

# 九州大学 低温センターだより

No. 7



2013年3月



# 目次

	ページ
●巻頭言	(1)
九州大学 低温センター 副センター長	和田 裕文
●研究ノート	
① ナノサイズ強磁性金属における近藤効果の研究	(2)
九州大学 工学府 エネルギー量子工学専攻	家永 紘一郎、稲垣 裕次 河江 達也
② 液体水素を移送する超伝導ポンプシステムの開発	(8)
九州大学 超伝導システム科学研究センター	柁川一弘、中村武恒、小林弘明 和久田毅、田中和英
京都大学大学院 工学研究科 電気工学専攻 宇宙航空研究開発機構 研究開発本部 ジェットエンジン技術研究センター (株)日立製作所 日立研究所	
③ $\text{CuMoO}_4$ の磁氣的性質とクロミズム制御	(14)
九州大学 理学研究院 物理学部門	浅野貴行、西村泰三、市村収太
●技術ノート	
核断熱消磁冷却 (前号からの続き)	(18)
九州大学 理学研究院 物理学部門	矢山 英樹
●サロン	
① 液体ヘリウム奮闘記	(23)
九州大学 システム情報科学研究院/超伝導システム科学研究センター /低温センター	船木 和夫
② 極低温実験室での研究 1971-2012	(30)
九州大学 理学研究院 物理学部門	篠崎 文重
●低温センターから	
ヘリウム回収サブセンター遠隔監視システムの構築と運用	(35)
九州大学 超伝導システム科学研究センター 低温センター伊都地区センター	松尾 政晃 佐藤 誠樹
低温センターの活動 等	(39)
低温センター運営委員	(43)
低温センターを利用した論文 (2012)	(44)



## 巻 頭 言

九州大学低温センターの前身である九州大学理学部極低温実験室が創設され、ヘリウム液化機が設置されたのは1963年3月であるからちょうど50年前のことになる。つまり九州大学では液体ヘリウムや液体窒素を用いた研究教育が半世紀にわたって続けられてきたわけである。これは大変喜ばしいことであり、本来ならばもっとこの話で盛り上げたいところなのであるが、残念ながらこの先はあまり楽しくない話をしなくてはならない。

この50年の間、液体ヘリウムの供給が停止したことは、液化機に大きなトラブルが生じた期間を除いてなかったものと思われる。しかし昨年から今年にかけての未曾有の事態は、今後の液体ヘリウム供給に暗い影を落としている。言うまでもなくそれはヘリウムガスの世界的な供給不足である。最大産出国であるアメリカで主力ガス田の枯渇やパイプラインのトラブルによる減産が続いていることや、新興国で需要が急増したことがヘリウムの慢性的な不足を招いている。昨年11月に大手テーマパークでヘリウム風船の販売が中止になったことはニュースでも取り上げられた。2010年の日本のヘリウム総販売量はガスと液体をあわせて1522万 $\text{m}^3$ である。ガスおよび液体の最大用途はそれぞれ半導体、光ファイバーの生産と医療用のMRIである。学術研究用のヘリウムガス、あるいは液体ヘリウムの販売は両者をあわせてもヘリウム総販売量の3.3%にすぎない。数字から見ると影響は小さいように思われがちだが、われわれ低温研究者にとっては死活問題である。輸入できないというのはいくらお金を積んでも購入できないということである。困ったことにこの状況はいつになれば回復するのか全く予想がつかない。専門家の話では国内の供給業者も種々の対策を講じているものの、短期的に供給状況が好転するとは考えづらいという話である。

このような状況なのでいくつかの大学では液体ヘリウムの供給制限や供給停止を検討し始めている。低温センターでは今年度はなんとか液体ヘリウムの供給を行えるように鋭意努力している。しかしこれは使用済みヘリウムガスが回収されるという前提で行っている。回収設備のない施設がスポットで購入を希望されても対応できないのが現状である。そもそもヘリウムガスは100%回収されることはなく、回収ガスには空気などの不純物ガスも混入してくるので、液化にはどうしても新しいヘリウムガスを足さねばならない。この追加のヘリウムガスと予冷の液体窒素代に液化機運転の電気料金を加えたものが学内のヘリウム移算価格の基準になっている。

多くの大学でもすでに呼びかけが始まっているが、NMRや超伝導磁石などの装置の中には液体ヘリウムの供給が止まっても簡単に運転を停止できないものがある。そのような装置をお持ちのユーザーの方はぜひ納入業者と相談のうえしかるべき対応をとっていただくようお願いしたい。また、ユーザーの皆さんにはこれまで以上のヘリウムガス回収率の向上と不純物ガスの混入防止への努力をお願い申し上げる。

この件については新しい情報が入り次第、お知らせしていきたいと考えているので、低温センターの掲示にご注意ください。

低温センター 副センター長 和田 裕文

## ナノサイズ強磁性金属における近藤効果の研究

家永 紘一郎、稲垣 裕次、河江 達也  
九州大学工学府エネルギー量子工学専攻

### 1. はじめに

近藤効果とは、局在スピンの伝導電子の海の中に不純物として含まれた系において、伝導電子による多体的遮蔽が生じる現象である。近藤温度を  $T_K$  とすると、 $T \geq T_K$  では伝導電子が局在電子との間に働く反強磁性的交換相互作用によってスピン交換散乱され、電気抵抗値に局小値が生じる。一方、 $T < T_K$  では局在スピンの伝導電子によって遮蔽されていき、十分低温では系全体はフェルミ液体として振る舞うようになる。このとき、フェルミ面上には図 1 に示すように近藤共鳴準位が形成される。近藤効果は Cu-Fe(0.2 at%) などの希薄磁性合金、 $f$  電子系、

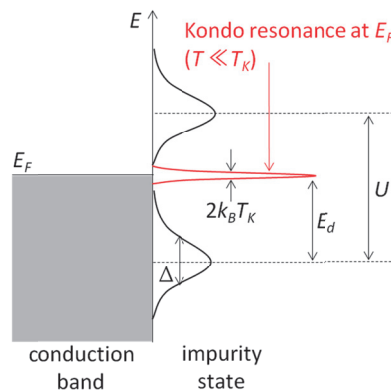


図1  $T \ll T_K$ におけるフェルミ面上の近藤共鳴準位。

さらに以下で述べるミクロな系など様々な系において観測され、その普遍性が明らかになっている。

近藤効果に関する近年の発展としては、量子ドット、単分子デバイス、単原子近藤系などミクロな系における観測が挙げられる。これらの系では、1つの不純物スピンの形成する近藤共鳴準位が直接観測されており、理論との対応

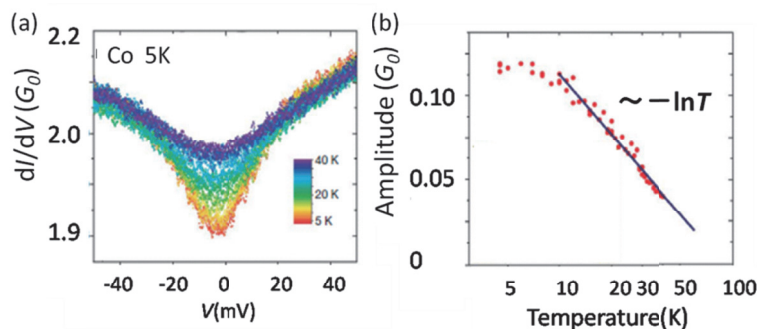


図 2 (a) Calvo らによる Co 単原子コンタクトにおける微分伝導度の温度変化測定結果。(b) Fano 共鳴高さの温度依存性。

や、将来的なスピンドバイスへの応用も含め非常に注目されている[1]。その中でも、強磁性金属単原子コンタクト(Fe, Co, Ni)という、近藤効果とは無縁である系における報告は興味深い[2]。図 2(a) に Calvo らによる Co 単原子コンタクトの微分伝導度測定結果を示す。縦軸の単位は量子伝導単位  $G_0$  ( $= 2e^2/h = 1/12.86$  ( $k\Omega^{-1}$ ))であり、本文中でもこれを用いる。図 2(a)では  $V=0$  mV 近傍に Fano 共鳴と呼ばれる異常が観測されている。これは近藤共鳴準位と伝導バンドへの伝導が干渉することで生じるものであり[3]、この Fano 共鳴の高さは図 2(b)に示すように近藤効果を示唆する  $\ln T$  依存性を示している。一般に、近藤効果が生じるには少なくとも 2 種類の原子が必要であり、近藤効果と強磁性は相反する効果であることから、バルクの強磁性金属では近藤効果は生じ得ない。このため、原子サイズまでの微小化が近藤効果発現の鍵であると考えられるが、この報告の続報はまだ出しておらず、近藤効果の起源に対する実験・理論両側面からの検証が必要である。そこで、強磁性単一金属における近藤効果の機構解明を目的とし、Ni を用いて近藤効果のコンタクトサイズ依存性を研究した。

## 2. 実験方法

本研究では、金属ワイヤの破断過程を機械的に微細制御可能である MCBJ 法を用いて、原子サイズのコンタクトの作製を行った[4]。図 3(a)に示すように、金属ワイヤの中央にくさび状の切れ目を入れ、基板に2点で接着したものをサンプルとして用いる。ピエゾ素子を用いて基板を押し曲げると、接着された2点の間でワイヤが引き延ばされ、図 3(b)に示すように最終的に単原子コンタクト(Ni の場合、伝導度  $I/V = G \sim 1.7 G_0$  [4])を形成し、その後破断に至る。真空中で破断を行うため、破断後のワイヤは再び清浄なコンタクトを形成することが出来る。コンタクトサイズは直径数 $\mu\text{m}$  から単原子コンタクトまで自在に制御可能である。この方法の特徴は、ワイヤの伸縮距離 $\Delta x$ がピエゾ素子の伸び $\Delta z$ の1/100程度となるため、基盤の曲げによって超微細なコンタクト制御が可能となることである。この特性はコンタクトへの擾乱も抑え、さらに  $T \sim 1.5 \text{ K}$  までの低温真空環境を用いて熱振動を防ぐことで、数時間にも及ぶコンタクト構造の維持を可能にしている。このように作製した Ni のコンタクトに対して、微分伝導度測定を用いて研究を行った。特に本研究では図 3(b)に示すように、ピエゾ制御によりコンタクト構造を連続的に変化させながら、伝導度と微分伝導度の同時測定を行うことで、微分伝導度のコンタクトサイズ依存性を詳細に追跡した。

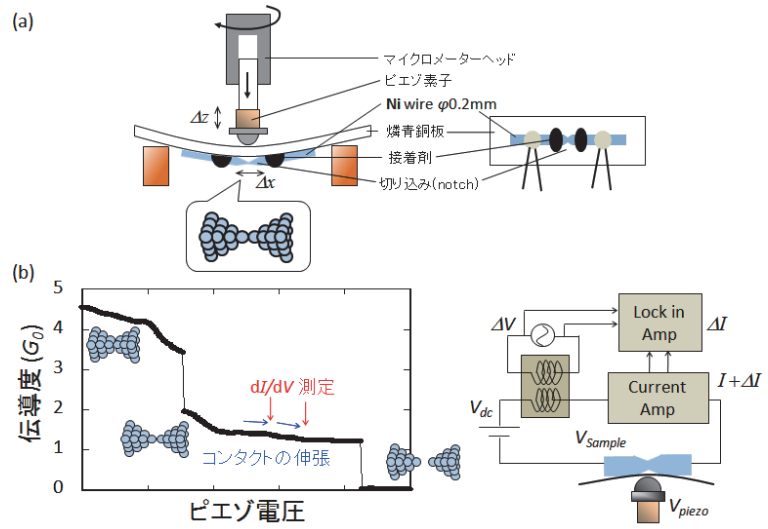


図3 (a) MCBJ法による原子サイズコンタクト作製の模式図。(b) コンタクト構造の連続変化過程における、伝導度と微分伝導度の同時測定方法。

## 3. 実験結果[5]

図 4 に、 $G \sim 2 G_0$  の伝導度を持つコンタクトの破断過程における、伝導度と微分伝導度の同時測定結果を示す。図 4(a)は縦軸を  $V = 0 \text{ mV}$  の時の微分伝導度、横軸をピエゾ電圧から計算したコンタクトの伸びとしてプロットした結果であり、コンタクトの破断過程における伝導度変化を表す。グラフの水平領域はコンタクトの弾力的な伸びを、ステップはコンタクトの塑性的な構造変化を意味する[5]。

図 4(b) I-IV に、図 4(a)の各水平領域(I, II, III, IV)で同時測定した微分伝導度を示す。I-IVの全ての領域においてゼロバイアス異常が観測された。これらの異常は、図 4(c)に示すような Fano 因子  $q$  によって変化する Fano カーブ

$$dI/dV \sim \{(q + \varepsilon)^2 / (1 + \varepsilon^2)\} / (1 + q^2) \quad (1)$$

$$\varepsilon = (E - \varepsilon_K) / \Gamma \quad (2)$$

を用いて全てフィッティング出来たことから、Fano 共鳴であると考えられる[3]。このとき、 $\varepsilon_K$  は Fano 共鳴の中心エネルギー、 $2\Gamma$  は共鳴の半値幅である。Fano 共鳴が近藤共鳴準位に起因する場合  $\Gamma = k_B T$  と

なるため、図 4(b)にはこれを仮定した値を示した。観測された Fano 共鳴の形状は、各水平領域内ではコンタクトの伸びによって連続的に変化している。一方で、コンタクト構造の変化に対応するステップを挟むと、Fano 共鳴の形状は大きく変化することが分かる。このことから、Fano 共鳴の起源とコンタクト構造の間には密接な関係があることが分かる。

次に、コンタクトサイズを増加させた、 $0 < G/G_0 \leq 100$  における測定結果を示す。図 5(a) - (f)はそれぞれ  $G/G_0 \sim 1.9, 4.2, 5.9, 10.5, 41.4, 85.8$  における結果である。コンタクト直径  $d$  を Sharvin の式[6]

$$G = (2e^2/h)(k_F d/4)^2 \quad (3)$$

を用いて評価すると、それぞれ直径  $d \sim 0.34 \text{ nm}, 0.51 \text{ nm}, 0.60 \text{ nm}, 0.81 \text{ nm}, 1.6 \text{ nm}, 2.3 \text{ nm}$  となる。このとき  $h$  はプランク定数であり、フェルミ波数  $k_F$  には Ni に対するバンド計算結果から見積もった  $k_F \sim 1.6 \times 10^{10}$  を用いた[7]。このように、コンタクトサイズが増加してもゼロバイ

アス異常が観測された。これらの異常は大部分が下に凸の形状を持ち、全て Fano カーブを用いてフィッティング出来る。また、サイズの増加に伴って  $|V| \geq 10 \text{ mV}$  の高バイアス側に伝導度のなだらかな減少が観測されている。この振る舞いは、 $10 \text{ meV} \leq E \leq 25 \text{ meV}$  の範囲で状態密度にピークを持つフォノンが、伝導電子によって励起されることに起因するものであり、様々な金属のナノコンタクトにおいて報告されている[4]。

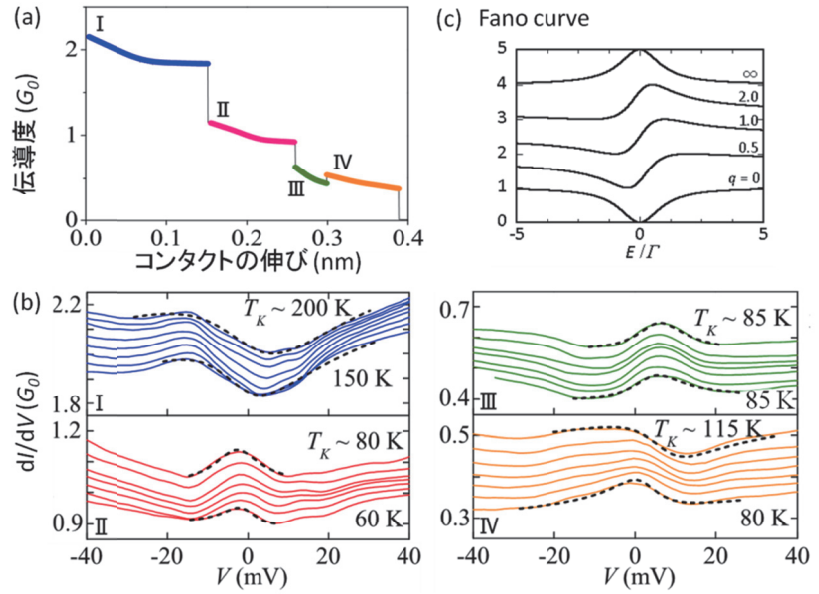


図 4  $G \sim 2 G_0$  の伝導度を持つコンタクトの破断過程における伝導度と微分伝導度の同時測定結果。  
(a) コンタクトの破断過程における伝導度変化。  
(b) (a)の各水平領域 (I, II, III, IV) で測定した微分伝導度  $dI/dV$ 。  
(c) Fano カーブの  $q$  による変化。

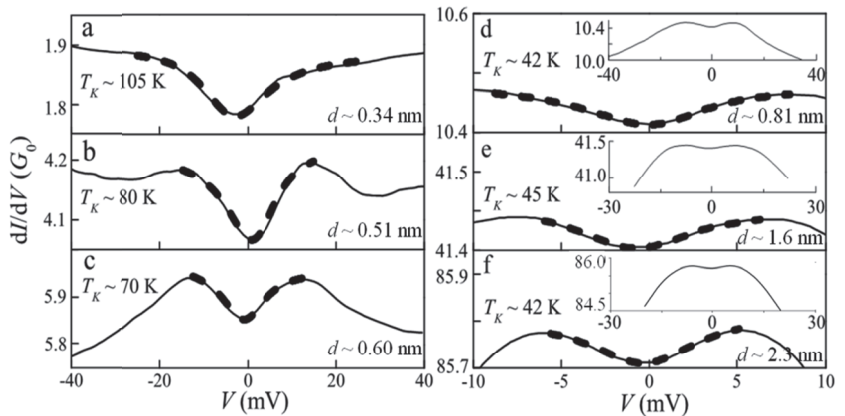


図 5 (a)-(f)  $G/G_0 \sim 1.9, 4.2, 5.9, 10.5, 41.4, 85.8$  における  $dI/dV$  測定結果。



#### 4. 解析・考察

次に、測定された Fano 共鳴のコンタクトサイズ依存性についての解析結果を示す。まず、Fano 共鳴のディップの深さ  $\delta G_K$  のサイズ依存性を、 $|V| \geq 10$  mV で見られるフォノン励起による伝導度の減少  $\delta G_{ph}$  と比較して議論する。図 6(a) に  $\delta G_K$  と  $\delta G_{ph}$  の評価方法を示す。  $0 < G_d/G_0 \leq 100$  における  $\delta G_K$ ,  $\delta G_{ph}$  の値をプロットしたものが図 6(b) であり、横軸は伝導度  $G_d$  から Sharvin の式によって見積もったコンタクト直径  $d$  である。両対数グラフの傾きから、 $\delta G_K$  と  $\delta G_{ph}$  の  $d$  に対するそれぞれの次元性が明らかになり、 $\delta G_K \sim d^{0.03}$ 、 $\delta G_{ph} \sim d^{2.46}$  という結果が得られた。 $\delta G_{ph}$  に関しては、フォノン励起がコンタクトの体積に依存することから  $\delta G_{ph} \sim d^3$  が報告されており[8]、今回の結果もおおよそ一致している。一方で  $\delta G_K \sim d^{0.03}$  という結果は  $\delta G_K \sim \text{constant}$  であることを意味しており、Fano 共鳴は体積に依存しないことが分かる。

次に、Fano 共鳴の半値幅  $2\Gamma$  のサイズ依存性を議論する。ここでは Fano 共鳴の起源として近藤効果を仮定し、 $\Gamma$  を  $T_K$  に換算して評価を行った。図 7 に、縦軸に  $T_K$  を、横軸にコンタクトサイズとして図 6(a) における  $G_d$  をとり、2 変数ヒストグラムによって統計したものを示す。紙面垂直方向は、各  $G_d$  において最も多く観測された  $T_K$  を 1 とした観測頻度に直してある。このグラフより、単原子接点付近では  $T_K \sim 100$  K であるが、コンタクトサイズの増加と共に減少し、 $G_d \geq 15 G_0$  以上の領域では  $T_K \sim 40$  K 程度に収束することが分かる。

この  $T_K$  の分布について近藤効果を仮定して議論する。理論によると近藤温度  $T_K$  は

$$k_B T_K \sim \exp\{-1/J_{sd} D_0(E_F)\} \quad (4)$$

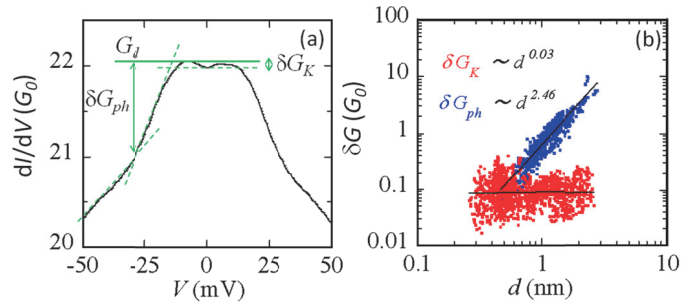


図 6 (a) Fano 共鳴のディップ深さ  $\delta G_K$  とフォノン励起による伝導度の減少  $\delta G_{ph}$  の評価方法。コンタクト直径  $d$  は、 $G_d$  から Sharvin の式(3)を用いて見積もる。(b)  $0 < G_d/G_0 \leq 100$  における  $\delta G_K$ ,  $\delta G_{ph}$  のコンタクトサイズ依存性

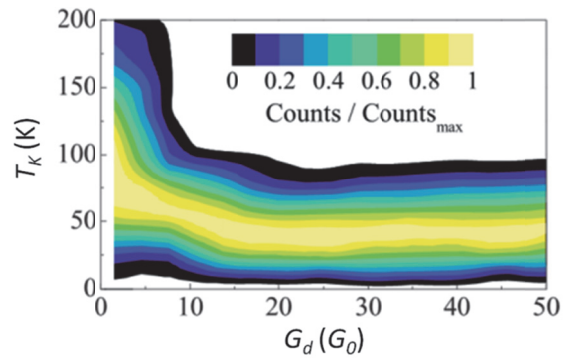


図 7 Fano 共鳴の幅  $T_K$  のサイズ依存性。

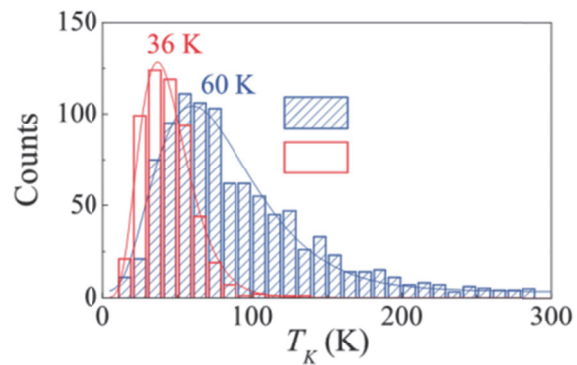


図 8  $0 < G/G_0 < 15$  と  $G/G_0 \geq 15$  の領域に分けて統計した  $T_K$  の分布。図中の曲線は  $-1/\ln T_K$  に対する正規分布によってフィットした結果。

に従う[3]。  $J_{sd}$  は伝導電子スピンと局在スピンの間に働く反強磁性的  $s$ - $d$  交換相互作用、  $D_0(E_F)$  は伝導電子のフェルミ面上の状態密度である。  $J_{sd}$ ,  $D_0(E_F)$  といった物理量は正規分布に従うため、  $-1/\ln T_K$  と換算した値が正規分布に従うことになる。 これを確認するため、  $0 < G_d/G_0 < 15$  の領域と  $G_d/G_0 \geq 15$  の領域の2つの領域に分けて、  $T_K$  の分布について統計を行った。 この2つの領域に分けた理由は、 図7に示すように  $G_d \sim 15 G_0$  を境に  $T_K$  の分布の性質が変化しているためである。 統計結果を図8に示す。  $0 < G_d/G_0 < 15$  と  $G_d/G_0 \geq 15$  の領域では、 図7の結果を反映して分布形状が異なっている。 図中の曲線は、 2つの分布を  $-1/\ln T_K$  に対する正規分布によってフィッティングした結果であり、 両分布とも良く再現されている。 この結果は、  $0 < G_d/G_0 < 15$  と  $G_d/G_0 \geq 15$  の両領域において Fano 共鳴の解析に(4)式が適用出来ることを示しており、 実験結果が近藤効果によって説明可能であることを示している。 また、 一般に配位原子数の減少は  $D_0(E_F)$  の増加をもたらすため、 コンタクトサイズの減少による  $T_K$  の増加は、 (4)式を用いて  $D_0(E_F)$  の増加によって説明可能である。

