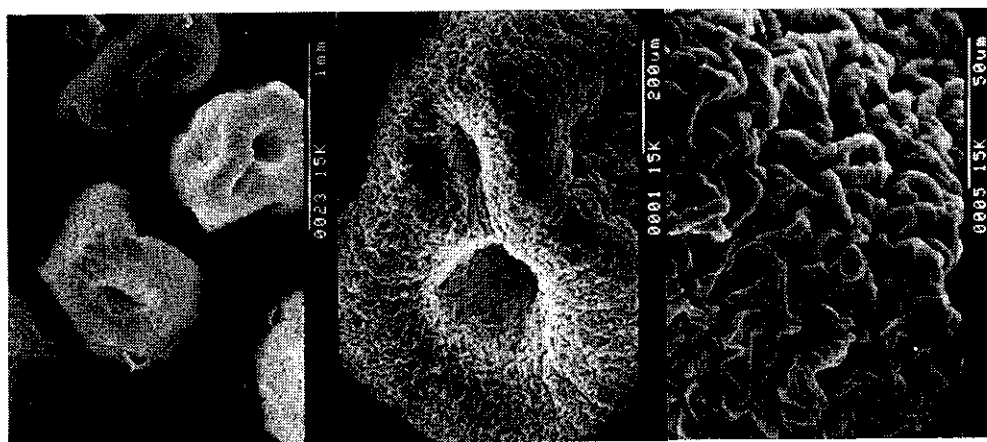


# 低温センターだより

第11号

1990年5月



東京大学  
低温センター

# 目 次

	筑波大学物理工学系・低温センター	
紹介：筑波大学低温センター .....	吉崎亮造 .....	1
	教養学部化学教室	
研究紹介 .....	原田義也 .....	5
	教養学部化学教室	
温度可変NMR —— 分子の立体動力学の追跡 .....	竹内敬人 .....	12
	農学部農芸化学科	
食品素材の表面構造変換操作と フラクタル解析によるその定量化 .....	長井直士, 矢野俊正 .....	19
	低温センター	
実験メモ：超伝導線のつなぎ方 .....	大塚洋一 .....	24

## 紹介：筑波大学低温センター

吉 崎 亮 造

(筑波大学物理工学系, 低温センター)

筑波大学低温センターは筑波大学の創設に伴い、1976年(昭和51年)に新設されました。低温センターの裏手には松林が広がっており、春は鶯、夏はカッコウの鳴き声が響きわたり、裏庭には雉の姿や野兎の糞(姿はついに見られなかった)山鳥の巢などが見られた別天地でありました。しかしつくば万博以来の‘つくば’の発展と共に今や遠い昔話になってしまった感があります。

低温センターは、一つには液体窒素、液体ヘリウムの寒剤供給をひたすら行っています。技官4名(池田博、宮内幹雄、吉田昌弘、広瀬孝一)が担当しています。平成元年の秋からは、プラズマ研究センターのジャイロトロン発振器に液体ヘリウムを供給しはじめており、「春夏秋冬二升五合」(「商いますます繁盛」)誠に結構なことであります。

4月某日、教官、学生を対象に「低温寒剤利用説明会」が開催されます。低温センターの技官4人が中心となって行います。新任教官や4年生等新たに液体窒素、液体ヘリウムを利用しようと言う人たちに、高圧ガス取締法、低温センター規則等を簡単に説明します。さらに液体窒素、液体ヘリウムの筑波大学における取扱方法と利用の仕方を説明します。特に、他の機関から赴任してきた教官(教授もいます)には取扱方法が他の機関と異なっているかも知れないが「筑波大学ではこの様に行ってください。」と理解を求めております。参加者には密閉型液体窒素容器から液体窒素を取り出す実習を行ってまいります。この講習会に出席した人の氏名はすべて記録しておき、低温寒剤の利用者はこの名簿に登録されている人に限っています。毎年講習会に出席する必要はありません。最初の一回だけで十分です。毎年ほぼ260人から300人位が受講しています。学期の途中から利用を希望する人には、応急的に説明し、次回の講習会に出席して頂くことで随時受け付けています。

ヘリウム回収率の低下はどの低温センターでも悩みの種であると思います。私達も結構神経質になっています。当初技官の人たちと「ヘリウム回

収率の求め方」について議論したことがあります。結局、液体ヘリウムの供給量と返還量、ヘリウムガスの回収量を記録する他に、月2回ほどの周期で「ヘリウム総量（在庫量）」を調べることにしました。（最近のように、液体ヘリウム供給量の多いときには毎週調べています。）これらの量から、かなり信頼性の高いヘリウム回収率の数字が得られます。またガスバッグ（60立米）の収量の連続記録を行っており、この記録からも刻々の変化がわかり、特に夜間などのヘリウムのリークの発見に威力を発揮しています。しかしながら回収率の向上にはセンター職員と研究者の間にかに良好なコミュニケーションが成立しているか、が重要な要因となっていると考えます。以下に述べる‘低温技術の周辺技術’のサービスは回収率の向上に少しづつ役立っているものと考えています。

筑波大学内には現在、密閉型液体窒素容器が約70台ほどあります。低温センターではこれら低温容器の容器検査所として茨城県に登録をしております。容器再検査のサービスを行っております。再検査には一週間ほどかかります。低温センターの台帳には全ての容器の再検査日程が15年後くらいまで一覧表になっており壮観です。一番の悩みは容器証明書の原本を紛失する教官がいることです。その都度再発行してもらっています。しかしながら密閉型液体窒素容器の耐久性には感心します。15年を経て再検査期間が短くなっている容器が7台位ありますが、未だかつて検査成績不良で廃棄しなければならない容器はありません。

低温センター内のヘリウム容器にはセンター独自の液量直読式のデジタル液面計がついています。この液面計をつけて以来、容器内の液体ヘリウムを一滴残さず空にするまで使用する例が激減しました。何しろトランスファー時に、液量が刻々と減って行く様子がリットル表示で見えるからです。液面計測の正確さと迅速さは在庫量調べの時も威力を発揮します。液面計測技術は液化機に直結した大型液体ヘリウム貯槽にも応用されています。液化時に貯槽内の温度分布や液面に大きな擾乱がある場合にもデジタル値で正しく計測できるように工夫されています。さらに液体窒素の液面計測と密閉型液体窒素容器とを結び付けた簡単な液体窒素自動供給装置を作製しユーザー（超高真空装置の利用者が中心です）の要求に応じています。最近では、酸化物高温超伝導体の研究向けに、白金薄膜抵抗を用いたコンパクトな温度調節器を作っています。30K-300Kまで±0.1Kの精度で再現できます。（温度センサーに安価で良いものがあれば、

もっと高精度に、あるいはもっと低温まで計れます。)これらの‘低温技術の周辺技術’の成果は「筑波大学 技術報告書」の中に公表されています。また実費程度で学内に限りサービスされています。

液体ヘリウムの供給量が増えるにしたがって、液体のトランスファーに要する時間が馬鹿にならなくなってきました。市販のトランスファーチューブを解体し、簡素化し、再構成した結果、今ではトランスファー開始から液体が出るまでの冷却時間は、わずか20秒程度であり、100ℓの液体は30分以内にトランスファー出来るようになりました。プラズマ研究センターの使用する250ℓ容器には、中が冷えていれば1時間あれば優にいっぱいになります。

液体ヘリウムの安定供給には、生産能力、回収能力、精製能力、トランスファー能力、運搬能力等、すべてにバランスがとれていなければなりません。筑波大学低温センターは1,000ℓを一つのサイクルとして設計されています。液化部門には、スルザー社製ヘリウム液化機(100ℓ/時)と同社の圧縮機、クライエニコ社製の1,000ℓ容器があります。回収・精製部門では、大阪酸素工業社製精製器1台、ブルックハルト社製圧縮機(40立米/時)2台、720立米のマニホールド3基(回収用2、精製用1)があります。回収センターは物理棟、工学棟、理工学修士棟の3カ所にあり、ブロワー(送風機)で低温センターまで圧送します。加速器センター、分析センター、RIセンター、プラズマ研究センターからは配管で直接回収しています。最近の筑波大学内の液体ヘリウム使用事情を見ていると、低温センターの設備は全てにおいて限界能力に近づいてきているようであり、ちなみに卒論の追込み時期である今年の1月には、3.5週間に液体ヘリウムを約5,100ℓ程供給しています。

液体ヘリウムの話が中心になりましたが、液体窒素に移りましょう。設立当初の3トントank2基は、あっという間に需要増に追いつかなくなり、17トントankを1基追加しました。液体窒素は原則としてセンターまで取りに来ることになっています。水曜と金曜の2日だけ、朝夕1回ずつ密閉容器に限り、運搬サービスを技官が行っています。通常は、広い構内をガラガラと密閉容器等を押す学生の姿が見られます。この風景は大学の風物詩の一つであると秘かに思っておりましたが、交通事故が懸念されたため、工学棟に5トントankを1基設置しました。RIセンターにも1基設

置しました。そのほかプラズマ研究センターには2基、大型低温風洞に1基設置されております。今後も増える方向にあります。低温センターでの供給は、昼休みを除く朝9時から午後4時半（土曜は11時半）までです。小さな伝票（コピー可）1枚で自由に液体窒素を取り出すことができます。ある時のアンケート調査の回答の中に、「何かと規制の多い筑波大学の中で、液体窒素のように自由に利用できるものは無い」との文章を見たときには、思わず「我が意を得たり」と一人ぼくそ笑みしました。

