

東京大学大学院新領域創成科学研究科
物質系専攻

平成 29 年度
修士論文

パルス強磁場を用いた
固体酸素のスピン-格子結合の研究

2018 年 1 月 22 日提出

指導教員 松田 康弘 准教授

清水 歩実

目次

第1章 序論.....	4
1.1 背景.....	4
1.1.1 はじめに.....	4
1.1.2 多彩な固体酸素の相図と物性.....	5
1.1.3 固体酸素におけるスピン-格子結合.....	7
1.1.4 固体酸素への磁場効果.....	7
1.1.5 超強磁場 θ 相の発現.....	9
1.1.6 窒素希釈の効果.....	10
第2章 実験方法.....	13
2.1 磁場発生手法.....	13
2.1.1 破壊型磁場発生装置 一巻きコイル法.....	13
2.1.2 非破壊型磁場発生装置.....	14
2.1.3 ポータブルパルス磁場発生装置.....	15
2.2 低温 X 線回折測定.....	16
2.2.1 X 線回折測定用セルの設計.....	16
2.2.2 ガスハンドリング系.....	18
2.2.3 温度依存性の測定.....	19
2.2.4 パルス磁場中での放射光 X 線回折測定.....	20
2.3 Fiber Bragg Grating (FBG) による格子の歪み測定.....	22
2.4 超強磁場磁化測定.....	25
第3章 実験結果.....	27
3.1 X 線回折測定.....	27
3.1.1 固体酸素の温度依存性.....	27
3.1.2 窒素希釈効果.....	32
3.2 パルス磁場下での放射光 X 線回折測定.....	37
3.3 強磁場中磁歪測定.....	61
3.4 超強磁場中磁歪測定.....	65
3.5 超強磁場中磁化測定.....	66
第4章 考察.....	68
4.1 低温 X 線回折測定.....	68
4.2 窒素-酸素混合多結晶の X 線回折測定.....	70
4.3 パルス磁場下での放射光 X 線回折測定.....	75
4.4 強磁場中磁歪測定.....	76
4.5 超強磁場中磁化測定.....	79
第5章 結論.....	82
謝辞.....	83

参考文献..... 85

第 1 章 序論

1.1 背景

1.1.1 はじめに

酸素分子は大気中で 2 番目に多く含まれる構成要素であり、 O_2 と O_3 分子による太陽放射の吸収など、地球上の生物にとって不可欠な存在である。酸素分子は単純な二原子分子でありながら、最外殻の π 軌道を占有する 2 つの電子によって、 $S=1$ のスピンを有している。凝集すると、その磁気特性が顕著に表れる。固体酸素の低温相は単一元素からなる唯一の反強磁性絶縁体である。そして、通常の磁石と違い、固体酸素分子の交換相互作用はファンデルワールス力の影響を受ける。よって、固体酸素の磁気特性と格子特性は密接に関連している。中でも、固体酸素結晶構造の多様性は興味深い。大気圧下で α, β, γ 、高圧下で $\delta, \epsilon, \xi, \eta$ の各相が知られている。また、超強磁場下では θ 相が最近発見され [1]、これまでに 8 つの相の存在が知られている。

これまで、 θ - O_2 の物性については、実験的に磁気光吸収スペクトルと磁化 [1]、及び磁気熱量効果測定 [2]によって調べられている。磁気光吸収スペクトルによって、 θ 相は立方晶などの高対称結晶構造を持つことが予想された。また、磁気熱量効果測定により、 α - θ 相転移に起因する発熱効果を観測した。また、理論計算においても、 θ 相の結晶構造は実験的に提唱された立方晶空間群 ($Pa\bar{3}$) がエネルギー的に安定構造となり得ることが示唆されている [3]。

固体酸素は磁気と格子に密接な関連があるということは先行研究で示されているが、強磁場下における固体酸素の結晶構造に関する研究はほとんど存在しない。固体酸素の相において、8 T までの定常磁場で X 線回折によって固体酸素の巨大磁歪効果を確認した、という研究が 1 報あるのみである [4]。

強磁場での格子観測手法は他の電気伝導や磁化測定に比べて技術的に困難である。2017 年には 100 T を超える磁場での Fiber Bragg Grating (以下 FBG) を用いた磁歪測定 [5]が開発された。また、X 線回折などの直接格子観測手法は 38 T まで行われている [6]。本実験では現在ある技術を用いて、強磁場中の固体酸素の物性にアプローチを試みた。具体的には次の 2 つの実験を行った。1 つ目に、 α - O_2 結晶に 24 T の強磁場を印加したときの X 線回折による結晶構造観測、及び FBG を用いた磁歪の観測を行った。2 つ目に、FBG 測定においては最高 126 T の超強磁場を印加し、 α - θ 転移の観測も行った。

1.1.2 多彩な固体酸素の相図と物性

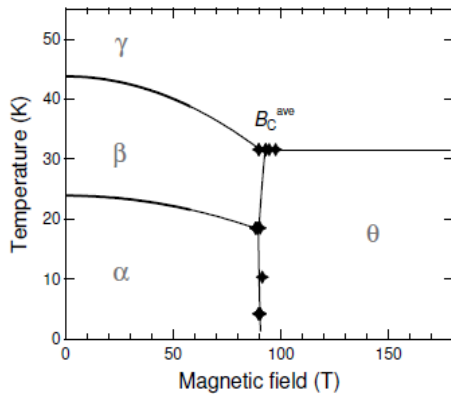


図 1.1 : 固体酸素の磁場-温度相図 [36]

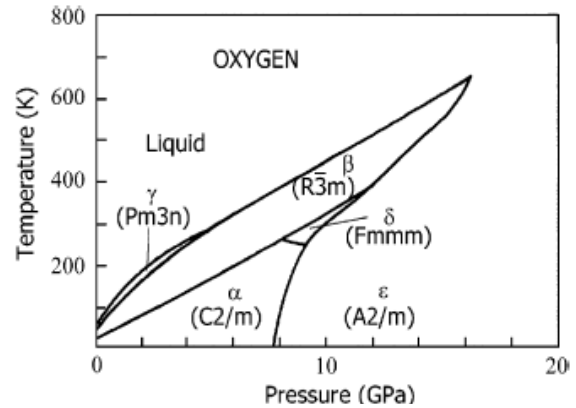


図 1.2: 固体酸素の圧力-温度相図 [39]

酸素分子は単純な二原子分子でありながら、最外殻の π 軌道を占有する 2 つの電子によって、 $S=1$ のスピンを有している。固体酸素の結晶構造は磁氣的性質と深く関連することが知られており、等方的なファンデルワールス力と異方的な磁氣的分子間力との競合によって決定されるため、多様な相がある。B-T 相図を図 1.1、P-T 相図を図 1.2 に示す。現在、大気圧下で α, β, γ 、高圧下で $\delta, \epsilon, \xi, \eta$ 、超強磁場下で θ の 8 つの相の存在が知られている。

大気圧下では、54.4 K で液体酸素は凝固し、 γ 相が誘起される (図 1.1)。 γ 相の結晶構造は立方晶で (図 1.3)、空間群は $Pm\bar{3}n$ であり [7] [8]、磁氣的には常磁性である [9] [10]。また、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 つは円盤状の電子分布を持ち、立方格子面上で一次元鎖を作る。

24.4 ~ 43.8 K では、 β 相が出現する (図 1.1)。 β 相の結晶構造は菱面体晶で (図 1.4)、空間群は $R\bar{3}m$ である [10] [11]。 β - γ 相転移は分子充填率が大きく異なるため、体積変化と潜熱差が大きく、明確に一次相転移である。 β 相の磁気構造は 3 つの副格子を持ち、磁氣的にはスピンプラストレート状態にある。その構造は提唱者の名にちなんで、Loktev 構造 [12] と呼ばれる。磁気モーメントは幾何学的フラストレーションのために、長距離反強磁性秩序化が抑制され、短距離磁気秩序のみ持つ [9] [10]。 a - b 面間相互作用は面内相互作用に比べて弱く、面内相互作用が支配的になっている。

24.4 K では、反強磁性への相転移を伴って、結晶対称性を低下させ α 相に転移する (図 1.1)。 α 相の結晶構造は単斜晶で (図 1.5)、空間群は $C2/m$ を有する [13] [10]。 α 相と β 相の結晶構造は非常に類似している (図 1.6)。 β 相から六角形の平面の僅かな変形によって得られ、続いて各平面の滑りが交互に行われ、体積がほぼ一定に保たれる。 α 相は β 相に比べて歪んでいるため、弾性エネルギーの損失がある。しかし、磁気相互作用によるエネルギー利得により、共線 2 副格子反強磁性構造が実現する [14] [9] [15]。このようにして、磁気フラストレート状態が解消され、長距離反強磁性秩序が実現する。 α - β 相転移は β - γ 相転移に比べ、エントロピー差が小さい。スピンの容易軸は b 軸に沿っている。酸素の O-O 分子軸は ab 面に垂直に位置している。 β 相と同様に、面内相互作用が支配的になっている。

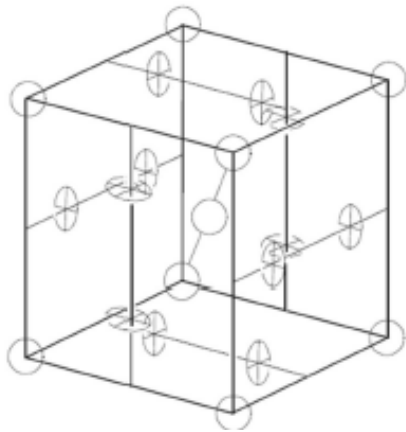


図 1.3 : γ 相の結晶構造 [38]

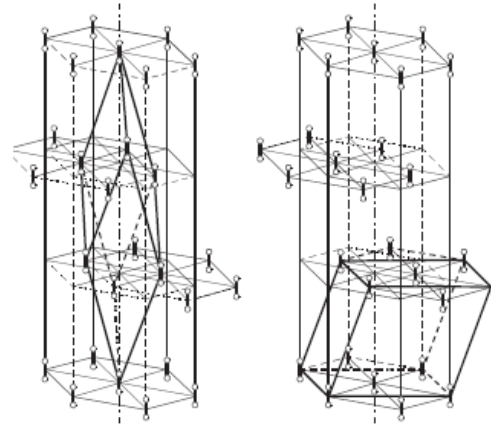


図 1.4 : β 相の結晶構造 [38]
(左) 三方晶 (右) 単斜相ユニットセル

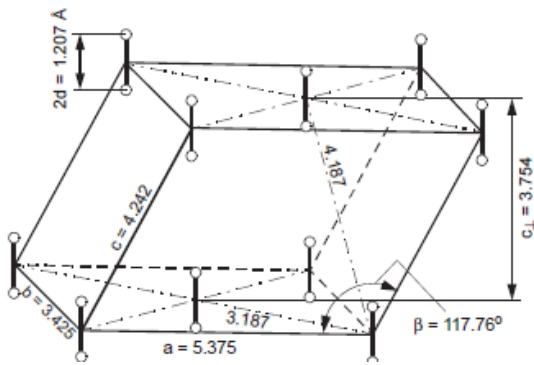


図 1.5 : α 相の結晶構造 [38]

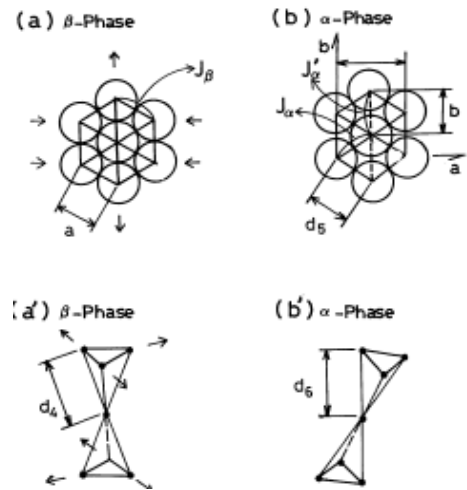


図 1.6 : β 相から α 相の変形 [17]

1.1.3 固体酸素におけるスピン-格子結合

固体酸素は強固なスピン-格子結合を示す。つまり、酸素分子間ポテンシャルにおいて、交換相互作用を介した磁氣的エネルギー利得が大きなウェイトを持つ。よって、酸素結晶に磁場をかけたとき、その磁場の大きさに応じて、安定なポテンシャル位置が変化する。 α - O_2 に超強磁場をかけてスピンを強制的に揃えると、反強磁性相互作用によって得られるエネルギー利得はエネルギー上昇に転じるため、そのエネルギー損失を補うために酸素分子間の距離が大きくなると予想される。格子膨張によって反強磁性交換相互作用が減少するためである。この効果は実験的に、酸素の巨大磁歪効果として報告されており、 θ 相の出現と密接に関係すると考えられる。

1.1.4 固体酸素への磁場効果

磁場中での α 、 β 相の自由エネルギーが V. G. Bar'yakhtar らによって計算された [16]。これは、準二次元モデルでの α - β 転移で論じられたハミルトニアンを基にしている [14]。まず、ハミルトニアン H を式 (1.1) のように仮定する。

$$H = \sum_n [A(S_n^z)^2 - \mu_B g H_s] + \frac{1}{2} \sum_{n,m} J(R_n, R_m) S_n S_m \quad (1.1)$$

A は異方性定数、 S_n は n サイトの平均磁化、 μ_B はボーア磁子、 J は面内の交換相互作用定数である。分子場近似を用いて自由エネルギーを計算すると、図 1.8 のように温度 $T=0$ の時の磁場-エネルギー図が表される。また、磁気弾性結合及び磁場によって、歪みテンソル成分は 2 次元モデルで次のように表される。

$$u_{xx} + u_{yy} = A(1 + 2\cos 2\theta) \quad (1.2)$$

$$u_{xx} - u_{yy} = B(1 - \cos 2\theta) \quad (1.3)$$

$$u_{xy} = 0 \quad (1.4)$$

$A (>0)$ 、 B は磁気弾性相互作用から派生する量、 θ は O_2 スピンと磁場の間の角度、 u_{xx} 、 u_{yy} 、 u_{xy} は歪みテンソルである。格子の体積変化は、歪みテンソルの対角和で表される。印加磁場が小さく、スピントリプル量が少ないとき $\cos 2\theta$ は次のように表される。

$$\cos 2\theta \approx -1 + 2\delta^2 \quad (1.5)$$

(1.5) を (1.2) に代入すると、磁場を掛けたときの体積磁歪 $\Delta V/V$ は式 (1.6) のように書ける。

$$\Delta V/V \approx 4A\delta^2 \quad (1.6)$$

多結晶をマクロで見たとき、式 (1.2) で表される異方的歪みは打ち消され、式 (1.3) で表される等方的な歪みのみが残る。K. Katsumata らによると、定常磁場 7.5 T を印加して X 線回折を行い、1% の体積磁歪を観測した [4] とある。よって、式 (1.7) が成り立つ。また、実験結果を図 1.7 に示す。

$$4A\delta^2=0.01$$

$$(1.7)$$

続いて、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を紹介する。β-γ 相転移は大きな体積変化を伴い、β-O₂ 及び α-O₂ の単結晶を得ることは困難であるため、多結晶での磁化測定が試みられている。その先行研究を紹介する。C. Uyeda らによって、50 T までの各相の磁化測定が行われた [17]。その実験結果を図 1.9 に示す。パルス幅は約 0.4 ms で温度制御システムを有する。α 相の低磁場領域を除いて線形であり、10 T 以下の非線形性は反強磁性体で期待されるスピントロップ現象に由来する。また、α-β 相転移温度に近くなると、α-β 磁場誘起相転移を示すかのような振る舞いを示すが、十分確かめられてはいない。

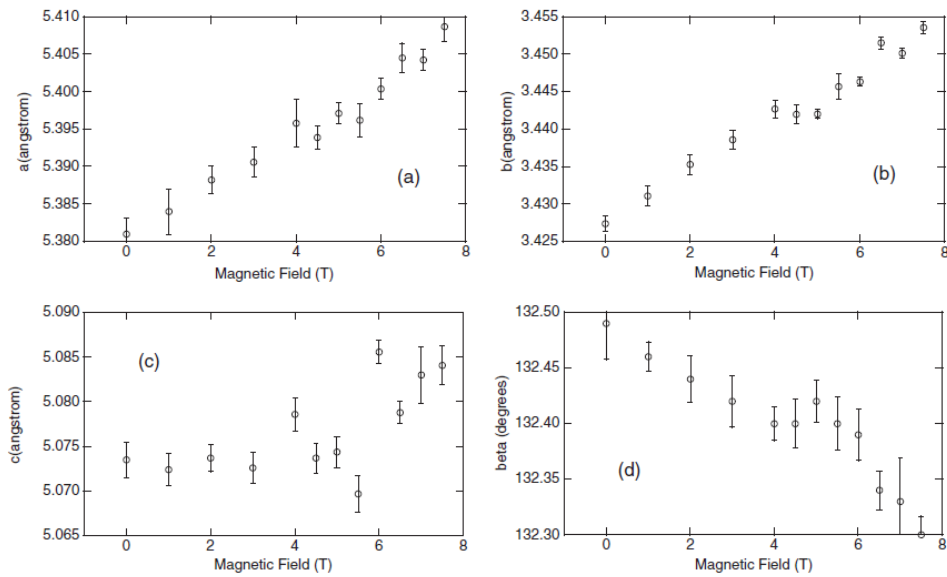


図 1.7：固体酸素の磁場下での格子定数の変化 [4]

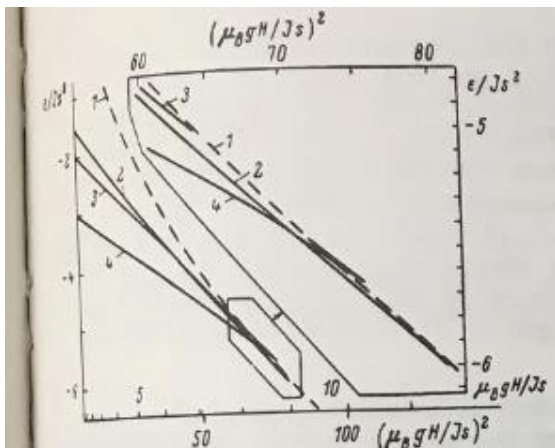


図 1.8：磁場中の系のエネルギー [16]
 curve2:β 相, curve3:α 相 ($\kappa=1.5$),
 curve4: α 相 ($\kappa=4$)

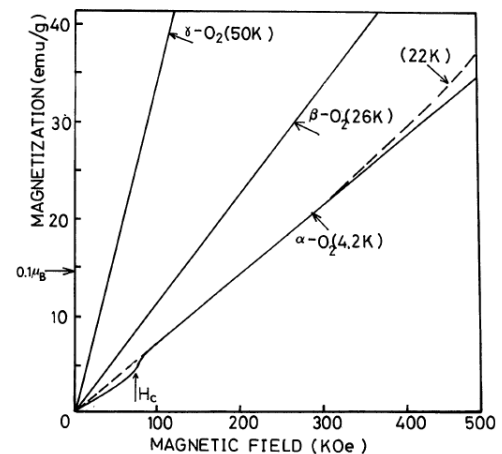


図 1.9：固体酸素 α、β、γ 相の磁化曲線 [17]

1.1.5 超強磁場 θ 相の発現

1.1.4 で紹介した磁化測定は、飽和磁化の 10% 程度の磁化の値までしか明らかになっていない。そこで、T. Nomura によって 4.2 K で 129 T までのパルス磁場で α -O₂ の磁化測定が行われた [1]。パルス幅は 8 μ s である。磁化曲線は dM/dT 曲線を積分して得られ、初期勾配は 50 T までの磁化測定で得られた値 [17] で校正されている。磁化測定の結果を図 1.10 に示す。磁化ジャンプが 120 T で観測されており、明確な一次相転移が磁場によって誘起されているのが観測された。また、同論文では、21.6 K で 128 T までのパルス磁場を印加しながらの透過スペクトル測定結果も示されている。 α -O₂ の透過スペクトル測定の結果を図 1.11 に示す [1]。図 1.11 によると、磁場の頂上付近で透過率が増加している。この光学挙動は結晶構造の相転移の可能性を示唆している。構造相転移の原因は、酸素分子の磁場誘起分子再配列仮説によって説明されている。

磁化測定と磁気透過分光法によって、磁場誘起新規相 (θ 相) の存在が明らかになった。また、光学測定から、その結晶構造の可能性の 1 つとして、立方晶が提示されている。また、理論計算から、 θ 相が超強磁場下で誘起される結晶構造であることも示された [3]。しかし、その結晶構造や分子配列についての詳細は明らかになっていない。

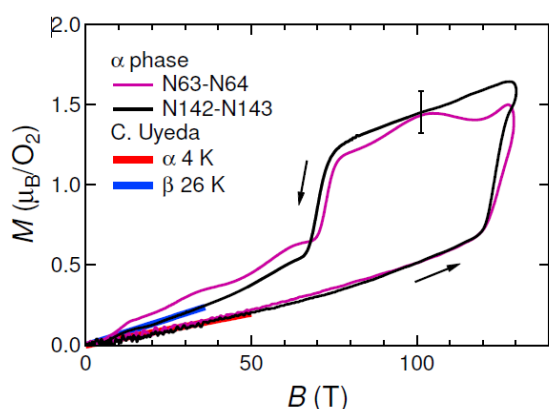


図 1.10 : 固体酸素 α 相の磁化測定 [1]

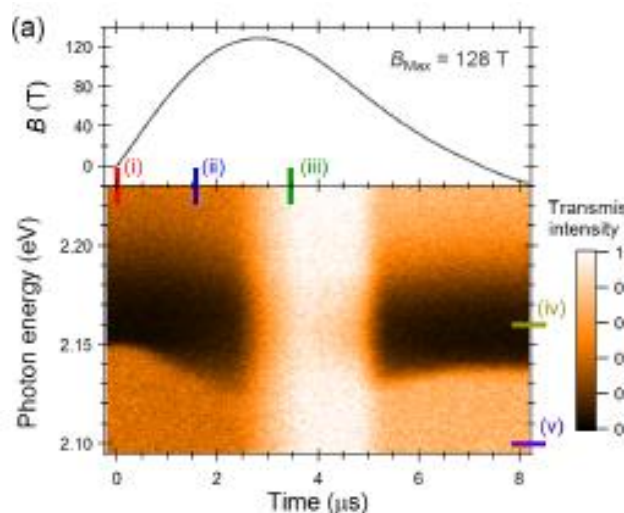


図 1.11 : 超強磁場下での固体酸素の吸収スペクトル測定 [36]

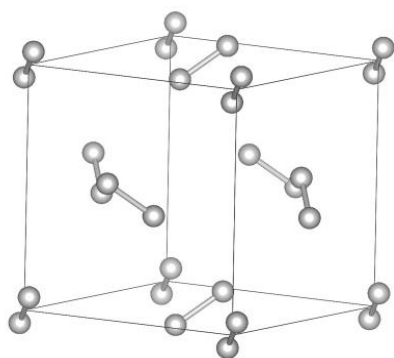


図 1.12 : 固体酸素 θ 相の現在予想されている結晶構造 [3]

1.1.6 窒素希釈の効果

固体窒素はファンデルワールス力と電気四極子相互作用の拮抗で結晶構造が決定する。窒素分子は $\sigma(1s)\sigma(2s)\sigma(2p_x)\pi(2p_y)\pi(2p_z)$ の分子軌道を作り、結合性軌道が埋まり磁性を示さない。

窒素の P-T 相図を図 1.13、1.14 に示す [18] [19]。常圧下では α , β 相が出現し、更に圧力を印加すると γ , δ , ϵ 相が出現する。それぞれの詳しい物性は参考文献 [18] [19]などを参照されたい。液体窒素は温度を低下させると凝集し、35.1~63.1 K で β -N₂ が現れる。 β -N₂ は六方晶で空間群は $P6_3/mmc$ で、格子定数は 45 K で $a=4.050 \text{ \AA}$ 、 $c=6.604 \text{ \AA}$ である [18]。 β -N₂ の結晶構造の図を図 1.15 に示す。図 1.16 における白丸は、分子の hcp 位置を示す。図には、中心分子のみが描かれている。全分子は、 $\theta=54.7^\circ$ で歳差運動している。さらに温度を下げていくと、常圧下、35.6 K 以下で α 相に構造が変化する。 α 相の結晶構造は立方晶で、空間群は $Pa\bar{3}$ 、格子定数は 21 K で 5.667 \AA である [18]。 α -N₂ の結晶構造の図を図 1.16 に示す。

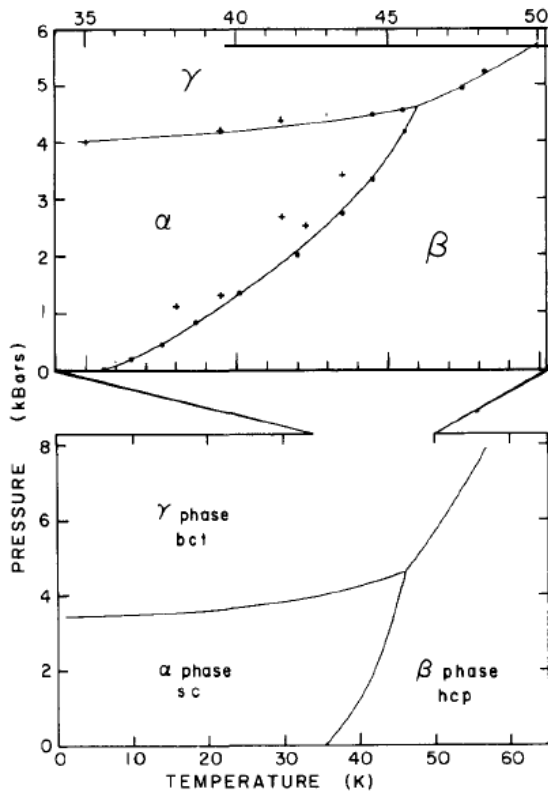


図 1.13 : 窒素の P-T 相図 [18]

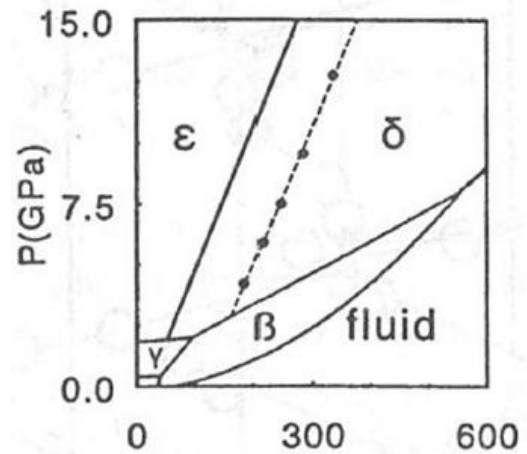


図 1.14 : 窒素の P-T 相図 [19]

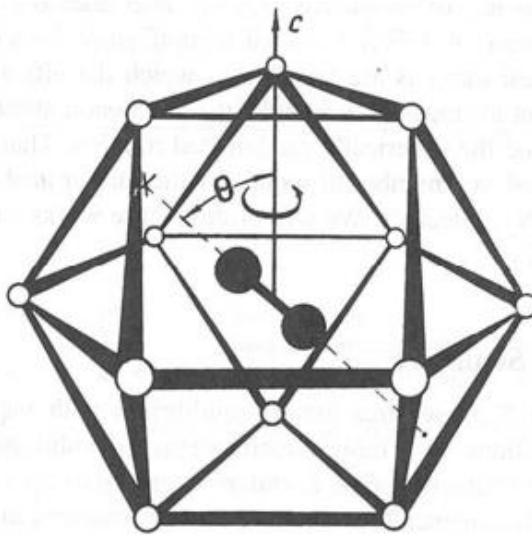


図 1.15 : β - N_2 の結晶構造 [19]

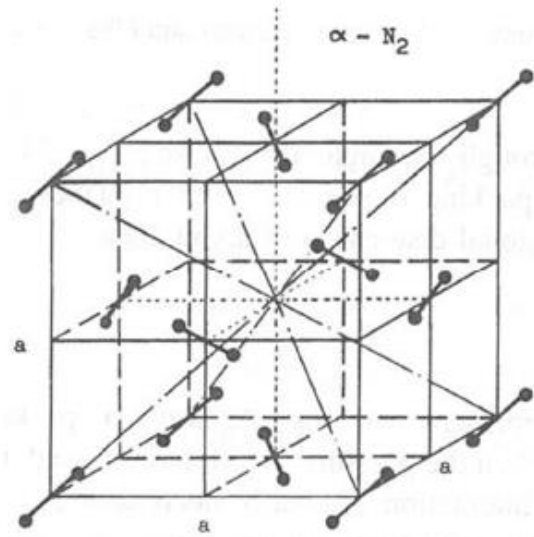


図 1.16 : α - N_2 の結晶構造 [19]

先行研究では、窒素と酸素の混合率-温度の相図が調べられている [20] [21]。また、室温での窒素-酸素系での圧力-混合比の相図についても調べられている [22] [23] [24]。その例として、C. S. Barret によって調べられたものを図 1.17 に示す [20]。これは 20~50 K において 5 % の間隔で窒素を混合し、多結晶試料について X 線回折パターンを調べたものである。図 1.17 の x 相はその温度領域から、 α' 相であるとの見方もあるが、その空間群など結晶構造の詳細は分かっていない [25]。また、室温で N_2 - O_2 二元系の圧力組成相図には様々な固相が出現することも報告されている (図 1.18) [22] [23] [24]。

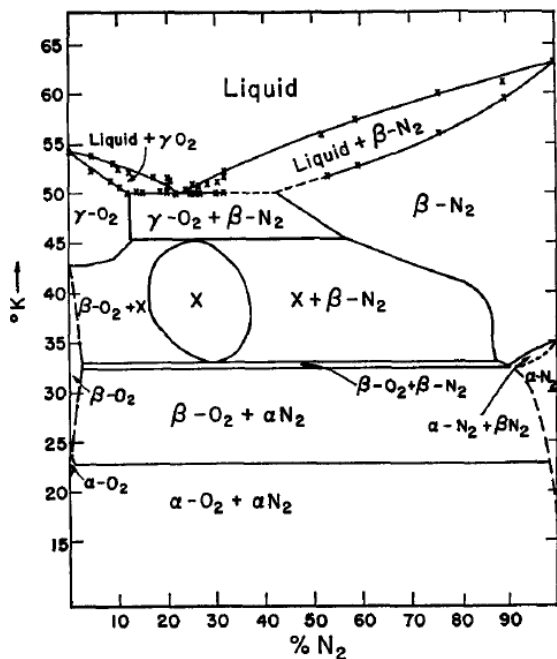


図 1.17 : N_2 - O_2 の窒素の混合率-温度相図 [20]

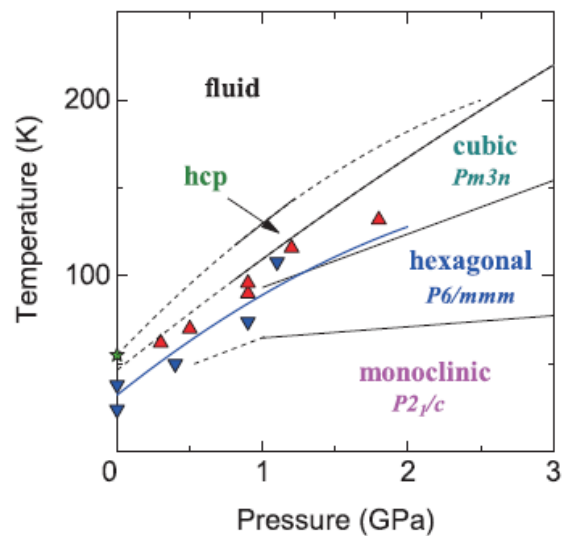


図 1.18 : N_2 - O_2 (N_2 を 48% 混合) の圧力-温度相図 [24]

N_2 -48 モル% O_2 の組成を有する N_2 - O_2 混合物は高圧及び低温条件下で六方晶相（空間群： $P6/mmm$ ）が出現する（図 1.18）。六方晶相は、 O_2 の分子磁気モーメントから生じる、ある磁気秩序状態を有すると提唱されている。六方晶相の可能な磁気秩序の 1 つは、純粋な O_2 の β 相のような短距離秩序反強磁性である [24]。また、 α - O_2 に α - N_2 を 15% 添加した試料の吸収スペクトルを見ると、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ことが分かる [26]。よって、窒素を混合することで、酸素分子間の反強磁性秩序が磁場により抑制されやすくなり、 α - θ 相転移磁場も小さくなることが期待できる。

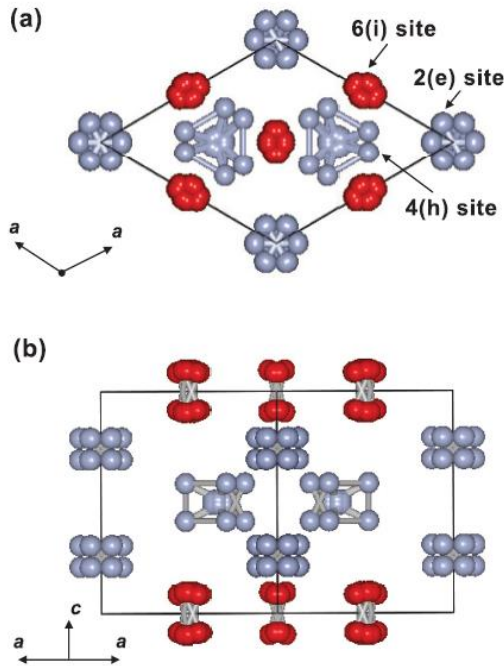


図 1.19 : N_2 -48 モル% O_2 の組成を有する N_2 - O_2 混合物の結晶構造 [24]

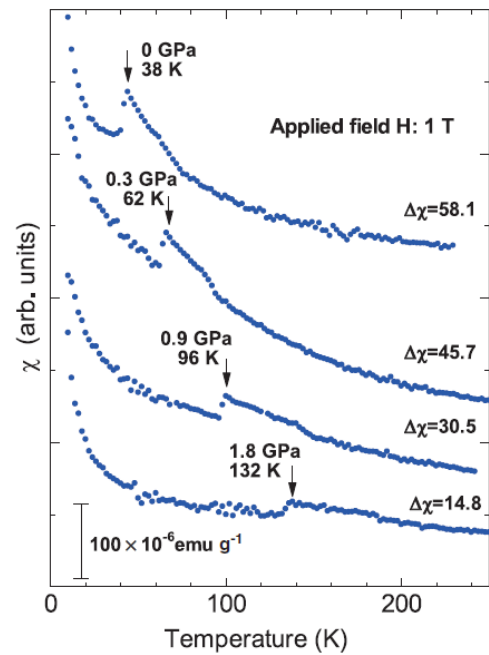


図 1.20 : N_2 -48 モル% O_2 の組成を有する N_2 - O_2 混合物の温度を変化させたときの帯磁率 [24]