近藤効果の確証を得るため、 Fano 共鳴信号の温度変化測定を行った結果を示す。 MCBJ 法で作製したコンタクトは外力に対して機械的強度が弱く、 温度変化に伴う熱流入によってコンタクトの変形や破壊が起きやすい。 このため、 各温度において  $30 \leq G_d/G_0 \leq 40$  の範囲で100回程度測定を行い、 Fano 共鳴の高さ  $\delta G_K$  の平均値を見積もることで温度依存性を評価した。 温度変化は1.9 K ~ 15 K の範囲で行った。 図9(a)に1.9 K, 3.5 K, 6 K, 10 Kにおける Fano 共鳴の代表例を、 図9(b)に各温度での  $\delta G_K$  の平均値を示している。  $\delta G_K$  の平均値は温度上昇に伴い  $-\ln T$  に従って減少しており、 近藤効果で期待される温度依存性と一致していることが分かった。 以上の結果から、 先行研究によって報告された単原子コンタクトのみならず、 ナノサイズ領域における Fano 共鳴も近藤効果に由来すると考えられる。 このことは、  $G_d \sim 100 G_0$ ,  $d \sim 2.5$  nm という強磁性相互作用の十分な回復が期待される領域において近藤効果が共存する可能性を示している。

最後に、 強磁性金属ナノコンタクトにおける近藤効果の起源、 特に伝導電子によって遮蔽される不純物モーメントの候補について、 実験結果を基に考察する。 まず、 図6(b)において示した、 Fano 共鳴の高さ  $\delta G_K$  がコンタクトサイズによらず一定であることに着目する。 これは、 不純物モーメントの存在がコンタクトの体積に依存しないことを示している。 さらに、 図4の結果はコンタクトの構造と Fano 共鳴の密接な関係を示しており、 近藤効果の発現がコンタクト構造に起因することを裏付けている。

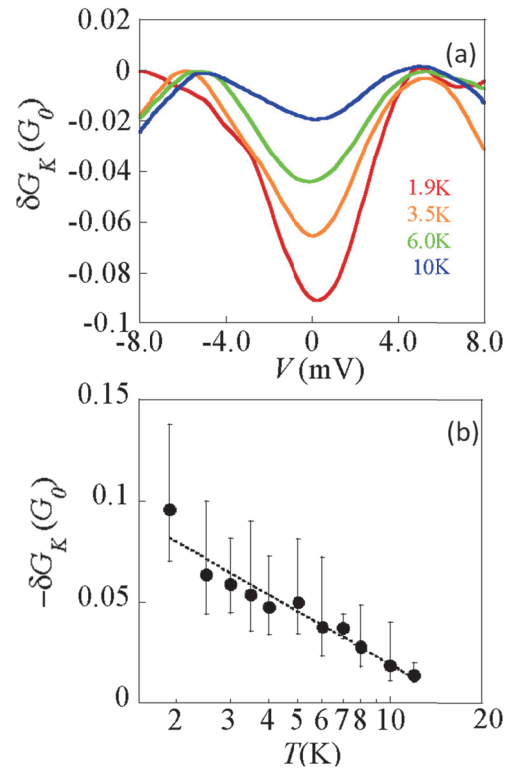


図9 (a)  $T \sim 1.9$  K, 3.5 K, 6 K, 10 K における Fano 共鳴の代表例。  
(b) Fano 共鳴の高さ  $\delta G_K$  の温度依存性

これらの結果から、遮蔽されるモーメントの候補として、コンタクト表面上の凹凸構造を考えた。一般に配位原子数の減少は電子軌道の局在化を引き起こすため、表面の突起した構造の磁気モーメントは近藤系における不純物と類似していると言える。また、図7において  $G_d \geq 15 G_0$  以上の領域で  $T_K \sim 40$  K 程度に収束することは、コンタクト径が増加した場合に、十分広い表面上に突起状原子が配置している構造を考えることでよく説明できる。一方、 $0 < G_d / G_0 < 15$  における  $T_K$  の大きなばらつきは、サイズの微小化によって構造が複雑化することによって出現している可能性がある。

## 5. まとめ

単原子コンタクトから  $G_d \sim 100 G_0$ , コンタクト直径  $d \sim 2.5$  nm のナノサイズコンタクトにおいて Fano 共鳴を観測した。Fano 共鳴の高さ  $\delta G_K$  はコンタクトサイズによらずほぼ一定である。Fano 共鳴の幅  $T_K$  は、単原子コンタクト付近の  $T_K \sim 100$  K からコンタクトサイズの増加と共に減少し、 $G_d / G_0 \geq 15$  で  $T_K \sim 40$  K に収束する。また、 $T_K$  は対数正規分布に従い、さらに  $\delta G_K$  の温度変化測定は  $-\ln T$  を示す。以上より、 $0 < G_d / G_0 \leq 100$  の範囲で観測された一連の Fano 共鳴は近藤効果で説明可能である。このことは、 $G_d \sim 100 G_0, d \sim 2.5$  nm という強磁性相互作用の十分な回復が期待される領域において近藤効果が共存する可能性を示している。

## 謝辞

本研究を行うに当たって、金沢大学教育学部の辻井宏之准教授、九大稲盛フロンティアセンターの木村崇教授からの様々なご協力に大変感謝致します。現筑波大学数理物質科学研究科の本多周太助教、静岡大学教育学部の古賀幹人准教授には、理論的側面での有益なご助言に感謝致します。実験装置の作成に関しては、エネルギー量子工学専攻技術職員の蓮尾斎彦様に全面的にご協力頂きました。寒剤供給に関しては、低温センター伊都地区センターの佐藤誠樹様、大石泰生様、森育子様、超伝導システム科学研究センターの松尾政晃様に大変お世話になりました。また、本研究の一部は日本学術振興会の特別研究院奨励費(課題番号 24・6024)の助成を受けて行いました。

## 参考文献

- [1] M. Koga, M. Matsumoto, and H. Kusunose: J. Phys. Soc. Jpn. **81** 123703 (2012).
- [2] M. R. Calvo, J. Fernández-Rossier, J. J. Palacios, D. Jacob, D. Natelson, and C. Untiedt, Nature, **458** 1150 (2009).
- [3] M. Ternes, A. J. Heinrich, and W.-D. Schneider, J. Phys.: Cond. Matt. **21** 053001 (2009).
- [4] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, Physics Reports **377** 81–279 (2003).
- [5] K. Ienaga, N. Nakashima, Y. Inagaki, H. Tsujii, S. Honda, T. Kimura, and T. Kawae, Phys. Rev. B **86** 064404 (2012).
- [6] Y. V. Sharvin, Sov. Phys. - JETP **21** 655 (1965).
- [7] O. Miura and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **77** 195124 (2008)
- [8] I. K. Yanson, V. V. Fisun, R. Hesper, A. V. Khotkevich, J. M. Krans, J. A. Mydosh, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **74** 302 (1995).

## 液体水素を移送する超伝導ポンプシステムの開発

柁川一弘<sup>1</sup>、中村武恒<sup>2</sup>、小林弘明<sup>3</sup>、和久田毅<sup>4</sup>、田中和英<sup>4</sup>

<sup>1</sup>九州大学 超伝導システム科学研究センター

<sup>2</sup>京都大学大学院 工学研究科 電気工学専攻

<sup>3</sup>宇宙航空研究開発機構 研究開発本部 ジェットエンジン技術研究センター

<sup>4</sup>(株)日立製作所 日立研究所

### 1. はじめに

水素を燃料に発電した電気でモータを駆動して推進する次世代車として、燃料電池自動車が開発中であり、我が国では2015年にその市販化が開始される計画である。また、燃料電池自動車に水素を補充するインフラとして、特に4大都市圏（東京、愛知、大阪、福岡）を中心に水素供給ステーションの整備も進行中である。水素は主に、地球上で有機化合物や水の形で存在しており、化石燃料の改質や水の電気分解等を経て生成されるため、電気エネルギーと同じ2次エネルギーに分類される。そこで、将来的な水素エネルギー社会を実現するためには、水素の製造から利用に至るトータルシステムを構築することが不可欠である。燃料電池自動車に搭載される燃料タンクとして最大70 MPaの圧縮ガスを充填可能な水素容器が開発されているが、その密度は大気圧下にある液化ガスよりもかなり小さいことが知られている[1,2]。従って、将来の水素エネルギー社会において、特に貯蔵や輸送の際には、より密度の大きな液体の状態の水素を利用する方が効率的である。この液体水素の沸点は約20 Kであり、その保持には真空断熱層を有する極低温容器が必要となるが、電気抵抗ゼロの超伝導体も利用可能となる。このような超伝導体の候補の1つとして、我が国で2001年に発見された二ホウ化マグネシウム ( $\text{MgB}_2$ ) [3] があり、その線材化や高特性化に関する研究開発も盛んに行われている。将来の水素エネルギー社会で必須となる液体水素利用を省エネルギー性に優れた超伝導技術に基づいて実現するために、特に貯蔵や輸送の際に必要な容器内にある液体水素の充填量計測、および別容器へ液体水素を簡便に移送できる電動ポンプの開発を目指している。

本論文では、 $\text{MgB}_2$ 線材を用いて製作した超伝導式液面計、および $\text{MgB}_2$ モータを組み込んだ超伝導ポンプシステムの概要について述べる。製作した液面計とポンプシステムを用いて実施した予備的な液体ヘリウム試験と、実際の液体水素試験の結果についても簡単に紹介する。

### 2. 超伝導式液面計の製作・試験

液体水素用の超伝導式液面計を製作するために、線径が異なる2種類の $\text{MgB}_2$ 線材（0.0925 mm径および0.155 mm径）を用意した。図1に、0.155 mm径線材の断面写真を示す。シース材はCuNiであり、その内側に単芯の $\text{MgB}_2$ フィラメントが配置されている。図2に、短尺試料線材の抵抗の温度依存性を示す。シース材にCuNiを使用しているため、常伝導抵抗の温度依存性が非常に小さい。常伝導抵抗が急激に減少し始める直前の値の50%で臨界温度を定義すると、0.0925 mm径線材で30 K、0.155 mm径線材で33 Kと見積られる。

このような2種類の $\text{MgB}_2$ 線材を用いて、超伝導式液面計を各々製作した。準備した当初の線材長は約300 mmである。まず、 $\text{MgB}_2$ 線材の両端に、銅線を沿わせて半田付けした。 $\text{MgB}_2$ 線材は一般に

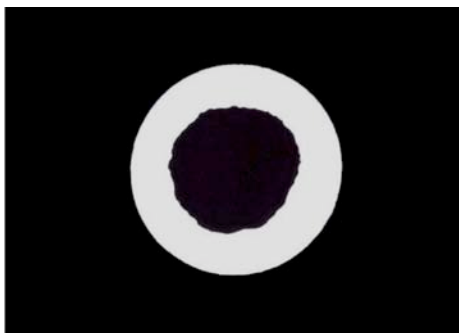


図1 MgB<sub>2</sub>線材の断面写真

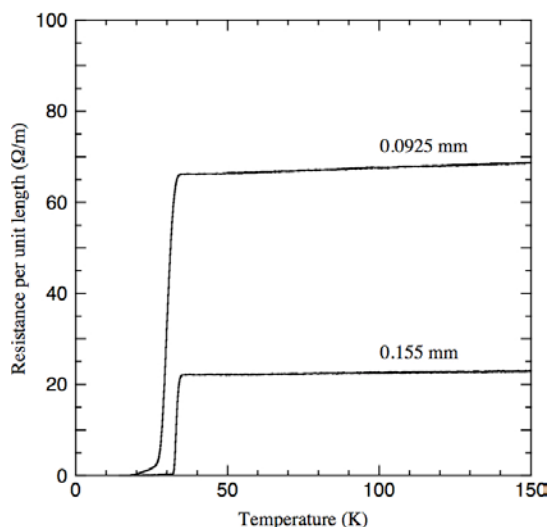


図2 MgB<sub>2</sub>線材の抵抗の温度依存性

曲げ歪みに弱いいため、両端部の銅線を用いてベークライト製の中空パイプ内に固定し、MgB<sub>2</sub>線材自身はほぼ直線形状を保つように工夫した。液面計を製作後の検知可能な有効長は、0.0925 mm 径線材が 260 mm、0.155 mm 径線材が 280 mm である。また、従来の NbTi 線材を用いた超伝導式液面計[4]では上位電極部にヒータ線を併設して常伝導部の芽を生成する必要があるが、製作した MgB<sub>2</sub>液面計では不要である。これは、使用した CuNi シース MgB<sub>2</sub>線材に微小電流を通電するだけで、自動的にガス中の部分が常伝導転移するためである[5]。

図3に、液体ヘリウムの充填時および排出時に計測した MgB<sub>2</sub>液面計の出力電圧を示す。図3の横軸は、NbTi 線材を用いた市販のヘリウム用液面計を用いて測定した。予備試験の結果、製作した液面計に用いた MgB<sub>2</sub>線材への通電電流値を、0.0925 mm 径線材では 250 mA、0.155 mm 径線材では 600 mA と決定した。図3より、製作した MgB<sub>2</sub>液面計の出力電圧の再現性が非常に良好であり、液位と1対1に対応していることがわかる。図3の実線は、実験結果を用いて導出した MgB<sub>2</sub>液面計の較正曲線である。本較正曲線を利用すれば、製作した MgB<sub>2</sub>液面計の出力電圧を液体ヘリウムの液位に換算することができる。

液体水素の場合の試験結果を、図4に示す。図4の横軸は、市販の静電容量式液面計[6]を用いて測定した。静電容量式液面計は測定毎に再較正が必要なことが知られており、出力の信頼性を確保するためには細心の注意を要する。また、試験の都合上、静電容量式液面計の下端が MgB<sub>2</sub>液面計の下端よりも数十 mm 上の位置となっており、MgB<sub>2</sub>液面計の検知範囲を全て網羅していない。ただし、MgB<sub>2</sub>液面計の下端と同じ位置に PtCo 温度センサも併設した。PtCo センサは、自己発熱と冷却の関係から、液中にあるかガス中にあるかを判断することができる。従って、PtCo センサに基づいて液位が通過した時刻を把握すれば、その瞬間の MgB<sub>2</sub>液面計の出力電圧を評価できる。予備試験の結果、製作した液面計に用いた MgB<sub>2</sub>線材への通電電流値を、0.0925 mm 径線材では 150 mA、0.155 mm 径線材では 300 mA と決定した。図4より、液体水素の充填時における製作した MgB<sub>2</sub>液面計の出力電圧の再現性が非常に良好であり、液位と1対1に対応していることがわかる。図4の実線は、静電容量式液面計に基づいた実験結果を用いて導出した MgB<sub>2</sub>液面計の較正曲線である。本較正曲線を外挿すると、PtCo センサに基づく実験結果と良く一致することがわかる。つまり、今回測定した範囲では、静電容量式

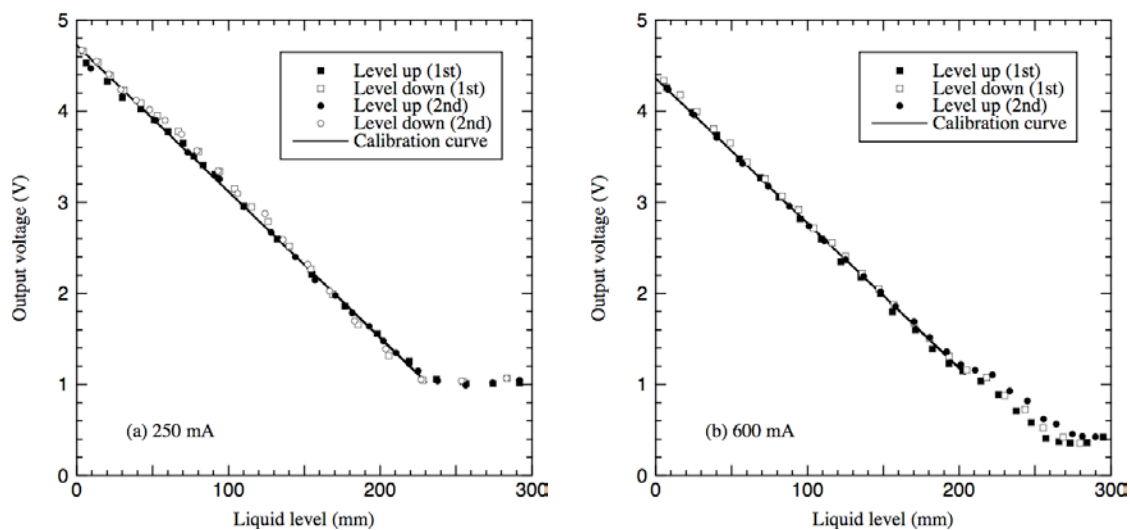


図3 MgB<sub>2</sub>液面計の較正（液体ヘリウムの場合） (a) 0.0925 mm (b) 0.155 mm

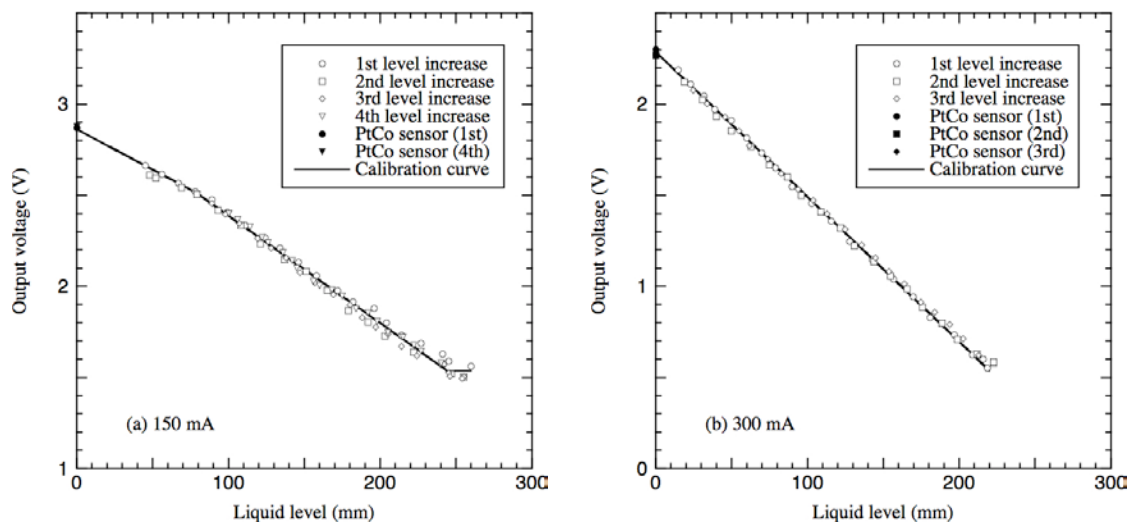


図4 MgB<sub>2</sub>液面計の較正（液体水素の場合） (a) 0.0925 mm (b) 0.155 mm

液面計の出力を信頼しても良いと思われる。また、得られた較正曲線を利用すれば、製作した MgB<sub>2</sub> 液面計の出力電圧を液体水素の液位に換算することができる。

### 3. 超伝導ポンプシステムの製作・試験

MgB<sub>2</sub> 線材を用いて、かご型回転子を製作した。使用線材は 3 層構造単芯線であり、MgB<sub>2</sub> フィラメントの周囲に Nb シース、さらにその外側に Cu シースが配置されている。線径は 0.8 mm であり、臨界電流は液体ヘリウム温度 4 K で 534 A、液体水素温度 20 K で 336 A である。MgB<sub>2</sub> 線材単線が無酸素銅製の門型治具内に設置し、半田を用いて固定することで計 44 本のロータバーを製作した。また、無酸素銅製の円筒型巻棒治具に 10 ターンの MgB<sub>2</sub> 線材を巻き付けた後に半田で固定し、計 2 個のエンドリングを製作した。さらに、市販誘導機の回転子鉄心に設けられた各スロットにロータバー 1 本を挿入し、その両端部をエンドリングと半田接続することで、かご型回転子を製作した。固定子については、銅巻線からなる市販誘導機のをそのまま使用した。なお、製作した MgB<sub>2</sub> モータの詳細に

については、文献[7]を参照して欲しい。誘導モータのかご型回転子巻線に  $MgB_2$  線材を用いることで、永久電流の誘起により、低損失で高効率な同期回転を実現できる。

前述の  $MgB_2$  液面計と  $MgB_2$  モータを組み合わせ、液体水素を移送する超伝導ポンプシステムを構築した。図 5 に、構築したポンプシステムの概略図を示す。 $MgB_2$  モータの片方のシャフトにアルミ製の羽根車（インペラ）を取り付け、その周囲をケーシングすることで、遠心ポンプを形成した。このインペラ付きの  $MgB_2$  モータを金属製のクライオスタット内に鉛直に配置し、もう一方のシャフトを室温部まで延長して回転速度およびトルクを計測した。また、メタルクライオスタット内に 0.155 mm 径の  $MgB_2$  液面計を鉛直に配置し、液体水素の液位を測定した。ただし、液体ヘリウムを用いた試験では、有効長がより長い市販の NbTi 液面計[4]を使用した。メタルクライオスタットから移送される液体を受け入れるために、別のガラス製容器を準備した。このガラスデュワーとメタルクライオスタットを有効内径 10 mm のトランスファーチューブで接続した。ガラスデュワー内には 0.0925 mm 径の  $MgB_2$  液面計を鉛直に配置し、液体ヘリウムおよび液体水素の液位を測定した。

製作した  $MgB_2$  ポンプシステムにおける送液量の実験結果を、図 6 に示す。まず、事前に実施した液体ヘリウムの場合の結果を、図 6(a)に示す。 $MgB_2$  モータの回転速度を一定に保ったまま、ガラスデュワー内に設置した  $MgB_2$  液面計の出力電圧がほぼ一定速度で減少（液位がほぼ一定速度で増加）する範囲の測定値を送液量に換算した。図 6(a)では、 $MgB_2$  モータを回転し始める直前のメタルクライオスタット内の液位を、 $MgB_2$  モータ上端からさらに 150 mm もしくは 300 mm 上の位置に固定した。 $MgB_2$  モータの回転速度とともに液体ヘリウムの送液量も単調に増加し、定格回転速度 1800 rpm では約 7 リットル毎分であった。液体ヘリウムと液体水素を比較すると、ポンプの動作点（吐出抵抗）が同じなら、相似則より体積流量とヘッドは同一なことが期待される。一方、ポンプの軸動力やモータ回転摩擦損失は密度に比例するため、液体水素 ( $70.8 \text{ kg/m}^3$ ) の方が液体ヘリウム ( $125 \text{ kg/m}^3$ ) よりも小さくなることが予想される[2]。さらに、蒸発潜熱は液体水素 ( $443 \text{ kJ/kg}$ ) の方が液体ヘリウム ( $20.4 \text{ kJ/kg}$ ) よりも一桁以上大きいため、冷媒の蒸発量が大きく減少することも期待できる。図 6(b)に、液体水素の場合の送液量の実験結果を示す。シャフトなしの場合は  $MgB_2$  モータの回転速度を直接計測できないため、入力周波数をそのまま回転速度に換算した。750 rpm 以下では全く送液できなかったが、900 rpm 以上で回転速度とともに送液量も単調に増加した。定格回転速度 1800 rpm における送液

