

九州大学 低温センターだより



No. 6



2012年3月

目次

	ページ
●巻頭言	(1)
九州大学 低温センター センター長	船木 和夫
●研究ノート	
①マイクロカロリメーター分析SEMの紹介	(2)
—TES型マイクロカロリメーターX線検出器を搭載した走査型電子顕微鏡—	
九州大学 工学研究院 エネルギー量子工学部門	椎山謙一、前畑京介、松村晶
②原子分子クラスターの生成・捕捉・冷却と分光計測・反応実験	(9)
九州大学 理学研究院 化学部門	寺寄 亨
③EuRh ₂ Si ₂ における圧力誘起価数転移	(15)
九州大学 理学研究院 物理学部門	光田暁弘、浜野卓、荒岡信隆、矢山英樹 和田裕文
●技術ノート	
核断熱消磁冷却	(21)
九州大学 理学研究院 物理学部門	矢山 英樹
●低温センターから	
ウィルソンシールの改良	(27)
九州大学 システム情報科学府 電気電子工学専攻	今村 和孝
低温センターの活動 等	(29)
低温センター運営委員	(34)
低温センターを利用した論文 (2011)	(35)

巻頭言

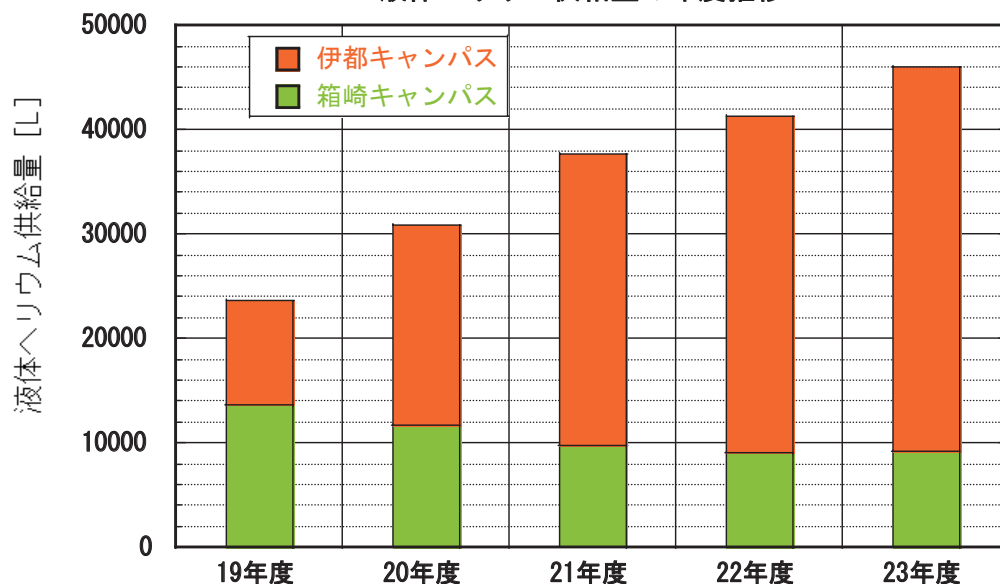
低温センター発足から6年が過ぎようとしています。特に、工学系の伊都キャンパス移転と期を一にして、新キャンパスでの寒剤供給体制の整備促進を進めてきました。幸いに、工学系の第1期移転からほぼ1年遅れではありましたが、平成19年4月に低温センター伊都地区センターが発足し、液体ヘリウムの本格的な供給ができるようになりました。現在、第2期移転後の慌ただしさも収束し、新しい寒剤利用の仲間も段々増えてきています。また、理学系の第3期移転に向けまして、伊都地区での設備や寒剤の配送体制について検討を始めています。伊都地区センターにあります液体ヘリウム供給設備の中で液化装置につきましては、理学・農学系の移転後にも対応できる能力が確保されていると考えています。一方で、使用後のヘリウムガスの回収・精製・貯蔵装置については、第3期移転後のユーザーの急激な増加と各ユーザーの使用量の増加により処理能力の限界を超えることが予測されます。このために、この回収・精製・貯蔵装置の増強に向けた概算要求を準備中です。各部局の移転後にも、安定した使いやすい寒剤の供給体制を維持していきたいと考えています。

下図は、概算要求の資料に掲載しますデータの一部で、液体ヘリウム供給量の年度推移を示しています。伊都地区センターの設備が稼働し始めた平成19年度から本年度までのものです（本年度のデータでは、残りの期間については外挿をしたものです）。伊都地区では、平成19、20年度は立ち上がりの過渡的な期間ですが、その後、供給量の順調な伸びがみられます。これは、新規ユーザーの参入と既存ユーザーの需要の伸びによるものです。伊都地区での回収ラインの整備等の新しい基盤設備が、液体ヘリウムを使用した教育研究活動への支援につながることを示しているものと考えています。

これから移転を迎えられる部局のユーザーのみなさんにつきましても、これまでに整備してきました伊都地区での供給体制を維持・発展できますように準備を進めてまいります。また、移転の期間中でも、現在の箱崎地区センターでの供給業務（理学系移転後は液体窒素供給のみとなります）も継続していく予定です。今後とも、皆様方のご支援とご協力をよろしくお願いいたします。

低温センター長 船木 和夫

液体ヘリウム供給量の年度推移



マイクロカロリメーター分析 SEM の紹介 —TES 型マイクロカロリメーター X線検出器を搭載した走査型電子顕微鏡—

椎山 謙一、前畑 京介、松村 晶
九州大学工学研究院エネルギー量子工学部門

1. はじめに

マイクロカロリメーター分析 SEM が平成 22 年 3 月に九州大学超高压電子顕微鏡室に導入された。これは、走査型電子顕微鏡 (Carl Zeiss 社, ULTRA 55) にエネルギー分散型 X 線分光器として TES 型マイクロカロリメーター (エスアイアイナテクノロジー社, μ -EDS) を搭載した装置である。本装置の導入により、これまで不可能であった、ナノメートルサイズの局所領域における、同時全元素分析が可能になった。さらに、本装置による元素分析は、分析時間が短くかつ、試料ダメージが少ないという特徴もある。本稿ではこのマイクロカロリメーター分析 SEM について、主に TES 型マイクロカロリメーターについて紹介する。なお、走査型電子顕微鏡 (Carl Zeiss 社, ULTRA 55) に関する詳しいことは参考文献[1, 2]を参照してほしい。

2. 走査電子顕微鏡 (SEM) による元素分析

走査電子顕微鏡 (SEM) による元素分析は SEM に分光器を取り付けた装置で行われている。分光器は大きく 2 種類に分けられ、それらは波長分散型 (WDX) およびエネルギー分散型 (EDX) と呼ばれている。WDX は試料から発生する蛍光 X 線を分光結晶を用いて波長ごとに分離し、比例計数管やシンチレーション計数管で検出する。波長を分離する際、分光結晶を用いるため、それによる感度減少を補うために強い X 線源が必要となる。このため、強い電子線を試料に照射することになり、これによる試料ダメージが大きくなる。また、多元素の同時測定ができない等の欠点があるが、EDX と比較して、スペクトルの分解能や S/N 比に優れている。一方、EDX は X 線の検出に半導体検出器を用いて試料からの蛍光 X 線を電氣的に分光し同時に検出する。よって、広エネルギー範囲を同時かつ短時間に分析できる。そのため、多元素の同時測定が可能である。しかし、WDX と比較して、スペクトルの分解能や S/N 比が一般に劣る。WDX および EDX による元素分析における特徴を表 1 に示したが、それらによる元素分析は、分析項目によってそれぞれ一長一短があり、全ての項目において優位な分

表 1. WDX と EDX の比較

項目	分光器	
	波長分散型 (WDX)	エネルギー分散型 (EDX)
分析範囲	マイクロメートル (μm)	サブマイクロメートル ($0.1 \mu\text{m}$)
局所分析	不可	可
多元素分析	同時不可	同時可
分析時間	大	小
試料ダメージ	大	小
分解能	約 10 eV	約 130 eV
元素分別	可	一部不可

光器がないので、目的に応じて分光器を使い分けて元素分析を行なっている。そのため、SEM による元素分析に対して、以下のことが求められていた。すなわち、分析範囲としてナノメートルオーダーまでの局所分析が可能で、多元素分析が同時可能、分析時間が短く、試料ダメージが少ない、そして、全ての元素分別が可能である、という要求である。これらの要求を満たすためには、高エネルギー分解能を持つX線検出器を備えたエネルギー分散型の分光器が、また低加速電圧で大強度電子ビームが発生できる SEM が要求されていた。これらの要求を満たす装置として、マイクロカロリメーター分析 SEM が開発された。

3. マイクロカロリメーター分析 SEM

3.1. 装置の概略

マイクロカロリメーター分析 SEM は SEM に分光器が搭載された装置である。SEM は Carl Zeiss 社の ULTRA 55 である。分光器はエスアイアイナテクノロジー社の TES 型マイクロカロリメーター (μ -EDS) である。この分光器はエネルギー分散型でX線検出器として TES 型マイクロカロリメーターを採用している。

図1にマイクロカロリメーター分析 SEM の全体像を示す。マイクロカロリメーター分析 SEM は、写真の左から液体 ^4He 容器、トランスファーチューブ、ガスハンドリングシステム、真空ポンプ、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機本体、スノート、SEM 本体 (ULTRA 55) から構成されている。なお、TES 型マイクロカロリメーターX線検出器はスノートの先端に取り付けられている。マイクロカロリメーター分析 SEM の性能を表2に示す。

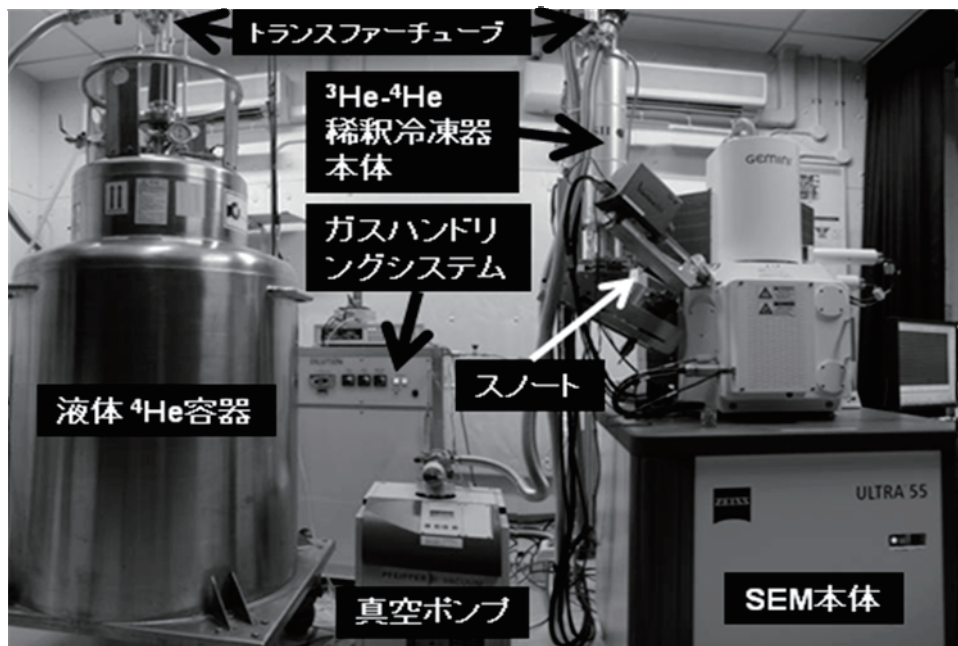


図1. マイクロカロリメーター分析 SEM の全体像

表2. マイクロカロリメーター分析 SEM の性能

項目	性能
エネルギー分解能	20 eV 以下
検出エネルギー範囲	8 keV 以下
検出最小粒子径	50 nm 以下
空間分解能	50 nm 以下
動作温度	160 mK
検出可能元素	B - U

3.2. TES 型マイクロカロリメーター

マイクロカロリメーター分析 SEM に搭載されている分光器の X 線検出器には TES 型マイクロカロリメーターが採用されており、これによってエネルギー分解能 20 eV 以下を実現している。ここでは、TES 型マイクロカロリメーターとそれを動作させるための極低温システムについて説明する。

マイクロカロリメーターとはマイクロメーターサイズのカロリメーターを意味し、カロリメーターとは X 線を熱として検出する検出器のことである。カロリメーターの構造を図 2 に示す。カロリメーターは、吸収体・温度計・熱リンク・冷熱浴から構成されている。本装置の TES 型マイクロカロリメーターにおける吸収体は、厚さ 0.5 μm でサイズが 200 μm × 200 μm の Au であり、温度計は Au/Ti 薄膜超伝導体である。X 線の検出原理は以下の通りである。試料からの蛍光 X 線が吸収体に入射し、熱に変換される。その際に吸収体の温度が変化する。その温度変化を温度計で検出することで X 線を検出する。なお、吸収された熱は熱リンクを通過して冷熱浴へ流れる。カロリメーターは温度変化の検出の仕方、電気抵抗変化、磁場変化、電気容量変化として検出するタイプがある。TES 型マイクロカロリメーターでは温度計として TES を採用している。TES とは Transition Edge Sensor の頭文字をとったもので、超伝導-常伝導転移端における急峻な電気抵抗変化を利用する温度計のことを意味する。超伝導体における抵抗-温度曲線を図 3 に示す。超伝導体の電気抵抗は温度に対して、超伝導-常伝導転移点 T_c 近傍、すなわち超伝導-常伝導転移端で急峻に変化する。TES 型マイクロカロリメーターはこの急峻な電気抵抗変化を利用する検出器である。この検出器のエネルギー分解能(ΔE)は理論的に次式

$$\Delta E = 2.355 \xi \cdot (k_B T^2 C)^{1/2} \quad (1)$$

で表される。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 C は検出器の熱容量、 ξ は素子ごとに決まる定数である。(1) 式から、エネルギー分解能が温度 T および検出器の熱容量 C の 1/2 乗に比例

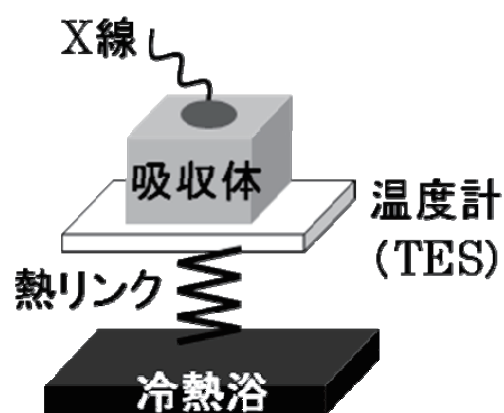
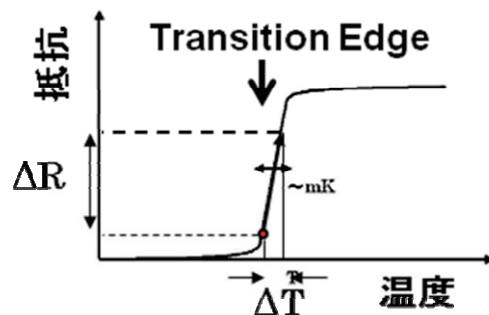


図2. マイクロカロリメーターの構造

る定数である。(1)式から、エネルギー分解能が温度 T および検出器の熱容量 C の $1/2$ 乗に比例することがわかる。よって、エネルギー分解能を向上させるためには、検出器の熱容量を小さくする、すなわち検出器の容積をできるだけ小さくすること、および動作温度を低く、極低温(100 mK程度)にする必要がある。



3.3. 極低温システム (^3He - ^4He 希釈冷凍機)

先に述べたように、TES型マイクロカロリメーターのエネルギー分解能を向上させるためにそ

の検出器の動作温度を100 mK程度の極低温にしなければならない。このため、マイクロカロリメーター分析SEMでは、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機によって、動作温度160 mKを実現している。

図4にマイクロカロリメーター分析SEMにおける、極低温システムを示す。極低温システムは大きく3つの系、すなわち、予冷系(Liquid He Vessel, Flexible Hose, and Evacuation Pump)、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機本体(DR Unit)、およびガスハンドリングシステム(Full-Automatic Oil-Free Mix.)

