

目 次

第5号 2004年12月

研究ノート

- YbSbにおける混成型電気4重極秩序……………小山田 明… 3
2層系量子ホール効果……………澤田 安樹…10
超流動ヘリウム冷却超伝導マグネットの研究……………塩津 正博, 白井 康之…19
パラジウム触媒を用いるアルキンのカルボスタニル化反応……………白川 英二…32

技術ノート

- ベクトル型超伝導マグネットを用いた磁場回転装置の開発
～異方的超伝導体における超伝導ギャップ構造の可視化に向けて～ ……出口和彦, 前野悦輝…41

サロン

- アラバマ滞在記……………大塚 晃弘…47

センターセミナー報告……………51

センター紹介……………53

運営委員会より

- 寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス……………55

投稿案内……………57

編集後記……………58

Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)

Number 5, December 2004

Table of Contents

Research Reports

- Mixing-type Electric Quadrupolar Ordering in YbSbAkira Oyamada... 3
Bilayer Quantum Hall EffectsAnjyu Sawada...10
Study on He II Cooled Superconducting Magnet Masahiro Shiotsu, Yasuyuki Shirai...19
Palladium-Catalyzed Carbostannylation of AlkynesEiji Shirakawa...32

Technical Note

- Development of the Field-Orientation Control System with a Vector Magnet
~Toward the Visualization of the Superconducting Gap Structure in Unconventional Superconductors~
.....Kazuhiko Deguchi, Yoshiteru. Maeno...41

Salon

- A Stay in Alabama.....Akihiro Otsuka...47

LTM Center Seminars51

New Members of the Center53

From Organizing Committee

- Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus and Uji Campus55

Call for Manuscripts57

Editors' Note58

YbSb における混成型電気 4 重極秩序

Mixing-type Electric Quadrupolar Ordering in YbSb

小山田 明

京都大学大学院人間・環境学研究科

Akira Oyamada

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

1. はじめに

固体物理では、磁気秩序や超伝導のような何らかの秩序状態に相転移するという現象が重要な位置を占めている。物質中には様々な自由度があり、この自由度の種類に応じて様々な相転移が起こる。例えば、磁気モーメントは磁石としてよく知られている強磁性秩序のような磁気秩序を引き起こす。このような相転移を引き起こす新しい自由度として、電気 4 重極モーメントが最近注目を集めている。この電気 4 重極モーメントが引き起こす秩序状態が 4 重極秩序と呼ばれている。4 重極秩序を起こす典型物質として、 CeB_6 という物質が良く知られており、最近実験的にも理論的にも大きな進展があったことは記憶に新しい[1]。4 重極秩序は、中性子回折など、秩序状態を調べるのに有力であるとされてきた実験手段でも直接観測することができず、「隠れた秩序」と呼ばれることもある。このような物質では、磁気モーメント、電気 4 重極モーメントさらには磁気 8 重極モーメントが絡み合い、様々な異常をもたらすことが広く注目を集めている。また通常の磁気秩序とは違って、転移温度が磁場によって上昇することも良く知られている。

ここで紹介する YbSb は、混成型の 4 重極秩序の典型例と考えられる唯一の物質である。混成型というのは、エネルギーの高い状態（励起状態）に 4 重極モーメントがあり、それがエネルギーの低い状態（基底状態）に混ざり込んで 4 重極秩序を引き起こす、という意味である。つまり基底状態に 4 重極モーメントがないということが特徴である。4 重極モーメントが存在する励起状態は 170 K 程度の高いエネルギーにあり、このような状況で 4 重極秩序が起こり得るかどうかがというのは大きな疑問であった。おもしろいことに、4 重極秩序を観測する上で有力な手段であると考えられている弾性定数にも、混成型の場合は異常が観測されないということが、実験的にも理論計算からも明らかになってきている[2]。つまり混成型 4 重極秩序は、弾性定数からも『隠れている』ということになる。筆者らは、この『隠れた秩序』を観測するために、核磁気共鳴 (NMR) を中心に実験を行っている。ここでは、最近の核磁気共鳴実験の結果を中心に、分子場計算による解釈も含めて解説する[3-5]。

2. YbSb における相転移

これから YbSb の物理的性質を見ていくことにしよう。YbSb は、希土類元素であるイッテルビウム (Yb) と、プニクトゲン元素のひとつアンチモン (Sb) の 1 対 1 の化合物である。結晶構造は NaCl 構造で、Yb と Sb が図 1 のように配列している。黒丸は Yb、白丸は Sb である。Yb は立方対称を持

った位置にある．YbSb 中の Yb は，+3 価のイオンとして振る舞うことが磁化率測定の結果から知られている．Yb³⁺ イオンで磁性を担う 13 個の 4f 電子は，全角運動量 $J=7/2$ でエネルギー準位が 8 重縮退している．これが立方対称を持った結晶場のもとで，2 つの 2 重縮退した準位（それぞれ Γ_6 ， Γ_7 と呼ばれる）と 1 つの 4 重縮退した準位（ Γ_8 と呼ばれる）に分裂する．このエネルギー準位は中性子散乱の結果から図 2 のようになっていることがわかっている[6]．

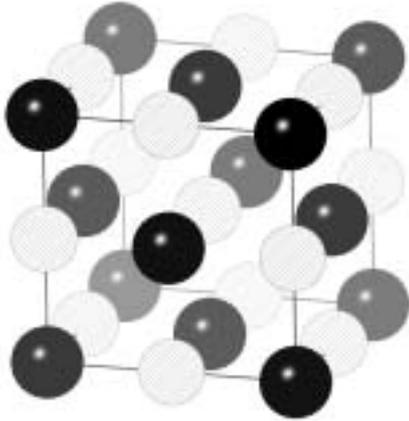


図 1 YbSb の結晶構造．黒丸は Yb，白丸は Sb である．

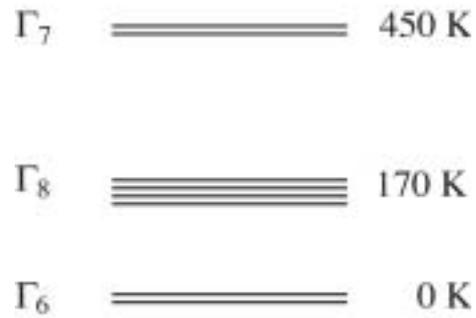


図 2 結晶場分裂した Yb³⁺ のエネルギー準位．

この物質が注目されるようになったのは，5 K 付近に奇妙な相転移が観測されたからである．まず ¹⁷⁰Yb 核についてのメスバウアー効果により，線幅の急激な増大が 5 K 付近で観測された．この実験結果は，なんらかの秩序状態が出現したことを示している[7]．ところが 中性子回折では何の秩序状態も観測されなかった[8]．中性子回折で観測されないという結果から，4 重極秩序が起こっているのではないかという提案もあったが，基底状態 Γ_6 には 4 重極モーメントがないため疑問視されていた．

3. 研究結果

3-1. 比熱測定

筆者らは上で説明した 5 K 付近の相転移に対応して比熱にピークが現れることを図 3 のように見いだし，そのピークの磁場変化から転移温度の磁場変化を図 4 のように決めた[3]．特徴的なのは，転移温度が磁場とともに上昇していることである．この性質は，他の 4 重極秩序を起こす物質と共通している．（0.3 K 付近にも比熱のピークがあり，磁気秩序が起こっていると考えられているが，本稿では触れない．）

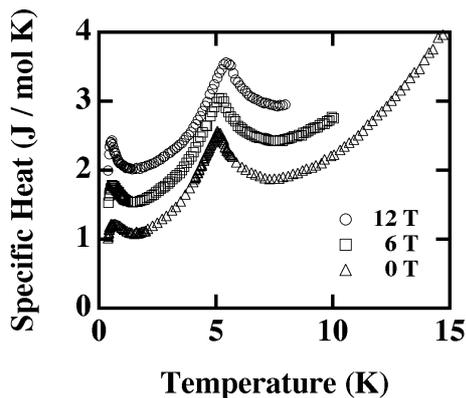


図3 比熱の温度変化。
6 T と 12 T のデータは、上方にシフトさせたものを示している。

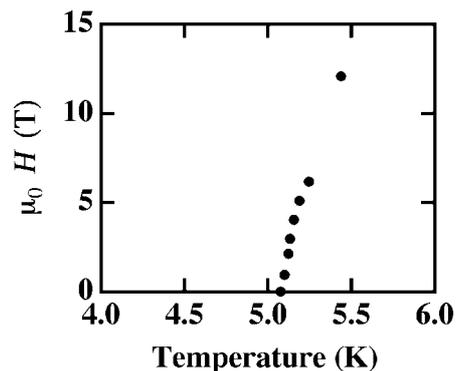


図4 転移温度の磁場変化。

3-2. 核磁気共鳴.

次に核磁気共鳴の結果について見ていこう[5]. すべての実験は 1.6 T 程度の磁場中で行われた. 図5は、スピンエコースペクトルの線幅の温度変化を示している. 5 K 付近から急激に線幅が増大し、さらに低温側では、下に凸の特徴的な曲線を描いている. 図6は、緩和時間 (T_1) の逆数の温度変化である. Sb には、 ^{121}Sb と ^{123}Sb の2つの同位体があり、その両方が観測されている. 5 K 付近に明瞭なピークがあり、相転移が起きていることを示している.

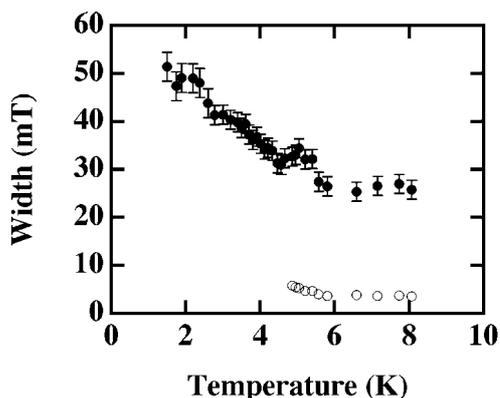


図5 NMR 線幅の温度変化. 黒丸は秩序相での幅, 白丸は秩序していない相での幅. この2つには、共存温度領域がある.

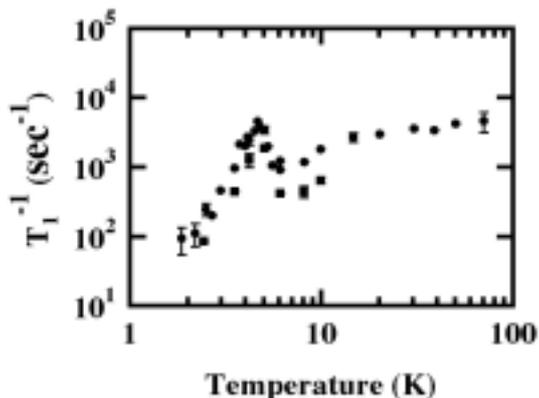


図6 ^{121}Sb と ^{123}Sb で測定した緩和時間の逆数の温度変化.

このような核磁気共鳴で観測される緩和時間は、超微細相互作用を通じて磁性原子 (Yb) の磁気モーメントや4重極モーメントの揺らぎを反映している. 磁気モーメントの揺らぎが Sb の位置での内

部磁場の揺らぎを作り，Sb 核の磁気モーメントと相互作用する．同様に 4 重極モーメントの揺らぎが Sb の位置での電場勾配の揺らぎを作り，Sb 核の 4 重極モーメントと相互作用する．つまり緩和の原因として磁気モーメントの揺らぎと 4 重極モーメントの揺らぎの 2 つが考えられる．この 2 つのメカニズムは，2 つの同位体で観測された緩和時間の比を取ることで区別することができる．実際， $^{123}(1/T_1) / ^{121}(1/T_1)$ という比は，磁気モーメントの揺らぎの場合 0.29，4 重極モーメントの揺らぎの場合 0.89 になることがわかっている．図 7 は， $^{123}(1/T_1) / ^{121}(1/T_1)$ の温度変化を示したものである．この比が転移温度 5 K 付近で増大しているのがわかる．このことから高温側では，磁気モーメントの揺らぎがほとんどであり 転移温度近傍では 4 重極モーメントの揺らぎが大きくなっていることがわかる．この結果は，4 重極モーメントの揺らぎが顕著であることがこの相転移の特徴であることを示し，4 重極秩序が起こっていることを強く示唆している．

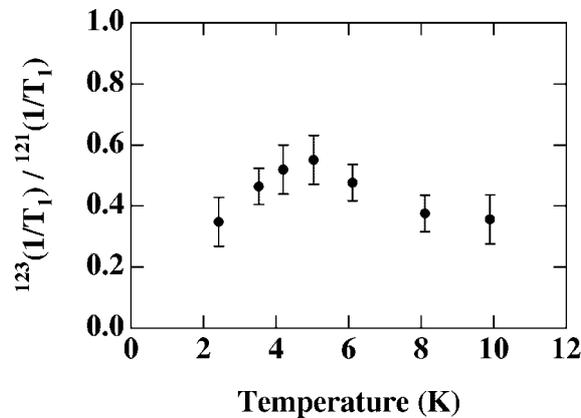


図 7 $^{123}(1/T_1) / ^{121}(1/T_1)$ の温度変化．

4. 4 重極相互作用を考慮した分子場計算

次に，図 2 のような結晶場準位を前提にして，4 重極相互作用を考慮した分子場計算を行い，実験結果と比較してみよう．

考慮すべきハミルトニアンは次のように結晶場ポテンシャル (H_{CF})，磁気モーメントと磁場の相互作用 (H_Z ，ゼーマン項)，4 重極モーメント間の相互作用 (H_{QQ}) の和である．

$$H = H_{CF} + H_Z + H_{QQ} \quad (1)$$

H_{CF} は， O_4^0 等のスティーブンス演算子[9]を用いて， $H_{CF} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4)$ と表される． B_4^0 ， B_6^0 はパラメーターであって，図 2 のような結晶場準位が得られるように決めておく．

H_Z は，Yb の 4f 電子の全角運動量 J と磁場 H に対して $H_Z = -g_J \mu_B J \cdot H$ となる．ここで g_J はランダウの g 因子， μ_B はボーア磁子である．4 重極モーメント間の相互作用は，立方対称がある場合に次のように与えられる[10]．

$$H_{QQ} = \sum_{i=1(i \in A)}^{N/2} \{K(u_i \langle u \rangle_B)\} + \sum_{j=N/2+1(j \in B)}^N \{K(u_j \langle u \rangle_A)\} - \frac{N}{2} \{K(\langle u \rangle_A \langle u \rangle_B)\} . \quad (2)$$

4重極モーメント u は、角運動量演算子を用いて $u = J_z^2 - \frac{1}{3}J(J+1)$ のように表される。(実際には v という演算子を含む項もあるが、比熱との比較から u という演算子に対応する4重極モーメントを考える方が良いことがわかっている。) この項 H_{QQ} は、 A という副格子上的4重極モーメントと B という副格子上的4重極モーメントの熱平均値(と A, B を取り替えたもの)が、 K という大きさの相互作用をしているという形をしている。相互作用の相手が必ず熱平均値になっているのが分子場近似の特徴である。今のところ、4重極秩序の構造については情報が無いので2つの副格子を仮定している。このハミルトニアンは結局 8×8 の行列になるので、これから自由エネルギーが最小になるような4重極モーメントの熱平均値を各温度で数値的に求める。この計算から、4重極秩序を起こす温度と相互作用の大きさの関係をグラフにすると図8のようになる。

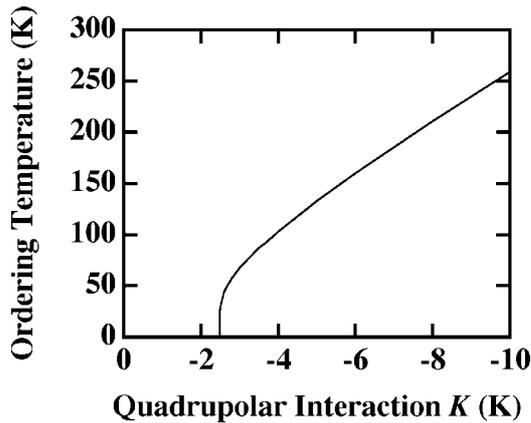


図8 転移温度と相互作用の大きさとの関係。

これを見ると、基底状態に4重極モーメントがないにも関わらず、比較的小さい相互作用エネルギーで4重極秩序が起こることがわかる。このようなことが起こるのは、4重極相互作用が、 ϵ_6 と ϵ_8 との間に大きな行列要素を持つためである。 ϵ_8 の持っている4重極モーメントが ϵ_6 に混じり込むため、170 K という大きな結晶場分裂に打ち勝つ必要はないということがポイントだったということになる。ここまで見てくると、YbSb では4重極秩序が起こっていると考えて良さそうである。

ここで何が起きているかを、もう少し視覚的に見てみよう。

図9は、基底状態 ϵ_6 の電荷分布を描いたものである。 x 軸、 y 軸、 z 軸方向に大きく腕が伸びているのがわかる。この分布の仕方は、 x 軸、 y 軸、 z 軸それぞれ全く同等なので4重極モーメントを持たないことがわかる。一方図10は、励起状態 ϵ_8 の電荷分布を描いたものである。この分布では、 z 軸方向の伸びが小さく、4重極モーメントを持った状態になっている。おおざっぱに言うと、4重極モーメント間の相互作用のために、図9のような状態に図10のような状態が少し混ざり込み、その結果基底状態が小さな4重極モーメントを持つことになり、さらにその4重極モーメント

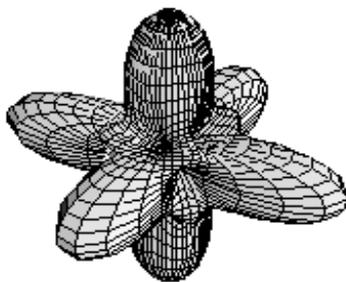


図9 ϵ_6 の電荷分布

が Yb サイトで規則的に配列、すなわち秩序化すると理解できる。(なお ϵ_8 にはもう1種類の電荷分布があるが、それは4重極モーメントを持たない。)ところで、図8を見るとわかるように、相互作用の大きさが -2.5 K 付近で転移温度は急激に小さくなっている。このために今のところ分子場計算のような簡単な近似計算では、実験で得られた 5 K という転移温度は得られない。そこで定性的な特徴を実験と比較することにする。

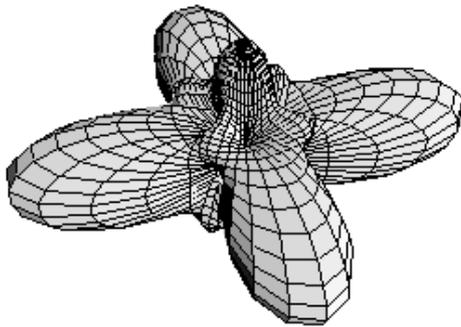


図 10 δ_8 の電荷分布

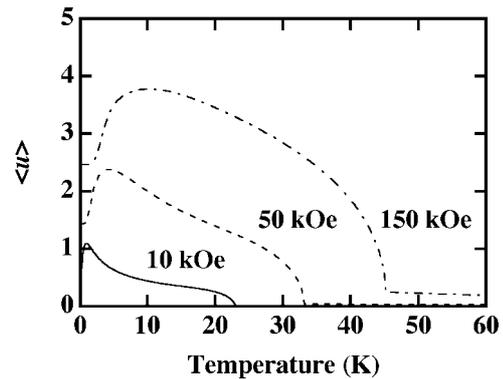


図 11 秩序化した 4 重極モーメントの大きさの磁場中での温度変化 .

図 11 は、磁場中での秩序化した 4 重極モーメントの大きさの温度変化である . 秩序化した 4 重極モーメントは、転移温度で急激に上昇し、低温側では下に凸の曲線を描いて増大し、さらに低温では減少に転じる . NMR スペクトルの線幅が、4 重極モーメントの作る電場勾配で決まっているとすると、図 5 に示した下に凸という特徴的な実験結果を定性的に説明することができる . また転移温度が磁場とともに上昇する傾向も説明できることがわかる .

6. おわりに

本稿では混成型 4 重極秩序を起こす典型例と考えられる YbSb について、最近の研究結果を解説した . YbSb を含む Yb モノプニクタイトという一群の物質 (YbN, YbP, YbAs, YbSb) は、そもそもキャリア数が非常に少ないにも関わらずヘビーフェルミオン状態が出現するという点に興味を持たれていた . この問題はその他多くの未解明の問題と合わせて、4 重極相互作用あるいは 4 重極揺らぎを考慮することで理解できる可能性があるように思われる . ごく最近、YbAs で 70 K という驚くべき高温で 4 重極秩序が起こっているということが明らかになりつつある . このことは、基底状態に 4 重極モーメントがなくても非常に高温から 4 重極揺らぎが起こり得ることを示していて、さらに興味深い現象が起こるのではないかと期待させられる .

この研究は、前川寛教授、後藤喬雄名誉教授、物質・材料研究機構の端健二郎博士、北澤英明博士との共同研究です . 数値計算は京都大学学術情報メディアセンター (spp) で行いました . また、いつも寒剤の供給や共同利用の SQUID でお世話になっている LTM センターに感謝します .

参考文献

- [1] 後藤輝孝, 固体物理 **25**, 631 (1990).
椎名亮輔, 酒井治, 固体物理 **33**, 1 (1998).
榊原俊郎, 固体物理 **33**, 321 (1998).
世良正文, 固体物理 **35**, 229 (2000).
半澤克郎, 固体物理 **36**, 459 (2001).
- [2] K. Morita: private communication.
- [3] K. Hashi, H. Kitazawa, A. Oyamada and H. Katori: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 259.
- [4] A. Oyamada, S. Maegawa, T. Goto, K. Hashi and H. Kitazawa:
J. Phys. Condens Matter **15** (2003) S2123.
- [5] A. Oyamada, S. Maegawa, T. Goto, K. Hashi and H. Kitazawa:
J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1953.
- [6] A. Dönni, A. Furrer, P. Fischer and F. Hulliger: Physica B **171** (1991) 353.
- [7] P. Bonville, J. M. Broto, A. Fert, F. Gonzalez-Jimenez, A. Hamzic, F. Hulliger, P. Imbert,
G. Jéhanno, J. B. Marimon da Cunha, M. Mijak and H. R. Ott: J. Phys. (Paris) **49** (1988) C-727.
- [8] A. Dönni, A. Furrer, P. Fischer and F. Hulliger: J. Magn. Magn. Mater. **90-91** (1990) 143.
- [9] M. T. Hutchings: Solid State Phys. **16** (1965) 227.
- [10] K. Hanzawa and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 1809.

