

九州大学

低温センターだより

No.12



2018年3月

目次

	ページ
●巻頭言	
九州大学 低温センター センター長 木須隆暢	(1)
●研究ノート	
①熱電硫化銅鉱物におけるラットリングと熱電物性 九州大学 総合理工学研究院 末國晃一郎	(2)
②シクロデキストリンとヨウ素との相互作用による熱電池の性能向上 九州大学 工学研究院 応用化学部門 山田鉄兵	(7)
③スピン・パイエルス物質D-F ₅ PNNの極低温精密磁化測定 九州大学 工学研究院 エネルギー量子工学部門 稲垣祐次	(12)
●技術ノート	
1 K以下での温度測定法 I 九州大学 基幹教育院 自然科学実験系部門 矢山英樹	(19)
●低温センターから	
低温センターの活動 等	(30)
低温センター運営委員	(34)
低温センターを利用した論文 (2017)	(35)

表紙 : 高圧ガス保安講習会 (上) と低温センター防災訓練 (下)

巻頭言

平成17年度に開始した伊都地区への大学移転が平成30年度にはいよいよ完了します。現在、低温センターは学内に伊都地区センターと箱崎地区センターを置いています。移転完了を機に、箱崎地区センターは閉鎖（ヘリウム液化設備は既に平成27年8月に停止）され、箱崎地区での液体窒素の供給も平成30年8月末に終了する予定です。一方、伊都地区では、これまでの工学研究院、システム情報科学研究院、理学研究院、先導物質化学研究所、比較社会文化研究院などに加え、農学研究院が新たにユーザーに加わります。本年度は、関係部局のご協力のご理解を得て、移転完了後の伊都地区における新しい寒剤供給体制導入のための準備を進めて参りました。伊都地区の寒剤供給に関する現在の課題は次の4点に集約することができます。1) 坂の多いキャンパスにおける寒剤配送に関する安全性の確保、2) 部局ごとで異なる運用体制に起因する寒剤配送効率の低下と費用増大、3) 寒剤供給日数・頻度増加に対する要望への対応、4) 液化施設の老朽化と予算削減に対する対応。これらの課題に対応するため、平成30年4月より低温センターが伊都地区における寒剤供給に関する管理業務の窓口を担い、伊都地区の全部局を対象とした寒剤配送業務に関する委託契約を一本化することと成りました。この事により、1) 伊都地区の全部局に対し、専門業者により寒剤搬送を行うことで配送に関する安全性を確保、2) 統一サービスによる作業の効率化と業務委託費の削減、3) 全部局に対して週5日、一日2回（午前と午後）の配送を実現、4) 配送体制の一本化により必要経費の削減が可能となりました。この移行に伴い、寒剤発注システムでの取扱も若干変更となります。農学研究院をはじめとする伊都地区センターの新しいユーザーにおかれましては、システムへの新規登録手続きをお願いする事となります。詳細は移転時期が近づきましたら説明会を実施する予定です。液体ヘリウムの供給に関しましては、ヘリウムガスの回収・精製・貯蔵システムは増設されたばかりで、農学研究院が伊都地区に移転してきても対応できる能力を有しています。しかし液化機本体の方は設置後10年以上が経過し、更新が必要な時期に来ていますので予算要求など準備を進めているところです。

低温センターの設備は、国内でも有数の性能を有しており、国内外からの多くの見学者の受入を通じて、科学技術に関する情報発信や技術講習会等へも貢献しています。本年度は、高校生向けオープンキャンパスや開学記念事業のほか、さくらサイエンスプロジェクトを通じたアジア地区トップ校からの高校教員グループの訪問や、高圧ガス保安技術継承講座の受入など行っています。また、全学を対象とした保安・安全教育では、伊都、箱崎、馬出、筑紫の各キャンパスで合わせて1000名を超えるユーザーに受講して頂きました。

お陰をもちまして、小職のセンター長としての二年の任期も何とか無事に終え、木村 崇 新センター長にバトンタッチすることができます。皆様のご協力で御礼申し上げますと共に、今後とも低温センターに対する一層のご支援を何卒宜しくお願い申し上げます。

低温センター長 木須 隆暢

熱電硫化銅鉱物におけるラットリングと熱電物性

末國晃一郎

九州大学 大学院総合理工学研究院

1. はじめに

固体素子を用いて熱エネルギーと電気エネルギーを相互に直接変換する方法を熱電変換と呼ぶ。この技術を用いれば、未利用の自然熱や廃熱からの電力回収（熱電発電／温度差発電）および冷媒を必要としない冷却・温調（電子冷却／ペルチェ冷却）が可能になる。前者は、素子の両端に温度差を与えるとその間に起電力が生じるというゼーベック効果に基づき、後者は、電流を印加するとその両端で吸熱または放熱が起きるといふペルチェ効果に基づく^{1,2)}。実用的に意味がある熱電発電素子の発電効率およびペルチェ冷却素子の成績係数は、素子物質の無次元性能指数 ZT が高いほど増大する。この ZT はゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 $\kappa = \kappa_C + \kappa_L$ (κ_C : 電荷キャリアの寄与, κ_L : 格子の寄与) を用いて $ZT = S^2 T \rho^{-1} \kappa^{-1}$ と表される。したがって、 S が大きく、 ρ と κ が低い物質が高性能な熱電物質である。これらのパラメーターの中で S と ρ および κ_C は電荷キャリア密度 n に依存する。具体的には、 n を増やすと S と ρ が減少する一方で κ_C は増加する。したがって、 ZT を最大にするには n を最適化する必要がある。その最適値はほとんどの物質において $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であるため、熱電物質は縮退半導体や半金属である。もう一つのパラメーターである κ_L は n にはほとんど依存しない。熱電物質では電荷キャリアが少なく κ_{el} よりも κ_L の方が支配的であるため、 κ_L を独立して低減させれば ZT は飛躍的に増大すると期待される。

格子振動（フォノン）に由来する κ_L は、フォノンの比熱 C_L 、群速度 v 、および平均自由行程 l を用いて $\kappa_L = (1/3)C_L v l$ と表される。この関係によれば、物質の κ_L を低減させるには、 v を低くするか l を短くすればよい。実際に、従来の熱電物質には重元素からなるために v が低いものが多い。また、元素置換、第二相の導入、粒子のナノサイズ化により l を短くして κ_L を下げることでバルク試料の ZT が高められている³⁾。他方、本質的に低い κ_L と低い ρ を併せ持つ物質の設計指針として、Slack は「Phonon-Glass Electron-Crystal」を提案した⁴⁾。これは、フォノンにとってはガラスのように乱れており、電荷キャリアにとっては（半導体）結晶のように高移動度である物質の探索を促すものであった。

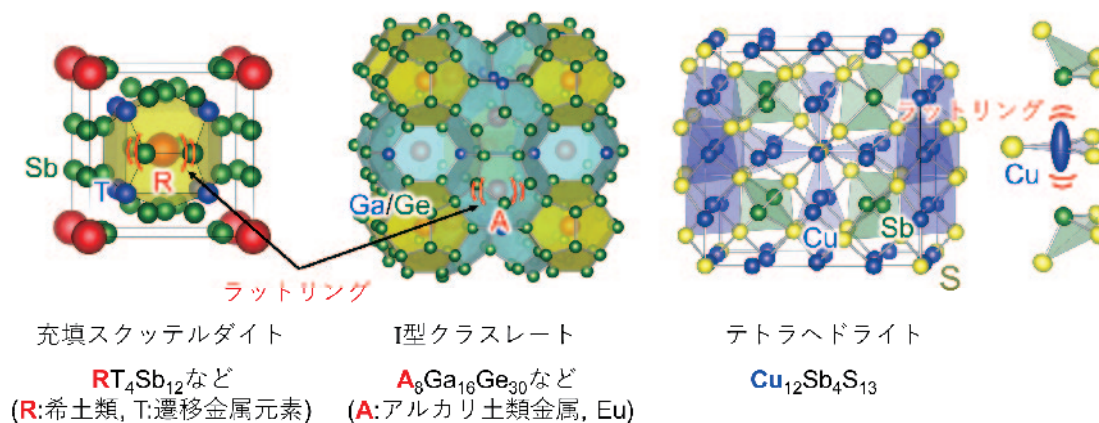


図1 充填スクッテルダイト、I型クラスレートおよびテトラヘドライトの結晶構造

この指針はその後、カゴ状構造を有する充填スキテルダイトと I 型クラスレートの開発に繋がった (図 1) ^{5,6)}。これらの物質では、熱を伝える音響フォノンがカゴに内包されたゲスト原子の大振幅非調和振動 (ラットリング) に起因して強く散乱される一方、電荷キャリアはカゴ上を高移動度で流れることができる。

我々は最近、カゴ状構造を持たないテトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ という硫化銅鉱物において Cu 原子がラットリングしており (図 1)、極端に低い κ_L のために高い ZT が発現することを報告した ^{7,8)}。その後、ラットリングと音響フォノンとの相互作用に関する知見を得るために、低温での比熱と熱伝導率を調べた ⁹⁾。さらに、X 線回折実験 (結晶構造解析) と中性子非弾性散乱実験 (フォノン構造解析) により、ラットリングの原因を調べるとともに、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ が 85 K で示す相転移とラットリングの関係を調べた ^{10,11)}。以下では、テトラヘドライトに関するこれら 4 つの研究 ⁷⁻¹¹⁾ について紹介する。

2. 熱電物性

標題の鉱物は地球上に広く分布しており、その組成は $(\text{Cu,Fe,Zn})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ のように表される。他方、人工物の組成は $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Tr : 3d 遷移金属元素) などと書かれる。その立方晶 ($I-43m$) 構造は、 $(\text{Cu/Tr})\text{S}_4$ と CuS_3 および SbS_3 の 3 つのユニットから成り、単位胞に 58 個もの原子を含むため複雑である (図 1)。我々は、原料単体の直接反応により試料を合成し、その焼結体を物性測定に用いた。

まず、テトラヘドライトの母物質 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ は正の高い S ($\sim 100 \mu\text{V K}^{-1}$) と比較的低い ρ ($\sim 10^5 \Omega \text{m}$) を併せ持ち、さらに、極めて低い κ_L ($\leq 0.5 \text{ W/Km}$) を示すことを報告した ^{7,8)}。この電気的特性は、第一原理計算から得られた電子構造が p 型の縮退半導体的であることと符合する ¹²⁾。ここで、フェルミ準位近傍に分散が弱い複数のバンドが存在することが高い S の原因であろう。次に、 S_4 四面体中 (図 1) の Cu(1)の一部を Ni で置換してホールキャリア密度を減少させた。その結果、出力因子 S^2/ρ は減少したものの、 κ_C が大幅に抑制されたために ZT は増大した (図 2) ⁸⁾。具体的には、母物質の ZT は 665 K において 0.5 であるが、 $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ では 0.7 と 40% 向上した。この温度域で高い ZT を示すテトラヘドライトは、車載用発電素子としての応用が期待される。また、人体に安全で資源が豊富な Cu と S を主成分とするため、従来の高性能物質である PbTe や PbSe¹³⁾ の代替物質として有望である。

我々の報告とほぼ同時期に米国のグループにより報告された Zn と Fe 置換系も同等の高い ZT を示した ¹⁴⁾。その後、Ni と Zn を共置換した $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ が 700 K において $ZT = 1$ を示すことが報告された ¹⁵⁾。また最近では、Cu の Mn, Fe, Co, Ni, Zn 置換系 ⁷⁾ にとどまらず、Cu の Ge, Sn 置換系、Sb の Te 置換系、S の Se 置換系の熱電物性も調べられている ^{16,17)}。これらの置換元素をうまく組み合わせれば、 ZT はさらに高まると期待される。

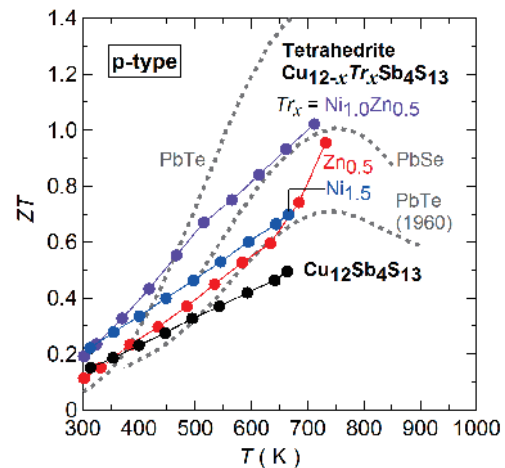


図 2 テトラヘドライト ^{8, 14, 15)} および PbTe と PbSe¹³⁾ の無次元性能指数 ZT

3. ガラス的な熱伝導率

我々は、放射光 X 線構造解析により、 S_3 三角形中の $Cu(2)$ が面直方向にラットリングすることを明らかにした (図 1) ⁸⁾。カゴ状物質からの類推で、テトラヘドライトにおいてもラットリングに起因して κ_L が抑制されていると予想した。そこで、ラットリングと音響フォノンの相互作用に関する知見を得るために低温における比熱と熱伝導率の測定を行った ⁹⁾。この測定には、非磁性の半導体であり、後述の相転移を示さない $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ を用いた。比熱の解析からラットリングの特性エネルギーは 1.7 meV と低いことが判った。また、 $\kappa(T) \approx \kappa_L(T)$ は非晶質固体的なプラトーを示し、1 K 以下で温度の 1.6 乗に従った (図 3)。この冪は、結晶性固体に特有の 3 乗というよりはむしろ、非晶質固体の $2-\delta$ 乗に近い。このようなテトラヘドライトの低温物性は、ラットリング原子をもたないコルーサイト $Cu_{23}Zn_3V_2Sn_6S_{32}$ において、局在的振動モードの特性エネルギーが 7.8 meV と高く、 $\kappa(T)$ が結晶的なピークをとった後に温度の 2.5 乗で減少することと対照的である。これらの比較から、 $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ では、 $Cu(2)$ のラットリングモードにより音響フォノンが共鳴的に散乱されており、その結果ガラス的なプラトーが生じたと結論した。また、そのような低エネルギーモードが存在することによりウムクラップ散乱の頻度が高められ ¹⁸⁾、高温における κ が抑制されていると予想した。

余談ではあるが、カゴ状 I 型クラスレート $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ においても Ba ゲストの振動特性エネルギーは 2 meV と低く、 $\kappa_L(T)$ はプラトーを示し、低温で温度の 1.9 乗に従う ⁶⁾。結晶構造が全く異なるクラスレートとテトラヘドライトにおけるよく似た振る舞いの原因を今後統一的に理解する必要がある。

4. ラットリングの起源

この研究では、4 種類のテトラヘドライト $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (Sb), $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ (ZnSb), $Cu_{12}As_4S_{13}$ (As), $Cu_{10}Zn_2As_4S_{13}$ (ZnAs) を合成し、結晶構造と格子振動を調べた ¹⁰⁾。その結果、すべての試料において $Cu(2)$ は S_3 三角形に垂直な方向にラットリングしているが、その振幅の 2 乗 (原子変位パラメータ) が異なっていた。さまざまな結晶構造パラメータの相関を調べた結果、 S_3 三角形の面積が小さくなるとともに、 $Cu(2)$ の原子変位パラメータが増大することが明らかになった (図 4)。この結果より、ラットリングは、 S_3 三角形内で化学的圧力を受けた Cu が面外に逃れることにより生じると予想した。実際に、 S_3 三角形の面積が縮小するのに伴いラットリングエネルギーは低下した、つまり、 Cu 原子が振動し易くなることが示された。この結果は、平面配位ラットリングを有する新しい熱電物質の開発に繋がると期待される。

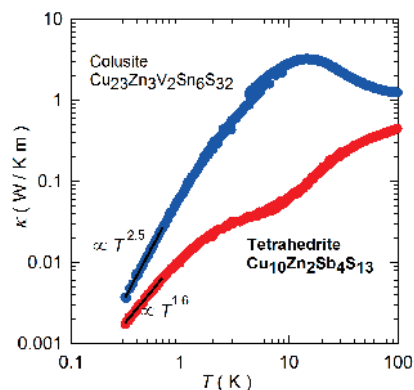


図 3 テトラヘドライト $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ とラットリングのないコルーサイト $Cu_{23}Zn_3V_2Sn_6S_{32}$ の熱伝導率 κ

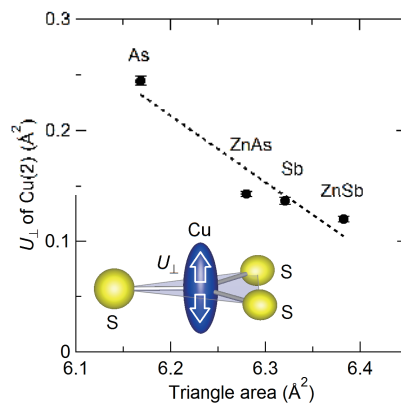


図 4 S_3 三角形の面積に依存する Cu の面直方向の原子変位パラメータ U_{\perp}

5. ラットリング誘起相転移

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ は 85 K で磁化率 χ の急減と比熱のピークを伴う相転移を示す (図 5)。過去の研究では、この相転移は Cu^{2+} の反強磁性秩序に因ると考えられていた。しかし我々の試料では、Cu 2p X 線光電子分光から Cu は 1 価であると判った¹¹⁾。また、この相転移で ρ が急増したことから (図 5)、電子状態密度に比例するパウリ常磁性成分が消失したために χ が減少したと結論した¹¹⁾。さらに、X 線構造解析から、この相転移は構造変態を伴うことを示した。具体的には、室温相で立方晶 ($I-43m: a \times a \times a$) であった構造が低温相では正方晶 (I 格子: $2a \times 2a \times 2c$) に変化する。また、関連物質である $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ はより高い温度の 124 K で相転移することも判った (図 5)。 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ と $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ では相転移の機構が異なる可能性があり、現在その詳細を調べている。

