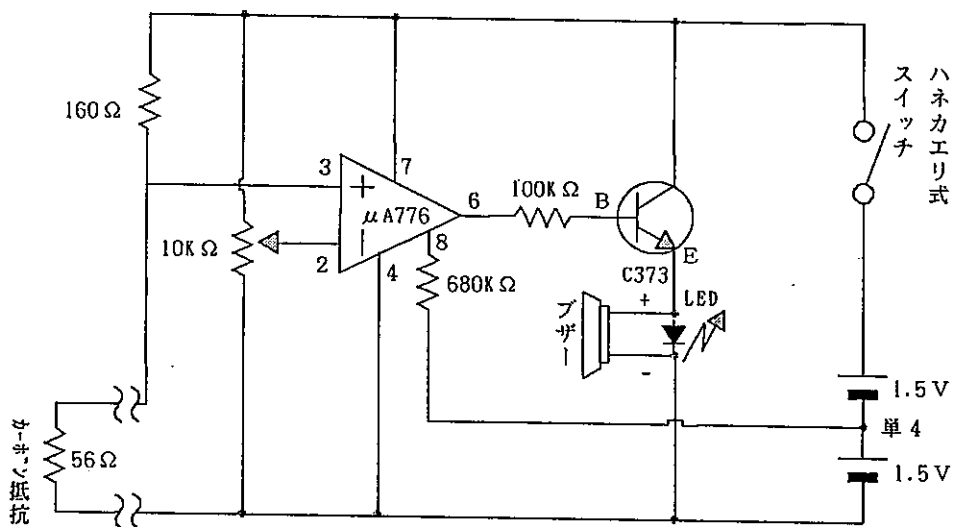


低温センサーだより

第 14 号

1992 年 1 月



東 京 大 学

低 温 セ ン タ ー

目 次

分子科学研究所 紹介：分子研極低温センター	加藤清則	1
工学部応用化学系での 超伝導NMRの液体ヘリウム使用状況	工学部工業化学科 川村時治	5
物性物理の宝の山 －ある有機導体をめぐって－	教養学部基礎科学科 鹿児島誠一	7
計量研究所 ITS-90と低温温度計	櫻井弘久	14
工学部超伝導工学専攻 実験メモ：液体ヘリウムを汲む －事始めの記－	小林力，木村剛	21
低温センター ヘリウム液面計あれこれ	佐藤幸一	25

紹介：分子研極低温センター

極低温センター 加藤 清 則
(Tel 0564-55-7470)

分子研、正式に言うと、岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所は愛知県岡崎市に在り他の二研究所、基礎生物学研究所、生理学研究所とともに機構の一角を占めています。これら研究所には事務部門がありません。管理局が独立して存在し、三研究所の事務を統合して取り扱っています。お互いの事務連絡は各部門、施設に配置されている女性秘書によって扱われます。午前、午後と機構の中庭を行き交う秘書の姿はもう一つの風物詩と言えましょう。しかし今、パソコンネットワークで事務連絡をしておまうという目論見があります。もしかしたら、数年後にはこの美しい光景は消滅し、長期在職者の記憶のなかにしか存在しなくなるかもしれません。

これから紹介する極低温センターは分子研に属する六つの研究施設のうちのひとつで、分子研創設の二年後、1977年に設立され、1979年には液体ヘリウムの供給を開始しています。この年度の供給量は 385 ㍓でした。初期のセンターを実質的に支えたのは、井口洋夫センター長、榎敏明助手(現東工大)、今枝健一技官(現分子研物性化学部門)であり、中口邦美秘書でした。極低温センターの基礎はこの時代に完成されています。この時代のヘリウム液化機は、CTi社の1410型(35 L/H)で、現在はお役御免となっており、新しい働き場所として、山形大学工学部が予定されています。

1989年4月に本格稼働した、精製機内蔵型ヘリウム液化機(神戸製鋼所製:150L/H)を境として、第二期をむかえます。現在の職員は丸山有成センター長のもと、阿波賀邦夫助手が一般業務の外、有機合成及び物理化学面からの研究アプローチを担っています。高圧ガス製造所の維持管理、液化供給業務及びユーザーサービスは三名の技官、早坂啓一、加藤清則並びに高山敬史が担当しています。事務処理一般は中口秘書です。現液化機は順調に動いており、1990年度の液体ヘリウム供給量は、17,622 ㍓です。内蔵の精製機が好調なため、外部精製機は、年二回定期自主検査のためにだけ動かしている有り様なので、撤去も検討中です。

分子研でユニークな点は、発足当初からあらゆる面でセルフサービスを目指していること、だといえます。

液体窒素の供給は分子研内3ヶ所に4台の自動供給装置があり、ユーザーが必要なとき予約なしでくみ出せます。貯槽は3基、つまり10,000 ㍓型 1基、3,000 ㍓型 2基を管理しています。

液体ヘリウムの供給に関しても同じ考えに基づいています。供給希望日の1週間前までに

汲みだし時間帯と容器の予約を行います。ヘリウム容器はセンターに共用品として現在15台、用意されています。予約はそれぞれの予約板の空白帯に記入するだけです。ユーザーは予約時間に極低温センターにきて、容器をトランスファーチューブに接続します。パソコンの入力専用テンキーボックスより入力すれば、一定時間後には、くみ出しは完了しており、使用量も計算されフロッピーディスクに記録されます。ユーザーはサインをして、容器を取り外し実験室へ運んでゆきます。月に1回フロッピーディスクを抜いて集計プログラムを走らせるとグループ別の使用量が集計されます。中口秘書はその結果とユーザーのサインを照合し、管理局所定の形式に整え、半年毎に集計し、各使用者(研究グループ別)に送付します。

話は前後しますが、液体窒素使用量の月別累計は自動供給装置内部のメモリに蓄積されていますが、一月の間に電池切れ、ノイズ、などのためにデータが狂う事があります。そのときは、電卓片手にロール紙から集計します。8月末より個々の汲みだしデータをひとつのファイルにして保存しておき集計するように変更しました。結果及びその詳細は3月までには発表できるでしょう。

さて、ユーザーが寒剤の汲みだしを行うようになると、どうしても「きまり」の講習が必要になってきます。人事移動がおちつく毎年5月、分子研の新入所者に寒剤利用講習を行っています。液体窒素は30分、液体ヘリウムは2時間かけて、分子研での寒剤利用システム、それぞれの自動供給装置の利用法、寒剤の性質、ヘリウムガス回収システムなどを説明します。講習を受ければその場でユーザー登録され、液体窒素はすぐに利用できます。液体ヘリウムは汲みだし時に極低温センター職員が数度立ち会えば、後は自分で使用できるようになります。

これらセルフサービスシステムを補完する上で重要なのが、極低温センター独自のマニュアルです。マニュアルだけで自動供給装置が利用できるように、書かれてあります。今までに、分子研に提供したのは、「液体ヘリウム利用者のためのマニュアル1」(1982)及び「同2」(1983)、「同改訂第二版」(1991)、「液体窒素・・・」(1983)「同改訂第二版」(1990)、「液体水素・・・」(1985)「高圧ガス・・・」(1986)です。講習、マニュアルを通じてヘリウムガスを逃がさないこと、空気等を混入させないことを強調しています。それが液体ヘリウム利用システムの基本であることを力説しています。

ユーザーサービスの一つとして、1988年にストックルームを開設しました。極低温センターの地下の小部屋(倉庫)に棚と冷蔵庫を置いて、ユーザーへのアンケートをもとに、入手しにくい物や少量しか使わない物などを並べ、必要なときに持ち出せるようになっていきます。現在の在庫には、温度センサー、熱電対、超伝導線、ヒーター線、4端子線、低温用接着剤、粘着テープ類、シリコンチューブなどがあります。金ペースト、銀ペースト、エナメル剥離剤などは貸し出しています。また、市販されていない独自製作品、たとえば、ダイナミックシール、音響式ヘリウム液面計(分子研-阪大吹田共同開発品)も置いてあります。これからも便利と思われる物はどんどん試験し、独自の品揃えを行っていく方針です。

分子研には、極低温センターと同様な研究施設がいくつかありますが、そのなかで私たちのセンターは特に、装置開発室と深い関係にあります。そこには工作機械、道具、器具、CAD、CAM、NC機器、機械パーツ、電子回路設計用CAD、プリント基板製作機、電子パーツなどがおいてあり、それらを師匠つきで簡単に使えるのは、装置、機器を作るにあたっての非常に大きな力になります。トランスファーチューブ昇降装置、液体ヘリウム自動供給装置、液化機運転モニター装置、ダイナミック・シールそれに音響式ヘリウム液面計はこのような関係で製作されました。

極低温センターの地下は実験室になっています。そこには同じく研究施設である、機器センターの共同利用装置、ESR、SQUID が配置されていて、全国から研究者を受け入れています。極低温センター独自の装置としては、有機物の高圧下帯磁率測定用磁気天秤があります。その装置を使用して成果をあげている阿波賀助手により簡単に説明してもらいましょう。

「有機ラジカル分子間に働く強磁性体の開発に主に取り組んでいる。これについては有機磁性体の応用面での有用性もさることながら、ラジカルの安定性、分子間相互作用、化学反応といった化学の根幹にかかわる要素を含んでおり、それにともなう波及効果は多大なものがある。また有機固体中での磁区構造や磁化過程など未知なる物理も多い。新物質合成という化学的アプローチのほか、極低温や高圧など極端条件下の磁気測定法の開発にも取り組んでいる。」

葉師久弥、丸山有成両教授と大嶋孝吉客員助教授(岡山大理)の開発による、高磁場中極低温実験装置があります。12 テスラ超伝導マグネットに、0.5 K が得られる³He冷凍機が組み込まれており、有機超伝導体の物性測定に威力を発しています。サンプル交換が容易にできる構造になっているため、効率よく実験ができます。今までに測定して成果をあげているのは、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂のシュブニコフ・ド・ハース効果の観測で、フェルミ面に関する情報が得られています。磁場中角度変化の測定も可能です。また、J. S. Brooks らによって考案された新しい磁化測定法、つまり、試料を可動な片方の極としたコンデンサーを作り、磁場をかけてその極を変位させ、容量の変化から試料の磁化を求める方法、を用いて κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O 及び κ -(BEDT-TTF)₂I₃ のド・ハース・ファン・アルフェン効果を世界で最初に観測しています。

