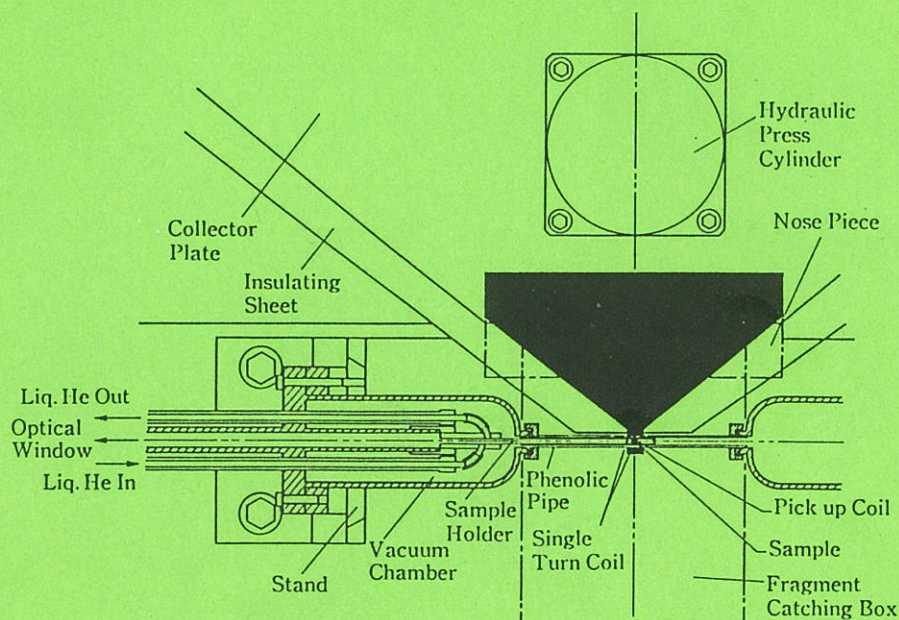


# 低温センターだより

第 13 号

1991 年 5 月



東 京 大 学

低 温 セ ン タ ー

# 目 次

低 と 高 .....	理学部物理学教室 二 宮 敏 行 .....	1
低温雑感 .....	理学部物理学教室 小 林 俊 一 .....	2
強磁界技術研究ステーション建設計画 .....	科学技術庁金属材料技術研究所 和 田 仁 .....	5
(超電導材料研究のある帰結)		
研 究		
無極性媒質中の過剰電子： ドリップ易動度に対する圧力効果 .....	教養学部基礎科学科 伊 藤 健 吾 西 川 勝 .....	11
高温超伝導体の物質設計 .....	理学部物理学教室 十 倉 好 紀 .....	23
急速凍結法による生物試料の電子顕微鏡観察 .....	理学部物理学教室 光 岡 薫 之 若 林 健 之 .....	32
Restricted Geometry 中の <sup>4</sup> He 超流動 .....	教養学部物理学教室 和 田 信 雄 .....	38
放射線ポロメータの開発と二重ベータ崩壊及び 銀河暗黒物質の研究への応用 .....	理学部物理学教室 蓑 輪 眞 .....	45
実 験 メ モ		
超強磁場における低温技術 - 小さな空間における 液体ヘリウムクライオスタット .....	物性研究所 三 浦 登 嶽 山 正二郎 .....	49
導電性有機物の熱電能測定 .....	理学部化学教室 田 島 裕 之 .....	57
液体ヘリウムを用いた学生実験		
学部3年の目で見た低温実験 .....	理学部物理学教室 神 田 晶 申 .....	61
液体ヘリウムとの出会い .....	物性研究所 中 山 洋 子 .....	63
カメリング・オンネス研究所訪問記 .....	教養学部低温サブセンター 小田嶋 豊 .....	65

# 低 と 高

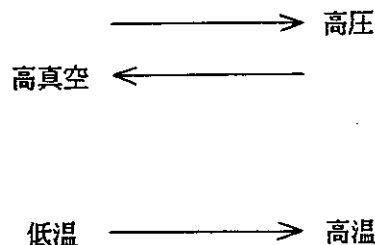
理学部物理学教室 二宮敏行

私と低温センターのかかわりは、液体ヘリウムの一ユーザーに始まり、運営委員、低温センター長、そしてまた一消費者に戻ったという具合で、液体ヘリウムを供給する側とされる側を通算すると随分長いものになった。センター長の間供給する側に居たといっても、日常業務は、技官、事務官の方々によるものだから、事実上は常に供給される側に居たことになる。液体ヘリウムを使うことが日常化している研究者に、長い間にわたってさして大きなトラブルもなく液体ヘリウムを供給してくれていることについて、定年で大学を去るにあたって、あらためてこれらの方々には感謝したい。

さて、低温センターからセンターだよりも書いて欲しいと依頼されて、締切の迫る頃、低温、低温と考えているうちに、妙なことが気になり始めた。低温に対比される言葉は高温である。低い、高いは比較して使われる言葉だから、高温超伝導が室温以下であり、低温核融合が室温程度であっても、何と比較して言われているかが分かっているから、特に気にはならない。（ちなみに、物理学会の講演会では、大多数の高温超伝導の発表は、低温分科で行なわれている。）気になるのは、物質の状態を指定するもう一つのパラメータである圧力との関係である。

御存知のように、高い圧力については超高压などというが、 $10^{-4}$  torrとか $10^{-10}$  torrといったような低い圧力では真空度という概念が使われ、より低い圧力を高い真空度という。いいかえれば、圧力に関しては2つの逆向きの矢印を使って、極限に近いものをいずれも高いで表わしている。

温度については $10^{-3}$ 度や $10^{-6}$ 度を表わす真空度に相当する言葉がない。いわば一方向の矢印だけでものを考えている。このような対称性の破れが歴史上の偶然か、または、温度と圧力の間にある本質的な何かによるものかは知らない。似たような事は他にもありそうに思える。



人は言葉を使って物事を考える。このような事情が物理の考え方に影響していないだろうか。

[二宮敏行先生は平成3年3月定年退官されました。]

## 低 温 雑 感

理学部物理学教室 小林 俊 一  
(内線 4157)

昨年末で低温センター長を退いた。あつという間の二年間であった。「今が一番平穩無事だから、今やっておくと得ですよ」といわれて引き受けたが、高圧管は破裂するわ、回収管は折れるわ、職員がたて続けに移動するわ、液化機更新の話がもちあがるわで、平穩無事どころかまるでsturm und drang のようであった。有能な北沢先生にバトンタッチしてほっとしている。在任中の利用者とセンター教職員のご協力とご支援に心から感謝したい。

まだまだ若手であると自分では思っているのだが、折りにふれそうではないことを思い知らされることが多くなってきた。昔話をするなどはその最たるものである。センターの大塚先生に何か書けといわれて、ネタがなくて昔話でごまかすなどは言語道断である。しかし・・・・

日本の低温実験のスターティング・メンバーは、最初にヘリウム液化機をもった東北大・金研のヘリウムを利用した人達およびその周辺の方々である。年齢もかなり近い集団であったので、既に全員ご定年になられた。1971年の京都での第12回低温国際会議を支えた人達だ。私はこの先生方の弟子集団、つまり第二世代に属する。第一世代が団塊であったので必然的に第二世代もかなりダンゴになっているが、世の常として、どうも創業者集団と二代目族では迫力が一桁違うように思われる。今ごろ気がついて遅いので、三代目に期待するしかない。(唐様で書くなんとやらにならなければよいが・・・)

私が始めて液体ヘリウムを触らせてもらったのはくべつに手を突っ込んだわけではないが) 阪大の修士1年の時(1962年)だった。液化室で(当時は阪大理学部はまだ中之島にあった) 防爆マスクをつけスリットを通して、妖しく波立つヘリウムの液面を見た感動はついこの間のように思う。ちなみに、当時のガラス・デュワーは何もしないのによく割れた。そのためにプラスチックのマスクは欠かせなかった。電磁石にセットされたデュワーの液面をみようとして近づけた懐中電灯が磁場に引かれて手からずりりと抜けだし、デュワーを直撃して爆発させ、部屋中が灰かぐら(古いですね)のようになり、いわれて鏡を覗くと髪の毛の中にガラスの粉が降りかかってきらきら輝いていたのも忘れられない思い出である。

博士課程の途中で豊中キャンパスへの移転があった。当初はガス回収配管がなく、液化

室と実験室が離れていたため、風船を担いで返しにいった。風船は当今のようなゴム引き布の立派なものではなく、気象観測のラジオゾンデを揚げるための極めて薄いゴム風船だったので、刀根山の寒風に吹きまわられ飛ばされそうになったこともしばしばあった。ヘリウムは近頃のように大きなベッセルでもらうのではなくて、週二回の液化日に自分のクライオスタットをしっかりと両手で持って液化室まで運んで汲んでもらうのだったから、雨でも降った日には惨めなものだった。

当時はトランジスターが出はじめた頃で、まだまだ真空管時代だった。研究に使う時間は、勉強と、測定と、試料作りと、回路組みが丁度1/4づつ位이었다と思う。NMRの実験だったが、今とは違ってスペクトロメーター、ロックインアンプ、パルス発振器、電源、等々すべて自作であり、既成品は標準信号発信器とペンレコーダー（これもサーボ式のものではなく、コイルと磁石の電流計の針にインキが通っていて、ゼンマイ仕掛けで動く紙に書いていくという優雅なもの）ぐらいのものだった。武士のたしなみとかいって、常に大小2本のハンダごてを暖め、いつでも使える状態にしておくのが自慢だった。6J6（高周波双3極管）、6AK5（高周波5極管）、3E29（高周波電力増幅双4極管）、2C40（超高周波板極管）、12AU7、12AX7（双3極管）、6080（電源用電力双3極管）、12BY7A（映像増幅管）などはいつまでも忘れられない球（タマ）達である。（もっとも私は42、12A、2A3、6D6といったST管時代からのラジオ少年であった。）これらのポピュラーな球の他に、変わったところでは6BN6というFM検波用のゲートドビーム管という球をPSDに使ってロックインアンプを作ったし、似たような名前の6BM6というキャビティ外付きの反射型クライストロンに手作りのキャビティを付けてスーパーヘテロダインの局部発信器を作ったりした。

磁性体のNMRをやっていたので、周波数はどんどん上がり、4GHzあたりまでいったのでマイクロ波技術が必要になり、MITのRadiation Laboratory Seriesだけを頼りに手探りで装置を作った。立川の基地の前に杉原商会というジャンク屋があって、基地放出のレーダーパーツを売るので、レーダーのTR管などを買って苦労して改造したりした。この店からはマイクロ波ダイオードの1N23なども買ったがこれは新品で、米兵の小遣いかせぎの持ち出しであったようだ。数十MHzから数GHzまでの受信機を揃えたから、阪大から見下ろせる伊丹飛行場の交信が何でも聞いたことも面白かった。東京オリンピックのアベベの力走のTV放送を岩通のオシロスコープに出して見たが、どうしても上下が反対で、前に鏡を置いて楽しんだのも思い出である。

博士課程を終えてから一年余りフランスのオルセで仕事をした。ここではヘリウムはベッセルで配達されたが供給量が十分でなく、フランス語の予備知識の全くないまま、フランス語しかしゃべらない技官をけんかごしで説得してヘリウムを獲得するのが日常で、実戦的語学学習にはなった。時まさに1968年、パリ五月革命で大学は開店休業となり、心ならずも長いバカンスを楽しむことになった。

翌年、日本へ帰って東大に赴任したが、とたんに東大紛争勃発でまたまた長い冬休みと春休みを頂く事になった。それから今日まで、あっという間にほとんど四分の一世紀が過ぎてしまった。昔の事の方が、思い出の密度が高いように思えるが、これもまた歳のせいにちがいない。

## 紹介：強磁界技術研究ステーション建設計画

(超電導材料研究のある帰結)

科学技術庁 金属材料技術研究所

第一研究グループ 和田 仁

(0298(51)6311(内線 351))

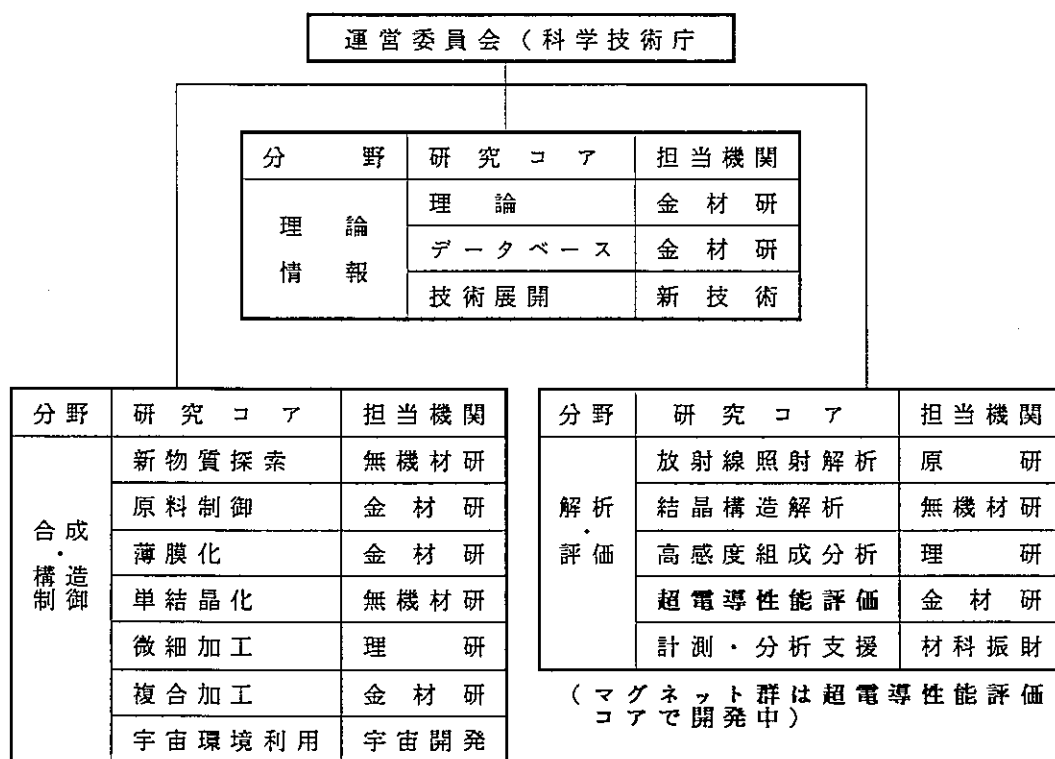
金属材料技術研究所は、1986年、いわゆる高温超電導材料の発見以来、それまでの金属系超電導材料に関する研究によって培われたポテンシャルを背景に、科学技術庁の酸化物超電導体研究プロジェクト「マルチコア・プロジェクト」に取り組んでいます。

超電導材料の研究には強い磁界が欠かせません。現在、世界にはMITフランス・ピッター国立マグネット研究所、グルノーブル強磁界センター、東北大学超電導材料研究施設等に強磁界マグネット群が置かれ、30Tを超える磁界を発生して、超電導を始めとする種々の研究に供されています。一方、超電導材料に関する研究ポテンシャルはすなわち強磁界発生に関するポテンシャルでもあります。我々は、現在、「マルチコア・プロジェクト」の一環として、40Tハイブリッド・マグネットを中心とする、一連の世界最高級の強磁界マグネットを開発しています。これらのマグネットは当初の目的として酸化物超電導体研究を想定したのですが、周知のように、制御された磁界は広い分野の科学技術研究に取って非常に有用な手段です。そこで、我々はこれらの強磁界マグネット群を基盤とする「強磁界技術研究ステーション」を計画し、つくば市に新たな用地を求めるとともに、建設に取り掛かりました。ステーション完成の暁(1994～6年)にこのマグネット群は、大学、産業界、海外研究機関との共同研究実施の場として、超電導以外の研究分野にも広く開放される予定です。そこで、以下にこのステーション建設計画について紹介致します。

順序として、強磁界マグネット群を開発している科学技術庁の「マルチコア・プロジェクト」について若干述べておきます。このプロジェクトは、IBMによる酸化物超電導体の発見に対する科学技術庁のリアクションで、88年度から開始された酸化物超電導体研究の大型プロジェクト(年間予算20～40億円、5年間)です。その内容は下図に示した組織図に端的に表れています。すなわち、科学技術庁傘下の研究機関それぞれの得意と

する技術等を中心に研究コアを構成し、そのコアにおいて産業界、大学と協力し研究を実施しようとするものです（組織名称は主に行政上の都合から付けられており、実際に研究コアで行われている研究は大幅に重複していると考えてよい）。現在、このプロジェクトに係わっている研究者の数は、およそ200名となっています。プロジェクトのこれまでの成果としては、Ba系酸化物結晶構造の決定、Bi系酸化物の発見、酸化物線材の作製等がよく知られています。しかし、このプロジェクトに関して意外に知られていないのは、2つの分野で世界最高級の研究装置が開発されつつあることです。1つは無機材質研究所（結晶構造解析コア）における世界最高の分解能（1Å）を誇る電子顕微鏡であり、他の1つが上に述べた金属材料技術研究所（超電導性能コア）のマグネット群です。

超電導研究マルチコア・プロジェクトの組織



それではどのようなマグネット群を開発しようとしているのか、各マグネット・システムの仕様・性能を下表に示します（一部は既有及び将来設置予定）。



設置予定マグネット仕様一覧表(1)

パルス強磁界発生システム	rise time	有効径	磁界均一度	コイル電源等	運転等
① 80 T級 ハルスマグネット	4 msec	10 mm (室温)	$10^{-2}$ / 10 mmdsv	5.5 kv / 0.128 F / 1.6 MJ	液体窒素 運転 4チャンネル 光ケーブル
② 60 T級 ハルスマグネット	10 msec	15 mm (室温)	$10^{-2}$ / 10 mmdsv		
③ 40 T級 ハルスマグネット	30 msec	20 mm (室温)	$10^{-2}$ / 10 mmdsv		
④ ☆ 30 T級 ハルスマグネット	10 msec	15 mm (室温)	$10^{-2}$ / 10 mmdsv		
⑤ * 6 T超電導 ハルスマグネット	5T / sec	55 mm (室温)	$6 \times 10^{-3}$ / 10 mmdsv	400 V / 1000 A	液体 He 運転

☆ 既有 \* 将来設置予定

設置予定マグネット仕様一覧表(2)

静的強磁界発生システム	有効径	磁界均一度	電源、 装備(予定)品等
⑥ 40 T級 ハイブリッドマグネット	30 mm (室温)	$10^{-3}$ / 10 mmdsv	DC [1,000 A / 100 V] 500 A / 200 V] 250 A / 400 V] (切り換え可能)
⑦ 35 T級 ハイブリッドマグネット	50 mm (室温)	$10^{-3}$ / 10 mmdsv	
⑧ 23 T級 水冷銅マグネット	50 mm (室温)	$10^{-3}$ / 10 mmdsv	
⑨ 20 T級大口徑 超電導マグネット	15T / 250mm (温度可変) 18T / 160mm (超流動 He) 18T / 100mm (温度可変) 20T / 50mm (超流動 He)	$3 \times 10^{-4}$ / 10 mmdsv	5,000 A / 10 V 2,000 A / 50 V 1,300 A / 10 V 1,000 A / 10 V 500 A / 10 V 300 A / 5 V 250 A / 5 V 150 A / 5 V
⑩ ☆ 18, 1 T 超電導マグネット	18T / 30mm (液体 He) 14T / 180mm (液体 He)	$5 \times 10^{-4}$ / 10 mmdsv	各種インサートクライオスタット
⑪ 15 T級 水冷銅マグネット	120 mm (室温)	$5 \times 10^{-4}$ / 10 mmdsv	
⑫ ☆ 13 T級 超電導マグネット	30 mm (液体 He)	$10^{-3}$ / 10 mmdsv	
⑬ ☆ 12 T級 スプリット型 超電導マグネット	gap 35 mm (液体 He) gap 22 mm (室温)	$10^{-3}$ / 10 mmdsv	250 A / 15 V 油圧式荷重負荷装置 温度可変(1.6-80 K) インサートクライオスタット
⑭ ☆ 6.5 T スプリット型 超電導マグネット	gap 25 mm (液体 He)	$3 \times 10^{-3}$ / 10 mmdsv	

☆ 既有 \* 将来設置予定

設置予定マグネット仕様一覧表 (3)

精密磁界発生システム	
⑮ 固体 NMR 計測システム	
1) 超電導マグネット	
a.	磁界強度: 14 T (4.2 K) / 15.5 T (2 K)
b.	磁界均一度: $10^{-5}$ / 10 mmdsv / $10^{-6}$ / 10 mmdsv (shim)
c.	磁界安定度: $10^{-5}$ / hr (drive mode)
d.	低温口径: 70 mm
2) 温度可変インサートクライオスタット	
a.	試料寸法: 50 mm $\phi$
b.	He4: 1.5-300 K      c. He3: 0.32-100 K
3) 固体 NMR / NQR スペクトロメータ	
a.	出力アップ dutyサイクル: 20 %
b.	出力: 4 kw (2-150MHz) / 2.5 kw (150-220MHz)
⑯ 高分解能 NMR 計測システム	
1) 超電導マグネット	
a.	磁界強度: 11.75 T (4.2 K)
b.	磁界均一度: $2.6 \times 10^{-6}$ / 20 mmdsv (superconducting shim)
c.	磁界安定度: $8 \times 10^{-8}$ / hr (persistent mode)
d.	室温口径: 89 mm
2) スペクトロメータ	
a.	NMR プログラム magic angle / cross polarization 周波数域: 10-210MHz (41K-31P), 470MHz (19F), 500MHz (1H)
b.	NMR プログラム 試料径: 5 mm
⑰ 量子振動計測システム	
1) 超電導マグネット	
a.	磁界強度: 14 T (4.2 K) / 16 T (2 K)
b.	磁界均一度: $10^{-4}$ / 10 mmdsv
c.	掃引速度: 1 hr / 14 T, 2 hr / 16 T      d. 低温口径: 65mm
2) 希釈冷凍機	
a.	動作温度域: 45 mK-100 K      b. 冷却速度: 3 hr / 室温-45mK
3) クライオスタット	
a.	mixing フロア-内口径: 25 mm      b. 試料挿入: top loading