2 層系量子ホール効果

Bilayer Quantum Hall Effects

澤田安樹

京都大学 低温物質科学研究センター

A. Sawada

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

1. 量子ホール効果との出会い

量子ホール効果は、ホール抵抗がマクロに量子化する特異な物理現象である。四半世紀前の 1980 年に、薄い伝導層をもつ半導体試料のホール抵抗が、図 1 に示すように量子化された値を持つ、いわゆる量子ホール効果が発見された[1]。しかし私が量子ホール効果を知ったのは、発見から 4 年も過ぎた 1984 年である。発見当時、物性物理学における 20 世紀後半の最大の発見と言って大騒ぎをしていたのであるから、もっと早く知っていなければならないことで、ずいぶんボンヤリしていた。ともかく 1984 年に東大物性研の福山秀敏さんから名大の集中講義で「シリコン MOS のような汚い試料でホール抵抗 R_H が h/e^2 に 6 桁の精度で量子化する。」という話を聞いたのが最初である。さらに 1985 年、K.v. Klitzing が量子ホール効果の発見でノーベル物理学賞を受賞し、東大物性研の安藤恒也さんと学習院の川路紳治さんも前段階の研究[2][3]でいっしょに受賞してもよかったのではないかとの話を聞き、さらに興味を深めた。それ以来量子ホール効果の研究をしたいと思い論文を読み漁ったりしていたが、しかし何をどう研究してよいかわからないまま、またさらに 8 年が過ぎてしまった。このようなスローモーションな対応であれば、バイキング・パーティーに遅れて行ったときのように、研究課題の多くは解決され、極めて困難な問題以外、残された課題は無くなっているのがふつうである。幸い量子ホール効果は、パーティーの遅刻者にも多くの新しい基礎物理学の問題を次々と提起する大変奥の深い研究分野であった[4,5]。

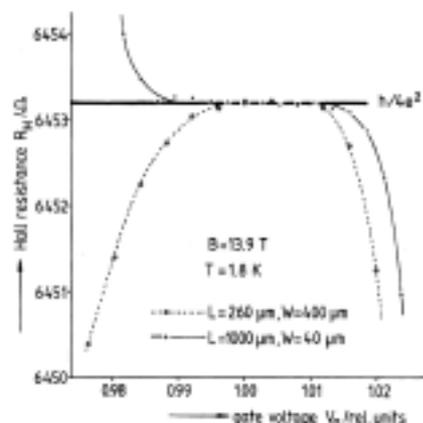


図1 ホール抵抗の量子化。シリコン MOS のゲートの下にできる数 10 nm の伝導層のホール抵抗を測定した。ゲート電圧で電子密度を変えてもホール電圧を測定電流で割った値であるホール抵抗が $h/4e^2$ のまま変わらないことを示している。文献[1]からの転写。

2. 量子ホール状態はボース凝縮状態か？

1992 年に米国のコーネル大学に滞在する機会があり、そこで木下東一郎さんが量子電磁力学の限界を調べるために電子の異常磁気能率を微細構造定数の 4 次摂動による精密計算を長期にわたってして

おられた[6]．量子化ホール抵抗の逆数に定義値である真空のインピーダンスを掛けると微細構造定数になるので，量子化ホール抵抗から9桁の高い精度で導かれた微細構造定数を精密計算の結果と比較ができる．このような話を聞き，さらに量子ホール効果に興味を募らせていた．

米国から帰国した直後のあるパーティーで東北大の江澤潤一さんから「量子ホール効果はボース凝縮状態だと思うんだけど，澤田さん実験しない？」[7]と言われ，量子ホール効果の研究課題に飢えていた私は，大学院1年生が指導教官から研究テーマをもらったときのように，話の内容も理解しないまま，嬉しそうな顔をして「やる，やる。」と言ってしまった．江澤さんの話のあらすじは，以下のようなことである[8]．

2次元空間で電荷をもったフェルミオンである電子が磁場中で運動する時，アハラノフ・ボーム効果によって波動関数の位相が，磁束量子1本につきフェルミオン1個と位置交換したことに相当する変化をする．そこで，奇数個の磁束量子と電子を合わせて複合ボソンと考えることができる．ランダウ準位占有率は，電子密度 n_e と磁束量子数密度 n_ϕ を用いて $\nu = n_e/n_\phi$ と書けるので，例えば，

占有率 ν が1の時，電子1個に磁束量子1個が対応する．すなわち，電子に奇数個の磁束量子が対応している量子ホール状態は，有効磁場ゼロでの複合ボソンのボース凝縮状態とみなすことができる．しかし量子ホール状態は非圧縮性と呼ばれる電子数の確定した状態であるため，ボース凝縮状態であったとしても，電子数のゆらぎがゼロのため不確定性関係からマクロな位相が定まらない．従って超伝導や超流動で起こるボース凝縮特有のジョセフソン効果のような現象が観測できないので，量子ホール状態を複合ボソンのボース凝縮状態と捉えることが本当に妥当なのか調べる実験がないのである．その打開策として2層系の量子ホール状態を考える．ラフリンの波動関数と呼ばれる多体の波動関数を用いて2層系の量子ホール状態も記述されるのであるが，式を使わず視覚的に解るように図2に特徴的な量子ホール状態を模式的に書いてみた．(a)は層間の相互作用が弱いために，それぞれの層で独立に $\nu = 1$ 量子ホール状態を形成し，2層合わせて $\nu = 2$ 状態を作っており，「独立2層量子ホール状態」と呼んでいる．(b)は強い層間クーロン相互作用があるときに2層の電子がお互いに協力して一つの $\nu = 1$ 量子ホール状態を形成しており，「強相関2層量子ホール状態」と呼んでいる．強相関2層量子ホール状態は，両層の電子密度差によらず安定な状態である．詳しい説明は5に書いた．江澤さんは，2層系の量子ホール状態ではマクロな位相が定まり，ジョセフソン効果のようなボース凝縮特有の現象が観測されるのではないかと主張するのである[7]．電子密度差の揺らぎが許される強相関2層量子ホール状態では，電子密度差を n_d ，マクロな位相差を θ_d とすると，電子密度差のゆらぎ Δn_d はゼロでなくなり，不確定性関係 $\Delta n_d \Delta \theta_d > 1$ からマクロな位相差のゆらぎ $\Delta \theta_d$ も有限の小さな値にすること

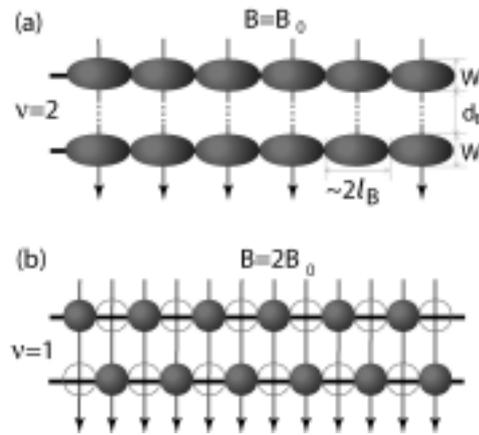


図2 2層系の量子ホール状態．2層間の電子密度が等しい場合の典型的な量子ホール状態である(a) $\nu=2$ ，(b) $\nu=1$ の電子軌道と磁束量子の関係を示した．矢印は一本の磁束量子を示している．黒丸は電子が存在することを示し，白丸は別な層の電子の存在を認識する軌道の大きさ（空孔）を示す． $\nu=2$ の状態は，白丸がないので独立にそれぞれの層で量子ホール状態を形成している． $\nu=1$ の状態は，強い層間クーロン相互作用によって安定化した量子ホール状態である． W と d_t は伝導層および障壁の幅を示す． l_B は電子のラーモア半径を示す．

が可能になる．従ってこの様な2層系量子ホール状態では，超伝導と同じようにボース凝縮特有のマクロ・コヒーレンスが存在する可能性がある．マクロ・コヒーレンスは超流動性やジョセフソン効果などボース凝縮特有な現象の起源である．これが2層系の量子ホール効果の重要な研究ポイントとなる．

最初は内容も分からずに飛びついてしまったが，落ち着いてフォローしてみてもなかなか魅力的な話である．

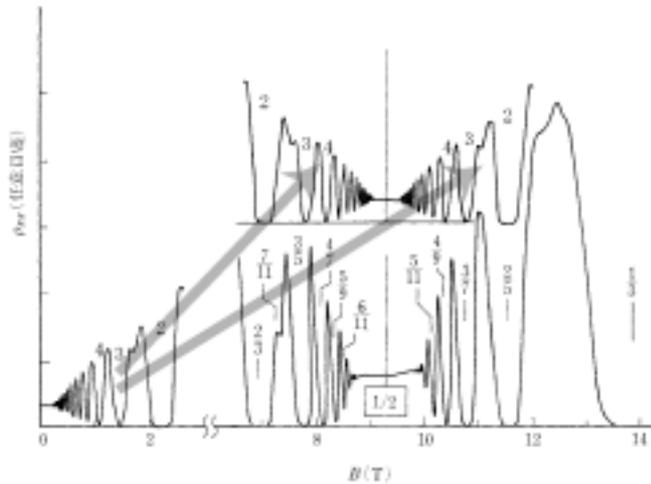


図3 複合フェルミオンによる分数量子ホール効果の説明．ゼロ磁場部分の磁気抵抗をコピーしてランダウ準位占有率=1/2の所へ貼り付ける．極小値がピタリと一致する．

3. 複合フェルミオン描像

江澤さんの提案をきっかけに実験

準備を始めたのであるが，江澤理論の評判はいまひとつで，私のことを心配する方々からいろいろ忠告を受けた．例えば「複合粒子描像などと粒子でもない磁束量子を粒子のように考える理論は正しいのか？」とか，酷いになると「もっと正しい理論屋とコンタクトをとって実験をやってはどうか。」といった内容である．周囲の評判ではどうも旗色が悪い．しかし評判に従っているだけでは新しい研究は望めない．本当に正しい理論なのかどうか，少し自分自身で勉強してみる必要がある．しかし論争の有る問題でよくあることであるが，タマネギの皮を剥くように，剥いても剥いても芯に到達しないような感じで，いくら難解な複合ボソン理論を勉強しても本当に正しい理論なのかどうか判断がつかないのである．仕方なく実験屋の直感で判断することにした．

複合粒子理論には複合ボソン理論の他に，分数量子ホール効果を概念的に理解する方法として J.K. Jain によって提唱された複合フェルミオン理論がある[9]．複合フェルミオン理論と複合ボソン理論は，お互いに対立する理論ではなくゲージ変換によって磁束量子を付着させる数を変えるだけで同じ現象を異なるモデルで考えることができる．2次元空間で電荷をもったフェルミオンである電子が磁場中で運動する時，アハラノフ・ボーム効果によって波動関数の位相が，磁束量子1本につきフェルミオン1個と位置交換したことに相当する変化を引き起こす．そこで，偶数個の磁束量子と電子を合わせて複合フェルミオンと考えることができる．ランダウ準位占有率 ν は，電子密度 n_e と磁束量子数密度 n_ϕ を用いて $\nu = n_e/n_\phi$ と書けるので，例えば，占有率が 1/2 の時，電子1個に磁束量子2個が対応する．この場合，電子1個と磁束量子2個が結合した複合フェルミオンに作用している有効磁場はゼロになると考える．磁場がこの値からずれると有効磁場はゼロではなくなり，本来のゼロ磁場から出発したと同じように，複合フェルミオンの整数量子ホール効果が繰り返されるとして分数量子ホール効果を説明することができる(図3参照)．ちょうど私が理論の信憑性の判断に悩んでいた1995年頃にかけて複合フェルミオン理論で実験を極めてよく説明できることが明らかになってきた．現在では高移動度試料で50テスラ近くまで測定が行われ，磁束量子8個からなる複合フェルミオンに相当する繰り返しが確認されている[10]．したがって磁場の極性まで考慮すると-50テスラから+50テスラまで，全部で18回の相似の磁気抵抗の変化がくりかえされるのである．分数量子ホール効果の研究で1998年に



図4 試料構造図 .GaAs 基板に GaAs と AlGaAs を積層し, GaAs 層に伝導電子層を作る . 前面および背面ゲートの電圧 V_f , V_b をかけることにより, 電子密度を独立に変化させることができる . W は井戸, d_B は障壁層の幅を示す .

ベル研究所のグループがノーベル賞を受賞するが, 複合フェルミオン理論を提唱した J.K. Jain もいっしょに受賞資格があったのではないかと

いう人もいる . 私は実験屋の直感として, ここに紹介した複合フェルミオンモデルが正しいようなので 単に付着させる磁束量子が偶数から奇数になるだけの複合ボソンモデルも正しいような気がした . そこで江澤理論にかけてみることにした .

3 . 試料について

量子ホール効果の研究を行うには高い移動度の試料を必要とする . この実験では $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の超格子を, 分子線エピタキシー装置と呼ばれる高性能な蒸着装置で成長させて製作する . 組成比 x を 0 から 1 まで変えることにより, ポテンシャル井戸の深さを 0 から 1.35 eV の範囲で変えることができるので, 種々の深さと幅のポテンシャル井戸の伝導層を自由に作る事ができる . 身近なところでは, 携帯電話のマイクロ波増幅をする高移動度トランジスタ (HEMT) と呼ばれる素子もこのような超格子からできている .

分子線エピタキシー装置は, あちこちの研究室にあるし, 過去の試料のエピタキシー構造も公表されているので, 2 層系試料を作ってくれるところは, 探せばゴロゴロいくらでもあると思っていた . しかし数ヶ月電話をかけまくってみたのであるが, いつも「ぜひ作ってあげたいが, 今すぐには難しい状態にあります . 凸凹大学の × 先生に聞いてみては如何でしょうか .」といった返事ばかりで, 日本中を 3 周ほどタライましにされてしまった . 困り果てたあげく, GaAs 系半導体の専門家でもある当時の西澤潤一東北大総長に直訴した . ところが「理学部の人には工学部を使うことばかり考えている .」と逆襲されてしまった . 理学部を代表して「そのようなことはありません .」と反論すべきであったが, 情けないことに気迫に押されてスゴスゴと退散してしまった . しかし滅茶苦茶な努力も, すれば何とかなるもので, 北大におられた大野英男さんや NTT 基礎研におられた堀越佳治さんがやっと試料作成を引き受けて下さった . 後になってわかったことであるが, 高移動度試料は専用の特定メーカー製高額分子線エピタキシー装置を使って, 長い経験を持つ優れた試料作成技術者だけが製作可能

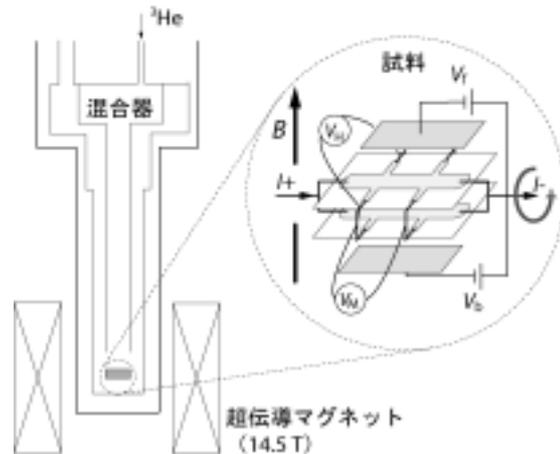


図5 実験及び測定装置概念図 . 試料はマグネットの磁場中心に置いている . 磁気抵抗およびホール抵抗はそれぞれ V_M と V_H の測定から求める . 超伝導ゴニオメータ [11] で試料の磁場に対する方向を変えて, 電子面に平行な磁場を加えることができる .

で、米国のベル研究所など世界の数力所では作ることができないのである。NTT 基礎研もその数少ない中のひとつである。やはり情報通にならないとダメである。

NTT 基礎研の移転とぶつかったこともあり、実験を計画してから3年を要したが、ともかく図4のような貴重な2層系試料が得られた。GaAs のエネルギーギャップは AlGaAs より小さいので、GaAs のギャップ上のバンドが、電子の存在しない最もエネルギーの低い状態である。従って、上下の不純物層に入っている Si から放出された電子が GaAs のギャップの上にあるバンドに入り込み伝導層を形成する。本研究で用いた試料の伝導層の厚みは $W=20$ nm で、障壁の厚みは $d_b=3.1$ nm である。この様にキャリアの供給層と伝導層が分離した構造を持つことにより、高い移動度を持つ試料を製作することができる。ところで1原子層単位でこのようなエピタキシーができるのはとても凄い技術で、不思議でさえある。私であれば、原子がゴチャゴチャに混じりあってしまうと考える、とてもこのような技術開発をする気にはならない。江崎玲於奈さんはよくもこんなことを考案するトンデモ人間だと思ふ[12]。

4. 貴重な試料の測定結果

実験は14.5テスラの超伝導マグネットで磁場を加え、マグネットの中心に位置する希釈冷凍機の混合器の底に試料を入れて行っている(図5参照)。測定は、20 nA 程度の微小電流で行うためにロックインアンプを使用する。

図6は温度 30 mK でゲート電圧を調整して総電子密度 n_t を一定に保ちながら、種々の電子密度差で量子ホール効果の測定を行った結果の一例である[13]。横軸のゼロから始まる曲線が等電子密度の場合の結果であり、その線から左右に離れる線ほど電子密度差の大きな場合の実

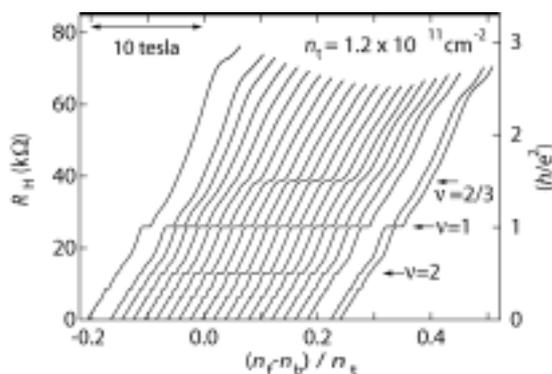


図6 ホール抵抗の磁場変化。2層の総電子密度を一定に保ちながら電子密度差を変えて、繰り返しホール抵抗の磁場変化を測定した結果である。横軸は規格化した電子密度差 $(n_f n_b) / n_t$ に比例させて磁場の原点を移動して図示してある。

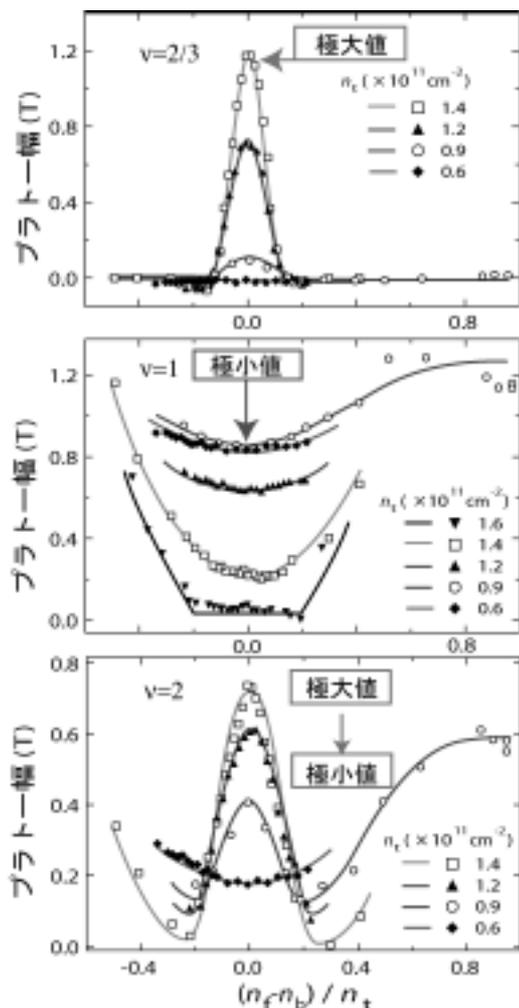


図7 総電子密度一定での2層の電子密度差に対するプラトー幅の変化。3種類の量子ホール状態について、総電子密度が一定になるように前面ゲート電圧 V_f と背面ゲート電圧 V_b を同時に変化させて量子ホール効果の測定を行い、両層の電子密度差に対する量子ホール状態のプラトー幅を調べ図示した。

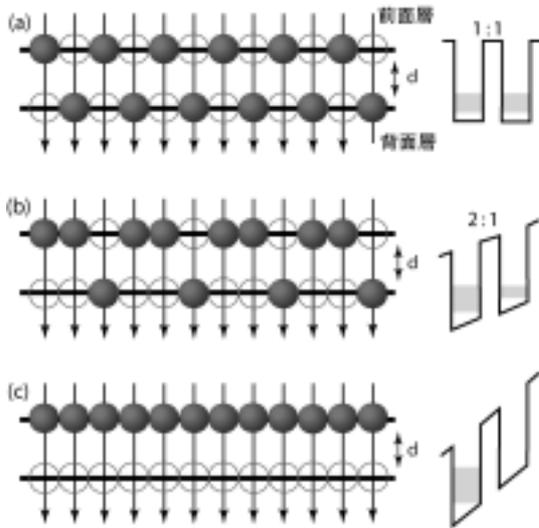


図8 強相関2層系 $\nu=1$ における電子状態. この状態では2層の電子密度差は如何なる値でも取ることができる. (a)は等しく, (b)は前面層に2倍, (c)ではすべての電子が前面層にある場合である.

が強相関2層量子ホール状態にあるとして理解できる. 詳しくは次節で説明する.

$\nu=2$ は $\nu=1$ と $\nu=2/3$ の性質を合わせたような複雑な変化を示す. それは極大値から極小値に変わることと明かなように $\nu=2$ 状態は総電子密度を小さくしていくとともに独立2層量子ホール状態から強相関2層量子ホール状態へ相転移することを意味している. 5. で説明するように強相関2層量子ホール状態はあらゆる密度差で安定なので, 密度差のゆらぎ Δn_d がゼロでないことが許される状態であり, 位相差のゆらぎ θ_d も有限になりうることを示している. すなわちマクロ・コヒーレンスが存在してもよいことを意味する.

この測定データが出始めたとき, 宝くじ特賞の当たり券を拾ったような気持ちになった. 高額の科研費が取得できるのではとか, あいつとこいつに学位を取らせることができるのではとか, 割と現実味のある美味しいタヌキの皮算用ができたのである. このような試料を持っていたのはベル研究所だけだったので, 彼らが見逃して通過したあと, 当たり券は誰も通らない道路に長い間放置されていて, スローモーな私でも拾うことができたのだ.