対外的には、茨城県高压ガス保安協会の下部組織である自家消費製造部会に、筑波学園地区にある13の官公庁の高压ガス製造所が加盟しており、低温センターは筑波大学の代表として参加しております。これらの担当者による連絡会、「学園地区ガス部会」では、県庁の立入検査の状況や、新しい高压ガス製造設備の設置状況など相互にいろいろ情報を交換しています。加盟員の中には、高压ガス取締法のお膝元である工業技術院からも6つの事業所が参加しており、全体的ないろいろな動向や、最新の情報などについて聞くことができます。とにかく茨城県は、全国一のヘリウム液化装置、冷凍装置を保有しており、そのほとんどが学園地区にあり、研究用として使用されています。私たちは、これからも一層安全性の確立に努力し、研究用ヘリウム液化冷凍装置を、コンビナートを取り締まる法律と同じ法律で取り締まる必要が無いのではないかと、ということを実証して行きたいと考えております。

低温センターには低温寒剤の供給の他、超低温・強磁場を中心とした大型共同利用設備がいくつかあります。低温センター長檜原良正教授（併任）ほか専任教官として私以外に、昨年9月着任の河野公俊助教授、落合勇一講師と、それぞれに低温研究に専念しております。物性研の超低温発生装置、物性研、東北大、阪大の強磁場発生装置にはとても及ぶべくもありませんが、学園地区の一つの中心として、それなりに役割を果たすことが出来るよう努力しています。これからの低温センターは、ヘリウムの液化・精製などの低温寒剤の供給業務は、ますます安定化・自動化の方向に進み、冷暖房の供給センターのように存在感が薄れて行くような気がします。私たちはこれからも‘低温技術の周辺技術’の規格化・標準化に取り組み、大型共同利用装置の活用をますます増大させ、存在感のある低温センター、頼りになる低温センター、を目指して行きたいと思っています。

# 研 究 紹 介

教養学部化学教室 原 田 義 也  
(内線 93-428)

## 1 はじめに

我々の研究室では以下のテーマで分子および固体表面の研究を行なっている。

- a 分子の電子状態、特に分子軌道の電子分布の研究
- b 有機超薄膜の作製とその電子物性の研究
- c 無機単結晶表面の解析
- d メタステーブル原子を用いる新しい表面解析法の開発

上の研究において主に用いている実験手段は電子分光、特にペニンギオン化電子分光である。ここではまず電子分光について簡単に解説した後、研究内容の説明に移ることとする。

電子分光とは、光子 ( $h\nu$ )、電子 ( $e^-$ )、イオン ( $A^+$ )、励起原子 ( $A^*$ ) などを標的物質 T (気体、固体、まれには液体の試料) に衝突させたとき、T から放出される電子の運動エネルギー分布を測定する方法である。表 1 に主な電子分光とその過程を示す。表において、たとえば、光電子分光 (PES) では、試料に光を照射して、 $T + h\nu \rightarrow T^+ + e^-$  の過程で放出される電子を対象とする。光電子放出の現象は 1887 年電磁

表 1 主な電子分光

名 称	過 程
光電子分光 (PES) 紫外光電子分光 (UPS) X線光電子分光 (XPS)	$T + h\nu \rightarrow T^+ + e^-$ (1)
電子エネルギー損失分光 (EELS)	$T + e^- \rightarrow T^* + e^-$ (2)
オージェ電子分光 (AES)	$T + e^-$ (or $h\nu$ ) $\rightarrow T^{**} + e^-$ (3-1) $T^{**} \rightarrow T^{2+} + e^-$ (3-2)
イオン中和分光 (INS)	$T + A^+ \rightarrow T^{2+} + A + e^-$ (4)
ペニンギオン化電子分光 (PIES)	$T + A^* \rightarrow T^+ + A + e^-$ (5)

波の発見者である Hertz によって見出だされた。1905年 Einstein はこの現象の説明にあたって、光量子仮説を提唱したことはよく知られている。1960年代になって、イギリスの Turner とスウェーデンの Siegbahn がそれぞれ希ガス共鳴線と特性 X 線を光源として、試料から電子を放出させ、その運動エネルギーを測定する実験（表 1 の UPS と XPS）を組織的に開始して以来、光電子分光の研究は脚光を浴び、活発に行なわれるようになった。それまでにこの種の実験に必要な真空技術や電子のエネルギー分析と検出の技術が進歩しており、また実験結果の解析に必要な分子および固体についての量子力学的理論と計算法が確立していたからである。表 1 の他の電子分光も UPS と XPS の急速な進歩に刺激されて、この時代から急に注目されるようになった。

われわれも 1960 年初頭から UPS を用いて有機結晶の電子状態や結晶内の電子の輸送過程を研究してきたが、1977 年からは UPS に加えてペニングイオン化電子分光 (PIES) を分子や固体表面の研究に活用している<sup>1)</sup>。PIES は表 1 の (5) に示すように、励起原子  $A^*$  を用いる電子分光である。(5) のイオン化過程は 1927 年オランダの Philips 社の技師 F. M. Penning によって発見されたので、ペニングイオン化とよばれる。 $A^*$  としては通常希ガスの準安定励起原子が用いられる。例えば、基底状態のヘリウム原子  $He^*(1s^2, 1^1S)$  の電子を 1 個  $2s$  軌道に励起すると、1 重項と 3 重項状態の原子  $He^*(1s2s, 2^1S)$  と  $He^*(1s2s, 2^3S)$  を生じる。これらの原子の励起エネルギーと寿命は  $He^*(2^1S)$  では 20.62 eV と  $3.8 \times 10^{-2}$  s、 $He^*(2^3S)$  では 19.82 eV と  $4.2 \times 10^3$  s であって  $A^*$  の衝突によって標的物質をイオン化するのに十分な大きさである。

図 1 に試料が原子や分子の場合の UPS と PIES の原理図を示す。UPS では試料に十分エネルギーの大きい光を照射すると、試料の被占軌道から電子が放出される。いま  $i$  番めの被占軌道  $\phi_i$  のイオン化ポテンシャルを  $I_i$ 、放出電子の運動エネルギーを  $E_{ki}$ 、光のエネルギーを  $h\nu$  とすれば、 $I_i = h\nu - E_{ki}$  が成立する。したがって放出電子のエネルギー分析を行なうと、試料の各被占軌道に対応するバンドを持つスペクトルが得られる（図 1 左）。PIES の場合も UPS と同様で、励起原子のエネルギー  $E(A^*)$  が各被占軌道からの電子の放出に用いられる（図 1 右）。ところで両者の大きい違いはスペクトルの強度分布にある。図に示したように光電子スペクトルでは各バンドの強度の間に大きい相違は無いが、ペニングスペクトルでは著しい相違がある。



従来のPIESの研究においては、標的物質として主に原子や二原子分子が用いられており、それらの粒子と準安定励起原子との間の相互作用ポテンシャルが主な研究対象であった。われわれは多原子分子や複雑な構造の有機分子をも研究対象に選び、上述のスペクトルの強度分布に着目してスペクトルの解析を進めた結果、各バンドの相対強度から対応する分子軌道の空間的広がりに関する情報が得られることが分かった。さらにPIESを固体表面の研究に応用すると固体表面最上層の各軌道の電子分布を調べることが出来ることも分かった。以下にPIESを中心としてわれわれの研究について述べよう<sup>1)</sup>。

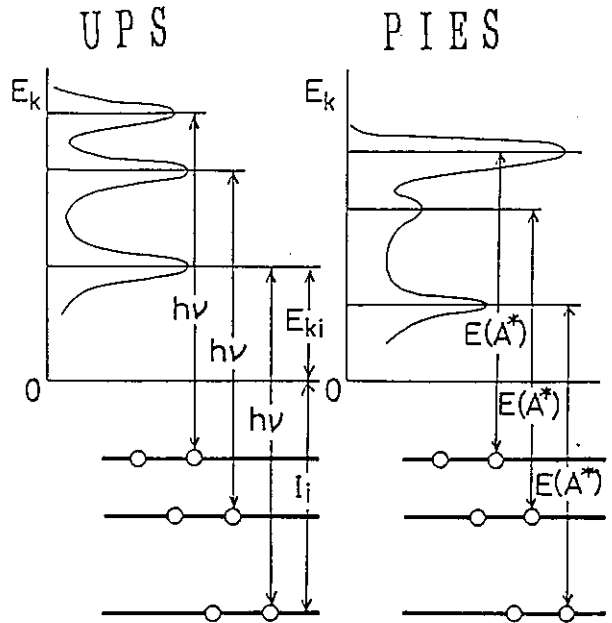


図1 分子のUPSとPIESの原理図

## 2 分子の電子状態

前述したように、UPSを用いると分子の各被占軌道のイオン化ポテンシャルが求められるが、PIESではこれに加えて各軌道の空間分布に関する直接的な手掛かりが得られる。図2の気体分子Mと $He^*$ の例でこれを説明しよう。ペニングイオン化はMの被占軌道の一つ $\phi_1$ の電子が $He^*$ の1s軌道 $\chi_{1s}$ の抜け穴を埋め、 $He^*$ の2s軌道 $\chi_{2s}$ から電子が連続状態の軌道 $\phi_2$ に放出される過程である(図2左)。ところで $He^*$ は分子の一定の斥力表面までしか近づけない。よってこのような「分子表面」の外側に広がった軌道 $\phi_1$ は $\chi_{1s}$ と重なりが大きく、ペニングスペクトルにおいて強いバンドを与えることが期待される(図2左)。一方分子表面の内側に局在する軌道 $\phi_2$ は弱いバンド与えると考えられる(図2右)。このようにしてペニングスペクトルの各バンドの強度は個々の軌道の空間的広がりを直接に反映するのである。われわれはPIESのこの性質を