この装置は、ユーザーに開放されており、実験に関してはセンター職員が援助する事もできます。近い将来、物理化学分野での mKレベルの測定の重要性を見越し、Oxford 社の希釈冷凍装置を備え、この分野での実験目的にあうように整備した上でユーザーに開放する計画でいます。

極低温センターで一番苦勞していることは、ヘリウムガスの管理です。分子研実験棟の実験室と施設の実験室には、すべて回収配管が設置されていて、その末端回収弁の数はお

よそ200個にもなり、そのうち使用を届けているのはおよそ80個です。センターには50 m³のガスホルダーがあり、大気圧 -30から-50mmHgで吸引しています。もしユーザーが不始末をおこすと空気を吸い込み、ヘリウムガス純度低下となります。センター職員の吸い込み箇所の発見方法は次のとおりです。

純度が90%以下に低下すると極低温センター内のモニター用ハイブリッド記録計にアラーム信号がでます。職員は5つのブロックに分けて設置されているローカル純度計を点検します。該当する純度低下ブロックが見つければ、液体ヘリウム供給日誌に記載されている実験室に電話をしたり、立ち入り検査をします。この処置でたいいの事故は発見できますが、深夜、休日に純度低下がおこれば、職員出勤日の朝まで発見できません。この対策を試行錯誤中ですがいまだ決め手となる妙案がありません。

最後になりますが、技術研究会について少し述べたいと思います。高エネルギー物理学研究所技術部(つくば市)、核融合科学研究所技術部(土岐市他)と分子科学研究所技術課が持ち回りで、毎年一回開催しています。全国の大学、研究所、企業の技術者が集まり、実験装置の設計・製作方法が細かいところまで議論されます。装置の使用方法や維持管理の新しい試みが話題にされます。先端実験の技術の側面が話されます。コンピューター・ソフトやネットワークが紹介されます。

この研究会に参加している大学、研究所の低温センターの職員の大部分は低温技術分科会に属しています。そこでの議題は、大型低温装置や液化装置の性能、維持管理についての情報交換、低温実験の装置や方法の紹介・評価、液体ヘリウム・液体窒素の供給システムとヘリウムガスの回収システムについて、などが主な内容でした。ここで取り上げられたことはすぐに広がり実際に利用されています。低温技術分科会が母体となって編集した「低温用語集」(1986年1版,1990年2版)は、東大低温センターで1978年に発行された「低温用語集」がもとになっています。第2版には、小林俊一、大塚洋一両先生が著わされた「低温技術」第2版から「低温実験材料の概算価格と取扱い業者」を引用させていただきました。改めてお礼を申し上げます。

以上簡単ですが、家康の生まれ故郷岡崎の地から分子研極低温センターの紹介を終わらせて頂きます。

工学部応用化学系での 超伝導NMRの液体ヘリウム使用状況

工学部工業化学科 川村時治
(内線 7194)

昭和58年度に工学部5号館応用化学系に日本電子製超電導型400MHz核磁気共鳴吸収装置(NMR)が導入され、共通施設として稼働しており、通年、約40名の教職員、大学院学生がNMR装置を使用し、化合物の同定および構造決定や反応機構の解明等の研究を行っている。装置導入以来、低温センターから液体ヘリウムと液体窒素の供給を受けているが、液体ヘリウムは極低温実験の研究手段として使用しているのではなく、NMR装置の主要な部分である超電導型磁石を稼働させるために用いている。ここでは工学部応用化学系の共通施設としてのNMR装置におけるヘリウムの使用状況や回収について述べることにする。

1)

NMR装置導入と同時にヘリウム回収装置を設置した。この回収装置は、常時40～50%の液体ヘリウムが入っているクライオスタットから気化したヘリウムを3 m³のガスバックに溜め、ガスバックが満杯になると自動的にコンプレッサーで圧縮し、2 m³のストレージタンクに貯蔵、タンクが6～7 kg/cm²になったとき、パイプラインで工学部のサブセンターへ気化したヘリウムを送り返している。パイプラインの長さは本装置よりサブセンターまで約200mほどである。5号館内は建物の壁に露出配管し、他は地中に埋設してある。サブセンターへの送気の間隔は2週間に1度程度である。NMR設置当初は低温ならびに真空技術の知識も皆無であったので毎月1回(30%)の液体ヘリウムをクライオスタットに補給するのに悪戦苦闘の連続であった。(100秒毎に温度センサーを働かせていたが、数年前からセンサーのスイッチを押さない限り働かないようにしたら、液体ヘリウムの蒸発量が抑えられ、補給回数も10日延び40日間隔でおこなえるようになった。)液体ヘリウム補給の際には手伝いが必要となるが、学生さんの中には液体ヘリウムが満杯近くにな

るとクライオスタット上部から空気が液化されポタポタ落ちてくるのを見て感激するものもある。しかし、液体ヘリウム の供給や気体ヘリウムの回収に関しては1～2名の者が知っているだけである。

回収装置への設備投資は、金額に直すと、10年間液体ヘリウムを外部業者から購入し、気化したガスを空中へ放出し続けるのと同じ金額となる。それ故、この回収装置は金額そのものよりも、貴重な資源の回収となっていることに意義があると思う。

2) 液体ヘリウム、液体窒素集計プログラム

日本電子製のGX400NMR装置はPASCAL言語で書かれたプログラムでコントロールされている。そこでプログラミングのことを考慮してDEC社製のOS(オペレーティングシステム)RSX-11M上で走るPASCAL-2コンパイラを購入し、日本電子の協力を得て、クライオスタット中の液体ヘリウムと液体窒素の量を自動検出するプログラムを自作した。このプログラムは毎日定時刻に自動的に検出するものと、ユーザーが測定終了時に手動で入力する、2種類のものを用意した。また、メインプログラムも自作し、必要に応じ、CRT上に入力された数値をグラフ化し、表示したり、プリンターに入力者の所属研究室名、入力者氏名、入力日時、時刻、液体ヘリウムおよび液体窒素の量を打ち出し出来るようにもした。入力データは最大100データとしておりfile中のデータが100以上になると、または月が変わると自動的にグラフ化したデータをプロッターとプリンターに打ち出すようになっている。また、クライオスタット中の液体ヘリウム残量が少なくなると、NMR本体のプログラムでも画面が反転するが、本プログラムでも液体ヘリウムが30%以下になると警告画面が表示されるようにしてある。

幸い真空状態の保持が良いクライオスタットにあたったためNMR装置導入当初から現在にいたるまで打ち出されたデータを見る限りヘリウムの蒸発量の経時変化はほとんどない。

ヘリウム回収にあたっては工学部サブセンターの大山氏にたいへんお世話になっております。紙面をおかりしましてここに厚くお礼申し上げます。

物性物理の宝の山—ある有機導体をめぐって—

教養学部基礎科学科第一 鹿 児 島 誠 一

(内線 93-329)

1. 珍奇で、しかし意外に正統的な有機導体

有機物質は教科書的な物性物理の常識でながめると、珍奇なことが多い。まず、物質名がちんぷんかんぷんで、舌をかみそうだ。TTFやTCNQという分子の名前くらいはなんとか覚えられても、TMTSF、TMTTF、BEDT-TTF、MDT-TTF、DMET・・・と続くと大変だ。論文の中でこれらの分子名を一度はフルネームで書かなければならないが、bisethylenedithiolotetrathiafulvaleniumなど、タイピストや編集者泣かせに違いない。結晶構造の図を見せられても蜘蛛の巣がからまったようで、複雑怪奇に見える。

実験的にも、半導体をベースにした電子物性の研究からすると、常識はずれのことが多い。電気伝導の測定端子を合金化で作るなど論外で、金ペーストや銀ペーストで金のリード線を、そのリード線程度の太さしかない試料結晶に接着する。試料の加工整形がほとんど不可能だから、半導体のようにいわゆるホールバーを形づくることなど夢のまた夢だ。それぞれの試料の形にあわせてもっともらしい場所にリード線をつけるしかない。また、電気的な低次元性物質が多いので、リード線の配置から想像するとおりに電流が流れるとは限らない。ひとつの面内の抵抗を測っているつもりで、実は、面に垂直方向の抵抗が測られていることもある。このほかの要因もあいまって、抵抗の温度依存性(のつもり)のカーブが、ゼロを切って負になることさえ珍しくない。

しかしながら、有機導体の研究が生み出したものは意外に正統的な物理だ。パイエルス不安定性、電荷密度波・スピン密度波など新しい基本的な物性物理の概念が生まれ、初級の教科書にも記載されるようになった。また最近のところではいくつかの解説(梶田晃示:低温センターだより 12号(1990.12)、長田俊人:固体物理 26巻10号(1991))にあるように、フェルミ面の形状効果が磁場のもとでの電気伝導に鮮明に現れることなども発見されている。これは、本質的には非常に簡単なメカニズムによる(と考えられる)が、いままで誰も気づかなかった現象だ。フェルミ面の概念をより身近で現実的なものにしてくれる。

新しい有機物質を扱うのは、そこに在来の物質にはないものを求めるからだ。普通の物質の原子の役割をするのが有機物質の分子で、その電子状態は原子とはだいぶ違っている。また分極やフォノンの様子もかなり違う。物性現象はこれらのものの相互作用から生まれるから、上あげたもの以外にまだまだ見つかっていない物性現象があるに違いない。

以下ではDCNQI-Cu塩と呼ばれる物質をとりあげて、私達が何をねらってどんなことをしているかを紹介したい。大事な温度域は150K程度から下で、0.5Kあるいはこれ以下まで実験がなされている。この物質は、超伝導やスピン密度波の話題に押され

て国際的にはやや影が薄いですが、けっしてこれらに劣らない内容を持っていることを期待している。なお、森による本格的な解説（森健彦：固体物理 24巻2号（1989））のほか、国際会議の報告集（Synthetic Metals, Vol.41-43, (1991)）があるので、興味のある方はそれをご覧ください。

