = 1$ dimer at $T = 0$.

となる (図 2.1(a))。

ここで外部から磁場を印加した状況を考える (図 2.1(a))。ゼーマン分裂によって、トリプレットとクインテットのエネルギー準位は安定化し、基底状態が順次入れ替わる。ゼーマンエネルギーを $g\mu_B S_z B$ とすると、基底状態が入れ替わる磁場は $B = J/g\mu_B$ (トリプレット)、 $B = 2J/g\mu_B$ (クインテット) である。この際、図 2.1(b) のように磁化は不連続に増加する。従って、理想的な $S = 1$ スピンドダイマーの場合、磁化は二段階の磁化の飛びを経て飽和に至ることが期待される。

2.2 吸着酸素分子ダイマーの磁化過程と磁場誘起再配列仮説

酸素分子の電子状態は図 1.1 に示すように基底状態で ${}^3\Sigma_g^-$ であり、スピン量子数 $S = 1$ のトリプレットである。ここで、酸素分子を表面や細孔に配列させることで、低次元スピン系としての研究を行うことができる。現在までにグラファイト表面 [12] や金属表面 [13] を用いた二次元酸素分子の研究、単層カーボンナノチューブの管内に封入した一次元酸素分子 [14] の研究が報告されている。

ゼロ次元とでも呼ぶべき、酸素分子ダイマーの研究は細孔性金属錯体の空孔内で実現された [15,16]。代表的な細孔性金属錯体である CPL-1 (coordination polymer 1 with pillared layer structure) を図 2.2 に示す。酸素分子は一次元チャンネル内で図 2.3 のように配列し、一見ラダー構造に見えるが、分子軌道の異方性から最近接の相互作用が支配的であり、 $S = 1$ スピンドダイマーとして見なせることが分かった [16–18]。また類縁物質である Cu-CHD (Cu-trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid) に吸着された酸素分子もスピンドダイマーとして振る舞うことが指摘されている [19]。CPL-1 と Cu-CHD、いずれのスピンドダイマーも磁化率の温度依存性から交換相互作用は反強磁性的であり、基底状態はシングレットである。この系の磁気励起状態に関して、磁化測定 [15–19] や非弾性中性子散乱 [20,21] による物性研究が行われた。

CPL-1 と Cu-CHD 細孔中の酸素分子の磁化曲線を図 2.4, 2.5 に示す。10 T 以下の低磁場領域で見られる磁化の増加は対になっていない酸素分子、いわば格子欠陥に由来する常磁性成分であり、酸素分子ダイマーとしての性質ではない [21]。常磁性成分を除けば、両者の磁化曲線は一段階の磁化の飛びで飽和に至ることが分かる。これは前節で示した、理想的な $S = 1$ スピンドダイマーのモデルでは説明できない。

一段階の磁化の飛びを説明するにはクインテットのエネルギー準位が予想された値よりも低いことが必要となる。仮にスピングャップ ΔE_{S-T} と ΔE_{T-Q} を独立なフィッティングパラメータとし、磁化率の温度依存性と磁化曲線を説明するように求めると、図 2.4, 2.5 のインセットに示したような値が得られる。従ってスピングャップ (ΔE_{S-T} , ΔE_{T-Q}) の比がおよそ 1:1 であれば実験結果を良く説明で

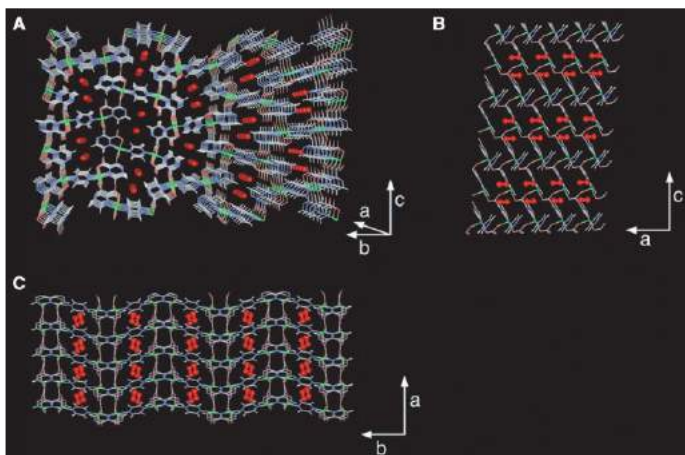


図 2.2: Schematic representation of CPL-1 (white framework) with adsorbed O_2 (red danbels) from different angles [16].

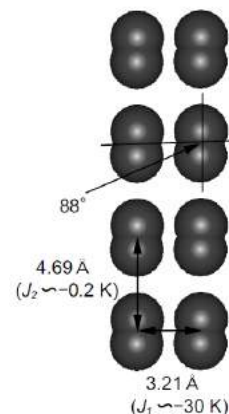


図 2.3: Arrangement of O_2 in the nanochannels of CPL-1 [18].

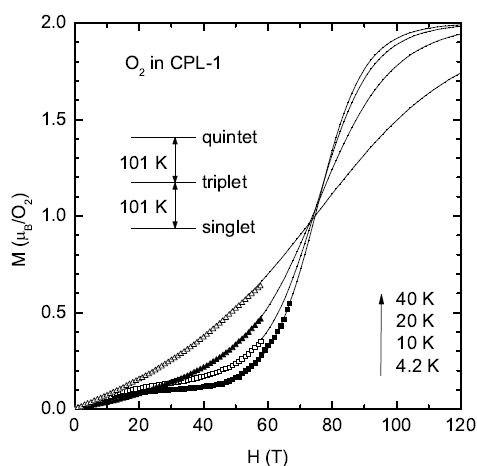


図 2.4: Magnetization curve of O_2 adsorbed in CPL-1. Temperature dependence and their fittings are shown with gap parameters [17].

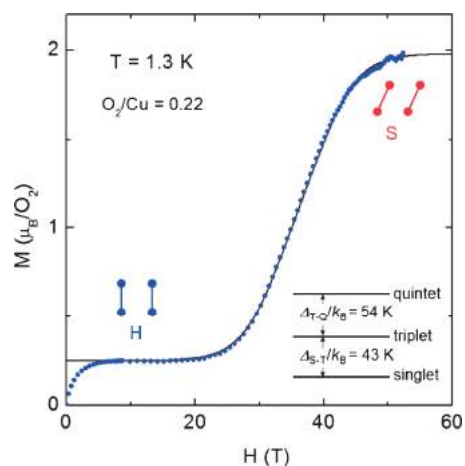


図 2.5: Magnetization curve of O_2 adsorbed in Cu-CHD. Fitting curve is also shown with gap parameters [19].

きることになる。この状況の模式図 2.6 に示す。スピンギャップ (ΔE_{S-T} 、 ΔE_{T-Q}) が 1:1 であれば、2つのギャップは同時に潰れ、基底状態はシングレットからクインテットへと直接変化する。

このようなスピンギャップは単純なスピンドイマーでは説明できない。ここで我々が着目すべきは、酸素分子は空孔内に閉じ込められているだけで配列は変化し得る、という点である。各々の酸素分子ダイマーは、空孔内で分子間距離の制約はあるものの、分子配向の自由度は残っている。従って、磁場が印加された際に酸素分子間の配列は変化する可能性がある。分子配列が変化した際、交換相互作用定数 J が変化することでクインテットのエネルギー準位が低くなることが考えられる。次節では酸素分子のスピン依存型分子間ポテンシャルを説明し、酸素分子の磁場誘起再配列の仮説について考察する。

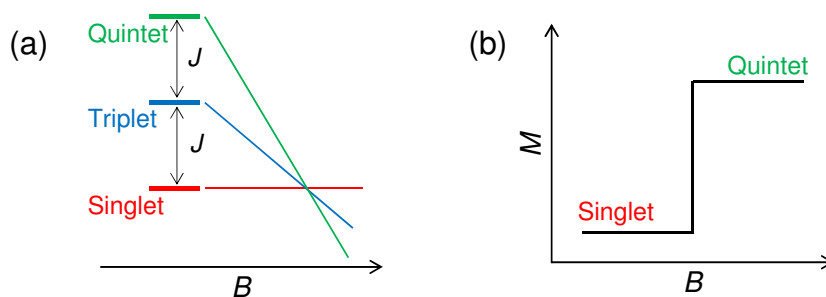


図 2.6: (a) Energy levels assuming that the spin gaps are $\Delta E_{S-T} = \Delta E_{T-Q} = J$. Only the states of $S_z = +1$ for triplet and $S_z = +2$ for quintet are shown. (b) Expected magnetization curve for (a) at $T = 0$.

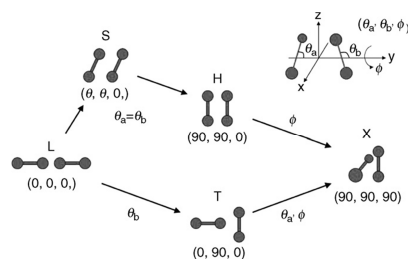


図 2.7: Schematic molecular alignments [22].

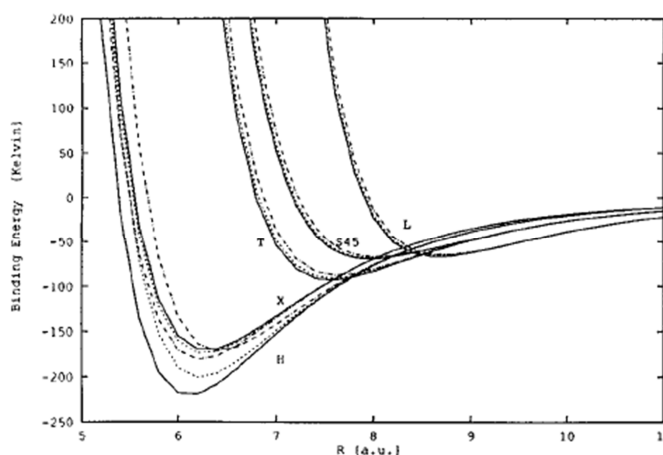


図 2.8: Intermolecular potentials for each geometries and spin states, singlet (solid), triplet (dotted), and quintet (broken) [23].

2.3 酸素分子のスピンの依存型分子間ポテンシャル

酸素分子ダイマーの取りうる分子配列（ジオメトリ）を図 2.7 に示す [22]。典型的な直線分子ダイマーのジオメトリには H、S、X のようにアルファベット形状との類似から名称が付けられている。各ジオメトリにおける、スピン依存する分子間ポテンシャルを図 2.8 に示す [23]。図 2.8 において、黒の実線がシングレット、点線がトリプレット、破点線がクインテット状態のポテンシャルを表している。横軸はボア半径 $a_0 = 0.529\text{\AA}$ で規格化されている。酸素分子ダイマーの場合、最安定配列は H 型ジオメトリ (-221 K , $6.1 a_0 = 3.23\text{\AA}$) であり、その際のスピン状態はシングレットであることがわかる。これを反映して、既知の固体酸素のすべての相は H 型ジオメトリを基調とした結晶構造を取る。一方で、クインテット同士のポテンシャルを比較すると、X 型ジオメトリの方がより安定であることが指摘されている (-201 K , $6.2 a_0 = 3.28\text{\AA}$) [23]。このことは、酸素分子ダイマーに外部磁場を印加し、基底状態がシングレットからクインテットに変化した際、分子配列は H 型から X 型に変化することを意味している。すなわち、外部磁場による酸素分子ダイマーの分子再配列が理論的に予測されている。

ただし、前節で述べた細孔内の酸素分子ダイマーの場合、孤立酸素分子の場合と異なり自由に回転することは出来ない。そこで、実際には図 2.5 の様に、強磁場下では S 型ジオメトリになっていると予想されている。実際に高温条件では細孔内の酸素分子ダイマーは S 型ジオメトリをとることが実

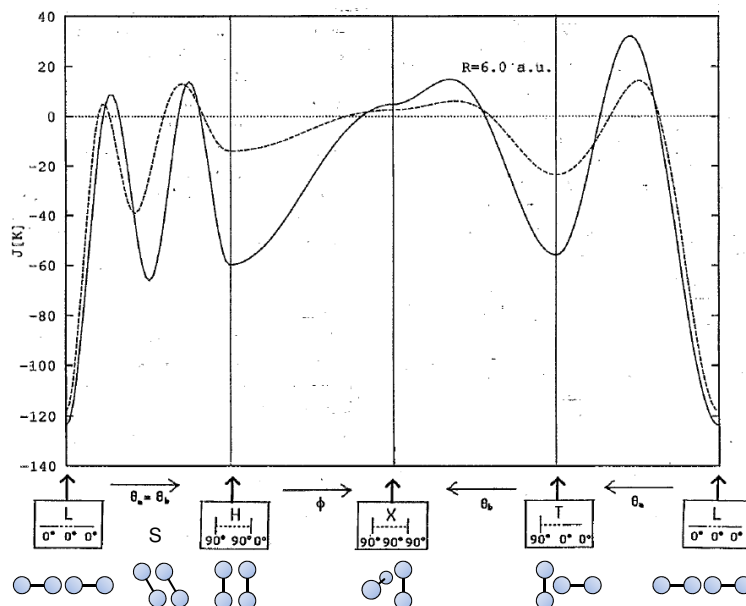


図 2.9: Orientational dependence of the exchange constant J at $R = 6.0a_0$ [27]. The dashed curve is the result of Ref. [29].

験的に確認されており [19]、また理論的にも強磁場下で安定化することが指摘されている [24, 25]。

スピン状態と分子配列に相関があるのは、交換相互作用の符号とその大きさが酸素分子同士の位置関係に依存するためである [26, 27]。図 2.9 に酸素分子間の交換相互作用の角度依存性を示す。酸素分子間の交換相互作用はジオメトリによって大きさのみならず、その符号までも変化することがわかる。特に、先述した H 型ジオメトリは強い反強磁性相関であるのに対し、X 型ジオメトリでは若干ではあるが強磁性相関になることがわかる。S 型ジオメトリの交換相互作用の符号は相対角によって符号が変化するが、ある角度では強磁性相関になる。磁化が飽和した際には反強磁性相関よりも強磁性相関のほうが当然エネルギー的に有利である。これが、クインテットのスピン状態において H 型よりも X 型もしくは S 型ジオメトリの方が安定になる理由である。T 型と L 型の間領域でも強磁性が期待されるが、分子間距離が遠くパッキング効率が悪いいため、現実の系で考える必要は無い。

交換相互作用の大きさと符号が酸素分子同士の位置関係に依存することは、超交換相互作用の Goodenough-Kanamori 則から理解できる [28]。図 2.10 に各ジオメトリにおける酸素分子の軌道の重なるの模式図を示す。酸素分子の電子状態は、HOMO (highest occupied molecular orbital) である π 軌道に電子が半分専有されており、これらが隣の分子にホッピングできるかどうかで交換相互作用の強さが決まる。例えば H 型ジオメトリにおいて、 π 軌道の重なり積分は最大となり、反強磁性相関は極大値を取る。一方で X 型ジオメトリにおいては π 軌道は直交し、重なり積分はゼロになるため、反強磁性相関は抑制される。S 型ジオメトリでも、ある角度では重なり積分が打ち消し合いゼロになる。

以上をまとめると、酸素分子ダイマーの磁化過程を考えた際、H 型から S 型もしくは X 型への分子再配列の影響を考慮する必要がある。ジオメトリが変化した際、交換相互作用定数 J の値も変化するため、単純な $S = 1$ スピンダイマーのエネルギー準位は適用できない。分子再配列後のクインテットの準位が、 $\Delta E_{S-T} = \Delta E_{T-Q}$ を満たすような位置にあれば、図 2.4、2.5 の磁化曲線を良く説明できることになる。

ここで、酸素分子ダイマーの系を拡張して、バルクの液体酸素や固体酸素に着目してみたい。本章

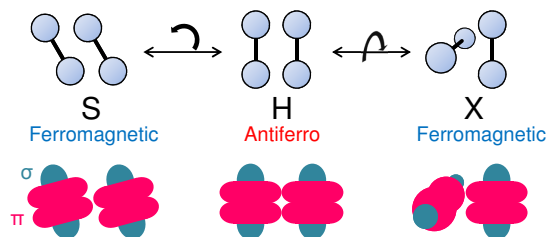


図 2.10: Schematic orbital overlapping for S, H, and X geometries.

で説明してきた酸素分子の磁場誘起再配列は、分子間ポテンシャルがスピン状態に依存するという、ミクロな機構によるものであった。従って、同様の分子再配列はバルクの液体酸素や固体酸素でも同様に起きることが期待される。これが本研究における、酸素の磁場誘起相転移仮説の着想である。次章で紹介するが、液体および固体酸素の局所構造は H 型のジオメトリになっており、交換相互作用は反強磁性的である。強磁場下において、H 型のジオメトリは安定に存在する理由を失うため、X 型もしくは S 型を局所構造に持つ相が出現する可能性が高い。すなわち、液体および固体酸素は強磁場下において新たな分子配列を持つ相へと相転移する可能性がある。本研究ではこの磁場誘起相転移仮説を検証すべく、液体および固体酸素の超強磁場物性を探索した。

第 3 章

液体および固体酸素の物性

本章ではまず、現在までに知られている酸素の相図と各相の特徴について解説する。次に、液体および固体酸素の磁性、光物性、熱物性に関してレビューを行う。最後に、近年盛んに研究が進められている液体-液体相転移を紹介し、液体酸素の磁場誘起相転移の可能性について言及する。

3.1 酸素の相図

酸素は種々の化学反応における重要な元素であり、我々生物にとって不可欠な物質であることは疑う余地が無い。従って、酸素の相図を解明し理解することは、物性物理のみならず、化学・生物分野においても重要かつ基本的な課題と言える。

酸素の相図に関する研究は、低温物理学黎明期の 1900 年台初頭に端を発する [4]。Onnes らはヘリウムの液化に成功した後、1910 年に固体酸素の磁化率測定に挑戦している。その後、熱測定、X 線構造解析、中性子散乱、分光測定など多種多様な物性測定が行われ、1980 年までには液体および α 、 β 、 γ という 3 種の固体相に関して、基礎的な理解がなされた [30]。

転機は 1979 年、Nicol らによるダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧物性研究によって訪れた [31]。18 GPa までの高圧領域の物性測定によって δ 相と ϵ 相の発見に成功した。圧力値は実験技術の進歩とともに伸び続け、1990 年に Ruoff らのグループによって 95 GPa 以上で金属相 (ζ 相) の存在が発見された [32]。さらに ζ 相は 0.6 K 以下で超伝導転移することが Shimizu らによって報告されている [33]。また最近の研究では、高温高圧領域における η 相の存在が Santoro らによって報告されている [34]。

図 3.1, 3.2 に、報告されている酸素の圧力-温度相図を示す [4, 34]。ただし、図 3.2 は高温高圧領域を拡大したものである。現在までに非常に広い圧力-温度範囲が研究されていることがわかる。液体酸素に加えて、合計で 7 つの固体相 (α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、 η) の存在が確認されている (図 3.3-3.9)。酸素がこれほどまでに複雑で豊かな相図を示す理由は 2 つある。一点目は分子性結晶であるために圧縮率が大きく、外部圧力で容易に分子間距離が変化するためである。二点目は O_2 がスピンを持つ磁性分子であるためである。磁気秩序状態の違いは結晶構造を変化させる駆動力となり、 α 、 β 、 δ という 3 種の磁気秩序相 (β 相は短距離秩序) が出現する [35, 36]。また ϵ 相に入ると 4 つの O_2 分子は非磁性の基底状態を持つ O_8 分子を形成し、 O_8 をユニットとした結晶構造に変わる [37-40]。さらに高圧の ζ 相では O_2 分子をユニットとした構造に戻り、非磁性の金属として振る舞う [41-43]。

一方で、液体および固体酸素の磁場-温度相図に関する実験的報告は現在までに皆無である。これは、固体酸素中の反強磁性相関のエネルギースケールが大きいために、相図の解明には 100 T 以上

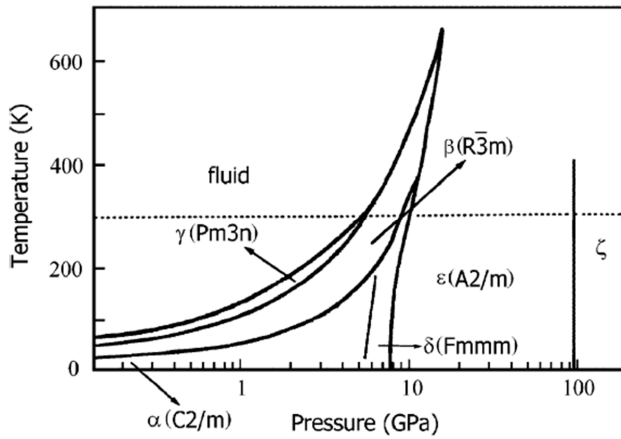


図 3.1: P - T phase diagram of oxygen summarized by Freiman [4].

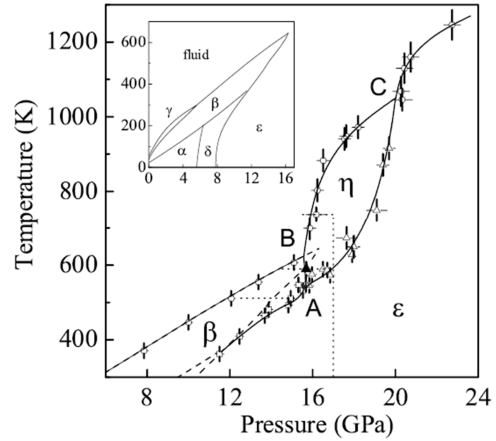


図 3.2: P - T phase diagram of oxygen around the η phase at high temperature [34].

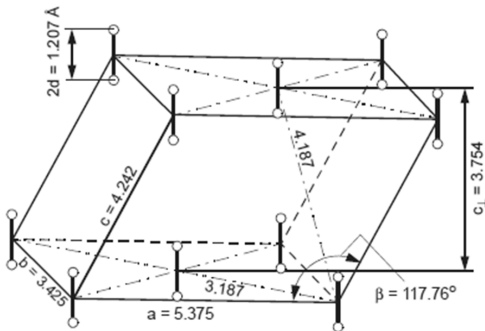


図 3.3: Crystal structure of α phase of solid oxygen, $C2/m$ [4].

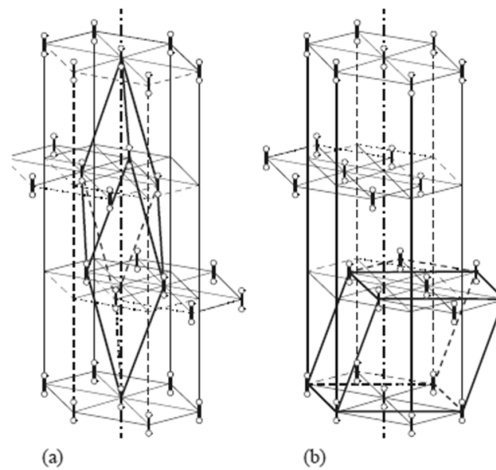


図 3.4: Crystal structure of β phase of solid oxygen, $R\bar{3}m$ [4]. Trigonal (a) and monoclinic (b) unit cells.

の超強磁場が不可欠となるためである。本研究では大気圧下で出現する、液体酸素および固体酸素 α 相、 β 相、 γ 相の超強磁場物性測定を行った。次節からはこれらの相の物性について詳しく説明する。

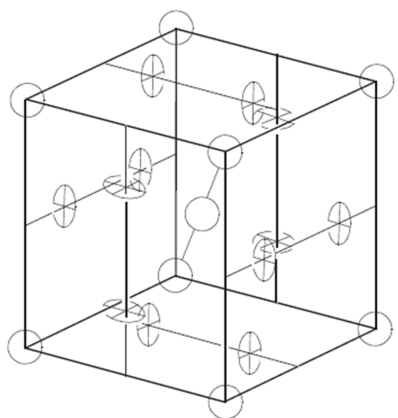


図 3.5: Crystal structure of γ phase of solid oxygen, $Pm\bar{3}n$ [4].

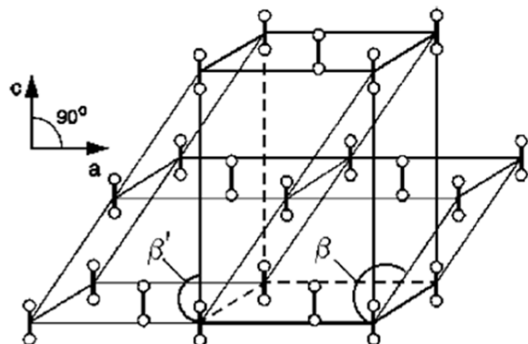


図 3.6: Crystal structure of δ phase of solid oxygen, $Fmmm$ [4].

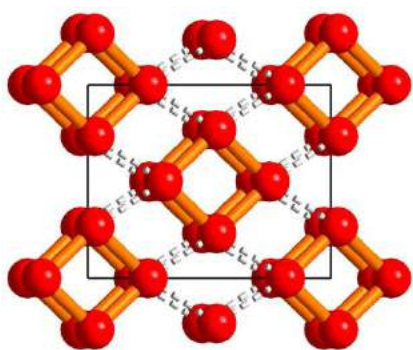


図 3.7: Crystal structure of ϵ phase of solid oxygen, $C2/m$ [37].

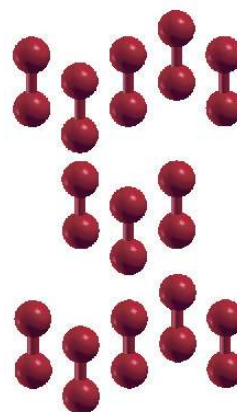


図 3.8: Crystal structure of ζ phase of solid oxygen, $C2/m$ [42].

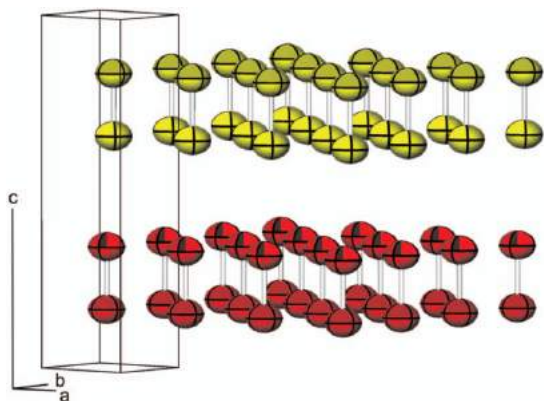


図 3.9: Crystal structure of η phase of solid oxygen, $P6_3/mmc$ [44].

3.2 液体および固体酸素 α 、 β 、 γ 相の物性

気体酸素を冷却していくと 90.2 K で液体酸素が生成する。液体酸素は図 3.10 に示すように淡青色で常磁性の物質である。しかしながら、常磁性磁化率の値はキュリー則から予想される値の 60~40% と小さく (図 3.11)、磁化が抑制されていることが指摘されている [45,46]。Lewis はこの原因として、非磁性の O_4 分子が一定割合存在するために、磁化に寄与する O_2 分子の割合が減少する、という仮説を提唱した [45]。しかしながら、近年の非弾性中性子散乱や第一原理分子動力学計算による研究の結果、ここで存在する非磁性種は O_4 分子というよりは、衝突により生じた過渡的な O_2 - O_2 シングレットダイマーであるという様に理解されている [47-50]。またこの際の分子配列は H 型ジオメトリが支配的であることが指摘されている。

温度 54.4 K で液体酸素は凝固し、固体酸素 γ 相が出現する。 γ 相は立方晶で空間群は $Pm\bar{3}n$ である (図 3.5)。この構造は A15 と呼ばれ、金属間化合物の超伝導体 (Nb_3Ge 、 Nb_3Sn など) と同じ結晶構造である。単位格子は 8 つの酸素分子を含み、2 つの球状な電子分布を持った分子が体心立方位置に属し、残り 6 つの円盤状の電子分布を持った分子が単位格子の面上で一次元鎖を形成している。ここで球状な電子分布は酸素分子の自由回転を、円盤状の電子分布は酸素分子の円盤状回転を反映していると考えられている。これら 2 つのサイトは磁氣的にも異なる性質を有し、球状サイトが常磁性であるのに対し、円盤状サイトは一次元反強磁性鎖として解釈できることが指摘されている [6]。反強磁性相関があることから、一次元鎖における分子配列は H 型ジオメトリの短距離相関があることが期待される。固体酸素 γ 相は並進秩序があるにも関わらず分子配向が秩序していない、プラスチック相である (translationally ordered, orientationally disordered)。そのため、 γ 相は液体と固体の間のような性質を有し、ゴムのように外力で容易に変形する。また分子回転の自由度があることから、他の固体酸素相に比べ高エントロピー相であることが知られている。

温度 43.8 K で固体酸素 γ 相の分子軸は一方向に秩序し、 β 相が出現する。 β 相は菱面体晶で空間群は $R\bar{3}m$ である (図 3.4)。分子軸は c 軸方向に秩序し、分子回転の自由度が抑制されることから、4



図 3.10: Liquid oxygen attracted by the magnet.

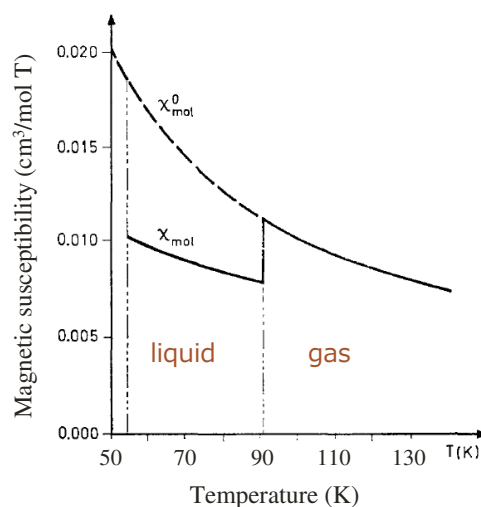


図 3.11: Molar magnetic susceptibility of liquid and gaseous oxygen [46]. Solid and dotted lines show the experimental values and Curie's law, respectively.

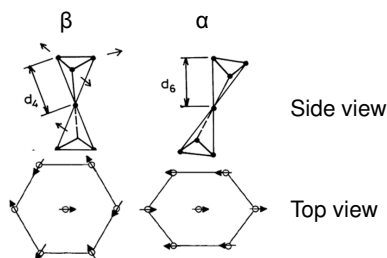


図 3.12: Deformation from β to α phase of solid oxygen. Side and top views [6].

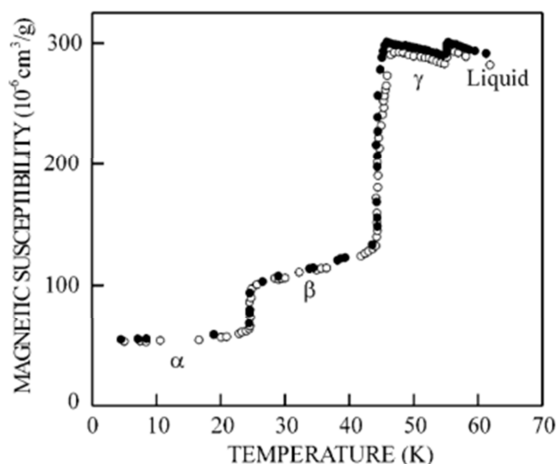


図 3.13: Temperature dependence of the magnetic susceptibility of liquid and solid oxygen [4].

～5% という大幅な体積減少が起きる [4]。層状の結晶構造で a - b 面内が最近接となっており、分子配列は H 型ジオメトリ的である。そのため、磁気的な相互作用も a - b 面内が支配的であることが指摘されている [6]。また a - b 面内で三角格子を形成しており、幾何学的フラストレーションの存在から反強磁性長距離秩序はなく、短距離相関にとどまっている。

温度 23.9 K で結晶構造の歪みにより幾何学的フラストレーションは解消され、反強磁性長距離秩序とともに固体酸素 α 相が出現する。固体酸素 α 相は単元素固体で唯一の反強磁性絶縁体である [51]。 α 相は単斜晶で空間群は $C2/m$ である (図 3.3)。 β - α 相転移の駆動力は長距離秩序によるエネルギー利得であるとされている [52]。結晶構造は僅かに歪むのみで、両者の構造は類似していることがわかる (図 3.4, 3.12)。従って、磁気的相関は依然として a - b 面内が支配的で二次元的である。

液体および固体酸素各相の磁化率の温度依存性を図 3.13 に示す。温度の下降とともに反強磁性相関は発達し、構造相転移が起きていることがわかる。特に β - α 相転移で顕著に見られるように、固体酸素では結晶構造と磁気秩序の間に強い相関があるため、スピン制御性結晶 (spin-controlled crystal) と呼ばれる [5]。

ここまでで紹介したように、大気圧下で出現する液体酸素と固体酸素の各相は全て反強磁性的な相関があり、H 型ジオメトリ的な局所構造を有している。したがって、これらは液体相も含めて全て、外部磁場の印加によって相転移する可能性がある。液体の相転移に関しては具体例を含めて、本章の最後で説明する。

3.2.1 強磁場磁化過程

本節では 1980 年台に大阪大学で行われた、非破壊型のパルスマグネットを用いた固体酸素の強磁場磁化過程に関する先行研究 [6] を紹介する。この研究では、50 T までの固体酸素各相の磁化測定をピックアップコイルを用いた誘導法で行っている。

図 3.14 に固体酸素各相の、50 T までの磁化曲線を示す。この磁場領域で、 β 相と γ 相の磁化曲線は基本的に線形で、主だった異常は観測されていない。固体酸素 α 相の磁化曲線では、7 T 付近に小さな磁化の飛びが観測されている。これは反強磁性体である α 相のスピンフロップ転移であると解釈されている。固体酸素試料が多結晶であるために、観測される磁化の飛びは鈍っている。内部磁場

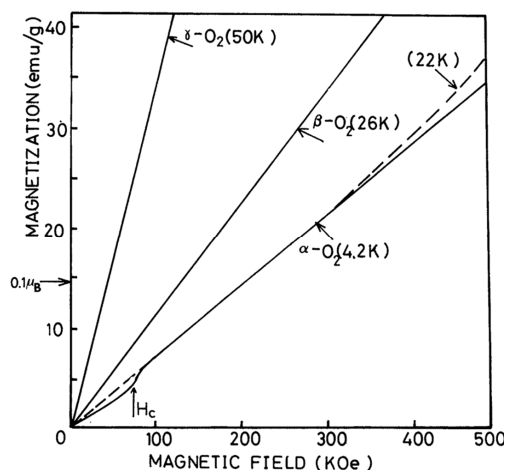


図 3.14: Magnetization curves of solid oxygen α , β , and γ phases [6].

(230 T) に比べ小さい転移磁場は、酸素分子の磁気異方性が小さいことを示唆している。酸素分子の場合、スピン軌道相互作用とスピン間の双極子相互作用の結果、分子軸に対して垂直面内が磁化容易面になることが報告されている [53–55]。 $S_z = 0$ と $S_z = \pm 1$ の異方性エネルギーの大きさはおよそ 5.7 K とされており、確かに内部磁場に比べて小さいことがわかる。

α 相の磁化曲線も、スピントラップ転移を除けば基本的に線形である。しかしながら、 α - β 相転移温度 ($T_{\alpha\beta} = 23.9$ K) 付近の 22 K の磁化曲線では、30 T 以上の磁場領域で上反り傾向が観測されている。Uyeda らは、これが磁場誘起の α - β 相転移に由来する可能性を指摘しているが、詳細は明らかになっていない。

固体酸素 α 相の磁化の値は 50 T で $0.19\mu_B/O_2$ 程度である。固体酸素で期待される飽和磁化の値は $M_s = 2\mu_B/O_2$ であるため、ここまですら 10% 程度しか明らかになっていない。線形な磁化曲線を仮定すると、全磁化過程を解明するためには 500 T 級の磁場が必要となる。従って、前章で述べた、固体酸素の磁場誘起相転移を探索するためには 100 T を越える超強磁場の発生が必要不可欠である。

100 T 以上の磁場領域で物性測定を行うためには、破壊型のパルス磁場発生技術を用いる必要があり、世界でも実現可能な研究施設は限られる。本研究では東京大学物性研究所の一巻きコイル法 ($B < 200$ T)、電磁濃縮法 ($B < 600$ T) [56–58] を固体酸素に適用することを念頭に開始された。実際に磁場発生手法として用いた一巻きコイル法については、第 4 章と第 5 章の実験方法で紹介する。

3.2.2 二分子吸収遷移

液体酸素が淡青色であることからわかる通り、酸素には可視光吸収帯、特に赤色領域に強い吸収帯が存在する。この起源は二分子吸収遷移 (bimolecular absorption) と呼ばれる光学遷移であり、2 つの酸素分子が 1 つの光子を吸収し同時に励起する、特殊な光吸収である。1960 年台から、この特殊な光学遷移を解釈するために多数の実験 [59–63] および理論研究 [51, 64–66] が行われた。本節ではこの光学遷移について説明し、磁場効果についても先行研究を紹介する。

酸素分子の基底状態は図 1.1 に示した、HOMO の π 軌道に 2 つの電子スピンの揃った状態で占有された、トリプレットの $^3\Sigma_g^-$ である。一方で励起状態として、電子スピンを打ち消すように占有した、シングレットの $^1\Delta_g$ と $^1\Sigma_g^+$ という状態がある。図 3.15 に各電子状態とエネルギーの関係を示す。しかしながら、これら状態間の光学遷移はスピン量子数が変化するために禁制である。そこで酸素分

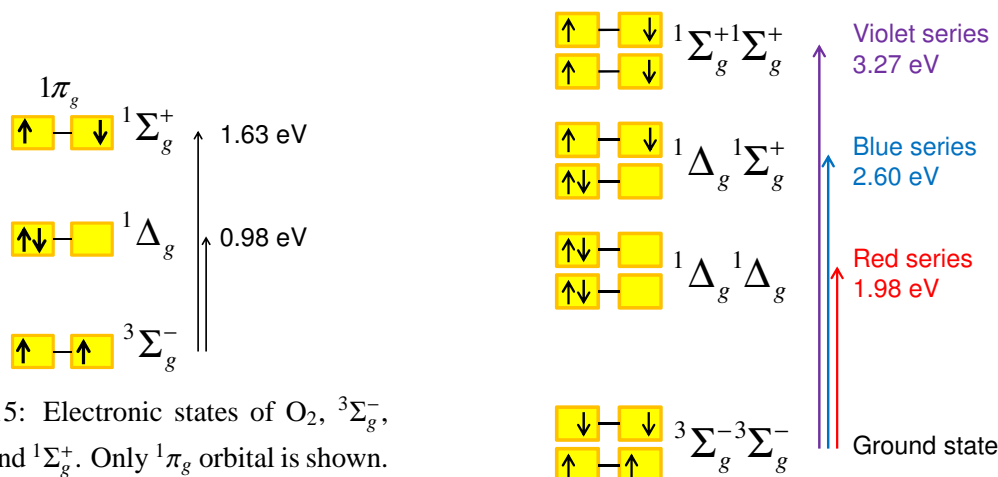


図 3.15: Electronic states of O_2 , $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$, and $^1\Sigma_g^+$. Only $1\pi_g$ orbital is shown.

図 3.16: Energy diagram of the bimolecular absorption.

子は二分子で合計スピン量子数がゼロとなる反強磁性的なペアを形成し、1光子で2分子を励起するようなスピン許容な光学遷移が起きる。これが酸素の二分子吸収遷移である。

二分子吸収遷移はシングレットダイマーさえ存在すれば光学許容になる。従って、液体酸素や固体酸素のみならず、気体状態においても酸素分子間の衝突によって引き起こされる。気体状態における二分子吸収遷移の強度は密度、ひいては衝突頻度に強く依存することが知られている [59, 66]。

図 3.16 に二分子吸収遷移のエネルギーダイアグラムを示す。励起状態として $^1\Delta_g$ 、 $^1\Sigma_g^+$ という二種類の電子状態が存在するため、2つの分子を合わせて $^1\Delta_g^1\Delta_g$ 、 $^1\Delta_g^1\Sigma_g^+$ 、 $^1\Sigma_g^+1\Sigma_g^+$ という3種類のペアが存在することになる。それぞれ赤、青、紫色の光吸収に対応し、Red series (RS, $^1\Delta_g^1\Delta_g$, 1.98 eV)、Blue series (BS, $^1\Delta_g^1\Sigma_g^+$, 2.60 eV)、Violet series (VS, $^1\Sigma_g^+1\Sigma_g^+$, 3.27 eV) と呼ばれる。特に赤色吸収帯である RS の吸収強度が強いことから、液体および固体酸素は青色から緑色を呈する。

図 3.17 に、過去に報告された固体酸素の可視光吸収スペクトルを示す。RS、BS、VS はそれぞれのコラムに分割してある。各光吸収帯は、0-0、0-1、0-2 と呼ばれるサテライトに分かれていることがわかる。これらは vibronic replica と呼ばれ、酸素分子の分子内伸縮運動（およそ 1400 cm^{-1} ）とカップルした光吸収遷移である。0-1、0-2 という右の指数 (ν) はカップルした vibron の量子数を表しており、数が増えるにつれて 1400 cm^{-1} おきに、高エネルギー側にピークが出現する。また各サテライトが高エネルギー側に裾を引いているのは、phonon や libron といった格子振動に由来するサイドバンドと解釈できる [59, 62–64]。

vibronic replica は振動量子数 ν が大きくなるにつれて吸収強度が小さくなることが期待される。BS においては ν の増大にしたがって吸収強度は減少しているが、RS と VS に関しては 0-1 の方が 0-0 よりも吸収強度が大きく、期待に反する挙動である (図 3.17)。これは電気双極子遷移のパリティに関する選択則から理解できる [51, 60, 62]。二分子吸収遷移における基底状態は $^3\Sigma_g^-3\Sigma_g^-$ であり、H 型ジオメトリの酸素分子ダイマーを仮定すると、局所構造の点群は反転中心のある D_{2h} に分類される。したがって、励起状態は反転中心の無い既約表現に分類される必要がある。BS では二分子がそれぞれ異なる電子励起状態 ($^1\Delta_g^1\Sigma_g^+$) へと遷移するため、自動的に反転対称性は破れ、パリティ許容な遷移となる [60]。一方で RS ($^1\Delta_g^1\Delta_g$) と VS ($^1\Sigma_g^+1\Sigma_g^+$) では反転中心を有するため、パリティに関する選択則が重要になる。しかしながら、vibronic replica においては片方の励起状態にいる分子が分子内振動によって歪むため (図 3.18)、反転対称性は破れ (点群 C_{2v}) パリティ許容な遷移となる。

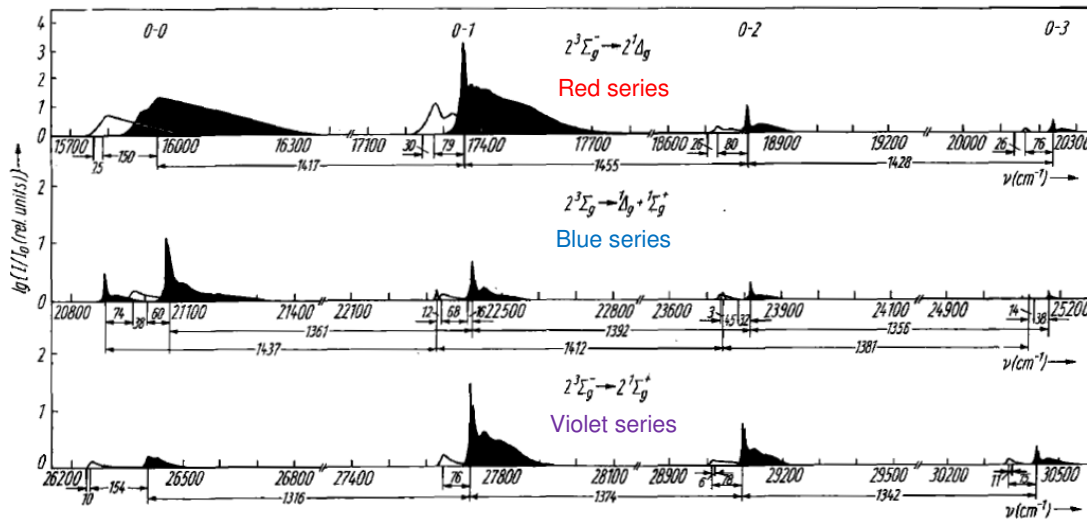


図 3.17: Bimolecular absorption spectra of solid oxygen α phase [60]. RS, BS, and VS are shown in each columns.

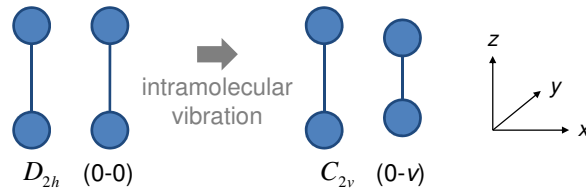


図 3.18: Symmetry lowering of O_2 dimer from D_{2h} to C_{2v} induced by intramolecular vibration.

これが RS と VS では 0-0 よりも 0-1 の方が吸収強度が強い理由である。0-1 より高エネルギー側の vibronic replica の吸収強度は、 ν の増大にしたがって単調減少である。

図 3.17 において、黒塗り線は純粋な固体酸素 α 相の 5 K における吸収スペクトルを、白抜き線は N_2 を 15% 添加した試料のスペクトルを示している。 N_2 を添加することで、固体酸素内の反強磁性長距離秩序を抑制する働きがある。反強磁性秩序の欠如によって、吸収スペクトルが低エネルギーシフトしている様子がわかる。エネルギーシフトの量は RS と VS の 0-0 では 150 cm^{-1} 、それ以外のピークでは 75 cm^{-1} 程度である。この内、全てのピークに共通する 75 cm^{-1} のエネルギーシフトは、固体酸素 α 相における長距離反強磁性秩序から生じる内部磁場由来であることが指摘されている [60]。基底状態のエネルギーが不安定化することから、吸収ピークは全て 75 cm^{-1} 低エネルギーシフトする。それに加えて、RS と VS の 0-0 ではさらに 75 cm^{-1} のシフトがあると考えられる必要がある。この起源はブリルアンゾーン境界の magnon によるアシストであることが指摘されている [60]。2 つの magnon が介入することでスピン保存則を満たしつつパリティ選択則を満たした光学遷移となる。これにより他の吸収ピークに加えて 75 cm^{-1} シフトした位置に光吸収が起きる。

最後に、本研究で主に測定した RS 0-1 の吸収スペクトルの 16 T までの磁場依存性に関する先行研究を紹介する [61]。RS 0-1 の吸収ピークは図 3.19-3.20 に示すように、外部磁場によって 3 つに分裂することが確認されている。これは軌道自由度に関するゼーマン効果から理解できる [62]。RS の励起状態は $^1\Delta_g^1\Delta_g$ であり、それぞれの酸素分子は軌道角運動量 $L_z = \pm 2$ を有する。従って、二分子の合計軌道角運動量は $L_z = \pm 4, 0$ を取りうる。外部磁場が印加された際、これら軌道自由度に関する縮退は解かれ、3 つのピークに分裂すると考えられている。

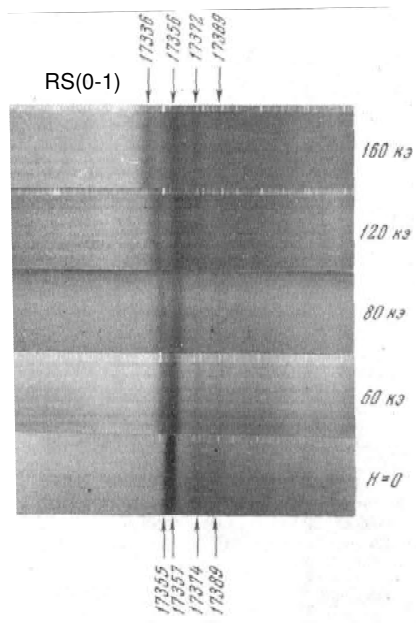


図 3.19: Orbital Zeeman splitting of RS (0-1) in the solid oxygen α phase [61].

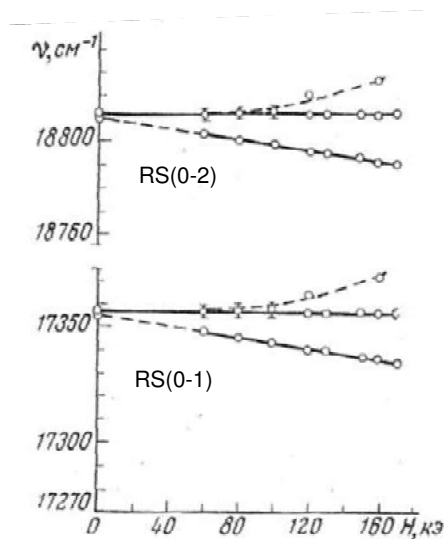


図 3.20: Orbital Zeeman splitting of RS (0-1) and (0-2) in the solid oxygen α phase [61].

3.2.3 熱物性

本節では酸素の熱物性、特に比熱に関する先行研究について紹介する。酸素の比熱測定の実史は古く、広い温度範囲を網羅している研究として、1916年に Eucken (17–73 K)、1929年に Clusius (10–72 K)、1929年に Giauque (12–90 K)、1969年に Fagerstroem (1.3–71 K) らの報告がある [4]。Giauque と Fagerstroem による報告をそれぞれ図 3.21 と 3.22 に示す。ただし、一次相転移に伴う比熱の発散があるため、測定結果の一部は取り除かれている。固体から液体の温度領域では、基本的に高温相の方が比熱は大きい関係にある。

酸素の液体- γ 相転移と γ - β 相転移は潜熱を伴う、一次相転移であることが知られている。潜熱の大きさはそれぞれ、 $\Delta H_{\text{liquid}-\gamma} = 445 \text{ J/mol}$ [67]、 $\Delta H_{\gamma-\beta} = 742 \text{ J/mol}$ [68] と報告されている。エントロピーに換算すると、 $\Delta H_{\text{liquid}-\gamma} = 8.18 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 0.98R$ 、 $\Delta H_{\gamma-\beta} = 17.0 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 2.04R$ と得られる。ただし R は気体定数で $8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ である。驚くべきことに凝固に伴うエントロピー変化よりも、固体間である γ - β 相転移のエントロピー変化の方が大きい。これは γ 相が高エントロピーのプラスチック相であり、分子回転の自由度が残っていることに起因している。

一方で、比熱測定で古くから問題とされてきたのは α - β 相転移の次数である。数多くの熱量測定が行われてきたにもかかわらず、この相転移の次数に関する議論は未だに結論が出ていない [4]。例えば、Giauque らは潜熱を $\Delta H_{\beta-\alpha} = 93.8 \text{ J/mol}$ と報告したのに対し、Fagerstroem らは潜熱もヒステリシスも存在しないことを主張している。

ただし、 α - β 相転移は Landau の相転移理論から導かれる対称性の要請から二次相転移になり得ないことが指摘されている [69, 70]。空間群 $R\bar{3}m$ から $C2/m$ への構造相転移の際、対称要素の数が 3 分の 1 へと減少するために二次相転移の Landau 条件を満足しない [70, 71]。この時、自由エネルギーの展開式に 3 次の項が残るために、一次相転移となることが期待される。ただしこの理論において秩序変数の揺らぎの効果は取り入れられておらず、揺らぎの効果が無視できない際には二次相転移に

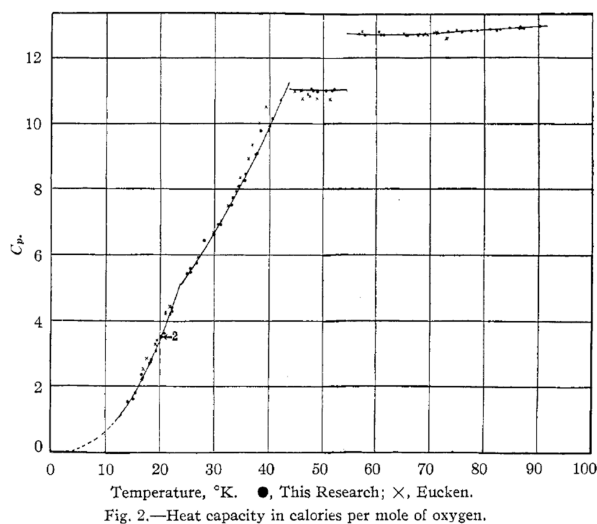


図 3.21: Specific heat of oxygen from 12 to 90 K [67].

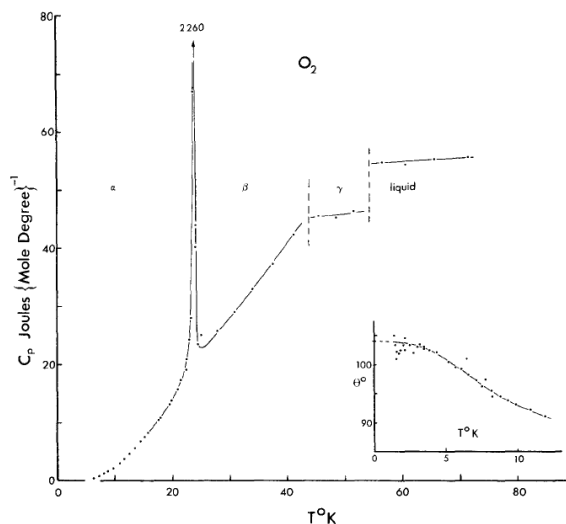


図 3.22: Specific heat of oxygen from 1.3 to 71 K [68].

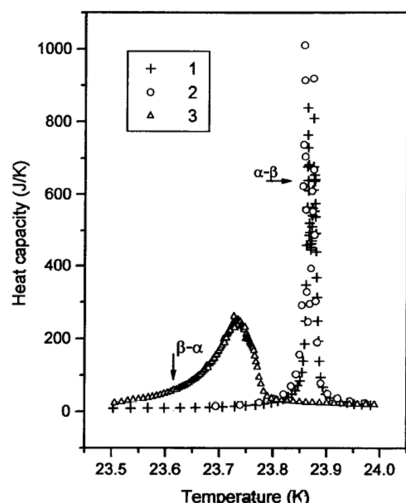


図 3.23: Heat capacity of the sample cell with oxygen near $T_{\alpha\beta}$. 1; continuous heating, 2; pulse heating, 3; continuous cooling [72].

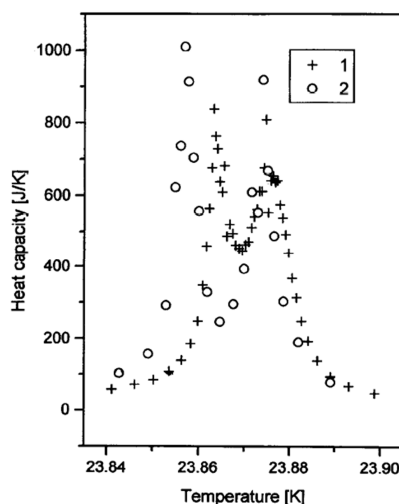


図 3.24: Enlarged heat capacity near the α - β phase transition from Fig. 3.23 [72].

なってもよい。

α - β 相転移における比熱測定で最も信頼性が高いと考えられるのは 1996 年の Lipinski らの報告である [72, 73]。図 3.23, 3.24 に、Lipinski らの比熱の測定結果を示す。彼らは低温領域における温度校正点のために、分子性結晶の三重点や相転移温度を調べており、1 mK よりも良い精度で比熱測定を行っている。しかしながら、ここでの比熱測定のセルは温度校正を目的に作成されたもので、比熱ピークの温度には精度が出るが、試料の比熱の絶対値に関する精度は悪い。図 3.23 は固体酸素の熱容量の温度依存性を示している。加熱過程と冷却過程にはヒステリシスが存在し、ピーク形状も異なることから一次相転移であることが示唆される。しかしながら、冷却過程で比熱は発散しておらず、一次相転移的な挙動と完全には合致しないようにも思える。著者らは比熱曲線から $\Delta H_{\beta-\alpha} = 90$ J/mol 程度の潜熱の存在を主張しており、これは Giauque らの報告と合致している。

以上、Lipinski らは α - β 相転移が一次相転移であることを主張しており、Giauque らの測定結果を

サポートしている。さらに、Fagerstroem らが二次相転移的な測定結果を得た原因として熱履歴を指摘している [73]。例えば、加熱過程の比熱を測定する際に、初期温度が 23 K から開始するのと、20 K 以下から開始するのでは測定結果が異なることが報告されている [72, 73]。Fagerstroem らの測定は初期温度 22 K 程度であり [68]、これが再現性を妨げる原因となっている可能性がある。

ここで加熱過程の鋭い比熱ピークを拡大したものを図 3.24 に示し、詳しく見てみる。0.02 K 程度の非常に狭い温度範囲ではあるが、驚くべきことに比熱のピークは二つに分裂していることがわかる。これは α - β 相転移が二段階の相転移である可能性を示唆している [72, 73]。すなわち、 α 相と β 相の間に、何らかの中間相が存在する可能性がある。

α - β 相転移が二段階の相転移であることは、温度領域が非常に狭いこともあり、Lipinski ら以降の実験的な検証は報告されていない。しかしながら、1980 年に Slyusarev らによってスピンのヘリカル秩序相が中間相として存在する可能性を理論的に指摘している [74, 75]。ヘリカル秩序相の可能性については、可能性は低いとしつつも、Gaididei らによる指摘もある [76]。図 3.24 のダブルピークに挟まれた領域は、理論予測におけるヘリカル秩序相に対応する可能性がある。中間相の存在により先に述べた二次相転移の Landau 条件を満足する可能性があり、二次相転移的に観測される実験結果を説明する上では、中間相は存在するべきとも言える [76]。

3.3 液体—液体相転移

物質の三態、すなわち気体—液体—固体の中で、液体に関する理解は最も遅れている。例えば気体であれば、各々の分子は完全に無秩序の状態にあり、状態方程式 ($PV = nRT$) によって温度と圧力と体積の関係を導くことができる。固体であれば、各々の分子位置および配向方向は秩序しており、ある逆空間ベクトルで特徴づけられることからバンド理論等の理論的取り扱いが可能である。これらに対し、液体は相関の無視できない無秩序状態に対応し、密度変化以外に特徴的な秩序変数が無いことから理論的な取り扱いは困難である。そのため、現在液体の分野における理論研究は分子動力学シミュレーションを用いた定性的な考察が主であり、統一的理解への道りは未だ険しい。

近年、液体という状態を理解する上で重要な挙動として液体相間の相転移が発見され、注目を集めている [77–82]。図 3.25 ではリン単体 (P) で観測された、液体—液体相転移の例を示す [79, 80]。圧力—温度相図上において単体のリンは二種類の液体相を示すことがわかる。二つの液体相は図 3.25 中の挿絵に示したように局所構造によって区別される。すなわち低圧領域ではリン原子は孤立四面体構造を形成するのに対し、高圧領域では三次元的なネットワークを形成している。これら二相間の相転移は一次相転移であり、安定な局所構造は不連続に変化する [79]。また図 3.26 には水分子 (H_2O) において提唱されている液体—液体相転移の例を示す。水分子の場合、密度を最適化した高圧液体相 (1; HDL, High Density Liquid) と水素結合を最適化した低圧液体相 (2; LDL, Low Density Liquid) の二種類が存在し、圧力によって安定な局所構造は入れ替わる。HDL はファンデルワールス力を最適化するのに対し、LDL は水素結合を最適化する。これらは 2 種類の最適化条件は同時に満たし得ないことからフラストレーションの関係にある。

これらの例から分かることは、液体を理解する上で分子同士の短距離相関、すなわち局所構造の分類が重要ということである。近年、液体における秩序変数として密度だけでなく局所構造 (bond order parameter) を取り入れた理論が発展し、その理解が進みつつある [82]。しかしながら、現在までに発見された液体—液体相転移は全て圧力—温度相図上の議論であり、磁場を用いた研究は現在までにない。磁場誘起の液体—液体相転移が発見されれば、液体という複雑系を理解する上での大きな

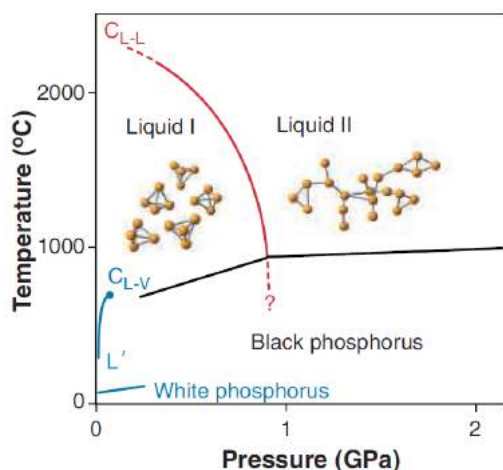


図 3.25: Schematic P - T phase diagram of Phosphorus [80]. Inset figures show the local structure in the states of liquid.

