

九州大学

低温センターだより

創刊号



2007年3月

巻頭言 1

九州大学低温センター長
箱崎地区センター長
和田裕文

九州大学低温センターは学内の寒剤ユーザーに対して、安全、安定かつ安価に寒剤を供給し、低温を用いた研究教育を支援するとともに、全学の保安教育に責任を持って取り組むことを目的として、平成 18 年 4 月に発足しました。

カマリン・オネスがオランダのライデン大学で初めてヘリウムを液化したのは 1908 年で、来年で 100 周年を迎えます。日本ではおよそ 50 年遅れて、昭和 27 年に東北大学金属材料研究所に第一号のヘリウム液化機が輸入され、極低温研究がスタートしました。九州大学の理学部極低温実験室にヘリウム液化機が設置されたのは、昭和 38 年 3 月で、これは日本の大学では、東北大学金研、東京大学物性研、大阪大学についてのことです。当時の九州大学の先生方の先見の明と液化機設置のご尽力には頭の下がる思いです。最初は窒素や空気の液化機も設置されました。以来ヘリウム液化機は何度か更新されてきましたが、窒素は昭和 45 年ごろに外部購入方式に代わり、今日まで順調に寒剤を供給してきました。

極低温実験室をセンターにしようという構想は平成 8 年ごろから始まったようです。この構想を発展させ、低温施設を中核とした物性研究センターを設置しようという動きは、理学部・工学部を中心に平成 12 年ごろから盛んになり、平成 14 年度、15 年度に概算要求として出されました。しかし大学法人化の影響で今一步のところでは実現には至りませんでした。一方、昭和 58 年には工学部に超伝導マグネット研究センター（現 超伝導システム科学研究センター）が設置され、大容量の超伝導システムを冷却するためにヘリウム冷凍機が導入されました。これによって学内の寒剤ユーザーの数、寒剤の利用量は大幅に増加しました。このような状況の下、新キャンパス移転に伴う低温インフラ設備の重要性が学内でも認知されるようになり、平成 18 年度の概算要求で新キャンパスのヘリウム液化機・冷凍機の導入が認められることとなりました。そして液化機の保守運転と寒剤ユーザーに対する安全教育を責任を持って行う組織が必要であるという認識が広がり、低温センターが発足しました。

このように低温センターの誕生にはこれまでセンター設立を目指してこられた先達の先生ならびに職員の並々ならぬご苦勞、ご尽力がありました。私たちはそれを忘れることなく、低温センターの責務を全うし、九州大学における低温研究を次代に向けて発展させていかなければならないと思います。

このたび、寒剤ユーザーが情報を交換し、あわせて学外に九州大学の低温研究を情報発信していくために九州大学低温センターだよりを創刊いたしました。この冊子が低温センター利用者の相互交流を深める一助となれば幸いです。

最後になりましたが、低温センター設立にご苦勞をいただいた、極低温実験室、超伝導システム科学研究センターのスタッフならびに関係部局の教職員の皆様に厚く御礼を申し上げます。

巻頭言 2

九州大学副低温センター長

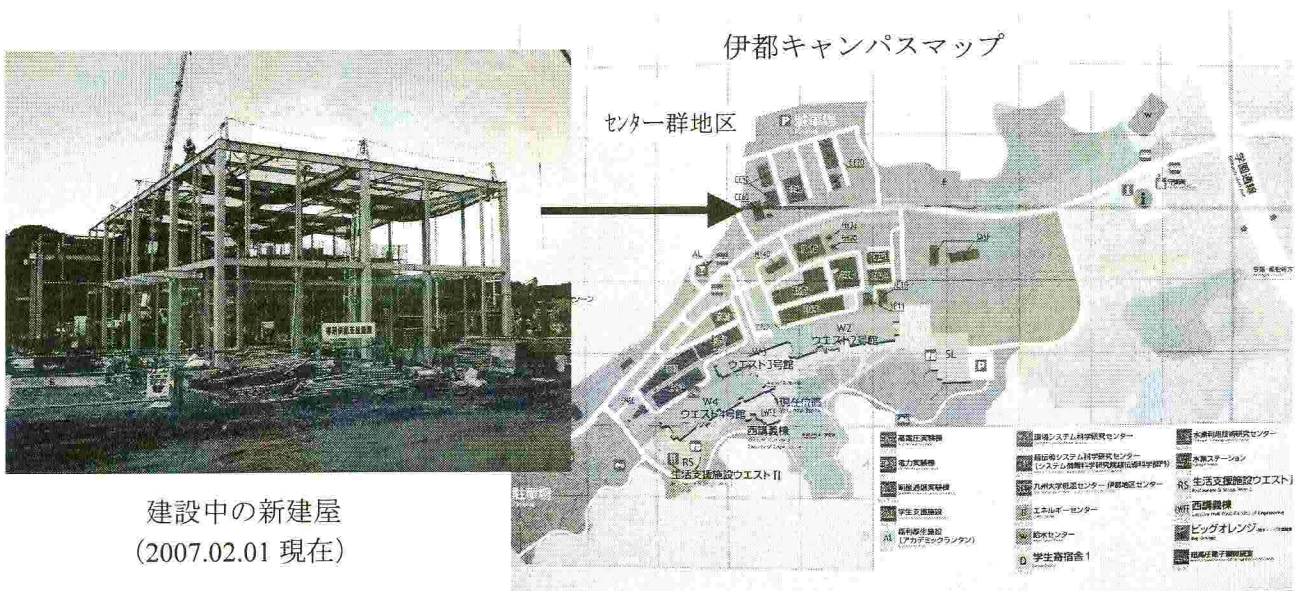
伊都地区センター長

船木和夫

和田低温センター長の巻頭言にありますように、平成17年度から始まっています工学研究院、システム情報科学研究院、超伝導システム科学研究センター等の伊都キャンパスへの移転を機に、伊都地区での寒剤供給の基盤を整えることが緊急の検討課題となり、平成18年度の概算要求で新キャンパスでのヘリウム液化・冷凍機の導入が実現しています。一方で、寒剤供給は、これまで理学部極低温実験室で一元化されていましたが、これから箱崎キャンパスと伊都キャンパスに別れて寒剤供給をすることになる事情から、寒剤供給体制の強化と安全教育の徹底を図るために低温センターが発足しています。箱崎キャンパスの部局の移転が進行するまで当面の間、箱崎地区センターと伊都地区センターがそれぞれのキャンパスで寒剤供給の拠点になります。

伊都キャンパスでは、伊都地区センターの新建屋 CE60 が急ピッチで建設されています。新しい建屋は、下図に矢印で示していますように、センター群地区で西側の端に位置します。2月1日現在の現場写真を掲載しております。そのすぐ東側に超伝導システム科学研究センターCE50の北棟と南棟が隣接してほぼ同時進行で建設されています。伊都地区センターに設置予定のヘリウム液化・冷凍機は、従来のような液体ヘリウムの供給に加えて、超伝導システム科学研究センターに配置する超伝導装置の冷却のための冷凍機能も備えています。この場合、両センターの隣接する建屋間に専用に設置される長尺のトランスファーチューブを用いて冷凍機で温度調節されたヘリウムガスのクローズドサイクルが構成されます。

現在の予定では、3月中に建屋の内装を整えながら、順次ヘリウム液化・冷凍機を設置していき、3月末に高圧ガス設備について県庁の検査を受けることになっています。新年度4月以降に、設備の稼動に向けての試験運転を始め、初夏を迎える頃には本格的な寒剤の供給ができるように計画しています。新キャンパスでの活動が始まりましたらまた改めてご報告をさせていただきたいと思っております。これまでも増して、皆様方のご支援とご鞭撻を賜れば幸いです。どうぞよろしくお願いたします。



1. はじめに

地球上に水として無尽蔵に存在し、燃焼しても水のみを生成する水素は、持続型社会に必要なエネルギー源である。また、長時間の貯蔵が可能であり、電線がなくとも至る所で使えるというメリットもある。しかし、水からまとまった量の水素を発生させるには未だ電気エネルギーが必要であることや、広範囲な濃度で爆発する恐れがある密度が小さい水素ガスを安全にかつ高密度に貯蔵・運搬するのは困難であるなど、水素中心のエネルギー社会が現実となるには問題が山積している。慢性的なエネルギー・環境問題の解決のために、我々には

(1) 天然エネルギーにより水素を発生させる。

(2) 効率よく水素貯蔵する。

などの技術の開発が課せられている。

本報告では水素利用技術の中で水素を貯蔵する方法について考える。水素を貯蔵する場合、エネルギーを消費することなく、水素を高密度に含む安定な化合物に変換し、使用時には速やかに水素ガスとして取り出すことができれば大変合理的である。そのようなことは実は金属の水素吸蔵過程でみられる現象である。しかし、自動車等での利用条件（作動温度 150 °C 程度、水素吸蔵量 6 wt. %以上）を満たすような金属（合金）は見つかっておらず、水素貯蔵媒体として広くは実用化されていない。合金の吸蔵体積密度は大きいですが、実用的な圧力・温度で利用可能なものの重量密度は小さく、更なる軽量化が求められている。現在は、アルカリ土類金属を用いたイオン結合性水素吸蔵合金、あるいは無機水素化物をアルカリ金属に配位させた錯体水素化物と呼ばれる一群の物質が実用的な吸蔵体として注目されている。しかし、吸蔵放出特性は未だ満足できるものではなく、更なる改良が必要である。

著者らは新しい金属の形態として「ナノ粒子」に注目した。金属ナノ粒子は直径数〜数百 nm 程度、数十個〜数百万個の原子からなる凝集体である。金属の水素吸蔵特性にはその電子状態が大きく関係するため、原子・分子でもバルクでもない状態にあるナノ粒子 (R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn*, **17**, 975 (1962)) は水素吸蔵体として従来のバルク金属にはない特性を示すことが期待できる。ここでは、サイズ制御した Pd ナノ粒子を取り上げ、新しい吸蔵媒体としての金属ナノ粒子の可能性について議論する。

2. 水素吸蔵金属ナノ粒子の合成

金属ナノ粒子の水素吸蔵特性を評価するには、①金属粒子の粒径が均一であること、および②水素吸蔵時に粒子凝集が起こらないことが必要となる。また、高温・水素圧力下での粒子凝集も防がなくてはならない。著者らは報告 (N. Toshima et al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7448 (1991); T. Teranishi and M. Miyake, *Hyomen*, **35**, 439 (1997)) に従い、水溶性ポリマーであるポリ [*N*-ビニル-2-ピロリドン] (以後 PVP と略す) を被覆剤としてもちい、アルコールによる化学的還元法により①、②の条件を満

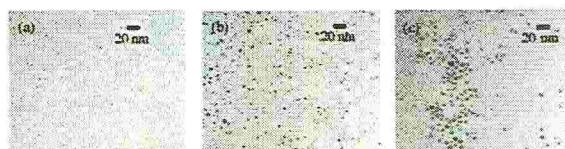


図 1. ポリマー保護 Pd ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真。粒径 2.8 ± 0.6 nm(a), 4.4 ± 0.5 nm(b), および 7.0 ± 0.9 nm(c)。

足する Pd および Pt ナノ粒子を得た。PVP は解離性の水素を含まず、金属表面と強い結合を作らないことから、金属ナノ粒子自体の水素吸蔵特性を評価するのに適している。得られた Pd ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 1 に示す。この方法では、2-3 nm ほどのポリマー保護金属ナノ粒子 (図 1a) の水溶液に金属塩水溶液を加え、エタノールで還元することにより、サイズのより大きいナノ粒子を作製することも可能である (図 1b, 1c)。このように、サイズ制御した粒子が得られたことで、金属の水素吸蔵におけるサイズ効果を厳密に評価することが可能となった。

3. ポリマー被覆 Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性

3.1 Pd ナノ粒子の前処理による構造と水素吸蔵挙動の変化

はじめに、バルクの Pd の水素吸蔵特性を Pd 黒の水素圧力-組成等温 (PCT) 線を例に挙げて説明する。PCT 曲線は、平衡水素圧力 (縦軸) に対して Pd 中の水素濃度 (H / Pd) (横軸) をプロットしたものであり、金属の水素吸蔵による相変化を表している。Pd と水素気体が共存する場合、水素の気相、Pd と水素の固溶体相 (α 相)、および水素化物相 (α' 相) の三つの相が存在する。真空状態から Pd 黒に水素圧力を加えていくと、金属表面で解離した水素原子が金属格子中に侵入し、Pd と水素の固溶体 (α 相) が形成される。PCT 曲線では、平衡水素圧力の増加とともに水素濃度が増加する領域に対応する。水素圧力を加えていくと Pd 水素化物相が形成され、固相には固溶体相と水素化物相の二相が共存ようになる。この領域では、水素を加圧しても固体中の水素化物相の割合が増加し、気相の圧力は一定に保たれる (プラトー領域)。さらに水素圧力をあげると、固相は水素化物の相のみとなり、平衡水素圧は再び上昇していく。固相における固溶体相から水素化物相への変化は、化学反応を介した一次の相転移現象であり、水素吸蔵過程と放出過程のプラトー領域における水素圧力にはヒステリシス現象が観測される。Pd と水素の固溶体が水素と反応し水素化物を生じる反応は、水素 1 mol 当たり 40 kJ の熱を発生する。したがって、この発熱反応では温度上昇とともに平衡が移動し、水素化物の領域の減少が観られる。

次にナノ粒子の PCT 曲線について述べる。作製したナノ粒子 2.6 ± 0.4 nm の PCT 線は安定した滑らかな曲線とならず、吸蔵量も Pd 一個あたり 0.2 個程度とバルクの 0.6 個に比べて 1/3 程度であった (M. Yamauchi and H. Kitagawa, *Synth. Met.*, **153**, 353-356 (2005); 北川宏、山内美穂、*化学工業*, **55**, 954 (2004))。二回目の測定においても一回目と大きな変化はみられなかった。次に、ナノ粒子試料を 373 K にて 2 MPa の水素圧力下に 6 時間におく前処理を行った後に測定を行った。すると明瞭なヒステリシスのある曲線が得られ、水素吸蔵量も増加した。

前処理によって水素吸蔵挙動の変化がおこる原因を調べるため、輝度の高い放射光による粉末 X 線回折測定を行った (SPring-8 および高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設)。Pd ナノ粒子もバルクの Pd と同様に fcc 構造に帰属される回折パターンを示した。Pd ナノ粒子の粉末 X 線回折パターンの解析から得られた格子定数を図 2 に示す。合成

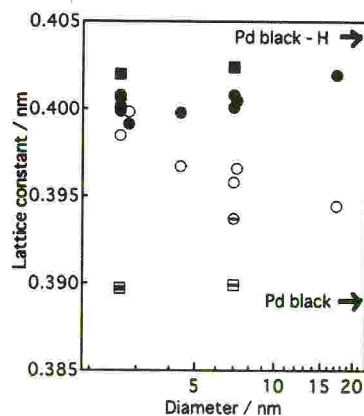


図 2. Pd の格子定数のサイズ依存性。Pd ナノ粒子の真空下 (○) および水素圧力 10^5 Pa 下 (●) での値と前処理した後真空下 (○), 水素圧力 10^5 Pa 下 (●) の測定で得られた値

したばかりの試料の格子定数 (○) は粒径が減少するにつれて大きくなることがわかった。水素圧力 10^5 Pa 下において Pd 黒は水素を吸蔵して真空下に比べ格子定数は 0.015 nm、体積にして 12 %ほど膨張する。ナノ粒子も水素圧力下では格子定数が大きくなるが (●)、その程度は粒径を小さくすると小さくなった。次に前処理を行った試料の格子定数 (□、■) をみると、真空下および水素圧力下の値ともにバルクの値に近くなることが明らかとなった。前処理後の回折ピークの幅が前処理なしのものより若干狭いことも合わせて考えると、前処理なしの Pd ナノ粒子の水素吸蔵量が少ないのは、その原子配列の規則性が崩れ、水素との結合形成には不利な状態にあると推測される。高压の水素処理により原子のパッキングが良くなり、水素吸蔵には良い条件になったと考えられる。また Pd ナノ粒子の格子定数は前処理後もバルクの値よりも大きい。Au や Pt のナノ粒子では、サイズ減少により格子定数が小さくなることが知られているが、Pd は異なる傾向を示すことが明らかになった。

3.2 水素吸蔵特性からわかる Pd ナノ粒子の電子状態

次に、ポリマー保護 Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性について得られた知見を述べる。図 3 に前処理後の粒径 2.6 ± 0.4 nm および 7.0 ± 0.9 nm の Pd ナノ粒子の前処理後の PCT 曲線を示す。図 3 から、Pd 金属のサイズが減少するにつれて二相共存の領域が狭くなることがわかった。これは、固溶体の最大水素濃度はバルクに比べて大きく、水素化物の最小濃度は小さくなっていることに対応する。また、サイズが減少するにつれて吸蔵量が減少した。これまでに、直径 2-3 nm の Pd ナノ粒子の水素吸蔵量はバルク Pd に比べて減少するとの報告があり、その原因は、ナノ粒子の表面の影響であると解釈された。しかし、直径 7.0 と 2.6 nm の Pd ナノ粒子の表面

