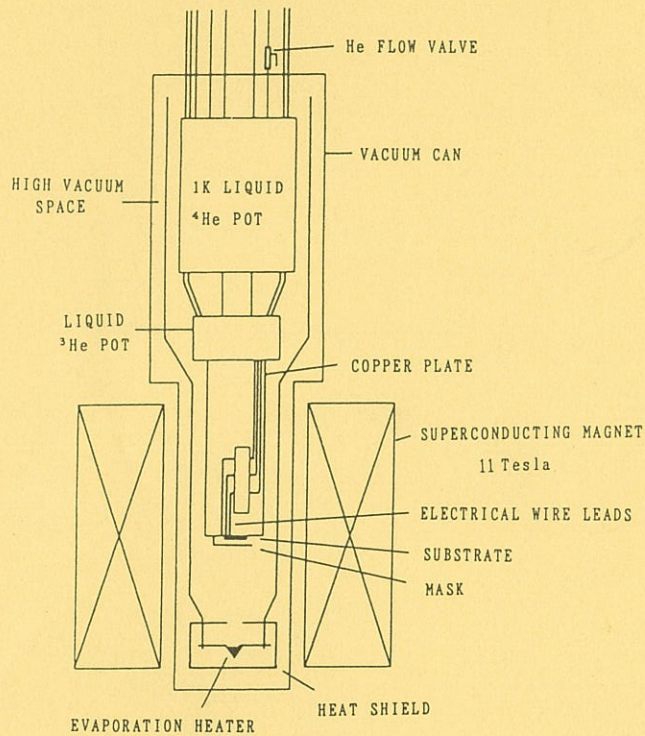


# 低温センターだより

第 19 号

1995 年 1 月



東 京 大 学

低 温 セ ン タ ー

# 目 次

紹介：東北大学低温センター .....	東北大学低温センター 坂 爪 新 一 .....	1
極低温蒸着装置を用いた 2次元超伝導体の研究 .....	東京工業大学 極低温システム研究センター 大 熊 哲 .....	5
教養学部NMR装置と研究 .....	教養学部 化学教室 錦 織 紳 一 .....	14
低温シンチレータの開発： モリブデン酸鉛の二重ベータ崩壊測定への応用 ...	大学院理学系研究科 物理学専攻 蓑 輪 眞 .....	19

表紙絵：極低温蒸着装置（6ページより）

## 紹介：東北大学低温センター

東北大学低温センター 坂 爪 新 一

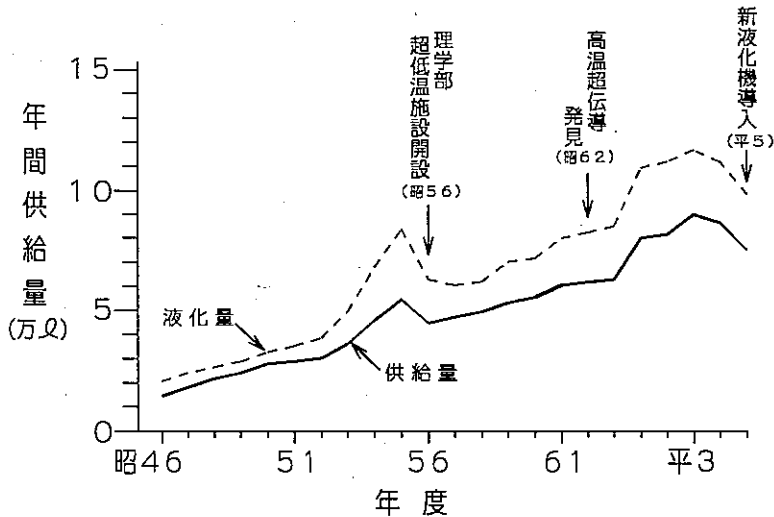
(TEL 022-215-2167)

先ずは少し時代を遡って、昔のお話から始めさせて戴きます。今からおよそ40年ほど前の1952年、東北大学金属材料研究所（以下、金研と略称します）において日本で初めてヘリウムが液化されたという史実を、ご存じの方も多かろうと思います。金研が、早くから低温研究の重要性に着目し、それ以前から空気液化機や水素液化機を設置してガス液化に取り組んでいたことが、ヘリウム液化の技術的基盤を涵養することになったものと思われまふ。ヘリウム液化機はコリンズ社製で、液化能力は4ℓ/hでした。この貴重な液体ヘリウムに全国の俊秀や学内の研究者が参集し、しかもその数も年と共に増え続けたことから、需要と供給のバランスは早くに破綻していたと先達から聞いています。

やがて、大量の液体ヘリウムを安定に供給可能な施設の設置を求める声上がり、その声に押されて、1971年に全学共同利用施設として発足したのが本低温センターです。ヘリウム液化機としては、日本酸素社製の国産第1号機が採用されました。この液化機は60ℓ/hという当時としては夢のような高液化能力を持つものでしたから、ここ暫くは比較的余裕を持って十分な量の液体ヘリウムを供給できるものと期待されていました。しかし、その期待は発足後十年足らずの間にあっけなく裏切られ、その後昨年に至るまで、途中なにがしかの増減はありましたが、60ℓ/h液化機をフル稼働せざるを得ない状況に追い込まれてしまいました。その間の推移については図.1をご参照下さい。

本年初頭に、積年の願いが叶って新ヘリウム液化システムを導入することができ、本低温センターは新時代を迎えることになりました。新液化機は150ℓ/hの液化能力を持ちますので、今後十年ほどはこのシステムによって液体ヘリウムの需要に対応出来るはずと考えています。現有システムの概要については表.1をご覧下さい。近頃主流になりつつある内部精製方式を採用した以外は、特にこれといった特徴はありません。予算の関係で、運転方式が自動から半自動にグレードダウンしたこと、また不純ヘリウムガスを収納する長尺カードルを必要量の半分しか用意できず、20数年来使用してきた旧設備の一部を流用しなければならなかったことが、残念と言えば残念です。

図1：液体ヘリウムの年間供給量の推移  
(平成5年まで)



低温センターには5名の技官と非常勤のトラック運転手1名が配属されており、液化システムの運転・保守、及び本センターと各サブセンター間の液体ヘリウム・回収ガスの運搬などの業務にあたっています。サブセンターは工学部、理学部、電気通信研究所、及び科学計測研究所の4部局に設置されており、各センターにはそれぞれの部局からの担当者が配置されています。本センターの技官1名がトラックに同乗して、100ℓや60ℓのストレージベッセルを積んで各サブセンターへ配達に出かけ、回収カードル(5本組)を積載して帰って来る、といった手順の運搬業務をほぼ毎日行っています。本センターは仙

表1：液化システム 主要機器一覧

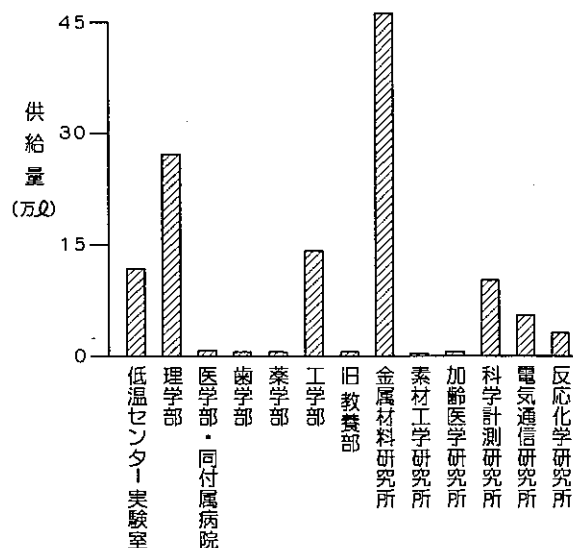
ヘリウム液化機 (内部精製器付き)	Linde TCF50, 150 ℓ/h
ヘリウム液化用圧縮機	前川 2016C-51; 1.430N <sup>m</sup> /h
液体ヘリウム貯槽	Cryenco 3,000 ℓ
ヘリウムガス貯蔵用 長尺カードル ポンベ	75 <sup>m</sup> × 16本(150Kg/cm <sup>2</sup> ) 7 <sup>m</sup> × 300本(150Kg/cm <sup>2</sup> )
ヘリウムガス回収用圧縮機	田辺 GSSHC-97AY, 100N <sup>m</sup> /h
液体窒素貯槽	17,000 ℓ

台市の町中に位置する片平地区にあるのですが、4 Kmほど離れた青葉山地区にある工学部サブセンターや理学部サブセンターへのトラック運送は、特に冬期にはなかなか大変です。金研だけは、同じ敷地内の隣接した位置にありますので、本センターまで直接回収管を接続しています。