用いて、多数の分子の紫外光電子スペクトルのバンドの帰属を行なった<sup>1)</sup>。また種々の分子軌道の立体電子分布を *ab initio* 分子軌道計算の結果を参考にして検討した<sup>1, 2)</sup>。分子の全電子密度は回折法等で求められるが、個々の軌道の分布を実験的に調べる手段はほとんどない。PIESはそれを提供するものとして興味深い。

なおペニングイオン化は  $He^*$  が分子  $M$  の軌道から電子を引き抜く反応とも考えられる。したがってPIESのバンド強度はこのような分子軌道の反応性を反映する。このような観点から種々の有機分子の反応性についての研究も行なっている<sup>3)</sup>。

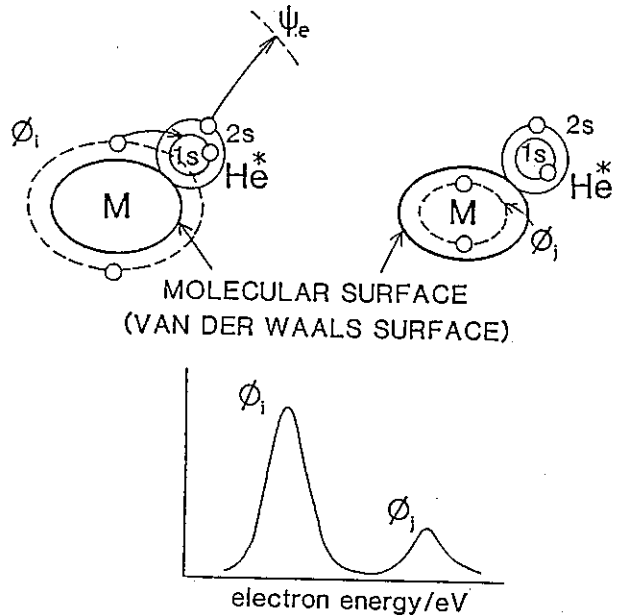


図2 ペニングイオン化過程(上)とペニングスペクトル(下)

### 3 有機超薄膜

有機薄膜の研究は最近盛んになっている。その理由は有機化合物では置換基を工夫することによって、分子自身に色々な機能を盛り込めるため、分子レベルで機能が制御された薄膜素子を作ることができるためである。

UPSやPIESなどの電子分光はこのような薄膜、特に厚さ数層の超薄膜の研究に適している。例えば、UPSでは紫外光は固体表面から1000 Å程度内部に入るが、固体内部から放出された電子は表面に達するまでに散乱され、実際に観測にかかる電子は表面から深さ数~数十Å以下の所で生じたもののみだからである。このようにUPSには固体表面の数~数十Å(数層)の電子状態が反映する。さらにPIESでは、

①励起源として固体内部に進入しない準安定励起原子が用いられるので、固体表面の性質を支配する表面最上層が選択的に観測される。これは固体内部に浸透する光子や電子を励起源とする他の電子分光に見られないPIESの長所である。

②スペクトルのバンドの強度分布が固体表面の個々の分子軌道の広がり

程度を反映する。これは上述の気体分子の例からも分かるように、準安定励起原子と固体表面の軌道との相互作用が、その軌道の固体表面からのしみ出しの程度に左右されるからである<sup>1,4)</sup>。

これら二つのPIESの特徴を生かすと、基板の上に1分子層ずつ有機化合物を蒸着して超薄膜を作る際の、最上層の分子配向と電子状態の変化を追跡することが出来る。またUPSを用いると最上層から下層にかけての情報も得られる。このようなPIESとUPSを併用する方法は、有機薄膜のエピタキシャル成長過程<sup>5)</sup>や薄膜最上層および薄膜内2分子層間の化学反応過程等の観測<sup>6)</sup>に応用される。例えば、有機超伝導関連物質であるtetrafluoroTCNQ(TFTCNQ)とtetramethyltetraselenafulvalene(TM T S F)に関する最近の研究例では、まず超高真空下で低温のグラファイト基板にTM T S Fを1層蒸着して分子配向と電子状態を調べた後、その上にTFTCNQを1層蒸着して、基板の温度を上げながら両者の間の電荷移動反応をモニターした。同様な測定はまずTFTCNQを1層蒸着し(この場合、基板とTFTCNQが反応する)、その上にTM T S Fを蒸着した膜についても行なった<sup>7)</sup>。このようにして、固相反応が分子レベルで調べられる。

有機薄膜としては、蒸着膜のほかLB膜も取り上げている<sup>8)</sup>。LB膜とはLangmuirとBlodgettにより開発された方法で作られた膜で、水面上に親水基と疎水基をもつ有機化合物の分子層を展開し、それを基板の上に移しとって1層ずつ重ねることによって作られる。従来、数層程度の超薄膜について疎水基と親水基のどちらが膜表面に露出しているか確かめる手段がほとんどなかったが、PIESを用いるとそれが単分子層から可能になる。また温度上昇に伴う分子配向の微妙な変化も検出できることが分かった。

#### 4 無機単結晶表面

最近、金属や半導体の単結晶表面の物性や触媒作用の研究は、超高真空技術、計測・データ処理技術等の進歩、表面物性理論の発展などに伴って、ますます活発になっている。一般に表面の研究は、いろいろな表面特有の解析手段を組合せて総合的に行なわれる。われわれも一つの超高真空槽にAES(表1(3)参照)、LEED(低速電子回折)、HREELS(高分解能EELS、EELSについては表1(2)参照)、UPSおよびPIES等の機器を付属させた装置を用いて単結晶表面の研究を行なっている。まずAESで表面の元素分析(不純物の有無のチェック)、またLEEDで

表面の二次元構造の同定を行なった後、よく規定された (well-defined) 表面について UPS と PIES を用いて電子状態を、HREELS を用いて振動状態を調べる。

最近はこの装置を用いて Si の (111) 面と (100) 面を研究している<sup>9)</sup>。Si はダイヤモンド型の結晶格子をもち、各原子は結晶内では四面体結合をしているが、表面では結合の手が余る。この余った結合の手を dangling bond という。dangling bond があると、結合エネルギーによる安定化がないので、表面の原子はもとの位置 (結晶内と同じ原子配列の位置) から移動して dangling bond を減らすような新しい配列をとる。このように再構成 (reconstruction) された原子配列が Si の (111) 面では  $7 \times 7$  構造 (縦横両方向にもとの 7 倍周期をもつ原子配列)、(100) 面では  $2 \times 1$  構造である。He I 共鳴線 (21.22 eV) と He\* ( $2^3S$ ) を用いた電子分光によると、(111) $7 \times 7$  面では 2 種の dangling bond に基づくスペクトル構造が観測された。特に He\* スペクトルの解析により推定される表面状態は、最近透過電子回折と走査トンネル顕微鏡で確かめられた表面構造モデルに基づく状態とよく一致した。なお (100) $2 \times 1$  面ではスペクトルに dangling bond による構造が見出だされなかった。これは  $2 \times 1$  面は dangling bond の表面密度が高いため、それらの間の相互作用によってエネルギー分散を生じ構造がぼやけるためと解釈される。われわれはまた UPS と PIES をグラフィットヘキ開面にも適用し、価電子帯と伝導帯の波動関数の性質を研究している<sup>10)</sup>。

## 5 新しい表面分析法の開発

上で述べたようにメタステーブル原子を用いる電子分光は表面最上層の各軌道の分布を与えるという優れた特徴を持つ。ところで、メタステーブル原子の衝突に伴い表面から放射される電子を直接電子レンズを用いて画像にする装置 (メタステーブル電子放射顕微鏡) を作ると、分子レベルでの深さ方向の分解能に加えて横方向の分解能を持つユニークな機器が得られ、新しい表面解析手段を提供するものと思われる。幸いこの計画は本年度文部省の特別推進研究の一つとして採択されたので、現在この機器の開発にも力を注いでいる。