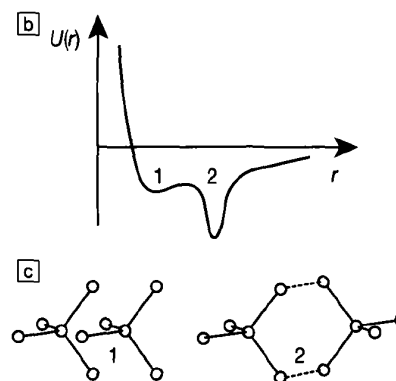


図 3.26: Two sub-wells molecular potential of H_2O [83]. LDL phase (2) is stabilized by hydrogen bond, whereas HDL phase (1) optimizes the close-packed local structure.

手がかりとなり得る。

液体酸素の局所構造は先に述べたように H 型ジオメトリであり、反強磁性的な相関によって安定化している。しかしながら外部磁場によって磁化が飽和した際、H 型ジオメトリは安定に存在する理由を失うため、別の X 型や S 型ジオメトリの局所構造へと入れ替わることが期待される。これはある種の液体—液体相転移に分類することができると考えられる。すなわち、液体酸素は磁場誘起の液体—液体相転移の数少ない候補物質と言える。この場合二つの液体相は高磁化相 ($H\chi L$, High Susceptibility Liquid) と低磁化相 ($L\chi L$, Low Susceptibility Liquid) に対応し、それぞれ異なる局所構造で特徴づけられる。本研究では固体酸素のみならず、液体酸素においても磁場誘起相転移の可能性があると期待し、超強磁場における測定を行った。ただし、これらの局所構造の入れ替わりが不連続に起きるのか、連続的に起きるのかという問題は自明でなく、クロスオーバーとして観測される可能性もある。

第 4 章

液体および固体酸素の超強磁場磁化測定

磁性体を研究する上で最も基本的な測定手法が磁化測定である。固体酸素の各相は全て H 型ジオメトリを基本ユニットとした構造を有し、反強磁性的な相関を持つ。従って、分子再配列機構による相転移が起きた際、磁化の値は急増することが期待される。加えて、既知の固体酸素 α 、 β 、 γ 相はそれぞれ異なった磁化率を持つため、これらの間の相転移も観測できる。

近年、東京大学物性研究所の国際超強磁場科学研究施設では、一巻きコイル法と組み合わせた磁化測定技術が洗練され、従来に比べ精度の良い測定が可能になった [84]。本研究ではこれを固体酸素に適用し、最大 140 T までの超強磁場磁化測定を試みた。

4.1 実験方法

本節では一巻きコイル法と組み合わせた、誘導法による磁化測定の原理について紹介する。また固体酸素試料の生成方法と、試料の温度制御システムについても紹介する。

4.1.1 縦型一巻きコイル

磁場発生手法には縦型一巻きコイル法 (Vertical Single Turn Coil, VSTC) を用いた [56,57]。一巻きコイル法とは図 4.1 に示すような銅製のコイルを用いる破壊型のパルス磁場発生手法である。ここにコンデンサーバンクから大電流放電 (2~3 MA) を行うことで 100 T 級の超強磁場を発生することができる。コイルはジュール発熱とマクスウェル応力によって外側に爆発を伴って破壊するが、破壊にかかる数 μs の時間内で、磁場発生および物性測定を行う。これを成功させるには LRC 回路の時定数 ($\propto \sqrt{LC}$) を下げ、高速に放電を完了させることが本質的に重要である。本手法では一巻きのコイルを用いることでインダクタンスを下げ (L 小)、低容量 (C 小) で高電圧充電可能な高速コンデンサーバンクを用いることで超強磁場発生を可能にしている。

物性研究所では横型、縦型 2 台の一巻きコイル磁場発生装置を保有し、測定手法によって使い分けられている。縦型一巻きコイル法の利点は He 溜め込み型のクライオスタットと組み合わせて、液体ヘリウム温度で安定した物性測定が可能な点にある。また、トップローディング型のプローブと XY ステージを組み合わせることで、精密かつ再現性の高い位置調整が可能になっている。さらに、トップローディング型のサンプルセルは、重力により固体酸素試料が底から順次生成されるため、隙間なく結晶生成するのに有利である。

また、物性研究所の縦型一巻きコイルの特徴として、コンデンサーバンクが A 系列と B 系列に分

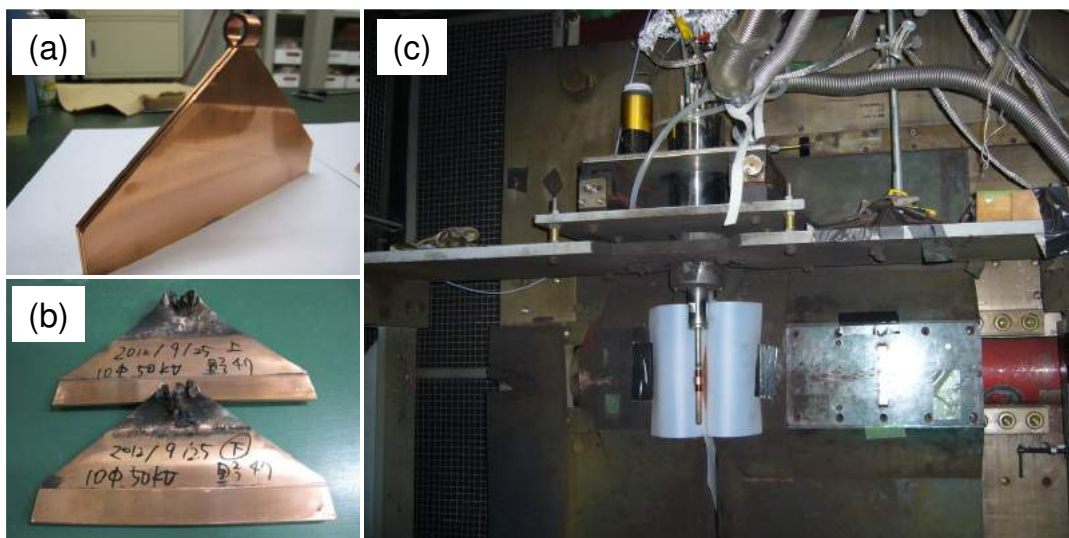


図 4.1: Photographs of the STC before (a) and after (b) the shot. (C) VSTC system.

表 4.1: Typical maximum fields (B_{Max}) and the experimental conditions of VSTC.

A bank	Coil diameter	Charge	B_{Max}	AB bank	Coil diameter	Charge	B_{Max}
	12 mm	40 kV	124 T		12 mm	34 kV	142 T
	14 mm	40 kV	106 T		14 mm	36 kV	130 T
	16 mm	38 kV	91 T		16 mm	40 kV	129 T
	18 mm	32 kV	68 T		18 mm	32 kV	97 T

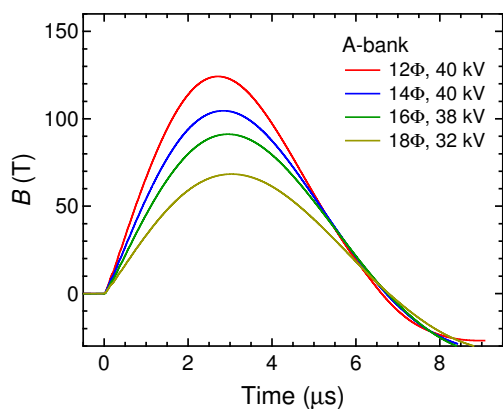


図 4.2: Magnetic field waveform generated by using the A-bank of the VSTC.

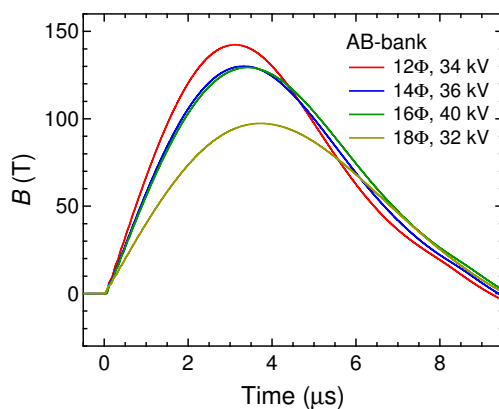


図 4.3: Magnetic field waveform generated by using the AB-bank of the VSTC.

かれており、コンデンサー容量が選択できる。配線の都合上、B 系列の方が残留インピーダンスが大きく、磁場発生効率が悪い [56]。本研究では A バンクもしくは AB バンク（合計電気容量 $C = 263.5 \mu\text{F}$ ）を用いて測定した。磁場発生条件と最大磁場の関係を表 4.1 に、典型的に得られる磁場波形を図 4.2, 4.3 に示す。

4.1.2 誘導法による磁化測定

誘導法には図 4.4 に示す、平行逆向きのツインピックアップコイルを作製し用いた。左右のピックアップコイルは直列で、理想的には同一の有効面積を持つ。この際、均一な外部磁場による誘導起電力は完全に打ち消し合う。

$$\Phi = \Phi_1 - \Phi_0 = \mu_0 S_1 H - \mu_0 S_0 H = 0, \quad (4.1)$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = 0. \quad (4.2)$$

ただし、 S はコイルの有効断面積 (m^2)、 H は外部磁場の強さ ($\text{T} = \text{Wb}/\text{m}^2$)、サブスクリプトは左 (1) 右 (0) のコイルを表す。しかしながら、現実の系では磁場の空間・時間不均一性や、左右のコイルの有効断面積が一致しないために、外部磁場による誘導起電力を完全に打ち消すことはできない。そこで試料をツインピックアップコイルの一方にのみ挿入した測定を左右入れ替えて行い、信号の差を取ることで外部磁場由来の誘導起電力を除去する。

$$\Phi_L = \Phi_1 - \Phi_0 = \mu_0 S_1 H + \mu_0 M^* - \mu_0 S_0 H, \quad (4.3)$$

$$\Phi_R = \Phi_1 - \Phi_0 = \mu_0 S_1 H - \mu_0 M^* - \mu_0 S_0 H, \quad (4.4)$$

$$\frac{d\Phi_L}{dt} - \frac{d\Phi_R}{dt} = 2\mu_0 \frac{dM^*}{dt}. \quad (4.5)$$

ただしサブスクリプトは試料を左 (L) 右 (R) のコイルで入れ替えた測定を示す。ピックアップコイル内で信号に寄与する試料由来の磁束 M^* の単位は Wb で取り扱う。左右の差を取ることで試料の磁化に由来する誘導起電力 (dM^*/dt) のみを取り出すことができる。これを dH/dt で割ることで dM^*/dH 、時間で積分することで M^* が得られる。 M^* と磁化 M は比例関係にあるため、先行文献と比較して定数倍することで磁化の値 M に校正できる。実際の測定例 (N142-N143) を図 4.5 に示す。

測定には Abe-probe (1.12Φ-20 turns) と NomAbe-probe (1.12Φ-16 turns) の 2 種類のプローブを用いた。後者はヘリウムガスフロークライオスタットと組み合わせて、より強磁場領域までの測定を見据えて作製した。ピックアップコイルには、絶縁性の高いカプトン焼き付けの銅線 (AIW 0.06Φ, 多摩川電線株式会社) を用いている。

固体酸素試料はカプトンチューブの一端を低温用エポキシ接着剤、Nitofix (SK-229) で封じきったものをサンプルチューブとして内部に生成する。カプトンチューブ内部を純酸素ガスで置換し、サンプルチューブをクライオスタットに少しずつ挿入することで除冷する。サンプルチューブは下部か

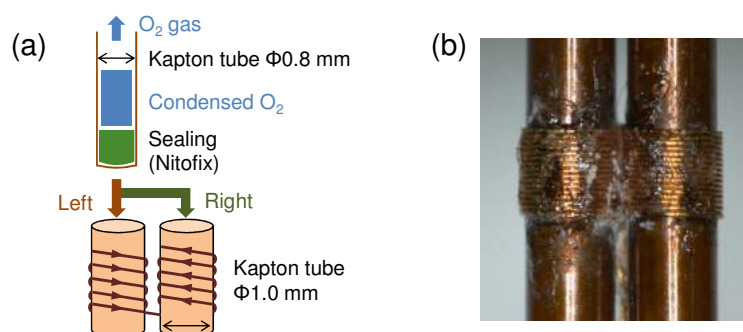


図 4.4: (a) Schematics of the anti-polarized twin-pickup coil and the sample tube. (b) photograph of the pickup coil.

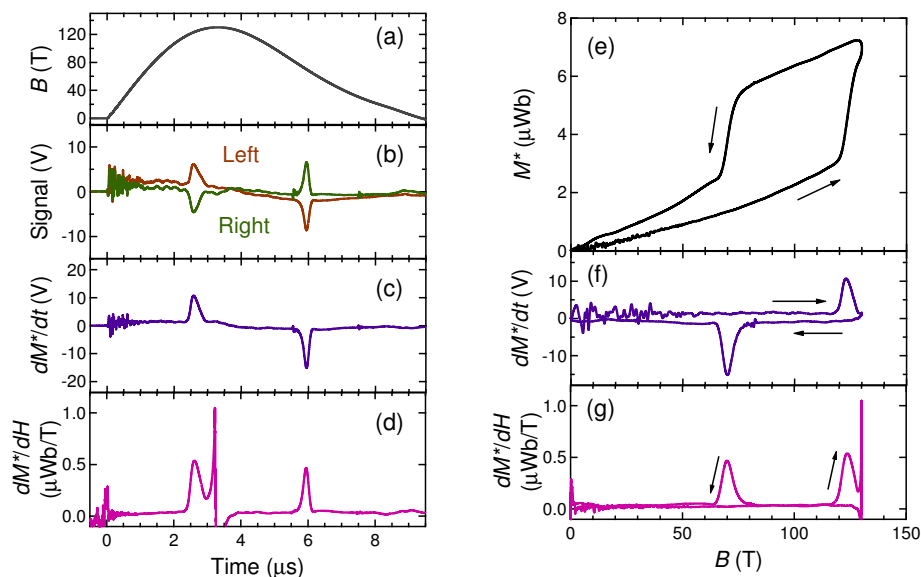


図 4.5: Summary of the typically obtained data by the magnetization measurement. (a) Waveform of the magnetic field. (b) Inductive voltage when the sample is inserted in the right or left side of the twin-pickup coil. (c) (f) dM^*/dt signal obtained by $d\Phi_L/dt - d\Phi_R/dt$. (d) (g) dM^*/dH signal obtained by $(dM^*/dt)/(dH/dt)$. (e) Magnetization curve.

ら冷却され、まず底に液体酸素が溜まり、そのまま冷却することで固体酸素を生成する。ガス配給管の内圧が下がることで、酸素の液化を確認できる。結晶生成に要する時間はおよそ 10 分程度である。

サンプルチューブは内径 0.9Φ 、 0.8Φ 、 0.7Φ で、肉厚 0.06 mm の 3 種類のカプトンチューブを用いた。通常の試料では、ピックアップコイル内部の試料のフィリングが良いほど磁化のシグナルが大きくなるため、サンプルチューブの径が大きいほど測定精度が高くなる。しかしながら固体酸素や液体酸素の場合、磁場の印加に際して磁歪効果のため、サンプルチューブをピックアップコイルごと押し広げてしまうおそれがある。実際に固体および液体酸素は巨大な磁歪効果があることが知られている [85, 86]。この際、ツインピックアップコイルの左右の面積が釣り合わなくなるため、磁場に由来する誘導起電力が磁化信号として捉えられてしまう。そのため、サンプルチューブとピックアップコイルの間には隙間がある方が良く、最終的には 0.7Φ のカプトンチューブを採用した。測定に用いたプローブとサンプルチューブの内径をまとめると以下のようになる。

- N55-N65: Abe-probe, 1.12Φ -20 turns, 0.8Φ
- N79-N101: NomAbe-probe, 1.12Φ -16 turns, 0.9Φ
- N102-N125, N132-N149, N155-N164: NomAbe-probe, 1.12Φ -16 turns, 0.7Φ

4.1.3 温度制御システム

一巻きコイル法では基本的に磁場発生空間に金属材料を用いることができない。これは高速磁場掃引により誘導起電力が発生し、発熱や磁気応力の問題が起きるためである。したがって、試料冷却のためのクライオスタットは非金属材料で作製する必要がある、一般的な低温技術とは異なるノウハウが必要となる。

近年、物性研究所では磁場印加部分のみを FRP (ガラスエポキシ) にした、VSTC 用の液体ヘリウ

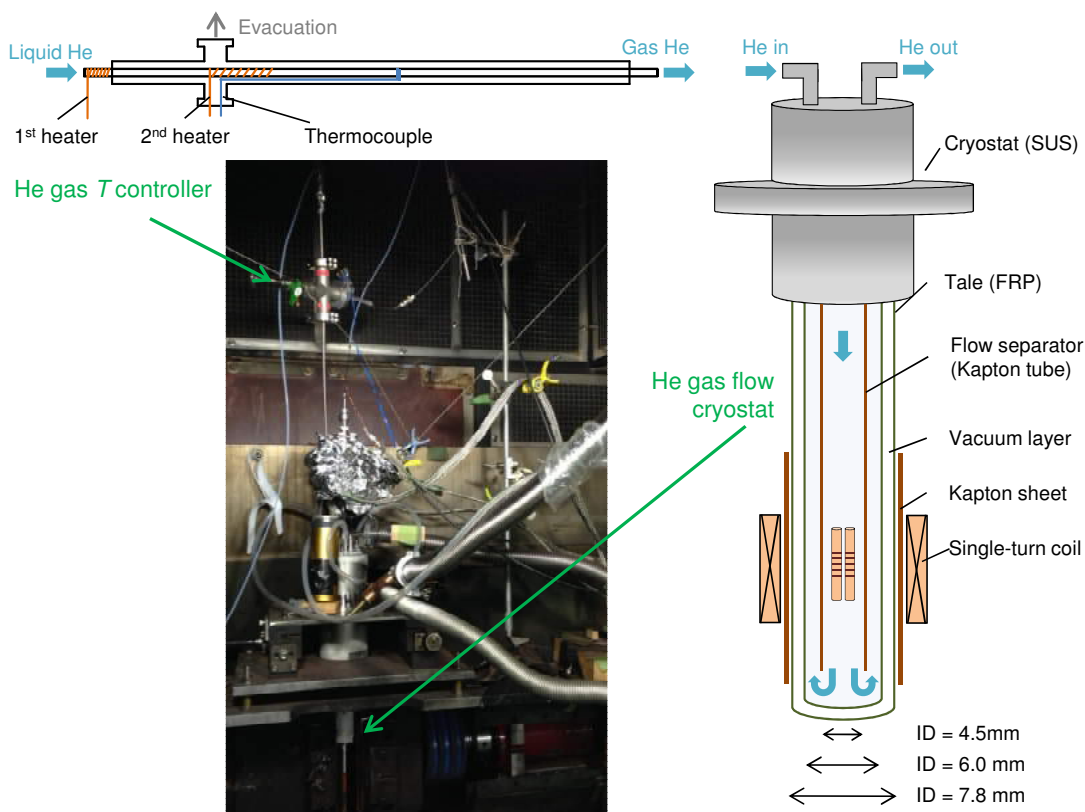


図 4.6: Schematic figure of the He-gas temperature controller and He-gas-flow cryostat. Photograph shows the outside view.

ム溜め込み型クライオスタットの開発に成功した [84]。テール部分は FRP 管の 4 層構造になっており、外側からそれぞれ、真空断熱層、液体窒素層、真空断熱層、液体ヘリウム溜め込み層に対応している。これらは一巻きコイル法の衝撃波にさらされ使用毎に劣化するため、何度かの磁場発生の後、真空が保てなくなった時点で部品を新品に取り替える。その他の部分は基本的にステンレス製の部品を使用しており、半永久的に使用可能である。ステンレスと FRP の接合には、経験的に相性の良い Nitofix (SK-229) を接着剤として採用している。また、Nitofix を FRP 表面に塗りこむことで He のリークも防ぐことができる。

しかしながら、ヘリウム溜め込み型のクライオスタットでは、4 K 以上の領域で温度制御を行うことは困難であり、固体酸素各相の磁化の温度依存性を比較するには適さない。そこで本研究では従来型のクライオスタットを改造し、ヘリウムガスフロー型のクライオスタットとして用いた。また、ヘリウムガスの温度コントローラも自作し、固体酸素の磁化の温度依存性を調べた。

ヘリウムガス温度コントローラとヘリウムガスフロー型のクライオスタットの模式図を図 4.6 に示す。ヘリウムガス温度コントローラは基本的にステンレスの二重管構造になっており、ヒーターと温度計が取り付けられている。ヒーターには 100Ω 程度のマンガン線を用いステンレスの内管に巻きつけて Stycast1266 で固定してある。温度計には Chromel-Constantan 熱電対を用いた。液体ヘリウムはベッセルからトランスファーチューブで温度コントローラまで導かれ、二箇所のヒーターで気化した後、温度制御されたヘリウムガスを送り出す。液体ヘリウムの気柱振動が起きることがあるが、温度コントローラの後によく真空引きされたトランスファーチューブを経由し、試料から振動位置を遠ざけることで試料の温度揺らぎを緩和できる。

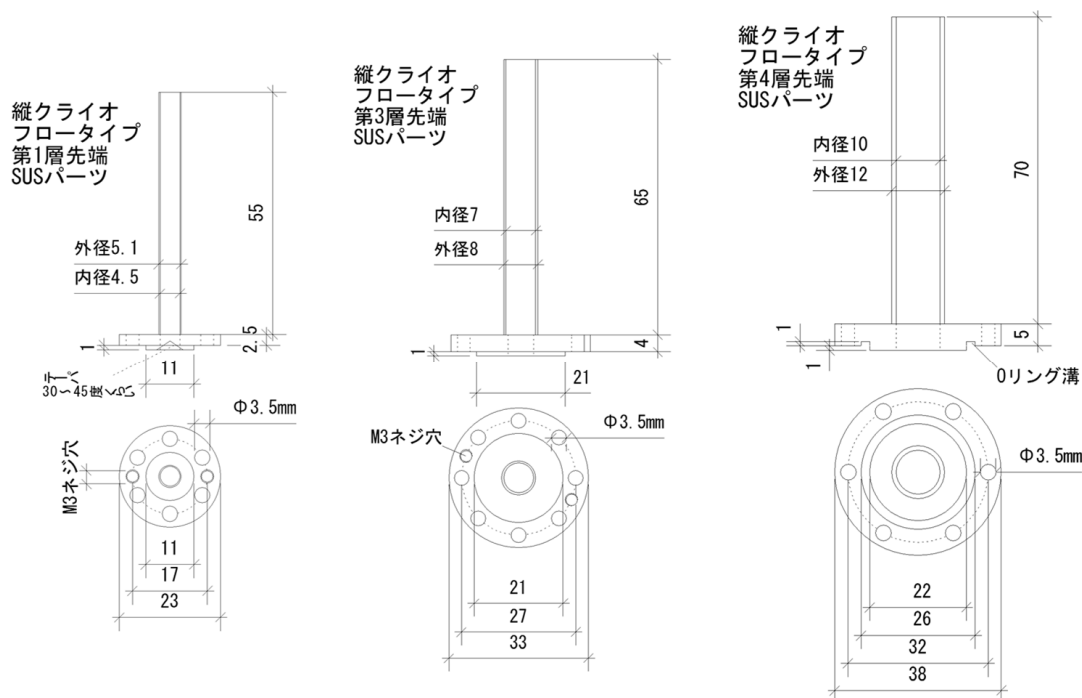


図 4.7: Design of the SUS parts for the tail of the He flow cryostat. Units are "mm".

ヘリウムガスフロークライオスタットは真空断熱層とヘリウムガス層の2層構造からなっている。ヘリウムガス層はカプトンチューブで仕切られており、内側が低温層、外側が輻射シールドとしての役割を果たす。温度制御されたヘリウムガスはまずクライオスタットの内側を通り、試料を冷却した後、外側の層を通して回収される。試料温度は Chromel-Au-0.07%Fe 熱電対をピックアップコイル付近に設置し測定した。ヘリウムガスフロー型のクライオスタットの先端パーツの寸法情報を図 4.7 にまとめる。各パーツは液体ヘリウム溜め込み型クライオスタットと互換性があり、内側から第1層、第3層、第4層を用いる。第2層はヘリウムガス回収ラインとして用いる。第1層には4.5Φのカプトンチューブをガスフローセパレータとして取り付ける。第3層には内径6mm、外径7mmのFRP管を取り付ける。第4層には内径7.8mm、外径11.4mmの布ベークライト管もしくはFRP管を取り付ける。

ヘリウムガスフロー型のクライオスタットは温度制御が可能だけでなく、小径で済むという利点もある。液体ヘリウム溜め込型では外径が13.4mmであるのに対し、ヘリウムガスフロー型では層数が減らせるために11.4mmで済む。一般に磁場発生コイルは小径であるほど磁場発生効率が高くなり、最大磁場の高い測定が可能になる。本研究では内径12mmの一巻きコイルを用いて、最大140T級の磁化測定に挑戦した。

4.2 実験結果と考察

液体および固体酸素各相の超強磁場磁化測定の結果を報告する。また磁化曲線における磁化の飛びやヒステリシスの有無から、磁場誘起相転移について考察する。

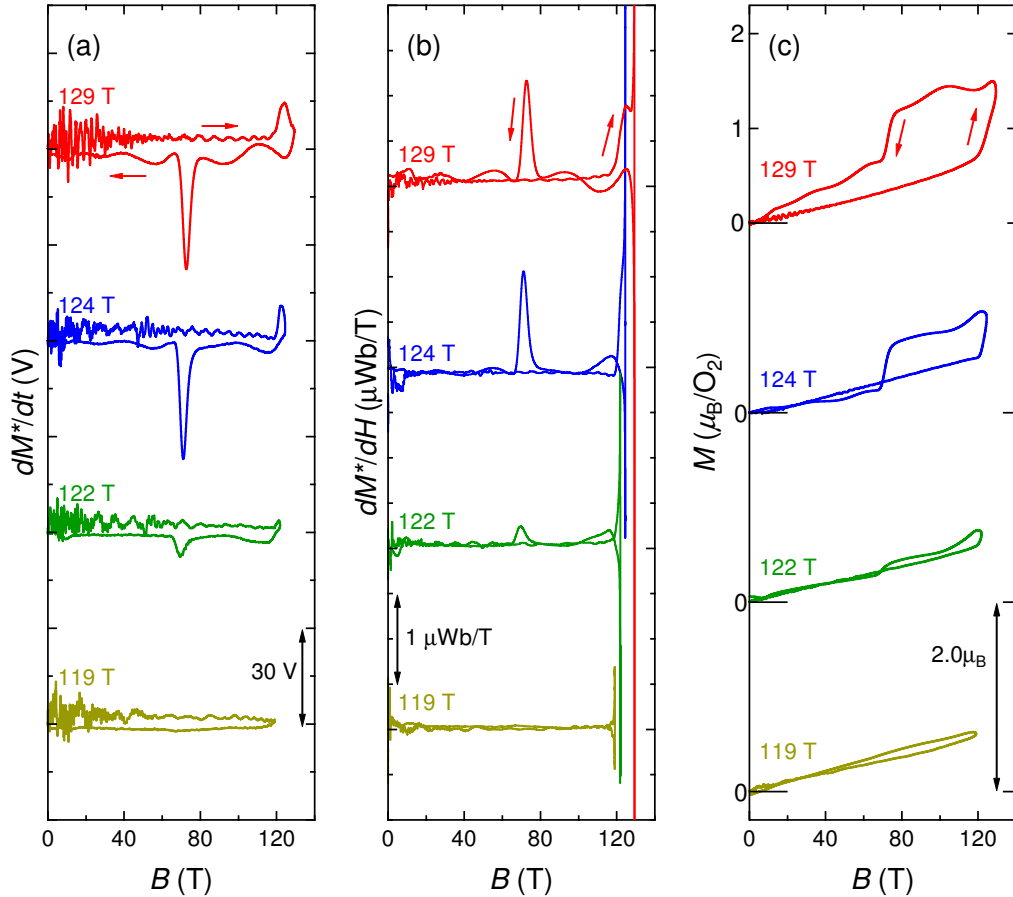


図 4.8: B_{Max} dependence of the results of the magnetization measurements. All measurements are conducted for the α phase of solid oxygen at $T = 4$ K. (a) dM^*/dt , (b) dM^*/dH , (c) magnetization curves.

4.2.1 固体酸素 α 相

本節では固体酸素 α 相の磁化曲線に関して、最大磁場依存性と温度依存性を示す。まず α 相、温度 4 K における磁化曲線の最大磁場依存性を図 4.8 に示す。測定条件はそれぞれ、 $B_{\text{Max}} = 119$ T (N59-N60)、122 T (N61-N62)、124 T (N55-N56)、129 T (N63-N64) である。図 4.8 (a), (b), (c) はそれぞれ dM^*/dt 、 dM^*/dH 、 M の磁場依存性を示している。磁化の最初の傾きは非破壊パルスマグネットの結果 [6] と一致するように磁化の絶対値を校正してある。

最大磁場が 122 T 以上の測定結果では磁場の頂上付近で磁化の飛びが観測されていることがわかる。磁化の飛びは最大磁場を上げるに従って再現良く大きくなり、129 T で飽和値 ($M_S = 2\mu_B/O_2$) の 75% 程度に至っている。 α 相におけるスピフロップ転移は 7 T に存在することから [6]、ここで観測された磁化の飛びは過去に報告のない相転移が原因と考えられる。また、その起源は第 2 章で述べた、酸素分子の磁場誘起再配列機構に基づいている可能性が高い。本研究では、ここで出現した強磁場相を θ 相と呼び、他の固体酸素相と区別する。

磁場上昇過程と下降過程における相転移磁場はそれぞれ $B_c^+ \sim 120$ T、 $B_c^- \sim 70$ T と大きく異なり、巨大なヒステリシスの存在が見て取れる。これは $\alpha - \theta$ 相転移が一次であることを示唆している。最大磁場を上げるにつれて磁化の飛びが大きくなるのは、相転移が μs の磁場掃引速度にぎりぎり追従している様子を反映していると考えられる。したがって、 $B_{\text{Max}} = 129$ T ではまだ $\alpha - \theta$ 相転移の途

中であり、 θ 相の磁化が完全に飽和しているかどうかは議論できない。 $\alpha - \theta$ 相転移を完了させるためには、「より最大磁場の高い測定」、もしくは「よりパルス時間の長い測定」を行う必要があるが、一巻きコイル法の特性上、パルス時間を伸ばすことはできない。そこで本研究では、より最大磁場の高い測定に挑戦し、 θ 相における磁化の飽和について調べた。

$B_{\text{Max}} = 130 \text{ T}$ 級の測定結果を図 4.9-4.13 にまとめる。測定条件は以下の表にまとめる。

No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T
N63-N64	129 T	4 K	N104-N105	136 T	5 K	N148-N149	142 T	5 K
N93-N94	142 T	4 K	N142-N143	130 T	9 K			

最大磁場が 130 T を超えた測定は、VSTC のコイルクランプシステムなどの機械強度の観点から現状の性能限界に近く、精度の良い測定が行えていない。一巻きコイル法で最大磁場を大きくした場合、コイルの破壊が早まり、磁場の不均一性も大きくなってしまふ。誘導法による磁化測定の場合、磁場の空間的・時間的な不均一性が大きくなると 2 回の測定条件を合わせる事が難しくなり、結果として測定精度が下がってしまう。例えば N93-N94、N104-N105、N148-N149 の結果では 2 回の測定がうまく差し引きできていないため、磁化曲線が物理的に異常な形になっている。これらの測定結果からは磁化の絶対値を議論することはできないが、相転移磁場や磁化の飛びに関する議論であれば可能であると考えられる。

比較的精度よく測定できた N63-N64、N142-N143 の結果を図 4.14 にまとめる。磁化の絶対値は非破壊パルスマグネットの結果 [6] を用いて校正している。おおまかに、磁化曲線の形状は再現していることがわかる。磁化曲線の帰りで N63-N64 の方が揺らいでいるのは、実験方法で述べたように、サンプルチューブとピックアップコイルの接触が原因だと思われる。構造相転移に伴って試料体積が膨張した際、ツインピックアップコイルの一方を押し広げてしまうと、外部磁場に由来する誘導起電力が打ち消し合わず、余剰な磁化として検出される。また不連続に体積が変化した場合、試料が振動することが考えられるが、これもノイズの原因になり得る。 θ 相における磁化の値はいずれもほぼ飽和しているが、ヒステリシスループが閉じる部分は見えていない。ただ、N104-N105 (図 4.11)、N148-N149 (図 4.13) の結果では 140 T までの磁場領域でヒステリシスループが閉じているような挙動が観測されており、N63-N64、N142-N143 でも $\alpha - \theta$ 相転移はほぼ完了しているものと考えられる。

磁化曲線からわかるように、 $\alpha - \theta$ 相転移は巨大なヒステリシスを伴う一次相転移である。磁化曲線のヒステリシスループを $\mu_B \oint BdM$ から計算すると、N63-N64 で 320 J/mol、N142-N143 で 326 J/mol にも達する。一巻きコイル法の測定は μs オーダーであり断熱過程と考えられるため、ループの面積はヒステリシスロスとして、試料の発熱に寄与すると考えられる。固体酸素の比熱の測定データ [68] を図 4.15 に示す。ここから温度上昇を見積もると、初期温度が 4~10 K の場合、24 K 程度まで上昇すると見積もられる。ただし、低温における比熱は小さいため、初期温度の違いは最終温度にほとんど影響しない。以上のヒステリシスロスの見積もりから、磁化曲線の帰りで固体酸素の温度は 24 K 程度にまで上昇しており β 相が出現していると考えられる。磁化曲線の帰りで、70 T 以下の磁場領域で α 相ではなく β 相の磁化曲線に一致しているのはこのためと考えられる。ヒステリシスロスに関して、より詳しい考察や測定は第 6 章で行う。

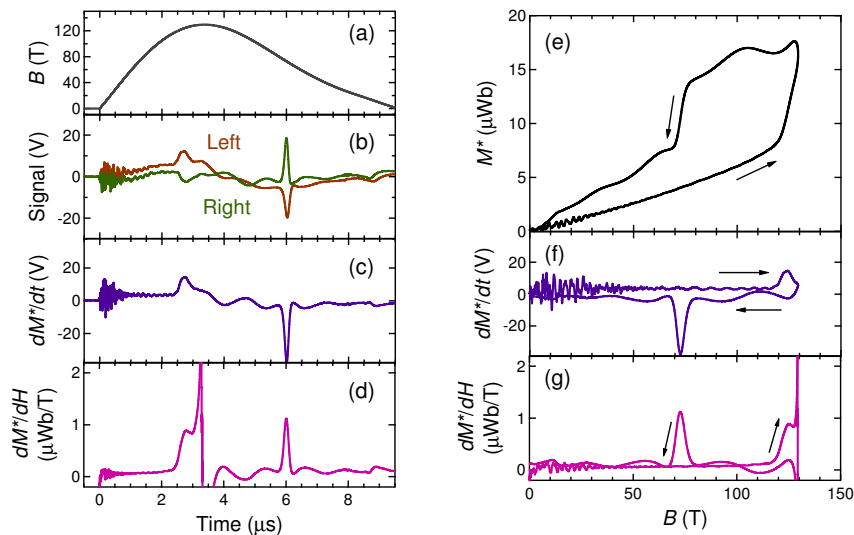


図 4.9: Summary of N63-N64. $B_{\text{Max}} = 129 \text{ T}$, $T = 4 \text{ K}$.

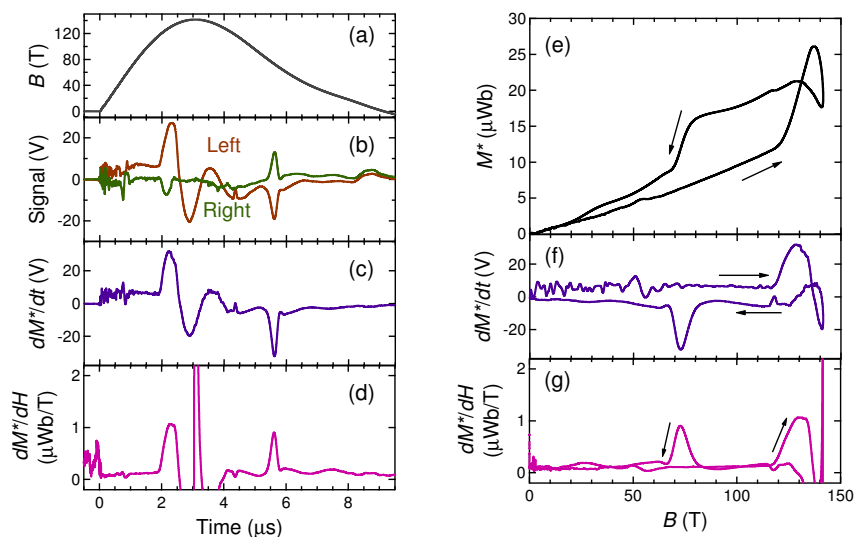


図 4.10: Summary of N93-N94. $B_{\text{Max}} = 142 \text{ T}$, $T = 4 \text{ K}$.

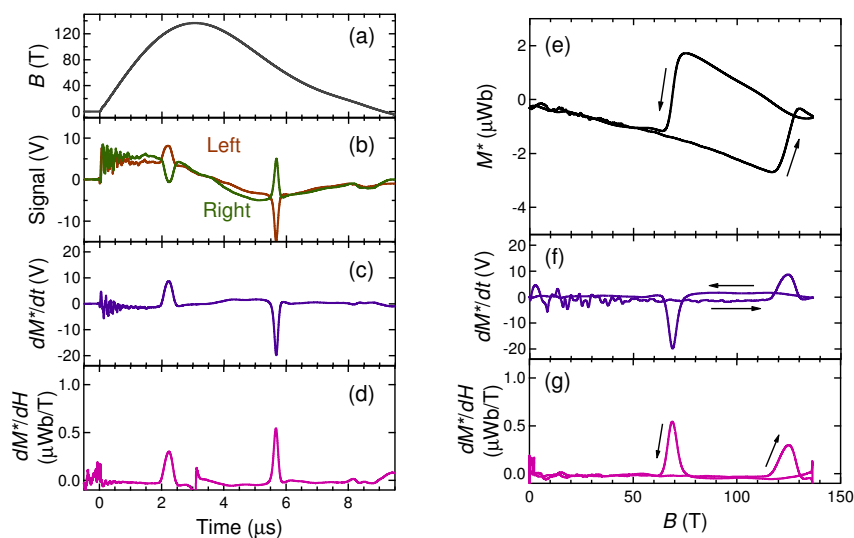


図 4.11: Summary of N104-N105. $B_{\text{Max}} = 136 \text{ T}$, $T = 5 \text{ K}$.

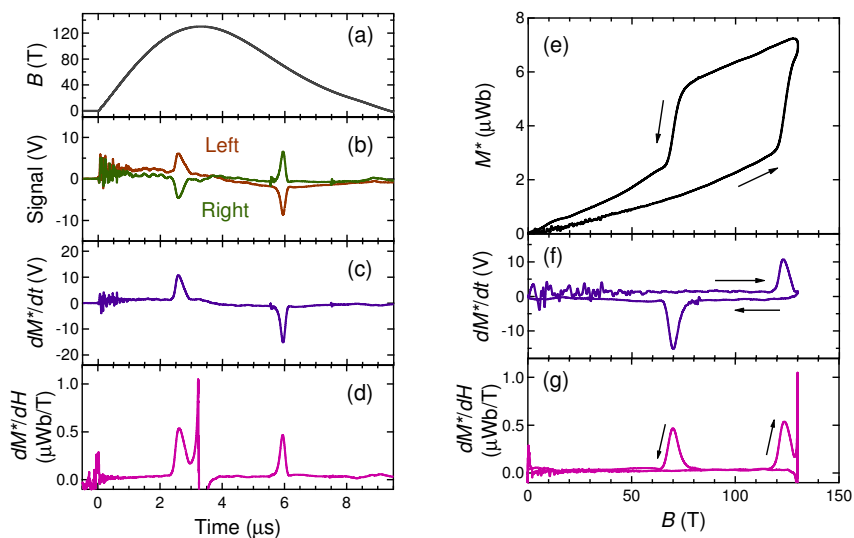


図 4.12: Summary of N142-N143. $B_{\text{Max}} = 130 \text{ T}$, $T = 9 \text{ K}$.

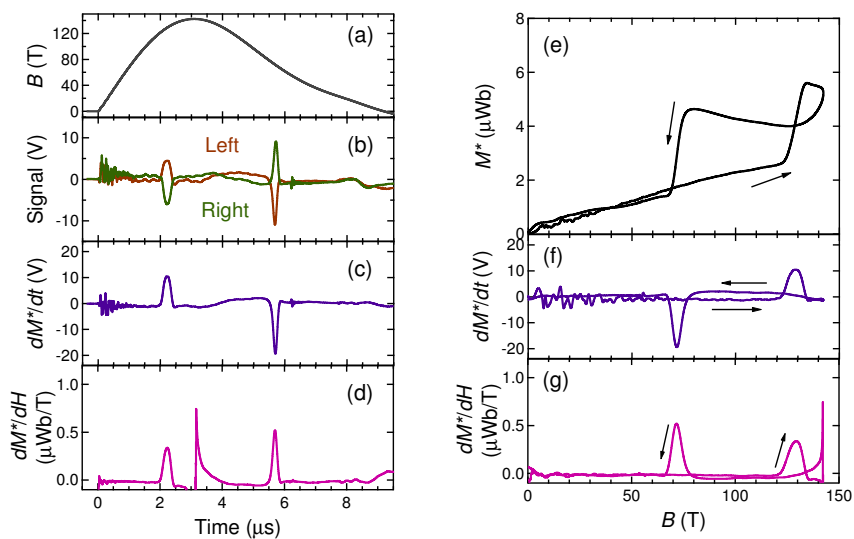


図 4.13: Summary of N148-N149. $B_{\text{Max}} = 142 \text{ T}$, $T = 5 \text{ K}$.

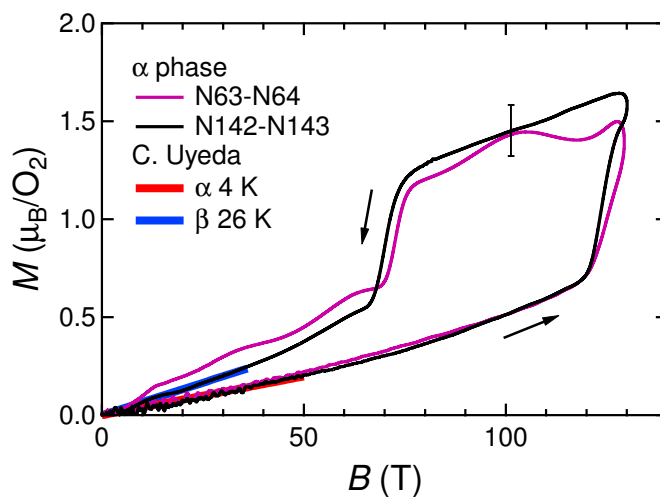


図 4.14: Magnetization curves of the α phase of solid oxygen obtained in N63-N64 and N142-N143. The result obtained in the non-destructive magnet [6] is used for calibration. The estimated error bar is also shown.

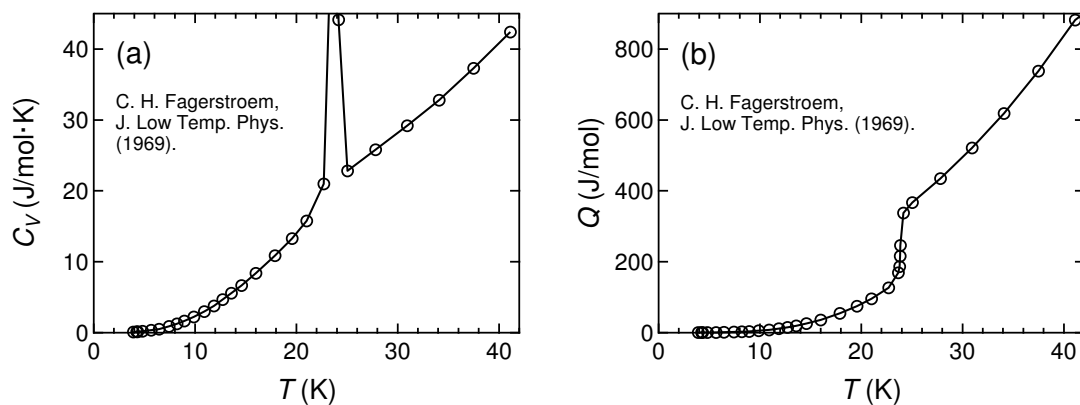


図 4.15: (a) Heat capacity of solid oxygen at low temperature [68]. (b) $Q = \int C_V dT$ obtained from (a).

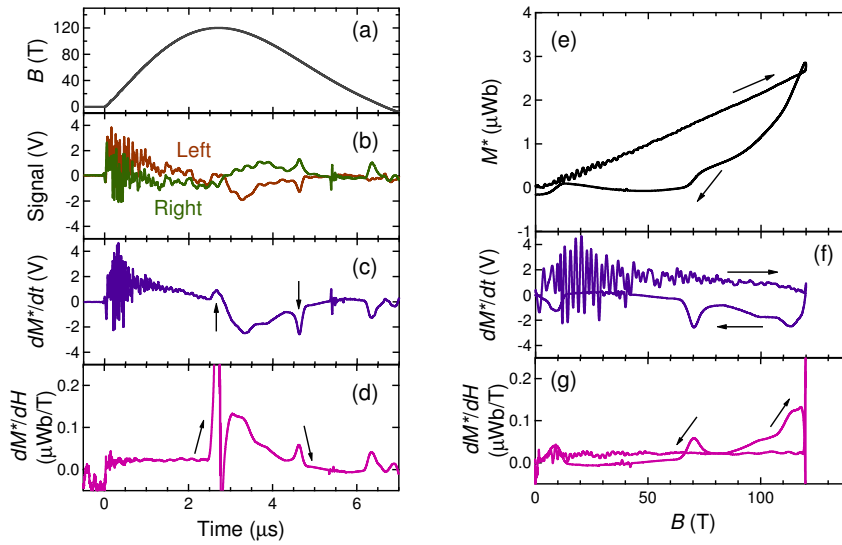


図 4.16: Summary of N132-N133. $B_{\text{Max}} = 120 \text{ T}$, $T = 19 \text{ K}$.

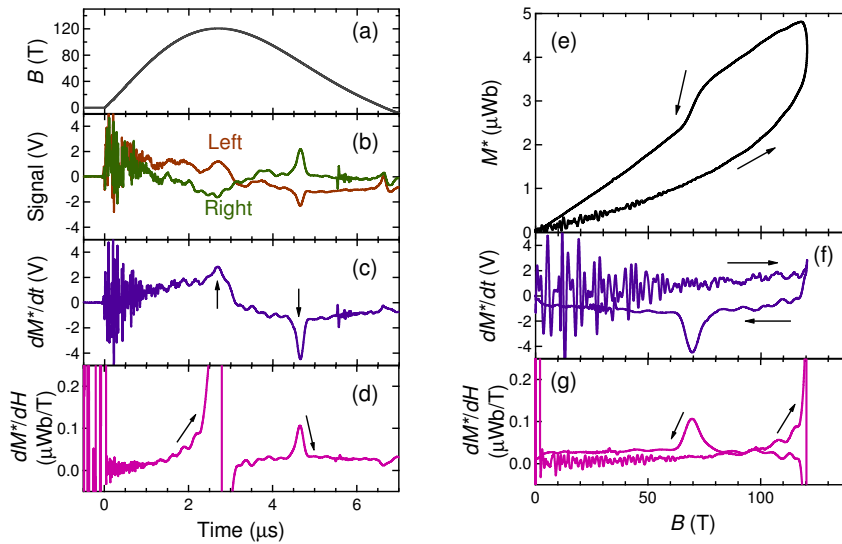


図 4.17: Summary of N144-N145. $B_{\text{Max}} = 120 \text{ T}$, $T = 21 \text{ K}$.

最後に α 相の領域で温度依存性を調べた測定結果を図 4.16-4.17 に示す。測定条件はそれぞれ N132-N133 ($B_{\text{Max}} = 120 \text{ T}$, $T = 19 \text{ K}$)、N144-N145 ($B_{\text{Max}} = 120 \text{ T}$, $T = 21 \text{ K}$) である。いずれも磁場の頂上 120 T 付近で $\alpha - \theta$ 相転移に由来する磁化の飛びが観測されている。従って、相転移磁場は 10 K 以下の結果と大差なく、相転移磁場の温度依存性は小さいことがわかる。また、比較的精度よく測定できた N144-N145 では、ヒステリシスロスで β 相になっているために、行きと帰りの磁化曲線が一致しない様子が見て取れる。また、磁場上昇過程で非線形に磁化が増大しているのは $\alpha - \beta$ 相転移を反映している可能性がある。

4.2.2 固体酸素 β 相

本節では固体酸素 β 相の磁化曲線に関して、最大磁場依存性と温度依存性を図 4.18-4.23 に示す。測定条件は以下の表にまとめる。

No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T
N95-N97	119 T	34 K	N134-N135	121 T	32 K	N157-N158	142 T	34 K
N124-N125	121 T	35 K	N136-N137	121 T	40 K	N161-N162	130 T	42 K

N95-N97、N124-N125、N134-N135、N136-N137 では磁場の頂上付近と帰りで磁化の飛びが見られている。これは $\alpha - \theta$ 相転移で観測された結果と類似していることから、 $\beta - \theta$ 相転移に由来する信号と考えられる。相転移磁場はおよそ 120 T で、 $\alpha - \theta$ 相転移と大差ないことから、 θ 相が出現する相転移磁場の温度依存性は小さいことがわかる。大きなヒステリシスがあることから、 $\beta - \theta$ 相転移も一次であると考えられる。これらの測定結果から、 θ 相は 4~40 K という比較的広い温度領域で出現することが明らかとなった。

N157-N158 では 140 T 級の測定に挑戦したが、バックグラウンドノイズ成分が残ってしまい、正しい磁化曲線を得ることができなかった。 α 相の結果でも述べたように、現状の実験設備を用いて 140 T 級の測定で正確な磁化曲線を得ることは現状では困難と思われる。

N161-N162 (42 K) では、磁場上昇過程に比較的緩やかな磁化の飛びが観測されたのに対し、磁場下降過程では連続的に磁化が下がっている。これは他の $\beta - \theta$ 相転移とは異なった挙動に見える。初期温度が $\beta - \gamma$ 相転移温度 ($T_{\beta-\gamma} = 43.8$ K) に近いことから、磁場誘起の $\beta - \gamma$ 相転移に由来する信号の可能性がある。これについては第 8 章の磁場-温度相図の議論で取り扱う。

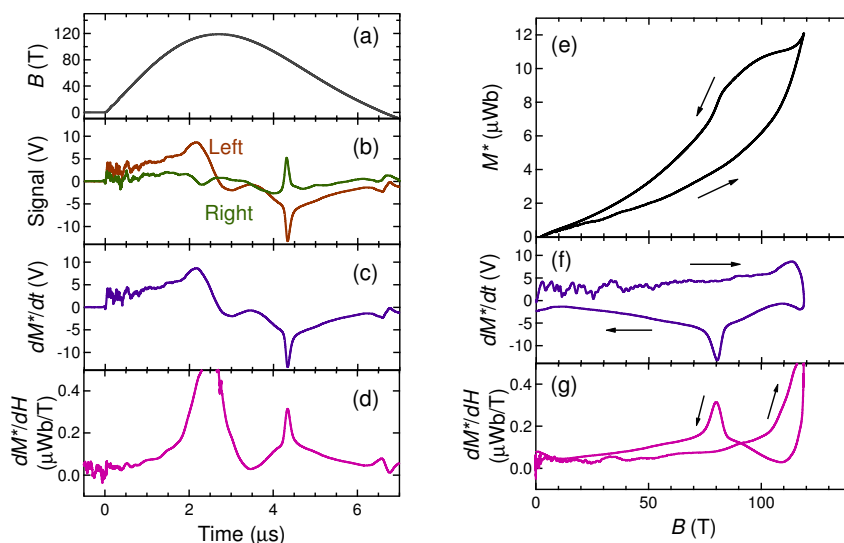


図 4.18: Summary of N95-N97. $B_{\text{Max}} = 119$ T, $T = 34$ K.

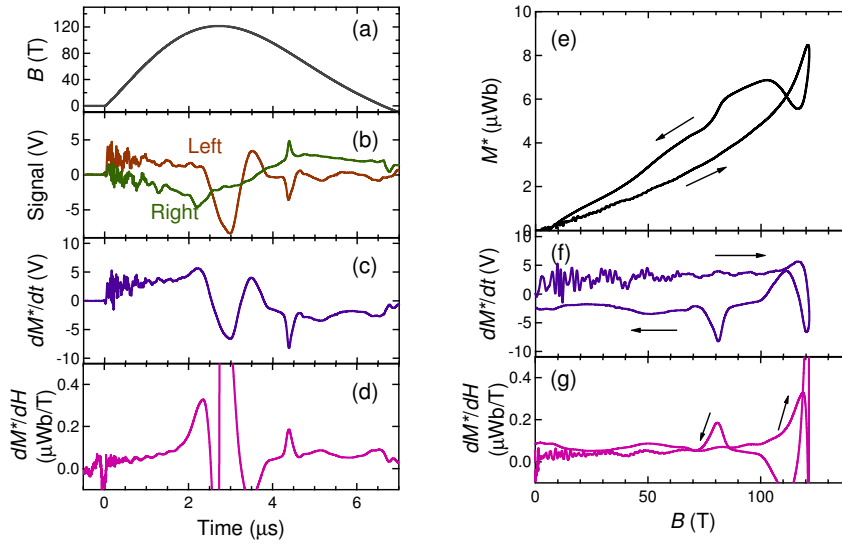


図 4.19: Summary of N124-N125. $B_{\text{Max}} = 121 \text{ T}$, $T = 35 \text{ K}$.

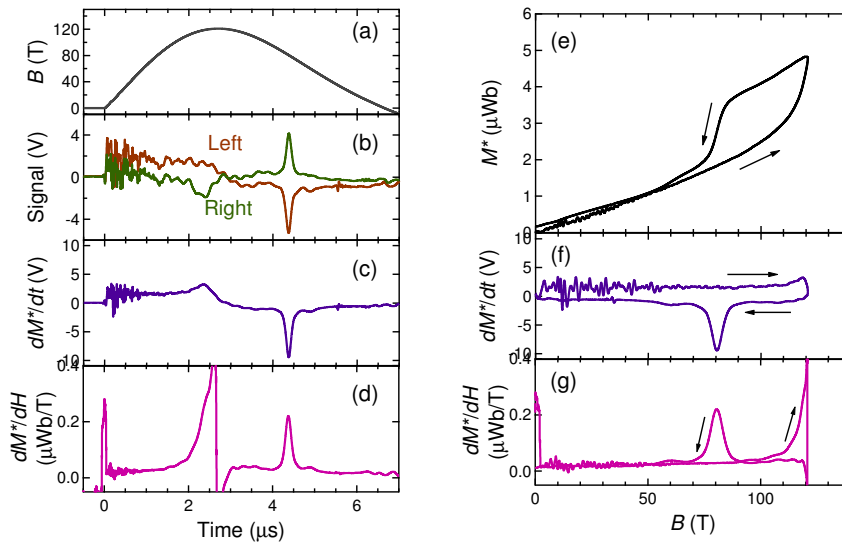


図 4.20: Summary of N134-N135. $B_{\text{Max}} = 121 \text{ T}$, $T = 32 \text{ K}$.

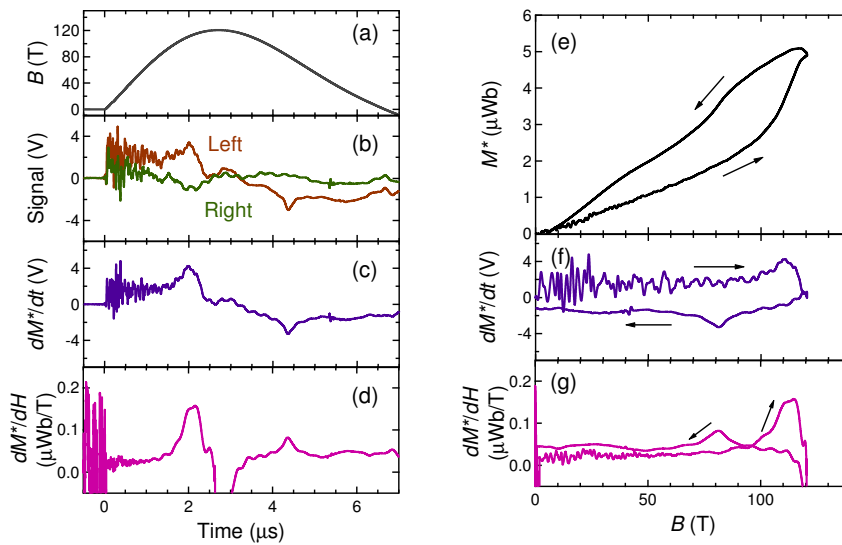


図 4.21: Summary of N136-N137. $B_{\text{Max}} = 121 \text{ T}$, $T = 40 \text{ K}$.

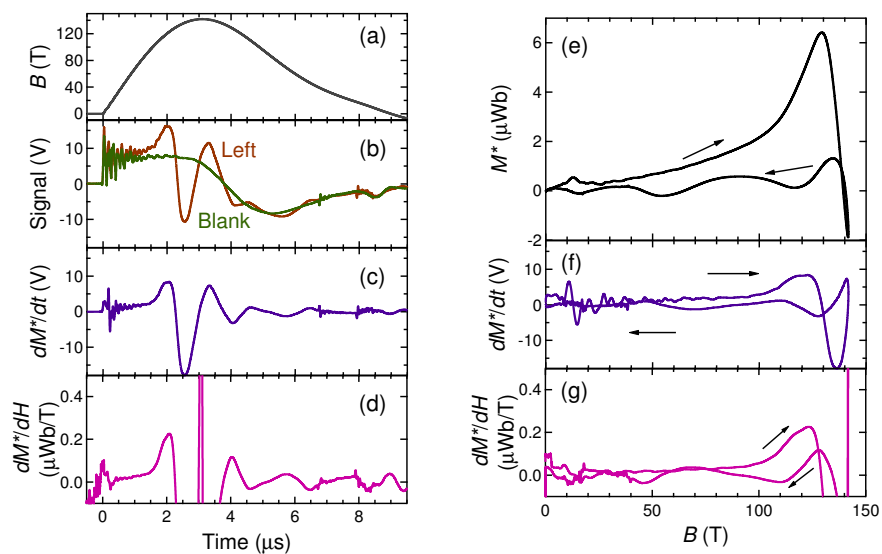


図 4.22: Summary of N157-N158. $B_{\text{Max}} = 142 \text{ T}$, $T = 34 \text{ K}$.