我々はさらに、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ において相転移に伴うフォノン構造の変化を観測した¹⁹⁾。図 6 に示す中性子非弾性散乱スペクトルを見ると、Cu(2) のラットリングモードに由来する 290 K で 3.2 meV のピークは、降温に伴い幅が広がり、エネルギーが低下する。ピークのすそは 100 K では 1 meV 以下にまで伸びる。転移温度以下では再び 2 meV に明瞭なピークが出現し、降温と共にソフト化する。これらの結果から、Cu のラットリングの部分的な凍結に起因して相転移が起きたと考えられる。

6. おわりに

本稿では、テトラヘドライトの熱電物性および低温物性について紹介した。この物質では、Cu 原子のラットリングに起因して κ_L が低く抑えられ、熱電性能が高められている。さらに、 $\kappa_L(T)$ のガラス的な挙動と構造相転移という興味深い物性が発現する。このように、テトラヘドライトは熱電応用と物性物理の観点から魅力的な研究対象である。ラットリングを有する物質では、他にも、重い電子状態の形成や超伝導の発現などの多彩な現象が報告されている²⁰⁾。ほとんどの場合、研究の対象はカゴ状物質であったが、テトラヘドライトのような平面配位構造にも目を向けると、物質探索の範囲は飛躍的に広がるだろう。実際に最近、平面配位ラットリングを示す層状物質の LaOBiSSe が発見されている^{21, 22)}。今後、ラットリング物質を対象とした物性研究の更なる進展に期待したい。

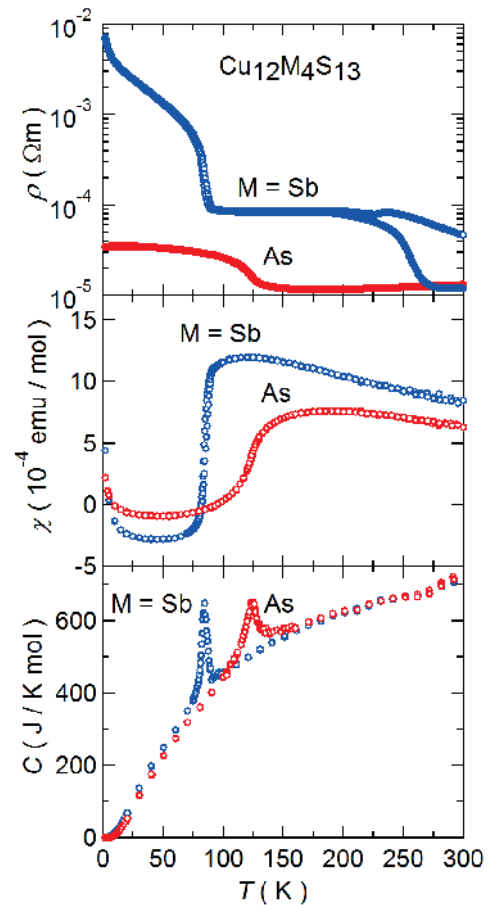


図 5 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ と $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ の電気抵抗率 ρ 、磁化率 χ 、比熱 C の温度依存性

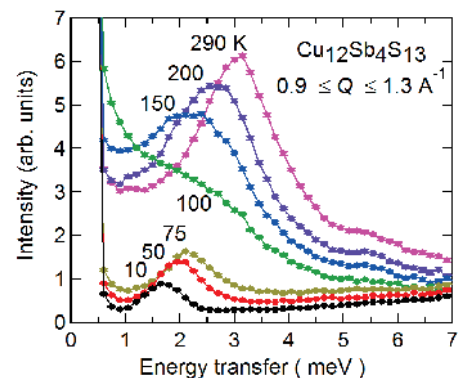


図 6 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ のラットリングモードの温度依存性

7. 謝辞

以上の研究成果は、北陸先端大 小矢野幹夫 教授、広島大 高嶋敏郎 教授、筑波大 西掘英治 教授、産総研 太田道広 主任研究員、李哲虎 主任研究員をはじめとする国内の研究者、そして多くの学生との共同研究により得られたものである。本稿で紹介した研究成果の一部は、科研費若手 (B) (JSPS)、革新的エネルギー技術国際共同研究開発事業 (産総研, 経済産業省)、CREST (JST) の支援を受けて行われた。紙面を借りて感謝申し上げる。

引用文献

- 1) 熱電変換 ー基礎と応用ー, 坂田 亮 編, (裳華房, 2005).
- 2) 熱電材料の物質科学, 寺崎一郎, (内田老鶴圃, 2017).
- 3) K. Biswas *et al.*, Nature **489**, 414 (2012).
- 4) Slack, G. A., in CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D. M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, FL, 1995), pp. 407–440.
- 5) G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 89 (1999).
- 6) T. Takabatake, K. Suekuni *et al.*, Rev. Mod. Phys. **86**, 669 (2014).
- 7) K. Suekuni *et al.*, Appl. Phys. Express **5**, 051201 (2012).
- 8) K. Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 043712 (2013).
- 9) K. Suekuni *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 103601 (2015).
- 10) K. Suekuni *et al.*, Adv. Mater. (2017), in print.
- 11) H. I. Tanaka, K. Suekuni *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 014703 (2016).
- 12) K. Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys. **115**, 143702 (2014).
- 13) A. D. LaLonde *et al.*, Materials Today **14**, 526 (2011).
- 14) X. Lu *et al.*, Adv. Energy Mater. **3**, 342 (2013).
- 15) X. Lu *et al.*, Chem. Mater. **27**, 408 (2015).
- 16) K. Suekuni and T. Takabatake, APL Mater. **4**, 104503 (2016).
- 17) Y. Kosaka, K. Suekuni *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 8874 (2017).
- 18) C. H. Lee *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 123602 (2006).
- 19) 末國ら, 日本物理学会, 2015 年秋季大会, 16pCD-12.
- 20) 高嶋敏郎, 藤秀樹, 固体物理 **47**, No. 11, 547 (2012).
- 21) Y. Mizuguchi *et al.*, J. Appl. Phys. **119**, 155103 (2016).
- 22) C. H. Lee *et al.*, Appl. Phys. Lett. **112**, 023903 (2018).

シクロデキストリンとヨウ素との相互作用による熱電池の性能向上

山田 鉄兵、周 泓遥、君塚 信夫

九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門

九州大学 分子システム科学センター

1. はじめに

熱を電気に変換する熱電変換技術が近年注目を集める。熱電変換技術としては、 Bi_2Te_3 などの半導体材料を用いた熱電変換素子が実用化されているが、重元素を利用することや単素子当たりの電圧が低いことなどの課題がある。そこで近年熱電池が注目を集める。熱電池は、酸化還元反応の温度依存性を用いた熱電変換素子である。英語では Thermo-electrochemical cell、Thermogalvanic cell などと呼ばれ、熱化学電池と訳されることが多かった。しかし近年 Thermocell という呼称が定着しつつあるので、本稿ではこれを直訳した熱電池という呼称を用いる。熱電池の仕組みは図1のとおりである。熱電池は酸化還元活性な分子もしくはイオンの酸化体および還元体をメトキシプロピオニトリルなどの溶媒に溶解した電解液から構成される。この電解液に温度勾配を与えると、Nernst の式 (式 (1)) に従った平衡電位が形成される。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^a}{a_{\text{red}}^b} \quad \text{式 (1)}$$

ただし E : 平衡電位、 E_0 : 標準電極電位、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 F : ファラデー定数、 a_{ox} および a_{red} : 酸化体および還元体の活量、 n, a, b は酸化還元反応の反応式 $a \text{Ox} + ne^- \rightarrow b \text{Red}$ を満たす整数である。

この平衡電位は温度依存性があることは、1897年の Richards らの論文において既に議論されている。¹ その後も池庄司²、MacFarlane と Pringle³⁻⁶、Im⁷、Burrows⁸、Quickenden⁹ らのグループが熱電池の研究成果を報告しており、熱電池の研究は120年にわたって断続的に行われているといえる。

この電位変化の温度依存性は、半導体におけるゼーベック効果と同様に考えることができる。Richards らは、カロメル電極のゼーベック係数が 0.2 mV K^{-1} 程度であると見積もっている。Nernst らは銀/塩化銀電極においても約 0.2 mV K^{-1} のゼーベック係数を示すことを報告している。一般の電気化学の教科書において、温度に気をつけて測定を行う必要があると記されているが、この効果が一つの理由である。その後 Burrows らが溶液で $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の酸化還元対を用いることで高い性能が出ることを報告し、現在ではコバルト錯体で高いゼーベック係数が得られることが報告されるようになっていく。⁸ 近年、熱電池の課題であるイオン電導度の問題は、電極面積を大きくすることで解決できることが Im らの報告で明らかになり、理論的な検討も進んでいる。^{7,10} さらにイオン液体や固体電解質を用いることで使用可能な温度範囲を広げるという研究もおこなわれている。

このように、近年では熱電池の構成要素である電極、溶媒、レドックス対およびセル構成について様々な研究が行われ、性能指数 ZT は急速に向上して 0.1 に達していると考えられる。性能指数 ZT とは

$$ZT = \frac{\sigma S_e^2}{\kappa} T \quad \text{式 (2)}$$

で表される値で、熱電変換材料の性能を表す指数として広く利用される。ただし σ : キャリア伝導度 (S m^{-1})、 S_e : ゼーベック係数 (V K^{-1})、 T : 絶対温度 (K)、 κ : 熱伝導度 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) である。

熱電変換効率 η はおよそ $\eta = \eta_c \times \frac{1}{4} ZT$ で見積もることができる。 η_c はカルノー効率を表す。ただし ZT が小さい範囲に限られる近似である。

実用化検討の目安が $ZT = 1$ とされており、熱電池はあと一桁程度の性能向上が求められている。しかし一方で、これまでの「組合せの科学」はやりつくされているのも実情である。そこで我々は、温度差を化学反応・物理反応に積極的に用いて熱電池の性能向上を目指した。具体的には酸化還元活物質とホストとの包摂-脱離反応を導入することで、熱電池の性能向上を目指した。^{11,12}

2. α -シクロデキストリンと I_3^- とのホスト-ゲスト相互作用を利用した熱電池

我々はまず I^-/I_3^- 型の熱電池に着目した。この熱電池の模式図を図 1 に示す。この反応は低温極で $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ の反応が、高温極で逆の還元反応が起こる。これは、低温側では 3 つの I^- イオンが 1 つの I_3^- イオンに変化することによるエンタルピーの利得があり、一方で高温側ではエントロピー駆動の反応が進行するためである。この反応により生じた低温極の I_3^- が高温極へ、高温極で生じた I^- が低温極へと拡散することで、反応サイクルが完結する。このように熱電池の駆動には、イオンの拡散速度および酸化還元反応速度が速いことに加え、酸化還元反応に伴うエントロピー・エンタルピー変化が大きいことが重要である。

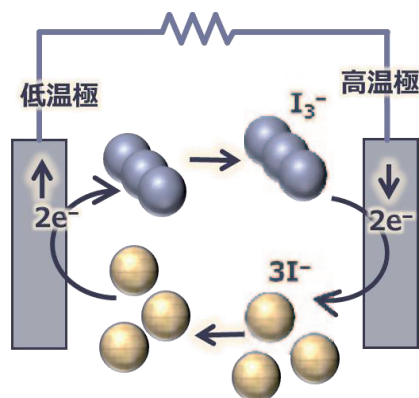


図 1 I^-/I_3^- 型熱電池の模式図。

そこで我々はこの I^-/I_3^- 型熱電池にホスト-ゲスト相互作用を導入し、酸化還元反応におけるエントロピーおよびエンタルピー変化を増大させることで熱電変換素子の性能向上を目指した。そのため我々はシクロデキストリン (CD) に着目した。シクロデキストリンは環状に重合したオリゴ糖であり、水酸基を環の外側に向けることで内部に疎水空間を形成する。 I_3^- はファンデルワールス相互作用が強く、シクロデキストリン (CD) の内部に取り込まれる一方、 I^- はイオン性が強く働き、CD には取り込まれにくく、とりわけ α -CD は I_3^- を強く束縛することが知られている。そこで α -CD を I^-/I_3^- 型熱電池に添加し、性能の変化を調べた。¹¹

3. 実験

実験は H 字管を用いて行った。実験系を図 2 に示す。H 字管に KI (12.5 mM) および I_2 (2.5 mM) を水に溶解させることで、液中で I_3^- を 2.5 mM 生成させた。H 字管の片側を氷浴に、反対側を湯浴に浸すことで、H 字管内の温度を制御した。低温側・高温側それぞれの温度を温度計でモニターした。さらに 2 本の白金線を電極として低温側・高温側それぞれに浸漬させ、白金線間の電圧を測定した。

両極間の温度差と、得られた電圧とをプロットしたものを図 3a に示す。図より、電圧は温度差にほぼ比例することがわかる。その比例係数は熱電変換の変換効率を決定する重要なパラメータであり、Seebeck 係数と呼ばれる。I⁻/I₃⁻ 型熱電池の Seebeck 係数は、0.86 mV K⁻¹ であった。ここに α-CD を加えると、電圧が上昇し、ゼーベック係数も 1.43 mV K⁻¹ まで上昇した。

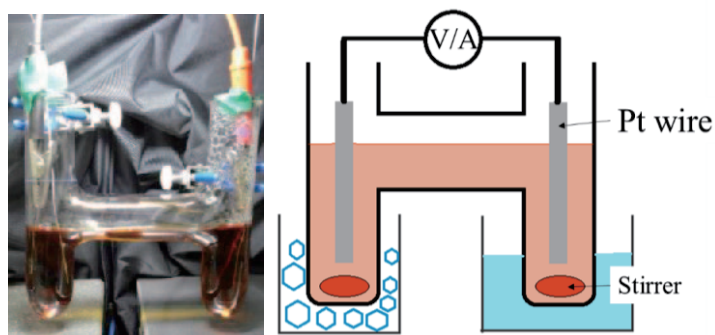


図 2 測定装置の写真 (左) と模式図 (右)。¹¹

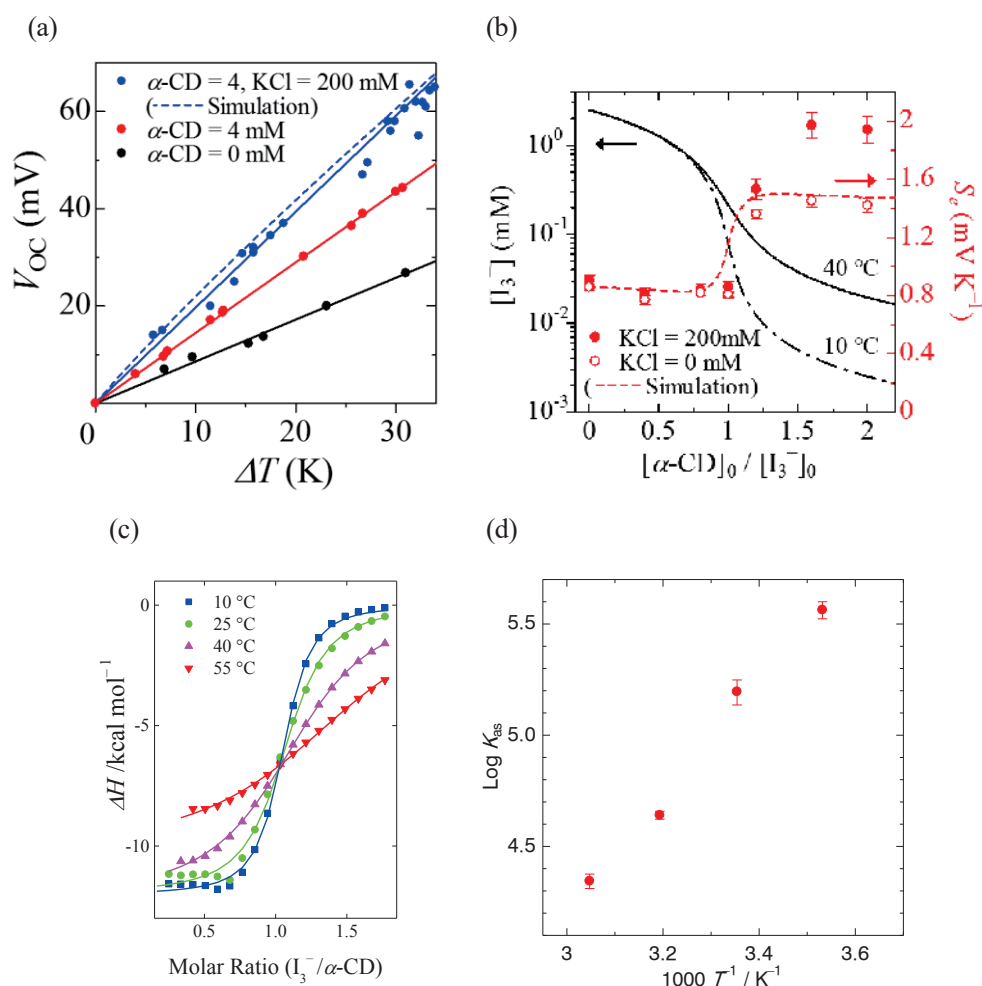


図 3 (a) 電極間の温度差と電圧の関係。 [KI] = 12.5 mM, [I₂] 2.5 mM, 黒丸 : [α-CD] = 0 mM, 赤丸 : [α-CD] = 4 mM, 青丸 : [α-CD] = 4 mM + [KCl] = 200 mM。 (b) α-CD の I₃⁻ に対する濃度とゼーベック係数の関係。 (c) ITC 測定の測定結果と、 (d) 会合定数の温度依存性。¹¹

