

# 九州大学 低温センターだより

No. 8



約40年前(1971)の建屋外観



現在の建屋外観

2014年3月



# 目次

	ページ
<b>●巻頭言</b>	
九州大学 低温センター 副センター長	木須 隆暢 (1)
<b>●研究ノート</b>	
① 複核コバルト錯体の多形と原子価異性	(2)
九州大学 先導物質化学研究所	佐藤治、金川慎治
② ラジカル種のオルト・パラ変換の研究	(6)
九州大学 理学研究院 化学部門 量子化学II研究室	原田賢介、田中桂一
③ 超伝導体中のスピン偏極準粒子緩和過程	(12)
九州大学 理学研究院 物理学部門	大西紘平
<b>●技術ノート</b>	
核断熱消磁冷却Ⅲ (前号からの続き)	(18)
九州大学 基幹教育院 教育実践部	矢山 英樹
<b>●低温センターから</b>	
液体窒素自動供給設備の構築	(22)
九州大学 低温センター 箱崎地区センター	上田雄也、吉松洋
低温センターの活動 等	(28)
低温センター運営委員	(33)
低温センターを利用した論文 (2013)	(34)

---

表紙 : 九州大学低温センター 箱崎地区センター 液体窒素供給設備  
(写真左) 1971年当時の液体窒素供給設備  
(写真右) 現在の液体窒素自動供給設備 (H27年度の理学系移転後は農学部移転まで稼働予定)



## 巻 頭 言

本年度より低温センター副センター長を拝命致しました。私自身は学生時代より超伝導の研究室に所属し、低温の実験に携わってきました。超伝導に限らず、熱雑音が減少し量子効果が顕著に現れる低温環境は、先端研究のプラットフォームとして重要な位置づけにあります。すなわち、液体ヘリウムや液体窒素などの寒剤を安全にかつ安価に供給できる設備の維持管理は、研究インフラとして不可欠なものです。伊都キャンパスでは、液体ヘリウムの供給・回収・液化のための国内有数の設備が導入されており、低温実験のための優れた環境を提供しています。主要な実験施設との間にヘリウムの回収ラインが整備されており、大容量の低温実験や長時間に亘る連続実験も可能になっています。工学系の第1期移転の翌年（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て以来、寒剤の使用量は順調に増えており、これは優れたインフラを利用した大型研究プロジェクトの推進とも相まった移転整備効果の現れといえます。

伊都キャンパスでは、第3期移転を迎えるにあたり、今後理学系、農学系ユーザの急激な増大に伴って、寒剤の利用量がさらに大幅に増大することが見込まれています。こういった状況に対応するため、本年度はまず、従来の「しりんだネット」に代わる寒剤専用の発注・管理システムを導入し、より円滑な寒剤の注文とその履歴や財源の管理が出来る様になりました。皆様のご協力のお陰で、新システムへのスムーズな移行が完了しています。さらに、利用者増大による既存の液体ヘリウム供給設備の処理能力不足が懸念されておりましたところ、容量増大のための予算措置が認められ、ヘリウム回収・精製・貯蔵システム整備のための増強設備が平成26年度末に導入される事となりました。これによって、より盤石な寒剤の提供が可能となると期待出来ます。

液体ヘリウムは、昨年あたりから世界的な供給不足の問題が顕在化し、価格が上昇しています。その背景には、もともとヘリウムは天然ガスの副産物であり需給バランスが崩れやすく価格変動の影響を受けやすい事、主要な輸入先である米国での産出量の低下や施設の老朽化など様々な要因が関連しています。昨年より新たな輸入先としてカタール産のヘリウムの受入も始まりましたが、まだ安定した生産には至っていない状況にあります。いずれにしても中・長期的にヘリウム不足の状況が改善する事は考えにくく、蒸発したヘリウムガスを回収・液化して再利用する事が本質的に重要となります。この時、回収ガスの回収率を上げることが重要で、これは利用者の皆様のご協力に依るところが極めて大きな部分です。パイロット的試みとして、回収ラインの純度を常時モニタし、純度低下の際に電子メールによる通知を出す新たな試みも一部で開始しています。試行の結果、手作りのシステムであるものの年間を通して90%以上の高い回収率を実現しています。今後も、この様な取り組みを継続して行いながら、伊都地区における寒剤のより良い供給体制を維持・発展させていきたいと思っております。今後とも、皆様方のご支援とご協力を宜しくお願い致します。

低温センター 副センター長（伊都地区センター長兼務） 木須 隆暢

## 複核コバルト錯体の多形と原子価異性

佐藤治、金川慎治  
九州大学 先導物質化学研究所

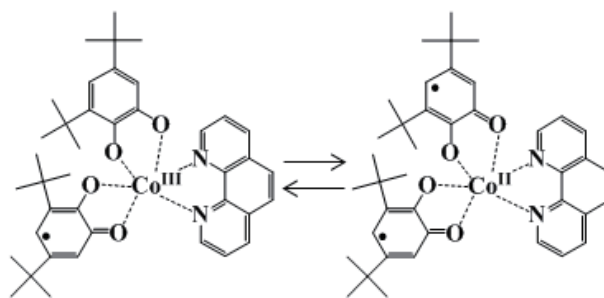
### 1. はじめに

外部からの刺激に応答し磁性がスイッチする物質の研究が盛んに行われている。外場応答性物質は将来の高密度記録材料やスイッチング材料への応用が期待されている。これまで最も盛んに研究が行われてきた物質はスピントロニクス材料である。一方、最近、電子移動に基づき磁性がスイッチする物質の開発が注目されるようになってきている。電子移動型の磁性スイッチング分子の典型的な例は原子価異性錯体である。私たちのグループでは、光により電子移動が誘起され磁性がスイッチする新物質の開発を目指して研究を行ってきた。<sup>1)</sup> 本稿では、最近見出した複核コバルト原子価異性錯体の多形とその磁性に関する研究成果を紹介する。

### 2. 原子価異性現象

原子価異性錯体とは温度変化により中心金属と配位子間に電子移動が起こり金属の酸化数に変化する現象である。分子内での酸化還元で酸化数に変化するので酸化還元異性と呼ばれることもある。この現象は1980年にアメリカのグループによって報告され、その後多くの分子で同様な原子価異性現象が見出された。<sup>2)</sup> 代表的な例を図1に示した。コバルトと配位子間に可逆な電子移動が誘起され磁性がスイッチする。図1のコバルト錯体の場合、電子移動に伴ってスピン転移も誘起される。高温相が高スピンCo<sup>II</sup>、低温相が低スピンCo<sup>III</sup>である。

我々は、最近複核コバルト原子価異性錯体 [(Cotpa)<sub>2</sub>(dhbq)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> = 錯体 **1** { tpa = Tris(2-pyridyl-methyl)amine、dhbq = 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinonate } を開発し、結晶構造に依存する原子価異性と光磁気特性を見出した(図2)。



[Co<sup>III-LS</sup>(3,5-DBSQ)(3,5-DBCat)(phen)] [Co<sup>II-HS</sup>(3,5-DBSQ)<sub>2</sub>(phen)]

図 1. コバルト原子価異性錯体 (3,5-DBSQ = 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-semiquinonate, 3,5-DBCat = 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-catecholate, phen = 1,10-phenanthroline, LS = low spin, HS = high spin)

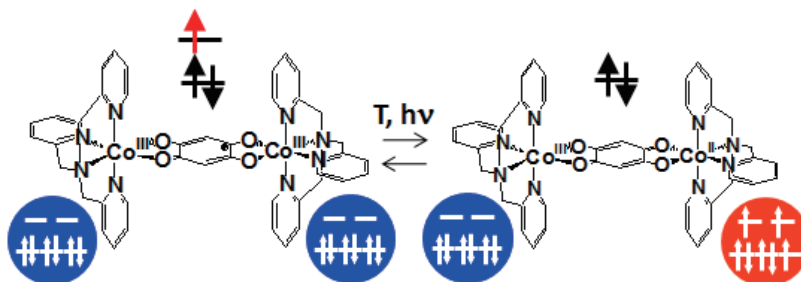


図 2. 複核コバルト原子価異性錯体 **1** の温度変化と光照射による原子価異性現象

### 3. 実験結果

#### 3-1. 多形

$[(\text{Cotpa})_2(\text{dhibq})]^{3+}$  分子を 277 K と 333 K で結晶化したところ、二種類の異なる構造を持つ物質が得られた ( $\alpha$ -phase、 $\beta$ -phase)。277 K、333 K で得られた結晶の構造はそれぞれ、 $Pccn$  ( $\alpha$ -phase)、 $P2_1/c$  ( $\beta$ -phase) に属する。また、それぞれ、Head-to-Waist 構造 ( $\alpha$ -phase)、Head-to-Tail 構造 ( $\beta$ -phase) に分類されることが分かった。それぞれの結晶構造を図3に示した。

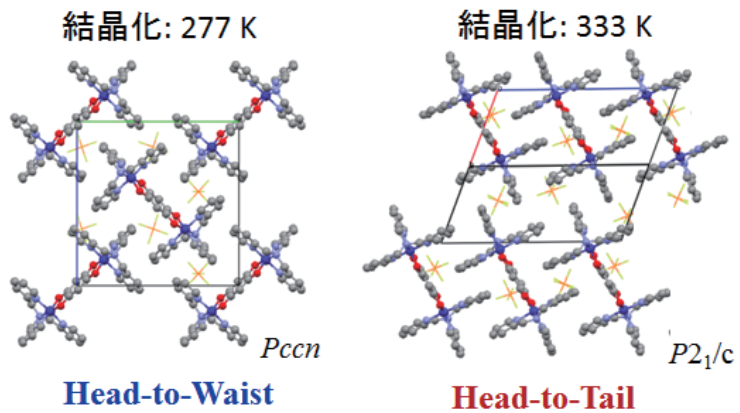


図3. 複核コバルト原子価異性錯体 **1** の構造。(左)  $\alpha$ -phase; 277 K で結晶化した物質。(右)  $\beta$ -phase; 333 K で結晶化した物質。

#### 3-2. 温度誘起原子価異性

$\beta$ -phase の磁気特性を図4に示した。図からわかるように室温付近で温度変化に対して急激な磁化の変化を示した。室温での  $\chi T$  の値は約  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  であり  $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhibq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$  の電子状態を持つことが分かった。室温から温度を上げていくと 315 K 付近で  $\chi T$  値が急激に増加し 330 K で約  $2.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  まで増加した。これは、架橋配位子 ( $\mu\text{-dhibq}$ )<sup>3-</sup> から  $\text{Co}^{\text{III-LS}}$  への電子移動が誘起され、 $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhibq})^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$  が生成したためであると考えられる。すなわち以下の原子価異性が温度変化で誘起された。

$[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhibq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$   
 $\rightleftharpoons$   $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhibq})^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$   
 $\text{Co}^{\text{III-LS}}$  と  $\text{Co}^{\text{II-HS}}$  の電子状態はそれぞれ  $(t_{2g}^6 e_g^0, S=0)$ 、 $(t_{2g}^5 e_g^2, S=3/2)$  である。また、 $(\mu\text{-dhibq})^{3-}$  と  $(\mu\text{-dhibq})^{2-}$  のスピン量子数はそれぞれ  $S=1/2$ 、 $S=0$  である。室温での  $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhibq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$  のスピンオンリー値 (spin only value) は  $0.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  であり、実験値とほぼ一致している。一方、330 K での  $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhibq})^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$  のスピンオンリー値は  $1.875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  であり実験値の  $2.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  より

小さい。実験値がスピンオンリー値より大きいのは  $\text{Co}^{\text{II-HS}}$  の軌道角運動量の寄与のためである。さら

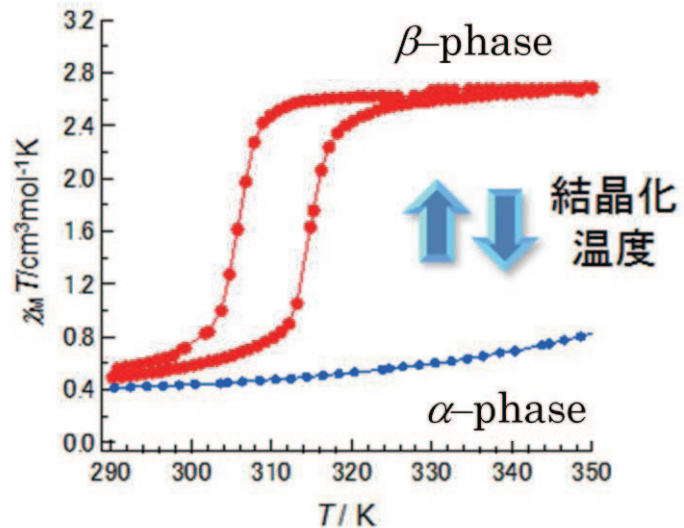


図4. 複核コバルト原子価異性錯体 **1** の磁性。(赤)  $\beta$ -phase; 333 K で結晶化した物質。(青)  $\alpha$ -phase; 277 K で結晶化した物質。

に、330 K から温度を下げると約 305 K 付近で  $\chi T$  値が減少し 290 K で元の値  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  に戻った。すなわち、 $\beta$ -phase は室温で温度ヒステリシスを示す原子価異性錯体であることが分かった。

一方、 $\alpha$ -phase の磁気特性を測定したところ、同じ  $[(\text{Cotpa})_2(\text{d}h\text{b}q)]^{3+}$  分子から構成される物質であるにも関わらず、 $\beta$ -phase と異なる特性を示した。図 4 に示すように室温での  $\chi T$  の値は約  $0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  であり  $\beta$ -phase と同様に室温での電子状態は  $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-d}h\text{b}q)^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$  である。しかし、室温から温度を上げていくと  $\chi T$  値は温度とともに増加するが、増加の大きさは  $\beta$ -phase と異なり僅かであった。330 K での  $\chi T$  値は約  $0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  である。また、温度ヒステリシスは観測されなかった。すなわち、分子間の相互作用が弱く  $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-d}h\text{b}q)^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$  から  $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-d}h\text{b}q)^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$  への相転移が急激 (abrupt) ではなく徐々 (gradual) におきることが分かった。また、 $\alpha$ -phase を溶媒に溶かし 333 K で再結晶すると  $\beta$ -phase の物質ができ、 $\beta$ -phase を溶媒に溶かし 277 K で再結晶すると  $\alpha$ -phase の物質ができることがわかった。すなわち、 $\alpha$ -phase と  $\beta$ -phase は化学的な操作 (結晶化温度の制御) で互換可能である。

### 3-3. 光誘起原子価異性

これらの物質の光照射効果を検討した。図 5 に  $\beta$ -phase の吸収スペクトルの変化を示した。この物質の低温相  $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-d}h\text{b}q)^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$  は 532 nm 付近に架橋配位子 ( $\mu\text{-d}h\text{b}q$ )<sup>3</sup> から  $\text{Co}^{\text{III-LS}}$  への電荷移動吸収バンドが存在する。この吸収バンドは高温相  $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-d}h\text{b}q)^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$  に転移すると消失する。

この物質の原子価異性を光誘起するために、5 K で 532 nm のレーザー光を照射し配位子 ( $\mu\text{-d}h\text{b}q$ )<sup>3</sup> から  $\text{Co}^{\text{III-LS}}$  への電荷移動吸収バンドを励起した。その結果図 6 に示すように  $\chi T$  値が約  $0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  から  $1.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  まで増加した。光照射後温度を上げると 50 K 付近で光照射前の値に戻った。これは原子価異性が光によって誘起され、温度で緩和したことを示している。すなわち下記の反応が光で誘起されたことが分かる。

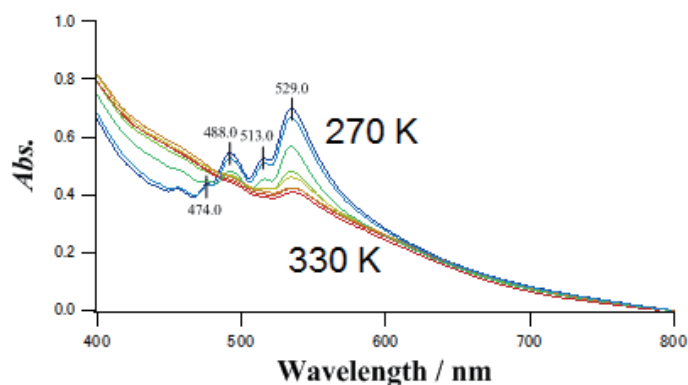


図 5. 複核コバルト原子価異性錯体 1 ( $\beta$ -phase) の吸収スペクトルの変化

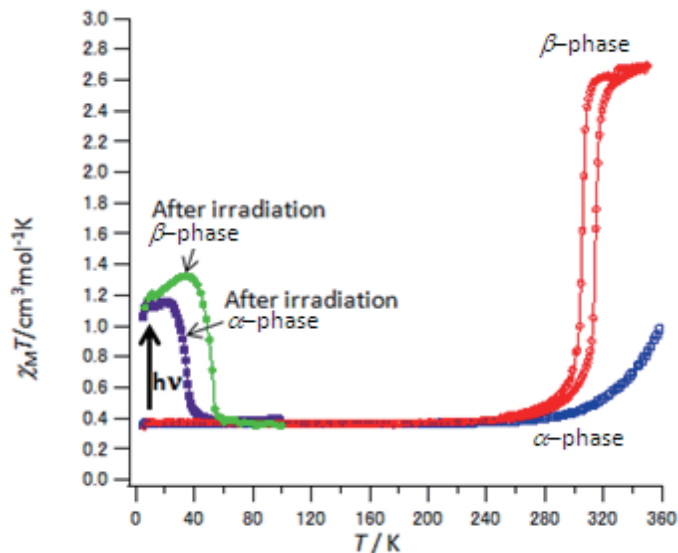
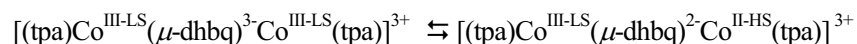


図 6. 複核コバルト原子価異性錯体 1 の光照射前後の磁気特性。  $\beta$ -phase; 光照射前 (赤)、光照射後 (緑)。  $\alpha$ -phase; 光照射前 (青)、光照射後 (紫)。





同様に $\alpha$ -phase に、5 K で 532 nm の光を照射したところ $\beta$ -phase と同じように原子価異性が光で誘起された(図 6)。光照射後の準安定状態 $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhbq})^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$ は約 35 K 付近で最安定状態 $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhbq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$ に緩和した。すなわち、 $\alpha$ -phase と $\beta$ -phase は温度だけでなく光でも原子価異性を誘起できることが分かった。

#### 4. まとめ

$[(\text{Cotpa})_2(\text{dhbq})]^{3+}$ 分子の結晶化温度を変えることで二種類の異なる構造・物性を有する物質(多形; $\alpha$ -phase と $\beta$ -phase) が得られることを見出した。いずれの物質も温度変化、光照射による原子価異性を示し、磁性のスイッチング現象が観測された。

#### 5. 参考文献

- 1) O. Sato, A.L. Cui, R. Matsuda, J. Tao, and S. Hayami. Photo-induced valence tautomerism in Co complexes. *Acc. Chem. Res.* 40, 361-369 (2007).
- 2) R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, Tautomeric Catecholate–Semiquinone Interconversion via Metal–Ligand Electron Transfer. Structural, Spectral, and Magnetic Properties of (3,5-Di-*tert*-butylcatecholato)-(3,5-di-*tert*-butylsemiquinone)(bipyridyl)cobalt(III), a Complex Containing Mixed-Valence Organic Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4951–4957 (1980).

## ラジカル種のオルト・パラ変換の研究

九州大学理学研究院化学部門量子化学 II 研究室

原田賢介・田中桂一

*Ortho-para* Conversion of Radical Species.