これら3つの表からわかるように、ここではパルス磁界、定常磁界、精密磁界に関してそれぞれ世界最高レベルのマグネット・システムの開発を目指しています。現在、精密磁界発生システムのマグネット群とパルス強磁界発生システムのコンデンサーバンクが完成しています。精密磁界マグネット群はどちらかといえば既存技術レベルの延長であり、実際、すでにこれを使用した研究が立ち上がりつつあります（担当 基礎物性研究部 青木晴善 Tel.03-719-2271, ex.239）。しかし、他の2つの強磁界発生システム、とくに、静的強磁界発生システムは技術的な難易度が高く、多くのR&Dを必要とします。この場合、crucialな問題の1つは40Tハイブリッド・マグネットおよび80Tパルス・マグネット用の高強度・高導電材料です。現在、世界の強磁界施設にとってターゲットは30Tを越える強磁界の発生です。このためには従来の導電材料の強度を遙かに凌ぐ新しい材料の開発が必須で、各所において研究が行われています。幸い、

我々の研究において若干の有望な材料（Cu基合金）が開発されつつあり、また、この分野での欧米研究機関（MIT、アムステルダム大学等）との共同研究も企画・実施され、研究者の交流が始まっています。

大型超電導マグネットには大型の液化・冷凍システムが必要です。我々のステーションでは、静的強磁界発生システムの40 Tハイブリッド・マグネットと20 T大口徑超電導マグネットのヘリウム液化・冷凍はクローズド・システムとし、150リットル/時間の液化器を専用使用する予定です。研究用の液体ヘリウムはもう一台の液化器（250リットル/時間）により供給します。ちなみに、40 Tマグネットと20 Tマグネットの冷凍にはそれぞれ1万リットル程度の液体ヘリウムが必要で、運転温度への冷却には3～5日を要します。

水冷銅マグネットに使用する電力（契約電力 2 MW/年）、水（最大消費水量 1 m<sup>3</sup>/分）の確保も大きな問題です。周辺への電気ノイズも配慮しなければなりません。ただ、ステーションは工業用指定地域に建設される予定であり、これらの問題への対応は可能であると考えています。一方、大型の強磁界発生システムに関してわが国の産業界は、幾多の国家プロジェクトを通じて十分経験を積んでおり、付随する種々の問題への対応能力があります。この点は大型プロジェクトに関してわが国の諸外国に対する1つの強みではないかと思えます。このような環境の下で、材料の問題が克服されれば金属材料技術研究所のマグネット・システムもいずれ当初の仕様を達成するものと確信しているところです。

他方、研究の立場から見たとき、いかに素晴らしい性能のマグネット群があっても、それに適当な付属装置が装備されず、また、適切な運転がなされないと単なるデクの棒になります。運転の体制については海外や東北大学等先達に学ぶとともに、現在、金属材料技術研究所全体であり方を検討しており、ステーションが外部研究者にも使い易い施設となるよう努力するつもりです。これまでアンケート調査等を行なった結果等からみると、付属装置に関する要望は千差万別で、全部を一時に満たすことは困難です。そこで、我々は、これを要求する当事者との間でステーション本来の設置趣旨（共同研究の広場）に従って共同研究を実施し、その過程で必要な計器・装置等を利用者と共に開発、装備してゆきたいと考えています。つま

り、マグネット群を使用して優れた研究を行なうとともに、マグネット・システム自体の価値をも高めてゆく予定です。現在、精密磁界発生システムにおいて各種プローブがこの考え方の下に開発されつつあります。この意味で我々は、外部の多くの人々が「強磁界技術研究ステーション」に関心を持ち、続々とつくばに来て研究を行なうことを大いに希望します。

# 無極性媒質中の過剰電子：ドリフト移動度に対する圧力効果

教養学部基礎科学科第I

伊藤 健 吾(内線 93-259)

西川 勝(内線 93-326)

## 序

表題中の'無極性媒質'のうちでも、我々が主に扱っているのは、例えば、*n*-Hexaneといった炭化水素液体である。このような炭化水素液体中での過剰電子が多くの研究者の興味の対象となったのは、1968年にTewariとFreeman<sup>1</sup>により、 $\gamma$ 線照射下の2,2-dimethylbutane及び2,2-dimethylpropane液体中で、電子によると思われる過渡電流が観測されて以来である。その直後には、Minday, DavisとSchmidt<sup>2</sup>、SchmidtとAllen<sup>3</sup>により、いくつかの無極性有機液体中での電子のドリフト移動度が報告された。ドリフト移動度測定は、1970年代前半に精力的に数多くの媒質へと拡張された。炭化水素の場合、大雑把に言って、室温液体中での電子のドリフト移動度の大きさは $0.1 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 程度であり、イオンの移動度 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ に比べると桁違いに大きい。このことは、電子が特定の分子或いは分子団に安定に束縛されない状態で存在することを示す。一方、同じ無極性媒質でも希ガスの場合、時期的に早く、例えば液体argonでは、1948, 1950年に既に放射線照射下での電気伝導度の変化が観測され<sup>4-6</sup>、1951年には最初のドリフト移動度測定が報告されている<sup>7</sup>。但し、この測定は、 $10^4 \text{ V/cm}$ 以上の高電場で行われた為に、電場依存性があり、 $200 \text{ V/cm}$ 以下の低電場での電場に依存しない値( $400 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 程度)がえられたのは1966年である<sup>8</sup>。低電場での測定を長く妨げていたのは、試料中に微量に存在する不純物に電子が付着し速やかに陰イオンとなる為であり、Swan<sup>9</sup>によれば、 $10^{-6} \text{ mol\%}$ の $\text{O}_2$ が混入しても、過剰電子の観測は困難である。このことは、逆にいえば、化学種としての電子の反応性の高さを示すものである。

我々は、電子は最も基本的な化学種の一つであるとの観点からその物理化学的な性質に興味を持ち、(1)超臨界流体中でのドリフト移動度( $\mu_d$ )・伝導状態エネルギー( $V_0$ )、(2)Hall効果、(3)加圧液体中でのドリフト移動度・反応性 などの研究を行ってきた。本稿では、(3)の一部を紹介する。

## 1. 実験法

図1に測定用セルを示す。ドリフト移動度の決定には飛行時間法を用いた。電子は、 $\text{A}^{\ast}$  X線照射(100nsec程度)による試料の電離から得る。一様に分布した $10^7\text{-}10^8\text{ cm}^{-3}$ の電子を同芯円筒型電極間に印加した電圧 $V$ によりドリフトさせ、このとき電極間に流れる過渡電流を観測する(図2)。三角波の立ち上がりから終わりまでが電子が電極間の距離 $d$ をドリフトするドリフト時間 $t_d$ である。この $t_d$ より

$$\mu_a = v_d/E = (d/t_d)/(V/d) = d^2/Vt_d$$

とした。ここで、 $d$ が電極の半径に比べて小さいため、電極間の電場は一様であるとした。この近似による誤差は0.1%程度であり、実際の実験値のバラツキ2%に比べて無視できる。

試料の加圧はセル全体を圧力容器に入れ、2,2,4-trimethylpentane液体を圧力媒体として行った。BELLOWSが伸縮し3000barまでの外部圧力を試料に伝える。

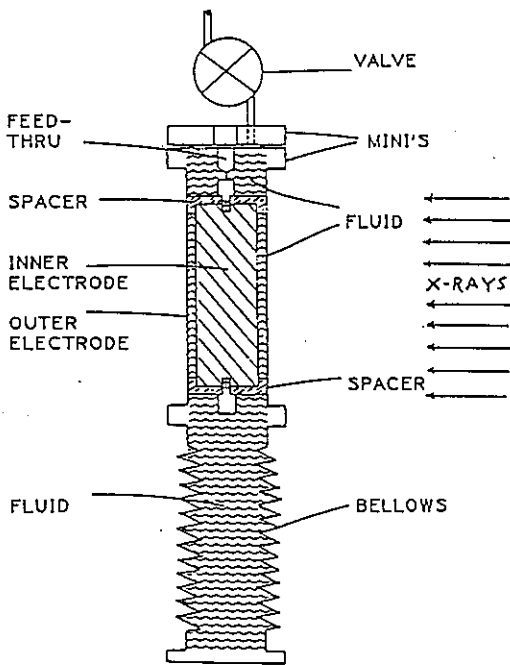


図1. 測定セル

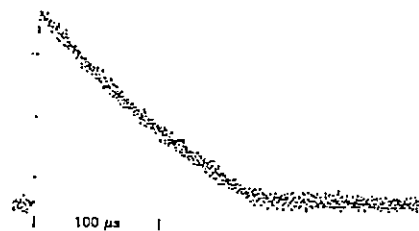


図2. 測定波形

## 2. 概観

これまでの研究では、 $\mu_a$ の圧力依存性は4種に類別できる(図3)。

- a) 圧力とともにわずかに減少し、後ほぼ一定。
- b) 高温では減少、室温付近では逆に増加。
- c) 一様に減少。
- d) 低圧で減少、高圧で一定。

このうち、dを除けば、a-cは低圧(1bar)での $\mu_a$ 値と対応しており、

- a) は $\mu_a$ 値が大きい( $\sim 100\text{cm}^2/\text{Vsec}$ ) tetramethylsilane,
- b) 中間の( $\sim 10\text{cm}^2/\text{Vsec}$ ) 2,2-dimethylbutane,  
2,2,4-trimethylpentane,
- c) 小さい( $< 1\text{cm}^2/\text{Vsec}$ ) n-pentane,  
n-hexane,  
3-methylpentane,  
cyclopentane,

で見られる挙動である。dは最近、benzene, toluene液体中で見いだされた<sup>10</sup>。

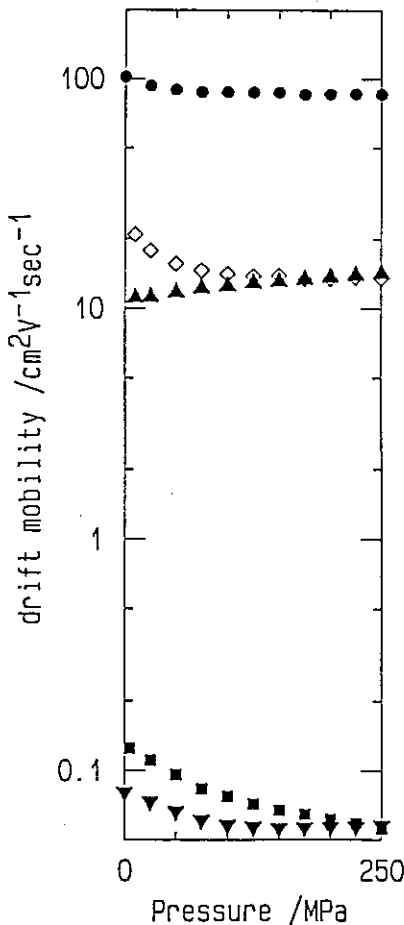


図3. 各種溶媒中での $\mu_a$ の圧力依存性

- : tetramethylsilane at 18°C
- ◇: 2,2-dimethylbutane at 120°C
- ▲: 23°C
- : n-pentane at 23°C
- ▼: toluene at 23°C

### 3. two state model

一般に、非加圧下でのc' h-7'の $\mu_d$ の温度依存性は、Arrhenius型の式

$$\mu_d = \mu_o \exp(-E_a/k_B T)$$

で記述できる。通常、 $\mu_o \sim 100 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ ,  $E_a \sim 0.2 \text{eV}$  のオーダーである。

Minday, Schmidt と Davis<sup>2</sup>は、電子輸送は、浅くトラップされた電子が熱的に伝導状態へと励起されることにより起こるとした。

$$\mu_d = \mu_f P + \mu_t (1-P)$$

ここで、 $\mu_f$ 、 $\mu_t$ はそれぞれ、伝導状態、トラップ状態の移動度である。トラップの深さを $E_a$ 、伝導状態、トラップ状態の状態密度をそれぞれ $N_f$ 、 $N_t$ とおけば、伝導状態に電子がいる確率 $P$ は

$$P = N_f \exp(-E_a/k_B T) / (N_t + N_f \exp(-E_a/k_B T)),$$

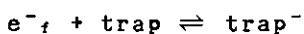
$P \ll 1$ の場合は、 $P \sim (N_f/N_t) \exp(-E_a/k_B T)$ であるから、

$$\mu_d = \mu_f (N_f/N_t) \exp(-E_a/k_B T)$$

となる。 $\mu_t$ は1つの移動度の程度と考えられ、実際に観測される $\mu_d$ に比べて十分に小さいので、 $\mu_t(1-P)$ は無視できる。トラップは、単独の分子ではなく、複数の分子から構成されると考えられている<sup>11</sup>。

### 4. 電箱

Two state model を、平衡





と考えることにより、cの挙動は、Le Chatelierの原理で説明できる。なぜならば、この反応には、トラップされた電子による媒質の電縮の結果、負の体積変化 $\Delta V$ が伴うことが予測されるからである。高圧下で平衡は右に移動する。

平衡定数  $K = [\text{trap}^-]/[e^-_t][\text{trap}]$  にたいして、

$$\begin{aligned}\mu_a &= \mu_f/(1+K[\text{trap}]) + \mu_t K[\text{trap}]/(1+K[\text{trap}]) \\ &\sim \mu_f/K[\text{trap}]\end{aligned}$$

であるから、 $\mu_f$ 、 $[\text{trap}]$ が圧力に依存しないと仮定すれば、実験から

$$\begin{aligned}\Delta V &= (\partial \Delta G / \partial P) \\ &= -RT(\partial \ln K / \partial P) \\ &= RT(\partial \ln \mu_a / \partial P)\end{aligned}$$

が求められる。ここで、 $R$ は気体定数である。このようにして求めた $\Delta V$ の値は、実際に負で、例えば、 $25^\circ\text{C}$ 、 $1\text{atm}$ で、 $-28$ (n-pentane),  $-22$ (n-hexane),  $-19$ (3-methylpentane)  $\text{cm}^3/\text{mol}$ である<sup>12</sup>。

Drude-Nernstの古典論<sup>13</sup>によれば、電縮による体積変化は

$$\Delta V = -N_A(e^2/2R\epsilon^2)(\partial \epsilon / \partial P)_T$$

で与えられる。ここで、 $N_A$ はAvogadro数、 $R$ はトラップの半径、 $\epsilon$ は媒質の誘電率である。実験から求めた $\Delta V$ が、 $(1/\epsilon^2)(\partial \epsilon / \partial P)_T$ に対して良い直線性を示す事実は(図4)、電縮による体積変化が重要であることの証拠である。図では、Clausius-Mossottiの関係式を用いて、

$$(1/\epsilon^2)(\partial \epsilon / \partial P)_T = (\chi_T/3)(\epsilon-1)(\epsilon+2)/\epsilon^2$$

が横軸にとってある。 $\chi_T$ は等温圧縮率。

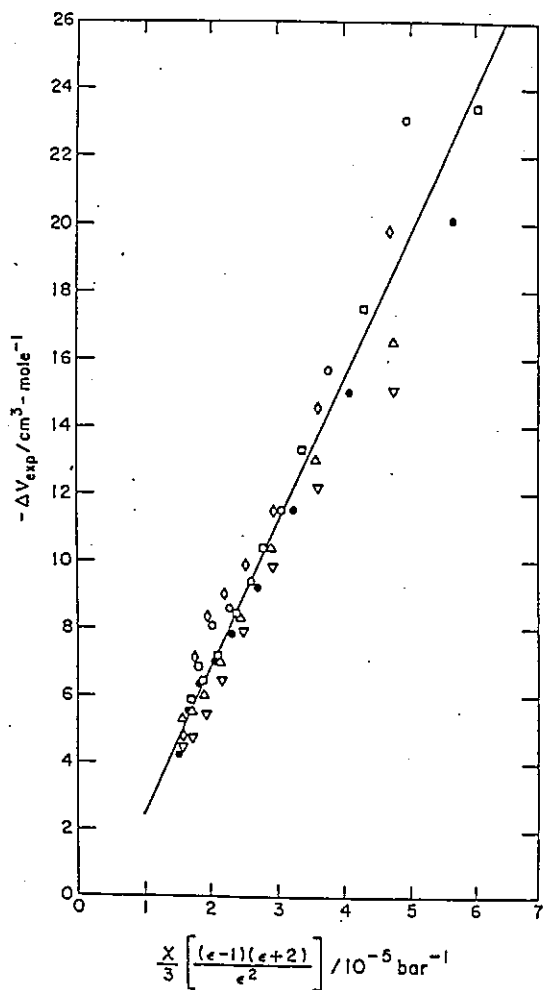


図4.  $\Delta V$  vs  $(1/e^2)(\partial e/\partial P)_T$   
 $= (\chi_T/3)(e-1)(e+2)/e^2$

for n-pentane

▽: 23°C

△: 30°C

●: 50°C

□: 60°C

◇: 80°C

○: 90°C

## 5. deformation potential theory

a, bの $\nu_1$ - $\nu_7$ の tetramethylsilane, 2,2-dimethylbutaneの場合には、Hall効果の測定<sup>14,15</sup>から、 $\nu_7$ は重要ではないことがわかっている。この場合には、実測された $\mu_a$ の圧力依存性は、伝導状態中の $\mu_a$ の圧力依存性である。Berlin,

Nyikos と Schiller<sup>16</sup>, Basak と Cohen<sup>17</sup> は、伝導状態中の  $\mu_a$  は、媒質の密度揺らぎ  $\Delta N$  に起因する伝導状態の底のエネルギー  $-V_0$  の揺らぎ

$$\Delta V_0 = (\partial V_0 / \partial N) \Delta N + [\text{higher order terms}]$$

による電子散乱によって決まるとした。N は媒質密度を表す。[higher order terms] を無視すれば、Basak と Cohen が得た結果は

$$\mu_a = (2e\hbar^4 / 3m^{*2}) (2\pi / m^* k_B^3)^{1/2} T^{-3/2} / (\partial V_0 / \partial N)^2 N^2 \alpha \tau$$

ここで、 $m^*$  は有効質量である。

上式により、a, b の  $\mu_a$  の圧力依存性が定性的に説明できる（例えば ref.18）。ただし、2,2,4-trimethylpentane の場合のみは、Hall効果の測定<sup>14</sup>・Balakin, Lukin, Tolmachev と Yakovlev<sup>19</sup> によるトラップ電子の光解離の実験から、トラップの存在が結論される。この媒質中の電子が、cではなく、bの挙動を示すのは、トラップが浅く、かつ、 $\Delta V$  が小さいためと考えられる。

#### 6.1-2mol%benzene(toluene)/n-pentane

この系は、混合系であるため、2ではふれなかった。しかし、a-dのどのタイプにも属さない特徴的な挙動を示すこと、dと関連があることから紹介する。図5に示すように、1-2%程度のbenzene(toluene)は、1000bar以下の圧力では、何の影響も与えないが、さらに加圧することにより、2桁近くも  $\mu_a$  を減少させる<sup>20</sup>。この減少は、benzene分子が、外来のトラップとして働き、



の平衡が加圧により右に移動することによると考えられる。ここで、 $e^-_f$  と  $\text{trap}^-$  を合わせて、単に  $e^-$  と書いた。

4で述べたと同様に、この、電子のbenzeneへの付着解離反応の平衡定数をKとすれば、

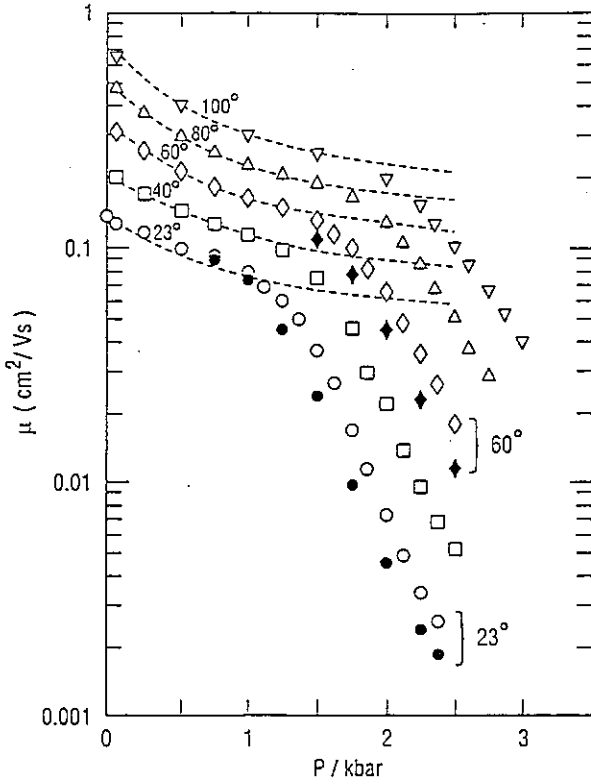


図5. 1.3mol%benzene/n-pentane系中の  $\mu_d$  の圧力依存性  
(filled marks are for 2.5mol%)

$$\mu_d = \mu_{n\text{-pentane}} / (1 + K(\text{benzene}))$$

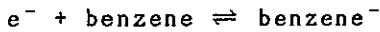
であるから、

$$\begin{aligned} \Delta V &= (\partial \Delta G / \partial P) \\ &= -RT(\partial \ln K / \partial P) \end{aligned}$$

が求められる。このようにして求めた  $\Delta V$  の値は、例えば、23°C, 2000barで、-89 (benzene), -103 (toluene)  $\text{cm}^3/\text{mol}$  であり、4の場合よりはるかに大きい。これは、電荷がより小さい空間に閉じこめられた方が、電縮の効果が大きいためであると説明できる(4のDrude-Nernstの式)。