α-CD の濃度とゼーベック係数の関係を図 3b にプロットした。図に示すとおり、α-CD の濃度が

薄い範囲では、ゼーベック係数はわずかに減少するが、 I_3^- に対して約1当量の α -CDを添加することで急激に増加し、 1.4 mV K^{-1} 程度で飽和することがわかった。

このゼーベック係数の向上の原理を調べるため、 I_3^- イオンと α -CDとの包接の熱力学的パラメータを等温滴定カロリメトリー (Isothermal titration calorimetry, ITC) 法で評価した (図 3c)。ITC 測定より、 I_3^- と α -CDが1:1で会合していること、そして会合のエンタルピーおよびエントロピーがそれぞれ $-12 \text{ kcal mol}^{-1}$ および $-17 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度であることがわかった (図 3d)。この結果を元に、包摂されていない I_3^- の濃度をプロットしたものが図 3bの黒線になる。この結果より、フリーの I_3^- の濃度が 40°C と 10°C とで一桁程度違うこと、また α -CDが1当量以上添加された際に濃度差が現れることがわかる。得られた I_3^- の濃度の差から、Nernstの式 (式 (1)) にしたがって電圧を計算したものが図 3bの赤の点線で表されている。この点線と実測値が良い一致を示したことから、上記のメカニズムで熱電池のゼーベック係数の向上が起こったこと明らかになったと考えられる。すなわち、 α -CDを添加することで低温側では I_3^- イオンが補足され、酸化還元活性な I_3^- の濃度が低下する。それにより、低温側では平衡が $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ の方向へ偏る。一方高温側では I_3^- イオンと α -CDとの会合定数が小さく、低温側と比較して、より多くの I_3^- イオンが存在する。そのため高温側では平衡が $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ の方向へ偏る。 α -CDの添加によりこの一連のメカニズムに伴って酸化還元反応が促進されることで、熱電池の電圧およびゼーベック係数が向上する。 α -CD添加による I^-/I_3^- 型熱電池の性能向上のメカニズムの模式図を図 4 に示す。また支持電解質として KCl を電解液中に添加すると、低温側において $K[(\alpha\text{-CD})_2I_3]$ の結晶化が誘起され、低温側の I_3^- の濃度がさらに低下し、ゼーベック係数が 2 mV K^{-1} まで増加することもわかった (図 3a, 青線)。

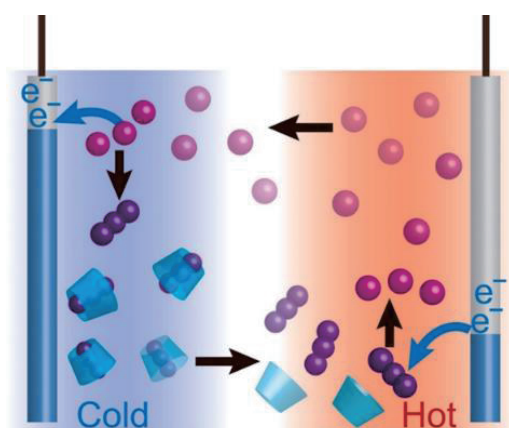


図 4 α -CD を添加した I^-/I_3^- 型熱電池の模式図¹¹

4. 超分子熱電池の特徴と課題

この手法で熱電池の性能を向上させるためには、次の3つの性質が求められる。

- (1) ホストは、酸化体もしくは還元体のうち一方のみを選択的に捕捉する。
- (2) ゲストは、ホストによる補足により、酸化還元活性を失う。
- (3) ホスト材料は可逆に低温側で酸化還元活性なゲストを捕捉し、高温側で放出する。

これら3つの性質を実現する技術として、超分子化学的な包接反応は理想的である。我々は α -CDによる I_3^- の包接反応の他にも、デンプンや Polyvinylpyrrolidone(PVP)と I_3^- の包接も利用可能であることを既に報告している。¹² 既に熱電池の性能指数は、実用レベルの一手前まで来ており、超分子化学の手法を用いることで、「最後の1マイル」を達成できるのではないかと期待している。

一方で、超分子化学の利用は万能な解決策ではない。超分子熱電池の課題として、以下の問題があげられる。

- (1) 酸化還元活性な分子やイオンは、一般にレドックスに伴う再配向が小さい。つまり酸化体と還元体の構造は極めてよく似ている場合が多い。そのため、ホスト化合物は形が似ており、サイズが僅かに異なり、価数が異なるゲストを、選択的に認識することが求められる。
- (2) 熱電池においては酸化還元活物質が対極へと拡散することが必要である。包摂体の拡散能は、ゲスト単体とくらべて極端に小さくなってはならない。また、電流を増大させる際には、ゲストの包接・脱離の反応速度が重要になる。予備的な実験において、強く選択的に包摂する組み合わせでは脱包摂の反応速度が遅い、というトレードオフが出現することが示唆されている。
- (3) ホスト-ゲスト反応が起こる温度域でしか機能しない。排熱として最も多いのが 200 °C 前後のものであるが、水溶液を用いる熱電池では 200 °C の排熱の利用は困難である。イオン液体や高沸点溶媒中でのホスト-ゲスト反応は未だ十分に研究されているとはいえない。ましてや 200 °C 前後で起こるホスト-ゲスト反応は未開拓である。

5. まとめ

本ノートは雑誌論文に投稿したもの¹¹について解説したものである。

超分子熱電池の研究は始まったばかりであり、今後の展開が期待される。また超分子化学の立場から見れば、上記のような課題の解明を目指した研究は少ない。課題(1)は、高い認識能、(2)は反応速度論、(3)は溶媒や温度域を変えた(つまり会合の分子間相互作用の種類を変えた)ホスト-ゲスト相互作用の重要性を示唆している。これらの観点からホスト-ゲスト反応を捉え直すことで、全く新しい展開が可能になるのではないかと期待している。

6. 参考文献

- (1) Richards, T. W. *Zeitschrift fur Phys. Chemie* **1897**, *24*, 39.
- (2) Ikeshoji, T. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1987**, *60*, 1505.
- (3) Abraham, T.; Tachikawa, N.; Macfarlane, D.; Pringle, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2527.
- (4) Lazar, M. A.; Al-Masri, D.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1404.
- (5) Abraham, T. J.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (22), 6260.
- (6) Hasan, S. W.; Said, S. M.; Sabri, M. F. M.; Bakar, A. S. A.; Hashim, N. A.; Hasnan, M. M. I. M.; Pringle, J. M.; MacFarlane, D. R. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (April), 29328.
- (7) Im, H.; Kim, T.; Song, H.; Choi, J.; Park, J. S.; Ovalle-Robles, R.; Yang, H. D.; Kihm, K. D.; Baughman, R. H.; Lee, H. H.; Kang, T. J.; Kim, Y. H. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10600.
- (8) Burrows, B. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 154.
- (9) Quickenden, T. I.; Mua, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (11), 3985.
- (10) Zhang, L.; Kim, T.; Li, N.; Kang, T. J.; Chen, J.; Pringle, J. M.; Zhang, M.; Kazim, A. H.; Fang, S.; Haines, C.; Al-Masri, D.; Cola, B. A.; Razal, J. M.; Di, J.; Beirne, S.; MacFarlane, D. R.; Gonzalez-Martin, A.; Mathew, S.; Kim, Y. H.; Wallace, G.; Baughman, R. H. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (12), 1605652.
- (11) Zhou, H.; Yamada, T.; Kimizuka, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (33).
- (12) Zhou, H.; Yamada, T.; Kimizuka, N. *Sustain. Energy Fuels* **2018**.

スピン・パイエルス物質 D-F₅PNN の極低温精密磁化測定

稲垣 祐次

九州大学 工学研究院 エネルギー量子工学部門

1. はじめに

金属的な物質で起こる構造相転移の一種であるパイエルス転移は一般によく知られている。格子系の構造変化は弾性エネルギーの増加を伴うが、同時に電子系ではフェルミ面にエネルギーギャップが開き（絶縁体化）、系全体としてエネルギーの低下が見込める場合にパイエルス転移が起こる。このパイエルス転移のスピン版をスピン・パイエルス転移と呼ぶ。スピン系のエネルギーは物質にも依るが、一般に 10K 程度のオーダーであり、電子系とは決定的に異なる。このことはスピン系エネルギーの利得により起こるスピン・パイエルス転移を経て実現される基底一重項の非磁性状態を、現実的な大きさの外部磁場印加で破壊可能であることを意味する。結果、期待される低エネルギー励起や量子相転移に関して詳細に調べることが可能となる。本稿では、詳細な磁化測定の結果を通して低次元量子スピン系におけるスピン・パイエルス転移について解説する。

2. 磁化測定と ³He インサート

磁化測定にはカンタムデザイン社の MPMS(Magnetic Property Measurement System)を用いている。この MPMS は国内外の多くの大学、研究機関で導入されており、九州大学でも数台設置されている。当研究室所有の MPMS は分析センターの共同利用機器として登録されており、学内外の多くのユーザーに利用されている。本装置を利用した研究成果は過去 5 年に限ってみても、論文 36 本、国際会議プロシーディングス 13 本に上る。

通常の運転では温度 1.7K~400K、磁場±7T の範囲で感度~10⁻⁸ emu で直流、交流磁化測定が可能であるが、本研究では更に自作の ³He インサートを組み合わせて最低温度 0.5K まで拡張して測定を実施した。MPMS 用の ³He インサートは iQUANTUM 社から市販もされている。iQUANTUM 社製のインサートは市販品だけあって利便性は高いが、磁化測定の試料引き抜きの際、インサートごと稼働させる機構を採用している為、本来の MPMS の感度から数桁感度が落ちる。感度の低下は試料量である程度はカバーできるが、微小磁化測定には困難を伴う。本研究で測定対象としているスピン・パイエルス系の基底状態は非磁性であり、絶対零度に向かって磁化は限りなくゼロに近づく。加えて、後述するように、微小な単結晶で測定を実施しなければならない事情もあり高感度が要求される。この点、我々の研究室で開発したインサートは試料部のみを稼働させる設計になっており、本来の MPMS の感度を保持したまま最低温度を 0.5K に拡張することに成功しており、本研究目的

には最適である。

本インサートでは液体 ^3He の排気減圧によりワンショット型で最低温度 0.5K を達成するが、最低温度保持時間は 10 時間以上であり、詳細な磁化過程の測定が可能となっている。更に活性炭による吸着ポンプを併用することで最低温度 0.36K を達成しているが、今回の測定では用いていない。インサートに関する詳細については日本語[1]、英語[2]の両解説があるのでそちらを参照していただきたい。

3. 研究背景

スピン・パイエルズ転移は 1960 年代に理論的に提案された概念であり[3]、その後、1980 年前後に有機磁性体で実験的に確認され、理論の発展も相まって研究が加速した[4,5]。1990 年代に入ると、無機物において初めてスピン・パイエルズ物質が長谷によって発見され、世界的な盛り上がりを見せた。以来、今日に至るまで様々なスピン・パイエルズ物質が見つかっており、継続的に興味深い研究対象となっている[6]。無機物系でのスピン・パイエルズ物質では無機物ならではの置換効果（不純物誘起反強磁性）など、極めて興味深い物理を含んでおり、多くの優れた研究が報告されている。ただし、無機物の場合は異方性や鎖間相互作用などの点から理想的なスピン・パイエルズ系とは言い難い側面もある。

本研究では磁気異方性の極めて小さい有機磁性体を対象とし、理想的なスピン・パイエルズ系で期待される相図、低エネルギー励起に着目した。上述した 1980 年代前後における有機磁性体を対象とした集中的なスピン・パイエルズ系の研究を経てもなお、未解決の問題が残っている。この点を図 1(a)の理想的スピン・パイエルズ系で期待される温度-磁場相図を参照しながら説明する。系は $S=1/2$ スピンの反強磁性一次元鎖で、高温ではスピン間の格子間隔が一定の一樣鎖である。温度を下げていくと徐々に反強磁性相関が発達し、磁化率は反強磁性相互作用 J に相当する温度領域でブロードなピークを持つ Bonner-fisher 曲線で特徴づけられる。この時、スピン系と格子系がカップルして、所謂、パイエルズ不安定性

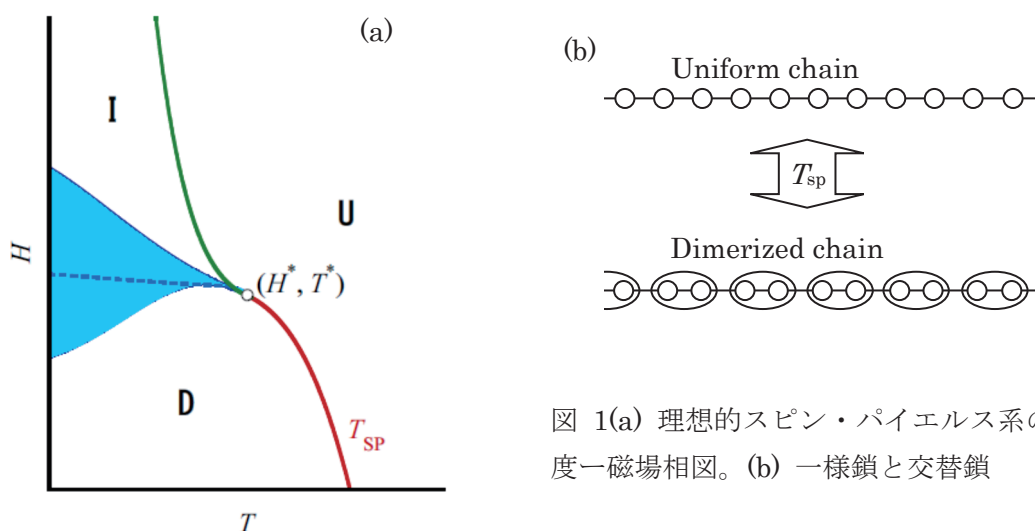


図 1(a) 理想的スピン・パイエルズ系の温度-磁場相図。(b) 一樣鎖と交替鎖

により、格子歪みを伴った二量体化 (dimerization)の相転移が起こる場合がある。この転移をスピン・パイエルス転移と呼び、図 1(a)の相図で U 相から D 相への転移がこれに対応する。D 相では二量体化によりスピン系の基底状態は非磁性一重項であり、磁気的な活性を失っている。この状態に磁場を印加すると、ヒステリシスを伴う 1 次転移を経て系は I 相へと転移する。I 相では磁性が復活していて格子系とスピン系の周期の比が無理数となる *incommensurability* (非整合性) によって特徴づけられている。

位相ハミルトニアンを用いた有名な中野・福山理論[7]によると、自然な帰結によって低エネルギー領域にソリトン励起が現れる。この励起は通常のマグノン ($S=1$)と異なり $S=1/2$ の励起であり、D 相における交替鎖にひねりを加えてキルクを生成したようなものに相当する (図 2)。

このソリトン励起、誘起磁性体 TTF-AuBDT($\text{AuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$)で ESR[8]や NMR[9]といった磁気共鳴測定により間接的には観測されたとの報告がある。しかしながら、比熱や磁化率といった熱力学的諸量に当然反映されるべきソリトン励起が観測された報告はない。このことは極めて不自然であるにもかかわらず、明確にされないまま今日に至っている。本研究では誘起磁性体の良質の単結晶を用い、精密磁化測定を実施することで理想的スピン・パイエルス系における低エネルギー励起の検証を行った。

測定対象は誘起磁性体 Pentafluorophenyl nitronyl nitroxide F_5PNN を重水素化した D- F_5PNN である。結晶系は Monoclinic($C2/c$)で結晶パラメーターは F_5PNN とほぼ同じである。中性子散乱実験用に京都大学の酒井らによって合成された単結晶を本研究でも用いている[10]。ILL (Grenoble) で実施された中性子散乱の結果、低温で特徴的な構造相転移が観測されている[11]。ゼロ磁場で冷却すると約 0.7K で $C2/c$ (uniform chain) から Pc (dimerized chain) へと構造相転移を起こし、これは一見、スピン・パイエルス転移を思わせるが、大きなヒステリシスを伴う一次転移であることが報告されている。スピン・パイエルス転移は一般に二次転移である。更に最低温 0.05K で磁場を印加すると、この場合もヒステリシスを伴って、約 1.5T 付近で Pc から $C2/c$ へと戻ることも報告されている。

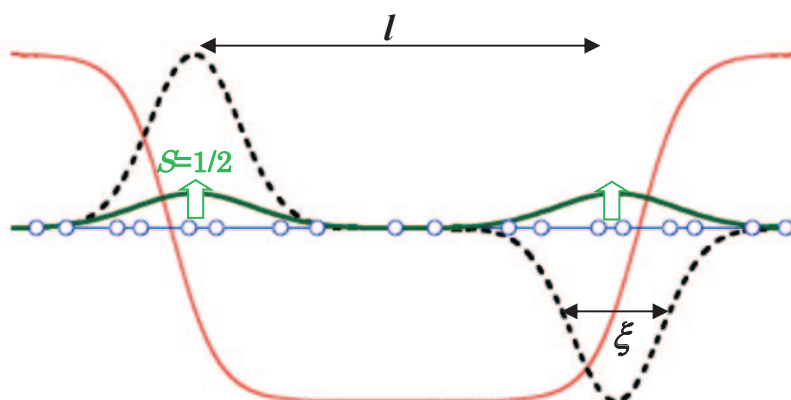


図 2 ソリトンの概念図。点線のスタガード成分と実線の z 成分から成る。赤の実線は格子ひずみの度合いを表す。

4. 実験

実験は上述した MPMS に自作 ^3He インサートを組み合わせて最低温度 0.5K、外部磁場 7T までの範囲で行った。試料は 1mg 程度の単結晶を用い、磁場が一次元鎖方向 ($a+c$ 方向) に加わるように配置した。F₅PNN を含めて、本系は試料サイズやグリースの使用等による外部応力に非常に敏感な試料であることがわかっている[12,13]。そういった曖昧さを排除する目的で、本研究では極小の単結晶試料を用いて測定を実施した。