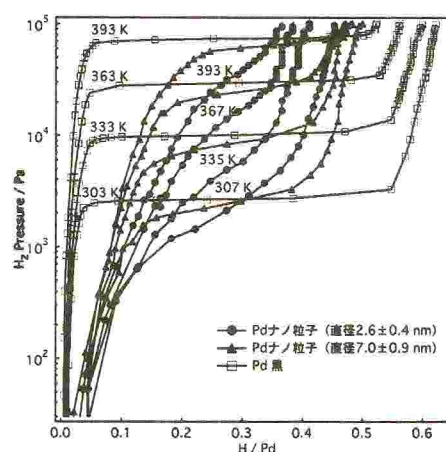


図 3. Pd の水素圧力-組成等温線における金属サイズ依存性

原子数の全原子数の割合は、それぞれ、20 %、45 %と大きく異なっているのに対し、水素吸蔵量に大きな違いがみられないことから、Pd ナノ粒子における水素吸蔵量の減少は表面原子のみの単純な問題ではなく、表面が粒子全体に及ぼす効果によるものと考えられる。バルク Pd の計算結果から金属中の水素濃度に応じた Pd-H の電子状態の変化が報告されている。(D. E. Eastman, J. K. Cashion, and A. C. Switendick, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 35 (1971); D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, E. N. Economou, and L. L. Boyer, *Phys. Rev. B*, **17**, 141 (1978); Hydrogen in Metals II, G. Alefeld and J. Volkl ed., Springer-Verlag, (1978); The Metal Hydrogen System, Y. Fukai ed., Springer, (2005).) Pd に水素が溶解すると 4d バンドの下に水素の 1s 軌道と Pd の 4d と 5s バンドから生じる結合性の離散的な準位が生じる。これが固溶体の状態に対応する。さらに水素の溶解が進み金属中の水素濃度が高くなると、離散的な状態からバンドが形成される。通常の水素加圧による水素吸蔵では、もともとの Pd の 4d バンドが H の電子によって満たされるまでは容易に水素吸蔵が進むと考えられている。以上を踏まえてナノ粒子の結果について考察してみると、高い水素濃度まで固溶体相が保たれるのは、ナノ粒子では Pd と H の結合が形成しにくいこと、また、水素化物の水素溶解度が減少したことは、Pd の 4d ホール数が減少していることに対応すると考えられる。二相共存領域の平衡圧力値は Pd 黒と異なり水素濃度とともに変化することがわか

った。また、この領域では、サイズが変化すると平衡水素圧力も変化した。これらの結果は、固溶体から水素化物が生成する際の熱力学的パラメータがサイズに依存することを示唆している。そこで、Pd 黒およびナノ粒子中の水素化物形成の際の生成熱と標準エントロピーをPCT線の平衡水素圧力から見積もった。 α 相から α' 相が生じる際の水素 1 mol 当たりの生成熱と標準生成エントロピーを ΔH および ΔS とすると、

$$\ln \frac{P_{\text{abs}}}{P_0} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

と表わすことができる。ここで、 P_{abs} は水素吸蔵時における $\alpha + \alpha'$ 相の平衡水素圧力、 P_0 は 10^5 Pa、 R は気体定数である。式(1)に基づき、横軸に T^{-1} 、縦軸に $\ln P/P_0$ を取ったものは van't Hoff プロットと呼ばれ、このプロットの傾きから ΔH 、ゼロ切片から ΔS を見積もることができる。二相共存領域にあるいくつかの水素濃度において ΔH および ΔS を求めた結果を図4に示す。金属の水素吸蔵におけるサイズ依存性を熱力学的に定量することは、ナノメートルサイズの金属の特性を知る上で非常に重要である。 $-\Delta H$ はPdとHが別々に存在する状態から水素化物を形成したときの安定化エネルギーであり、 ΔS は金属内の水素の配置あるいはバンド内の電子配置に関する量である。図4においてPd黒の ΔH の絶対値が一番大きく、サイズ減少とともに小さくなることが明らかとなった。これは、Pdのサイズが減少すると水素化物形成によって得られる安定化エネルギーが減少することを示している。したがって、Pdナノ粒子のフェルミ準位はバルクよりも高い状態にあることが推測される。図4bから、 ΔS の絶対値はPd黒が一番大きく、サイズ減少により減少することがわかった。これは、Pdナノ粒子中の水素の配置には乱れがあり、バルクの水素化物よりも大きなエントロピーを有していることを意味している。

以上の結果より、Pdの電子状態がサイズによりどのような変化をするかを図5に模式的に示す。金属と水素の化学反応は化学ポテンシャルの値によって支配されるため、図5の図が得られる。これまでにナノ粒子内部の化学反応性をその電子状態により明らかにした例はない。この結果は、水素は金属内部の情報を知る上での良いプローブであることを物語っている。

4. エネルギー貯蔵物質としての金属ナノ粒子の今後の展望

直径数〜数十 nm である金属粒子内部の性質はバルクとほぼ変わらないと考えられてきたが、その水素との化学反応性はサイズに依存して変化することが明らかとなった。これは、サイズによって金属の化学的特性が大きく変化する、ナノ粒子は既存の材料とは異なる新たな

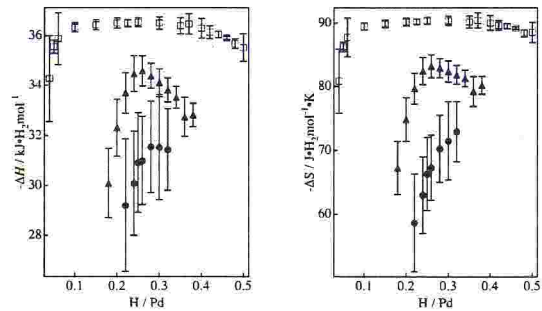


図4. Pd水素化物の(a)生成熱と(b)標準生成エントロピー(1molの水素当たり)の金属サイズによる変化。(a),(b)ともに□はPd黒、▲はPdナノ粒子(直径 7.0 ± 0.9 nm)、●はPdナノ粒子(直径 2.6 ± 0.4 nm)について得られた結果。

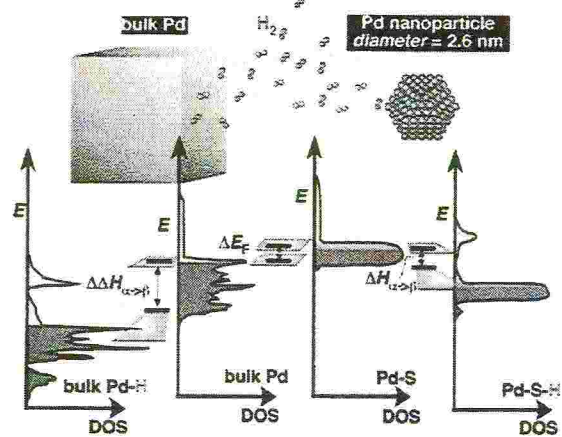


図5. Pdの電子状態において予想されるサイズ依存性。

材料となる可能性を示唆するものである。事実、バルクでは水素を吸蔵しない金属がナノメートルサイズの粒子になると水素を吸蔵する例が我々のグループによって発見されている。これは、図3および4に示した通り、ナノ粒子の特異な電子状態により、水素の化学反応における熱力学的量がバルクと異なることに起因している。

従来の固体材料の開発は、化学ポテンシャルの制御つまりエンタルピーの制御によるのみであった。一方、ナノ粒子水素化物の特徴は、サイズにより化学ポテンシャルが変化するうえ、大きなエントロピーを有するようになることである。ナノ粒子が水素と化学反応するときの自由エネルギー変化： $\Delta G = \Delta H - \Delta ST$ をみると、ナノ粒子水素化物が大きなエントロピーを有することは、通常、高温高圧でのみ観測されるような金属水素化物が、そのナノ粒子においては、エントロピー減少に起因するエネルギー損失が少なく、常温・常圧でも安定に存在する可能性を示唆するものである。ナノ粒子を利用する新たな観点として、従来のエンタルピーによる化学特性制御のみならず、エントロピー制御による新固体材料の開発が可能であることがあげられる。

安価な金属のナノ粒子によって優れた水素吸蔵特性が発現する可能性もあり、今後、金属ナノ粒子について応用・基礎の両面から研究を進める必要があると考えられる。

CeAl₂における圧力誘起量子相転移の探索

九州大学理学府基礎粒子系科学専攻多体系基礎論Ⅱ

*東北大学金属材料研究所

宮川英典、大橋政司、巨海玄道、佐藤伊佐務*、小松原武美*

1. はじめに

固体の中にはいくつかの相互作用があり、その電子状態はそれらのバランスによって決定されている。特に Ce³⁺イオンを持つ Ce 化合物においては 4f 電子が 1 つ存在し、その波動関数はよく局在しているため、局在磁気モーメントを持つ。この局在磁気モーメントと伝導電子との相互作用により抵抗極小の現象で知られている近藤効果や磁気秩序を発現させる RKKY 相互作用が生じる。近藤効果は局在磁気モーメントを遮蔽しようとする効果に対し、RKKY 相互作用は局在磁気モーメントを安定化させようとする。この相反する相互作用の競合が Ce 化合物の特異な振る舞いの起源となっている。また、電子相関が大きいと電子比熱係数 γ は Cu ($\gamma=0.7$ mJ/mol \cdot K²) などの通常金属に比べて 100 倍から 1000 倍もの大きい値を示す(例: CeCu₆: $\gamma=1.5$ J/mol \cdot K²)。 γ は電子の有効質量に比例していることから、このような物質は重い電子系物質と言われている。この重い電子系物質に対して圧力は相互作用自体の大きさや相互作用の相対的なバランスを変化させる効果がある。特に Ce 化合物では近藤効果と RKKY 相互作用が競合しているため圧力によりそれらの相対的なバランスが変化し、磁気秩序が絶対零度で消失する量子相転移などが高圧下で誘起される[1]。この量子相転移近傍では非フェルミ液体や超伝導などの興味深い相が出現するため盛んに研究が行われている[2, 3]。本研究では電子比熱係数 $\gamma=140$ mJ/mol \cdot K²、近藤温度 $T_K=6$ K を示す典型的な重い電子系物質である CeAl₂ を用いた。CeAl₂ は常圧において $T_K = 3.8$ K で反強磁性転移を示し、 T_K は加圧により減少することが報告されている[4]。このことから高圧下で圧力誘起量子相転移の存在が期待され、本研究ではその探索を行った。

2. 実験方法

本研究では Czochralski 法にて作製した単結晶試料を用いた。電気抵抗測定は直流 4 端子法である。圧力発生にピストンシリンダー型の圧力発生装置を用いた。ピストンシリンダー法は、圧力の発生が容易で静水圧に優れているという特徴があり、高圧実験では広く使われている方法である。その圧力容器断面図を図 1 に示す。(A) が WC 製のピストンである。シリンダー材料として非磁性合金である内径 6mm ϕ の MP35N (Ni-Co-Cr-Mo 合金) (B) を用い、

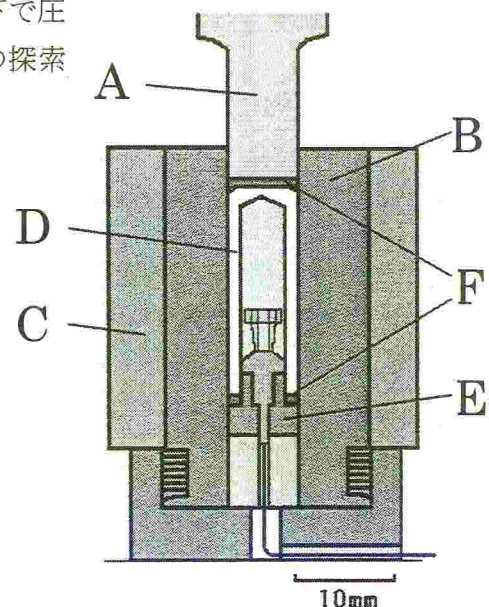


図 1 ピストンシリンダー型圧力発生装置の断面図

締め付けリングとしてCuBe製のジャケット(C)を圧ばめすることでテフロンセル(D)内で約3.2GPaまでの圧力を発生させることができる。テフロンセル内からの端子の取り出しはキャップ(E)に端子線取り出し用の穴をあけ、その穴から取り出している。その穴にスタイクキャスト(エポキシ樹脂)を封入することで、穴から端子を取り出し、かつ穴を密閉することができる。さらにはキャップの穴に段差をつけることでスタイクキャスト自体のblow outを防いでいる。また、キャップとテフロンセルの隙間にCu製のシールリング(F)を挟み加圧でシールリングが潰れることで隙間が完全に埋まるようになっている。温度制御はジャケットの外側にヒーター線としてマンガン線巻き、電流値を調節することで可能となっている。圧力媒体は不活性であるフロリナート70:フロリナート77=1:1の混合液を用いている。

また、本研究では圧力だけではなく温度・磁場などの複数のパラメータを変化させた環境で測定を行った。

このような条件下での測定には低温・高圧・強磁場という3重極限環境下での測定を可能にした低温・

高圧・強磁場発生装置(Tri-Extreme condition)を用いた。この装置の断面図を図2に示す。荷重は(1)の30 ton油圧プレス(理研機器)で発生され、自動精密圧力保持装置(理研機器GMP-07-300-S3)で制御される。これにより温度変化によって圧力が変化することがなくなり、高压容器内部の圧力は常に一定に保たれる。(2)のSUS製ピストン(非磁性)でHe chamberは(3)のO-ringでシールされている。荷重は(4)のコンプレッションロードを通じて(8)のWC製のピストン、さらに(9)のピストンシリンダー型圧力発生装置のテフロンセルに伝えられる。(4)は断熱のためFRP(Fiber Reinforced Plastic)のディスクをつないで作られている。(5)は荷重を保持するためのテンションロード、(10)はOXFORD社製のNbTi超伝導マグネットで4.2 Kで9 T、2.2 Kで11 Tまで磁場を発生する事ができる。(6)はthermal radiation shield、(7)はクライオスタットである[5]。

3. 実験結果

高压下における電気抵抗の温度変化を図3に示す。常圧では室温から降温に伴い電気抵抗は減少するが約5Kで極大を示す。

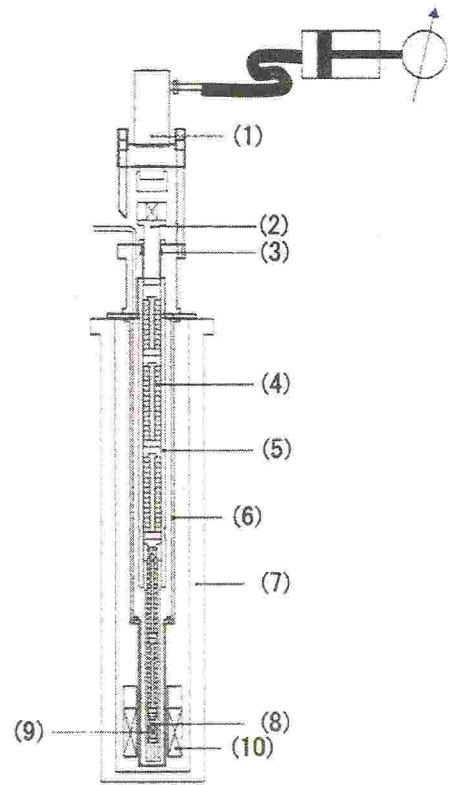


図2 複合極限発生装置の断面図

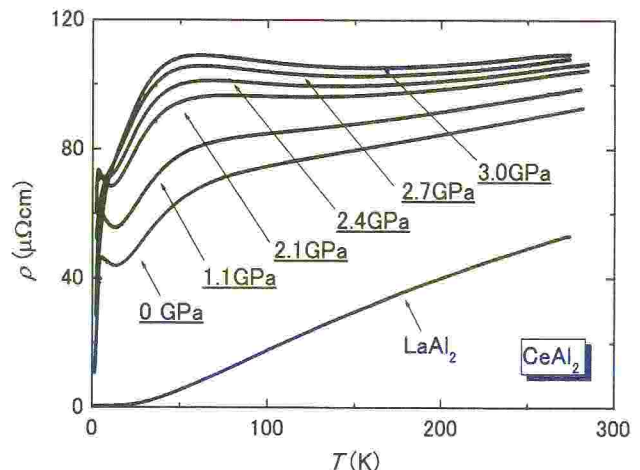


図3 高压下における電気抵抗の温度変化

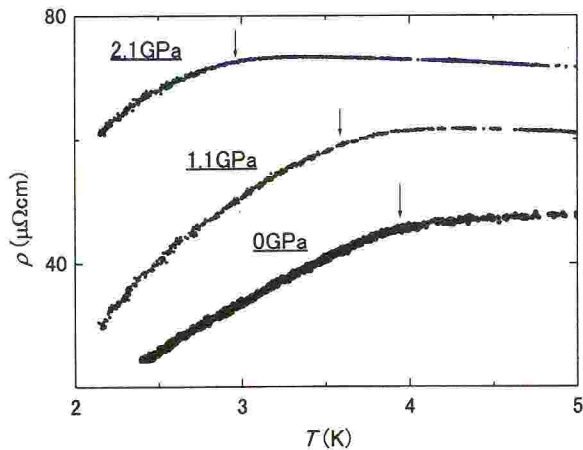


図4 高圧下における電気抵抗の温度変化の5K以下の拡大図

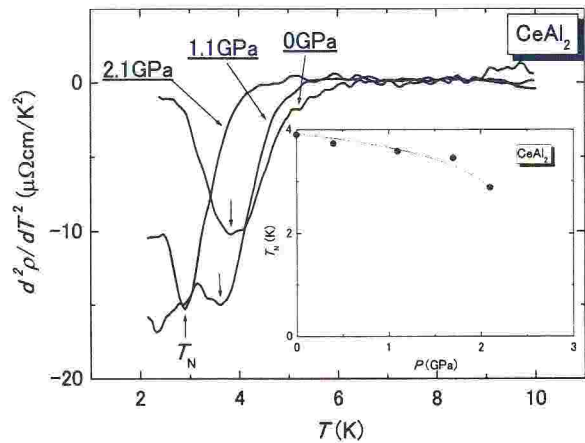


図5 電気抵抗の温度変化の2階微分。内挿図は T_N の圧力変化

その後、電気抵抗は急激に減少する。この特異な振る舞いは近藤効果に起因する。加圧に伴い電気抵抗の絶対値は増加し、特に低温部分の電気抵抗の振る舞いが大きく変化している。

