

低温センターだより

第7号

1988年3月

東京大学
低温センター

目 次

低温徒然草	工学部物理工学科 國府田 隆 夫	1
超流体雑話	教養学部物理学教室 岩 本 文 明	6
低温と重力波実験	理学部物理学科 坪 野 公 夫	13
不凍化タンパク質	農学部農芸化学科 荒井 綜一, 渡辺 道子	20
超伝導マグネットを使った高分解能クライオ電子顕微鏡		
	生産技術研究所 石 井 洋 一	23
黒田研顕微分光測光装置	理学部化学科 薬 師 久 弥	29
希釈冷凍温度域における帯磁率測定	低温センター 大 塚 洋 一	36

低 温 徒 然 草

工学部物理工学科 國府田 隆 夫
(内線 6830)

低温に関係した個人的な想出を断片的に書いてみようと思う。

1 9 5 4 年 夏

高校の友人 T 君が東北大学に進学していて、学部 3 年の夏休みの終わりに仙台に遊びにいった。杜の都も中心部は戦災の後がまだ残っていたが、T 君の下宿は長町というところの焼け残った一劃にあって、古い街の落ち着いた雰囲気だった。下宿のおば^あさんに何やら挨拶されたが、土地言葉がよく理解できなかった。

T 君の案内で大学構内の赤煉瓦作りの建物に連れて行かれ、この中に日本でただ一個所のヘリウム液化機があると言われた。同君の叔父上がこの研究所の先生で、紹介されたその方の案内で一部屋に連れてゆかれた。薄暗い部屋の一隅を領している機械を敬虔な気持ちで眺めてから建物の外に出た。夏休みで、まだ人影のまばらな構内の松の木で盛んに蟬が鳴いていた。青函連絡船の洞爺丸が突然の台風の襲来で転覆沈没し、多くの遭難者が出たのは、同じ月のことである。

1 9 5 7 年 夏

大学院の修士課程の研究テーマに蛍光体を選んだ。照明用の蛍光灯が広まっていたが、タングステン灯の見慣れた光と違って、蛍光灯の下でみると活きのよい鮪の刺身が黒づんで見えるという非難があり、蛍光灯メーカーでは演色性のよい蛍光体を製造する技術に苦心していた。大学院に進学した頃、「東芝レビュー」という雑誌に上原康夫氏による講座記事が連載され、蛍光体の基礎と応用が詳しく解説されていた。その中に二重増感蛍光体という項目があった。蛍光灯用のハロゲンを含んだ燐酸カルシウムの結晶に二種類の金属イオン（たとえば Sb^{3+} と Mn^{2+} ）を加える。すると、この異種イオンの間で量子力学的な電子励起エネルギーの共鳴移動が起こる。両不純物の濃度を適当に加減すると、発光効率がよく演色性もよい蛍光灯用の蛍光体となるという。エネルギー共鳴移動という基礎的な問題が

面白く、応用上でも意義のある研究対象と思われたので、自分なりに調べてみようと思い立った。

東芝マツダ研究所（現在の東芝総研）に勤めている学科の先輩に紹介を頼んで、川崎駅の近くの古い建物にあるマツダ研に上原氏を訪ねた。測定用の多数の試料のほかに研究上の細々したアドバイスを戴いた。発光や励起スペクトルを室温だけでなく、液体空気に冷やして測定してみるとよい、そうすると室温では分離できない微細構造が現れることがある、という。研究所ではなにもかもが調べ尽くされていると思っていたのが、試料の数が多いため手が廻らない、丹念に測定してくれれば大いに参考になると斯界の大先輩に励まされ、駆出しの若者は大いに発奮を覚えた。

試料の他に、低温測定クライオスタットを作るようにと、硬質ガラスの先端に無酸素銅の円筒を融着したものを分けてもらった。早速、図面を描いて理学部物理教室地下のガラス工作室に頼みに行ったら今忙しいと断われた。そこで、つてを求めて茗荷谷の教育大学物理のガラス工作室に都電で出かけて行った。引き受けて貰えてほっとして、立寄った構内の食堂で、クレージー・キャッツという人気グループの昼のコメディ番組を白黒テレビで眺めた。

出来上がったガラス・デュワーを大事に持ち帰り、液体空気を注いだ途端にガラスの継目が美事に割れてしまったり、教育大以外に農学部前あたりのガラス細工の店に通ったりした。ガラス工作の職人さんは誰もが一刻で気難しいところがあるが、付き合いが続くと親身になって仕事をしてくれる。お名前は忘れてしまったが、これらの方々の風貌がいま懐かしく思いだされる。

1958年春

教室内の各研究室で使う液体空気は、その頃、鶴見付近の工場（昭和電工だったと思う）から貰っていた。空の容器をジープに乗せて工場まで出かけて行くのは大学院博士課程学生の役目で、その当番が順に廻ってくる。往路はジープの荷台で空の容器が揺れるのを押え、帰途は液体空気がこぼれないように気を配る。工場で汲み込んでくれるのは純粋な液体窒素ではなく、青みを帯びた液体酸素を含んでいる液体空気だった。戦時中の研究で、液体酸素が爆発し助手の方が死亡したと聞いたことがある。交通量の多い第一京浜街道を、液体空気を満たした容器と一緒に車の荷台で揺られていると、フランス映画「地獄の報酬」の主人公の心境に思い至ったりし

た。

こうして苦勞して手に入れた寒剤だから、随分大切に扱った。保有分が不足して他の研究室から分けてもらう時にも、辞を低くして頼んだ。物資が乏しいと、競争心よりも互助精神が強められる傾向があるように思われる。

1958年夏

前年の春（1957年4月）に物性研が誕生した。六本木の建物は工事中で、研究所は駒場の理工研（現在の先端科学技術研究センター）の建物の中にあった。そこに液体ヘリウムの液化機が設置され、東大内でも液体ヘリウムを使った実験ができるようになるという。その説明会があるから出席するようにと指導教官の神山先生にいわれて、駒場の理工研に出かけて行った。

講師は理工研の早川宗一郎氏（のち東工大）で、液化機の原理や液体ヘリウムを利用する実験技術、特に極低温の分光測定技術についての説明がガリ版刷りの資料を使ってあった。お茶代わりに出されたアイスクリームを舐めながら、そんな実験が出来るようになるのは何時の日のことだろうか、ぼんやり炎暑の窓の外を眺めていた。

1962年夏

思いがけない機会に恵まれて新設間もない物性研の助手となった。その2年目で、数年前には夢のここのように思っていた液体ヘリウムを使った実験を毎週のように出来ることとなった。本郷で使っていたのとは比較にならない精巧なガラス製のクライオスタットに試料を設置し、排気ポンプにつないで用意にかかる。別棟の液化室からそろそろ順番という連絡の電話がかかると、クライオスタットを台車に載せて、4階の実験室（その頃の物性研のA棟は4階迄だった）からエレベーターで液化室に運ぶ。吸み出し口から勢いよく液体ヘリウムが進しり、見る間に液面が高まって行くのを見守る度に、充実感を覚えた。

吸み入れの順番を待っている人々の中に、屢々本郷から自家用車（オースチンだったと思う）にクライオスタットを乗せて出かけてきた工学部の田中（昭二）研究室の若手（三浦、小間、内野倉氏など）の姿があった。吸み込みが終わって本郷に戻って行くこのグループの人々には、物性研何

するものぞという一種の颯爽とした気概が感じられた。

1967年夏

前年の11月から、1年の予定で米国中西部にある研究所に出かけてきた。生活に慣れ気分にも余裕が出来た頃、実験の方も軌道に乗って忙しくなった。9月に国際会議があり、その準備のため日曜日にも研究所に出かけて人気のない建物の中で実験をしたりした。

研究所に行くと、まず廊下に置いてある液体ヘリウム貯蔵容器の口から、直径数mmのステンレス・スチール製パイプを押し込む。パイプの一端には小さい漏斗型の口金がついていて、その開口部に薄いゴムが貼ってある。そこに親指の腹を軽く当ててパイプを押し込んで行くと、先端が液体ヘリウムの液面に達したとき、ゴムに軽い振動が生じて液面の位置が感知できる仕掛である。

容器を台車ごと実験装置の所に引っ張って行ってトランスファー・チューブでクライオスタットにつなぐ。研究所には何本もトランスファー・チューブがあるが、具合のよいのは数少ないので予めそれを探し出しておかねばならない。備え付けのヘリウムガス・ポンペに結いでバルブを緩めれば一人でも楽に液体ヘリウムを汲み込むことができる。米国のクライオスタットは、日本の長胴型のと違って、フラスコ形の球形の容器に細長い首と尾が突き出た型だった。シカゴの近くにガラス工場があって、壊れると自動車で片道300km位の道程を修理してもらいに駆けつけなければならなかった。

或るとき、やはり土曜日か日曜日に、備え付けのヘリウムガス・ポンペが空になっているのに気づき、他の研究室から別のポンペを運んできた。実験装置にワイヤで縛りつけようとしたら、装置全体がバランスを失って倒れかかった。台の上には重たい油圧器や鉄製の高圧シリンダーが載っているのも重心が高く、一旦傾いたら仲々一人では押し戻せない。全体が倒れたら一大事に到る。支え続けながら「抜き差しならぬ」というのを英語では何というのだろうかとか、こういう時にはやはり「ヘルプ」と叫ぶのだろうかなどと考えた。腕が痺れかかった頃、廊下を通りかかった人が手を貸してくれて窮地を脱した。

1970年以降

在米期間が終わって帰国したら、出かける前には工学部4号館にあった研究室が現在の6号館に移っていた。物性研から工学部に移って間もなかったから、研究室にも家財道具が乏しく、前より少し広くなった研究室ががらんと広く見えた。建物の中に低温サブセンターがあって、そこで液体ヘリウムの供給が受けられるという。六本木通いで苦労を重ねた田中研究室の面々も、地の利を得て思い存分に実験が出来ると張り切っているように見受けられた。6号館の中にもやがてヘリウムガス回収配管が設置され、風神の申し子のように回収用ゴム風船を担いで運ぶ必要がなくなった頃から、自分で実験をする楽しみから遠ざかった。

1979年6月

前年の5月に低温センターのヘリウムガス・ポンペ5本が盗難にあった。前任の鈴木秀次先生からセンター長業務の引き継ぎを受けたときにも、特に注意を促された記憶がない。あとで何かの折りにこの話を聞いた時にも、台帳の記録違いか何かではなかろうかと思った。わざわざ重たいポンペを運び去る理由など、特に思い当たらなかった。

ところがそのポンペが成田近くの山林の中で発見されたという。念のため取扱業者にポンペ番号を照会してもらったところ、昨年低温センターのポンペ置場から紛失したものに間違いない。沢山の空ポンペと一緒に置いてあった中から、5本の充填ポンペだけを選んで運んでいったので、明かに何か特定の使用目的があったのこらしい。

偶々、東京サミットの直前で、また特定の目的に使おうと持っていかれでもしたら一大事と、対策を構じた。屋外置場には空容器だけを並べ、残りは精製カードルに引き込み、余った充填ポンペは鍵をかけた一部屋に厳重に保管した。幸い事もなく東京サミットが終わった。今、時折、東京の空を穏やかに遊弋している飛行船を眺めるたびに、この出来事を想い出す。

例年になく暖かな今年の冬は明るい光に満ちて、世は事もない。低温の実験に心を躍らせた歳月が過ぎて、円高により液体ヘリウムの有難味も高級洋酒と同じように日常的なものとなった。液体ヘリウムに限られた利用者だけの特権的なものではなくなった地点から、また新しい時代が始まることを期待したいと思う。

(1988年1月31日夜記す)

超 流 体 雑 話

教養学部物理学教室 岩 本 文 明
(内線 426)

ヘリウム液化から30年もたって、その超流動性が確認されたのは例外としても、元来、低温物理学はノンビリとした分野のように思っていたが、ヘリウム3の超流動状態の発見後とか、今回の高温超伝導とかのように、この分野も忙しい時代になってきた。こゝでは、ノンビリした話しを、思いつくままに、とりとめもなく書綴ってみる。

1. Landauの神秘性

その天才ぶりが、もはや伝説となっているLandau先生の、低温物理学発展への貢献は、まさに測り知れないものがある。超流体に限ってみても、その代表的なものには、超流動ヘリウム4の理論¹⁾(1941)、超伝導に対するGinzburg-Landau理論²⁾(1950、通称GL理論—ただし、Ginzburg氏は Ψ -理論といっている)があり、また、フェルミ液体理論³⁾(1956)は液体ヘリウム3の超流動状態発見後に、その出発点となった。