5. 結果と議論

図 3(a)に様々な外部磁場下における磁化率の温度依存性の結果を示す。表示しているデータはすべて降温過程で観測されたものである。最も低磁場の 0.05T 下では、約 0.9K 付近に磁化率の急激な折れ曲がりが見測されており、この温度で相転移を起こしていると考えられる。1K 以上の温度領域は $S=1/2$ のハイゼンベルグ反強磁性一様鎖の理論曲線で相互作用を $J/k_B=4.2\text{K}$ とした場合に一致する[14]。ただし理論曲線からの逸脱は 2K 付近からすでにおこっており、これは構造揺らぎに伴う擬ギャップに起因していると考えられる。印加磁場を強くしていくと、この折れ曲がり徐々に鈍っていき、2T では上述の一様鎖モデルで全温度領域が再現できている。

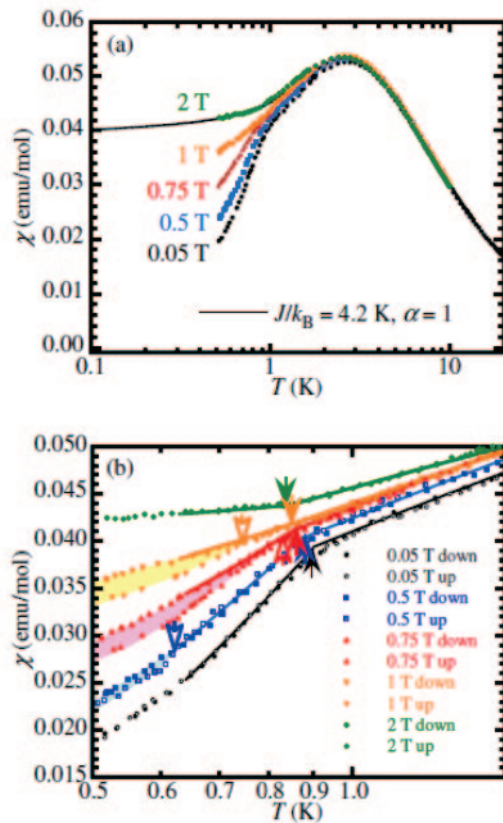


図 3 (a) 磁化率の温度依存性と(b) 低温領域におけるヒステリシス。

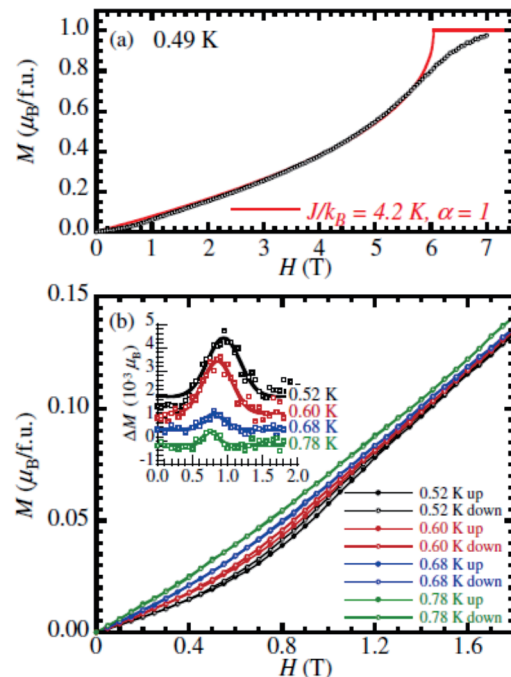


図 4 (a) 7T までの磁化過程。実線は一様鎖に対する理論曲線。(b) 低磁場領域におけるヒステリシス。インセットは差分。

図 3(b)はヒステリシスに着目して測定を行った結果である。中間の磁場領域で降温過程と昇温課程との間にヒステリシス（図中の空矢印）が観測されているが、低磁場の 0.05T や高磁場の 2T では磁化は折れ曲がり（図中の矢印）を示すのみでヒステリシスは観測されていない。この点は中性子散乱の結果と一致しない。この点はやはり上述したように、試料に依存するのではないかと考えられる。本測定では極小の単結晶を用いていることから D-F₅PNN の本質的な磁性を捉えており、低磁場でのヒステリシスを伴わない転移は 2 次の純粋なスピン・パイエルズ転移と考えるのが妥当である。

最低温度 0.49K における磁化過程は約 7T で飽和に達し、図 4(a)に示すように 2T~6T の範囲で S=1/2 ハイゼンベルグ反強磁性鎖の理論曲線とよく一致する[15]。図中の α は交替比で $\alpha=1$ は一様鎖に対応する。磁場の関数としてヒステリシスが 1T 付近の低磁場領域で観測されている（図 4(b)）。ヒステリシス成分を抜き出してプロットしたものが図 4(b)のインセットで、低温ほどヒステリシス領域が広がっているのがわかる。

磁化の温度、磁場依存性から得られる D-F₅PNN の温度-磁場相図は図 5 のようになる。ここで FIMO とあるのは、磁場誘起磁気秩序 (Field-Induced Magnetic Ordering) 相のことで、以前の比熱測定から求められたものである[16]。比熱測定ではグリースを使用する為、相図の形は若干モディファイされる可能性があるが、参考までに載せてある。全体的な相図の概略は図 1 に示した理想的なスピン・パイエルズ系の相図を酷似している。U-D 相境界にヒステリシス領域はなく 2 次転移であり、D-I 相境界は広いヒステリシス領域を伴う 1 次転移である。赤点は Lifshitz point と呼ばれる多重臨界点であり、 $(H^*, T^*) = (0.43 \text{ T}, 0.91 \text{ K})$ に位

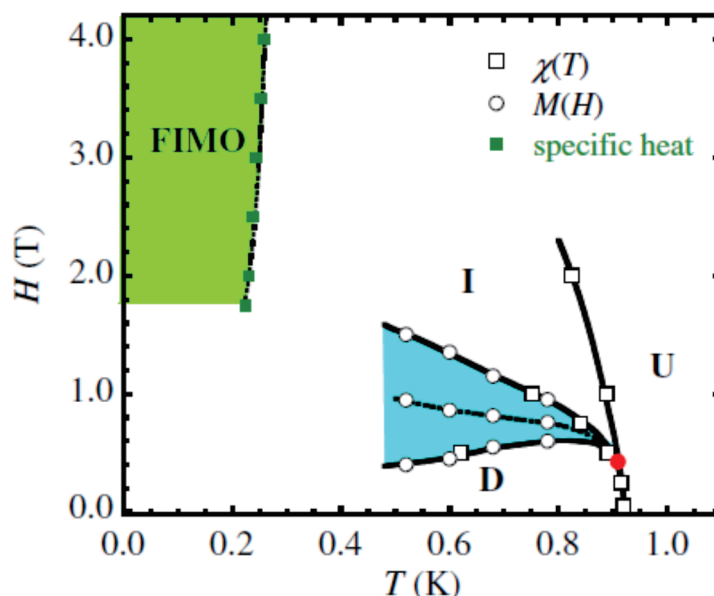


図 5 磁化測定から見積もられた D-F₅PNN の温度-磁場相図。参考までに比熱測定から求められた FIMO 相も合わせて示す。青色の領域はヒステリシスを伴う 1 次転移の相境界。赤点は Lifshitz point。

置している。これらの値から $\mu_B H^*/k_B T_{SP}(0) = 0.31$ と見積もられ、中野・福山理論の 0.28 と近い。相図に示す I 相において、磁化測定から非整合性は区別できていないが、少なくとも中性子散乱実験では整合ポイントで磁気ブラッグ散乱は観測されていない。

最後に D 相で期待される低エネルギーソリトン励起について述べる。中性子散乱の結果、ゼロ磁場の分散関係は $J/k_B=4.99\text{K}$, $\alpha=0.66$ で再現され、マグノンギャップ Δ_m は 0.2 meV (2.3 K or 1.7 T) と見積もられている。この値は T_{SP} 以下の磁化率を全く再現できない (図 6(a))。そこでソリトン励起を考慮に入れて考えてみる。図 6(b) のインセットに示すように、磁化率に反映されている有効ギャップ Δ_{eff} を $\ln(\chi(T)-1/T)$ プロットから見積もると、得られた Δ_{eff} の磁場依存性は図 6(a) に示すように直線には乗らない。この理由として、一つは特に高磁場領域で温度範囲が十分低温でないこと、もう一つはギャップにはマグノンとソリトンの両方からの寄与を含んでいることが考えられる。この曲線のゼロ磁場への外挿値は約 0.73K で、理論的に期待されるソリトンギャップ Δ_s の値 $\Delta_s \sim 0.3\Delta_m = 0.69\text{K}$ ($\Delta_m/k_B=2.3\text{K}$) と極めて近い。この一致は、低温・低磁場領域における磁化率がソリトンギャップに支配されていることを意味している。この考えに従い、ソリトン励起の寄与を評価してみる。簡単な為、ソリトン励起は孤立したダブレット励起、即ち、ギャップ Δ_s をもった $S=1/2$ スピンの集団と考えると、磁化率は容易に計算できて以下の式で与えられる。

$$\chi_{\text{sol}}(T) = n_s g^2 \mu_B^2 \beta \frac{e^{-2\Delta_s \beta} \{1 + 1/4 e^{\Delta_s \beta} \cosh(g\mu_B H \beta)\}}{\{1 + e^{-\Delta_s \beta} \cosh(g\mu_B H \beta)\}^2}, \quad (1)$$

ここで $\beta=1/k_B T$, n_s はソリトンの数である。これを観測された磁化率と比較すると、図 6(a) に示すように、6% のソリトン密度を仮定すると良い一致が得られることがわかった。6% のソリトン密度はソリトン間の平均距離 l が $17a$ (a は格子間隔) であることを意味する。また、ソリトンの半値幅は $\xi=\pi J a/2\Delta_m$ から $3a$ 程度と評価でき、これらの値から $l/\xi=5.7$ となる。この値は TTF-BDT(Au) に対して NMR から見積もられた値 $l/\xi=5.3$ と極めて近く、上述のモデル、解析の妥当性を保証している。

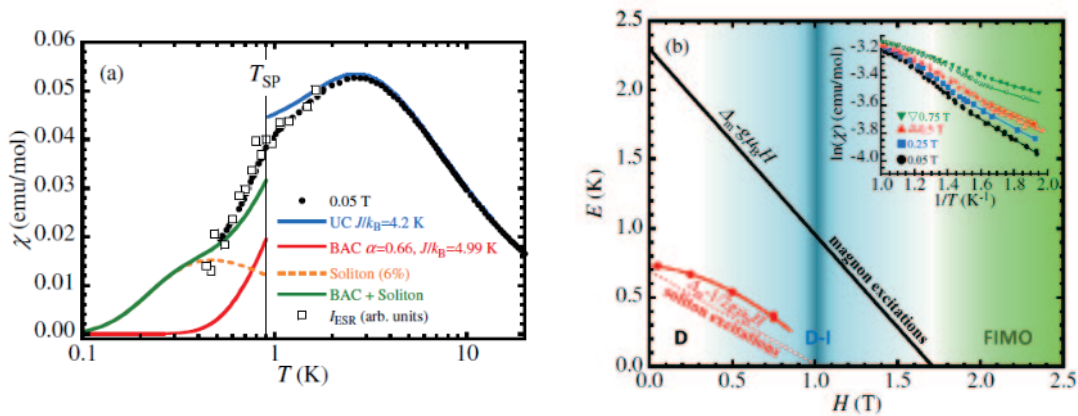


図 6 (a) 磁化率の温度依存性とソリトン、マグノンの寄与。□は ESR 積分強度の温度依存性 (詳細は文献[18]参照)。(b) 磁化率から見積もられる有効ギャップ。

マグノンギャップ Δ_m の大きさは FIMO 相が始まる磁場、ソリトンギャップ Δ_s の大きさは D-I 相の中心磁場に相当している。これらの事実から、磁場の関数としてソリトン密度の増大が広いヒステリシス領域を伴う一次の D-I 転移を引き起こし、一方で、マグノン励起のソフト化が FIMO 転移を誘起していると考えられる。

6. まとめ

誘起磁性体 D-F₅PNN の極小単結晶に対する磁化測定の結果を紹介してきた[18]。得られた相図は理想的スピン・パイエルス系で期待されるものとよく一致している。また、D 相における磁化率の挙動はソリトン・マグノン両励起を考慮することで再現できることがわかった。ここでは紹介しなかったが、これら磁化測定の結果は ESR の温度依存性の挙動を矛盾なく説明できることも明らかになっている。以上の実験事実に立脚し、「D-F₅PNN が理想的なスピン・パイエルス系であり、磁化率にソリトン励起が観測された初めての例」であるというのが本研究の主張である。

謝辞

本研究は文献[18]の共著者、九州大学低温センターの皆様を始め、多くの方々の協力で実現しました。ここに感謝いたします。また、本研究の一部は科研費 (JP15K06424、JP25220605、JP25287076) の助成を得て行われました。

参考文献

- [1] 佐藤由昌 蓮尾齋彦、稲垣祐次、河江達也、固体物理 **49**, 327 (2014).
- [2] Y. Sato, S. Makimura, Y. Sakamoto, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Fujiwara, H. S. Suzuki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko and T. Kawae, J. Appl. Phys. **52**, 106702 (2013).
- [3] D. B. Chesunt, J. Chem. Phys. **45**, 4677 (1966).
- [4] J. C. Bonner, J. A. Norhby, I. S. Jacobs and L. V. Interrante, Phys. Rev. B. **35**, 1791 (1987).
- [5] M. C. Cross and D. S. Fisher, Phys. Rev. B **19**, 402 (1979).
- [6] M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
- [7] T. Nakano and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1679 (1980).
- [8] T. W. Hijimans and W. P. Beyermann, Phys. Rev. Lett. **58**, 2351 (1987).
- [9] T. W. Hijimans and H. B. Brom and L. J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. **54**, 1714 (1985).
- [10] N. Sakai, *et al.*, To be published.
- [11] E. Canevet, B. Grenier, Y. Yoshida, N. Sakai, L.-P. Regnault, T. Goto, Y. Fujii and T. Kawae, Phys. Rev. B **82**, 132404 (2010).
- [12] N. Amaya, N. Obata, H. Yamaguchi, T. Ono and Y. Hosokoshi, J. Phys. Conf. Ser. **400**, 032002 (2012).
- [13] T. Harada, K. Shimizu, T. Matsushita, N. Wada and Y. Hosokoshi, J. Phys. Conf. Ser. **400**, 032016 (2012).
- [14] D. C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klumper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula and P. C. Canfield, Phys. Rev. B **61**, 9558 (2000).
- [15] R. B. Griffiths, Phys. Rev. **133**, A768 (1964).
- [16] Y. Yoshida, T. Kawae, Y. Hosokoshi, K. Inoue, N. Maeshima, K. Okunishi, K. Okamoto and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 074716 (2009).
- [17] Y. Yoshida, O. Wada, Y. Nakaie, T. Kawae, N. Sakai, N. Kawame, Y. Hosokoshi, B. Grenier and J.-P. Boucher, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1215 (2007).
- [18] Y. Inagaki, T. Kawae, N. Sakai, N. Kawame, T. Goto, J. Yamauchi, Y. Yoshida, Y. Fujii, T. Kambe, Y. Hosokoshi, B. Grenier and J.-P. Boucher, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 113706 (2017).

1 K 以下での温度測定法 I *

矢山英樹

九州大学 基幹教育院 自然科学実験系部門

超低温で温度を測定する際につきまとう最も難しい問題は、測定される試料と温度計の間の温度差を最小にすることである。その温度差は、測定時にセンサーに発生する熱量、温度計の熱伝導度、および試料と温度計の境界に生じるカピッツァ抵抗によって決まる。また、熱平衡に達する速さは、温度計の熱容量に依存する。低温での温度測定は、このようにさまざまな問題が発生するため、低温の生成と同じくらい難しい。

温度計は2つのグループに分けられる。その一つは1次温度計であり、もう一つは2次温度計である。1次温度計は、ある物質のパラメータが、よく確立された物理法則に従って温度変化し、前もって校正しなくても温度測定が可能である。それに対し、2次温度計は、1点あるいはそれ以上の温度定点で校正する必要がある。

超低温測定のための1次温度計は、熱力学的関係、例えば、外部から加えられる熱量とエントロピー変化の関係や、系に存在する複数の相のケミカルポテンシャルが等しくなければならないという関係や、クラウジウス-クラペイロンの式に直接基づいた温度計である。その他の1次温度計は、放射性核による γ 線の放射、メスバウアー (Mössbauer) 効果、スーパーリークで隔てられた ^3He - ^4He 混合液と ^4He 間の浸透圧を用いたものなどがある。一方、2次温度計は、電気抵抗を測定する抵抗温度計や、核磁気の磁化率を測定する磁気温度計などがある。これらの2次温度計は、一般的に速い応答性と高い精度を有するものであるが、前もって信頼できる温度スケールで校正する手順が必要である。

1 超低温での温度スケール

温度スケールを作るためには、異なる物質による测温データ、すなわちガス温度計と磁気温度計で得られたデータを比較したり、液体と蒸気および液体と固体の平衡状態線に沿った圧力の温度依存性を比較したりして熱力学的温度を決定し、それらを平均することが行なわれる。物質の振舞いによって、次のような二つのスケール法がある。

- a) 正確な温度定点となり得る相の温度、または相転移点を別の場所で再現すること。
- b) 前もって他の場所で校正された高い安定性を有する温度計（例えば、プラチナ抵抗温度計やゲルマニウム抵抗温度計）と比較すること。

実際に国際的温度スケールを作る際には、この両方と平均法が用いられる。

絶対温度 13.8 K 以上の校正には、国際実用温度スケール(International Practical Temperature

* 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。

Scale) (IPTS-68) [1]を用いることができる*1. これは熱力学的温度が精度良く確立された温度定点に基づいて作られたものである*2. この温度スケールは、温度範囲 13.81 K から 1337.58 K までをカバーする. 13.81 K から 903.89 K までは、温度定点で較正されたプラチナ抵抗温度計で再現される. 温度定点の間は、抵抗温度計とその補間式を用いて決定される. 温度 237.16 K 以下での IPTS-68 の主な温度定点を表 1 に示す.