5. 強相関2層量子ホール状態

強相関2層量子ホール状態と称した状態について, 前節の実験結果と対比しながら, もう少し詳しく説明する. 2層系量子ホール状態 $\nu=1$ についてあらゆる電子密度差で安定であることを模式的に示したのが図8である. 図8(a)は図2(b)と同じである. 図8(b)は前面層の電子密度を背面層の2倍にした場合である. 図8(c)は前面層に全ての電子が集まった場合で1層系の $\nu=1$ 状態と同じものである. 従って図8(a)から(c)の状態は, 電子密度差は異なるが, 連続的につながったひとつの2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態であるとして図7(b)の振る舞いを説明できる. 安定性も層内と層間のクーロン相互作用の大きさの比で決定するので, バランス点図8(a)が一番不安定であり, 層間クーロンエネルギーが無くなる(c)が一番安定になるので実験結果を説明できる. また, $\nu=2$ の強相関2層量子ホール状態は, ス

驗結果を示す. この例では, ランダウ準位占有率 $\nu=2/3$, 2 状態において等電子密度付近でのみ量子ホール状態が現れていることを示し, $\nu=1$ では密度差に関係なく安定であることが判る. この様な測定をいろいろな総電子密度で行い, ホール抵抗が一定となる磁場の範囲(プラトー幅)を縦軸に取り, 図示したのが図7である. $\nu=2/3$ は等電子密度でピークを作り, 総電子密度が小さくなるとともにピークも小さくなりついには消えてしまう(6で説明するが, 高移動度試料では複雑な振る舞いを示す). 2層それぞれが量子ホール状態を生じる電子密度を満足する条件が重なったときにのみ量子ホール状態が発生しているので, 従って $\nu=2/3$ は両層がそれぞれ $\nu=1/3$ を形成した独立2層量子ホール状態の振る舞いとして説明できる. 一方, $\nu=1$ は等電子密度で極小値をもち, 総電子密度が大きくなるとともに極小値はさらに小さくなりついには消えてしまう. この振る舞いを, $\nu=1$

ピン自由度により、2重に $\nu=1$ 状態のような電子状態が出現することによって説明できる。繰り返しになるが、この量子ホール状態では電子密度差のゆらぎが許されるので、マクロ・コヒーレンスの存在が期待できる。

その他にも量子ホール状態が複合ボソンの凝縮状態であることによるマクロ・コヒーレンスに関する実験を行った。このような量子ホール状態では、スカーミオンと呼ばれるコヒーレントなスピンの集団励起が存在する[14]。独立2層 $\nu=2$ 量子ホール状態で調べたところ、2層で同時にスカーミオンが励起する興味深い現象が観測された[15]。また2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態に横磁場を加えると、基底状態がマクロな位相差の増大に伴うエネルギーの増加によって整合状態から非整合状態に転移する[16]。最近この転移点付近を詳細に調べたところ、擬スピンの周期的なドメイン構造ができていたことが明らかになった[17]。また試料を2軸回転して電流と面内磁場の関係を調べる実験が進行中であり、すでにマクロ・コヒーレンスと関係する異方性が見出されている[18]。

6. 複合フェルミオンの相互作用

3で紹介した複合フェルミオンは概念的にわかりやすく分数量子ホール状態を説明するが、もともとはクーロン相互作用によって分数の充填率で安定性が生み出された量子ホール状態である。したがってクーロン相互作用は複合フェルミオン状態をつくるために使われるので、複合フェルミオン間にはどのような相互作用が働くのか不明である。相互作用の全てが、複合フェルミオンを構成するために使われ、複合フェルミオン間の相互作用は無いのかもしれない。事実、これまで複合フェルミオンの有効質量に相互作用を繰り込んで相互作用を考えない一体近似で事足りていた。そこで2層系の分数量子ホール状態の測定を行って複合フェルミオン間の相互作用を調べてみた[19,20]。

移動度が低ければ、分数量子ホール状態は現れない。ここまで紹介した実験に用いた試料の移動度

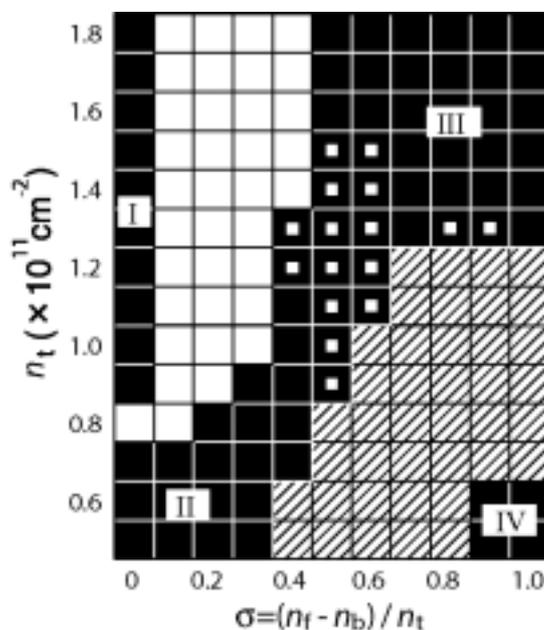


図9 $\nu=2/3$ 量子ホール状態の相図。横軸は電子密度差 σ 、縦軸は総電子密度 n_t を示す。黒は量子ホール状態、白は非量子ホール状態を示す。ハッチおよび黒に小さな白角はヒステリシス現象があることを示す。

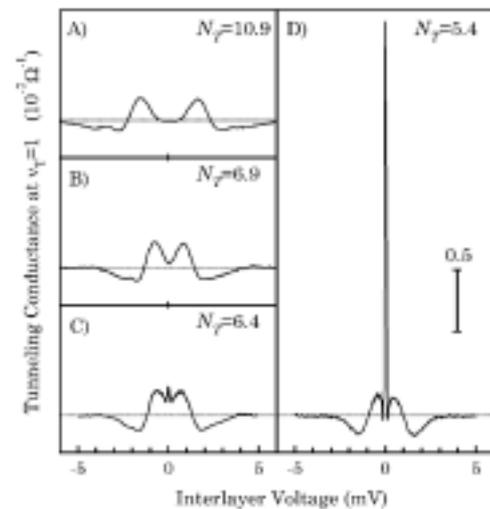


図10 バランス状態にある2層2次元電子系の40mKにおける $\nu=1$ 量子ホール状態の層間電圧とトンネリング・コンダクタンス。図それぞれは、異なる電子密度(単位は 10^{10} cm^{-2})の結果を示す。最も電子密度が低いd)のとき、ゼロバイアス付近に巨大なコンダクタンスのピークが現れる。論文[21]より転写。

は $0.3 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。分数量子ホール効果の実験に用いた試料は、N T T 基礎研の平山祥郎さん、村木康二さんらの協力で新たに製作したもので、移動度は 1 桁大きな $2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、現在のところ 2 層系試料としては最も良質である。図 9 は、一定の磁場中で、前面層と背面層の電子密度を変えながらランダウ準位占有率 $\nu = 2/3$ 分数量子ホール状態の磁気抵抗の変化から量子ホール状態の存在の有無を測定したものである[19]。横軸は電子密度差、縦軸は総電子密度を示す。大きく $\nu = 2/3$ の領域に黒で示した量子ホール状態が存在する。エネルギー・ギャップの測定などから、 $\nu = 2/3$ はスピン偏極・擬スピン非偏極状態、 $\nu = 1$ と $\nu = 2$ はスピン偏極・擬スピン偏極、 $\nu = 3$ はスピン非偏極・擬スピン偏極量子ホール状態と同定できる。擬スピンというのは電子がどちらの層に存在するかを仮想スピンとして表している。この相図はサイクロトロン、ゼーマン、トンネリング・エネルギーの三つのエネルギーの競合で解釈することができる。ところが同じ有効質量を用いて解釈ができないのである。このことは相互作用を有効質量に取り込んだ一体近似では破綻をきたし、多体で考えなければいけないことを意味する。そこでいくつかトンネリング・ギャップの異なる試料での測定を行い、複合フェルミオンの感じる有効磁場中で、複合フェルミオンは電子と同じように相互作用していることを明らかにした[20]。

7. 次の目標

下馬評の悪さの割には、我々の研究で紹介したように複合ボソン理論もかなり信用できそうである。2000 年にトンネルコンダクタンスの測定が行われ[21]、図 10 に示すように DC ジョセフソン効果とよく似た結果が得られた。コンダクタンスが発散していないなど問題があるが、ジョセフソン効果の存在を強く示唆するデータである。じつはこの実験も我々は計画していたのであるが、あまりにスローモードで、Caltech のグループに先を越されてしまった。やはり当たり券を先に拾われてしまう場合もあるので、スローモードはダメである。しかし今後マクロ・コヒーレンスの存在を確実にするには、もう一つのジョセフソン効果である AC ジョセフソン効果の存在を実験で示すことである。電子密度差のゆらぎが許される強相関 2 層量子ホール状態に、期待通り超伝導体のようなマクロ・コヒーレンスが存在するのか調べる必要がある。マクロ・コヒーレンスがあるとプラズモン励起と呼ばれる密度差と位相差の固有振動モードが存在するので、プラズモン励起の存在を調べことは有力な実験方法である。

京大の皆さんのお陰で、今年度からこれまで以上の規模で研究ができるようになった。特に新井敏一さんと福田昭さんといっしょに研究を進めることができるようになったので、強力ブースターでスピードアップして、今回はぜひ先を越されずにドリームスーパージャンボ宝くじ特賞券を拾いたいと思う。

参考文献

- [1] K.v. Klitzing, G. Dorda and M. Pepper, Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
- [2] T. Ando and Y. Uemura, J. Phys. Soc. Jpn **36**, 1521 (1974); T. Ando, Y. Matsumoto and Y. Uemura, J. Phys. Soc. Jpn. **39**, 279 (1975).
- [3] J. Wakabayashi and S. Kawaji, J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 1839 (1978).
- [4] T. Chakraborty and P. Pietiläinen “The Quantum Hall Effects” Springer, 1995.
- [5] 中島龍也, 青木秀夫著, 「分数量子ホール効果」, 東京大学出版会, 1999.
- [6] T. Kinoshita and M. Nio, Phys. Rev. Lett. **90**, 021803 (2003).
- [7] Z.F. Ezawa, and A. Iwazaki, Phys. Rev. B **47**, 7295 (1993).

- [8] “Quantum Hall Effects”, Z.F. Ezawa, World Scientific 2000.
- [9] J.K. Jain, Phys. Rev. Lett. **63**, 199 (1989).
- [10] W. Pan, H.L. Stormer, D.C. Tsui, L.N. Pfeiffer, K.W. Baldwin and K.W. West, Phys. Rev. Lett. **88**, 176802 (2002)
- [11] M. Suzuki, A. Sawada, A. Ishiguro and K. Maruya, Cryogenics **37**, 275 (1997).
- [12] R. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Develop. **14**, 61 (1970).
- [13] A. Sawada, Z.F. Ezawa, H. Ohno, Y. Horikoshi, Y. Ohno, S. Kishimoto, F. Matsukura, M. Yasumoto and A. Urayama, Phys. Rev. Lett. **80**, 4534 (1998).
- [14] S.E. Barret, G. Dabbagh, L.N. Pfeiffer, K.W. West and R. Tycko, Phys. Rev. Lett. **74**, 5112 (1995).
- [15] N. Kumada, A. Sawada, Z.F. Ezawa, S. Nagahama, H. Azuhata, K. Muraki, T. Saku and Y. Hirayama, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, L 3178 (2000).
- [16] S.Q. Murphy, J.P. Eisenstein, G.S. Boebinger, L.N. Pfeiffer and K.W. West, Phys. Rev. Lett. **72**, 728 (1994).
- [17] D. Terasawa, K. Nakada, S. Kozumi, Z. F. Ezawa, A. Fukuda, A. Sawada, N. Kumada, K. Muraki, Y. Hirayama and T. Saku, To be published in Int. J. Mod. Phys. **B**.
- [18] M. Morino, K. Iwata, M. Suzuki, Z.F. Ezawa, A. Fukuda, A. Sawada, T. Saku, N. Kumada, K. Muraki, Y. Hirayama, To be published in Int. J. Mod. Phys. **B**.
- [19] N. Kumada, D. Terasawa, Y. Shimoda, H. Azuhata, A. Sawada, Z.F. Ezawa, K. Muraki, T. Saku and Y. Hirayama, Phys. Rev. Lett. **89**, 116802 (2002).
- [20] N. Kumada, D. Terasawa, M. Morino, K. Tagasira, A. Sawada, Z.F. Ezawa, K. Muraki and Y. Hirayama, Phys. Rev. B **69**, 155319 (2004).
- [21] I.B. Spielman, J.P. Eisenstein, L.N. Pfeiffer and K.W. West, Phys. Rev. Lett. **84**, 5808 (2000).

超流動ヘリウム冷却超伝導マグネットの研究

Study on He II Cooled Superconducting Magnet

塩津 正博，白井康之

エネルギー科学研究科・エネルギー応用科学専攻

Masahiro Shiotsu, Yasuyuki Shirai

1. はじめに

核融合炉においては、一億度に近い超高温プラズマを閉じ込めておくために、強い磁場を必要とする。この強い磁場生成に必要な電力を核融合発電出力に比して著しく小さい値とするには、超伝導マグネットの利用が不可欠であり、核融合炉心の研究開発の進展と並行して、液体ヘリウム冷却大型超伝導マグネットの研究開発が、日本をはじめ欧米諸外国で取り組まれている。

この様な大型超伝導コイルの研究開発にとって装置の小型化と、その安定化が最も重要な研究開発の目標である。超流動ヘリウム(He II)は常流動ヘリウム(He I)に比し、革新的に優れた安定な冷却特性を持ち核融合実験装置や超伝導磁気エネルギー貯蔵装置、加速器等に用いられる大容量超伝導マグネットの小型化のための有力な冷却材として期待出来る。

私達は、He II 冷却超伝導マグネットの設計や安定性評価の基礎となる He II 中の定常及び非定常熱伝達特性について十数年にわたって実験的並びに理論的研究を行い、従来全くといって良いほど解っていなかった He II における 2 次元ないし 3 次元的熱流動現象を解明してきた¹⁻²⁷⁾。また、近年、その成果に基礎をおいて、He II 冷却超伝導コイルの安定性について実験的研究を進めており²⁸⁾、新しい実験方式を開発して、実際の核融合実験装置に用いられた臨界電流数十 kA の大型複合導体について、安定性評価を行うまでになっている^{29,30)}。以下に我々の研究結果の概要を説明する。

本題に入る前に超流動ヘリウムについて次章で簡単に説明する。本誌の読者の方には、こうした説明は不要ではないかと思われる。ご存知の方は飛ばして 3 章に移っていただきたい。

2. 超流動ヘリウム

2.1 ヘリウム 4 の状態図

ヘリウム 4 の PT 状態図を図 2-1 に示す。ヘリウム 4 (以後簡単のためヘリウムと呼ぶ) は、他のクライオゲンや水等の通常液体と、以下の点で著しく異なっている。

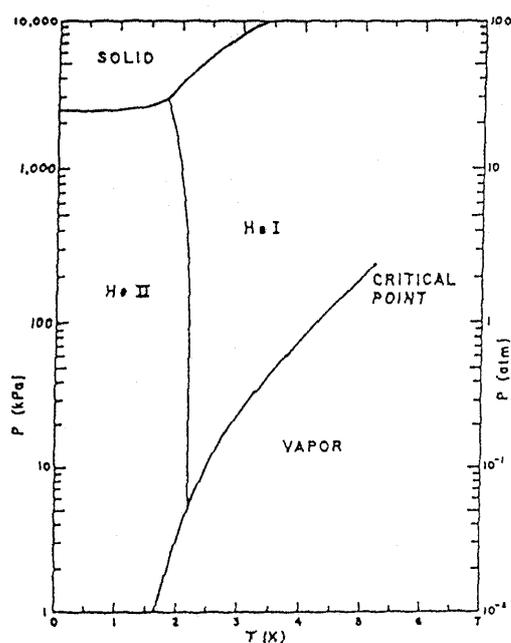


図 2-1 ⁴He の状態図

a) 3重点がない。固体状態を得るためには、液体の温度を十分に低くするだけでなく圧力も加えなければならない。

b) 液体領域は線によって二つの領域 He 相と He 相に分けられる。線は、点(2.173K, 50.52 mbar)からはじまり、点(1.77 K, 30 bar)に終わる。He 相は通常の粘性流体であるが、He 相では超流動現象が存在し液の基礎的性質が大きく変化する。

2.2 超流動現象と二流体モデル

He は、熱あるいは物質移動に関して、はつきりとした特異性を示し、そこで観察される現象は古典的な熱流体力学では全く取り扱えない。超流動現象を説明するため、London, Tisza, Landau 等によって二流体モデルが提案された³¹⁾。このモデルでは He を相互作用の全くない二つの成分、スーパー成分とノーマル成分の理想的な混合と考える。

スーパー成分 (添え字 s) については、

$$\text{粘性係数: } \eta_s = 0 \quad (2-1)$$

$$\text{エントロピー: } s_s = 0 \quad (2-2)$$

ノーマル成分 (添え字 n) については、

$$T < T_\lambda \text{ では, } \eta_n = \eta(T) \quad (2-3)$$

$$s_n = s(T) \quad (2-4)$$

$$T = T_\lambda \text{ では, } \eta_n = 0 \quad (2-5)$$

ノーマル成分は普通の粘性流体のようにふるまい、スーパー成分だけが超流動性を示す。スーパー成分は粘性が零であるがエントロピもまた零である。従って、スーパー成分だけではエネルギーを輸送できない。He 全体の密度は、

$$\rho = \rho_s(T) + \rho_n(T) \quad (2-6)$$

このモデルによって、発見当初は不可解であった多くの現象に納得のいく定性的説明が与えられた。

2.3 He 中の固体面からの熱伝達機構

He 中の固体面からの定常熱伝達の概要を説明するため、He の入った円形一次元チャンネル一端の金属面をヒーターで加熱した場合を例にとる。(図2-2)



図2-2 He の入った円形一次元チャンネル

伝熱面近傍の液中で温度勾配が出来ると局所的にノーマル成分の比率が増加し、それを他の部分における比率と同一にするよう伝熱面に向かってくるスーパー成分と伝熱面からエントロピを持って離れ

ていくノーマル成分の対向流による一種の強制対流によって熱が除去される。定常状態では、スーパー成分の流れとノーマル成分の流れは等しく質量の移動は発生しない。熱流束 q が大きくなるに従い両成分の相対速度が大きくなり、ある臨界値を越えると、スーパー成分に渦糸が発生し、ノーマル成分との間に相互摩擦を生じるようになる。この熱流束以下の領域を層流領域、それ以上の領域を乱流領域と呼ぶ。

超伝導マグネットの設計で予想される熱流束範囲は、乱流領域である。定常状態における一次元チャネル中の乱流熱移送は二流体モデルから次式で与えられる。

$$-\frac{dT}{dx} = f(T)q^3 \quad (2-7)$$

この式は、Gorter-Mellink 方程式と呼ばれている。ここで、 $f(T) = A_n / (s^3 T^3)$ 、 s は単位質量あたりのエントロピである。

$f^1(T)$ は、常流動液体の場合の熱伝導率と良く似た働きをする液の物性値の関数で、圧力と温度に依存する。 $f^1(T)$ の値は 1.9 K 付近で最大値を持っており、冷却チャネルの定常的な熱移送量は、運転温度を 1.9 K 付近に設定すれば最大になることが予想される。

また、伝熱面とそれに接する He との間には、図 2-3 に示すようなフォノンのミスマッチングによる温度ギャップが存在することが知られている。

この異種物質の境界における Thermal Conductance を発見者の名前をとって Kapitza Conductance という。液中の熱伝達は上述の Gorter-Mellink 式で記述され、この熱除去による液の等価的な熱伝達係数は銅の数百倍大きい。従って、ヘリウム流路が余程長くない限り伝熱面からの熱伝達は Kapitza Conductance によって決まると言っても良い。

さて、超流動現象に関する説明はこのくらいにして、我々の研究成果の概説に移ろう。

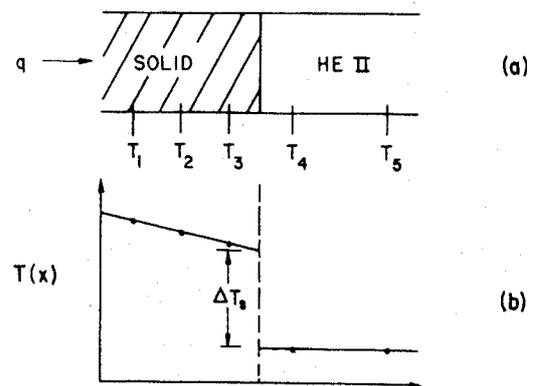


図 2-3 固液界面における Kapitza Conductance による温度ギャップ

3. He の浸漬冷却熱伝達

3.1 He 中の定常熱伝達

系が飽和の場合の定常熱伝達曲線の一例を図 3-1 (上) に示す。臨界熱流束 q_{cr} に至る迄は非沸騰域でその熱伝達は Kapitza Conductance に支配されている。に q_{cr} 至ると発熱体表面温度が急上昇して Kapitza Conductance 領域から膜沸騰領域の熱流束が q_{cr} と等しい点に瞬時に移行する。以後熱流束をゆっくり上昇下降させると、図示するような膜沸騰熱伝達が求められる。熱流束が膜沸騰極小値に至ると蒸気膜が崩壊し、対応する Kapitza

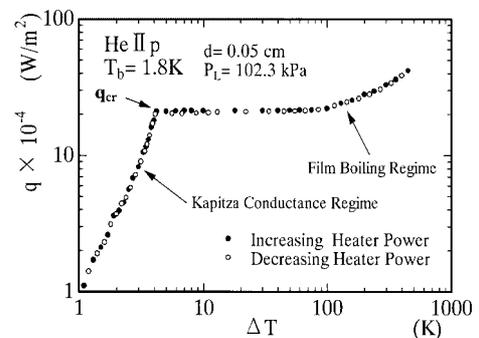
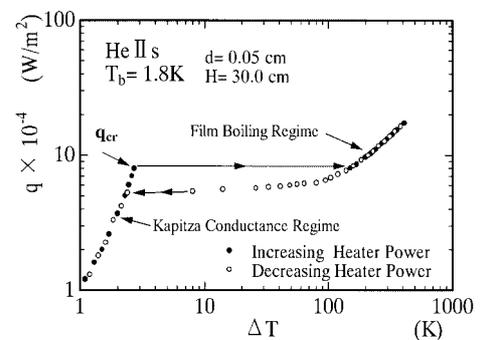


図 3-1 He II 中の水平円柱における定常熱伝達曲線

Conductance 曲線上の点にジャンプする .

系が飽和の場合 , 膜沸騰極小熱流束 q_{min} は q_{cr} に比し著しく小さい値を示すが , 大気圧下のサブクール状態では図 3-1 (下) に示すように温度のジャンプは殆どなく Kapitza Conductance 領域から膜沸騰領域へあるいは逆に膜沸騰領域から Kapitza Conductance 領域へ連続的に移行する .

なぜこうした差違が生ずるのか . 我々は次のように考えている . 膜沸騰では , 加熱固体面は蒸気膜で覆われ , 蒸気膜と液体の界面では , Labuntzov and Ametistov³²⁾ が指摘したような非平衡凝縮と蒸発による温度ギャップが存在する . 系が飽和の場合 , 蒸気膜は直接 He II に接しているため , 温度ギャップが生じた途端に He II による除熱量が急減し , 蒸発量が増え気液界面の面積が増える効果と放射熱の増加によって熱入力と釣り合うまで , 発熱体温度がジャンプする . 大気圧下では , 蒸気膜と He II の間に薄い He I 層があり , 気液境界の温度ギャップが He II による除熱量に影響を与えない (つまり , 臨界熱流束点でも膜沸騰域でも He II 層の最高温度は λ 温度) ため発熱体温度のジャンプは起こらない .

3.2 円柱及び平板発熱体の臨界熱流束

臨界熱流束は , 図 3-2 の動作点 のように発熱体位置の圧力 $P_L (=P + \rho g H)$ が 点の圧力以下であれば発熱体に接したサブクール液が飽和温度に到達する熱流束であり , 動作点 のように P_L が 点の圧力以上であれば , その圧力に対する 線上の温度に到達する熱流束である .

上述のように , 1次元チャンネルにおける乱流域の熱伝達は(2-7)の Gorter-Mellink 式で記述されることが実験と理論で確かめられているので , もし $f^1(T)$ が , 熱が2次元 , 3次元的に伝わる場合についても1次元チャンネルの値と変わらなければ , 臨界熱流束は , 2次元 , 3次元に対する Gorter-Mellink 式を解いて求められるはずである .

このように Gorter-Mellink 式を解いて円柱に対する臨界熱流束を求めると , 次式(3-1),(3-2)で $K=1$ とした式となる .

$$q_{cr} = K \left[\frac{4}{D} \int_{T_B}^{T_{sat}(P_L)} \frac{1}{f(T)} dT \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{for } T_{sat}(P_L) \leq T_\lambda \quad (3-1)$$

$$q_{cr} = K \left[\frac{4}{D} \int_{T_B}^{T_\lambda} \frac{1}{f(T)} dT \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{for } T_{sat}(P_L) \geq T_\lambda \quad (3-2)$$

ここで , $f(T)^{-1} = g(T_\lambda) [T_R^{6.8} (1 - T_R^{6.8})]^3$,

$g(T_\lambda) = \rho^2 s_\lambda^4 T_\lambda^3 / A_\lambda$, $T_R = T / T_\lambda$, $s_\lambda = 1559 \text{ J/(kg K)}$,

$A_\lambda \cong 1150 \text{ m}^2/\text{kg}$, D は円柱直径を示す .

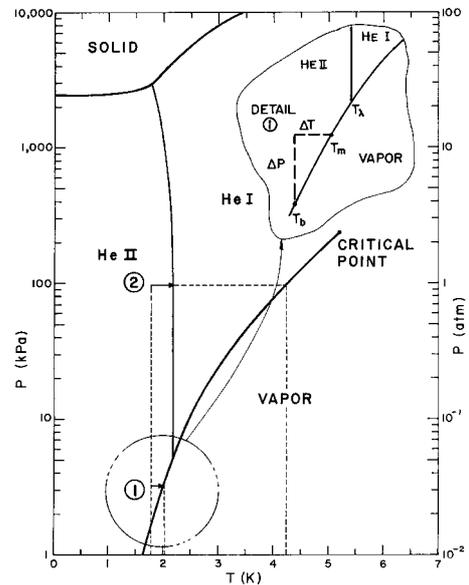


図 3-2 PT 状態図 , 豊和に近い状態 , 大気圧下サブクール状態を示す .

