
学位申請論文

近藤康

S Q U I D - N M R による
多孔質ガラス中の $^3\text{H}_2$ の
磁化の緩和 および
固体 - 液体転移の研究

近藤 康

目次

1 章 序	1
2 章 装置および実験方法	
2-1 多孔質ガラス	2
2-2 希釈冷凍器	4
a 原理	
b 装置の概略	
c 性能と運転	
2-3 ポメラランチェク冷却	10
a 原理	
b 装置	
c 運転	
2-4 温度と圧力測定	18
a ゲルマニウム抵抗温度計	
b 超伝導温度定点	
c CMN温度計	
d LaCMN温度計	
e 炭素抵抗温度計	
f 圧力計	
2-5 SQUID-NMRの原理	27
a SQUID-NMRの特長	
b 縦磁化測定の原理	
c SQUID-NMRのノイズ	
d cw定常法	
e パルス法による T_1 の測定	
f パルス法による T_2 の測定	
2-6 SQUID-NMRの実際	34
a サンプル・セル	
b 超伝導磁石	

c 測定系

d 測定例

3章 実験結果

3-1	非指数関数的緩和	48
3-2	T_1 と磁化の温度依存性	48
3-3	多孔質ガラス中の $^3\text{H}_2$ の固体-液体転移	55
3-4	「奇妙なポメラランチェク冷却」について	60
3-5	T_1 と T_2 の周波数依存性	63
3-6	T_2 の温度依存性	69

4章 考察

4-1	固体-液体転移について	71
4-2	制限された空間中の液体 $^3\text{H}_2$ の磁化の緩和のモデル	72
4-3	実験との比較	78

5章 謝辞

参考文献	83
------	----

1 章

1 章 序

多孔質ガラス中の ^3He の固体-液体転移と核磁化の緩和についての実験の報告、および緩和機構についての考察を行なう。

狭い空間に閉じ込められた物質はバルクの状態と異なった性質を示すことがある。本研究で調べた固体-液体転移もその一例で、さまざまな物質[1-5]で液体が固体になりにくいことが観測されている。 ^3He についての実験は数多くある[6-10]が、 ^3He の実験は下田ら[11]による実験だけである。しかも、下田らの実験は ^3He の量子効果が現われる低温でのデータがない。本研究ではまず、 ^3He がフェルミ縮退を起こす温度まで実験温度域を広げるために希釈冷凍機を制作した。実験は ^3He がフェルミ凝縮した状態での固体-液体転移に注目して行なった。

また、狭い空間に閉じ込められた液体 ^3He の緩和について、「 T_1 が周波数に比例する」という非常に特異な依存性[12-16]が知られている。この依存性は表面の効果のためだと考えられているが、その機構について十分な理解は行なわれていない。本研究ではSQUID・NMR法を用いて広い周波数範囲で様々な状態の ^3He の測定を行い、この特異な緩和の機構を調べた。実験結果を説明する一つのモデルを提唱する。なお、緩和機構を解明する一環としてSQUID・NMR法による T_2 の測定法を新たに開発し、その測定を行なった。

2 章

2-1章 多孔質ガラス

実験で使用した多孔質ガラスは $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ガラスを加熱して分相した後、酸処理を行ったものである。酸処理によって可溶成分は洗い出され、 SiO_2 の骨格のみが残る。加熱および酸処理の条件を制御することによって4nm から200nm の平均細孔径を得ることができる。[17-19] 我々の使用した多孔質ガラスはCorning 社のVycor glass と同等の特性を持っている。

実験に使用した2種類の多孔質ガラスの細孔径分布を図2-1-1 に、また平均細孔径、表面積、細孔体積を表2-1-1 に示す。細孔径分布と表面積は77K における窒素の等温脱吸着曲線から、また細孔体積は飽和吸着量から求められた。

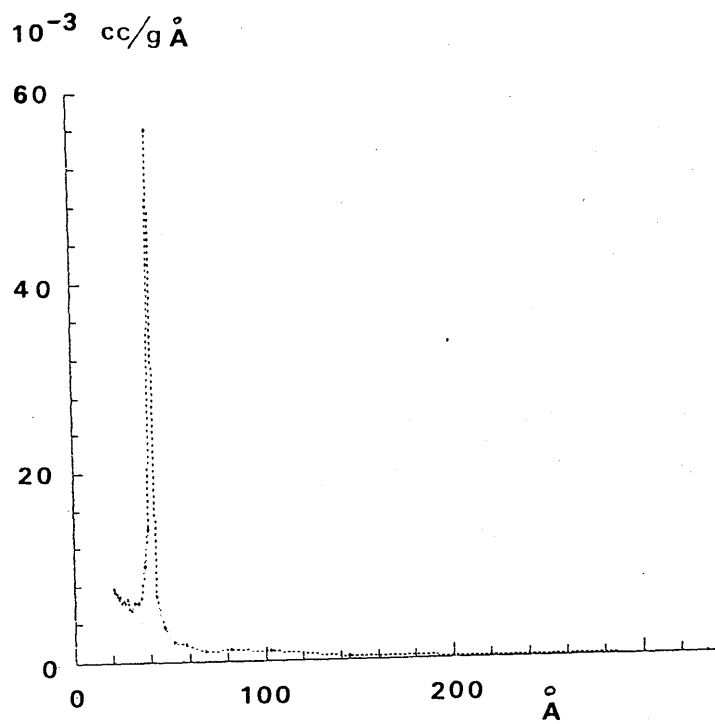
	平均細孔径 nm	表面積 m^2/g	細孔容積 cc/g
PG-a	4	224	0.28
PG-b	18	222	0.57

表2-1-1 多孔質ガラスの特性

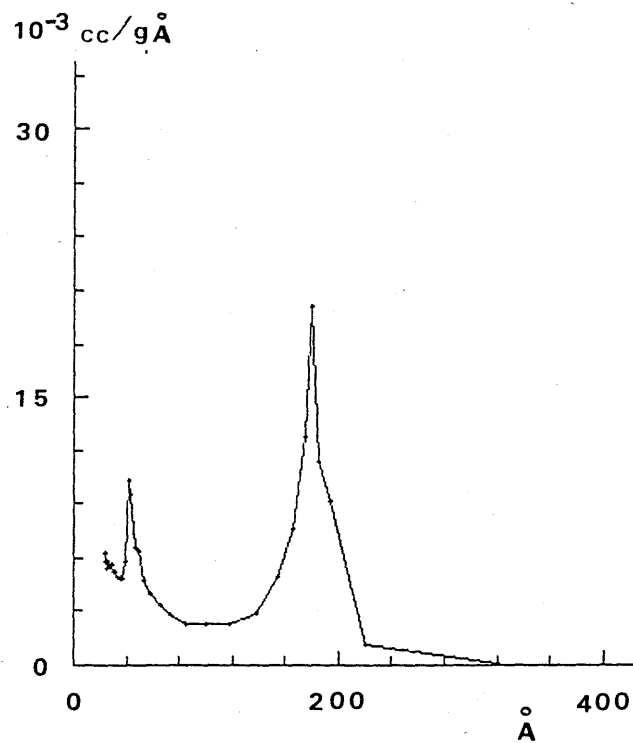
実験に使用した平均細孔径4nm の多孔質ガラス(PG-a)は直径4mm 、長さ10mmの円筒形をしている。また、平均細孔径18nmの多孔質ガラス(PG-b)は直径4mm 、厚さ1mm の円盤で実験では13枚重ねて使用した。

多孔質ガラスの細孔内に吸着された水分を取り除くために、100℃より少し低い温度で真空排気を行う。さらに、空気中で400℃まで加熱して細孔内に残った有機溶媒を燃焼させ、空気中に逃がして取り除く。細孔内に水分が残った状態で400℃まで加熱すると多孔質ガラスが割れることがあった。これは水分が水蒸気になる時の圧力増加が原因ではないかと思われる。加熱処理された多孔質ガラスはサンプル・セルに入れられ、 H_2 で置換排気される。

実験で使用した多孔質ガラスは大阪工業試験所で製作、特性の測定が行われた。



P G - a



P G - b

図 2 - 1 - 1 多孔質ガラスの細孔径分布

2-2章 希釈冷凍機

広い温度範囲で多孔質ガラス中に閉じ込められた H_2 の物性を調べるために希釈冷凍機を製作し、使用した。ここでは希釈冷凍機の原理と製作した装置の性能、運転方法を述べる。参考文献は数多くあるが、特に希釈冷凍機全般については文献[20]、焼結銀熱交換器については文献[21, 22]を参考にして製作した。

2-2a 原理

希釈冷凍機は低温における H_2 - H_2 混合液の性質を利用した装置である。図2-2-1に示すように、 H_2 - H_2 混合液は低温になると相分離を起こし H_2 の濃厚相と希薄相に分離する。0.1K以下では濃厚相はほぼ100% H_2 に、希薄相は6.4% H_2 と93.6% H_2 の混合液になる。密度の違いにより濃厚相は希薄相の上に浮かんた状態になる。ここで、何らかの方法で希薄相から H_2 を取り除くと相分離面を通して H_2 が濃厚相から希薄相に混合する。希薄相と濃厚相の H_2 1モル当たりのエンタルピーは式(2-2-1, 2)によって表すことができる。

$$H_{dil} = 12T_{dil}^2 \quad (\text{J/molK}^2) \quad (2-2-1)$$

$$H_{con} = 96T_{con}^2 \quad (\text{J/molK}^2) \quad (2-2-2)$$

ここで T_{dil} は希薄相の温度、 T_{con} は濃厚相の温度である。このため、混合が行われるとき式(2-2-3)で表される混合熱 $\dot{Q}$ を取り除くことができる。

$$\dot{Q} = \dot{n}_2 \cdot (96T_{con}^2 - 12T_{dil}^2) \quad (2-2-3)$$

ここで $\dot{n}_2$ は単位時間に相分離面を通過する H_2 のモル数である。

希釈冷凍機の H_2 のフローダイヤグラムを図2-2-2に示す。濃厚相から希薄相への H_2 の混合は混合室で行われる。希薄相に入った H_2 は熱交換器の希薄相中を浸透圧の差によって分留室まで移動し、ここで外部のポンプによって排気圧縮される。分留室の温度は低いので希薄相の H_2 の蒸気圧は低く排気されるのはほとんど H_2 だけである。排気圧縮された H_2 は再びクライオスタットに送り込まれ1Kプレート上のコンデンサーで液化される。1Kプレートは液体 H_2 を排気することによって1.2K程度の温度を得る部分である。この H_2 は熱交換器

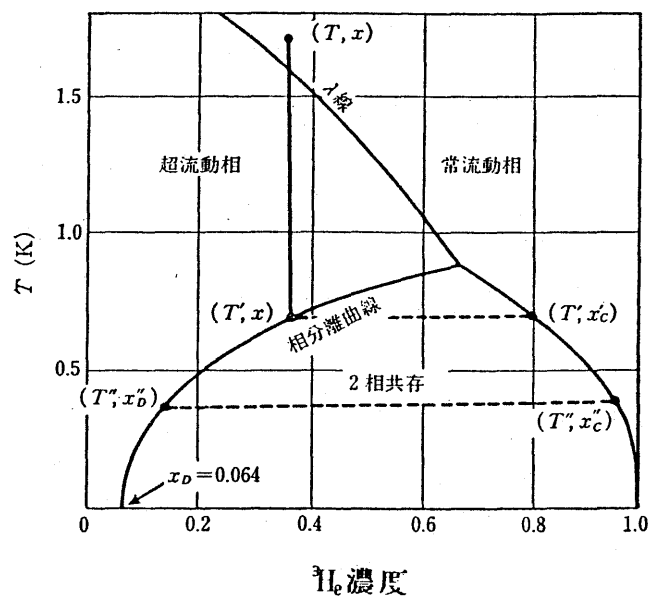


図 2 - 2 - 1 ^3He - ^4He の相分離曲線

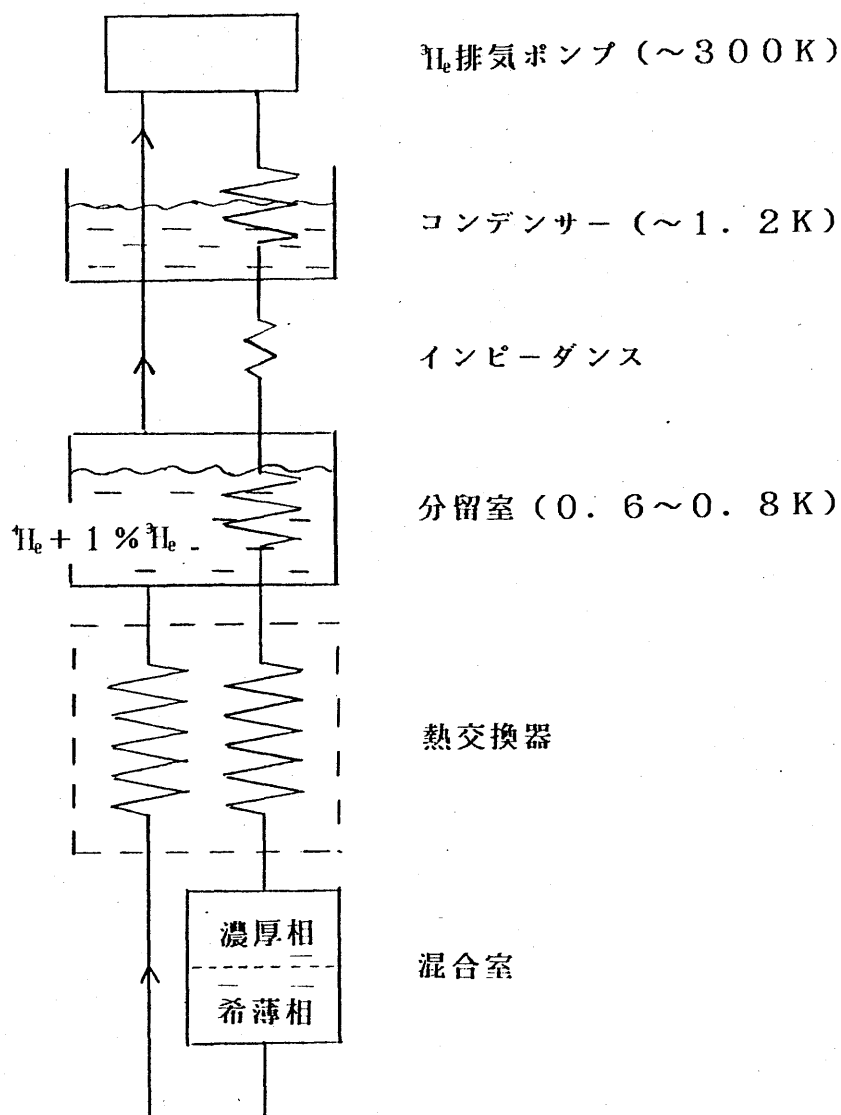


図 2 - 2 - 2 ^3He のフローダイヤグラム

で冷却されて混合室の濃厚相に戻り、再び混合が起こり循環が成立する。

2-2b 装置の概略

図2-2-3 に製作した装置の概略を示す。以下に製作した装置の各部について説明を行う。

1Kプレートは4.2Kの ^4He 槽から適当なインピーダンスを経て蒸発室に液体 ^4He を供給し、排気することによって1.2K程度を得る部分である。使用しているインピーダンスは約 $5\text{E}11\text{cm}^3$ で、内径0.2 mmのCuNi管に外径0.2 mmのコンスタンタン線を数cm押し込むことによって作られている。室温で一定の圧力差をインピーダンスにかけ空気を流しその流量を計ることによってインピーダンスを測定した。蒸発室の体積は2 cc、表面積は 9cm^2 である。4.2Kまでの排気管はコイル状で機械的なストレスを逃がすようになっている。

排気圧縮された ^4He は4.2Kの ^4He 槽で予冷された後、1Kプレート上のコンデンサーで液化される。コンデンサーはフレーク状の銅の微粉末を焼結した熱交換器で、表面積は 5m^2 、体積は1 ccである。

^4He が液化するためにはコンデンサーでの圧力がその温度での飽和蒸気圧よりも大きくなければならない。そのため、主、副インピーダンスを途中に入れて、流れによる圧力降下を生じさせている。インピーダンスを2 つに分けるのはジュール・トムソン効果による温度上昇を分留室で吸収するためである。主インピーダンスは $5\text{E}11\text{cm}^3$ で、内径0.3 mmのステンレス管に外径0.3 mmのBeCu線を押し込んだ構造をしている。このインピーダンスは必要ならば交換できるようになっている。副インピーダンスは内径0.2 mmのCuNi管に外径0.2 mmのコンスタンタン線を押し込んで作られており、 $1\text{E}11\text{cm}^3$ の大きさを持っている。副インピーダンスは分留室内にあり、濃厚相と希薄相の熱交換も行っている。