表 1 IPTS-68 の温度定点 [1]

温度定点	温度 (K)	誤差 (K)
平衡水素の三重点	13.81	0.01
333.306 hPa における平衡水素の沸点	17.042	0.01
1,013.25 hPa における平衡水素の沸点	20.28	0.01
1,013.25 hPa におけるネオンの沸点	27.102	0.01
酸素の三重点	54.361	0.01
1,013.25 hPa における酸素の沸点	90.188	0.01
水の三重点	273.16	0 (定義)

より低温では、国際度量衡委員会が、ヘリウムの蒸気圧温度スケール、0.9 K から 5.2 K で ^4He を用いた T_{58} と、0.2 K から 3.3 K で ^3He を用いた T_{62} を推奨している*3*4. T_{58} [2]は、次のような測定を基にして作られた.

- 1) ガス温度計で温度を測定し、飽和蒸気圧を測定する.
- 2) 平衡状態における液相と気相のケミカルポテンシャルが等しいという条件

$$\ln P = \xi - \frac{L_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{RT} \int_0^T S_l dT + \frac{1}{RT} \int_0^P V_l dP + \varepsilon \quad (1)$$

に現れる物理量を測定する. ここで、 P と T は平衡状態での圧力と温度、 L_0 は $T = 0$ での蒸発潜熱、 V_l と S_l は液相でのモル体積とモルエントロピーである. $\xi = \ln[g(mk_B^{5/3}/2\pi\hbar^2)^{3/2}]$ はガスの化学定数であり、 m は原子の質量、 k_B はボルツマン定数、 \hbar はプランク定数、 g は原子の基底状態の縮退度であり ^4He の場合 1, ^3He の場合 2 である.

$$\varepsilon = \ln(PV_g/RT) - 2B/V - 2C/V_g^2$$

はビリアル補正であり非理想気体の状態方程式

*1 訳注：現在では ITS-90 が用いられる. その温度定点を表 1A に示す.

*2 この温度スケール IPTS-68 は、低温でわずかに熱力学的温度からずれているため、代わりに低温部分で温度スケール EPT-76 が用いられることがある.

*3 現在、これらの温度スケールは正確でないことが認められている. 温度スケール EPT-76 を用いて修正されなければならない.

*4 訳注：現在では、ITS-90 に基づくヘリウム蒸気圧温度スケール T_{90} が用いられる[表 2A の文献参照]. ただしその温度範囲は、0.65 ~ 5.0 K であり、次の補間式で与えられる.

$$T = \sum_{i=0}^9 A_i [(\ln P - B)/C]^i \quad (1.A)$$

式(1.A)中の係数と定数は、適用温度範囲によって異なる. それらの値は、表 2A に示されている.

$$PV_g / RT = 1 + B/V_g + C/V_g^2 \quad (V_g \text{ はモル体積})$$

に現れる係数 B と C を含む。

3) 常磁性塩の磁気温度計で温度を測定し，飽和蒸気圧を測定する。

1 K 以下の温度を決めるのに T_{58} を使うのは難しい。なぜなら，その温度領域では ^4He II の蒸気圧が 10 Pa 以下になり，超流動フィルムの蒸発-再凝縮に基づく誤差が大きくなるからである[3]。

表 1A ITS-90 の温度定点

温度定点	温度 (K)
ヘリウム蒸気圧	3~5
平衡水素の三重点	13.8033
平衡水素の蒸気圧(またはヘリウムガス温度計)	≈ 17
平衡水素の蒸気圧(またはヘリウムガス温度計)	≈ 20.3
ネオンの三重点	24.5561
酸素の三重点	54.3584
アルゴンの三重点	83.8058
水銀の三重点	234.3156
水の三重点	273.16
ガリウムの融点	302.9146
インジウムの凝固点	429.7485
錫の凝固点	505.078
亜鉛の凝固点	692.677
アルミニウムの凝固点	933.473
銀の凝固点	1,234.93
金の凝固点	1,337.33
銅の凝固点	1,357.77

* 凝固点は圧力 1,013.25 hPa での値。文献は表 7.2A のものを参照。

T_{62} は ^3He の飽和蒸気圧の測定に基づいて作られたものであり，1K 以下の温度範囲で非常に有用である[3, 4, 5, 6]。これは， ^3He と ^4He の飽和蒸気圧を 0.9 K 以上で比較し，液相と気相の平衡状態曲線に沿って式(1)の係数を決定したものである[3, 6]。このスケールは，次の式で表わされる[6]。

$$\ln P_3 = -2.49174 T^{-1} + 9.69646 - 0.286001 T + 0.198608 T^2 - 0.0502237 T^3 + 0.00505486 T^4 + 2.24846 \ln T \quad (2)$$

ここで P_3 は ^3He の蒸気圧で単位は Pa，適用温度範囲は 0.2 K から臨界点 3.32 K までである。式(2)によって計算された T 対 P のデータを表 2 に示す。この計算式は，逆に， T^{-1} を $\ln P$ の級数で表わすこともできる[7]。

より広範な研究により，IPTS-68 の低温での補助スケールである ^3He と ^4He の蒸気圧温度スケール T_{62} と T_{58} は熱力学温度との間にずれがあり，互いに一致しないことが分かった[8]。国際度量衡委員会は 1976 年に，IPTS-68 が更新され国際実用スケールが確立されるまでの間（およそ 1987 年頃まで），温度範囲 0.5 ~ 30 K に新しい予備スケールを導入することを決めた[9, 10]。このスケールの略称は EPT-76 である[11]。EPT-76 は表 3 に示されるような温度定点によって決定される。EPT-76 スケールでは，IPTS-68 と違って， T_{76} を作るために幾つかの補間方法が用いられた。その方法は，

次のとおりである。

- a) 表 3 に示された一つまたは複数の温度定点で気体温度計や磁気温度計を較正し、それを用いて補間を行なう。
- b) 13.81 K 以上では、 IPTS-68 を表 4 に示すように修正する。
- c) 5 K 以下では、 ^3He と ^4He の蒸気圧温度スケール T_{58} と T_{62} を表 5 に示すように修正する。
- d) 9 つの国際スケールを用いる [11]*1.

表 2 ^3He の飽和蒸気圧と温度の関係, T_{62}

$P(\text{Pa})$	$T(\text{mK})$	$P(\text{Pa})$	$T(\text{mK})$	$P(\text{Pa})$	$T(\text{mK})$	$P(\text{Pa})$	$T(\text{mK})$	$P(\text{Pa})$	$T(\text{mK})$
0.002	203	1.200	352	85	615	580	865	3,600	1,285
0.003	209	1.500	360	90	621	620	877	3,800	1,302
0.004	213	2.000	372	95	626	660	888	4,000	1,318
0.005	217	2.500	381	100	632	700	898	4,200	1,333
0.006	219 _s	3.000	390	110	641 _s	750	911	4,400	1,348
0.007	222	4.000	403	120	651	800	923	4,600	1,363
0.008	224	5.000	414	130	660	850	934	4,800	1,377
0.009	226	6.000	423 _s	140	668	900	945	5,000	1,391
0.010	228	7.000	432	150	676	950	956	5,200	1,404
0.015	235	8.000	439	160	683	1,000	966	5,400	1,417
0.020	241	10.00	452	170	690	1,050	976	5,600	1,430
0.025	245	12.00	463	180	697	1,100	985 _s	5,800	1,443
0.030	249	15.00	476	190	704	1,150	995	6,000	1,455
0.040	255	18.00	489	200	710	1,200	1,004	6,300	1,473
0.050	260	20.00	496	210	716	1,300	1,021	6,600	1,490
0.060	264	23.00	506	220	722	1,400	1,037	6,900	1,507
0.070	267	26.00	514	240	733	1,500	1,053	7,200	1,523
0.080	270	30.00	525	260	744	1,600	1,068	7,500	1,539
0.100	276	34.00	535	280	754	1,700	1,082	7,800	1,554 _s
0.150	286	38.00	544	300	764	1,800	1,096	8,100	1,570
0.200	294	42.00	552	320	773	1,900	1,109	8,400	1,584
0.250	300	46.00	559	340	781	2,000	1,122	8,700	1,598 _s
0.300	305	50.00	566	360	790	2,200	1,146	9,000	1,613
0.400	314	55.00	575	390	802	2,400	1,169	9,300	1,626 _s
0.500	321	60.00	582	420	813	2,600	1,191	9,600	1,640
0.600	327	65.00	590	450	824	2,800	1,211	9,900	1,653
0.700	332	70.00	597	480	834	3,000	1,231	10,200	1,666
0.800	337	75.00	603	510	844	3,200	1,250	10,600	1,683
1.000	345	80.00	609	540	853	3,400	1,268	11,000	1,699

注：絶対温度を相正するには、表 7.5 (T_{76} スケール)を用いること。

温度範囲 0.01 ~ 0.5 K では、NBS-CTS-1 温度スケールが存在する。これはノイズ温度計と核整列温度計に基づいて作られた [12]。このスケールの誤差は、10 分の数%である。それは、ゼロ磁場で純金属や金属間化合物の超伝導転移温度 T_c によって定められた温度定点によって再現される。

NBS*2 の装置 SRM-768 [12, 13] は、W, Be, Ir, AuAl₂, AuIn₂ を装備しており、それらの超伝導転

*1 4.2 ~ 27 K では磁気温度スケール (X, PRMI) に対する補正は、式

$$T_{X,PRMI} - T_{76} = 0.51 \times 10^{-3} T_{X,PRMI} - 0.0125 T_{X,PRMI}^2 \quad \text{で表わされる。}$$

*2 訳注：NBS は American National Bureau of Standard の略である。現在は National Institute of Standards and Technology (NIST) である。

移温度において、この温度スケールを、精度 0.1 mK で再現する。しかし、NBS スケールを他のスケールと比較すると[14, 15], NBS スケールは最低温度 (タングステンの T_G) 付近で 0.1~1.1 mK ほど小さい値であることが分かった*3。

表 2A 補間式 (1.A) における係数

係数または定数	^3He 0.65~3.2 K	^4He 1.25~2.1768 K	^4He 2.1768~5.0 K
A_0	1.053477	1.392408	3.146631
A_1	0.980106	0.527153	1.357655
A_2	0.676380	0.166756	0.413923
A_3	0.372692	0.050988	0.091159
A_4	0.151656	0.026514	0.016349
A_5	-0.002263	0.001975	0.001826
A_6	0.006596	-0.017976	-0.004325
A_7	0.088966	0.005409	-0.004973
A_8	-0.004770	0.013259	0
A_9	-0.054943	0	0
B	7.3	5.6	10.3
C	4.3	2.9	1.9

- 文献: 1) H. Preston-Thomas: *Metrologia* **27** (1990) 3.
 2) B. W. Magnum: *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **95** (1990) 69.
 3) B. W. Magnum and G. T. Furukawa: *Nat. Inst. Stand. Technol., Technical Note* (1990) 1265.
 4) 桜井弘久: *応用物理* **59** (1990) 704.
 5) 阿竹徹, 斉藤一弥: *固体物理* **26** (1991) 515.
 6) 奈良広一: *パリティ* **6** (1991) 50.

表 3 EPT-76 スケールの温度定点, 温度範囲 0.5~30 K の抜粋

温度定点	温度 (K)
Cd の超伝導転移点	0.519
Zn の超伝導転移点	0.851
Al の超伝導転移点	1.1796
In の超伝導転移点	3.4145
^4He の沸点*	4.2221
Pb の超伝導転移点	7.1999
平衡水素の三重点**	13.8044
333.306 hPa (25/76 気圧)における平衡水素の沸点**	17.0373
平衡水素の沸点***	20.2734
ネオンの三重点***	24.5591
ネオンの沸点***	27.102

注: 超伝導転移点はゼロ磁場での値 [416].

* 1,013.25 hPa での蒸気圧.

** T_{66} の 4 つの最低温度定点. 「平衡水素」とは, その温度でオルソ-パラ濃度が平衡状態にあるものをいう.

*** ネオンは自然同位元素濃度, 0.0027 mol ^{20}Ne + 0.092 mol ^{21}Ne + 0.905 mol ^{22}Ne , である.

超伝導転移温度によって温度スケールを再現する際に、いくつかの難しい問題が現れる。その問題の一つは、同じ材料でもサンプルによって超伝導転移温度が異なることである。これはサンプルの純度の違いによるものや、機械的ストレスによって転移温度の幅が広がるものである[16]。さらに、

*3 現在では、CMN スケール[15], NMR スケール[14], ノイズ温度計と核整列温度計に基づく NBS スケールの 3 つは少なくとも 15 mK の精度で一致している[21]。転移温度 T_G を補正して SRM-768 が作られている[13]。

最低転移温度をもつ金属の T_c は、弱い磁場にも非常に敏感である。実際に、NBS の典型的なタンゲステンのデータ[14, 15]は、15.15 mK から 16.39 mK の間にあり、その転移幅は転移温度 T_c の 4% である。また、ベリリウムの T_c は、 $B = 10^{-4}$ T の磁場で 0.1 mK 下がる[17]。 $T_c \geq 100$ mK の試料では、転移幅は 0.3% 以下である。このように、超伝導転移温度の文献値を用いるときには、この状況を考慮に入れる必要がある[178, 214, 416]。表 6 に、0.3 K 以下での SRM-768 と、0.5 K 以上での SRM-767 [11, 19] の超伝導転移温度を示す。

表 4 EPT-76 (T_{76}) と IPTS-68 (T_{68}) との差 [11]

T_{68} (K)	$T_{68} - T_{76}$ (mK)	T_{68} (K)	$T_{68} - T_{76}$ (mK)	T_{68} (K)	$T_{68} - T_{76}$ (mK)
13.81	5.6	20.0	6.9	26.5	0.3
14.0	4.6	21.0	5.8	27	0.0
15.0	2.0	22.0	4.8	28	0.0
16.0	2.6	23.0	3.7	29	0.0
17.0	4.6	24.0	2.7	30	0.0
18.0	6.5	25.0	1.6	—	—
19.0	7.4	26.0	0.7	—	—

表 5 EPT-76 (T_{76}) とヘリウム蒸気圧スケール T_{VP} (^4He - T_{58} と ^3He - T_{62}) との差

T_{VP} (K)	$T_{VP} - T_{76}$ (mK)	T_{VP} (K)	$T_{VP} - T_{76}$ (mK)	T_{VP} (K)	$T_{VP} - T_{76}$ (mK)
0.5	-1.9	1.8	-3.9	3.2	-6.6
0.6	-2.1	2.0	-4.1	3.4	-6.8
0.8	-2.5	2.2	-4.4	3.6	-7.0
1.0	-2.9	2.4	-4.9	3.8	-7.0
1.2	-3.2	2.6	-5.4	4.0	-7.1
1.4	-3.5	2.8	-5.9	4.2	-7.1
1.6	-3.7	3.0	-6.3	4.5	-7.1
				5.0	-7.1

注: T_{VP} は T_{58} と T_{62} の平均。

表 6 SRM-768[13]と SRM-767[16]の超伝導転移温度定点

SRM-768					
材料	W	Be	Ir	AuAl ₂	AuIn ₂
超伝導転移温度 (mK)					
ノイズ温度計による	15.54 (0.19)	22.67 (0.23)	99.24 (0.022)	159.82 (0.08)	204.01 (0.02)
磁気温度計による	15.58 (0.27)	22.66 (0.19)	99.22 (0.037)	159.82 (0.036)	204.02 (0.06)
臨界磁場 (G)	1.07		19		14
SRM-767					
材料	Pb	In	Al	Zn	Cd
超伝導転移温度 (K)	7.201	3.4167	1.1746	0.844	0.515
誤差 (mK)	2.5	1.5	2.0	1.5	2.5
再現性 (mK)	0.32	0.15	0.28	0.22	0.30
臨界磁場 (G)	803	293	99	54	28

注: (1) 括弧内は標準偏差 (%); (2) 超伝導転移点を測定するには、3つの互いに直交するヘルムホルツコイルまたはシールドを用いて磁場を取り除く必要がある。

さらに低温 1 ~ 23 mK は, ^3He の融解曲線に沿った圧力と絶対温度の関係から決定される[20]. このスケールは, クラウジウス-クラペイロンの式に現れる物理量を測定して作られる. この方法は 2 つの段階によってなされる*1. まず, 融解圧での液体 ^3He の超流動転移温度 T_A を単位としたスケールを決め (表 7 参照), その後, ^3He のスピントロピーが温度の上昇と共に $R\ln 2$ に収束することを利用して熱力学的絶対温度を決定する. この絶対温度を決定する際の誤差は, 温度範囲 1.1 ~ 23 mK では, 5%以下であった. ^3He の純度は 99.98%であった.

この新しい ^3He のスケールは, 融解圧曲線上に明瞭な不連続点を有しており, 温度定点として利用できる. それらは, 次の 3 つである*2.