おわりに、上の 2、3 節の研究は教養学部化学教室の大野研究室、理学部化学教室 (旧) 朽津研究室とも共同で行なわれたことを付記したい。

## 文 献

- 1) 総説 : Y. Harada, *Surface Sci.* 158, 455 (1985); Y. Harada, H. Ozaki, *J. J. Appl. Phys.* 26, 1201 (1987); 原田義也、大野公一、日化誌、1988, 1; K. Ohno, Y. Harada, in *Theoretical Models of Chemical Bonding*, ed. by Z. B. Maksic (Springer), in press.
- 2) K. Ohno, H. Mutoh, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 4555 (1983); K. Ohno, S. Matsumoto, Y. Harada, *J. Chem. Phys.* 81, 4447 (1984).
- 3) K. Ohno, S. Fujisawa, H. Mutoh, Y. Harada, *J. Phys. Chem.* 86, 440 (1982); K. Ohno, S. Matsumoto, K. Imai, Y. Harada, *ibid.*, 88, 206 (1984); H. Matsumoto, K. Akaiwa, Y. Nagai, K. Ohno, K. Imai, S. Masuda, Y. Harada, *Organometallics* 5, 1526 (1986).
- 4) T. Munakata, K. Ohno, Y. Harada, *J. Chem. Phys.* 72, 2880 (1980); H. Kubota, T. Munakata, T. Hirooka, T. Kondow, K. Ohno, Y. Harada, *Chem. Phys.* 87, 399 (1984); H. Ozaki, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 949 (1987); H. Ozaki, Y. Harada, *J. Chem. Phys.*, in press.
- 5) Y. Harada, H. Ozaki, K. Ohno, *Phys. Rev. Lett.* 52, 2269 (1984).
- 6) K. Ohno, H. Mutoh, Y. Harada, *Surf. Sci.* 115, L128 (1982).
- 7) Y. Harada, H. Hayashi, S. Masuda, N. Sato, K. Kobayashi, to be published.
- 8) H. Ozaki, Y. Harada, K. Nishiyama, M. Fujihira, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 950 (1987); M. Mitsuya, H. Ozaki, Y. Harada, K. Seki, H. Inokuchi, *Langmuir*, 4, 569 (1988); Y. Harada, H. Hayashi, H. Ozaki, T. Kamada, J. Umemura, T. Takenaka, *Thin Solid Film*, 178, 305 (1989).
- 9) H. Ishii, S. Masuda, Y. Harada, to be published.
- 10) S. Masuda, H. Hayashi, Y. Harada, *Surface Sci.*, in press.

# 温度可変NMR ——分子の立体動力学の追跡

教養学部化学教室 竹内敬人  
(内線 576)

教科書に出ている有機化合物の構造式は、紙面という平面の中に閉じ込められている。構造式の限界である。だが、限界はそれだけにとどまらない。紙面に書かれた構造式は単結合の回りの回転や窒素、硫黄等の反転による構造の経時変化を全く表現できない。紙面に書かれた構造式は、真の化学構造から、その立体動力学(stereodynamics)を引きさったものに過ぎない。分子構造の理解には、立体動力学の知識が不可欠である。

私がこの問題に関心を持ち始めてからそろそろ20年になる。その間、一貫して主要な手法として温度可変核磁気共鳴スペクトル(以下NMR)を用いて来たので、低温センターから汲み出し、気化させてきた液体窒素の量もかなりなものになるだろう。針供養ならぬ窒素供養の意味で、研究のあらましを紹介させて頂きたい。私の研究には直接関係無いが、实例から入るのがよさそうである。よく知られている様に、アミドの炭素-窒素結合は、形式的には単結合であるが、実際にはかなり二重結合性を帯びている。このため、この単結合の回りの回転はかなり束縛されており、室温では例えばN,N-ジメチルホルムアミド(1)の二つのメチル基は非等価な、すなわち化学シフトが異なる(実際、化学的環境が異なる)2本のシグナルとなる。この様な場合、「二つのメチル基は化学的に、従って磁氣的に異なる場にある」と表現される。

2本のシグナルがはっきり独立して見えるのは、 $k \ll (\nu_a - \nu_b)^2$ の条件が成立している場合に限る。ここでkは回転、より一般的には化学交換の速度定数、 $\nu_a$ と $\nu_b$ は二つのメチル基の化学シフト(Hz)である。予想できる様に、温度を上げていくとkが大きくなり、 $k = (\nu_a - \nu_b) \pi / \sqrt{2}$ となり、2本のシグナルは1本に融合する。この時の温度を融合温度( $T_c$ )という。さらに温度を上げて $k \gg (\nu_a - \nu_b)^2$ となると、NMRはもはや二つのシグナルを区別できなくなり、二つのシグナルの平均である1本の鋭いシグナルが観測されるだけである(図1)。この線形変化から、速度過程の熱力学パラメータ(活性化自由エネルギー、活性化エントロピー)が得られるし、そのためのルーチンも確立している。

この様な変化は、回転に対する障壁がかなり高い(ca. 20 kcal/mol)場合だが、私に関心を持ったのは、障壁がもっと低く(例えば10 kcal/mol程度)

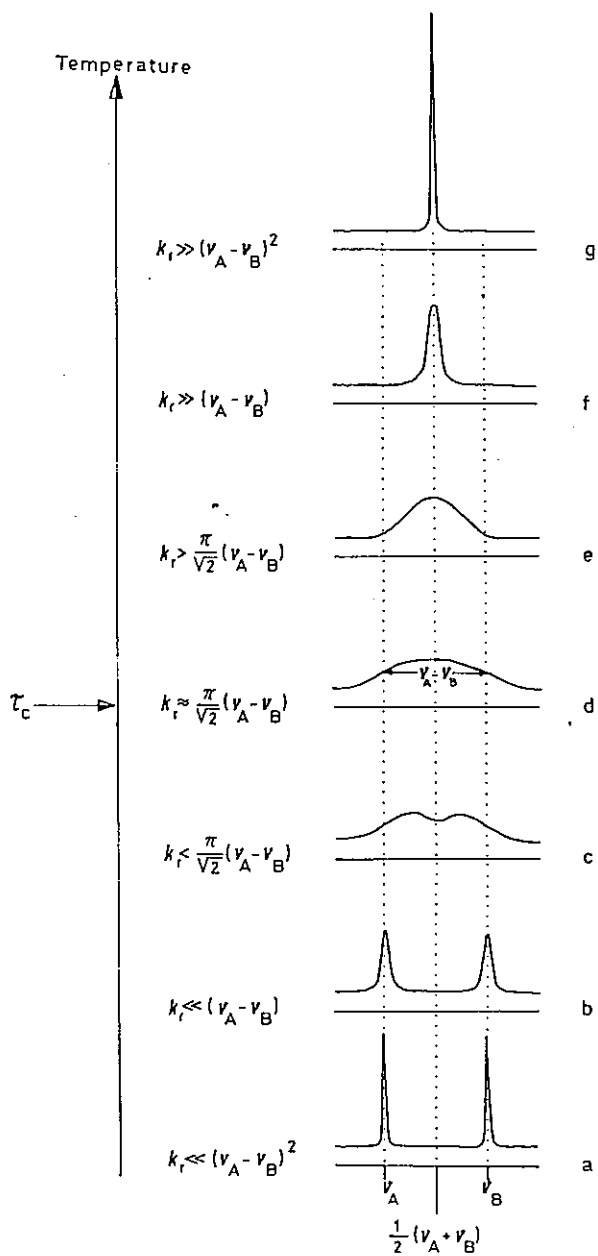
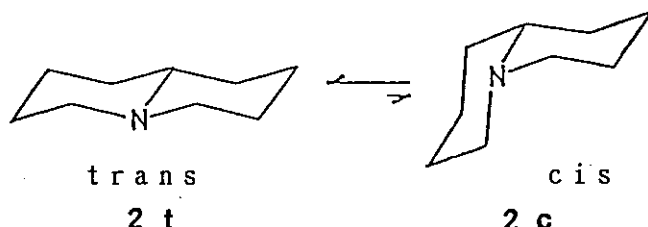


図1 N,N-ジメチルホルムアミドの二つのメチル炭素の理想的な温度可変C-13 NMRスペクトル

室温で平均化が起こっている系である。この様な場合には、前の例とは逆に温度を下げて平均化される前の二つの場を別々のものとして観測する。

化合物(2)を考えて見よう。一見して、(2)はトランス型(2t)に固定されているように見える。炭素のみからなるtrans-デカリンの場合はまさにそうである。しかし、橋頭位に窒素が入ると事情は全く変わってくる。窒素の反転は障壁がきわめて低い過程であり、第三級アミンでも事情は変わらない。このため(2t)は二つの環がシス型に融合した(2c)と速い平衡にある。



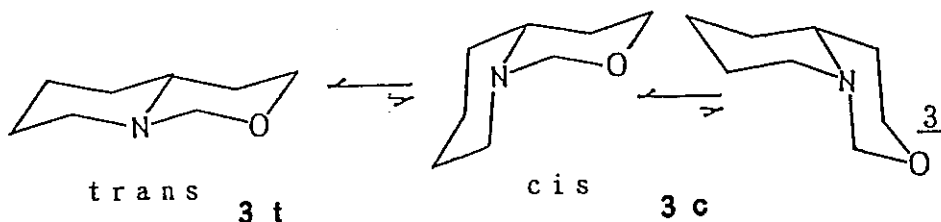
ところで化学交換(2t) ⇌ (2c)は、(1)の束縛回転とは異なり、二つの構造が非等価であり、従って異なるエネルギーを持つ。その結果(2t)と(2c)の存在比は等しくなく、存在比はエネルギー差ΔEに依存する。すなわち、平衡定数をKとすると、

$$K = -RT \ln(\Delta G^\circ / RT)$$

となる。

さて、この平衡(2t) ⇌ (2c)は著しく(2t)に偏っている。それは(2c)における炭素間のゴ-シュ型相互作用が大きいためである。ブタンにおいて、トランス型とゴ-シュ型のエネルギー差は1 kcal/mol 以上であり、その様な相互作用が数多く現れる(2c)ははるかに大きなエネルギーを持つからである。ΔG° は-4.4 kcal/molである(マイナスはトランス体が安定であることを示す)。