2. そもそもDCNQI-Cu塩とは

DCNQIというのは分子の名称の略語だ。図1に示すように6個の炭素原子のリングに枝がついたもので、2つの枝の先にはメチル基（ CH_3 ）、メトキシ基（ OCH_3 ）や、ハロゲンが付く。DCNQI 2分子と銅1原子とが組成の基本なので、たとえば2つの枝にそれぞれメチル基がついたものは、 $(\text{DMeDCNQI})_2\text{Cu}$ と書く。DMeはデメチルの略号だ。

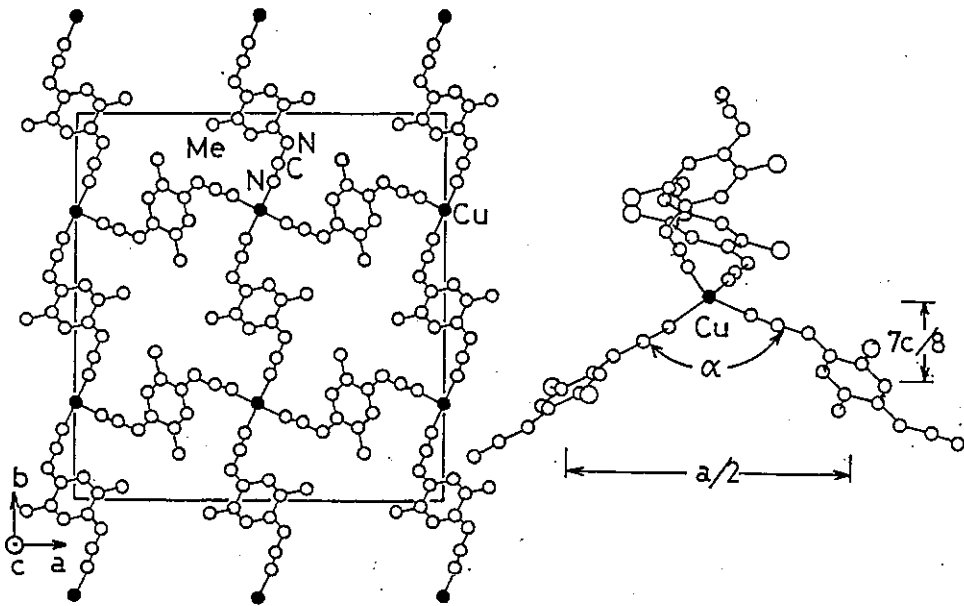


図1 $(\text{DMeDCNQI})_2\text{Cu}$ の構造。黒丸が銅を表す。

この種の物質の電子状態は次のように考えればよい。まずひとつのDCNQI分子はたくさんの原子からできているが、これらの原子のs電子、p電子などの電子状態が再構成されて、DCNQI分子固有のシグマ電子、パイ電子などの新しい電子状態ができる。これらの電子状態の重なりでバンドが作られる。銅の電子がここにどう関わるかが問題の核心だが、大事な電子状態が3dであることはまず間違いがない。

図1を見て気づくことは、この物質の一次元性だ。紙面に垂直に同じ構造が繰り返されるから、その方向に伸びたDCNQI分子の柱ができる。DCNQI分子の電子が作る一次元的なバンドができるに違いない。銅はこの方向には原子間距離が遠すぎるから、おそらくその方向に独自のバンドを作ることはない。だから銅の役割は、DCNQIの一次元バンドを横方向にリンクすることだろう。このリンクの性格が問題の焦点だ。銅が単純な

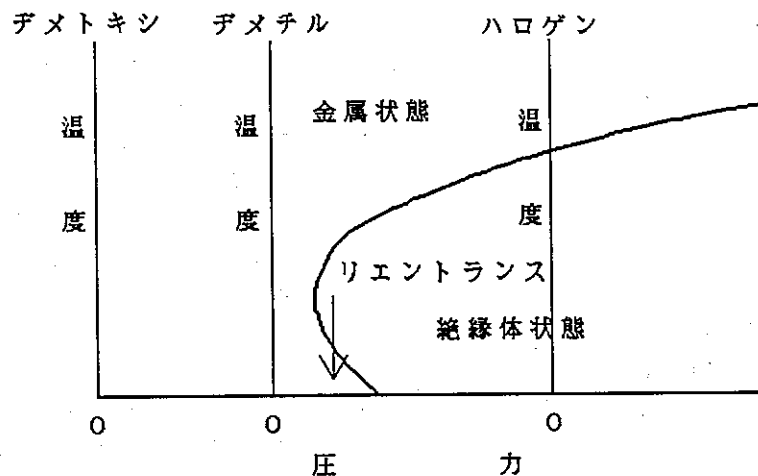
イオンになるなら、DCNQI-Cuは素直な一次元導体になり、銅が放出した電子がDCNQIバンドの中で運動する。しかし、DCNQIの電子状態と銅の電子状態とが混成する場合には、さまざまなケースが考えられる。

ここで大事な実験事実に触れる必要がある。それは、銅が+4/3価(つまり $Cu^{2+} : Cu^{1+} = 1 : 2$)という混合原子価状態になっていることだ。x線光電子分光などの方法でこれが発見されており、以下でも述べるようにさまざまな実験結果ともつじつまが合う。混合原子価になるということは、銅のd電子とDCNQIの電子とのエネルギーのバランスで決まっているはずだ。だから、DCNQIの電子と銅の電子との相互作用が重要であるに違いない。また1価の銅イオンにはスピンのないが、2価の銅イオンは、1/2のスピンのもつ。酸化物高温超伝導体と同様に、このスピンと伝導電子との関係が興味になる。

3. その物性を一言でいうと —— 電子状態を理解するための標準モデル ——

DCNQI-Cuの性質は、DCNQI分子の2つの枝に付くものによって異なる。2つのメチル基あるいは2つのメトキシ基が付くとき、常圧では低温まで電気抵抗が金属的に下がり続ける。しかしハロゲンが一方にでも付くと、150K前後で金属-絶縁体転移が起こり、低温側では絶縁体(真性半導体)のように温度の減少とともに抵抗が増大する。

この2種類の性質は、圧力をパラメーターにすると統一的に整理できる。図2は実験で決められた、温度と圧力に関する相図をまとめて概念的に示したものだ。ジ・メチルあるいはジ・メトキシの物質では、常圧の軸がそれぞれ図のような位置にあるので、低温で絶縁相が現れるためには臨界圧を越えなければならない。この横軸の圧力は、実はDCNQI-Cu塩の結晶構造パラメーターの特定のものとの密接な関係があることが推定される。それは図1に示した、N-Cu-Nの結合角だ。温度が下がるとこの結合角が増大することはx線回折でわかっている。圧力を加えるとこれが増大すると仮定すれば、以下に見るように大局的には相図をうまく説明できる。



3. 1 絶縁相の電子状態

塩素や臭素のようなハロゲンがDCNQIの枝に付いた物質は、150 K前後で金属-絶縁体転移をおこす。x線回折によれば、絶縁体になるとときには上に述べたN-Cu-N結合角が急激（多分、不連続的）に増大する。さらに絶縁体になった状態では、結晶のc軸の長さ（図1の紙面に垂直方向の格子パラメーター）が、元の3倍になっていることもx線でわかった。

この結果は、銅の混合原子価状態を考慮して説明することができる。まず銅の平均価数が4/3だから、図3のように、安定な銅イオンが、 $Cu^{1+} : Cu^{2+} = 2 : 1$ の割合で存在し、これらがc軸方向に1価、1価、2価、1価、1価、2価、・・・というように秩序配列を作ったとしよう。これはまわりの分子配列に影響を与えて、構造的に3倍周期を生み出すから、x線回折の結果とつじつまがあう。次に、銅1原子当たり4/3個ずつ放出された電子が、2/3個ずつにわかれて2つあるDCNQIの一次元バンドに入るはずだ。一次元軸であるc軸が3倍になると、その周期の中にDCNQIバンドの電子がちょうど2個含まれることになる。これは一次元バンドがちょうど満ちた（フェルミ面にギャップが開く）ことを意味するから、その物質は絶縁体（真性半導体）になる。

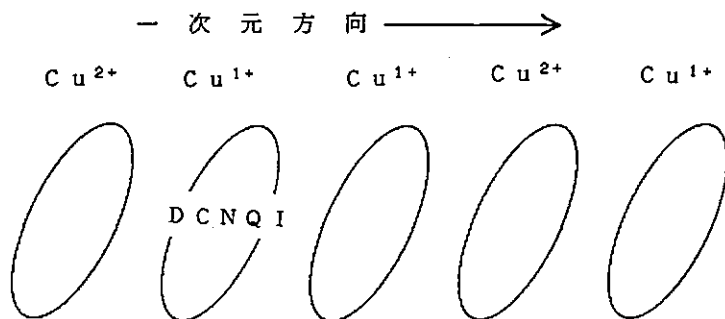


図3 銅イオンの3倍周期配列

絶縁体になるときにN-Cu-Nの結合角が増大するが、これは上に述べたような銅の安定イオン状態を作ることと深い関係があると考えられる。2価の銅イオンはヤーンテラー・イオンだ。銅イオンの周りの結晶場が正4面体対称からずれると電子エネルギーが下がる。Cuは4つのNに4面体的にかこまれているが、N-Cu-N結合角の増大は、正4面体対称からのずれの増大を意味する。だから、高温で（あるいは低圧で）ゆらぎのために安定イオンになれなかった銅が、結合角の増大をともなって Cu^{2+} の安定状態になると考えることができる。未知のある原因のために、銅の平均価数が4/3に固定されるとすれば、 Cu^{1+} と Cu^{2+} とが2:1の割合で生じ、これらが秩序構造を作ることにはありそうなことだ。

3. 2 金属相の電子状態

上のシナリオを受け入れるなら、金属状態では銅のd電子状態がバンド伝導に関わるはずだと言える。なぜなら、銅のイオン価数のゆらぎは電子がひとつの銅イオンからとりのものへ移ることによって引き起こされるはずで、これはDCNQI分子を介して起こる