はっきりいって、彼の論文は神がかり的で理解困難である。それにも拘らず年月がたってみると、些細な修正は別として、彼の理論は本質的に正しく、結局その路線に沿って物理学が発展している。この不思議な神秘性すべてを彼の天才に帰してしまうことはたやすい。しかし、それは自然科学者の態度ではない。

彼の論文が理解困難なのは、あながち私の能力不足のせいとは思わない。例えば、GL理論の重要性が西側諸国で認識されるのに、ほぼ10年の年月を要した。この間に、混合状態に対するAbriksov氏の渦量子の導入⁴⁾、Gorkov氏のBCS理論からGL理論の導出⁵⁾といった努力を必要としたのである。有名なF. London氏の教科書に、Buckingham氏が“1950~1960の理論の発展”という一章をエピローグとして付加え、1960年にドーバー版として出版しているが、そこでもGL理論には触れていない。

実際、GL理論に私が最初に接したのは何時か正確には思い出せないが、その時のとまどいは詳しく覚えている。彼等の Ψ は一体何なのか、さんざ

ん思い悩んだ。さらに、真空と超伝導体との境界で、 Ψ の勾配がゼロ、即ち、 Ψ は階段関数になるにいたって、とてもこれにはついていけないと覚悟した。もちろん現在では、境界条件はすべて明白になっている。勾配ゼロは一重項超流体の特徴で、超流動ヘリウム3のような三重項超流体では価がゼロ — 固定端の境界条件 — の成分もある。

昨年、Ginzburg氏に、どういう理由であるの当時自由端の境界条件をとったのか尋ねてみたが、アルコールを帯びた席上でもあったせいか、満足な解答は得られなかった。今となってはLandau先生の心中を推しはかる以外にない。彼等の研究したフィルムを超伝導に、固定端の境界条件をおくと、実験との一致が全然得られないといったあたりに、案外その原因があったのではないかと私は想像している。

2. 現象論

Landau理論を理解するのに、それが現象論であるということを認識するとずいぶん気が楽になる。

たしかに、われわれは、物を原子の集合体として、微視的立場から理解できたときに始めて物がわかった気になる。しかし、そのためにはN体問題 ($N \sim 10^{23}$) という泥沼を、もろもろの近似の助けを借りて渡らねばならない。

一方、熱力学、流体力学がその典型的な例であるが、微視的立場から出発しなくても、一般的に成立する保存則、不変性をフルに使って、閉じた理論体系を作ることも可能である。その際、条件が足りなくて、どうしても定まらない部分は実験から決定するという立場を取ればよい。

GL理論は、Landau先生の二次相転移の一般論とゲージ不変性をオーダー・パラメータ Ψ に対してフルに使ったもので、ここで導入した複素場 Ψ には、“超伝導電子”の“有効”波動関数という言葉から想像される程度の直観的意味はあるものの、その正当性は彼等の理論から論理的に保証されるものではなく、その当否は実験が決定するものなのである。

超流動ヘリウム4の理論でも、フォノン、ロトンといった素励起にガリレイ変換をフルに使って理論体系を作るが、ここに導入した素励起がヘリウム原子からどのように構成されるか、については一切触れない。

当時のわずかな実験事実だけから、超伝導状態は複素場 Ψ で記述できるという直観力、超流動ヘリウム4は素励起の集合であるという着想に、はかり知れない彼の天才がある。

すばらしい理論は大胆な飛躍を含む（逆は必ずしも真ではない）。緻密

な論理の鎖で結果を導くという訓練と大胆な構想力を育てるということの間には相反する面もある。教育上むつかしい問題である。

3. 古典物質場

しかし、依然として“超伝導電子”の“有効”波動関数 Ψ が何なのか、気持ちの悪いことこの上ない。量子力学の波動関数は確率振幅で、N体系の波動関数は3N次元の空間の波であり、観測した途端に超光速で収縮する抽象的なものであって、この Ψ とは結びつかない。 Ψ は物理学の枠組の中で、どこに位置するものであろうか。

自然は物質と光からなる。古典物理学では、物質は粒子の集合であり、光は電磁場である。今世紀の物理学では、物質も光も場である。ただし、量子化された場であって、状況次第で粒子性が強くでる場合もあり、波動性が強くでる場合もある。物質は通常フェルミ粒子からなるため、振幅の大きい波にはなれず、物質の波動性はミクロの世界でしか現れてこなかったのである。T_c以下に温度を下げ、ボース粒子にしてしまえば、光と同様に、マクロの世界に物質が古典的な場として現れて何等差支えない。丁度、放送局からの電波は量子性のみえない古典的な電磁場であるのと同様に、GL理論の Ψ は、まさに、この古典的な物質場なのである。

誤解のないように付加えると、流体力学で扱う密度場、速度場は確かに物質の古典場であるが、その本質はあくまでも粒子の集合であり、これを巨視的な点について平均をするという粗視化の結果でてくる二次的な物質の場であって、ここでいう本質的な物質場とは段階を異にする。

古典場というが、磁束の量子化、渦の循環に h が現れるではないか、といわれるかもしれない。これらは古典的な波が一周して停立波になるという条件から出てくるもので、その際に現れる定数 a 、 b を原子の量 e 、 m を使って書くと $a = e / h$ 、 $b = m / h$ というように h はつねに e 、 m と組になって出てくる。場そのものの量子性(Ψ と Ψ^\dagger の非可換性)から出てくる結果ではない。

古典物質場 Ψ の運動法則はいかにして定まるか。電磁場についてはマックスウェル方程式という古典物理学で確立した法則がある。残念ながら、GL理論は Ψ に対する近似法則にしかすぎず、われわれには古典場 Ψ の運動法則を多体系の量子力学から導くという迂遠な道しかない。

何年か前、ボース凝縮体は古典場であるということ話を話したところ、岩本君はI先生クラスになったといわれたことがある。それ以来、誤解を避けるため人前で話さないようにしているが、最近 Weinberg氏⁶⁾が

“超伝導は巨視的量子力学ではなくて、古典場の理論である”と述べている論文を目にした。喜ばしいことである。

古典物質場の運動は、われわれにとって、なじみが薄いだけに、しばしば驚異的な現象となって現れる。中でも、超流動ヘリウム3は9個もの成分をもつ複素場であるため、その振舞いは実に多彩である。ここ数年の間に私が一番驚いたのは、超流動ヘリウム3-BのNMRに関するBunkov氏⁷⁾の実験である。

上方にいくにつれて、少しずつ強くなる勾配磁場の中にヘリウム3-Bをおき、90°パルスをかける。しばらくすると、液体の磁化は上下二つの部分に分かれる。上部の磁化は磁場方向に揃い、下部の磁化は揃って磁場方向から約104°傾き、一斉に境目の磁場できまるラーマー振動数で才差運動を続ける。物質は粒子の集合であるという見方では、この現象はとても理解できない。容器全体に拡がった物質場が、このような定常運動を続けるのである。

4. ロトンはめぐる

Landau先生のご託宣は、すべてが百発百中というわけではない。中でも、超流体の渦運動は先生の鬼門となった。

その圧縮率とわずかな比熱測定データを足掛りに構成した、彼の超流動ヘリウム4の理論(1941)の基本思想は、液体ヘリウムをヘリウム原子の集団と考えず、素励起の集団として考えることにある。低温では発生している素励起は少ないから、素励起の希薄気体として液体ヘリウムが扱えることになる。

素励起として、まず固体のDebye理論と同じく、フォノン(音波の素励起)を採用し、音速を圧縮率から定める。フォノンのエネルギー・運動量関係は $\varepsilon = c p$ で、自由原子の関係 $\varepsilon = p^2 / 2m$ と異なる。得意とするガリレイ変換の議論によって、彼はこの違いが、まさに、超流動性の原因であると主張する。ただ、フォノン比熱だけでは実測された比熱に足りず、彼はさらに別種の素励起を導入する必要にせまられた。

流体では、音波のようなポテンシャル流の外に渦運動がある。彼はこの渦運動の量子を考え、これをTammの示唆に従ってロトンと命名し、もろもろの事情を考慮して、そのエネルギー・運動量関係を $\varepsilon = \Delta + p^2 / 2\mu$ と推定した。したがって、エネルギー・運動量平面で、ロトンはフォノンの上に別の分枝を形成していたのである。

彼の理論から予言できる一つの重要な結論は、液体ヘリウム中での第2

音波の存在である。1946年にP e s h k o v氏がその観測に成功し、第2音速を19 m/sec (1.6°K)と測定した。一方、理論からの計算値は25 m/secになる。この食い違いを重視した先生は、1947年に有名なフォノン・ロトン分散関係を提出した。これは、その10年後になって、中性子非弾性散乱により直接実験的に確認されるのである。

ここでは、エネルギー・運動量平面で、素励起の分散関係は一つながりの曲線となる。pの小さいところで $\varepsilon = c p$ (フォノン) に従い、pが大きくなるにつれ $\varepsilon(p)$ は極大を経てから減少し、 $p = p_0$ で極小になり、以後再び増加する。特に極小付近では $\varepsilon = \Delta + (p - p_0)^2 / 2\mu$ と近似できる。先に提案したロトンとは、実はこの極小付近の素励起であって、フォノンから連続的につながり、異なる性質をもった素励起ではない、と彼は修正した。この修正によって、ロトンはその名のもつ回転の意味を、命名者自身によって奪い去られてしまったのである。

1970年代のはじめになって、本来の回転の意味をもつロトン(ロトソン⁴¹)が復活してきた。その分散関係の特殊性のため、極小付近の素励起(ロトソン⁴⁷)はその間に少しでも引力が働けば、束縛状態を作る。この2個のロトソン⁴⁷の束縛状態は実在し、エネルギー・運動量関係は $\varepsilon = \Delta' + p^2 / 2\mu'$ に従い、しかもd状態で回転していることが確定したのである。

なお、その極大から極小に至る範囲の素励起の群速度 $d\varepsilon / dp$ はマイナスである。群速度マイナスということは、その粒子のもつ運動量方向と、その粒子の波束の進行方向が逆向きになることを意味する。したがって、このような粒子が、壁に当たって反撥すると、粒子は壁に圧力を及ぼすのではなく、吸引力を及ぼすことになる。この群速度マイナスの素励起の振舞いについては、前々から気になっていたが、Wyborn, Wyattの両氏⁸⁾が、極めて明瞭に、この振舞いを観測したと昨年(1978)のLT18で報告した。喜ばしいことである。

5. 渦運動

47年にロトンは回転を止めた。しかし、渦運動そのものは50、60年代の主演となって登場する。

文献によれば、量子化された渦糸の思想はOnsager氏⁹⁾(1949)に始まる。(残念ながら、私はこの文献を未だ目にできないままになっている。) この思想がFeynman氏¹⁰⁾(1955)に受け継がれ、その論文によって、Landau先生は永年の悩みが解消し、

Feynman を激賞したと伝えられる。

ところが Landau 先生のお弟子さんの Abrikosov 氏¹¹⁾はこの点を大いにボヤク。彼は '52 ~ '53 年頃超伝導の混合状態を研究していた。GL 理論に現れるパラメータ κ が $1/\sqrt{2}$ より大きい場合には、ある範囲の強さの磁場の中では、ノーマル相と超伝導相の間の表面エネルギーが負になり、両相が入り組んで混合した状態が安定になる。どのような入り組み方をするか、を彼は研究した結果、量子化された渦糸の考えに到着したのである。すなわち、磁場の通る線状のノーマル相のまわりで超伝導電流が循環し、しかも Ψ が一価関数であることから、一周するとその位相が 2π だけ変化するのである。

ところが、この考えを先生に話したところ、何故か先生は機嫌が悪く、右辺にデルタ関数のあるロンドン方程式を見るに至って、カンカンに怒りだし、まるで気遣い扱いにして、このすばらしい考えを押しつぶしてしまった、と Abrikosov 氏はいう。

Landau 先生にとって、この曰くつきの問題を納得するには、Feynman 氏の説得力が必要だったのである。実際、先生¹²⁾は Feynman 論文を見る直前にも液体ヘリウムの回転バケツの問題を考えている。常流動成分だけでなく超流動成分も、バケツと一緒に剛体のように回転するという事実を解釈するのに、たくさんの同心円筒を考え、その円筒面上では超流動成分が消失し、面の両側での超流動速度に不連続なとびを生じるとするものである。たくさんの渦糸ではなくて、同心円筒の渦板を考えている。