以前イギリスのCrabbは、化合物(3)の場合には事情が異なることを発見した。確かに、トランス型が安定ではあるが、(2)の場合の様に一方的ではなく、シス型(3c)もかなり共存するようになる。ΔG° は-1.3 kcal/molとかなり小さくなる。

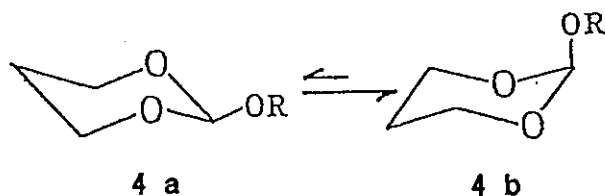


もっともCrabbはこの評価を(3)の室温でのH-1 NMRスペクトルの化学シフトやスピン結合定数から間接に行った。私はこれをより直接的に求めるべ



く、これらの化合物の温度可変NMRをより情報が得られやすいC-13 NMRスペクトルを用い、紛れの無い形でこれを証明した。さらに、一步踏み込んで、測定がきわめて困難なことで知られているN-15 NMRスペクトルでも、これを確認した。これは世界的に見ても、ある程度複雑な有機化合物に温度可変N-15 NMRを適用した最初の例であった。

これで、仕事としては一段落して、それ以上深入りしないままに、10年余りが過ぎたが、気になっているテーマが無かった訳では無い。何故(3)においてシス型がかなり安定であるかの理由は分かっていた。有名なアノマー効果の一例である。糖類の化学の世界で知られる様になったこの効果は、1,3位にある二つの非共有電子対は平行になる配座を避け、これらがゴーシュ配置になるほうが安定型であると、一般化出来る。複素環化合物の中での一例は、2-アルコキシ-1,3-ジオキサン(4)である。直観的にはアルコキシ基がエクアトリアル配座をとる構造(4a)が安定である。だが、(4a)ではアノマー効果による不安定化が著しい。一つの非共有電子対に注目すると、それは両側からアノマー効果を受けていることになる。そこで、アルコキシ基がアキシアルである(4b)の方が安定になる。



ところで私は、この系に見られる様なアノマー効果に類似しているが、アノマー効果の累積が(4)の様に環式ではなく、線状に連なると、どうなるかに興味を持った。その様な線形累積アノマー効果が現れる系として、化合物(5)、(6)等を挙げる事が出来る。(5)のトランス型(5a)での累積アノマー効果を緩和するためには、窒素の反転と同時に環の反転も起こらなければならない。その結果生じたシス型(5c)には、trans-デカリンとcis-デカリンの間のエネルギー差に匹敵する立体エネルギー差がある。しかし、(5c)では累積アノマー効果が消滅しており、両者のエネルギー差はこの二つの効果の微妙なバランスで決まる。

この様な見通しに基づいて、我々は化合物(5)、(6)等を合成した。これらの合成は決して容易ではなく、この研究に費やした時間の大半はこの合成に投資された。しかし、その詳細はここでは省略する。

さて、図2に(5)の種々の温度でのC-13 NMRスペクトルを示す。室温では

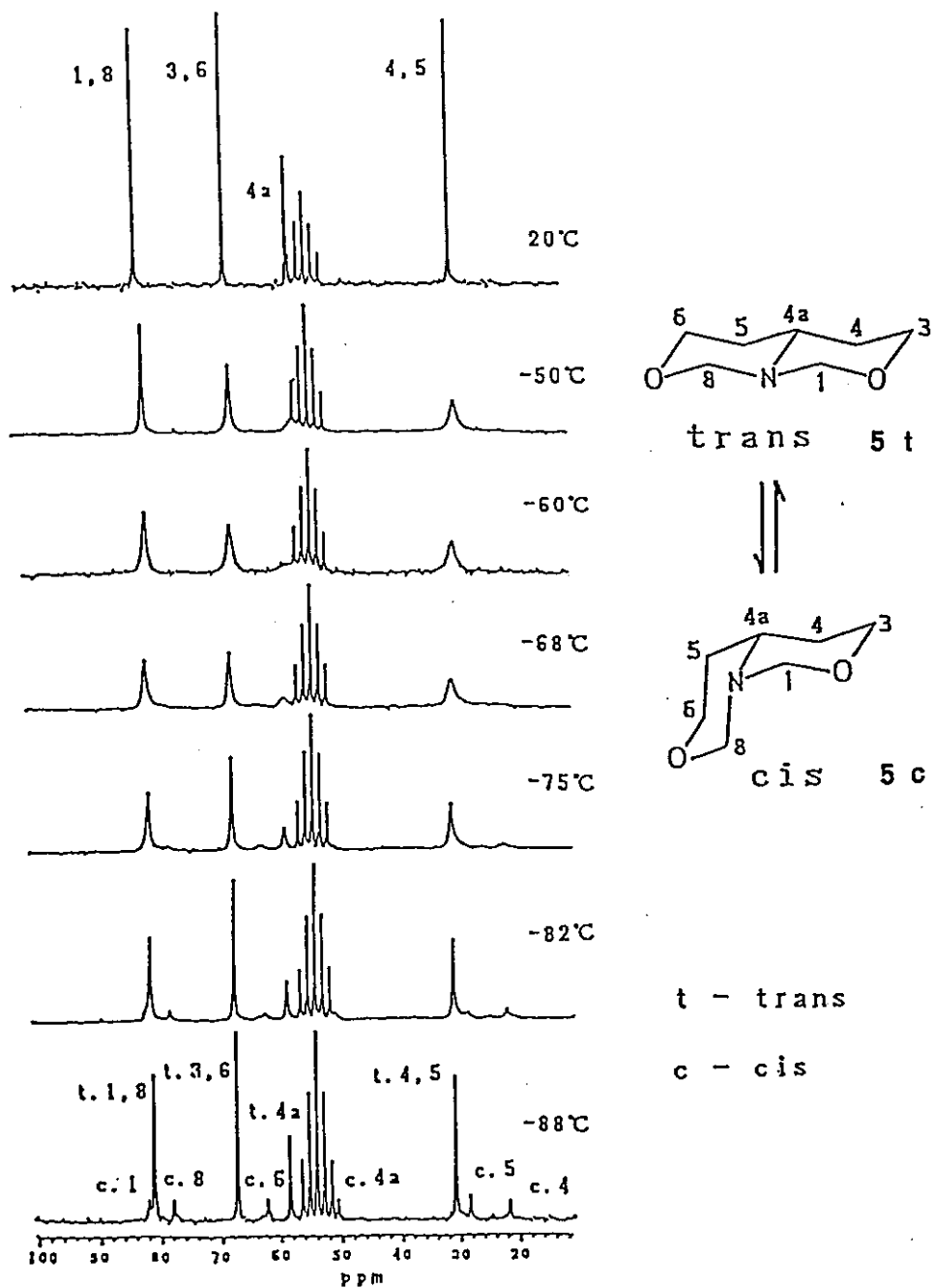


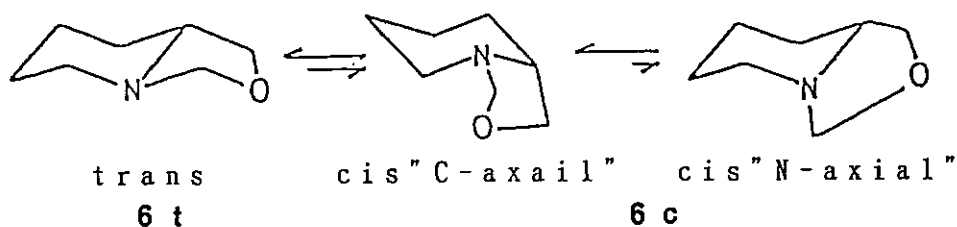
図2 化合物(5)の温度可変C-13 NMRスペクトル

4本のシグナルが見えるだけである。(5t)⇌(5c)の平衡が早いので、二つの構造に対応するシグナルの平均が観測されている。ここで温度を下げてみる。シグナルが次第に広幅化し、-88℃では、反転はNMR上では完全に凍結

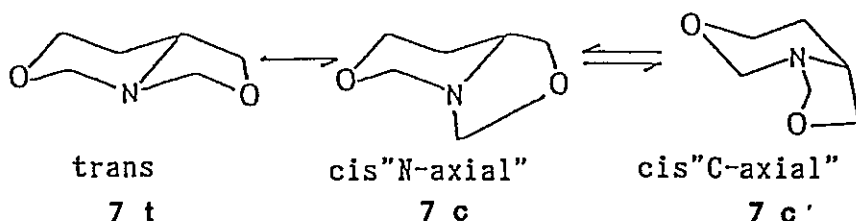
し、トランス体とシス体に相当するシグナルが75:25の比で現れて来る。シス体は非対称構造なので、7本のシグナルが現れる。この種の化合物の化学シフトは、分子の立体構造をよく反映することはNMRが有機化学の研究に使われだした初期の頃からよく知られており、この場合もその例に洩れない。実際、これまで多くの化合物に関する化学シフトデータから得られた経験的パラメータを用いると、観測される化学シフトがよく再現できるので、割り当てた構造が正しいことが確認できる。