と考えられるからだ。

別の可能性も考えられないわけではないが、問題の複雑化を避けて、ここでは触れないことにする。

4. 何がおもしろいのか

シナリオが上のようなものでよいとするなら、この先いったい何がおもしろいのだろう。問題は金属相、それも絶縁相に近い金属相の電子状態だ。銅が安定イオン状態にあるとはいえず、さりとてDCNQIと十分に軌道混成してバンドの形成に参加しているとも言えないとき、電子状態はどうなっているのだろう。

4. 1 リエントランスと『重い電子系』ができる可能性

図2の臨界圧付近、特にリエントランス領域に注目しよう。臨界圧よりわずかに高い圧力域で温度を下げていくと、金属から絶縁体になったのち、再び金属相に戻る。この現象のメカニズムはなんだろう。

注目すべきデータが比熱測定によって得られている。リエントランス領域の金属相で、電子比熱から求めたフェルミ準位の状態密度が、自由電子の数十～百倍程度にも違ってくる。これは、電子の有効質量が非常に重くなっていることを意味する。このような性質は、4f電子などを含む伝導電子系でだいぶ以前から調べられており、その体系は重い電子系と呼ばれている。(例えば、日本物理学会誌 42巻8号(1987)の特集参照)

局在性が高くスピンをもつf電子と、伝導電子との相互作用のため、伝導電子がf電子にまわりついていったん絶縁体になりかかる。(近藤効果)ところがもっと低温になると、このように局在化した状態どうしがコヒーレントに重なりあって、再び金属的な状態にもどるといふ筋書きだ。同じようなことが、銅のd電子に対しても起こっているのだろうか。

もっとも、圧力下の比熱測定は困難なので、常圧でリエントランス現象を起こさせるため、デメチルあるいはメトキシ100%のDCNQIではなく、ハロゲンを含んだものとの合金試料で実験がなされている。しかし多分、問題の本質は損なわれていないだろう。実際、常圧での比熱測定でデメチルの状態密度とデメトキシのものとを比較すると、デメチルのほうが数倍大きい。デメチルの臨界圧はわずか数十気圧で、きわめてリエントランス領域に近いから、状態密度の増大がすでに現れ始めているのであろう。

4. 2 奇妙な磁性と構造変化

磁化率と結晶構造からみても、絶縁相に近いデメチルの物質は特異な様相を見せる。図4に示すように、100K程度以上ではいかにも金属のパウリ常磁性と思える磁化率が現れる。ところが低温側では、パウリ常磁性とは見えずまたとてもキュリー則にも合いそうにない、奇妙な磁化率の温度変化がみられる。

この結果は、上の比熱の結果を踏まえると次のように説明できる。つまり、フェルミ面の状態密度が100K以上ではごく普通だが、これ以下になると増大して電子系が重くなるというわけだ。

しかし別の説明もできないわけではない。仮にキュリー則を仮定しても、スピン数が温度変化をするとすれば、磁化率のどのような温度変化でも導き出せる。実際、常磁性スピ

ン共鳴の実験で Cu^{2+} のスピンの見つかり、定性的には図4と一致する結果が得られている。

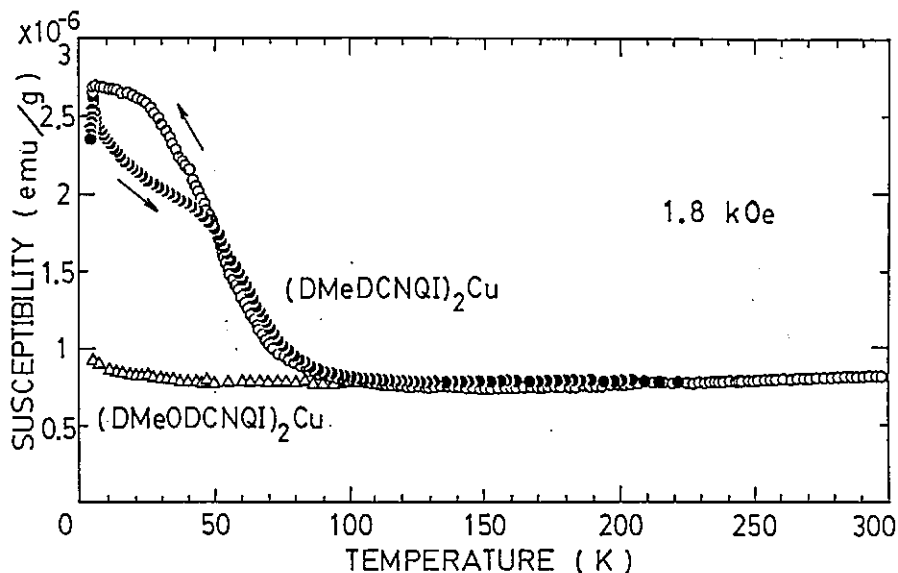


図4 (DMeDCNQI)₂Cuと(DMeODCNQI)₂Cuの静磁化率

図4では50 K程度以下で、磁化率にヒステリシスが見える。x線回折の実験でN-Cu-N結合角の温度変化を調べると、そこにもヒステリシスが見られ、先に述べた標準モデルに基づいてつじつまのあう説明ができる。つまり磁化率の増大と結合角の増大とに相関があり、結合角の増大がスピンをもつ Cu^{2+} を安定化させるという考え方で話がうまくいく。

問題は、ここに挙げたような実験事実をひとつのシナリオのなかに位置づけることだ。銅の電子状態の理解が鍵になることはいうまでもない。

4.3 なぜ $\text{Cu}^{4/3+}$ なのか

X線光電子分光、ハロゲンを含む物質が絶縁体になったときの構造の3倍周期、そのときのキュリー常磁性の大きさなど、さまざまな実験結果が銅の平均原子価が $4/3$ であることを指し示している。なぜ $4/3$ にならなければいけないのか。偶然なのか。温度変化や圧力変化はないのだろうか。

この他にもいくつかの疑問が残っている。たとえば、ハロゲンを含む物質が絶縁体になってキュリー常磁性もつとき、6 K程度以下で反強磁性状態になることがわかっている。スピン $1/2$ の二次元的反強磁性ができていられるらしいのだが、磁気構造は全くわかっていないし、どのような道を通して交換相互作用が起こるのかもわからない。また、デメトキシよりもっと絶縁体状態から遠い物質ができたなら、いずれ超伝導もおこるのだろうか。そのとき銅はどんな状態になっているのだろうか。

DCNQI-Cu塩のシナリオには、実にたくさんの物性物理のキーワードが登場する。なにがしかの研究をするにはことかかないが、むしろその多彩さに幻惑されないで、問題の核心をついていくように自戒する必要がある。

I T S - 9 0 と低温用温度計

計量研究所 温度標準研究室

櫻井弘久

(0298-54-4038)

1. はじめに

1990年1月1日から温度標準が従来の「1968年国際実用温度目盛」(IPTS-68)から「1990年国際温度目盛」(ITS-90)に変更された。これらの経緯については既に日本学術会議などを通して、電気標準の変更とともに、関係学会を通して報告されている。また、必要最小限の情報は理科年表(東京天文台編)にも掲載されている。ここでは、最初にITS-90の意義について簡単に述べ、われわれが使っている低温用温度計の特性と低温でのITS-90の簡便な実現法を紹介する。

2. ITS-90の意義

一般に物理、化学の法則で使われている温度はすべて熱力学温度である。理論を組み立てる上では、この温度の測定法は余り重要な意味を持たないが、実際にこの量を測定する場合にはその測定方法が必要となる。熱力学温度は1次温度計と呼ばれる、例えば、理想気体を使った気体温度計、熱雑音温度計、放射温度計などで測定することが可能である。しかし、これらの装置を使って実際に温度を測るのは簡単ではない。一方、2次温度計と呼ばれる、例えば熱電対や抵抗温度計があり、これらは実際の温度測定には熱力学温度を測定するのに比べてはるかに簡単で便利である。従って、安定な2次温度計を1次温度計で校正して、実際の温度を測定する時には2次温度計を使うのが便利である。この2次温度計の校正法を国際的な協約に決めたものが「国際温度目盛」である。ある種の2次温度計は、十分な安定度と分解能があり、熱力学温度より再現性のよい値を得ることができる。

1990年国際温度目盛は、例外を除き、定義定点とその間を補間する補間計器、補間方法で構成されている。例外とは、ヘリウムの蒸気圧と温度の関係を定義として使っている点である。定義定点とは再現可能な温度を示すもので、一般に「相変化」を利用するものが多いが、ITS-90では相変化のほか、2つの温度に関して、気体温度計で得られた温度も利用できることになっている。ITS-90に使われている補間計器、つまり、2次温度計は、熱力学温度を測定するより約1桁から2桁高い再現性がある。

ITS-90は、現状での熱力学温度の測定精度の範囲で熱力学温度に一致し、その再現性は、熱力学温度を測定するより1桁から2桁以上よい。しかも国際的に統一されている標準でもあり、将来、熱力学温度の測定精度が向上した場合には、ITS-90に従って測定したデータであれば、その値をITS-90の再現性の範囲で新しい温度値(熱力学温度に近い値)に変換できる。国際温度目盛の意義はここにある。ITS-90に関しても、IPTS-68からの変換が可能である。

蛇足であるが、国際温度目盛は、いくつかの温度定点の熱力学温度を測定して、その温度定点の間を適当な補間式を使って補間したものではない。特定の2次温度計を熱力学温度で校正し、例えば、抵抗温度計の抵抗と熱力学温度との関係を正確に求め、その後、最もよく熱力学温度を表す補間式を作成し、温度計の個体差を吸収できるように温度定点を選んでいく。

3. 低温用温度計

われわれの研究室で使用している低温用温度計の特性に関するデータを紹介します。低温域に限らず、温度標準に使っている温度計は、市販の温度計の中から安定なものを選ぶか、一部分を自作したものを使っている。従って、特性も標準用を意識して測定しているので一般の温度計の特性についての情報は余り手元にない。低温用の標準温度計としては、白金抵抗温度計、ロジウム鉄温度計を使用している。このほか、温度領域は限られるが、白金コバルト温度計も用いている。実用的にはゲルマニウム温度計やカーボン（グラス）温度計が用いられているが、再現性、温度範囲の狭さや測定器の都合（絶縁抵抗など）などの理由で標準用には現在使っていない。標準用に使われているこれらの温度計の欠点は形の大きさと取り扱いが困難な点である。