日常の経験とかけはなれた、数数の驚くべき振舞いを示す超流体を理解するのに、必要な概念 — 巨視的範囲に広がった物質の複素場 — にわれわれが到達するには、今世紀始めからの永い年月と幾多の実験・理論が必要だったのである。

6. おわりに

低温センターだよりも、以上のような話しを書き綴ると、歴史のようなことをやっていると思われるのは心外なので、当研究室から今回提出した博士論文、修士論文の紹介をしておく。

ドクター・コース3年の平島大君は論文題目、"A Second Superconducting Transition in an Anisotropic Superconductor" を提出した。 $U_1 - xTh_xBe_{13}$ に関して、異方的超伝導体では、再度超伝導転移を

起こすことが可能であることを示した。特に第2の転移点での熱力学的不安定性と、集団励起モードのソフト化との間に不一致があることに気づき、その原因を明らかにするとともに、両者の間に整合性のある理論を建設した。

マスター・コース2年の山下崇君は論文題目 "少数ロトン問題" を提出した。広島大学で行った超流動ヘリウム4のラマン散乱の実験の分析にあたり、生成された2、3、4、5個の素励起が、それらの間の相互作用により、どのような状態になり、また、それがラマン・スペクトルの形状にどのように反映するかを研究した。 (Jan. 28, 1988)

参考文献

- 1) L. D. Landau, J. Phys. USSR 5 (1941) 71; 11 (1947) 91.
- 2) V. L. Ginzburg and L. D. Landau, ZETF 20 (1950) 1064.
- 3) L. D. Landau, ZETF 30 (1956) 1058.
- 4) A. A. Abrikosov, JETP 5 (1957) 1174.
- 5) L. P. Gorkov, JETP 9 (1959) 1364.
- 6) S. Weinberg, Prog. Theor. Phys. Supple. 86 (1986) 43.
- 7) Y. M. Bunkov, Proc. LT18 (1987) 1809.
- 8) G. W. Wyborn and A. F. G. Wyatt, Proc. LT18 (1987) 2095.
- 9) L. Onsager, Nuov. Cim. 6 Supple. 2 (1949) 249.
- 10) R. P. Feynman, Prog. Low Temp. Phys. Vol. 1 (1955) 17.
- 11) A. A. Abrikosov, Phys. Today 26 (1973) 56.
- 12) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Dokl. Akad. Nauk USSR 100 (1955) 669.

低温と重力波実験

理学部物理学教室 坪野公夫
(内線 4141)

1 低温との付き合い—断片

私たちにとって液体ヘリウムは、実験をする上で不可欠の存在である。それだけ低温との付き合いも長く、いろいろな場面に出合わしている。以下に思いつくままに、いくつかの低温にまつわる断片をつづってみたい。

(その1)

ヘリウムガスの回収口についているガスメーターの、カチャ・カチャ・カチャという音を聞くといつも不安な気になる。というのは、これまでに回収途中でカチャ・カチャがカチャ…カチャ…カチャ…カチャと、だんだんゆっくりになり最後には回収が止まってしまうという経験を何回もしているからである。私たちのヘリウム実験では大型のクライオスタットを使うことが多く、その場合一度に使用する液体ヘリウムの量も100ℓを越えることになる。冷やすべき物の熱容量も大きいので、トランスファーをはじめから最初の40ℓ位はそのままガスになり、その後ようやく液体がクライオスタットの底に溜りはじめる。そんな時に回収メーターの動きがだんだんゆっくりになっていることに気が付く。メーターの音を聞いていると不安な気持ちになってくるが、どうしようもない。そのうち回収はどんどん弱々しくなり、最後にカチャと行ってその後ウンともスンともいわなくなる。回収ストップである。複数の研究室が同時にヘリウム実験を行うため、理学部サブセンターにあるヘリウムガス回収用の圧力タンクが満杯になってしまったのである。たまにはどこかの研究室が不純ガスを流し込んでしまって回収ガスの純度が悪くなり、自動的に停止することもある。もちろんこれが昼間なら、たまったガスは低温センターに送られるので問題はない。実験のスケジュールは、前日に液体窒素を入れて予冷しておき、当日の昼ごろから窒素温度での測定をし、その後夕方にかけて液体窒素の追い出しとなる。そうすると液体ヘリウムが溜りはじめるのは夜もかなり更けてからというのが通例で、いったん回収ストップということになるとサブセンターへの回収は翌朝まであきらめるしかない。そうなるくてんやわんやの騒ぎである。トランスファーはもちろん中止であるが、クライオスタットに溜ったヘリウムの蒸発の方は待ってくれない。多いときには1時間に2ℓ位ガスに変わってしまう。まず急いで回収用の風船をかき

集める。こういう時のため、昔から研究室には薄手の黄色いゴムの風船が数個用意されている。ところどころ破れていたりして甚だ心許ないのだが、ガムテープで補修しながら回収を続ける。それでも足りないときには、よその研究室に行って空きがあれば風船を借りてくる。夜が明けはじめ周囲が少しづつ明るくなる頃には、実験室の空間はたくさんの風船に占領されている。黒い風船は床に転がり、黄色い風船は半ば宙に浮いているという何ともいえない光景である。そのころにはヘリウムの蒸発もかなりおさまり、後はサブセンターの高橋さんが9時前に出勤して回収を再開するのを待つばかりである。寝不足と疲労と実験をやり直さなければならないという虚脱感で、うんざりといった気分である。こんなことが数回あると、回収メーターのカチャ・カチャという音は、不吉な音に聞こえてしまうのである。もっとも現在ではサブセンターの回収能力もそのころに比べてかなり増強され、回収停止といった事態はほとんど起きていないのは幸いである。

(その2)

液体ヘリウムを使った実験で最も恐ろしい体験は、ヘリウム・トランスファーの途中で何等かの原因で液体ヘリウムの通路がブロックしてしまうことである。現在のヘリウムベッセルには、加圧用と回収用の風船が同時に装着できるように二股のコンセントが取り付けられてあり、もし内部の圧力が上がりすぎた場合には、回収用の風船にガスを逃がしてやればよいようになっている。ところが昔のベッセルは風船が1つしかつかないものが多く、ブロックしたときには打つ手が無い。あれよあれよというまに加圧用のバレーボール風船はふくらんでいく。風船をベッセルから引き抜けばいいのだが、急激な圧力上昇で風船を取り付けた根元の部分が凍りつきどうしても外れない。バレーボール風船(薄手のタイプ)は想像できないほど大きく膨らむものである。最後には風船は浮き上がってしまう程である。こうなると、なすすべもなくその場から逃げ出し、後は部屋の外で風船の割れる音を待つだけである。超伝導マグネットのクエンチのほうは恐ろしいという人も多いであろうが、あれは予め覚悟をしているしそれなりの準備もなされているからまだいい。打つ手が無いというのは本当に困ったことで、現在のベッセルはこういう体験が生かされて改良されたのだろうと思われる。

(その3)

ヘリウムガスを肺まで吸い込み、それを吐き出しながらしゃべるとまるでドナルドダックの声のように聞こえる。これは研究室のO君が得意な芸

である。また以前に研究室にいたO君は、ある時何を思ったのか、液体窒素を手の平ですくいそれを飲み込むということをやらかした。その結果かなり激しくむせこんでいたが、これはほかの人には勧められない芸である。

2 重力波検出実験

重力波検出実験は雑音との闘いである。雑音の中でも地面の振動などは防振を厳重にやればかなりおとせるが、熱雑音に関してはとにかく冷やすしか方法がない。室温超伝導が将来実現しても、私たちは液体ヘリウムを使い続けなければならない。それも冷すべきものは、大きいものでは数トンもある重力波アンテナ（主にアルミニウムの塊）なので大量に液体ヘリウムを消費する。最もこれほど大きな実験は、液体ヘリウムの供給、回収の点で東大理学部の中でやるのは無理であり、他所の施設を利用することになる。ここ理学部で可能なのは数10kgのアンテナを用いた予備実験であるが、それでも一度に液体ヘリウムを100ℓ以上必要とする。

以下に重力波検出実験の簡単な紹介を試みるが、特に低温との関わりに重点をおきながら話を進めていきたい。これを読んで少しでも重力波に興味をもっていただければ幸いである。

2.1 重力波とは

重力波とは、光速度で伝搬する空間のひずみである。時空の構造を明らかにする理論は、A.アインシュタインが作り上げた相対性理論である。重力波は相対性理論からの帰結であり、アインシュタインが自らその存在を予言した。それは、今から約70年前のことであったが、残念ながらその後重力波の直接検出にはまだ誰も成功していない。

電荷を加速度運動させれば、周囲に電磁波が発生する。質量の場合も、質量分布を時間的に変化させれば、まわりの重力場が変動し、その影響は周囲に広がっていくことが予想される。これは電磁波からの類推であり、この変動する重力場を重力波と考えれば、重力波に対する最も初歩的な理解が得られる。一般相対性理論を適用することにより、確かに遠方まで伝搬していくような波動が存在できることがわかる。

検出可能な重力波を地上で発生させることは不可能であり、起源としては天体規模の運動に限られる。重力波源として最も考え易いのは、連星（二重星）である。2つの星が互いの重力に引かれて、共通重心のまわりを回転するものが連星であるが、回転運動にともない連続的な重力波を発

生する。また、超新星爆発は太陽よりも数倍以上重い星の進化の最期に訪れる破局的な爆発現象である。昨年(1987年)の2月に大マゼラン雲に出現した超新星SN1987Aは記憶に新しい。超新星爆発に際して瞬時的に強い重力波を放出すると考えられている。ブラックホールに星が飲み込まれる過程でも重力波が放射される。

そのほかにも重力波の源と考えられるものはいろいろある。まず星の自転によって生じる重力波がある。もし星の形状が回転軸に関して完全に対称なら、回転によって4重極が変化しないので重力波は一切出ない。しかしわずかなゆがみがあれば、回転に同期した重力波を生み出す。宇宙の初期には、重力波も光などと共にあって、互いに熱平衡にあったと思われる。電磁波の方では、宇宙ビッグ・バンの名残りであり現在は3Kの温度に対応する等方的な輻射が、この宇宙空間を満たしていることが観測によって明らかになっている。そこで電磁波の場合と同じように、宇宙論的な起源をもつ重力波背景輻射の存在も予想されている。

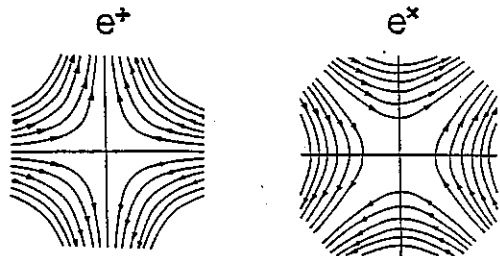
重力波が実際に観測されるようになれば、電磁波とは違ったチャンネルで宇宙を見ることができるようになり、われわれの宇宙に対する知識は飛躍的に豊かになると期待されている。

2. 2 重力波検出実験

重力波検出実験の難しさのもっぱらの原因は、検出しようとする信号が極端に微弱であることにある。重力波によって検出器に引き起こされる変化は、例えば、長さ1kmの長大なもの差しが、その長さを原子核1個分だけ伸ばしたり縮めたりする程度である。このような微かな信号をキャッチするためには、様々な面で高度な技術を必要とするが、現在、高感度検出器の開発が世界各地でしのぎを削って行われている。

重力波には2つの独立な偏光状態が存在する。1図は、この2つの状態

(e^+ 、 e^x で表す)に対応する力線図を示している。つまり紙面に垂直な方向(z 方向)から重力波が入射したとき、 xy 平面にある質点群に対して、どの様な方向に作用(この場合は潮汐力)が働くかが描かれている。これからわかるように、重力波を検出するには、質点の相互の位置関係の変化を調べれば良い。このような原理にもとづくいくつかの検出



1図 重力波が紙面に垂直な方向から入射したときの、質点系に対する力線図。

方式がこれまでに試みられている。そのなかで代表的なものは、弾性体を用いた共鳴型検出器、レーザー干渉を利用した自由質量型、宇宙での飛翔体を利用したドップラー・トラッキング方式などである（2図）。