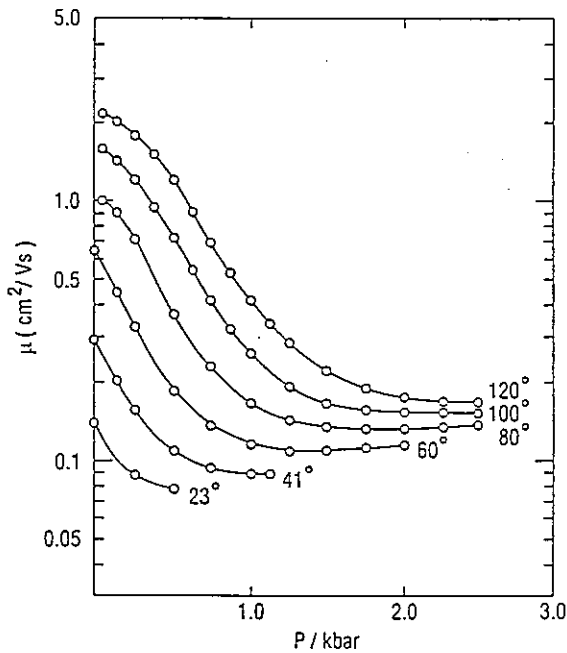
7. benzene, toluene

低圧の液体中での $\mu_a$ の値は、benzene, tolueneそれぞれ、 $0.14, 0.08 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ であり<sup>21</sup>、 $c$ のグループに属する。 $c$ の挙動が期待されるが、高圧下で $\mu_a$ がほぼ一定となる奇妙な圧力依存性が観測された(図6)。この系では、6で見たように、benzene (toluene)分子自体がトラップとして働き得る。低圧から高圧の一定値までの $\mu_a$ の減少は、

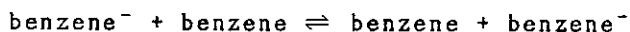


の平衡が加圧により右に移動することによると考えられる。

図6. benzene液体中の $\mu_a$ の圧力依存性



高圧で、平衡が完全にbenzene<sup>-</sup>側によれば (two state model で P=0)、 $\mu_a = \mu_t =$ 一定、であるが、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$  のオーダーの一定値はbenzene<sup>-</sup>の移動度としては大きすぎる。この高圧領域での電子伝導は、hopping、



によるものとした<sup>10</sup>。この反応には体積変化が伴わないから、 $\mu_a$ に圧力依存性がないことも説明できる。Hopping model<sup>22</sup> での $\mu_a$ の表式は、

$$\mu_a = (e/6k_B T) \Lambda \nu_0 \exp(-E_a/k_B T)$$

ここで、 $\Lambda$ は hopping distance,  $\nu_0$ は trial frequency,  $E_a$ は barrier height である。実際に、 $\mu_a$  (高圧での一定値)  $\times T$  を  $1/T$  に対して  $\log T \propto$  すると、良い直線関係が有り (図7)、benzene, tolueneにたいしてそれぞれ、 $E_a=0.12, 0.13 \text{ eV}$  である。 $\Lambda$ として、平均の分子間距離、 $6.6 \text{ \AA}$  (benzene),  $7.0 \text{ \AA}$  (toluene)をとると、 $\nu_0=2.6 \times 10^{14}$  (benzene),  $3.1 \times 10^{14}$  (toluene)  $\text{sec}^{-1}$ となる。

希薄溶液の場合に、高圧下で $\mu_a$ が減少し続けるのは、benzene分子間の距離が大きく、hoppingが起こりにくい為である。

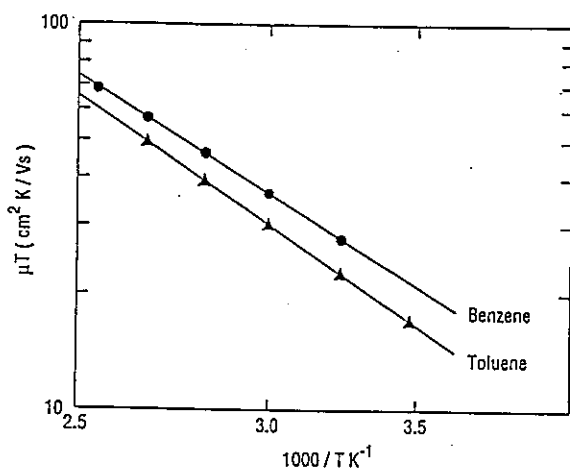


図7.  $\mu_a$  (高圧での一定値)  $\times T$

$\nu_s$   
 $1/T$

## 8.低温との関係？

ここで紹介した研究は、すべて、室温以上でおこなった。当面の間、液体窒素温度はおろかドライアイス温度で実験をする予定もない。しかし、我々は液体窒素は大量に消費している。序で述べたように、電子は非常に反応性に富む化学種であるから、試料に空気が混入するなどは論外である。そのため、試料の取扱いはすべて、真空ライン中で行う。単に真空度が良いのみならず、リークが小さいことが要求される。真空ライン内壁からの脱ガスも嫌う。通常、真空ポンプを常に動かし、真空ラインを焼きだし続けている。

references

- 1) P. H. Tewari and G. R. Freeman, J. Chem. Phys. 49, 4394(1968)
- 2) R. M. Minday, L. D. Schmidt and H. T. Davis, J. Chem. Phys. 50, 1473 (1969); *ibid* 54, 3112(1971)
- 3) W. F. Schmidt and A. O. Allen, J. Chem. Phys. 52, 4788(1970)
- 4) A. N. Gerritsen, Physica 14, 381(1948)
- 5) G. W. Hatchinson, Nature 162, 610(1948)
- 6) N. Davidson and A. E. Larch Jr., Phys. Rev. 77, 706(1950)
- 7) M. S. Malkin and H. L. Shultz, Phys. Rev. 83, 1051(1951)
- 8) H. Schnyders, S. A. Rice and L. Meyer, Phys. Rev. 150, 127(1966)
- 9) D. W. Swan, Proc. Phys. Soc. 83, 659(1964)
- 10) K. Itoh and R. A. Holroyd, J. Phys. Chem. 94, 8850(1990)
- 11) T. Kimura, K. Fueki, P. A. Narayana and L. Kevan, Can. J. Chem. 55, 1940(1977)
- 12) R. C. Munoz, R. A. Holroyd, K. Itoh, K. Nakagawa, M. Nishikawa and K. Fueki, J. Phys. Chem. 91, 4639(1987)
- 13) D. Drude and W. Nernst, Z. Phys. Chem. 15, 79(1894)
- 14) R. C. Munoz and R. A. Holroyd, Chem. Phys. Lett. 137, 250(1987)
- 15) K. Itoh, R. C. Munoz and R. A. Holroyd, J. Chem. Phys. 90, 1128(1989)
- 16) Y. A. Berlin, L. Nyikos and R. Schiller, J. Chem. Phys. 69, 2401 (1978)
- 17) S. Basak and M. H. Cohen, Phys. Rev. B20, 3404(1979)
- 18) R. C. Munoz, R. A. Holroyd and M. Nishikawa, J. Phys. Chem. 89, 2969 (1985)
- 19) A. A. Balakin, L. V. Lukin, A. V. Tolmachev and B. S. Yakovlev, High Energy Chem. USSR 15, 96(1981)
- 20) K. Itoh and R. A. Holroyd, J. Phys. Chem. 94, 8854(1990)
- 21) S. S. S. Huang and G. R. Freeman, J. Chem. Phys. 72, 2849(1980)
- 22) B. G. Bagley, Solid State communications 8, 345(1970)



# 高温超伝導体の物質設計

理学部物理学科 十倉好紀

(内線 4206)

## 1. はじめに

本稿では、以下にのべる「ブロック層」の概念を用いて高温超伝導体酸化物の物質設計の基本戦略について述べる。ここでの視点は、銅酸化物をCu-Oのネットワークを中心に分類して、各々N型、P型の特徴に応じたキャリアドーピングが可能となるよう工夫をすることにある。以下では、その考え方を最も基本的な場合を例にとって解説する。

## 2. ブロック層の概念

いずれの高温超伝導体も、「CuO<sub>2</sub>面」を構造ユニットとして有している。「CuO<sub>2</sub>面」とは、図1に示すようにCu原子のまわりに4つのO原子が配位したCuO<sub>4</sub>正方形が、かどを接してつくる平面のことである。これまでに見つかった高温超伝導体はすべて、CuO<sub>2</sub>面とそれを挟み込む原子層(図1のX, Y; これを「ブロック層」と呼ぶ)が1枚ずつ重なった構造をとっている。しかも、各CuO<sub>2</sub>面は、普通の立方ペロブスカイト構造とは異なり、ブロック層によって分け隔てられた、孤立した状態にある。

それでは、ブロック層にはどのようなものがあるだろうか。現在の銅酸化物超伝導体から汎用的なブロック層を抽出し、これを再構成して新しい高温超伝導体を設計する、というのがここでの基本方針である。まず、最も基本的な二つの超伝導体、La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>およびNd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の場合を考える。

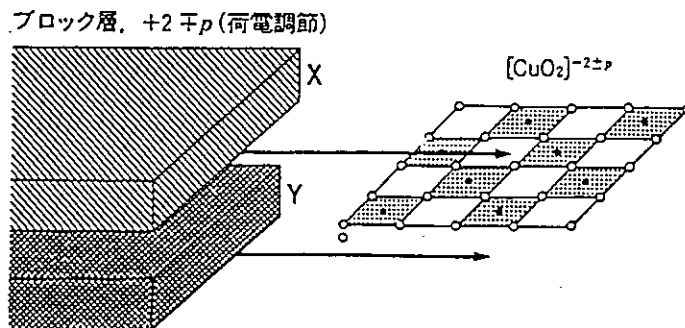


図1 ブロック層の概念

図2に示すようにLa系ではCuO<sub>2</sub>面を挟み込む形でNaCl（岩塩）型構造をもつLa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層があり、他方、Nd系ではCaF<sub>2</sub>（螢石）型構造のNd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層がある。このLa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層およびNd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層が図1で述べたブロック層に対応する。（各々を略号でL層、G層と名づけることにする。）。L層では、その層内のO原子が、頂点酸素としてCuO<sub>2</sub>面のCu原子の直上（または直下）に位置している。一方、G層では、層内の、O原子格子はCuO<sub>2</sub>面内のそれをそのまま上下にずらした位置にあり、このため頂点酸素を供給しない。

金属的導電性あるいは超伝導性の発現には、CuO<sub>2</sub>面へのキャリア・ドーピングが不可欠だが、この点でも上記の二つの層構造、L=La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層とG=Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層は対照的である。まず母体のLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>を(La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>(CuO<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>と言うふうに、ブロック層（L）層ごとに書き表すことにしよう。

母体中ではLa<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、O<sup>2-</sup>と考えている。La<sup>3+</sup>をSr<sup>2+</sup>で置換すると、(La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+2-x</sup>とブロック層Lの電荷が減るため、これを相殺する形で、+xだけの正の電荷がCuO<sub>2</sub>面に流れ込む(CuO<sub>2</sub>)<sup>-2+x</sup>。これがSr置換によるホール・ドーピングである。（ここでは仮に、ホールはCuO<sub>2</sub>面内にあると考えた。実際には、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層内の頂点酸素の寄与があるかも知れない。）

ちょうどこれとは逆に、電子伝導型のNd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>では、もともとのG=(Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)層が、Ce<sup>4+</sup>で一部置換されると、(Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+2+x</sup>と電荷が増える。従って、(CuO<sub>2</sub>)<sup>-2-x</sup>と、xだけの負の電荷がCuO<sub>2</sub>面に流れ込む、すなわち電子ドーピングが起こる事になる。

このように、ブロック層には自身の電荷量の調節によって、CuO<sub>2</sub>面でのキャリア濃度を制御する役割がある。またその属性として、すぐ上または下のCuO<sub>2</sub>面へ頂点酸素を供給する場合（例、L層）と供給しない場合（例、G層）がある。前者を+型、後者を-型のブロック層と呼ぶことにしよう。

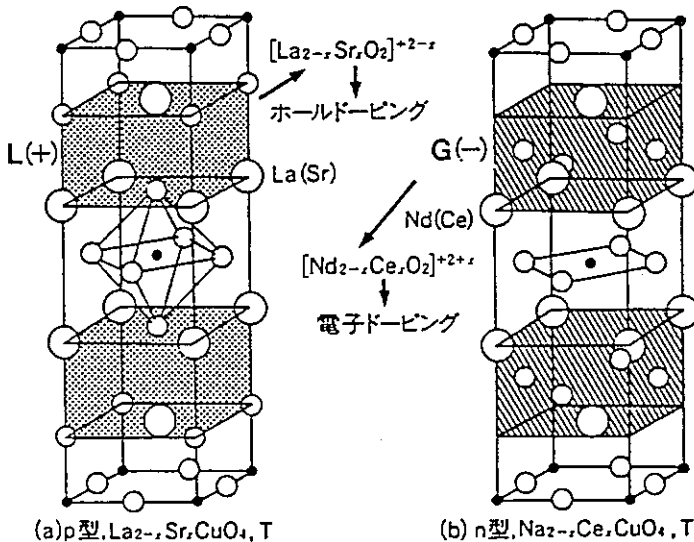


図2 (a) La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>と(b) Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>でのキャリア・ドーピング

### 3. ブロック層の抽出

さて、より高い臨界温度 ( $T_c$ ) をもつBi系やY系を同じような見方で見れば、どうい  
うブロック層が抽出できるだろうか。

図3 (a) には、2212相と呼ばれる80-100Kの $T_c$ を示す。  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の構造を示  
した。この2212相では、ピラミッド型 $\text{CuO}_2$ 面が、 $\text{Ca}\square$ 層 ( $\square$ は酸素欠損) を挟んで向い合  
わせの構造を示している。この構造を先ほどの $\text{CuO}_2$ 面とブロック層の交互の積み重ねとい  
う立場で見ると、図のように2種類のブロック層、 $(\text{SrO})(\text{BiO})_2(\text{SrO})$ あるいは $(\text{BaO})(\text{TlO})$   
 $_2(\text{BaO})$  (B層と呼ぶ) と、 $\text{Ca}\square$  ( $\square$ 層と呼ぶ) と、 $\text{CuO}_2$ 面が交互に重なっていると見るこ  
とができる。(ブロック層の厚さがずいぶん異なるが、いずれも $\text{CuO}_2$ 面どうしの連結を  
阻んでいるわけであるから気にしない事にする。)

B層は $\text{CuO}_2$ 面に頂点酸素を供給する。しかし $\square$ 層はもともとO原子が欠損しているのであ  
るから、頂点酸素を供給しようがない。これは上に述べた記号法に従えば (B,  $\square$ ) である。  
この2221相、すなわち (B,  $\square$ ) 構造では各ブロック層は基本的には+2の (ブロック層とし  
ては標準的な) 電荷を持っているが、電荷調節の役割は主にB層が担っており、とくにBi  
O層での余分の混入酸素があるために、 $\text{B}^{2-2y}$ となり、ピラミッド型 $\text{CuO}_2$ 面へホールが供給  
されているらしい。

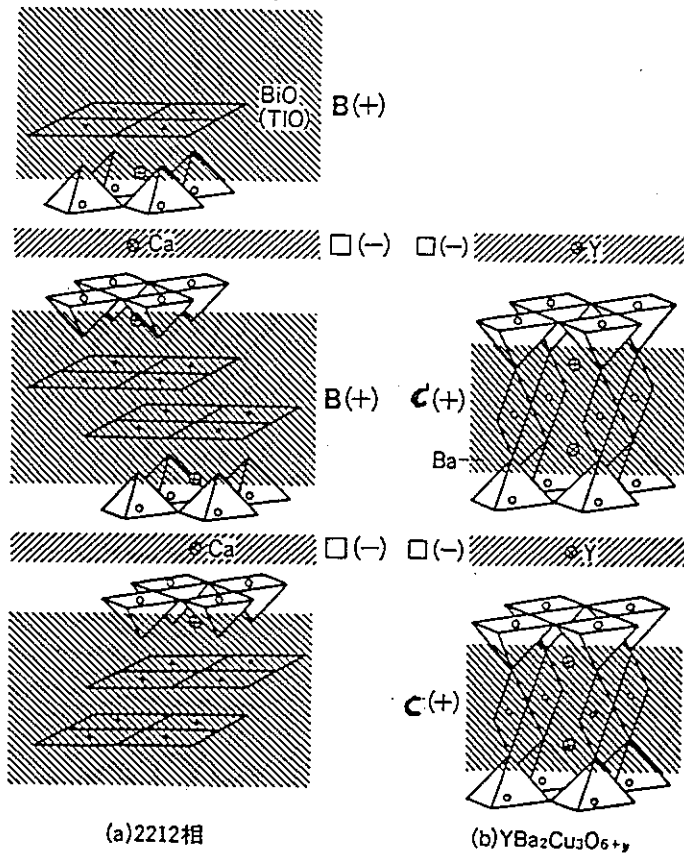


図3 (a)2212相 ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ ),  
(b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ におけるブロック層

それでは、Y-Ba-Cu-O系超伝導体の場合はどう考えれば良いだろう。図3 (b) に示した  $YBa_2CuO_{6+y}$  (図では  $y=1$ ) も、ピラミッド型  $CuO_2$  面が基本であるから、この  $CuO_2$  面を挟み込むブロック層を考えると、図に示すように (Y□) の層と (BaO)(CuOy)(BaO) の層のくりかえしで  $CuO_2$  面を挟んでいることがわかる。

前者は図3 (a) に示した (Ca□) 層と基本的に同じなので、再び□の記号で表し、Y系に特有な鎖構造を示す後者をブロック層Cと名付けることにする。Cは、この層自身にCu-Oネットワークを含んでいるが、これは高温超伝導に本質的な役割をはたしているとは考えられないから、単に荷電調節のためのブロック層と見なして差し支えないだろう。従って図3 (b) に示したY系超伝導体 (いわゆる123構造) は、ここでの記号法に従えば (C, □) の2ブロック構造である。ここで、ブロック層Cは頂点酸素を含んでおり (+型)、□は頂点酸素を供給しない (-型) ことに注意されたい。

酸素含有量が高い ( $y \sim 1$ ) 試料では、 $YBa_2Cu_3O_7$  の組成を持ち、特に元素置換によらなくても、ピラミッド型  $CuO_2$  面に十分なホールが供給されている。しかし、「ブロック層の荷電調節」の考え方を踏襲するならば、初めに  $y=0$  のブロック層C (すなわち (BaO)Cu(BaO)) を考えればよい。

このブロック層中のCu原子は2配位で1価であるため、 $y=0$  の絶縁体  $YBa_2Cu_3O_6$  では (C<sup>+1</sup>, □<sup>+3</sup>) の電荷分布をとり、平均として+2となり「CuO2」-2.2枚と釣り合うことになる。従って  $y$  が0から増えると、これによって C<sup>+1-q</sup> となり、 $(CuO_2)^{-2+q/2}$  の形でホールが注入されることになる。(ただし、 $q$  はC層中のCu-O鎖の形や秩序度に依存し、単純に  $q=2y$  と考えることはできない。)

#### 4. ブロック層の再構成

次に、各ブロック層を用いて高温超伝導候補物質を再構成することを考えよう。頂点酸素を供給するかしないかで、+、-の属性を設けたが、このため図4に示すように  $CuO_2$  面上下に位置するブロック層の組合せとしては (-, -)、(+, -)、(+, +) の3種類がある。各々、 $CuO_2$  面を含むCu-Oネットワークは、(a) 正方形型、(b) ピラミッド型、(c) 8面体型、である。今までの経験則によれば、(a) はN型、(b)、(c) はP型の挙動を示すことがわかっている。従って、この+、-の組み合わせで、N型((-, -))、P型((+, -)、(+, +)) が決まることになる。又、経験的には面方向の格子定数  $a(=b; \text{正方晶})$  としては、正方形型  $3.95 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、ピラミッド型  $3.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 、8面体型型  $3.80 \pm 0.02 \text{ \AA}$  と、Cu-Oネットワークに応じて大体決まっている。

まず、2ブロック構造 (X, Y) を考える。X, Y各々には、±または  $\alpha, \beta$  の符号・指標がついている。ここで、指標  $\alpha, \beta$  とは、そのブロック層が上下の  $CuO_2$  面を「位相」を揃えて  $c$  軸方向にCu-Cuの対応で配置させる場合 ( $\alpha$ ) と上下の  $CuO_2$  面を  $a/2+b/2$  ( $a, b$  は  $CuO_2$  面での単位胞ベクトル) だけずらす場合 ( $\beta$ ) を区別するために用いる。例えば、ブロック層C、は+型、L, G, B層は-型である。

例えば、図3 (a) の2212相は、(B + $\beta$ , □ - $\alpha$ ) であるからピラミッド型であり、 $CuO_2$  面2枚を含む繰返し単位の厚さの2倍が  $c$  軸になっている。このように、ブロック層の

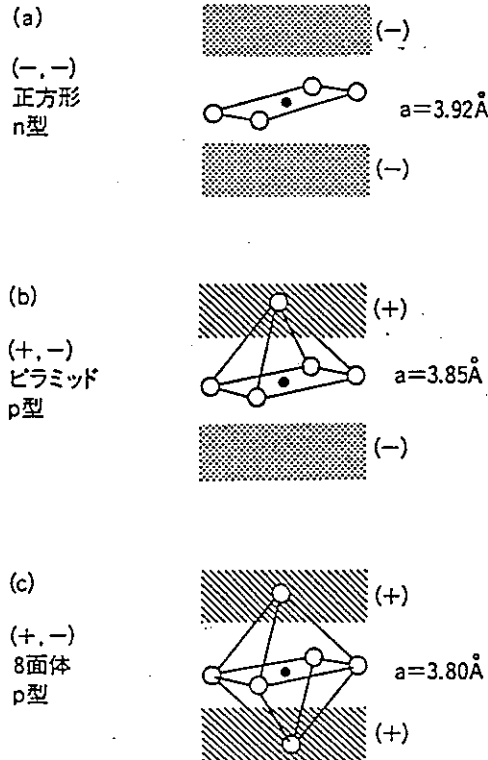
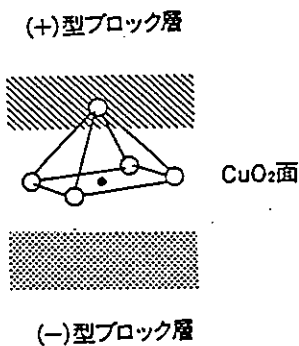