(1) 白金抵抗温度計

標準用白金抵抗温度計はITS-90に規程されているので14K以上に使用している。IPT S-68でもITS-90でも個々の温度計でどの程度温度値に差が生ずるかが標準用としては問題になる。この評価法は、複数の白金抵抗温度計をITS-90またはIPT S-68に従って校正し、定義定点の間の温度で温度計を相互に比較し、各温度計の示す値の差を評価すればよい。温度計による温度値の違いを温度目盛のノンユニークネスという。6本の温度計によるIPT S-68及びITS-90のノンユニークネスの測定例を図1に示す。標準用の温度計の個体差は、特に低温域でITS-90になって改良されている。

白金抵抗温度計には、このほかJISに規程されている温度計がある。しかし、その校正法は必ずしも確立されたものではない。最近、セラミック封入型のJIS規格品は標準用に匹敵する安定度を持つものもある。標準用は、振動や取り扱い方を誤ると簡単に壊れてしまう（物理的な破損ではなく、白金線に一旦歪が生ずると以後使用できなくなる）ので、実用的に使用するなら、JIS規格品を選別して使用することを推奨する。

JIS製品（JISでは测温抵抗体という）についての特性を図2に示す。JISでは-200℃以上に規準表があるが、-200℃以下はないので校正が必要である。-200℃以上では、ほとんどの测温抵抗体はJISの規格表と良く一致しているが、系統的に少し低めの温度を示している。図3で示すように窒素温度での1点校正または、氷点を使つての2点校正を行うとさらによくなる。-200℃以下の特性については別途発表を予定している。

なお、JIS規格品について誤解した報告が多数あるので補足しておく。JIS規格品には、Pt100, JPt100の2種類がある。前者は、IEC規格品であり、後者は従来のJIS規格品である。両者の違いは図2の残留抵抗でも分かるように、JPt100は高純度の白金線を使っており、Pt100は不純物を入れた白金線を使っている点である。不純物が入っているPt100では、600℃以上での白金線の汚染が、純白金を使っているJPt100に比べて少ないため高温域まで使えるとされている。（必ずしも事実ではない）構造その他は同一メーカーなら線材の違いのみと考えてよい。（正確には、JPt100は高純度の白金が要求されるため歩止まりが悪く、Pt100に使用されている白金線の方が多少硬い。）つまり、低温で使うなら、図に示すように特性上からもJPt100がよい。

逆に誤解している人が多い。「新」JIS製品（Pt100）が「旧」JIS製品（JPt100）よりよい、という誤報告があるためと思われる。また、メーカーとしては、純度の確保が困難なJPt100を避けるため、JPt100を弁護しないようである。日本の高い技術が国際化によって悪い規格で統一した例である。我々の調べた範囲では、抵抗温度特性以外の低温特性は両者で大きな違いはない。むしろ

ットの違い、メーカーの違い、構造の違いの方が大きい。

(2) ロジウム鉄温度計

ロジウム鉄温度計は日本では一部の人のみに使われている温度計である。1970年代にRusbyらが開発した低温用の抵抗温度計で、それ以前に標準用として使用されていたゲルマニウム抵抗温度計では1 mK以下の安定度を確保することが困難であるため、開発したものであり、0.1 K以下まで使用できるものもある。欠点は、合金であるため個々の温度計での校正が必要な点で、白金抵抗温度計の様に基準関数からの偏差を数点の温度定点で簡単に校正することが困難と言われていた。また、高温での合金線の焼き鈍し効果についても十分な情報がなかった。さらに、市販品の中には熱サイクルに対して抵抗値が飛ぶ温度計があることも報告されている。計量研では、これらの点を検討するため、高温でのアニールが可能で、市販品の構造上の欠点を改良した同種の温度計を試作した。この結果、焼き鈍し温度については、市販品が700℃程度と推定されるが、この温度では製作時の歪がほとんど残っていると推定され、800℃以上が必要で、800℃以上では、1～2時間で十分であり、この温度以上は必ずしも必要ではないことも分かった。

一方校正法については基準関数を作成し、その偏差を2.4 K, 1.4 K, 4.2 Kの3点で校正した結果を図4に示す。800℃以上での焼き鈍しを行ったものについては、3点で1 mK以内で校正が可能であった。市販品の焼き鈍し温度が800℃以上になれば、3点校正で十分な校正ができる可能性がある。

なお、ロジウム鉄温度計は、約27 K近辺で多少感度が落ちるが、室温から1 Kまでの広い範囲で使用できる。さらに、いわゆるセラミック封入型の工業用センサは、小型であり（ゲルマニウム温度計より少し長い）、熱サイクルに対する安定度は1 mK程度と非常によい。室温からヘリウム温度までの測定なら、無理に、壊れ易い標準用の白金抵抗温度計とゲルマニウム温度計を組み合わせるよりロジウム鉄温度計、さらに、セラミック封入型の方が便利である。また、標準用のロジウム鉄温度計も2種類あり、小型のものもある。

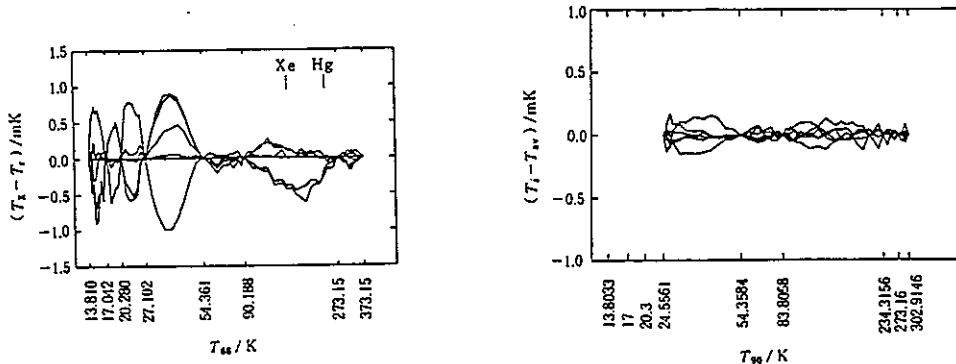


図1. IPTS-68 (左) と ITS-90 (右) のノンユニークネス

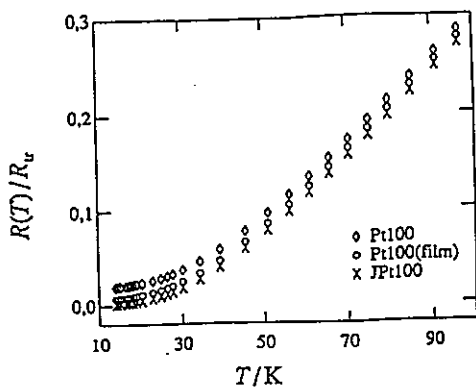


図2. 工業用白金抵抗温度計の特性

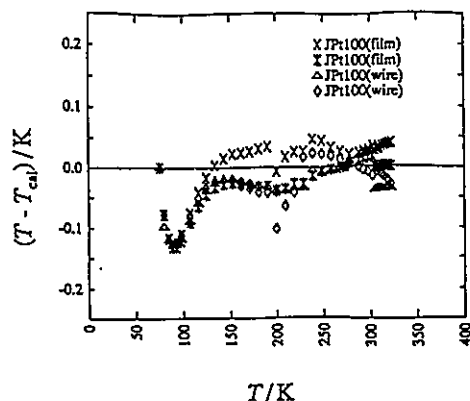


図3. 工業用白金抵抗温度計の2点校正の結果

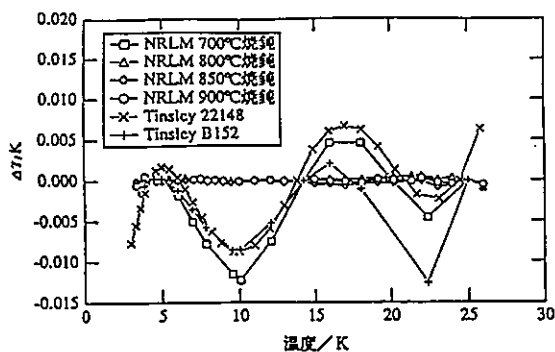


図4. ロジウム鉄温度計の校正結果

(基準関数を使って2.4 K, 1.4 K, 4.2 Kでの校正結果)

(3) その他の温度計

このほか低温で使用されている温度計としては、ゲルマニウム温度計やカーボン（ガラス）温度計がある。種々の校正法が提案されているが、単純に温度、抵抗とも対数を取り、7～15次程度の級数展開して使用している。個々の温度計の差が非常に大きいため、基準関数を作成することも不可能である。実用的には小型、高感度とメリットが大きいのが、温度制御用以外に余り使用していない。最近の温度計についての安定度や熱サイクル特性などの情報は得ていない。

3. ITS-90の実現法

ITS-90は正確に実現すれば0.65 K以上で1 mK以内の信頼できる温度が得られる。しかし、使用している測定器、特に抵抗測定に関する機器の安定性の確保が必要であり、簡単ではない。以下実際に使っている簡便な実現法を紹介する。

(a) ヘリウム蒸気圧温度計

ヘリウム蒸気圧温度計は低温を扱っている人にとっては特殊ではない。ヘリウム温度で温度計を校正する道具としては必需品と考えている。ITS-90では、0,65 Kまでヘリウムの蒸気圧温度計を使うことになっているが、実際に1 K以下で蒸気圧温度計を使うことは困難である。³Heを使う場合には専用の装置が必要であるが、多くの場合⁴Heで十分である。

最も簡単で、しかも十分な精度が得られる方法は液体コンテナをそのまま利用する方法である。FRPジュワーでも可能かもしれないが、我々は窒素シールド付きの古典的なコンテナ(20 L)を使っている。銅ブロックに蒸気圧容器と温度計を取り付けて、液体ヘリウムの圧力マノスタットで制御している。この程度で、1 mK以内の校正が可能である。図5は、蒸気圧とロジウム鉄温度計の抵抗値の時間変化である。温度は蒸気圧から求めたものである。数時間にわたって一定温度を実現できる。蒸気圧測定用には銅ブロック内の液体を使い、その圧力をキャピラリーにより室温の圧力計に接続する。キャピラリーは銅ブロックの少し上で2重管にし、液体ヘリウムがこの2重管の部分まであることが必要である。

