

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
物質系専攻

平成24年度

修士論文

超強磁場における固体酸素の  
新規相探索

A quest for a novel phase of solid oxygen  
in ultra-high magnetic fields

2013年2月提出

指導教員 松田 康弘 准教授

47-116039 野村 肇宏

# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>序論</b>	<b>3</b>
1.1	酸素と磁性 . . . . .	3
1.2	研究目的 . . . . .	4
<b>第 2 章</b>	<b>固体酸素の基本的物性</b>	<b>7</b>
2.1	固体酸素の結晶構造と相図 . . . . .	7
2.2	強磁場における先行研究 . . . . .	15
2.3	スピン依存型分子間ポテンシャル . . . . .	16
<b>第 3 章</b>	<b>固体酸素の光学遷移</b>	<b>21</b>
3.1	酸素分子の光学遷移 . . . . .	21
3.2	二分子吸収遷移 . . . . .	21
3.3	二分子吸収遷移の磁場による分裂 . . . . .	24
3.4	磁化と二分子吸収遷移の減衰 . . . . .	26
<b>第 4 章</b>	<b>実験方法</b>	<b>35</b>
4.1	磁場発生方法 . . . . .	35
4.2	非破壊パルスマグネット測定系 . . . . .	38
4.3	一巻きコイル法測定系 . . . . .	43
<b>第 5 章</b>	<b>実験結果 非破壊ロングパルスマグネット</b>	<b>53</b>
5.1	液体酸素の吸収スペクトルの磁場依存性 . . . . .	53
5.2	固体酸素の吸収スペクトルの磁場依存性 . . . . .	70
5.3	まとめ . . . . .	78
<b>第 6 章</b>	<b>実験結果 一巻きコイル法による液体酸素の磁気光学測定</b>	<b>81</b>
6.1	液体・固体酸素の爆発と発光 . . . . .	81
6.2	液体酸素の吸収スペクトルの磁場依存性 . . . . .	87

6.3	まとめ . . . . .	94
第 7 章	実験結果 一巻きコイル法による固体酸素の磁気光学測定	97
7.1	固体酸素の吸収スペクトルの磁場依存性 . . . . .	97
7.2	解析による磁歪の見積もり . . . . .	110
7.3	解析による磁化の見積もり . . . . .	114
7.4	光散乱強度の磁場依存性 . . . . .	117
第 8 章	考察 一巻きコイル法による固体酸素の磁気光学測定	119
8.1	実験結果の考察 . . . . .	119
8.2	実験結果を説明する仮説 磁場誘起新規相の出現 . . . . .	120
8.3	$\theta$ 相出現の証明 . . . . .	128
8.4	固体酸素 $\alpha$ 相における二分子吸収遷移の磁場効果 . . . . .	130
第 9 章	結論	137
9.1	本研究によって明らかになったこと . . . . .	137
9.2	今後解明すべき課題 . . . . .	138
	参考文献	141
	付録 A 測定条件表	

謝辞

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 酸素と磁性

酸素は我々生命を司る、最も基本的かつ必要不可欠な元素である。酸素分子が地球上で爆発的に増えたのは、20 億年以上前の先カンブリア時代に遡ると言われる [1]。光合成細菌は光エネルギーによって二酸化炭素を固定することで、自身を形成する炭水化物を生産する、光合成のメカニズムを獲得した。いわば光合成の廃棄物として、酸素は海洋中に放出された。酸素はその高い反応性から生命体にとっては有害であったが、中には好気呼吸による高効率な代謝システムを実現し、その毒性を克服するものも現れた。高効率な代謝を持ち合わせた細菌類の増加は、その後の真核生物の大発展を引き起こす要因となる。また大気圏においてオゾン生成し、紫外線領域に強い吸収帯を形成することで、生物が陸上において活動の幅を広げることの一因となった。酸素が地球上に出現することによって生物は多様な進化を遂げ、現在の複雑で豊かな生態系が生まれたといえる。

酸素分子は地球科学、生物学、化学といった分野のみならず、物性物理学の分野でも興味深いテーマを提供する。それは酸素分子が、単純な等核二原子分子にもかかわらずスピン量子数  $S = 1$  を持つ、という稀有な特徴を有するためである。酸素分子の電子状態を図 1.1 に示す。酸素原子の  $p$  軌道は混成し 4 準位の分子軌道を形成する。パウリの排他率から電子配置は  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g^2$  ( $^3\Sigma_g^-$ ) となりトリプレット状態が基底状態になることがわかる。周期表を見渡しても、単元素でこのような磁性を示す例は他に存在しない。その特異性は古くから認識され、1848 年に M. Faraday が酸素分子の磁性を発見したのを皮切りに、多くの科学者たちの興味を集めた。

液体酸素や固体酸素など酸素分子が凝集した状態では、その磁気的特性がより顕著に表れる。中でも興味深いのが、固体酸素結晶構造の多様性である。固体酸素の結晶構造は等方的なファンデルワールス力と異方的な磁気的分子間力との競合によって決定される。その強固なスピナー格子結合のために、固体酸素はしばしば“スピン制御性結晶 (spin



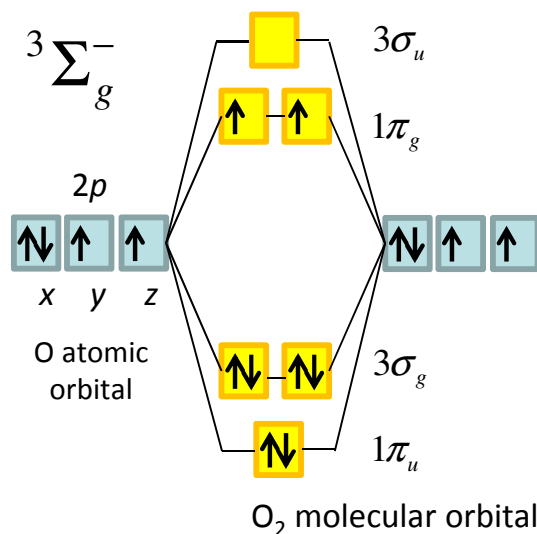


図 1.1 酸素分子の分子軌道と基底状態の電子配置

controlled crystal)”と称される [2]。固体酸素において、温度や圧力といった外部パラメータを制御することで、ファンデルワールス力と磁氣的相互作用の均衡が崩れ、非常に複雑な結晶相図が得られる。現在までに、大気圧下で  $\alpha\beta\gamma$ 、高圧下で  $\delta\epsilon\zeta\eta$  という 7 つの相が知られている。

スピン制御性結晶という名を冠しているにもかかわらず、固体酸素の強磁場物性に関する研究報告は少ない。50 T 級の強磁場研究に限定すれば、先行研究は 1980 年代に大阪大学で行われた、固体酸素の磁化測定ただ一つである [3]。この際、 $\alpha$ - $\beta$  相境界近傍の固体酸素  $\alpha$  相において、磁化の異常な信号をとらえた。著者らはこの磁化の異常が相転移の前駆現象として理解できる可能性を示唆しているが、その物理的解釈は完全でない。また 50 T を超える磁場領域における固体酸素の知見は現在までに全く知られていない。

## 1.2 研究目的

本研究の目的は 100 T を超える超強磁場発生技術を用いて、固体酸素の磁場誘起相転移の可能性を探索することである。強い外部磁場を印加することで固体酸素内の磁氣的な相互作用を操作し、その結晶構造までも変化させることが期待される。これは固体酸素の磁気と格子の関連を実証する上で、非常に単純かつ基本的な研究課題といえる。

相転移現象を捉える手法として、本研究では分光学的手法を採用した。これは光を用いた測定が電磁波ノイズに影響されないクリーンな測定手法であり、かつ固体酸素内の局所的な磁氣的相互作用の情報を与える、という優れた利点を持つためである。本研究では主に酸素の二分子吸収遷移 (bi-molecular absorption) と呼ばれる光学遷移を測定した。こ

の光学遷移に関して 1960 年から 1970 年半ばにかけて、分光学的興味から盛んに研究が行われたが、その物理的解釈は諸説あり未だに完全とは言えない。本研究では磁場による吸収スペクトルの変化から、光学遷移の解釈に関する議論も適宜行う。

酸素が我々生物にとって身近な物質である以上、酸素に関する基礎的な知見を深めることは大きな意味を持つ。特に酸素の磁性は、酸素分子を特徴づける極めて重要な性質である。酸素の磁性に関連した新しい結晶相を発見することは人類にとっての進歩であり、世界中が共有できるエキサイティングな体験といえる。

本論文では固体酸素の超強磁場物性に関する報告を第 7 章から第 8 章にかけて行う。ここでは測定結果から示唆される、固体酸素の超強磁場誘起新規相の出現に関して、詳しい考察を行う。それらの議論に必要な固体酸素の基本物性に関する情報は第 2 章と第 3 章に分けて述べる。また本研究で用いた測定手法に関しては第 4 章に述べる。

その他、第 5 章から第 6 章の報告は固体酸素の測定に向けた予備的な測定の結果であり、主に二分子吸収遷移の磁場効果について議論する。研究の本筋からは少し外れているため注意されたい。



## 第 2 章

# 固体酸素の基本的物性

固体酸素の物性に関しては、Yu. A. Freiman らによる非常に詳細かつ広範なテーマを扱ったレビューがあるので、詳しくはそちらを参照されたい [4]。本章では、固体酸素の磁気的特性と結晶構造の関連を述べた後、強磁場を用いた先行研究について説明する。また磁気と構造の関連を理解する上で欠かせない、スピン依存型の分子間ポテンシャルについて説明する。

## 2.1 固体酸素の結晶構造と相図

### 2.1.1 固体酸素の磁気的特性と相図

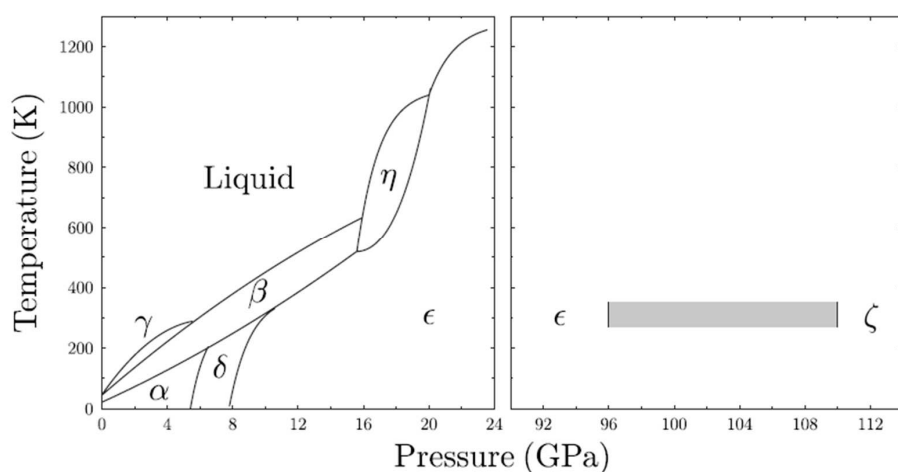


図 2.1 固体酸素の温度－圧力相図 [5]

固体酸素は基底状態でスピン  $S = 1$  を持つという特異性から、図 2.1 のように大気圧下でも豊かな結晶相図を呈する。これは固体酸素の凝集力である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が拮抗し、その兼ね合いから結晶構造が決定されるためである。磁氣的な相互作用が結晶構造に大きな影響を及ぼすため、固体酸素はしばしばスピン制御性結晶 (spin controlled crystal) とも称される [2]。

気体酸素を冷却すると 90.2 K で凝集し、淡青の液体酸素が現れる。液体酸素は局所的に反強磁性相関をもった常磁性体であり、磁石に引きつけられる効果は公開実験などでもよく目にする。また、その局所的な磁氣的相互作用のために、液体酸素は他の分子液体に比べて粘性が高いことが知られている [6]。

液体酸素は 54.4 K で凝固し、最初に固体酸素  $\gamma$  相が出現する。 $\gamma$  相は等方的な立方晶 (cubic) であり空間群は  $Pm\bar{3}n$  に分類される。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 つは円盤状の電子分布を持ち立方格子面上で一次元鎖を形成している。ここで球状な電子分布と円盤状の電子分布はそれぞれ等方的な酸素分子の回転と軸を固定した酸素分子の回転といったように認識されているが、実験的に回転のダイナミクスを確かめた報告は無い [4]。しかしながら高温の固体相において、分子の回転運動によって格子系のエントロピーを稼ぎ、系の自由エネルギーを下げることは合理的だと考えられる。球状なサイトと円盤状のサイトは磁氣的にも異なった性質を有し、前者は完全な常磁性と見なせ、後者は一次元鎖の方向に局所的な反強磁性相関があることが磁化率の測定から説明されている [3]。

更に冷却すると 43.8 K で  $\beta$  相が出現する。 $\beta$  相は菱面体晶 (rhombohedral) であり空間群は  $R\bar{3}m$  に分類される。 $\gamma$ - $\beta$  相転移では分子回転が停止し、分子軸が  $c$  軸方向に秩序する。それに伴い 4~5% という大幅な体積の減少が誘起され、同時に結晶が一軸異方性を持つことから、 $\beta$  相の単結晶生成は困難を極めることが知られている [7]。また  $\gamma$ - $\beta$  相転移は 700 J/mol という巨大な潜熱を伴う一次相転移である。 $\beta$  相の  $a$ - $b$  平面は三角形を基調とした分子配置になっており、分子間の相互作用が反強磁性的であることから幾何学的フラストレーションが存在することが知られている [8]。フラストレーションの存在のために磁気秩序は抑制され、短距離的な二次元反強磁性相関にとどまっている。また  $a$ - $b$  平面間の相互作用は弱く、二次元的な相互作用が支配的である。

固体酸素は 23.9 K で格子の歪みによってフラストレーションを解消し  $\alpha$  相が出現する [8]。 $\alpha$  相は単斜晶 (monoclinic) であり空間群は  $C2/m$  に分類される。 $\alpha$  相の特徴は反強磁性長距離秩序が存在することであり、内部磁場は 230 T にも及ぶことが知られている [3]。しかし分子軌道の異方性のため依然として  $a$ - $b$  平面間の相互作用は弱く、二次元的な相互作用が支配的である。

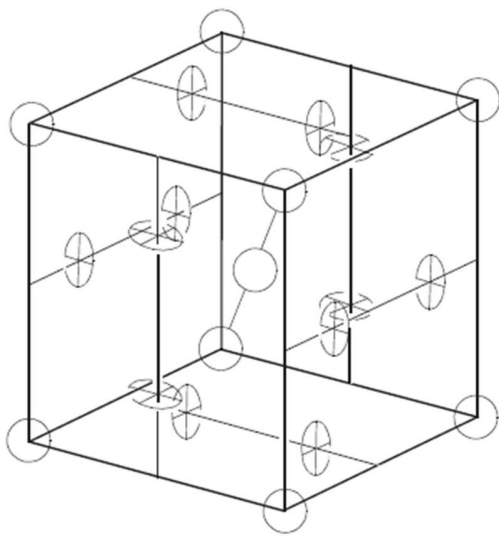


図 2.2 固体酸素  $\gamma$  相の結晶構造、空間群  $Pm3n$  [4]

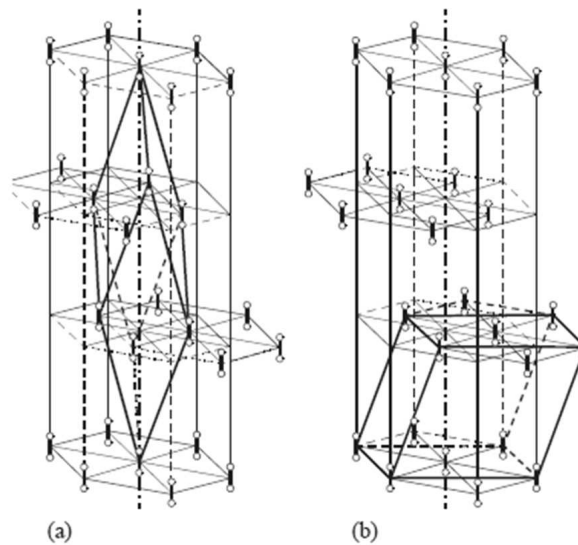


図 2.3 固体酸素  $\beta$  相の結晶構造、空間群  $R\bar{3}m$  (a) 菱面体晶の単位格子 (b) 単斜晶の単位格子 [4]

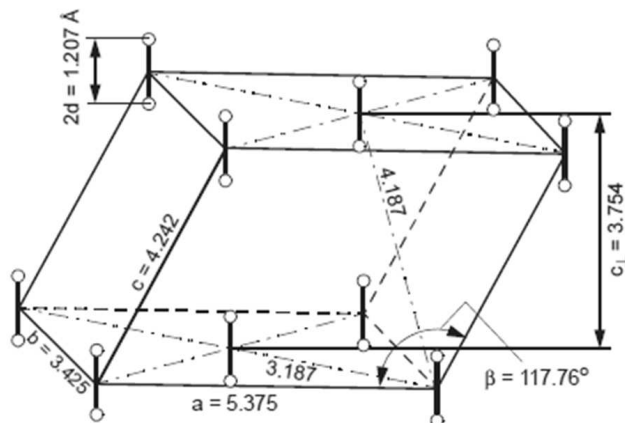


図 2.4 固体酸素  $\alpha$  相の結晶構造、空間群  $C2/m$  [4]

固体酸素  $\alpha\beta\gamma$  相の磁化率を図 2.5 に示す。温度を減少に伴い反強磁性相関が強くなり、磁化率が減少する様子が見てとれる。常磁性の液体と  $\gamma$  相の磁化率は  $300 (10^{-6}\text{cm}^3/\text{g})$  だが  $\beta$  相になるとおよそ 3 分の 1 の  $120 (10^{-6}\text{cm}^3/\text{g})$  程度になり、反強磁性相の  $\alpha$  相ではさらに半分の  $50 (10^{-6}\text{cm}^3/\text{g})$  で一定になる。

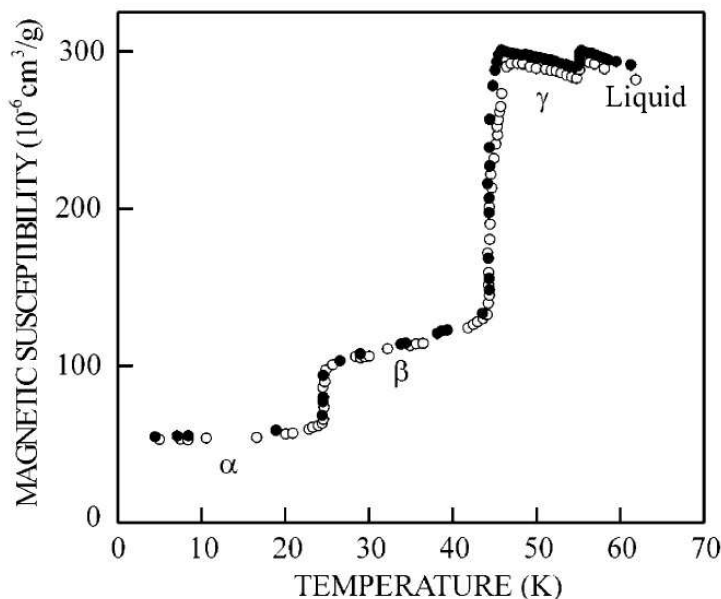


図 2.5 固体酸素  $\alpha\beta\gamma$  相の磁化率 [4]

### 2.1.2 固体酸素の結晶生成と光散乱

先に、固体酸素  $\beta$  相の単結晶育成は困難を極めると述べた。従って、さらに低温相である  $\alpha$  相の単結晶育成も難しいものとなる。これは過去の文献でも度々強調されており、別々の研究グループで実験結果が相反することの大きな要因となっている。特に  $\alpha$ - $\beta$  相転移の次数に関しては過去に多くの熱量測定が行われたにもかかわらず、未だ議論が収束したようには思えない [4]。

結晶生成を困難にする要因は、急激な体積減少と対称性の低下である。また熱エネルギーの不足のために、分子形状の立体障害を乗り越えて、最安定なパッキングに到達しにくいことも大きな要因と考えられる。1983 年に単結晶育成に成功した報告が一件だけ存在する [9]。この文献では冷却速度を極力遅くし、また  $\gamma$ - $\beta$  相転移点において 6~7 時間のアニールをすることで、結晶生成における局所的な応力を取り除いている。また光学窓から加わる応力を避けるためにプラスチック製の窓を採用している。 $\gamma$  相生成後に窓は取り外し、さらに冷却を進めることで単結晶  $\alpha$  相を生成し、吸収スペクトルの偏光特性を調べることに成功した。

強磁場測定を想定した実験系では試料スペースが制限されるために、これらの特殊な結晶生成システムを組み込むことは、現実問題として不可能である。したがって生成される結晶は多結晶であり、多くのドメインを含む。これらのドメイン境界は光を散乱するため、固体酸素  $\beta$  相と  $\alpha$  相は光をほとんど透過しない性質がある。ただし  $\gamma$  相に限っては

液体から生成される等方的な結晶であるために、比較的良質な結晶を得ることが可能であり、光を透過しやすい傾向がある。 $\beta$ 相と $\alpha$ 相では、強い散乱の効果でサンプルを透過する光量は非常に小さくなるため、透過光スペクトルを測定する際には検出器の積算時間を長く設定する必要がある。これはパルス磁場の測定では大きな問題であり、短い積算時間で十分な光信号を得ることは非常に難しい。本研究では後述するようにサンプルセルの設計を工夫し、大口径の光ファイバーを採用することで、十分な光信号の強度を得ることに成功した。

### 2.1.3 高圧下における固体酸素の結晶構造

固体酸素の高圧相、 $\delta$   $\epsilon$   $\zeta$   $\eta$  について簡単に説明する。これらの結晶構造を図 2.6-2.9 に示す。

低温環境で圧力を上げていくと、まず 6~8 GPa の領域でオレンジ色の  $\delta$  相が出現する。淡青からオレンジへと変化するのには、後述する酸素分子の赤色吸収帯が高エネルギー側（青色側）にシフトしていくためだと考えられる [10]。 $\delta$  相は空間群  $Fmmm$  属する斜方晶 (orthorhombic) であり、 $\alpha$  相に非常に近い構造を有する。 $\alpha$  相に比べ分子間距離が近づいているため、反強磁性相互作用が一層強くなっている。また  $a$ - $b$  面間の相互作用が無視できないために、温度によって異なる 3 種の磁気相が出現することがわかっている [11]。

さらに圧力を上げると 8~96 GPa の領域で赤色の  $\epsilon$  相が出現する [12]。この相で酸素分子は 4 量体 ( $O_8$  クラスタ) を形成することが X 線構造解析の結果から分かっており、空間群  $C2/m$  に属する単斜晶 (monoclinic) である [12][13]。また電子状態も 4 分子の軌道混成によって大きく変化し、磁気モーメントは消滅する [14][15]。

96 GPa 以上では金属相である  $\zeta$  相が出現する。 $\zeta$  相は高い電気伝導性のため金属光沢を示す。これはモット絶縁体の金属-絶縁体転移と捉える事もできる [16]。空間群は  $C2/m$  の単斜晶 (monoclinic) である [17][18]。 $\zeta$  相は 0.6 K 以下で超電導を示すことが知られている [19]。

また高温・高圧相として  $\eta$  相が、温度 500 K 以上、圧力 16 GPa 以上の領域に存在する [20]。 $\eta$  相は高温状態のため、黒体放射に由来する赤熱が観測される [21]。空間群は  $P6_3/mmc$  の六方晶 (hcp-like) であると言われている [22]。

### 2.1.4 固体酸素と他の分子性結晶の比較

話を他の分子性結晶に向け、固体酸素の特異性を分析してみる [23]。例えば等方的な性質を有する Ne, Ar, Kr, Xe といった古典的な希ガス分子の結晶構造は、一般的に面心立方格子 (FCC) や六方最密充填 (hcp) といった構造を取ることが知られている [24]。これは



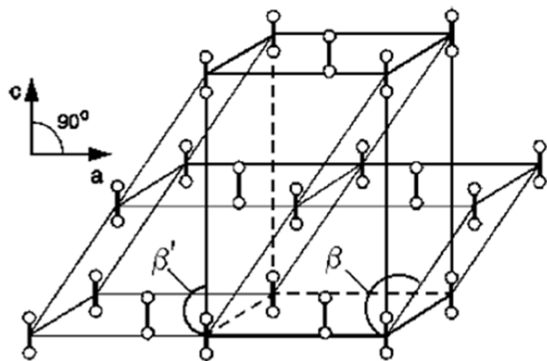


図 2.6 固体酸素  $\delta$  相の結晶構造、空間群  $Fmmm$  [4]

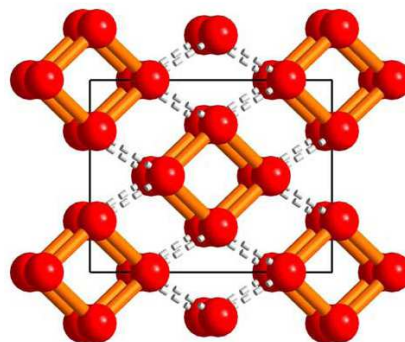


図 2.7 固体酸素  $\epsilon$  相の結晶構造、空間群  $C2/m$  [12]

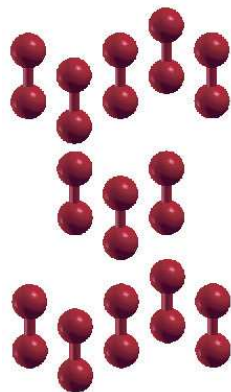


図 2.8 固体酸素  $\zeta$  相の結晶構造、空間群  $C2/m$  [18]

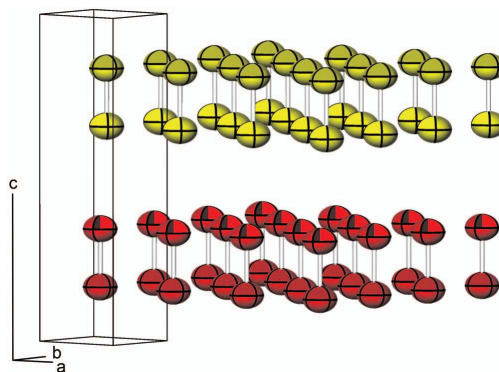


図 2.9 固体酸素  $\eta$  相の結晶構造、空間群  $P6_3/mmc$  [22]

最密構造がファンデルワールスポテンシャルによるエネルギー利得を最大にすることを考えれば当然といえる。また単原子分子の電子分布が球状であるために立体障害が存在せず自由に回転できることから、柔らかい性質を持つことが知られている。

次に図 2.10, 2.11 に示す、固体  $N_2$  の圧力-温度相図について見てみる。また、各相に対応する結晶構造を図 2.12-2.16 に示す。固体窒素の相図を決定する上で重要なのは、等方的なファンデルワールス相互作用と、異方的な電気四極子相互作用の拮抗である。電気四極子相互作用が支配的になると、分子は互いの頭（分子先端部分）と腹（分子中央部分）を近づけるような配位を好む。この際の代表的な安定構造が図 2.12 に示す、空間群  $Pa3$  の面心立方構造である。この結晶構造は面心立方の各 4 サイトにおいて、それぞれの分子が  $\langle 111 \rangle$  方向に配列している。

図 2.18 に四極子相互作用と分子の偏心度  $d/\sigma$  で一般化した、分子のパッキングに関する相図を示す。また  $Cmca$  に対応する構造も参考のため図 2.17 に示す。 $d$  は原子直径、 $\sigma$  は分子の結合距離を表す。 $d/\sigma = 1$  が最も偏心度が小さい状態（2つの球が接触した状態）を表し、 $d/\sigma = 0$  で偏心が最大の状態（棒状）を示す。 $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  といった等核二原

分子では  $d/\sigma \leq 0.5$  の領域が当てはまる。また、基本的な分子の電気四極子モーメントの大きさを表 2.1 にまとめる [25][26][27][28][29]。

空間群  $Pa3$  の結晶は広い領域で四極子相互作用による安定な構造であることがわかる。それを反映するようにこの構造は、 $\text{CO}_2$ : 0~61 K、 $\text{CO}$ : 0~61.57 K、 $\text{N}_2\text{O}$ : 0~182 K、といった多くの分子性結晶において低温安定相として出現する。ただし  $\text{CO}$  に関しては、分子に反転対称性が無いため空間群は  $P2_13$  に分類される。

表 2.1 からわかるように、酸素分子は電気四極子モーメントが比較的小さいことが特徴である。そのため分子配列において、互いに平行な H 型ジオメトリ（詳しくは 3 節で述べる）を取ることができる。酸素と同様に電気四極子モーメントの小さい  $\text{F}_2$  においても、低温相として  $\alpha\text{-O}_2$  に類似した結晶構造を取ることが知られている [30]。しかし分子軸は並行から僅かに歪んでいる。後述するように、固体酸素において完全に平行な分子配列を生み出しているのは磁気的な相互作用であると考えられる。固体酸素は H 型ジオメトリによって反強磁性相互作用を強めることで、系の自由エネルギーを下げている。

以上をまとめると、固体酸素を特徴付けているのは酸素分子の磁気モーメントだけではなく、電気四極子モーメントの小ささも重要な役割を担っていると言える。その結果として分子同士が互いに平行に並ぶような、他の分子性固体と比べて特殊な状況が実現されている。

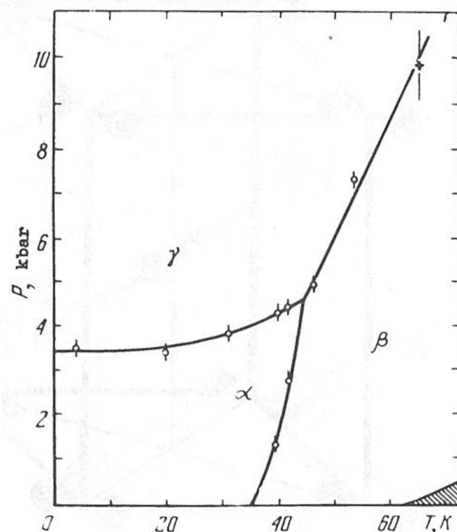


図 2.10 固体  $\text{N}_2$  の圧力-温度相図 [23]

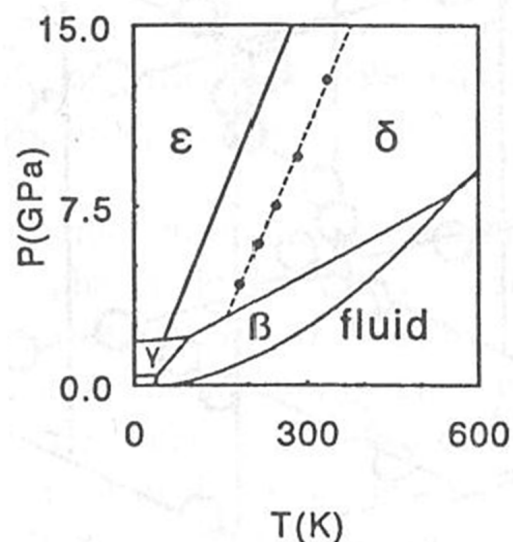
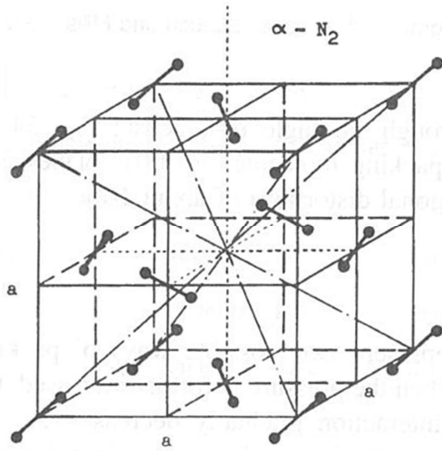
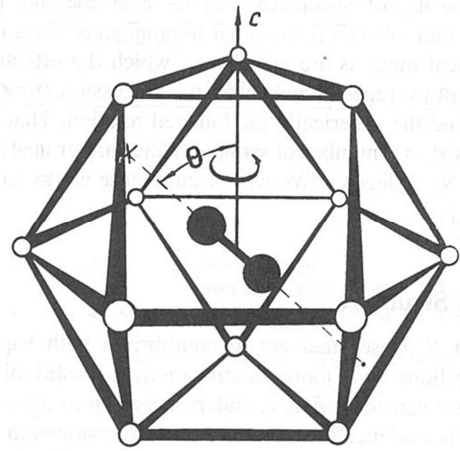
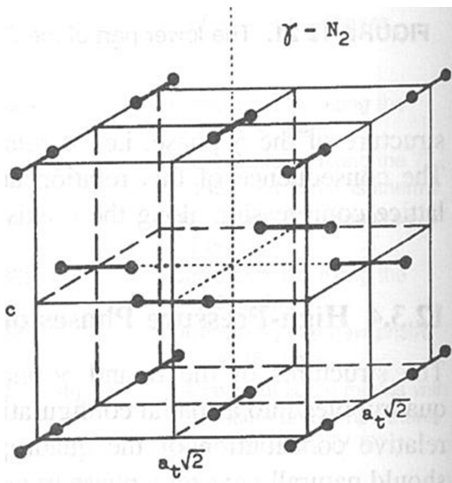
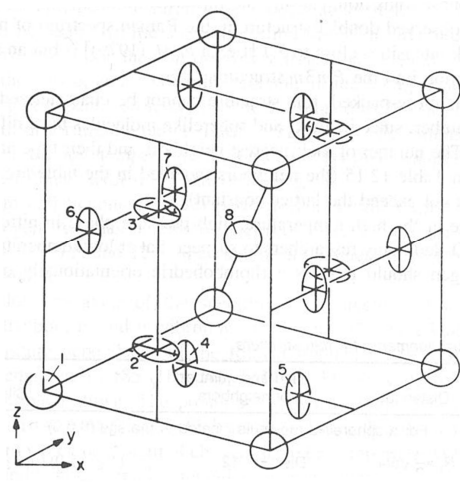
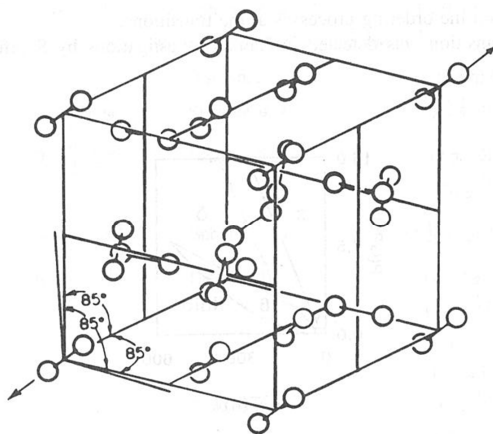
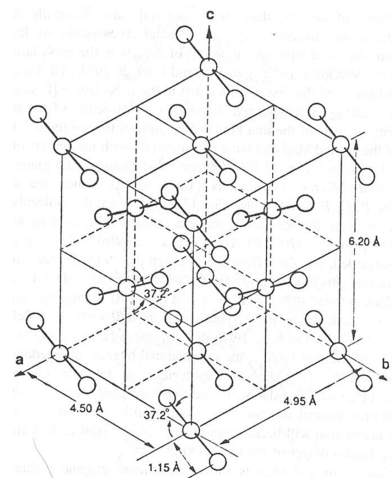


図 2.11 高圧領域における体  $\text{N}_2$  の圧力-温度相図 [23]

図 2.12  $\alpha\text{-N}_2$  の結晶構造、空間群  $Pa\bar{3}$  [23]図 2.13  $\beta\text{-N}_2$  の結晶構造、空間群  $P6_3/mmc$  [23]図 2.14  $\gamma\text{-N}_2$  の結晶構造、空間群  $P4_2/mnm$  [23]図 2.15  $\delta\text{-N}_2$  の結晶構造、空間群  $Pm\bar{3}n$  [23]図 2.16  $\epsilon\text{-N}_2$  の結晶構造、空間群  $R\bar{3}c$  [23]図 2.17 図 2.18 の  $Cmca$  に対応する構造  
高圧相である  $\beta\text{-N}_2\text{O}$  で見られる [23]

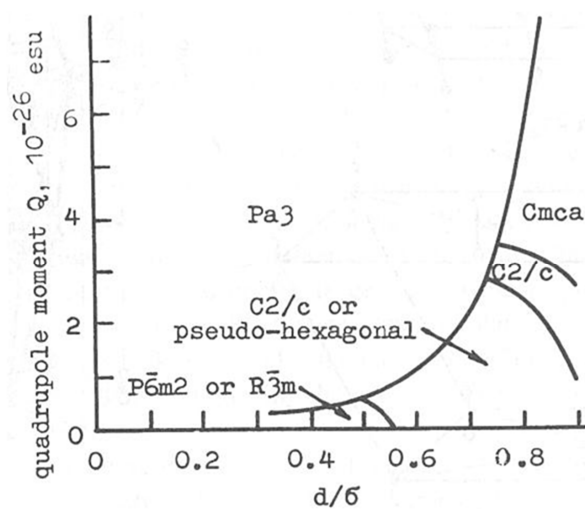


図 2.18 四極子相互作用の強さと分子の偏心度をパラメータとした、分子性結晶のパッキングに関する相図 [23]

表 2.1 分子の電気四極子モーメント,  $10^{-26}$ esu [25][26][27][28][29]

H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
0.4~0.6	0.6	-0.9~-1.2	-0.2~-0.4	0.5~0.7	-2.3~-2.8	-4.1~-4.5	-3.3~-3.5

## 2.2 強磁場における先行研究

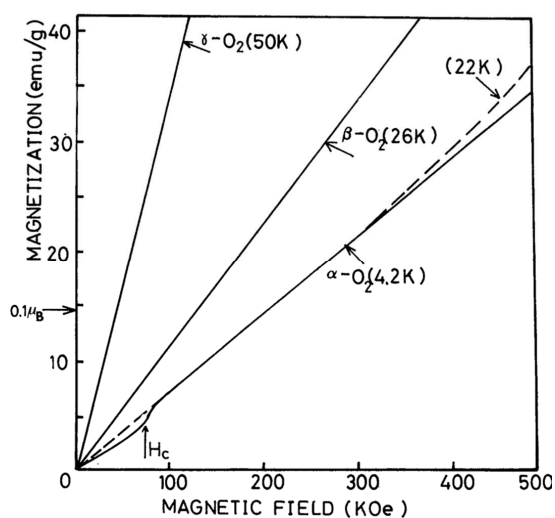


図 2.19 非破壊ロングパルスマグネットによる、固体酸素  $\alpha\beta\gamma$  相の磁化測定 [3]

固体酸素の強磁場研究として 1985 年に大阪大学のグループによって非破壊パルスマグネットを用いた 50 T までの磁化測定が行われた [3]。図 2.19 に測定結果を示す。この磁場領域ではいずれの相も磁化と磁場の関係は基本的に線形であり、 $\alpha$  相の 7 T 付近のスピンフロップ転移を除けば主だった異常はない。特筆すべきは  $\alpha$ - $\beta$  相境界近傍における  $\alpha$  相 22 K の磁化の挙動である (図 2.19 破線)。50 T 付近で 4.2 K における  $\alpha$  相の磁化と比較して大きくなっていることがわかる。筆者らはこの挙動が磁場誘起  $\alpha$ - $\beta$  相転移の前駆現象である可能性を指摘しているが、実際に証明するには至っていない。

## 2.3 スピン依存型分子間ポテンシャル

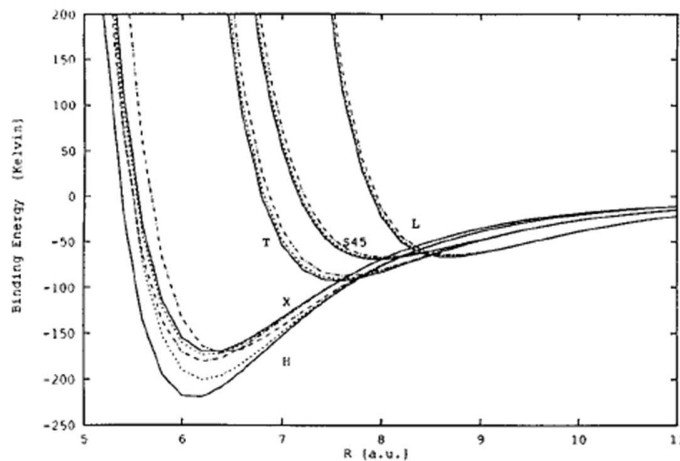


図 2.20 スピン依存型分子間ポテンシャル [31]

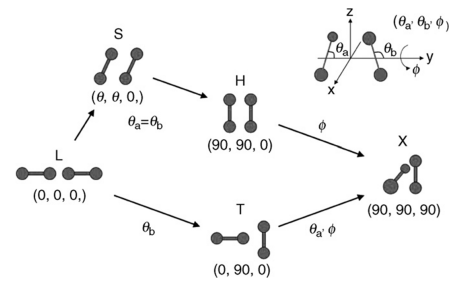


図 2.21 各ジオメトリの模式図 [32]

固体酸素の磁氣的相互作用と結晶構造の関係を理解する上で欠かせないのが、スピン依存型分子間ポテンシャル (spin-dependent intermolecular potential) である。これは酸素分子間相互作用として、ロンドン分散力、電子雲斥力、電気四極子相互作用に加え、交換相互作用によるエネルギー利得を考慮したものである。各酸素分子間のジオメトリとスピン状態別にエネルギーポテンシャルが分子間距離の関数として表される。図 2.20 に B. Bussery らによる第一原理計算の結果を示す [31]。また各ジオメトリの模式図を図 2.21 に示す [32]。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。ポテンシャルの底が最も低い、最安定状態は H 型ジオメトリのシングレット状態  $-221$  K であり、最安定距離は  $6.1 a_0$  である。 $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  はボーア半径であり、 $6.1 a_0 = 3.23 \text{ \AA}$  と換算される。これに対応するように、固体酸素  $\alpha$  相と  $\beta$  相では分子軸の配列は平行であり、H 型ジオメトリにより反強磁性相関を実現することで、エネルギー利得を生み出していることがわかる。トリプレット状態も同様に H 型ジ

オメトリが最安定で、ポテンシャルの底は  $-201\text{ K}$ 、最安定距離は  $6.2 a_0 = 3.28\text{\AA}$  である。しかし、クインテット状態になると最安定はX型ジオメトリに切り替わり、ポテンシャルの底は  $-181\text{ K}$ 、分子間距離は  $6.2 a_0 = 3.28\text{\AA}$  となる。クインテット状態でX型ジオメトリが最安定になるメカニズムとして、交換相互作用定数  $J$  のジオメトリ依存性が挙げられる。基本的に酸素分子間の相互作用は反強磁性的だが、例外的にX型ジオメトリとS型ジオメトリの一部では交換相互作用が強磁性的になることが知られている [33]。そのためスピンの向きが揃ったクインテット状態では、反強磁性的なH型ジオメトリではなく、強磁性的なX型ジオメトリが最も安定になる。すなわち酸素分子間のジオメトリとスピン状態は一对一の相関関係にあり、ジオメトリが決まればスピン状態が決まり、スピン状態が決まればジオメトリが決まる。

酸素分子間ジオメトリとスピン状態の相関を明確に示した研究として、吸着酸素の量子スピン系としての研究がある [34][35][36]。この系は CPL-1 (coordination polymer 1 with pillared layer structure) と呼ばれる有機金属結晶内に形成された一次元ナノチャンネル内に酸素分子を封入することで実現される。図 2.22 に X 線回折による実験結果をリートベルト法とマキシマムエントロピー法 (MEM) で解析することで得られた吸着の様子を示す。白い骨格が CPL-1 で、赤いダンベル状の物体が酸素分子を表す。CPL-1 内で酸素分子はダイマーを形成しながら一次的に配列する。その際の酸素分子間ジオメトリはH型であり、交換相互作用は反強磁性的である。興味深いのが図 2.23 に示すような、これらの酸素分子の磁化過程である。通常スピン  $S = 1$  の反強磁性ダイマーはハイゼンベルグモデルでは、シングレット-トリプレット間のエネルギーギャップが  $\Delta_{S-T} = 2|J|$ 、トリプレット-クインテット間のエネルギーギャップが  $\Delta_{T-Q} = 4|J|$  であり、飽和磁化の半分で  $1/2$  プラトーが出現する2段階の磁化過程を示す。しかし図 2.23 に示すように CPL-1 中の酸素分子ダイマーの磁化過程は1段階の磁化の飛びで、飽和磁化に到達するような磁化過程を示す。これを解釈するためには磁化に伴い酸素分子間の距離、更にはジオメトリを変化させて、交換相互作用定数をチューニングすることを考えればよい。すなわちスピン依存型分子間ポテンシャルを考えた際、磁化に伴い酸素分子は最安定ジオメトリ配置をとり、スピンギャップ  $\Delta_{S-T}$ 、 $\Delta_{T-Q}$  は周囲環境からの拘束範囲内で自由に変化する。具体的に、A. Hori らは磁化過程の途中で酸素分子のジオメトリがH型からS型に変化していると推測している。X型が誘起されないのは周囲環境からのクーロンポテンシャルのために、分子回転を伴うようなジオメトリの大きな変化が制限されているためと考えられる [37]。更に T. C. Kobayashi らは、これらのジオメトリ変化がバルクの固体酸素でも誘起しうると予想している [36]。すなわちゼロ磁場で最安定だったH型ジオメトリが磁化の進展に伴い不安定化し、X型ジオメトリが最安定になった際に結晶構造の再構築が起こり、新規な強磁性固体酸素が誘起される可能性がある。

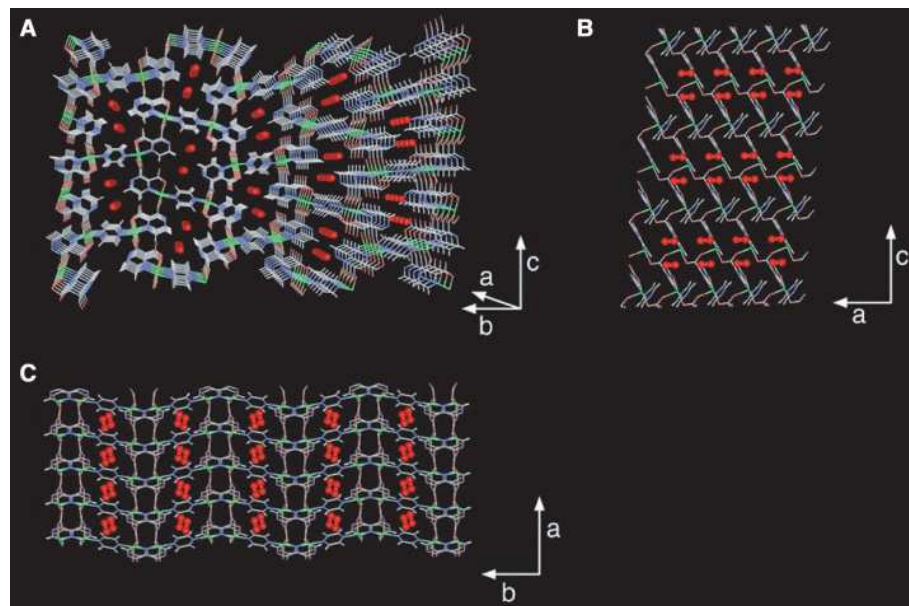


図 2.22 CPL-1 中に吸着された、酸素分子のダイマー一次元鎖 [34] (A) 酸素分子が一次元ナノチャンネルに吸着されている様子、(B)  $b$  軸から見た様子、(C)  $c$  軸から見た様子

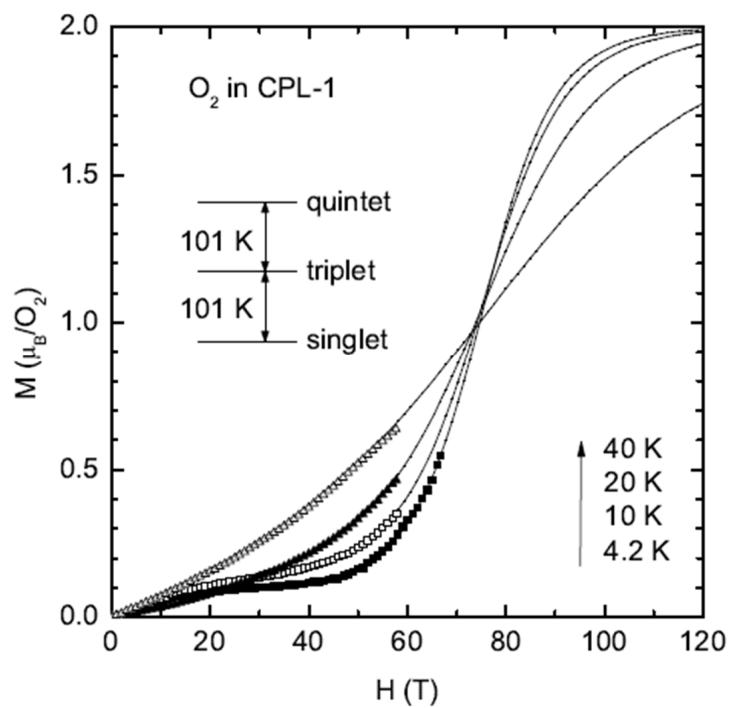


図 2.23 CPL-1 中の酸素分子ダイマー一次元鎖の磁化過程 [35]

また、固体酸素の磁気と構造の密接な関連性を示す例として、巨大磁歪効果が挙げられる [38]。磁歪の効果は磁性体一般で起こり、その起源はスピン軌道相互作用由来の軌道整列やスピン-格子結合など複数の候補が挙げられる。例えば、代表的な強磁性体である鉄 Fe では 8 T で 0.004% の体積膨張が起きる [39]。これに対し、固体酸素  $\alpha$  相の磁場による体積膨張は 8 T で 1% を超える、極めて大きい磁歪効果が知られている。固体酸素の巨大磁歪効果の起源は、その強固なスピン-格子結合である。すなわち、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エイトを持つために、磁化に応じて最安定なポテンシャル位置が変化する。より具体的には、磁化によって反強磁性交換相互作用によるエネルギー利得が減少するため、元々磁氣的な相関が強かった  $a$ - $b$  平面のみが膨張する。これはスピン依存型ポテンシャルの観点から見ると、図 2.20 におけるシングレット、トリプレット、クインテット間で最安定距離の差が大きいジオメトリでは磁歪が大きいと捉えることもできる。例えば、シングレットとトリプレットで大きく分子間距離が変わる H 型ジオメトリ ( $a$ - $b$  平面内に対応) では大きな磁歪効果が起こり、ほとんど変化のない S 型や L 型 ( $a$ - $b$  平面間に対応) では磁歪効果は無視できるほど小さい。また巨大磁歪効果は、格子膨張によって反強磁性交換相互作用定数  $|J|$  を減少させている、とも捉えることができる。従って、固体酸素は磁化によって磁化率が増大する協力的な磁化過程が期待される。





## 第 3 章

# 固体酸素の光学遷移

### 3.1 酸素分子の光学遷移

酸素の光学遷移はその起源から大きく紫外領域、可視領域、近赤外領域、赤外領域に分類することができる。紫外領域は酸素単分子による電子遷移が起源で、電子準位と波長帯によって区別され、Hopfield system、Schumann-Runge system、Herzberg system といった名称が付けられている。[40][41]。自然界において特に重要なのが 242 nm 以下の吸収帯で、酸素分子は原子解離し、別の酸素分子と反応してオゾンを生成する [40]。



酸素とオゾンによる紫外領域の強い吸収帯のために、地上の生物たちは紫外線による DNA やたんぱく質の破壊から免れている。赤外領域は酸素分子の素励起に対応した吸収帯が存在する。具体的にはフォノン (phonon)、ビブロン (vibron)、リブロン (libron)、マグノン (magnon) といった素励起が吸収の起源となる [42]。可視および近赤外領域の光学遷移は、酸素分子の二分子吸収過程がその起源である。この比較的強い赤色吸収帯のために、液体酸素および固体酸素は淡い青色を呈する。本研究では可視光領域、特に二分子吸収過程の Red Series[43] を測定した。以下でこれらの光学遷移について文献 [43] を参考に説明していく。

### 3.2 二分子吸収遷移

酸素分子の第一励起状態は  $^1\Delta_g$ 、 $^1\Sigma_g^+$  と表される、スピン  $S = 0$  のシングレット状態である。基底状態は  $^3\Sigma_g^-$  と表されるスピン  $S = 1$  のトリプレット状態であり、電気双極子遷移のスピン保存則のために、 $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$ 、 $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_g^+$  (共に  $\Delta S = 1$ ) という直接の光学遷移は禁制である。そこで酸素分子は基底状態で反強磁性ペア  $^3\Sigma_g^- ^3\Sigma_g^-$  ( $S_{\text{Total}} = 0$ ) を形成する

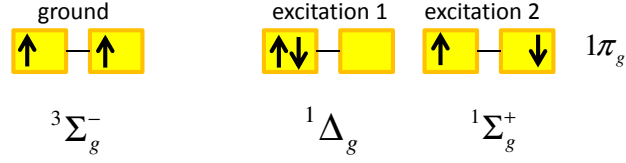


図 3.1 酸素分子の基底状態と第一励起状態の電子配置

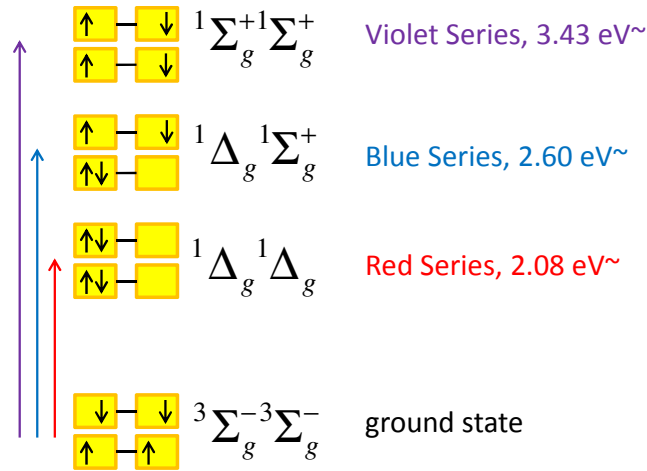


図 3.2 酸素分子ペアの電子状態と光学遷移帯

ことで、全スピンの 0 になるような状態を作り、第一励起状態に光学遷移する。第一励起状態が 2 種類存在するために、 $3\Sigma_g^- 3\Sigma_g^- \rightarrow 1\Delta_g 1\Delta_g$ 、 $3\Sigma_g^- 3\Sigma_g^- \rightarrow 1\Delta_g 1\Sigma_g^+$ 、 $3\Sigma_g^- 3\Sigma_g^- \rightarrow 1\Sigma_g^+ 1\Sigma_g^+$  という 3 種類の遷移帯が存在する。これらはそれぞれ Red Series (RS)、Blue Series (BS)、Violet Series (VS) と呼ばれ、特に Red Series の吸収強度が強いために、液体酸素および固体酸素は淡い青色を呈する。これを降略称として RS, BS, VS を用いる。

実際の吸収スペクトルを図 3.3 に示す [43]。測定温度は 5 K で  $\alpha$  相の吸収スペクトルである。黒塗り線が  $O_2$  のみの時の吸収スペクトルで、白抜き線が  $N_2$  を 15% 添加してある。 $N_2$  の添加は固体酸素  $\alpha$  相内の長距離反強磁性秩序を抑制する役割がある。白抜き線のピーク位置はおおよそ、純粋な電子遷移のみのピーク位置と見なすことができる。黒塗り線が白抜き線よりも高エネルギー側に出るのは長距離反強磁性秩序のためである。この高エネルギーシフトは内部磁場による 2 分子の安定化エネルギーを反映する。例えば、固体酸素  $\alpha$  相の最近接交換相互作用のみを考慮すると、最近接 4 サイトで 2 分子が非磁性の状態に励起するから高エネルギーシフト量  $\Delta U$  は、

$$\Delta U = -8J_{mn} < \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 >, \quad (3.2)$$

と書き表せる [10][44][45]。 $J_{mn}$  は最近接分子間の交換相互作用定数である。従って、こ

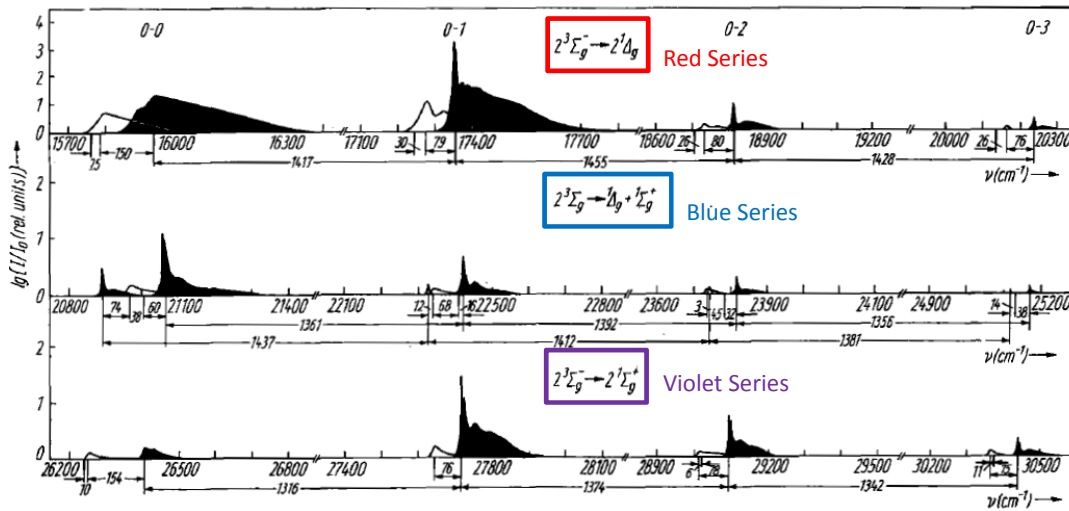


図 3.3 二分子吸収過程による RS, BS, VS の吸収帯の様子 [43]