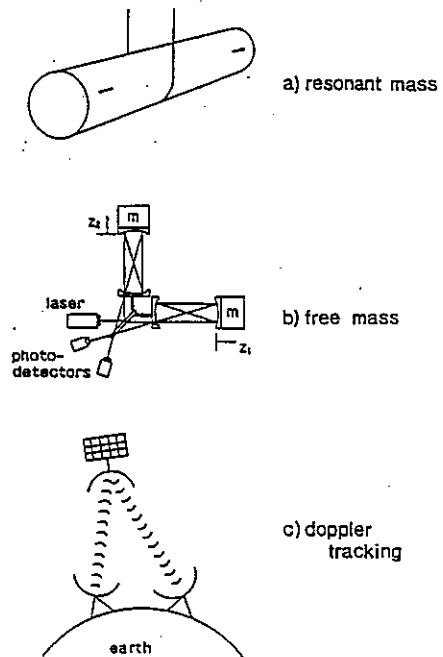
重力波の強度は、平坦な空間（ミンコフスキー空間）からのずれ h （計量テンソルの変化する振幅で無次元）を用いて表される。振幅 h の重力波が入射した時、アンテナの2点間の距離が変化する。この変化の大きさは、2つの自由な質点からなる検出器でも、弾性体を用いた調和振動子でもそれほど変わらず、2質点間の距離を ℓ とすると、 ℓ に h をかけた程度の量となる。典型的な h の大きさとして $h=10^{-20}$ をとり、 $\ell=1\text{m}$ とすると、 $\Delta\ell\sim 10^{-20}\text{m}$ となる。この変位は原子核の大きさ $\sim 10^{-15}\text{m}$ と比べても、圧倒的に小さい量である。

以下では代表的な検出方式である共鳴型検出器について少し詳しく説明する。

2. 3 共鳴型検出器

ある程度質量の大きな弾性体を重力波アンテナとして用いる、共鳴型検出器は、J. ウェーバーが初めてアルミの丸棒を使用して以来、これまで重力波実験装置の主流になっている（2図 a））。この型では弾性体の共鳴振動を利用するので、このような名前が付けられている。このような弾性体アンテナに重力波が入射すると、内部に応力が発生し振動を始める。つまり重力波によってアンテナが叩かれるわけである。

共鳴型検出器の基本的構成は、まず重力波を直接受ける弾性体のアンテナがあり、次にアンテナの機械振動を検出し電気信号に変換するトランスデューサーがある。アンテナやトランスデューサーは、地面からの外来振動、音、電磁雑音等为了避免のため厳重な防振が施され、真空容器の中に収められている。検出器からの電気信号は、一旦磁気テープなどの記録媒体に蓄えられ、その後信号処理がなされる。



2図 3種類の代表的な重力波検出方式。
a) 共鳴型検出器、b) 自由質量型、
c) ドップラー・トラッキング検出法

(重力波アンテナ)

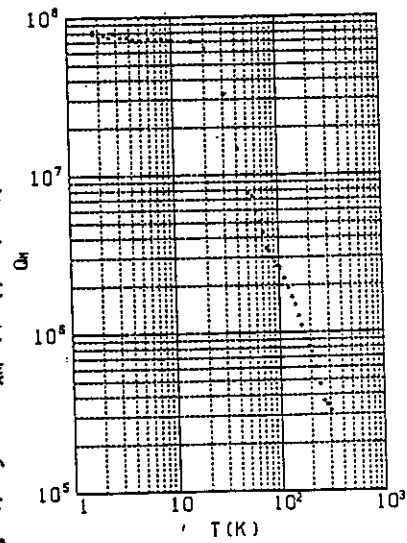
通常、重力波アンテナとしては数kgから数tonクラスまでの弾性体が使われる。アンテナの形状には円筒型、円板型、ねじれ型などがある。検出器の感度を決定するのは、アンテナの重力波に対する受信効率と検出器自体がもつ雑音である。検出器の雑音を、アンテナ自身が発生するものと、トランスデューサーによって持ち込まれるものの2つに分けることができる。

アンテナのもつ雑音とは、熱雑音(ブラウン運動)のことである。例えば有効質量1ton、振動数1kHzのアンテナが室温($T=300\text{K}$)にあるとすると、常に $3 \times 10^{-16} \text{ m}$ 程度の振幅で振動していることになる。この平均振幅を小さくするには、温度を下げるしか手段がない。そこで、液体ヘリウムを用いて4.2Kまでアンテナを冷やすことは、現在で

は高感度化のための必須条件となっている。しかし、平均熱振動より小さな振幅しか生じないような重力波は、検出不可能かといえばそうではない。熱運動が雑音となるのは、それが定常的ではなく、ゆらぐからである。もしそれが一定の振幅と位相で常に振動しているのなら、後から信号処理で差し引ける量であり、雑音とはならない。雑音となるゆらぎは、外界(他の振動モードも含めた)とのエネルギーのやりとりによってもたらされる。よってこのゆらぎを小さくするには、なるべくエネルギー散逸の小さなモードと材質を選べば良い。このような材質に固有のエネルギー散逸は内部摩擦とよばれ、

通常Q値で表される。Q値が高い程、内部摩擦が小さく重力波アンテナとして適している。実質的な熱雑音は T/Q であり、Q値の大きな材料を探し出せば、温度Tを下げたのと全く同じ効果が得られる。アルミ合金は最も手に入りやすい金属のひとつであるが、その中でも特にMgを比較的多量に含む5056合金が高Q値を示すことが東大理学部で発見された(3図)。

4.2Kに保ったときのこの合金のQ値は、最高で 8×10^7 である。どの位減衰が小さいかという点、この材料で作られた共振周波数60Hzのアンテナは、一度振動を始めるとその振幅が半分に減衰するまでに実に3日以上かかる。液体ヘリウム温度では室温に比べてQ値は約2桁改善されるので、 T/Q で考えると約4桁も熱雑音が下がることになり、低温化が非常に大きな意味を



3図 Al-Mg合金5056のQ値の温度依存性

もつことが理解される。

(トランスデューサー [振動 - 電気変換器])

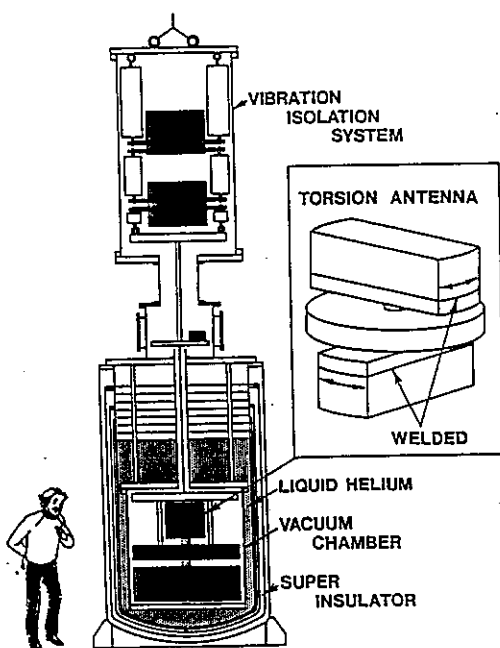
アンテナの振動を電気信号に変換して増幅するトランスデューサーは、検出器のもう1つの雑音源となる。トランスデューサーの雑音は量子力学的な限界もあり、また、技術的にも非常にむずかしい部分である。トランスデューサーはアンテナと共に低温の環境におかれるため、ここでも低温を利用した素子が利用されている。SQUIDや超伝導空洞などであり、これらを用いて量子雑音レベルの超高感度のトランスデューサーが開発されている。

2. 4 CRABIV重力波検出実験

私たちは高エネルギー物理学研究所、東京天文台と共同で、低温大型アンテナを用いた重力波検出実験 (CRABIV) を推進中である。この実験では、4.2Kに冷却された1,200kgのねじれ型アンテナ(60Hz)を用い、かにバルサーからの連続重力波探索を行う(4図)。かにバルサーは30Hzで回転する中性子星であり、60Hzの重力波を放出していると予想されている。今回の実験では装置の大型化によって、これまで行われた実験に比べて、重力波フラックスに対して約3桁の感度向上が期待される。

アンテナ(アルミ合金5056)は、まず3分割で作りそれを溶接によって一体化したものである。外径1.7m、高さ3mのクライオスタットは、雑音源となる液体窒素の使用を避け、スーパーインシ

ュレーターで断熱する形式が採用された。最初の冷却に要する液体ヘリウムだけでも1,000ℓ以上必要であり、低温実験としてはかなり大がかりなものとなる。この位の規模の実験が、将来、東大の中でやれるようにならないものであろうか。



4図 CRABIV重力波検出実験。

不凍化タンパク質

農学部農芸化学科 荒井 綜一、渡辺道子

(内線 5129)

水の凍結には氷晶核の存在が必要である。氷晶核が存在しないと氷点下温度にまで冷却しても水は依然として液体の状態を保つ。これを水の過冷却という。純粋な水は -40°C 程度まで過冷却される。

純粋な水の過冷却状態が破れ、凍結していく際に関与する氷晶核は、水分子そのものが集合してできる一種のクラスターであって、これを均一核という。これに対して、われわれが日常見かける氷は 0°C 近くの氷点下温度で凍結したものであり、この場合の氷晶核は外部から侵入した異物であることが多い。これを不均一核という。いずれにせよ、凍結は氷晶核生成によって開始され、凍結が開始されると、まず、氷の単結晶（普通は六方晶形）が生じ、次いでそれが成長していく。

過冷却した水に氷晶ができて成長しはじめると、凍結は発熱過程であるので、系の温度は上昇し、一定点に達する。これを水の氷点といい、理論上水の融点に一致する。純粋な水では氷点と融点は1気圧で 0°C である。

水に物質を溶解すると束一的な（物質の種類に無関係な）氷点降下が起こる。一般に溶質を1M（水にとけて2つに解離する食塩のようなものでは0.5M）含む水溶液の氷点は -1.86°C である。これを分子氷点降下という。タンパク質などの高分子物質による束一的氷点降下を利用する水の不凍化はきわめて効率がわるく、実用にならない。

高分子物質を不凍剤として用いて水を不凍化する場合、その機構として氷晶核不活性化と氷晶成長阻害とが考えられる。合成の高分子界面活性剤にはこれらの機能をもつものがあるが、タンパク質ではごく最近までこのような機能は知られていなかった。

筆者ら¹⁾は、タンパク質状界面活性剤の開発を意図し、タンパク質分解酵素のひとつであるパピインの逆反応を利用して親水性タンパク質であるゼラチンに高度疎水性のロイシンドデシルエステルを共有結合させ、ドデシルエステルをC末端に付加した酵素修飾ゼラチンを得た。この修飾ゼラチンは enzymatically modified gelatin の頭文字にドデシルエステルの炭素鎖の数を添えてEMG-12と呼ばれている。EMG-12の平均分子量は約7500であり、臨界ミセル濃度（ミセルを形成する最低の濃度）は約0.03%で、油脂を効率よく乳化して安定な水中油滴型乳化物を与える。

ヨウ化銀は人工雨を降らすときに用いたりする凝水剤であって、不均一氷晶核としても有名である。筆者らは最近、EMG-12の水分散液にヨウ化銀を加えておいても水は-7℃付近まで過冷却することを見いだした。ただしこの場合、EMG-12濃度が臨界ミセル濃度(約0.03%)以下ではその効果がなく、それ以上の濃度のときにヨウ化銀結晶表面に吸着し、氷晶核としての活性を失わせることによって水の過冷却を安定化させると推論された。

表1. 不凍化タンパク質の特性

特性	EMG-12	AFGP-8
分子量	平均 7,500	約 17,000
親水性部位	ゼラチン由来	糖鎖群
疎水性部位	ドデシル鎖	メチル基群
乳化力	高い	ほとんどない
結合水(不凍水)の形成	とくにない	とくにない
束一的氷点降下	僅か	僅か
特異的氷点降下	ない	ある
融点への影響	ない	ない
過冷却安定化	ある	ない
不均一核(ヨウ化銀)不活性化	ある	ない
氷晶成長阻害	僅か	強い
氷晶表面への特異的吸着	ない	ない

水を不凍化させるもうひとつの機構である氷晶成長阻害に関わるタンパク質として、冬の極地魚の血液に存在する不凍性糖タンパク質²⁾をあげることができる。この不凍性タンパク質は antifreeze glycoprotein を略して AFGP と呼ばれている。AFGP には分子量の異なるいくつかの類縁体があるが、類縁体のどれもが Ala-Ala-Thr のトリペプチド単位の繰り返しでタンパク質の骨格が形成されており、Thr にはガラクトシル-N-アセチルガラクトサミンという糖鎖が結合しているという点で共通である。最

も詳しく研究されているのは分子量17,000のAFGP-8であり、その分子は細長くてメチル基群と糖鎖群とが互いに反対の側に配列して疎水領域と親水領域が分かれた立体構造をとるとされている。

興味深いことに、AFGP-8の水溶液の氷点は非束一的に降下し、0.4%水溶液の氷点は約 -0.3°C である。しかし、いったん凍結してしまうと、六方晶形の普通の氷ができ、しかもその融点は 0°C なのである。ごく最近、このタンパク質は氷晶の表面に特異的に吸着して氷の成長を阻害することが証明された。変温動物である魚は、こうして自らを凍死から護っているのである。

表1に、天然の不凍化タンパク質である極地魚のAFGP-8と準天然の不凍化タンパク質ともいふべきEMG-12について構造と機能を対比させてみた。

文献

- 1) 渡辺道子, 荒井綜一: 化学と生物, 23, 366 (1985).
- 2) R. E. Feeney, D. T. Osuga, D. S. Reid, Y. Yeh: 蛋白質核酸酵素, 27, 1645 (1982).