図3. 常伝導-超伝導転移端(Transition Edge)における電気抵抗変化

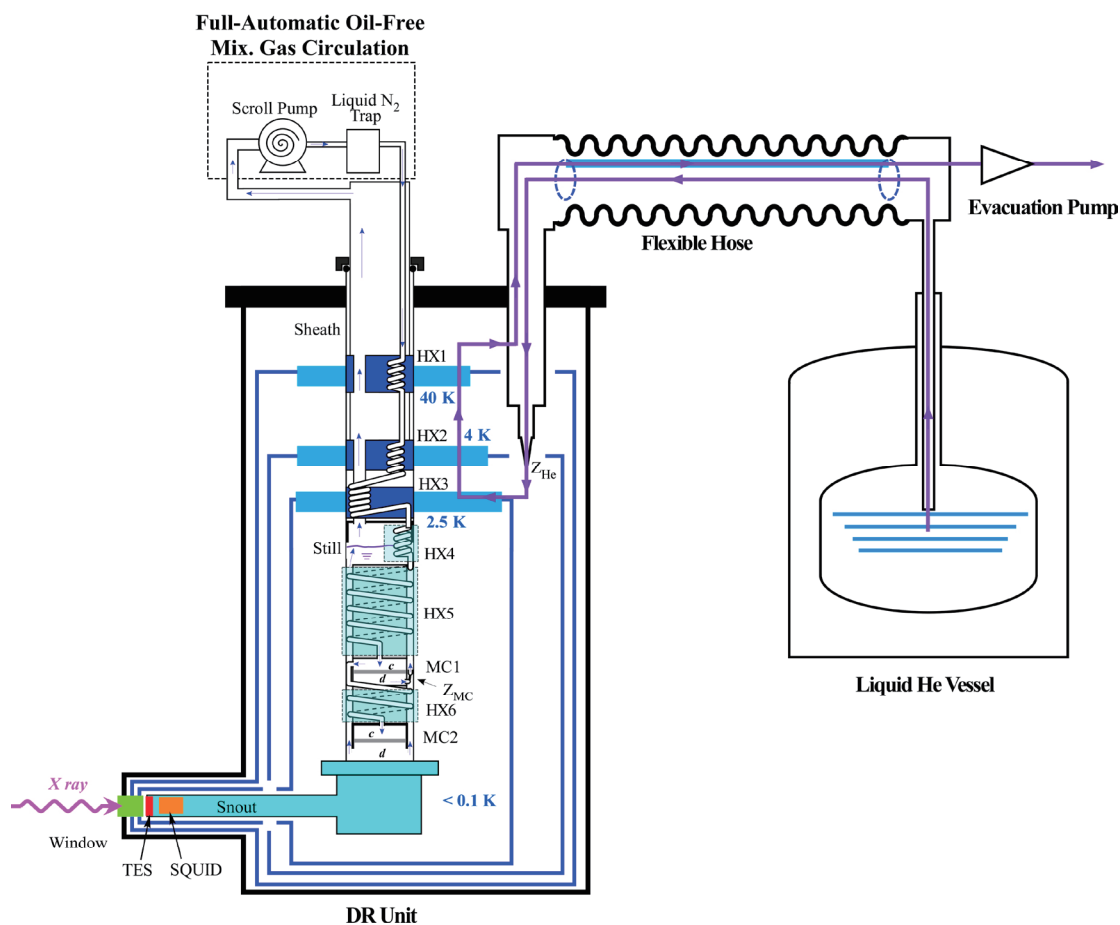


図4. 極低温システム (希釈冷凍機)

Gas Circulation) から成り立つ。

冷却原理を以下に述べる。液体 ^4He 容器中にある液体 ^4He は、トランスファーチューブを通り、その液体出口から、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機本体へと流れていき、インピーダンス (Z_{He}) を通る。そのとき液体 ^4He の温度は 2.5 K となる。冷却された液体 ^4He は熱交換器 HX3、HX2 および HX1 を通ってトランスファーチューブへ戻る。戻った ^4He ガスは、トランスファーチューブのガス出口から排気ポンプによって ^4He 回収ラインへと移動し回収される。

循環ポンプ (Scroll Pump) から ^3He - ^4He 希釈冷凍機本体 (DR Unit) に送られた ^3He - ^4He 混合ガスは、熱交換器 HX1 および HX2 で十分に予冷された後、熱交換器 HX3 を通って 2.5 K に凝縮され、 ^3He 濃厚混合ガスとなる。 ^3He 濃厚混合ガスは、インピーダンス Z を通って、蒸留器中にある熱交換器 HX4 へ流れ、その後、熱交換器 HX5 へと入っていき、HX5 で冷却された後、カスケード接続された2つの混合器の1つである混合器 1 (MC1) へ入る。MC1 中では、 ^3He 濃厚混合ガスの一部は希釈され、フローインピーダンス Z_{MC} を通って熱交換器中の希釈相フローチャンネルへと戻っていく。残りの混合ガスは、熱交換器 HX6 を通って混合器 2 (MC2) の温度へと冷却される。MC2 中では、入ってきた ^3He 濃厚混合ガスは希釈され、HX6 および HX5 を通って、蒸留器へもどる。もどってきた混合ガスは、ポンピングすることによって、蒸留器から熱交換器を通して循環ポンプへと流れる。なお、 ^3He - ^4He 混合ガスはガスハンドリングシステムによって制御されている。

スノートは、MC2 の底に付けられた基板から伸びており、このスノートの先端に TES 型マイクロカロリメーターX 線検出器が取り付けられている。スノートの先端温度は、TES 型マイクロカロリメーターの動作温度に対して $\pm 10 \mu\text{K}$ の範囲内に保たれている。

この極低温システムの特徴は、予冷系にガスフロー型を採用したこと、および予冷系の ^4He と希釈冷凍機本体の ^4He を完全分離し、別系統にしたことである。このガスフロー型を採用したことにより、希釈冷凍機本体の容積を小さくでき、また冷凍機本体における室温から 2.5 K までの到達時間を従来の数日から十数時間へ短縮できた。これらの改良により、SEM 本体への振動等の影響を少なくでき、さらに、本実験 (元素分析) までの時間を軽減できた。欠点としては、液体 ^4He の消費量が従来型に比べてやや多く、TES 型マイクロカロリメーターの動作中において、40 l/day であることである。

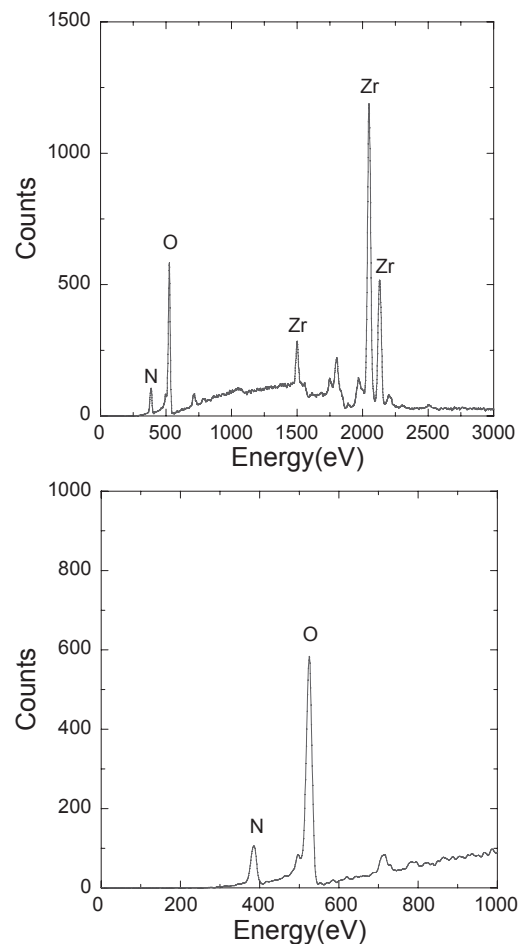


図 5. 不純物として酸素を含む ZrN の X 線エネルギースペクトル

4. マイクロカロリメーター分析 SEM による元素分析

4.1. 酸素 O を含む ZrN セラミックス

窒化ジルコニウム(ZrN)は、原子炉燃料および使用済み核燃料の核変換処理母相の材料として期待されている。原材料に酸素が含まれていると、ZrN の物理的・化学的性質が局所的に変化し、材料としての健全性に問題が生じる可能性がある。ところが、ZrN 中の酸素分布は明らかでない。それは、酸素 O を含む ZrN セラミックスの元素分析において、N $K\alpha_1$ のエネルギーが 392 eV、O $K\alpha_1$ が 524 eV とそれらの差が 132 eV であり、従来の半導体 X 線検出器を用いた EDX ではエネルギー分解能が 130 eV であるため、N と O の分別は困難であったためである。そのため、これまでは ZrN 中の酸素分布はおろか、酸素の存在を知ることも難しかった。そこで、マイクロカロリメーター分析 SEM を用いて ZrN の元素分析を行った。その結果を図 5 に示す。上図は 0 – 3 keV の X 線エネルギースペクトル、下図は 0 – 1 keV のスペクトルである。上図のスペクトルから、N, O, および Zr のピークが観測されたことがわかる。また、下図のスペクトルから、O と N のピークがきれいに分離されていることがわかる。この結果から、ZrN 中に存在する O を確認できた。

4.2. ジルコニウム - ニオブ (Zr-Nb) 合金

ジルコニウム合金は、原子炉の燃料被覆管として使用されている。各種ジルコニウム合金の内、ジルコニウム - ニオブ (Zr-Nb) 合金は耐水素吸収特性に優れた合金として知られているが、そのメカニズムは明らかでない。その理由の 1 つとして、合金中のニオブの分布がよくわからないことにある。これは、Zr-Nb 合金の元素分析において、Zr $L\beta_1$ のエネルギーが 2124 eV、Nb $L\alpha_1$ が 2165 eV とそれらの差が 41 eV であり、半導体 X 線検出器のエネルギー分解能(130 eV)よりも小さいため、それら元素の分別が、従来の半導体 X 線検出器を用いた EDX では困難だからである。そこで、マイクロカロリメーター分析 SEM による Zr-Nb 合金の元素分析を行った。図 6 に分析結果を示す。上図は 0 – 3 keV の X 線エネルギースペクトル、下図は 1.7 – 2.3 keV のスペクトルである。上図のスペクトルから、O, Zr $L\alpha$, Zr $L\beta$ および Nb $L\alpha$ のピークが観測されたことがわかる。また、下図のスペクトルから、Zr $L\beta$ と Nb $L\alpha$ のピークが分離されて観測されていることがわかる。この結果から、TES 型マイクロカロリメーター分析 SEM を用いた元素分析において、Zr-Nb 合金における Zr と Nb の元

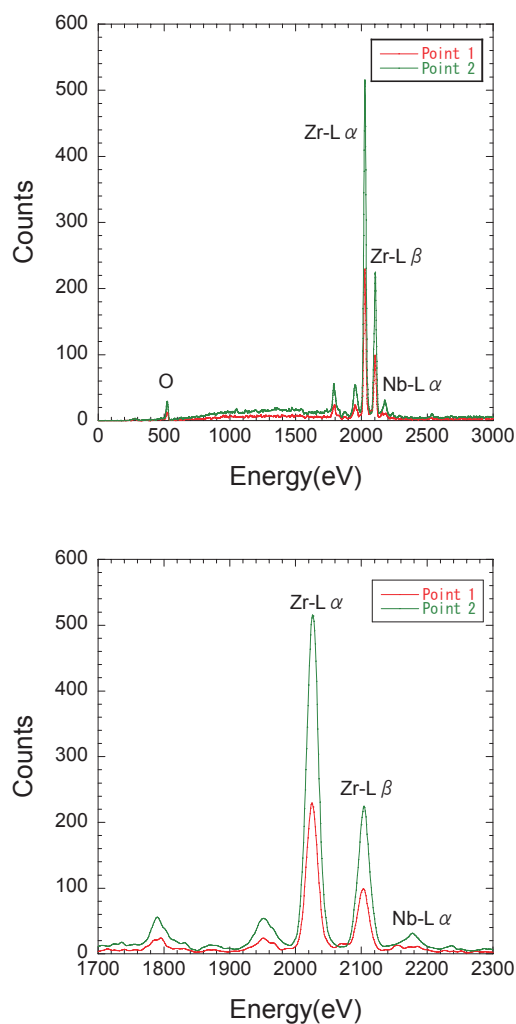


図 6. ジルコニウム - ニオブ (Zr-Nb) 合金の X 線エネルギースペクトル

素分別が可能であることがわかった。

これらの元素分析例からもわかるように、マイクロカロリメーター分析 SEM を用いた元素分析は、従来の半導体 X 線検出器を用いた EDX では不可能であった元素分析が可能である。

5. まとめ

マイクロカロリメーター分析 SEM が九州大学超高压電子顕微鏡室に設置された。この装置は以下の特徴を有している。

- (1) エネルギー分解能は 20 eV 以下である。
- (2) 従来の EDX では区別不可能であった元素の分析が可能となった。

以上の特徴を有するマイクロカロリメーター分析 SEM は元素分析の有力な装置である。

参考文献

- [1] 板倉賢, 九州大学超高压電子顕微鏡室研究報告, No.35(2011), pp.4-7.
- [2] 大上悟、大柿真毅, 九州大学中央分析センター センターニュース, Vol.27, No.1(2008), pp.5-7.

原子分子クラスターの生成・捕捉・冷却と分光計測・反応実験

寺 寄 亨

九州大学 大学院理学研究院 化学部門

1. はじめに

我々の研究室では、数個から数十個の少数の原子が集合して形成されるクラスターを研究対象として、その物性・反応性探索を主題に研究を展開している。とりわけ、クラスターの特性が原子1個の増減で劇的に変化する顕著なサイズ効果を示すことが物性科学の一つの本質であるとの立場から、クラスターを気相中に孤立した状態で生成し、質量分析法で原子数（サイズ）を1個単位で選別して、各々のサイズの実験で解き明かそうと研究を進めている[1]。このような実験研究の中で、そもそも相互作用の弱い原子同士を凝集させるために低温環境が必要であり、さらに生成したクラスターの温度（内部エネルギー）を制御するために、液体窒素や液体ヘリウムによる冷却プロセスを利用している。気相孤立系を扱う実験は固体をターゲットとする多くの実験とは様相が異なり、このほかにも様々な特殊な実験技術を開発しながら研究を進めている。本稿でその現場の様子を紹介したい。

2. 実験装置 [2]

ここ数年の間に我々が開発してきた実験装置について、外観写真を図1に、概略図を図2に、それぞれ示す。これは、金属元素からなるクラスター（金属クラスター）のレーザー分光や気相反応実験を目的とする実験装置である。実験は真空槽内で行われ、クラスター生成部、質量選別部、イオントラップ部、質量分析部と、イオン種を損失無く搬送するためのイオンガイド（八極子型）で構成されている。

2.1 クラスターの生成と質量選別

金属クラスターを生成するために、まず、金属原子を真空中に取り出す。これには、金属ターゲットに強いパルスレーザーを照射するレーザー蒸発法、高速のイオンを衝突させるイオンスパッタ法など、幾つかの方法があるが、この装置では放電で生成したアルゴンイオンを磁場で導いて効率よく金属ターゲットに照射するマグネトロン型スパッタイオン源を用いている（図2）。このスパッタ装置は、一般的には成膜用途に用いられるものであり、叩きだされた金属はそのままでは原子状である。そこで、スパッタ室を数 Pa 程度の He ガスで満たし、しかもスパッタ室全体を液体窒素で冷却することにより、クラスターの成長を促すことができる。種々のクラスター生成法の中で、これが最も輝度の高いクラスター源として知られている。生成されたクラスターには、中性種、正イオン種、負イオン種が含まれるが、質量分析してサイズを選別する我々の実験ではイオン種を扱う。着目する荷電状態のイオン種だけを四重極偏向器（QD1）で下流の分析部に導き、四重極質量

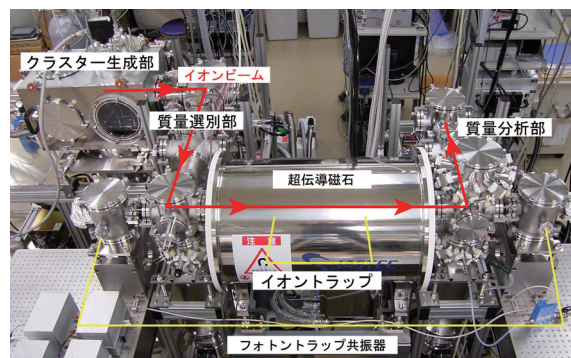


図1. 実験装置の外観写真.

フィルター (QM1) でサイズを選ぶ。このようにして、原子1個の精度でサイズが定まったクラスターを取り出す。

生成されたクラスターの質量スペクトルの一例を図3に示す。これは銀クラスター正イオン (Ag_N^+) の例であり、原子数147個以上のクラスターの生成が確認されている。因みに Ag_{147}^+ の直径は約1.7 nm であり、単独の原子からいわゆるナノ粒子まで、原子1個の精度で目的のクラスターを生成することができる点で、これからのナノ科学技術において重要な実験技術に位置づけられる。なお、この例では質量分布の極大が $N=30$ 付近だが、He ガスや Ar イオンの流量によってサイズ分布をある程度制御することができる。また、スパッタ室を冷却しない場合には、生成種の大半は単量体の原子もしくはイオンであり、クラスターはほとんど成長しない。

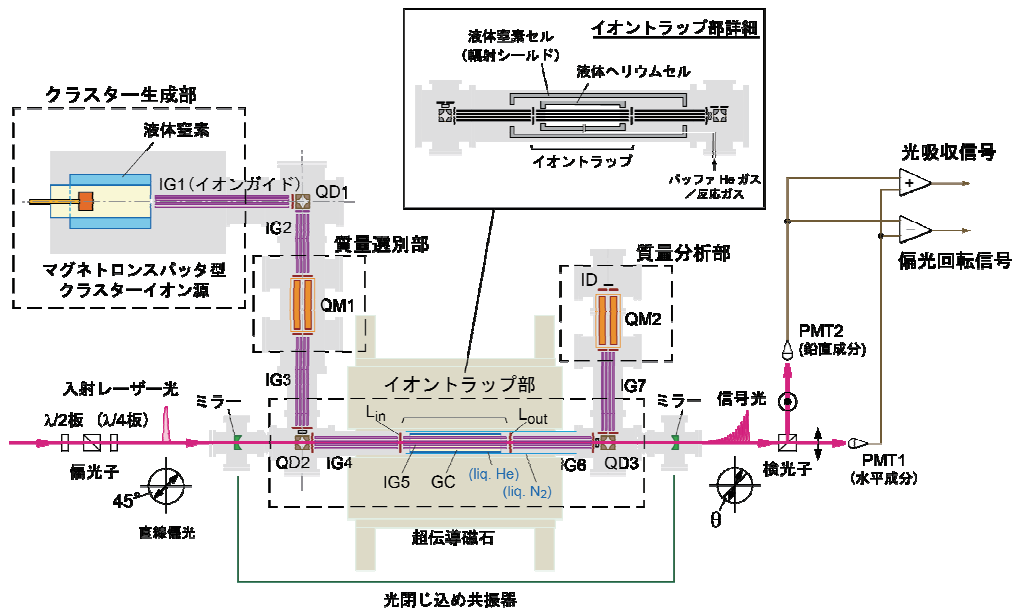


図2. サイズ選別金属クラスター分光・反応実験装置の概略図. IG:イオンガイド; QD:四重極偏向器; QM:四重極質量フィルター; GC:ガスセル; ID:イオン電流検出板.

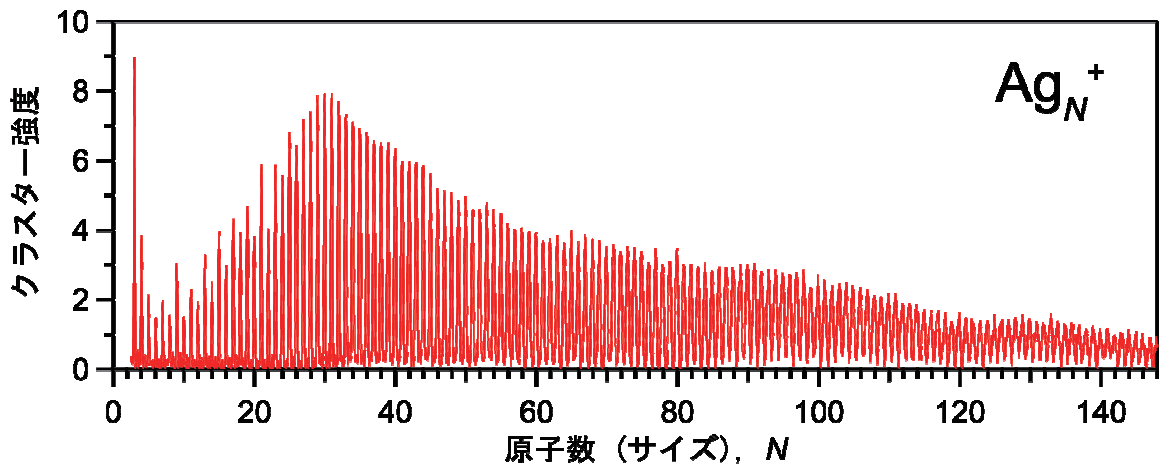


図3. 銀クラスター正イオンの質量スペクトル.