CeAl₂では3.8Kで反強磁性転移を示すことが知られているが[4]、この反強磁性転移は図4の矢印で示されるように電気抵抗の折れ曲がりとして電気抵抗でも観測することができた。 T_N の値は図5のように電気抵抗の温度変化の温度の2階微分の極小点として見積もった。ただし、加圧に伴い電気抵抗の折れ曲がり小さくなっていくため、2.1GPaより高圧側では電気抵抗曲線から T_N を見積もることはできなかった。 T_N の圧力変化を図5の内挿図に示す。 T_N は加圧に伴い減少し、外挿曲線より約3GPa近傍で消失することが期待される。

CeAl₂の電気抵抗のうち磁気的な寄与による電気抵抗を見積もるために、CeAl₂の電気抵抗から非磁性のLaAl₂の電気抵抗を差し引いたものを $\rho_{\text{mag}} = \rho_{\text{CeAl}_2} - \rho_{\text{LaAl}_2}$ と定義した。図6に ρ_{mag} の温度変化を示す。常圧では結晶場の影響で約5Kと約63Kの2つの極大を示す振る舞いがみられる。しかし、2.7GPa以上では低温側の極大は見られない。これらの極大の低温側を T_1 、高温側を T_2 と定義し、その圧力効果を図7に示す。 T_1 は加圧に伴い減少するが、2.4GPaでは常圧での値と同じくらいに上昇する。それ以上の圧力では、加圧に伴い T_1 は高温側に移動して T_2 の極大に隠れたものと考えられる。一般的にCe化合物では近藤温度 T_K は加圧で上昇する。また、極大を示す振る舞いは近藤効果によるものであるため、 T_K の圧力効果と極大(T_i)の圧力効果に

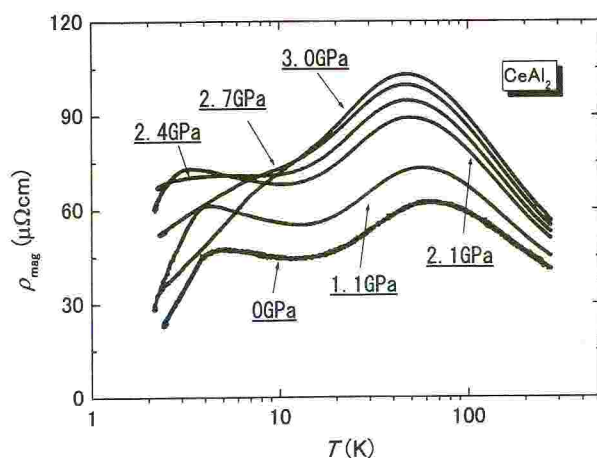


図6 高圧下における ρ_{mag} の温度変化

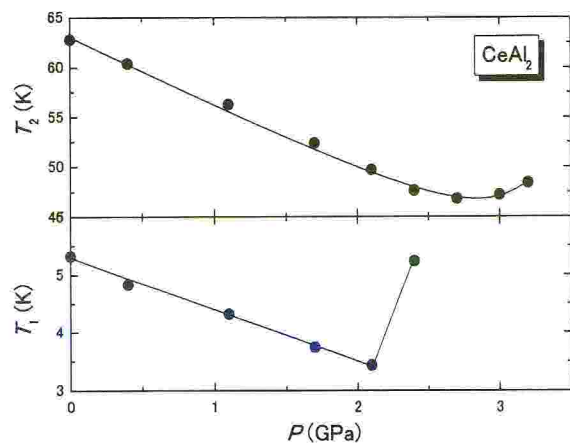


図7 T_1 、 T_2 の圧力変化

は相関があると考えられている。しかしながら、 T_K が加圧で増加するにもかかわらず T_1 は加圧で減少している。常圧では $T_N = 3.8$ K、 $T_K = 5$ Kと温度が近いために、 T_1 は近藤効果と反強磁性転移の2つの寄与で構成されており、加圧で T_1 が減少するのは T_N の減少に伴うものであると考えられる。さらに、 T_N と T_K の圧力効果は逆であるから、2.4GPa以上の圧力では T_N と T_K は十分離れ極大が近藤効果の寄与のみになり T_K の上昇に伴い T_1 は上昇したものと考えられる。

結晶場効果の強い高濃度近藤化合物では近藤温度 T_K と高い近藤温度 T_K^h が存在し、これらは $T_K^h = (\Delta_1 \Delta_2 T_K)^{1/3}$ の関係がある[6]。 Δ_1 、 Δ_2 はそれぞれ結晶場分裂の大きさであり、CeAl₂では $\Delta_1 = 100$ K、 $\Delta_2 = 180$ Kであることが報告されている[7]。常圧では近藤温度が $T_K = 6$ Kであるから、 T_K^h は48 Kと求められる。常圧における T_2 が63 Kであったことから、多少ずれがあるが、 T_2 は T_K^h に対応していると考えられる。 T_K は圧力で上昇するので、 T_2 の2.7GPa近傍までの減少は結晶場分裂の大きさが加圧に伴い減少しているものと考えられる。また、3GPa以上では T_2 は上昇する傾向

が見られており、 T_K の圧力効果が大きくなったことを示唆している。このような T_2 の圧力効果の変化はCeCu₂Si₂などのいくつかのCe化合物において量子相転移近傍で観測されている[8]。

次に、磁気抵抗効果について述べる。図8に高圧下における電気抵抗の磁場変化を示す。縦軸は磁気抵抗比を表しており、 $MR(H) = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ と定義した。常圧では9 Tで約60%の大きい負の磁気抵抗効果を示す。また、加圧に伴い負の磁気抵抗効果は小さくなる。2.4GPaでは低磁場側で磁気抵抗は正であり、2.8 T付近においてブロードなピークを示しさらなる磁場印加に伴い磁気抵抗は減少し負の磁気抵抗を示す。3.2 GPaでは9 Tまでの磁場範囲において正の磁気抵抗を示した。この磁気抵抗効果の圧力変化調べるために、図9に8.5T、4.2 Kにおける磁気抵抗比の圧力変化を示す。磁気抵抗比の絶対値は加圧に伴い減少し、約2.85 GPaで負から正の磁気抵抗効果に変化する。この負から正への磁気抵抗の変化はincoherent状態からcoherent状態へのクロスオーバーを示唆している。また、正の磁気抵抗は近藤温度 T_K の大きい近藤化合物に見られることから、高圧下における磁気抵抗効果の結果からも加圧に伴い T_K は上昇していることが分かる[9]。

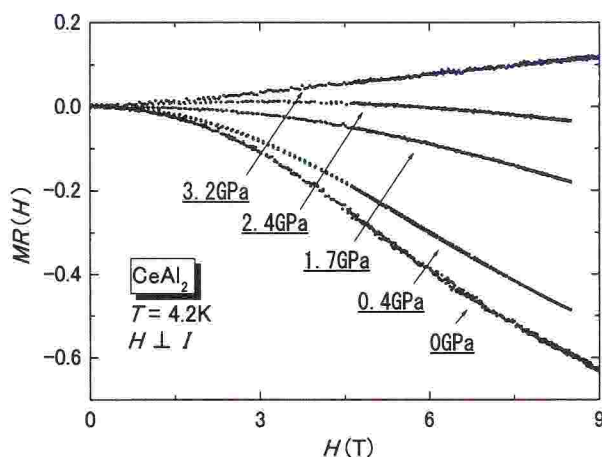


図8 高圧下における電気抵抗の磁場変化

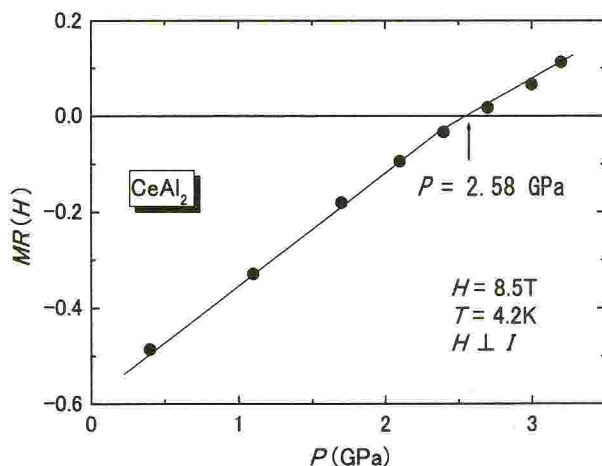


図9 磁気抵抗の圧力変化

4. 結論

CeAl₂は高圧下で電気抵抗の振る舞いが大きく変化するため圧力に敏感な系である。近藤温度 T_K は加圧に伴い上昇し、3GPa近傍以上では T_K の圧力効果が増大することが分かった。また、 T_K の圧力効果から3GPa近傍で反強磁性は消失することが期待される。高圧下で量子相転移が存在する他のCe化合物の圧力効果との比較などからCeAl₂においては3GPa近傍に量子相転移が存在することを示唆している。

参考文献

- [1] S. Doniach, *Physica B+C* 91(1977)231.
- [2] H. V. Lohneysen, *J. Phys. Condens. Matter.* 8(1996)9689.
- [3] G. Knebel *et al.*, *Phys. Rev. B* 65(2001)024425.
- [4] B. Barbara *et al.*, *J. Appl. Phys.* 50(1979)2300.
- [5] F. Honda *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.* 14(2002)11501.
- [6] K. Hanzawa *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* 47&48(1985)357.
- [7] M. Loewenhaupt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 42(1979)1709.
- [8] A. T. Holmes *et al.*, *Phys. Rev. B* 69(2004)024508.
- [9] H. Miyagawa *et al.*, *Physica B* 378-380(2006)771.

極低温下強磁場低周波 ESR 装置の開発 — マグノン BEC の実験的検証を目指して —

工学研究院エネルギー量子工学部門 稲垣 祐次

電子スピン共鳴 (ESR) の適用範囲はきわめて広く、錯体化学、生物学、医学などの多くの分野で有効な測定手法として用いられている。筆者は個々の分野での詳しい利用法までは理解していないが、いずれにしても ESR 測定によって不対電子を検出し、更には不対電子まわりの環境に関する情報を得ることが目的である。上述した一般的な使用目的と比べると、本研究の目的である「マグノン BEC の実験的検証」は多少...いや、かなり特殊と言うかマニアックである。そこで最初に ESR の原理や基礎を簡単に説明し、少しずつマニアックな領域に入っていくことにする。最後に今回作製した装置の概略について述べる。

1. ESR の原理とスタンダードな測定

電子は生まれながらにスピン量子数 $S = 1/2$ を持っており、外部磁場中では図 1 に示すように、量子化軸 (外部磁場方向) に対して 2 つのエネルギー準位 $S_z = \pm 1/2$ に分裂する。この分裂幅 ΔE に等しいエネルギーを外部からマイクロ波の形で入射することにより、電子スピン系のエネルギーは低い状態から高い状態へと遷移する。実際の測定ではマイクロ波の周波数は一定にしておき、外部磁場を掃引する。

磁場中でのゼーマン分裂によるエネルギー分裂幅 ΔE は

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H(S_z^f - S_z^i) = g\mu_B H \quad (1)$$

で表される。 h はプランク定数、 ν はマイクロ波周波数、 μ_B はボーア磁子、 H は外部磁場である。従って、共鳴磁場 H がわかれば既知の量と式 (1) から g 値を知ることができる。他にも波形そのものや線幅にも重要な情報が含まれているが、一般的には g 値を知ることが目的とあってよい。さて、 g 値がわかって何が嬉しいのかである。今見てきたように、 g 値はスピンのエネルギー準位の傾きを表しているわけであるが、物理的には以下のような意味を持っている。

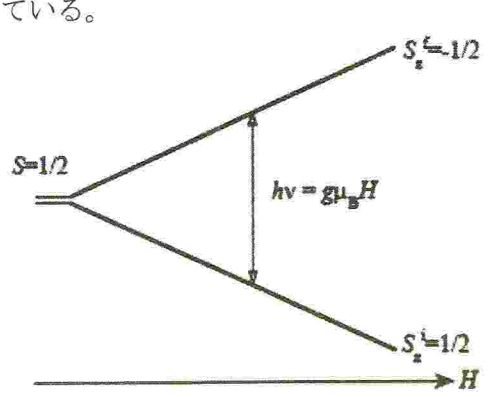


図 1 $S = 1/2$ のゼーマン分裂と ESR。

裸のスピンは g 値は 2 (正確には 2.0023) であるが、結晶中におかれると 2 からずれる。様々な要因が考えられるが、話を常磁性状態に限定すると、ずれの原因はスピンの周りの対称性を反映していることになる。電子はスピンの他に軌道の自由度をもっており、局在しているといっても、1 箇所にとまっているわけではなく、原子に束縛されたある領域にモワ〜ンと存在する。そのモワ〜ンが軌道自由度と違ってよく、「モワ〜ンを介したスピンの周りの対称性を g 値に含めてしましましょう」というのが簡単な説明である。スピンだけなら g 値は 2。ただし結晶中ではモワ〜ンの広がりやすさが方向によって異なる。その度合いが g 値に反映されるので、結晶の方位ごとに g 値は異なる。逆に言えば g 値を知ることにより、周りの環境に関する情報が得られることになる。

こういった目的で使用される ESR はマイクロ波周波数が 10GHz 程度の X バンド ESR が大半を占めている。マイクロ波技術は第 2 次世界大戦の折、欧米で軍事目的として飛躍的に発展し、日本でも Z 研究というマイクロ波兵器の開発が行われていました。それはさておき、マイクロ波技術を用いた ESR は古くから測定手法が確立されており、現在のものも自動化が進んでいる以外、基本的な部分はなんら変わっていない。X バンドで $g=2$ の物質を測定すると、共鳴磁場はおおよそ 3000 ガウス程度となり、せいぜい 10000 ガウス (1 テスラ) まで発生可能な電磁石との組み合わせが多い。

2. 研究背景

本研究ではスピンギャップ系と呼ばれる物質の測定に特化した ESR 測定装置の開発を行っている。スピンギャップ系というのは、スピン系のエネルギー準位にギャップを伴うものすべてをそう呼ぶことができるが、ここではより限定して基底状態が非磁性で磁氣的励起状態との間にエネルギーギャップが存在する系のことを言う。

最も簡単な例は、2つの $S = 1/2$ スピンを反強磁性的相互作用 (J) で繋いだ場合であり、この場合、基底状態は非磁性 1 重項 (シングレット)、励起状態は磁氣的 3 重項 (トリプレット) となり、ギャップはスピン間の反強磁性的相互作用そのものになる。この様子を図 2(a) に示す。

磁場を印加すると、ゼロ磁場で縮退していた励起 3 重項のうち、エネルギーを下げる準位がやがて非磁性 1 重項状態とレベル交差を起こす。交差磁場を臨界磁場 H_c と呼び、 H_c 以上では磁氣的状態が基底状態となる。2つのスピンのみが繋がった、所謂、孤立ダイマー状態では、磁化過程は図 2(b) に示すように H_c でステップ状に増加し、何ら新しい物理は期待できない。ところがダイマーを弱い相互作用 (ダイマー間相互作用 J) で無限に繋げた場合、以下に述べるような極めて興味深い現象が期待される。

J の存在は、系に多体効果を導入することに他ならず、これにより磁氣的励起状態は集団励起を形成する。これは励起状態に分散 (トリプレットバンド) が生じることを意味し、磁氣励起は孤立状態よりも低いエネルギー状態を採ることが可能となる。考え方はとしては通常の磁性体におけるスピン波と同じで、「みんなで協力してエネルギーを下げましょう」ということ。スピン波の量子化バージョンを素励起の言葉でマグノンと呼ぶが、いま考えているギャップ上の励起分散についても一般にマグノンと呼ぶ。区別してトリブロンなどと呼ぶ人もいるが、あまり市民権を得られていない。

図 3(a) はエネルギー分散の模式図で、ある特定の波数ベクトル q_{\min} でミニマムを持っている

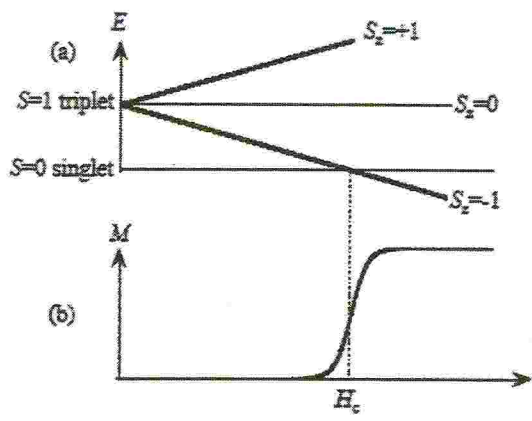


図2 孤立ダイマー系の Singlet-triplet エネルギー準位(a)と磁化過程(b)の模式図。

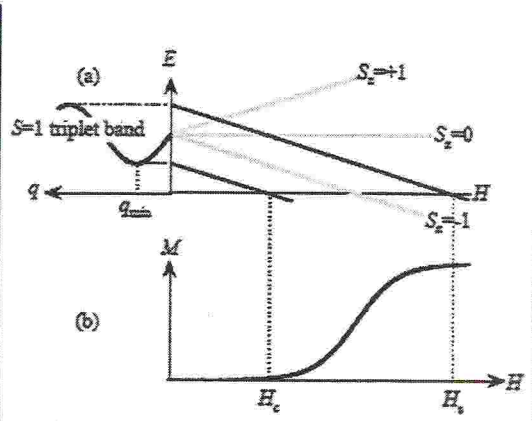


図3 集団励起(a)と磁化過程(b)。

る。 q_{\min} の値は系が内包する相互作用の大小や磁氣的ネットワークに異存して決まり、要するに、集団励起としてどういう波が最も立ちやすいかを表している。このような磁気励起を有する系に磁場を印加すると、 q_{\min} をもつ状態が最も低い磁場でシングレットとレベル交差する。磁場の増加と共に、 q_{\min} 以外の状態も次々にシングレットより低いエネルギー状態となり、最終的にすべての状態がそうなった時点（飽和磁場 H_s ）で基底状態のクロスオーバーが完了する。