本稿の大部分は高分子, 35, 773 (1986) から引用した。

超伝導マグネットを使った高分解能クライオ電子顕微鏡

生産技術研究所 石田 洋一
(内線 2440)

高分解能電子顕微鏡という原子配列レベルの観察を業とする装置は、高い倍率で、しかしあまり暗くはない像を観察するために、試料に入射する電子ビームを極度に絞って、観察場所を通過する電子の密度が極度にたかい状態で撮像する。当然のことながら試料がうける電子線損傷は激しいし、温度が上昇することによる試料の熱的損傷もまた無視できない。熱伝導性がよく、電子線損傷をうけにくい金属材料はともかくとして、有機材料のように損傷をうけ易く、熱に弱い材料では高分解能観察は至難の業である。超伝導マグネットを使った電子顕微鏡対物レンズの開発はこの技術の壁に風穴をあけるものと期待されている。筆者らは弱い材料のひとつであるLB膜(Langmuir-Blodgett)や最近注目の高臨界温度超伝導酸化物の観察にこのレンズを用いたので、この経験を中心にこの電子顕微鏡について紹介する。

1. 超伝導レンズの開発

超伝導マグネットを使うと強い対物レンズができて電子顕微鏡の分解能を上げることができるということは、かなり以前から課題となっていて、様々なタイプの対物レンズが試みられてきたが、最近、日本電子が西ドイツ、シーメンス社からひきついだ反磁性シールド型レンズ⁽¹⁾は図1のよう

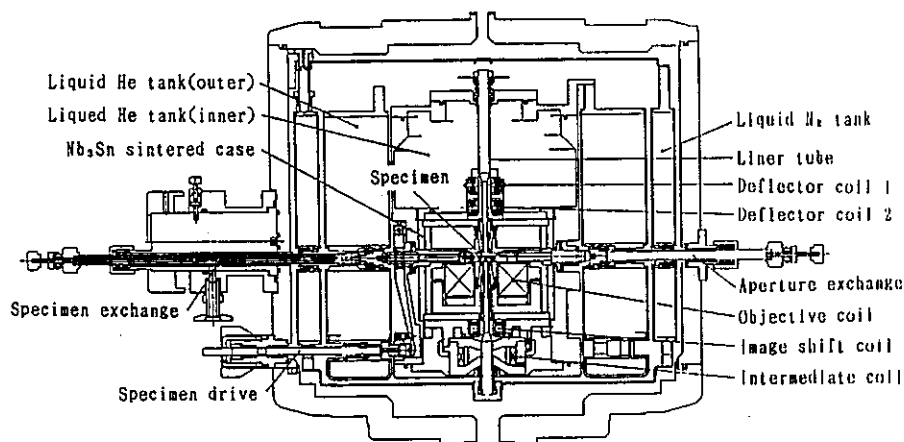


図1 超伝導クライオレンズの断面図⁽¹⁾

にNb₃Sn系の超伝導体を使用しているので、ヘリウム温度まで冷却しなければならないが、マイスナー効果を用いて磁場の洩れを極度に狭くしているため図2に示すように磁場の勾配が鋭く、強いレンズとなっている。このためハイゼンベルグの不確定原理にしたがって分解能のたかい顕微鏡となっている。電磁レンズの原理の詳細はここでは省略するが、電子の流れは電流に相当するからファラデーの右手の法則に従って磁場中で曲がり中心軸に対して回転しながら凸レンズの中を光が進むときのように中心軸方向へ収束する。図2のような磁界分布のときは必ず凸レンズのように働くと

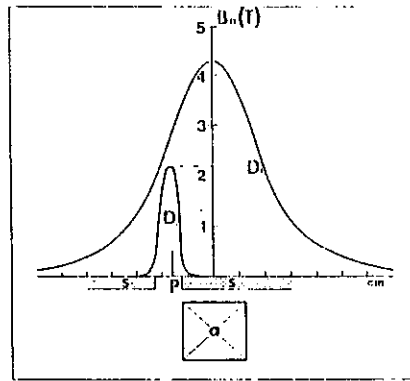


図2 超伝導レンズ(D₂)と通常のレンズ(D₁)との磁界分布のちがい⁽¹⁾

ころが問題で、電子顕微鏡はRuskaが50年以上まえにこれを発明したときから変わらず、凸レンズが並んだだけの構造をしている。個々のレンズは対物レンズを除いて、どれも10倍以下で、沢山並べることによって100万倍というようなたかい倍率を達成している。ここが実は泣き所で、4年前筆者がハンブルグの国際電子顕微鏡学会議に参加したとき、Ruskaの開発した17倍の電子顕微鏡が復元されていて、これをのぞきこんだとき、整流機のあたりで聞こえてくるガーガーという雑音にあわせて、像がねじれ、かつ拡大・縮小をくりかえしていた。なるほどこれは電磁レンズであるわい、という感動を覚えたことであつた。今は加速電圧やレンズ電流が安定化したから動きは小さいが原理は同じだから高分解能電子顕微鏡では同じことが起こっているわけで、これが電子顕微鏡の分解能を限定していることにはかわりがない。Ruskaの電子顕微鏡をわらうわけにはゆかないのである。高分解能電子顕微鏡の近年の発展が目覚しいためノーベル賞受賞がうわさされ、我国でも受賞の可能性があるので注目されていたが1昨年、結局はRuskaだけの受賞で、それもトンネル効果顕微鏡の発明者と折半とい

うことになって関係者一同大いに落胆したものであるが、また両者の成熟度のちがいに文句を云う電子顕微鏡研究者もなかったわけではないが、反面装置開発に対するノーベル賞委員会の厳しい意見がひしひしと伝わってくる気もする。ここはやはり考え方をかえて原理にもどり、収差のないレンズあるいは組み合わせて収差を消すことのできる凹レンズにあたる電磁レンズの開発が勇気をもって始められるべきなのであろう。ノーベル賞への近道は、実はこの辺にあるような気がしている。

2. 極低温ステージとしての意義

観察装置としての電子顕微鏡の基本問題の1つは照射損傷のために観察できる試料が限られていることであろう。極低温ステージは古いタイプの超伝導体を使用するために副次的に生じた事情ではあるが、高分解能観察がこのような材料に要請される事情にあるため重要な課題となっている。現在、電子顕微鏡のクライオステージは、毎朝一定量の液体ヘリウムをつぎこんで仕事を開始する。この液体ヘリウムが気化し終わってレンズの強度が超伝導臨界温度を超えるとレンズは死んで実験は自動的に終了すると

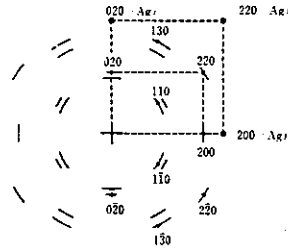
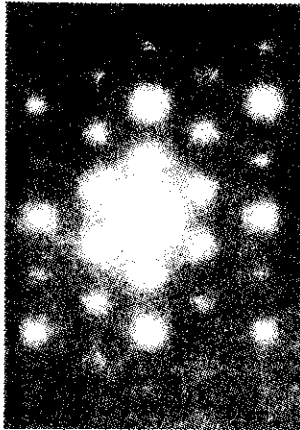


写真1 銀蒸着(001)基板上に累積したCdSt₂LB膜の回折像⁽²⁾

いうしくみになっている。写真1はLB膜の一種であるステアリン酸カドミウム累積膜を高分解能観察した例である⁽²⁾が銀基板上に積層した高分子膜の結晶格子像がかすかにみえている。回折パターンにはこれがよくみえている。焦点合わせなどを隣接の領域で行なって、撮像の瞬間だけ電子ビー

ムをあてて撮影しているにもかかわらずこの程度であって格子像は一瞬にして劣化する。有機膜はその種類によってちがうが、一般に10-100倍室温とヘリウム温度とで像劣化の速度が異なることが経験的に示されている。

照射損傷と別な問題で極低温ステージが必要な課題も沢山存在する。極低温における挙動が重要な物性がそれである。写真2は最近注目された高臨界温度超伝導体のヘリウム温度における高分解観察の写真であるが、超伝導状態の高分解能観察としては世界ではじめての観察であった。第2種超伝導体に期待された構造がみえていないのが残念であるが、これが試料にかかる対物レンズからの洩れ磁場が強すぎるためかもしれない。

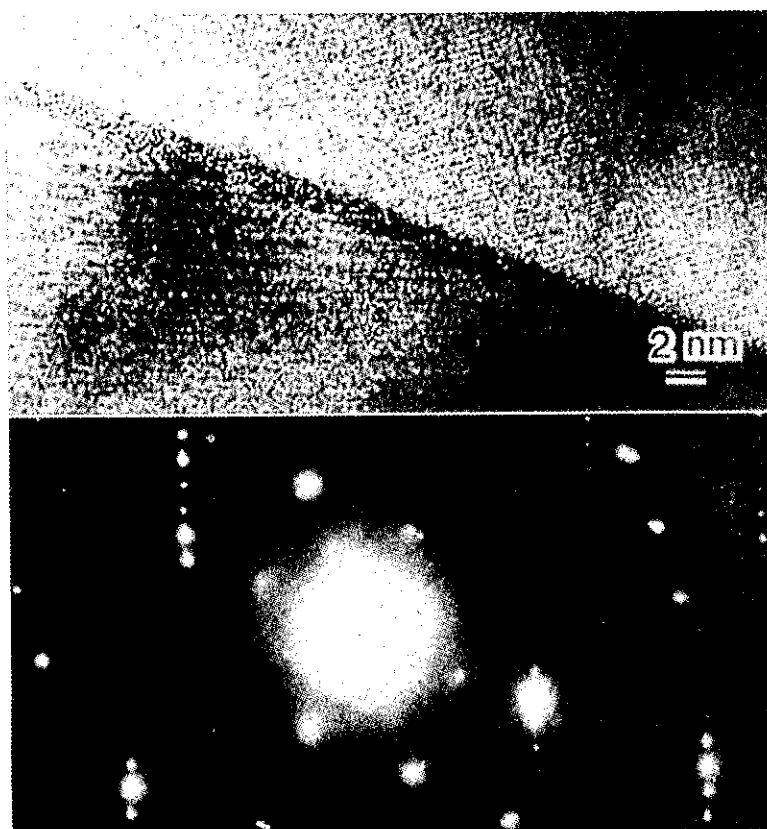


写真2 高臨界温度超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の結晶粒界の極低温高分解能像⁽³⁾

3. 耐振ステージとしての意義

あまりにも当然であるため最近まであまり議論がされなかった項目として耐振の課題がある。高分解能観察ができるためには試料の振動、とくに対物レンズ軸との相対位置が 0.1nm 以下でなければならない。高分解能像を撮るとき、人が話をしていると撮像できないというのは、人の声による振動がこのレベルの振動を鏡体にひきおこしていることを意味する。地面は通常1ミクロン程度の振幅の振動をつづけているから、これが伝播するのを防ぐために特別な遮蔽が必要である。電子顕微鏡は重たいので振動の影響を小さくする効果があるが、やわらかいバネを使うとゆっくりした、しかし大きな振幅の振動が発生する。最近無機材質研で建造中の無振動建物は完成すると中に高分解能電子顕微鏡を入れることになっており、この成果が注目されている。地面の振動を検知し、これを消去するようにフィードバック方式により重しを動かして、能動的に振動を除去する方式も最近建物などで試みられており、その将来が注目されている。