各部局が、低温センター発足以来どれだけの液体ヘリウムを使用したかを、図. 2 にお目にかけてみましょう。金研の使用量が突出して多い理由は、歴史的由来もあるのですが、やはり距離の近さに依るところが大きいものと思われます。回収配管の直接接続は、センターとユーザの双方にとってお互いに非常に便利なのですが、良いことばかりでは無く、大量の空気を混入する事故が突発して、その対応に苦慮する場合があります。本稿を書いている最中にも、たまたまそんな緊急事態が発生して、てんやわんやさせられています。

一見して、5名もの人員による随分優雅な運営であるかのように思われますが、実はそうではありません。センターには今のところ専任職員が一人もおらず、全員が金研からの出向です。そして、その金研附置の超伝導材料開発センターに設置されているハイブリッドマグネットを冷却するために、35ℓ/hの液化冷凍機と100ℓ/hの液化機が備えられているのですが、この2台の液化機の運転・保守もまた、低温センター職員によって兼務されており、これら2台の液化機が産出する液体ヘリウムは、年間にして低温センターのそののほぼ3倍もの量に及んでいます。

図2：液体ヘリウムの部局別総供給量  
(設立時より平成5年まで)



液体ヘリウムを大量に使用するユーザのために、全学共同利用の共通実験室が附属しています。センター発足後間もなく、10 Tの磁場を発生可能な超伝導マグネットと、8 m Kの極低温を生成可能な希釈冷凍機が導入されました。いずれも、当時としては大型のもので、利用者はひきもきらずといった状況でしたが、15年を経過した今日では珍しくも何ともない低温装置になってしまいました。装置自体も老朽化による性能低下が著しいのですが、それでも利用者の絶えることはありません。

最後に、現在私達が抱えている最大の悩みは、話を聞くと誰でも笑い出してしまうのですが、建物の雨漏りなのです。10数年前の宮城県沖地震によって、どこということなく生じた亀裂が、新液化システム導入のための内部改修による振動によって拡大したらしく、こちらを塞げば今度はあちらという惨状を呈しています。来年こそは撲滅しようと決意しています。

# 極低温蒸着装置を用いた2次元超伝導体の研究

東京工業大学 極低温システム研究センター 大熊 哲  
(TEL 5734-3252)

## 1. はじめに

できるだけ理想的な2次元系に近い超薄膜や超微粒子膜を作成する手段として、極低温基板上への急冷蒸着 ( Quench Condensation ) を用いる方法がある。実験条件として要求されることは、(試料物質の種類にも依るが) 成膜中はおおよそ30 K以下、測定時でもできるだけそれを上回らない基板温度を保ち、真空度は超高真空 ( UHV ) かそれに近い高真空 (  $10^{-7}$  torrよりよい高真空 ) を、実験開始から終了時まで保持することである。その理由は、アモルファスまたはそれに近い構造をもつ薄膜は約100 K以上のある温度で、結晶化に伴う非可逆的な転移を起こすこと ( 図1参照 )、また、原子層レベルの厚さしかないため、雰囲気中のわずかな残留ガスを取り込み変質してしまう恐れがあるからである ( 図2参照 )。したがって、成膜から測定までを「その場 ( in situ )」で行うことが必須条件である。

実験装置としては、超高真空 ( UHV ) 蒸着装置内に冷却器を導入し、清浄雰囲気中での成膜・測定を行っている例があるが[1]、本研究では大がかりなUHVシステムを必要としない「極低温蒸着装置 ( Cryogenic Evaporator )」の製作を目指した。この装置は、超伝導磁石を取付けた<sup>3</sup>He冷却器の断熱容器内部に、真空蒸着用の抵抗加熱ヒーターを導入したもので、周囲が液体ヘリウムで囲まれた状態で真空蒸着を行うので、極低温かつ超高真空下の清浄な雰囲気中で成膜および測定ができる。これにより、膜厚1 nm程度で電気的につながり、3 nm程度で超伝導特性を示すアモルファス ( もしくは1 nm程度の粒径をもつ超微粒子 ) のインジウム超薄膜を作成し、500 mK迄の極低温、最大11テスラの磁場中における、その場での超伝導特性測定を行うことが可能となった[2,3]。この装置は低温蒸着に限らなくても、成膜後その場で測定が行えることから試料の質や実験能率の面でメリットが大きい。

本稿では、装置の概略について、主として技術的な側面を中心に述べた後、最近の研究成果について簡単にご紹介する。

## 2. 極低温蒸着装置(Cryogenic Evaporator)[2,3]

この装置の概略はすでに述べたが、基本的には図3に示したような、断熱容器内にHe4ポットとHe3ポットをもつ通常のHe3冷却器である。最大のポイントは、蒸着中

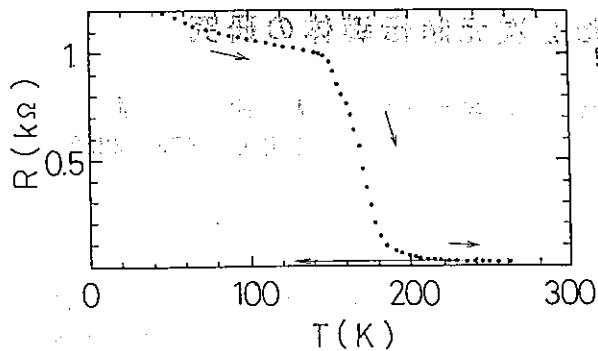


図1 結晶化に伴う電気抵抗の非可逆転移。

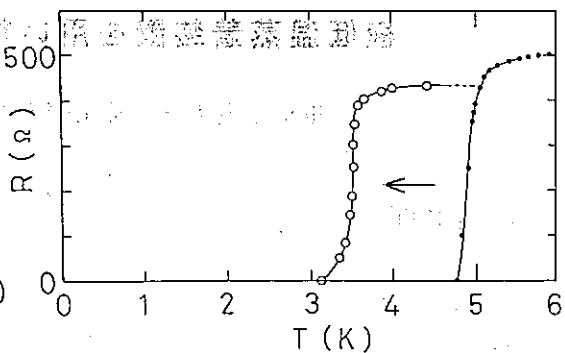


図2 残留ガスによる超薄膜の変質。

黒丸：蒸着直後

白丸：真空容器内に閉じ込め

77Kで17時間放置後

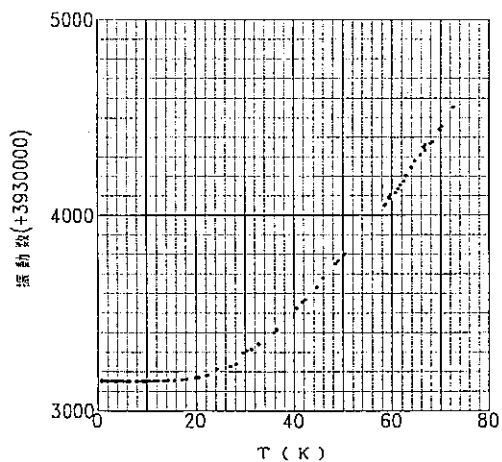
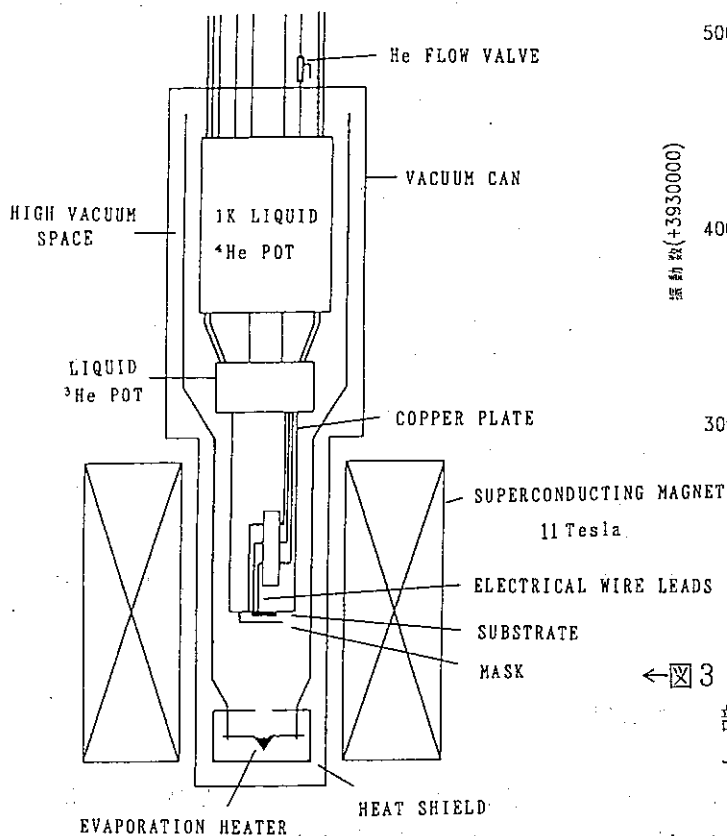