の高エネルギーシフト量から固体酸素における内部磁場の情報を得ることができる。

各シリーズ内でいくつもの吸収帯が存在するのは **vibron replica** のためである。**vibron** とは酸素分子内における原子間伸縮振動モードの量子化した準位を表す素励起であり、おおよそ  $1500 \text{ cm}^{-1} \approx 0.19 \text{ eV}$  のエネルギースケールに対応する。(0-0), (0-1) といった指標は文献によって表記が微妙に異なるが、 $(\nu_1 - \nu_2)$  とすると二分子内で分子 1 の **vibron** 量子数が  $\nu_1$ 、分子 2 の **vibron** 量子数が  $\nu_2$  のように表される。またそれぞれの吸収帯が高エネルギー側に長い裾を示すのは **phonon** および **libron** サイドバンドによるものである。

BS では **vibron** の量子数が大きくなるにつれ吸収強度は減少するが、RS と VS では (0-0) よりも (0-1) の方が吸収強度が大きい。これは対称性の議論から解釈することができる [46][47][48]。二分子吸収過程においては、酸素分子は反強磁性ペアを形成することで電気双極子遷移のスピン保存則の禁制条件を回避しているが、他方で遷移の始状態と終状態でパリティの変化を伴う必要がある。BS の励起状態は  $1\Delta_g 1\Sigma_g^+$  であり、基底状態から反転対称中心がなくなるため電気双極子遷移は光学許容である。しかし RS および VS では励起状態も  $1\Delta_g 1\Delta_g$ 、 $1\Sigma_g^+ 1\Sigma_g^+$  と反転対称中心を有するため、大部分の遷移過程は光学禁制になってしまう。ここで **vibron replica** の励起状態は対称性が  $D_{2h}$  から  $C_{2v}$  へと下がるため、光学許容になる。以上の理由から RS と VS では (0-0) よりも (0-1) の方が強い吸収を示すと考えられる。

RS と VS の (0-0) 遷移は **magnon** の励起を伴うと考えられている [43]。すなわち光学遷移の際、隣の酸素分子のスピンを二つ反転させることでパリティを奇にし光学許容にする、反強磁性体の 2-magnon 遷移として理解される。固体酸素  $\alpha$  相のマグノンのエネルギーは第一ブリルアンゾーンで  $37 \text{ cm}^{-1}$  であり [73]、2 つで  $75 \text{ cm}^{-1}$  となる。基本的

にピークの高エネルギーシフト量は式 (3.2) の  $75 \text{ cm}^{-1}$  だが、それに加えて RS と VS の (0-0) 遷移は 2-magnon の  $75 \text{ cm}^{-1}$  が加わり、トータルとして  $150 \text{ cm}^{-1}$  だけ高エネルギーシフトしている。

これと類似する議論として、二分子吸収過程の近赤外領域の遷移について詳細な先行研究がある [10][44][45]。近赤外の遷移は、 $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ 、 $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_g^+$  の 2 つの吸収帯が存在する。これらは magnon を 1 つ伴う、実質的には 1 分子内での電子遷移である。前者のゼロフォノン線の吸収エネルギーは  $\delta$  相と  $\beta$  相それぞれについて以下の式で表せる。

$$\nu_{\Sigma \rightarrow \Delta, \delta} = \nu_0 - 4J + \nu_{m\delta}. \quad (3.3)$$

$$\nu_{\Sigma \rightarrow \Delta, \beta} = \nu_0 - 6J\beta\Gamma + \nu_{m\beta}. \quad (3.4)$$

$\Gamma(>0)$  はスピン相関関数であり、 $\beta$  相は長距離秩序が存在しないために 0 から 1 の値になる。 $\delta$  相（斜方晶、orthorhombic）は  $\alpha$  相と構造的に近い固体酸素の高圧相であり、最近接は 4 サイトである。 $\nu_m$  は各相における magnon のエネルギーであり、文献内では近似的に同一と見なしている。実験値から  $\nu_{\Sigma \rightarrow \Delta, \delta}$ ,  $\nu_{\Sigma \rightarrow \Delta, \beta}$  は求まるため、式 (3.3), (3.4) から以下のように交換相互作用定数  $J(<0)$  を解析的に見積もることができる。

$$J = -\frac{\nu_{\Sigma \rightarrow \Delta, \delta} - \nu_{\Sigma \rightarrow \Delta, \beta}}{4 - 6r\Gamma}. \quad (3.5)$$

$r$  は交換相互作用定数の比として  $r = J_\beta/J$  で定義する。以上の方法から、吸収スペクトルのシフト量を用いて交換相互作用定数を見積もることができる。本論文では類似の手法を用いて交換相互作用定数の磁場依存性を求め、そこから磁歪の効果を見積もる。

### 3.3 二分子吸収遷移の磁場による分裂

二分子吸収過程の磁場効果の一つとして、吸収ピーク分裂の効果が最大で 16 T まで研究されている [49]。図 3.4 に RS(0-1) の磁場による分裂の写真、図 3.5 に RS(0-1), RS(0-2) の分裂幅の磁場プロットを示す。この研究では固体酸素  $\alpha$  相 4.2 K において、RS(0-1) と RS(0-2) の遷移に関して磁場によるゼロフォノン線の分裂の大きさを調べている。磁場の効果で RS(0-1), RS(0-2) のゼロフォノン線は 3 つに分裂した。高エネルギー側のプロットが少ないのは、フォノンサイドバンドと重なり分裂を追えないためである。別の吸収帯に関して、RS(0-0) の磁場効果はゼロフォノン線が鋭く見えないため評価できなかったとの記述がある。またこの磁場領域では BS と VS はいずれのピークも分裂を示さなかった。

RS(0-1) および RS(0-2) の分裂幅は以下のように見積もられた。

$$\begin{aligned} \Delta\nu &= \alpha H, \\ \alpha &= 12.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{Oe} = 0.151 \text{ meV/T}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

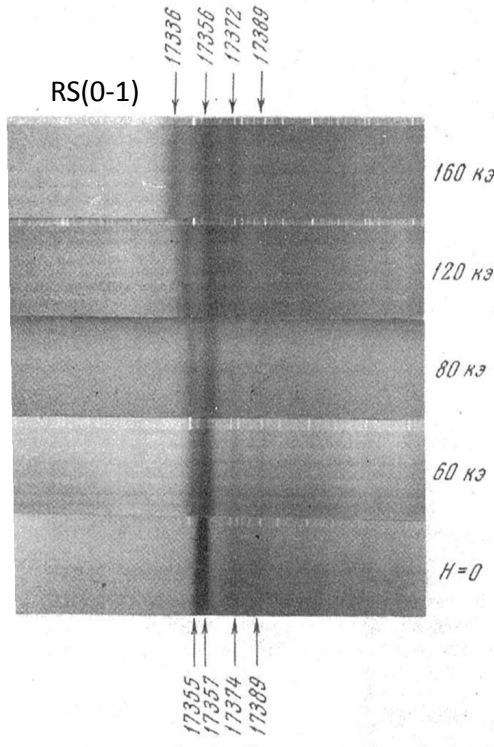


図 3.4 RS(0-1) の磁場による分裂の写真 [49]

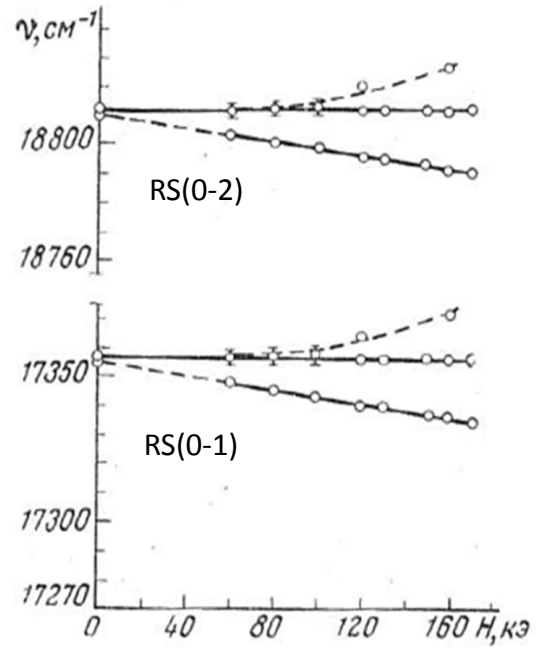


図 3.5 RS(0-1), RS(0-2) の分裂幅の磁場プロット [49]

この分裂の起源は軌道角運動量由来のゼーマン効果だと解釈されている [50][51]。RS の励起状態  ${}^1\Delta_g$  はトータルスピン  $S_{\text{Total}} = 0$  だが、軌道角運動量の量子数  $L_z = +4, 0, -4$  の 3 通りが取りうるため、これらの縮退が磁場によって解かれ吸収スペクトルは分裂する。これに対し、VS の励起状態  ${}^1\Sigma_g^+$  は  $L_z = 0$  しか取りえないため、分裂は期待されない。BS の磁場効果はより複雑であるが、励起状態の  ${}^1\Delta_g$ - ${}^1\Sigma_g^+$  間の **permutational interaction** とゼーマンエネルギーが同等のスケールになった際には分裂の効果が観測されると予想されている。RS(0- $\nu$ ), [ $\nu=1, 2, \dots$ ] における磁場による分裂の効果は、**permutational interaction** の項  $R^{\Delta\Delta B} = 0$  であるため、以下の式で表される。

$$\begin{aligned}\Delta\nu &= \lambda \sqrt{(R^{\Delta\Delta B}/2)^2 + (4H)^2} \\ &= 4\lambda H.\end{aligned}\tag{3.7}$$

ここで、 $\lambda = +1, 0, -1$  である。すなわち、磁場に対して吸収スペクトルは線形に分裂すると予想される。実験から得られた傾き 0.151 を用いて、単純なゼーマン分裂の式を適用する。

$$\begin{aligned}\Delta E &= g\mu_B LH = 0.151H, \\ \text{where } L &= 4,\end{aligned}\tag{3.8}$$

として  $g$  値を見積もると  $g = 0.654$  となる。基本的に軌道ゼーマン効果の際は  $g \approx 1$  と考

えられるが、これよりは小さい分裂の効果として観測されていることがわかる。

興味深いことに、これらの吸収スペクトル分裂の効果が結晶の質に依存するとの報告もある [49]。図 3.6 にアニールの有無による RS(0-1) ピーク分裂の違いを示す。アニールは 40 K において最低 10 分行っている。磁場を印加する前のスペクトルでもゼロフォノン線の鋭さが、アニール有りの方が鋭いことがわかる。また磁場による吸収ピークの分裂幅もアニール有りの方が大きいように見える。著者らはこの効果を磁歪の効果を加味した吸収スペクトル分裂の解析で解釈できるかもしれないと予想しているが、真相は明らかになっていない。

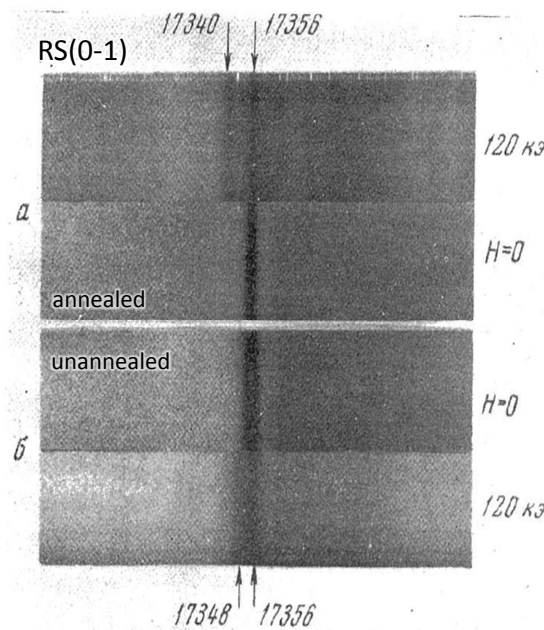


図 3.6 アニールの有無による RS(0-1) ピーク分裂の違い [49]

### 3.4 磁化と二分子吸収遷移の減衰

二分子吸収過程の磁場効果は、吸収強度の減少としても現れる。1980 年代に非破壊パルスマグネットを用いて、液体酸素の二分子吸収過程の磁場効果に関して研究が行われた [52]。吸収強度の減少はマクロな磁化による遷移確率の減少によって理解することができる。すなわち、外部磁場の増加に伴い酸素分子のスピン向きは揃えられるため、反強磁性的な酸素分子ペアを形成する確率が減少する。結果的として光学遷移確率は減少し、吸収強度の減少に至る。スピンゼーマン効果による準位の分裂を考え、各準位へ分配する分子数の変化を考察することで吸収強度の減少を議論することができる。この際のエネルギー準位のモデルとして、今回 3 種類紹介する。一つ目は (A) スピンのゼーマンエネルギー

ギーと熱エネルギーのみを考慮した、最も単純な"常磁性モデル"[52]。二つ目は (B) 酸素 2 分子の反強磁性ダイマーによる 9 準位を仮定した、"反強磁性ダイマーモデル"[52]。三つ目は (C) 反強磁性ダイマーモデルの準位間エネルギーを通常の高ゼンベルグモデルによる  $2|J|:4|J|$  ではなく、 $2|J|:2|J|$  と仮定する " $2|J|:2|J|$  モデル" である [35][36]。

### 3.4.1 (A) 常磁性モデル

まず (A) "常磁性モデル" について説明する。単純のため、相互作用のない酸素分子を考える。磁場方向を量子化軸にとり、酸素分子  $S = 1$  についてその磁気量子数を  $m_s$  と定義した際、 $m_s = +1, 0, -1$  で区別される 3 準位を考える。スピントーマン効果によって縮退の解かれた 3 準位へボルツマン分布を仮定した上で、総粒子数  $N$  を  $N_+, N_0, N_-$  へ分配する。ここで  $N_+, N_0, N_-$  はそれぞれ  $m_s = +1, 0, -1$  の準位の粒子数である。スピントーマンエネルギーを熱エネルギーで規格化した無次元パラメータ  $x$  を

$$x = g\mu_B HS / k_B T. \quad (3.9)$$

と定義する。 $H$  は外部磁場、 $T$  は温度であり、 $k_B$  はボルツマン定数である。また酸素分子に対応する値として  $g = 2.0, S = 1$  を用いた。ボルツマン因子を用いて熱統計力学的に分配すると各準位における粒子数は、

$$\begin{aligned} N_+ &= Ne^x / (e^x + e^{-x} + 1), \\ N_0 &= N / (e^x + e^{-x} + 1), \\ N_- &= Ne^{-x} / (e^x + e^{-x} + 1), \end{aligned} \quad (3.10)$$

のように表すことができる。ここで、確率的に 2 つの酸素分子を選び出す試行を考える。二分子吸収過程に寄与するペアは全スピン  $S_{\text{Total}} = 0$  の反強磁性ペアのみであり、9 パターンのうちで、 $N_+N_-, N_0N_0, N_-N_+$  の 3 パターンがそれに対応する。相対的な遷移確率の変化は、上記の 3 パターンを選択する確率の相対的な変化に対応するから、

$$\begin{aligned} \alpha(H)/\alpha(0) &= \frac{N_+(H)N_-(H) + N_0(H)N_0(H) + N_-(H)N_+(H)}{N_+(0)N_-(0) + N_0(0)N_0(0) + N_-(0)N_+(0)} \\ &= \frac{9}{(e^x + e^{-x} + 1)^2}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

と書き表すことができる。またこの時、各準位の粒子数から熱平均的なスピン偏極、すなわち磁化を求めることができる。

$$\langle S_z \rangle = \frac{(N_+ - N_-)}{N} = \frac{\sinh x}{\cosh x + 1/2}. \quad (3.12)$$

これら式 (3.11), (3.12) から、図 3.7 のように磁化と吸収強度の減少を温度に依らず導くことができる。



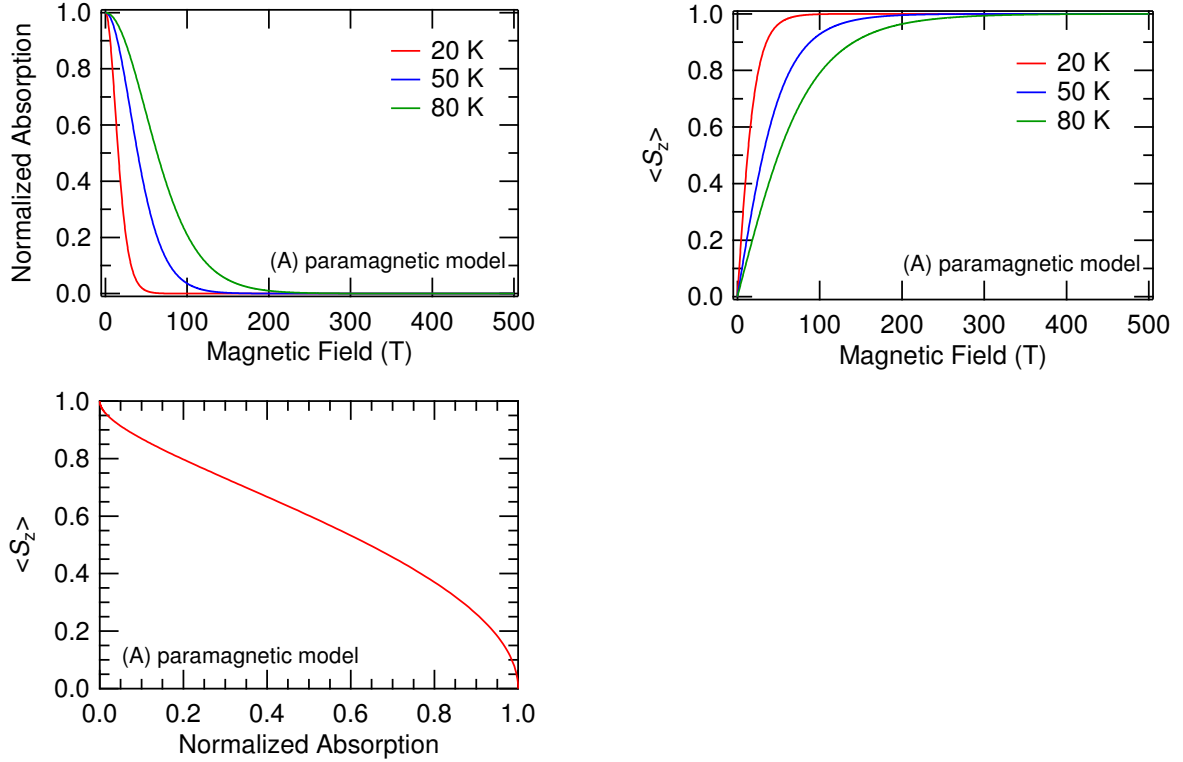


図 3.7 (A) 常磁性モデルにおける吸収強度と磁化の磁場依存性

### 3.4.2 (B) 反強磁性ダイマーモデル

次に (B)"反強磁性ダイマーモデル"について説明する。本モデルは酸素分子 2 つの間での局所的な相互作用によるダイマー準位を考えるもので、液体酸素の吸収強度減少を説明する上ではこのモデルが最適であることが過去の研究で報告されている [52]。液体酸素や気体酸素では分子同士の衝突が引き金となって二分子同時遷移を引き起こすと考えられており、バルクの性質を熱力学的に記述する (A) よりも、局所的なダイマー形成を仮定する (B) の方が実験結果を説明するという実験事実は妥当であると考えられる。まず  $S = 1$  の酸素 2 分子を記述するスピンハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -2JS_1 \cdot S_2 + \mu_B(S_1 + S_2) \cdot \hat{g} \cdot H. \quad (3.13)$$

と書ける。第一項が交換相互作用によるエネルギーで、第二項はゼーマン効果によるエネルギーを表す。 $J$  は交換相互作用定数で、 $\mu_B$  はボーア磁子である。 $S_1$  および  $S_2$  はそれぞれの酸素分子におけるスピン演算子である。外部磁場  $H$  が  $z$  軸に平行と仮定すると、 $g$  テンソルである  $\hat{g}$  は等方的で、

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{2,-2} = -2J + 2g\mu_B H, \\ E_{2,-1} = -2J + g\mu_B H, \\ E_{2,0} = -2J, \\ E_{2,1} = -2J - g\mu_B H, \\ E_{2,2} = -2J - 2g\mu_B H, \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} E_{1,-1} = 2J + g\mu_B H, \\ E_{1,0} = 2J, \\ E_{1,1} = 2J - g\mu_B H, \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} E_{0,0} = 4J. \end{array} \right. \quad (3.14)$$

のように固有エネルギーを求めることができる。 $E_{m,n}$  とした際の添え字は、 $m$  がダイマーのスピン量子数の大きさ、 $n$  がその  $z$  成分の大きさを表す。すなわち  $m = 2$  はクインテットダイマー、 $m = 1$  はトリプレットダイマー、 $m = 0$  はシングレットダイマーに対応する。もともと交換相互作用によって 3 準位に分かれていたエネルギーが、外部磁場によってさらに 9 つのエネルギー状態に分裂する。各固有エネルギーに対応する波動関数は、

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{2,-2} = |-1, -1\rangle, \\ \Psi_{2,-1} = (1/\sqrt{2})(|-1, 0\rangle + |0, -1\rangle), \\ \Psi_{2,0} = (1/\sqrt{6})(|1, -1\rangle - 2|0, 0\rangle + |-1, 1\rangle), \\ \Psi_{2,1} = (1/\sqrt{2})(|1, 0\rangle + |0, 1\rangle), \\ \Psi_{2,2} = |1, 1\rangle, \end{array} \right. \quad (3.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{1,-1} = (1/\sqrt{2})(|0, -1\rangle - |-1, 0\rangle), \\ \Psi_{1,0} = (1/\sqrt{2})(|1, -1\rangle - |-1, 1\rangle), \\ \Psi_{1,1} = (1/\sqrt{2})(|0, 1\rangle - |1, 0\rangle), \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{0,0} = (1/\sqrt{3})(|1, -1\rangle - |0, 0\rangle + |-1, 1\rangle). \end{array} \right.$$

のように表される。さらに各固有状態の粒子数は

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{2,-2} = N_0 e^{6I-2G}, \\ N_{2,-1} = N_0 e^{6I-G}, \\ N_{2,0} = N_0 e^{6I}, \\ N_{2,1} = N_0 e^{6I+G}, \\ N_{2,2} = N_0 e^{6I+2G}, \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} N_{1,-1} = N_0 e^{2I-G}, \\ N_{1,0} = N_0 e^{2I}, \\ N_{1,1} = N_0 e^{2I+G}, \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} N_{0,0} = N_0. \end{array} \right. \quad (3.16)$$

と書き表すことができる。ここで  $G$  と  $I$  はそれぞれゼーマンエネルギーと交換エネルギーを熱エネルギーで規格化したもので、

$$G = g\mu_B HS/k_B T, \quad I = J/k_B T. \quad (3.17)$$

と定義する。またシングレットダイマーの粒子数に対応する  $N_0$  は全体の粒子数  $N$  を用いて

$$N_0 = \frac{N}{e^{6I}(2 \cosh 2G + 2 \cosh G + 1) + e^{2I}(2 \cosh G + 1) + 1}. \quad (3.18)$$

と書き表す。このうちで光学遷移に寄与するのはシングレットダイマーである  $m = 0$ ,

$n = 0$  の 1 準位のみであるから、相対的な遷移確率は

$$\frac{\alpha(H)}{\alpha(0)} = \frac{N_{0,0}(H)}{N_{0,0}(0)} = \frac{5e^{6I} + 3e^{2I} + 1}{2(e^{6I} + e^{2I})\cosh G + 2e^{6I}\cosh 2G + 1 + e^{2I} + e^{6I}} \quad (3.19)$$

となる。また (A)"常磁性モデル"の時と同様に、各準位の粒子数から磁化を導くことができる。

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= \frac{-2N_{2,-2} - N_{2,-1} + N_{2,1} + 2N_{2,2} - N_{1,-1} + N_{1,1}}{2N} \\ &= \frac{e^{6I}(4 \sinh 2G + 2 \sinh G) + 2e^{2I} \sinh G}{2N} N_0 \\ &= \frac{e^{6I}(2 \sinh 2G + \sinh G) + e^{2I} \sinh G}{e^{6I}(2 \cosh 2G + 2 \cosh G + 1) + e^{2I}(2 \cosh G + 1) + 1}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

吸収強度と磁化の磁場依存性を、異なる  $J$  の値で実際に計算した結果を図 3.8-3.10 に示す。 $J = -30$  K,  $-120$  K,  $-15$  K はそれぞれ、 $\alpha$  相の最近接交換相互作用、 $\alpha$  相の内部磁場、液体相の局所的交換相互作用のエネルギースケールに対応する。

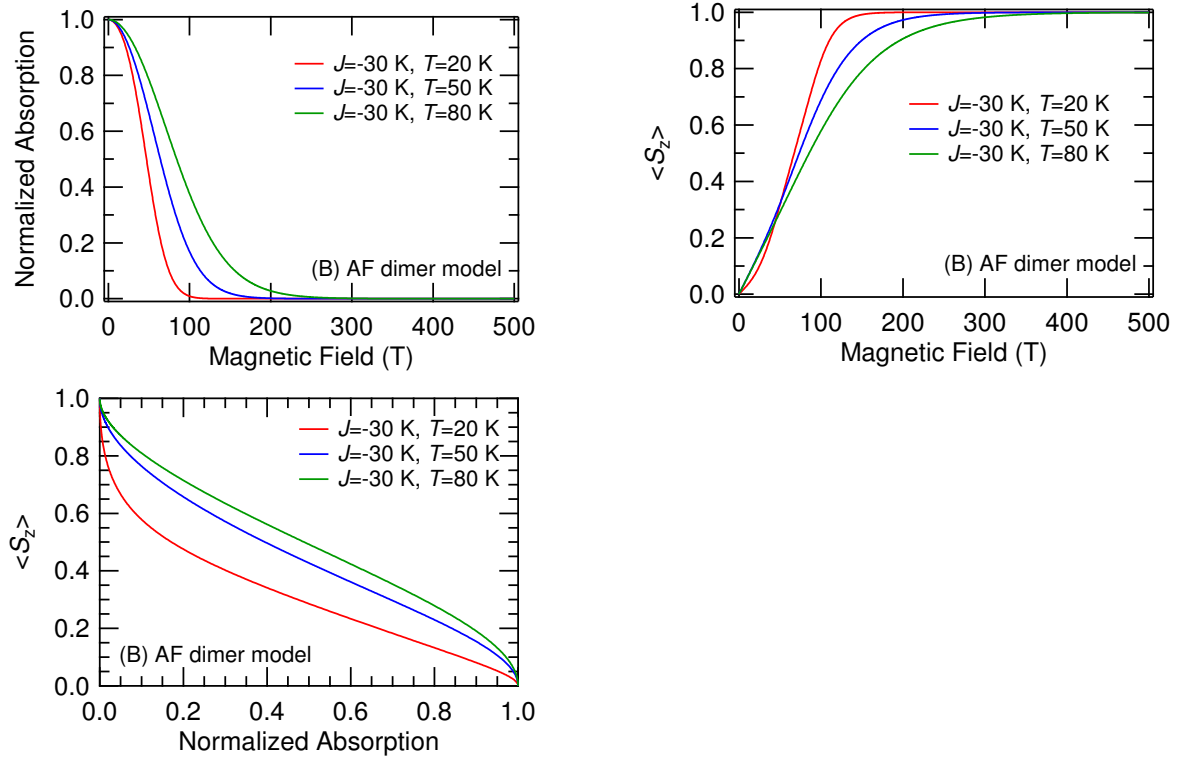


図 3.8 (B)  $J = -30$  K の際の、反強磁性ダイマーモデルにおける吸収強度と磁化の磁場依存性

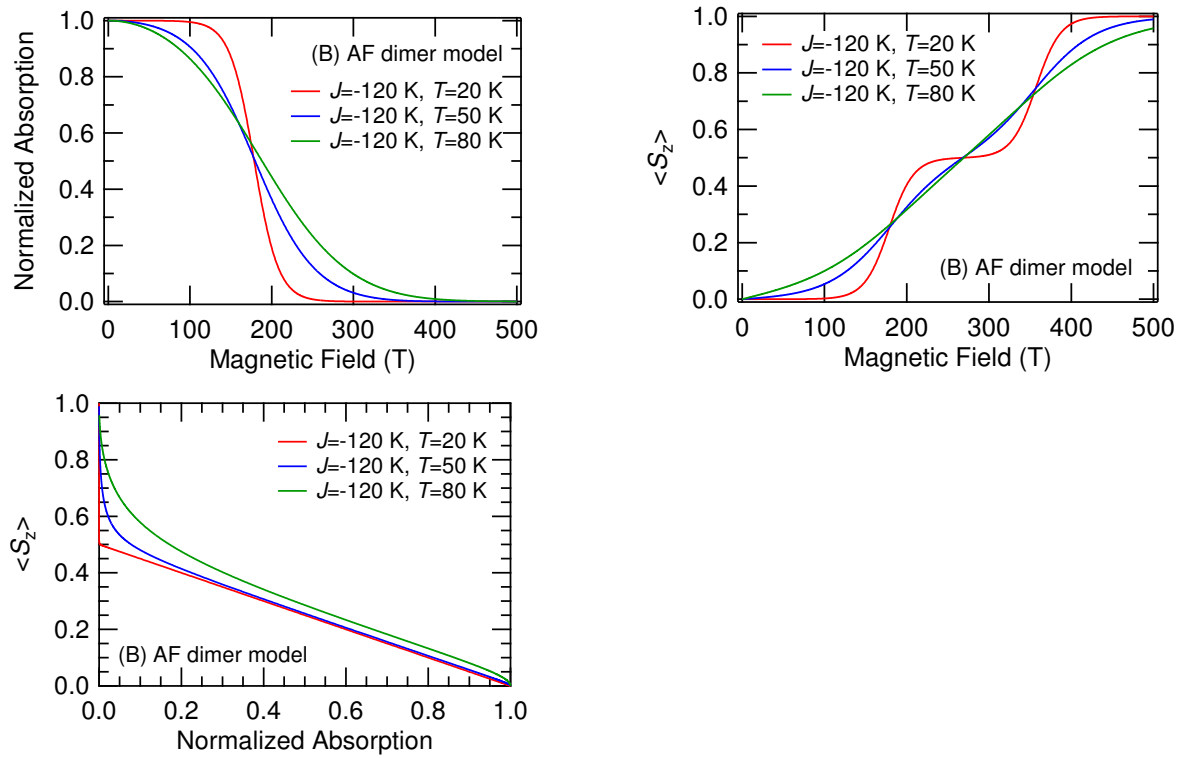


図 3.9 (B)  $J = -120$  K の際の、反強磁性ダイマーモデルにおける吸収強度と磁化の磁場依存性

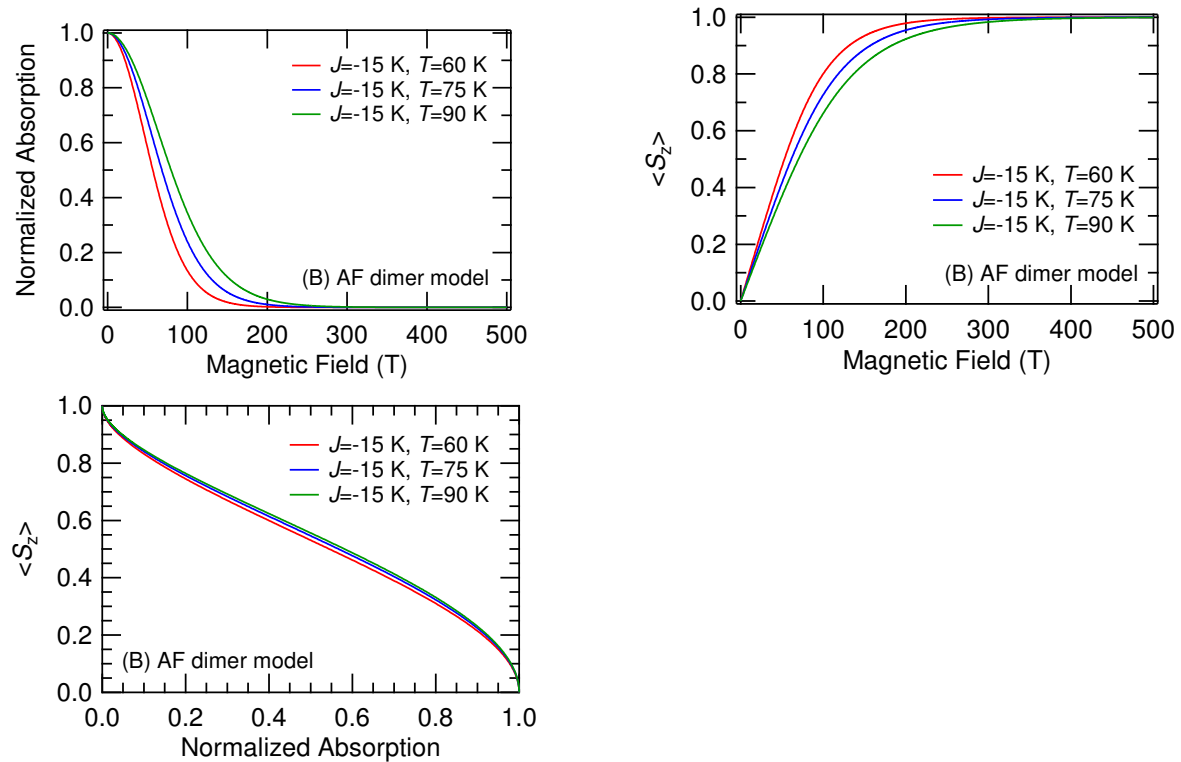


図 3.10 (B)  $J = -15$  K の際の、反強磁性ダイマーモデルにおける吸収強度と磁化の磁場依存性

### 3.4.3 (C)"2|J|:2|J|モデル"

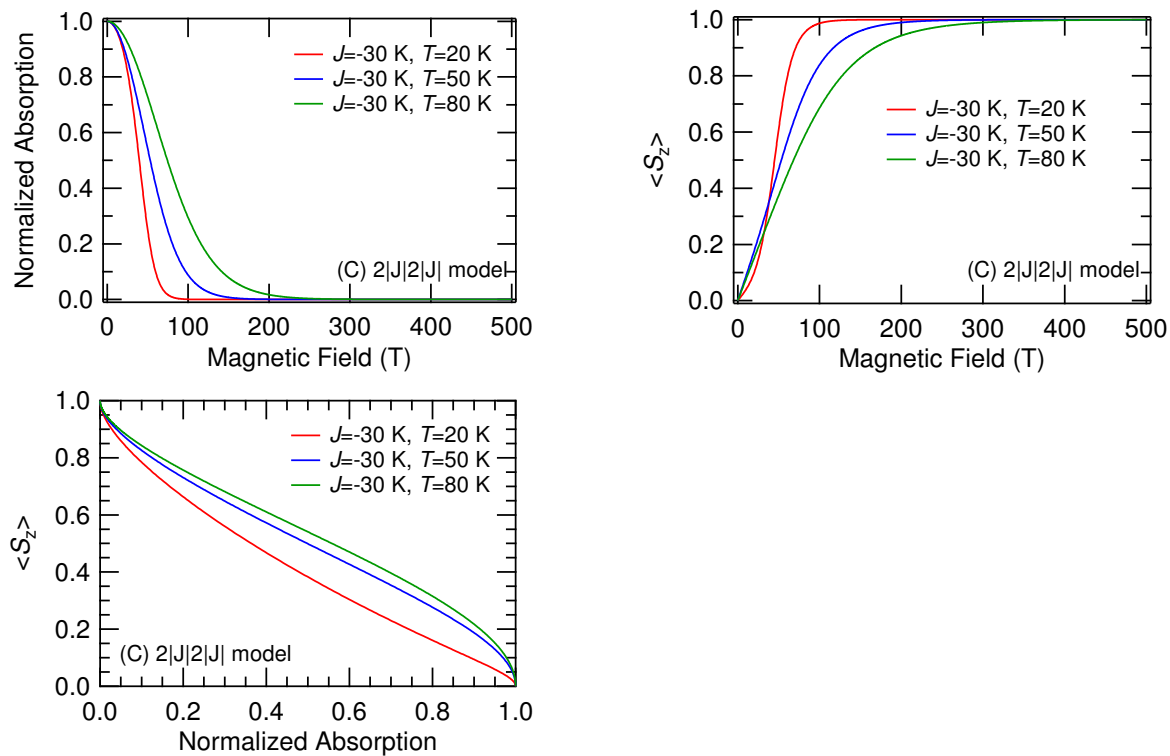
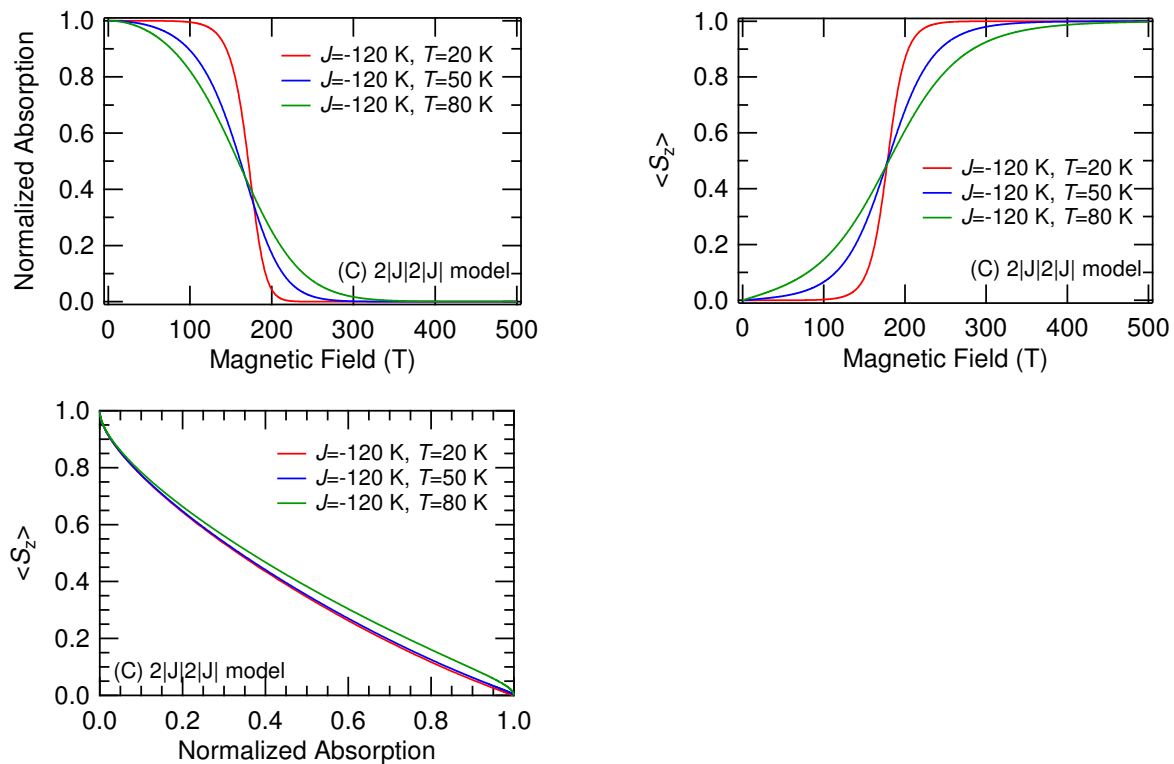
最後に (C)"2|J|:2|J|モデル"について説明する。これは (B) で説明できない磁化の挙動を説明するために導入されたモデルである。第2章で紹介したように、酸素分子のクインテット状態は酸素分子のジオメトリを変えて、 $J$  を変化させた方が低エネルギーを実現する。そのため、シングレット-トリプレット、トリプレット-クインテット間のエネルギーギャップを  $2|J|:4|J|$  と表すような単純なハイゼンベルグモデルは適切でなく、 $2|J|:2|J|$  とした方が酸素分子ダイマーの磁化を再現できることがわかっている。このことを吸収スペクトルの減少にも適用する。式 (3.19), (3.20) において  $6I \rightarrow 4I$  とすれば、

$$\frac{\alpha(H)}{\alpha(0)} = \frac{5e^{4I} + 3e^{2I} + 1}{2(e^{4I} + e^{2I})\cosh G + 2e^{4I} \cosh 2G + 1 + e^{2I} + e^{4I}} \quad (3.21)$$

$$\langle S_z \rangle = \frac{e^{4I}(2 \sinh 2G + \sinh G) + e^{2I} \sinh G}{e^{4I}(2 \cosh 2G + 2 \cosh G + 1) + e^{2I}(2 \cosh G + 1) + 1}. \quad (3.22)$$

として求まる。吸収強度と磁化の磁場依存性を、異なる  $J$  の値で実際に計算した結果を図 3.11-3.13 に示す。

これはスピン依存型分子間ポテンシャルを考慮したハイゼンベルグモデルともとらえることができる。すなわち、磁化に伴い  $J$  の値は系のエネルギーを最小にするために変化し続ける。そのため、半経験的ではあるがスピングャップを  $2|J|:2|J|$  と仮定する方が実験結果をうまく説明できる。このモデルはダイマーだけでなく、バルクの液体酸素や固体酸素にも適用できる可能性がある。特に液体酸素ではクインテットダイマーのエネルギー状態が、ジオメトリ変化によって安定化されている可能性が高く、本モデルの方が適切とも推測される。

図 3.11 (C)  $J = -30$  K の際の、 $2|J|2|J|$ モデルにおける吸収強度と磁化の磁場依存性図 3.12 (C)  $J = -120$  K の際の、 $2|J|2|J|$ モデルにおける吸収強度と磁化の磁場依存性

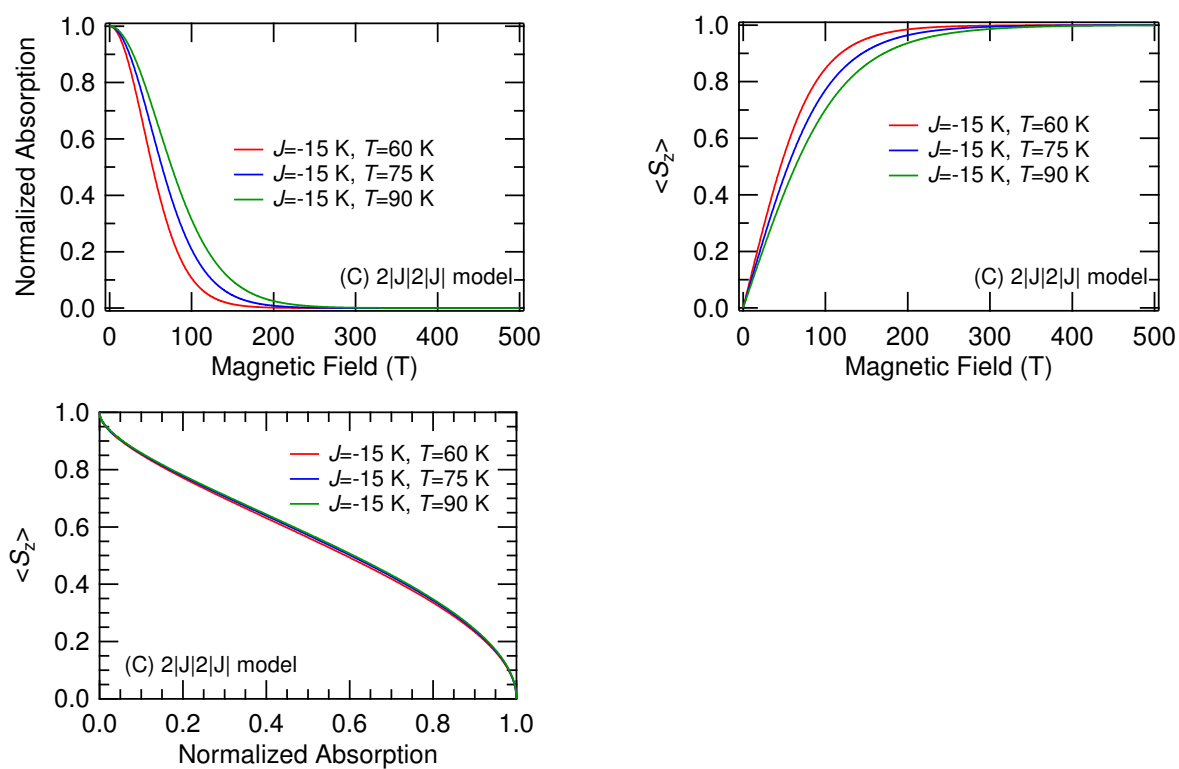


図 3.13 (C)  $J = -15$  K の際の、 $2|J|:2|J|$ モデルにおける吸収強度と磁化の磁場依存性

## 第 4 章

# 実験方法

### 4.1 磁場発生方法

磁場は物性測定における外部パラメータとして、現代の物性物理学において不可欠な地位を確立している。しかしながら、100 T 級の超強磁場を発生することは非常に難しく、特殊な手法によってのみ実現される。本節では研究で用いた特殊な強磁場発生手法に関して、文献 [53] を参考に説明する。

一般に強い磁場の発生は、空心のソレノイドコイルに大電流を流す方法によって実現される。ここで生じる大きな問題として「発熱」と「磁気応力」の二つが挙げられる。発熱は、コイルの銅線が有限の抵抗を持つために発生するジュール熱に由来する。大電流を流した際のジュール熱により銅線が融解してしまい、コイルとしての役割を果たせなくなる。発熱を解決するための方法としては、磁場発生時間を短くする、超伝導線を使う、冷却効率をあげるといった方法がある。しかし後者らには、超伝導状態が高い磁場によって壊れてしまうこと、定常磁場を発生させようとすると巨大な冷却設備が必要になること、等の問題があるため、実際に強磁場を得る方法としては磁場発生時間を短くする「パルス磁場」の方法が有用である。これはコンデンサーに電気エネルギーを充電し、短時間にコイルに大電流を放電する方法で、全体のエネルギー量を抑えつつ高い磁場値を得ることができる。

磁気応力の方はより深刻な問題で、本質的に防ぎ得ない。磁気応力は発生した磁場と荷電粒子が相互作用した際に生じるローレンツ力が原因で起きる。すなわち、らせん状のコイルを想定すると電流が流れた際、コイルの線材は磁場によって外側に膨張しようとする力を受ける。この際の応力は磁場の 2 乗に比例し、100 T で 4 GPa にも及ぶ。鋼鉄の強度をもってしても約 1 GPa が限界であるため、現存する線材では耐えきれずコイルは破断してしまう。

磁気応力の問題を解決する方法として、マグネットの力学的強度を高める方法と、マグ



ネットの破壊にかかる有限の時間を利用する方法の二つがある。それぞれ非破壊型パルスマグネット、破壊型磁場発生手法と呼ばれ、本研究では精密な測定のために前者を、超強磁場領域の物性探索のために後者を用いた。それぞれについて以下で説明する。

#### 4.1.1 非破壊型パルスマグネット

金道式マグネットは代表的な非破壊型パルスマグネットである [54]。マグネットの線材として銅銀線 (CuAg, 6-24wt%Ag) を採用し、外側からマルエージング鋼からなる補強リングを取り付けることで磁気応力を抑え込んでいる。一般に材料の強度と伝導性は相反する関係にあるが、銅銀線は引張強度が 840 MPa というステンレス並みの強度を持ちながら高い電気伝導性を有する、マグネット材料として最適な材料である。図 4.1 に典型的な金道式マグネットの内観および外観を示す。今回の測定で用いたマグネットはパルス幅 30 ms で、最大磁場はおよそ 52 T で使用した。磁場波形を図 4.2 に示す。磁場を発生させる際には液体窒素浴内で冷却を行う。これは銅銀線の電気伝導度と強度を高める、マグネット固定に用いたエポキシの熱劣化を防ぐといった目的がある。磁場発生毎にマグネットの冷却を行う必要があるため、パルス磁場を連続して発生することはできず、今回使用したマグネットでは 50 T 発生した際におよそ 50 分の待ち時間が必要になる。

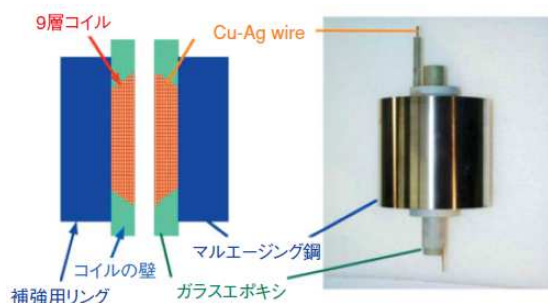


図 4.1 金道式マグネットの内観および外観の様子 [54]

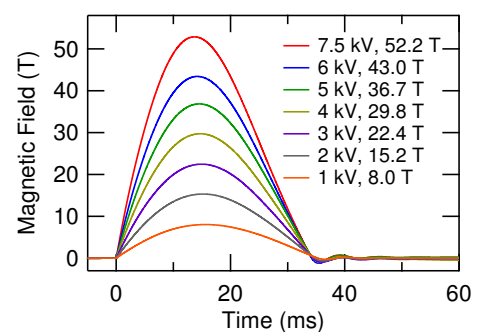


図 4.2 金道式マグネットによる磁場波形の様子

#### 4.1.2 破壊型磁場発生手法 一巻きコイル法

100 T を超える超強磁場を得るためには破壊型の磁場発生手法が一般的である。これはマグネットやサンプルの破壊を前提とした磁場発生手法であり、世界でも数ヶ所でしか行われていない、紛れもない極限環境実験である。著者の所属する東京大学物性研究所は一巻きコイル法、電磁濃縮法による磁場発生装置を保有しており、それぞれ 300 T, 730 T までの磁場発生を可能にする [55][56]。特に電磁濃縮法は室内実験で得られる磁場値として

は世界最強であり、日本が世界に誇る実験装置である。本研究では一巻きコイル法による磁場発生を行った。以下で磁場発生の原理を説明する。

磁気応力によるマグネットの破壊には、慣性力のために数十  $\mu\text{s}$  という有限の時間がかかる。従って、数  $\mu\text{s}$  の間に磁場発生および測定を完了することができれば、物性測定は可能となる。パルス磁場発生にかかる時間はコンデンサーの電気容量  $C$  と回路のインダクタンス  $L$  を用いておおよそ  $\sqrt{LC}$  に比例するため、パルス幅を短くするためには  $L$  と  $C$  を小さくすればよい。本手法では残留インダクタンスを極力減らした高速コンデンサーバンクにより、電気エネルギー  $(1/2)CV^2$  を電気容量  $C$  ではなく高い充電電圧  $V$  で稼いでいる。また一巻きのコイルを採用し、 $L$  を極力小さくするよって電流のパルス幅を  $10 \mu\text{s}$  以下に抑えている。磁場波形を図 4.3 に示す。最大  $50 \text{ kV}$  の充電で  $200 \text{ kJ}$  のエネルギーを蓄積し、内径  $10\phi$  の一巻きコイルを用いた際には、磁場のピークでおよそ  $180 \text{ T}$  の磁場を発生させることができる。低温環境を必要としないのであれば、より小さい内径のコイルを用いることで最大  $300 \text{ T}$  の磁場を発生することも可能である。磁場発生前後のコイルおよび磁場発生中の X 線写真を図 4.4, 4.5 に示す。図 4.5 からわかるように、一巻きコイル法による破壊はコイルの外側にのみ起きる [57]。これはマクスウェル応力が磁束密度を下げる方向の力として働くことを反映している。

一巻きコイル法最大の強みはその簡便性と磁場発生の再現性の高さにある。コイルの破壊はサンプルホルダーの外側にのみ起こり、衝撃波による破壊が無視できる場合は、基本的にコイル以外の測定系は無傷で済むことが多い。従って同一の測定系で複数回測定を行うことが可能であり、準破壊的磁場発生手法とも呼ばれる。また磁場波形のばらつきは  $2\sim 3\%$  以内であり、再現精度の高い 2 回の磁場発生を行うことで誘導法を用いた磁化の測定も近年可能になりつつある [58]。

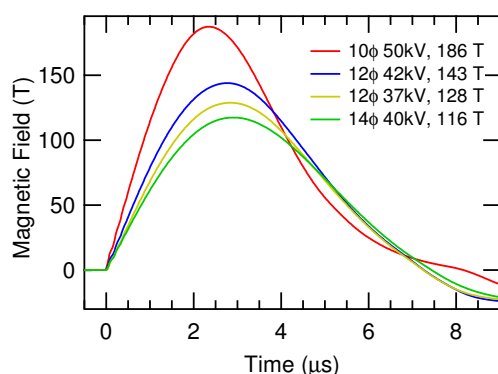


図 4.4 一巻きコイルの磁場発生前後の写真

図 4.3 一巻きコイル法による磁場波形

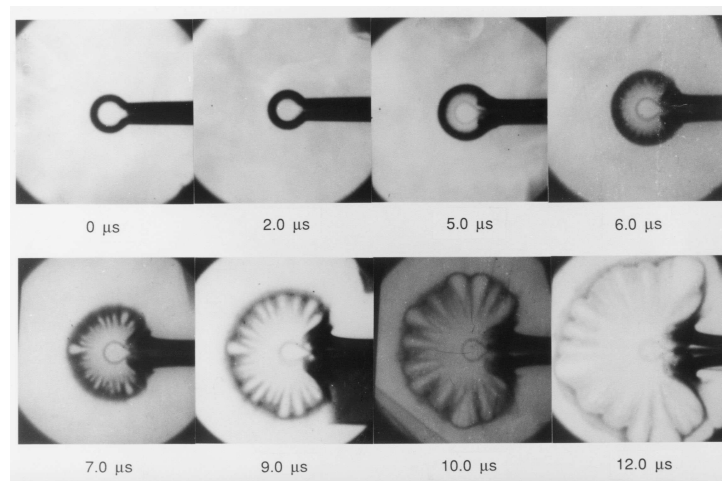


図 4.5 一巻きコイル法におけるコイル破壊の X 線写真 [57]

## 4.2 非破壊パルスマグネット測定系

### 4.2.1 磁気光吸収用プローブ

非破壊パルスマグネットを用いた磁気光学測定用プローブについて説明する。本プローブは試作段階のプロトタイプであり、今後改善の余地が多数あるが、最低限の吸収スペクトル測定は可能である。図 4.6 にプローブの模式図を示す。プローブはクライオスタットの液体 He 層に挿入されることを想定して作成してある。クライオスタットの内径が 12.4 mm であり、プローブ外管の外径は 10 mm である。プローブの外管はサンプルセルと液体 He を熱的に遮断するために存在する。サンプルセルの周りにはテグスを取り付けられ、プローブ外管との熱接触を低減している。プローブ内部は気体 He を 0.1~10 Pa の範囲で圧力を変えることで、熱流入量を調節する。それに加えサンプル周辺と酸素導入路に取り付けられた二つのヒーター線を用いて温度の調節を行う。プローブにはヒーター（計 4 本）に加え、温度測定用のワイヤー 4 本、磁場ピックアップコイル 2 本が **hirose** の 10pin コネクタに取り付けられている。温度測定は **Lake Shore** 社の **cernox** サーミスタを **PPMS**(**Quantum Design** 社) で温度校正して使用した。磁場ピックアップコイルは外径 8.0 mm の FRP に 2 周巻いたが、測定精度を高めるために巻き数は 10 周程度に増やすべきである。測定ワイヤーに加え、2 本の光ファイバーと酸素導入用チューブが取り付けられている。光ファイバーは入射光用にコア径 800  $\mu\text{m}$ 、透過光用にコア径 400  $\mu\text{m}$  のものを用いた。透過光用のファイバーが細いのは、最終的に分光器に入射する際にスリット幅として 200  $\mu\text{m}$  を想定しているためである。酸素導入チューブはプローブ上部では **SUS304** の薄肉パイプを用い、途中でカプトンチューブに切り替え、FRP 製のサンプルセルに繋ぎ込

んだ。途中でカプトンチューブを用いるのは金属と FRP の熱膨張率不整合を避けるためであり、温度がそれほど下がらないと想定されるプローブ中央付近で SUS304 とカプトンを STYCAST2850 で結合する。上部で SUS304 のパイプを用いたのは、機械強度的に有利であることと、ヒーターの熱をできるだけ均一に伝えるためである。カプトンと FRP 製のサンプルセルは同様に STYCAST2850 を用いて結合した。

