

平成 23 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2009 ～ 2010  
 課題番号：21740258  
 研究課題名（和文） 空間自由度を制限された酸素分子の高圧力下における磁性研究  
 研究課題名（英文） High pressure magnetism of oxygen molecules in the limited space

研究代表者  
 美藤 正樹（MITO MASAKI）  
 九州工業大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号：60315108

研究成果の概要（和文）：未踏分野であった「GPa レベルの高圧力領域での酸素分子の磁気測定」を実施するための測定技術を構築し、磁化率測定を通じて温度-圧力相図の再確認が可能であることを確かめた。また、その測定手法を、ナノサイズ空間に閉じ込めた酸素分子の高圧物性研究に対しても適用可能なものにした。

研究成果の概要（英文）： We have established the experimental system for the magnetic susceptibility measurement of oxygen molecules at the GPa level of high pressure, which has been an undeveloped field of condensed matter physics. We have confirmed that we can reconfirm the phase diagram of temperature vs. pressure by the magnetic susceptibility measurements. This system becomes applicable to the high pressure study of oxygen molecules, which are enclosed in the nano-size space.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：酸素、ナノサイズ細孔、高圧力実験、磁気測定

## 1. 研究開始当初の背景

(1) O<sub>2</sub> で表記される等核 2 原子分子は、1777 年に Lavoisier によって「酸素」と命名された。その後、1848 年に Faraday によって酸素気体の常磁性的性質が明らかにされ、1910 年、Kamerlingh Onnes と Perrier によってその磁化率が測定された。彼らは 1914 年に低温相の磁化率も測定した。

酸素分子の高圧力物性となると、1950 年代後半の圧力・体積・温度(PVT)測定に端を発する。その後、1979 年の Nicol らのラマン測定を契機に、今や、光学測定・構造解析実験・電気抵抗測定が 100GPa に及ぶ圧力下で実施されてきた。酸素分子は磁性体であるが故に、高圧力下の磁気構造に関心が集まるところであるが、中性子回折実験については 10GPa

までの研究が既になされている。このように、あらゆる測定方法で GPa レベルの高圧力下で酸素分子の特性が調べられてきた。しかしながら、酸素分子にとって最も身近な物理量であるはずの磁化・磁化率については、残念ながら 0.8GPa までの結果しかない。磁化率測定のための代表的な実験は、1982 年の Meier らによるものであり、最高圧は 0.6GPa である。**高圧酸素**（高圧力下における酸素分子）の研究で、1982 年以降、磁化率測定のみで大きな進展が無いのは驚きである。

(2) 高圧酸素の磁化率測定が、1GPa 以下の圧力領域に停滞していた理由は、技術的な困難さに理由がある。通常、1GPa 以上の圧力領域では、キュービックアンビルやダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用する。

①実際のところ、まず、これらの高圧発生装置（高圧容器）に酸素分子を封入する技術的困難さに直面する。安全性の面から、酸素を凝縮状態（液体もしくは固体）にして封入する方法が過去に取られてきた。

②磁化率の測定方法として、電磁誘導を利用した方法と超電導量子干渉素子(SQUID)を利用した方法が一般的である。高圧酸素の実験では、ヘリウム温度から室温に渡る広範囲の温度領域での高精度磁化率測定が求められる。電磁誘導方式ではシステム上の温度制約はないが、測定精度に不安が残る。SQUID 方式は測定感度面で電磁誘導方式を上回るものの、それを追求するあまり検出コイルを試料空間の直近に配置すると、試料温度が 10 K を超える辺りから、検出コイル(通常、NbTi 製)が常伝導状態になり、超伝導磁束変換方式が破たんする。この状態は、原理上、電磁誘導方式と同じ常伝導磁束変換方式に該当し、要求される測定精度を保証できない。

これら 2 つの技術的融合が極めて困難であることが、1GPa 以上の圧力領域での高圧酸素の磁気測定を未踏分野にしていた理由である。

(3) 申請者は 2001 年に市販の SQUID 磁束計に挿入可能な超小型 DAC (図 1, 直径 8.6 mm) を世界に先駆けて開発した。これは、広範囲の温度領域のもと高磁場印加可能な状況で、磁化・磁化率測定を可能にした。そ