(3)での自由エネルギー差が $-1.3$  kcal/molであったのに比べると、 $-0.65$  kcal/molと大幅に減少している。(5c)にもアノマー効果が残っているので、この差、即ち $0.65$  kcal/molが累積アノマー効果を表わすと考えられる。ちなみに、「累積アノマー効果」という表現は、我々がこの研究を契機にして初めて提案する用語である。又、六員環におけるN-C-Oアノマー効果は約 $3.1$  kcal/molと評価できる。同様な考察を、(5)の酸素原子の一つ、あるいは二つが硫黄原子で置換された化合物についても行った。S-C-O系の様な場合には約 $4.2$  kcal/molというアノマー効果が観測された。

次に検討したのは六員環と五員環が縮合した化合物(7)である。すでに以前の研究から、(6)ではシス型(6c)がかなり多いことを確かめていた( $\Delta G^\circ = -1.9$  kcal/mol)。この理由は(6)ではシス型(6c)を不利にするゴージュ効果が(2)や(3)におけるほど大きくないから、トランス型(6t)を不利にするアノマー効果がより重要になってきたとからである。



それならば、二つの酸素原子を持つ(7)ではどうなるだろうか。結果は予想以上であった。(7)ではトランス型は全く存在せず、二つのシス型(7c)と(7c')の混合物であった。安定性を決めるのはもはや立体効果ではなく、ア



ノマー効果であった。

我々はさらに、これらの化合物の反転の障壁を温度可変スペクトルの解析によって求めた。詳細は省略するが、いずれの系においても、活性化自由エネルギーは10 kcal/mol以下であった。しかし、1-2 kcal/mol程度の $\Delta G^\ddagger$ の変動を定量的に説明するのは困難である。原理的には、基底状態と反転の遷移状態の正確なエネルギー計算がなされればよい。しかし、ここで扱う様な系は、例えば分子力学計算の様な簡便な方法を使うことは出来ない。さりとて、無造作にab initio計算を進めるには複雑過ぎる。この当りは今後の課題となろう。

最後に実験的な問題について少し触れる。低温センターの大口利用者の多くは、ヘリウム温度での実験を行っておられる様である。その意味から言えば、-100℃程度の「高温」で仕事をしなければならない温度可変NMRなどは、低温センターのユーザーとしては「低級」なのではないかと言う気がする。

我々として低温における分子の立体動力学に関心が無いわけではない。低温での情報はむしろ望むところである。しかし、現状では「溶液中での分子の挙動」に研究対象を限定する限り、高々-150℃位が限界である。限界の存在には、二つの理由がある。

一つは装置上の理由である。NMRにおける冷却は、要するに液体窒素を加熱して気化させ、得られた冷たい窒素気流を試料管に吹き付けて行う。しかし、従来の装置は、せいぜい-120℃程度の低温しか考慮していない設計であった。改良の余地があるのは、1)送風二重管の断熱性の向上、2)インサートの断熱性の向上、3)プローブの断熱性の向上、である。我々はかつて文部省科学研究費「試験研究」でこの改良に取り組んだが、問題を解決するには至らなかった。

もう一つの理由は溶媒の限界である。融点が低く、しかも有機化合物をよく溶かす溶媒はなかなかない。NMRで多用される $\text{CDCl}_3$ や $\text{C}_6\text{D}_6$ を考えてみて頂きたい。多くの溶媒は低温にすると、凝固点よりかなり上で粘性が大きくなる。これは溶解度の低下とも関連している。フレオンと $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ の混合溶媒などが用いられるが、フレオンは有機化合物の溶媒としては極めて限られた能力しかもっていない。

近年、固体の温度可変NMRの研究が進んでいるが、これから得られる情報は、溶液の温度可変NMRを不要にするわけではない。我々としては、温度可変NMRへの関心がさらに高まることを期待している。

# 食品素材の表面構造変換操作と フラクタル解析によるその定量化

農学部農芸化学科

長井直士, 矢野俊正

(内線 5167)

## 1. はじめに

多数のミクロの要素からなるマクロの対象の理解の第一歩は、それがどのようなミクロの成分要素を、どのような組成で含むかである。例えば、蛋白質の性質や機能においても、まずそのアミノ酸組成によって大きく影響される。しかし、マクロの性質や機能は、成分要素の性質や機能の単なる平均ではない。すなわち、要素のつながりや構造によって、どのような性質が生まれ、それをどのように理解するかが重要である。近年、食品の分野でも、食品成分中の多糖類、脂肪酸、ペプチド類などが生体機能に対して直接的、間接的な作用を示すことが判明してきた。また、ミクロな構造という立場から、蛋白質などの一次構造や二次構造の研究も精力的に行われている。

工学の立場で食品を捉える場合、食品に対して行われる操作による種々の現象を予測し、制御ができ得ることが望まれる。食品の示す多種多様な物性は、時としてその予測を困難にすることがある。これは、食品の物性を、食品の成分組成の面からのみ関連づけようとしていたからである。物性は、成分組成とその構造（不規則構造）との反映であり、マクロな構造を把握、制御することが、食品の物性の理解には必要である。不規則な構造は、熱や物質の移動現象や生化学的変化の平衡、非平衡物性、物理的なテクスチャーに影響を及ぼすので、食品に対しても構造制御をすることが、食品機能の制御につながると考えられる。

我々は、食品素材の表面微細構造の変換を試み、その構造の定量化を、自然界の様々な現象や構造の複雑さを定量化できることが知られている、フラクタル解析によって試みているのでその研究の一端を紹介する。

## 2. 表面微細構造の測定

試料の単分子吸着量は窒素またはアルゴン等その他の気体分子を用いて吸着等温線を測定し、BETプロットを行うことで求められる。又、比表面積は窒素ガスの単分子吸着量と窒素ガスの分子断面積の積から求め、直径

30[nm]以下の細孔分布は窒素ガスの吸着等温線から Cranston-Inkley法により求められる。吸着等温線の測定には定容法を原理とする ACCUSORB-2100E-02 (Micromeritics Instrument社) を用いた。この装置は高圧用 (Max 1000 [mmHg])、低圧用 (Max 40 [mmHg]) のダイヤフラム変位電圧変換圧力計を装備し、読み取り精度 5桁を保ち広範囲の圧力が測定できる。又、吸着部を適当な溶媒で冷却することで液体窒素温度から約 273[K]までの範囲で吸着温度を変えられ、窒素以外の気体の吸着平衡の測定ができる。測定された平衡圧データは PC-9800に自動的に取り込まれ、解析プログラムにより吸着等温線、比表面積、細孔分布が算出される。

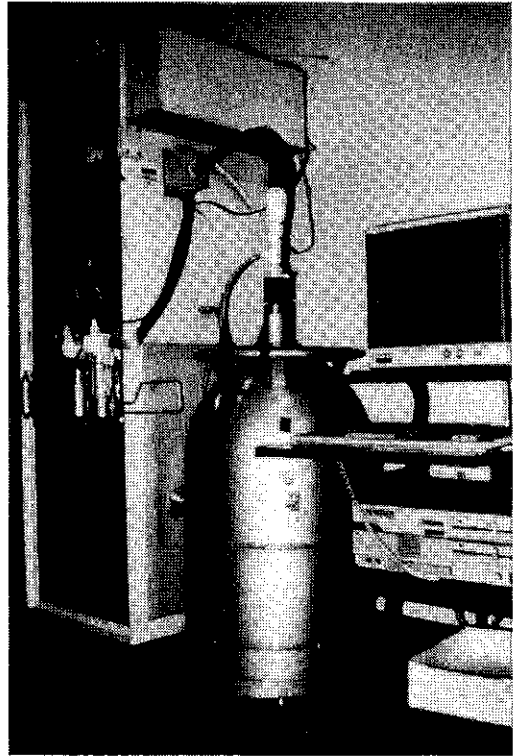


Fig.1 ACCUSORB-2100E-02

### 3. フラクタル解析

1975年IBMの Mandelbrotによって創成されたフラクタル概念は、物体の不規則構造の定量的把握を可能にするものとして近年各分野で注目されている。Mandelbrotは、特徴的大きさのない自己相似な形態を定量的に表現する手段としてフラクタル次元を導入した。フラクタル次元とは、整数値の Euclid次元 (正確には Topological次元) を非整数次元にまで拡張したもので、空間的な自由度を表現するものである。例えば、長く絡まった糸は Topological次元では1次元であるが、平面の上に広げれば2次元的な構造となるし、毛玉のようになれば3次元的な構造となりその物性も糸の場合とは異なってくる。この様な複雑な構造を表現するには従来の Topological次元では不十分であり、この空間的な広がりを表すフラクタル次元を導入することで実際の物体の構造との対応が容易になると考えられる。フラクタル次元は一般に、Topological次元より大きくその物体の埋め込まれている Euclid次元より小さい値を取る。フラクタル次元を定義する方法には粗視化の度合いを変える方法、測度の関係を用いる方法、相関関数を用いる方法、分布関数より求める方法、スペクトルより求める方法等があるが、

今回は吸着物性を用いたフラクタル解析の一例を紹介する。

<測度の関係を用いたフラクタル解析> 固体試料を粉碎し種々の粒度に  
分級した試料に対し、ある特定の分子を用いて単分子吸着量（または比表  
面積）を測定し、その粒径依存性を調べる方法である。例えば、窒素ガス  
を用いて測定した比表面積  $S_w$  と粉体の平均粒径  $d_p$  との間に