図4 +型, -型ブロック層の組みあわせによる3種のCu-Oネットワークの形成



	(-)型	[3.2Å] □ = Ca □ Y □ (-)	[6.0Å] G = (LnO) <sub>2</sub> (-) (Ln = Pr - Gd)
(+)型	[6.5Å] L = (LaO) <sub>2</sub> , (SrO) <sub>2</sub> (+)	(1990) La <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	T* (1989) (La, Sr)LnCuO <sub>4</sub>
	[8.1Å] C = CuO(BaO) <sub>2</sub> (+)	(1987) YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	(1989) (Ln, Ce) <sub>2</sub> (Ln, Ba) <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
	[12.0Å] B = (BiO) <sub>2</sub> (SrO) <sub>2</sub> (TlO) <sub>2</sub> (BaO) <sub>2</sub> (+)	(1988) Bi-2212 Tl-2212	(1989) Bi-2222 Tl-2222

[ ]内はブロック層の厚さ(CuO<sub>2</sub>面1枚分を含む)。設計物質のC軸方向の繰り返し周期は、二つの層厚の和になっている。( )内は超電導性が発見された年。

図5 ピラミッド型CuO<sub>2</sub>面をもつ2ブロック構造の設計

組合せを指定すれば、その基本構造、格子定数、P型、N型の判定、キャリア導入法（ブロック層の特徴に応じたドーピングの方法）が即座に明かとなるはずである。

具体例を示そう。まず2ブロック構造で、ピラミッド型のCuO<sub>2</sub>面をもったP型の超伝導体（候補物質）を設計しよう。これには、（+、-）のブロック層の組合せでよく、例えば、いままでにのべたブロック層だけを用いて行列を作ってみよう。（図5）。+層としてはL（β）、C（α）、B（β）、一層としては、□（α）、G（β）をとる。これだけの組合せでも、6種類の構造が考えられるが、1989年11月までにこれらのすべては、合成が成功している。特に以下に述べる（L、G）および（B、G）の2ブロック構造は、ここに述べた設計指針に基づいて初めて合成されたものであることを強調しておこう。

まず、一層として□をとり、その+層との組合せを見てみよう。図3においてのべたように、（C、□）はYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+y</sub>、（B、□）はBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+y</sub>またはTl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+y</sub>に対応し、各々1987年と88年の初頭に見いだされた90K級の超伝導体である。

あと一つの（L、□）構造は、例えばLa<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>（またはLa<sub>2</sub>SrCu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の組織を持ち、2つのピラミッド型CuO<sub>2</sub>面が向かい合った構造である。

一方、一層としてブロック層G（蛍石型構造）をとった場合の3種類の構造はすべて25-45KのT<sub>c</sub>を示し、この1年以内に発見されたものである。図6に、これら（L、G）、（C、G）、（B、G）の構造を示した。（L、G）の2ブロック構造（図6(a)はいわゆるT\*相と呼ばれる構造で、LaLnCuO<sub>4</sub>（Ln=Sm、Eu、Gd、Tbなど）の組成を有する。

実際に構造を安定化するにはL層の電荷を減らし、G層の電荷を増やせばよい。例えば（La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>）（Gd<sub>1-y</sub>Ce<sub>y</sub>）CuO<sub>4</sub>と言う具合である。しかし、これは（+、-）の組合せでピラミッド型CuO<sub>2</sub>面をもち、P型であるから、ホール・ドーピングになっていなければならない。x > yであることが必要である。このT\*相構造は最初に秋光（青山学院大学）や室町（無機材研）によって、（Nd、Sr）（Nd、Ce）CuO<sub>4</sub>で見いだされた。この場合は、Laの代わりにNdが使われている。しかしLaを用いれば、Ceなしでも多くのT\*相構造を合成することができる。

さて、図6(b)に示した（C、G）構造は最近、沢、秋光ら（青山学院大学）によって見いだされた構造で、（Eu、Ce）<sub>2</sub>（Eu、Ba）<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+y</sub>の組成を持つ。この場合にも、Eu（またはNd）はC層、G層の両方に入っているが、T\*相の場合と同じく、C層中のEu（Nd）をLaに変え、G層中のEu（Nd）をイオン半径の小さい希土類イオンに変えることができると予想され、実際に多くの置換体が報告されている。ただし、この場合のC層は、La（またはNd、Eu）とBaの固溶系となっているために、C層中のCuO<sub>y</sub>鎖は無秩序化した状態になっている。y=1の状態まで十分に酸素含量を上げた試料では40K程度のT<sub>c</sub>を示すことが知られている。

## 5. 2 2 2 2 相の合成

図6(c)には、図4に示した方法によって設計・合成された新しいBi系およびTl系銅酸化物である。（B、G）構造を示した。この構造は、最近東大・筑波大・IBM（Almaden）の共同研究チームによって見いだされ、その詳しい物性が調べられている。新構造は、

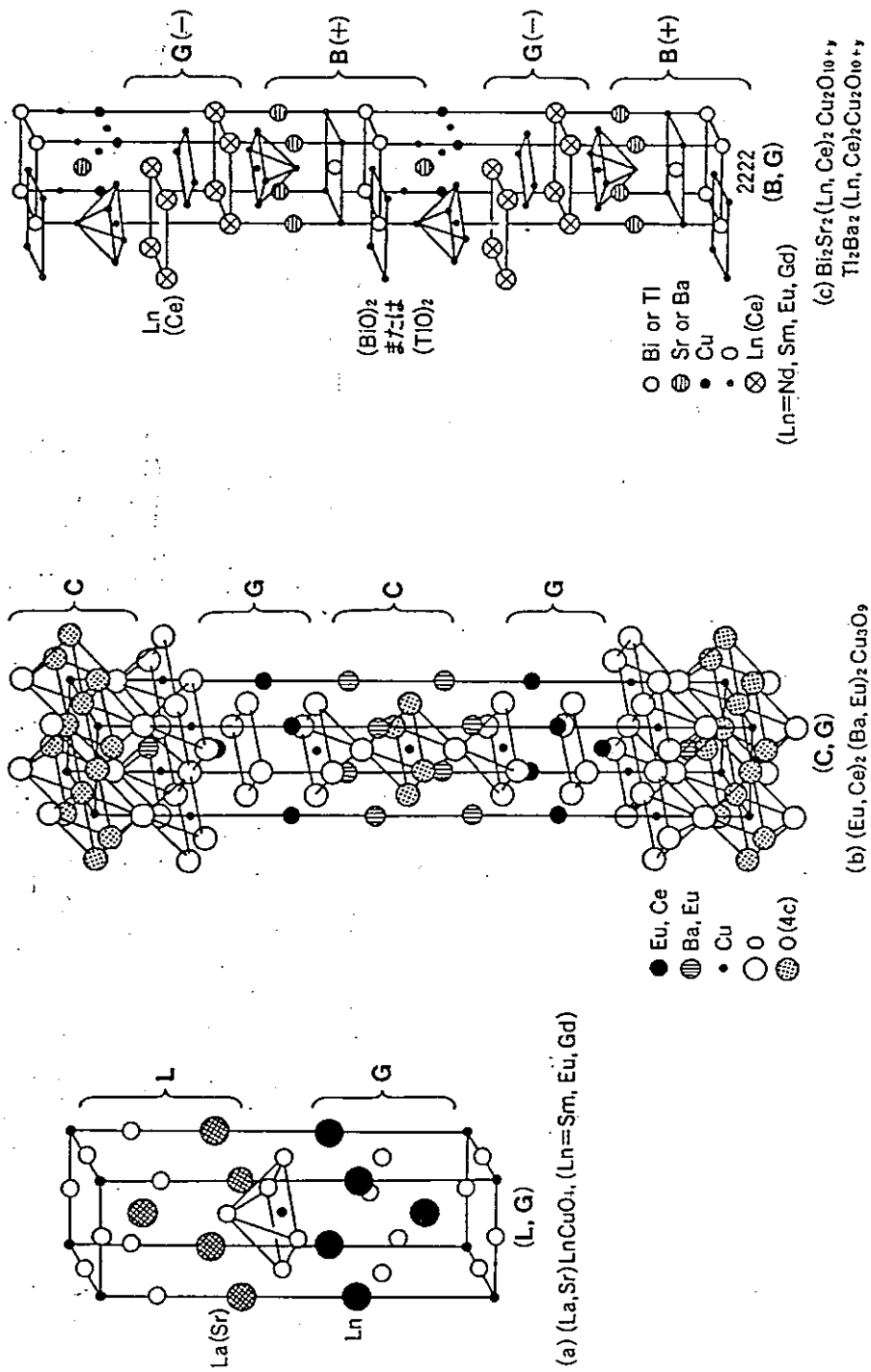


図6 (a)T\*相, (b)Eu-Ba-Ce-Cu-O相, (c)2222相の構造

(BiO)<sub>2</sub>、または(TlO)<sub>2</sub>の間に、2枚のピラミッド型CuO<sub>2</sub>面を有している。一般に組成はBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>(Ln<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>18+y</sub>あるいはTl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>(Ln<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>18+y</sub>(Lnは希土類元素)と表される(以後2222相と呼ぶ)。特に、Bi-2222相はLn=Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Ho, Tm, Ybの11種もの元素置換が可能である。

Bi系ではy=0.24程度で、G層を安定化させるためにx=0.03-0.25のCe置換が必要だが、ピラミッド型CuO<sub>2</sub>面をもつため、ホール伝導型(p型、y>x)であり、最高40K程度のT<sub>c</sub>を示す。構造上の新しい特徴として、(B, G)構造では、(β, β)の組合せとなりCuO<sub>2</sub>面の重なりはB, Gの層を通過するごとにはずれて、結局2ブロック層で元にもどる。従って、同じBi, Tl系の2212相(図3(a)や2223相図7(a)と異なり、c軸長は繰り返し単位の厚さに等しい。しかし、(BiO)<sub>2</sub>または(TlO)<sub>2</sub>層に挟まれた最近接の2枚のCuO<sub>2</sub>面は、型のG層を介しているために「位相」がずれていることが特徴的である。

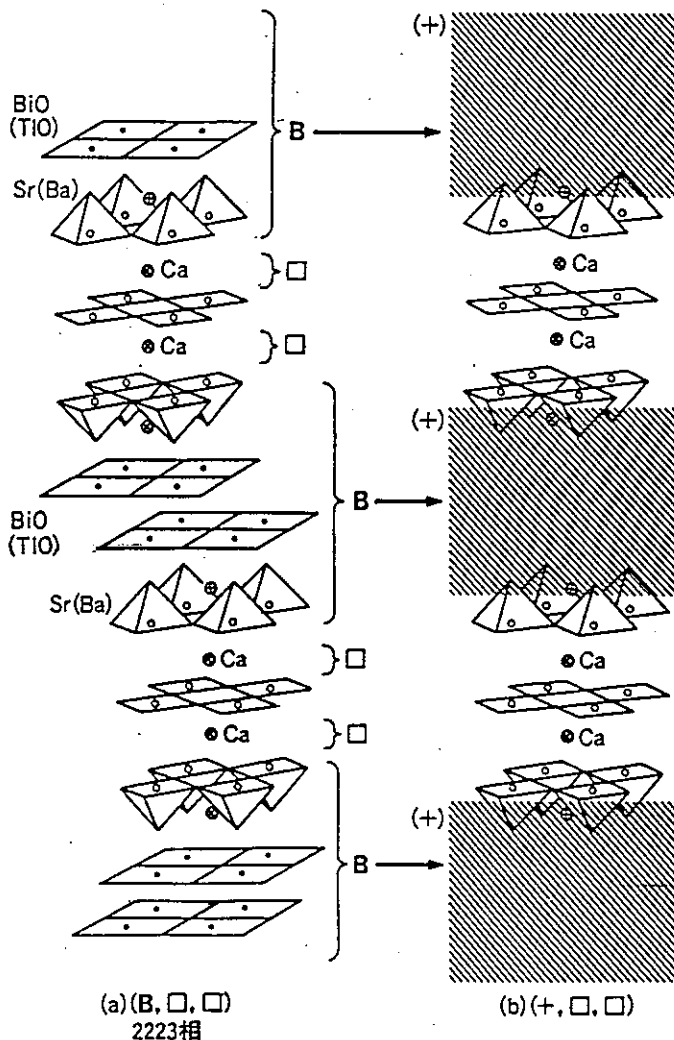


図7 高T<sub>c</sub>構造



## 6. 新しい構造の可能性

今までに述べてきた、ブロック層の概念を用いて、さらに新しい超伝導体を見いだすことができるだろうか。これには(1)3ブロック層以上の組合せを検討する、(2)新しいブロック層を開発し新しいブロック層の組合せを検討する、の二つの方針が考えられる。

(1)の3ブロック構造の例としては、BiまたはTlの2223相の構造(図7(a))が挙げられる。これはここでの記法に従えば3ブロック構造(B, □, □)である。理由が全く不明だが、この2枚のピラミッド型CuO<sub>2</sub>面とその間に1枚の正方形型CuO<sub>2</sub>面を挟み込むネットワークが、高いT<sub>c</sub>(>120K)に不可欠のようであり、このようなネットワークは一般には、(+, □, □)(+は、+型ブロック層を指す)で実現される(図7(b))。+層(つまり[(BaO)(TlO)2(BaO)])以外にも数多くあるから、2223以外の他の構造・組成で同程度(120K級)のT<sub>c</sub>を持つ超伝導体が合成される可能性がある。

多ブロック層構造を構成する一つの方法は、文字どおり各ブロック層(CuO<sub>2</sub>面の付いた)を1層ずつ積み重ねていく方法である。このようなブロック層エピタキシー法が銅酸化物薄膜の分野でも近い将来確立されるかも知れない。その場合には、先に述べた高T<sub>c</sub>構造だけでなく、2種以上のCuO<sub>2</sub>面(P型またはN型またはその両方)を実現したり、CuO<sub>2</sub>面内の格子定数不整を徐々に解消するようなPN接合ができるかも知れない。

もう一つの新しい構造設計のかぎは、新しいブロック層の開発である。ブロック層は、すでに知られているだけでも図5に示した以外に数多くある。このうちで、今後汎用的なブロック層として使用できるものもあるはずである。また、何か新しい高温超伝導体の発見が、「偶然」なされた時、そこからここに述べたブロック層とその属性が引き出されれば、図5に示したような「行列」によって、たちどころに次々と新構造を設計・合成することが可能になるだろう。

# 急速凍結法による生物試料の電子顕微鏡観察

理学部物理学教室 光 岡 薫  
若 林 健 之  
(内線 4148)

## 1. はじめに

電子顕微鏡で試料を観察しようとするときには、その試料を真空中においてやらなければならない。そのため生物試料については、通常、化学的に固定してやることにより真空に入れても構造が変化しないようにしてやる必要がある。しかし、できるだけ生に近い状態で試料を観察したいという考えから、試料を急速に凍結することにより物理的に固定しようという試みが行われてきていた。この方法は、生に近い状態を観察できると考えられるだけでなく、ある程度の時間分解能を電子顕微鏡にもたせることができるからである。この方法の問題点は、凍結時の氷晶形成により微細構造が破壊されてしまうことにある。しかし、純水では $10^6\text{K/s}$ の急速な温度低下があれば、水はアモルファスな状態で凍り氷晶の形成は抑えられることがわかっていた。そこで、急速な温度低下を得るためにいろいろな方法が行われてきた。

ひとつの方法として、液体ヘリウムにより冷却した銅ブロックに試料を圧着することにより、急速な温度変化を実現させるものがある。これは、最初にHeuser (Heuser, J. E. *et al* 1975) らにより開発された方法である。この方法により、上に述べた条件を満たすような急速な凍結が可能となる。我々は、この方法により、収縮しつつあるウサギの骨格筋を急速凍結し観察しているので、ここで、その方法論と結果について簡単に紹介したいと思う。

## 2. 方法

### 2. 1. 急速凍結法

次ページの図1が急速凍結に用いている装置である。中央の銅ブロックに試料を圧着させることにより、急速凍結する。その際に、銅ブロックの表面が鏡面状であることが重要で、霧の落下などの汚染は防がないといけない。試料は図の右のようなプランジャーの先端におかれ、これを手で銅ブロック表面に圧着している。試料としては、ウサギの腸腰筋をサボニン

処理して可溶性タンパク質を溶出したものを、約2 mmくらいに裂いて用いている。また、プランジャー先端にある装置は、筋肉が収縮しているときの張力を測定するための張力計である。これにより、最大の張力がでたときに急速凍結を行うことができる。急速凍結により氷晶破壊がなく凍結できたようにみえる範囲は、圧着面から約10 μm程度である。凍結した試料は液体窒素中に保存できる。凍結までの時間は約数ミリ秒である。

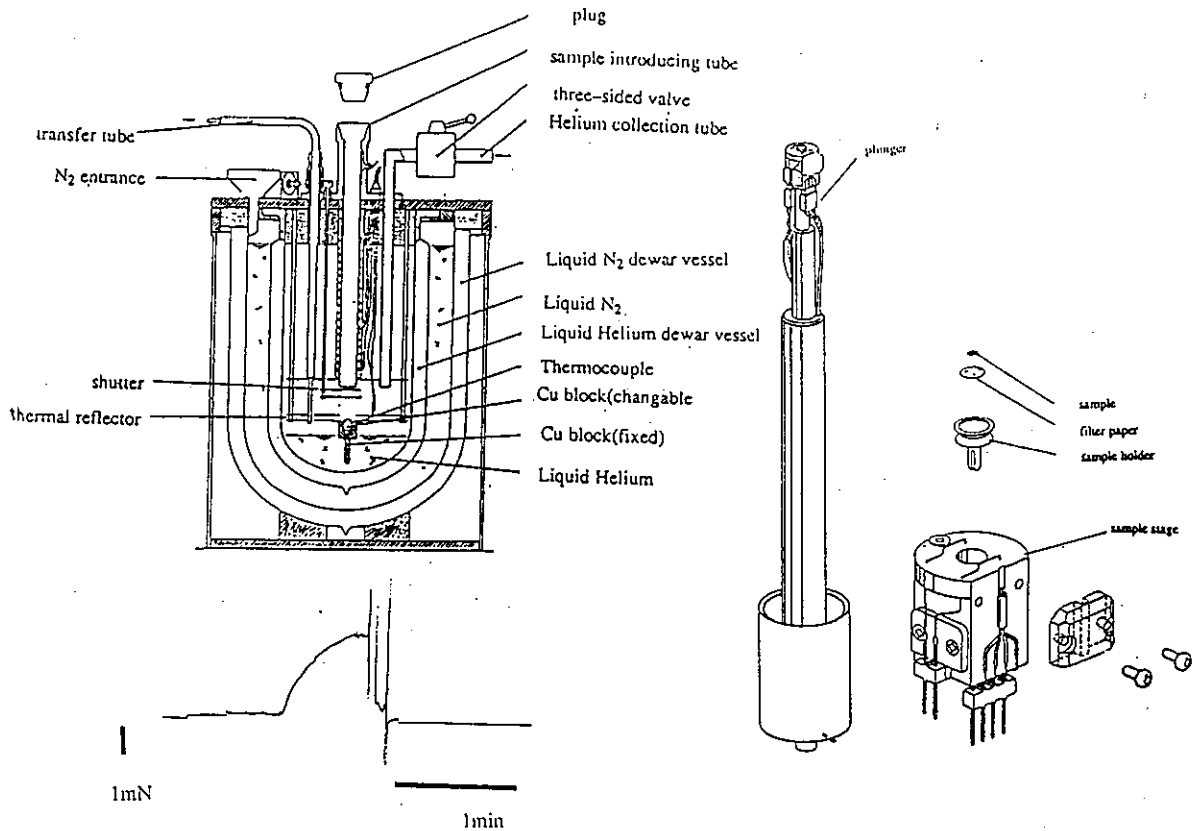


図1 急速凍結装置 (RF-10A, エイコー・エンジニアリング)

左が装置の断面図で、右が試料を先端につけて銅表面に圧着するためのプランジャーである。左下は張力のモニターの図である (Akiba, T. 1984)

## 2. 2. 凍結置換法

凍結した試料から、透過電子顕微鏡 (TEM) による観察に適した電子を通すような薄い試料を作らなくてはならない。そのために、我々は凍結置換法を用いている。これは、凍結した試料を摂氏-80度前後に冷やしたアセトン中で水分 (氷) とアセトンを置換し、同時にアセトンに溶かした化学固定剤で固定して常温に戻せる状態にするのである。化学固定剤としては四酸化オスミウムを用いている。このようにして常温に戻した試料を2

%酢酸ウラニルにつけることにより、ブロック染色を行い電子顕微鏡でのコントラストをあげるようにする。

次に試料をエポキシ樹脂（Epon812など）につけて、エポキシ樹脂を恒温器で重合させることにより硬化させる。これをダイヤモンドナイフで薄切りすることにより、TEM観察に適した超薄切片を作るわけである。その切片の厚さは約40nmである。このようにしてできた切片を1.5%酢酸ウラニルと鉛染色液で二重染色して観察用の試料とする。できた試料は透過型電子顕微鏡（日本電子、JEM-2000EX）で加速電圧を100kVとして観察した。

### 3. 結果

#### 3. 1. 筋肉について

まず結果を述べる前に、専門以外の方のために下図に骨格筋の構造を示す。図の太いフィラメントからの突起（クロスブリッジ）と細いフィラメントが相互作用することにより、両者の間に滑り力が生じて筋肉が収縮する。そこで、この滑り力を出しているところ（クロスブリッジ）の構造変化を調べる目的で急速凍結した試料を電顕により観察した。