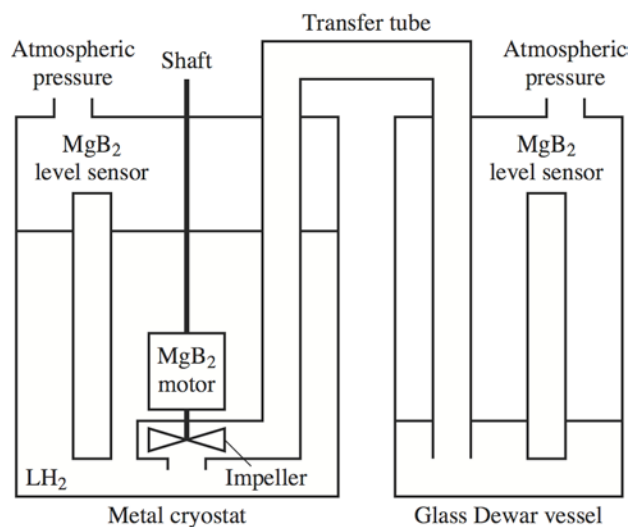


図 5 構築した超伝導ポンプシステムの概略図

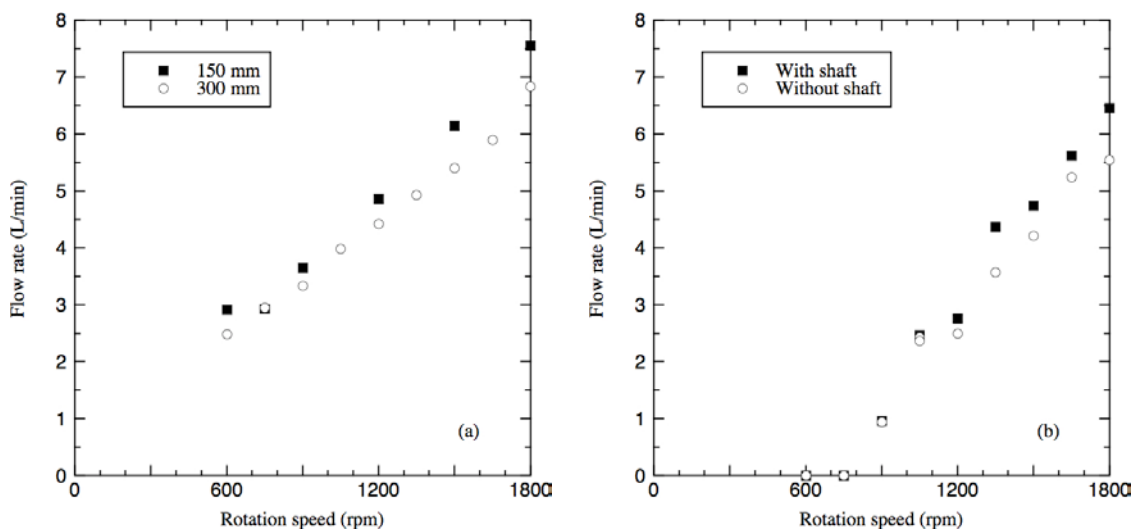


図 6 送液量の実験結果 (a) 液体ヘリウムの場合 (b) 液体水素の場合

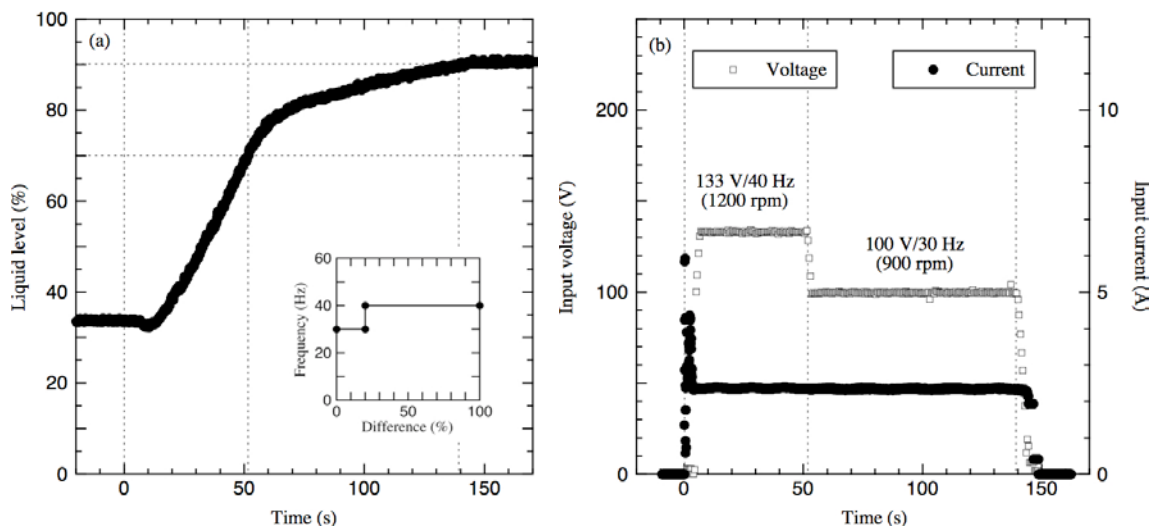


図 7 液体水素の自動送液試験結果 (a) ガラスデュワー内の液位 (b)  $MgB_2$  モータの入力電圧・電流

量は約 6 リットル毎分となり、液体ヘリウムの場合とほぼ同等な結果が得られた。図 6 の結果を相互に比較するとわずかな相違がみられるが、送液量の実験値はわずかな内圧の変化や液の残量等の個別の条件に敏感に影響を受けるため、より詳細な考察が必要である。

自作の簡単な制御プログラムを用いて実施した液体水素の自動送液試験結果の一例を、図 7 に示す。図 7(a) はガラスデュワー内に設置した  $MgB_2$  液面計の出力の時間変化、図 7(b) は  $MgB_2$  モータの入力電圧と入力電流の時間変化である。また、プログラム上で設定した  $MgB_2$  モータの制御シーケンスの例を、図 7(a) の挿入図に示す。事前に設定したガラスデュワー内の液位の目標値に対して、実際の液位が  $MgB_2$  液面計の有効長の 20% (52 mm) 以下またはそれ以上だけ低ければ、 $MgB_2$  モータの回転速度を 30 Hz または 40 Hz に設定する。 $MgB_2$  モータを駆動する PWM インバータは 200 V/60 Hz で  $V/f$  制御したため、30, 40 Hz の周波数 (回転速度 900, 1200 rpm) はそれぞれ 100, 133 V の入力電圧に相当する。図 7 中の縦の点線は、 $MgB_2$  モータの回転速度が変化し始めた時刻を表す。ガラスデュワー内の液位は当初 34% であったが、事前に入力した液位の目標値 90% に対して、時刻 0 s で移送開始ボタン



を押すとすぐに MgB<sub>2</sub> モータは回転し始め、回転速度 1200 rpm まで一定速度で上昇した。トランスファチューブ内の温かい水素ガスの影響で多少液位は下降したが、すぐに上昇に転じ、ほぼ一定の速度で液体水素が充填された。その後、液位が 70% になると自動的に MgB<sub>2</sub> モータの回転速度は 900 rpm へ変化し、液位の上昇速度も鈍化した。さらに、液位が最終的な目標値である 90% になると MgB<sub>2</sub> モータは自動的に停止し、液位もほぼ 90% 程度で一定となった。一方、入力電流は MgB<sub>2</sub> モータの始動時に瞬間的に 6 A 程度流れたが、その後は 2.35 A でほぼ一定となった。

#### 4. まとめ

MgB<sub>2</sub> 線材を用いた超伝導式液面計を製作した。CuNi シース線材を利用することにより、ヒータ不要で簡便な超伝導式液面計を構成することができる。液体ヘリウムおよび液体水素を用いた液面計の動作模擬試験を実施した結果、出力の再現性が非常に良好であり、液位と 1 対 1 に対応することを実証した。また、MgB<sub>2</sub> 液面計と MgB<sub>2</sub> モータを組み合わせた超伝導ポンプシステムを構築した。MgB<sub>2</sub> 液面計は、容器内にある寒剤の液位を計測するだけでなく、その出力を基にした MgB<sub>2</sub> モータの回転制御にも利用した。製作したポンプシステムを用いて、液体ヘリウムおよび液体水素の移送試験を実施し、定格回転速度でほぼ同等の流量を送液できることがわかった。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の平成 20 年度産業技術研究助成事業 (課題番号 : 08B38006a) の一環として実施したものである。

#### 参考文献

- [1] <http://www.nedo.go.jp/content/100099088.pdf>
- [2] 低温工学協会編：「超伝導・低温工学ハンドブック」，オーム社，東京 (1993) 1021.
- [3] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: Nature **410** (2001) 63.
- [4] <http://www.americanmagnetics.com/hesensors.php>
- [5] A. Jokinen, K. Kajikawa, M. Takahashi and M. Okada: J. Phys. Conf. Ser. **234** (2010) 012021.
- [6] <http://www.americanmagnetics.com/lisensors.php>
- [7] T. Nakamura, Y. Yamada, H. Nishio, K. Kajikawa, M. Sugano, N. Amemiya, T. Wakuda, M. Takahashi and M. Okada: Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 014004.

## CuMoO<sub>4</sub>の磁氣的性質とクロミズム制御

浅野貴行、西村泰三、市村収太  
九州大学 大学院理学研究院 物理学部門

### 1. はじめに

外部から何らかの刺激により物質の色が可逆的に変化する”クロミズム”に関する研究は、化学分野、特に錯体化学や有機化学の研究者によって精力的に行われている。日本国内の研究者における優れた物質合成技術により、世界に先駆けて数多くのクロミズムを有する「クロミック分子」が合成され世界をリードしており、その幾つかは既に実用化され日常生活に欠かすことができないレベルに到達している[1]。

本研究ノートで紹介するモリブデン酸銅 CuMoO<sub>4</sub>は、上記の「クロミック分子」とは異なる非常に単純な結晶構造を有し、さらに磁性イオン Cu<sup>2+</sup>(3d<sup>9</sup>:S=1/2)を有する無機物の磁性体である。これまで約 200K における構造相転移に起因する「サーモクロミズム」と「ピエゾクロミズム」に関する実験的研究が数多く報告されている。そこで、これらのクロミズムの効果を新規に磁気現象の異常として実験的に観測することを主目的として、広範な温度や磁場領域での各種測定を実施した成果を紹介する[2]。また、外部からの刺激の圧力ではなく元素置換効果により結晶内部のケミカルプレッシャーを変化させ、構造相転移温度を自在に制御することにも成功したので併せて紹介する。

### 2. 結晶構造とクロミズム

モリブデン酸銅 CuMoO<sub>4</sub>は、構造相転移に起因するサーモクロミズムとピエゾクロミズムの性質を併せ持つ大変興味深い物質である。これまで報告されている多くの実験的研究は、温度変化や圧力印加による構造変化とクロミズムとの相関を研究するものである。Wiesmann らは、温度  $T=180\sim 1300\text{K}$ 、圧力  $P\leq 7\text{GPa}$  環境下における X 線回折実験により  $P$ - $T$  相図を報告し、各相の詳細な結晶構造を決定している[3]。注目する大気圧( $P=0$ )及び室温以下の温度領域では、約 200K の構造相転移が観測されている。

図 1 は、CuMoO<sub>4</sub> の高温相( $\alpha$ -CuMoO<sub>4</sub>)と低温相( $\gamma$ -CuMoO<sub>4</sub>)の結晶構造である。高温相( $\alpha$ 相)では、結晶学的単位胞内の三種類の Cu の Cu(1)と Cu(2)が歪んだ酸素八面体 CuO<sub>6</sub>を形成し、残りの Cu(3)は、歪んだ酸素正方錐 CuO<sub>5</sub>を形成している。また Mo は、酸素によって四面体配位を形成している。それに対して低温相( $\gamma$ 相)では、Cu と Mo 共に酸素八面体 CuO<sub>6</sub>と MoO<sub>6</sub>を形成している[4]。また、 $\gamma$ 相の単位胞の体積は、 $\alpha$ 相に比べて約 13%も収縮している。 $\alpha$ 相と $\gamma$ 相は、共に三斜晶(空間群  $P-1$ )である。

光学測定では、同様に温度変化や圧力印加により緑色の $\alpha$ 相から茶褐色の $\gamma$ 相への構造相転移に伴うクロミズムが報告されている[4]。唯一の磁氣的測定と

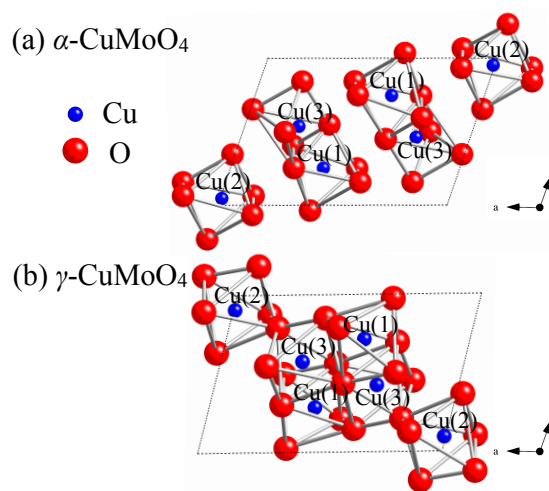


図 1. CuMoO<sub>4</sub>の結晶構造

(a) $\alpha$ -CuMoO<sub>4</sub>(高温相) (b) $\gamma$ -CuMoO<sub>4</sub>(低温相)

して Ehrenberg らは、 $\gamma$ 相( $T \leq 60\text{K}$ )での磁化率の温度依存性により 1.8K まで三次元磁気秩序の兆候はなく低次元磁性体として解釈できると報告している[5]。図 2 は、今回の測定で使用した  $\text{CuMoO}_4$  の室温( $\sim 300\text{K}$ )及び液体窒素温度( $77\text{K}$ )でのサーモクロミズムの様子である。

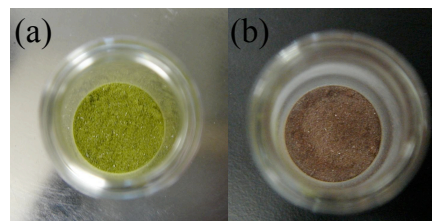


図 2.  $\text{CuMoO}_4$  のサーモクロミズム  
(a)室温( $T \sim 300\text{K}$ ) (b)77K

### 3. 実験結果と考察

図 3(a)は、粉末試料  $\text{CuMoO}_4$  における磁化率の温度依存性の結果である。これまで X 線回折実験により報告されている約 200K の構造相転移温度を中心として非常に広範な温度領域での磁化率の温度履歴現象が観測された。図 3(b)は、逆磁化率の温度依存性の結果である。構造相転移温度より高温の $\alpha$ 相では  $\text{CuMoO}_4$  の磁性を担う全ての銅イオン  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$ ) が常磁性状態を示しているのに対し、構造相転移温度以下では反強磁性相互作用の発達に伴いキュリー一定数が明らかに減少している。さらに低温( $T \leq 10\text{K}$ )の $\gamma$ 相でのキュリー一定数( $C_\gamma$ )は、 $\alpha$ 相のキュリー一定数( $C_\alpha$ )の約 1/3 となっている。このことは、後述する強磁場磁化過程の結果から明らかなように  $\text{CuMoO}_4$  の結晶学的単位胞内の 6 個の  $\text{Cu}^{2+}$  の 2 個が常磁性単量体、2 組(4 個)が反強磁性二量体を形成している単純な磁気構造のモデルにより説明することが可能である。

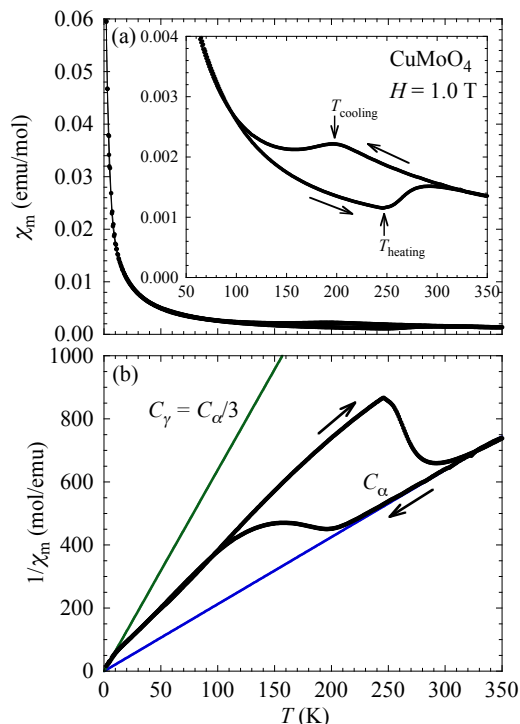


図 3.  $\text{CuMoO}_4$  の(a)磁化率(b)逆磁化率の温度依存性

図 4 は、比熱の温度依存性の結果である。三次元磁気秩序を示唆する明確な異常が 1.75K に観測された。約 2K のブロードな比熱の極大は、短距離秩序の形成と思われる。挿入図のエントロピーの温度依存性の結果から判断して、1.75K の磁気相転移では結晶学的単位胞内の 2 個の常磁性単量体のみが磁氣的相互作用により三次元的に秩序化していることが明らかとなった。即ち、残りの非磁性状態である 2 組(4 個)の反強磁性二量体とそれとが共存する非常に特異な磁気秩序相が実現されている。この特異な磁気秩序相は、粉末中性子回折及び非弾性中性子散乱実験からも支持する結果が観測されている[6]。

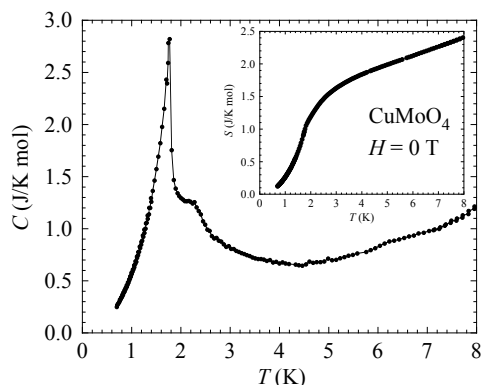


図 4.  $\text{CuMoO}_4$  の比熱の温度依存性

図5は、1.3Kと4.2Kでの最大磁場68Tまでのパルス磁場を用いた磁化測定の結果である。約30T以上で飽和磁化に至る全磁化過程を観測することに成功した。飽和磁化の約1/3の磁化の値において有限磁化プラトー現象が観測され、温度の低下に伴いより明確になっている。実線は、結晶学的単位胞内の6個のCu<sup>2+</sup>の2個が常磁性単量体、2個(4個)が反強磁性( $J/k_B=26\text{K}$ )二量体とする磁気構造のモデル計算である(挿入図)。4.2Kの実験結果に関しては、全磁化過程を見事に再現している。しかし、1.3Kの実験結果は、上述の比熱測定の結果から明らかのように三次元磁気秩序温度(1.75K)以下であることから、磁気構造がより複雑になっていることが予想されるため上述した単純な構造では再現することは不可能であることを示唆している。

図6は、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ の磁化率の温度依存性の結果である。磁性イオンであるCu<sup>2+</sup>( $S=1/2$ )を非磁性イオンのZn<sup>2+</sup>( $S=0$ )で置換することにより構造相転移温度が低温へ移動している。その理由としては、ZnMoO<sub>4</sub>の結晶構造がCuMoO<sub>4</sub>の高温相である $\alpha$ 相と同じであり低温まで不変であるため、置換量 $x$ の増加に伴い系全体が構造相転移し難い状態を形成しているためと考えられる。また、Mo<sup>6+</sup>をイオン半径が異なるW<sup>6+</sup>で置換することにより結晶内部のケミカルプレッシャーが変化し、その結果として系全体が構造相転移し易い状態を形成していることが原因と思われる。以上のように置換効果によりクロミズムの起源である構造相転移を低温から室温に至る高温まで自在に制御することに成功し、同時に磁化率の温度履歴現象の制御を実現することができた。

#### 4. まとめ

サーモクロミズムとピエゾクロミズムを有するクロミック化合物であるCuMoO<sub>4</sub>の磁気的性質について広範な温度及び磁場領域において実験的研究を実施した。その結果、クロミズムの起源である約200Kに構造相転移に伴い、非常に大きな磁化率の温度履歴現象を観測した。そのクロミズムを起源とする磁気異常を元素置換効果により低温から高温まで制御することに成功した。また、低温での磁気構造に起因する飽和磁化に至る非線形の全磁化過程を観測した。

今後、他の元素置換によるクロミズムの制御や単結晶試料による詳細な磁気的性質の研究に発展させる計画である。

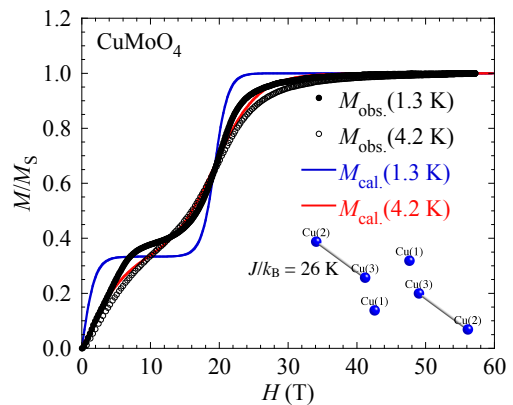


図5. CuMoO<sub>4</sub>の強磁場磁化過程

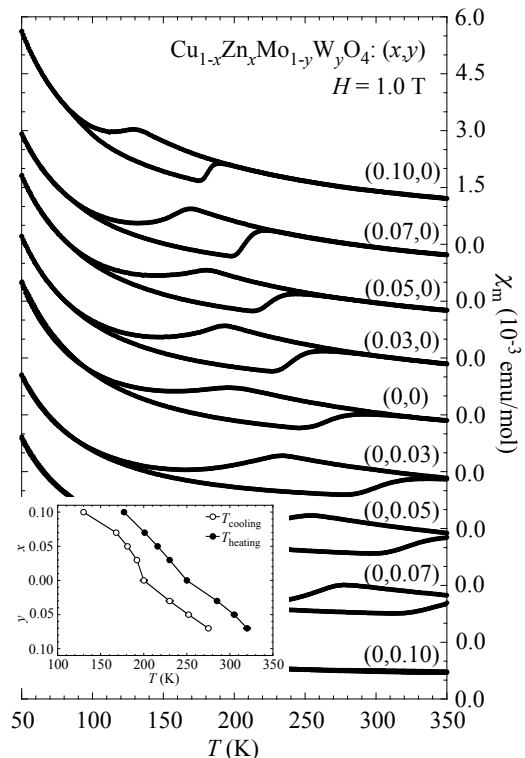


図6.  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ ( $x,y$ )の磁化率の温度依存性

## 謝辞

本研究の比熱測定においては、九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門の稲垣祐次助教、河江達也准教授、強磁場磁化測定においては、東京大学物性研究所国際超強磁場科学施設の鳴海康雄助教(現東北大学金属材料研究所准教授)、金道浩一教授との共同研究の成果である。

また、理学部附属極低温施設及び低温センター(箱崎センター)の上田雄也専門職員の寒剤供給の労に感謝します。

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(C)課題番号 21560723 の援助により実施した。

## 参考文献

- [1] Y. Fukuda: *Inorganic Chromotopism*, ed. Y. Fukuda (Kodansha, Tokyo, 2007) p. 1.
- [2] T. Asano, T. Nishimura, S. Ichimura, Y. Inagaki, T. Kawae, T. Fukui, Y. Narumi, K. Kindo, T. Ito, S. Haravifard, and B.D. Gaulin: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 093708.
- [3] M. Wiesmann, H. Ehrenberg, G. Miehe, T. Peun, H. Weitzel, and H. Fuess: *J. Solid State Chem.* **132** (1997) 88.
- [4] H. Ehrenberg, H. Weitzel, H. Paulus, M. Wiesmann, G. Wltscek, M. Geselle, and H. Fuess: *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997) 153.
- [5] F. Rodríguez, D. Hernández, J. Garcia-Jaca, H. Ehrenberg, and H. Weitzel: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 16497.
- [6] S. Haravifard, K. Fritsh, T. Asano, J.P. Clancy, Z. Yamani, G. Ehlers, T. Nishimura, Y. Inagaki, T. Kawae, I. Swainson, and T. Ito: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 094436.