Kensuke Harada and Keiichi Tanaka

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

### [序論]

オルト・パラ核スピン異性体の変換は、通常極めて遅いことが知られている。水素ガスは、常温でオルト水素とパラ水素が 3:1 の混合物であるが、磁性触媒で極低温でパラ水素に変換すると、清浄な SUS 容器中で 1 週間程度安定に保持できる。水素ガスに限らず、等価な水素核を 2 つ以上持つ分子は同様にオルト・パラ核スピン異性体が存在し、オルト・パラ変換速度は極めて遅い<sup>1)</sup>。近年の核スピン異性体のレーザー分離 (LID レーザー誘起ドリフト) の手法により通常安定分子では、変換速度はガス圧 1 Torr で、1 時間程度と決定されている<sup>2)</sup> (図 1)。図 1 左側は、レーザー分離されたエチレンの核スピン異性体の変換の時間変化を表し、右表にエチレン、フッ化メタン、ホルムアルデヒドの核スピン変換の半減期を示した。我々は近年ラジカル種でこれら通常の変換速度より 10 億倍も速いオルト・パラ変換過程を発見したので紹介する。

### [ビニルラジカルのオルト・パラ変換相互作用]

我々の研究室ではミリ波分光によるラジカル種の回転スペクトルの観測を行ってきた。ビニルラジカルは  $\alpha$ -プロトンの変角運動について図 2 に示すような 2 極小ポテンシャルを持つ。 $\alpha$ -プロトンのトンネル運動による基底状態のトンネル分裂 ( $0^+$  と  $0^-$ ) の間の遷移 (トンネル回転遷移) を観測<sup>3)</sup>した (図 3)。ビニルラジカルは  $\beta$ -位の 2 個の等価なプロトンのためオルト・パラ核スピン異性体が存在する。ビニルラジカルは通常安定分子と異なり不対電子を持つため核スピン・電子スピンのフェルミ接触相互作用が存在する。通常オルト準位間、パラ準位間の

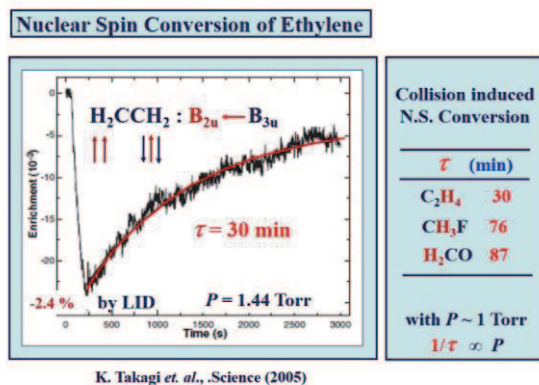


図 1. 安定分子の核スピン変換

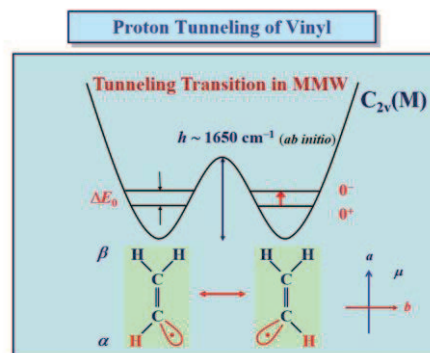


図 2. ビニルのトンネル運動

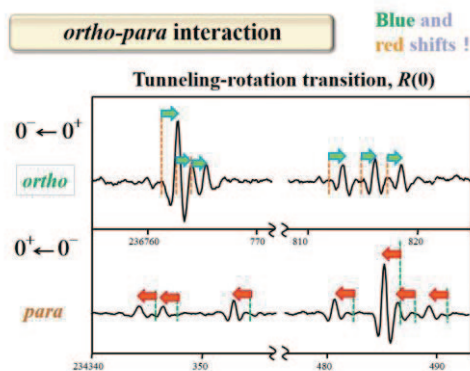


図 3. ビニルのトンネル回転遷移

フェルミ接触相互作用  $a_F \mathbf{S} \cdot (\mathbf{I}_{\beta_1} + \mathbf{I}_{\beta_2})$  の他に、オルト・パラ準位間にもフェルミ接触相互作用があり  $\langle 0^+ | H_F | 0^- \rangle = (\delta a_F / 2) \mathbf{S} \cdot (\mathbf{I}_{\beta_1} - \mathbf{I}_{\beta_2})$ 、これによりオルト・パラ準位の混合が生じ、オルト・パラ変換が起こる (図4下)。ビニルラジカル D 化物  $H_2CCD$  では、この相互作用によりパラ準位間とオルト準位間のトンネル回転遷移は図3に示すように逆方向に周波数シフトしており、これよりオルト・パラ相互作用  $\delta a_F$  の値を 68.06(52) MHz と決定した<sup>4,6)</sup>。この値は、ホルムアルデヒドの

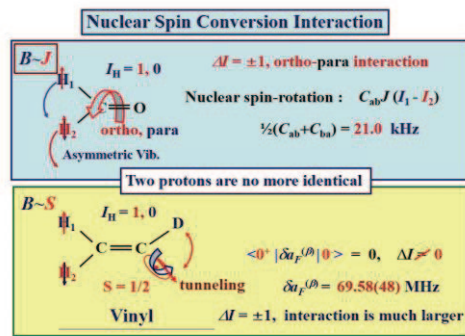


図4. ビニルのオルト・パラ相互作用

H核の核スピン回転相互作用<sup>1)</sup> (21.0 kHz) と比べると3000倍大きい (図4上)。これは電子スピンの磁気モーメントが核磁気モーメントより2000倍ほど大きいため ( $\mu_B / \mu_N \approx 1836$ ) である。この研究はラジカル種で特に大きなオルト・パラ相互作用があることを発見し、その値を決定した世界で初めての報告である。ラジカル種では、この相互作用によるオルト・パラ準位の混合が大きく、通常の安定分子の核スピン回転相互作用による状態混合より400万倍ほど大きい。さらにビニルラジカルでは、オルト・パラ準位間のフェルミ相互作用が、トンネル分裂準位間に行列要素を持つため、相互作用するオルト・パラ準位が極めて近接して存在する。我々はトンネル回転遷移の観測によりビニルラジカルのトンネル分裂の間隔を  $H_2CCH$  で  $0.54277025(20) \text{ cm}^{-1}$ 、 $H_2CCD$  で  $0.03935602(60) \text{ cm}^{-1}$ 、 $D_2CCD$  で  $0.0256847(24) \text{ cm}^{-1}$  と決定した<sup>4,6)</sup>。このため特にD化物  $H_2CCD$  ではオルト・パラ準位の混合は0.1%にも達し、通常の分子と比べ10億倍も速いオルト・パラ変換速度が予想される。この結果は、Mol. Phys. 誌の招待論文として報告された<sup>5)</sup>。

星間空間や上層大気での化学反応では、オルト・パラ変換は極めて遅いので起こらないと仮定して解析が行われている。本研究の結果は、ラジカル種ではオルト・パラ変換の可能性を考慮する必要があることを示している。特にビニルラジカルでは、基底状態でもオルト・パラ変換は起こるため、極低温条件下でも極めて早いオルト・パラ変換が起こる。星間空間では一般には核スピン温度は高く、たとえば銀河中心の  $H_3^+$  では250K程度である。ビニルラジカルは星間空間ではまだ未検出であるが、検出されれば核スピン温度は回転温度と同じ3K程度まで冷えているはずである (図5)。

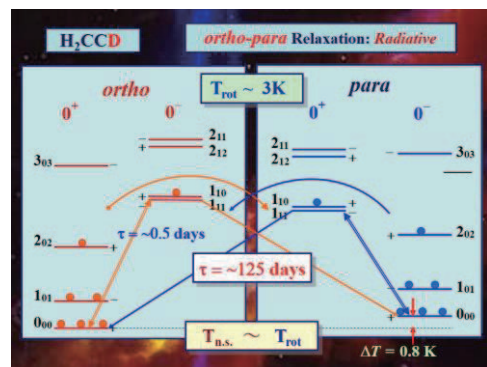


図5. ビニルのオルト・パラ変換

### [ $H_2O^+$ イオンのオルト・パラ変換の研究]

最近、Herschel 宇宙望遠鏡による遠赤外ヘテロダイン分光により、銀河中心の希薄分子雲領域に  $H_3O^+$ 、 $H_2O^+$ 、 $OH^+$  の分子イオンが観測された<sup>7)</sup>。  $H_2O^+$  のドップラー分布 (図6青、緑) は  $H_3^+$  (赤) と一致し二つのイオンが同じ環境下に存在する可能性を示している。しかし励起温度  $T_e$  は大きく異なる、すなわち、 $H_3^+$  は高温(250 K)であるのに対し  $H_2O^+$  は極低温

(21 K)であり、 $\text{H}_2\text{O}^+$  のオルトとパラの存在比 ( $4.8 \pm 0.5$ ) は高温近似 (3:1) から大きくずれている。 $\text{H}_2\text{O}^+$  は基底電子状態が  $^2B_1$  のラジカルであり、不対電子の存在が核スピン変換の要因と推測される。

$\text{H}_2\text{O}^+$  の核スピン変換をもたらすのは、電子スピン  $S$  と核スピン  $I$  の磁気的な相互作用、 $T_{ab} (S_a \Delta I_b + S_b \Delta I_a)$  である。 $\Delta I = I_1 - I_2$  は、オルト ( $I=1$ ) - パラ ( $I=0$ ) 状態を変える。理論計算<sup>8)</sup> によると相互作用項の大きさ  $T_{ab}$

は 72 MHz である。閉核の分子で核スピン変換をもたらす核スピン-回転相互作用に比べて、ラジカルの核スピン-電子スピン相互作用項は 4 桁近く大きく、オルト・パラ変換の確率は 7 桁以上大きい。遠赤外レーザー磁気共鳴分光<sup>9)</sup> で報告されている分子定数を用いて、偶然の縮重により生じるオルト ( $o$ ) - パラ ( $p$ ) 変換の経路を探した<sup>10)</sup>。例えば、回転準位  $3_{30} (p) F=2.5$  と  $4_{22} (o) J=3.5 F=2.5$  は  $0.4422 \text{ cm}^{-1}$  に接近し(図 7)、 $\alpha = 1.2 \times 10^{-3}$  の割合で混合する。大きな双極子  $\mu_b = 2.37 \text{ D}$ <sup>4)</sup> のため、双極子遷移は大きな遷移確率を持つが、この強度を借りてオルト-パラ間の遷移が可能となる。 $3_{30} (p) J=F=2.5$  準位から、 $3_{13} (o)$  の各  $F$ -成分への自然放出の寿命は、21 日から 12 年と短い。このような経路が複数あるが、いずれもオルト-パラ間の熱平衡を回復する方向に作用する(高温のオルト・パラ変換チャンネル)。

$\text{H}_2\text{O}^+$  は  $\text{OH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}$  の反応により大きな余剰エネルギーを持って  $o/p$  比 3 で生成するが、数秒~数分でパラとオルトの最低準位  $1_{01} (p,+)$  と  $0_{00} (o,-)$  へ輻射で緩和する。 $1_{01} (p,+)$  と  $1_{11} (o,+)$  は  $16.267 \text{ cm}^{-1}$  と離れているために混合の割合は  $\alpha = 8.8 \times 10^{-5}$  に過ぎない。また、 $1_{10} (p,-)$  と  $0_{00} (o,-)$  はより離れて ( $42.012 \text{ cm}^{-1}$ ) おり、混合の割合はさらに小さい ( $\alpha = 1.6 \times 10^{-5}$ )。これらの事を考慮すると、 $1_{01} (p,+)$  の  $F=0.5$  と  $1.5$  から  $0_{00} (o,-)$  の  $F=1.5$  への自然放出の寿命は約 520 年および 5190 年である(図 8 低温オルト・パラ変換チャンネル)。

$\text{H}_2\text{O}^+$  の  $890 \text{ cm}^{-1}$  以下の全ての回転準位間の輻射過程の速度方程式を、平衡にある輻射場の温度  $T_r$  の関数としてオルト・パラ変換の寿命を計算した。輻射温度  $T_r$  が 20 K 以上の時は高温の変換チャンネルを経由して数年で緩和するが、20K 以下の輻射温度では

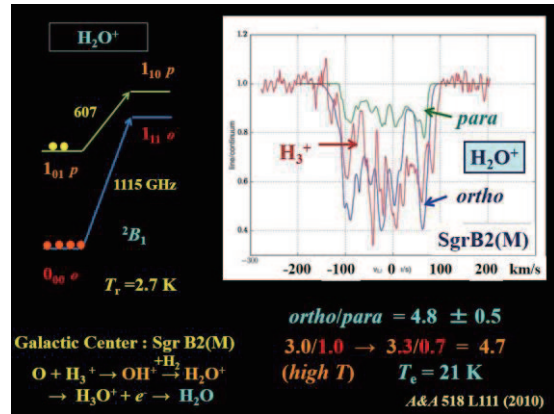


図 6. 銀河中心の  $\text{H}_2\text{O}^+$  のスペクトル

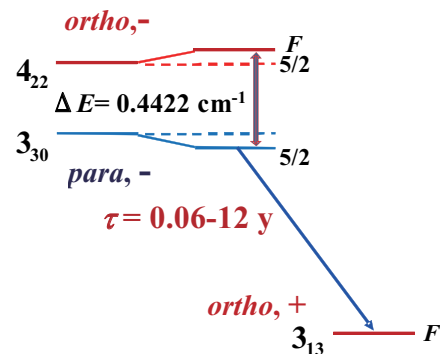


図 7. 高温の変換チャンネル

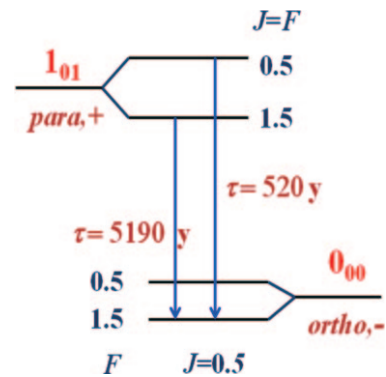


図 8. 低温の変換チャンネル

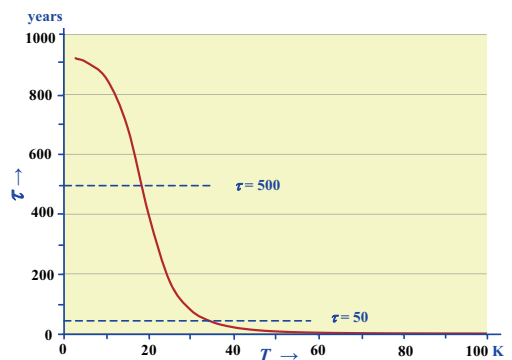


図 9. オルト・パラ変換の半減期

低温の変換チャンネルしか開かないため 900 年ほどの変換寿命(図 9)となる<sup>10)</sup>。

希薄分子雲は背景輻射 2.7 K と平衡にあり、また全水素(H/H<sub>2</sub>) の粒子密度 ( $n \approx 10\text{-}100 \text{ cm}^{-3}$ )の数%が H<sub>2</sub> 分子( $n \approx 1\text{-}10 \text{ cm}^{-3}$ )である。H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> は H<sub>2</sub> とのイオン分子反応 ; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> → H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + H により消滅する。ランジュバン過程を仮定すると、この反応の反応定数は  $k_L = 6.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  であり、1cc 中に 1 個の H<sub>2</sub> 分子があるとき  $\tau = 49.5$  年に一回の割合で衝突が起き H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> が消滅する。H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> のオルト・パラ変換は、*o/p* 間の輻射過程と H<sub>2</sub> との分子衝突による消滅過程との競争反応であり、この条件では 30 K より低くなると消滅過程が優位になり、*o/p* 比は 4.8 より大きく低下する。輻射温度が 3 K の時、*o/p* 比が Herschel で観測された 4.8 程度になるには H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> の寿命が 500 年程度ある必要があり、H<sub>2</sub> の密度が  $\sim 0.1 \text{ cm}^{-3}$  程度である必要があるが、希薄分子雲で期待される密度に比べて一桁低い。最近、Herschel の観測データの再解析が報告され H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> の *o/p* 比は 3.2 と訂正された<sup>11)</sup>。

### [オルト・パラ遷移の直接観測のためのミリ波共振器の開発]

通常、分子の核スピン (オルト、パラ状態) を変える遷移は禁制である。我々はビニルラジカル D 化物 H<sub>2</sub>CCD で、この核スピン変換を起こす相互作用を多重反射(10 往復)光学系を用いたミリ波ジェット分光法により決定し報告した<sup>9)</sup>。この相互作用による波動関数の混じりにより誘起される核スピン変換遷移の強度を見積もると、現在使用している多重反射セル(10 往復)より 1 桁高感度な検出系を用いれば核スピン変換遷移を観測できると予想される。高感度を達成するには光路の往復回数を増やし、有効光路長をのばす必要がある。そのため反射型ミリ波共振器を九州大学理学部極低温センター光学実験室で開発した(図 10)。共振長 600mm の共焦点型共振器で、ミリ波はビームスプリッターで反射させて入射する。共振長はパルスステージでコンピューター制御した。出力光はビームスプリッターで反射されて検出器に入射する。ラジカル種は超音速ジェット中で光解離により生成した。この方法は多重反射セルと比べ、①共振器を用いるためはるかに長い有効光路長が得られる、②分子の濃度が高いノズルから近い所にミリ波ビームを集光できる、などの利点を持つ。100 GHz 付

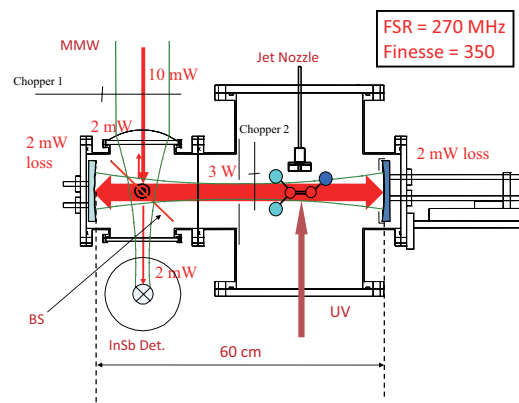


図 10. 反射型ミリ波共振器

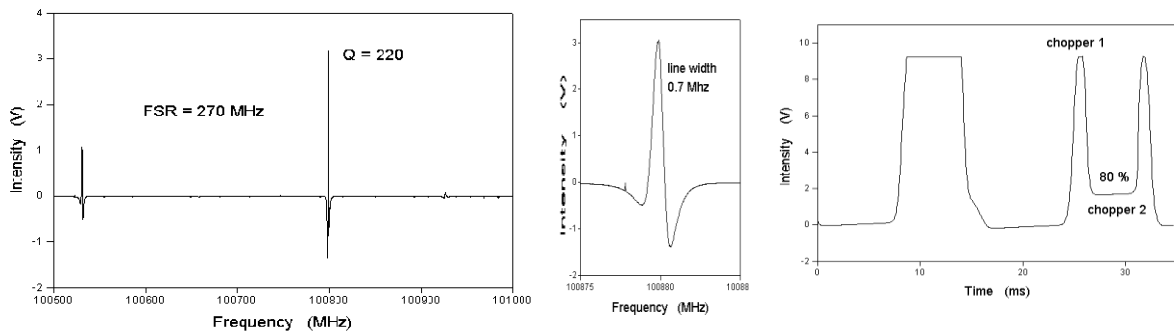


図 11. ミリ波共振器の共振ピークおよび出力応答

近を掃引して観測されたミリ波共振器の共振特性(検出器出力を PSD で  $2f$  検波しているため 2 次微分型)を図 11(左)に示す。ビームスプリッターには市販の OHP フィルム (PET 樹脂) を用いた。共振ピークの拡大図(図 11 中央)も合わせて示した。FSR は 270 MHz、共振幅は 760kHz である。これよりフィネス  $\nu/\Delta\nu$  は 355 であった。入射ミリ波をチョッパー 1 で、共振しているミリ波をチョッパー 2 で ON-OFF したときの検出器の出力を図 11(右)に示す。横軸は時間である。25msec でチョッパー 2 が遮っているときにチョッパー 1 が開くと検出器では入射ミリ波の全パワーが検出されるが、26msec でチョッパー 2 が開くと共振器中で共振が起ころため検出されるミリ波出力は 80%減少した。32msec でチョッパー 2 が閉じると再びミリ波のパワーは入射パワーと等しくなる。チョッパー 1 が閉じるとミリ波出力は 0 となる。共振器のフィネスが 355 なので、355 往復の有効光路長に対応し、出力効率は 80%である。原理的には単光路で観測する場合と比べ 284 倍の感度が得られる。