分留室では ^4He と ^3He の蒸気圧の差を利用して、希薄相から選択的に ^4He が排気、分留される。ここで問題となるのは超流動 ^4He のフィルム・フローで、排気管を ^4He のフィルムが這い上がっていき温度の高いところで蒸発することがある。このフィルム・フローを切るために、フィルム・バーナー付きの分留室を用いた。希薄相の自由液面は 34cm^2 、分留室の体積は43ccで、フィルム・フローを焼き切るためのヒーターは $300\ \Omega$ のマンガン線を使用している。希薄相と濃厚相の熱交換には副インピーダンスの他に総表面積 20cm^2 のCu管を入れている。

連続型熱交換器は希薄相の管の中に螺旋状に巻かれた濃厚相の管を挿入し、さらに断

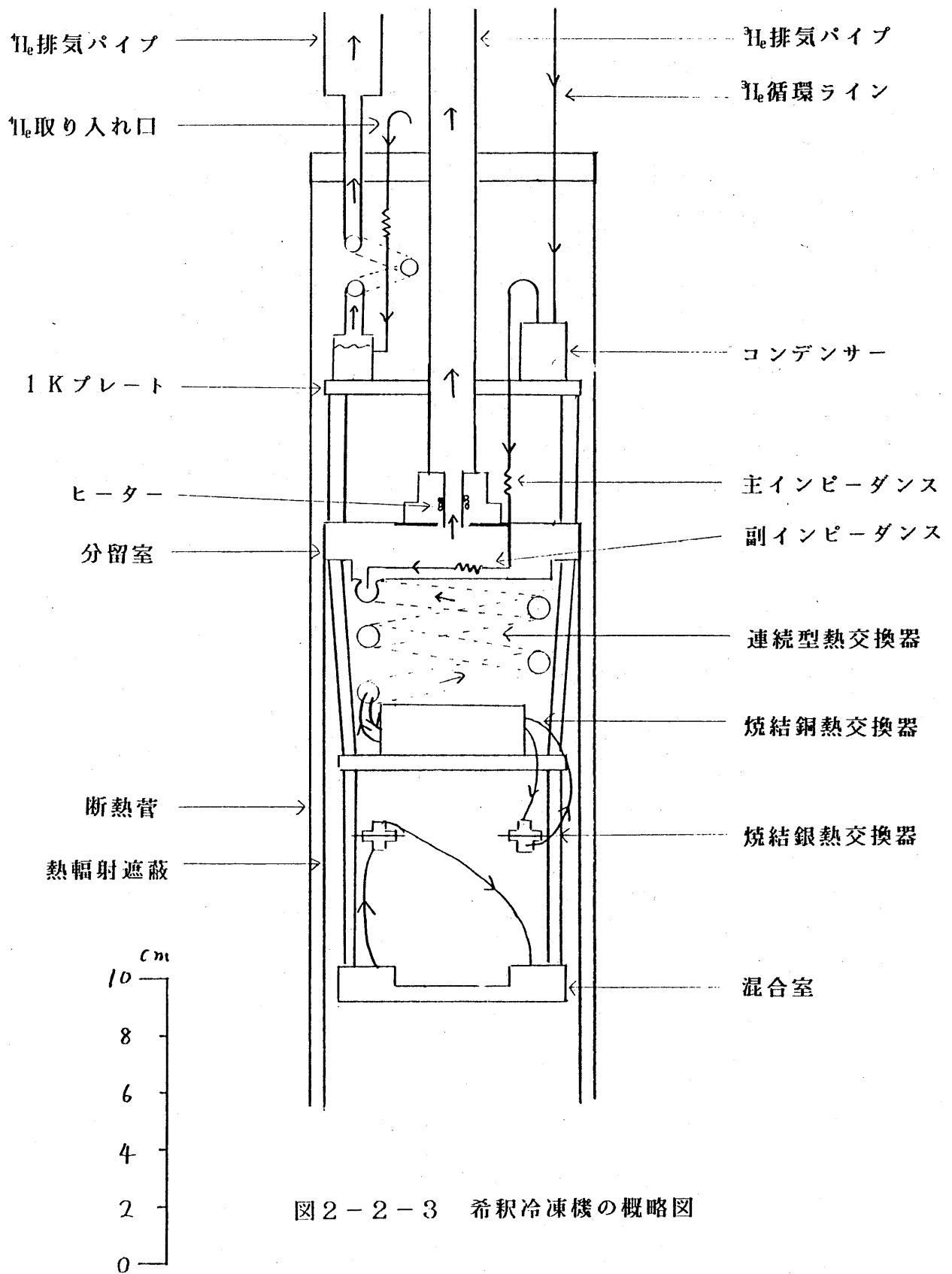


図 2 - 2 - 3 希釈冷凍機の概略図

熱管に入るように希薄相の管を巻いた構造になっている。濃厚相の管は外径1.6 mm、内径0.8 mm長さ2mの黄銅管2本を1.5 mmのピアノ線の上に巻いて螺旋状にした後、ピアノ線を抜き取り2本を接続して使用した。濃厚相の管のインピーダンスは $1.6E10\text{cm}^2$ である。希薄相の管は外径4.2 mm内径3.6 mm長さ1mのステンレス管を使用した。熱交換を行う濃厚相に接している部分の表面積は約 100cm^2 、外側の希薄相に接している部分の表面積は約 200cm^2 である。希薄相における分留室を出た直後の不安定な対流を防ぐために、ステンレス管は分留室に直接接続されており、対流の原因となる垂直部分を最小にしている。

焼結銅熱交換器はフレーク状の銅粉を用いた熱交換器である。濃厚相の表面積は 12m^2 、液体の体積は1.7 ccである。希薄相の表面積は 23m^2 、液体の体積は3.2 ccである。この熱交換器の外壁は測定用のリード線等の熱アンカーに利用される。

焼結銀熱交換器はFrossatiらによってはじめて希釈冷凍機に使用されたもので、ここでは粒径70nmの銀粉を用いた。図2-2-4に示す形状をしており、連続型熱交換器の表面積を焼結銀によって増大させた形となっている。低温では液体と固体表面の間の熱抵抗が非常に大きくなるので、大きな表面積が必要になる。熱交換は銀板の両側の焼結銀の広い表面積を用いて行われ、H₂はチャンネルを流れる。製作は以下のようにして行われる。銀板の両側に銀粉を $250\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で押しつけ、その状態で水素ガス中で 250°C 1時間の焼結を行う。できあがった焼結銀付きの銀板にCuNiの蓋をかぶせ気密にハンダ付けしてできあがる。使用した銀粉は濃厚相が7.1g、希薄相は14.2gで、それぞれの表面積は 12.8m^2 、 25.6m^2 である。銀板の厚さは0.2 mmで、CuNiの蓋の厚さは約1 mmである。高温側から低温側に流れる熱のほとんどは銀板を流れる。チャンネルは希薄相が1辺3.5 mm、濃厚相が1辺1.5 mmの正方形の断面を持っている。

混合室は希釈冷凍の起こるところで、混合室の壁を通してサンプル・セルあるいは次に述べるポメラニチェク・セルを冷却する。低温における液体と混合室の壁の熱抵抗を減少させるために、混合室は熱伝導の良い銅で作られ雷銀法で銅表面を銀メッキした後粒径70nmの銀粉33gを焼結した。この銀粉のため、液体と熱交換する表面積は 60m^2 と大きくなっている。また、混合室の外壁は酸化を防止し熱的な接触を良くするために、金メッキを行っている。

2-2c 性能と運転

この希釈冷凍機の最低到達温度は16.2mKで、100mKにおける冷凍能力は $33\mu\text{W}$ であった

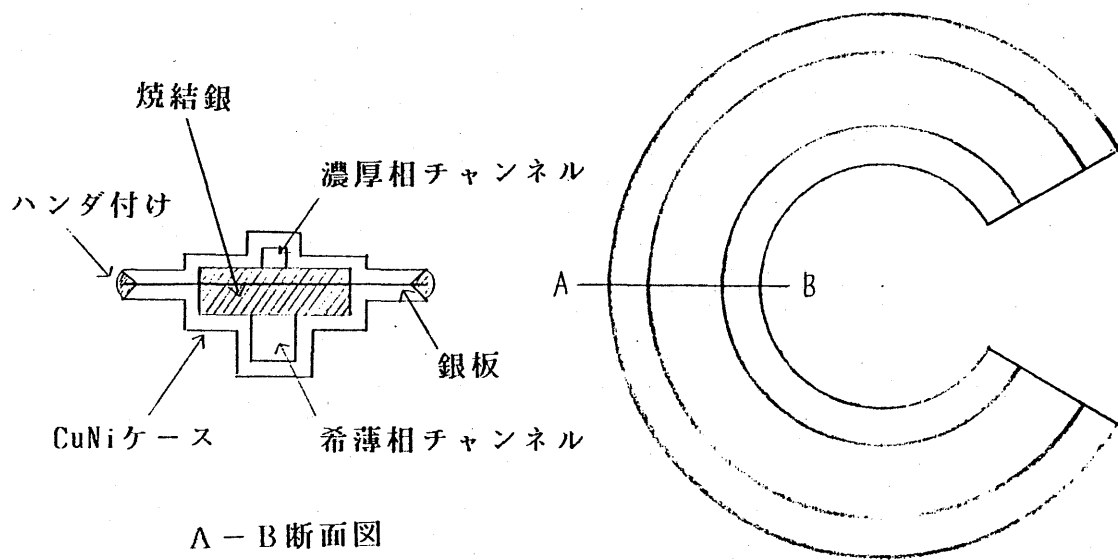


図2-2-4 焼結銀熱交換器

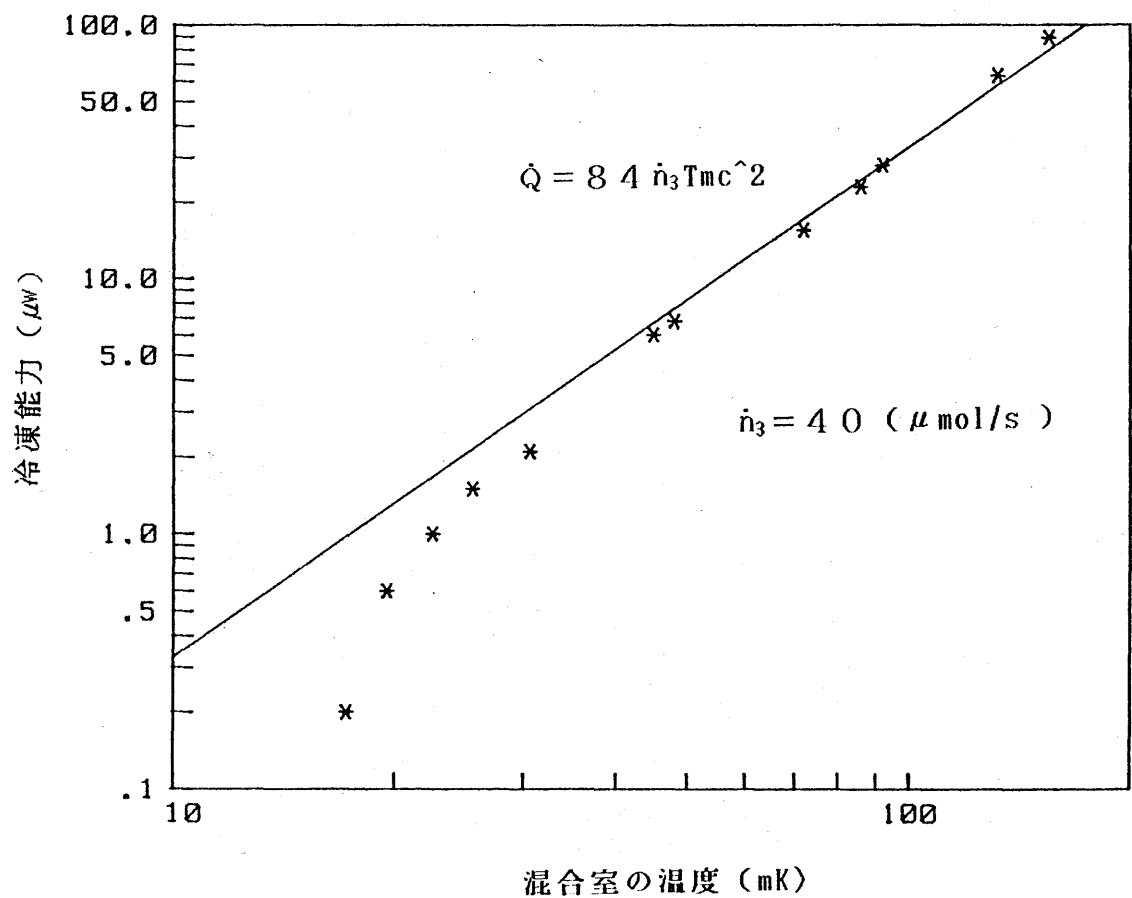


図2-2-5 希釈冷凍機の冷凍能力

。図2-2-5 に各温度における冷凍能力を示す。熱交換が完全で、ヒート・リークがゼロの場合、希釈冷凍機の冷凍能力は混合室の温度の2乗と $\dot{n}_3$ の積に比例する。すなわち、

$$\dot{Q} = 84 \dot{n}_3 T_{mc}^2 \quad (\text{J/molK}^2) \quad (2-2-4)$$

ここで、 T_{mc} は混合室の温度である。図2-2-5 の直線は高温の冷凍能力のデータを式(2-2-4) にフィットしたものである。低温で冷凍能力が直線よりずれるのは、熱交換器の不完全性とヒート・リークのためである。ただし、この直線の傾きから計算した $\dot{n}_3$ は圧力変化より求めた $\dot{n}_3$ の半分程度しかなかった。原因は不明である。

広い温度範囲で安定に温度制御を行うために、1K以上、0.3Kから1Kまで、そして0.3K以下とそれぞれ異なった動作をクライオスタットにさせた。1K以上では図2-2-1 からわかるように、 H_L と H_H は相分離を起こさず、原理的に希釈冷凍機は働くことができない。そこで、クライオスタットに入れるガスは H_L のみとし、1Kプレートを働かせて循環型の H_L クライオスタットとして運転した。0.3Kから1Kの間は希釈冷凍機よりも H_L クライオスタットの方が冷却能力が大きいので、クライオスタットに入れるガスを H_L のみとして、やはり循環型の H_L クライオスタットとして運転した。0.3K以下では H_L と H_H をクライオスタットに入れて、正常な希釈冷凍機として運転した。温度制御はSHE社製の温度制御機あるいは自作した模倣機を使用し、抵抗温度計の出力が一定になるようにヒーターに帰還をかけて温度制御を行った。

2-3章 ポメランチェク冷却

前節で述べた希釈冷凍機によって定常的に約20mKまでの温度を得ることができるようになったが、さらに温度域を1mKまで拡張するためにポメランチェク冷却装置を付加することにした。ポメランチェク冷却は H_L の固体と液体のエントロピーの差を利用する装置で、冷却は融解曲線に沿って行われる。ところが、Mitchellら[23]によって「多孔質ガラスを入れてポメランチェク冷却を行うとバルクの H_L の融解圧より低い圧力から冷却が起こる。」という奇妙な冷却の報告がされている。この結果を追試することもポメランチェク冷却による実験を行う目的の一つであった。

2-3a 原理

低温では液体 ^3He のエントロピーはフェルミ縮退のため温度に比例して減少するが、固体 ^3He のエントロピーはスピン1/2の核磁性のためほぼ一定で核磁性がオーダーする約1mKで急に減少する[24, 25]。その様子を図2-3-1に示す。高温では液体のエントロピーが固体のエントロピーより大きい。0.319Kで逆転が起こる。液体と固体のmolar volumeの差は常に正でほぼ一定である。クラウジウス・クラペイロンの関係(式(2-3-1))より、

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{melting}} = (S_{\text{liquid}} - S_{\text{solid}}) / (V_{\text{liquid}} - V_{\text{solid}}) \quad (2-3-1)$$

融解曲線の傾きは0.319Kでゼロになり、より低温では負の傾きを持つ。この ^3He の性質を用いて図2-3-1に示すように、初期状態Xの液体を融解曲線に沿って断熱的に圧縮固化することによって終状態Sを得ることができる。すなわち、冷却を行うことができる。