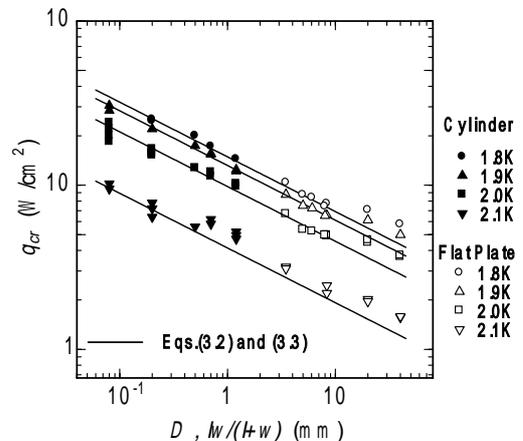


図 3-3 円柱及び平板の臨界熱流束実験結果と半理論式の比較 .

一方、円柱径、He II 液温を種々変えて求めた臨界熱流束は、(3-1)、(3-2)式と円柱形や He II 液温に対する依存性は同一であるが全体に約 40% 低い値を示した。そこで、実験結果に基づいて修正係数 K を 0.58 と定めた。同様に、たてよこ寸法 ($l \times w$) を種々変えた平板における臨界熱流束を実験で求めると、(3-1)、(3-2)式における D の代わりに $lw/(l+w)$ とおいた式で表されることがわかった。

$$q_{cr} = 0.58 \left[\frac{4}{dw/(d+w)} \int_{T_B}^{T_\lambda} \frac{1}{f(T)} dT \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{for } T_{sat}(P_L) \geq T_\lambda \quad (3-3)$$

図 3 - 3 は、大気圧下における円柱及び平板の臨界熱流束実験結果と(3-2)、(3-3)式の比較を示す。図から分かるように実験結果は、この表示式で良く記述されている。

熱が 2 次元あるいは 3 次的に広がる場合、臨界熱流束は大きくなるが、その増大は超流動の等価熱伝導率 $f(T)^{-1}$ が 1 次元チャンネルの場合と変わらないとして期待されるものより 40% 程度も小さくなることを初めて明らかにした。熱が 2 次的に広い空間に広がっていく場合に、渦が発生する等の原因で等価熱伝導率のはるかに小さくなると推察される

3.3 オリフィス付きダクト中の平板発熱体における臨界熱流束

超伝導マグネット流路はスパーサー等のため多箇所局所的に狭くなっている。こうした断面積変化を伴う流路内での熱伝達を理解することは超伝導マグネットの冷却設計にとって重要である。そこで、オリフィス開口度を種々に変化させた場合の実験と数値解析を行った。

図 3 - 4 に試験発熱体の形状と寸法を示す。長さ 40 mm、巾 10 mm、厚さ 0.1 mm のマンガニン製の平板発熱体を中央部にオリフィスをもつ全長 100 mm の 1 次元方形ダクトの一端に貼り付けた片側断熱平板発熱体を用いた。オリフィス開口巾を 3.6, 9.9, 20.4, 29.0, 35.6, 40.0 mm に変化させ、開口度を 9 ~ 100% まで変化させた。

大気圧下で測定した臨界熱流束 q_{cr} とオリフィス開口度の関係を液温 T_B をパラメータとして図 3 - 5 に示す。図示するように臨界熱流束は液温とオリフィス開口度に依存し、開口度が一定であれば、液温が下がるにつれて、また、開口度の増加とともに増加する。

次に、実験結果を、我々^{15,16)}が開発した 2 流体モデルに基づく He II 2 次元熱流動解析コード SUPER-2D による解析結果と比較して図 3 - 5 に示す。両者は 10% 以内で一致している。計算による臨

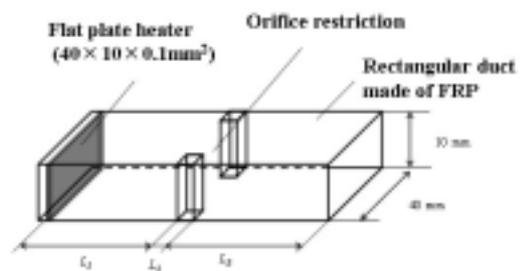


図 3 - 4 片側に試験発熱体を張り付けたオリフィス付きダクト

図 3 - 5 臨界熱流束とオリフィス開口度の関係。実験結果と解析結果の比較

界熱流束時の通常流体成分，超流体成分及び全流体（He II）の速度分布と温度分布を図3-6に示す．オリフィスの前後では，各成分に渦が発生し，熱輸送を妨げる結果，温度分布がオリフィスから相当離れたところまでついていることが解る．これまで，He II の中では，通常流体成分と超流体成分が整然とした対向流の形で流れ，全流体には流れが無いものと考えられてきたが，本研究の結果，熱流が拡大・縮小するところには渦が生じて熱輸送が阻害されることが解った．

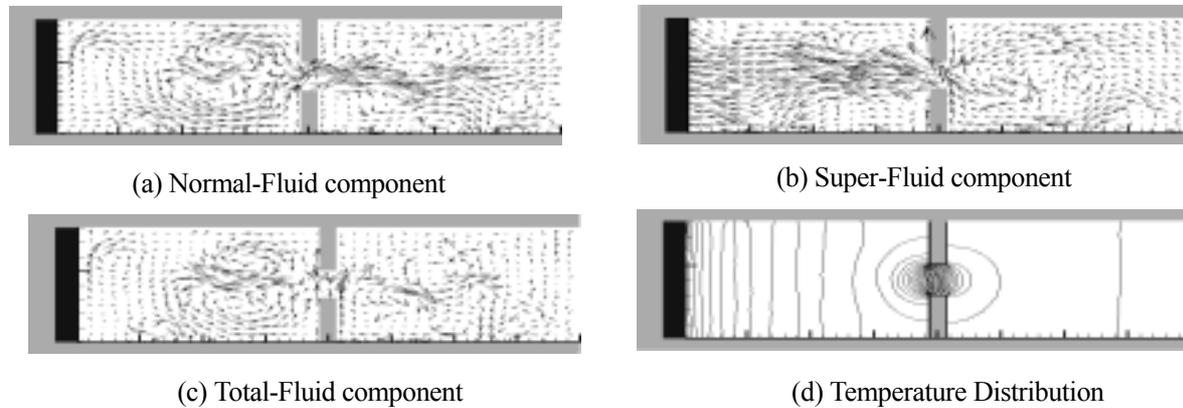


図3-6 臨界熱流束時の各成分の速度分布と温度分布．液温 1.8 K.

4. He の強制対流熱伝達^{22,23,26,27)}

実際の大型超伝導マグネットでは，流路断面積が充分取れなかったり，冷凍機までが長くなったりして，浸漬冷却では優れた冷却特性が生かせない場合がある．このような場合でも，強制対流でマグネット内を一様に冷却することで，高磁場を安定して実現できる可能性がある．

4.1 実験装置

強制対流熱伝達実験装置の構成図を図4-1に示す．実験装置は内径45cm高さ157cmのクライオスタットで，加圧超流動を実現するために容器内部がガラスエポキシ製の仕切板（図中3）で仕切られたクローゼ型構造となっている．仕切板より下部がHe II 槽で試験流路発熱体(1)が設置されている．また強制対流を発生させるためベローズポンプ(2)が試験流路上部に設置されている．強制対流は最大流速時 $v=2.1$ m/s で約 90 s 継続が可能である．

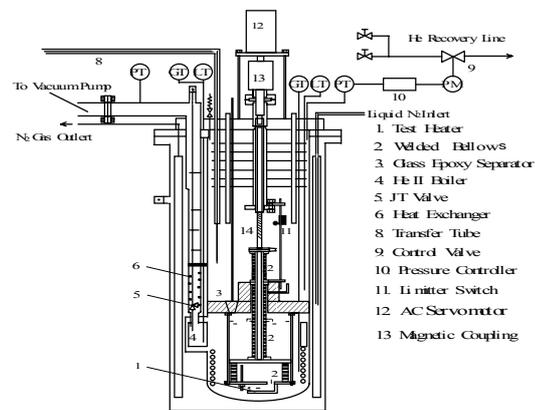


図4-1 強制対流熱伝達実験装置

試験流路・発熱体は図4-2に示すように Type A 及び Type B の2種類の試験流路を用いて実験を行った．Type A ,Type B 共に，全長100 mm 幅20 mm ，高さ3 mm の両端開放長方形流路である．Type A の試験流路は流路中央下部に長さ20 mm 幅6mm，厚さ0.1 mm のマンガニン平板発熱体が設置されており，流路断面積 A_D と発熱体表面積 A_H の比

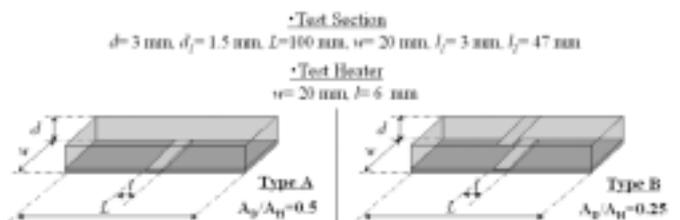


図4-2 二つのタイプの強制対流試験部

A_D/A_H が 0.5 であるのに対して TypeB は流路中央部の上下に発熱体を設置しているため A_D/A_H は 0.25 となっている。また流路内の温度を測定するために流路底面から 1.5mm 上部に 5 箇所 RuO₂ 温度センサを設置した。この二種類の試験流路において臨界熱流束及び流路内温度分布をバルク液温 1.6 K ~ 2.0 K，流速 0 ~ 2.1 m/s の範囲で測定した。

4.2 実験結果

加圧 He II 中で流速 v が 0 ~ 2.1 m/s までの Type A の熱伝達曲線(バルク液温 $T_B=1.8$ K)を図 4-3 に示す。まず $v=0$ m/s の場合に注目すると、発熱体を準定常的に直流電流加熱すると発熱体表面の熱流束は徐々に増加し、臨界熱流束(CHF) q_{cr} に到達する。臨界熱流束までは非沸騰領域でその熱伝達は Kapitza Conductance に支配されている。臨界熱流束を越えると、発熱体表面の熱伝達が急激に悪化し、わずかの熱流束の増大で発熱体表面温度は大きく上昇し Kapitza Conductance 領域から膜沸騰領域へ連続的に移行する。流速の影響については、流速が増大しても非沸騰領域はあまり変化が見られないが臨界熱流束と膜沸騰領域の熱伝達係数は v の増大と共に大きくなり $v=2.1$ m/s で最大になっていることがわかる。同様の傾向が Type B の試験流路に対しても見られた。

温度分布

臨界熱流束に達したときの Type A における流路内温度分布の一例としてバルク液温 T_B が 1.8 K の場合を図 4-4 に示す。図示する液温分布は流路底面から 1.5 mm 上部の液温である。 $v=0$ m/s の場合、温度分布は左右対称である。これは熱が両側に一様に拡がっていることを意味しているが、流速が増大するにつれて温度分布は下流側へシフトしている。また流路中央部 ($X=50$ mm) では流速が増加するにつれてこの部分の液温は下がる。つまりヒーター面上での温度境界層厚さが流速の増大と共に減少する傾向がある。

強制対流臨界熱流束

臨界熱流束値 q_{cr} の実験結果を我々の開発した 2 流体モデルに基づく 2 次元強制対流熱伝達コード⁵⁾ による数値解析結果と比較して図 4-5 に示す。流速が増大するに従い臨界熱流束は上昇し、その増加率は 0 m/s から 2.1 m/s の範囲でこの図に示す Type A の場合は約

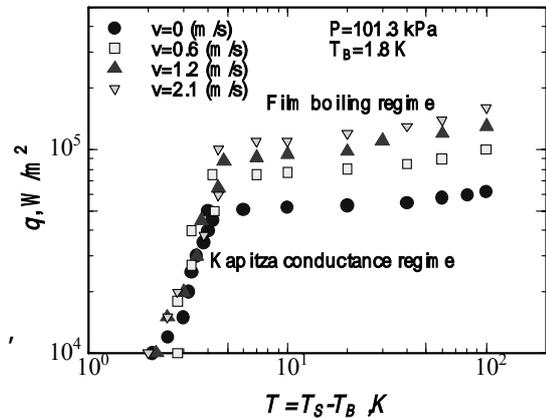


図 4-3 種々流速を変えたときの熱伝達曲線， Type A 試験部

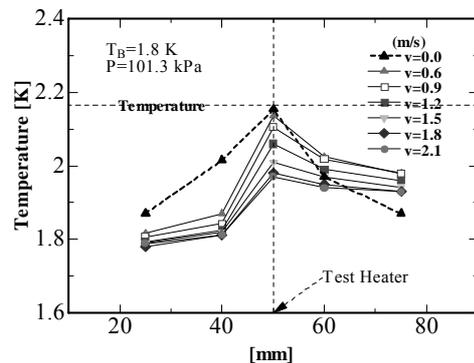


図 4-4 ダクト内軸方向温度分布

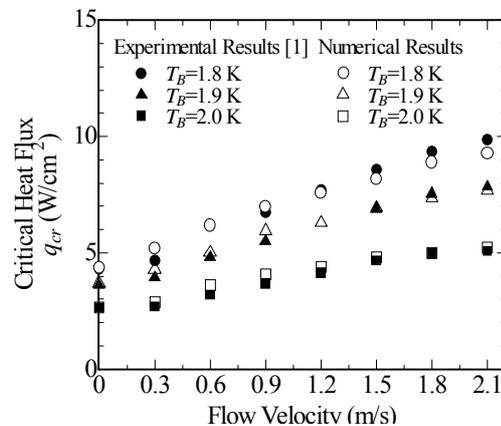


図 4-5 臨界熱流束と流速の関係， Type A 試験部

2.2 倍，Type B の場合は 4 倍になった．計算結果は実験結果を 8 %以内で表すことが出来た．

流速 v がゼロ及び 0.9 m/s のときの， $X=44$ mm から $X=56$ mm の範囲における，通常流体成分，超流体成分の速度ベクトル及び温度分布を図 4-6 (a)，図 4-6 (b)に示す．温度分布図において等温線間隔は 0.007 K となっている．

流速が零の場合，図 4-6 (a)に示すように発熱体表面で生成された常流体成分は流路上部を流れてバルクのほうへ流れるのに対して，超流体成分は流路下側を通り発熱体に向かって流れる．この対向流は発熱体近傍部の領域で見られるが，流路入り口，出口付近では両成分共にほぼ静止した状態にある．

流速 v が 0.9 m/s の場合，図 4-6 (b)に示すように，流速 v が零の場合に見られた超流体成分，通常流体成分による対向流はみられず，両成分共に下流側へ流れているが，通常流体成分に関しては，発熱体より上流側の流速が下流側に比べて小さくなっており，超流体成分はその逆の傾向を示している．

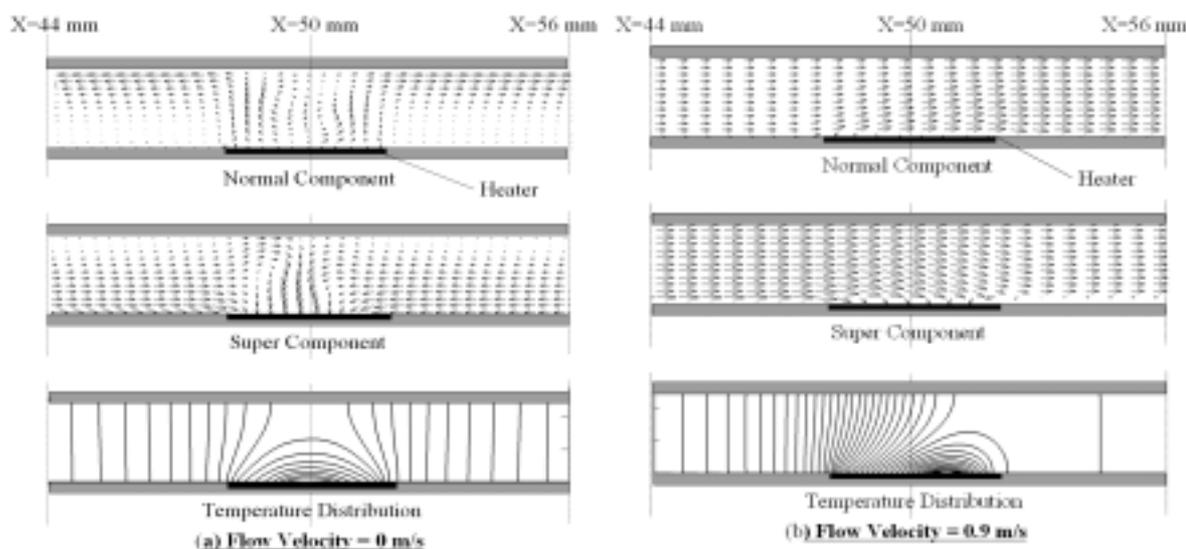


図 4-6 臨界熱流束点におけるダクト中心付近の各流動成分の速度分布と温度分布

すなわち，上流側から輸送されてきた超流体成分の何割かが発熱体近傍で常流体成分に変換され下流側へエントロピーを輸送していることが伺える．このため，温度分布図を見ても明らかのように，下流側の温度が上流側に比べて高くなっており， λ 転移が生じている点も中心から下流側へシフトしている．

5 . He 冷却超伝導コイルの安定性²⁸⁻³⁰⁾

5 . 1 比較的細い超伝導線を使った過渡的冷却安定性試験

直径 0.86mm (裸線直径 0.80mm) の NbTi/Cu 複合多芯 PVF 被覆線 (銅比 6.5) を，10cm 径の溝付非磁性 SUS 製ボピンに 33 ターン巻きつけた小型導体試験体 A と，直径 0.50mm の NbTi/Cu 複合多芯裸線 (銅比 1.3) を，18cm 径の溝付 FRP 製ボピンに 33 ターン巻きつけた小型導体試験体 B を製作

し、安定性評価試験を行った。図5-1の試験部拡大図に示すように、両者ともボビン中央部の周に直径0.30mmのマンガニン線をヒータとして無誘導巻きし、常伝導転移測定のための電位タップ及び温度計を設置した。試験は、外部磁場印加用超伝導マグネットにより一定の磁場を作り、その内部に設置された試験コイルに外部電源により定電流を流した後、擾乱用ヒータによりパルス状加熱を行い局所的な常伝導の芽を作り、この常伝導部が超伝導に回復するか否かの電流値 $I_{c,7b}$ を閾値として安定性を評価した。

試験部に取り付けた電圧タップ及び温度計の信号を測定することにより、常伝導部の過渡的な伝播特性を把握した。この結果、PVF絶縁は絶縁層の熱抵抗と表面のKapitza抵抗が共に大きく、ジュール発熱を表面熱流束に換算した値が限界熱流束に比べて非常に小さな場合でも、発生した常伝導部が定常的に存在し続け、安定性を大きく損なうことが判明した。一方、4.2K冷却の限界電流からの限界電流上昇率を示した図5-2から分かるように、裸線を用いた試験体Bでは、試験体Aと同じように液温が低くなるほど限界電流は大きくなるが、常流動He冷却から超流動He冷却に移行した場合の安定性の改善率が非常に大きい。このように、超流動冷却の有効性と導体表面の皮膜が安定性に及ぼす影響について明らかにした。

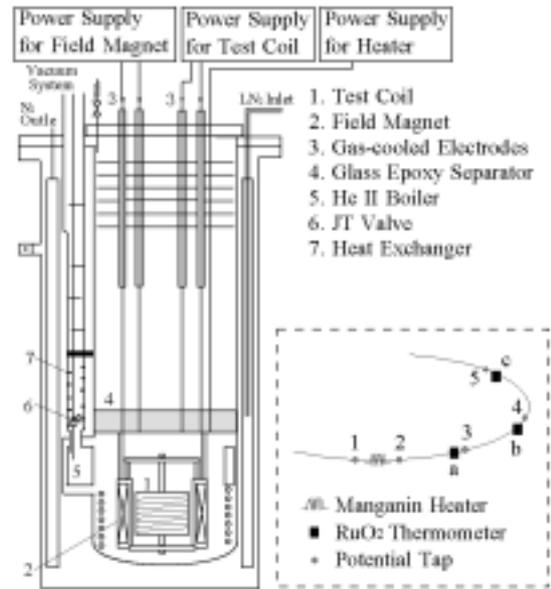


図5-1 超伝導コイル安定性実験装置。

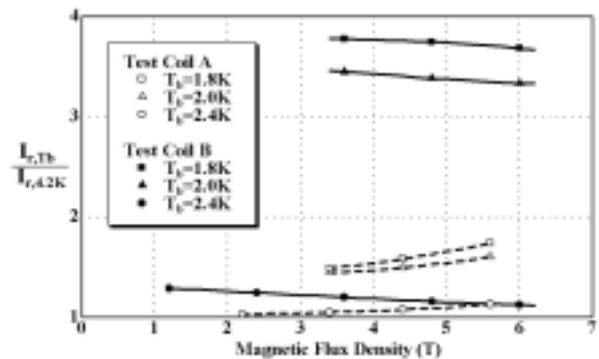


図5-2 4.2 Kヘリウム冷却の場合と比較した安定限界電流上昇比。

5.2 LHD用の大型導体を使った過渡的冷却安定性評価試験

長さ4.2mのLHD導体(核融合科学研究所に設置の核融合実験装置 Large Helical Device のヘリカルコイルに用いられた導体の端材)を外径16cm、高さ26cmの非磁性SUS製ボビンに7ターン巻いて両端を短絡したLHD導体試験コイルCを製作した。図5-3にコイルの写真を示す。LHD導体の臨界電流が大きく外部電源で駆動することが難しいため、試験コイルを超伝導ループとし、試験コイル外周にある外部マグネットから電磁誘導を応用して電流供給をするためである。外部マグネットの電流を一定の増加率で上昇させることで、試験コイルにそれに比例した大電流が誘起される。その後、試験コイルに取り付けられたヒータにより常伝導部を作り、試験コイル電流だけを減衰させる。この操作を繰り返すことで、所望の外部印加磁場及び試験コイル電流を設定した。この時、試験コイル中心の磁場をホール素子で計測し、外部印加磁場を差し引いてコイルの自己磁場を求め、三次元磁場解析の結果を用いて試験コイル電流に換算した。実際の励磁試験から算出された接続抵抗は約0.5nΩとなり、接続抵抗に起因する試験コイル電流の減衰は非常に小さく、安定した電流供給が行えた。

試験は、小型導体試験体と同様に試験部に一定の磁場を設定し、試験コイルに一定の電流を流した状態でヒータによりパルス状加熱を行い局所的な常伝導部を発生させ、この常伝導部が回復あるいは

伝播する過程を導体に設置した電位タップ及び温度計によって観測した。

試験結果は、(I)ヒータ部周辺のみで常伝導部が発生し、ヒータを切ると超伝導に回復する場合、(II)ヒータ部で発生した常伝導部がコイル上側のみに伝播し、ヒータを切ると超伝導に回復する場合、(III)常伝導部が両側に伝播する場合の3つのグループに大きく分類できた。図5-4(a)はGroup IIIに属する試験結果の一例であり、試験条件は液温2.0K、磁束密度6.57T、電流17.4kA、投入熱量25J(パルス幅 $t = 200\text{ms}$)で、電位タップの配置及び印加磁場と電流の向きは図5-4(b)に示すとおりである。ヒータ部で発生した常伝導部は両側に伝播し、巻き戻し部まで達して試験コイル電流減衰に到る。このような常伝導部発生時の電流減衰は試験方法に起因するものであるが、安定性評価に重要なヒータ入熱開始から60ms程度の時間内における電流減衰率はわずか2%であり、試験方法が安定性評価に与える影響はほとんどないことを確認した。