第2章 実験方法

2.1 磁場発生手法

2.1.1 破壊型磁場発生装置 一巻きコイル法

超強磁場発生には、縦型一巻きコイル法 (Vertical Single Turn Coil, VSTC) を用いた [27]。一巻きコイル法とは、銅製の一巻きコイルに 2~3 MA の電流を一気に放電し、破壊的に 10 μ s 程度の時間内に 100-200 T のパルス磁場を発生するという方法である。発生磁場の大きさは、一巻きコイルの直径と電流の大きさによって決定される。磁場の掃引速度はおよそ 10^7 T/s である。コイルには、マクスウェル応力によって外側に応力が働き、コイル内に設置されたサンプルは無傷で残る。物性研究所は、横型、縦型磁場発生装置を保有している。縦型一巻きコイルは 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できる。また、重力により固体酸素試料が底から生成されるため、結晶を生成するのに有利である。

本実験では、固体酸素の転移磁場 (120 T) 以上の磁場を発生させるために、一巻きコイル径 12 ϕ を使用し、126 T 程度の磁場を発生させた。しかし、110 T を超える磁場発生は衝撃が大きく、クライオスタットに与える損傷が大きい。そのため、連続で行える実験回数には限りがあり 1~3 回で真空が破れてしまう。

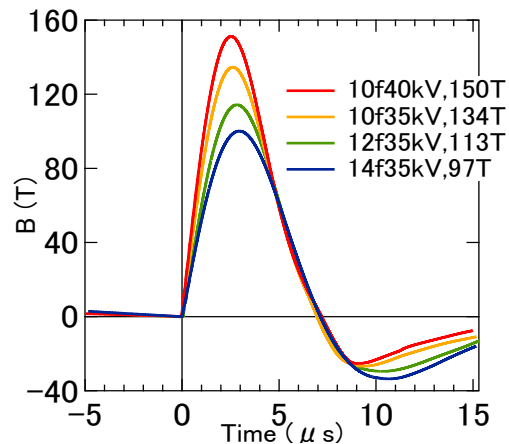


図 2.1 : 一巻きコイル法による磁場波形

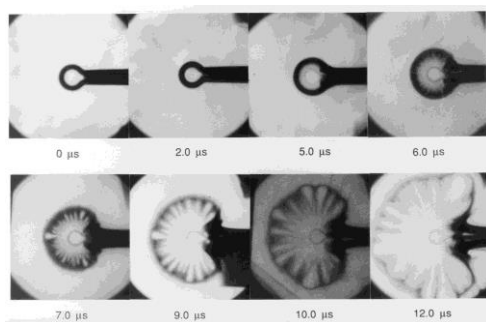


図 2.2 : 一巻きコイル法によるコイル破壊の X 線写真 [40]

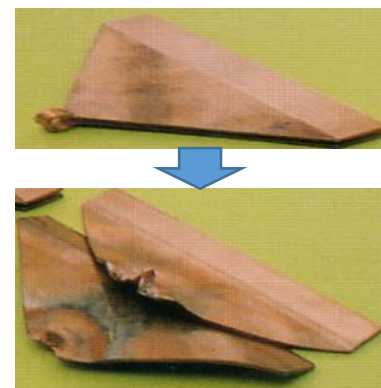


図 2.3: 磁場発生前後の一巻きコイル

2.1.2 非破壊型磁場発生装置

FBG を用いた磁歪測定の際、強磁場発生方法として非破壊型パルスマグネットも用いた [28]。非破壊型パルスマグネットは、銅銀線 (CuAg, 5-24wt%Ag) で巻かれているソレノイドコイルである。外側からマルエージング鋼で補強して磁気応力を抑えている。本研究では、最大蓄電エネルギー900 kJ、電気容量 18 mF のコンデンサーバンクを用いた。磁場を発生させる際、コイルを液体窒素で冷却させる。磁場を発生させるたびにマグネットが発熱するため、連続して磁場を発生させる際には、時間感覚をあける必要がある。マグネットの構造により、50 T の場合 20 分から 1 時間程度の待ち時間が必要である。

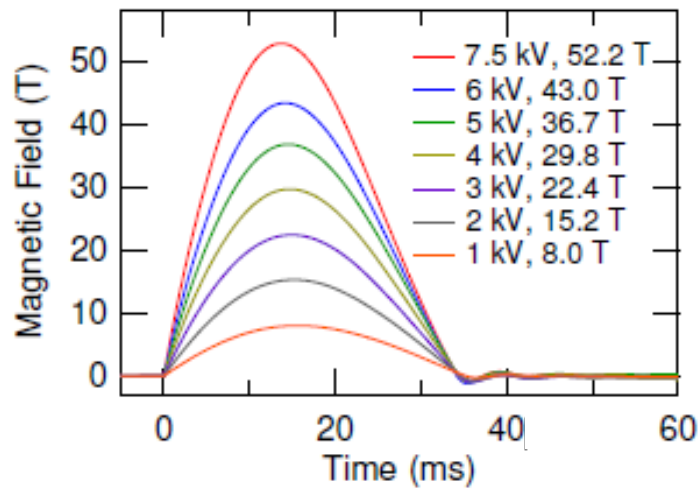


図 2.4 : 非破壊型磁場発生装置での磁場波形 [28]

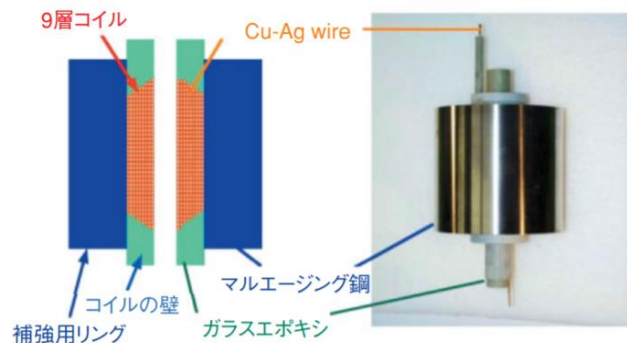


図 2.5 : 金道式マグネットの構造及び概観 [28]

2.1.3 ポータブルパルス磁場発生装置

強磁場中の放射光実験での強磁場発生方法として、Y. H. Matsuda らによって開発されたポータブルパルス磁場発生装置を用いた [29] [30]。ポータブルパルス磁場発生装置の特徴としては、コンデンサーの容量が小さく、簡単に持ち運べるため、磁化測定や磁場を発生させながらの電気伝導測定、X線回折測定に適応できる。本研究では、SPring-8で行った放射光実験に適応させている。マグネットは回折実験用にスプリットペア型を使用している。マグネットの線材には直径0.5~0.7 mmのCuAg合金を使用している。最外層はガラス繊維で補強している。マグネットの内径は3 mmで、X線用のスリット窓（縦幅1.6 mm、角度； θ 方向25~60°）が2カ所ついている。本研究では、最大蓄電エネルギー2.4 kJ、電気容量1200 μF のコンデンサーバンクを用いている。冷却には液体Heを使用した冷媒型冷凍機を使用していて、試料を10 K程度まで冷やすことができる。パルス磁場発生で温度上昇したマグネットが基の温度に冷えて次の磁場が発生できるようになるまでの時間は24 Tで20分程度である。データ精度の向上のために、10回以上、繰り返し同じ磁場でX線回折を取ることが望ましい。

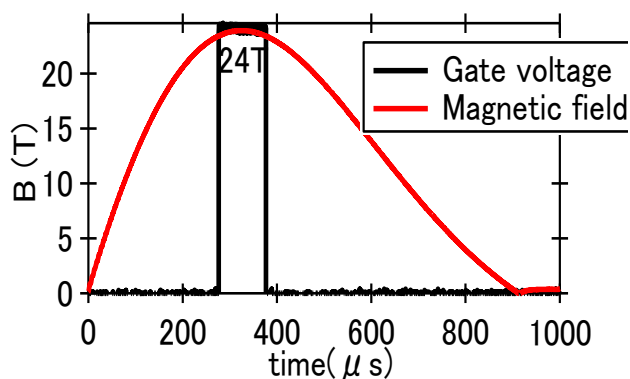


図 2.6 : ポータブルパルス磁場発生装置による磁場波形

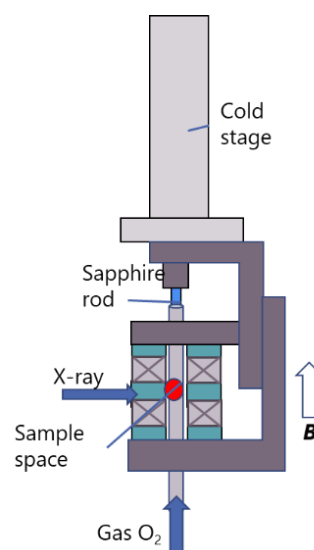


図 2.7 : 液体ヘリウム冷媒型冷凍機にミニチュアマグネットを取り付けた様子

2.2 低温 X 線回折測定

本節では、X 線回折を行うために開発したセル、セルのテスト、固体酸素を試料セルに溜める技術、X 線回折の実験環境について紹介する。

2.2.1 X 線回折測定用セルの設計

サンプルセルの概観を図 2.8 に示す。板に円柱状の窪みがあり、冷凍機によって冷却された銅板の熱伝導によって固体酸素が窪み内に凝縮する機構になっている。材質は熱伝導性が良い銅を選択した。円形の窪みは X 線を透過する材質であるカプトンシートで塞がれており、そのカプトンシートは接着剤とねじで固定されている。セルは、旋盤及びフライス盤を用いて作製した。試料部の直径は 10 mm、深さは 2 mm である。X 線照射範囲に銅が入らないよう、直径を 10 mm 以上にする必要があった。試料部の深さは、次の 2 点を考慮して決定した。

1. 酸素のような軽元素の場合、X 線が透過しやすいため、底の銅が X 線プロファイルに反映されないこと。
2. 本実験では、冷凍機はセルの底に接しているため、試料部の表面の温度が試料部底の温度と差を小さくすること。

酸素ガスの導入口の直径は 2 mm で、この部分に SUS パイプ (外径 $\Phi 2$ mm) を差し込み、低温用エポキシ接着剤 (ニトフィックス SK-229 : 日東シンコー (株) 製) で固定した。X 線回折実験において、試料部の表面までコンデンスすることは重要である。本実験で酸素の X 線プロファイルは確認できたため、表面まで固体酸素が満たされていることが確認された。

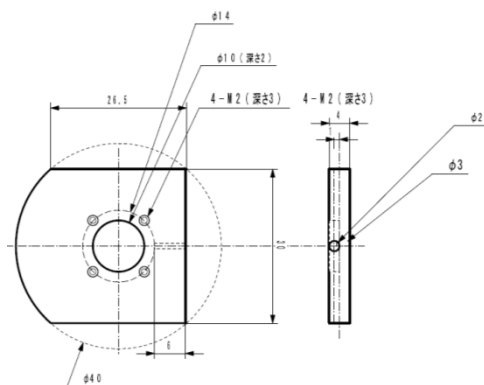


図 2.8 : X 線回折用セル設計図

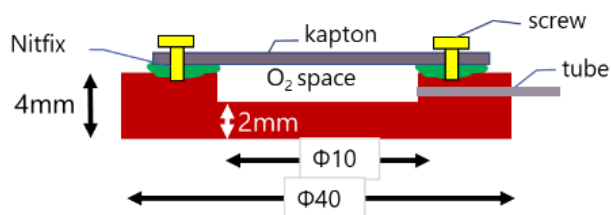


図 2.9 : X 線回折用セル断面図



図 2.10 : X 線回折用セル概観

X 線回折実験を行う前に、作製したセルの性能をテストした。本テストでは、次の3点を確認した。

1. 低温下でも真空状態を保てるか。
2. セル周りが真空、サンプルスペース内が大気圧の時、セルが壊れないか。
3. 2と逆の状態、すなわちセル周りが大気圧、サンプルスペース内が真空の時、セルが壊れないか。

1のテストは液体窒素にセルをつけることで確かめた。2のテストはセルのSUSパイプにターボ分子ポンプを直接、接続した。3のテストについては、図2.11に示したテスト用容器を作製した。これは図2.12のようにセルと容器を接続し、セル周りは排気した。

1~3のテストにおいて、セルが破損することはなかったため、真空、冷却状態でセルの耐久が確かめられた。

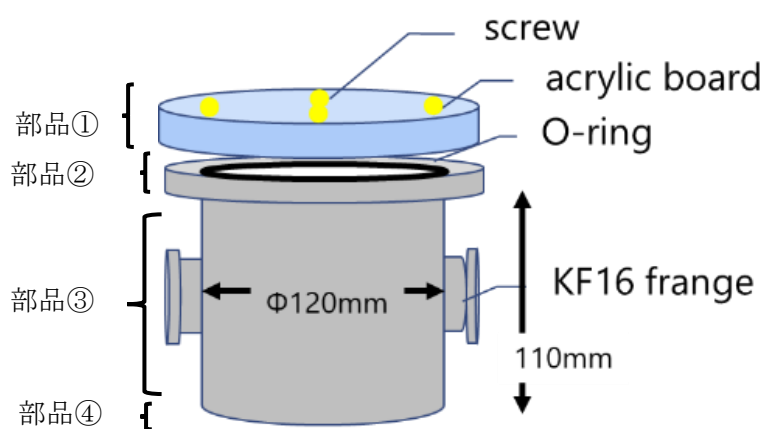


図 2.11 : テスト用容器全体図

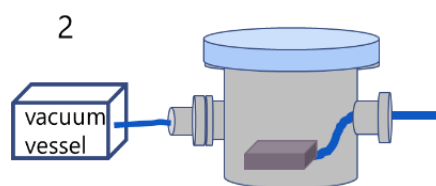


図 2.12 : テスト 3 でのセルとテスト容器の接続

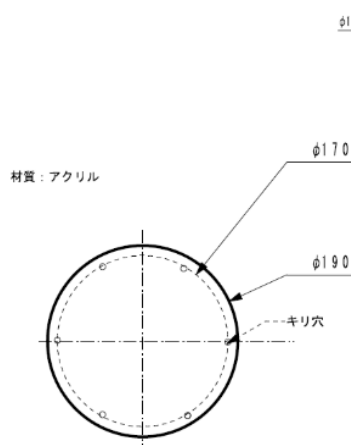


図 2.13 : 部品①設計図

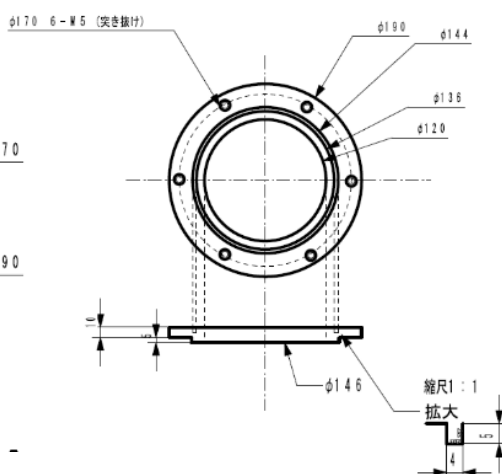


図 2.14 : 部品②設計図

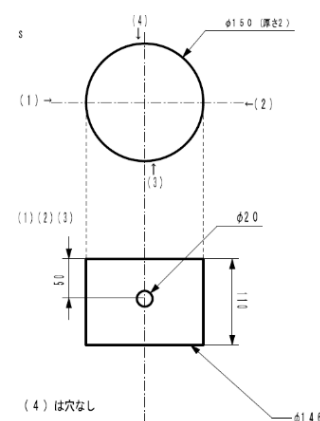


図 2.15 : 部品③設計図

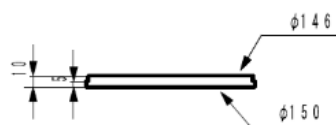


図 2.16 : 部品④設計図

2.2.2 ガスハンドリング系

ガスを導入するためのシステムとして、図 2.17 のようなシステムを使用した。ボンベ中の酸素・窒素ガスの純度はいずれも 99.99995 vol.%である。酸素と窒素の混合比は流量比で調整している。流量を安定させたガスを小ボンベに導入し、その混合ガスをセルに入れる。流量調整に使用したのは、圧力固定式小型ガス混合装置（Crown 製、SMX-2S1）である。流量精度は、流量計のフルスケールの±5%である。酸素のみの実験の時は流量計の片側のバルブを閉めることで行える。実験前に、配管の真空が保たれているか確認する。ガスが凝集したことは、圧力計で確かめることができる。

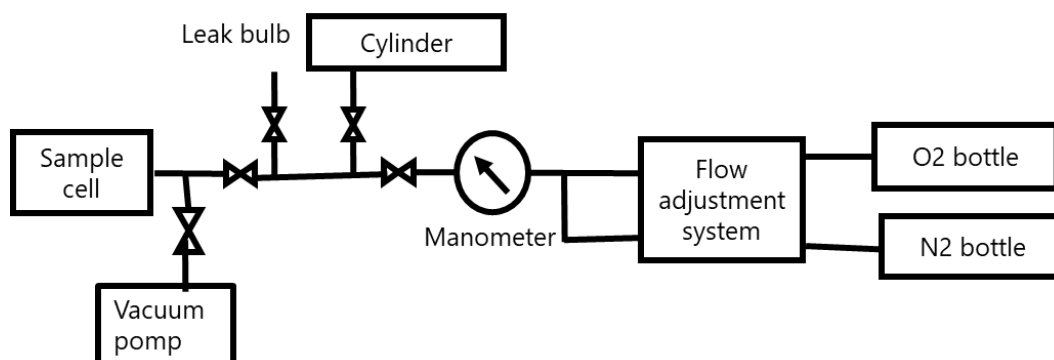


図 2.17 : ガスハンドリング系



図 2.18 : ガスハンドリング系概観

2.2.3 温度依存性の測定

東大物性研、X 線測定室の矢島健助教に協力してもらい、温度依存性の測定を行なった。測定機器は東京大学物性研究所の X 線測定室のリガク製粉末 X 線回折計 (SmartLab)、ターゲットは Cu、入射 X 線は CuK α 線を用いた。計数装置はシンチレーションカウンタを使用している。電圧は 30 kV、電流は 150 mA である。

ステージの下に冷凍機があり、セル下から冷却される仕様になっている。セルを回折計に設置する様子を図 2.20 に示す。(1)セルを回折計のステージに配置。(2) カバー、温度シールド装着。(3) チューブ (SanronV) をチューブに接続し、シールドからチューブを出す。(4) チューブをカプトンテープで固定。(5) 真空カバーを付ける。

セル内と温度計の温度差は 4 °C 以内であることは回折プロファイルを見ることで確認された。温度を変化させるたびに約 20 分間、 z と ω を変化させてステージの位置を調整する。温度調整は、ヒーターを焚いて行う。アッテネータは入れなかった。ガスの初期圧力はいずれの実験も 0.1 MPa である。

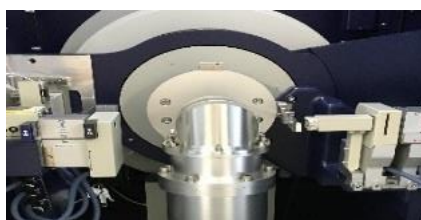


図 2.19 : 回折測定器ハッチ内

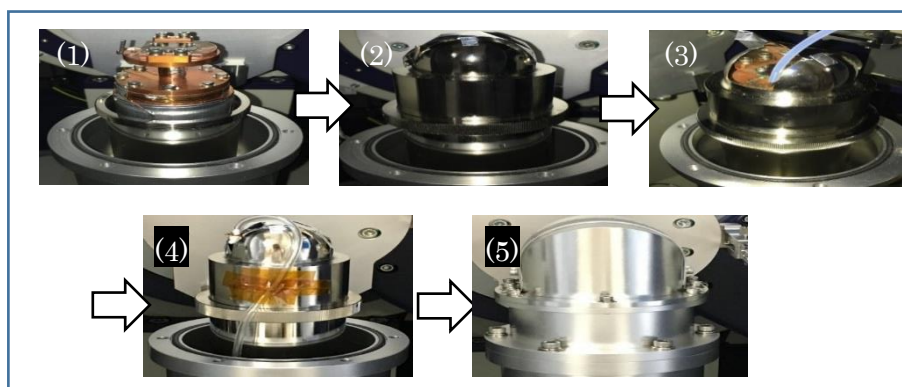


図 2.20 : セル設置の様子

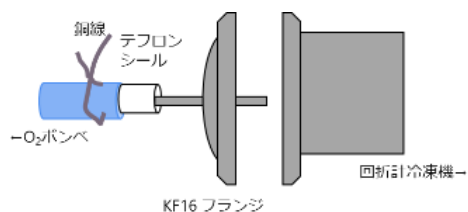


図 2.21 : 回折計ハッチ内外の接続



図 2.22 : 回折計ハッチ内外の接続 (写真)

2.2.4 パルス磁場中での放射光 X 線回折測定

実験は大型放射光施設 SPring-8 のアンジュレータビームライン（原子力機構専用ビームライン）で行った。これは、挿入光源から出た放射光を Si(111)の単結晶分光器で単色化し、2枚のミラーで高調波を除去するとともに集光して実験ハッチに導く。本実験で用いた X 線の光子エネルギーは 15 keV (波長 0.8267 Å) である。実験装置の詳細は先行文献を参照されたい [29] [30]。

回折計は 4 軸回折計を使い、ヘリウム循環型冷凍機（DAIKIN 製 10K 冷凍機 V204CSLZ）を χ - ϕ サークルに取り付ける。回折実験では、スプリットペア型マグネットのスリット窓の部分で縦方向 (χ 方向) の角度は 9°程度に制限されているため、事前にサンプルの位置合わせを行う必要がある。

サンプルチューブは、直径 1 mm サファイアロッドの先のサンプルスペースに固体酸素がたまるようになっている。サンプルスペースはカプトンチューブの端を低温用エポキシ接着剤（ニトフィックス SK-229：日東シンコー（株）製）で封をすることで作った。下から酸素ガスを導入し、サファイアロッドを上から冷やし、ロッドは冷凍機の低温ステージと接着している。酸素ガスが熱伝導で冷やされて、固体・液体酸素がサンプルスペースにたまるようになっている。パルス磁場中なので、誘導電流を避けるために金属は使っていない。

検出器は高速 2 次元 X 線検出器 (Rigaku 製 Pilatus100K) である。検出面積が 33.5×83.8 mm²の 2 次元検出器で、ピクセルの大きさは 172 μm ×172 μm である。磁場のトップに合わせて、100 μs の時間幅で検出器に露光させている。本実験では、アッテネータは入れなかった。検出器は、酸素のピークが出ると予測される位置に合わせて、X 線の入射方向から 15°ずらして設置している (図 2.25)。この角度がおおよその 2θ の値に相当する。検出器とサンプル間の位置によっても変わるが、マグネットのスリットの大きさが限られているため、 2θ 測定範囲は 10°程度の幅である。

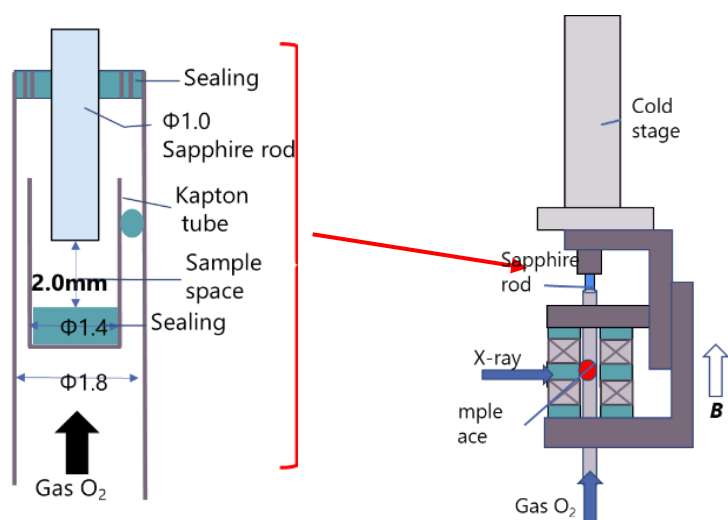


図 2.23：サンプルチューブ (左)

液体ヘリウム冷媒型冷凍機に
ミニチュアマグネットを取り付けた様子 (右)

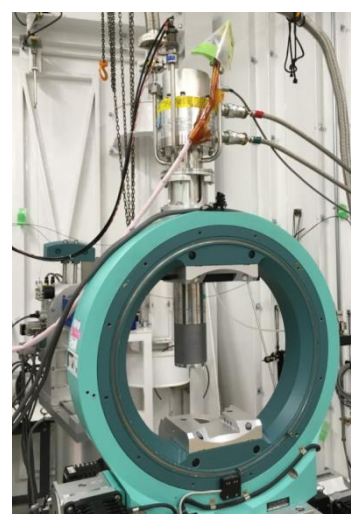


図 2.24：ヘリウム循環型冷凍機
を χ - ϕ サークルに取り付けた様子

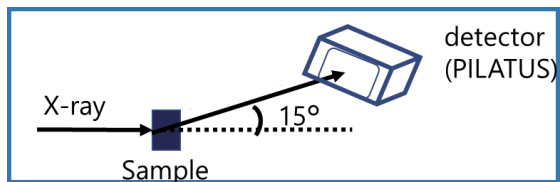


図 2. 26 : サンプルと検出器の位置関係

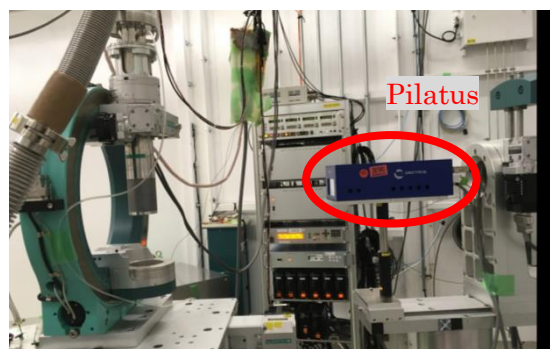


図 2. 25 : 検出器 (Pilatus) と回折計

2.3 Fiber Bragg Grating (FBG) による格子の歪み測定

スピン-格子結合が重要な役割を果たす系において、磁性体の格子定数の変化は不可欠な研究対象である。Fiber Bragg Grating (FBG) を用いた歪み測定は非破壊検査に広く用いられている。FBG とは光ファイバに回折格子が周期的に刻まれたものであり、波長シフトから歪み量を測定できる。また、回折格子は軸方向の屈折率の変調によって形成される。回折格子間の周期に合致した光 ($\lambda_B=2nd$) は回折格子に反射され、他の波長の光信号は回折格子を感知することなく透過する。ここで、 λ_B はブラッグ波長、 n は回折格子の屈折率、 d は回折格子間隔の周期を示している。FBG に張力がかかり屈折率変調の周期が変化すると、反射波長がシフトする。反射波長を観測することで、FBG に固定されたサンプルの歪み量を測定できる。サンプルを付けずに測定した結果、FBG 自身は磁場に応答しないことは確認された [5]。

パルス磁場への FBG の適応は、2012 年に M. Jaime らによって行われている [31]。彼らは 47 kHz で逐次的に分光を行いながら測定を行っている。しかし、破壊型パルス磁場では、約 7 μ s の間に磁場が発生するため、100 MHz 以上の測定スピードが必要であり、それに対応した物理モニターが求められる。その問題を解決するために、本実験ではオプティカルフィルタ法を用いた [32]。まず、FBG に光を通す前に、オプティカルフィルタを通した光を強度検出する。FBG の反射波長がシフトすると、フィルターの減衰率の波長依存性に対応して反射強度が変化する。ファイバが伸びて回折格子間隔が延びると、対応するブラッグ波長の大きさも変わり反射される光の色が変わる。反射強度の変化から、反射波長の強度の変化に焼き直され、歪みの変化が検出できる。反射強度の時間変化はパルス磁場の時間変化とともに測定されているため、磁場あたりの歪み変化が分かる。光源は、東大物性研小林研究室で製作されたモードロック Er ドープファイバレーザーを用いている。擬似白色的な光を持っており非常に高輝度な、広帯域光源で繰り返し周期 100 MHz のパルスレーザーである。

本実験では、FBG は電磁ノイズに強く応答が高速のため実験に適していると考え、FBG を一巻きコイル法および、非破壊型磁場発生装置に適用し、固体酸素の磁歪測定を行った。

非破壊型磁場発生装置による強磁場磁歪測定では酸素に FBG を漬け、その状態で酸素を固体にした。実験は 2 種類行っている。一つ目の方法は FBG を直に酸素に漬けて測定する方法である。二つ目の方法は、カバーが固体酸素と FBG の糊付けの役割を果たすことを期待して、FBG にカバーを付けた状態で酸素に漬ける方法である (図 2.29)。このカバーは、FBG を保護するために、FBG の購入時から付いているものである。破壊型パルス磁場発生装置による超強磁場磁歪測定では、カバーを付けずに測定している。

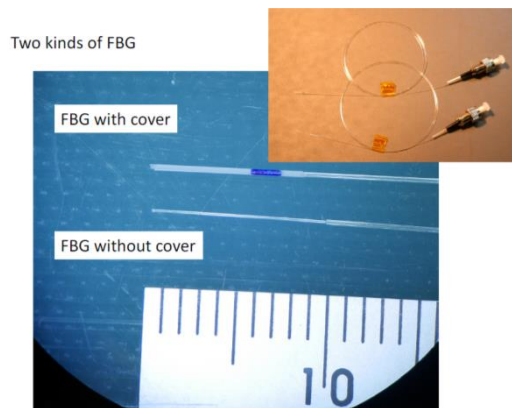


図 2.27 : FBG にカバー付けた状態(上)
付けない状態(下)

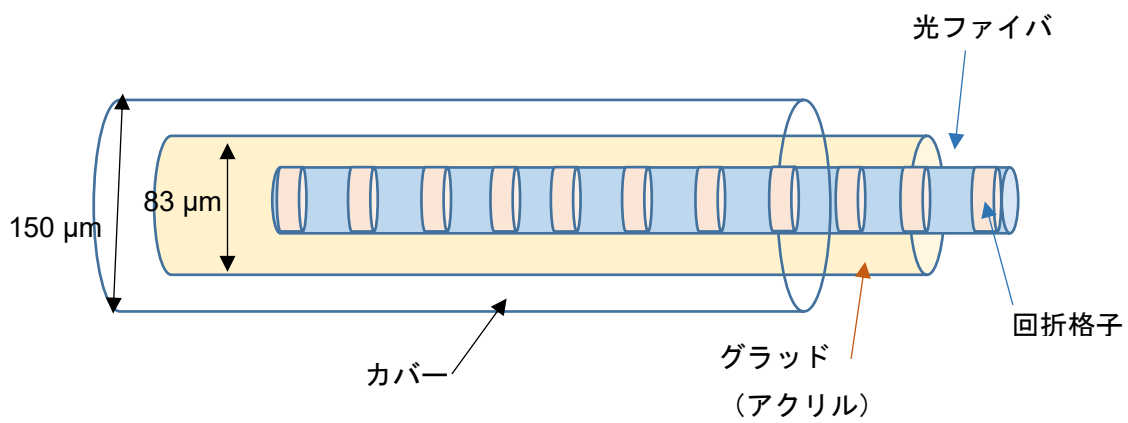


図 2.28 : FBG 構造模式図

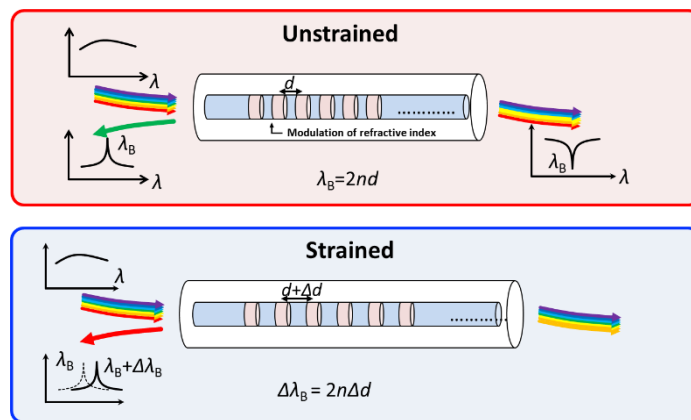


図 2.29 : FBG による歪み測定方法

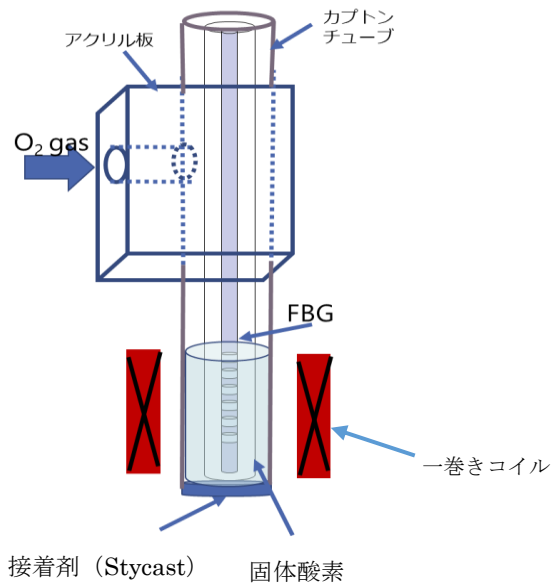


図 2. 30 : FBG のサンプルへの設置概観図

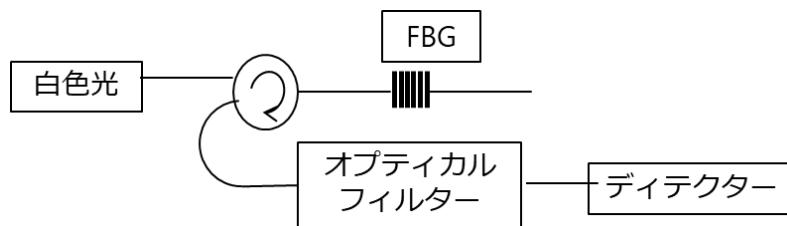


図 2. 31 : 歪み検出システム概念図

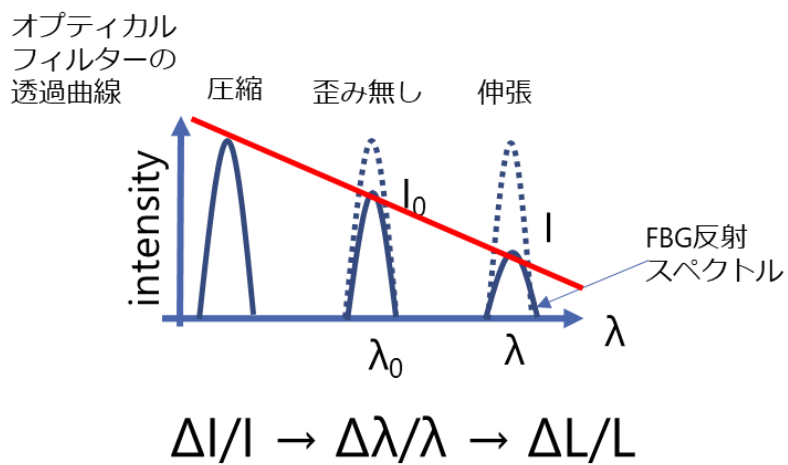


図 2. 32 : 強度から歪みを検出するメカニズム概念図

2.4 超強磁場磁化測定

一巻きコイル法を用いた、100 T 以上の超強磁場磁化測定について紹介する。パルス磁場を印加時に、ピックアップコイルに発生した誘導電圧を測る。誘導法には、平行型逆向きに巻いたピックアップコイルを用いた。理想的な状態は、左右のピックアップコイルは同じ有効面積を持ち、外部磁場による誘導起電力が打ち消しあうことである。しかし、現実の系では、磁場の空間・時間不均一性によって、外部磁場による誘導起電力を打ち消すことはできない。よって、片側のコイルに試料を入れた状態で、ブランクの状態の信号の差を取ることで、外部磁場の寄与による誘

$$\Phi = \mu_0 n S_1 H + \mu_0 M^* - \mu_0 n S_0 H \quad (2.1)$$

$$\Phi_0 = \mu_0 S_1 n H - \mu_0 n S_0 H \quad (2.2)$$

$$\frac{d\Phi}{dt} - \frac{d\Phi_0}{dt} = \mu_0 \frac{dM^*}{dt} \quad (2.3)$$

導起電力を打ち消した。

ただし、 Φ はコイルにサンプルがあるときのピックアップコイルの磁束、 Φ_0 はコイルにサンプルが無いときのピックアップコイルを貫く磁束、 M^* はピックアップコイル内で信号に寄与する試料の磁化由来の磁束、 μ_0 は透磁率、 S_1 はサンプルがある側のコイルの有効断面積、 S_0 はブランク側のコイルの有効断面積、 n は左右のコイルの巻き数、 H は外部磁場の強さを表す。測定信号は $d\Phi/dt$ 及び $d\Phi_0/dt$ として得られ、式 (2.3) のように 2 つの測定結果の差を取り、 dM^*/dt を算出する。さらにこれを dH/dt で割ることで dM^*/dH となり、時間で積分することで M^* が得られる。 M^* と磁化の値 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。