2-3b 装置

装置の概略を図2-3-2に示す。ポメラランチェク・セルの ^3He は超伝導熱スイッチを経て20mKまで冷却された後、熱スイッチを切って断熱的に圧縮される。ただし、 ^3He の融解曲線は0.319Kで2.93MPaの極小を持つので、室温からでは2.93MPa以上に加圧することはできない。なぜなら、 ^3He 導入ラインに固体の栓ができてしまうからである。したがって、 ^3He のセルを變形可能にしておき、体積を減少させることによって2.93MPa以上の加圧を行う。ここでは隣青銅製のペローズを用いた。この ^3He のペローズは ^4He によって動かされる。以下各部について説明する。

超伝導熱スイッチは、超伝導体の超伝導状態(off状態)と常伝導状態(on状態)の熱伝導度の違いを利用した熱スイッチである。常伝導状態では主として自由電子が熱を運ぶが、超伝導状態では自由電子はエントロピーを持たないCooper対をつくり熱伝導には参与せずフォノンのみが熱伝導を行う。そのため超伝導状態は常伝導状態に比べて熱伝導度が非常に小さくなる。超伝導体として長さ5mm幅5mm厚さ0.25mmの高純度の亜鉛板を2枚使用し、インジウムで銅のサーマル・リンクとハンダ付けを行った。使用するインジウムの量をできるだけ少なくすることが重要で、多過ぎるとインジウムに捕らえられた磁束のため亜鉛が常に常伝導状態になるという問題が生じる。ハンダ付けのために使用したインジウムも超伝導になり熱抵抗の原因になるので、インジウムの臨界磁場、293

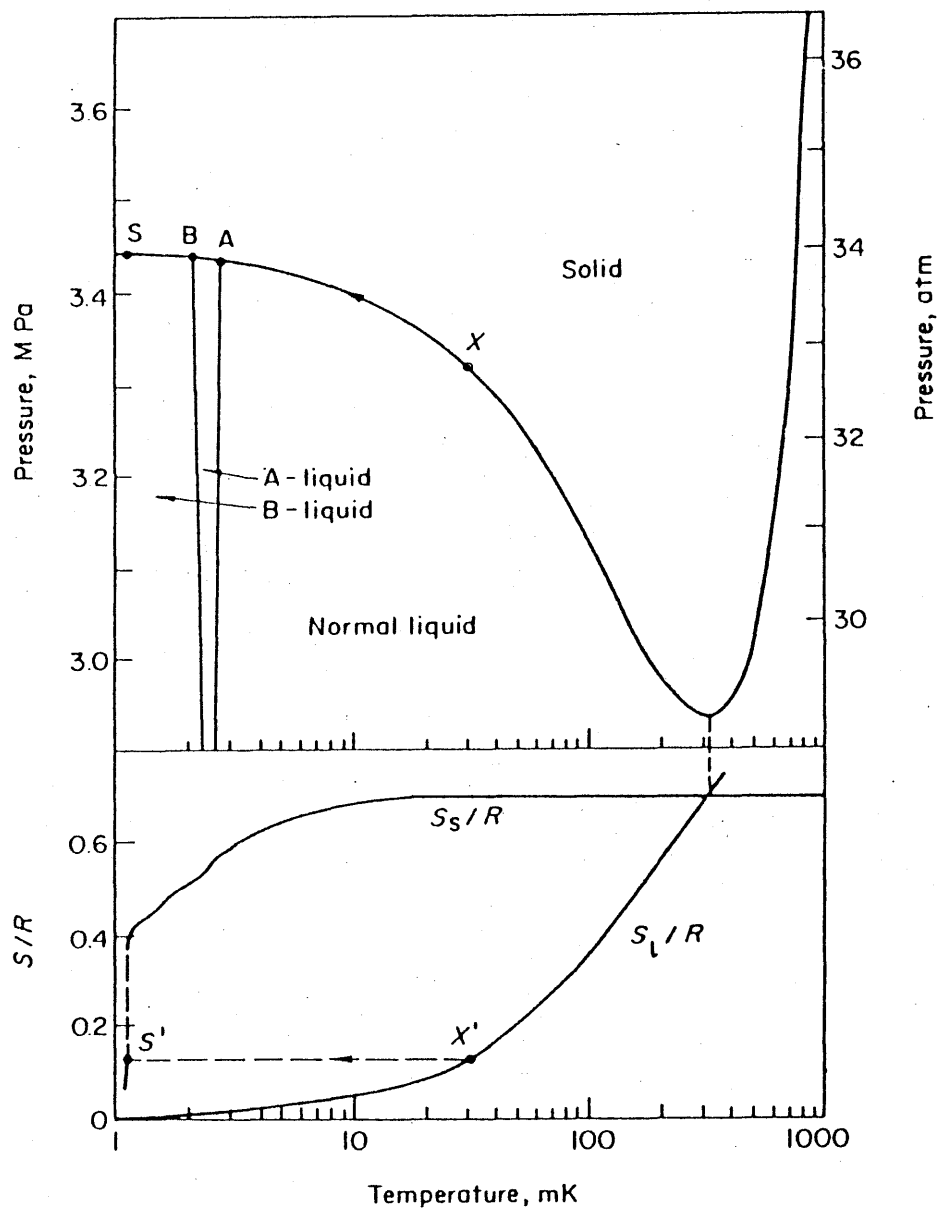


図 2-3-1 ^3He の融解曲線とエントロピー

A — 超流動転移点

B — A・B 転移点

S_s — 固体のエントロピー

S_l — 液体のエントロピー

R — ガス定数

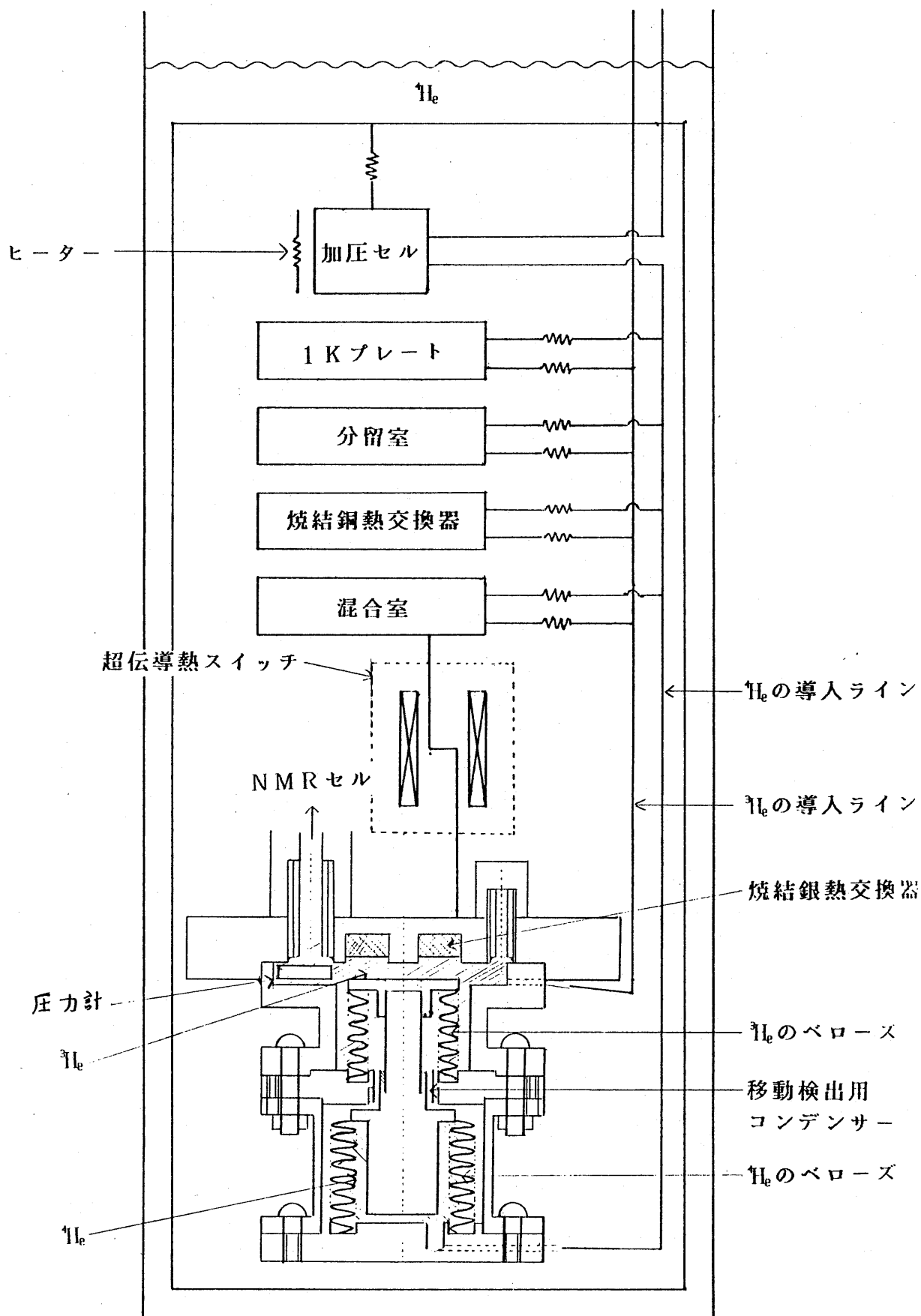


図 2-3-2 ポメランチェク冷却装置の概略図

0e (亜鉛の臨界磁場、530eよりも大きい) をこえた磁場をかけて熱スイッチをon状態にする。磁場は熱流に対して直交しており、ピン止めされたフラックスによる常伝導部分を熱が流れないように考慮されている。SQUID・NMRに磁氣的電氣的なノイズを与えないように、超伝導磁石を永久電流モードで使用する。サーマル・リンクは金メッキされており、混合室とボメランチェク・セルに熱的にしっかりと接続されている。on状態の熱抵抗は100mK、50mKでそれぞれ、3E3、1.2E4 K/W もあり、理想的な計算[26]による熱抵抗の約1000倍もあった。また、on状態の熱抵抗は温度に比例するはずだが異なっている。これは、熱スイッチ本体とサーマル・リンクの格子欠陥や接触熱抵抗のためだと思われる。また50mKにおけるoff 状態の熱抵抗は非常に大きく測定できなかった。大きなon状態の熱抵抗にも関わらず、実際に予冷に要する時間は約10時間程で実用上の問題はなかった。

^3He セルの容量は約0.4molである。使用した ^3He は大阪市立大学の精製機によって精製されており、不純物(^4He)の濃度は10ppm 以下になっている。超低温では僅かな発熱が大きな問題になるので、ベローズとセルの壁の摩擦、弾性限界を越えた変形による内部摩擦、生成した固体 ^3He とベローズあるいは固体同志の摩擦による発熱を注意深く避けなければならない。ここで使用したベローズは市販の磷青銅製のもの[27]である。表2-3-1 にその特性を示す。

	^3He 用	^4He 用
外径	24.8 mm	19.0 mm
内径	16.1 mm	11.7 mm
一山当バネ定数	3.2E5 N/m	2.1E5 N/m
一山当自由長	2.02 mm	1.61 mm
有効面積	3.43 cm ²	1.96 cm ²

表 2-3-1

発熱を最小にするためには、次の3点に注意してペローズに関する設計を行わなければならない。

(1) 使用する H_2 が0.4molの場合、20mKで3MPaの液体(26.1cc/mol)を加圧圧縮して、融解曲線上3mK(3.43MPa)で40%の固体(24.2cc/mol)と60%の液体(25.5cc/mol)を生成するためには約0.5 ccの体積変化が必要である。 H_2 に用いたペローズの有効断面積は1.96cm²なので、約2.6 mmの可変長が必要である。1山当たりの最大可変長は0.73mmなので、安全率を2倍にとればペローズは8山なければいけない。

(2) ペローズが最大伸縮量を越えて伸び縮みしないように、ストッパーを設ける。

(3) ペローズの壁に付着した固体が押し潰され発熱することを避けるために、 H_2 の圧縮はペローズが伸びる時に起こるようにする。

(4) ペローズを高温にさらすとバネ定数等の特性が変化してしまうので、ハンダ付けによってペローズを固定する。

(5) ペローズの動きを監視する機構を設ける。すなわち、ペローズの動きによって容量の変化するコンデンサーを作る。

また、粒径70nmの銀微粒子10gによる熱交換器をセル上部に作り、セル内の H_2 と混合室間の熱抵抗を小さくしている。 H_2 セル内に圧力計を入れているが、使用した接着剤(スタイキャスト2850-FT)の誘電率の温度変化のため正確な圧力を測定することができなかった。ポメラニェック冷却を行う時 H_2 の移動はないので、 H_2 ラインのサーマル・アンカーは1Kプレート、分留室、焼結銅熱交換器、混合室のそれぞれの壁に数cmスタイキャスト2850-FTで固定するだけとした。

H_2 の加圧は加圧セルの圧力を制御することによって行う。そして加圧セルの温度は周囲に巻いたマンガン線ヒーターの電流によって制御する。加圧セルは4.2Kに熱的に弱く結合しているだけなので、必要な電力は約1mWで非常に小さくなっている。加圧時の H_2 セルの内容積の変化は最大約1 ccなので、加圧セルの内容積は H_2 の圧縮率を考慮して3ccにした。 H_2 の導入ラインと異なり、冷却時に H_2 は移動するので熱を H_2 セルに持ち込む恐れがある。そこで H_2 の導入ラインのサーマル・アンカーに注意して充分冷えた H_2 が H_2 セルに

入るようにした。1Kプレートと分留室では、導入ラインを数cmスタイキャスト2850-FTで固定してサーマル・アンカーとした。焼結銅熱交換器と混合室では導入ラインに焼結銅による熱交換器を挿入してサーマル・アンカーを行った。ペローズの長さは H_2 セルの場合と同様にして決めた。 H_2 の低温における融解圧は H_2 より低いので、 H_2 が凝固する前に冷却が終わるように H_2 セルのペローズの有効断面積を H_2 のペローズの有効断面積の約1.8倍にしてある。

H_2 、 H_2 ガス配管系の概略図を図2-3-3a,bに示す。使用している圧力計はセトラ社の圧力トランスデューサで、精度は $\pm 0.11\%$ FSである。 H_2 低压用にはフル・スケールが0から25psiのゲージ圧計、 H_2 高压用には0から1000psiの絶対圧計、 H_2 用には0から3000psiのゲージ圧計を用いた。(ただし、ポメランチュク冷却を行わない実験では、 H_2 高压用に H_2 用の圧力計を用いていた。) H_2 、 H_2 ガスに水分や空気が混入していると導入ラインがつまってしまう恐れがある。そこで、液体窒素温度に冷やした吸着剤(トラップ)にガスを通してこれらの不純物を取り除いてからセルに導入する。

H_2 ガス配管系に特有な点について説明する。 H_2 ガスは貴重なので、逃げないように閉鎖系になっている。 H_2 ガスはタンクに大気圧以下で貯蔵されているので、加圧には吸着ポンプを用いる。吸着ポンプは10cc程の容器に吸着剤をつめたものである。これを4.2Kに冷やしてタンクから H_2 ガスを吸着させる。必要量の H_2 ガスを吸着させた後、吸着ポンプの温度を上げると吸着されていた H_2 ガスは気体になり10MPa以上の高压のガスを得ることができる。

H_2 の配管系はポンベから高压の H_2 ガスを得ることができ、しかも閉鎖系にしなくて良いため、 H_2 の配管系に比べて簡単化されている。流量を制限して H_2 ガスをゆっくりと入れるために、インピーダンスを入れている。

2-3c 運転

1Kで圧力計の較正を行った後、 H_2 セルと H_2 セルをそれぞれ3MPaと1MPaまで加圧する。 H_2 系は以後実験終了まで閉じきってしまう。次に熱スイッチをon状態にして希釈冷凍機を動かして予冷を行う。測定を行いながら予冷するので2日かかる。温度が30mKになれば、 H_2 のペローズが動きだすまで H_2 セルを室温のポンベによって加圧する。 H_2 の導入による温度上昇が見られないようにゆっくりとガスを入れる。ただしペローズが動きだす時、壁との摩擦によってどうしても発熱するのでこの熱は希釈冷凍機で吸収する。 H_2 のペローズが