図5-5は、大気圧下で液温4.2Kから2.0K迄の範囲で行った安定性試験の結果で、実線が常伝導部が両側に伝播しない範囲での最大電流 I_r を、斜線部が片側伝播の領域を示している。ヘリウム温度を4.2Kから2.2Kまで下げることで限界電流は増加し、5Tにおける電流上昇率は約1.2倍である。He II(2.0K)冷却に移行することで限界電流はさらに増加し、同じく5Tにおける電流上昇率は約1.8倍である。このようにHe IIによってLHD導体の安定性は大きく向上することが分かったが、2.0Kでの電流上昇率は裸線を用いた試験体Bに比べてかなり小さい。この原因としてはLHD導体表面に施された黒化処理によるKapitza抵抗の増加、限界電流以下から発生している片側伝播現象の影響、安定化材が非常に厚いため導体内部の過渡的溫度上昇に対して超流動ヘリウムの優れた冷却機能が十分有効でない等が考えられる。今後、これらの要素について研究を進め、大型導体の高電流密度化に有用なデータベースを提供したいと考えている。

なお、片側伝播現象については、様々な磁場と電流の組み合わせについて試験を行った結果、その方向は通電電流の向きには依存せず、磁場の向きに依存することが分かり、現象解明のための大きな手掛かりが得られた。



図5-3 LHDテストコイル

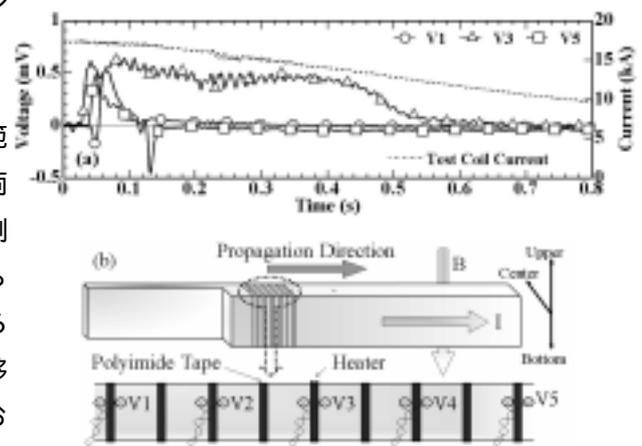


図5-4 (a) Group IIIの代表的実験結果。
(b) 試験導体の展開図。

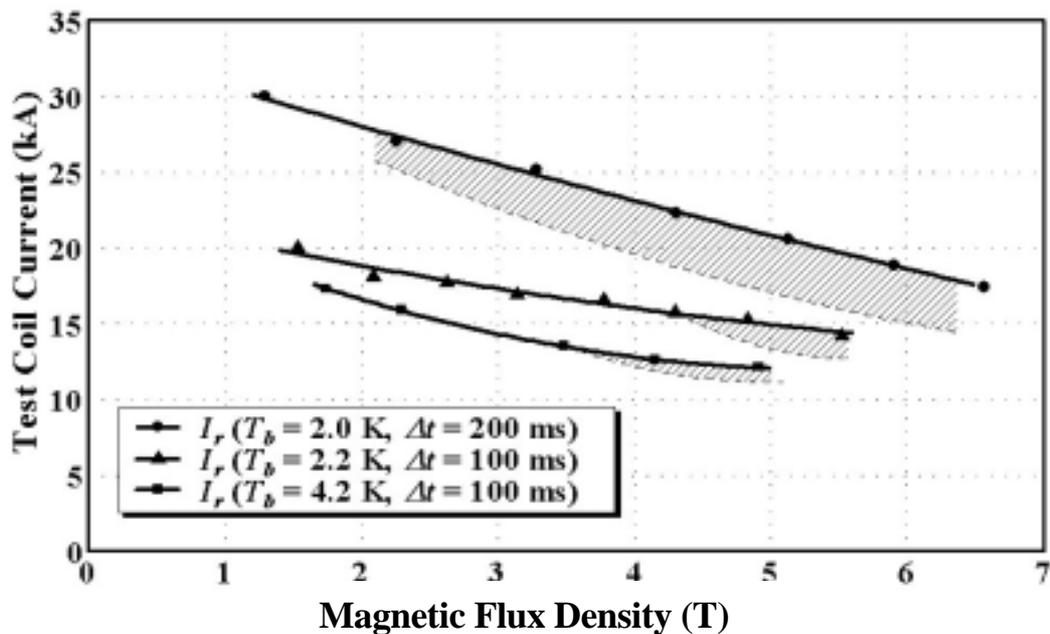


図 5 - 5 L H D 導体を用いた試験コイルに対する安定限界電流 .

参考文献

- 1) Sakurai, A., Shiotsu, M. and Hata, K., "Transient Heat Transfer for Large Step-wise Heat Inputs to a Horizontal Wire in Saturated He II", Advances in Cryogenic Engineering, **37A**, p.25, 1992.
- 2) Shiotsu, M., Hata, K. and Sakurai, A., "Transient Heat Transfer for Large Step-wise Heat Inputs to a Horizontal Wire in Subcooled He II", Advances in Cryogenic Engineering, **37A**, p.37, 1992.
- 3) Shiotsu, M., Hata, K. and Sakurai, A., "Steady and Unsteady Heat Transfer from a Horizontal Wire in a Pool of Subcooled He II at Pressures from Near λ -Pressure to Atmospheric", Heat Transfer and Superconducting Magnetic Energy Storage, ed.by J.P. Kelly and M.J. Superczynski, ASME Publication HTD-Vol.211, p.19, 1992.
- 4) Shiotsu, M., Hata K. and A. Sakurai, A., "Effect of Test Heater Diameter on Critical HeatFlux in He II", Advances in Cryogenic Engineering, **39B**, p.1797, 1994.
- 5) Shiotsu, M., Hata, K., Takeuchi, Y., Hama, K. and Sakurai, A., "Steady and Unsteady Heat Transfer from a Horizontal Wire with a Wide Range of Diameter in a Pool of Subcooled He II at Pressures," ICEC16 (Proc. of the 16th International Cryogenic Engineering Conference/International Cryogenic Material Conference), Vol.1, p.535, 1997.
- 6) Shiotsu, M., Hata, K., Takeuchi, Y. and Hama, K., "Steady and Unsteady Heat Transfer from a Flat Plate in Subcooled He II," Advances in Cryogenic Engineering, **43**, p.1409, 1998.
- 7) Tatsumoto, H., Hata, K., Takeuchi, Y., Hama, K., Shirai, Y. and Shiotsu, M., "Critical Heat Flux on Various Sized Flat Plates in Pressurized HeII," ICEC 17 (Proc. of 17th International Cryogenic Engineering Conference), pp.683-686, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK, 1998.
- 8) Hata, K., Shiotsu, M., Takeuchi, Y. and Hama, K., "A Model for the CHF of One-wall Heated Rectangular He II Channel," ICEC 17 (Proc. of 17th International Cryogenic Engineering Conference), pp.789-792,

Institute of Physics Publishing, Bristol, UK, 1998.

- 9) Shiotsu, M., Hata, K., Takeuchi, Y., Hama, K. and Shirai, Y., "Transient Heat Transfer Caused by a Stepwise Heat Input to a Flat Plate in Pressurized HeII," ICEC 17 (Proc. of 17th International Cryogenic Engineering Conference), pp.687-690, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK, 1998.
- 10) Shiotsu, M., Hata, K., Takeuchi, Y., and Hama, K., "Steady and Unsteady Heat Transfer from a Flat Plate in Subcooled He II," *Advances in Cryogenic Engineering*, **43**, pp.1409-1416, 1998.
- 11) Shiotsu, M., Hata, K., Hama, K., and Shirai, Y., "Transient Heat Transfer Caused by a Stepwise Heat Input to a Flat Plate on One End of a Rectangular Duct Containing Pressurized He II," *Advances in Cryogenic Engineering*, **45**, pp.1065-1072, 2000.
- 12) Tatsumoto, H., Hata, K., Hama, K., Shirai, Y. and Shiotsu, M., "Critical Heat Flux on a Flat Plate Pasted on One End of a Rectangular Duct Containing Pressurized He II," *Advances in Cryogenic Engineering*, **45**, pp.1073-1080, 2000.
- 13) Hama, K., Hata, K. and Shiotsu, M., "Film Boiling on a Horizontal Cyliner in Saturated and Subcooled Helium II," *Advances in Cryogenic Engineering*, **45**, pp.1041-1048, 2000.
- 14) Tatsumoto, H., Hata, K., Hama, K., Shirai, Y. and Shiotsu, M., "Critical Heat Flux on a Flat Plate in Pressurized He II," *Cryogenics*, **41**, pp.35-38, 2001.
- 15) Tatsumoto, H., Fukuda, K., and Shiotsu, M., "Numerical Analysis for Steady-State Two Dimensional Heat Transfer from a Fat Plate at One-Side of a Duct Containing Pressurized He II," *Cryogenics*, **42**, pp.9-17, 2002.
- 16) Tatsumoto, H., Fukuda, K., and Shiotsu, M., "Numerical Analysis for Two Dimensional Transient Heat Transfer from a Flat Plate at One-Side of a Duct Containing Pressurized He II," *Cryogenics*, **42**, pp.19-28, 2002.
- 17) Tatsumoto, H., Hama, K., Hata, K., Shiotsu, M., and Shirai, Y., "Heat Transfer on a Flat Plate at One End of a Series-connected Rectangular Duct in Pressurized He II," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **12**, pp.1364-1367, 2002.
- 18) Shiotsu, M., Hata, K., Hama, K., Tatsumoto, H. and Shirai, Y., "Transient Heat Transfer on a Flat Plate at One End of a Duct with an Orifice in Pressurized He II," *Advances in Cryogenic Engineering*, **47**, pp.1356-1363, 2002.
- 19) Tatsumoto, H, Hata, K., Hama, K., . Shirai, Y. and Shiotsu, M., "Critical Heat Fluxes on a Flat Plate Pasted on One End of a Rectangular Duct with an Orifice in Pressurized He II," *Advances in Cryogenic Engineering*, **47**, pp.1364-1371, 2002.
- 20) Shiotsu, M, Tatsumoto, H., Hata, K., Hama, K. and Shirai, Y., Transient Heat Transfer Caused by a Stepwise Heat Input to a Flat Plate Located at the Middle of a Duct Containing He II, ICEC 19 (Proc. Of the Nineteenth International Cryogenic Engineering Conference), pp.783-786, Narosa Publishing House, New Delhi, India, 2003.
- 21) Tatsumoto, H., Hata, K., Hama, K., Shirai, Y. and Shiotsu, M., Critical Heat Flux on a Flat Plate at the Middle of a Parallel Duct Filled with Pressurized He II, ICEC 19 (Proc. Of the Nineteenth International Cryogenic Engineering Conference), pp.787-790, Narosa Publishing House, New Delhi, India, 2003.
- 22) Okamura, T., Tatsumoto, H., Hata, K., Hama, K., Shirai, Y. and Shiotsu, M., Critical Heat Flux in Forced Flow of Pressurized He II, ICEC 19 (Proc. Of the Nineteenth International Cryogenic Engineering

- Conference), pp.791-794, Narosa Publishing House, New Delhi, India, 2003
- 23) Okamura, T., Saeki, M., Hata, K., Hama, K., Shira, Y. and Shiotsu, M., "Critical Heat Flux on a Flat Plate Located at the Middle of Duct in Forced Flow of Pressurized He II," *Advances in Cryogenic Engineering*, **49**, pp.1023-1030, 2004.
 - 24) Fujita, K., Tatsumoto, H., Shirai, Y. and Shiotsu M., "Numerical Analysis on Heat Transfer from a Flat Plate at One End of a Rectangular Duct with an Orifice Filled with Pressurized He II," *Advances in Cryogenic Engineering*, **49**, pp.1015-1022, 2004.
 - 25) Tatsumoto, H., Hata K., Hama, K., Shirai, Y. and Shiotsu, M. "Numerical Analysis of Two-dimensional Steady-state and transient Heat Transfer in a Parallel duct Filled with Pressurized He II," *Cryogenics*, **44**, pp. 273-283, 2004.
 - 26) Okamura, T., Saeki, M., Hata, K., Hama, K., Shira, Y. and Shiotsu, M., "Critical Heat Flux on a Flat Plate Located at the Middle of Duct in Forced Flow of Pressurized He II," *Advances in Cryogenic Engineering*, **49**, pp.1023-1030, 2004.
 - 27) Okamura, T., Saeki, M., Hata, K., Hama, K., Shira, Y. and Shiotsu, M., "Critical Heat Flux on a Flat Plate Heater Located at the Middle of a Duct in Forced Flow of Pressurized He II," *Cryogenics*, **44**, pp.603-609, 2004.
 - 28) Ohya, M., Shirai, Y., Shiotsu, M., and Imagawa, S., "Study on Stability of Superconducting Coil Cooled by Subcooled He I and He II at Atmospheric Pressure," *Advances in Cryogenic Engineering*, **49**, pp.750-757, 2004.
 - 29) Higuchi, A., Ohya, M., Shirai, Y., Shiotsu, M. and Imagawa, S., "Cooling Stability Test of He II Cooled LHD Conductor (1) -Current Supply and Measuring Method-," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **14**, pp.1443 – 1446, 2004.
 - 30) Ohya, M., Higuchi, A., Shirai, Y., Shiotsu, M. and Imagawa, S., "Cooling Stability Test of He II Cooled LHD Conductor (2) -Experimental Results-," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **14**, pp. 1447 - 1450, 2004.
 - 31) London (井口家成 訳), *超流体*, 講談社, 東京(1975).
 - 32) D.A. Labuntzov, and Ye.V. Ametistov, "Analysis of Helium II Film Boiling," *Cryogenics*, **19**, p.401 1979.

パラジウム触媒を用いるアルキンのカルボスタニル化反応

Palladium-Catalyzed Carbostannylations of Alkynes

白川英二

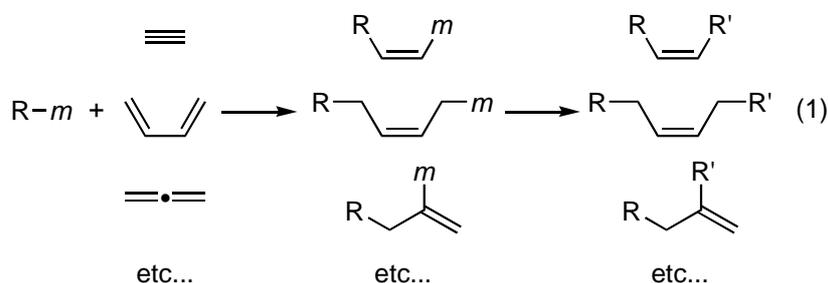
京都大学大学院理学研究科化学専攻

E. Shirakawa

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

1. はじめに

炭素-炭素不飽和結合のカルボメタル化反応，すなわち有機金属化合物の炭素不飽和種に対する付加反応は，炭素-炭素結合と同時に官能基変換の足掛かりになる炭素-金属結合を形成するので，複雑な炭素骨格の構築に有効であり，有機合成上有用かつ重要な反応である（式1）[1]．求核性の高い有機金属化合物を用いる例は知られていたが，官能基選択性を初めとする種々の選択性に問題がある上，基質の適用範囲が広いとはいえず，穏和な反応性を持つ有機金属化合物を用いる選択性の高いカルボメタル化反応の開発が求められていた．



我々は，後周期遷移金属触媒の特性を活かして様々な有機スズ化合物の炭素-スズ結合を選択的に活性化し，この結合をアルキンや 1,3- および 1,2-ジエンに立体特異的かつ位置選択的に付加させることに初めて成功した [2,3]．さらに，小杉 右田 Stille カップリング反応 [4] を初めとする種々の変換反応 [5] を利用することで，カルボスタニル化体を様々な共役および非共役アルケンに容易に導けることを明らかにした．

本稿では，まずカルボメタル化反応全般について述べた後に，パラジウム触媒を用いるアルキンのカルボスタニル化反応について原則的に開発した順に紹介する．我々は，ニッケル触媒を利用することで 1,3- および 1,2-ジエンのカルボスタニル化反応を実現するなど，さらに本反応の有機合成上の有用性を高めるのに成功しているが，紙面が限られているのでここでは触れない．他の総合論文等を参照されたい [6]．

2. カルボメタル化反応

カルボメタル化反応は，ある有機金属化合物を増炭し，より複雑な構造を持つ有機金属化合物に変換する優れた方法であるが，生成物がさらに炭素-炭素不飽和結合に付加することによるオリゴマー

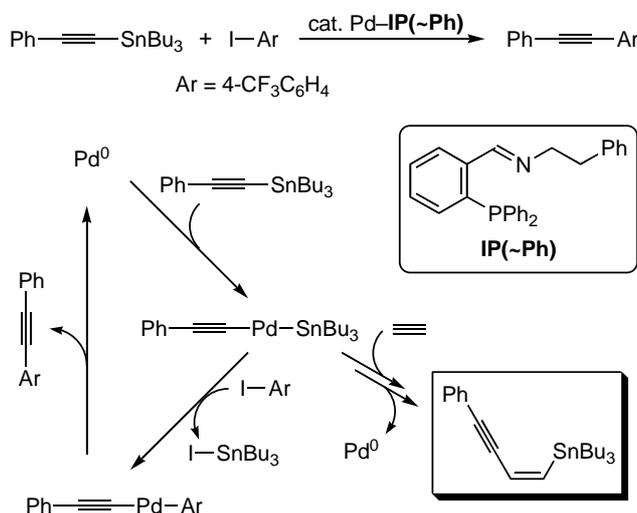
やポリマーの副生を防ぎ反応を収率よく進行させるためには、重要な条件が一つある。すなわち、原料の有機金属化合物の反応性が同じく有機金属化合物である生成物の反応性よりも高くなる条件を設定しなければならない。有機リチウムや Grignard 反応剤のような求核性の高い有機金属化合物は、触媒なしで炭素-炭素多重結合に付加するが、通常前述の副反応を抑えるのが困難で、実用的な例はヘテロ原子を持つ不飽和種に対するカルボメタル化や分子内反応等に限られる [7]。前者ではカルボメタル化体の反応性をヘテロ原子の金属原子に対する分子内配位で下げることによって、後者ではエントロピー効果で出発物の反応性を高めることで、それぞれ選択性の問題を解決している。アリルメタルは 6 員環遷移状態を経て炭素-炭素不飽和結合に付加できるなどの特殊な反応性を持つので、有機スズ化合物のような比較的求核性が低い有機金属化合物でも、例外的にカルボメタル化が触媒なしで進行する。

カルボメタル化体の炭素-金属結合を活性化することなく、原料の有機金属化合物の炭素-金属結合を遷移金属触媒によって選択的に活性化できれば、対応するカルボメタル化が実用的になる。有機スズ化合物のような求核性の低い有機金属化合物のカルボメタル化は、求電子性が高い官能基を持つ基質にも保護・脱保護を施すことなく適用できる上、精製後（異性体を分離できる場合もある）に次の求電子剤との反応に用いることも可能である。一方、単離が困難な求核性の高いカルボメタル化体は、求電子剤とワンポットで反応させなければならず、変換に利用できる反応が制限される。

3. カルボスタニル化反応

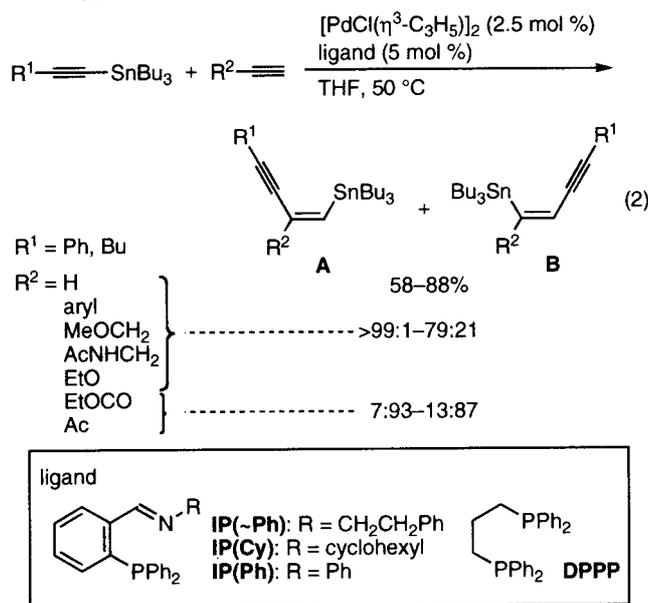
3.1 パラジウム-イミノホスフィン触媒を用いるアルキンのアルキニルスタニル化 [8]

最初に開発したカルボスタニル化は、パラジウム-イミノホスフィン触媒を用いるアルキンに対するものであった。この反応を実現するに至った経緯は、既に総合論文で詳しく報告しているので [9]、ここでは簡単に紹介するに留める。パラジウム触媒を用いるアルキニルスズとヨウ化アリールのクロス・カップリング反応における配位子効果を検討している過程で [10]、イミノホスフィン IP(Ph) を配位子として用いた場合に、反応機構が従来提唱されていたものとは異なることを見つけた（スキーム 1） [11,12]。すなわち、ここではパラジウム錯体が両基質と反応する順序が従来とは逆で、まず 0 価錯体がアルキニルスズの酸化的付加を受けた後 [13,14]、生じた 2 価錯体がヨウ化アリールと反応する。そこで、この新たに得られた、アルキニルスズのパラジウム(0)錯体に対する酸化的付加体の Pd-C 結合あるいは Pd-Sn 結合にアルキンが挿入した後に還元的脱離が進行することで、アルキンのアルキニルスタニル化生成物が得られると考えた。



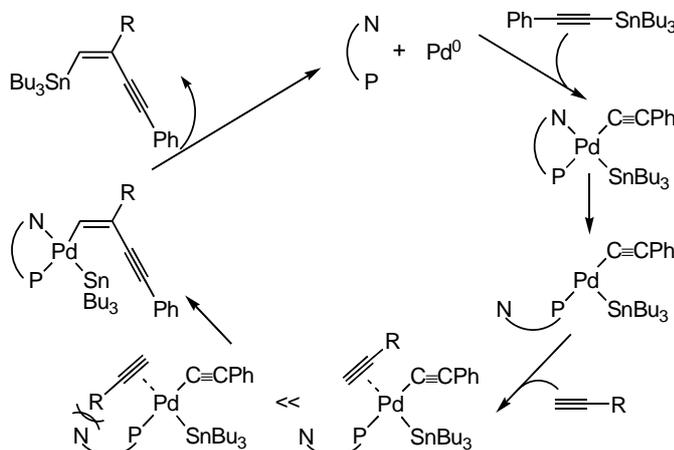
Scheme 1

実際に、パラジウム イミノホスフィン触媒存在下、フェニルエチニルスズやオクチニルスズは、アセチレンやアリールアセチレン、プロパルギルエーテル・アミン・アミド、さらに共役アルキン酸エステルやイノンなど様々な末端アルキンに付加した(式2)。ほとんどの場合、スタニル基がアルキン末端に付加したものが主生成物となったが、共役アルキン酸エステルやイノンの反応では位置選択性が逆転した。トリフェニルホスフィンや1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン(DPPP)のような一般的な単座および二座ホスフィン配位子を用いた場合には、反応速度・収率共に格段に低下する。イミノホスフィンのリン上の置換基が位置選択性や反応速度に及ぼす影響は大きくアリールアセチレンやプロパルギルエーテルに対する付加反応ではシクロヘキシル基が、プロピオール酸エステルの反応ではフェニル基がそれぞれ有効だった。