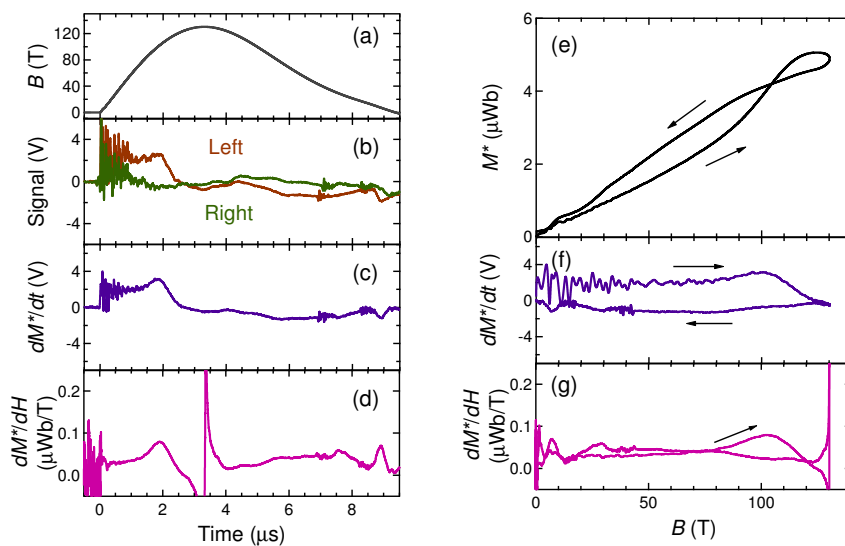


図 4.23: Summary of N161-N162. $B_{\text{Max}} = 130 \text{ T}$, $T = 42 \text{ K}$.

4.2.3 固体酸素 γ 相

本節では固体酸素 γ 相の磁化曲線を示す。N122-N123 ($B_{\text{Max}} = 122 \text{ T}$, $T = 47 \text{ K}$) と N163-N164 ($B_{\text{Max}} = 130 \text{ T}$, $T = 48 \text{ K}$) の測定結果を図 4.24-4.25 に示す。 γ 相が出現する温度領域は、 $43.8 \text{ K} < T < 54.4 \text{ K}$ と狭いため、安定した温度制御が要求される。本研究で用いたヘリウムガスフロークライオスタットでは、この温度領域で正確な温度制御を行うことは難しく、測定は 2 回しか成功しなかった。将来的に γ 相の精密な磁化測定を行う際には、より安定した温度制御システムも開発する必要がある。

N122-N123 と N163-N164 のいずれも、得られた磁化曲線に明瞭な磁化の飛びは観測されなかった。両者には若干のヒステリシスがあるが、N122-N123 ではヒステリシスの向きが逆になっており、エラーバーの範囲内と考えられる。従って、ヒステリシスの有無から相転移に関して議論を行うことは困難である。 γ 相の磁化曲線のように磁化に飛びが無い場合、 dM/dt が小さくなるため、一般に SN 比が悪くなってしまふ。磁化曲線の形状はブリルアン関数を直線に近づけたような形状になっており、常磁性サイトと一次元反強磁性鎖サイトの両方の性質を示していると考えられる。

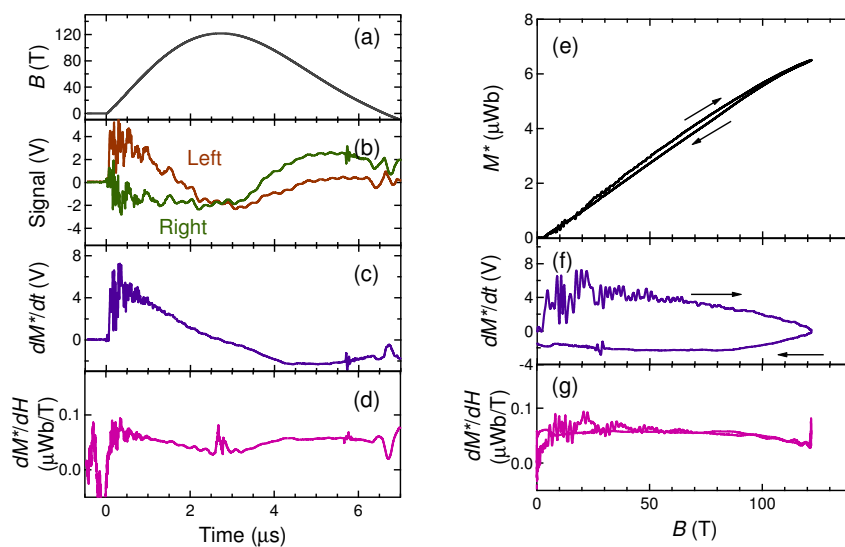


図 4.24: Summary of N122-N123. $B_{\text{Max}} = 122 \text{ T}$, $T = 47 \text{ K}$.

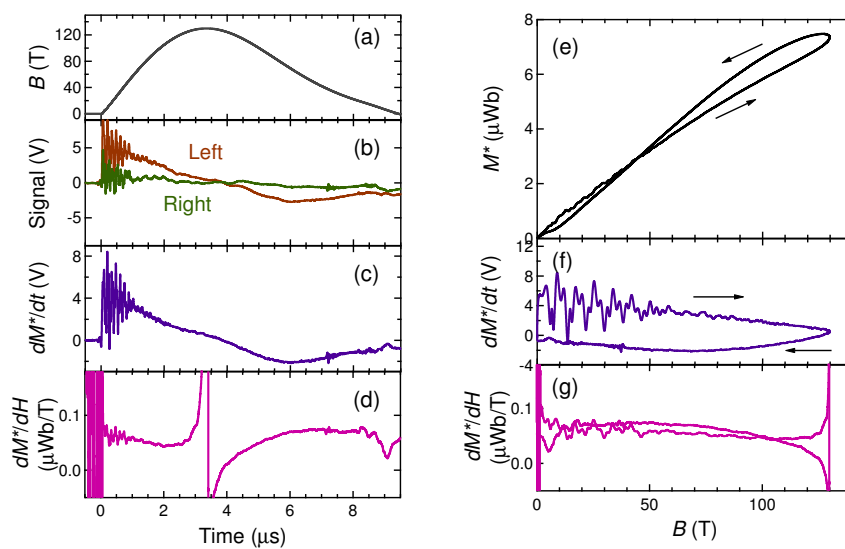


図 4.25: Summary of N163-N164. $B_{\text{Max}} = 130 \text{ T}$, $T = 48 \text{ K}$.

4.2.4 液体酸素

本節では液体酸素の磁化測定の結果を示す。実験はクライオスタットを液体窒素で満たし 77 K、もしくは減圧して 65 K 付近で行ったものと、ヘリウムガスフロークライオスタットで行ったものがある。測定条件は下記のとおりである。

- N79-N92、N98-N103、N106-N109、N112-N113: liquid N₂ cooling, 1atm or pumped
- N116-N121、N138-N141: He gas flow cryostat

結果を先に述べるが、液体窒素で満たした冷却方法では液体酸素の磁化測定がうまくいかないことが分かった。従って、多少面倒ではあるが冷却方法としてヘリウムガスフロークライオスタットを用いる必要がある。

まず、測定がうまくいかなかった、液体窒素冷却で得られた測定結果をまとめたものを図 4.26 に示す。同じ測定セッティングで、非破壊パルスマグネットを用いて得られた測定結果を黒の黒の実線で示している。予想される磁化飽和値は点線で示してある。一巻きコイルの結果は非破壊パルスマグネットの結果と大きく異なることがわかる。一巻きコイルの結果は巨大なヒステリシスを示し、その向きは通常の磁化曲線の逆方向である。また磁化の絶対値も予想される飽和値を大きく超過しており、異常な振る舞いと言える。したがって、液体窒素冷却を用いて一巻きコイルで磁化測定を行った際には、本質的な磁化以外の成分が信号に重畳していることが考えられる。原因を解明するために以下の様に条件を変えた測定を行い、比較・考察した。

1. 非破壊一巻きコイルを用いた低磁場領域の測定
2. サンプルチューブのインピーダンスを変えた測定
3. ヘリウムガスフロークライオスタット冷却による測定

1. 非破壊一巻きコイル法を用いた低磁場領域の測定

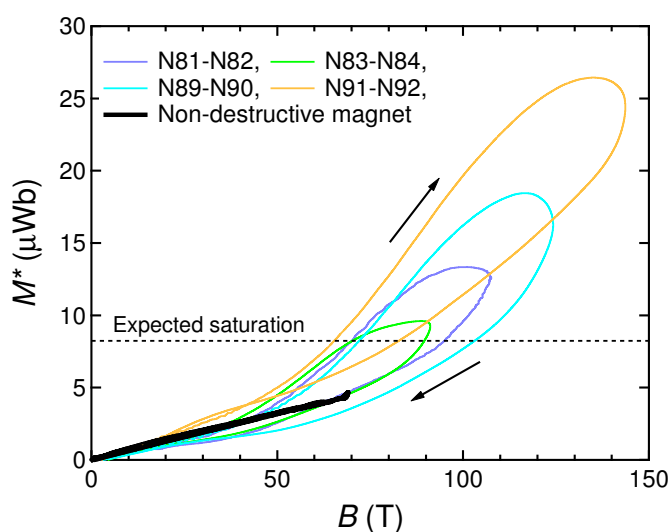


図 4.26: Summarized results of the magnetization measurements N79-N92 at 77 K using the liquid N₂ cooling. The black solid line shows the result obtained in the non-destructive magnet using the same setting. The dotted line shows the expected saturation value.

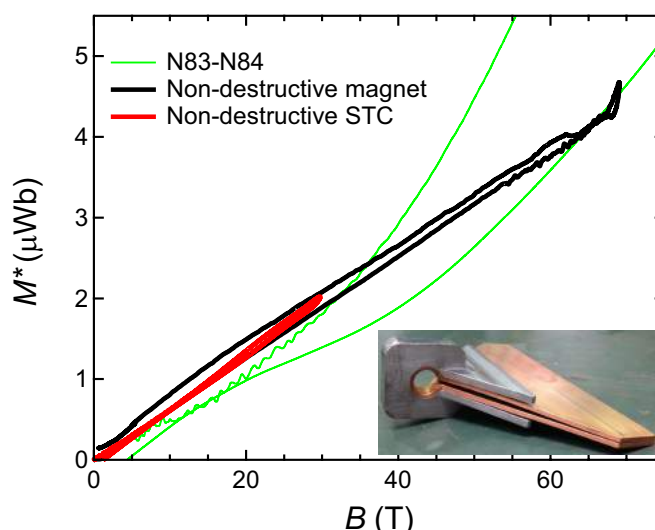


図 4.27: Magnetization curve of liquid oxygen at 77 K using the non-destructive single turn coil (red curve). Inset is the photograph of the non-destructive STC.

非破壊一巻きコイル法とは、コイルを破壊しない低磁場条件で一巻きコイル法を行うことを指す。従ってコンデンサーバンクや防護箱などのシステムは、基本的に一巻きコイル法と共通である。ただしコイルの変形を抑えるために、図 4.27 の写真に示すような鉄製のプロテクターを取り付ける。これによって 30 T 程度まではコイルを破壊することなくパルス磁場の測定が可能になる。ただし、磁場発生のパルス時間はほとんど通常の一巻きコイル法と同等である。

一巻きコイル法と非破壊パルスマグネットでは磁場の持続時間に 1000 倍の差があり、これが巨大なヒステリシスに寄与している可能性がある。もしパルスの持続時間が支配的な原因であれば、この測定条件においても巨大なヒステリシスが観測されるはずである。

非破壊一巻きコイル法を用いた 30 T までの磁化測定の結果を図 4.27 に示す。測定条件としては磁場最大値以外は図 4.26 と同等である。赤線が測定結果であるが、非破壊パルスマグネットの測定結果（黒線）と一致しており、顕著なヒステリシスも存在しないことがわかる。磁場のパルス時間が同じにもかかわらず異常な挙動が解消されたことから、図 4.26 で観測された巨大なヒステリシスは、磁場の最大値に依存した現象であることがわかる。

2. サンプルチューブのインピーダンスを変えた測定

固体酸素の測定結果では液体酸素のような異常な振る舞いは再現しないことから、図 4.26 で観測された巨大なヒステリシスは、液体の流動性に起因した現象である可能性がある。そこで N98-N101 では、図 4.28(a) のようにサンプルチューブにインピーダンスを付けた測定を試みた。ここでは内径 0.9 mm のカプトンチューブに、途中流路を狭くするように、カプトンシートを巻いたものを追加している。N98-N99 と N100-N101 では異なるサンプルチューブを用いており、前者ではサンプル長が 9 mm、後者では 7.2 mm としている。

測定結果を図 4.29 に示す。インピーダンスが無かった時に比べ、磁場頂上で磁化曲線が尖っている様子が観測された。しかしながら、異常なヒステリシスループは改善されず、磁化の値も予想される飽和値を超えてしまった。サンプルチューブにインピーダンスを加える事で測定結果が変化したということは、ここで観測された異常なヒステリシスループが、液体酸素の流動性に起因する可能性が

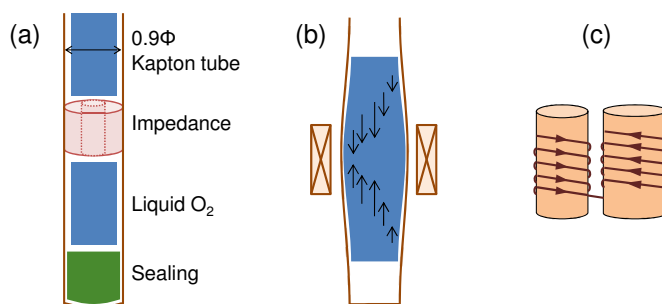


図 4.28: (a) Sample tube with impedance. (b) Deformation of the sample tube caused by liquid oxygen. (c) Deformed twin pickup coil.

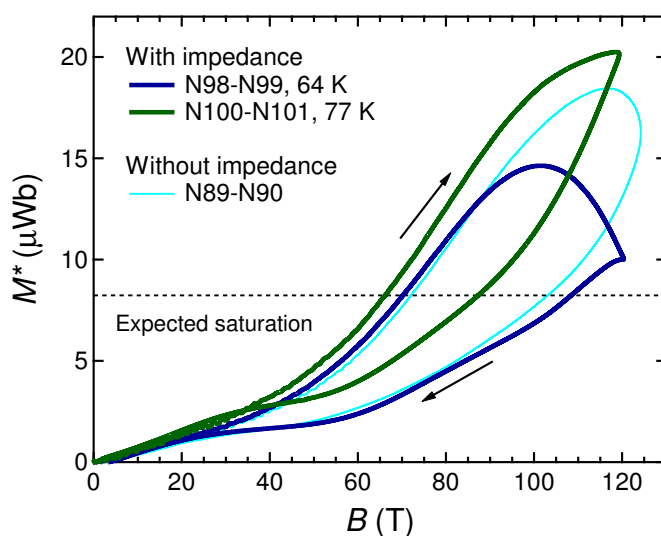


図 4.29: Magnetization curve of liquid oxygen which is prepared inside the sample tube with impedance. Sample is cooled by using liquid N₂ at 1atm (77 K) or pumped (64 K).

高いということを示唆している。例えば図 4.28(b) のように、液体酸素は常磁性体であることから、磁場不均一性があれば磁場が強い領域に引きつけられる。この際、カプトンチューブの内圧が上がリ、膨張することが考えられる。チューブが膨張により、外側のピックアップコイルごと押し広げてしまった場合、コイルの面積が吊り合わなくなるため（図 4.28(c)）外部磁場による誘導起電力が発生し、余剰な磁化製分として検出されてしまう。

このような影響を避けるためには、細めのサンプルチューブを使い、外側のピックアップコイルと非接触になるようにすれば良いと考えられる。そこで、サンプルチューブの内径を 0.9 mm から 0.7 mm へ変更した。測定結果を図 4.30 に示す。ヒステリシスループは若干小さくなったようにも見えるが、本質的な改善には至らなかった。直接接触していないにもかかわらず、測定結果が改善されないということは、サンプルチューブとピックアップコイルの間にある液体窒素が邪魔をしている可能性がある。例えば、液体窒素の粘弾性がサンプルチューブの膨張を外側のコイルに伝搬させている可能性がある。

3. ヘリウムガスフロークライオスタット冷却による測定

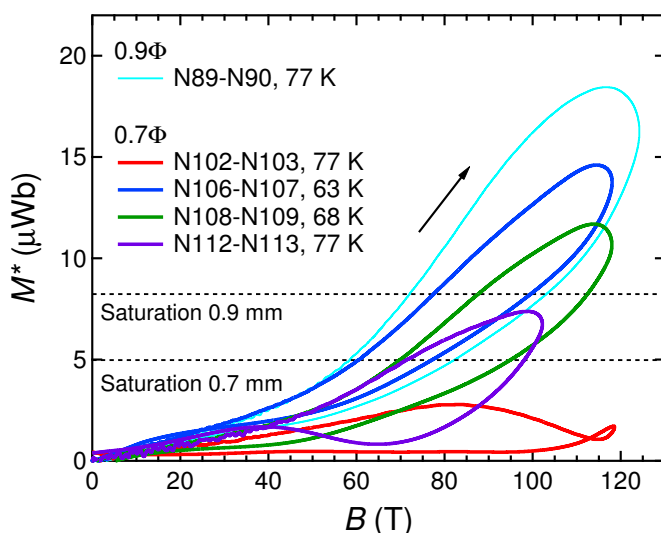


図 4.30: Magnetization curve of liquid oxygen which is prepared inside the sample tubes (inner diameter is 0.9 or 0.7 mm). Sample is cooled by using liquid N_2 at 1atm (77 K) or pumped (68 K, 63 K).

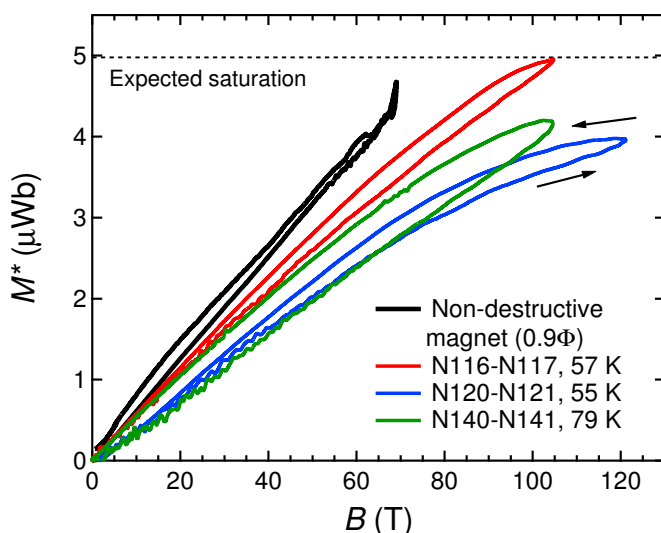


図 4.31: Magnetization curve of liquid oxygen. Sample is prepared in the 0.7Φ Kapton tube and cooled by using the He gas flow cryostat.

液体酸素の粘弾性が問題だとすれば、冷却媒体をガスにすれば異常なヒステリシスは消えることが期待される。そこでヘリウムガスフロー式の試料冷却を用い、磁化測定を行った。図 4.31 に測定結果を示す。若干のヒステリシスが観測されたが、ヒステリシスの向きは順方向（逆時計回り）であり、物理的に正常な振る舞いと言える。また、図 4.26 の様に、飽和値を遥かに越えるような磁化の異常も消えている。冷媒をヘリウムガスにすることでようやく、液体酸素の磁化測定が可能となった。

ここまでの液体酸素の測定結果をまとめると、測定がうまくいかなかった原因はサンプルチューブの変形にあると結論できる。サンプルチューブの変形は 1. 最大磁場の大きさ、2. 液体酸素の流動性に依存し、3. 周囲の冷媒を伝ってピックアップコイルを変形させることから、ここまでの結果を良く説明できる。このピックアップコイルの変形は固体酸素の測定でも観測されている。例えば図 4.14 で、N63-N64 の磁化曲線が揺らいでいるのは、サンプルチューブがピックアップコイルと触れている

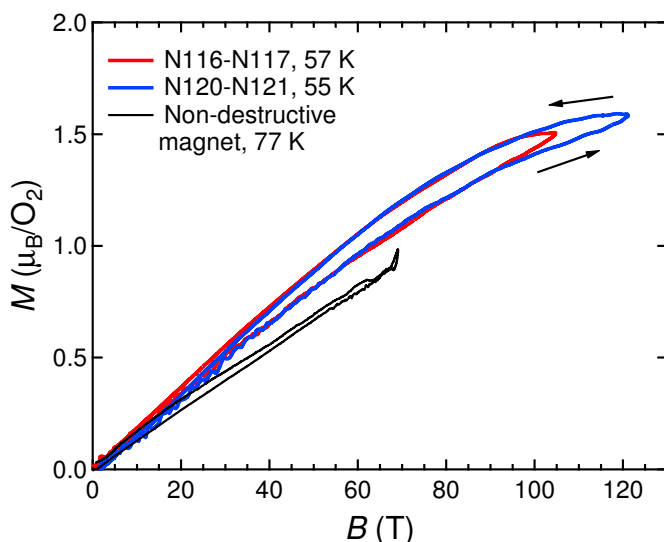


図 4.32: Normalized magnetization curve of liquid oxygen. Sample is prepared in the 0.7Φ Kapton tube and cooled by using the He gas flow cryostat.

るために、格子変形の情報を拾っている可能性がある。逆に言えば、この原理を応用して超強磁場下における磁歪測定ができる可能性もある。

液体酸素の測定結果（図 4.31）について絶対値を校正し、外部磁場によるバックグラウンド成分を取り除くと図 4.32 のような磁化曲線が得られる。ただし、液体酸素のような常磁性体の磁化測定の場合、 dM^*/dt が小さく、正確な磁化の絶対値が得にくい。N140-N141 の測定結果は測定精度が不十分な可能性が高いので取り除いた。今回の解析では、先行研究の磁化率と矛盾がないように、外部磁場によるバックグラウンドを差し引いている。非破壊パルスマグネットの方が磁化が小さいのは測定温度が高いためであり、キュリー則から説明できる。

一巻きコイルの測定結果はいずれも若干のヒステリシスが観測されている。これが液体酸素の磁場誘起相転移に関連するかどうかは、現状では結論できない。例えば外因的要因として、サンプルチューブの膨張の効果を反映している可能性がある。サンプルチューブが膨張した際、ピックアップコイル内の試料のフィリングが良くなるため、観測される磁化の値が大きくなる。このシナリオで N116-N117、N120-N121 を解析すると、サンプルチューブの面積がおよそ 1.07 倍に広がっていると見積もられる。非破壊型のパルスマグネットでこのような効果が観測されないのは磁場不均一性が小さいためと考えられる。

4.3 磁場－温度相図

ここまでの測定結果から、固体酸素 α 相と β 相からは、明瞭な磁場誘起相転移起きることが明らかになった。測定温度と相転移磁場の関係を磁場－温度相図上にプロットすると図 4.33 のようになる。相転移磁場は dM^*/dt のピークから決めた。測定温度は、磁場印加直前に測定された温度をそのまま用いている。また、第 7 章の磁気熱量効果測定から得られた、 $\alpha - \beta$ 相境界と $\beta - \gamma$ 相境界も黒の実線で示している。

破壊型磁場発生手法である一巻きコイル法を用いたにも関わらず、再現性の良い相転移磁場が得られていることがわかる。明確な相転移が起きる温度領域は $T < 40$ K であり、比較的広い温度領域で

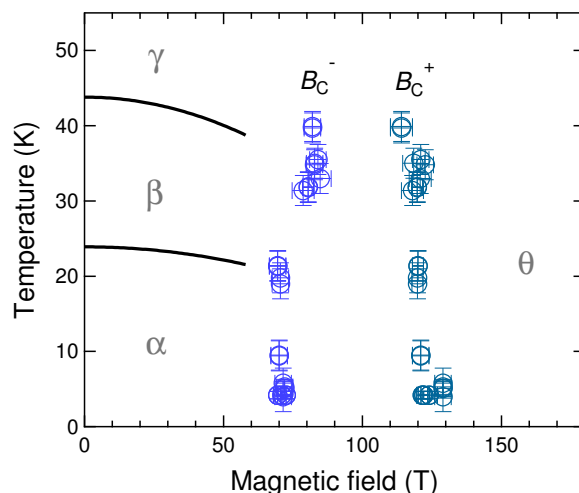


図 4.33: B - T phase diagram of oxygen obtained by the magnetization measurements.

θ 相が出現することが明らかになった。相転移磁場には温度依存性がほとんど見られないが、温度が高くなるにつれてヒステリシスループの幅が小さくなる様子が見て取れる。これは高温になるほど一次相転移のエネルギー障壁を乗り越える緩和時間が短くなることから理解できる。また、25 K 付近に相境界の変曲点があるようにも見え、 α - β - θ 三重点を反映している可能性がある。これに関しては第 8 章で考察する。

4.4 まとめ

本章では一巻きコイル法を用いた酸素の磁化測定の結果を報告した。固体酸素 α 相および β 相からは磁化の不連続な飛びを伴う磁場誘起相転移が観測された。ここで観測された相転移は新規な相、すなわち θ 相の出現に由来するものと考えられる。磁場誘起相転移が観測される温度領域は $T < 40$ K である。本研究の測定条件では α - θ 、 β - θ 相転移は完了しておらず、 θ 相において磁化が飽和しているかどうかは議論できなかった。

高温相である γ 相および液体相からは明瞭な磁化の異常は観測されなかった。ただし、測定精度の問題からこれらの温度領域において相転移が無いとは結論できない。

また、液体相では流動性に由来したサンプルチューブの変形がノイズの原因となることが分かった。これは冷媒を He ガスフローにすることで大幅に低減することができる。また、固体酸素においても磁歪の影響を避けるために、磁化ピックアップコイルとサンプルチューブが機械的に接触しないようにすることが重要であることが分かった。

第 5 章

液体および固体酸素の超強磁場 磁気光吸収スペクトル測定

光学測定は破壊型磁場発生に伴う電磁波ノイズの影響を受けにくく、パルス測定技術も発達しているため、一巻きコイル法との組み合わせは非常に相性が良い。本研究ではストリークカメラを用いた光吸収スペクトル測定を一巻きコイル法と組み合わせ、最大 200 T までの液体および固体酸素の光吸収スペクトル測定を試みた。特に、液体および固体酸素には可視光領域に二分子吸収遷移と呼ばれる吸収帯があり、吸収強度およびエネルギー位置から基底状態の磁性に関する情報が得られる。ここから、液体および固体酸素の磁場誘起相転移について考察する。

5.1 実験方法

本節では一巻きコイル法とストリークカメラを組み合わせた、磁気光吸収スペクトル測定の方法を紹介する。また、酸素の光学測定に特化して設計された、光ファイバー組み込み型酸素セルについても紹介する。

5.1.1 横型一巻きコイル

磁場発生手法には横型一巻きコイル法 (Horizontal Single Turn Coil, HSTC) を用いた。装置の写真を図 5.1 に示す。典型的な磁場発生条件と磁場波形をそれぞれ表 5.1 と図 5.2 に示す。基本原理は前章で紹介した VSTC と同じだが、仕様が少し異なる。特に、VSTC では最大充電電圧が 40 kV に対し、HSTC では 50 kV まで充電可能であるため、より高い磁場発生に有利である。HSTC でもコンデンサーバンクは A 系列と B 系列があるが、基本的には分割運用できない。AB バンクの合計電気容量は $C = 160 \mu\text{F}$ と、VSTC よりも小さいため、磁場のパルス幅も少し短くなる。

5.1.2 ストリークカメラ

ストリークカメラを用いた超強磁場磁気光吸収スペクトル測定のブロックダイアグラムを図 5.3 に示す。ストリークカメラは浜松ホトニクス社の C4187 を用いた。分光器はグレーティング本数 600/mm もしくは 1200/mm、スリット幅 $400 \mu\text{m}$ で測定した。測定時間は $10.173 \mu\text{s}$ である。

本研究では入射光源として図 5.4、5.5 に示す、キセノンアークフラッシュランプを用いた。図 5.4 のランプ 1 は日進電子工業の SA-300ES、図 5.5 のランプ 2 は LHF-120P である。両者とも電源の

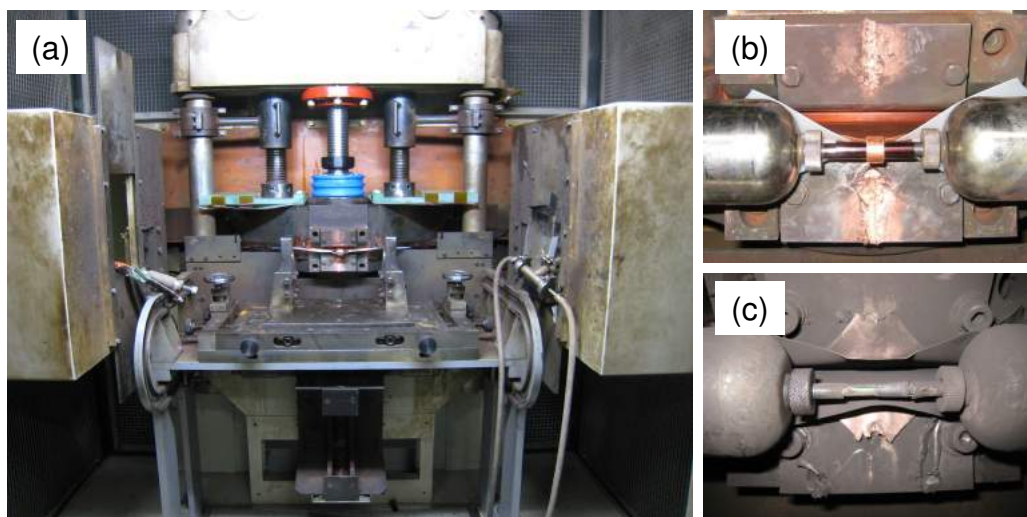


図 5.1: Photographs of the HSTC system. (a) Inside of the protection room. (b) (c) Before and after the shot.

表 5.1: Typical B_{Max} and the experimental conditions of HSTC.

Coil diameter	Charge	B_{Max}
8 mm	42 kV	205 T
10 mm	50 kV	187 T
12 mm	40 kV	140 T
14 mm	40 kV	123 T
16 mm	35 kV	99 T
18 mm	30 kV	76 T

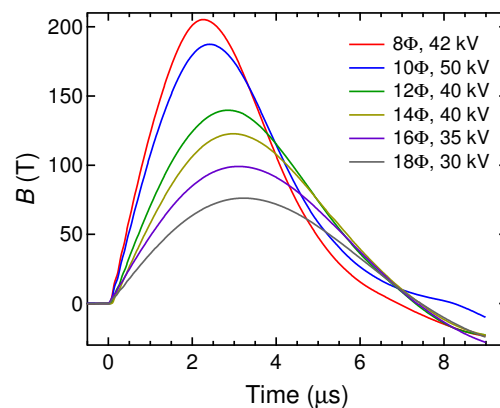


図 5.2: Magnetic field waveform generated by using the VSTC.

充電電圧は 400~450 V で用いた。二つの光源を比較したものを図 5.6 に示す。ランプ 1 は高輝度だが、発光スペクトルにキセノンの輝線が目立つため、吸収強度の弱い試料には向かない。ランプ 2 は低輝度だが、制動放射による連続的な発光成分が主で、吸収強度の弱いサンプルでも精度の良い測定ができる。本研究では主に前者を固体酸素 α 相と β 相に、後者を液体酸素と固体酸素 γ 相に用いた。

入射光および透過光の輸送には光ファイバーを用いた。試料の裏表を光ファイバーで挟み込む形で、透過配置を取っている。試料温度は熱電対 (Chromel-Au-0.07%Fe、Chromel-Constantan) もしくは RuO_2 のチップ抵抗 (釜屋電機株式会社、RMC1/32, 3.9k Ω) を用いデジタルマルチメーターで測定した。磁場は試料近くに設置されたピックアップコイルの誘導起電力をオシロスコープで測定し、算出した。

5.1.3 光ファイバー組み込み型酸素セル

試料周辺の模式図を図 5.7 に示す。サンプルセルは、ベークライト製の光学測定用クライオスタット内部に、光ファイバーで蓋をする形で組み込む。特に固体酸素 α 相、 β 相は光散乱が強いため、入

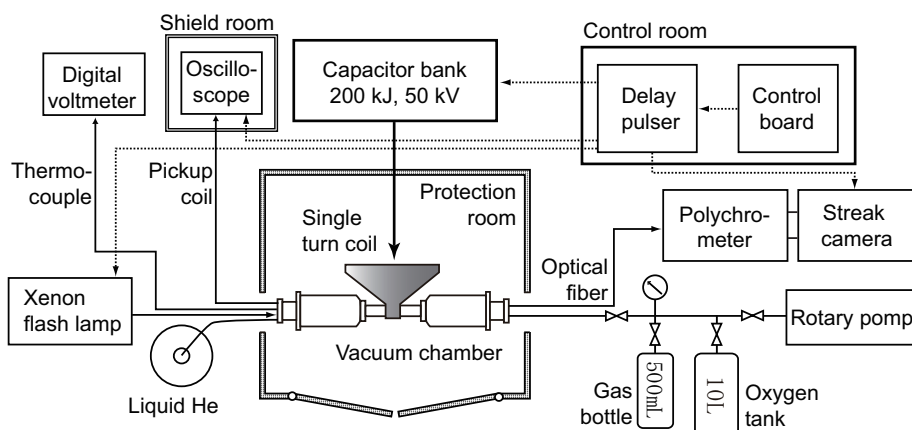


図 5.3: Block diagram of the magneto-optical spectroscopy using the STC and streak camera.



図 5.4: Xe short arc flash lamp, Lamp 1.

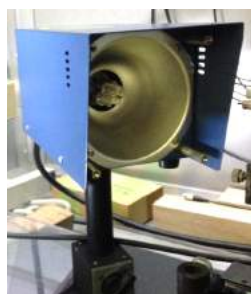


図 5.5: Xe arc flash lamp, Lamp 2.

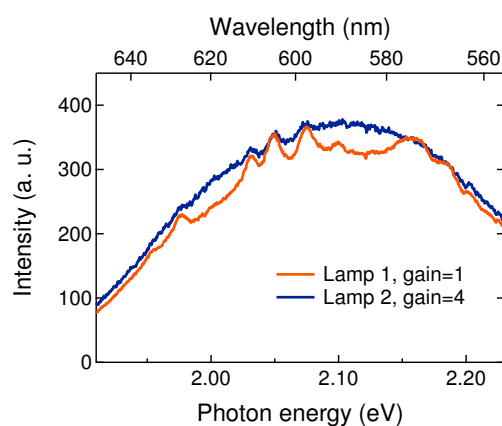


図 5.6: Spectra of two types of the Xe flash lamps.

射光用にコア径 $2000 \mu\text{m}$ の極太ファイバー (Fujikura, S.2000/2100) を用いた。このセッティングであれば固体酸素に散乱されて広がった光も信号として検出できる割合が大きくなるため、信号強度が強くなる。ただし、固体酸素 γ 相と液体相は光散乱が小さいため、入射光にはコア径 $800 \mu\text{m}$ の光ファイバーを用いたほうが迷光が入りにくく都合が良い。透過光は最終的にストリークカメラのスリットで遮断されてしまうため、コア径 $500 \mu\text{m}$ の光ファイバーを用いた。サンプル長は固体酸素 α 相と β 相では 2 mm 程度、 γ 相と液体相では 4 mm 程度が最適である。サンプル長が 4 mm の際は一巻きコイルに対するサンプル長の比が大きくなり、磁場不均一性が問題となるため比較的大きい (14Φ 以上) 一巻きコイルを使用したほうが良い。

図 5.7 のクライオスタットはヘリウムガスフロー型で、ヘリウムガスは内側の層を冷却した後、外側の層を通して回収される。酸素ガスは途中で流路がブロックしないよう、冷却方向と逆の右側からカプトンチューブで導かれる。試料温度測定用の熱電対も同様にして右側からサンプルスペースまで導かれる。ここで試料空間の真空を止めるために、Nitofix もしくは硬化途中の Stycast1266 で右側を接着する。左側の大口径光ファイバーとクライオスタットの接着部位はほぼ室温なので、アラルダイト等のエポキシ接着剤で十分である。試料空間は真空引きと純酸素ガスによる置換を 5 回程度繰り返し、 1.3 気圧程度の純酸素ガスで満たす。その後、ヘリウムガスフローで冷却を行うと酸素ガスの液化が開始し、さらに冷却することで固化する。酸素が試料空間に溜まったかどうかは、二分子吸収遷

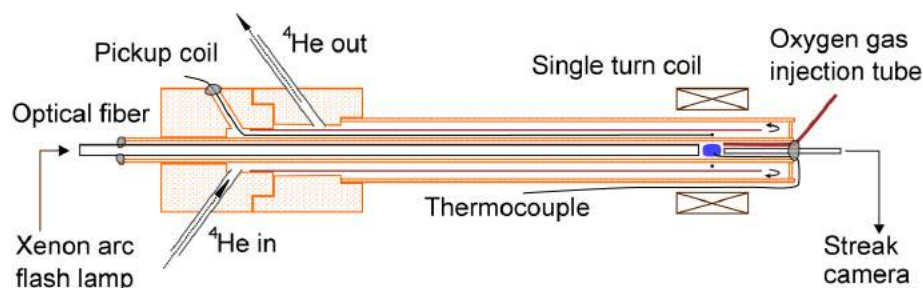


図 5.7: Schematic of the fiber built-in sample cell of solid oxygen which is incorporated in the He gas flow cryostat.

移による光吸収ピークの出現、試料空間のガス圧低下から判断できる。

5.2 実験結果と考察

本節からは液体および固体酸素各相の磁気光吸収スペクトル測定の結果について報告する。光吸収スペクトルや透過光強度の磁場依存性から磁場誘起相転移について考察する。また磁化測定との対応関係についても議論する。

5.2.1 固体酸素 α 相

固体酸素 α 相の磁気光吸収スペクトルについて、最大磁場依存性と温度依存性を図 5.8-5.13 に示す。測定条件は最大磁場の昇順に、下の表にまとめる。

No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T
N46	117 T	20.0 K	N51	129 T	21.6 K	N66	169 T	11.1 K
N52	129 T	10.3 K	N48	143 T	23.5 K	N69	193 T	19.1 K

測定対象とする光吸収は主に RS 0-0 (1.98 eV) と RS 0-1 (2.16 eV) である。左側の吸収スペクトルの二次元プロット (a) では、光学密度 (Optical density, OD) をカラースケールで示している。右側の吸収スペクトルの磁場依存性 (b), (c) では、磁場上昇過程と下降過程のスペクトルを分けて、それぞれ示している。

まず最初に $B_{\text{Max}} = 117$ T の N46 の測定結果 (図 5.8) に着目したい。磁場印加によって二分子吸収遷移由来の吸収ピーク、RS0-1 はスペクトル形状が大幅に変化している。変化は以下の 3 つに分類できる。

- 吸収スペクトル形状のブロードニング
- 吸収スペクトル重心位置の低エネルギーシフト
- 吸収強度の減少

スペクトル形状がブロードニングしているのは、酸素の軌道ゼーマン効果から理解できる。酸素分子の励起状態である $^1\Delta_g$ は軌道量子数 $L_z = 2$ を持つ。従って二分子吸収遷移では合計軌道量子数として、 $L_z = \pm 4, 0$ となり、この縮退が外部磁場によって解かれるために、スペクトル形状がブロードになる。

また、吸収スペクトルの重心位置が低エネルギーシフトしているのは、内部磁場が減少していることを意味している。3.2.2 節で述べたように、固体酸素 α 相の基底状態は長距離反強磁性秩序があることから内部磁場が存在し、二分子吸収遷移における基底状態が安定化している。ここで内部磁場が減少した際、相対的ではあるが基底状態が不安定化する。励起状態 ($^1\Delta_g$) は $S = 0$ であることから、エネルギー準位は内部磁場に依存せず、基底状態と励起状態のエネルギー差が小さくなる。従って、吸収スペクトルのピークが低エネルギー側にシフトすることになる。内部磁場が減少する原因としては格子膨張を考えれば良い。固体酸素では巨大磁歪効果が知られており、線形な磁歪を仮定すると 100 T で 20% 近くもの体積膨張が期待される [85]。格子膨張により分子間距離が長くなった場合、交換相互作用も弱くなるため、内部磁場は減少する。

光吸収強度の減少は、固体酸素の磁化が増大している効果を反映していると考えられる [7]。二分子吸収遷移の基底状態では、2 つの酸素分子が反強磁性的なペアを形成する必要があるが、酸素が磁化するにつれてペアを形成する確率が小さくなる。従って磁化の大きさと、光吸収強度は単調減少の関係にある。

以上、N46 の測定結果 (図 5.8) について、定性的ではあるが相転移を考慮に入れることなく光吸収スペクトルの磁場依存性を解釈することができた。従って、一卷きコイル法を用いた測定で、最大磁場 117 T では固体酸素 α 相は相転移していないと考えられる。この結果は磁化測定とも合致しており、再現している。

次に、最大磁場が 129 T 以上の測定結果、図 5.9-5.13 に着目したい。これらの測定結果では磁場の頂上付近において、全波長領域で光学密度が急減している様子が観測された。これに伴って、図 5.11-5.13 では透過光強度の急増のため、ストリークカメラの感度がダイナミックレンジから外れており、点線で示した吸収スペクトルが正確に得られていない。しかしながらオーバーレンジしていない図 5.9 から推測されるように、透過光強度急増の際に、二分子吸収ピークは完全に消滅していると考えられる。これは、磁化測定で観測された、 $\alpha - \theta$ 相転移に由来する信号と考えられる。

二分子吸収ピークの消滅は、磁化測定で観測された磁化の飛びから理解できる。固体酸素の磁化が増大した際、二分子吸収遷移の選択則から吸収強度は単調減少することが期待される。また磁化が飽和した際には、二分子吸収は完全に消滅することが期待される。従って、磁気光吸収スペクトルの測定で観測された光吸収の消滅は、 θ 相において磁化が急増したことを示唆している。ただし、吸収強度の消滅は磁化の飽和における必要十分条件では無く、ここから θ 相において磁化が飽和しているとは結論できない。いずれにせよ、二分子吸収の消滅は第 4 章で観測された磁化の急増とコンシステントである。

透過光強度が全波長領域で増加した効果は光学遷移の観点からは説明できない。この効果を説明するためには、固体酸素の光散乱強度が各相によって異なることを考慮する必要がある。図 5.14 に、固体酸素 $\beta - \gamma$ 相転移における、透過光強度の変化と写真を示す。固体酸素 β 相は γ 相に比べ、光散乱が強いため、結果として透過光強度が弱くなっていることがわかる。両者の違いは、光学異方性の観点から理解できる。固体酸素 β 相や α 相は分子軸が c 軸方向に秩序しているために、屈折率に異方性が生じる。一方 γ 相は cubic であり分子も無秩序に回転しているため、液体状態のように、光学的に等方的である。本研究で用いている固体酸素試料は多結晶であり、結晶粒界で屈折率の不整合が起きると、光を強く散乱すると考えられる。結晶が等方的であれば、粒界における屈折率の不整合は抑制され、透過光強度が強くなるはずである。以上から、観測された透過光強度の増加は固体酸素の構造相転移が原因であり、 θ 相は光学的に等方的であることが示唆される。

図 5.8-5.13 の透過光強度の変化を図 5.15 にまとめる。ただし透過光強度 $\log_{10}(I/I_0)$ は、二分子吸

収遷移の存在しない波長における光学密度変化をプロットしている。相転移において、透過光強度に明瞭な異変が観測されることがわかる。本研究ではこの、透過光強度の急増が観測された磁場を相転移磁場として定義し、相図に用いる。最大磁場が増加するにつれて、 $\alpha-\theta$ 相転移のヒステリシスループも同様に大きくなる傾向がわかる。これは、 $\alpha-\theta$ 相転移が μs オーダーの磁場掃引にぎりぎり付いていっている様子を反映していると考えられる。また、磁場下降過程において、透過光強度が磁場印加前と比べ増加する場合 (N51, N66, N69) と減少する場合 (N52) がある。これは相転移に伴って多結晶粒界の状況が変わり、実効的な光路長が変化するためだと解釈できる。

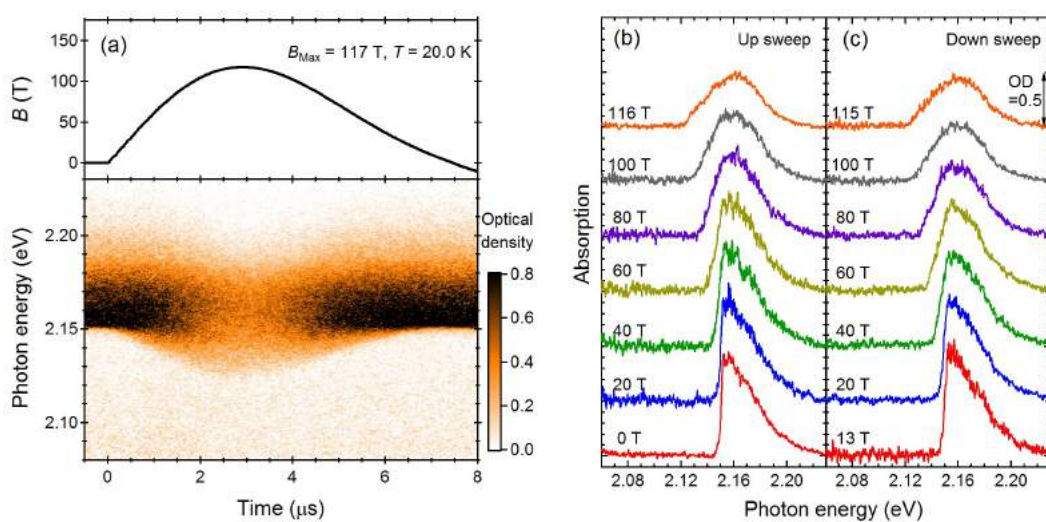


図 5.8: Results of N46 ($B_{\text{Max}} = 117 \text{ T}$, $T = 20.0 \text{ K}$). (a) Two-dimensional absorption spectra. (b) (c) Absorption spectra in up and down sweeps.

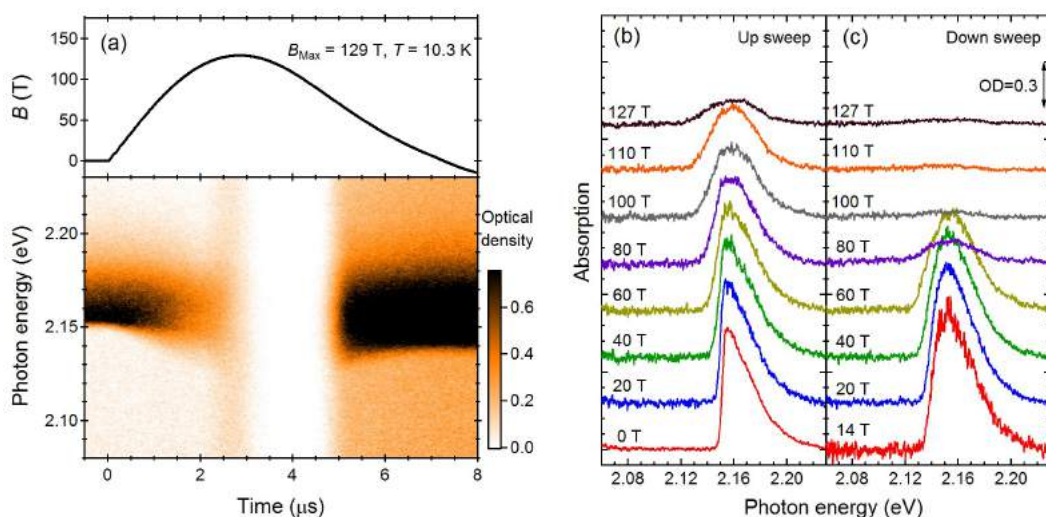


図 5.9: Results of N52 ($B_{\text{Max}} = 129 \text{ T}$, $T = 10.3 \text{ K}$).

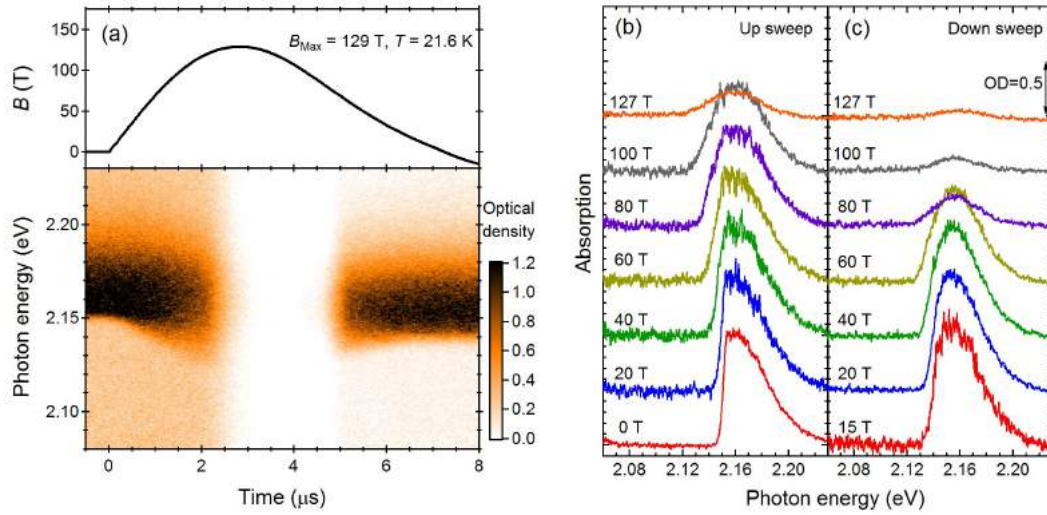


図 5.10: Results of N51 ($B_{\text{Max}} = 129$ T, $T = 21.6$ K).

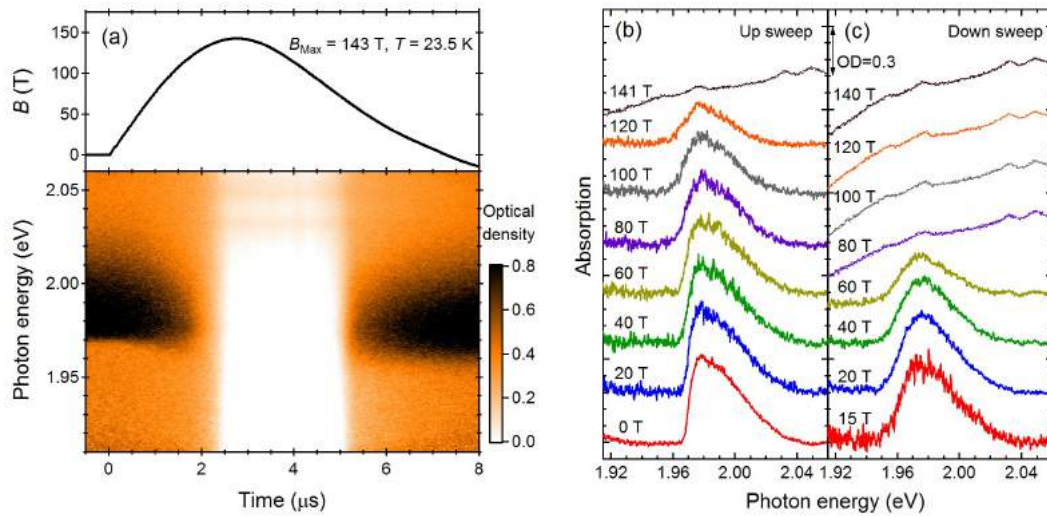


図 5.11: Results of N48 ($B_{\text{Max}} = 143$ T, $T = 23.5$ K).

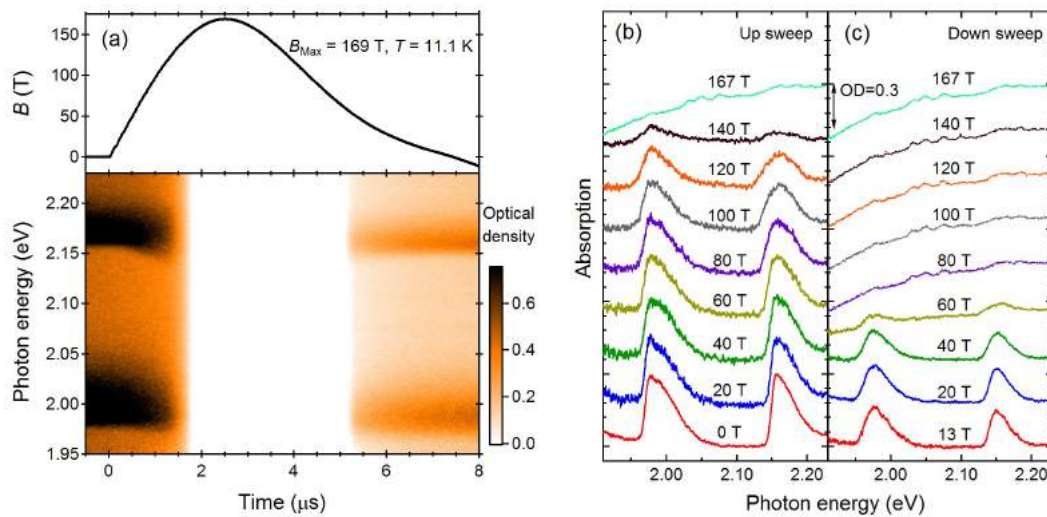


図 5.12: Results of N66 ($B_{\text{Max}} = 169$ T, $T = 11.1$ K).

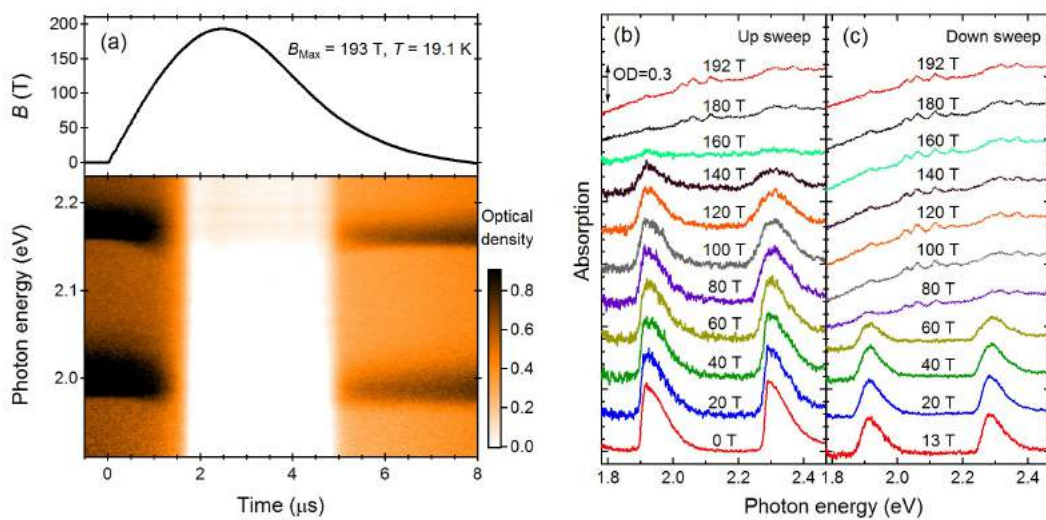


図 5.13: Results of N69 ($B_{\text{Max}} = 193 \text{ T}$, $T = 19.1 \text{ K}$).

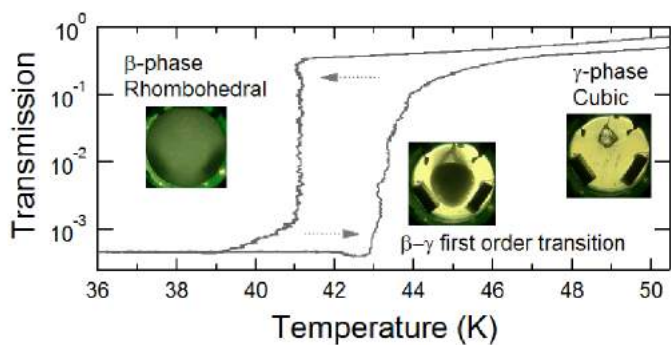


図 5.14: Transmission intensity at the β - γ phase transition. Photographs of each phase are also shown.

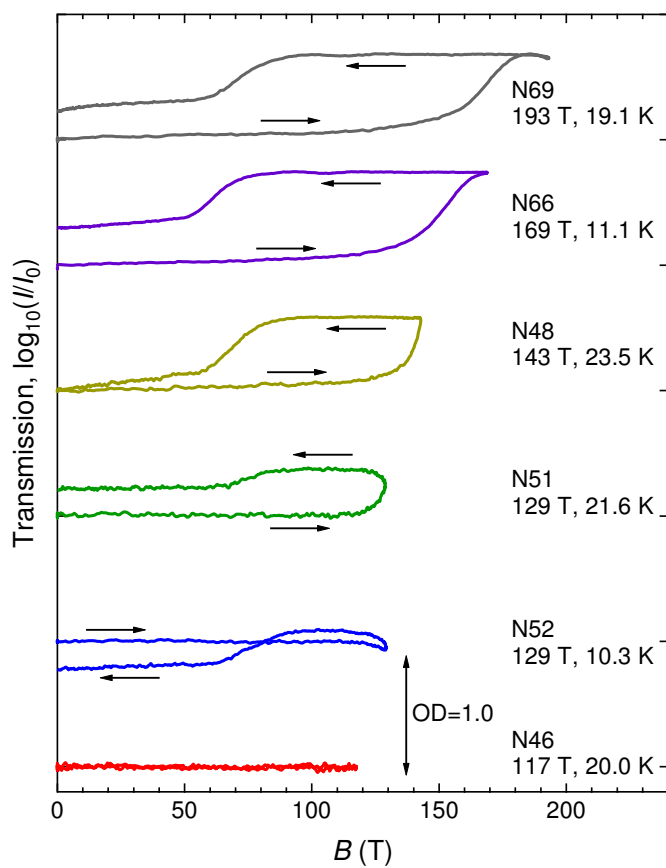


図 5.15: Magnetic field dependence of the transmission intensity, $\log_{10}(I/I_0)$, summarizing the data of Figs. 5.8-5.13.

5.2.2 固体酸素 β 相

固体酸素 β 相の磁気光吸収スペクトルについて、最大磁場依存性と温度依存性を図 5.16-5.22 に示す。また図 5.23 に、それぞれの透過光強度の磁場依存性を示す。測定条件は温度の昇順に、下の表にまとめる。

No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T
N168	139.7 T	27.6 K	N169	141.3 T	32.5 K	N165	135.9 T	41.8 K
N70	181.8 T	28.3 K	N170	145.5 T	38.0 K			
N50	138 T	31.4 K	N29	119 T	40 K			

いずれの測定結果でも、磁場誘起相転移に伴う透過光強度の急増が観測されている。またそれと同時に、二分子吸収遷移に伴う光吸収ピークが消滅していることがわかる。ここから、 β 相の温度領域においても強磁場領域で θ 相が出現していることが示唆される。相転移磁場の温度依存性は小さく、40 K 付近でも 120 T 程度の超強磁場が必要になることがわかる。これは磁化測定の結果ともコンシステントである。

温度 40 K 以下の測定結果では、 α - θ 相転移と同様、磁場上昇過程と下降過程の両方で透過光強度に異常が観測された。しかしながら、41.8 K (N165) の測定結果では下降過程に異常は見られず、連続的に透過光強度が減少している。これは、磁場誘起の β - γ 相転移を示唆している可能性がある。測定温度 41.8 K は β - γ 相転移温度 $T_{\beta-\gamma} = 43.8$ K に近く、 β - γ 相境界を通り過ぎる可能性がある。しかしながら γ 相は θ 相と同様、立方晶で高い磁化率を有するため、光吸収スペクトルから両者を区別することができない。これについては第 8 章で磁場-温度相図と合わせて考察する。

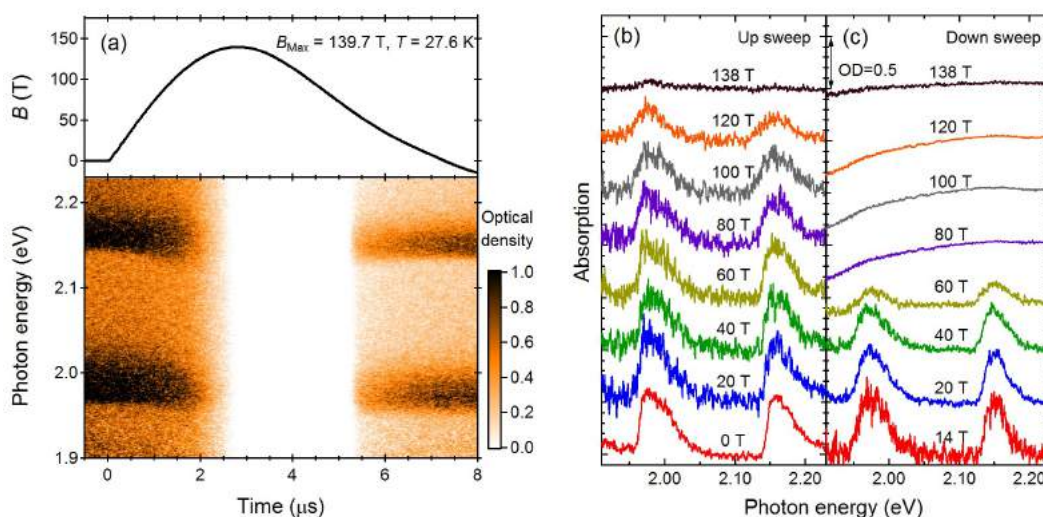


図 5.16: Results of N168 ($B_{\text{Max}} = 139.7$ T, $T = 27.6$ K).