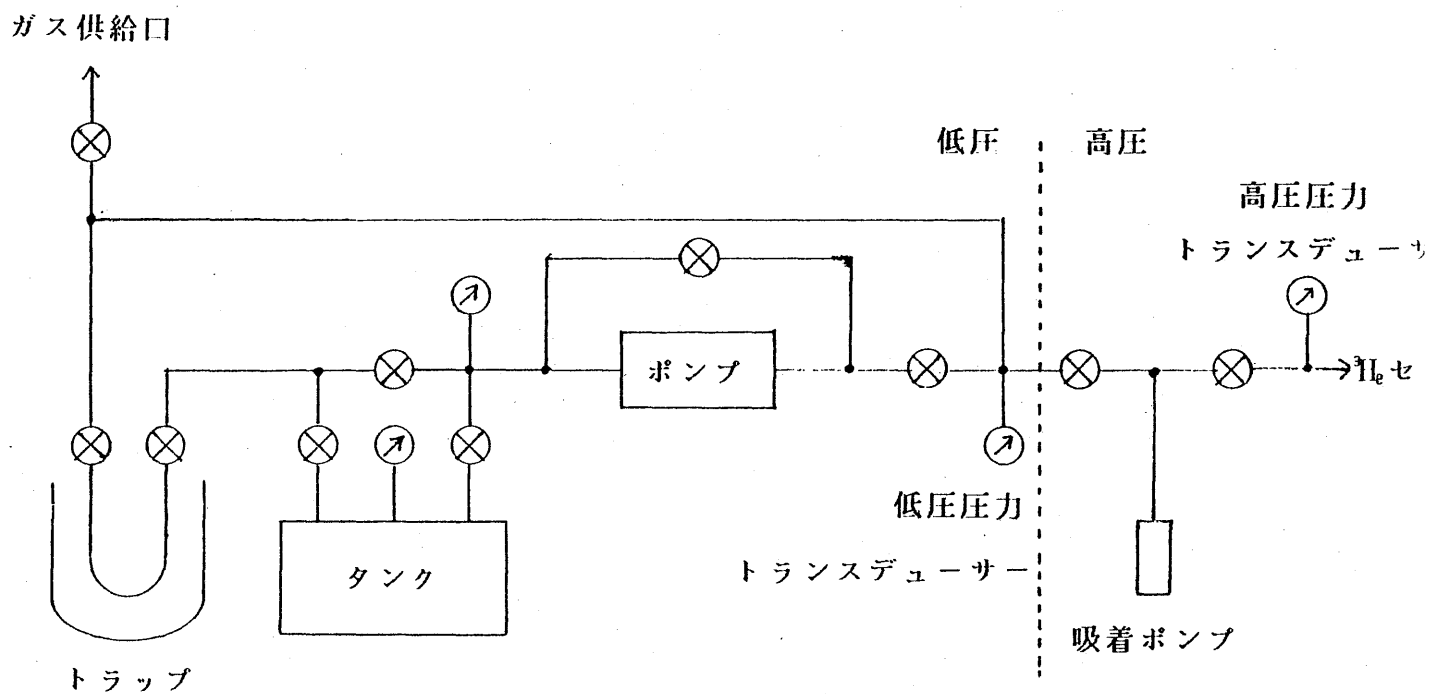


図 2-3-3 a H_e 配管系

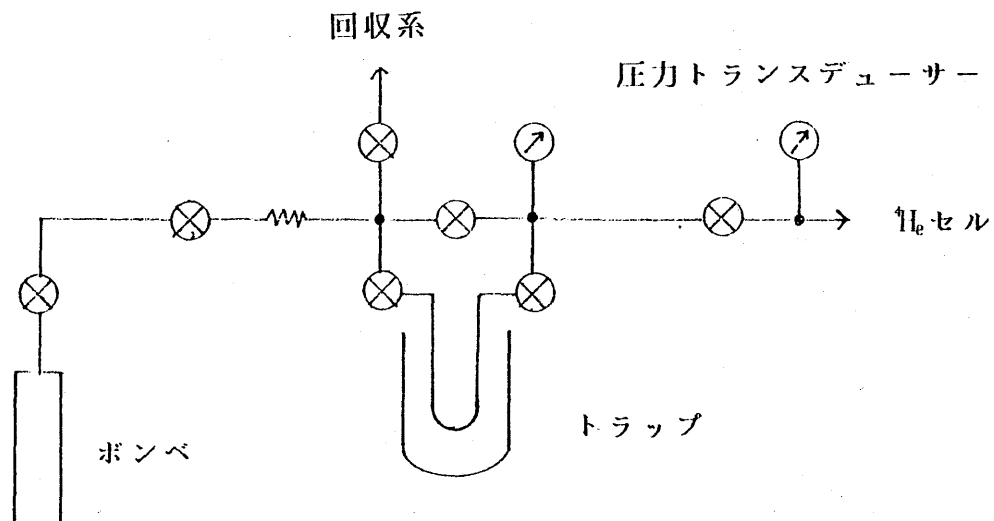


図 2-3-3 b H_e 配管系

動きだしたら、ポンペによる加圧は終わりにし低温部の T_L は閉じきってしまう。以後、実験終了まで圧力制御は加圧セルの温度を制御することによって行う。この時の T_L と T_H の圧力はそれぞれ約3.2MPa、1.5MPaである。さらに20mKまで予冷してから、熱スイッチをOFF状態にして加圧を行う。加圧の速さは加圧セルのヒーターに流す電流の増加の割合を制御して決める。ヒーターの電源にはSHE社の温度コントローラーを使用している。コントローラーに入力する信号を適当な値に設定することによって加圧の割合を制御できる。 T_L の圧力増大の割合は凝固が起こるまで25Pa/sから10Pa/sの割合である。文献[24]にあるように過冷却を起こしてから凝固を始め、Mitchellらの主張する「奇妙な冷却」[23]は起こっていないようである。この様子を図2-3-4aに示す。固化が始まると冷却が始まる。固体の生成のため、 T_L の圧力増大の割合は同じでも T_H の圧力増大の割合は半分程度になる。そして、2時間程度加圧することによって2.5mKに達する。この時の T_L の圧力は約1.85MPa、加圧セルに与えた電力は0.8mW程度である。途中、図2-3-4bに示すように超流動転移点を通る。ここで、 T_H の圧力が一定になるように加圧セルに与える電力を制御する。すなわち、温度コントローラーに入力する信号を圧力計からの誤差信号に切り換える。 T_L は融解曲線上にいたので、圧力一定すなわち温度一定になる。2.5mKを17時間保つことができた。これは過去に製作されたポメランチェック・セルと同等の性能である。測定終了後熱スイッチをoff状態にしたまま加圧セルに与える電力をゼロにすると、加圧セルの温度が4.2Kに戻るにつれて T_H の圧力も減少する。加圧セルと4.2Kの熱接触が弱いため、5時間程かかる。同時に固体が液体に変わり、 T_H セルの温度は約60mKまで増加した。ここで熱スイッチを再びonにして予冷を始める。60mKから20mKまで予冷するのに要する時間は10時間程であった。

2-4 温度と圧力測定

温度と圧力測定について述べる。0.4K以上はゲルマニウム抵抗温度計を、それ以下の温度ではCMN温度計を使用した。このCMN温度計はゲルマニウム抵抗温度計と超伝導温度定点を用いて較正される。希釈冷凍機の各部の温度を監視するために炭素抵抗温度計も使用している。 T_L の導入ラインが固体によって栓をされた後の圧力を測定するために低温で働く歪圧力計がサンプル・セルに入っている。また、ポメランチェック冷却を行う時には圧力より融解曲線のデータを用いて温度を求めた。以下にそれぞれについて詳し

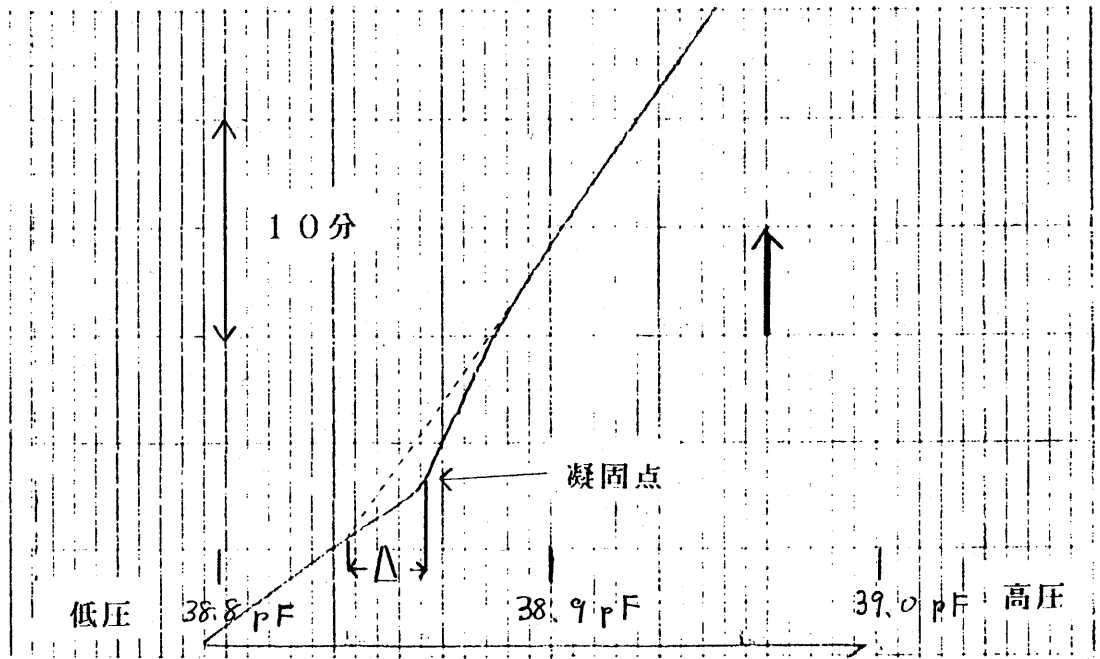


図3-3-4 a 凝固の起こる時の様子

点線からのズレは過冷却による。過冷却の程度 (Δ) は約 8 kPa である。

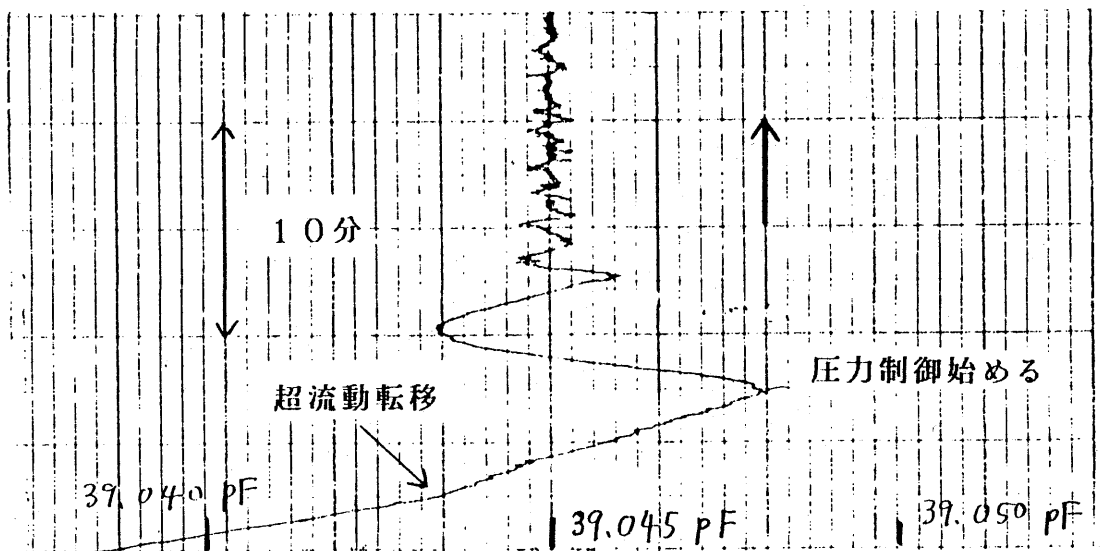


図3-3-4 b 超流動転移の様子

後半は圧力制御を行って、温度を一定にしている。

く述べる。

2-4a ゲルマニウム抵抗温度計

ゲルマニウム抵抗温度計は、不純物を入れて抵抗率を下げたゲルマニウム抵抗体を H_2 ガスと一緒に金属容器の中に封じた温度計素子である。抵抗の温度変化を測定して温度を求める。再現性が良いので低温の実験では広く使われている。ここでは、下田ら[28]が H_2 蒸気圧に対して校正した市販の素子を使用し、0.4K以上の温度の基準にした。ゲルマニウム抵抗温度計の抵抗測定は4端子法により行った。この時、熱起電力の効果を除くために電流の方向を変えて2回測定しその平均値を使う。定電流回路はFETの定電流特性を応用した回路を用いた。ジュール発熱を避けるために、低温では測定電流を減らしている。

2-4b 超伝導温度定点

使用した超伝導温度定点はSRM768[29]で、National Bureau of Standards (NBS) から購入したものである。超伝導転移点はゼロ磁場の下で良い再現性を示すので、温度定点として使うことができる。表2-4-1 に使用されている超伝導体と転移温度を示す。SRM768は希釈冷凍機の混合室に置かれ、超伝導体(Nb)とミューメタルで磁気遮蔽されている。ただし、タングステンの超伝導転移は全実験を通じて観察することができなかった。磁気遮蔽が不十分で過冷却を起こしている可能性[30]がある。また低温の2つの定点の温度は間違っている可能性[31]もあるので、高温の3つの定点のみを信用することにする。測定回路は文献[29]に従っている。

2-4c CMN温度計

この温度計は常磁性塩CMN (cerium magnesium nitrateの略) の帯磁率の温度変化から温度を決定する温度計である。0.4K以上では校正済みのゲルマニウム抵抗温度計を、より低温ではSRM768を用いて温度校正を行い、0.4K以下の温度を決定する時に使用した。CMNの帯磁率は低温までキューリーワイス則に従うので、約20mK以上の温度でよく使われる[32]。

製作したCMN温度計を図2-4-1 に示す。硝酸第一セリウムと硝酸マグネシウムを適量蒸留水に溶かし、水分をゆっくり蒸発させてCMNの単結晶を作る。熱接触を良くする

TABLE I

Summary of Properties of SRM 768

Material	Transition Temperature Will Lie Between	Typical Transition Width	Typical Reproducibility [†] Upon Thermal Cycling
	mK	mK	mK
W	15.0 - 17.0	0.7	0.20
Be	21.0 - 24.0	0.2	0.10
Ir	98.5 - 99.5	0.8	0.10
AuAl ₂	160.0 - 161.0	0.3	0.10
AuIn ₂	205.0 - 208.0	0.4	0.15

[†]The values given are the averages of the standard deviations of several samples.

RECOMMENDED OPERATING CONDITIONS

- 1) Peak-to-peak magnetic field applied in primary coil: 2.3 μ T (23 mG) for W transition, 0.46 μ T (4.6 mG) for the others.
- 2) Heating generated with above conditions: 1.8×10^{-9} W and 7.5×10^{-11} W, respectively.
- 3) Ambient magnetic field kept below 1 μ T.

