

九州大学

低温センターだより

No. 2



2008年3月

低温センター副センター長
伊都地区センター長
船木和夫

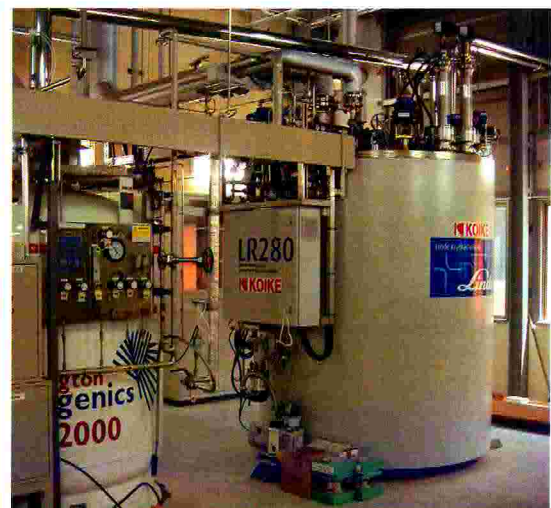
低温センターだより「第2号」を発刊するにあたりご挨拶を申し上げます。

平成18年度に発足しました低温センターは2年目を迎え、伊都地区センターがヘリウム液化・冷凍設備を配します新建屋の竣工と共に平成19年4月に伊都キャンパスで立ち上がりました。低温センターは、全学での寒剤（液体ヘリウム、液体窒素）の安全・安定・安価な供給を通して、低温を利用する教育研究を支援し、また高圧ガス保安法に基づく安全教育の実施などを目的として設立されておりますが、伊都地区センターの完成により、新キャンパスにおきましても寒剤供給業務の充実を図るべく体制を整えて行く所存でおります。この度の伊都地区センターの施設・設備の実現・導入に当りましては、皆様方には多大なご支援とご協力を賜り、この誌面をお借りして厚くお礼を申し上げます。ここでは、この1年間での伊都地区におけます関連の行事・活動等を振り返りご報告させていただきます。

昨年度末は伊都地区センター施設建設の最終工程とヘリウム液化・冷凍設備の搬入・配置・組み立て工程が重なりまして、双方の工程間の調整ではたいへんなご努力をいただき、おかげ様で3月末に施設竣工、4月末に設備完成となっております。高圧ガス設備の県庁検査を受けた後、設備の初期性能試験などを行う試験運転を開始しました。導入しましたヘリウム液化・冷凍機は、従来のような液体ヘリウムの製造に加えて、液体ヘリウム温度を超える温度領域で使用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。このため、本体単独での液化能力試験に加えて、隣接の超伝導システム科学研究センターの冷凍負荷設備との長尺のトランスファーチューブを介しての接続運転により冷凍能力の評価試験を行っています。設備の主な仕様・性能を表にまとめております。液化能力としましては、液体ヘリウム供給が伊都地区に統合されましても対応できる性能を確保できています。また、工学研究院とシステム情報科学研究所のウエスト本館（2，3，4号館）との間で、8月にはヘリウム回収配管が敷設され、伊都地区での液体ヘリウム供給体制の基盤整備も進められています。設備の試験運転や供給体制の



完成した新建屋 CE60（2007.07.24 現在）
左端は 10000L 液化窒素 C E



Linde 製ヘリウム液化・冷凍機 LR280
と 2000L 液化ヘリウム容器

表 ヘリウム液化・冷凍システムの主な仕様・性能

液化・冷凍系	回収・精製系	貯蔵系
ヘリウム液化冷凍機 Linde 社 LR280 液化冷凍機用圧縮機 KAESER 社 ESD441 液化能力：235 L/H 冷凍能力：1440 W@20K 1550 W@60K	回収・精製用高圧圧縮機 GreeField 製 C5N210GX 回収能力：100 Nm ³ /H 高圧外部精製器 小池酸素工業製 精製能力：100 Nm ³ /H×5 H 50 Nm ³ /H×10 H	液体ヘリウム貯槽 ジェック東理社製 2000L 容器 ヘリウムガス用長尺カードル 小池酸素工業製 純／不純ガス用 1036/1924 m ³ 液体窒素貯槽 日本科学機械製造社製 10000L 容器

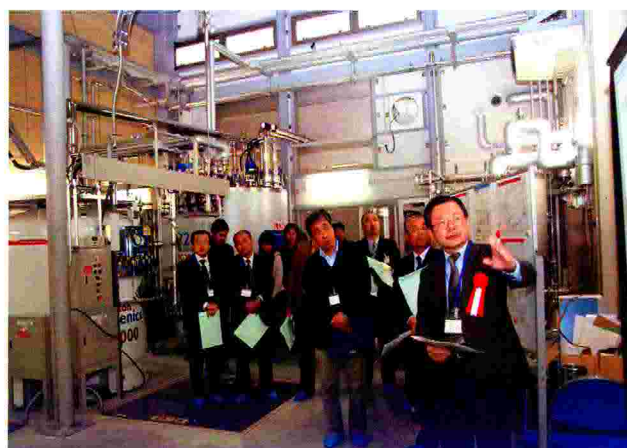
整備は9月までに終わり、液体ヘリウムにつきましては、10月から供給業務を開始しました。これまでは超伝導システム科学研究センターで活動しています研究室への供給に限られてはいますが、供給量は1月末現在で、7600 L 程度の実績になっています。

このような伊都地区での寒剤供給業務の開始を待って、低温センターの開設記念式典を11月26日に伊都キャンパス（西講義棟）で開催いたしました。学内外の関係者約100名の参加を頂いております。式典では、和田裕文低温センター長から開設に当たっての挨拶をさせていただき、続きまして、研究・企画を担当されておられます村上敬宜 理事・副学長よりご祝辞を賜りました。引き続きます記念講演会では、齋藤軍治先生（京都大学低温物質科学研究センター長）より「有機伝導体・超伝導体の化学」、巨海玄道先生（大学院理学研究院教授）より「極限環境下で誘起される新しい電子物性」の演題でそれぞれ低温分野での興味深いご講演を頂きまして充実した記念式典を実施することができました。和田センター長、スタッフ一同共々、参加いただきました皆様、記念式典の企画立案から実施に至りますまでお話をいただきました関係者の皆様に改めまして御礼を申し上げます。

伊都キャンパスにおけます今後の寒剤供給につきましては、液体窒素供給体制の整備をはじめとして、これまでの箱崎地区での実績を土台にして、ひとつひとつ検討を重ねて積上げていくことになると考えております。皆様方のご支援をよろしくお願いいたします。



開設記念式典での和田裕文低温センター長のご挨拶



開設記念式典後の伊都地区センター紹介

新幾何学的フラストレーション物質 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ のスピン制御

— $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ における磁気イオン制御と
 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ における相互作用制御を通して —

佐賀大学理工学部 物理科学科 凝縮系研究室 萩原 雅人、藤原 理賀、鄭 旭光
 九州大学工学研究院 エネルギー量子工学部門 応用物理学 河江 達也

背景

スピンは特別な幾何学的配置により、全てのスピン相関によるエネルギーを最低にする状態をとり得ない。この状態が起こるとされる幾何学的フラストレーション物質は、古くからその基底状態などに興味をもたれ、近年理論、実験ともに盛んに研究が行なわれている。幾何学的フラストレーションが期待される代表的なスピン配置には三角格子やカゴメ格子といった 2 次元格子があるが、四面体ネットワークからなるパイロクロア格子においても特異な磁性が最近報告された。強磁性相関のあるパイロクロア格子上的 Ising スピンは、Pauling のアイスルールのアナロジーを成している。いわゆる、四面体の中心に向かって 2 つのスピンが内向き、残りが外向き (2-in, 2-out 構造) に凍結するスピンアイス状態は、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ において発見された[2]。一方、パイロクロア格子において反強磁性相関 Heisenberg スピンは、スピナー重項の組が次々相手を変えるといた状態 (RVB 状態) をとり、スピン液体状態というものが見出されている[3]。候補としては $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 等が挙げられる[4]。

他にもパイロクロア格子を持つ酸化物磁性体 ($A_2B_2O_7$ 等) は精力的に研究されているが、我々はパイロクロア格子とよく似た、歪んだ四面体水酸化ハロゲン化物 $M_2(\text{OH})_3X$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) の磁性にいち早く着目した。特に $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の 3 つの多形体のうちの 1 つである clinoatacamite において、 $T_N = 18\text{K}$ で一旦長距離秩序を形成しながら、 $T = 6.5\text{K}$ で一度秩序が消えた後、それ以下の温度では長距離秩序と揺らぎが共存するという非常に特異な磁気性質を報告した[5]。また本稿にも関わってくるが、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ において、 $T_C = 10.5\text{K}$ 以下でスピンアイスと関連したゼロ磁場カゴメアイスという状態をとることを発見した。

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は、六方晶 $R\bar{3}m$ 空間群に属し、図 1 から分かるように 2 つの Co サイトがある。Co1 サイトは完全なカゴメ格子を組み、Co2 サイトはカゴメ格子面の間に位置し、単独で大きな三角格子を成すが、カゴメ格子面とあわせて四面体のネットワークを形成する。ただし、この構造は一見パイロクロア格子と似ているが、四面体が一様に c 軸方向に縮んでおり、この非対称性が完全パイロクロア格子をとる物質にない新奇磁性の原因になっていると我々は考えている。詳しい内容については

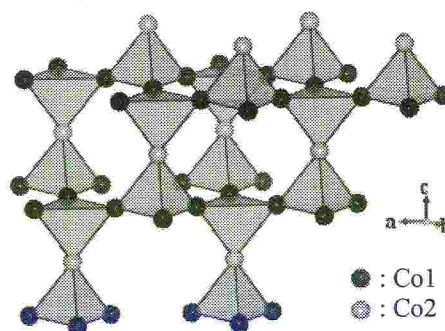


図 1: $\text{Co}_2(\text{OH})_3X$ の結晶構造
 Co^{2+} イオンのみ示す

文献6を参照されたいが、基本的には $T_c = 10.5\text{K}$ で三角格子面のスピンのみが強磁性的に揃い、カゴメ面のスピンの四面体の中心方向に 2-in 1-out(もしくは 1-in 2-out)の配置をとり、長距離秩序を形成しない。

他の $M_2(\text{OH})_3X$ においても広く長距離秩序と揺らぎが共存することを報告した[7]。現在もこれらの磁性研究を継続しているが、今回は特に $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の系に絞る。 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ と同じ結晶構造を持つ $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ の磁性、ハロゲンイオン制御した $\text{Co}_2(\text{OH})\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ における磁気相転移、及び対照的に磁性イオン制御した $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の結果について紹介する。

実験方法

今回測定に用いたサンプルは全て多結晶で、金属ハロゲン化物と水酸化ナトリウムを室温及び 90°C で溶液反応させた後、 200°C で水熱処理を施して結晶性を良くした。混晶系についてはハロゲンイオン及び金属イオンの比を変化させ合成を行なった。 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ については原料出発比でハロゲンに占める Br の割合がそれぞれ 30%、50%、70%、80%、90%、93%、95%及び 98%の試料を合成した。一方、 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は金属イオンに占める Fe の割合がそれぞれ 10%、30%、40%、50%、70%及び 80%の試料を合成した。得られた多結晶を、SPRING-8、BL02B2 ビームラインにて高輝度放射光を用いて粉末 X 線回折測定を行い、Rietan2000 プログラムを用いた Rietveld 解析[8]により格子定数等を精密化した。また、磁化率測定については九大箱崎低温センターの SQUID 磁束計(MPMS-7)を用い、比熱は ^3He クライオを用いて断熱法により測定した。

実験結果・考察

① $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ は $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ と同じ構造を持つ。Rietveld解析により、格子定数は $a = 6.97169(4)\text{\AA}$ 、 $c = 14.6635(1)\text{\AA}$ と、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の $a = 6.84195(9)\text{\AA}$ 、 $c = 14.5042(1)\text{\AA}$ より a 、 c 軸ともに格子定数が増加しているが、 a 軸方向の変化率が大きい。その結果、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ では、四面体により c 軸方向に縮んでいる。

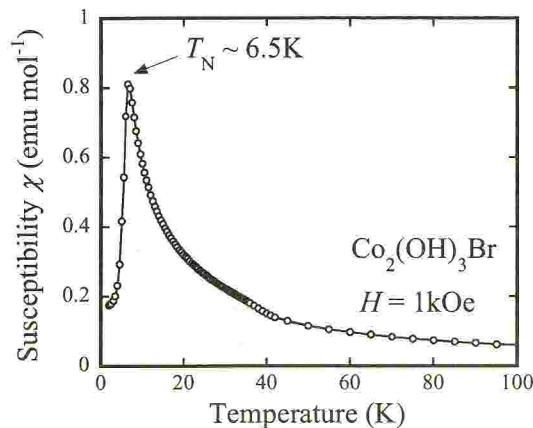


図2 : $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ の磁化率の温度依存性

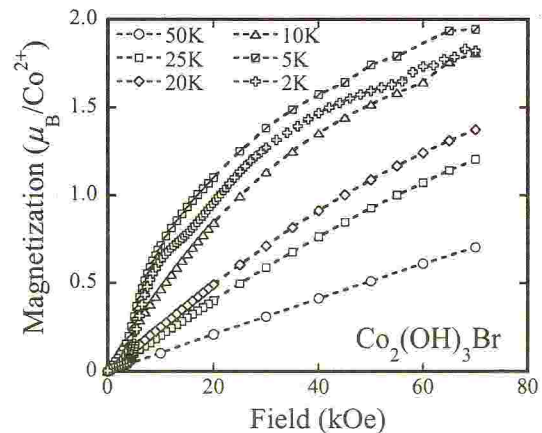


図3 : $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ の磁化の磁場依存性

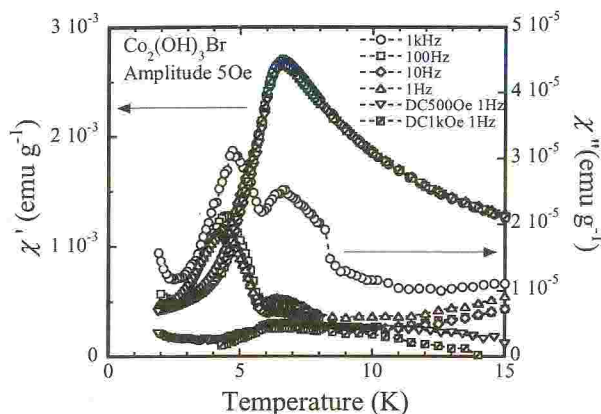


図4: $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ のAC磁化率の温度依存性

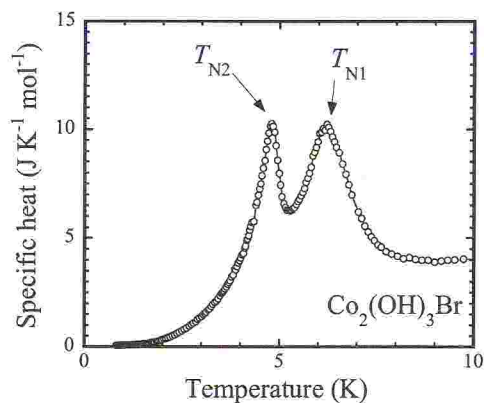


図5: $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ のゼロ磁場における比熱の温度依存性

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ の磁化率の温度依存性を測定したところ(図2)、 $T_N \sim 6.5\text{K}$ で反強磁性転移していることが分かった。これは、同構造の $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の強磁性的な振舞と対照的な結果となり、非常に興味深い。

次に磁化の磁場依存性をみると(図3)、磁場誘起相転移が見られる。各温度で $M-H$ 曲線を見ると、 $T=2\text{K}$ において、 $H \sim 17\text{kOe}$ ではスピントロップの振舞が見られるが、 $H \sim 5\text{kOe}$ でも磁化の急激な増大が見られる。このことは、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ はゼロ磁場及び弱磁場中でのみ反強磁性となり、 $H \geq 5\text{kOe}$ で新たな秩序が形成されることを示唆している。

低温の異常を詳しく調べる為にAC磁化率測定を行った(図4)。磁化率の実数部は $T_N \sim 6.5\text{K}$ のみ鋭いピークを持つが、虚数部をみると新たに $T \sim 4.5\text{K}$ で異常が起こっている。また、 $T_N \sim 6.5\text{K}$ では周波数依存性及び $H = 1\text{kOe}$ までは外部磁場による依存性が弱い。これらのことから $T_N \sim 6.5\text{K}$ の異常が明らかに反強磁性転移であるが、 $T \sim 4.5\text{K}$ の方は遅い時間緩和を伴う転移であることが分かる。

この低温相転移を更に調べるために比熱測定を行ったところ(図5)、ゼロ磁場において $T_{N1} = 6.2\text{K}$ と $T_{N2} = 4.8\text{K}$ を中心に2つのピークがあることがはっきり見て取れる。磁化率測定と合わせて考えると、 T_{N1} で一度反強磁性相を形成し、 T_{N2} でさらにより安定な反強磁性相を形成していると考えられる。 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ が逐次相転移を起こすのは、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ に比べて四面体がもっと歪んでおり、Co1サイトとCo2サイトの相違がはっきりと出てきて、こういう結果をもたらした可能性が強い。

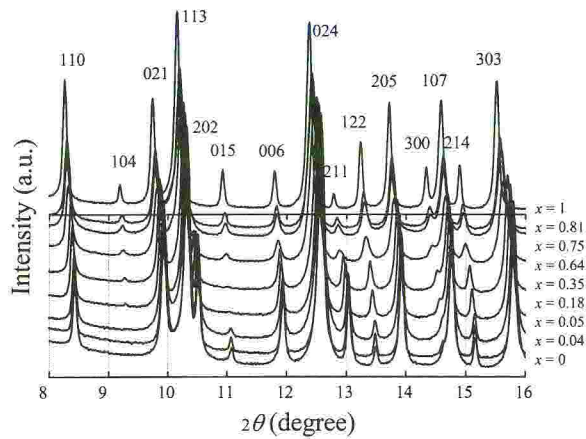


図6: $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ のX線回折パターン

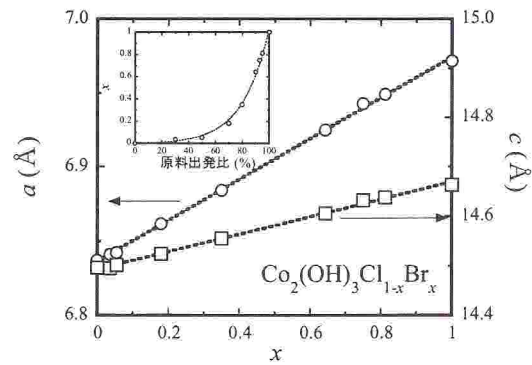


図7: $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ における置換率 x と原料出発比及び格子定数との関係

② $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ と $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ の磁性の違いを調べるため、この2つの混晶である $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ を合成した。図6に各サンプルのX線回折結果を示す。ハロゲン置換により、格子定数が連続的に変化していることがわかる。次にRietveld解析を行なったが、今回は特にClとBrの反射強度の差を利用し、実際のハロゲン置換率 x もパラメータとしてフィッティングした。ClにBrを置換していくと、原料出発比と比例関係には無いものの連続的に置換率 x が変化し、それに伴い格子定数も連続的に変化した(図7)。

次にこれらの物質の磁化率の温度依存性を測定し(図8)、磁化率の逆数と温度の関係からキュリー・ワイス則によりワイス温度 θ を求めた(図9)。Brの割合が増えていくにつれ、ワイス温度が下がっていき、 $x \sim 0.6$ を境に反強磁性相関が支配していくことが分かる。AC磁化率測定によると、AC磁化率の実部 χ' の温度依存性から $x = 0.64$ までは転移温度が x の増加に伴い減少し、それ以上では増加に転じる(図10)。この結果はワイス温度の結果と一致する。図11は全サンプルのワイス温度とAC磁化率の結果から得た相図である。この相図の結果を $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ の結果と合わせると、この系においては反強磁性相関が強磁性相関に比べて弱いことが示された。