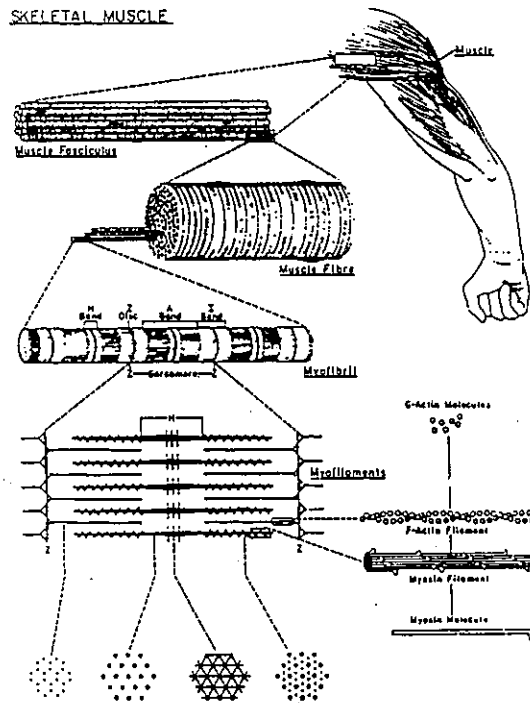


図2 骨格筋の構造

(C.R. Bagshaw "Muscle Contraction" (1982) Chapman and Hall Ltdより)

### 3. 2. 骨格筋の収縮中の像

次ページにこのようにして得られた等尺性収縮中の骨格筋の電頭像を示す。図(a)が筋繊維を輪切りにしたものを上から見たもので、図(b)が、その拡大図である。輪切りにした部分はA帯といわれる部分である(図2参照)。太い繊維と細い繊維が、ある程度規則正しく並んでいるのが分かると思う。非常に濃く写っている黒い球形のものは金コロイドで、位置のマーカーとして使っているものである。また、図(a)、(b)中に矢印で示してあるのが上に述べたクロスブリッジ、つまり、太い繊維から突起上のものがでて細い繊維と結合していると思われる像である。このように、かなりの数のクロスブリッジを観察する事ができた。この切片の厚さは、約40 nmである。

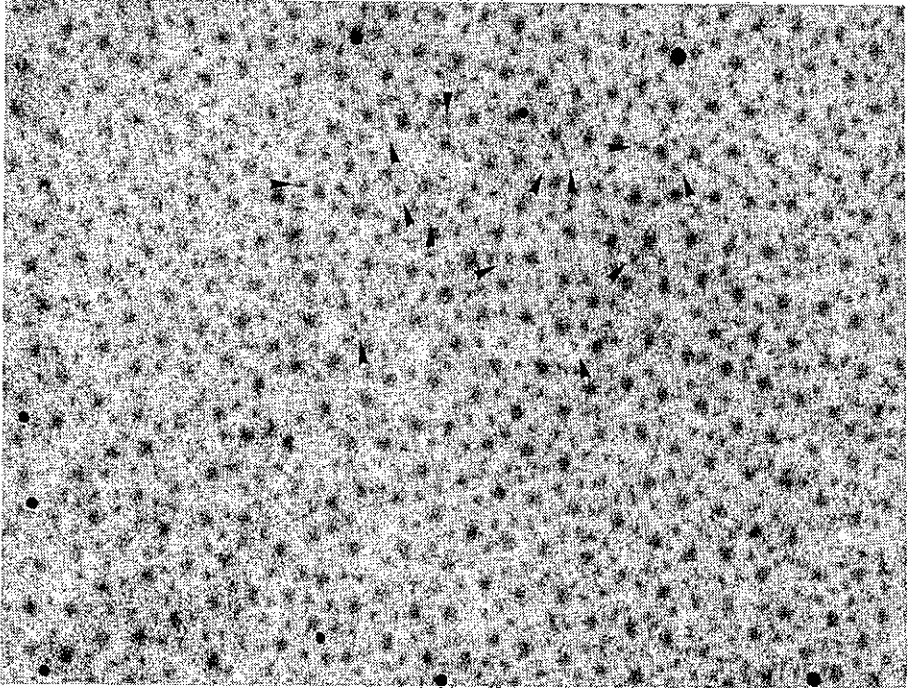
図(a)から分かることは、必ずしも各繊維によってできる六方格子が完全ではないということである。特に、細い繊維の位置が六方格子の格子点からかなりずれていることが分かる。しかし、一方クロスブリッジを形成していると思われる繊維は格子点に近い位置にあることが分かる。これは、その位置にある細い繊維とミオシンが相互作用しやすいのか、クロスブリッジを形成した細い繊維が張力発生過程でその位置にもってこられるためであるかのどちらかであると思われる。どちらかは、この像からだけでは決めることはできないが、ATPをなくしてクロスブリッジをむりやり作ったとき(rigor状態)には細い繊維が六方格子上によく並ぶことや、クロスブリッジがないとき(弛緩状態)には、細い繊維の位置は張力発生時よりは乱れは少ないが、上のrigor状態よりは乱れが大きいことなどより、後者の可能性が強いと考えている。

次にクロスブリッジの形状について見てみよう。図(b)より、いろいろな形のクロスブリッジが観察できることがわかる。しかし、これは収縮中のいろいろな状態に対応しているのか、それとも、ミオシンの細い繊維への結合の仕方は同じだが、ミオシンと細い繊維との位置関係でそのように見えるのかは、この像から判断できない。この点については、三次元再構成を行うことにより、ミオシンと細い繊維との結合の仕方についてのより詳細な情報を得ることにより解明して行きたいと思っている。

### 4. まとめ

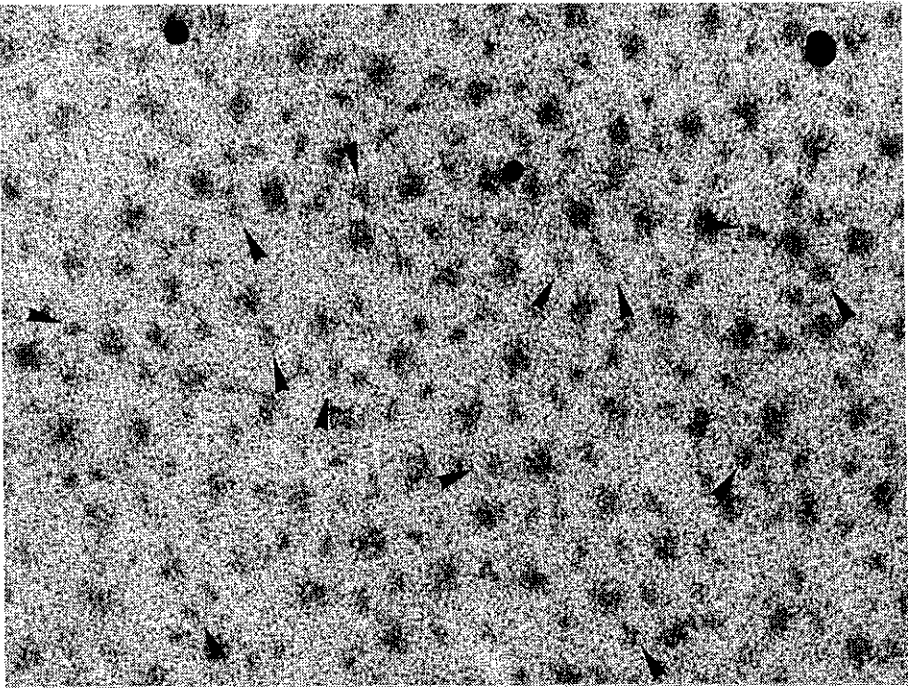
このように、急速凍結法により運動中のタンパク質の形状を数ミリ秒の時間オーダーで止めて観察することができた。これからは、この方法と、三次元再構成などの電頭像の解析法をを組み合わせることにより、より運

(a)



200nm

(b)



200nm

図3 等尺性収縮中の骨格筋の電子顕微鏡像

(a), (b)は同じ像の倍率が違うものである。縮尺はスケールバーを参照  
矢印はクロスブリッジを表す。黒い丸い像は金コロイドである。

動の本質に迫る知見を得て行きたいと思う。

## 5. 参考文献

- Akiba T. : 修士論文(東京大学理学系大学院物理学専攻), (1985), 急速凍結レプリカ法による筋収縮過程の観察
- Heuser, J.E., Reese, T.S. and Evans, L.M. : J. Cell Biol., 75, 208a, (1977)
- Hirokawa, N. : 細胞, 16, 518, (1984), 急速凍結法およびディープエッチ法
- Hirose, K. and Wakabayashi, T. : J. Mol. Biol., 204, 797, (1988)  
Thin Filaments of Rabbit Skeletal Muscle are in helical Register
- Mitsuoka, K. : 修士論文(東京大学理学系大学院物理学専攻), (1991),  
The Structure of Cross-bridges in Contracting Skeletal Muscle
- Tsukita, S. and Yano, M. : Nature, 317, 182, (1985), Actomyosin structure in contracting muscle detected by rapid freezing
- Usukura, J., Akahori, H., Takahashi, H. and Yamada, E. : J. Electron Microsc., 32, 180, (1983), An Improved Device for Rapid Freezing Using Liquid Helium
- Usukura, J. and Akahori, H. : 細胞, 15, 526, (1983), 極低温急速凍結装置の開発と応用

# Restricted Geometry 中の $^4\text{He}$ 超流動

教養学部物理学教室 和田 信 雄

(内線 93-405)

## はじめに

数年前のブーム以来、低温分野以外の人々にもすっかりなじみになった超伝導は、酸化物で $T_c$ が高くなるなぞはいまだ解けないが、いずれにしても2つの電子がクーパー対を作ってボース凝縮した状態である。このボース凝縮は極低温実験で日ごろ使っている液体 $^4\text{He}$ でも現われる。液体 $^4\text{He}$ を魔法ビンに入れて減圧すると、 $T_c=2.178\text{K}$ で超流動状態に転移する。しかしグラファイトやマイラーシートの平らな固体表面上の薄膜液体や多孔質ガラスなどの細孔中の $^4\text{He}$ 超流動転移はバルクのそれとは全く異なる様相を示すことが明らかになってきている。本文ではこのような制限された面あるいは空間(Restricted Geometry)の中にある $^4\text{He}$ 超流動転移について明らかになってきたことを説明する。

## 低次元の相転移

超流動や超伝導とともに秩序変数が、平面波で波数ベクトルを $k=0$ とおいた場合と同じ、 $\psi=|\psi|\exp(i\theta)$ で表わされる。3次元バルク $^4\text{He}$ 超流動転移の場合、 $T_c$ 以下で超流動成分 $\rho_s=|\psi|^2$ が観測される。そして $\rho_s \neq 0$ になったとき位相成分 $\theta$ は空間的に一様にそろおう。もう少しミクロに相転移をながめるために、 $r$ の距離離れた秩序変数 $\psi(0)$ と $\psi(r)$ の相関関数 $g(r)=\langle \psi(r)\psi^*(0) \rangle$ を考えてみる。 $T < T_c$ では $r \rightarrow \infty$ で $g(r) \rightarrow \rho_s$ となる。 $T > T_c$ では $g(r) \rightarrow 0$  ( $r \rightarrow \infty$ )だが、有限距離 $r$ についてみると $g(r) \sim \exp(-r/\xi)$ となる。相関は指数関数的に小さくなっているが、相関距離 $\xi$ 程度より小さい領域では短距離秩序があるといえる。高温から温度を下げていくと $\xi$ は次第に延びていき、 $T_c$ で無限大になる。

一方、平らな固体表面上においては2次元の液体 $^4\text{He}$ 薄膜が作られる。また適当な孔径のまっすぐに延びたトンネルでは一次元的な液体 $^4\text{He}$ を作ることができる。これらは絶対ゼロ度では、 $|\psi|$ と $\theta$ が空間的に一定値の基底状態をとる。 $\psi(r)=|\psi|\cos\theta + i|\psi|\sin\theta = S_x - iS_y$ とおけば、この状態はスピンの大きさ $S=|\psi|$ で $XY$ 面内で $X$ 軸から $-\theta$ の角度に向きのそろった $XY$ 強磁性体の基底状態に対応させられる。温度をほんの少し上げると、基底状態のすぐ近くにある長波長のスピン波状態が熱励起される。この熱的ゆらぎがあっても、3次元の場合は相関関数は $r \rightarrow \infty$ で有限の値を持ち、長距離秩序は壊されない。しかし1次元や2次元ではそれぞれ



$$g(r) \sim \exp(-r/\xi)$$

$$g(r) \sim r^{-\eta} \quad (\eta \propto kT)$$

となる。1次元の場合、相関関数は指数関数的になり、 $\xi$ も $T=0K$ まで有限なので、 $T=0K$ まで常磁性(常流動)のままである。一方2次元では $r \rightarrow \infty$ でゼロになるが、べき的でゆるやかに小さくなっている。これは完全な長距離秩序ではないが、あとで述べる振れ振り子によって超流動は観測されるし、XY強磁性体では磁化率は $\infty$ と計算されるので、準長距離秩序状態とよばれている。温度が高くなってもスピンの熱ゆらぎは準長距離秩序をこわさないが、いずれある温度をこえると相関関数は指数関数的になって常流動状態になるであろう。ここで主役を演じるのが超流動の渦と考えられており、Kosterlitz-Thouless転移と呼ばれている。

### 平らな平面でのKosterlitz-Thouless転移<sup>1,2)</sup>

$\psi = |\psi_0| \exp(i\theta)$ であらわされる超流動状態での流れ $v_s$ はポテンシャルである位相 $\theta$ を使って $v_s = (\hbar/2\pi m) \nabla \theta$ と表わされる。1つの超流動渦は超流動の壊れている直径 $a_0$ の芯の周りに流れをつくっている。 $v_s$ について芯の周りの循環 $I = \oint dr \cdot v_s$ を取った場合、 $I$ は $\hbar/m$ の整数倍をとらなければならないから、離散的になる。この渦による流れの運動エネルギー $U$ は半径 $L$ の円の中では、

$$U = \sigma_s^0 / 4\pi (\hbar n / 2\pi m)^2 \ln(L/a_0) \quad (1)$$

と表わされる。ここで $\sigma_s^0$ は超流動面密度である。熱的に励起される渦はエネルギーの低い $n = \pm 1$ の渦のみとみなせる。また $L$ を大きくすると $U$ が対数的に大きくなるのは1個の渦による超流動流あるいは $\theta$ の乱れが遠くまでおよぶことを意味している。つぎに $+1$ と $-1$ の渦が $r$ の距離はなれた場合を考えてみる。このとき

$$U = -(\sigma_s^0 / 2\pi) (\hbar/m) (-\hbar/m) \ln r/a_0 \quad (2)$$

となる。図1はこの渦対から十分離れたところで $\theta = \pi/2$ とおいたときの位相の向き(矢印)と流れ(破線)の概略図を示している。 $\theta$ の乱れは渦間程度の範囲内となって、 $U$ は $r$ の関数となり、系のサイズ $L$ にはよらなくなる。またエネルギー的に見れば、渦は対の状態のほうが安定であるのがわかる。

基盤を回転してマクロな流れを作らなければ、 $+1$ と $-1$ の渦は同数ある。このとき、低温では $+1$ と $-1$ の渦が対を作っている。 $\theta$ の距離相関を考えると、渦対の状態では、対から離れたところで

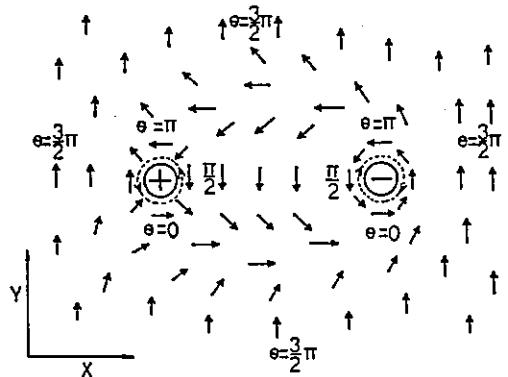


図1

の位相の乱れはないので、準長距離秩序は保たれる。しかしある温度( $T_{KT}$ とかく)以上に温度が上がると、対が解離して熱的に運動する自由渦ができ、 $\theta$ は無茶苦茶に乱されて常流動状態になってしまうだろう。 $\psi = |\psi_0| \exp(i\theta)$ のうちの振幅 $|\psi_0|$ は $T_{KT}$ 前後で変化はなく、比熱では $T_{KT}$ でピークは現われない。3次元の転移では温度を下げていくと振幅が0から有限になるのが転移温度であるのと大きな違いである。

渦が解離する温度 $T_{KT}$ をおおざっぱに見積もってみる。渦間距離 $r$ が小さく $r \sim a_0$ とすると、(2)式のエネルギーは $\sim 0$ 。そして自由渦ができると1個当りエネルギー $U_1$ は(1)式の大きさになる。渦の密度 $n_0$ が希薄であるとき、 $dS$ の面積に自由渦ができる確率 $p_1 dS$ は、 $p_1 dS = n_0 \exp(-U_1/kT) dS$ となり、 $L^2$ の範囲内に自由渦の現われる確率は $p_1 L^2 \propto L^2 - \{(\sigma_s^0/4\pi)(h/m)^2/kT\}$ 。従って $L$ のべきが負になる $T < (\pi/2)(h/2\pi m)^2 \sigma_s^0/k (=T_{KT})$ では $p_1 L^2 \rightarrow 0 (L \rightarrow \infty)$ となって自由渦はなく準長距離秩序状態であり、 $\sigma_s^0$ の大きさの超流動成分が観測される。 $T_{KT}$ より高温では自由渦ができて常流動になり、急に超流動は観測されなくなる。この見積もりでは対の大きさが $r \sim a_0$ としたが、実際には温度を上げていくと大きな $r$ の対があらわれ、対のエネルギーは他の対によるスクリーニングの影響が考えられる。この場合の渦解離の問題は直径 $a_0$ で $\pm \rho$ の電荷の2次元古典クーロンガスの問題と対応する。誘電率が $\epsilon(r)$ で、 $r$ 離れた $\pm \rho$ の電気双極子の電場エネルギーは

$$U = (1/\epsilon(r))(1/2\pi)\rho^2 \ln r/a_0 \quad (3)$$

であり、渦対のエネルギー(2)とは $\sigma_s = 1/\epsilon$ 、 $|\rho| = h/m$ とおけば一致する。ここで $d\epsilon(r)/dr$ は $r$ の大きさの対あるいは双極子の密度に比例している。自由渦ができることは $r \rightarrow \infty$ で $\epsilon \rightarrow \infty$ となることに相当する。振れ振り子で観測される超流動成分 $\sigma_s^{obs}$ は、十分に小さな測定振動数で、 $1/\epsilon(r \rightarrow \infty)$ に等しい。 $r$ の大きな対によるスクリーニング効果のため、計算された $\sigma_s^{obs}$ は図2に破線で示すように、 $T_{KT}$ より低温でも $\sigma_s^0$ より小さくなる。しかし $T = T_{KT}$ での $\sigma_s^{obs}$ は $kT_{KT}/\sigma_s^{obs} = (\pi/2)(h/2\pi m)^2$ の関係を持つ有限の値にジャンプしていることは、おおざっぱな見積もり結果と変わらない。相関関数は理論計算によると、 $T < T_{KT}$ で

$$g(r) \propto r^{-\eta} \quad (4)$$

ここで

$$\eta = (2\pi kT/\sigma_s^{obs})(m/h)^2 \quad (5)$$

一方、 $T > T_{KT}$ の高温では

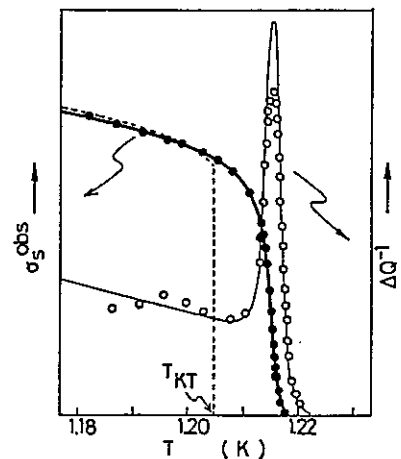


図2

$$g(r) \propto \exp(-r/\xi) \quad (6)$$

となり指数関数的に減少し、相関距離は

$$\xi \sim a_0 \exp\{(2\pi/b)(T/T_{KT}-1)^{-1/2}\} \quad (7)$$

となっている。

超流動を検出する方法としてはおそらく振れ振り子が最も有効と思われる。BishopとReppyの実験<sup>3)</sup>では、ロール状に巻いたマイラーシートを円筒容器にいれ、軸方向に振ればねを付けてもう一端を台に固定している。円筒の円周に沿った振れ振動の共振振動数は $(k/I)^{1/2}/2\pi$ 、ここで $k$ はばね常数、 $I$ は容器の慣性モーメントである。マイラーシート上に吸着した $^4\text{He}$ は1.5層程度は固体であるが、その上に液体 $^4\text{He}$ 薄膜ができる。液体が常流動のときは基盤に引きずられていっしょに振動するが、超流動転移すると超流動成分 $\sigma_s^{ob}$ は振動についていかないので、慣性モーメントは小さくなる。このため振動数は大きくなりそのずれが $\sigma_s^{ob}$ に比例する。また振り子の $Q$ 値は $10^6$ 程度と大きく、 $Q$ 値変化から渦解離の動的な振舞も観測できる。