表 2-4-1

ために、できた単結晶をすりつぶし真空グリスと混ぜあわせてペースト状にしたものを銅線とよく熱接触するようにセルに入れる。セルにはCMNの入ったコイルと参照用の空洞のコイルができるだけ同じになるように巻かれている。それぞれのコイルは逆向きに巻かれていて干渉を減らしている。CMNの入っているコイルのインダクタンスは式(2-4-1、2)によって表される。

$$L = L_0 (1 + 4 \pi \chi) \quad (2-4-1)$$

$$\chi = \chi_0 + \eta C / (T - \Delta) \quad (2-4-2)$$

ここで L_0 はCMNが入ってないときのコイルのインダクタンス、 χ_0 は背景の帯磁率、 η はCMNのコイルに対する充填率、 C はキュリー定数、 T は温度、そして Δ はワイス定数である。コイルのインダクタンスを測定すればCMNの帯磁率を求めることができる。コイルのインダクタンスは図2-4-2のインダクタンス・ブリッジを用いる。抵抗成分を可変抵抗でバランスした後では、このブリッジの平衡条件は式(2-4-3)で表される。

$$i \omega L : i \omega L_0 = i \omega L_R R : i \omega L_R (1 - R) \quad (2-4-3)$$

ここで、 L_R はレイシヨ・トランスフォーマー全体のインダクタンス、 R はレイシヨ・トランスフォーマーのセンタータップの位置である。式(2-4-3)を整理すると式(2-4-4)が得られる。

$$R / (1 - R) = \alpha / (T - \Delta) + \beta \quad (2-4-4)$$

$$\alpha = 4 \pi \eta C$$

$$\beta = 1 + 4 \pi \chi_0$$

ここでは簡単にするために、2つのコイルは完全に同等であると仮定している。ただし、同等性が不完全な場合でも α と β の値が少し変化するだけである。

ゲルマニウム抵抗温度計とSRM768によるCMNの較正結果の例を図2-4-3に示す。 α 、 β 、 Δ の値はそれぞれ $1.773E-3$ 、 0.98843 、 $2E-5$ であった。 $2kHz$ の周波数で測定を行った。発熱の影響を避けるために温度が低い時にはブリッジにかかる電圧を小さくしてい

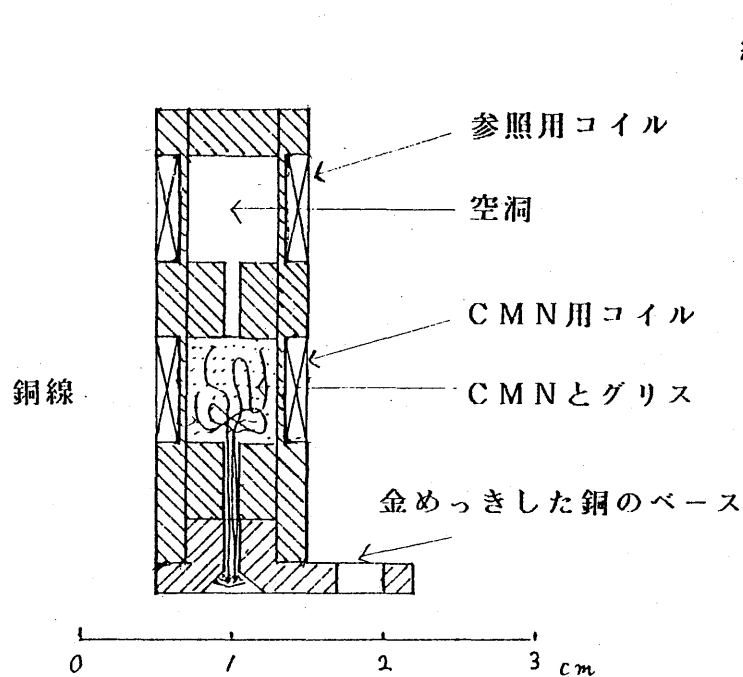


図2-4-1

CMN温度計の概略図

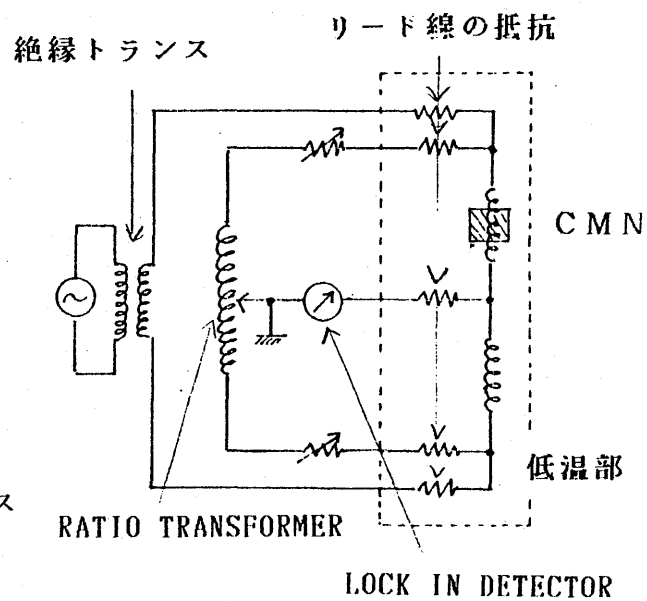


図2-4-2

CMN温度計の測定回路

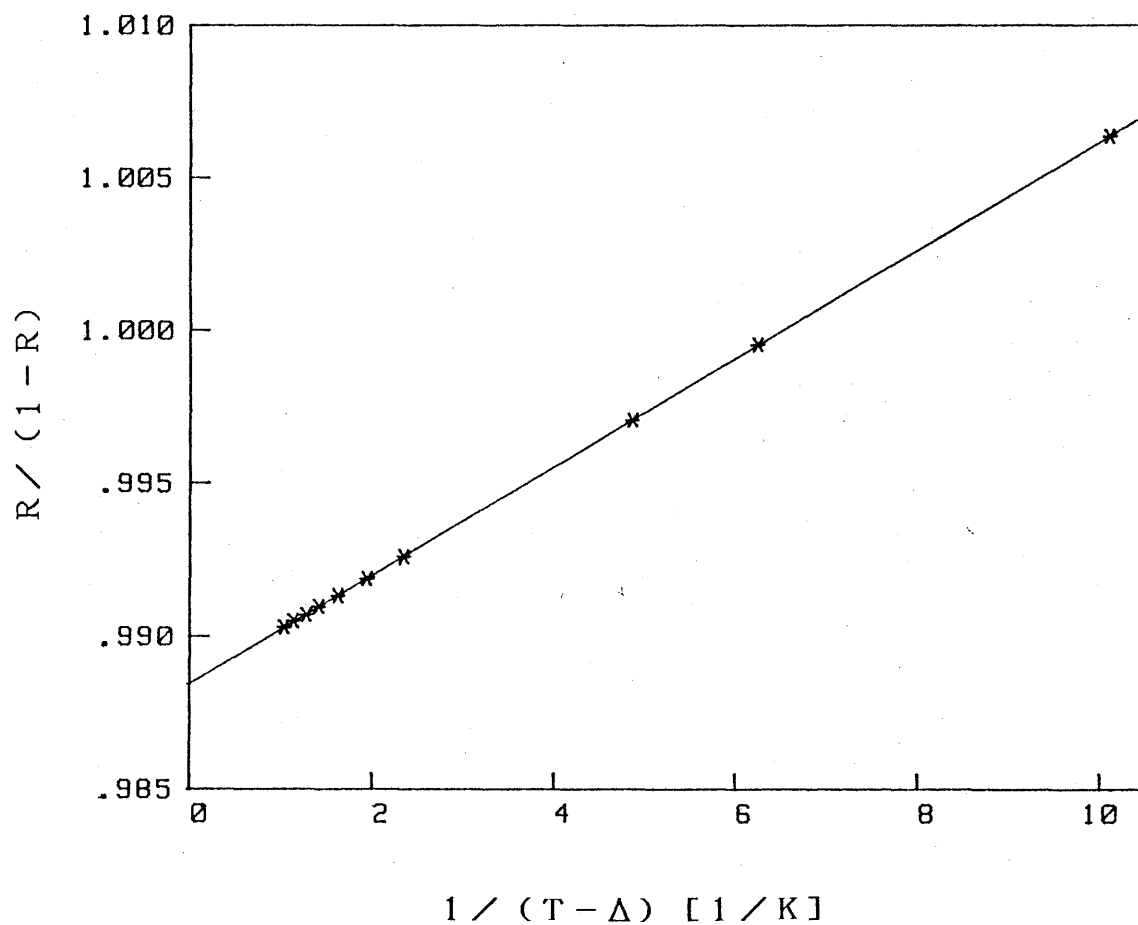


図2-4-3 CMN温度計の較正

直線は較正結果 $R/(1-R)=1.773E-3/(T-2E-5)+0.98843$ を示す。

る。また、外部磁場を超伝導体とミューメタルによって遮蔽している。20mK以下では熱平衡に達するのに要する時間が長くなり温度計として使用できなくなった。

2-4d LaCMN温度計

CMN温度計のCMNを $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}$ に置き換えたもので感度は低くなるがより低温まで使用[31,32]できるので、ポメランチック冷却を行う時の温度計として製作した。熱接触を良くするために、ペースト状のLaCMNを使わずに微粒子を試料の液体 ^4He に浸けるようにした。較正はCMN温度計によっておこなった。ポメランチック冷却を行うと、 ^4He はLaCMN微粒子の周囲にまず固化する。固体 ^4He の熱伝導度は液体よりも悪いので、LaCMNが熱平衡に達するのに非常に時間がかかってしまった。このため実際には信頼できる温度計として使うことはできなかった。

2-4e 炭素抵抗温度計

炭素抵抗温度計はゲルマニウム抵抗温度計と同様に抵抗の温度変化から温度を決める素子である。適当な感度を選ぶことができしかも小型なので非常に使いやすい素子である。ただし、再現性はあまり良くないのでここでは各部の温度を監視するためにのみ使用している。使用した抵抗は2種類ある。ひとつは松下社製のERC-18SGJ シリーズで1K以下で使用した。もうひとつはアーレンブラッドリー社の抵抗で1K以上で使用した。測定は交流ブリッジによって行った。この交流ブリッジは図2-4-4に示すように、3端子法を用いている。3端子法を用いるのは途中のリード線の抵抗の影響を減らすためである。

2-4f 圧力計

圧力計は試料の導入ラインが固体によって栓をされた後の圧力を測定するために、サンプル・セルに入れてある。ここで使用した圧力計は、一般には歪計と呼ばれるものである。圧力によってダイヤフラムに応力がかかり変形するので、その歪みを静電容量の変化として検出する。測定には容量ブリッジを使用した[33]。製作した2種類の圧力計[34,35]の構造を図2-4-5a,bに示す。材質はBeCuで作られている。

a タイプは多孔質ガラス中の ^4He の固化融解を調べた時に使用した。0MPaから8MPaの範囲で較正して使用した。較正にはセトラ社の圧力トランスデューサーを用いた。この圧力トランスデューサーの精度は $\pm 0.11\%$ である。圧力 P と容量 C の関係は式(2-4-5)によっ

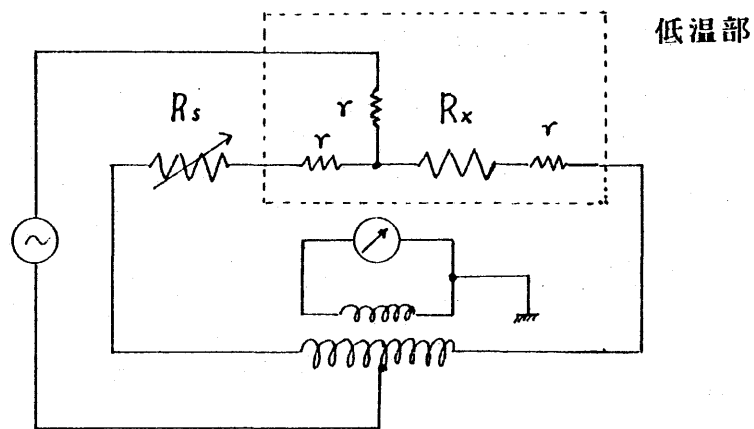


図 2-4-4 抵抗測定ブリッジ

R_x - 未知抵抗、 R_s - 標準抵抗、 r - リード線の抵抗

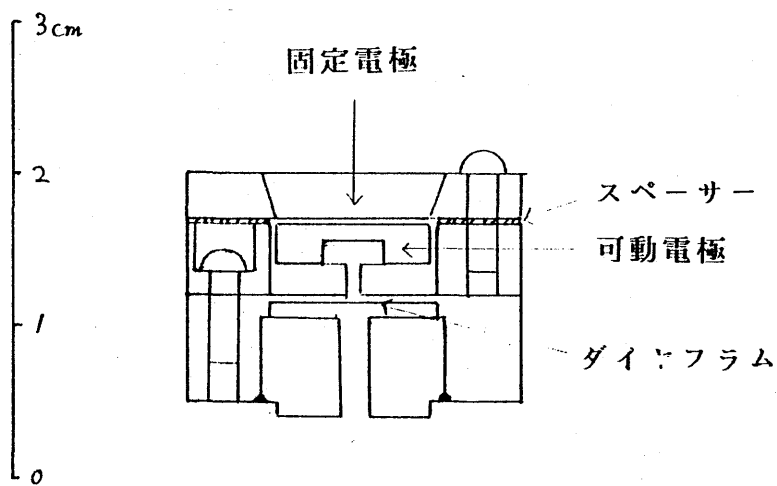


図 2-4-5 a

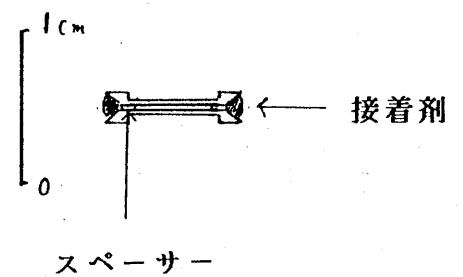


図 2-4-5 b

て、圧力トランスデューサーの精度内で表すことができる。

$$P = \alpha / C + \beta \quad (2-4-5)$$

室温とヘリウム温度の熱サイクルを行う毎に α 、 β の値は少し変化する。しかし、4.2K以下では容量の温度変化や圧力にたいする履歴特性はなかった。 α 、 β の典型的な値は、それぞれ -561.83(MPa/pF)、29.816(MPa) であった。

b タイプはポメラニウム冷却のH₂セルに入れて使用する。極板間隔が狭く、しかも極板がダイヤフラムの役もしているので圧力と容量の関係式は式(2-4-5)では表されず、式(2-4-6)を用いなければならない。

$$P = \alpha / C^3 + \beta / C^2 + \gamma / C + \delta \quad (2-4-6)$$

ただし、両極板を固定するのに使用した接着剤の誘電率の温度変化のため δ が温度変化してしまい、広い温度範囲でこの校正曲線を使うことはできなかった。 δ の温度変化を調べたところ、20mKの温度変化に対応した δ の温度変化による圧力の誤差は圧力トランスデューサーの誤差より十分小さかった。そこで、超流動転移点の圧力を用いて δ の値を校正し20mK以下では式(2-4-6)を用いて圧力を計算することとした。20mK以下なら校正に使用した圧力トランスデューサーの精度内で圧力が決定でき、融解曲線のデータ[36,37]と合わせて温度を決定することができる。圧力トランスデューサーの精度は $\pm 0.11\%$ で圧力に直すと、 $\pm 7\text{kPa}$ になる。20mKにおける7kPaの変化は約2mKの変化に対応するので、圧力トランスデューサーの精度内で決定できる温度の精度は20mKで約2mKになる。また、CMN温度計で決定した温度が21.05mKのとき、圧力計より決定した温度は20.53mKとなり圧力トランスデューサーの精度内で一致している。ポメラニウム冷却を行っている時、20mK以下の温度は圧力計から求めることができる。

2-5 SQUID-NMRの原理

超伝導量子干渉計 (SQUID) は磁束計として極めて高感度で、 $1\text{E-}19\text{ Wb}$ 程度の磁束の変化を検出できる。一方、磁気共鳴法 (NMR) は特定の核種を選択してそのスピンの運動を観測でき、分子運動、固体や液体の内部運動等の情報を得ることができる。ここでは、この2つの技術を結びつけたSQUID-NMRの原理を通常のNMRと比較して述べる。

2-5a SQUID-NMRの特長

ここではSQUID本体およびその動作についての解説は行わない。SQUID-NMRは1960年代後半から行われ始め、特定の条件の下では通常のNMRに比べて有効であることが強調されてきた。初期に試みられたSQUID-NMRはcw法によって縦磁化を検出するものであった。例えば、Dayら[38]は速い断熱通過の方法を用いて室温における水の水素などの信号を観測している。1977年にはWebb[39]によって初めてパルスNMR法が行われ、その有効性が示された。横磁化については、Ehnholmら[40]によるcw法や、Hilbertら[41]、Friedmanら[42]によるパルス法がある。特に、FriedmanはDC-SQUIDを用いて ^1H の共鳴周波数で500Hzの超低磁場まで測定を行い、SQUIDの特性を十分に行かした実験を行った。

本研究では主としてWebbによって始められた縦磁化をパルス法によって観測する方法を用いて測定を行った。この方法は通常のNMRに比べて次の特長がある。

- 1) 共鳴回路がない
- 2) 低磁場でも高感度
- 3) 縦磁化の直接観測

本研究では、これらの特長を生かして広い共鳴周波数の範囲で T_1 の測定を行った。また、3番目の特長から縦磁化の緩和の過程を連続的に観測でき、非指数関数的な緩和が観測された。

T_2 は核スピンの運動状態を知るうえで重要な情報をあたえる。しかし、Webbの開発した方法では直接 T_2 を測定することはできない。何故ならば、横磁化を観測できないからである。そこで、本研究ではWebbの方法を改良して3パルス列を加えることによってスピン・エコーを観測する方法を新たに開発した。スピン・エコーが観測できれば、 T_2 を測定することができる。