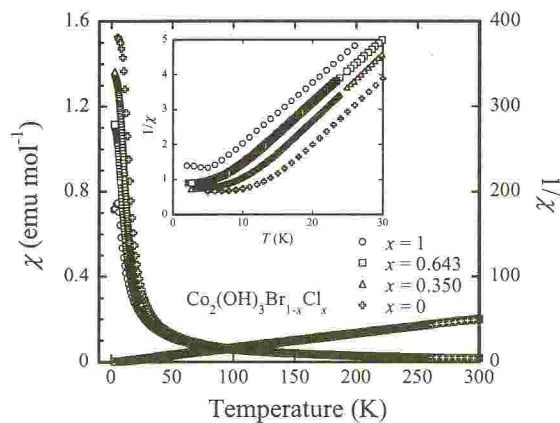


図8: $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ の磁化率の温度依存性

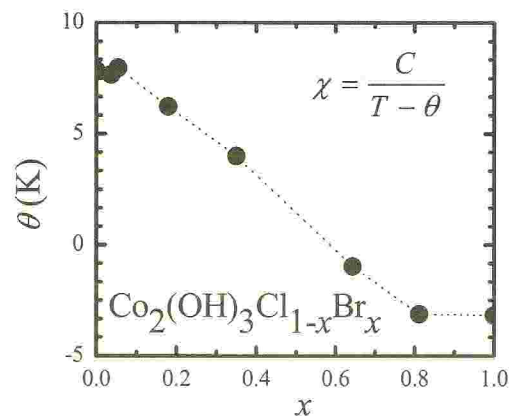


図9: $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ のワイス温度の置換率 x 依存性

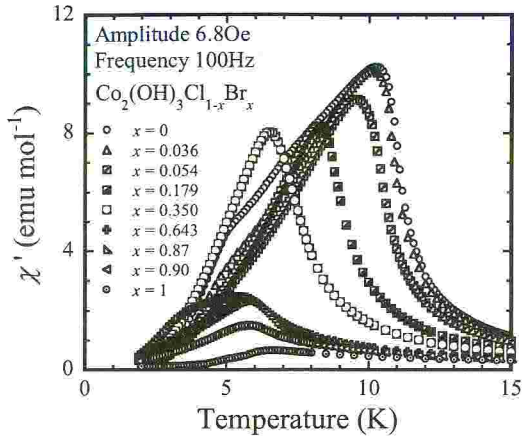


図10: $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ のAC磁化率の温度依存性

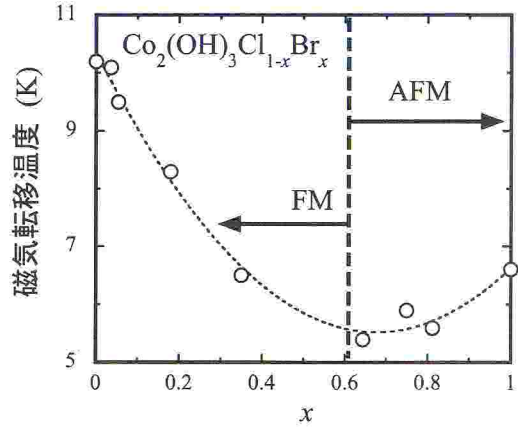


図11: $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ のAC磁化率における磁気転移温度と置換率 x との関係

③ $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

一方、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ に磁性イオンを置換した $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ では以下のような振舞が見られた。 $x=1$ の $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ も $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ と同様な構造をとり、 $T_N = 14\text{K}$ の反強磁性転移を示し、同時にガラス的な性質が見られる[7]。Co を Fe に置換していくと $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ の場合と同様に低角側に回折ピークがシフトし、格子定数が連続的に広がっているのがわかる(図 12)。次に ZFCFC 磁化測定を行ったところ(図 13)、いずれも $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ と $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ における転移が全く見られず、新しい磁気異常点が実現している。この磁気転移温度が $x=0.5$ で最低となっている。 $x=0.3$ までは ZFCFC 磁化特性が $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ に似ているが、 $x=0.5$ では凍結後 FC 磁化率がフラットになり、 $x>0.5$ では少し下がる傾向を示す。この磁気異常を詳しく調べるために AC 磁化率測定を行ったところ、 $x=0.5$ においてスピングラス特有の振舞が顕著に現れた (図 14)。

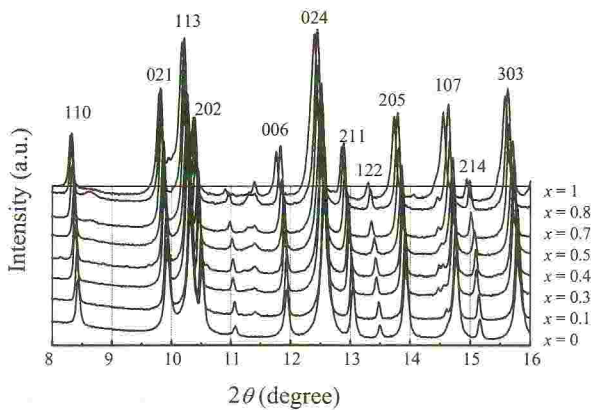


図12: $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ のX線回折パターン

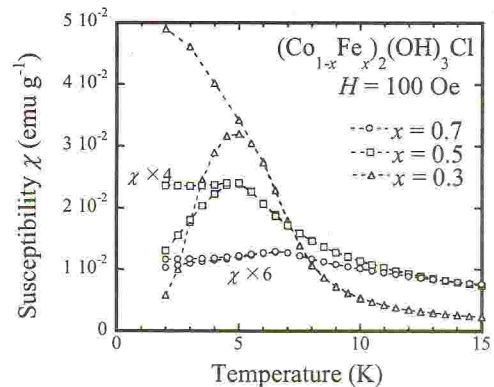


図13: $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ のZFCFC磁化率測定結果

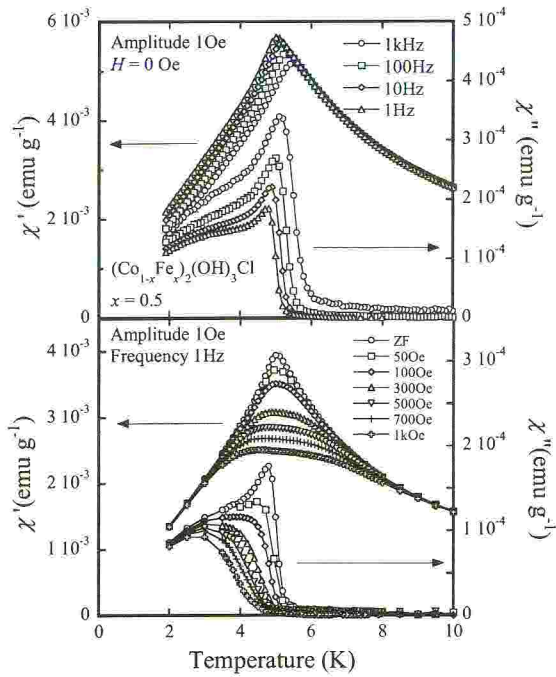


図14: $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3$ ($x=0.5$)のゼロ磁場及びDC磁場中でのAC磁化率の温度依存性

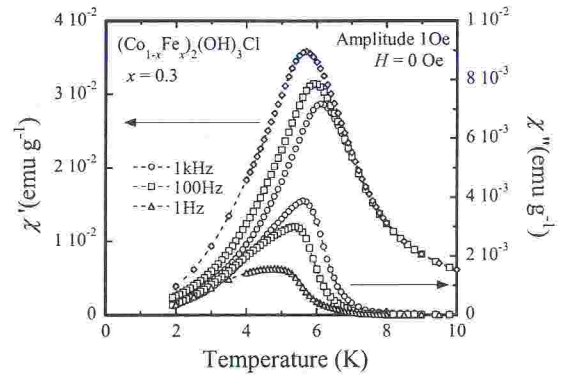


図15: $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3$ ($x=0.3$)のAC磁化率の温度依存性

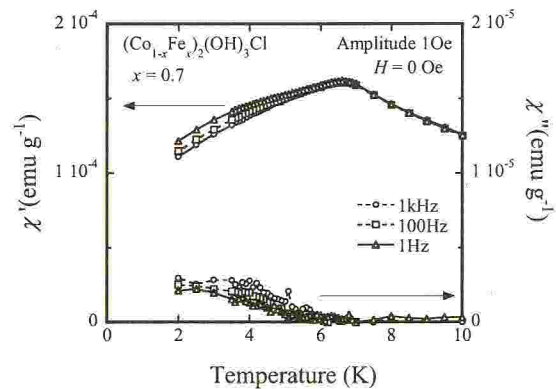


図16: $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3$ ($x=0.7$)のAC磁化率の温度依存性

AC磁化率において、 $x=0.5$ では $T_g=5\text{K}$ 付近でスピングラスの特徴である χ' の鋭いピークがみられ、また外部磁場が弱くなるほど鋭くなっている。 $x=0.3$ では周波数依存性を持ったピークがあらわれるが(図15)、 $x=0.5$ の場合に比べて鋭くない。 $x=0.7$ ではかなりブロードなピークが示された(図16)。この結果を考察すると、CoにFeを置換していくと $x\sim 0.3$ までは強磁性クラスターが存在し、 $x\sim 0.5$ ではCoとFeイオンに起因する強磁性と反強磁性相関の拮抗によりスピングラス状態が実現した。さらにFeを増やしていくと、 $x\sim 0.7$ からFeスピンの希釈による反強磁性クラスターが実現したと思われる。

結論

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ はゼロ磁場において反強磁性を示し、同構造を持つ $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ と対照的な磁性を持つ。さらに複雑な磁場誘起相が存在する。また、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ においてハロゲンと磁気イオン両方の置換によりスピン・格子が制御できることが分かった。 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ においては強磁性相関が主であり、一方、 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ では強磁性スピンと反強磁性スピンの混在によりスピングラスに転移する。今後これらの系において、磁性原理のメカニズムを調べるために微視的なプローブを用いてマイクロな磁気構造等を解明していきたい。

参考文献

- [1] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 57, 2680 (1935)
- [2] M.J. Harris et al. Phys. Rev. Lett. 79, 2554 (1997)
- [3] P. W. Anderson, Phys. Rev. 102, 1008 (1956)
- [4] J. S. Gardner et al. Phys. Rev. Lett. 82, 1012 (1999)
- [5] X. G. Zheng et al. Phys. Rev. Lett. 95 057201 (2005)
- [6] X. G. Zheng et al. Phys. Rev. Lett. 97 247204 (2006)
- [7] M. Hagihala et al. J. Phys. : Cond. Matt. 19 145281 (2007)
- [8] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum 198 321-324, (2000)

高圧下における Fe/Cr 人工格子の巨大磁気抵抗の異常な増大効果

九州大学理学府基礎粒子系科学専攻多体系基礎論 II

*東京大学物性研究所

**東北大学金属材料研究所

末永和史[†], 巨海玄道, 上床美也*, 斉藤今朝美**, 三谷誠司**, 高梨弘毅**

1. はじめに

2007 年, ドイツの Peter Grünberg とフランスの Albert Fert が「巨大磁気抵抗効果 (Giant magneto-resistance effect: GMR) の発見」に対し, ノーベル物理学賞に受賞した。GMR とは磁性を有する金属多層膜に磁場を印加したとき, 電気抵抗が数 10%以上変化する現象である[1,2]。1988 年にこの現象が発見されるや否や, すぐに新しい磁気ヘッドの開発に適用され, 近年におけるハードディスクドライブの記憶容量の飛躍的な向上のきっかけとなった。これは基礎科学で得られた知見が, 新技術開発に早期に貢献したことを物語っており, 本発見が世界に与えたインパクトは大きかったと言える。本稿で述べる Fe/Cr 金属人工格子は, この GMR を示す物質の一つである。非磁性層 (Cr) を介して磁性層 (Fe) 間で反強磁性的な層間交換相互作用 (Interlayer exchange coupling interaction: IEC) が働いており, 一層ごとに磁化の向きが反平行に向いた配置となっている。この層間相互作用に打ち勝つ外部磁場を印加すると, 各磁性層間の磁化が全て同方向へ配列する。また, 金属人工格子に特徴的な現象として, Cr 膜厚の増加に対して反強磁性 (Antiferromagnetic: AF) と強磁性 (Ferromagnetic: F) が交互に現れて, 結果として GMR や IEC が振動し, それに対応して Fe 層間の磁化の配列状態が変化することが知られている[3,4]。これは IEC が非磁性の Cr 層の膜厚に対して敏感に変化することを示唆している。更に, 金属人工格子の磁化の配列状態については, 磁性層間の磁化と磁化のなす角が 180° の状態 (bilinear IEC) や 90° の状態 (biquadratic IEC) にあることが報告されており, それらが界面構造と密接に関係していることが知られている[5,6]。これまで多くの研究者が Cr 層の膜厚を意図的に増減させた金属人工格子を作製し, 様々なアプローチを試みた結果, 興味深い報告が数多くなされてきた。

しかし, Cr 膜厚を変化させて金属人工格子 (極薄膜) を形成する場合, 膜厚以外の複合的な変化, 例えば成膜温度の変動による組成や構造変化等, 薄膜自体の変質を考慮しなければならない。更に, この方法では膜厚を連続的に変化させることも容易でない。すなわち, 膜厚を変えて作製した人工格子は, 界面近傍の結晶配向性や原子相互拡散等を考慮に入れる必要があり, 純粋に非磁性層の膜厚のみに焦点を当てた GMR の変化を解析することは難しい。そこで, 我々は, この問題を解決するために同一物質の構造パラメータ (格子間距離など) を連続的に制御できる「圧力」を用いて, GMR を意図的に制御し, 金属人工格子の特異な電子物性の機構を解明することを試みた。圧力を利用した実験は, Fermi 面の

[†] (株) 日立製作所 生産技術研究所

状態密度やバンド幅等の電子構造をも連続的に変化させることが可能である。それらの挙動を詳細に解析することによって、重い電子系やマンガン系ペロブスカイト化合物等の物性を解明することができた[7-9]。以上の成果から、我々は原子・電子レベルでの制御が可能な「圧力」の有効性に着目し、10 数年に渡り、高圧・低温・強磁場下における各種金属人工格子の研究を行ってきた。その結果として、金属人工格子の GMR や飽和磁場が、圧力や内部歪みに対して非常に敏感であることを見出した[10-14]。また、Co/Cu 金属人工格子については、GMR と内部歪みの間には密接な関係があることを示した[14]。

そして、最近の研究において、特定の Cr 膜厚をもつ Fe/Cr 金属人工格子について、高圧力下(約 2GPa)で、GMR が約 2 倍にまで増大するという現象を世界で初めて発見した[15]。以下、詳細な結果と GMR 増大のメカニズムについて述べていく。

2. 実験方法

Fe/Cr金属人工格子は、東北大学金属材料研究所で開発された直流マグネトロンスパッタ装置を使用して作製された。本成膜装置は、数Åレベルの精度で膜厚を制御して人工格子を形成することができる。本研究においては、原料用ターゲットとして純度 99.9 %のFeとCrの金属を使用した。成膜前の背圧を約 10^{-9} Torrとし、動作ガスとしてArガスを使用し、 1.1×10^{-3} Torrの圧力で成膜を行った。作製した金属人工格子は、HFによる表面処理を施した(111)Si基板の上に成膜したCr(100 Å)のbuffer層の上に、磁性層(Fe)と非磁性層(Cr)が交互に20層形成された構成となっている。ここでは磁性層のFe膜厚を20 Åとし、Cr層の膜厚(t_{Cr})を8 Åから36 Åまで変えた多層膜を作製した。尚、試料サイズはSi基板を含めて、 $0.3 \times 0.7 \times 0.2$ mm³である。高圧下における電気抵抗は、直流四端子法で±2 Tの磁場中で測定した。このとき印加する磁場の方向は、Fe/Cr金属人工格子の積層面内に平行とした。本研究では、磁気抵抗比(MR ratio)を $MR = 100 \times \{\rho(H=0) - \rho(H>H_s)\} / \rho(H>H_s)$ と定義した。ここで、 $\rho(H>H_s) \approx \rho(H=2 \text{ T})$ であり、 H_s は飽和磁場である。 H_s については、後述の図4で示すように、低磁場のMRから外挿した直線と磁場である横軸の交点で定義した。圧力はピストンシリンダー型高圧発生装置を用いて静水圧下で約3 GPaまで発生させた。図1に示すように、試料と圧力媒体のフロリナート液体を封入したTeflon cellをNi-Co-Cr-Mo合金のcylinder内に納め、RIKEN製油圧プレスを用いてWC製のpistonへ力を伝達してTeflon cell内に圧力を発生させている。以上の測定は、我々の研究室が開発した3つの極限条件(圧力、温度、磁場)の同時制御が可能な低温・高圧・強磁場発生装置(Tri-Extreme condition measurement system: TrEx)を用いて行われた。詳細は文献[16]に記載されているので参照されたい。また、更に高い圧力下でのGMRの測定については、東京大学物性研究所の協力のもとキュービックアンビル型高圧発生装置[17]

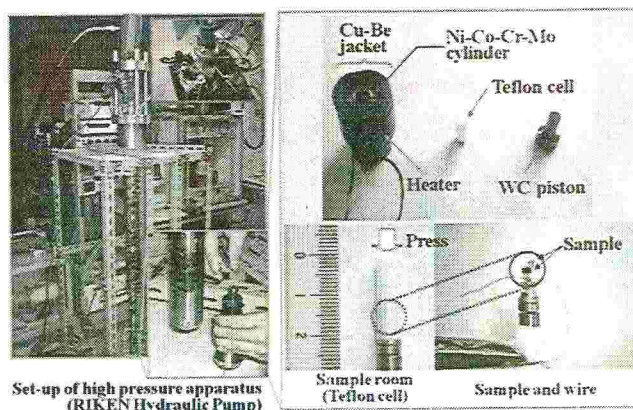


図1.ピストンシリンダー型高圧発生装置の概要

を使用し、約 8 GPaまで測定を行った。

3. 結果

図 1 に示すように、今回作製した Fe/Cr 金属人工格子は、非磁性層 Cr の膜厚に対して GMR が振動し、2 つの peak を確認した。これは、2 種類の AF が存在することを示唆している。以下、便宜上、非磁性層の薄い方を 1st peak、厚い方を 2nd peak と呼ぶ。また、4.2 K の低温における GMR は、室温のそれより大きいことが分かり、GMR の振動の振幅も大きい。低温においては、格子振動等による電子散乱が抑制され、磁気散乱による GMR が顕在化したことを表している。

図 3 に $[\text{Fe}(20 \text{ \AA})/\text{Cr}(t_{\text{Cr}}=10 \text{ \AA})]_{20}$ (a) と $[\text{Fe}(20 \text{ \AA})/\text{Cr}(t_{\text{Cr}}=30 \text{ \AA})]_{20}$ (b) の常圧での磁化曲線を示す。

図 2 から明らかなように、 $t_{\text{Cr}}=10 \text{ \AA}$ と 30 \AA は、IEC や GMR の 1st peak と 2nd peak に相当する。以下、それぞれの金属人工格子を Fe/Cr(10) と Fe/Cr(30) と略記する。 H_s については Fe/Cr(10) は 1.0 T、Fe/Cr(30) では 0.25 T であり、Fe の結晶磁気異方性から予想される値

($H_s < 0.01 \text{ T}$) より大きいことが分かる。これは、両方の Fe/Cr 金属人工格子において、同じ反強磁性 coupling の状態にあることを示している。しかし、Fe/Cr(30) の M - H 曲線の形状は、Fe/Cr(10) のそれに比べて丸みを帯びており、それぞれが異なっていることが分かる。双二次層間交換相互作用 (biquadratic IEC) に基づくモデル計算結果から[18,19]、Fe/Cr(30) においては、反平行にある磁化の配列が主として biquadratic coupling 状態にあり、一方、Fe/Cr(10) では bilinear coupling が支配的であることが予想される。また、図 3 の内挿図には、1st と 2nd peak Fe/Cr 人工格子の X 線小角散乱のスペクトルを示している。両方の Fe/Cr 人工格子について、膜厚に対応して周期が変化する振動スペクトル (Kiessig fringes) が観測されている[20]。Fe/Cr(10) において、 $2\theta=3^\circ$ と $2\theta=5.8^\circ$ に、超格子由来の Bragg の回折ピークが観測された。一方、Fe/Cr(30) では、 $2\theta=2^\circ$ 、 $2\theta=3.7^\circ$ 及び $2\theta=5.5^\circ$ に 3 つの Bragg の回折ピークが観測された。そして、Fe/Cr(30) の Kiessig fringe の振幅が、Fe/Cr(10) より小さいことが分かった。これは、Fe/Cr(30) の表面及び界面のラフネスが Fe/Cr(10) より大きいことを