素励起としてのマグノンは準粒子と考えることができるので、マグノンの数が H_c 以上で少しずつ増加し、トリプレットバンド内を満たしていく過程と言うこともできる。個々のマグノンは $S=1$ に対応する磁化をもっているので、マグノンの数が増大することは磁化の増大を意味する。従って、分散を伴う磁気励起が存在する場合、孤立ダイマーとは違って磁化は H_c から H_s の間の磁場領域で徐々に増加していくことになる（図3(b)）。

H_c 以上で磁性が復活する際、ダイマー間相互作用 J 比べて温度が十分低温であれば、磁氣的秩序状態が現れる可能性があり、これを磁場誘起磁気秩序（Field-induced magnetic ordering FIMO）と呼ぶ。 H_c 以上で磁化が生じるが、 H_s で飽和に達するまでの領域では、外部磁場に垂直な磁化の成分に自由度が残っており、これが秩序化する。この横成分の磁化は通常、磁気励起のミニマム q_{\min} の波数を持った磁気構造を採る。この状況は見方を変えればマグノンのボーズアインシュタイン凝縮（Bose-Einstein condensation BEC）の概念で説明可能である[1]。マグノンは $S=1$ のボーズ粒子の性格を持っているので、ボーズ粒子が最低エネルギー状態に凝縮するのは当然と言えば当然である。凝縮は運動量空間における凝縮で、凝縮先は q_{\min} の状態。液体ヘリウムの超流動の説明で2成分流体モデルというのがあるが、今の場合も同様な描像が成り立ち、相転移後は温度の関数として凝縮したマグノンの数が増大し、逆に非凝縮状態のマグノンの数が減少していく。スピン系の言葉で言えば、凝縮状態とはモーメントの横成分の位相が揃ったコヒーレントな状態で、非凝縮状態では位相がばらばらの状態に相当する。

上述のようにスピン系の BEC は理論的には素直な話であるが、実験的には決定的な証拠は見つかっていない。というのは、現実物質では異方性等の様々な要因により BEC が起こ

り難しい状況があるからである。例えば異方性なら、その影響を考えなくてよい方向に正確に磁場を印加する必要があるが、そういった精密な機構を強磁場中に組み込むのは実験的には簡単ではない。中性子散乱実験は、磁気励起の分散曲線を観測できる唯一の方法であり、試料の軸立ての精度も極めて高いが、エネルギー分解能の点では十分ではない。臨界磁場 H_c 近傍の低エネルギー励起を観測する為には 1K 以下のエネルギー分解能が必要となる。また当然ながら熱的に擾乱のない極低温下での測定が不可欠でもある。前置きが長くなったが、こういった背景から、我々は極低温下強磁場低周波 ESR 測定装置の開発を着想した。以下の章で具体的な使用、開発の現状等について述べる。

3. 装置の仕様と動作テスト

スピン系の分野では強磁場 ESR 測定が有効な手法の一つとなっている。これはパルス強磁場との相性が良いため、強磁場—高周波化が進んでいる。通常の許容遷移では強磁場では高周波が必要となるが、我々のターゲットは H_c 近傍の低エネルギー励起であるため、強磁場—低周波となる (図 4)。一般には禁制遷移であるため、高感度が必要であり、また、禁制遷移は状態間を混ぜる非対角項が重要なので、角度回転機構も必要である。低エネルギー励起の観測には当然、極低温下での測定が必須条件となる。

以上の要請から最低到達温度を 0.5 K と決め、 ^3He 冷凍機、ガスハンドリングシステム、角度回転機構付 ESR プロブの作成を行った (図 5)。

冷凍機の部分は既存の装置をオックスフォード社製 9 T / 11 T 超伝導マグネットのコールドボアに合わせて改造して使用することにした。コールドボアは大口径の 77 mm で、冷凍機は室温部から低温部まで 2 inch の試料空間を確保している。この内部にトップロードで ESR プロブが挿入される。中間部に設置された 1 K ポットは運転時で約 1.5 K 程度まで下がり、この内部を通過した ^3He ガスが液化して底部に溜まる。

^3He ガスのハンドリングは新規に作成した。ハンドリング部の ^3He ガスタンクから冷凍機へガスを導入し、1 K ポットで液化し、その後にシールポンプで減圧するシングルショット運転で最低温度 0.5 K を得ることができる。このシステムでは ^3He ガスをやや多めの約 13 l 使用しているが、内部の ESR プロブ自体や測定に用いるマイクロ波等による熱流入が大きいため、シングルショットでは長時間低温を保持することはできない。そこで冷凍機とハンドリング部に循環モードを儲け、これにより長時間低温を保持できるようになっている。

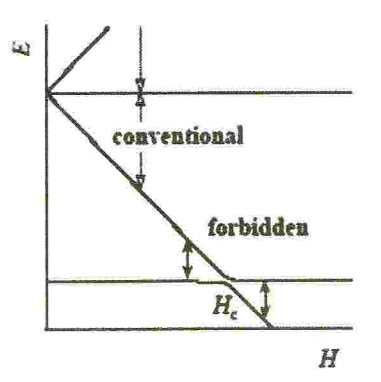


図 4 Singlet-triplet 系での禁制、許容 ESR 遷移。

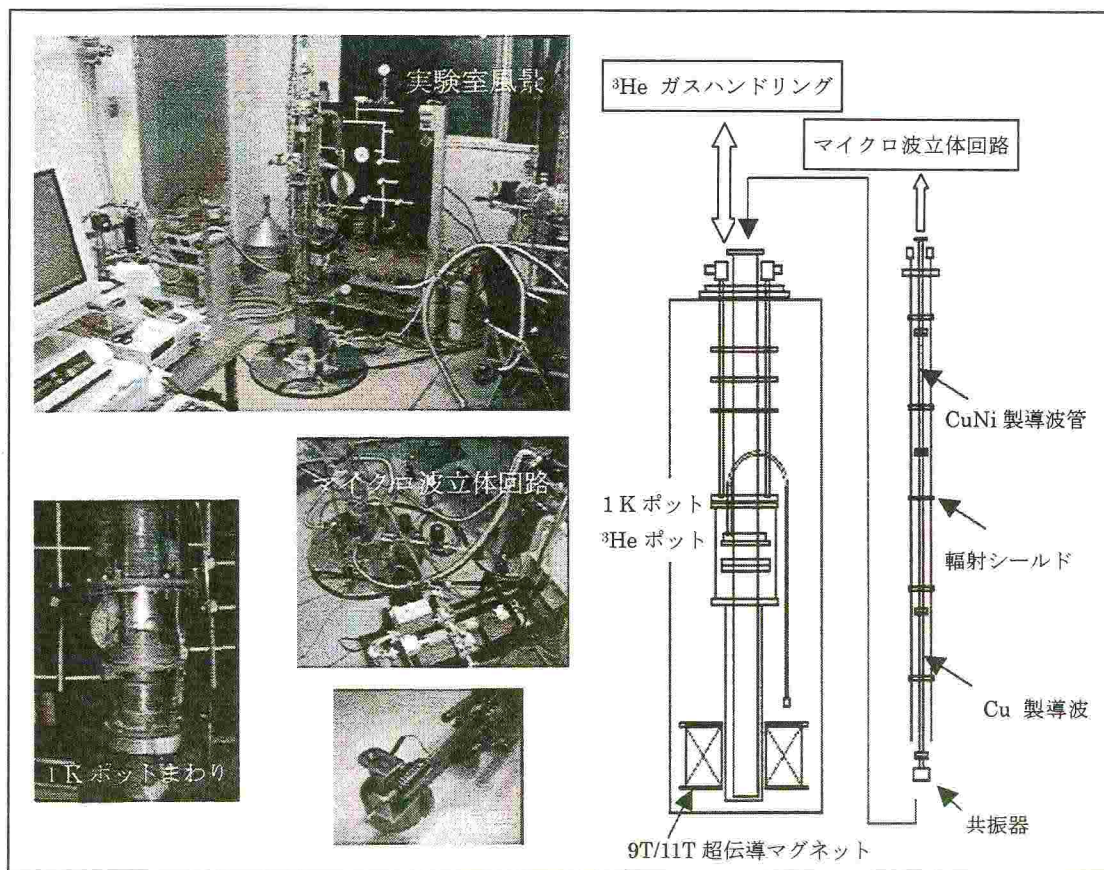


図5 装置の写真、模式図諸々。

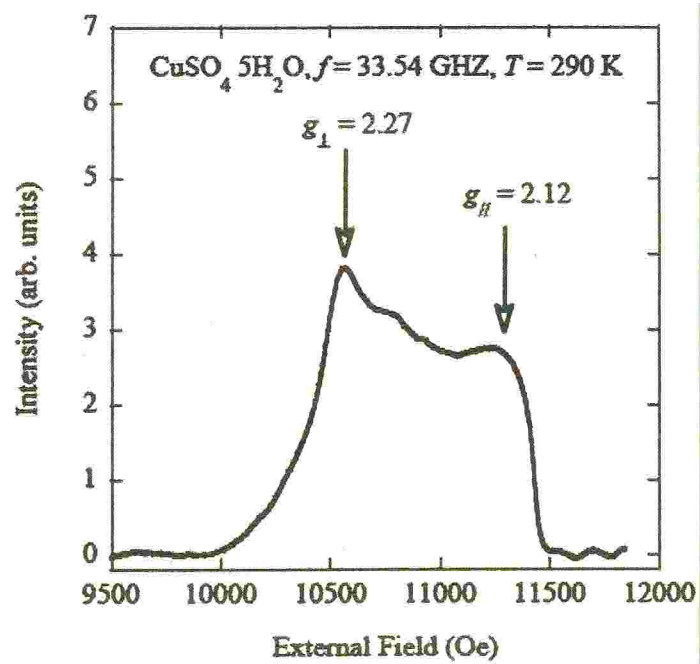


図6 硫酸銅五水和物のQバンドESRスペクトル(室温)。

プローブの部分は 2 inch のサンプル空間に試料回転機構を組み込むことを考慮して Q バンドを採用した。Q バンドのマイクロ波は 3.4 GHz 程度で波長は約 8 mm である。共振器は直径、長さ共に 11.76 mm の円筒形で TE₀₁₁ モードの定在波が立つように設計されている。測定試料は振動磁場 H_1 が最も強い円筒共振器の中心部に挿入された 3φ の石英棒の一端を平坦に削った上に置き、石英棒の他端は歯車を介して室温部から回転可能になっている。

冷凍機、ハンドリングシステムのためのテストでは設計通り、循環モードで半永久的に最低温度 0.5 K を安定して保持することが確認された。プローブ単体では室温で電磁石を用いて標準試料である $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の ESR スペクトルを観測することができた (図 6)。この原稿を書き終えた後、いよいよ、すべてを組み合わせた実線投入に入る予定である。

本研究は工学部エネルギー科学科卒業研究として井之上傑君が行ったものであり、遂行するにあたり、低温関係では工学部の河江達也助教授に、マグネット、マイクロ波関係では理学部の浅野貴行助手に大変お世話になりました。冷凍機の基本的な部分は鹿児島大学の伊藤昌和助教授が製作されたものを使用させていただきました。本研究は科学研究費補助金 (17740233) のもと行われました。

最後になりましたが、低温センターの副島力助手、上田寛孝、堀田敏弘、上田雄也技官には寒剤供給の面で大変お世話になりました。筆者はいい加減な性格で、よく飛び込みで寒剤を供給していただきましたが、いつも快く引き受けてくださいました。今年度で副島助手が退官されますが、とても寂しく思います。我々工学部は H18 年度に伊都に居を移しました。実験室の引越しも目前に迫っており、箱崎低温センターで実験するのもあとわずかです。思えば筆者が低温センターに出入りさせていただくようになって 10 年が経過しました。その間、筆者を含めて多くの学生達がここで実験をし、研究成果をまとめて卒業していきました。ここに感謝の意を表したいと思います。応用志向が顕著な昨今、「低温物性を明らかにして何になる」という安直な声もチラホラ聞こえますが、我々は今後もプライドと信念を持って低温物性を開拓していきます。今後の低温センターの益々の発展を願ひ、微力ながら尽力させていただく所存です。

参考文献

- [1] Ian Affleck, Phys. Rev. B **43** (1991) 3215.

常磁性塩の断熱消磁冷却*

九州大学大学院 理学研究院 物理学部門 矢山英樹

常磁性体の磁化を変化させると可逆的な温度の変化を伴うということが注目され、常磁性塩の断熱消磁によって低温を得る方法が、1926年に P. Debye と W.F. Giaque によって独立に提案された。この方法は、別々の実験室でほぼ同時に実現された[1, 2]。

この方法は簡単で、高磁場を必要としないけれども、ワンショット冷却であるため、今日ではほとんど用いられることはない。10³ K までの温度を得るには希釈冷凍機を用いる方が便利であり、連続運転が可能である。例外的に、希釈冷凍機と組合せて 2 mK に到達する場合に CMN の断熱消磁法が用いられる。

1 常磁性塩のエントロピーと熱力学的方程式

一般に、断熱消磁用の常磁性塩のエントロピーは、鉄イオンまたは希土類元素の磁気モーメントによって決定される。このイオンの常磁性は、3d または 4f 軌道にある電子の磁気モーメントによって生じる。

最初、外部磁場ゼロ、温度 T_i であり、常磁性イオン間の距離が大きくて相互作用エネルギーが熱エネルギーよりも小さい、すなわち

$$\varepsilon = g\beta B_{int} \ll kT_i \quad (1)$$

であると仮定する。ここで、 B_{int} はイオン間の相互作用に基づく内部磁場である。いま、 J を全角運動量の量子数とすると、常磁性イオンは磁場 B_{int} に対して $2J+1$ の方向をとり得る。そのとき、塩 1 モルの分配関数 Z と自由エネルギー F は

$$F = -kT \ln Z$$

の関係がある。ここで、 $Z = (2J+1)^{N_A}$ であり、モルエントロピーは

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B = R \ln(2J+1)$$

で計算できる。ここで、 N_A はアボガドロ数、 R は気体定数である。この値は、低温で相互作用エネルギーが熱エネルギーと等しくなり磁氣的秩序が始まるまでほぼ一定であるが、それより低温では急激に減少する。磁気秩序温度 Θ は条件 $\varepsilon = k\Theta$ で決まる。CMN のエントロピーの温度依存性を図 1 に示す。外部磁場ゼロでの系の磁気モーメントは

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T = 0$$

である。

外部磁場 B_i が印加されると、系のエントロピーは

$$g\beta B_i \geq kT_i \quad (2)$$

*本稿は、ウクライナ科学アカデミー低温物理工学研究所編、矢山英樹、I.B.ベルクトフ訳、「超低温の実験技術」、九州大学出版会、2000年、からの抜粋である。

であればかなり減少する。結晶場が無視できるような温度では、エネルギーレベルの間隔は $g\beta B$ に等しく、分配関数は

$$Z = \left(\sum_{m=-J}^J e^{mga} \right)^N$$

で表わされる。ここで、 $a = \beta B/kT$ である。そのとき[3],

$$S = R \left(-aB_J(a) + \int B_J(a) da \right) \quad (3)$$

$$M = \frac{\beta}{N_A} B_J(a) \quad (4)$$

である。ここで、 M は塩 1 モルあたりの磁気モーメント $B_J(a)$ はブリルアン (Brillouin) 関数

$$B_J(a) = \frac{1}{2} (2J+1) g \coth \left[\frac{1}{2} (2J+1) ga \right] - \frac{1}{2} g \coth \left(\frac{1}{2} ga \right) \quad (5)$$

である。式(3)で計算される理想的な常磁性塩のエントロピーと比熱 $C_B = T(\partial S/\partial T)_B$ の値を、表 1 に示す。

式(3)と式(4)は B の値が小さいときは単純化されて、次のようになる。

$$S/R = \ln(2J+1) - \frac{1}{\mu_0} K \frac{B^2 + B_{int}^2}{T^2}, \quad (6)$$

$$M = \frac{KB}{\mu_0 T}. \quad (7)$$

ここで、 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Vs/(Am)}$ は真空の磁化率、 K はキュリー (Curie) 定数

$$K = \frac{R}{3} J(J+1) \frac{g^2 \beta^2 \mu_0}{k^2} \quad (8)$$

である。式(7)はキュリーの法則を表わす。

温度 T_i で磁場 B_i が印加されると、系のエントロピーは変化する。図 1 において、磁場が 0.1 から 1 T に増加したとき、点 A から点 B へ変化する。そのとき磁化に伴う発熱は、

$$\Delta Q = T_i [S(B_i, T_i) - S(0, T_i)] = \int_0^{B_i} T_i \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB$$

で与えられる。ここで、 M は系の磁化である。断熱消磁で磁場が B_f (例えば 0.1 T) に減少すると、図中では B 点から C 点への変化に対応して、塩の温度は T_f に減少するがエントロピーは一定のままである。すなわち、

$$S(B_i, T_i) = S(B_f, T_f) \quad (9)$$

である。吸熱量は次のように計算できる。

$$\Delta Q' = \int_{T_f}^{T_i} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B dT.$$