## 核断熱消磁冷却 II \*

矢山英樹

九州大学 大学院理学研究院 物理学部門

前号からの続き

### 4 ヴァン・ヴレック (Van Vleck) 常磁性塩を用いた冷却

純金属以外の核断熱消磁材料としては、ヴァン・ヴレック (Van Vleck) 常磁性磁化率が大きいイオンを含む化合物が用いられる。そのようなイオンは、外部磁場がないときは基底状態にある。しかし、外部磁場が印加されると電子の磁気モーメントが誘起され、超微細相互作用によって核の部分に局所磁場が誘起される。この局所磁場は外部磁場との和である。すなわち、

$$B_{tot} = B_{loc} + B = B(1 + h\chi_{VV}) = H(1 + \Delta) \quad (12)$$

ここで、 $\chi_{VV}$  はヴァン・ヴレック磁化率、 $h$  は超微細相互作用定数である。実効的な磁場は  $10 \sim 10^2$  に増強され、この材料を核断熱消磁に用いることができる。この材料を核断熱消磁に用いる可能性は、Altshuler [1]によって最初に提案された。彼は、 $\text{Pr}^{3+}$  や  $\text{Tm}^{3+}$  などの希土類イオンが最も興味ある対象だと記述している。その理由は、それらのイオンが比較的高いヴァン・ヴレック磁化率をもち、もし磁氣的秩序があるとしたらその転移点は低温であると期待されるからである。

温度  $T$  で磁場  $B$  を印加した場合、ヴァン・ヴレック常磁性体の核エントロピーの減少は、次のように書ける。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S}{R} = & \ln(2I+1) + \frac{\kappa}{2} \cot h \frac{\kappa}{2} + \frac{(2I+1)\kappa}{2} \cot h \frac{(2I+1)\kappa}{2} \\ & - \ln \left\{ \sin h \frac{(2I+1)\kappa}{2} / \sin h \frac{\kappa}{2} \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

ここで、

$$\kappa = g_n \beta_n (1 + \Delta) \frac{B}{kT} \quad (14)$$

である。式(5.13)は  $\kappa < 0.2$  のとき次のように簡単化される。

$$\frac{\Delta S}{R} = \frac{\kappa^2}{6} I(I+1) \quad (15)$$

常磁性体の磁気モーメントを表わす式(4)を用いて核の磁気モーメント (磁化) が計算できる。違いは、ブリルアン関数  $B_I(\kappa)$  に超微細相互作用に関する増強係数  $(1 + \Delta)$  がかかることである。そして電子スピンと電子の  $g$  因子の代わりに、核スピンと核の  $g$  因子が用いられなければならない。1 イオンあたりの核の磁化率は、磁場が低い ( $\kappa < 0.2$ ) 場合、

$$\chi_n = g_n^2 \beta_n^2 I(I+1) (1 + \Delta)^2 / 3kT \quad (16)$$

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

であり、キュリーの法則に従う。式(15)と(16)から分かるように、ヴァン・ヴレック常磁性体の場合、核磁気エントロピーと核磁気磁化率は $(1+\Delta)^2$ 倍に増大する。

式(12)から分かるように、核断熱消磁の場合、エントロピー一定の条件は $\kappa = \text{const}$ または $\kappa_i = \kappa_f$ である。したがって最終温度は、式(1)のように出発温度と出発磁場で決まる（エントロピーへの格子と伝導電子の寄与は無視できる）。

このように純金属の断熱消磁に比べて、超微細相互作用を利用すると次のような利点がある。

1. 磁気エントロピーの変化が大きく、冷却パワーが大きい。
2. 出発磁場が小さくてもよい、または出発温度が高くてもよい。

高いヴァン・ヴレック磁化率をもつイオンを含む物質の中でも金属間化合物が好ましい。なぜならこの物質は熱伝導率が大きく、スピン-格子緩和時間が小さいからである。多くのRX型の金属間化合物〔R = Pr ( $I=5/2$ )またはTm ( $I=1/2$ ), X = Cu, Sb, Bi, Se, Te, 他〕が、K. Andres and E. Bucher [2-6] によって用いられた。全ての化合物において核冷却効果が観測されたが、この効果は減磁過程に伴う不可逆発熱によって弱められた。明らかに、原因は他の磁気不純物または磁場によって生じた試料中の力学的応力であり、それが磁気的ヒステリシスを生じ、その結果不可逆熱が発生したものである。ツリウム化合物は、この望ましくない現象を示す特殊な物質である [5, 7]。核断熱消磁に用いられるヴァン・ヴレック常磁性物質を探す過程において、プラセオジウム化合物が最も注意をひいた [1, 7-9, 10, 11, 12, 17]。これらの化合物の物理的性質を表3に示す。また、核断熱消磁材料としてのプラセオジウム化合物の実験結果を表4に示す。表から分かるように、PrNi<sub>5</sub>の場合に最もよい結果が得られている。

**表3** ヴァン・ヴレック常磁性体の性質 [1]

性 質	材 料				
	PrTl <sub>3</sub>	PrCu <sub>6</sub>	PrPt <sub>5</sub>	PrNi <sub>5</sub>	PrBe <sub>12</sub>
超微細増強因子	20	15.3	23.5	14.1	8.7
ヴァン・ヴレック 磁化率 ( $10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ )	0.10	0.076	0.12	0.070	0.041
$B_i = 1 \text{ T}, T_i = 20 \text{ mK}$ のときのエントロ ピー減少分 ( $\text{kJ/Km}^3$ )	48.5	42	72	39	12.5
磁気秩序温度 (mK)	$1 \pm 0.3$	~1	—	~0.4	~0.4
結晶構造	立方晶	斜方晶	六方晶	六方晶	立方晶
熱伝導度	悪い	悪い	悪い	悪い	悪い
試料作成法	タンタル 坩堝	タンタル 坩堝, アーク炉	マイクロ 波炉, アーク炉	マイクロ 波炉, アーク炉	マイクロ 波炉, アーク炉
化学的安定性	可	良	優	優	優

表4 プラセオジウム化合物の核断熱消磁特性

化合物	$T_f$ (mK)	$T_i$ (mK)	$B_i$ (T)	文献
PrBi	10	26	1.6	[2, 3]
PrPt <sub>5</sub>	3.6	60	2	[5]
PrTl <sub>3</sub>	1.5	60	2	[5]
PrCu <sub>6</sub>	2.7	40	2	[6]
	2.7	25	2.4	[9]
	2.6	30	3	[12]
	2.2	15	5.5	[15]
PrIn <sub>3</sub>	2.1	19.5	5.4	[10]
	3.4	5.7	3.5	[12]
PrNi <sub>5</sub>	2.4	11	6.3	[12]
	0.8	28.5	6	[13]
	0.31	23	6	[15]
	0.19	10	6	[15]
PrBe <sub>13</sub>	0.85	20	4	[1]

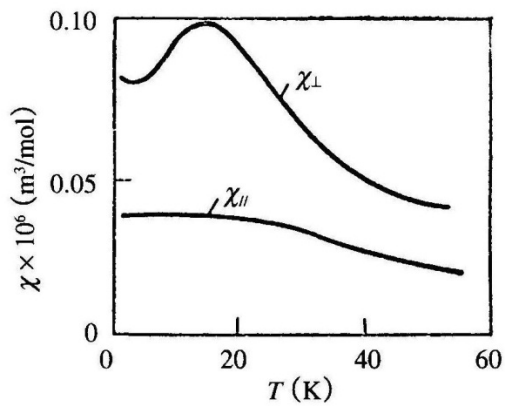


図3 磁場 0.1 T での PrNi<sub>5</sub> のモル磁化率. c 軸に平行および垂直な方向の測定値 [8]

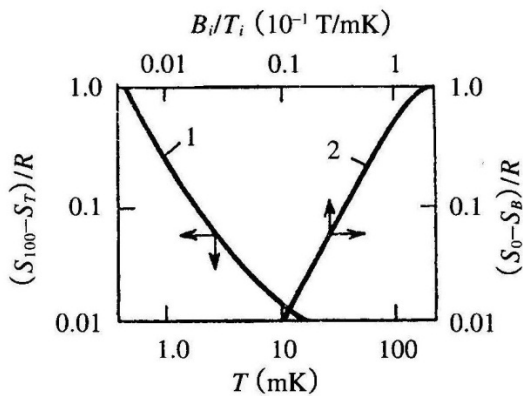


図4 PrNi<sub>5</sub> のエントロピーの計算値 [1]

1 は一定の磁場  $B = 1.29 \times 10^{-2}$  T の下で, 100 mK での値との差を温度の関数として表わしたもの. 2 は印加磁場による変化分を  $B_i/T_i$  の関数として表わしたもの.



PrNi<sub>5</sub> 単結晶のモル磁化率を、二つの方向について図 3 に示す。χ<sub>⊥</sub> の温度依存性は 14 K にピークをもつが、多結晶の場合でもピークの位置はあまり変わらない[15]。PrNi<sub>5</sub> は熱伝導度が小さく、その温度依存性は温度範囲 0.5 ~ 20 K でリニアである、すなわち κ = 0.907 T Wm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>[16]で表わされる。

図 4 に、低磁場における PrNi<sub>5</sub> のモルエントロピーの温度依存性と、エントロピー変化の B<sub>i</sub>/T<sub>i</sub> 依存性の両方を示す。文献[15]の見積りによれば、PrNi<sub>5</sub> のエントロピー減少は、B<sub>i</sub> = 6 T, T<sub>i</sub> = 25 mK で 78% であり、一方銅のエントロピー減少は、B<sub>i</sub> = 6 T, T<sub>i</sub> = 10 mK で 5% である。したがって、PrNi<sub>5</sub> の核ステージは、その先の銅の核ステージを予冷するのに用いることができる。そのような 2 ステージ核断熱消磁[13, 14, 15]は、温度 10<sup>-5</sup> K に到達する可能性を与える。

ヴァン・ヴレック冷媒を用いる際に最も重要なことは、希土類イオン間の相互作用がいかに強いかがである。典型的なプラセオジウム化合物の場合、核磁気モーメント間のダイポール相互作用、四重極相互作用、交換相互作用の見積もりはそれぞれ、E<sub>dip</sub> ≅ 3 × 10<sup>-6</sup> K, E<sub>quad</sub> ≅ 10<sup>-5</sup> K, E<sub>ex</sub> ≅ 10<sup>-3</sup> K であり[6]、交換相互作用のみが重要である。PrNi<sub>5</sub> の場合、核磁気の秩序温度は約 0.4 mK であるが、熱流入が少ないとそれ以下の温度に到達する[14]。

次号に続く

## 参考文献

1. Andres K., Hyperfine enhanced nuclear magnetic cooling, *Cryogenics*, 1987, 18, pp. 473-477.
2. Andres K., Bucher E., Observation of hyper-enhanced nuclear magnetic cooling, *Phys. Rev. Lett.*, 1968, 21, pp. 1221-1223.
3. Andres K., Bucher E., Experimental evidence for spontaneous nuclear ordering in parametric PrBi, *Phys. Rev. Lett.*, 1969, 22, pp. 600-602.
4. Andres K. Bucher E., Nuclear cooling in PrPt<sub>5</sub> and PrTl<sub>3</sub> below 5 mK, *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 24, pp. 1181-1184.
5. Andres K. Bucher E., Hyperfine enhanced nuclear magnetic cooling in van Vleck paramagnetic intermetallic compounds, *J. Appl. Phys.*, 1971, 42, pp. 1522-1527.
6. Andres K. Bucher E., Nuclear cooling in PrCu<sub>6</sub>, *J. Low Temp. Phys.*, 1972, pp. 267-289.
7. Andres K., Darack S., Nuclear magnetic cooling to 1.6 mK and nuclear ferromagnetism in PrTl<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B.*, 1974, 10, pp. 1967-1974.
8. Andres K., Darack S., Cooling of <sup>3</sup>He to mK by nuclear demagnetization of PrNi<sub>5</sub>, *Physica B+C*, 1977, 86-88, pp. 1071-1076.
9. Andres K., Hagn E., Smolic E., *et al.*, A PrCu<sub>6</sub> cryostat for nuclear orientation experiments down to 2.7 mK, *J. Appl. Phys.*, 1975, 46, pp. 2752-2759.
10. Asahi K., Nishida N., Kobayashi S., *et al.*, Nuclear Cooling in PrIn<sub>3</sub>, *Phys. Lett. A.*, 1981, 82, pp. 244-246.

11. Babcock J., Kiely J., Manley T., *et al.*, Nuclear magnetic ordering in PrCu<sub>6</sub>, Phys. Rev. Lett. 1979, 43, pp. 380-383.
12. Hunik R., Banger E., Konter J.A., *et al.*, Two-stage nuclear demagnetization experiments, J. Phys. (France), Colloq., C6, 1978, 39, suppl. 8, pp. 1155-1156.
13. Ishimoto H., Nishida N., Furubayashi T., *et al.*, Two-stage nuclear demagnetization refrigerator reaching 27  $\mu$ K, J. Low Temp. Phys., 1984, 55, pp. 17-31.
14. Mueller R.M., Buchal C., Folle H.R., *et al.*, A double-stage nuclear demagnetization refrigerator, Cryogenics, 1980, 20, pp. 395-407.
15. Oho K., Kobayashi S., Shinohara M., *et al.*, Two-stage nuclear demagnetization refrigerator, J. Low Temp. Phys., 1980, 38, pp. 737-745.
16. Reiffers M., Flachbart K., Jancc S., *et al.*, Transport properties of PrNi<sub>5</sub> at low temperatures, Phys. Stat. Sol., 1982, 109, pp. 369-373.
17. Roach P.R., Webb R.A., Ketterson J.B., Some experiments of powdered PrNi<sub>5</sub> in contact with liquid <sup>3</sup>He, J. Low Temp. Phys., 1979, 34, pp. 439-444.

## 液体ヘリウム奮闘記

船木 和夫

九州大学システム情報科学研究所／超伝導システム科学研究センター／低温センター

### まえがき

九州大学にて学部卒業研究で旧入江／山藤研究室（当時，工学部電子工学科）のお世話になって以来定年を間近に控える昨今まで，実に約 35 年の長きに亘って液体ヘリウム（LHe）を使う研究教育に携わってきました。一時，九州大学を離れたり液体ヘリウムから遠ざかったりの時期もありましたが，その多くの期間は液体ヘリウムのお世話になっていたことを今さらながら思い起こします。その意味では，研究の結果は抜きにしても，戦後の高度成長期，バブル崩壊期，平成のグローバル化期などを通して，大学等における液体ヘリウムのユーザー環境の変遷をまとめることは，私の個人的な体験ではありますが，これからの見通しを考えていただく上で何かのお役に立てるのでないかと思い，寄稿することになりました。肩の力を抜いてお付き合い頂ければと思います。

### 学生時代

40 年ほど前の記憶をたどることになります。断片的な印象に残るシーンが中心ですので多少色が褪せているに違いないことをご容赦願います。第 2 種超伝導体の磁化特性に関連するテーマの実験やら解析などをさせてもらってました。実験設備としては，内径 100 mm 弱のガラス製デュアで，これに LHe を確か 5 L 程度注入してもらっての実験でした。小振幅の磁界を発生させる超伝導コイルの中に試料を置き，ピックアップコイルで検出する手順ですが，つぎ込むパワーが小さいものですから，5 L 程度の LHe でも，実験をはじめる夕暮れ時から翌未明まで実験が嬉しくもできたものでした。その当時，LHe の供給は一手に理学部極低温実験室が担っておられました。実験日のお昼前後に，木製のガラスデュアスタンドを工学部の実験室から運んで液注入をお願いします。うまく注入できれば一安心ですがそうでないと苦言がきます。そうやって供給してもらった貴重な寒剤の蒸発ガスをゴム製バルーンで回収しながらの徹夜の実験が通常でした。卒業論文追い込み時期には，縦型のガスストープに載せたやかんの水を切らすことなく補充しながらの実験で，明け方に大粒の水滴がついた窓越しに朝日を眺めいていた記憶が鮮明です。明けて翌朝，大きく膨らんだバルーンを背負って極低温実験室に向かい，受取ってもらえて実験完了です。ところが，たまには，ガス量が少ない，あるいは多すぎるのではないかなどの点検異常が指摘されますと陳謝と反省をもって実験完了でした。それほど貴重なヘリウムですから，その思いは学生の身にも切実に伝わり，回収のヘリウムガスで風船を膨らまそうなどとの考えは頭をよぎることはあっても，決して実行に移すまでには至りませんでした。

## 通研時代

修士を修了した後、当時の日本電信電話公社蔵野電気通信研究所（通称、通研）に勤務しています。赴任しました研究室では、パルス符号変調に関する諸々の研究テーマの中で、なぜか超電導通信ケーブルのテーマが走っておりそこに配属が決まりました。もちろん民営化前とはいえ実用化研究が中心でしたが、その中でもかなり独自性のある研究が認められていた「特別研究室」でこそその環境でした。

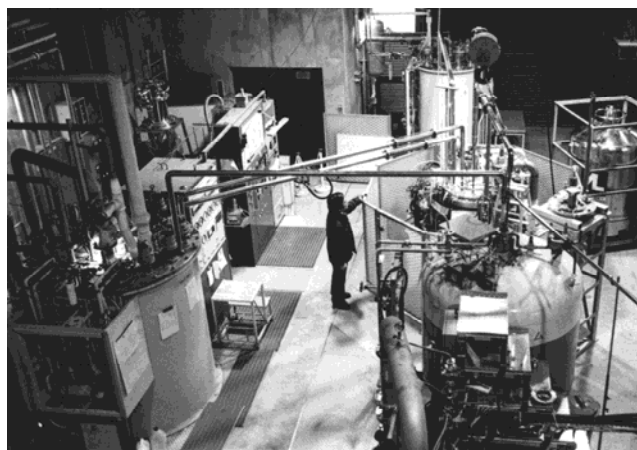
研究背景としては、まだ光ファイバーの減衰特性の改善に必ずしも先が見通せない時期で、研究所で光ファイバー通信と超電導通信の研究が並行している時期でした。（ただ、その勝敗の決着はほとんどついていたらと後で思い知らされます。）細長い実験棟には、数 10 m 級の藤倉製の試作ケーブルがピットの中に横たわり、某国立研究所から払下げの数 L/H 程度の能力のコリンズ型ヘリウム液化機を使った冷却性能試験が行われていました。液化能力が落ちてきたと言っでは、レシプロ式膨張器のテフロン製弁座の清掃・取替えなどの作業で中断をされながらの手作り試験でした。それでも貴重な LHe を自家製で使用できるということの便利さは実感できました。私自身は、そのようなチーム（3 人）挙げての試験の支援の傍らで、断熱管路の吸着剤による低温封じ切り特性のサブテーマを 2 年間でまとめました。

## 超電導マグネット研究センター設立

光ファイバーの伝送特性の飛躍的な改善の傍らで、超電導通信ケーブルの研究の出口が色あせたものにならざるを得ず、私の入社後 2 年で終了することになりました。その期に乗じて大学にもどる身勝手を皆様のご寛大なご理解で受入れていただき、古巣（旧山藤研究室）にもどりしました。

当初数年は超伝導関連のテーマから外れて代わりに試験管を使うテーマを進めていましたが、やはり LHe を使ったテーマとの相性でしょうか、元テーマの続きのような超伝導線の興味ある磁化特性の研究を始めました。学生の頃と比べて実験の規模（磁界の強さ、周波数領域）が大きくなり、まだガラスデュアのお世話になりましたが、一度に 10 L を超す LHe の利用となりました。その分、ガス回収のバルーンの個数や容量が増え、実験頻度と共に回収作業の負担が重くなっている時期でした。遅めの学位論文作成までの期間、従来からの状態が続いていました。

このようなヘリウムの使用状況を一変させたのが、超電導マグネット研究センターでした。当初旧入江研究室の実験室として、実験棟と共に超伝導実験装置（高磁界マグネットなど）とヘリウム液化装置などの設備一式が導入され、2 年後の 1983 年に工学部附属省令施設として組織化されたものです。この時、3 階建ての実験棟 1 階には、超伝導実験装置本体とこれに LHe を供給する BOC 製コールドボックス（60 L/H）や圧縮機、精製機などの液化設備一式が配置され、各階の実験室にはヘリウム



超電導マグネット研究センター 1 階の実験装置  
とヘリウム液化設備

回収配管も敷設されて、実験棟内に限られていたものの本格的なヘリウム回収系が完備されました。バルーンを持って何回も極低温実験室を訪れるパターンから卒業できることになった訳です。研究センターには、特別設備運転要員として技官も配属されており、LHe を利用した研究環境は格段に改善されることになりました。

## ベルリン自由大学滞在

超電導マグネット研究センター発足後、関連研究グループの一員として、研究棟の実験室にてヘリウム回収系が完備した実験環境のもと、その恩恵を受けることになり、自ずと実験の様も変わっていきました。1つは、回収の労からの縛りがとれて、使用量への制約がある程度軽減されたことです。超伝導線をクエンチさせるために液体ヘリウム中へのヒータの投入などもあり、の世界になりました。つまり、扱えるパワーの制限緩和で研究の対象領域が拡大されていきました。もう1つは、ヘリウム使用量が数 10 L を超すことから、ガラスデュアからステンレスあるいは G-FRP (交流仕様) 製容器への転換でした。ただ、LHe の液面を目を凝らして探すというようなガラスデュア時代の教育効果は確かに無くなっていきました。

一方で、研究領域の拡大に伴い、研究協力の範囲も広がっていきました。その一環として、超伝導線の安定性と LHe の冷却効果に関する研究をベルリン自由大学のグループと共同研究することになり、西ベルリンに半年間滞在する機会を得ました。27-8 年前になりますが、キャンパスの一角にある物理系学科の低温関連研究室の口の字型の 4 階建てビルの中庭に液体窒素 (LN<sub>2</sub>) の CE が設置され、どの実験室からもほぼ等距離でアクセスできる設計です。その 1 階にはヘリウム液化機が設置され、LHe の供給体制も当り前のように機能していました。設備自体はそんなに新しくない記憶でしたので、その当時よりもかなり前からそのような寒剤利用の体制が整備されていたものと思います。そのような設備・運用の先進性も然る事ながら、寒剤利用の際の安全対策もしっかりしていました。例えば、CE から LN<sub>2</sub> を小型容器にユーザー自ら小分けするものでしたが、断熱手袋と保護ガラスの着用は徹底されていました。少し滑稽にも思えたのは、寒剤の容器をエレベータで運搬するときには、当然同乗は厳禁でしたが、一人作業のときは大変で、エレベータのドア閉めの後到着階まで近くの階段を一目散に駆け上がるのもよく見かける光景でした。

そのような先進的な寒剤の利用環境の下で、言葉の不自由さや勤務時間の徹底などに少しは戸惑いながら、直径 500 mm 程度もあるガラスデュアを使ってテーマを進めました。また、ガラスデュアに戻るのか、と最初とっさの印象でしたが、ここではデュアは固定式で、ヘリウム容器の方を移動する体制であることで納得しました。それに、滞在の研究室では、超流動ヘリウムを利用する宇宙ロケットでの設備開発を NASA との共同研究で進めているところで、超流動ヘリウムの状態を目視するためにはスリット付きのガラスデュアが好都合ということでもありました。滞在も終わりに近い頃、私のテーマでも超流動ヘリウムを使うことになり



ベルリン自由大学低温実験室にて

ました。LHe を注入したガラスデュアの内圧を大容量の真空ポンプで下げることによる減圧超流動ヘリウムの生成です。減圧を続け温度が 2.2 K 付近になると秒読み体制となり、そして次第に沸騰が止み液面が分からなくなる程の静寂の世界を初めて体験しました。結局、超流動ヘリウムを使ったテーマは完結できませんでしたが、その後、博士コースに入ってきた学生の学位論文のテーマとして引き継がれ、相互訪問などの共同研究を経て首尾よく彼の学位論文は完成しました。

### 超伝導科学研究センター／超伝導システム科学研究センターへの継承

前述のように、超電導マグネット研究センターでの LHe や LN<sub>2</sub> の供給・回収体制はベルリン自由大学のものと比べてもそんなに遜色はありませんでしたので、帰国後も滞在時と同様のテーマでも超流動ヘリウム生成を除くとほぼ支障なく継続できていました。しかし、そのような寒剤供給設備は、もともと研究センターの実験装置や関連研究設備の冷却用として措置されたものですので、10 年時限の研究センターの廃止をもってお役を解かれるものでした。つまり、学内寒剤供給用設備とは性格が異なるので、基本的には更新はないものでその後の時間の経過と共に老朽化への対応が課題になっていきました。

私自身としては、それまでは関連研究の一員として研究センターに関わる立場でしたが、研究センターの時限の数年前にセンター教員の職を頂くことになりました。単なるユーザーから一気に研究センターや設備と運命を共にする立場になった訳です。折しも研究関連のトピックとしましては、液体窒素温度を越える臨界温度をもつ酸化物超伝導体の発見でフィーバーが起こり、これからは超伝導の応用研究では LHe から LN<sub>2</sub> を使うことになる、ヘリウム液化機へのニーズは減少していくといような機運が高まった時期でもありました。