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、Stycast1266 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。サンプルセルは磁場が印加する部分のみサンプルが生成するよう、FRP (ガラスエポキシ) ロッドをカプトンチューブ内に入れて、チューブの底の方のある部分にのみ酸素がたまるようにした。その後、カプトンチューブ内部をガスで置換する。そして、下端から先に結晶成長するようにサンプルチューブをクライオスタットに少しずつ挿入し、固体酸素を生成する。挿入スピードが速いと、固体がガスの通り道を塞ぐ恐れがあるため、注意する必要がある。作製したサンプルチューブを図 2.31 に示す。クライオスタットは外側からそれぞれ、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の 4 層でできている (図 2.34)。12φ の一巻きコイルで、40 kV の電圧で磁場を 1 ~ 3 回発生させると、コイル破壊の衝撃でクライオスタットの真空を保てなくなる。その都度、テール部分の FRP 管は取り替える必要がある。また、本実験で用いたクライオスタットは温度調節ができず、液体 He の温度領域での磁化測定に限定される。

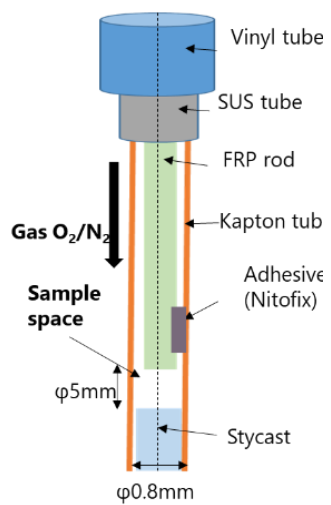


図 2. 34 : 超強磁場磁化測定用の
サンプルチューブ

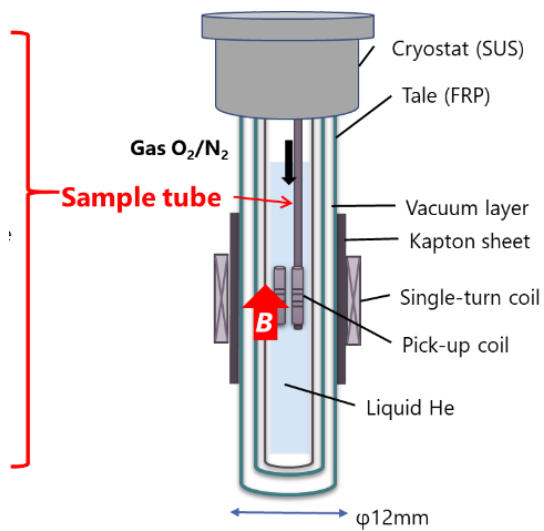


図 2. 33 : クライオスタット概観

第3章 実験結果

3.1 X線回折測定

光学スペクトルにより磁場中で固体酸素が相転移することは Nomura ら [1]によって発見されたが、その結晶構造については、予測はあるものの、実験的に示されていない。磁場を印加しながら回折測定を行うための準備として、はじめに、磁場を印加せずに固体酸素の X 線回折を取った。本実験の目的は、次の2点である。

1. 固体酸素がセル中でコンデンスし、X線回折が取れるかどうかを確認すること
2. 結晶生成環境を変化させたとき、結晶生成にどのような影響があるかを確認すること

以下、測定結果を示す。全ての回折プロファイルで $20\text{-}30^\circ$ にブロードなピークが観測された。このピークは室温でも観測されており、カプトンシートであると考えられる。

3.1.1 固体酸素の温度依存性

① γ , β , α - O_2 の X 線回折測定

120 K までヒーターを切り、冷凍機を用いて温度を下げる。80 K までは -3 K/min 、80 K からは -2 K/min 、測定温度は 50, 35, 4 K でそれぞれ γ , β , α - O_2 の回折を見た。まず、 γ - O_2 については、ピークの数少なくピーク幅が小さかった。よって、ある程度結晶が配向しているように見える。しかし、線幅は小さく、count 数が小さい。強度は面積で表されるため、強度は弱いといえる。一方、 β , α - O_2 については、ピークの数多く、ピーク幅が大きかった。よって、配向の度合いは γ 相よりも低いと考えられ、結晶ドメインは小さいといえる。 γ - β の相転移では結晶の体積変化が大きく、歪みにより結晶性が悪くなるのは避けられないと思われる。

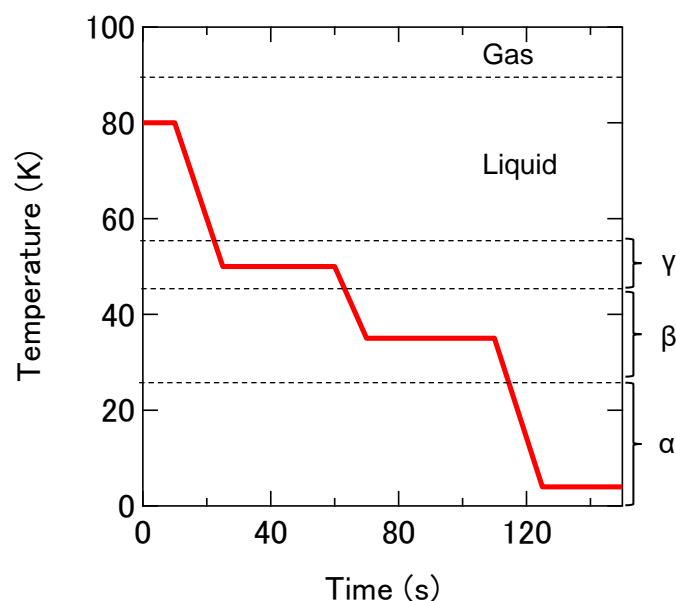


図 3.1 : 時間—設定測定温度

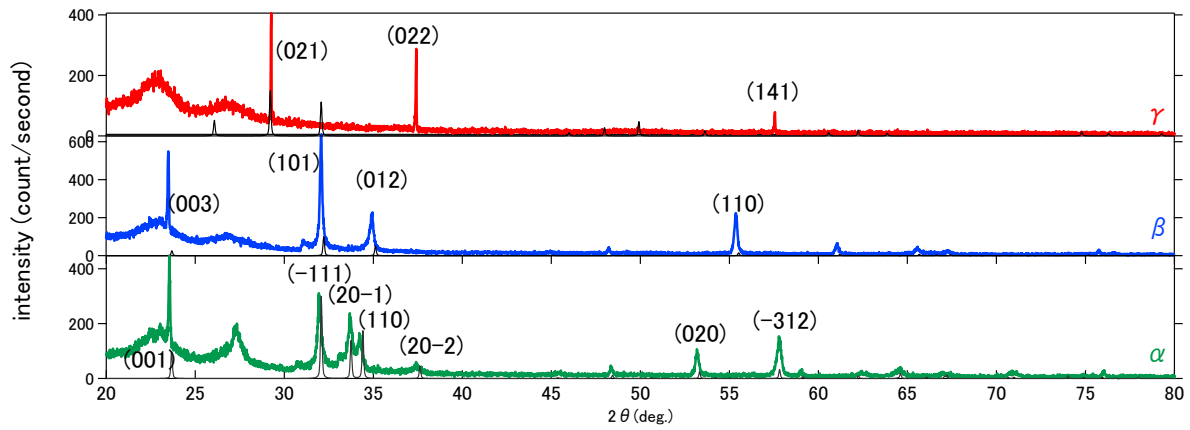


図 3.2 : $2\theta = 20\sim 80^\circ$ の 50K (γ 相), 35K (β 相), 4 K (α 相) での X 線回折プロファイル

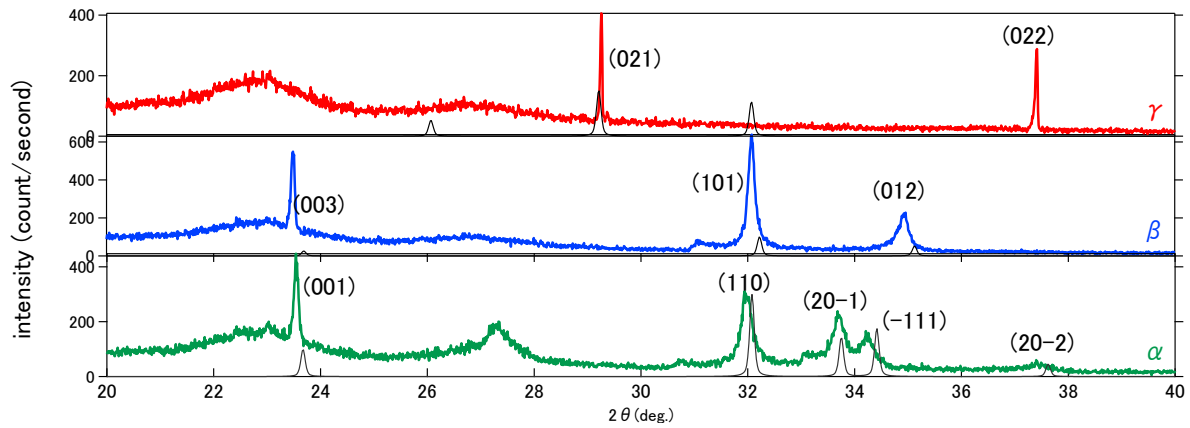


図 3.3 : $2\theta = 20\sim 40^\circ$ の 50K (γ 相), 35K (β 相), 4 K (α 相) での X 線回折プロファイル

②γ相の履歴確認

温度を 50 ↔ 35 K で交互に変化させ、 $\gamma \leftrightarrow \beta$ 相と変化させた。その際、冷却速度も変化させている。

結果を以下に示す。 $\beta \rightarrow \gamma$ では、ランダム性に変化が見られる。また、 β 相のピーク強度に違いがある。ピークの位置は同じである。 β 相を跨ぐと、カプトン以外見えなくなる。測定①における γ 相の(021)ピークは幅が小さく、積分値は大きくない。また、このピークは、液体から凝縮させた後に測定を行うと必ず見えるピークである。そのピークが見える原因としては、配向面がセルの形状に依存していることが考えられる。また、積分値が大きくない理由は、配向した1つのドメイン結晶のみを見ているためであると考えられる。

表 3.1 : 実験①~⑤の測定温度と冷却速度

測定番号	①	②	③	④	⑤
温度	50 K	35 K	50 K	35 K	50 K
冷却速度	-2 K/min	+2 K/min	-0.5 K/min	+0.5 K/min	

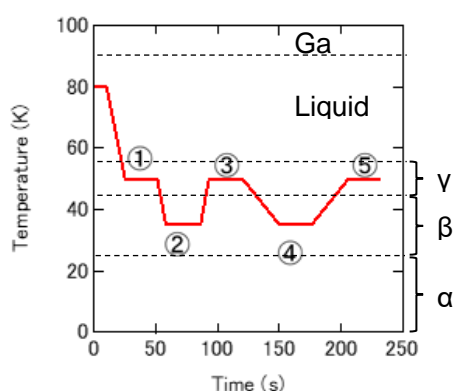


図 3.4 : 時間—設定測定温度

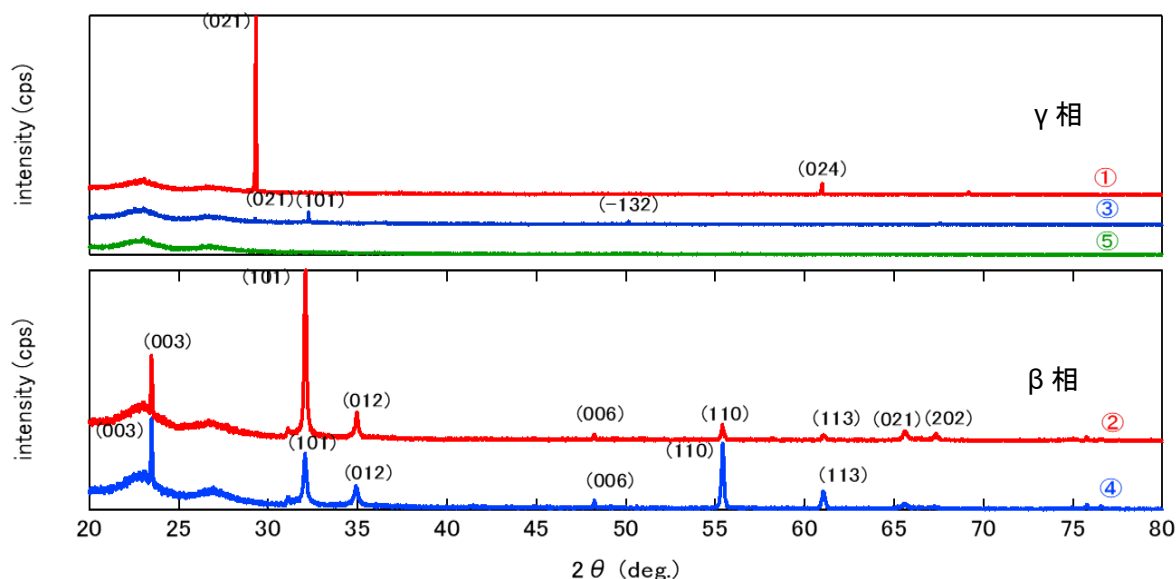


図 3.5 : 実験①~⑤の X 線回折プロファイル

③ $\gamma \rightarrow \beta$ 相転移

冷却速度 0.1 K/min で、50, 48, 46, 44, 42, 40 K に温度を設定し、回折測定を行った。ただし、位置調整は 50 K でしか行っていないため、50 K 以外の 2 θ 位置にはステージの熱収縮に伴う回折中心のずれによる誤差を含んでいる。

観測の結果、転移温度 $T_{\gamma \rightarrow \beta}$ は 40.8-38.8 K であった。先行研究から、 $T_{\gamma \rightarrow \beta} = 44$ K であり、温度計と酸素結晶の間に 4~5 K 程度の温度差があることが分かった。

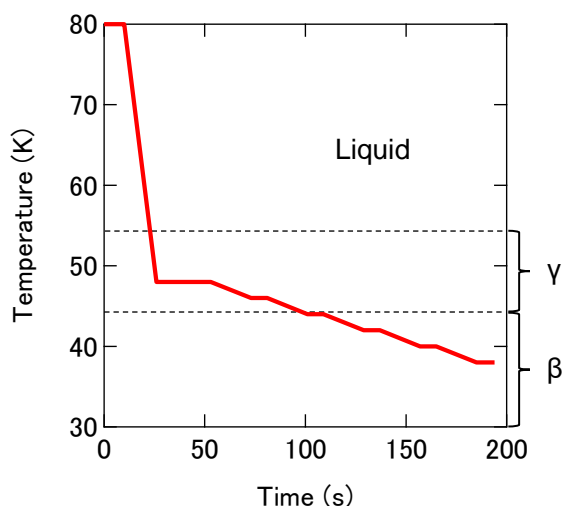


図 3.7 : 時間—設定測定温度

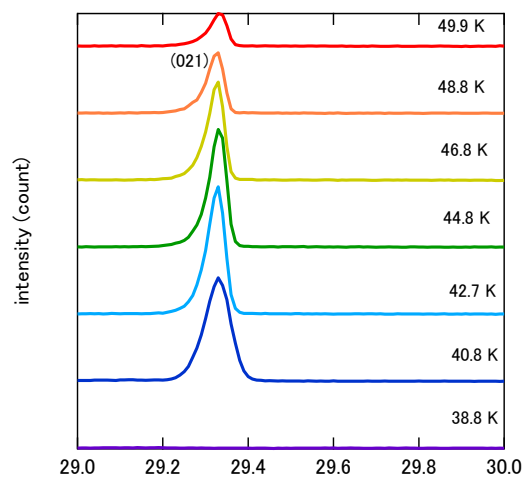


図 3.6 : γ 相(021)ピーク周辺の X 線回折プロファイル

④ 冷却速度依存性

液体の状態から -5, -2, -0.1 K/min で 35 K まで冷却し、測定した β -O₂ 回折プロファイルと比較した。結果としては、強度に変化が見られるものの、2 θ ピーク位置は変化しなかった。

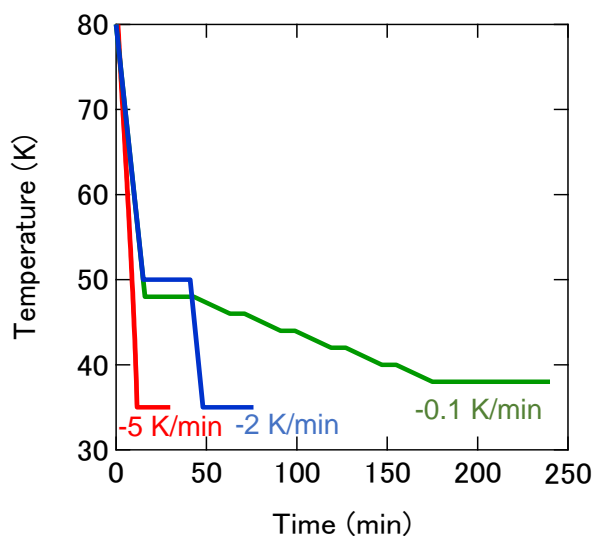


図 3.8 : 時間—設定測定温度

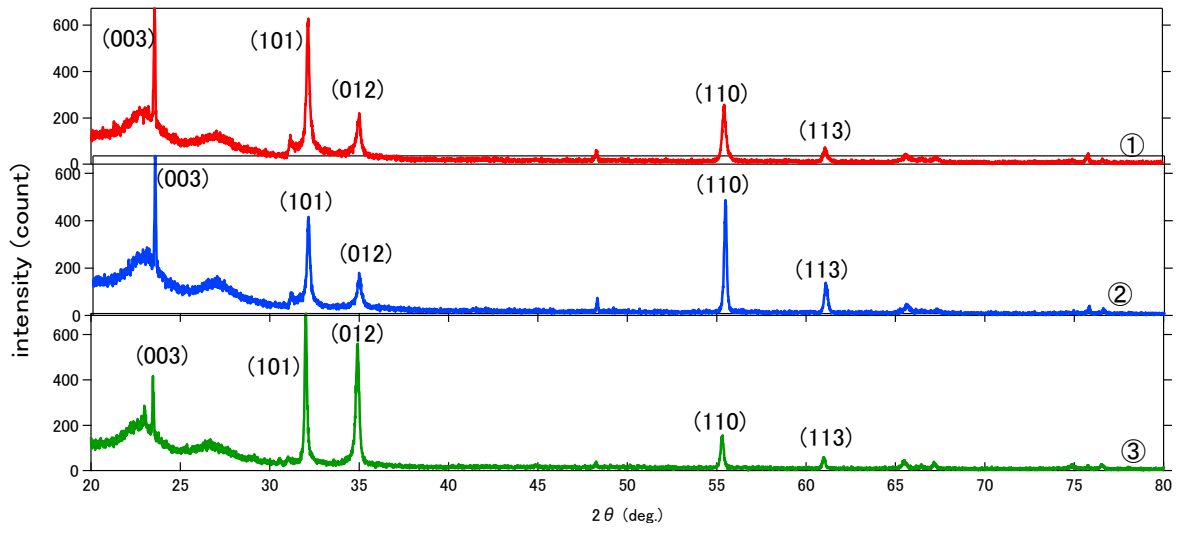


図 3.9 : 冷却速度の異なる β - O_2 回折プロファイル

3.1.2 窒素希釈効果

窒素を酸素に混合することで、期待できる効果が2つある。1つは、窒素を混合することで酸素の結晶にケミカルプレッシャーがかかることだ。酸素に窒素を少量混ぜると、窒素が不純物となって、酸素結晶に乱れが起きる。 α -N₂は α -O₂よりも結晶構造が大きく、結晶格子が膨らむことが期待できる。2つは、超強磁場を酸素に印加したときに θ -O₂結晶の核として窒素が作用することだ。 $\alpha \rightarrow \theta$ 転移は0から θ 相を誘起するため、転移磁場を越えても α 相は残っている。それに対して、 $\theta \rightarrow \alpha$ 転移は α -O₂が核として働くため、起こりやすい。 α -N₂は θ -O₂と同じ立方晶のため、結晶成長の核となりうることを期待できる。いずれにしても、窒素を酸素に混合して、転移磁場を下げる効果があるか確かめることは有意義であろう。まずは、窒素-酸素を混合した時の状態を確かめるべく、X線回折を行った。

具体的に確認したいことは、

1. それぞれの温度でどのようなピークが見えるか確認する。
2. 流量比によって正確に混合比が決められるかを相図と見比べて確認する。

①O₂-N₂ (3:7)

55-15 Kで、酸素と窒素を3:7の割合で混合した。

結果として、55-40 Kでは、 β -N₂由来のピークのみ観測された。温度が低下すると全てのピークは高角側に移動しており、格子が縮んでいる。また、30 Kでは α -N₂と β -O₂が、15 Kでは α -N₂のピークが観測された。

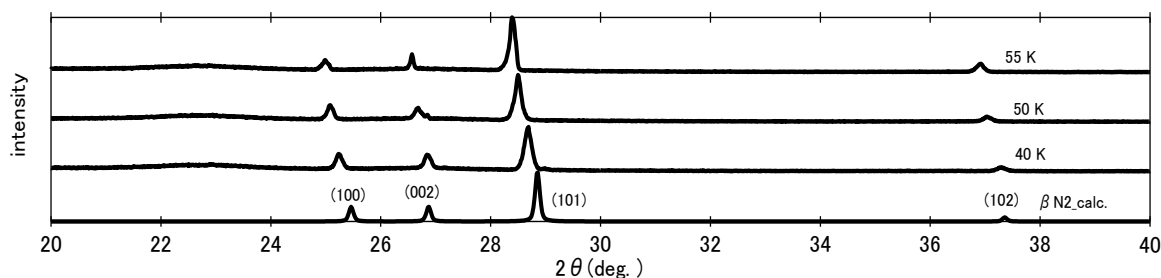


図 3.10 : 55~40 K での酸素-窒素流量比 3:7 の X 線回折プロファイルと β -N₂ 文献値

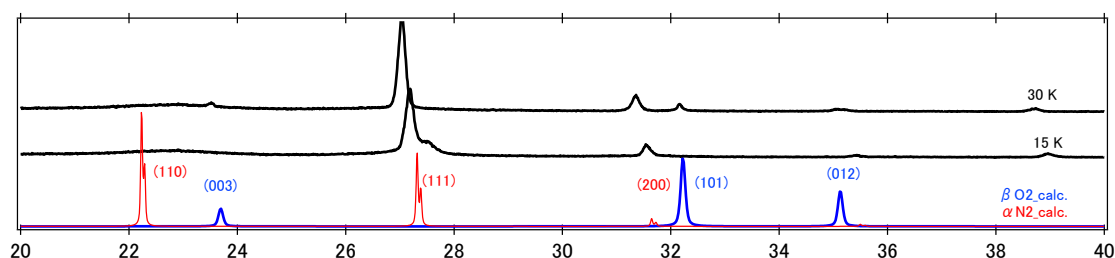


図 3.11 : 30, 15 K での酸素-窒素流量比 3:7 の X 線回折プロファイルと α -N₂ と β -O₂ 文献値

②O₂-N₂ (1:1)

60, 65 K では、カプトンシートによるピークのみが観測された。40~55 K では、ほとんど変化せず、β-N₂ のピークのみが観測された。温度が低下するごとに、ピークは高角側に移動する。45, 40 K では、55, 50 K で見られなかった、25.1, 37.0°付近のピークの割れが出現する。温度低下がピーク分裂を引き起こしていることから、ある特定面を向いた粒径の大きい結晶が温度の低下に伴って成長していることが分かる。このピーク分裂から、対称性が低下していることが伺える。35 K では、β-N₂ のピークが観測された。酸素・窒素のいずれの相にも当てはまらないピークが26.3, 30.5, 32.3°に存在する。30 K では、β-N₂, α-N₂, β-O₂ のピークが観測された。また、30 K でも観測された未知のピークが観測された。25 K では、β-N₂, α-N₂, β-O₂ のピークが観測できた。また、β-N₂ の強度は弱くなった。20 K も 25 K の時と強度は異なるが、同じ位置にピークを持つ。20 K で観測された 32.3° の β-O₂ ピークは 15 K で消え、α-N₂, β-O₂ のピークが観測できた。また、5 K では 27.2° のピークが分裂した。対称性の低下が原因だと思われる。

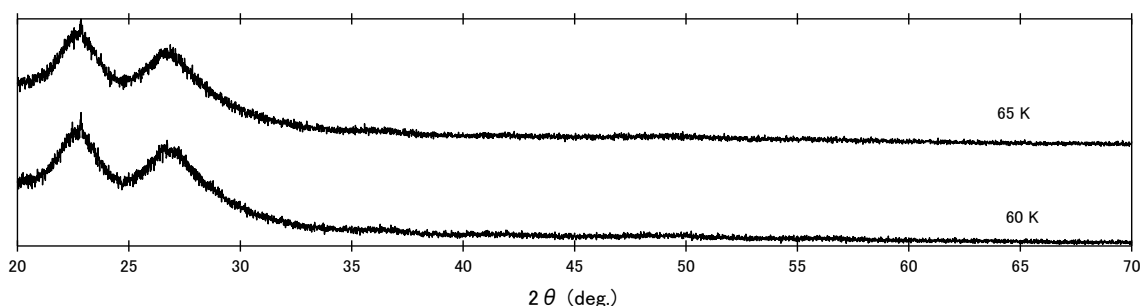


図 3.12 : 65, 60K での酸素-窒素流量比 1:1 の X 線回折プロファイル

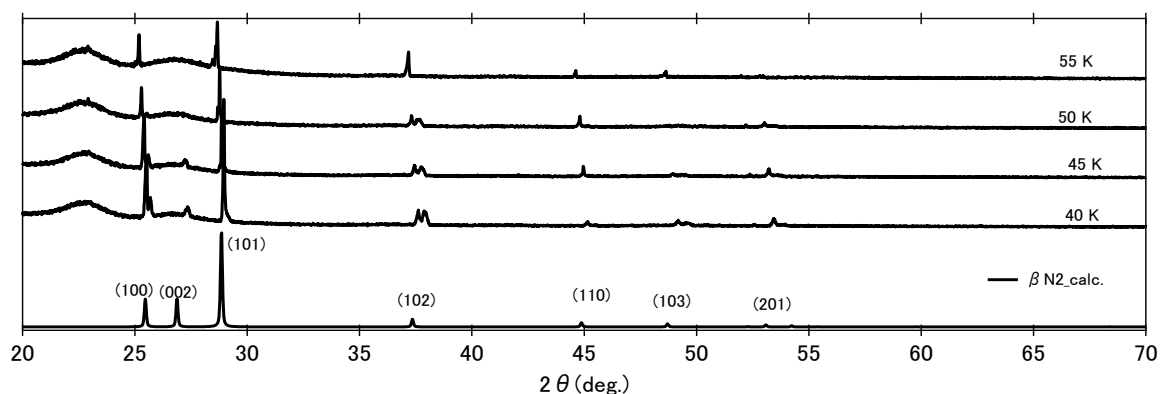


図 3.13 : 55-40 K での酸素-窒素流量比 1:1 の X 線回折プロファイルと β-N₂ 文献値

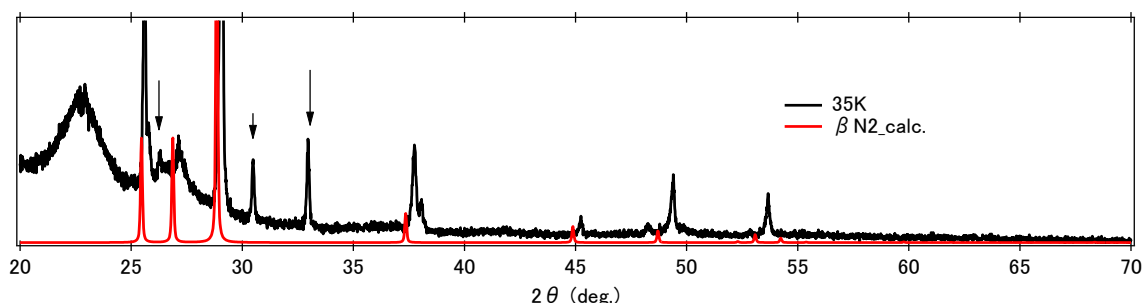


図 3.14 : 35 K での酸素-窒素流量比 1:1 の X 線回折プロファイルと β-N₂ 文献値

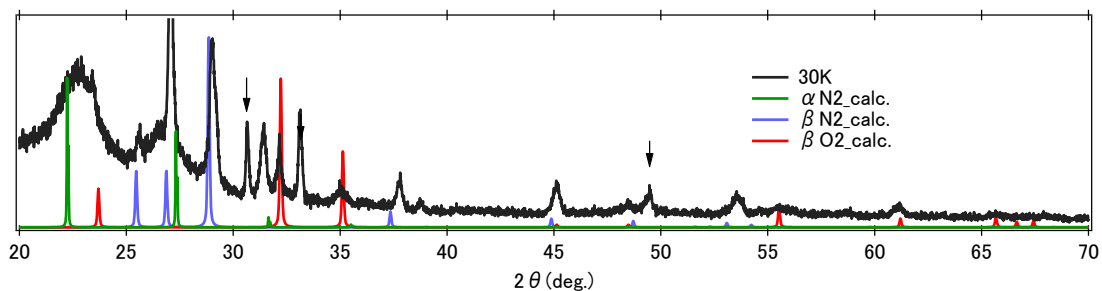


図 3. 15 : 30 K での酸素-窒素流量比 1:1 の X 線回折プロファイルと β -N₂, α -N₂, β -O₂ 文献値

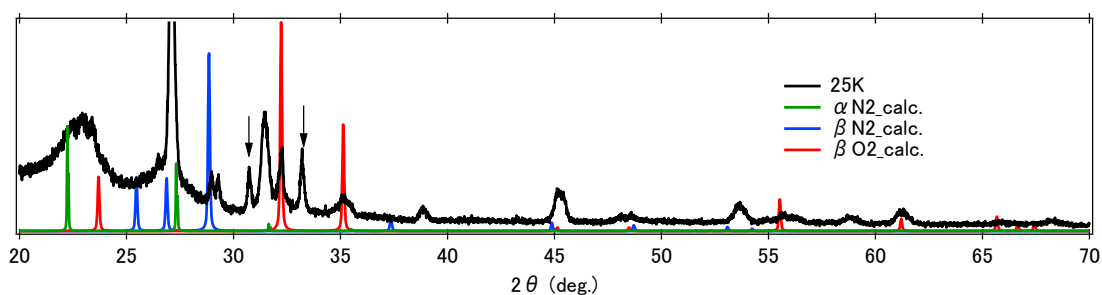


図 3. 16 : 25 K での酸素-窒素流量比 1:1 の X 線回折プロファイルと β -N₂, α -N₂, β -O₂ 文献値

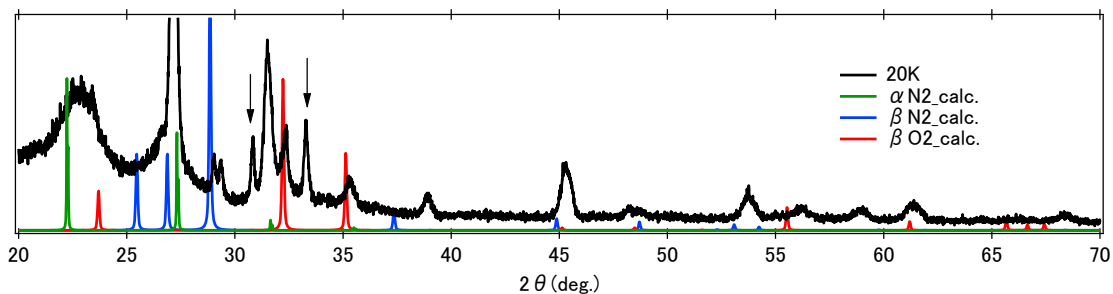


図 3. 17 : 20 K での酸素-窒素流量比 1:1 の X 線回折プロファイルと β -N₂, α -N₂, β -O₂ 文献値

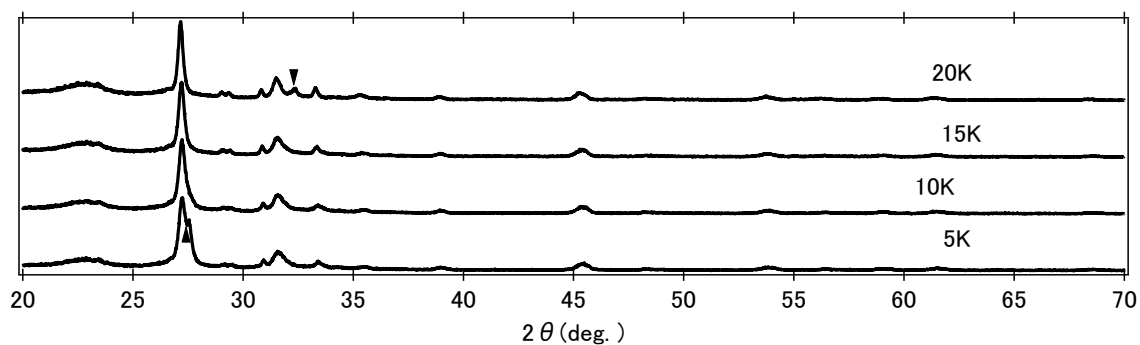


図 3. 18 : 20, 15, 10, 5 K での酸素-窒素流量比 1:1 の X 線回折プロファイル

③O₂-N₂ (7:3)