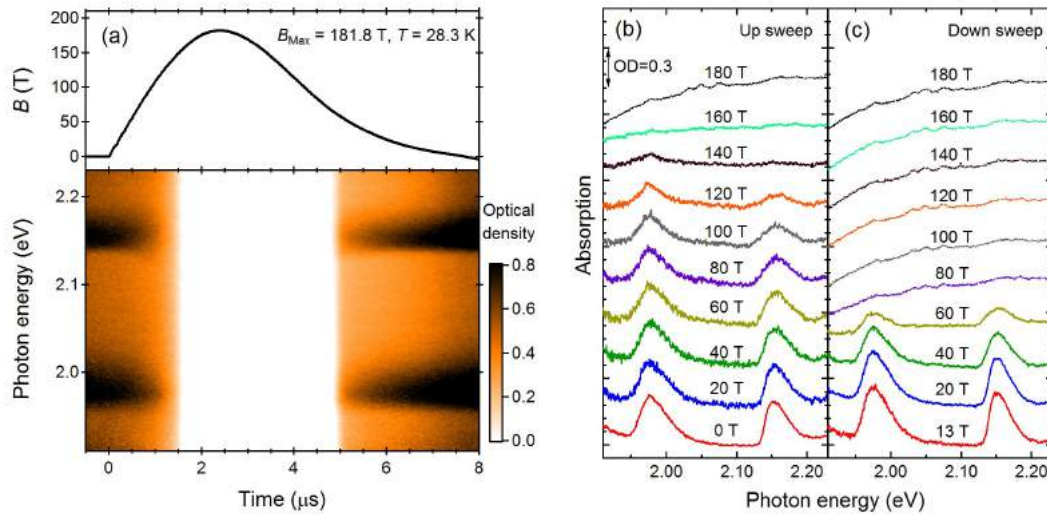


図 5.17: Results of N70 ($B_{\text{Max}} = 181.8 \text{ T}$, $T = 28.3 \text{ K}$).

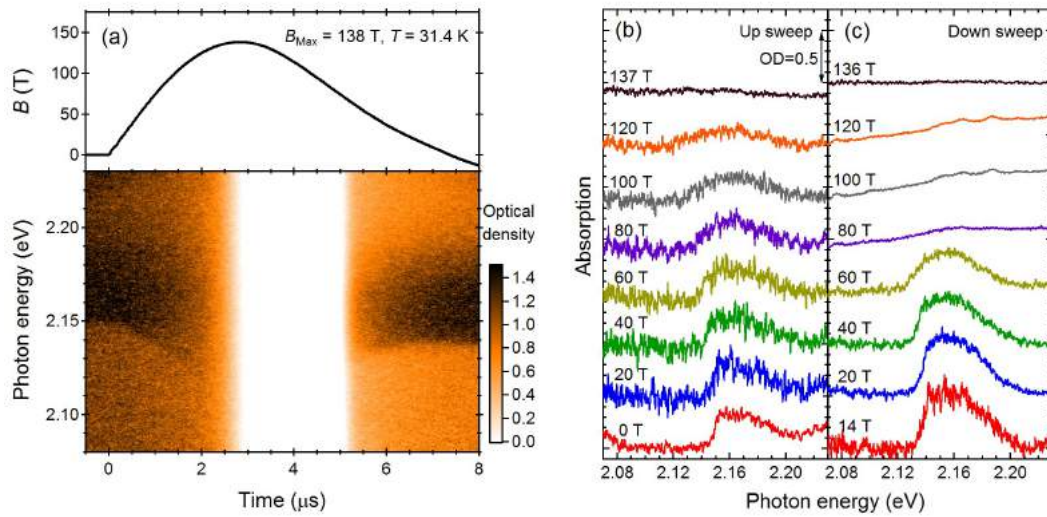


図 5.18: Results of N50 ($B_{\text{Max}} = 138 \text{ T}$, $T = 31.4 \text{ K}$).

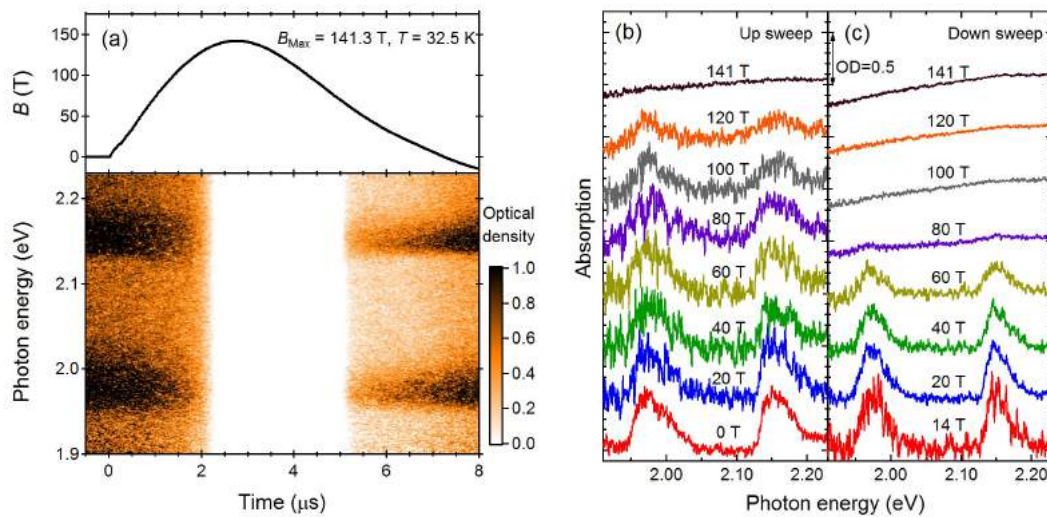


図 5.19: Results of N169 ($B_{\text{Max}} = 141.3 \text{ T}$, $T = 32.5 \text{ K}$).

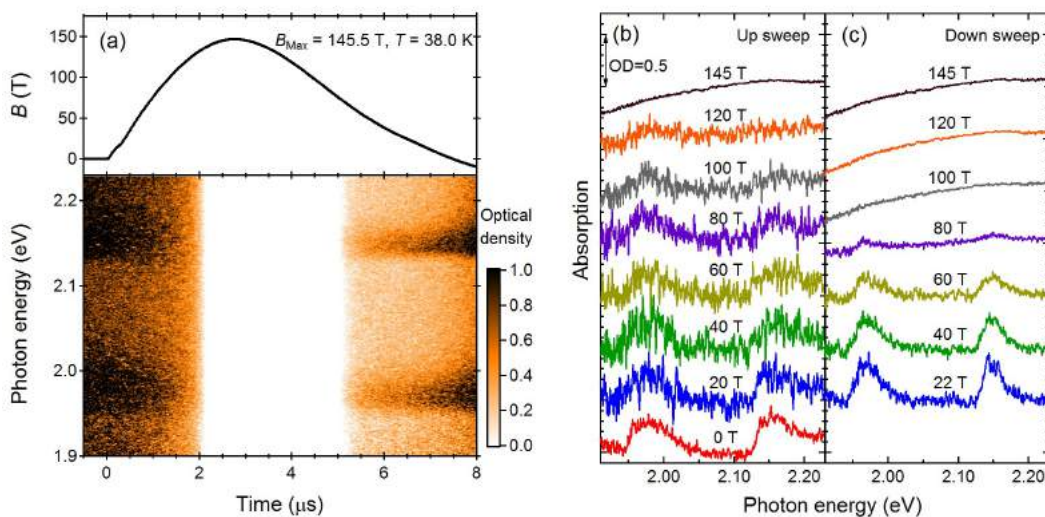


図 5.20: Results of N170 ($B_{\text{Max}} = 145.5$ T, $T = 38.0$ K).

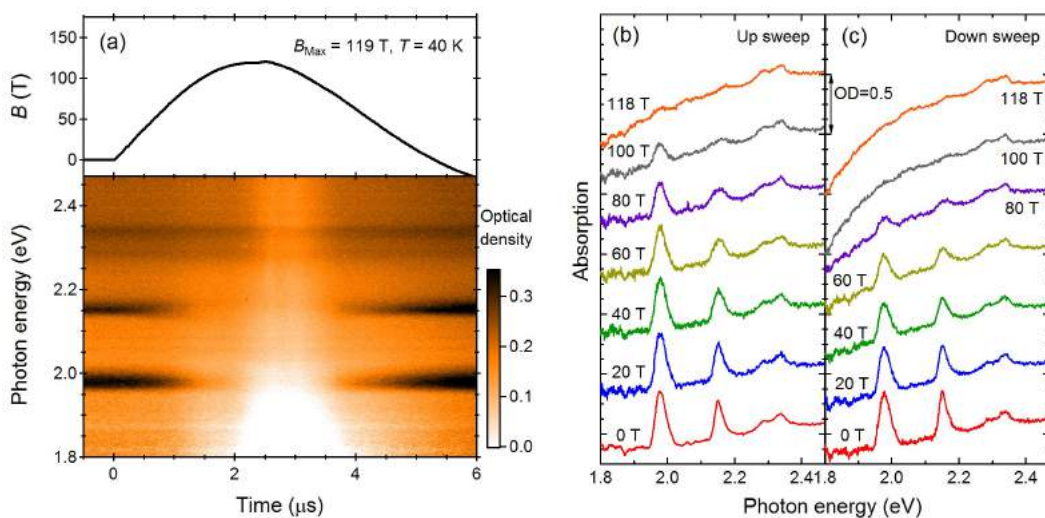


図 5.21: Results of N29 ($B_{\text{Max}} = 119$ T, $T = 40$ K).

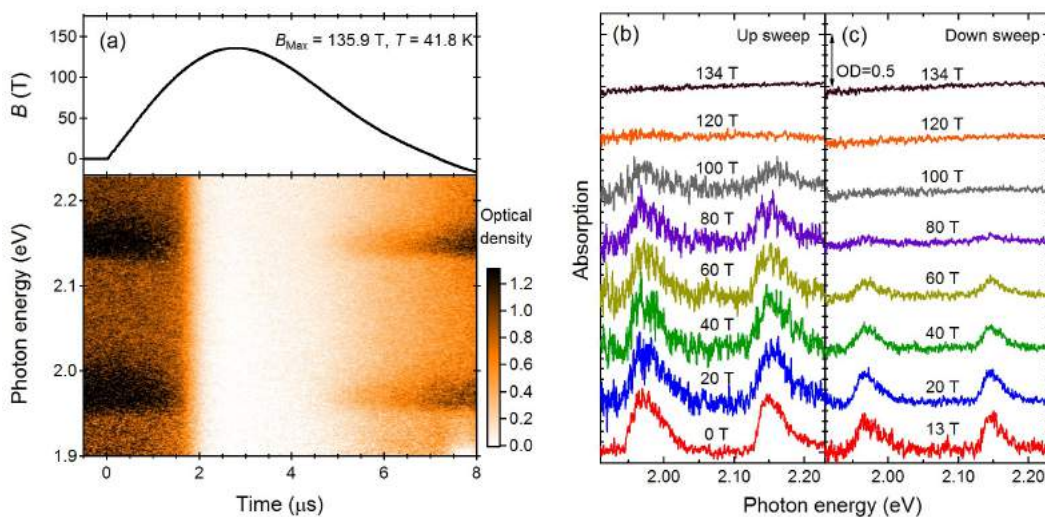


図 5.22: Results of N165 ($B_{\text{Max}} = 135.9$ T, $T = 41.8$ K).

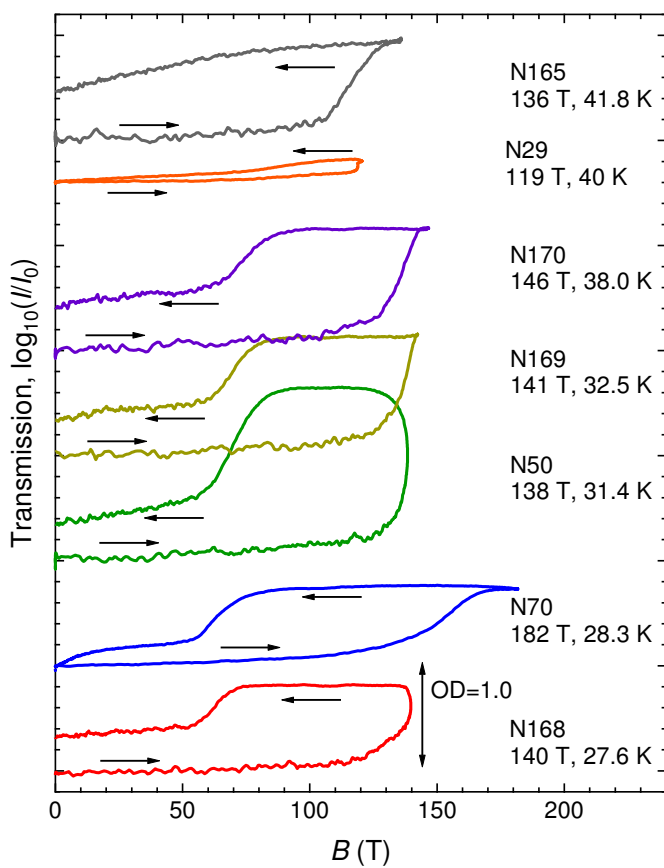


図 5.23: Magnetic field dependence of the transmission intensity, $\log_{10}(I/I_0)$, summarizing the data of Figs. 5.16-5.22.

5.2.3 固体酸素 γ 相

本節では固体酸素 γ 相の磁気光吸収スペクトルについて報告する。固体酸素 α 相、 β 相と異なり、 γ 相の測定結果は再現性に乏しく、相転移について確定的なことは言えない。これは、 γ 相の出現温度領域が $43.8 < T < 54.4$ K と狭く、測定が難しいことが一因である。また結晶の透明性に温度履歴があり、液体相から直接生成した場合と、 β 相から生成した場合で結晶の明るさが異なることも原因と考えられる。本節では最大磁場の異なる測定結果を示し、再現性が取れている部分と取れていない部分についてまとめる。また磁場誘起相転移の可能性について考察する。

測定結果を磁場の昇順に図 5.24-5.38 に示す。測定条件は下の表にまとめる。

No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T
N204	49.9 T	48.2 K	N197	76.2 T	50.2 K	N130	122.7 T	47.8 K
N199	59.4 T	50.4 K	N195	99.1 T	49.1 K	N166	141.4 T	46.6 K
N200	67.1 T	49.8 K	N196	99.1 T	48.8 K	N177	142.9 T	52.9 K
N201	68.1 T	46.4 K	N202	111.5 T	47.7 K	N178	144.1 T	49.6 K
N205	74.9 T	49.3 K	N203	117.3 T	49.0 K	N179	146.7 T	49.7 K

まず最大磁場が 67.1 T 以下の測定結果、N204、N199、N200 に着目したい。これらの測定結果では磁気光吸収スペクトルに異常は見られず、連続的な吸収スペクトルの磁場効果しか観測されていない。前節までで述べたように、二分子吸収遷移の強度減少は固体酸素の磁化に由来するものと理解できる。また RS 0-1 (2.15 eV) の吸収ピークの変形は軌道ゼーマン効果によるものである。

次に最大磁場が 68.1 T から 99.1 T の測定結果、N201、N205、N197、N195、N196 に着目する。これらの測定結果では磁場下降過程で透過光強度が急激に減少する挙動が観測された。この異常は磁場上昇過程には観測されず、また磁場下降過程のほぼゼロ磁場に観測されることから、単純な相転移としては理解できない。しかしながら、これら 5 回の測定結果は定性的に再現しているため、何らかの最大磁場に依存した現象と考えられる。

次に最大磁場が 111.5 T から 122.7 T の測定結果、N202、N203、N130 に着目する。これらの測定結果ではパルス磁場の頂上付近で透過光強度が急激に減少する挙動が観測された。その後、磁場が減少しても透過光強度が変化することはない。(N202 と N203 で、磁場下降過程のゼロ磁場で透明なくなっているのは、何らかの発光現象に由来するもので、透過光強度の変化とは関連がない。) ここで観測された透過光強度の減少が、 $68.1 < B_{\text{Max}} < 99.1$ T で観測されたものと同じ起源だとすれば、最大磁場を高くするにつれて異常が起きるタイミングが早くなっているという解釈もできる。

最後に最大磁場が 141.4 T から 146.7 T の測定結果、N166、N177、N178、N179 に着目する。これらの測定結果は複雑で、再現性が取れていない。共通するのは、磁場印加後にあるタイミングで透過光強度が急激に減少する点である。ただし、そのタイミングについては再現性が無い。また、N166 と N177 では磁場上昇過程で透過光強度が一旦急増する挙動が観測されている。しかしながら、こちらも異常が起きる磁場の再現性は無い。

$\alpha - \theta$ 、 $\beta - \theta$ 相転移解釈されたように、ここまでで観測された透過光強度の変化は、固体酸素の光散乱強度変化に由来していると考えられる。光散乱強度は固体酸素多結晶の粒界の性質で決まるため、何らかの構造相転移と関連付けられる可能性がある。しかしながら、 γ 相では異常が起きる磁場がほぼゼロであることや、最大磁場によって挙動が大きく変わることから、非本質的な現象の可能性

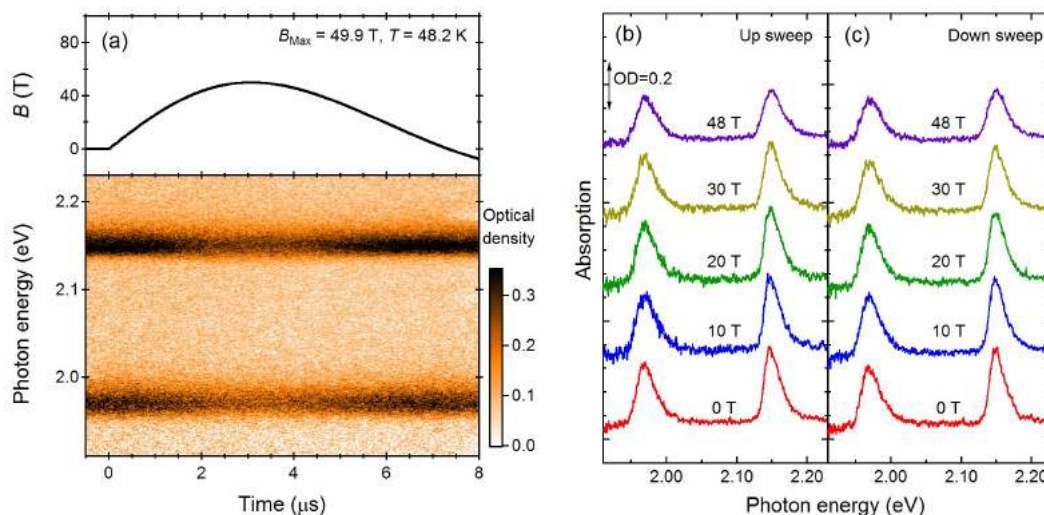


図 5.24: Results of N204 ($B_{\text{Max}} = 49.9 \text{ T}$, $T = 48.2 \text{ K}$).

がある。例えば、一卷きコイル法が破壊型の磁場発生手法であるために、磁場発生の爆発に際して生じる衝撃波が結晶を粉碎し影響を与える可能性がある。

本研究では、観測された透過光強度の減少が衝撃波に由来するものではないことを確かめるために、磁場発生中心と試料位置をずらした測定を N204 (18Φ, 30 kV) と N205 (16Φ, 35 kV) で行った。磁場発生条件は N197 (18Φ, 30 kV) と N195 (16Φ, 35 kV) と同様で、いずれも透過光強度の異常が観測されている。もし衝撃波が原因であれば、試料位置をずらしても衝撃波の強さは大差ないため、N204 と N205 でも異常が観測されるはずである。結果は $B_{\text{Max}} = 49.9 \text{ T}$ の N204 (図 5.24) では異常は観測されず、 $B_{\text{Max}} = 74.9 \text{ T}$ の N205 (図 5.28) では異常が観測された。従って、衝撃波の影響は除外され、印加磁場の高さが原因となって透過光強度の異常が起きていると考えられる。

以上、 γ 相の測定結果をまとめると以下ようになる。

- 最大磁場が 68.1 T 以上の条件でのみ、透過光強度の急激な減少が観測された。
- 透過光強度の異常が起きるタイミングは、最大磁場を大きくするほど早くなる傾向がある。
- 最大磁場が 141.4 T 以上の条件では透過光強度が増加した後に減少することがあり、再現性に乏しい。

挙動が最大磁場に依存していることから、磁場誘起の相転移現象を捉えている可能性があるが、現状の実験結果から結論することは難しく、今後多角的な測定を行い検証する必要がある。最大磁場が 70 T 程度であれば非破壊型のパルスマグネットでもアクセス可能な磁場領域であるため、光学測定以外の測定手法が適用できる可能性は高い。

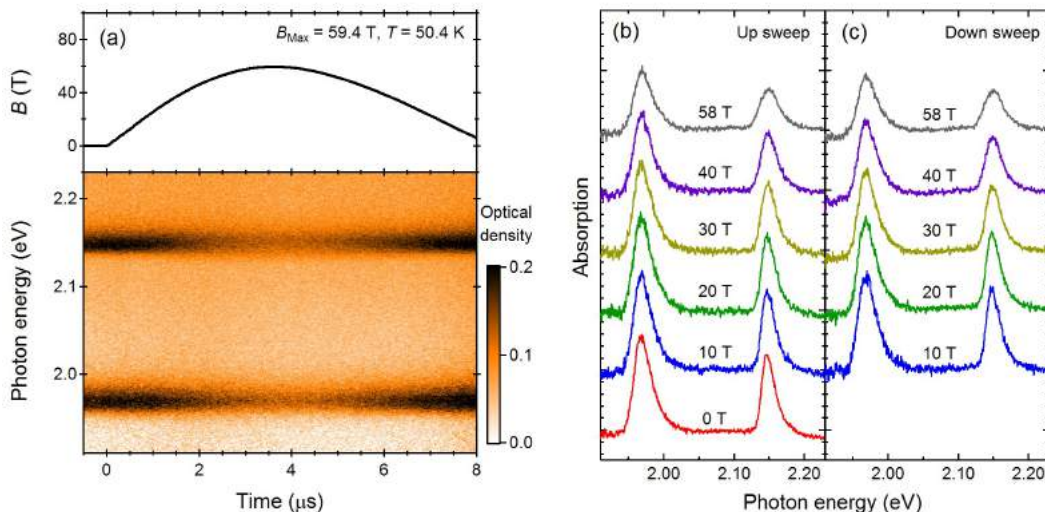


図 5.25: Results of N199 ($B_{\text{Max}} = 59.4 \text{ T}$, $T = 50.4 \text{ K}$).

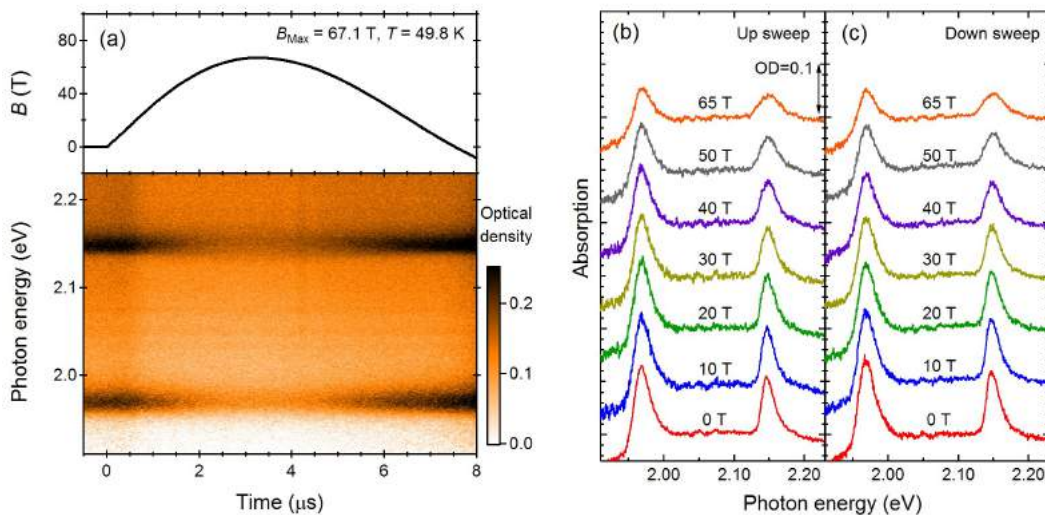


図 5.26: Results of N200 ($B_{\text{Max}} = 67.1 \text{ T}$, $T = 49.8 \text{ K}$).

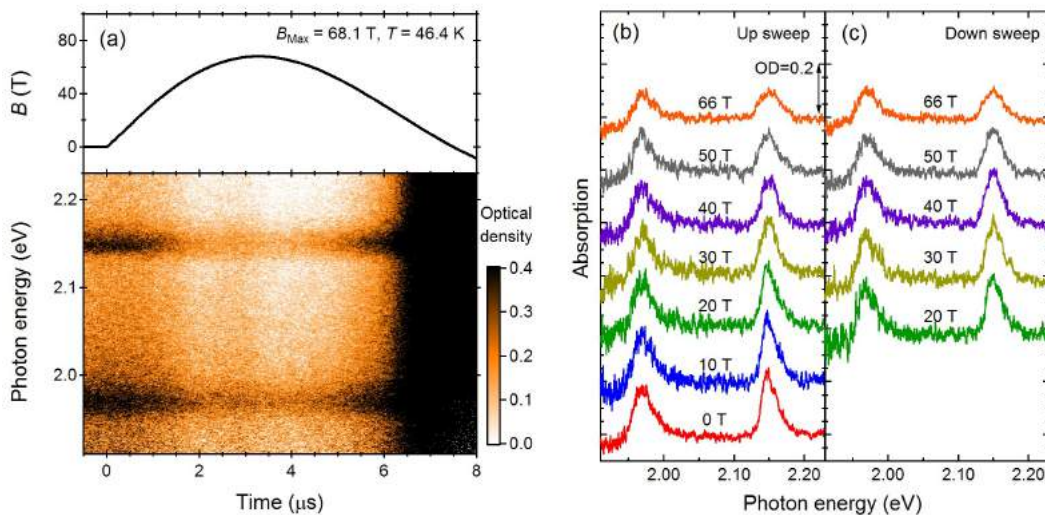


図 5.27: Results of N201 ($B_{\text{Max}} = 68.1 \text{ T}$, $T = 46.4 \text{ K}$).

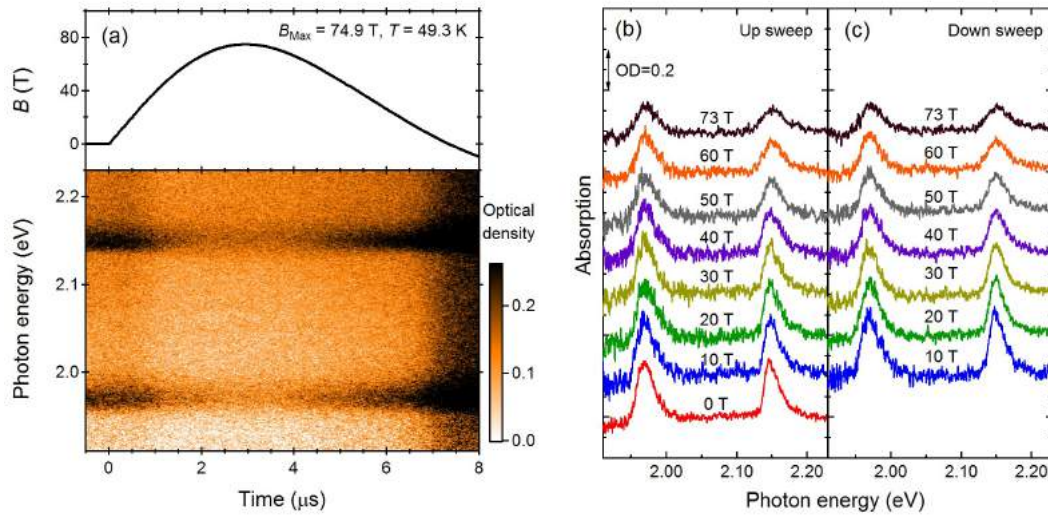


図 5.28: Results of N205 ($B_{\text{Max}} = 74.9 \text{ T}$, $T = 49.3 \text{ K}$).

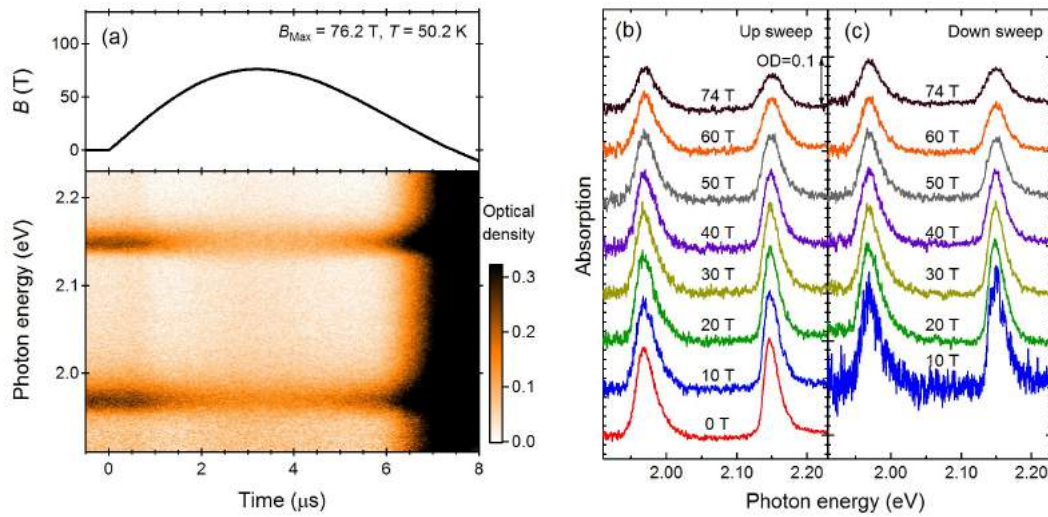


図 5.29: Results of N197 ($B_{\text{Max}} = 76.2 \text{ T}$, $T = 50.2 \text{ K}$).

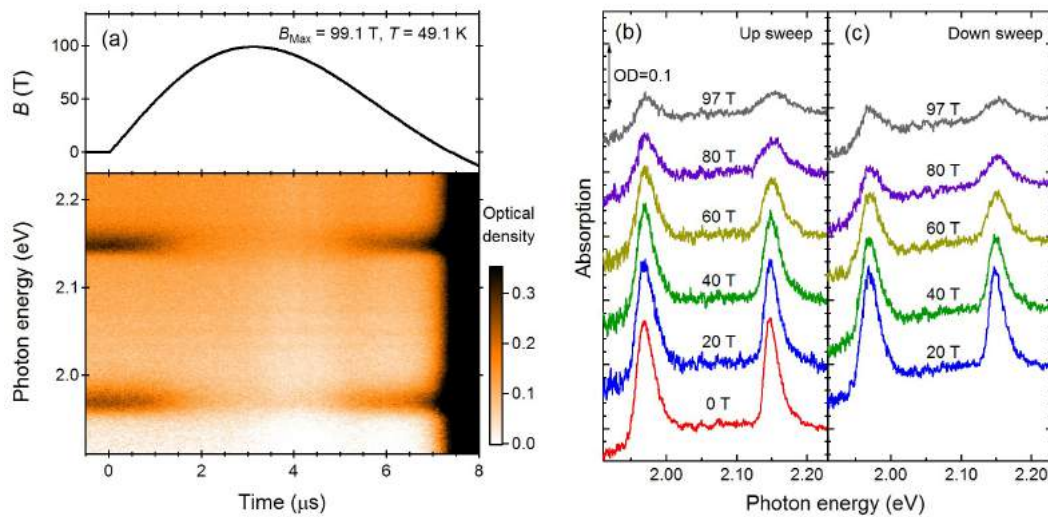


図 5.30: Results of N195 ($B_{\text{Max}} = 99.1 \text{ T}$, $T = 49.1 \text{ K}$).

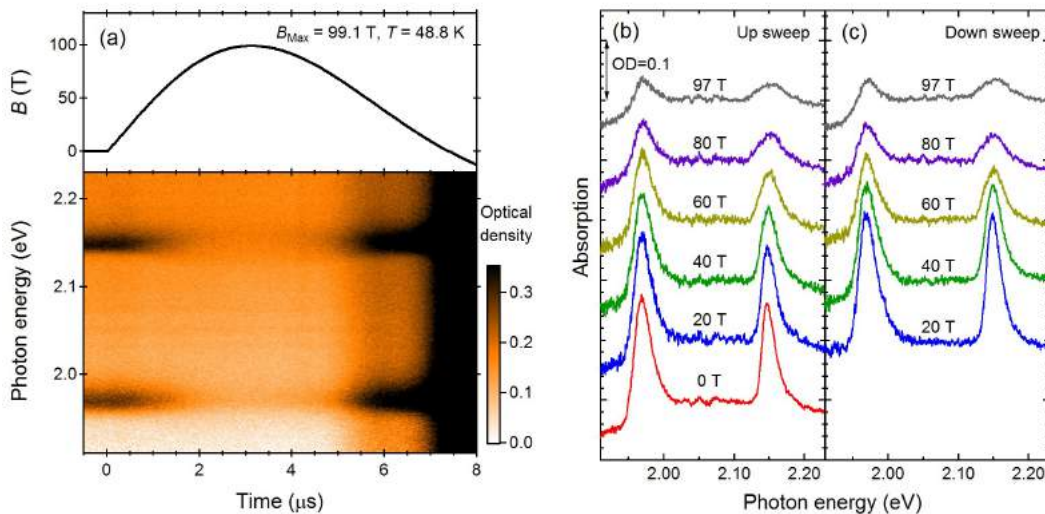


図 5.31: Results of N196 ($B_{\text{Max}} = 99.1 \text{ T}$, $T = 48.8 \text{ K}$).

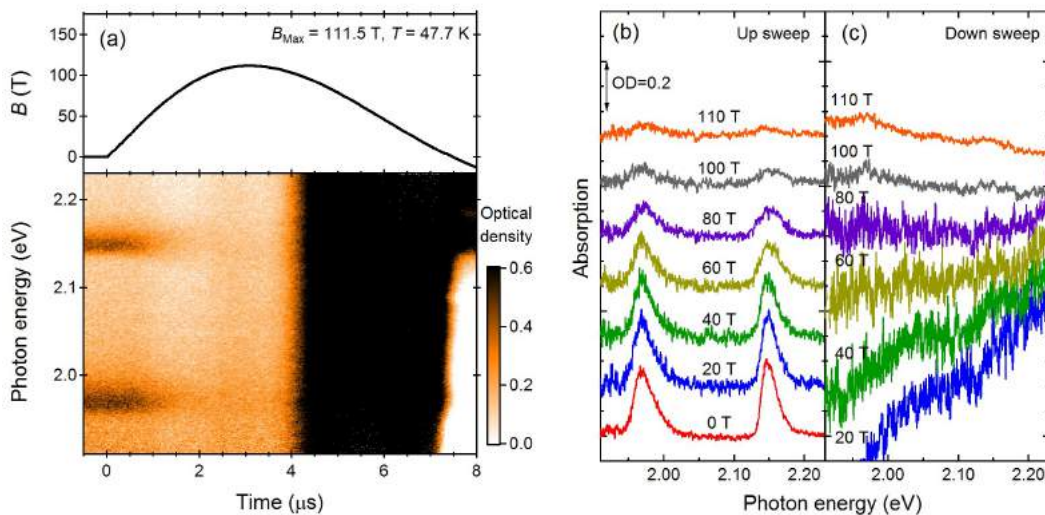


図 5.32: Results of N202 ($B_{\text{Max}} = 111.5 \text{ T}$, $T = 47.7 \text{ K}$).

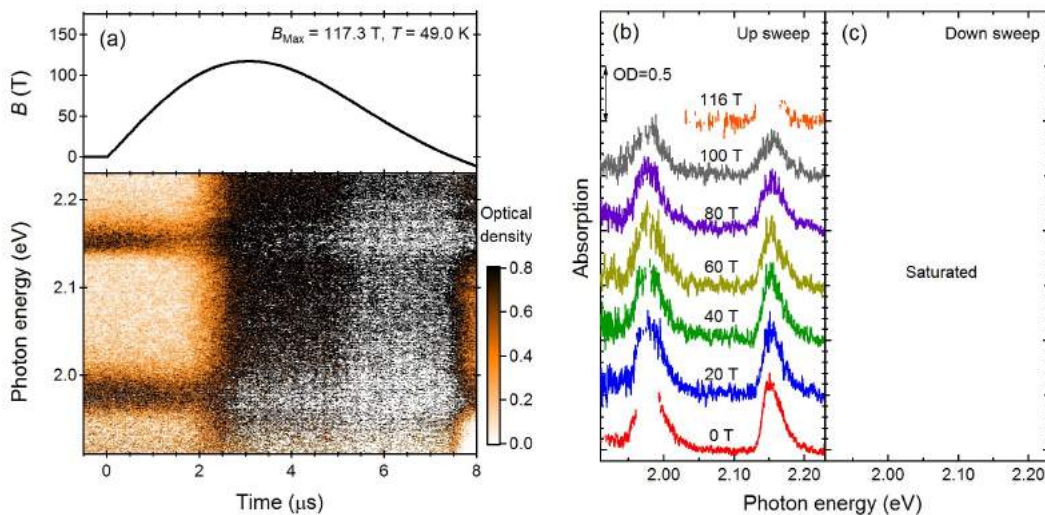


図 5.33: Results of N203 ($B_{\text{Max}} = 117.3 \text{ T}$, $T = 49.0 \text{ K}$).

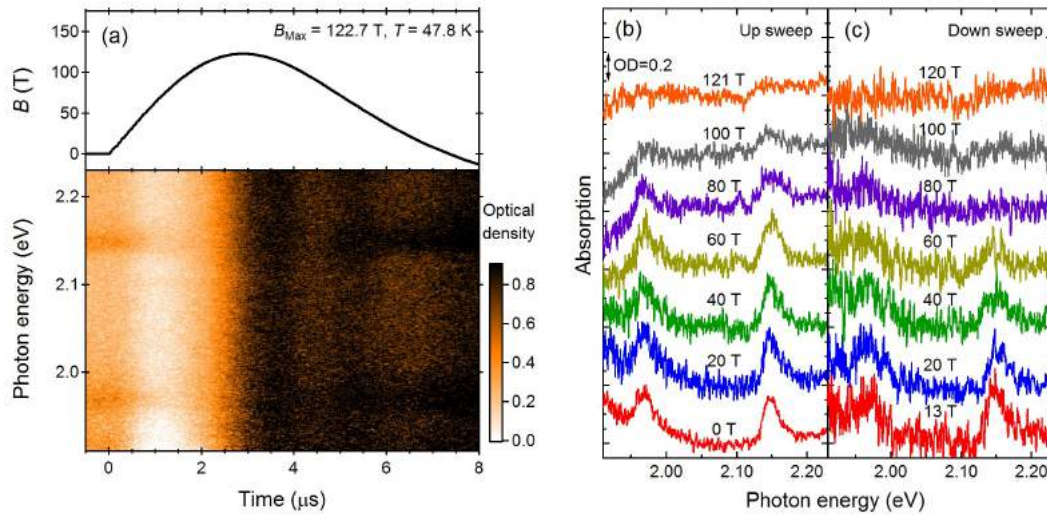


図 5.34: Results of N130 ($B_{\text{Max}} = 122.7 \text{ T}$, $T = 47.8 \text{ K}$).

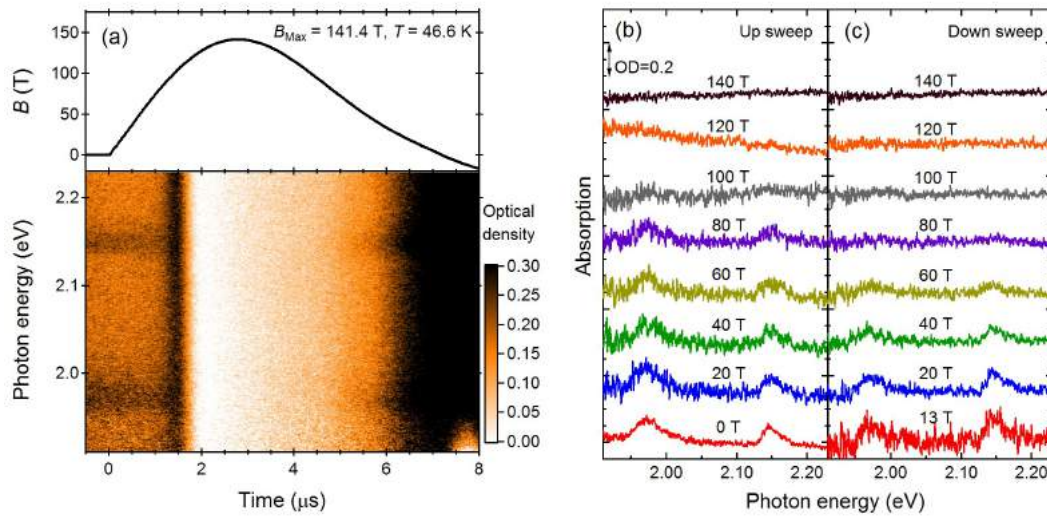


図 5.35: Results of N166 ($B_{\text{Max}} = 141.4 \text{ T}$, $T = 46.6 \text{ K}$).

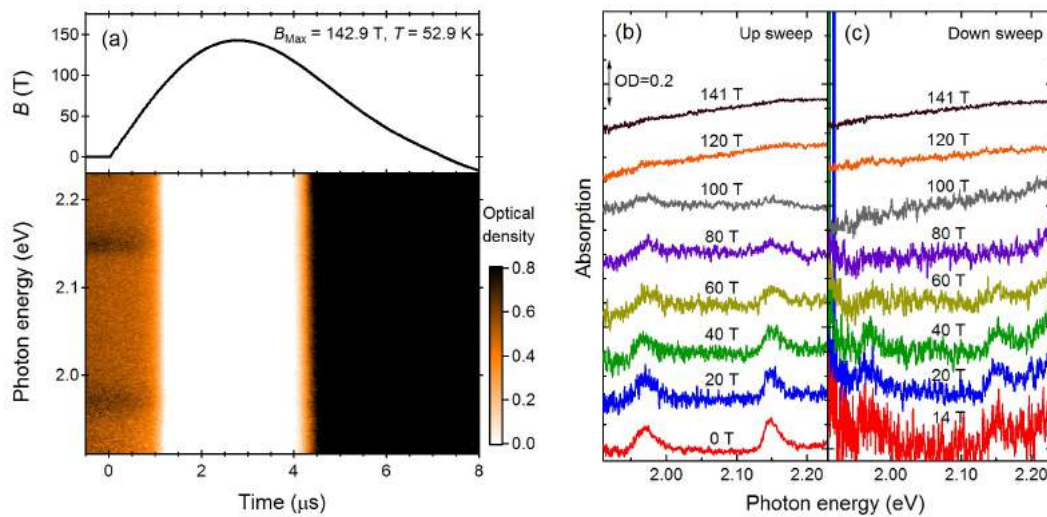


図 5.36: Results of N177 ($B_{\text{Max}} = 142.9 \text{ T}$, $T = 52.9 \text{ K}$).

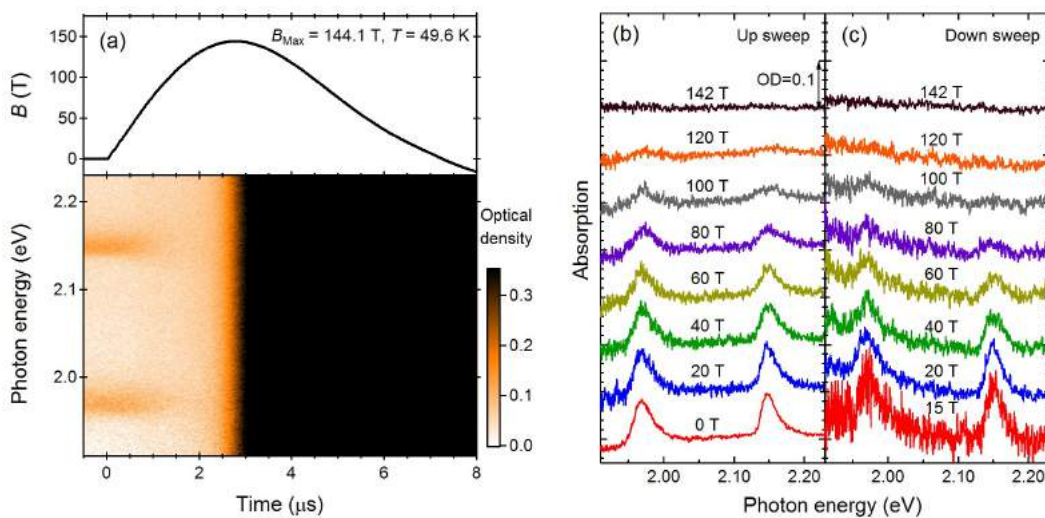


図 5.37: Results of N178 ($B_{\text{Max}} = 144.1 \text{ T}$, $T = 49.6 \text{ K}$).

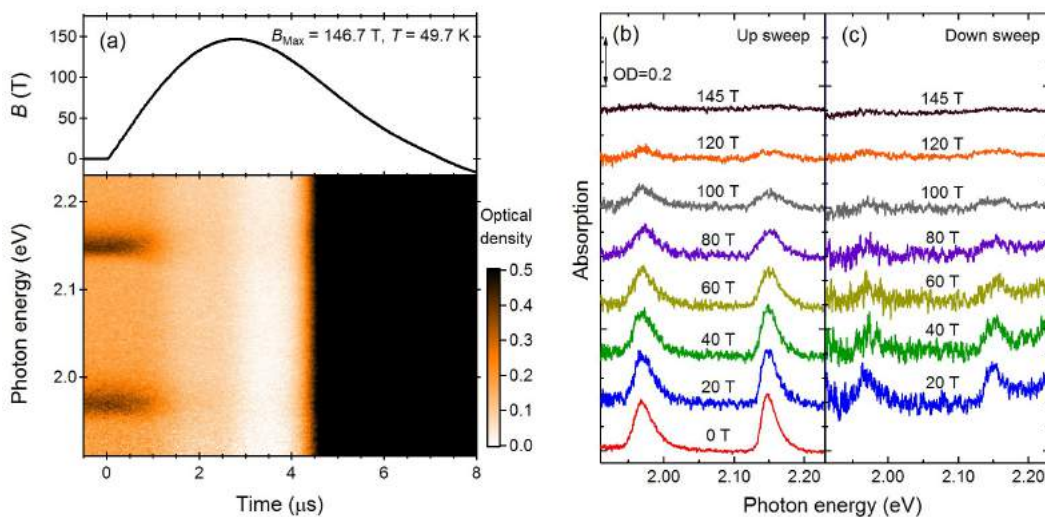


図 5.38: Results of N179 ($B_{\text{Max}} = 146.7 \text{ T}$, $T = 49.7 \text{ K}$).

5.2.4 液体酸素

本節では液体酸素の磁気光吸収スペクトルについて述べる。また、二分子吸収遷移の磁場依存性から液体酸素の磁場誘起相転移の可能性について議論する。二分子吸収遷移は2つの酸素分子が衝突した際にのみ光学許容となるため、液体酸素の局所構造の情報のみを反映する。液体酸素の局所構造は固体酸素と同様、H型ジオメトリが支配的であり、磁場誘起相転移が起きた際にはS型やX型のジオメトリへと切り替わることが期待される。異なる液体を区別する上で局所構造の分類は最も重要であるため、光吸収スペクトルの測定は液体酸素の磁場誘起液液相転移を議論する上で有用な情報を与える。

比較的精度良く測れた結果を、最大磁場の昇順に図 5.39-5.43 に示す。測定条件は下の表にまとめる。

No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T	No	B_{Max}	T
N180	110.4 T	83.8 K	N181	126.6 T	85.9 K	N71	157.8 T	83.8 K
N183	120.2 T	83.3 K	N182	143 T	79.1 K			

N183、N182、N71 では磁場下降過程で透過光強度の減少が観測されている。この挙動は γ 相の場合と類似しているが、液体酸素の場合再現性に乏しく、本質的でない可能性が高い。原因としては衝撃波による気泡の発生などが考えられるが、再現性が得られないため、詳細は不明である。いずれにせよ液体酸素の測定結果を議論する上で、固体酸素のように透過光強度を判断基準に用いるのは危険であり、二分子吸収遷移の磁場依存性に着目したほうが良い。

二分子吸収遷移の吸収強度の磁場依存性をプロットしたものを図 5.44 にまとめる。吸収強度は二分子吸収ピークの面積を規格化して算出している。RS 0-0 と 0-1 を青線と赤線でそれぞれ示している。RS 0-0 と 0-1 の磁場依存性はおよそ一致していることがわかる。いずれも磁場の増加に伴って吸収強度は減少しており、液体酸素の磁化を反映していると考えられる。しかしながら、不連続な吸収強度の変化は現れず、明らかな磁場誘起相転移は観測されなかった。

液体酸素における磁場誘起相転移の有無を議論するにあたり、有益な情報となるのはヒステリシスの有無である。例えば、N182 の測定結果では明瞭なヒステリシスが観測されていることがわかる。精度は不十分だが、N181 と N71 でもヒステリシスの傾向が見られている。これは最大磁場が 126.6 T 以上の測定条件で磁場誘起相転移の可能性があることを示唆している。ただし、この測定結果のみでは相転移の有無を結論付けるには不十分である。

126.6 T という磁場値は、固体酸素 α 相と β 相で観測された相転移磁場と非常に近い。これは酸素の磁場誘起相転移の相境界が、全ての温度領域で 120 T 付近に存在する可能性を示唆している。酸素分子ダイマーの磁場誘起再配列機構は、酸素分子間のポテンシャルがスピン状態に依存するというミクロな機構であるために、多体の相関はそれほど重要でなく、相転移磁場があまり温度に依存しない可能性がある。

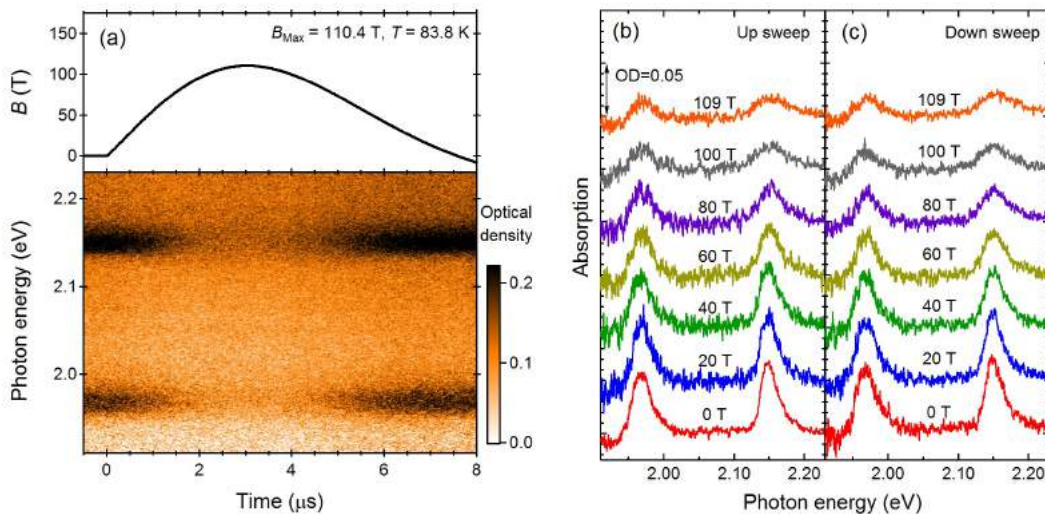


図 5.39: Results of N180 ($B_{\text{Max}} = 110.4 \text{ T}$, $T = 83.8 \text{ K}$).

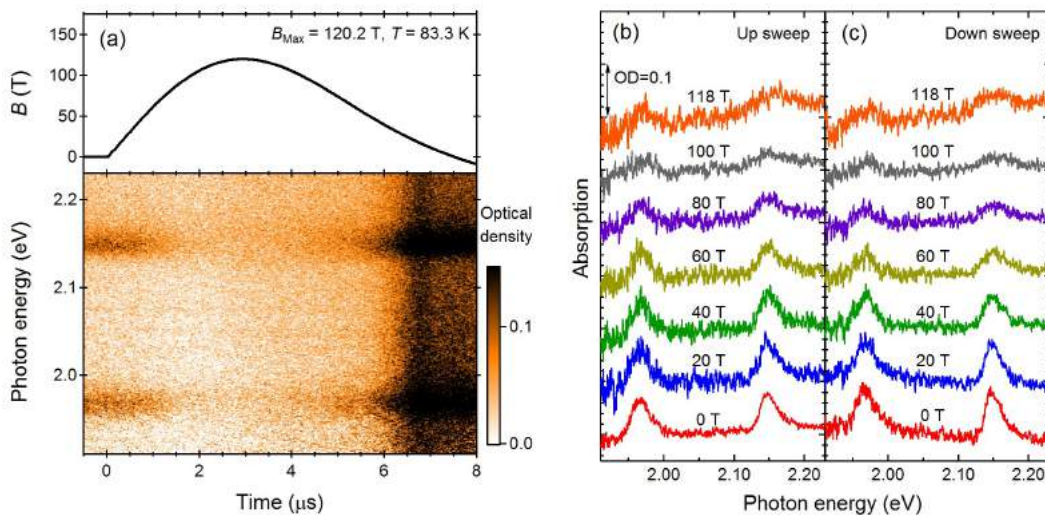


図 5.40: Results of N183 ($B_{\text{Max}} = 120.2 \text{ T}$, $T = 83.3 \text{ K}$).

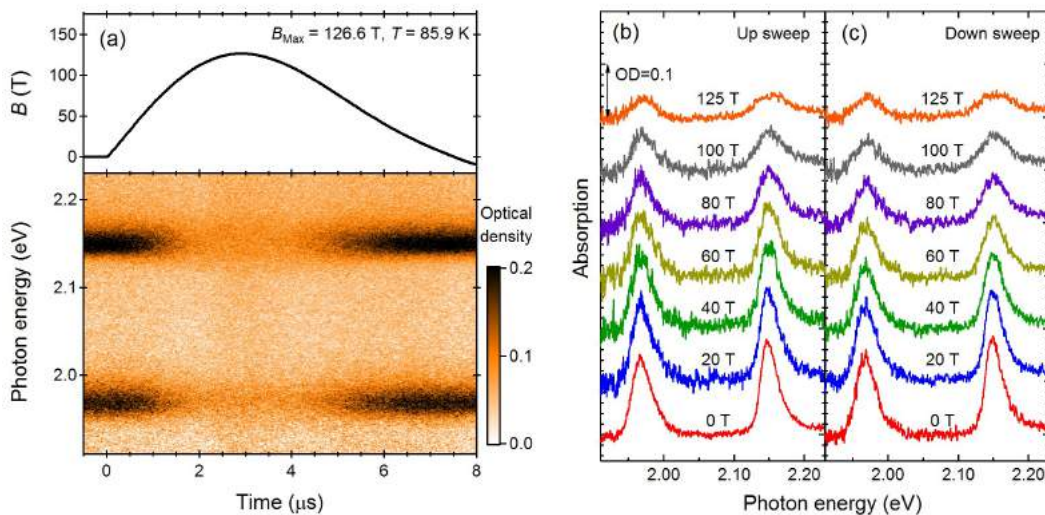


図 5.41: Results of N181 ($B_{\text{Max}} = 126.6 \text{ T}$, $T = 85.9 \text{ K}$).

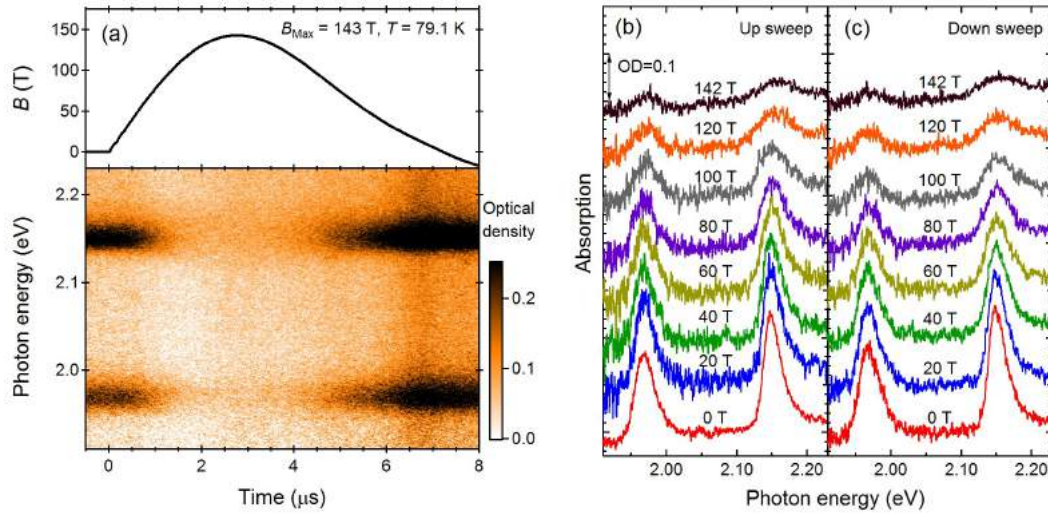


図 5.42: Results of N182 ($B_{\text{Max}} = 143 \text{ T}$, $T = 79.1 \text{ K}$).

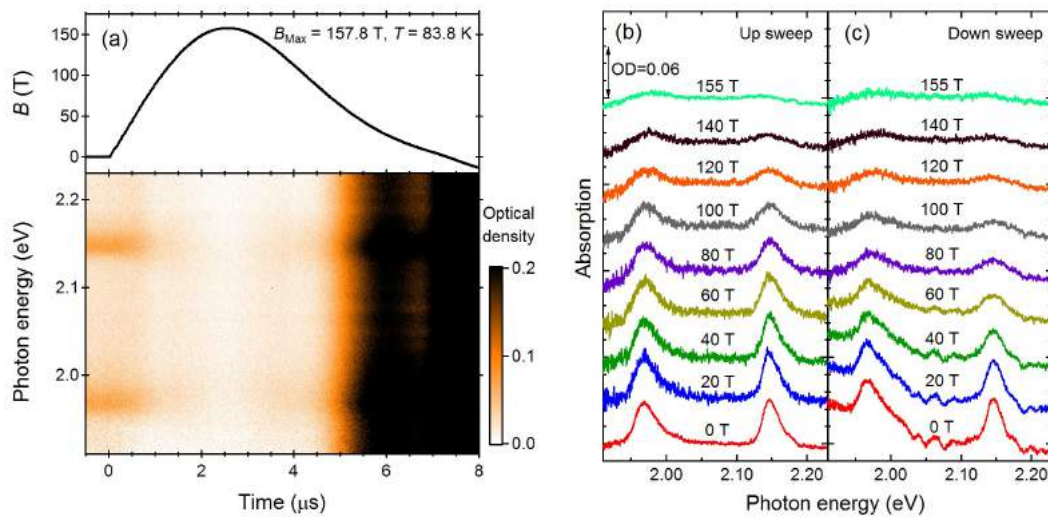


図 5.43: Results of N71 ($B_{\text{Max}} = 157.8 \text{ T}$, $T = 83.8 \text{ K}$).