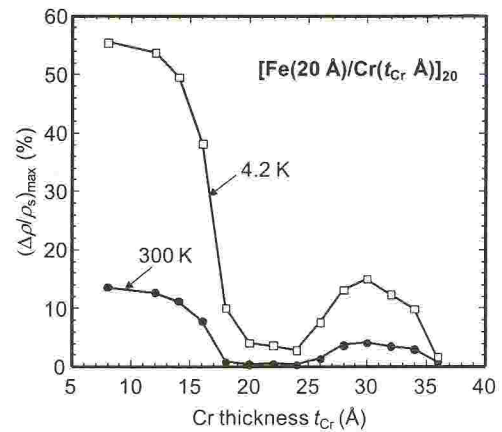


図 2. Fe/Cr 人工格子の GMR の Cr 膜厚依存性

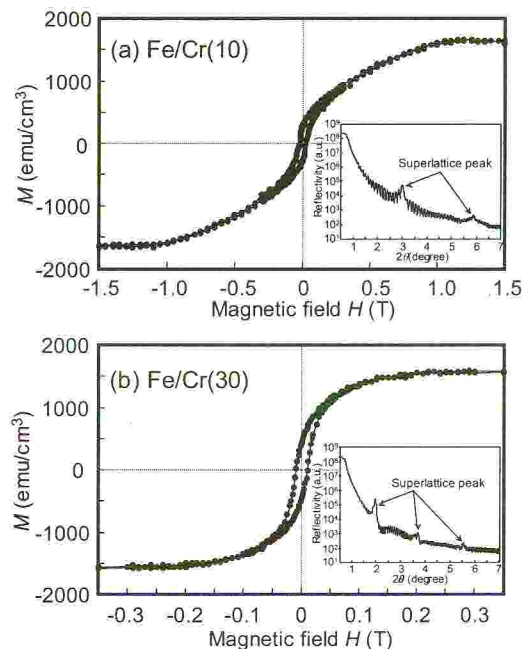


図 3. Fe/Cr(10) と Fe/Cr(30) の磁化曲線 (4.5 K)。内挿図は X 線小角散乱スペクトル (室温)

示している[21]。

図4に、高圧下における Fe/Cr(10)(a)と Fe/Cr(30)(b)の MR 曲線を示す。図中の H_{max} は MR 曲線の最大値における磁場を表している。Fe/Cr(10)において、2.5 GPa の MR の最大値 $(\Delta\rho/\rho_s)_{max}$ が 0.1 GPa のそれよりわずかに小さくなっていることが分かる。また、2.5 GPa の H_s は 0.1 GPa より大きくなっていることが見出された [22]。ここで $(\Delta\rho/\rho_s)_{max} \equiv (\rho(H)_{max} - \rho_s) / \rho_s$ と定義する。尚、 $\rho(H)_{max}$ は 0 磁場付近の電気抵抗率の最大値である。対照的に、Fe/Cr(30)においては、高圧下で MR 曲線が著しく変化し、GMR が異常に増大することが分かった。実際には、2GPa では MR ratio は約 31%であり、常圧下の MR ratio(=15%)の約 2 倍となった。このような構造的変化による MR ratio の急激な変化はこれまでに報告されていない。更に、圧力印加によって、MR 曲線の形状が大きく変化することが分かった。図4(b)の $H=0$ T 付近に注目したとき、常圧では MR 曲線は尖った形状である。しかし、圧力を増加させるとともに、その形状は丸みを帯びてくることが判明した。理論計算から、biquadratic coupling の状態にある金属人工格子の MR 曲線の $H=0$ T 近傍の先端形状は鋭くなり、一方で、bilinear coupling の状態にある場合は、MR 曲線の先端形状は丸くなることが報告されている[18,19]。従って、この MR 曲線の形状の顕著な圧力変化の原因は、圧力印加によって Fe 層間の IEC が biquadratic coupling から bilinear coupling へ変化したと考えられる。

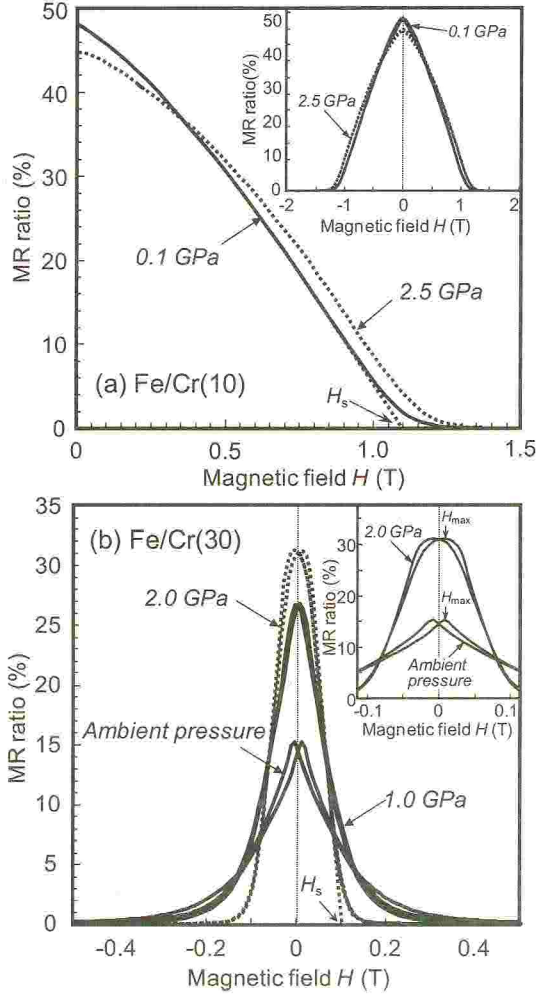


図4. Fe/Cr(10)と Fe/Cr(30)金属人工格子の異なる圧力下における MR 曲線

4. 考察

金属人工格子の MR について、spin の角度依存性の観点から考察する。一般に MR の大きさは、(1) 式のように記述することができる[23]。ここで、 ρ は電気抵抗率であり、 θ は隣接する強磁性層間の spin の角度を表している。

$$\Delta\rho \sim \sin^2(\theta/2) \quad (1)$$

このとき、biquadratic coupling の状態にある金属人工格子では、(1) 式は $H=0$ T ($\theta=\pi/2$) 近傍において、 $\Delta\rho \sim 1/2 - (1/2)(\pi/2 - \theta)$ とした展開式で書き表すことができる。

また、 $H=0$ T 周辺では、 θ は外部磁場 H と比例関係にあるので、(2) 式のような関係が得られる。すなわち、biquadratic coupling の状態にある金属人工格子の MR は、 H に対して一次従属の関係にある。

$$\Delta\rho \propto H \quad (2)$$

一方、bilinear coupling の状態にある金属人工格子では、(1) 式は $H=0$ T ($\theta=\pi$) 近傍において、 $\Delta\rho \sim 1-(1/2)(\pi-\theta)^2$ と表すことができる。前記と同様に θ と H の関係を考慮すれば、(3) 式の関係式が導かれる。

$$\Delta\rho \propto H^2 \quad (3)$$

従って (3) 式から bilinear coupling の状態にある金属人工格子では、 $H=0$ T ($\theta=\pi$) 付近で MR 曲線が丸みを帯びた形状になることが分かる。以上の考察から、本研究で観測された MR の異常な増大は、IEC の変化によって生じたものと容易に推測できる。なぜならば、

(1) 式より、bilinear coupling の状態にある MR ($\theta=\pi$) は、biquadratic coupling の状態の MR ($\theta=\pi/2$) の 2 倍になることは明らかだからである。

次に、図 5 に、Fe/Cr(10) と Fe/Cr(30) における $H=0$ と $H \gg H_s$ の電気抵抗率、 ρ_0 及び ρ_s の圧力変化を示す。ここで、Fe/Cr(10) と Fe/Cr(30) の ρ_s は、それぞれ $H=2$ T と $H=1$ T の電気抵抗率である。 ρ_0 及び ρ_s は圧力増加に従い減少し、一般的な金属と同様な振舞いを示している。しかし、Fe/Cr(30) においては、 ρ_0 と ρ_s の圧力係数が 2 GPa 付近で、明確に変化していることが分かる。この結果は、電子状態のクロスオーバーが、2 GPa 付近で起こることを示唆している。図 6 に、Fe/Cr(10) と Fe/Cr(30) の H_s の圧力依存性を示す。この H_s は biquadratic や bilinear の IEC のエネルギー J にほぼ対応することが知られている[24]。2 GPa までは、Fe/Cr(30) の H_s は biquadratic IEC の急な減少とともに減少している。言い換えれば、biquadratic IEC から弱い bilinear IEC へのクロスオーバーに近づいていると考えられる。2 GPa 以上において、主に Bilinear IEC が支配的になると、 H_s の圧力係数が小さくなる。

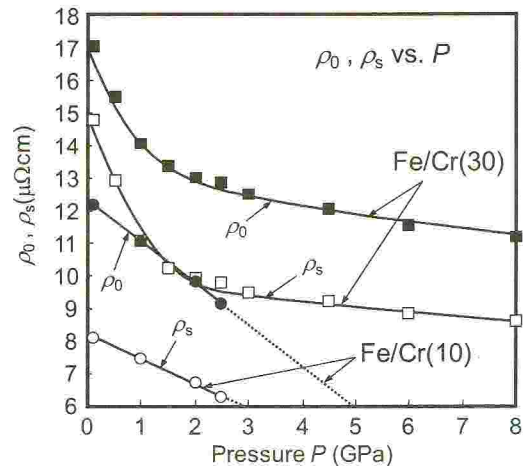


図 5. ρ_0 と ρ_s の圧力依存性 (4.2 K)

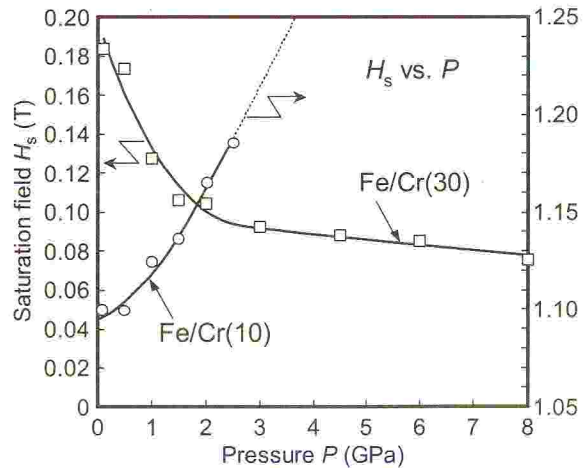


図 6. H_s の圧力依存性 (4.2 K)

図7に、4.2 Kにおける Fe/Cr(10)と Fe/Cr(30)の MR ratio (近似的には ρ_0 と ρ_s の差に相当する)の圧力変化を示す。また図8には4.2 Kと室温(296 K)における Fe/Cr(30)の MR ratioを示す。Fe/Cr(30)において圧力誘起の GMR の増大が明確に観測され、前述した biquadratic IEC から bilinear IEC へのクロスオーバーの結果として起きた原因であると解釈できる。また室温においても、わずかな GMR の増大を見出した。そして Fe/Cr(10)の GMR の圧力変化は、過去に行った結果と定性的に一致した[11,12]。

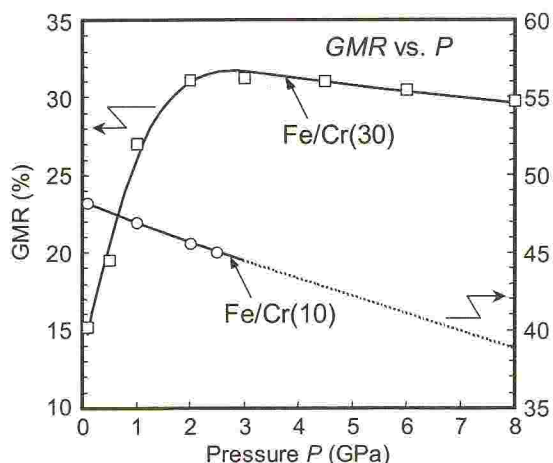


図7. Fe/Cr(10)と Fe/Cr(30)の GMR の圧力依存性

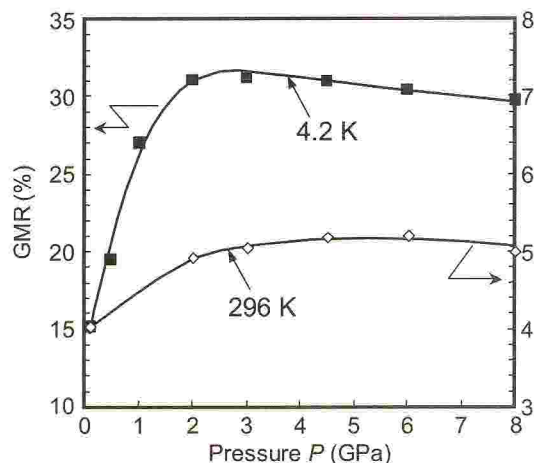


図8. 4.2 Kと296 K (室温)における Fe/Cr(30)の GMR の圧力依存性

本研究で見出した H_s と MR の圧力依存性の起源は、IEC のクロスオーバーによるものと推定できる。しかし、 ρ_s のクロスオーバーの振舞いは、IEC の変化を元に説明することは難しい。 ρ_s は、 H_s で成立する磁化方向が平行状態にあるときの物理量であるので、 $H=0$ T における反平行状態の 90° (biquadratic) や 180° (bilinear) IEC の変化に対して影響を受けない。すなわち、観測された ρ_s の振舞いについては、IEC のクロスオーバーを用いて解釈することはできない。一般に、電気抵抗率は Fermi 面における電子状態に反映されるので、本研究で示した ρ_s の圧力変化の異常は、純粋に電子状態のクロスオーバーによる結果であると考えられる。仮に、圧力印加によって、Fe/Cr(30)の E_F (Fermi 面のエネルギー) が電子状態密度 (3d 仮想束縛状態) のいくつかのピーク周辺を移動すれば、 E_F とピークの相対的な位置が変化したことによって、圧力が ρ_s を増減させる可能性がある。

Biquadratic IEC のメカニズムはその発見以来、様々な考察が行われてきた。Slonczewski は、界面のラフネスが biquadratic IEC をひき起こすことを理論的に示した[6]。しかし、圧力印加によって界面ラフネスはほとんど変化しないと考えている。なぜならば、バルクの Fe と Cr の圧縮率から見積もった圧力誘起の歪み量は、2GPa で約 0.4% であり、この歪み量をもとに計算したラフネス変化に伴う静磁気エネルギーの変化は 0.1~1% 程度であり、非常に小さいからである。それゆえ、Fe/Cr(30)の biquadratic IEC の圧力効果は界面ラフネスの変化が主な原因であるとは考え難い。また、Slonczewski は、金属人工格子における biquadratic IEC の loose spin モデルを提唱し[25]、biquadratic IEC の振舞いが電子構造の変化に基づくことを示唆した[26]。更に、Edwards ら[27]や Erickson ら[28]も biquadratic IEC の本質的なメ

カニズムは電子構造に起因することを報告している。したがって、圧力印加による原子レベル構造の変化より、むしろそのときに誘起される電子状態のクロスオーバーが、金属人工格子の電気抵抗率や biquadratic IEC の変化に影響を与えていると推察される。

5. 結論

我々は、Cr 膜厚が 30 Å の Fe/Cr 金属人工格子の GMR が、圧力印加によって約 2 倍にまで増大することを初めて発見した。この異常な GMR の増大効果は、圧力印加によって biquadratic IEC が bilinear IEC へと変化したことが原因である。IEC の圧力変化は原子レベル構造の変化が主な起源ではなく、電子構造のクロスオーバーに起因していると考えられる。

本発見は、粘り強く研究を推進した結果、得られた研究成果であり、自然科学研究の醍醐味の一つであると思っている。金属人工格子の GMR の発見から 20 年が経過しつつあり、応用への展開が先行しているが、そのメカニズムの解明はまだ不十分である。今後は、他の Cr 膜厚の Fe/Cr 金属人工格子や低温下における GMR の温度依存性等を詳細に解析をすすめ、まだ見ぬ金属人工格子の物性について引き続き探求していく予定である。

参考文献

- [1] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [3] S. S. P. Parkin, R. Bhadra, and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2152 (1991).
- [4] D. H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroder, W. P. Pratt, R. Laloe, and S. Lequien, *J. Magn. Magn. Mater.* **94**, L1 (1991).
- [5] Z. J. Yang and M. R. Scheinfein, *Phys. Rev. B* **52**, 4263 (1995).
- [6] J. C. Slonczewski, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3172 (1991).
- [7] G. Oomi, T. Kagayama, and Y. Ōnuki, *J. Alloys and Compd.* **271-273**, 482 (1998).
- [8] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, and J. Flouquet, *Nature (London)* **406**, 587 (2000).
- [9] A. P. Ramirez, *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 8171 (1997).
- [10] G. Oomi, Y. Uwatoko, K. Okada, Y. Obi, K. Takanashi, and H. Fujimori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 427 (1993).
- [11] G. Oomi, T. Sakai, Y. Uwatoko, K. Takanashi, and H. Fujimori, *Physica B* **239**, 19 (1997).
- [12] S. Higashihara, G. Oomi, K. Suenaga, T. Ono, and T. Shinjo, *Physica B* **346-347**, 236 (2004).
- [13] K. Suenaga, G. Oomi, T. Sakai, K. Saito, K. Takanashi, and H. Fujimori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 024702 (2006).
- [14] K. Suenaga, G. Oomi, Y. Uwatoko, K. Saito, K. Takanashi, and H. Fujimori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 074715 (2006).

- [15] K. Suenaga, S. Higashihara, M. Ohashi, G. Oomi, M. Hedo, Y. Uwatoko, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 207202 (2007).
- [16] F. Honda, S. Kaji, I. Minamitake, M. Ohashi, G. Oomi, T. Eto, and T. Kagayama, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11501 (2002).
- [17] N. Môri, Y. Okayama, H. Takahashi, Y. Haga, and T. Suzuki, *Physical Properties of Actinide and Rare Earth Compounds (JJAP Series 8)*, edited by T. Kasuya, T. Ishii, T. Komatsubara, O. Sakai, N. Môri, and T. Sato (Tokyo: Institute of Pure and Applied Physics) 182 (1993).
- [18] H. Fujiwara and M. R. Parker, *J. Magn. Magn. Mater.* **135**, L23 (1994).
- [19] C. C. Kuo, M. -T. Lin, and H. L. Huang, *J. Appl. Phys.* **85**, 4430 (1999).
- [20] H. Kiessig, *Ann. Phys. Leipzig* **10**, 769 (1931).
- [21] S. Colis, A. Dinia, D. Deck, G. Schmerber, and V. Da Costa, *J. Appl. Phys.* **88**, 1552 (2000).
- [22] K. Suenaga, S. Higashihara, G. Oomi, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 1499 (2006).
- [23] *Spin Dependent Transport in Magnetic Nanostructures*, edited by S. Maekawa and T. Shinjo (Taylor and Francis, London, 2002).
- [24] F. Nguyen Van dau, A. Fert, P. Etienne, M. N. Baibich, J. M. Broto, J. Chazelas, G. Creuzet, A. Friederich, S. Hadkoudj, H. Hurdequlint, J. P. Redoules, and J. Massies: *J. Phys. (Paris) Colloq. C* **8b** 1633 (1988).
- [25] J. C. Slonczewski, *J. Appl. Phys.* **73**, 5957 (1993).
- [26] J. C. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, 13 (1995).
- [27] D. M. Edwards, J. M. Ward, and J. Mathon, *J. Magn. Magn. Mater.* **126**, 380 (1993).
- [28] R. P. Erickson, K. B. Hathaway, and J. R. Cullen, *Phys. Rev. B* **47**, 2626 (1993).