2.2 クラスターの捕捉と温度制御：イオントラップ

このようにしてサイズを選んだクラスターについて、分光実験や反応実験で特性分析を行うのがこの実験装置の主眼である。固体や液体の実験に比べて難しい点は、気相中のクラスターは非常に希薄であって、多くの場合に従来の測定手段では感度が不十分なことである。クラスターの濃度を高める手段として、イオントラップがある。我々のイオントラップは、図2のように線形で、長さ40 cm、直径1.1 cmの大きさである。通常のPaulトラップやPenningトラップでは捕捉領域が点状の狭い空間であるが、このような線形の構造でレーザー光との相互作用長を長くとり、信号強度を上げる効果がある。

ここで、図4を参照しながらイオントラップの動作原理を紹介する。上流から飛行してきたイオンビームは、入口電極を通過してイオントラップに入射するが、出口電極の電位を入射運動エネルギーよりも高く設定しておくこと、イオンは出口電極で跳ね返され、再び入口電極に接近する。この時、イオントラップ内のHeガスとの衝突でイオンは並進運動エネルギーを失うため、もはや入口電極を通過できず、再び跳ね返される。このようにして、イオンはHeガスとの衝突で並進運動エネルギーを失いながらイオントラップ内に蓄積される。この時、Heガスとの衝突が十分に起きた後は、イオンとHeガスとは熱平衡に達するため、Heガスが冷却されていれば、イオンも冷却されることになる。したがって、Heガスを導入するセルを液体窒素や液体ヘリウムで冷却すると、捕捉されたイオン種もその温度に到達する。このようなバッファガス冷却機構により、クラスターイオンを液体ヘリウム温度近くまでの低温に冷却することができる。例えば、室温では振動励起されている分子やクラスターを、振動基底状態にすることができる。また、準安定な種々の構造異性体を取り除いて最安定構造を優先的に生成できることから、分子種、クラスター種の研究に重要な実験手段となる。さらに、この装置は捕捉したイオン種に磁場を印加できるように設計されており、磁性研究も展開されている。

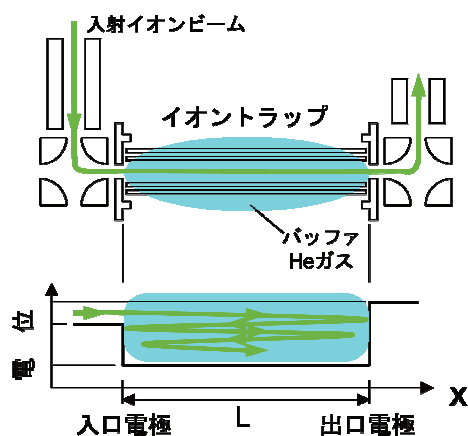


図4. イオントラップの動作原理.

3. いくつかの研究成果

希薄なイオン種を大量に蓄積し、さらに温度制御が可能な特長をもつ我々の実験装置ではじめて実現した研究の成果をいくつか紹介しよう。

3.1 捕捉したイオン種の光吸収分光、磁気光学分光 [2-5]

まず、通常は希薄なイオン種をイオントラップで捕捉・蓄積することで、光吸収スペクトルの測定が可能となった。光吸収スペクトルと言え、分光光度計に試料セルを置いてすぐにでも測れそうに思われるかもしれないが、希薄なイオン種ではそのようなわけにはいかない。吸収による透過光の減衰は極微小で、イオントラップに蓄積したとしても、その検出は極めて困難である。簡単な見積もりをしてみよう。トラップ内のイオン密度は、最終的にはイオン間のクーロン反発で制限され、およそ $10^7 \sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ である。トラップの長さが40 cmのこの装置では、イオン柱密度としては約 10^9 cm^{-2} となる。ここで、比較的強い電子遷移を持つ分子やクラスターを想定すると、その光吸収断面積は約 10^{-16} cm^2 であり、吸光度として 10^{-7} 、つまり0.1 ppm程度の微弱な吸収信号を捉えなければならないことに

きたと考えてよい。この時、10 K のスペクトルに電子励起状態の振動構造が現れることを期待したが明瞭な構造は見られず、解離寿命の影響で線幅自身が広がっているものと考えている。解離を起こさない吸収遷移を光閉じ込め分光法で探索したが、そのような遷移は現れず、吸収後にすべて解離に至っていると結論した。これらの実験結果と理論家の計算結果とから、 Ag_2^+ は基底状態 ${}^2\Sigma_g^+$ から ${}^2\Sigma_u^+$ 状態への励起に伴って、結合長が 2.69 Å から 3.25 Å 程度にまで伸長されるものと解釈した。但し、励起状態は束縛性よりもむしろ解離性の可能性もあり、理論家を交えた議論をさらに進めている。

一方、 Ag_9^+ についても光閉じ込め法で光吸収スペクトルの測定を行い、300 K から 10 K への温度変化で見られるスペクトル変化を観測した [7]。測定結果を図 7 に示す。光閉じ込め法では、共振器に用いるミラーの反射率に 99.95% 以上が必要であり、一組のミラーで測定可能な波長域が限定されるためスペクトルのすべてはカバーできていないが、低温になるにしたがって吸収の極小が高エネルギー側にシフトし、4.2 eV 付近に存在すると考えられる吸収ピークが鋭くなる傾向が見て取れる。今後、さらに実験を進めて吸収スペクトルの全貌を見てゆく計画である。

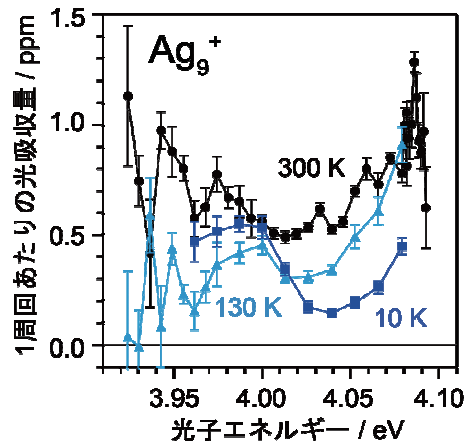


図 7. 光閉じ込め法で測定した Ag_9^+ の光吸収スペクトル。温度はバッファ He ガスセルの設定温度を示す。

3.3 クラスタイオンの X 線磁気円二色性分光 [8]

一昨年より、ドイツ・ベルリンの放射光施設 BESSY II と共同で、孤立金属クラスタの磁性を X 線磁気円二色性 (XMCD) で捉える実験を進めている。XMCD は固相や表面の磁性体研究の標準的な実験手段になっているが、希薄なクラスタ試料への適用は難しい課題だった。我々は、図 2 と同様のイオントラップを備えた実験装置をベルリンに建設し、日本から持ち込んだ我々の超伝導磁石を組み込んで実験を敢行した。まず、鉄クラスタイオン (Fe_N^+) を試料とし、捕捉した Fe_N^+ に Fe の L 吸収端を励起する 700 eV 近傍の円偏光軟 X 線を照射した。光子エネルギーを変えながら X 線吸収後の解離生成イオン Fe^+ の収量を測定し、X 線吸収量を計測した。5 T の磁場下でイオントラップを 8 K 程度に保って実験を行った結果、左右円偏光の吸収量の差である XMCD 信号を明瞭に捉えることができた。測定した $N=3-20$ の XMCD スペクトルについて総和則による解析を行い、各サイズの磁気モーメントの軌道成分とスピン成分とを分離して決定した。主な特徴として、いずれのサイズでもバルクの鉄に比べて原子あたりのスピンの増大していること、その一方で、軌道成分はスピン成分の 10% 程度以下であり、この小さなサイズ領域で既に軌道成分がほとんど消失していること、また、13 量体において中心原子のスピンが表面原子に対して反平行に結合していること、などが突き止められた。詳しくは、最新の論文 [8] をご参照頂きたい。この測定手段は Fe_N^+ に限らず種々の系に適用が可能であり、Mn や Cr など固体で反強磁性の物質が強磁性を示す可能性の検証や、非磁性金属中に磁性原子をドープした希薄合金系などへも実験を進めている。

3.4 クラスタイオンの反応追跡 [9]

ここまでレーザーや X 線による分光実験を述べてきたが、一方で、気相分子との反応についても、

イオントラップを利用して反応の時間推移を調べるなど、多彩な実験が可能である。例えば、Au や Ag のクラスターへの N₂ 分子の吸着は室温では起こらないが、液体窒素温度付近まで冷却すると吸着が起きるようになる。このように一般に不活性なクラスターと分子種との間の吸着現象を利用して、分子が最大何個吸着するかを測定して、クラスターの幾何学的な構造を議論することができる。一例として、Au_N⁺ (N=3-7) に特徴的な平面型構造を捉えることができた[9]。現在、反応時間を制御できるイオントラップの特長を生かして、反応速度の測定や、反応中間体の同定など、一連の反応を追跡する実験を展開している。新天地の九州大学では、まずこれら反応研究を推進し、触媒活性をはじめとする種々の反応過程のダイナミクスを明らかにしたいと研究に取り組んでいる。

4. おわりに

冷却環境で原子を凝集させるクラスター生成装置と、イオントラップを利用したクラスターの蓄積、さらに温度制御について紹介した。サイズ選別されたクラスターイオンという非常に希薄な試料に対して、如何にして分光や反応など実験のメスを入れるかをお伝えしようと試みたが、本稿の不足部分を補うために、さらに詳しくは他の解説記事[4,5]もご参照いただければ幸いである。

謝辞

筆者は2010年10月に九州大学に着任した。ここで紹介した研究は主に前任地である豊田工業大学クラスター研究室で、株式会社コンポン研究所の支援の下に行われた。実験にあたっては多くのメンバーの協力があつたが、中でも研究員の間嶋拓也氏（現 京都大学助教）、江頭和宏氏に感謝する。BESSY II での放射光実験は Tobias Lau 博士（Helmholtz-Zentrum Berlin）が中心になって進めており、同氏に謝意を表したい。九州大学では、昨年から着任した荒川雅助教、東京理科大学から加わってくれている修士課程の伊藤智憲君、それに3人の卒研究生が、移設した実験装置の立ち上げと反応実験の推進に注力しており、彼らの活躍にも感謝したい。

参考文献

- [1] A. Terasaki, J. Phys. Chem. A (Feature article) **111**, 7671 (2007), and references therein.
- [2] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, J. Chem. Phys. (Communication) **127**, 231101 (2007).
- [3] T. Majima, A. Terasaki, and T. Kondow, Phys. Rev. A **77**, 033417 (2008).
- [4] 寺崎 亨、間嶋拓也、江頭和宏、近藤 保：日本物理学会誌 **63**, 702 (2008).
- [5] 寺崎 亨、間嶋拓也、近藤 保：原子衝突研究協会誌 **5**, 3 (2008).
- [6] K. Egashira, C. Bartels, T. Kondow, and A. Terasaki, Eur. Phys. J. D **63**, 183 (2011).
- [7] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, Eur. Phys. J. D **52**, 43 (2009).
- [8] M. Niemeyer, K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, A. Langenberg, M. Vogel, M. Kossick, C. Ebrecht, K. Egashira, A. Terasaki, T. Möller, B. von Issendorff, and J. T. Lau, Phys. Rev. Lett. **108**, 057201 (2012).
- [9] G. Naresh Patwari, T. Ito, K. Egashira, and A. Terasaki, Chemistry - An Asian Journal **6**, 1834 (2011).

EuRh₂Si₂における圧力誘起価数転移

光田暁弘、浜野卓、荒岡信隆、矢山英樹、和田裕文
九州大学大学院 理学研究院 物理学部門

1. はじめに

最近、希土類金属において価数(価電子数)の揺らぎに起因する新しい量子臨界現象が注目されている[1]。例えば、CeCu₂Si₂は常圧下で $T_c=0.6\text{K}$ の超伝導を示す[2]が、圧力を加えると 2GPa 以上で不連続的に T_c が 2.0K に上昇する[3]。常圧で出現する超伝導は、RKKY(Ruderman - Kittel - Kasuya - Yosida)相互作用(磁気秩序を形成する効果)と近藤効果(磁気秩序を消失する効果)の競合が最も顕著になる、いわゆる従来型の量子臨界点付近で発現する重い電子系超伝導であり、反強磁性的なスピン揺らぎに起因している。一方、2GPa 以上で出現する超伝導は、圧力による価数転移後に出現し、価数揺らぎが起因していることがわかってきた[4]。ここで価数転移とは価数が増える現象であるが、価数は希土類金属の 4f 電子数と対応しているため、価数転移に伴って、希土類金属の磁性や体積なども変化することになる。我々の研究グループではこれまで Eu や Yb 系物質の価数転移について研究してきた[5,6]が、上記の研究背景を踏まえて価数転移を示す物質を探索したところ、最近 Eu 系化合物において比較的低い圧力で誘起される価数転移を新たに発見した[7]。本稿ではこの研究について紹介させて頂く。

2. EuT₂Si₂の物性と価数

希土類金属を含む化合物で多種多様な物性を示す物質群として RT₂X₂(R: 希土類金属, T: 遷移金属, X: Si, Ge, Sn, P, As など)がある(上述の CeCu₂Si₂ もこれに含まれる)。この物質の多くは正方晶 ThCr₂Si₂ 型構造を持つが、その特徴として、R, T, X の組み合わせによって非常に多くの化合物が存在すること、図 1 に示すように R, T, X がそれぞれ 2 次元面を形成してこれらが規則的に積層した構造をとることが挙げられる。図 2 には R を Eu, X を Si に固定して T に様々な遷移金属元素を入れた際に Eu の価数がどのようになるかを示している[8]。Eu は 2 価と 3 価の 2 つの価数状態をとることができる。2 価の場合、4f⁷ となり全角運動量 $J=7/2$ で $7\mu_B$ の磁気モーメントを持つのにに対し、3 価の場合、4f⁶ となり全角運動量 $J=0$ で磁気モーメントを持たない。体積については、原子核の電荷は両価数で共通であるため 4f 電子数の多い 2 価の方が 3 価よりも体積が大きい。T=Rh, Ag, Au, Pt(ただし T=Pt の構造は CaBe₂Ge₂ 型)の場合、Eu は 2 価となり、T=Fe, Co, Ni, Ru では 3 価となる。そして、T=Cu, Pd, Ir では価数が不安定になり、温度によって価数が増える価

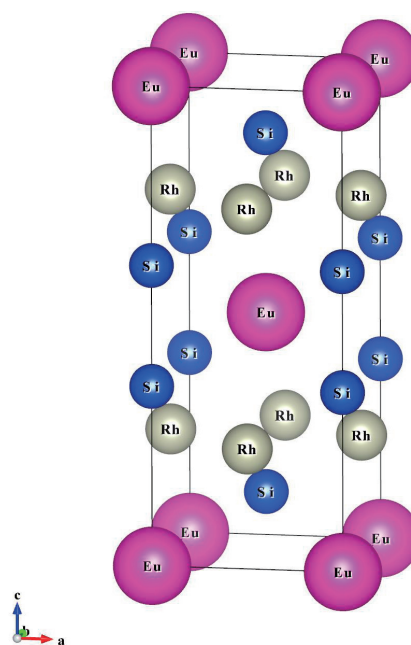


図 1: ThCr₂Si₂ 型結晶構造。この図は EuRh₂Si₂ を表している。

数転移を示す。Tを周期律表に従って並べると T=Cu, Pd, Ir を境にして左上で3価、右下で2価となることがわかる。1つ例外なのが T=Rh であり、T=Cu, Pd, Ir よりも左上にあるにもかかわらず2価である。実際に、EuRh₂Si₂ についての過去の研究報告[9,10]によると、磁化率は高温でキュリーワイス則に従い、2価のEuに相当する有効ボーア磁子数を示す。磁化率は $T_N=23\text{K}$ で鋭いピークを持ち、反強磁性秩序を示す。しかし価数は他の2価物質よりも3価寄りになされていることを示すデータもあった[9]。そこでこの物質に圧力を加え、体積の小さい3価が安定化するような状況を作り出した際に価数がどのように振る舞うのかを調べることにした。

3. 実験方法

Ar雰囲気下のアーク溶解によってEuRh₂Si₂の多結晶試料を作製した。Rhの融点は1964°Cと高温である一方、Euの沸点は1529°Cであるため、単体同士を同時に溶かすと、Rhが溶解する一方でEuが大量に蒸発することが予想された。そこで最初にRhSi(融点1452°C)を溶解して作製し、このRhSiとEuを2:1のモル比で溶解することで試料を作製した。粉末X線回折により、できた試料が正方晶ThCr₂Si₂型構造であること、不純物が含まれないことを確認した。また回折パターンから格子定数を見積もると $a=4.087\text{\AA}$, $c=10.23\text{\AA}$ となり、文献値[9,10]とほぼ一致した。この試料に対して高圧下で磁化、熱膨張、電気抵抗の測定を行った。磁化測定には低温センター箱崎地区センターに設置してあるQuantum Design社製SQUID磁束計(MPMS)を用いた。圧力はCuTi製のピストンシリンダー型圧力セルを用いて1.2GPaまで発生させた。この圧力セルの素材であるCuTi合金はCuの反磁性とTiの常磁性が磁性を打ち消し合うことにより、圧力セル自体の磁化を非常に小さく抑え込んでいる[11]。圧力媒体には出光興産のDaphne7373を用い、スズの超伝導転移温度 T_c の圧力依存性より低温での圧力を校正した。熱膨張と電気抵抗は1つの試料で同時に測定した。正方形の薄板状試料($\sim 2 \times 2 \times 1\text{mm}^3$)の表側には電気抵抗測定用に4本のPt線を導電性接着剤で接着し、裏側には熱膨張測定用にストレインゲージを貼り付けた。これをNiCrAl+CuBe製のピストンシリンダー型圧力セルに入れ、2GPaまで圧力を発生させた。圧力媒体としてフッロナー混合液(FC70 : FC77 = 1:1)を用い、圧力校正はこちらもスズの T_c で行った。熱膨張測定はアクティブダミー法で、電気抵抗測定は交流四端子法でそれぞれ行った。

4. 実験結果および考察

まず、高圧下における磁化率の温度依存性を図3に示す。この測定は基本的に温度を上昇させながら行っている。常圧で磁化率は低温に向かってキュリーワイス的に上昇する。これは、Euは磁気モーメントを持っており、2価状態にあることを示している。 $T_N=23\text{K}$ で鋭いピークを示すことからEu²⁺の磁気モーメントは反強磁性秩序を示している。19K以下で磁化率は再び急激に上昇しており強磁性的に振る舞うが、具体的な磁気構造については今のところわかっていない。これらの振舞はこれまでの報告[9,10]とほぼ一致している。圧力を加えていくと、 T_N は僅かに高温へシフト