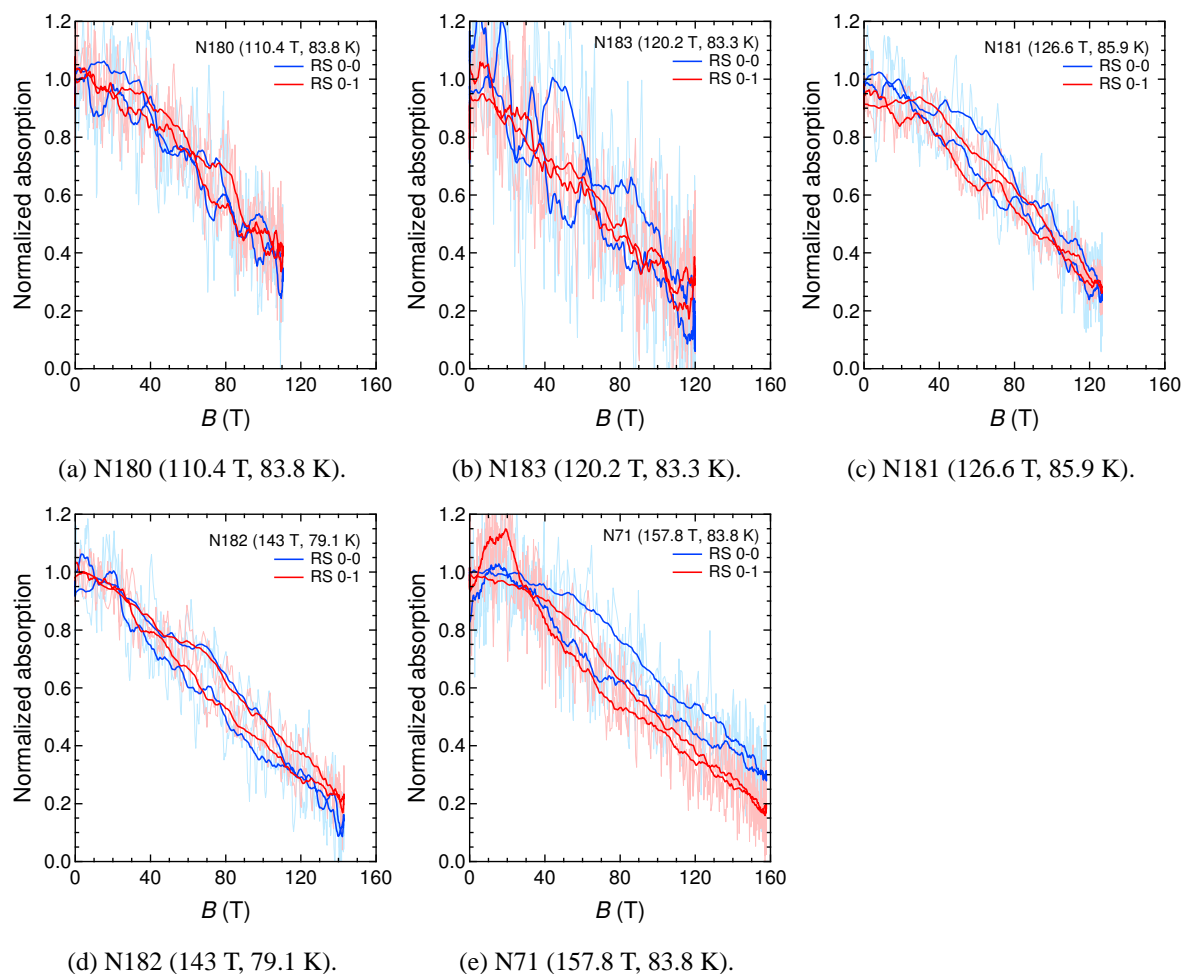


図 5.44: Normalized absorption intensity of RS 0-0 and 0-1. Smoothed and raw data are shown by thick and thin curves.

5.3 磁場－温度相図

$\alpha - \theta$ 、 $\beta - \theta$ 相転移に関して、測定温度と相転移磁場の関係を磁場－温度相図上にプロットすると図 5.45 のようになる。相転移磁場は透過光強度の時間微分のピークから決めた。測定温度は、磁場印加直前に測定された温度をそのまま用いている。第 7 章の磁気熱量効果測定から得られた、 $\alpha - \beta$ 相境界と $\beta - \gamma$ 相境界も黒の実線で示している。

磁場上昇過程の相転移磁場が大きくばらついているのは、最大磁場依存性があるためである。パルス磁場の測定では最大磁場が大きい程、磁場掃引速度も速くなるため、ヒステリシスループが大きくなる。磁化測定では VSTC による磁場発生の都合上、最大磁場を 140 T 以上にできないために、相転移磁場のばらつきは小さくなっている (図 5.45)。これを補正するためには相転移磁場の、磁場掃引速度依存性を調べる必要がある。相転移磁場の磁場掃引速度依存性は第 8 章で議論する。

一方、最大磁場が大きく異なる測定であるにも関わらず、磁場下降過程の相転移磁場のばらつきは小さいことがわかる。相転移磁場のばらつきは、磁場上昇過程と下降過程で非対称である。これは相転移の律速段階として、核生成が関連している可能性を示唆している。例えば $\alpha - \theta$ 相転移が起きた時、一部 α 相が残っていたとする。その際、磁場下降過程では核生成することなく、核成長過程のみ

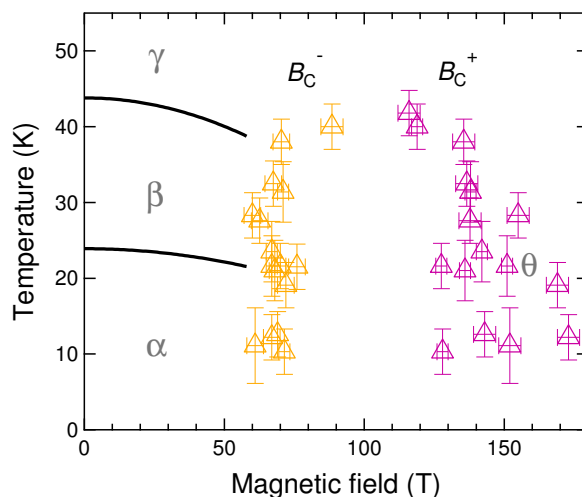


図 5.45: B - T phase diagram of oxygen obtained by the magneto-optical measurements.

で相転移できることになり、相転移に要する時間は短縮される。

分子性結晶の場合、分子間力が小さく立体障害も大きいいため構造変化の緩和時間が長くなり、相転移前後で局所的に相転移前の構造を保つことがある。これはメモリー効果（memory effect）と呼ばれ、非平衡な系を理解する上で重要である [87]。 $\alpha - \theta$ 相転移は μs で誘起される相転移であるため、相転移後も α 相の局所構造を保持している可能性は高い。このような局所構造は結晶成長の核となり、緩和時間を短縮する原因となりうる。

5.4 まとめ

一巻きコイル法を用いた磁気光吸収スペクトル測定の結果から、 $\alpha - \theta$ 、 $\beta - \theta$ 相転移が起きることが明らかになった。これらはヒステリシスを伴う一次相転移であり、磁化測定の結果と合致している。 θ の出現に伴って、二分子吸収遷移は消滅し、同時に全波長領域において透過光強度の急増が観測された。二分子吸収遷移の消滅は磁化測定で観測された磁化の急増とコンシステントである。透過光強度の急増は構造相転移によって屈折率の異方性がなくなったためと解釈できる。すなわち θ の結晶構造は等方的であることが期待される。

一方で、 γ 相と液体相からは相転移の有無に関して結論は出せない。 γ 相では、最大磁場が 68.1 T 以上の全ての測定結果において、透過光強度の減少が観測されており、相転移と関連する可能性がある。液体相では、最大磁場が 126.6 T 以上の時、二分子吸収の強度にヒステリシスが観測され、相転移と関連する可能性がある。

第 6 章

ヒステリシスロスによる相転移検出手法の開発と固体酸素への応用

6.1 目的と意義

磁化測定と磁気光吸収スペクトル測定で明らかになったように、固体酸素の $\alpha-\theta$ 、 $\beta-\theta$ 相転移は巨大なヒステリシスを伴う一次相転移である。一般にヒステリシスが存在する時、散逸過程による発熱が起きる。これはヒステリシスロスと呼ばれ、具体例として強磁性体の磁化曲線やゴムの弾性曲線の遅延による発熱効果がある。磁化のヒステリシスロスの場合、発熱量は磁化曲線の面積、 $\mu_B \oint BdM$ から算出できる。実際に固体酸素の $\alpha-\theta$ 相転移における磁化曲線からヒステリシスロスを概算すると 330 J/mol と得られる (図 6.1(a))。一卷きコイル法は磁場発生時間が短く、ほぼ断熱過程と見なせるため、発熱は試料の温度上昇に至る。例えば、初期温度が 13 K の場合、相転移後に試料温度は 24 K まで上昇することが期待される (図 6.1(b))。これにより磁場発生後に固体酸素が α 相から β 相へと変化すると考えられる。事実、磁場下降過程の磁化曲線は β 相の磁化曲線と一致していることがわかる。

図 6.2 に固体酸素 α 相の磁気光吸収スペクトル測定の結果を示す。磁場上昇過程 (図 6.2 (a)) と下降過程 (図 6.2 (b)) の光吸収スペクトルは、それぞれ典型的に得られる α 相と β 相のスペクトル形状 (図 6.2 (c)) と一致していることがわかる。従って、磁場下降過程で発熱により β 相が出現していることは、光スペクトルの観点からも確かめられた。

ここまでの測定結果は全てヒステリシスロスによる発熱のシナリオで矛盾なく説明できるように見える。しかしながら、磁化曲線と光吸収スペクトルの形状が β 相と一致したことから、ここで出現したのが β 相と結論するのは少々短絡的である。例えば、分子性結晶の構造相転移における緩和時間は長いため、 $\alpha-\theta$ 相転移の後に何らかの準安定相が出現する可能性がある。仮に準安定相としてアモルファスのように、無秩序系を考えるとすると、この時、 β 相のように反強磁性長距離秩序は抑制され、反強磁性短距離秩序相として振る舞うことが考えられる。準安定相が短距離秩序相であれば、磁化曲線と光吸収スペクトルが β 相と偶然一致する可能性がある。

準安定相の可能性を排除するためには温度と光吸収スペクトルの時間発展を明らかにするのが最も直接的である。すなわち、相転移直後の温度と光吸収スペクトルの時間依存性を測定する。図 6.2 (b) のスペクトルは最終的に最安定相である α 相のスペクトルへと緩和することが期待され、その緩和時間と温度の関係が解釈の鍵となる。"準安定相仮説"が正しければ、アモルファスから結晶への構造緩和は温度依存性があり、緩和時間と温度のアレニウスプロットからエネルギー障壁の大きさも

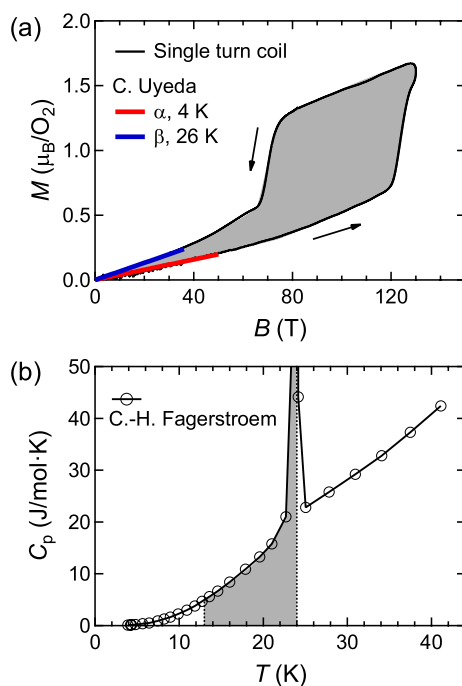


図 6.1: (a) Magnetization curve of the α - θ transition (N142-N143, 130 T, 9 K). (b) Specific heat of solid oxygen reported by Fagerstroem [68]. The gray colored areas are set to be same with (a).

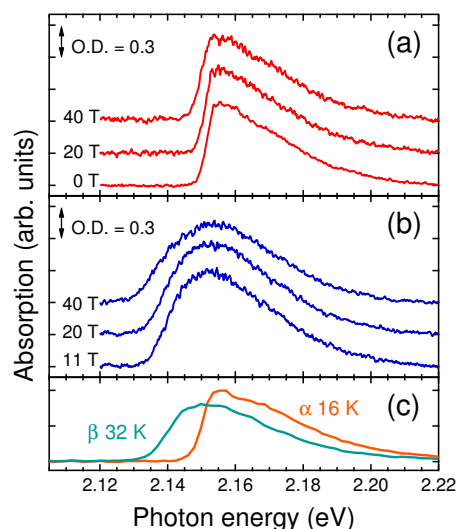


図 6.2: Absorption spectra of solid oxygen before (a) and after (b) the α - θ phase transition (N51, 129 T, 21.6 K). (c) Typically obtained spectra of the α and β phases.

見積もることができるはずである。一方で、準安定相が存在せず" β 相仮説"で全て説明できる場合には、光吸収スペクトルは単純に温度のみに依存し、温度が $T_{\alpha-\beta} = 23.9$ K 以下では α 相のスペクトルと一致することが期待される。

一巻きコイル法のパルス磁場持続時間は μs オーダーであり、現状で磁場発生中の温度を測定することは困難である。しかしながら磁場発生直後の温度を計測することは比較的容易である。仮に試料サイズが 10 mm^3 程度であれば、温度の緩和時間は数秒のオーダーとなるため、数秒以内に温度を計測すれば試料発熱に関する情報が得られる。本章では一巻きコイル法と組み合わせた、磁場発生直後の光吸収スペクトルと試料温度を同時に測定する手法について報告する。試料温度と光吸収スペクトルの温度依存性から、 α - θ 相転移後の準安定相の可能性について議論する。また、固体酸素 β 、 γ 相と液体相に本手法を適用した結果についても報告する。

6.2 実験方法

測定システムは第 5 章の磁気光吸収スペクトル測定を一部改変して行った。両者を比較したブロックダイアグラムを図 6.3 に示す。第 5 章で行った ' μs ' オーダーの測定について、ブロックダイアグラムとタイミングチャートを図 6.3 (a) (b) にそれぞれ示す。本章で行う ' s ' オーダーの測定について、ブロックダイアグラムとタイミングチャートを図 6.3 (c) (d) にそれぞれ示す。改変された箇所は赤色のブロックで示している。磁場発生、試料冷却、固体酸素試料生成の方法は同様である。

本章での測定は ' s ' オーダーの緩和時間を調べる測定となるため、光源には DC ハロゲンランプ (PHL-150, JCR15V 150W) を、透過光のスペクトルコピーには CCD カメラ (ローパーサイエン

ティフィック、Spec10-2KBUV) を用いた。分光器は Princeton Instruments 社の Acton SP2300 を用い、グレーティング 600 本/mm、スリット幅 $50 \mu\text{m}$ 以下の条件で測定した。CCD のトリガーは内部トリガーを用い、連続的に繰り返し測定した。測定の繰り返し周期は $\Delta t_{\text{CCD}} = 0.148 \text{ s}$ である。

温度測定には Chromel-Constantan 熱電対を用い、熱起電力はデジタルボルトメーター (Keithley 2000) を用いて測定した。測定の繰り返し周期は $\Delta t_{\text{CCD}} = 0.339 \text{ s}$ である。デジタルボルトメーターはシールドルームに配置し、測定信号は高周波フィルターとリレーによるノイズ除去を行った後に計測する。これは、デジタルボルトメーターが巨大な誘導起電力や電磁波ノイズにさらされた際、誤動作や故障の原因となるためである。リレーは Omron 社のマイクロリレー G6A を用い、一巻きコイルの放電タイミングに合わせて 0.1 s の間、信号ラインを短絡した。これらノイズ除去により装置の誤作動は防ぐことができるが、測定結果には若干のノイズが含まれる可能性がある。

光吸収スペクトル測定と温度測定のタイミングチャートは図 6.3 (d) のようになる。この時間スケールで、一巻きコイル法による磁場発生は瞬間的であることがわかる。光吸収スペクトル測定と温度測定のサンプリングタイミングは模式的に示しているが、互いに同期していないので、正確な相対位置は不明である。ただし、相転移に伴う異常が観測されれば、そのサンプリングの時間幅内で磁場発生が起きたことが逆算できる。この際の時間の誤差は、 0.3 s 以下である。

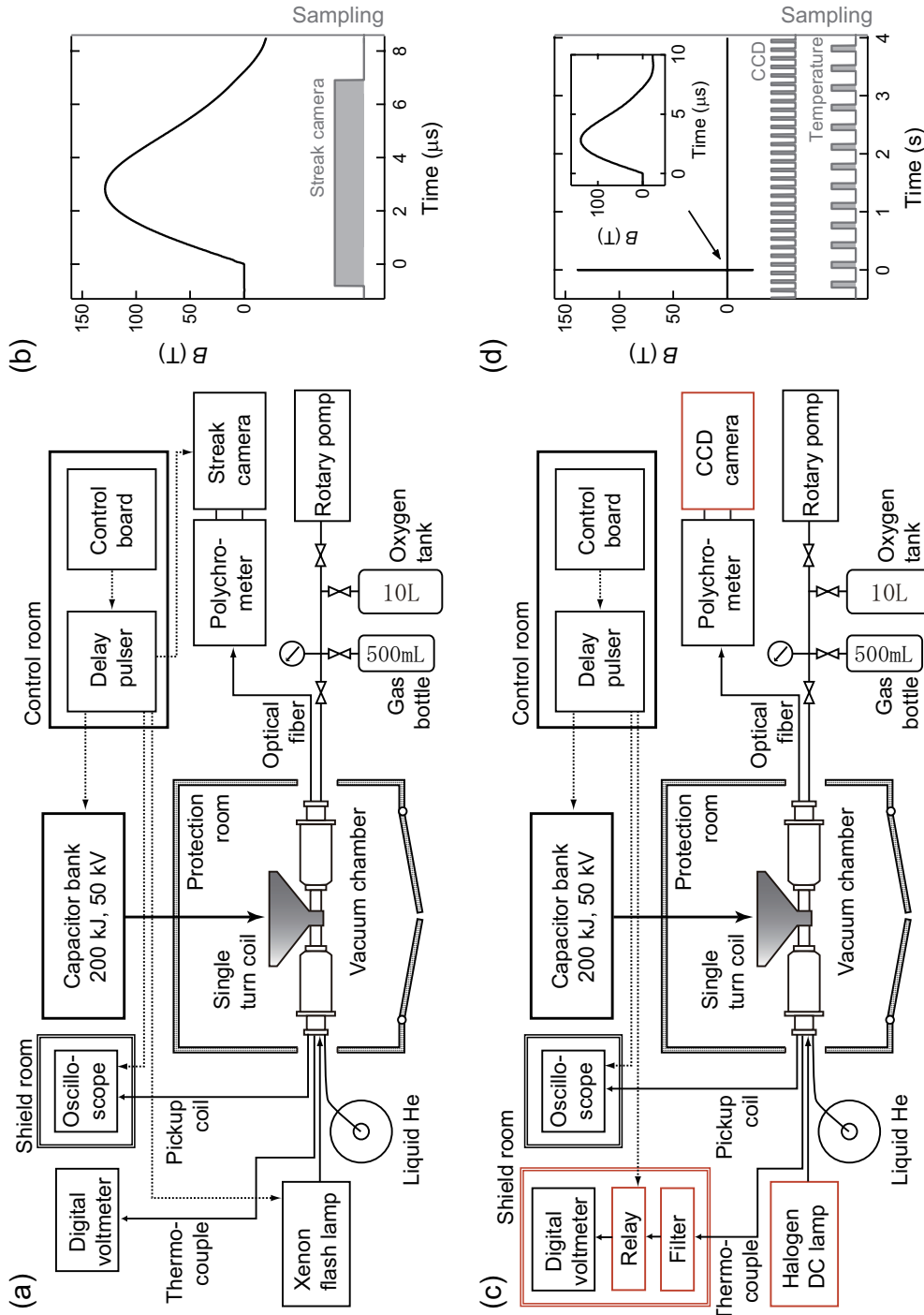


Fig. 6.3: Block diagram of the experimental setups for the magneto-optical and temperature measurements. The time charts showing the relation between the magnetic field and each measurement systems are also shown. (a) (b) for ' μ s', (c) (d) for 's' order measurements. Modified parts of the system from (a) are shown by red blocks in (c).

6.3 実験結果と考察

図 6.3 (c) のシステムにより行った測定条件を以下の表にまとめる。温度測定は N175 以降で行ったため、N172-N174 では試料温度の時間発展は調べていない。また磁場発生時の試料温度を T_0 で示している。

No	B_{Max}	T_0	Phase	T meas.	Memo
N172	146 T	14.3 K	α	×	Spectra is of α
N173	146.2 T	17.1 K	α	×	
N174	138 T	24.7 K	α or β	×	
N175	136.6 T	13.1 K	α	○	
N184	151.6 T	31.2 K	β	○	
N185	130.1 T	35.2 K	β	○	
N186	122 T	47.1 K	γ	○	
N187	102.5 T	9 K	α	○	No phase transition

6.3.1 固体酸素 α 相

まず固体酸素 α 相の測定結果、N175 を図 6.4 に示す。磁場発生および磁場誘起の固体酸素 $\alpha - \theta$ 相転移はこの時間スケールに対して十分速く、黒矢印の時点で完了している (図 6.4 (a))。図 6.4 (b) の吸収スペクトルの二次元プロットは二分子吸収遷移 RS 0-0 (1.98 eV)、RS 0-1 (2.16 eV)、RS 0-2 (2.34 eV) をカバーしている。磁場発生前後の光吸収スペクトルを切り出したものを、図 6.4 (c) に示す。ただし、吸収強度が OD > 2.0 以上の領域は飽和しており精度が悪いため、取り除いてある。また、比較のために α 相と β 相の典型的な吸収スペクトルを図 6.4 (d) に示す。吸収強度の飽和していない RS 0-2 に着目すると、 α 相の方が β 相の吸収ピークに比べ鋭いという特徴がある。

磁場発生の前後で光吸収スペクトルを比較すると、吸収のエネルギー位置が不連続に低エネルギーシフトしていることがわかる。この変化は図 6.2 のストリークカメラの測定結果と合致している。それと同時に試料温度も 13 K から 35 K 付近まで不連続に上昇していることがわかる (図 6.4 (a))。この発熱は磁場誘起相転移に伴うヒステリシスロスが原因と考えられる。これは固体酸素の温度が磁場中で実際に変化していることを強く支持する測定結果である。ただし白抜き点で示した一点、すなわち磁場発生直上のプロットはノイズを含んでいる可能性がある。

"準安定相仮説"と" β 相仮説"とを議論する上で重要なのは、これら試料温度と光吸収スペクトルの時間変化である。試料温度は磁場発生後、外部から冷却され 2.7 s の時点で $\alpha - \beta$ 相転移温度 ($T_{\alpha\beta} = 23.9$ K) を横切る。これと同時に、光吸収スペクトルも最安定である α 相の形状に戻ることがわかる。冷却により $T_{\alpha-\beta}$ を横切ったタイミングで直ちに α 相に戻る、という実験事実は"準安定相仮説"でなく、" β 相仮説"を強く支持する。従って、準安定相の存在はなく、ヒステリシスロスによる発熱で実験結果は全て矛盾なく説明できることになる。

" β 相仮説"をさらに裏付けるために、固体酸素試料の冷却速度についてもシミュレーションによる評価を行った。試料形状として図 6.5 に示す無限に長い、半径 1.2 mm の円筒を仮定した。試料の温

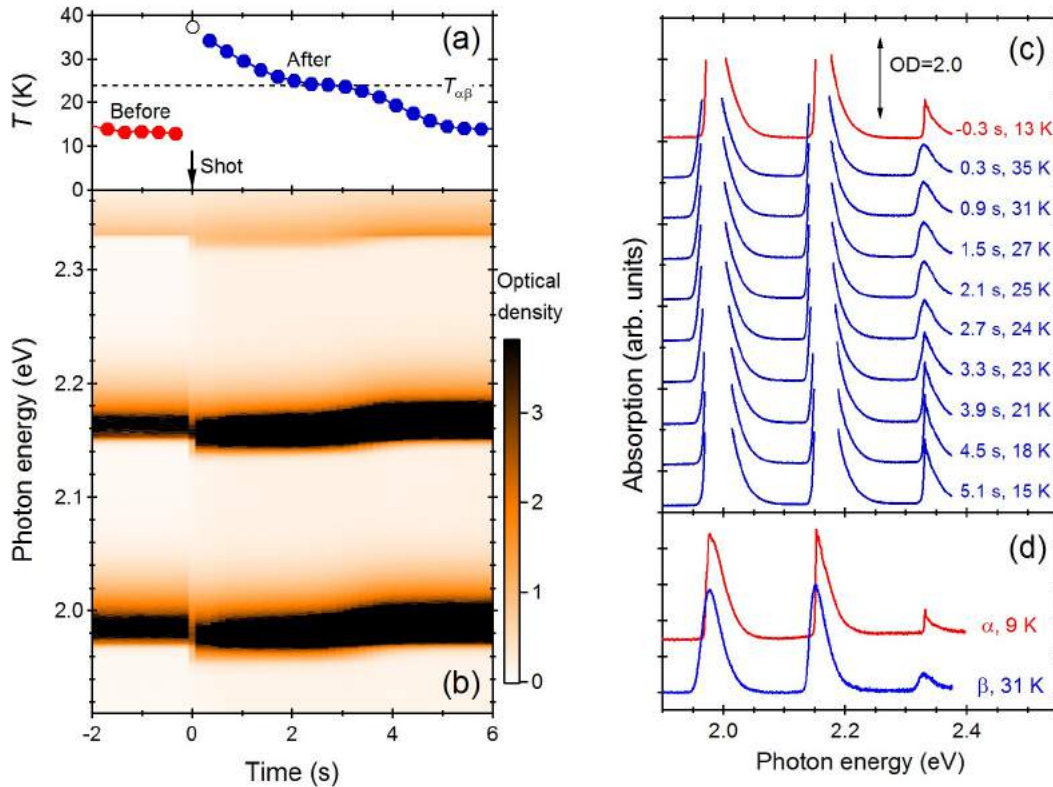


図 6.4: Summarized results of N175. Time dependence of the temperature (a) and the absorption spectra (b) of solid oxygen on the magnetic field induced phase transition. The black arrow shows the timing of the field generation. (c) Absorption spectra at each timings from (b) are shown with temperatures. (d) Typical spectra of the α and β phases.

度を半径 (r) と経過時間 (t) の関数とし、熱拡散方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (6.1)$$

を解くことで、試料温度の時間発展を調べた。ただし物性値は固体酸素 β 相を仮定し、典型的な温度拡散率 $\alpha = 0.25 \text{ mm}^2/\text{s}$ で固定した。円筒は動径方向に 50 点で分割し、有限要素法により計算した。試料の初期温度を $T_0 = 40 \text{ K}$ とし、境界条件として円筒表面の温度を $T_1 = 15 \text{ K}$ で固定した。

計算結果を図 6.6 に示す。 $\alpha - \beta$ 相転移温度に対応する 24 K を緑線で示している。試料全体が α 相に戻るにはおよそ 1.6 s 程の時間がかかることがわかる。実際の測定では 2.7 s 程であり、オーダーは一致している。従って、熱拡散の観点から見ても測定結果はコンシステントといえる。観測値とのずれは、シミュレーションでは円筒表面を 15 K の熱浴として固定しており、実際の冷却速度よりも速くなっているためと解釈できる。

固体酸素 α 相に関する他の測定結果 (N172 と N173) でも、試料温度は測定していないものの光吸収スペクトルの時間依存性は N175 と定性的に一致しており、再現性は確認した。また対照実験として N187 ($B_{\text{Max}} = 102.5 \text{ T}$) で、 $\alpha - \theta$ 相転移が起きない場合の測定も行った。これは外因的発熱の要因として、熱電対や導線に生じた渦電流や、コイルの破壊に伴う熱の流入が考えられるためである。対照実験の測定結果を図 6.7 に示す。5 秒程度の周期で振動しているのは、ヘリウムガスフロークライオスタットの気柱振動が原因であり、固体酸素の物性とは関係が無い。温度の測定結果は一巻きコイル法由来のノイズから磁場発生タイミングがわかるが、有意な発熱は観測されていない。

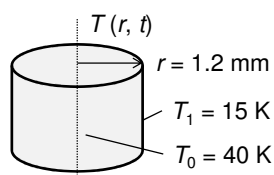


図 6.5: Cylinder model for the simulation in Fig. 6.6.

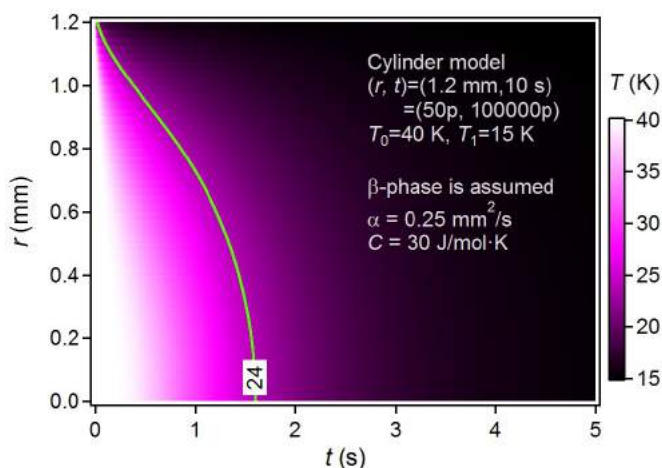


図 6.6: Sample temperature as a function of r and t simulated by the thermal diffusion equation. Parameters are described in the figure and main text.

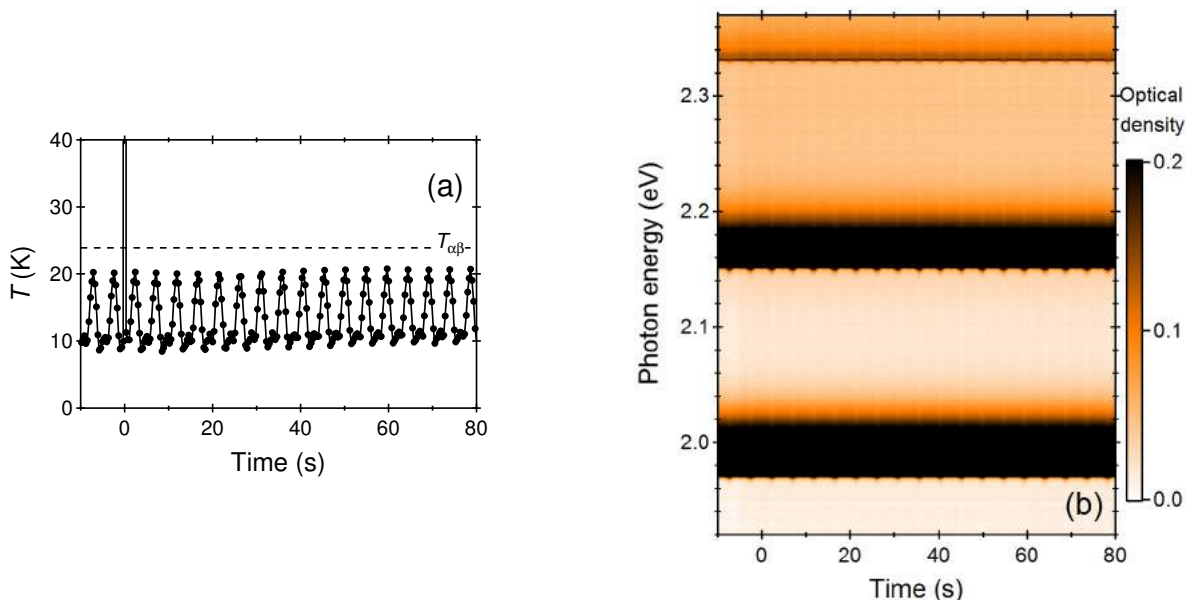


図 6.7: Results of the control experiment of N187 ($B_{\text{Max}} = 102.5 \text{ T}$, $T_0 = 9 \text{ K}$) where the phase transition is absent. Time dependence of the temperature (a) and the absorption spectra (b) of solid oxygen on the magnetic field induced phase transition. Vibration of the results is due to the vibrating flow of He gas in the cryostat.

光吸収スペクトルには何の異常も観測されず、磁場発生タイミングが不明であるが、少なくとも図 6.7(b) の時間範囲内では磁場発生は行われている。光吸収スペクトルに異常が観測されなかったため、図 6.7 の (a) と (b) の時間軸の相対関係はわからない。いずれにせよ、試料温度にも光吸収スペクトルにも、試料発熱を示唆するような結果は得られなかった。従って、一巻きコイル法による磁場発生に伴う、外因的発熱の効果は無視できる。

130 T までの磁化曲線から期待される発熱量は 330 J/mol であり、ここから試料温度は 13 K から 24 K へと上昇することが期待される。N175 で観測された試料温度上昇は 13 K から 35 K 程度であ

り、発熱量に換算して 630 J/mol と得られる。従って、ヒステリシスロスから見積もられた値と温度測定から得られた発熱量は同じオーダーであるものの、定量的には一致しない。この不一致は最大磁場の違いに由来していると考えられる。N175 における最大磁場は 136.6 T であり、ヒステリシスロスの換算に用いた磁化曲線よりもループの面積が大きいことが期待される。定量的な評価のためには、磁場発生条件を揃えた上で磁化を測定しておく必要がある。

6.3.2 固体酸素 β 相

固体酸素 β 相の測定結果、N184 と N185 をそれぞれ図 6.8、6.9 に示す。両者とも磁場誘起相転移に伴う試料の発熱が観測されている。比熱から発熱量を見積もると N184 で $dQ(31 \rightarrow 39 \text{ K}) \sim 300 \text{ J/mol}$ 、N185 で $dQ(35 \rightarrow 42 \text{ K}) \sim 280 \text{ J/mol}$ と見積もられる。これらの温度変化はいずれも β 相の温度領域に収まっており、高温相である γ 相は現れていない。

光吸収スペクトルには磁場印加前後で大きな変化が起きていることが見て取れる。二分子吸収スペクトルの強度が増加し、同時に透過光強度が減少している。これは磁場誘起相転移によってサンプルセル内の試料位置や光軸が変化したためと考えられ、 α 相の測定結果でも同様の現象が観測されている。吸収スペクトルの形状に着目すると、たしかに相転移直後のスペクトルも β 相のものと一致しており、温度測定の結果と合致している。

磁場発生後の温度の時間変化に関しては、両者の測定結果は大きく異なる。特に N184 の測定結果では発熱の後、急激に冷却され、3.5 s の時点で α 相に相転移している。これは磁場発生に伴う衝撃波でクライオスタットが破損し、冷却条件が変化したためと考えられる。これらの測定ではヘリウムガスを温度コントローラーで温調した後にクライオスタットに導いているが、僅かな条件の違いで到達温度が変化することが経験的に分かっている。したがって N184 と N185 の測定結果で冷却速度が異なるように見えるのは外因性のものであると考えられる。

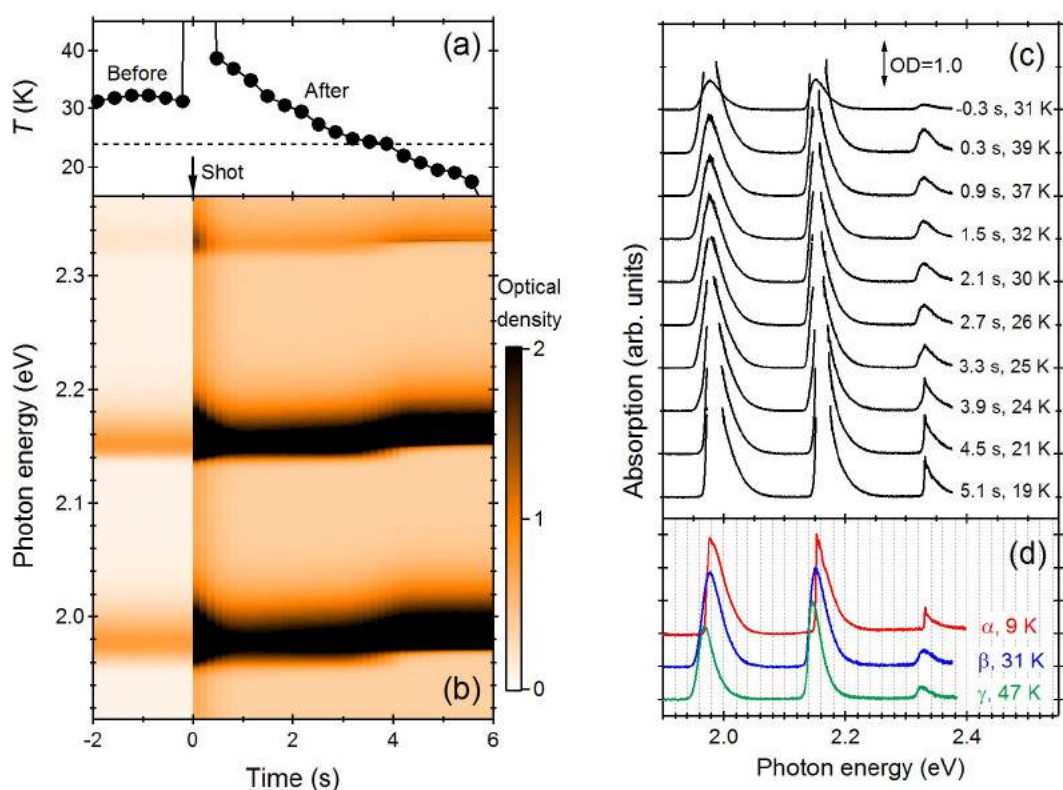


図 6.8: Summarized results of N184. Time dependence of the temperature (a) and the absorption spectra (b) of solid oxygen on the magnetic field induced phase transition. The black arrow shows the timing of the field generation. (c) Absorption spectra at each timings from (b) are shown with temperatures. (d) Typical spectra of the α , β , and γ phases.

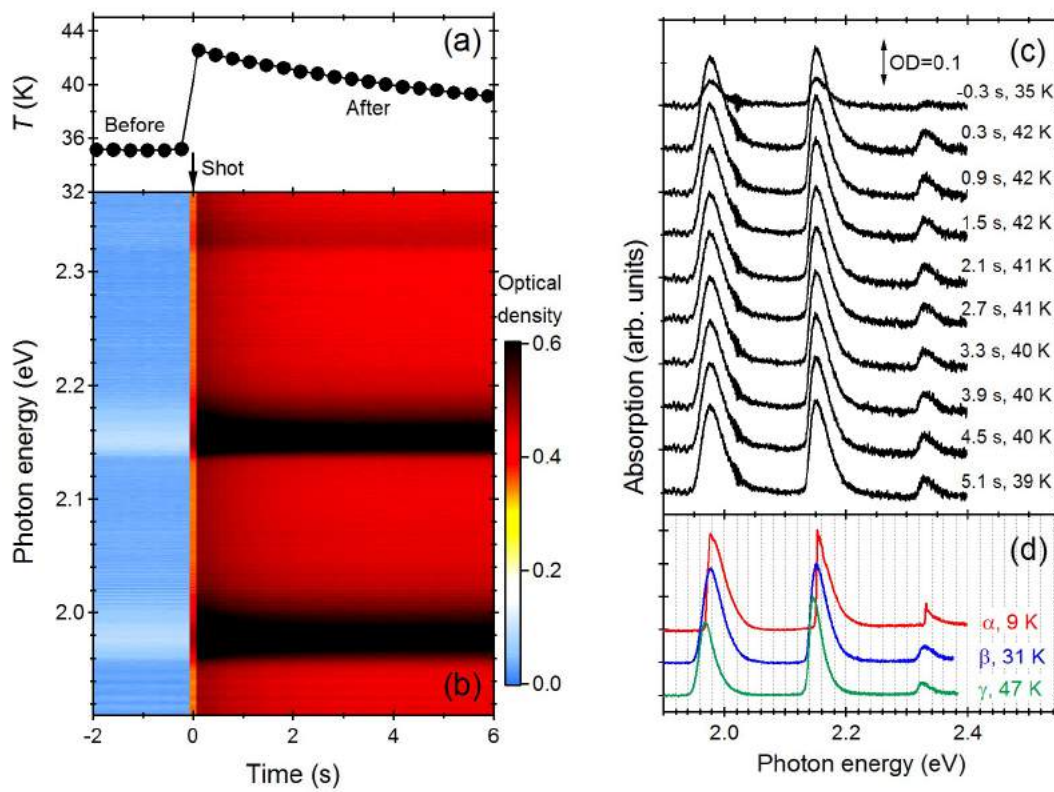


図 6.9: Summarized results of N185. Time dependence of the temperature (a) and the absorption spectra (b) of solid oxygen on the magnetic field induced phase transition. The black arrow shows the timing of the field generation. (c) Absorption spectra at each timings from (b) are shown with temperatures. (d) Typical spectra of the α , β , and γ phases.

6.3.3 固体酸素 γ 相

固体酸素 γ 相の測定結果、N186 ($B_{\text{Max}} = 122 \text{ T}$) を図 6.10 に示す。磁場発生前後で、 0.5 K 程度の有意な発熱が観測されている。これを熱量に換算すると、 $dQ(47.1 \rightarrow 47.7 \text{ K}) \sim 30 \text{ J/mol}$ と得られる。 α 相における対照実験 (図 6.7) を考慮すると、これだけの発熱は外因的要因では起き得ない。これは固体酸素 γ 相に超強磁場を印加した際に、何らかの散逸が生じていることを示唆している。散逸の原因としては、 γ 相においても磁場誘起相転移に伴うヒステリシスの可能性がある。

図 6.10(b) と (c) から、磁場発生前後で二分子吸収遷移の強度はほぼ同一だが、透過光強度が急激に減少していることがわかる。第 5 章で行った γ 相の測定結果でも最大磁場が 68.1 T 以上の際には透過光強度の減少が観測されており、コンシステントと言える。透過光強度の変化は γ 相の磁場誘起相転移に由来している可能性がある。

図 6.3 (c) のシステムでは温度と光吸収スペクトルの時間変化を数秒のオーダーで同時計測できる。ここで用いた温度計測手法は、ストリークカメラを用いた μs オーダーの測定とも干渉なく組み合わせることができる。N175 以降のストリークカメラを用いた磁気光吸収スペクトルの測定結果 (第 5 章) では全て、磁場発生前後の温度変化を数秒オーダーのスケールで測定しており、発熱の有無を議論できる。発熱の原因としてはヒステリシスロスが考えられ、発熱量の最大磁場依存性などから磁場誘起相転移の可能性について議論できる可能性がある。

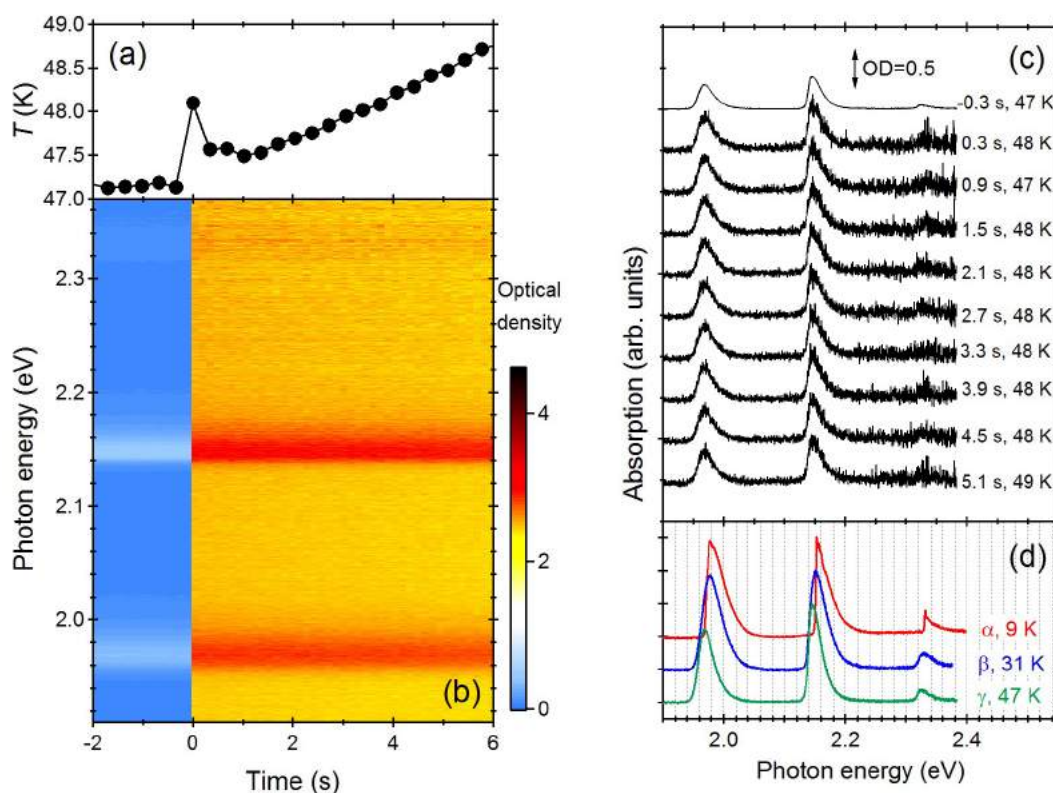


図 6.10: Summarized results of N186. Time dependence of the temperature (a) and the absorption spectra (b) of solid oxygen on the magnetic field induced phase transition. The black arrow shows the timing of the field generation. (c) Absorption spectra at each timings from (b) are shown with temperatures. (d) Typical spectra of the α , β , and γ phases.

γ 相の測定条件と、見積もられた発熱量を表 6.1 にまとめる。ここでは非破壊 STC を用いて行ったテスト測定の結果も示している (test 1, 2)。また、発熱量と最大磁場の関係を図 6.11 に示す。エラーバーが大きく、最大磁場と発熱量の間に明らかな相関は見られないため、相転移磁場については議論できない。ただし、ここで観測された不連続な温度変化は発熱となっており、全ての測定結果で冷却は起きなかった。単純な電氣的ノイズが原因であれば、発熱と冷却は同じ確率で起きるべきである。従って、エラーバーは大きいものの全体として発熱の傾向は見て取れ、何らかの散逸過程の存在が伺える。ただし、図 6.11 の依存性から相転移に関する考察を行うには精度が十分でない。

表 6.1: Summary of the estimated heating of the γ phase with experimental conditions.

No	B_{Max}	T_0	dT	dQ	Memo
N186	122 T	47.1 K	+0.6 \pm 0.3 K	+28 \pm 14 J/mol	
N195	99.1 T	49.2 K	+0.3 \pm 0.2 K	+14 \pm 9 J/mol	
N196	99.1 T	49.2 K	+0.5 \pm 0.3 K	+23 \pm 14 J/mol	
N197	76.2 T	51.2 K	+1 \pm 0.5 K	+46 \pm 23 J/mol	
N198	54.3 T	48.1 K	+1 \pm 0.5 K	+46 \pm 23 J/mol	Non-destructive STC
N199	59.4 T	50.3 K	+0.7 \pm 0.3 K	+32 \pm 14 J/mol	Non-destructive STC
N200	67.1 T	49.8 K	+1 \pm 0.5 K	+46 \pm 23 J/mol	Non-destructive STC
test 1	30 T	49.3 K	+0.3 \pm 0.2 K	+14 \pm 9 J/mol	Non-destructive STC
test 2	25 T	51.2 K	+0.3 \pm 0.2 K	+14 \pm 9 J/mol	Non-destructive STC
N201	68.1 T	46.1 K	+0.4 \pm 0.2 K	+18 \pm 9 J/mol	
N202	111.5 T	47.2 K	+1 \pm 0.3 K	+46 \pm 14 J/mol	
N203	117.3 T	48.9 K	+0.4 \pm 0.2 K	+18 \pm 9 J/mol	
N204	49.9 T	48.2 K	+0.4 \pm 0.2 K	+18 \pm 9 J/mol	
N205	74.9 T	49.3 K	+1 \pm 0.5 K	+46 \pm 23 J/mol	

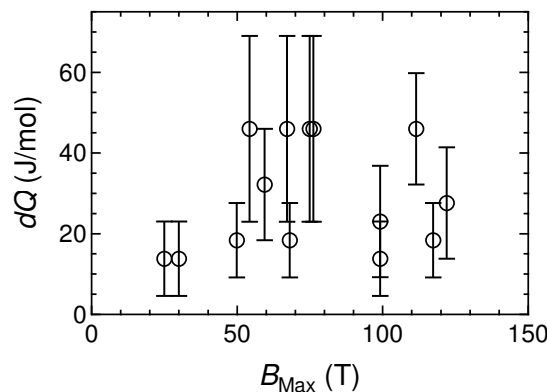


図 6.11: Estimated heating as a function of B_{Max} for the γ phase. Typical heat capacity $C = 46$ J/mol K is used for the analysis.

6.4 まとめ

本章では一巻きコイル法と組み合わせた、ヒステリシスロスの測定手法と固体酸素に応用した結果について述べた。本手法の原理として、一巻きコイル法の磁場発生時間は μs オーダーであるため断熱過程と見なせることを利用している。ここでヒステリシスロスが生じた際、試料温度は外部熱浴と十分な熱平衡することなく発熱に至る。試料体積が十分大きければヒステリシスロスによる発熱が緩和するのに数秒を要するため、磁場発生後の温度測定でも十分な情報が得られる。すなわち、磁場発生前後の試料温度を測定するだけで、ヒステリシスロスによる発熱量を見積もることができる。この測定手法は、他の光学測定や磁化測定とも容易に組み合わせることができるため、相転移を裏付ける補佐的な測定手法として有用である。試料と温度計の間の熱接触さえ取れば良いため、固体酸素以外の試料に対しても適用可能である。

固体酸素 α 相におけるヒステリシスロスは温度測定と光吸収スペクトル測定から観測できた。温度変化から換算された発熱量は、磁化曲線のヒステリシスループから見積もられる熱量とオーダーで一致した。磁場発生後、試料温度はおよそ 2.7 s に α の温度に戻った。この時間スケールは熱拡散方程式によるシミュレーション結果とおおよそ一致している。またこれと同時に光吸収スペクトルも、 β 相のものから α 相のものに戻った。これは $\alpha-\theta$ 相転移後の光吸収スペクトルの変化がヒステリシスロスによる発熱に起因するものであることを示している。また、 $\alpha-\theta$ 相転移後の磁化曲線が β 相の傾きと一致することも同様にヒステリシスロスの観点から説明できる。

同様の測定を固体酸素 β 相と γ 相にも適用した。 β 相においては $\beta-\theta$ 相転移に由来するヒステリシスロスが観測された。 γ 相においては一定の発熱傾向が観測された。したがって、磁場の印加に伴う何らかの散逸機構が存在すると考えられる。しかしながら、発熱量と最大磁場の関連は小さく、ここから磁場誘起相転移に関して考察することは現段階では困難と考えられる。

第 7 章

液体および固体酸素の断熱下 磁気熱量効果測定

ここまでの一巻きコイル法を用いた測定では、磁場印加直前の試料温度を計測し、それを相図上にプロットしてきた。しかしながら第 6 章で見たように、試料温度はヒステリシスロス等の散逸過程が原因で変化していると考えるのが妥当である。相転移が無い場合でも、外部磁場の影響で磁気エントロピーが変化した際には、試料の温度は変化する。磁場によって磁性体の温度が変化する効果を一般に磁気熱量効果 (MagnetoCaloric Effect, MCE) と呼ぶ。一巻きコイル法では、磁場のパルス時間が μs のオーダーであり、mm サイズの試料については断熱過程と見なせる。従って、磁気熱量効果が起きた際に外部熱浴と熱平衡する時間はなく、試料温度は容易に変化する。以上のことから、相転移点を相図上にプロットする際には、磁気熱量効果による試料の温度変化を考慮する必要がある。

しかしながら、一巻きコイル法と組み合わせて磁場印加中の試料温度を測定することは、温度計の応答時間と電磁場ノイズの問題から、現時点では実現することはできない。そこで本研究では、その準備段階に相当する、非破壊型パルスマグネットによる 56 T までの断熱下磁気熱量効果の測定に挑戦した。この磁場領域で θ 相が出現することは無いが、磁場印加による試料温度変化を見積もる上では十分である。強磁場下における酸素の熱量測定は過去に例がなく、本研究が初めての試みであるという点で、純粋に熱物性としても興味深い。また、これまでに磁場誘起の $\alpha-\beta$ 、 $\beta-\gamma$ 相転移の報告例は無く、本研究ではこれらの観測も目指した。

7.1 磁気熱量効果測定による物性研究

近年、パルス磁場と組み合わせた熱物性測定技術は急速に進展し、新たな時代を迎えようとしている [88–92]。パルス磁場と熱量測定を組み合わせる上で最大の問題は熱緩和時間であるとされてきた。常用の非破壊パルス磁場は、持続時間が数十 ms 程度であり、この時間スケールに熱的に十分応答する系を構築する必要がある。緩和法による比熱測定の場合では、さらに 1~2 桁速い時間応答が必要になる。

Kohama、Kihara らは薄膜の温度計を用いることでこの問題を回避した [89, 91, 92]。典型的に、熱緩和時間は膜厚の 2 乗に比例するため、体積が小さくなればなるほど高速な熱応答が期待できる [92]。例えば $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の場合、厚み 100 μm で熱緩和時間は 0.018 ms と試算されている [92]。この程度の緩和時間であれば、パルス磁場中の比熱測定まで十分可能となる。

本研究ではパルス磁場下における断熱下磁気熱量効果測定を液体および固体酸素に適用した。ここ

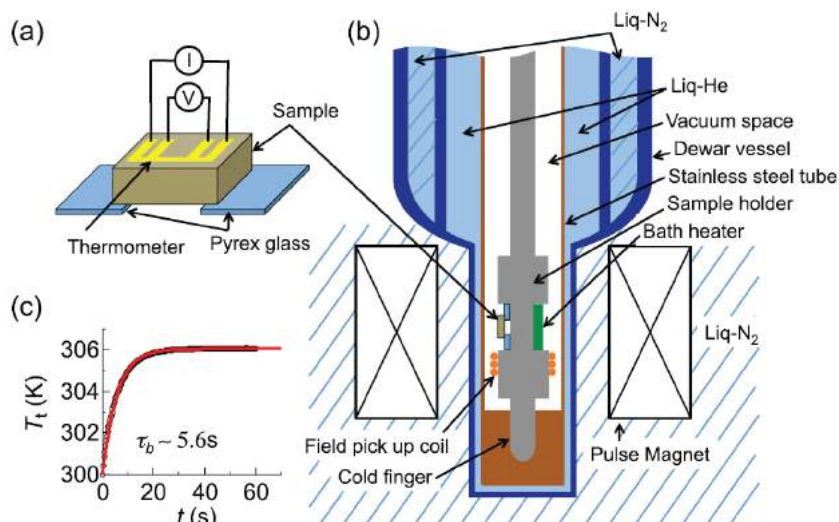


図 7.1: Experimental setting of the adiabatic MCE measurement [91]. (a) The sample with the deposited thermometer. (b) Cryogenic system. (c) Thermal relaxation from the sample to the thermal bath.

からは断熱下磁気熱量効果測定の先行研究について紹介する。

断熱下磁気熱量効果測定とは断熱条件下で磁場を印加し、試料の温度変化を測定するというものである。この際の温度変化は、断熱条件から以下の式に従う。

$$\delta q = T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = 0. \quad (7.1)$$

断熱条件から、この測定において系のエントロピーは保存されることが導かれる。典型的な常磁性体の場合、磁場が印加された際に磁気エントロピーは減少しようとするが（第2項）、系全体のエントロピーを保存するように試料の温度が上昇する（第1項）。これは極低温生成技術である核断熱消磁と同様の原理であり、磁気冷凍技術として応用上でも注目されている [93, 94]。

図 7.1 に典型的な測定セッティングを示す [91]。薄膜の温度計は試料表面に蒸着し、十分な熱接触を取る。また試料と外部熱浴との熱交換を抑えるため、試料空間は真空環境にし、試料台との接触面積も小さくする。このセッティングで外部熱浴との熱緩和時間はおよそ 5.6 s であり（図 7.1 (c)）、パルス磁場の時間スケール（数十 ms）において断熱条件が満たされる。

一次相転移と二次相転移の際に得られる典型的な測定結果をそれぞれ図 7.2, 7.3 に示す。測定試料はそれぞれ形状記憶合金の $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ とスピングャップ系の量子スピン磁性体 BiCu_2PO_6 である。測定結果は温度の磁場依存性という形で得られ、等エントロピー条件から、各々の温度曲線が磁場-温度平面上の等エントロピー曲線に対応する。一次相転移の際にはエントロピーが、二次相転移の際にはエントロピーの一次微分が不連続に変化する。また一次相転移の際にはヒステリシスが観測される。従って、図 7.2 の場合ではヒステリシスの中点を、図 7.3 の場合では MCE カーブのキックを結ぶことで相境界が得られる。このように、磁場-温度平面上の測定点から直接相境界が得られるのが、MCE 測定の大きな利点である。通常の測定手法では磁場印加直前と直後の試料温度しかわからないため、磁場掃引中に温度が変化した際、磁場-温度相図上に相転移磁場をプロットすることは難しい。

一次相転移と二次相転移の違いはヒステリシスの他にも、MCE 曲線の形状から読み取れる。二次相転移の際（図 7.3）、相転移磁場に到達する手前の 10 T 付近から温度減少が始まっている様子がわかる。これはスピングャップが小さくなり、徐々に磁気励起状態（トリプレット）の状態数が増える

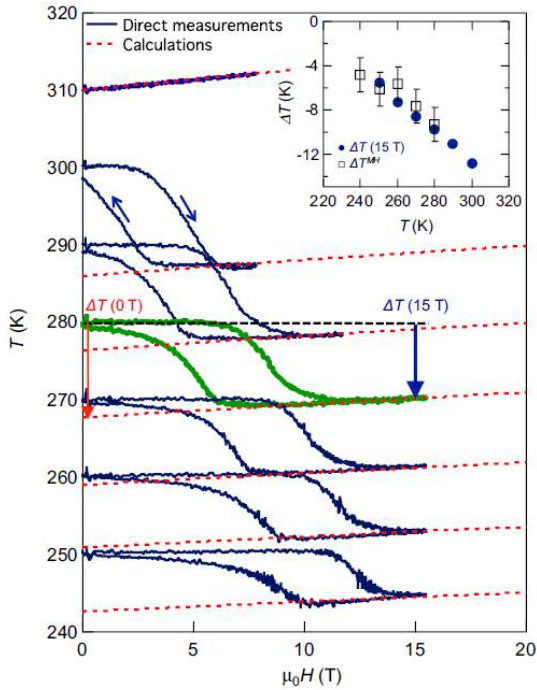


図 7.2: Result of the adiabatic MCE measurement for $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ as an example of the first order phase transition [95].