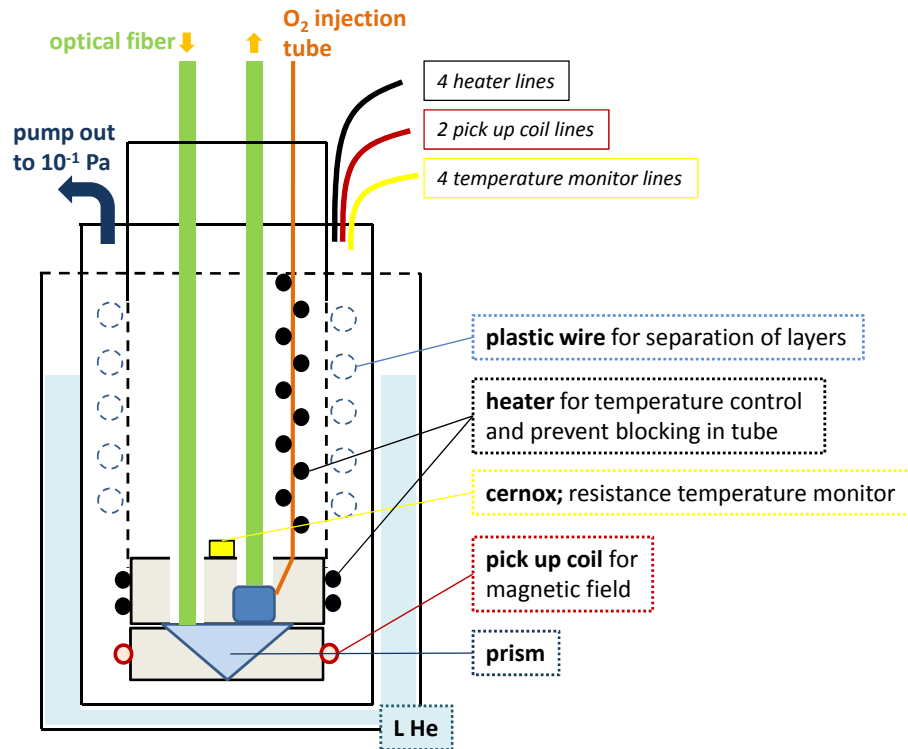


図 4.6 非破壊ロングパルスマグネットにおける固体・液体酸素磁気光学測定用プローブ プロトタイプ

サンプルセルの設計図を図 4.7, 4.8 に示す。また写真を図 4.9, 4.10 に示す。サンプルセルは FRP に切削した空間に石英のプリズムと石英窓で蓋をする形で作成される。FRP を構造材料として用いた理由は石英との熱膨張率不整合を防ぐためであり、結合には STYCAST1266 にガラス粉を混ぜ込んだものを使用した。また構造材料の FRP には特にガラスファイバーの比率が高いタイプを採用した。FRP の加工は自ら精密旋盤およびフライス盤を用いて行った。酸素導入用の流路は設計図に示していないが、図 4.9 の様に、サンプル空間斜め上方からチューブが挿入される形になっている。また図 4.8 下部に灰色で示すようなパーツを取り付けた。これはピックアップコイルをサンプル近傍に巻くためであり、サンプルセルがプローブ外管に接触するのを防ぐ、軸取りとしての役割も兼ねる。

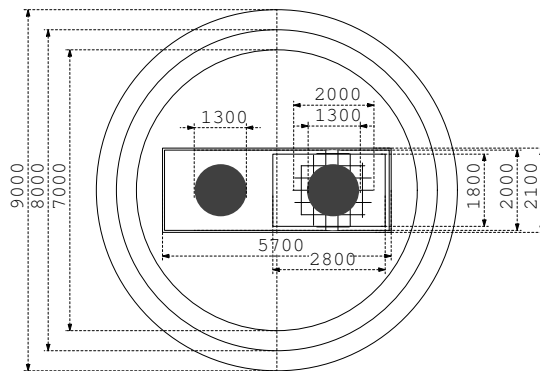


図 4.7 サンプルセル設計図上部

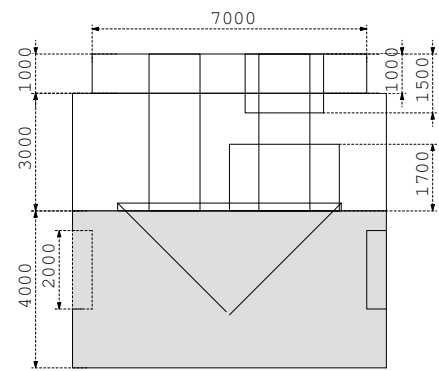


図 4.8 サンプルセル設計図側部

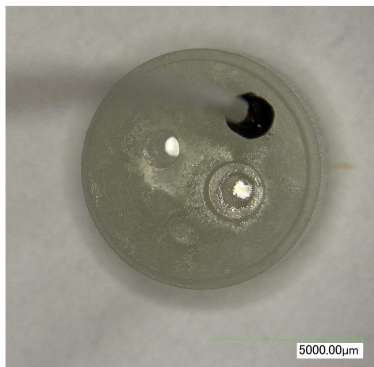


図 4.9 サンプルセル写真上部

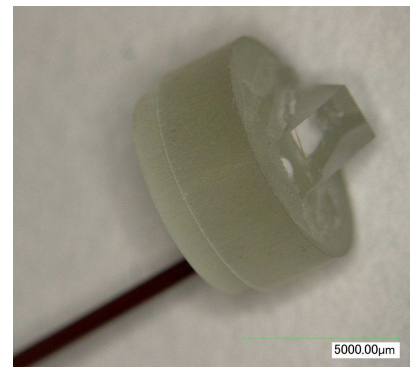


図 4.10 サンプルセル写真側部

## 4.2.2 CCD を用いた光学系

吸収スペクトルの測定には CCD を用いた測定系を採用した。検出器はローパーサイエンティフィック社の高感度冷却 CCD, Spec10-2KBUV である。検出器の冷却は液体窒素で行い、冷却温度は $-80^{\circ}\text{C}$  で使用した。CCD 素子数は波長方向 2048pixel, 縦方向 512pixel である。縦方向の pixel は積算して S/N を高めるために使用する。そのため分光器に入射する光はバンドルファイバーで縦長にしておく。この入射光とスリットの角度はわずかもずれると大幅に感度が減少し、また迷光が入り込む原因となるため可能な限り正確に 0 度にする必要がある。分光器は図 4.11 に示す、Princeton Instruments 社の Acton SP2300 を用いた。グレーティングは 1800 本/mm でブレイズ波長は 500 nm である。スリットは  $55\text{ }\mu\text{m}$  程度で測定した。

本測定システムを使用する上で注意しなければならないことは、分光器のシャッターシステムである。メカニカルシャッターがデフォルトで搭載されているが、ms レンジの測



定を想定していないために、オープンタイミングが  $\pm 50$  ms 程度前後する可能性がある。従って、別口でシャッターシステムを追加して使用する必要がある。本研究では図 4.12 に示す、Vincent Associates 社の高速メカニカルシャッター UNIBLITS (model:LS2T2-NL) を用いた。5 ms のオープニングナルを入力した際の挙動を図 4.13 に示す。遅れ時間やオープンタイミングの再現性は ms レンジでは非常に高いことを確認した。図 4.13 からわかるように開口時間は完全な長方形ではないため、台形で重み付け積分することで近似的に平均磁場などを計算する必要がある。これは平均磁場にはあまり影響しないが、標準偏差には大きく影響する。以上をまとめた、CCD 測定系のタイミングチャートを図 4.14 に示す。



図 4.11 CCD ディテクターと Acton 分光器

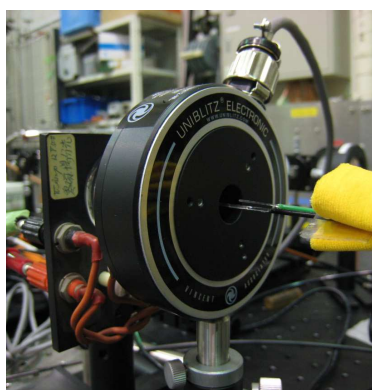


図 4.12 メカニカルシャッター UNIBLITS

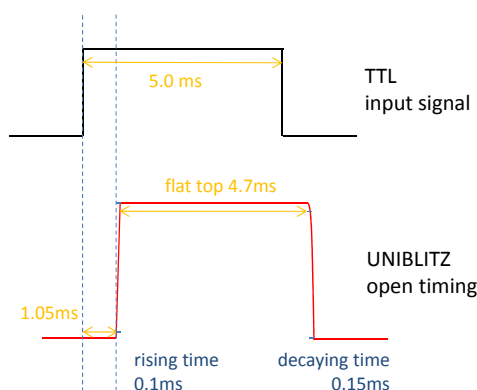


図 4.13 UNIBLITS の反応時間

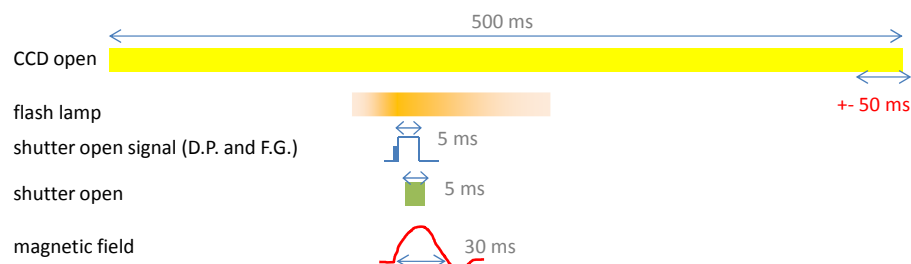


図 4.14 CCD を用いた測定系のタイミングチャート

### 4.2.3 光源

光源として Xe フラッシュランプとハロゲンランプを用いた。両者の写真を図 4.15-4.18 に示す。特に非破壊パルスマグネットで用いた Xe フラッシュランプはインダクタンスの調節が可能で、パルス幅を変更することができる。L1 が最もインダクタンスの大きい（パルス幅の長い）モードである。それぞれ Xe フラッシュランプは高強度な光源として、ハロゲンランプは発光輝線の少ない光源として用いた。酸素の二分子吸収遷移である RS(0-0), RS(0-1) 吸収帯近傍での両者の発光スペクトルを図 4.19, 4.20 に示す。強度が比較的近い測定結果を選択し示してある。いずれの波長領域でもハロゲンランプの方が構造が少ないことがわかる。



図 4.15 Xe フラッシュランプ



図 4.16 Xe フラッシュランプ電源

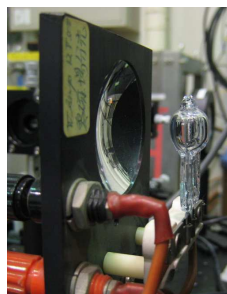


図 4.17 ハロゲンランプ



図 4.18 ハロゲンランプ電源

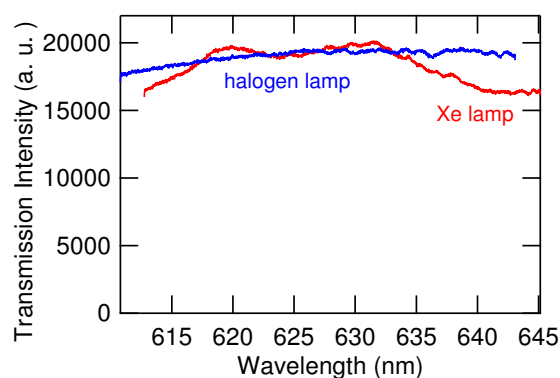


図 4.19 RS(0-0) 付近の Xe フラッシュランプとハロゲンランプの比較

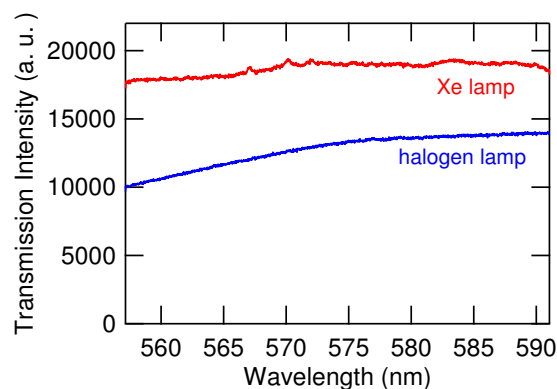


図 4.20 RS(0-1) 付近の Xe フラッシュランプとハロゲンランプの比較

### 4.3 一巻きコイル法測定系

一巻きコイル法を用いた固体酸素の磁気光吸収測定システムについて説明する。一巻きコイル法は数  $\mu\text{s}$  という非常に短い時間に、限られた狭い空間に超強磁場を発生する手法であり、測定には多くの制約が付きまとう。例えば磁場の時間変化が大きいため、表皮深さの浅い (電気伝導率の高い) 材料は基本的に使用することができない。これは磁場を遮蔽する効果や、遮蔽電流による発熱、材料破壊を防ぐためである。また限られた磁場発生空間に低温環境を実現し固体酸素を凝集させ、複数の物性パラメータを測定することは極めて困難である。その他、高電圧による異常放電や衝撃波による破壊、電磁波ノイズを防ぐ半経験的な技術が多数存在する。すべてについて触れることはできないが、以下で重要なノウハウに重きを置いて説明する。また測定系の概要図を図 4.21 に示す。



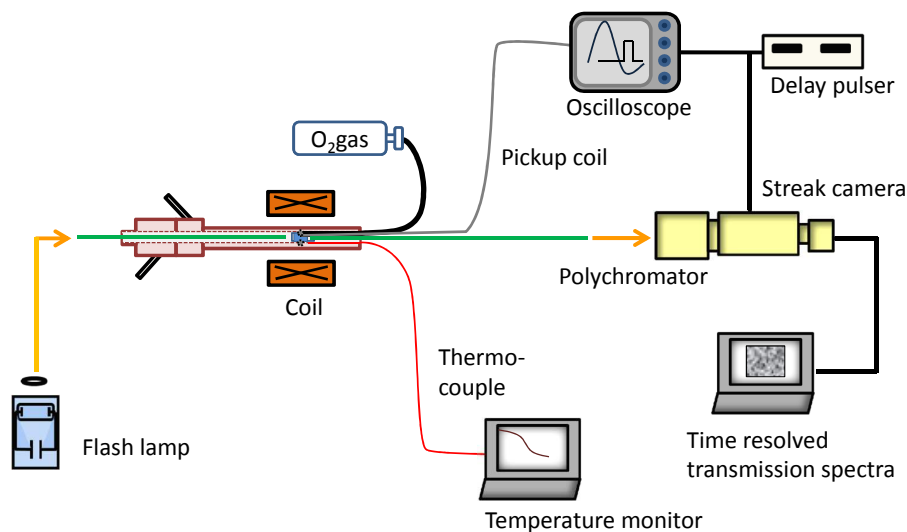


図 4.21 一巻きコイル法における磁気光学測定系概要図

### 4.3.1 サンプルセルの設計

固体酸素の測定セルは幾度もの改善を経て図 4.22 に示すような設計に落ち着いた。冷却は一巻きコイル用の光学測定用クライオスタットを用いた。図 4.23 にクライオスタットの外観を示す。これは茶ベークライトを構造材料として用いた、**He** フロー型の光学測定用クライオスタットで、物性研究所強磁場施設で古くから伝統的に使用されているものである [59]。液体ヘリウムは内層を通り、内管に配置されたサンプルを冷却した後、外層を通り回収される。茶ベークライトを用いるのは低温環境に強い複合材料であることに加え、質量が小さく衝撃波による破壊が起きにくい、といった利点があるためである。茶ベークライトの熱収縮率に近い低温用接着剤は限られるが、**LORD3170** エポキシ接着剤は比較的相性が良いことが経験的に分かっている。クライオスタットのタイプには標準型（図 4.23 下側）と小型（図 4.23 上側）の 2 種類があり、本研究では基本的に小型のタイプを使用した。磁場測定用のピックアップコイルにはマンガン線を用い、サンプル近くの内管に巻いた。マンガン線ははんだとの相性が良くないため、丁寧に表面研磨した後、**SUS** 用フラックスを用いて顕微鏡で表面を観察しながら良く濡らす。その後、接触表面積を稼ぐために銅線に螺旋状に巻きつけた後、はんだで接合する。また図 4.24 のように、ピックアップコイル周囲に多層カーボンナノチューブを低温接着剤で希釈したものを塗布した。これはカーボンナノチューブの高い熱伝導性、黒体放射率を利用して、固体酸素サンプル周辺の温度を均一にする、迷光を防ぐといった狙いがある。定量的に効果があるかどうかは確かめていないが、この方式を採用してからは迷光が入ったことは無く、また温

度の安定性も向上した。カーボンナノチューブは電気的には半導体であり、希釈して用いられれば磁場を遮蔽する問題もない。

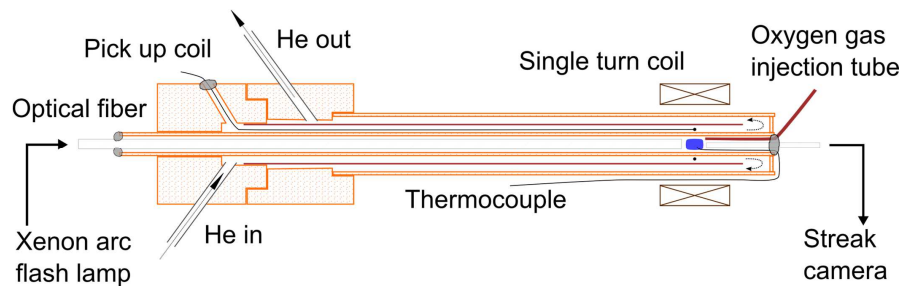


図 4.22 クライオスタットとサンプルセルの概略図 [60]

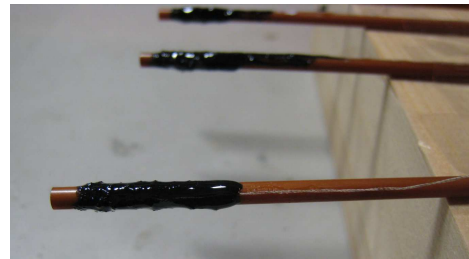


図 4.23 ベークライト製クライオスタットの外観 図 4.24 カーボンナノチューブを塗布した様子

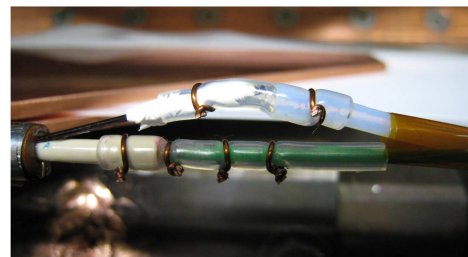


図 4.25 PEEK 製スペーサーの外観 図 4.26 シリコンチューブによる酸素導入路の結合

固体酸素のサンプル空間はクライオスタット内管内に光ファイバーで蓋をする形で形成される。内管の内径は後述するが、固体酸素の爆発・発光現象を防ぐために経験的に  $2.3\phi$  以下にしてある。光ファイバーはサンプル入射光側に FUJIKURA 社の大口径光ファイバー S.2000/2100 を用いた。これは入射する光量を面積で稼ぎ、固体酸素サンプルの散乱による光の損失を軽減するためである。これによって従来のコア径  $800\mu\text{m}$  の光ファイバーに比べ、 $(2000/800)^2 = 6.25$  倍近い光信号強度を得ることができる。透過光側からは、カプトン製の酸素ガス導入チューブ、コア径  $400\mu\text{m}$  クラッド径  $500\mu\text{m}$  の透過

光用光ファイバー、温度測定用の  $\text{AuFe}$  ークロメル熱電対もしくは  $\text{RuO}_2$  サーミスタを、PEEK（日本ポリペンコ社）製のスペーサーと共に STYCAST1266 で接着した。PEEK とはポリエーテルエーテルケトンの略称で、エンジニアプラスチックの一種である。低温・高温環境に強く、また粘り気が強いので薄肉の加工が可能である。スペーサーは広い接合空間を埋めるためのもので、図 4.25 のように酸素導入路を塞がないよう、切込みが入れている。ファイバーとクライオスタットの空間は図 4.26 のように真空グリスを塗布したシリコンチューブによって真空を止めた。これは以前にエポキシ接着剤によって行っていた工程を簡便化したものである。ロータリーポンプの真空領域では、ガスリークは存在しないことを確かめた。サンプル長はおよそ 1~2 mm 程度である。導入する酸素ガスは純度 99.999%（Japan Fine Products 社）の物を用い、サンプル空間を 5 回程度置換して凝集させている。温度測定用の  $\text{RuO}_2$  サーミスタは PPMS(Quantum Design 社) で温度校正したものを使用した。このサンプルセル設計の優れている点を下記に述べる。

- 光ファイバーとサンプルの間に無駄な空間が無いので、光の損失が最小限に収まる
- 大口径光ファイバーの採用により、入射光の絶対量を面積で稼ぐことができる
- 透過光用光ファイバーの挿入深さを調節することで、サンプル長を自由に変更できる
- 冷却が酸素ガス導入方向と反対から行われるため、導入チューブが固化した酸素によってブロックする心配がない
- 温度測定をサンプル内部で行うため、熱分布に由来する温度誤差が小さい
- クライオスタットとサンプルの接触面積を大きく取ることができ、高効率な冷却が期待できる
- STYCAST1266 による接着部位の温度が 100 K 以下という低温にならないため、熱膨張率不整合による破壊が起きにくい
- 測定後、再度実験準備する際に、透過光側の光ファイバーと酸素ガス導入チューブのみ付け直せばよく簡便

以上のサンプルセルを含むクライオスタットは図 4.27 のようにプローブに取り付けられる。液体 He の導入のため、クライオスタットはビニールチューブにアピエゾン L グリースを塗布し、液体 He トランスファーチューブと結合する。クライオスタットは先端部を残してステンレス製のプロテクタによって保護される。クライオスタット先端部は黒ベークライト管に覆われ、内部はロータリーポンプによって 5~10 Pa 程度に減圧される。減圧は周囲環境からの熱流入および衝撃波によるサンプル領域の破壊を緩和するためを行う。最終的に一卷きコイルとプローブは図 4.28 のように取り付けられる。コイルは油圧プレスによりクランプされた後、上方からねじ式の固定具によって固定される。

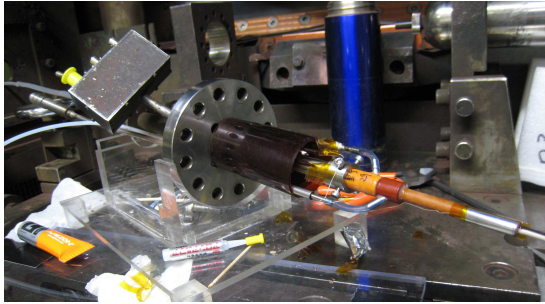


図 4.27 プローブに取り付けられたクライオスタット

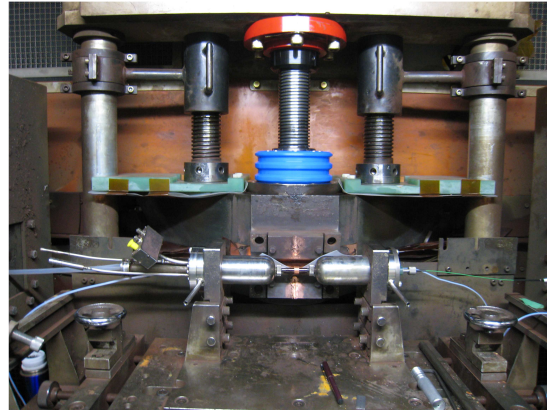


図 4.28 最終的に取り付けられた一巻きコイルの様子

### 4.3.2 光学系

入射光には日進電工工業株式会社の Xe ショートアークフラッシュランプ SA-300ES を用いた。ランプと電源の写真を図 4.29, 4.30 に示す。また酸素の二分子吸収遷移 RS(0-0), RS(0-1), BS 近傍の発光スペクトルを図 4.32-4.33 に示す。発光の微細構造は Xe の輝線スペクトルによって、ブロードな成分はプラズマ中の自由電子が原子によるクーロンポテンシャルによる加速・減速運動に伴う制動輻射によって生じる [61]。充電電圧を上げることで、発光のブロードな成分の割合が上昇し、特に短波長（高エネルギー）側の連続発光が強くなることがわかる。発光の微細構造は特に弱い吸収スペクトルを測定する際に、バックグラウンドの構造として残ってしまうため注意が必要である。充電電圧は 400 V、電気容量は 30 J/F 程度で使用した。フラッシュランプは図 4.34 のようにシールドボックス内に設置する。これはギャップスイッチから発せられる、強烈な電磁波ノイズによる異常発光を防ぐためである。同様に電源から入るノイズを防ぐためにトランスをシールドボックスの外部でかませ、シールド線を用いてボックス内にケーブルを導入する。



図 4.29 Xe フラッシュランプ



図 4.30 Xe フラッシュランプの電源

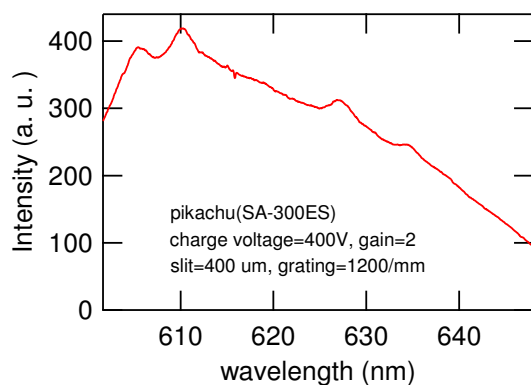


図 4.31 RS(0-0) 近傍の入射光スペクトル

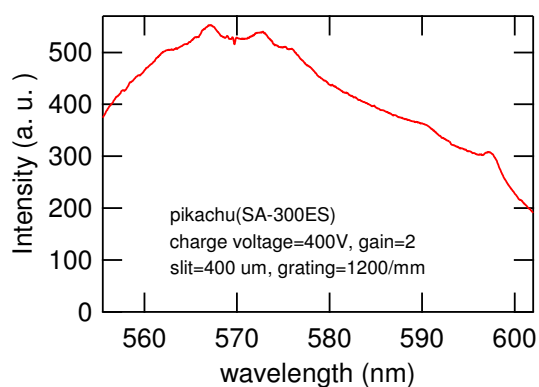


図 4.32 RS(0-1) 近傍の入射光スペクトル

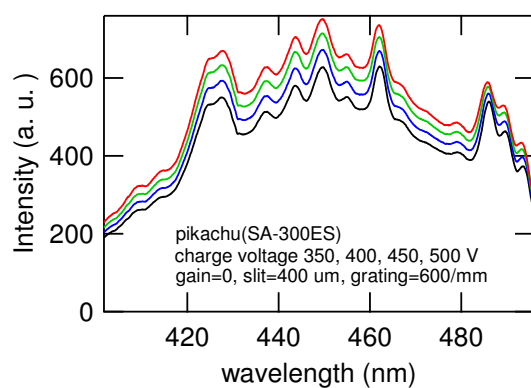


図 4.33 BS 近傍の入射光スペクトルの充電電圧依存性

光は両凸レンズで集光された後、大口径光ファイバーに導入され、サンプル空間を透過した後、透過光用の光ファイバーでストリークカメラまで伝送される。吸収スペクトル測



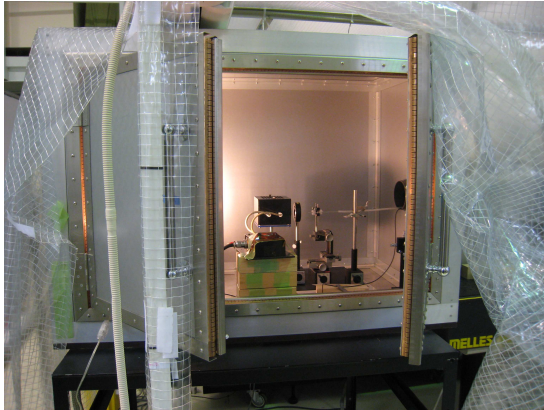


図 4.34 シールドボックスとフラッシュランプ



図 4.35 ストリークカメラ

定のために、サンプル空間に酸素を凝集する前の透過光スペクトルを参照光に用いた。ストリークカメラは図 4.35 で示す浜松ホトニクス社の C4187 を用いた。CCD は時間方向 1024pixel、波長方向 1280pixel であり、 $10\mu\text{s}$  の測定における時間分解能はおよそ  $10\text{ ns}$  である。分光器のスリットは  $400\mu\text{m}$ 、グレーティングは 300, 600, 1200 本/mm を測定目的に合わせて使用した。

ストリークカメラでは典型的には図 4.36 のような測定データが 2 次元プロットとして得られる。図 4.36 中央 ( $5\sim 5.5\mu\text{s}$ ) の縦線は CCD 劣化のために感度の異常が起きている領域である。これは吸収スペクトルを算出する際の割り算で相殺されるため、測定上の問題はない。波長方向は Ne の発光輝線を標準光源として一次関数によるフィッティングで較正する。時間方向はデフォルトの  $10.173\mu\text{s}$  を pixel 数で均等に分割した。磁場と 2 次元プロットのタイミングはマーカーシグナルで合わせる。これは外部のディレイパルサーから、磁場測定のアオシロスコブとストリーク管へ、同時に TTL シグナルを入力することでタイミングの整合を取る方法である。ただし、アオシロスコブへ送る信号はノイズによる測定機器の誤動作を防ぐため、EO (Electrical-Optical) 変換素子を用いて光信号として光ファイバーでアオシロスコブまで送った後、直前で OE (Optical-Electrical) に変換して検出する。ここでケーブル長および変換素子を含めた遅れ時間はおよそ  $0.2\mu\text{s}$  と実験的に見積もった。マーカーシグナルはストリーク画像を切り出すと図 4.37 のように観測される。ただし、白色光源ではマーカーの信号が曖昧なので、別の測定で単色光源を用いてマーカーの位置のみを調べるべきである。磁場と 2 次元画像のタイミングを合わせた後、アオシロスコブ上で  $10.173\mu\text{s}$  分の点数を 1024 点に内挿し、各 pixel における磁場値を算出する。本論文では磁場の行きと帰りに分け、各磁場における平均スペクトルを求めている。平均磁場は基本的に  $\pm 5\text{ T}$  を積算している。

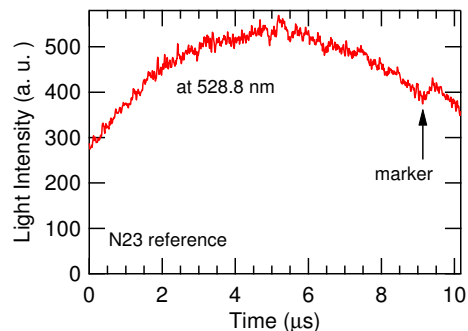
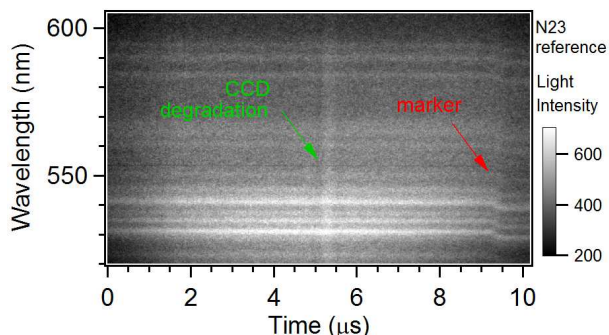


図 4.36 ストリークカメラ二次元画像とマーカー 図 4.37 528.8 nm における切り出しとマーカー

### 4.3.3 絶縁

一巻きコイル法は最大 50 kV という非常に高い充電電圧を扱うため、絶縁の処理には最大限の注意を払う必要がある。絶縁破壊による異常放電の原因として代表的な物が水の付着である。クライオスタットによる冷却の際、サンプルの周辺まで冷却されてしまうため、コイルに霜がついてしまうことがある。典型的な水による異常放電の様子を図 4.38, 4.39 に示す。比較のために図 4.40 に衝撃波による破壊の様子を示す。絶縁に使用したカプトンシート表面に銅が蒸着し、カプトン、黒ベークライト管ごと貫通している様子がわかる。放電は内部のクライオスタットまで貫通しており、その機械的な破壊は雷放電を彷彿とさせる。水による異常放電の発生を防ぐためには外部から窒素ガスを吹きかけ、常時水分を蒸発させる方法が有効である。ただし吹きかけが過剰になるとクライオスタット周りの熱勾配が大きくなり、外側から温度が上昇しサンプルの温度まで上昇してしまうために注意が必要である。逆に黒ベークライト周辺に液体窒素を吹きかけ、熱勾配を減らすことでサンプル温度を強制的に冷やすことが可能である。しかし絶縁の観点からは危険が増大するので注意が必要である。

加えて注意を払う必要があるのが、絶縁として使用するカプトンシートの取り扱いである。カプトンシートは鉛直方向には非常に高い絶縁性を有するが、高電圧下では沿面方向に非常に電気を通しやすい。そのため、図 4.41 のように金属のプロテクタからは離すようにし、ポリエチレンシートを用いてコイル側部の絶縁を強化する。

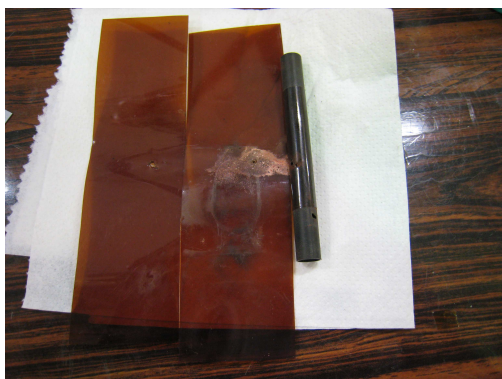


図 4.38 水の付着による異常放電 カプトンシート近傍



図 4.39 水の付着による異常放電 クライオスタット近傍



図 4.40 衝撃波による破壊の例

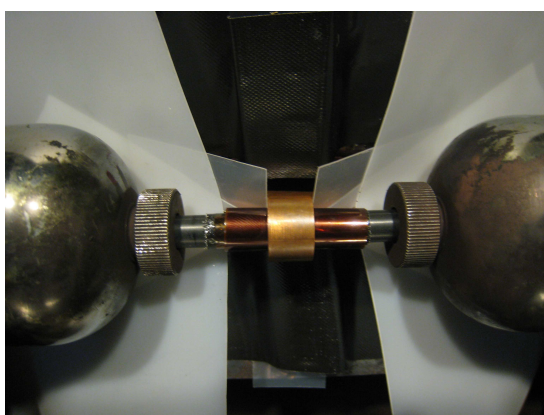


図 4.41 一巻きコイル周辺の絶縁シートの取り付け

また図 4.42, 4.43 のように、迷光を防ぐ方法としてスーパーインシュレーションシート



という、プラスチックフィルムにアルミ蒸着を行ったシートを用いたこともあったが、絶縁の観点から使用するのを中止した。これはアルミ蒸着膜が放電のイグナイタとして働く可能性を嫌ったためである。磁場発生後において放電のためにアルミ蒸着が飛んでいる様子がわかる。迷光対策をカーボンナノチューブ塗布に変更してからは異常放電は一度も起きていない。

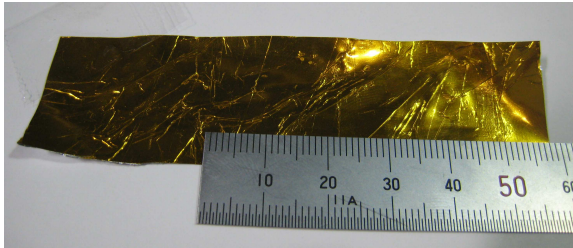


図 4.42 磁場発生前のスーパーインシュレーションシート



図 4.43 磁場発生後のスーパーインシュレーションシート

## 第 5 章

# 実験結果 非破壊ロングパルス マグネット

本章では液体および固体酸素の二分子吸収遷移の磁場効果に焦点を当て、考察していく。元来の目的である、固体酸素の磁場誘起新規相探索のための予備的な測定とも言える。しかし二分子吸収遷移はそれ自体複雑で、未だに不明な点がある。本研究では扱う磁場の高さを生かして、磁場効果の観点から液体および固体酸素の光学遷移に関する知見を深める。またその過程で、従来と異なる固体酸素  $\alpha$  相の出現と考えられる測定結果を得たので、それについても報告する。

### 5.1 液体酸素の吸収スペクトルの磁場依存性

液体酸素における RS(0-0), RS(0-1) 吸収帯に関して吸収スペクトルの磁場依存性を測定した。測定温度は 85, 80, 70, 60 K で、最大磁場は約 53 T である。

#### 5.1.1 測定上の問題と原因

測定は完全には成功しなかった。図 5.1 に典型的な失敗例を示す。測定によって吸収の無い波長領域の傾きが再現しないことがわかる。そのため参照光を用いて吸収スペクトルに変換した際に、一次関数で引ききれないバックグラウンド成分が残ってしまう。これは吸収の積分強度や重心位置を解析する際に無視できない誤差となる。

失敗の原因はサンプルセルに液体酸素が完全に溜まっていないためと考えている。その根拠は、発生磁場を大きくすると透過光強度が波長全域で倍以上に大きくなるためである。典型的な例を図 5.2 に示す。n1~n8 は測定の順序を示す。充電電圧を 0.5 kV から 1.5 kV まで上げると、透過光強度が上昇することがわかる。また n2 と n6 の違いが顕著

だが、回数を繰り返すと透過光強度が増加していく様子が見える。この測定データでは0 kV はほぼ同一だが、回数を繰り返すうちにゼロ磁場の強度も増加していくことがある。この現象は一度液体酸素が溜まった後、更に何度か気体酸素の置換を行うと改善することがある。

この効果は、(a) 磁場によって液体酸素が動いて、サンプルセルの隙間を綺麗に埋める、もしくは (b) 液体酸素の表面張力が磁場の影響で変化して [62][63]、液体の満ち方が変わったことが原因と推測している。すなわち、泡などの気液界面が磁場によって減ることで、反射・散乱の効果が抑制され透過光の増加に至ると考えている。図 5.3 に過去に報告された液体酸素の気液界面の磁場による変化を示す [62]。現在のサンプルセル設計では、石英窓とサンプルの間に空間があった場合、界面変化の効果が無視できないことがわかる。これを緩和するための新型サンプルセル設計を考案したので、図 5.4 に示す。この設計ではサンプル空間が石英窓ではなく、大口径光ファイバーとプリズムで蓋をされるような構造になっている。サンプルセル空間は可能な限り広く取り、溜まった液体酸素にファイバーが突き刺さるような状況を想定している。この設計ならば気液界面の変化は無視できるので、測定上のノイズを除去できる可能性が高い。

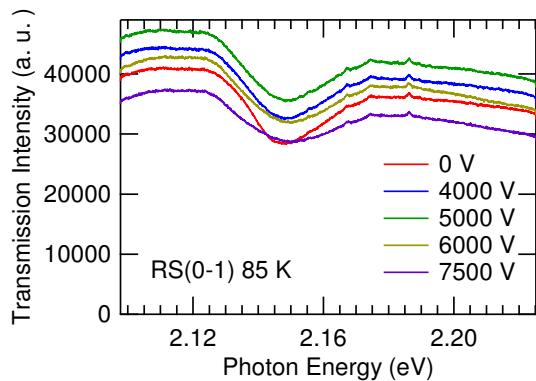


図 5.1 バックグラウンドが引ききれない時の測定データ

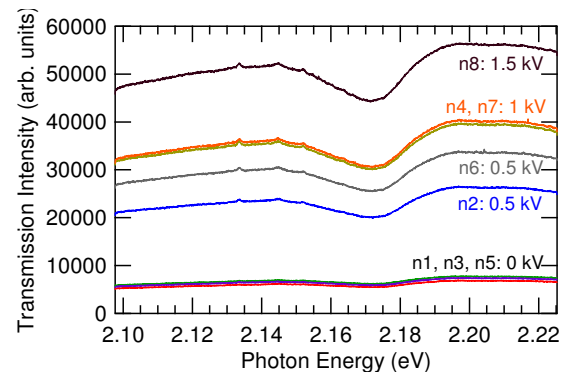


図 5.2 実験における液体酸素透過光強度の推移

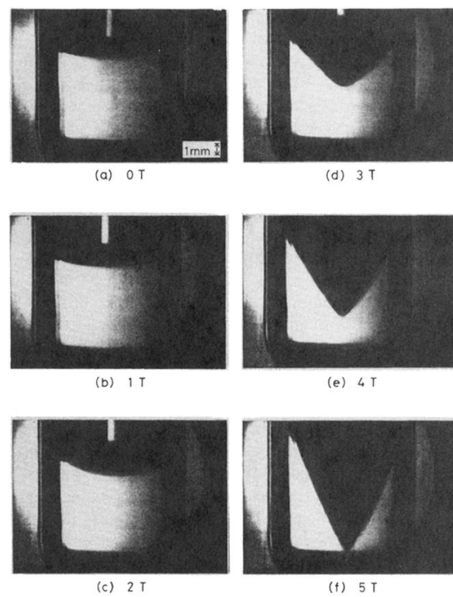
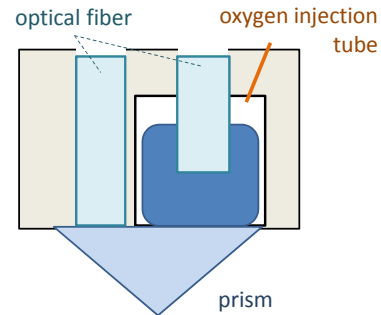
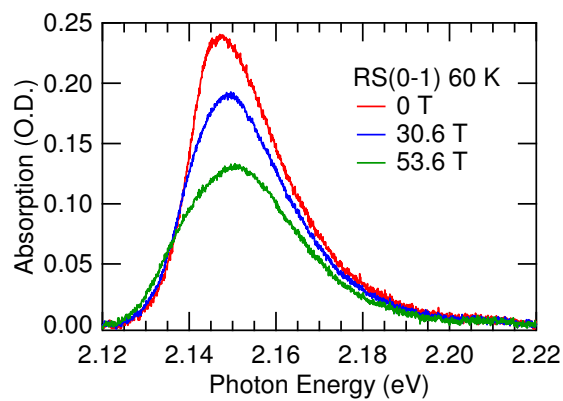
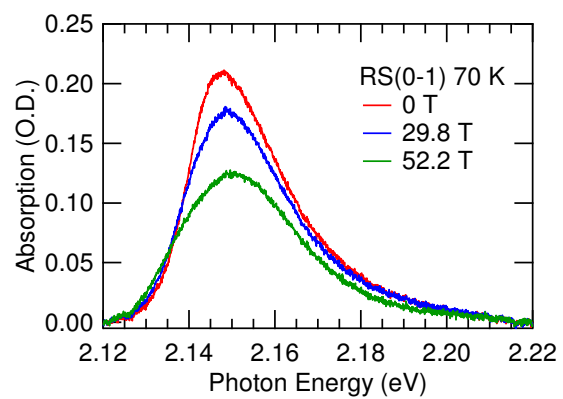


図 5.3 酸素気液界面の磁場による変化 [62]

図 5.4 非破壊ロングパルスマグ  
ネットプローブ用の新型サンプ  
セル設計

### 5.1.2 測定結果

以上の問題を踏まえた上で測定結果を示す。バックグラウンドの問題は特に吸収の積分強度を算出する際に大きな誤差を生むが、吸収スペクトルのシフトや分裂の効果には比較的影響しない。以下の図 5.5-5.9 で RS(0-0) と RS(0-1) の吸収ピークに関して磁場によるスペクトルの変化を示す。RS(0-1) 85 K, RS(0-0) 60 K, RS(0-0) 85 K のデータが 2 つずつあるが、それぞれ前者が Xe フラッシュランプによる測定、後者がハロゲンランプによる測定結果である。

図 5.5 液体酸素 60 K における RS(0-1)  
ピークの磁場変化図 5.6 液体酸素 70 K における RS(0-1)  
ピークの磁場変化

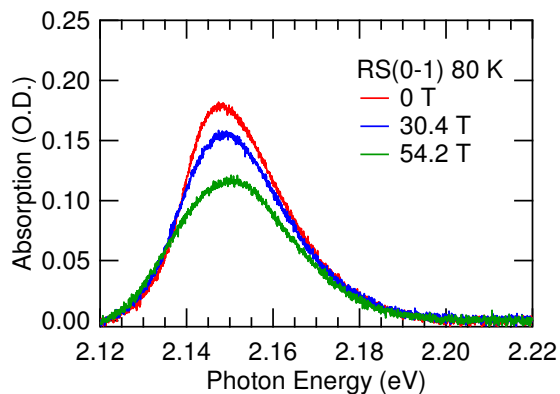


図 5.7 液体酸素 80 K における RS(0-1) ピークの磁場変化

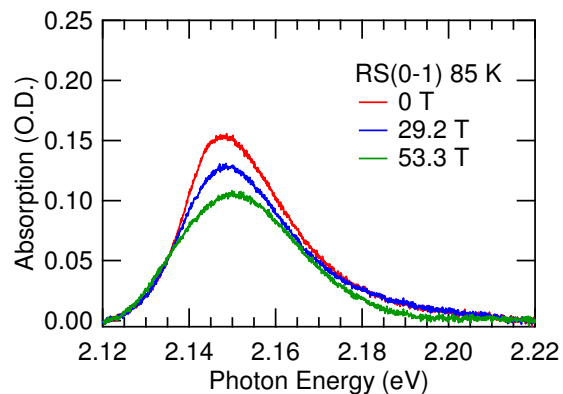


図 5.8 液体酸素 85 K における RS(0-1) ピークの磁場変化 1

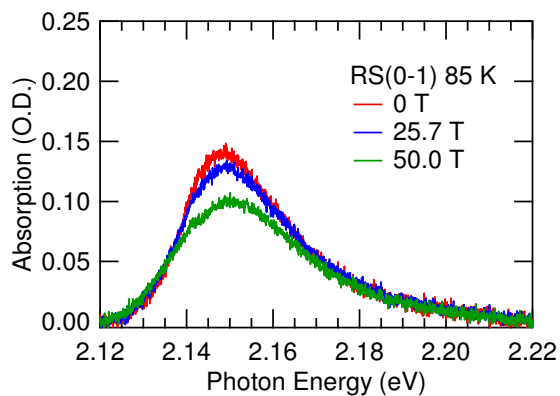


図 5.9 液体酸素 85 K における RS(0-1) ピークの磁場変化 2

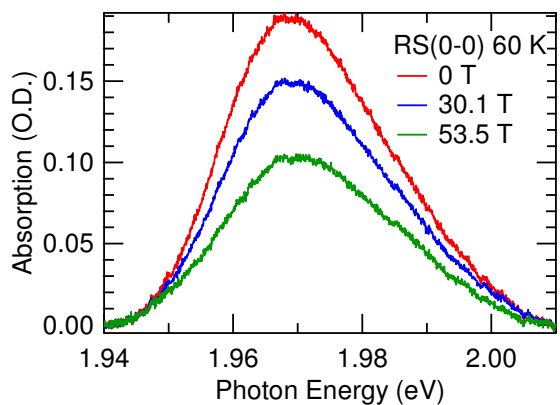


図 5.10 液体酸素 60 K における RS(0-0) ピークの磁場変化 1

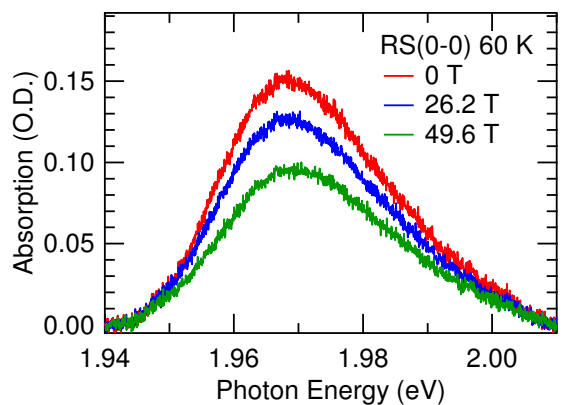


図 5.11 液体酸素 60 K における RS(0-0) ピークの磁場変化 2

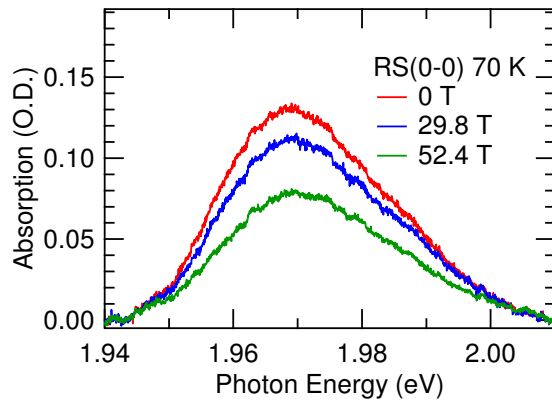


図 5.12 液体酸素 70 K における RS(0-0) ピークの磁場変化

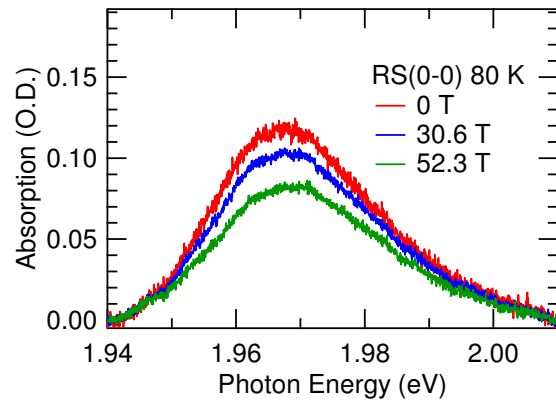


図 5.13 液体酸素 80 K における RS(0-0) ピークの磁場変化

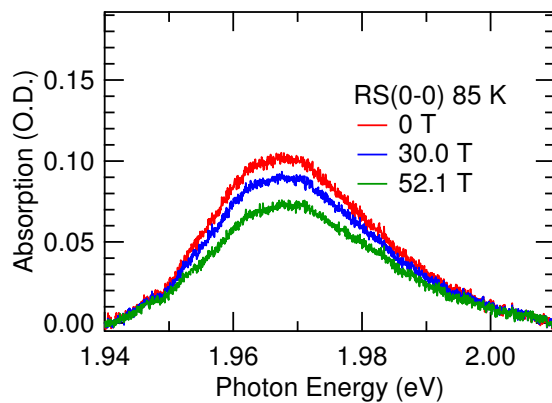


図 5.14 液体酸素 85 K における RS(0-0) ピークの磁場変化 1

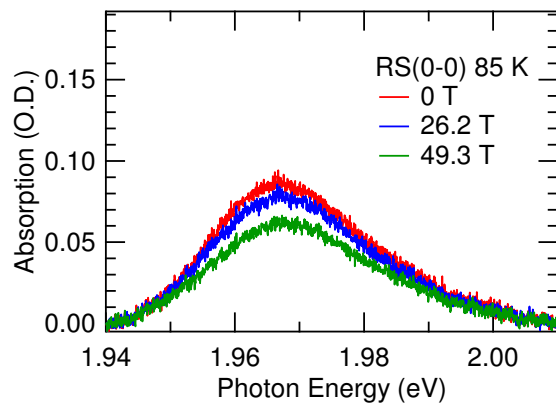


図 5.15 液体酸素 85 K における RS(0-0) ピークの磁場変化 2

いずれの条件においても吸収強度が磁場によって減少していることがわかる。次に磁場による形状変化について見てみる。図 5.16-5.26 にそれぞれのデータでゼロ磁場のピーク値と最大磁場のピーク値で規格化したものを示す。規格化は定数倍によって行い、その値は各グラフに記してある。RS(0-1) と RS(0-0) のデータを比較してみると、RS(0-1) の方は吸収ピーク幅が広がっているのに対し、RS(0-0) は形状変化していないように見える。この挙動の違いについては後に考察することにして、RS(0-1) についてのみ形状変化の解析を行うことにする。吸収積分強度の変化は両方について行う。

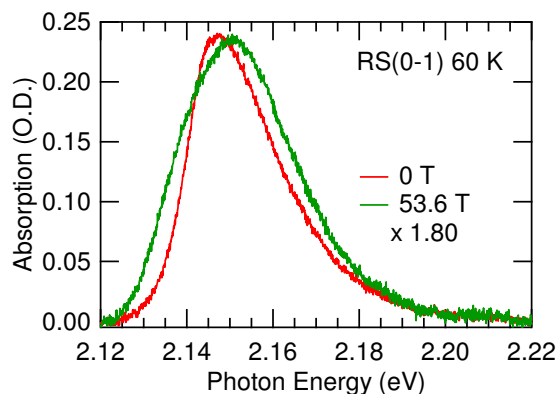


図 5.16 液体酸素 60 K における RS(0-1) ピークの磁場変化と形状比較

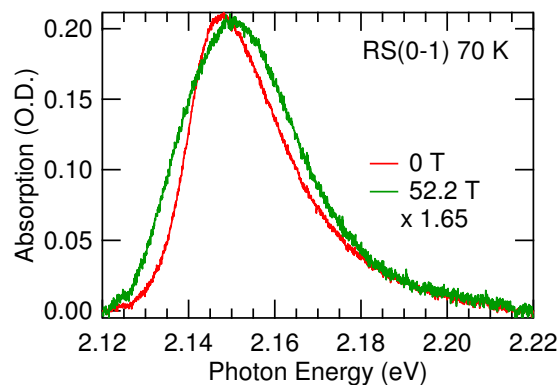


図 5.17 液体酸素 70 K における RS(0-1) ピークの磁場変化と形状比較

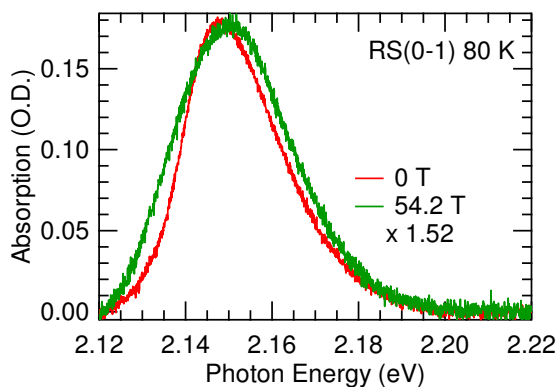


図 5.18 液体酸素 80 K における RS(0-1) ピークの磁場変化と形状比較

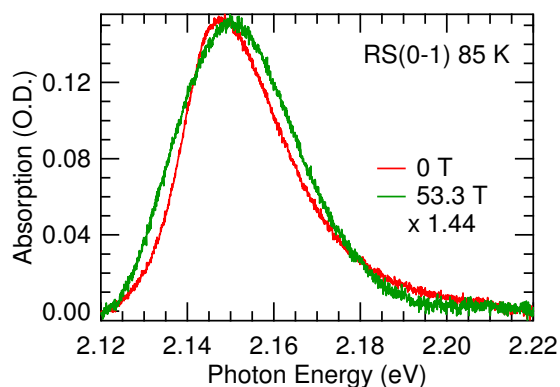


図 5.19 液体酸素 85 K における RS(0-1) ピークの磁場変化と形状比較 1

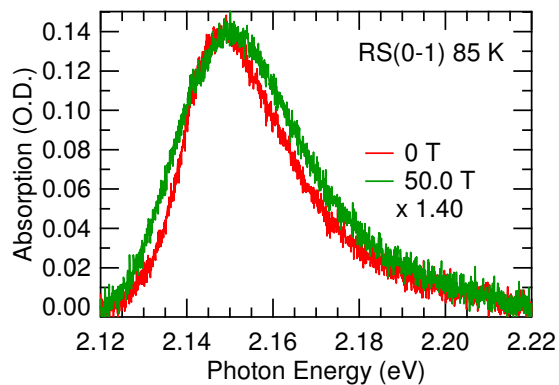


図 5.20 液体酸素 85 K における RS(0-1) ピークの磁場変化と形状比較 2

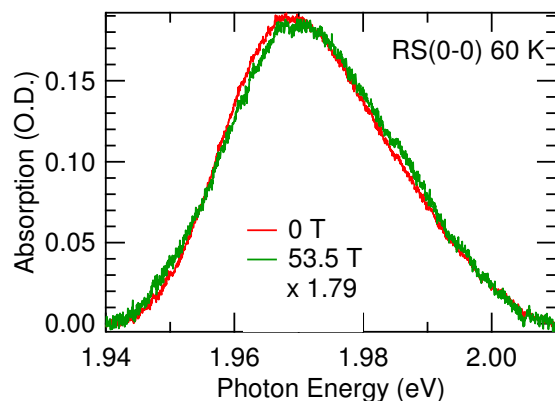


図 5.21 液体酸素 60 K における RS(0-0) ピークの磁場変化と形状比較 1

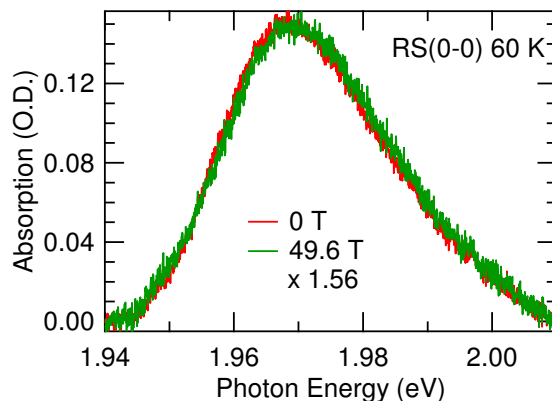


図 5.22 液体酸素 60 K における RS(0-0) ピークの磁場変化と形状比較 2

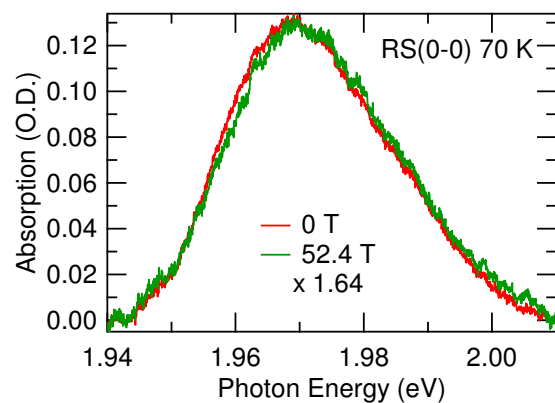


図 5.23 液体酸素 70 K における RS(0-0) ピークの磁場変化と形状比較

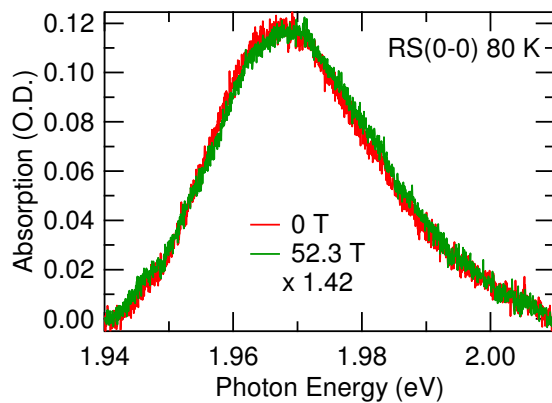


図 5.24 液体酸素 80 K における RS(0-0) ピークの磁場変化と形状比較

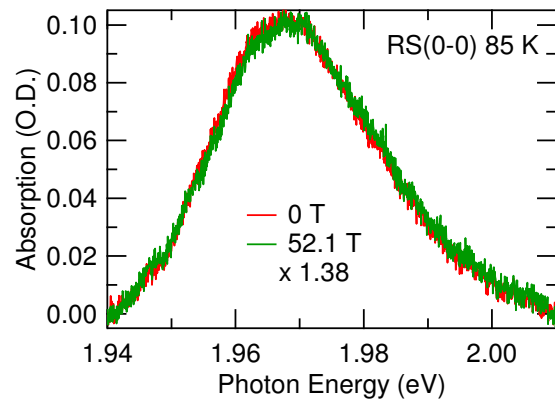


図 5.25 液体酸素 85 K における RS(0-0) ピークの磁場変化と形状比較 1

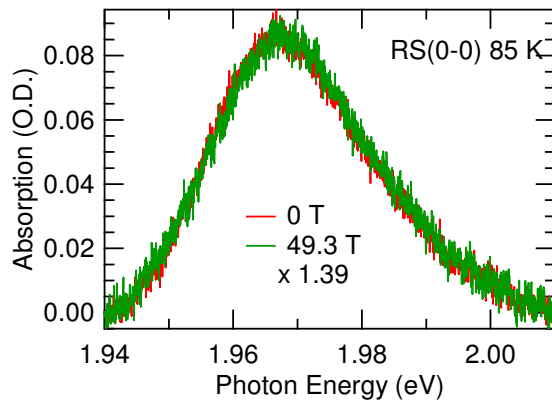


図 5.26 液体酸素 85 K における RS(0-0) ピークの磁場変化と形状比較 2



### 5.1.3 RS(0-1) 吸収スペクトルの磁場による形状変化

形状変化の起源は第3章で述べたように、酸素分子ペアの軌道ゼーマン効果であると考えている。酸素分子ペアの電子状態  $^1\Delta_g$   $^1\Delta_g$  は分子軸方向を量子化軸にとると  $L_z = +4, 0, -4$  という軌道縮退状態が磁場によって解かれるために吸収スペクトルの分裂として観測される。ここで  $^1\Delta_g$  は  $L_z = +2, -2$  に対応するので、二つの酸素分子を取り出す過程を考えると、 $L_z = +4, 0, 0, -4$  という4つのパターンが考えられる。したがって、単純に考えれば吸収スペクトルへの寄与は  $L_z = +4, 0, -4$  の比がそれぞれ 1:2:1 と予想される。