図4 水晶振動子の振動数の温度依存性。

←図3 極低温蒸着装置の断熱容器部分の概略図。膜厚センサーやシャッターは描かれていない。



に周囲の液体ヘリウムの蒸発をいかに少なく抑さえるかという点にある。断熱容器をある程度大きくできれば、いろいろと工夫はできるが、本研究では1 Tの高磁場下での「その場」測定（多分世界でやっている人はいない）を目指したため、蒸着源と試料基板部を超伝導磁石の2インチのボア内に収めなければならずスペースに制約があった上、さらに断熱容器下部からのアクセスができなくて苦労した。蒸着中は摂氏数百度になる蒸着源と、周囲の液体ヘリウムまでの距離はわずか2 cm足らずしかないので、熱輻射によるある程度の液体ヘリウムの蒸発は止むを得ないが、あとは残りの大部分の熱をいかに液体ヘリウムに行かないようにして、外に逃がすかが重要である。このため、通電用リード線（1~2 φ銅線）を断熱真空のパイプ内に通し、He 4液面の少し上方でヘリウム槽に取り出し、ヘリウム槽内の蒸発ヘリウムガスで有効に冷却できるように工夫した。この取り出し部（フィードスルー）を室温部までもっていくとリード線からの熱流入が大き過ぎ、最低到達温度に影響してしまう。（余談：初期の内は、リード線の気密シールに用いたスタイクキャスト2850が、蒸着時と測定時の温度差（ヒートサイクル）によってしばしばリークを起こしたが、シール部のデザインを変えてからはこの問題は完全に解決された。）

それから、もう一点通常の冷却器と異なる点は、蒸着源と基板との距離をとるため、断熱容器下部の長さが、通常のものより長いことである。実験の効率上昇と液体ヘリウムの消費量節約のため、装置（ヘリウム槽）は大型化したくない。このため、He 4ポットの液取り入れ口に、径の異なる肉薄ステンレス管（OD8 φと3 φ）を両端でロー付けした簡単なミニトランスファーチューブ（真空二重管）を作り、取付けた。これだけで、従来より約20 cm下方の液体ヘリウムを汲上げることが可能となり、ヘリウム槽への液体ヘリウムの汲足しの回数（手間）が大きく減少した。

断熱容器内に用いる材料は、超高真空下でも用いられるアウトガスの少ない材料を選んだ。排気は拡散ポンプと、軽いガス（He）に対する排気速度が大きい高速回転のターボ分子ポンプ（1901/s）を併用した。UHV装置のような装置全体のベーキングは行わないので、常温部の真空度は高々 $10^{-8}$  torr後半から $10^{-7}$  torr程度であるが、液体ヘリウム移送後はクライオポンプとなって、逆に断熱容器内部の真空度の方がよくなる。

膜厚は、低温基板に装着可能な小さな水晶振動子（ATカット）センサー及び簡単な発振回路を自作し、周波数カウンターで $\sim 0.01$  nm/Hzの感度で読んだ。カウンター自体はさらにこの4桁下までの分解能をもっているが、測定の精度を決めているのは、振動子自身の周波数の温度依存性である。図4に示したように、周波数は約20 K迄はほぼ温度に対して直線的に減少し、温度係数は膜厚に換算して30 Hz/K $\sim$ 0.3 nm/Kという無視できない大きさになる。格子の収縮の温度変化が止る約10 K以下になると、周波数は温度によらなくなるので、極低温ほどむしろ使い易くなる。したがって、蒸着中に「その場」で膜厚をモニターするときは、蒸着中のセンサーの温度が20 Kを越えた場合は低温に戻して比べるか、センサー自体を温度コントロールしなければならない。蒸着

用シャッターは、市販の直線導入機構を用い、外からワイヤーで動かしている。

できるだけ低温かつ清浄雰囲気中での成膜を行いたい場合には、1 K (He 4) ポットを減圧しながら (He 3 ポットには He 3 ガスを入れて) 蒸着をおこなう。こうして、基板温度を下げると共に、最後の残留ガスである He 4 を 1 K ポットに吸着させてしまう。

### 3. 最近の実験結果

以下に紹介する実験結果はすべてインジウム膜の結果である。

#### 3-1 非線型な電流・電圧 ( $I-V$ ) および磁場・抵抗 ( $B-R$ ) 依存性 [2,4]

##### ..... 2次元超伝導体の Kosterlitz-Thouless (K-T) 転移

2次元超伝導体では、ゆらぎの効果が顕著に現われる。自発的に発生した渦糸・反渦糸 (vortex-antivortex) の解離に起因する電圧 (抵抗) 状態はそのひとつの例であり、K-T 転移として知られている。理想的な 2次元超伝導体で、これが実験的にどのように現われるかは興味もたれる。酸化物超伝導体でも、この問題が調べられており、従来知られていた非線型な電流・電圧特性 ( $V \sim I^a(T)$ ) に加え、磁場・抵抗 (電圧) 特性も似たような「べき乗則」で表せること ( $R \sim B^b(T)$ ) が報告されている。しかしこれまでのところ、この現象に関する統一的な説明はついていない。

酸化物超伝導体は、2次元超伝導体の層状構造から成っているとはいえ、通常は厳密な意味での 2次元系ではなく、複雑な系である。モデルは理想的な 2次元系を考えているから、実験もできるだけシンプルな我々のような系で行う方がわかりやすい。

図 4 は、厚さ 5 nm 薄膜の、電気抵抗でみた超伝導転移カーブである。転移は比較的シャープで、高温側は Aslamazov-Larkin (AL) のゆらぎの式で ( $T_c \sim 4.30$  K)、低温側は K-T と Halperin-Nelson の式で ( $T_c \sim 4.13$  K) よく再現できる。 $I-V$  および  $B-R$  のべき  $a(T)$ 、 $b(T)$  を温度に対してプロットすると図 5 のようになる。  $T = 4.1 \sim 4.3$  K 付近で現われる  $a(T)$  のとびは、K-T 転移に特徴的な 1 から 3 へのユニヴァーサル・ジャンプを反映したものである。  $a(T) = 3$  となる温度 4.10 K は先程求めた  $T_c$  とよく一致する。磁場のべき  $b(T)$  のほうも  $a(T)$  とよく似た振る舞いを示しており、磁場も電流と同じような形で渦糸・反渦糸対を解離させていると推察される。磁気抵抗  $B-R$  まで含めて、この系に直接適用できる理論はまだないが、全体的な様子はジョセフソン結合した規則格子に対する最近の計算機シミュレーションの結果とよく合っている。いずれにせよ、この系のゼロ抵抗状態への転移は、渦糸の運動に基づく K-T 的な描像で記述できることは確かである。

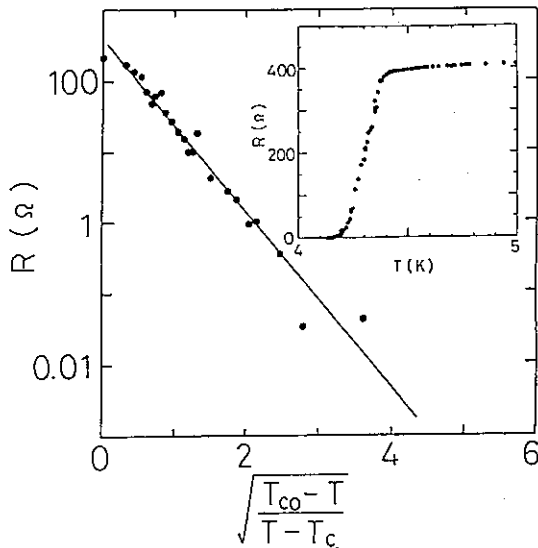


図4 電気抵抗でみた超伝導転移。  
直線はHalperin-Nelsonの式によるフィット。

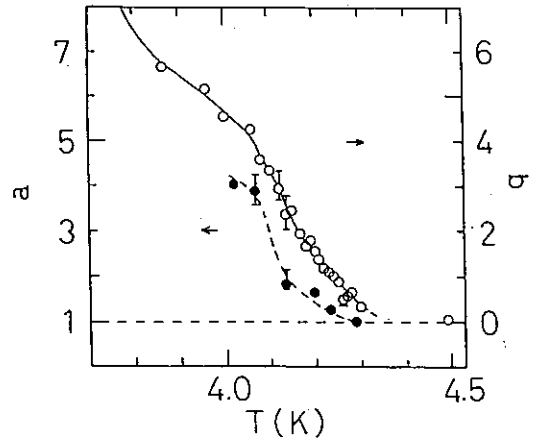


図5  $a(T)$  (黒丸) と  $b(T)$  (白丸) の温度依存性。

(文献2,4より)