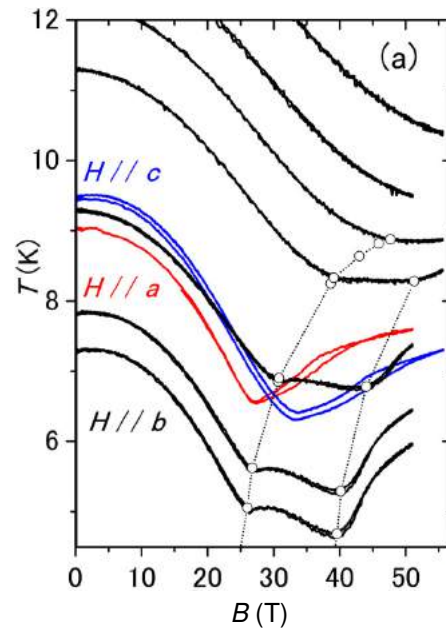


図 7.3: Result of the adiabatic MCE measurement for BiCu_2PO_6 as an example of the second order phase transition (black curve) [96].

ためにエントロピーが増大する様子を反映している。一次相転移の際には（図 7.2）、相転移磁場手前から温度変化する様子ではなく、一旦相転移が始まったタイミングから徐々に温度減少する様子が見て取れる。二相の間には潜熱が存在するため、エントロピー差が存在する。そこで、高エントロピーの強磁場相へと相転移するためには、等エントロピー条件を満たすために系の温度を下げる必要がある。この際、二相共存しながら相転移は進行し、試料温度を下げることで等エントロピー条件を満たす。冷却された強磁場相のエントロピーが、初期エントロピーと一致した時点で相転移は完了する。

7.2 実験方法

液体および固体酸素の断熱下磁気熱量効果測定は、図 7.4 に示すセッティングで行った。温度測定は抵抗温度計である Cernox (CX-1030、CX-1050) と RuO_2 の焼結チップを用い、同時に測定した。これらは半導体であり、低温で指数関数的に電気抵抗が増大する (図 7.5)。両者は測定精度の高い温度領域によって使い分け、 $10 \text{ K} < T < 90 \text{ K}$ では Cernox を、 $T < 10 \text{ K}$ では RuO_2 を用いた。いずれも AC 四端子法で電気抵抗測定し、電気抵抗の変化から温度変化を見積もる。周波数は $100 \sim 200 \text{ kHz}$ で測定し、数値ロックインにより外部磁場由来のノイズ等は除去される。また、パルス磁場発生に伴う機械的振動ノイズを避けるために、Cernox はカプトンチューブ (1Φ) にワニスで固定している。カプトンチューブを用いるのは、できるだけ熱容量の小さい支柱を用いるためである。 RuO_2 抵抗は低温でのみ用いるため、固体酸素中で機械的に固定され、振動による問題は避けられる。外部熱浴との熱交換を避けるために、二つの抵抗体は FRP のベースから 1 cm 程下にぶら下げておく。ここで FRP 管の底から液体酸素を 3 cm^3 程度溜め、そのまま冷却すると抵抗体は固体酸素内部に埋め込まれることになる。

RuO_2 の焼結チップは図 7.6 の手順で示すように自作した。 RuO_2 の抵抗ペーストは田中貴金属工業株式会社の図番 EZ-14 を用い、マシナブルセラミックスであるマコール円盤に薄く伸ばした後、 900°C で 1 時間の条件で、マッフル炉で焼結した (図 7.7)。マコール円盤は紙やすりで取り除き、薄膜状にした後、裏表に銀ペーストを電極として焼き付けした。銅線は銀ペーストの上から半田付けして、電気的コンタクトを取る。厚さ $200 \mu\text{m}$ 程度の破片を選ぶと、室温で抵抗値 200Ω 程度のものが得られる。

MCE 用の Cernox および RuO_2 チップの抵抗-温度校正曲線 (R - T 曲線) は、マシンタイムごとに温度掃引して測定した。これは高周波回路の残留インダクタンス、コンダクタンスの違いによる影響を避けるためである。MCE 測定用時に用いたケーブル等のセッティングを保ち、温度 $4 \sim 90 \text{ K}$ の領域で温度スキャンし、校正済み Cernox から得られる温度との対応関係から R - T 曲線を得る。この際、抵抗体の周囲に固体アルゴンもしくは He ガスを満たし、熱均一性に留意する必要がある。

実際の測定では Cernox および RuO_2 の抵抗値の磁場依存性を測定し、 R - T 曲線を用いて、温度の磁場依存性を得ることになる。ここで問題になるのが、磁気抵抗 (MagnetoResistance, MR) による

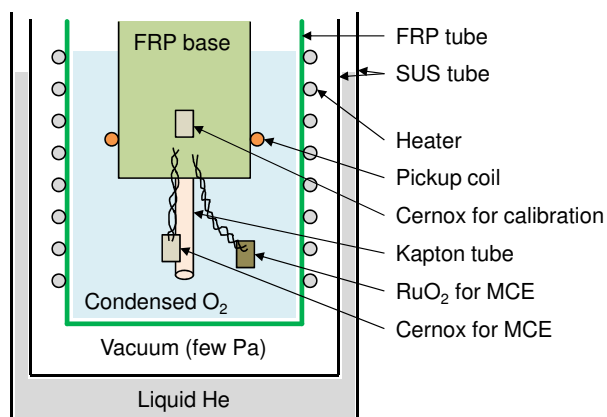


図 7.4: Schematic setting of the adiabatic MCE measurement of condensed oxygen.

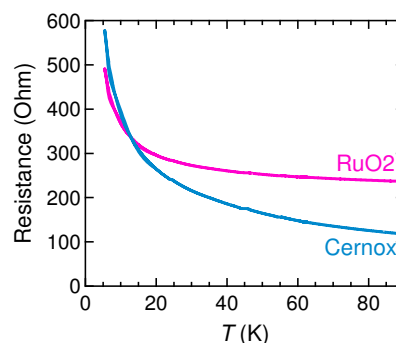


図 7.5: Typical R - T curve of the Cernox and RuO_2 chip.

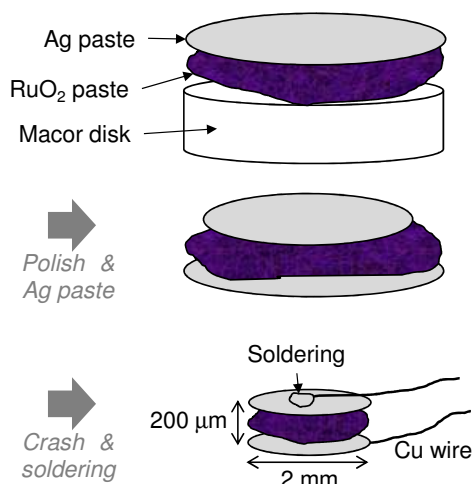


図 7.6: Schematic procedure to make the RuO₂ resistance chip.

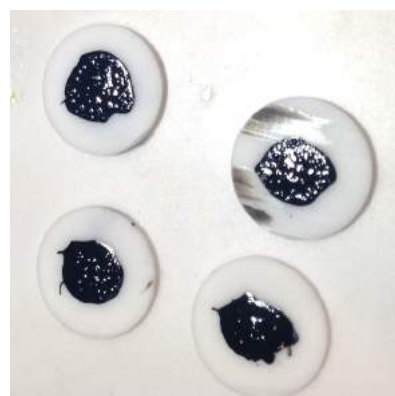


図 7.7: Photograph of RuO₂ paste sintered on Macor disks.

影響である。Cernox および RuO₂ の各温度における規格化された磁気抵抗 $R(B)/R(0)$ をそれぞれ図 7.8, 7.9 に示す。これらの測定では固体酸素の代わりに固体アルゴンを用いてあり、磁場によって抵抗体の温度が変化すること防いでいる。ただし Cernox の磁気抵抗は角度依存性が大きく [97]、MCE 測定と磁気抵抗測定で環境が変わらないよう留意する必要がある。低温でヒステリシスが見えているのは、渦電流による発熱と外部熱浴からの熱流入が原因であり、本質的なものではない。図 7.8, 7.9 から、抵抗体に磁場を印加した際に負の磁気抵抗が生じ、温度の増加として観測されてしまうことがわかる。

磁気抵抗を温度変化として換算したものを図 7.10, 7.11 に示す。これらは非本質的な温度変化として、信号のバックグラウンドに寄与することになる。Cernox は 30 K 以下の低温で非線形な磁気抵抗を示し、バックグラウンドを適切に取り除くことは難しい。10 K 以下の温度領域では RuO₂ の方が強磁場の磁気抵抗が小さく、結果として精度の良い温度測定が可能になる。ただし、その他の温度領域では RuO₂ の dR/dT が小さいことから測定感度が悪い。そこで本研究では 10 K 以下の温度領域でのみ RuO₂ の測定結果を採用し、その他の温度領域では Cernox の測定結果を用いることにする。磁気抵抗の補正は、測定した抵抗値と磁気抵抗因子の積を取り ($R(B, T) \times (R(0)/R(B))$)、これを $R-T$ 曲線から温度に換算した。

最後に断熱下磁気熱量効果測定の測定誤差について言及する。測定誤差の原因としては以下のものが考えられる。

1. 校正用 $R-T$ 曲線の精度
2. 磁気抵抗の温度依存性
3. 磁気抵抗の角度依存性

$R-T$ 曲線の精度は校正用 Cernox と MCE 測定用抵抗の間の温度不均一性に由来する。本研究では温度校正曲線を昇温過程と降温過程で測定し、その平均から校正曲線を作成した。この誤差は温度の絶対値に影響し、経験的に ± 0.5 K 程度である。ただし、酸素の相転移温度 ($T_{\gamma\text{-liq}}, T_{\beta\text{-}\gamma}, T_{\alpha\text{-}\beta}$) は温度の基準点として用いられるほど正確な値が知られていることから、測定結果を逆算して補正することができる。また、この誤差は相対的な温度変化 ($T(B) - T(0)$) には影響しない。

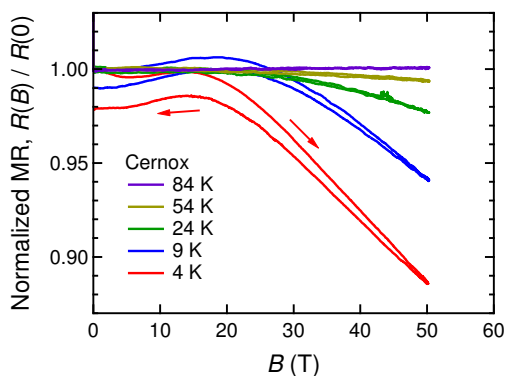


図 7.8: Normalized MR of Cernox.

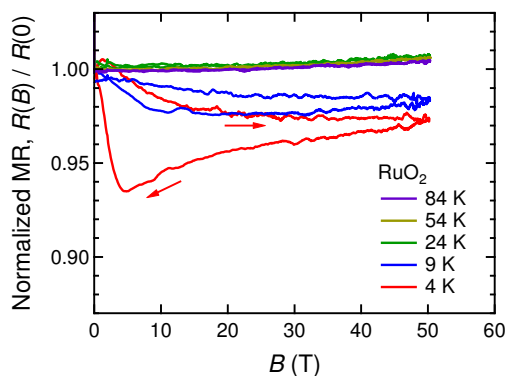
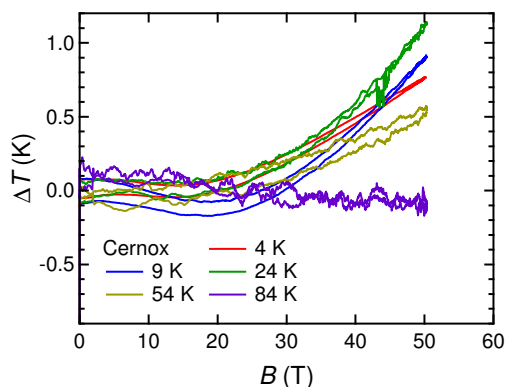
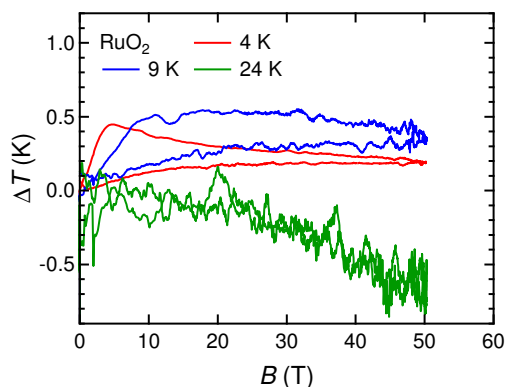
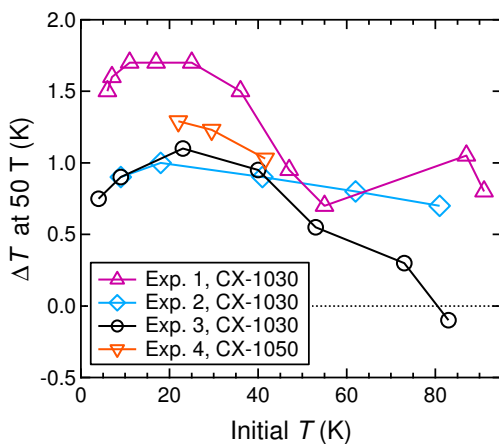
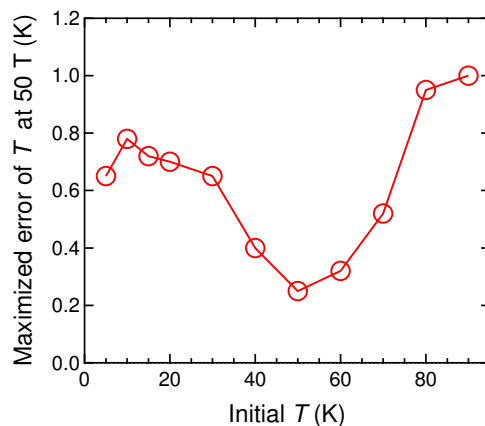
図 7.9: Normalized MR of RuO₂.

図 7.10: Artificial temperature change of Cernox caused by the MR.

図 7.11: Artificial temperature change of RuO₂ caused by the MR.図 7.12: Artificial ΔT of Cernox at 50 T caused by the MR in different settings.図 7.13: Maximized error of T at 50 T due to the angle dependence of the MR.

磁気抵抗の温度依存性は先述したように、Cernox の非線形な磁気抵抗に由来する。特に 30 K 以下の温度領域では磁気抵抗が極大を取った後、急激に減少するような挙動を示し、適切にバックグラウンドを除去することは難しい。またこの磁気抵抗には顕著な角度依存性があり、バックグラウンド測定とメインの測定で抵抗体の位置が動いてしまった場合、誤差の原因となる。セッティング毎の 50 T における磁気抵抗を温度換算したものを図 7.12 に示す。このように測定毎に磁気抵抗が変化するのは、Cernox の角度が測定毎に異なるためと考えられる。従って、図 7.12 上で温度変化の最大と最小の差が、磁気抵抗の角度依存性に由来するおおよその誤差と考えられる (図 7.13)。

7.3 実験結果

液体酸素、固体酸素 γ 相、 β 相、 α 相の断熱下磁気熱量効果測定の結果を図 7.14-7.17 に順に示す。測定結果は試料と測定セッティングの再現性を示すために、下記のようにマシンタイム毎に色分けしてある。

No	Color	Date	No	Color	Date
MCE_Exp. 1	magenta	2015/3/2-3/6	MCE_Exp. 3	black	2015/5/25-5/29
MCE_Exp. 2	cyan	2015/4/20-4/24	MCE_Exp. 4	orange	2015/7/21-7/24

ゼロ磁場における相転移温度 ($T_{\gamma\text{-liq}} = 54.4 \text{ K}$, $T_{\beta\text{-}\gamma} = 43.8 \text{ K}$, $T_{\alpha\text{-}\beta} = 23.9 \text{ K}$) を黒点線で示している。また 10 K 以下の測定結果で RuO_2 の結果にはアスタリスクを示している (図 7.17)。

温度変化を初期温度の関数としてプロットしたものを図 7.18 (a) に示す。丸印が 30 T、四角が 50 T における温度変化を示している。ほとんどの温度領域で、磁気熱量効果による温度変化は 1 K 以下であり、大きな磁場効果はない。従って、磁場-温度相図を作成する際、磁気熱量効果を考慮する必要は殆ど無い。しかしながら、 $\beta\text{-}\gamma$ 、 $\alpha\text{-}\beta$ 相境界近傍でのみ顕著な温度減少が観測されていることがわかる。実際に図 7.16 では $T_{\beta\text{-}\gamma}$ と $T_{\alpha\text{-}\beta}$ 近傍でヒステリシスを伴う温度変化が観測されており、磁場誘起の $\beta\text{-}\gamma$ 、 $\alpha\text{-}\beta$ 相転移に由来する信号と考えられる。過去にこれらの磁場誘起相転移に関する報告はなく、本測定で初めて観測された。これらの磁場誘起相転移については次節で考察する。

図 7.18 (a) の温度変化を熱量に換算したものを図 7.18 (b)、エントロピー変化に換算したものを図 7.18 (c) に示す。外部磁場によって、低温の α 相と β 相では温度減少、高温の γ 相と液体相では温度上昇していることがわかる。 γ 相と液体相における温度上昇は典型的な常磁性体の磁気熱量効果から、定性的に理解できる。常磁性体に磁場を印加した際、スピンの向きが磁場と平行方向に揃えられるため、磁気エントロピーが減少する。断熱過程では系のエントロピーを保存するため、磁気エントロピーの減少を補償するように、系の温度（格子系の温度）が増加することになる。

他方、 α 相と β 相における温度減少を説明するためには、磁場によって系の自由度が増加する機構を考える必要がある。例えば、外部磁場の印加によって固体酸素中の素励起のエネルギーが減少することが考えられる。実際に外部磁場によって libron のエネルギーが減少することが理論計算から指摘されている [52,98]。また、固体酸素では巨大な正の磁歪効果が知られており、外部磁場によって分子間距離が伸びる [85]。これは分子間の束縛エネルギーが小さくなることを示唆しており、結果として phonon のエネルギーが減少することが考えられる。これら素励起のエネルギーが下がった際、格子系のエントロピーが増加することが期待される。従って、各相のエントロピー変化は定性的にコンシステントと言える。

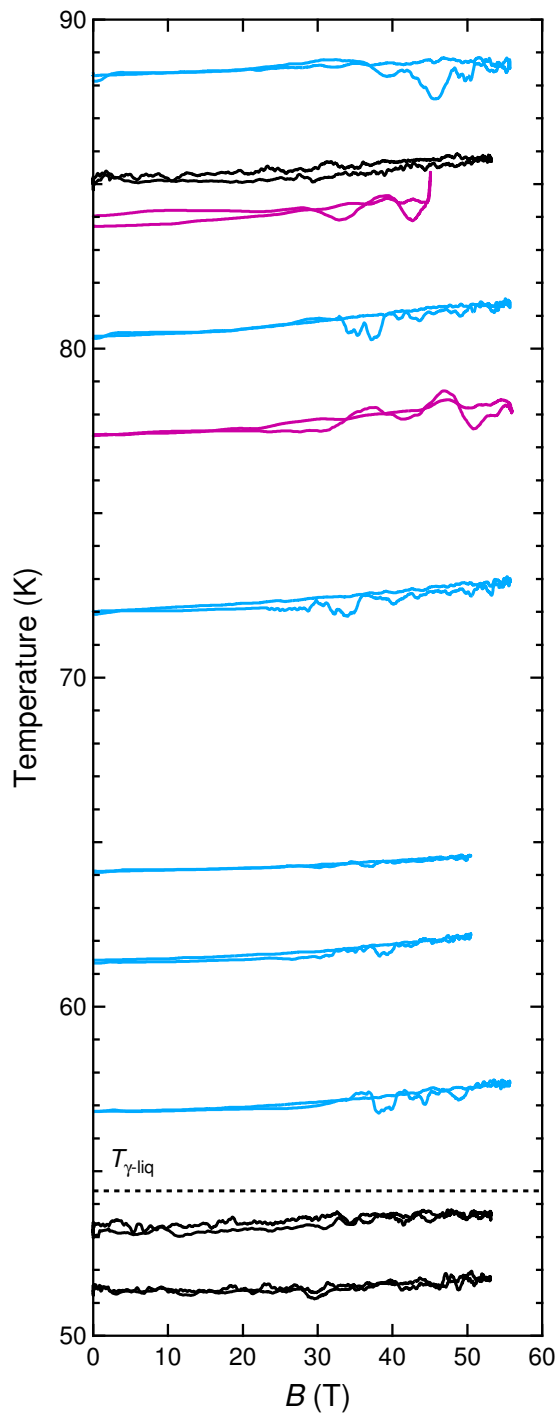


図 7.14: Results of the adiabatic MCE measurement for liquid oxygen.

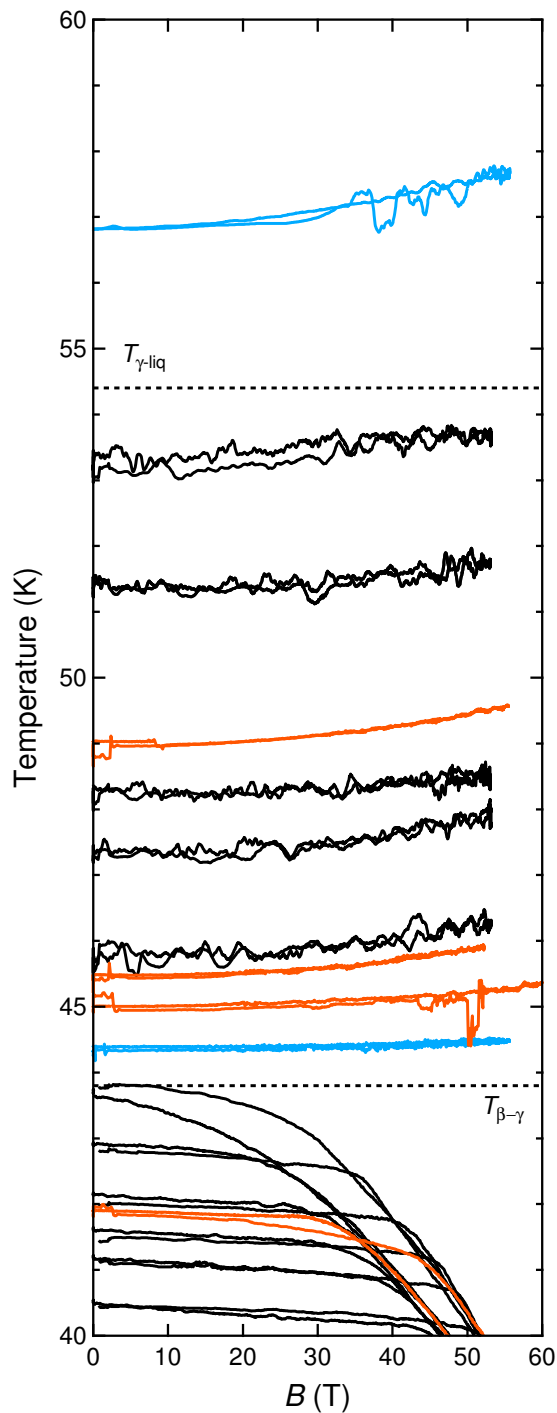


図 7.15: Results of the adiabatic MCE measurement for γ phase of solid oxygen.

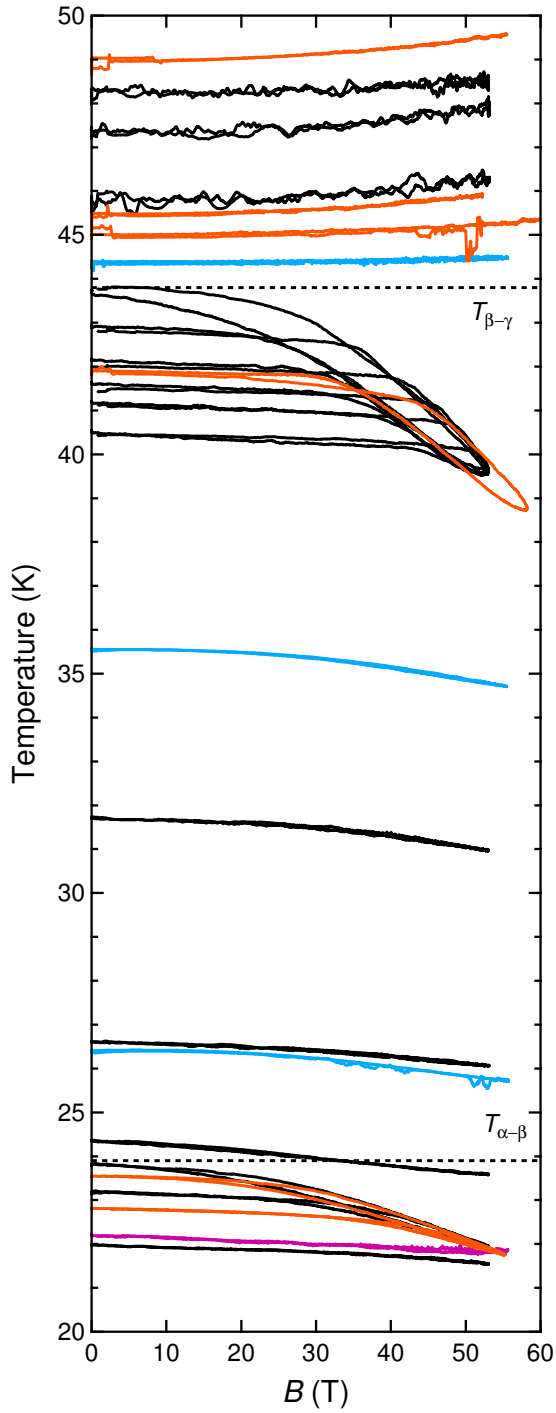


図 7.16: Results of the adiabatic MCE measurement for β phase of solid oxygen.

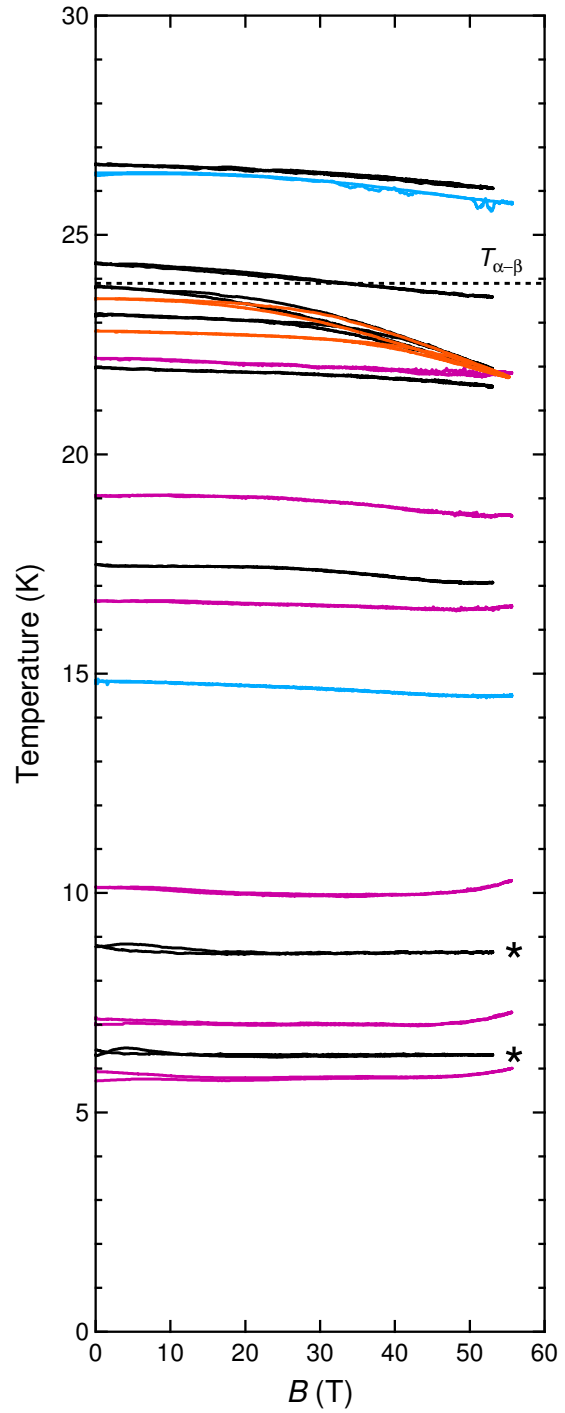


図 7.17: Results of the adiabatic MCE measurement for α phase of solid oxygen.

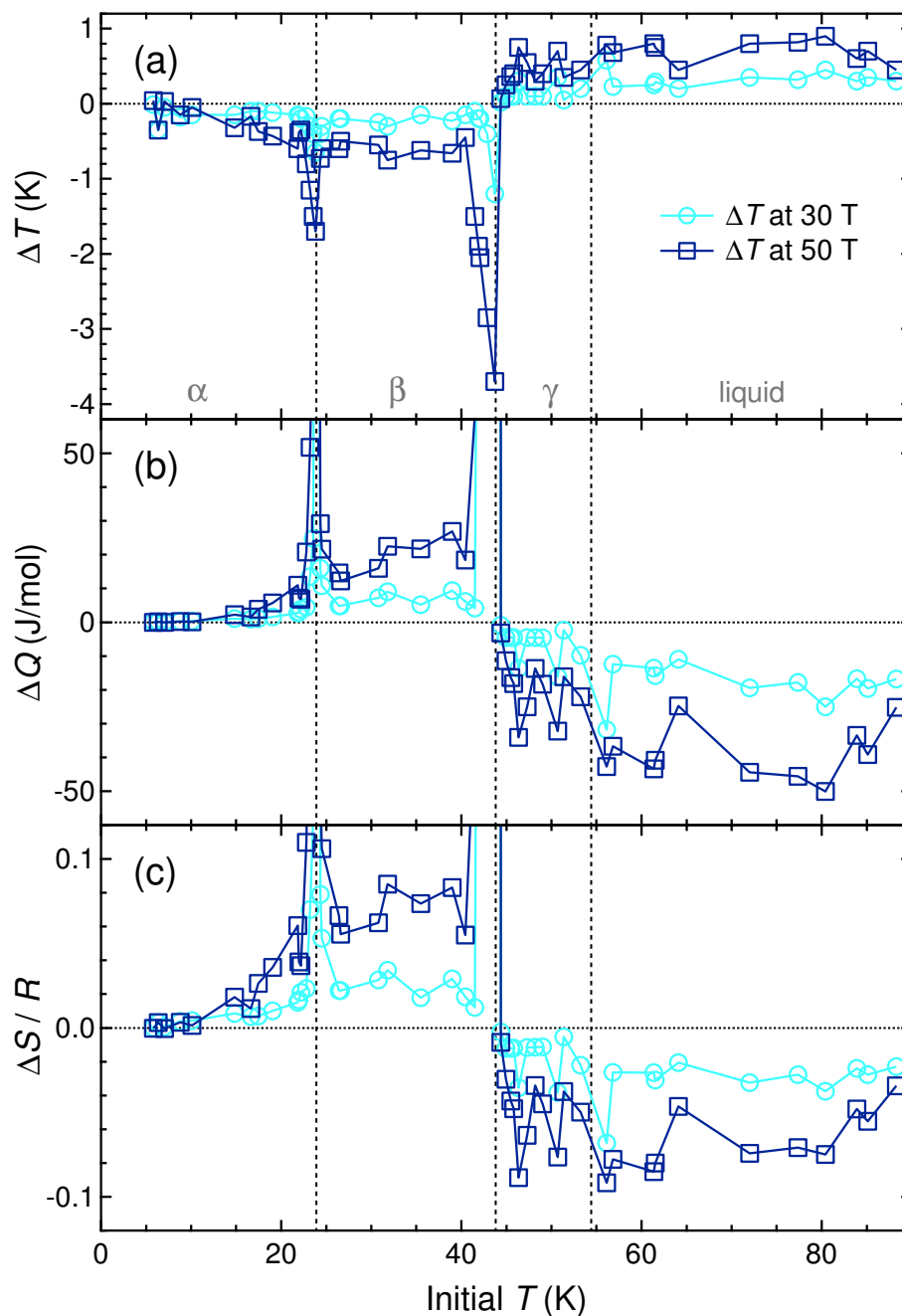


図 7.18: (a) Initial-temperature dependence of ΔT at 30 T (circle) and 50 T (square). Corresponding amounts of heat ΔQ (b) and entropy change ΔS (c).

7.4 考察

本節では液体および固体酸素の断熱下磁気熱量効果測定の結果を定量的に考察する。まず $\beta-\gamma$ 、 $\alpha-\beta$ 相境界近傍の結果に着目し、相転移温度の磁場依存性について議論する。また、長年議論されてきた $\alpha-\beta$ 相転移の次数について、本測定結果の立場から言及する。

7.4.1 $\beta-\gamma$ 相境界

$\beta-\gamma$ 相境界近傍の測定結果を図 7.19 に示す。ある磁場で温度は折れ曲がるように減少し、ヒステリシスを経て元に戻る挙動が観測されている。初期温度を下げると、折れ曲がりの磁場は少しずつ高磁場側にシフトする。しかしながら、最終的な到達温度は 53 T で 39.6 K 程であり、初期温度を変化させても影響しない。これらは磁場誘起の $\beta-\gamma$ 相転移に由来する信号と考えられる。各 MCE 曲線のヒステリシスの中間を二次曲線で結ぶと、点線のように相境界が得られる。相境界は二次関数で良くフィッティングできることがわかる。

初期温度を変化させても最終的な到達温度が変化しないという実験事実は、 $\beta-\gamma$ 相転移が 53 T までの磁場領域で完了していないことを示唆している。 $\beta-\gamma$ 相転移は典型的な一次相転移であるが、一次相転移が完了した場合、図 7.2 のようにヒステリシスループが閉じる挙動が観測される。図 7.19 の測定結果は、 $\beta-\gamma$ 相転移の途中で磁場下降過程に入り、 γ 相に転移しきる前にゼロ磁場へと戻る挙動を示している。従って、相境界の黒点線上では β 相と γ 相の二相共存状態にあると考えられる。

53 T という強磁場下においても相転移が完了しないことは、 β 相と γ 相の間にある巨大なエントロピー差から理解できる。図 7.20 に比熱の文献値 [68] から計算した、固体酸素のエントロピーの温度依存性を示す。 β 相と γ 相のエントロピー差は $\Delta S_{\beta-\gamma} = 2.04R$ にも及び、これは酸素の固体-液体相転移におけるエントロピー差よりも大きい。断熱下磁気熱量効果測定において、系のエントロピーは保存される必要があることから、不連続なエントロピー曲線をそのまま乗り越えることはできない。二相共存しながら温度を低下させ、徐々に γ 相の割合を増やしていく必要がある。したがって、初期

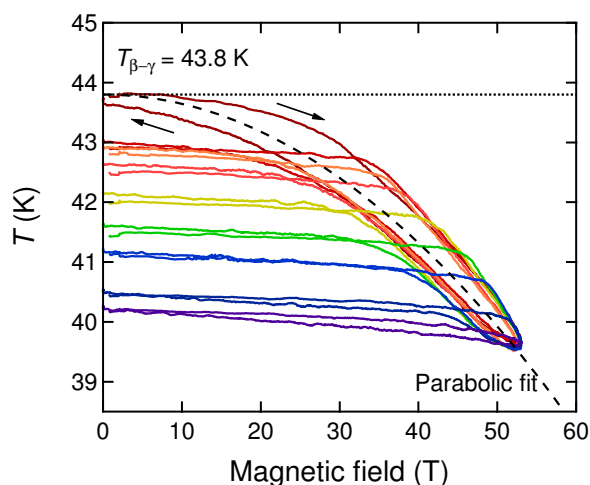


図 7.19: Results of the adiabatic MCE measurement near $T_{\beta-\gamma}$. The dotted curve shows the parabolic fitting of the $\beta-\gamma$ phase boundary.

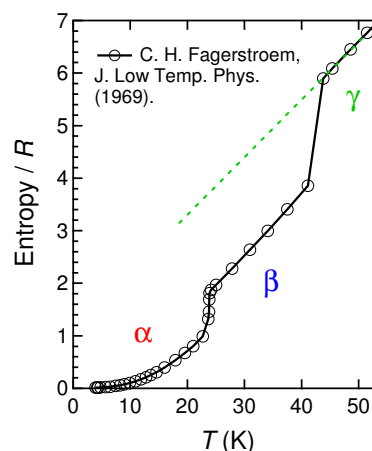


図 7.20: Entropy curve calculated from the heat capacity reported by Fagerstroem [68].

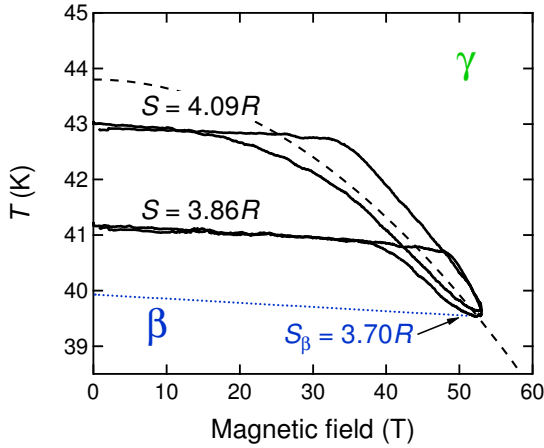


図 7.21: Isentropic curves curves of $T_0 = 43.0$ K and 41.1 K. Blue dotted line shows the expected isentropic line of $S_\beta(53$ T, 39.6 K).

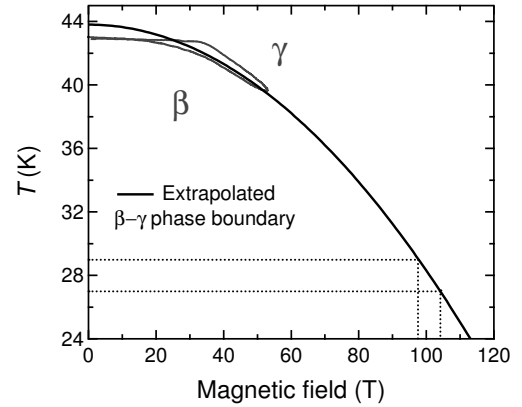


図 7.22: Extrapolated β - γ phase boundary.

温度が高いほど二相共存の状態が長く続き、 γ 相の割合が増加している。最終的な到達温度は初期温度に依存しないが、 β 相と γ 相の割合は初期温度に依存すると言える。

実際にどの程度 β - γ 相転移が完了したかは、エントロピーの釣り合いに関する等式から見積もることができる。エントロピーは熱力学変数である磁場と温度の関数であり、相の種類にも依存する。そこで β 相と γ 相のエントロピーをそれぞれ $S_\beta(B, T)$ 、 $S_\gamma(B, T)$ と表す。 β 相と γ 相の割合をそれぞれ c_β 、 c_γ (ただし $c_\beta + c_\gamma = 1$) としてエントロピーの等式を立てると、

$$S_\beta(0 \text{ T}, T_0) = c_\beta S_\beta(B, T) + c_\gamma S_\gamma(B, T), \quad (7.2)$$

と書ける。ただし、一次相転移であるため混合のエントロピーは考慮しない。 β 相と γ 相のエントロピー差を $\Delta S_{\beta-\gamma}(B, T)$ と表すと、

$$S_\beta(0 \text{ T}, T_0) - S_\beta(B, T) = c_\gamma \Delta S_{\beta-\gamma}(B, T), \quad (7.3)$$

となる。

具体例として、初期温度 (T_0) が 43.0 K と 41.1 K の場合について考えてみる (図 7.21)。この場合のエントロピーは、図 7.20 からそれぞれ $S_\beta(0 \text{ T}, 43.0 \text{ K}) = 4.09R$ 、 $S_\beta(0 \text{ T}, 41.1 \text{ K}) = 3.86R$ である。磁場頂上における β 相のエントロピーは、図 7.21 の青点線を等エントロピー曲線とすると、 $S_\beta(53 \text{ T}, 39.6 \text{ K}) = S_\beta(0 \text{ T}, 39.6 \text{ K}) = 3.70R$ と概算できる。これらから、式 7.3 の左辺は算出できる。

ゼロ磁場における β 相と γ 相のエントロピー差は $\Delta S_{\beta-\gamma}(0 \text{ T}, T) = 2.04R$ と報告されている [68]。磁場を印加した際、このエントロピー差は 50 T で 0.1R 程減少するから (図 7.18 (c))、温度依存性を無視すると、 $\Delta S_{\beta-\gamma}(53 \text{ T}, T) = \Delta S_{\beta-\gamma}(0 \text{ T}, T) + 0.1R = 1.94R$ と概算できる。これを式 7.3 の右辺として用いる。

これらから等式 7.3 を解くと、53 T の磁場の印加で、 $T_0 = 43.0 \text{ K}$ の際には $c_\gamma = 0.20$ 、 $T_0 = 41.1 \text{ K}$ の際には $c_\gamma = 0.08$ と見積もられる。したがって、53 T の磁場の印加でも、高々 20% 程度しか γ 相は生成しない。

先行研究で磁場誘起の β - γ 相転移が観測されなかった [6, 9] のは、50 T の磁場印加でも断熱過程ではわずかし相転移しないことに由来すると考えられる。磁化測定や磁気光吸収スペクトル測定では、このような二相平衡を分離して検出することは難しい。一方で、相転移を阻む本質的な原因は断

熱過程にあるため、等温条件を満たすような測定手法であれば相転移は容易に完了すると考えられる。ただし、このような測定環境をパルス磁場の測定系で構築することは難しい。

断熱過程で相転移が完了するための磁場は

$$S_{\beta}(0 \text{ T}, T_0) = S_{\gamma}(B, T), \quad (7.4)$$

から見積もることができる。まずゼロ磁場条件で、 $S(0 \text{ T}, T_0) = S_{\gamma}(0 \text{ T}, T)$ を満たすような温度を考える。 $T_0 = 43.0 \text{ K}$ の時 $S_{\beta}(0 \text{ T}, 43.0 \text{ K}) = 4.09R$ であるから、図 7.20 の緑点線を見るとおよそ $T = 27 \text{ K}$ で等式 7.4 を満たす。 γ 相のエントロピーは外部磁場で減少するため、実際はもう少し高温で相転移が完了する。例えば外部磁場によって $-0.2R$ だけ γ 相のエントロピーが変化した場合、 $T = 29 \text{ K}$ で等式 7.4 を満たすことになる。 $\beta - \gamma$ 相境界を高磁場側まで延長したものを図 7.22 に示す。温度が $27 \sim 29 \text{ K}$ にまで減少するには $95 \sim 105 \text{ T}$ 程の磁場印加が必要となる。これは非破壊型のパルス磁場では到達困難な磁場領域であり、断熱過程で $\beta - \gamma$ 相転移を完了させるのは非現実的であると言える。ただし、この磁場領域には $\beta - \theta$ 相境界が存在するはずであり、相境界の議論には θ 相の存在も考慮する必要がある。これに関しては第 8 章で行う。

最後に、断熱下磁気熱量効果測定から得られた $\beta - \gamma$ 相境界に関して、熱力学的な評価を行う。磁場-温度相図における相境界の傾き (dT/dB) は、磁化に関するクラウジウス-クラペイロンの式、

$$dT/dB = -\Delta M/\Delta S, \quad (7.5)$$

を用いて評価できる。ただし、 ΔM と ΔS は、相転移における磁化とエントロピーの変化量である。ここで簡便のため、二相間の磁化率の差 ($\Delta\chi$) とエントロピー差 (ΔS) が一定であるという仮定を置くと、式 7.5 を積分して、

$$\Delta T = -\frac{\Delta\chi}{2\Delta S} B^2, \quad (7.6)$$

と書ける。従って、磁化曲線が線形な領域で、エントロピー差が一定であれば相境界は二次曲線で近似できることがわかる。図 7.19 で、二次曲線で良くフィッティングできているということは、磁化率の差とエントロピーの差の比、 $\Delta\chi/\Delta S$ が、この磁場領域で一定であることを示唆している。

まず、ゼロ磁場近傍における $\Delta\chi$ と ΔS を用いて相境界を求める。文献値 [4, 30] から、磁化率の差は $\Delta\chi_{\beta-\gamma} = \chi_{\gamma}(43.8 \text{ K}) - \chi_{\beta}(43 \text{ K}) = 299.5 - 135.5 = 160.0 (10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g})$ を用いる。エントロピー差は潜熱の文献値 [68] から $\Delta S_{\beta-\gamma} = 2.04R$ を用いる。SI 単位系に変換すると、 $\Delta\chi_{\beta-\gamma} = 0.0512 \text{ J T}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_{\beta-\gamma} = 16.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる。これらを用いて、 $-\Delta\chi/2\Delta S = -1.51 \text{ mK T}^{-2}$ と求まる。実験値から得られた相境界と合わせて、図 7.23 に示す。実験から得られた値は、 -1.55 mK T^{-2} であり、非常に良い一致といえる。

理論値と実験値の一致は得られたものの、実際には $\Delta\chi$ と ΔS は磁場によって変化すると考えられる。例えば、図 7.18 (c) から、 ΔS は磁場印加とともに小さくなることがわかる。 ΔS の減少を考慮した相境界は図 7.23 にシアン点線で示すように、実験結果からのずれが大きくなってしまふ。ここで、 $-\Delta\chi/2\Delta S$ を一定に保つためには、 $\Delta\chi$ も減少する必要がある。実際にこの磁場領域において、 β 相の磁化はほぼ線形であるのに対し、 γ 相の磁化はブリルアン関数的に飽和し始めるため、 $\Delta\chi$ は小さくなる。これによって、 $\Delta\chi$ と ΔS の変化は打ち消し合い、 $-\Delta\chi/2\Delta S$ がほぼ一定に保たれるものと考えられる。

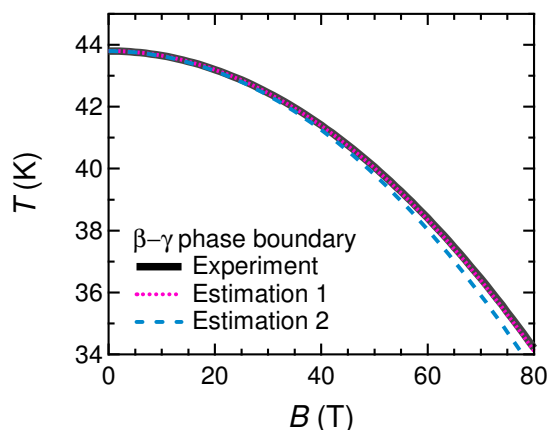


図 7.23: β - γ phase boundary. Black solid; extrapolated result of the experiment ($43.8 - 1.55 \times 10^{-3} B^2$ K). Magenta dotted; estimated by Eq. 7.6 ($43.8 - 1.51 \times 10^{-3} B^2$ K). Cyan broken; entropy change is taken into account.

7.4.2 α - β 相境界

まず最初に α - β 相転移における測定結果の再現性について述べる。 α - β 相境界近傍の測定結果を図 7.24, 7.25 に示す。両者の温度曲線は相転移を示唆するヒステリシスを示しているものの、明らかに形状が異なる。図 7.24 と図 7.25 の違いは固体酸素試料の熱履歴にある。前者では固体酸素を一旦 20 K 以下まで冷やした後、再度昇温して測定を行ったのに対し、後者では 20 K 以上に保ったまま温度制御し、測定を行った。従って後者の場合、過冷却状態にある可能性がある。前者の測定結果は、4 回の異なる試料で再現性を確認した。20 K 以下まで冷却履歴の有無で α - β 相転移の挙動が異なることは、Lipinski らによっても報告されており [72,73]、コンシステントと言える。Lipinski らは再現性を得るためには一旦 20 K 以下まで冷却する必要があることを指摘しており、本研究でも図 7.24 の測定結果を解析に用いることにする。

α - β 相境界近傍の温度曲線は、ある磁場を超えたところからヒステリシスを示し始め、 α - β 相転移が一次相転移であることを示唆している。ただし、ヒステリシスの大きさは β - γ 相転移に比べて小さい。 β - γ 相転移 (図 7.19) や $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ の磁場誘起相転移 (図 7.2 [95]) の場合には、ヒステリシスループの midpoint を結ぶことで一次相転移の境界を決めることができた。しかしながら、図 7.24 のヒステリシスから相境界を一意に決定することはできない。例えば、初期温度 $T_0 = 23.9$ K の場合 (茶色) と $T_0 = 22.8$ K の場合 (青色) とでは、ヒステリシスループの midpoint を結んだ際に異なる相境界が引けてしまう。図 7.24 の黒点線は $T_0 = 23.9$ K の測定結果から決めた α - β 相境界を示している。全ての測定結果はこの境界を超えないように温度変化しており、エントロピー障壁の存在を示唆している。従って、総合的に考えて黒点線が真の α - β 相境界と考えるのが妥当である。

α - β 相転移における温度曲線は、典型的な一次相転移の挙動とは異なる部分が多い。各々の温度曲線は α - β 相境界を通過する前から、徐々に温度が減少し始め、ヒステリシスに入る。相境界を通過する前から温度が減少し始める挙動は、連続的にエントロピーが変化する二次相転移に近い挙動である。従って、図 7.24 の測定結果は一次相転移と二次相転移の両方の特徴を有している。先行研究でも、 α - β 相転移は二次相転移に近い一次相転移であることが指摘されており、関連性が伺える [101]。

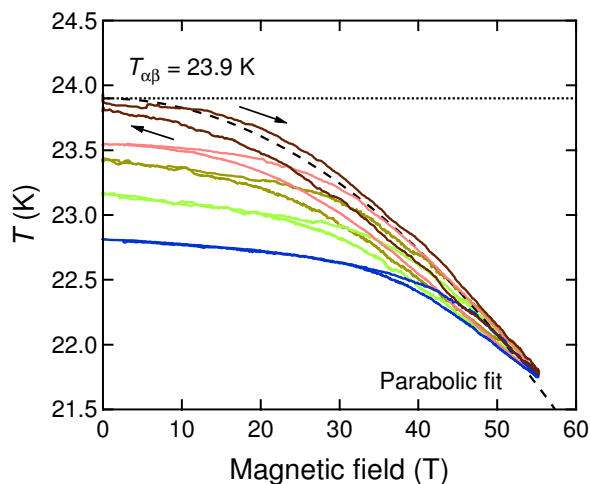


図 7.24: Results of the adiabatic MCE measurement near $T_{\alpha-\beta}$. The dotted curve shows the parabolic fitting of the α - β phase boundary. All samples experienced the the temperature lower than 20 K before the measurement.

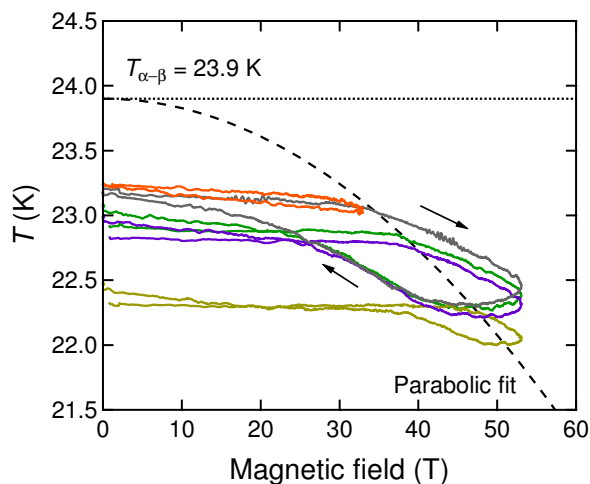


図 7.25: Results of the adiabatic MCE measurement near $T_{\alpha-\beta}$. Sample temperature is kept above 20 K. The dotted curve is taken from Fig. 7.24

α - β 相転移がこのような実験結果を示す理由として、以下の可能性が挙げられる。

1. 多結晶試料における、歪みや不純物などの不均一性
2. 固体酸素 α 相の磁気異方性
3. 臨界点近傍の挙動
4. α 相と β 相の間に存在する中間相の存在

以下ではこれらの可能性について議論する。

1. 多結晶試料における、歪みや不純物などの不均一性

本研究で用いた固体酸素試料は多結晶である。したがって、結晶粒界には歪みや不純物によって、残留応力が存在すると考えられる。このような環境の不均一性は相転移磁場に影響し、相転移磁場のばらつきを生む原因となりうる。相転移磁場がばらついた際には、図 7.24 のように相転移磁場は一意に決まらず、ぼやけた一次相転移のように観測される可能性がある。特に、 α - β 相転移はマルテ

ンサイト変態の一種であることが指摘されている [6, 99, 100]。一般にマルテンサイト変態は応力に敏感であり、 α - β 相転移の挙動にも大きく影響する可能性がある [99]。しかしながら、今回の測定結果は4回の異なる試料で再現性が確認できたため、このような不均一性が支配的な要因とは考えにくい。

2. 固体酸素 α 相の磁気異方性

固体酸素 α 相は反強磁性秩序相であり、わずかながら磁気異方性があるためにスピントロップ転移が7 T 付近で起きる [6]。この磁気異方性は α - β 相転移磁場にも影響することが Jansen らの理論計算によって指摘されている [52]。図 7.26 に Jansen らによる α - β 相転移磁場の温度依存性を示す。7 T の点線はスピントロップ転移を表している。 α - β 相境界は二本の黒線と破線で示されており、黒線が粉末試料の際に期待される相転移磁場の範囲、破線が平均磁場を表している。本研究で用いられた試料は無配向の多結晶試料であるため、図 7.26 の黒線のように相転移磁場はぼやけてしまうことが考えられる。

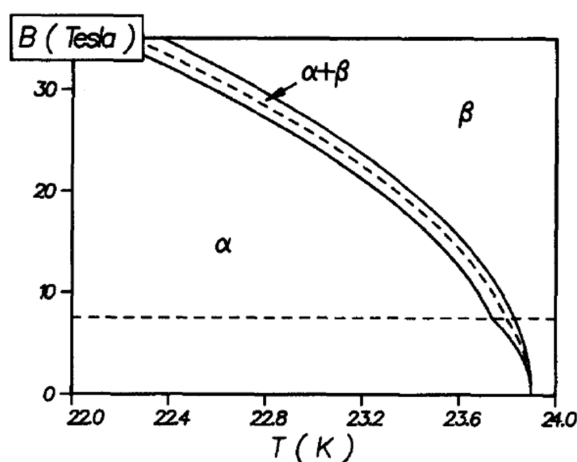


図 7.26: α - β phase boundary for the powder sample predicted by Jansen [52]. The thermodynamical analysis (based on Clausius-Clapeyron equation) is employed for the discussion.

3. 臨界点近傍の挙動

α - β 相転移の次数は古くから議論されてきた微妙な問題であるが、近年では二次相転移に近い一次相転移、という捉え方が主流である [101]。相転移の一般的議論として、二次相転移に近い一次相転移とは、パラメータ空間上において臨界点近傍にいることを示唆している [102]。従って、 α - β 相転移においても臨界挙動が現れる可能性がある。例えば、臨界点近傍において秩序変数（この場合、磁化）の緩和時間が発散することが考えられる。これは臨界減速 (critical slowing down) と呼ばれ [103]、パルス磁場の時間スケールでは十分にヒステリシスの原因となり得る。これを検証するためには、パルス磁場の時間幅を変化させた際に、どのように応答が変わるかを調べる必要がある。また、スピンの揺らぎの相関長が発散することが期待されるため、中性子散乱等で長波長のスピン波の強度変化を調べる必要がある。

4. α 相と β 相の間に存在する中間相の存在

α 相と β 相の間の領域に中間相が存在する可能性が、Lipinski らによる高分解能の比熱測定から指

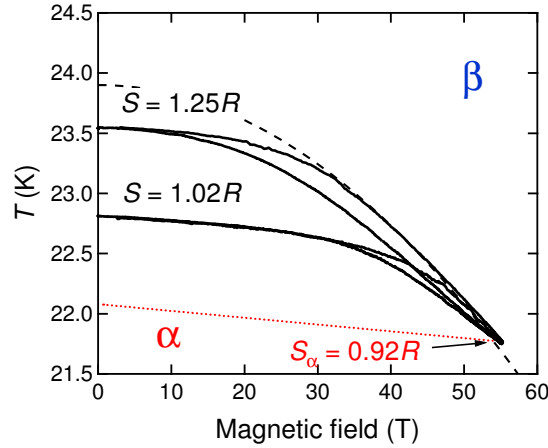


図 7.27: Isentropic curves curves of $T_0 = 23.6$ K and 22.8 K. Red dotted line shows the expected isentropic line of $S_\alpha(55$ T, 21.8 K).

摘されている (図 3.24) [72, 73]。また Slyusarev らによる理論計算からも、中間相としてヘリカル秩序相の出現が予言されている [75]。この中間相が存在した場合、中間相の出現領域が 20 mK 程度と非常に狭いため [72, 73]、パルス磁場を用いた断熱下磁気熱量効果測定の結果がどのように観測されるかは自明ではない。仮に α 相—中間相、中間相— β 相転移の両方が二次相転移だったとしても、熱力学的な平衡状態を保つことなく中間相を横切った場合、一次相転移として観測される可能性がある。

以上 4 つの可能性を挙げたが、現状でこのうちのどれが支配的な要因かは結論できない。いずれにせよ、本研究の測定結果は二次相転移に近い一次相転移的な挙動という意味で Lipinski らの先行研究とコンシステントと言える [72, 73]。ここからは α — β 相転移が一次相転移であるという仮定のもと議論を進める。

まずは磁場の印加によって、どの程度 α — β 相転移が完了したかを見積もる。具体例として図 7.27 に示す通り、初期温度 $T_0 = 23.6$ K と $T_0 = 22.8$ K の場合を考える。 β — γ 相転移の時と同様に等式を立てると、

$$S_\alpha(0 \text{ T}, T_0) = c_\alpha S_\alpha(B, T) + c_\beta S_\beta(B, T), \quad (7.7)$$

$$S_\alpha(0 \text{ T}, T_0) - S_\alpha(B, T) = c_\beta \Delta S_{\alpha-\beta}(B, T), \quad (7.8)$$

となる。ゼロ磁場における α — β 相転移の潜熱は諸説あるが、Giaque らによって報告された値、 $\Delta H = 93.8$ J/mol [67] を今回用いる。エントロピー差に換算すると、 $\Delta S_{\alpha-\beta}(0 \text{ T}, 23.9 \text{ K}) = 3.92$ Jmol $^{-1}$ K $^{-1} = 0.472R$ となる。図 7.18 (c) から、 α — β 相転移におけるエントロピー差の磁場依存性は小さいため、無視できる。よって、等式 7.8 の右辺として、この値をそのまま用いる。

図 7.27 の測定結果はそれぞれ、 $S_\alpha(0 \text{ T}, 23.6 \text{ K}) = 1.25R$ 、 $S_\alpha(0 \text{ T}, 22.8 \text{ K}) = 1.02R$ である。磁場頂上におけるエントロピーは、赤点線を等エントロピー直線とすると、 $S_\alpha(55 \text{ T}, 21.8 \text{ K}) = S_\alpha(0 \text{ T}, 22.1 \text{ K}) = 0.92R$ と概算できる。これらを等式 7.8 に代入すると、 $T_0 = 23.6$ K の時 $c_\beta = 0.70$ 、 $T_0 = 22.8$ K の時 $c_\beta = 0.21$ と求まる。このまま相境界を延長すると、 $T_0 = 23.6$ K の時には 70 T までで相転移は完了する計算になる。潜熱が小さいために、 β — γ 相転移に比べ、断熱過程における相転移は容易と言える。

次に、 α — β 相境界を式 7.6 を用いて評価する。これは Jansen らによる同様の解析があるため、

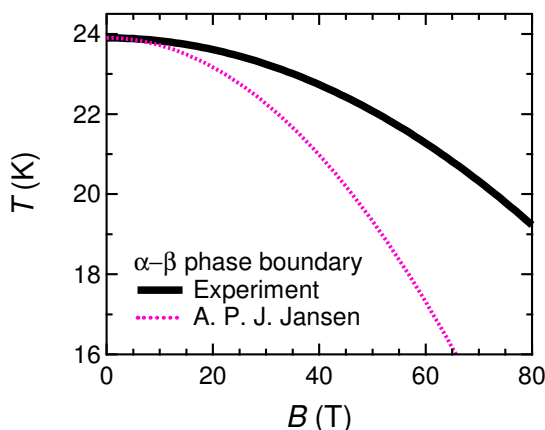


図 7.28: $\alpha - \beta$ phase boundary. Black solid; extrapolated result of the experiment ($23.9 - 0.73 \times 10^{-3} B^2$ K). Magenta dotted; estimation by Jansen using Eq. 7.6 ($23.9 - 1.83 \times 10^{-3} B^2$ K).