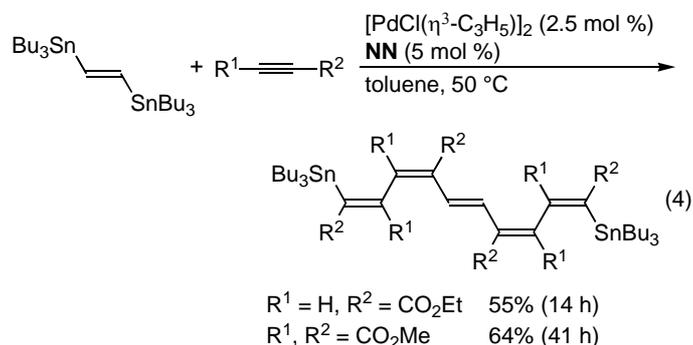
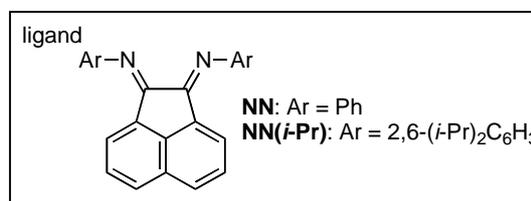
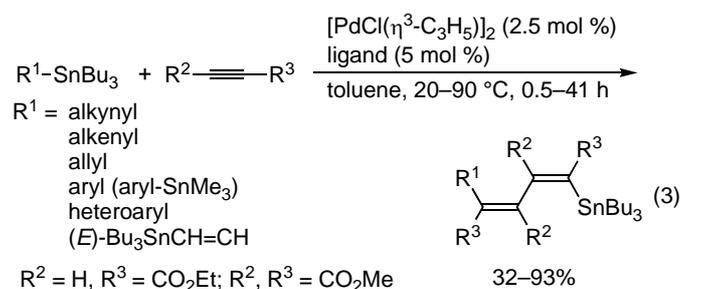
前述の通り、触媒サイクルはアルキニルスズのパラジウム(0)錯体に対する酸化的付加で始まると考えられる。アリールアセチレンやプロパルギルエーテルに対する付加反応では、基本的にイミノホスフィンの窒素上の置換基が高くなるほど反応速度および位置選択性が向上するのに対して、リン上あるいはスズ上の置換基がこれらに与える影響は大きくないことより、反応はスキーム2に示す触媒サイクルで進行するものと考えている。すなわち、窒素上の置換基が高くなるほど、イミノ基の解離が促進され挿入に先立ってのアルキンの配位に必要な空配座が生じやすくなるために反応が速くなり、また、アルキンの置換基 R との立体反発を避ける方向での挿入がより有利になることで位置選択性が向上すると考えれば、この配位子効果をうまく説明できる。

3.2 パラジウム-ジイミン触媒を用いるアルキンの二量化カルボスタニル化 [15]



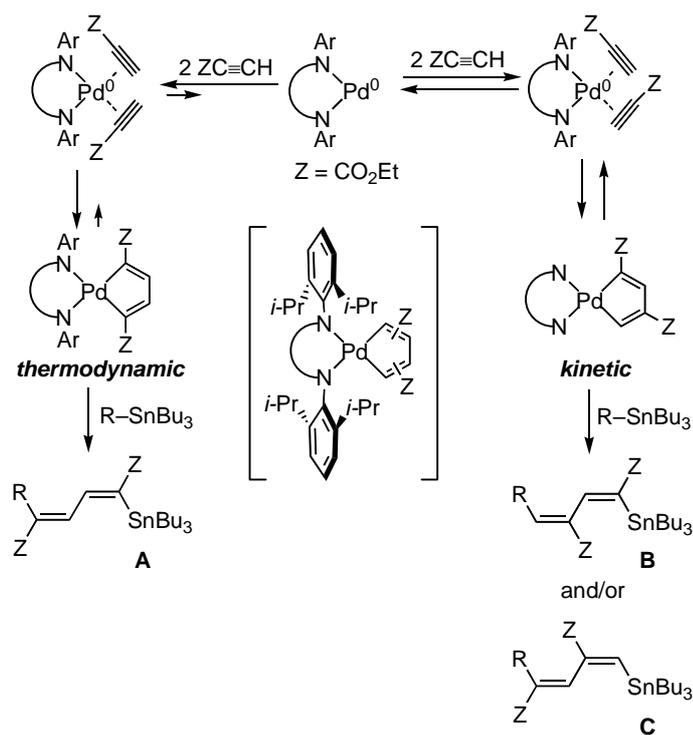
Scheme 2

前項で述べたように、パラジウム イミノホスフィン触媒を用いるアルキニルスズとプロピオール酸エステルとの反応では、1 対 1 付加体が収率良く得られた。そこで我々は、イミノホスフィン骨格を基準とした、より π -受容性が高い二座配位子の効果を種々検討したところ、イミノホスフィンのホスフィノ基をイミノ基に替えたジイミン NN を配位子として用いると、1 対 1 のカルボスタニル化反応は全く進行せず、アルキンの二量化カルボスタニル化体のみが完全な立体および位置選択性で得られることを見つけた。アルキニルスズだけではなく、アルケニルスズ・アリールスズ・アリルスズが、プロピオール酸エチルやアセチレンジカルボン酸ジメチルに対してアルキンの二量化を伴って付加する (式 3)。スタニル基を持つ共役ジエンイン・トリエン・アリールジエン等が簡便に得られるので、長い共役系を持つ複雑な炭素骨格の構築に特に有効である。アルキニルスズ以外の有機スズ化合物のプロピオール酸エチルに対する付加反応では、位置異性体の混合物を与えてしまうが、先のパラジウム イミノホスフィン触媒を用いるアルキンのカルボスタニル化の場合と同様に、ジイミンの窒素上の置換基を嵩高くした NN(*i*-Pr) を配位子として用いることで、単一の位置異性体のみを得ることができる。1,2-ビス(スタニル)エテンの反応では、二つの炭素 スズ結合の何れもが反応し、一挙に 6 個の共有結合が形成される (式 4)。



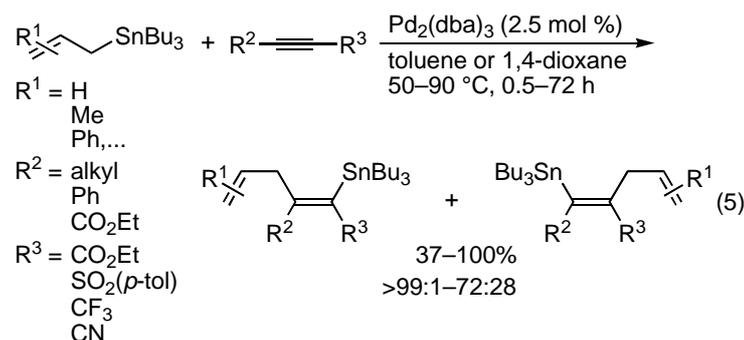
このパラジウム NN 触媒反応が、もし有機スズ化合物のパラジウム(0)錯体に対する酸化的付加、アルキン 2 分子の連続挿入に続く還元的脱離という機構で 1 対 2 付加体を与えるとするならば、1 対 1 付加体や 1 対 3 付加体もいくらかは副生するはずであるが、実際にはこれらの副生成物は生じないので、これとは異なる機構で進行しているものと考えた。アセチレンジカルボン酸ジメチル 2 分子の

パラジウム(0) NN 錯体に対する酸化的環化によってパラダシクロペンタジエン Pd-NN* が速やかに生じることが既に知られていた [16], この錯体が反応に関与している可能性があると考え, パラジウム NN 触媒を用いるビニルスズとアセチレンジカルボン酸ジメチルの反応混合物の ^1H NMR を測定したところ, パラジウム錯体に由来するピークとしては, パラダシクロペンタジエン Pd-NN* のもののみが観測された. さらに, パラダシクロペンタジエン Pd-NN* は, 3 当量のビニルスズと反応して対応する二量化ビニルスタニル化体を与えた他, 触媒としての能力も対応する系中で調製した触媒と同等であったことより, 確かにパラダシクロペンタジエンが反応に関与しているものと結論づけた. パラダシクロペンタジエン中間体がどのように有機スズ化合物と反応するかは明らかになっていないが, スキーム 3 に示すように, 3 種の二量化カルボスタニル化体 A-C は 2,5- あるいは 2,4-二置換パラダシクロペンタジエンから生成するものと考えられる. プロピオール酸エチルの反応における配位子効果は, 以下のように考えるとうまく説明できる. 2 種のパラダシクロペンタジエンの間には, パラジウム(0) 錯体を介した平衡が存在する. 嵩高いイソプロピル基がパラジウム錯体のアピカル位をブロックすること [17] によって有機スズ化合物との反応を阻害し, 一旦生じた速度論的に生成しやすい 2,4-二置換パラダシクロペンタジエンが熱力学的に安定な 2,5-二置換体に変化したのち初めて有機スズ化合物と反応することによって, A を選択的に与える.



3.3 パラジウム触媒を用いるアルキンのアリルスタニル化 [18]

パラジウム触媒はアリルスタニル化にも有効である. この反応では, ホスフィンあるいはジイミンのような配位子を必要としない. エステルやスルホニル基, シアノ基, トリフルオロメチル基等の電子求引基を持つアルキンに対する付加体が収率よく得られる (式 5).



置換アリルスズの反応からは反応機構に関する情報が得られる。無置換および種々のメチル置換アリルスズのアセチレンジカルボン酸ジメチルに対する付加反応における速度および位置選択性を比較した結果を表 1 に示す。-メチルアリルスズの付加は -選択的に進行し付加体 A のみを与えるのに対して、(E)- および (Z)-体のクロチルスズの反応では位置異性体 A と B の混合物に加えて二量アリルスタニル化体 C も生じるという結果は、これらが例えばアリルスズのパラジウム(0)錯体に対する酸化的付加体といった共通の中間体を經由して進行しているわけではないということを示している。-メチルアリルスズや無置換のアリルスズの反応と比べて、クロチルスズの反応は極めて遅いという結果も、 位の置換基の有無が反応機構を変えるということを示唆することから、スキーム 4 に示す二つの触媒サイクルすなわち、パラジウム イミノホスフィンを用いるアルキニルスタニル化の場合と同様の Cycle B と、アルキンとアリルスズの酸化的環化・ -スタニル脱離・ 還元的脱離からなる Cycle A を考えた。それぞれ、(E)-クロチルスズと -メチルアリルスズの反応を例に表してある。Cycle A によって、 -メチルアリルスズの反応における完全な -選択性のみならず低い立体選択性もうまく説明することができる。すなわち、最初の酸化的環化が立体選択的には進行せず、中間体のパラダシクロペンテンをジアステレオマーの混合物として与えたのち、シン選択的な -スズ脱離と立体化学を保持した還元的脱離によって A を(E)-体と (Z)-体の混合物として与えたと考えれば、結果をよく理解できる。一方、 位にメチル基を持つクロチルスズでは、そのメチル基とアルキンのエステル基との間の立体反発によってパラダシクロペンテン形成が困難となり、より遅い経路である Cycle B に従う。すなわち、まずクロチルスズがパラジウム(0)錯体に酸化的付加し、アルキンがその酸化的付加体の Sn-Pd 結合に挿入したのち、還元的脱離すれば 1 対 1 付加体を位置異性体の混合物 (A と B) として与え、もう 1 分子のアルキンが挿入 (おそらく無置換の末端アリル炭素とパラジウムの結合に) したのち還元的脱離すれば 1 対 2 付加体 C を与えると考えられる。

Table 1 Rate and Regiochemistry in the Allylstannylation of Dimethyl Acetylenedicarboxylate^a

$\text{allylstannane} + \text{Z} \equiv \text{C} - \text{Z} \xrightarrow[\text{toluene, 50 } ^\circ\text{C}]{\text{Pd}_2(\text{dba})_3 (2.5 \text{ mol } \%)}$
 $\text{Z} = \text{CO}_2\text{Me}$

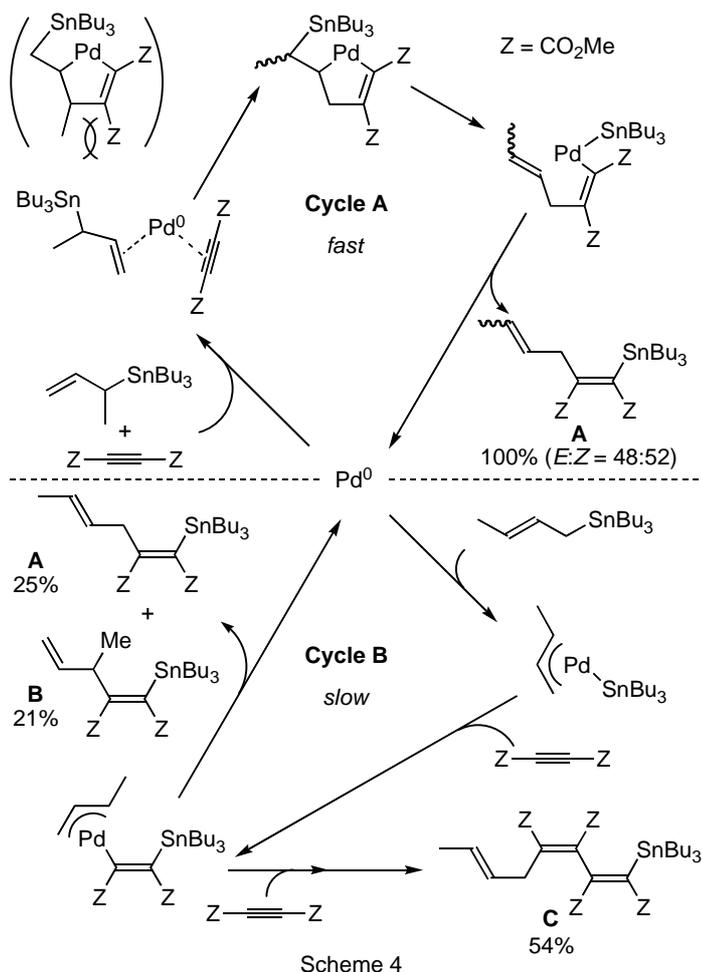
A

B

C

entry	allylstannane	conv. ^b (time)	A:B:C (E:Z) ^b
1		>99% (1 h)	—
2		>99% (1 h)	100 (48:52): 0: 0
3		22% (3 h)	25 (100:0): 21: 54 (100:0)
4		24% (10 h)	38 (0:100): 34: 28 (0:100)

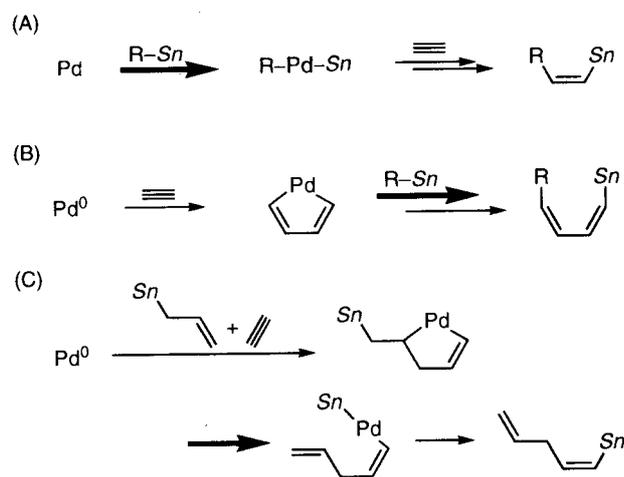
^a The reaction was carried out in toluene (3.0 mL) at 50 °C using an allylstannane (0.33 mmol), an alkyne (0.99 mmol) and Pd₂(dba)₃ (8.2 μmol). ^b Determined by ¹¹⁹Sn NMR.



4. おわりに

我々は、パラジウム触媒を用いるアルキニルスズ・アリルスズ・アルケニルスズ・アールスズのアルキンに対する付加反応を開発してきた。これまでに、これほど高い一般性を備えたカルボメタル化反応は類を見ないが、その実現の鍵は、パラジウムのような触媒として機能しやすい遷移金属錯体

を用いる炭素 スズ結合の新しい活性化法を開発したことにあつた。スキーム 6 にそれをまとめたが、炭素 スズ結合が切断される段階、すなわち活性化される段階を太い矢印で表してある。今後、これらの活性化法を他の基質に応用していくこと、また他の遷移金属触媒や綿密に設計された配位子を用いる新たな活性化法を開発していくこと、さらには他の有機金属化合物に展開していくことで、より一般性の高いカルボメタル化システムへと磨き上げていきたい。最終的には、連続したカルボメタル化で複雑な炭素骨格を構築し最後に金属部位を変換することで望みの化合物を得る手法を確立したいと考えている。



Scheme 6

本論文で紹介した研究は、京都大学大学院工学研究科檜山研究室と共同で行ったものであり、終始ご指導頂いた檜山爲次郎教授に深く感謝いたします。また、実験結果は、共同研究者である吉田拓人博士、中尾佳亮博士、倉橋拓也博士、本田祐樹学士らにより得られたものであり、その努力と創意に対して篤く感謝いたします。また、本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金および旭硝子財団の援助を受けたものであり、ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] P. Knochel, "Comprehensive Organic Synthesis", Vol. 4, eds. by B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack, Pergamon Press, New York, 1991, p. 865.
- [2] 遷移金属触媒を用いないカルボスタニル化反応はいくつか報告されていた。アセチレンジカルボン酸ジメチルに対するアミノエチルスズの付加: G. Himbert, *J. Chem. Res. (S)*, **1979**, 88; ルイス酸触媒を用いるアルキンのアリルスタニル化: N. Asao, Y. Matsukawa, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1513; Y. Matsukawa, N. Asao, Y. Yamamoto, *Tetrahedron*, **55**, 3779 (1999); N. Asao, Y. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1071 (2000); ラジカル開始剤を用いるアルキンのアリルスタニル化: K. Miura, T. Matsuda, T. Hondo, H. Ito, A. Hosomi, *Synlett*, **1996**, 555; K. Miura, D. Itoh, T. Hondo, H. Saito, H. Ito, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8539 (1996).
- [3] 後にパラジウム触媒を用いるノルボルネンのカルボスタニル化が報告された: K. Fugami, T. Enokido, K. Kawata, M. Kameyama, M. Kosugi, *Main Group Met. Chem.*, **22**, 511 (1999); K. Fugami, K. Kawata, T. Enokido, Y. Mishiba, S. Hagiwara, Y. Hirunuma, D. Koyama, M. Kameyama, M. Kosugi, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 433 (2000); K. Fugami, Y. Mishiba, S. Hagiwara, D. Koyama, M. Kameyama, M. Kosugi, *Synlett*, **2000**, 553.

- [4] M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.*, **1977**, 301; J. K. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 508 (1986); T. N. Mitchell, *Synthesis*, **1992**, 803; V. Farina, “*Comprehensive Organometallic Chemistry II*”, Vol. 12, eds. by E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press, New York, 1995, p. 200; V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. React.*, **50**, 1 (1997); K. Fugami, M. Kosugi, *Top. Curr. Chem.*, **219**, 87 (2002).
- [5] M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, “*Tin in Organic Synthesis*”, Butterworth, London, 1987; A. G. Davies, “*Organotin Chemistry*”, VCH, Weinheim, 1997.
- [6] E. Shirakawa, T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1435 (2002); E. Shirakawa, T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.*, **653**, 114 (2002).
- [7] I. Marek, J. F. Normant, “*Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*”, eds. by F. Diederich, P. J. Stang, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, p. 271.
- [8] E. Shirakawa, H. Yoshida, T. Kurahashi, Y. Nakao, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2975 (1998); H. Yoshida, E. Shirakawa, T. Kurahashi, Y. Nakao, T. Hiyama, *Organometallics*, **19**, 5671 (2000); H. Yoshida, Y. Honda, E. Shirakawa, T. Hiyama, *Chem. Commun.*, **2001**, 1880.
- [9] (a) 白川英二, 檜山爲次郎, 有合化, **56**, 810 (1998); (b) E. Shirakawa, T. Hiyama, “*Perspectives in Organopalladium Chemistry for the XXI Century*”, ed. by J. Tsuji, Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 169; (c) E. Shirakawa, T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.*, **576**, 169 (1999): 文献 9b と同内容.
- [10] E. Shirakawa, H. Yoshida, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3759 (1997).
- [11] E. Shirakawa, H. Yoshida, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5177 (1997).
- [12] このタイプの触媒サイクルの可能性が, それを支持する実験結果なしで示唆されている: J. W. Labadie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6129 (1983).
- [13] アリルスズの酸化的付加を含む反応機構が提案されている: M. Shi, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5057 (1997); R. J. Franks, K. M. Nicholas, *Organometallics*, **19**, 1458 (2000).
- [14] 炭素 スズ結合の白金(0)錯体に対する酸化的付加に関しては多くの報告例がある: C. Eaborn, K. Kundu, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 1223; G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, **181**, 47 (1979); G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, **144**, C23 (1978); C. Eaborn, A. Pidcock, B. R. Steele, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 767; B. Cetinkaya, M. F. Lappert, J. McMeeking, D. E. Palmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1202.
- [15] E. Shirakawa, H. Yoshida, Y. Nakao, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4290 (1999); H. Yoshida, E. Shirakawa, Y. Nakao, Y. Honda, T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 637 (2001).
- [16] Elsevier らは, パラジウム NN 触媒を用いるアセチレンジカルボン酸ジエステルと有機ハロゲン化物, アルキニルスズとの三成分カップリング反応が, パラダシクロペンタジエン Pd NN* と有機ハロゲン化物との反応と引き続いてのアルキニルスズとのトランスメタル化を経由して進行することを報告していた: R. van Belzen, H. Hoffmann, C. J. Elsevier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1743 (1997); R. van Belzen, R. A. Klein, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Organometallics*, **17**, 1812 (1998).
- [17] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995).
- [18] E. Shirakawa, H. Yoshida, Y. Nakao, T. Hiyama, *Org. Lett.*, **2**, 2209 (2000).