### 3-2. I-V特性の膜厚依存性 (2D-3Dクロスオーバー) [5]

高温超伝導体では、熱揺らぎの効果が大きく、熱活性化したvortexによる散逸が電圧(抵抗)発生として観測にかかる。一方、従来の (low  $T_c$ ) 超伝導体では、この効果は見えにくく、転移は平均場理論で予想されるシャープなものになると考えられている。本研究では、膜厚を変えた一様な低温蒸着膜のI-V特性を詳しく調べることによって、マイスナー相における熱揺らぎの効果を、vortex状態の2次元 (vortex-antivortex対) - 3次元 (vortex loop) クロスオーバーという観点から調べた。

この種の研究ではI-Vカーブの形が重要であるが、一方、低温では電圧発生に伴うジュール熱がI-Vカーブをゆがめてしまう恐れがある。このため、通常のDC法に加え、AC的手法 (系の熱的時定数よりも十分速い7~11 Hzでの電流掃引を行って出力波形をストレージオシロにためる) も併用した。

図6は、膜厚14nm、26nmおよび65nmの結果で、縦の線は急激な電圧の上昇を表している。膜厚が増えるにつれて、低電流側のカーブの形が上に凸になっていくように見える。この現象は、3次元系における、熱揺らぎによる vortex loopの成長と散逸のモデルで定量的に説明可能である[6]。

### 3-3. 混合状態におけるホール抵抗のスケールリング (べき乗) 則 [7]

超伝導体の混合状態におけるホール抵抗は、酸化物超伝導体で観測された  $T_c$  直下での

符号の反転の問題と関連して興味をもたれていたが、最近ホール抵抗  $R_{xy}$  と電気抵抗  $R_{xx}$  との間に、以下の簡単なべき乗則が成り立つことがBi-2212とY-123系で報告された。

$$R_{xy} = A [ R_{xx} ]^\beta \quad (1)$$

ここで  $A$  は物質に依存した定数、 $\beta \sim 2$  である。この実験事実を説明するため、vortex-glass転移を仮定した理論や、これとは全く起源の異なるvortexに働く力の釣り合いを考えた現象論的な理論がいくつか出されたが、どれが適用可能かは未だ決着がついていない。

本研究では、有限温度でvortex-glass転移の起こらないと考えられる膜厚20nm以下の2次元薄膜を用い、低温における電気抵抗とホール抵抗の同時測定を行うことにより、従来の超伝導体 ( low  $T_c$  ) でもこのスケーリング則が成り立つかどうかを調べた。結果は図7に示したように、抵抗値、膜厚の異なる3種類の試料すべてについて(1)式 ( $\beta \sim 2.5 \pm 0.5$ ) に従うことがわかった。このことは、このホール抵抗のスケーリング則が(1)酸化超伝導体に限らず、超伝導体の混合状態における普遍的な性質であること、(2)vortex-glass転移の存在を必要としないこと、そして、(3)ホール効果の符号反転の問題とは関係がないことを意味している。

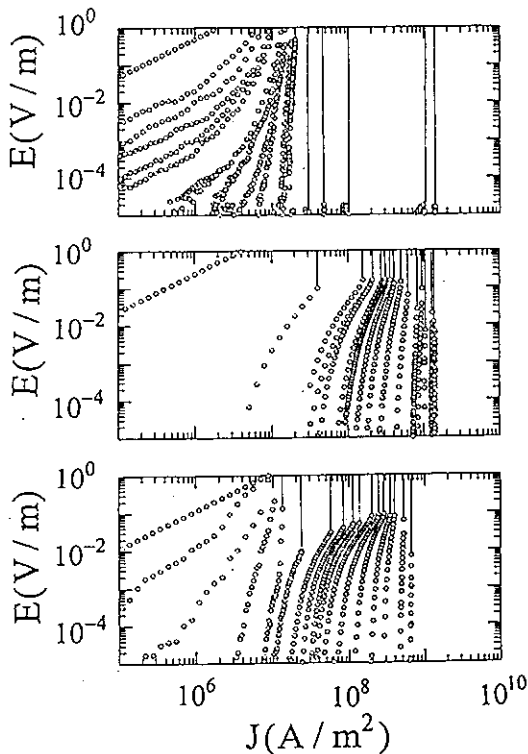


図6 I-V特性の膜厚依存性。膜厚は上から14nm, 26nm, 65nm。(文献5より)

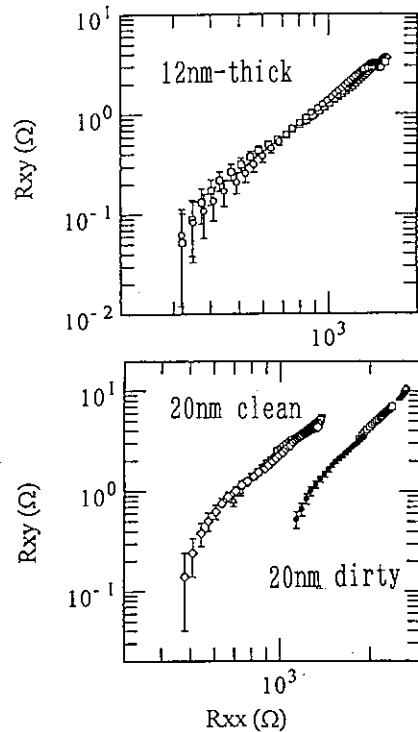


図7 ホール抵抗のスケーリング則。電気抵抗とホール抵抗の温度依存性のデータから対応する温度の点をプロットした。磁場は3~6 T。(文献7より)

### 3-4. 2次元超伝導体における超伝導絶縁体 (S I) 転移

#### 3-4-1 磁場印加によるS I転移とスケーリング則 [2,3,8]

乱れた電子 (フェルミ粒子) 系の金属絶縁体転移の問題は、近年の活発な研究によって、実験・理論ともかなり理解が進み、特に2次元系では一体の範囲では、電子は  $T=0$  ですべて局在する (絶縁体状態) ことが明らかにされた。しかし、クーバー対 (ボーズ粒子系) については、これまでほとんど研究が行われてこなかった。最近、2次元ボーズ粒子系の超流動・局在転移の問題に相転移のスケーリング理論が適用され、いくつかの興味深い予測がなされている。これによると、乱れや外部磁場によってクーバー対が壊れて絶縁体に移行する途中に、クーバー対の局在した領域 (ボーズグラス相) が存在し、またこの状態はvortexの超流動状態に対応するというものである。またこの転移は、物質によらないユニヴァーサルな性質をもっており、転移点近傍 (極低温) での電気抵抗の温度・磁場依存性は、次式のスケーリング関数で記述できると予測されている。[9]

$$R(B, T) = \frac{h}{4e^2} \tilde{R} \left[ \frac{c_0 (B - B_c)}{T^{1/z_B \nu_B}} \right]$$

ここで、 $c_0$  は物質に依存した定数、 $z_B \nu_B$  は1のオーダーの臨界指数である。本研究は、この従来にない全く新しいタイプの相転移の有無を、できるだけ理想的な2次元超伝導超薄膜 (アモルファス) を準備することによって実験的に確認し、さらに超微粒子膜によって構造による変化の有無 (普遍性) を系統的に調べることを目的として開始した。

図8は、電気抵抗の温度および磁場依存性  $R(T, B)$  をスケーリング変数 (横軸) に対してプロットしたものであるが、厚さ3 nmのアモルファス超薄膜 (図8 (a)) ではすべてのデータがそれぞれ2つの単一曲線上に乗っており、予言されたスケーリング則が成り立っていることが実験的に見いだされた[2]。膜の構造による変化の有無を調べるため、平均粒径  $\bar{d} = 14$  nm、22 nmおよび28 nmの3種類のインジウム微粒子膜を作成し、同様の測定と解析を行った。粒径14 nmの試料では、アモルファス膜と同じようなスケーリング則に従った (図8 (b)) が、22 nmと28 nmの試料ではスケーリング関数からのずれが目立った (図8 (c) と (d))。すでにこれまでの研究 (超伝導転移温度  $T_c$  の常伝導抵抗依存性  $R_n$ ) により、この2つの粒径の間で、この系は汚れた超伝導体からジョセフソンネットワーク的な系に移行していくことがわかっている[10,11]。本実験結果は、上記理論がジョセフソン・ネットワーク的な系では成り立たなくなること、あるいは系の構造に関して、理論の適用できる限界の長さのスケールがあることを示唆している[3,8]。