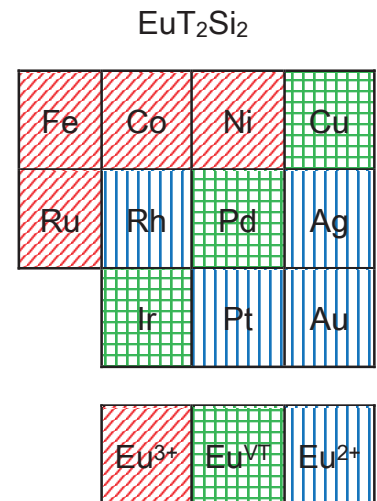


図 2: EuT₂Si₂におけるEuの価数状態。Eu³⁺は3価安定、Eu^{VI}は価数転移、Eu²⁺は2価安定を示す。

していき、 T_N 以下の磁化率が急激に抑えられていく。0.64GPaでは19K以下の強磁性的な跳ね上がりが消失する。1.00GPaではピークの形状がかなりブロードになり、その温度は大きく高温側へシフトする。この圧力下の測定については温度を下降させながら行ったところ、より低い温度でブロードなピークが出現し、約10Kの温度ヒステリシスが観測された。従ってこのブロードなピークは一次相転移によるものと考えられる。このピークよりも低温領域では磁化率は更に減少している。常圧と比べて約1/10の大きさである。1.18GPaではピークは更に高温側へシフトし、ピークも更にブロードになる。ピークの形状、ピーク温度の圧力依存性、温度ヒステリシスの出現などを考慮すると、1.00GPa以上では反強磁性秩序は消失して新しい転移が出現していることが示唆される。特に最低温の磁化率が急激に減少していることから、価数が非磁性的な3価方向へシフトしていると考えられ、新しい転移は価数転移である可能性が高い。

このことを確かめるために高圧下において熱膨張と電気抵抗を測定した。これらの測定は1つの試料について同じ圧力下で同時に行った。図4に高圧下における線膨張 $\Delta L/L$ の温度依存性を示す。 $\Delta L/L$ は1より十分小さいので、体積膨張 $\Delta V/V$ との関係は $\Delta V/V=3\Delta L/L$ で表せる。常圧と0.51GPaの線膨張曲線はほぼ同様の振舞を示す。30K以上では熱膨張係数が $2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 程度となり、通常の金属の値に一致する。 $T_N=23\text{K}$ 以下で非常に僅かではあるが反強磁性秩序に伴う体積収縮が観測される。この結果は、上で示した T_N が圧力に対して高温へシフトする結果とコンシステントである。これらの振舞は EuNi_2Ge_2 といった他の Eu^{2+} の反強磁性体の振舞とよく似ている[12]。更に圧力を加えると1.04GPaにおいて低温で顕著な体積収縮が観測される。1.17GPaではその絶対量が更に大きくなる。体積膨張に直すと1.04GPaのとき $\Delta V/V \sim 0.45\%$ 、1.17GPaのとき $\Delta V/V \sim 0.80\%$ である。磁化率測定から1GPa以上の新しい転移は価数転移であると指摘したが、低温

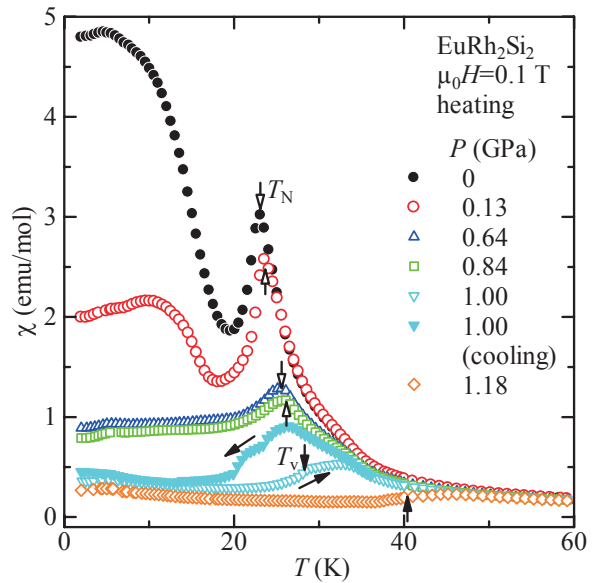


図 3: EuRh_2Si_2 の圧力下における磁化測定。基本的には昇温過程のデータであるが、1.00GPa のみ降温過程のデータも載せている。白い矢印はネール点、黒い矢印は価数転移温度を示す。

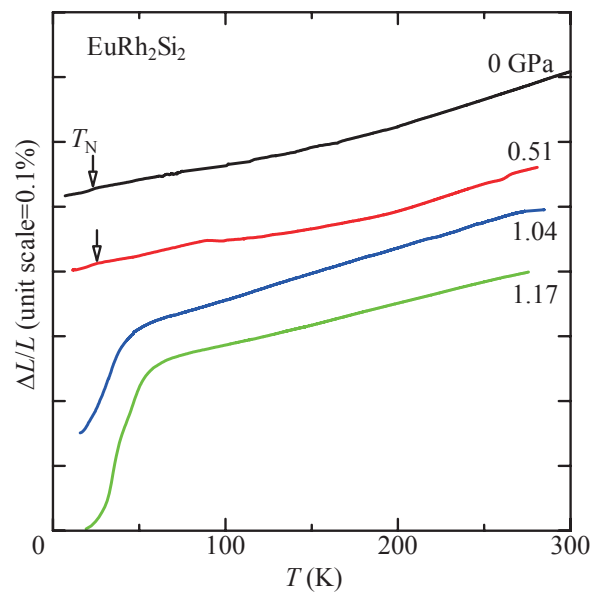


図 4: EuRh_2Si_2 の高圧下における熱膨張。線膨張 $\Delta L/L$ として示している。

に向かって体積が小さな3価へ転移すると考えれば矛盾なく解釈できる。そこで、図3の磁化率の温度依存性から価数転移温度 T_V を $d\chi/dT$ が最大となる温度で決めることにする。これは価数が最も鋭く変化している温度で定義することになる。図3の黒矢印で示すが、この T_V と顕著な体積収縮を示す温度域はほぼ一致している。価数転移に伴う体積変化の大きさは、常圧下で価数転移を示す $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})_2$ ($T_V \sim 115\text{K}$)の変化量($\Delta V/V \sim 2\%$)[12]に比べると小さい。これは価数の変化量が小さいことを示唆している。Felnerは RRh_2Si_2 (R: 希土類金属)の格子定数を調べている[9]。希土類金属は基本的に3価であり、4f電子数に対してランタノイド収縮でイオン半径が単調に減少し、 RRh_2Si_2 の格子体積も減少する。この振舞から仮想的な $\text{Eu}^{3+}\text{Rh}_2\text{Si}_2$ の格子体積を見積もったところ 163.8\AA^3 であった。実際の常圧の EuRh_2Si_2 において、Euは2価で格子体積は 170.9\AA^3 であるので価数が3価から2価へ変化するのに格子体積が $\Delta V/V \sim 4.1\%$ 変化することになる。価数の変化量と格子体積の変化量が比例関係にあると仮定すると、今回の熱膨張測定から見積もられる価数の変化量 Δv は1.17GPaにおいて $\Delta v \sim 0.19$ である。

続いて圧力下における電気抵抗の温度依存性を図5に示す。また、低温部分の拡大図を図6に示す。常圧および0.51GPaでは30K以上で直線的な振舞を示すが、 $T_N = 23\text{K}$ で鋭く折れ曲がり、20K以下では急速に電気抵抗が減少する。このような振舞は反強磁性磁気秩序によって伝導電子のスピンスカatteringが抑えられて電気抵抗が減少したと考えられ、他のEu2価の反強磁性体でも見られる[12]。1.04GPaでは先ほどの鋭い折れ曲がりからブロードな折れ曲がりへ変化する。この折れ曲がりには圧力と共に大きく高温側へシフトする。また、折れ曲がりよりも低温における温度依存性は下に凸の振舞に移行する。電気抵抗においても1.04GPaの圧力を境に振舞が大きく変化していることがわかる。これも価数転移によるものと言える。これまでに報告されている価数転移を示すEu系物質においては電気抵抗が転移温度 T_V でピークをもつ[12]ことから少し状況が異なっていると考えられる。価数転移を示す物質における電気抵抗のピークの原因は次

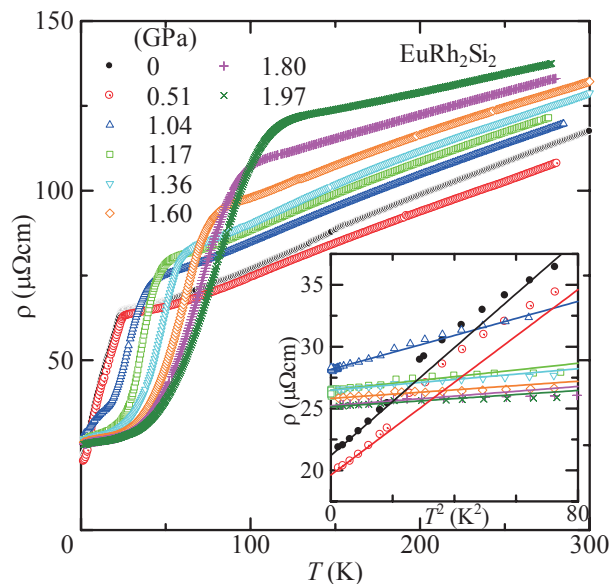


図 5: EuRh_2Si_2 の圧力下における電気抵抗率。挿入図は T^2 に対する電気抵抗率を示す。

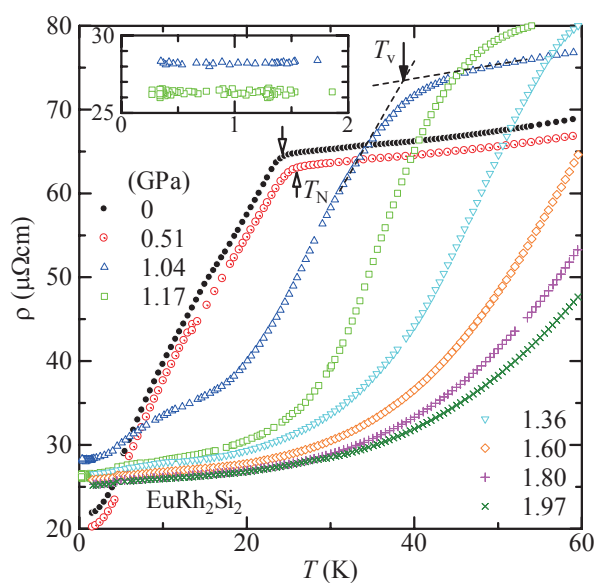


図 6: EuRh_2Si_2 の圧力下における電気抵抗率の低温部分の拡大図。挿入図は 0.25~2K の領域を拡大したもの。

のように考えられてきた[12]。価数が増える際、価数は時間的・空間的に揺らぎながらその平均価数が連続的に変化する。揺らぎの速さが伝導電子の緩和時間よりも遅い場合、伝導電子には価数の揺らぎが止まっているように見え、2価あるいは3価のEuがランダムに配置した結晶中を伝導電子が動き回ることになる。このランダムネスが電気抵抗上昇の原因となり、2価と3価の割合が1:1となる価数($\nu=2.5$)付近で最も抵抗が高くなる。価数転移に伴って電気抵抗のピークが観測されていた物質では価数の変化量 $\Delta\nu\sim 0.5$ と大きく、価数転移に伴って価数が $\nu=2.5$ を横切る際に電気抵抗のピークが出現する。一方、 EuRh_2Si_2 では価数の変化量が $\Delta\nu\sim 0.19$ と小さく、 $\nu=2.5$ まで到達することがないため、抵抗のピークが観測されなかったと考えられる。そこで価数転移温度 T_v を見積もるために、図6に示すように折れ曲がり前後の電気抵抗率のデータ点をそれぞれ外挿して交差した点で求めた。2GPaまでの T_v の圧力依存性は $dT_v/dP=74\text{K/GPa}$ と非常に大きいことが明らかになった。

図5の挿入図に低温の電気抵抗を T^2 に対してプロットした結果を示す。全ての圧力でほぼ直線に乗っていることからフェルミ液体的な振舞であると解釈される。傾きから T^2 の係数 A を求めると $A=0.016\sim 0.2\mu\Omega\text{cm/K}^2$ であり、伝導電子の有効質量の増強はあまり大きくない。価数転移は反強磁性消失直後においては一次転移であるため、基底状態を圧力で変化させた時の量子相転移も一次で、磁気的な揺らぎの強い領域を不連続的に飛び越してしまった可能性が考えられる。反強磁性秩序が消失して価数転移が出現した直後の圧力(1.04, 1.17GPa)下で、0.25Kまで温度を下げて電気抵抗を測定した結果を図6の挿入図に示すが、いずれも超伝導は観測されなかった。本研究において価数揺らぎに起因すると思われる現象は観測されなかった。

以上の結果を温度-圧力相図として図7にまとめる。磁化率、熱膨張、電気抵抗から見積もったネール点 T_N 、価数転移温度 T_v はほぼ一致している。この相図には3つの特徴がある。(i)反強磁性転移点 T_N は圧力に対して余り温度依存せず、僅かに増加する。(ii)反強磁性秩序は1GPa付近で突然消失し、同時に非磁性的な基底状態(おそらく中間価数状態)が出現する。(iii)反強磁性の消失後、価数転移が出現する。この転移温度 T_v は圧力に対して顕著に増加する。これは T_N の振舞と対照的である。これらの特徴を持つ温度-圧力相図は他の価数転移を示す物質でも見られ[6,13]、価数転移共通の特徴かもしれない。また、ごく最近、Seiroは $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ において、Ir濃度 x を増やしていくと反強磁性秩序が消失して価数転移が出現することを報告している[14]。RhをIrで置換すると電子濃度を保ちながら格子体積を縮める効果があり、化学的圧力を加えたことに対応する。おそらく我々が観測した価数転移と類似の転移を観測していると考えられ、両者を比較しながら研究を行うことは価数転移を調べる上で有意義であると考えられる。また、本稿で紹介した圧力誘起価数転

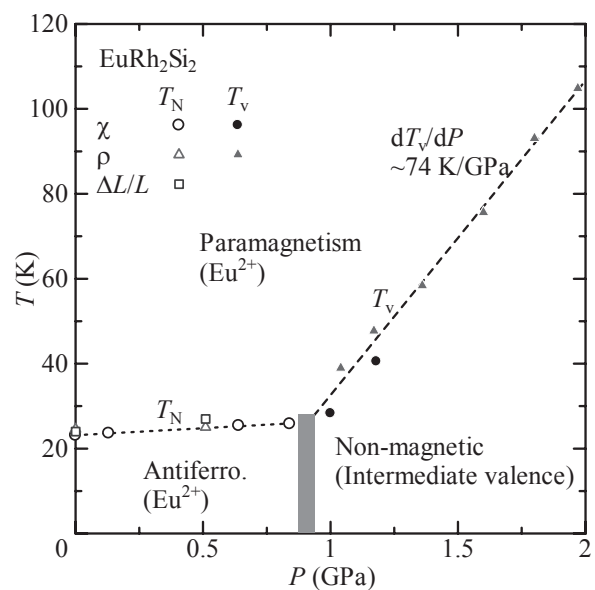


図7: 本研究から決められた EuRh_2Si_2 の温度-圧力相図

移は1GPa程度の圧力で出現するため、扱いが簡単で様々な物性測定が可能なピストンシリンダー型圧力セルで十分に研究可能であり、今後の価数転移研究の進展が見込める系であると期待できる。

5. まとめ

EuRh₂Si₂の常圧における特異な性質に注目して圧力下の測定を行ったところ、圧力誘起価数転移を見いだした。温度-圧力相図は他の価数転移を示す物質と似ているが、価数転移に伴う価数の変化量は他のEu系価数転移物質に比べて小さめである。価数転移を引き起こす圧力は1GPa程度であるため、今後、様々な物性測定からこの価数転移の研究が進むことが期待される。

謝辞

本研究を行う上で、低温センター箱崎地区センターの上田雄也さん、吉松洋さんには寒剤供給で大変お世話になった。ここに感謝する次第です。また本研究の一部は科研費補助金の新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」(23102720)および基盤研究C(C:23540415)の助成を受けている。

参考文献

- [1] S. Watanabe, K. Miyake, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 094217.
- [2] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1892.
- [3] D. Jaccard, J. M. Mignot, B. Bellarbi, A. Benoit, H. F. Braun, J. Sierro, *J. Magn. Magn. Matter* 47&48 (1985) 23.
- [4] K. Fujiwara, Y. Okazaki, Y. Hata, K. Miyoshi, J. Takeuchi, T. C. Kobayashi, C. Geibel, F. Steglich, *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) 608.
- [5] A. Mitsuda, H. Wada, M. Shiga, H. A. Katori, and T. Goto, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 12474.
- [6] A. Mitsuda, T. Goto, K. Yoshimura, W. Zhang, N. Sato, K. Kosuge, H. Wada, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 137204.
- [7] A. Mitsuda, S. Hamano, N. Araoka, H. Yayama, H. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 (2012) 023709.
- [8] B. Chevalier, J. M. D. Coey, B. Lloret, J. Etourneau, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 19 (1986) 4521.
- [9] I. Felner, I. Nowik, *J. Phys. Chem. Solids*, 45 (1984) 419.
- [10] Z. Hossain, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 396.
- [11] K. Koyama, S. Hane, K. Kamishima, T. Goto, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 3009.
- [12] H. Wada, T. Sakata, A. Nakamura, A. Mitsuda, M. Shiga, Y. Ikeda, Y. Bando, *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999) 950.
- [13] H. Wada, M. F. Hundley, R. Movshovich, J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1141.
- [14] S. Seiro and C. Geibel, *J. Phys. Condens. Matter* 23 (2011) 375601.