2-5b 縦磁化測定 の原理

縦磁化を測定する SQUID-NMR と通常の NMR の典型的なコイルやサンプルの配置を図2-5-1 に示す。通常の NMR では回転磁場、 H_1 によって核スピンは x - y 平面に倒され回転する。そして、この回転している核スピンは共振回路にその回転の周波数の振動電圧を誘導する。この誘導された振動電圧を検出して核スピンの運動を観測する。ところが、SQUID-NMR では H_1 磁場によって核スピンの縦磁化が変化してピックアップ・コイルを貫く磁束が変化する。ピックアップ・コイルはトランスフォーマー・ラインを通じて SQUID プローブの信号コイルに接続されている。このループはすべて超伝導体でできているので、ピックアップ・コイルを貫く磁束が変化すると遮蔽電流が流れる。この遮蔽電流は相互インダクタンス M を通じて SQUID に伝達される。磁束の伝達効率は次のようにして求めることができる。

超伝導体のループを貫く全磁束 ϕ_T は定数で磁束量子 ϕ_0 の整数倍に量子化されている。

$$\phi_T = I \cdot (L_p + L_{1d} + L_s) = n \phi_0 \quad (2-5-1)$$

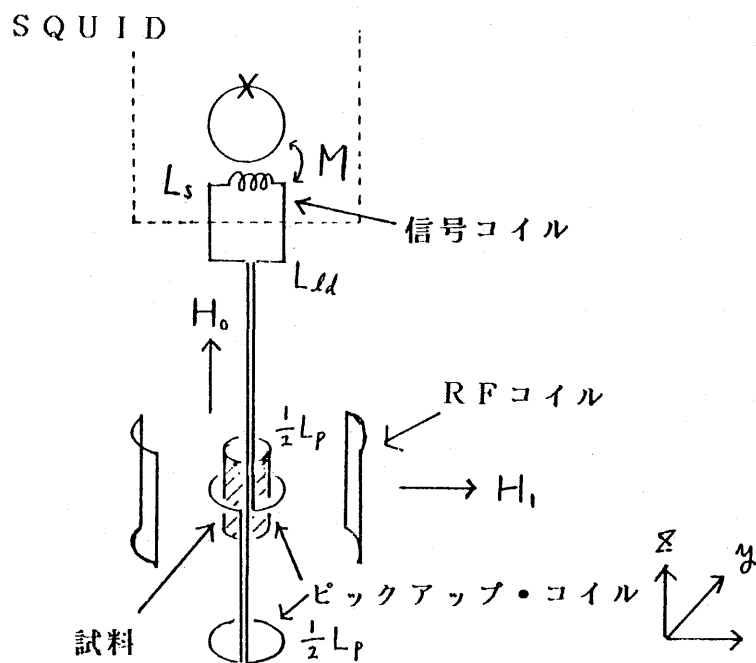
ここで、 I は遮蔽電流、 L_p はピックアップ・コイルのインダクタンス、 L_{1d} はリード線のインダクタンス、 L_s は SQUID プローブの信号コイルのインダクタンスである。ピックアップ・コイルを貫く磁束の変化 $\Delta \phi$ は ϕ_T を一定に保つように電流の変化 ΔI を誘起する。すなわち、

$$\Delta \phi + \Delta I \cdot (L_p + L_{1d} + L_s) = 0 \quad (2-5-2)$$

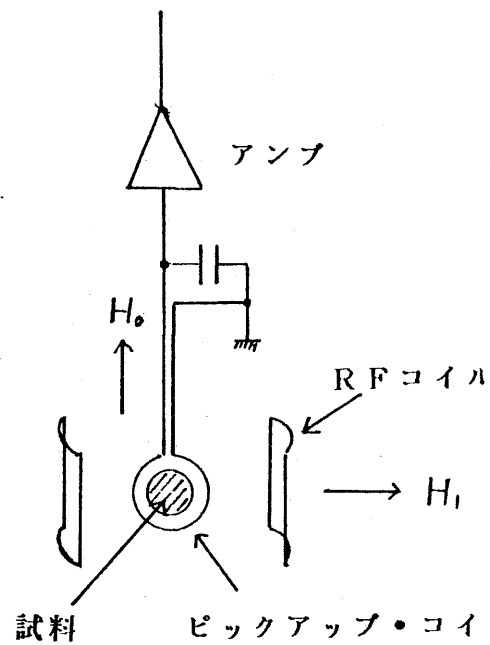
ピックアップ・コイルの巻き数を N 、断面積を A 、磁束密度の磁場方向の変化を ΔB とすると遮蔽電流の変化は

$$\Delta I = -NA \Delta B / (L_p + L_{1d} + L_s) \quad (2-5-3)$$

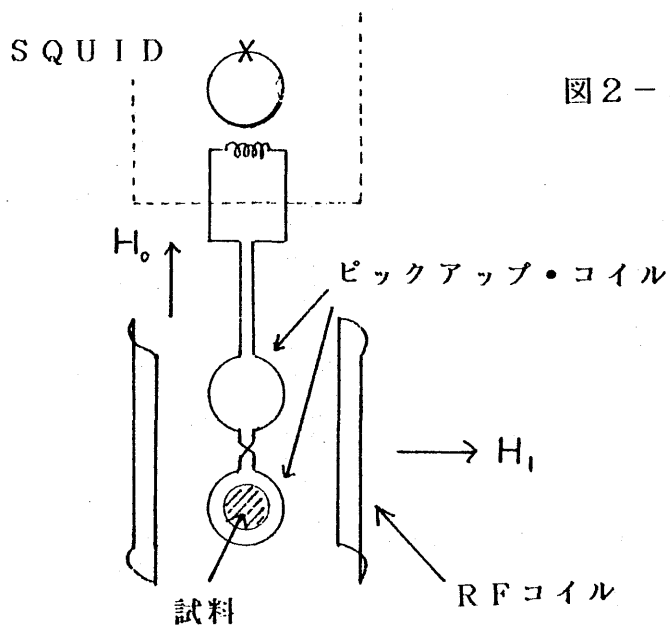
となる。SQUID は最終的に $M \Delta I = \Delta \phi_{obs}$ に比例した出力を出す。この観測量と実際の磁束の変化 $\Delta \phi_{ext} = A \Delta B$ の比 F



(a) SQUID-NMR (縦磁化測定)



(b) 通常のNMR



(c) SQUID-NMR (横磁化測定)

図2-5-1 NMRにおけるコイル等の位置関係

$$F = MN / (L_p + L_{1d} + L_s) \quad (2-5-4)$$

を伝達係数と言う。本研究での伝達係数は約1/50程度である。Fは $L_p = L_{1d} + L_s$ の時に最大になる。Fを大きくするためには $L_{1d} + L_s$ を小さくすることが重要である。

ピックアップ・コイルが逆向きに巻かれた2つのコイルからできているのは磁気的なノイズに対する感度を小さくするためである。十分遠くの磁化の変動によるピックアップ・コイルを貫く磁束の変動は、これが磁気的なノイズであるが、お互いに打ち消しあって遮蔽電流は流れない。遮蔽電流が流れないのでSQUIDはこの磁化の変動を検出しない。一方、試料の磁化による磁束はほとんど上のピックアップ・コイルしか貫かないので、試料の磁化の変動は感度良く検出することができる。

2-5c SQUID-NMRのノイズ

次にSQUID-NMRと通常のNMRのS/Nについて考察し、SQUID-NMRが有利となる条件を考える。通常のNMRの信号 v_s は回転している核スピンの誘導起電力によってピックアップ・コイルに生じるので

$$v_s \propto \omega M \propto (H_0)^2 \quad (2-5-5)$$

となる。ここで ω は共鳴周波数、Mは核磁化、 H_0 は静磁場である。ところが、SQUID-NMRの信号 i_s はピックアップ・コイルを貫く磁束に比例し、その運動の速さには関係ないので、

$$i_s \propto M \propto H_0 \quad (2-5-6)$$

となる。また、通常のNMRのノイズ v_n は同調回路の抵抗、Rの熱雑音が主と考えられるので、

$$v_n^2 = 4 k_B R T B \quad (2-5-7)$$

ただし、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 B は増幅器の帯域で T_2^* の逆数程度の大きさが必要である。よって (2-5-7) 式は

$$v_n \propto B \propto 1/\sqrt{T_2^*} \quad (2-5-8)$$

となる。また、SQUID-NMRのノイズ i_s は周波数に依存しないSQUIDプールのノイズとその帯域 B_s が問題になるので

$$i_n \propto B_s \propto 1/\sqrt{T_1} \quad (2-5-9)$$

となる。帯域は T_1 の逆数程度必要である。(2-5-5, 6, 8, 9) 式より、

$$(i_s / i_n) / (v_s / v_n) \propto \sqrt{(T_1 / T_2^*)} / H_0 \quad (2-5-10)$$

が得られ、

a) 低磁場の場合

b) 長い T_1 、短い T_2 あるいは T_2^* の場合

に特にSQUID-NMRが有効であることがわかる。また、式(2-5-6) から分かるように、低磁場までSQUID-NMRは高感度である。あるいは、磁場の低下に対する感度の低下の度合いは通常のNMRに比べて小さい。しかも、同調回路がないので、磁場を変化させて測定を行う場合に威力を発揮する。また、ノイズとは関係ないが、縦磁化を直接観測できるので、

c) 緩和が非指数関数的な場合

にも有効である。通常のパルスNMRでは何回もパルス列を加えて緩和の様子を調べないといけませんが、SQUID-NMRでは1回で全て見ることができる。

2-5d cw定常法

cw定常法によるSQUID-NMRについて説明する。通常のNMRのように静磁場を掃引することは困難なので、周波数掃引を行う。周波数掃引を行っても、SQUID-NMRでは同調回路による偽の信号を拾う心配はない。同調回路はないのだから。各周

波数で定常状態になるようにゆっくりと周波数掃引を行って共鳴周波数を通過させる。一様な H_0 、 H_1 を仮定すれば、縦磁化の変化 $\Delta M_z = M_0 - M_z$ は

$$\Delta M_z / M_0 = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 / (1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2) \quad (2-5-11)$$

と表される。ピックアップ・コイルを貫く磁束は M_z に比例するので、 H_1 の周波数掃引により共鳴周波数を検出することができる。また、原理的には異なった H_1 で c w 定常法を行うことによって、 T_1 と T_2 を求めることができる。実際には、 H_0 や H_1 の一様性に問題があるので共鳴周波数を測定することにしか c w 定常法は使わなかった。

c w 法には定常法以外にも、速い断熱通過の方法や過渡的 c w 法があるが本研究では使用しなかったので説明は行わない。

2-5e パルス法による T_1 の測定

縦磁化測定の原理で述べたように縦磁化の回復を直接観測することができるので、適当なパルスを加えその後の緩和の様子から T_1 を求めることができる。パルスの大きさは任意であるが、大きな信号を得るためには π パルスを与えればよい。また、常に同じ大きさのパルスを加えることにしておけば、磁化の相対的な変化を調べることができる。

2-5f パルス法による T_2 の測定

本研究で用いたコイル等の配置では縦磁化は測定できるが横磁化は測定できない。そのため、通常の NMR のように直接 F.I.D. やスピン・エコーを観測することはできない。参考文献[40]にあるようなコイルの配置 (図 2-5-1c) を使用すれば横磁化は測定できるが、今度は縦磁化が測定できなくなってしまう。そこで、図 2-5-1a のコイルの配置のままスピン・エコーの大きさを測定する方法を新たに開発した。

図 2-5-2a に示すように回転系の x 軸方向に時刻 0、 τ 、 2τ に H_1 磁場を与える。これらの H_1 磁場によってスピンは x 軸の周りに 90° 回転する。時刻 0 の H_1 磁場によって、 y 方向に $-M_0$ の磁化が生じ F.I.D. が見られる。(通常の NMR ならば) 時刻 2τ には最初の 2 つの H_1 磁場によって大きさ $M_0/2$ のスピン・エコーが y 方向に現れる。このエコーは「エイトボール」[43]として良く知られている。このエコーが現れた瞬間に 3 番目の H_1 磁場を加えることによって、エコーで生じた磁化を z 方向に向けることができる。 z

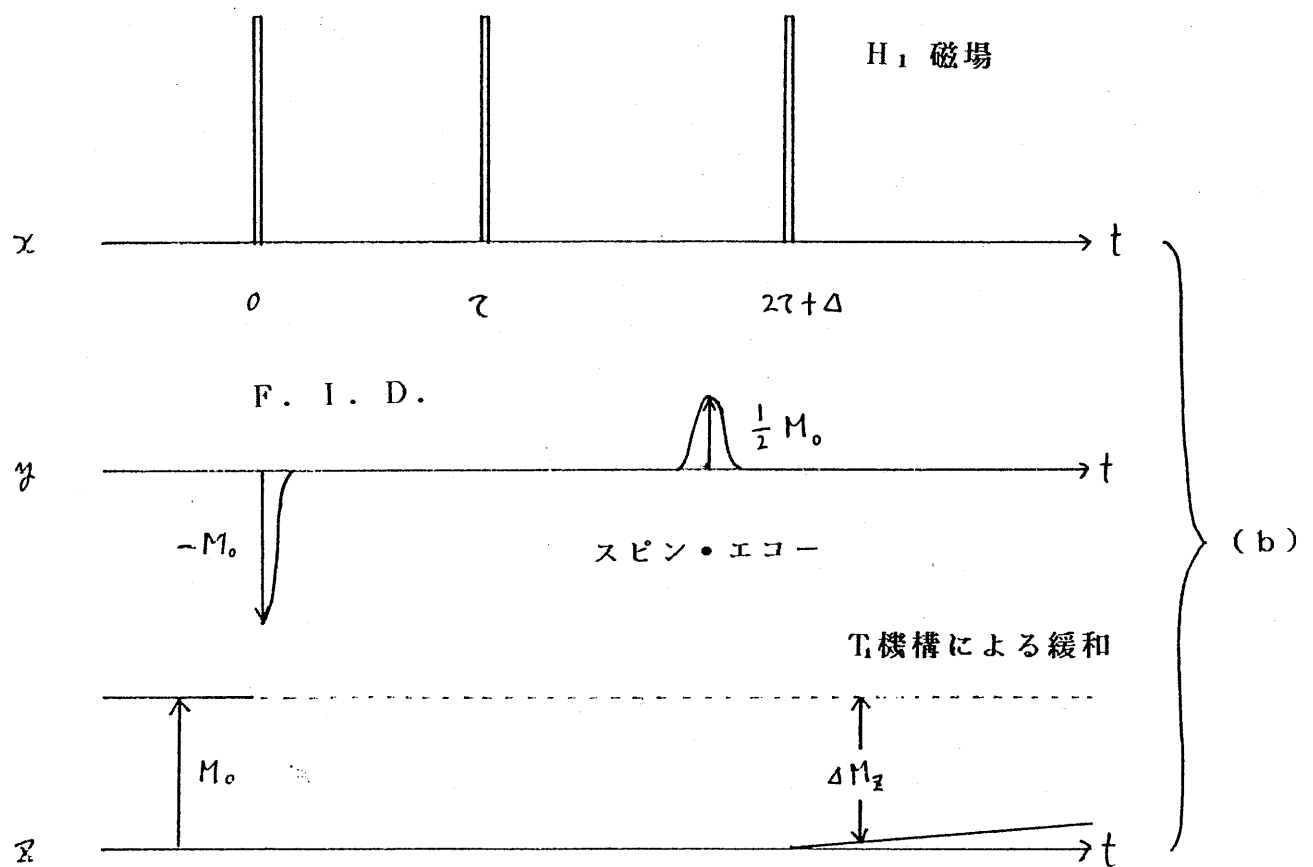
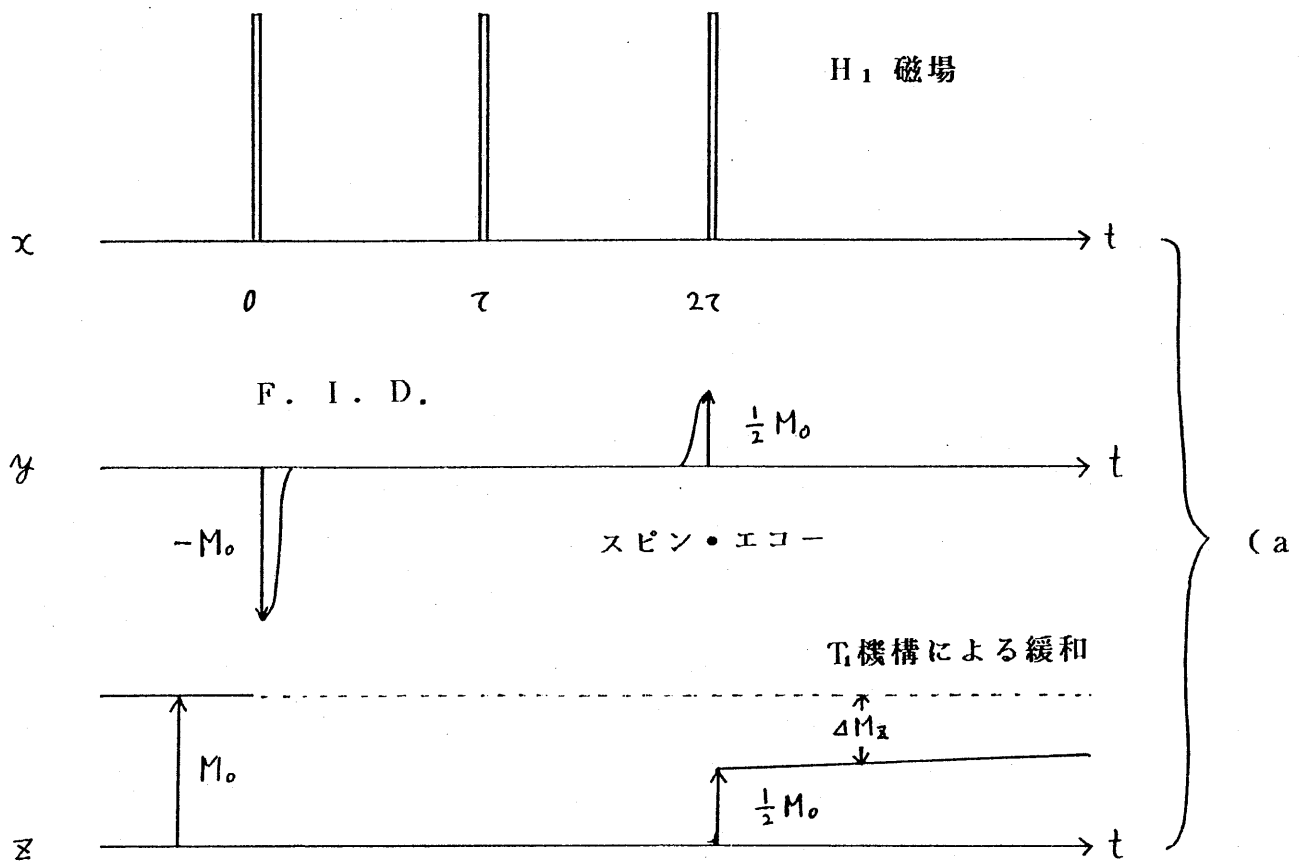