### 3-4-2 極低温における異常な絶縁体相 . . . . . ポーズグラス相の探索 [12]

前項で述べたポーズグラス相が、本当に存在するかどうかを実験的に検証することは極めて重要である。また、直接検証はないが、ベル研のグループは電気抵抗とホール抵抗を極低温で同時に測ることによって、電気抵抗  $R_{xx}$  は発散するが、ホール抵抗  $R_{xy}$  は

ゼロまたは有限となる新しい領域を絶縁体相の中に見出したと報告している[13]。ただし、この実験は金属域の試料だけについて行われ、乱れを広い範囲で変えておらず、試料も独立に作成したもので系統性に欠ける。そこで、我々は、乱れだけを系統的に変えた一連の厚さ 20 nm の薄膜を準備し、金属域から、乱れの強い S I 転移点近傍までの電気抵抗とホール抵抗の温度依存性を、さまざまな磁場中で測定した。それぞれの抵抗から決定した臨界磁場  $B_{xxc}$ 、 $B_{xyC}$  を、常伝導抵抗値（乱れの強さ）に対してプロットすると図9のようになる。確かに  $B_{xxc} < B_{xyC}$  となる新しい絶

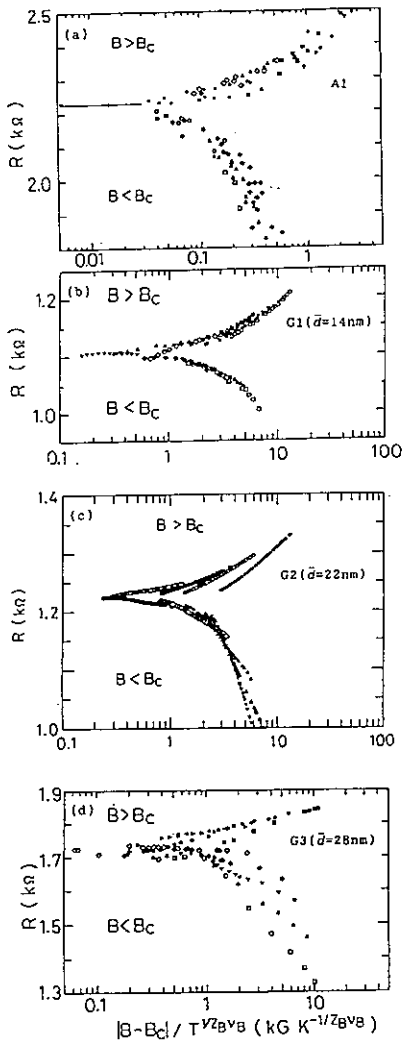


図8 電気抵抗のスケールアッププロット。  
A1はアモルファス超薄膜、G1~3は微粒子薄膜で、粒径が大きくなるとスケールからはずれる。(文献3,8)

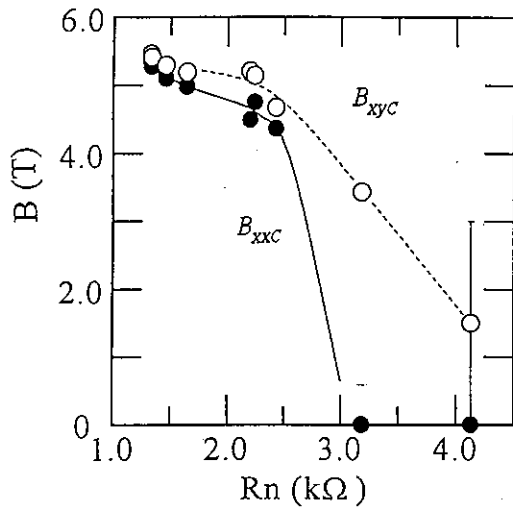


図9 電気抵抗とホール抵抗から求めた臨界磁場は一致せず、この間に新しい絶縁体相があるようにみえる。(文献12より)

縁体領域が観測され、系の乱れとともにこの領域は広がっていくことがわかる。この2つの臨界磁場で囲まれた領域がいかなる物理的意味をもつかは自明でないが、ボーズグラス相の可能性もあり、現在トンネル伝導度をはじめとする複数の測定法による研究が進行中である。

#### 4. まとめ

大がかりなUHV蒸着装置とは異なり、安価でほとんどの部分を自作可能な「極低温蒸着装置」をご紹介をした。この装置ができてからまだ1年足らずだが、本稿に挙げたようないくつかの興味深いデータも出始めた。今後は、He 3から希釈冷却器に変え、10 mK台の極低温、10テスラ以上の強磁場下での低次元電子系の研究を目指していく。

#### 5. 謝辞

有益な助言をいただき、また原稿執筆の場を与えて下さった大塚洋一先生に感謝致します。本研究は、文部省科学研究費一般研究(B)、池谷科学技術振興財団、および住友財団基礎科学研究助成金の援助によって行われました。

#### 文献

1. N.Nishida, S.Okuma, A.Asamitsu, *Physica* **B169**,487(1991);A.Asamitsu,Thesis(東工大, 1994); H.M.Jaeger et al., *Physica* **B152**, 218(1988).
2. S.Okuma, *Mater. Sci. Eng.* **B25** 187(1994).
3. S.Okuma, *Advances in Superconductivity VI* 1 115(1994).
4. S.Okuma, N.Kokubo and K.Enya, *Advances in Superconductivity VI* 1 119(1994).
5. S.Okuma, K.Enya, H.Hirai, N.Kokubo and T.Arai, *Advances in Superconductivity VII* (1995), in press.
6. D.S.Fisher, M.P.A.Fisher and D.A.Huse, *Phy.Rev.***B43**,130 (1991)
7. S.Okuma and N.Kokubo, *Advances in Superconductivity VII*(1995), in press.
8. S.Okuma and N.Kokubo, *Solid State Commun.* **75** (1994), in press.
9. M.P.A.Fisher, *Phys.Rev.Lett.***65**,923(1990); A.F.Hebard and M.A.Paalanen, *Phys. Rev. Lett.***65**,927(1990); S.Tanda, S.Ohzeki and T.Nakayama, *Phy.Rev.Lett.***69**, 530(1992).
10. S.Okuma, H.Koyanagi and N.Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** 4017(1991); S.Okuma and N.Nishida, *Physica* **C185-189** 1925(1991).
11. 大熊 哲, *固体物理* **27** 285(1992).
12. S.Okuma and N.Kokubo, *Advances in Superconductivity VII*(1995), in press.
13. M.A.Paalanen,A.F.Hebard and R.R.Ruel, *Phy.Rev.Lett.* **69**,1604(1992).

## 教養学部NMR装置と研究

教養学部化学教室 錦 織 紳 一

(TEL 03-5454-6569)

低温センターより上記の題で「低温センターだより」に原稿を書くようにと依頼をうけました。確かに最近教養学部には2台のNMRが設置され、それらに供給する液体ヘリウムでは低温センターに御厄介になっております。しかし、これらのNMRは共同利用という形態で使用されており、そのNMRユーザーは、「低温センターだより」をご覧になる方々が頭に思い浮かべるような低温実験をやっているわけではなく、さらに大部分のNMRユーザーは測定をするだけで液体ヘリウム、液体窒素の取り扱いや供給の苦勞のことなど考えたこともないと思われまゝ。従って、この稿が、本来この「低温センターだより」に載るのにふさわしい内容になるかどうか疑問であります。しかしながら、駒場のNMRユーザーのような素人あるいは潜在的低温センターユーザーは、最近の実験手法の要請から、今後増える傾向にあると思しますので、そのような素人の立場から書かせていただくこととします。

このほど駒場キャンパスに設置された2台のNMR装置は、平成4年度の大学院最先端設備費により「磁気共鳴物質構造解析システム」の主体をなすものとして導入されたものです。一台は液体サンプル測定用の日本電子製 $\alpha$ -500型高分解能NMR、もう一台は固体サンプル測定専用の米国Chemagnetics社製CMX-300型NMRの2台です。装置名から想像がつくように、いずれも超伝導マグネットによる、 $^1\text{H}$ 共鳴周波数で500MHz(11.75T)および300MHz(7.05T)の静磁場強度を持っています。また、スペクトル解析、構造シミュレーション、エネルギー計算等のためにスーパーミニコンもあわせて導入され、測定からデータ解析までトータルに処理できるシステムとなっています。 $\alpha$ -500では通常このタイプの高分解能NMRで一般的に行われている測定はもちろん、特徴として $^{14}\text{N}$ 核以下の低周波核測定用プローブを持っていることがあげられます。また、非常にユーザーフレンドリーな装置であることも大事な特徴であるかもしれません。CMX-300ではCP/MAS法による高分解能スペクトルの測定、 $^2\text{H}$ 核の粉末パターン測定、CRAMPSによる $^1\text{H}$ 核の高分解能NMRスペクトルの測定が可能です。