核断熱消磁冷却*

矢山英樹

九州大学 理学研究院 物理学部門

核断熱消磁法の基本は、常磁性塩の断熱消磁法と同じ物理的原理である。しかし、次のような違いがある。電子スピン系の代わりに、核スピン系が冷却に用いられる。最低温度は、核スピンの自発的秩序で決まり、電子スピンの断熱消磁よりも低い。なぜなら核の磁子は電子の磁子の $1/2000$ 程度に小さいからである。もし核スピンのダイポール-ダイポール相互作用だけを考慮すれば、磁氣的秩序温度は 10^{-7} K オーダーである[1]。

核断熱消磁を行なうには、電子スピンの断熱消磁よりもさらに複雑な実験技術が必要である。それには、より低い出発温度と高い出発磁場が要求される。なぜなら、電子スピンの断熱消磁と同じエントロピー減少に到達するためには、磁場と温度の比 B_i/T_i を 2000 倍大きくしなければならないからである。

核断熱消磁法は、1934年に C.J. Gorter[2]と N. Kurti and F.E. Simon[3]によって提案され、1956年に N. Kurti, F.N. Robinson, F.E. Simonら[4]によって実現された。この方法は、今日では非常にポピュラーでパワフルな希釈冷凍機と組合せて実験試料を 10^{-4} K オーダーの温度に冷却するのに用いられる。

1 熱力学的関係

常磁性塩の断熱消磁法の章に示された電子スピン系に対する表式は、Bohr 磁子を核磁子 $\beta_n = 5.05 \times 10^{-27}$ Am² に変え、核のランデ因子と核のキュリー定数を用いれば、核スピン系に対しても用いることができる。核スピン系が外部磁場中に置かれた場合、常磁性塩の断熱消磁法から類推してエントロピーを求めることが可能である。1モルの物質に対してそれは、

$$\frac{S}{R} = \ln(2I + 1) = \frac{1}{2\mu_0} K \frac{B^2 + B_{int}^2}{T^2}.$$

ここで、 K はモルキュリー定数である。

$$K = \frac{R}{3} I(I + 1) \frac{g_n^2 \beta_n^2 \mu_0}{k^2}.$$

磁場中での核スピン系の比熱は次式で与えられる。

$$C_B = \frac{K(B^2 + B_{int}^2)}{\mu_0 T^2}.$$

* 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。

磁化は温度一定あるいは磁場一定で行なわれる。温度一定，すなわち $T = T_i$ の等温条件で，ゆっくり磁場を B_i まで増加させるときの磁化熱は次の式で表わされる。

$$\Delta Q_T = T_i \Delta S = -\frac{K(B_i^2 + B_{int}^2)}{2\mu_0 T_i},$$

ここで， ΔQ_T は磁化熱である。一方，磁化一定すなわち $B = B_i$ で，ある温度 T_0 から T_i まで冷却するときの排熱量は ($T_0 = \infty$ の場合) 次のように計算できる。

$$\Delta Q_B = \int_{T_0}^{T_i} C_n dT = -\frac{K(B_i^2 + B_{int}^2)}{\mu_0 T_i}.$$

明らかに $\Delta Q_T < \Delta Q_B$ であるが，磁化過程は比較的高い温度 (100 mK 以上) で磁場を B_i まで増加させ，その後マグネットを永久電流モードにする方がよい。こうすると，液体ヘリウムの消費量を抑えることができ，経済的である。断熱消磁によって到達できる最低温度は次式で与えられる。

$$T_f^2 = \frac{B_f^2 + B_{int}^2}{B_i^2 + B_{int}^2} T_i^2. \quad (1)$$

ここで， B_f は断熱消磁後の外部磁場である。電子スピンの断熱消磁の場合と同様に，この式は消磁が断熱的に行なわれ，過程が可逆的である場合に成り立つ。

2 伝導電子系と試料の冷却

核断熱消磁では，核スピン系と試料との間の熱交換および熱平衡の問題が生じる。いま，銅の核が冷媒で ^3He が試料だとしよう。この場合，3つの熱浴が存在する (図1参照)。

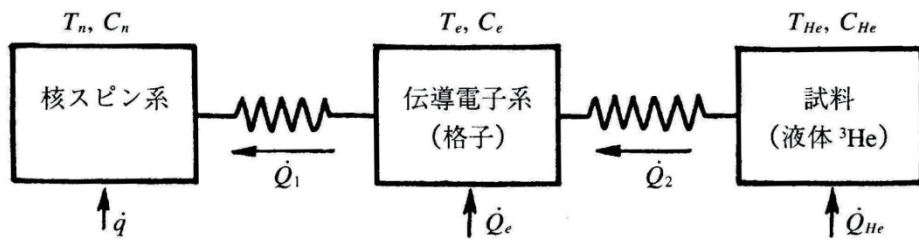


図 1 核断熱消磁における熱浴と熱抵抗 [11]

すなわち，銅の核スピンと，銅の伝導電子系，そして ^3He 系であり，それぞれの温度を T_n, T_e, T_{He} ，熱容量を C_n, C_e, C_{He} とする。銅結晶格子のフォノンの熱容量は T^3 に比例するから，核断熱消磁の温度範囲では伝導電子による比熱に比べてそれは無視できる。したがって，格子の温度は T_e である。核スピン系と伝導電子系との間の熱抵抗はスピン-格子緩和時間 τ_1 で決まる。 τ_1 は T_e に逆比例するから，

$$\tau_1 T_e = \kappa \quad (2)$$

である。ここで， κ はコリンハ (Korringa) 定数であり，温度に依存しない。コリンハの

関係式[5]は

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T_n} \right) = \frac{1}{\tau_1} \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_e} \right)$$

である。または、式(2)を考慮して

$$\frac{dT_n}{dt} = \frac{T_n}{\kappa} (T_e - T_n)$$

となる。

核スピン系と伝導電子系間の熱流方程式は次のように書ける。

$$\dot{Q}_1 = \frac{C_n T_n}{\kappa} (T_e - T_n). \quad (3)$$

この式(3)に、磁場中での核スピン系の熱容量を代入すると、次の式が得られる。

$$\dot{Q}_1 = \frac{K(B^2 + B_{int}^2)}{\kappa \mu_0 T_n^2} (T_e - T_n). \quad (4)$$

この式は電子系から核スピン系への熱の移動速度を表わす。すなわち、式(4)は核スピン系の冷却パワーをあらわす。

冷媒の格子（温度は T_e に等しい）と液体ヘリウムとの間の温度差はカピッツァ抵抗 R_K で決定され、そのときの熱流速度は

$$\dot{Q}_2 = \frac{A(T_{He} - T_e)}{R_K}$$

である。ここで A は熱接触面積を表わす。消磁速度 dB/dT で断熱消磁しているときの核スピン系による熱吸収速度は、核スピン系の温度を T_n として次式で計算できる。

$$\dot{q} = -C_n T_n \frac{B}{B^2 - B_{int}^2} \cdot \frac{dB}{dT} .$$

図1に示すように、電子系への熱流入 \dot{Q}_e とヘリウム系への熱流入 \dot{Q}_{He} を考慮に入れると、熱平衡状態に近づく過程のダイナミクスは、次の連立方程式で表わされる。

$$C_n \frac{dT_n}{dt} = \dot{Q}_1 - \dot{q} , \quad (5)$$

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = \dot{Q}_e - \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 , \quad (6)$$

$$C_{He} \frac{dT_{He}}{dt} = \dot{Q}_n - \dot{Q}_{He} . \quad (7)$$

ある時刻 t_0 での温度 T_n, T_e, T_{He} が分かっているならば、それらの時間変化は式(5)~(7)を数値的に解くことで求められる[6, 7, 8].

ある磁場 B_f まで断熱消磁した後で平衡状態に達した電子系の最終温度は、熱流入 \dot{Q}_e があるとき（ヘリウム試料がないとする）、式(4)で決定され次のようになる。

$$(T_e)_f = (T_n)_f \left(1 + \frac{\mu_0 \kappa \dot{Q}_e}{K(B^2 + B_{int}^2)} \right) . \quad (8)$$

式(8)によれば、温度 $(T_e)_f$ は B_f に対して単調な依存性を示すのではなく、 B_f の最適値は $d(T_e)_f/dB_f=0$ から求まる。それは熱流入に依存して次の式で表わされる。

$$(B_f)_{opt} = \left(\frac{\mu_0 \kappa \dot{Q}_e}{k} - B_{int}^2 \right)^{1/2}. \quad (9)$$

そのとき電子系の最低温度 (B_{int} は無視できる) は次のようになる。

$$(T_e)_{min} = 2 \frac{T_n}{B_i} B_f = 2(T_n)_f.$$

熱流入 \dot{Q} によって核スピン温度が最終温度 $(T_e)_f$ からある温度 T_n まで上昇するのに要する時間は、次の式で表わされる。

$$\Delta t = \frac{K(B_f^2 + B_{int}^2)}{\dot{Q}\mu_0} \left(\frac{1}{(T_n)_f} - \frac{1}{T_n} \right). \quad (10)$$

式(10)から分かるように、最低温度を低くし実験のための時間を長くするには、 $B_f \neq 0$ にするべきである。

3 核磁気物質の性質

核断熱消磁に用いられる物質には次のようなことが要求される。

1. 金属のスピン-格子緩和時間は絶縁体のそれよりも低温でずっと小さいので、材料は金属であること。それにより格子が速く冷え磁化熱が速やかに取り除かれる。
2. 式(3)から分かるように、材料のコリンハ定数 κ は小さくなければならない。なぜなら、 κ が小さければ核システムの冷却パワーが大きくなり、 B_f が小さくなるからである(式(8)参照)。
3. 式(3), (8), (9)から分かるように、キュリー定数は大きくななければならない。これは冷却パワーを増加しウォーミングアップ時間を長くするのに必要である。
4. 温度勾配を少なくするために、熱伝導度は大きくななければならない。
5. 材料の金属は超伝導状態になってはならない。なぜならスピン-格子緩和時間が大きくなり熱伝導が悪くなるからである。
6. 冶金的性質が優れており、また機械的加工が容易であること。

核断熱消磁に用いることができる候補として、幾つかの金属の物理的性質を表1に示す。また、これらの物質の冷媒としての可能性を表2に示す。ここでは、 $T_e/T_n=1.1$ のときの核スピンの冷却パワー \dot{Q} 、最終温度 T_f 、 T_f を10%増加させるのに要する熱量 \tilde{q} 、が計算されている。最終磁場 B_f はニオブとインジウムを除いて0.15 Tに設定されている。

表 1 核断熱消磁材料の性質 [1, 11]

材料	単位体積あたりのキュリー定数 (μK)	コリンハ定数 (Ks)	核スピン相互作用の有効磁場 (T)	臨界磁場 (T)
アルミニウム	0.87	1.8	—	0.0105
バナジウム	1.91	0.8	—	0.142
ガリウム	0.59	1.01	0.14	0.0051
インジウム	1.11	0.086	0.31	0.0293
銅	0.57	1.1	0.0031	—
ニオブ	1.99	0.19	—	0.198
錫	0.015	0.030	—	0.0309
プラチナ	0.019	0.030	—	—
タリウム	0.21	0.006	—	0.0171

表 2 核断熱消磁材料の比較(体積 100 cm^3 あたりの計算値, $B_i = 6 \text{ T}$, $T_i = 10 \text{ mK}$) [1]

材料	B_f (T)	\dot{Q} (nW)	T_f (mK)	\dot{q} (μJ)
アルミニウム	0.15	86	0.25	560
バナジウム	0.15	420	0.25	1,250
インジウム	0.03	6,400	~0.5	1,200
銅	0.15	92	0.25	370
ニオブ	0.25	5,200	0.42	2,150
タリウム	0.15	6,300	0.25	140

表 1 と表 2 に与えられたデータを見ると, すべての要求を同時に満足する金属はないことが分かる. バナジウム, タリウム, ニオブ, インジウム, によってよい結果が得られるかもしれないが, それぞれ欠点をもっている. 純金属の核断熱消磁実験は, これまでに銅およびインジウム[9], あるいはガリウム[10]で行なわれている. しかし現在最も一般的な材料は銅である. それは電子による熱伝導度が高く, 機械加工しやすく, 入手が簡単だからである. これに関連して冷媒として用いるときに役に立つデータを挙げておく. 自然界には安定な同位体 ^{63}Cu と ^{65}Cu がそれぞれ比率 69% と 31% で存在する. 両方とも核スピン $I = 3/2$ をもち, 同位体の比率を考慮に入れた平均の g 因子は $g_n = 1.5$ である. ダイポール相互作用による有効内部磁場は, $B_{int} = 0.3 \text{ mT}$, $K = 4.0 \times 10^{-12} \text{ Km}^3/\text{mol}$ である.

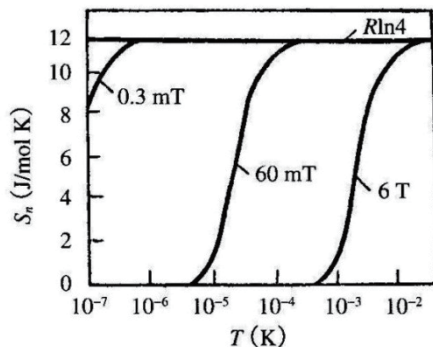


図 2 磁場中での銅の核スピメントロピー [11]

核断熱消磁に用いられる通常の温度と磁場の範囲での、銅のエントロピーダイアグラムを図2に示す。核スピンの場合、エントロピーの T と B 依存性は次の式で表わされる。

$$\frac{S_n}{R} = \ln 4 - \frac{3.2 \times 10^{-14}}{T^2} - 3.4 \times 10^{-7} \left(\frac{B}{T} \right)^2. \quad (11)$$

高温では電子系からのエントロピーへの寄与がある。このエントロピーは $S_e/R = 8.4 \times 10^{-5} T$ [11]であり、 $T < 1 \text{ K}$ では格子の寄与は無視できる。式(11)および図2から分かるように、通常の実験条件では銅のエントロピー減少量は小さい。例えば、 $T_i = 10 \text{ mK}$, $B_i = 6 \text{ T}$ では、エントロピーの減少量は初期値から約5%にすぎない。

次号に続く

参考文献

1. O.V. Lounasmaa: Experimental Principles and Methods Below 1K (Academic Press, London and New York, 1974).
2. Gorter C.J., Remark in "Magnetische Methode zur Erzeugung tiefster Temperaturen", Phys. Z., 1934, **35**, No. 23, P. 928.
3. Kurti N., Simon F.E., Experiments at very low temperatures obtained by magnetic method.
I. Production of the low temperatures, Proc. Roy. Soc. A., 1935, **149**, No. 866, P. 152-163.
4. Kurti N., Robinson F.N., Simon F., *et al.*, Nuclear cooling, Nature 1956, 178, No. 4531, P. 450-453.
5. Korringa J., Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals, Physica, 1950, **16**, No. 7-8, P. 601-609.
6. Dow R.C.M., Guenault A.M., Pickett G.R., Copper powder nuclear demagnetization – a feasibility study, J. Low Temp. Phys., 1982, **47**, No. 5/6, P. 477-490.
7. Hensel P., The nuclear refrigeration of copper, J. Low Temp. Phys. 1973, **13**, No. 3/4, P. 371-382.
8. Shen S.Y., Ketterson J.B., Halperin W.P., Refrigeration by adiabatic demagnetization nuclear spins, J. Low Temp. Phys., 1978, **31**, No. 1/2, P. 193-222.
9. Sumko O.G., Nuclear cooling using copper and indium, J. Low Temp. Phys., 1969, **1**, No. 5, P. 451-467.
10. Angerer U., Eska G., Nuclear demagnetization in thallium, Cryogenics, 1984, **24**, No. 10, P. 515-512.
11. Betts D.S., Refrigeration and thermometry below one Kelvin., London: Chatto & Windus Ltd., 1976.

ウィルソンシールの改良

今村和孝

システム情報科学府 電気電子工学専攻

1. はじめに

私が従事している研究室では、液体ヘリウムを年間 10,000L 以上使用して実験を行っており、平均すると 1 日に 1 回は液体ヘリウムのトランスファー作業を行うことになる。低温容器内へトランスファーチューブ等の出し入れを行う際には、ウィルソンシールと呼ばれる部品が用いられるが、その使い勝手の善し悪しは低温実験を行う上で、非常に問題となってくる。ウィルソンシールは市販されている商品も多いが、大学内で和泉技術職員が製作したウィルソンシールが使いやすく重宝しているため、ここでそのウィルソンシールを紹介する。

2. ウィルソンシールの基本構造

市販されているウィルソンシールの代表的なものの構造を図 1,2 に示す。基本的な構造としては、ネジを締め込み、テーパを付けた部品(座金)で O-ring を押し潰し、低温容器の内側と外側をシールするようになっている。

トランスファーチューブの抜き差しを行う際には、ヘリウムの損失やクライオスタット内へ空気の混入などトラブルを避けるため可能な限り脱着作業を素早く行う必要がある。従来タイプの代表として、ダブル O-ring で強固に締めつけるタイプ(図 1)や、O-ring スペースの遊びが大きいタイプ(図 2)が多い。ダブル O-ring では強固にシールされる利点はあるものの、トランスファーチューブを差す際や抜く際に固く脱着作業が行いにくい欠点がある。また、図 2 に示すように O-ring スペースの遊びが大きいと O-ring がずれてトランスファーチューブを差す際に O-ring がトランスファーチューブの隙間に入り込み、O-ring を傷付けてしまうことがある。

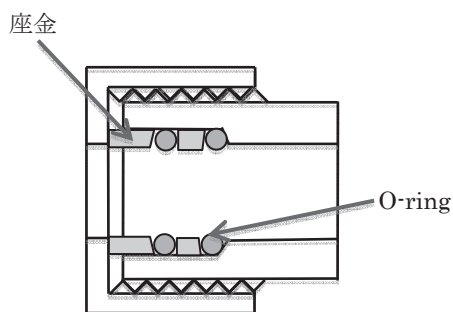


図 1 ダブル O-ring ウィルソンシール

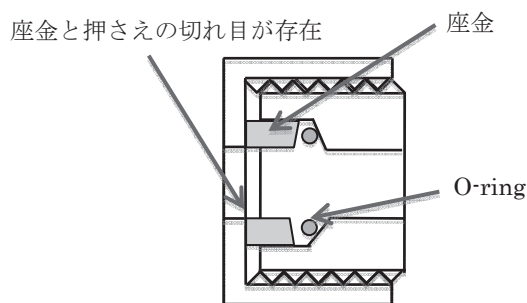


図 2 O-ring スペースの遊びが大きいウィルソンシール

3. 改良型ウィルソンシールの構造

改良型のウィルソンシールの構造を図 3 に示す。市販品では、座金とそれを押す部分とで切れ目ができ(図 2)、トランスファーチューブなどを差す際に少し斜めに差し込むと引っかかることがある。改良型では座金に段を付けて押さえネジより外まで出すようになっているため、トランスファーチューブが引っかかることがなくなった。また、トランスファーチューブ差し込み口が外まで出ていることでトランスファーチューブを差し込む際のガイドの役割を果たし真っ直ぐ差すことが容易になった。

市販品は座金の片面にテーパがついているが、学生など知識の乏しいものが使用する際に反対向きに座金を入れてしまい、O-ring がうまく締めつけられないといったことがある。改良型では間違った向きで組み上げることができないため、このような失敗も防ぐことができる。

また、市販品ではネジ山が鋭角になっており、緩める時に指が引っ掛かり切れて怪我をするという経験を筆者もしたことがある。改良型ウィルソンシールではネジ山の先端を少し丸めているため、指が掛かっても切れにくくなっており、細かな所まで配慮が行き届いている。

4. まとめ

私が従事している木須・井上研究室をはじめとした超伝導システム科学研究センターの研究グループでは今回紹介した改良型ウィルソンシールだけでなく、従来型ウィルソンシールを使用温度、使用圧力等、使用環境に適応できる様、適宜改良して使用している。私自身は先輩が工夫して便利にしてきたものを利用させてもらっている立場であるが、今後は提供する側になれるよう努力しようと思っている。