ベクトル型超伝導マグネットを用いた磁場回転装置の開発

～ 異方的超伝導体における超伝導ギャップ構造の可視化に向けて～

Development of the Field-Orientation Control System with a Vector Magnet

～ Toward the Visualization of the Superconducting Gap Structure in Unconventional Superconductors ～

出口和彦¹, 前野悦輝^{1,2}

¹ 京都大学大学院理学研究科物理第一専攻, ² 京都大学国際融合創造センター

K. Deguchi¹ and Y. Maeno^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Kyoto University,

² International Innovation Center, Kyoto University

1. 開発の動機

BCS 理論が提唱された 1957 年以降, 超伝導状態におけるクーパー対の波動関数は電子の合成スピンと軌道角運動量が共にゼロの s 波状態が考えられていた。この場合, 波動関数は等方的である。しかし, 1980 年代以降の銅酸化物高温超伝導体 (軌道角運動量が 1 の d 波状態) に代表されるように非等方的な波動関数をもつ超伝導体が強相関電子系とよばれる物質群において次々に発見された。これらの物質群では, BCS 理論で説明されるような従来型の超伝導とは異なる引力起源が存在すると考えられる。さらに, 合成スピンはゼロ (スピン・シングレット) ではなく合成スピンが 1 (スピン・トリプレット) の超伝導体も発見されており, その新しい物性に注目が集まっている。これら異方的超伝導は強相関電子系で実現しているという点で共通しており, 電子間引力の起源, クーパー対を形成するために電子間に働く引力の正体を知ることが研究課題となっている。

超伝導状態ではフェルミ面上にエネルギーギャップ (= 超伝導ギャップ) が存在し, このギャップのために超伝導体は転移温度 T_c 以下で安定に超伝導状態を保つことができる。この超伝導ギャップが波動関数の振幅に相当するので, ギャップの大きさの結晶軸に対する方向依存性を調べることで波動関数の形を知ることができる。先に述べたような異方的超伝導体の波動関数を超伝導ギャップ構造を通じて調べることができるならば, そこから引力ポテンシャルが決まるので, 超伝導の起源に実験から迫ることができると考えられる。

ではどのようにして, 波動関数を決定することができるのだろうか。クーパー対は磁場によって破壊され, 準粒子になる。第二種超伝導体では, 磁場は渦糸として超伝導体内に侵入し, 渦糸周りに超伝導電流が流れる。この超伝導電流による準粒子エネルギースペクトルのドップラーシフトにより, 異方的超伝導体では絶対零度でさえ準粒子が励起される。比熱は準粒子状態密度に比例するので比熱

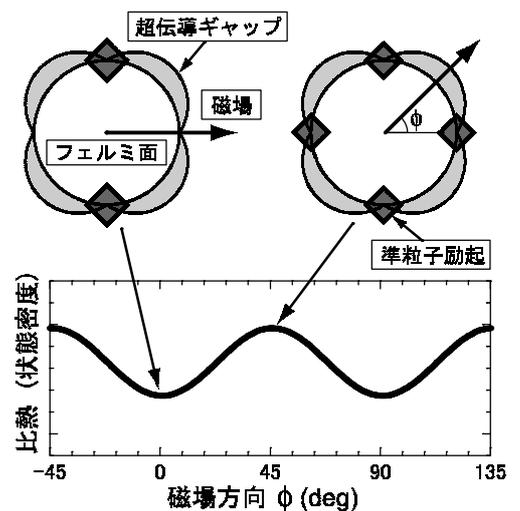


図1 超伝導ギャップ構造と比熱の磁場方向依存性の関係の原理図。低温で比熱は準粒子状態密度に比例する。

測定により励起された準粒子を観測することができる。注目すべき点は、この準粒子励起は異方的であり、磁場と平行な方向には準粒子励起が起こらない。結果として図1のようにクーパー対の波動関数のノード方向（超伝導ギャップが小さくなる方向）に磁場を印加したとき、準粒子状態密度が最小になる。これを利用して超伝導ギャップが小さくなる方向を調べ、超伝導ギャップ構造を可視化できると考えられる。実験的にも、近年このような方法に基づく様々な異方的超伝導体の研究が系統的に行われ始めた[1]。

このような実験を行うには、温度による準粒子励起をなるべく抑えて、磁場による準粒子励起を支配的にする必要がある。つまり、超伝導転移温度が数ケルビンの超伝導体に対しては希釈冷凍機温度域(50 mK - 8 K)における実験が必要になってくる。以下、市販の希釈冷凍機と容易に組み合わせることができる「ベクトルマグネット」を用いた精密な磁場方向の制御・回転装置の開発について記述する。そして、スピン・トリプレット超伝導体 Sr_2RuO_4 で超伝導ギャップ構造を決定するために行った角度分解比熱測定の実験を紹介する。

2. 装置の開発

この実験を行うための実験装置は以下の条件を満たさなければならない。(1) 超伝導転移温度よりも十分低温に到達できること。(2) 結晶軸に対して高い精度で磁場方向を制御できること。(3) 高い分解能で比熱を測定できること。(1)は希釈冷凍機を使用することによって達成し、(3)の比熱の測定法については、小さい単結晶試料に対し比較的高い精度と確度で比熱を求められる熱緩和法を採用した。この方法は一定温度で比熱の磁場依存性や磁場方向依存性を調べるのに有効であった。熱緩和法を用いた低温比熱測定装置については西崎らによって詳しく解説されているのでそちらに譲る[2]。ここでは(2)について解説する。

磁場方向を制御するには大きく分けて二つの方法がある。一つは磁場を固定しておき、試料ステージをギアなどを使用して回転させる方法である。この方法の利点は、強磁場を印加できることである。欠点としては、試料空間が狭くなること、装置が複雑になること、角度制御においてバックラッシュ

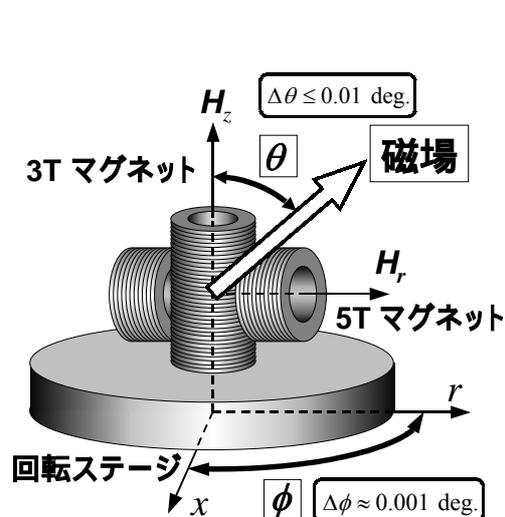


図2 ベクトルマグネットと回転ステージを用いた磁場方向制御の模式図。

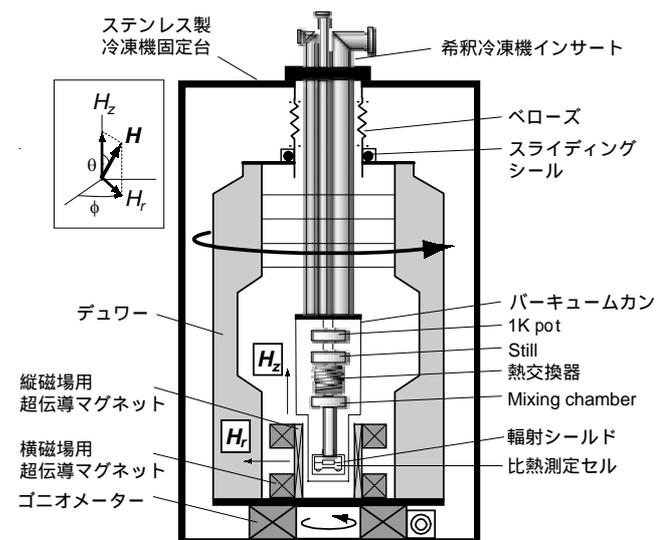


図3 ベクトルマグネット・回転ステージ・希釈冷凍機を組み合わせた低温比熱測定装置の全体像。

が問題になること、回転の摩擦による大きな発熱が挙げられる。もう一つの方法として、試料ステージを固定しておいて磁場の方向を変化させる方法がある。この方法の利点は、大きな試料空間が確保できること、角度制御においてバックラッシュがほとんどないこと、回転の摩擦による機械的な発熱が低温部で起こらないことである。さらに、希釈冷凍機以外の様々な冷凍機・インサートを用途に応じて交換して使用できるという利点がある。欠点としては、高磁場の印加が難しいことである。今回の実験では、熱測定用に真空の断熱空間が必要であり、高い精度で磁場方向を制御するためバックラッシュのない方法が適当であると考え、後者の方法を採用した。

今回採用した磁場方向制御方法の模式図を図2に示す。磁場の極角 θ は縦3 Tのソレノイド超伝導マグネットと横5 Tのスプリットペア超伝導マグネットを組み合わせた「ベクトルマグネット」(製造業者: Cryomagnetics, Inc., Oak Ridge, Tennessee USA, 型番: VSC-3050)により制御する。縦磁場と横磁場をベクトル的に重ね合わせるにより、最大3Tまでの磁場ならば 0.01° の精度で極角 $\theta = \arctan(H_z/H_r)$ を自由に制御できる。また、磁場の均一度は直径1cmの球内で0.1%である。縦磁場と横磁場で最大磁場が異なるのはマグネットの構造に起因している。図3にあるように本装置の場合はスプリットペア超伝導マグネットの内側に小型のソレノイド超伝導マグネットを組み込んであるため、 H_z 方向の磁場の最大値が抑えられるのは避けられない。また、二つのマグネットを組み合わせているため、全体の磁場の最大値という点では単体のマグネットに劣る。その問題については、使用目的により高磁場が印加できるソレノイド超伝導マグネットで試料ローテータを用いる方法と使い分けることにより克服している。角度 θ を固定して磁場を一定の掃引速度 dH/dt 掃引するとき、縦磁場を $dH_z/dt = (dH/dt)\cos\theta$ 、横磁場を $dH_r/dt = (dH/dt)\sin\theta$ で掃引することにより可能になるが、我々の実験では精確に磁場方向を保つために、測定時は磁場を一定に保つか永久電流モードを使用している。希釈冷凍機と試料ステージは固定されており、固定された冷凍機に対し、ベクトルマグネットをデューワーごと回転させることにより方位角 ϕ を制御する。デューワーを回転させるための回転ステージは中性子回折実験用のゴニオメーター(製造業者: HUBER Diffractionstechnik GmbH, Rimsting Germany, 型番: One-circle Goniometer 420)を使用しており、 0.001° の精度で方位角 ϕ を自由に制御できる。ゴニオメーターの回転速度は $0.005 \sim 30 \text{ deg/sec}$ で調整することができるが、実験を行うときは低速回転で使用している。希釈冷凍機の固定台は国内業者(仁木工芸)に特別注文して製作した。この装置の全体像は図3のようになっており、このような磁場方向を制御する装置で、試料でなく磁場方向を二軸回転可能にする装置はこれまでに我々の知る限り報告がなかった[3]。この新装置によって市販の希釈冷凍機を改造することなく簡単に組み合わせることができるようになり、また希釈冷凍機以外の様々な冷凍機・インサートも使用できるようになった。

実際の実験では、初めに試料のラウエ写真を撮って結晶軸を決めておき、注意深く試料をセッティングすることにより結晶軸方向を荒く決めておく。その後、物理量の磁場方向に関する異方性等を利用して試料の結晶軸の方向を決定する。今回は準2次元超伝導体の上部臨界磁場の強い異方性を用いて、最終的に 0.01° という精度で結晶軸に磁場を印加できるようにできた。注意点として、この方法では試料そのものの物理量の異方性に大きく依存するため、物理量の異方性が小さい場合には試料の近くに配置したホール素子によって磁場方位の基準点を定めることになる。こうして決められた試料系の結晶軸に対する極角 θ' と方位角 ϕ' はオイラー角を用いて実験室系の極角 θ と方位角 ϕ に結び付けられる。各制御装置をGPIBインターフェイスを用いることによりコンピューターですべて制御可能にし、LabVIEWを使用してこれらを制御するソフトウェアを開発して、温度と磁場の大きさを加えた (T, H, θ, ϕ) をパラメーターとしてコンピューターで全自動化した比熱測定を行っている。また、BCS理

論が良く当てはまる典型的な弱結合 s 波超伝導体のアルミニウムに対して(T, H, θ, ϕ)をパラメータとした比熱測定を行うことにより, 装置の測定精度・確度の性能評価も行った[3].

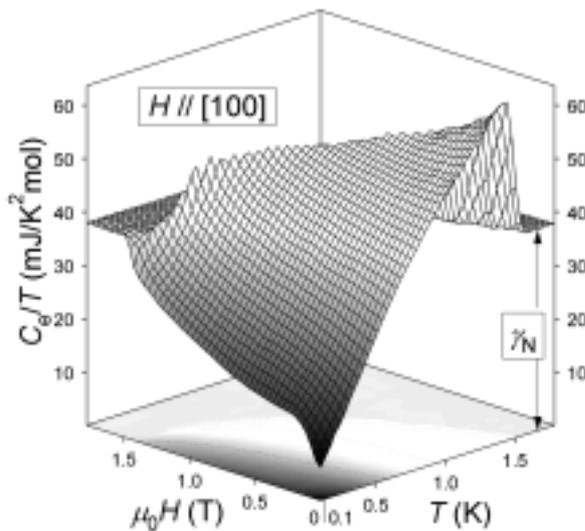


図4 Sr₂RuO₄ の超伝導状態における比熱の磁場-温度依存性.

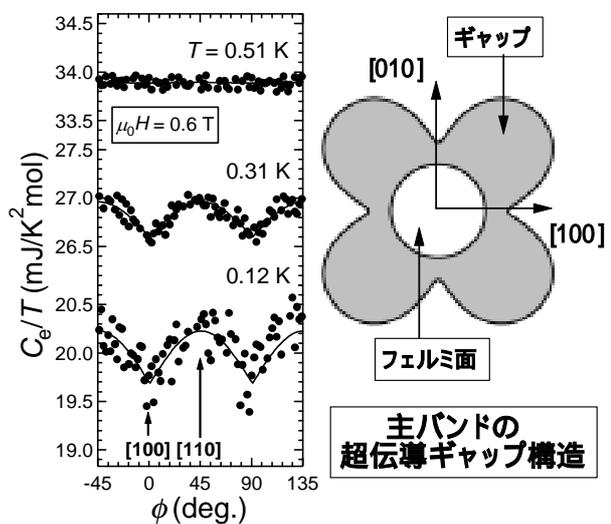


図5 Sr₂RuO₄ の超伝導状態における比熱の磁場方向依存性と決定されたギャップ構造.

3. 実験結果

銅酸化物高温超伝導体と同じ層状ペロブスカイト構造をとるルテニウム酸化物 Sr₂RuO₄ の超伝導転移温度 T_c は 1.5 K である[4]. これまでの研究から, 二次元性の強いフェルミ面を持つスピン・トリプレット p 波超伝導体であることがほぼ明らかになった[5]. 従来の超伝導はすべて電子対のスピンの消失したスピン一重項の状態であり, この点では銅酸化物の高温超伝導も例外ではない. したがって, 電子対のスピンの消失したスピン・トリプレット超伝導状態の詳細を実験的に明らかにすることの学術的意義は極めて大きい. 特に, 超伝導を特徴付ける秩序変数は超伝導エネルギーギャップとして観測可能であり, ギャップの異方性は電子対形成の引力相互作用の異方性を反映するため, 超伝導メカニズムの根幹に関わる重要な物理量である. 低温におけるさまざまな物理量の測定からはギャップに線状にその大きさが著しく抑制された部分が存在することが示されていた. そしてこれらの結果を説明するために様々なモデルが提案されたが, 議論は決着せずだった. そこで, 我々のグループは, Sr₂RuO₄ のクーパ対の波動関数を上記の方法で決定するために, 希釈冷凍機温度域(50 mK - 8 K)において, 磁場方向が回転可能なベクトルマグネットを用いた比熱測定装置を用いた実験を行った.

Sr₂RuO₄ の超伝導ギャップ構造を決定するために, はじめに磁場による準粒子励起の構造を調べることから始めた. 図4に RuO₂ 面内の[100]方向に磁場を印加したときの比熱の温度・磁場依存性を示す. ゼロ磁場での C_e/T の温度依存性は T に比例し, フェルミ面上でギャップが線状に小さくなるような異方的超伝導が起こっていることを示唆している. 低温での C_e/T の磁場依存性は階段状の構造をもっている. Sr₂RuO₄ には3つのフェルミ面(α, β, γ)が存在し, フェルミ面によって開いている超伝導ギャップの大きさが異なるという軌道依存型超伝導が実現しており, 各バンドの状態密度を考慮した結果, 高磁場では γ 面のみが, 低磁場では α, β 面も含めた全フェルミ面が準粒子励起に寄与していると考えらうまくこの低温での C_e/T の磁場依存性を説明できる. 上部臨界磁場 H_{c2} まで主に超伝導が生

き残るのが γ 面であることから, Sr_2RuO_4 の超伝導を担っている主バンドは γ であると考えられる。さらに,各温度・磁場で比熱の面内磁場方向 ϕ 依存性を測定し,超伝導状態における準粒子状態密度の磁場方向依存性を調べた結果,図5に示したように主バンド(γ)における準粒子励起が主に比熱の ϕ 依存性に寄与している低温・高磁場の領域で比熱の4回対称性が観測された。この4回対称性は H_c2 の異方性,フェルミ速度の異方性ではなく超伝導ギャップ構造の異方性から来ていることが様々な考察から明らかになった。その結果, Sr_2RuO_4 の主バンド(γ)では図5のように[100]方向で顕著にギャップが小さくなっていることが分かった[6]。

実験結果から導かれた超伝導ギャップ構造・クーパー対の波動関数の対称性は,野村らによる摂動理論から導かれたスピン・トリプレットp波の超伝導ギャップ構造とよく合う[7]。このことは, Sr_2RuO_4 のスピン・トリプレット超伝導メカニズムはスピン揺らぎだけでは説明できず,スピン揺らぎも含む包括的なクーロン斥力効果が重要な役割を果たしていることを強く示唆している。 Sr_2RuO_4 の超伝導状態に関するこれらの研究は,強相関電子系で実現している異方的超伝導の起源,クーロン斥力の担う役割に対する統一描像構築に重要な寄与をすると考えられる。

4. まとめ

今回,低温で磁場を精密に制御して超伝導体の波動関数を可視化する装置の開発とスピン・トリプレット超伝導体 Sr_2RuO_4 のクーパー対の波動関数を決定する実験について報告させていただいた。装置自体は低温で磁場の方向を精密に制御できることが本質的な特徴なので,実験対象はなにも超伝導体の研究のみには限られない。また,測定する物理量も比熱に限らない。今後は,様々な超伝導体の研究のみにとどまらず,研究対象を物性物理全般に拡大し,超伝導以外の物理現象にも応用範囲を広げようと考えている。

謝辞

本研究は多くの人の協力によって成すことができました。石黒武彦教授,毛志強助教授,菊川直樹博士,矢口宏助手,石田憲二助教授によるご助力,ご助言のおかげで遂行することができたものです。ここに深く感謝いたします。また,野村拓司博士,池田浩章助手,山田耕作教授,町田一成教授,大見哲巨教授,Manfred Sigrist 教授には大変有意義な議論をしていただき,理解をすすめることができました。出口は,日本学術振興会特別研究員として研究奨励費による支援を受けました。本研究は,21世紀COE「物理学の多様性と普遍性の探求拠点」,文部科学省科学研究費,戦略的基礎研究推進事業による支援を受けて遂行されたものです。また,いつも寒剤の供給でお世話になっているLTMセンターに感謝します。

参考文献

- [1] 井澤公一,松田祐司, 固体物理 **37**, 235 (2002).
- [2] S. NishiZaki, Y. Maeno, and Z.Q. Mao, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 572 (2000); 西崎修司, 京都大学極低温研究室月報 **75**, 27 (1999).
- [3] K. Deguchi, T. Ishiguro, and Y. Maeno, Rev. Sci. Instrum. **75**, 1188 (2004).
- [4] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J.G. Bednorz, and F. Lichtenberg, Nature (London) **372**, 532 (1994).
- [5] A.P. Mackenzie and Y. Maeno, Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003); Y. Maeno, T.M. Rice and M. Sigrist,

- Physics Today **54**, 42 (2001); 前野悦輝, 出口和彦, 日本物理学会誌 **56**, 817 (2001).
- [6] K. Deguchi, Z.Q. Mao, H. Yaguchi, and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **92**, 047002 (2004); K. Deguchi, Z.Q. Mao, and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1313 (2004).
- [7] T. Nomura and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1993 (2002).

アラバマ滞在記

A Stay in Alabama

大塚晃弘

京都大学低温物質科学研究センター

Akihiro Otsuka

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

1. はじめに

2003(平成15)年9月4日から同年11月30日までの約3ヶ月間,文部科学省の在外研究員制度(平成15年度 創造開発研究海外調査旅費)により,米国アラバマ州タスカルーサ市にあるアラバマ大学化学科(図1~3)に Visiting Scholar として滞在しました.受け入れ先の研究者は,分子整流素子(Molecular Rectifier)への取り組みで著名な Robert M. Metzger 教授で,「分子整流素子の開発に関する調査研究」を派遣の目的としました.本稿はそれにまつわる雑談的なアラバマ滞在記です.



図1 アラバマ大学のシンボル,
Denny Chimes



図2 派遣当時の化学科建物,
Lloyd Hall



図3 玄関付近近影,2階右端
が筆者らの居室兼実験室

2. Metzger 先生と研究室

Metzger 先生は横浜でお生まれ(1940年)になった経歴をお持ちのためか,特に日本人には親切にしてください。「あっ,そうですか。」といったごく自然なイントネーションの片言日本語も話されます.渡米翌日に,私どもが入居することになった大学敷地内アパートへ案内されたのですが,何ヶ月もつけ放しだったエアコンのドレインが漏れて床に水たまりを作っていたり,洗面台のお湯(電気温水器)側蛇口が閉じ切らない,といったトラブルに遭いました.金曜日昼近くだったこともあり,Metzger 先生は急いで私を連れて担当事務室を訪ね,修理のオーダーをして下さいました.午後は研究室メンバーと共に学内の MINT Center (Center for Materials for Information Technology) のセミナーに

参加したのち、電話開通の手続きをして下さいました。夕方の時点でアパート修理が来そうにないことが判明すると、食事のあと、一旦ご自宅へ戻って半ズボンに着替え、道具一式を持参して自ら修理を試みて下さいました。更にその後は生活用品や食料を買うためにスーパーへ連れて行って下さったりと、一家3名の settlement のためとはいえ大変お世話になり恐縮したものです。

先生以外の研究室メンバーは、私を除いてポスドク2名、ドクターコース(DC)学生2名、学部生約3名で、ポスドク2名はインド人、DCの1名はルーマニア人でした。Metzger 研は Laboratory for Molecular Electronics という名称で化学教室2階の一角を占め、教授室1区画分の他に、実験室兼メンバー居室として3区画分を2部屋と2区画分を1部屋使用していました。これ以外に、有機合成実験用として3階の Michael P. Cava 教授の実験室の一部を間借りしており、そこでは主に Desikan Rajagopal 博士と私がドラフトチャンバー等を使っておりました。

Metzger 研の主要な実験装置は、Langmuir - Blodgett (LB) トラフ、STM、真空蒸着装置、FT-IR (grazing-angle)、蛍光分光計、SQUID 磁束計、グローブボックスなどでしたが、私が到着した時点で LB トラフと真空蒸着装置があいにく使用不可の状態でした。

LB トラフは、気水界面上で面積 - 表面圧等温曲線 (*I-A* isotherms) を測定したり、単分子膜を固体基板に移し取ったりする際に必須の装置で、この研究室では要となるものですが、英国から修理品が戻って来たのは10月上旬でした。同時に制御ソフトウェアがバージョンアップされたため、それまで Windows 3.11 で動作していたパソコンセットアップを Windows 98 のものに入れ換え、諸々の動作チェックを終えるのに Archana Jaiswal 博士が10日ほどかかりきりになっていました。

真空蒸着装置は、膜の整流効果をバルクのデバイスとして実測するための電極付着に欠かせないものですが、数ヶ月間以上に渡って原因不明の真空漏れ(リーク)に悩まされ、Edwards 社の技士1名をボストンから1週間呼んでも直らなかったという代物です。Metzger 先生は油拡散ポンプ(DP)自体が怪しいと思われ交換用の DP を取り寄せたのですが、届いた現行品のフランジ形状が古い既設装置のものから変更されており、一同落胆しました。その後、D2の Andrei Honciuc 君が、Edwards 技士が閉止用フランジを持っていなかったためにチェックできずにいた蒸着機側の1ポートについて部品を取り寄せて調べたところ、まさにそのポートから分岐しているベント配管からのリークであることが10月中旬にわかりました。この研究室では、薄膜にダメージを与えずに金を蒸着するために Cold Gold Evaporation という手法を2-3年前から採用しています。その方法は、Ar ガスをベント配管からベルジャー内へベントさせながら DP で引いて 10^{-4} torr 程度を維持し、金が薄膜に到達する前に多くの Ar 原子と衝突するようにし向けるものです。安定した性能を維持するには Ar 流量の制御を再現性良く行う必要があります。弁類の慎重な扱いが重要なことが理解できます。Andrei と私はベント配管最上流にあるニードル弁及びリーク用電磁弁の両方が怪しいと判断し、新たにフィルターを挿入することを含めて弁やベント配管まわりを改良することにしました。ステンレスのシールド溶接は学内の workshop で迅速にやってもらえたのですが、市販部品を入手するまでに何かと手間暇かかるのが常でした。化学科のストックルームに在庫されていない商品は、まず事務室の担当者に注文商品のリストと発注先を紙に書いて渡します。担当者が発注先業者から見積を取り、注文者にそれで良いか商品と値段の確認を取ります。この過程で、記入漏れや誤記など日本では考えられない原因で大幅な待ちができてしまいます。蒸着装置のリークが修理でき稼働再開にこぎ着けたのは、そろそろ帰国準備に入った11月下旬でした。もともとサンプルを日本で合成して持参し、Metzger 研ではそれを用いたデバイス作製と整流特性の測定をする計画だったのですが、渡米前に予定していた化合物合成が未完了だったこともあり、上述のような装置系のトラブルも重なったため、滞在中は主にサンプル合成や、整流