図 1. SQUID 磁束計用の超小型 DAC

のパフォーマンスは、代表的な単一元素強磁性体の Fe, Gd, Tb, Dy, Ho をはじめとする強磁性体・フェリ磁性体で既に証明されている。

(4) 申請者は、SQUID 方式と超小型 DAC が融合されたシステムを、高圧酸素の磁化・磁化率測定に適用した。具体的な測定上の課題は、①酸素分子の効果的な封入技術の開発、②最適な磁気測定条件の特定、の二つであった。

## 2. 研究の目的

(1) まずは、中性子回折実験の実験範囲である 10GPa までの領域で、高圧酸素の磁化率測定技術を確立し、磁化率測定による高圧酸素分子の温度-圧力相図の再確認を行うこと。

(2) そして、(1)で培った実験ノウハウを、その存在空間がナノサイズ化された酸素分子系に適用し、それが GPa レベルの高圧力でどんな新規物性を示すかを調査することを中長期的な目標とした。

## 3. 研究の方法

(1) まず、酸素吸着装置が完成するまでの期間に実施する予備実験として、2GPa までを想定した中で、メソ多孔質シリカ SBA-15 (孔径 8nm) をガス吸着構造体として利用する酸素充填方法を検討した。高圧容器には、市販の SQUID 磁束計に挿入可能なピストンシリンダー(PC)型圧力セルを用いた。両蓋付きテフロンセルの中に SBA-15 を詰め、片側の蓋のみをセットした。そして、コック付きガラス容器の中で、100度以上の温度で 30 分程度真空引きし、常温常圧で吸着しているガスを脱離させた。掃除の前に、鉛の金属片を SBA-15 の重心位置に配置したが、それは試料位置を特定するためのマーカーとマンオメーターとして機能する。その後、それを室温下で 1.2 気圧程度の酸素雰囲気中に約 1 時間放置し、酸素分子を SBA-15 に吸着させた。そして、その SBA-15 をガラス容器から取り出し、蓋の無い側から、フッ素系オイルであるフロリナート FC70 (圧力媒体として機能) を速やかに注入した。そして、蓋をした後、それらを PC セル中に素早く挿入し、酸素分子の自然脱離を防止するために 0.1kbar 相当の圧力を印加した。テフロンセルをガラス容器から取り出してから圧力セルに封入するまでの所要時間の目安は数分間である。

(2) 上記の方法では、室温で酸素ガスを封入するため、高充填密度を期待できない。結局のところ、高圧容器として DAC を利用し、それ用の酸素封入装置を製作することが不可避となった。具体的には、液体窒素温度下

で、酸素ガスを液化させ、その液体酸素中に DAC を浸し、そこに加圧機構を付与する必要がある。約1年間 (H21 年度) に渡る試行錯誤の結果、**図 2** のような酸素封入装置を製作した。試料空間の温度は、ダイオード温度計を用いてモニターした。圧力値は、酸素封入装置から DAC を取り出した後、室温でルビー蛍光を測定することによって算出された。

(1) の予備実験の中で、ガラス容器を液体窒素に浸し、大容量の酸素を吸着させた後、(1) と同様のプロセスで高压容器に封入し、直後に 10kbar 相当の荷重を印加したことがあった。高密度充填を狙ったのであるが、結果は高压容器中の荷重伝達用ピストンが粉碎した。この失敗で顕在化した SBA-15 の高い吸着性を(2)の実験でも試すことにした。



図 2. 超小型 DAC 用の酸素封入装置

#### 4. 研究成果

(1) **図 3** に PC セルを利用した時の交流磁化率の測定結果を示す。1.5 GPa の圧力下で、 $\beta$ - $\gamma$  転移に相当すると思われる磁気異常が 140K 付近に観測された。同様の結果は H20 年度の冬期に比較的再現性よく観測された結果である。しかし、全体で 20 回にもおよぶ一連の実験の中で、観測されないことも多かった事実を考えると、学術雑誌に公表できる確度のデータではない。**図 4** に上記の結果を基に作成した高压酸素の温度-圧力相図を示す。Meier らの結果の延長線上に我々の測定点を見つけることができた。