そのような背景で、第 1 期のセンターの廃止と次期センター（超伝導科学研究センター）の立ち上げのための概算要求を提案すべく、これまでの研究の傍らでエフォートの大きな割合を割くことになりました。超伝導マグネット研究センターの主要な目標として金属系超伝導線による高磁界マグネット技術の構築を掲げていました。研究センターとこれを支援する研究グループの成果として掲げていました目標をある程度達成することができたこと、今後はこれまでの成果をステップとして新規に発見された酸化物超伝導体の特性改善と線材・導体特性の高度化を実現する新センターの設立が必要なこと、を全面に出した概算要求でした。冷却コストの面で、液体窒素温度でも利用できる新超伝導体をアピールすることとヘリウム液化装置の老朽化による更新との両立を謳うのはたいへん難しいことになり、残念ながら、研究センターの更新は実現できたもののヘリウム液化装置の方は置いてきぼりとなる結果になりました。

超伝導科学研究センターでの研究対象は、従来の金属系超伝導線から開発途上の酸化物超伝導線へとシフトしていきました。しかし、確かに LN<sub>2</sub> を使った実験的研究が登場し、それ自体は長年超伝導に関わったものとしてはたいへん感動的なことであることには違いがありませんが、優れた超伝導特性を LN<sub>2</sub> 温度で実現するにはまだ限定的でした。従来の金属系超伝導線が発揮した優れた特性（高磁界発生、高電流密度など）を同じように酸化物超伝導線で達成するにはやはり温度を下げざるを得ず、LHe 温度から LN<sub>2</sub> 温度までの幅広い温度領域での実験空間を用意する必要がありました。その結果、新しい材料への期待と相まって、LHe の需要はむしろ今まで以上に膨らむことになりました。

この第 2 期の研究センターでも既設の建物とヘリウム液化装置をそのまま引き継いでいますが、

液化装置は膨らんでいく LHe の需要にまだ応えられる性能を維持できていました。装置の稼働はすでに 10 年を超す時期でしたが、専属スタッフによるシステム管理がうまくできていたことによります。このような LHe と LN<sub>2</sub> の整備された研究環境で、研究センターでの酸化物超伝導体に関する基礎研究は関連研究グループの積極的な協力にも支えられて当初の目標を達成する成果を上げていくことができたと思います。

第 2 期研究センターにも 10 年の時限がついていました。そのような組織に所属していると、任期制の前倒しのように、時限が近づくにつれて新しい研究設備の概算要求や外部資金の調達に大きなエフォートを費やすことになりませんが、液化設備のような大型の要求には中々手が届かないという現実もありました。幸いにも、第 2 期研究センターの活動でも新しい材料である酸化物超伝導体を中心にして評価が頂ける成果を上げることができ、現在の 3 度目の研究センター（超伝導システム科学研究センター）の設立につながっています。この第 3 期の研究センターは学内共同利用施設としての発足で、複数の部局からの複担による組織構成となり、主に酸化物超伝導体を電力や医療分野へ応用するための土台となる要素技術を開拓する、これまでの基礎研究から応用に向けて一段階段を上る目標が設定されています。研究体制の充実が図られて、研究センターでの研究活動もさらに活発になった訳ですが、その基盤となります寒剤の供給もさらに重要になっていきました。

このような時限付き研究センターの中にいますと研究に直結する実験設備の要求については実現できることが多いのですが、その基盤設備については、回収系等の周辺設備の増強までで本体の更新には相変わらず手こずっていました。第 3 期研究センターが発足して一段落するころには、研究センターの世代交代に取り残されて、受け継がれてきた液化設備は 25 年を越える稼働でした。その設備維持費はとうの昔に期限が切られていて、その維持管理は研究センターの運営経費で辛うじて賄われている状況でした。経済的な面は各研究グループからの支援もあり乗り切ることができていましたが、如何せん設備の老朽化に対しては専属のスタッフの努力だけでは対処が難しい時期になっていました。確かに、これまでの保守管理のお陰で液化率は 50 L/H のレベルが維持されていましたが、コールドボックスの心臓部ともいえる膨張タービン等の代替品調達が難しい状態でした。つまり、今度異常が出たらシステム全体のダウンにつながるというものでした。

基盤設備の末期的状況を転換する好機が到来です。伊都新キャンパスへの移転計画で、工学系部局に続く第一陣の末席に位置していました。この好機を逃す手はありません。早速、概算要求の準備をして提案しました。結果としては、研究センター単独での基盤設備としての液化設備の要求は難しいものがありました。しかしながら、大学執行部の方々のご理解をいただいて、理学部の低温センター構想と協力する体制で新キャンパスに基盤設備としてのヘリウム液化・冷凍設備を実現することが可



3 世代の研究センターを支えた実験棟（背後）  
と管理棟（手前）：箱崎キャンパス

能となりました。理学関連部局の新キャンパスへの移転にはしばらく間があることから、低温センターは当面箱崎、伊都キャンパスにそれぞれ地区センターを置く布陣で発足したのです。私は研究院を主務として超伝導システム科学研究センターを複担していましたが、行きがかり上伊都地区センターも支援教員として運営に当たり、責務が重たい三足のわらじを履くことになってしまいました。一方、研究センターと伊都地区センターは隣接する配置を認めていただきましたので、研究センターの長年の課題でした寒剤供給状況の改善は伊都地区に拠点を移してよりしっかりした体制で長期的に見通しをたてることができるようになりました。

### 低温センターへの期待

研究センター移転の2年前から、伊都地区センターに据え付ける寒剤供給設備特にLHe供給に必要な液化設備やその周辺設備の基本設計に関わりました。伊都地区への今後の移転計画を反映したLHeの需要予測に加えて隣接する研究センターにおける各種超伝導設備の冷却を可能とする冷凍能力などの概算から、本体は液化・冷凍機とすること、また、その容量や周辺装置のガス処理能力も自ずと決まっていきます。競争入札を前提に複数の関連メーカーから設備一式の見積りをとりますと一様に予測を越えたものが届けられました。概算要求にもある一定枠のようなものがあるようで設備の一部スペックダウンも致し方ないと一步引き下がることになりました。その概要は、追加の補充ができない液化・冷凍機本体は当初から予定のものを、後々に補充増強が可能なガス回収・貯蔵・精製装置については当面の需要に応えられる処理能力とするものでした。それでも、大学に設置の同様の設備では最大級のものになっていました。特に大規模な超伝導装置の冷凍機能について、汎用機としてはこれまでにあまり事例がなく、関連メーカーにお願いした詳細設計では大分苦勞があったようです。

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、ヘリウム供給設備の半年間の試験運転の後、伊都キャンパス内でのLHe供給業務を開始しています。LN<sub>2</sub>については、地区センターの移転に先駆けること1年前から工学系の移転が完了していましたので、部局対応の業者委託体制が整備されていたこともあり、当面の間は地区センターからの供給と部局対応の共存体制で進めることになりました。現在は、LHeとLN<sub>2</sub>の双方共に地区センターの設備を利用する供給体制に移行しています。ただし、その後もこれら寒剤の配達については従来からの業者委託が部局毎の判断で継続されています。寒剤の供給価格決定等の低温センター全体に関わる運営については、箱崎地区センター（極低温実験室の寒剤供給業務を引継いでいる）と伊都地区センターとの協議により進められています。伊都地区センターの発足から6年が経過しようとしています。両地区ともに、ユーザーの皆さんのご協力のもと、工学系移転前のサービスがほぼ確保できるところにまで体制を整えることができるようになっていないかと思えます。また、研究センターについては、低温センターに隣接した地理になったことから、移転の前と比べても便利な供給体制を享受できるようになっているようです。

### そしてこれから

平成27年度の理学系部局の移転が計画されています。伊都地区において、現在のLHe供給体制を維持するには、ヘリウムガス回収・貯蔵・精製装置の増強が必要になります。上述のように、設備導入時のスペックダウンを補完する対策として当初からの予定に挙げられていたものです。



その具体的な設備設計と概算要求の準備が本年度から始められています。この概算要求に理解を求めるためのキャンペーンをできるだけ早くに始める必要があります。また、同時進行として、理学系部局の移転後の寒剤の配達体制の整備も重要な課題です。これについては、本年度の間接経費予算で、必要となる寒剤予約システムのソフトウェアの開発が進行しており、次年度からの伊都地区での試験運用が計画されています。

一方、箱崎キャンパスにおいては、箱崎地区センターがこれまでの極低温実験室の業務を継承していますが、理学系部局の移転後には、地区センターはサテライト施設としてLN<sub>2</sub>の供給のみを存続させることになるようです。関連部局のユーザーの方々には、キャンパス移転に伴う寒剤供給環境の推移として受け止めていただきたく思います。

液体ヘリウム、液体窒素には長年お世話になった立場から、その利用環境を体験に即してまとめてきました。終わりの方では、話の筋が駆け足になり、また、ユーザー側とサプライ側の立場がこんがらがってしまい、申し訳ありませんでした。

現在、ヘリウムの流通状況が流動的になっていることも検討材料になりつつあります。来春に九大を去る身ではありますが、これまでの仕事柄から今後の成行きが気にかかっています。寒剤供給体制の充実のために、関連の先生方をはじめ皆様方のさらなるご協力・ご支援を祈念してやみません。



平成 19 年 4 月に発足した低温センター伊都地区センターとヘリウム液化・冷凍装置 LR280

## 極低温実験室での研究 1971-2012

篠崎 文重

(理学研究院 物理学部門 低次元電子物性)

今年度をもって定年退職ということで、「九州大学低温センターだより」への執筆依頼を受けた。現在の低温センターは平成 18 年 4 月に発足したが、その前身は昭和 37 年 3 月に設立された「理学部附属九州大学極低温実験室」である。私は昭和 46 年、理学部物理学専攻修士課程に進学、低温物理学講座（この講座名はその後、異分野の教授着任後もしばらく、残った）に籍を置き、超伝導に関する実験研究を始めた。したがって、極低温実験室、低温センターには 40 年間お世話になった。一貫して、寒剤の利用者である。次第に年を重ね、年長者組の一員となった今から 10 年ほど前、ちょうど「・・・実験室」から「・・・センター」に変わるころ、運営委員長を勤めた。折しも液化機更新の時期で、長年懸案だったセンター化や新キャンパス移転を念頭に置き、現センター長の船木先生には色々ご相談申し上げた。若い先生方にはアンケート調査など、協力頂いた。ここでは、役務に関することには触れない。ただ、古い話にもなり、記憶違い・勘違いがあると思う。ご容赦いただきたい。この 40 年間の思い出すままに研究内容を紹介しつつ、何点か書き留める。

昭和 40 年代後半、九州大学の液化機はその構造、液化能力のため、液化日は火、金の二日のみだった。研究室に入って、講座担当教授の渋谷先生から受けた注意の一つは、「液化日にはアルバイトを入れないように」であった。実際の指導教員は当時 30 代半ば、意欲的な青木亮三先生だった。研究テーマは「超伝導量子化磁束の電子顕微鏡観測」。既に A.A. Abrikosov の計算があり、理想的均質な超伝導体であれば、量子化磁束は三角格子構造をとることが分かっていた。実際、Bitter 法による Trauble と Essman の実験観測でも磁束の三角格子構造は確認されていた。しかし、この方法には、色々制約がある。超伝導表面を磁性体微粒子で粉飾、それを写し取り、改めて電顕観測するため、動的観察は不可能である。さらに微粒子粉飾時の蒸気圧の関係で、温度変化は原則、難しい。この問題を克服する方法に Lorentz Microscopy 法がある。顕微鏡の加速電子は磁束領域を通る際、Lorentz 力を受ける。その結果、通過方向にずらされた focus 面上には磁束分布を反映した濃淡が期待できる。もし、この方法で超伝導体の金属内原子格子のひずみと同時に量子化磁束が観測できれば、「磁束ピンニング機構の解明」に大きく寄与する。

しかし、量子化磁束を通過する間の相互作用程度では得られる偏角はきわめて小さく、濃淡を得るのは極めて困難であることはすぐに分かる。いささか記憶があやふやだが、当時の電子顕微鏡フィラメントの広がりも考慮に入れていたと思う。理想的な点光源ではないので、像がぼける。ところでその頃、このプロジェクトは世間でも少々知られていたようで、ドイツ・ストッツガルト、マックスプランク研究所 (MPI) の Krageloh 博士が関心を持ち、客員研究員として来学された。彼は Bitter 法を用い、第 1 種超伝導体から第 2 種超伝導体への移行（具体的には In-Tl の混合比率を変えていたと思う）過程における「磁束構造の変化を観測する」研究で知られていた。クロスオーバー領域では多数の量子化磁束から成る multi-fluxion ができ、さらにマクロな構造を持つ intermediate-mixed state 構造を見出していた。彼にもそれらのダイナミクスを観測したいという希望があったと思う。助手の宮崎さん（その後の鹿児島大学に転出）が実験の采配を振るわれていたが、青木、宮崎、Krageloh、篠崎からなるグループで方針を再検討した。とりあえず電顕観察で結果の出そうな磁束構造観測まで、

一度戻るという結論になった。即ち、第2種ではなく、第1種超伝導体で実現する古典的でマクロな磁束構造をとる、超伝導中間状態の観測を行うことになった。テーマは宮崎さんが「常伝導—超伝導周期構造における周期の厚み依存性を調べ、中間状態→混合状態への移行」を観測する、私が「磁場下の超伝導中間状態に電流を印加し、磁束領域を駆動される」となった。何とか実験が進み、1975年の低温国際会議(LT14、ヘルシンキ)で発表した。当時、発表件数はそれほどではなく、ポスターセッションは無かったように記憶している。口頭発表だけだが、全ての件数ではない。「Presentation」と、「Read by title」があった。我々は後者だった。基本的には簡単な内容紹介だけだったが、青木先生の努力でそれなりの時間を貰えた。発表は青木先生、私は8mm映写機をまわした。しばらくして、宮崎さんと私はそれぞれのテーマで博士論文として纏める事ができた。途中、私が博士課程に進学後まもなく、Krageloh博士は2年弱の滞在を終え帰国した。その後、彼から渋谷先生に「篠崎をMPIに寄こさないか」と手紙が来た。しばらく考えたが、断った。当時MPIには金属学の権威、Seeger教授がおられた。もし留学して、成果が上がったとしても、その後どうなったか分からない。

電子顕微鏡による量子化磁束の観測は、日立中研・外村グループによって実現した。その前に、リング状磁性体(磁束が磁性体の外に漏れない)を用いて、Aharonov-Bohm効果を証明していた。即ち、「磁場のない空間でも、ベクトルポテンシャルの存在で電子波の位相は量子力学に従い、変化する。」実験ではリングの外側に、干渉縞を見出した。きわめて精度のよい「点光源」から熱電子が放出された結果である。その後、外村グループは超伝導量子化磁束の観察、駆動・動的観察を成功させた。70年代、我々もポイントフィラメントの必要性は痛感していたが、当時の技術では観測に見合うフィラメントはとても実現できず、手に入らなかった。装置の精度に合った研究方向にテーマを変更したのは、今思えばよかったと思う。

しばらくして、六本松地区教養部物理学教室に職を得た。そこには、渋谷先生門下の藤森、川口両氏がおられた。六本松では川口さんに色々ご指導を頂き、共同研究を始めた。当時川口さんは、均質アモルファス超伝導薄膜を作成し、「超伝導臨界温度に及ぼす乱れ効果の研究」をされていた。私は主としてgranular系の試料で「2次元系超伝導体における揺らぎ伝導度と対破壊効果」を扱った。1980年代初め、電子局在理論が大きく進展し、「乱雑さと超伝導」の研究も盛んに行われた。国内では東北大学の前川さん、海老沢さんが活躍中だった。お二人にはたびたび、「電子局在と超伝導」に関して教えていただいた。その後20年ほどは、主として「granular系2次元超伝導体の輸送特性」を研究してきた。この間の話は省略し、残りの紙面で23、24年度修士論文の内容を踏まえて、最近の研究内容を紹介する。

#### 「エピタキシャル NbN/MgO、及び Nb/AlN/MgO 薄膜の超伝導転移温度」

近年情報通信分野で、single-photon detector (SNSPD)の研究が盛んに行われている。SNSPDは高速レスポンス、きわめて小さいdark countに因るため、高い超伝導臨界温度と大きな臨界電量、さらに薄くて均質な材料が要求される。見合う材料としてNbN薄膜がある。MgO基板であればNbNとの格子マッチングがよく、epitaxial NbN超伝導薄膜ができる。神戸の情報通信機構との共同研究でNbN/MgOの超伝導基礎物性の測定を行った。目的は「臨界温度に及ぼす乱雑さ(乱れ)の影響」。2次元系では乱れの程度は面抵抗 $R_{sq} = R \times (w/\ell) = d/\rho$ で与えられる。ここで、 $R, w, \ell, d, \rho$ は4端子形状膜の

実抵抗、試料幅、端子間距離、膜厚、及び抵抗率である。 $R_{sq}$ は試料形状のマクロなサイズで評価で

きるが、最後の式から分かるように  $R_{sq}$  はマイクロな量の比に相当するので、 $d, \rho$  は試料全領域で均質であることが前提である。試料はスパッター法で、広い  $R_{sq}$  領域の膜を準備する。その際、 $\rho$  は一定になるよう、スパッター条件は変えない。乱雑さ・ $R_{sq}$  は膜厚  $d$  で制御する。図-1 に NbN/MgO

2次元超伝導薄膜の  $T_c - R_{sq}$  を示す。図中 (■) がデータである。 $R_{sq}$  の増加に伴い、 $T_c$  は単調に減少していることが分かる。一方実線(-)は Maekawa-Fukuyama 理論を renormalization-group equation に従い、Finkel'stein [1]によって拡張された理論曲線で、以下で与えられる。

$$T_c = T_{c0} \exp(-1/\gamma) \left\{ \left[ 1 + \frac{(r/2)^{1/2}}{\gamma - r/4} \right] / \left[ 1 - \frac{(r/2)^{1/2}}{\gamma - r/4} \right] \right\}^{1/\sqrt{2r}} \quad (1)$$

ここで  $T_{c0}$  はバルクの超伝導転移温度、 $\gamma, r, \tau$  はそれぞれ  $\gamma = 1/\ln(k_B T_{c0} \tau / \hbar)$ ,  $r = R_{sq} / (2\pi^2 \hbar / e^2)$  及び電子の弾性散乱時間である。

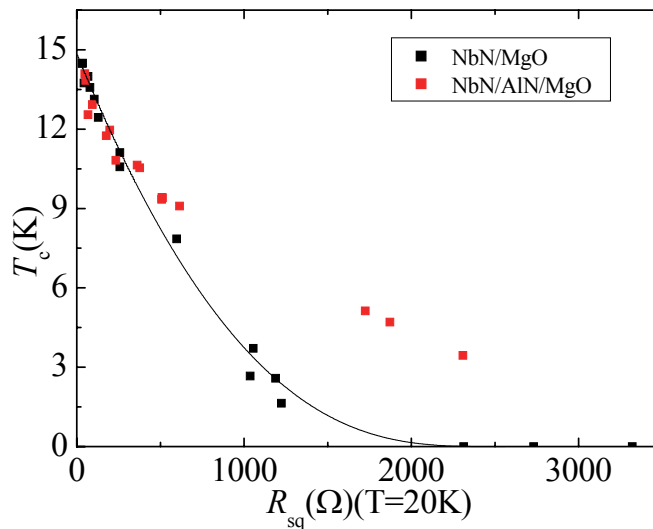


図-1

式(1)は試料材料固有の  $T_{c0}$  と、唯一のパラメータとして  $\tau$  を含む。繰り返すが、乱雑さの程度は変数  $r$  を通して現れる。実線は  $R_{sq}$  が小さいクリーン領域で、実験・理論が合うように  $\tau$  を決める。全域で理論—実験が一致することは全系を通じて、同一の  $\tau$  値であることを意味する。Fitting に用いた値は  $T_{c0}=14.85\text{K}$ ,  $\gamma=-0.1174$  である。これから  $\tau=1.0 \times 10^{-16}\text{s}$  を得る。この値の妥当性を検討する。自由電子モデルを用い、フェルミ速度  $v_F$  を求める。 $v_F$  と  $\tau$  から電子の平均自由行程  $l$  を求めると

$l_\tau \approx 0.1 - 0.2\text{nm}$  を得る。一方、 $D = (4ck_B / \pi e) (dH_{c2} / dT)^{-1} = v_F l / 3$  の関係から、上部臨界磁場

$H_{c2}$  の  $T_c$  近傍の特性から同様に  $l_D \approx 0.15 - 0.30\text{nm}$  を得る。 $l_\tau, l_D$  はほぼ等しいと考えてよいだろう。

この膜は NaCl 構造を取る epitaxial 膜であるが、Nb と N の原子数比は  $n_N/n_{Nb} < 1$  で、N 原子の空孔がランダムにする。その randomness が乱雑さの原因になっているとすれば格子定数  $a \approx 0.4\text{nm}$  と比較した場合、 $a$  は今回の  $l_\tau \approx l_D \approx 0.2\text{nm}$  と同程度と考えることができ、理論—実験の整合性は保障

される。一方、図-1 からわかるよう超伝導(S)—絶縁体(I)転移 ( $T_c \rightarrow 0$ ) が起こる臨界面抵抗  $R_c$  は dirty

*boson model*[2]から予想される量子臨界抵抗  $R_Q = h/4e^2 \approx 6.4K\Omega$  の約 1/3 である。このモデルでは超伝導の order parameter が重要であり、I相でも Cooper pairs が存在する。しかし、ここで用いた *localization theory* では I 相では Cooper pairs は存在せず 1 電子状態であり、普遍的な臨界面抵抗は存在しない。このように *dirty boson model* と *localization theory* の違いは、端的に言えば「I phase で Cooper pairs が存在するか、しないか」である。今回の議論を進め、 $T_c$  の低下は *localization theory* によることを明確にするには「energy gap があるか、ないか」を調べなければならないが、そこまでは出来ていない。この研究の詳しいことは[3]にある。興味のある方はご覧いただきたい。

図-1 には別のシリーズ膜の  $T_c - R_{sq}$  を ■ で示している。これは NbN 超伝導膜と MgO 基板の間に絶縁体であるスパッター AlN 膜 ( $d=1nm$ ) を挟んだ、NbN/AlN/MgO 構造をしている。本来の目的の詳細は省くが、AlN-MgO 間の格子マッチングは良くない。したがって、AlN で under coat された MgO 基板上的 NbN の初期成長はスムーズではない可能性がある。特に膜厚が薄い、高面抵抗膜の NbN 膜の結晶性は良くないと考えられる。実験データ、■(NbN/MgO)、■(NbN/AlN/MgO)で示すように、厚み大きい低抵抗領域では、両者の  $R_{sq}$  依存性に違いは無く、式(1)に従う。しかし、 $R_{sq} \approx 200-100\Omega$  付近から ■(NbN/AlN/MgO)は理論からずれ始め、 $R_{sq}$  依存性は■(NbN/MgO)に比べ、弱くなる。このような高抵抗側で生じる理論からの deviation は、特に in situ 膜で報告されている。この原因を議論する。上述したように NbN/AlN/MgO では、特に高抵抗の超伝導 NbN 膜は不均質、percolation 構造を取っている可能性がある。この観点から上部臨界磁場  $H_{c2}$  の温度依存性を調べた。percolation 構造を取る場合、拡散定数  $D$  は anomalous scale  $L$  依存性を示すことが知られており、 $D(L) \propto L^{-\theta}$  で与えられる。ここで、 $\theta$  は diffusion index である。scale  $L$  は、空間不均質の目安になる長さである。均質・一様膜の場合、 $\theta = 0$  で  $D = \text{constant}$ 、2次元 threshold percolation では  $\theta = 0.98$  である。理論的には  $T_c$  近傍で  $H_{c2}(T) \propto (1 - T/T_c)^n \propto (1 - T/T_c)^{2/(2+\theta)}$  と与えられる。均質系では G-L 方程式からも良く知られているように  $n=1$ 、臨界磁場は  $T_c$  近傍で直線的な温度依存性を示す。この振る舞いを図-2 示す。これは先に議論した(NbN/MgO)の結果である。低温側ほど  $R_{sq}$