Pr_xLa_{1-x}Pb₃ の低温物性

四極子近藤効果の実験的探究

工学研究院 エネルギー量子工学部門

河江 達也

1. はじめに

強相関物質を理解する上で、電子の持つ「電荷」「スピン」の自由度に加えて「軌道」の自由度が極めて重要であることが明らかになり、それに付随する物性の研究が非常に活発である。軌道自由度とは、エネルギー準位が縮退した基底状態において電子がどの軌道をとるかという自由度である。温度を下げていくとこの縮退した軌道自由度は何らかの相互作用で取り除かれるが、3d 遷移金属系ではしばしば格子歪みと結合してヤン・テラー効果が観測される。一方、希土類金属やアクチナイド金属などのように *f* 電子を持つ物質系の場合、合成角運動量 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ が良い量子数となるため、軌道自由度は四極子モーメントの自由度ということになる。また軌道秩序は四極子モーメントの整列ということになる。

本研究の興味は、上に説明した軌道自由度が結晶場の基底状態に残っているにもかかわらず、絶対零度まで軌道秩序が起きない場合どのような現象が観測されるのかという問題を実験的に調べようというものである。それというのも同様な視点で磁性体をながめると実験的にも理論的にも多大な量の研究があるからである。磁気秩序した物質を非磁性物質で希釈していくと、その濃度によってパーコレーション・スピングラス・グリフイス相・近藤効果といった問題に直面し、これらはいずれも物性物理学が進歩する上で重要な問題となっている。

研究内容を紹介する前に *f* 電子物質の持つもう一つの特徴を説明したい。4*f* あるいは 5*f* 軌道は閉殻構造の 5*s*, 5*p* あるいは 6*s*, 6*p* 軌道に遮蔽されている。したがってそれら軌道は非常によく局在することになり、軌道自由度つまり四極子自由度が格子系などの影響を受けず低温まで残ることがある。実際 CeB₆ や DyB₂C₂ などの *f* 電子系化合物では格子変形やスピン系の秩序を伴わず、四極子モーメントが独立に秩序化することが確認されている。つまり *f* 電子系物質に注目することで、軌道自由度に起因する物理現象を明らかに出来る可能性がある。

以上のような背景のもと、本研究では結晶場基底状態に非磁性の Γ_3 2 重項を持ち $T_Q = 0.4$ K で反強四極子秩序する PrPb₃ に注目した[1]。反強四極子秩序とは磁性体で見られる反強磁性秩序に対応して四極子モーメントが交互に並んだ状態とされている。これを非磁性の La イオンで置換した Pr_xLa_{1-x}Pb₃ を試料として用い、La 濃度を $0 \leq x \leq 1$ と変化させながら、この物質の低温物性を調べることで目的に迫った[4, 5, 6]。La 濃度を変化させることで、四極子秩序状態、四極子モーメントのグラス状態を示唆するランダム二準位系、そして四極子近藤効果を示唆する非フェルミ液体的な振る舞いなど様々な興味深い振る舞いが見られた。本稿ではこれらの結果を紹介する。

2. 実験

まず試料である Pr_xLa_{1-x}Pb₃ について説明する。試料はブリッジマン法で作成した。母材料である PrPb₃ の結晶構造は AuCu₃ 型構造を持つ立方晶である。このとき Pr³⁺ は合成角運動量 $J = 4$ を持ち、結晶場によって $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ の 4 つの準位に分裂する。その基底状態は非磁性の Γ_3 二重項であることが、中性子非弾性散乱[2]や弾性定数の解析[3]より確認されている。また第一励起準位である Γ_4 三重項とのエ

エネルギー差が約 19 K であるため、それより十分低温で系の物性を議論するときは Γ_3 対称性を持つ四極子モーメントの自由度のみを考慮すればよい。PrPb₃ の場合上述のように $T_Q=0.4$ K で反強四極子秩序することでその自由度を失う。本研究では非磁性 La イオンで置換していき四極子秩序が壊れた領域での低温物性に注目するのだが、LaPb₃ も AuCu₃ 型の立方晶構造を持つ。したがって La 全濃度域にわたって結晶構造の変化がないという利点がある。帯磁率測定は Quantum Design 社製の SQUID 磁束計を用いた。また、比熱測定は希釈冷凍機に擬断熱法を組み合わせで行った。

3. 実験結果

3. 1 結晶場準位

PrPb₃ の結晶場基底状態は上述したように、非磁性の Γ_3 二重項である。この結晶場状態が La 置換した場合どのようなようになるのか。これを調べるため帯磁率測定を行った。図 1 は $x=0.05$ という Pr が非常に希薄なときの結果である[5]。黒丸が実験結果、実線は図脚注に示す結晶場準位を仮定した計算結果である。 $T \geq 5$ K では両者は良く一致し、 $x=0.05$ という Pr 濃度が非常に薄い領域でも、各結晶場間のエネルギー差は変化するものの結晶場準位には変化がないことがわかった。また中間的な濃度についてもやはり基底状態が Γ_3 二重項とすることで帯磁率を良く再現できる[4]。

3. 2 $x \geq 0.98$

$T \geq 2$ K の帯磁率測定より、Pr_xLa_{1-x}Pb₃ の結晶場基底状態は Γ_3 二重項であることがわかった。それではこの系を極低温にしたときどのような振る舞いを示すのか、つまり Γ_3 二重項の持つ四極子モーメントはどのようにその自由度を消失するのかを詳しく見ていく。まず Pr の高濃度領域について説明する。図 2 に $x=1, 0.99, 0.985, 0.98$ の比熱 C/T を示す[4]。この結果は LaPb₃ の比熱を格子比熱としてそれぞれの結果から差し引いており、Pr 1 モルあたりに規格化している。また、それぞれの比熱は +1.5 J/mol K² ずつシフトしている。 $x=1$, $T_Q=0.4$ K で見られる鋭い比熱のピークが四極子転移である。La 濃度の増加と共に四極子転移によるピークが低温側へシフトするとともにその高さが急激に減少していくことがわかる。

図 2 挿入図に四極子転移温度と Pr 濃度の関係を示す。驚くべきことにわずか 2 % 程度の La 置換で

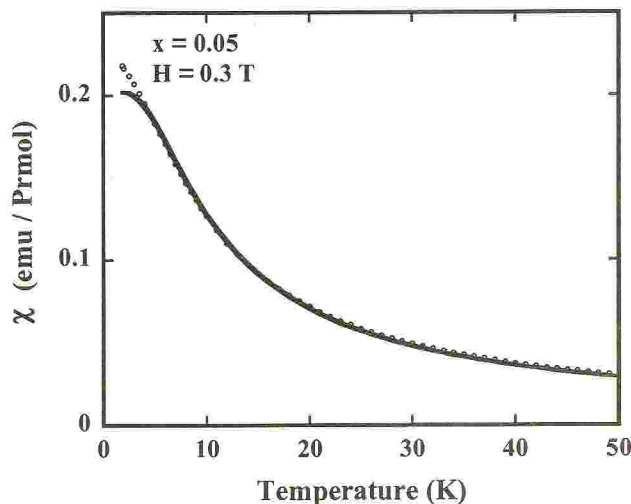


図 1 : $x=0.05$ の帯磁率。実線は結晶場計算の結果：基底状態 Γ_3 二重項、第一励起状態である Γ_4 三重項とのエネルギー差は 17.5 K、その上の Γ_5 三重項と基底状態のエネルギー差は 26 K、 Γ_1 一重項とのエネルギー差は 42 K である。

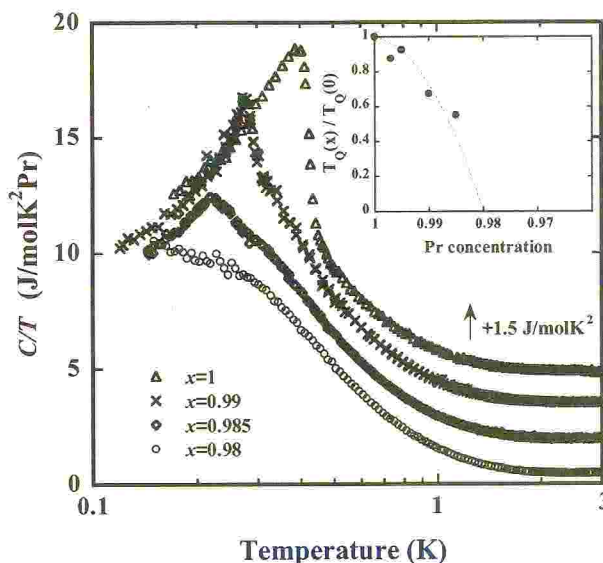


図 2 : $x=1, 0.99, 0.985, 0.98$ の比熱。挿入図は四極子転移温度と Pr 濃度の関係を示す。

四極子秩序が消失すると予想される。これを他の四極子秩序の不純物効果と比較すると、CeB₆ ($T_Q=3.3$ K)では約 30 %の La 置換[7]、DyB₂C₂ ($T_Q=25$ K)では約 70 %の Y 置換で四極子秩序が消失することが報告されており[8]、PrPb₃ の四極子転移温度は極めて大きな不純物置換効果を示すことがわかる。また同時に四極子秩序の不純物に対する崩壊機構は、磁性体における崩壊機構とは全く異なるものであることを予想させる。

3. 3 $0.1 \leq x \leq 0.95$

次に四極子秩序が消失した領域の比熱について説明する。図 3 に $x=0.95, 0.9, 0.8, 0.2$ の比熱結果を示す[5]。それぞれの結果は $+2 \text{ J/mol K}^2$ ずつシフトしている。 $0.1 \leq x \leq 0.95$ の低温領域において C/T が一定という振る舞いが見られるが、これは Ce 合金などで見られる重い電子系物質の典型的性質の可能性はある。そこでこの系は磁気モーメントを持たないのだが、比較のため重い電子系物質の低温比熱を説明する $J=1/2$ の Coqblin-Schrieffer Model を用いて結果をフィットしてみる[9]。図中実線 (C-S model) に、近藤温度 $T_K=0.9$ K とした場合を示すが、実験結果は $T=1$ K 近傍から急激な C/T の上昇が見られる。また C-S model では近藤温度 T_K をどのように変化させてもこの変化は再現出来ない。

低温比熱が温度に比例する物質として、ガラス等のアモルファスが知られている。そこで実験結果を下記に示す P.W.Anderson[10]、W.A. Phillips[11]らによって提案されたアモルファス系の比熱式 (ランダムに分布した 2 準位系の比熱式) と比較してみる。

$$C(T) = Nk_B \int_0^\infty n(E) \left(\frac{E}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{(1 + e^{-\frac{E}{k_B T}})^2} dE$$

$$n(E) = \begin{cases} \frac{1}{E_0} & 0 \leq E \leq E_0 \\ 0 & E_0 \leq E \end{cases}$$

ランダムな 2 準位系 (RTLS) の比熱式

このモデルでは 2 準位間のエネルギー差 E が、あるカットオフエネルギー E_0 までランダムに分布し、比熱はそのショットキー比熱の重ね合わせとして求められている。この結果は図 3 点線で示すように $0.1 \leq x \leq 0.9$ では E_0 をフィッティングパラメーターとして変化させるのみで、実験結果を非常に良く再現している。図 3 挿入図に E_0/k_B の Pr 濃度依存を示すが、大体 2 ~ 3 K と見積もられる。これは La を加えたとき、Pr とのイオン半径の違いにより生じた結晶場歪みの最大値に対応すると思われる。それではなぜ四極子モーメントのランダムな 2 準位系、つまり四極子のガラス状態を示唆するような結果が見られるのか、これについてはまとめの部分で議論したい。

また La 不純物置換によって生じた結晶場歪みは、転移温度の急激な減少にも強く関与していると考えている。PrPb₃ は $T_Q=0.4$ K で四極子転移するのだが、これは四極子間相互作用 J_Q も 0.4 K 程度であることを意味する。一方図 3 挿入図で見たように、不純物 La イオンにより誘発される結晶場歪み (=

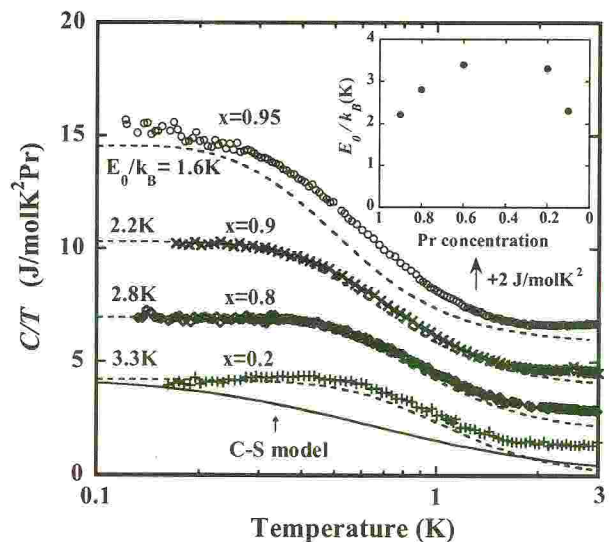


図 3 : $x=0.95, 0.9, 0.8, 0.2$ の比熱。図中 $x=0.2$ における実線は $J=1/2$ の Coqblin-Schrieffer Model 用いた結果 ($T_K=0.9$ K) を示している[9]。点線はランダムな二準位系(1)(2)より与えられる比熱。挿入図はカットオフ E_0/k_B の濃度依存

E_0/k_B) は約 2~3 K で J_Q に比べ圧倒的に大きい。この歪みが長距離にわたり、もし次々隣接 Pr イオンの結晶場歪み J_Q よりずっと大きければ、La 不純物が約 2% で四極子秩序が崩壊することも定性的には理解できる。つまり、四極子転移温度が低い場合は転移温度の不純物濃度依存は不純物イオンが誘起する結晶場歪みによって大きく影響されるが、逆に転移温度が非常に高い場合は不純物置換の問題は一般のパーコレーションの問題などと同様に扱えるのではないかというわけである。この考えの一般性を見るために CeB_6 の La 不純物置換、 DyB_2C_2 の Y 置換の結果と比較してみる。前者では約 30% の La 置換[7]、後者は約 70% の Y 置換で四極子秩序が消失する[8]。一方四極子転移温度は前者は $T_Q = 3.3$ K、後者は $T_Q = 25$ K であり上の説明と定性的に一致する。

3. 4 $x \leq 0.05$

最後に $x \leq 0.05$ という Pr 希薄領域の結果を示す。図 4 は $x \leq 0.1$ の多結晶試料比熱である。 $x=0.1$ では 2.2 K、 $x=0.05$ では 3.2 K、 $x=0.03$ では 3.6 K 付近に小さなピークが見られるが、これは $LaPb_3$ の超伝導によるものである。 $T < 1.5$ K においてブロードなこぶが見られるが、これが Γ_3 二重項四極子モーメントに起因する比熱である。図 5 に CT プロットを示す。このグラフは $LaPb_3$ の比熱をバックグラウンドとして差し引いており、Pr イオン 1 mol あたりで規格化している。

図 5 からわかるように $x=0.1$ は最低温部分や $T=1$ K 近傍に多少のずれはあるものの、Pr 高濃度側で示されたランダムな 2 準位系の比熱で再現される。一方、 $x=0.05, 0.03, 0.01$ においては比熱の振る舞いは全く異なり、 $CT \propto -\ln T$ で表わされる非フェルミ液体に近い振る舞いが見られる。この振る舞いの原因だが、 $x=0.01$ より 0.05 と Pr 濃度を 5 倍変化させたにも関わらず、 CT はほぼ同様な振る舞いを示すということで、磁性不純物による磁気オーダー、結晶場の変化による磁性状態の出現、Pr 核スピンモーメント ($I=5/2$) のショットキー比熱によるものなどは考えられない。一方、Pr の希薄領域で非フェルミ液体的振る舞いが見えていることから、これは四極子近藤効果に起因する可能性がある。ここで実験結果の詳しい説明を行う前に四極子近藤効果について簡単に説明しておきたい。

3. 5 四極子近藤効果

1980 年代の初め、近藤効果において伝導電子の軌道の自由度と局在スピンの大きさが異なる場合、その基底状態はどうなるだろうかという問題が Nozieres と Blandin によって考察された[12]。そのとき軌道の自由度 (n) > 局在スピンの大きさ ($2S$) の場合、近藤効果における局所的フェルミ液体とは異なる振る舞い(非フェルミ液体)が実現することがわかった。この問題はマルチチャンネル近藤効果と呼ばれる。特に、 $S=1/2, n=2$ の場合を 2 チャンネル近藤効果と呼び、そのときの不純物スピンによる比熱、帯磁率、電気抵抗はそれぞれ

$$CT \propto -\ln T$$

$$\chi \propto -\ln T$$

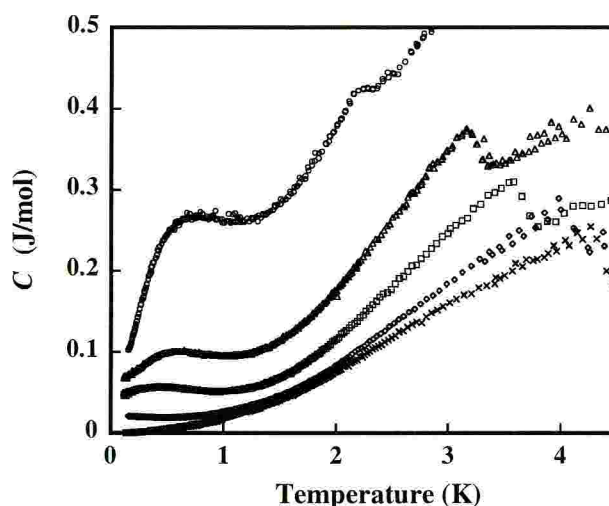


図 4: $Pr_xLa_{1-x}Pb_3$ における Pr 希薄領域の比熱結果。上から順に $x=0.1, 0.05, 0.03, 0.01, LaPb_3$ を示す。

$$\Delta\rho \propto T^{1/2}$$

という、非フェルミ液体的振る舞いを示すことが知られている。また2チャンネル近藤効果では絶対零度でも不純物スピンの伝導電子によって完全に遮蔽されず、 $S=1/2\ln 2$ の残留エントロピーが存在するという特徴も指摘されている。

このマルチチャンネル(2チャンネル)近藤効果は数学的なモデルであることからその現実性について疑問視されていた。しかし C_{ox} により Γ_3 対称性を持つ四極子モーメントを擬スピンの伝導電子との相互作用を考えた場合、2チャンネル近藤効果と同等な形式として導かれることが示され、現実の系において四極子近藤効果(2チャンネル近藤効果)の実現可能性が指摘された[13]。その後四極子近藤効果を検証するため数多くの実験が行われてきた。その代表例として、U系化合物では $U_xY_{1-x}Pd_3$ [14]、 $U_xTh_{1-x}Ru_2Si_2$ [15]、またPr系化合物では $PrInAg_2$ [16]に注目した実験があるが、その検証には至っていない。

そこで本研究で得られたPr希薄領域 $x \leq 0.05$ における非フェルミ液体的振る舞いを、四極子近藤効果という視点からながめてみたい。まず特性温度 T^* を導入し実験結果を見直してみる。図5挿入図は横軸を特性温度 T/T^* 、縦軸を CT^*/T として実験結果を再プロットしている。図からわかるとおり、各濃度における比熱は T^* を導入することで、ほぼ1つの曲線に規格化できることがわかる。この結果は、ここで見られる非フェルミ液体的振る舞いが、Pr濃度に依存しない現象すなわち四極子モーメントの単サイト効果として捉えることが出来ることを強く示唆している。逆に言えば、この結果は四極子モーメントの多体効果や不純物イオンなどで出現した現象ではないということである。単サイト効果を示すことは近藤効果の大きな特徴であり、この非フェルミ液体的振る舞いが四極子近藤効果に起因するのではないかと強く期待させる。

そこでこの比熱結果を2チャンネル近藤効果理論と比較してみる[17]。挿入図内下方の点線で示すように理論的予想に比べ実験結果はかなり大きい。一方、 $\mu_B H/k_B T=1$ の強磁場がかかった場合の2チャンネル近藤効果理論は上方の点線なのだが、実験結果とかなり近くなることわかる。この理由として以下の可能性が考えられる。2チャンネル近藤系に磁場がかかると Γ_3 二重項の縮退がとけるため低温部にかくれ

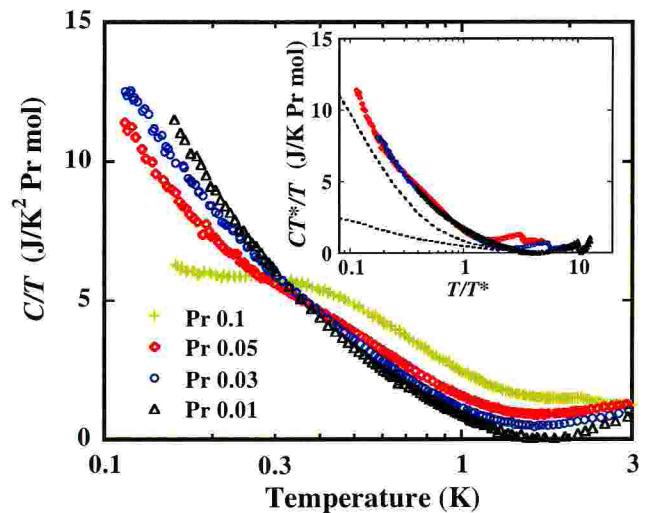


図5：実験結果の C/T プロット。挿入図は T^* を用いて結果を規格化。 $x=0.05$ では $T^*=1K$, 0.03は0.65K, 0.01は0.40Kとした。下方点線は2チャンネル近藤効果理論からの予想。上方点線は $\mu_B H/k_B T=1$ の強磁場がかかった場合の2チャンネル近藤効果からの予想。