ここでさらに注意したいのが  $L_z = +4, -4$  への実効的な軌道ゼーマン効果の大きさである。酸素分子の軌道磁気モーメントは分子軸に固定されているために、軌道ゼーマン効果は磁場と分子軸との内積で表現されるような形で観測されるはずである。先行研究 [49] においてこの効果は一切考慮されていない。特に液体酸素では分子軸は完全にランダムに配向していると考えられ、磁場による分裂を考える際には分子配向の分布を考えた上で考察する必要があると考えられる。

分子配向を考慮した考察を行う上で、乱雑な配向をしたカーボンナノチューブへの磁場効果を参考にした [64]。図 5.27 のように  $z$  軸（外部磁場方向）とのなす角を  $\theta$ 、 $x$ - $y$  平面に射影した成分の回転角を  $\phi$  と定義する。酸素分子励起状態  $^1\Delta_g$  の軌道角運動量  $L$  は分子軸方向を向いている。 $\theta$  を固定した際に  $\phi$  は軌道ゼーマン効果に寄与しないため、実効磁場を考える上で考慮する必要がない。従って各々の  $\phi$  に対して均等に  $\theta$  の効果を考えることができ、それらは  $\cos\theta$  で寄与する。

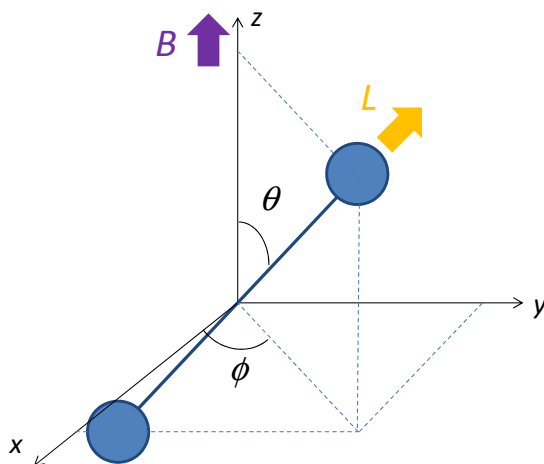


図 5.27 極座標上の酸素分子と磁場の関係

$\theta$  を 0 から  $\pi$  まで連続的に変化させ、その分裂をシミュレートしたものを図 5.28-5.33

に示す。本来の分裂幅は  $\cos\theta$  で連続的に変化するが、今回のシミュレーションでは 2000 個の分裂スペクトルを複製し、平均化することで近似的に示している。横軸は規格化した分裂幅であり、分裂幅は  $\theta = 0$  の時  $-1$ 、 $\theta = \pi$  の時  $+1$  に対応する。すなわち、 $-1$  から  $+1$  の間に  $\cos\theta$  で重み付けした 2000 個のスペクトルを生成し、それらの平均によって  $L_z = +4, -4$  に対応する分裂コンポーネントを再現する。ここで、 $\cos\theta: 0 \sim \pi/2$  が  $L_z = +4$  に、 $\cos\theta: \pi/2 \sim \pi$  が  $L_z = -4$  にそれぞれ対応するため、注意されたい。

各吸収スペクトルは積分値が 1 になるよう規格化してある。赤色は分裂する前の吸収スペクトルをガウス関数で表現している。青色は分裂コンポーネントである  $L_z = +4, -4$  の、 $\theta$  を 0 から  $\pi$  まで連続的に変化させたときの寄与を示している。緑色は赤色（面積 = 1,  $L_z = 0, 0$ ）と青色（面積 = 1,  $L_z = +4, -4$ ）の平均を取ったものであり、実際の測定で観測されるスペクトルに対応する。

元のガウス関数の半値半幅 (Half Width at Half Maximum, HWHM) を各グラフに示してある。半値半幅が分裂幅に対して大きい時（分裂幅が小さい時）はほとんど分裂の効果として観測されず、わずかに吸収ピークがブロードに見える程度である。半値半幅が分裂幅に対して小さい時（分裂幅が大きい時）は  $\cos\theta = -1, +1$  の付近にピーク構造が観測される。これは  $\cos\theta$  で分裂幅の重み付けを行った際、 $\cos\theta$  の変化率が小さい両端に分布が多くなることを反映している。ただし、どれだけ分裂幅が大きくなっても、理想的な分裂幅  $-1, +1$  より小さい分裂幅として観測されることがわかる。

液体酸素 RS(0-1) の場合、半値全幅 (Full Width at Half Maximum) は、 $\text{FWHM} \approx 30 \text{ meV}$  である。分裂幅は文献値から 50 T で  $\Delta\nu = 0.151 \times 50 = 7.55 \text{ meV}$  程度が想定される。従って HWHM が  $30/7.55/2 = 2.0$  よりも大きい時に対応し、分裂の効果はわずかにピーク幅が大きくなる効果として観測される。

ここからフィッティングによって液体酸素 RS(0-1) の本質的な分裂幅を見積もりたい。しかし、実際に  $\theta$  を 0 から  $\pi$  まで連続的に分布させフィッティングを行うことは解析上難しいため、実効分裂係数  $\lambda$  を導入することで簡略化した解析を行う。これは理想的には  $L_z = +4, -4$  のコンポーネントに関して、可能な限り多くのスペクトルを  $\cos\theta$  で分布させフィッティングすべきところを、2 つの分裂スペクトルのみを用いて簡易的にフィッティングするという意味である。観測された分裂幅と本質的な分裂幅の関係が、実効分裂係数  $\lambda$  によって一意に決まれば、簡易的な解析が可能になる。

図 5.34, 5.35 に解析の概要を示す。フィッティングは  $L_z = 0$  の固定コンポーネントと  $L_z = +4, -4$  の分裂コンポーネントに分けて行う。緑線は分裂コンポーネントの寄与のみを示している。ここで分裂コンポーネントを固定コンポーネント（赤線）の複製 2 個でフィッティングする。複製したものを水色、黄緑色で示し、その和を黒点線で示す。分裂

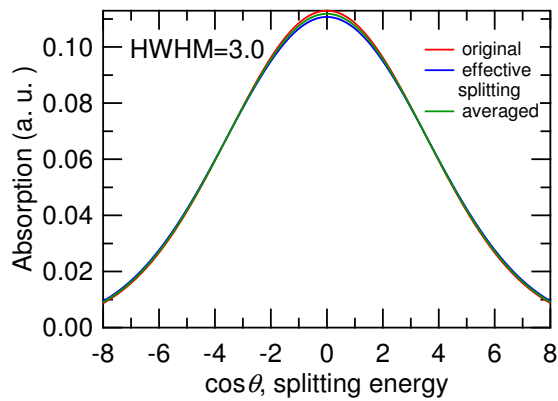


図 5.28 HWHM=3.0 の時のスペクトル分裂

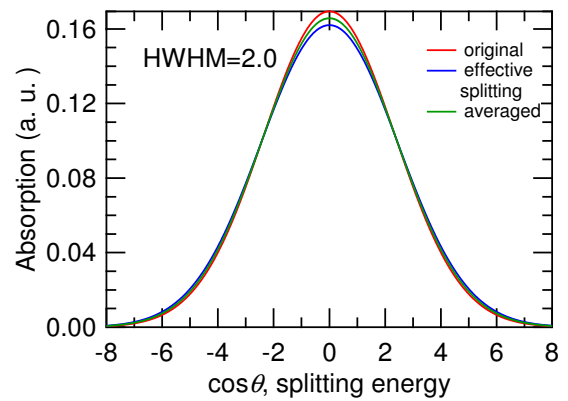


図 5.29 HWHM=2.0 の時のスペクトル分裂

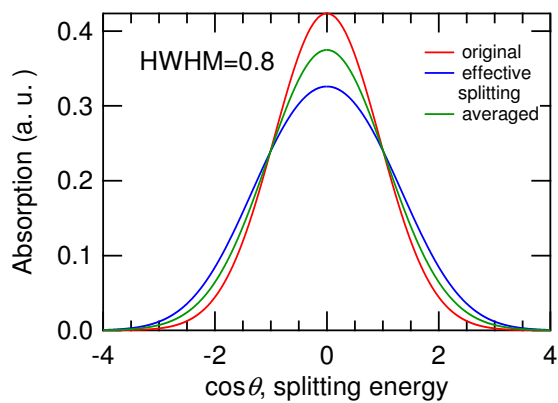


図 5.30 HWHM=0.8 の時のスペクトル分裂

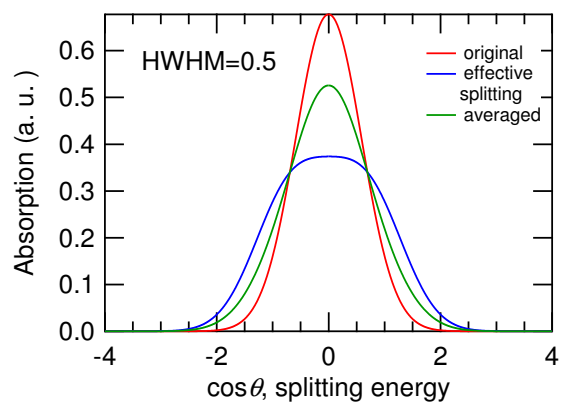


図 5.31 HWHM=0.5 の時のスペクトル分裂

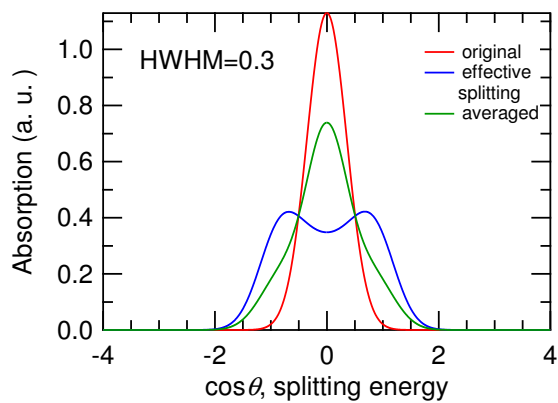


図 5.32 HWHM=0.3 の時のスペクトル分裂

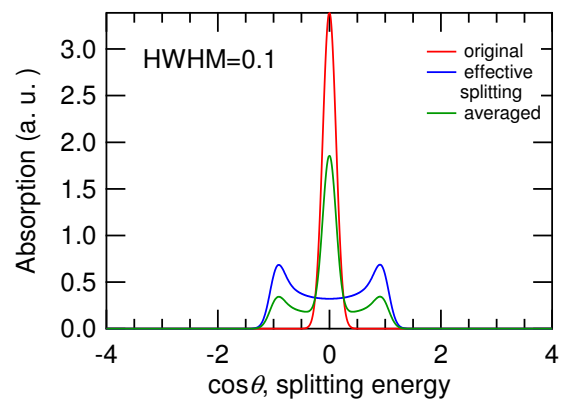


図 5.33 HWHM=0.1 の時のスペクトル分裂

は左右対称とし、観測の際の分裂幅  $\Delta\nu'$  を実効分裂係数  $\lambda$  を用いて

$$\Delta\nu' = \alpha'H = \lambda\Delta\nu = \lambda\alpha H, \quad (5.1)$$

として表現する。 $\Delta\nu$  は  $\theta = 0$  もしくは  $\pi$  の際の本質的な分裂幅である。このシミュレーションにおいては  $\Delta\nu = 1$  であるため、 $\Delta\nu'$  は実効分裂幅  $\lambda$  にそのまま対応する。図 5.34, 5.35 のように実効分裂係数  $\lambda$  は 1 よりも小さく観測される。**WHM = 0.5** 以下からフィッティングにおける誤差が大きくなり始め、2 つの分裂スペクトルの和による簡易的なフィッティングは不適当となる。

実効分裂係数  $\lambda$  を各半値半幅において見積もったものを図 5.36 に示す。半値半幅が 2 以上で  $\lambda$  はおよそ 0.705 程度で一定だが、半値半幅が 1 以下になると  $\lambda$  は急激に減少を始める。その後 **WHM = 0.3** 付近で発散し急激に増加して 1 に近づく。ただし **WHM = 0.5** 以下ではフィッティング誤差が大きいため、あくまで参考値として示してある。液体酸素で最大 50 T の場合、半値半幅は小さくても 2 に対応するため、今回の解析では  $\lambda = 0.705$  で一定として進める。

まず液体酸素 **RS(0-1)** のゼロ磁場におけるスペクトルをフィッティングしたい。スペクトルは左右非対称であり、ガウス関数やローレンツ関数といった初等関数でのフィッティングはできない。今回のフィッティングではまず非対称関数として **Fano** 関数を試みた [65]。Fano 関数は独立変数として  $x$ 、回帰係数としてピーク強度  $i$ 、ピーク幅  $g$ 、非対称定数  $a$ 、ピーク中心  $c$  を定義すると、

$$\text{Fano}(x, i, g, a, c) = i \times \frac{g + a(x - c)}{(x - c)^2 + g^2}, \quad (5.2)$$

のように表現される。関数形は下記のローレンツ関数と比較して非常に近く、非対称項として  $a$  の項を付加するのみである。

$$\text{Lorenz}(x, i, g, c) = i \times \frac{g}{(x - c)^2 + g^2}. \quad (5.3)$$

**Fano** 関数でフィッティングを試みたものを図 5.37 に示す。大まかな非対称性は再現できているものの、ピークの裾がうまくフィットできていないことがわかる。そこで再現性を高くするために **Fano** 関数の積でフィッティングを行った。関数を以下のように定義する。

$$\text{Fn1xFn2}(x, i, g1, g2, a1, a2, c1, c2) = i \times \frac{g1 + a1(x - c1)}{(x - c1)^2 + g1^2} \times \frac{g2 + a2(x - c2)}{(x - c2)^2 + g2^2}. \quad (5.4)$$

関数に物理的な意味は無いが、少ないフィッティングパラメータでスペクトル形状を解析的に再現するのに都合が良い。この関数を用いてフィッティングを行った結果を図 5.38 に示す。比較的精度良く、吸収スペクトル形状をフィッティングできている様子がわかる。

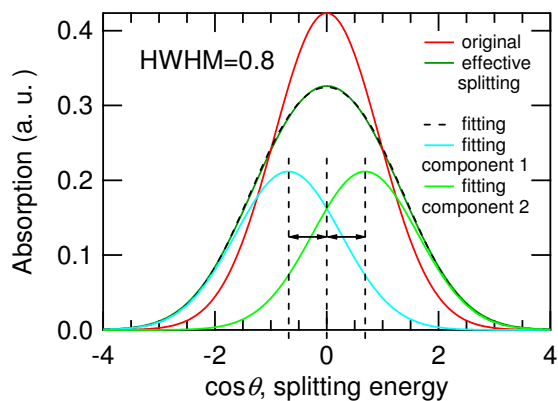


図 5.34 HWHM=0.8 の時の、実効的な分裂幅見積のフィッティング

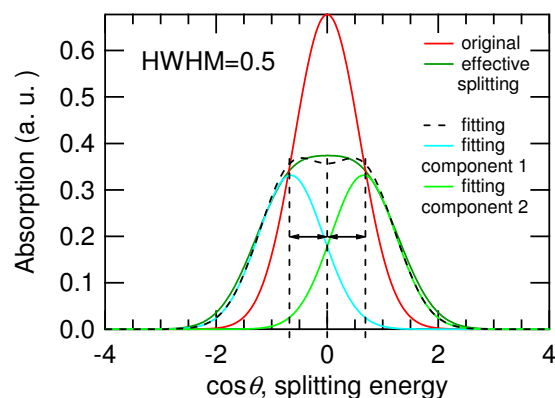


図 5.35 HWHM=0.5 の時の、実効的な分裂幅見積のフィッティング

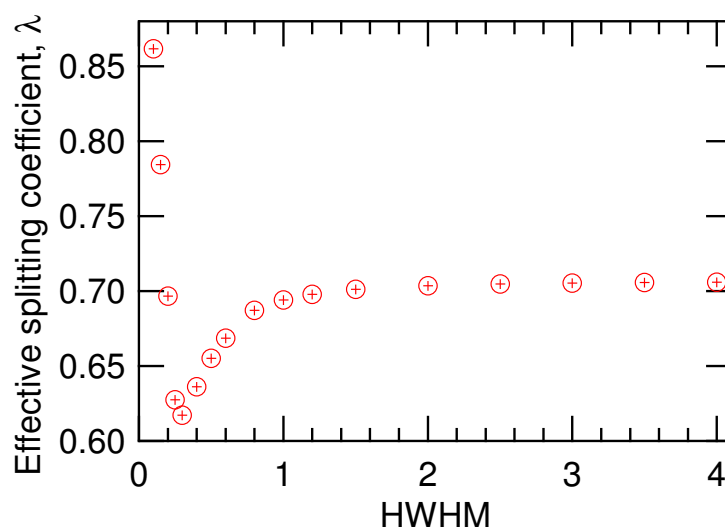


図 5.36 各半値半幅における実効分裂係数  $\lambda$

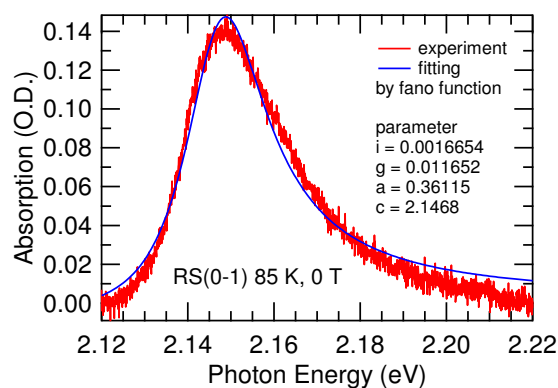


図 5.37 Fano 関数による液体酸素 85 K における RS(0-1) フィッティング

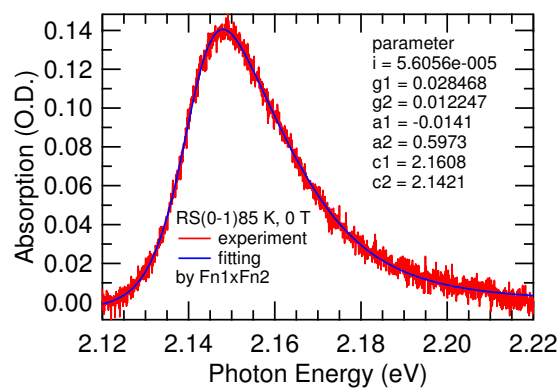


図 5.38 Fn1xFn2 による液体酸素 85 K における RS(0-1) フィッティング

この関数を先に述べたように 3 つのコンポーネントに分割してフィッティングを行う。関数の形状パラメータは全てゼロ磁場の値を使い、強度比、ピークシフト、ピーク実効分裂の 3 つをフィッティングパラメータとして解析を行った。ゼロ磁場のフィッティングと、各条件の最大磁場における磁場分裂効果のフィッティングを図 5.39-5.48 に示す。また各フィッティングで得られた  $RS(0-1)$  の分裂幅の磁場依存性を図 5.49 に示す。

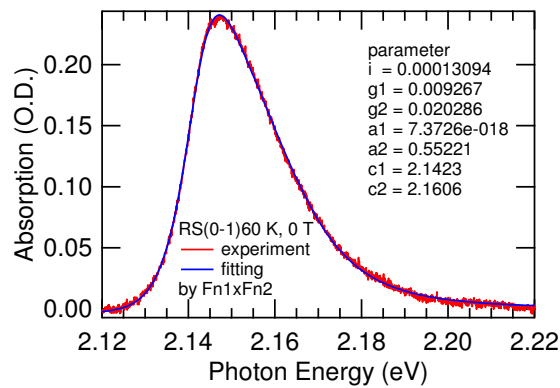


図 5.39 Fn1xFn2 による液体酸素 60 K における  $RS(0-1)$  フィッティング

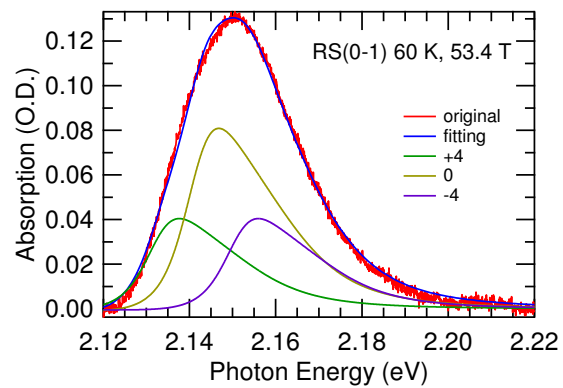


図 5.40 Fn1xFn2 による液体酸素 60 K における  $RS(0-1)$  の磁場分裂効果

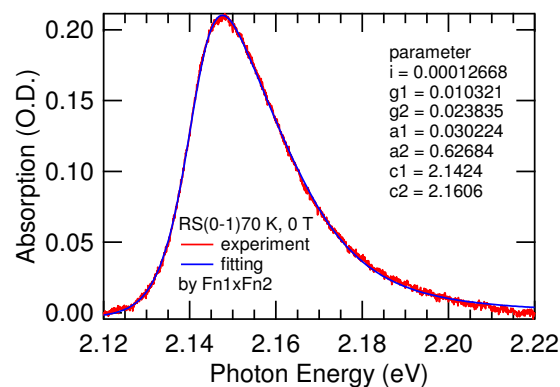


図 5.41 Fn1xFn2 による液体酸素 70 K における  $RS(0-1)$  フィッティング

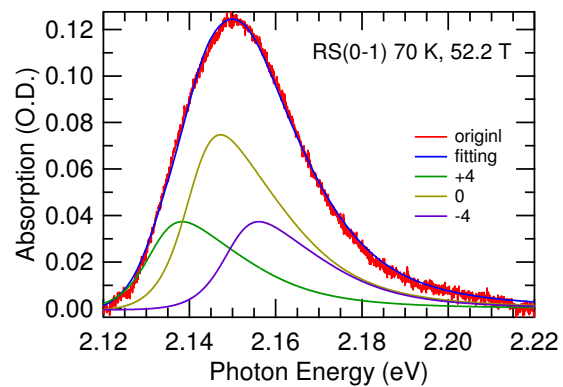


図 5.42 Fn1xFn2 による液体酸素 70 K における  $RS(0-1)$  の磁場分裂効果

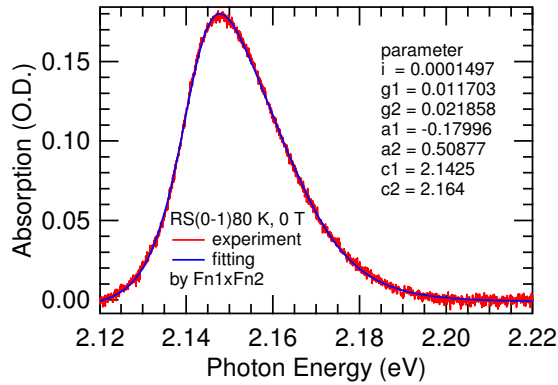


図 5.43 Fn1xFn2 による液体酸素 80 K における RS(0-1) フィッティング

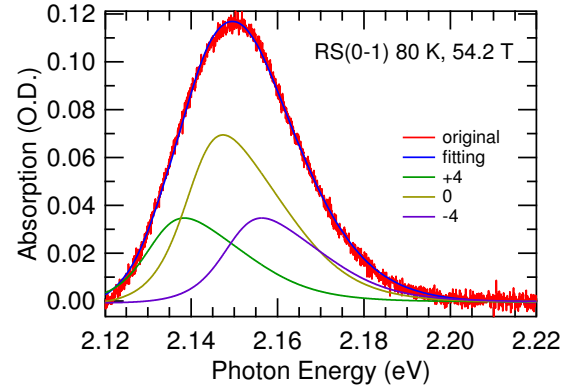


図 5.44 Fn1xFn2 による液体酸素 80 K における RS(0-1) の磁場分裂効果

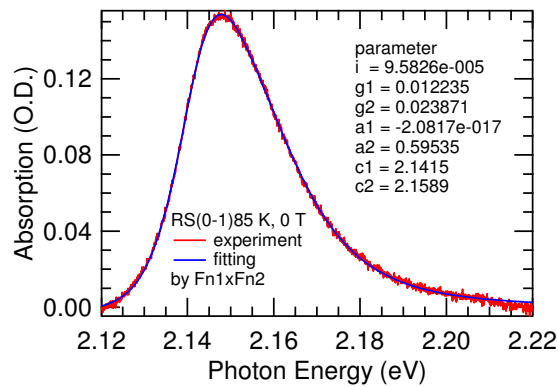


図 5.45 Fn1xFn2 による液体酸素 85 K における RS(0-1) フィッティング 1

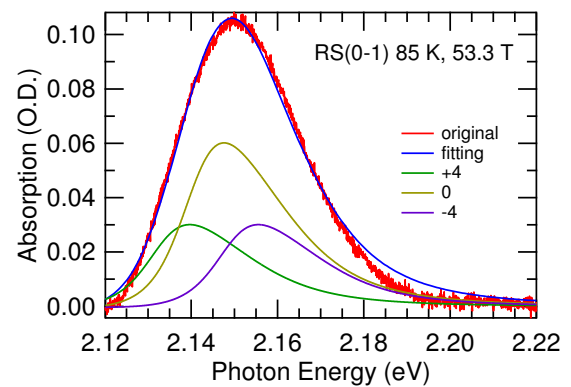


図 5.46 Fn1xFn2 による液体酸素 85 K における RS(0-1) の磁場分裂効果 1

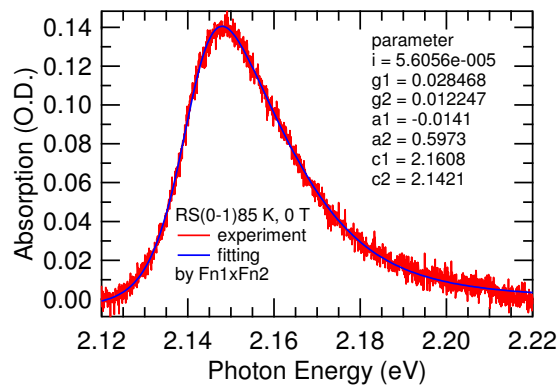


図 5.47 Fn1xFn2 による液体酸素 85 K における RS(0-1) フィッティング 2

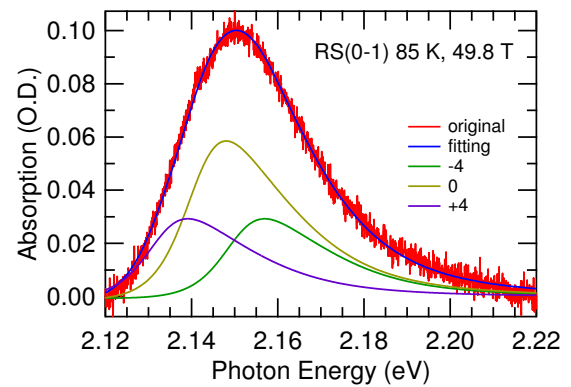


図 5.48 Fn1xFn2 による液体酸素 85 K における RS(0-1) の磁場分裂効果 2

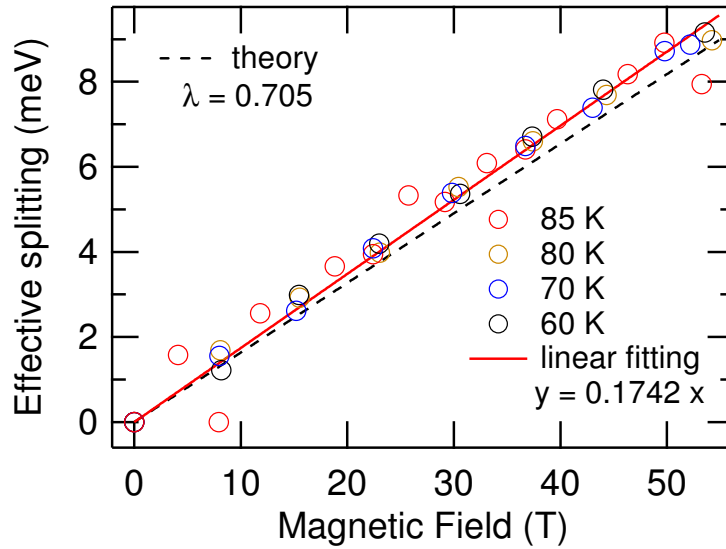


図 5.49 フィッティングによる分裂幅磁場依存性の見積もり

観測された吸収スペクトルの分裂は  $\alpha' = 0.174 \text{ meV/T}$  と見積もられた。これは過去の文献値  $0.151$  よりもわずかに大きい。ここに実効分裂係数  $\lambda$  の逆数をかけて、分子軸に平行もしくは反並行に磁場を印加した際の理想的な分裂を見積もると、 $\alpha = \alpha' / \lambda = 0.174 / 0.705 = 0.247 \text{ meV/T}$  となる。これは  $g = 1$  の時の理論値、 $\alpha = 0.232 \text{ meV/T}$  にかなり近い。図 5.49 には  $\lambda = 0.705$  の際の理論値を比較のため黒点線で示してある。全体的に理論値よりも大きく観測されているが、フィッティングの誤差範囲内といえる。また過去の文献値は  $\alpha$  相のシャープなゼロフォノン線から見積もった分裂幅であり、実効分裂係数  $\lambda$  が  $0.705$  より小さい値になっていると解釈すればコンシステントである。したがって、吸収スペクトルの分裂の効果は軌道ゼーマン効果と、ランダムな分子配向によっておおよそ理解することができる。

またフィッティングから得られた RS(0-1) のシフトを図 5.50 に示す。比較のため、RS(0-0) の重心位置解析から得られたシフトを図 5.51 に示す。重心位置の見積もりは以下の重み付け平均の式に基づいて行った。

$$w.c. = \frac{\sum_E A(E)E}{\sum_E A(E)}. \quad (5.5)$$

$w.c.$  は重心位置 (weighted center)、 $E$  は Photon Energy、 $A$  は各 Photon Energy における吸収強度である。いずれの結果においても、シフト量は大きくとも  $0.5 \text{ meV}$  程度であり、今回のフィッティングでは誤差範囲内といえる。一般的に二分子吸収遷移が低エネルギーシフトする理由として、膨張による反強磁性相互作用の減少が考えられる。液体酸素にお



いても磁場による膨張の効果が報告されているが [67]、もともと反強磁性秩序による内部磁場が存在しないために、低エネルギーシフトが観測されないと解釈することができる。しかしながら今回の測定精度では結論付けることはできないため、新型プローブの完成の後再度考察を行う予定である。

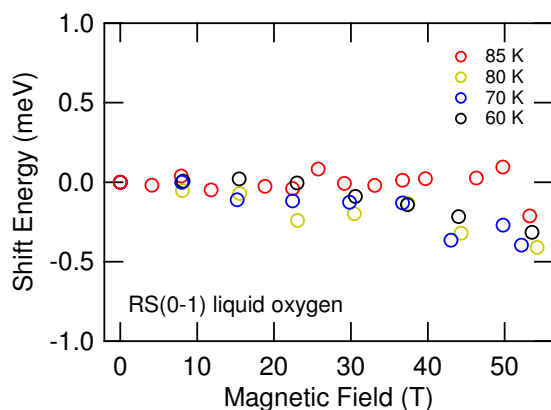


図 5.50 フィッティングによる RS(0-1) シフト磁場依存性の見積もり

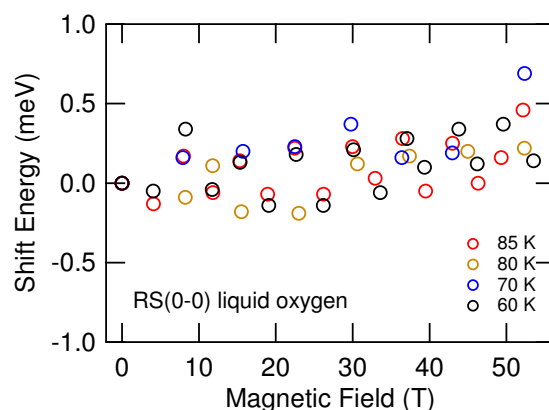


図 5.51 重心位置解析による RS(0-0) シフト磁場依存性の見積もり

#### 5.1.4 RS(0-1), RS(0-0) の磁場による吸収積分強度変化

吸収強度の磁場変化を各温度に関してプロットし、第3章の理論式を用いて考察したい。しかしながら、測定結果から RS(0-1) と RS(0-0) で磁場による吸収の減衰率が異なるという、大きな問題が発覚した。具体的には RS(0-0) の方が磁場によって減衰しやすく、RS(0-1) は減衰しにくい。これらの違いに関して議論した先行研究は存在しない。

図 5.52-5.55 に各温度における吸収強度の磁場依存性と理論曲線を示す。吸収強度は RS(0-1) に関しては前節のフィッティングの係数を用いた。RS(0-0) に関しては吸収スペクトルを Photon Energy で積分した値をゼロ磁場の値で規格化することで求めた。理論曲線は第3章の (B) 反強磁性ダイマーモデルと (C)  $2|J|:2|J|$  モデルを示した。交換相互作用定数は先行文献 [52] にならい  $J = -15$  K とした。先行研究は He-Ne レーザーの 632.8 nm を用いているため、RS(0-0) ピークに対応する [68]。先に述べたように RS(0-0) は磁場によって吸収ピークの変形やシフトが起こっていないように見える。従って本研究の RS(0-0) 吸収強度変化と先行研究は実質的に同じ値が得られるはずである。

吸収強度の変化は RS(0-0) は理論曲線と比較的良く合うが、RS(0-1) とは合わないことがわかる。現在のところ、RS(0-1) と RS(0-0) の磁場依存性の違いを説明することはできない。説明のためには光学遷移の過程を取り入れた、より詳細な理論的考察を行う必要があると思われる。

また (B) 反強磁性ダイマーモデルと (C)  $2|J|:2|J|$  モデルの違いだが、現在の測定精度では誤差が大きく議論することができない。これは測定温度が 60 K 以上と、交換相互作用定数  $J = -15$  K に比べ高温すぎるために、2 つのモデル間にほとんど違いが出ないためである。これらを議論するためには、やはりプローブの改良を行い実験精度を高めることが必要不可欠である。

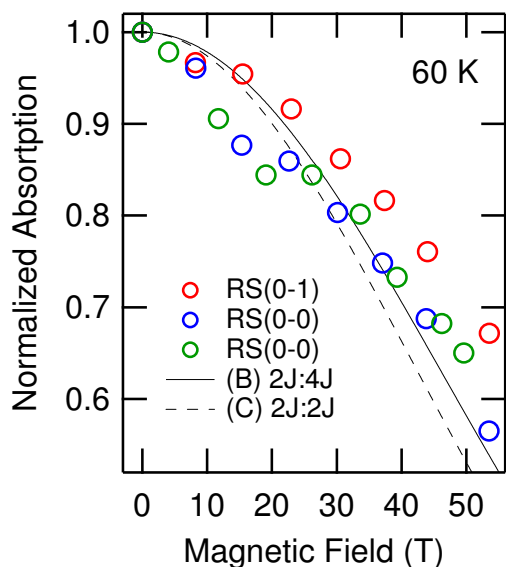


図 5.52 60 K における RS(0-1) と RS(0-0) の吸収強度の磁場依存性と理論曲線

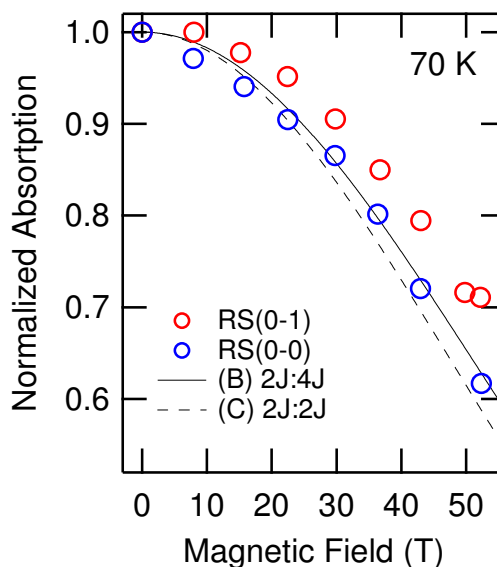


図 5.53 70 K における RS(0-1) と RS(0-0) の吸収強度の磁場依存性と理論曲線

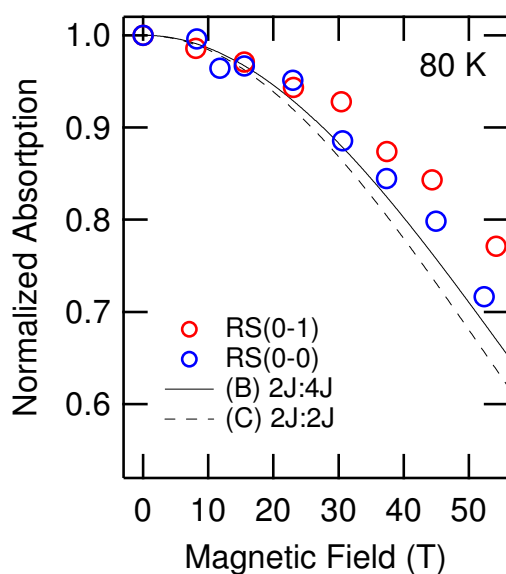


図 5.54 80 K における RS(0-1) と RS(0-0) の吸収強度の磁場依存性と理論曲線

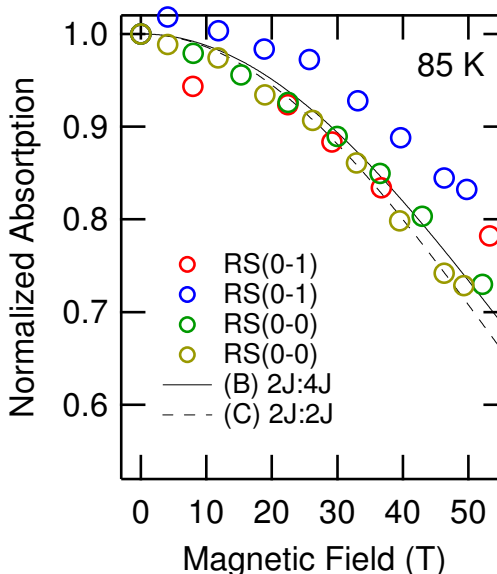


図 5.55 85 K における RS(0-1) と RS(0-0) の吸収強度の磁場依存性と理論曲線

## 5.2 固体酸素の吸収スペクトルの磁場依存性

第2章1節で述べたように、多結晶固体酸素  $\alpha$  相と  $\beta$  相はドメイン構造のため、光を強く散乱する。しかしながら、文献には存在しない固体酸素  $\alpha$  相の性質として、急冷生成すると透過光強度がそれほど下がらないという性質が経験的に分かっている。これは急冷することで多結晶粒が非常に細くなり、散乱強度が逆に小さくなるためと考えているが、詳しいメカニズムは不明である。しかし、非破壊ロングパルスマグネットにおける測定で、急冷による試料生成を行っていたところ、これが固体酸素  $\alpha$  相とは異なる相である可能性が高いことを発見した。本論文ではその相を  $\alpha'$  相と呼び、区別することにする。本章ではまず  $\alpha'$  相の吸収スペクトルの特徴を説明した後、固体酸素各相における吸収スペクトルの磁場依存性を見ていく。ただし  $\alpha'$  相の出現のため、 $\alpha$  相の吸収スペクトル測定結果は無い。また測定はいずれも不完全で、磁場依存性のプロットを今後増やしていく必要がある。

### 5.2.1 固体酸素 $\alpha'$ 相

透過光強度を効率よく得るためにサンプルの急冷生成を何度も行っていたところ、従来の  $\alpha$  相とは異なる吸収スペクトルが出現することを発見した。急冷は液体相から行い、速度は 10 K/s 程度である。図 5.56, 5.57 に固体酸素 RS(0-1) と RS(0-0) の冷却速度による違いを示す。赤線が急冷した際のスペクトルで、緑線が一巻きコイル測定の際のスペクトルである。測定温度は異なっているが、基本的に固体酸素  $\alpha$  相の吸収スペクトル位置は温度によって変化しないことが分かっている [43]。緑線にゼロフォノン線が見えないのは分光器のグレーティングの違いのために、分解能が低いためだと考えられる。文献の吸収スペクトルの位置は一巻きコイル測定の結果（緑色）とほぼ一致する。RS(0-1), RS(0-0) とともに赤色の急冷サンプルでピーク位置が 8~10 meV ほど低エネルギーに出ていることがわかる。非常に興味深いのが比較的穏やかに冷却を行った、図 5.56 の黒線である。ゼロフォノン線に対応する鋭い吸収ピークが二つ見え、低エネルギー側は赤線と一致し、高エネルギー側は文献値と一致する。この結果は黒線が  $\alpha'$  相（赤線）と  $\alpha$  相（緑線）の混相であることを示唆していると考えられる。

これと類似の実験結果が先行研究 [43] で報告されている。先行研究では固体酸素  $\alpha$  相に窒素を一定量ドーピングし、長距離反強磁性秩序を抑制した状況での吸収スペクトルを測定している。この際、吸収スペクトルは基底状態の反強磁性秩序に由来する内部磁場のエネルギー利得が無くなるため、吸収スペクトルは低エネルギー側にシフトする。本研究で得られた急冷相も同様に、長距離秩序が抑制された相である可能性が高い。

より具体的には、急冷却相ではアモルファスのような状況になっていると推測している。固体酸素は分子軸と磁気モーメントが磁気異方性のために固定されており、磁気秩序するためには分子軸由来の立体障害を乗り越える必要がある [69]。そのため固体酸素は緩和時間の長い、ガラス的な性質を示すことがわかっている。 $\alpha'$  相では酸素分子が最安定状態に配列するための時間と熱エネルギーが欠如しているために、分子軸がバラバラの向きで凝集した過冷却状態になっている可能性がある。その結果、長距離反強磁性秩序が実現されず、今回のような実験結果を示すと推測される。

固体酸素の X 線構造解析で、過去に過冷却現象に関する興味深い報告がある [70]。この文献では固体酸素  $\gamma$  相から  $\alpha$  相を生成する際に、10 K/min よりも冷却速度が早い場合、 $\gamma$  相の散乱ピークが 5 K においても観測されるという結果が示されている。著者らはこの結果を、 $\gamma$  相の分子回転が停止し、分子軸がガラスの様に乱雑に固定化されたためであると解釈している。またこの際に、固体窒素との類推から、空間群  $R\bar{3}c$  の  $\epsilon$ -N<sub>2</sub> 構造が出現する可能性を指摘している。本研究における  $\alpha'$  相は、この文献の過冷却相と同一である可能性が高い。

しかしながら、以上の推論は X 線の構造解析等の、結晶対称性を明確に示す測定で確かめる必要があり、現在のところ結論を出すことはできない。いずれにせよ、今後示す実験結果は固体酸素  $\alpha$  相のものとは異なる可能性が高いため、注意されたい。

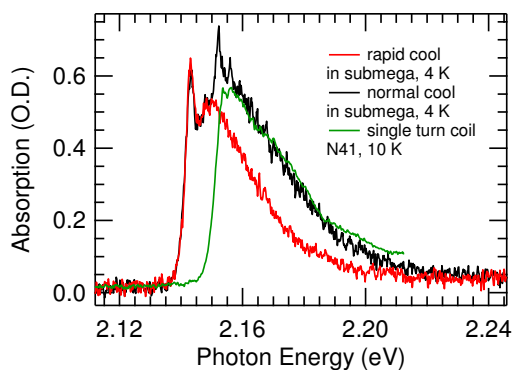


図 5.56 固体酸素 RS(0-1) スペクトルの冷却速度による違い

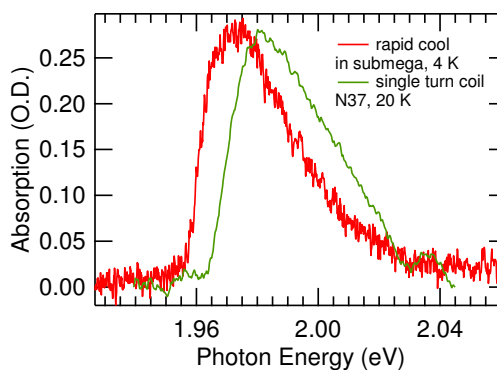


図 5.57 固体酸素 RS(0-0) スペクトルの冷却速度による違い

### 5.2.2 固体酸素 $\alpha'$ 相

固体酸素  $\alpha'$  相の吸収スペクトルの磁場依存性を図 5.58-5.60 に示す。前者 2 つは ICCD を用いた測定の結果である。液体酸素の時と同様、磁場の増加に伴い吸収スペクトルは減少し、RS(0-1) は軌道ゼーマン効果によって分裂すると考えられる。ここで問題となるのは、図 5.59, 5.60 に見られるような、磁場による吸収強度の増加である。特に CCD の

測定結果である図 5.60 ではかなり顕著であり、必ずしも誤差とは言い切れない。ただし、ICCD の実験結果（図 5.58）ではその効果は観測されておらず、今後再現性を含めて検証する必要がある。

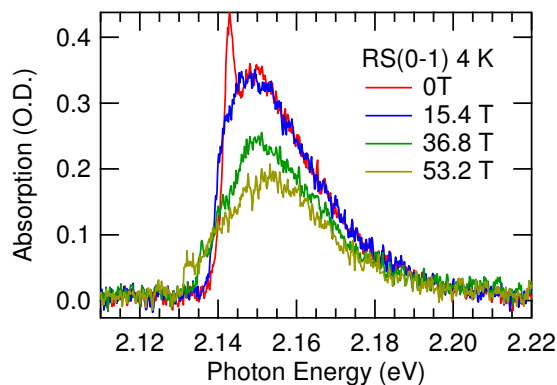


図 5.58  $\alpha'$  相 4 K における RS(0-1) スペクトルの磁場依存性 (ICCD)

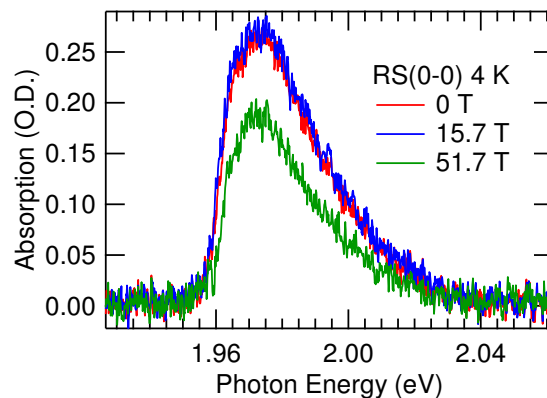


図 5.59  $\alpha'$  相 4 K における RS(0-0) スペクトルの磁場依存性 (ICCD)

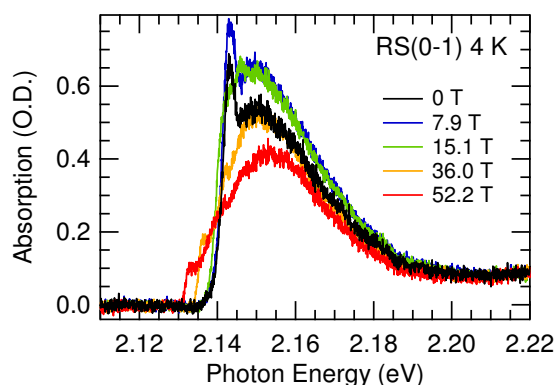


図 5.60  $\alpha'$  相 4 K における RS(0-1) スペクトルの磁場依存性 (CCD)

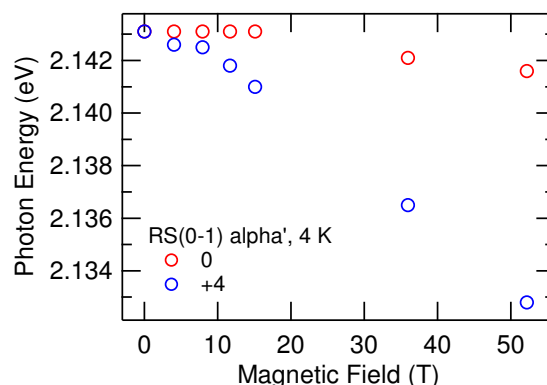


図 5.61  $\alpha'$  相 4 K における RS(0-1) ゼロフォノン線の磁場依存性 (CCD)

まずゼロフォノン線の分裂を CCD の測定結果から追ってみる。フィッティングは難しいため、目視で低エネルギー側の 2 つのピークを追った。図 5.61 にその様子を示す。ゼロフォノン線は低エネルギーシフトしながら分裂しているように見える。

次に前節で行った液体酸素と同様の解析を行う。ここでゼロフォノン線を含めたフィッティングは難しいため、フォノンレプリカのブロードな成分に焦点を当て、フィッティングを行う。図 5.62-5.67 にフィッティングの様子を示す。RS(0-1) のフィッティングは鋭いゼロフォノン線のためにうまくいっていない。また RS(0-0) では、液体酸素の時と同様に分裂の効果は観測されていない。

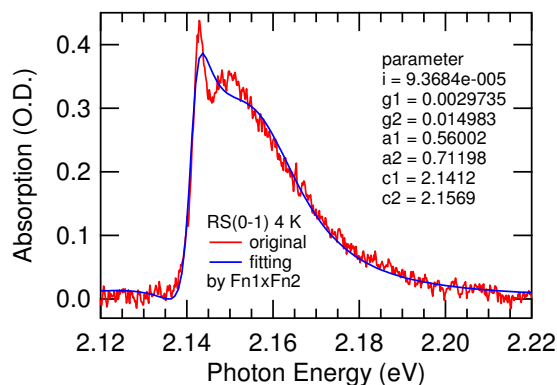


図 5.62  $\alpha'$  相 4 K、0 T における RS(0-1) スペクトルのフィッティング (ICCD)

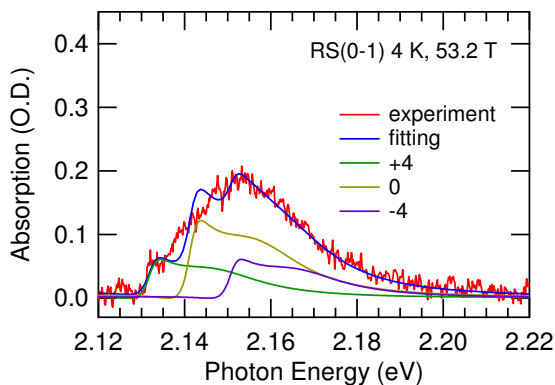


図 5.63  $\alpha'$  相 4 K、53.2 T における RS(0-1) スペクトルのフィッティング (ICCD)

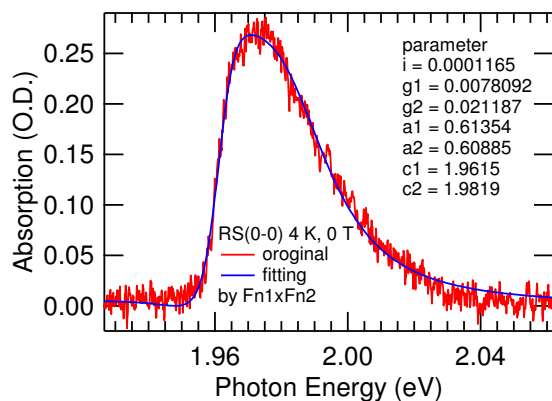


図 5.64  $\alpha'$  相 4 K、0 T における RS(0-0) スペクトルのフィッティング (ICCD)

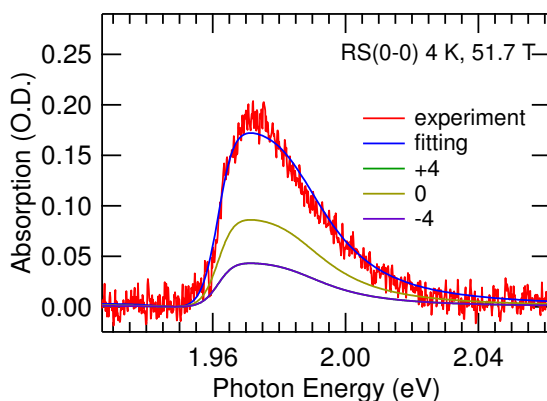


図 5.65  $\alpha'$  相 4 K、53.2 T における RS(0-0) スペクトルのフィッティング (ICCD)

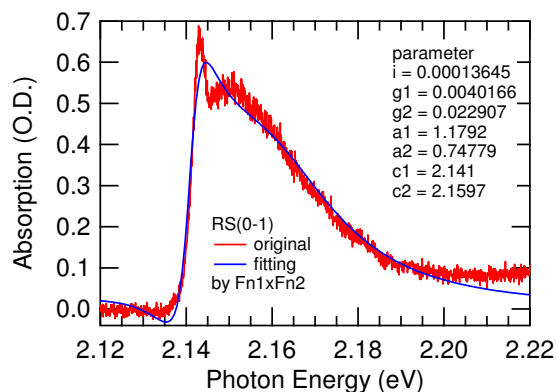


図 5.66  $\alpha'$  相 4 K、0 T における RS(0-1) スペクトルのフィッティング (CCD)

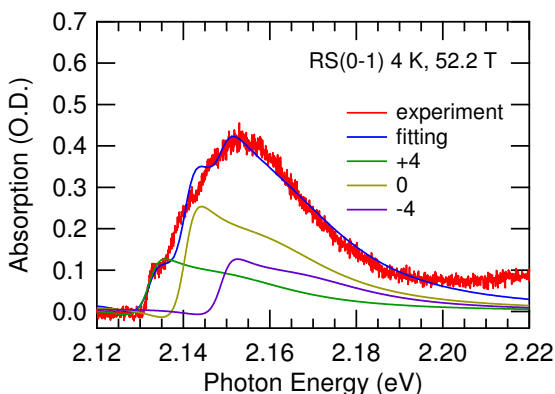


図 5.67  $\alpha'$  相 4 K、52.2 T における RS(0-1) スペクトルのフィッティング (CCD)

フィッティングおよび目視から見積もられた固体酸素  $\alpha'$  相 RS(0-1) の分裂幅を以下の図 5.68 に示す。目視とフィッティングで得られた値はほとんど等しく、誤差の範囲内といえる。全ての点から直線でフィッティングを行ったところ、 $\alpha' = 0.166 \text{ meV/T}$  である。実効分裂係数を用いると  $\alpha = \alpha'/\lambda = 0.166/0.705 = 0.235 \text{ meV/T}$  となる。これは  $g = 1$  の時の理論値、 $\alpha = 0.232 \text{ meV/T}$  に比べて非常に近いことがわかる。従って、固体酸素  $\alpha'$  相においても吸収スペクトルの分裂は軌道ゼーマン効果で説明できる。