ΔQ と $\Delta Q'$ の計算には、比熱の測定から得られたエントロピーの温度依存性のデータが必要である。CMN については、データが文献[4, 5, 2, 6, 7, 8, 9]にある。表 2 に示すように、異なる研究室で得られた実験結果の間には、低温で 40%、高温で 10% の違いがある。外部磁場があるときの CMN のエントロピーを表 3 に示す。

体積 1 cm^3 の CMN の熱容量は、もし $T_i = 0.3 \text{ K}$, $B_i = 1 \text{ T}$ であれば 50 mK で $7 \times 10^{-4} \text{ J}$,

5 mK で 5.5×10^{-5} J である。式(3)～式(6)から分かるように、常磁性塩のエントロピーは比 B/T のみに依存する。すなわち、断熱消磁の過程では比 B/T は一定である。したがって、

$$T_f = T_i \frac{B_f}{B_i}. \quad (10)$$

ここで、 T_f は断熱消磁によって到達できる温度を表わす。 $B_f = 0$ (図 1 の点 D) であっても、常磁性イオン間にはたらく相互作用の磁場があるため、温度がゼロになることはない。この場合、式(7)は次のように書ける。

$$T_f = T_i \frac{B_{int}}{B_i}. \quad (11)$$

2 常磁性塩に要求される性質

断熱消磁に用いられる常磁性塩は次の条件を満足しなければならない。

- (1) 磁性イオン間の相互作用によって決まるエネルギーレベル間隔が、消磁前の温度での熱エネルギーに比べて小さくなければならない(条件式(1)参照)。結晶中の相互作用は次のようなものが考えられる：磁性イオン間のダイポール相互作用；非磁性原子の周りに生じる Stark 相互作用；核磁気モーメントまたは核電気四重極モーメントの超微細相互作用 (Hyperfine interaction)。相互作用が弱いほど塩の転移温度は低くなり、より低温が得られる。理想的な塩は、シュタルク (Stark) 相互作用や微細構造をもたず、弱い磁気相互作用をもつものである。また、励起状態のエネルギーが高くて分配関数への影響が無視できることが望ましい。そのためには、常磁性塩のエネルギーレベルに関して正確な知識が必要である。
- (2) 隣り合う 2 つのエネルギーレベル間の幅が、温度 T_i 、外部磁場 B_i で熱エネルギーよりも大きくななければならない(条件式(2)参照)。そして、高い冷却パワーを生むエントロピー変化をもつこと。
- (3) 熱流入があっても低温を維持するために、ゼロまたは弱磁場で比熱が大きいこと。比熱を増加するには、断熱消磁の最後の段階で磁場をゼロまで落とさず、 $B_f \neq 0$ とすることで可能である。なぜなら比熱が B_f^2 に比例しているからである。これは、 B_{int} の大きな塩を用いればよいことを意味している。しかし、その場合には最低温度が増加することになる。
- (4) 格子を冷却するために生じる冷却ロスを減少するには、格子エントロピーが磁気エントロピーに比べて小さくなければならない。断熱消磁に用いられる塩の場合、この条件は $T \leq 1$ K で満足される。唯一 CMN の場合だけ、これより低温が要求される。したがって、CMN の断熱消磁は ^3He 冷凍機で到達できる 0.3 K 付近から始めるのが望ましい。

3 セリウムマグネシウム硝酸塩 (CMN) の性質

CMN の化学組成は $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ であり、グラムイオン質量は 764.8 g、密度は 302 K で 2086 kg/m^3 、4.2 K で 2140 kg/m^3 ある [10]。

結晶構造[11, 12]：セリウムイオンは，空間群 $R\bar{3}(c_{3i}^2)$ に属する単純斜方晶系を構成する．異なる温度での格子定数を表 4.4 に示す．CMN 結晶の成長は c 軸に垂直な基準面に沿って進む．

エネルギーレベル：低温での自由セリウムイオンは $^2F_{5/2}$ 状態にあるため $J = 5/2$ である．結晶場によってこの状態は量子数 $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ の 3 つの二重項に分裂する． $m = \pm 3/2$ は最低レベルから 36.25 K 離れており，100 K ほど離れたところに $m = \pm 5/2$ のレベルがある．したがって，1 K 以下ではただ一つの二重項エネルギーレベルが占有されているだけである．

磁氣的性質：ランデ (Lande) の g 因子は結晶軸に対して極めて異方的である．温度範囲 0.5~4.2 K では次のように表わされる[4, 6]．

$$\left. \begin{aligned} g_{\perp} &= 1.8385 - 5.2 \times 10^{-12} B^2 && c \text{ 軸に垂直} \\ g_{\parallel} &< 0.025 && c \text{ 軸に平行} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

したがって， c 軸に平行方向の磁化率は非常に小さく，精度よく測定することは不可能である． c 軸に垂直な方向では，磁化率は温度範囲 7 mK ~ 4 K で

$$\chi = \frac{0.3170}{T + 0.75} - 0.02221$$

で与えられる[13]．ここで， T の単位は mK である．

CMN の磁気秩序温度は多くの常磁性塩のそれよりも低く 1.6 mK であり[13]，セリウムイオンの相互作用エネルギーは $B_{int} \cong 4.2$ mT である．この B_{int} は，結晶中のセリウムイオンの一部を非磁性イオンであるランタンで置き換えることにより減少させることができる．したがって，断熱消磁で到達できる温度を，式(11)から分かるように減少させることができる．これは， $(Ce_xLa_{1-x})_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ の比熱の測定で見られる[14]．ランタンで薄められた CMN の断熱消磁で 0.86 mK が得られた[15]．ゼロ磁場へ断熱消磁した後の到達温度はセリウムイオン濃度 x の関数であり $T_F = 2.9\sqrt{x} - 1.11x + 0.1$ (T_F の単位は mK) で表わされる．比熱と冷却パワーは塩の希釈によって減少した．したがってランタンで薄められた CMN は，1 mK 以下の温度計として用いられるにすぎない．

比熱：ゼロ磁場での CMN の比熱は 0.5~4.2 K で次の式で表わされる．

$$\frac{C}{Nk} = 4.98 \times 10^{-4} T^3 + \left(\frac{35.5}{T} \right)^2 \frac{\exp(35.5/T)}{[\exp(35.5/T) + 1]^2} \quad (13)$$

ここで， N は試料中のセリウムイオンの数である．第 1 項はデバイの比熱，第 2 項はショットキー (Schottky) 比熱を表わす．ゼロ磁場中の低温での CMN の比熱を図 2 に，磁場 0.1~1 T 中の比熱を図 3 に示す．

CMN 粉末：熱接触をよくするため，CMN の単結晶の代わりに粉末が用いられる．この場合，異方性のために磁氣的および熱力学的性質はかなり異なる[16, 17]．CMN 粉末が温度 T_i ，磁場 B_i から断熱消磁されたとき，それぞれの結晶粒は，結晶軸と外部磁場 B_i の方向がなす角 φ に依存して異なる温度をもつであろう．すなわち，

$$T_f = T_i \frac{B_{int}}{B_i} \left(\frac{4}{g_{\perp}^2 \sin^2 \varphi + g_{\parallel}^2 \cos^2 \varphi} \right)^{1/2} \quad (14)$$

粉末粒子間の熱接触がよければ温度は平均化され、式(14)は次のようになる。

$$T_f = T_i \frac{B_{int}}{B_i} \left(\frac{12}{2g_{\perp}^2 + g_{\parallel}^2} \right)^{1/2}.$$

そして、磁化率は次式で表わされる。

$$\chi = \frac{K}{T} \cdot \frac{2g_{\perp}^2 + g_{\parallel}^2}{12}.$$

CMN 粉末の有効 g 因子のおよその値は、 $g_{\perp}(2/3)^{1/2} \cong 1.5$ である。

熱伝導: 図 4 に示すように、CMN の熱伝導度は 1 K 以下で T^3 の温度依存性をもつ[18, 19]。また、熱伝導度は大きな異方性をもつ。六方対称軸に垂直な方向の熱伝導率は軸に平行な方向よりも大きい。粉末の場合、熱伝導率は粒子の平均粒径に比例し、単結晶と同じ温度依存性をもつ。

カピッツァ (Kapitza) 抵抗: 結晶内部の熱抵抗の他に、CMN と他の物質との境界に存在するカピッツァ抵抗が低温で重要な意味をもつ。このカピッツァ抵抗は

$$R = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} = \frac{a}{AT^n}$$

で表わされる。ここで ΔT は、面積 A を通して熱の流れ \dot{Q} がある場合の境界での温度差を表わす。通常、 $\Delta T/T \ll 1$ であり、 a と n は実験的に決定される定数である。CMN が GE-7031 ワニス (溶剤トルエン) と接触している場合には、温度範囲 0.05~0.31 K で $a = 7 \times 10^{-2}$ ($\text{K}^{3.4} \text{m}^2/\text{W}$)、 $n = 2.4$ であることが分かっている[20, 21]。したがって、2つの CMN 結晶間の熱抵抗の多くは、熱ストレスで生じたクラックによるものである。そういう訳で、CMN 結晶をそのまま用いることは実際にはあまり行なわれていない。

この場合、粉末の CMN を ^3He で満たしたものをを用いる方が、カピッツァ抵抗が小さいので合理的である[22, 23, 24]。この熱抵抗は外部磁場を加えることで減少することができ、 ^3He に ^4He を少量加えることにより増加することもできる。この現象は、CMN 中のセリウムイオンの 4f 電子のスピンの ^3He の核スピン間の磁氣的ダイポル-ダイポル相互作用で説明されている[25]。

CMN と ^3He の境界のカピッツァ抵抗の温度依存性は、CMN と ^3He の間の熱緩和時間 τ を測定することにより、単結晶の場合 5.5~15 mK の温度範囲で、粉末の場合 2.5~95 mK の温度範囲で求められている。 ^3He の熱容量は、この温度範囲では、CMN のそれよりもずっと大きいので、 $\tau = RC$ が成り立つ。 τ の値を CMN の単位体積あたりの熱容量で割ったものをいろいろな磁場について図 5 に示す。 τ/C は $1/T^2$ に比例し、磁場に依存しないことが分かる。この温度依存性は、CMN 結晶全体が c 軸に垂直な厚さ 1.5 μm の層から成り、熱流がその層に沿って 2 次元的事であることの証拠である。

CMN 粉末の場合、 $T < 6$ mK では τ/C は $R_p \sim T^{-2}$ の依存性を示す。 R_p は粉末の 2 次元熱抵抗を表わす。 $T > 6$ mK では温度依存性が単調ではない (図 6 参照)。この温度依存性は、2つの熱抵抗すなわちカピッツァ抵抗 $R_K \sim T^{-3}$ と磁氣的な熱抵抗 $R_M \sim T$ が並列につながれたものに、 R_p が直列につながったモデルを考えると説明できる。つまり、

$$\tau = \left(R_p + \frac{R_K R_M}{R_K + R_M} \right) C.$$

である．ここで， $R_K = 0.3 A^{-1} T^{-3} K^4 m^2 / W$ ， $R_M = 9 \times 10^5 A^{-1} T m^2 / W$ という値が得られている． R_M の値は外部磁場 $B = 2 \text{ mT}$ が印加されたとき 16% 減少する． R_M は 1 mK 付近に最大値をもつため， R_M を $T \rightarrow 0$ に外挿することはできない[25]．

^3He の超流動状態への転移によって，CMN と ^3He の間のカピッツァ抵抗が変化することはない[26]．

4 装置の構成と冷却法

断熱消磁塩のサンプルを作る最も簡単な方法は，粉末を数 MPa の圧力で円筒形にプレスすることである．このサンプルは過熱さえしなければ，旋盤を用いて更に成形することができる．粉末粒子間の温度差を小さくするために，プレスする前に真空グリース[27]，水とグリセリンの混合物かアピエゾン (Apiezon) グリース[10]，または塩化銀[16]と混ぜておく．最も重要なことは，保存方法である．なぜなら，結晶水が失われて CMN の性質が変化するからである[28, 29]．結晶水が出て行くのを防ぐには，サンプルを窒素温度に保持するかワニスのようなものでカバーする．

熱接触をよくするためには，CMN サンプルを ^3He か ^4He の中に置くことである．この方法は液体ヘリウムが研究の対象であるときは最も便利である．CMN サンプルと実験試料とを熱的に結合する効果的な方法は多数の細い銅線を用いることである．その一端は実験試料につなぎ，他端は CMN サンプルに押し付ける．CMN サンプルを直接銅線上に結晶成長させ熱接触をよくすることもできる．

断熱消磁による冷却は次の手順で行なわれる．

- 1) 塩の初期温度への予冷． $T_i \cong 1 \text{ K}$ を作る ^4He 蒸発型クライオスタットを用いて，熱交換ガスによって塩とヘリウム槽との熱接触を行なう．その後， ^3He 蒸発型クライオスタット ($T_i \cong 0.3 \text{ K}$) または現在では希釈冷凍機 ($T_i \cong 15 \sim 20 \text{ mK}$) でさらに予冷を行なう．塩との熱接触は細い銅線でできた熱伝導体と超伝導熱スイッチを通して行なう．塩との熱接触が必要なくなると熱スイッチは OFF にすることができる．
- 2) スピン系の磁化．塩は温度 T_i で等温状態にし，磁場をゼロからある値 B_i に増加させる．磁化熱は予冷ステージに排熱される．磁化熱を排熱するのに要する時間は T_i が減少すると増加する． $T_i \cong 1 \text{ K}$ のとき数分であるが， $T_i \cong 15 \text{ mK}$ のときは数十時間かかる．
- 3) 断熱消磁．低温部分を予冷ステージから熱的に切り離す (熱交換ガスをポンピングし，熱スイッチを超伝導状態にする)．塩と実験試料との間の温度差があまりつかないように，消磁速度は実験的に決定される．
- 4) 熱流入による塩と試料の緩やかな温度上昇．温度上昇の速度は塩の熱容量と外部からの熱進入に依存する．

断熱消磁ステージの典型的な構造を図 7 と図 8 に示す．図 7 に示された装置は希釈冷凍機と組み合わせて，温度範囲 2.4~300 mK で ^3He の音響実験を行なうためのものである．冷却ポットはエポキシ樹脂でできており 23.2 g の CMN と 2.4 cm^3 の ^3He が含まれている．

塩と混合器の間の接続は銅線を束ねたものと機械的な熱スイッチでなされる。塩サンプルは冷却と温度測定に使われる。

他の断熱消磁の構造を図 8 に示す。50 g のプレスされた CMN 粉末が冷却のために使われ、7 mg の CMN 温度計が別に置かれている。塩サンプルの中央に穴があいており、 ^3He で満たされている。これは CMN サンプルと温度計と実験ポットの熱接触をよくするためである。6.6 cm³ の ^3He が用いられた。セルは Stycast (スタイキャスト) 1266 でできており、長さ 5.76 cm、直径 4.06 cm である。セルの外側面に沿って 1,800 本の電氣的に絶縁された銅線が置かれている。この一端は CMN サンプルにつながれ、他端は超伝導亜鉛の熱スイッチにつながれている。熱スイッチと混合器の間は、直径 1.28 mm 長さ 10 cm の銅線で接続されている。この装置は、超流動 ^3He の第 4 音波の研究に用いられ、 $T_i \cong 15 \text{ mK}$ 、 $B_i = 1 \text{ T}$ のとき ^3He を 2 mK まで冷却することができた。

参考文献

1. De Haas W.J., Wiersma E.C., Krames H.A., Experiments on adiabatic cooling of parametric salts in magnetic fields, *Physica* 1933, 1, N1, pp.1-13.
2. Giauque W.F., MacDougall D.P., Attainment of temperatures below 1 deg absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Phys. Rev.* 1933, 43, p.768.
3. Де-Клерк А. Адиабатическое размагничивание // Физика низких температур.— М. : Изд-во иностр. лит., 1959.— С. 421—610.
4. Cooke A.H., Duffus H.J., Wolf W.P., Cerium magnesium nitrate. I. The magnetic properties and specific heat above 1 K, *Phil. Mag.* 1953, 44, No.353, pp.623-629.
5. Daniels J.M., Robinson F.N.M., Cerium magnesium nitrate. II. Determination of the entropy = absolute temperature relation below 1 K, *Phil. Mag.* 1953, 44, No.353, pp.630-635.
6. Giauque W.F., Fisher R.A., Hornung E.W. *et al.*, Magnetothermodynamics of $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. I. Heat capacity, entropy, magnetic moment from 0.5 to 4.2 K with fields to 90 kG along the crystal axis. Heat capacity of Pyrex 7740 glass in fields to 90 KG, *J. Chem. Phys.* 1973, 58, No.6, pp.2621-2637.
7. Hudson R.P., Kaeser R.S., CMN: magnetic temperature scale 0.002—2K, *Physics* 1967, 3, No.2, pp.95-113.
8. Huntzicker J.J., Shirley D.A., Proposed absolute temperature scale for cerium magnesium nitrate below 0.003 K, *Phys. Rev. B.* 1970, 2, No.11, pp.4420-4431.
9. Mess K.W., Lubbers J., Niesen L. *et al.*, Thermal and magnetic properties of cerium magnesium nitrate below 1 K, *Physica* 1969, 41, No.2, pp.260-288.
10. Betts D.S., Refrigeration and thermometry below one Kelvin, Chatto & Windus Ltd., London, 1976.
11. Schieferl D., Lattice parameters of cerium magnesium nitrate hydrate at 4.2 K, 78 and 302 K, *J. Chem. Phys.* 1970, 52, No.6, pp.3234-3236.
12. Zalkin A., Forrester J.D., Templeton D.H., Crystal structure of cerium magnesium nitrate hydrate, *J. Chem. Phys.* 1963, 39, No.11, pp.2881-2891.