これらの装置は教養学部の自然科学系のすべての教官、大学院生に開放されており、マシナタイムを予約して使用することができます。このようにこれらのNMR装置は共同利用されているため、遂行されている研究は磁気共鳴現象自体を対象とするような物理学的



な研究よりは、磁気共鳴を測定手段として利用した化学的な研究が主体となっています。特に、液体サンプル用の $\alpha$ -500は利用者が多くその利用目的は、有機化学、生化学、錯体化学等広い範囲にわたっています。一方、固体サンプル専用のCMX-300の方は、チューニング等のセットアップが面倒でとつきにくいせい、あるいは現段階では室温以下の低温での実験設備が整ってなく測定条件の制約が大きいためか、利用者が限られているのが現状です。この設備の点については、すぐにも教養学部 completionする16号館にCMX-300が移転されると低温実験の設備が整い、いよいよCMX-300本来の性能が発揮できるようになります。従って、固体材料の物性、機能等の研究が急速に展開している現在、また他所と比べ固体化学系の研究者の多い駒場キャンパスですから、今後積極的な利用が増加していくのは確実と思われます。

$\alpha$ -500を利用して行われている研究は極めて多岐にわたっており、とてもまとめきれるものではないので、現状では制約の多いCMX-300ではありますが、そのCMX-300で得られたデータを一部紹介します。

ここで紹介するのは包接化合物のホスト構造とゲストの運動性に関する知見を固体NMRの手法により得た例です。包接化合物というのはホストと称する「入れ物」として機能する化合物と、ゲストと称する入れ物の「中身」に相当するの化合物の2つの成分より構成される化合物です。ホストとゲストの間には、通常の意味での化学結合は存在せず、ゲストがホストに構造的に閉じ込められることにより成り立っているという化合物です。ここでの包接体の化学式は $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ というものです。 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}(\text{CN})_3$ はホストで、アセトニトリル( $\text{CH}_3\text{CN}$ )はゲストとしてホストのなす格子構造内に取り込まれています。ホストは、CNのCuとCd間の架橋配位により、3次元的に連結したフレームワークを成しています。この化合物は単結晶として得ることができたので、構造を知るために単結晶X線構造解析を行いました。ところが、その過程でいくつか問題が出て来ました。ひとつは、CとNの

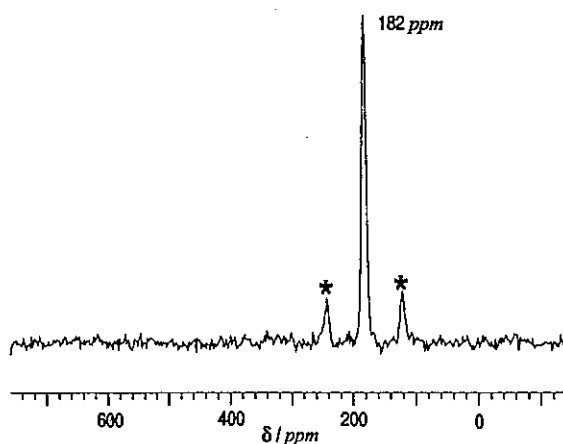


図1.  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  の $^{113}\text{Cd}$ -CP/MASスペクトル。化学シフト値( $\delta$ )は $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を外部標準とした値。  
\*はスピニング・サイドバンド。

区別がつけにくい、すなわち、CNの架橋構造がCd-N-C-Cuなのか、Cd-C-N-Cuなのか、わからないということでありました。これは、X線回折でわかるのは電子密度であるので、電子密度にあまり差のない原子どうし、この場合はCとN、を区別するのが困難であることに由来します。この問題を解決するにはCdのNMRが有効であります。CdにNが結合している時とCが結合している時ではCdのシグナルの位置(ケミカル・シフト)が変わってくるので、シグナル位置により Cd-N-C-Cuなのか Cd-C-N-Cuなのかを区別できることになります。図1に  $^{113}\text{Cd}$ -CP/MASスペクトルを示しました。ここに現れたシグナル位置は、CdにはNが結合していることを示しており、これから Cd-N-C-Cuの構造になっていることが確定されました。実はこの宿主錯体中のCNにはひとつのCにふたつのCu原子が結合している結合形式が存在します。この結合形式は配位化学的には非常に珍しいもので、本包装体以前にもほんの数例、X線回折法より存在することが明らかになっていましたが、上に述べた事情により真にC原子によりふたまたに結合しているのか明確にされていたわけではありませんでした。しかし、今回の測定により確かにCがCuにふたまた配位していることが明確になったこととなります。この例ではCdとCuという異なる金属間のCNの配向であり、その場合CNの配向はオーダーしているという結論になりましたが、同種の金属間たとえばCdとCd間のCNの配向となると必ずしも常に配向がオーダーしているとはかぎりません。ここではあげませんが、ディスオーダーしている例もあり、今までいわれてきた定説を再検討しなければならない例も見つかっています。X線回折法では平均構造しかわかりませんが、ローカルな構造を調べる際には固体NMRは強力な手段となります。

X線構造解析の過程で出て来たもうひとつの問題は、ゲストのアセトニトリルの状態でありました。X線回折法で見たアセトニトリルの温度因子は極めて大きく、異方性が強く、いかにも恰好の悪いものでありまし

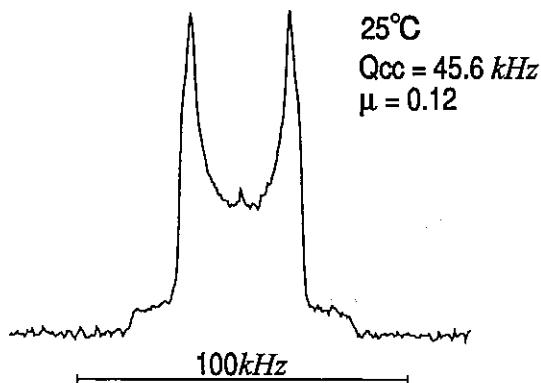


図2.  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot \text{CD}_3\text{CN}$ の $^2\text{H}$ -NMR粉末パターン。

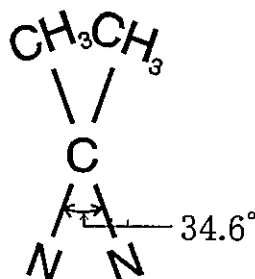


図3. アセトニトリルの運動モデル。

た。おそらく運動状態にあるのでは、と推察されましたが、このような制限を受けた分子の運動の可能性を検討するには $^2\text{H}$ -NMR粉末パターンの測定が有効であります。さっそく重水素化したアセトニトリ

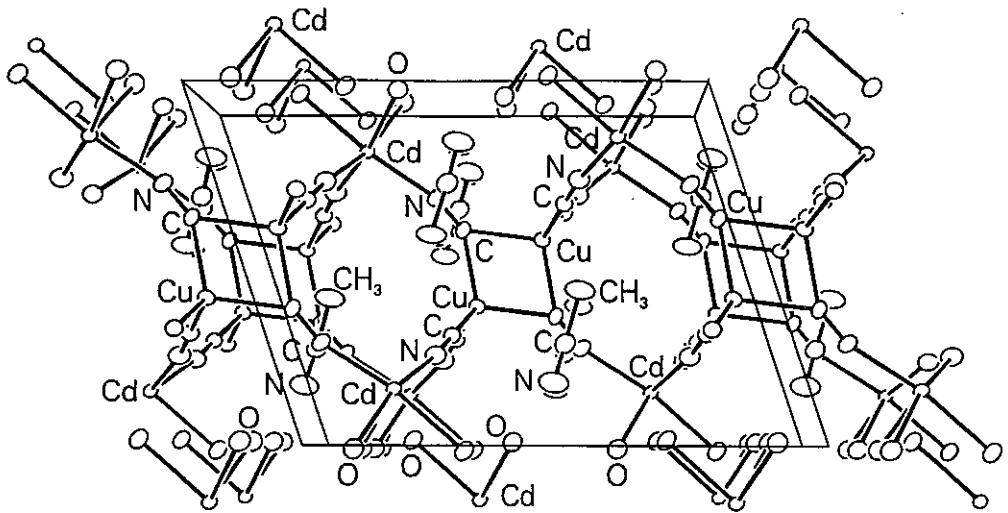


図4.  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の結晶構造。  $C2/m$ ,  $a=13.601(3)\text{\AA}$ ,  $b=8.629(2)\text{\AA}$ ,  $c=9.958(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=107.90(2)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=2.085\text{gcm}^{-3}$ ,  $R=0.031$ .