次に RS(0-1) に関して、フィッティングがうまくいかなかったため、これらの吸収強度および吸収スペクトルのシフトを積分強度および重み付け積分でそれぞれ求める。図 5.69-5.71 に各フィッティングパラメータの磁場依存性を示す。吸収スペクトルシフトに関しては RS(0-1) では再現性が無く、また RS(0-0) では誤差の範囲内で観測されないため、今回の測定精度では確かなことは言えない。吸収強度も同様に再現性が無く議論することはできない。いずれも測定精度を改善した上での再測定が必要である。

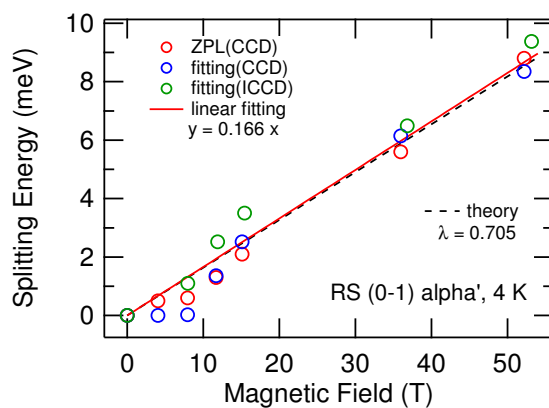


図 5.68  $\alpha'$  相 4 K における RS(0-1) の分裂幅見積もり

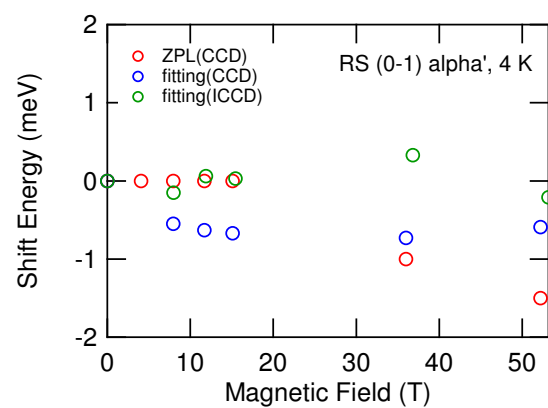


図 5.69  $\alpha'$  相 4 K における RS(0-1) のピークシフト見積もり



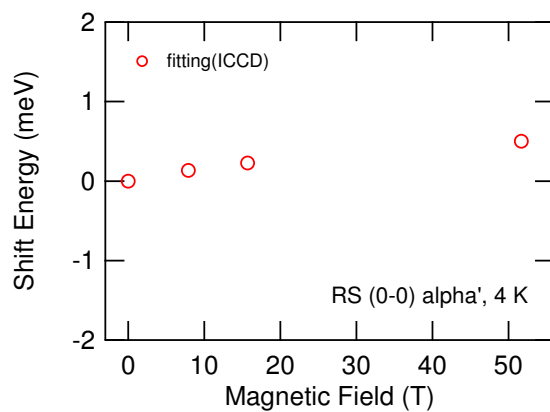


図 5.70  $\alpha'$  相 4 K における RS(0-0) のピークシフト見積もり

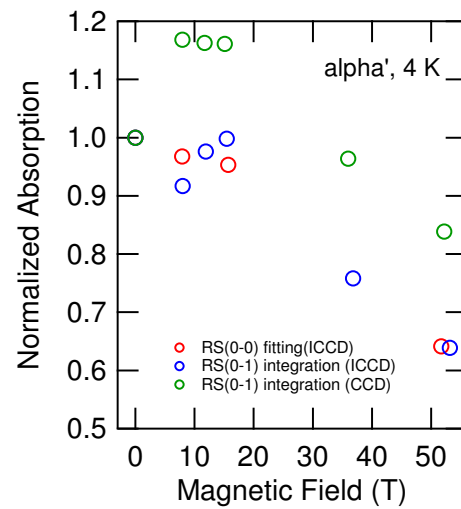


図 5.71  $\alpha'$  相 4 K の吸収強度の磁場依存性

### 5.2.3 固体酸素 $\beta$ 相と $\gamma$ 相

固体酸素  $\beta$  相と  $\gamma$  相の RS(0-1) スペクトルの磁場依存性を図 5.72, 5.73 に示す。両者とも磁場が大きくなるにつれ吸収強度が減少し、分裂している様子がわかる。ここでフィッティングによる解析からこれらの強度変化、分裂幅、ピークシフトを求めたい。フィッティングは前節を踏襲する。フィッティングの様子を図 5.74-5.77 に示す。液体酸素と同様の解析が良く適用できることがわかる。

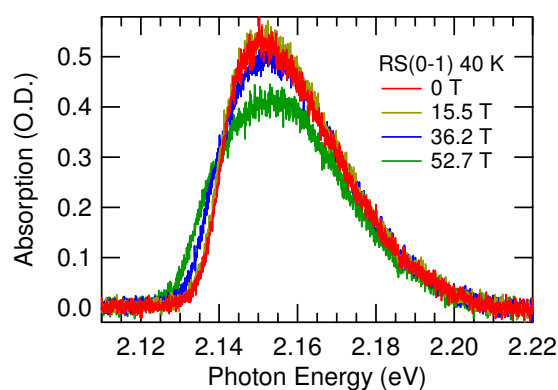


図 5.72  $\beta$  相 40 K における RS(0-1) スペクトルの磁場依存性 (CCD)

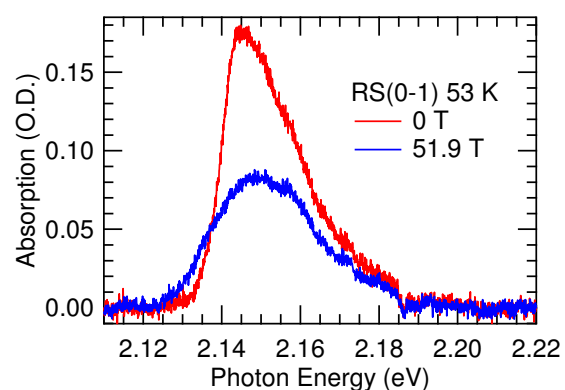


図 5.73  $\gamma$  相 53 K における RS(0-0) スペクトルの磁場依存性 (CCD)



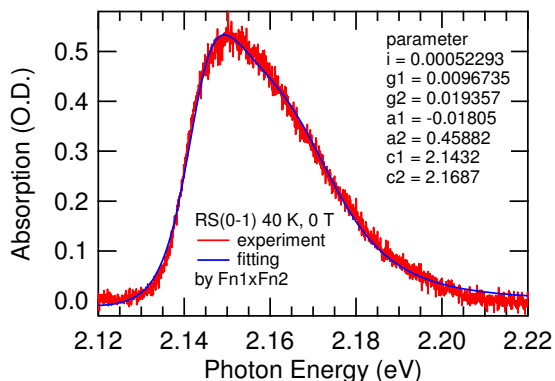


図 5.74  $\beta$  相 40 K、0 T における RS(0-1) スペクトルのフィッティング

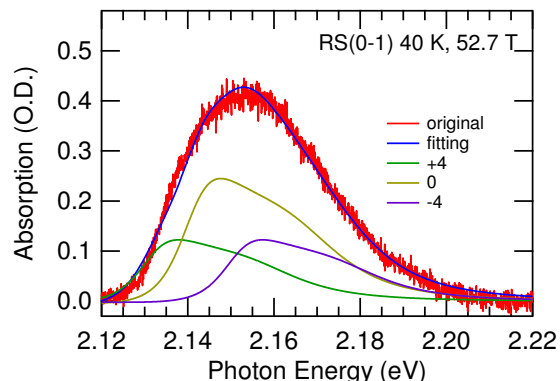


図 5.75  $\beta$  相 40 K、52.7 T における RS(0-0) スペクトルのフィッティング

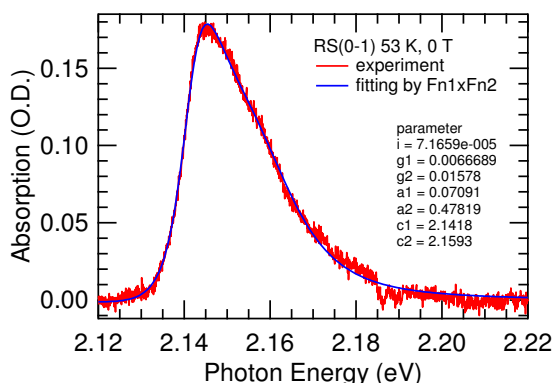


図 5.76  $\gamma$  相 53 K、0 T における RS(0-1) スペクトルのフィッティング

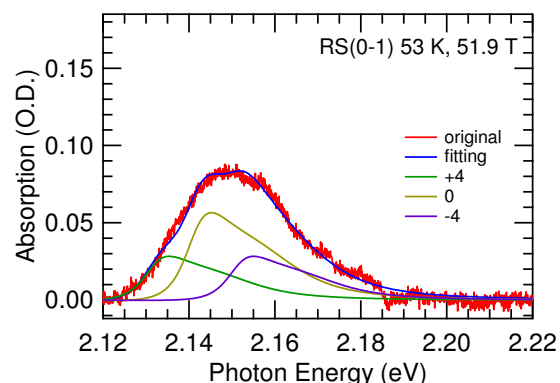


図 5.77  $\gamma$  相 53 K、51.9 T における RS(0-0) スペクトルのフィッティング

フィッティングパラメータの結果を図 5.78-5.80 に示す。ピーク分裂幅は  $\beta$ ,  $\gamma$  共に同程度であり、まとめて直線でフィッティングを行った。観測された吸収スペクトルの分裂は  $\alpha' = 0.186 \text{ meV/T}$  であり、実効分裂係数を用いると  $\alpha = \alpha'/\lambda = 0.186/0.705 = 0.264 \text{ meV/T}$  となる。これは  $g = 1$  の時の理論値、 $\alpha = 0.232 \text{ meV/T}$  に比べて大きくなってしまふ。しかしプロット数の少なさを考慮すれば十分に測定誤差範囲内といえる。

吸収のピークシフトは  $\beta$  相では顕著だが、 $\gamma$  相ではほとんど観測されない。この効果は反強磁性相関が磁歪の効果によって抑制されることから理解できる。すなわち反強磁性相互作用によって系を安定化させていた  $\beta$  相は外部磁場によって磁気エネルギー利得が減少すると膨張し、磁氣的相互作用が弱くなる。そのため元々高エネルギー側にシフトしていた分だけ、外部磁場によって低エネルギーシフトする。 $\beta$  相の方が  $\gamma$  相よりも反強磁性相関が強いために、両者の違いが観測されたものと考えられる。

吸収強度減少は  $\gamma$  相では顕著に観測されるが、 $\beta$  相ではそれほど大きくない。このこと

は両者の磁化率の違いから理解できる。すなわち磁化率の高い $\gamma$ 相では外部磁場によって容易にスピンの向きが揃えられ、反強磁性ペアが減少するが、 $\beta$ 相ではより強い磁場が必要になる。ピークシフトと吸収強度は共にプロット数が足りないため、定量的な評価は保留する。

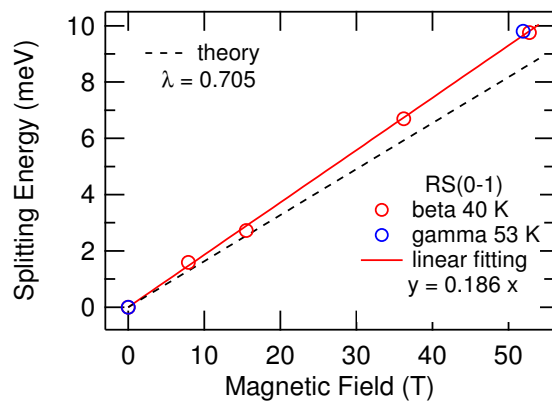


図 5.78  $\beta$  相 40 K、 $\gamma$  相 53 K、RS(0-1) の磁場による分裂幅の見積もり

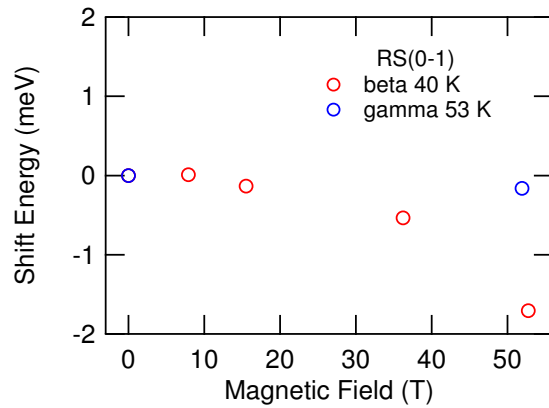


図 5.79  $\beta$  相 40 K、 $\gamma$  相 53 K、RS(0-1) の磁場によるピークシフトの見積もり

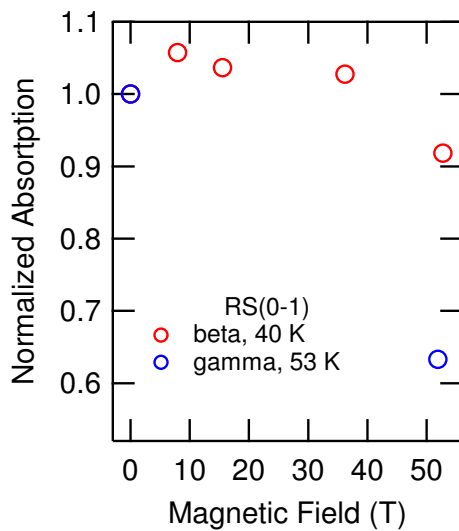


図 5.80  $\beta$  相 40 K、 $\gamma$  相 53 K、RS(0-1) の磁場による吸収強度減少

## 5.3 まとめ

第5章で扱った内容に関して以下にまとめる。

### サンプルセル設計の問題

強磁場における液体酸素の測定では、磁場によって気液界面が変化する可能性があり、測定上の大きな問題になる。気液界面の変化を無視できるようなサンプルセル設計に改良する必要がある。

### 液体酸素における吸収スペクトルの磁場効果

液体酸素の吸収スペクトルは磁場によって積分強度が減少し、また RS(0-1) では吸収幅が大きくなった。

吸収強度減少は液体酸素の磁化による遷移確率減少の効果として定性的に理解できる。RS(0-0)の方がRS(0-1)よりも磁場による吸収強度の減少が大きい傾向があるが、原因は現在のところ不明である。また測定精度の問題から、吸収強度減少のモデルである (B) 反強磁性ダイマーモデルと (C)  $2|J|:2|J|$ モデルを区別することは出来なかった。

RS(0-1)における吸収幅の増大は軌道ゼーマン効果として理解できる。吸収ピークの分裂幅は理論値よりも小さく見積もられた。しかしランダムな分子配列を考慮するための実効分裂係数  $\lambda$  を導入することで、通常の軌道ゼーマン効果としておおよそ理解することができた。この解釈は過去の文献では行われておらず、本研究により吸収スペクトルの磁場効果に関する理解が進展したと言える。RS(0-0)において、軌道ゼーマン効果は観測されなかった。

### 固体酸素の急冷相 $\alpha'$ 相

液体酸素を急冷し固体酸素を生成した際、従来の固体酸素  $\alpha$  相とは異なる別の相の出現を示唆する測定結果を得た。本論文ではこの相を  $\alpha'$  相と呼ぶことにする。 $\alpha'$  相は緩やかに冷却した  $\alpha$  相に比べ、透過光強度が大きい（散乱強度が小さい）傾向がある。また吸収スペクトルのゼロフォノン線は  $\alpha$  相よりも 8~10 meV ほど低エネルギー側に観測される。現在のところ  $\alpha'$  相は長距離反強磁性秩序の欠如した、ガラス的な性質を有する準安定状態と推測しているが、詳細は不明である。

### 固体酸素 $\alpha', \beta, \gamma$ 相における吸収スペクトルの磁場効果

全ての相に関して液体酸素と同様に吸収強度の減少と RS(0-1) の軌道ゼーマン効果が観測された。吸収強度の減衰率は各相によって異なるが、測定精度の問題とプロット数が足

りないことから定量的な比較には至っていない。軌道ゼーマン効果は液体酸素と同様の解析を行った結果、測定誤差の範囲内で理論値と一致した。

加えて $\beta$ 相に関しては吸収スペクトルの低エネルギーシフトが観測されたが、 $\alpha'$ 相と $\gamma$ 相では観測されなかった。これは $\alpha'$ 相と $\gamma$ 相では $\beta$ 相に比べて反強磁性相関が弱いためだと推測される。



## 第 6 章

# 実験結果 一巻きコイル法による 液体酸素の磁気光学測定

本章では液体酸素における二分子吸収遷移の磁場効果について、100 T を超える領域まで考察していく。液体酸素の飽和磁場は 150 T 前後と見積もられ、一巻きコイルを用いた測定で完結することが期待される。液体酸素は固体酸素と比べ光を容易に透過するため、研究を開始した初期に重点的に測定を行った。その過程で測定を妨げる、酸素の爆発・発光現象や、液体酸素の気化に関連すると考えられる様々な現象が発見された。これら全てを解決した上での測定は未達成であるが、今後の測定に必要な改善点を示す意味も含めて、一通りの測定結果を報告する。また一巻きコイル法の測定結果には N1~N53 の番号が時系列順に付けてあり、それぞれの条件を添付資料 (付録 A) として本論文の最後にまとめている。

### 6.1 液体・固体酸素の爆発と発光

一巻きコイルを用いた測定では、サンプルセルの設計によってはサンプルが爆発し強い光を放つと考えられる測定結果を得た。効果が最も顕著だった N3 の液体酸素 77 K の測定結果を図 6.1 に示す。また、同じ測定回の、テスト測定の結果を図 6.2 に示す。磁場発生後のサンプルセルの写真を図 6.3 に示す。テスト測定との比較からわかるように、入射光に比べ 5 倍近くの発光が観測された。発光の時間推移を図 6.4, 6.5 に示す。発光の様子は  $\mu\text{s}$  オーダーの時間推移があり、3  $\mu\text{s}$  以降では 660 nm と 590 nm のピークが顕著にみられる。また 4  $\mu\text{s}$  以降、光が一切透過しないのはサンプルセルの石英窓が粉碎された影響と考えられる。写真からわかるように破壊の様子は外側からの衝撃波の破壊というよりは、サンプルセル内側からの内圧によって破裂した印象を受ける。この実験では例外的に非常に大きいサンプルセルを使用しており、サンプルの外径は 3.2 mm である。サンプル

セルを小さいタイプに変更してからは爆発することは無くなった。大型のサンプルセルと、小型の取付タイプのサンプルセルの模式図を図 6.6, 6.7 示す。小型取付タイプのセルはサンプル外径はおよそ 2.2 mm 程度である。磁場による酸素爆発についての文献は現在までに存在しないが、2011 年に元松田研究室研究員の何金龍博士の一巻きコイル測定の際にも爆発と思われる現象が起きたという、引き継ぎでの報告がある。また 1985 年頃の、大阪大学の伊達研究室における磁化測定の際にも同様な現象が起きたという情報を、物性研究所の金道浩一教授とのディスカッションで伺った。

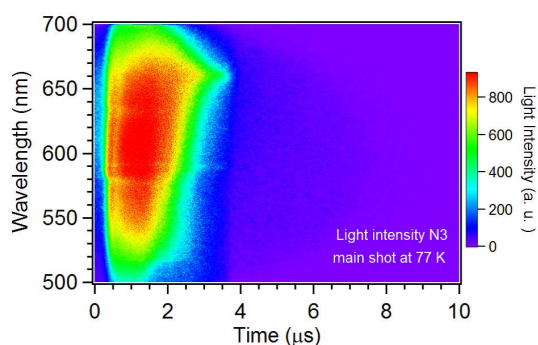


図 6.1 N3 液体酸素爆発と思われる際の測定スペクトル 2 次元画像

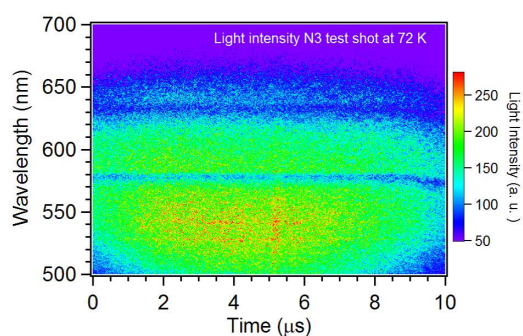


図 6.2 N3 テスト測定 2 次元画像。液体酸素由来の吸収線が 2 本見える。

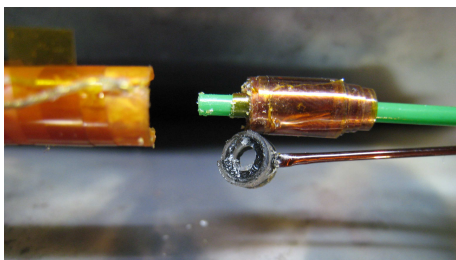


図 6.3 爆発後のサンプルセルの写真

液体酸素爆発以外の可能性としては、(ア) 一巻きコイルの発光が入り込んだと同時に衝撃波による破壊が起きた、(イ) ヘリウムガスのプラズマ放電による破壊および発光、という二つの可能性を考えた。比較のために図 6.8, 6.9 に一巻きコイルの発光スペクトルを示した。しかし、いずれの発光スペクトルも実験結果のスペクトルを説明しない。また、サンプルセル設計によって爆発の制御ができるという実験事実を説明することができない。

液体酸素の爆発を説明する可能性のあるシナリオは、一巻きコイル法によって誘起される巨大電場による効果である。一巻きコイルの磁場の立ち上がりは非常に早く、外径 3 mm の閉回路を考えた際には極大値で、300~600 V もの誘導起電力が生じる。この際の誘

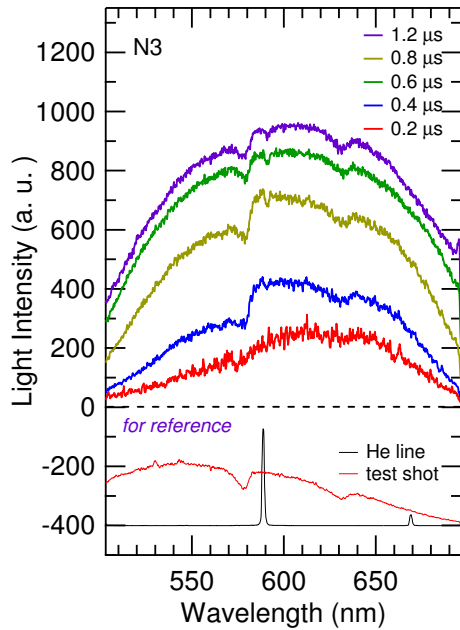


図 6.4 N3 液体酸素爆発と思われる際の測定スペクトル（発光強度上昇過程）

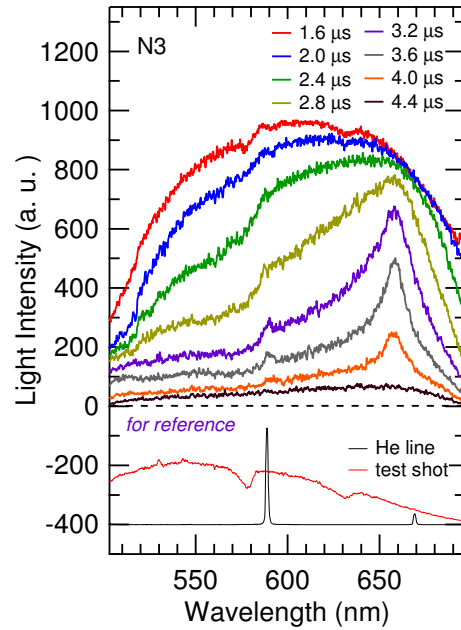


図 6.5 N3 液体酸素爆発と思われる際の測定スペクトル（発光強度下降過程）

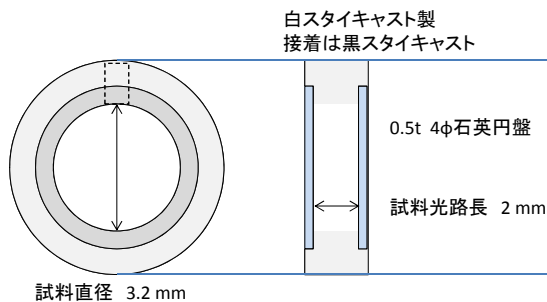


図 6.6 大型サンプルセル

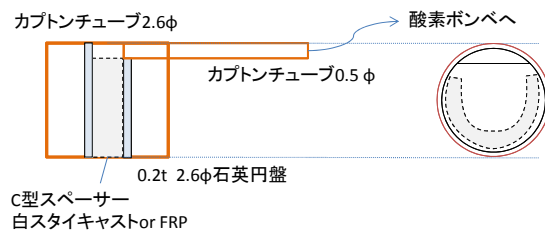


図 6.7 小型取付タイプのサンプルセル

導起電力は外径の 2 乗に比例し、電場は外径の 1 乗に比例するため、サンプル外径が大きい時には電場の効果がより顕著になる。

これと類似の現象が固体酸素でも観測された。発光の 2 次元プロットを図 6.10-6.16 に示す。またそれらの測定条件を表 6.1 に示す。発光は 2 パターンに分けることができる。すなわち磁場の立ち上がりに発光する **type1** と磁場が 0 T 付近まで下がってきた際に発光する **type2** である。磁場の立ち上がり、および正から負への切り替わりのタイミングでは、磁場の  $d\Phi/dt$  は極大値をとるため、電場の効果は最も大きくなる。いずれも発光は 660 nm 付近にピーク構造があり、液体酸素爆発の際の発光と起源は同一と考えられる。固体酸素のサンプルセルは外径が 3.0 mm の際には発光することがあったが、2.4 mm に変更してから（N33 以降に対応）は一度も起きていない。入射光による影響をなくするため



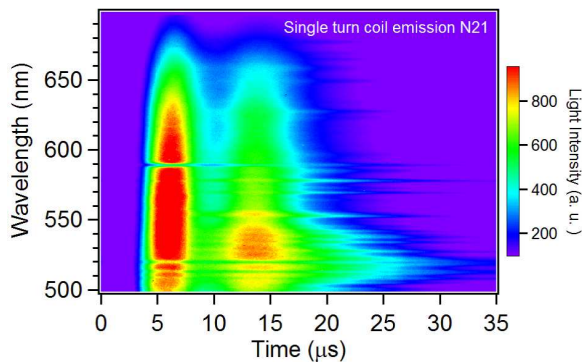


図 6.8 一巻きコイル放電時の発光スペクトル 2 次元画像

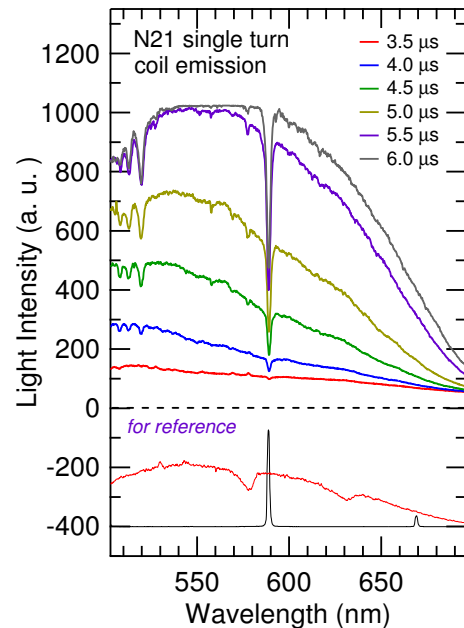


図 6.9 一巻きコイル放電時の時間分解した発光スペクトル

に、N32 では入射光無しで測定を行なっているが、その条件においても発光が起きることを確かめた。

電場効果によって発光および爆発が起きる理由は現在までのところ不明である。一つの可能性として考えられるのが、液体酸素および固体酸素がモット絶縁体であるという点との関連である [16][48]。第 1 章で示したように酸素分子の最外殻は半分までしか満たされておらず、単純に考えれば金属的な性質を示すはずである。しかし酸素分子軌道の局在性のためにバンドを形成することなく、凝集酸素は大気圧下では絶縁体としての性質を示す。この軌道の局在性が外部電界によって弱められ、絶縁破壊に類似した放電現象の結果、発光もしくは爆発現象として観測された可能性がある [66]。この解釈が正しければ定常電場でも同様の現象を誘起できると考えらるため、定常条件で体系的な情報を得ることが望まれる。必要な電界強度は単純計算では  $3 \times 10^4$  V/m 程度と見積もられる。

いずれにしろ、サンプルセルの設計を小さくすることで爆発・発光という測定上の問題を回避することに成功した。次節から測定結果の考察を進める。

表 6.1 測定条件表 爆発および発光現象に関連するもの

No.	Date	$B_{\text{Max}}$	Temp.	Phase	Series	Memo
N3	2011/6/17	140 T	77 K	liq.	RS 0-0, 0-1	explosion
N24	2011/12/7	112 T	28 K	$\beta$	RS 0-0, 0-1	type1 emission
N25	2011/12/8	117 T	32 K	$\beta$	RS 0-0, 0-1	type2 emission
N26	2011/12/8	115 T	16 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type2 emission
N27	2012/1/6	119 T	19 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type2 emission
N28	2012/1/6	116 T	23 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type2 emission, p. t.
N30	2012/1/10	113 T	10 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type1 emission
N32	2012/1/12	127 T	10 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type1 emission, dark

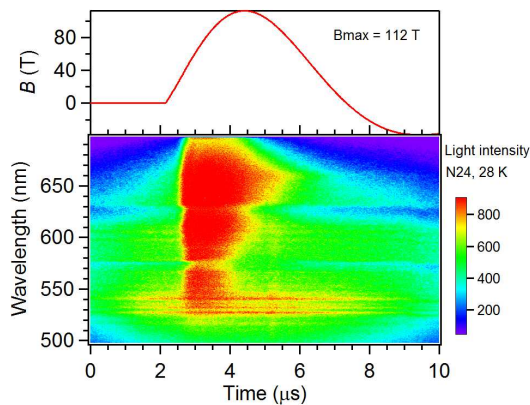


図 6.10 N24, type1 の発光の様子

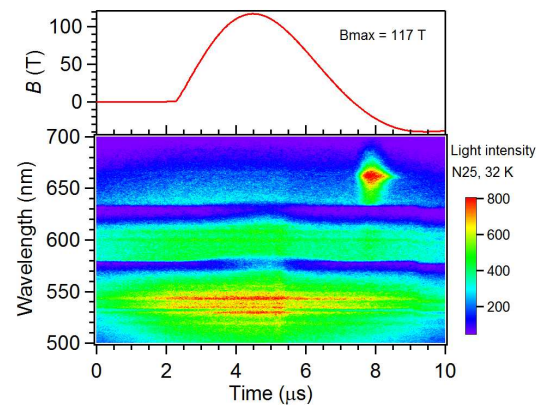


図 6.11 N25, type2 の発光の様子

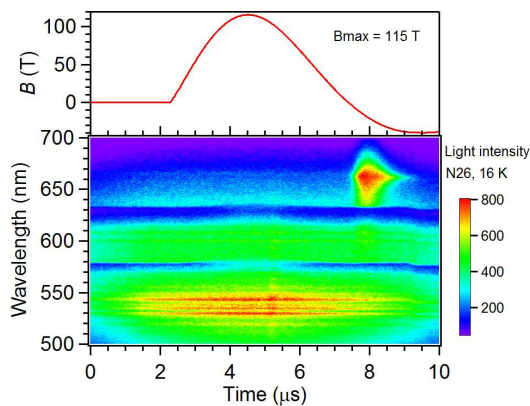


図 6.12 N26, type2 の発光の様子

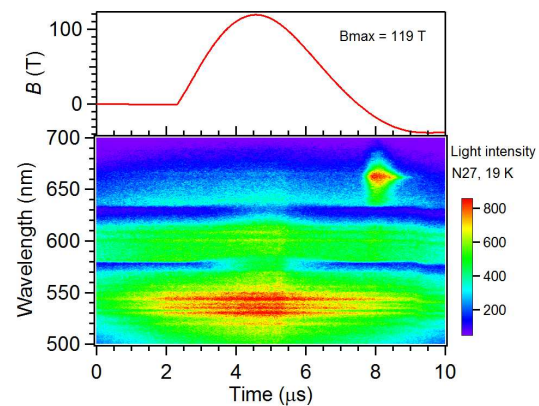


図 6.13 N27, type2 の発光の様子

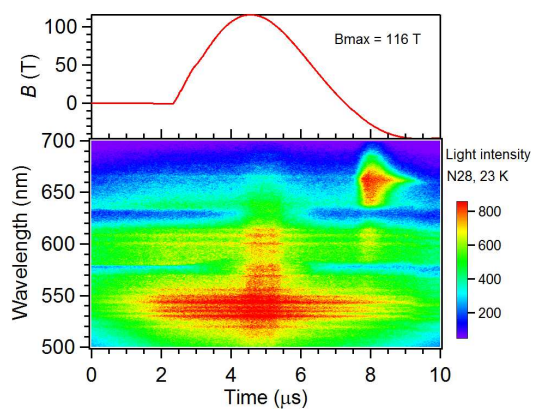


図 6.14 N28, type2 の発光の様子

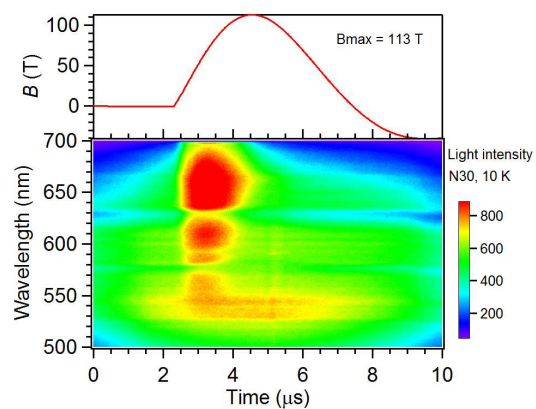


図 6.15 N30, type1 の発光の様子

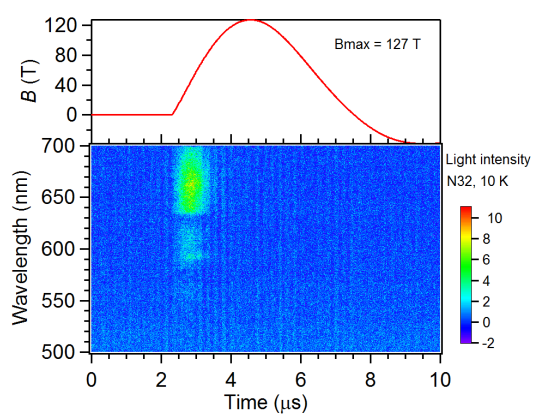


図 6.16 N32, type1 の発光の様子

## 6.2 液体酸素の吸収スペクトルの磁場依存性

液体酸素の一巻きコイルを用いた測定で、考察に堪えるものを表 6.2 にまとめた。memo の欄に vap. ? と記してあるのは、磁場の印加に伴い透過光強度の減少が観測された、液体酸素の気化を示唆する測定結果である。また図 6.17-6.30 各測定結果の 2 次元吸収スペクトル画像と、各磁場における吸収スペクトルを示す。二次元吸収スペクトル画像のカラースケールは、吸収スペクトルと透過光強度の現象の効果が見やすいように、測定ごとに調節しているため注意されたい。

表 6.2 測定条件表 液体酸素測定

No.	Date	$B_{\text{Max}}$	Temp.	Phase	Series	Memo
N5	2011/7/20	90 T	74 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap. ?
N7	2011/7/25	112 T	65 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap. ?
N8	2011/7/26	97 T	65 K	liq.	RS 0-0, 0-1	
N42	2012/4/3	105 T	68 K	liq.	RS 0-0, 0-1	
N43	2012/4/5	106 T	82 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap. ?
N44	2012/4/9	107 T	89 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap. ?
N45	2012/4/10	105 T	90 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap. ?

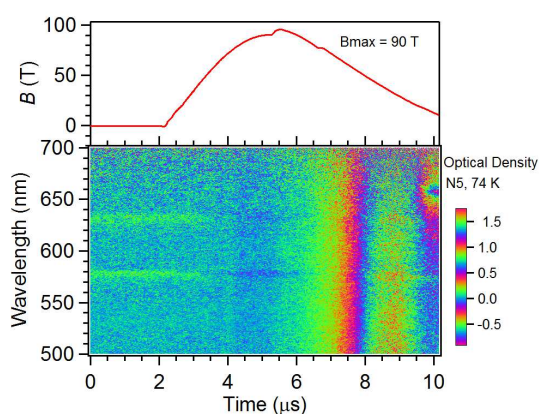


図 6.17 N5 吸収スペクトル 2 次元画像

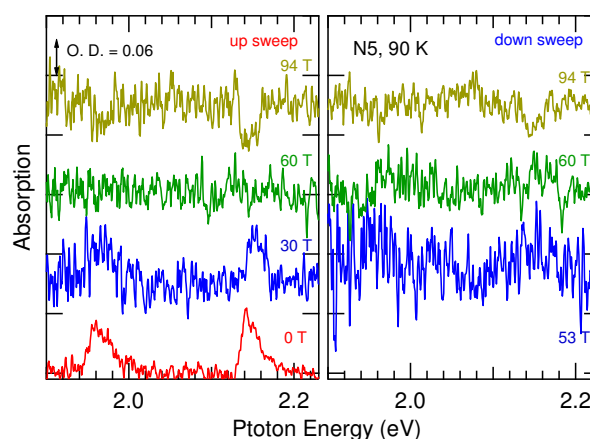


図 6.18 N5 吸収スペクトル磁場依存性



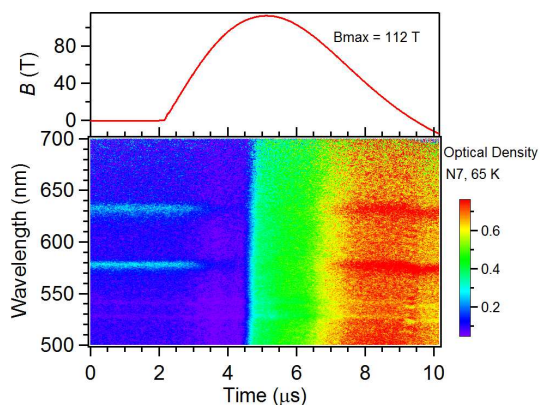


図 6.19 N7 吸収スペクトル 2 次元画像

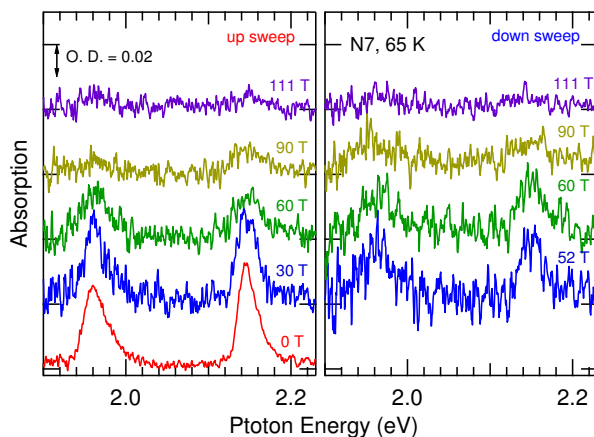


図 6.20 N7 吸収スペクトル磁場依存性

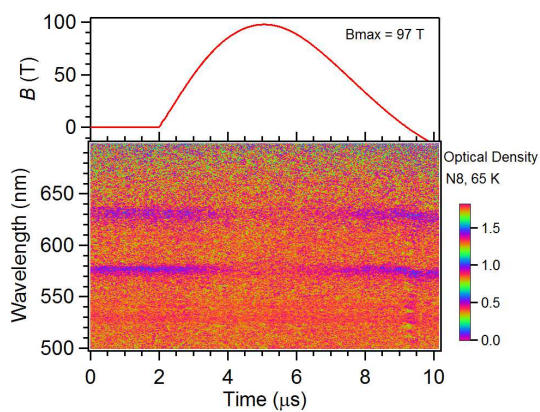


図 6.21 N8 吸収スペクトル 2 次元画像

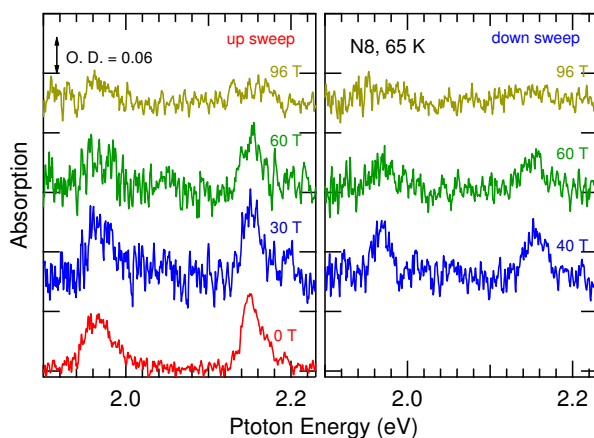


図 6.22 N8 吸収スペクトル磁場依存性

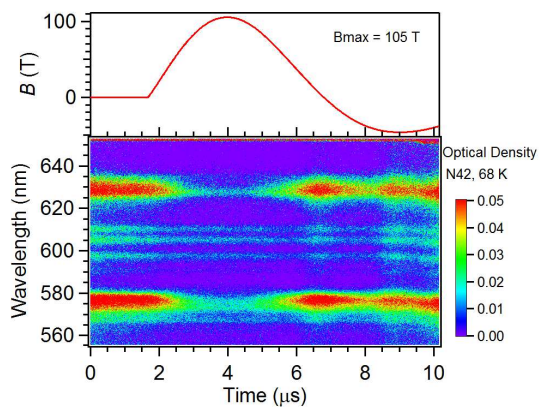


図 6.23 N42 吸収スペクトル 2 次元画像

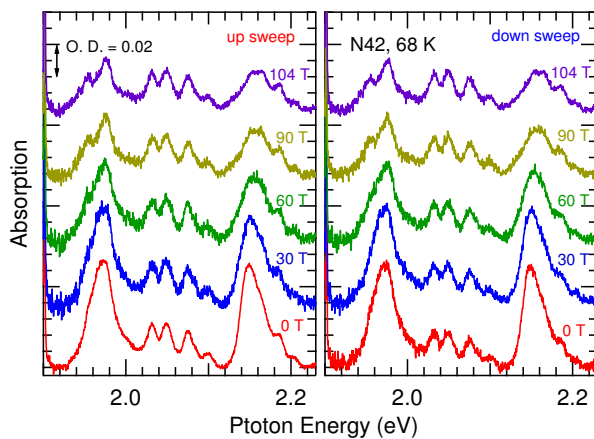


図 6.24 N42 吸収スペクトル磁場依存性

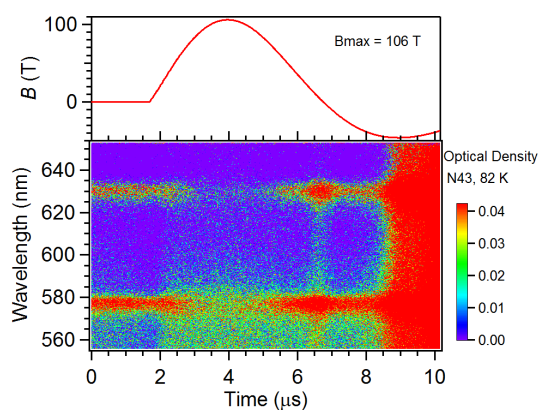


図 6.25 N43 吸収スペクトル 2 次元画像

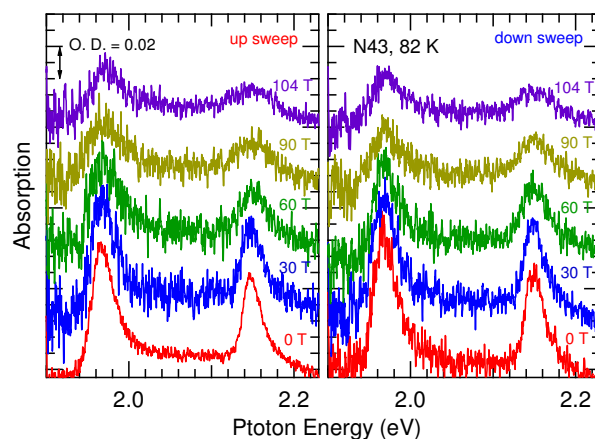


図 6.26 N43 吸収スペクトル磁場依存性

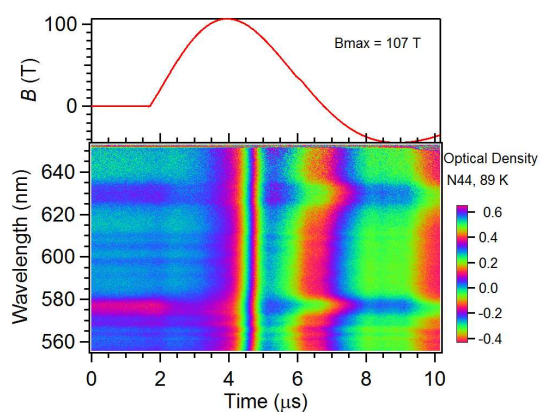


図 6.27 N44 吸収スペクトル 2 次元画像

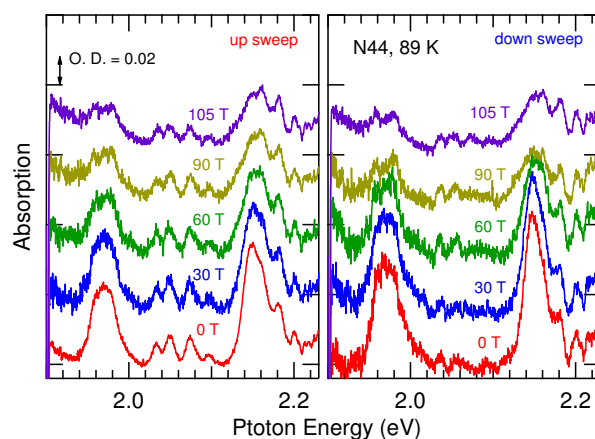


図 6.28 N44 吸収スペクトル磁場依存性

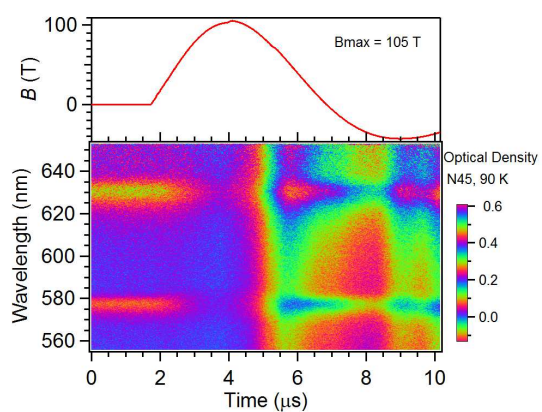


図 6.29 N45 吸収スペクトル 2 次元画像

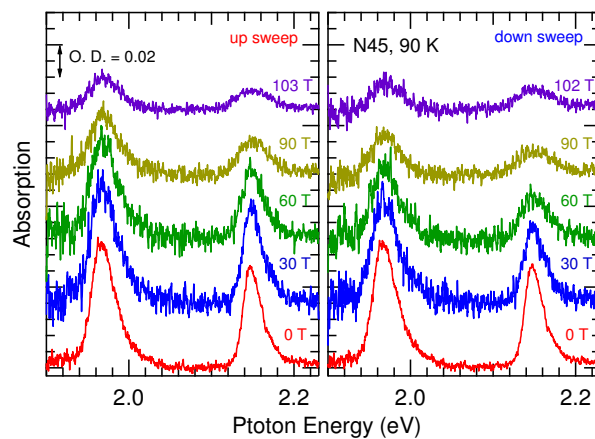


図 6.30 N45 吸収スペクトル磁場依存性

### 6.2.1 液体酸素の気化と透過光強度の減少

まずは透過光強度減少の効果を解釈したい。透過光強度が減少した際には、典型的には磁場の頂上付近で全波長域において吸収強度が大きくなる。この効果は吸収強度の急増として観測されるため、N5:  $7.5\ \mu\text{s}$ , N7:  $4.5\ \mu\text{s}$ , N43:  $8.5\ \mu\text{s}$ , N44:  $4.2\ \mu\text{s}$ , N45:  $4.8\ \mu\text{s}$  の様に、二次元画像上で縦に線が入るような効果として測定結果に現れる。N45 のデータに注目したい。この測定データでも磁場の頂点付近で透過光が減少している。しかし吸収スペクトルの磁場依存性を見ると、この影響は吸収強度において定数のオフセットを与えるのみで、磁場の上昇時と下降時で大きな違いは見られない。また下降時の吸収スペクトルの形状には影響を与えていないことがわかる。すなわち、この現象は酸素の二分子吸収遷移とは独立のものであると考えられる。

経験的な考察だが、N7 を無視すれば透過光の減少が観測される条件は  $74\ \text{K}$  以上であり、高温条件で観測されやすい傾向が見られる。このことから示唆されるのは液体酸素の気化現象である。透過光強度の減少は液体酸素が気化することで泡状になり、散乱が増加したためと推測される。

気化の原因は今後の研究で明らかにする必要があるが、磁場による温度上昇の効果と、液体酸素の沸点減少の2つが考えられる。前者は磁気熱量効果のことであり、外部磁場によってスピンの向きが揃えられ磁気エントロピーが減少し、比熱が小さくなるために温度が上昇する効果として理解することができる。後者は磁気的な相互作用が酸素の凝集力に無視できない寄与を与えるためである [71]。すなわち磁気モーメントが揃った状態では局所的な反強磁性相互作用によって系を安定化させることができず、凝集力は小さくなると考えられる。

N44 のデータに注目したい。この結果では磁場の下降時のほうが上昇時よりも吸収強度が大きく観測されていることがわかる。このことから予想されるのは、磁場によって気化する割合は非常に小さく、実際の液体酸素のサンプル長が短くなるような規模ではないということである。気化によって逆に吸収強度が増えるという実験結果は実効的な光路長を考えることで解釈できる。すなわち光散乱の効果によって、実効的にサンプルを透過する光路長が増加するために、吸収強度が大きく観測される。この測定結果では N45 に比べ透過光の減少量が大きい、すなわち散乱による影響が大きいいため、より顕著に実効的な光路長の増加が観測されたと考えられる。

### 6.2.2 液体酸素 RS(0-0), RS(0-1) の磁場効果

これ以降、比較的信頼性の高い N43, N45 の測定結果のみを考察する。同時期に測定した N42, N44 では発光強度は強い代わりに、輝線構造の大きい Xe アークフラッシュランプを用いたため、バックグラウンドの影響が非常に強くなってしまっている。N43, N45 では輝線スペクトルが小さいタイプの Xe フラッシュランプを用いたため、比較的良好な測定結果が得られた。

まず吸収スペクトルの変形およびシフトについて考察したい。第 5 章でみたように RS(0-1) は軌道ゼーマン効果によって吸収スペクトルの変形があるが、RS(0-0) では観測されない。この事実がより高い磁場領域まで適用可能だと仮定して解析を進める。ゼロ磁場の吸収スペクトルを図 6.31-6.34 のようにフィッティングし、このレプリカを生成することで第 5 章と同様に吸収スペクトルの分裂とシフトを見積もる。吸収スペクトルのシフトに関する結果を図 6.35-6.38 に、分裂幅に関する結果を図 6.39, 6.40 に示す。吸収スペクトルのシフトに関しては、本測定の精度では観測されなかった。これは第 5 章の実験結果と一致する。吸収スペクトルの分裂幅は誤差は大きいものの、N43 で  $\alpha' = 0.202$  meV/T、N45 で  $\alpha' = 0.178$  meV/T となり、こちらも第 5 章の実験結果とほぼ一致しているといえる。従って 100 T 付近まで、液体酸素の軌道ゼーマン効果は磁場と線形の関係にある可能性が高い。

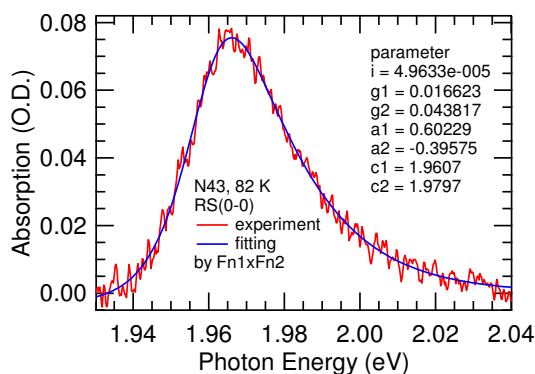


図 6.31 N43 ゼロ磁場における RS(0-0) のフィッティング

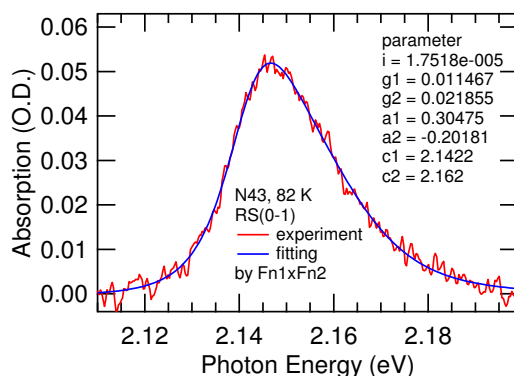


図 6.32 N43 ゼロ磁場における RS(0-1) のフィッティング



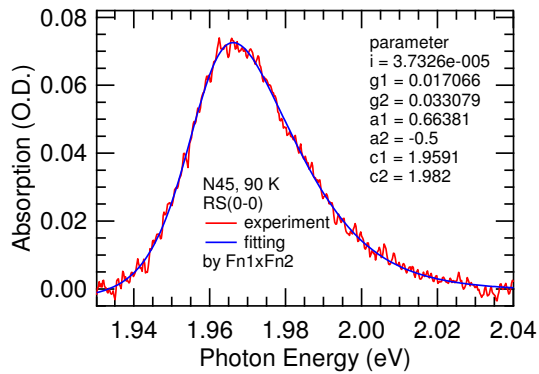


図 6.33 N45 ゼロ磁場における RS(0-0) のフィッティング

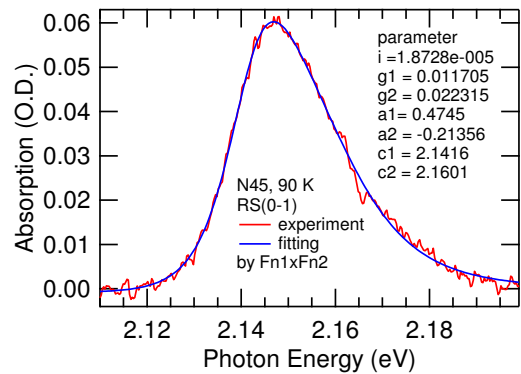


図 6.34 N45 ゼロ磁場における RS(0-1) のフィッティング

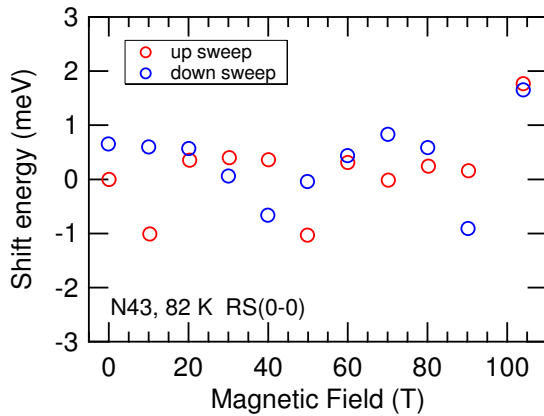


図 6.35 N43, RS(0-0) のピークシフト見積もり

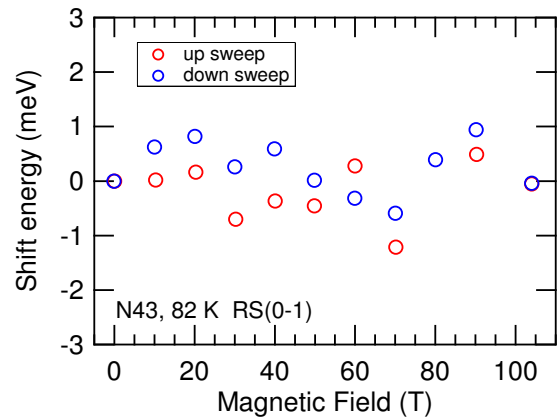


図 6.36 N43, RS(0-1) のピークシフト見積もり

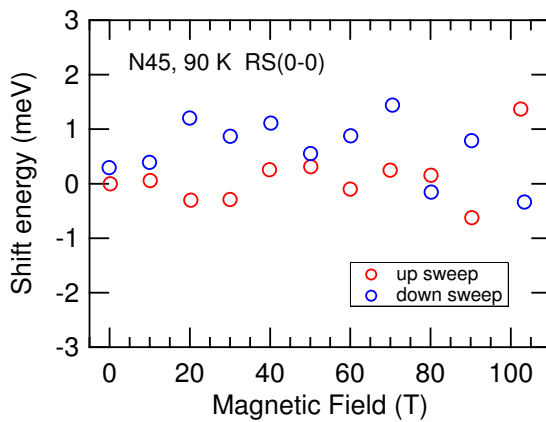


図 6.37 N45, RS(0-0) のピークシフト見積もり

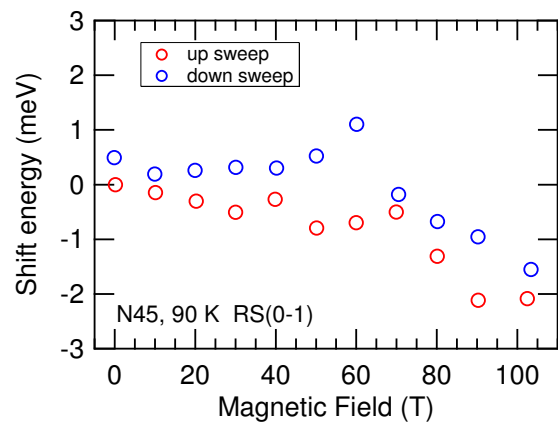


図 6.38 N45, RS(0-1) のピークシフト見積もり

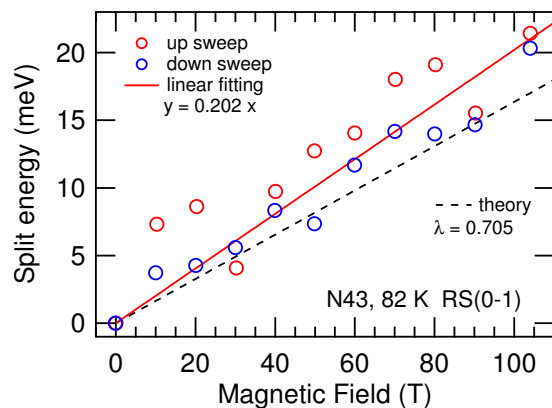


図 6.39 N43, RS(0-1) の分裂幅見積もり

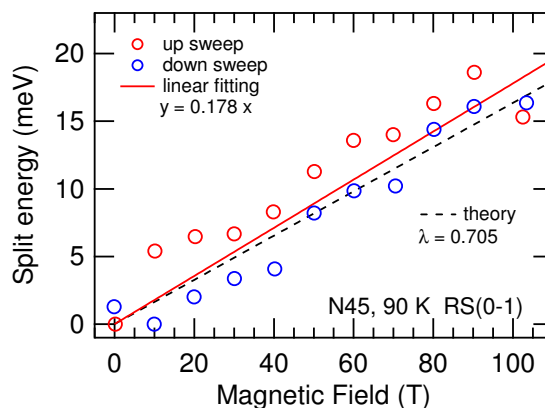


図 6.40 N45, RS(0-1) の分裂幅見積もり

最後に吸収スペクトルの減衰について考察する。フィッティングから得られた吸収の相対強度を図 6.41-6.44 に示す。しかし、いずれの測定結果も (B) 反強磁性ダイマーモデルと (C)  $2|J|:2|J|$  モデルを区別するには実験精度が不十分である。また第 5 章で観測された RS(0-0) と RS(0-1) の違いを議論するにも精度的に不十分である。今後非破壊ロングパルスマグネットを用いた測定と合わせて、精度を高めた実験結果を得ることで議論を進めていく必要がある。