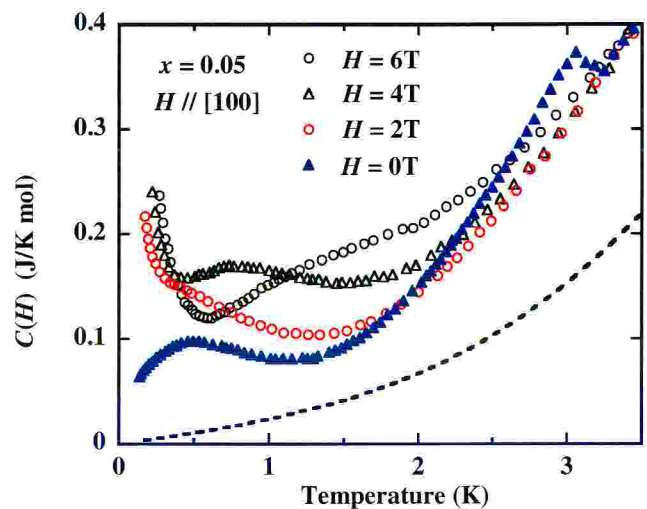


図6： $x=0.05$ 単結晶試料の磁場中比熱($H//[100]$)。点線は格子比熱($LaPb_3$)を示す。

ていた残留エントロピーが高温側にシフトし、実験的にも比熱の増大として観測される。四極子近藤効果では電場勾配がスピン系近藤効果の磁場に対応する[18]。前章で見たように不純物 La を置換しているため Pr 四極子モーメントのまわりの結晶場は歪んでおり、 $E/k_B \sim 2\text{K}$ 程度の電場勾配が存在する。つまり $x \leq 0.05$ という Pr の非常に希薄な領域の物性は、Pr と La のイオン半径の違いにより大きな電場勾配が存在する中で四極子近藤効果が出現しているとして説明できるのかもしれない。

前述したように四極子近藤系では、低温部に残留エントロピーが存在する。ここで見られた非フェルミ液体的振る舞いが四極子近藤効果であることを示すには、 Γ_3 二重項を分裂させその際に現れる残留エントロピーの存在を示すことが非常に重要になる。 Γ_3 状態は非磁性であるが、磁場中では励起準位を通して間接的にわずかながら磁気モーメントが誘起される。その大きさは2つの Γ_3 状態で異なるため、両者の分裂は磁場とともに大きくなる。したがって四極子近藤効果においても、強磁場をかけることによって低温部の残留エントロピーを確かめることが可能になる。

図6に $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ 単結晶試料の磁場中比熱測定結果を示す[6]。磁場が増大するとともに低温部に大きな比熱の上昇が見られるが、これは Pr ($J=5/2$) 核比熱によるものである。この影響を差し引くため、核比熱を $C_n = AnH^2/T^2$ と近似する。核比熱、格子比熱を差し引いた後の比熱結果を図7に示す。図および挿入図からわかるように、まず $H=2,3\text{T}$ で比熱 C/T の急激な増大があり、その後 $H=4\text{T}$ あたりより $T=0.5\text{K}$ 以下の比熱 C/T が抑えられ $H=6\text{T}$ 以上では $T=1\text{K}$ 以下の低温比熱がほぼ一定になっていく。この振る舞いは定性的には以下のように捉えることができる。磁場とともに Γ_3 二重項の分裂幅が大きくなり、図6からわかるようにその幅に相当する温度域に比熱のブロードな山が現れ、 C/T も急激に増大する ($H=2,3\text{T}$ 領域)。これは低温部の残留エントロピーが高温部にシフトしたことを意味する。さらに磁場が強くなるとブロードな山はさらに高温側にシフトするため低温領域 ($0.1\text{K} \leq T \leq 1\text{K}$) の比熱 (エントロピー) は減少していく。もう一つ図7で重要なことは、 $H=6\text{T}$ 以上で低温比熱が一定になっている点である。これは非フェルミ液体状態が磁場により壊されフェルミ液体状態に移行したことを示しており、ここで見られる非フェルミ液体的振る舞いがショットキー比熱の単なる重ね合わせとは異なる状態であることを意味している。以上一連の振る舞いは2チャンネル近藤効果で予想される磁場中比熱の振る舞いと定性的に一致しており、この結果からもここで観測された非フェルミ液体的振る舞いが四極子近藤効果に起因することを強く示唆している。

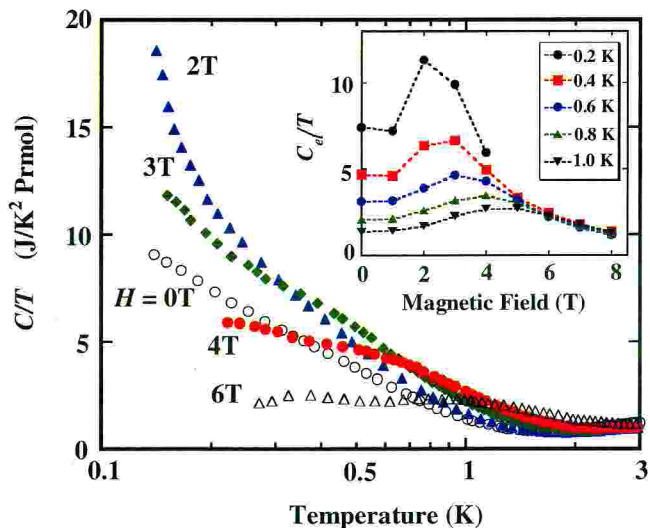


図7：核比熱、格子比熱を差し引いた $x=0.05$ の比熱 C/T 。挿入図は C/T の磁場依存。

4. まとめ

$\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ における結晶場基底状態 Γ_3 四極子モーメントは、比熱測定を通してながめると Pr 濃度の変化とともに全く異なる3つの振る舞いを示す。

- ① $x \geq 0.98$ ：四極子秩序相
- ② $0.1 \leq x \leq 0.95$ ：四極子モーメントのランダムな2準位系

③ $x \leq 0.05$: 非フェルミ液体的状態

これを Pr 濃度—温度相図にまとめると図 8 のようになる。特に注目すべきは、上述したように Pr が非常に希薄領域で見られる非フェルミ液体的振る舞いの原因として、四極子近藤効果が予想される点である。

上の①～③を説明する上で非常に重要なヒントとなる結果が、最近鬼丸らによって得られた[19]。彼らは PrPb_3 の中性子実験より、四極子秩序において四極子モーメントの一部が秩序化していない非整合相が出現し、ゼロ磁場においても $T=0.1\text{K}$ 以下まで安定であることを明らかにしている。この中性子実験による部分無秩序相の観測は、 $x=1$ という純粋な PrPb_3 においても四極子近藤効果が重要な役割を果たしていることを示している。

これをもとに我々の結果を再度ながめてみると、以下のようなことが推測される。まず四極子秩序相では四極子モーメント間相互作用と四極子近藤効果が共存することで、部分無秩序相が出現している。La で置換することにより、両相互作用の競合に加え乱れが導入される。結果として $0.1 \leq x \leq 0.95$ で観測されるような四極子モーメントのガラス的な振る舞いが出現する。さらに Pr 濃度を希薄にしていった領域では、四極子モーメント間の相互作用に比べ近藤効果が相対的に強くなることで、四極子近藤効果に起因する現象が顔を出すのかもしれない。磁性体の場合も、磁気秩序が消失した相ではガラス的振る舞い、さらに希薄な領域では近藤効果が見られることから、両者の対応は非常に興味深い。

以上見てきたように $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ 系の低温での振る舞いは、四極子近藤効果が非常に重要な役割を担っている可能性が高い。ここでは比熱測定を中心に実験結果を紹介したが、電気抵抗測定では試料が酸化されやすいこともあり、四極子近藤効果と確認するまでの結果は得られていない[5, 20]。また今回の実験範囲では Pr 濃度が最も薄いもので $x=0.01$ であるが、磁性体の近藤効果を参考にすればこの程度の濃度では希薄極限とは言えず、さらなる希薄領域の実験が必要と思われる。また PrInAg_2 系など他の基底 Γ_3 二重項物質の研究も進め、ここで見られた振る舞いの一般性を確認して行く必要がある[21, 22]。これらの課題を含め今後さらなる実験が必要なのは間違いない。

最後になりましたが本研究は多くの方々との共同研究であることを付記しておきます。工学研究院 エネルギー量子工学部門物性物理講座のメンバーには多くのサポートをいただきました。中でも九州大学名誉教授・竹田和義先生、立岩尚之博士（現日本原子力研究機構）には研究を進めるにあたって多くのコメントをいただきました。また多くの試料を提供していただいた北井哲夫先生（元九州工業大学）、物質材料研究機構・鈴木博之博士には深く感謝します。理論面より多くのコメントをいただいた大阪市立大学名誉教授・石井廣湖先生、静岡大学・古賀幹人先生には特別にお世話になりました。この場をお借りしてお礼を申し上げます。

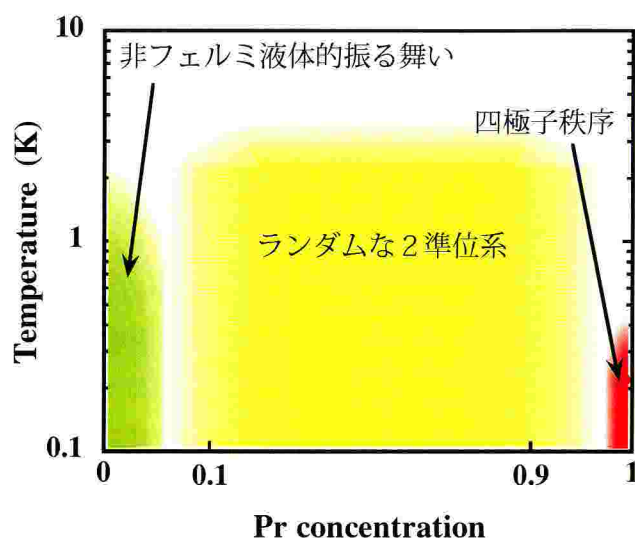


図 8 : $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ の Pr 濃度—温度相図

参考文献

- [1] E. Bucher, K. Andres, A.C. Grossard, and J. P. Maita, *Low-Temp. Phys.* **2**, 322 (1972).
- [2] W. Gross, K. Knorr, A.P. Murani, and K.H.J. Buschow, *Z. Phys. B* **37**, 123 (1980).
- [3] M. Nixsch, W. Assumus, B. Luthi, H.R. Ott, and J.K. Kjemus, *Helv. Phys. Acta.* **55**, 688 (1982).
- [4] T. Kawae, M. Shimogai, M. Mito, K. Takeda, H. Ishii and T. Kitai, *Phys. Rev. B* **65**, 012409 (2002).
- [5] T. Kawae, T. Yamamoto, K. Yurue, N. Tateiwa, K. Takeda and T. Kitai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2141 (2003).
- [6] T. Kawae, K. Kinoshita, Y. Nakaie, N. Tateiwa, K. Takeda, H. S. Suzuki and T. Kitai, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027210 (2006).
- [7] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Tenya, H. Amituka, and S. Kunii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2268 (1997).
- [8] S. Sako, H. Onodera, H. Yamauchi, K. Indoh, A. Tobo, K. Ohoyama and Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1872 (2000).
- [9] V. T. Rajan, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 308 (1983).
- [10] P.W. Anderson, B.I. Halperin, and C.M. Varma, *Phil. Mag.* **25**, 1 (1972).
- [11] W.A. Phillips, *J. Low. Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- [12] Nozieres and Blandin, *J. Phys (Paris)*, **41**, 193 (1980).
- [13] D.L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1240 (1987).
- [14] C.L. Seaman, M.B. Maple, B.W. Lee, S. Ghamaty, T.S. Torikachvili, J.-S. Kang, L.Z. Liu, J.W. Allen and D.L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2882 (1991).
- [15] H. Amitsuka and T. Sakakibara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 736 (1994).
- [16] A. Yatskar, W.P. Beyermann, R. Movshovich, and P.C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3637 (1996).
- [17] P.D. Sacramento and P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* **43**, 13294 (1991).
- [18] D.L. Cox and A. Zawadowski, *Adv. Phys.* **47**, 599 (1998).
- [19] T. Onimaru, T. Sakakibara, N. Aso, H. Yoshizawa, H.S. Suzuki, and T. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197201 (2005)
- [20] T. Kawae, T. Yamamoto, K. Yurue, M. Mito, K. Takeda and T. Kitai: *Physica B* **329-333**, 493 (2003).
- [21] T. Kawae, C. S. Li, Y. Yoshida, K. Takeda, T. Asano, and T. Kitai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2332 (2005).
- [22] T. Kawae, K. Kinoshita, C.S. Li, Y. Nakaie, Y. Yoshida, M. Hidaka, N. Tateiwa, K. Takeda and T. Kitai, *J. Alloys and Comp.* **408**, 47 (2006).

本稿は希釈冷凍についての紹介であるが、全体の分量が多いので本号以降に分割して掲載する予定である。全体の構成は、次のとおりである。

- (I) 1. 希釈冷凍の物理的原理
- (II) 2. 混合器 3. スティル 4. 熱交換器 5. 1Kポット
- (III) 6. 希釈冷凍機の種類 7. 液体ヘリウムを用いない希釈冷凍機

本号では、(I)として希釈冷凍方式の物理的原理について述べる。

1962年に H. London, G. R. Clarke and E. Mendoza [1]らによって $^3\text{He}-^4\text{He}$ 希釈冷凍の原理が提案されて以来、今日ではさまざまな希釈冷凍機が存在している。この希釈冷凍方式は、B. S. Neganov, N. S. Borisov and M. Yu. Liburg [2]らによって 1966年に初めて実現され、最低温度 0.025K が得られた。希釈冷凍機は、低温を生成し、その温度を長時間維持する能力を有しているため、 10^{-2} K 以下の温度を得るための手段として、今日ではこの方法が非常に一般的になっている。

1. 希釈冷凍の物理的原理

希釈冷凍機の主要な構成

ヘリウムの同位元素を用いた新しい希釈冷凍法が実現されたのは、 $^3\text{He}-^4\text{He}$ 溶液が多くの特徴的な性質をもっているためである。これらの性質は、液体 $^3\text{He}-^4\text{He}$ 溶液の相図を用いて説明される。この温度対 ^3He 濃度の関係で表わされる相図を、図 1 に示す。超流動状態への転移の境界は曲線 1 (λラインと呼ばれる) によって表わされる。この超流動転移温度は、表 1 に示されており、 ^3He 濃度が増加するにしたがって低下していく。

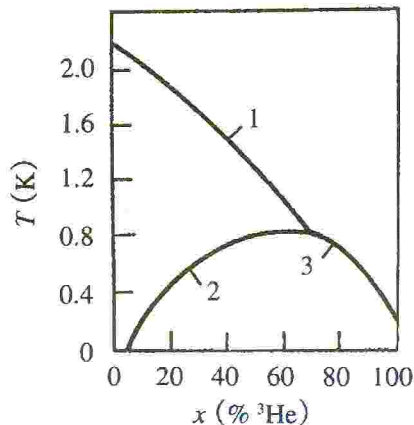


図1 $^3\text{He}-^4\text{He}$ 溶液の相図
1はλ線, 2と3は希薄相と濃厚相の相分離曲線。

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。

表1 飽和蒸気圧での ^3He - ^4He 混合液の超流動転移温度 [6]

x (% ^3He)	T_λ (K)						
	0	10	20	30	40	50	60
0	2.172	2.027	1.872	1.702	1.511	1.294	1.055
1	2.158	2.012	1.855	1.684	1.491	1.271	1.030
2	2.144	1.997	1.839	1.666	1.470	1.248	1.005
3	2.129	1.981	1.823	1.648	1.448	1.224	0.980
4	2.115	1.966	1.806	1.629	1.427	1.201	0.954
5	2.101	1.951	1.789	1.610	1.405	1.177	0.929
6	2.086	1.935	1.772	1.590	1.383	1.153	0.903
7	2.071	1.919	1.754	1.570	1.361	1.129	0.877
8	2.057	1.904	1.737	1.551	1.339	1.104	
9	2.042	1.888	1.719	1.531	1.317	1.080	

表2 相分離した希薄溶液の温度 [7]

x_D	T (K)	x_D	T (K)	x_D	T (K)
0.06400	0.0	0.070	0.0970	0.13	0.3166
0.06404	0.00946	0.072	0.1102	0.14	0.3412
0.0641	0.01486	0.074	0.1223	0.15	0.3644
0.0642	0.0208	0.078	0.1436	0.16	0.3863
0.0643	0.0253	0.082	0.1618	0.17	0.4072
0.0645	0.0323	0.086	0.1789	0.18	0.4272
0.0647	0.0377	0.090	0.1946	0.20	0.4647
0.065	0.0445	0.095	0.2129	0.225	0.5075
0.066	0.0606	0.10	0.2301	0.25	0.5460
0.067	0.0721	0.11	0.2616	0.275	0.5809
0.068	0.0817	0.12	0.2902	0.30	0.6099

表3 相分離した濃厚溶液の温度 [7]

T (K)	x_C	T (K)	x_C	T (K)	x_C
0.10	1.0	0.30	0.982	0.50	0.904
0.15	0.99934	0.35	0.968	0.55	0.876
0.20	0.9965	0.40	0.949	0.60	0.847
0.25	0.9905	0.45	0.928		

表4 ^3He と希薄相の特性の比較 [8]

物理量	単位	^3He	希薄相
エントロピー	J/Kmol ^3He	$25T$	$107T$
モル体積	$\text{cm}^3/\text{mol } ^3\text{He}$	36.86	$27.5x_D^{-1} + 7.6$
粘性係数	10^{-7}Ns/m^2	$2.2T^{-2}$	$0.3T^{-2}$
熱伝導度	10^{-5}W/mK	$33T^{-1}$	$24T^{-1}$

温度が 0.87K 以下では、溶液は 2 つの相に分離する。一つの相は ^3He の濃度が低い相であり超流動を示す。通常、この相は希薄相 (D 相) と呼ばれている。その濃度 x_D は図 1 中の曲線 1 によって表わされる。もう一つの相は ^3He 濃度が高い相であり、超流動を示さない濃厚相 (C 相) と呼ばれる相である。濃厚相中の ^3He 濃度 x_C は曲線 3 で表わされる。濃厚相の密度は希薄相の密度より小さいため液体の上の方に浮かび、明瞭な相境界を形成する。 x_D と x_C の温度依存性を表 2 と表 3 に示す。図 1 中の曲線 1, 2, 3 は図中の 1 点すなわち温度 0.872K, ^3He 濃度 66.9% の点で交わる。低温では、 ^3He が ^4He の中へ溶け込む溶解度に

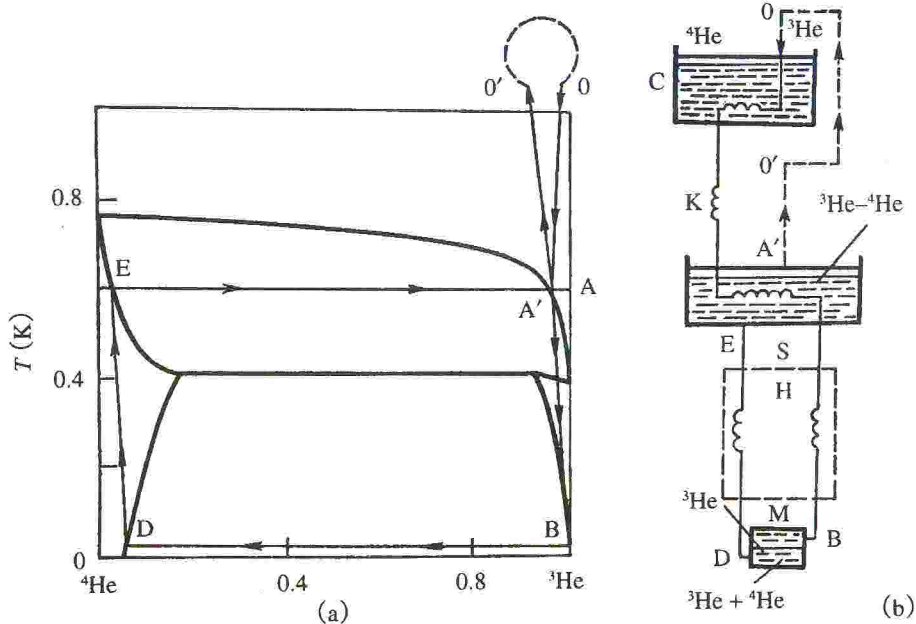


図2 希釈冷凍機の概略図 (b) と ^3He - ^4He 溶液の状態図 (a) [25]

Mは混合器, Sはステイル, Hは熱交換器, Kはインピーダンス, Cは1Kポット. 矢印を付した線は各循環ステージでの濃度の変化を表わす.