このような最近の動きとは別に電子顕微鏡では様々な方法で振動の影響を小さくする工夫をしてきたが、このクライオステージでは試料が巨大な液体窒素だめの中に入り、その内部を液体ヘリウムで冷却するという2段階方式がとられているため外部からの振動に対してきわめて鈍感な装置となっている、温度のドリフトもきわめて小さくなっている。このため熱膨張による像のドリフトは極度に抑えられている。旧式の超伝導体を利用していることがメリットになっているというのは適材適所という意味でも興味深い。

4. 高分解能電子顕微鏡における超伝導マグネット使用の今後

まだ使用が一般化しないうちから先走ってその今後をあまり言及するのは避けるべきであろうが、高温超伝導セラミックの開発が今またビスマスを含んだ系の開発で転換しつつある状況を考えるとき、もっと強気になって、レンズ材料の限界を一応ぬきにして、理想的な高分解能レンズを再度考えてみることも有益でないかという気がする。材料の壁は従来の対物電磁レンズのネックとして永い間立ちはだかっていたものだからである。電子顕微鏡の心臓は結局対物レンズである。失敗作が文鎮代わりに、電子顕微鏡製作会社の技術部の机の上にゴロゴロころがっていたのはつい先頃であった。今や計算機シミュレーションの普及で減った云うことであるが、球面収差係数が負のレンズなど革命的な電磁レンズが出現して光学カメラの分解能と光の波長の関係に近いところまで電子顕微鏡の分解能が向上し

てほしい、そうしたら電子顕微鏡は材料の原子的構造の詳細を観察する手段としてきわめて強力になると期待される。なにしろ百万ボルトに加速した電子の波長は 0.008\AA でしかないのだから。

文献

- (1)岩槻正志、厚田嘉尋：「超伝導クライオ電子顕微鏡」電子顕微鏡学会
会報 21(3)174-180(1987)
- (2)高橋裕、宮内重明、山田武司、森 実、石田洋一、山本良一、堂山昌男：
「銀基板上に累積したステアリン酸カドミウムLB膜の透過電子顕微鏡構
造解析」生産研究 39(4)137-140(1987)
- (3)Y. Ishida, Y. Takahashi, M. Mori, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and
M. Kawasaki: "High Resolution Electron Microscopy of Grain
Boundaries in High-Tc $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ " J. Electron Microscopy
36(4)251-255(1987)

黒田研顕微分光測光装置

理学部化学科 葉 師 久 弥
(内線 4332)

筆者の所属する黒田研究室では電気を流す有機結晶(導電性有機結晶)の物性研究を行っており、試料の合成から物性測定に至るまで様々な方法で様々な物を冷却している。最近では便利な冷凍装置が普及しておりスイッチ一つで手軽に低温を作り出すことが出来るようになってきているが、費用の点や到達温度などの点などから低温センターでお世話になる液体窒素や液体ヘリウムは物性測定の実験に欠かす事の出来ない寒剤である。本稿では当研究室で活躍している「顕微分光測光装置」について紹介したい。現在ではフーリエ変換方式の赤外分光計が普及しそれに付属して赤外顕微鏡が市販されているので、今後微小試料の測定が手軽に行えるようになってくると思う。それに伴って試料の温度変化や圧力変化等使用目的に応じて試料室の周辺を改造する事が多いと思うので、そのような時に我々の装置作りの体験が何かのお役に立てば幸いと思って紹介する次第である。

「顕微分光測光法」は分光光度計と顕微鏡とを組み合わせることで微小な試料あるいは試料中の特定の微小領域のスペクトルの測定を行う方法である。通常大型の偏光顕微鏡を使うので顕微鏡に分光器や検出器がぶら下がったような格好をしている。当研究室では固体試料の強い電子遷移を取り扱うので試料面からの鏡面反射を測定する正反射分光法を採用している。この様な実験を通して有機結晶の伝導帯の電子構造を探る事が主な研究の目的である。顕微分光測光法を用いる理由は単結晶が非常に小さいからで、大きいもので $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 程度、小さいものでは $10\text{ }\mu\text{ m}$ 幅以下である。また偏光を使う理由は結晶の異方性が大きいからで、異方性の大きい単結晶では結晶軸に対して入射光の偏光方向を変えて測定する事により全く異なったスペクトルが得られる。そしてこの偏光依存性から結晶中の電子構造の異方性を探ることが出来る。我々の扱っている物質は伝導電子密度が低く、伝導バンドの幅も狭いものが多い。このような事情で伝導電子に関する情報は長波長部に集中しており、特に低温下ではそれが著しい。そのため可視領域から赤外領域出来れば遠赤外領域に至る広い範囲の分光測光が必要となる。しかし赤外領域と可視領域では光源、顕微鏡光学系、偏光子、光検出器等すべて異なっている。可視領域では優れた光学顕微鏡が

昔から開発され、明るい対物レンズも多い。そのために顕微光学系を可視用と赤外用に分けた方がそれぞれの特徴が発揮できる。我々の所では可視用と赤外用の2つの手作りの装置を使用し一つの試料の反射スペクトルの測定を行っている。そのため一つのスペクトルを測定するのに同一試料を2回以上冷却しなければならないと言う手間が必要なのであるが、結果としてはそれぞれの特徴が生かされて使いやすい装置となっている。

(1) 可視近赤外用顕微分光測光装置

オリンパス社製の光学顕微鏡を顕微光学系とし、光源、分光器、光検出器、増幅器、試料移動ステージ、マイクロコンピュータから構成されている。光源には650Wのハロゲンランプを使用してレンズで50cmの焦点距離を持つ分光器に集光する。ここで分光された光を顕微鏡の絞りに導き、この絞りの像をグラントムソンプリズムで偏光した後対物レンズで試料結晶の表面上に縮小して結像させる。結晶表面で反射された光を再び同じ対物レンズで集光して最初の絞りに対応した迷光除去用の2番目の絞りを通した後検出器へ導く。この後者の絞りは検出器に到達できる光の角度と発光点の位置を極めて狭い範囲に限定しているので試料まわりを暗くする必要はない。最初の絞りの部分で分光器から入射してきた光の大部分を捨ててしまうので光の利用効率が極めて悪い光学系となっている為検出器を高感度にしなければならない。検出器としては光電子増倍管の使用できる $25,000\text{ cm}^{-1}$ から $11,000\text{ cm}^{-1}$ までは特に問題はないが、近赤外領域の $4,200\text{ cm}^{-1}$ まではドライアイスで冷却したPbS検出器を用いている。 $5,000\text{ cm}^{-1}$ から $4,000\text{ cm}^{-1}$ までの領域が近赤外と赤外の境界領域になるので最も測定値にばらつきが大きい。試料の温度変化等の長時間にわたる測定の際はPbS冷却用のドライアイスの補給を忘れてしまう事があるので、ペルチェ効果を利用した電子冷凍型の安価なPbS検出器が市販されることを望みたい。

この様な光学系の場合ダブルビーム方式で試料の反射率を求めるのは困難であるので、試料と反射率既知の物質を同一波長で交互に測定する交互測光方式を採用している。この様な目的のために試料と標準鏡を移動させるための1パルスで $2\text{ }\mu\text{m}$ 移動するパルスモーター駆動のステージを使用している。このステージの駆動、回折格子の駆動、光検出器からの信号を増幅するロックインアンプの制御とデータの取り込み及び表示にマイクロコンピュータを使用している。但し回折格子は $1.6\text{ }\mu\text{m}$ にブレイズ波長を持つ一枚の回折格子で用足りているが、5枚のフィルターの切り替え

と2個の検出器に光を導くための鏡の切り替えは人力に頼っている。この様にして、約0.02mm径の室温試料の反射率の測定を行っている。もちろん波長範囲を限定すればもっと小さな結晶でも測定可能である。

試料冷却のためにはクライオジェニックテクノロジー(CTi)社製のヘリウム循環型の冷凍機を用いている。この冷凍機はスイッチを入れるだけで10Kの温度が手軽に作れるので便利なのであるが、機械的な振動が避けられない。顕微鏡に組み込むときに最も苦勞するのは対物レンズの動作距離(対物レンズの先端から試料表面までの距離)が短いことである。現在使用している対物レンズは動作距離25mmの5倍の対物レンズである。クライオスタットの中には入射光に対して結晶の面を垂直に調節するためのゴニオメーターヘッドを取り付け、それらを窓付きの輻射シールドで覆っている。結晶を取り付けたゴニオメーターヘッドごと冷却するのであるが、試料の温度を15Kまで下げる事が出来る。冷凍機がクライオポンプの働きをするので真空引きは油回転ポンプで十分である。但し窓付きの輻射シールドを付けないと冷たい試料表面に水の薄膜が堆積することになる。このクライオスタットを先程のパルスステージに装着してクライオスタットごと位置合わせを行っている。重さが15kg程度と比較的重いので、その重さに見合った押しバネを利用してクライオスタットを押し上げ、重力方向にあまり負荷がかからないように工夫している。この様な方式で約0.1mm径の試料までの低温測定が出来る。循環型の冷凍機では機械的振動が避けられないが振動を10数 μ m以下に抑えられればこの程度の倍率のレンズなら殆ど影響はない。

それ以下の微小試料の測定には高倍率の対物レンズを必要とする。動作距離11mmのニコン製20倍の対物レンズを使用し、クライオスタットに超小型冷凍機(MMR)を用いて低温実験を行ったことがある。MMRはガラス板にマイクロリソグラフィの技術を用いて窒素ガスを断熱膨張させるための溝を彫って作った冷凍機で、素子の大きさは10mm \times 50mm \times 2mmと非常に小さい。100気圧の乾燥窒素ガスをこの素子の細溝に導いて断熱膨張を行わせることにより80Kまで試料を冷却できる。この装置は現在では市販されているが、筆者は昔この装置の考案者であるスタンフォード大学のリトル教授のもとで試作品を顕微分光測光装置用のクライオスタットとして応用するための研究に従事すると言う恩恵に浴したので、いち早く試作品を手に入れることが出来た。この冷凍素子を用いて0.04mm径程度の微結晶を100Kに冷却して反射スペクトルの測定を行った。初期の段階では湿気の為に細溝中で氷が凍り付き窒素ガス

が流れないと言うトラブルに悩まされたが、軌道に乗ってからはこの素子は機械的振動をともしないために結果は極めて良好であった。しかし到達温度が80 Kと比較的高いのでその後余り利用していない。

この可視用顕微分光装置の最大の特徴は結晶全体と分光測光している部分を通常の測定はもちろん低温試料の測定の際にも接眼レンズを通して同時に観察できる点である。従って結晶表面の清浄さや平滑さが分かるのできれいな場所を選んで測定することが出来る。また試料を冷却していくにつれて結晶の面が次第に傾いたり、割れたりする事があるがこの様な実験状況が一目で分かる。この様な機能のために素人でも信頼性の高いスペクトルをルーチンワークでとれる。これは物質を次から次へと選んでデータを集積して行く種類の研究にとって極めて大事な所である。

(2) 赤外用顕微分光測光装置

赤外領域はまず強い光源が無い。このためにできるだけ明るい光学系を設計する必要があった。日本分光計器社の協力を得て偏光赤外正反射スペクトル用の明るい光学系を設計製作した。現在ではフーリエ変換方式の明るい赤外干渉計が安価に利用でき、お金を出せばカセグレイン型の対物レンズを用いた立派な顕微鏡が手にはいる。我々がこの装置を設計した頃は明るい赤外干渉計はまだ高級品でとても手の届く代物ではなかった。またこの領域ではよい光学レンズが無いので、反射鏡を用いた光学系を組むことになる。反射鏡を使った非点収差の少ない対物レンズとしてはカセグレイン型の対物レンズが最も優れているのであるが、このレンズは光学レンズに比べて大変暗く光の利用効率も非常に悪い。いろいろ思案したあげく集光鏡として大型の楕円鏡を用いる光学系に落ち着いた。この光学系ではニクロム線に酸化皮膜をかぶせた60 Wの光源を使用し、これを25 cmの焦点距離を持つ分光器で分光した後、反射鏡で矩形の絞りの所に集光し、この絞りの像を直径約10 cmの楕円鏡で4分の1に縮小して結晶表面上に集光する。反射光は再びこの楕円鏡で集光されて検出器の前にある2番目の絞りを通った後検出器に導かれる。この装置の特徴は分解能を落し光の利用効率を最大限にしてできるだけ明るい光学系を目指したところにある。また装置を余り大きくすることを避けるために軸はずしの集光鏡として楕円鏡を使用して非点収差をできるだけ小さくしようとした。しかし非点収差はある程度避けられず、この集光鏡で絞れる最小の大きさは0.3 mm×0.3 mm程度で、それ以下に絞っても光は暗くなる一方で像は鳥が飛んでいるような形になって少しも小さくならない。