13. Fisher R.A., Hornung E.W., Brodale G.E., Giauque W.F., Magnetothermodynamics of $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$. II. The evaluation of absolute temperature and other thermodynamic properties of CMN to 0.6 K, *J. Chem. Phys.* 1973, 58, No.12, pp.5584-5604.
14. Ahonen A.I., Haikala M.T., Krusius M. et al., Phase diagram of liquid ^3He between 0.7 and 2.5 mK, *Phys. Rev. Lett.* 1974, 33, No.11, pp.628-631.
15. Kolac M., Svec K., Safrata R.S. *et al.*, Adiabatic demagnetization fo diluted cerium magnesium nitrate, *J. Low Temp. Phys.* 1973, 11, No.3/4, pp.297-300.
16. Abraham B.M., Ketterson J.B., Roach P.R. *et al.*, Demagnetization experiments on some promising new compounds for very low temperature refrigeration, *J. Low Temp. Phys.* 1974, 14, No.3/4, pp.387-396.
17. Beduz C., Meijer H.C., Bots G.J.C., Magnetic anisotropy in demagnetized samples of powdered CMN, *Phys. Lett. A.* 1973, 44, No.3, pp.185-186.
18. Harrison J.P., Pendry J.P., Thermal conductivity of cerium magnesium nitrate, *Phys. Rev. B.* 1973, 7, No.8, pp.3902-3906.
19. Robichaux J.E., Anderson A.C., Thermal conductivity of cerium magnesium nitrate, *Phys. rev. B.* 1970, 2, No.12. pp.5035-5042.
20. Vilches O.E., Wheatley J.C., Techniques for using liquid helium in very low temperature apparatus, *Rev. Sci. Instr.* 1966, 37, No.7, pp.819-831.
21. Vilches O.E., Wheatly J.C., Measurements of the specific heats of three magnetic salts at low temperatures, *Phys. Rev.* 1966, 148, No.2, pp.509-516.
22. Швец А. Д. Использование жидкого ^3He для получения температур до 0,3 К // ПТЭ.— 1965.— № 6.— С. 5—11.
23. Black W.C., Mota A.C., Wheatley J.C. et al., Thermal resistance between powdered cerium magnesium nitrate and liquid helium at very low temperatures, *J. Low Temp. Phys.* 1971, 4, pp.391-400.
24. Jutzler M., Mota A.C., Thermal resistance between a paramagnetic salt (CMN) and liquid helium at millikelvin temperatures, *J. Low Temp. Phys.* 1984, 55, No.5/6, pp.439-454.
25. Legget A.J., Vuorio M., On the anomalous CMN – ^3He thermal boundary resistance, *J. Low Temp. Phys.* 1970, 3, No.4, pp.359-376.
26. Frossati G., Obtaining ultralow temperatures by dilution of ^3He into ^4He , *J. Phys. (France), Colloq. C6.*, 1978, 39, suppl.8, pp.1578-1589.
27. White G.K., *Experimental techniques in low temperature physics*, Clarendon Press, Oxford, 1959.
28. Butterworth G.J., Bertinat M.P., Some observations concerning the loss of water from hydrated cerium magnesium nitrate, *Cryogenics* 1973, 13, No.5, pp.282-286,
29. Butterworht G.J., Finn C.B.P., Klymac K., The paramagnetic susceptibility of partially dehydrated cerium magnesium nitrate, *J. Low Temp. Phys.* 1974, 15, No.5/6, pp.537-545.
30. Bishop J.H., Cutter D.W., Mota A.Cl *et al.*, Thermal contact between cerium magnesium nitrate and liquid ^3He at very low temperatures, *J. Low Temp. Phys.* 1973, 10, No.3/4, pp.379-395.
31. Ketterson J.B., Roach P.R., Abraham B.M. *et al.*, Sound propagation in normal and superfluid ^3He , *Quant. Statist. and Many-Body Probl.*, New York, London, 1975, pp.35-63.
32. Chainer T., Morii Y., Kojima H., Depressions of superfluid density and transition temperature of ^3He confined in small pores, *J. Low Temp. Phys.*, 1984, 55, No.3/4, pp.353-390.

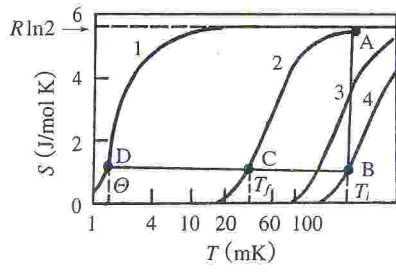


図 1 磁場中での CMN のエントロピー [10]
1 は $B=0$, 2 は 0.1 T , 3 は 0.5 T , 4 は 1.0 T .

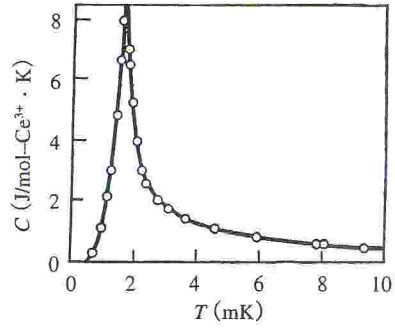


図 2 ゼロ磁場での CMN の比熱 [13]

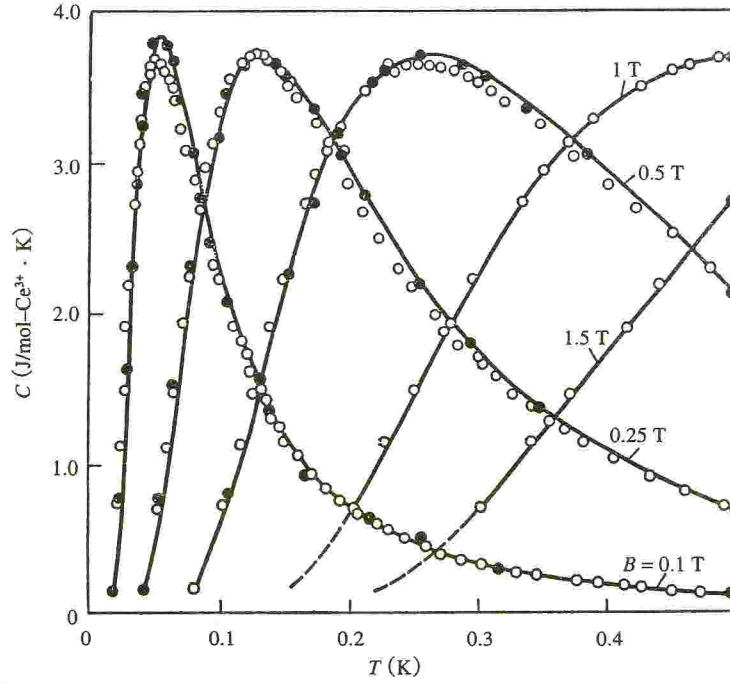


図 3 磁場中での CMN の比熱 [13]
極大点は磁気秩序温度に対応する。印加磁場は a 軸に平行である。

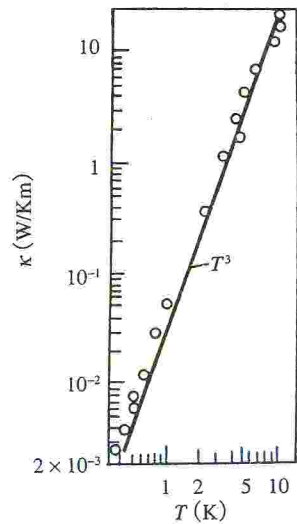


図 4 CMN の熱伝導度. c 軸に垂直な方向 [19]

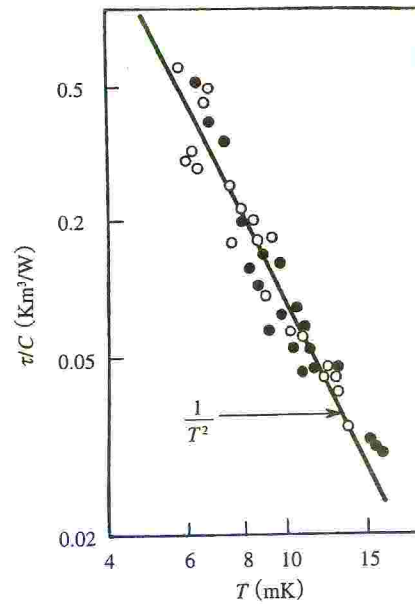


図 5 CMN と ^3He の間の熱緩和時間 τ をゼロ磁場での CMN の体積比熱 C で割ったもの [30]
○は $B=3.4 \times 10^{-4}\text{ T}$, ●は $17 \times 10^{-4}\text{ T}$.

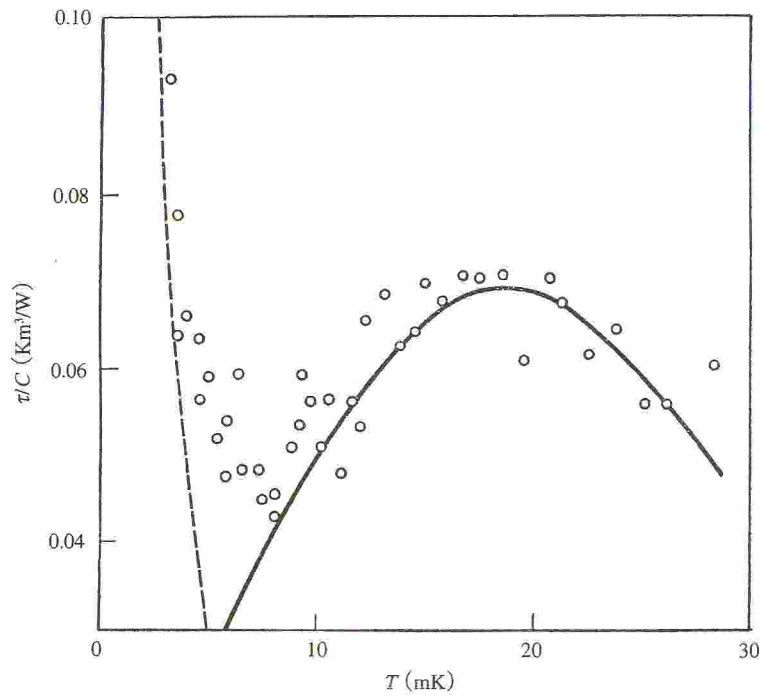


図 6 CMN と ^3He の間の熱緩和時間 τ をゼロ磁場での CMN の体積比熱 C で割ったもの [30]
 --- は R_p , — は R_K と R_M を並列につないだもの.

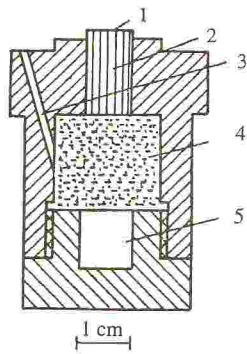


図 7 CMN の断熱消磁セル [31]
 1 は金メッキした熱スイッチの表面,
 2 は銅線, 3 は ^3He 導入ライン, 4 は
 CMN 試料, 5 は ^3He 研究のための実
 験空間.

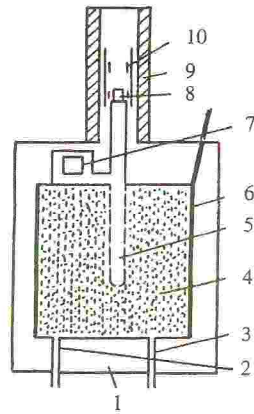


図 8 CMN の断熱消磁ステージと実験空
 間 [32]
 1 はスタイキキャスト 1266 ポット, 2 は ^3He 導入
 ライン, 3 は圧力測定ライン, 4 は CMN 試料,
 5 は液体 ^3He , 6 は銅線, 7 は実験空間, 8 は
 CMN 温度計, 9 はニオブシールド, 10 は温度
 測定用コイル.

表 1 理想的常磁性体のエントロピーと比熱 [10]

$\frac{Jg\beta B}{kT}$	$\frac{S}{R}$	$\frac{C}{R}$	$\frac{S}{R}$	$\frac{C}{R}$
	$J = \frac{1}{2}$		$J = \frac{3}{2}$	
0.1	0.688	0.990	1.384	0.553
0.2	0.674	0.961	1.375	0.547
0.3	0.650	0.915	1.362	0.537
0.4	0.619	0.856	1.343	0.523
0.5	0.582	0.786	1.320	0.507
0.6	0.541	0.712	1.293	0.487
0.7	0.497	0.635	1.262	0.465
0.8	0.453	0.559	1.228	0.442
0.9	0.408	0.487	1.191	0.418
1.0	0.365	0.420	1.153	0.393
2.0	0.090	0.071	0.753	0.181
3.0	0.017	0.010	0.455	0.078
4.0	0.003	0.001	0.271	0.035
5.0	0.000	0.000	0.160	0.017
6.0	0.000	0.000	0.093	0.008
7.0	0.000	0.000	0.054	0.004
8.0	0.000	0.000	0.031	0.002
9.0	0.000	0.000	0.017	0.001
10.0	0.000	0.000	0.010	0.001
	$J = \frac{5}{2}$		$J = \frac{7}{2}$	
0.1	1.789	0.465	2.077	0.427
0.2	1.782	0.461	2.071	0.424
0.3	1.771	0.454	2.060	0.419
0.4	1.755	0.445	2.046	0.411
0.5	1.736	0.434	2.028	0.402
0.6	1.712	0.421	2.006	0.391
0.7	1.685	0.406	1.981	0.378
0.8	1.655	0.390	1.953	0.364
0.9	1.623	0.373	1.923	0.350
1.0	1.588	0.355	1.890	0.335
2.0	1.201	0.189	1.515	0.188
3.0	0.869	0.094	1.176	0.099
4.0	0.630	0.050	0.918	0.056
5.0	0.458	0.029	0.724	0.034
6.0	0.335	0.018	0.575	0.022
7.0	0.244	0.011	0.458	0.015
8.0	0.178	0.007	0.366	0.010
9.0	0.129	0.005	0.292	0.007
10.0	0.093	0.003	0.233	0.005

表 2 ゼロ磁場での CMN のエントロピー

S/R	T (mK)			
	文献 [7]	[9]	[8]	[13]
0.002	—	—	1.29 ± 0.09	—
0.010	—	—	1.30 ± 0.09	0.78
0.020	—	1.0	1.32 ± 0.09	0.91
0.040	—	—	1.36 ± 0.09	1.05
0.050	—	1.2	1.38 ± 0.09	1.11
0.070	—	—	1.41 ± 0.09	1.19
0.100	—	1.42	1.46 ± 0.09	1.29
0.130	—	—	1.51 ± 0.09	1.37
0.150	—	1.60	1.54 ± 0.09	1.41
0.170	—	—	1.57 ± 0.09	1.45
0.200	—	1.75	1.62 ± 0.09	1.50
0.230	—	1.82	1.66 ± 0.10	1.55
0.250	—	1.86	1.69 ± 0.10	1.59
0.270	—	1.88	1.72 ± 0.10	1.62
0.300	—	1.92	1.77 ± 0.10	1.67
0.330	—	1.93	1.83 ± 0.11	1.73
0.350	1.56	1.94	1.88 ± 0.12	1.77
0.370	1.64	1.95	1.95 ± 0.13	1.82
0.400	1.81	1.97	2.07 ± 0.13	1.92
0.420	1.94	2.00	2.18 ± 0.14	2.00
0.450	2.24	2.07	2.37 ± 0.15	2.16
0.480	2.57	2.16	2.62 ± 0.15	2.38
0.500	2.84	2.25	2.81 ± 0.17	2.56
0.510	2.98	2.34	2.92 ± 0.17	2.67
0.520	3.13	2.45	3.04 ± 0.18	2.79
0.530	3.32	2.58	3.18 ± 0.18	2.92
0.540	3.50	2.75	3.35 ± 0.19	3.06
0.550	3.69	2.94	3.55 ± 0.20	3.22
0.560	3.92	3.20	3.79 ± 0.22	3.40
0.570	4.20	3.48	4.05 ± 0.23	3.59
0.580	4.48	3.75	4.34 ± 0.25	3.81
0.590	4.87	4.07	4.68 ± 0.27	4.06
0.600	5.30	4.40	5.06 ± 0.29	4.34
0.610	5.75	4.80	5.47 ± 0.30	4.66
0.620	6.26	5.30	5.93 ± 0.32	5.05
0.630	6.76	6.00	6.46 ± 0.35	5.53
0.640	7.37	6.75	—	6.15
0.650	8.17	7.50	—	7.00

表 3 磁場を a 軸に印加したときの CMN のエントロピー [13, 6]

S (4.2 J/mol K)	各磁場(単位 T) での温度 T (mK)				
	B = 0.1 T	0.25	0.5	1.0	1.5
0.005	15.5	38	76	(150)	(223)
0.01	17.2	42	84	(166)	(247)
0.02	19.2	47	94	(185)	(276)
0.03	20.7	51	101	200	297
0.04	21.9	54	107	211	315
0.05	22.9	56	112	221	330
0.075	25.1	61	123	242	361
0.1	26.9	66	132	260	388
0.15	30.0	74	147	291	434
0.2	32.8	81	161	319	475
0.25	35.4	87	175	344	—
0.3	37.9	94	187	370	—
0.35	40.3	100	200	395	—
0.4	42.8	106	213	420	—
0.45	45.3	113	226	445	—
0.5	47.9	119	239	472	—
0.55	51	127	253	—	—
0.565	51	130	260	—	—
0.6	53	134	268	—	—
0.65	56	142	283	—	—
0.7	60	150	300	—	—
0.75	63	159	319	—	—
0.8	67	169	339	—	—
0.85	71	181	361	—	—
0.9	76	193	386	—	—
0.95	82	208	415	—	—
1.0	89	225	449	—	—
1.05	97	245	—	—	—
1.1	107	270	—	—	—
1.15	120	303	—	—	—
1.2	138	348	—	—	—
1.225	151	378	—	—	—
1.25	167	416	—	—	—
1.275	158	467	—	—	—
1.3	219	—	—	—	—
1.31	236	—	—	—	—
1.32	257	—	—	—	—
1.33	284	—	—	—	—
1.34	322	—	—	—	—
1.35	379	—	—	—	—
1.36	480	—	—	—	—
1.3622	500	—	—	—	—