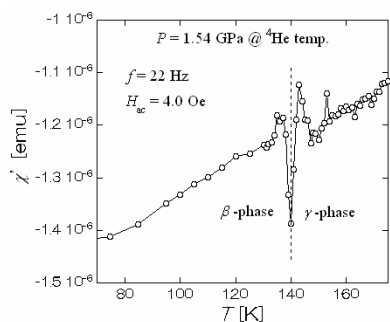


図 3. 酸素分子の交流磁化率の温度依存性 (@1.54GPa)

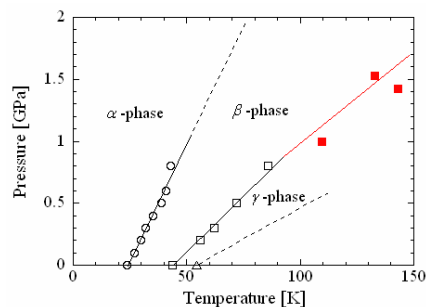


図 4. 高压酸素の温度-圧力相図

黒色のデータは過去に報告されているデータで、赤色のデータが我々の測定結果である。

#### (2)

①超小型 DAC を利用した実験では、まず初めに SBA-15 を使用せずに酸素吸着を実施した。その時のガスケットの写真を**図 5(a)**に示す。このとき、4-5GPa 相当の荷重を印加したが、酸素封入用スペースがほぼなくなっており、酸素封入は失敗に終わった。同様の条件で数回実験を繰り返したが、状況は改善されなかった。

②次に、SBA-15 を吸着体として試料空間に配置し、効果的なガス充填を試みた。**図 5(b)** にその時のガスケットの写真を示す。SBA-15 が入っていることによって、①と同程度の圧力を印加しても試料空間の減少は見られなかったが、高压酸素らしい磁気信号は観測されなかった。



図 5. 超小型 DAC を用いた実験でのガスケットの写真

③過去に、同様の実験を成功された経験をおもちの大阪大学・石塚博士に教を請い、低圧力での封入実績について情報提供を受けた。封入後、室温でも凝縮状態を維持するために、窒素温度下で印加していた圧力を 4-5GPa 相当から 1GPa 程度に引き下げた。すると、**図 6** のように酸素分子を閉じ込めることに成功した。

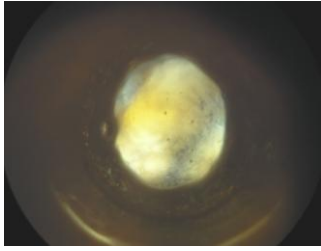


図 6. 液体酸素の封入写真(0.8GPa@室温)

このようにして封入した酸素の交流磁化率を測定したが、DAC 自体の磁気信号が温度変化に対して単調に変化せず、高压酸素のみの信号を検出するには至っていない。しかし、一定の直流磁場(0.5 T or 1.0 T)を印加した際の磁化測定では、図7のような結果が得られた。 $\alpha$ - $\beta$ 、 $\beta$ - $\gamma$ 転移が Meier の結果を再現するような温度域で観測された。磁化・磁化率測定による温度-圧力相図の再確認作業を開始できる状況を2年間かけて構築することができた。

実際、DAC への酸素の封入が1カ月以上の長期にわたった際、途中で圧力値の変更を画策したとき、ダイヤモンドアンビルの破損が起こった。また、ルビー蛍光実験の折、突然高出力のレーザーを照射して、同じくダイヤモンドアンビルの破損が起こった。今後、封入継続時間の短縮や、欠陥を含んでいないダイヤモンドアンビルを選んで使用するなどの配慮が必要かもしれない。

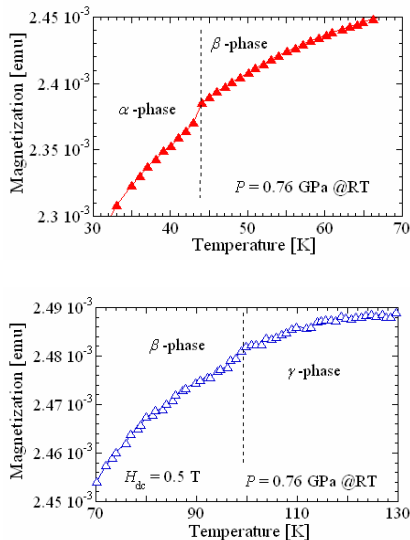


図 7. 0.5Tの直流磁場中での高压酸素の磁化の温度依存性 (0.76GPa@室温)