65~50 K ではカプトンシートのみ観測された。45 K では、 β -N₂ と γ -O₂ が観測された。40 K では、 β -N₂ と γ -O₂ に加えて、酸素と窒素以外のピークが観測された。これは、先行研究でも言及されていた x 相だと考えられる [20]。x 相だとと思われるピークは図 3. 19~3. 20 中に矢印で示した。 β -O₂ と γ -O₂ のピークは重なっているため判別しにくいだが、 β -O₂ に特有のピーク (23.4°) の有無で区別した。35 K では、 β -O₂ と β -N₂ のピークが観測された。 β -O₂ に特有のピーク (23.4°) が見られた。55°のピークに割れが見られる。また、x 相のピークは 35 K でも観測された。30 K では、x 相のピーク強度が減少していた。他には、35 K の回折プロファイルとの変化はほとんどない。25 K と 30 K の回折プロファイルはほとんど違った点は見られなかった。

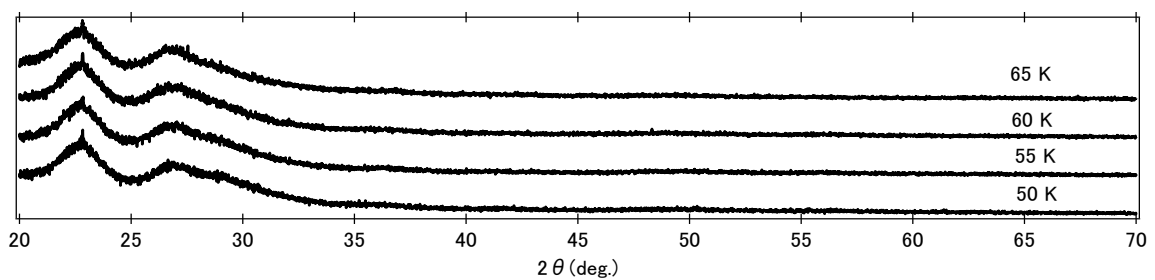


図 3. 21 : 65, 60, 55, 50 K での酸素-窒素流量比 7:3 の X 線回折プロファイル

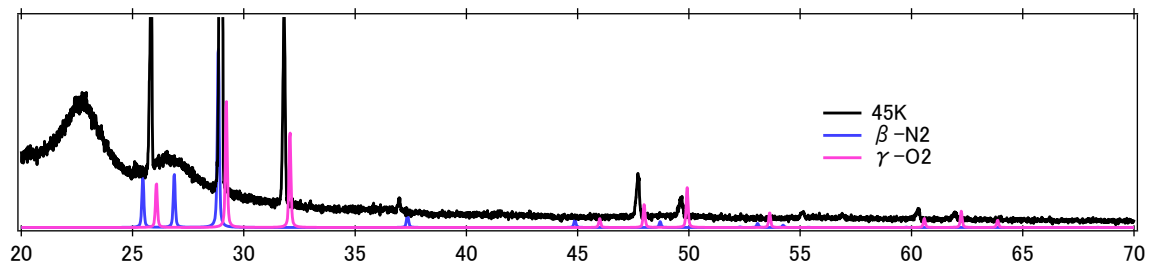


図 3. 22 : 45 K での酸素-窒素流量比 7:3 の X 線回折プロファイルと β -N₂, γ -O₂ 文献値

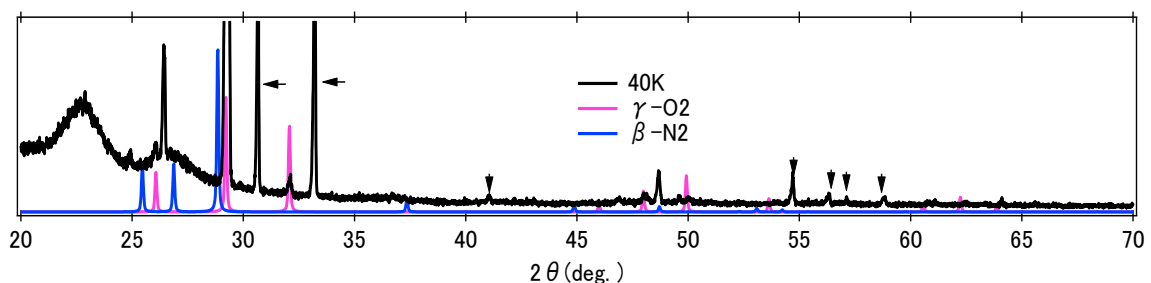


図 3. 23 : 40 K での酸素-窒素流量比 7:3 の X 線回折プロファイルと β -N₂, γ -O₂ 文献値

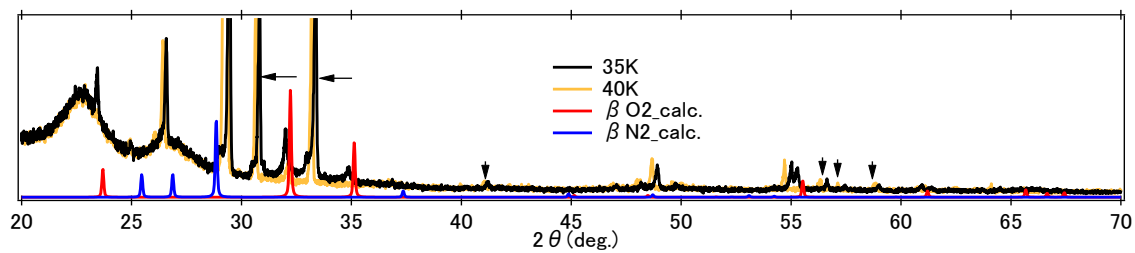


図 3. 24 : 35 K での酸素-窒素流量比 7:3 の X 線回折プロファイルと β -N₂, β -O₂ 文献値

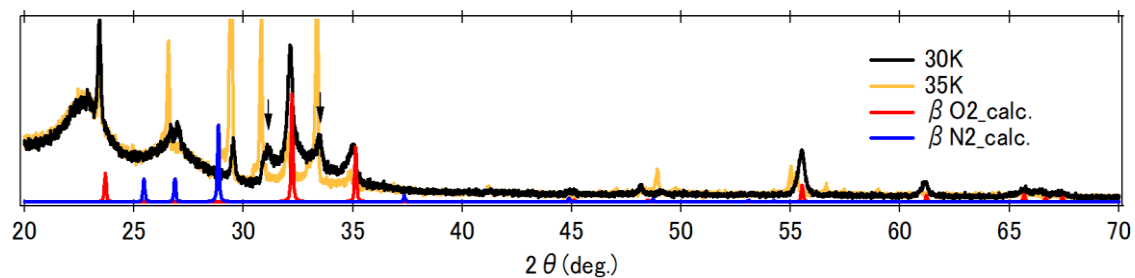


図 3. 25 : 30 K での酸素-窒素流量比 7:3 の X 線回折プロファイルと β -N₂, β -O₂ 文献値

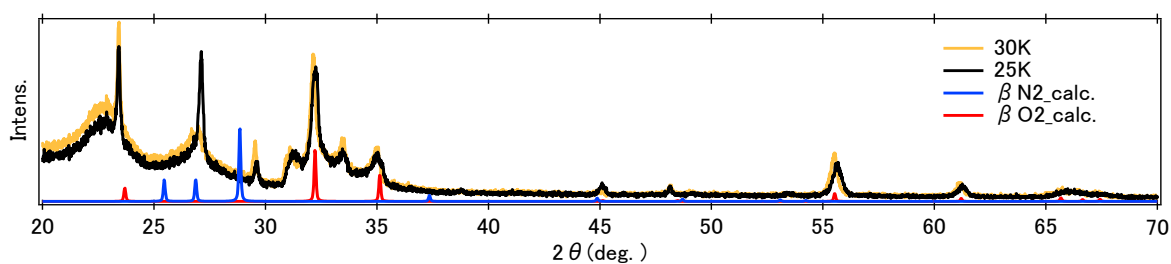


図 3. 26 : 25 K での酸素-窒素流量比 7:3 の X 線回折プロファイルと β -N₂, β -O₂ 文献値

3.2 パルス磁場下での放射光 X 線回折測定

SPring-8 でのマシンタイムは 2 回 (2017/7/13~14, 2017/10/2~6) 行った。それぞれの実験について記載する。

解析方法

二次元検出器の縦 50 ピクセル分の強度を y 軸方向に直線に積算し平均を取って、一次元の 2θ -強度プロファイルに変換した。粉末 X 線回折の場合、同心円状にブラッグ法則を満たす回折線が現れる。直線で積算することによって生まれる誤差は約 0.0752° である。検出器とサ

ンプル間の距離と検出器の x 方向の検出器の有効長から、 2θ を算出した。

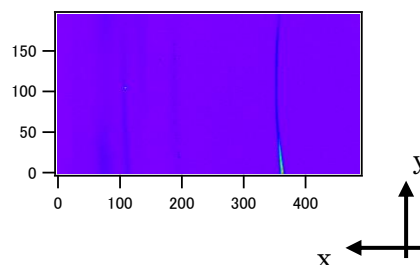


図 3.27 : 検出器からの生データ

① マシンタイム 1 回目 (2017/7/13~14)

酸素の強度変化を観察することで、温度計での温度とサンプル温度の違いを計測するために、15~50 K で 1 K ごとに、磁場を印加せずに温度を変化させて、酸素のスペクトル測定をした。その結果を次頁に示す。20-21 K で α - β 相転移の兆候が現れているため、この領域での温度計での温度とサンプル温度の違いは 2 K 程度である。しかし、 β - γ 相転移は 31-32 K でみられており、44 K の転移温度とは 10 K の差がある。差が生じる原因として、2 つ考えられる。1 つ目は熱を伝えるサファイアロッドの熱伝導率が、温度が高くなると悪くなることである。2 つ目は、サファイアロッドから離れた場所 (カプトンチューブセルの下端など) に生成したサンプルは、熱伝導率が悪く、サンプル温度が均一でないことである。

放射光エネルギー15 keV(波長 0.8267 Å)の固体酸素、固体窒素の X 線回折プロファイルの文献値を図 3.29~3.28 に示す。

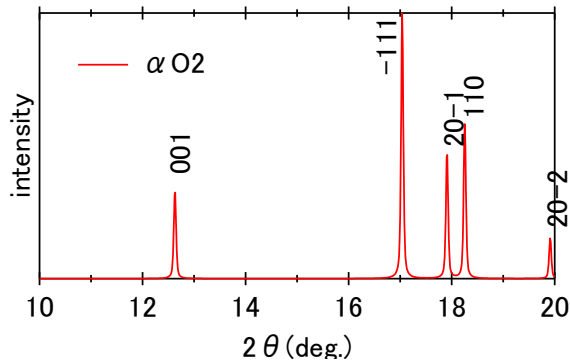


図 3.29 : α -O₂ の回折プロファイル文献値

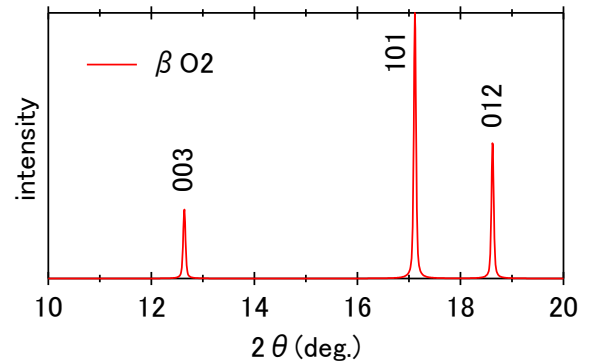


図 3.30 : β -O₂ の回折プロファイル文献値

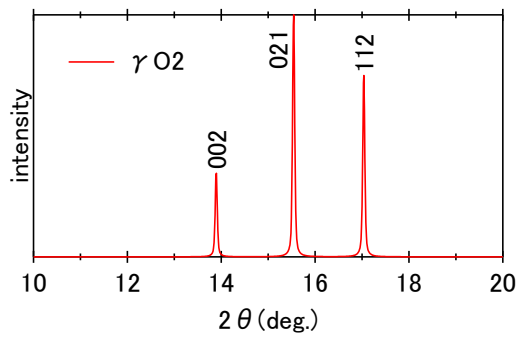


図 3.31 : γ -O₂ の回折プロファイル文献値

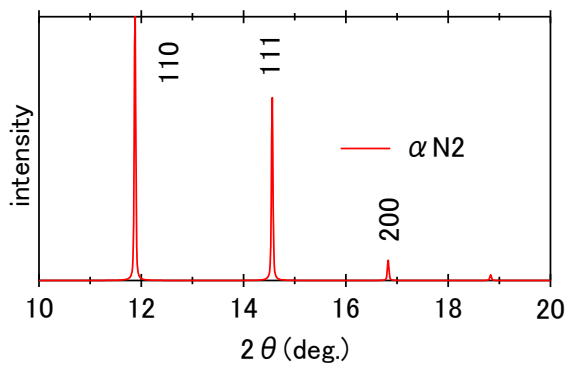


図 3.32 : α -N₂ の回折プロファイル文献値

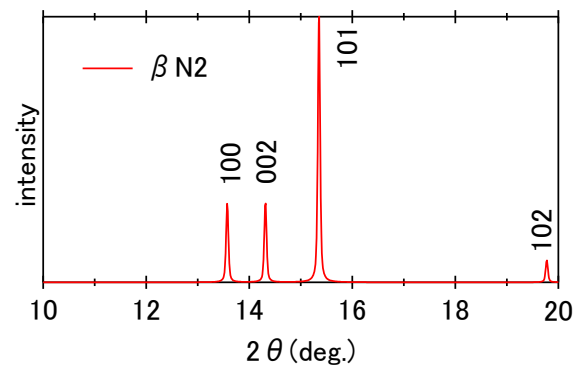


図 3.33 : β -N₂ の回折プロファイル文献値

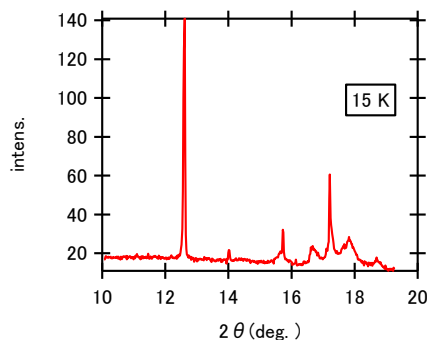


図 3.34 : 15 K での
回折プロファイル

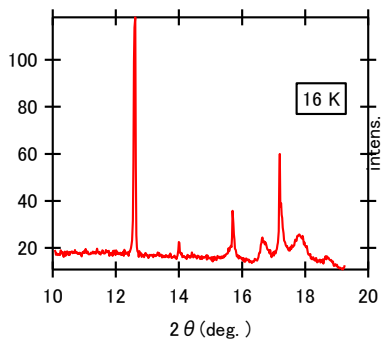


図 3.35 : 16 K での
回折プロファイル

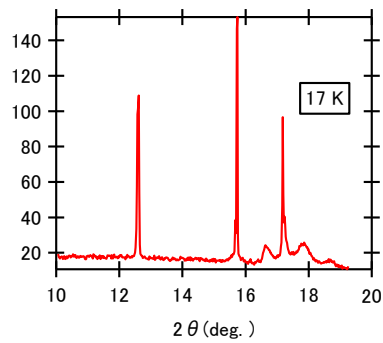


図 3.36 : 17 K での
回折プロファイル

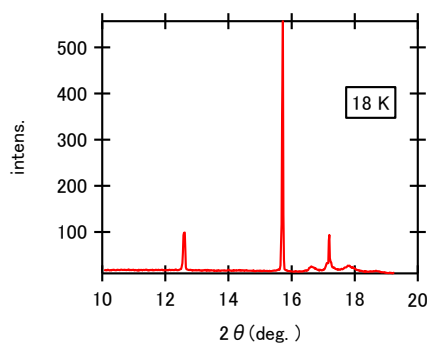


図 3.37 : 18 K での
回折プロファイル

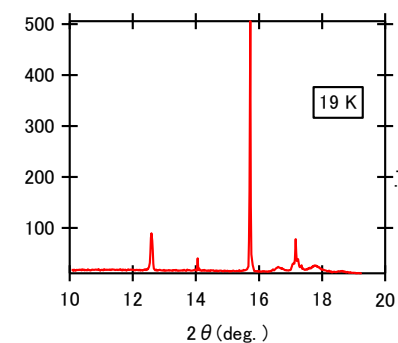


図 3.38 : 19 K での
回折プロファイル

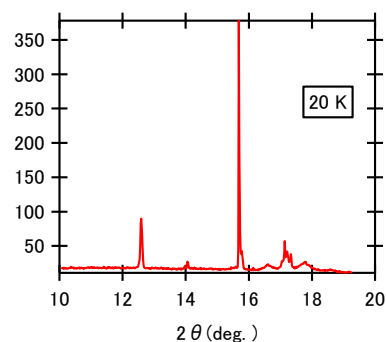


図 3.39 : 20 K での
回折プロファイル

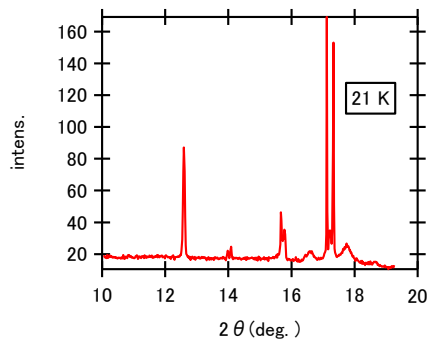


図 3.40 : 21 K での
回折プロファイル

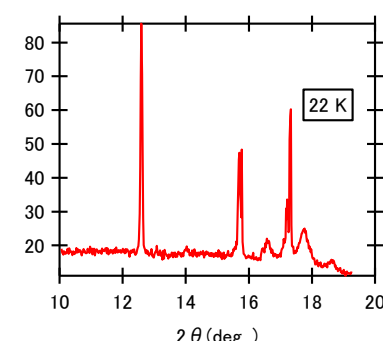


図 3.41 : 22 K での
回折プロファイル

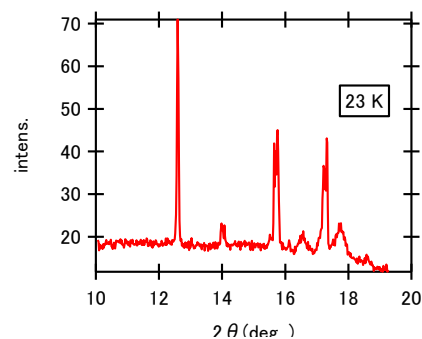


図 3.42 : 23 K での
回折プロファイル

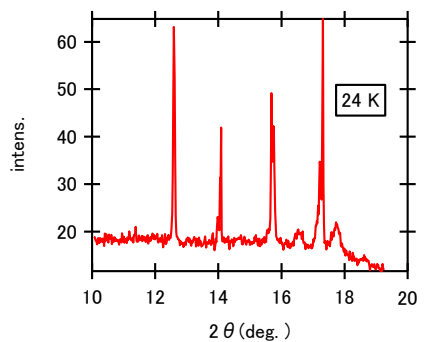


図 3.43 : 24 K での
回折プロファイル

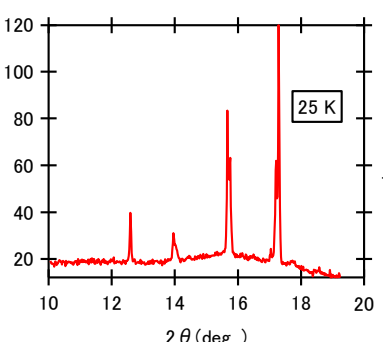


図 3.44 : 25 K での
回折プロファイル

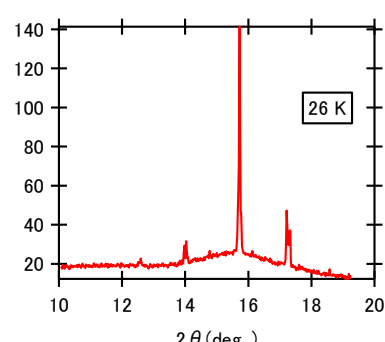


図 3.45 : 26 K での
回折プロファイル

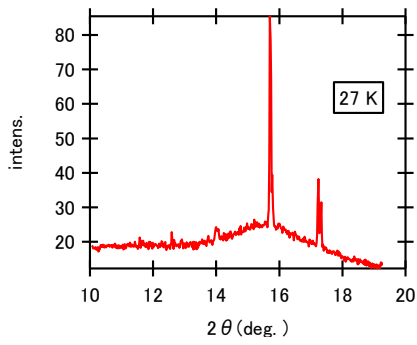


図 3.46 : 27 K での
回折プロファイル

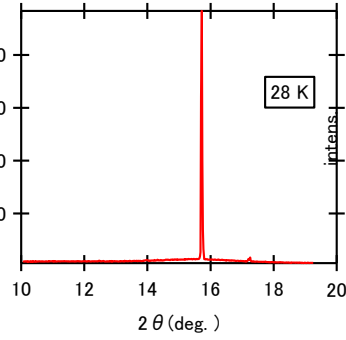


図 3.47 : 28 K での
回折プロファイル

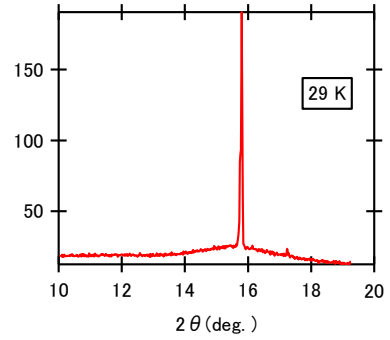


図 3.48 : 29 K での
回折プロファイル

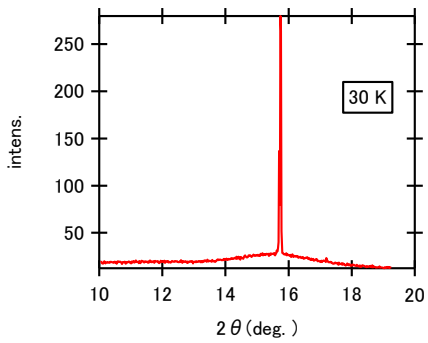


図 3.49 : 30 K での
回折プロファイル

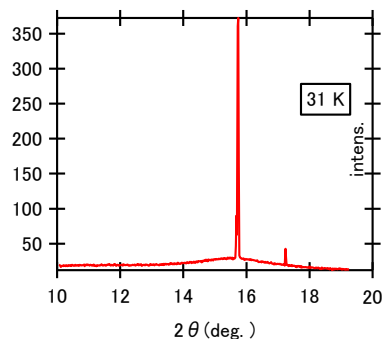


図 3.50 : 31 K での
回折プロファイル

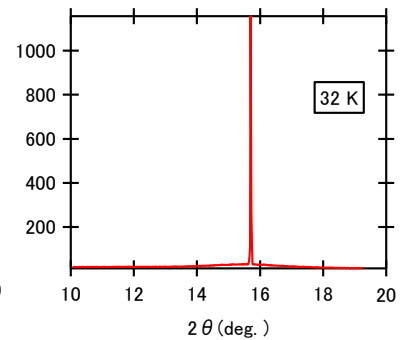


図 3.51 : 32 K での
回折プロファイル

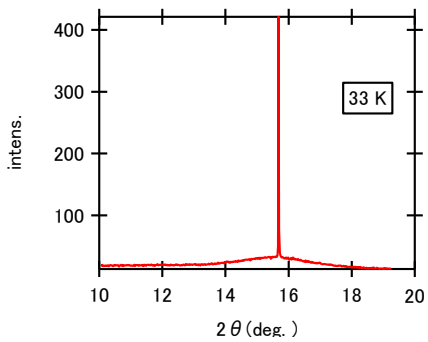


図 3.52 : 33 K での
回折プロファイル

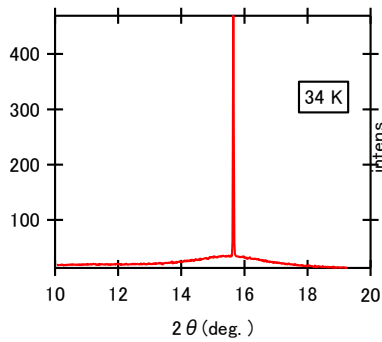


図 3.53 : 34 K での
回折プロファイル

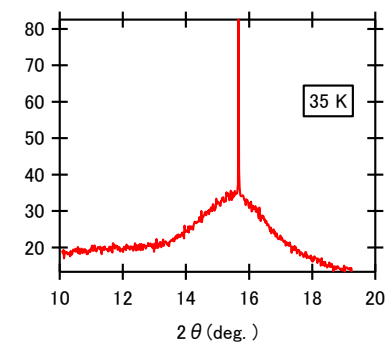


図 3.54 : 35 K での
回折プロファイル

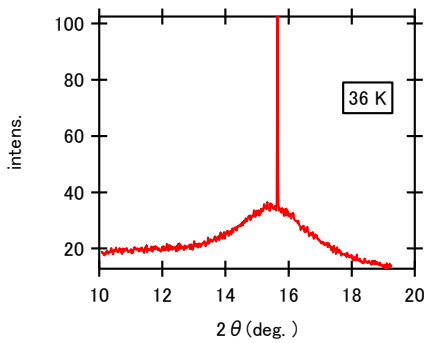


図 3.55 : 36 K での
回折プロファイル

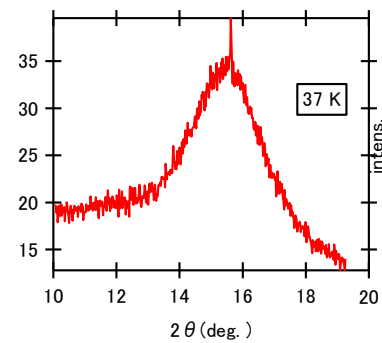


図 3.56 : 37 K での
回折プロファイル

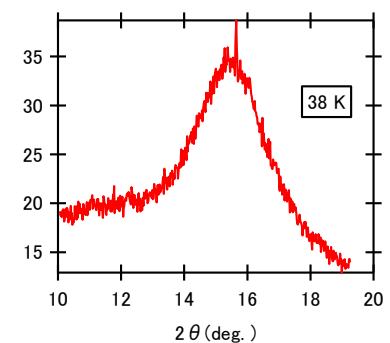


図 3.57 : 38 K での
回折プロファイル

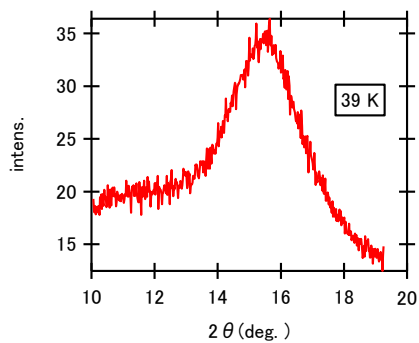


図 3. 58 : 36 K での
回折プロファイル

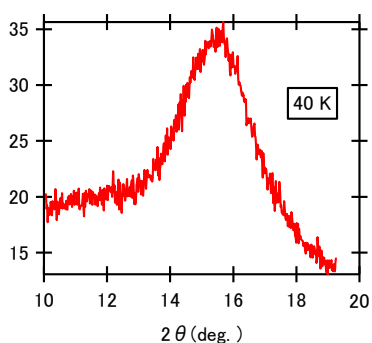


図 3. 59 : 40 K での
回折プロファイル

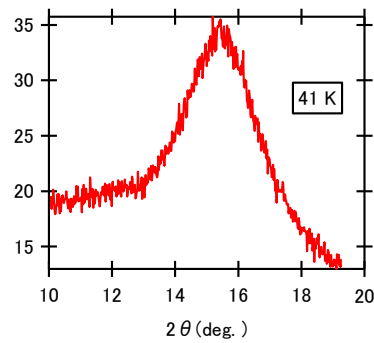


図 3. 60 : 41 K での
回折プロファイル

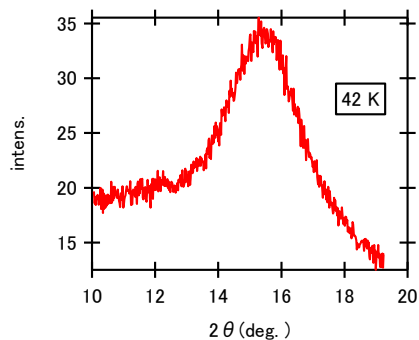


図 3. 61 : 42 K での
回折プロファイル

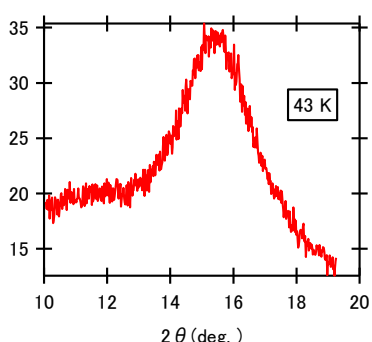


図 3. 62 : 43 K での
回折プロファイル

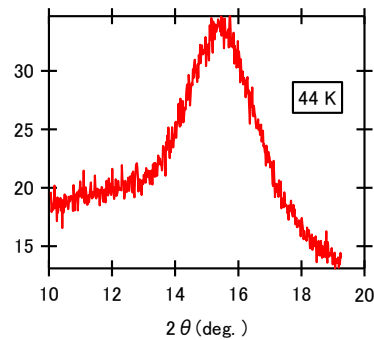


図 3. 63 : 44 K での
回折プロファイル

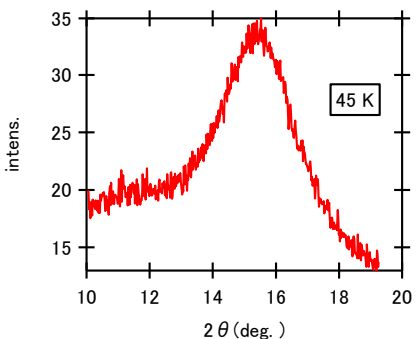


図 3. 64 : 45 K での
回折プロファイル

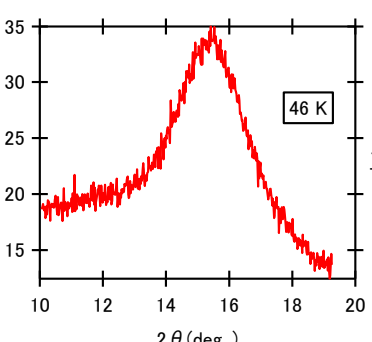


図 3. 65 : 46 K での
回折プロファイル

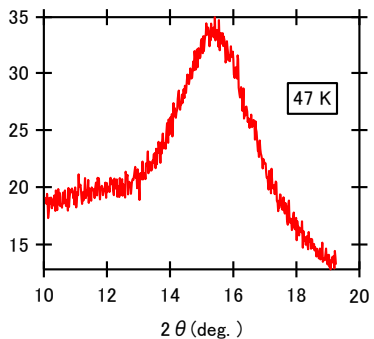


図 3. 66 : 47 K での
回折プロファイル

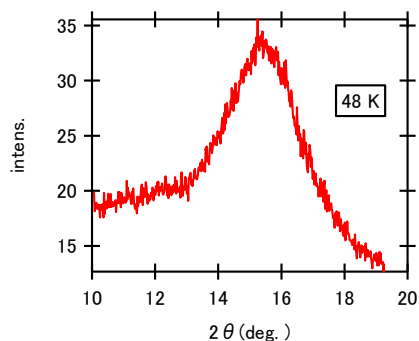


図 3. 67 : 48 K での
回折プロファイル

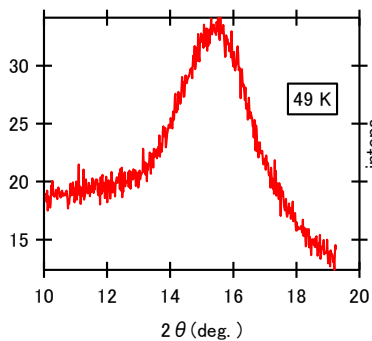


図 3. 68 : 49 K での
回折プロファイル

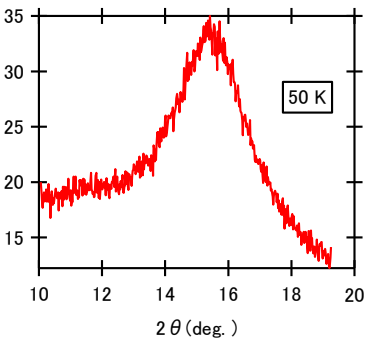


図 3. 69 : 50 K での
回折プロファイル

次に、磁場を印加して、回折プロファイルを取った。データ精度の向上のため、同じ電圧で複数回プロファイルを取る。実験条件を表 3.2 にまとめる。以下、実験結果を述べる。

表 3.2 : 実験条件

データ名称	Waiting Time[min]	Delay time[μ s]	電圧[V]	温度[K]	アッテネータ[枚]
SerD0*_【番号】	21	280	1200	10	0
SerE0*_【番号】	10	320	500		