ヘリウム蒸気圧測定での補正は、ヘリウムの静水圧と熱分子効果によるものであるが、0,5 mK程度なら2,2 Kから5 Kまでで補正はほとんど必要ない。厳密には、前者は、キャピラリーの温度分布を推定または測定して補正する必要がある。また、後者は、キャピラリーの径を変えて測定し補正しなければならないが、2 mm程度の内径の管を使用し、1 m程度の深さの場合の補正量は0,3 mK程度である。このほかの補正量としては、キャピラリーを通して入る放射による加熱であるが、1,5 mW程度の場合銅ブロックで十分吸収され、無理にキャピラリー内に放射シールドを付けたり、キャピラリーを曲げたりしてトラブルの原因を作る必要はない。

圧力計は必要精度により種々のものが利用できるが、石英ブルドン管式圧力計、水銀圧力計、水晶振動子型圧力計などが使用できる。

ITS-90では、2,2 K以下の超流動ヘリウムの蒸気圧も使用できることになっている。2,2 Kの蒸気圧は約100 Pa程度であるので、2,2 K以下では測定が困難である。ITS-90の定義にこの超流動ヘリウム領域が入れられた理由は不明である。推奨されている簡便法は、液体ヘリウム容器を減圧し、λ点以下にし、その蒸気圧を別の蒸気圧管で測定する方法である。低圧での補正量としては熱分子効果であるが、比較的径の大きい管を使用することができるため、問題がないと言われている。圧力測定にはダイヤフラム型の圧力計が適している。しかし、この方法でどの程度の精度が得られるかはまだ検討していない。

³Heに関する蒸気圧温度計は、既に何等かの経験がある場合が多いと思われるし、簡便法は余りない。断熱真空槽で蒸気圧容器に温度計を取り付け、蒸気圧を測定する方法しかない。使用する³He純度が高い方がよいが、市販の0,1%の試料での誤差は3 Kで約0,6 mK程度とされている。計量研究所では担当者の意向もあって、残念ながらこの温度領域はまだ標準がないし、近い将来も実現の見通しはない。

(b) 補間用気体温度計

ITS-90での補間用気体温度計は、14 K以下4,2 Kでノンユニークネスが小さい2次温度計がないため、採用されたものである。発端は、英国物理研究所のBarber氏が提案した方法で、24 Kと4,2 Kで校正する2点校正の気体温度計であった。同氏の提案では、この2点で、気体

度計の補正量、ビリアル係数、静水圧補正、熱分子効果などほとんどを補正できるとしていた。しかし、計量研では、ビリアル係数の温度依存性と実験結果から14 K、2 Kでも3点校正が必要である点を指摘していた。最終的にイタリア標準研究所の結果から、ITS-90では24 K、3 Kの間を3点校正する補間用気体温度計となった。ITS-90の提案する具体的な気体温度計をユーザーまたはメーカーが製作することは不可能であり、ここでは紹介を控える。

計量研究所では、家氏らの磁場中での温度制御に使用した気体温度計を多少標準用に変形して補間用気体温度計に利用している。気体容積を約1 L程度にし、圧力計を改良した結果1 mK程度の測定が可能であった。図6は、この気体温度計で校正したロジウム鉄温度計の校正結果である。図では校正の残差を示してある。また、低温側はヘリウム蒸気圧温度計の結果であり、高温側は白金抵抗温度計のデータである。

4. 結句

温度標準の低温域について、計量研究所で行っている一部を紹介した。市販の校正済み低温用温度計が必ずしも正確に校正されていないことを耳にするが、原因が必ずしも供給側のみにはないことも多々ある。取付法、測定電流、測定器との関係などある程度の使用上のノウハウが必要である。ゲルマニウム温度計に10 μ A以上の測定電流を流したり、電流の反転を行っていなかったり、寄生起電力を配慮しない配線であったりすることなどが多い。また、最近ACブリッジが多く使われているが、標準抵抗の値などに問題がある。正確な温度値が必要なら、校正済み温度計を、少なくとも、ヘリウムの蒸気圧温度計での再チェックする必要があると考えている。また、センサーの安定度や再現性があるのに測定系の欠点からトータルでの温度測定精度が悪い場合がある。温度測定の基本的な注意事項を一度チェックして頂きたいを思います。

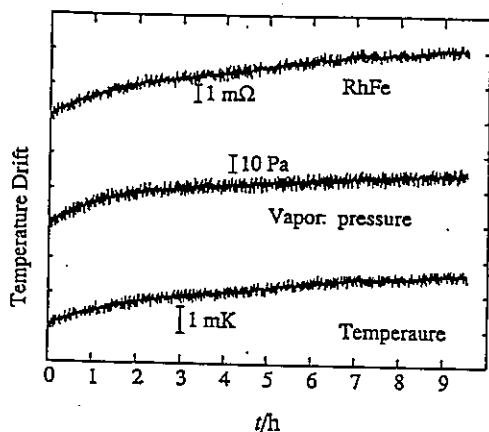


図5. 蒸気圧温度計の安定度

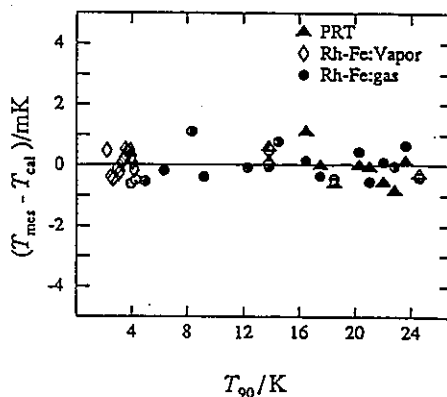


図6. 補間用気体温度計によるRh-Fe温度計の校正結果

編集委員会から

本文中に述べられた抵抗温度計の入手先を教わりました。

セラミックス封入型白金測温抵抗体（感温部のみ）

- ・ 林電工株式会社（03-3945-3156）
型式： CR-2820-S-100(-JPt100-A)
CR-2820-S-100(-Pt100-A)
- ・ (株)チノー（03-3986-2111）
型式： JPt100、1mA、Class A
Pt100、1mA、Class A
- ・ (株)岡崎製作所（03-3403-0371）
型式： 3CC-100-0.15
DIN Class A

ロジウム鉄抵抗温度計

- ・ Tinsley & Co.（英）
[代理店：関西電子株式会社（03-3356-1401）]
100Ωロジウム鉄温度計

「液体ヘリウムを汲む」－事始めの記－

工学系研究科超伝導工学専攻

山藤・北沢研（修士課程院生）

小林 力，木村 剛

（内線 7766）

実験書を読んだり、経験者の指導を受けたりして、ヘリウムのトランスファーを始めてはや半年。遠い世界の出来事であった液体ヘリウムも日常生活の一部となってきました。実験室や装置の状況から自分独自のやり方が確立しつつあるところで、原点に帰り専門家の指導を受ける機会を得ました。液体ヘリウムの正しい汲み方について低温センターの早坂さんにお話を伺いました。

センター（以下C）：まず普段どのように液体ヘリウムをトランスファーしているのかお話下さい。

学生A（以下A）：はい。まずクライオスタットの真空断熱部を拡散ポンプで排気します。次に液体窒素を注入して一晚放置して予冷します。翌朝クライオスタット内の液体窒素をポンプの乾燥窒素とサイホンで押しだします。次にトランスファーチューブを予冷して液体ヘリウムのトランスファーを始めます。

C：サイフォンだけで完全に液体窒素を追い出せていますか。ヘリウムのトランスファーの前にクライオスタット内を減圧にして窒素を完全に取り除かないのですか。

A：はい、前にこの装置を使っていたグループからの言伝えでは「サイホンで窒素をほとんど押し出せる。減圧して窒素を蒸発させて完全に取り除くのと、僅かな液体窒素を残したままヘリウムのトランスファーを始めるのとを比べると、そのままヘリウムをトランスファーした方がヘリウムのロスが少ない。」ということなので、クライオスタットをロータリー・ポンプで引いて窒素を蒸発させる様なことはしていません。

C：ポンプで排気している間にクライオスタットが温まってしまうのはどこかにリークがある証拠です。回収するヘリウムの純度を保つために、ヘリウムのトランスファーの前にクライオスタットを引いてください。このときにクライオスタットの気密性も確認できます。

A：今度からその様にします。ヘリウムのトランスファーはクライオスタットが金属製で中が見えないので液面計が0%を指すまではとにかくゆっくりと、クライオスタットからひょろひょろとヘリウムガスが出る様に風船を押して予冷をします。液面計が0%を示したところで、液体ヘリウムが溜ったと判断して風船を目一杯押します。

C：クライオスタットの予冷中はトランスファーチューブを奥深く差し込んでください。チューブの口から下は良く冷えませんから。

（ここで資料を見せて下さる。）

この様に予冷のしかた如何でヘリウムの消費量が大きく違います。

予冷をしないでいきなり液体ヘリウムを投入	3. 3
液体窒素で予冷後いきなり液体ヘリウムを投入	0. 1 4
液体窒素で予冷後ガスの熱交換を利用する	0. 0 1 1
100gのステンレス鋼の冷却に必要な液体ヘリウム体積 ¹⁾	

A : 予冷についてなのですがトランスファーチューブの予冷はどの程度行えばよろしいのでしょうか。1時間ぐらいかけてゆっくりとデュワーに下ろして、冷やしてからクライオスタットに接続するようにといわれているのですが。私達の使用しているトランスファーチューブはよくある「コ」の字形の物ではなく、クライオスタットの中に固定されている部分と、ヘリウムのデュワーに差し込むフレキシブル2重管の2つの部分に分かれています。デュワーに差し込む方のトランスファーチューブの予冷中に熱電対で先端ら出てくるヘリウムの温度を計ったら約20から30[K]でした。

C : (やや啞然として)
そこまでなされれば予冷としては十分です。しかし、ヘリウムの回収の観点からセンターでは、激しくヘリウムが吹き出さない速度でトランスファーチューブをデュワーに降ろすようにと指導しています。