平面波  $\phi_0 = E_0 \exp(ikx - i\omega t)$  をビームスプリッター(屈折率  $n$ )に入射したときの振幅透過率を  $TT'$ 、主鏡の反射率を  $r$  とする。共振器長を  $L$ 、共振器の出力光を  $\phi$  とすると

$$\phi/\phi_0 = \{ TT' \cdot (T'rTT'rT) \exp(i2kL) \} / \{ 1 - (T'rTT'rT) \exp(i2kL) \}$$

となる。 $|\phi/\phi_0|$  を観測周波数に対してプロットすると共振器の共振特性が計算できる。ここで  $T = 2/(n+1)$ 、 $T' = 2n/(n+1)$  である。主鏡の反射率を 99.9% ( $r = -0.9995$ )、ビームスプリッターの屈折率を  $n=1.2$  とすると実験結果を再現できる。

この共振器を用いて紫外光解離により超音速ジェット中に生成した生成したビニルラジカルのトンネル回転遷移を観測した。Ar で希釈した  $H_2CCHCl$  3% を含む混合ガスを押し圧 10 atm、繰り返し 20 Hz でパルスノズルより吹き出し 150 mJ の ArF エキシマーレーザーパルスで紫外光解離して超音速ジェット中にビニルラジカルを生成した。排気には 10 インチの拡散ポンプを用いた。ビームスプリッターに OHP フィルムを用いると、ジェット噴射のガス圧による OHP 膜の振動で大きなノイズが観測されたため、実際の観測では、0.5 mm 厚のクォーツ板をビームスプリッターに用いた。この場合フィネスが 60 (60 往復に対応する) まで落ちる。図 12 に観測したビニルラジカルのトンネル回転遷移を示す。ミリ波を遷移の中心周波数に固定して吸収スペクトルの時間応答を観測したものである。積算 5 分で、S/N 50 で

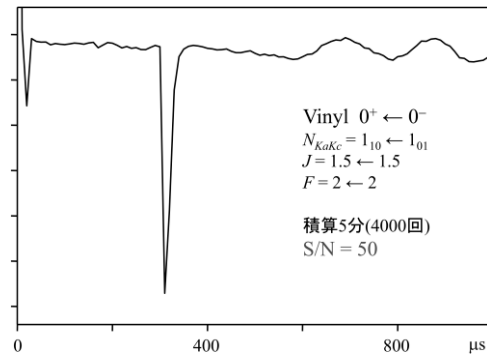


図 12. ビニルの吸収の時間応答

観測された。300  $\mu s$  付近に観測されているビニルのシグナルに加えて 600-1000  $\mu s$  付近にビームスプリッターの振動ノイズが観測されている。ビニル-D ( $H_2CCD$ ) のオルト・パラ遷移の最も強いものでも、この 1/160 の強度しかないのでさらに感度を改善する必要がある。現在、ビームスプリッターの振動ノイズを減らし、かつラジカル生成量を増やしてシグナル強度を改善するため、排気系を 18 インチ拡散ポンプに強化し、ビームスプリッターの特性の改善を進め、世界初のオルト・パラ遷移の観測を目指している。

【謝辞】 この研究を行うに当たりお世話になった九州大学理学部極低温実験室の皆様  
に深く感謝する。この研究は科学研究費補助金(12440167, 16550018, 17655009)を用い  
て行われた。また九州大学宇宙環境研究センター（現、九州大学宇宙天気科学・教育セ  
ンター）の共同研究費の支援を受けた。支援に感謝する。

#### References

- 1) Nuclear Spin State Equilibration through Nonmagnetic Collisions.  
R. F. Curl, Jr., J. V. V. Kasper, K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **46**, 3220 (1967).
- 2) Conversion Dynamics of Four Nuclear Spin Isomers of Ethylene.  
Z. Sun, K. Takagi, and F. Matsushima, Science **310**, 1938 (2005).
- 3) Determination of the proton tunneling splitting of the vinyl radical in the ground state by  
millimeter-wave spectroscopy combined with supersonic jet expansion and ultraviolet  
photolysis, K. Tanaka, M. Toshimitsu, K. Harada, and T. Tanaka,  
J. Chem. Phys., **120**, 3604-3618 (2004).
- 4) Ortho-para mixing interaction in the vinyl radical detected by millimeter-wave spectroscopy,  
K. Tanaka, M. Hayashi, M. Ohtsuki, K. Harada, and T. Tanaka,  
J. Chem. Phys., **131**, 111101(1-4)(2009).
- 5) Millimeter-wave spectroscopy of deuterated vinyl radicals, observation of the ortho-para mixing  
interaction and prediction of the fast ortho-para conversion rates, K. Tanaka, M. Hayashi,  
M. Ohtsuki, K. Harada, and T. Tanaka, Mol. Phys., **108**, 2289(2010). (Invited Article)
- 6) Millimeter-wave spectroscopy of H<sub>2</sub>C=CD: Tunneling splitting and ortho-para mixing  
interaction, M. Hayashi, K. Harada, R. Lavrich, T. Tanaka, and K. Tanaka,  
J. Chem. Phys., **133**, 154303(2010).
- 7) Herschel Observations of *Ortho*- and *Para*-Oxidaniumyl (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) in Spiral Arm Clouds Toward  
Sagittarius B2(M), P. Schilke, C. Comito, H. S. P. Müller, E. A. Bergin, E. Herbst, D. C. Lis,  
D. A. Neufeld, T. G. Phillips, T. A. Bell, G. A. Blake, et al.,  
Astron. Astrophys. **521**, L11 (2010).
- 8) Ab Initio Calculations of the Vibrationally Averaged Hyperfine Coupling Constants in the  
1<sup>2</sup>Π<sub>u</sub> (X<sup>2</sup>B<sub>1</sub>, A<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) State of the Water Cation, M. Staikova, B. Engels, M. Peric, and  
S. D. Peyerimhoff, Mol. Phys. **80**, 1485 (1993).
- 9) Measurement of High-Frequency Rotational Transitions of H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> in its Ground State by  
Far-Infrared Laser Magnetic Resonance (LMR) Spectroscopy, P. Mürt, L. R. Zink,  
K. M. Evenson, and J. M. Brown, J. Chem. Phys. **109**, 9744 (1998).
- 10) *Ortho-Para* Mixing Hyperfine Interaction in the H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> Ion and Nuclear Spin Equilibration.  
Keiichi Tanaka, Kensuke Harada, and Takeshi Oka, J. Phys. Chem. A, **117**, 9584-9592 (2013).
- 11) *Ortho/Para* Ratio of H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> Toward Sagittarius B2(M) Revisited,  
P. Schilke, D. C. Lis, E. A. Bergin, R. Higgins, and C. Comito,  
J. Phys. Chem. A, **117**, 9766 (2013).

## 超伝導体中のスピン偏極準粒子緩和過程

大西 紘平

理学研究院 物理学部門 固体電子物性講座

### 1. はじめに

まず具体的な研究の紹介に入る前に、僭越ながら筆者の簡単な経歴を述べさせていただきたい。筆者は、2012年3月まで東京大学 物性研究所で大学院生活を送り、学位を取得した。その後、一旦、民間企業の研究所に就職したのち、昨年9月から現職である理学研究院 物理学部門 固体電子物性講座の助教に着任した。

本稿では筆者の行ってきた研究を紹介させていただくが、まだ九州大学での研究歴が浅いうえ、企業での研究内容は公にできないため、大学院での研究内容となることをご容赦いただきたい。

### 2. 超伝導体中のスピン依存伝導現象

電流に加えて電子のスピン自由度を同時に取り扱うスピントロニクスは、おもに金属や半導体中におけるスピン依存伝導として研究されてきた。そのような中で、近年、超伝導体中におけるスピントロニクスが注目されてきている。超伝導スピントロニクスの舞台となるメゾスコピックサイズの超伝導体/強磁性体複合構造では、量子ビットなどの超伝導エレクトロニクスへの応用可能性に加え、超伝導状態とスピン偏極状態の競合から様々な新奇物性現象が観測されると予想されている。一例としては、超伝導体と強磁性体の積層構造における強磁性体の膜厚や磁化の強さに依存した超伝導状態の種々のパラメータの周期的変化、強磁性体の磁化状態に依存した伝導現象である交差アンドレーエフ反射や準粒子トンネル現象があげられる。さらに最近では、2つの超伝導体間に強磁性体を接合した構造において、超伝導体間の位相の結合が通常ジョセフソン接合と $\pi$ 異なる $\pi$ 接合状態や、スピン三重項状態を形成したスピン偏極超伝導電流が予測および観測されている[1]。

### 3. スピン偏極電流によるスピン偏極準粒子誘起

上述のように超伝導体/強磁性体複合構造では様々な興味深い物性現象が予想されており、活発な研究がなされているが、未だ明らかとなっていない点も多い。そのひとつが、超伝導体中におけるスピン偏極状態の緩和過程である。

強磁性体中を流れる伝導電子は、その磁化状態を反映してスピン偏極した電流を形成し、スピン流と呼ばれる。スピン流を他の非磁性体に注入した場合、その物質中ではスピン偏極状態が誘起され、緩和していくため、強磁性体/非磁性体界面付近では非磁性体中においてもスピン流が存在することとなる。スピン偏極状態の緩和長はスピン拡散長とよばれ、非磁性体中では低温で長いもので数 $\mu\text{m}$ 、短いもので数 $\text{nm}$ である。とくに超伝導体中では、常伝導状態と超伝導状態でその緩和過程が大きく異なると予想されており[2]、超伝導状態でのスピン拡散長を求め、その緩和過程を明らかにすることは、スピン流の超伝導状態における振る舞いを明らかにする上で重要となる。そこで筆者らは、超伝導体として単体金属としては最も転移温度の高いNbを用い、面内構造を有した試料を作製し、スピン流注入によりスピン偏極準粒子の緩和過程を調べた[3]。



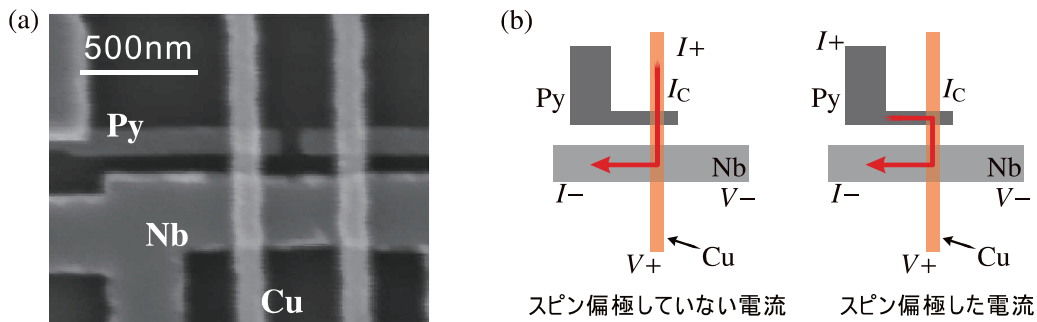


図 1: (a) 測定した試料の電子顕微鏡像。(b) 測定端子配置図。

測定した試料は電子線リソグラフィを用いたリフトオフ法を 3 回繰り返すことにより作製した。まず強磁性体用蒸着装置を用いて強磁性体 Ni-Fe (Py) 端子を作製し、次に Ti 保護膜を用いたスパッタ法で Nb 細線を作製した[4]。最後に、非磁性体用蒸着装置を用いて、真空内において Ar イオンによるミリングを行ったのち、非磁性体 Cu を蒸着した。Py、Nb、Cu の膜厚は、それぞれ 30 nm、40 nm、100 nm であり、実際に測定を行った試料の電子顕微鏡像が図 1(a)となる。この試料は面内多端子構造を有しているため、図 1(b)のように端子配置を変更することにより、同一試料中においてスピン流による効果を測定することができる。すなわち、Cu 端子から Nb 細線へ注入された電流はスピン流成分のない準粒子を励起させる一方、Py 端子から Cu 端子を介して Nb 細線へ注入した場合は、スピン偏極電流による励起となり、スピン偏極準粒子が励起される。そのため、これら 2 つの電流によって励起された準粒子の緩和過程を比較することにより、超伝導状態中におけるスピン偏極状態の緩和過程が明らかにできると考えられる。励起された準粒子はクーパ対への再結合までの間に、拡散によって Nb 細線中を流れる。その際電圧降下をとまなうため、クーパ対への再結合長は図 1(b)に示すような端子配置による界面抵抗の測定から、求められる。

測定した界面抵抗の温度依存性を図 2(a)に示す。超伝導転移温度以下の準粒子による電圧が検出される温度領域において、Py 細線からのスピン流成分をとまなった電流による界面抵抗は、スピン流を含まない電流による抵抗より大きく、その抵抗の差は  $14 \text{ m}\Omega$ であった。これは、図 2(b)に示すように、スピン偏極した電流による準粒子が長い再結合長を必要とするためであり、抵抗差はスピン流成分によると考えられる。Nb/Cu 界面における電流のスピン偏極率を  $\alpha$  とすれば、注入された電流

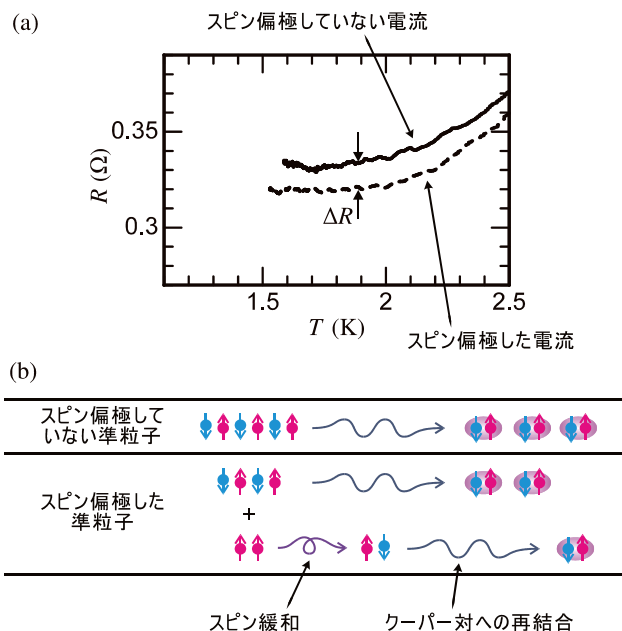


図 2: (a) スピン偏極率の異なる 2 つの電流による界面抵抗  $R$  の温度  $T$  依存性。(b) 生成された準粒子がクーパ対になる様子。スピン偏極している場合は、クーパ対へ再結合する前に、スピン緩和する必要がある。

$I_c$ のうち、 $(1-\alpha)I_c$ はスピン偏極していない電流であり、通常の緩和過程によってクーパ対を形成するが、スピン流成分である $\alpha I_c$ はスピン偏極状態の緩和をともしないながらクーパ対を形成すると考えられる。すべてのスピン流成分が緩和したのちに通常の緩和過程が起こると仮定すれば、検出される電圧は2つの緩和過程の単純な和となるため、測定された電圧の差は $\alpha I_c \rho^{Nb} \lambda^{Nb(S)}_{sf} / S$ で与えられる。ここで、 $\rho^{Nb}$ はNbの常伝導状態での抵抗率、 $\lambda^{Nb(S)}_{sf}$ はNbの超伝導状態におけるスピン拡散長、 $S$ は準粒子流の流れる有効断面積である。これに対し、 $\rho^{Nb}$ として $64 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $S$ としてNb/Cu界面に垂直な方向の緩和を考えて $300 \times 100 \text{ nm}^2$ 、 $\alpha$ として別の実験[5,6]より求めた0.02を代入することで、 $\lambda^{Nb(S)}_{sf} = 36 \text{ nm}$ となる。この値は常伝導状態における10KでのNbのスピン拡散長が5 nm程度であること[5]と比較して非常に長く、超伝導転移にともしない、スピン拡散長が増大することを示唆している。

#### 4. 面内スピバルブ構造における超伝導状態への純スピン流注入

前項の結果は先行理論研究と一致する結果ではあるが、定量的な結論を得るには不十分である。なぜならば、超伝導転移温度よりも十分低温においても準粒子励起による電圧が見られ、Nb/Cu界面が理想的な常伝導体/超伝導体界面とはなっていない。この場合、界面ごく近傍においてスピン偏極成分が失われている可能性があり、実際に抵抗差に寄与しているスピン流の大きさを見積もることは難しい。そこで、スピン偏極緩和過程の定量的な解析のために、界面特性の向上した試料を作製し、スピン流の注入過程を明らかにする目的で、スピバルブ構造を用いた実験を行った[6,7]。

スピバルブ構造とは、図3(a)に示す構造である。この構造において、左のPy端子からCu細線の左側に励起電流を流したとき、Cu細線の左半分にはスピン偏極成分の緩和が重畳し、スピン偏極電流

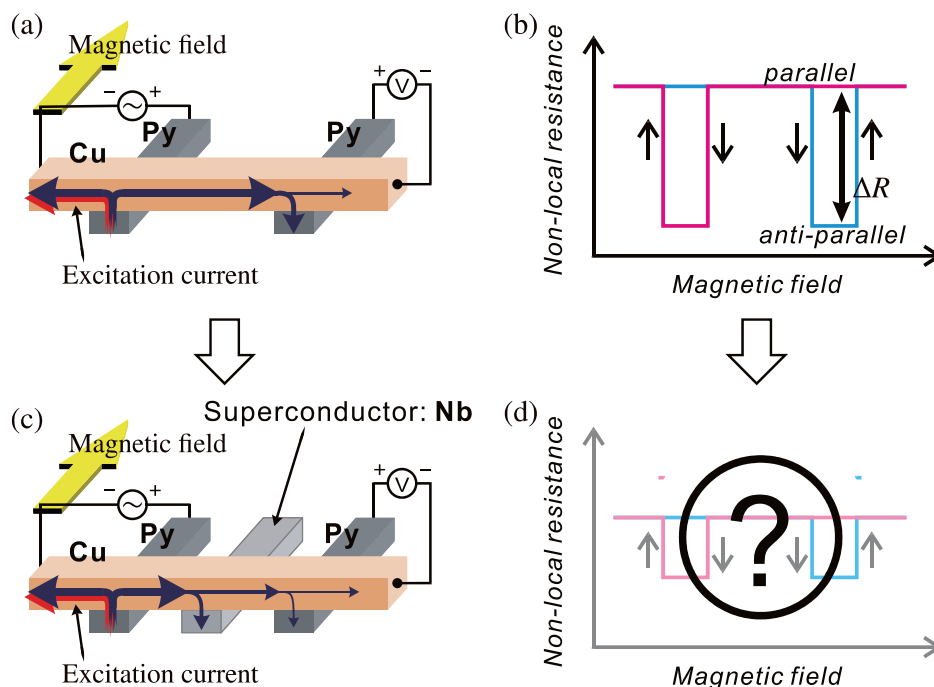


図 3: 超伝導ギャップによるスピン流吸収量変化を測定する方法の模式的説明。超伝導細線のない試料(a)と超伝導細線のある試料(c)の2つの非局所スピバルブ構造においてスピン蓄積信号 $\Delta R$ を測定し、その変化(b)→(d)によって超伝導細線への純スピン流の吸収量を見積もる。