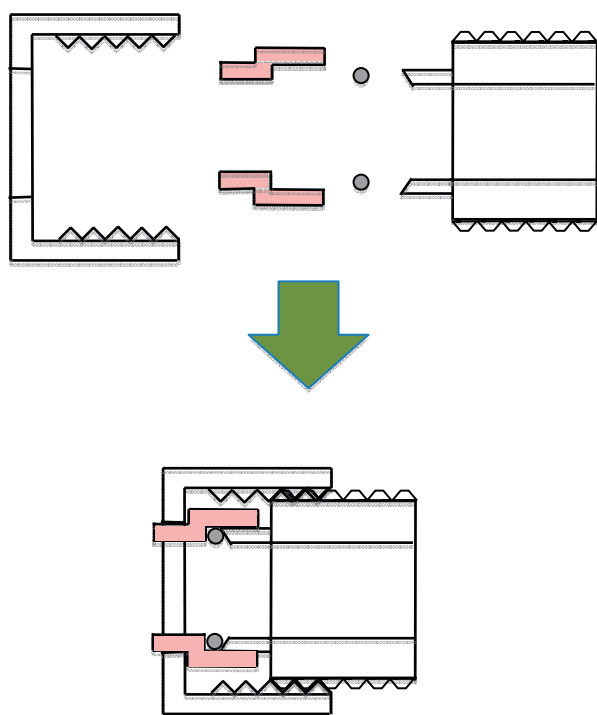


図 3 改良型ウィルソンシール



図 4 改良型ウィルソンシールの写真

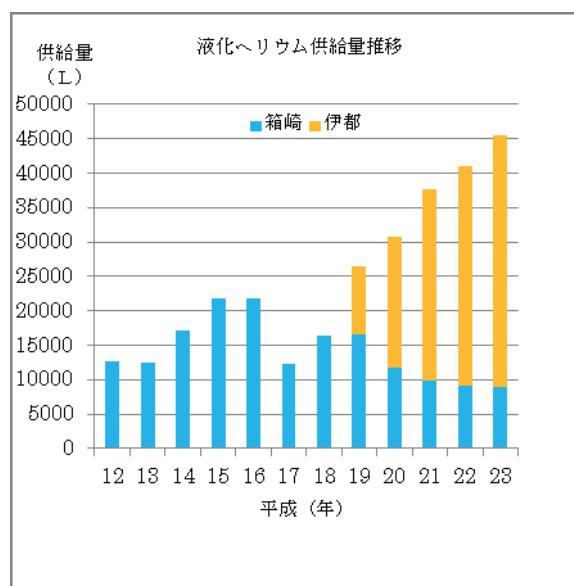
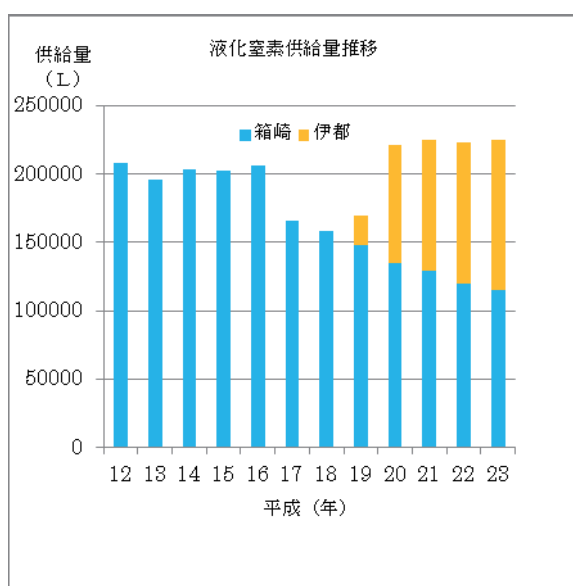
低温センターの活動 等

1 寒剤供給量推移

近年、ユーザーの伊都地区へのキャンパス移転が進んでおり、液化窒素供給量・液化ヘリウム供給量は、箱崎地区センターでは減少し、伊都地区センターでは増加している。また、液体ヘリウムの新規ユーザーが出てきていることから、液体ヘリウム合計供給量は増加していて、今後も増加していく可能性がある。主な供給部局は以下のとおりである。

伊都地区センター：工学研究院、システム情報科学研究院、水素利用技術研究センター、未来科学創造センター、先端物質科学研究所、超電導システム科学研究センター、中央分析センター 等

箱崎地区センター：理学研究院、先端物質科学研究所、農学研究院、医学研究院、生体防御医学研究所、アイソトープ総合センター、歯学研究院 等



2 高圧ガス保安管理業務

低温寒剤を供給するために必要な設備として、低温センター伊都地区・箱崎地区に設置されている液体ヘリウム液化装置、回収システムなどの設備は第一種高圧ガス製造設備であり、各地区センターが所属するキャンパス全体がそれぞれ1つの第一種高圧ガス製造所として福岡県に許可申請・登録されている。高圧ガス製造設備は高圧ガス保安法により保安講習会等の実施や、定期自主検査・開放検査などの検査が義務付けられており、これら検査に合格しなければ高圧ガスの製造を行うことができない。保安係員の監督下でこれらを実施している。

各地区センターの高圧ガス製造所保安係員、保安係員代理

	保安係員	保安係員代理
伊都地区センター	佐藤、河江	松尾、稲垣
箱崎地区センター	上田	浅野

2. 1 日常点検 (3回以上/日)

設備の運転状態について、始業時・運転時・終業時など3回以上頻繁に行っている。

2. 2 定期自主検査 (1回/年)

高圧ガス保安法の規定に基づく、耐圧検査・気密検査・安全弁検査・圧力計検査・日常記録簿検査など多項目の検査。この検査を実施しなければ、保安検査に合格しない。

平成23年 伊都地区センター4月実施 箱崎地区センター9月実施

2. 3 開放検査 (1回/3年)

高圧ガス保安法の規定に基づき、ヘリウム液化システムの耐圧性能を分解および非破壊検査によって確認する。また、各機器のメンテナンスや部品の交換も行う。この検査を実施しなければ、保安検査に合格しない。

平成23年 伊都地区センター8月実施 箱崎地区センター8月実施

2. 4 保安検査 (1回/年)

高圧ガス保安法の規定に基づく、福岡県または指定保安検査機関による検査。この検査に不合格の場合は寒剤供給停止となるが、合格を継続中である。

平成23年 伊都地区センター5月合格 箱崎地区センター11月合格

2. 5 高圧ガス製造事業所保安係員等講習会 (初回3年以内 以降5年以内)

高圧ガス保安法の規定に基づく、製造事業所の保安係員を対象とした講習会。製造保安責任者免状の交付を受けてから3年以内に、2回目以降は5年以内に受講しなければならない。

平成23年 受講者 該当なし

2. 6 高圧ガス製造事業所保安講習会 (1回程度/年)

高圧ガス保安協会が主催する、製造事業所対象の保安講習会。高圧ガス保安法および福岡県の保安行政、近年の事故例等の講習。

平成23年 受講者 上田

2. 7 寒剤の取り扱いに関する見学会 (1回/年)

低温センターの安全利用に関し、実際に現場で説明・実施し、教育指導を行うための見学会。具体的に寒剤の汲み出し方法や、汲み出し時のルール説明等を行う。

平成23年 2月実施 (伊都地区低温センター)

2. 8 防災訓練・消火器訓練

万が一の事故発生に際しどのような対策をしていくか、事故発生の際の想定のもと防災訓練を実施し、各担当間の連絡対応が速やかできるよう確認する。また火災発生時に、消火器がスムーズに使用できるよう訓練する。

平成23年 防災訓練 9月 (箱崎地区センター内訓練)

平成23年 消火器訓練 12月 (理学部消火器取扱訓練)

2. 9 全学寒剤・高圧ガス利用者保安講習会

低温センターでは、九州大学安全衛生推進室高圧ガス部門・LCSセンターと共同で、各キャンパスにて寒剤・高圧ガス利用者保安講習会を実施している。この講習会は、全学の寒剤・高圧ガス利用者が保安に関する知識を深め、寒剤・高圧ガスによる酸欠や爆発などの事故をおこさず、安全に実験がおこなえるよう実施している。講習会はテキストやビデオ、デモンストレーションを用い実施しており、受講者数は増加傾向にある。

◆伊都キャンパス

①H23. 2. 28 西講義棟 1 番講義室

受講者：28名

②H23. 6. 20 総合学習プラザ 2 階大講義室

受講者：223名

◆箱崎キャンパス

①H23. 6. 8 50 周年記念講堂

受講者：511名

②H23. 11. 22 国際ホール

受講者：72名

◆馬出キャンパス

H23. 6. 23 百年講堂

受講者：40名

◆筑紫キャンパス

H23. 6. 28 筑紫ホール

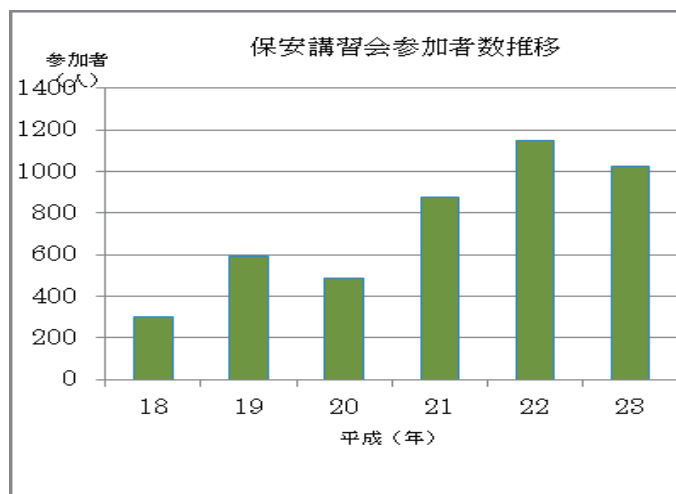
受講者：149名

◇伊都キャンパス担当：LCSセンター技術
スタッフ・伊都地区センター

◇箱崎・馬出・筑紫キャンパス担当：環境安
全衛生推進室高圧ガス部門・箱崎地区センタ
ー



保安講習会の様子（箱崎キャンパス）



各地区において講義室の準備等、ご支援をいただいた皆さまに御礼を申し上げます。

3 社会的貢献

低温センターでは、オープンキャンパス等で訪れる一般の方に、寒剤供給施設の公開や液体ヘリウム・液体窒素を利用した実験のデモンストレーションなどを行っている。通常では見られない施設や現象の一般公開は、低温科学の啓発に大きく役立つ。

平成23年 3月：体験入学 5月：開学記念 8月：オープンキャンパス、など

4 センターからのお知らせ

4. 1 センターだよりへの投稿について

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
- 皆様からの気軽な連絡をお待ちしております。

4. 2 低温センターからの学内 LAN 利用について

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、LAN 管理者（下記）までご連絡下さい。

◇箱崎地区センター／伊都地区センター 連絡先 大学院理学研究院 助教 浅野貴行
092-642-4342（内線 箱崎 4342）asano@phys.kyushu-u.ac.jp

4. 3 寒剤容器貸出について

貸出容器利用方法

◆基本的なルール◆

- ・容器検査期間中や突発的な容器の故障など、数日から数週間の短期貸出を基本とします。
- ・使用者側の重大な過失により、貸出容器に故障などがあった場合、修理費用は使用者負担とします。（定期的なメンテナンス費用は、低温センターが負担）
- ・貸出容器の利用には、利用日前日までに予約が必要です。

◆予約方法◆

箱崎地区の貸出容器を利用される場合は、電話またはメールにてお尋ねください。

【 99-2701 吉松 yosimatu@sci.kyushu-u.ac.jp 】

財源登録のための提出書類

◆伊都地区予約方法◆

当面は、電話・メールにて対応いたしますので、下記までご連絡ください。

【 90-3940 大石 oishi@sc.kyushu-u.ac.jp 】

同時に、寒剤も必要な場合は寒剤発注システムシリンダネットにて、発注してください。

その際、「分類」⇒「低温寒剤」、「詳細」⇒「液化N2 低温センター貸し容器」としてください。

寒剤の発注が完了します。

◆貸出金額◆

(貸出日数 ; 土日を含む貸出当日から積算した日数になります)

液化窒素容器	50 リットル未満	200 円／日
	50 リットル以上 250 リットル未満	440 円／日
	250 リットル以上 (伊都地区のみ)	790 円／日
液化He 容器	100 リットル未満	550 円／日
	100 リットル以上 250 リットル未満	880 円／日
	250 リットル以上 (伊都地区のみ)	1900 円／日

低温センター運営委員 (2012年3月現在)

低温センター長	大学院システム情報科学研究院	教授	船木 和夫
副低温センター長	大学院理学研究院	教授	和田 裕文
伊都地区センター長			低温センター長の兼任
箱崎地区センター長			副低温センター長の兼任
複担教員	大学院理学研究院	准教授	光田 暁弘
複担教員	大学院工学研究院	准教授	河江 達也
	大学院理学研究院	教授	桑野 良一
	大学院工学研究院	教授	上平 正道
	大学院システム情報科学研究院	准教授	岩熊 成卓
	大学院農学研究院	准教授	堤 祐司
	先端物質科学研究所	教授	佐藤 治
	環境安全衛生推進室	教授	横本 克巳
	工学部等事務部	事務部長	黒川 雅之
	理学部等事務部	事務長	大塚 英司

生体防御医学研究所 個体機能制御学部門

中別府研究室

- 1 Increased Expression of Versican in the Inflammatory Response to UVB- and Reactive Oxygen Species-Induced Skin Tumorigenesis.
Kunisada M, Yogi F, Sakumi K, Ono R, Nakabeppu Y, and Nishigori C.
Am J Pathol, 179: 3056-3065 (2011)
- 2 FosB is essential for the enhancement of stress tolerance and antagonizes locomotor sensitization by Δ FosB.
Ohnishi Y.N, Ohnishi Y.H, Hokama M, Nomaru H, Yamazaki K, Tominaga Y, Sakumi K, Nestler E.J. and Nakabeppu Y.
Biol Psychiatry, 70: 487-495 (2011)
- 3 Cancer-related PRUNE2 protein is associated with nucleotides and is highly expressed in mature nerve tissues.
Iwama E, Tsuchimoto D, Iyama T, Sakumi K, Nakagawara A, Takayama K, Nakanishi Y, and Nakabeppu Y.
J Mol Neurosci, 44: 103-114 (2011)
- 4 Role for SNX1 in the Regulation of EGF-Dependent Phosphorylated EGFR Endocytosis Via the Early/Late Endocytic Pathway in a Gefitinib- Sensitive Human Lung Cancer Cells.
Nishimura Y, Yoshioka K, Takiguchi S, Berezky B, Nakabeppu Y, and Itoh K.A.
Curr Signal Transduct Ther, 6: 383-395 (2011)
- 5 DNA glycosylase encoded by MUTYH functions as a molecular switch for programmed cell death under oxidative stress to suppress tumorigenesis.
Oka S, and Nakabeppu Y.
Cancer Sci, 102: 677-682 (2011)
- 6 Therapeutic effects of hydrogen in animal models of Parkinson's disease.
Fujita K, Nakabeppu Y, and Noda M.
Parkinsons Dis, 2011: 307875 (2011)
- 7 Oxidative stress-induced tumorigenesis in the small intestines of DNA repair-deficient mice
Tsuzuki T, Piao J.S, Isoda T, Sakumi K, Nakabeppu Y, and Nakatsu Y.
Health Physics, 100: 293-294 (2011)
- 8 Apurinic/apyrimidinic endonuclease 2 is necessary for normal B cell development and recovery of lymphoid progenitors after chemotherapeutic challenge.
Guikema J.E, Gerstein R.M, Linehan E.K, Cloherty E.K, Evan-Browning E, Tsuchimoto D, Nakabeppu Y, and Schrader C.E.
J Immunol, 186: 1943-1950 (2011)
- 9 Nucleotides function as endogenous chemical sensors for oxidative stress signaling.

Ihara H, Sawa T, Nakabeppu Y, and Akaike T.
J Clin Biochem Nutr, 48: 33-39 (2011)

- 10 Cancer-related PRUNE2 protein is associated with nucleotides and is highly expressed in mature nerve tissues.
医学系学府（博士課程）分子常態医学専攻（脳機能制御学分野）
岩間 映二（2011年）

超伝導システム科学研究センター

- 11 Performance of HTS SQUID using resonant coupling of Cu pickup coil
K. Enpuku, S. Hirakawa, R. Momotomi, M. Matsuo and T. Yoshida
Physica C, Vol. 471, pp. 1234-1237 (2011)
- 12 HTS SQUID magnetometer using resonant coupling of cooled Cu pickup coil
K. Enpuku, S. Hirakawa, Y. Tsuji, R. Momotomi, M. Matsuo, T. Yoshida and A. Kandori
IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 21, No. 3, pp. 514-517 (2011)
- 13 Development of a REBCO superconducting transformer with current limiting function
M. Iwakuma, A. Tomioka, T. Otonari, T. Ogata, T. Tsutsumi, S. Sato, H. Hayashi, H. Okamoto, Y. Iijima, T. Saitoh, Y. Aoki, T. Koizumi, T. Hasegawa, T. Ohkuma, Y. Goshō, Y. Yamada, T. Izumi and Y. Shiohara
IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 21, No. 3, pp. 1405-1408 (2011)
- 14 Design of pickup coil made of Litz wire and cooled at 77 K for high sensitive measurement of AC magnetic fields
K. Enpuku, S. Hirakawa, R. Momotomi, M. Matsuo, T. Yoshida and A. Kandori
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 7, 076602 (2011)
- 15 Thermal stability analysis of a test coil using a Ta-barrier MgB₂ multifilamentary superconducting wire
K. Funaki, Y. Uratake, A. Nakao, K. Kajikawa, K. Tanaka and M. Okada
Proc. of 23rd Int. Cryogenic Engineering Conf. / Int. Cryogenic Materials Conf. 2010 (ICEC23-ICMC2010), pp. 1189-1194 (2011)
- 16 AC-loss properties of Bi-2223 multifilamentary taped wires with a central insulation layer
K. Funaki, K. Nogami, M. Kawasaki, M. Iwakuma, N. Ayai, S. Kobayashi, M. Kikuchi and K. Hayashi
Physica C, Vol. 471, Nos. 21-22, pp. 1110-1113 (2011)
- 17 A simple method to eliminate shielding currents for magnetization perpendicular to superconducting tapes wound into coils
K. Kajikawa and K. Funaki
Supercond. Sci. Technol., Vol. 24, No. 12, 125005 (2011)

- 18 Chirality control of magnetic vortex in a square Py dot using current-induced Oersted field
S. Yakata, M. Miyata, S. Honda, H. Itoh, H. Wada, and T. Kimura
Appl. Phys. Lett., **99**, 242507 (2011).
- 19 Transport properties of pure spin currents in a polycrystalline Gd wire
S. Nonoguchi, Y. Ando, S. Yakata, and T. Kimura
IEEE Trans. Magn., **47**, pp. 2750 - 2752 (2011).
- 20 Static and dynamical properties of a magnetic vortex in a regular polygonal nanomagnet
M. Miyata, S. Nonoguchi, S. Yakata, H. Wada, and T. Kimura
IEEE Trans. Magn., **47**, pp. 2505 - 2507 (2011).
- 21 Control of Magnetic Vortex Chirality in a Regular Pentagonal Permalloy Nanomagnet Using In-plane Magnetic Field
M. Miyata, S. Yakata, T. Kimura, and H. Wada
J. Magn. Soc. Jpn., **35**(3), pp. 216-219 (2011).
- 22 Room-temperature generation of giant pure spin currents using Co₂FeSi spin injectors
T. Kimura, N. Hashimoto, S. Yamada, M. Miyao, and K. Hamaya
NPG asia materials (in press).
- 23 Estimation of the spin polarization for Heusler-compound thin films by means of nonlocal spin-valve measurements: Comparison of Co₂FeSi and Fe₃Si
K. Hamaya, N. Hashimoto, S. Oki, S. Yamada, M. Miyao, and T. Kimura
Phys. Rev. B (Rapid Communication) (accepted).
- 24 スピン流のナノエレクトロニクスへの展開
木村 崇
応用物理, 第 81 巻, pp. 26-32 (2012).
- 25 Formations of magnetic vortices in a chain array of triangle Py dots and an isosceles triangle Py dot
M. Miyata, K. Kiseki, S. Yakata, H. Wada, and T. Kimura
J. Appl. Phys. (in press).
- 26 Electrical manipulation of spin polarization and generation of giant spin current using multi terminal spin injectors
S. Nonoguchi, T. Nomura, Y. Ando, and T. Kimura
J. Appl. Phys. (in press).
- 27 Noise-induced synchronization in spin torque nano oscillators
K. Nakada, S. Yakata and T. Kimura
J. Appl. Phys. (in press).