こちらを引用したい [52]。まず磁化率の差は $\Delta\chi_{\alpha-\beta} = \chi_{\beta}(25 \text{ K}) - \chi_{\alpha}(22.5 \text{ K}) = 104.3 - 60.1 = 44.2 \text{ } 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} = 0.0141 \text{ J T}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ となる。エントロピー差は $\Delta S_{\alpha-\beta} = 3.85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる。これらから、式 7.6 の係数は $-\Delta\chi/2\Delta S = -1.83 \text{ mK T}^{-2}$ と求まる [52]。一方で、実験を二次曲線でフィッティングした結果は、 $-\Delta\chi/2\Delta S = -0.73 \text{ mK T}^{-2}$ である (図 7.24)。両者を図 7.28 に示す。実験値と理論値との間には 2 倍以上差があることがわかる。

この原因は $\alpha - \beta$ 相転移が二次相転移に近いことが原因と考えられる。クラウジウスクラペイロンの式は自由エネルギーに関する等式のみから導かれるため、相図上のどの点でも成り立つことが期待される。しかしながら、二次相転移近傍においては $\Delta\chi$ と ΔS の発散傾向から、これらを精度よく決定することが困難となる。従って、 $\alpha - \beta$ 相境界の情報に関して、本研究から得られた値のほうが信頼度が高い。本研究から $\Delta\chi$ と ΔS の比はおよそ、 $-\Delta\chi/2\Delta S = -0.73 \text{ mK T}^{-2}$ と見積もられた。

7.5 まとめ

本章では液体および固体酸素各相の断熱下磁気熱量効果測定の結果を報告した。磁場下において、液体および固体酸素 γ 相の温度は上昇したのに対し、 β 相と α 相の温度は減少した。前者は典型的な常磁性の挙動であり、後者は libron、phonon といった素励起のエネルギーが磁場によって減少することによる状態数の増加から定性的に理解できた。

特筆すべきは、本研究において初めて、固体酸素の $\beta - \gamma$ 相境界と $\alpha - \beta$ 相境界の磁場依存性を調べることに成功したことである。得られた相境界を図 7.29 に示す。現在までにパルス磁場を用いた測定でこれらの相境界を決定できなかったのは、断熱過程において、これらの相転移が完了しないためと考えられる。これら二相間には潜熱に由来するエントロピー差が存在し、断熱過程で相転移を完了するためには 50 T 以上の強磁場が必要となる。磁化測定や光吸収スペクトル測定では二相が共存した際、両者の平均として観測されてしまうため、相転移を確証づけることは困難である。それに対し、断熱下磁気熱量効果測定では二相共存に伴うエントロピーの変化を温度変化から換算できるため、磁場誘起相転移の存在を観測することができた。

$\beta - \gamma$ 相転移は典型的な一次相転移であり、温度変化に明瞭なヒステリシスを伴う磁場誘起相転移が観測された。相転移温度の磁場依存性は $T_{\beta-\gamma} = 43.8 - 1.55 \times 10^{-3} B^2 \text{ K}$ 、と得られた。相境界はクラウジウスクラペイロンの式に基づく解析結果と非常に良い一致を示し、コンシステントと言える。

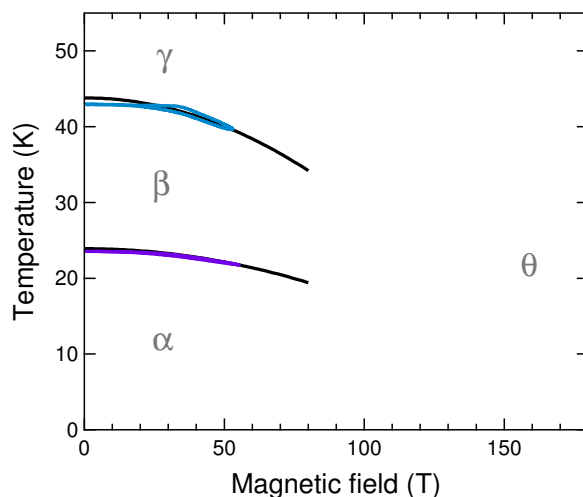


図 7.29: B - T phase diagram of solid oxygen. Cyan and purple curves show the experimental results of the adiabatic MCE measurements. Obtained α - β and β - γ phase boundaries are extrapolated up to 80 T.

一方で、 α - β 相転移の次数に関しては二次に近い一次相転移であることが先行研究で指摘されており、未だ議論の余地がある。本研究でも α - β 相境界における測定結果はヒステリシスを伴う連続相転移のような挙動となっており、二次に近い一次相転移であると結論できる。この原因については 4 つの候補を考察で挙げたが、どの要因が支配的かは断定できない。相転移温度の磁場依存性は $T_{\alpha-\beta} = 23.9 - 0.73 \times 10^{-3} B^2$ K、と得られた。ここで得られた α - β 相境界はクラウジウス-クラペイロンの式に基づく解析結果と合致しなかった。これは相転移が二次に近いため、 $\Delta\chi$ と ΔS の測定誤差が大きいことが要因と考えられる。本研究から得られた $\Delta\chi$ と ΔS の比は、 $-\Delta\chi/2\Delta S = -0.73$ mK T⁻² である。

第 8 章

固体酸素の磁場－温度相図に関する考察

第 4 章と第 5 章ではそれぞれ超強磁場領域における固体酸素の磁化測定と磁気光吸収スペクトル測定の結果を報告し、磁場誘起相である θ 相の存在を確認した。第 7 章では断熱下磁気熱量効果測定から固体酸素 β – γ 相境界と α – β 相境界の磁場依存性を調べた。本章ではこれらの測定結果を磁場－温度相図上にまとめ、各相の熱力学的関係について考察する。

ただし、液体相および固体酸素 γ 相に磁場を印加した際の相転移の有無について確かなことは言えないため、本章では α 相と β 相に磁場を印加した際の測定結果のみを取り扱う。また第 6 章で見たように、これらの相転移はヒステリシスロスによる発熱が問題となり、磁場下降過程における試料温度は不明である。そこで本章では、可能な限りヒステリシスロスの影響を低減した測定結果に着目し、議論を進める。

8.1 α – θ 相転移の磁場掃引速度依存性

本節ではまず α – θ 相転移の磁場掃引速度依存性について議論する。 α – θ および β – θ 相転移は巨大なヒステリシスを伴う一次相転移であり、最大磁場が大きくなるほど相転移磁場も大きくなる。これは最大磁場が大きくなるほどパルス磁場の磁場掃引速度も速くなるためである。そのため、相転移磁場をそのまま磁場－温度相図上にプロットしただけでは図 8.1 のようにばらつきの大きい相図となってしまう、正しい磁場－温度相図が得られない。この問題を避けるためには相転移磁場の磁場掃引速度依存性を評価し、掃引速度がゼロ、すなわち準静的過程で期待される磁場－温度相図へと補正する必要がある。

磁化測定の結果 (N63-N64) を例に、相転移磁場と磁場掃引速度の定義を図 8.2 (a) に示す。本研究における相転移磁場 (B_c) は dM/dt のピーク位置から定義した。磁気光吸収スペクトル測定においても同様に、透過光強度の時間微分を取り、そのピーク位置から B_c を決定した。スーパースクリプトの + と – はそれぞれ磁場上昇過程と下降過程を意味する。

パルス磁場において磁場掃引速度は連続的に変化するため、その定義は一意的でない。もっとも単純な方法は、相転移磁場における磁場の傾き $(dB/dt)_{B=B_c}$ から定義する方法であるが、これは適切ではない。なぜなら相転移磁場ぎりぎりの測定結果の場合、相転移のタイミングはパルス磁場の頂上となってしまう、ここでの磁場の傾きはゼロとなってしまうためである。実際にはこれらの測定結果も μs オーダーの磁場掃引のため、相転移に遅れが生じている。そのため磁場掃引速度の定義としては、"熱力学的な相転移磁場を通過したタイミング"から、"実際に相転移するタイミング"までの間の、掃引速度の平均値を採用したほうがより適切と考えられる。

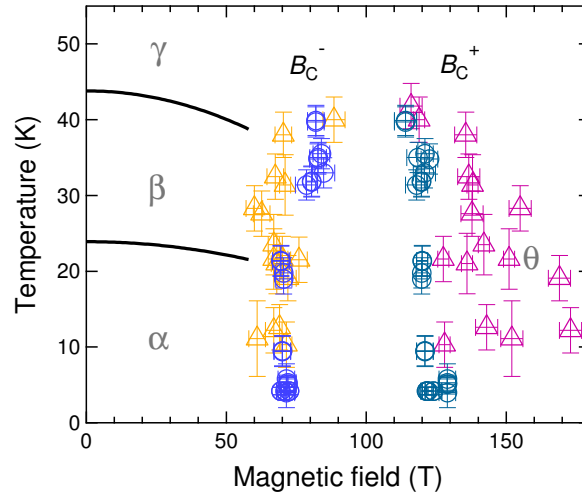


図 8.1: B - T phase diagram of oxygen obtained by the magnetization (circle) and magneto-optical absorption (triangle) measurements. B_c^+ and B_c^- denote the transition fields in up and down sweeps, respectively. Initial temperature and the transition fields are plotted without any modification.

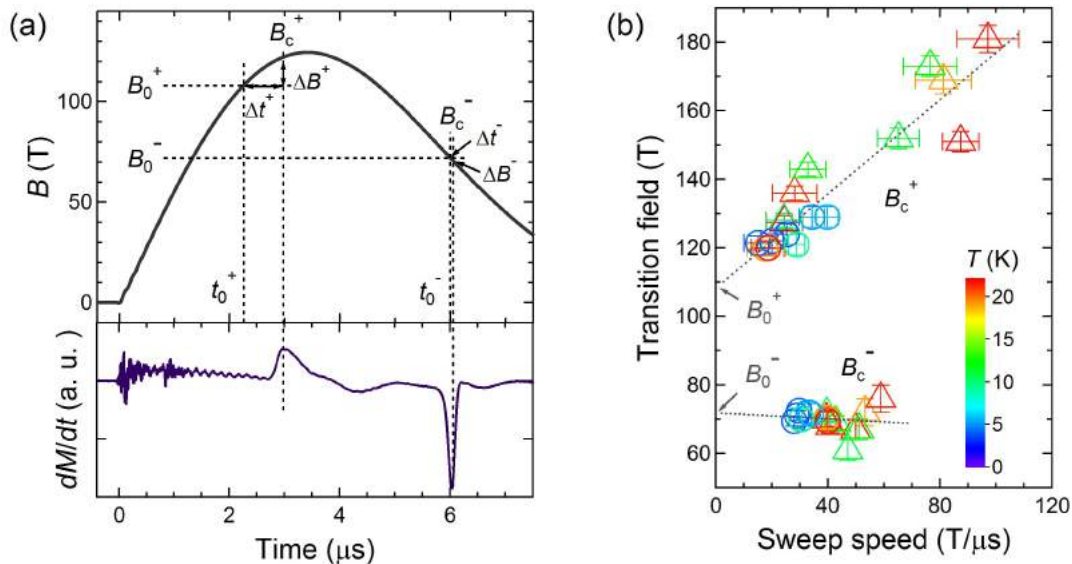


図 8.2: (a) Definition of the sweep speed of the field ($\Delta B^+/\Delta t^+$, $\Delta B^-/\Delta t^-$) near the phase transition. (b) Sweep speed dependence of the transition fields for the α - θ phase transition. Color scale shows the initial temperature measured just before the field generation. Circles and triangles show the results of the magnetization and magneto-optical absorption measurements, respectively.

そこで、本研究における磁場掃引速度を、図 8.2 (a) 上の $\Delta B^+/\Delta t^+$ 、 $\Delta B^-/\Delta t^-$ から定義した。ただし ΔB と Δt は基準となる磁場値 (B_0^+ 、 B_0^-) およびそのタイミング (t_0^+ 、 t_0^-) からのずれを表す。基準となる磁場値は、磁場掃引速度ゼロの時に期待される相転移磁場を意味するが、図 8.2 (b) と合わせて自己無撞着に決定する。

固体酸素 $\alpha - \theta$ 相転移における、相転移磁場と掃引速度の関係を図 8.2 (b) に示す。丸印は磁化測定、三角は磁気光吸収スペクトルの測定結果である。固体酸素 α 相のみの測定結果を用いるために、測定温度 $T < 22$ K の結果のみをプロットしている。また各プロットの測定温度はカラースケール

で示している。この温度領域において、測定された相転移磁場の温度依存性は小さいことがわかる。そこで、以下では温度依存性は無視して解析を行う。磁場上昇過程 (B_c^+) と下降過程の相転移磁場 (B_c^-) を線形フィッティングした結果を点線で示している。フィッティング結果はそれぞれ、

$$B_c^+ = 0.69(5) \Delta B^+ / \Delta t^+ + 108(2) \text{ T}, \quad (8.1)$$

$$B_c^- = -0.05(6) \Delta B^- / \Delta t^- + 72(2) \text{ T}, \quad (8.2)$$

である。括弧内の誤差は、最小二乗法における標準偏差をそのまま用いた。ここから、準静的過程で期待される相転移磁場はそれぞれ $B_0^+ = 108 \pm 2 \text{ T}$ 、 $B_0^- = 72 \pm 2 \text{ T}$ と求まる。先述した図 8.2 (a) の基準となる磁場値としてはこれらを用いた。

相転移磁場の掃引速度依存性を比較すると、 B_c^+ に比べ B_c^- 方が依存性が小さいことがわかる。誤差範囲を考慮すると、掃引速度依存性はほぼ無いと言ってもよい。これは磁場-温度相図上のプロットからも見て取れる (図 8.1)。通常の一次相転移であれば B_c^+ と B_c^- の両方が磁場掃引速度に依存するはずであり、両者の非対称な挙動は一見不自然である。この原因としてはまず、第 6 章で述べたヒステリシスロスが考えられる。磁場下降過程において、ヒステリシスロスのため試料温度は上昇しているため、磁場上昇過程に比べて熱活性エネルギーは大きい。ヒステリシスループの大きさは、二相間のエネルギー障壁と熱活性エネルギーの相対関係に依存し、一般に高温ほど小さくなる。そのため、高温ほど相転移の緩和時間が短くなり、相転移磁場の速度依存性が小さくなるという傾向は正常といえる。

もう一点、 B_c^+ と B_c^- の非対称な挙動の原因として考えられるのが核生成の問題である。磁場上昇過程では θ 相の核を生成した上で核成長するのに対し、磁場下降過程ではあらかじめ α 相の核が残っている可能性がある。第 5 章で述べたように、これはメモリー効果と呼ばれ、構造緩和時間の長い分子性結晶における相転移でしばしば起きる [87]。仮に $\alpha - \theta$ 相転移の律速段階が核生成過程だとすれば、磁場下降過程において核生成過程を短縮できることになり、相転移の緩和時間は比較的速くなることが期待される。

ここまでの議論から図 8.2 (b) に示したように、 $\alpha - \theta$ 相転移における B_c^+ と B_c^- の磁場掃引速度依存性が明らかになった。このフィッティング直線の傾きを用いれば、相転移磁場と磁場掃引速度の実験値から、準静的過程で期待される相転移磁場の推測値が算出できる。例えば、図 8.2 (b) 上のプロットは、フィッティング直線 ($B_c^+ = 0.69 \Delta B^+ / \Delta t^+ + 108 \text{ T}$) に沿って y 軸の切片までシフトすればよい。磁場下降過程の速度依存性は、測定の誤差範囲内といえるため、本研究では無視する。ここまでの解析は α 相の測定結果に限られており、 β 相の温度領域でも同様の依存性を適用できる保証はない。しかしながら、 β 相の磁場掃引速度依存性を議論するのに十分な数の測定結果は無く、本論文の解析では図 8.2 (b) の依存性を β 相にも適用する。

8.2 固体酸素の磁場-温度相図

本節では前節で調べた相転移磁場の速度依存性を踏まえた上で測定結果をまとめ、固体酸素の磁場-温度相図を作成する。磁化測定と磁気光吸収スペクトル測定から得られた磁場下降過程の相転移磁場 (B_c^-) と磁場上昇過程の補正された磁場 (B_{c0}^+) を図 8.3 にプロットする。丸印は磁化測定、三角は磁気光吸収スペクトルの測定結果である。これらの値は巻末の付録 A の表にまとめてある。また、第 7 章の磁気熱量効果測定から得られた α - β 、 β - γ 相境界を黒の実線で示している。図 8.1 に示した相図に比べ、 B_c^+ が補正されたことでかなりばらつきが小さくなっていることがわかる。

図 8.3 の測定点のうち、より磁場掃引速度が遅く、精度が高いと思われる測定結果のみを図 8.4 にプロットする。磁場掃引速度の範囲は $15 < \Delta B^+ / \Delta t^+ < 45 \text{ T}/\mu\text{s}$ に限定した。最大磁場の範囲はおよ

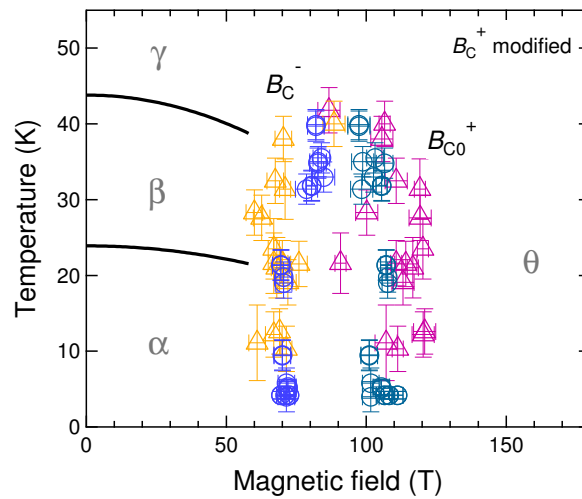


図 8.3: B - T phase diagram of oxygen. B_c^+ is shifted to the expected zero-speed value (B_{c0}^+) by taking into account the sweep speed dependence.

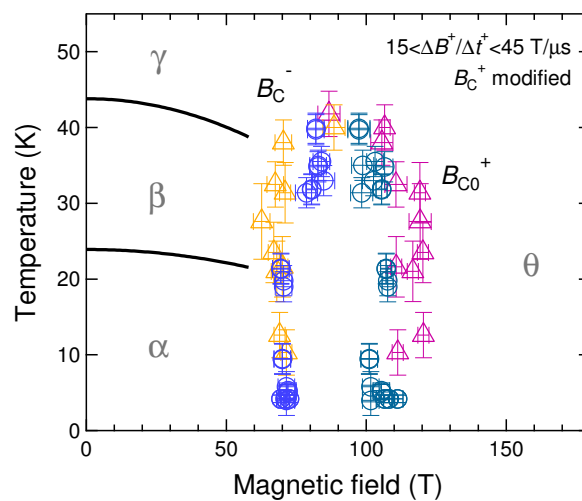


図 8.4: B - T phase diagram of oxygen. B_c^+ is shifted to the expected zero-speed value (B_{c0}^+) by taking into account the sweep speed dependence. Only the data obtained in relatively slower sweep speed conditions ($15 < \Delta B^+ / \Delta t^+ < 45 \text{ T}/\mu\text{s}$) are plotted.

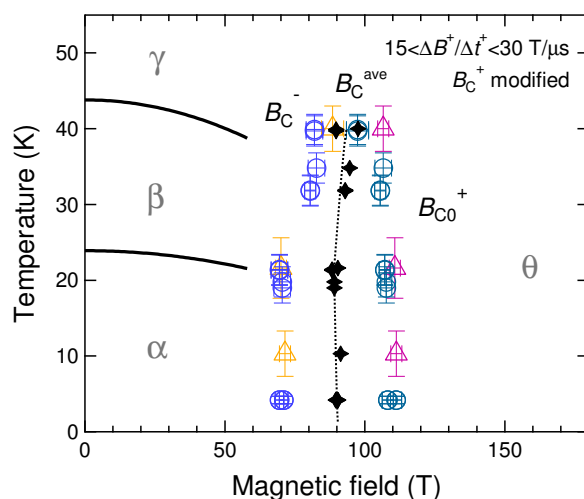


図 8.5: B - T phase diagram of oxygen. B_C^+ is shifted to the expected zero-speed value (B_{C0}^+) by taking into account the sweep speed dependence. Only the data obtained in relatively slower sweep speed conditions ($15 < \Delta B^+ / \Delta t^+ < 30 \text{ T}/\mu\text{s}$) are plotted. B_C^{ave} is plotted by black star. Black dotted line is shown for the eye guide of B_C^{ave} .

そ $120 < B_{\text{Max}} < 145 \text{ T}$ に対応する。磁場下降過程のプロット (B_C^-) はヒステリシスロスのために温度は不明であるが、磁場印加直前の温度をそのままプロットしている。磁場掃引速度を制限することで、確かにプロットのばらつきが小さくなる傾向が見て取れる。

ここで、さらに磁場掃引速度が遅い測定結果を選別したものを図 8.5 にプロットする。磁場掃引速度の範囲は $15 < \Delta B^+ / \Delta t^+ < 25 \text{ T}/\mu\text{s}$ に限定した。最大磁場の範囲はおよそ $120 < B_{\text{Max}} < 130 \text{ T}$ に対応する。これらの測定結果は、相転移磁場ぎりぎりの条件に対応している。従って、 $\alpha - \theta$ 、 $\beta - \theta$ 相転移は完了しておらず、一部しか相転移していない。ヒステリシスロスの発熱量は、相転移が起きた体積分率に比例すると考えられる。従って、これらの測定結果においてヒステリシスロスの影響は比較的小さく、磁場下降過程においてもほとんど温度は変化していないことが期待される。そこで、磁場上昇過程と下降過程を平均した相転移磁場、 $B_C^{\text{ave}} = (B_C^- + B_{C0}^+) / 2$ 、を黒星で示す。また、 B_C^{ave} を繋げることで得られた補助線を黒点線で示す。これは熱力学的な $\alpha - \theta$ 、 $\beta - \theta$ 相境界と一致することが期待される。40 K 以下の温度領域で、 B_C^{ave} から得られた相転移磁場はおよそ 90 T である。

ここで一旦、得られた磁場-温度相図 (図 8.3-8.5) の特徴をまとめる。

1. 磁気光吸収スペクトル測定の結果 (三角) は磁化測定の結果 (丸印) に比べ、相図上で外側に位置する傾向が見られる。
2. $\alpha - \theta$ 、 $\beta - \theta$ 相境界は磁場-温度相図上でほぼ垂直で、温度依存性は小さい。

磁気光吸収スペクトル測定の結果が磁化測定の結果に比べて外側に位置することは、光測定の方が相転移の信号が遅れて観測されることを意味している。この傾向は磁場掃引速度を制限していない、図 8.3 で最も顕著である。一方で、磁場掃引速度を $15 < \Delta B^+ / \Delta t^+ < 30 \text{ T}/\mu\text{s}$ に制限した、図 8.5 ではそういった傾向は見られない。これらは最大磁場の違いから説明できると考えられる。本研究では用いた一巻きコイル装置の都合上、磁化測定に比べて磁気光吸収スペクトル測定のほうが最大磁場が大きい傾向がある。パルス磁場を用いた測定の場合、最大磁場が大きいほど磁場掃引速度も早くなり、結果としてヒステリシスループが大きくなる。従って、光測定の方が遅れて観測される理由は、単純

に磁場発生条件の違いから説明できる。

次に、磁場-温度相図上でほぼ垂直な相境界は、第7章でも用いたクラウジウスクラペイロンの関係式から解釈できる。

$$dT/dB = -\Delta M/\Delta S, \quad (8.3)$$

すなわち、磁場-温度相図上における相境界の傾きは磁化の飛び (ΔM) とエントロピー差 (ΔS) の比から得られる。 $\alpha-\theta$ 、 $\beta-\theta$ 相転移において、磁化は有限の飛びを示すことが分かっている (第4章)。したがって、相境界の傾きがほぼ垂直ということは、これらの相転移におけるエントロピー変化が小さいことを示唆している。

$\alpha-\theta$ 相転移に関して定量的にエントロピー変化を見積もる。第4章で行った磁化測定から、 $\alpha-\theta$ 相転移における磁化の飛びはおよそ $\Delta M_{\alpha-\theta} \sim 1\mu_B/O_2 = 5.6 \text{ J/mol}$ である。図8.5から $\alpha-\theta$ 相境界の傾きを見積もると、少なくとも $|dT/dB|_{\alpha-\theta} > 5 \text{ K/T}$ と得られる。従って、 $|\Delta S|_{\alpha-\theta} < 1.1 \text{ J/T}\cdot\text{mol} = 0.13R$ と見積もられる。これは $\alpha-\beta$ 相転移で報告されているエントロピー差 $\Delta S_{\alpha-\beta} = 3.92 \text{ J/T}\cdot\text{mol} = 0.472R$ [67] に比べても小さく、 α 相と θ 相のエントロピーがほぼ等しいことを意味している。

同様に、 $\beta-\theta$ 相転移についてもエントロピー差を見積もる。 $\beta-\theta$ 相転移における磁化の飛びは、最大磁場が小さく飽和付近まで磁化曲線が調べられていないことから、確かなことは言えない。しかしながら、121 T までの磁化曲線 (N134-N135) でおよそ $0.4\mu_B/O_2$ の磁化の飛びが観測されていることから、少なくとも $0.4 < \Delta M_{\beta-\theta} < 1.5\mu_B/O_2$ と言える。相境界の傾きの符号は正で、粗い見積もりで $1 < (dT/dB)_{\beta-\theta} < 10^2 \text{ K/T}$ とした。従って $-8.4 < \Delta S_{\beta-\theta} < 0 \text{ J/T}\cdot\text{mol}$ 、気体定数で規格化すると $-1.0R < \Delta S_{\beta-\theta} < 0$ と見積もれる。ここから、 β 相に比べ θ 相のエントロピーは小さいことがわかる。これは β 相の方が α 相に比べてエントロピーが大きいことを考慮すると自然な結論と言える。参考のため、 $\beta-\gamma$ 相転移で報告されているエントロピー差 $\Delta S_{\beta-\gamma} = +17.0 \text{ J/T}\cdot\text{mol} = +2.04R$ と比較すると [68]、 $\beta-\theta$ 相転移とは符号が異なることがわかる。これは β 相に比べて、高温相の γ 相は高いエントロピーを有し、低温強磁場相の θ 相は低エントロピーの状態にいることを意味している。したがって、 θ 相と γ 相はエントロピーの観点から明確に区別される。

ここまでの各相のエントロピーの関係を、 $\alpha-\beta-\theta$ 相平衡、 $\beta-\gamma-\theta$ 相平衡についてまとめると以下のようなになる。

- $S_\alpha \sim S_\theta < S_\beta$; $|\Delta S|_{\alpha-\theta} < 0.13R$ 、 $\Delta S_{\alpha-\beta} = 0.472R$
- $S_\theta < S_\beta \ll S_\gamma$; $0 < \Delta S_{\theta-\beta} < 1.0R$ 、 $\Delta S_{\beta-\gamma} = 2.04R$

固体酸素各相のエントロピーの相対関係は $S_\alpha \sim S_\theta < S_\beta \ll S_\gamma$ と得られる。低温相である α 相、 θ 相が低エントロピー相に分類されることがわかる。 γ 相は分子回転の自由度が残るプラスチック相であるために、他の相に比べて高エントロピー相となっている。従って、 θ 相においても α 相、 β 相と同様に分子回転の自由度は凍結していると考えられる。

ここで得られたエントロピーの関係から、測定では観測されなかった $\gamma-\theta$ 相境界について推察することができる。 $\Delta S_{\theta-\gamma} > \Delta S_{\beta-\gamma} = 2.04R$ であることから、この相転移は巨大なエントロピー変化を伴う一次相転移であると考えられる。また、第4章の磁化測定の結果からわかるように 120 T を超える磁場領域で γ および θ 相の磁化はほぼ飽和するため、 $\Delta M \sim 0$ と期待される。従って $\gamma-\theta$ 相境界の傾きは $(dT/dB)_{\theta-\gamma} = 0$ となり、図8.6に示すように、磁場-温度相図上で水平であることが期待される。一巻きコイル法を用いた測定では、パルス磁場発生中に温度を変化させることは困難な

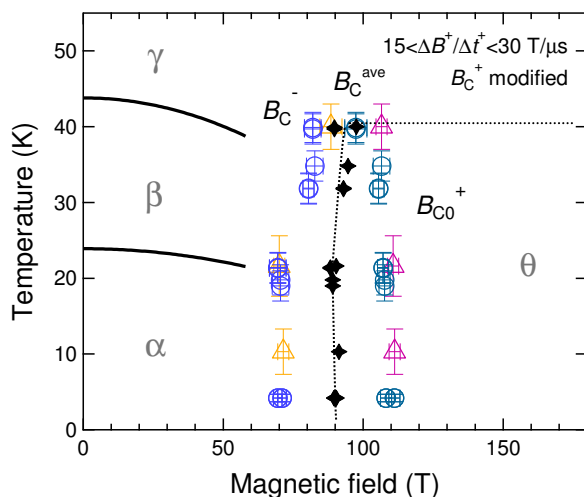


図 8.6: B - T phase diagram of oxygen modified from Fig. 8.5. The γ - θ boundary is added by the dotted line.

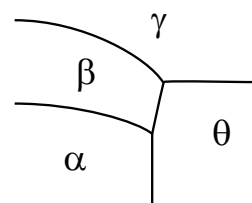


図 8.7: Expected B - T phase diagram of oxygen.

め、実験的に γ - θ 相転移を捉えることは困難と言える。また、ここまでの固体酸素の相図では触れてこなかったが、液体- γ 相境界についても同様の議論から相図上でほぼ水平となり、パルス磁場の測定で検出することは困難である。

8.3 三重点に関する考察

ここまでの相境界の傾きに関する議論から期待される、固体酸素の相図の模式図を図 8.7 に示す。実験的に得られた相図 (図 8.6) と比較して問題となるのが、 α - β - θ 三重点と β - γ - θ 三重点の位置である。特に、図 8.6 において β - γ 相境界を延長しても、 β - γ - θ 三重点は得られそうにない。

相図上における三重点を解釈する上で重要になるのが、断熱過程における β - γ 、 α - β 相転移の扱いである。本研究では以下の 2 通りの仮説を立てた。

1. 試料温度変化仮説。 β - γ 、 α - β 相境界において二相共存が起き、等エントロピー条件のため試料温度が低下する。
2. 準安定相図仮説。 μ s オーダーの磁場掃引のため β - γ 、 α - β 相転移は起きず、準安定相としての θ 相が観測される。

まず仮説 1 の試料温度変化仮説について説明する。第 7 章で見たように、断熱過程で β - γ 相転移が起きた際には、等エントロピー条件を満たすように系の温度が低下しながら二相共存が起きる。磁場が増大するにつれて試料温度は β - γ 相境界に沿うように低下し、徐々に γ 相の割合が増加していく。 α - β 相転移においても同様である。この時、初期温度をそのままプロットした図 8.6 の相図は不適切であり、各プロットの温度を補正する必要がある。

温度は相境界を沿うように低下するため、相平衡が起きる測定条件においては、最終的に全て三重点へと導かれることになる。相転移が起きた時にだけ試料温度が変化するため、相境界をまたぐ可能性のないプロットに関しては補正の必要性は無い。ここで、初期温度が $T_{\beta-\gamma} = 43.8$ K、 $T_{\alpha-\beta} = 23.9$ K に極めて近い際には、温度低下の途中で相転移が完了する可能性がある。相転移が完了した際にはその時点で温度低下は止まる。ここで、実際に図 8.6 で用いたプロットで相転移が完了する可能性に

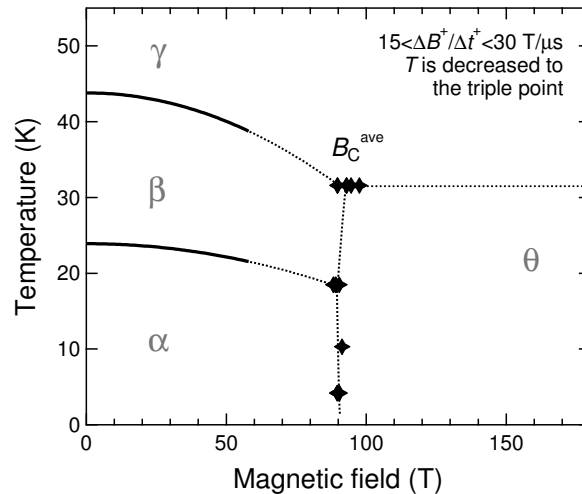


図 8.8: B - T phase diagram of oxygen for the scenario 1 modified from Fig. 8.6. The extrapolated β - γ and α - β phase boundaries are shown by dotted curves. The temperatures of B_C^{ave} are decreased to the triple points if they go through the boundaries.

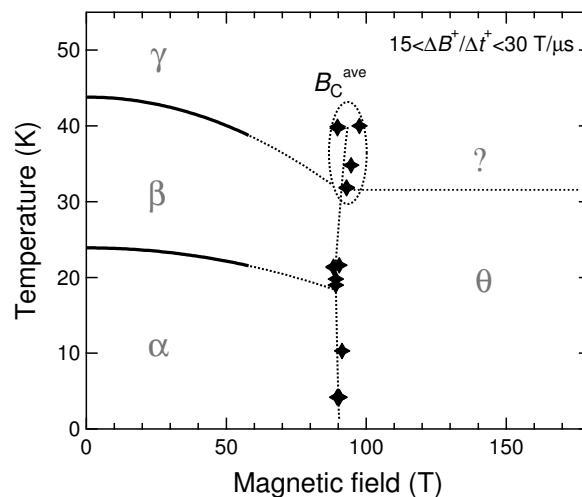


図 8.9: B - T phase diagram of oxygen for the scenario 2. The extrapolated β - γ and α - β phase boundaries are shown by dotted curves. The dotted circle indicates the metastable phase boundary.

ついて第 8 章で議論した見積もりを行うと、相転移が完了するためには 100 T 以上の磁場が必要となり、先に三重点へと到達することがわかる。従って、図 8.6 上の相平衡が起きる測定条件のプロットは、全て三重点向かって温度低下すると考えれば良い。上述のように温度を補正した相図を図 8.8 に示す。

次に仮説 2 の準安定相図仮説について説明する。図 8.6 において、黒実線で示した β - γ 、 α - β 相境界は非破壊パルスマグネットで観測したものであり、一卷きコイル法と比べてパルス磁場の時間幅にして 5000 倍 ($35 \text{ ms} / 7 \mu\text{s}$) もの違いがある。一卷きコイル法では、磁場発生時間幅が短いことヒステリシスループも大きくなることが考えられる。この時、磁場温度相図上で相転移条件を満たしたとしても相転移が起きない、すなわち準安定状態として相転移前の状態を保つ可能性がある。 α - θ 相転移においてヒステリシスループの幅は 50 T にも及ぶため、同程度のヒステリシスループが β - γ 、 α - β 相転移で起きたとしてもおかしくはない。仮に一卷きコイルの時間スケールにおいて、

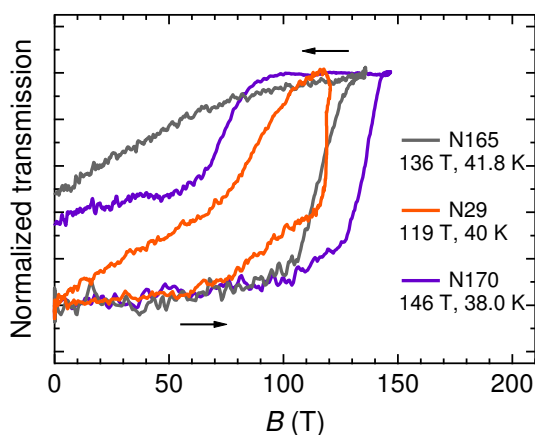


図 8.10: Normalized transmission intensity of β phase taken from Fig. 5.23.

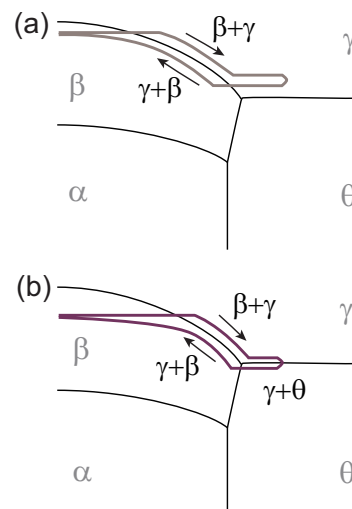


図 8.11: Pathes of the measurements N165 (a) and N170 (b) in B - T plane.

β - γ 相転移が起きるよりも速く β - θ 相転移が起きる場合、図 8.6 中のプロットは温度補正をする必要は無く、そのまま準安定相境界として残すことができる。

仮説 2 の場合の相図を図 8.9 に示す。"?"で示した領域は準安定領域で、本来 γ 相が出現する領域だが、パルス磁場の時間スケールの問題で θ 相が出現している。その他の相境界は仮説 1 の相図 (図 8.8) と同様である。

仮説 1 と仮説 2 のどちらが正しいかを検証するために、実際の測定結果に着目してみる。磁化測定に比べて、磁気光吸収スペクトル測定では透過光強度の変化が劇的に変化するため、相転移の検出感度が高い。そこで、議論には第 5 章で行った磁気光吸収スペクトル測定の結果を用いる。特に γ 相と θ 相は β 相に比べて透過光強度が大きいため、これらの相転移に着目する。

図 8.10 に、 $T_{\beta-\gamma}$ 近傍における固体酸素 β 相の透過光強度の磁場依存性を示す。ただし透過光強度は最大値と最小値が一致するように規格化されている。40 K 以下の測定結果、N29 と N170 では磁場の上昇過程と下降過程の両方において、鋭い透過光強度の異常が観測された。一方で 41.8 K における測定結果、N165 では磁場上昇過程のみにおいて異常が観測されており、磁場下降過程では徐々に透過光強度が減少する様子が観測されている。これらの測定結果が β - θ 相転移に由来するものなのか、それとも β - γ 相転移に由来するものなのかが論点となる。

まず N165 の測定結果で、磁場下降過程において徐々に透過光強度が減少する測定結果は γ - β 相転移に由来すると考えるのが自然である。仮説 1 と仮説 2 の両方において、 β - θ 相境界は磁場-温度相図上でほぼ垂直であり、 β - θ 相転移が磁場頂上からゼロ磁場までかけて徐々に進行することは有り得ない。また初期温度 41.8 K であれば、100 T 程度の磁場印加で、断熱過程においても β - γ 相転移が完了する可能性がある。従って、N165 の測定結果は β 相と γ 相の間の相転移で説明できると考えられる。これは仮説 1 を支持する。

一方で図 8.10 の測定結果では、いずれも 100 T までの磁場領域で β - γ 相境界を通過するにもかかわらず、磁場上昇過程でそれに対応する異常は観測されていない。(N29 は他の結果に比べ 5 倍程度拡大しているため、70 T 付近の異常はノイズと解釈した。) 仮に β - γ 相転移が起きた際には徐々に γ 相の割合が増加するため、N165 の磁場下降過程の様に、連続的に透過光強度が増加することが期待される。これは一見すると β - γ 相転移が起きていないことを意味しており、仮説 2 を支持する。

しかしながら、透過光強度はあくまで多結晶粒界の光散乱強度を反映するため、その解釈は単純ではない。仮に $\beta-\gamma$ 相転移が一部起きたとしても、光路内に β 相が残っている限り光散乱が起きるため、透過光強度が増加することは無い。すなわち、相転移が一部起きているにもかかわらず、実験的に観測できていない可能性がある。従って、磁場上昇過程の転移が急峻であるとの理由だけからは、N29とN170における $\beta-\gamma$ 相転移を否定することはできない。

仮説1と仮説2を比較する上で良い材料となるのが、図8.10において最大磁場の近いN165とN170の測定結果である。N165は41.8 K、N170は38.0 Kであり、いずれも $\beta-\gamma$ 相境界を通過する。仮説2が正しければ $\beta-\gamma$ 相境界の存在は無視できるため、N165とN170の両方の測定結果は準安定相境界に支配され、 $\beta-\theta$ 相転移のみで説明できるはずである。しかしながら、N165の測定結果は磁場下降過程で γ 相の出現を示唆しており、 $\beta-\gamma$ 相境界が機能していることを示している。従って、仮説2よりは仮説1の方がより適当であると結論できる。N170の測定結果で γ 相の存在が顕にならないのは、磁場によって出現した γ 相の割合が小さいためと解釈できる。

N165の測定結果において、磁場上昇過程では不連続に透過光強度が増加するのに対し、磁場下降過程では連続的に増加しており、非対称な挙動である。これに関しては、一種の磁場中冷却のような影響が考えられる。すなわち、一旦 γ 相が出現した後、 $\gamma-\beta$ 相転移が進行する際にドメイン方向が揃いながら β 相の割合が増加する状況が考えられる。この場合、ドメインが乱雑な時よりも光散乱による影響が小さくなることが期待できる。そのため、透過光強度は急峻に変化すること無く、 β 相の出現に伴って連続的に減少することが考えられる。

ここまでの議論から推測される、N165とN170の磁場-温度相図上における経路を図8.11に示す。N165では、 $T_{\beta-\gamma}$ 近傍から測定を開始するため、100 T付近で $\beta-\gamma$ 相転移は完了し、 θ 相が出現することはない。しかしながらN170では $\beta-\gamma$ 相平衡を保ったまま $\beta-\gamma-\theta$ 三重点に入り、最終的に $\beta-\theta$ 相転移が実験的に観測される。磁場下降過程においても三重点を通過する際に $\theta-\beta$ 相転移が起き、その後ゼロ磁場まで戻る。

$\alpha-\beta$ 相転移においても、仮説1と仮説2に関して同様の議論を行うべきだが、この二相間の相転移は磁化測定にも磁気光吸収スペクトル測定にも顕著な異常が観測されないため、実験的に結論を出すことはできない。しかしながら、 $\alpha-\beta$ 相転移は二次相転移に近い一次相転移であることから予想されるように、 $\beta-\gamma$ 相転移に比べ短い時間で完了することが期待される。従って、 $\beta-\gamma$ 相転移が起きる時間スケールであれば、 $\alpha-\beta$ 相転移も同様に完了する。以上から、 $\alpha-\beta$ 相転移に関しても、相境界を通過した際には三重点へと向かうように温度減少が起きることが予想される。

以上の議論をまとめると、最終的に仮説1(図8.8)の相図が最も合理的であると考えられる。これは模式的に示した固体酸素の相図(図8.7)と良く一致しており、熱力学的に矛盾の無い相図と言える。 $\gamma-\theta$ 相境界の温度は $T_{\gamma-\theta} \sim 31$ Kと得られる。すなわち、強磁場領域においては、およそ31 Kで分子軸が秩序してプラスチック-固体相転移($\gamma-\theta$)が起きる。これは固体窒素におけるプラスチック-固体相転移温度($\beta-\alpha$ transition of solid N_2)の36 K [104]と比較的近い値である。従って、典型的な分子性結晶のエネルギースケールの観点から見ても矛盾が無いことがわかる。

第 9 章

結論

本研究では液体および固体酸素の磁場–温度相図を解明するために、100 T 以上の超強磁場下における磁化測定および磁気光吸収スペクトル測定を行った。固体酸素の低温相である α 相および β 相に 120 T 以上の超強磁場を印加した際に、現在までに知られていない新規な相が出現することが明らかになった。本研究ではこの新規な相を、固体酸素の 8 番目の相として θ 相と呼ぶことにした。本章ではまず θ 相の測定結果をまとめ、そこから期待される物性について本研究の結論を述べる。最後に本研究によって明らかになった事柄と、今後明らかにしていくべき問題を述べて本論文の結びとする。

9.1 θ 相に期待される物性

まず、本研究で得た最も合理的と考えられる固体酸素の磁場–温度相図を図 9.1 に示す。磁場–温度平面上における θ 相の出現領域は、 $B > 90$ T、 $T < 31$ K である。 α – θ 、 β – θ 相転移はいずれも大きなヒステリシスを伴う一次相転移である。またエントロピーに関する議論から γ – θ 相境界も巨大なエントロピー変化を伴う一次相転移であることが導かれた。これら 4 つの固体相のエントロピーの相対関係は、相境界の傾きに関する議論から、 $S_\alpha \sim S_\theta < S_\beta \ll S_\gamma$ と導かれた。

θ 相のエントロピーは α 相と同程度であり、プラスチック相である γ 相に比べ十分小さい。 γ 相に

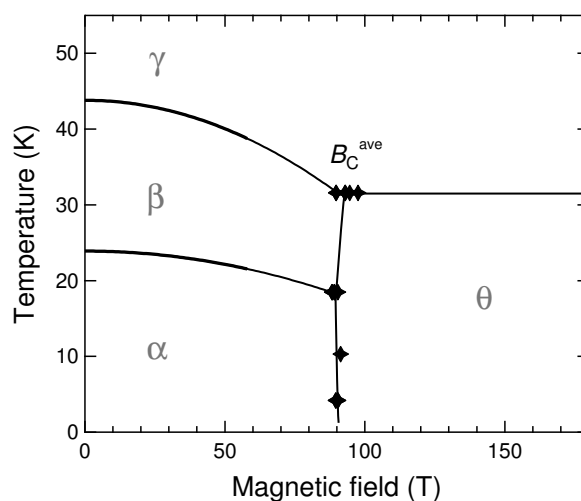


図 9.1: Proposed B - T phase diagram of solid oxygen. The data plots are taken from Fig. 8.8.

おける大きなエントロピーが分子回転の自由度に起因することから、 θ 相において分子回転は止まっていることが期待される。これは相図上で θ 相が低温相として存在することを考慮すると自然な結論といえる。熱力学第三法則からも、極低温に向かうにつれて全ての自由度は凍結し、エントロピーもゼロに向かうことが期待されるが、 θ 相において分子回転が静止しているという結論はこれと矛盾しない。

次に、一卷きコイル法を用いた磁化測定から導かれた θ 相の物性についてまとめる。本研究では磁場誘起の $\alpha-\theta$ 、 $\beta-\theta$ 相転移が観測され、いずれもヒステリシスを伴う磁化の飛びが観測された。従って、 θ 相の磁化率は α 相および β 相に比べて大きいことがわかる。これは第2章で述べた磁場誘起分子再配列機構による強磁場相の予想と矛盾しない。すなわち、 α 相および β 相においては最近接分子間の配列はH型ジオメトリの関係にあり、強い反強磁性相関があるのに対して、 θ 相においては反強磁性相関が抑制されるような分子配列が実現していると考えられる。ただし、 θ 相において磁化が飽和しているかどうかは、現在までに得られている測定結果から結論を述べることは難しい。

次に、一卷きコイル法を用いた磁気光吸収スペクトル測定から導かれる、 θ 相の物性についてまとめる。磁化測定と同様に、ヒステリシスを伴う $\alpha-\theta$ 、 $\beta-\theta$ 相転移が観測された。相転移の際には二分子吸収遷移に由来する光吸収が消滅すると同時に、透過光強度の急増が観測された。二分子吸収の消滅は、磁化測定で観測された磁化の急増から説明できる。すなわち、酸素分子のスピンが外部磁場により強制的に一方に揃えられた際、酸素分子は全スピンをゼロにするようなペアを形成できなくなる。この際、電気双極子遷移の選択則から二分子吸収遷移は禁制になる。従って、相転移の際に二分子吸収が消滅したことは、磁化測定で観測された磁化の急増とコンシステントである。

一方で透過光強度の急増に関しては、固体酸素の結晶構造の変化に由来していると考えられる。本研究で用いられた固体酸素 α 相と β 相はいずれも多結晶である。 α 相 (monoclinic, $C2/m$) と β 相 (rhombohedral, $R\bar{3}m$) はいずれも分子軸が c 軸方向に秩序しており、誘電率ひいては屈折率に異方性が存在する。多結晶試料において結晶粒の配向はランダムであり、粒界において屈折率の不整合が生じる。屈折率の不整合は入射光を散乱する大きな要因となる。一方で γ 相 (cubic, $Pm\bar{3}n$) の多結晶においては光散乱の影響は小さいことが分かっている。これは γ 相が等方的な結晶構造を有するため、屈折率も同様に等方的であり、多結晶粒界における光散乱が抑制されるためと理解できる。このように固体酸素の多結晶試料における光散乱強度は、各相の屈折率の異方性を強く反映する。 θ 相において光散乱が抑制されるという実験事実は、 θ 相が等方的な屈折率、すなわち等方的な結晶構造を有することを示唆している。結晶学的に等方的な結晶構造とは、 θ 相が立方晶に分類されることを強く示唆する。

ここまでの議論から期待される θ 相の特徴を以下にまとめる。

1. 分子回転が止まっている低エントロピー相
2. 比較的高い磁化率を有する強磁場相
3. 等方的な屈折率を有する立方晶

ここからは θ 相が取りうる結晶構造について考察する。まず典型的な直線分子に関して、過去に報告されている立方晶の具体的な結晶構造に着目する。具体的には N_2 、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 N_2O 、 CO 、 CO_2 に関して報告されている結晶構造を議論の対象とした [104–109]。これらはファンデルワールス力を主な凝集力としている分子性結晶であり、固体酸素の結晶構造を考察する上で良い比較対象と言える。ただし、高圧領域で原子乖離しているもの (monatomic metallic state of iodine, $Fm\bar{3}m$ [108]) やポリマー化しているもの (polymeric nitrogen [110], polymeric carbon monoxide and dioxide [105])

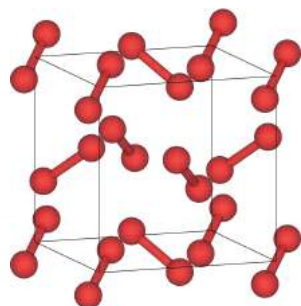


図 9.2: $Pa\bar{3}$ cubic structure.

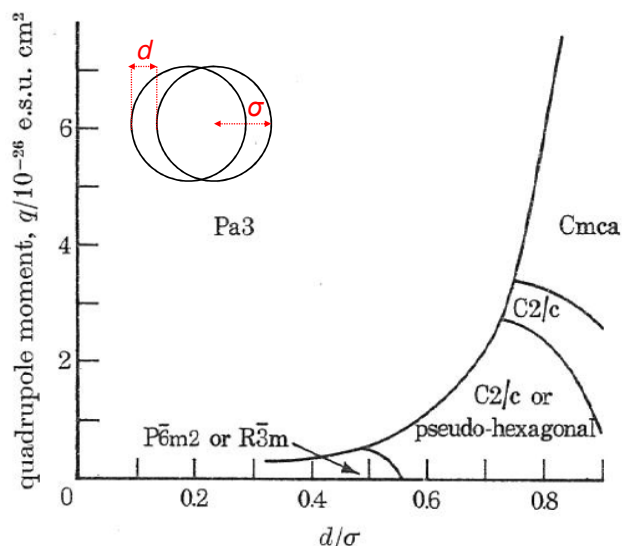


図 9.3: Phase diagram of diatomic molecular solid as a function of d/σ and q [111].

は考慮しない。これらの分子性結晶の中で立方晶として報告されている構造は $Pa\bar{3}$ (α - N_2 、 N_2O 、 CO_2)、 $P2_13$ (α - CO)、 $Pm\bar{3}n$ (δ - N_2 、 β - F_2) の3種類しかない。ただし、 $P2_13$ と $Pa\bar{3}$ は実質同じ構造であり、 CO 分子に反転対称性が無いために低対称の空間群に属している。また、 $Pm\bar{3}n$ は固体酸素 γ 相の結晶構造であり、分子回転の自由度があるため、 θ 相の結晶構造の候補として考える必要が無い。従って、他の分子性結晶の例から θ 相の結晶構造の候補として挙げられるのは、 $Pa\bar{3}$ のみである。

図 9.2 に $Pa\bar{3}$ の結晶構造を示す。この結晶構造は大気圧下において、 N_2 ($0\text{ K} < T < 36\text{ K}$)、 N_2O ($0\text{ K} < T < 182\text{ K}$)、 CO_2 ($0\text{ K} < T < 217\text{ K}$)、 CO ($P2_13$, $0\text{ K} < T < 62\text{ K}$) が示す結晶構造である [104]。いずれも低温領域で出現することから、この結晶構造が分子性結晶において本質的に安定な構造であることが伺える。従って、強磁場低温相である θ 相の結晶構造の候補として適切と言える。

直感的に考えて、 $Pa\bar{3}$ はファンデルワールス相互作用と電気四重極子相互作用の二つの観点から有利な結晶構造である。例えば、 $Pa\bar{3}$ の各サイトを球状分子で置き換えると最密充填構造である面心立方格子が得られることがわかる。最密構造はファンデルワールス相互作用による安定化エネルギーを最大にするため、 $Pa\bar{3}$ は多くの直線分子にとって最安定パッキング構造となる。また $Pa\bar{3}$ は最近接分子間の頭部と腹部（分子先端と中央）を近づける配列を取っており、電気四重極子相互作用の観点からも安定な結晶構造である。

ここで、図 9.3 に直線分子の偏心度 (d/σ) と四重極子モーメント (q) をパラメータとした最安定結晶構造に関する単純なモデル計算の結果を示す [111, 112]。このモデル計算ではダンベル型の分子形状を仮定し、原子間距離を d 、原子のハードコア半径を σ とし、無次元の分子形状因子として d/σ を導入している（図 9.3 の挿絵参照）。従って、 $d/\sigma = 0$ は完全に球状の分子、 d/σ が大きいほど一軸に引き伸ばされた直線分子に対応している。 $Pa\bar{3}$ は大半の領域で最安定構造に対応していることがわかる。また、電気四重極子モーメントが大きく、球形に近い分子ほど $Pa\bar{3}$ 構造が好まれる傾向は先に述べた直感と一致している。酸素分子の場合 $d/\sigma = 0.397$ 、 $q = -0.39/10^{-26}\text{ esu cm}^2$ 程度が期待され [111]、このモデル計算からは $Pa\bar{3}$ (cubic)、 $P\bar{6}m2$ (hexagonal)、 $R\bar{3}m$ (trigonal, β - O_2) が候補の結晶構造となる。従って、定量的観点からも固体酸素は $Pa\bar{3}$ の結晶構造を取りうるということがわかる。

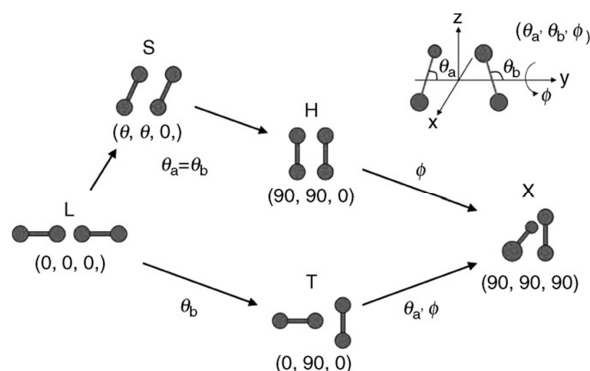


図 9.4: Schematic definition of the molecular alignments [22].