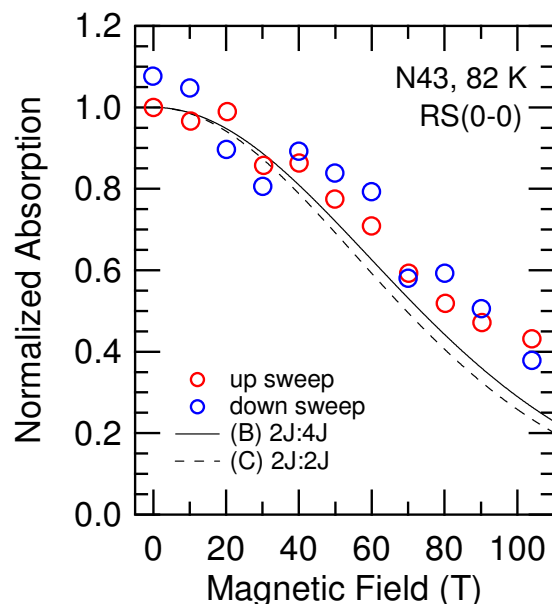


図 6.41 N43, RS(0-0) の吸収強度の磁場依存性

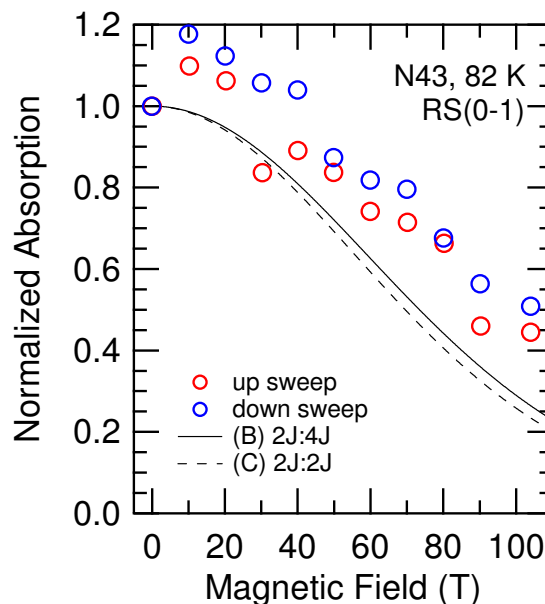


図 6.42 N43, RS(0-1) の吸収強度の磁場依存性

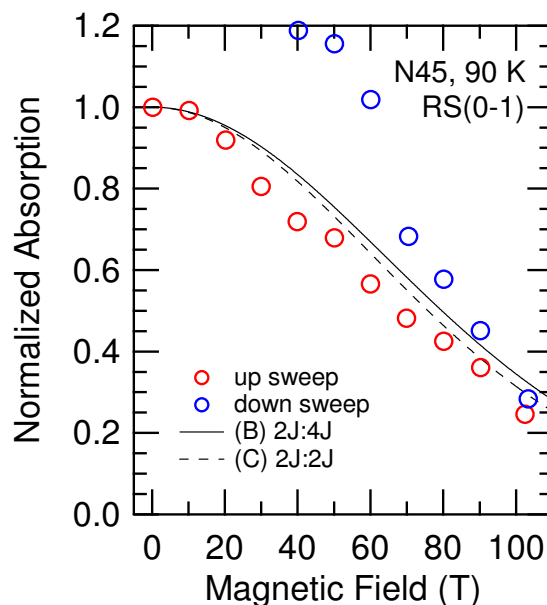
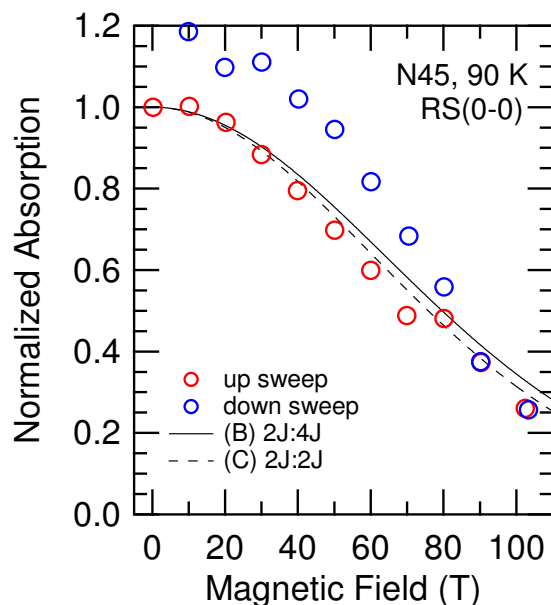


図 6.43 N45, RS(0-0) の吸収強度の磁場依存性 図 6.44 N45, RS(0-1) の吸収強度の磁場依存性

## 6.3 まとめ

第6章で扱った内容に関して以下にまとめる。

### 液体酸素および固体酸素の爆発と発光現象

一巻きコイル法を用いた測定では、液体酸素および固体酸素は爆発もしくは発光する可能性がある。原因は一巻きコイル法における、巨大な誘導起電力による電界効果の可能性が考えられる。これらの効果は測定上の問題になるが、サンプルセルの外径を小さくすることで回避することができる。

### 磁場による液体酸素の気化

測定条件によっては液体酸素は磁場によって気化すると考えられる。正確な条件は不明だが、74 K 以上で 100 T を超える磁場を印加した際に気化しやすい傾向がある。気化する原因としては磁気熱量効果と、磁場による沸点減少の効果が挙げられる。気化した際には液体酸素内に多くの気泡が生成し、光散乱の影響で透過光強度が小さくなると考えられる。

### 磁場による吸収スペクトルの変化

液体酸素の吸収スペクトルの変化は、基本的には第5章の非破壊パルスマグネットの

実験結果と同様である。吸収スペクトルのシフトは **RS(0-0)**, **RS(0-1)** 共に観測されなかった。軌道ゼーマン効果は **RS(0-1)** にのみ影響し、**RS(0-0)** では観測されなかった。**RS(0-1)** 分裂幅は、酸素分子のランダムな配向を仮定した解析を行うことで、非破壊パルスマグネットの実験結果と測定誤差の範囲内で一致した。

吸収強度の減衰は **RS(0-0)**, **RS(0-1)** 共に観測されたが、両者の減衰率の違いを議論するには測定精度が不十分であった。同様の理由で (B) 反強磁性ダイマーモデルと (C)  $2|J|:2|J|$ モデルを区別することも出来なかった。



## 第 7 章

# 実験結果 一巻きコイル法による 固体酸素の磁気光学測定

第 5 章、第 6 章の予備測定を踏まえて、固体酸素の磁気光学測定を行った。第 7 章と第 8 章では測定結果から示唆された超強磁場誘起相転移の可能性について議論する。吸収スペクトルの磁場効果に関する理解は未だ完全では無いが、特に吸収スペクトルの減衰と低エネルギーシフトに焦点を当て、固体酸素の磁場中物性を評価する。また古典的な光散乱と結晶の異方性の議論から、構造相転移に関して考察する。

## 7.1 固体酸素の吸収スペクトルの磁場依存性

### 7.1.1 測定条件および結果のまとめ

固体酸素に関して、測定を行った条件を下記の表にまとめる。p. t. と記してある測定では相転移 (phase transition) を示唆する異常な振る舞いが見られた。またこれら全ての測定結果を図 7.1-7.32 にまとめる。

表 7.1 測定条件表 固体酸素の磁気光学測定

No.	Date	$B_{\text{Max}}$	Temp.	Phase	Series	Memo
N23	2011/12/7	110 T	21 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	
N25	2011/12/8	117 T	32 K	$\beta$	RS 0-0, 0-1	type2 emission
N26	2011/12/8	115 T	16 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type2 emission
N27	2012/1/6	119 T	19 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type2 emission
N28	2012/1/6	116 T	23 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type2 emission, p. t.
N29	2012/1/10	119 T	40 K	$\beta$	RS 0-0, 0-1	p. t.
N37	2012/2/8	108 T	20 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	

*continued on next page*

No.	Date	$B_{\text{Max}}$	Temp.	Phase	Series	Memo
N41	2012/2/13	110 T	10 K	$\alpha$	RS 0-1	
N46	2012/9/24	117 T	20.0 K	$\alpha$	RS 0-1	
N47	2012/9/25	187 T	21.6 K	$\alpha$	RS 0-1	p. t.
N48	2012/9/27	143 T	23.5 K	$\alpha$	RS 0-0	p. t.
N49	2012/10/1	137 T	21.0 K	$\alpha$	RS 0-1	p. t.
N50	2012/10/1	138 T	31.4 K	$\beta$	RS 0-1	p. t.
N51	2012/10/2	129 T	21.6 K	$\alpha$	RS 0-1	p. t.
N52	2012/10/3	129 T	10.3 K	$\alpha$	RS 0-1	p. t.
N53	2012/10/3	144 T	12.6 K	$\alpha$	RS 0-1	p. t.

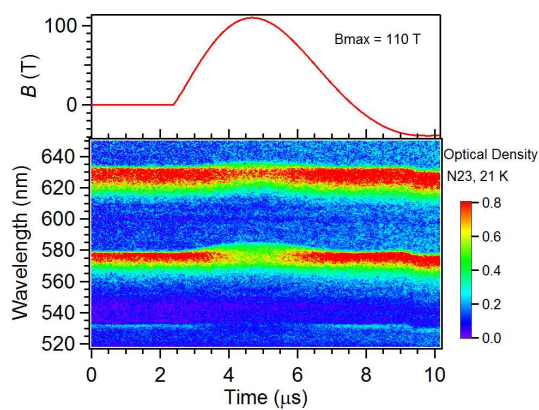


図 7.1 N23 吸収スペクトル 2 次元画像

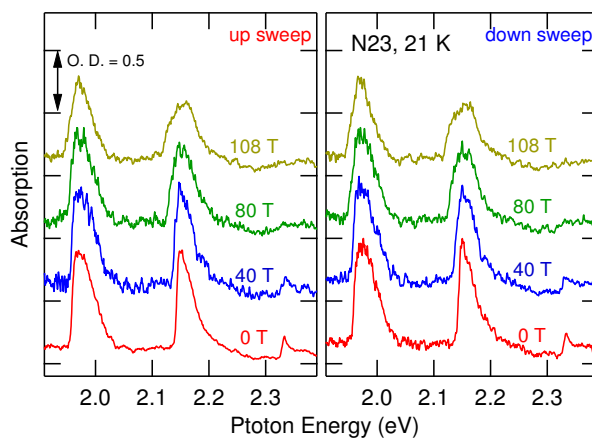


図 7.2 N23 各磁場における吸収スペクトル

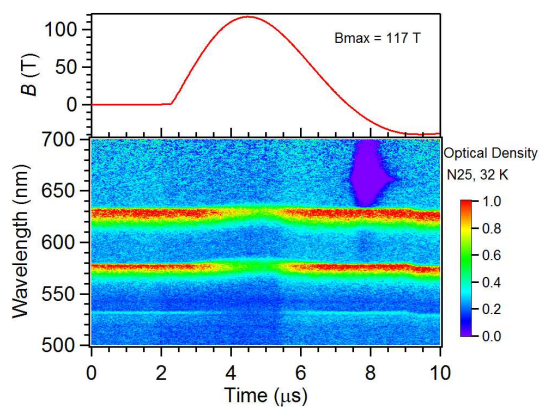


図 7.3 N25 吸収スペクトル 2 次元画像

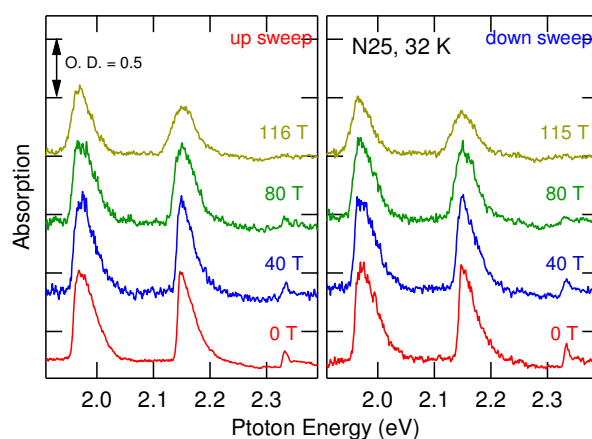


図 7.4 N25 各磁場における吸収スペクトル

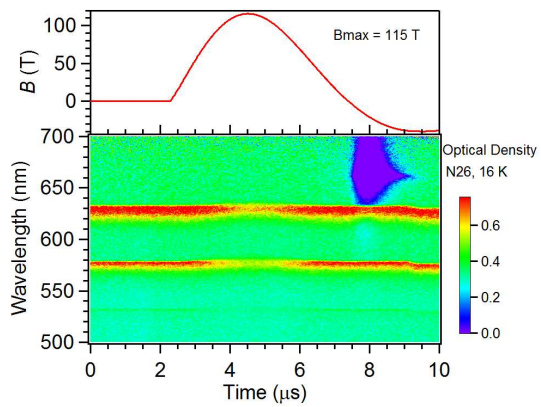


図 7.5 N26 吸収スペクトル 2 次元画像

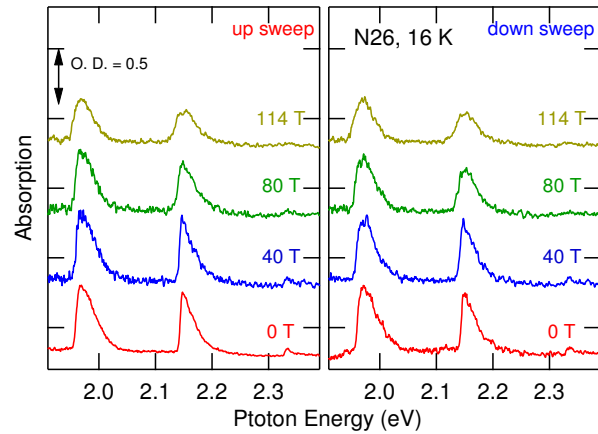


図 7.6 N26 各磁場における吸収スペクトル

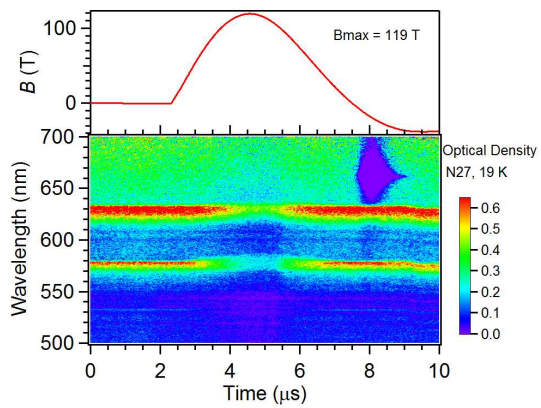


図 7.7 N27 吸収スペクトル 2 次元画像

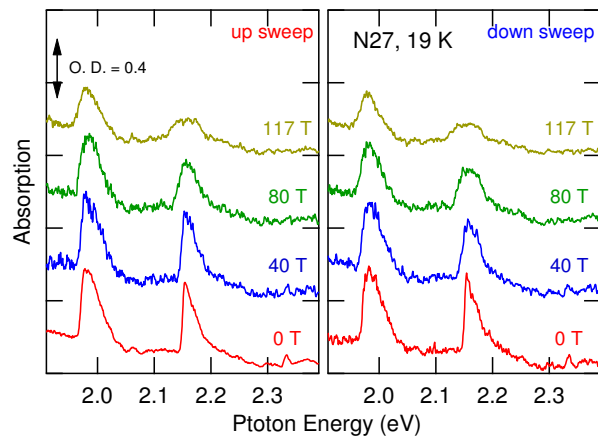


図 7.8 N27 各磁場における吸収スペクトル

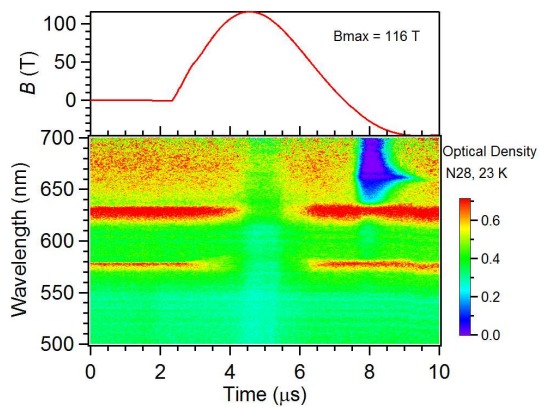


図 7.9 N28 吸収スペクトル 2 次元画像

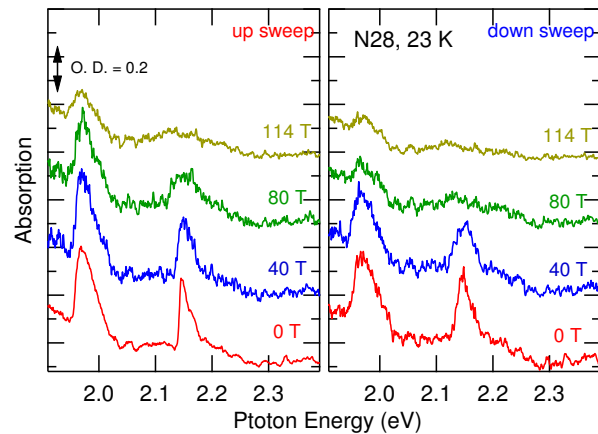


図 7.10 N28 各磁場における吸収スペクトル



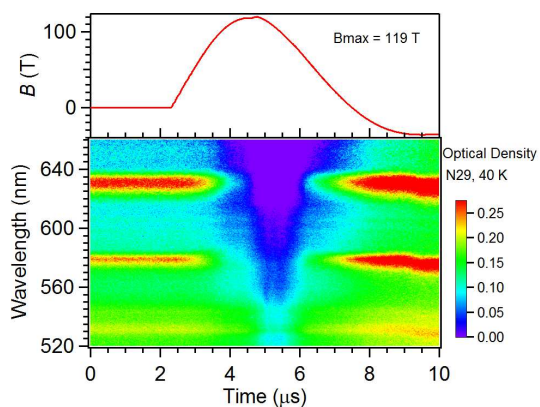


図 7.11 N29 吸収スペクトル 2 次元画像

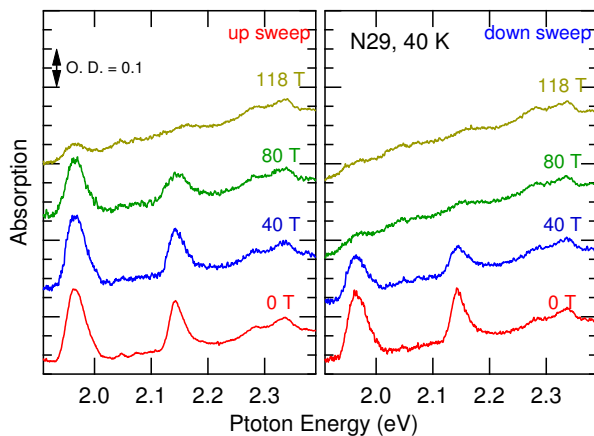


図 7.12 N29 各磁場における吸収スペクトル

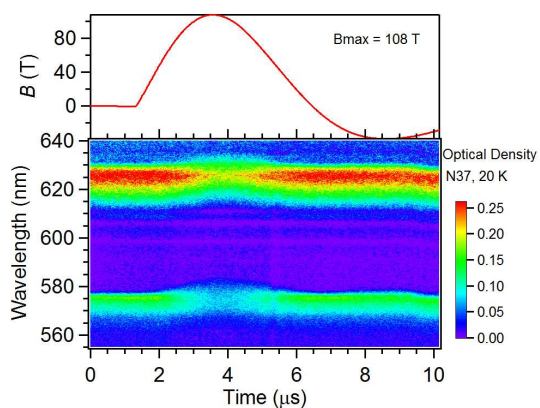


図 7.13 N37 吸収スペクトル 2 次元画像

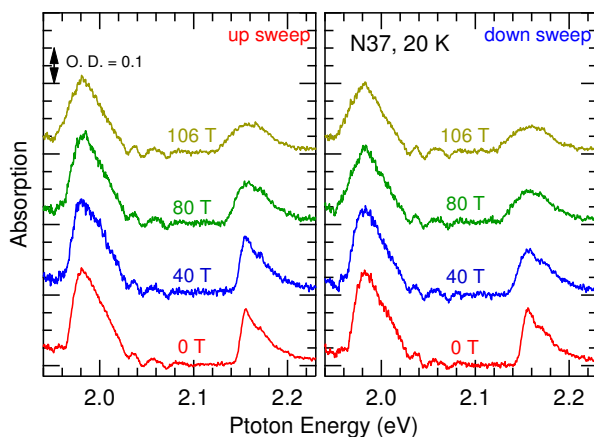


図 7.14 N37 各磁場における吸収スペクトル

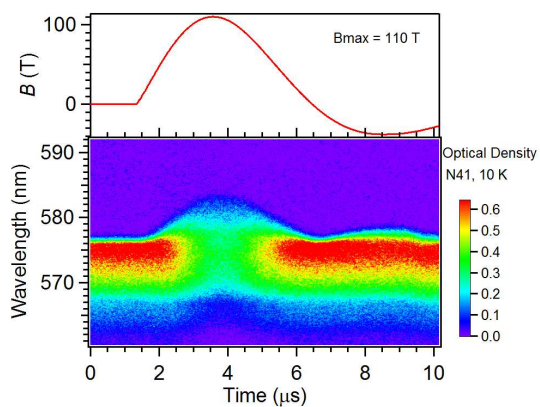


図 7.15 N41 吸収スペクトル 2 次元画像

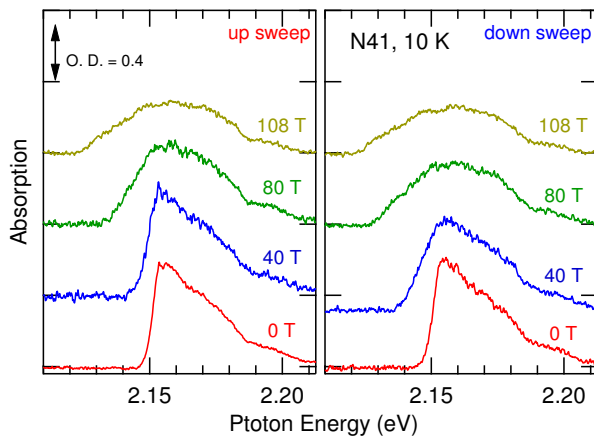


図 7.16 N41 各磁場における吸収スペクトル

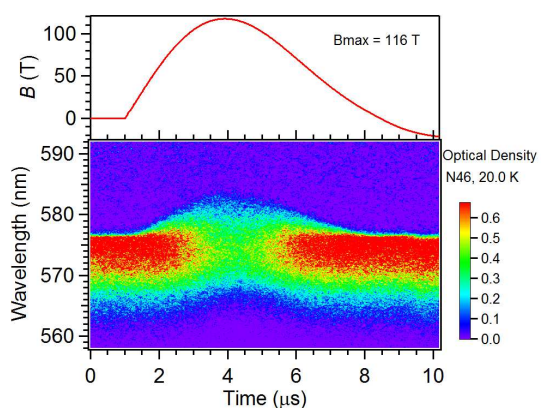


図 7.17 N46 吸収スペクトル 2 次元画像

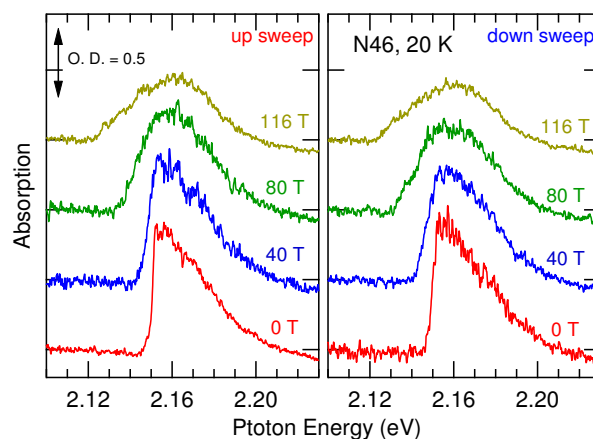


図 7.18 N46 各磁場における吸収スペクトル

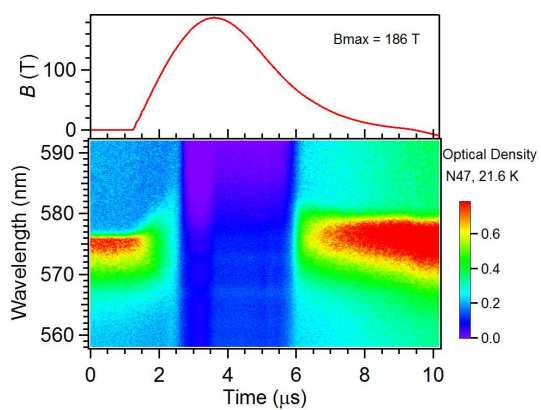


図 7.19 N47 吸収スペクトル 2 次元画像

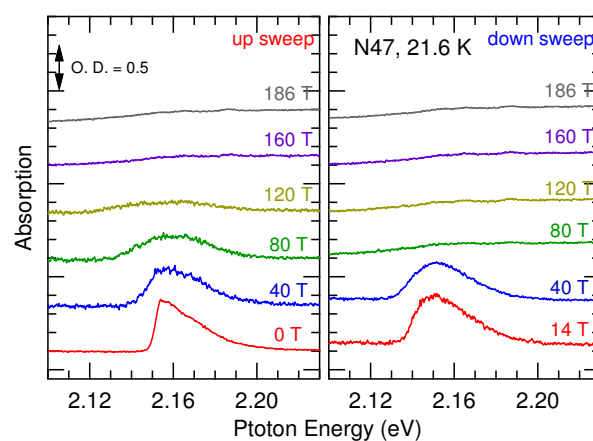


図 7.20 N47 各磁場における吸収スペクトル

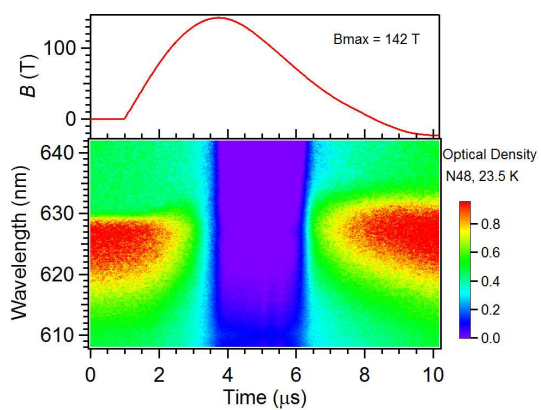


図 7.21 N48 吸収スペクトル 2 次元画像

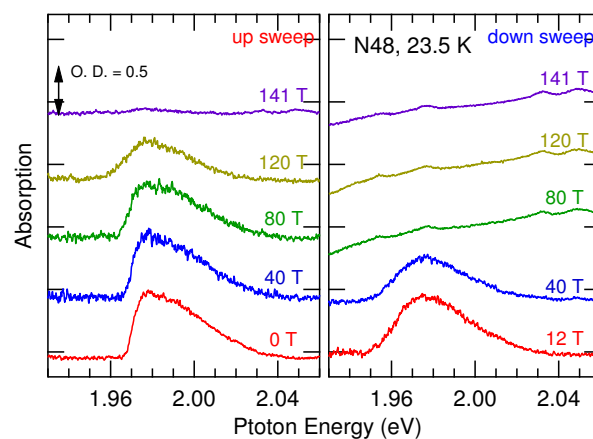


図 7.22 N48 各磁場における吸収スペクトル

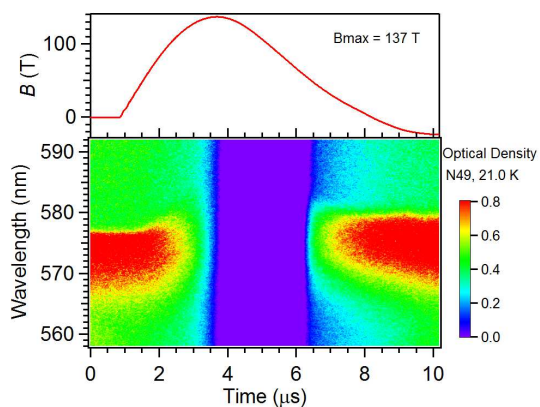


図 7.23 N49 吸収スペクトル 2 次元画像

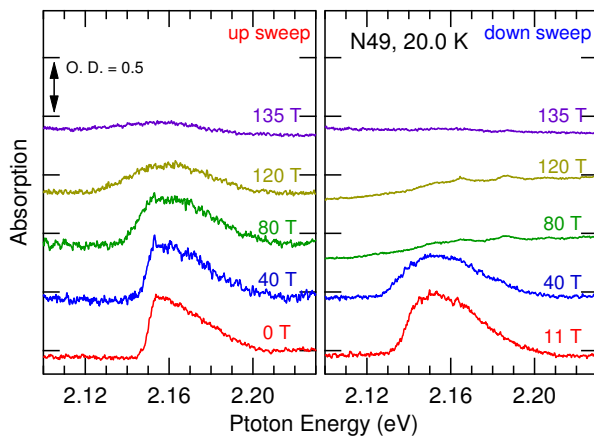


図 7.24 N49 各磁場における吸収スペクトル

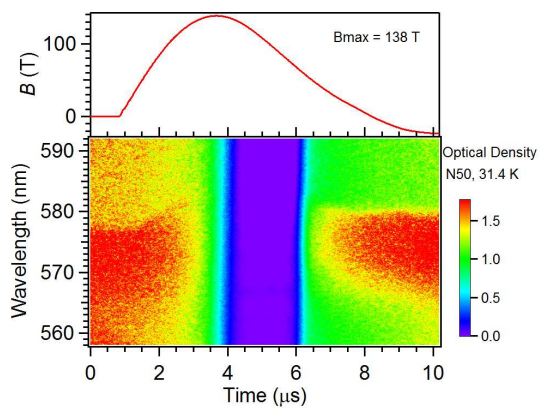


図 7.25 N50 吸収スペクトル 2 次元画像

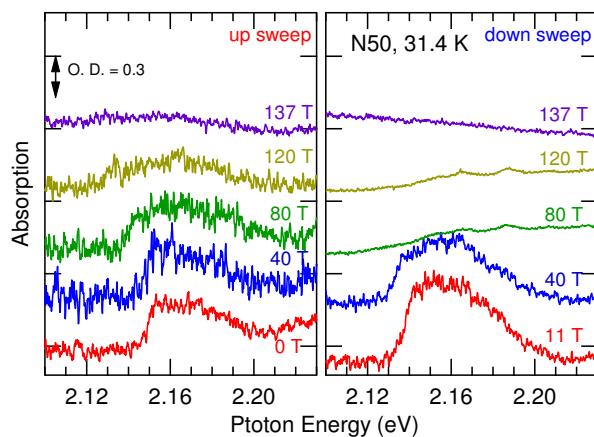


図 7.26 N50 各磁場における吸収スペクトル

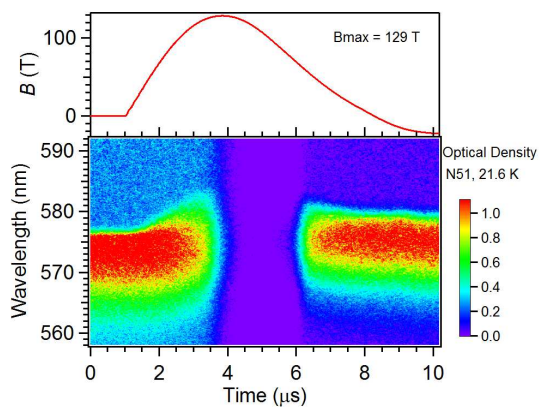


図 7.27 N51 吸収スペクトル 2 次元画像

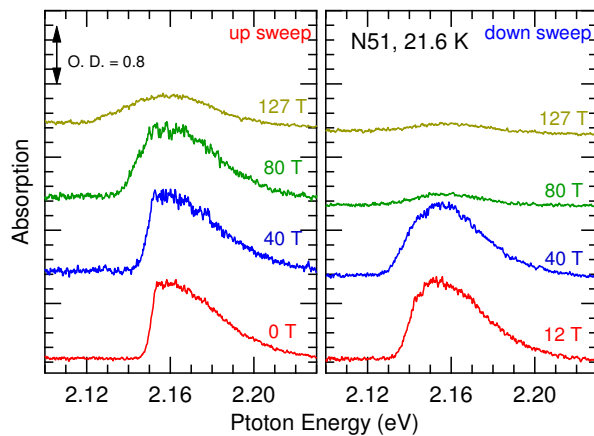


図 7.28 N51 各磁場における吸収スペクトル

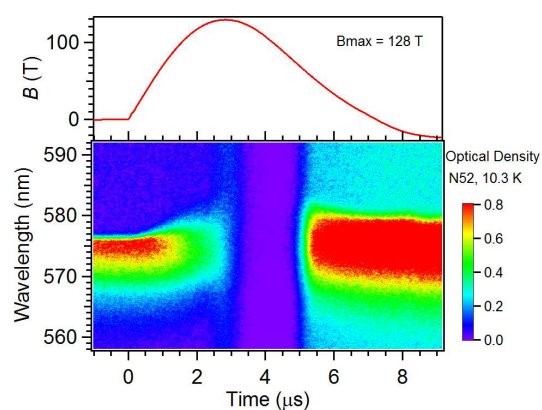


図 7.29 N52 吸収スペクトル 2 次元画像

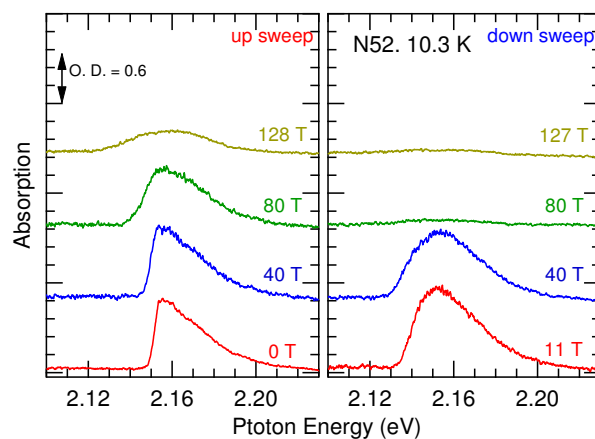


図 7.30 N52 各磁場における吸収スペクトル

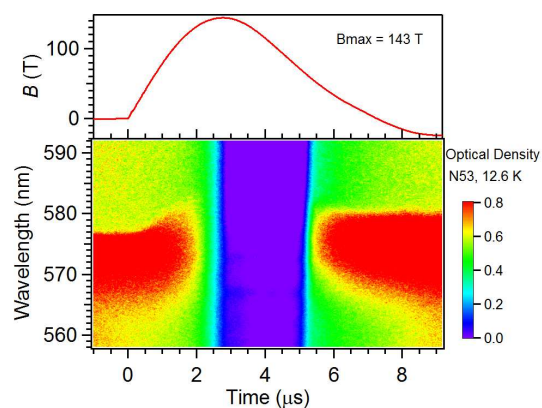


図 7.31 N53 吸収スペクトル 2 次元画像

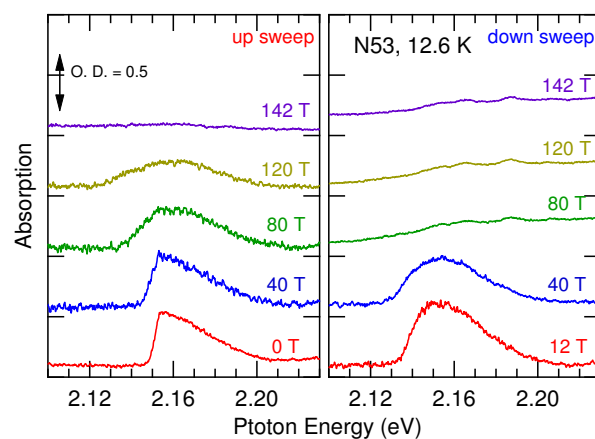


図 7.32 N53 各磁場における吸収スペクトル

### 7.1.2 議論に用いる測定結果のまとめ

固体酸素  $\alpha$  相の吸収スペクトルと磁場の時間依存性を図 7.33-7.40 に示す。今回議論に用いるデータは N46, N52, N48, N47 で、磁場の昇順で並べてある。



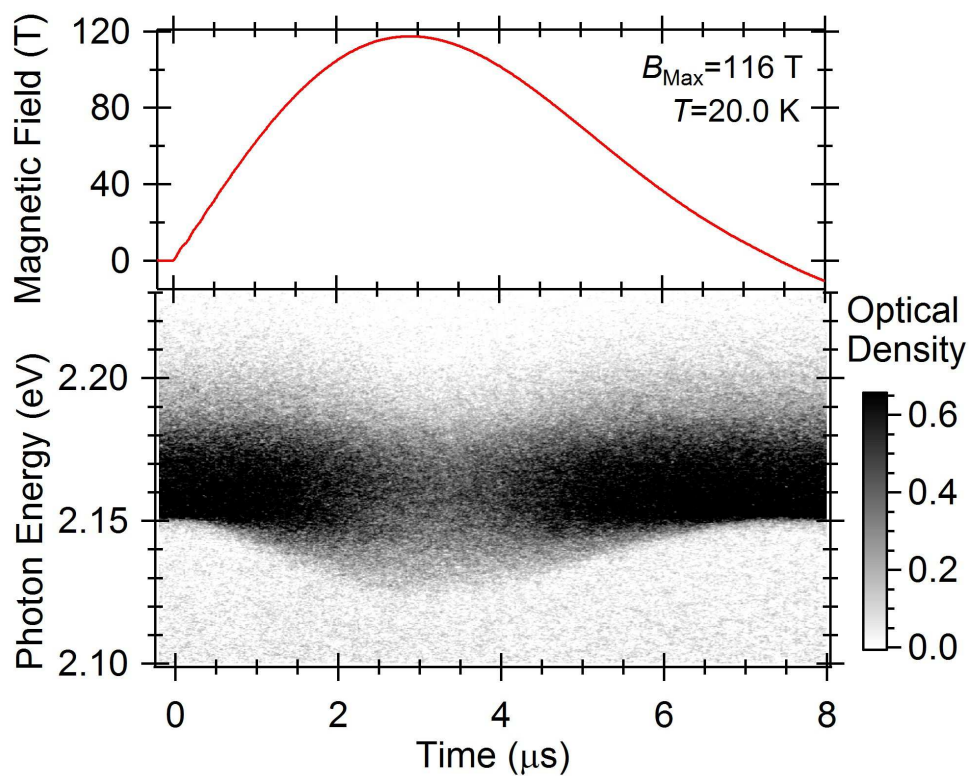


図 7.33 N46: 吸収スペクトルの二次元プロットと磁場の時間依存性。

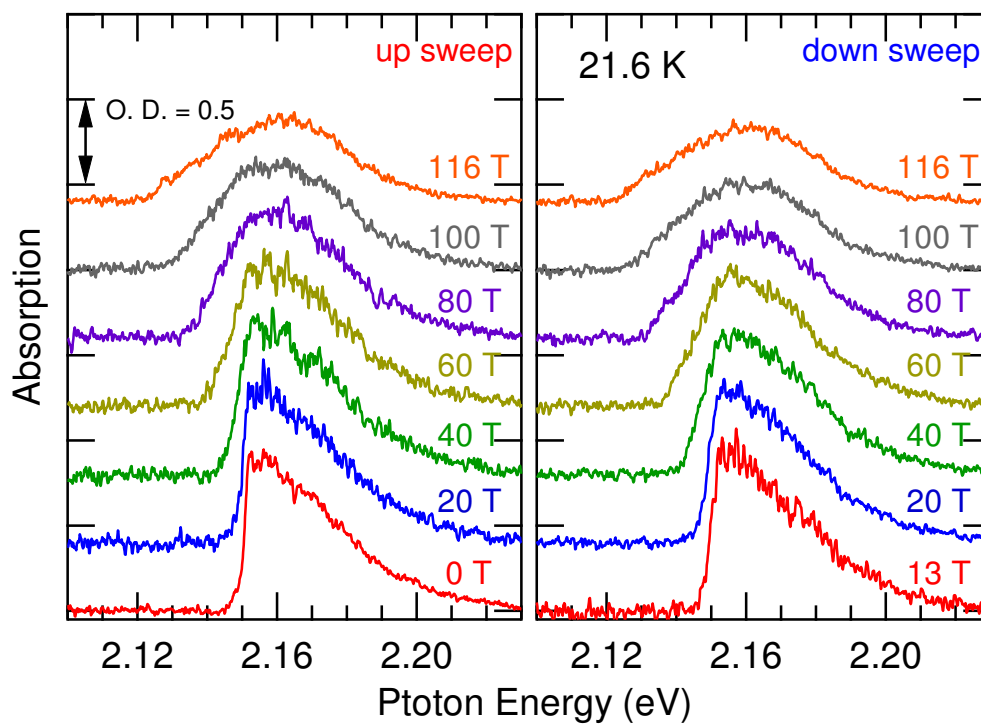


図 7.34 N46: 各磁場における吸収スペクトル

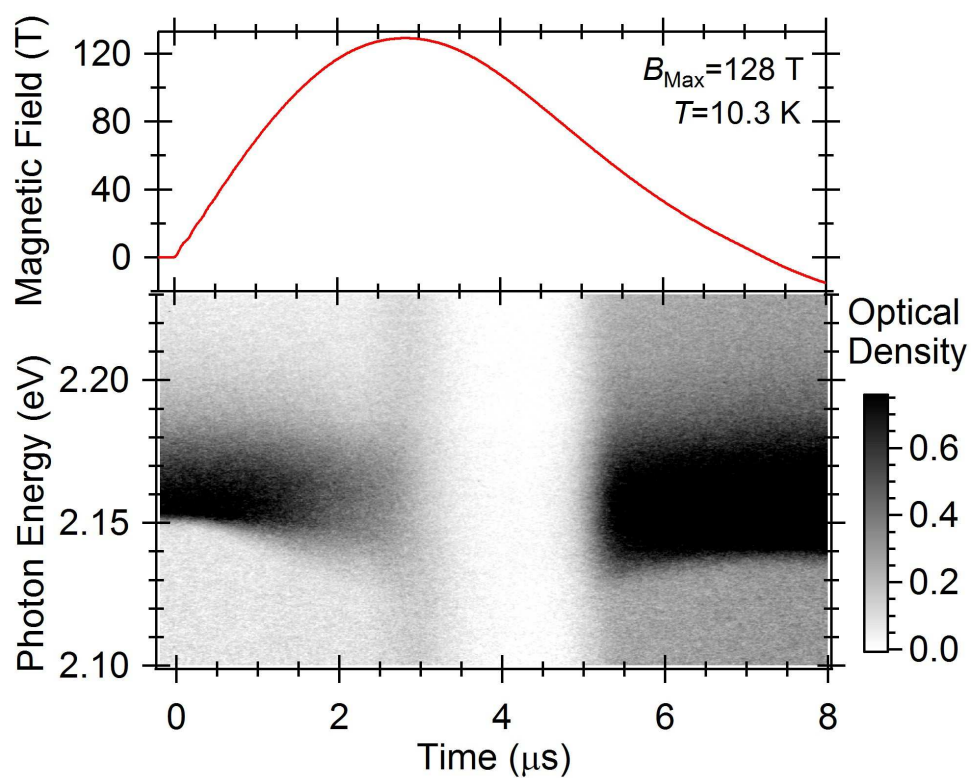


図 7.35 N52: 吸収スペクトルの二次元プロットと磁場の時間依存性。

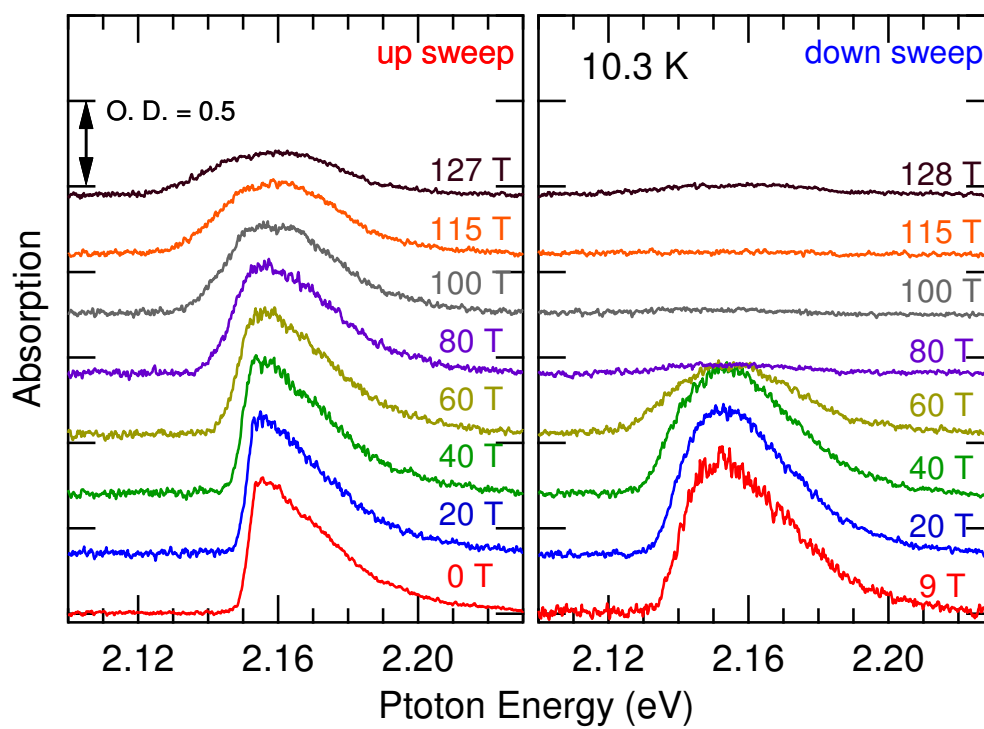


図 7.36 N52: 各磁場における吸収スペクトル

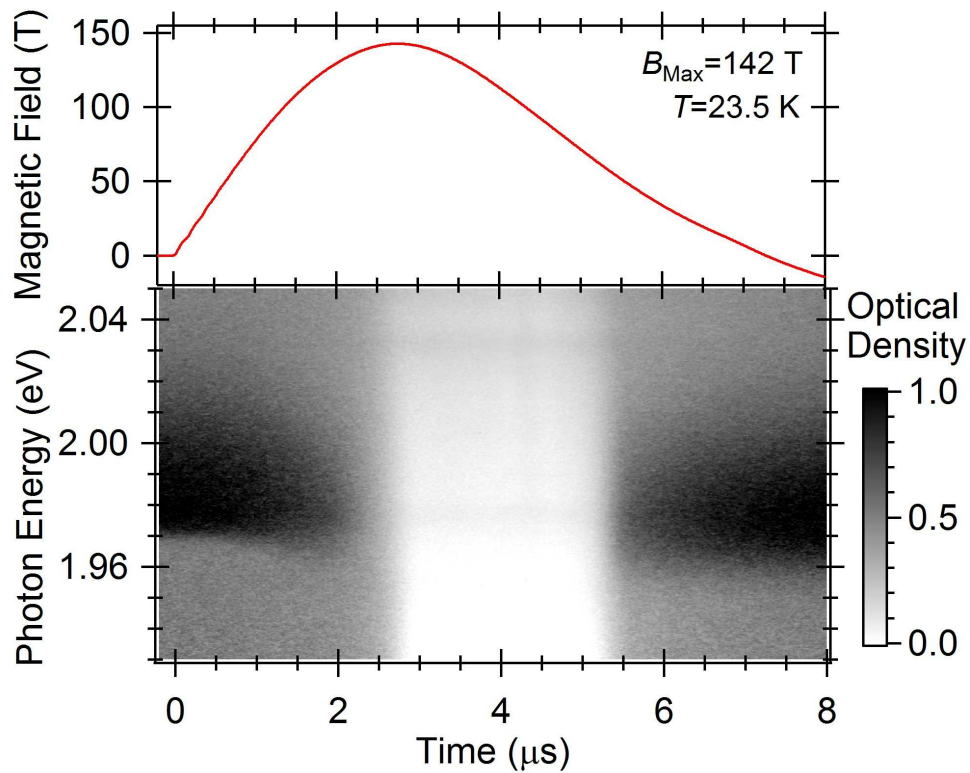


図 7.37 N48: 吸収スペクトルの二次元プロットと磁場の時間依存性。

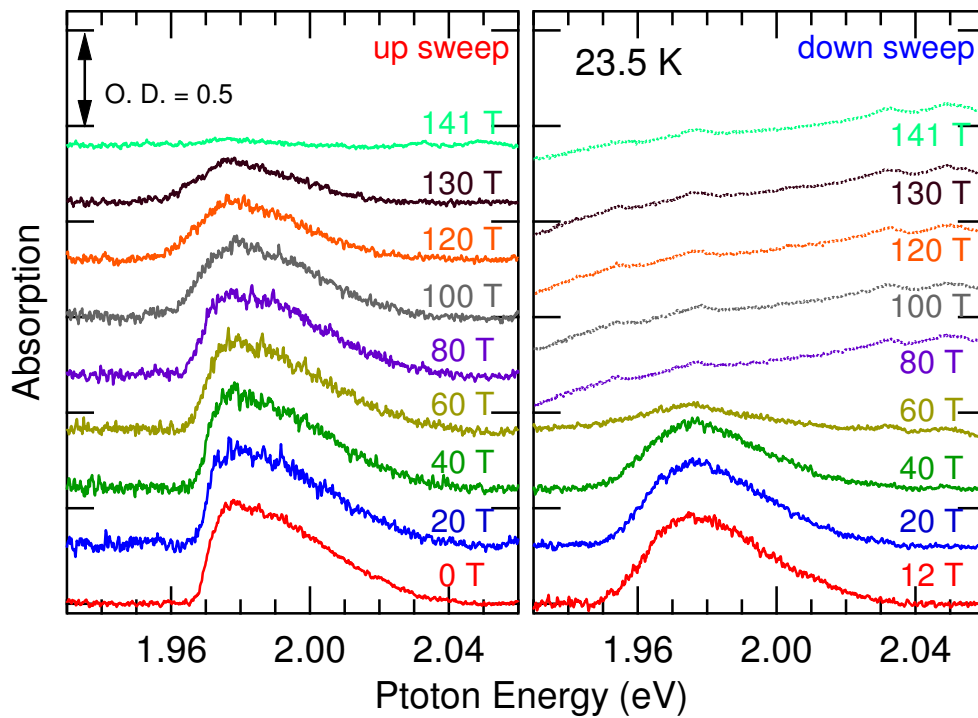


図 7.38 N48: 各磁場における吸収スペクトル

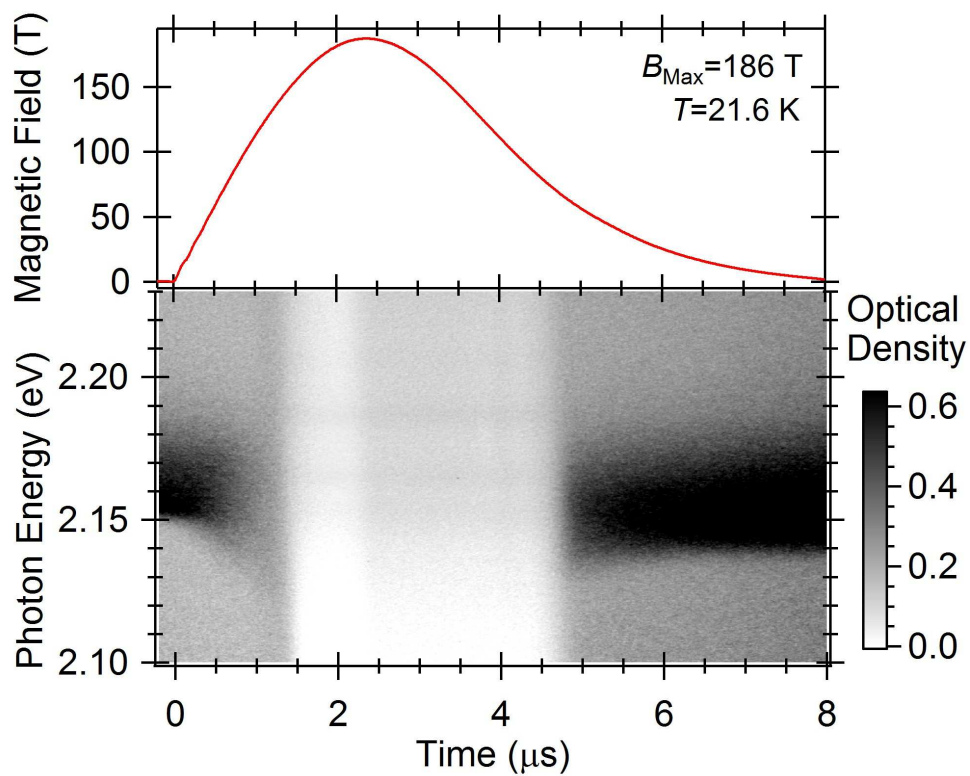


図 7.39 N47: 吸収スペクトルの二次元プロットと磁場の時間依存性。

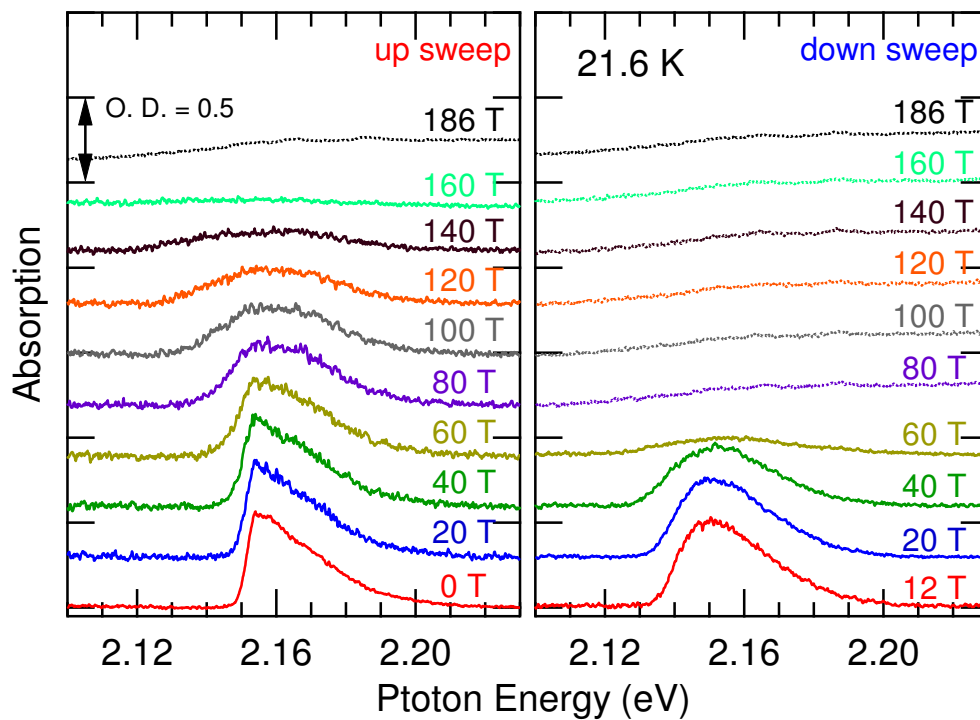


図 7.40 N47: 各磁場における吸収スペクトル



### 7.1.3 吸収スペクトルの磁場依存性に関する測定条件ごとの比較

まず二次元プロットに注目する。グラフ上側の赤い波形が磁場の時間依存性を示している。グラフ下側は吸収スペクトル（光学密度）の2次元プロットであり、光学密度の大きさ (Optical Density; O. D.) はグレースケールで表されている。特に光学密度は入射光強度と透過光強度をそれぞれ  $I_0$ 、 $I$  とすると、

$$\text{O.D.} = -\log_{10}(I/I_0) \quad (7.1)$$

と計算されるものであり、その内訳は

$$\text{O.D.} = NhC_{\text{ext}} = Nh(C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}}) \quad (7.2)$$