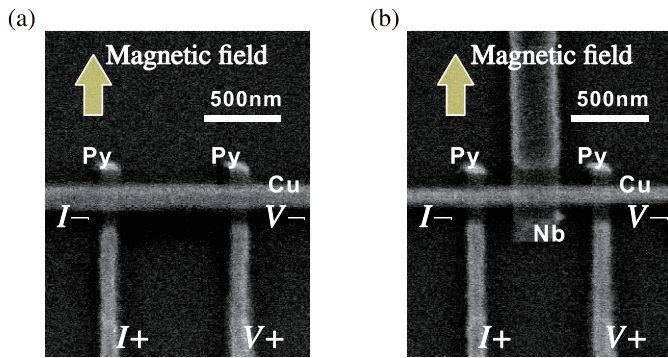


図 4: 非局所スピバルブ測定を行った試料の電子顕微鏡像。Nb 細線が挿入されていない試料(a)と Nb 細線が挿入されている試料(b)。

が流れる一方、右半分にはスピン偏極成分の緩和のみが観測される。このスピン偏極成分の流れは純スピン流と呼ばれ、その大きさはもう一方の Py 端子によって測定される。検出用 Py 端子と Cu 細線間の電圧は両 Py 端子の磁化状態に依存し、平行状態と反平行状態においてそれぞれ最大と最小となる。そのため、測定される電圧を励起電流で除算した非局所抵抗の磁場依存性を測定（スピバルブ測定）すれば、両 Py 端子の反転磁場の違いを反映して図 3(b)のようになる。ここで、スピン蓄積信号とよばれる最大と最小の差は、検出用 Py/Cu 界面における純スピン流の大きさに比例する。

さらに、図 3(c)のように、スピバルブ構造における 2 つの Py 端子の間に Nb 細線を接合させた場合、純スピン流は Nb 細線中へも緩和する。これは、Nb 細線中へ純スピン流が注入されることを示しており、注入される純スピン流の大きさは Nb 細線中における緩和過程に依存する。このとき、Nb 細線への純スピン流の注入の結果、検出用 Py 端子によって測定されるスピン蓄積信号は減少するため、その減少の大きさを測定することで Nb 細線中へ注入された純スピン流の大きさを定量的に求め、その緩和過程を明らかにすることが可能となる[5,8]。

本実験の試料は斜め蒸着法とよばれる方法で作製した。斜め蒸着法とは、電子線リソグラフィによって形成された微細構造を有するレジストに対して、角度をつけて複数回の蒸着を行うことにより、1 つのレジストパターンで複雑な構造を形成する手法である。その結果、大気曝露することなく接合界面を形成できるため、界面特性の向上が実現される。図 4 が測定を行った試料の電子顕微鏡像である。ここで、Nb 細線、Cu 細線、Py 細線の膜厚と幅は、それぞれ 30 nm と 300 nm、100 nm と 100 nm、20 nm と 100 nm である。2 本の Py 細線中心間の距離は 900 nm とした。Nb 細線は 2 本の Py 細線の間位置となるように作製し、Py 細線と Nb/Cu 界面の距離は 450 nm となっている。

図 5(a)に測定結果を示す。励起電流を 100  $\mu\text{A}$  として測定の結果、スピン蓄積信号は Nb 細線のない試料では 0.540 m $\Omega$ であり、Nb 細線のある試料では超伝導状態と常伝導状態でほぼ変わらず 0.094 m $\Omega$ であった。明らかに Nb 細線の有無によってスピン蓄積信号は大きく減少しており、これは純スピン流が Nb 細線へ注入されていることを示している[6]。次に、励起電流を 20  $\mu\text{A}$  として測定した結果に着目すると、励起電流が 20  $\mu\text{A}$  と 100  $\mu\text{A}$  でスピン蓄積信号はそれぞれ 0.189 m $\Omega$ と 0.094 m $\Omega$ であり、明らかに励起電流 20  $\mu\text{A}$  ではスピン蓄積信号が増大した。一方、図 5(b)(c)に示すように、常伝導状態にある温度での Nb 細線が挿入された試料と Nb 細線が挿入されていない試料では、励起電流への依存性は観測されなかった。励起電流を減少させた際のスピン蓄積信号の増大は、Nb/Cu 界面におけるスピン流の注入量の減少を示している。また、信号の変化が超伝導状態にある Nb 細線が存在したときのみ観測されたという事実から、超伝導状態に起因した Nb 細線へのスピン流注入量の変化であると考えられる。

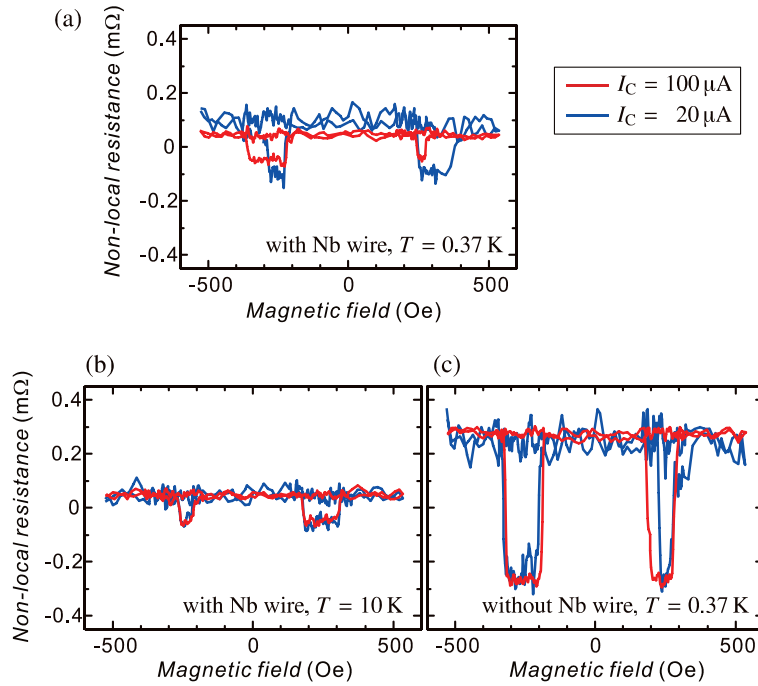


図 5: 励起電流  $I_C$  を変化させて行った非局所スピンバルブ測定の結果。超伝導状態にある Nb 細線が挿入されている試料(a)、常伝導状態にある Nb 細線が挿入されている試料(b)、Nb 細線の挿入がない試料(c)。

本研究ではさらに、スピン蓄積信号について、エネルギー分布を取り入れたモデルに基づく数値計算と実験結果の定量的な比較を行った。具体的には、ある電圧を印加した常伝導体/超伝導体界面におけるコンダクタンスは常伝導体と超伝導体の電子状態を考慮することで求められることに着目し、Nb/Cu 界面に流れるスピナップとスピンドアウンの流れをそれぞれ求めることによって、界面に流れるスピン流の大きさに関する自己撞着方程式を求めた。これを数値的に解くことで Nb/Cu 界面に流れるスピン流の大きさを求め、同時に測定されるスピン蓄積信号を求めた。実際に数値計算を行う際には、超伝導状態や電子状態に影響を与える外部因子として、励起電流による誘導磁場の効果、スピン蓄積状態による超伝導ギャップの抑制効果を考慮にいった。とくに、ジュール熱の効果は大きく、クライオスタットの温度と励起電流の大きさを相互に変化させながら磁場依存性を測定することにより、各励起電流における実効的な試料温度  $T_{\text{eff}}$  を実験的に求めて計算に用いた[7]。

スピン蓄積信号の励起電流依存性と実験結果と実際の計算結果の比較を図 6 に示す。縦軸が常伝導状態における値で規格化したスピン蓄積信号の大きさであり、横軸が励起電流の大きさである。黒丸と灰丸がそれぞれクライオスタットの温度が 0.37 K と 10 K での実験結果であり、すなわち超伝導状態と常伝導状態における結果を示している。一方、赤線と灰破線がそれぞれの温度における数値計算の結果である。数値計算では Py の偏極率  $P$ 、Py のスピン拡散長  $\lambda_{\text{sf}}^{\text{Py}}$ 、Cu のスピン拡散長  $\lambda_{\text{sf}}^{\text{Cu}}$  として、それぞれ  $P=0.23$ 、 $\lambda_{\text{sf}}^{\text{Py}}=5 \text{ nm}$ 、 $\lambda_{\text{sf}}^{\text{Cu}}=1.3 \mu\text{m}$  を用い、Py と Cu の抵抗率はそれぞれ  $20 \mu\Omega\text{cm}$  と  $1 \mu\Omega\text{cm}$  とした。

図中に示すように、超伝導ギャップ  $2\Delta_0=320 \mu\text{eV}$  として計算した結果が 0.37 K での実験結果を良く再現した。この超伝導ギャップの大きさは超伝導転移温度から予想される値より小さく、これは Cu

細線による逆近接効果、準粒子励起による界面抵抗の変化、超伝導ギャップのエネルギー依存性などを数値計算において無視したためであると考えられる。一方、計算結果と実験結果が良い一致を示したことは、上述のエネルギー分布を考えたモデルを支持するものである。すなわち、大きな励起電流により超伝導ギャップが抑制された結果、純スピン流のうち超伝導ギャップよりも高いエネルギーを有した伝導電子は超伝導状態中にスピン偏極純粒子として注入されており、励起電流による実効的な温度の変化などを考慮すれば超伝導状態へ注入される純スピン流の量を見積もることが可能であることを示している。さらにこのことは、超伝導状態中におけるスピン流の緩和過程を非局所純スピン流注入の手法により調べられることを示唆している。

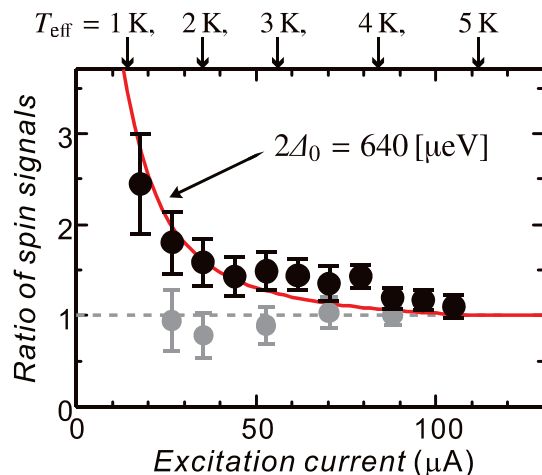


図 6: 純スピン流注入によるスピン蓄積信号の変化の励起電流依存性。黒丸が 0.37 K における実験結果であり、赤線が対応する数値計算の結果。灰丸と灰破線はそれぞれ Nb が常伝導状態での実験結果と計算結果。また、図上部の矢印はそれぞれの励起電流値に対応する実効的な温度

## 5. おわりに

筆者が取り組んできた超伝導状態中のスピン偏極準粒子の緩和過程に関して、一部ではあるが紹介した。現在、筆者は、理学研究院 物理学部門 固体電子物性講座の木村崇教授のご指導のもと、超伝導ギャップに対する純スピン流の振る舞いに焦点をあてて研究を行っており、これまでの研究とともに今後も超伝導スピントロニクスの未知なる分野を開拓できればと思っている。

冒頭でも述べた通り、本稿で紹介した研究は、物性研究所 大谷義近教授より多大なるご指導のもとで行ったものであり、また、大谷研究室の新見康弘助教、若村太郎氏、長谷川徳信氏には、超伝導ギャップのエネルギー依存性を計算に取り込むことで超伝導状態中のスピン緩和時間へと帰着させ、論文[7]にまとめていただいた。ここに深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] F. S. Bergeret, *et al.*: Rev. Mod. Phys. **77**, 1321 (2005); R. S. Keizer, *et al.*: Nature **439**, 825 (2006) など.
- [2] S. Takahashi and S. Maekawa: J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 031009 (2008).
- [3] K. Ohnishi, T. Kimura, and Y. Otani: Proceedings of ISQM-TOKYO'08, 138 (2009).
- [4] K. Ohnishi, T. Kimura, and Y. Otani: Appl. Phys. Exp. **1**, 021701 (2008).
- [5] M. Morota, Y. Niimi, K. Ohnishi, D. H. Wei, T. Tanaka, H. Kontani, T. Kimura, and Y. Otani: Phys. Rev. B **83**, 174405 (2011).
- [6] K. Ohnishi, T. Kimura, and Y. Otani: Appl. Phys. Lett. **96**, 192509 (2010).
- [7] T. Wakamura, N. Hasegawa, K. Ohnishi, Y. Niimi, and YoshiChika Otani: Phys. Rev. Lett. **112**, 036602 (2014)
- [8] T. Kimura, J. Hamrle, and Y. Otani: Phys. Rev. B **72**, 014461 (2005).

## 核断熱消磁冷却Ⅲ \*

矢山英樹

九州大学 基幹教育院

前号からの続き

## 5 核断熱消磁用クライオスタット

核断熱消磁を用いた最近の超低温クライオスタットは、パワフルな希釈冷凍機と、1段または2段の核ステージを、熱スイッチでつないだ構造をもっている。

## 5.1 ワイヤーバンドル型核ステージ[1-18]

ワイヤーを束ねた核ステージの構造が、現在では最もポピュラーである。その典型的な構造を図5に示す。核ステージは直径0.1 mm、抵抗比 $R_{300}/R_{4.2}=150$ の7万本の絶縁された銅線でできており、充填率は55%である。高磁場が印加される金属の体積は $160\text{ cm}^3$ である。束の強度を増すために、ワイヤーはスタイクキャストで固められている。

ワイヤーは上部で互いに溶接され、さらにそれが銅製の円筒継ぎ手の内部に溶接されている(図6参照)。測定ポットの枠がその円筒継ぎ手に溶接されている。全体が銅の枠にネジで熱接触を保って固定され、それが混合器に錫の熱スイッチを通してつながっている。ネジによる熱接触の代わりに、コーンコネクタに似たプレスコンタクトが多くのクライオスタットで用いられている[1, 9, 15]。

核ステージは、振動による熱発生を減らすために、しっかりしていることが非常に重要である。ワイヤーバンドルの上部は3つのグラファイト支柱(図5には示されていない)によって支持され、横方向の動きは同心リングによって制限されている。

$T=4.2\text{ K}$ で $B=7.5\text{ T}$ を発生する超伝導ソレノイドが用いられた。核ステージ部分の二乗平均磁場は $5.6\text{ T}$ であった。ソレノイドの中央から30 cm離れたところにある測定セル部分の磁場は、2つの補償ソレノイドで $10^{-4}$ 倍に減少させられている。 $^3\text{He}$ を溜める測定ポットは、直径20 mm、長さ40 mmであり表面積 $30\text{ m}^2$ の焼結熱交換器を含んでいる。

温度測定は、核整列温度計とプラチナNMR温度計を直接 $^3\text{He}$ の中に置いて行なわれる。このクライオスタットの動作特性を表5に、また冷却過程の温度変化を図7に示す。磁場を $B_i$ から $B_f$ まで3~4時間かけて減少させても、渦電流による発熱は見られなかった。断熱消磁開始後4~6時間で、 $^3\text{He}$ の温度は $0.7\text{ mK}$ より少し下まで下がった。

核ステージや $^3\text{He}$ セルへの熱流入を減少するために別の構造[447]が考えられた。10モルの銅から成るワイヤーバンドル核ステージと $3.1\text{ cm}^3$ の $^3\text{He}$ を含む $^3\text{He}$ セルが、15モル

\* 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。

の銅ワイヤーでできた外側の核ステージの中にある。両核ステージは超伝導熱スイッチでつながれ、一つのソレノイドで断熱消磁される。超伝導熱スイッチは主ソレノイドの磁場を利用して動作する。結果として、内側の核ステージへの熱流入は 1.2 nW に、 $^3\text{He}$  セルへの熱流入は 0.2 nW に減少した。圧力ゼロでの  $^3\text{He}$  の最低温度は 0.38 mK であった。

磁場 50 mT 以上の実験を計画するのなら、構造材料としては、銅よりも銀の方が適している。それは、熱伝導率はほとんど同じであるが、低温での銀の核比熱は銅の 1/2000 だからである。また、銀は銅に比べてスピン-格子緩和時間が長くコリンハ定数が大きいいため、断熱消磁過程で核の温度低下が電子系の温度より明らかに遅れる。つまり、高温の核から電子系への熱流が問題にならない[18]。銀と  $^3\text{He}$  との間のカピツァ抵抗は 10 mK 以下で  $1/T$  に比例し[5]、その値は他の金属と同じオーダーである。

エポキシ樹脂「Stycast 1266」はポピュラーな絶縁体で、低温でよく用いられる。この材料は機械工具で加工でき、真空に対して信頼できる。4.2 K でのヤング率は  $7.5 \times 10^3$  MPa、比線膨張率は  $(L_{300\text{K}} - L_{4.2\text{K}})/L_{300\text{K}} = 1.2\%$  である[18]。この材料や他のプラスチック材料の欠点は、発熱の元になる多くの水素を含むことである（6 節参照）。

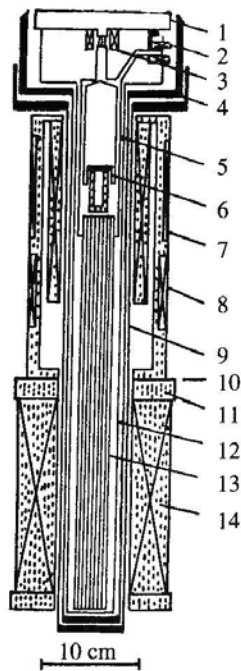


図 5 ワイヤバンドル核ステージの下部模式図 [2]

1 は混合器, 2 は核整列温度計, 3 は錫熱スイッチ, 4 は内側の真空チェンバー, 5 は銅サポートのフレーム, 6 は  $^3\text{He}$  ポット, 7 と 8 は上下の磁場補償コイル, 9 は外側の真空チェンバー, 10 は  $^4\text{He}$  バス, 11 はマグネットのサポート, 12 は輻射シールド, 13 は核ステージ, 14 は消磁用ソレノイド。

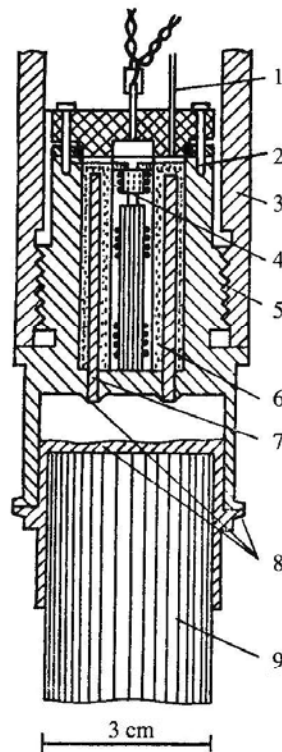


図 6 核ステージの上部と  $^3\text{He}$  研究のための測定セルの模式図 [2]

1 は  $^3\text{He}$  導入ライン, 2 はゴールドシール, 3 は銅サポートのフレーム, 4 は 195 Pt の NMR コイル, 5 はネジ接合, 6 は焼結銅, 7 は銅の柱, 8 は溶接接合, 9 は核ステージ。