高原研究室

- 28 Three-Dimensional Analysis of Collagen Lamellae in the Anterior Stroma of the Human Cornea Visualized by Second Harmonic Generation Imaging Microscopy
N.Morishige, Y.Takagi, T.Chikama, A.Takahara, T.Nishida
Investigative Ophthalmology and Visual Science, 52, 911-915(2011)
- 29 'Gradient Composition Distribution in Poly(2,6-dimethylphenylene oxide)/Polystyrene Blend Nanorods
H.Wu, Z.-H. Su, A.Takahara
Soft Matter, 7 (5), 1868 - 1873.(2011)
- 30 Manipulation of surface properties: the use of nanomembrane as a nanometer-thick decal
H.Watanabe, A.Fujimoto, A.Takahara
Soft Matter, 7, 1856–1860(2011)
- 31 Surface Modification of Individual Imogolite Nanotubes with Alkyl Phosphate from an Aqueous Solution
W.Ma, Jungeun Kim, H.Otsuka, A.Takahara
Chem.Lett. 40,159-161(2011)
- 32 Well-Defined Poly(sulfobetaine) Brushes Prepared by Surface-Initiated ATRP Using a Fluoroalcohol and Ionic Liquids as the Solvents
Y.Terayama, M.Kikuchi, M.Kobayashi, A.Takahara
Macromolecule, 44, 104–111(2011)
- 33 Chain dimensions in free and immobilized brush states of polysulfobetaine in aqueous solution at various salt concentrations
Y.Terayama, H.Arita, T.Ishikawa, M.Kikuchi, K.Mitamura, M.Kobayashi, N. L.Yamada, A.Takahara
J. Phys. Conf. Ser., 272, 012010 (2011)
- 34 Static and Dynamic Scattering from Polysulfobetaine Immobilized on Silica Nanoparticle in Ionic Liquid
M.Kikuchi, Y.Terayama, T.Hoshino, M.Kobayashi, H. Ogawa, H.Masunaga, A.Takahara
J. Phys. Conf. Ser., 272, 012016 (2011)
- 35 Advanced Neutron Reflectometer for Investigation on Dynamic/Static Structures of Soft-Interfaces in J-PARC
Koji Mitamura, Norifumi L Yamada, Hidenori Sagehashi, Hideki Seto, Naoya Torikai, Tsukasa Sugita, Michihiro Furusaka, Atsushi Takahara
J. Phys. Conf. Ser., 272, 012017 (2011)
- 36 Characterization of Swollen States of Polyelectrolyte Brushes in Salt Solution by Neutron Reflectivity
Motoyasu Kobayashi, Koji Mitamura, Masami Terada, Norifumi L Yamada, Atsushi Takahara
J. Phys. Conf. Ser., 272, 012019 (2011)
- 37 X-ray Photon Correlation Spectroscopy of Silica Particles Grafted with Polymer Brush in Polystyrene Matrix

- Taiki Hoshino, Moriya Kikuchi, Daiki Murakami, Koji Mitamura, Yoshiko Harada, Kiminori Ito, Yoshihito Tanaka, Sono Sasaki, Masaki Takata, Atsushi Takahara
J. Phys. Conf. Ser., 272, 012020 (2011)
- 38 Molecular Aggregation States of Imogolite/P3HT Nanofiber Hybrid
Weng On Yah, Atsushi Irie, Hideyuki Otsuka, Sono Sasaki, Naoto Yagi, Masugu Sato, Tomoyuki Koganezawa, Atsushi Takahara
J. Phys. Conf. Ser., 272, 012021 (2011)
- 39 Mesh-Size Control and Functionalization of Reorganizable Chemical Gels by Monomer Insertion into Their Cross-Linking Points
Yoshifumi Amamoto, Moriya Kikuchi, Hiroyasu Masunaga, Hiroki Ogawa, Sono Sasaki, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara
Polymer Chemistry, 2, 957-962(2011)
- 40 Repeatable Photoinduced Self-Healing of Covalently Cross-Linked Polymers through Reshuffling of Trithiocarbonate Units
Yoshifumi Amamoto, Jun Kamada, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Krzysztof Matyjaszewski
Angewandte Chemie, Int. Ed., 50, 1660-1663(2011)
- 41 Preparation and characterization of cross-linked beta-cyclodextrin polymer/Fe₃O₄ composite nanoparticles with core-shell structures
R.-X.Li, S.-M.Liu, J.-Q.Zhao, H.Otsuka, A.Takahara
Chinese Chem. Lett., 22, 217-220(2011)
- 42 Preparation of Low Surface Energy Poly[2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate] Microparticles and Its Application to Liquid Marble Formation
D.Matsukuma, H.Watanabe, H.Yamaguchi, A.Takahara
Langmuir, 27, 1269-1274(2011)
- 43 Conversion of Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) Copolymers into Polytetrafluoroethylene by Direct Fluorination: A Convenient Approach to Access New Properties at the ETFE Surface
G.Calleja, A.Houdayer, S.Etienne-Calas, D.Bourgogne, V.Flaud, G.Silly, S.Shibahara, A.Takahara, A.Jourdan, A.Hamwi, B.Ameduri
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 49, 1517-1527 (2011)
- 44 Multipurpose Softmaterial SAXS/WAXS/GISAXS Beamline at SPring-8
H. Masunaga, H. Ogawa, T. Takano, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, K. Sakurai, K. TASHIRO, A. Takahara, Y. Amemiya, K. HORIE, M. Takenaka, T. Kanaya, H. JINNAI, Hiroshi Okuda, I. Akiba, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, A. Okada, Y. Sugihara
Polymer Journal, 43, 471-477(2011)
- 45 Chemical Communications article 'Poly(methyl methacrylate) Grafted Imogolite Nanotubes Prepared

- through Surface-Initiated ARGET ATRP
W. Ma, H. Otsuka, A. Takahara
Chem. Comm., 47 (20), 5813 – 5815 (2011)
- 46 Salt Concentration Dependence of Swelling States for Poly(sulfobetaine) Brush at Aqueous Solution Interface
Y.Terayama, M.Kikuchi, K.Mitamura, N.-L.Yamada, M.Kobayashi, A.Takahara
ACS Symposium Series, 1070, Amphiphiles: Molecular Assembly and Applications, Chapter 9, 135-143(2011)
- 47 Reversible Adhesive-free Nanoscale Adhesion Utilizing Oppositely Charged Polyelectrolyte Brushes
M.Kobayashi, M.Terada, A.Takahara
Soft Matter, 7, 5717–5722(2011)
- 48 Enhanced Interfacial Adhesion between an Amorphous Polymer (Polystyrene) and a Semicrystalline Polymer [a Polyamide (Nylon 6)]
Sehyun Kim, Jiseok Lee, Hoyun Kim, Youngwook P.Seo, Soon Man Hong, Atsushi Takahara, Hyoung Jin Choi, and Yongsok Seo
ACS Appl. Mater. Interfaces, 3 (7), pp 2622–2629(2011)
- 49 Molecular composition distribution of polycarbonate/polystyrene blends in cylindrical nanopores
H.Wu, Z.Su, A.Takahara
Polymer Journal 43, 600-605 (July 2011)
- 50 Reversible cross-linking of hydrophilic dynamic covalent polymers with radically exchangeable alkoxyamines in aqueous media
Jing Su, Yoshifumi Amamoto, Masamichi Nishihara, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka
Polym.Chem., 2, 2021-2026(2011)
- 51 Molecular Aggregation States of Terthiophene Derivatives on Aluminosilicate Nanofiber Imogolite: Novel Optical and Electrical Properties
W.- O.Yah, A.Irie, N.Jiravanichanun, H.Otsuka, A.Takahara
Bull.Chem.Soc.Japan 84 (9), 893–902 (2011).BCSJ Award Article
- 52 Characterization of Surface Microstructures on Bio-based Polymer Film Fabricated with Nano-imprint Lithography by Synchrotron Radiation Small Angle X-ray Scattering
Takamichi Shinohara, Tomoko Shirahase, Daiki Murakami, Taiki Hoshino, Moriya Kikuchi, Jun-ichiro Koike, Misao Horigome, Hiroyasu Masunaga, Hiroki Ogawa, Atsushi Takahara
Materials Science and Engineering, 24, 012004(2011)
- 53 Generality of Anomalous Expansion of Polymer Chains in Supercritical Fluids
T.Koga, P.Gin, H.Yamaguchi, M.K.Endoh, M.Asada, L.Sendogdular, M.Kobayashi, A.Takahara, B.Akgun, S.K.Satija, T.Sumi
Polymer, 52, 4331-4336 (2011)

- 54 Precise Control of Surface Physicochemical Properties for Electrospun Fiber Mats by Surface-Initiated Radical Polymerization
Takahiro Yano, Weng-on Yah, Hiroki Yamaguchi, Yuki Terayama, Masamichi Nishihara, Motoyasu Kobayashi, Atsushi Takahara
Polymer Journal, 43, 838–848 (2011)
- 55 "Design and Performance of Horizontal Type Neutron Reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF"
N.L.Yamada, N.Torikai, K.Mitamura, H.Sagehashi, S.Sato, H.Seto, T.Sugita, S.Goko, M.Furusaka, T.Oda, M.Hino, T.Fujiwara, H.Takahashi, A.Takahara
Euro. Phys. J. Plus., 126, 108(2011)
- 56 Autonomously Self-healing Chemical Gels Cross-linked by Diarylbibenzofuranone-based Trigger-free Dynamic Covalent Bonds, *Angew*
K.Imato, M.Nishihara, T.Kanehara, Y.Amamoto, A.Takahara, H.Otsuka
Angew. Chemie, 51, 1138 –1142 (2012)
- 57 Chain Dimension of Polyampholytes in Solution and Immobilized Brush States
M,Kikuchi, Y.Terayama, T.Ishikawa, T.Hoshino, M.Kobayashi, H.Ogawa, H.Masunaga, J.-I.Koike, M.Horigome, K.Ishihara, A.Takahara
Polym. J. , 44, 121–130 (2012)
- 58 Applications of Polymer Brushes to Structural Nano-Coatings
Motoyasu Kobayashi, Koji Mitamura, Masami Terada, Moriya Kikuchi, Daiki Murakami, Hiroki Yamaguchi, Hiroshi Arita, Tatsuya Ishikawa, Yuki Terayama, Hiroe Soejima, Atsushi Takahara
Proceeding of IEEE NMDC 2011, 69-74(2011)
- 59 Fabrication of poly(methyl methacrylate) grafted imogolite clay nanotubes and their application to poly(vinyl chloride)-based nanohybrid Polymer
W. Ma, H.Otsuka, A.Takahara
Polymer, 52,5543-5550(2011)
- 60 Preparation and properties of PVC/PMMA-g-imogolite nanohybrid via surface-initiated radical polymerization
Wei Ma, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara
Polymer, 52, 5543-5550(2011)
- 61 生体の水潤滑を規範としたポリマーブラシの設計と摩擦特性
小林元康, 高原淳
『次世代バイオメテイクス研究の最前線-生物多様性に学ぶ』(株)シーエムシー出版刊、230-236、2011年8月
- 62 Synthesis and Characterization of Polymeric Nanogels
Yoshifumi Amamoto, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara
Nanomaterials for the Life Sciences Vol.10 (2011)

- 63 可逆的な共有結合を用いた構造再編型化学ゲルに関する研究
九州大学大学院工学府 物質創造工学専攻
天本 義史(2011年)
- 64 制御ラジカル重合によるスルホベタイン型ポリマーブラシの調整とその固液界面における分子特性解析
九州大学大学院工学府 物質創造工学専攻
寺山 友規(2011年)
- 65 イモゴライトの表面装飾と高分子ナノ複合体への応用
九州大学大学院工学府 物質創造工学専攻
Wei Ma(2011年)

工学研究院 応用化学部門

北條研究室

- 66 Synthesis and Photocatalytic Activity of Small Brookite Particles by Self-hydrolysis of TiOCl_2
Miki INADA, Kazunori IWAMOTO, Naoya ENOMOTO, Junichi HOJO
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.119, No.1390, pp.451-455 (2011)
- 67 マイクロ波水熱法による籾殻からの活性炭合成
稲田幹, 古賀貴寛, 田中優実, 榎本尚也, 北條純一
粉体および粉末冶金協会誌, Vol.58, No.10, pp.598-601 (2011)
- 68 自己加水分解法により合成した高比表面積ルチルの熱安定性向上
稲田幹, 岩元一哲, 田中優実, 榎本尚也, 北條純一
九州大学超高压電子顕微鏡室研究報告書 No.35, pp.89-90 (2011)

古田研究室

- 69 "Singly N-Confused [26]Hexaphyrin: A Binucleating Porphyrinoid Ligand for Mixed-Metals in Different Oxidation States"
Gokulnath, S.; Yamaguchi, K.; Toganoh, M.; Mori, S.; Uno, H.; Furuta, H.
Angew. Chem. Int. Ed. 50, 2302-2306. (2011)
- 70 "Double-decker Ferrocene-type Complex of N-Fused Porphyrin: A Model of π -Extended Ferrocene? "
Toganoh, M.; Sato, A.; Furuta, H.
Angew. Chem. Int. Ed. 50, 2752-2755. (2011)
- 71 "Confusion and Neo-Confusion: New Corrole Isomers with an NNNC Core"
Fujino, K.; Hirata, Y.; Kawabe, Y.; Morimoto, T.; Srinivasan, A.; Toganoh, M.; Miseki, Y.; Kudo, A.; Furuta, H.
Angew. Chem. Int. Ed. 50, 6855-6859. (2011)
- 72 "Synthesis, Reactivity, and Properties of N-Fused Porphyrin Manganese(I)Tricarbonyl Complexes"
Ikeda, S.; Toganoh, M.; Furuta, H.

Inorg. Chem. 50, 6029-6043. (2011)

- 73 "Synthesis and Properties of Acetylene-Bridged N-Confused Porphyrin Dimers"
Togano, M.; Takayama, T.; Ritesh, N.; Kimizuka, N.; Furuta, H.
Chem. Lett. 40, 1021-1023. (2011)
- 74 "C-Fused Norrole: A Fused Corrole Isomer Bearing A N,C-Linked Bipyrrrole Unit"
Togano, M.; Kawabe, Y.; Furuta, H.
J. Org. Chem. 76, 7618-7622. (2011)
- 75 "Comparative Photophysics of Sapphyrin Derivatives: Effects of Confused and Fused Pyrrole Rings on Pentapyrrolic Expanded Porphyrins"
Lim, J. M.; Gupta, I.; Furuta, H.; Kim, D.
J. Porphyrins Phthalocyanines, 15, 858-864. (2011)
- 76 "N-Fused Porphyrin with Pyridinium Side-Arms: A new class of Aromatic Ligands with DNA-Binding Ability"
Ikawa, Y.; Touden, S.; Furuta, H.
Org. Biomol. Chem. 9, 8068-8078. (2011)
- 77 "Synthesis and Reactivity of 5,10,15-Triaryl Doubly N-Confused Bilanes"
Togano, M.; Gokulnath, S.; Kawabe, Y.; Furuta, H.,
Chem. Eur. J. in press. (2011)
- 78 "Synthesis and Metal Complexation of N-Fused Porphyrin"
物質創造工学専攻 博士後期課程
池田 慎也 (2011)

材料工学部門

東田研究室

- 79 The brittle-to-ductile transition behaviour in Fe-Al single crystalline alloys
K. MAENO, M. TANAKA, K. HIGASHIDA, M. FUJIKURA, K. USHIODA
Advance Materials Research, Vol.(409), pp.243-248, (2012).
- 80 The Increase in a Brittle-to-ductile Transition Temperature in Fe-Al Single Crystals
M. TANAKA, K. MAENO, K. HIGASHIDA, M. FUJIKURA, K. USHIODA
ISIJ Int., Vol.(51), pp.999-1004, (2011).

エネルギー量子工学部門

河江研究室

- 81 Magnetic Ordering and Tunable Structural Phase Transition in the Chromic Compound CuMoO₄
Takayuki Asano, Taizo Nishimura, Shuta Ichimura, Yuji Inagaki, Tatsuya Kawae, Toshiya Fukui, Yasuo Narumi, Koichi Kindo, Toshimitsu Ito, Sara Haravifard, and Bruce D. Gaulin
Journal of the Physical Society of Japan, **80**, No.9, 093708 1-4 (2011).

- 82 Coexistence of singlet and ordered $S=1/2$ moments in the ground state of the triclinic quantum magnet CuMoO_4
S. Haravifard, K. Fritsch, T. Asano, J. P. Clancy, Z. Yamani, G. Ehlers, T. Nishimura, Y. Inagaki, T. Kawae, I. Swainson, and B. D. Gaulin
Physical Review **B 84**, 093346 1-7 (2011).