明るいとはいっても通常の赤外分光光度計に比べると光の利用効率は格段に悪い。そのため $4,200\text{ cm}^{-1}$ から $1,800\text{ cm}^{-1}$ までは InSb を使用し、 $1,800\text{ cm}^{-1}$ から 720 cm^{-1} の間は HgCdTe (通称 MCT) を利用している。いずれも液体窒素で冷却して使うわけであるが、二枚の検出素子が貼り合わされた液体窒素デュワー付きの検出器が市販されている。検出器からの信号は弱い所では 10 nV 程度であるので、プリアンプの電源に自動車用の蓄電池を使用している。現在は液体ヘリウムで冷却した複合型 Ge ボロメーターを使用して 380 cm^{-1} まで波長範囲を拡張している。光学系の中の光学素子は 250 cm^{-1} まで使用可能な筈なのであるが光源が黒体輻射のスペクトル分布に従って長波長側で急速に弱くなるのでこの辺りが限界になっている。 Ge ボロメーターは通常遠赤外光の検出に使われている検出器であるが、検出の原理が熱感知検出器であるので中赤外領域で使用することもできる。更に MCT に比べて1桁高い D^* (赤外線検出器の性能を表す指数で高いほど良い) を持っている。欠点はダイナミックレンジが狭いことで装置の壁から放射される背景光の妨害を受けるのではないかと心配したのであるが、 Ge を冷却するためのヘリウムデュワーの中に集光用の光学系を設けて特定の狭い角度の光のみ検出器に届くように配慮したことと液体ヘリウムで冷却したフィルターで比較的狭い波長範囲の赤外光のみが検出素子の方へ入って行くように設計したため、全ては杞憂に終わり、素晴らしい性能を発揮している。初めての試料の場合は液体窒素で冷却できる手軽な MCT で測定しているが、最終結果特に温度変化の実験を行うときは $2,000\text{ cm}^{-1}$ より長波長は Ge ボロメーターを用いている。後述するようにこの装置の場合試料の冷却に液体ヘリウムを流す方式のクライオスタットを用いているので、ついでに液体ヘリウムを検出器のデュワーに汲むのはそれほど億劫ではない。それに一度汲んでしまえば約24時間使用できるし、汲み足すのもそれほどの手間ではない。

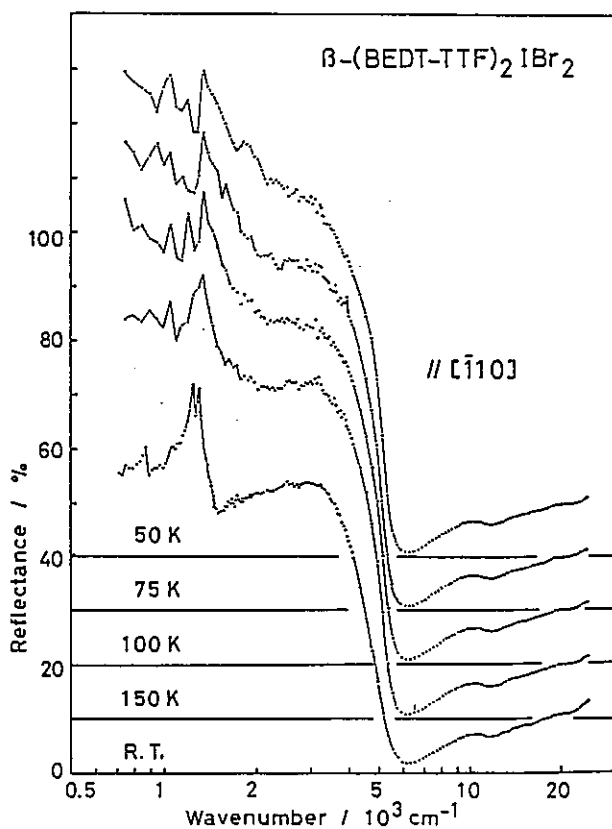
測定方法はやはり可視の装置と同じ交互測光方式を採用した。この方式は赤外分光装置の場合重要な意味を持っている。それはシングルビームの分光装置の場合、光路内の水と炭酸ガスによる赤外線の吸収の影響が避けられないからである。この装置は光路内を真空排気しているわけではないので水蒸気や炭酸ガスの濃度揺らぎの影響をまともに受ける。それらを避けるために試料と標準鏡を測定する光路長を同じにしかつ測定の時間差をできるだけ短く出来る交互測光方式は有効であった。この装置は明るさを最重要視したために試料や測光用の光の像が歪み試料の様子を観測することが容易ではない。この点現在市販されている赤外顕微鏡には太刀打ちで

きないだろうと思っている。しかし装置たち上げの際最も良い条件を捜すことにはかなりの時間を費やしたため、その後この装置を使いこなす為の「コツ」を掴むことが出来た。この装置でも分光器と試料ステージの駆動、検出器からの信号増幅器の制御、信号の取り込み、積算、表示などをマイクロコンピュータで制御している。しかし赤外全領域を測定するのに回折格子を4枚、分光器に付属のフィルターを7枚、検出器を2個、更に検出器に付属しているフィルターを2枚交換しなければならずこれらは全て人力に頼っている。

この装置ではオックスフォード社の液体ヘリウムを流す形式のクライオスタットを使っている。このクライオスタットを用いるのは機械的な振動がこの装置では致命的になる程敏感であるのと試料室が狭いことによる。またクライオスタット内の真空度を上げるために真空排気系との接続部を市販の物と大きく変更した。真空は振動の無い油拡散ポンプを使用し残留ガス特に水が試料表面や輻射シールドの窓に付着するのを防いだ。この場合も結晶表面を入射光に対して垂直に調節するためにゴニオメーターヘッドをクライオスタットの中に設けてゴニオメーターヘッドを通して試料を熱伝導で冷却している。試料室が狭いことと熱伝導をよくするための2つの条件を満足するための小型のゴニオメーターヘッドを開発した。この様に可動部を持った物を通して熱伝導で試料を冷却しているためクライオスタット自体が4.2 Kまで冷えても試料は16 Kまでしか冷えない。冷却にともなって試料を支えているクライオスタット内部の冷却部が収縮して試料が赤外光からはずれてしまうなどの問題はあるが、それは注意深く信号を追跡するなどの事で解決することが出来る。しかし可視用の顕微分光測光装置に比べて結晶全体が見えないという欠点があつて使うのに多少トレーニングを必要とする。低温測定の場合水と炭酸ガスの濃度揺らぎを避けるための交互測光方式に一工夫しなければならなかつた。それは標準鏡をクライオスタット内部に設置することが空間的に不可能であるからで、そのためクライオスタットの窓の直前に鏡を挿入して光路を変えクライオスタット外部に標準鏡を設置した。光路を変える為の鏡は試料からの反射光を測定するときは邪魔になるので標準鏡の反射光を測定するときのみ挿入されるようにパルスモーターで駆動するよう工夫した。反射率の絶対値はクライオスタット内部の試料の位置に置いた標準鏡を試料を装着するに先立って測定しておいて補正している。この様な機械的な運動を狭い試料室で行わせるように設計したので、設計はすべて1 mm以内の誤差に収めなければならず全てがこちらの思うように動いたときは祝杯を上げた。液

体ヘリウムを流して冷却する際にもフレキシブルトランスファチューブに様々なトラブルがあり、特にトランスファチューブ内の部品の一部がメーカーの手落ちで抜けていた事に気づかなかったなどの原因で、たち上げにはいろいろと苦労も多かったがそれはどのような装置を組み上げる場合にも共通して起こるトラブルで、順調に動き始めると何週間も続けた苦労が嘘のように思えてくる。

以上の装置は完成してから一年半程度経っている。改良を続けながらその合間に測定をしていた様な感があるが、その間図に示したような有機超伝導体として名高い一連のBEDT-TTFラジカル塩について系統的な電子構造の研究を行っている。



[110]方向に偏光して測定したβ-(BEDT-TTF)₂IBr₂の偏光反射スペクトル

希釈冷凍温度領域における帯磁率測定

低温センター 大塚 洋一

(内線 2860)

帯磁率の測定にはいくつかの方法がある：磁気天秤により不均一磁場の中で働く力を測る方法、交流磁場をかけ誘起される交流磁化を自己インダクタンス・相互インダクタンスの変化として検出する方法、磁場の中で振動させた試料によってコイルに誘導される電圧を測る方法など。しかし、極低温での測定に限れば感度の高さ、発熱量の低さ、装置の簡単さなどで SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) に勝るものはない。SQUID は超伝導ジョセフソン効果を応用した装置で、一口で言うと、超伝導線で結ばれた入力端子をもつ高感度の電流計である。これをゼロ検出器として使い交流磁化率を測定することもできるが、超伝導入力端子をもつという特徴を生かせば静磁化を測ることができる。超伝導線で作った閉じたコイルの中に磁性体を置く。一般に超伝導の閉回路には回路を貫く全磁束が保存されるという性質があるから、磁性体の磁化が変化すると全磁束を保存するように回路には遮蔽電流が流れる。SQUID をこの閉回路の一部に組み込み遮蔽電流を測定することによって磁化の変化を知ることができる。

SQUID の感度は非常に高いから小さなコイルを使うだけで高感度の測定ができる。問題はドリフトである。SQUID は試料の磁化の他にコイルの近くにある諸々の物質の磁化変化を測る。この影響を避けるために試料コイルの近くに逆巻の補償用コイルをもうけ測定系の対称性をよくする、試料コイルと SQUID 素子とを結ぶラインはよくねじったうえ超伝導管の中を通してシールドするなどの工夫をするが、限界がある。試料の磁化率の変化が大きなきには問題ないが、 10^{-7} cgs 程度の小さな磁化率の場合には注意をしても信号と同程度以上のバックグラウンド変化が残ってしまう。この困難を避ける、より本質的な解決方法は試料を動かすことである。試料が動くと当然 SQUID 出力も変化するが、時間が十分に短ければこの間のバックグラウンド変化は無視でき、試料の磁化のみを選択的に測定できる。さらに試料を固定したままでは磁化の温度変化しか知ることができないが、このように試料を移動させることによって磁化の全体値を知ることができることになる。

液体ヘリウム温度以上の温度域ではこのような方法によって測定することは広くおこなわれており、市販されている装置もある。この場合、試料は室温部分から直接棒や糸でつり下げられているから、動かすのは簡単である。しかし1 K以下の温度では冷却機が複雑になり、また許容できる熱流入が小さくなるため、このような方法はとれなくなる。1 K以下での測定装置としてK. Andres らによる報告がある[1]。彼らは核断熱消磁冷凍機をつかっており、試料は熱接触を行なうために銅棒に接着されているから、試料を動かすことはできない。彼らは試料を動かす代わりに測定コイルのほうを動かすという方法を採用している。このやり方によれば磁化の全体値を知ることはできるが、試料以外の物質の影響を完全に除くことはできない。

私たちは希釈冷凍機の混合器の中に試料を入れることによって、試料を冷却しながら動かすことを試みた。極低温で試料を動かしてなにか不都合なことが起こるのではないかと心配したが、実際に作ってみると案外問題なく冷凍機の最低温度(約10 mK)まで測れることがわかったので報告する。