と散乱と吸収による寄与に分けることができる [72]。ここで  $N$  は散乱粒子の密度、 $h$  はサンプルの厚み、 $C_{\text{ext}}$ 、 $C_{\text{sca}}$ 、 $C_{\text{abs}}$  はそれぞれ消光係数、散乱係数、吸収係数である。2次元プロットの黒い領域が、サンプルの散乱および吸収が強い領域であり、白い領域は弱いことを表す。注意点として、N46, N52, N47 は Red Series (0-1) による吸収が起源だが、N48 のみ Red Series (0-0) による吸収を示しており、波長領域も低エネルギー側である。

ここで注目したいのが、2次元プロットの図 7.35: 3.2~5.2  $\mu\text{s}$ 、図 7.37: 2.8~5.4  $\mu\text{s}$ 、図 7.39: 1.4~4.6  $\mu\text{s}$  で観測された、縦方向の白い帯である。最大磁場が 116 T と低い図 7.33 のデータでは観測されていない。この白い帯は全波長域に広がっており、二分子吸収遷移の強度減少よりは、古典的な光散乱強度の減少として理解される方が自然である。散乱強度の減少は各測定によりまちまちだが、透過光強度の比で 2~20 倍 (O. D. で -0.3~-1.3) として観測される。白い帯の出現は、最大磁場の増加に伴い早い段階で起こり、また帯の長さも長くなる。これは何か臨界磁場の存在する、相転移のような現象を示唆する。

次に吸収スペクトルの形状について議論する。まず、透過光の急増が観測されなかった、N46 のデータに注目する。磁場の増加に伴い、(i) 吸収強度の減少、(ii) 吸収幅が大きくなるような、吸収スペクトル形状の変化、(iii) 吸収スペクトルの低エネルギーシフトが観測された。一見、磁場上昇と下降の間でヒステリシスは観測されないが、後述するようにわずかながら履歴が存在する。前章までで既に述べたように、(i) は磁化による二分子吸収遷移確率の減少、(ii) は軌道ゼーマン効果、(iii) は磁歪と反強磁性相互作用の分子間距離依存性、によるものとして定性的に理解できる。

続いて、透過光の急増が観測された N52, N48, N47 に注目する。磁場の上昇時と下降時でスペクトルが大きく異なる様子が分かる。まず、臨界現象の下限を示唆する、最大磁場 128 T の N52 (図 7.36) を詳しく見ていく。図 7.36 では磁場上昇時は 127 T まで N46 と同様な変化を示す。しかし、磁場の頂上を過ぎた付近から透過光強度の上昇と同時に吸収スペクトルの急激な減衰が観測された。この際の光量の増加率は 1.5 倍未満であり、検出

器の線形領域に収まったため、吸収スペクトルに異常なバックグラウンドが乗らなかったと考えられる。磁場上昇時の頂上で吸収スペクトルが残っているにも関わらず、磁場下降に差し掛かると吸収スペクトルが消滅している。より詳しく見ると、下降時の 128 T よりも 115 T の方が吸収スペクトルは完全に消滅している。これは  $\mu\text{s}$  オーダーの緩和時間を持つ、臨界現象を示唆している。磁場下降時に、およそ 70 T 以下になると吸収スペクトルと散乱強度が同時に復活した。復活時の、磁場に対する吸収スペクトルの増加速度は、磁場上昇時における吸収スペクトルの減衰速度と比べて明らかに早い。また臨界現象後の吸収スペクトル形状は、磁場を印加する前の  $\alpha$  相のものとは異なっており、スペクトル形状はよりブロードである。

次に 142 T までの N48 の測定データ（図 7.38）に注目する。この吸収スペクトルは RS(0-0) に由来するものであり、他のデータと比較して挙動が異なるため、注意されたい。特に磁場上昇時における吸収スペクトルの変化が (i) 吸収強度減少と (iii) 低エネルギーシフトに関しては同様に起きているように見えるが、(ii) に関して吸収スペクトル形状変化が異なっている。すなわち、吸収スペクトルの吸収幅増加が少ないように見える。これは液体酸素の RS(0-0) において軌道ゼーマン効果が観測されなかったことと一致する。臨界現象に関しては N52 のデータとほぼ同様で、磁場上昇時の 141 T で吸収スペクトルはほぼ消滅し、磁場の頂点で透過光強度の激増が観測された。この際、検出器の非線形領域に入ったため、斜めのバックグラウンドが乗ったり、入射光の Xe 輝線スペクトルに対応するような異常な構造が見られる。そのため、スペクトルの形状には信頼性がやや低い。しかし、透過光が激増する前後のつなぎ目を見ると、細点線の領域で吸収スペクトルが消滅しているという事実は、おそらく間違いない。非線形領域で測定されたデータは今後、図 7.38 のように細点線で示すこととする。この際のデータの取り扱いに関して、他のスペクトルはバックグラウンドを一次関数で取り除いたのに対し、細点線のスペクトルは定数で上下にシフトさせるに留めた。

最後に 186 T までの N47 の測定データ（図 7.40）に注目する。この条件は臨界磁場を大きく超えていると考えられ、磁場上昇時の 160 T では吸収スペクトルの消滅が観測され、その直後に透過光強度の激増が観測された。また磁場下降時には他のデータと同様に、70 T 付近で吸収強度と散乱強度の上昇が同時に観測された。吸収スペクトルの磁場による変化は N52 と同様である。しかし、図 7.39 の  $2.4 \mu\text{s}$  に対応する、透過光強度の変化に異常が見られた。すなわち、磁場の上昇時に透過光強度が激増した後、磁場の頂上で透過光がわずかに減少した。

## 7.2 解析による磁歪の見積もり

第3章2節の原理に基づいて、吸収スペクトルのシフト量から交換相互作用定数の大きさ、更に磁歪を見積もることができる。解析の概念図を図7.41, 7.42に示す。二分子吸収遷移の始状態 ( $^3\Sigma_g^-$ ) は図7.41の実線で示す、最低エネルギー準位に対応する。この準位は固体酸素  $\alpha$  相の、内部磁場によるゼーマンエネルギーによって安定化されている。他の準位は固体酸素  $\alpha$  相で磁気的に励起され、ゼーマンエネルギーによるエネルギー損失がある状態を表す。ここで磁歪の効果で  $-J$  が小さくなると、ゼーマン分裂による安定化エネルギーが減少するため、 $^3\Sigma_g^- \leftrightarrow ^1\Delta_g$  準位間のエネルギーは減少する。結果として、吸収ピークは低エネルギー側にシフトする。これらの逆過程を辿ることで、吸収ピークの低エネルギーシフト量から内部磁場の情報が得られる。また図7.42の関係を用いることで、最終的に磁歪の情報を得る。

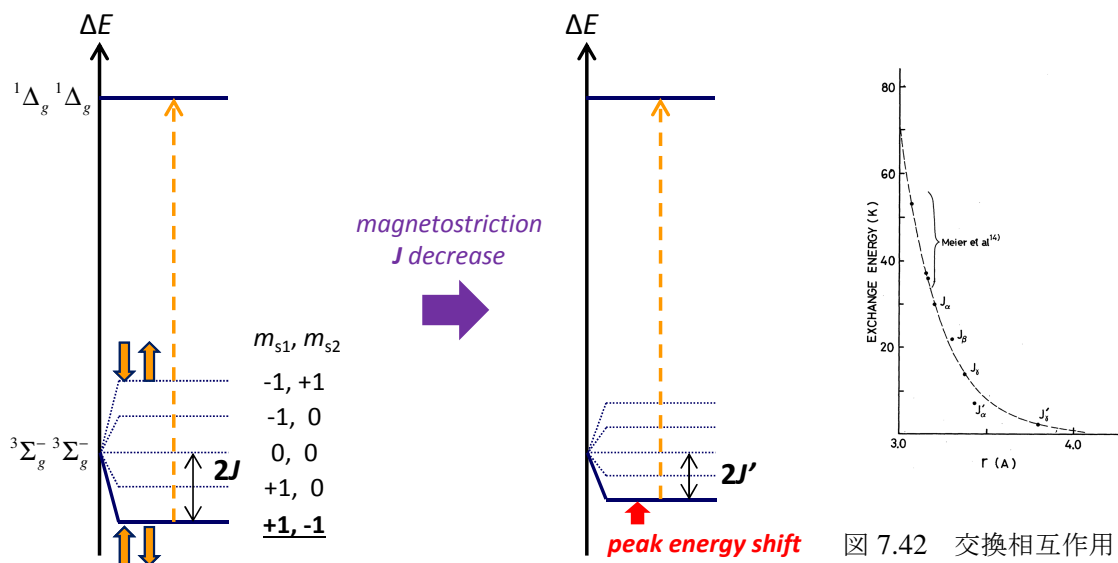


図 7.42 交換相互作用と分子間距離の関係 [3]

図 7.41 吸収スペクトルのシフトと内部磁場の情報の概念図 [43]

N46, N52, N48, N47 に関して、吸収スペクトル重心位置のシフト量を図7.43-7.46にまとめる。ゼロ磁場での吸収スペクトルの重心位置が測定データによって異なるのはバックグラウンドを引く際の誤差などによると考えられる。

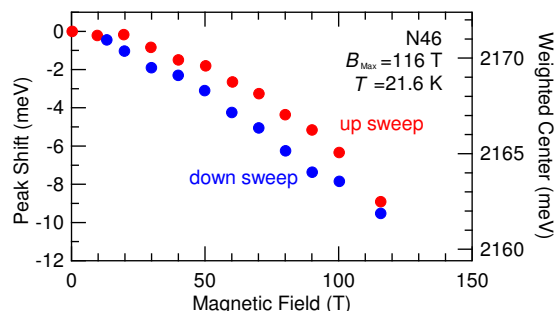


図 7.43 N46: 吸収スペクトル重心位置の磁場による変化

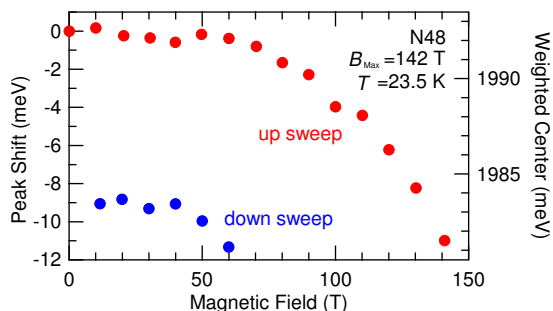


図 7.44 N48: 吸収スペクトル重心位置の磁場による変化

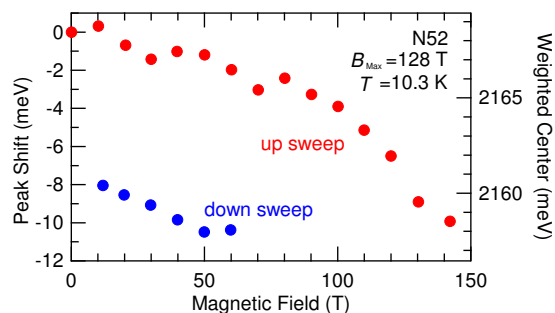


図 7.45 N52: 吸収スペクトル重心位置の磁場による変化

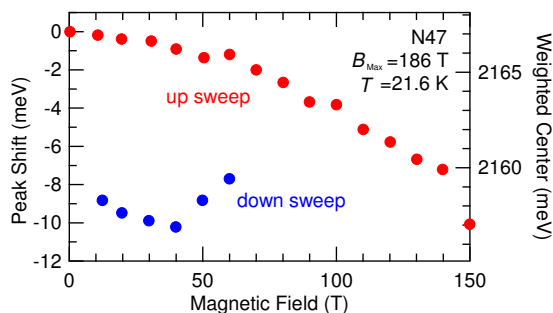


図 7.46 N47: 吸収スペクトル重心位置の磁場による変化

少し話がずれるが、N48 の実験データ (図 7.44) からわかるように、吸収スペクトルのシフト量は RS(0-0)、RS(0-1) のいずれも同様であるように見える。RS(0-0) はパリティによる電気双極子遷移の禁制条件を回避するために、マグノンの協同励起を伴う光学遷移であると考えられている [43]。ここで奇数個のマグノンを伴った場合、スピンの保存則を破るために、RS(0-0) は 2 個のマグノンを協同励起していると考えられる。吸収ピークのエネルギー位置も、2 個のマグノン付加によって説明することができる [73]。これらのマグノンの極性が反並行であれば、マグノンへのゼーマンエネルギーの効果は、2 つを足し合わせることで相殺されることが考えられる。従って、RS(0-0) のマグノンに対するゼーマン効果は無視できる。以上から、RS(0-0)、RS(0-1) 共に磁場による吸収スペクトル位置の変化は、内部磁場による基底状態の安定化エネルギーが主要な寄与を与えられと考えられる。この効果は全ての二分子吸収過程に共通して起こるべきであり、RS(0-0)、RS(0-1) でピークシフト量が共通であることはコンシステントである。

内部磁場と交換相互作用と分子間距離を結ぶ関係式を下記で導出する。固体酸素  $\alpha$  相の最近接距離は  $3.19\sim 3.20\text{\AA}$  であり、今回温度が  $20\text{ K}$  付近であることから  $3.20\text{\AA}$  とする

[4]。また交換相互作用定数と分子間距離の関係は、先行文献 [3] に倣い近似的に

$$\begin{aligned} J &= J_0 \exp\{-\alpha(r - r_0)\}, \\ J_0 &= -30 \text{ K}, \alpha = 4.3, r_0 = 3.2 \text{ \AA}, \end{aligned} \quad (7.3)$$

という関係を用いる。注意点としては、分子間ジオメトリを考慮しない単純な膨張の効果のみを考えるため、強磁場側での信頼度が低い。

ここで固体酸素  $\alpha$  相の最近接分子数は  $N=4$  であり、単純な電子遷移に比べて

$$\Delta = N \times 2JS \cdot S = 8JS \cdot S, \quad (7.4)$$

だけ高エネルギー側にシフトしている。従って、磁歪の効果で交換エネルギーが減少した際には

$$\delta = \Delta_0 - \Delta = 8(J_0 - J)S \cdot S, \quad (7.5)$$

分だけ低エネルギー側にシフトすることになる。ここで  $S \cdot S$  の部分の寄与は、磁化した際も外部磁場由来のスピンゼーマンエネルギーによって補完されるため、酸素の  $S = 1$  の時は 1 になる。以上式 (7.3), (7.5) から吸収スペクトルのシフト量  $\delta$  は

$$\delta = 8(J_0 - J) = 8J_0 [1 - \exp\{-\alpha(r - r_0)\}]. \quad (7.6)$$

と表すことができる。これを  $J$  と  $r$  に関してそれぞれ解くと、

$$J = J_0 + \delta/8. \quad (7.7)$$

$$r = r_0 + \frac{\ln(J/J_0)}{\alpha}. \quad (7.8)$$

となる。式 (7.7), (7.8) を用いて、各実験データにおける  $J$  の変化および磁歪の変化を見積もったものを図 7.47-7.54 に示す。

まず臨界現象の手前である N46 に注目する。臨界現象手前にもかかわらずピークシフトにはヒステリシスが観測され、結果として分子間距離にもヒステリシスが観測された。次に他の、N52, N48, N47 に注目する。これらの臨界磁場は、磁場の掃引速度によってさまざまだが、解析によって求めた  $-J$  や磁歪の量には共通点がある。すなわち、分子間距離が  $3.35 \text{ \AA}$  を超えると臨界現象に到達することがわかる。この結果と比較すると、N46(図 7.47) においても分子間距離は  $3.35 \text{ \AA}$  にほぼ達しており、臨界現象に極めて近い状況であることが想像できる。

臨界現象後の分子間距離は  $3.35 \text{ \AA}$  付近に見積もられた。しかし、吸収スペクトルの形状はゼロ磁場のものとは大きく異なっており、吸収スペクトルのシフト量の見積もりの時点で解析の信頼性が低くなっている。従って、臨界現象後の分子間距離はあくまで参考値として示している。

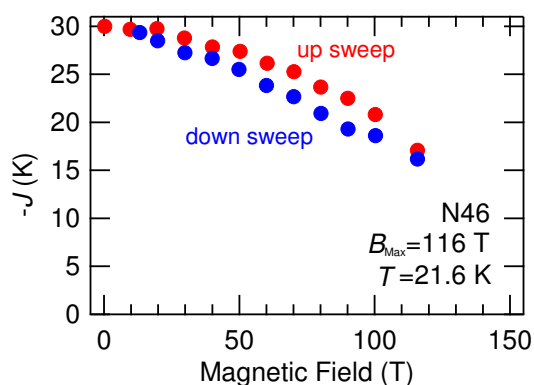


図 7.47 N46: 交換相互作用定数の磁場による変化

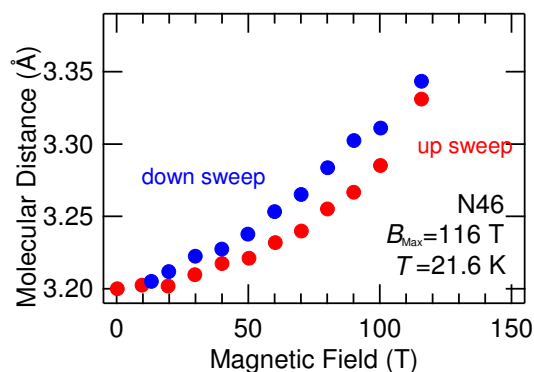


図 7.48 N46: 最近接分子間距離の磁場による変化

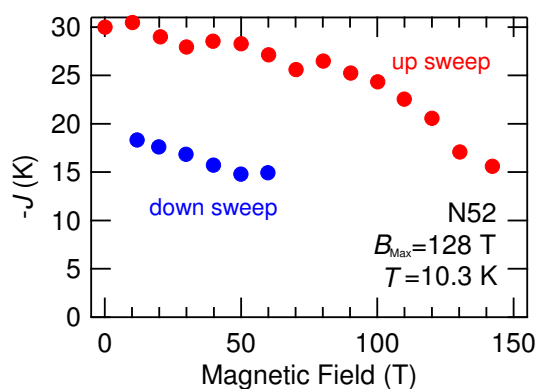


図 7.49 N52: 交換相互作用定数の磁場による変化

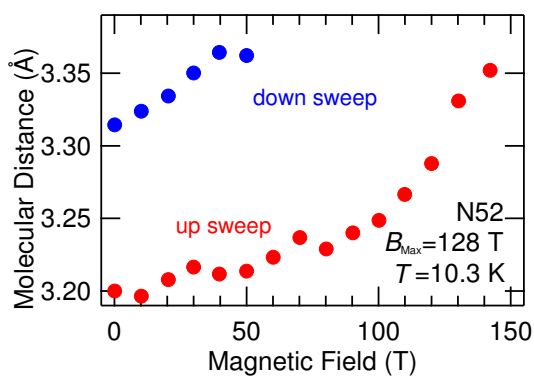


図 7.50 N52: 最近接分子間距離の磁場による変化

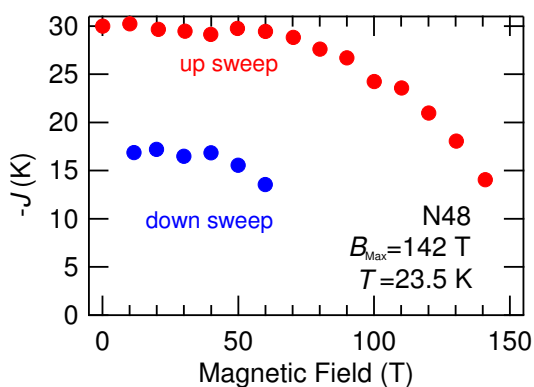


図 7.51 N48: 交換相互作用定数の磁場による変化

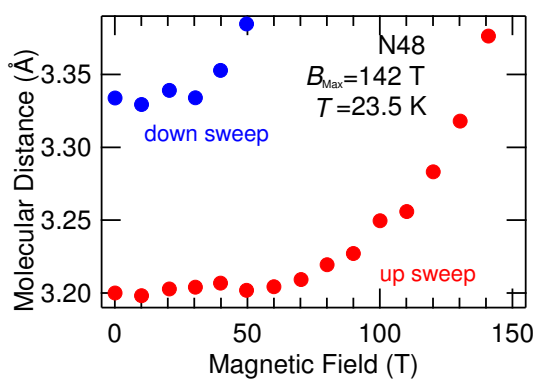


図 7.52 N48: 最近接分子間距離の磁場による変化

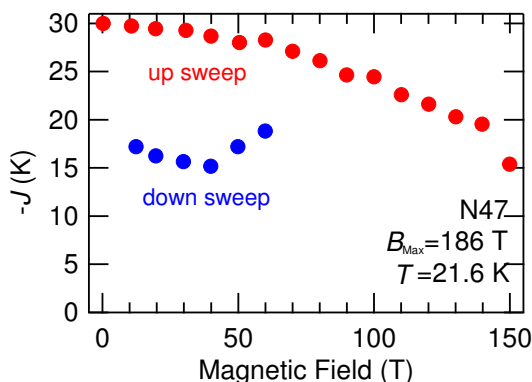


図 7.53 N47: 交換相互作用定数の磁場による変化

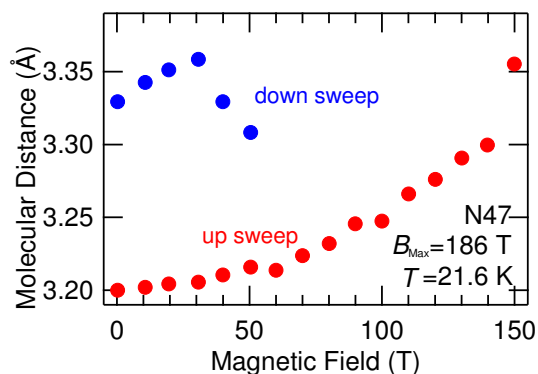


図 7.54 N47: 最近接分子間距離の磁場による変化

### 7.3 解析による磁化の見積もり

第3章4節で述べたように、二分子吸収過程の減衰は固体酸素のマクロな磁化過程を反映するものとして概ね理解できる。磁化の進展に伴い反強磁性ペアを形成する確率は減少し、結果的に吸収強度の減少に至る。ここで、過程を逆に辿ることで吸収強度の減少量から大体の磁化を見積もることが可能である。

先の N46, N52, N48, N47 に関して吸収強度の減少率を図 7.55-7.58 に示す。Normalized Absorption は吸収の積分強度をゼロ磁場における値で規格化したものを示している。N46 (図 7.55) に注目すると、吸収スペクトルのシフトと同様に、ヒステリシスが見られる。N46 (図 7.55) と N52 (図 7.56) の結果では、磁場上昇に伴い 50~70 T までは 10% 程吸収強度が一旦増加している。この挙動は非破壊パルスマグネットの実験結果でも観測されたが、原因は不明である。その後、すべての実験結果に共通して吸収強度は初期値よりも減少し、ゼロに向かう。ここで臨界現象の低磁場極限と思われる N52 (図 7.56) の挙動は非常に興味深く、透過光強度の急増が観測されたにもかかわらず、吸収強度がわずかに残っているように見える。この効果が本質的な物なのか、磁場やサンプルの不均一性に由来するものなのかは今後議論の余地がある。N48 (図 7.57) と N47 (図 7.58) ではいずれも、透過光の急増とほぼ同時に吸収スペクトルも消滅している。吸収の消滅と透過光の急増は強い相関があると予想される。

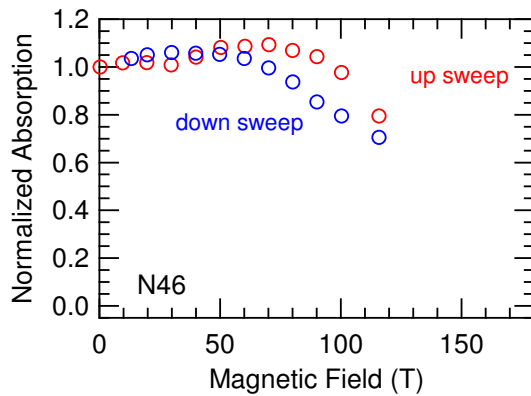


図 7.55 N46: 吸収強度の磁場による変化

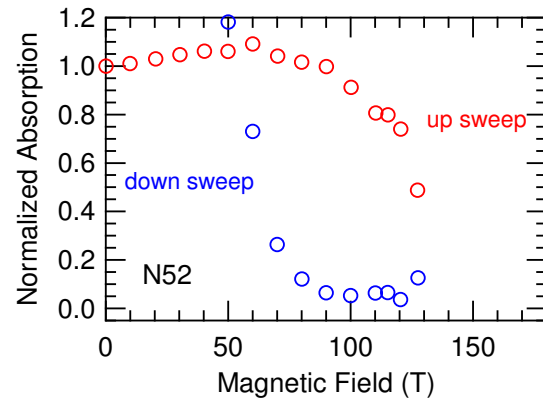


図 7.56 N52: 吸収強度の磁場による変化

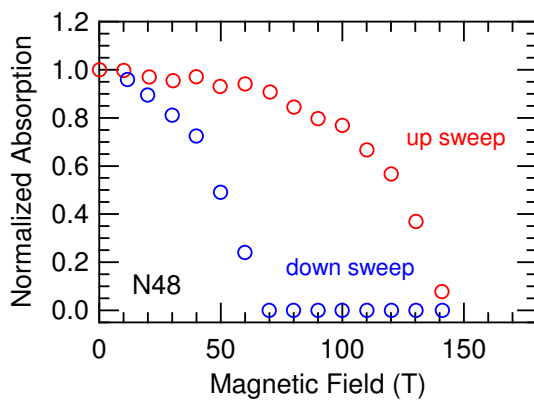


図 7.57 N48: 吸収強度の磁場による変化

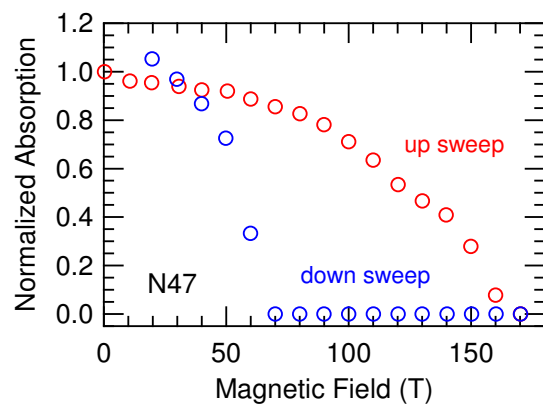


図 7.58 N47: 吸収強度の磁場による変化

ここから第3章4節の(A)常磁性モデルを用いて、吸収強度の減少を磁化に変換する。(B), (C)を用いないのは、バルクとして反強磁性オーダーした際のダイマーモデルへの交換相互作用の取り込みが難しく、また $\alpha$ 相の温度領域では磁化過程がステップ状になってしまい、現実の磁化とかけ離れてしまうためである。(A)常磁性モデルは交換相互作用を加味しない単純化したモデルであるが、吸収強度と磁化の関係を簡便に示すことができるため、今回はこちらを採用する。ただし吸収強度がゼロ磁場の値よりも大きくなることは、現時点では定性的にも説明できないため、磁化はゼロとして換算する。また臨界現象後の挙動は再現性に乏しいので、磁化への変換は行わない。



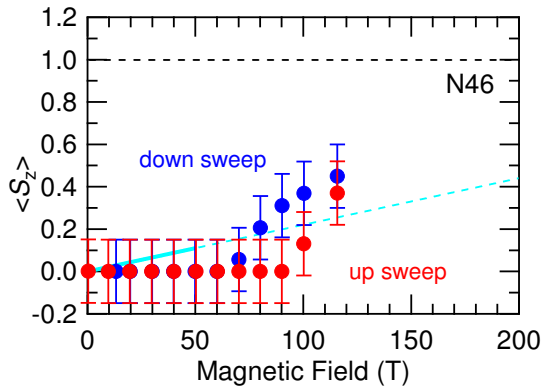


図 7.59 N46: 吸収強度から見積もった磁化

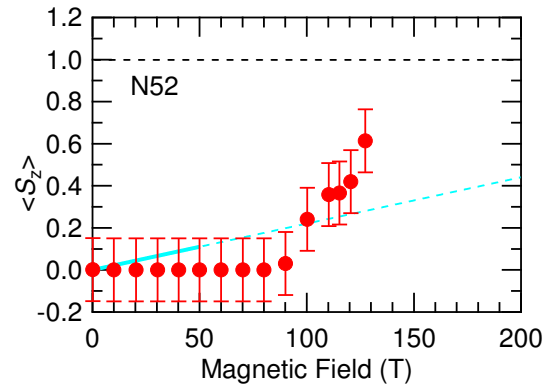


図 7.60 N52: 吸収強度から見積もった磁化

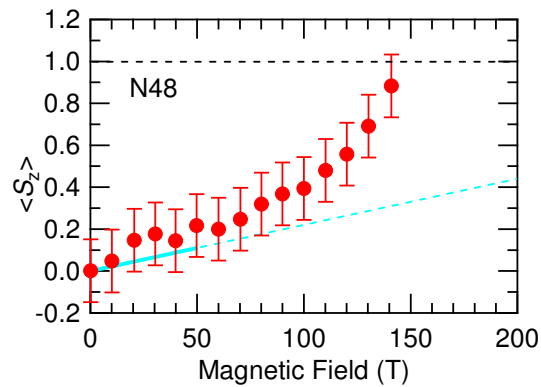


図 7.61 N48: 吸収強度から見積もった磁化

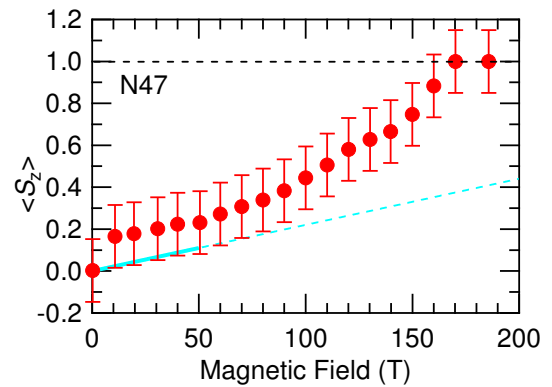


図 7.62 N47: 吸収強度から見積もった磁化

図 (7.59)-(7.62) に解析により見積もられた磁化を示す。エラーバーは  $\pm 0.15$  として、参考を示してある。また過去の 50 T までの磁化測定の結果 [3] を水色線、それを直線で外挿したものを水色点線で示してある。N46 と N52 では 90 T 程度までの範囲で吸収強度がゼロ磁場よりも大きくなっているために、磁化の値はゼロと見積もられてしまっている。これも本解析の粗さを考慮すれば理論値と比べ誤差範囲内といえる。N48 と N47 のデータでは 50 T 付近までは文献値と解析により見積もられた磁化が大まかに一致する。ただし、100 T を過ぎたあたりから水色点線との差が大きくなり、すみやかに磁化の飽和へと向かう。特に、吸収強度が急激に減少する磁場において、磁化も同様に急増するためメタ磁性転移として捉えることができる。

## 7.4 光散乱強度の磁場依存性

先に述べたように、臨界現象に伴い吸収強度の減少に加えて、透過光強度の急激な増加が観測された。固体酸素  $\alpha$  相の多結晶は元々、ドメイン粒界による光散乱の効果によって光を透過しにくくなっている。ここで観測された透過光強度の増加は測定した全波長域に及ぶため、光散乱強度の減少として捉えることができる。以下で用いる散乱強度  $S(H)$  を

$$S(H) = -\log_{10}\{I(H)/I(0)\}. \quad (7.9)$$

として定義する。これは光学密度 (Optical Density, O. D.) と同じ定義だが、酸素由来の散乱が存在しない波長域の実験結果に関して、特に散乱の効果を強調したい時に用いる。RS(0-0) では 2.10 eV、RS(0-1) では 1.93 eV において、酸素の二分子吸収過程は無視できるため、このエネルギーにおける光学密度を散乱強度  $S(H)$  として用いる。図 (7.63)-(7.66) に散乱強度と、光の吸収強度の磁場依存性をプロットしたものを示す。

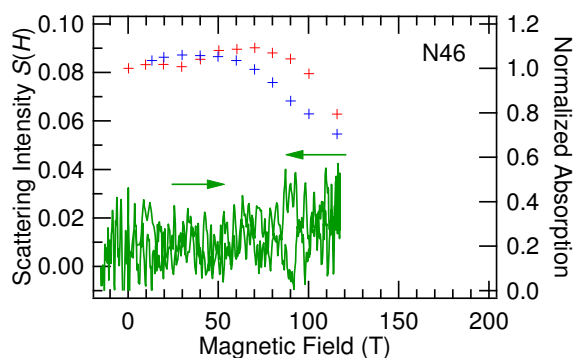


図 7.63 N46: 散乱強度と吸収強度の磁場依存性

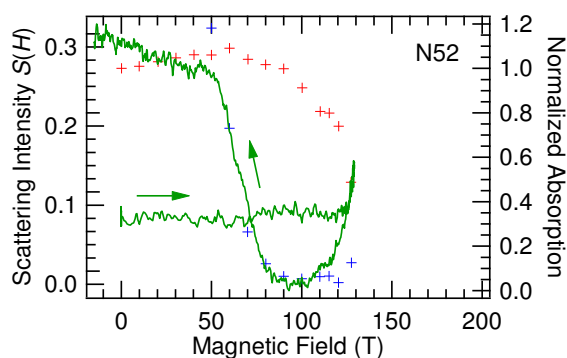


図 7.64 N52: 散乱強度と吸収強度の磁場依存性

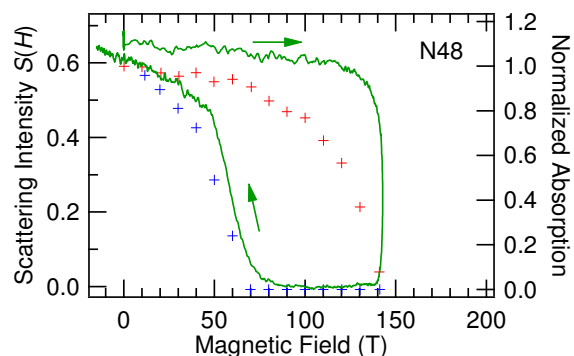


図 7.65 N48: 散乱強度と吸収強度の磁場依存性

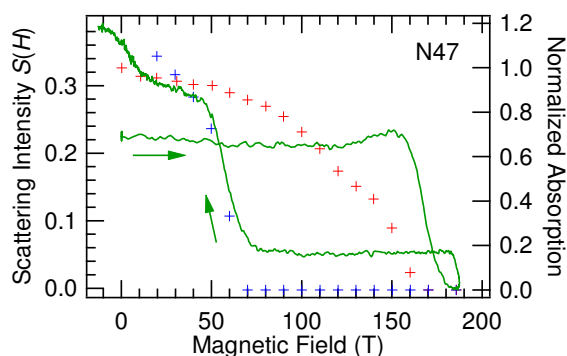


図 7.66 N47: 散乱強度と吸収強度の磁場依存性

散乱強度のスケールはグラフによって異なるため注意されたい。また最小の散乱強度をゼロとするように定数でオフセットを乗せてある。N46 では散乱強度は急激な減少を示すことなく、磁場の上昇と下降で散乱強度は一致している。N52, N48, N47 では吸収強度の急減に伴って散乱強度も同様に減少が見られる。より注意深く見ると N52 と N47 では減少する直前に散乱強度の増加が見られる。この散乱強度の増加は臨界現象手前の結晶の変化を反映している可能性が高い。磁場降下後の散乱強度は再現性に乏しく、元々の散乱強度より大きくなることもあれば、小さくなることもある。

## 第 8 章

# 考察 一巻きコイル法による 固体酸素の磁気光学測定

### 8.1 実験結果の考察

#### 8.1.1 協力的磁化過程とメタ磁性

前章で見積もられた磁化からわかるように、固体酸素の磁化過程は 50 T 程度まではほぼ直線だが、それ以降磁化の傾きが大きくなるような加速度的な磁化過程を示す。このことは固体酸素の強いスピン-格子結合の観点から理解することができる。磁化に伴い酸素分子間の反強磁性相互作用によるエネルギー利得は減少し、最安定な分子間距離は長くなる。その際、交換相互作用定数  $|J|$  は式 (7.3) に示されるように距離  $r$  に対して指数関数的に減少する。その結果として、固体酸素内の反強磁性相互作用は抑制され、磁化率は増加する。以上のように固体酸素は格子の膨張が鍵となり、協力的な磁化過程を示すことが予想される。これにより定性的ではあるが、臨界磁場における固体酸素のメタ磁性を説明することができる。

#### 8.1.2 光散乱の減少と結晶対称性の変化

しかし、単純な格子の膨張では固体酸素の急激な光散乱の減少を説明することはできない。単純な格子の膨張で散乱がほとんど変化しないことは N46 の実験結果からわかる。すなわち、透過光が急増する臨界磁場において、固体酸素に何か決定的な変化が起きていると考えられる。

散乱の起源が固体酸素の多ドメインに由来することは第 2 章 1 節で既に述べた。すなわち固体酸素多結晶が含む結晶粒界によって入射光は強く散乱され、透過光は非常に小さくなってしまう。固体酸素のドメインは結晶生成に際し、 $\gamma$ - $\beta$  相転移における体積減少が

非常に大きい事、また対称性が立方晶 ( $\gamma$ ) から菱面体晶 ( $\beta$ ) へと低減することによって生じる。 $\gamma$  相は等方的な性質を持つためドメイン構造は形成されにくく、結晶性の良い透明な試料を作成しやすいことが知られている。

散乱強度の減少は対称性の向上によるドメインの消失を示唆する。すなわち単斜晶の  $\alpha$  相から別の等方的な結晶相へと構造相転移したことが予想される。等方的な結晶構造が出現すれば各ドメインは統合され、理想的には単結晶に近い状況が実現すると考えられる。

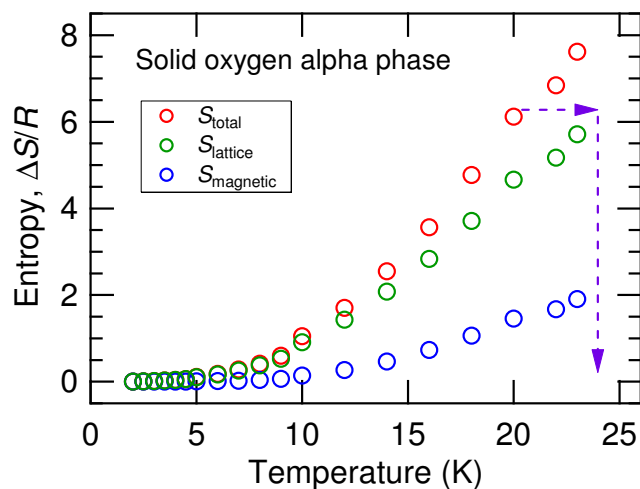
## 8.2 実験結果を説明する仮説 磁場誘起新規相の出現

### 8.2.1 協力的強磁性相転移

以上のメタ磁性と結晶構造の変化を説明する仮説が"固体酸素の協力的強磁性相転移"である。この仮説のメカニズムの概要を次に示す。

第 2 章で述べたように固体酸素の磁気状態と分子間配列は密接に関連する。すなわち、磁気状態を操作することで最安定な分子間ジオメトリを変化させることができる。今回観測された異常は酸素分子間のジオメトリ変化による可能性が高い。臨界磁場を超えると、最安定なジオメトリは強磁性相関の X 型や S 型に変化し、分子間配列を変えながら協力的にスピンを揃える。結果として 3 次元的な強磁性相関が実現し、結晶構造は等方的なものに変化する。その際、多結晶内のドメインは統合し透明な結晶が出現する。この磁場によって誘起された結晶を新たな相として本論文では  $\theta$  相と呼ぶことにする。

ただし、新規な  $\theta$  相ではなく、 $\gamma$  相の出現によっても今回の実験結果は説明することができる。 $\gamma$  相は等方的な結晶を有するため、光散乱の影響が少ない。また  $\alpha$  相と比べ磁化率も 6 倍程度大きいため、メタ磁性転移の振る舞いも説明することができる。しかし、 $\gamma$  相の出現は温度の観点から可能性が低いと考えられる。今回測定した温度は最低で 10.3 K であり、この条件においては断熱過程における磁気熱量効果を考慮しても温度上昇は 2 K を超えることは無い。参考として、文献 [4] p.44 のデータから計算された、固体酸素  $\alpha$  相の格子エントロピーと磁気エントロピーの温度依存性を図 8.1 に示す。矢印は測定温度 20 K で想定される磁気熱量効果であり、断熱条件で等エントロピー過程を仮定した際、磁氣的に飽和すると最大で 4 K 程度の温度上昇が見込まれる。 $\gamma$  相の特徴は分子回転による格子系の大きなエントロピーであり、比較的高い温度において安定な結晶構造であることが知られている。これは  $N_2$  や  $F_2$  といった他の分子性結晶についても同様であり、分子回転を有する相はそれぞれ  $\beta$ - $N_2$ : 35.6~63.2 K [23]、 $\beta$ - $F_2$ : 45.6~53.5 K [30] で出現する。20 K 以下の低温で固体酸素が分子回転を復活させ等方的な結晶構造へと膨張する可能性は低いと考えられる。同様の理由で液体相出現の可能性も除外できる。

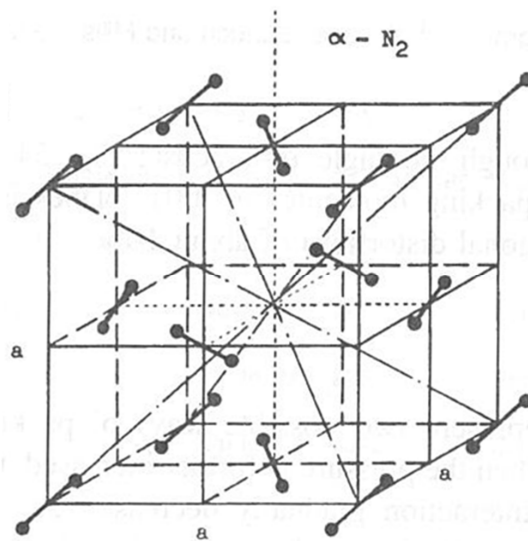
図 8.1  $\alpha$  相の格子エントロピーと磁気エントロピーの温度依存性 [4]

### 8.2.2 $\theta$ 相に期待される物性

$\theta$  相は強磁性的な相関と、S 型や X 型のように傾いた分子間配列を持つ、従来の固体酸素とは一線を画す結晶相であると期待される。第 2 章で述べたように、従来までに知られている固体酸素は全て反強磁性もしくは非磁性であり、分子配列も平行な H 型ジオメトリに近い構造を持つ。また  $\theta$  相では二分子吸収過程や多ドメイン効果による光散乱は抑制されており、可視光領域においてはほとんど透明な結晶であると考えられる。これは他の固体酸素が  $\alpha, \beta, \gamma$ : 淡青、 $\delta$ : オレンジ、 $\epsilon$ : 赤、 $\zeta$ : 金属光沢、 $\eta$ : 赤熱のように固有の色を示すのに対し、非常に特徴的である。

$\theta$  相の結晶構造として推測されるのが固体  $\text{CO}_2$  や固体窒素の低温相  $\alpha\text{-N}_2$  で現れる面心立方構造である。本論文ではこの構造を  $\text{CO}_2$  型構造と呼ぶことにする。 $\text{CO}_2$  型構造は図 8.2 に示すように、面心立方の 4 サイトに分子が一つずつ配置され、それぞれのサイトにおいて分子は  $\langle 111 \rangle$  (例えば  $[111]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}1]$ ,  $[11\bar{1}]$ ) 方向を向いている。この構造では酸素分子の最近接 8 サイトのジオメトリが X 型と T 型の間に位置する幾何学配置になっており、結晶全体で強磁性相関を実現する可能性がある。また等方的な性質を有し、散乱の消滅も説明できる。

$\theta$  相の出現を示唆するデータは N28, N29, N47, N48, N49, N50, N51, N52, N53 の 9 つである。特に N29 では 40 K、N50 では 31.4 K の  $\beta$  相からも相転移することが分かった。これらのデータに関して詳しく見てみたい。相転移現象を見るには吸収よりも散乱強度の方が感度的に優れているため、図 8.3, 8.4 に N29 と N50 の散乱強度の磁場依存性を示す。まず N29 に注目する。黒点線の M.F. miss は磁場の測定においてノイズが入ったために

図 8.2 CO<sub>2</sub> 型構造、空間群  $Pa\bar{3}$ [23]

観測された異常である。注目すべきは 118 T の紫矢印における散乱強度の変化に加えて、90 T 付近に赤矢印で示した散乱の減少が観測されたことである。これは今までの議論同様、結晶対称性の向上を示唆し、その磁場領域から  $\beta$ - $\gamma$  相転移である可能性が高い。すなわち紫矢印においては  $\gamma$ - $\theta$  相転移が起きていると考えられる。N50 では  $\beta$ - $\gamma$  相転移に対応するシグナルは観測されなかった。今後、 $\beta$   $\gamma$   $\theta$  の三重点に対応する温度を調べることが出来れば矢印で示した  $\beta$ - $\gamma$ 、 $\gamma$ - $\theta$  相転移を確認付けることができる。

$\theta$  への熱力学的な相転移磁場については、 $\mu$ s オーダーの緩和時間が磁場の掃引速度に近いために、現在のところ正確に見積もるのは難しい。相転移と考えられるシグナルを観測した測定結果における、散乱強度の磁場依存性を各温度領域に分けて図 8.5-8.7 に示す。23 K と 10 K の結果を比較すると、23 K の方がより低い磁場で相転移しているように見える。しかし、相転移におけるポテンシャル障壁を乗り越える観点では、高温の方が短い緩和時間で相転移すると考えられ、本測定の結果から単純に相転移磁場の温度依存性を議論することはできない。ただし本研究の一巻きコイル法の時間スケールに限れば、10~30 K の温度領域において、相転移の臨界磁場は 116~128 T に存在すると考えられる。これらから予想される磁場-温度相図を図 8.8 に示す。 $\alpha$ - $\beta$  相転移の一部に関してのみ相転移磁場の理論が存在するため、実線で示してある [74]。その他の相転移磁場に関する理論は私の調査範囲内では存在しないが、一般に磁化率の大きい相の方が高磁場領域で安定なことが予想されるため、 $\alpha$ - $\beta$ 、 $\beta$ - $\gamma$  相境界は右肩下がりで示している。散乱強度の実験結果から求められた相境界を星印で示してある。ただし、相転移磁場に温度依存性は無いと仮定し、116~128 T の平均値 122 T でプロットしてある。また磁気熱量効果による温度上昇は考慮しておらず、磁場印加直前の温度を示している。

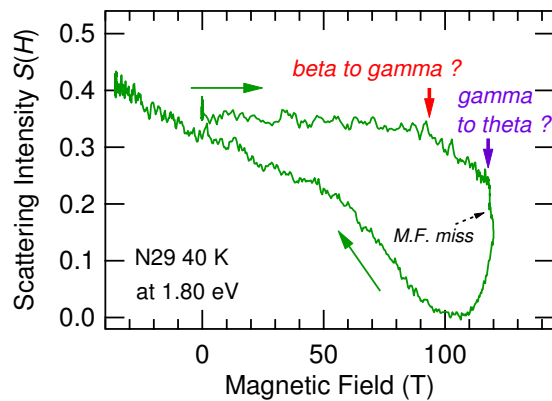


図 8.3 N29 散乱強度の磁場依存性

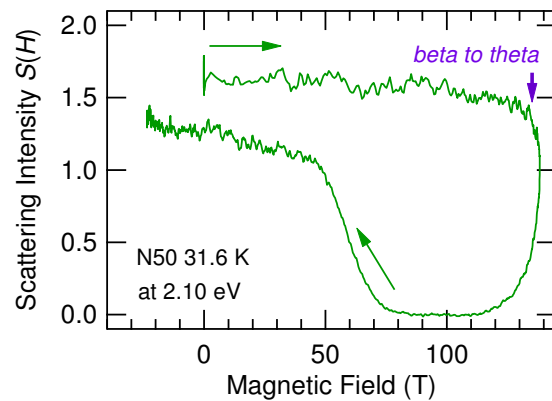


図 8.4 N50 散乱強度の磁場依存性

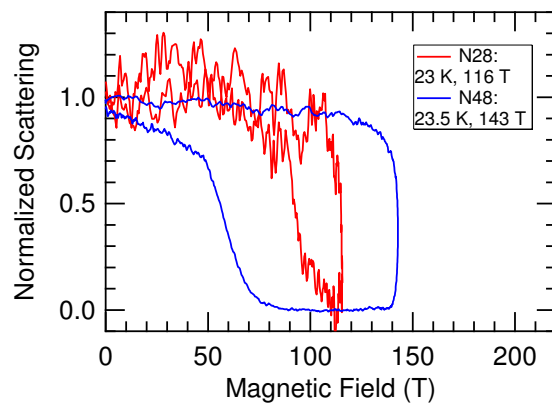


図 8.5 23 K 近傍の測定結果における散乱強度の磁場依存性

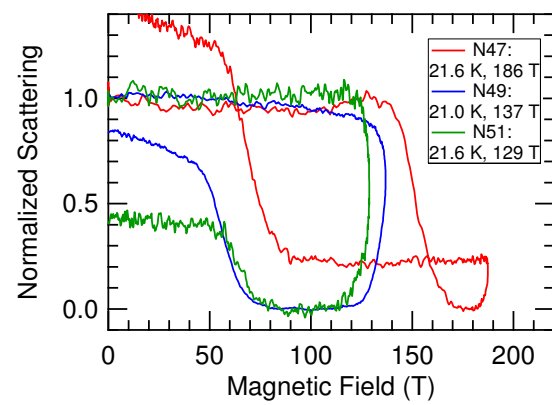


図 8.6 21 K 近傍の測定結果における散乱強度の磁場依存性

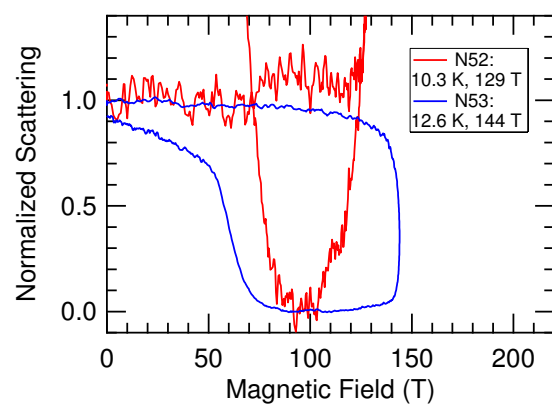


図 8.7 10 K 近傍の測定結果における散乱強度の磁場依存性



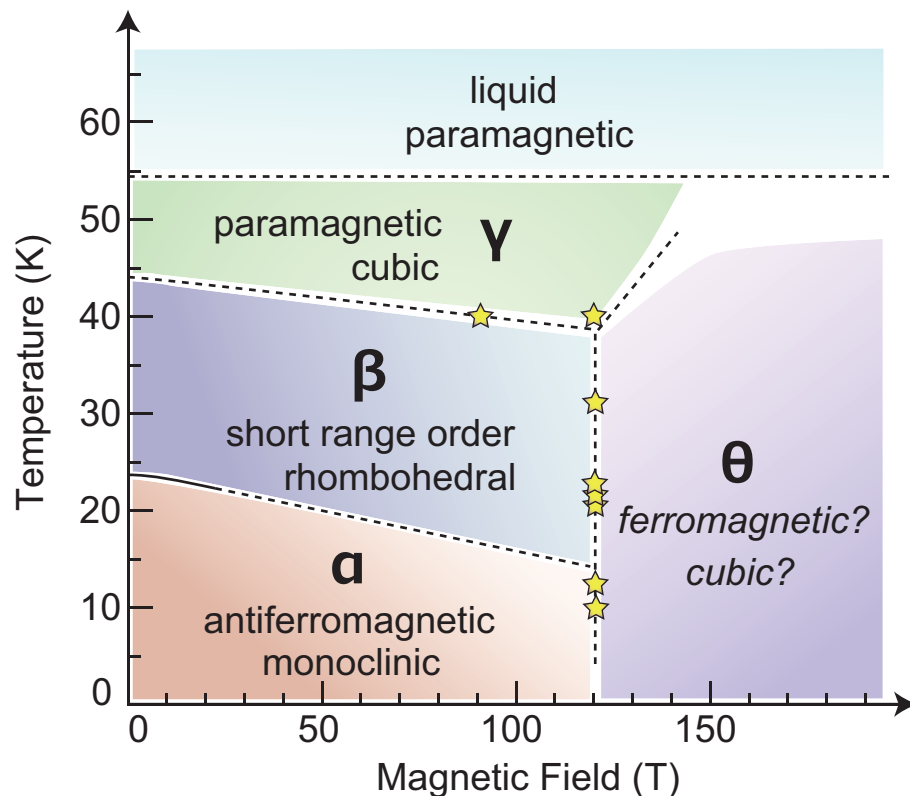


図 8.8 予想される磁場－温度相図と実験によって確かめられた相転移点

磁場－温度相図において問題になるのが  $\gamma$ - $\theta$  相境界の位置である。実験では  $\gamma$  相から  $\theta$  相に直接相転移することを確認していない。 $\beta$ - $\gamma$ 、 $\gamma$ - $\theta$  相転移と考えられる現象は観測したが、これもまだ仮説の段階であり、今後再現性を検証する必要がある。 $\gamma$ - $\theta$  相転移の有無に関する議論で鍵を握るのが、分子回転によって生み出される格子系のエントロピーによるエネルギー利得と、X 型や S 型といったジオメトリによる強磁性交換相互作用によるエネルギー利得の拮抗である。 $\text{CO}_2$  構造における分子配向は X 型と T 型の中間位置から、更に片方の酸素分子を  $\pi/4$  だけ回転させたジオメトリに対応する。このジオメトリに関して理論的な計算は存在しないが、図 8.9 に示すように近い状況が文献 [75] で計算されている。このグラフは基本的なジオメトリから出発し、分子間距離を固定して分子の回転操作を行った際の交換相互作用の推移を計算したものである。 $\text{CO}_2$  構造におけるジオメトリは赤点線に近い値を取ることが予想される。ここで  $J$  の値が正になるかどうかは微妙な問題だが、正の値になったとして、その大きさが  $\gamma$ - $\theta$  相転移の有無に関して重要な知見を与えることは間違いない。

また本測定では、磁場誘起  $\alpha$ - $\beta$  相転移に対応するシグナルを捉えることができなかった。これは  $\alpha$  相と  $\beta$  相の二分子吸収遷移スペクトルが類似しているために、両者を区別する程の感度が無いためだと考えられる。今後誘導法を用いた磁化測定を行うことで、 $\alpha$

相と  $\beta$  相の磁化率の違いから、相転移を検出することができると考えられる。

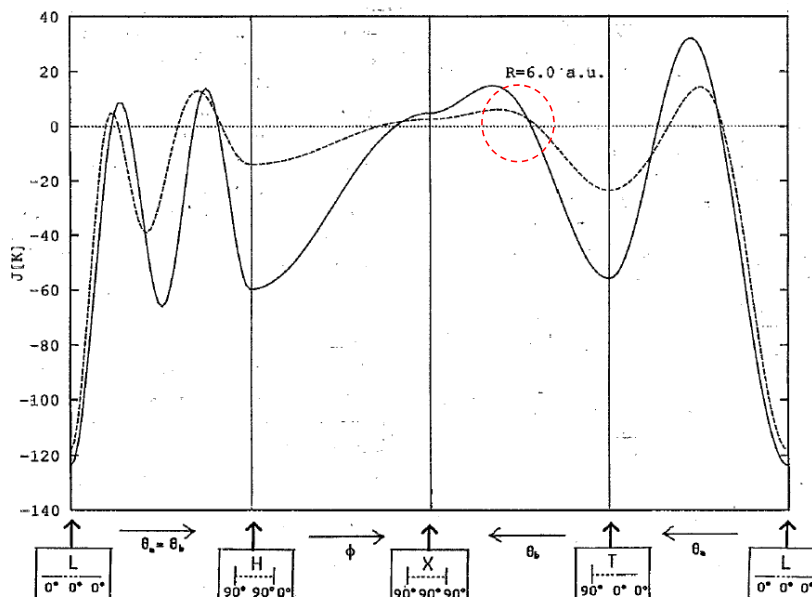


図 8.9 ジオメトリ別の交換相互作用定数の変化 [75]