限界があり, それは約 6.4% ^3He である [3, 4]. この濃度は絶対零度まで同じである.

そのため, 絶対零度では, 下の相では ^3He 濃度が 6.4% であり, 上の相ではほとんど純粋な ^3He である. これらの相の物理的性質は幾分異なっている (表 4 参照). 上の相は低いエントロピー $S_3(x_C, T) = 25 T \text{ J/mol K}$ をもつ強相関の常流動フェルミ液体である. 下の相は ^3He が ^4He に溶け込んだ希薄溶液である. これは, 超流動の ^4He をバックグラウンドとする力学的真空中に置かれた ^3He 準粒子として記述できる. この状態にある 1 モルあたりの ^3He ガスのエントロピーは $S_3(x_D, T) = 107 T \text{ J/mol K}$ と計算される. この値は, 純粋な ^3He のエントロピーよりずっと大きい. 従って, ^3He が上の相から下の相へ移るときには, この 2 つの相の間の大きなエントロピー差に基づく熱の吸収が生じることになる.

この移動による熱の吸収は, 通常エンタルピーを用いて説明できる. 1 モルの ^3He に対して計算される溶液のエンタルピーは $H_3(x, T) = H(x, T)/x$ であり, ^3He 濃度の減少とともに増加する. したがって, 希釈後と前のエンタルピーの差 $H_3(x_D, T) - H_3(x_C, T)$ は正になる. すなわち, 等温状態を維持するために, ^3He が濃厚相から希薄相へ移動するときに熱が吸収される. ^3He の循環速度を $\dot{n}_3 \text{ mol/s}$ とすると, この吸収される熱量は次の式で表わされる.

$$\dot{Q} = \dot{n}_3 [H_3(x_D) - H_3(x_C)] = \dot{n}_3 T [S_3(x_D) - S_3(x_C)]$$

ここで, $S_3(x_D)$ と $S_3(x_C)$ はそれぞれ D 相と C 相における ^3He の 1 モルあたりのエントロピーである. \dot{Q} は冷却パワーを表わしており, 希釈冷凍機では大きな値になる. 図 2(b) は希釈冷凍機の低温部分を模式的に表わしたものである. 図 2(a) で表わされる相図の各部分は, 図 2(b) 中のそれぞれの冷却過程の同じ記号に対応している.

希釈冷凍機は以下に示すような主な部分から構成されている. ここで, 各部について簡単に説明する.

混合器 (Mixing chamber)

これは冷凍機の中で最も低温になる部分である。この中に、相分離した溶液があり、 ^3He が濃厚相から希薄相へ移動する。混合器の入り口から入ってきたほとんど純粋な ^3He は濃厚相から希薄相へ移動した後で出口から取り除かれる。

熱交換器 (Heat exchanger)

混合器へ入っていく濃厚相溶液は、混合器から出てくる希薄相溶液によって熱交換器を通して冷却される。

スティル (Still, または分留器)

ここでは、ポンピングによって希薄溶液から ^3He が取り除かれる。スティルの中には熱交換器があって、混合器へ戻る濃厚溶液を冷却する。

インピーダンス (Flow impedance)

これは、戻っていく ^3He を 1K ポットの部分で液化 (凝縮) するために必要である。すなわち、インピーダンス直前の ^3He の圧力が、1K ポットの温度での ^3He ガス圧よりも大きくなるようにしなければならない。

1K ポット (1K pot)

ここでは、 ^4He の蒸発によって 1 ~ 1.3 K の温度を作り出している。これは、 ^3He が液化 (凝縮) する際の熱を吸収し、混合器へ戻っていく ^3He を冷却する働きがある。

希釈冷凍機は以下の様にして動作する。まず、1K ポットの温度が 1 K 近くになると ^3He - ^4He 混合液の液化が始まり、混合器とスティルに溶液が溜まり始める。ポンピングと循環を開始すると、温度が下がり始める。この状態は希釈冷凍が始まるまで続き、スティルと混合器の温度はほぼ同じ速度で低下していく。このとき希釈冷凍機は、蒸発冷凍機として動作しており、リターンラインを通して戻ってくる溶液も同時に冷却している。相分離した ^3He - ^4He 溶液の温度は ^3He と ^4He のモル比に依存する。定常運転状態では、希薄相と濃厚相の相境界が混合器の中にあることが重要である。この段階で、 ^3He のリターンによる希釈冷凍が始まる。

図 2 から分かるように、スティル中の ^4He 濃度は、液体状態と気体状態では幾分異なる。スティル中の ^3He ガスの濃度は液体の濃度よりもはるかに高く、ポンピングを始めるとスティルの中にある液体中の ^3He 濃度は低下する。このため、混合器からスティルへそれらの間をつなぐ熱交換器を通して ^3He が移動する。それに伴い、混合器内の希薄相中の ^3He 濃度は減少し、 ^3He は上の (濃厚) 相から下の (希薄) 相へ移動する。ここで、スティルからポンピングされた ^3He が、インピーダンスや熱交換器を通して混合器へ戻ってくると、 ^3He の循環が連続的に行われることになる。

上の相から下の相への ^3He の移動による冷却パワーが混合器への熱流入を補償するようになると、混合器の温度は最低温度になり、定常運転になる。この段階で、スティル中の ^3He 濃度は図 2(a) で表わされ、熱交換器の中にある希薄相中の濃度変化は、次の超流動相における熱力学的平衡条件から求められる。

$$\mu_4(x_D, T) = \text{const.} \quad (1)$$

条件式(1)は浸透圧と噴水圧の和が一定であるということと等価である [5]。それは、低温で $x_D T = \text{const}$ であることを意味し、希薄相中の ^3He 濃度が温度の増加とともに $1/T$ で減少す

ることを示している。従って、 ^3He 濃度はスティルで最低になるため、希薄相の密度はスティルの付近で最大になり、上の方の液体と下の方の液体が重力によって交じり合うという不安定性が生じる。この不安定性は ^3He の粘性によって避けることができる。実際には、小さい直径のパイプを用いればよいわけであるが、その場合、粘性によって発生する熱量が増加することになる。従って、この相反する特性を満足するために、適当な太さのパイプを用いる必要がある。

^3He のリターンをストップすることによって、希釈冷凍機をワンショット冷凍機のようにして用いることも可能である。この場合、 ^3He は下の相からスティルに取り除かれていき、上の相には供給されない。このようにして、冷凍は上の相がなくなるまで続くことになる。

参考文献

- [1] London H., Clarke G.R., Mendoza E., Osmotic pressure of ^3He in liquid ^4He with proposal for a refrigerator to work below 1 K, Phys. Rev. 1962, Vol. 128, No. 5, pp. 1992-2005.
- [2] Neganov B.S., Borisov N.S., Liburg M.Yu., Metod polucheniya nizkikh temperatur, osnobbanniy na rastvorenii ^3He v ^4He , Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki [Soviet Physics-JETP] 1966, Vol. 50, No. 6, pp. 1445-1454.
- [3] Edwards D.O., Brewer D.F., Seligman P., *et al.*, Solubility of ^3He in liquid ^4He at 0 K, Phys. Rev. Lett., 1965, Vol. 15, No. 20, pp. 773-775.
- [4] Edwards D.O., Ifft E.M., Jarwinski R.E., Number density and phase diagram of dilute ^3He - ^4He mixtures at low temperatures, Phys. Rev., 1969, Vol. 177, No. 1, pp. 380-391.
- [5] Eselison B.N., Grigorev V.N., Ivantsov V.G., *et al.*, Svoistva gidkogo i tvyordogo geliya. – M.: Izd-vo standartov, 1978, p. 128.
- [6] Rubets T.R., Sydoriak S.G., Sound velocity, phase separation and lambda transition of ^3He - ^4He mixtures, Phys. Fluids, 1960, Vol. 3, No. 6, pp. 895-902.
- [7] Raudebaugh R., Thermodynamic properties of ^3He - ^4He solutions with applications to the ^3He - ^4He dilution refrigerator, Nat. Bur. Stand. Techn., 1967, Notes 362, pp. 1-137.
- [8] Frossati G., Obtaining ultralow temperatures by dilution of ^3He into ^4He , J. Phys. (France), Colloq. C6, 1978, Vol. 39, Suppl. 8, pp. 1578-1589.

カナダ滞在記-マクマスター大学-

九州大学大学院理学研究院物理学部門 浅野貴行

2007年5月から2008年3月までの約10ヶ月間、日本学術振興会国際交流事業特定国派遣研究者としてカナダのマクマスター大学に滞在している。この期間中における研究活動及び成果については、別途報告する機会があると思われるので、本稿では大学と街並びに研究教育環境等を中心に滞在記として紹介する。

マクマスター大学(McMaster University : 通称 MAC)は、1887年に創立しトロントを発祥とする。その際、ウィリアム・マクマスター(William McMaster, 1811-1887)が巨額な資金を贈与していたため、大学名にその名が刻まれている。その後、1928年に現在のハミルトンへ土地を購入し移転した。伝統的に医学と工学が強い大学として知られており、医学部での教育システムはカナダ国内のみならず世界中の多くの大学で導入され、工学部は北米大学ランキングにおいて毎年上位に名を列ねている。緑豊かなキャンパスには、歴史と伝統を感じさせる蔦の絡まる石造り(Ivy covered stone)の建物群(右図: Hamilton Hall)と医学系のモダンな建物が同居している。また、特徴ある学内施設としては、原子炉や美術館等が設置されている。



大学のあるハミルトン(Hamilton)は、カナダ経済の中心トロントと観光名所のナイアガラの滝の中間地点のオンタリオ州西部に位置している。アメリカ独立戦争の後、ジョージ・ハミルトン(George Hamilton)の手によって1846年に誕生した人口約50万(国内9位)の都市である。ハミルトンはカナダ西部において地理的に重要な位置であることから、特に重工業が発達し「製鉄の街(Steel City)」としてカナダ国内外に知られている。最近、ナイアガラ断層による数多くの滝の存在が確認され「滝の街(The City of Waterfalls)」としても認知されるようになってきた。また、カナダ国内の至る所で見られるドーナツチェーンのティムホートンズ(Tim Hortons)の発祥地としても知られている。

私が滞在している物理学科(Department of Physics & Astronomy)は、5つの研究グループ(Astronomy & Astrophysics; Atomic, Molecular & Optical Physics; Computational & Theoretical Physics; Condensed Matter Physics; Soft-Condensed

Matter & Biophysics)から構成されており、物理学科に関係深い研究施設としては上記の原子炉の他に Brockhouse Institute for Materials Research(BIMR)がある。この BIMR は、1994 年に中性子散乱技術の開発に対する先駆的貢献によりノーベル物理学賞を受賞した名誉教授のバートラム・ブロックハウス(Bertram Neville Brockhouse, 1918-2003)に由来する施設であり、その業績を讃える数多くの展示物も併設されている。

他のノーベル賞受賞者としては、マイロン・ショールズ(Myron S. Scholes, 1997 年経済学賞)やジェイムズ・オブリンスキー(James Orbinski, 1999 年平和賞-国境なき医師団の代表の一人)がいる。また、1950 年ノーベル文学賞受賞者である論理学者、数学者、哲学者のバートランド・ラッセル(Bertrand Arthur William Russell, 1872-1970)を研究する The Bertrand Russell Research Centre があり、彼の書簡や蔵書を数多く所有している。ラッセルはアインシュタインと親交があり、核廃絶に対する共通の思いから「ラッセル=アインシュタイン宣言」を発表し、その後のパグウォッシュ会議開催へと導いている。第一回会議(1957)は、カナダのノバスコシア州パグウォッシュで開催され、日本からは湯川秀樹や朝永振一郎らが出席している。ノーベル賞ではないが、数学のノーベル賞と呼ばれるフィールズ賞の提唱者である数学者のジョン・チャールズ・フィールズ(John Charles Fields, 1863-1932)はハミルトン出身である。

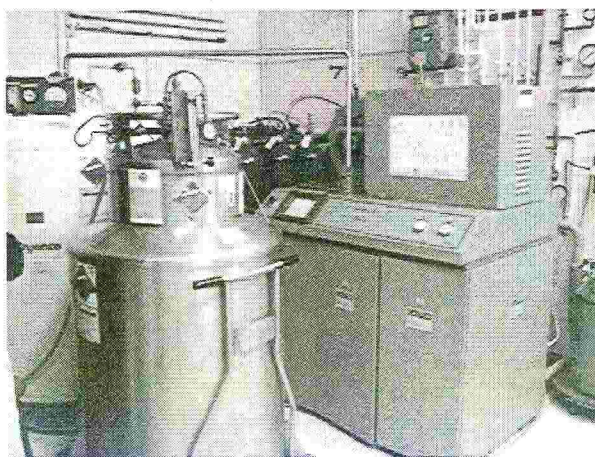
私の受け入れ教官である B.D. Gaulin 教授は、Condensed Matter Physics の実験グループに所属し、X 線及び中性子回折・散乱実験を用いて低次元磁性体や幾何学的競合系の磁気相転移の研究を行っている。また、上記の BIMR の施設長も兼任されている。他の実験グループとしては、NMR や μ SR を主な測定手段として強相関電子系を対象としている研究室等があり、観測時間の異なる実験手段を用いた研究成果を相補的に理解し、その物性の本質を解明するため研究室間の交流が精力的に行われている。また、理論グループとの交流も盛んであり、互いの研究成果を発表する場が頻繁に設けられている。それとは別に、物理学科及び BIMR の公式な Colloquia & Seminars がカナダ国内外の研究者を招聘して毎週各一回開催され、スタッフや大学院生が数多く参加し活発に議論されている。

本研究室は物理学科内において、特に構成メンバー(博士研究員(PD)2 名、博士課程(DC)4 名、修士課程(MC)3 名)が多い研究室の一つであり、教授は外部資金等を獲得することにより各構成メンバーを経済的にサポートしている。その他、サマースチューデント 2 名を採用している。このサマースチューデントとは、夏休みの期間中に興味ある研究室に所属し、研究補助をしながら大学から奨学金が給与される学部生である。私の現在の研究テーマは、低次元磁性体や幾何学的競合系の量子効果や磁気相転移の研究であり、新奇物性が期待されるモデル磁性体を探索・合成した後、学内外の研究施設を利

用することにより巨視的・微視的実験手段を駆使して新しい相転移の機構や普遍性、種々の協力現象の解明をすることである。そこで、これまであまり経験のない X 線や中性子を用いた測定技術を集中的に勉強するため、本研究室への滞在を希望した。また、最近化学科や BIMR と協力して結晶作製にも力を注いでおり、その技術習得も今回の滞在の大きな目的の一つである。さらに、日本では学部生の履修科目である物理学実験を担当しているため、海外の大学における学部教育事情への興味もあることから、研究所ではなく大学での滞在を希望した。

カナダ到着時から 8 月末までの夏休み期間中、私は教授や BIMR スタッフと協力して(私の強い希望もあり)サマースチューデントへの研究指導を担当することになった。学部生である彼らは、9 月の新学期から 4 年生と 3 年生に進級し、且つサマースチューデントとしては 3 年目と 2 年目を迎えるベテラン(?)であり、研究室内外の設備の取り扱いに関しては研究室所属の大学院生より熟知している感がある。私は、その研究設備の取り扱い等を教わる立場としても大変好都合であった。主として使用した機器は、浮遊帯域融解(FZ)法装置や X 線回折装置、磁化率や比熱測定装置である。これらの装置は、BIMR の共通機器や各研究室所有のものなど管理体制は様々であるが、誰もが希望すれば使用することができる環境が構築されている。その他にも化学分析等を行う装置が多数設置されている。

これらの物性測定装置を使用した実験では、広範な温度変化や超伝導磁石を用いた磁場中での測定を行うため、寒剤である液体ヘリウムや液体窒素を頻繁に利用した。測定装置が設置されている実験室の隣室には、液体ヘリウムを精製する学内唯一の液化機(右図: Linde CPS 社製 1410 型、液化能力 500l/hs)が完備されている。この液化機は専門技官によって管理され、週一回の液化運転(200~300l/週)により主に物理及び化学科の研究室に供給されている。実験室にはヘリウムガス回収配管が完備されており、各ユーザーが回収ガスの純度と回収率の向上に努めている。液体窒素は供給量が多いため外部業者から定期的に購入している。価格は液体ヘリウムが 5 ドル/l、液体窒素が 0.75 ドル/l である。ヘリウムガス原産地の北米であるとの理由により、必ずしも安価ではないとの印象を受けた。特に液体ヘリウムの価格は、当然であるが供給量や回収率に大きく依存する。



快適なカナダの夏は、サマースチューデントとの研究活動によって有意義に過ごすことができた。私の下手な英語での説明にも真剣に耳を傾けてくれ、彼らと楽しい時間を共有することができたことに大変感謝している。その一人である現在4年生のサマースチューデントは、(学業成績が大変優秀らしく)アメリカの大学院への進学を希望し、将来は研究者になる夢を語ってくれた。今春には彼女から吉報が届くことであろう。

9月からの新学期が始まると同時に、学内はこれまでの静寂が嘘であったかのように学生達で賑わいを見せた。研究室も他大学から進学してきたフレッシュな大学院生を迎えスタートし、私の研究活動も強力な共同研究者(DC2名)と共に試料作製から開始された。これまで研究室所有の高分解能 X 線回折装置を用いた広範な温度領域での詳細な構造解析の実験やカナダ国内のチョークリバー研究所に設置してある原子炉を用いた中性子回折・散乱実験を実施し、大変興味深い測定結果が得られている。今後さらに磁場下での実験が予定されている。

学内の学部教育も9月から開始され、理及び工学部学生対象の物理学に関する講義の聴講や実験を見学する機会に恵まれた。また、大学主催のオープンキャンパスにはスタッフとして参加し、地元高校生と楽しく交流することができた。右の写真は、大学院生と担当した”Demonstration of magnetic levitation model train”の様相である。



カナダの四季において一番美しく、鮮やかな色彩を楽しませてくれた短い秋も12月中旬の今冬最初のストームを境に白一色に変化し、長い冬がスタートした。その後、クリスマス、新年をカナダで迎え、本格的な冬が到来するハミルトンでの滞在は、残り数ヶ月となってしまったが、健康には十分に注意し笑顔で帰国の途に就きたいものである。

最後に、今回のカナダ渡航に際し快諾して頂いた物理学部門、特に同じ講座である和田裕文教授、光田暁弘准教授、大学院生のアドバンスサイエンス育成プログラムの指導教員である篠崎文重教授、共同研究者である工学研究院の稲垣祐次助教、河江達也准教授に感謝する。

ヘリウム供給の危機

理学研究院 物理学部門 和田 裕文

世の中は原油価格が歴史的な高値を記録し、それが諸物価の高騰を招いて家計に多大な影響を及ぼしている。ところで同じ天然資源であるヘリウムガスも需要に供給が追いつかず、昨年から価格が高騰していることをご存知だろうか。九州大学の低温センターに納入されているヘリウムガスの価格は昨年の5月に20%ほど値上げされている。

原油の場合は投資資金が原油取引市場に流れたことが価格の高騰に拍車をかけたと考えられているが、ヘリウムガスの場合は供給量自体が削減されているために価格が上昇した。一方、今後新たに大容量のヘリウムを必要とする研究分野があり、その計画が実行に移されるとヘリウムガスの入手がさらに困難になる可能性がある。この稿ではヘリウム供給についての2つの問題点を指摘し、ヘリウムユーザーに現状を認識してもらうことを目的としたい。

問題点の話に入る前に、ヘリウムの輸入に関する全般的な状況を述べておく。ご存知のようにヘリウムガスは天然ガスに含まれている。日本の天然ガスではヘリウムの含有率は0.5at%以下なので生産可能ではないが、アメリカ、アルジェリア、カタール、ロシア、オーストラリアなどのガス田では0.5 at%~3 at%の含有率をもっており、ヘリウムを精製して生産している。ちなみに日本のヘリウムガスはすべてアメリカから輸入されている。世界のヘリウムガスの年間需要はおよそ200Mm³（百万立方メートル）であり、2006年の日本の総販売量は16.5Mm³である。このうち、10.2Mm³はヘリウムガスとして販売され、6.3Mm³は液体ヘリウムの形で納入されている。表1に2006年のヘリウム販売量（ヘリウムガス+液体ヘリウム）の分野別の割合を示す。ヘリウムガスのうちもっとも大きな需要は光ファイバーや半導体などの電子部品の製造への利用であり、両者の総量は全体の25%以上に及ぶ。大学での液化などに使われるヘリウムガスはその他に分類されるものと思われる。このところ国内のヘリウムの需要は年率10%で成長しており、特に電子産業の需要の伸びは20%もあるといわれている。最近では薄型パネルの製造工程にもヘリウムガスが利用されており、これがこの分野のヘリウムの需要の伸びに拍車をかけている。