最近、回転クライオスタットに、ワイヤー製の核ステージが用いられた[250]。このクライオスタットは、角速度 1.5 rad/s で回転することができ、 $^3\text{He}$  の回転状態での超流動相の研究に用いられた。予め、回転していない状態で、希釈冷凍機により循環速度 400  $\mu\text{mol/s}$  で冷却された。断熱消磁後、希釈冷凍機は吸着ポンプを用いてワンショットの冷却モードで運転された。核ステージへの熱流入は回転速度 0.6 rad/s のとき 2 ~ 9 nW であった。銅ワイヤーは、最初のクライオスタットのものに比べて 10 倍太い直径 0.5 mm のものが用いられた。ワイヤーの直径を太くするのは一般的傾向であり、銅の伝導電子による熱伝達を容易にするためである。渦電流による冷却損失は、核ステージの動作に関しては深刻ではない(6節参照)。2 mm $\times$ 3 mm の断面をもつ銅の角棒でさえ、核ステージに用いられる[15](3節参照)。また、高純度の銅ブロック(円柱)に、特別な形の溝を彫って(スリットを入れて)核ステージを作ることも可能である。

表5 核断熱消磁クライオスタットの特性 [2]

冷媒の量	22 mol
測定セル中の $^3\text{He}$ の総量	8 $\text{cm}^3$
出発温度	17 mK
出発磁場	7.5 T
核ステージを 17 mK まで予冷するのに要する時間	15 h
最終磁場	100~200 mT
NMR 温度計で測定した $^3\text{He}$ の最低温度	0.7 mK
セルの最低電子温度の計算値	0.5 mK
核ステージへの熱流入	5 nW; $\sim 0.2$ nW/mol
ヘリウムへの熱流入	0.5 nW

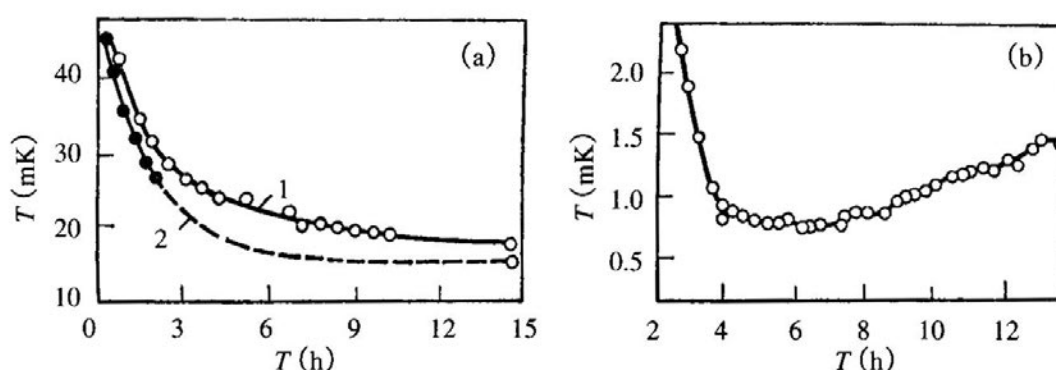


図7 核ステージの冷却曲線 [2]

(a) は核ステージの予冷過程で、核整列温度計で測定された。1 は  $B = 7.5$  T, 2 は  $B = 0$ 。(b) は  $^3\text{He}$  の温度で、プラチナ温度計で測定された。消磁開始時を時間 0 とする。

次号に続く



## 参考文献

1. Боровик-Романов, Буньков Ю.М., Дмитриев В.В. и др., Криостат ядерного размагничивания и криостат растворения  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  большой хладопроизводительности, ПТЭ. 1985, No. 3, С.185-192.
2. Ahonen A.I., Berglund P.M., Haikara M.T., *et al.* Nuclear refrigeration of liquid  $^3\text{He}$ , *Cryogenics*, 1976, vol. 16, No. 9, pp. 521-531.
3. Andres K., Bucher E., Nuclear cooling in  $\text{PrCu}_6$ , *J. Low Temp. Phys.*, 1972, pp. 267-289.
4. Andres K., Darack S., Cooling of  $^3\text{He}$  to mK by nuclear demagnetization of  $\text{PrNi}_5$ , *Physica B+C*, 1977, 86-88, pp. 1071-1076.
5. Andres K., Sprenger W.O., Kapitza resistance measurement between  $^3\text{He}$  and silver at very low temperatures, Proc. 14<sup>th</sup> Int. Conf. Low Temp. Phys., Eds. M. Krusius, M. Vuorio. Helsinki; North-Holland: American Elsevier. 1975, Vol. 1, pp. 123-125.
6. Berglund P.M., Ehnholm G.J., Gylling R.G. *et al.*, Nuclear refrigeration of copper, *Cryogenics*. 1972, 12, No. 4, pp. 297-299.
7. Bradley D.I., Guenault A.M., Keith V. *et al.*, New methods for nuclear cooling into the microkelvin range, *J. Low Temp. Phys.*, 1984, 57, No. 3/4, pp. 359-390.
8. Ehnholm G.J., Ekstrom J.P., Jacqinot J.F., *et al.*, NMR studies on nuclear ordering in metallic copper below 1  $\mu\text{K}$ , *J. Low Temp. Phys.*, 1980, 39, No. 3/4, pp. 417-450.
9. Hakonen P.J., Ikkala O.T., Islander S.T. *et al.*, Rotating nuclear demagnetization refrigerator for experiments on superfluid  $^3\text{He}$ , *Cryogenics*, 1983, 23, No. 5, pp. 243-250.
10. Hensel P., The nuclear refrigeration of copper, *J. Low Temp. Phys.*, 1973, 13, No. 3/4, pp. 371-382.
11. 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.
12. Ishimoto H., Nishida N., Furubayashi T. *et al.*, Two-stage nuclear demagnetization refrigerator reaching 27  $\mu\text{K}$ , *J. Low Temp. Phys.*, 1984,, 55, No. 1/2, pp. 17-31.
13. Konter J.A., Hunik R., Huiskamp W.J., Nuclear demagnetization experiments on copper, *Cryogenics*, 1977, 17, No. 3, pp. 145-154.
14. Kurusius M., Paulson D.N., Wheatley J.C., Properties of sintered copper powers and their application in a nuclear refrigerator with precise temperature control, *Cryogenics*, 1978, 18, No. 12, pp. 649-656.
15. Mueller R.M., Buchal C., Folle H.R. *et al.*, Superconductive aluminum heat switch and plated press-contacts for use at ultralow temperatures, *Cryogenics*, 1980, 20, No. 7, pp. 395-407.
16. Oho K., Kobayasi S., Shinohara M. *et al.*, Two-stage nuclear demagnetization refrigerator, *J. Low Temp. Phys.*, 1980, 38, No. 5/6, pp. 737-745.
17. Osgood E.B., Goodkind J.M., Nuclear cooling applied to measurements in  $^3\text{H}$ , *Phys. Rev. Lett.*, 1967, 18, No. 21, pp. 894-896.
18. Veuro M.C., A double nuclear demagnetization for cooling  $^3\text{He}$ , *Acta Polytechn. Scand. Appl. Phys.*, 1978, Ser. 122, pp. 7-72.

## 液体窒素自動供給設備の構築

九州大学低温センター 箱崎地区センター

上田 雄也 吉松 洋

### 1. はじめに

九州大学低温センターでは、伊都地区センター・箱崎地区センターの2地区において低温を利用する研究室に対し低温寒剤である液体窒素・液体ヘリウムの供給を行っている。伊都地区センターは平成18年度に設立され、すでに伊都キャンパス移転を済ませた工学研究院・システム情報科学研究院等に対し寒剤供給業務を行っており、箱崎地区センターは将来移転予定である箱崎キャンパスの理学研究院や農学研究院、また移転予定の無い馬出キャンパスの医学研究院・歯学研究院等に対し寒剤供給業務を行っている。箱崎地区センターは理学研究院と同じ平成27年度に移転を予定しており、寒剤供給のうち液体ヘリウム供給業務はこの時点で停止となるが、液体窒素供給業務は農学研究院が移転する平成31年度まで、規模を縮小し行う予定である。

### 2. 液体窒素自動供給設備構築の目的

#### 2-1 担当職員の負担減

平成27年度に予定されている箱崎地区センターの伊都キャンパス移転から、約4年間、液体窒素供給業務は箱崎キャンパスで引き続き行われるが、現在2名で行っている供給業務を1名で行う予定である。箱崎地区センターにおける液体窒素供給業務は職員が大型の液体窒素貯槽（以下「CE」という。）から容器に移充填し、利用者が可搬・自己加圧式の液体窒素容器（以下「LGC容器」という。）から小型容器（10L等）に移充填している。LGC容器は3台用意しているが、CEからLGC容器への移充填作業は現状1日2回必要で、この作業を1名で行うにはかなりの負担となる。液体窒素自動供給装置を導入すればこの作業を行う必要が無くなり、職員の大幅な負担減となる。

#### 2-2 利用者の利便性向上

液体窒素利用者はLGC容器から小型容器に移充填し供給を受けているが、この作業にはバルブ操作が必要で、前の人がきつく締めた場合や、バルブが冷えてしまうとなかなか回せない。特に女性の場合は困難な場合もあって、職員が代わりに操作する場合もある。また、手動であるため、その場を離れてしまうと満量になった場合溢れ出し、凍傷や窒息の危険も生じてくる。加えて液体窒素は比重が約0.81であるため、重量増加分から汲み出し量を算出するには、暗算が得意でない限り電卓を使用する必要がある。液体窒素自動供給装置を導入すれば、バルブの操作が不要で、満量時溢れる事が無く、凍傷や窒息の危険も回避でき、供給量は自動算出されるため電卓の必要が無い。といった利用者の利便性向上が見込める。

#### 2-3 予算削減

液体窒素自動供給装置は市販されているが1台約500万円以上と高価であり、装置を自作することにより、大幅な予算削減が期待できる。

（最終的に1台約250万円で製作でき、2台分で500万円以上の予算を削減できた。）

### 3. 液体窒素自動供給装置の構築

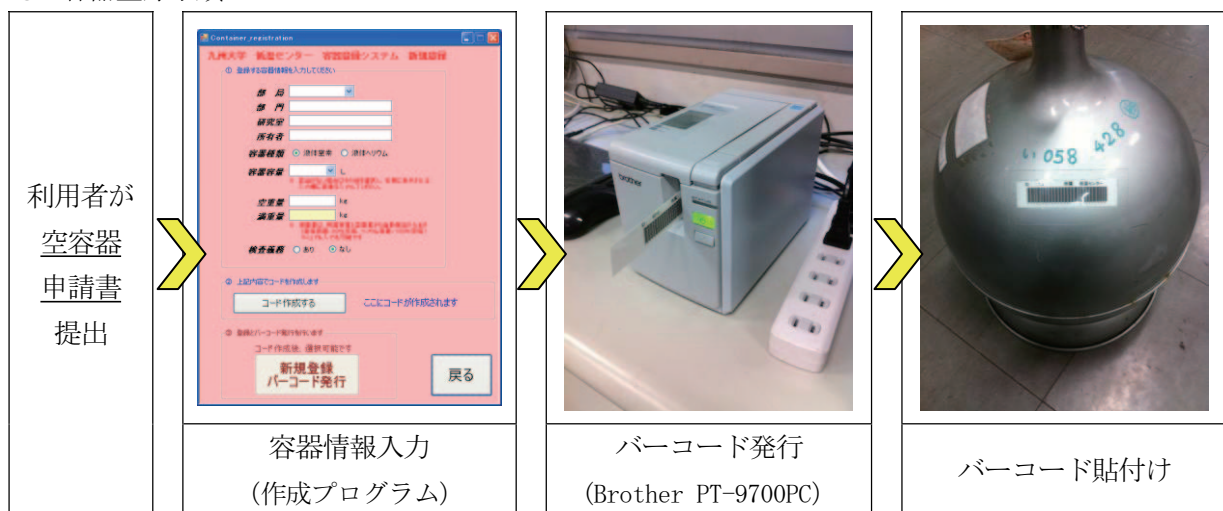
#### 3-1 事前準備 (容器登録)

今回、作成する液体窒素自動供給装置を利用する際、装置側に対象容器の供給可能量を認識させる必要がある。供給可能量は容器の容量や空重量、満重量から算出されるが、装置側はこの情報を読み込む方法として、今回はバーコードを利用することにした。そのため、液体窒素自動供給装置を利用するすべての容器情報を事前に入手し、それぞれにバーコードを発行するシステムが必要で、そのシステムを作成した (システム開発プログラム: Visual Basic 2010)。発行するバーコードは、伊都キャンパス移転後もそのまま使用できるように、伊都地区センターの自動供給装置に合わせ 24 桁とした。  
○24 桁のバーコード 例; 0001 9000 00000123 00000456

文字数区分	4 桁	4 桁	8 桁	8 桁
例の場合	0001	9000	00000123	00000456
意味	容器 I D	検査義務 9000 なし 9001 あり	空重量 リットル表示 例; 12.3L(9.96kg)	満重量 リットル表示 例; 45.6L(36.9kg)

容器登録は、利用者に空容器と申請書を提出してもらい行うこととした。

#### ○ 容器登録手順



#### 3-2 液体窒素自動供給装置の製作

##### 3-2-1 製作上の留意点

- ・混雑を避けるため、装置は2台用意する。
- ・タッチパネルにより操作を行うこととする。
- ・充填中、リアルタイムの充填量を表示させる。
- ・最大充填量は容器容量の90%とする。(バーコード設定)
- ・充填後の量分かるよう、レシートを発行する。
- ・PC温度上昇防止のため、筐体に換気扇を設ける。
- ・移動式容器対応のため、重量計は地面レベルに設置する。
- ・PCに充填ログを残す。
- ・フレキシブルホースは上から吊るし重量がかからない構造とする。



### 3-2-2 主要機器の選定について

- ・重量計はPCへのデータ送信が可能で、120LのLGC容器が搭載できるサイズを選定した。
- ・電磁弁は高圧ガス認定品で液体窒素用かつ100Vで操作可能なものを選定した。

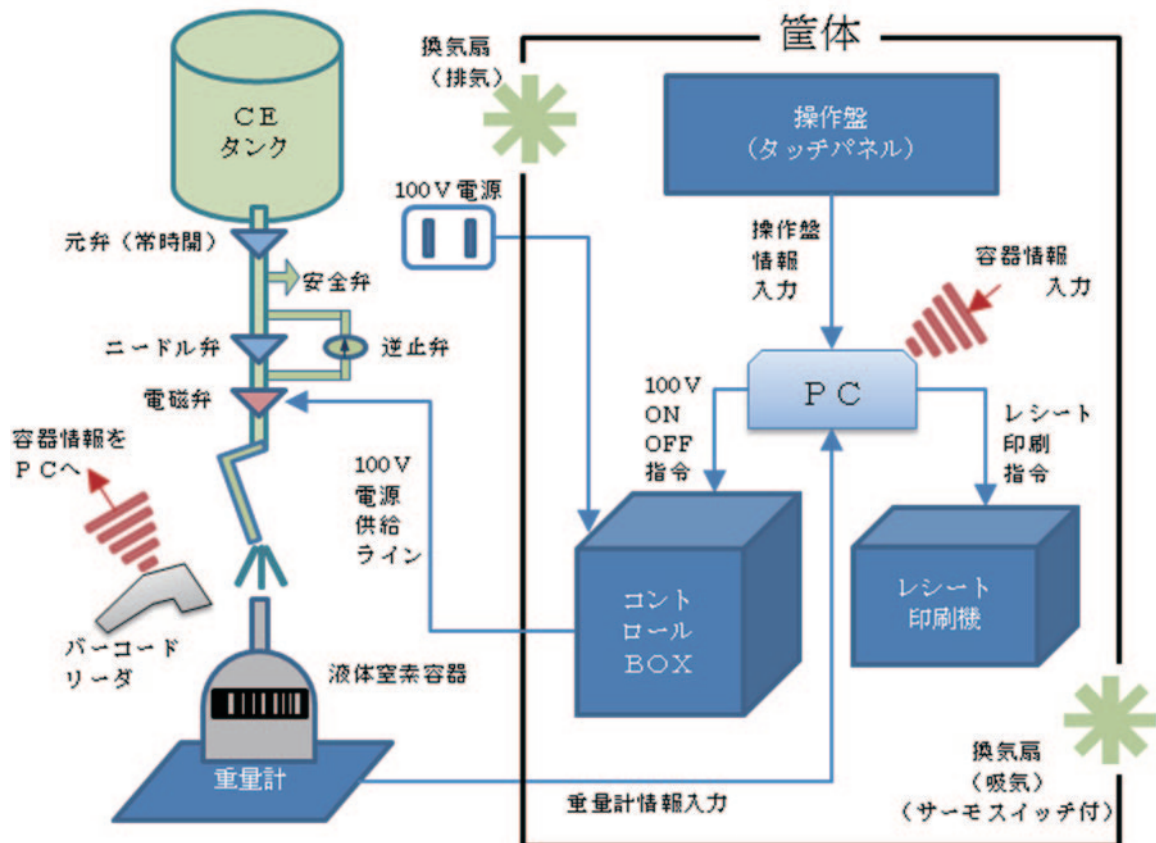
#### 液体窒素自動供給装置 主要機器

機器名	メーカー	型式
PC	DELL (株)	Optiplex790 スモール
操作盤 (タッチパネル)	(株) マウスコンピューター (Iiyama)	PLT1531SR
重量計	大和製衡 (株)	DP5601
電磁弁	日本アスコ (株)	114-453-23
バーコードリーダー (無線)	ユニテック・ジャパン (株)	MS840BT
コントロールBOX	九州計測器 (株) 依頼	特注
レシート印刷機	セイコーエプソン (株)	TM-T70
サーモスイッチ	富士電機機器制御 (株)	PQ2A-26
筐体 (吸気・排気ファン付)	(株) 内田洋行 依頼	特注
フレキシブルホース	エア・リキード工業ガス (株) 依頼	特注

### 3-2-3 構成図

全体構成図とコントロールBOX内構成図を図1および図2に示す。

図1 全体構成図



タッチパネル、重量計、バーコードリーダからの情報をPCに集め、PCからは電磁弁の開閉、レシートの発行指令を行う。筐体内の換気は、サーモスイッチを設け筐体内温度が上昇した場合に稼働させる。CEからの配管には、液封による昇圧防止のため逆止弁と安全弁を設けた。フレキシブルホース先端は、液体窒素が吐き出すことによる容器からの抜け防止のため、横面にΦ3の穴を16箇所設け、液体窒素が横から出るよう工夫した。