注: 括弧内の数値はデータを外挿して得られたものである。

表 4 CMN の結晶格子定数 [14]

T (K)	a (10 ⁻¹⁰ m)	c (10 ⁻¹⁰ m)	c/a
302 ± 1	11.0354 ± 0.0001	34.640 ± 0.001	3.1390
78	10.9885 ± 0.0008	34.106 ± 0.003	3.1038
4.2	10.9857 ± 0.0009	34.068 ± 0.006	3.1011

1. Single-crystal growth of layered structure Ce-Ni-Ge ternary compounds
M. Ohashi, G. Oomi, K. Ishida, T. Komatsubara, I. Satoh,
Journal of Alloys and Compounds, **408-412**, (2006), 84-87.
2. Effect of pressure on the lattice properties in $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ perovskite
S. Kaji, G. Oomi, T. Eto, E. V. Sampathkumaran and A. Sundaresan
Journal of Alloys and Compounds, **408-412**, (2006), 219-222.
3. Effect of pressure on the superconductivity properties and magnetism in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$
H. Akiyama, S. Kaji, M. Ohashi, G. Oomi, B. K. Cho, P. C. Canfield
Journal of Alloys and Compounds, **408-412**, (2006), 226-229.
4. Pressure-enhanced magnetoresistance of α -Ce single crystal
H. Miyagawa, G. Oomi, M. Ohashi, K. Maezawa, T. Kagayama,
Journal of Alloys and Compounds, **408-412**, (2006), 230-233.
5. Effect of pressure on the spontaneous volume magnetostriction of GdAl_2
Y. Fuchizaki, T. Hanamiya, H. Akiyama, S. Kaji, M. Ohashi, G. Oomi,
Journal of Alloys and Compounds, **408-412**, (2006), 234-237.
6. Anomalous thermal expansion and magnetostriction of rare earth compounds under high pressure
G. Oomi, T. Kagayama
Journal of Alloys and Compounds, **408-412**, (2006), 301-306.
7. Effect of pressure on the Giant Magnetoresistance in Co/Cu Magnetic Multilayers
K. Suenaga, G. Oomi, T. Sakai, K. Saito, K. Takanashi, H. Fujimori,
J. Phys. Soc. Jpn., **75**, (2006), 024702.
8. Pressure Dependence of Magnetoresistance for Fe/Cr Multilayers
K. Suenaga, S. Higashihara, G. Oomi, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi,
IEEE Transactions on Magnetics, **42**, (2006), 1499-1502.
9. High pressure study of heavy fermion borocarbide $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$
G. Oomi, H. Akiyama, Y. Sakigawa, S. Kaji, Y. Uwatoko, B. K. Cho,
Physica B, **378-380**, (2006), 473-474.
10. Thermal expansion of CePt_3Si under high pressure
M. Ohashi, G. Oomi, T. Nakano, Y. Uwatoko,
Physica B, **378-380**, (2006), 379-380.
11. Effect of pressure on the magnetoresistance of CeAl_2
H. Miyagawa, M. Ohashi, G. Oomi, I. Satoh, T. Komatsubara,
Physica B, **378-380**, (2006), 771-772.
12. Effect of pressure on the magnetic phase transition in cupric oxide
M. Ohashi, A. Tashiro, G. Oomi, E. Maeda, X.G. Zheng,
Phys. Rev. B, **73**, (2006), 134421-1-6.
13. Study of strain and giant magnet resistance of Co/Cu magnetic multilayers
K. Suenaga, G. Oomi, Y. Uwatoko, T. Sakai, K. Saito, K. Takanashi, H. Fujimori,
J. Phys. Soc. Jpn., **75**, (2006), 024715-1-5.
14. Pressure-induced magnetic instability in $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x$ Alloys
Y. Fuchizaki, G. Oomi, M. Kawakami,

- Physica B*, **378-380**, (2006), 771-772.
15. Pressure effect on CeAl₂ investigated by AC- χ and ²⁷Al-NQR measurements
S. Tomisawa, T. Mito, S. Wada, M. Ohashi and G. Oomi
Physica B, **378-380** (2006).102-103
 16. Single crystal growth of RNiX₂ (R= U and Ce, X= Si and Ge) ternary compounds.
M. Ohashi, G. Oomi, K. Ishida, I. Satoh,
J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 124-126.
 17. The effect of pressure on the low energy spin fluctuations in CeAl₂ investigated through ²⁷Al nuclear quadrupole resonance and nuclear magnetic resonance measurements
S. Tomisawa, S. Wada, M. Ohashi and G. Oomi,
J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) 10413-10426.
 18. Magnetoresistance and Curie temperature of double perovskite Sr₂FeW_{0.75}Mo_{0.25}O₆ under high pressure
S. Kaji, G. Oomi, Y. Tomioka, Y. Tokura
Physica B, **378-380** (2006).546-547
 19. Effect of pressure on the giant magnetoresistance of Fe/Tb multilayer
M. Ohashi, G. Oomi, H. Sakurai,
Journal of physics: Conference Series **51** (2006) 119-122
 20. Interlayer coupling in ferromagnetic epitaxial Fe₃Si/FeSi₂ superlattices
T. Yoshitake, T. Ogawa, D. Nakagauchi, D. Hara, M. Itakura, N. Kuwano, Y. Tomokiyo, K. Takeda, T. Kajiwara, M. Ohashi, G. Oomi, K. Nagayama,
Applied Physics Letters **89** (2006) 253110-1-3
 21. Magnetoresistance of CePtSi₂ under high pressure
H Miyagawa, Y Fuchizaki, M Ohashi, G. Oomi, I. Satoh, T. Komatsubara,
High Pressure Research **26** (2006) 503-507.
 22. Anomalous pressure dependence of magnetoresistance of Cr and Cr-V alloy
S. Iwai, Y Fuchizaki, G. Oomi,
High Pressure Research **26** (2006) 509-512.
 23. Effect of pressure on the spin-dependent conduction in the materials with magnetic nanostructure
理学府基礎粒子科学専攻
加治志織
 24. Study of local structure and pressure dependence of giant magnetoresistance in the metallic magnetic multilayers
理学府基礎粒子科学専攻博士課程
末永和史
 25. Cr_{1-x}V_x合金の高圧下における反強磁性と量子相転移
理学府基礎粒子科学専攻修士課程
淵崎義之
 26. 高圧下における重い電子系 CeAl₂ の電子物性
理学府基礎粒子科学専攻修士課程
宮川英典
 27. 高圧下における Pd_{1-x}Ni_x合金の磁性と電気伝導
理学部物理学科
岩井貞憲
 28. Magnetic entropy change of itinerant electron metamagnetic system
Co(Si_{1-x}Se_x)₂
H. Wada, A. Mitsuda, and K. Tanaka
Physical Review B Vol.**74**, 214407, (2006)
 29. Magnetic excitation of S=1/2 antiferromagnetic spin chain Cu benzoate in high magnetic fields
H. NOJIRI, Y. AJIRO, T. ASANO, and J.P. BOUCHER
New Journal of Physics, Vol.8, 218-1-17, (2006)
 30. Evidence for Multimagnon-Mediated Nuclear Spin Relaxation in the Intertwining

- Double-Chain Ferrimagnet $\text{Ca}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$,
S. YAMAMOTO, H. HORI,
Y. FURUKAWA, Y. NISHISAKA,
Y. SUMIDA, K. YAMADA, K. KUMAGAI,
T. ASANO, and Y. INAGAKI
Journal of Physical Society of Japan, Vol.75,
074703-1-5, (2006)
31. One dimensional antiferromagnetism in the piezoelectric layered compound BaMnF_4 .
M.Yoshimura, M.Hidaka, T.Mizushima,
J.Sakurai, T.Tsuboi, and W.Kleemann
Journal of Magnetism and Magnetic Materials,
Vol.299, 404-411, (2006).
32. Correlation between the electric and conical-uniaxial ferromagnetic phase transitions in the metallic spinel CuCr_2Se_4
N.Tokiwa and M.Hidaka
Physica Status Solidi(b), Vol.243,
738-745, (2006).
33. A commensurate-incommensurate structural phase transition and antiferromagnetic phase transition in piezoelectric layer compound BaMnF_4 by means of X-ray and neutron diffractions. (圧電性層状化合物 BaMnF_4 の整合-不整合構造相転移および反強磁性相転移の回折学的研究)
大学院理学府 博士課程 基礎粒子系科学専攻
吉村倫拓(2005年度)
34. ペロブスカイト型化合物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: $x \leq 0.4$ の電気特性と磁気特性との相関
大学院理学府 修士課程 基礎粒子系科学専攻
松島農(2005年度)
35. 一次元化合物 $\text{Sr}_2\text{MM}'\text{O}_6$ の磁性と混晶効果
理学部物理学科
市村収太(2005年度)
36. 固相-気相反応によるスピネル化合物の試料作製法
理学部物理学科
古野秀章(2005年度)
37. $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ の磁気熱量効果に及ぼす Ti および Co の置換効果
理学部物理学科
松尾省吾(2005年度)
38. In フラックス法による EuCu_2Si_2 の単結晶育成と Cu 欠損効果
理学部物理学科
山田健二(2005年度)
39. Superconductor-Insulator Transition of In-Sb Granular Films,
B. Shinozaki, M. Watanabe,
T. Nakamura and T. Kawaguti,
AIP Conference Proceedings
850(2006)973-974
40. Superconducting properties in granular Indium films,
T. Nakamura, B. Shinozaki, and
T. Kawaguti,
AIP Conference Proceedings
850(2006)971-972
41. Quasi-Reentrant Resistance Behavior and Superconducting Transition Temperature of Ultrathin Quench-Condensed Bi Films Overcoated with Au,
K. Makise, T. Kawaguti, and
B. Shinozaki,
AIP Conference Proceedings
850(2006)953-954
42. アモルファス Mo 系薄膜の超伝導-絶縁体転移
大学院理学府 修士課程 凝縮系専攻
平川 学 (2005年度)
43. Pb/Bi 多層膜の輸送特性
大学院理学府 修士課程 凝縮系専攻
浜ノ園 隆弘 (2005年度)
44. Pb/Bi 多層膜の超伝導特性
理学部 物理学科 特別研究
福田 純也

45. 共振器を用いた超高感度ミリ波分光法の開発とラジカル種の高感度検出
原田賢介(研究代表者)・田中桂一
平成 16・17 年度科学研究費補助金基盤研究(C)(2)研究成果報告書,
課題番号 16550018, 2006 年 5 月
46. High-resolution infrared and millimeter-wave spectroscopic studies of CoNO and FeNO.
(CoNO 及び FeNO の高分解能赤外及びミリ波分光)
大学院理学府・分子科学専攻 博士論文
池田 誠規 (2006 年度)
47. Fourier transform emission spectroscopy of the transient molecules generated by Penning ionization.
(ペニングイオン化で生成する短寿命分子種のフーリエ変換発光分光)
大学院理学府 分子科学専攻 修士論文
谷口 直隼 (2006 年度)
48. Millimeter-wave spectroscopy of the internal rotation bands of the H₂-HCN and Ne-HCN complexes.
(H₂-HCN および Ne-HCN 錯体の内部回転遷移のミリ波ジェット分光)
大学院理学府 分子科学専攻 修士論文
萩 健介 (2006 年度)
49. High resolution Fourier transform emission spectroscopy of the A² Σ⁺ → X² Π_j electronic transition of the ICN⁺ ion.
(ICN⁺イオンの A² Σ⁺ → X² Π_j 電子遷移の高分解能フーリエ変換発光分光)
大学院理学府 分子科学専攻 修士論文
宮本 裕 (2006 年度)
50. ペニングイオン化によって生成した C₁₂N⁺イオンの A² Σ⁺ → X² Π_j 電子遷移の高分解能フーリエ変換発光分光
理学部 化学科 学士課程
- 佐藤 徹典 (2006 年度)
51. 光解離により生成した鉄を含むラジカル種の赤外ダイオードレーザー分光
理学部 化学科 学士課程
陶山 真吾 (2006 年度)
52. Catalytic asymmetric hydrogenation of indoles using a rhodium complex with a chiral bisphosphine ligand PhTRAP
Ryohei Kuwano, Manabu Kashiwabara, Koji Sato, Takashi Ito, Kohei Kaneda, and Yoshihiko Ito.
Tetrahedron-Asymmetry 17 (4) 521-535 (2006)
53. Ruthenium-catalyzed asymmetric hydrogenation of N-Boc-indoles
Ryoichi Kuwano and Manabu Kashiwabara
Org. Lett., 8 (12) 2653-2655 (2006)
54. A new general route to thiophenophanes: Synthesis and properties of [n] (2, 5) thiophenophane-1, n-diones
Yuji Miyahara
J. Org. Chem. 71(17) 6516-6521 (2006)
55. Palladium-Catalyzed [4+2] Cycloaddition from o-(Silylmethyl) benzyl esters (パラジウム触媒によるオルトシリルメチルベンジルエステルからの[4+2]環化反応)
大学院理学府 修士課程 分子科学専攻
重 武慶 (2006 年度)
56. Palladium-Catalyzed Nucleophilic Substitution of Benzylic Esters (パラジウム触媒によるベンジルエステル類の求核置換反応)
大学院理学府 修士課程 分子科学専攻
横木 正志 (2006 年度)
57. Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Compounds (芳香族化合物の触媒的不斉水素化)

- 大学院理学府 修士課程 分子科学専攻
柏原 学 (2006 年度)
58. Titanium-salen-catalyzed asymmetric epoxidation with aqueous hydrogen peroxide as the oxidant.
Sawada Yuji; Matsumoto Kazuhiro;
Kondo Shoichi; Watanabe Hisayuki;
Ozawa Tomoyuki; Suzuki Kenji;
Saito Bunnai; Katsuki Tsutomu
Angewandte Chemie, International Edition, 45(21), 3478-80 (2006).
 59. Asymmetric aziridination: a new entry to optically active non-N-protected aziridines.
KAWABATA HIROTOSHI,
OMURA KAZUHUMI,
KATSUKI TSUTOMU
Tetrahedron Letters, 47(10), 1571-1574 (2006).
 60. Asymmetric epoxidation using aqueous hydrogen peroxide as oxidant: bio-inspired construction of pentacoordinated Mn-salen complexes and their catalysis.
SHITAMA HIROAKI, KATSUKI TSUTOMU
Tetrahedron Letters, 47(19), 3203-3207 (2006).
 61. α -Diazoacetates as carbene precursors: metallosalen-catalyzed asymmetric cyclopropanation.
UCHIDA TATSUYA, KATSUKI TSUTOMU
Synthesis, (10), 1715-1723 (2006).
 62. Progress in highly stereoselective catalytic aerobic oxidation.
KATSUKI TSUTOMU
Kagaku to Kogyo, 59(5), 548-551 (2006).
 63. Catalytic enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins: utility of a $Ti(Oi-Pr)_4$ -salen- H_2O_2 system.
MATSUMOTO KAZUHIRO,
SAWADA YUJI, KATSUKI TSUTOMU
Synlett, (20), 3545-3547 (2006).
 64. Mixed-Valence Two-Legged MX-Ladder Complex with a Pair of Out-of-Phase Charge-Density Waves
A. KOBAYASHI and H. KITAGAWA
J. Am. Chem. Soc., 128, 12066-12067 (2006)
 65. Most Stable Metallic Phase of the Mixed-Valence MMX-Chain,
 $Pt_2(dtp)_4I$ (dtp: $C_2H_5CS_2^-$) in Purely d -electronic Conductors Based on the Transition-Metal complex
K. OTSUBO, A. KOBAYASHI, H. KITAGAWA, M. HEDO, Y. UWATOKO, H. SAGAYAMA, Y. WAKABAYASHI, and H. SAWA
J. Am. Chem. Soc., 128, 12066-12067 (2006)
 66. Direct Determination of Low-Dimensional Structures - Synchrotron X-ray scattering on One-Dimensional Charge-Ordered MMX-Chain Complexes-
Y. WAKABAYASHI, A. KOBAYASHI, H. SAWA, H. OHSUMI, N. IKEDA and H. KITAGAWA
J. Am. Chem. Soc. 128, 6676-6682 (2006)
 67. Pressure-Induced Metal-Semiconductor-Metal Transitions in an MMX-Chain Complex, $Pt_2(C_2H_5CS_2)_4I$?
A. KOBAYASHI, A. TOKUNAGA, R. IKEDA, H. SAGAYAMA, Y. WAKABAYASHI, H. SAWA, M. HEDO, Y. WATOKO, and H. KITAGAWA
Eur. J. Inorg. Chem., 3567-3570 (2006).
 68. Synthesis of a one-dimensional metal-dimer assembled system with interdimer interaction, $M_2(dtp)_4$ (M = Ni, Pd; dtp = dithiopropionato)
A. KOBAYASHI, T. KOJIMA, R. IKEDA, and H. KITAGAWA,