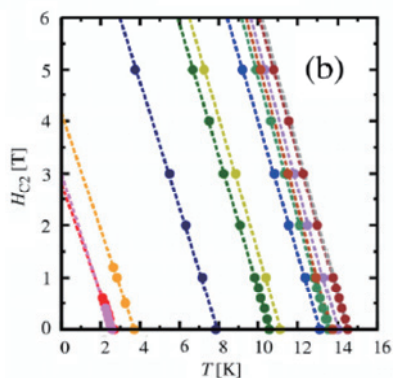


図-2

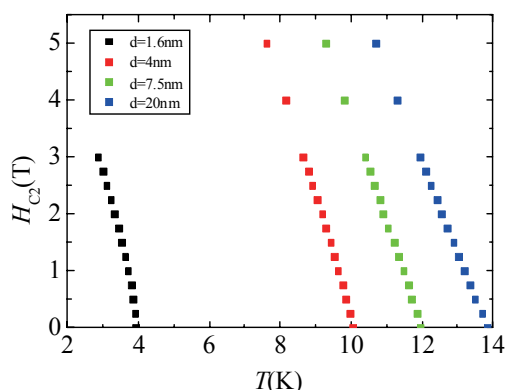


図-3

の大きな膜の結果であり、抵抗増加に伴い  $T_c$  は単調に減少している。臨界磁場  $H_{c2}$  は全ての膜で、均

質系の  $\theta = 0, (n = 1)$  の  $H_{c2}(T) \propto (1 - T/T_c)$  に従っている。一方、NbN/AlN/MgO の結果の一部を抜き出し、図-3 示す。図-2、高抵抗になるに伴い、データは低温側にシフトする。 $H_{c2}$  の温度依存性は NbN/MgO の振る舞いとは明らかに異なり、高抵抗膜ほど *curvature* が大きくなる。図-3 から決めた  $H_{c2}$  の温度依存性に表れる指数  $\theta$  を図-4(■)で示す。ここで、(■)は図-2 で決めた NbN/MgO シリーズ膜における  $\theta$  の  $R_{sq}$  依存性である。(■)もわずかに増加傾向を示すが、(■)は  $R_{sq} \approx 100\Omega$  付近から急激に増加するのが分かる。 $\theta$  が異常を開始する  $R_{sq,\theta}$  と、 $T_c$  が理論からずれ始める  $R_{sq,Tc}$  に  $100 - 200\Omega$  程度の幅はあるが、 $R_{sq,\theta}$  と  $R_{sq,Tc}$  の均質系からの deviation には強い相関があると思われる。もちろんこのアイデアを正当化するには、高抵抗 NbN/AlN/MgO 膜の構造を調べる必要がある。

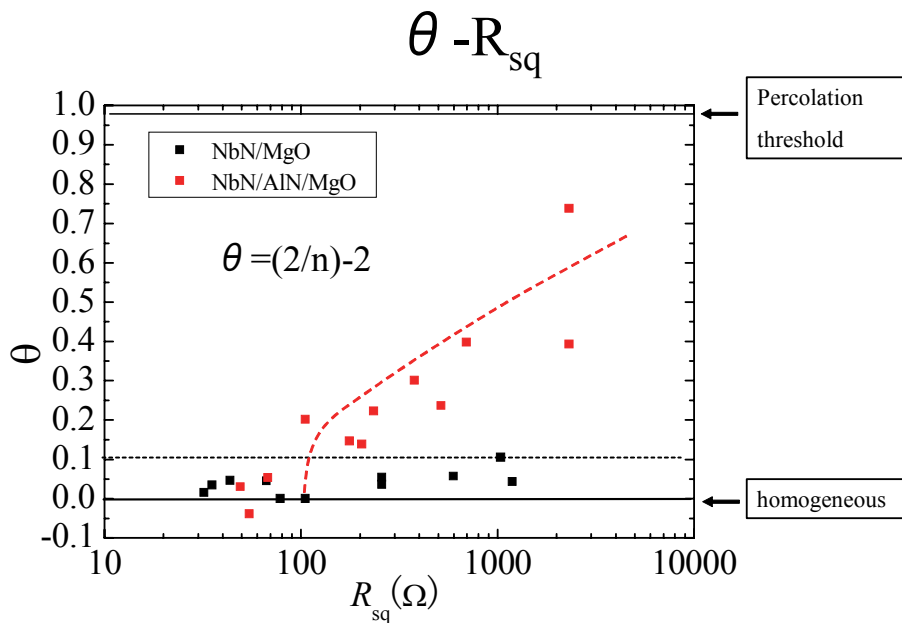


図-4

以上、40年近く前の実験と、この3年ほどの結果を紹介した。これまで述べたように、完全にはやり終えていない。少々心残りではあるが、特に箱崎地区に居を構えたこの4年間は研究環境、多くの院生にも恵まれ、充実した日々をすごせた。色々とお世話になった皆様に心から感謝申し上げます。

- [1] A. M. Finkel'stein, JETP Lett. **45**, 46 (1987).
- [2] M.-C. Cha, M. P. A. Fisher, S. M. Girvin, M. Wallin, and A. P. Young, Phys. Rev. B **44**, 6883 (1991).
- [3] S Ezaki, K Makise, B Shinozaki, T Odou, T Asano, H Terai, Y Yamashita, S Miki and Z Wang, Phys. Condens. Matter **24**, 475702(2012).

## ヘリウム回収サブセンター遠隔監視システムの構築と運用

超伝導システム科学研究センター

松尾 政晃

低温センター 伊都地区センター

佐藤 誠樹

E-Mail : matsuo@sc.kyushu-u.ac.jp

### 1. はじめに

九州大学低温センターでは、低温を利用する教育研究者に対し、液体ヘリウム・液体窒素など低温寒剤の安定・低価格供給を行うため日々努力している。ヘリウムはFig.1に示すように、世界5カ国の天然ガス田からしか生産されない希少かつ高価な資源であり、現在日本ではFig.2に示すヘリウム輸入先（米国94%、カタール6%）より、その全量を輸入に頼っている。このため、ヘリウムを有効活用する方法として、液体ヘリウムを多量に使用する多くの機関では、蒸発ヘリウムガスを回収・精製・再液化する、いわゆるクローズドサイクル利用が行われており、各種低温実験で使用された液体ヘリウムは、蒸発ヘリウムガスとして回収され、精製による不純物の除去行程を経て、液体ヘリウムに再液化・再利用される。このヘリウムのクローズドサイクル利用を行う上で最も重要な事柄は蒸発ヘリウムガスの高純度・高効率回収であり、大気放出や大気混入を極力避けることにより、諸事情によりヘリウムの輸入が一時的に停止した場合においても、液体ヘリウムを安定して低価格にて供給することが可能となる。

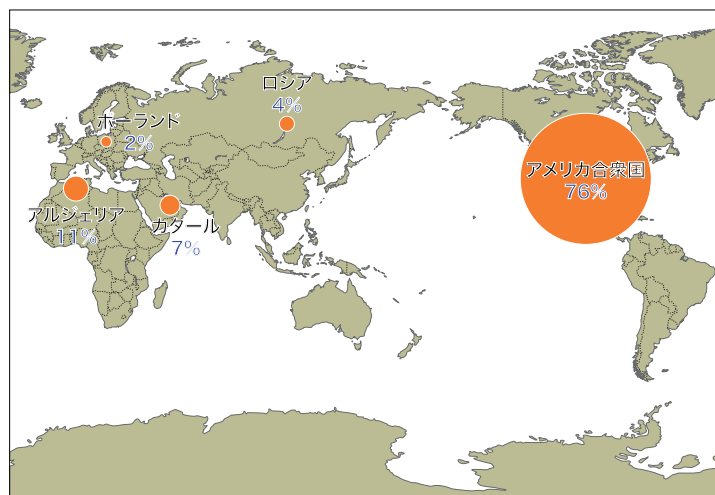


Fig.1 世界のヘリウム生産量 (2010年)

出典：米国土地管理局 (BLM)

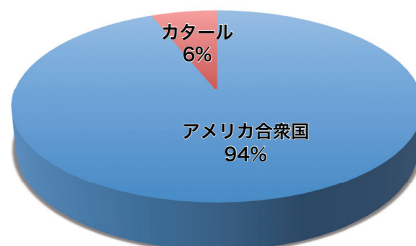


Fig.2 日本のヘリウム輸入先 (2011年)

出典：財務省貿易統計

## 2. 目的

九州大学伊都キャンパスには各種低温実験で使用されたヘリウムガスを回収するため、ガスバッグ、圧送機、純度計、流量計等で構成された、ヘリウムガス回収サブセンターと呼ばれるヘリウムガスの回収中継所が利用者側・ブロック毎に設けられている。このサブセンターは、設置場所がキャンパス内各所に点在していること、現在3カ所に設置されているサブセンターは九州大学の伊都キャンパス移転が進むにつれ将来増加すること、ヘリウムガスの漏れや回収純度低下等が生じた場合には早急な発見・対応を行う必要があること等の理由のため、人による巡視点検のみでは十分な対応・管理を行うことが出来ない。このため、ネットワークを利用し、各ヘリウム回収サブセンター稼働状況のリアルタイム監視が可能な遠隔監視システムの構築を行うこととした。

## 3. ヘリウム回収サブセンター遠隔監視システムの構築

ヘリウム回収サブセンターの遠隔監視システム構築にあたり、下記の事柄を基本的な条件とした。

- (1) 学内各所にあるサブセンターの現在状況をリアルタイムで確認できること。
- (2) 停電やネットワーク障害等が起きても、サブセンター内で必要データの保持ができること。
- (3) プログラムの専門知識が無くても、計測が可能であること。
- (4) 通常照明が消灯されているサブセンター内の状況確認ができること。

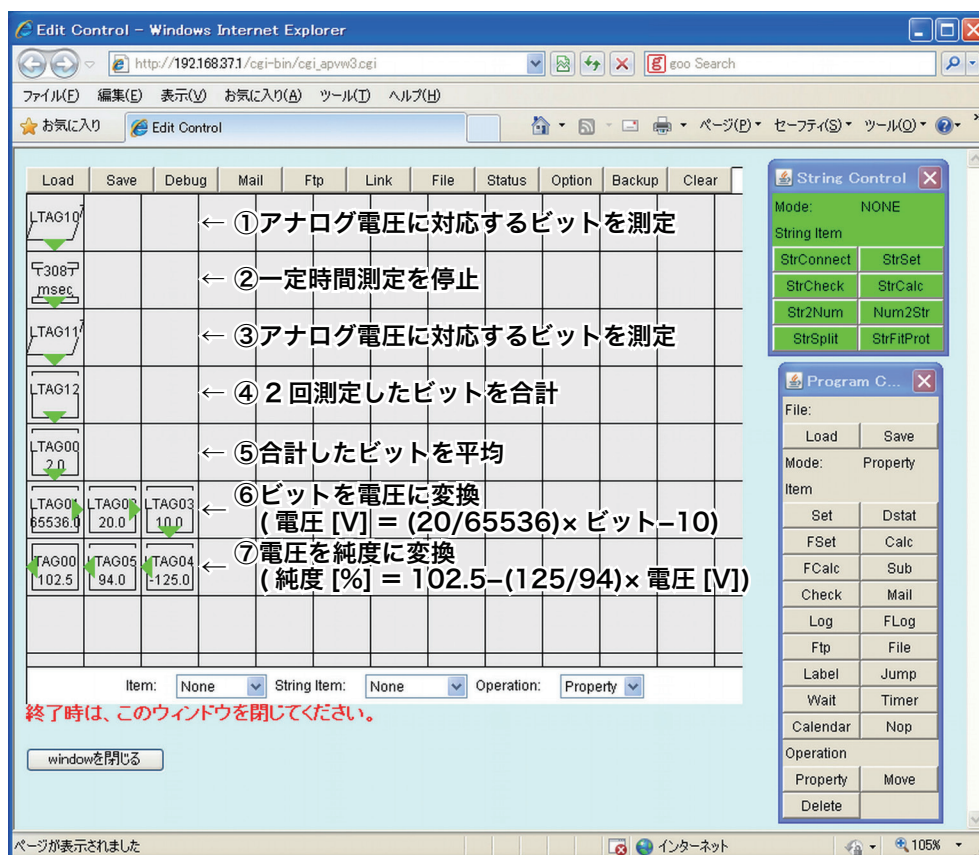


Fig.3 プログラムのブロックダイアグラム例  
(純度計のアナログ出力電圧を測定し、純度情報に変換する例)



また、上記の基本的条件を満足できる方法として、下記の方法を選択した。

- (1) ネットワークを利用した遠隔監視を選択し、学内・学外双方からの現在状況確認ができるようにした。
- (2) CONTEC 社製省配線リモート I/O システム F&eIT を選択し、サブセンター内に設置した機器に計測データの保存をすることにした。
- (3) CONTEC 社製省配線リモート I/O システム F&eIT を選択することにより、Fig.3 に示すようなブロックダイアグラムでのプログラムが可能となり、高度なプログラムの専門知識を必要としない計測を実現した。
- (4) Planex 社製赤外線機能付パン・チルトネットワークカメラを選択することにより、Fig.4 に示すような赤外線による室内状況の暗視を可能にした。

Table 1 遠隔監視システムの主要機器

CONTEC 社製 F&eIT シリーズ	
計測、制御用機器本体	SVR-MMF2(FIT)
電圧 (純度、瞬時流量、ガスバググ高) 測定用モジュール (入力信号: アナログ電圧、入力数: 4 チャンネル、分解能: 16 ビット)	ADI16-4(FIT)GY
警報信号収集用モジュール	DIO-16/16(FIT)GY
流量カウント用モジュール	CNT16-8(FIT)GY
シャープ社製 ガスバググ高測定用測距センサ (測定範囲: 100-550cm、出力: アナログ電圧、測定方式: 赤外線を使用した非接触測定)	GP2Y0A710K
Planex 社製 監視用ネットワークカメラ	CS-WMV043G-NV



Fig.4 サブセンターの状況確認画面例

ヘリウム回収サブセンタ遠隔監視モニタ  
(ウエスト2号館)

[日間] [週間]

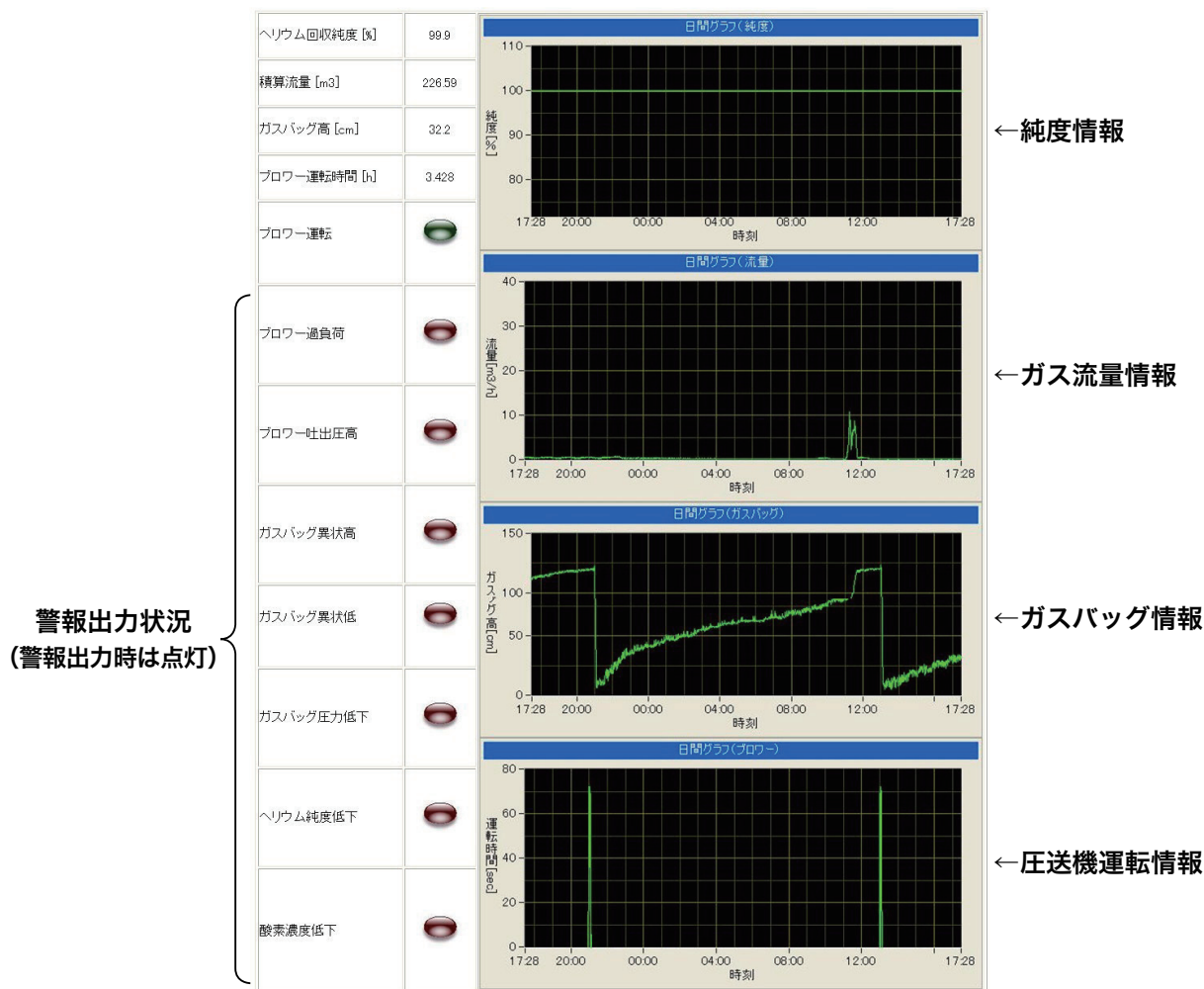


Fig.5 遠隔監視画面の表示例

(ウエスト2号館ヘリウム回収サブセンター；時間軸は24時間と1週間が切り替え表示可能)

4. まとめ

現在、本サブセンター遠隔監視システムを用い、Fig.5に示すような情報をホームページで提供している。なお、この情報にはガスバッグ高さならびに純度の連続的な変化が監視項目として含まれており、ヘリウムガスの漏れや回収用バルブの閉め忘れ等の早期発見に役立っている。また、本サブセンター遠隔監視システムは稼働を初めて2年が経過したが、故障等もなくほぼメンテナンスフリーの状態稼働している。このように、今回構築したヘリウムガス回収サブセンター遠隔監視システムは、学内に分散する液体ヘリウム利用者のヘリウムガス回収状況を学内・学外を問わず遠隔監視できる非常に有効な方法であり、今後計画されている理学部・農学部の移転、あるいは新規の液体ヘリウム利用者の増加による、新規ヘリウムガス回収サブセンターにも適応可能である。

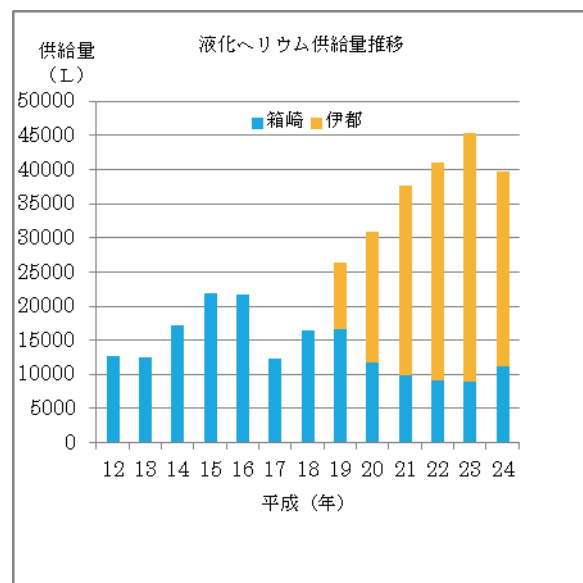
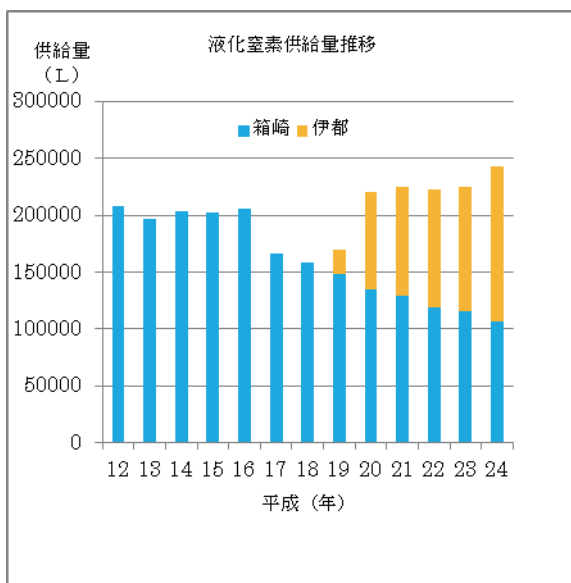
## 低温センターの活動 等

### 1 寒剤供給量推移

近年、伊都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。液化ヘリウム供給量の伊都地区センター分について、H24年分はある大量ユーザーの研究が滞った事から減少しているが、新規ユーザーは増加しており今後供給量は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



H24年寒剤供給単価	液体窒素	液体ヘリウム
	66円/ℓ	522円/ℓ

### 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き、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24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24年 伊都地区センター10月実施(ヘリウム圧縮機)、11月実施(ヘリウム長尺容器)  
箱崎地区センター9月実施(回収ガスマニホールド内視鏡検査)

## 2. 4 保安検査 (1回/年)

高圧ガス保安法の規定に基づき、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24年 伊都地区センター5月合格 箱崎地区センター9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き、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24年 受講者 2名(佐藤・松尾)

## 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24年 受講者 なし

## 2. 7 寒剤の取り扱いに関する見学会 (1回程度/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24年 実施なし(随時指導している)

## 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24年 防災訓練(箱崎地区センター9月)

## 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いる。

### ◆伊都キャンパス

①H24.2.27 西講義棟1番講義室

受講者：32名

②H24.6.20 西講義棟1番講義室

受講者：160名

### ◆箱崎キャンパス

①H24.6.5 50周年記念講堂

受講者：384名

②H24.12.4 国際ホール

受講者：50名

### ◆馬出キャンパス

H24.6.14 百年講堂

受講者：102名

### ◆筑紫キャンパス

H24.6.26 筑紫ホール

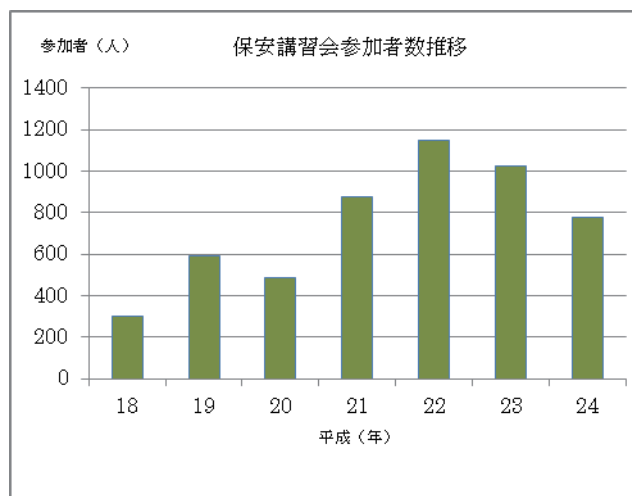
受講者：48名

◇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（馬出キャンパス）



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や中高生に、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、低温科学の啓発に役立つとともに、中高生たちの視野・可能性の拡大に大きく貢献している。

平成24年 3月：体験入学 5月：開学記念

8月：オープンキャンパス 11月：見学会 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（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](mailto: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 詳細は各地区HPをご覧ください

#### ◆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。

#### ◆箱崎地区予約方法◆

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。

【99-2199 上田 [yu-ueda@sci.kyushu-u.ac.jp](mailto:yu-ueda@sci.kyushu-u.ac.jp)】

#### ◆伊都地区予約方法◆

伊都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。

【90-3860 大石 [oishi@sc.kyushu-u.ac.jp](mailto: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。

「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。「シリンダネット」<http://133.5.156.123/kyushu-u/>

## 低温センター運営委員 (2013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	大場 正昭
	大学院工学研究院	教授	古田 弘幸
	大学院システム情報科学研究院	教授	木須 隆暢
	大学院農学研究院	教授	堤 祐司
	生体防御医学研究所	准教授	東田 裕一
	先導物質科学研究所	教授	佐藤 治
	安全衛生推進室 (高压ガス)	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	竹吉 正志朗

低温センターを利用した論文 (2012)

アイソトープ総合センター

百島研究室

- 1 Concentrations of  $^{210}\text{Po}$  in fish and shellfish from southern region of Japan and evaluation of  $^{210}\text{Po}$  intake from seafood for Japanese people.  
Momoshima, N., Nakao, H., and Sugihara, S.  
*Radiochimica Acta*, 100(1), 45-49(2012)