B : (資料の図をさして)
センターの推奨方式ではポンペを用いて加圧していますが、かつてこのような方法でトランスファーしていて結局デュワーが空になっただけで失敗してしまったことがあります。どの様な点に気を付けたら良いのでしょうか。

C : デュワーが空になった場合、風船を手で押していればその手ごたえでわかりますが、ポンペで加圧している場合それに気が付かずにそのまま暖かいヘリウムガスをクライオスタットに送り込んでしまうことがあります。液面計はどの様なものを使われていますか。ポイント型ですか連続型ですか。

A : ポイント型とはどのようなものでしょうか。

C : ある一定の位置に液面がきたことがわかるものです。

A : ああ判りました。ポイント型ではありません。目盛りが0から100%になっている連続型です。つけ放しにしておくと言われているので、トランスファー中は5分おきに液面を読んでいます。液面が上昇しなくなったときにトランスファーを終了しています。デュワーの底から1cm程トランスファーチューブの先を持ち上げて、デュワーにはヘリウムを残しています。

C : そのやり方で大丈夫です。

A : ヘリウムの回収についてですが、他の大学でもこのようにヘリウムの回収を行っているのですか。

C : はい。全国ほとんどの大学でヘリウムガスの回収を行っています。ご存じの様に、日本ではヘリウムを全てアメリカからの輸入に頼っていますし、ヘリウム資源自体も限られた資源ですから。

A : アメリカ製の装置のように、ヘリウムガスの回収に対して配慮がなされておらず、回収系を接続するとコンダクタンスが小さくてトランスファーに支障を来すような場合どのような対策がありますか。

C : 1 にも 2 にもボトルネックをなくすことです。

A : 回収率の方はどの様になっていますか。

C : ヘリウム純度 90% 以上で回収率 80% 以上を目標としています。回収率が上がるほど液体ヘリウムの供給価格が下がるというメリットも利用者側にあります。しかしどこか 1 箇所でも足を引っ張ると全体の回収率は下がってしまいます。さて他に何か質問はありませんか。

B : 気柱振動とはどのようなものですか。

C : 上端が閉じられた管をヘリウム液面などに近付けて行った時、管の下端が液面に触れるか触れないかの高さに達した時に生じるもので、管の下端と上端の間の温度差によって管内の気体が振動を起こす現象を気柱振動といいます。

B : それは東理社のガスシールド型の背の低い缶が満タンの状態でトランスファーを行うときのみ起こる現象なのですが、トランスファーチューブを缶に入れてからしばらくすると、突然ゴゴゴゴッという激しい音が鳴りだして、ヘリウムがどンドン吹き出して来ることが時々起こるのですが、これが気柱振動によるものなのですか。

C : はいおそらくそうでしょう。背の低い 120 リットルの缶が満タンの時は缶の上部とヘリウムの液面との距離が非常に近くなっていてトランスファーチューブの下部と上部の温度差が非常に大きいと考えられて、そのために気柱振動が起こり易い状態になっているのでしょうか。ですからトランスファーチューブを一気に液面にまで差し込まないように気を付ければ良いでしょう。

A : トランスファー終了後チューブを引き抜くと白い液がチューブから落ちて行くのが見えますがあれは空気や水などの水が混じっているのでしょうか。

C : そうでしょう。夏休みなどを利用し年に 1~2 回ほど容器を暖めて取り除いているのですが、かなりの量の水が中に溜っています。

A : ヘリウム容器への液体窒素の補充についてですが、容器には週に 1 度液体窒素を補充するようにと書いてありますが、2 日~3 日毎に窒素を補充するようにと研究室では言伝えられているのですが。

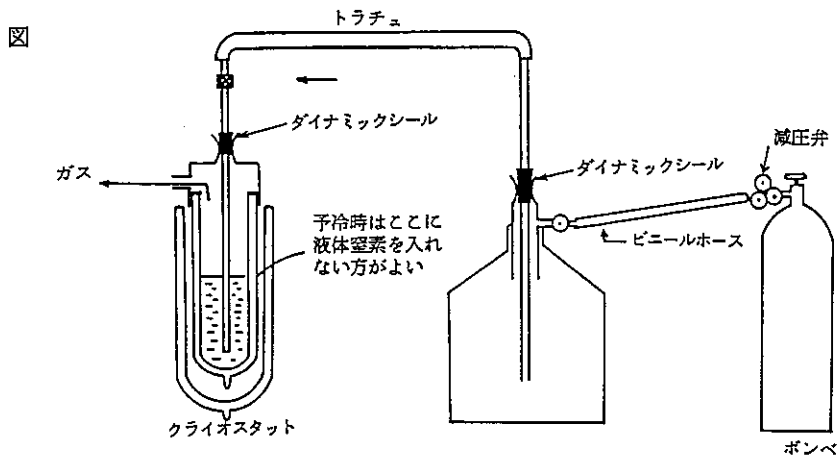
C : 容器を開発しているメーカーでも例えば首を長くするとか、蒸発するガスで首を冷やすなどして熱の侵入を減らす様々な工夫をしているので週に 1 度の液体窒素の補充をしていれば極端なヘリウムの損失は起こらないはずですが、たまたま運悪く不良の容器に当たったため 2~3 日毎に補充をしなければならなかったのではないかと思います。センターではその様なことがないように気を付けてはいるのですが。ヘリウムの液面以下に窒素の液面以下になっても、少なくとも 5 日毎に補充していれば蒸発量は 0.3~0.4 l/day にどまります。

A : 最後にセンターから利用者へのお願いのようなものがございましたら。

C : ヘリウムのコンテナを、中に液体ヘリウムを残したまま出来るだけ早く返して下さい。液体窒素を入れる小型の容器はまだいいのですが、ガスシールドになっている50リットル以上の大型容器は一たび断熱層が温まってしまるとすぐには冷えません。前の日に満杯にしておいても、断熱層が冷えるに従って一晩で数十リットルが飛んでしまい翌日にはかなり減っています。使用済みの容器は中にヘリウムを少し残して速やかに返却して下さい。

A : はい、今後これまで以上に気をつけます。本日はお忙しいところどうも有難うございました。

1) 分子科学研究所 極低温センター編 液体ヘリウム利用者のためのMANUAL (第2版) 1991



(注) 低温センターから

上の図は文献にあげられている分子研のマニュアルにあるものです。当センターとしてボンベによる加圧押しを推奨してはおりません。

ヘリウム液面計あれこれ

低温センター 佐藤 幸一

(内線 2853)

有限なるヘリウムは重宝であるか？と何かの雑誌に書いてあるのを読んだことがある。研究する内容によって、その重きは異なるが魅力的で貴重な資源であることには変わりがない。

低温センターでは、ヘリウムはガスで購入して（液化）→（供給）→（研究室で使用）→（回収）→（精製）と閉回路系を循環しています。この間に損失量として、およそ10～20%のガスが昇天しています。正確でロスが少ないガス管理は、低温センターの主要な仕事の一つです。そのために、供給時の液量の確認と返却後の残量の確認が不可欠であり、ヘリウム液面計は大きな威力を発揮しています。

・ ・ 液面計とは ・ ・ ・ ・ ・

容器の内部にある液体の液面の高さを測定するものです。

内容積数 ℓ のガラスデュワーでは輻射熱防止用のメッキをしていないスリット部を通して直接液面を目視できます。しかし、多くの場合、液体ヘリウムは、金属製の容器、クライオスタット内にあり外から目視できません。そこで、間接的にヘリウムの特性や液面変化に伴う他の物理量の変化を測定して液面を検知する方法が取られます。

実用化されている主な液面計を方法別にまとめると：

- ① 細管内の気柱振動を利用したもの
 - イ. ゴム膜振動液面計
 - ロ. プラスチック・フィルム膜（振動音）液面計
- ② 電気抵抗の温度変化を利用したもの
 - イ. カーボン抵抗（アレン・プラット・レー社製）接点式液面計
 - ロ. 超伝導線材（ニオブ・チタン合金線）連続式液面計
- ③ 超音波を利用したもの
 - イ. 超音波液面計⁴⁾
- ④ 静水圧を利用したもの¹⁾
- ⑤ 誘電率の差を利用し液面の変化を静電容量の大きさに変換し利用したもの
 - イ. 静電容量形液面計¹⁾

以上の他にも、容積変化を利用するもの¹⁾等が実用化されています。

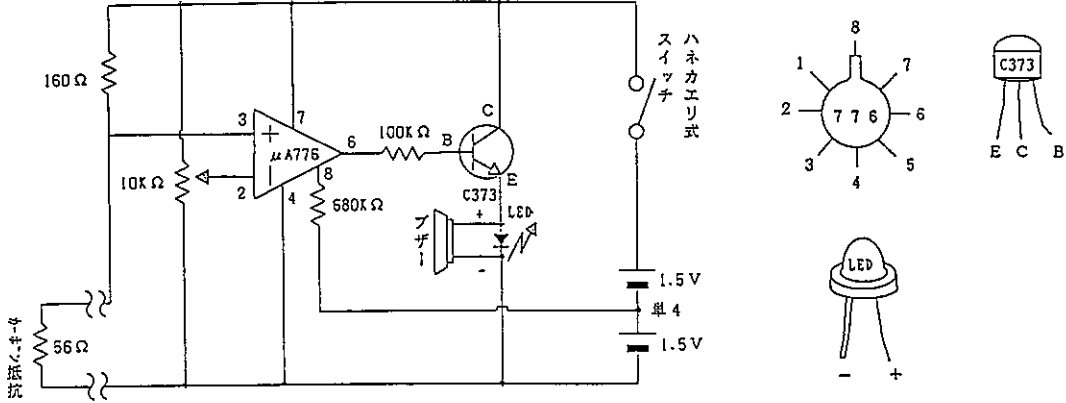
低温センターでは、業務用として、容器の液量確認の為にカーボン抵抗接点式液面計、1000 ℓ 液体ヘリウム貯槽に超伝導線材連続式液面計を使用しています。又、プラスチック・フィルム膜（振動音）液面計は発案者から提供され使用しています。