振れ振り子では $10^2$ - $10^4$ Hzの振動数で測定するので、図2の破線で示した $\omega \rightarrow 0$ の極限で観測されるべき $\sigma_s^{ob}$ とは異なってくる。2次元クーロンガスでいえば誘電率が $\omega$ に依存していることに相当する。超流動成分は基盤から見れば振動する流れを作っているが、この中で $r$ の大きさの渦対がマグナス力に従って向きを変えるのに必要な緩和時間は $\tau_r \sim r^2/14D$ と見積もられている。ここで $D$ は渦の拡散係数である。 $d\varepsilon(r)/dr$ は $r$ の大きさの対の密度に比例するので、 $\tau_r$ を考慮すれば

$$d\varepsilon(r)/dr \times (1-i\omega\tau_r)^{-1} \quad (8)$$

と書かれる。この値は $\omega \ll 1/\tau_r$ では $d\varepsilon(r)/dr$ で、 $\omega \gg 1/\tau_r$ ではゼロである。したがって $r \rightarrow \infty$ で $\omega$ での誘電率 $\varepsilon(\omega)$ は

$$\varepsilon(\omega) \sim \varepsilon(r \sim (14D/\omega)^{1/2}) \quad (9)$$

つまり、観測される超流動成分 $\sigma_s^{ob}(\omega) = 1/\varepsilon(\omega)$ は $(14D/\omega)^{1/2}$ 程度に成長した超流動を観測する。ところで $T > T_{KT}$ でも(7)式で与えられる相関距離をもつから、 $\xi \sim (14D/\omega)^{1/2}$ となる $T_{KT}$ より高い温度から超流動成分が観測される。図2の実線は実験データに合わせた理論曲線であり、 $T_{KT}$ から0.16度高温から超流動が見えている。またこのあたりで振り子の $Q^{-1}$ 値の吸収ピークが観測されるが、これは(8)式で $\omega\tau_r \sim 1$ となる $r \sim (14D/\omega)^{1/2}$ の大きさの対の密度が最大となるための吸収である。

このように平らな基盤上の液体 $^4\text{He}$ 薄膜はKosterlitz-Thouless転移を示す典型例である。銅酸化物の高温超伝導体も大変2次元性の強い電気伝導体であり、また薄膜の状態で実用化されるだろうから、2次元的な揺らぎについても研究されている。

### 多孔媒質中<sup>4</sup>He薄膜

これまでに述べた平らな固体基盤上の<sup>4</sup>He薄膜に対して、50-10<sup>4</sup> Åの細孔が3次的につながつた多孔質ガラスの孔壁に吸着した<sup>4</sup>He薄膜の超流動転移はいったいどうなるのであろうか？多孔媒質中では孔径より小さなスケールでは平

らな基盤と同じとみなせるが、孔径より大きなスケールでは薄膜は複雑につながつている。図3は孔の平均直径dが50Åと260Åの多孔質ガラスに吸着した<sup>4</sup>He薄膜の超流動成分の測定結果である<sup>4)</sup>。σ<sub>s</sub><sup>0</sup>に相当する膜厚を全く同じにしているにもかかわらず、孔径の小さい方が高い超流動オンセット温度(矢印)を示している。

HinoguchiとNagaoka<sup>5)</sup>は多孔媒質中の渦の状態について次のように考察した。渦対のエネルギーを考えると、r ≲ πd/2では平らな場合と同じ(2)式であたえられ、ln rで大きくなる。渦対の大きさがπd/2を超えた場合、例えば渦対は図4の様な超流動流をつくる。トンネルの壁にできたn=±1の渦芯はv<sub>s</sub>の循環Γが最小のh/mである。したがってそこから伸びる超流動流はどちらか一方にしかできず、図で+1の渦は下方にできている。v<sub>s</sub>のトンネルの円周にそった循環Γはh/mである。細孔に分枝がある場合も、同じ理由でどれか1つの方向のみ超流動流がつながる。この様にして、渦流の通る経路は何通りあっても、最小の渦の強さの対は1つの経路しか取れない。経路の長さrのトンネルには円周方向にh/m2πaの速度でσ<sub>s</sub><sup>0</sup>がながれているから、この渦対のエネルギーは

$$U = (\sigma_s^0/4\pi)(h/m)^2 r/a \quad (10)$$

となる。したがって渦対のエネルギーのr依存は、図5に示すように、r ≳ πd/2ではrに比例して大きくなる。つまり、r < πd/2では平らな場合と同じく1/rに比例す

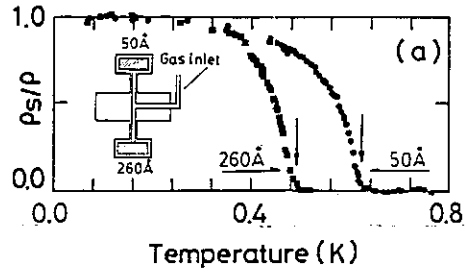


図3

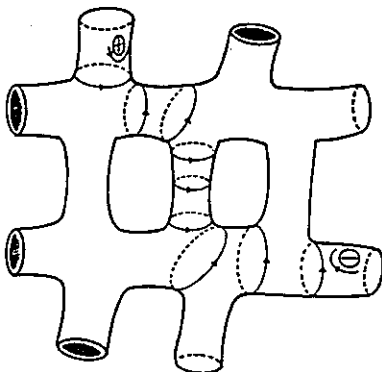


図4

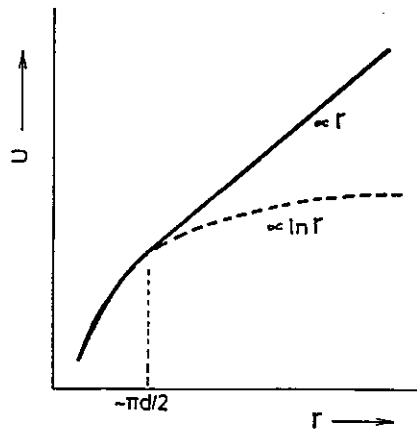


図5

る力で引きあうが、 $r > \pi d/2$ では  $r$ が大きくなっても一定の強い力でひきあって、渦を対の状態に閉じ込めようとする。多孔媒質中<sup>4</sup>He薄膜では、低温から温度を上げていくと、 $T_{KT}$ を超えても渦の解離はすぐには起きない。平らな場合では  $r$ の大きな対が解離するが、多孔媒質中では強い渦閉じ込め力が働くからである。温度が更に上がって(7)式で与えられる

$\xi$ が $\pi d/2$ あたりになると、孔径より小さな対の解離が始まる。このとき対には平らな場合と同じ力しか働いていない。このように考えると、多孔媒質中では(7)式より

$$\xi \sim \pi d/2 \quad (11)$$

となる時が超流動オンセット温度  $T_c$  である。

Shirahama<sup>4)</sup>らは、孔径が50-10<sup>4</sup> Åの多孔質ガラスについて図3のように<sup>4</sup>He膜厚を全く同じにしてオンセット温度を測定した。(7)と(11)式より、

$$a_0 \exp\{(2\pi/b)(T_c/T_{KT}-1)^{-1/2}\} = \pi d/2 \quad (12)$$

とすると、 $(T_c/T_{KT}-1)^{-1/2}$  対  $\log d$ のプロットは直線になるはずだが、唯一の fitting parameterである  $T_{KT}$ を  $T_{KT}/T_c(2900 \text{ \AA})=0.975$ とおくと図6のようになる。 $d \leq 3000 \text{ \AA}$ では渦閉じ込めのため(12)式を満たす超流動オンセットがおきていると考えられる。 $d \geq 3000 \text{ \AA}$ では  $T_c$ は孔径に依存せず、渦閉じ込めの効果は小さくなっている。むしろ平らな場合と同じように $\omega$ 依存が現われている。

孔径が小さいときの  $T_c$ 以下の超流動状態については、準長距離秩序であるのか薄膜の3次元的なつながりによって長距離秩序が出現しているかは、いまだ実験的に明らかになっていないといえよう。揺れ振り子の他に比熱測定によって長距離秩序転移を見る努力も行なわれている。

ところで素粒子研究では、ハドロンはクォークより構成されているといわれている。中間子の場合、クォークと反クォークがつながって、ポテンシャルエネルギーは、丁度図5のように、ある距離以上で比例している。クォーク閉じ込めとの対応からも多孔質媒質中<sup>4</sup>Heの超流動転移は興味もたれている。

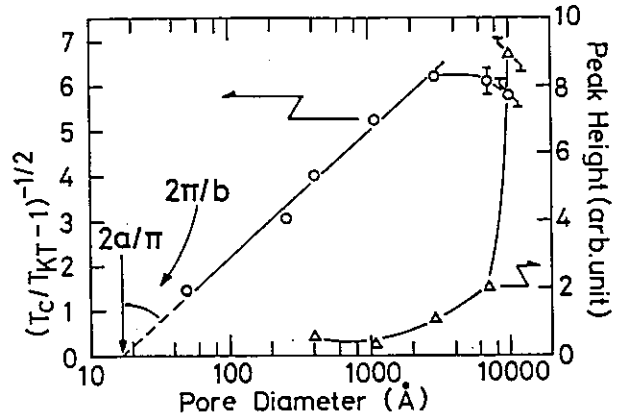


図6

## おわりに

平らな基盤のRestricted Geometryを使うことにより、我々は理想的な2次元系を作りだしてKosterlitz-Thouless転移を見ることができた。新たなRGとして、1次元的トンネルやケージ状の空間をもつ物質を探しだし、そこに $^3\text{He}$ や $^4\text{He}$ をいれば、それぞれ1次元やゼロ次元の液体ヘリウムを実現することが期待できる。そこで我々は10Å程度の孔径を持ついくつかのゼオライト中の $^3\text{He}$ および $^4\text{He}$ についてもその運動状態を研究している<sup>6)</sup>。

一方、孔径が50-3000Åの多孔質ガラス中の $^4\text{He}$ 薄膜では、孔径を小さくするほど超流動オンセット温度は上がるから、50Åよりも更に小さくしていくといった転移はどうなるか興味がわく。おそらく渦芯の大きさ程度に孔径を小さくしていくとなんらかの新たな機構で超流動が現われると思われる。またReppyは膜厚をどんどん薄くして自由に動ける $^4\text{He}$ 原子間距離を長くしていくと、原子間に強い相互作用のある液体の超流動から理想気体のボース凝縮になることを期待している<sup>7)</sup>。

このように、Restricted Geometry中のヘリウムの量子凝縮は、それぞれのGeometryの特徴を反映した、新たな側面をもつヘリウム系といえる。

## 参考文献

- 1) B.I. Halperin: in "Physics of Low-Dimensional Systems", ed. Y.Nagaoka and S.Hikami (Proceedings of the Kyoto Summer Institute, 1979).
- 2) 恒篠敏彦: 日本物理学会誌 35 (1980) 500.
- 3) D.J.Bishop and J.D.Reppy: Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 1727.
- 4) K.Shirahama, M.Kubota, S.Ogawa, N.Wada and T.Watanabe: Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1541.
- 5) T.Minoguchi and Y.Nagaoka: Prog. Theor. Phys. 80 (1988) 397.
- 6) 和田信雄, 渡辺昂: 固体物理 24 (1989) 75.
- 7) J.D.Reppy: Physica 126B (1984) 335.

# 放射線ボロメータの開発と二重ベータ崩壊及び 銀河暗黒物質の研究への応用

理学部物理学教室 菱 輪 眞

(内線 4133)

素粒子物理学上の重要問題である二重ベータ崩壊及び銀河の暗黒物質の研究への応用を目的として、放射線検出用ボロメータを開発しているので紹介する。この開発研究は物理学教室菱輪研究室と低温センター大塚助教授との共同研究である。

## 1 放射線ボロメータ

放射線ボロメータとは、吸収体に入射した（あるいは内部で発生した）放射線による吸収体の温度上昇を測ることによりその放射線が吸収体中で失ったエネルギーを知る検出装置である。通常ボロメータといえばマイクロ波や赤外線などの電磁波の放射エネルギーを直流的に測定するものを指すことが多い。しかしここに紹介するものは放射線を一個一個パルス的に計数するもので、シンチレーションカウンタやプロポーショナルカウンタなどの一類に属する。

低温では固体の比熱についてデバイの $T^3$ 乗法則がなりたち、温度を下げれば比熱がどんどん小さくなる。極低温で比熱が十分小さくなっている吸収体に温度センサーを熱的に接触させておいて放射線の吸収による温度変化を測るとというのが放射線ボロメータの原理である。この際、吸収体と熱浴の間に適当な大きさの熱的インピーダンスを挿入しておく。すると、比熱とインピーダンスの積で決まる減衰時定数を持った温度パルスとして一個一個の放射線が検出される。そのときのパルス波高は、放射線が吸収体に与えたエネルギーを吸収体の熱容量で割ったものとなる。放射線の持っていたエネルギーの全部が吸収されるのかあるいは一部しか吸収されないのかは、個々の放射線と吸収体との間に働く相互作用の性質により異なる。

当初X線検出のための比較的小型（1mg程度または以下）のボロメータの開発が世界各地で行われていた。日本でも理化学研究所宇宙放射線研究室や東京大学理学部附属中間子科学研究センターで開発の努力がなされていた。我々は後で述べる二重ベータ崩壊と銀河の暗黒物質の研究に使うための比較的大きな（10g以上の）吸収体を持つボロメータの開発を始めた。このためには比熱の十分小さくなる（ $T^3$ 乗法則のよく成り立

つ) 吸収体と高感度で小さな温度センサー、及び低ノイズの増幅器が必要となる。シリコンの単結晶を使うとして簡単に見積ってみると、希釈冷凍機で25mKに冷却した5ccのシリコンに放射線が5keVのエネルギーを与えたときの温度上昇は約0.02mKとなり、温度センサーと増幅器を選べば測定可能である。

放射線検出器としてのボロメータの特長は、まず、エネルギー分解能の良さである。先に例としてあげたシンチレーションカウンタやプロポーションカウンタなどでは吸収されたエネルギーの全てがシンチレーション光やイオン・電子対に変わるのでないために光子数やイオン・電子対数の統計的揺らぎによってエネルギー分解能が決まる。ボロメータの場合はこれに対して吸収されたエネルギーの全てが温度上昇に寄与するのでこのような制限はなく、吸収体、温度センサーや増幅器が発する雑音さえ小さくすればエネルギー分解能はいくらでも良くなる。(実際にはフォノンエネルギーの揺らぎやジョンソン雑音で下限が決まっている。)これは高分解能を要求する二重ベータ崩壊実験の要求に適合している。同じ理由によりエネルギーの検出しきい値を下げる事が出来る。これは検出すべきエネルギーが低い暗黒物質の検出に適している。

第二の長所は、吸収体としては比熱が十分小さくなるものであればどんなものでも使用できるということである。これは二重ベータ崩壊をする可能性のある原子核は特殊なものに限られることや、想定している暗黒物質の種類により用いるべき吸収体が異なるという制限を克服するのに最適の性質であるといえる。

以下にこの二つの研究課題について少し紹介することにしよう。

## 2 二重ベータ崩壊

素粒子のいわゆる標準理論では、ニュートリノの質量は零であるとされている。しかし質量が零である理由は説明されていない。従ってニュートリノの質量が本当に零であるか否かを実験的に検証することは、標準理論を超えた新しい素粒子物理学の展開のためには極めて重要なことである。二重ベータ崩壊の測定実験はこのニュートリノの質量に関する情報を与えてくれるものである。

通常ベータ崩壊は不安定原子核がベータ線(電子)と反ニュートリノを放出して壊れる過程である。ところが $^{76}\text{Ge}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{128}\text{Te}$ ,  $^{130}\text{Te}$ などの特別な原子核では普通のベータ崩壊は起きず、いちどに2個のベータ線を放出する二重ベータ崩壊が起きる可能性がある。この場合二つの可能性がある。一つは反ニュートリノも同時に2個放出される場合で、これは頻度は低い(即ち、半減期は長い)が標準理論で許される過程



であり、2個のベータ線のエネルギーの和は連続スペクトルとなる。

あと一つの場合は反ニュートリノが一個も出ない場合であり、2個のベータ線のエネルギーの和は線スペクトルとなる。これが問題の過程である。この線スペクトルを高感度で検出するために高いエネルギー分解能が必要とされる。これが起きるためにはまず大前提条件として、ニュートリノと反ニュートリノは区別がない、いわゆるマヨラナ粒子でなくてはならない。さらにニュートリノの質量が零でなく有限の値を持つか、またはこれも標準理論で許されない右巻相互作用が存在するか少なくとも一方の条件を満たさなければならない。従ってこの過程の半減期を測定すれば、ニュートリノの質量または右巻相互作用という標準理論を破る現象がどの程度存在するのかを定量的に知ることが出来るわけである。

現在までのところ $^{76}\text{Ge}$ の半減期がもっとも詳しく測定されているが下限値しかえられておらず、ニュートリノ質量に焼き直すと1.2eVよりも軽いことしかわかっていない。我々はニュートリノ質量に対する感度がさらに高い $^{100}\text{Mo}$ を使う実験を計画している。 $^{76}\text{Ge}$ の場合にはゲルマニウム半導体検出器に含まれる $^{76}\text{Ge}$ からの二重ベータ崩壊を測る。しかし、モリブデンの場合には対応する通常の検出器がないので、質量数が100のモリブデンを濃縮したモリブデンの単体または化合物の単結晶をボロメータにするのがもっとも賢い方法であろう。

### 3 銀河暗黒物質

我々の太陽系が属する天の川銀河のように渦巻き状をしている銀河では、構成している物質は重力によって互いに引き合っけて銀河中心の周りを回転している。各部分がどのような速度で回転しているかはその部分の発する光や電波のスペクトルのドップラーシフトを観測することにより調べられている。それによると周縁部の回転速度が異常に速く、光っている星以外にも光を発しない物質が大量に銀河内に存在しなければならないことが言える。この質量は光る物質の約10倍にも達し、銀河を取り巻くようにハロー状に広がっていると考えられている。これが銀河の暗黒物質である。

暗黒物質の正体については色々な可能性があるが、ビッグバン=インフレーション宇宙論の教えるところによると、宇宙を構成している質量の相当部分は普通の物質ではありえないとされている。ここで言う普通の物質とはそれを構成している素粒子の種類で言うと陽子や中性子の様なバリオンのことを指している。従って、宇宙には陽子や中性子で出来ている星や塵やガスのようなもの以外のものがかなり存在することを意味している。この様な議論を背景として銀河の暗黒物質とは例えばニュー

トリノや、あるいはアクシオンとかニュートラリーノと呼ばれるような理論的に予言されてはいるが未発見の素粒子であるとする説が有力となっている。

これらの素粒子は、やはり重力によって銀河に結合して飛び回っているはずであり太陽系近傍での平均速度が光速の約  $1/1000$  であることがわかっている。候補とされる素粒子のうちニュートラリーノは原子核と同程度の質量を持ち原子核との間に非常に弱い相互作用があると考えられている。従って我々の近傍をほぼ自由に飛び回っているこの粒子がある確率で検出器中の原子核と衝突しその原子核をはね飛ばすことがある。この反跳原子核を捕えればよい。相互作用の大きさはニュートラリーノの性質と原子核の種類によるので、もっとも適した原子核を選ばねばならない。

このニュートラリーノをボロメータによって実験的に検証しようというのが我々の狙いである。ボロメータによる場合は、吸収体中の原子核がニュートラリーノによってはね飛ばされて得たエネルギーが温度上昇として検知されることになる。このエネルギーは連続スペクトルとなり平均約  $5\text{keV}$  位となると思われているのでエネルギーしきい値の低いものが必要となるわけである。

#### 4 研究の現状と今後の計画

我々は昨年の夏のからこの開発研究を始めたが、その間まず前述の小さなボロメータの開発をしていた国内のグループの方々に初歩的技術のてほどきを受けることから始めた。その後、物理学教室小林・池畑研究室のご厚意により小型の希釈冷凍機を借用して実験をしてきた。

まず市販の極低温用ゲルマニウム温度計自身を吸収体兼用として行なった  $70\text{mK}$  での予備実験では  $5.5\text{MeV}$  のアルファ線と  $59\text{keV}$  のガンマ線を照射してパルス信号を得ることが出来た。温度もさほどは低くなく増幅器等も比較的簡単なものであったにもかかわらずエネルギー分解能は  $1.7\text{keV}$  という良好なものであった。その後  $1.9\text{g}$  のシリコンにゲルマニウム温度計という組み合わせで同様な実験を行なった。

今後は  $20\text{mK}$  程度の低い温度での実験を目指し、この温度でうまく働くゲルマニウム温度計の開発を低温センターの設備を利用して始めている。その後二重ベータ崩壊用原子核や暗黒物質検出用の原子核を含んだ各種結晶の比熱測定実験、低雑音低温用増幅器の開発、低放射線バックグラウンド材料による希釈冷凍機の製作等の過程を経て、上記物理実験の開始にこぎ付けたいと考えている。

## 超強磁場における低温技術 小さな空間における液体ヘリウムクライオスタット

物性研究所 三浦 登  
嶽山 正二郎  
(内線96-5111)

### 1. はじめに

物性研究所の超強磁場グループでは、電磁濃縮法や一巻きコイル法によってメガガウス領域（数100テスラ）の超強磁場を発生し、この下での物性研究を行っている。物性の研究においては極低温における測定が重要な役割を果たすことはいうまでもない。超強磁場と極低温を組み合わせることができれば、物質にとっての2つの環境パラメータを大きく変えて測定を行うことができ、多くの新しい研究が可能になる。

ところで超強磁場下で4 K程度の低温をつくろうとすると、いろいろな技術的困難が存在する。第1に超強磁場は、発生される空間が最大でも直径10mm程度の大きさであり、非常に小さい。この中で、極低温をつくるためには、極小のクライオスタットを製作する必要がある。第2に超強磁場の発生時間は数マイクロ秒というたいへん短い時間である。そのため磁束密度の時間変化、つまり誘導起電力が極端に大きい。したがってこの中に金属を入れると、渦電流のために、磁場が遮蔽されたり、金属が強い力を受けたりする。また渦電流の生ずるジュール熱によって、折角低温を生成してもたちまち温度が上昇してしまう。したがって、超強磁場中に入れるクライオスタットはすべて絶縁物で製作する必要がある。さらに、電磁濃縮法では、1回の実験毎にクライオスタットや試料は破壊される。一巻きコイル法では、クライオスタットが破壊されることはないが、試料が超強磁場によって力を受けたり、コイルの破壊が異常であったりする場合には損傷を受ける可能性もある。そのため、クライオスタットはある程度廉価にかつ簡単にできるものでなければならない。