先導物質科学研究所 分子集積化学部門

高原研究室

- 2 Molecular Aggregation States and Wetting Behavior  
Hiroki Yamaguchi, Moriya Kikuchi, Motoyasu Kobayash, Hiroki Ogawa, Hiroyasu Masunaga, Osami Sakata, Atsushi Takahara  
*Macromolecules*, 45 (3), 1509 - 1516.(2012)
- 3 Selective Modification of Halloysite Lumen with Octadecylphosphonic Acid: New Inorganic Tubular Micelle  
Weng On Yah, Atsushi Takahara, Yuri M. Lvov  
*J. Am. Chem. Soc.*, 134(3), 1853–1859(2012)
- 4 Self-Healing of Chemical Gels Cross-Linked by Diarylbibenzofuranone-Based Trigger-Free Dynamic Covalent Bonds at Room Temperature  
Keiichi Imato, Masamichi Nishihara, Takeshi Kanehara, Yoshifumi Amamoto, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka  
*Angewandte Chemie*. 50(5), 1138-1142(2012)
- 5 Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanocoral Structures in Ever-Changing Aqueous Reaction Systems  
Tetsuro Soejima, Ren-Hua Jin, Yuki Terayama, Atsushi Takahara, Takamasa Shiraishi, Seishiro Ito, Nobuo Kimizuka  
*Langmuir*, 28(5), 2637–2642(2012)
- 6 Chain dimension of polyampholytes in solution and immobilized brush states  
Moriya Kikuchi, Yuki Terayama, Tatsuya Ishikawa, Taiki Hoshino, Motoyasu Kobayashi, Hiroki Ogawa, Hiroyasu Masunaga, Jun-ichir Influence of Molecular Weight Dispersity of Poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} Brushes on Their o Koike, Misao Horigome, Kazuhiko Ishihara, Atsushi Takahara  
*Polymer J*, 44, 121-130 (2012)
- 7 Surface functionalization of aluminosilicate nanotubes with organic molecules  
Wei Ma, Weng On Yah, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara  
*Beilstein J. Nanotechnol*, 2012.3, 82-100 (2012)



- 8 低環境負荷に貢献するソフトマテリアルの新しい接着技術  
高原淳、岡本泰志、泉隆夫、青木孝司、小林元康  
SPring-8 Information, 17(1), 9-16 (2012)
- 9 Changes in Network Structure of Chemical Gels Controlled by Solvent Quality through Photoinduced Radical Reshuffling Reactions of Trithiocarbonate Units  
Yoshifumi Amamoto, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Krzysztof Matyjaszewski  
ACS Macro Lett., 1(4), 478-481 (2012)
- 10 Competition between Oxidation and Coordination in Cross-Linking of Polystyrene Copolymer Containing Catechol Groups  
Hang Xu, Jin Nishida, Wei Ma, Hui Wu, Motoyasu Kobayashi, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara  
ACS Macro Lett., 1(4), 457-460 (2012)
- 11 Preparation and Characterization of Imogolite/DNA Hybrid Hydrogels  
N. Jiravanichanun, K. Yamamoto, K. Kato, J. Kim, Jungeun, S. Horiuchi, W.-O. Yah, H. Otsuka, A. Takahara  
Biomacromolecules, 13, 276-281 (2012)
- 12 Isotactic Polystyrene Nanorods with Gradient Crystalline States  
H. Wu, Z.H. Su, A. Takahara  
Soft Matter, 8, 3180-3184(2012)
- 13 ラジカル反応を利用した反応性化学架橋高分子の設計  
大塚英幸、高原淳  
ネットワークポリマー, 33(3), 154-1663(2012)
- 14 Direct Controlled Polymerization of Ionic Monomers by Surface-Initiated ATRP Using a Fluoroalcohol and Ionic Liquids  
Motoyasu Kobayashi, Masami Terada, Yuki Terayama, Moriya Kikuchi, Atsushi Takahara  
Israel Journal of Chemistry, 52, 364-374(2012)
- 15 中性子反射率によるソフトマテリアルの表面・界面構造解析  
高原淳、小林元康  
表面科学, 33(5), 272-277(2012)
- 16 A “non-sticky” superhydrophobic surface prepared by self-assembly of fluoroalkyl phosphonic acid on a hierarchically micro/nanostructured alumina gel film  
Wei Ma, Hui Wu, Yuji Higaki, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara  
Chemical Communications, 48, 6824-6826 (2012)
- 17 自発的に組み換わる動的共有結合を有する架橋高分子の合成と自己修復挙動  
今任景一、大塚英幸  
日本接着学会誌, 48(5), 156-162(2012)

- 18 ポリマーブラシを用いた防汚・接着技術  
高原淳、小林元康  
未来材料, 12 (7), 40–46 (2012)
- 19 Grazing-incidence wide-angle X-ray diffraction study on molecular aggregation state of imprinted polyimide film before and after hard baking  
Sudu Siqing, Hui Wu, Hiroki Yamaguchi, Takamichi Shinohara, Osami Sakata, Atsushi Takahara  
Polymer Bulletin, 70(1), 1-11(2012)
- 20 Biomimetic Dopamine Derivative for Selective Polymer Modification of Halloysite Nanotube Lumen  
Weng On Yah, Hang Xu, Hiroe Soejima, Wei Ma, Yuri Lvov, Atsushi Takahara  
JACS, 134(29), 12134–12137(2012)
- 21 Self-Healing of Covalently Cross-Linked Polymers by Reshuffling Thiuram Disulfide Moieties in Air under Visible Light  
Yoshifumi Amamoto, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Krzysztof Matyjaszewski  
Advanced Materials, 24(29), 3975–3980(2012)
- 22 Abnormalities of Stromal Structure in the Bullous Keratopathy Cornes Identified by Second Harmonic Generation Imaging Microscopy  
Naiyuki Morishige, Norihiro Yamada, Xu Zhang, Yukiko Morita, Naoyuki Yamada, Kazuhiro Kimura, Atsushi Takahara, Koh-Hei Sonoda  
IOVS, 53(8), 4998-5003 (2012)
- 23 Wettability and Antifouling Behavior on the Surface of Hydrophobic and Hydrophilic Polymer Brushes  
Motoyasu Kobayashi, Yuki Terayama, Hiroki Yamaguchi, Masami Terada, Daiki Murakami, Kazuhiko Ishihara, Atsushi Takahara  
Langmuir, 28, 7212-7222 (2012)
- 24 Highly Oriented and Ordered Double-Helical Morphology in ABC Triblock Terpolymer Films up to Micrometer Thickness by Solvent Evaporation  
Song Hong, Takeshi Higuchi, Hidekazu Sugimori, Takeshi Kaneko, Volker Abetz, Atsushi Takahara, Hiroshi Jinnai  
Polymer J., 44, 567–572 (2012)
- 25 Polyelectrolyte Brushes: Novel Stable Lubrication System in Aqueous Condition  
Motoyasu Kobayashi, Masami Terada, Atsushi Takahara  
Faraday Discussions, 156, 403-412(2012)
- 26 Novel Neutron Reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF for In-Situ Soft-Interface Characterization  
Koji Mitamura, Norifui L. Yamada, Hidenori Sagehashi, Naoya Torikai, Hiroshi Arita, Masami Terada, Motoyasu Kobayashi, Setsuo Sato, Hideki Seto, Shinji Gokou, Michihiro Furusaka, Tatsuro Oda, Masahiro Hino, Hiroshi Jinnai and Atsushi Takahara  
Polymer J., 45, 100-108 (2012)

- 27 Precise and Non-destructive Characterization of 'Buried' Nano-structure in Polymer Thin Film by Synchrotron Radiation Ultra-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  
Polymer J, in press
- 28 X-ray photon correlation spectroscopy using a fast pixel array detector with a grid mask resolution enhancer  
Taiki Hoshino, Moriya Kikuchi, Daiki Murakami, Yoshiko Harada, Koji Mitamura, Kiminori Ito, Yoshihito Tanaka, Sono Sasaki, Masaki Takata, Hiroshi Jinnai, Atsushi Takahara  
J. Synchrotron Rad, 19, 988-993 (2012)
- 29 Characterization of an isotactic polystyrene/poly(2,6-dimethylphenylene oxide) nanorod blend with gradient composition and crystallinity  
Hui Wu, Zhaohui Su, Atsushi Takahara  
RSC Advances, 2, 8707-8712 (2012)
- 30 Transmission Electron Microtomography in Soft Materials  
Hiroshi Jinnai, Toshihiko Tsuchiya, Sohei Motoki, Takeshi Kaneko, Takeshi Higuchi, Atsushi Takahara  
J. Electron. Microsc, 1-16(2012)
- 31 Heterogeneous lamellar structures near the polymer/substrate interface  
Mitsunori Asada, Naisheng Jiang, Levent Sendogdular, Peter Gin, Yantian Wang, Maya K. Endoh, Tadanori Koga, Masafumi Fukuto, David Schultz, Myungae Lee, Xuefa Li, Jin Wang, Moriya Kikuchi, Atsushi Takahara  
J. Electron. Microsc, 45(17) , 7098-7106(2012)
- 32 Catechol derivative urushiol as a thermosetting material  
Hirohmi Watanabe, Aya Fujimoto, Atsushi Takahara  
submitted
- 33 Molecular simulation of 2-dimensional microphase separation of single-component homopolymers grafted onto a planar substrate  
Yuki Norizoe, Hiroshi Jinnai, Atsushi Takahara  
in press
- 34 Gelation and Adhesion Behavior of Mussel Adhesive Protein Mimetic Polymer  
Jin Nishida, Motoyasu Kobayashi, Atsushi Takahara  
Polymer Chemistry, in press
- 35 Light-Activated Adhesion Control of Mussel Adhesive Protein Mimetic Polymer with a Caged Catechol Group  
Jin Nishida, Motoyasu Kobayashi, Atsushi Takahara  
submitted

- 36 精密重合により調製した電解質ポリマーブラシの水媒体中での摩擦挙動 –新しい環境調和型潤滑を目指して–  
小林 元康, 高原 淳  
トライボロジスト, 57(2), 91-96(2012)
- 37 Applications of Surface Initiated ATRP to the Preparation of Polyelectrolyte Brushes for Antifouling, Adhesion Control, Friction Control  
Motoyasu Kobayashi, Yuki Terayama, Tatsuya Ishikawa, Masami Terada, Hiroe Soejima, Daiki Murakami, Atsushi Takahara  
ACS Symposium Series, 12, 183-195(2012)
- 38 高分子固体表面の超撥水化、超親水化技術  
小林 元康, 高原 淳  
技術情報協会, 33(5), 272-277(2012)
- 39 Tribological Behavior of Polymer Brushes Designed on the Basis of Biomimetic Water Lubrication  
M. Kobayashi, M. Terada, A. Takahara  
Proceedings of EcoDesign 2011: 7th International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing(Springer), 901-904(2012)
- 40 ソフトインターフェースの材料科学  
高原 淳, 小林 元康, 松隈 大輔  
接着協会誌, (2012)
- 41 Semirigid Biobased Polymer Brush: Poly( $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactone) Brushes  
Yuji Higaki, Ryosuke Okazaki, Atsushi Takahara  
ACS Macro Letters, 1(9), 1124-1127(2012)
- 42 Orientation of poly(vinyl alcohol) nanofiber and crystallites in non-woven electrospun nanofiber mats under uniaxial stretching  
Hiroshi Arita, Koji Mitamura, Motoyasu Kobayashi, Norifumi. L. Yamada, Hiroshi Jinnai, Atsushi Takahara  
Polymer, 53, 4702-4708(2012)
- 43 Aggregation behavior of a polystyrene-*b*-poly(phenylsilsesquioxane) H-type copolymer at the air/water Interface  
Hiroshi Arita, Koji Mitamura, Motoyasu Kobayashi, Norifumi. L. Yamada, Hiroshi Jinnai, Atsushi Takahara  
Polymer, 53, 4702-4708(2012)
- 44 Polystyrene-based blend nanorods with gradient composition distribution  
H. Wu, Y. Terayama, Z. H. Su, A. Takahara  
Science China Chemistry, 55, 726-734(2012)

- 45 Application of imogolite clay nanotubes in organic - inorganic nanohybrid materials  
W. Ma, W.-O. Yah, H. Otsuka, A. Takahara  
J. Mater. Chem , 22 , 11887-11892(2012)
- 46 Semi-Rigid Bio-based Polymer Brush: Poly( $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactone) Brushes  
Y. Higaki, R. Okazaki, A. Takahara  
ACS Macro. Lett, 1 , 1124-1127(2012)
- 47 Dynamic Covalent Polymer Brushes: Reversible Surface Modification of Reactive Polymer Brushes with Alkoxyamine-based Dynamic Covalent Bonds  
T. Sato, Y. Amamoto, H. Yamaguchi, T. Ohishi, A. Takahara, H. Otsuka  
Polymer Chemistry , 3 , 3077-3083(2012)
- 48 Morphology of Nanoimprinted Polyimide Films Fabricated via a Controlled Thermal History  
Sudu Siqing, H. Wu, A. Takahara  
Polym. J, 44 , 1036-1041(2012)
- 49 Formation of Layered Perovskite Structure by Folding Monolayer during Compression  
H. Arita, K. Hiramatsu, T. Narita, A. Takahara, M. Era, Y. Oishi  
J. Nanosci. Nanotech , 12 , 8094-8097(2012)
- 50 フルオロアルキル基含有高分子薄膜の表面分子鎖凝集構造とその撥水特性に関する研究  
九州大学大学院工学府 物質創造工学専攻  
山口 央基(2012)
- 51 Preparation and Physicochemical properties of Surface Functionalized Silicate-Based Nanocomposites  
九州大学大学院工学府 物質創造工学専攻  
Yah Weng On(2012)
- 52 Preparation and Characterization of Nanoimprinted Polyimide Thin Films  
九州大学大学院工学府 物質創造工学専攻  
Siqing Sudu (2012)

#### 超伝導システム科学研究センター

- 53 5T 級 Bi-2223 超伝導コイルの通電損失の評価  
八尋達郎, 蔵脇正弘, 林卓矢, 柁川一弘, 岩熊成卓, 船木和夫, 林敏広, 加藤武志, 藤野剛三  
低温工学, Vol. 47, No. 2, pp. 109-116 (2012)
- 54 Reduction of Magnetization in Windings Composed of HTS Tapes  
K. Kajikawa and K. Funaki  
IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 22, No. 3, 4400404 (2012)
- 55 PIT Processed MgB<sub>2</sub> Thin Wires Sheathed With Stainless Steel  
Y. Yamada, M. Kanazawa, T. Ohno, K. Tachikawa, K. Kajikawa, T. Inoue, I. Aoki, A. Matsumoto and H.

Kumakura

IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 22, No. 3, 6200304 (2012)

- 56 Performance of pickup coil made of Litz wire and coupled to HTS SQUID  
K. Enpuku, R. Momotomi, T. Mihaya, M. Matsuo, T. Yoshida, A. Kandori, K. Tanabe, S. Adachi and A. Tsukamoto  
Physics Procedia, Vol. 36, pp. 400-404 (2012)

工学研究院 応用化学部門

久枝研究室

- 57 Aquabis(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonato)[4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2"-terpyridine]ytterbium(III) chloride methanol monosolvate monohydrate  
Toru OKAWARA, Jiang FENG, Masaaki ABE, Yoshio HISAEDA  
Acta Cryst. Sect E, Vol.68, pp.m29–m30 2012.
- 58 Synthesis and photosensitizing properties of porphycene with imidazolium tag  
Hisashi SHIMAKOSHI, Kenichi SASAKI, Yusuke ISEKI, Yoshio HISAEDA  
J. Porphyrins Phthalocyanines, Vol.16, pp.530-536 2012.
- 59 Hydrogenation effects in metalloporphycenes:synthesis and redox behavior of Ni(II)–tetra(*n*-propyl)dihydroporphycene  
Toru OKAWARA, Koichi HASHIMOTO, Masaaki ABE, Hisashi SHIMAKOSHI, Yoshio HISAEDA  
Chem. Commun., Vol.48, No.44, pp.5413-5415 2012. (*Inside Front Cover*)
- 60 Vitamin B12 derivatives as activators of soluble guanylyl cyclase  
Keith ó PROINSIAS, Daniel GRYKO, Yoshio HISAEDA, Emil MARTIN, Jonathan SESSLER, Dorota GRYKO  
J. Med. Chem., Vol.55, No.20, pp.8943-8947 2012.
- 61 Oxo-centered Trimetallic Clusters Supported by Electron-withdrawing Carboxylates: Highly Inert Character in Ligand Exchange Kinetics of Dichloroacetate-bridged Complex [Ru<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ-CHCl<sub>2</sub>COO)<sub>6</sub>(pyridine)<sub>3</sub>]  
Atsushi INATOMI, Masaaki ABE, Yoshio HISAEDA  
Aust. J. Chem., No.65, pp.1599-1607 2012.
- 62 A Pd(II)-hydroxyporphycene: synthesis, characterization, and photoinduced proton-coupled electron Transfer  
Toru OKAWARA, Masaaki ABE, Hisashi SHIMAKOSHI, Yoshio HISAEDA  
Res. Chem. Intermed., DOI: 10.1007/s11164-012-0640-8
- 63 Metallopolymer Films Exhibiting Three-color Electrochromism in the UV/Vis and Near-IR Region: Remarkable Utility of Trimetallic Clusters Bearing Thienyl Pendants and Their Mixed-valent Charge Transfer Transitions  
Rumiko MATSUSE, Masaaki ABE, Yuki TOMIYASU, Atsushi INATOMI, Hiroaki YONEMURA, Sunao YAMADA, Yoshio HISAEDA

- 64 環状および非環状シッフ塩基型化合物の合成と錯形成による超分子機能の創製  
 畹越恒, 久枝良雄  
 有機合成化学協会誌, Vol.70, No.1, pp.60-70 2012.
- 65 Synthesis, structure, redox properties and photoinduced proton-coupled electron transfer  
 of metalloporphycenes  
 博士課程 3 年、物質創造工学専攻  
 大川原徹 (2012 年)
- 古田研究室
- 66 Blooming of confused porphyrinoid ~ fusion, expansion, contraction, and more confusion  
 Toganoh, M.; Furuta, H.  
 Chem. Commun. 48, 937-954.(2012)
- 67 Synthesis and Reactivity of 5,10,15-Triaryl Doubly N-Confused Bilanes  
 Toganoh, M.; Gokulnath, S.; Kawabe, Y.; Furuta, H.,  
 Chem. Eur. J. 18, 4380-4391.(2012)
- 68 Confusion of Möbius Aromaticity: Disruption of Annulenic Pathway in Singly N-Confused  
 [28]Hexaphyrin and Its Mono-Pd(II) Complex  
 Gokulnath, S.; Toganoh, M.; Yamaguchi, K.; Mori, S.; Uno, H.; Furuta, H.,  
 Dalton. Trans. 41, 6283-6290.(2012)
- 69 Regulation of NH-Tautomerism in N-Confused Porphyrin by N-Alkylation  
 Toganoh, M.; Yamamoto, T.; Hihara, T.; Akimaru, H.; Furuta, H.,  
 Org. Biomol. Chem.10, 4367-4374.(2012)
- 70 Cooperation between Metal and Ligand in Oxygen Atom Transport by N-Confused Porphyrin  
 Oxorhenium(V) Complexes  
 Yamamoto, T.; Toganoh, M.; Furuta, H.  
 Dalton Trans. 41, 9154-9157. (Hot Article) (2012)
- 71 Visualization of the Complexation between Chloride and Anion Receptors using Volume Change of  
 Ionomer Gels in Organic Solvents  
 Iseda, K.; Haketa, Y.; Kokado, K.; Maeda, H.; Furuta, H.; Sada, K.,  
 Soft Matter 8, 7490-7494.(2012)
- 72 Flexible Coordination of Hetero-Scorpionate Ligands Composed of Pyrrole/Pyridines Hybrid in  
 Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes  
 Toganoh, M.; Harada, N.; Furuta, H.,  
 Polyhedron in press.

- 73 Unique Interaction between Directly-linked Laminated  $\pi$ -Planes in Benzenorrole Dimer  
Togano, M.; Kawabe, Y.; Uno, H.; Furuta, H.,  
Angew. Chem. Int. Ed. 51, 8753-8756.(2012)
- 74 Corrole Isomers: Gas-phase Shapes via Travelling Wave Ion Mobility Mass Spectrometry and Dissociation  
Chemistries via Tandem Mass Spectrometry  
Fasciotti, M.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Iglesias, B. A.; de Sa', G. F.; Daroda, R. J.; Togano, M.; Furuta,  
H.; Araki, K.; Eberlin, M. N.,  
Org. Biomol. Chem. 10, 8396-8402 (Cover) (2012)
- 75 Deprotonation-Induced Aromaticity Enhancement and New Conjugated Networks in  
meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [26]Hexaphyrin  
Cha, W.-Y.; Lim, J. M.; Yoon, M.-C.; Sung, Y. M.; Lee, B. S.; Katsumata, S.; Suzuki, M.; Mori, H.; Ikawa,  
Y.; Furuta, H.; Osuka, A.; Kim, D.  
Chem. Eur. J. 18, 15838-15844.(2012)
- 76 Rhenium complexes of peripherally  $\pi$ -extended N-confused porphyrins  
Yamamoto, T.; Togano, M.; Mori, S.; Uno, H.; Furuta, H.  
Chem. Sci. 3, 3241-3248.(2012)
- 77 Sulfur-assisted interconversion between N-confused porphyrin and N-fused porphyrin  
Touden, S.; Ikawa, Y.; Sakashita, R.; Togano, M.; Mori, S.; Furuta, H.  
Tetrahedron Lett. 53, 6071-6074.(2012)

工学研究院 材料工学部門

東田研究室

- 78 Brittle to Ductile Transition in Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels  
MASAKI TANAKA, TATSURO ONOMOTO, TOSHIHIRO TSUCHIYAMA, KENJI HIGASHIDA  
Inter. Heat Trea. Sur. Eng.: Vol.6, pp.99-102, (2012).
- 79 The Brittle-to-Ductile Transition Behaviour in Fe-Al Single Crystalline Alloys  
KEIKI MAENO, MASAKI TANAKA, KENJI HIGASHIDA, MASAHIRO FUJIKURA, KOHSAKU  
USHIODA  
Advanced Materials Research: Vol.409, pp.243-248, (2012).
- 80 Ni フリー高窒素オーステナイト鋼における脆性-延性遷移挙動  
田中将己, 小野本達郎, 土山聡宏, 東田賢二  
鉄と鋼: Vol. 98, pp. 237-244, (2012).
- 81 Brittle-to-Ductile Transition in Nickel-Free Austenitic Stainless Steels with High Nitrogen  
MASAKI TANAKA, TATSURO ONOMOTO, TOSHIHIRO TSUCHIYAMA, KENJI HIGASHIDA  
ISIJ International: Vol.52, pp.915-921, May, (2012).
- 82 Mechanism Behind Brittle-to-Ductile Transition Understood by the Interaction between a Crack and  
Dislocations



KENJI HIGASHIDA, MASAKI TANAKA  
ISIJ International: Vol.52, pp.704-709, Apr., (2012).

- 83 Effect of Grain Boundaries on Fracture Toughness in Ultrafine-Grained Metals by Atomic-Scale Computational Experiments  
TOMOTSUGU SHIMOKAWA, MASAKI TANAKA, KENJI HIGASHIDA  
Mater. Sci. Forum: Vol.706-709, pp.1841-1846, Jan., (2012).
- 84 The Brittle-to-Ductile Transition Behaviour in Fe-Al Single Crystalline Alloys  
KEIKI MAENO, MASAKI TANAKA, KENJI HIGASHIDA, MASAHIRO FUJIKURA, KOHSAKU USHIODA  
Advance Materials Research: Vol.409, pp.243-248, Jan., (2012).