関係化合物の単結晶作りなどに専念しました。化学科とあって、建物内にガラス工作専門のスタッフと設備が完備されており、拡散用セルなどの製作では助かりました。作った化合物試料は一部置きみやげとし、帰国後も同グループとの共同研究が続いています。

低温サービス関係は私の活動範囲内では特にめばしいものはありませんでした。液取りとガス取りを兼ねた 5 t 程度の液体窒素タンクが化学科建物 (Lloyd Hall) に隣接して設置されていて、窒素ガス配管が各実験室まで来ていました。地下の寒剤室には小出し用の 200 L 液体窒素容器、大きなドライアイス収納庫 (ポンド単位で計って持ち出します)、製氷器がありました。合成系実験室には給湯蛇口や加熱用スチーム供給バルブがあり、便利に使われていました。

京大理学部化学教室は平成 16 年 4 月から新築の理学部 6 号館へ移転しましたが、偶然にもアラバマ大の化学科もほぼ同時期に新しい建物 (Shelby Hall) へ移転しました。Shelby Hall は 2004 年 5 月に完成し、夏にかけて Lloyd Hall から大移動したとのことです。私が滞在していた頃は建物の建設中でしたが、実験室設備などが計画通りにちゃんと作られているかどうかチェックする目的で、Metzger 研メンバーで視察する機会を得ました(図 4, 5)。Metzger 先生は LB トラフ用小部屋の空調に HEPA (high efficiency particulate air) フィルターを付けたか工事責任者に確認されていました。実験室内のドラフトチャンバーのパネルに、排風機の風速実測値がモニタ表示されるようになっていたのには驚きました。Shelby Hall を含め、アラバマ大の新しい建物は窓が開かない構造になっています。埃よけと空調効率のアップが目的と思われるが、空調がダウンした時は悲惨だそうです。完成した Shelby Hall 外観のネットカメラによるライブイメージが、ウェブ上で公開されています (<http://bama.ua.edu/~chem/> から辿るか、<http://www.as.ua.edu/shelby/work/index.html>)。



図 4 建設中の Shelby Hall (2003.11.4 撮影)



図 5 向かって右から Rajagopal 博士, Metzger 先生, Honciuc 君, Jaiswal 博士, と筆者

3. アラバマ大学とタスカルーサ市

アラバマ大学は州内のバーミングハムとハンツビルにもキャンパスを持っていますが、1831 年 (日本は江戸時代) の大学創立時から、当時は州都だったタスカルーサが本拠地です。実はタスカルーサ市は千葉県習志野市と姉妹都市となっていて、大学関係に限らず日本との人的交流は盛んなようです。同大ウェブ (<http://www.ua.edu>) の中に掲載されている情報によると 2003 年秋時点の学生総在籍数は約 2 万人です。キャンパスは広く緑豊かで散策にはもってこいでしたし、研究室まで歩いて 7 - 8 分の距離にある学内アパートに家族で住むことができ助かりました。学内には売店, ATM, 郵便局 (私書箱が借りられます), 信用金庫, 日曜も営業しているフードコート (すし職人も勤務) などが入った

施設があり重宝しました。

アパートが学内にあるのは通勤や子供の散歩のためには良かったのですが、食料品や日用品の購入には郊外の大型スーパー（WAL-MART, Target, Bruno's など）へ行く必要があるため、自動車が無いととても不便でした。Metzger 先生, Archana, Andrei にそれぞれ 1 回ずつ買い物に連れていってもらったのですが、その後はレンタカーを常用するようになりました。

アラバマ大のフットボールチームは全米大学リーグで 12 回優勝した名門とのことで、収容人員が約 8 万人（タスカルーサ市の人口も 8 万人程度です）の巨大なフットボールスタジアムがキャンパス内にあります。シーズン中はほぼ毎週土曜日に試合があり、州外からもキャンピングカーや大型バスなどでファンが殺到するため、車で買い物ができないほどです。チケットはシーズン前に売り切れてしまったようで観戦のチャンスはありませんでしたが、アパートがスタジアムの近くでしたので、テレビの中継映像に合わせてリアルタイムの生歓声を楽しむことができました。

渡米直後にご自宅へご招待して下さいました上、3 ヶ月間テレビを貸して下さい、日本企業からの研究員の方をご紹介頂いたり大変お世話になった MINT Center 教授の藤原英夫先生と奥様から、竜巻が来たら大きな建物の地階へ逃げよう注意を受けていました。まさか滞在中には無かろうと思っていたのですが、11 月初旬の朝に、近くで竜巻の touch down（この言葉を使います）がありました。テレビをつけると、いつも買い物で通過する 15th & McFarland という大きな交差点にあるドラッグストア CVS が直撃で大破されていました。ニュースでは積乱雲の様子がレーダー画像で流され、竜巻が通って被害を受けた箇所の映像と次はどこが危ないかを報じていました。幸いけが人はなかったのですが、付近の電気や交通が 1 日ほど麻痺しました。

1998 - 1999 年に滞在したペンシルバニア州フィラデルフィア[1]に比べると、タスカルーサはのどかな田舎の大学町といった印象です。それでも、2001 年のテロ以降、米国入国ビザの取得や空港でのチェックは厳しくなる一方で、今回の渡航ではそれを肌身で感じました。

4. おわりに

そもそも 3 ヶ月の短期滞在を計画した点にも無理はあったのですが、装置修理が予想以上に長引き、予定した主要な実験が滞在中に進まなかったことについて、Metzger 先生は私の帰国に際し大変申し訳ないとおっしゃっていました。「Lloyd Hall から Shelby Hall への移転があり何かとバタバタするので、実験のアクティビティが今後暫く低下すると思う。でも、5 - 6 年後は整備もすっかり済んで一番良い時期だと思うから、その頃にまたおいで。」との頼もしいご挨拶（まだまだ現役宣言）を頂きました。仕事上の直接的な成果はさておき、Metzger 研への滞在を通じて外国の友人を増やせたことは大きな収穫だったと思います。アメリカ南部アラバマ辺りでは、うちとけた仲間に対するお別れの言葉は「Good-bye」ではなく、南部なまりで「Come back」というのだという説明をされた後、「So, really come back!」とおっしゃって下さいました。

極低時代から 2 度目となる外国滞在を、今回は短期だったとはいえ、西下氏ご停年直前のせわしい時期にゆるして頂きました当センター、その他関係の皆様方にお礼を申し上げます。

(2004 年 9 月)

参 考 文 献

[1] 「サロン, テンプル大学滞在記」, 大塚晃弘, 京都大学極低温研究室月報, 第 75 号, 34 - 43 (1999).

低温物質科学研究センター - セミナ - 報告

日時：2004年9月17日（金） 午後3時30分～
場所：理学研究科5号館 物理学教室411号室
講師：松木 征史 氏
所属：立命館大学（元・京都大学 教授）
題目：リドベルグ原子と空洞量子電気力学(Cavity QED)
要旨：

イオン化限界近くまで励起された高励起原子，いわゆるリドベルグ原子状態は，寿命が長く，隣りあう準位間の電気双極子遷移確率が大きい，という特徴を持つ．従ってまた，極めて敏感に外部電場の影響（シュタルク効果）を受ける．共振空洞中にリドベルグ原子を導入して，単一空洞モードとリドベルグ原子を結合させると，上記のリドベルグ原子の特徴から，自由空間では得られない量子系が実現出来て，空洞量子電気力学（Cavity quantum electrodynamics; Cavity QED）と呼ばれるユニークな研究が展開されて来た．ここでは，リドベルグ原子，特にアルカリ・リドベルグ原子の構造・シュタルク特性・検出方法などをまず明らかにし，それに基づいて空洞量子電気力学研究の一端を紹介する．

日時：2004年10月14日（木） 午後4時～
場所：理学研究科5号館 物理学教室519号室
講師：Harry Kojima
所属：Rutgers University and ISSP
題目：Spin-Polarized Superfluid Helium Three
要旨：

The spin-polarized superfluid A_1 phase appears, when a high magnetic field is applied on superfluid helium three. Some of the interesting properties and hydrodynamics of the A_1 phase will be introduced. Our recent and on-going experiments on the magnetic fountain effect will be briefly described. The mechanical fountain pressure detector serves as a spin density detector. After the brief introduction, the talk will be devoted to reviewing our experiments on the spin-entropy wave propagation (second sound) in A_1 phase.

The spin-entropy wave is the second sound (normal-superfluid counterflow mode) propagation in the spin-polarized superfluid ^3He A_1 phase. Measurement of the propagation velocity gives the anisotropy components of the superfluid density. The perpendicular anisotropy component of superfluid density was measured as a function of magnetic field up to 12 tesla at 21.5 bar. The attenuation in bulk A_1 fluid was measured and was compared with theory on the spin diffusion and other dissipative coefficients. An anomalous diverging attenuation was observed at the lower transition temperature of the A_1 phase. When the superfluid flow accompanying the spin-entropy wave was

directed parallel to the anisotropy l vector texture, the flow field distorted the texture. The distortion resulted in an unusual non-linear propagation phenomena in which the non-linearity was greatest at intermediate flow velocities but reverts back to linear propagation at larger flow velocities. A mechanical system of mass attached to a "soft" spring was developed to model the non-linear propagation. An experiment was devised to control the l vector texture in a rectangular cell with one SEW resonance mode and to observe texture transitions with another mode. The transitions of l vector texture appeared to be of first order.

日時：2004年11月26日（金） 午後4時～

場所：理学研究科5号館 物理学教室 第4講義室

講師：Prof. D. D. Osheroff

所属：Department of Physics, Stanford University

題目：Evidence that Low Density Aerogels Stabilize a New Superfluid ^3He State Near T_c

要旨：

My group has measured in detail the NMR spectra of superfluid ^3He inside two different silica aerogels, one with a porosity of 99.3% and the other 98.7%. From these spectra we are able to determine the equilibrium A-B transition temperatures in both aerogel samples as a function of hydrostatic pressure. We find that the slope of the reduced A-B transition temperature, $1-T_{AB}/T_c$, vs. pressure is only about one third that seen for the bulk A-B transition, despite the fact that T_c for the two samples is suppressed only very modestly, by only 4% and 8% at 34 Bars. We argue from this that the presence of the aerogel stabilizes an equal spin pairing state which is distinct from that stable in the bulk.

日時：2004年12月9日（木） 午後4時～

場所：理学研究科5号館 物理学教室 439号室

講師：Prof. Alex Ya. Parshin

所属：P. L. Kapitza Institute for Physical Problems Moscow, Russia

題目：Facet Growth of ^3He Crystals

要旨：

We have performed the first quantitative investigation on the growth dynamics of the basic (110) facets of ^3He crystals in the temperature range of 60-110mK. The obtained values of the step free energy suggest an extremely weak coupling of the liquid - solid interface to the crystal lattice which we show to be the result of quantum fluctuations of the interface. The renormalization group approach by Nozieres and Gallet, modified to incorporate quantum fluctuations, explains well the temperature dependence of the step energy measured at this work and at ultra low temperatures by Tsepelin et al, where the coupling is known to be strong. We have thus shown that, paradoxically, the role of quantum fluctuations is at higher temperatures much larger than at low temperatures. We have extended the measurements of Tsepelin et al at 0.5mK to the temperature range up to 1.2mK. In addition to the previously observed growth mode we found a few of new, more slow growth modes which we relate to the motion of non-elementary steps of larger heights and lower mobilities. The effect of bulk antiferromagnetic transition is also clearly seen.

低温物質科学研究センター専任教員・非常勤職員紹介

低温物質科学研究センターは、平成 14 年 4 月に専任教員 9 名(当誌第 2 号 P. 36 - 38 参照)の体制でスタートしましたが、その後原公彦教授の定年退官、光岡薫助教授の転任、4 名の専任教員・3 名の研究機関研究員・1 名の研究支援推進員の着任を経て、現在の体制に至っております。

以下に、平成 15, 16 年度に着任いたしました専任教員・非常勤職員の(1)氏名および職名、(2)専門分野、(3)研究ならびに職務に対する抱負を紹介させていただきます。



- (1) 澤田 安樹 教授
- (2) 低温物理学, 低温工学
- (3) 絶対零度に近い低温で、低次元伝導電子の示す特異な物理現象について研究しています。現在は量子ホール効果におけるマクロ・コヒーレンスに強い興味を持って実験を行っています。同時に寒剤供給の円滑なサービス業務に努め、寒剤を利用する研究の発展に貢献したいと思っております。



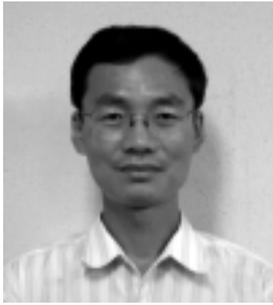
- (1) 矢持 秀起 教授
- (2) 有機物性化学
- (3) 有機分子を主たる研究対象とし、もの作り(物質開拓)を中心に、物性科学の進展に寄与したいと思います。



- (1) 伊藤 忠直 助教授
- (2) 生物物理学
- (3) 細胞質の力学場、浸透圧場としてのアクチン系細胞骨格を中心に、生体超分子構造体が生ずる物理化学的性質とその機能の研究を行っています。



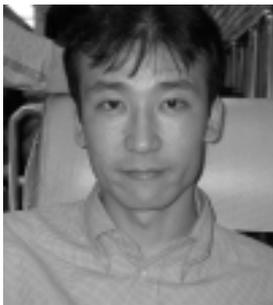
- (1) 新井 敏一 助手
- (2) 低温物理(実験)
- (3) ヘリウム液面に電子や原子をうかべて低次元系をつくり、これを冷却したときに姿を現す量子現象を研究しています。いつでも安定した寒剤供給ができるよう努力します。



- (1) 張 維 講師(研究機関研究員)
- (2) 無機物性化学
- (3) 新物質・新物性の探索・開発を目指して、3次元的な構造を有するバルク材料と薄膜合成手法を駆使して作製された2次元的なナノ構造を有する材料の設計・合成・構造解析・物性評価に関する研究を行いたいと思います。



- (1) 福田 昭 講師(研究機関研究員)
- (2) 低次元凝縮系物理学
- (3) 超低温における低次元量子凝縮系の物性(2層系量子ホール状態や2次元偏極原子状水素など)を、量子輸送現象測定やマイクロ波(ミリ波)分光法等により、研究する予定です。



- (1) 上野 智弘 講師(研究機関研究員)
- (2) 低温物理学
- (3) 学際的な研究センターに属している利点を生かし、従来の枠組みにとられない研究をしていけたらと考えています。



- (1) 西崎 修司 技術補佐員(研究支援推進員)
- (2) 極低温生成
- (3) 退官された西下助手の後を引き継ぎ、4月より当センターの寒剤供給の手伝いをしております。今までに蓄積されたノウハウに基づき、液体ヘリウム、液体窒素のより効率的で安全な安定供給が出来ればと考えています。未熟者ですが、今後とも宜しく御願ひ致します。

なお、事務補佐員として新たに上林美木が加わり、主として外部資金関連の事務を担当しています。

(以上、平成16年10月1日現在)

寒 剤 供 給 状 況

吉田キャンパス

平成16年度

液体ヘリウム供給量

単位 ℓ

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	合 計
理学研究科・化学	853	635	885	1260	1932	1441	7006
理学研究科・物理学第一	4576	4445	5346	4239	4065	3581	26252
理学研究科・生物科学	90	139	337	248	387	136	1337
理学研究科・地球惑星科学				91			91
低温物質科学研究センター					54		54
人間・環境学研究科		557	528	1054	1374	557	4070
工学研究科・材料工学	232	212	661	413	299	540	2357
工学研究科・原子核工学				0	38	35	73
工学研究科・材料化学	38	24		16	38	26	142
農学研究科		53		75		60	188
合 計	5789	6065	7757	7396	8187	6376	41570

平成16年度

液体窒素供給量

単位 ℓ

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	合 計
理学研究科・化学	3919.6	2545.5	3932.4	3412.9	3106.0	3620.0	20536.4
理学研究科・物理学第一	2362.6	1116.8	1688.6	1682.1	2115.1	1760.1	10725.3
理学研究科・物理学第二		30.0	141.7			66.3	238.0
理学研究科・その他	1567.6	1401.4	2985.3	1394.4	1399.8	1275.2	10023.7
人間・環境学研究科	605.0	1124.0	1465.0	1990.0	1462.3	1160.0	7806.3
工学研究科	935.0	845.0	955.0	1025.0	1211.1	1144.2	6115.3
農学研究科	3184.9	2320.3	3173.7	3235.9	2707.6	3381.3	18003.7
エネルギー科学研究科	120.0	95.0	100.0	110.0	90.0	105.0	620.0
総合博物館	10.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	80.0
医学研究科	317.7	165.0	97.5	150.2	163.1	117.2	1010.7
医学部附属病院	787.5	624.0	698.5	900.9	475.5	698.4	4184.8
保健診療所	10.0		20.0	10.0	10.0		50.0
生命科学研究所	1230.7	844.8	1005.1	1042.9	711.2	994.1	5828.8
情報学研究科	10.0		10.0	10.0	10.0	10.0	50.0
各種センター合計	280.0	150.0	176.4	227.7	655.2	455.2	1944.5
各種研究所合計	2237.0	1592.0	1961.2	1722.6	1520.3	2111.4	11144.5
合 計	17577.6	12863.8	18430.4	16924.6	15657.2	16908.4	98362.0

宇治キャンパス

平成16年度

液体ヘリウム供給量

単位 ℓ

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	合 計
化学研究所	1492.9	1363.95	1353.25	1614.4	1355.7	1604	8784.2
エネルギー理工学研究所	0	0	69.9	0	0	0	69.9
木質科学研究所	0	0	0	0	88.5	0	88.5
農学研究科							
理学研究科							
工学研究科							
エネルギー科学研究科	633.8	758.1	984.6	0	0	795	3171.5
低温物質科学研究センター	148.8	484.65	582.95	695.7	447.2	322.8	2682.1
国際融合総合センター	62	0	66.7	0	70.4	0	199.1
合 計	2337.5	2606.7	3057.4	2310.1	1961.8	2721.8	14995.3

平成16年度

液体窒素供給量

単位 ℓ

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	合 計
化学研究所	3899.65	3994.35	5206.8	5320.2	4475.8	4793.3	27690.1
エネルギー理工学研究所	558.4	311.8	769.1	556.3	636.9	485.2	3317.7
木質科学研究所	558.4	311.8	769.1	556.3	636.9	485.2	3317.7
農学研究科	69.1	97.2	175.1	169	170.1	117.9	798.4
防災研究所	41.3	33.1	33.5	41.6	32.2	32.8	214.5
理学研究科							
工学研究科	280.8	266	355.1	446.7	418.6	308.1	2075.3
エネルギー科学研究科	595.9	597.2	765.3	88.5	332.5	515.8	2895.2
低温物質科学研究センター	136.25	231.15	365	408.6	410.5	303.8	1855.3
国際融合総合センター	1.9	31.3	68.5	78.1	54.5	182.6	416.9
合 計	6141.7	5837.9	8507.5	7665.3	7168	7224.7	42581.1

「京都大学低温物質科学研究センター誌 (LTM センター誌)」への投稿のお誘い並びに原稿の作成要領

Call for Manuscripts for "Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)"

水崎隆雄^{1,2}, 編集委員会²

¹ 京都大学大学院理学研究科, ² 京都大学低温物質科学研究センター

T. Mizusaki^{1,2} and Editorial Committee²

¹ Graduate School of Science, Kyoto University,

² Research Center for Materials Sciences, Kyoto University

1. はじめに

「京都大学低温物質科学研究センター誌 (通称: LTM センター誌, 英文名: Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University))」では, 低温物質科学研究センターが提供する寒剤・共通機器の利用者の皆様や関係者の皆様より「研究ノート」, 「技術ノート」, 「サロン」への投稿を歓迎いたします。投稿されました原稿は, 編集委員会で審議のうえ掲載の可否を決定いたします。投稿にあたっては, 印刷原稿に電子ファイルを添えて, 下記+宛に郵送または持参いただきますようお願いいたします。初校刷りは電子ファイルより作成しますので, 以下第2章を御参考のうえ可能なかぎり MS-Word を用いてカメラレディー的に作成してください。なお, 編集委員会からの原稿依頼も行いますので, 依頼させていただいた際にはよろしくお願い申し上げます。

2. 原稿の作成要領

A4 用紙の上下左右に 25 mm ずつマージンをとって, 和文表題, 英文表題, 和文著者・所属, 英文著者・所属, 本文, 参考文献の順に記述してください。本文は 1 行あたり全角 45 文字, 1 ページあたり 40 行を基準にしてください。漢字・かな・カナには MS 明朝, 英字・数字には Times New Roman, 本文中の見出しには MS ゴシック(またはこれらに準じる書体)を使用してください。表題は 14 point, 著者・所属は 12 point, 本文は 10.5 point, 図・表のキャプションは 10 point の文字を用いてください。表題の前に空行を 3 行入れてください。本文中, 物理記号を表す記号は斜体(イタリック), 単位記号は立体(ローマン)で表記し, 物理量と単位の間や数字と記号の間にはスペースを 1 個入れてください。また, 章の間にもスペースを 1 行設けてください。参考文献の引用スタイルは各分野の慣習に従っていただいて結構です。句読点は「.,」に統一してください。

図は高解像度のものを本文中に貼り付けてください。原則, 白黒印刷ですが, カラー図が必要な場合はお教えください。ソフトウェアの互換性の問題で, 原図が忠実には再現できない場合もありますがご了承ください。印刷原稿の右下に鉛筆でページ番号を振ってください。その他の細部については, 本稿ならびに下記 Ref. [1,2] のスタイルを参考にしてください。

参 考 文 献

[1] 水崎隆雄, 京都大学低温物質科学研究センター誌 **1**, 5 (2003).

[2] K. Mibu, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) **1**, 13 (2003).

〒 京都大学低温物質科学研究センター編集委員会, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町,

TEL&FAX: 075-753-4057, E-mail: kengo@nice.kumac.kyoto-u.ac.jp

編集後記

平成 14 年 4 月に発足した京都大学低温物質科学研究センターも、まもなく満 3 歳の誕生日を迎えようとしています。この間、新部局立ち上げや大学法人化に伴う荒波を乗り越え、独立部局としての地位を確立して参りました。吉田キャンパス新液化装置の定常運転や本誌の定期発行など、なんとか軌道に乗せることができた事業もあれば、センター研究棟の確保など、未だに先が見えてこない課題も残っております。当センターの今後の発展のためには、本学寒剤ユーザーの皆様や学内外の本誌読者の皆様の御協力が不可欠であります。それぞれの立場によって当センターとの距離が異なることと思いますが、引き続き御支援のほどよろしくお願い申し上げます。

K. M.

京都大学 低温物質科学研究センター誌

Low Temperature and Materials Sciences
(Kyoto University)

第 5 号 2004 年 12 月 Volume 5, December 2004

編集委員会：前野 悦輝（編集委員長）、水崎 隆雄，
壬生 攻，松本 要，北所 健悟，
前里 光彦，藤原 直樹

事務局：〒606-8502 京都市左京区北白川追分町
京都大学 低温物質科学研究センター
TEL&FAX: 075-753-4057
E-mail: kengo@nice.kumac.kyoto-u.ac.jp（北所健悟）

印刷：糺書房