図2-5-2 スピン・エコーの測定

方向に向いた磁化は T_1 の機構によって熱平衡値 M_0 に向かって緩和していく。この磁化の変化、 $\Delta M_z = M_0 - M_0/2$ はSQUIDによって直接測定することができる。次に図2-5-2bのように3番目の H_1 磁場を 2τ から T_2^* 以上離れた時刻に加える場合を考える。パルス直後の縦磁化はゼロで T_1 機構によって M_0 に緩和していく。すなわちSQUIDでは大きさ M_0 の信号を観測することになる。スピン・エコーの大きさは M_0 からSQUIDで検出できた信号の大きさを引いてやることによって求めることができる。 T_2 による緩和があると、3番目の H_1 磁場を加える時のスピン・エコーが小さくなるのでSQUIDで観測する信号の大きさは $M_0/2$ より大きくなる。この方法では3つの H_1 磁場は回転座標系で同じ方向でなければならない。すなわち、加える3つの $\pi/2$ パルスの位相は同じでなければならない。スピン・エコーを得るためだけならば2つのパルスの位相は任意で良いが、3つ目のパルスで縦方向に磁化を向けるためには3つのパルスの位相が揃っていないといけない。ここで考えたスピンの運動はスピンのスピノール表現[44,45]によって簡単に計算することができる。

以上述べたスピン・エコーの測定法は縦磁化の直接観測による T_1 測定と同様に

a) 低磁場の場合

b) 長い T_1 、短い T_2 あるいは T_2^* の場合

に有効になる。また、同調回路がないのは同じであるから T_2 の周波数依存性を調べることも容易である。

2-6章 SQUID-NMRの実際

ここでは実際に使用した装置とその測定例について述べる。

2-6a サンプル・セル

図2-6-1に希釈冷凍器の混合室の底に取り付けるサンプル・セルを示す。基本的な構造はWebb[39]のサンプル・セルと同じである。ポメランチェク冷却を行う時は図の点線より上の部分が倒立してポメランチェク・セルにつながる。図2-3-2参照。セルはスタイキャスト1266でできている。スタイキャストは2液混合型の樹脂で熱サイクルに強いことなど、低温で働くサンプル・セルを作る場合に有用な材料である。高周波の横磁場を作る直径15mmのサドル・コイルは太さ $50\mu\text{m}$ のNb線を使って20回[46]巻かれている。インダクタ

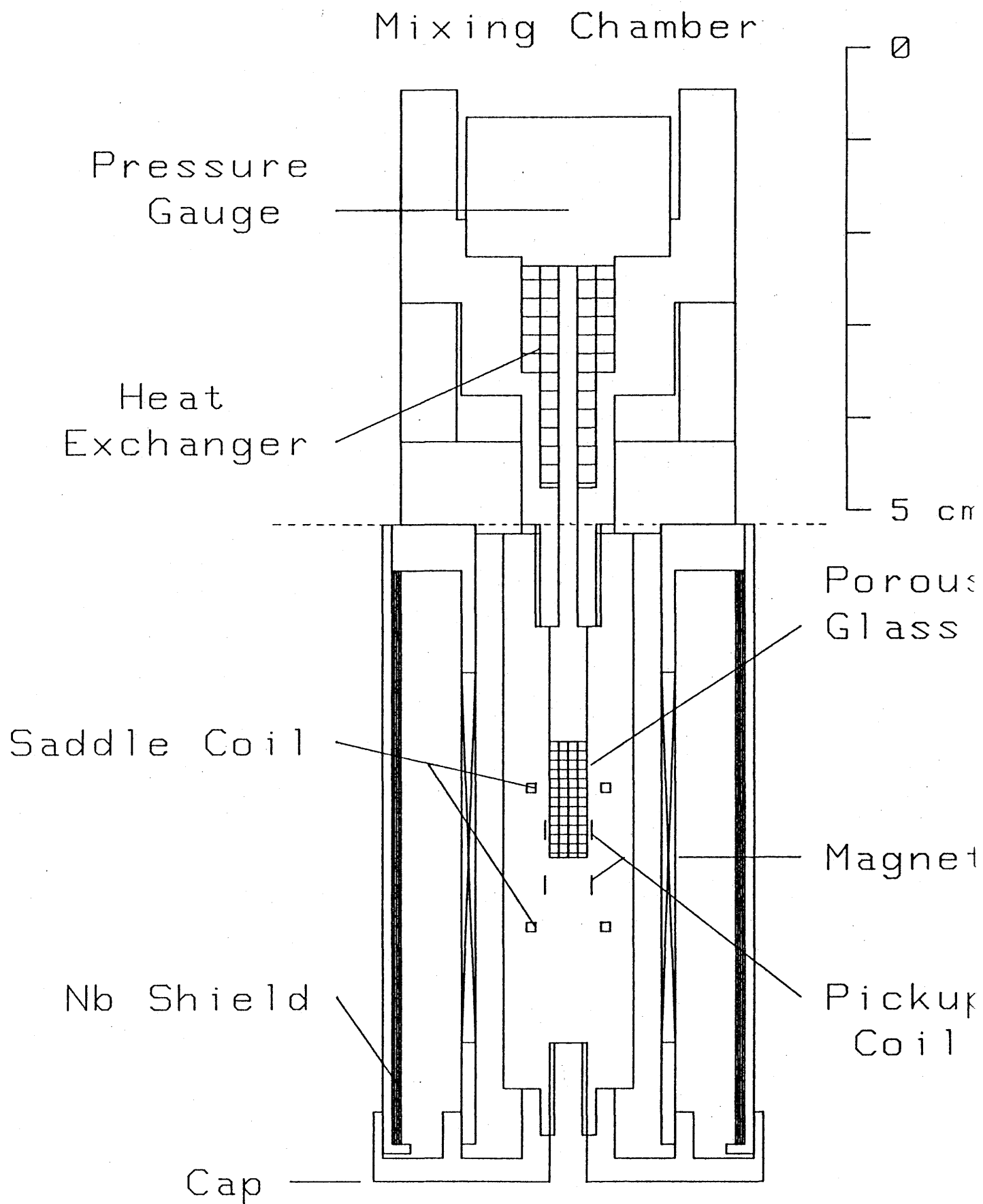


図2-6-1 サンプル・セル

これは混合室の底につけるセルである。ポメランチェック冷却を行う場合は図の点線より下の部分が倒立してポメランチェック・セルの上に位置する。図2-3-2参照。

ンスは約 $20\mu\text{H}$ である。はじめは銅線を使用していたが、ジュール発熱による偽の信号が現れてしまった。これは発熱によって銅線の温度が上昇してしまい不純物の帯磁率が変化、それをピックアップしたものと思われる。超伝導線を使用すると静磁場の一様性が乱されてしまうが、ここではジュール発熱による偽の信号をなくすためにあえて使用した。ピックアップ・コイルは直径 4.5 mm でお互いに逆向きに10回巻かれた2つのコイルからできている。線材は同じく太さ $50\mu\text{m}$ のNb線を使用した。細孔径 4 nm の多孔質ガラス中の ^3He とチャンネル中のバルク ^3He の信号の強度の比は約 $1/10000$ と計算されており、事実上測定している ^3He は全て多孔質ガラスの中の ^3He である。固体-液体転移について調べた時バルクの融解あるいは固化に対して T_1 が全く変化しなかったことから、この計算は正しいことがわかる。細孔径 18 nm の場合は円盤状の多孔質ガラスの隙間にバルクの ^3He が入り込んでいるので、約20%のバルクの信号が混ざっている。バルクの性質は良く知られているので、計算により除去、あるいは無視することができる。

2-6b 超伝導磁石

静磁場発生用の磁石は真空冶金社製のSWU7A線を使用して自作した。この磁石にはノッチが巻かれており、発生する磁場の一様性は長さ 5 mm のサンプルに対して約 $1\text{E-}3$ であった。実際にSQUID-NMRに使用した時には、サドル・コイルやピックアップ・コイルの超伝導体のために磁場の一様性は乱れてしまい約2%であった。静磁場は超伝導磁石の永久電流モードを用いて作られている。この磁場の大きさは簡単に変えることができ、しかも 250 mT 以下ではSQUID-NMRを行う上でも十分な安定性を持っている。例えば、 30 mT から 60 mT まで磁場を増加するのに必要な時間は約10分で、しかも待時間なしにすぐ測定を始めることができる。磁場を変更する時にはトランスフォーマー・ラインは加熱して常伝導状態にしておく。これはトランスフォーマー・ラインの中にも磁場を入れるためである。永久電流モードにおける磁場の減衰率は 60 mT において $5\text{E-}4(\phi_0/\text{s})$ 程度であった。これはピックアップ・コイルを貫く磁束の時間変化から概算した。磁場の低下による共鳴周波数の変動は約1か月の実験後でも検出することはできなかった。磁気的なノイズを遮蔽するために、サンプル・セルはNb管で蔽われている。また、図2-6-1のキャップは磁石とサンプル・セルの相対的な振動を押さえて機械的な振動から生じるノイズを減らす役をしている。SQUID-NMRでは共鳴による信号の選択がないので、これは T_1 の磁場依存性を調べる時には利点であるが、振動等の機械的なノイズをピックアップし易い

ので十分な注意が必要である。

2-6c 測定系

測定系の構成を図2-6-2に示す。試料の ^1H の磁化の変動はトランスフォーマー・ラインを通じてSQUIDプローブに伝えられる。本研究で使用的是SHE社製のrf-SQUIDシステム、モデル330である。SQUIDプローブは断熱菅の外にある。SQUIDはフラックス・ロックド・モードで働いている。約 0.15Ω のマンガン線（rfシヤント抵抗）をSQUIDの信号コイルに並列に挿入している。この抵抗と信号コイルのインダクタンスはフィルターを構成しており、NMRを行う時の高周波が信号コイルに入らないようにしている。この抵抗もまた、十分な熱アンカーを行うために液体 ^1H に浸かっている。SQUIDコントローラーの出力はデジタイザーによって標本化される。標本化されたデータはGP-IBバスを通じてコンピューターに転送され、平均化や T_1 の計算等の処理が行われる。

T_1 を測定する場合はゲート付きトランスミッター（図2-6-4a）を使用し、必要に応じてメイン・トランスミッター（図2-6-4b）を付け加える。これらのアンプはトロイダル・コアとFET 2SK259を用いて自作されたものである[47]。一方、 T_2 を測定する場合のゲート回路は図2-6-3のようにゼロクロス・スイッチとカウンターから構成されていて、パルスの幅は含まれる波の数を数えることによって制御される。しかもアナログ・スイッチのon、offは高周波（低周波）電圧がゼロをクロスする時に行う。 T_2 測定を行うためにはパルスの位相と大きさを厳密に制御しなければならないからである。また、トランスミッターは市販のワイド・バンド・アンプとメイン・トランスミッターを使用した。

低周波（50kHz未満）で T_1 測定を行う場合はトランスミッターとして市販のオーディオ・アンプを使用し、 T_2 測定用のゲート回路でスイッチされたオーディオ信号を入力した。これは、低周波のためパルスに含まれる波の数が減少しているからである。ゲインは下がっていたが、市販のオーディオ・アンプで50kHz程度まで増幅することができた。

T_1 については20kHzから8MHzの広い周波数範囲で測定を行うことができた。しかし、 T_2 については250kHzから2MHzまでしか測定できなかった。これは測定系の問題で原理的には T_1 と T_2 の測定可能な周波数範囲は同じである。周波数の上限はゲート回路にオペ・アンプを使用したため、2MHz以上でゲート回路が働かなくなったことが原因である。下限は磁場の低下とともに T_2^* が長くなり、 T_2 と同程度になってしまったためである。すなわち、

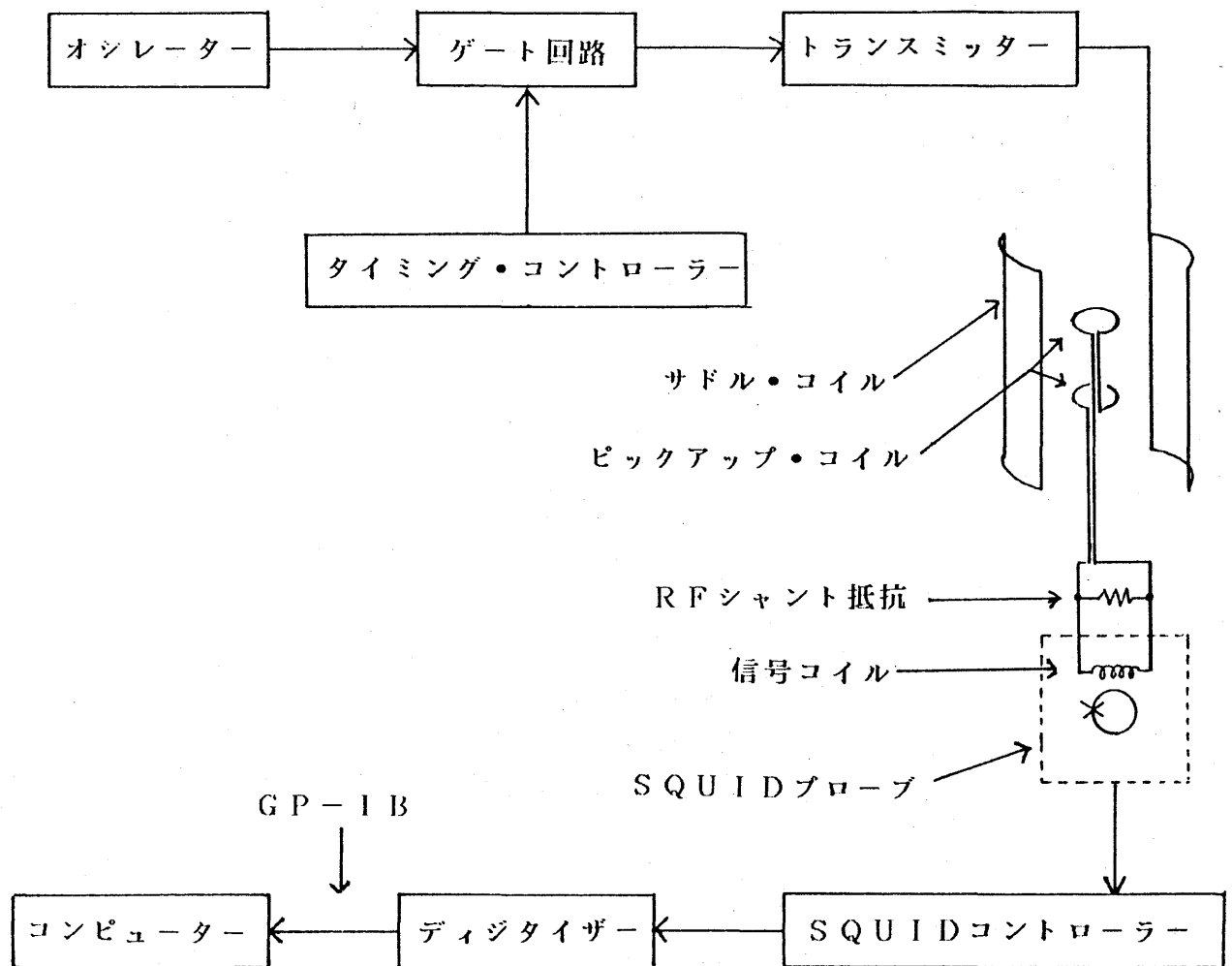


図2-6-2 SQUID-NMR測定系

T_1 測定の場合のゲート回路とトランスミッターはゲート付きトランスミッター（図2-6-4 a）を使用する。必要に応じてメイン・トランスミッターも使用する。 T_2 測定の場合のゲート回路は図2-6-3に示している。トランスミッターは市販のワイド・バンド・アンプとメイン・トランスミッターを直列にして使用する。