さて、供給量削減の問題は世界のヘリウムの生産拠点において設備の故障が相次いで生じていることに起因している。アメリカではBLM（アメリカ土地管理局）のパイプラインが故障し、さらに世界最大のヘリウム生産工場であるエクソンもコンプレッサーや炭酸ガス除去プロセスなどで故障が相次いだ。アメリカのパイプラインは600kmにも及ぶが、設置から30年を経ており、老朽化がはなはだしい。パイプラインの故障で昨年7月には40%の供給制限が実施されている。こうした状況のため国内の供給業者のヘリウムガス調達是非常に厳しい状況となり、とくに半導体・電子産業に与える影響が心配されている。こうなると当然ヘリウムの価格は上昇するし、今後のわれわれへのヘリウム供給にも支障が懸念

される。ヘリウムの需要は今後 5 年間程度年率 10%で増え続けると予想されているが、老朽化したパイプラインの抜本的な修理は難しく、潤沢に供給される状況にはない。アメリカ以外の国の産出状況も思わしくなく、アルジェリアでは 2004 年度の爆発事故の後遺症で問題をかかえているし、オーストラリアの工場も順調な稼動に入っていない。こうした中、最近新聞に太陽日酸がアメリカ企業と合併会社を設立し、ワイオミング州にヘリウム精製工場を建設して 2009 年から日本向けに国内消費量の約 1 割を供給するという記事が出た。これは喜ばしいニュースであるが、それでも全体の供給不足は続くものと覚悟しなければならぬ。

次に新たな需要の問題であるが、これは巨大加速器の稼動である。CERN の大型ハドロン衝突加速器 (Large Hadron Collider, LHC) は陽子と陽子を高エネルギーで衝突させる円形の加速器であり 2008 年からの稼動が予定されている。LHC は全周 27km の加速器トンネル内に 2000 台近くの超伝導磁石を配置している。この加速器の運転に必要な液体ヘリウムは約 100t (=800,000L) であり、LHC は数年にわたって備蓄を行ってきた。ところが巨大加速器にはもう一つ日本がアメリカ、イギリス、アジア諸国と推進してきた国際リニアコライダー (International Linear Collider, ILC) 計画というのがある。こちらは全長 40km におよぶ直線トンネル内で電子と陽電子を両端から入射し、加速して中央で衝突させるという計画であり、日本も熱心に誘致に乗り出している。国内でも九州を含めて何ヶ所か候補地があり、最近も佐賀県と福岡県が小柴昌俊東京大学特別荣誉教授を会長として産学官連携の研究会を設立するという記事が新聞に掲載された。ILC の計画では電子、陽電子とも温度 2K に保持された長さ 14km ずつの直線超伝導空洞内で加速されることになっており、そのための液体ヘリウムの初期使用量は 80t におよぶといわれている。これは日本の液体ヘリウムの販売量の 10% に相当し、供給の厳しい現状では国内の全業者を束ねてもこれだけの液体ヘリウムを 1 年で確保することは不可能な量である。しかし ILC は未だどこに作られるかも決まっておらず、当然のことながら備蓄に対する計画もない。

ILC は素粒子研究を飛躍的に前進させる切り札として期待されており、筆者はその建設に異議を唱えるものではない。筆者がここでいいたいのは、世界的にヘリウムが不足している状況では ILC をどこに作るにせよ、ヘリウム供給量の問題は必ず生じてくるものであって、早い段階から対策を考えておかないと電子産業も含めてヘリウムガスの奪い合いになるということである。

分野	%
光ファイバー	12.3
分析	3.7
リークテスト	8.6
溶接	5.6
バルーン・飛行船	3.7
半導体	13.6
低温工学	8.0
その他	23.1
MRI	21.4

表 1 2006 年のヘリウム販売量 (ヘリウムガス+液体ヘリウム) の分野別の割合。

(JIGA 統計資料より作成)

これら2つの問題に対して、われわれヘリウムユーザーはどのように対処すべきであろうか。まず供給量削減の問題では、ユーザーはできるだけヘリウムの回収率を上げることが重要である。これによって低温センターが購入するヘリウムの量が抑えられる。このときに大事なのは回収ヘリウムの純度であり、なるべく空気などの不純物が混入しないように心がけなければならない。

新たな需要の問題についてはそれぞれのユーザーが対処できる問題ではない。これについては大学を超えた、あるいは企業も含めた大きなグループ（たとえば関連学会など）が提言を行っていくことが望まれる。そのためにはそれぞれのヘリウムユーザーが同じような認識を持っていただくことが重要であると考えて、この稿を執筆した。われわれが日常的に使っているヘリウムの供給に大きな危機が訪れていることを理解していただければ幸いである。

本稿は2007年春の日本物理学会分科会と秋の同年会で開催された拡大物性委員会において、広島大学先端物質科学研究科の鈴木孝至教授が話されたことに基づいている。この問題は是非ヘリウムユーザーに知らせておくべきことであると感じたため、ここに掲載させていただいた。掲載を許可していただいただけでなく、資料を送ってくださった鈴木教授に厚く御礼を申し上げる。しかし内容についての責任は筆者にあることをお断りしておく。

理学研究院
物理学部門

- 1 Effect of pressure on the Spin-Polarized Intergrain Tunneling in Single and Polycrystalline $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$
S. KAJI, G. OOMI, Y. TOMIOKA and Y. TOKURA
Phys. Rev. B, **75**, 024430-1-5, (2007).
- 2 Pressure-induced electronic crossover in the ordered Fe_3Pt
G. OOMI, R. SAITO, S. IWAI, and Y. FUCHIZAKI
J. Magn. Magn. Mater. **310**, E212-E213, (2007).
- 3 Effect of pressure on the metamagnetic transition of DyB_6 single crystal
T. SAKAI, G. OOMI, Y. UWATOKO and S. KUNII
J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1732-1734, (2007).
- 4 Pressure effect on elastic properties in $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$
P. SUN, Y. NAKANISHI, M. NAKAMURA, M. OHASHI, G. OOMI,
C. SEKINE, I. SHIROTANI and M. YOSHIZAWA
J. Magn. Magn. Mater. **310**, E169-E171, (2007).
- 5 Pressure-Induced Enhancement of Giant Magnetoresistance due to Crossover of Interlayer Exchange Coupling in Fe/Cr Multilayers
K. SUENAGA, S. HIGASHIHARA, M. OHASHI, G. OOMI, M. HEDO, Y. UWATOKO, K. SAITO, S. MITANI and K. TAKANASHI
Phys. Rev. Lett. **98**, 207202-1-4, (2007).
- 6 Thermal expansion measurement using strain gauge under high pressure - application to rare earth compounds
H. MIYAGAWA, T. SAKAI, M. OHASHI and G. OOMI
Proc. of the Asian Themophysical Properties Conf. 21-24 Aug., 2007, Fukuoka, Jpn. Paper No. 251
- 7 Effect of pressure on the magnetic structural properties of GdCu
J. RODRIGUEZ FERNANDEZ, M. OHASHI, A. TASHIRO, G. OOMI

and J. C. GOMEZ SAL

J. Phys. Soc. Jpn, Suppl. A. **76**, 51-53, (2007).

- 8 Effect of pressure on electrical resistivity and magnetoresistance of α -Ce
Y. SAKIGAWA, M. OHASHI and G. OOMI
J. Phys. Soc. Jpn, Suppl. A. **76**, 66-67, (2007).
- 9 Synthesis of heavy fermion Ce compound under high pressure
H. MIYAGAWA, G. OOMI, M. OHASHI, T. KAWAE, T. KUBO and T. KATO
J. Phys. Soc. Jpn, Suppl. A. **76**, 72-73, (2007).
- 10 Thermal Expansion Characteristics Associated with Spin Fluctuations under Applied
Magnetic Field and High pressure for $\text{Lu}(\text{Co}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2$ Laves Compound
M. OHTA, A. FUJITA, K. FUKAMICHI, H. SAITO, T. KAGAYAMA,
G. OOMI and T. GOTO
J. Phys. Soc. Jpn, Suppl. A. **76**, 84-85, (2007).
- 11 Anomalous Pressure-induced Enhancement of GMR in Fe/Cr Magnetic Multilayers
K. SUENAGA, S. HIGASHIHARA, G. OOMI, K. SAITO,
S. MITANI and K. TAKANASHI
J. Phys. Soc. Jpn, Suppl. A. **76**, 90-91, (2007).
- 12 New apparatus for precise electrical transport measurements under quasi-hydrostatic pressure
up to 15 GPa
M. OHASHI and G. OOMI
J. Phys. Soc. Jpn, Suppl. A. **76**, 226-227, (2007).
- 13 High pressure study of novel electronic properties in $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ near metal-insulator
transition
G. OOMI, S. KAJI, Y. TOMIOKA and Y. TOKUTA
IJMPB **21**, 3279-3284, (2007).
- 14 AC magnetic susceptibility studies of single crystalline CeNiGe_2 under high pressure
M. OHASHI, G. OOMI, and I. SATOH
J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 114712-1-3, (2007).

- 15 複合極限環境下における $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ($x=0.65, 0.85$) の超伝導特性
九州大学大学院理学府 基礎粒子系科学専攻 多体系基礎論講座 II
崎川幸夫 (2006 年度)
- *
- 16 Direct measurements of magnetocaloric effects of $\text{Mn}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$
H. WADA, T. ASANO, M. ILYN and A. M. TISHIN
J. Magn. Mater. 310 2811-2812 (2007)
- 17 Development of Room Temperature Magnetic Refrigerator –overall plan
N. HIRANO, S. NAGAYA, T. OKAMURA, T. KAWANAMI and H. WADA
Proc. 2nd Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Portoroz, Slovenia Ed.A.
Poredoš and A. Šarlah , (IIR-IIF, Paris, 2007) p281-p287
- 18 Shock Compaction of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ Powder using Underwater Shock Wave
Y. K. KIM, H. WADA and S. ITOH
Proc. 15th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter, Kohala Coast,
Hawaii, 2007.
- 19 Order-disorder transitions of t_{2g} -orbitals of V^{3+} ions and incommensurate structural
deformations in a metallic spinel CuV_2S_4 .
M. HIDAKA, N. TOKIWA, R. P. WIJESUNDERA, J. AWAKA, S. NAGATA, YOUNG JUN
PARK, and KI BONG LEE
Phys. Status Solidi(b) 244 2565-2575.V (2007)
- 20 Electrical resistivity of heavy fermion cubic YbCu_5 under high pressure
AKIHIRO MITSUDA, KIYONORI YAMAUCHI, NAOHITO TSUJII, KAZUYOSHI
YOSHIMURA, YOSIKAZU ISIKAWA and YUH YAMADA
J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 76, Suppl. A, 78-79 (2007)
- 21 Origin of weak ferromagnetism in $\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$, relationship between weak ferromagnetism and
filling ratio x
TSUYOSHI IKENO, AKIHIRO MITSUDA, TOSHIO MIZUSHIMA, TOMOHIKO KUWAI,
YOSIKAZU ISIKAWA, and ICHIRO TAMURA
J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 76, 024708-1-7 (2007)

- 22 Transport properties under high pressure of antiferromagnet EuPt_2Si_2 with unstable Eu valence
Y. IKEDA, A. MITSUDA, N. IETAKA, T. MIZUSHIMA, Y. ISIKAWA and T. KUWAI
J. Magn. Magn. Matter. Vol.310, p.e62-e64 (2007)
- 23 Effect of filling ratio x of $\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ single crystals on weak-ferromagnetic transition
T. IKENO, A. MITSUDA, T. KUWAI, T. MIZUSHIMA, Y. ISIKAWA and I. TAMURA
J. Magn. Magn. Matter. Vol.310, p.e298-e300 (2007)
- 24 Possibility of Kondo effect in diluted EuPd_2Si_2 systems with constant lattice volume
T. KUWAI, H. SUZUKI, T. SAITOH, T. NAMBU, A. MITSUDA, T. MIZUSHIMA and Y. ISIKAWA
J. Magn. Magn. Matter. Vol.310, p.e68-e70 (2007)
- 25 Collapse of antiferromagnetism induced by Ni-substitution in $\text{Eu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Si}_2$
A. MITSUDA, Y. IKEDA, N. IETAKA, S. FUKUDA and Y. ISIKAWA
J. Magn. Magn. Matter. Vol.310, p.319-321 (2007)
- 26 Submillimetre and millimetre wave ESR study of manganese spinel compound LiMn_2O_4
S. TAKANO, T. KAJI, S. OKUBO, H. OHTA, M. YOSHIDA, S. KIMURA, R. DZIEMBAJ, M. MOLENDNA, C. RUDOWICZ, Y. INAGAKI and T. ASANO
J. Phys.: Condens. Matter 19 145266 (2007).
- 27 Observation of Direct Transitions in the Ferromagnetic and Antiferromagnetic Dimer System $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ by High-Field ESR
M. YOSHIDA, Y. KITANO, Y. INAGAKI, T. SAKURAI, M. KIMATA, S. OKUBO, H. OHTA, K. KOYAMA, M. MOTOKAWA and Y. AJIRO
J. Phys. Soc. Jpn. 76 113704 (2007)
- 26 The magnetic properties of $S=1/2$ quasi-one-dimensional-quantum spin system DMACuCl_3 in magnetic fields
O. WADA, Y. YOSHIDA, Y. INAGAKI, T. ASANO, T. KAWAE, K. TAKEDA and Y. AJIRO
J. Magn. Magn. Mater. 310 384. (2007)
- 27 スピネル化合物 CdCr_2S_4 の強磁性的・強誘電的特性の相関
大学院理学府 修士課程 基礎粒子系科学専攻

上田誠一(2006 年度)

28 Yb₂Ni₁₂P₇ の純良試料育成と磁性

理学部物理学科

大隈俊哉(2006 年度)

29 La(FeCoSi)₁₃ の磁気冷凍特性

理学部物理学科

貞松康史(2006 年度)

30 Yb_{1-x}Y_xInNi₄ における強磁性の Y 濃度依存性

理学部物理学科

西原林太郎(2006 年度)

31 CuMoO₄ の構造と磁氣的性質

理学部物理学科

西村泰三(2006 年度)

*

32 Localization and Ordering of Carriers in a Quasi-One-Dimensional Electron System on Liquid Helium

V.A. Nikolaenko, I.B. Berkutov, Yu.Z. Kovdrya, R. Kobayashi and H. Yayama

J. Low Temp. Phys. Vol. 148, pp. 175-179, (2007)

33 Charge Transport in Quasi-One-Dimensional Electron System on Liquid Helium

R. Kobayashi, I.B. Berkutov, S. Yamanaka, T. Arai and H. Yayama

J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 76, Suppl. A, pp. 196-197, (2007)

34 常磁性塩の断熱消磁冷却

矢山英樹

九州大学低温センターだより、創刊号、19-29 頁、(2007)。

*

35 ESR, STM, 中性子回折などによる強弾性ドメイン構造及び強弾性ヒステリシス曲線の研究小林 正, 町田光男

固体物理, **42**, 535-549(2007).

36 NMR Study of Ferroelectric Liquid Crystal DOBAMBC

H. Yoshimitsu, Y. Tamura and M. Machida
Ferroelectrics, **348**, 144-148(2007).

- 37 NMR Study of Orientational Order in Nematic Liquid Crystal 7OCB
M. Machida and T. Kakiuchi
J. Korean Phys. Soc. **51-2**, 715-718(2007).
- 38 Isotope Effect of Glycinium Phosphite $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_3$ Studied by Neutron
Diffraction
E. Magome, M. Machida, Y. Tamura and M. Komukae
J. Phys. Soc. Jpn, **76**, 124601-05(2007).
- 39 Crystal Structure of Monoclinic RbD_2PO_4 in the Ferrielectric Phase
E. Magome, M. Komukae and M. Machida
J. Korean Phys. Soc., **51**, 840-843(2007).
- 40 Neutron Diffraction Study of Ferrielectric Phase Transition in Monoclinic RbD_2PO_4
E. Magome, M. Komukae and M. Machida
J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 044601-06(2007).
- 41 Crystal Structures of Tetragonal and Monoclinic RbD_2PO_4 Crystals
E. Magome, Y. Hayashi, M. Komukae and M. Machida
Ferroelectrics, **346**, 125-129(2007) .
- 42 Structural Study of Ferroelastic Phase Transition in TiH_2PO_4
G. Yoshida, K. Sawada, E. Magome, M. Komukae and M. Machida
Ferroelectrics, **346**, 120-124(2007).
- 43 プラスチック結晶 1-シアノアダマンタンの NMR
理学府凝縮系科学専攻(修士課程)
吉光大志
- *
- 44 Superconductor-Insulator Transitions in Quench-condensed Bi films on Different
Under layers
K. Makise, T. Kawaguti and B Shinozaki,
Physica E39(2007)30-36

- 45 Weak Localization and Electron-Electron Interaction Effects in Zinc Oxide films,
B.Shinozaki,¹ K.Makise,¹ Y.Shimane² and H.Nakamura²
J.Phys.Soc.Jpn.76 (2007)074718-1-074718-6.
- 46 In · Sb/Ge, In · Sb/Mo 膜の超伝導特性
大学院理学府 修士課程 凝縮系専攻
石原 隼 (2006年度)
- 47 低温蒸着 Au-Ge 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
中西 博志 (2006年度)
- 48 縮退半導体 IZO,ITO,InO 膜の電気輸送特性
大学院理学府 修士課程 凝縮系専攻
船木 誠 (2006年度)

化学部門

- 1 Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Heteroaromatic Compounds,Indoles
Ryoichi Kuwano
Journal of Synthetic Organic Chemistry, 65, 109, (2007)
- 2 Palladium-Catalyzed Nucleophilic Substitution of Diarylmethyl Carbonates with
Malonate Carbanions
RYOICHI KUWANO and HIROKI KUSANO
Chemistry Letters, 36, 528, (2007)
- 3 Palladium-Catalyzed Formal [4+2] Cycloaddition of *o*-Xylylenes with Olefins
RYOICHI KUWANO and TAKENORI SHIGE
Journal of the American Chemical Society, 129, 3802, (2007)
- 4 Use of Acetate as a Leaving Group in Palladium-Catalyzed Nucleophilic Substitution of
Benzylic Esters
MASASHI YOKOGI and RYOICHI KUWANO
Tetrahedron Letters, 48, 6109, (2007)
- 5 Bisindolylmaleimides with Large Stokes Shift and Long-Lasting Chemiluminescence

Properties

MANABU NAKAZONO, SHINKOH NANBU, AKIHIRO UESAKI, RYOICHI KUWANO,
MANABU KASHIWABARA, and KIYOSHI ZAITSU
Organic Letters, 9, 3583, (2007)

- 6 オルト- (スタニルメチル) ベンジルエステルを基質としたパラジウム触媒によるオレフィンとの[4+2]環化付加反応
理学部化学科
柴田 庸平 (2006 年度)
- 7 キノリンのベンゼン環選択的触媒的不斉水素化
理学部化学科
平佐田 一樹 (2006 年度)
- 8 ナフタレンの触媒的不斉水素化
理学部化学科
森岡 竜一 (2006 年度)
- 9 イリジウム触媒による炭酸ベンジル類のベンジル位アルキル化
理学部化学科
山本 梓 (2006 年度)
- 10 Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Compounds
大学院理学府分子科学専攻
柏原 学 (2006 年度)
- 11 Palladium-Catalyzed [4+2]Cycloaddition from *o*-(Silylmethyl)benzyl Esters
大学院理学府分子科学専攻
重 武慶 (2006 年度)
- 12 Palladium-Catalyzed Nucleophilic Substitution of Benzylic Esters
大学院理学府分子科学専攻
横木 正志 (2006 年度)
- *
- 13 symmetric catalysis of metal complexes with non-planar ONNO ligands: salen, salalen and salen.
MATSUMOTO KAZUHIRO, SAITO BUNNAI, and KATSUKI TSUTOMU
Chemical Communication, (35), 3619-3627 (2007).
- 14 Enantioselective epoxidation of conjugated Z-olefins with newly modified Mn(salen) complex.
EGAMI HIROMICHI, IRIE RYO, SAKAI KEN, and KATSUKI TSUTOMU
Chemistry Letters, 36(1), 46-47 (2007).