工学研究院 エネルギー量子工学部門

河江研究室

- 85 Metal-insulator transition sustained by Cr-doping in  $V_2O_3$  nanocrystals  
Y. Ishiwata, T. Shiraishi, T. Shiraishi, N. Ito, S. Suehiro, T. Kida, H. Ishii, Y. Tezuka, Y. Inagaki, T. Kawae, H. Oosato, E. Watanabe, D. Tsuya, M. Nantoh, K. Ishibashi  
Applied Physics Letters, 100, 043103 (2012).
- 86 Short-range correlations and persistent spin fluctuations in the undistorted kagome lattice Ising antiferromagnet  $Co_3Mg(OH)_6Cl_2$   
M. Fujihala, X. G.Zheng, Y. Oohara, H. Morodomi, T. Kawae, A. Matsuo, K. Kindo  
Physical Review B 85, 012402 (2012).
- 87 Spontaneous uniaxial strain and disappearance of the metal-insulator transition in monodisperse  $V_2O_3$  nanocrystals  
Y. Ishiwata, S. Suehiro, T. Kida, H. Ishii, Y. Tezuka, H. Oosato, E. Watanabe, D. Tsuya, Y. Inagaki, T. Kawae, M. Nantoh and K. Ishibashi  
Physical Review B 86, 035449 (2012).
- 88 Zero-bias anomaly in ferromagnetic Ni nanoconstrictions  
K. Ienaga, N. Nakashima, Y. Inagaki, H. Tsujii, S. Honda, T. Kimura and T. Kawae  
Physical Review B 86, 064404 (2012).
- 89 Study of ferromagnetic transition in Pd nanometer-scale constrictions using a mechanically controllable break junction technique  
K. Ienaga, N. Nakashima, Y. Inagaki, H. Tsujii, T. Kimura and T. Kawae  
Applied Physics Letters 101, 123114 (2012)
- 90 T-H Phase Diagram of  $PrPb_3$  in [001] and [110] Magnetic Field Directions  
Y. Sato, S. Makiyama, H. Morodomi, Y. Inagaki, T. Kawae, H.S. Suzuki and T. Onimaru  
Journal of Physics: Conference Series 391, 012060 (2012).
- 91 Magnetic Field dependence of specific heat in Clinoatacamite  $Cu_2Cl(OH)_3$   
H. Morodomi, K. Ienaga, Y. Inagaki, T. Kawae, M. Hagiwara and X. G.Zheng

Journal of Physics: Conference Series 400, 032058 (2012).

- 92 Susceptibility measurements in  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{InAg}_2$  with  $\Gamma_3$  doublet ground state  
Y. Sato, Y. Nakamura, H. Morodomi, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Kawae, H.S. Suzuki, M. Mito and T. Kitai  
Journal of Physics: Conference Series 400, 032080 (2012).
- 93 Low-Temperature Magnetization Study of Spin Gap System  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$  with Nanometer Particle Size  
Y. Sakamoto, H. Morodomi, Y. Inagaki, T. Kawae, T. Asano and Y. Ajiro  
Journal of Physics: Conference Series 400, 032077 (2012).
- 94 Electron tunneling measurements in atomic scale gap filled with liquid 4He below 4.2K  
K. Ienaga, T. Yokota, N. Nakashima, Y. Inagaki, T. Kawae and H. Tsujii  
Journal of Physics: Conference Series 400, 042019 (2012).
- 95 高圧力発生装置の小型化による物性測定環境の拡張  
日本高圧力学会誌 Vol.22 No.3 pp.206-213 (平成24年)  
松林和幸、久田旭彦、河江達也、上床美也

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

- 96 Noncontact Characterization of In-Plane Distribution of Critical Current Density in Multifilamentary Coated Conductor  
K. Higashikawa, K. Shiohara, M. Inoue, T. Kiss, T. Machi, N. Chikumoto, S. Lee, K. Tanabe, T. Izumi, H. Okamoto  
IEEE Trans. Appl. Supercond. 22, 9500704 (2012)
- 97 高温超電導材料 II —高温超電導体の臨界電流の特異性— (基礎講座)  
木須 隆暢  
TEION KOGAKU (J. Cryo. Super. Soc. Jpn.) 47, 464-472 (2012)
- 98 Growth process of  $\text{BaZrO}_3$  doped YBCO films by TFA-MOD method  
K. Konya, Y. Masuda, R. Teranishi, T. Kiss, S. Munetoh, K. Yamada, M. Yoshizumi, T. Izumi  
Physics Procedia, 27, 212-215 (2012)
- 99 High-speed scanning Hall-probe microscopy for two-dimensional characterization of local critical current density in long-length coated conductor  
K. Higashikawa, K. Shiohara, Y. Komaki, K. Okumura, K. Imamura, M. Inoue, T. Kiss, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Machi, M. Yoshizumi, T. Izumi, H. Okamoto  
Physics Procedia, 27, 228-231 (2012)
- 100 Flux pinning properties of YBCO films with nano-particles by TFA-MOD method  
Y. Masuda, R. Teranishi, M. Matsuyama, K. Yamada, T. Kiss, S. Munetoh, M. Yoshizumi, T. Izumi  
Physics Procedia, 27, 240-243 (2012)

- 101 Influence of Gas Flow and Improvement of Homogeneity on the Distribution of Critical Current Density in YBCO Coated Conductor Processed by TFA-MOD Method  
K. Shiohara, K. Higashikawa, T. Kawaguchi, M. Inoue, T. Kiss, M. Yoshizumi, T Izumi  
Physics Procedia, 36, 1637-1642 (2012)

システム情報科学研究院 情報エレクトロニクス部門

浜屋研究室

- 102 Formation of tensilely strained Germanium-on-Insulator  
Y. Hoshi, K. Sawano, K. Hamaya, M. Miyao, and Y. Shiraki  
Applied Physics Express 5, 015701-1~3 (2012).
- 103 Temperature evolution of spin accumulation detected electrically in a nodegenerated silicon channel  
Y. Ando, K. Kasahara, S. Yamada, Y. Maeda, K. Masaki, Y. Hoshi, K. Sawano, M. Miyao and K. Hamaya  
Physical Review B, 85, 035320-1~5 ( 2012).
- 104 Spin accumulation created electrically in an n-type germanium channelusing Schottky tunnel contacts  
K. Kasahara, Y. Baba, K. Yamane, Y. Ando, S. Yamada, Y. Hoshi, K. Sawano, M. Miyao, and K.Hamaya  
Journal of Applied Physics 111, 07C503-1~3 (2012).
- 105 Influence of Al co-deposition on the crystal growth of Co-based Heusler-compound thin films on Si(111)  
S. Oki, S. Yamada, T. Murakami , M. Miyao, K. Hamaya  
Thin Solid Films 520, 3419~3422 ( 2012).
- 106 Room-temperature generation of giant pure spin currents using epitaxial  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  spin injectors  
T. Kimura, N. Hashimoto, S. Yamada, M. Miyao and K. Hamaya  
NPG Asia Materials 4, e9 (2012).
- 107 Estimation of the spin polarization for Heusler-compound thin films by means of nonlocal spin-valve measurements: Comparison of  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  and  $\text{Fe}_3\text{Si}$   
K. Hamaya, N. Hashimoto, S. Oki, S. Yamada, M. Miyao, and T. Kimura  
Physical Review B 85, 100404(R) -1~5 ( 2012).
- 108 Effect of addition of Al to single-crystalline CoFe electrodes on nonlocal spin signals in lateral spin-valve devices  
S. Oki, S. Yamada, N. Hashimoto, M. Miyao, T. Kimura, and K. Hamaya  
Applied Physics Express 5 , 063004-1~3 (2012).
- 109 Effect of the interface resistance of CoFe/MgO contacts on spin accumulation in silicon  
M. Ishikawa, H. Sugiyama, T. Inokuchi, K. Hamaya, Y. Saito  
Applied Physics Letters 100, 252404-1~4 (2012).
- 110 Spin-based MOSFETs for logic and memory applications and spin accumulation signals in CoFe/tunnel barrier/SOI devices  
Y. Saito, M. Ishikawa, T. Inokuchi, H. Sugiyama, T. Tanamoto, K. Hamaya, N. Tezuka  
IEEE Transaction on Magnetics 48, 2739~2746 (2012).

- 111 Atomically controlled epitaxial growth of singlecrystalline germanium films on a metallic silicide  
S. Yamada, K. Tanikawa, M. Miyao, and K. Hamaya  
Crystal Growth & Design, 12, 4703–4707 (2012).
- 112 Sign determination of spin polarization in  $L2_1$ -ordered  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  using a Pt-based spin Hall device  
S. Oki, K. Masaki, N. Hashimoto, S. Yamada, M. Miyata, M. Miyao, T. Kimura, and K. Hamaya  
Physical Review B 84, 174412 1~4 (2012).
- 113 Room-temperature structural ordering of a Heusler-compound  $\text{Fe}_3\text{Si}$   
S. Yamada, J. Sagar, S. Honda, L. Lari, G. Takemoto, H. Itoh, A. Hirohata, K. Mibu, M. Miyao, and K. Hamaya  
Physical Review B 84, 174406 1~7 (2012).
- 114 Effect of the magnetic domain structure in the ferromagnetic contact on spin accumulation in silicon  
Y. Ando, S. Yamada, K. Kasahara, K. Sawano, M. Miyao, and K. Hamaya  
Applied Physics Letters 101, 232404-1~4 (2012).

農学研究院 環境農学部門

一瀬研究室

- 115 Topological loading of Cu(I) catalysts onto crystalline cellulose nanofibrils for the Huisgen click reaction  
Koga H., Azetsu A., Tokunaga E., Saito T., Isogai A., Kitaoka T.  
Journal of Materials Chemistry, 22(12), 5538-5542 (2012)
- 116 Helical assembly of azobenzene-conjugated carbohydrate hydrogelators with specific affinity for lectins  
Ogawa Y., Yoshiyama C., Kitaoka T.  
Langmuir, 28(9), 4404-4412 (2012)
- 117 Paper-immobilized enzyme as a green microstructured catalyst  
Koga H., Kitaoka T., Isogai A.  
Journal of Materials Chemistry, 22(23), 11591-11597 (2012)
- 118 A novel double-coating carrier produced by solid-in-oil and solid-in-water nanodispersion technology for delivery of genes and proteins into cells  
Tahara Y., Kaneko T., Toita R., Yoshiyama C., Kitaoka T., Niidome T., Katayama Y., Kamiya N., Goto M.  
Journal of Controlled Release, 161(3), 713-721 (2012)
- 119 One-step synthesis of cellulose from cellobiose via protic acid-assisted enzymatic dehydration in aprotic organic media  
Egusa S., Goto M., Kitaoka T.  
Biomacromolecules, 13(9), 2716–2722 (2012)

理学研究院 物理学部門

和田研究室

- 120 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)

- 121 Magnetocaloric properties and magnetic refrigerant capacity of  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$   
K Katagiri, K Nakamura and H. Wada  
J. Alloys Compd., 553, (2013) 286-290.
- 122 Molecular Beam Epitaxy Growth of Superconducting  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  and  $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$  Films  
Shinya Ueda, Soichiro Takeda, Shiro Takano, Akihiro Mitsuda, and Michio Naito  
Jpn. J. Appl. Phys., 51, 010103, (2012)
- 123 Field-induced valence transition in  $\text{EuPtP}_{1-x}\text{As}_x$   
A.Mitsuda, T. Okuma, M. Sugishima, H. Wada, K. Sato, and K. Kindo  
Eur. Phys. J. B, 85: 71, (2012)
- 124 Pressure-Induced Valence Transition in Antiferromagnet  $\text{EuRh}_2\text{Si}_2$   
Akihiro MITSUDA, Suguru HAMANO, Nobutaka ARAOKA, Hideki YAYAMA, and Hirofumi WADA  
J. Phys. Soc. Jpn., 81, 023709, (2012)
- 125 Soft-X-ray Magnetic Circular Dichroism under Pulsed High Magnetic Fields at Eu  $M_{4,5}$  Edges of Mixed Valence Compound  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$   
Tetsuya NAKAMURA, Toko HIRONO, Toyohiko KINOSHITA, Yasuo NARUMI, Misaki HAYASHI, Hiroyuki NOJIRI, Akihiro MITSUDA, Hirofumi WADA, Kenji KODAMA, Koichi KINDO, and Akio KOTANI  
J. Phys. Soc. Jpn. 81, 103705 (2012)
- 126 A study of valence ordering in  $\text{YbPd}$  and  $\text{EuPtP}_{1-x}\text{As}_x$   
( $\text{YbPd}$  と  $\text{EuPtP}_{1-x}\text{As}_x$  における価数秩序の研究)  
理学府物理学専攻博士課程  
杉島正樹 (2012年)

#### 篠崎研究室

- 127 Fluctuation conductance and the Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition in two dimensional epitaxial  $\text{NbTiN}$  ultra-thin films  
Makise K, Terai H, Yamashita T, Miki S, Wang Z, Y Uzawa Y, Ezaki S, Odou T and Shinozaki B,  
Journal of Physics:Conference Series Volume 400 (2012) 022064.
- 128 Characteristics of  $T_c$  and  $\rho(T)$  of polycrystalline  $(\text{In}_2\text{O}_3)\text{-(ZnO)}$  films with low carrier density  
Shinozaki B, Takada S, Kokubo N, Makise K, Asano T, Yamada K, Yano K and Nakamura H,  
Journal of Physics: Conference Series Volume 400 (2012) 022107.
- 129 Activation like behavior on the temperature dependence of the carrier density in  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  films  
Makise K, Shinozaki B, Asano T, Yano K and Nakamura H  
Journal of Physics: Conference Series Volume 400 (2012) 042043.

- 130 Depression of positive magneto-conductance due to anti-weak localization effect in annealed In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thick films,  
Shinozaki B, Ezaki S, Hidaka K, Makise K, Asano T, Kokubo N, Yamada K, Yano K and Nakamura H,  
Journal of Physics:Conference Series ,Volume 400 (2012) 042052.
- 131 The temperature dependence of Hall mobility of the oxide thin film In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO  
Yamada K, Shinozaki B, Yano K and Nakamura H,  
Journal of Physics: Conference Series ,Volume 400 (2012) 042069.
- 132 Transport properties in amorphous Zn doped Indium oxide films in a wide range of the carrier concentration,  
K. Makise, B. Shinozaki, T. Asano, K. Mitsuishi, K. Yano, K. Inoue, and H.Nakamura,  
J.Appl.Phys.112 (2012) 033716.
- 133 Localization and interaction effects in ultrathin epitaxial NbN superconducting films,  
S Ezaki, K Makise, B Shinozaki, T Odou, T Asano, H Terai, Y Yamashita, S.Miki and Z Wang,  
J. Phys. Condens. Matter 24 (2012) 475702.

理学研究院 化学部門

香月研究室

- 134 What Factors Influence the Catalytic Activity of Iron–salen Complexes for Aerobic Oxidative Coupling of 2-Naphthols?  
Kenji Matsumoto, Hiromichi Egami, Takuya Oguma, Tsutomu Katsuki  
Chem. Commun., 48, pp. 5828-5825 (2012)
- 135 Asymmetric Olefin Aziridination Using a Newly Designed Ru(CO)(salen) Complex as the Catalyst  
Chungsik Kim, Tatsuya Uchida, Tsutomu Katsuki  
Chem. Commun., 48, pp. 7188-7190 (2012)
- 136 Asymmetric Epoxidation of Conjugated Olefins with Dioxygen  
Shota Koya, Yota Nishioka, Hirotaka Mizoguchi, Tatsuya Uchida, Tsutomu Katsuki  
Angew. Chem. Int., Ed., 51 (33), pp. 8243-8246 (2012)
- 137 Ru(CO)-salen-Catalyzed Synthesis of Enantiopure Aziridiny Ketones and Formal Asymmetric Synthesis of (+)-PD 128907  
Yasuaki Fukunaga, Tatsuya Uchida, Yutaro Ito, Kenji Matsumoto, Tatsuya Katsuki  
Org. Lett., 14 (17), pp. 4658-4661 (2012)
- 138 Iron-Catalyzed Dioxygen-Driven C-C Bond Formation: Oxidative Dearomatization of 2-Naphthols with Construction of a Chiral Quaternary Stereocenter  
Takuya Oguma, Tsutomu Katsuki  
J. Am. Chem. Soc., 134 (49), pp. 20017-20020 (2012)

### 大石研究室

- 139 Confirmation of the Absolute Configuration at C45 of Amphidinol 3.  
Yoshiyuki Manabe, Makoto Ebine, Nobuaki Matsumori, Michio Murata, Tohru Oishi  
*J. Nat. Prod.* 75, 2003-2006 (2012).
- 140 Artificial ladder-shaped polyethers that inhibit maitotoxin-induced  $\text{Ca}^{2+}$  influx in rat glioma C6 cells.  
Tohru Oishi, Keiichi Konoki, Rie Tamate, Kohei Torikai, Futoshi Hasegawa, Nobuaki Matsumori, Michio Murata  
*Bioorg. Med. Chem. Lett.* 22, 3619-3622 (2012).
- 141 Convergent method via  $\alpha$ -cyano ethers: a powerful strategy for synthesizing ladder-shaped polyethers.  
Tohru Oishi  
*J. Synth. Org. Chem., Jpn.* 70, 1170-1177 (2012).
- 142 Head-to-Tail Interaction between Amphotericin B and Ergosterol Occurs in Hydrated Phospholipid Membrane.  
Yuichi Umegawa, Yasuo Nakagawa, Kazuaki Tahara, Hiroshi Tsuchikawa, Nobuaki Matsumori, Tohru Oishi, Michio Murata  
*Biochemistry* 51, 83-89 (2012).
- 143 NMR-based conformational analysis of sphingomyelin in bicelles.  
Toshiyuki Yamaguchi, Takashi Suzuki, Tomokazu Yasuda, Tohru Oishi, Nobuaki Matsumori, Michio Murata  
*Bioorg. Med. Chem.* 20, 270-278 (2012).
- 144 Comprehensive Molecular Motion Capture for Sphingomyelin by Site-Specific Deuterium Labeling.  
Nobuaki Matsumori, Tomokazu Yasuda, Hiroki Okazaki, Takashi Suzuki, Toshiyuki Yamaguchi, Hiroshi Tsuchikawa, Mototsugu Doi, Tohru Oishi, Michio Murata  
*Biochemistry* 51, 8363-8370 (2012).

### 桑野研究室

- 145  $\beta$ -Amination of Saturated Nitriles through Palladium-catalyzed Dehydrogenation, 1,4-Addition, and Re-dehydrogenation  
Satoshi Ueno, Ryohei Maeda, Shohei Yasuoka, and Ryoichi Kuwano  
*Chem. Lett.*, 42, 40-42 (2013).
- 146 Synthesis of 4-Quinolones through Nickel-Catalyzed Intramolecular Amination on the  $\alpha$ -Carbon of *o*-(*N*-Alkylamino)propiophenones  
Satoshi Ueno, Ryosuke Shimizu, Ryohei Maeda, and Ryoichi Kuwano  
*Synlett*, 23, 1639-1642 (2012).
- 147 Catalytic Asymmetric Hydrogenation of 3-Substituted Benzisoxazoles  
Ryuhei Ikeda and Ryoichi Kuwano  
*Molecules*, 17, 6901-6915 (2012).
- 148 Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Naphthalenes  
Ryoichi Kuwano, Ryuichi Morioka, Manabu Kashiwabara, and Nao Kameyama  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 4136-4139 (2012).

- 149 Intramolecular  $\text{SN}^1$ -Type Aromatic Substitution of Benzylic Carbonates at their Para-Position  
Satoshi Ueno, Sadakazu Komiya, Takeshi Tanaka, and Ryoichi Kuwano  
*Org. Lett.*, 14, 338–341 (2012).
- 大場研究室
- 150 The Promotion of Low-Humidity Proton Conduction by Controlling Hydrophilicity in Layered Metal-Organic Frameworks  
M. Sadakiyo, H. Ōkawa, A. Shigematsu, M. Ohba, T. Yamada, H. Kitagawa  
*J. Am. Chem. Soc.*, 134, 5472-5475 (2012)
- 151 A Switchable Molecular Rotator: Neutron Spectroscopy Study on a Spin-Crossover Compound  
J. A. Rodríguez-Velamazán, M. A. González, J. A. Real, M. Castro, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, R. Ohtani, M. Ohba, K. Yoneda, Y. Hijikata, N. Yanai, M. Mizuno, H. Ando, S. Kitagawa  
*J. Am. Chem. Soc.*, 134, 5083-5089 (2012)
- 152 Sequestering Organic Pollutants by a Spin Crossover Fe(II) Microporous Coordination Polymer  
F. J. Muñoz, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Arai, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real  
*Chem. –Eur. J.*, 18, 8013-8018 (2012)
- 153 Enhanced Bistability by Guest Inclusion in Fe(II) Spin Crossover Porous Coordination Polymers  
F. J. Muñoz, A. B. Gaspar, D. Aravena, E. Ruiz, M. C. Muñoz, M. Ohba, R. Ohtani, S. Kitagawa, J. A. Real  
*Chem. Commun.*, 4686-4688 (2012)
- 154 One-dimensional 3d-3d-4f Trimetallic Assemblies Consisting of  $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}$  Trinuclear Complexes and Hexacyanometallate  
T. Shiga, A. Mishima, K. Sugimoto, H. Ōkawa, H. Oshio, M. Ohba  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, 16, 2784-2791 (2012)
- 155 Porous Protein Crystals as Reaction Vessels for Controlling Magnetic Properties of Nanoparticles  
S. Abe, M. Tsujimoto, K. Yoneda, M. Ohba, T. Hikage, M. Takano, S. Kitagawa, T. Ueno  
*Small*, 8, 1314-1319 (2012)
- 156 Synthesis and Characterization of a Tetracopper(II) Complex Having a  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})]$  Framework Stabilized by the Tetranucleating Macrocyclic Ligand  
Y. Miyazato, E. Asato, M. Ohba, T. Wada  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 85, 895-901 (2012)
- 157 Two Coordination Polymers of Manganese(II) Isophthalate and Their Preparation, Structures, and Magnetic Properties  
J. Chen, J. Wang, M. Ohba  
*J. Solid State Chem.*, 185, 37-41 (2012)



#### 原田研究室

- 158 “Fourier-transform microwave spectroscopy of the H<sub>2</sub>-HCN complex”  
M. Ishiguro, K. Harada, K. Tanaka, T. Tanaka, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo,  
Chem. Phys. Lett. 554, 33-36 (2012).
- 159 “*Ortho-para* mixing hyperfine interaction in the H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> ion and nuclear spin equilibration”  
K. Tanaka, K. Harada, and T. Oka,  
J. Phys. Chem. A, submitted.
- 160 Millimeter-wave spectroscopy of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O complexes.  
(H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 及び H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O 錯体のミリ波ジェット分光)  
理学府 化学専攻 修士課程  
岩崎 喜也 (2012 年度)
- 161 Millimeter wave spectroscopy of the H<sub>2</sub>-DCl complex.  
(H<sub>2</sub>-DCl 分子錯体のミリ波ジェット分光)  
理学府 化学専攻 修士課程  
永田 一輝 (2012 年度)

#### 理学研究院 地球惑星科学部門

#### 寅丸研究室

- 162 朝倉地域に産する周防変成岩類の接触変成作用の温度圧力条件：上昇過程の制約  
北野一平, 池田 剛  
地質学雑誌 118 巻, 801-809 (2013)



九州大学 低温センターだより

No.7 (2013年3月)

編集委員会：船木和夫、和田裕文、柁川一弘  
河江達也、光田暁弘、上田雅也

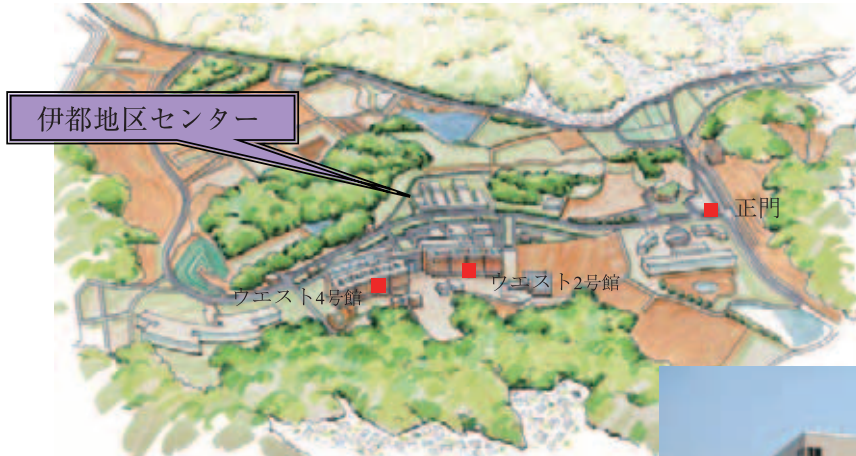
発行者：九州大学低温センター

Tel/Fax 0928023940 (伊都地区)

Tel/Fax 0926422701 (箱崎地区)

印刷：よしみ工産(株)

## 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/>



## 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/>