ル $\text{CD}_3\text{CN}$ をゲストにした包接体の $^2\text{H-NMR}$ 粉末パターンを測定してみました。その結果が図2であります。運動性の考察はこの線形の解析を行うことにより行います。その結果、アセトニトリルのメチル基は回転運動をしており、アセトニトリルの分子軸が図3に示すような再配向運動をしているとするとスペクトル線形はよく説明されることがわかりました。また、そのような運動モデルとX線回折法より解析された電子密度の分布とよい一致を示しました。この運動でへだった2つのメチル基の炭素原子間の距離は $0.86\text{\AA}$ であり、このX線回折測定条件下での光学的分解能 $0.5\text{\AA}$ と大差ありません。従って今回のような温度因子が大きい場合、電子密度図だけでは原子位置等についての正確な判断をくだすことはむずかしく、NMRのこの情報があつてはじめて明確な判断が下せたこととなります。図4には以上のNMRの結果を取り入れて精密化した結晶構造を示しました。この包接体の場合ゲスト分子にそう派手な運動はみられませんが、類似のホストよりなるアセトン包接体、 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ではX線構造解析からはアセトン分子の形がなんの異常もなく決定することができたのですが、重水素化した $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ を包接させたサンプルの $^2\text{H-NMR}$ 粉末パターンより、アセトン分子に $\text{C}=\text{O}$ 軸まわりに $180^\circ$ の反転運動が起こっていることがわかりました。図5に $25^\circ\text{C}$ と $55^\circ\text{C}$ で観測されたスペクトル線形を示します。運動の速度が中間領域にはいつているためスペクトル強度が弱くSN比が落ちていますが、線形は反転運動を仮定したシミュレーション(図5中のスペクトルと重なっている細い線)とよい一致をみえています。もう少し測定温度範囲を広げられれば反転運動の活性化エネルギーも決めることができます。このように、X線構造解析でみるとなんの異常もな

く、おとなしく、静かにパッキングされているようにみえる分子も、実は素知らぬ顔で大きな運動をしているケースが意外と身近に多いのではないかと思われます。このような挙動は固体材料の物性や、機能に大きな影響をもたらす可能性があり、データの蓄積と系統的な考察が待たれているといえます。

固体NMRの手法は以前よりNMRの専門家の間では使われていたわけですが、教養学部のNMRにみられるように共同利用で誰でもルーティンワークとしてこういった手法を駆使できるようになったことには大きな意義があると思います。また、この稿では研究例として、かなりローカルな内容のもの、しかも低温実験でない、を紹介しましたが、ここで紹介した2台のNMR装置は共同利用により、極めて広い分野の人々に様々な目的で有効に利用されていることを再度強調しておきたいと思います。

最後に、低温センターには超伝導マグネットのための液体ヘリウムの供給でたいへんお世話になっております。この場を借りて、駒場NMRユーザーを代表して感謝の意を表したいと思います。

#### 文献

S.Nishikiori and T.Iwamoto, *Chem. Lett.*, 1994, 1199-1202.

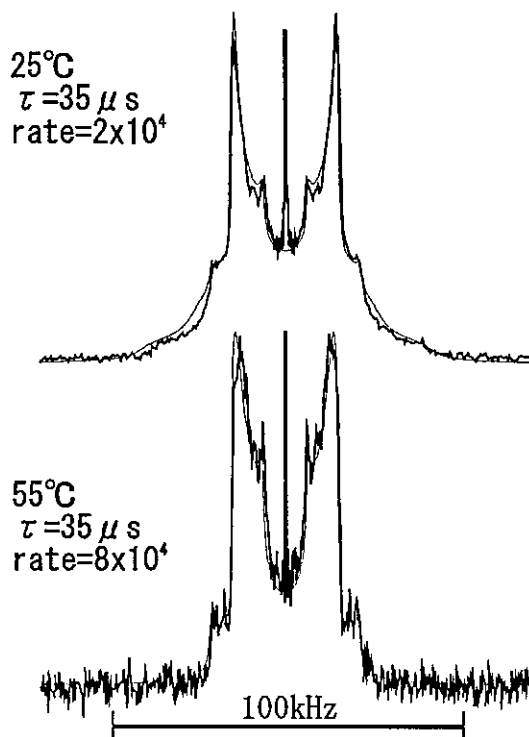


図5.  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CD}_3)_2\text{CO}$ の $^1\text{H}$ -NMR粉末パターン。

# 低温シンチレータの開発： モリブデン酸鉛の二重ベータ崩壊測定への応用

東京大学大学院理学系研究科 物理学専攻 菱 輪 眞

(内線4133)

いわゆるシンチレーションというのはルミネッセンスの一種で、荷電粒子が物質中でエネルギーを失う際に作られたイオンと電子、励起原子が再結合、脱励起するときにエネルギーを光として放出するものである。γ線など荷電粒子以外の放射線でも、物質中でコンプトン散乱や光電効果、電子・陽電子対生成等により荷電粒子を発生すればやはりシンチレーション光を出す。放射線検出器としてよく使われる無機シンチレータのNaI(ヨウ化ナトリウム)やCsI(ヨウ化セシウム)はTl(タリウム)など発光中心としての不純物をドーピングして活性化した物である。このことを示すために、NaI(Tl)やNaI:Tlなどと表記することが多い。本体の結晶に与えられたエネルギーはそのままは格子振動として失われて発光しないが、一部のエネルギーが、発光中心に移動してそこで局所的励起準位から基底準位にシンチレーション光を出して遷移すると考えられている。

しかし、ある種の無機結晶はこの様な活性化不純物をドーピングしなくても、低温にすると効率の良いシンチレータとなることが知られている。タリウムをドーピングしない純粋なNaIやCsIについては、液体窒素温度に冷やしてやるとそれぞれ、タリウムをドーピングしたものより多くのシンチレーション光を出すことが古くから知られている。図1は、純粋なCsIに放射線をあてたときの発光量の温度依存性を示したものである。常温ではあまり発光しないが

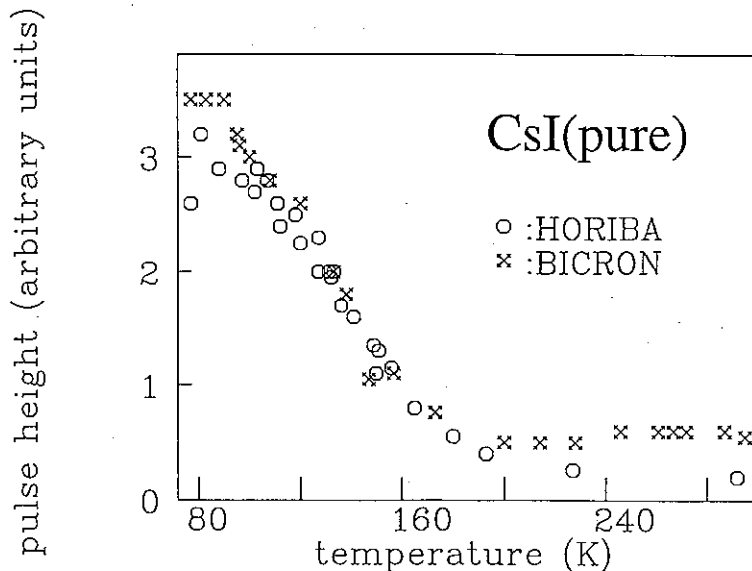


図 1

およそ100K以下では非常に多くのシンチレーション光を出している。これは、特別に不純物をいれなくても何らかの発光中心が存在し低温ではシンチレーション光を出すのだが、室温では励起準位と基底準位との交点を通る形での非発光による遷移が起こりやすくなるので発光による遷移と競合し光量が減ると考えられる。このため全体としての遷移率は温度上昇とともに促進され、発光の減衰時間は短くなる。

我々はこの他にも低温で同様によいシンチレータとなるものがないかを調べ、モリブデン酸鉛 ( $\text{PbMoO}_4$ ) がこのような性質を持つことを示した<sup>11)</sup>。

モリブデン酸鉛 ( $\text{PbMoO}_4$ ) については過去に水銀ランプ等の励起による蛍光の温度依存性の研究が行われており、極低温では蛍光が増加するといわれていた。これがそのまま放射線検出に使えるか否かは、物質に与えられた単位エネルギー当りの発光強度、減衰時間等によっては必ずしも自明ではなく、そのような測定もなされてはいなかった。我々はモリブデン酸鉛に $^{60}\text{Co}$ や $^{22}\text{Na}$ の $\gamma$ 線をあててシンチレーション光を光電子増倍管でとらえ、その温度依存性を測定した。そのために作った装置を図2に示す。