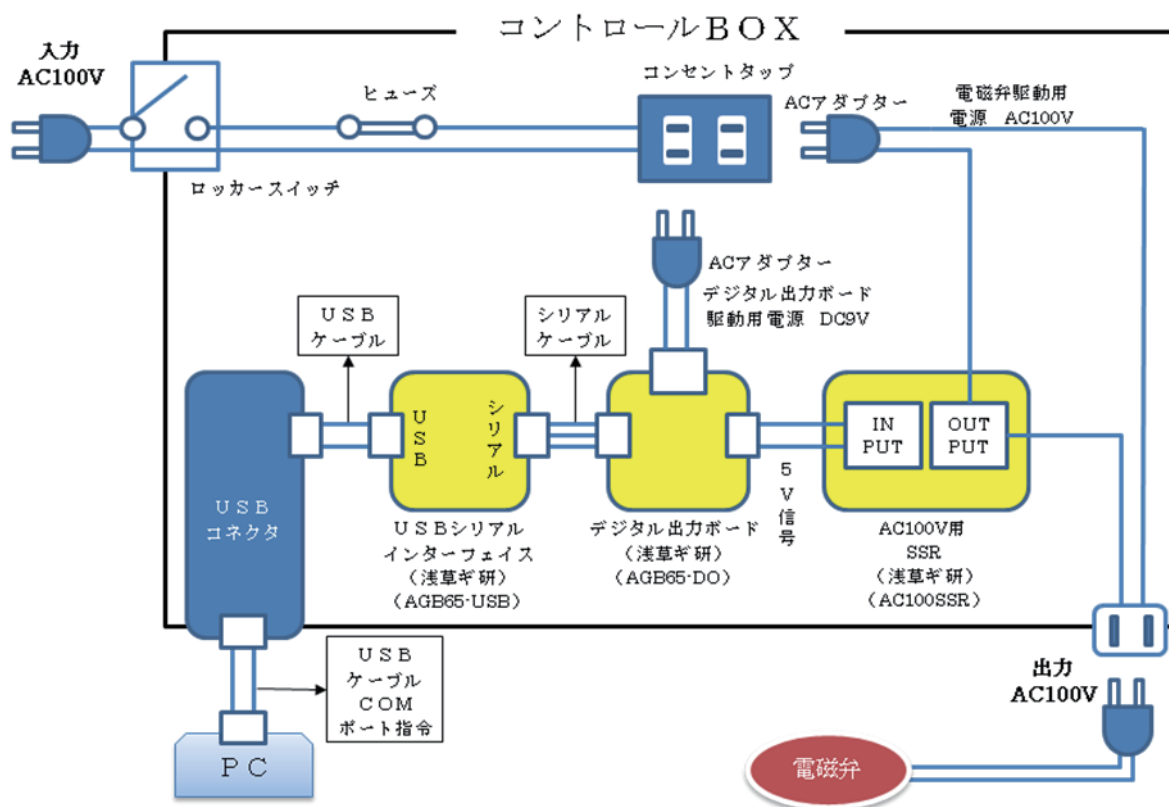


筐体



フレキシホースの先端

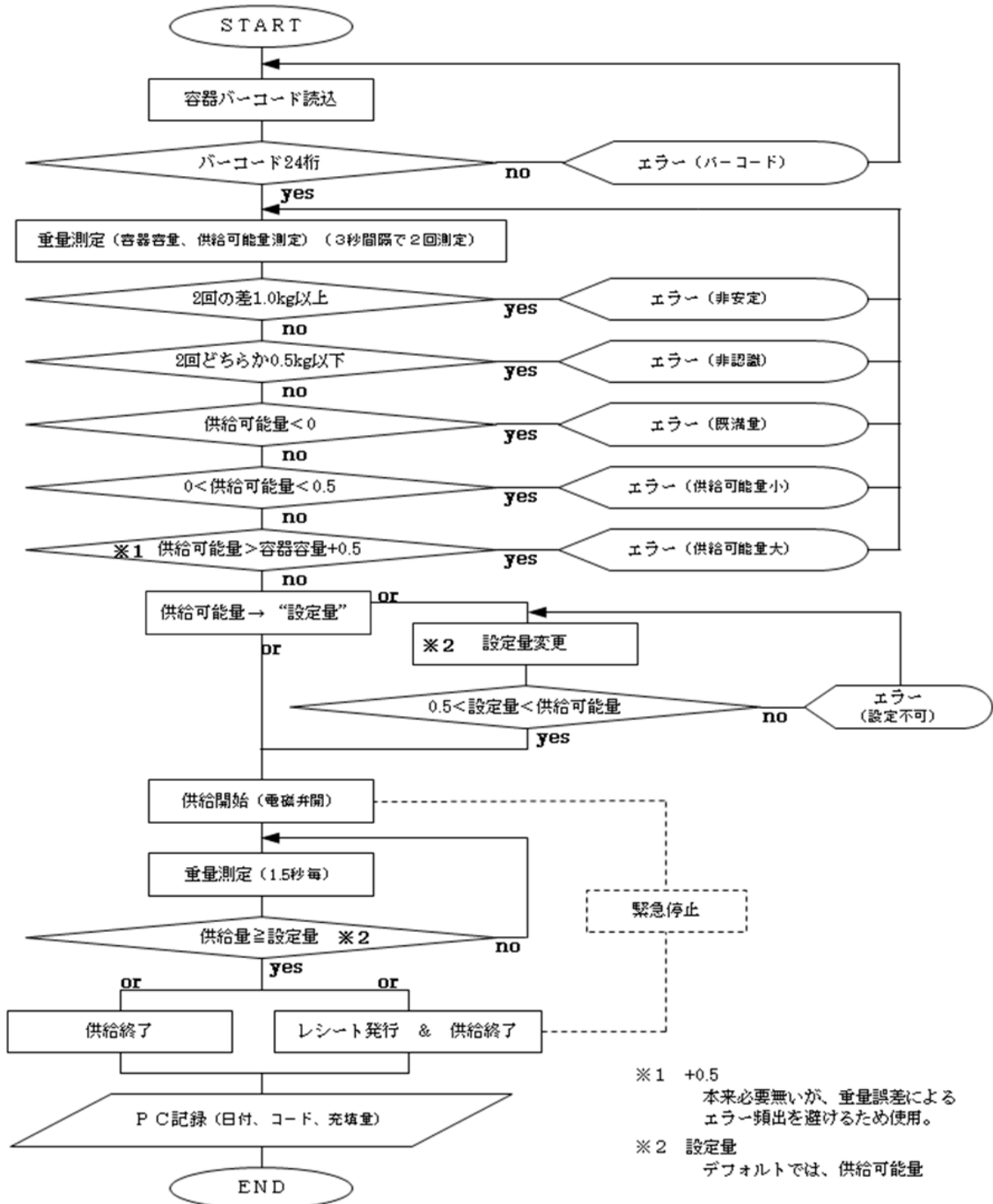
図2 コントロールBOX内構成図



100V電源のON/OFFは、コントロールボックス内のSSRで行う。SSRへの指令はPC側から5Vの信号を送る必要があり、図2に示すとおりインターフェイスと出力ボードを利用した。

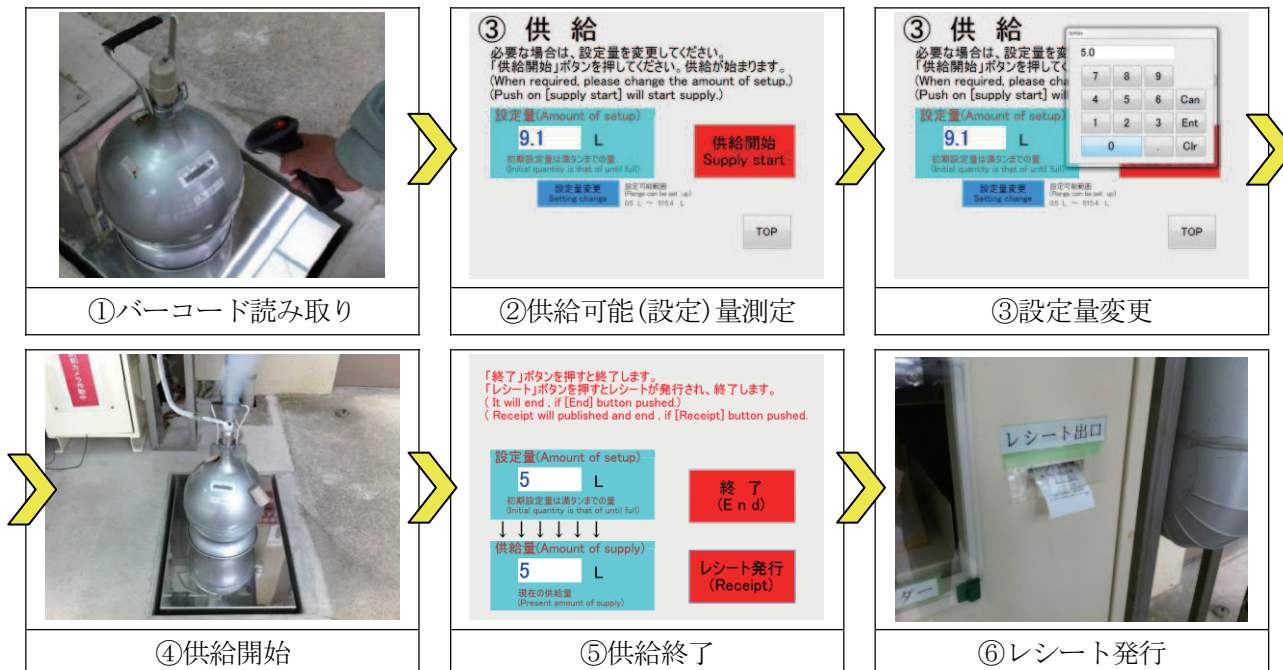
### 3-2-4 フローチャート

システムのフローチャートを示す。(システム開発プログラム: Visual Basic 2010)



#### 4. 操作手順

液体窒素自動供給装置の操作手順は以下の通り。



#### 5. 課題・その他・まとめ

C Eからの配管(銅管Φ15)長が10メートルあり、さらに断熱は予算削減のため真空二重管ではなくウレタン材を用いたため、充填の間隔が空いた場合、配管が冷え液体窒素が出始めるまで時間がかかる(4分程度)。効果の程度は不明だが、断熱は真空二重管にすべきだったかもしれない。

また、電磁弁が原因と考えられる圧損が大きく、液体窒素が出始めてからの供給速度は4 L/minである。現在は保安上、LGC容器への充填は、C Eに近い手動バルブから職員が行うことにしているため、10 L等の小型容器充填に限れば十分な速度である。供給速度を上げるには漏れ量の多い電磁弁への交換、あるいは単純にC Eの圧力(0.2MPa)を上げればよいと考えられる。ただし後者の場合、小型容器の場合は満量となる前に溢れてしまうため行いたくない。

稼働後半年が経過したが、運用上必要なプログラムの微少変更等はあるものの、今のところ大きな不具合等も起きておらず順調に供給を続けている。ある程度の不具合であれば、費用をかけず自らメンテナンスを行えることも自作した場合のメリットである。

屋内供給(LGC容器)から屋外供給(自動供給)へ移行するにあたり、保安・防犯上、監視カメラの設置を行った。さらに休日に供給場所に立ち入らないための伸縮フェンスの設置、また、冬季に利用者が、供給待ちや順番待ちの時間に寒い思いをしないよう、防風フェンスの設置を行った。

本装置の稼働により職員の負担軽減、利用者の利便性向上、予算削減という目的は達成できた。また、1年半後の理学部移転後には箱崎地区センターで供給業務を行う職員は1名となるが、この供給体制にも対応できる目途が立った。

最後になりますが、コントロールボックス内の電気工作については、理学部原子核実験室の前田 豊和様に詳細なアドバイスや技術指導を行って頂きました。この場をかりて感謝申し上げます。

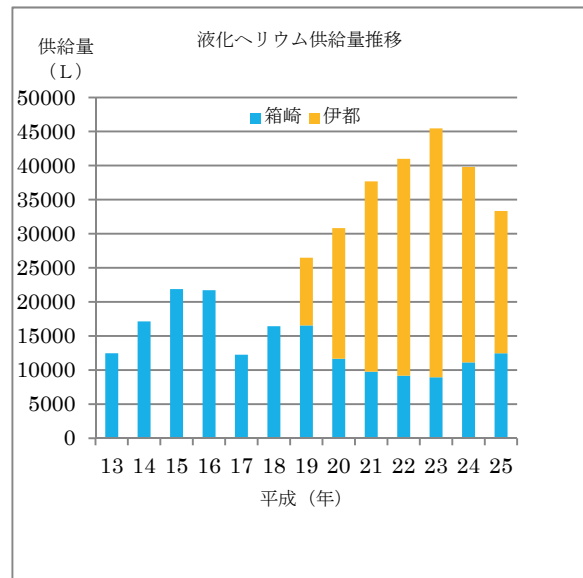
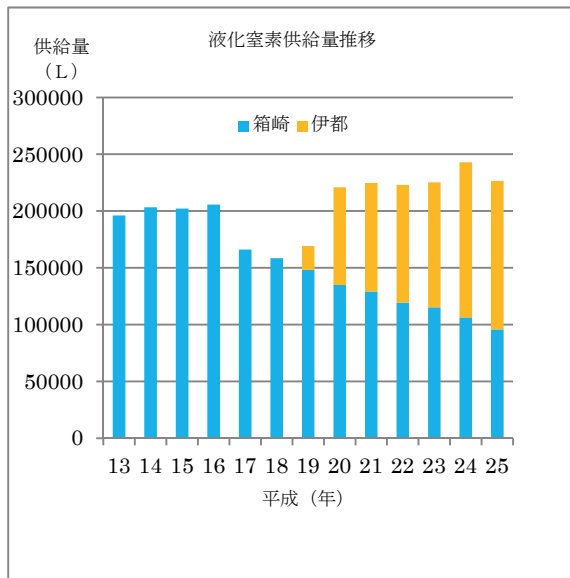
## 低温センターの活動 等

### 1 寒剤供給量推移

近年、九州大学では、理学系ユーザーを中心に伊都キャンパスへの移転が進んでいる。また、箱崎地区センターでは、近年の世界的なヘリウム不足の影響から、極低温実験室での新規利用者が増えたため、供給量が増加している。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



H25 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25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25年 伊都地区センター9、11月実施(ヘリウム長尺容器)  
箱崎地区センター 該当なし

## 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25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25年 受講者 4名(佐藤・松尾・上田・浅野)

## 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25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25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25年 防災訓練(箱崎地区センター7月)、消火訓練(箱崎地区センター12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

①H25. 6. 27 西講義棟 1 番講義室

受講者：165名

②H25. 11. 27 西講義棟 1 番講義室

受講者：35名

### ◆箱崎キャンパス

①H25. 6. 4 50 周年記念講堂

受講者：301名

②H25. 12. 4 国際ホール

受講者：69名

### ◆馬出キャンパス

H25. 6. 18 百年講堂

受講者：111名

### ◆筑紫キャンパス

H25. 6. 12 筑紫ホール

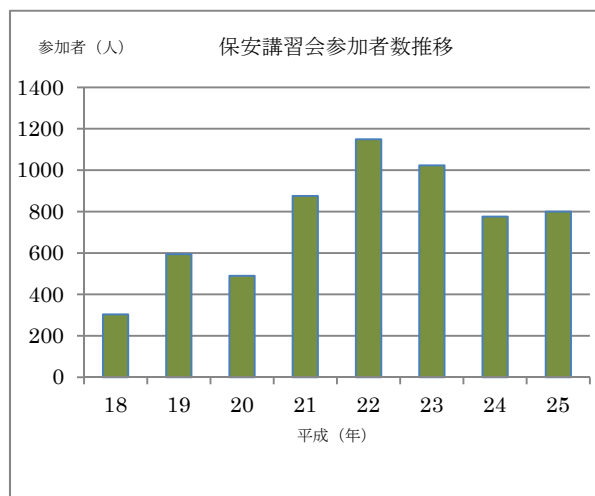
受講者：119名

◇伊都キャンパス担当：LCSセンター技術スタッフ・伊都地区センター

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



保安講習会の様子（箱崎キャンパス）



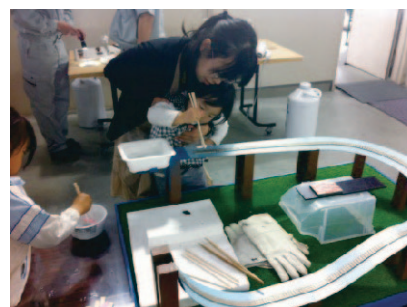
各地区において講義室の準備等、ご支援をいただいた皆さまに御礼を申し上げます。

## 3 社会的貢献

低温センターでは、オープンキャンパス等で訪れる一般の方や中高生に、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25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・コンピューター（もしくはワークステーション）を学内 LAN に接続して利用することを希望される方、今後、学内 LAN の利用を検討しようとお考えの方は、LAN 管理者（下記）までご連絡下さい。

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

### 4. 3 寒剤の利用について

寒剤の供給を受けるためには、事前の容器登録が必要です。登録方法については、低温センターホームページをご覧ください。

#### ◇箱崎地区

- ・室内で行っていた LGC 容器からの供給は、平成 25 年 11 月 29 日で終了し、12 月 2 日より屋外の自動供給設備での供給へ移行しました。
- ・加圧式 LGC 容器への充填は従来通り職員が行います。

#### ◇伊都地区

- ・寒剤を使用されたい方は、新システム「寒剤発注・管理システム」(<http://ltc226.ltc.kyushu-u.ac.jp/kanzai/>)から申請をお願いします。  
(新システムは平成 25 年 10 月 1 日より運用が開始されました。)

※「しりんだネット」による寒剤発注は平成 25 年 10 月 31 日をもって終了しました。

なお、ガスボンベの発注は、従来通り「しりんだネット」(<http://133.5.156.123/kyushu-u/>)で行うことが出来ます。

#### 4. 4 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。

【 9 9 - 2 1 9 9 吉松 [yosimatu@sci.kyushu-u.ac.jp](mailto:yosimatu@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。

【 9 0 - 3 8 6 0 大石 [oishi@sc.kyushu-u.ac.jp](mailto:oishi@sc.kyushu-u.ac.jp) 】

**低温センター運営委員** (2014年3月現在)

低温センター長	大学院理学研究院	教授	和田 裕文
副低温センター長	大学院システム情報科学研究院	教授	木須 隆暢
箱崎地区センター長			低温センター長の兼任
伊都地区センター長			副低温センター長の兼任
複担教員	大学院理学研究院	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	岩熊 成卓
	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	藤野 充幸
	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 (2013)

先導物質化学研究所 分子集積化学部門

### 高原研究室

1. Perfluoropolyether-infused nano-texture: a versatile approach to omniphobic coatings with low hysteresis and high transparency  
W. Ma, Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara  
Chem. Comm., 49 (6), 597-599 (2013)
2. Mobility Gradient of Polystyrene in Films Supported on Solid Substrates  
Y. Fujii, H. Morita, A. Takahara, K. Tanaka  
Adv. Polym. Sci., 252, 1-27 (2013)
3. Direct Modification of Polyolefin Films by Surface-initiated Polymerization of a Phosphobetaine Monomer  
M. Kobayashi, T. Matsugi, J. Saito, J.-i. Imuta, N. Kashiwa, A. Takahara  
Polymer Chemistry, 4 (3), 731-739 (2013)
4. Grazing Incidence Wide-angle X-ray Diffraction Study on Molecular Aggregation States of Imprinted Polyimide Film Before and After Hard Baking  
S. Siqing, H. Wu, A. Takahara  
Polym. Bull., 70, 105-115 (2013)
5. Surface and Interface Analyses of Polymer Brushes by Synchrotron Radiation  
T. Hoshino, H. Jinnai, Y. Tanaka, A. Takahara  
J. Phys. Soc., Japan, 82, 021014 (2013)
6. Observation of thermal gradient effect on dynamical behavior of nanoparticles by X-ray photon correlation spectroscopy  
T. Hoshino, D. Murakami, K. Ito, Y. Tanaka, S. Sasaki, M. Takata, H. Jinnai, A. Takahara  
Polym. J., 45, 94-99 (2013)
7. Novel Neutron Reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF for In-Situ Soft-Interface Characterization  
K. Mitamura, N. L. Yamada, H. Sagehashi, N. Torikai, H. Arita, M. Terada, M. Kobayashi, S. Sato, H. Seto, S. Gokou, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, H. Jinnai, A. Takahara  
Polym. J., 45, 109-116 (2013) (Cover article)
8. Experimental station for multi-scale surface structural analyses of the soft-material films at SPring-8 via GISWAX/GIXD/XR integrated system  
H. Ogawa, H. Masunaga, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, A. Takahara, K. Sakurai, K. Tashiro, T. Kanaya, Y. Amemiya, K. Horie, M. Takenaka, H. Jinnai, H. Okuda, I. Akiba, I. Takahashi, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, Y. Sugihara, A. Okada  
Polymer. J., 45, 109-116 (2013)
9. Chain Mixing Behavior at Interface between Polystyrene Brushes and Polystyrene Matrices  
H. Arita, K. Mitamura, M. Kobayashi, N.L. Yamada, H. Jinnai, A. Takahara  
Polym. J. 45, 117-123 (2013)
10. Molecular simulation of 2-dimensional microphase separation of single-component homopolymers grafted onto a planar substrate