### 8.2.3 $\theta$ 相と相転移現象

第 7 章において求めた臨界磁場における分子間距離、 $3.35\text{\AA}$  という値には意味があると考えられる。図 8.11 に H 型と X 型のスピン依存型分子間ポテンシャルを再掲した。シングレットとトリプレットでは H 型が最安定ポテンシャルを取るが、クインテットでは X 型が最安定になる。ここで逐次的な磁化で予想されるポテンシャルの変化を図 8.11 に矢印で示した。赤矢印が H 型におけるシングレット  $\rightarrow$  トリプレット  $\rightarrow$  クインテット、青矢印が X 型におけるシングレット  $\rightarrow$  クインテットで予想される変化である。この矢印の上下関係が反転する位置、すなわち X 型が最安定になる位置がおよそ  $3.35\text{\AA}$  になると考えられる。ただしこのグラフは酸素分子 2 個のみの関係を示したものであり、実際の結晶と比べ分子間距離の絶対値までは一致しない。このポテンシャル交差の際、ポテンシャルの底がダブルミニマムになるかどうかは相転移を理解する上で重要である。しかし、観測されたヒステリシスの大きさを見るに、ジオメトリを変える際のポテンシャル障壁は少なからず存在すると考えるほうが自然である。

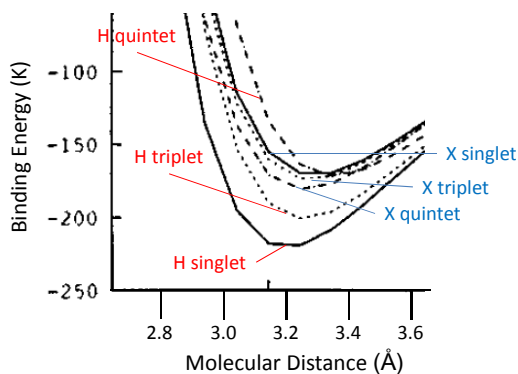


図 8.10 H 型と X 型のスピン依存型分子間ポテンシャル [31]

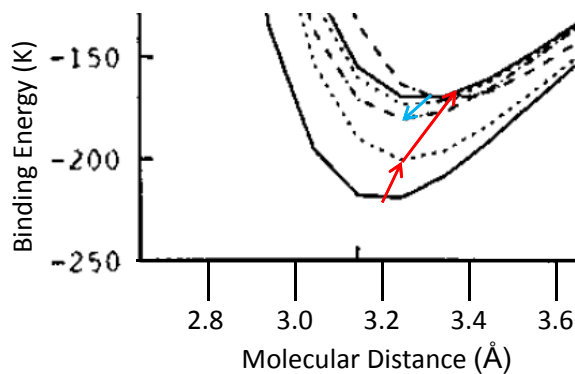


図 8.11 H 型と X 型のスピン依存型分子間ポテンシャル拡大図 [31]

ヒステリシスに関連する事項として、相転移後の結晶相について考察したい。第7章1節で示したように、 $\theta$  相出現後の磁場減少時に現れる吸収スペクトルは  $\alpha$  相のものとは少し異なっている。図 8.12 に相転移後の RS(0-1) スペクトルと分光光度計で測定した固体酸素各相の吸収スペクトルを示す。相転移後のスペクトル形状は非常に再現性が高く、N47 (青線) のデータを除けば、ほぼ完全に形状が一致する。スペクトル形状の特徴は  $\beta$  相のものと似通っているが、若干ピーク幅が大きくなっている。しかし、相転移後に  $\beta$  相が出現する可能性は低いと考えている。それは  $\alpha$  相と  $\beta$  相は構造的に近い関係にあり、低温条件ならばより安定な  $\alpha$  相が出現すると考えられるためである。

相転移後に現れる相は、第5章で議論した  $\alpha'$  相のようにガラス的な性質をもった準安定相である可能性が高い。磁場の急激な減少は温度の急激な減少に近い影響を与えると考えられる。また吸収スペクトルの幅が他の相に比べて大きく、ゼロフォノン線が存在しないことから  $\alpha'$  相と比べて、より乱雑な状況になっていると予想される。文献で述べられたものは無いが、 $\beta$  相で分子軸が秩序しているにもかかわらずゼロフォノン線が観測されないのは幾何学的フラストレーションの影響だと、私は推測している。フラストレーションの影響で分子間の反強磁性相互作用の大きさが一意に決まらないため、ゼロフォノン線はぼやけ、ブロードな吸収スペクトルを示す。この推論とのアナロジーから考察するに、相転移後の結晶構造は何らかの影響から磁気秩序が抑制されており、交換相互作用の値が一意に決まらない状況が実現していると考えられる。このような状況を生み出す候補としては幾何学的フラストレーション、アモルファスなどが考えられる。今後の研究で説明していく必要がある。

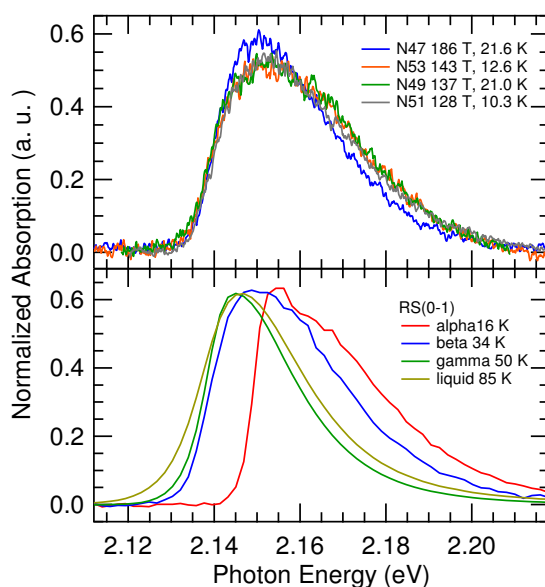


図 8.12 相転移後の RS(0-1) スペクトルと固体酸素各相の吸収スペクトル

### 8.2.4 $\theta$ 相と磁化の飽和

最後に考察したいのが 186 T までの測定を行った N47 の結果である。この測定結果は他の結果と比べて少し特殊で、磁場の頂点において 2 回目の散乱強度の異常が観測された。しかもその際に散乱強度は増加しており、結晶対称性の低減を想起させる。また相転移後の吸収スペクトル形状も他の結果と比べてわずかだが鋭い形状になっている。私は N47 の測定では  $\theta$  相出現の後、さらに磁場の頂点において構造相転移が誘起されたと推測している。

相転移の可能性を議論する前に、 $\theta$  相における磁化の飽和について考察したい。先に述べたように  $\theta$  相では強磁性相関が実現されている可能性が高い。また吸収スペクトルは消滅し、第 7 章 3 節の考察では吸収消滅に伴い磁化は飽和すると述べた。しかし、二分子吸収遷移の消滅は磁化の飽和でなく、ジオメトリ変化によって誘起されている可能性がある。二分子吸収遷移では酸素分子間の交換相互作用が中心的な役割を果たす。すなわち交換相互作用を架け橋として、1 つの光子を二分子で吸収し、従来の倍のエネルギー位置に吸収を示す。ここでジオメトリが変化することで交換相互作用の大きさが変化すると、二分子吸収遷移の強度は大幅に変化する可能性が高い。特に X 型ジオメトリは酸素分子の  $\pi$  軌道同士の重なりを小さくするようなジオメトリであり、二分子吸収は消滅する可能性がある。以上のことから  $\theta$  相では磁化が飽和していない可能性がある。

また酸素分子の磁気異方性のため、固体酸素の  $\text{CO}_2$  型構造において磁氣的な飽和は実現できない可能性がある。酸素分子では磁気モーメントは分子軸に垂直な方向が最も

安定なことが知られている [69][73]。この磁気異方性のエネルギーは一分子でおよそ  $4 \text{ cm}^{-1} = 5.8 \text{ K}$  である [73]。 $\alpha$  相における交換相互作用のエネルギースケールが  $30 \text{ K}$  程度であることを考えると、無視できない影響を与えうることがわかる。仮に  $\theta$  相の結晶構造を決定する上で重要な寄与を持つ場合、 $\text{CO}_2$  型構造では分子同士が傾いて配向しているために、磁気モーメントを完全に揃える上で不適當である。完全に磁化を揃えるためには分子軸を一つの面内方向に配向させ、再度結晶の対称性を落とすしか方法はない。例えば、第 2 章の  $\gamma\text{-N}_2$  構造 (図 2.14、空間群  $P4_2/mnm$ ) や  $\beta\text{-N}_2\text{O}$  構造 (図 2.17、空間群  $Cmca$ ) がそれに当てはまる。これらの構造において強磁性相関を形成することが不利だとしても、外部磁場によってそれを上回るゼーマンエネルギーの利得が存在すれば、磁化を揃えるために誘起される可能性がある。

以上の私の仮説をまとめると、

- $\theta$  相では磁氣的に飽和していない可能性がある
- その原因は酸素分子の磁気異方性である
- N47 の磁場頂上で観測された散乱強度の異常が、真の磁化の飽和を伴う構造相転移である可能性がある
- その際、酸素分子は一つの面内方向に配向し、結晶は異方性を取り戻すために散乱強度の増加が観測される

ということになる。

ただし  $180 \text{ T}$  級の測定は現在までに 1 度しかおこなっておらず、今後再現性も含めて検証していく必要がある。

### 8.3 $\theta$ 相出現の証明

$\theta$  相の出現を実験的に完全に証明することは難しい。それは超強磁場物性測定において測定できるパラメータが限られるためである。構造の評価を行うにあたって、X 線構造解析や中性子散乱といった手法は一般的であるが、 $100 \text{ T}$  級の磁場領域で測定を行うことは現状の技術では不可能である。実現可能な測定として、誘導法による磁化の測定が挙げられる。この測定は磁化の絶対値という、相転移を評価する上で重要な情報を与えるが、 $\theta$  相の構造を導くことはできない。

$\theta$  相の構造を議論する上で有用な情報が得られる可能性のある測定として、赤外領域の分光とラマン散乱が挙げられる。いずれも固体酸素中の素励起を観測できる手法で、結晶の対称性を反映する選択則から構造に関する情報を得ることができる。しかし、 $\mu\text{s}$  の積算時間で測定を完了させることは現実的ではなく、現在までに  $100 \text{ T}$  を超える超強磁場領域での測定に成功した例は無い。光の積算時間の観点で比較的可能性の高い方法が非線形

光学効果を利用した第二次高調波発生 (Second Harmonic Generation, SHG) である。この手法も結晶の対称性や磁化を反映した情報を得ることができ、構造に関する考察ができると考えられる。しかし、超強磁場領域における測定実績はなく、今後の技術開発が不可欠である。

最も確実な方法は X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いた、パルス X 線構造解析である。これを実現するためには、播磨の実験施設 SCALA に一卷コイル法の実験サイトを建設する必要があるため現状では厳しいが、将来的に実現する可能性はある。日本の科学技術の発展に期待したい。

実験的に  $\theta$  相の構造を調べることは難しいが、計算物理の観点から構造を予測することは比較的容易と考えられる。固体酸素は酸素分子のみから形成されるため、相互作用の種類もファンデルワールス力、電気四極子相互作用、直接交換相互作用と数が限られる。今後計算物理と実験物理の協力によって、固体酸素の超強磁場相への理解が深まることを期待する。

## 8.4 固体酸素 $\alpha$ 相における二分子吸収遷移の磁場効果

吸収スペクトルの分裂の磁場による効果や、RS(0-0) と RS(0-1) の挙動の違いに関する議論は、相転移に関連する議論から離れるため本節で考察する。

### 8.4.1 RS(0-1) の軌道ゼーマン効果

まず固体酸素  $\alpha$  相における、RS(0-1) の軌道ゼーマン効果について注目する。 $\alpha$  相の RS(0-1) は低エネルギー側のゼロフォノン線の影響で、他の相のスペクトルよりも非対称性が大きい傾向がある。そのため第 6 章、第 7 章で行った様な解析はうまく適用できない。本節では N46 と N52 の測定結果に関して、理論値から見込まれる軌道ゼーマン分裂を用いて、吸収スペクトル形状の比較のみ行う。

軌道ゼーマン効果の角度依存性を再現するために、ゼロ磁場の吸収スペクトルを用いて 33 個の吸収スペクトルの平均を取った。すなわち分裂幅の比が図 8.13 の様に異なる 33 個の吸収ピークを足しあわせた。これは第 6 章、第 7 章で 2 つの平均で  $L = -4, +4$  の分裂コンポーネントのフィッティング解析を行ったものを、より高精度に解析することに対応する。実際に N46 の 116 T のスペクトル再現した様子を図 8.14 に示す。赤線がゼロ磁場のスペクトル ( $L = 0, 0$ )、青線が分裂コンポーネント ( $L = -4, +4$ )、緑線が観測されるべき赤線と青線の平均を表す。ここで吸収スペクトルのシフト量は第 7 章 2 節で実験的に求まった値を用いた。

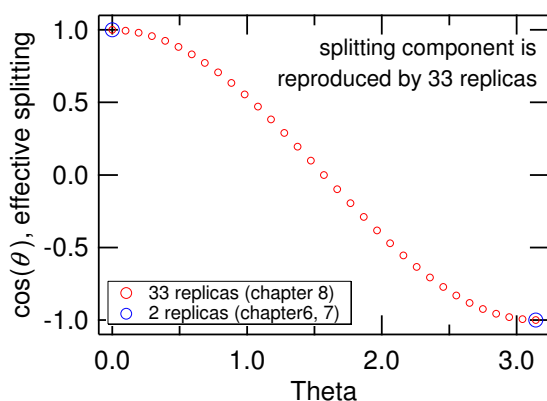


図 8.13 異なる分裂幅のスペクトルを平均化することによる再現

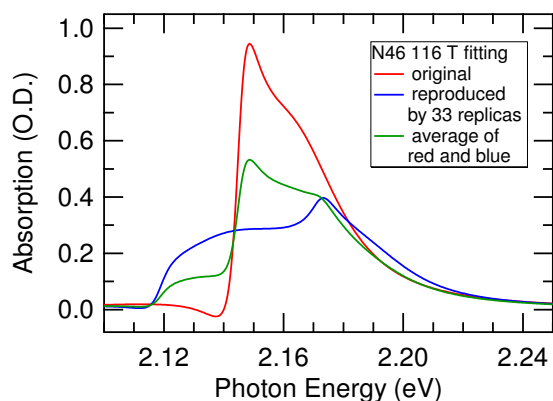


図 8.14 N46 116 T の RS(0-1) における再現の様子

図 8.15, 8.16 に再現した結果を示す。60 T 以上の領域から明らかにうまく再現できていない様子がわかる。特に注目したいのが低エネルギー側の裾の部分である。ピークの裾



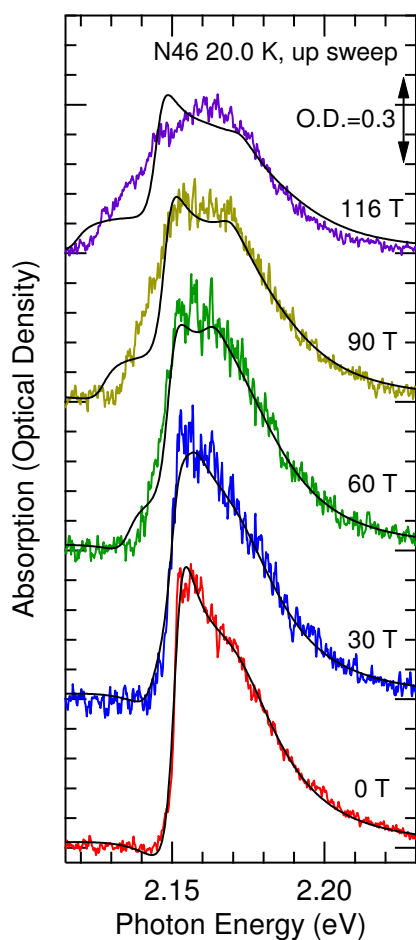


図 8.15 N46 RS(0-1) の軌道ゼーマン効果による再現

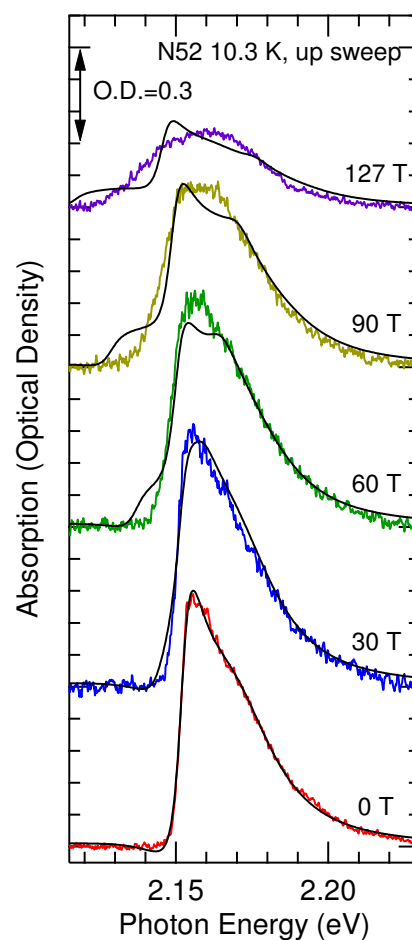


図 8.16 N52 RS(0-1) の軌道ゼーマン効果による再現

の部分と比較すると、磁場の頂点では理論値と比較しておよそ半分程度しか分裂していない。本解析ではランダムな分子軸と磁場のなす角による実効的な分裂の効果を考慮に入れているため、それ以外の分裂幅を小さくする要因が存在すると考えられる。また吸収ピーク分裂の効果に加えて、ピーク形状も磁場の増加に伴ってブロードになっている様子が見て取れる。

この効果は、第3章3節で述べたアニールの効果に類似している。文献 [49] によれば、試料生成におけるアニールの有無で、二分子吸収遷移ゼロフォノン線の鋭さ、および磁場による分裂幅が変化することが報告されている。具体的には、アニール無しでピークはブロードになり、また分裂幅も小さくなる。今回のスペクトルの変化は、磁歪による結晶格子の歪みが無視できない影響を与えている可能性がある。

磁場による結晶格子の歪みに関して、磁場を印加すると X 線構造解析における散乱ピークがブロードになるという、興味深い報告がある [38]。図 8.17 に文献のデータを示す。



線幅は 8 T でおよそ 3 倍になっていることがわかる。著者らは、この線幅の増加を結晶中の局所的な応力によると解釈している。これは、磁場が固体酸素において負の圧力に対応する効果を及ぼすためである。結晶における不均一な歪みは回折パターンを不明瞭にする。

結晶の歪みがどのようにして二分子吸収遷移に影響を与えているのかは不明である。少なくとも、単純な格子膨張でスペクトルが変形するとは考えにくい。考えられるのはジオメトリを変えながらの変形である。これは結晶対称性が変化していないとすれば、分子歳差運動（リブロン）が変化した影響とも言える。しかしながら、これらについて理論的に考察した文献は存在しないため、これ以上は踏み入らないことにする。今後の研究で、固体酸素の歪みと二分子吸収遷移の関係を明らかにしていく必要がある。

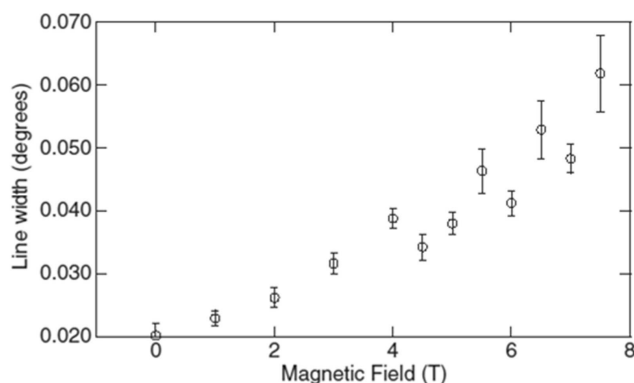


図 8.17 X 線構造解析ピーク半値幅の磁場依存性 [38]

#### 8.4.2 RS(0-1) と RS(0-0) の磁場効果の違い

N48 の吸収スペクトルの磁場効果について詳しく考察していく。第 7 章で見たように RS(0-0) でも RS(0-1) と同様に吸収スペクトルの低エネルギーシフトと、吸収強度減衰が観測された。本節では吸収スペクトルの形状に注目する。

図 8.18-8.21 に吸収スペクトル形状を比較した様子を示す。吸収スペクトルの重心位置と積分強度は揃えて比較している。吸収スペクトルは 80 T までは磁場印加する以前の形状とほぼ完全に一致する。これは非破壊ロングパルスマグネットにおける測定で、軌道ゼーマン効果が観測されなかったことに一致する。しかし、それ以上の磁場領域では吸収スペクトル形状の変化が観測された。吸収スペクトルは左右対称な形状に近づき、僅かながら鋭い形状になった。この結果は 80 T 付近から相転移の前駆現象が始まっていることを示唆している。

また相転移後のスペクトル形状について図 8.22, 8.23 で比較する。これらのスペクトル

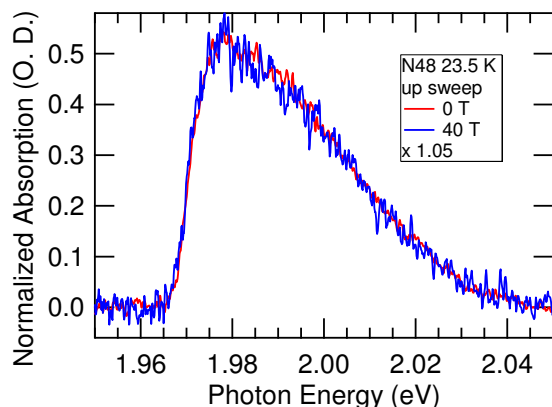


図 8.18 N48 RS(0-0), 40 T の吸収スペクトル

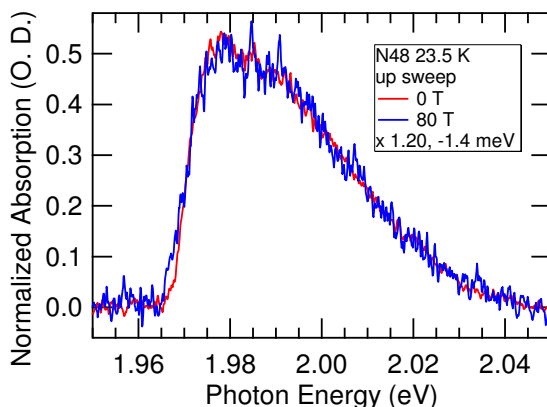


図 8.19 N48 RS(0-0), 80 T の吸収スペクトル

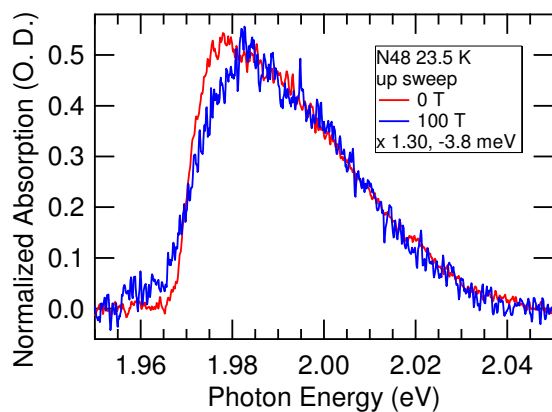


図 8.20 N48 RS(0-0), 100 T の吸収スペクトル

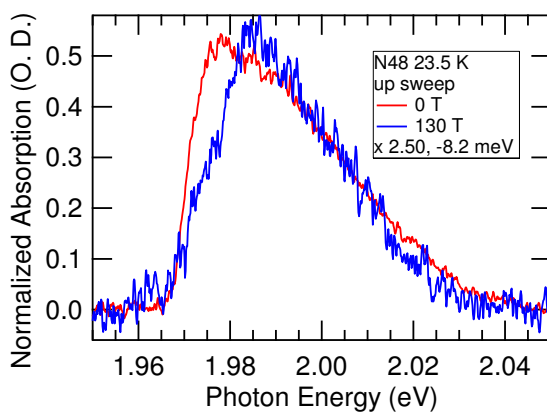


図 8.21 N48 RS(0-0), 130 T の吸収スペクトル

ではピーク位置の調整は行なっていない。ただし吸収強度は低数倍することで規格化している。相転移後の吸収スペクトルはゼロ磁場の位置と比べて低エネルギー側に観測されていることがわかる。吸収スペクトルの形状は相転移直前の形状と同様に、左右の対称性が良くなっている。またスペクトル形状は $\beta$ 相のものと非常に近い。これはRS(0-1)の際の測定結果と一致している。ただしN48に関しては、測定温度が23.5 Kと $\alpha$ - $\beta$ 相境界に近いため、実際に $\beta$ 相が出現した可能性がある。今後、より低温における挙動と比較する必要がある。

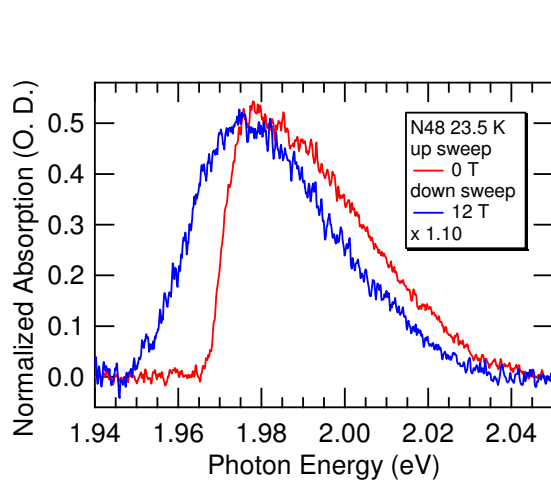


図 8.22 N48 RS(0-0), down sweep 12 T の吸収スペクトル

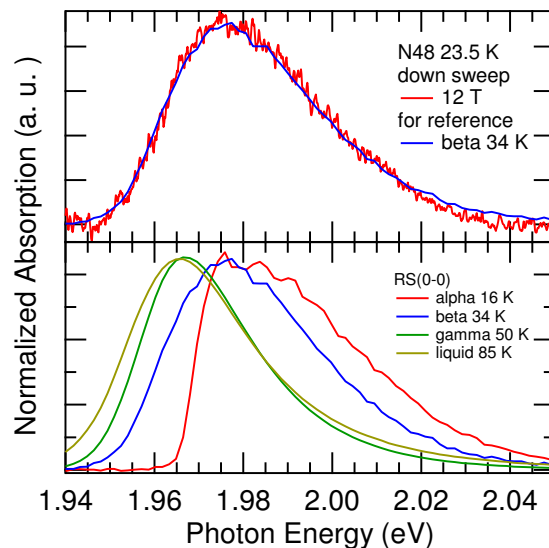


図 8.23 N48 RS(0-0), down sweep 12 T の吸収スペクトルと各相のスペクトル比較

RS(0-0) の軌道ゼーマン効果について考察したい。第 6 章、第 7 章、第 8 章の測定結果を総合すると、固体酸素、液体酸素全ての測定結果において、RS(0-0) 吸収スペクトルの軌道ゼーマン効果は観測されなかった。この違いは現在までの研究で自明な結果ではない。この効果を説明する可能性のある要因は、光学遷移の対称性と禁制条件の関連である。図 8.24 に示すように RS(0-0) では二分子が同一の電子状態にあるため、H 型ジオメトリでペアを組んだ際、対称性は  $D_{2h}$  だが、分子内振動を含む RS(0-1) では反転対称性の欠如のため対称性は  $C_{2v}$  へと低下する。各対称性における偏向特性をまとめたものを表 8.1 に示す [46]。 ${}^1\Delta_g + {}^1\Delta_g$  の既約表現は  ${}^1A_g, {}^1A_g, {}^1B_{1g}, {}^1B_{2u}$  と表すことができる。既約表現の横に記されている、X, Y, Z は偏光特性を示しており、記号が示されていないものの電気双極子遷移は禁制である。 $C_{2v}$  はこれら全てが光学許容だが、 $D_{2h}$  では赤点線で示す  ${}^1B_{2u}$  のみが光学許容であることがわかる。すなわち RS(0-0) において、他の  ${}^1A_g, {}^1A_g, {}^1B_{1g}$  は光学禁制である。これによって光学遷移の  $L = 0$  のコンポーネントのみが吸収に寄与していると考えれば、RS(0-0) において軌道ゼーマン効果が観測されない理由を説明することができる。すなわち  $L = -4, +4$  の分裂コンポーネントは光学禁制であるために、吸収スペクトルには寄与しないと推測する。ただし、以上の議論を詳しく考察した文献は過去に存在しない。今後、理論的な考察からこの仮説の妥当性を検討する必要がある。

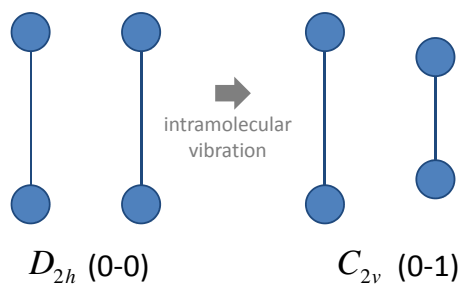


図 8.24 分子内振動と対称性の低下

表 8.1 各対称性における RS(0-0) の光学禁制条件と偏向特性 [46]

			$D_{2h}$	$C_{2v}$	$C_{2h}$	$C_s$
${}^1A_g + {}^1A_g$	N10	+	${}^1A_g$	${}^1A_1; X; 1, 2$	${}^1A_g$	${}^1A'; X, Z; 1, 2, 3$
	N11	+	${}^1A_g$	${}^1A_1; X; 1, 2$	${}^1A_g$	${}^1A'; X, Z; 1, 2, 3$
	N12	−	${}^1B_g$	${}^1B_2; Y; 1, 2$	${}^1B_g$	${}^1B'; Y; 1, 2$
	N13	−	${}^1B_{2u}; Y; 1, 2$	${}^1B_2; Y; 1, 2$	${}^1A_u; Y; 1, 2$	${}^1B'; Y; 1, 2$



## 第 9 章

# 結論

### 9.1 本研究によって明らかになったこと

本研究によって明らかになった事柄は下記の通りである。

#### 固体酸素の超強磁場誘起新規相の発見

磁気光吸収スペクトル測定から、固体酸素が超強磁場によって新規な相に転移することを発見した。また、出現した相を固体酸素第 8 の相として  $\theta$  相と命名した。相転移は巨大なヒステリシスを伴う一次相転移であり、 $\alpha$  相および  $\beta$  相に外部磁場を印加することで出現することを確認した。相転移磁場の下限は、一巻きコイル法による測定では 116~128 T に存在する。

$\theta$  相に期待される特徴は、強磁性相関と等方的な結晶構造である。結晶内の分子配向は、X 型や S 型ジオメトリのように傾いた分子配列を基調とすることで、強磁性的な相関を実現していると考えられる。結晶構造は立方晶のように等方的で高い対称性を有し、ドメイン構造に由来する光散乱は抑制される。また、強磁性相関によって磁気モーメントが一方向に揃うため、二分子吸収遷移は消滅する。光散乱と二分子吸収遷移の消滅が同時に起こることから、 $\theta$  相は可視光領域においてほとんど透明な相である。

この磁場誘起相転移現象は、固体酸素における磁気と構造の強い相関を明確に示すものである。本研究は、スピン制御性結晶と呼ばれる固体酸素の磁気構造を制御することで、結晶構造も同時に制御することに成功した、世界で初めての成果と言える。

## 9.2 今後解明すべき課題

本研究によって顕在化した、今後解明すべき課題を下記に挙げる。

### 固体酸素 $\theta$ 相の結晶構造と磁気構造

$\theta$  相は強磁性相関と等方的な構造を有した結晶相である可能性が高い。これらを満たし得る結晶構造として、 $\text{CO}_2$  型構造を一例として提唱した。しかし、実際の結晶構造と磁気構造を磁気光吸収スペクトル測定から決定することは難しい。結晶構造に関しては、今後、理論および実験からのアプローチによって解明する必要がある。磁気構造に関しては、 $\theta$  相における磁氣的な飽和の有無が論点になる。磁氣的な飽和に関しては、誘導法による直接的な磁化の測定が有効であり [58]、今後の研究で明らかになると考えられる。

### さらに強磁場領域における固体酸素の物性

仮に  $\theta$  相において磁化が飽和していなかった場合、固体酸素は更に強磁場の領域において新たな相を呈する可能性がある。これは酸素分子の磁気異方性のためであり、異方化エネルギーが大きな寄与を持つ場合、磁化を完全に揃えるためには分子軸をある面内に揃える必要がある。N47 の測定結果では磁場の頂点において、透過光強度の異常が観測されており、このシグナルは  $\theta$  相よりも強磁場側の新たな相である可能性がある。

### 固体酸素の準安定相

$\theta$  相の出現後、磁場下降時に  $\alpha$  相と異なる別の相が出現することが示唆された。この相の特徴は RS(0-0) と RS(0-1) のスペクトル幅が大きい点と、低温にもかかわらずゼロフォノン線が観測されない点である。

また液体酸素を急冷することでも  $\alpha$  相と異なる相が出現することが分かった。本論文ではこの相を  $\alpha'$  相と呼んでいる。 $\alpha'$  相の特徴は  $\alpha$  相と比較して 8~10 meV ほど低エネルギー側に観測されるゼロフォノン線である。

いずれの相も固体酸素のガラス的な性質に由来する、準安定相であると推測される [69]。特に  $\alpha'$  相に関しては超強磁場という極限環境を用いずに生成することができるため、今後 X 線構造解析などによって物性の解明が望まれる。

### 液体・固体酸素の爆発および発光現象

一巻きコイル法における測定で、液体酸素が爆発する可能性があることが分かった。また類似な現象として、固体酸素に強い磁場を印加すると発光する現象が観測された。両者の発光スペクトルはピーク構造に類似する点が見られ、同一の起源を持つと考えられる。

これらの現象を引き起こす原因は、一卷きコイルの急激な磁場変化に伴う電場効果だと推測している。発光および爆発のタイミングは磁場発生開始時、もしくは磁場下降時の電流反転時に限られる。これらのタイミングでは電場の強度が極大値をとるため、強電場の効果によって爆発および発光現象が誘起されている可能性が高い。物理的な起源は未だ不明であるが、今後定常電場中での挙動を調べることで解明されることが考えられる。

### 磁場による $\alpha$ - $\beta$ 相転移と $\beta$ - $\gamma$ 相転移

散乱強度の変化から  $\beta$ - $\gamma$  相転移と推測されるシグナルを観測することができたが、 $\alpha$ - $\beta$  相転移に対応するシグナルを観測することはできなかった。これは  $\alpha$  相と  $\beta$  相の吸収スペクトル形状が類似しているためである。しかしながら、磁化率の違いから、これらの磁場誘起相転移は起きて然るべきと言える。今後、非破壊パルスマグネットを用いた測定や、誘導法による磁化測定から磁場-温度相図における境界が明らかになると期待できる。

### 液体酸素の磁場による気化

一卷きコイルを用いた測定において、液体酸素が気化したと考えられる散乱強度の増加を観測した。気化するメカニズムは明らかでないが、磁気熱量効果や磁場による沸点の減少が考えられる。この相転移の再現性と温度依存性に関して、非破壊パルスマグネットを用いた測定によって詳細に調べることが望まれる。

### RS(0-0) と RS(0-1) の磁場効果の定量的理解

二分子吸収遷移 RS(0-0) と RS(0-1) の磁場効果として、吸収強度の減少と、吸収スペクトルのシフトと、軌道ゼーマン効果が観測された。

吸収強度の減少は液体酸素の測定で、RS(0-0) の方が RS(0-1) よりも減少しやすい傾向があったが、他の相では確かめていない。また、吸収強度減少のモデルとして (B) 反強磁性ダイマーモデルと (C)  $2|J|:2|J|$  モデルを挙げたが、測定精度のため両者を区別することは出来なかった。さらに固体酸素において、磁場を印加すると吸収強度が逆に増加する現象が観測された。吸収強度が増加する効果は現在までの理論で説明することができず、今後再現性を含めて検証する必要がある。

吸収スペクトルのシフトは固体酸素  $\alpha$  相の RS(0-0), RS(0-1) において顕著に観測され、磁歪による交換相互作用減少の効果として解釈した。また、この効果から分子間距離を逆算し、磁歪の効果を調べることに成功した。他の固体酸素相に関しては測定数が少なく、再度詳しく測定していく必要がある。液体酸素に関しては、測定誤差範囲内で吸収スペクトルのエネルギーシフトは観測されなかった。

RS(0-1) に関して、全ての相において軌道ゼーマン効果による分裂を観測した。また液



体酸素の RS(0-1) に関して、観測された分裂幅をランダムな分子配列を仮定することで、通常の軌道ゼーマン効果から解釈することに成功した。固体酸素  $\gamma\beta\alpha'$  相においてもほぼ同様の分裂幅が観測されたが、今後測定を繰り返して、詳しく検討する必要がある。特に固体酸素  $\alpha$  相における分裂幅は理論値よりも小さく観測された。これを過去の報告と合わせて解釈すると、磁歪による格子歪みの効果で分裂幅が小さく抑制されている可能性がある。今後、格子歪みと二分子吸収遷移の軌道ゼーマン効果の関連を調べていく必要がある。

RS(0-0) に関して、全ての相において軌道ゼーマン効果は観測されなかった。これは分子内振動が無いために分子ペアの対称性が高く、 $L = -4, +4$  の分裂に寄与する遷移過程が光学禁制になっている可能性がある。今後、理論的な考察からこの仮定の妥当性を検証する必要がある。

以上が本研究の結論である。明らかになった事象よりも、課題のほうが圧倒的に多いことがわかる。酸素の超強磁場研究はまだ始まったばかりであり、今後これらの課題に関して一つでも多くの答えを導くことが望まれる。そのためには理論と実験という、双方のアプローチによって現象の理解を目指すことが不可欠である。

## 参考文献

- [1] 地球生物学 地球と生命の進化、池谷仙之 北里洋 著、東京大学出版 (2004).
- [2] I. N. Goncharenko, O. L. Makarova and L. Ulivi, Phys. Rev. Lett. **93**, 055502 (2004).
- [3] C. Uyeda, K. Sugiyama and M. Date, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 1107-1115 (1985).
- [4] Yu. A. Freiman and H. J. Jodl, Physics Reports **401**, 1-228 (2004).
- [5] H. Katzke and P. Toledano, Phys. Rev. B **79**, 140101 (2009).
- [6] F. Fernandez-Alonso, F. J. Bermejo, I. Bustinduy, M. A. Adams and J. W. Taylor, Phys Rev. B **78**, 104303, (2008).
- [7] A. F. Prikhotko, Yu. G. Pikus and L. I. Shanskii, Opt. Spectrosc. **54** (3), 470-475 (1983).
- [8] Peter W. Stephans and C. F. Majkrzak, Phys. Rev. B: Condens. Matter **33**, 1-13 (1986).
- [9] A. F. Prikhotko, Yu. G. Pikus and L. I. Shanskii, Opt. Spectrosc. (USSR) **54** (3), 277-281 (1983).
- [10] M. Santoro, F. A. Gorelli, L. Ulivi, R. Bini and H. J. Jodli, Phys. Rev. B **64**, 064428 (2001).
- [11] S. Klotz, Th. Strassle, A. L. Cornelius, J. Philippe and Th. Hansen, Phys. Rev. Lett. **104**, 115501 (2010).
- [12] 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).
- [13] L. S. Lundegaard, G. Weck, M. I. McMahon, S. Desgreniers and P. Loubeyre, Nature **443**, 201-204 (2006).
- [14] Igor N. Goncharenko, Phys. Rev. Lett **94**, 205701 (2005).
- [15] Yue Meng, Peter J. Eng, John S. Tse, Dawn M. Shaw, Michael Y. Hu, Jinfu Shu, Stephen A. Gramsch, Chi-chang Kao, Russell J. Hemley and Ho-kwang Mao, PNAS **105**, 11640-11644 (2008).
- [16] S. Serra, G. Chiarotti, S. Scandolo and E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. **80**, 5160-5163 (1998).

- [17] Y. Akahama, H. Kawamura, D. Hausermann, M. Hanfland and O. Shimomura, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4690-4693 (1995).
- [18] 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).
- [19] K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M. I. Eremets and K. Amaya, *Nature* **393**, 767-769 (1998).
- [20] M. Santoro, E. Gregoryanz, H. K. Mao and R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 265701 (2004).
- [21] M. Santoro, E. Gregoryanz, Ho-kwang Mao, R. J. Hemley, *Solid State Communication* **144**, 225-229 (2007).
- [22] L. F. Lundegaard, C. Guillaume, M. I. McMahon, E. Gregoryanz and M. Merlini, *J. Chem. Phys.* **130**, 164516 (2009).
- [23] V. G. Manzhelii and Y. A. Freiman, translated by M. L. Klein and A. A. Maradudin, "Physics of cryocrystals", American institute of physics (1997).
- [24] V. N. Bondarev and D. V. Tarasevych, *Low Temp. Phys.* **37**, 595-603 (2011).
- [25] D. B. Lawson and J. F. Harrison, *J. Phys. Chem. A* **101**, 4781-4792 (1997).
- [26] T. Kihara and A. Koide, *Advances in Chemical Physics* **33**, 51-71 (1975).
- [27] N. Chetty and Vincent W. Couling, *J. Chem. Phys.* **134**, 16307 (2011).
- [28] N. Chetty and Vincent W. Couling, *Molecular Physics* **109**, 655-666 (2011).
- [29] N. Chetty and Vincent W. Couling, *J. Chem. Phys.* **134**, 144307 (2011).
- [30] Z. Gamba and E. B. Halac, *J. Chem. Phys.* **87**, 7184-7194 (1987).
- [31] B. Bussery and P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **99**, 1230-1239 (1993).
- [32] Y. Kubota, M. Takata, T. C. Kobayashi and S. Kitagawa, *Coordination Chemistry Reviews* **251**, 2510-2521 (2007).
- [33] M. C. van Hemert, P. E. S. Wormer and A. van der Avoird, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1167-1170 (1983).
- [34] R. Kitauro, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, M. Yoshimi, A. Matsuo, M. Kobayashi, H. C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata and M. Takata, *Science* **298**, 2358-2361 (2002).
- [35] A. Hori, T. C. Kobayashi, A. Matsuo, K. Kindo, R. Matsuda and S. Kitagawa, *Journal of Physics: Conference Series* **200**, 022018 (2010), International Conference on Magnetism (ICM 2009) doi:10.1088/1742-6596/200/2/022018.
- [36] T. C. Kobayashi, A. Matsuo, M. Suzuki, K. Kindo, R. Kitauro, R. Matsuda and S. Kitagawa, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **159**, 271-279 (2005).
- [37] K. Nozawa, N. Shima and K. Makoshi, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 335219 (2008).

- 
- [38] K. Katsumata, S. Kimura, U. Staub, Y. Narumi, Y. Tanaka, S. Shimomura, T. Nakamura, S. W. Lovesey, T. Ishikawa and H. Kitamura, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, L235 (2005).
  - [39] J. L. Snoek, *Physica IV* **9**, 853-862 (1937).
  - [40] P. D. Cooper, R. E. Johnson and T. I. Quickenden, *Planetary and Space Science* **51**, 183-192 (2003).
  - [41] Paul H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** No. 2, 423-534 (1972).
  - [42] Yu. A. Freiman and F. J. Jodl, *Low. Temp. Phys.* **28**, 491-504 (2002).
  - [43] Yu. G. Litvinenko, V. V. Eremenko, and T. I. Garber, *Phys. Stat. Sol.* **30**, 49-60 (1968).
  - [44] S. A. Medvedev, A. P. Brodyanski and H. J. Jodl, *Phys. Rev. B* **63**, 184302 (2001).
  - [45] S. Medvedev, M. Santoro, F. Gorelli, Y. Gaididei, V. Loktev and H. J. Jodl, *H. Phys. Chem. B* **107**, 4768-4776 (2003).
  - [46] T. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **36**, 1530-1541 (1974).
  - [47] R. Bhandari and L. M. Falicov, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 479-494 (1973).
  - [48] A. J. R. Silva and L. M. Falcov, *Phys. Rev. B* **52**, 2325-2335 (1995).
  - [49] V. V. Eremenko and Yu. V. Litvinenko, *Sov. Phys. Sov. Phys. JETP* **26**, 350-353 (1968).
  - [50] Y. B. Gaididei, V. M. Loktev, A. F. Prikhotko and L. I. Shanskii, *Phys. Stat. Sol. (b)* **72**, 795-806 (1975).
  - [51] Y. B. Gaididei, V. M. Loktev, A. F. Prikhotko and L. I. Shanskii, *Phys. Stat. Sol. (b)* **73**, 415-425 (1976).
  - [52] C. Uyeda, A. Yamagishi and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 3954-3960, (1988).
  - [53] 実験物理化学シリーズ 5 強磁場の発生と応用、三浦登 著、協立出版株式会社 (2008).
  - [54] 昭和電線レビュー 「Cu-Ag 合金線を用いた強磁場マグネットの開発」、金道浩一 坂井義和 著, Vol. 59, No. 1 pp.7-11 (2012).
  - [55] K. Nakao, F. Herlach, T. Goto, S. Takeyama, T. Sakakibara, and N. Miura, *J. Phys. E* **18**, 1018-1026 (1985).
  - [56] S. Takeyama and E. Kojima, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 425003 (2011).
  - [57] N. Miura, *Physica B* **201**, 40-48 (1994).
  - [58] S. Takeyama, R. Sakakura, Y. H. Matsuda, A. Miyata and M. Tokunaga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 014702 (2012).
  - [59] S. Takeyama, M. Kobayashi, A. Matsui, K. Mizuno, and N. Miura, *Springer, Berlin* **71**, 555-559 (1987).
  - [60] T. Nomura, Y. H. Matsuda, J. L. Her, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo and T. C. Kobayashi, *J. Low. Temp. Phys.* **170**, 372-376 (2013).

- [61] ウシオ技術情報誌「ライトエッジ」、No. 27 特集放電ランプ (2004).
- [62] M. Takeda and K. Nishigaki, *Phys. Rev. A* **43**, 2081-2083 (1991).
- [63] M. Takeda and K. Nishigaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 3631-3635 (1992).
- [64] 東京大学大学院物理工学科嶽山研究室 大坪勇貴 修士論文「超強磁場における単層カーボンナノチューブの励起子アハラノフーボーム効果」(2009).
- [65] Y. Toyozawa, "Optical Processes in Solids", Cambridge University Press (2003).
- [66] A. L. Pergament, P. P. Boriskov, A. A. Velichko and N. A. Kuldin, *J. Phys. Chem. Sol.* **71**, 874-879 (2010).
- [67] C. Uyeda, A. Yamagishi and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 3444-3446 (1987).
- [68] C. Uyeda, A. Yamagishi and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 468-470 (1986).
- [69] S. Pilla, J. A. Hamida, K. A. Muttalib and N. S. Sullivan, *Phys. Rev. B* **77**, 224108 (2008).
- [70] A. I. Prokhvatilov, N. N. Galtsov and A. V. Raenko, *J. Low. Temp. Phys.* **27**(5), 391-396 (2001).
- [71] K. Nishigaki and M. Takeda, *Physica B* **194-196**, 233-234 (1994).
- [72] M. Bass, E. W. V. Stryland, D. R. Williams and W. L. Wolfe, "Handbook of Optics Volume I Fundamentals", Techniques and Design, McGRAW-HILL inc. (1995).
- [73] E. J. Wachtel and R. G. Wheeler, *J. Appl. Phys.* **42**, 1581-1587 (1971).
- [74] A. P. J. Jansen and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **86**, 3597-3601 (1987).
- [75] B. Bussery, S. Ya. Umanskii, M. Aubert-Frécon and O. Bouty, *J. Chem. Phys.* **101**, 416-423 (1994).



# 付録 A 測定条件表

No.	Date	$B_{\text{Max}}$	Temp.	Phase	Series	Memo
N1	2011/5/20					practice
N2	2011/5/30					practice
N3	2011/6/17	140 T	77 K	liq.	RS 0-0, 0-1	explosion
N4	2011/7/13	83 T	86 K	liq.	RS 0-0, 0-1	sample position?
N5	2011/7/20	90 T	74 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap.?
N6	2011/7/22	101 T	86 K	liq.	RS 0-0, 0-1	miss
N7	2011/7/25	112 T	65 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap.?
N8	2011/7/26	97 T	65 K	liq.	RS 0-0, 0-1	
N9	2011/8/4	106 T	49 K	$\gamma$	RS 0-0, 0-1	miss
N10	2011/8/5	103 T	65 K	liq.	RS 0-0, 0-1	miss
N11	2011/8/8	114 T	45 K	$\beta$ or $\gamma$	RS 0-0, 0-1	miss
N12	2011/8/10	102 T	76 K	liq.	F. R.	miss
N13	2011/8/11	110 T	65 K	liq.	F. R.	miss
N14	2011/8/11	95 T	70 K	liq.	F. R.	miss
N15	2011/8/12	115 T	66 K	liq.	F. R.	miss
N16	2011/8/12	115 T	51 K	$\gamma$	F. R.	temp.?
N17	2011/11/17	79 T	49 K	$\gamma$	magnetization	incomplete
N18	2011/11/17	79 T	49 K	$\gamma$	magnetization	incomplete
N19	2011/11/18	88 T	35 K	$\beta$	magnetization	incomplete
N20	2011/11/21	87 T	29 K	$\beta$	magnetization	incomplete
N21	2011/11/21	89 T	28 K	$\beta$	magnetization	incomplete
N22	2011/11/22	87 T	R. T.	ref	magnetization	incomplete
N23	2011/12/7	110 T	21 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	
N24	2011/12/7	112 T	28 K	$\beta$	RS 0-0, 0-1	type1 emission
N25	2011/12/8	117 T	32 K	$\beta$	RS 0-0, 0-1	type2 emission
N26	2011/12/8	115 T	16 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type2 emission
N27	2012/1/6	119 T	19 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type2 emission
N28	2012/1/6	116 T	23 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type2 emission, p. t.
N29	2012/1/10	119 T	40 K	$\beta$	RS 0-0, 0-1	p. t.
N30	2012/1/10	113 T	10 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type1 emission
N31	2012/1/11	124 T	48 K	blank	RS 0-0, 0-1	blank
N32	2012/1/12	127 T	10 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	type1 emission, dark

*continued on next page*

No.	Date	$B_{\text{Max}}$	Temp.	Phase	Series	Memo
N33	2012/2/6	111 T	55 K	??	RS 0-0, 0-1	miss
N34	2012/2/6	113 T	76 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap.?, temp.?
N35	2012/2/7	111 T	39 K	$\beta$	RS 0-0, 0-1	temp.?
N36	2012/2/7	114 T	64 K	liq.	RS 0-0, 0-1	temp.?
N37	2012/2/8	108 T	20 K	$\alpha$	RS 0-0, 0-1	
N38	2012/2/9	112 T	12 K	$\alpha$	BS 0-0, 0-1	noisy
N39	2012/2/9	112 T	11 K	$\alpha$	BS 0-0, 0-1	noisy
N40	2012/2/10	114 T	7 K	$\alpha$	BS 0-0, 0-1	noisy
N41	2012/2/13	110 T	10 K	$\alpha$	RS 0-1	
N42	2012/4/3	105 T	68 K	liq.	RS 0-0, 0-1	
N43	2012/4/5	106 T	82 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap.?
N44	2012/4/9	107 T	89 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap.?
N45	2012/4/10	105 T	90 K	liq.	RS 0-0, 0-1	vap.?
N46	2012/9/24	117 T	20.0 K	$\alpha$	RS 0-1	
N47	2012/9/25	187 T	21.6 K	$\alpha$	RS 0-1	p. t.
N48	2012/9/27	143 T	23.5 K	$\alpha$	RS 0-0	p. t.
N49	2012/10/1	137 T	21.0 K	$\alpha$	RS 0-1	p. t.
N50	2012/10/1	138 T	31.4 K	$\beta$	RS 0-1	p. t.
N51	2012/10/2	129 T	21.6 K	$\alpha$	RS 0-1	p. t.
N52	2012/10/3	129 T	10.3 K	$\alpha$	RS 0-1	p. t.
N53	2012/10/3	144 T	12.6 K	$\alpha$	RS 0-1	p. t.

### Memo の略語

F. R.; ファラデー回転測定 , vap.?: 気化した可能性が高い  
temp.?: 温度の測定不備 , p. t.; 相転移と思われる現象





# 謝辞

修士課程の2年間を通して多くの方々のお世話になりました。ろくに物理の知識も無い私が、最大限研究室生活を楽しむことができたのは、ひとえに皆様のお陰です。この場を借りて感謝の言葉を述べさせていただきます。

松田康弘准教授には、この上無いほどエキサイティングな研究テーマをいただきました。極限環境実験もさることながら、酸素という単純な系における複雑で興味深い物理現象は、私にとって非常に魅力的なものでした。私が2年間、研究生活に没頭できたのはこの研究テーマのお陰です。ありがとうございます。また、松田先生には私の我侘な性格を尊重して、非常に自由度の高い、贅沢な研究をさせていただきました。それでいて、研究に行き詰まった際には現実的かつ有効な打開策を提示して、正しい研究の方向に導いて頂きました。これに関しては、感謝の言葉では表しきれません。松田研究室に入れたことを、とても幸運に思います。博士課程では酸素の磁性研究を完成させるべく、指導して頂いた技術と知識を生かして研究室の実績に貢献していきたいと考えております。今後ともよろしくお願いいたします。

嶽山正二郎教授には考えられないほど贅沢な研究環境を用意して頂きました。これほど容易に「世界最強」が飛び出す研究施設は、世界中探してもそう簡単に見つかるものではないと思います。また、実験技術における経験と、それに基づく直感の大切さを教えて頂きました。先生の、大胆に見えて非常に合理的な発想は、常に私のインスピレーションを駆り立てるものでした。博士課程でも、先生の技術を少しでも多く習得して、研究室全体で共有したいと考えております。今後もよろしくお願いいたします。ありがとうございます。

岡山大学の小林達生教授には酸素研究の面白さを、非常に広い視野からご教示頂きました。先生とのディスカッション無しには、酸素の磁性研究が生み出す波及効果や、今後の研究展開に関して思いを巡らすことも無かったように思います。また酸素の物性に関する知識はさることながら、実験の心構えや人生の教訓もご指導頂きました。博士課程でも、新しい研究成果を先生と議論できることを楽しみにしております。ありがとうございます。

した。

嶽山研究室の中村大輔助教授には、研究室生活のあらゆる場面でお世話になりました。何一つ不自由なく、円滑に研究室生活を送ることができたのは中村助教の細心のお気遣いによるものです。また週末夕食の会など、非公式の場でも大変お世話になりました。これからもよろしくお願いいたします。ありがとうございました。

嶽山研究室研究員の宮田敦彦氏には極限環境実験のいろはを教えて頂きました。氏に付いて学んだ実験技術は私の研究生活の糧になっております。また飲み会の席などでも大変お世話になりました。ありがとうございます。

松田研究室 2 代目の同輩である、阿部望氏には私生活を含め大変お世話になりました。研究の話だけでなく、趣味や人間関係の相談といったくだらないことも含めて、氏と共に過ごした 2 年間は私にとってかけがえのないものです。また、氏の実験に対する熱意や執念といった姿勢は私にとって見習うべき部分が多くあり、常々尊敬していました。企業に入社しても、世界の最前線で活躍してくれることを期待しています。ありがとうございました。

松田研究室 OB の何金龍博士、中村俊幸氏には共同実験などで大変お世話になりました。また中村氏に作成していただいた Igor 解析ファイルは非常に高機能で、毎回の解析で使用させて頂いております。ありがとうございました。

松田研究室のイスヨンさんには研究室生活に華を添えて頂きました。またスヨンさんとのコミュニケーションのお陰で英語が少し上達しました。ありがとうございます。松田研究室の後輩である寺島拓氏には研究の議論や、施設のイベントなどで大変お世話になりました。ありがとうございます。一緒にこれからの松田研究室を盛り上げていきましょう。

技術専門職員の澤部博信氏と添田邦裕氏、科学技術顧問の中澤徳郎氏のサポートのお陰で、極限環境実験という特殊な測定を遂行することができました。また澤部氏には日頃から気にかけて頂き、楽しい研究室生活を送ることができました。ありがとうございます。

嶽山研究室の周偉航研究員、斎藤宏晃氏、佐々木達哉氏、間祐樹氏には日々の研究室生活やディスカッションなどでお世話になりました。ありがとうございます。特に斎藤氏には、光学測定に関して素人だった私に、測定の勘所を教えて頂きました。また佐々木氏は同期ということもあり、日々実験や研究発表で切磋琢磨させて頂きました。ありがとうございます。

金道浩一教授、近藤晃弘助教授、小濱芳允特任助教授、川口孝志氏、松尾晶博士、坂井義和博士、大矢孝一氏、岩浅歩氏、望月健生氏には非破壊型測定において多大なサポートをして頂きました。ありがとうございます。特に金道教授と松尾博士には、酸素に関するディスカッション等でも大変お世話になりました。近藤助教には非破壊強磁場測定の基本を教えて頂きました。小濱特任助教には実験技術の奥の深さを教えて頂きました。ありがとうございます。

徳永将史准教授、赤木暢研究員、木原工氏、河智史朗氏には研究に関するディスカッションや、飲み会の席などで大変お世話になりました。特に木原氏には測定機器の使い方や、**Tex** の文書作成についてご指導頂きました。ありがとうございます。

強磁場施設の秘書である、吉田理絵さん、野田真友子さん、荒木和代さんには日頃の事務手続きだけでなく、宴会の準備やお茶部屋の整理などで大変お世話になりました。ありがとうございます。

最後に、24 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。何一つとして強制することなく、私の意見を尊重して自由に育てて頂いたことを心より感謝しております。ありがとうございました。

平成 25 年 2 月 野村肇宏