④我々は同一条件で複数回測定を繰り返し、そこで算出された磁化・磁化率の値を統計平均処理することで測定精度を大きく向上さ

せる独自技術を確立している。この技術を融合させることで、図 5(b)のような SBA-15 中に封入した状態での測定も可能になると考える。バルク状態での高压物性と異なる振る舞いが出現することが期待される。

(3)最後に、現在、高压酸素の磁気測定のための実験環境の整備をほぼ完了し、最適な測定条件の特定が終わった状況にある。本格的な高压実験はこれからと言う状況にあるが、関連研究として、携帯可能な高压発生容器の開発や微弱磁気信号検出技術の特許化に成功した。また、メソ多孔質シリカ MCM-41 に NO ガスを系統的に吸着させることで、NO の磁気特性のサイズ効果(個体数効果)を研究したことは、関連する研究成果としてアピールしたい。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 美藤正樹, 出口博之, 藤田渉, 近藤隆祐, 鹿兒島誠一, 「スピン・パイエルス物質における静水圧力・一軸性圧縮効果と自在な物性制御」, 固体物理, 査読有, Vol. 45 (2010) pp.349-360.
- ② M. Mito, T. Tatano, Y. Komorida, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, S. Kohiki, M. Ohba, R. Matsuda, S. Kitagawa, 「Magnetic Properties of Nitric Oxide Molecules Physisorbed into Nano-Sized Pores of MCM-41」, Microporous & Mesoporous Materials, 査読有, Vol.132 (2010) pp.464-469.
- ③ M. Mito, S. Tominaga, Y. Komorida, H. Deguchi, S. Takagi, Y. Nakao, Y. Kousaka J. Akimitsu, 「Nonlinear Magnetic Susceptibility Measurements at GPa-Level Pressures」, J. Phys: Conference Series, 査読有, Vol. 215, (2010) p. 012182

[学会発表] (計 3 件)

- ① 鶴田英樹, 美藤正樹 他  
「メソ多孔質構造体を利用した酸素分子の高压下磁気測定」第 116 回日本物理学会九州支部例会, 2010 年 12 月 4 日, 長崎大学
- ② 鶴田英樹, 美藤正樹 他  
「メソポーラスシリカ SBA-15 を利用した酸素分子の高压力下磁気測定」第 115 回日本物理学会九州支部例会, 2009 年 12 月 5 日, 宮崎大学
- ③ 鶴田英樹, 美藤正樹 他  
「メソポーラスシリカを利用した酸素分子の高压下磁気測定」日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 27 日, 熊本大学



〔図書〕(計1件)

大場正昭, 美藤正樹, 三共出版, 「金属錯体の機器分析(下)(大塩寛紀編)」印刷中, 担当執筆箇所「8章磁気測定」

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

①名称: 弾性操作で駆動するスピンドバイス  
発明者: 美藤正樹, 鶴田一樹, 長野琢磨, 岸根順一郎(以上、九州工業大学), 井上克也(広島大学)

権利者: 九州工業大学, 広島大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-16147

出願年月日: 2010年1月28日

国内外の別: 国内

②名称: ピストンシリンダー型の高圧力発生装置

発明者: 美藤正樹, 濱田正吉

権利者: 九州工業大学, HMD

種類: 特許

番号: PCT/JP 2009/001712

出願年月日: 2009年4月14日

国内外の別: 外国(米国)

○取得状況(計2件)

①名称: 磁気特性測定方法及びシステム

発明者: 美藤正樹, 入江邦彦, 山田隼平, 高木精志, 出口博之

権利者: 九州工業大学

種類: 特許

番号: 特許証4399610号

取得年月日: 2009年11月6日

国内外の別: 国内

②名称: Magnetic Characteristics Measuring Method and System

発明者: 美藤正樹, 入江邦彦, 山田隼平, 高木精志, 出口博之

権利者: 九州工業大学

種類: 特許

番号: 特許証 No. US 7,541,805 B2

取得年月日: 2009年6月2日

国内外の別: 外国(米国)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.quanta.kyutech.ac.jp/mito/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

美藤 正樹 (MITO MASAKI)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 60315108

(2) 研究協力者

鶴田 英樹 (TSURUDA HIDEKI)