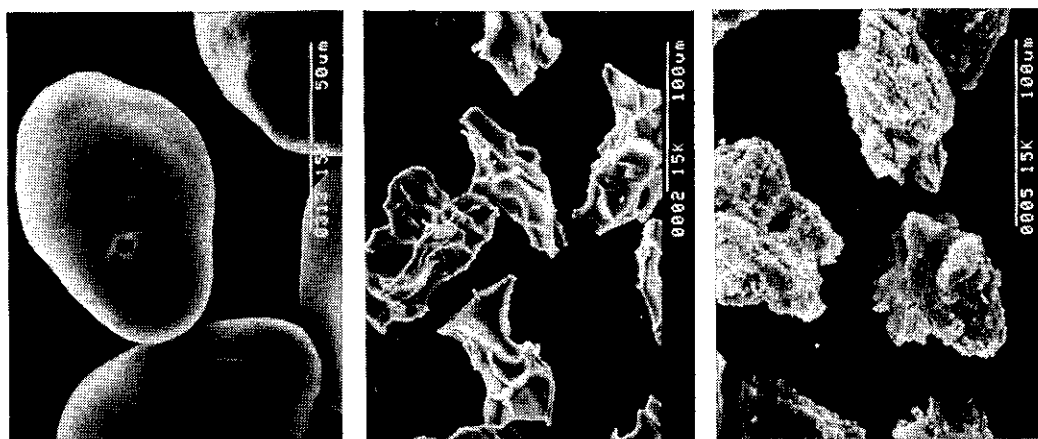
$$S_w \propto d_p^{D_s-3}$$

の関係が成立すれば表面構造はフラクタルと見なせ  $S_w$  と  $d_p$  の  $\log\text{-}\log$   
プロットよりフラクタル次元  $D_s$  が求まる。

#### 4. 澱粉試料の表面微細構造の変換操作とその定量化

7) 試料調製方法：試料は粒径分布が大きいとされている馬鈴薯澱粉を用  
い、nativeな馬鈴薯澱粉の試料A、試料Aを糊化後  $-20[^\circ\text{C}]$  で凍結乾燥し  
た試料B、糊化後に液体窒素にて急速凍結乾燥した試料C、糊化後エタノ  
ールを添加し  $-20[^\circ\text{C}]$  凍結乾燥した試料D、糊化後エタノールを添加し液  
体窒素にて急速凍結乾燥した試料Eを調製し、試料A以外は乾燥後、粉碎  
分級し実験に供した。

1) 実験結果：Fig.2に試料A, B, Dの電子顕微鏡写真を示す。試料Aは表  
面構造が発達しておらずほぼ球に近い形状をしているのに対し、試料Bで  
は大きな氷結晶による表面構造の発達が見られる。ここには示さないが、  
試料Cは急速凍結されることにより、小さな氷結晶が生成し乾燥後の表面



Sample A

Sample B

Sample D

Fig.3 Scanning electron micrographs.

構造は試料Cより複雑になる。

試料Dでは氷結晶による構造と異なる小さく不規則な細孔の発達が観察される。

Fig.3は平均粒径と窒素吸着BET比表面積の関係より各試料のフラクタル次元  $D_s$  を求めたもので、試料Aでは平均粒径を代表径とする球の表面積と同程度で、フラクタル次元 2.2とほぼ平滑なフラクタル構造をしていることがわかる。糊化後の凍結条件による表面構造の変化を調べると、試料Bでは試料Aに比して比表面積は数倍になりフラクタル次元も 2.7と表面構造が複雑になっていることがわかるが、試料Cでは細かい氷結晶が生成し更に表面構造が発達し比表面積は  $10[m^2/g]$ 程度、フラクタル

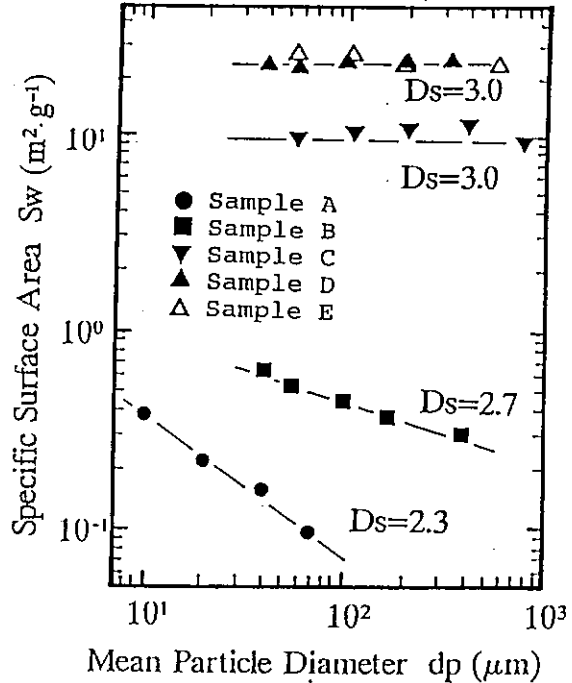


Fig.3 Specific surface area  $S_w$  as a function of mean particle diameter  $d_p$ .

次元 3.0と複雑な多孔質に変換される。糊化後エタノールを添加し調製された試料については  $-20[^\circ C]$ にて凍結したにも拘らず比表面積はnativeな試料Aの 150倍以上と増大しフラクタル次元も 3.0となり非常に複雑に繰り返された多孔質構造に変換され、また、試料DとEでは比表面積に差がないことから、エタノール添加による構造変換機構は凍結条件に依存しないとわかる。

## 5. 多糖類アルギン酸のキセロゲルの表面構造変換操作とその定量化

ア)試料調製方法：アルギン酸ナトリウム溶液を塩化カルシウム溶液に滴下し作成したアルギン酸ゲルビーズを各々  $-20[^\circ C]$ 凍結乾燥、 $80[^\circ C]$ 熱風乾燥、ビーズと等重量の 99.5%エタノールによって溶媒置換後減圧乾燥する溶媒置換乾燥法によって試料を調製した。

イ)実験結果：各乾燥方法によって得られる試料の平均粒径  $d_p$  と比表面積  $S_w$ 、これらの関係から得られるフラクタル次元  $D_s$  を Fig.4に示す。



熱風乾燥や凍結乾燥試料は比表面積が小さくフラクタル次元  $D_s$  も 2.5 程度となった。一方、エタノールによる溶媒置換乾燥法では溶媒置換回数が増すに従い比表面積が大きくなりフラクタル次元  $D_s$  も 3.0 に近づく。エタノール 6 回置換試料では比表面積は  $300[\text{m}^2/\text{g}]$  以上の多孔質キセロゲルとなっており、これはシリカゲル等と同程度の比表面積を有している。この溶媒置換乾燥法で乾燥した試料の細孔は  $50[\text{nm}]$  以下に分布しており湿潤状態のゲルの細孔分布を反映していると考えられる。アルギン酸ナトリウム 0.5w% 溶液から作成したゲルを、エタノールによって 6 回置換後減圧乾燥した試料の電子顕微鏡写真を Fig.5 に示すが、非常に複雑な繰り返し構造が観察される。

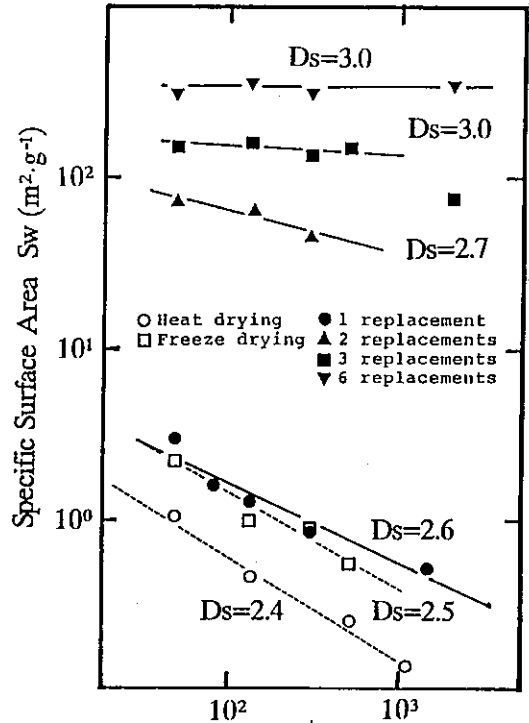


Fig.4 Mean Particle Diameter  $dp$  ( $\mu\text{m}$ ) Specific surface area of dried samples as a function of mean particle diameter. ( $\bullet$   $\blacktriangle$   $\blacksquare$   $\blacktriangledown$ ; ethanol replacement drying)