表 3.3 : SerD0*の実験結果

データ名称	時刻	露光 最小磁場[T]	露光 最大磁場[T]	露光 平均磁場[T]	最大磁場[T]
SerD0*_1	06:24	23.4029	23.5966	23.55470	23.9001
SerD0*_2	06:44	23.0713	23.5966	23.49975	23.5966
SerD0*_3	07:06	22.9891	23.5121	23.33395	23.5121
SerD0*_4	07:28	23.0628	23.5971	23.25060	23.5971
SerD0*_5	07:50	23.0918	23.6098	23.32995	23.6098
SerD0*_6	08:13	23.0349	23.4716	23.35080	23.4716
SerD0*_7	08:36	22.7991	23.3644	23.25325	23.3644
SerD0*_8	08:59	22.9459	22.9459	23.08175	23.4826
SerD0*_9	09:21	23.0251	23.5646	22.94590	23.5646
SerD0*_10	09:44	22.8935	23.4430	23.29485	23.4430

ピークがブロードであるのが分かる。ブロードで見にくいですが、 α -O₂, α -N₂, β -O₂ 結晶の文献値と一致しているように思われる。また、酸素と窒素以外のピークが見られる。氷の相図 (図 3.62) [33]を見ると、温度が 10 K 以下の時、氷 XI が出現する。データベースには氷 XI の計算結果が存在しないため、実験結果と比較することはできないが、水が混入した可能性がある。

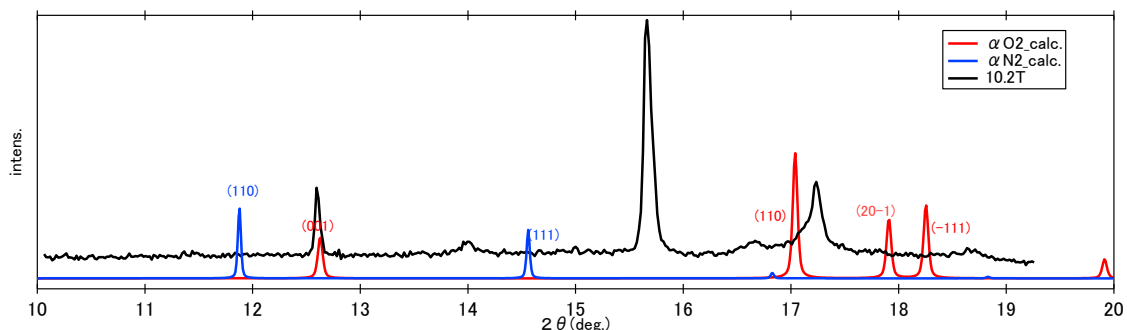


図 3.70 : SerD0*の全回折プロファイルの平均値と α -O₂, α -N₂, β -O₂ の文献値

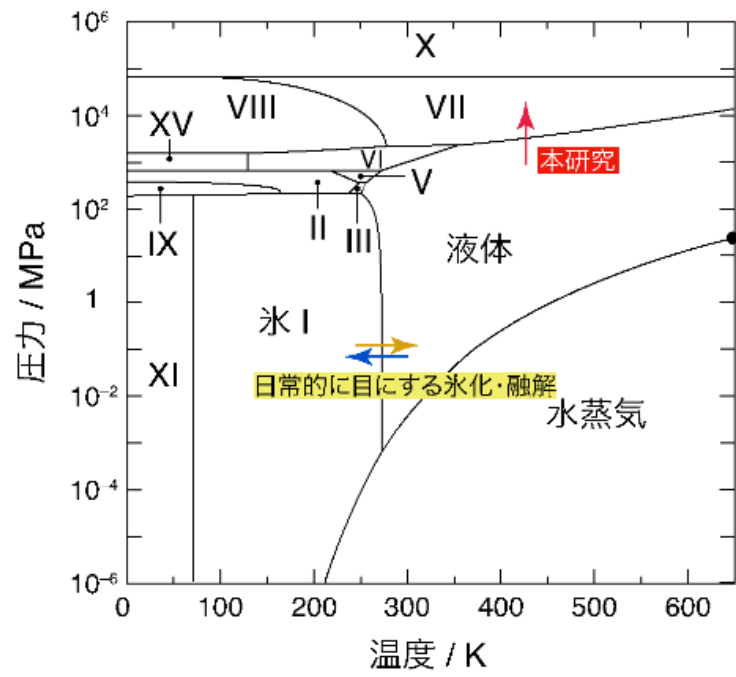


図 3. 71 : 氷の P-T 相図 [33]

表 3.4 : SerE0*の実験結果

データ名称	時刻	露光 最小磁場[T]	露光 最大磁場[T]	露光 平均磁場[T]	最大磁場[T]
SerE0*_1	09:26	9.95981	10.3241	10.141955	10.3241
SerE0*_2	09:36	10.04980	10.4211	10.235450	10.4211
SerE0*_3	09:45	9.98689	10.3636	10.175245	10.3636
SerE0*_4	09:54	9.94174	10.3209	10.131320	10.3209

20 T と 10 T の 2θ ピーク位置はほとんど変わらない。

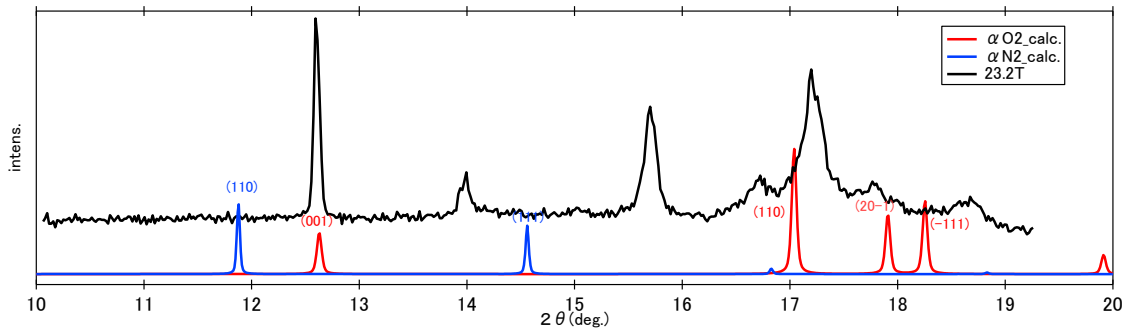


図 3.72 : SerE0*の全回折プロファイルの平均値と α -O₂, α -N₂, β -O₂ の文献値

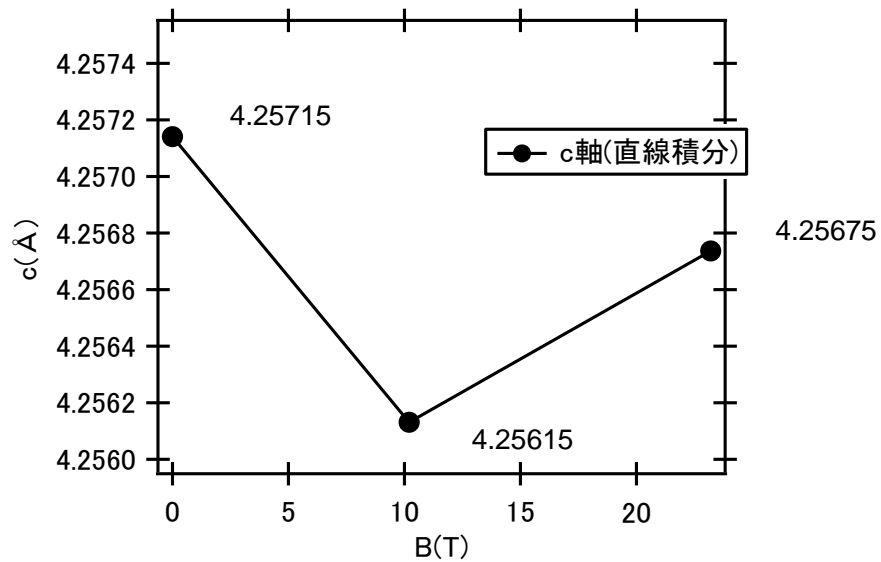


図 3.73 : 面(001)の面間隔

② マシンタイム 2 回目 (2017/10/2~6)

磁場を印加せずに温度を変化させて、酸素のスペクトル測定をした。その結果を以下に示す。

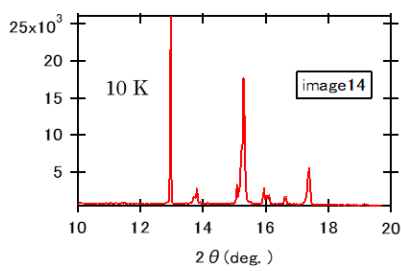


図 3.74 : 10 K での
回折プロファイル

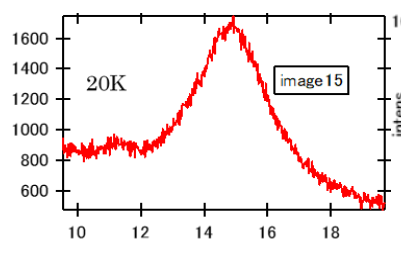


図 3.76 : 20 K での
回折プロファイル

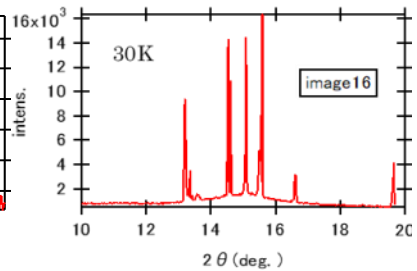


図 3.75 : 30 K での
回折プロファイル

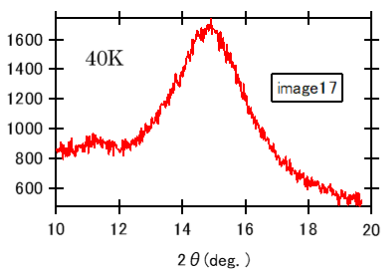


図 3.79 : 40 K での
回折プロファイル

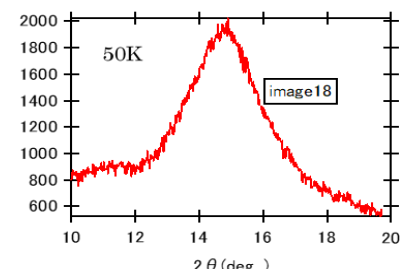


図 3.77 : 50 K での
回折プロファイル

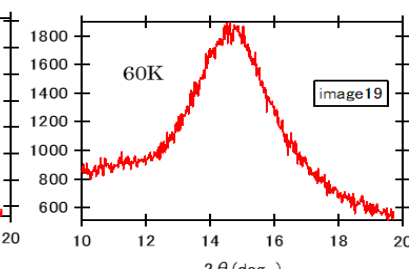


図 3.78 : 60 K での
回折プロファイル

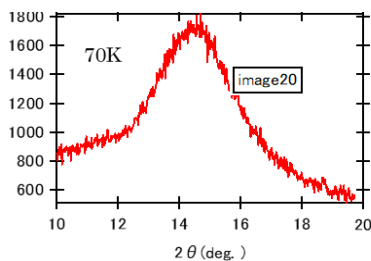


図 3.80 : 70 K での
回折プロファイル

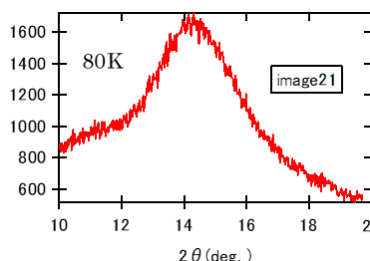


図 3.81 : 80 K での
回折プロファイル

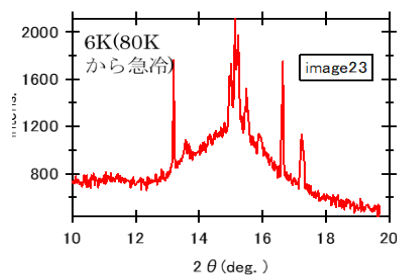


図 3.82 : 6 K での
回折プロファイル
(80 K から急冷)

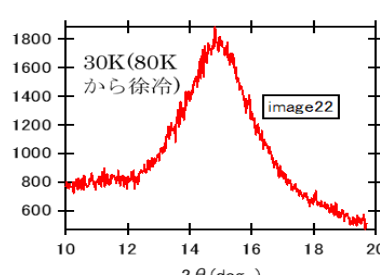


図 3.83 : 30 K での
回折プロファイル
(80 K から急冷)

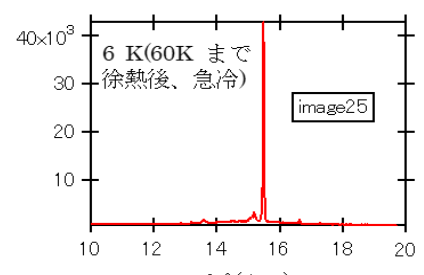


図 3.84 : 6 K での
回折プロファイル
(60 K から急冷)

次に、磁場を印加して、回折プロファイルを取った。データ精度の向上のため、同じ電圧で複数回プロファイルを取る。実験条件を表 3.5 にまとめる。実験結果は、次頁より記載する。なお、2 回目の実験では、磁場をかけている状態とかけていない状態をセットでとっている。

表 3.5 : 実験条件

データ名称	電圧[V]	温度[K]	ω [°]	アッテネータ[枚]	露光時間 (0 磁場) [s]	露光時間 (磁場中) [s]
SerA3_【番号】	700	10	10.5	0	0.01	0.0001
SerA5_【番号】	1250	10	7.5			
SerB4_【番号】	1250	30	9.5			
SerC0_【番号】	1250	50	9.5			
SerD0_【番号】	1250	70	9.5			
(↓酸素再注入)						
SerE0_【番号】	1250	10	9.5	0	0.01	0.0001
SerF0_【番号】	500	10	9.5			

表 3.6 : SerA3 の実験結果

データ名称	時刻	電圧[V]	露光最大磁場[T]	露光平均磁場[T]
SerA3_1	5:01	—	14.7378	14.6086
SerA3_2	5:13	706	14.6156	14.4963
SerA3_3	5:24	705	14.4224	14.3125
SerA3_4	5:36	705	14.3485	14.2385
SerA3_5	5:47	706	14.4227	14.3079
SerA3_6	5:59	704	14.4260	14.3160
SerA3_7	6:10	702	14.3355	14.2275
SerA3_8	6:22	703	14.3507	14.2418

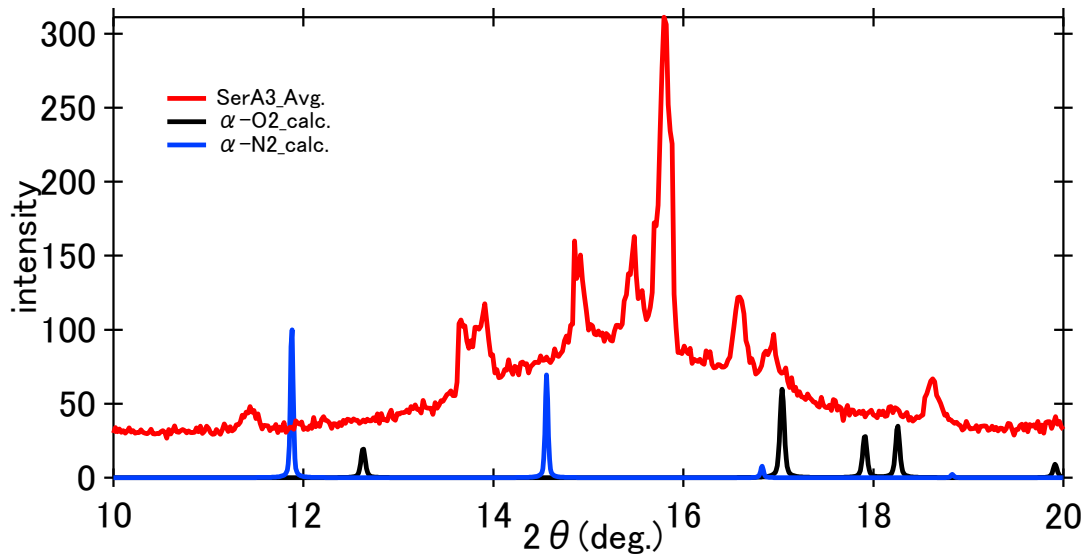


図 3.85 : SerA3 の全回折プロファイルの平均値と α -O₂, α -N₂, β -N₂ の文献値

表 3. 7 : SerA5 の実験結果

データ名称	時刻	電圧[V]	露光最大磁場[T]	露光平均磁場[T]
SerA5_1	10:29	1252	24.7140	24.5394
SerA5_2	10:51	1252	24.6162	24.4343
SerA5_3	11:14	1253	24.5173	24.3352
SerA5_4	11:37	1252	24.5400	24.3593
SerA5_5	12:01	1252	24.6023	24.4245
SerA5_6	12:24	1253	24.5611	24.3782
SerA5_7	12:45	1254	24.6753	24.5011
SerA5_8	13:08	1253	24.5274	24.3438
SerA5_9	13:30	1251	24.7266	24.5494
SerA5_10	13:53	1254	24.6022	24.4280

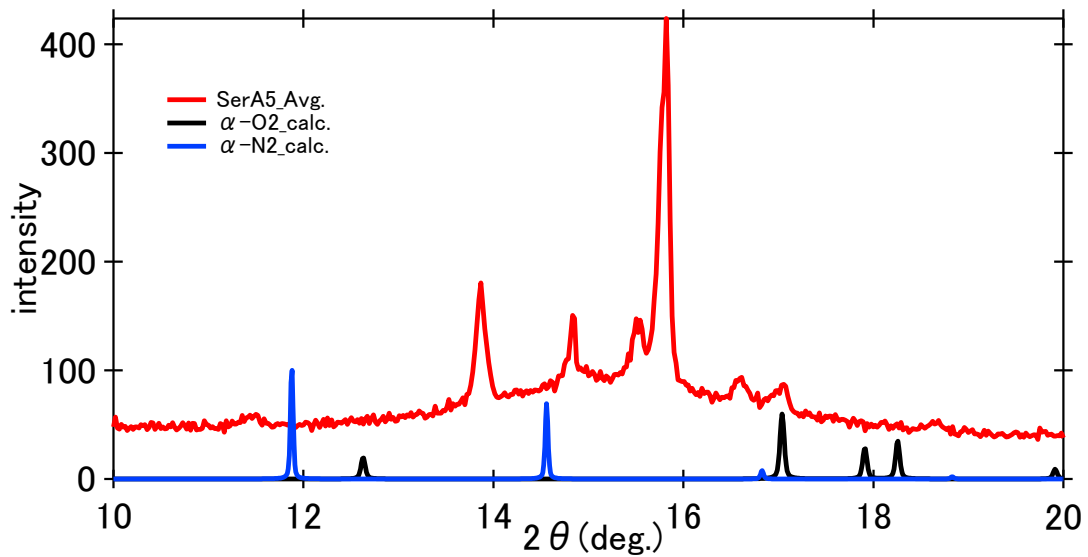


図 3. 86 : SerA5 の全回折プロファイルの平均値と α -O₂, α -N₂, β -N₂ の文献値

表 3. 8 : SerB4 の実験結果

データ名称	時刻	電圧[V]	露光最大磁場[T]	露光平均磁場[T]
SerB4_1	16:53	1252	24.8510	24.6767
SerB4_2	17:15	1251	24.6494	24.4716
SerB4_3	17:38	1254	24.5722	24.3954
SerB4_4	18:00	1253	24.5873	24.4110
SerB4_5	18:24	1252	24.4264	24.2481
SerB4_6	19:33	1252	25.0992	24.9201
SerB4_7	19:55	1250	24.7273	24.5471
SerB4_8	20:18	1253	24.5046	24.3224
SerB4_9	20:41	1254	24.5871	24.4055
SerB4_10	21:03	1254	24.6660	24.4883

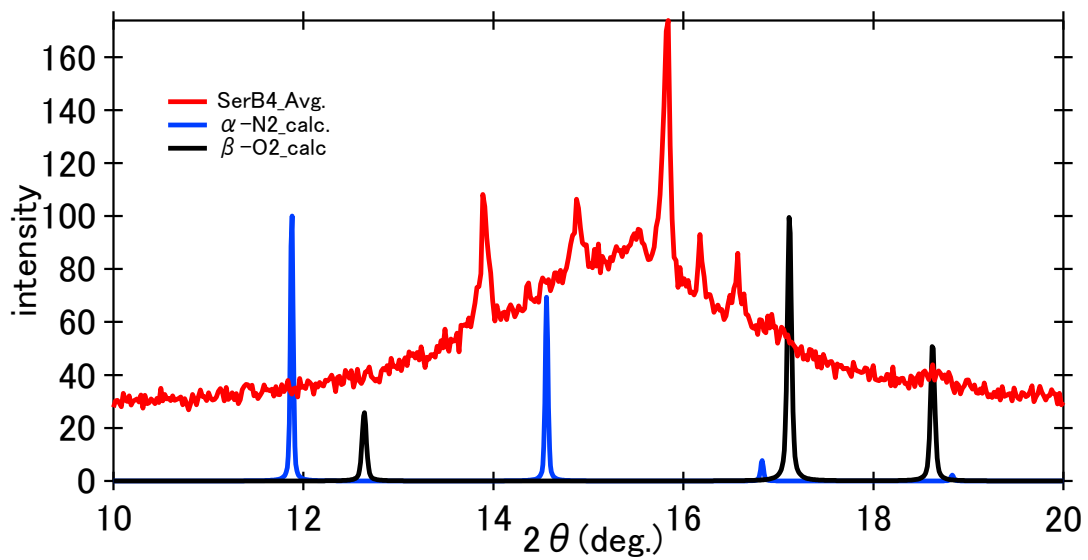


図 3. 87 : SerB4 の全回折プロファイルの平均値と α-O₂, β-O₂, α-N₂ の文献値

表 3.9 : SerC0 の実験結果

データ名称	時刻	電圧[V]	露光最大磁場[T]	露光平均磁場[T]
SerC0_1	22:22	1252	24.8934	24.7199
SerC0_2	22:45	1254	24.7002	24.5151
SerC0_3	23:07	1253	24.6642	24.4834
SerC0_4	23:30	1250	24.4892	24.3127
SerC0_5	23:53	1250	24.5801	24.4038
SerC0_6	0:16	1252	24.5365	24.3589
SerC0_7	0:38	1252	24.4607	24.2843
SerC0_8	1:01	1254	24.5236	24.3470
SerC0_9	1:24	1251	24.3956	24.2194
SerC0_10	1:46	1250	24.4460	24.2665

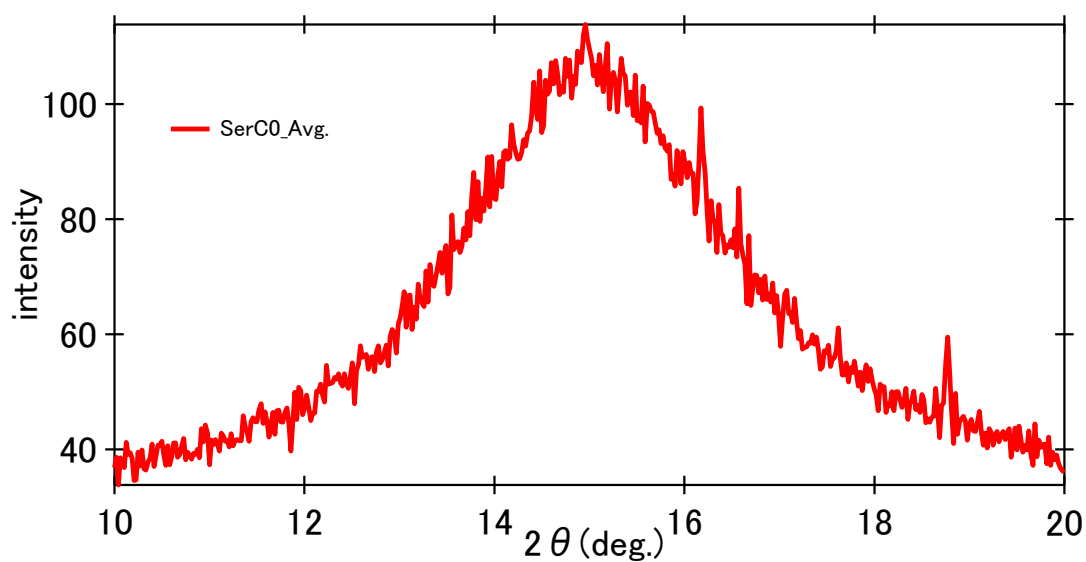


図 3.88 : SerC0 の全回折プロファイルの平均値と γ -O₂, β -N₂ の文献値

表 3. 10 : SerD0 の実験結果

データ名称	時刻	電圧[V]	露光最大磁場[T]	露光平均磁場[T]
SerD0_1	2:39	1252	24.9475	24.7706
SerD0_2	3:01	1253	24.6428	24.4573
SerD0_3	3:24	1252	24.5009	24.3182
SerD0_4	3:47	1253	24.4781	24.2955
SerD0_5	4:10	1251	24.4156	24.2328
SerD0_6	4:32	1252	24.4434	24.2641
SerD0_7	4:55	1252	24.5410	24.3583
SerD0_8	5:18	1252	24.6016	24.4210
SerD0_9	5:40	1252	24.4975	24.3126
SerD0_10	6:03	1253	24.4479	24.2686

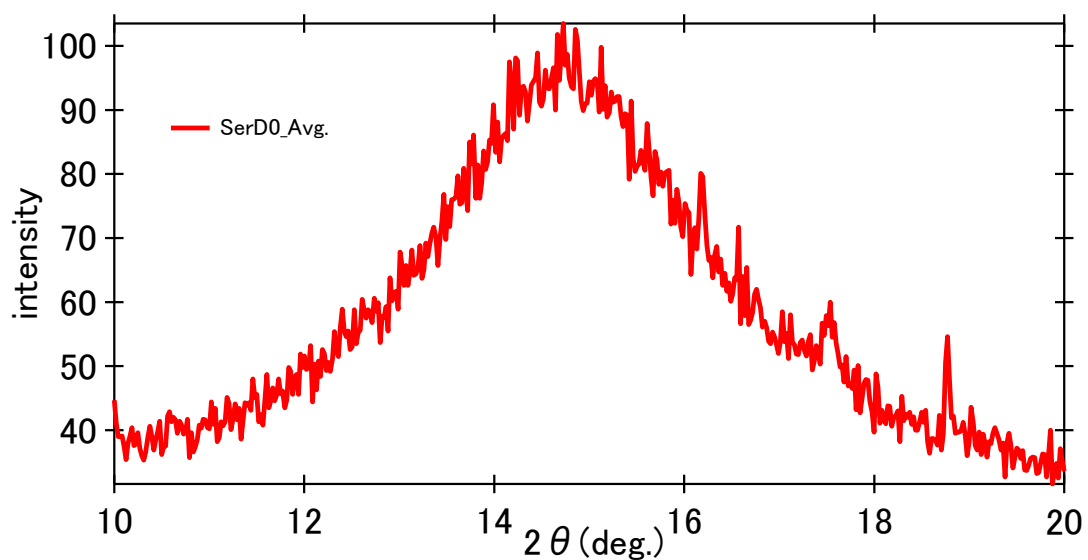


図 3. 89 : SerD0 の全回折プロファイルの平均値と γ -O₂, β -N₂ の文献値

一度、酸素をガス状態にし、酸素ガスを導入して、測定を再び行う。温度は 100 K に設定する。酸素初期圧力は 0.01 MPa。冷却した場合、0.047MPa である。87 K で酸素圧力の低下を確認する。温度を設定値 (10 K) まで下げている間に、簡易的に 10 K 刻みで測定を行う。

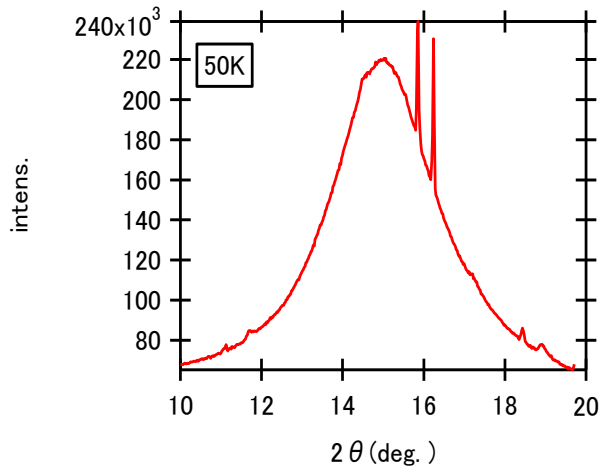


図 3. 91 : 50 K での回折プロファイル

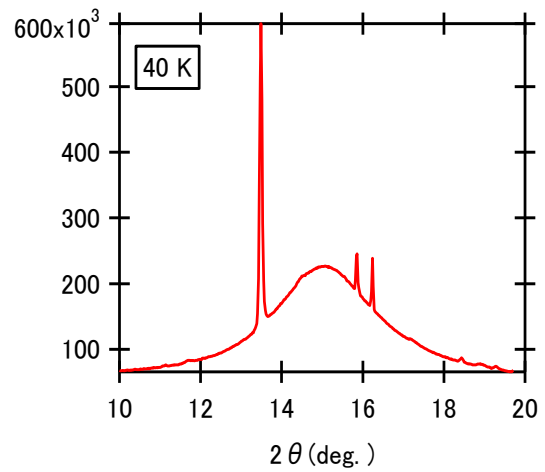


図 3. 90 : 40 K での回折プロファイル

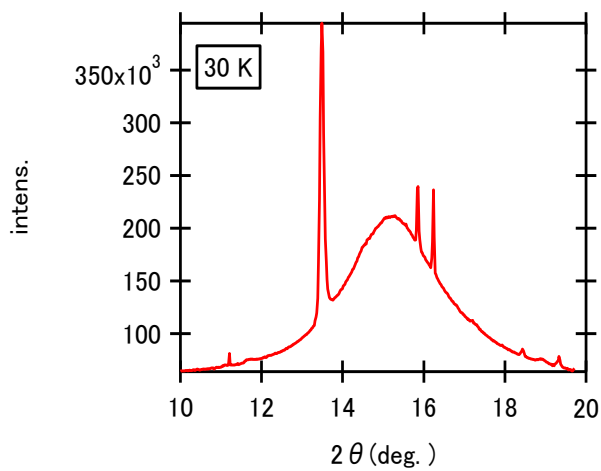


図 3. 92 : 30 K での回折プロファイル

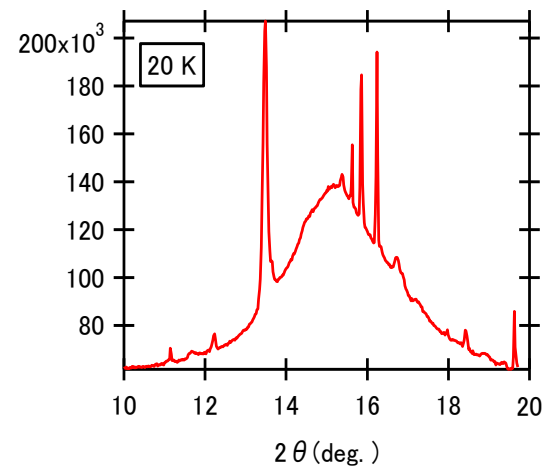


図 3. 93 : 20 K での回折プロファイル

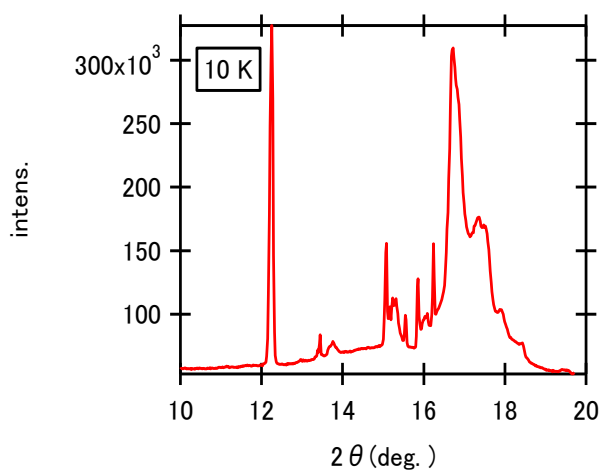


図 3. 94 : 10 K での回折プロファイル

表 3. 11 : SerE0 の実験結果

データ名称	時刻	電圧[V]	露光最大磁場[T]	露光平均磁場[T]
SerE0_1	7:41	1251	25.0029	24.8191
SerE0_2	8:02	1252	24.7182	24.5440
SerE0_3	8:27	1252	24.5590	24.3766
SerE0_4	8:48	1250	24.5415	24.3635
SerE0_5	9:10	1250	24.3868	24.2037