われわれはこれまでに上述のような条件を満たすヘリウムフロー型のクライオスタットを開発してきたが<sup>2,3)</sup>、現在では、数100Tの超強磁場下で、4Kから室温におよぶ広い温度

範囲で、磁気光学測定、赤外レーザー分光、磁気測定などの物性測定が可能になっている。ここで用いている低温技術は非常に特殊なもののように思われるかも知れないが、クライオスタット作製上に要請される上記の問題点のいくつかは、他の実験においても共通に有り得るようにも思われる。特に非常に小さな空間に極低温を生成する必要性はしばしば起こり得るであろう。そこでこの小稿では、超強磁場用の極低温生成装置としてわれわれが用いている超小型クライオスタットを紹介しよう。

## 2. 超強磁場発生装置と超強磁場空間の大きさ

物性研究所の超強磁場発生装置については、他の文献<sup>1)</sup>を参考にさせていただきとして、ここでは、クライオスタットのおかれる環境を見ていただくために、電磁濃縮法と一巻き

コイル法のコイル付近の装置図をそれぞれ図1と図2に示す<sup>1)</sup>。電磁濃縮法は1次電流によってライナーを急速に押しつぶし、その中に磁束を濃縮する方法で、ライナーの中心におかれたクライオスタットは磁場を発生した直後に破壊される。クライオスタットの直径は、磁場が発生するときのライナーの内径よりも小さくする必要があり、ふつう8mm以下にする。ライナーのおかれる空間は真空になっているので、クライオスタットはそのまま冷却することができる。

一巻きコイル法は小さいコイルに超高速の大電流パルスを放電し、その電流によって直接超強磁場を発生する方法である。磁場を発生する度にコイルは破壊するが、コイルは外側に向かって破壊するために、クライオスタットは破壊されない。150Tの磁場を発生するためのコイルの内径は10mmであるので、図2のようなクライオスタットを中に挿入するためには、その外径は7mm以下でなければならない。コイルの内部は大気圧であるので、ベークライトパイプを挿入し、断熱空間としてその中を真空にしてクライオスタットをおく。

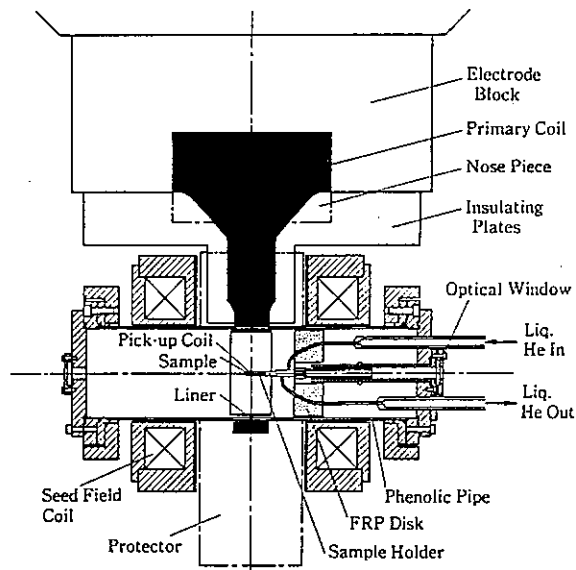


図1 電磁濃縮法による超強磁場発生装置におけるコイルの周辺の装置図

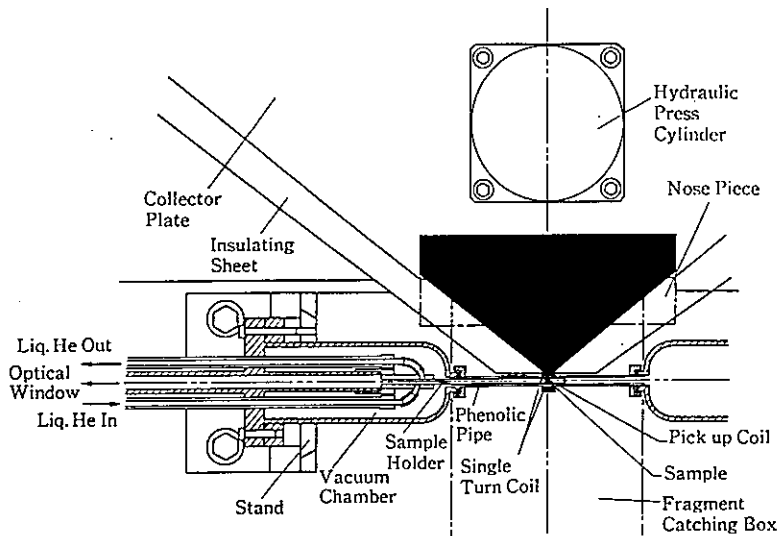


図2 一巻きコイル法による超強磁場発生装置におけるコイルの周辺の装置図

### 3. クライオスタットの構造と製作

#### a. 材料

クライオスタットの材料として金属を使うことができないことは前に述べたが、それに代わる絶縁体の材料としてすぐに思い付くのがガラスまたは石英である。これらの材料は、実際ふつうのクライオスタットとしては、古くからよく用いられてきた。薄肉のパイプをつくりやすいので、狭い空間に何重かのパイプをおくにはたいへん適している。しかしながらガラスは非常にもろく割れやすい。超強磁場による僅かな衝撃によっても壊れてしまう。いずれにせよ1回毎にクライオスタットが壊れる電磁濃縮法では使うことができるが、できれば繰り返し使用したい一巻きコイル法では、衝撃に対してより丈夫が望ましい。またガラスは現在ではあまりできる人がいなくなったガラス細工を必要とし、根元付近での他の材料との接着など、製作上の難しさがあることも欠点である。そこで何らかのプラスチック材料による製作が必要になってくる。

プラスチック材料の場合の問題点は、熱膨張係数が大きいために、それが違うものを組み合わせてつくった場合には、低温に冷やした場合に応力がかかることである。接着剤も含めてできるだけ熱膨張係数の近いものどうしを組み合わせる必要がある。つぎに問題になるのが、真空に対する強さである。現在、たしかにガラスエポキシ（FRP）を材料としたクライオスタットも市販されているが、これらに使われている材料は非常に肉厚の材料である。超強磁場の場合のように空間が小さい場合には、きわめて厚さの薄いパイプを使う必要がある。FRPや布入りベークライトは、薄肉にすると室温からヘリウム温度までの熱サイクルで、細かいクラックが入ってしまい、すぐに真空が破れてしまう。

そこで浮かび上がったのが紙入りベークライトである。この材料は熱サイクルに対して強く、しかも安価であるという利点もある。ただし熱膨張係数が室温で  $21 - 33 \times 10^{-6}$  (低温ではもっと大きい) というように非常に大きいので、組み立てるための低温用接着剤はこれに合ったものを使う必要がある。われわれはスタイキャスト1266ないし米国クレストプロダクト社製のクレスト3170A&Bを使用している。熱膨張係数は室温ではスタイキャストの方が紙入りベークライトに近いが、低温ではむしろクレストの方が近い。そこで紙入りベークライト用にはクレストを用いている。後に述べるように光学測定用のものに比べて部品数が少なく、また高精度の細工を必要とする磁化測定用のクライオスタットの場合には、部品と接着剤にすべて同じスタイキャストを用いている。この場合には熱膨張係数の差の引き起こすトラブルの心配はない。

### b. 光学測定用クライオスタット

赤外レーザー分光や磁気光学測定などの光学的測定のためのクライオスタットの断面図を図3に示す。また試料部分の詳細は図4に示す<sup>2)</sup>。一卷きコイル法用のものを示すが、電磁濃縮法の場合でも、ほとんど同じである。光学測定の場合には、中心においた試料に光を透過させなければならないので、試料のおかれた場所を含む中心軸上に光路用のスペースをあけておかなければならない。試料のまわりに液体ヘリウムが往復する部屋があり、試料は外から冷やされる。その部屋には中仕切り壁のパイプ(ごく薄いカプトンチューブ)があり、液体ヘリウムが内側を通過して試料の先まで達した後、外側を通過して帰っている。このヘリウムの通路の導通が十分に大きいことが、低温を得るために重要であ

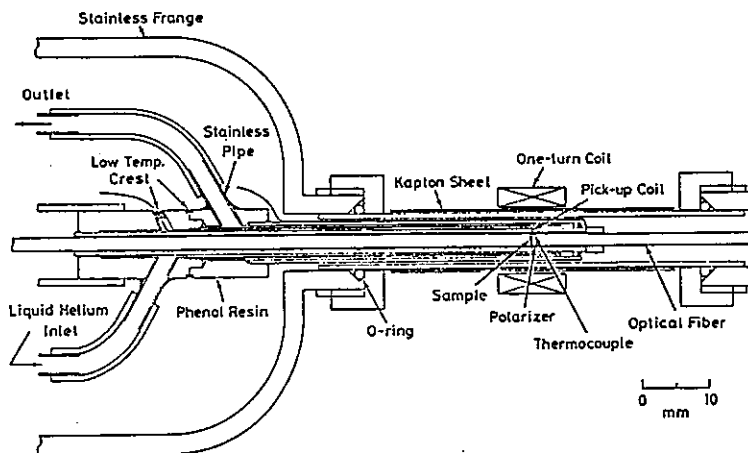


図3 光学測定用クライオスタットとヘリウム移送装置

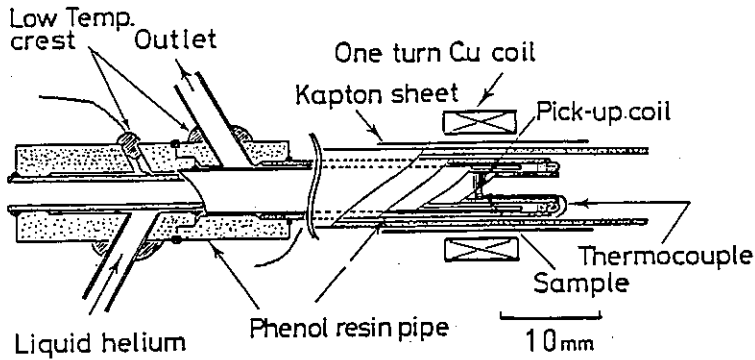


図4 光学測定用クライオスタットの試料ホルダー近傍の詳細図

る。ただしあまりスペースがないので、いくつものパイプが対称性よく同心円状の位置にくるように組み合わせることが必要である。クライオスタット全体はコイルに挿入されたベークライトパイプとコイルの両側のステンレス鋼容器からなる真空容器に収納されている。

液体ヘリウムはクライオスタットの根元の径の大きいところまでは、断熱層のあるトランスファーチューブで導かれる。トランスファーチューブの他端は液体ヘリウム容器に挿入され、ヘリウム容器内に圧力を加え圧力差によって液体ヘリウムを流す。するとクライオスタットの根元までは、ヘリウムは液体のまま到達するが、それから後は流量と熱流入の程度によって、どの時点で気化するかが決まる。よくできたクライオスタットで、ヘリウムが液体のまま試料付近まで到達すれば、試料をほぼ4Kまで冷却することが可能である。ヘリウムの通る部屋の一番内側のパイプの外側にはAu/Fe-Cuの熱電対が取り付けられ、温度を測定するようになっている。ヘリウムの流量を変えると、4Kから室温までの広い範囲で温度を変えることができる。パルス磁場の利点の一つは、温度の安定度はあまり問題ではないことである。温度がちょうど望みの値に達したときパルス磁場を発生すれば、測定を行うことができる。このクライオスタットの先端部は製作するための部品代は、工作費を含めてすべてを合計しても約3,000円程度であり、きわめて廉価であるといえる。

### c. 磁化測定用クライオスタット

磁化測定の場合には、光を通す必要がないので、構造はより簡単になる。図5にその断面を示す<sup>3)</sup>。基本的な構造においては光学測定の場合と変わるところはないが、上記の液体ヘリウムの部屋は中心軸を含む空間につくり、その中に試料をいわゆる”ザブ漬け”の状態ですることができる。したがってパイプが1本少なくて済むことになる。この場合にもベークライトパイプを使うこともできるが、われわれはふつう、細ねじ切り等の高精

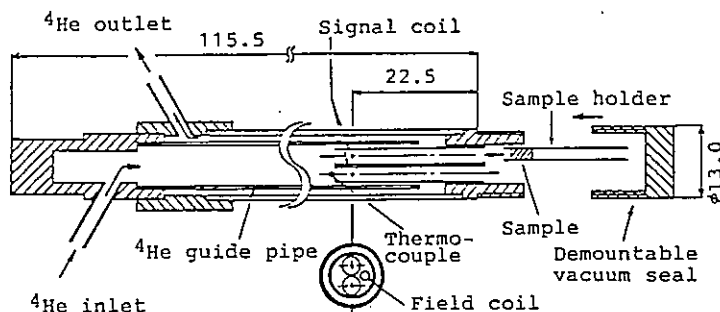


図5 磁化測定用クライオスタットの試料ホルダー近傍の詳細図

度加工のできるスタイキャスト1266を使っている。パイプ用の材料は1266を適当なビニールチューブの中で固化させて円柱をつくった後、これを加工して作製している。この型のクライオスタットは液体ヘリウムの通路の断面積が大きく、試料もザブ漬けできるので、より低温を得ることができる。まだ試みてはいないが、ヘリウムを減圧すれば4Kよりもさらに低温を得ることも可能であると思われる。

#### 4. 測定例

最後にそれぞれの型のクライオスタットで測定したデータの例を示そう。図6は光学測定の例として、波長 $9.6\mu\text{m}$ の $\text{CO}_2$ レーザーによるn型PbTeのサイクロトロン共鳴のデータである<sup>4)</sup>。広い温度範囲で温度を変えると、サイクロトロン共鳴の位置、すなわち有効質量が異常に大きい変化を示すことがわかる。

図7は高温超伝導体、YBCO ( $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) 単結晶における磁化の時間微分を表したものである<sup>5)</sup>。温度は7Kにおけるものである。磁場の掃引方向が正から負に変わる磁場のピークの位置で大きなパルス信号が得られている。これは磁化のヒステリシスによるもので第2種超伝導体にも特徴的に現れる性質である。つまりこの信号の存在は、YBCOが87Tという超強磁場でもまだ超伝導状態にあることを示している。

以上、超強磁場という特殊な環境のもとでの超小型クライオスタットについて述べてきたが、ここで述べたヘリウム用クライオスタットはおそらく世界でももっとも小さくまたもっとも安価であるといえるのではないだろうか。われわれの場合とまったく同じ状況でないにしても、同じように小さい空間で簡便な極低温空間をつくらうとする方々のご参考になれば幸いである。

最後に超強磁場グループで、多年にわたるこの種のクライオスタットの開発の歴史に貢献されてきた木戸義勇氏、天谷喜一氏、中尾公一氏に感謝の意を表する。



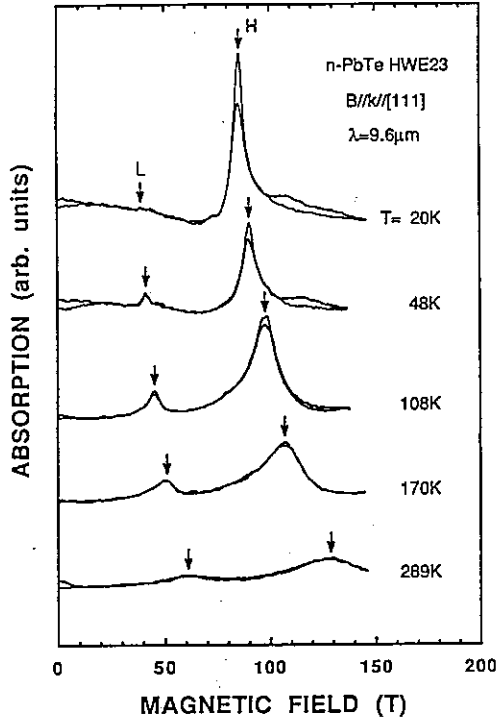


図6 n-PbTeにおける超強磁場下サイクロトロン共鳴のデータ（文献4より）。矢印（LとH）は2種類の電子のサイクロトロン共鳴位置を表す。20K以下の温度におけるデータは20Kのものともあまり変わらないので示していない。

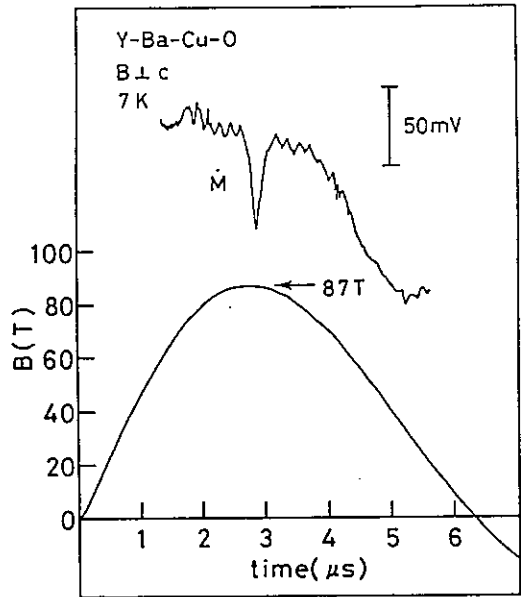


図7 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> における磁化の時間微分Mと磁場Bのデータの例（文献5より）  
磁場の頂上におけるMの下向きのパルスが超伝導に特有の信号である。

#### 参考文献

1. N. Miura, T. Goto, K. Nakao, S. Takeyama, T. Sakakibara, T. Haruyama and T. Kikuchi: *Physica B* **155** (1989) 23.  
超強磁場の一般的事項の解説はたとえば三浦 登：磁気と物質（産業図書，1990）にある。
2. 永宗 靖：学位論文，東京大学，1988年
3. S. Takeyama, K. Amaya, T. Nakagawa, M. Ishizuka, K. Nakao, T. Sakakibara, T. Goto, N. Miura, Y. Ajiro and H. Kikuchi: *J. Phys. E, Sci. Instrum.* **21** (1988) 1025.

4. H. Yokoi, S. Takeyama, N. Miura and G. Bauer: submitted to Phys. Rev. B (Tech. Rept. ISSP Ser. A, No. 2374, 1991).
5. K. Nakao, N. Miura, K. Tatsuhashi, H. Takeya and H. Takei: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 97.

## 導電性有機物の熱電能測定

理学部化学教室 田島裕之

(内線 4333)

<はじめに>

導電性有機物の歴史は新しく、1954年に赤松、井口、松永らによるPerylene-臭素にはじまるといわれている。しかしながら、その物性が物理、化学の両分野で注目されだしたのはTTF・TCNQの異常な電気抵抗の発見以来である。現在では、最高の超伝導転移温度をもつ $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>[CuN(CN)<sub>2</sub>]Br (T<sub>c</sub>=12.5K, at 0.3kbar)をはじめとして多くの有機超伝導体、有機電導体が合成されるにいたっている。

これらの物質は、一般に小さい試料しか得られず、なおかつ非常に脆いという欠点をもっている。このため、通常の金属に用いられる測定法が使えないものが多く、試料に合わせた工夫がなされてきた。表題の熱電能(ゼーベック係数)は  $E(\nabla T)^{-1}$  (E: 電場、T: 温度)で定義される物理量でありキャリアの種類等がわかることが知られている。以下に述べる導電性有機物に関する測定については、1970年代にChaikinらとその測定法を発表したのが最初であり[Ref. 1]、電気伝導度測定と並んで有機電導体の物性測定としては古くから広く行なわれているものの一つである。

熱電能は、熱電対の起電力が線材の太さによらないことから分かるように、試料の形状効果がでにくいのが特徴であり、電気伝導度が、電気抵抗という試料の大きさによる物理量から求められるのとは好対照である。(注 有機電導体のように異方的な物質においては、熱電能の値も熱流の流れかたに依存する。)導電性有機物の多くは、薄い板状晶か、針状の結晶であり、それらの厚み、幅を決めて電気抵抗から電気伝導度の絶対値を見積るのは容易でない。このような事情のもとでは、厚み、幅等の値に関係なく直接測定できる熱電能は魅力的な物性測定といえる。

Chaikinらはさらに高圧下の熱電能測定法についても報告しているが[Ref. 2]、ここでは常圧下の測定に限って筆者のところで行っている実験方法を中心に記述することにする。

< 測定ユニット >

図 1 に我々の作成した熱電能測定ユニットの模式図を示す。この測定では、銅の熱電能をゼロと仮定して、銅板 A、B と試料の間の熱起電力から試料の熱電能を求めている。銅板は熱浴もかねており、ガラスエポキシ基板の上に固定されている。熱電対 A は試料の両端にかかっている温度差を測るものであり、また熱電対 B は、試料と温度計とのあいだの温度差を測定するために用いられる。現実には測定はきわめてゆっくり行なわれるため試料と温度計との温度差は 0.5K 以下である。またヒーターとしては 0.5W の抵抗を用いている。