- Y. Norizoe, H. Jinnai, and A. Takahara  
Europhys. Lett., 101, 16006 (2013)
11. Structural Effects of Catechol-Containing Polystyrene Gels Based on Dual Cross-linking Approach  
H. Xu, J. Nishida, H. Wu, Y. Higaki, H. Otsuka, N. Ohta, A. Takahara  
Soft Matter, 9, 1967-1974 (2013)
  12. Internally Modified Halloysite Nanotubes as Inorganic Nanocontainers for a Flame Retardant  
H. Jing, Y. Higaki, W. Ma, H. Hui, W.-O. Yah, H. Otsuka, Y. Lvov, A. Takahara  
Chem. Lett.42, 212-223 (2013)
  13. Gelation and Adhesion Behavior of Mussel Adhesive Protein Mimetic Polymer  
J. Nishida, M. Kobayashi, A. Takahara,  
J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed., 51, 1058-1065 (2013)
  14. Spreading and structuring of water on superhydrophilic polyelectrolyte brush surfaces,  
D. Murakami, M. Kobayashi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, H. Jinnai, A. Takahara,  
Langmuir, 29, 1148-1151 (2013)
  15. Influence of trace amount of well-dispersed carbon nanotubes on structural development and tensile properties of polypropylene  
P. Liu, K. White, H. Sugiyama, J. Xi, T. Jiang, T. Higuchi, T. Hoshino, R. Ishige, H. Jinnai, A. Takahara, H.-J. Sue,  
Macromolecules, 46, 463-473 (2013)
  16. Cross-Linked Liquid Crystalline Polyimides with Siloxane Units: Their Morphology and Thermal Diffusivity  
Y. Shoji, R. Ishige, T. Higashihara, J. Morikawa, T. Hashimoto, A. Takahara, J. Watanabe, M. Ueda  
Macromolecules, 46, 747-755 (2013)
  17. Light-Triggered Adhesion of Water-Soluble Polymers with a Caged Catechol Group  
J. Nishida, M Kobayashi, A. Takahara  
ACS MacroLett., 2, 112-115 (2013)
  18. Precise and Non-destructive Characterization of 'Buried' Nano-structure in Polymer Thin Film by Synchrotron Radiation Ultra-Small Angle X-ray Scattering  
T. Shinohara, T. Shirahase, D.Murakami, T. Hoshino, M. Kikuchi, J.Koike, M.Horigome, H. Masunaga H. Ogawa, A. Takahara  
Polymer J., 45, 307-312 (2013) (Featured Article)
  19. Characterization of Complexes Formed by Mixing Aqueous Solutions of Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline) and Poly(Methacrylic Acid) with Wide Range of Concentrations  
Y. Matsuda, K. Takatsuji, Y. Shiokawa, M. Kikuchi, S. Kidoaki, A.Takahara, S. Tasaka  
Polymer, 54, 1891904 (2013)
  20. Effect of Supercritical Carbon Dioxide on Molecular Aggregation States of Side Chains of Semicrystalline Poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} Brush Thin Films  
H. Yamaguchi, P. Gin, H. Arita, M. Kobayashi, S. Bennett, S, K. Satija, M. Asada, T. Koga, A. Takahara  
RSC Advances 3 (14), 4778-478 (2013)
  21. Concealing Surface Topography by Attachment of Nanometer-Thick Film  
H. Watanabe, A. Fujimoto, A. Takahara

- Langmuir, 29 (9), 2906-2911 (2013)
22. Adhesion and Tribological Characteristics of Ion-Containing Polymer Brushes Prepared by Controlled Radical Polymerization  
Motoyasu Kobayashi, Tatsuya Ishikawa, and Atsushi Takahara  
Chapter 2 in H. Zeng Eds. "Polymer Adhesion, Friction, and Lubrication," Wiley, 59-82 (2013)
  23. Characterization and Tribological Behavior of Polymer Brush Functionalized with Ionic Liquid Moiety  
Tatsuya Ishikawa, Motoyasu Kobayashi, and Atsushi Takahara  
Chapter 6 in G. Biresaw, K. L. Mittal Eds. "Surfactants in Tribology, Volume 3," CRC Press, 111-128 (2013)
  24. Reversibly Cross-linked Polymeric Micelles Formed by Autonomously Exchangeable Dynamic Covalent Bonds  
M. Nishihara, K. Imato, A. Irie, T. Kanehara, A. Kano, A. Maruyama, A. Takahara, H. Otsuka  
Chem. Lett., Vol.42 No.4 377-379 (2013)
  25. Tribological Behavior of Ionic Polymer Brushes in Aqueous Environment  
M. Kobayashi, M. Terada, T. Ishikawa, A. Takahara  
Chapter 4 in G. Biresaw, K. L. Mittal Eds. "Surfactants in Tribology, Volume 3," CRC Press, 75-91 (2013)
  26. Confinement-Induced Crystal Growth in One-Dimensional Isotactic Polystyrene Nanorod Arrays  
H. Wu, Y. Cao, R. Ishige, T. Hoshino, Y. Higaki, N. Ohta, A. Takahara  
ACS Macro Lett. , 2, 414-418 (2013)
  27. Preparation of Poly(lactic-acid)-particle Stabilized Liquid Marble and the Improvement of Its Stability by Uniform Shell Formation through Solvent Vapor Exposure  
D. Matsukuma, H. Watanabe, M. Minn, A. Fujimoto, T. Shinohara, H. Jinnai, A. Takahara  
RSC Advances, 3, 7862-7866 (2013)
  28. Chain Dimensions and Surface Characterization of Superhydrophilic Polymer Brushes with Zwitterion Side Group  
M. Kobayashi, M. Kikuchi, Y. Terayama, A. Takahara  
Soft Matter, 9, 5138-5148 (2013)
  29. Molecular Design of Environmentally Benign Segmented Polyurethane(urea)s: Effect of the Hard Segment Component on the Molecular Aggregation States and Biodegradation Behavior  
Y. Oniki, K. Suzuki, Y. Higaki, R. Ishige, N. Ohta, A. Takahara,  
Polymer Chemistry, 4 (13), 3735-3743 (2013)
  30. Transmission Electron Microtomography in Soft Materials  
H. Jinnai, T. Tsuchiya, S. Motoki, T. Kaneko, T. Higuchi, A. Takahara  
J. Electron Microscopy, 62, 243-258 (2013)
  31. Chain Conformation of Poly[2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride] in Aqueous Sodium Chloride Solutions  
T. Ishikawa, M. Kikuchi, M. Kobayashi, N. Ohta, and A. Takahara  
Macromolecules, 46, 4081 (2013)
  32. Dispersion and reaggregation of nanoparticles in the polypropylene copolymer foamed by supercritical carbon dioxide  
Kyoungwan Oh, Youngwook P. Seo, Soon Man Hong, Atsushi Takahara, Kyoung Hwan Lee, Yongsok Seo



- Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 11061-11069 (2013)
33. Environmentally Friendly Repeatable Adhesion System Using Sulfobetaine-type Polyzwitterion Brush  
M. Kobayashi, A. Takahara  
Polymer Chemistry, 4 4987-4992 (2013)
  34. Dynamical crossover between hyperdiffusion and subdiffusion of polymer-grafted nanoparticles in a polymer matrix  
T. Hoshino, D. Murakami, Y. Tanaka, M. Takata, H. Jinnai, A. Takahara  
Phys. Rev., E, 88, 032602 (2013)
  35. Preparation of novel polyimide hybrid materials by multi-layered charge-transfer complex formation  
R. Watari, H. Otsuka, M. Nishihara, H. Tajiri, A. Takahara  
Polymer J., 45, 839-844 (2013)
  36. Structural Analysis and Surface Wettability of Novel Alternated Vinylidene Cyanide with Fluorinated Vinyl Ether Copolymer  
R. Ishige, H. Yamaguchi, T. Shinohara, A. Meskini, M. Raihane, A. Takahara, B. Ameduri  
Polymer J., 45, 1041-1046 (2013)
  37. Insertion Metathesis Depolymerization of Aromatic-Disulfide-Containing Dynamic Covalent Polymers under Weak Intensity Photoirradiation  
T. Ohishi, Y. Iki, K. Imato, Y. Higaki, A. Takahara, H. Otsuka  
Chem. Lett., 42, 1346-1348 (2013)
  38. Synthesis and Characterization of a Calix[4]arene Amphiphilic Bearing Cysteine and Uniform Au Nanoparticle Formation Templated by its Four Cysteine Moieties  
S. Fujii, K. Sakurai, T. Okobira, N. Ohta, A. Takahara  
Langmuir 29, 13666-13675 (2013)
  39. Robust Liquid Marbles Stabilized with Surface-Modified Halloysite Nanotubes  
H. Wu, H. Watanabe, W. Ma, A. Fujimoto, T. Higuchi, Takeshi, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, H. Jinnai, A. Takahara  
Langmuir, 29, 14971 (2013)
  40. Characterization of Catechol Containing Natural Thermosetting Polymer "Urushiol" Thin Film  
H. Watanabe, A. Fujimoto, A. Takahara  
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 51, 3688-3691 (2013)
  41. Preparation and Characterization of Looped Polydimethylsiloxane Brushes  
S. Sakurai, H. Watanabe, A. Takahara  
Polymer J, in press (2013)
  42. Effective Addition of Organic Chloride Salts on Atom Transfer Radical Polymerization in Fluoroalcohols  
T. Ishikawa, A. Takenaka, M. Kikuchi, M. Kobayashi, A. Takahara  
Macromolecules, in press (2013)
  43. Direct Measurement of Chain Diffusion of Interfaces of PPO/PS Bilayer Films by Nano-Thermal Analysis and Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry  
N. Tanji, H. Wu, M. Kobayashi, A. Takahara  
Macromolecules, in press (2013)

44. Interfacial Dynamics and Surface Mechanical Properties of Soft Materials  
A. Takahara  
Nippon Reorogi Gakkaishi, in press (2013)
45. Measurement of Electrostatic Interaction between Polyelectrolyte Brush Surfaces by Optical Tweezers  
D. Murakami, A. Takenaka, M. Kobayashi, H. Jinnai, A. Takahara  
Langmuir, in press (2013)
46. Molecule Design and Characterization of Catechol Bearing Functional Polymers Inspired by Mussel Adhesive Protein  
九州大学大学院工学府 物質創造工学専攻  
徐 航 (2013 年)
47. カチオン性高分子電解質ブラシの精密合成と特性解析  
九州大学大学院工学府 物質創造工学専攻  
石川 達也 (2013 年)

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**

48. Giant enhancement of spin pumping efficiency using Fe<sub>3</sub>Si ferromagnet .  
Y. Ando, K. Ichiba, S. Yamada, E. Shikoh, T. Shinjo, K. Hamaya, and M. Shiraishi.  
Phys. Rev. B.(Rapid Communications) 88- 140406 pp.1-6 (2013)
49. Lateral spin valves with two-different Heusler-alloy electrodes on the same platform.  
S. Oki, S. Yamada, K. Tanikawa, K. Yamasaki, M. Miyao, and K. Hamaya.  
Appl. Phys. Lett. 103- 212402 pp.1-5 (2013)
50. An ultra-thin buffer layer for Ge epitaxial layers on Si.  
M. Kawano, S. Yamada, K. Tanikawa, K. Sawano, M. Miyao, and K. Hamaya.  
Appl. Phys. Lett. 102- 121908 pp.1-4 (2013)
51. Effect of Co-Fe substitutions on the room-temperature spin polarization in Co<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si Heusler-compound films.  
K. Tanikawa, S. Oki, S. Yamada, K. Mibu, M. Miyao, and K. Hamaya.  
Phys. Rev. B 88- 014402 pp.1-5 (2013)
52. Dynamical Spin Injection into p-type Germanium at Room Temperature.  
M. Koike, E. Shikoh, Y. Ando, T. Shinjo, S. Yamada, K. Hamaya, and M. Shiraishi.  
Appl. Phys. Exp. 6- 023001 pp.1-3 (2013)
53. Qualitative study of temperature-dependent spin signals in n-Ge-based lateral devices with Fe<sub>3</sub>Si/n<sup>+</sup>-Ge Schottky-tunnel contacts.  
K. Hamaya, Y. Baba, G. Takemoto, K. Kasahara, S. Yamada, K. Sawano, and M. Miyao.

- J. Appl. Phys. 113- 183713 pp.1-8 (2013)
54. Room-temperature sign reversed spin accumulation signals in silicon-based devices using an atomically smooth Fe<sub>3</sub>Si/Si(111) contact.  
Y. Fujita, S. Yamada, Y. Ando, K. Sawano, H. Itoh, M. Miyao, and K. Hamaya.  
J. Appl. Phys. 113- 013916 pp.1-6 (2013)
55. Room-temperature detection of spin accumulation in silicon across Schottky tunnel barriers using a metal-oxide-semiconductor field effect transistor structure.  
K. Hamaya, Y. Ando, K. Masaki, Y. Maeda, Y. Fujita, S. Yamada, K. Sawano, and M. Miyao.  
J. Appl. Phys. 113- 17C501 pp.1-7 (2013)
56. Room-temperature tunneling magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a D<sub>03</sub>-Fe<sub>3</sub>Si electrode.  
Y. Fujita, S. Yamada, G. Takemoto, S. Oki, Y. Maeda, M. Miyao, and K. Hamaya.  
Jpn. J. Appl. Phys. 52- 04CM02 pp.1-3 (2013)
57. Molecular beam epitaxy of Co<sub>2</sub>MnSi films on group-IV semiconductors.  
M. Kawano, S. Yamada, S. Oki, K. Tanikawa, M. Miyao, and K. Hamaya.  
Jpn. J. Appl. Phys. 52- 04CM06 pp.1-4 (2013)
58. 分子線エピタキシー技術による Fe<sub>3</sub>Si-Ge 高品質ヘテロ構造の結晶成長に関する研究  
システム情報科学府 電気・電子工学専攻 博士課程3年  
山田 晋也 (2013年)
59. 原子整合した金属/ゲルマニウム界面における電気伝導特性に関する研究  
システム情報科学府 電気・電子工学専攻 博士課程3年  
笠原 健司 (2013年)

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

60. Measurement of in-plane magnetic relaxation in RE-123 coated conductors by use of scanning Hall probe microscopy  
K. Shiohara, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, Y. Iijima, T. Saitoh, M. Yoshizumi, T. Izumi  
Physica C, 484, 139-141 (2013)
61. Development of REBCO Coated Conductors by TFA-MOD Method With High Characteristic in Magnetic Field  
K. Kimura, R. Hironaga, Y. Takahashi, T. Nakanishi, T. Koizumi, T. Hasegawa, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Kato, T. Nakamura, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara

- IEEE Trans. Appl. Supercond., 23, 6601704 (2013)
62. Enhancement of In-Field Current Transport Properties in GdBCO Coated Conductors by BaHfO<sub>3</sub> Doping  
M. Inoue, Y. Yamaguchi, T. Sakakibara, K. Imamura, K. Higashikawa, T. Kiss, S. Awaji, K. Watanabe, H. Tobita, M. Yoshizumi, T. Izumi  
IEEE Trans. Appl. Supercond., 23, 8002304 (2013)
63. Lateral Distribution of Critical Current Density in Coated Conductors Slit by Different Cutting Methods  
K. Higashikawa, K. Katahira, K. Okumura, K. Shiohara, M. Inoue, T. Kiss, Y. Shingai, M. Konishi, K. Ohmatsu, M. Yoshizumi, T. Izumi  
IEEE Trans. Appl. Supercond., 23, 6602704 (2013)
64. Effect of holding temperature on microstructures and J<sub>c</sub> properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films fabricated by TFA-MOD method  
K. Konya, K. Ootaguro, T. Nishiyama, R. Teranishi, T. Kiss, K. Yamada, K. Kaneko, M. Yoshizumi, T. Izumi  
Physics C, 494, 144-147 (2013)
65. Development of High J<sub>c</sub> Long REBCO Tapes with High Production Rate by PLD Method  
A. Ibi, S. Miyata, T. Taneda, M. Yoshizumi, N. Chikumoto, Y. Yamada, T. Izumi, K. Taneda, Y. Shiohara, A. Yamamoto, K. Okumura, K. Higashikawa, T. Kiss  
Physics Procedia, 45, 145-148 (2013)
66. Study of factors in joint resistance for GdBCO coated conductors  
T. Watanabe, T. Kamata, T. Maebatake, R. Teranishi, T. Kiss, K. Yamada, K. Kaneko, M. Yoshizumi, T. Izumi  
Physics Procedia, 45, 165-168 (2013)
67. Highly effective and isotropic pinning in epitaxial Fe(Se,Te) thin films grown on CaF<sub>2</sub> substrates  
V. Braccini, S. Kawale, E. Reich, E. Bellingeri, L. Pellegrino, A. Sala, M. Putti, K. Higashikawa, T. Kiss, B. Holzapfel, C. Ferdeghini  
Appl. Phys. Lett., 103, 172601 (2013)
68. 長尺高温超伝導テープ線材における面内臨界電流密度分布の高速評価システムに関する開発研究  
博士課程3年、電気電子工学専攻  
塩原敬 (2013年)

超伝導システム科学研究センター

69. Transport ac loss properties of a Bi-2223 superconducting coil from 0.1 Hz to 10 Hz  
K. Funaki, M. Kurawaki, S. Sato, K. Kajikawa, M. Iwakuma, T. Hayashi, T. Kato, K. Fujino  
IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 23, Article No. 6374230 (2013)
70. Development of REBCO superconducting transformers with a current limiting function  
M. Iwakuma, Y. Katanosaka, S. Sato, H. Hayashi, H. Okamoto, Y. Gosho, A. Tomioka, M. Konno, Y. Iijima,  
T. Saitoh, T. Ohkuma, A.  
IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 23, Article No. 6376116 (2013)
71. The short-circuit test results of 6.9 kV/2.3 kV 400 kVA-class YBCO model transformer with fault current limiting function  
A.Tomioka, T. Bohno, S. Kakami, M. Isozaki, K. Watanabe, K. Toyama, S. Sugiyama, M. Konno, Y. Gosho, H. Okamoto, H. Hayashi, T. Tsutsumi, M. Iwakuma, T. Saito, K. Tanabe, Y. Shiohara  
Physica C Vol. 484, pp. 239-241 (2013)

工学研究院 材料工学部門

**東田研究室**

72. A Multiscale Approach for the Deformation Mechanism in Pearlite Microstructure: Numerical Evaluation of Elasto-Plastic Deformation in Fine Lamellar Structures  
Tetsuya Ohashi, Lidyana Roslan, Kohsuke Takahashi, Tomotsugu Shimokawa, Masaki Tanaka, Kenji Higashida  
Mater. Sci. Eng., A: Vol.588, pp.214-220, (2013)
73. Enhancement of Low Temperature Toughness in Bulk Nanostructured Metals  
Masaki Tanaka, Shunsaku Takano, Kenji Higashida  
Mater. Trans.: Vol.54, pp.1624-1628, (2013)
74. フェライト鋼における脆性-延性遷移挙動に及ぼす添加元素の影響  
工学府、博士後期課程、物質プロセス工学専攻  
前野圭輝 (2013 年)