- 15 Asymmetric methanolysis of cyclic *meso*-anhydrides with tripodal 2,6-trans-1,2,6-trisubstituted piperidine as chiral amine catalyst.
OKAMATSU TOHRU, IRIE RYO and KATSUKI TSUTOMU
Synlett, (10), 1569-1572 (2007).
- 16 Fe(salen) Catalyzed Asymmetric Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide in Water.
EGAMI HIROMCHI and KATSUKI TSUTOMU
Journal of the American Chemical Society, 129(29), 8940-8941 (2007).
- 17 Asymmetric oxidation catalysis by a chiral Al(salalen) complex: highly enantioselective oxidation of sulfides with aqueous hydrogen peroxide.
YAMAGUCHI TETSUFUMI, MATSUMOTO KAZUHIRO, SAITO BUNNAI and KATSUKI TSUTOMU
Angewandte Chemie, International Edition, 46(25), 4729-4731 (2007).
- 18 Titanium-catalyzed asymmetric epoxidation of non-activated olefins with hydrogen peroxide.
SAWADA YUJI, MATSUMOTO KAZUHIRO and KATSUKI TSUTOMU
Angewandte Chemie, International Edition, 46(24), 4559-4561 (2007).
- 19 Synthesis of metal-(pentadentate-salen) complexes:
asymmetric Epoxidation with aqueous hydrogen peroxide and asymmetric cyclopropanation (salenH₂:N,N'-bis(salicylidene)ethylene-1,2 -diamine).
SHITAMA HIROAKI and KATSUKI TSUTOMU
Chemistry--A European Journal, 13(17), 4849-4858 (2007).
- 20 Construction of an aryliridium-salen complex for highly *cis*- and enantioselective cyclopropanations.
KANCHIKU SHIGEFUMI, SUEMATSU HIDEHIRO, MATSUMOTO KAZUHIRO, UCHIDA TATSUYA and KATSUKI TSUTOMU
Angewandte Chemie, International Edition, 46(21), 3889-3891 (2007).
- 21 Aerobic oxidative kinetic resolution of racemic alcohols with bidentate ligand-binding Ru(salen) complex as catalyst.
NAKAMURA YUKIE, EGAMI HIROMICHI, MATSUMOTO KAZUHIRO, UCHIDA TATSUYA and KATSUKI TSUTOMU

Tetrahedron, 63(28), 6383-6387 (2007).

- 22 Unique tripodal chiral tertiary amine, 2,6-trans-1,2,6-trisubstituted piperidine with pyridine and bis(phenol) donor groups: Its stereoselective coordination to titanium(IV) ion.
OKAMATSU TOHRU, IRIE RYO and KATSUKI TSUTOMU
Journal of Organometallic Chemistry, 692(1-3), 645-653 (2007).
- 23 Construction of robust ruthenium(salen)(CO) complexes and asymmetric aziridination with nitrene precursors in the form of azide compounds that bear easily removable N-sulfonyl groups.
KAWABATA HIROTOSHI, OMURA KAZUHUMI, UCHIDA TATSUYA and KATSUKI TSUTOMU
Chemistry--An Asian Journal, 2(2), 248-256 (2007).
- 24 Oxidative desymmetrization of *meso*-cyclic ethers (2): recognition of the core structure of substrates of the Mn(salen) catalyst.
SUEMATSU HIDEHIRO, TAMURA YUUSUKE, SHITAMA HIROAKI and KATSUKI TSUTOMU
Heterocycles, 71(12), 2587-2593(2007).
- 25 Synthesis of an Optically Active Al(salalen) Complex and Its Application to Catalytic Hydrophosphonylation of Aldehydes and Aldimines.
SAITO BUNNAI, EGAMI HIROMICHI and KATSUKI TSUTOMU
Journal of the American Chemical Society, 129(7), 1978-1986(2007).
- 26 Titanium-catalyzed asymmetric epoxidation of olefins with aqueous hydrogen peroxide: remarkable effect of phosphate buffer on epoxide yield.
SHIMADA YUYA, KONDO SHOICHI, OHARA YOSHIO, MATSUMOTO KAZUHIRO and KATSUKI TSUTOMU
Synlett, (15), 2445-2447 (2007).
- 27 Asymmetric sulfimidation with *cis*-b Ru(salalen)(CO)₂ complexes as catalyst.
FUJITA HIDEKAZU, UCHIDA TATSUYA, IRIE RYO and KATSUKI TSUTOMU
Chemistry Letters, 36(9), 1092-1093 (2007).
- 28 Design and Synthesis of New Chiral Tripodal Amine for Tetradentate Ligand and Asymmetric

Organocatalysis (キラルな三脚型アミンを基盤とする四座配位子の開発とその不斉有機塩基触媒作用)

理学府、博士課程、分子科学専攻

岡松 亨、(2007)

- 29 Study on Ti(salalen)-catalyzed Asymmetric Epoxidation Using Aqueous Hydrogen Peroxide as Oxidant (過酸化水素を酸化剤とするチタンサラレン錯体触媒を用いる不斉エポキシ化の研究)

理学府、博士課程、分子科学専攻

沢田 勇二、(2007)

- 30 1. Study on Oxidation Desymmetrization of *meso*-Cyclic Ethers: Enantiotopos-Selective C-H Oxidation with Manganese-Salen Complex as Catalyst (メソ環状エーテルの酸化的非対称化: マンガンサレン錯体を触媒とする C-H 結合のエナンチオ場選択的酸化反応の研究)
2. Study on *Cis*- Selective Asymmetric Cyclopropanation with Iridium-Salen Complex as Catalyst (イリジウムサレン錯体を触媒とするシス選択的不斉シクロプロパン化反応の研究)

理学府、修士課程、分子科学専攻

末松 英浩、(2007)

- 31 Study on Al(salalen)-catalyzed Asymmetric Sulfoxidation Using Aqueous Hydrogen Peroxide as Oxidant (アルミサラレン錯体を触媒とする過酸化水素を用いた不斉スルホ酸化反応の研究)

理学府、修士課程、分子科学専攻

山口 哲史、(2007)

*

- 32 Time-resolved infrared diode laser spectroscopy of the ν_1 (C-O stretch) band of the CoCO radical.

Seiki Ikeda, Toshihide Hikida, Takehiko Tanaka, and Keiichi Tanaka

J. Mol. Spectrosc. 247, 167-180 (2008).

- 33 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 (2007年度)

- 34 Spectroscopic Study of the Vinyl Radical in Millimeter-wave Region.
(ビニルラジカルのミリ波分光)
大学院理学府 分子科学専攻 博士論文
林 雅人 (2007年度)
- 35 Millimeter-wave Spectroscopy of the Tunneling-rotation Transitions of the D2CCD Radical.
-The Isotopic Effect of the Proton Tunneling of the Vinyl Radical-
(D2CCDラジカルのトンネル回転遷移のミリ波分光
-ビニルラジカルのプロトントンネリングの同位体効果-)
大学院理学府 分子科学専攻 修士論文
大槻 光彦 (2007年度)

工学研究院

エネルギー量子工学部門

- 1 Antiferromagnetism and Geometrical Frustration in Tetrahedral Lattice Hydroxyhalides
 $M_2(OH)_3X$
Masato HAGIWARA, Xu-Guang ZHENG, Takato TORIYI and Tatsuya KAWAE
Journal of Physics, Condens. Matter, Vol.19, pp.145281-145288, 2007
- 2 Possible Observation of Quadrupolar Kondo Effect in Pr-Based Dilute Quadrupolar Compounds
Tatsuya KAWAE, Yoshitaka NAKAIE, Yuji INAGAKI, Masako HIDAHA, Naoyuki TATEIWA and Tetsuo KITAI
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310, pp. 235-237, 2007
- 3 The Magnetic Properties of $S=1/2$ Quasi-One-Dimensional-Quantum Spin System $DMACuCl_3$ in Magnetic Fields
Osamu WADA, Yasuo YOSHIDA, Yuji INAGAKI, Takayuki ASANO, Tatsuya KAWAE, Kazuyoshi TAKEDA and Yoshitami AJIRO
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310, pp. E384-E386, 2007
- 4 Magnetic Properties of RCu_4Ag ($R = Gd-Er$) Single Crystals
Tetsuo KITAI, Shunya ABE, Hajime YOSHIDA, Tatsuya KAWAE, Yoshiyuki

KAWAZOE and Takejiro KANEKO

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310, pp. E583-E585, 2007

- 5 Deuteration Effects on Specific Heat of an Alternating Chain System: F_5PNN
Yasuo YOSHIDA, Osamu WADA, Yoshitaka NAKAIE, Tatsuya KAWAE, Naoko SAKAI, Naoyuki KAWAME, Yutaka FUJII, Yuko HOSOKOSHI, Beatrice GGRENIER and Jean-Paul BOUCHER
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310, pp. 1215-1217, 2007
- 6 Pressure Effects of Quadrupolar System $Pr_xLa_{1-x}Pb_3$ for $x=1$ and 0.97
Tatsuya KAWAE, Yoshitaka NAKAIE, Jun AKASHI, Yuji INAGAKI, Toshinobu SHIGEMATSU and Tetsuo KITAI
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 76, Suppl. A, pp.70-71 2007
- 7 Synthesis of Heavy Fermion Ce Compound Under High Pressure
Hidenori MIYAGAWA, Gendo. OOMI, Masashi OHASHI, Tatsuya KAWAE, Tomoaki KUDO and Takumi KATO
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 76, Suppl. A, pp. 71-72 2007
- 8 Heat Capacity and AC Magnetic Susceptibility Measurements of Magnetic Superconductor $HoNi_2B_2C$ under pressure
Masaki MITO, Taizo TANIMOTO, Tatsuya KAWAE, Kazuyoshi TAKEDA, Jae Hyuk CHOI and Sung- Ik LEE
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 76, Suppl. A, pp. 148-149, 2007
- 9 Synthesis and Characterization of Novel Ferrocene-Containing Pyridylamine Ligands and Their Ruthenium(II) Complexes: Electronic Communication Through Hydrogen-Bonded Amide Linkage
Takahiko KIJIMA, Daisuke NOGUCHI, Tomoko NAKAYAMA, Yuji INAGAKI, Yoshihito SHIOTA, Kazunari YOSHIZAWA, Kei OKUBO, and Shunichi FUKUZUMI
Inorganic Chemistry, in press
- 10 Submillimetre and millimetre wave ESR study of Manganese Spinel Compound $LiMn_2O_4$
Show TAKANO, Tomoyuki KAJI, Susumu OKUBO, Hitoshi OHTA, Makoto YOSHIDA, Syojirou KIMURA, R Dziembaj, M Molenda, C Rudowicz, Yuji INAGAKI and Takayuki ASANO

- 11 Observation of Direct Transitions in the Ferromagnetic and Antiferromagnetic Dimer System $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ by High-Field ESR
Makoto YOSHIDA, Yumiko KITANO, Yuji INAGAKI, Takahiro SAKURAI, Motoi KIMATA, Susumu OKUBO, Hitoshi OHTA, Keichi KOYAMA, Mitsuhiro MOTOKAWA, Takayuki ASANO, and Yoshitami AJIRO
Journal of the Physical Society of Japan, Vol.76, No.11, pp.113704-113707, 2007
- 12 2d-HAF 蟻酸 MnF_2Urea の磁場によるスピン対称性のクロスオーバーと BKT 転移
川野 裕子
- 13 $S=1/2$ 擬 1 次元量子スピン系 DMACuCl_3 の極限環境下における物性研究
和田 統

先導物質化学研究所

- 1 Gas-phase Lithium Cation Basicities of Acetophenones. A Linear Relationship between Lithium Cation and Proton Basicities
Hideaki Maeda, Maki Irie, Soe Than, Masaaki Mishima, Kiyoshi Kikukawa
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2007**, *80*, 195-203
- 2 Experimental Gas-Phase Basicity Scale of Superbasic Phosphazenes
Ivari Kaljurand, Ilmar A. Koppel, Agnes Kütt, Eva-Ingrid Rõõm, Toomas Rodima, Ivar Koppel, Masaaki Mishima, Ivo Leito
J. Phys. Chem. A. **2007**, *111*(7), 1245-1250.
- 3 Amino Substituted Bisketenes: Generation, Structure, and Reactivity
Nanyan Fu, Annette D. Allen, Shinjiro Kobayashi, Thomas T. Tidwell, Sinisa Selvananthan Arumugam and Vladimir Popik, Masaaki Mishima
J. Org. Chem. **2007**, *72*, 1951-1956.
- 4 Observable Azacyclobutenone Ylides with Antiaromatic Character from 2-Diazoacetylazaaromatics
Nanyan Fu, Annette D. Allen, Shinjiro Kobayashi, Thomas T. Tidwell, Masaaki Mishima

J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 6210-6215.

- 5 Experimental and Theoretical Studies of the Binding Interaction between Copper Cation and the Carbonyl Group. Substituent Effect on the Stability of (Acetophenone)₂Cu⁺ Complex in the Gas Phase,
Soe Than, Hideaki Maeda, Maki Irie, Kiyoshi Kikukawa, Masaaki Mishima
Int. J. Mass Spectrom. **2007**, 267, 205-214.
- 6 The intrinsic (gas phase) acidities of bridgehead alcohols. An experimental (FT-ICR) and computational study
José-Luis M. Abboud, Masaaki Mishima, Takaaki Sonoda, Ilmar A. Koppel
Int. J. Mass Spectrom. **2007**, 267, 302-307.
- 7 Brønsted Basicities of Diamines in the Gas Phase, Acetonitrile and Tetrahydrofuran
Eva-Ingrid Rõõm, Agnes Kütt, Ivari Kaljurand, Ivar Koppel, Ivo Leito, Ilmar A. Koppel
Masaaki Mishima, Kenta Goto, Yuji Miyahara
Chem. E. J. **2007**, 7631-7643.
- 8 Structural Effect on the Stability of (Pyridines)₂Cu⁺ Complexes in the Gas Phase.
The Nature of the Bond between Copper (I) Ion and Neutral Molecules
Soe Than, Hideaki Maeda, Shuhei Itoh, Maki Irie, Kiyoshi Kikukawa, Masaaki Mishima
J. Phys. Chem. A, **2007**, 111(27), 5988-5994.
- 9 Aminolysis of Y-Substituted Phenyl X-Substituted Cinnamates and Benzoates:
Effect of Modification of Nonleaving Group from Benzoyl to Cinnamoyl
Ik-Hwan Um, Youn-Min Park, Mizue Fujio, Masaaki Mishima, Yuho Tsuno
J. Org. Chem. **2007**, 72(13), 4816-4821.
- 10 Isomeric Solid Enols on Ring- and Amide- Carbonyls of Substituted 2-Carbanilido-1,3-Indandiones
Jinhua Song, Masaaki Mishima, Zvi Rappoport
Organic Lett. **2007**, 9, 4307-4310.

●箱崎地区低温センター

平成19年寒剤供給状況 単位:リットル

単位:リットル

液化窒素

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	4388	4022	4348	4592	5211	5218	4756	4072	3349	5336	4469	5339	55100
工学研究院	515	202	137	768	812	1032	1050	318	257	0	0	445	5536
農学研究院	1661	1435	1417	1484	1901	1769	1869	2126	1752	2015	2010	1808	21247
病院地区	1325	1906	2710	1575	2552	1958	2825	2676	1602	2730	2271	2430	26560
筑紫地区	110	40	70	80	50	80	60	30	90	40	70	70	790
六本松地区	393	395	1023	992	1156	1032	1326	752	731	1398	1449	1083	11730
システム情報科学研究院	852	613	900	1037	756	0	0	0	0	0	0	0	4158
特殊廃液/総合博物館	25	50	25	25	0	25	0	0	0	0	25	0	175
有セ/先導研	2176	2124	1826	1540	1876	1718	1798	2126	1550	2434	1803	1971	22942
合計	11445	10787	12456	12093	14314	12832	13684	12100	9331	13953	12097	13146	148238

液化ヘリウム

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	221.7	296.2	342.6	1138.6	1147.9	767.5	338.5	113.5	448.6	768.5	675.5	786.4	7045.5
工学研究院	340.4	332.3	254.4	156.9	220.6	288.4	263.9	122.7	94.6	0.0	0.0	383.5	2457.7
農学研究院	166.7	0.0	0.0	0.0	0.0	176.1	0.0	0.0	115.2	0.0	0.0	0.0	458.0
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
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
六本松地区	8.0	97.9	283.7	422.2	185.9	338.1	374.3	97.2	309.2	221.8	224.5	294.1	2856.9
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
特殊廃液/総合博物館	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
有セ/先導研	0.0	0.0	65.0	65.0	62.0	78.5	120.0	60.0	1840.3	156.9	427.2	866.9	3741.8
合計	736.8	726.4	945.7	1782.7	1616.4	1648.6	1096.7	393.4	2807.9	1147.2	1327.2	2330.9	16559.9

●伊都地区低温センター

液化窒素

部局	10月	11月	12月	合計
伊都地区	1,700	1,130	1,315	4,145

液体ヘリウム

部局	10月	11月	12月	合計
伊都地区	2,825	1,420	700	4,945

低温センター開設式

低温センター開設記念式は、2007年11月26日九州大学伊都キャンパスにおいて、村上、柴田、有川各副学長をはじめとする理事、関係学部長と齋藤軍治京都大学教授をお迎えし、約100名が参加して以下のようなスケジュールで行われました。

I 伊都地区低温センター開設記念式典

場所：伊都キャンパス西講義棟

- | | | |
|----------------|----------------------|---------|
| 1.センター長挨拶 | 和田 裕文 | センター長 |
| 2.副学長挨拶 | 村上 敬宣 | 副学長 |
| 3.伊都地区センター概要説明 | 船木 和夫 | 副センター長 |
| 4.記念講演 I | | |
| | 「有機伝導体・超伝導体の化学」 | |
| | 京都大学低温物質科学研究センター長 | |
| | 京都大学大学院理学研究科教授 | 齋藤 軍治 氏 |
| 5.記念講演 II | | |
| | 「極限環境下で誘起される新しい電子物性」 | |
| | 九州大学大学院理学研究院教授 | 巨海 玄道 氏 |

II 伊都地区低温センター施設見学

場所：伊都キャンパス伊都地区低温センター

III 伊都地区低温センター開設祝賀会

場所：伊都キャンパス生活支援施設「ビッグどら」

ご協力を賜りました関係各位の皆さまに厚く御礼申し上げます。

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では、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 19 年 5 月 10 日から 5 月 22 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ため、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 2007 年 3 月に退官された副島 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 日間で昨年の 2 倍以上の 470 名、馬出地区では 71 名、筑紫地区では 53 名の参加を得ることができ、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。

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	第一回	平成 19 年 5 月 10 日 (木)	15:00~17:00	
			九州大学国際ホール (主として理学部対象)	<u>227 名</u>
	第二回	平成 19 年 5 月 14 日 (月)	15:00~17:00	
			九州大学国際ホール (主として農学部対象)	<u>243 名</u>
馬出キャンパス		平成 19 年 5 月 16 日 (水)	15:00~17:00	
			総合研究棟 102 講義室	<u>71 名</u>
筑紫キャンパス		平成 19 年 5 月 22 日 (火)	15:00~17:00	
			総合研究棟 3 階 301 号室	<u>53 名</u>

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事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、情報等もお寄せください。

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、以下の内容をご連絡下さい。

- 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）までご連絡下さい。

連絡先 九州大学低温センター 職員 上田雄也

092-642-2701（内線 2701）

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

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

目 次

巻頭言	(1)
副低温センター長 九州大学超伝導システム科学研究センター	船木 和夫
研究ノート	(3)
①新幾何学的フラストレーション物質 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ のスピンの制御 — $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ における磁気イオン制御と $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ における相互作用制御を通して— 佐賀大学工学部物理科学科凝縮系研究室	萩原 雅人
②高圧下におけるFe/Cr人工格子の巨大磁気抵抗の異常な増大効果 九州大学理学府基礎粒子系科学専攻多体系基礎論Ⅱ	末永 和史
③ $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ の低温物性 大学院工学研究院エネルギー量子工学部門	河江 達也
技術ノート	
希釈冷凍 (I) 九州大学大学院理学研究院物理学部門	(26) 矢山 英樹
サロン	
カナダ滞在記 —マクマスター大学— 九州大学大学院理学研究院物理学部門	(31) 浅野 貴行
低温センターから	
ヘリウム供給の危機 低温センター長 九州大学大学院理学研究院物理学部門	(35) 和田 裕文
低温センターを利用した論文 (2007年)	(38)
平成19年寒剤供給状況	(53)
低温センター開設式	(54)
保安教育実施報告	(55)
お知らせ	(56)
低温センター運営委員	(57)