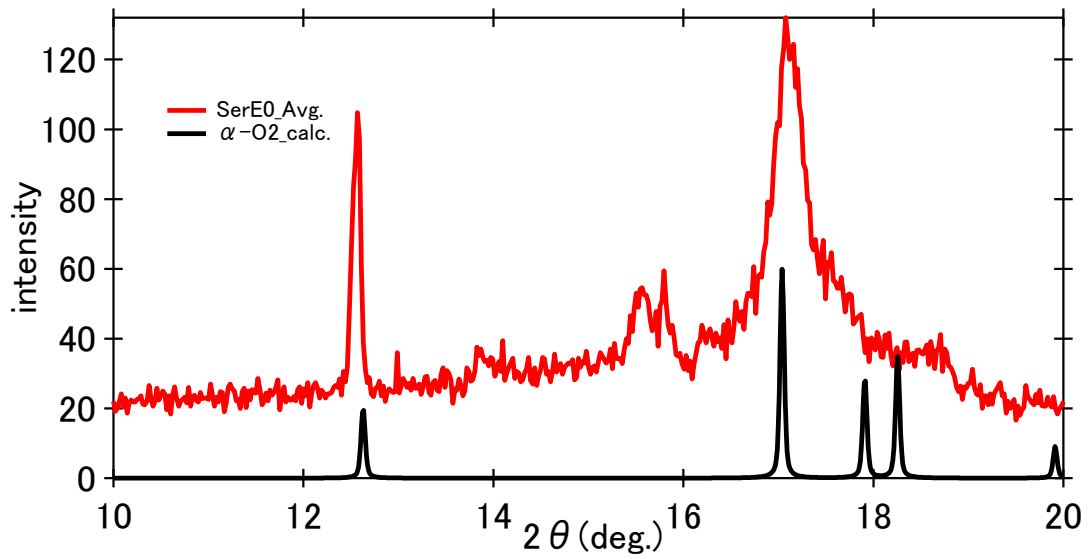


図 3. 95 : SerE0 の全回折プロファイルの平均値と α -O₂, α -N₂ の文献値

SerE0の磁場をかけた状態（青）、及びその直前にとった磁場をかけていない状態（緑）の回折プロファイルを示す。2つのデータの差をとり、 2θ の関数で描いた。

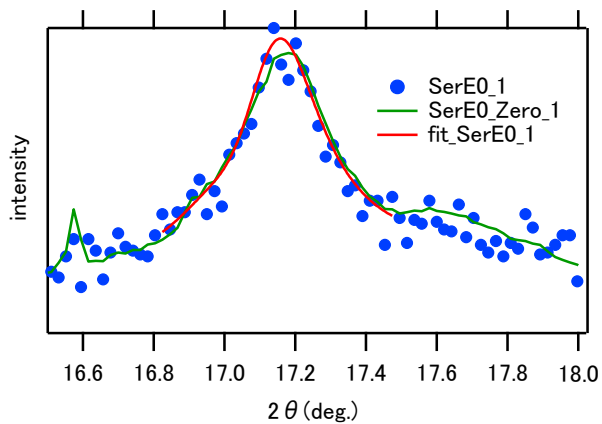


図 3. 97 : SerE0_1 の(110)回折プロファイル

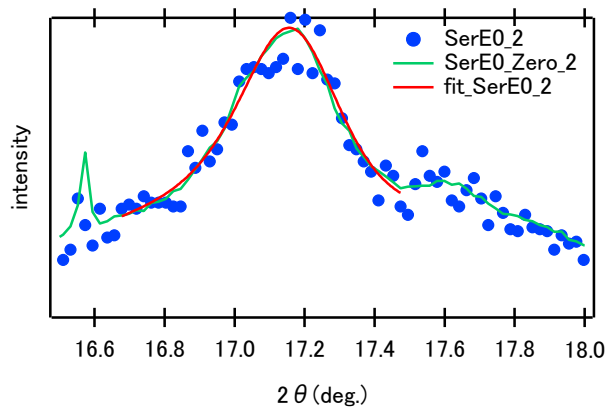


図 3. 96 : SerE0_2 の(110)回折プロファイル

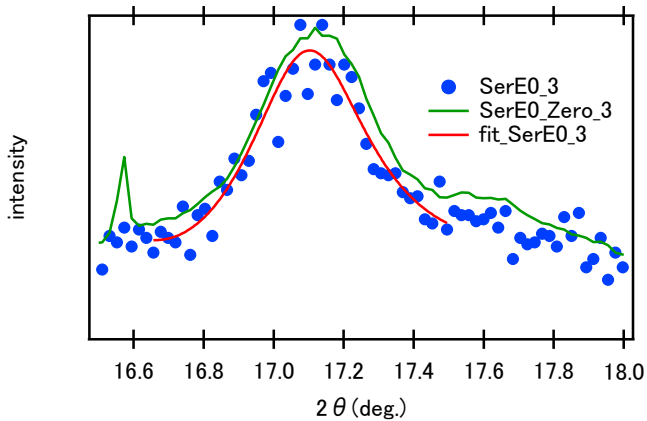


図 3. 99 : SerE0_3 の(110)回折プロファイル

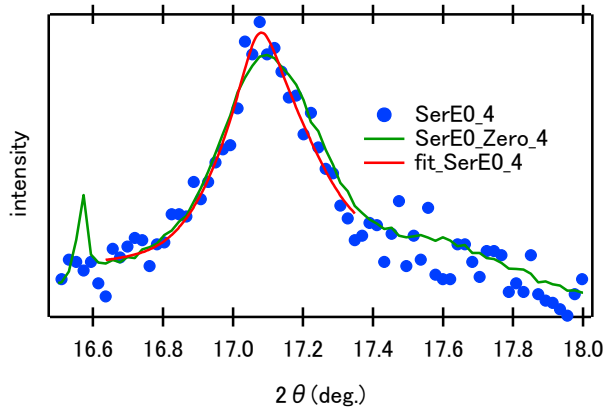


図 3. 98 : SerE0_4 の(110)回折プロファイル

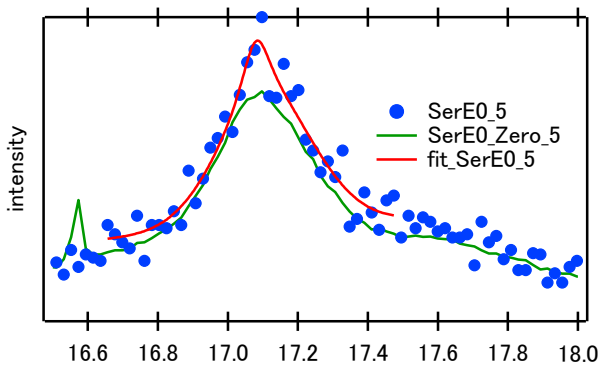


図 3. 100 : SerE0_5 の(110)回折プロファイル

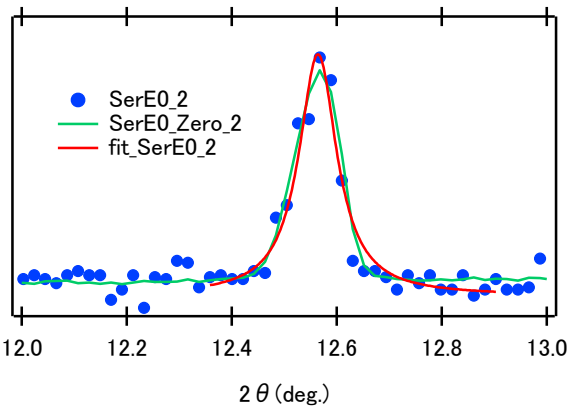
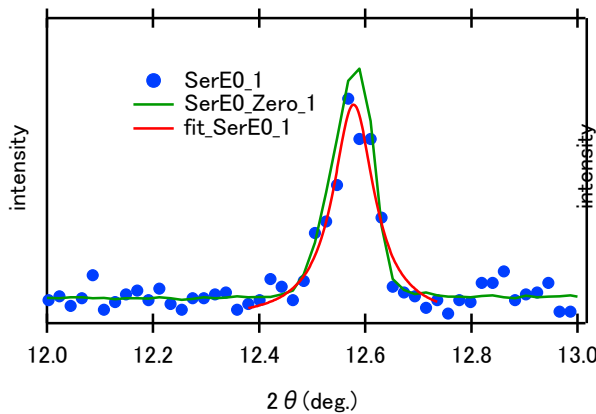


図 3. 101 : SerE0_1 の (001) 回折プロファイル 図 3. 102 : SerE0_1 の (001) 回折プロファイル

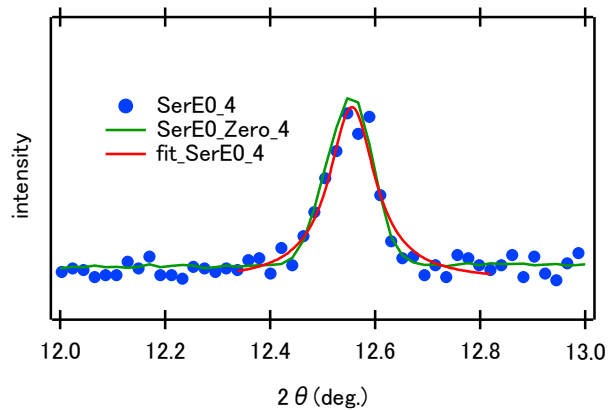
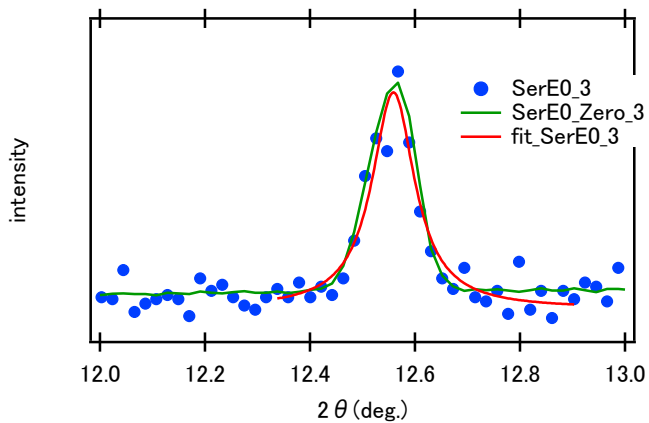


図 3. 103 : SerE0_3 の (001) 回折プロファイル 図 3. 104 : SerE0_4 の (001) 回折プロファイル

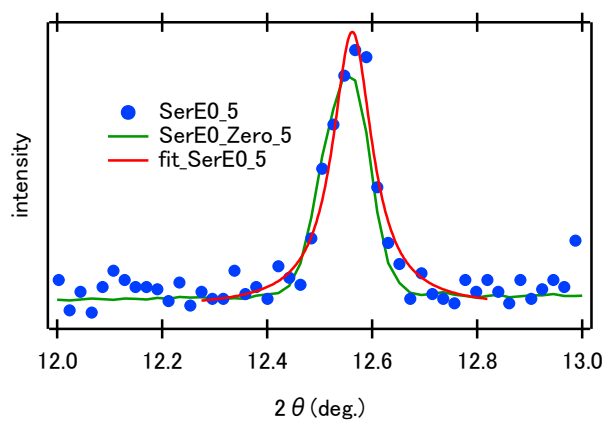


図 3. 105 : SerE0_5 の (001) 回折プロファイル

表 3. 12 : SerF0 の実験結果

データ名称	時刻	電圧[V]	露光最大磁場[T]	露光平均磁場[T]
SerF0_1	9:32	505	10.2719	10.2046
SerF0_2	9:39	504	10.2525	10.1862
SerF0_3	9:44	503	10.3580	10.2907
SerF0_4	9:50	506	10.2406	10.1744
SerF0_5	9:54	504	10.2686	10.2007
SerF0_6	9:59	504	10.1609	10.0588

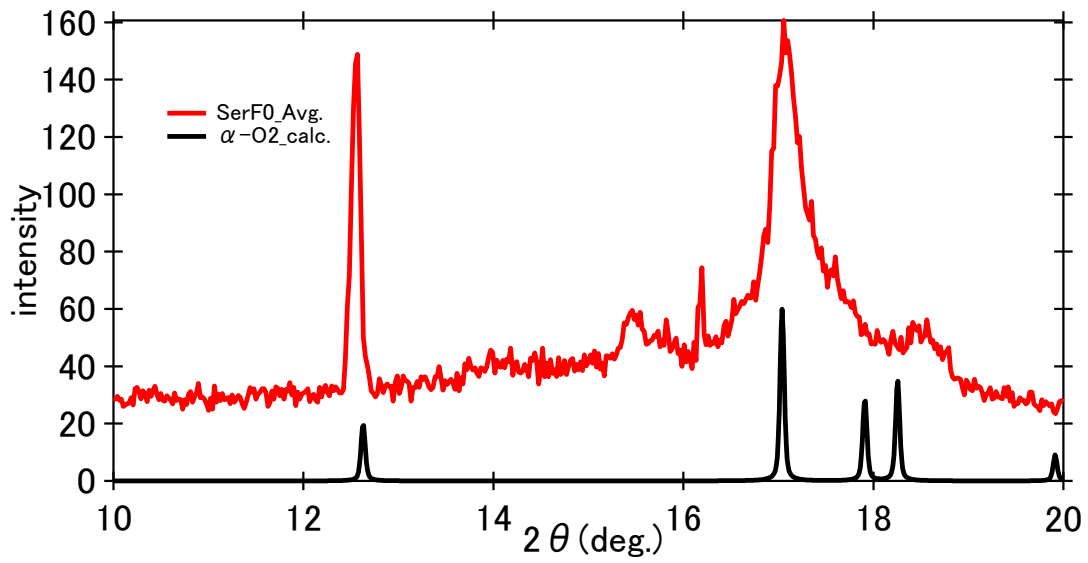


図 3. 106 : SerE0 の全回折プロファイルの平均値と α-O₂, α-N₂ の文献値

SerF0の磁場をかけた状態(青)、及びその直前にとった磁場をかけていない状態(緑)の回折プロファイルを示す。2つのデータの差をとり、 2θ の関数で描いた。

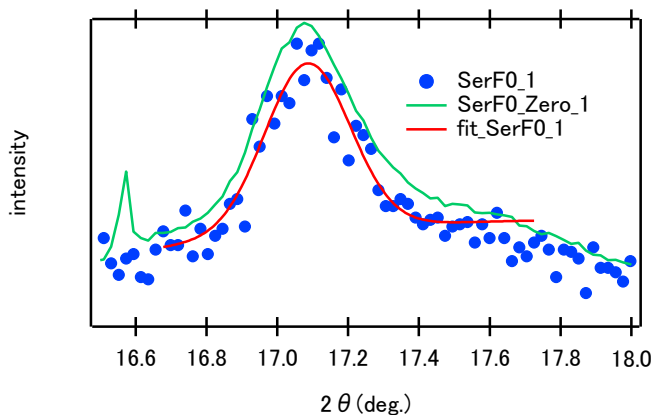


図 3. 107 : SerF0_1 の(110)回折プロファイル

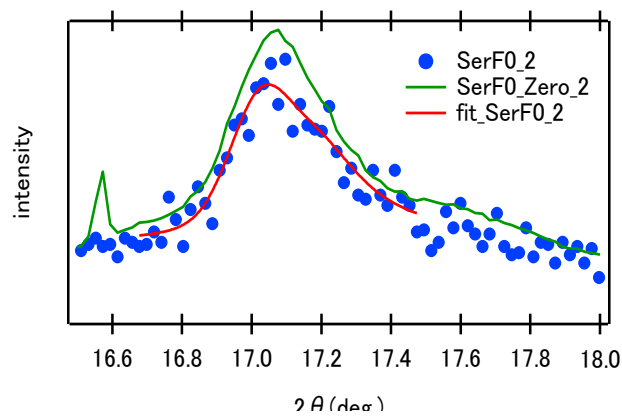


図 3. 108 : SerF0_2 の(110)回折プロファイル

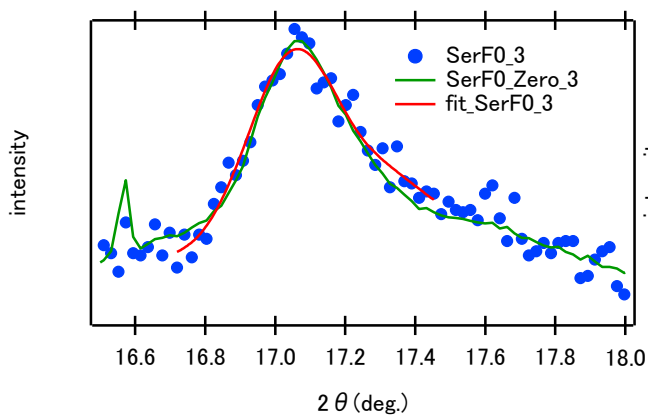


図 3. 109 : SerF0_3 の(110)回折プロファイル

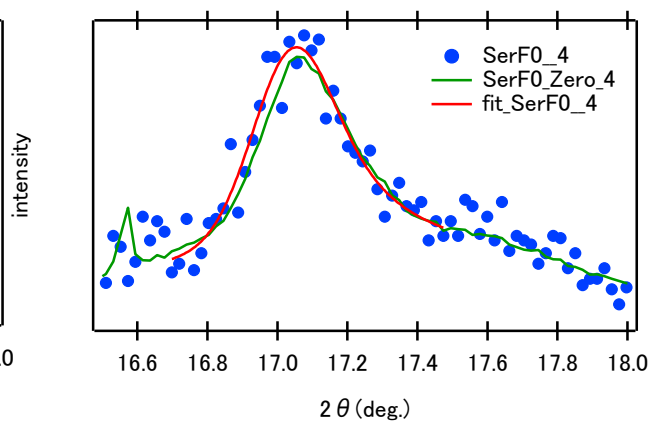


図 3. 110 : SerF0_4 の(110)回折プロファイル

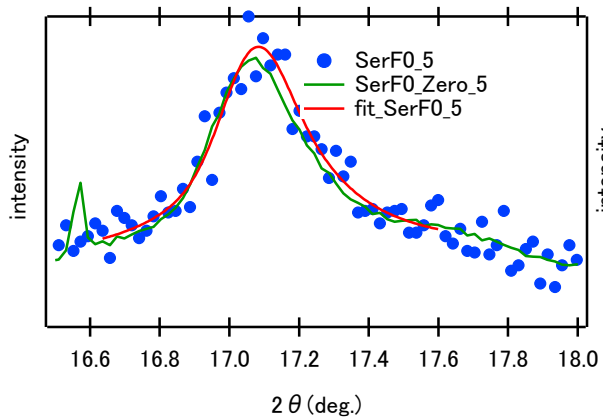


図 3. 111 : SerF0_5 の(110)回折プロファイル

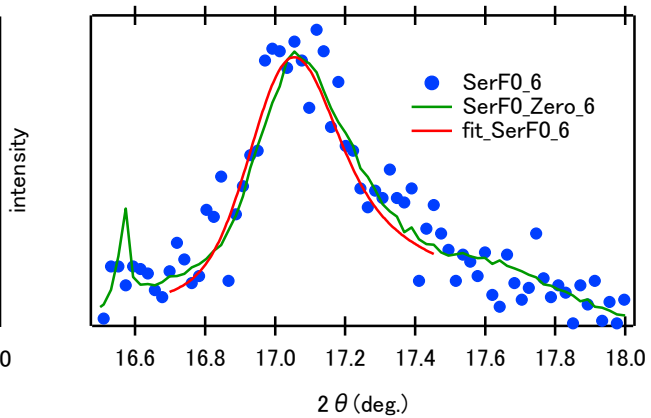


図 3. 112 : SerF0_6 の(110)回折プロファイル

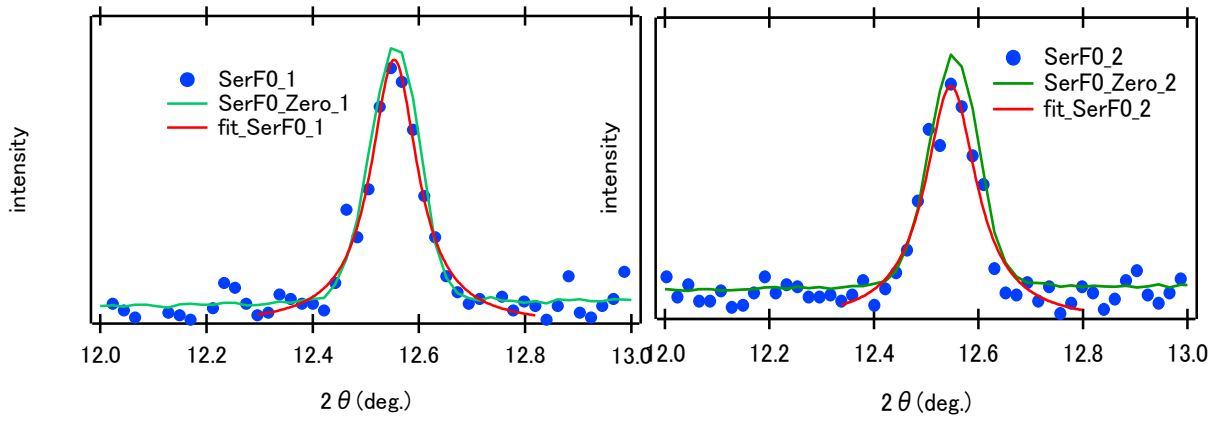


図 3. 113 : SerF0_1 の(001)回折プロファイル

図 3. 114 : SerF0_2 の(001)回折プロファイル

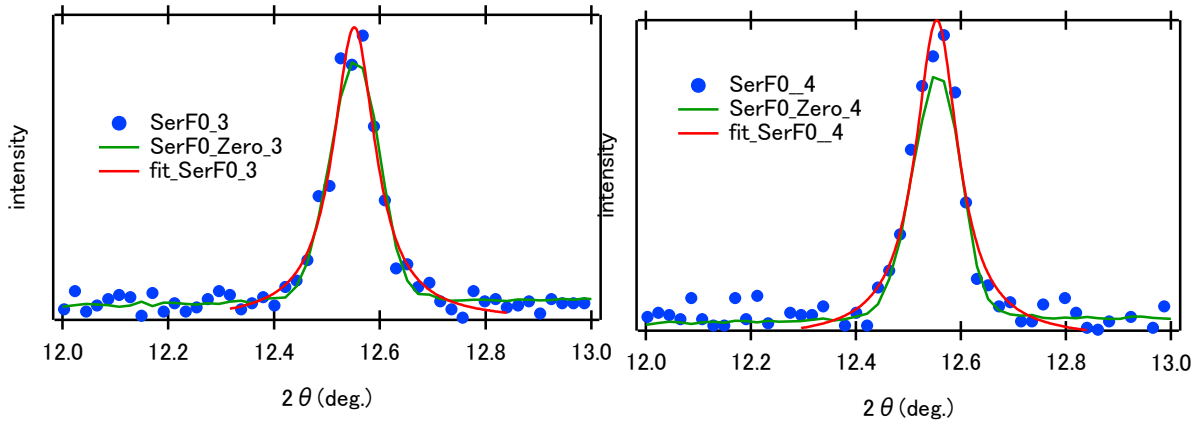


図 3. 115 : SerF0_3 の(001)回折プロファイル

図 3. 116 : SerF0_4 の(001)回折プロファイル

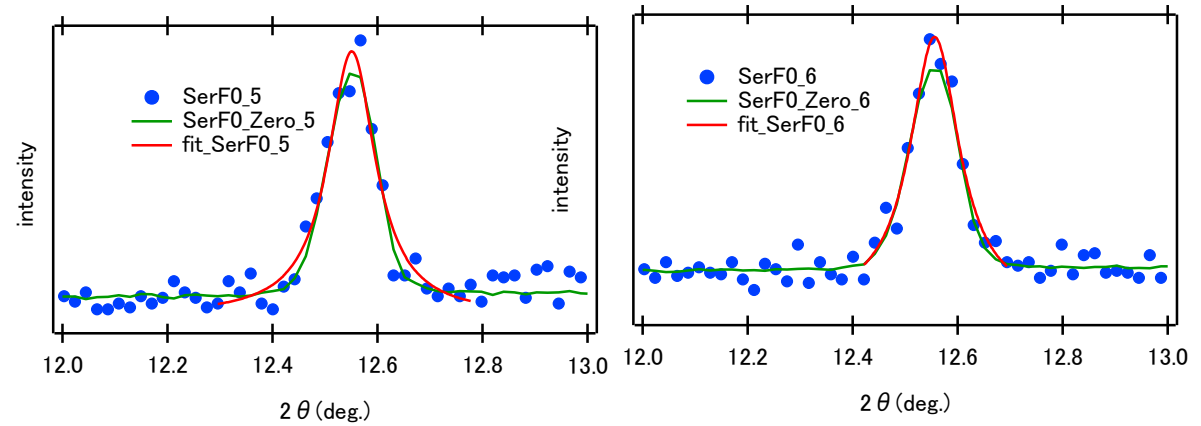


図 3. 117 : SerF0_5 の(001)回折プロファイル

図 3. 118 : SerF0_6 の(001)回折プロファイル

SerE と SerF の回折プロファイル中には、必ず 12.5° 、 17.0° 付近にピークが存在する。これは酸素の $\alpha\text{-O}_2$ の 2 つの面(001), (110)のピークである。これらのピークからそれぞれの格子面の間隔を計算する。面(110)ピークはバックグラウンドとブラッグピークが重なってしまったため、以下のようにフィッティング関数を工夫した。解析方法を以下に示す。一次関数、ローレンチアン及びガウシアン関数の足し算で以下のフィッティング関数を作る。

$$f(x) = a + bx + c \times \exp\left(-\left(\frac{x-d}{e}\right)^2\right) + \frac{f}{((x-g)^2+h)} \quad (3.1)$$

本実験では、磁場を印加する直前に、磁場を印加しない状態で回折プロファイルをセットでとった。磁場をかけていないときのピークを式 (3.1) でフィッティングする。フィッティングを行った例を図 3.119 に示す。磁場を印加しているときは印加していないときと比べて、100 倍長い積算時間で回折をとっているため、フィッティングが容易であるからだ。ガウシアン関数と一次関数の和はバックグラウンドであり、ローレンチアン関数がブラッグピークに由来する。バックグラウンドとブラッグピーク由来の曲線を分けて描いた例を図 3.120 に示す。また、磁場を印加していない回折プロファイルのフィッティング定数を用いて、磁場をかけた状態のフィッティングを行った。

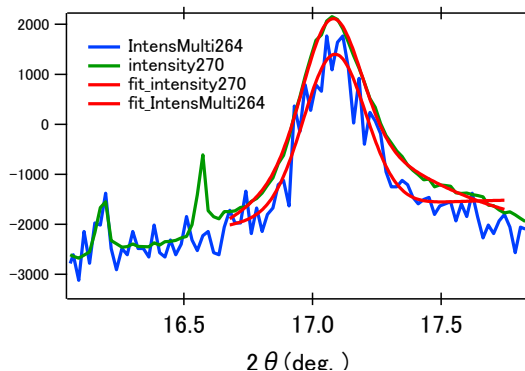


図 3.121 : 面(110)のピークのフィッティング例

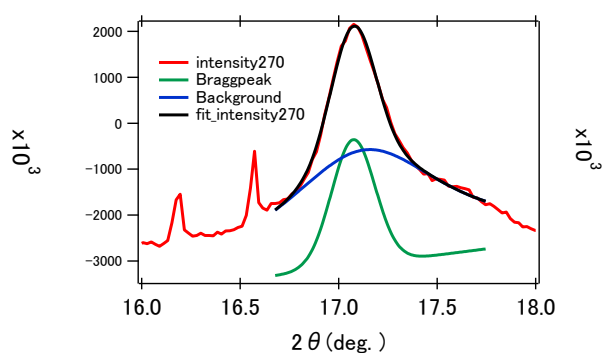


図 3.122 : 面(110)のバックグラウンドとブラッグピーク由来の曲線

SerE0_2 の面(110)のピーク幅はフィッティングを行うには大きいため、その値は使わなかった。

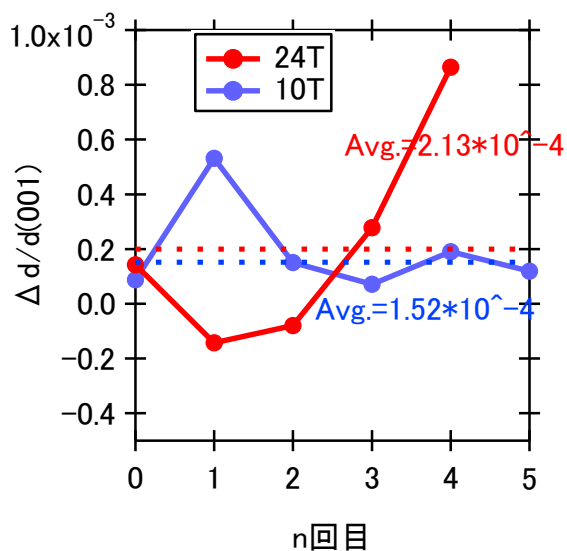


図 3.123 : (001)面の面間隔の変化率

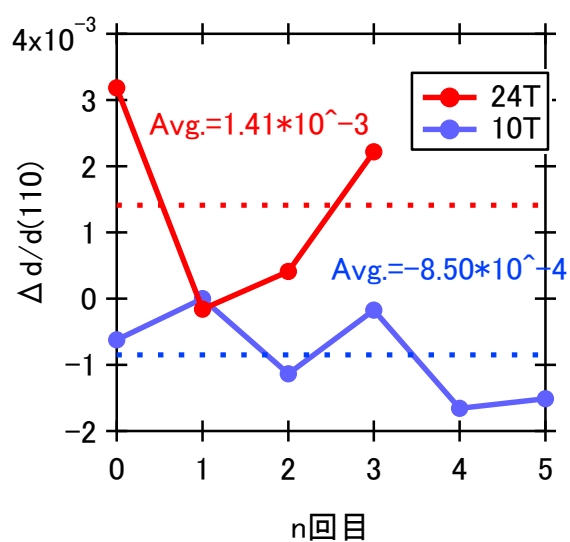


図 3.124 : (110)面の面間隔の変化率

面(001), (110)の磁歪は図 3.103, 3.104 のように計算できる。10 T の磁場では格子の収縮、24 T では格子の膨張が観測された。

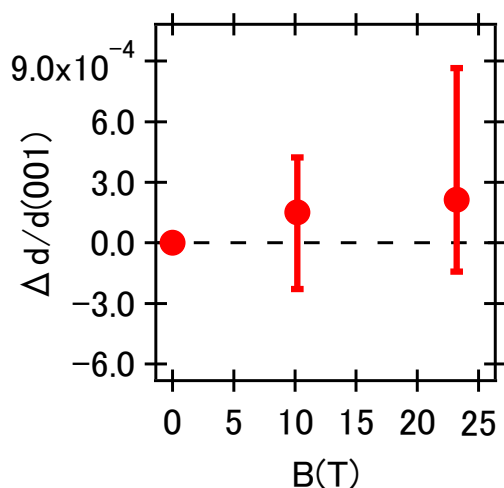


図 3.125 : 磁場-(001)面の面間隔の変化率

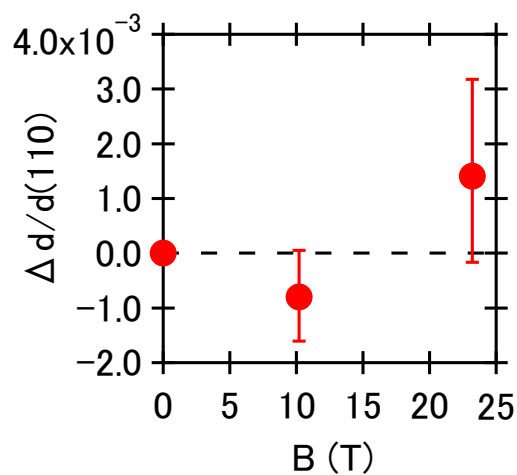


図 3.126 : 磁場-(110)面の面間隔の変化率

3.3 強磁場中磁歪測定

磁場をかけずに温度を下げて、FBG によるピークのスペクトル測定を行った。まず、カバーを付けた状態と付けない状態でスペクトルの比較を行った。結果を図 3.127 に示す。温度を下げる
と、ブラッグ法則を満たす波長が 4 nm 変化した。また、液体窒素温度では FBG は収縮するが、
酸素は液体状態のままである。つまり、収縮した FBG に酸素が付着している状態になっている。
したがって、スペクトルの違いは酸素によるものではなく、カバーの有無によるものだと考えら
れる。

また、真空、固体酸素、固体窒素それぞれに FBG (カバーなし) を漬けた状態でのスペクトル
測定を行った。その結果、固体酸素と固体窒素が収縮している様子が観測された (図 3.128)。

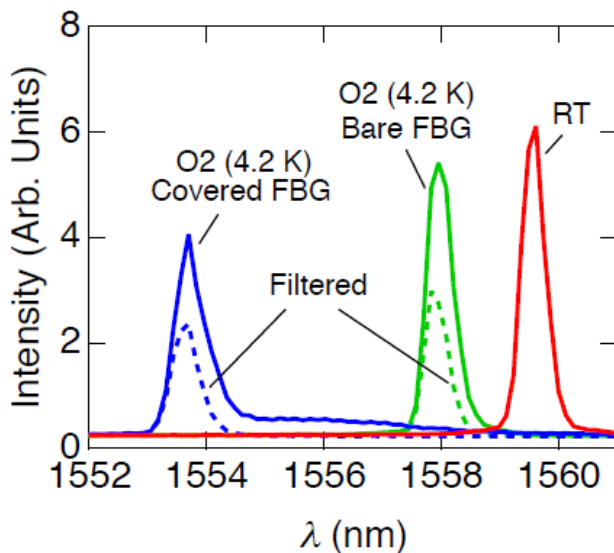


図 3.129 : 室温と液体 He 温度での
FBG によるピークのスペクトル測定

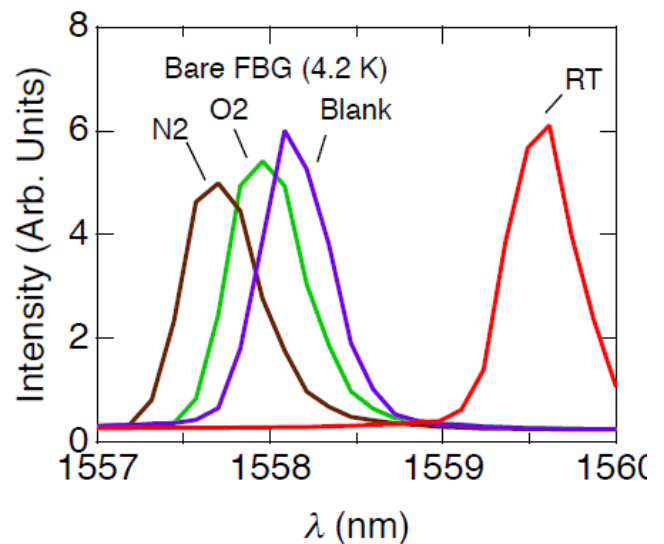


図 3.130 : 液体 He 温度での固体酸素、固体
窒素、ブランク状態と室温での FBG による
ピークのスペクトル測定の比較

非破壊型パルス磁場で FBG にカバーを付けた状態で、4.2 K で固体酸素の FBG の反射強度を測定した。7~48 T までの磁場を印加した。同条件下で、FBG にカバーを付けない状態での測定も行った。図 124 と 125 の水色線は生データであり、青線は生データをスムージングしたものを表している。