- 1) 常流動 ^3He から超流動 A 相への 2 次の相転移点. $T_A = 2.75 \pm 0.11$ mK, $P_A = 3.4342 \pm 0.0003$ MPa. 液体の熱容量のとびに比べて 3 倍のとびが融解曲線に見られる.
- 2) ^3He の超流動 A 相から B 相への 1 次相転移点. $T_B = 2.18 \pm 0.10$ mK, $P_B = 3.4362 \pm 0.0003$ MPa. この点で, 潜熱の発生あるいは吸収が起こる. B 相から A 相への転移点では, しばらくの間温度と圧力が一定になる. (冷却時には過冷却が観測されるので, 測定は加熱時にのみ行なう).
- 3) 固体 ^3He の磁気秩序転移点. $T_S = 1.10 \pm 0.06$ mK, $P_S = 3.4394 \pm 0.0003$ MPa. この点は, ^3He を一定速度で断熱結晶化していくときに, 固体 ^3He のエントロピーが T_S 以下で急に減少し, 冷却速度が急に減少するところである.

^3He の融解曲線に沿った圧力と温度の関係は, 熱力学データ[20]や NBS スケールによって較正された CMN 温度計を用いて, 温度範囲 8 ~ 300 mK で確立されている[15, 21]. 熱力学的データと融解圧曲線のデータに最小二乗法を適用して融解圧曲線の実験式が得られている. それは, T_A から 300 mK までの温度範囲で圧力の精度 ± 100 Pa ($T = 8$ mK での温度精度 ± 25 μK) をもつ次の式で表わされる[21].

$$P - P_{min} = \sum_{i=-2}^5 a_i T^i . \quad (3)$$

ここで, $P_{min} = 2.9316$ MPa, $a_{-2} = 2.1895 \times 10^{-9}$, $a_{-1} = -8.1989 \times 10^{-6}$, $a_0 = 0.516254$, $a_1 = -4.40395$, $a_2 = 15.3846$, $a_3 = -35.0634$, $a_4 = 59.4115$, $a_5 = -46.5947$ である.

表 8 に, ^3He の融解圧曲線に沿っての (式(3)による) 温度と圧力 の関係を示す. 極小点近くの温度 ($P_{min} = 2.9316 \pm 0.0003$ MPa, $T_{min} = 318 \pm 1$ mK) で, $P-T$ データは高温のデータ[22]と一致する (表 9 参照). したがって, 高温のデータがより低温に拡張された. このように現在では, 融解圧曲線に沿った圧力と温度の関係は 0.001 K から 1.8 K をカバーし, 高精度な温度スケールが確立している. それは他のスケールと比較するための低温標準として, あるいは 2 次温度計を較正するために用いることができる.

*1 同様な方法が, 磁場中での ^3He の融解曲線の研究に用いられた[38]. 得られた結果は, 文献[20]のデータと 8%の誤差内で一致した.

*2 訳注: 最近のデータ [W.Ni, J.S. Xia and E.D. Adams: J. Low Temp. Phys. **99** (1995) 167] では, $T_A = 2.505$ mK, $T_B = 1.948$ mK, $T_S = 0.934$ mK である.

表7 温度範囲 1~23 mK で実験値を補間することによって得られた ^3He 融解曲線の圧力, 温度, 勾配. $T^* = T/T_A$, $T_A = 2.75$ mK, $P_A = 3.43420$ MPa

$P - P_A$ (MPa)	$-10 T (dP/dT)$ (MPa)	T^*	$P - P_A$ (MPa)	$-10 T (dP/dT)$ (MPa)	T^*
0.0050	0.03241	0.432	0.0006	0.09087	0.938
0.0049	0.03363	0.445	0.0005	0.09210	0.948
0.0048	0.03487	0.458	0.0004	0.09332	0.959
0.0047	0.03613	0.471	0.0003	0.09453	0.969
0.0046	0.03741	0.484	0.0002	0.09574	0.979
0.0045	0.03872	0.497	0.0001	0.09695	0.989
0.0044	0.04003	0.510	0.0000	0.09815	1.000
0.0043	0.04137	0.523	-0.0001	0.09935	1.010
0.0042	0.04271	0.535	-0.0002	0.10054	1.020
0.0041	0.04407	0.548	-0.0003	0.10173	1.030
0.0040	0.04543	0.560	-0.0004	0.10292	1.040
0.0039	0.04681	0.573	-0.0005	0.10410	1.050
0.0038	0.04819	0.585	-0.0006	0.10529	1.060
0.0037	0.04957	0.597	-0.0007	0.10647	1.070
0.0036	0.05096	0.609	-0.0008	0.10765	1.080
0.0035	0.05235	0.621	-0.0009	0.10883	1.090
0.0034	0.05375	0.633	-0.0010	0.11001	1.100
0.0033	0.05514	0.644	-0.0020	0.12185	1.200
0.0032	0.05654	0.656	-0.0030	0.13387	1.297
0.0031	0.05793	0.668	-0.0040	0.14598	1.394
0.0030	0.05932	0.679	-0.0050	0.15759	1.489
0.0029	0.06071	0.690	-0.0060	0.16872	1.583
0.0028	0.06210	0.702	-0.0070	0.17999	1.677
0.0027	0.06348	0.713	-0.0080	0.19114	1.770
0.0026	0.06485	0.724	-0.0090	0.20216	1.862
0.0025	0.06622	0.735	-0.0100	0.21307	1.954
0.0024	0.06759	0.746	-0.0120	0.23460	2.137
0.0023	0.06895	0.757	-0.0140	0.25577	2.318
0.0022	0.07030	0.768	-0.0160	0.27664	2.499
0.0021	0.07164	0.779	-0.0180	0.29725	2.680
0.0020	0.07298	0.790	-0.0200	0.31763	2.860
0.00199	0.07311	0.791	-0.0220	0.33780	3.040
0.0019	0.07430	0.801	-0.0240	0.35780	3.220
0.0018	0.07563	0.812	-0.0260	0.37763	3.400
0.0017	0.07694	0.823	-0.0280	0.39732	3.581
0.0016	0.07824	0.833	-0.0300	0.41686	3.761
0.0015	0.07954	0.844	-0.0350	0.46517	4.213
0.0014	0.08083	0.854	-0.0400	0.51272	4.667
0.0013	0.08211	0.865	-0.0450	0.55956	5.123
0.0012	0.08338	0.876	-0.0500	0.60571	5.583
0.0011	0.08465	0.886	-0.0550	0.65123	6.045
0.0010	0.08591	0.896	-0.0600	0.69623	6.511
0.0009	0.08716	0.907	-0.0650	0.74090	6.980
0.0008	0.08840	0.917	-0.0700	0.78555	7.453
0.0007	0.08964	0.928	-0.0750	0.83059	7.929

温度範囲 0.002 ~ 2 K の絶対温度スケールは, また, あらかじめ分かっている出発磁場と温度から単結晶 CMN 試料を断熱消磁することによって得られる[23, 24, 25, 26]. 10 mK 以下では, それらの温度スケール間にはかなりの違いが存在する. 最も信頼できるものは, Berkeley-CMN-T スケール[23]である. このスケールを実際に使う場合, つまり単結晶の CMN を標準温度計として用いる場合には, 測定物と単結晶 CMN 試料との熱接触が難しいという問題に直面する.

実験室で用いられている融解圧曲線以外の温度スケールとしては, プラチナの磁化率に基づいたものが信頼できる. 常伝導金属の核磁化率は, スピン-格子緩和時間 T_1 を測定し, コリンハの関係式 $T T_1 = \text{const}$ を用いて, それ自身で較正できる. 転移温度 T_A, T_B, T_S の値がこの方法で決定された[27, 28].

表8 温度範囲 3~330 mK での ^3He 融解曲線の圧力, 絶対温度, 勾配 [21]

T (mK)	$P - P_{\min}$ (MPa)	dP/dT (MPaK $^{-1}$)	T (mK)	$P - P_{\min}$ (MPa)	dP/dT (MPaK $^{-1}$)
3	0.50069	-3.56	90	0.22248	-2.33
4	0.49697	-3.84	95	0.21105	-2.24
5	0.49306	-3.96	100	0.20004	-2.16
6	0.48907	-4.02	110	0.17918	-2.01
7	0.48504	-4.04	120	0.15982	-1.86
8	0.48100	-4.04	130	0.14188	-1.73
9	0.47696	-4.04	140	0.12528	-1.59
10	0.47292	-4.03	150	0.10996	-1.47
11	0.46890	-4.01	160	0.09585	-1.35
12	0.46489	-4.00	170	0.08289	-1.24
14	0.45695	-3.95	180	0.07103	-1.13
16	0.44909	-3.91	190	0.06023	-1.03
18	0.44132	-3.86	200	0.05045	-0.93
20	0.43365	-3.81	210	0.04164	-0.83
25	0.41492	-3.68	220	0.03377	-0.74
30	0.39681	-3.56	230	0.02681	-0.65
35	0.37931	-3.44	240	0.02072	-0.57
40	0.36241	-3.32	250	0.01548	-0.48
45	0.34609	-3.21	260	0.01106	-0.40
50	0.33033	-3.1	270	0.00742	-0.33
55	0.31511	-2.99	280	0.00454	-0.25
60	0.30043	-2.89	290	0.00240	-0.18
65	0.28625	-2.79	300	0.00095	-0.11
70	0.27257	-2.69	310	0.00017	-0.05
75	0.25936	-2.59	320	0.00002	0.02
80	0.24663	-2.50	330	0.00046	0.07
85	0.23434	-2.41			

表9 温度範囲 0.3~1.8 K での ^3He 融解曲線の圧力と絶対温度 T_{62} [21]

T_{62} (K)	P (MPa)	T_{62} (K)	P (MPa)	T_{62} (K)	P (MPa)
0.30	2.932	0.80	3.516	1.40	5.275
0.32	2.931	0.90	3.744	1.50	5.646
0.40	2.952	1.00	4.010	1.60	6.033
0.50	3.030	1.10	4.294	1.70	6.438
0.60	3.153	1.20	4.604	1.80	6.858
0.70	3.319	1.30	4.928		

CMN 粉末の磁化率温度計は, $T \leq 5$ mK で磁化率の温度依存性がキュリーワイス則からずれるため, 信頼性が下がる. また, ノイズ温度計もその温度領域では熱接触が悪くなるし感度も小さくなる. ノイズ温度計で求められた T_A の値が, 2.53 K から 2.81 K に亘って分散しているのがそれを証明している[29, 30, 31].

100 mK 以下の新しい温度スケールを作る可能性は, 常流動および超流動 ^3He の研究過程で見出された. それは, 常流動 ^3He では, 熱容量[457], 粘性[32, 33], 第ゼロ音波の吸収[31]実験である. 超流動 ^3He では, A 相の NMR における周波数シフトの実験である[27, 34, 35, 36]. 超流動 ^3He の 2 次相転移 T_A と 1 次相転移 T_B 線に沿った圧力の温度依存性は, 温度測定のために利用できる. それら

は、磁気温度と熱力学的温度の間の補正 ($T = T^* + 0.1 \text{ mK}$) を行なった LCMN 常磁性温度計[37]を用いて測定され表になっている。これらのスケールの信頼性は、理論の正確さとその実験的チェックによって決まる。

参考文献

- [1] The International Practical Temperature Scale of 1968. Adopted by the Comite International des Poids et Mesures, *Metrologia*, 1969, Vol. 5, No. 2, pp. 35-44.
- [2] Brickwedde F.G., van Dijk H., Durieux M.D. *et al.*, The “1958 ^4He scale of temperatures”, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A.*, 1960, Vol. 64, No. 1, pp. 1-17.
- [3] Sydoriak S.G., Sherman R.H., The 1962 ^3He scale of temperatures I. New vapor pressure comparisons, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A.*, 1964, Vol. 68, No. 6, pp. 547-558.
- [4] Roberts T.R., Sherman R.H., Sudoriak S.G., The 1962 ^3He scale of temperatures III, Evaluation and status, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A.*, 1964, Vol. 68, No. 6, pp. 567-578.
- [5] Sherman R.H., Sydoriak S.G., Roberts T.R., The 1962 ^3He scale of temperatures IV, Tables, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A.*, 1964, Vol. 68, No. 6, pp. 579-588.
- [6] Sydoriak S.G., Roberts T.R., Sherman R.H., The 1962 ^3He scale of temperatures II. Derivation, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A.*, 1964, Vol. 68, No. 6, pp. 559-556.
- [7] Montgomery H., Expansion formulae for the helium-3 and helium-4 vapor pressure scales, *Cryogenics*, 1965, Vol. 5, No. 4, pp. 229-230.
- [8] Besley L.M., Kemp W.R.G., An intercomparison of temperature scales in the range 1 to 30 K using germanium resistance thermometry, *Metrologia*, 1977, Vol. 13, No. 2, pp. 35-51.
- [9] Hudson R.P., Measurement of temperature, *Rev. Sci. Instr.*, 1980, Vol. 51, No. 7, pp. 871-881.
- [10] Terrien J., News from BIPM, *Metrologia*, 1977, Vol. 13, No. 2, pp. 53-54.
- [11] The 1976 provisional 0.5 K to 30 K temperature scale, *Metrologia*, 1969, Vol. 15, No. 2, pp. 35-44.
- [12] Soulen R.J., Jr., Marsak H., The establishment of a temperature scale from 0.01 to 0.05 K using noise and ^{60}Co ray anisotropy thermometers, *Cryogenics*, 1980, Vol. 20, No. 7, pp. 408-412.
- [13] Colwell J.H., Fogle W.E., Soulen J. Jr., The NBS temperature scale in the range 15 to 200 mK, *Proc. 17th Int. Conf. Low Temp. Phys. (LT-17, 1984)*, S. 1. : S. n., 1984, Pt 1, pp. 395-396.
- [14] Fogle W.E., Hornung E.W., Mayberry M.C., *et al.*, Experiments with powdered CMN thermometers between 10 mK and 4 K and a comparison with NBS SRM 768 fixed point device, *Physica B*, 1982, Vol. 110, pp. 2129-2131.
- [15] Creywall D.S., Busch P.A., ^3He -melting-curve thermometry, *J. Low Temp. Phys.*, 1982, Vol. 46, No. 5/6, pp. 451-465.
- [16] Schooley J.F., Evans G.A., Jr, Soulen R.J., Jr., Preparation and calibration of the NBD SRM 767: a superconductive temperature fixed point device, *Cryogenics*, 1980, Vol. 20, No. 4, pp. 193-199.
- [17] Steinbeck M., Matsumoto D., Anderson A.C., Compact low temperature fixed point device, *Rev. Sci. Instr.*, 1979, Vol. 50, No. 2, pp. 260-261.
- [18] Colwell J.H., Schooley J.F., Soulen R.J., Use of superconductors as thermometric fixed points, *J. Appl. Phys.*, 1969, Vol. 40, No. 5, pp. 2163.
- [19] Голуб А.А., Зарубин Л.И., Немиш И.Ю. Полупроводниковые термометры сопротивления для интервала 4,2-0,3 К., Всесоюз. совещ. "Квантовая метрология и фундаментальные физические константы". - Л., 1982. - С. 117.

- [20] Halperin W.P., Rasmussen F.B., Archie C.N., *et al.*, Properties of melting ^3He : specific heat, entropy, latent heat, temperature, J. Low Temp. Phys., 1978, Vol. 31, No. 5/6, pp. 617-698.
- [21] Greywall D.S., Specific heat of normal liquid ^3He , Phys. Rev. B, 1983, Vol. 27, No. 5, pp. 2747-2766.
- [22] Grodski J.J., Dison A.E., Simple numerical check of calibration of germanium resistance thermometers, Cryogenics, 1973, Vol. 13, No. 10, pp. 614-616.
- [23] Fisher R.A., Hornung E.W., Brodale G.E., Giaque W.F., Magneto thermodynamics of $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, II., The evaluation of absolute temperature and other thermodynamic properties of CMN to 0.6 K, J. Chem., Phys., 1973, Vol. 58, No. 12, pp. 5584-5604.
- [24] Hudson R.P., Kaeser R.S., CMN: magnetic temperature scale 0.002-2 K, Physics, 1967, Vol. 3, No. 2, pp. 95-113.
- [25] Huntzicker J.J., Shirley D.A., Proposed absolute temperature scale for cerium magnesium nitrate below 0.003 K, Phys. Rev. B, 1970, Vol. 2, No. 11, pp. 4420-4431.
- [26] Mess K.W., Lubbers J., Niesen L., *et al.*, Thermal and magnetic properties of cerium magnesium nitrate below 1 K, Physica, 1969, Vol. 41, No. 2, pp. 260-288.
- [27] Ahonen A.I., Haikala M.T., Krusius M., *et al.*, Phase diagram of liquid ^3He between 0.7 and 2.5 mK, Phys. Rev. Lett., 1974, Vol. 33, No. 11, pp. 628-631.
- [28] Avenel O., Bernier M., Bloyet D., *et al.*, NMR-thermometry: experimental checks on metallic samples, Proc. 14th Int. Conf. Low Temp. Phys., LT-14, 1975, Amsterdam; Oxford; New York, 1975, Vol. 4, pp. 64-67.
- [29] Johnson R.T., Wheatley J.C., Compressional cooling of ^3He to milli-degree temperatures, J. Low Temp. Phys., 1970, Vol. 2, No. 3/4, pp. 423-448.
- [30] Webb R.A., Giffard R.P., Wheatley J.C., Noise thermometry at ultra-low temperature, J. Low Temp. Phys., 1973, Vol. 13, No. 3/4, pp. 383-423.
- [31] Wheatley J.C., Experimental properties of the extraordinary phases of liquid ^3He at milli-kelvin temperatures, Physica, 1973, Vol. 69, No. 1, pp. 218-244.
- [32] Alvesalo T.A., Collan H.K., Loponen M.T., *et al.*, The viscosity and some related properties of liquid ^3He at the melting curve between 1 and 100 mK, J. Low Temp. Phys., 1975, Vol. 19, No. 1/2, pp. 1-37.
- [33] Carless D.S., Hall H.E., Hook J.R., Vibrating wire measurements in liquid ^3He , I, The normal state, J. Low Temp. Phys., 1983, Vol. 50, No. 5/6, pp. 583-603.
- [34] Berg R.F., Engel B.N., Ihas G.G., NMR in bulk ^3He -A: pressure dependence and thermometry, Proc. 17th Int. Conf. Low Temp. Phys. (LT-17, 1984) S. 1. : S. n., 1984, Pt 2, pp. 1171-1172.
- [35] Osheroff D.D., Brinkman W.F., Longitudinal resonance and domain effects in the A and B phases of liquid helium three, Phys. Rev. Lett., 1974, Vol. 32, No. 11, pp. 584-587.
- [36] Osheroff D.D., Gully W.J., Richardson R.C., *et al.*, New magnetic phenomena in liquid ^3He below 3 mK, Phys. Rev. Lett., 1972, Vol. 29, No. 14, pp. 920-923.
- [37] Paulson D.N., Krusius M., Wheatley J.C., *et al.*, Magnetic thermometry to below one millikelvin with lanthanum diluted cerium magnesium nitrate, J. Low Temp. Phys., 1979, Vol. 34, No. 1/2, pp. 63-83; (Err., 1979, Vol. 36, No. 5/6, p. 721).
- [38] Kummer R.B., Mueller R.M., Adams E.D., Nuclear spin ordering of solid ^3He in applied magnetic fields, J. Low Temp. Phys., 1977, Vol. 27, No. 3/4, pp. 319-439.