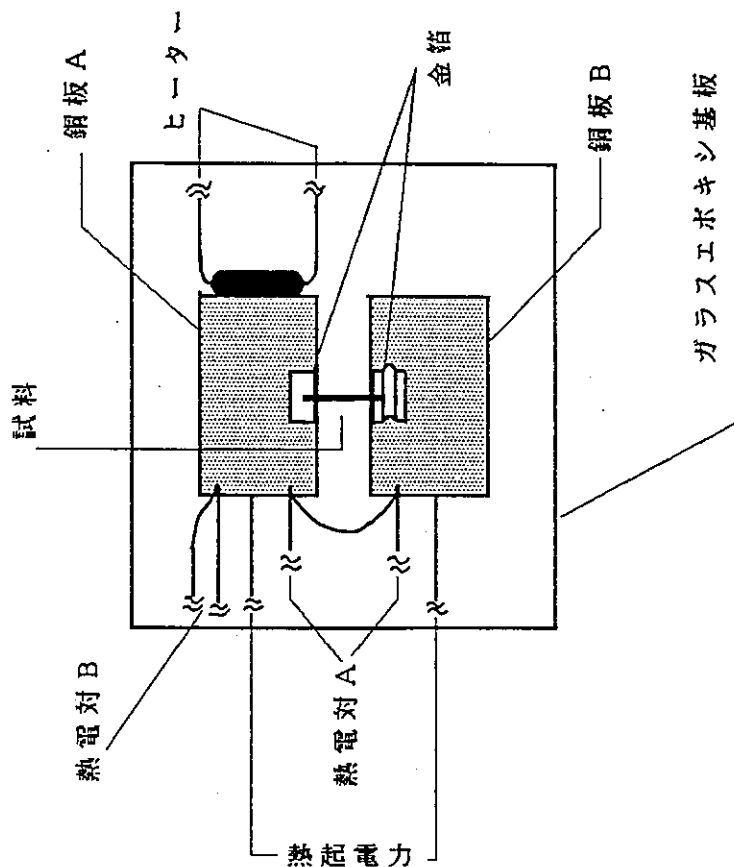


図 1 熱起電力測定ユニット (模式図)

### < 試料の固定 >

上のユニットで測定を行なったときの最大の問題点は、熱起電力を測定する銅板、プリント基板と、試料の間に、大きな熱膨張率の差があるということである。このため試料を銅板に直接つけると、試料には低温でひずみがかかってしまい、破壊が起る。いっぽうこれを避けるために細い金線をはって試料と電氣的なコンタクトのみをとった場合は熱起電力の値を正確に求めることができない。幸いにして有機導体と通常の金属の間では熱伝導率にして約50:1という大きな比があり、試料と熱浴との熱的なリンクを多少犠牲にすることにより、試料の破壊を避けながら熱起電力を正確に求めることが可能である。具体的には、このために、Chaikinらの原論文では、試料と熱浴との間を20ミクロンの金線でつなぐとかかかっている。我々のところでは、1ミクロンの金箔をたわめてはさむことにより試料の破壊を防いでいる。試料空間を断熱真空にし、薄い試料を用いれば、熱勾配はほとんど試料内のみ存在していると思なすことができる。(ただし、これを確かめるためには、複数回の実験を行う必要がある。) 試料と金箔との接着には導電性ペースト(金ペースト、グラフィイトペースト等)を用いる。

### < 測定手順 >

試料で発生する熱起電力は試料の両端の温度差に比例すると考えられるが、実際には回路系で発生する熱起電力全体が観測されることになる。余分な浮遊熱起電力をキャンセルするためには試料回りのヒーターをたくことによつて変化した起電力のみを測定すればよい。この測定では熱浴間の温度を測定しており、試料の両端にかかる温度の測定は直接行っていないので、注意が必要である。

図1のユニットでは、2つの熱緩和、すなわち、銅の熱浴からガラスエポキシ基板への熱の流出と、金箔を通しての銅板から試料への熱流入、流出がおこっており、室温では、前者の緩和時間、 $\tau_1$ 、は筆者の作製したユニットでは、約60秒、後者の緩和時間、 $\tau_2$ 、は試料にもよるが、数秒程度である。(銅の熱浴内での熱緩和はじゅうぶん速い。) これらの緩和時間は、一般にはHe温度近くではかなり小さくなっている。

$\tau_1 \gg t \gg \tau_2$  のとき、熱浴の温度は、時間にリニアに上昇し、また試料の両端の温度差も、熱浴の温度差に等しく時間にリニア

に上昇する。したがって横軸に試料の温度差、縦軸に試料からの熱起電力をとってプロットしその傾きをとれば、熱電能を求めることができる (Chaikinらの方法)。

我々のところでは、このやりかたとは別に、 $t=0$  および  $t \gg \tau_1, \tau_2$  の熱平衡状態で、試料の温度が熱浴とほぼ等しくなることを用いて、この2点での温度差、熱起電力から試料の熱電能を求めている。この測定方式の場合、測定時間はかかるものの、データ収集点を多くとることができるため、S/N比をあげることが容易である。(この場合は、 $\tau_1$  はむしろ小さいほうがよい。図1のユニットは、当初 Chaikinらの方法を踏襲したため、 $\tau_1$  がやや大きめになっている。)

#### < 測定例 >

図2に以上の方法で測定した、 $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  の熱電能を例として示す。測定に用いた試料は  $0.5\text{mm} \times 1\text{mm}$  程度の大きさでは  $0.3\text{K}$  の熱勾配を試料の両端にかけておこなったものである。

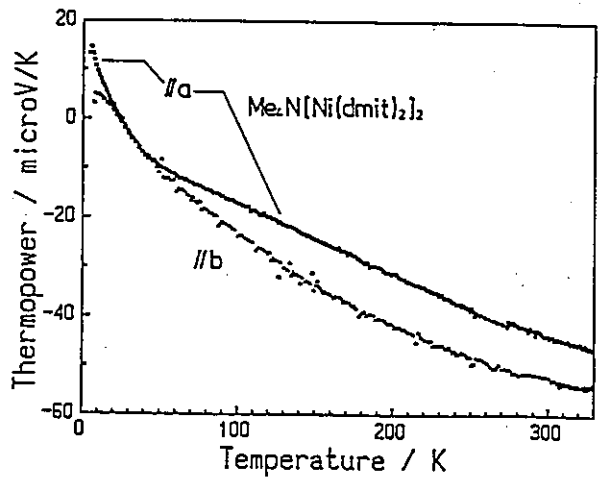


図2  $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  の熱起電力

#### 参考文献

1. P. M. Chaikin and J. F. Kwak, Rev. Sci. Instrum., 46, 218 (1975).
2. P. M. Chaikin, C. Weyl, G. Malfait, and D. Jerome, Rev. Sci. Instrum., 52, 1397 (1975).

## 学部3年の目で見た低温実験

理学部物理学教室 神田晶申  
(内線 4162)

液体ヘリウムを初めて使ったのは学部3年の実験、低温Iのときである。この実験はスズの粒2個を圧着した試料を用いて直流ジョセフソン効果、交流ジョセフソン効果を観測してそのデータを理論と比較し、またシャピロステップの大きさからプランク定数の値を求めるというものである。この実験は3日間実験日があるにもかかわらず（ヘリウム節約のためか）必ず1日で終わるので評判がよかったが、私にとってはそれ以外の理由でもおもしろくて意味のある実験であった。

学部3年といえば量子力学を習いたてのときである。その数式変形などを見ていると確かに量子力学に間違いはなく疑う余地はないように思えるが、電子を波動関数という何だかよくわからないものであらわしそれで電子の振舞いを記述されてもいまひとつ実感が湧いてこない。その上、量子力学の講義で聞いた観測の問題の印象が強かったものだから、何だかよく分からなくなって「もしかして、量子力学って机上の空論なのではないか」などと考えてしまい量子力学を信じる気になれなかった。そんな苦悩の時期にこの実験があった。この実験で、波動関数を用いて超伝導状態の電子のトンネル現象を記述して得られる理論的な結論が実際に観測され、その上、量子力学に特有のプランク定数の値までわりと正確に求まるのを目の当たりにすると、「量子力学って本当なんだ。量子力学を信じるしかない。」とってしまう。この理由で、最低限私にとってはこの実験のもつ教育的な（道徳的な？）意味は重大であった。

他にもこの実験の魅力はある。低温実験というと、「バナナで釘が打てます。薔薇の花がこなごなに。」という昔のコマーシャルがまず頭に浮かぶ。あのコマーシャルではマイナス30度か40度だったが、液体ヘリウムを使うとマイナス269度である。実験中はさぞかし寒いだろうと考えていたのだが実際には寒く（冷たく）なるのはほんの一部分で我々がいるところは少しも寒くならない。これには少々がっかりした。しかしこの落胆は実験を始めて数分で一気にふっ飛んでしまった。ヘリウムを減圧して温度を下げると、試料の抵抗値はだんだんと小さくなり、そして、ある温度でサッとゼロ

になる。低電流では超伝導転移温度を下回ったあたりで抵抗がゼロになるということは知ってはいたが、これを見たときには、子供の頃に天体望遠鏡で初めて土星の輪を見たときと同じ様な新鮮な感動を覚えた。そして、肌で感じることのできなかつたヘリウム温度を超伝導を通して視覚で感じる事ができたように思った。また、高級なウイスキーぐらい高いとうわさで聞いていた液体ヘリウムを使っていて、学生実験なのにお金がかかっているのだという満足感(?)があった。(現在では、ヘリウム4はビールぐらいの値段だと知ったのはずっとあとになってからである。ちなみにヘリウム3は気体1リットルで十万円するそうである。)

このような訳で、この「低温I」の実験は数多い実験テーマの中でも特に刺激の多いものの一つであった。この実験が影響したのか学部4年以降、低温物理実験の研究室にお世話になり現在に至っている。さらに研究内容も、修士1年まではスズの微粒子を用いて作った微小ジョセフソン接合のランダムネットワークの電流電圧特性の研究、その後は電子線リソグラフィを用いて作成したサブミクロンのトンネル接合の研究、というように扱っているものがトンネル接合(ジョセフソン接合)であるという点で学部3年の実験以来ずっと変わっていない。どんな研究でもやっている人は同じことを感じていると思うが、低温での電子の振舞い、とりわけトンネル接合における振舞いはおもしろい、というのが現在の感想である。



## 液体ヘリウムとの出会い

物性研究所 中山 洋子

(内線 96-5182)

わたしが初めて液体ヘリウムにお世話になったのは、理学部物理学科3年の春、五月祭の企画「低温の魅力」の準備の中であった。その後、学部3年の学生実験、学部4年の特別実験と都合3回お世話になったのだが、やはり最初の出会いが一番印象深い。

この「低温の魅力」という企画は、超伝導、超流動の2つの現象をお客さんに見ていただくというもので、当時高温超伝導が一大ブームとなっていたこともあって大入満員の人気企画となった。我々も流行に乗って、「やきもの(酸化物高温超伝導体)造り」に励んだりしたものであった。

この企画にあたり、我々は、物理学科の小林・池畑研からヘリウムの取り扱いその他諸々の指導を受けて、実演のための練習を積んだ。液体ヘリウムのデュワーを液体窒素のデュワーの中に入れて2重にすること、ヘリウムを汲む前にまず予冷すること、温度を下げるためにはヘリウムを真空ポンプで引いて減圧すること、圧力計の読みを温度計として使うこと、など全てが目新しかった。

その間の逸話を列挙し出すとそれこそきりが無いが、ヘリウムに関するものでは、こんなことがあった。あるとき実験後のヘリウムを早くとばそうとした我々は、ヘリウムの入っているデュワーを液体窒素の入っているデュワーの中から引き抜いて、いきなり室温にさらしてしまったのである。結果はヘリウムが急激に気化して、ポンッという音とともにデュワーのキャップがふっとび、我々はおおいに肝を冷やしたのであった。

しかし、何ととっても液体ヘリウムについて最も印象的なのは、入点に到達する時の様子であろう。減圧して温度を下げていって、騒がしかった液面が突然スッと静かになる瞬間は、幾度となくヘリウムを扱った今でも新鮮な感動を誘う。ああ相転移というものを目の当たりにしているんだ、という感慨がある。

わたしはその後、物性研の極限レーザー部門に進み、専らヘリウムとは関係のない実験を手掛けている。同じ研究室にはヘリウムを使って光物性

の実験をしている人もいるが、光を扱う実験でクライオスタットに要求される性能には、学部時代の電気信号を主とした実験とは随分違う困難があるようだ。

ちなみにこの春、例の五月祭の企画で知り合った人物と結婚することになった。まさにヘリウムを取り持つ縁というところであろうか。

## カメリング・オンネス研究所訪問記

教養学部サブセンター 小田嶋 豊  
(内線 93-302)

東京大学学術奨励資金で昨年9月29日から10月8日までネザーランドにあるライデン大学付属研究施設のカメリング・オンネス研究所に派遣されました。

1901年にカメリング・オンネスが研究には欠かせない実験装置を製作する技術者と研究者を組織化し、その成果の第一歩として1908年自然界に存在する最後の気体、ヘリウムガスを液化することに成功した研究所です。この技術者と研究者の組織化は、世界の研究所のモデルとなり科学の飛躍に大きく貢献してきました。

ライデン市は昔から大学の町で今でも大勢の若者で活気に溢れています。私の滞在したホテルは15世紀の建立物でホテルの前には運河があり、当時のヨーロッパの面影を残しています。この運河に沿って歩いて行きますと右岸にライデン大学があり、そのすこし先左岸にカメリング・オンネス研究所があります。同研究所で最初に案内されたのは、カメリング・オンネスが初めてヘリウムガスを液化することに成功した「ヘリウム液化装置のある部屋」でした。写真では何度となく目にしていましたが実際に実物を目のあたりを見ると、そこには90年間という年月を感じさせない装置を見ることができます。次に案内されたのは低温センターで、部屋にはカメリング・オンネスの写真が飾られています。この施設には「ヘリウム液化機」「ヘリウムガス回収装置」「コールド・エバポレーター」等があり、所内にある各研究室に液体ヘリウム、液体窒素を供給することが主な業務です。高圧ガス設備である「ヘリウム液化機」「ヘリウムガス回収装置」「コールド・エバポレーター」は日本では「高圧ガス取締法」によって規制されていますが、ネザーランドにはこのような法律がないということです。(コンビナートに関係する法律はあるようです)したがってこの法律によって施設全体の管理、運営等も必然的に違いがあります。

はじめにヘリウムガスの流れと液体ヘリウムの流れについての説明をします。

Fig. -1が同研究所の液体ヘリウムとヘリウムガスの流れです。同研究所のヘリウムガスの流れには大きな特徴があります。それはピュアーガス配管とインピュアーガス配管との2系統に別れていることです。

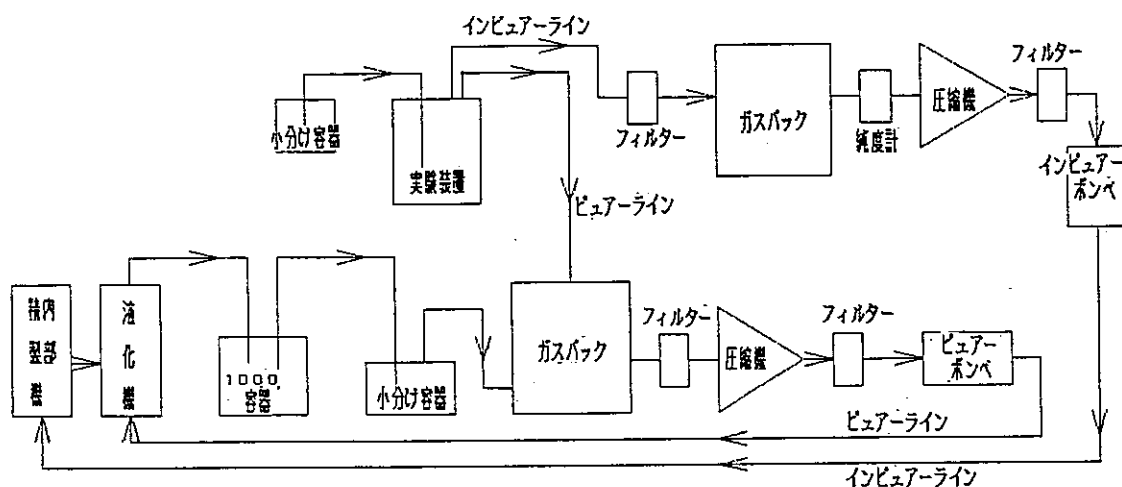
ピュアーガス配管は液体ヘリウムを小分け容器、実験装置などに供給した際の蒸発ガスを回収する配管です。ピュアーガスは回収配管を通して、一旦ピュアーガス専用のガスバックに回収されます。(最初に蒸発したガスについてはインピュアーガス配管に流します)ガスバックにある程度回収されると自動的に圧縮機が起動し、オイルミスト・セパレーターを通してピュアーポンペに回収されます。わが国では一般にこのヘリウムガスはインピュアーガスとして回収されます。この蒸発ガスをピュアーガスとして回収

するか、インビューアガスとして回収するかという問題は精製装置を設計する段階で大きく影響すると思われます。

インビューアガス配管は実験中に蒸発したガスを回収する配管です。ビューアガスとインビューアガスの切り替えはバルブ操作で行ないます。インビューアガスもビューアガス同様専用のガスバックに回収されますが、圧縮機の前段には水油分離器と純度計が据え付けてあります。インビューアガスの純度は常に99.8～99.9%を指示しています。この様にインビューアガスの純度が非常に高いのは、回収系が正圧によるものと考えます。またこのことがヘリウム液化機の内部精製機の負荷を少なくしています。

Fig. 1 カメリング・オンネス研究所のヘリウムガス回収系、

ビューアガス回収配管とインビューアガス回収配管の2系統あるのが特徴です。



液体ヘリウムの供給については、小分け容器のすべてが多層式断熱容器（液体窒素を用いない）ですので液量は重さで計量します。研究者は液体の入っている小分け容器をデジタル計量器で液量を確認し、使用後も残量を計量しコンピューター（供給用）に入力して全使用量を登録します。技術者は小分け容器に供給する前に残量と供給量をコンピューター（液化機用）に入力してから小分け容器に供給します。コンピューターは現在の液化量と液量から小分け容器の満量を計算し、満量時に電磁弁で液体を止めます。研究者は使用後速やかに容器を返却し、技術者は一兩日中に液を満量にして置きます。このように常に容器が冷えている状態で使用していますので効率の高い供給が行われています。特に多層式断熱容器は、一度暖めてしまうと冷えて安定するまでかなりの液体ヘリウムと時間がかかります。

ヘリウム液化機はK O C H 社モデル 1 4 1 0 内部製精機付きのものです。ヘリウム液化機の圧縮機は3台ありますが、常に2台を稼働させ1台は予備として停止させています。ヘリウム液化機の運転には液体窒素を使用せずに、液化量は12～15リットル／

hで5～6週間連続運転（内部精製機の熱交換器に不純物が吸着し、800～1,000時間で飽和状態になります）を行います。内部精製器が飽和状態になるとヘリウム液化機は自動的に停止します。有人運転中内部精製器が飽和状態になった場合たちに再生運転が行なわれ、再生後はすぐに液化運転が行なわれます。ヘリウム液化機の完全停止は、夏にヘリウム液化機のオーバーホールがメーカーによって3～4日間行われる時だけです。このオーバーホールの期間中、液体ヘリウムの供給は備蓄した2,000リットル（1,000リットル×2）で行ないます。この様に1年を通してヘリウム液化機の連続運転が行われ、年間100,000リットルの液体ヘリウムを生産しています。技術者は業務に支障を起こさないようにモニターと肉視で、常に設備点検を行なって安全管理に気を配っています。

液体窒素の供給については、建物の外に8,000リットルのコールド・エバポレーターがあり、真空断熱配管によって室内で供給されます。供給口には電磁弁と手動弁があり、小分け容器に注入管と液面センサをセットし、手動弁を開き、電磁弁に通電し液体窒素を供給します。満量時は液面センサが作動し、電磁弁の電源を切り液体窒素の供給を止めます。この施設で使用している小分け液体窒素容器は、すべて200リットルの加圧式容器です。小分け容器の断熱真空が悪くなった場合、カット・オフ・バルブで再排気して使用しています。（購入時には、このバルブが付いていないので金属工作室で取り付けましたものです）また、コールド・エバポレーターの点検に付いては、10年に一度メーカーによって行われています。

以上が低温センターの概略です。同センターのシステムで共感したことが3点あります。

- 1、液体ヘリウムの供給時の蒸発ガスをピュアーガスとして回収すること。
- 2、インピュアーガスの純度が非常に高いこと。この事がヘリウム液化機の連続運転を可能にしていること。
- 3、法律の規制がないので高圧ガス設備の無人運転ができること。それによって液化量の少ないヘリウム液化機でも年間100,000リットルの生産をしていること。

（わが国に於ても、高圧ガス取締法除外の範囲（圧力）の液化機であるならば、このような運転は十分可能ではないかと思われます）

同研究所には、低温センターの他に金属工作室、ガラス工作室、研磨加工室、ストックルームなどの施設があります。ストックルームには文具をはじめ金属材料、各種バルブ、電気回路部品など7,000種類にも及ぶ各種部品が取り揃えてあるので技術者、研究者が非常に便利に利用しています。また同大学には技術者養成施設があり、ここで数年間技術を習得した技術者は、卒業後大学やその他の施設に就職していきます。低温、金属工作、ガラス工作、研磨加工、ストックルームなどの各部門に就職した技術者はよ

り一層高い技術を身に付けていきます。ベテランの技術者は若い技術者を指導しながら、自らも技術の向上を目指しています。そして、優れた製品が完成したときは所内にあるショールームに展示されます。

最後に各部門の技術者の代表と各部門の研究者の代表とが、研究所の運営について毎月会議が開かれています。ここにもカメリング・オンネスが技術者と研究者の組織化を行なった伝統がしっかりと受け継がれています。また、ティータイムには多くの技術者がティールームに集まって様々な会話がなされ、技術者同士の「技術の交流と和」というものが、その中で生まれているように感じられます。技術革新の著しい今日、東京大学でも'90年度4月から技術官の組織化が行なわれ、技術官の研修というものが行なわれようとしている中、われわれ技術官も「より高い技術の修得と和」を目指していかなければならないと思います。

## 低温センターだより編集委員会

(1991. 5 現在)

### 編集委員長

北澤宏一センター長 工・工業化学(7201)

### 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)
前 田 京 剛	工・物工	(6846)
寺 崎 一 郎	工・物工	(6848)
柴 田 浩 司	工・金属材料	(7147)
小宮山 進	養・基礎科	(93-453)
佐 藤 直 樹	養・化学	(93-311)
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)