次に $Pa\bar{3}$ の構造について、最近接分子配列の観点から磁化率の考察を行う。 $Pa\bar{3}$ において二つの最近接分子を取り出すと、分子間の並進ベクトルは、例えば $\vec{e} = 1/\sqrt{2}(1\ 1\ 0)$ で定義できる。この時、二つの分子の配向方向はそれぞれ、 $\vec{r}_1 = 1/\sqrt{3}(1\ 1\ 1)$ 、 $\vec{r}_2 = 1/\sqrt{3}(1\ -1\ 1)$ である。二分子間のジオメトリは図 9.4 のように、並進ベクトルと分子のなす角 (θ_a , θ_b)、並進ベクトルに垂直な面に正射影した際の分子の相対角 (ϕ) を用いて定められる。先述した $Pa\bar{3}$ の最近接分子間は (θ_a , θ_b , ϕ) = (35.26°, 90°, 54.67°) で定義される。これは X 型ジオメトリと T 型ジオメトリの中間に対応している。現在までに知られている固体酸素各相は、全て最近接分子配列が H 型ジオメトリの結晶構造を有している。H 型ジオメトリは酸素分子間の重なり積分を最大化する分子配列であることから、相対的に $Pa\bar{3}$ における反強磁性相関は他の固体酸素相と比べて弱くなっていることが期待される。ただし、この分子ジオメトリにおける交換相互作用定数 J の計算結果は文献に記述されておらず [26, 27, 29, 113, 114]、定量的にどの程度弱くなるかは不明である。いずれにせよ、磁化率の観点から見ても $Pa\bar{3}$ は θ 相の結晶構造として有力といえる。

以上の議論から、本研究では θ 相の結晶構造として $Pa\bar{3}$ を提案する。 $Pa\bar{3}$ は多くの直線分子にとって最安定な構造であり、固体酸素 θ 相の実験結果も矛盾なく説明できると考えられる。ただし、 $Pa\bar{3}$ はあくまで有力な候補であり、結晶構造を証明するためには今後の研究で実験的に検証する必要がある。具体的には、超強磁場と放射光 X 線を組み合わせた構造解析が考えられる。しかしながら、このような測定は現存する実験施設では不可能であり、今後の技術発展に期待するしかない。

最後に、理論計算の観点からも θ 相の結晶構造を決定することが難しいことを述べる。これは通常の LDA (Local Density Approximation) 計算では基底状態しか取り扱えず、励起状態間の相互作用であるファンデルワールス力を取り入れることが原理的に不可能なためである [115]。そのため、第一原理計算では θ 相の結晶構造はおろか、ゼロ磁場で最安定の α 相の結晶構造すら正確に再現することはできない。ファンデルワールス結晶に対する第一原理計算の技術は発展途上にあり [116, 117]、今後の発展次第では固体酸素の結晶構造を精度よく決定できるようになるかもしれない。

9.2 本研究のまとめと展望

本研究から明らかになったこと

固体酸素 θ 相の発見以外に、本研究では以下のことが明らかになった。

固体酸素の磁場誘起相転移におけるヒステリシスロスの影響

$\alpha - \theta$ 、 $\beta - \theta$ 相転移においてヒステリシスロスの影響が無視できないことが明らかになった。このヒステリシスロスが原因で、 θ の出現後に温度上昇が起こるために、磁化曲線や光吸収スペクトルが磁場印加前と一致していない。これらが一致しない原因として準安定相が出現している可能性もあったが、ヒステリシスロスによる発熱の観点から全て矛盾なく説明できた。またヒステリシスロスの大きさは、それぞれの磁化曲線のヒステリシスループの面積から定量的に見積もることができた。

これに付随して、固体酸素以外にも適用できる、一卷きコイル法と組み合わせたヒステリシスロスの測定手法を開発した。この手法では、一卷きコイル法による磁場発生が μs オーダーであるために断熱過程に見なせることと、試料体積が十分大きければ磁場発生直後の数秒間は試料温度が変化しないことを利用している。一般に、一次相転移が起きた際には散逸が存在し発熱が生じることから、ヒステリシスロスを測定することは相転移の有無やその次数に関して重要な情報となり得る。

$\alpha - \theta$ 相転移の磁場掃引速度依存性

$\alpha - \theta$ 相転移の磁場掃引速度依存性において、磁場上昇過程と下降過程に大きな差異があることが明らかになった。磁場掃引速度が速くなる程、上昇過程の相転移磁場は大きくなるのに対し、下降過程では相転移磁場はほとんど変化しない。本研究では、この非対称性の起源として、構造相転移の核生成過程がメモリー効果によって短縮される可能性を指摘した。一般に分子性結晶の構造緩和時間は長く、仮に $\alpha - \theta$ 相転移が完了したとしても、局所構造として α 相が一部残っている可能性がある。相転移の律速段階が核生成過程にあると仮定すると、結晶核が残っていれば相転移に要する時間は短縮されることになる。また、本研究から得られた相転移磁場の磁場掃引速度依存性を用いて、磁場上昇過程における相転移磁場の補正を行った。

断熱磁化過程における液体および固体酸素各相の温度変化

液体および固体酸素各相の断熱下磁気熱量効果測定を行い、試料温度の磁場依存性を明らかにした。磁場誘起相転移が起こらない限り、56 T までの領域で温度変化は小さく、磁場-温度相図を作成する上で考慮する必要はないことが明らかになった。また常磁性の液体および γ 相は磁場の増大にともなって温度上昇するのに対し、反強磁性相関の強い β 相と α 相は温度降下することが明らかになった。前者は典型的な常磁性体の磁気熱量効果から理解できる。後者は外部磁場の印加によって格子振動に関する素励起 (libron, phonon) のエネルギーが低下することが理論的に指摘されており、これら素励起の状態数が増えるために温度が低下すると説明できる。

$\beta - \gamma$ 、 $\alpha - \beta$ 相境界の磁場依存性

断熱下の磁気熱量効果測定から、56 T までの $\beta - \gamma$ 、 $\alpha - \beta$ 相境界の磁場依存性を明らかにした。過去にこれら相境界の磁場依存性に関して、実験的な報告は無い。また、これらの磁場誘起相転移も

初めての観測である。過去にパルス磁場を用いた測定でこれらの相転移が観測されなかったのは、パルス磁場の時間幅が短いために断熱過程であったことに由来する。断熱過程の際に系のエントロピーを保存する必要があるが、 $\beta-\gamma$ 、 $\alpha-\beta$ 相転移は潜熱を伴う一次相転移であり、これらの相境界を水平に横切ることが出来ない。実際には系のエントロピーを保存するように試料の温度降下が起き、二相共存しながら相転移は徐々に進行する。本研究では、二相共存に伴う温度降下のヒステリシスから $\beta-\gamma$ 、 $\alpha-\beta$ 相境界の磁場依存性を決定した。また、エントロピーに関する等式から、二相共存が終わり相転移が完了するのに必要な磁場を見積もった。

$\alpha-\beta$ 相転移の回数に関する議論

断熱下磁気熱量効果の測定結果から、 $\alpha-\beta$ 相転移の回数に関する議論を行った。典型的な一次相転移と二次相転移の例と固体酸素の測定結果を比較したところ、 $\alpha-\beta$ 相転移は一次と二次の両方の特徴を備えていることが明らかになった。この実験事実は先行研究による報告と一致している。温度変化にヒステリシスがあることから、本研究では二次に近い一次相転移と結論した。考えられる起源を候補として挙げたが、どの要因が支配的かは現在のところ結論できない。

今後明らかにすべき問題

本研究から派生した、今後明らかにすべき問題を下記に示す。

θ 相における磁化の飽和

本研究から $\alpha-\theta$ 、 $\beta-\theta$ 相転移において磁化の飛びが観測された。しかしながら、 θ 相において磁化が飽和しているかどうかについては、実験精度の問題から現段階では結論を出すことが出来なかった。 θ 相において磁化が飽和しない可能性として、酸素分子の磁気異方性と磁気双極子相互作用の問題が挙げられる。酸素分子は分子軸と垂直な面内に磁化容易面があり、そのエネルギースケールは一分子あたりおよそ 6 K と言われている。磁気異方性に関するエネルギー利得を最適化するためには、立方晶の θ 相から再度、結晶構造の対称性を下げる必要がある。また磁化が完全に飽和した際、磁気双極子相互作用には異方性があるため、結晶構造にも異方性が出る可能性がある。ただし、磁気双極子相互作用の異方性エネルギーは一分子あたり 10^{-1} K のオーダーである。

γ 相の磁場誘起相転移

本研究から α 相および β 相に磁場を印加した際、強磁場相への磁場誘起相転移が観測された。しかしながら、 γ 相に磁場を印加した際の相転移の有無に関して、本研究では結論を出すことができなかった。実験事実としては、最大磁場が 68 T 以上の磁気光吸収スペクトル測定の結果には全て、透過光強度に異常が観測されている。ただし、異常が観測されるタイミングは磁場発生終了後であることから、ここから相転移に関する因果関係を導き出すことは難しい。最大磁場を大きくすると異常が観測されるタイミングは磁場発生中になるが、その挙動は再現性に乏しく、原因の解明には至らなかった。仮に相転移に関する臨界磁場が 68 T 付近に存在する場合、非破壊型のパルス磁場でも十分にアクセス可能な磁場領域であるため、多彩な測定手法の適用が考えられる。例えば、比熱測定や、超音波測定では自由エネルギーの二回微分に対応する物理量の情報が得られるため、より高精度に相転移を検出できると考えられる。

液体酸素の磁場誘起相転移

本研究では液体酸素に関しても磁場誘起相転移の有無に関して検証を行った。液体酸素においても、H型ジオメトリの局所構造が存在することが指摘されており、分子再並列機構による磁場誘起相転移の可能性がある。実験的には磁気光吸収スペクトルの解析の結果、最大磁場が126.6 T以上の時に、二分子吸収遷移の磁場依存性にヒステリシスが観測された。しかしながら、実験精度の問題から現段階においては液体酸素の磁場誘起相転移の有無に関して結論を述べることはできない。

付録 A

測定条件表

No.	Y	M	D	System	Coil	Charge	B_{Max}	T	Phase	Measurement	Memo
N1	2011	5	20	HSTC-AB	10Φ	40 kV					Practice
N2	2011	5	30	HSTC-AB	10Φ	40 kV	140 T		liq.	STR, RS00, 01	Practice
N3	2011	6	17	HSTC-AB	14Φ	40 kV	83 T		liq.	STR, RS00, 01	Explosion
N4	2011	7	13	HSTC-AB	16Φ	32 kV	90 T		liq.	STR, RS00, 01	Miss
N5	2011	7	20	HSTC-AB	14Φ	32 kV	101 T		liq.	STR, RS00, 01	Miss
N6	2011	7	22	HSTC-AB	14Φ	35 kV	112 T		liq.	STR, RS00, 01	Evaporation?
N7	2011	7	25	HSTC-AB	14Φ	38 kV	97 T		liq.	STR, RS00, 01	
N8	2011	7	26	HSTC-AB	14Φ	32 kV	106 T		liq.	STR, RS00, 01	Miss
N9	2011	8	4	HSTC-AB	14Φ	35 kV	103 T		γ	STR, RS00, 01	Miss
N10	2011	8	5	HSTC-AB	14Φ	35 kV	103 T		liq.	STR, RS00, 01	Miss
N11	2011	8	8	HSTC-AB	12Φ	32 kV	114 T		β or γ	STR, RS00, 01	Miss
N12	2011	8	10	HSTC-AB	12Φ	32 kV	102 T		liq.	FR	Miss
N13	2011	8	11	HSTC-AB	12Φ	32 kV	110 T		liq.	FR	Miss
N14	2011	8	11	HSTC-AB	12Φ	32 kV	95 T		liq.	FR	Miss
N15	2011	8	12	HSTC-AB	12Φ	32 kV	115 T		liq.	FR	Miss
N16	2011	8	12	HSTC-AB	12Φ	32 kV	115 T		γ	FR	T?
N17	2011	11	17	HSTC-A	16Φ	45 kV	79 T		γ	MGN	Miss
N18	2011	11	17	HSTC-A	16Φ	45 kV	79 T		γ	MGN	Miss
N19	2011	11	18	HSTC-A	14Φ	45 kV	88 T		β	MGN	Miss
N20	2011	11	21	HSTC-A	14Φ	45 kV	87 T		β	MGN	Miss
N21	2011	11	21	HSTC-A	14Φ	45 kV	89 T		β	MGN	Miss
N22	2011	11	22	HSTC-A	14Φ	45 kV	87 T		Bkank	MGN	Miss
N23	2011	12	7	HSTC-A	10Φ	40 kV	110 T		α	STR, RS00, 01	Type1 emission
N24	2011	12	7	HSTC-A	10Φ	40 kV	112 T		β	STR, RS00, 01	Type2 emission
N25	2011	12	8	HSTC-A	10Φ	40 kV	117 T		β	STR, RS00, 01	Type2 emission
N26	2011	12	8	HSTC-A	10Φ	40 kV	115 T		α	STR, RS00, 01	Type2 emission
N27	2012	1	6	HSTC-A	10Φ	45 kV	119 T		α	STR, RS00, 01	Type2 emission
N28	2012	1	6	HSTC-A	10Φ	45 kV	116 T		α	STR, RS00, 01	Type2 emission
N29	2012	1	10	HSTC-A	10Φ	45 kV	119 T		β	STR, RS00, 01	Type2 emission
N30	2012	1	10	HSTC-A	10Φ	40 kV	113 T		α	STR, RS00, 01	Type1 emission
N31	2012	1	11	HSTC-A	10Φ	45 kV	124 T		Blank	STR, RS00, 01	Blank
N32	2012	1	12	HSTC-A	10Φ	45 kV	127 T		α	STR, RS00, 01	Type1 emission, Dark
N33	2012	2	6	HSTC-A	10Φ	40 kV	111 T		??	STR, RS00, 01	Miss
N34	2012	2	6	HSTC-A	10Φ	40 kV	113 T		liq.	STR, RS00, 01	Evaporation?, T?
N35	2012	2	7	HSTC-A	10Φ	40 kV	111 T		β	STR, RS00, 01	T?

No.	Y	M	D	System	Coil	Charge	B_{Max}	T	Phase	Measurement	Memo
N36	2012	2	7	HSTC-A	10Φ	40 kV	114 T	64 K	liq.	STR, RS00, 01	$T?$
N37	2012	2	8	HSTC-A	10Φ	40 kV	108 T	20 K	α	STR, RS00, 01	Noisy
N38	2012	2	9	HSTC-A	10Φ	40 kV	112 T	12 K	α	STR, BS00, 01	Noisy
N39	2012	2	9	HSTC-A	10Φ	40 kV	112 T	11 K	α	STR, BS00, 01	Noisy
N40	2012	2	10	HSTC-A	10Φ	40 kV	114 T	7 K	α	STR, BS00, 01	Noisy
N41	2012	2	13	HSTC-A	10Φ	40 kV	110 T	10 K	α	STR, RS01	
N42	2012	4	3	HSTC-A	10Φ-12	40 kV	105 T	68 K	liq.	STR, RS00, 01	
N43	2012	4	5	HSTC-A	10Φ-12	40 kV	106 T	82 K	liq.	STR, RS00, 01	
N44	2012	4	9	HSTC-A	10Φ-12	40 kV	107 T	89 K	liq.	STR, RS00, 01	Evaporation?
N45	2012	4	10	HSTC-A	10Φ-12	40 kV	105 T	90 K	liq.	STR, RS00, 01	Evaporation?
N46	2012	9	24	HSTC-AB	14Φ	40 kV	117 T	20.0 K	α	STR, RS01	
N47	2012	9	25	HSTC-AB	10Φ	50 kV	187 T	21.6 K	α	STR, RS01	
N48	2012	9	27	HSTC-AB	12Φ	42 kV	143 T	23.5 K	α	STR, RS00	
N49	2012	10	1	HSTC-AB	12Φ	40 kV	137 T	21.0 K	α	STR, RS01	
N50	2012	10	1	HSTC-AB	12Φ	40 kV	138 T	31.4 K	β	STR, RS01	
N51	2012	10	2	HSTC-AB	12Φ	37 kV	129 T	21.6 K	α	STR, RS01	
N52	2012	10	3	HSTC-AB	12Φ	37 kV	129 T	10.3 K	α	STR, RS01	
N53	2012	10	3	HSTC-AB	12Φ	42 kV	144 T	12.6 K	α	STR, RS01	
N54	2012	11	21	VSTC-A	14Φ	40 kV		300 K			
N55	2013	2	27	VSTC-AB	16Φ	38 kV	124 T	4 K	α	MGN	
N56	2013	2	28	VSTC-AB	16Φ	38 kV	124 T	4 K	α	MGN	
N57	2013	3	1	VSTC-AB	16Φ	33 kV	111.4 T	4 K	α	MGN	
N58	2013	3	4	VSTC-AB	16Φ	33 kV	109.3 T	4 K	α	MGN	
N59	2013	4	1	VSTC-AB	16Φ	36 kV	118.6 T	4 K	α	MGN	
N60	2013	4	2	VSTC-AB	16Φ	36 kV	119.4 T	4 K	α	MGN	
N61	2013	4	4	VSTC-AB	16Φ	37 kV	121.5 T	4 K	α	MGN	
N62	2013	4	5	VSTC-AB	16Φ	37 kV	122.2 T	4 K	α	MGN	
N63	2013	4	9	VSTC-AB	16Φ	40 kV	129.6 T	4 K	α	MGN	
N64	2013	4	12	VSTC-AB	16Φ	40 kV	129.1 T	4 K	α	MGN	
N65	2013	4	12	VSTC-AB	16Φ	40 kV	128.8 T	4 K	α	MGN	Same with N64
N66	2013	5	21	HSTC-AB	10Φ	42 kV	168.9 T	11.1 K	α	STR, RS00, 01	
N67	2013	5	22	HSTC-AB	10Φ	48 kV	187.8 T	12.2 K	α	STR, RS00, 01	
N68	2013	5	23	HSTC-AB	9Φ-12	40 kV	167.3 T	20.6 K	α	STR, RS00, 01	
N69	2013	5	24	HSTC-AB	10Φ	48 kV	193.2 T	19.11 K	α	STR, RS00, 01	
N70	2013	6	3	HSTC-AB	10Φ	48 kV	181.8 T	28.3 K	β	STR, RS00, 01	

No.	Y	M	D	System	Coil	Charge	B_{Max}	T	Phase	Measurement	Memo
N71	2013	6	5	HSTC-AB	10Φ	40 kV	157.8 T	83.8 K	liq.	STR, RS00, 01	
N72	2013	6	11	HSTC-AB	10Φ	48 kV	170.4 T	43.5 K	β	STR, RS00, 01	
N73	2013	6	16	HSTC-AB	12Φ	42 kV	147.8 T	16.8 K	α	STR, RS00, 01	
N74	2013	6	17	HSTC-AB	12Φ	42 kV	142.3 T	32.7 K	Solid Ar	STR, RS00, 01	
N75	2013	6	18	HSTC-AB	12Φ	42 kV	145.1 T	20.1 K	Solid Xe	STR, RS00, 01	
N76	2013	8	19	HSTC-AB	8Φ	42 kV	189.7 T	23.3 K	α	STR, RS00, 01	
N77	2013	8	21	HSTC-AB	8Φ	42 kV	205.2 T	21.5 K	α	STR, RS00, 01	
N78	2013	8	26	HSTC-AB	8Φ	45 kV	231.4 T	10.5 K	α	STR, RS00, 01	
N79	2013	10	29	VSTC-A	14Φ	40 kV	107 T	77 K	liq.	MGN	
N80	2013	10	29	VSTC-A	14Φ	40 kV	107 T	77 K	liq.	MGN	
N81	2013	11	5	VSTC-A	14Φ	40 kV	107 T	77 K	liq.	MGN	
N82	2013	11	5	VSTC-A	14Φ	40 kV	107 T	77 K	liq.	MGN	
N83	2013	11	6	VSTC-A	16Φ	38 kV	91.2 T	77 K	liq.	MGN	
N84	2013	11	6	VSTC-A	16Φ	38 kV	91 T	77 K	liq.	MGN	
N85	2013	11	7	VSTC-A	18Φ	32 kV	68.6 T	77 K	liq.	MGN	
N86	2013	11	7	VSTC-A	18Φ	32 kV	68.1 T	77 K	liq.	MGN	
N87	2013	11	8	VSTC-AB	18Φ	32 kV	97 T	77 K	liq.	MGN	
N88	2013	11	8	VSTC-AB	18Φ	32 kV	97.3 T	77 K	liq.	MGN	
N89	2013	11	19	VSTC-A	12Φ	40 kV	124.3 T	77 K	liq.	MGN	
N90	2013	11	19	VSTC-A	12Φ	40 kV	124.1 T	77 K	liq.	MGN	
N91	2013	11	20	VSTC-AB	12Φ	34 kV	144.1 T	77 K	liq.	MGN	
N92	2013	11	20	VSTC-AB	12Φ	34 kV	143.2 T	77 K	liq.	MGN	
N93	2013	11	21	VSTC-AB	12Φ	34 kV	141.5 T	4 K	α	MGN	
N94	2013	11	25	VSTC-AB	12Φ	34 kV	141.5 T	4 K	α	MGN	
N95	2014	1	6	VSTC-A	12Φ	40 kV	120 T	33 K	β	MGN	
N96	2014	1	7	VSTC-A	12Φ	40 kV	118.8 T	50.8 K	γ	MGN	
N97	2014	1	8	VSTC-A	12Φ	40 kV	118.6 T	35.5 K	β	MGN	
N98	2014	1	9	VSTC-A	12Φ	40 kV	120.5 T	64.3 K	liq.	MGN	
N99	2014	1	9	VSTC-A	12Φ	40 kV	120.2 T	64.7 K	liq.	MGN	
N100	2014	1	10	VSTC-A	12Φ	40 kV	119.4 T	77 K	liq.	MGN	
N101	2014	1	10	VSTC-A	12Φ	40 kV	119.3 T	77 K	liq.	MGN	
N102	2014	1	23	VSTC-A	12Φ	40 kV	118.7 T	77 K	liq.	MGN	
N103	2014	1	23	VSTC-A	12Φ	40 kV	118.4 T	77 K	liq.	MGN	
N104	2014	2	5	VSTC-AB	12Φ	34 kV	137.2 T	5.1 K	α	MGN	
N105	2014	2	5	VSTC-AB	12Φ	34 kV	135.8 T	5.3 K	α	MGN	

No.	Y	M	D	System	Coil	Charge	B_{Max}	T	Phase	Measurement	Memo
N106	2014	2	6	VSTC-A	12Φ	40 kV	117.7 T	63 K	liq.	MGN	
N107	2014	2	6	VSTC-A	12Φ	40 kV	118.3 T	62.9 K	liq.	MGN	
N108	2014	2	7	VSTC-A	12Φ	40 kV	117.8 T	68.4 K	liq.	MGN	
N109	2014	2	7	VSTC-A	12Φ	40 kV	118.1 T	67.8 K	liq.	MGN	
N110	2014	2	10	VSTC-A	12Φ	40 kV	119 T	34.2 K	β	MGN	
N111	2014	2	10	VSTC-A	12Φ	40 kV	119.1 T	36.5 K	β	MGN	
N112	2014	2	12	VSTC-A	14Φ	40 kV	101.7 T	77 K	liq.	MGN	
N113	2014	2	12	VSTC-A	14Φ	40 kV	102.7 T	77 K	liq.	MGN	
N114	2014	2	14	VSTC-A	14Φ	40 kV	102.9 T	58.9 K	liq.	MGN	
N115	2014	2	14	VSTC-A	14Φ	40 kV	102.9 T	57.2 K	liq.	MGN	
N116	2014	2	14	VSTC-A	14Φ	40 kV	102.6 T	57 K	liq.	MGN	
N117	2014	2	14	VSTC-A	14Φ	40 kV	102.7 T	57.6 K	liq.	MGN	
N118	2014	2	18	VSTC-A	12Φ	40 kV	121.7 T	61.3 K	liq.	MGN	
N119	2014	2	18	VSTC-A	12Φ	40 kV	121.9 T	60.1 K	liq.	MGN	
N120	2014	2	19	VSTC-A	12Φ	40 kV	120.5 T	56.8 K	liq.	MGN	
N121	2014	2	19	VSTC-A	12Φ	40 kV	121.7 T	54.5 K	liq.	MGN	
N122	2014	2	20	VSTC-A	12Φ	40 kV	121.2 T	45.9 K	γ	MGN	
N123	2014	2	20	VSTC-A	12Φ	40 kV	122.2 T	47.2 K	γ	MGN	
N124	2014	2	24	VSTC-A	12Φ	40 kV	121.3 T	34.8 K	β	MGN	
N125	2014	2	24	VSTC-A	12Φ	40 kV	121.6 T	35 K	β	MGN	
N126	2014	2	25	VSTC-A	14Φ	40 kV	105.7 T	77 K	Delrin	MGN	Delrin in liquid N ₂
N127	2014	3	13	HSTC-AB	14Φ	42 kV	127.2 T	80 K	liq.	STR, RS00, 01	Type I emission, Evaporation?
N128	2014	3	20	HSTC-AB	14Φ	41 kV	121.6 T	80 K	liq.	STR, RS00, 01	Type I emission
N129	2014	4	2	HSTC-AB	14Φ	40 kV	121.7 T	41 K	β	STR, RS00, 01	Type I emission
N130	2014	4	9	HSTC-AB	14Φ	40 kV	122.7 T	47.8 K	γ	STR, RS00, 01	Type I emission
N131	2014	4	10	HSTC-AB	14Φ	40 kV	129.21 T	71.6 K	liq.	STR, RS00, 01	Type I emission
N132	2014	3	15	VSTC-A	12Φ	40 kV	120.2 T	19.8 K	α	MGN	
N133	2014	4	15	VSTC-A	12Φ	40 kV	119.8 T	19 K	α	MGN	
N134	2014	4	16	VSTC-A	12Φ	40 kV	120.9 T	31.8 K	β	MGN	
N135	2014	4	16	VSTC-A	12Φ	40 kV	120.6 T	31.9 K	β	MGN	
N136	2014	4	17	VSTC-A	12Φ	40 kV	120.6 T	39.9 K	β	MGN	
N137	2014	4	17	VSTC-A	12Φ	40 kV	120.4 T	39.7 K	β	MGN	
N138	2014	4	18	VSTC-A	14Φ	36 kV	94.4 T	57.8 K	liq.	MGN	
N139	2014	4	18	VSTC-A	14Φ	36 kV	94.4 T	57.4 K	liq.	MGN	
N140	2014	4	18	VSTC-A	14Φ	40 kV	104.5 T	79.2 K	liq.	MGN	

No.	Y	M	D	System	Coil	Charge	B_{Max}	T	Phase	Measurement	Memo
N141	2014	4	18	VSTC-A	14Φ	40 kV	104.7 T	78.6 K	liq.	MGN	
N142	2014	4	21	VSTC-AB	14Φ	36 kV	129.9 T	9.5 K	α	MGN	
N143	2014	4	21	VSTC-AB	14Φ	36 kV	130.2 T	9.4 K	α	MGN	
N144	2014	4	22	VSTC-A	12Φ	40 kV	120.3 T	21.3 K	α	MGN	
N145	2014	4	22	VSTC-A	12Φ	40 kV	120.7 T	21.4 K	α	MGN	
N146	2014	4	23	VSTC-A	14Φ	40 kV	104.7 T	21.4 K	α	MGN	
N147	2014	4	23	VSTC-A	14Φ	40 kV	104.7 T	21.4 K	α	MGN	
N148	2014	4	24	VSTC-AB	12Φ	34 kV	141.7 T	4 K	α	MGN	
N149	2014	4	24	VSTC-AB	12Φ	34 kV	142.9 T	5.8 K	α	MGN	
N150	2014	5	16	VSTC-A	14Φ	40 kV	106 T	77 K	Solid NO	MGN	
N151	2014	5	16	VSTC-A	14Φ	40 kV	106 T	77 K	Solid NO	MGN	
N152	2014	6	3	HSTC-AB	12Φ	42 kV	151 T	14.9 K	α	STR, RS00, 01	5 ms
N153	2014	6	4	HSTC-AB	12Φ	42 kV	153 T	13.9 K	α	STR, RS00, 01	5 ms
N154	2014	6	6	HSTC-AB	12Φ	42 kV	152 T	13.3 K	α	STR, RS00, 01	5 ms
N155	2014	6	13	VSTC-AB	12Φ	33 kV	126.8 T	31.4 K	β	MGN	
N156	2014	6	13	VSTC-AB	12Φ	33 kV	127 T	48.6 K	γ	MGN	
N157	2014	6	17	VSTC-AB	12Φ	34 kV	142 T	33 K	β	MGN	Miss
N158	2014	6	19	VSTC-AB	12Φ	34 kV	141.3 T	35.1 K	β	MGN	
N159	2014	6	19	VSTC-AB	12Φ	34 kV	142 T	64 K	Blank	MGN	
N160	2014	6	23	VSTC-AB	14Φ	36 kV	130.5 T	64.8 K	liq.	MGN	Miss
N161	2014	6	24	VSTC-AB	14Φ	36 kV	130.6 T	41.8 K	β	MGN	
N162	2014	6	24	VSTC-AB	14Φ	36 kV	129.9 T	42.4 K	β	MGN	
N163	2014	6	24	VSTC-AB	14Φ	36 kV	129.9 T	47.8 K	γ	MGN	
N164	2014	6	24	VSTC-AB	14Φ	36 kV	129.7 T	48.3 K	γ	MGN	
N165	2014	7	15	HSTC-AB	12Φ	40 kV	135.9 T	41.8 K	β	STR, RS00, 01	Type2 emission
N166	2014	11	10	HSTC-AB	12Φ	40 kV	141.4 T	46.6 K	γ	STR, RS00, 01	Type2 emission
N167	2014	11	12	HSTC-AB	12Φ	40 kV	148.1 T	29.5 K	β	STR, RS00, 01	Emission
N168	2014	11	14	HSTC-AB	12Φ	40 kV	139.7 T	27.6 K	β	STR, RS00, 01	
N169	2014	11	17	HSTC-AB	12Φ	40 kV	141.3 T	32.5 K	β	STR, RS00, 01	
N170	2014	11	18	HSTC-AB	12Φ	40 kV	145.5 T	38 K	β	STR, RS00, 01	
N171	2014	12	18	HSTC-AB	12Φ	40 kV	144.8 T	50.9 K	γ	STR, RS00, 01	Type1 emission
N172	2014	12	15	HSTC-AB	12Φ	40 kV	146 T	14.3 K	α	CCD, RS00-02	
N173	2014	12	16	HSTC-AB	12Φ	40 kV	146.2 T	17.1 K	α	CCD, RS01	
N174	2014	12	17	HSTC-AB	12Φ	40 kV	138 T	24.7 K	α or β	CCD, RS00-02	
N175	2014	12	19	HSTC-AB	12Φ	40 kV	136.6 T	13.1 K	α	CCD, RS00-02	

No.	Y	M	D	System	Coil	Charge	B_{Max}	T	Phase	Measurement	Memo
N176	2015	1	6	HSTC-AB	12Φ	39 kV	141 T	85 K	liq.	STR, RS00, 01	Miss
N177	2015	1	8	HSTC-AB	12Φ	39 kV	142.9 T	52.9 K	γ	STR, RS00, 01	
N178	2015	1	8	HSTC-AB	12Φ	39 kV	144.1 T	49.6 K	γ	STR, RS00, 01	from liquid
N179	2015	1	9	HSTC-AB	12Φ	39 kV	146.7 T	49.7 K	γ	STR, RS00, 01	from liquid
N180	2015	2	10	HSTC-AB	16Φ	40 kV	110.4 T	83.8 K	liq.	STR, RS00, 01	
N181	2015	2	12	HSTC-AB	14Φ	40 kV	126.6 T	85.9 K	liq.	STR, RS00, 01	
N182	2015	2	12	HSTC-AB	12Φ	40 kV	143 T	79.1 K	liq.	STR, RS00, 01	
N183	2015	2	13	HSTC-AB	14Φ	38 kV	120.2 T	83.3 K	liq.	STR, RS00, 01	
N184	2015	3	24	HSTC-AB	12Φ	40 kV	151.6 T	31.2 K	β	CCD, RS00-02	
N185	2015	3	25	HSTC-AB	12Φ	38 kV	130.1 T	35 K	β	CCD, RS00-02	
N186	2015	3	26	HSTC-AB	12Φ	38 kV	122 T	47 K	γ	CCD, RS00-02	
N187	2015	3	27	HSTC-AB	14Φ	34 kV	102.5 T	9 K	α	CCD, RS00-02	
N188	2015	6	1	HSTC-AB	14Φ	42 kV	97.6 T	17.7 K	O ₂ -N ₂	STR, RS00, 01	O ₂ 87.1%
N189	2015	6	2	HSTC-AB	14Φ	40 kV	92 T	14.6 K	O ₂ -N ₂	STR, RS00, 01	O ₂ 88.4%
N190	2015	6	2	HSTC-AB	12Φ	40 kV	129.4 T	14.1 K	O ₂ -N ₂	STR, RS00, 01	O ₂ 86.6%
N191	2015	6	2	HSTC-AB	14Φ	40 kV	112 T	13.6 K	O ₂ -N ₂	STR, RS00, 01	O ₂ 97%
N192	2015	6	4	HSTC-AB	14Φ	42 kV	117.7 T	14.4 K	O ₂ -N ₂	STR, RS00, 01	O ₂ 93.4%, Type1 emission
N193	2015	6	5	HSTC-AB	16Φ	40 kV	99.6 T	17.1 K	O ₂ -N ₂	STR, RS00, 01	O ₂ 68.2%
N194	2015	6	5	HSTC-AB	16Φ	37 kV	95.9 T	12 K	O ₂ -N ₂	STR, RS00, 01	O ₂ 50%
N195	2015	8	14	HSTC-AB	16Φ	35 kV	99.1 T	49.1 K	γ	STR, RS00, 01	from liquid
N196	2015	8	14	HSTC-AB	16Φ	35 kV	99.1 T	48.8 K	γ	STR, RS00, 01	from liquid
N197	2015	8	17	HSTC-AB	18Φ	30 kV	76.2 T	50.1 K	γ	STR, RS00, 01	from liquid
N198	2015	8	17	HSTC-AB	18Φ	27 kV	54.3 T	47 K	γ	STR, RS00, 01	Non-destructive STC
N199	2015	8	18	HSTC-AB	18Φ	30 kV	59.4 T	50.4 K	γ	STR, RS00, 01	Non-destructive STC, from liquid
N200	2015	8	18	HSTC-AB	16Φ	30 kV	67.1 T	49.4 K	γ	STR, RS00, 01	Non-destructive STC, from liquid
N201	2015	8	18	HSTC-AB	18Φ	27 kV	68.11 T	46.4 K	γ	STR, RS00, 01	Evaporation?, from liquid
N202	2015	8	19	HSTC-AB	16Φ	40 kV	111.5 T	47.7 K	γ	STR, RS00, 01	Type2 emission
N203	2015	8	24	HSTC-AB	16Φ	42 kV	117.3 T	49 K	γ	STR, RS00, 01	Type2 emission
N204	2015	8	25	HSTC-AB	18Φ	30 kV	49.9 T	48.2 K	γ	STR, RS00, 01	from β
N205	2015	8	24	HSTC-AB	16Φ	35 kV	74.9 T	49.3 K	γ	STR, RS00, 01	from β

STR; Streak camera. MGN; Magnetization. FR; Faraday rotation. T?; Temperature is uncertain. Dark; Without incident light. 5 ms; Exposure time width is 5 ms. Type1 emission; Luminescence in up sweep [9]. Type2 emission; Luminescence in down sweep [9].

No	B_{Max}	T	B_{C}^+	$\Delta B^+/\Delta t^+$	B_{c0}^+	B_{C}^-
N55	4.2 K	124 T	122 T	20 T/ μs	108.2 T	71 T
N56	4.2 K	124 T	122 T	20 T/ μs	108.2 T	71 T
N61	4.2 K	121.5 T	121.5 T	15 T/ μs	111.1 T	69.5 T
N62	4.2 K	122.2 T	121.5 T	15 T/ μs	111.1 T	69.5 T
N63	4.2 K	129.6 T	124 T	25.3 T/ μs	106.6 T	72.5 T
N64	4.2 K	129.1 T	124 T	25.3 T/ μs	106.6 T	72.5 T
N95	33 K	124.9 T	120.8 T	26.3 T/ μs	102.6 T	84.8 T
N97	35.5 K	123.5 T	121 T	26 T/ μs	103.1 T	84 T
N104	5.1 K	142.8 T	129 T	34.2 T/ μs	105.4 T	72 T
N105	5.3 K	141.4 T	129 T	34.2 T/ μs	105.4 T	72 T
N124	34.8 K	123.7 T	122.6 T	23.3 T/ μs	106.6 T	82.7 T
N125	35 K	124 T	118.4 T	28.6 T/ μs	98.7 T	82.8 T
N132	19.8 K	120.2 T	119.8 T	17.6 T/ μs	107.7 T	70.5 T
N133	19 K	119.8 T	119.8 T	17.6 T/ μs	107.7 T	70.5 T
N134	31.8 K	120.9 T	119.7 T	20.7 T/ μs	105.5 T	80.5 T
N135	31.9 K	120.6 T	119.7 T	20.7 T/ μs	105.5 T	80.5 T
N136	39.9 K	120.6 T	114 T	24.1 T/ μs	97.4 T	82 T
N137	39.7 K	120.4 T	114 T	24.1 T/ μs	97.4 T	82 T
N142	9.5 K	129.9 T	121 T	28.9 T/ μs	101.1 T	70 T
N143	9.4 K	130.2 T	121 T	28.9 T/ μs	101.1 T	70 T
N144	21.3 K	120.3 T	120 T	18.7 T/ μs	107.1 T	69.5 T
N145	21.4 K	120.7 T	120 T	18.7 T/ μs	107.1 T	69.5 T
N148	4 K	141.7 T	129 T	39.8 T/ μs	101.6 T	71.5 T
N149	5.8 K	142.9 T	129 T	39.8 T/ μs	101.6 T	71.5 T
N155	31.4 K	126.8 T	118 T	28.5 T/ μs	98.4 T	78.7 T

表 A.2: B_{c0}^+ and B_{C}^- obtained by the magnetization measurement.

No	B_{Max}	T	B_{C}^+	$\Delta B^+/\Delta t^+$	B_{c0}^+	B_{C}^-
N29	119 T	40 K	118.9 T	18 T/ μs	106.6 T	88.5 T
N47	187 T	21.6 K	151 T	87 T/ μs	90.1 T	67 T
N48	143 T	23.5 K	142 T	32 T/ μs	120.3 T	67 T
N49	137 T	21.0 K	136 T	28 T/ μs	116.6 T	68 T
N50	138 T	31.4 K	138 T	27 T/ μs	119.2 T	71 T
N51	129 T	21.6 K	127.5 T	24 T/ μs	110.7 T	70 T
N52	129 T	10.3 K	128 T	24 T/ μs	111.3 T	71.5 T
N53	144 T	12.6 K	143 T	32 T/ μs	120.7 T	69 T
N66	168.9 T	11.1 K	152 T	65 T/ μs	107.1 T	61 T
N67	187.8 T	12.2 K	173 T	76 T/ μs	120.9 T	67 T
N69	193.2 T	19.1 K	169 T	81 T/ μs	113.1 T	72 T
N70	181.8 T	28.3 K	155 T	80 T/ μs	100.1 T	60 T
N77	205.2 T	21.5 K	181 T	97 T/ μs	114.1 T	76 T
N165	135.9 T	41.8 K	116 T	43 T/ μs	86.7 T	
N168	139.7 T	27.6 K	137.8 T	27 T/ μs	119.2 T	62.6 T
N169	141.3 T	32.5 K	136.6 T	38 T/ μs	110.7 T	67.5 T
N170	145.5 T	38.0 K	135.5 T	43 T/ μs	105.6 T	70.4 T

表 A.3: B_{c0}^+ and B_{C}^- obtained by the magneto-optical measurement.

付録 B

強磁場下誘電率測定

本付録では固体酸素の強磁場下誘電率測定の結果について報告する。本測定の目的は固体酸素の磁場誘起強誘電に関する仮説の検証である [118]。固体酸素 β 相は反転中心のない空間群 $R\bar{3}m$ から、磁気構造に由来する強誘電性が発現する可能性がある。また、 α - β 相境界にヘリカル秩序相が存在する可能性が指摘されているが [72, 73, 75]、強誘電性に関する議論から新たな知見が得られる可能性もある。仮に強誘電性が観測された場合、単元素固体で初めての強誘電物質となる。

実験には平行円盤型のセルを用い、キャパシタンスブリッジによる電気容量測定から誘電率に換算した。測定周波数は 50 kHz でロックインアンプ (METEC, model-7270) を用いて測定した。ここで用いられたセルは、強磁場下で磁歪測定に用いられるサンプルセルを電極間距離が変化しないようにワニスで固定したものである (図 B.1)。おおよその寸法として電極間距離は 130 μm 、円盤直径は 8 mm である。この時、典型的な電気容量は 3 pF 程度となる。サンプルセルは固体酸素試料内に埋め込み、自動的に電極間に試料が満たされるようになっている。比誘電率 (ϵ_r) の温度依存性を図 B.2 に示す。凝縮した酸素は真空の誘電率に比べ 1.5 倍程度の値を示すことから、実際に酸素が電極間に存在することを確認できる。測定された誘電率には熱履歴が存在し、絶対値に関して再現性を取ることは難しい。これは先行文献において、メモリー効果に由来する可能性が指摘されている [87]。

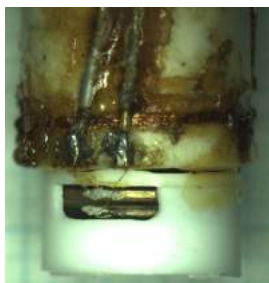


図 B.1: Photograph of the sample cell.

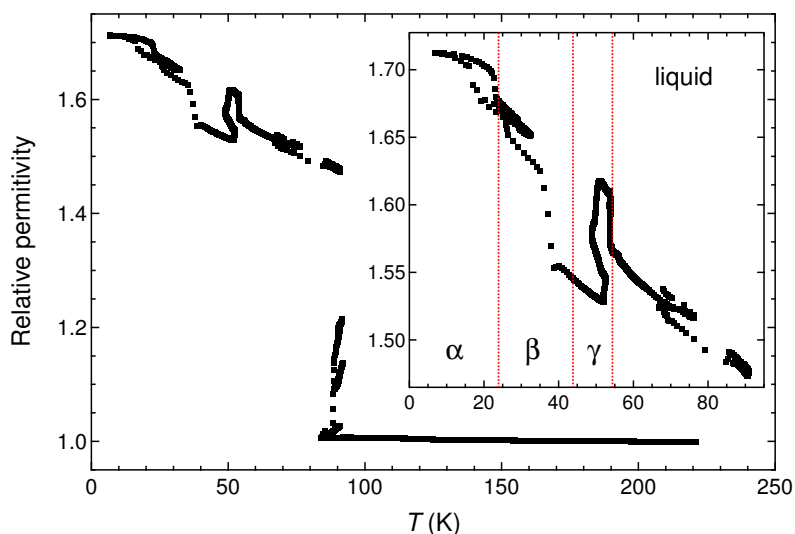


図 B.2: ϵ_r as a function of temperature. The inset shows the enlarged view for condensed phases.

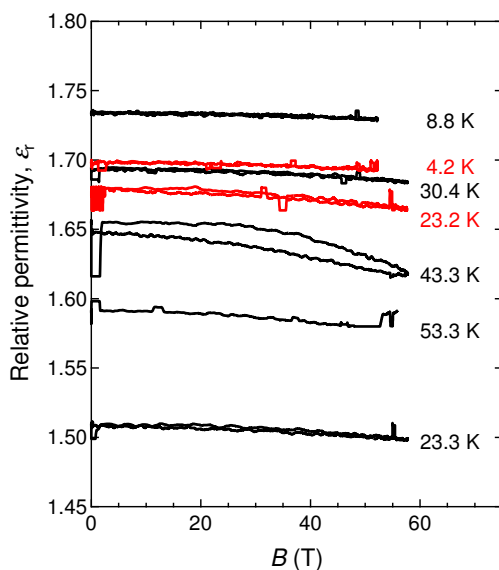


図 B.3: ϵ_r as a function of magnetic fields. Black and red curves correspond to the results of $B \perp E$ and $B \parallel E$, respectively.

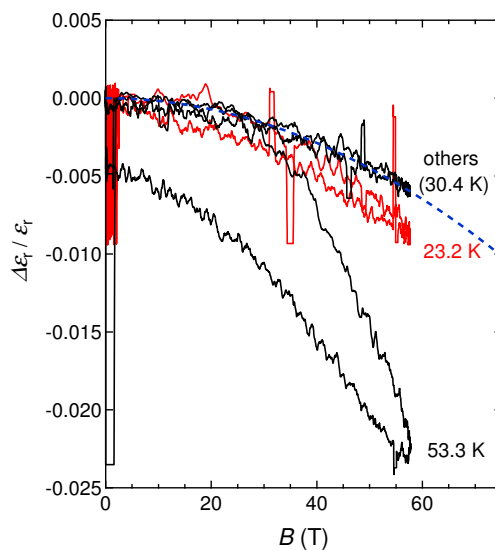


図 B.4: $\Delta\epsilon_r/\epsilon_r$ taken from Fig. B.3. Blue dotted curve shows the typically-obtained result, $\Delta\epsilon_r/\epsilon_r = -1.8 \times 10^{-6} B^2$.

非破壊型のパルスマグネットを用いて得られた、53 T までの比誘電率の磁場依存性を図 B.3 に示す。磁場印加直前の試料温度を各測定結果の横に示している。また外部磁場と誘電率の関係に関して、 $B \perp E$ を黒線、 $B \parallel E$ を赤線で示している。また、これら比誘電率の初期値からの変化割合 ($\Delta\epsilon_r/\epsilon_r$) を図 B.4 に示す。ただし、典型的に得られる曲線として $B \perp E$ の 30.4 K を others として代表させている。典型的に得られる誘電率の変化割合は $\Delta\epsilon_r/\epsilon_r = -1.8 \times 10^{-6} B^2$ である (青点線)。

これら測定結果において磁場を印加することで誘電率が大きくなる挙動は観測されなかった。従って、目的としていた強誘電性の観測は出来なかった。比誘電率は外部磁場の印加によって若干の減少傾向が見られる。 $B \perp E$ と $B \parallel E$ の測定結果で減少率が等しいことから、ここで観測された誘電率の減少は等方的なものであることが分かる。また相境界近傍では、 $\beta - \gamma$ 、 $\alpha - \beta$ 相転移に関連する比較的大きな誘電率減少が観測されている。

誘電率の減少は固体酸素の磁歪効果に由来する可能性がある [85]。外部磁場によって体積膨張が起きた場合、固定された電極間に存在する酸素分子の数が減少することになる。観測される比誘電率は酸素分子の数 (電子密度) に比例すると考えられることから、磁歪効果によって比誘電率は減少する。また外因的要因として、電極の固定が不十分な場合、磁歪によって電極間距離が大きくなっている可能性もある。この場合も比誘電率は小さくなるように観測される。

参考文献

- [1] N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968).
- [2] E. Babaev, A. Sudbø, and N. W. Ashcroft, Nature **431**, 666 (2004).
- [3] M. I. Eremets and I. A. Troyan, Nature Mater. **10**, 927 (2011).
- [4] Yu. A. Freiman and H. J. Jodl, Physics Reports **401**, 1-228 (2004).
- [5] I. N. Goncharenko, O. L. Makarova, and L. Ulivi, Phys. Rev. Lett. **93**, 055502 (2004).
- [6] C. Uyeda, K. Sugiyama, and M. Date, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 1107-1115 (1985).
- [7] C. Uyeda, A. Yamagishi, and M. Date, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 3954-3960, (1988).
- [8] C. Uyeda, A. Yamagishi, and M. Date, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 468-470 (1986).
- [9] 野村肇宏、東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文「超強磁場における固体酸素の新規相探索」(2013).
- [10] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, J. L. Her, and T. C. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. **112**, 247201 (2014).
- [11] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, and T. C. Kobayashi, Phys. Rev. B **92**, 064109 (2015).
- [12] Y. Murakami and H. Suematsu, Phys. Rev. B **54**, 4146 (1996).
- [13] Y. Kazama, M. Matsumoto, T. Sugimoto, T. Okano, and K. Fukutani, Phys. Rev. B **84**, 064128 (2011).
- [14] M. Hagiwara, M. Ikeda, T. Kida, K. Matsuda, S. Tadera, H. Kyakuno, K. Yanagi, Y. Maniwa, and K. Okunishi, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 113706 (2014).
- [15] W. Mori *et al.*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **306**, 1 (1997).
- [16] R. Kitaura *et al.*, Science **298**, 2358-2361 (2002).
- [17] A. Hori, T. C. Kobayashi, A. Matsuo, K. Kindo, R. Matsuda, and S. Kitagawa, Journal of Physics: Conference Series **200**, 022018 (2010).
- [18] T. C. Kobayashi, A. Matsuo, M. Suzuki, K. Kindo, R. Kitaura, R. Matsuda, and S. Kitagawa, Prog. Theor. Phys. Suppl. **159**, 271-279 (2005).
- [19] A. Hori *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 084703 (2013).
- [20] T. Masuda, S. Takamizawa, K. Hirota, M. Ohba, and S. Kitagawa, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 083703 (2008).
- [21] M. Soda, Y. Honma, S. Takamizawa, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, and T. Masuda, arXiv:1505.03272v2 (2015).
- [22] Y. Kubota, M. Takata, T. C. Kobayashi, and S. Kitagawa, Coordination Chemistry Reviews **251**, 2510-2521 (2007).

- [23] B. Bussery and P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **99**, 1230-1239 (1993).
- [24] K. Nozawa, N. Shima, and K. Makoshi, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 335219 (2008).
- [25] K. Nozawa, N. Shima, and K. Makoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 377-380 (2002).
- [26] M. C. van Hemert, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1167-1170 (1983).
- [27] B. Bussery, S. Ya. Umanskii, M. Aubert-Frécon, and O. Bouty, *J. Chem. Phys.* **101**, 416-423 (1994).
- [28] 安達健五、化合物磁性—局在スピソ系、裳華房 (1996).
- [29] P. E. S. Wormer and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **81**, 1929-1939 (1984).
- [30] G. C. DeFotis, *Phys. Rev. B* **23**, 4714-4740 (1981).
- [31] M. Nicol, K. R. Hirsch, and W. B. Holzapfel, *Chem. Phys. Lett.* **68**, 49-52 (1979).
- [32] S. Desgreniers, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff, *J. Phys. Chem.* **94**, 1117-1122 (1990).
- [33] K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M. I. Eremets, and K. Amaya, *Nature* **393**, 767-769 (1998).
- [34] M. Santoro, E. Gregoryanz, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 265701 (2004).
- [35] Peter W. Stephans and C. F. Majkrzak, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **33**, 1-13 (1986).
- [36] S. Klotz, Th. Strassle, A. L. Cornelius, J. Philippe, and Th. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 115501 (2010).
- [37] H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, O. Shimomura, H. Yamawaki, M. Sakashita, Y. Gotoh, S. Takeya, and K. Honda, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 085503 (2006).
- [38] L. S. Lundegaard, G. Weck, M. I. McMahon, S. Desgreniers, and P. Loubeyre, *Nature* **443**, 201-204 (2006).
- [39] Igor N. Goncharenko, *Phys. Rev. Lett* **94**, 205701 (2005).
- [40] Yue Meng *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**, 11640-11644 (2008).
- [41] Y. Akahama, H. Kawamura, D. Hausermann, M. Hanfland, and O. Shimomura, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4690-4693 (1995).
- [42] T. Oda, K. Sugimori, H. Nagao, I. Hamada, S. Kagayama, M. Geshi, H. Nagara, K. Kusakabe, and N. Suzuki, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 365211 (2007).
- [43] S. Serra, G. Chiarotti, S. Scandolo, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5160-5163 (1998).
- [44] L. F. Lundegaard, C. Guillaume, M. I. McMahon, E. Gregoryanz, and M. Merlini, *J. Chem. Phys.* **130**, 164516 (2009).
- [45] G. N. Lewis, *J. Ame. Chem. Soc.* **46**, 2027-2032 (1924).
- [46] K. W. Kratky, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **39**, 15-21 (1975).
- [47] T. Oda and A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 197204 (2002).
- [48] T. Oda, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S89-S94 (2003).
- [49] T. Oda and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **70**, 134402 (2004).
- [50] F. Fernandez-Alonso, F. J. Bermejo, I. Bustinduy, M. A. Adams, and J. W. Taylor, *Phys Rev. B* **78**, 104303, (2008).
- [51] R. Bhandari and L. M. Falicov, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 479-494 (1973).
- [52] A. P. J. Jansen and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys* **86**, 3597-3601 (1987).
- [53] E. J. Wachtel and R. G. Wheeler, *J. Appl. Phys.* **42**, 1581-1587 (1971).
- [54] M. Mizushima and R. M. Hill, *Phys. Rev.* **15**, 745-748 (1954).
- [55] J. C. Burford and G. M. Graham, *J. Chem. Phys.* **49**, 763-765 (1967).

- [56] 三浦登、強磁場の発生と応用、共立出版 (2008).
- [57] N. Miura, T. Osada, and S. Takeyama, *J. Low Temp. Phys.* **133**, 139 (2003).
- [58] S. Takeyama and E. Kojima, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 425003 (2011).
- [59] A. Landau, E. J. Allin, and H. L. Welsh, *Spectrochimica Acta* **18**, 1-19 (1961).
- [60] Yu. G. Litvinenko, V. V. Eremenko, and T. I. Garber, *Phys. Stat. Sol.* **30**, 49-60 (1968).
- [61] V. V. Eremenko and Yu. V. Litvinenko, *Sov. Phys. Sov. Phys. JETP* **26**, 350-353 (1968).
- [62] Y. B. Gaididei, V. M. Loktev, A. F. Prikhotko, and L. I. Shanskii, *Phys. Stat. Sol. (b)* **73**, 415-425 (1976).
- [63] A. F. Prikhotko, Yu. G. Pikus, and L. I. Shanskii, *Opt. Spectroc. (USSR)* **53**, 277-281 (1983).
- [64] T. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **36**, 1530-1541 (1974).
- [65] A. J. R. Silva and L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* **52**, 2325-2335 (1995).
- [66] Y. B. Gaididei, V. M. Loktev, A. F. Prikhotko, and L. I. Shanskii, *Phys. Stat. Sol. (b)* **72**, 795-806 (1975).
- [67] W. F. Giaque and H. L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2300 (1929).
- [68] C.-H. Fagestroem and A. C. Hollis Hallett, *J. Low Temp. Phys.* **1**, 3 (1969).
- [69] B. Kuchta, T. Luty, and R. J. Meier, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** 585-599 (1987).
- [70] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "Statistical Physics" Second Revised and Enlarged Edition. Vol. 5 (Pergamon, Oxford, 1970).
- [71] 石橋善弘、群論の相転移への応用 二次相転移が可能なための条件、固体物理 Vol. 17, 381-386 (1982).
- [72] L. Lipinski, A. Szmyrka-Grzebyk, and H. Manuszkiewicz, *Cryogenics* **36**, 921-924 (1996).
- [73] A. Szmyrka-Grzebyk, L. Lipinski, and H. Manuszkiewicz, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 399-406 (1998).
- [74] V. A. Slyusarev, Yu. A. Freiman, and R. P. Yankelevich, *Sov. J. Low Temp. Phys.* **6** (1980) 105.
- [75] V. A. Slyusarev, Yu. A. Freiman, and R. P. Yankelevich, *Sov. J. Low Temp. Phys.* **7** (1981) 265.
- [76] Yu. B. Gaididei and V. M. Loktev, *Sov. J. Low Temp. Phys.* **7** (1981) 634.
- [77] O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329-335 (1998).
- [78] J. N. Glosli and F. H. Ree, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4659-4662 (1999).
- [79] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *Nature* **403**, 170-173 (2000).
- [80] J. L. Yarger and G. H. Wolf, *Science* **306**, 820-821 (2004).
- [81] R. Kurita and H. Tanaka, *Science* **306**, 845 (2004).
- [82] H. Tanaka, *Eur. Phys. J. E* **35**, 113 (2012).
- [83] H. E. Stanley, "Unsolved mysteries of water in its liquid and glass states", *MRS Bulletin*, 22-30 (1999).
- [84] S. Takeyama, R. Sakakura, Y. H. Matsuda, A. Miyata, and M. Tokunaga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 014702 (2012).
- [85] K. Katsumata *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, L235 (2005).
- [86] C. Uyeda, A. Yamagishi, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 3444-3446 (1987).
- [87] S. Pilla, J. A. Hamida, K. A. Muttalib, and N. S. Sullivan, *Phys. Rev. B* **77**, 224108 (2008).
- [88] M. Jaime, R. Movshovich, G. R. Stewart, W. P. Beyermann, M. G. Berisso, M. F. Hundley, P. C.

- Canfeldk, and J. L. Sarrao, *Nature* **405**, 160 (2000).
- [89] Y. Kohama, C. Marcenat, T. Klein, and M. Jaime, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 104902 (2010).
- [90] F. Weickert, B. Meier, S. Zherlitsyn, T. Herrmannsdörfer, R. Daou, M. Nicklas, J. Haase, F. Steglich, and J. Wosnitza, *Meas. Sci. Technol.* **23**, 105001 (2012).
- [91] T. Kihara, Y. Kohama, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, and M. Tokunaga, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 074901 (2013).
- [92] Y. Kohama, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, M. Tokunaga, and K. Kindo, *Meas. Sci. Technol.* **24**, 115005 (2013).
- [93] A. Planes, L. Manósa, and M. Acet, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 233201 (2009).
- [94] X. Moya, S. Kar-Narayan, and N. D. Mathur, *Nature Mater.* **13** 439-450 (2014).
- [95] T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, and M. Tokunaga, *Phys. Rev. B* **90**, 214409 (2014).
- [96] Y. Kohama *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 060408 (2014).
- [97] B. L. Brandt, D. W. Liu, and L. G. Rubin, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 104-110 (1999).
- [98] A. P. J. Jansen and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **86**, 3583-3596 (1987).
- [99] C. S. Barrett and L. Meyer, *Phys. Rev.* **160**, 694-697 (1967).
- [100] C. S. Barrett, L. Meyer, and J. Wasserman, *Phys. Rev.* **163**, 851-854 (1967).
- [101] E. V. Gomonay and V. M. Loktev, *Low Temp. Phys.* **31**, 763-776 (2005).
- [102] J. M. Yeomans, "Statistical Mechanics of Phase Transitions" (Oxford, New York, 1992).
- [103] W. Gebhardt and U. Krey, 好村滋洋 訳、相転移と臨界現象、吉岡書店 (1992).
- [104] V. G. Manzhelii and Y. A. Freiman, translated by M. L. Klein and A. A. Maradudin, "Physics of cryocrystals" (American institute of physics, 1997).
- [105] R. J. Hemley, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 763-800 (2000).
- [106] H. Katzke and P. Toledano, *Phys. Rev. B* **78**, 064103 (2008).
- [107] Z. Gamba and E. B. Halac, *J. Chem. Phys.* **87**, 7184-7194 (1987).
- [108] Y. Fujii, K. Hase, N. Hamaya, Y. Ohishi, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Phys. Rev. Lett* **58**, 796-799 (1987).
- [109] Y. Fujii *et al.*, *Phys. Rev. Lett* **63**, 536-539 (1989).
- [110] M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, and R. Boehler, *Nature Mater.* **3**, 558-563 (2004).
- [111] C. A. English and J. A. Venables, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **340**, 57-80 (1974).
- [112] C. A. English and J. A. Venables, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **340**, 81-90 (1974).
- [113] M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, M. I. Hernández, J. Campos-Martínez, and R. Hernandez-Lamonedá, *J. Chem. Phys.* **128** 214304 (2008).
- [114] M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, M. I. Hernández, J. Campos-Martínez, and R. Hernandez-Lamonedá, *J. Chem. Phys.* **133** 124311 (2010).
- [115] Private discussions with M. Obata, T. Oda in Kanazawa univ., and S. Kasamatsu, O. Sugino, T. Kato in ISSP, UTokyo.
- [116] M. Obata, M. Nakamura, I. Hamada, and T. Oda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 093701 (2013).
- [117] M. Obata, M. Nakamura, I. Hamada, and T. Oda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** 024715 (2015).
- [118] 石原和幸、大阪大学大学院基礎工学研究科 木村剛研究室修士論文「固体酸素の強磁場下における誘電特性」(2010).

謝辞

物性研究所での大学院生活5年間を通して、非常に多くの方々のお世話になりました。何一つ不自由なく不自由なく、私が研究に打ち込むことができたのはひとえに皆様のおかげです。この場をお借りして感謝の言葉を述べさせていただきます。

指導教官の松田康弘准教授には酸素の強磁場物性という、非常に根幹的で興味深い研究対象をいただきました。物性物理に興味が薄かった私が研究にのめり込むことができたのは、このような素晴らしいテーマをいただけたお陰です。5年間という短い時間でしたが、異分野から来た私にとって学ぶことは非常に多く、実りのある時間であったと感じています。また、注意が散漫しがちな私の研究を暖かく見守って頂いたことには感謝の言葉も見つかりません。本当にありがとうございました。

嶽山正二郎教授には強磁場研究の奥深さを教えて頂きました。破壊型強磁場の迫力ある実験風景は私にとって刺激的であり、そこから得られる唯一無二の測定結果には大変興奮させられました。また、お隣り研究室にも関わらず昼食に誘っていただき、気の利いたジョークで場を和ませて頂きました。本論文の審査では副査を引き受けていただき、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。

岡山大学の小林達生教授には酸素の物性研究に関して、俯瞰的な視野を教えて頂きました。先生の"木を見て森も見る"姿勢は研究を発展させる方法として、大変勉強になりました。また、好奇心の赴くままに多彩な測定を行う先生の研究スタイルは私の憧れでもあります。ありがとうございました。

有馬孝尚教授、岩佐義宏教授、竹谷純一教授にはお忙しい中、本論文の審査を引き受けて頂きました。審査で頂いた、有益なコメントは本研究を再考する上で大変参考になりました。ありがとうございました。

松田研究室の池田暁彦助教には研究の楽しさや学問の大切さを教えて頂きました。池田助教の人生観は研究者を志す上で大変参考になりました。嶽山研究室の中村大輔助教には研究に対する、謙虚かつ真摯な姿勢を教えて頂きました。また、中村助教の日々の気配りのお陰で、何一つ不自由無い研究生活を送ることができました。ありがとうございました。

松田研究室の学生とOB・OGの方々、寺島拓氏、野村和哉氏、秋元昂氏、市川俊和氏、何金龍博士、中村俊幸氏、阿部望氏、Lee Suyeon 博士、西晃弘氏には研究生活を送る上で大変お世話になりました。寺島君を筆頭に、これからも研究室を盛り上げてくれることを期待します。ありがとうございました。

嶽山研究室の宮田敦彦博士、齋藤宏晃博士、周偉航博士、佐々木達也氏、サラアレフカイリー氏、間祐樹氏、沼田拓也氏、山下知大氏、Chen Borong 氏にはセミナーや共用の実験設備を使う上で大変お世話になりました。ありがとうございました。

破壊型パルス強磁場施設の技術職員である澤部博信氏、中澤徳郎氏、添田邦裕氏には危険を伴う実験装置のメンテナンスをしていただきました。ありがとうございました。

金道研究室の金道浩一教授、近藤晃弘助教、小濱芳允助教、坂井義和博士、川口孝志氏、松尾晶博士、大矢孝一氏、岩浅歩氏、望月健生氏、後藤大樹氏、森理恵氏、徳永研究室の徳永将史准教授、三宅厚志助教、佐藤由昌博士、河智史朗氏、秋葉和人氏、木原工博士、赤木暢博士、渋谷純平氏には非破壊型パルスマグネットの測定やディスカッション等で大変お世話になりました。特に、小濱氏には磁気熱量効果の測定で、松尾氏には磁気測定で、河智氏には誘電率測定で多大な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。

強磁場施設の秘書である河野智恵美さん、荒木和代さん、吉田理絵さん、野田真友子さんには事務手続きだけでなく、宴会の準備やお茶部屋の整理等でも大変お世話になりました。ありがとうございました。

本研究は日本学術振興会博士課程教育リーディングプログラム「統合物質科学リーダー養成プログラム (MERIT)」および日本学術振興会特別研究員 (DC2) の助成を受けたものです。また、MERITプログラムでは岩佐義宏教授に副指導教官として指導して頂きました。ありがとうございました。

最後に 27 年間私を支え続けてくれた両親への感謝の言葉をもって結びの言葉とさせていただきます。ありがとうございました。

平成 28 年 1 月 野村肇宏