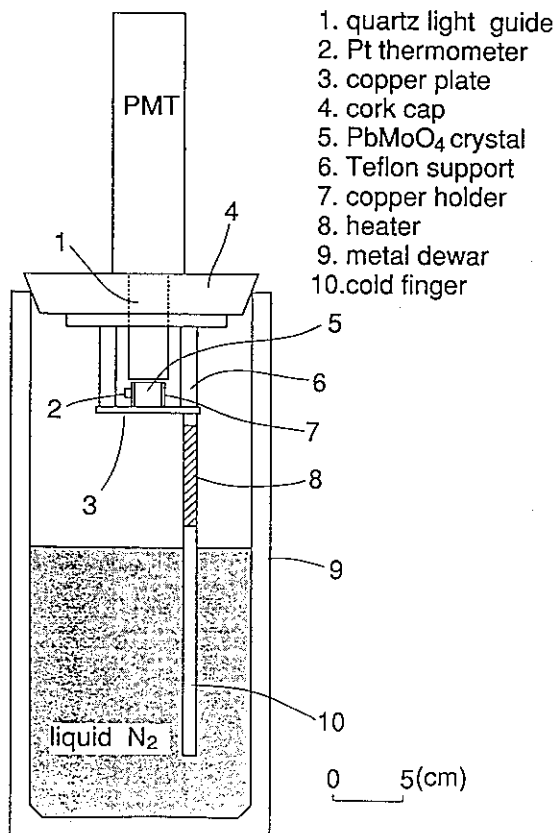


図 2

全体の装置は金属製の液体窒素用デューワーにはいっており、中には、 $20 \times 20 \times 20$   $\text{mm}^3$ のモリブデン酸鉛の単結晶が置いてある。結晶は銅製の台に載っており、その台はやはり銅製のコールドフィンガーを通じて液体窒素に浸してある。コールドフィンガーに巻いてあるヒータに電流を通すことによって温度を調節している。液体窒素温度近くまで冷却するにはこれでは不十分であるが液に浸してある別のヒータに通電して蒸発してくるガスの雰囲気を経由して結晶にあてることによって90 K程度まで温度を下げるができる。結晶の温度は白金抵抗温度計を用いて測定している。結晶からは大きなコルク製の蓋を貫通して、クォーツ製のライトガイドで室温部の光電子増倍管に光を導いている。光電子増倍管からの信号は、通常の放射線計測の手法にしたがって電荷有感型のプリアンプを経由して整形アンプで増幅しパルス高を測っている。

このようにして得られた $^{60}\text{Co}$ の1.17MeV  $\gamma$ 線のパルス高の温度依存性を図3に示す。グラフの縦軸にはよく用いられるNaI(Tl) (室温)に同じエネルギーの $\gamma$ 線をあてたときに出るパルス高を100%とした相対値で与えてある。室温では全くシンチレータとして働かないこの物質が絶対温度で120 K以下ではNaI(Tl)の16%のシンチレーション光を出すことがわかる。この値は一般に高エネルギーの $\gamma$ 線の検出に用いられているシンチレータBGOのほぼ2倍に達する。また $^{22}\text{Na}$ の1.274MeVの $\gamma$ 線に対する光電ピークの分解能は12.9% (FWHM)であった。図4にシンチレーション光の減衰時間を温度を変えて測った結果を示す。120 K以下の温度ではシンチレーション光の減衰時間も11  $\mu\text{sec}$ と長くなる。これは、低温にすることによって非発光遷移が抑制されていることを示唆している。

さて、この結晶を放射線検出器として利用できるだろうか。構成原子の原子番号は充分大きいので、 $\gamma$ 線の検出器として使うことが考えられる。上記のようにBGOなどと比べても光量は満足できるものであるが、減衰時間はBGOの300nsecと比べて長すぎ、高レートの応用には不向きである。

この結晶には実はもっと別の応用の可能性がある。天然のモリブデンには質量数が100の $^{100}\text{Mo}$ が9.6%含まれている。この核種は二重ベータ崩壊をする可能性がある。二重ベータ崩壊というのはベータ線を2個放出し、自分自身は原子番号を2つ増やして崩壊する反応である。この崩壊の際にニュートリノを放出しない反応は、素粒子の標準理論では起きないとされているが、もし、ニュートリノの質量がゼロでない場合には(または、荷電カレントの弱い相互作用で右巻きカレントが許されるならば)この様な二重ベータ崩壊が起こる。この反応はこれまで一度も観測されたことがなく、もし起きても非常に稀にしか起きないわけであるから減衰時間が長いことはなんら問題とはならない。 $^{100}\text{Mo}$ がこの結晶中に含まれていることは大変有利で、放出された2本のベータ線を効率よく検出できる。このように検出器を構成する物質中に二重ベータ崩壊核が含まれているというのはゲルマニウムやカルシウムなどだけで、この新しい低温シンチレータを二重ベータ崩壊実験に応用することが可能になればニュートリノの質量等に関する実験がより精密に行えることになる

わけで大きな意義がある。残念ながら現在入手している $\text{PbMoO}_4$ の結晶には、微量の放射性の $^{210}\text{Pb}$ が含まれており、このバックグラウンドが強すぎるせいでこのままでは二重ベータ崩壊測定に実際に用いることはできない。この内部放射能の問題を解決できれば、素粒子物理学的に興味の深い実験の新しい測定手段となり得るであろう。

参考文献

- [1] M. Minowa, K. Itakura, S. Moriyama, and W. Ootani, Nucl. Instr. Meth. A320 (1992) 500.

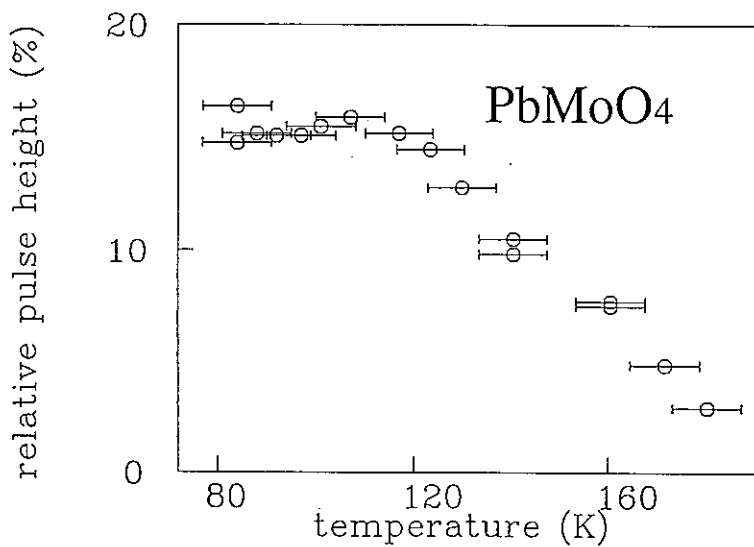


図 3

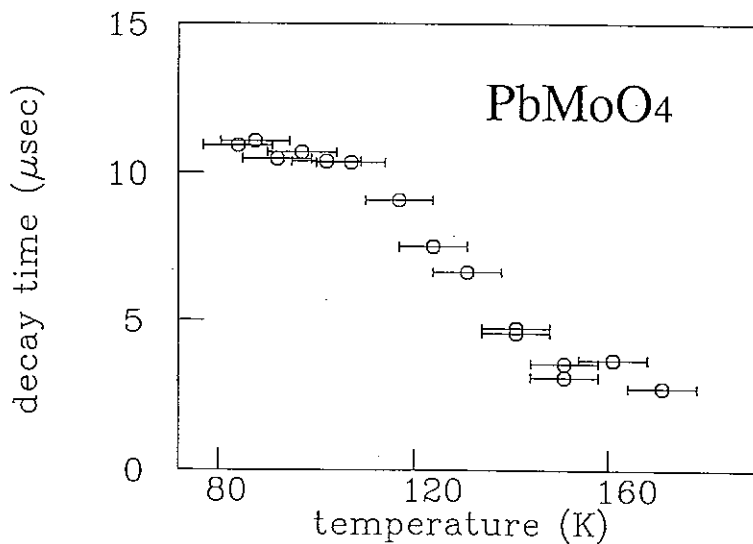


図 4



低温センターだより編集委員会

(1995.1現在)

編集委員長

鹿兒島誠一センター長 養・基礎科 (93-6737)

編集委員

池 畑 誠一郎	理・物理	(4161)
藤 森 淳	理・物理	(4126)
古 川 行 夫	理・化学	(4328)
為ヶ井 強	工・物工	(6846)
柴 田 浩 司	工・金属材料	(7147)
小宮山 進	養・基礎科	(93-6738)
永 田 敬	養・化学	(93-6602)
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)