ここでは液面計のすべてについて述べることはできません。低温センターで製作したカーボン抵抗接点式液面計と細管内の気柱振動（タコニス振動）を利用した液面計の二点を紹介します。何れもそれぞれに長短がありますが、液体ヘリウム容器中の液量を簡単に知ることができる点において、便利な測定器です。液面位置がわかれば、液量（ ℓ ）は、それぞれの容器、クライオスタットに付いている換算表でわかります。

● ● 丸一家ン選流接点式液面計 ● ● ● ● ●

容器内の液面測定に使用している液面計でセンターで自作した物です。
構造的にもシンプルで製作費も安く取扱いも簡単です。小型で液面検知も確実にできます。

カーボン抵抗接点式液面計回路図

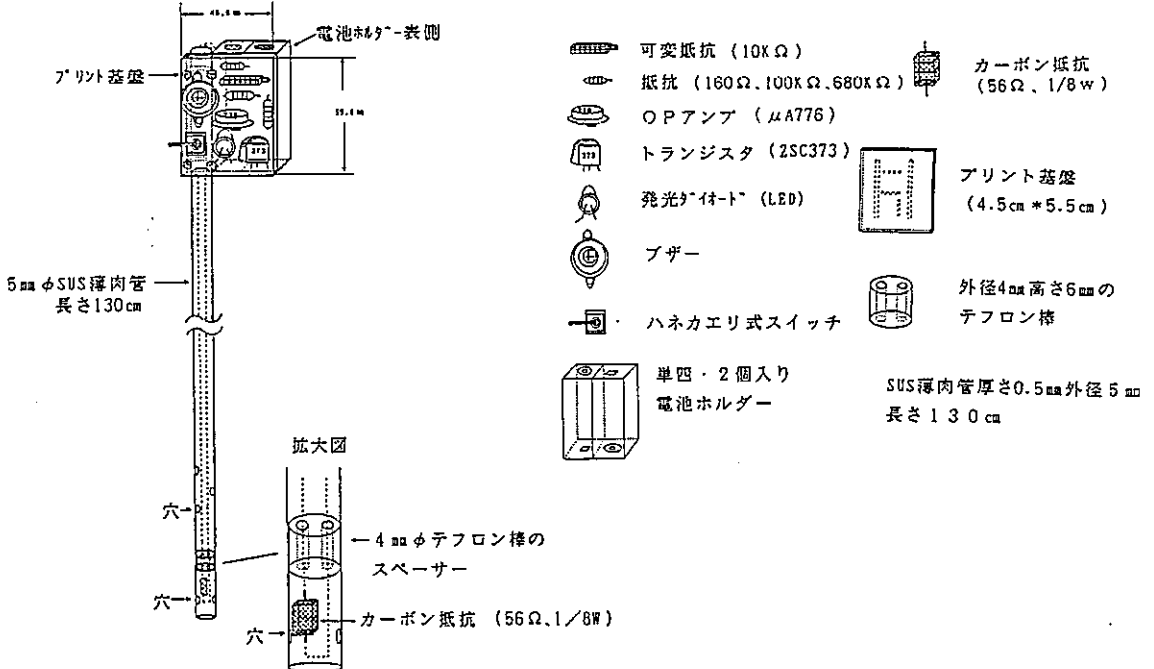


製作上の注意点

1. 回路をプリント基盤にエッチングすると組立が便利です。
2. 小型にするために部品は基盤上にむき出しにしています。ハンダ付けは確実に。(ケースに入れることも可能です。)
3. ステンレス(SUS)管と基盤は銅線とハンダで固定してあります。
4. カーボン抵抗とSUS管とが接触しないように注意して下さい。
5. SUS管に小穴をあけます。
6. 電池ホルダーの電池がはずれない様な工夫が必要です。
7. 電池寿命は1年以上あります。

カーボン抵抗接点式液面計組立図

** 部品仕様一覧 **



取扱上の注意点

1. 製作後初めて使う時には調整が必要です。液面計をゆっくりと挿入し、可変抵抗値をまわし気相中ではブザーが鳴らず液相中でのみ鳴るように調整して下さい。2回目以降は調整の必要はありません。急激に挿入すると蒸発ロスが多くなります。
2. 液面の高さを決定する前に、必ず一度カーボン抵抗を液中に浸してから、気相と液相間を一二度往復させて下さい。
3. 液面に接すると、スイッチONの状態ではブザーが鳴り、LEDが発光します。
4. 使用後は管内を乾燥させて下さい。

。。 気柱振動型液面計 。。。。。

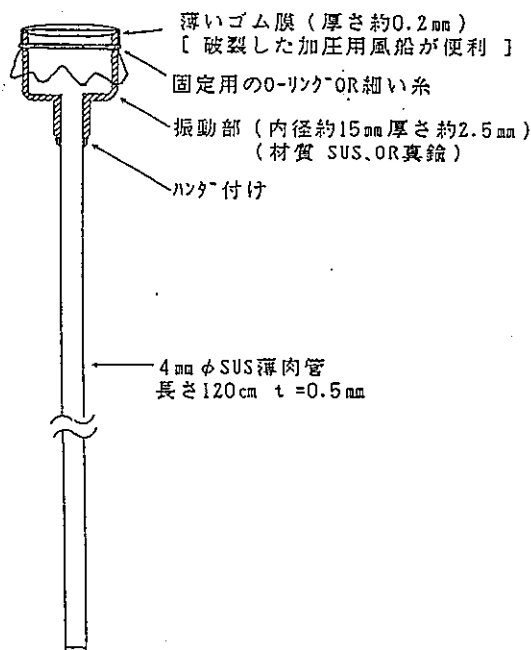
ゴム膜振動液面計

ヘリウムの性質を利用した、液面検知の入門的な測定器です。自作するにはロート状の振動部を旋盤等で製作する必要があります。気相と液相とではゴム膜の振動周波数が変化します、その境界域を液面の高さとします。個々人の感知能力の差がでるようで、測定には"慣れ"が必要のようです。操作は、親指と中指で液面計の振動部を持ち、人差し指を軽くゴム膜上にのせて、ゆっくりと容器内に入れていきます。気相中では、大きな振動を感じます。管の先端が液中に入ると、急に振動の様子が変化します。

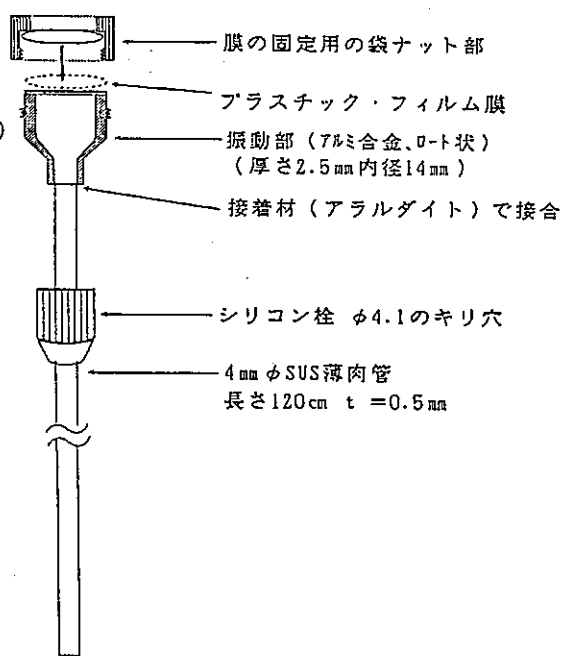
プラスチック・フィルム液面計

気柱振動を感じとる振動部のゴム膜の変わりに、プラスチック・フィルムを使用し、振動音で液面を感知しようとした物です。測定時には、当然周辺が静かであることが条件になります。静寂としたなかで聞く"ヘリウムの音"は、我々に心の安らぎを与えてくれるかもしれません。この液面計については参考文献³⁾の"音で聴き分けられるヘリウム液面計"に詳しく記載されています。

ゴム膜振動液面計組立図



プラスチック・フィルム液面計組立図



ヘリウム液面計に求められる条件をまとめると⑦測定信頼性と安定性。⑧取扱いの簡便さと低価格⑨損失の低減等があります。さまざまある液面計の中で、液体ヘリウムをどの様な容器、クライオスタットに充填し、利用するかによって、ヘリウム液面計のタイプが決まってきます。大型液体ヘリウム貯槽(容器)などでは、超伝導線材の連続型液面計が使用される例が多くみられます。今回は、超伝導線材の連続型液面計については紹介できませんでしたが、低温センターの現状は、液体ヘリウム充填時には、何十個と多数の小型液面計の液面を測定する事になります。現在使用しているカーボン抵抗接点式液面計では、測定時における蒸発ロスや手間もばかになりません。容器にあって、金属製容器の金属壁を透過して、内部の液体ヘリウムの数量を検知できる[携帯用遠隔操作型液体ヘリウム液面検知器]でも出来れば何と便利かと思えます。けれども、このボーダーレスの時代にあつて、気相・液相の境界域において、ヘリウムの単純にして明解な熱振動の振る舞いを利用した振動式液面計は忘れがたい魅力的なものに思われてなりません。

最後に、今回紹介したカーボン抵抗接点式液面計の開発には低温センター技官室諸兄及び加藤清則氏、高山敬史氏(共に現在、分子科学研究所)の協力を頂きました。又、加藤氏にはプラスチックフィルム液面計の図の掲載の承諾を頂きました。ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1.) 田沼 静一 実験物理学講座 15 「低温」 共立出版 104P~108P
- 2.) 小林 俊一、大塚 洋一 「低温技術」 東大出版 68P~74P
- 3.) 加藤 清則 固体物理 23巻 11月号 1988年 27P~30P
- 4.) 淵野 修一郎 他 低温工学 20巻 No.1 1985年 25P~29P
- 5.) White: EXPERIMENTAL TECHNIQUES IN LOW-TEMPERATURE PHYSICS, OXFORD
50P~57P

・・・サービスします。・・・
 紹介しましたカーボン抵抗接点式液面計の部品一覧表に記載した物とゴム膜振動液面計のロート状の振動部をお分けします。いずれもステンレス管は除きます。
 なお、現在、在庫調整中です。

問い合わせ先： 技官室 (内線 2853)

低温センターだより編集委員会

(1992.1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)