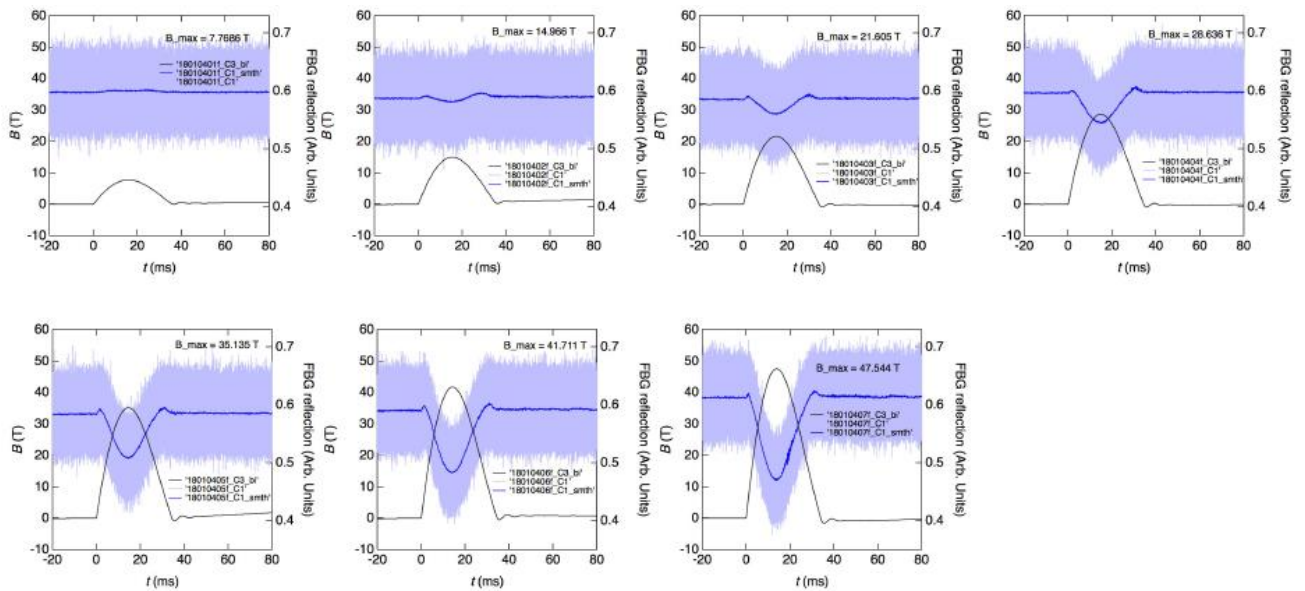


図 3.131 : カバーを付けた状態での強磁場下での固体酸素の FBG の反射強度測定

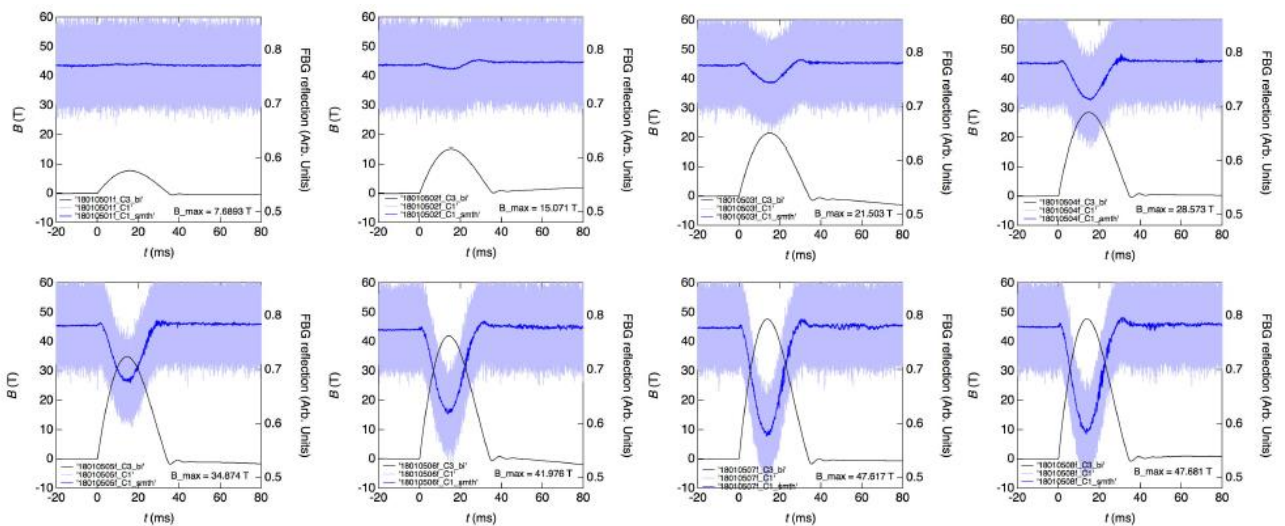


図 3.132 : カバーを付けない状態での強磁場下での固体酸素の FBG の反射強度測定

カバーを付けた状態で、4.2 K で固体窒素の磁歪を測定した。また、同条件下で、カバーを付けない状態での測定も行った。

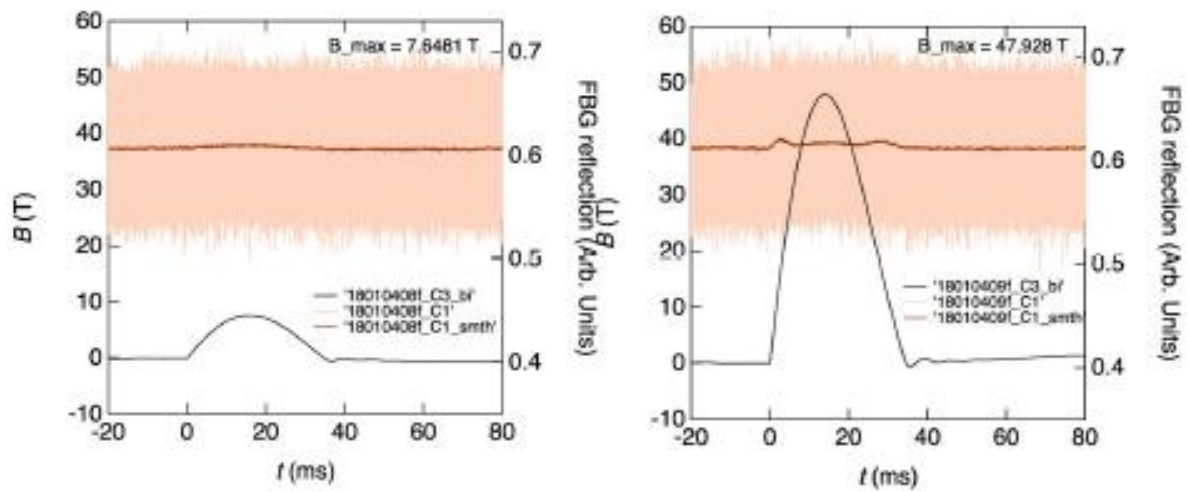


図 3.134 : カバーを付けた状態での強磁場下での固体窒素の FBG の反射強度測定

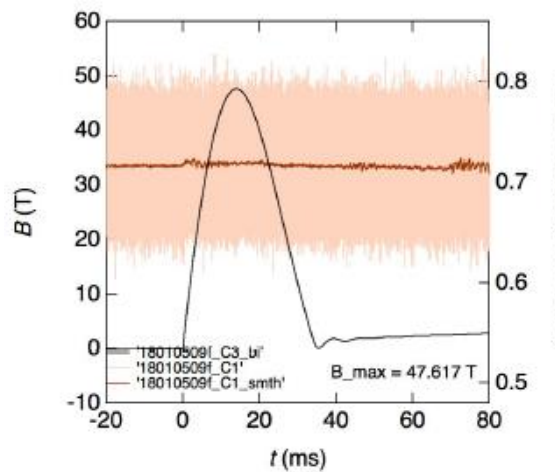


図 3.133 : カバーを付けない状態での強磁場下での固体窒素の FBG の反射強度測定

カバーの有無と固体酸素の磁歪の関係を図 3. 135, 3. 136 に示す。カバーがある状態とない状態とでは、強磁場領域では $\Delta L/L=1.0\sim 2.0\times 10^{-5}$ 程度の違いがあったが、挙動にはほとんど差がない。7 T 以下では $\Delta L/L$ は負、7 T 以上で $\Delta L/L$ は正だった。また、カバーを付けない時、ヒステリシスが確認された。ヒステリシスは通常の向きとは異なる。

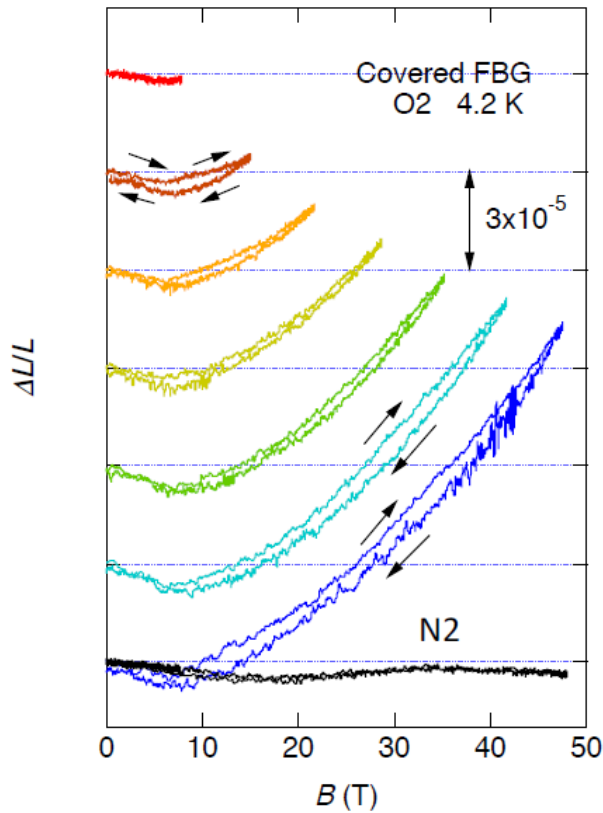


図 3. 137 : カバーを付けた状態で測定した固体酸素及び窒素の磁歪-磁場曲線

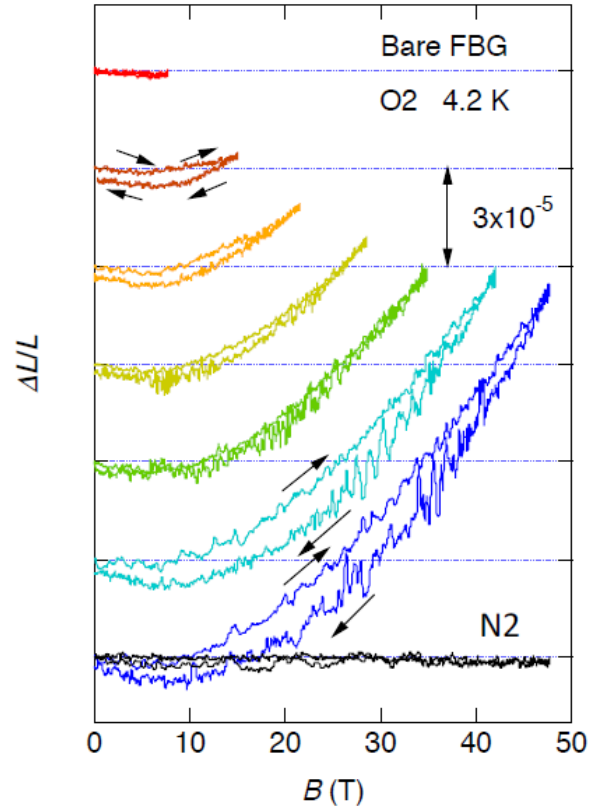


図 3. 138 : カバーを付けない状態で測定した固体酸素及び窒素の磁歪-磁場曲線

3.4 超強磁場中磁歪測定

縦型一巻きコイル法を用いて、130 T までの超強磁場中で FBG による磁歪測定を行った。FBG にカバーを付けない状態で、4.2 K で固体酸素の FBG の反射強度を測定した。

α - θ 相転移は 120 T 程度の磁場で観測されることが磁化測定から分かる。磁化測定の結果を図 3.139 に示す。FBG によって格子変形を観測すると、120 T までは正の反射強度を観測した。また、120 T 以上では急激に、反射強度が減少している。120 T は α - θ 相転移磁場に相当し、FBG によって、 θ 相への相転移に伴う格子変形を観測されたことが分かる。構造相転移付近で、FBG はサンプルから外れることが、温度依存性磁歪測定から分かっている。温度依存性磁歪測定結果は章に示す。強磁場誘起の相転移付近でも、サンプルが FBG から外れている可能性は高く、定量的に格子歪量について議論することは難しい。

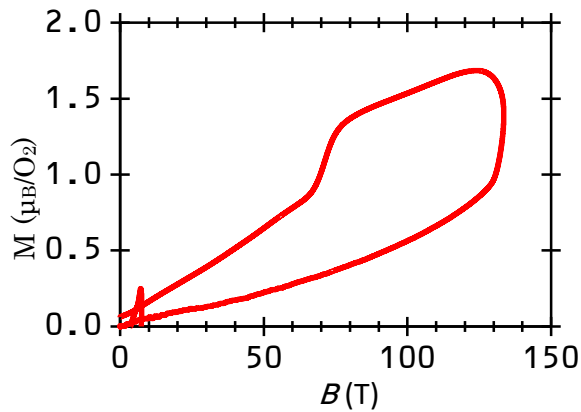


図 3.140 : 4 K での α - O_2 の磁化測定結果

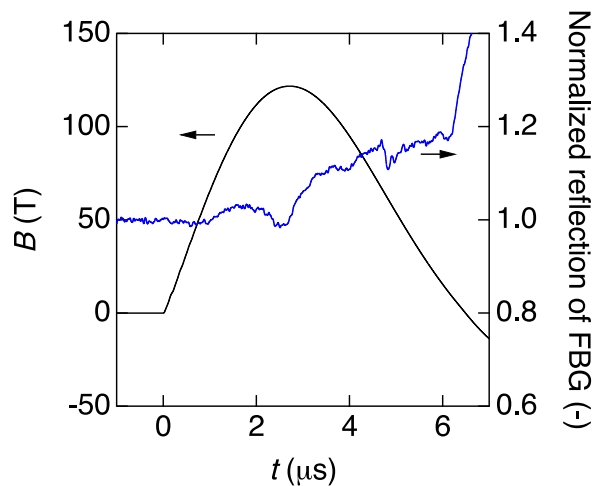


図 3.141 : 超強磁場印加時の FBG による磁歪測定結果

3.5 超強磁場中磁化測定

酸素を液体ヘリウム温度まで冷やし、超強磁場磁化測定を行った。磁場発生方法は一巻きコイル法である。磁場の様子を図 3. 142 に示す。最大磁場は 134 T で、パルス幅は 7 μs である。純酸素の磁化の最初の傾きは非破壊パルスマグネットの結果と一致するように磁化の絶対値を校正した。酸素-窒素の磁化曲線は、酸素の磁化曲線の校正に使用した定数を掛けることで、校正した。

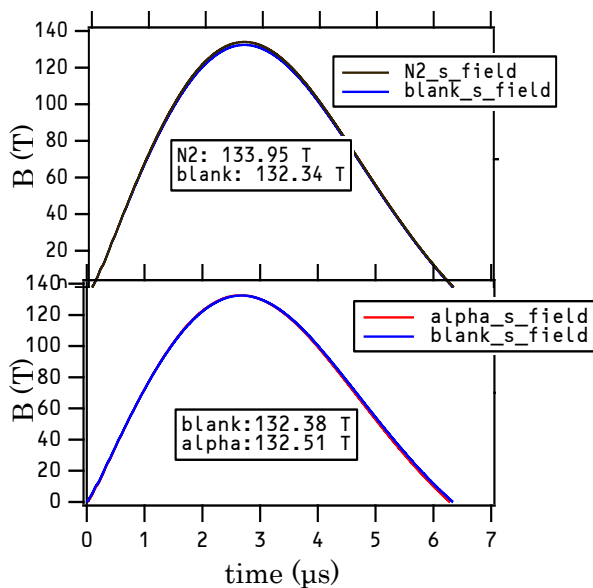


図 3. 143 : 窒素-酸素混合 (上)
酸素 (下) B-T 曲線

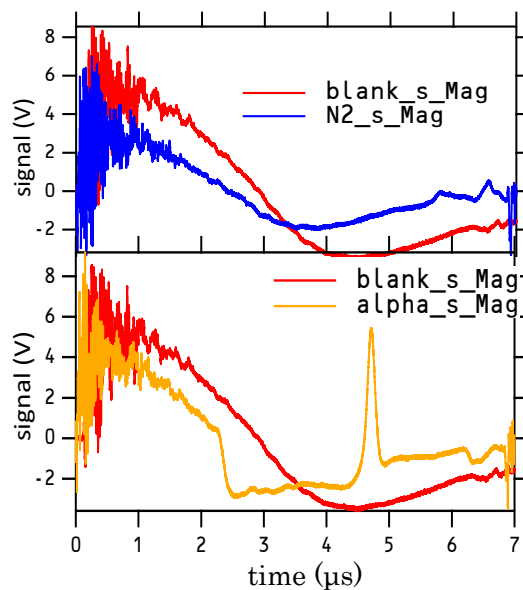


図 3. 144 : 窒素-酸素混合 (上)
酸素 (下) 電圧-T 曲線

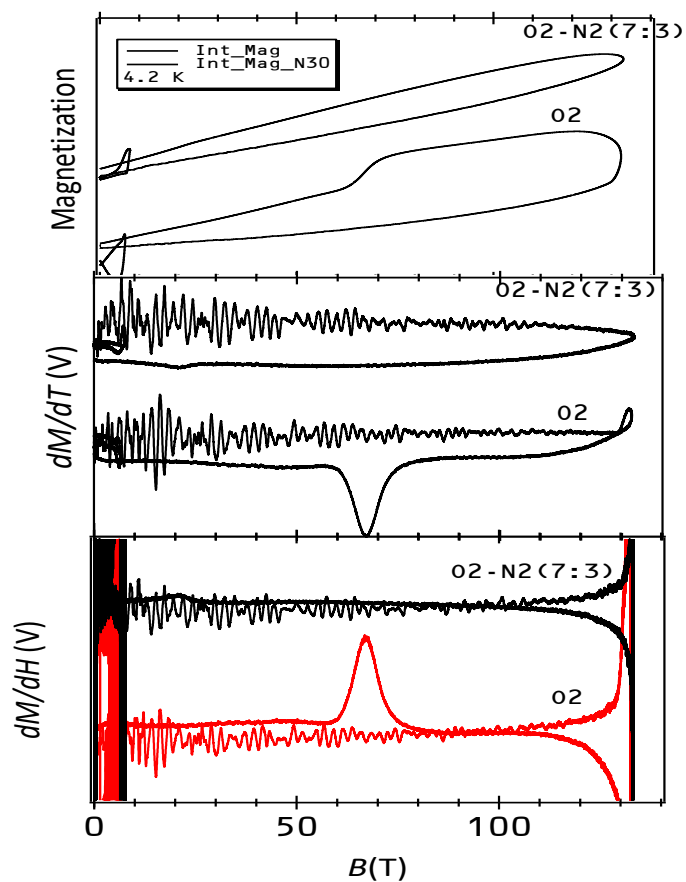


図 3. 145 : M-B (上), dM/dt -B (中), dM/dH -B (下) 曲線

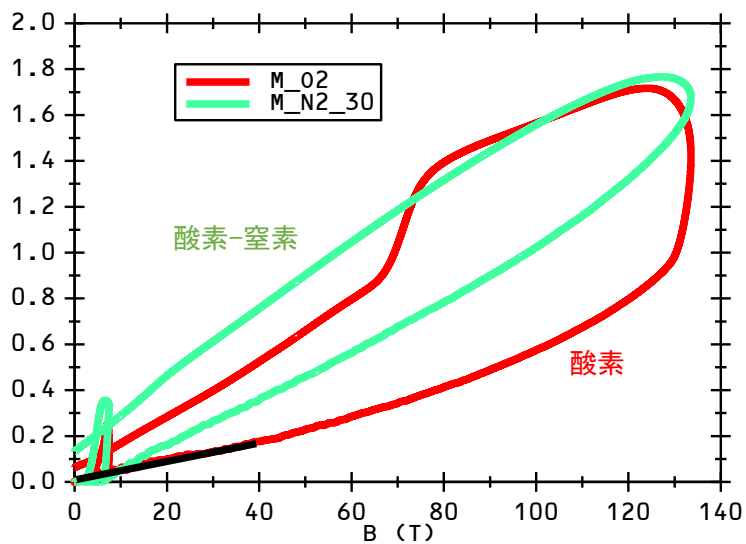


図 3. 146 : 固体酸素と窒素 30%混合酸素の磁化曲線
(校正のために非破壊パルス磁場の結果 [17]を使用)

第4章 考察

4.1 低温 X 線回折測定

まず、固体酸素のみの X 線回折測定について考察する。結晶の対称性は γ 相（立方晶）から β 相（菱面体晶）にかけて大きく低下する。また、 β 相（菱面体晶）から α 相（単斜晶）では ab 面内で結晶が歪み、対称性は少し低下する。

表 4.1 : 結晶系と含まれる対称要素 [34]

結晶系	最低限の対称要素
立方晶系	4 本の 3 回回転軸
菱面对晶形	1 本の 3 回回転軸
単斜晶系	1 本の 2 回回転軸、または鏡映面

γ 相は等方的な性質を持ち、配向しやすく各ドメインが統合されるため、急激な冷却でも単結晶に近い状態である、モザイク結晶のようになっていると考えられる。一方で、 $\gamma \rightarrow \beta$ 相転移の際、体積は大きく減少するため、体積変化が大きく、かつ、対称性が大きく下がることから、 β 、 α 相は多結晶になりやすいと考えられる。そのため、 β 相の単結晶の生成が難しいといえる。このことは、先行研究でも示唆されている [35]。

当初は、 β 相を仲介することで多結晶化した γ 相が生成され、それにより、文献値から推測できるすべてのピークが観察されると予想していたが、すべてのピークを観察することはできなかった。また、 γ 相の 29.3° 付近の (021) ピークは、液体酸素が凝集した直後に観察すると必ず見えるが、 β 相を加熱することで生成された γ 相の結晶については、その強度は 1/10 以下になる。その理由としては、 γ 相の多結晶化によって、配向する方向が制限されなくなり、ブラック条件を満たす反射が減少したことが考えられる。

① 不純物混入

酸素以外のピークも観測された。このピークは、位置から N_2 だと推測される。50 K では酸素以外のピークは観測されず、28 K では $\beta-O_2$ と $\alpha-N_2$ 、22 K では $\alpha-O_2$ と $\alpha-N_2$ のピークが観測された。セルの外側に窒素が付着している場合、50 K で窒素のピークが見えると考えられるが、いずれのプロファイルにおいても窒素のピークは確認できない。したがって、セルの内側に窒素が混入したと考えられる。その場合、結晶は窒素-酸素が混合した状態になっており、第1章で示した窒素-酸素相図に従う [20]。実験結果から、セル内に約 3-12%の N_2 が混入していたことが伺える (図 4.1)。

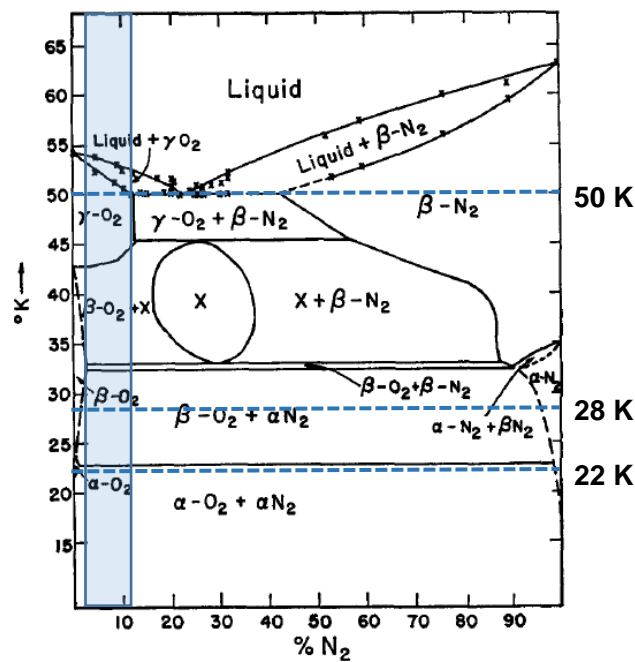


図 4.2 : 各ピークから推測される N_2 の混入率

4.2 窒素-酸素混合多結晶の X 線回折測定

① O_2-N_2 (3:7)

酸素と窒素を 3:7 の流量比で混合した時の、実際の混合比を調べた。40 K では、 $\beta-N_2$ 由来のピークのみが、30 K では $\alpha-N_2$ と $\beta-O_2$ 由来のピークが観測された。よって先行研究の相図 [20] から、窒素の混合率は 83~93% 程度だったことが分かる。このことから、結晶中に、窒素が目標の混合比より 13~23% 多く含まれているといえる。

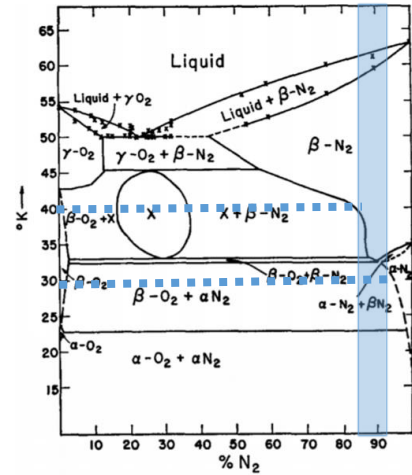


図 4.3 : 各ピークから推測される窒素の混合率 (流量比 3:7)

② O_2-N_2 (1:1)

酸素と窒素を 1:1 の流量比で混合した時、60 K ではカプトンシートによるピークのみが観測された。また、40~55 K で $\beta-N_2$ のピークのみが見える。よって先行研究の相図 [20] から、窒素の混合率は 70~83% 程度だったことが分かる。このことから、結晶中に、窒素が目標の混合比より 20~33% 多く含まれているといえる。

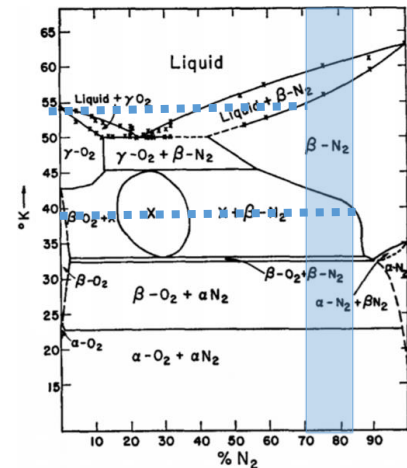


図 4.4 : 各ピークから推測される窒素の混合率 (流量比 1:1)

③ O_2-N_2 (7:3)

酸素と窒素を 7:3 の流量比で混合した時、50 K ではカプトンシートのピークのみが観測された。また 45 K では、 $\beta-N_2$ と $\gamma-O_2$ が観測された。よって先行研究の相図 [20] から、窒素の混合率は 20~23% 程度だったことが分かる。このことから、結晶中に、窒素が目標の混合比より 7~10% 少なく含まれているといえる。

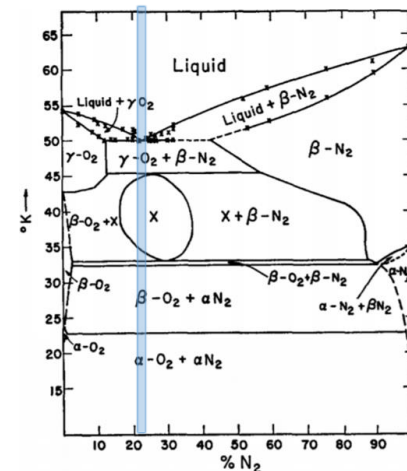


図 4.5 : 各ピークから推測される窒素の混合率 (流量比 7:3)

先行研究 [20]は 1968 年に行われており古いデータであるが、最も詳細なものであるため、使用した。この先行研究を正しいと仮定した場合、酸素と窒素を 3:7 の流量比で混合すると、目標の混合比との間には最大 33%の差が見られる。それに対し、酸素と窒素を 7:3 の流量比で混合した場合、それは 10%未満である。

3つの結果を比較すると、酸素と窒素の流量比 3:7, 1:1 については、目標の混合比から大きく離れているのに対し、7:3 は流量比と混合比の差が前者に比べて小さい。その原因について考察する。

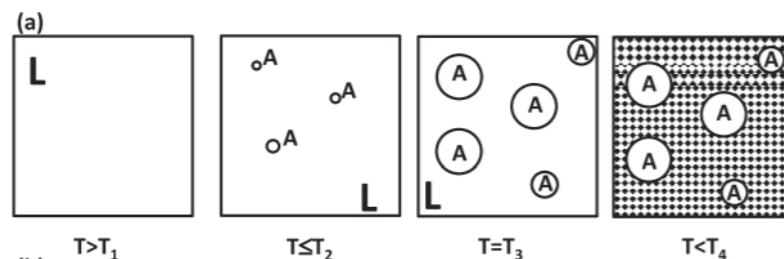


図 4.6 : 共晶型結晶生成模式図 [41]

窒素のモル混合率が 70, 50% の場合、結晶生成過程は図 4.7 のようになる。つまり、 $\beta\text{-N}_2$ は初相として液相中に最初に析出する。 $\beta\text{-N}_2$ は自由に結晶成長できるため、大きな結晶粒になると思われる。その後、温度 T_4 で析出する結晶 x と結晶 $\beta\text{-N}_2$ の共晶は、初相として析出した結晶 $\beta\text{-N}_2$ の隙間に、微細な粒子として析出する。そして、更にその後、酸素の結晶が析出する。 $\beta\text{-N}_2$ が初相としてできると、その後は x 相や酸素の結晶が生成されにくくなるため、結晶中に窒素が多く含まれるという結果になったと考えられる。この問題は、平衡を維持しながら徐々に温度を下げれば解決できるだろう。しかし、超強磁場を使って実験したい場合、冷却方法は液体 He によってガスを冷やす方法に限られるため、徐冷することはできない。一方で、酸素と窒素の流量比が 7:3 の場合、実際の混合比において、温度を下げた時に共晶点を通過すると考えられる。共晶点以下の温度では、 $\gamma\text{-O}_2$ と $\beta\text{-N}_2$ が同時に生成し始め、酸素結晶の生成が窒素結晶によって阻害されることはないと考えられる。その結果、流量比と混合比の差が小さくなったと思われる。

よって、強磁場下で流量比を用いて酸素と窒素を混合する場合、共晶点を有する混合率（窒素 20%モル）で行うのが最も良いと考えられる。X 線回折実験では、酸素と窒素の流量比を 7:3 にすることで、共晶点に達することが確認できた。そのため、今後、磁化測定や磁歪測定において、窒素を流量で制御して実験を行う際は、流量比は 7:3 を目安にして実験を行うのが良いと考えられる。

次に、酸素と窒素の混合比と $\beta\text{-N}_2$ の格子定数の関係性について、考察する。酸素と窒素を混合した時、 $\beta\text{-N}_2$ の相は幅広い混合比と温度帯で出現する。また、その混合比・温度においては $\beta\text{-N}_2$ のピークしか観測されなかったため、 $\beta\text{-N}_2$ の結晶構造における窒素分子が、一部酸素分子と置き換わっていると考えられる。 $\beta\text{-N}_2$ は六方晶であり、格子定数は $a=4.04 \text{ \AA}$ 、 $c=6.63 \text{ \AA}$ であると報告されている。解析は次のようにして行った。

Bragg の法則 ($2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$) を満たす θ のみ、回折 X 線が観測される。ここで、 d_{hkl} は (hkl) 面の格子間隔、 λ は X 線波長、 n は整数 (通常は 1) である。反射指数 hkl から面間隔 d を求めた

い。指数 hkl の逆格子ベクトル \mathbf{d}^*_{hkl} が逆格子ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ を用いて、 $\mathbf{d}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ と表される。格子面間隔は $d_{hkl} = 1/|\mathbf{d}^*_{hkl}|$ である。結晶の逆格子ベクトルの値を代入すると $\beta\text{-N}_2$ (六方晶) の (hkl) 面間隔は、式 (4.1) のように表せる。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

ちなみに、 $\alpha\text{-O}_2$ (単斜晶) と $\beta\text{-O}_2$ (菱面体晶) の (hkl) 面間隔は、それぞれ式 (4.2), (4.3) のように表せる。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

Bragg の法則と式 (4.1) から、回折ピークから $\beta\text{-N}_2$ の格子定数 a, c が求められる (表 4.2)。先行研究においても、それぞれの混合率について $\beta\text{-N}_2$ の格子定数が求められている [20] (図 4.8)。

表 4.2 : 混合率ごとの $\beta\text{-N}_2$ の格子定数

Temp. [K]	70%N ₂ c [Å]	70%N ₂ a [Å]	50%N ₂ c [Å]	50%N ₂ a [Å]
55	6.70	4.11	6.56	4.08
50	6.69	4.09	6.56	4.06
45			6.57	4.05
40	6.64	4.07	6.57	4.03

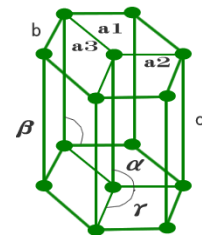


図 4.9 : 六方晶結晶格子

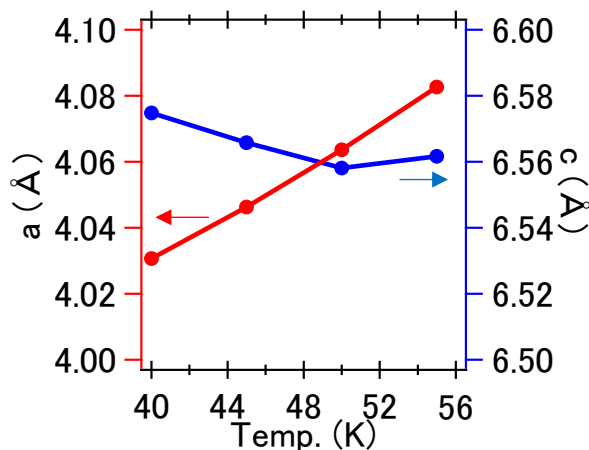


図 4.10 : 流量比 50% での $\beta\text{-N}_2$ の格子定数
赤線は格子定数 a 、青線は格子定数 c

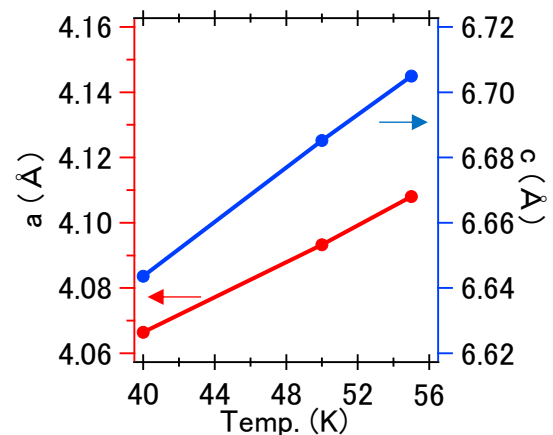


図 4.11 : 流量比 70% での $\beta\text{-N}_2$ の格子定数
赤線は格子定数 a 、青線は格子定数 c

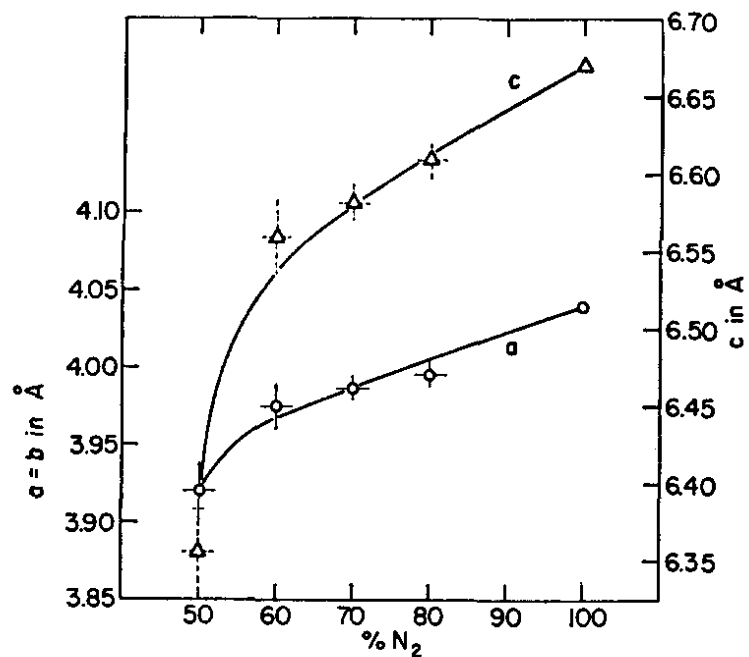


図 4.12 : 窒素混合比と B-N₂ の格子定数 (46.5 ± 0.5 K) [20]