システム情報科学研究所 電気システム工学部門

木須研究室

- 83 Transport Characterization of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Coated Conductors Deposited by the In-Plume PLD Reel-to-Reel Technique
R. Fuger, T. Kiss, N. Chikumoto, S. Lee, T. Izumi
IEEE Trans. Appl. Supercond. 21, 3154-3158 (2011)
- 84 In-Field Current Transport Properties of 600 A-Class $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Coated Conductor Utilizing IBAD Template
M. Inoue, R. Fuger, K. Higashikawa, T. Kiss, S. Awaji, M. Namba, K. Watanabe, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Izumi
IEEE Trans. Appl. Supercond. 21, 3206-3209 (2011)
- 85 Local Investigation of Spatial Homogeneity in 600 A/cm-w Class $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PLD Coated Conductor
A. Matsekh, M. Inoue, T. Kiss, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Izumi
IEEE Trans. Appl. Supercond. 21, 3393-33397 (2011)
- 86 Investigation of Three-Dimensional Current Distribution at Silver Diffusion Joint of RE-123 Coated Conductors Based on Magnetic Microscopy Combined With Finite Element Method
K. Higashikawa, Y. Honda, M. Inoue, T. Kiss, N. Chikumoto, N. Sakai, T. Izumi, H. Okamoto
IEEE Trans. Appl. Supercond. 21, 3403-3407 (2011)
- 87 Current Limiting Phenomena in $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Coated Conductors Observed by Laser-Induced Thermoelectric Imaging and Low-Temperature Laser Scanning Microscopy
G. Kim, W. Jo, A. Matsekh, M. Inoue, T. Kiss, H.S. Ha, S.S. Oh
IEEE Trans. Appl. Supercond. 21, 3421-3424 (2011)
- 88 Effect of Ni Layer Thickness on Cu-Based $\{100\}\langle 001\rangle$ Textured Substrate for Coated Conductor
N. Kashima, S. Kubota, K. Shima, T. Doi, S. Nagaya, M. Inoue, T. Kiss
Jpn. J. Appl. Phys., 50, 063101 (2011)
- 89 Scanning Hall-probe microscopy system for two-dimensional imaging of critical current density in RE-123 coated conductors
K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kawaguchi, K. Shiohara, K. Imamura, T. Kiss, Y. Iijima, K. Kakimoto, T. Saitoh, T. Izumi
Physica C, 471, 1036-1040 (2011)
- 90 Measurement of local critical currents in TFA-MOD processed coated conductors by use of scanning Hall-probe microscopy

K. Shiohara, K. Higashikawa, T. Kawaguchi, M. Inoue, T. Kiss, M. Yoshizumi, T. Izumi
Physica C, 471, 1041-1044 (2011)

- 91 多段化学気相成長法による希土類系高温超電導線材の高速成膜と新型配向金属基材に関する研究
システム情報科学府 電気電子システム工学専攻 博士後期課程
鹿島 直二 (2011年)

情報エレクトロニクス部門

浜屋研究室

- 92 Local structural ordering in low-temperature-grown epitaxial $\text{Fe}_{3+x}\text{Si}_{1-x}$ films on Ge(111),
K. Hamaya, T. Murakami, S. Yamada, K. Mibu, and M. Miyao,
Physical Review B **83**, 144411 (2011).
- 93 Source–drain engineering using atomically controlled heterojunctions for next-generation SiGe transistor applications,
K. Hamaya, Y. Ando, T. Sadoh, and M. Miyao,
Japanese Journal of Applied Physics **50**, 010101-1-7 (2011).
- 94 Low-temperature grown quaternary Heusler-compound $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ films on Ge(111),
S. Yamada, K. Hamaya, T. Murakami, Varaprasad, Y. K. Takahashi, A. Rajanikanth, K. Hono, and M. Miyao,
Journal of Applied Physics **109**, 07B113-1-3 (2011).
- 95 Bias current dependence of spin accumulation signals in a silicon channel detected by a Schottky tunnel contact,
Y. Ando, K. Kasahara, K. Yamane, Y. Baba, Y. Maeda, Y. Hoshi, K. Sawano, M. Miyao, and K. Hamaya,
Applied Physics Letters **99**, 012113 -1-3 (2011).
- 96 Electric-field control of spin accumulation signals in silicon at room temperature,
Y. Ando, Y. Maeda, K. Kasahara, S. Yamada, K. Masaki, Y. Hoshi, K. Sawano, K. Izunome, A. Sakai, M. Miyao, and K. Hamaya,
Applied Physics Letters **99**, 132511-1-3 (2011).
- 97 Mechanism of Fermi level pinning at metal/germanium interfaces
K. Kasahara, S. Yamada, K. Sawano, M. Miyao, and K. Hamaya,
Physical Review B **84**, 205301-1-5 (2011).

農学研究院 環境農学部門

近藤 (哲) 研究室

- 98 Switching Surface Properties of Substrates by Coating with a Cellulose Nanofiber Having a High Adsorbability
Kose, R., Kasai, W. and Kondo, T.
SEN'I GAKKAISHI, **67**(7), 163-168(2011)

- 99 Favorable 3D-network Formation of Chitin Nanofibers Dispersed in Water Prepared Using Aqueous Counter Collision
Kose, R., and Kondo, T.
SEN'I GAKKAISHI, **67**(4), 91-95(2011)
- 100 "Nanocellulose" As a Single Nanofiber Prepared from Pellicle Secreted by *Gluconacetobacter xylinus* Using Aqueous Counter Collision
Kose, R., Mitani, I., Kasai, W. and Kondo, T.
Biomacromolecules, **12**(3), 716-720(2011)
- 101 Hierarchically Arranged Nano-Objects Prepared by Aqueous Counter Collision of Bio-based Materials
生物資源環境科学府、森林資源科学専攻、博士後期課程
小瀬亮太 (2011年)

理学研究院 物理学部門

和田研究室

- 102 S. Haravifard, K. Fritsh, T. Asano, J.P. Clancy, Z. Yamani, G. Ehlers, T. Nishimura, Y. Inagaki, T. Kawae, I. Swainson, B.D. Gaulin
Coexistence of singlet and ordered $S=1/2$ moments in the ground state of the triclinic quantum magnet CuMoO_4
Phys. Rev. B **84**, 094436, (2011)
- 103 T. Asano, T. Nishimura, S. Ichimura, Y. Inagaki, T. Kawae, T. Fukui, Y. Narumi, K. Kindo, T. Ito, S. Haravifard, B.D. Gaulin
Magnetic Ordering and Tunable Structural Phase Transition in the Chromic Compound CuMoO_4
Journal of the Physical Society of Japan, **80**, 093708, (2011)
- 104 Temperature-Induced Valence Transition of EuPd_2Si_2 Studied by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
K. Mimura, T. Uozumi, T. Ishizu, S. Motonami, H. Sato, Y. Utsumi, S. Ueda, A. Mitsuda, K. Shimada, Y. Taguchi, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Kobayashi,
Japanese Journal of Applied Physics, **50**, 05FD03, (2011)
- 105 Elastic anomalies associated with possible charge order and other transitions in mixed-valent YbPd
Y. Nakanishi, T. Kamiyama, K. Ito, M. Nakamura, M. Sugishima, A. Mitsuda, H. Wada, M. Yoshizawa
Chinese Journal of Physics, **49**, 462, (2011)
- 106 Oxidation state sensitivity of $\text{Eu } L\gamma_4$ emission and its applications to oxidation state selective EXAFS spectroscopy of EuPd_2Si_2
H. Hayashi, N. Kanai, Y. Takehara, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Mitsuda
Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, **26**, 1858, (2011)
- 107 Competition between Fe-based superconductivity and antiferromagnetism of Eu^{2+} in $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$
A. Mitsuda, S. Seike, T. Matoba, H. Wada, F. Ishikawa and Y. Yamada
Journal of Physics: Conference Series, **273**, 012100, (2011)

- 108 Low temperature phase of YbPd investigated by Raman scattering
T. Hasegawa, N. Ogita, M. Sugishima, A. Mitsuda, H. Wada and M. Udagawa
Journal of Physics: Conference Series, **273**, 012030, (2011)
- 109 Raman scattering investigation on YbPd
T. Hasegawa, N. Ogita, M. Sugishima, A. Mitsuda, H. Wada and M. Udagawa
Journal of the Physical Society of Japan, **80**, SA095, (2011)
- 110 Effect of substitution of Ca²⁺ for Eu²⁺ on pressure-induced superconductivity in EuFe₂As₂
Akihiro Mitsuda, Tomohiro Matoba, Satoshi Seike, Fumihiko Ishikawa, Yuh Yamada, and Hirofumi Wada
Journal of the Physical Society of Japan, **80**, SA117, (2011)
- 111 Detailed investigation of elastic properties of YbPd single crystal
Yoshiki Nakanishi, Toru Kamiyama, Kazuhisa Deto, Fumitaka Shichinomiya, Reiko Kashiwazaki, Mitsuteru Nakamura, Masahito Yoshizawa, Masaki Sugishima, Akihiro Mitsuda and Hirofumi Wada
Journal of the Physical Society of Japan, **80**, SA093, (2011)
- 112 Effects of Magnetic Field, Pressure and Dilution of Yb on Phase Transitions
in Valence Fluctuating Compound YbPd
Masaki Sugishima, Kenji Yamada, Akihiro Mitsuda, Hirofumi Wada, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Ken-ichi Suga and Koichi Kindo
Journal of the Physical Society of Japan, **80**, SA094, (2011)
- 113 Magnetocaloric properties desired for magnetic refrigeration near room temperature
H. Wada
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol. **1310**, pp. mrsf10-1310-ff01-04, (2011)
- 114 Static and dynamical properties of a magnetic vortex in a regular polygonal nanomagnet
M. Miyata, S. Nonoguchi, S. Yakata, H. Wada and T. Kimura
IEEE Trans. Mag. vol. **47**, No. 10, 2505-2507 (2011)
- 篠崎研究室
- 115 Weak localization and percolation effects in annealed In₂O₃-ZnO thin films, B.
Shinozaki, S. Ezaki, K. Hidaka, K. Makise, T. Asano, K. Yano, and H.
Nakamura, AIP Advances **1** 032149 (2011)
- 116 Superconducting characteristics and microstructure of polycrystalline Zn-doped In₂O₃ films, S. Takada, N.
Kokubo, K. Makise, K. Yamada, B. Shinozaki, K. Yano and H. Nakamura, Physica C **471** 717(2011)
- 117 「縮退半導体(In₂O₃)_{1-x}(ZnO)_x膜の超伝導特性」
理学府凝縮系科学専攻
高田 聡 (2011年)
- 118 「In/Mo 細線 NbN 細線の超伝導特性」

理学府凝縮系科学専攻
田崎 茂 (2011 年)

- 119 「アモルファス超伝導体における磁束格子の駆動方向と格子方位」
理学府凝縮系科学専攻
吉村哲也 (2011 年)

- 120 「Polyaniline の輸送特性におよぼすドープ効果」
理学府凝縮系科学専攻
滝川陽介 (2011年)

矢山研究室

- 121 Damping of novel edge-excitation in a two-dimensional electron system on liquid helium
(ヘリウム液面 2 次元電子系における新奇なエッジ励起モードの減衰に関する研究)
理学府、凝縮系科学専攻
山中修司 (2011年)

化学部門

香月研究室

- 122 Enantioselective Intramolecular Benzylic C–H Bond Amination: Efficient Synthesis of Optically Active Benzosultams
Masami Ichinose, Hidehiro Suematsu, Yoichi Yasutomi, Yota Nishioka, Tatsuya Uchida, Tsutomu Katsuki
Angew. Chem. Int. Ed., 50 (42), pp. 9884-9887, (2011)
- 123 Aerobic Oxidative Kinetic Resolution of Secondary Alcohols with Naphthoxide-Bound Iron(salen) Complex
Takashi Kunisu, Takuya Oguma, Tsutomu Katsuki
Journal of the American Chemical Society, 133 (33), pp. 12937-12939, (2011)
- 124 Asymmetric Epoxidation of (*Z*)-Enol Esters Catalyzed by Titanium(salalen) Complex with Aqueous Hydrogen Peroxide
Kazuhiro Matsumoto, Chao Feng, Satoshi Handa, Takuya Oguma, Tsutomu Katsuki
Tetrahedron, 67 (35), pp. 6474-6478, (2011)
- 125 Efficient Iron-Mediated Approach to Pyrano[3,2-*a*]carbazole Alkaloids—First Total Syntheses of *O*-Methylmurrayamine A and 7-Methoxymurrayacine, First Asymmetric Synthesis and Assignment of the Absolute Configuration of (-)-*trans*-Dihydroxygirinimbine
Konstanze K. Gruner, Thomas Hopfmann, Kazuhiro Matsumoto, Anne Jäger, Tsutomu Katsuki, Hans-Joachim Knölker
Organic & Biomolecular Chemistry, (9), pp. 2057-2061, (2011)
- 126 Enantioenriched Synthesis of Cyclopropenes with a Quaternary Stereocenter, Versatile Building Blocks
Misaki Uehara, Hidehiro Suematsu, Yoichi Yasutomi, Tsutomu Katsuki
Journal of the American Chemical Society, 133 (2), pp. 170-171, (2011)

- 127 Catalytic Asymmetric Oxidation of Cyclic Dithioacetals: Highly Diastereo- and Enantioselective Synthesis of the *S*-Oxides by a Chiral Aluminum(salalen) Complex
Junichi Fujisaki, Kenji Matsumoto, Kazuhiro Matsumoto, Tsutomu Katsuki
Journal of the American Chemical Society, 133 (1), pp. 56-61, (2011)

桑野研究室

- 128 低環境負荷のクロスカップリング —クロスカップリングでカルボン酸エステルを使うには
桑野良一
化学, 66, 64–65 (2011).
- 129 Catalytic Asymmetric Hydrogenation of N-Boc-Imidazoles and Oxazoles
Ryoichi Kuwano, Nao Kameyama, and Ryuhei Ikeda
J. Am. Chem. Soc., 133, 7312–7315 (2011).
- 130 クロスカップリング反応における不活性カルボン酸エステルの利用法
桑野良一
触媒, 53, 298–303 (2011).
- 131 Transformation of α -Substituted Propanols into γ -Amino Alcohols through Nickel-Catalyzed Amination on the Terminal γ -Carbon of Propanols
Satoshi Ueno, Kazumi Usui, and Ryoichi Kuwano
Synlett, 1303–1307 (2011).
- 132 An Improvement of Nickel Catalyst for Cross-coupling Reaction of Arylboronic Acids with Aryl Carbonates by Using a Ferrocenyl Bisphosphine Ligand
Ryoichi Kuwano and Ryosuke Shimizu
Chem. Lett., 40, 913–915 (2011).
- 133 Usage of the Carboxylate Leaving Group in Transition-metal-catalyzed Cross-coupling and Related Reactions
Ryoichi Kuwano
有機合成化学協会誌, 69, 1263–1270 (2011).

大石研究室

- 134 Design and Synthesis of Sphingomyelin-Cholesterol Conjugates and Their Formation of Ordered Membranes.
Nobuaki Matsumori, Norio Tanada, Kohei Nozu, Hiroki Okazaki, Tohru Oishi, Michio Murata
Chem. Eur. J., 17, 8568-8575 (2011).
- 135 Conformations of Spermine in Adenosine Triphosphate Complex: The Structural Basis for Weak Bimolecular Interactions of Major Cellular Electrolytes.
Keisuke Maruyoshi, Toshiyuki Yamaguchi, Tetsuo Demura, Nobuaki Matsumori, Tohru Oishi, Michio Murata
Chem. Eur. J., 17, 4788 -4795 (2011).

- 136 Structural Reevaluation of Amphidinol 3, a Potent Antifungal Compound from Dinoflagellate.
Respati T. Swasono, Mitsunori Kanemoto, Nobuaki Matsumori, Tohru Oishi, Michio Murata
Heterocycles, **82**, 1359-1369 (2011).
- 137 Synthesis of 6-F-ergosterol and its influence on membrane-permeabilization of amphotericin B and amphidinol 3.
Yusuke Kasai, Nobuaki Matsumori, Hiroyuki Ueno, Kenichi Nonomura, Shinya Yano, Murata Michio, Tohru Oishi
Org. Biomol. Chem., **9**, 1437-1442 (2011).

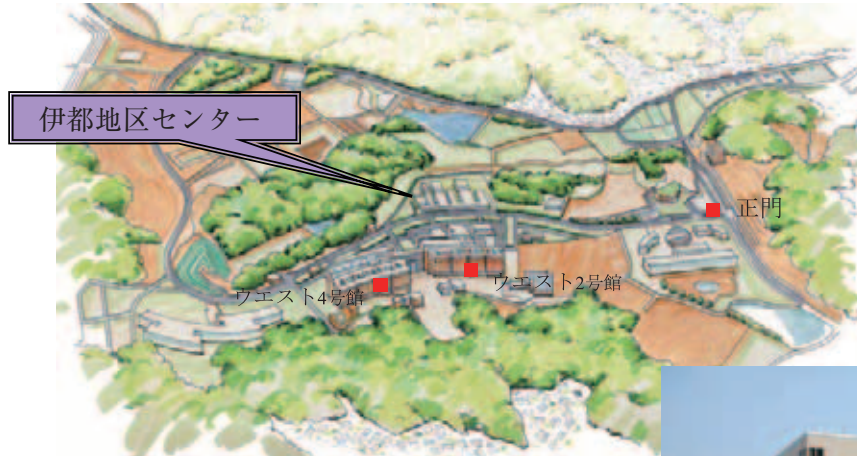
徳永研究室

- 138 Catalytic Asymmetric Hydrolysis: Asymmetric Hydrolytic Protonation of Enolesters Catalyzed by Phase Transfer Catalysts
Yamamoto, E.; Nagai, A. Hamasaki, A.; Tokunaga, M.
Chem. Eur. J., **17**, 7187-7182 (2011)
- 139 Anti-ASF distribution in Fischer-Tropsch Synthesis over Unsupported Cobalt Catalysts in a Batch Slurry Phase Reactor
Liu, X.; Hamasaki, A.; Honma, T.; Tokunaga, M.
Catal. Today, **175**, 494-503 (2011)
- 140 Irreversible Catalytic Ester Hydrolysis of Allyl Esters to Give Acids and Aldehydes by Homogeneous Ruthenium and Ruthenium/Palladium Dual Catalyst Systems
Nakamura, A.; Hamasaki, A.; Goto, S.; Utsunomiya, M.; Tokunaga, M.
Adv. Synth. Catal., **353**, 973-984. (2011)
- 141 Cobalt oxide supported gold nanoparticles as a stable and readily-prepared precursor for the in situ generation of cobalt carbonyl like species
Hamasaki, A.; Muto, A.; Haraguchi, S.; Liu, X.; Sakakibara, T.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M.
tetrahedron Lett., **52**, 6869-6872.(2011)

原田研究室

- 142 "THz and submillimeter-wave spectroscopy of molecular complexes"
K. Tanaka, K. Harada, and K. M. T. Yamada.
"HANDBOOK OF HIGHRESOLUTION SPECTROSCOPIES", edited by M. Quack and F. Merkt, John Wiley & Sons, Ltd., August (2011).
- 143 Millimeter-wave spectroscopy and Millimeter Wave Double Resonance Spectroscopy of the Internal Rotation Bands of the H₂-HCN complex.
(H₂-HCN 錯体の内部回転遷移のミリ波ジェット分光及びミリ波—ミリ波二重共鳴分光)
理学府 化学専攻 修士課程
山中 里沙 (2011年度)

伊都キャンパス



低温センター伊都地区センター
〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744
TEL(FAX) 092-802-3940
http://www.ltc.kyushu-u.ac.jp/ito_top.html



箱崎キャンパス



低温センター箱崎地区センター
〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1
TEL(FAX) 092-642-2701
http://www.ltc.kyushu-u.ac.jp/hakozaki_top.html