工学研究院 化学工学部門

**上平研究室**

75. Effects of Bcl-2 gene transfer to myoblast cells on skeletal muscle tissue formation using magnetic force-based tissue engineering  
Masanori Sato, Akira Ito, Hirokazu Akiyama, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira

*Tissue Engineering Part A*, 19, 301-315 (2013)

76. Development of hybrid viral vectors for gene therapy  
Shuohao Huang, Masamichi Kamihira  
*Biotechnology Advances*, 31, 208-223 (2013)
77. T-cell receptor repertoires of tumor-infiltrating lymphocytes after hyperthermia using functionalized magnetite nanoparticles  
Akira Ito, Masaki Yamaguchi, Noriaki Okamoto, Yuji Sanematsu, Yoshinori Kawabe, Kazumasa Wakamatsu, Shosuke Ito, Hiroyuki Honda, Takeshi Kobayashi, Eiichi Nakayama, Yasuaki Tamura, Masae Okura, Toshiharu Yamashita, Kowichi Jimbow, Masamichi Kamihira  
*Nanomedicine*, 8, 891-902 (2013)
78. Heat-inducible gene expression system by applying alternating magnetic field to magnetic nanoparticles  
Masaki Yamaguchi, Akira Ito, Akihiko Ono, Kawabe Yoshinori, Masamichi Kamihira  
*ACS Synthetic Biology*, doi: 10.1021/sb4000838 (2013)
79. バイオ人工肝臓システムのための高肝機能を誘導可能なヘパトーマ細胞の開発  
工学府、化学システム工学専攻  
山元 秀晃 (2013 年)
80. 機能性磁性ナノ粒子を用いた人工筋組織作製法の開発  
システム生命科学府、システム生命科学専攻  
山本 泰徳 (2013 年)

工学研究院 応用化学部門 (機能)

#### 田中研究室

81. Microscopic heterogeneity in viscoelastic properties of molecular assembled systems  
Atsuomi Shundo, David P. Penaloza Jr. and Keiji Tanaka  
*Chinese Journal of Polymer Science*, 31, 1-11, (2013)
82. A simple approach for surface hardening of polystyrene  
Hirofumi Tsuruta, Yukari Ikinaga, Yoshihisa Fujii, and Keiji Tanaka  
*Applied Surface Science*, 264, 589-592, (2013)
83. Hydrophobic acrylic hard coating by surface segregation of hyper-branched polymers  
Masayuki Haraguchi, Tomoyasu Hirai, Masaaki Ozawa, Katsuaki Miyaji, and Keiji Tanaka  
*Applied Surface Science*, 266, 235-238, (2013)

84. Mobility gradient of polystyrene in films supported on solid substrates  
Yoshihisa Fujii, Hiroshi Morita, Atsushi Takahara, and Keiji Tanaka  
*Advances in Polymer Science*, 252, 1-28, (2013)
85. 非溶媒中における (メタ) アクリレート高分子薄膜の分子鎖凝集状態  
松野 寿生、新 史紀、藤井 義久、山崎 大、日野 正裕、森田 裕史、平田 豊章、田中 賢、  
田中 敬二  
日本中性子科学会誌「波紋」、23、62-65
86. Optical tweezers with fluorescence detection for temperature-dependent microrheological measurements  
Atsuomi Shundo, Koichiro Hori, David P. Penaloza, and Keiji Tanaka  
*Review of Scientific Instruments*, 84, 014103, (2013)
87. Uptake of water in as-spun poly(methyl methacrylate) thin films  
Hironori Atarashi, Tomoyasu Hirai, Koichiro Hori, Masahiro Hino, Hiroshi Morita, Takeshi Serizawa, and  
Keiji Tanaka  
*RSC Advances*, 3, 3516-3519, (2013)
88. Water-sliding property of polyacrylates with different fluoro side chains  
Tomoyasu Hirai, Masayuki Haraguchi, Atsushi Sakai, David P. Penaloza Jr., Masaaki Ozawa, Katsuaki  
Miyaji, and Keiji Tanaka  
*Chemistry Letters*, 42, 483-485, (2013)
89. Spatial heterogeneity in the sol-gel transition of a supramolecular system  
David P. Penaloza Jr., Atsuomi Shundo, Keigo Matsumoto, Masashi Ohno, Katsuaki Miyaji, Masahiro Goto,  
and Keiji Tanaka  
*Soft Matter*, 9, 5166-5172, (2013)
90. An effect of stereoregularity on the structure of poly(methyl methacrylate) at air and water interfaces  
Ayanobu Horinouchi and Keiji Tanaka  
*RSC Advances*, 3, 9466-9452, (2013)
91. Design of a dynamic polymer interface for chiral discrimination  
Atsuomi Shundo, Koichiro Hori, Takuya Ikeda, Nobuo Kimizuka, and Keiji Tanaka  
*Journal of the American Chemical Society*, 135, 10282-10285, (2013)
92. Effect of mechanical instability of polymer scaffolds on cell adhesion  
Shinichiro Shimomura, Hisao Matsuno, and Keiji Tanaka  
*Langmuir*, 29, 11087-11092, (2013)

93. Multistep thickening of Nafion thin films in water  
Yudai Ogata, Daisuke Kawaguchi, Norifumi L. Yamada, and Keiji Tanaka  
ACS Macro Letters, 2, 856-859, (2013)
94. Nonsolvents-induced swelling of poly(methyl methacrylate) nanoparticles  
Atsuomi Shundo, Koichiro Hori, David P. Penaloza Jr., Kazuki Yoshihiro, Masahiko Annakad and Keiji Tanaka  
Physical Chemistry Chemical Physics, 15, 16574-16578, (2013)
95. 高分子表面・界面の構造と物性の解明  
川口 大輔、田中 敬二  
日本トライボロジー学会誌「トライボロジスト」、58、742-749、(2013)
96. フッ化アルキル基を有する多分岐高分子の合成と表面改質材料としての応用  
統合新領域学府、オートモーティブサイエンス専攻  
原口 将幸 (2013 年)

#### 古田研究室

97. Flexible Coordination of Hetero-Scorpionate Ligands Composed of Pyrrole/Pyridines Hybrid in Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes  
Togano, M.; Harada, N.; Furuta, H.  
Polyhedron, 52, 1153-1158. (2013)
98. Conjugation of Structure and Function - Functional MOF with Porphyrin-based Framework  
Sakashita, R.; Furuta, H.  
Kagaku (Chemistry), 68, 74-75. (2013)
99. Palladium-Induced Pyrrolic Rearrangement of Singly to Doubly N-Confused [26]Hexaphyrin  
Gokulnath, S.; Nishimura, K.; Togano, M.; Mori, S.; Furuta, H.  
Angew. Chem. Int. Ed, 52, 6940-6943 (2013)
100. Synthesis and Isomerization of N-Fused Tetraphenylporphyrin Ruthenium(II) Complexes  
Togano, M.; Matsuo, H.; Sato, A.; Hirashima, Y.; Furuta, H.  
Inorg. Chem, 52, 9613-9619 (2013)
101. Theoretical Study on Conformation and Electronic State of Regular and Singly N-Confused [28]Hexaphyrins  
Togano, M. Furuta, H.



J. Org. Chem, 78, 9317-9327 (2013)

102. Macrocycle Contraction and Expansion of a Dihydro-Sapphyrin Isomer

Xie, Y. S.; Wei, P.; Li, X.; Hong, T.; Zhang, K.; Furuta, H.

J. Am. Chem. Soc, 135, 19119-19122 (2013)

**石原研究室**

103. Ce(Mn,Fe)O<sub>2</sub> as An Effective Interlayer for Intermediate Temperature SOFCs Using Doped LaGaO<sub>3</sub> Films Prepared by Screen Printing Method

Jong-Eun Hong, Shintaro Ida, and Tatsumi Ishihara

Journal of the Electrochemical Society, 160(4), F375-F380 (2013)

104. Direct conversion of ethane to acetic acid over H-ZSM-5 using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous phase

Abul Kalam Md. Lutfur Rahman, Rie Indo, Hidehisa Hagiwara, Tatsumi Ishihara

Applied Catalysis A: General, 456, 82-87 (2013)

105. Hydrogen production from methane using vanadium-based catalytic membrane reactors

Maki Matsuka, Mitoki Higashi, Tatsumi Ishihara

International Journal of Hydrogen Energy, 38(16), 6673-6680 (2013)

106. Dye-modification effects on water splitting activity of GaN:ZnO photocatalyst

Hidehisa Hagiwara, Masakiyo Nagatomo, Chihiro Seto, Shintaro Ida, Tatsumi Ishihara

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 272, 41-48 (2013)

107. Influence of sulfur impurities on the stability of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> cathode for solid oxide fuel cells

Jing Xie, Young-Wan Ju, Tatsumi Ishihara

Solid State Ionics, vol. 249-250, 177-183(2013)

108. One-Pot Soft-Templating Method to Synthesize Crystalline Mesoporous Tantalum Oxide and Its Photocatalytic Activity for Overall Water Splitting

Limin Guo, Hidehisa Hagiwara, Shintaro Ida, Takeshi Daio, and Tatsumi Ishihara

ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (21), 11080-11086 (2013)

109. LaGaO<sub>3</sub> 酸素イオン伝導体を電解質とする Fe-空気 2 次電池に関する研究

統合新領域学府、博士課程、オートモーティブサイエンス専攻

猪石 篤 (2013 年)

110. Composite Oxides for Improved Cathodic Activity and Stability of Intermediate Temperature Solid Oxide

Fuel Cells(中温作動型固体酸化電解質燃料電池への応用を目的とした高活性・安定性カソードのためのコンポジット電極材料)

統合新領域学府、博士課程、オートモーティブサイエンス専攻  
謝 静 (2013 年)

農学研究院 資源生物科学部門

## 作物学

111. Regulation of soybean seed germination through ethylene production in response to reactive oxygen species  
Yushi Ishibashi, Yuka Koda, Shao-Hui Zheng, Takashi Yuasa, Mari Iwaya-Inoue  
Ann. Bot.,111,95-102 (2013)
112. Wrinkled 1 (WRI1) homologs, AP2-type transcription factors involving master regulation of seed storage oil synthesis in castor bean (*Ricinus communis* L.)  
Daichi Tajima, Ayami Kaneko, Masatsugu Sakamoto, Yumena Ito, Nong Hue, Masayuki Miyazaki, Yushi Ishibashi, Takashi Yuasa, Mari Iwaya-Inoue  
Amer. J. Plant Sci.,4,333-339 (2013)
113. Sucrose starvation signal mediates induction of autophagy- and amino acid catabolism-related genes in cowpea seedling  
Ayami Kaneko, Eri Noguchi, Yushi Ishibashi, Takashi Yuasa, Mari Iwaya-Inoue  
Amer. J. Plant Sci.,4,647-653 (2013)
114. Hsp90 and reactive oxygen species regulate thermotolerance of rice seedlings via induction of heat shock factor A2 (*OsHsFA2*) and galactinol synthase 1 (*OsGolS1*)  
Nong Hue, Tran Hong, Thuy Phan, Junya Nakamura, Tomoe Iwata, Keisuke Harano, Yushi Ishibashi, Takashi Yuasa, Mari Iwaya-Inoue  
Agr. Sci.,4,154-164 (2013)
115. High temperature-induced repression of the rice sucrose transporter (*OsSUT1*) and starch synthesis-related genes in sink and source organs at milky ripening stage causes chalky grains  
Thuy Phan, Yushi Ishibashi, Masayuki Miyazaki, Hong Tran, Kenta Okamura, Sho Tanaka, Junya Nakamura, Takashi Yuasa, Mari Iwaya-Inoue  
J. Agron Crop Sci.,199,178-188 (2013)
116. Assimilate translocation and expression of sucrose transporter, *OsSUT1*, contribute to high-performance ripening under heat stress in the heat-tolerant rice cultivar Genkitsukushi  
Masayuki Miyazaki, Masato Araki, Kenta Okamura, Yushi Ishibashi, Takashi Yuasa, Mari Iwaya-Inoue  
J. Plant Physiol.,170, 1579-1584 (2013)

117. Changes in NMR relaxation times, gene expression and quality of seeds in response to different temperature treatments before/after heading stages of rice plants  
Masayuki Miyazaki, Yumena Ito, Nong Hue, Yushi Ishibashi, Takashi Yuasa, Mari Iwaya-Inoue  
Cryobiol. Cryotechnol, 59,149-155 (2013)
118. Induction of a bZIP type transcription factor and amino acid catabolism-related genes in soybean seedling in response to starvation stress.  
Takashi Yuasa, Yuri Nagasawa, Katsumasa Osanai, Ayami Kaneko, Daichi Tajima, Nang Myint Phyu Sin Htwe, Yushi Ishibashi, Mari Iwaya-Inoue  
J. Bot.,In Press (2013)
119. Studies on Mechanism of Heat-Tolerance in Rice Cultivar ‘Genkitsukushi’ and Improvement of Grain Quality under High Temperature Conditions  
農業生物資源学講座 資源生物科学専攻  
宮崎真行 (2013) (取得予定)

理学研究院 化学部門

#### 桑野研究室

120.  $\beta$ -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).

#### 寺寄研究室

121. Size-dependent reactivity of aluminum cluster cations toward water molecules  
Masashi Arakawa, Kei Kohara, Tomonori Ito, and Akira Terasaki  
The European Physical Journal D 67, 80/1–8 (2013)

#### 有機反応化学研究室

122. Enantio- and Regioselective Intermolecular Benzylic and Allylic C-H Bond Amination  
Yota Nishioka, Tatsuya Uchida, Tsutomu Katsuki  
Angew. Chem. Int. Ed., 52 (6), pp. 1739-1742, (2013)
123. Green Asymmetric Oxidation Using Air as Oxidant  
Tatsuya Uchida, Tsutomu Katsuki  
有機合成化学協会誌、71 (11)、pp. 1126-1135、(2013)

## 徳永研究室

124. 酸化物担持金ナノ粒子による新たな触媒機能  
濱崎昭行、石田玉青、徳永 信  
有機合成化学協会誌, 71, 443–451 (2013)
125. Synthesis of higher alcohols by Fischer-Tropsch synthesis over alkali metal-modified cobalt catalysts  
Tamao Ishida, Tatsuya Yanagihara, Xiaohao Liu, Hironori Ohashi, Akiyuki Hamasaki, Tetsuo Honma, Hiroshi Oji, Takushi Yokoyama, Makoto Tokunaga  
Appl. Catal. A Gen., 458, 145–154 (2013)
126. Gold Nanoparticles Assisted Formation of Cobalt Species for Intermolecular Hydroaminomethylation and Intramolecular Cyclocarbonylation of Olefins  
Xiaohao Liu, Akiyuki Hamasaki, Yoshihiro Yamane, Shohei Aikawa, Tamao Ishida, Masatake Haruta, Makoto Tokunaga  
Catal. Sci. Technol., 3, 3000–3006 (2013)
127. Promotional effect of Au on reduction of Ni(II) to form Au-Ni alloy catalysts for hydrogenolysis of benzylic alcohols  
Hiroaki Nishikawa, Daisuke Kawamoto, Yusuke Yamamoto, Tamao Ishida, Hironori Ohashi, Tomoki Akita, Tetsuo Honma, Akiyuki Hamasaki, Takushi Yokoyama, Makoto Tokunaga  
J. Catal., 307, 254–264 (2013)
128. 金ナノ粒子による担体還元促進作用と新たな触媒機能  
石田玉青、濱崎昭行、徳永 信  
触媒, 55, 195–200 (2013)
129. Study of the Preparation of P-Chirogenic Co.pounds by Kinetic Resolution based on Asymmetric Alcoholysis and their Derivatization (不斉加アルコール分解反応による速度論的光学分割およびそれらの誘導による新規リンキラル化合物の生成の研究)  
理学府、博士後期課程、化学専攻  
伊藤 寿 (2013 年)
130. Promotional Effect of Au on the Reduction of Ni(II) to Au–Ni Bimetallic Catalyst (金の還元促進作用を用いたニッケル(II)の還元による金ニッケル二元系触媒の調製)  
理学府、博士後期課程、化学専攻  
西川 裕昭 (2013 年)

**和田研究室**

131. Origins of Phase Transitions in Valence Fluctuating YbPd  
A. Mitsuda, M. Sugishima, T. Hasegawa, S. Tsutsui, M. Isobe, Y. Ueda, M. Udagawa, H. Wada  
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, p.084712-1-5, (2013)
132. Charge Density Wave and Superconductivity of  $RPt_2Si_2$  (R = Y, La, Nd, and Lu)  
Y. Nagano, N. Araoka, A. Mitsuda, H. Yayama, H. Wada, M. Ichihara, M. Isobe, Y. Ueda  
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, p.064715-1-5, (2013)
133. Valence Transition Induced by Pressure and Magnetic Field in Antiferromagnet  $EuRh_2Si_2$   
A. Mitsuda, S. Hamano, H. Wada,  
J. Kor. Phys. Soc., Vol. 62, p.1787-1791, (2013)
134. Phase Diagram and Eu Valence State in  $EuPt_{1-x}As_x$   
M. Sugishima, A. Mitsuda, H. Wada, M. Isobe, Y. Ueda  
J. Kor. Phys. Soc., Vol. 62, p.2019-2023, (2013)
135. Magnetocaloric properties and magnetic refrigerant capacity of  $MnFeP_{1-x}Six$   
K. Katagiri, K. Nakamura, H. Wada  
J. Alloys Compd., Vol.553, p.286-290, (2013)
136. 室温冷凍材料としての Mn 系化合物  
和田裕文、片桐高大  
日本 AEM 学会誌, Vol.21, p.46-5,1 (2013)



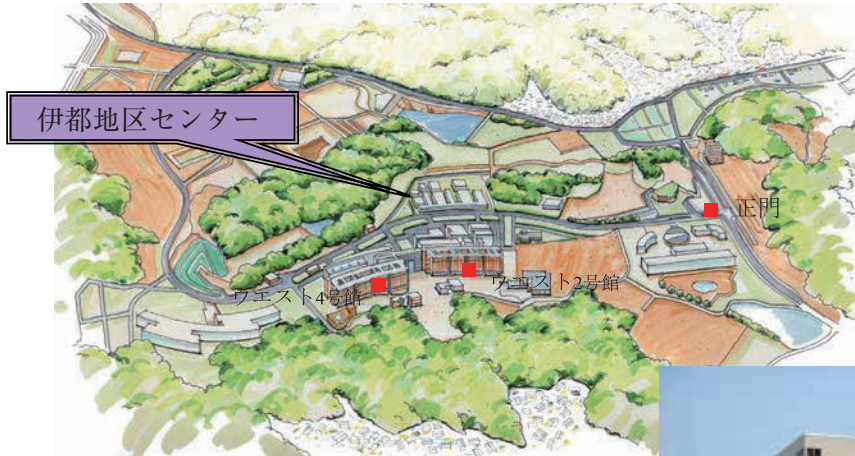
九州大学 低温センターだより No.8

2014年3月発行

発 行 者： 九州大学 低温センター  
Tel/Fax (092) 802-3940 (伊都地区)  
Tel/Fax (092) 642-2701 (箱崎地区)

発行責任者： 和田 裕文  
編集責任者： 大場 正昭  
編 集 者： 吉松 洋  
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/>