- Inorg. Chem.*, 45, 322-327 (2006)
69. Structures and phase transition of multi-layered water nanotube confined to nanochannels
M. Tadokoro, S. FUKUI, T. KITAJIMA, Y. NAGAO, S. ISHIMARU, H. KITAGAWA, K. ISOBE, K. NAKASUJI
Chem. Commun., 1274-1276 (2006)
70. Electrical Conducting Bis(oxalato) platinate with Direct Connection of Cu(II) Ions.
H. NISHIKAWA, C. YAMAMOTO, M. NIHEI, T. SHIGA, M. HEDO, Y. UWATOKO, H. SAWA, H. KITAGAWA, Y. TAGUCHI, Y. IWASA, and H. OSHIO
Inorg. Chem., 45(25), 10270-10276 (2006)
71. Powder XRD and Solid-State ²H-NMR Studies of RAP-Protected Palladium Nanoparticle (RAP = Rubenic Acid Polymer)?
M. FUJISHIMA, M. YAMAUCHI, R. IKEDA, T. KUBO, K. NAKASUJI, and H. KITAGAWA
Solid State Phenomena, 111, 107-110 (2006)
72. Ultrafast Time-Resolved Infrared Luminescence Spectroscopy in Halogen-Bridged Pd Complexes
Y. TAKAHASHI, H. KITAGAWA, and T. SUEMOTO
Phys. Stat. Sol. (c), 3, 3531-3534 (2006)
73. Study of Terahertz Pump-Probe Spectroscopy in Pseudo-One-Dimensional Halogen-Bridged Ni Complex
M. NAKAJIMA, T. SEKI, Y. TAKAHASHI, H. KITAGAWA, T. SUEMOTO
Phys. Stat. Sol. (c), 3, 3527-3530 (2006)
74. Charge transfer degree and superconductivity of the incommensurate organic superconductor (MDT-TSF) (I₃)_{0.422}
T. KAWAMOTO, T. MORII, T. KONOIKE, K. ENOMOTO, T. TERASHIMA, S. UJI, H. KITAGAWA, K. TAKIMIYA, and T. OTSUBO
Phys. Review B, 73, 094513 (2006)
75. Galvanostatic Transient Studies on Copper Coordination Polymer under Hydrogen Absorption
M. FUJISHIMA, M. ENYO, S. KANDA, R. IKEDA, H. KITAGAWA
Chem. Lett, 35, 546 (2006)
76. Tuning of Electronic Structures of Quasi One-Dimensional Iodo-Bridged Dinuclear Platinum Mixed-Valence Complexes
M. YAMASHITA, S. TAKAISHI, A. KOBAYASHI, H. KITAGAWA, H. OKAMOTO
Coordination Chemistry Reviews, 250, 2335-2346 (2006)
77. Property of Size Changing Palladium
M. YAMAUCHI and H. KITAGAWA
Kagaku, 61, 72-73 (2006)
78. A Study on High-Pressure Properties of the One-Dimensional Halogen-Bridged Mixed-Valence Binuclear-Metal Complex
(一次元ハロゲン架橋混合原子価複核金属錯体の高圧物性に関する研究)
理学府 修士過程 凝縮系科学専攻 大坪 主弥 (2006年度)
79. Study on Hydrogen-Storage Properties of Pd-Based Solid-Solution Nanoparticles
(水素吸蔵能を有する固溶体型Pd基合金ナノ粒子の研究)
理学府 修士過程 凝縮系科学専攻 森田 均 (2006年度)

80. Synthesis of AgI Nanoparticles and Size Dependence of Their Phase Transition Behavior
(ヨウ化銀ナノ粒子の合成と相挙動の粒径依存性)
理学府 修士過程 凝縮系科学専攻
米村 貴幸 (2006年度)
81. Studies on Hydrogen Bonded Charge-Transfer Complexes Based on Bis[2,3-pyridinedithiolate] Metal Complexes
理学府 博士過程 凝縮系科学専攻
柴原 壮太 (2006年度)
82. Possible Observation of the Quadrupolar Kondo Effect in Dilute Quadrupolar System $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ for $x \leq 0.05$
Tatsuya Kawae, Keiichiro Kinoshita, Yoshitaka Nakaie, Naoyuki Tateiwa, Kazuyoshi Takeda, Hiroyuki Suzuki, and Tetsuo Kitai
Physical Review Letters, Vol. 96, 027210 1-4 (2006).
83. Coexisting Ferromagnetic Order and Disorder in a Uniform System of Hydroxyhalide $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ Xu-Guang Zheng,
Tatsuya Kawae, Hiroshi Yamada, Kusuo Nishiyama, and Chao-Nan Xu
Physical Review Letters, Vol. 97, 247204 1-4 (2006).
84. Non-Fermi Liquid Behavior in Pr-based Dilute Quadrupolar System
Tatsuya Kawae, Keiichiro Kinoshita, Chen-Shu Li, Yoshitaka Nakaie, Yasuo Yoshida, Masako Hidaka, Naoyuki Tateiwa, Kazuyoshi Takeda, and Tetsuo Kitai
Journal of Alloys and Compounds, Vol. 408, 47-50 (2006).
85. Pressure-induced Valence Change in the Rare Earth Metals: The Case of Praseodymium
Naoyuki Tateiwa, Akitoshi Nakagawa, Kazuhiko Fujio, Tatsuya Kawae, and Kazuyoshi Takeda
Journal of Alloys and Compounds, Vol. 408, 244-247 (2006).
86. Non-fermi Liquid Behavior in Pr-based Dilute Quadrupolar Systems
Tatsuya Kawae, Yoshitaka Nakaie, Chen-Shu Li, Masako Hidaka Naoyuki Tateiwa, and Tetsuo Kitai
Physica B, Vol. 378-380, 167-168 (2006).
87. Field-Induced Magnetic Ordering in an $S = 1/2$ Quasi-One-Dimensional Quantum Spin System: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$
Osamu Wada, Yasuo Yoshida, Yuji Inagaki, Takayuki Asano, Tatsuya Kawae, Kenji Takeo, Takuo Sakon, Kazuyoshi Takeda, Mitsuhiro Motokawa, and Yoshitami Ajiro
AIP Conference Proceedings, Vol. 850, 1017-1018 (2006).
88. Observation of a Lattice Distortion due to Pair Interactions in Bond-Alternating Antiferromagnetic Chains of F_5PNN
Taku Matsushita, Yoshikazu Kugimiya, Kengo Shimizu, Nobuo Wada, Yasuo Yoshida, Tatsuya Kawae, Kazuyoshi Takeda, Yuko Hosokoshi, and Katsuya Inoue
AIP Conference Proceedings, Vol. 850, 1029-1030 (2006).
89. Evidence for Multimagnon-Mediated Nuclear Spin Relaxation in the Intertwining Double-Chain Ferrimagnet $\text{Cs}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$

- Shoji Yamamoto, Hiromitsu Hori,
Yuji Furukawa, Yusuke Nishioka,
Yuzuru Sumida, Kiyotaka Yamada,
Kenichi Kumagai, Takayuki Asano
and Yuji Inagaki
Journal of the Physical Society of
Japan, Vol.75, 074703-074707(2006).
90. High Field ESR Study of Three
Dimensional Spin Frustrated System
 MgCr_2O_4
Makoto Yoshida, Tomohisa Hirano,
Yuji Inagaki, Susumu Okubo,
Hitoshi Ohta, Hikomitsu Kikuchi,
Isao Kagomiya, Makoto Toki and
Kay Kohn
Journal of the Physical Society of
Japan, Vol.75, 044709-044713(2006).
91. ESR Measurements on One-Dimensional
Quantum Ferrimagnets $\text{A}_3\text{Cu}(\text{PO}_4)_4$ with
 $\text{A}=\text{Sr}$ and Ca in Submillimeter-Wave
Region
Shojiro Kimura, Hirofumi Ishikawa,
Yuji Inagaki, Makoto Yoshida,
Susumu Okubo, Hitoshi Ohta,
Hiroyuki Nojiri, Alexei. A. Belik,
Masaki Azuma and Mikio Takano
Journal of the Physical Society of
Japan, Vol.75, 094718-094726 (2006).
92. Submillimeter and Millimeter Wave
ESR Measurements of the $S=1/2$
Trimer Chain $\text{M}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}$)
Susumu Okubo, Hirofumi Ishikawa,
Hitoshi Ohta, Syojiro Kimura,
Yuji Inagaki, A.A. Belik,
Masaki Azuma and Mikio Takano
AIP Conference Proceedings,
Vol. 850, 1037-1038 (2006).
93. ^1H -NMR Studies of Quantum Spin Chain
System $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ at very low
Temperature
Yuji Furukawa, Y. Nishisaka,
Kenichi Kumagai, Takayuki Asano and
Yuji Inagaki
Journal of Physics, Conference
Series, Vol.51, 87-90 (2006).
94. スピンギャップ磁性体における量子多
体効果と磁場誘起量子相転移
大学院工学府 博士課程 エネルギー
量子工学専攻
吉田 靖雄 (2005年度)
95. 多重極限環境を用いた有機磁性体の基
礎物性研究
大学院工学府 修士課程 エネルギー
量子工学専攻
稲永 祐貴 (2005年度)
96. 結晶場基底状態に擬似四重縮退をもつ
 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Sn}_3$ の低温物性
大学院工学府 修士課程 エネルギー
量子工学専攻
田中 惇也 (2005年度)
97. 結晶場基底状態に Γ_3 2重項を持つ
 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ ($x \geq 0.97$)の低温物性
大学院工学府 修士課程 エネルギー
量子工学専攻
中家 義隆 (2005年度)
98. ダイヤモンドアンビルセルを用いた希
土類金属の高圧下電気抵抗測定
大学院工学府 修士課程 エネルギー
量子工学専攻
藤尾 和彦 (2005年度)

平成18年寒剤供給状況

液体窒素

部局	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	合計
理学研究院地区	4420	4033	3779	4,165	4,885	5,242	4,833	4,895	4,186	5,669	5,944	5,075	57,126
工学研究院地区	3064	2652	2327	1862	3113	3540	4068	3505	2915	5401	4912	4208	41,567
農学研究院地区	1722	1326	1385	1,445	1,834	1,711	1,844	1,881	1,755	2,039	1,744	1,804	20,490
病院地区	2137	2215	2070	2,200	1,967	2,380	2,095	2,360	2,025	2,275	2,190	1,860	25,774
筑紫地区	80	70	70	80	50	90	140	70	110	110	70	100	1,040
六本松地区	573	678	914	839	1,130	1,108	696	549	905	1,074	1,104	1,222	10,792
システム情報科学研究院	351	384	631	724	824	1,235	1,353	70	55	16	31	972	6,646
特殊廃液/総合博物館	4	0	40	0	0	25	0	0	50	50	0	0	169
有せ/先導研	2651	2254	1946	1,597	2,463	2,455	2,240	1,833	2,368	2,312	2,189	2,282	26,590
計	15,002	13,612	13,162	12,912	16,266	17,786	17,269	15,163	14,369	18,946	18,184	17,523	190,194

液体ヘリウム

部局	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	合計
理学研究院地区	678.7	877.6	615.3	471.6	493.5	925.4	650.9	927.8	612.8	724.7	1,330.7	676.2	8,985.2
工学研究院地区	545.7	395.9	155.2	386.5	280.9	294.0	275.6	300.7	51.3	542.2	395.6	351.0	3,974.6
農学研究院地区	0.0	150.5	0.0	0.0	0.0	154.5	0.0	0.0	0.0	157.0	0.0	0.0	462.0
筑紫地区	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
システム情報科学研究院	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
六本松地区	200.5	69.3	182.8	135.5	423.4	249.0	162.0	128.6	152.2	427.3	293.7	302.5	2,726.8
病院地区	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
有せ/先導研	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
計	1424.9	1493.3	953.3	993.6	1197.8	1622.9	1088.5	1357.1	816.3	1851.2	2020.0	1329.7	16,148.6

保安教育実施報告

九州大学低温センター長
和田 裕文

九州大学低温センター発足の一つの大きな目標であった、寒剤利用者のための全学保安教育を、箱崎地区センターと九州大学理学部極低温実験室と共同で、平成18年6月29日から7月4日にかけて下記の要領で行いました。伊都地区では寒剤と高圧ガスを業者委託している関係上、保安教育も今年度は工学部にお任せしました。箱崎キャンパスでは寒剤利用者が多いので、2日に分けて、初日は主として理学部を、2日目は農学部を対象として保安教育を実施しました。講師は理学部極低温実験室の副島 力先生にお願いし、それぞれ1時間半程度の講演を行っていただきました。箱崎地区では2日で203名、馬出地区では40名、筑紫地区では61名の参加者を得ることができ、寒剤を用いた実験を安全に行うための知識を深めていただくことができたと思っております。

高圧ガス保安教育は1年に1度受講していただくことが義務付けられています。今後ともご協力を賜りますよう、よろしく願いいたします。最後になりましたが各キャンパスで講義室の準備をしていただいた皆さまに御礼を申し上げます。

寒剤利用者保安教育講習会

箱崎キャンパス	第1回	平成18年6月29日	15:30~17:00
		九州大学国際ホール	(主として理学部対象)
	第2回	平成18年6月30日	15:30~17:00
		九州大学国際ホール	(主として農学部対象)
馬出キャンパス		平成18年7月3日	15:30~17:00
		総合研究棟102講義室	
筑紫キャンパス		平成18年7月4日	15:30~17:00
		総合研究棟301室	

お 知 ら せ

1) 投稿のお知らせ

低温センターだより編集部では、「低温センターだより」への投稿あるいは記載を希望される執筆者（自薦・他薦）を歓迎しております。研究に関するものに限らず、一般的に役立つような実験技術、情報等もお寄せ下さい。

低温センターだよりの記載欄には以下のように分けております。

1. 研究ノート

最近の研究に関する報告、話題の紹介、新しい試みなど。

2. 技術ノート

技術面からの話題の紹介、知っておいたら役に立ちそうな事柄等。

3. その他

編集部よりの報告・紹介等

投稿、推薦したい場合は、下記まで以下の内容をご連絡下さい。

ueda.yuya@jimu.rigaku.kyushu-u.ac.jp

- * 題目
- * 執筆者
- * 所属
- * 連絡先
- * E-mail Address
- * アブストラクト

みなさまからの気軽な連絡をお待ちしております。

2) 低温センターからの学内 LAN 利用について

低温センターにおいてパーソナル・コンピューター(もしくはワークステーション)を学内 LAN に接続して利用することを希望される方、今後、学内 LAN の利用を検討しようとお考えの方は、低温センター・極低温実験室 LAN 管理者（下記）まで御連絡下さい。

大学院理学研究院物理学部門 浅野貴行

TEL : 4342

E-mail: asa6scp@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

編集部一同

低温センター運営委員

低温センター長	大学院理学研究院	教授	和田 裕文
副低温センター長	超伝導システム科学研究センター	教授	船木 和夫
	箱崎地区センター長 低温センター長の兼任		
	伊都地区センター長 副低温センター長の兼任		
複担教員	大学院理学研究院	助教授	光田 暁弘
複担教員	大学院工学研究院	助教授	河江 達也
	大学院理学研究院	教授	北川 宏
	大学院工学研究院	教授	石原 達己
	大学院システム情報科学研究院	助教授	木須 隆暢
	大学院農学研究院	教授	黒田 健一
	大学院医学研究院	教授	續 輝久
	先端物質科学研究所	教授	佐藤 治
	理学部等	事務長	秋枝 一敏
	工学部等	事務部長	野田 拓

編集後記

西暦2006年4月、九州大学低温センターとして出発し、年度末には伊都地区にも施設・設備とも完成することとなりました。(おめでとうございます。)

そこで、西暦2000年10月記念すべき「九州大学極低温実験室だより」を創刊して以来No6まで発刊しましたが、装いも新たに「九州大学低温センターだより」と改め創刊しました。極低温物性を中心とした興味深い内容の記事を掲載頂きました皆様には深く感謝いたします。これまでと同様に九州大学内外の研究者、大学院生の方々にご愛読願えればと思います。

私、平成4年に旧理学部極低温実験室へ移動してから今年度3月に退職しますが、装置の大型化による寒剤の供給量増の依頼(当時はマグネット入りのガラス容器持参に0.3%~2.7%供給が主で現在は60%容器)、ヘリウム液化装置のトラブル(平成6年11月の液化機本体を大阪へ持ち帰り修理中、阪神大震災の遭遇による予想外の遅れ、エンジンの回転制御用モーターからの火災等)によるいろいろな思い出がありました。その度にユーザーの皆様には不自由な思いをさせましたことをお詫び申し上げます。

来年度から箱崎センターの供給体制は2名となりますが、これからは機動力のある優秀な若手に期待したいと思っております。ただし、液化装置だけは年をとっていきますが、長く生かすか殺すかはユーザーの協力による事もおわずれなく。

(T・S)

九州大学低温センターだより 創刊号

2007年3月発行

発行者 九州大学低温センター
発行責任者 和田裕文
編集責任者 矢山英樹
〒812-8581 福岡市東区箱崎6丁目10番1号
TEL (092) 642-2701
FAX (092) 642-2701

印刷所 (株)サガプリンティング
〒849-0936 佐賀市鍋島町大字森田909番地
TEL (0952) 34-5100
FAX (0952) 34-5200

目 次

巻頭言 1	(1)
低温センター長 大学院理学研究院物理学部門	和田 裕文
巻頭言 2	(2)
副低温センター長 超伝導システム科学研究センター	船木 和夫
研究ノート	
pdナノ粒子の水素吸蔵特性 大学院理学研究院化学部門	(3) 山内 美穂
CeAl ₂ における圧力誘起量子相転移の探索 理学府基礎粒子系科学専攻	(8) 宮川 英典
極低温下強磁場低周波ESR装置の開発 — マグノンBECの実験的検証を指して — 大学院工学研究院エネルギー量子工学部門	(13) 稲垣 裕次
技術ノート	
常磁性塩の断熱消磁冷却 大学院理学研究院物理学部門	(19) 矢山 英樹
低温センター寒剤を利用した論文 (2006年)	(30)
平成18年寒剤供給状況	(38)
保安教育実施報告	(39)
お知らせ	(40)
低温センター運営委員	(41)