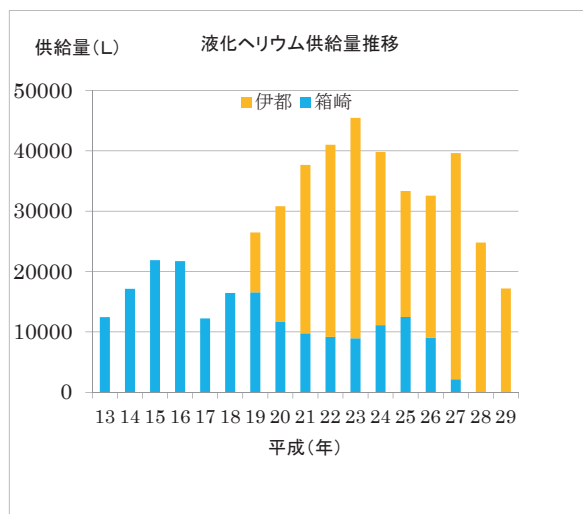
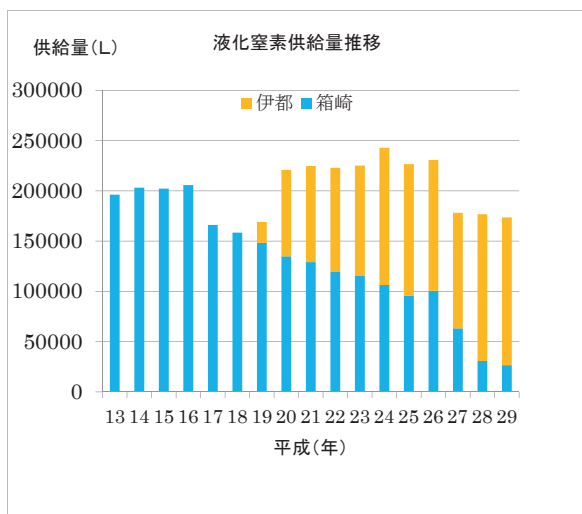
低温センターの活動 等

1 寒剤供給量推移

理学系ユーザーの伊都キャンパス移転に伴い、箱崎地区センターの液体ヘリウム供給業務は、平成27年度8月をもって終了した。一方、液体窒素の供給業務は、週2日に規模を縮小し、農学研究院や医学研究院、生体防御医学研究所に対し継続して行っている。

伊都地区センター：工学研究院、理学研究院、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、先端物質化学研究所、超伝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：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



寒剤供給単価	液体窒素	液体ヘリウム
	68 円/ℓ	551 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、伊都地区センター・箱崎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、第二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、保安検査・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、保安責任者

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

	保安責任者
箱崎地区センター	上田

2. 1 日常点検 (3回以上/日)

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

2. 2 定期自主検査 (1回/年)

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

平成29年 伊都地区センター4月実施 箱崎地区センター8月実施

2. 3 開放検査 (各機器の周期に応じて)

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29年 伊都地区センター11月実施(ヘリウム長尺容器、ヘリウム回収圧縮機等)

2. 4 保安検査 (1回/年)

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

平成29年 伊都地区センター4月合格

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

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

平成29年 受講者3名(光田、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29年 受講者なし

2. 7 寒剤の取り扱いに関する見学会 (随時)

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。

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29年 防災訓練(伊都地区センター4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、テキストやビデオを用いて実施している。

◆伊都キャンパス

①H29. 6. 21 総合学習プラザ

受講者：199名

②H29. 6. 22 総合学習プラザ (LCS)

受講者：175名

③H29. 10. 26 総合学習プラザ (LCS)

受講者：48名

④H29. 12. 20 総合学習プラザ

受講者：50名

◆箱崎キャンパス

①H29. 6. 28 旧工学部大講義室

受講者：298名

◆馬出キャンパス

①H29. 6. 7 講義棟 4F 大講義室

受講者：173名

②H29. 12. 18 講義棟 4F 大講義室

受講者：64名

◆筑紫キャンパス

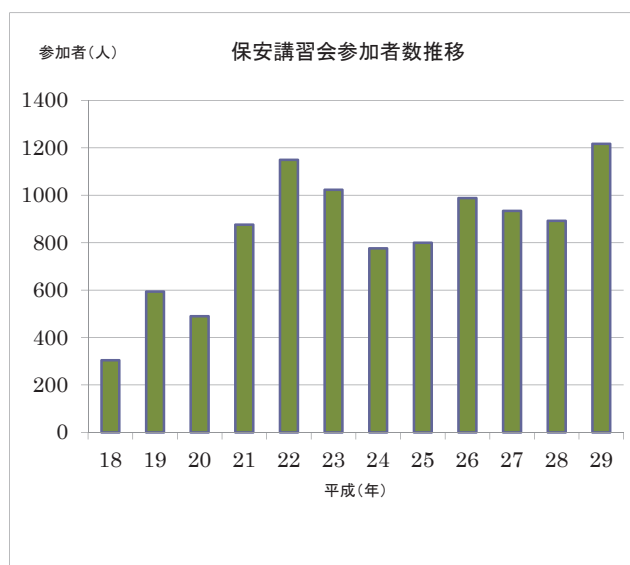
①H29. 6. 26 筑紫ホール

受講者：161名

②H29. 12. 22 筑紫ホール

受講者：49名

保安講習会の様子 (伊都キャンパス)



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。

3月：体験入学 5月：開学記念

8月：オープンキャンパス など



体験入学の様子(2017. 3. 28)

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。

連絡先 工学研究院 助教 稲垣祐次

092-802-3522（内線 伊都 3522）inagaki.yuji.318@m.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。

◇伊都地区での寒剤利用について

「寒剤発注・管理システム」でのウェブ発注となります。事前に区分管理者登録が必要です。

寒剤発注・管理システム <http://lrc.kyushu-u.ac.jp/kanzai/>

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。

【90-3940 上田 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。

【90-8060 諸富 morodomi@lrc.kyushu-u.ac.jp】

低温センター運営委員 (2018年3月現在)

低温センター長	システム情報科学研究院	教授	木須 隆暢
副低温センター長	理学研究院	教授	木村 崇
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	理学研究院	教授	和田 裕文
複担教員	理学研究院	准教授	光田 暁弘
複担教員	工学研究院	准教授	河江 達也
	理学研究院	教授	大場 正昭
	工学研究院	教授	岸村 顕広
	システム情報科学研究院	教授	岩熊 成卓
	農学研究院	教授	堤 祐司
	歯学研究院	准教授	竹下 徹
	先導物質化学研究所	教授	柳田 剛
	環境安全衛生推進室 (高圧ガス)	教授	尾上 清明
	工学部等事務部	事務部長	出嶋 敏弘
	理学部等事務部	事務長	臼杵 純一

低温センターを利用した論文 (2017)

工学研究院 エネルギー量子工学部門

河江研究室

1. Spin polarization measurements in ferromagnetic SrRuO₃ using point contact Andreev reflection technique
M, Shiga, N. Nishimura, Y. Inagaki, T. Kawae, H. Kambara and K. Tenya
Journal of Physics: Conference Series, Vol. **807**, 082001 1-6 (2017)
2. Kondo-Fano resonance in atomic-scale contacts for ferromagnetic metals”
M.S. Islam, H. Takata, Y. Ueno, K. Ienaga, Y. Inagaki, H. Tsujii, T. Kawae
Journal of Physics: Conference Series, Vol. **807**, 082002 1-6 (2017).
3. Fano profiles in palladium nanoconstrictions
M.S. Islam, H. Takata, K. Ienaga, Y. Inagaki, H. Tsujii and T. Kawae
Solid State Communications **262**, pp. 16-19 (2017)
4. Low-temperature hydrogen absorption in metallic nanocontacts studied by point-contact spectroscopy measurements
H. Takata, M.S. Islam, K. Ienaga, Y. Inagaki, K. Hashizume and T. Kawae
Journal of Physics: Conference Series, Vol. **897**, 012009 1-5 (2017)
5. Development of point-contact spectrometer for spin polarization measurements
M. Shiga, N. Nishimura, H. Takata, Y. Inagaki, H. Kambara, K. Tenya and T. Kawae
Journal of Physics: Conference Series, Vol. **897**, 012001 1-5
6. Phase diagram and soliton picture of a spin-Peierls compound D-F₅PNN
Y. Inagaki, T. Kawae, N. Sakai, N. Kawame, T. Goto, J. Yamauchi, Y. Yoshida, Y. Fujii, T. Kambe, Y. Hosokoshi, B. Grenier, and J.-P. Boucher
Journal of the Physical Society of Japan. Vol. **86**, 113706 1-5 (2017)
7. High-pressure zinc oxide phase as visible-light-active photocatalyst with narrow band gap
H. R-Khosroshahi, K. Edalati, J. Wu, Y. Nakashima, M. Arita, Y. Ikoma, M. Sadakiyo, Y. Inagaki, A. Staykov, M. Yamauchi, Z. Horita and M. Fujii
Journal of Material Chemistry A **5**, 20298-20303 (2017)
8. Spin order in the Heisenberg kagome antiferromagnet MgFe₃(OH)₆Cl₂
M. Fujihala, X. G. Zheng, S. H. Lee, T. Kamiyama, K. Kindo and T. Kawae
Physical Review B **96**, 144111 1-9 (2017)

工学研究院 応用化学部門

久枝研究室

1. Hybrid Catalyst for Light-Driven Green Molecular Transformations
H. Shimakoshi, Y. Hisaeda
ChemPlusChem, **82**, No.1, 18-29(2017)
2. Facile Synthesis of 9,10,19,20-Tetraalkylporphycenes
T. Ono, D. Koga, Y. Hisaeda
Chem. Lett., **46**, No.2, 260-262(2017)
3. Cathodic Reductive Couplings and Hydrogenations of Alkenes and Alkynes Catalyzed by the B₁₂ Model Complex
H. Shimakoshi, Z. Luo, K. Tomita, Y. Hisaeda
J. Organometal. Chem., **839**, 71-77(2017)
4. Inclusion Crystal Growth and Optical Properties of Organic Charge-transfer Complexes Built from Small Aromatic Guest Molecules and Naphthalenediimide Derivatives
T. Ono, Y. Tsukiyama, A. Taema, Y. Hisaeda
Chem. Lett., **46**, No.6, 801-804(2017)
5. Photocatalytic alkene reduction by B₁₂-TiO₂ hybrid catalyst coupled with C-F bond cleavage for gem-difluoroolefin synthesis
H. Tian, H. Shimakoshi, K. Imamura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, Y. Hisaeda
Chem. Commun., **53**, No.68, 9478-9481(2017)
6. Impact of the corrin framework of vitamin B₁₂ on the electrochemical carbon-skeleton rearrangement in comparison to an imine/oxime planar ligand; tuning selectivity in 1,2-migration of a functional group by controlling electrolysis potential
K. Tahara, L. Pan, R. Yamaguchi, H. Shimakoshi, M. Abe, Y. Hisaeda
J. Inorg. Biochem., **175**, 239-243(2017)
7. A Vitamin B₁₂ Derivative Catalyzed Electrochemical Trifluoromethylation and Perfluoroalkylation of Arenes and Heteroarenes in Organic Media
M. J. Hossain, T. Ono, K. Wakiya, Y. Hisaeda
Chem. Commun., **53**, No.79, 10878-10881(2017)
8. Imeso-Tetraaryl(porphyrinato)cobalt(III)-Catalyzed Oxygenation of Disilanes under Aerobic Conditions
J. Ohshita, Y. Matsumura, T. Nakayama, H. Yoshida, A. Kunai, Y. Hisaeda, T. Hayashi

Chem. Lett., **46**, No.46, 1807-1809(2017)

9. The first synthesis of mesodicycloalkylporphyrins: ring strain effects on structural and optical properties of isomeric porphyrins
T. Ono, D. Koga, K. Yoza, Y. Hisaeda
Chem. Commun., **53**, No.91, 12258-12261(2017)

田中研究室

1. Dynamics of a Bioinert Polymer in Hydrated States by Dielectric Relaxation Spectroscopy
T. Hirata, H. Matsuno, D. Kawaguchi, M. Inutsuka, T. Hirai, M. Tanaka, K. Tanaka
Phys. Chem. Chem. Phys. **19**(2), 1389-1394 (2017)
2. Surface Segregation of a Branched Polymer with Hydrophilic Poly[2-(2-ethoxy)ethoxyethyl vinyl ether] Side-chains
S. Sugimoto, Y. Oda, T. Hirata, R. Matsuyama, H. Matsuno, K. Tanaka
Polym. Chem. **8**(3), 505-510 (2017)
3. Cell Adhesion on Glassy Scaffolds with Different Mechanical Response
S. Shimomura, H. Matsuno, K. Sanada, K. Tanaka
J. Mater. Chem. B **5**(4), 714-719 (2017)
4. Glass Transition Behavior in Thin Polymer Films Covered with a Surface Crystalline Layer
B. Zuo, Y. Liu, Y. Liang, D. Kawaguchi, K. Tanaka, X. Wang
Macromolecules **50**(5), 2061-2068 (2017)
5. Load-Induced Frictional Transition at Well-Defined Alkane Loop Surface
A. Shundo, K. Hori, Y. Tezuka, T. Yamamoto, K. Tanaka
Langmuir **33**(9), 2396-2401 (2017)
6. Depth-resolved Local Conformation and Thermal Relaxation of Polystyrene near Substrate Interface
H. K. Nguyen, M. Inutsuka, D. Kawaguchi, K. Tanaka
J. Chem. Phys. **146**(20), 203313 (2017)
7. Platelet Adhesion on the Surface of a Simple Poly(vinyl ether)
H. Matsuno, R. Tsukamoto, Y. Oda, K. Tanaka
Polymer **116**, 479-486 (2017)
8. Ultrafast Photoresponsive Materials for All-optical Light Modulation by Polymer Thin Films
T. Ono, K. Kawasaki, K. Tanaka, T. Nagamura

Polymer 116, 523-533 (2017)

9. A Polymer Interfacial Modifier Synthesized by Living Anionic Polymerization: Incorporation of Inorganic Blocks to Chain Ends
K. Yamamoto, T. Hirai, Y. Oda, D. Kawaguchi, H. Matsuno, K. Tanaka
Macromol. Chem. Phys. 218(12), 1600473 (2017)
10. Evolution of Heterogeneity Accompanying Sol-gel Transitions in a Supramolecular Hydrogel
Y. Matsumoto, A. Shundo, M. Ohno, N. Tsuruzoe, M. Goto, K. Tanaka
Soft Matter 13(40), 7433-7440 (2017)
11. Rotational Dynamics of a Probe in Rubbery Polymers Characterized by Time-resolved Fluorescence Anisotropy Measurement
H. K. Nguyen, A. Konomi, S. Sugimoto, M. Inutsuka, D. Kawaguchi, K. Tanaka
Macromol. Chem. Phys., 1700329.
12. Chain conformation near the buried interface in nanoparticle stabilized polymer thin films
D. Barkley, N. Jiang, M. Sen, M. Endoh, J. Rudick, T. Koga, Y. Zhang, O. Gang, G. Yuan, S. Satija, D. Kawaguchi, K. Tanaka, A. Karim
Macromolecules, 50 (19), 7657-7665 (2017)
13. Surface Characterization and Platelet Adhesion on Thin Hydrogel Films of Poly(vinyl ether)
N. Itagaki, Y. Oda, T. Hirata, H.-K. Nguyen, D. Kawaguchi, H. Matsuno, K. Tanaka
Langmuir, 33(50), 14332-14339 (2017)

小江研究室

1. Structure and Reactivity of a Ru-based Peroxide Complex as a Reactive Intermediate of O₂-Promoted Activation of a C-H Bond in a Cp* Ligand.
Yatabe, Takeshi; Kishima, Takahiro; Nagano, Hideaki; Matsumoto, Takahiro; Yamasaki, Mikio; Yoon, Ki-Seok; Ogo, Seiji.*
Chem. Lett. 46(1), 74-76. (2017)
2. Acetyl-CoA Production by Encapsulated Pyruvate Ferredoxin Oxidoreductase in Alginate Hydrogels.
Takenaka, Makoto; Yoon, Ki-Seok; Matsumoto, Takahiro; Ogo, Seiji.*
Bioresour. Technol. 227, 279-285. (2017)
3. Luminescent Tb(III) and Sm(III) Complexes with a 1,4,7-Triazacyclononane-based Tris-aryloxide Ligand for High-performance Oxygen Sensors.
Nakai, Hidetaka;* Kuyama, Masafumi; Seo, Juncheol; Goto, Takahiro; Matsumoto, Takahiro; Ogo,