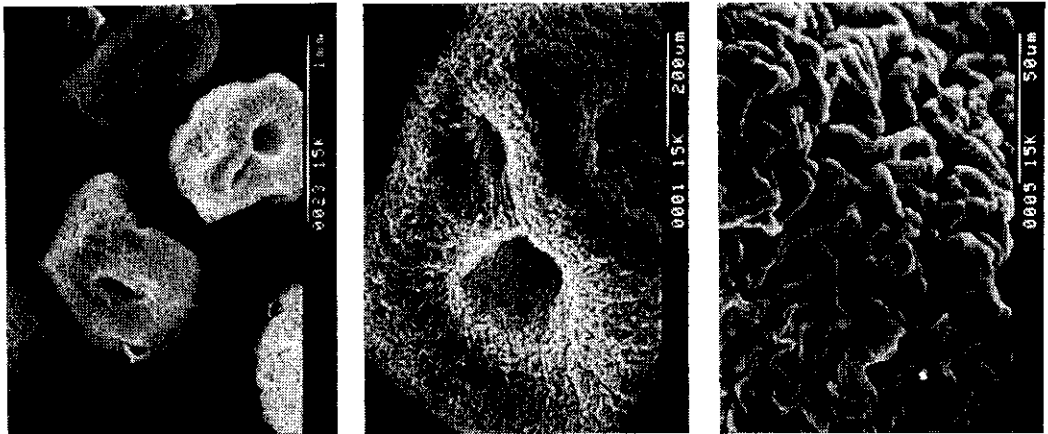


Fig.5 Structure of ethanol replacement drying calcium alginate gel

以上、食品素材の表面構造の変換操作と、そのフラクタル次元による定量化について紹介したが、今後この様な表面構造がどのような機能に影響を及ぼすかを検討していく予定である。

## 実験メモ：超伝導線のつなぎ方

低温センター 大塚 洋一  
(内線 2860)

低温実験、特に液体 $^3\text{He}$ や希釈冷凍機を使った実験では高温部分からの熱流入に十分注意をはらわなければならない。このため真空による断熱を行ない、熱伝導率の小さい絶縁体やステンレス鋼を構造材に使用する。たいていの実験は情報を電気信号としてとりだすため、低温部の試料までリード線をつなぐことになる。このリード線による伝熱も注意を怠るとトラブルのもとである。低温部全体の温度に影響を与えるのは論外としても、リード線と電氣的につながっている試料が、リード線からの熱によって、周囲より高い温度になるのは珍しいことではない。室温から4.2 K程度までの温度域では細目のものであれば銅線も使える。しかし1 Kより低温での実験では、銅線はまず使えない。熱伝導率の低いリード線としてマンガニンなどの合金線があるが、これらの線は電気抵抗が高いため、ノイズ発生の原因になったり、インピーダンス整合に不利になるなど好ましくない性質をもつ。金属の熱伝導率と電気抵抗の間にはヴィーデマン・フランツ則が成立つから、一般に一方を立てれば他方は我慢しなければならない。ところが二つの要求を同時に満足するリード線がある。超伝導線である。超伝導では電気抵抗はゼロであり、また超伝導状態にある電子のエントロピーはゼロであり熱を運ばないから、熱伝導率は小さい。低温実験でこれを利用しない手はない。

ところが困ったことに、超伝導線にはハンダがつかない。市販されている超伝導線はNb, NbTiなどであるが、これにはハンダがつかない。アルミニウムも超伝導転移を起こすが、これも周知のようにハンダが利かない。実はハンダ(PbSn)も立派な超伝導体であるのだがリード線としては使いにくい。

市販のNbTi線の多くは銅でクラッドされているためハンダ付けできるのだが、反面銅部分を通して熱伝導があることになる。線の途中の被覆を剥ぎ硝酸で銅を溶かし去るという方法がよく使われるが、せっかくの絶縁被覆を剥ぎ又再び絶縁するのは面倒であるし、市販線のようにきれいな絶縁被覆をするのは至難である。超音波ハンダという直接NbTiにハンダ付けできる道具もあるが、狭くしかも空中配線に近いような場所でうまくつけるのは困難である。

私たちは次のようにして、“むく”の超伝導線を使っている。方法は簡単で、リード線の両端にハンダの利く端子を圧着するだけである。線径は0.1mmφ以下と細いから、圧着端子として内径0.1mmφのCuNi管を2-5mm程度の長さに切り、その中に線を通したうえハンドプレスでつぶせばでき上がりである。CuNiにはハンダはよくのるからどこにでも付けられる。圧着に先立ちリード線の端の被覆はとっているが、剥がさずにつぶしてもまず間違いなく導通はある。

超伝導線の利用には、電気抵抗がゼロであることが本質的である場合がある。例えばSQUIDで直流磁束を測定する時、磁束移送用のループの抵抗は真にゼロでなければならない。この場合、クラッド線を使ったハンダ付けや上記の圧着端子は使えない。銅やCuNi部分が直列に入るためループ抵抗をゼロにすることはできないからである。

市販されているSQUIDでは入力端子はNbのビスで出来ており、これに超伝導線をはさんで締めつけ、超伝導接続を得るようになっている。2本の超伝導線を超伝導接続するのもこれと同様にできる。適当な治具に2本の線をはさみネジで締めつける。この方法の欠点は接続部分が嵩ばってしまうこと、線が痛められるため繰り返し利かないことである。接続するもうひとつの方法は溶接してしまうことである。但し繰り返しは勿論利かない。

前述したようにハンダは超伝導になる。超音波ハンダもそうであるから、これを使うのも一法である。これなら線の取外し、付け直しは何回でもできる。欠点は超音波を利用するために空中での接続ができず、ガラスなどの基板の上に線を置いた上でないと付けられないこと、空気雰囲気中での作業では超音波ハンダの酸化が早く表面がガサガサになることなどである。

一般のハンダも次のようにすれば使える：前のようにCuNi管に圧着するのであるが、超伝導バスがCuNi管壁で切れないように管の内側（と外側）に予めハンダメッキをしておく。あるいはハンダメッキした銅線を超伝導線に抱かせてCuNi細管（内径0.3mm）に入れ、一緒に圧着する。このようにして作った2つの端子をハンダ付けすれば、CuNiと並列にハンダの超伝導バスができるため、真の超伝導接続が得られる。普通のハンダ付けであるから作業も簡単である。繰り返し使用もできるが、何回かすると臨界電流値が下がることがある。おそらく内部のハンダが融解、凝固を繰り返すうちに圧着時の応力が失われてしまうためであると思われる。このようなときは、増し締めを行なうか、再度やり直すかである。我々はSQUIDを用い希釈冷凍温度域での帯磁率測定を行なっているが、試料交換の度に磁束移送ライン

を切る必要がある。繰り返し使用できる超伝導接続として、この圧着端子の方法を使っている。これまでに60回以上の実験を行ってきたが、この間5-6回に1度程度の増し締めをし、4回端子の交換を行なった。この方法は接続箇所も嵩ばらず（接続箇所が大きくなるとストレインダクタンスが増加し、磁束移送効率の減少、ノイズの増大の原因となる）、安定した超伝導接続を得ることができる。

以上の方法を始め、いくつかの方法で実際に超伝導接続を作り、その臨界電流を測定した結果を以下にまとめる。使用した超伝導線は真空冶金（株）製 SWU-7（NbTi線〔銅無〕，導体径0.078mm）である。測定温度は4.2Kである。

- (1)普通のハンダ（千住金属工業、やに入りハンダ、Sn60%）を溶かし直径2mm程のボール状にし、そこに2本の線を差し入れ固めた場合：60-70 mA
- (2)インジウムハンダ（In:Sn=50:50）で2本の線を接続した場合：40 mA
- (3)セラソルザー297℃による超音波ハンダ付け：0.4-1.3 A
- (4)超音波ハンダ（セラソルザー297℃）で予め線をめっきしておき、それらを普通のハンダで付けた場合：0.5-0.6 A
- (5)接続する2本の超伝導線をCuNi管に通し圧着した場合：0.8 A
- (6)ハンダ管（外径1mm）に線を入れハンドプレスで圧着したもの2本をハンダ付けした場合：50 mA（ハンダのように柔らかな金属では十分強い圧着が出来ず、臨界電流は小さい。）
- (7)ハンダめっきした銅線と一緒にCuNi管中に圧着したのち、ハンダ接続した場合：0.5-0.9 A
- (8)手製のスポット溶接機を使い、2本の線を溶接した時（窒素雰囲気中）：0.8-0.9 A（空気中に行なうと激しい反応が起こり、溶接されないし危険である。）

（参考）

>銅クラッド線〔SWU7A〕をハンダ付けしたときの抵抗値：ハンダ付け長さが1mmの時  $0.5\mu\Omega$ 、5mmの時  $40\text{ n}\Omega$ であった。

>マンガンなどの合金線にハンダを薄く塗ればリード線として使えるという記事を読んだことがある。実際に直径0.1mmのマンガン線にハンダの中にくぐらせて、極く薄いハンダめっきをした場合、臨界電流は0.5mAであった。すずメッキ銅線（0.2φ）に同様なハンダメッキをした時は40mAであった。

ハンダをアルミットハンダにかえたところ、マンガンで40mA、すずメッキ銅線で0.6Aを得た。もちろん厚く付ければ臨界電流はもっと大きくなる。

>CuNi管に通し圧着したものの抵抗値：圧着部分が5mm程度の時100mAで5mV程度の電圧降下があった。

## 低温センターだより編集委員会

(1990.5 現在)

### 編集委員長

小林俊一センター長 理・物理 (4157)

### 編集委員

池 畑 誠一郎	理・物理	(4161)
坪 野 公 夫	理・物理	(4142)
田 島 裕 之	理・化学	(4333)
内 田 慎 一	工・物工	(7760)
前 田 京 剛	工・物工	(6648)
柴 田 浩 司	工・金属材料	(7147)
小宮山 進	養・基礎科	(93-453)
大 野 公 一	養・化学	(93-255)
湯 本 昌	医・解剖	(3335)
西 沢 直 子	農・農芸化学	(5107)
大 塚 洋 一	低温セ	(2860)
島 田 宏	低温セ	(2861)