測定装置の試料室部分を図1に示す。試料室全体は希釈冷凍機[2]の混合器を兼ねている。希釈冷凍機の冷媒である液体 ^3He は管bから混合器に入る。ここで ^4He によって希釈冷却された ^3He は一旦下に導かれた後、管aから熱交換器に向かう。試料はこの下に向かう管の中につるされる。既に述べたように試料を動かすことが絶対値の測定には不可欠である。この装置ではペローズとてこを使い機械的に試料をうごかしている。試料室とペローズで隔離された空間eはCuNi細管で常温部分につながっている。ここにHeポンペをつなぎe内の圧力を変え、それによって起こるペローズの変形をてこによって増幅している。e内の圧力を0から3気圧にするとペローズは約2 mm縮み、てこの先は約20 mm下に移動する。てこの先に細いナイロン釣り糸(直径50 μm)を使ってつるされた試料は鉛の管rと互いに逆に巻かれた一対の超伝導ピックアップコイル(NbTi線)の中を上下する。測定温度域では鉛は超伝導状態にあり、超伝導転移時に外部コイルによってくわえてあった定常磁場が鉛管の中に凍結されている。この磁場によって試料に磁化が誘起される。ピックアップコイル系の両端は超伝導線によって ^4He 槽にあるSQUID(BTi社、BMS型)につながっており、磁化した試料の移動によってピックアップコイルに誘導される遮蔽電流をSQUIDで検知する。試料室の主要な構造材料はエポキシ樹脂(Stycast 1266)である。試料の交換はねじ(n、p)を外して行なう。ねじnはもちろん気密を保たなければいけない。ここでは取り外しの簡単な石けん・グリセリンシール[2]を使っている。

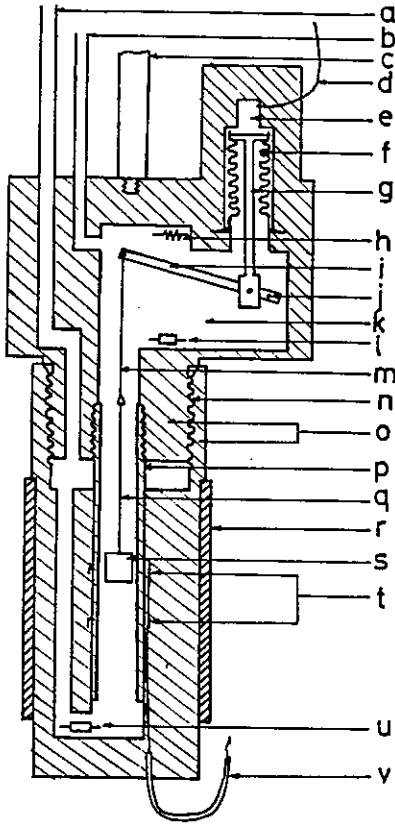


図1：帯磁率測定装置（低温部分）

- (a) d相溶液出口、(b) c相溶液入り口、
 (c) 支持棒、(d) CuNi細管、
 (e) ^4He 加圧室、(f) 小型ベローズ、
 (g) シャフト（黄銅）、(h) ヒーター、
 (i) ガラスエポキシ製うで、(j) 支点、
 (k) 希釈冷凍機混合室、
 (l) 炭素抵抗温度計、(m) 0.2mm 銅線、
 (n) 石けん・グリセリンシール、
 (o) Stycast 1266、(p) テフロン管、
 (q) ナイロン糸、(r) 静磁場印加用鉛管、
 (s) 試料、(t) ピックアップコイル
 (NbTi線、互いに逆向きに巻かれている)、
 (u) 炭素抵抗温度計、(v) 磁束移送用
 NbTi線及びシールド用ハンダ管（SQUID
 に接続）

試料の温度は炭素抵抗温度計（u, l）を使って測る。試料と温度計の位置はなるべく近づけたいが、試料の移動を阻害しないようにするためと、SQUIDとのクロストークを抑えるために図の位置にした。温度計の較正は較正済みのGe温度計（SI社、5-He3A型）によって50mKまで、さらに低温ではキュリー則によく従う常磁性塩（CMN、硝酸セリウム・マグネシウム）を試料として測定することによって行なった。

希釈冷凍機の混合器内でこのような機械的運動を行なうについては、幾つかの問題が予想された：（1）摩擦熱によって温度が上がってしまうのではないか。希釈冷凍機の冷却能力は常温の常識からすると驚くほど小さい（100mKで60μW、20mKで2μW）から、てこの軸、ベローズの変形などの動きが滑らかでないと摩擦熱によって暖まってしまう心配がある。（2）ベローズの変形によって混合器の内容積は変化する。従って、試料を上下するたびに冷凍機の中の液体ヘリウムに流れが起きる。体積変化の

大きいときはこれによって粘性発熱、熱流入、熱交換への影響が考えられる。実際にやってみると(1)については特別な事もせず、ガラスエポキシ基板でうでを作り1.4 mmのCuNi管を軸としやや太目の穴に通すだけで問題なかった。(2)については、なるべく体積変化を小さくするために小型のペローズを特注した(久世ペローズ、外径8 mm、内径5 mm、長さ20 mm)。上下による体積変化は0.1 ccにすぎず、熱交換器中の液体ヘリウムの変位は最大20 mmである。実際に最低温度において上下の頻度と速度を変えて実験を行なったが発熱の影響は見られなかった。

図2に典型的なSQUID出力の例を示す。試料はCMN30 mg、磁場は50 e、温度は15 mKである。図はe室の圧力を0から増加させ約3気圧で一旦停止した後再び0まで減らしたときのSQUID出力の変化を示している。2つのピックアップコイルは逆向きにつながれているため、試料が上のコイルの中にあるときと、下のコイルの中にあるときは逆向きの遮蔽電流が閉回路を流れ、従ってSQUID出力も図のような変化をする。試料の帯磁率は変化の振幅(peak-to-peak値)に比例する。

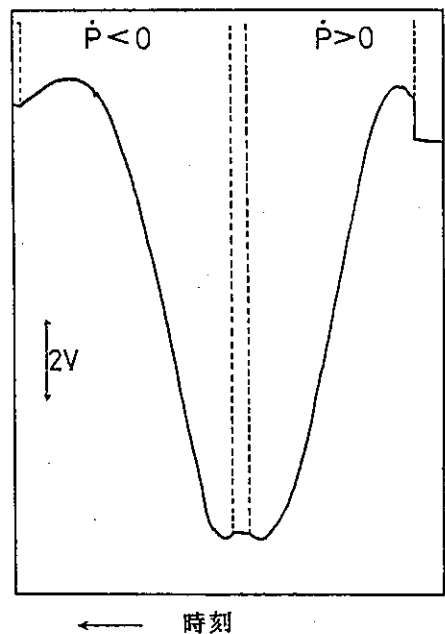


図2 SQUID出力の例

我々は周囲の物質の磁化によるドリフトの影響をさけるためにこのような装置を作った。それでは図2に現われた信号は全て試料によるものだろうか。実はそうではない。試料は液体ヘリウムの中にあり、試料が移動するとヘリウムは逆に動く。従って信号は試料の磁化とヘリウムの磁化の差に比例する。問題のヘリウムは二相分離線上にある $^3\text{He}/^4\text{He}$ の混合液である。その帯磁率は閉殻電子の反磁性と ^3He の核スピン常磁性の和であり、報告されているモル磁化率、 g -値、密度、 ^3He 濃度、有効質量等を使って計算することができる。相分離の無くなる約0.6 K以上の高温では ^3He 濃度は決められないが、実験条件から高い ^3He 濃度をもつと考えられる。このようにして見積られる液体ヘリウムの磁化率は $T=0$ で -6.3×10^{-8} cgs/cc、温度変化は最大 $\pm 0.5 \times 10^{-8}$ cgs/ccである。

シリコンの帯磁率

装置の感度の較正は帯磁率が既知の物質（試料と同じ形の）について実験を行なえばよい。私たちはそのような物質として純粋な Si を選んだ。純粋な Si は 25.9×10^{-8} cgs/cc の反磁性を示し、常温から液体窒素温度までに若干の温度変化があるがそれ以下の温度では 1 K まで一定値である。さらに低温でも極く小さな核スピンの帯磁率を除けば温度変化はないと考えられる。

研究室に伝えられていた pure Si を使って測定したのが図 3 の a である。驚いたことに一定と思っていた帯磁率が 0.1 K 以下で変化をする。変化量は小さいものの液体ヘリウムや核スピンの寄与では説明できない。（図の値は液体ヘリウムの補正を行なったものであるが、ヘリウムの帯磁率の温度変化は小さいとして無視している。）不思議に思って、念の為、試料の純度を抵抗値によって調べてみると約 4×10^{15} /cc の不純物が入っているらしい。これだけの自由スピがあると仮定すると実験結果とは矛盾しない。「OK、本当の pure Si を使えば大丈夫。」というので、別の試料を使って測ったら (b) のようになった：前よりもずっと大きな変化が現われた。今度の試料は電気抵抗で見ると 10^{12} 台の不純物濃度であり前のようなことはない。試料を加工したときの歪みか表面に付いたごみのせいではなからうかというので、試料を入念に化学エッチしてから再度測定したのが図の (c) である。よく再現しており実験のミスとは考えにくい。

困ってしまつて調べてみると思い掛けないことが分かった。これは専門家には常識らしいが、pure Si は随分不純物を含んでいるのだ。もちろんドナーやアクセプターになる元素や鉄などの不純物は公称濃度以下であるが、酸素と炭素は公称濃度をはるかにこえている。たとえば FZ 法によって作られた Si は 10^{16} /cc 程度、CZ 法によって作られたものに至っては 10^{18} /cc もの酸素を含む。炭素についても 10^{16} /cc 程度は含まれる。残念なことにこれらの酸素がどのような状態にあり磁性をにないかどうかは分からない。(b、c) の試料がどのような素性のものかははっきりしなかったので、次に FZ 法によって作った pure Si を入手して測ったのが (d) である。(b、c) に比べかなり変化量は小さいがまだ残っている。試料に依存する磁性の原因にはこれらの不純物の他に結晶欠陥の可能性も考えられる。欠陥に付随して不対電子があれば、スピンを有しキュリー型の帯磁率を示すはずである。実験で見られたおかしな磁性がどちらに原因しているかは今のところ分からないが、このように現代技術

の結晶のような純粋シリコンにこんなはっきりしない面が残されていたのは意外であった。

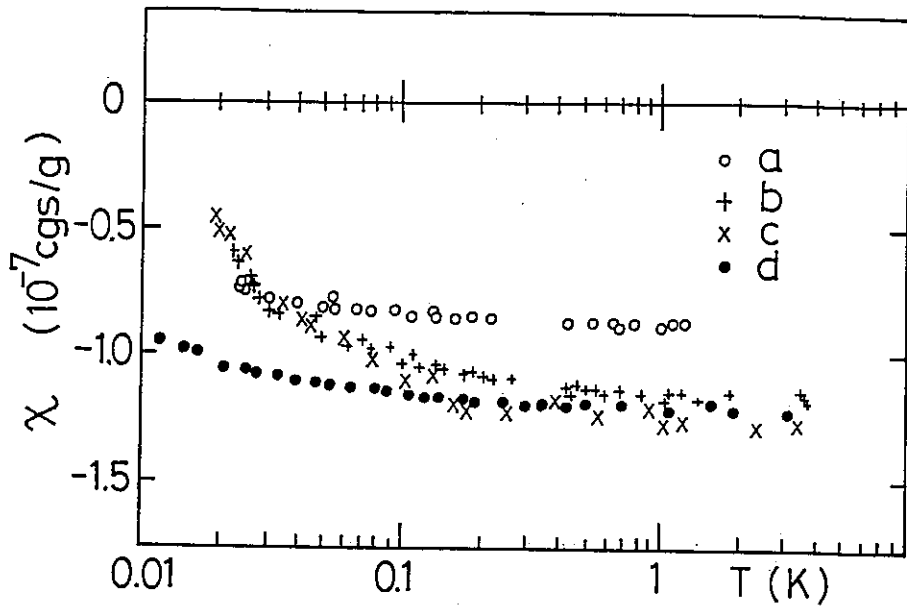


図3 : pure Si の帯磁率の温度変化 : 記号については本文を参照のこと

References

1. K. Andres et al., Phys. Rev. B24 (1981) 244.
2. 小林俊一・大塚洋一、低温技術(第二版)、東京大学出版会

低温センターだより編集委員会

編集委員長

田隅三生センター長 理・化学 (4327)

編集委員

池畑誠一郎 理・物理 (4161)

坪野公夫 理・物理 (4142)

薬師久弥 理・化学 (4332)

北沢宏一 工・工業化学 (7202)

前田京剛 工・物工 (6848)

柴田浩司 工・金属材料 (7147)

鹿児島誠一 教養・基礎科 (93-329)

大野公一 教養・化学 (93-255)

白倉治郎 医・解剖 (3328)

西沢直子 農・農芸化学 (5107)

大塚洋一 低温センター (2860)

大嶋孝吉 低温センター (2861)