先行研究 [20]でも示されるように、窒素の混合比が多くなるほど、格子定数 a と c が大きくなっているのが分かる。すなわち、窒素分子が酸素分子に置き換わるほど、面内と面間分子間距離が近くなっているといえる。分子間距離の減少について、考えられる原因としては2つある。1つ目は、酸素分子にスピが存在するため、磁気弾性相互作用の利得を得るために分子間距離が近くなっていることである。また、2つ目は、単純に酸素分子が窒素分子よりも小さいことである。

次に、酸素結晶の格子定数について考察する。 $\beta\text{-O}_2$ の(003),(101),(102)面の面間隔を表4.3~4.5に示す。

温度が下がると、 $\beta\text{-O}_2$ の格子定数は $10^{-2}\sim 10^{-3}$ で変化するため、格子定数は温度の影響を受けると考えられる。また、 $\beta\text{-O}_2$ は $\beta\text{-N}_2$ と異なり、温度が一定の場合、混合率にかかわらず格子定数はほぼ一定である。すなわち、酸素の結晶は窒素の影響を受けないと考えられる。その理由としては、先ほど考察した $\beta\text{-N}_2$ は相図[20]によると、窒素と酸素の結晶は分離していない。それに対し、この結果では、X線回折において、固体酸素と固体窒素の結晶構造によるピークが観測された。そのため、窒素の結晶と酸素の結晶構造が分離しており、 $\beta\text{-N}_2$ のときに見られたような酸素分子と窒素分子の交換は起こっていないと考えられる。

表 4.3 : 各混合比、温度における $\beta\text{-O}_2$ の (003) 面の格子定数

酸素 : 窒素	35K	30K	25K	20K
7:3	3.793	3.801	3.799	
1:1				
3:7				
10:0 (-5K/min)	3.777			
10:0 (-2K/min)	3.788			
10:0 (-0.1K/min)	3.789			

表 4.4 : 各混合比、温度における $\beta\text{-O}_2$ の (101) 面の格子定数

酸素 : 窒素	35K	30K	25K	20K
7:3	2.796	2.781	2.773	
1:1		2.781	2.773	2.764
3:7		2.782		
10:0 (-5K/min)	2.784			
10:0 (-2K/min)	2.792			
10:0 (-0.1K/min)	2.793			

表 4.5 : 各混合比、温度における $\beta\text{-O}_2$ の (012) 面の格子定数

酸素 : 窒素	35K	30K	25K	20K
7:3	2.575	2.568	2.564	
1:1		2.563	2.553	2.546
3:7				
10:0 (-5K/min)	2.560			
10:0 (-2K/min)	2.569			
10:0 (-0.1K/min)	2.568			

4.3 パルス磁場下での放射光 X 線回折測定

過去の 7.5 T の定常磁場下での X 線回折実験 [4]によれば、 α 酸素は、磁場をかけると ab 面が膨張し、c 軸も（その度合いは ab 面内の 1/3 程度と小さいが）格子定数が大きくなること、及び、単斜晶における角度 β (図 4. 13 参照) の磁場による変化は小さいことが報告されている。また、先行研究 [4]では、磁場と線形に格子が膨張していることも示されている。

今回の研究においては、10 T 程度の磁場では (110) 面間隔 u の変化率は実験誤差の範囲内でほぼゼロか負であるため、(110) 面間隔は磁場にほとんど依存しないか、または収縮することが結論できる。(001)面については、10 T 程度の磁場で、(110)面の一桁程度小さいオーダーで変化し、その変化の符号は正である。しかし、(001)ピーク位置は変化していない。よって、面間隔変化率 10^{-4} オーダーは、X 線回折の測定限界であることが分かる。

実験誤差は (001) 面間隔で $\Delta c/c \sim 6.0 \times 10^{-4}$ 程度である。7.5 T での過去の報告値は $\Delta c/c \sim 2.4 \times 10^{-3}$ であり [4]、同様の格子変形が起これば、本研究での実験においても十分観測できると期待されるが、実際にはそのような大きな格子変形は観測されなかった。同様の考察は (110)面間隔についても可能だが、実験誤差は $\Delta u/u \sim 2.0 \times 10^{-3}$ であるのに対し、7.5 T での報告値は $\Delta u/u \sim 4.2 \times 10^{-3}$ である [4]。この回折ピークについても実験誤差を超えてシフトが観測されると期待されるが、実際は観測できなかった。さらに、本研究は 24 T の磁場でも実験を行っており、8 T での格子変形の 3 倍程度が期待されたが、実際に観測された格子変形は、過去の報告 [4]から期待される値より 1 桁程度小さい。ただし、24 T では格子は膨張していることが分かり、変化の符号については過去の結果と一致する。

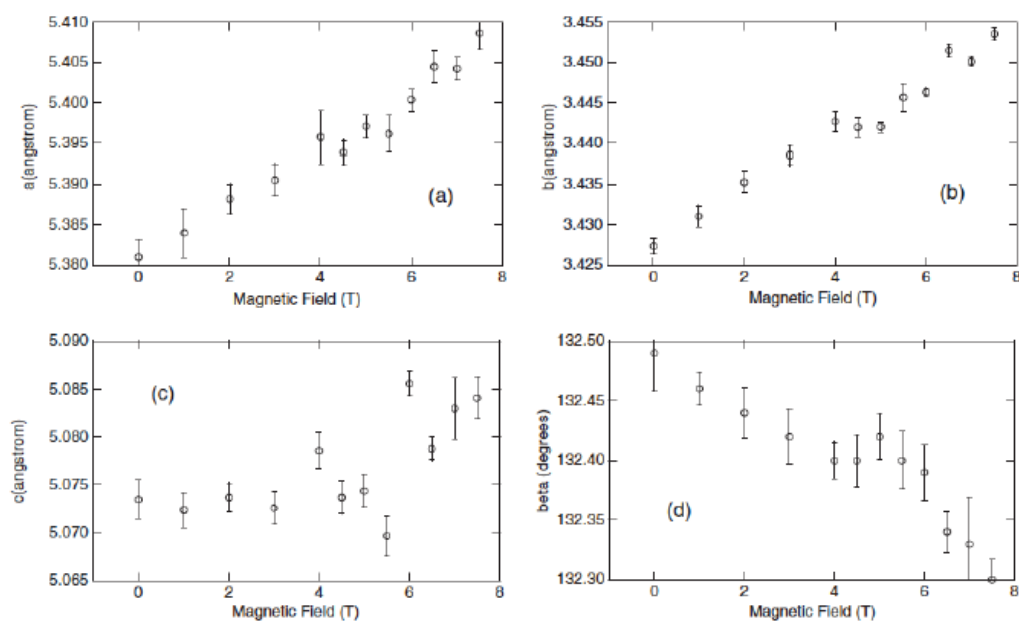


図 4. 14 : 固体酸素の磁場下での格子定数の変化 (再掲) [4]

4.4 強磁場中磁歪測定

固体酸素では単結晶を成長させるのは極めて困難であることが分かっているため、多結晶での実験となる。従って、磁歪測定から格子定数の変化を定量的に算出するのは難しい。しかしながら、過去の X 線の実験 [4]から、酸素は磁場によってどの方向にも格子が伸びることが 8 T まで確かめられており、特に ab 面では磁場とともに線形に格子が伸びるため、多結晶での磁歪においても、半定量的に格子の伸び縮みを評価することは可能であると考えられる。

本研究で行った FBG によるマクロな磁歪測定の結果は、パルス磁場での X 線回折の結果を支持する。FBG は、結晶がランダムな方向を向いている状態で格子変形の平均を観測することが期待される。α 酸素は異方性はあるものの、どの方向にも格子が伸びると報告されており [4]、10 T 程度では 10^{-3} 程度の変形率が期待される。しかし、実験では、10 T 程度までの磁歪は負の値を示しており、格子の収縮が示唆される。

FBG で観測された磁歪 $\Delta L/L$ は、24 T で $\Delta L/L=3.0 \times 10^{-5}$ であり、X 線回折で得られた 24 T での (001)面間隔変化率 $\Delta v/v$ 及び (110)面間隔変化率 $\Delta u/u$ よりもさらに 1 桁~2 桁小さい。さらに、20 T で $\Delta L/L=10^{-5}$ 、47 T で $\Delta L/L=10^{-4}$ であった。20 T 以上では格子が膨張に転ずることも、パルス磁場 X 線回折の結果と符合する。X 線回折の結果よりも小さいが、X 線回折では比較的大きなエラーバーがあるため、その範囲内であると考えerことは妥当である。FBG 実験は結果に再現性があり、実験誤差は 10^{-6} 程度と考えている。

本実験で行った X 線回折と FBG の測定結果は、歪みの大きさは一桁程度異なるが、どちらも二次関数的な挙動を示しており、定性的には一致しているのが分かる。しかし、先行研究と本研究では、磁歪測定の実験結果について、15 T 以下では符号が違うこと、15 T 以上では符号は合っているが、予想される結果より大きさは一桁以上小さい。ここで、先行研究と本研究の結果の違いについて考察する。検証実験は 2 種類行った。1 つ目は FBG で固体酸素の磁歪を測定できていない可能性について、2 つ目はパルス磁場を用いたときサンプルの変形が磁場に追随しているかどうかについて、検証した。

まず、FBG で固体酸素の磁歪を測定できていない可能性についての検証するために、FBG で歪みの温度変化率を測定し、文献値 [36]と比較した。この測定は、カンタムデザイン社の MPMS (Magnetic Property Measurement System)を使って測定した。光スペクトルアナライザを用いている。測定中の概観を図 4.15 に示す。



図 4.16 : MPMS での FBG スペクトル測定のプロープ

温度依存性の歪み測定の結果を図 4. 17 に示す。10→67 K まで温度を上げた後、67→10 K まで温度を下げて歪みを測定した。それぞれ図 4. 18 中に赤線と青線で表されている。α→β 相転移温度である 24 K で、歪みの変化率に急激な変化が見られる。

先行研究で X 線回折によって α-O₂ の温度依存性の体積変化について測定されている [36]。体積変化率を 3 で割ったものを図 4. 19 中に緑線で示し、本研究の実験結果と比較した。α 相が存在する温度帯では文献値を 1/5 で掛けると、β 相が存在する温度帯では 1/15 倍すると、本実験の結果と重なる。そのファクター値を知ることができれば、正しい歪み量が測定できることが分かる。また、FBG の実験結果によると、相転移し結晶構造が変化すると、急激な変化が見られる。結晶構造が変化すると、固体酸素と FBG にずれが生じると考えられる。

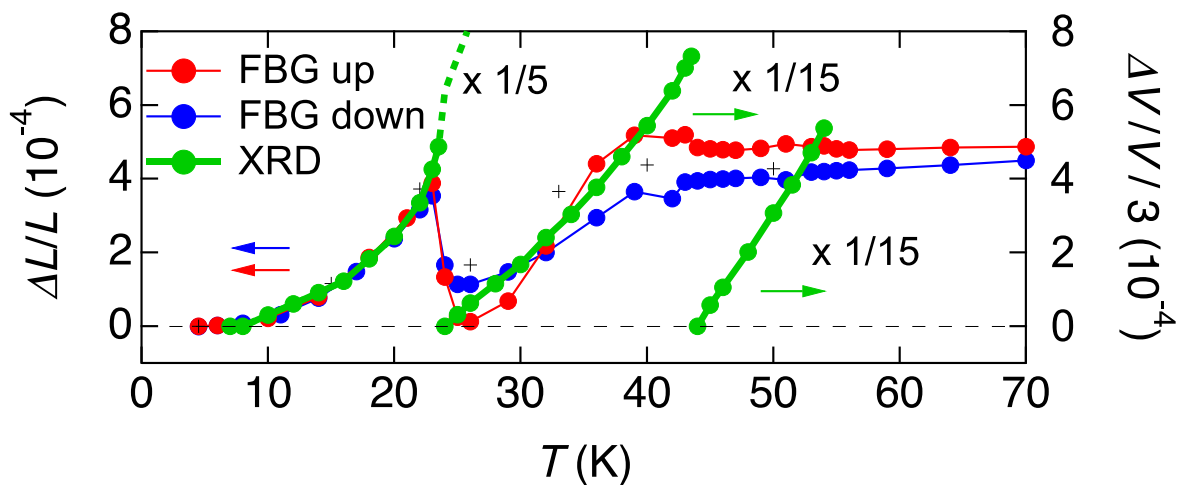


図 4. 20 : FBG による固体酸素の温度依存性の歪測定 (赤線は温度上昇、青線は温度下がり)

次に、定常磁場とパルス磁場を用いて FBG の磁歪測定を行った。結晶の変化が 10 ミリ秒のパルス磁場に追従しているか検証した。定常磁場の実験は MPMS の超電導マグネットを用いて行われた。パルス磁場の実験には非破壊パルス磁場を用いた。実験結果を図 4. 21 に示す。図 4. 22 によると、定常磁場とパルス磁場下の歪みの変化率は定量的に一致することが明らかになった。よって、結晶の変化はパルス磁場に追従しており、パルス磁場が格子の磁歪変化率に影響を与えることは無いと思われる。

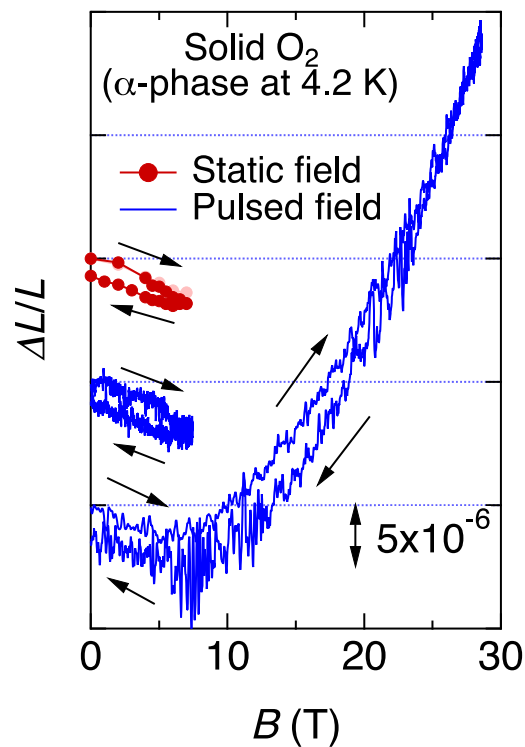


図 4. 23 : 定常磁場とパルス磁場を用いた FBG の磁歪測定

これら 2 つの検証実験から、次の 2 つのことが言える。

1. 正しいファクター値が分かれば、正しい歪み量を測れる。
2. 固体酸素の結晶格子の磁場依存性には、磁場をミリ秒程度の時間で掃引することによる動的な付加的効果は現れない。

よって、FBG から測定できる絶対値は非常に信頼性が高いことが分かった。

4.5 超強磁場中磁化測定

酸素の測定結果 (図 4.24) では、磁場の行きでは 130 T、帰りでは 75 T で磁化の飛びが観測された。133 T では磁化が飽和値 ($M_s = 2\mu_B/O_2$) の 85% に相当する。この磁化ジャンプは相転移だと見られており [36]、 θ 相が出現していたといえる。低磁場での行きと帰りの磁化が一致しないのは、ヒステリシスのロスによって試料が発熱し、 θ 相に転移したためであるとの考察が先行研究でなされている [36]。

それに対し、転移磁場を越えても酸素-窒素混合系(7:3)の磁化曲線は磁化の飛びが見られなかった (図 4.25、緑線)。また、磁場の行き帰りで磁化が一致しておらず、ヒステリシスが観測された。ヒステリシスが観測されているため、相転移が発生していると考えられる。しかし、磁化ジャンプは観測されなかった。磁化測定において、磁化のジャンプが見られなかった理由として、2 つ考えられる。

1. 磁化測定は液体 He によって冷却した。圧力計によって冷却速度を見ると、室温から 5 s 程度で室温から液体酸素が生成している。 γ 相を 10 K/min 以上のスピードで急冷すると、 α' 相が生成することが過去の研究から知られている [37]。この時、 γ 相の分子回転が停止し、分子軸が乱雑に固定されていると推測されている [37]。よって、 α' 相が生成された場合、 γ 相と類似した磁化曲線が得られると予想できる。また、過去には、 γ 相の磁化曲線が得られている [36]。 γ 相の磁化曲線を図 4.26 に示す。 γ 相では磁化曲線に明瞭な磁化の飛びは観測されず、若干のヒステリシスがある。本実験の結果と定性的な特徴は類似しているため、本実験において、 α' 相が出現していた可能性がある。

2. 固体酸素の α 相が生成しているが、 α 相の結晶の一部が酸素分子の一部が窒素分子に置き換わっている可能性がある。窒素分子に置き換わっていると仮定すると、分子間の反強磁性相関が弱まる。つまり、弱い磁場でもスピンのフリップが起きやすくなり、磁化が生じやすくなる。その結果、反強磁性相関が強い箇所、弱い箇所での磁化の生じやすさが変わり、相転移による磁化のジャンプが見えづらくなると考えられる。

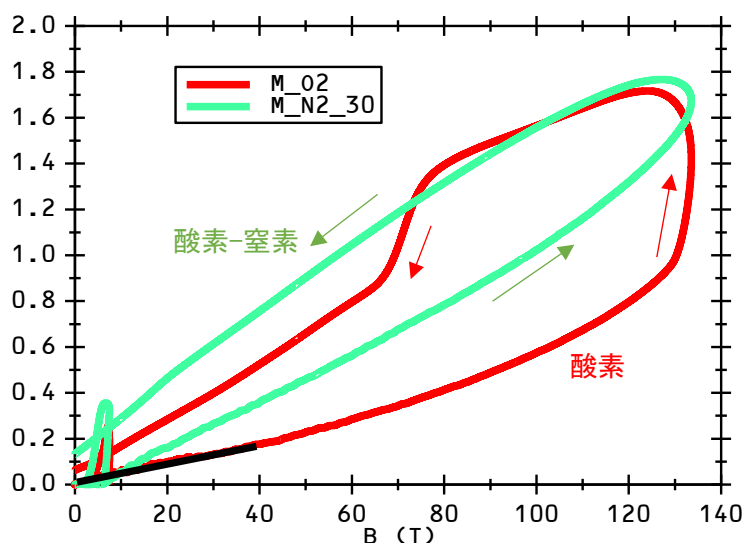


図 4.27 : 4.2 K での固体酸素と窒素 30%混合酸素の磁化曲線
(校正のために非破壊パルス磁場の結果 [17]を使用)

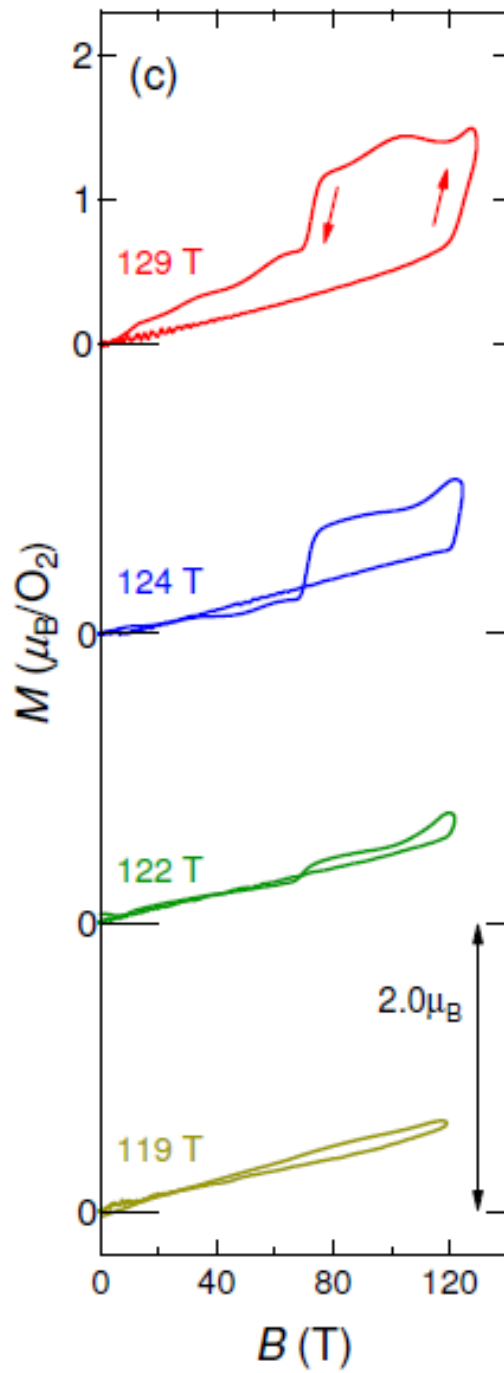


図 4.28 : 温度 4.2 K での
 固体酸素 α 相の磁化測定
 [36]

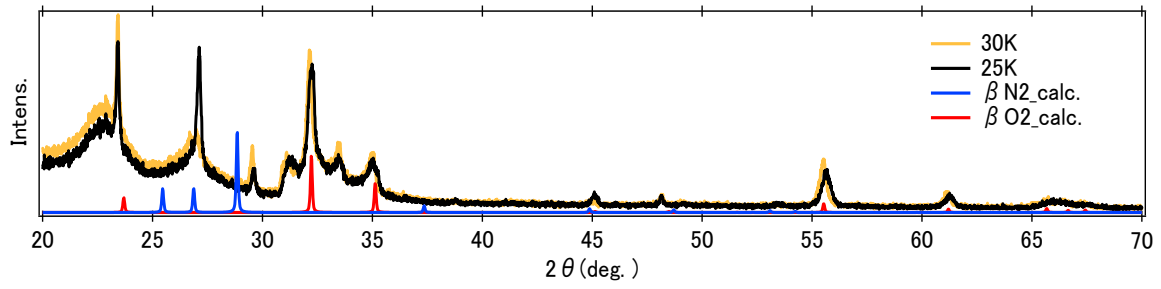


図 4. 29 : 25 K での酸素-窒素流量比 7:3 の X 線回折プロファイルと β -N₂, β -O₂ 文献値 (再掲)

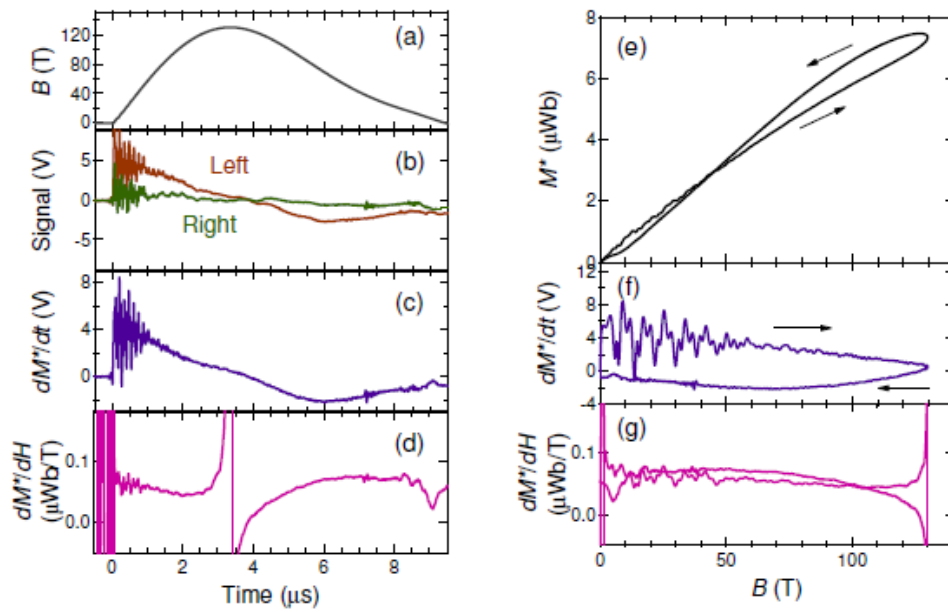


図 4. 30 : 最大磁場 130 T、温度 48 K での固体酸素 γ 相の磁化測定 [36]

第5章 結論

本研究では、 α 酸素において 10 T 程度までは結晶が磁場により収縮することが、X 線回折（パルス磁場）、FBG 磁歪測定（パルス磁場、定常磁場）で明らかになったと言える。また、20 T 程度以上の磁場で格子は膨張することも、X 線回折（パルス磁場）、FBG 磁歪測定（パルス磁場）で確認された。このような特異な格子の振る舞いはこれまでに知られておらず、酸素のスピン-格子結合が従来考えられているよりも複雑であることを示唆する。現在のところ、負から正へと転じる格子の磁場依存性を説明するメカニズムについては不明であるが、反強磁性秩序と相関があること、及び、120 T で起こる θ 相への構造相転移とも深く関連すると予想できる。今後、理論・実験の両面からさらなる研究が必要であり、それらは極めて興味深い研究展開になると期待できる。

謝辞

修士論文を提出するにあたり、お世話になった方々にこの場を借りてお礼申し上げます。

本研究は松田康弘准教授の指導のもと行われました。松田先生には研究の方向付けから、その詳細に至るまで、大変忍耐強くご指導いただきました。常々、私の至らない点で、ご迷惑をおかけしてしまいました。修士論文のとりまとめに至るまで、暖かく見守って頂き、感謝の念にたえません。ありがとうございました。

嶽山正二郎教授には、非常に充実した実験環境を与えて頂き、またセミナーなどで多くのアドバイスをくださいました。先生の、強磁場の実験技術についての奥深い知識に基づいたお話はためになりました。感謝申し上げます。

松田研究室の池田暁彦助は、研究室生活において様々なところでお世話になりました。FBGを使った磁歪測定実験やフラッシュ X 線の実験などを一緒に行って頂きました。池田助教の奔放でかつ思慮深い姿勢には、いつも目を見張らされていました。実験に関して、私はあまり役に立てず申し訳なく思います。本当にお世話になりました。嶽山研究室の中村大輔助教は破壊型強磁場の実験技術を熟知されており、実験のことや、隣の研究室にも関わらず日々の生活でも気配り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、ディスカッションの場で研究の道筋を提示していただきました。先生の親しみやすい性格と幅広い知識は、私の研究を進めていくにあたり非常に助けになりました。ありがとうございました。

日本原子力研究開発機構の稲見俊哉先生には、SPring-8 で実験を行うにあたり、お力添えを頂きました。先生のご尽力のおかげで大変貴重なデータがとれ、大変感謝しています。

東京大学物性研究所、X 線測定室所属の矢島健助教には、X 線回折装置を利用させて頂きました。実験装置のレクチャーや測定結果についてアドバイスを頂きました。ありがとうございました。

松田研究室の先輩である野村肇宏さんの研究無しには、私の研究テーマはありませんでした。そして、ディスカッションの場において非常に貴重なご意見も頂きました。野村さんの修士論文、博士論文、学術論文は、分からないことがあれば、何かと目を通していました。非常に感謝しています。

松田研究室の都築崇氏、また嶽山研究室の厳正輝氏、安井伸氏には同輩として大変お世話になりました。いろいろご迷惑をしましたが、そのような私にも暖かく接していただいたこと、非常に感謝しています。

破壊型パルス強磁場施設の技術職員である澤部博信氏には、実験装置についてご指導を頂きました。また、日頃から気に掛けていただきました。ありがとうございました。

秘書の河野智恵美さん、荒木和代さん、大島香織さん、大野亜沙子さん、齊藤ひとみさんには事務の手続きなどでお世話になりました。特に河野さんには、プライベートな相談にもものっていただき、精神的にオアシスのような存在でした。感謝しております。

松田研究室の寺島拓氏、野村和哉氏、秋元昂氏、市川俊和氏、柿田頼輝氏、三田航平氏、周旭光氏、セプチャン・フィルザ氏、嶽山研究室の青木孝晶氏、下起敬史氏には研究室の普段の生活の

中でお世話になりました。ありがとうございました。

強磁場研究室の方々、事務の方々、研究室の生活を送る中で多くの人に支えられてきました。

参考文献

- [1] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, and K. Kindo, *Phys. Rev. Lett.* 112, 247201, (2014).
- [2] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, and T. C. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 85, 094601, (2016).
- [3] S. Kasamatsu, T. Kato, and O. Sugino, *Phys. Rev. B* 95, 235120, (2017).
- [4] K. Katsumata, S. Kimura, U. Staub, Y. Narumi, Y. Tanaka, S. Shimomura et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 17, (2005).
- [5] A. Ikeda, T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Tani, Y. Kobayashi, H. Watanabe and K. Sato, *Rev. Sci. Instrum.* 88, 083906, (2017).
- [6] Y. Narumi, K. Kindo, K. Katsumata, M. Kawauchi, Ch. Broennimann, U. Staub, H. Toyokawa, Y. Tanaka, K. Kikkawa, T. Yamamoto, M. Hagiwara, T. Ishikawa and H. Kitamura, *J. Phys.: Conf. Ser.*, Vol. 51, (2006).
- [7] T. H. Jordan, W. E. Streib, H. Warren, and W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* 17, 777, (1964).
- [8] D. E. Cox, E. J. Samuelson, and K. H. Beckurts, *Phys. Rev. B* 7, 3102, (1973).
- [9] G. C. DeFotis, *Phys. Rev. B* 23, 4714, (1981).
- [10] R. J. Meier and R. B. Helmholtz, *Phys. Rev. B* 29, 1387, (1984).
- [11] E. M. Horl, *Acta Crystallogr.* 15, 845, (1962).
- [12] V.M. Loktev, *Sov. J. Low Temp. Phys.* 5, (1979).
- [13] C. S. Barrett, L. Meyer, and J. Wasserman, *J. Chem. Phys.* 47, 592, (1967).
- [14] Yu. B. Gaididei and V. M. Loktev, *Sov. J. Low Temp. Phys.* 7, 34, (1981).
- [15] C. Uyeda, K. Sugiyama, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54, 1107, (1985).
- [16] V. G. Bar'yakhtar, V. M. Loktev, and S. M. Ryabchenko, *Sov. Phys. Sol. State* 28(5), (1986).
- [17] C. Uyeda, K. Sugiyama and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54, 1107, (1985).
- [18] T.A. SCOTT, *Phys. Rep. (Sec.C Phys. Lett.)* 27, No. 3, 85-157, (1976).
- [19] V. G. Manzhelii and Y. A. Freiman, *Physics of Cryocrystals*, American Institute of Physics, (1997).
- [20] C. S. Barrett, Lothar Meyer, Sandra C. Greer, and J. Wasserman, *J. Chem. Phys.* 48, 2670, (1968).

- [21] M. Minenko, J. Kreutz, T. Hupprich, and H. J. Jodl, *J. Phys. Chem. B* 108, 6429-6440, (2004).
- [22] D. Sihachakr and P. Loubeyre, *Phys. Rev. B* 70, 134105, (2004).
- [23] Y. Akahama, T. Maekawa, T. Sugimoto, H. Fujihisa, N. Hirao, and Y. Ohishi, *J. Phys. Conf. Series* 500, 182001, (2014).
- [24] Y. Akahama, D. Ishihara, H. Yamashita, H. Fujihisa, N. Hirao, and Y. Ohishi, *Phys. Rev. B* 94, 064104, (2016).
- [25] E. M. Horl and F. Kohlbeck, *Acta Cryst. B* 38, 20-23, (1982).
- [26] Yu. G. Litvinenko, V. V. Eremenko, and T. I. Garber, *Phys. Stat. Sol.* 30, 49-60, (1968).
- [27] K. Nakao, F. Herlach, T. Goto, S. Takeyama, T. Sakaikibara, and N. Miura, *J. Phys. E* 18, 1018-1026, (1985).
- [28] 金道浩一、酒井義一, *昭和電線レビュー*, vol. 1, no. 59, pp. 7-11, (2012).
- [29] 松田康弘, 稲見俊哉, 大和田謙二, 野尻浩之, *固体物理*, Vol. 40, No. 11, (2005).
- [30] Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 75, No. 2, 024710, (2006).
- [31] M. Jaime, R. Daou, S. A. Crooker, F. Weickert, A. Uchida, A. E. Feiguin, C. D. Batista, H. A. Dabkowska and B. D. Gaulin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109, 12404, (2012).
- [32] H. Tsuda and J. R. Lee, *Compos. Sci. Technol.* 67, 1353, (2007).
- [33] 岡山大学 HP, "シミュレーションで発見 新種の「熱い氷」," 2014/ 6/ 9. [Online]. Available: <https://goo.gl/vGntmA>. [Accessed 2018/ 1/ 21].
- [34] 早稲田嘉夫、松原英一郎著, “材料学シリーズ、X線構造解析,” 内田老鶴園.
- [35] A. F. Prikhtko, Yu. G. Pikus and L. I. Shanslii, *Opt. Spectrosc.* 54 (3), 470-475, (1983)..
- [36] 野村肇宏, 東京大学大学院新領域創成科学研究科博士論文, (2016).
- [37] A. I. Prokhvatilov, N. N. Galtsov, and A. V. Raenko, *Low Temp. Phys.* 27, 391 (2001), [オンライン].
- [38] Yu. A. Freiman and H. J. Jodl, *Phy. Rep.* 401, 1-228, (2004).
- [39] Y. Akahama, H. Kawamura, O. Shimomura, *Phys. Rev. B* 64, 054105, (2001).
- [40] N. Miura, *Physica B* 201, 40-48, (1994).
- [41] 福. 幸平, “相平衡状態図の読み方,” *New Glass* Vol. 29, No. 113, 2014.
- [42] “<https://goo.gl/i2zmlk>,” [オンライン].
- [43] C. Uyeda, K. Sugiyama, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54, 1107, (1985).