Seiji.*

Dalton Trans. 46(28), 9126–9130. (2017)

4. One Model, Two Enzymes: Activation of Hydrogen and Carbon Monoxide.
Ogo, Seiji;* Mori, Yuki; Ando, Tatsuya; Matsumoto, Takahiro; Yatabe, Takeshi; Yoon, Ki-Seok; Hayashi, Hideki; Asano, Masashi.
Angew. Chem. Int. Ed. 56(33), 9723–9726. (2017)
5. A Fusion of Biomimetic Fuel and Solar Cells Based on Hydrogenase, Photosystem II, and Cytochrome c Oxidase.
Kikkawa, Mitsuhiro; Yatabe, Takeshi; Matsumoto, Takahiro; Yoon, Ki-Seok; Suzuki, Kazuhau; Enomoto, Takao; Kaneko, Kenji; Ogo, Seiji.*
ChemCatChem9(21), 4024–4028.(2017)
6. Mechanistic Insight into Switching between H₂- or O₂-Activation by Simple Ligand Effects of [NiFe]hydrogenase Models.
Matsumoto, Takahiro; Kishima, Takahiro; Yatabe, Takeshi; Yoon, Ki-Seok; Ogo, Seiji.*
Organometallics 36(20), 3883–3890.(2017)
7. Mechanistic Investigation of the Formation of H₂ from HCOOH with a Dinuclear Ru Model Complex for Formate Hydrogen Lyase.
Tokunaga, Taisuke; Yatabe, Takeshi; Matsumoto, Takahiro; Ando, Tatsuya; Yoon, Ki-Seok; Ogo, Seiji.*
Sci. Tech. Adv. Mater. 18, 870–876. (2017)
8. Nitrogen Fixation Genes and Nitrogenase Activity of the Non-Heterocystous Cyanobacterium *Thermoleptolyngbya* sp. O-77.
Yoon, Ki-Seok; Nguyen, Nga T.; Tran, Kien Trung; Tsuji, Kohsei; Ogo, Seiji.*
Microbes Environ. 32(4), 324–329. (2017)
9. ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼモデル錯体による水素および酸素分子の活性化
工学府、物質創造工学専攻
木島 崇宏 (2017)

工学研究院 化学工学部門

上平研究室

1. Improved recombinant antibody production by CHO cells using a production enhancer DNA element with repeated transgene integration at a predetermined chromosomal site
Yoshinori Kawabe, Takanori Inao, Shodai Komatsu, Guan Huang, Akira Ito, Takeshi Omasa, Masamichi Kamihira

Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 123, No. 3, pp. 390–397 (2017)

2. *In vitro* drug testing based on contractile activity of C2C12 cells in an epigenetic drug model
Kazushi Ikeda, Akira Ito, Ryusuke Imada, Masanori Sato, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira
Scientific Reports, Vol. 7, 44570 (2017)
3. Hypoxia-responsive transgene expression system using RTP801 promoter and synthetic transactivator fused with oxygen-dependent degradation domain
Akihiko Ono, Akira Ito, Tomonaga Sato, Masaki Yamaguchi, Taiga Suzuki, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira
Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 124, No. 1, pp. 115–124 (2017)
4. Three-dimensional culture of a genetically modified hepatoma cell line using macroporous gelatin beads
Jane Marie Tonello, Saori Kawashima, Kazuki Sato, Yoshinori Kawabe, Akira Ito, Masamichi Kamihira
Cytotechnology, Vol. 69, No. 6, pp. 925–931 (2017)
5. Accumulative scFv-Fc antibody gene integration into the *hprt* chromosomal locus of CHO cells
Xue Wang, Yoshinori Kawabe, Risa Kato, Takeshi Hada, Akira Ito, Yoshimasa Yamana, Masako Kondo, Masamichi Kamihira
Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 124, No. 5, 583–590 (2017)
6. Development of a targeted gene integration procedure for the production of biopharmaceutical proteins
工学府、化学システム工学専攻
Xue Wang (2017年)
7. Development of genetically engineered hepatoma cell lines with inducible liver functions by overexpression of liver-enriched transcription factors
システム生命科学府、システム生命科学専攻
Jane Tonello (2017年)

工学研究院 機械工学部門

津崎研究室

1. Hydrogen desorption and cracking associated with martensitic transformation in Fe-Cr-Ni-Based austenitic steels with different carbon contents
Motomichi Koyama, Takuro Ogawa, Dingshun Yan, Yuya Matsumoto, CemalCemTasan, Kenichi Takai, KaneakiTsuZaki
International Journal of Hydrogen Energy, 巻 : 42、ページ : 26423-26435、(Oct 2017)
2. In situ observations of silver-decoration evolution under hydrogen permeation: Effects of grain

- boundary misorientation on hydrogen flux in pure iron
 Motomichi Koyama, Daisuke Yamasaki, Tatsuya Nagashima, Cemal Cem Tasan, Kaneaki Tsuzaki
Scripta Materialia, 巻 : 129, ページ : 48-51, (Mar 2017)
3. Interfacial hydrogen localization in austenite/martensite dual-phase steel visualized through optimized silver decoration and scanning Kelvin probe force microscopy
 T. Nagashima, M. Koyama, A. Bashir, M. Rohwerder, C. C. Tasan, E. Akiyama, D. Raabe, K. Tsuzaki
Materials and Corrosion, 巻 : 68, ページ : 306-310, (Mar 2017)
 4. Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels
 Motomichi Koyama, Eiji Akiyama, Young Kook Lee, Dierk Raabe, Kaneaki Tsuzaki
International Journal of Hydrogen Energy, 巻 : 42, ページ : 12706-12723, (Apr 2017)
 5. Recent progress in microstructural hydrogen mapping in steels: quantification, kinetic analysis, and multi-scale characterisation
 Motomichi Koyama, Michael Rohwerder, Cemal Cem Tasan, Asif Bashir, Eiji Akiyama, Kenichi Takai, Dierk Raabe, Kaneaki Tsuzaki
Materials Science and Technology (United Kingdom), 巻 : 33, ページ : 1481-1496, (Sep 2017)
 6. Reply to comments on the paper “In situ observations of silver-decoration evolution under hydrogen permeation: Effects of grain boundary misorientation on hydrogen flux in pure iron” by Gavriljuk and Teus
 Motomichi Koyama, Daisuke Yamasaki, Kaneaki Tsuzaki
Scripta Materialia, 巻 : 140, ページ : 91-92, (Nov 2017)

先導物質化学研究所 物質基盤化学部門

佐藤研究室

1. Anisotropic Change in Magnetic Susceptibility of a Dynamic Single Crystal of Cobalt(II) Complex
 Osamu Sato, Zi-Shuo Yao, Shu-Qi Wu, Yasutaka Kitagawa, Sheng-Qun Su, You-Gui Huang, Guo-Ling Li, Zhong-Hai Ni, Hiroyuki Nojiri, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Soonchul Kang, Shinji Kanegawa
Angew. Chem. 56, 717–721, (2017)
2. A Material Showing Colossal Positive and Negative Volumetric Thermal Expansion with Hysteretic Magnetic Transition
 Ji Xiang Hu, Yang Xu, Yin Shan Meng, Liang Zhao, Shinya Hayami, Osamu Sato, Tao Liu,
Angew. Chem. Int. Ed., 56, 13052-13055 (2017)
3. Crystal structures of two nickel compounds comprising neutral Ni^{II} hydrazone complexes and dicarb-

oxylic acid

Takumi Nakanishi, and Osamu Sato

Acta Cryst. E73, 103-106 (2017)

4. Slow Magnetic Relaxation in a Mononuclear Ruthenium(III) Complex
Shu-Qi Wu, Yuji Miyazaki, Motohiro Nakano, Sheng-Qun Su, Zi-Shuo Yao, Hui-Zhong Kou, and Osamu Sato
Chem. Eur. J. 23, 10028-10033 (2017)
5. Selective CO₂ Capture and High Proton Conductivity of a Functional Star-of-David Catenane Metal–Organic Framework, You-Gui Huang, Shu-Qi Wu, Wei-Hua Deng, Gang Xu, Fa-Lu Hu, Jonathan P. Hill, Wei Wei, Sheng-Qun Su, Lok Kumar Shrestha, Osamu Sato, Ming-Yan Wu, Mao-Chun Hong, and Katsuhiko Ariga,
Adv. Mater., 29, 1703301 (2017)
6. Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in an Octacoordinated Fe(II) Complex with Pseudo-D_{2d} Symmetry: Magnetic, HF-EPR, and Theoretical Investigations, Guo Ling Li, Shu Qi Wu, Li Fang Zhang, Zhenxing Wang, Zhong Wen Ouyang, Zhong Hai Ni, Sheng Qun Su, Zi Shuo Yao, Jun Qiu Li, and Osamu Sato
Inorg. Chem., 56, 8018-8025 (2017)
7. A Compressed Octahedral Cobalt(II) Complex in the Crystal Structure of diaqua[6,6'-sulfanediylbis(2,2'-bipyridine)]cobalt(II) dinitrate
Guo Ling Li, and Osamu Sato
Acta Cryst. E73, 993-995 (2017)

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

1. Characterization of Critical Current Distribution in Roebel Cable Strands Based on Reel-to-Reel Scanning Hall-Probe Microscopy
K. Higashikawa, X. Guo, M. Inoue, Z. Jiang, R. Badcock, N. Long, T. Kiss
IEEE Trans. Appl. Supercond., 27, 8001404 (2017)
2. Characterization of Local Critical Current Distribution in Multifilamentary Coated Conductor Based on Reel-to-Reel Scanning Hall-Probe Microscopy
K. Higashikawa, D. Uetsuhara, M. Inoue, S. Fujita, Y. Iijima, T. Kiss
IEEE Trans. Appl. Supercond., 27, 6603004 (2017)
3. BMO-Doped REBCO-Coated Conductors for Uniform In-Field I_c by Hot-Wall PLD Process Using

IBAD Template

Y. Iijima, K. Kakimoto, M. Igarashi, S. Fujita, W. Hirata, S. Muto, T. Yoshida, Y. Adachi, M. Daibo, K. Naoe, T. Fukuzaki, K. Higashikawa, T. Kiss, and S. Awaji
IEEE Trans. Appl. Supercond., 27, 6602804 (2017)

理学研究院 物理学部門

和田研究室

1. Magnetocaloric Properties of $(\text{MnFeRu})_2(\text{PSi})$ as Magnetic Refrigerants near Room Temperature
Takayuki Ohnishi, Kei Soejima, Keiichiro Yamashita and Hirofumi Wada
Magnetochemistry **3**, 6, (2017)
2. 40T Soft X-ray Spectroscopies on Magnetic-Field-Induced Valence Transition in $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0.3$)
Hiromasa Yasumura, Yasuo Narumi, Tetsuya Nakamura, Yoshinori Kotani, Akira Yasui, Eigo Kishaba, Akihiro Mitsuda, Hirofumi Wada, Koichi Kindo, and Hiroyuki Nojiri
J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 054706, (2017)
3. Hard x-ray photoemission study of the temperature-induced valence transition system $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$
Katsuya Ichiki, Kojiro Mimura, Hiroaki Anzai, Takayuki Uozumi, Hitoshi Sato, Yuki Utsumi, Shigenori Ueda, Akihiro Mitsuda, Hirofumi Wada, Yukihiro Taguchi, Kenya Shimada, Hirofumi Namatame, and Masaki Taniguchi
Phys. Rev. B **96**, 045106, (2017)
4. Temperature-dependent electronic structure of EuNi_2P_2 revealed by angle-resolved photoemissionspectroscopy
H. Anzai, K. Ichiki, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Mitsuda, H. Wada, and K. Mimura
J. Phys.: Conf. Series **807**, 012006, (2017)
5. Valence transition in polycrystalline $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$ studied by hard x-ray photoemission spectroscopy
Katsuya Ichiki, Takayuki Matsumoto, Hiroaki Anzai, Ryohei Takeshita, Kodai Abe, Suzuna Ishihara, Takayuki Uozumi, Hitoshi Sato, Awabakeli Rousuli, Shigenori Ueda, Yukihiro Taguchi, Kenya Shimada, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Suguru Hamano, Akihiro Mitsuda, Hirofumi Wada, Kojiro Mimura
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220**, 28, (2017)
6. Observation of the c-f hybridization effect in valence-transition system EuPtP
Hiroaki Anzai, Katsuya Ichiki, Eike F. Schwier, Hideaki Iwasawa, Masashi Arita, Hitoshi Sato, Kenya Shimada, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Akihiro Mitsuda, Hirofumi Wada, and Kojiro Mimura

Phys. Status Solidi C **14**, 1600185, (2017)

木村研究室

1. Dynamical spin injection based on heating effect due to ferromagnetic resonance.
K. Yamanoi, Y. Yokotani and T. Kimura
Phys. Rev. Appl. **8**, 054031 (2017).
2. Possibility of Cooper-pair formation controlled by multi-terminal spin injection.
K. Ohnishi, M. Sakamoto, M. Ishitaki and T. Kimura
J. Superconductivity (To be published)
3. Efficient thermal spin injection in metallic nanostructures.
T. Nomura, T. Ariki, S. Hu and T. Kimura
J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 465003 (2017).
4. Nonreciprocity of electrically excited thermal spin signals in CoFeAl-Cu-Py lateral spin valves
S. Hu, X. Cui, T. Nomura, T. Min and T. Kimura
Phys. Rev. B (Rapid Comm.) **95**, 100403 (2017).
5. Effective suppression of thermoelectric voltage in nonlocal spin-valve measurement.
T. Ariki, T. Nomura, K. Ohnishi and T. Kimura
Appl. Phys. Exp **10**, 063004 (2017).
6. スピン依存ゼーベック効果によるスピンの生成とその可能
野村 竜也, 木村 崇
まぐね Vol.12, No.5(2017), p.231~235(解説記事).

理学研究院 化学部門

量子化学研究室

1. Size-dependent reactivity of nickel-doped silver cluster cations toward oxygen: Electronic and geometric effects
S. Sarugaku, R. Murakami, J. Matsumoto, T. Kawano, M. Arakawa, and A. Terasaki
Chem. Lett. **46**, 385–388、 (2017)
2. Space focusing extensively spread ions in time-of-flight mass spectrometry by nonlinear ion acceleration
S. Sarugaku, M. Arakawa, and A. Terasaki
Int. J. Mass Spectrom. **414**, 65–69、 (2017)

3. Adsorption and subsequent reaction of a water molecule on silicate and silica cluster anions
M. Arakawa, T. Omoda, and A. Terasaki
J. Phys. Chem. C **121**, 10790–10795, (2017)

原田研究室

1. “High-resolution Fourier transform emission spectroscopy of the band of the OCS⁺ ion”,
Yoshihiro Nakashima, Kensuke Harada, Keiichi Tanaka, and Takehiko Tanaka
J. Chem. Phys., **146**, 144302 (2017).
2. “Fourier transform microwave spectroscopy of the SiCl⁺ ion”,
Keiichi Tanaka, Kensuke Harada, Carlos Cabezas, and Yasuki Endo,
J. Mol. Spectrosc., in press (2017).

桑野研究室

1. Palladium-catalyzed Benzylic Substitution of Benzyl Carbonates with Phosphorus Nucleophiles
Yusuke Makida, Kazumi Usui, Satoshi Ueno, and Ryoichi Kuwano
Chem. Lett. **2017**,46, 1814–1817.
2. Palladium-Catalyzed Decarboxylation of Benzyl Fluorobenzoates
Yusuke Makida, Yasutaka Matsumoto, and Ryoichi Kuwano
*Synlett***2017**,28, 2573–2576.

九州大学 低温センターだより No.12

2018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)

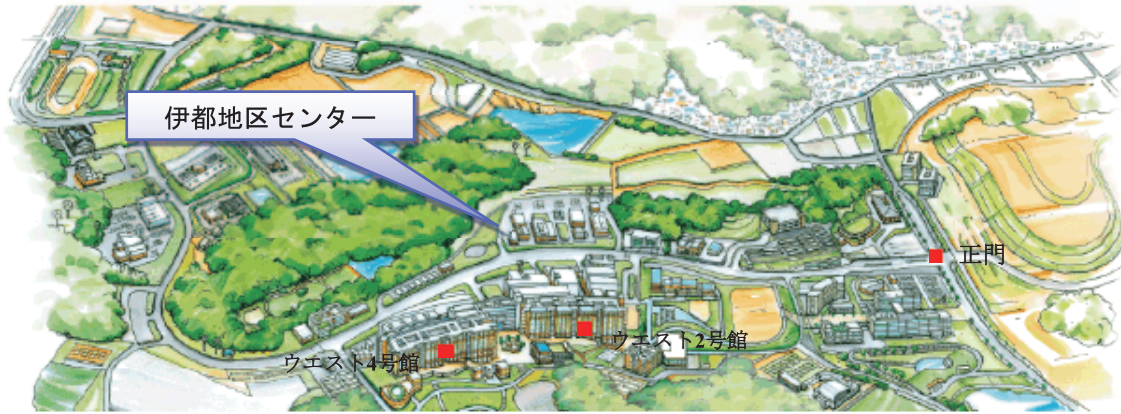
発行責任者：木須 隆暢

編集責任者：木村 崇

編集者：上田 雄也

印刷：(株)よしみ工産

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 092-642-2199
FAX 092-642-2701
<http://www.ltc.kyushu-u.ac.jp/>