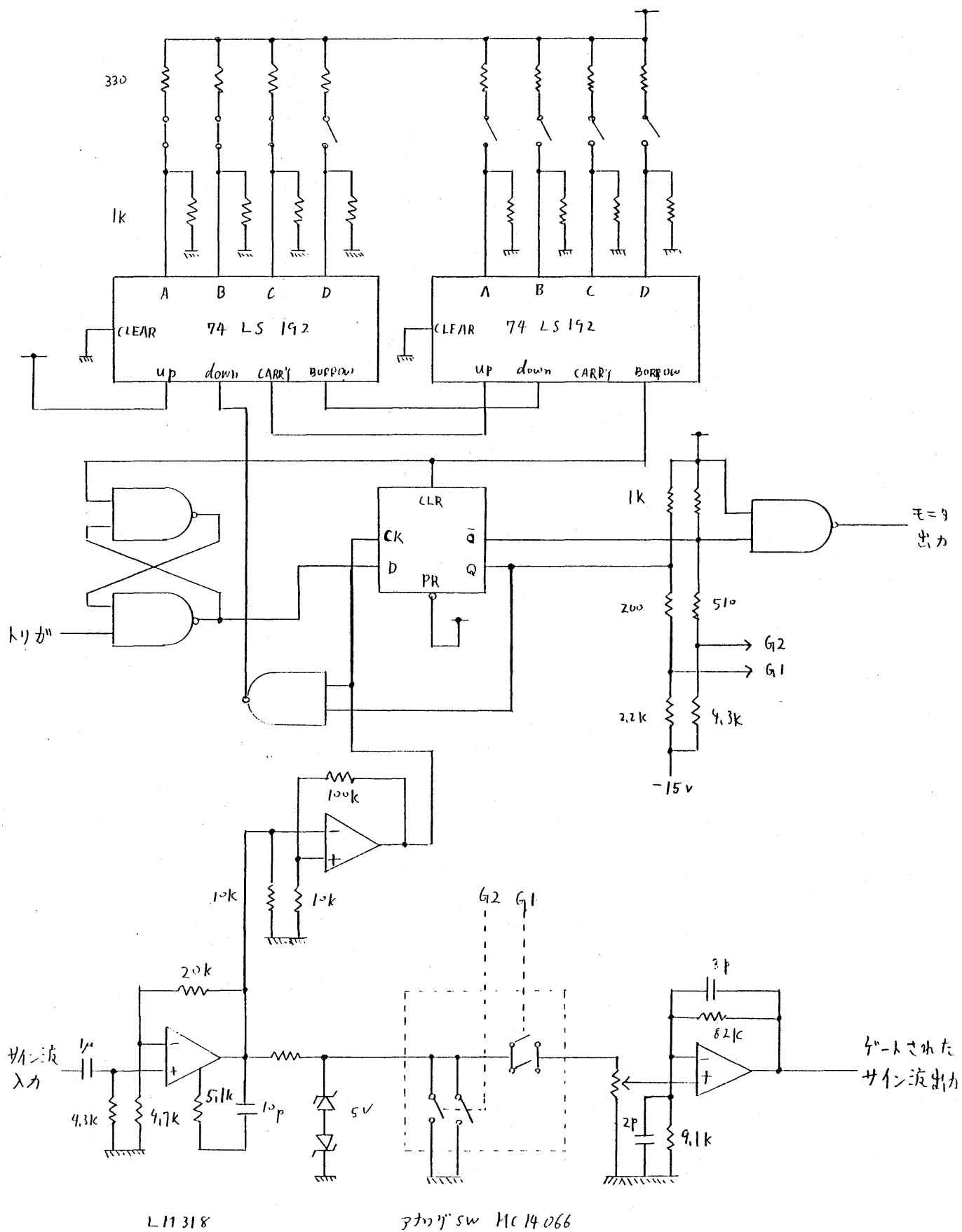


図2-6-3 ゲート回路

スピン・エコーの描像が悪くなっている。この場合には静磁場の非一様性以外に積極的に磁場勾配をかけて T_2^* を短くして測定すれば良い。本研究では、磁場勾配用に超伝導磁石を入れていないので低磁場の T_2 測定はできなかった。

2-6d 測定例

まず、cw定常法による共鳴周波数の測定例を示す。細孔径4nm の多孔質ガラス中の温度100mK、圧力3MPaの液体 ^3He である。超伝導磁石には1.2Aの電流を流している。静磁場の一様性が非常に悪いことがよくわかる。周波数の広がり約35kHzでこれを T_2^* に換算すると約10 μs になる。このため、 π パルス、 $\pi/2$ パルスの条件を満たすためには10 μs と同程度かより短いパルスを使用しなければならない。スピン・エコーの測定では5 μs のパルスを使用した。このパルスの中に含まれる波の数は10しかなく、波の数を数えて制御しなければ厳密な制御は困難であった。

図2-6-6に T_1 の測定例を示す。温度100mK、圧力3MPa、細孔径4nm の多孔質ガラス中の ^3He について周波数1MHzで行った。図2-6-6aは測定の生のデータである。時刻 $t=0$ にパルスが加えられている。SQUID-NMRで T_1 を決定する時には、ベース・ライン決定の不確定性が問題になる。通常のNMRでは信号ゼロが明確であるが、SQUIDの場合は変化しか意味はなく、信号ゼロに相当する出力は一義的には決まらない。図2-6-6aの実線は推定したベース・ラインである。ベース・ラインの傾きは測定中変化しないと仮定して、パルスを加える前のドリフトから決定した。またy切片は十分時間がたった時刻でベース・ラインと生の信号が一致するように決めている。図2-6-6bはベース・ラインと生のデータの差、すなわち緩和の様子を対数プロットしたものである。明らかに、緩和は非指数関数的である。この非指数関数的緩和はバルクの信号が混入したため等のみかけの現象ではなく、多孔質ガラス中の ^3He に特有の現象である。ただし、本研究では主として緩和の初期の緩和率に注目してデータの解析を行っている。

温度100mK、圧力3MPa、周波数2MHzでの細孔径4nm の多孔質ガラス中の ^3He のスピン・エコーの信号の典型的な例を図2-6-7に示す。これはパルスの間隔を100 μs として、3番目のパルスが始まる時刻を前後にずらして測定した。パルス幅は5 μs である。ずらした時間 $\Delta\tau$ を横軸に、信号の大きさを縦軸にしてプロットしてある。 $\Delta\tau$ の絶対値が30 μs を越えると信号強度は11.2 ϕ_0 で一定値になる。この値は M_0 に相当する。また、 $\Delta\tau$ がゼロの場合はスピン・エコーのため信号は減少している。図2-6-7で斜線を引いた部分が

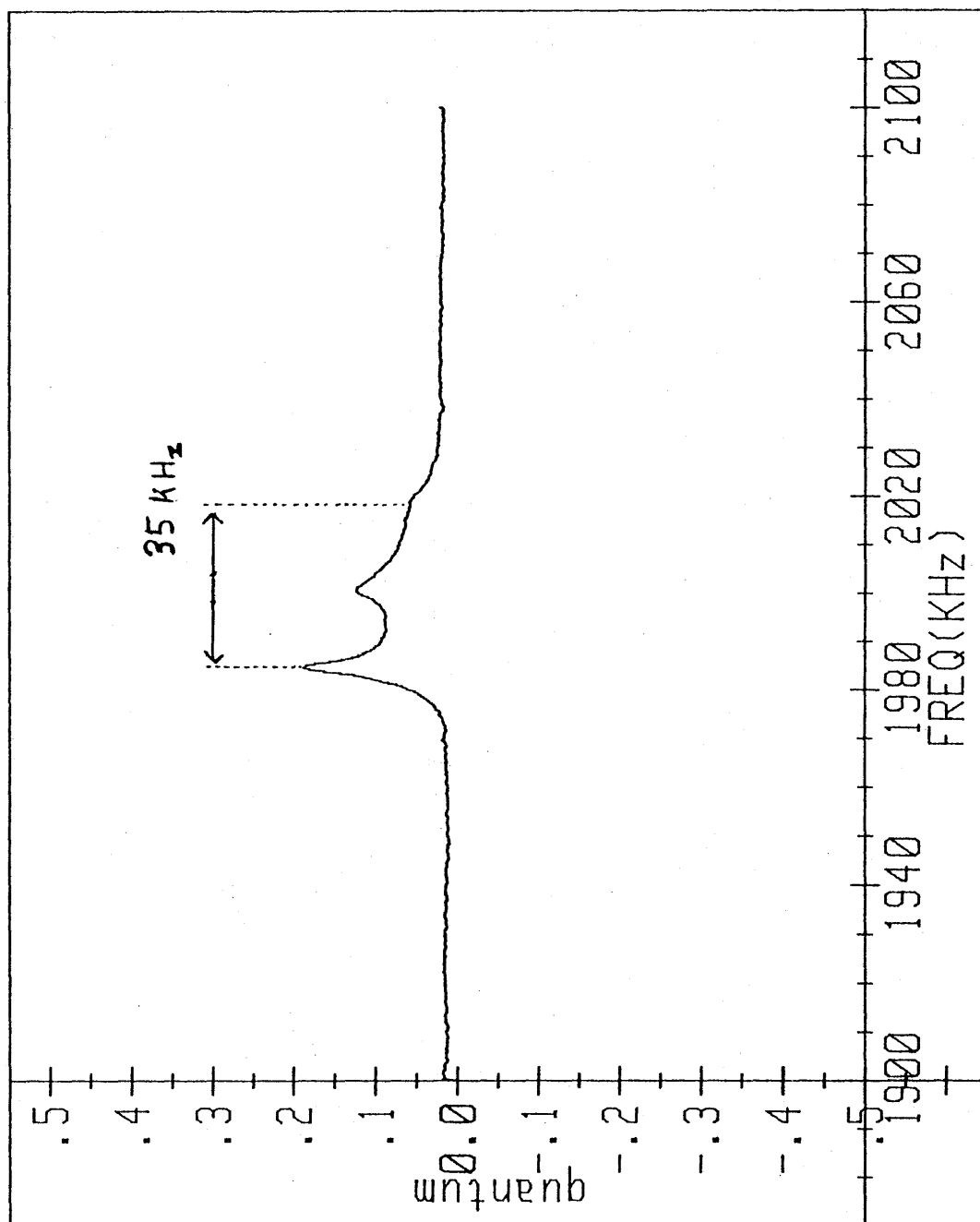


図2-6-5 cw定常法

温度100mK、圧力3MPa、細孔径4nmの多孔質ガラス中の H_2 の信号。共鳴幅は約35kHzで、 $T_2^* \sim 10\mu s$ に相当する。

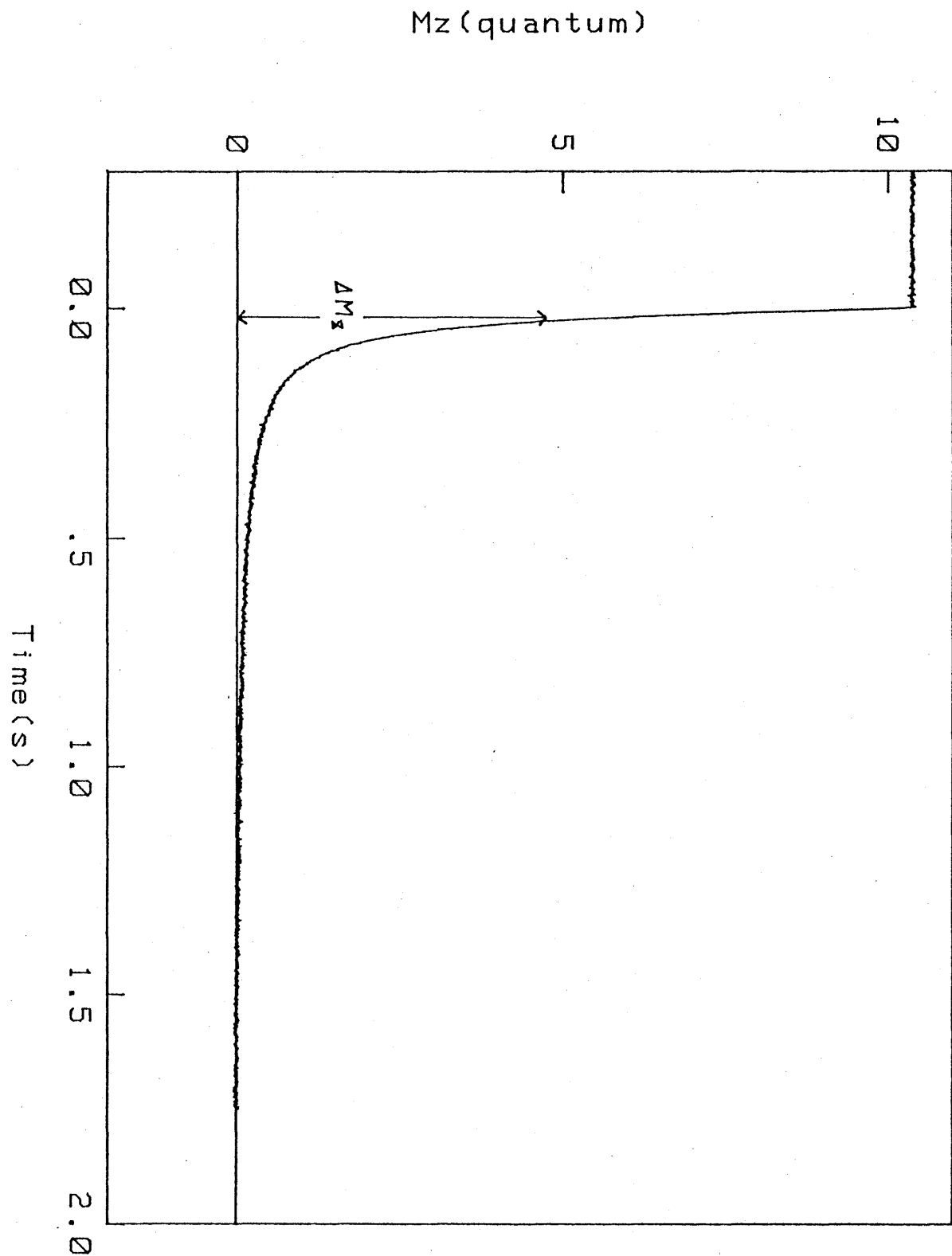


図 2-6-6 a パルス法による T_1 の測定

時刻 $t = 0$ にパルスを加えた後の磁化の緩和の様子。実線は推定したベース・ライン。
 温度 100 mK、圧力 3 MPa、細孔径 4 nm の多孔質ガラス中の ^1H について周波数 1 MHz で行う。

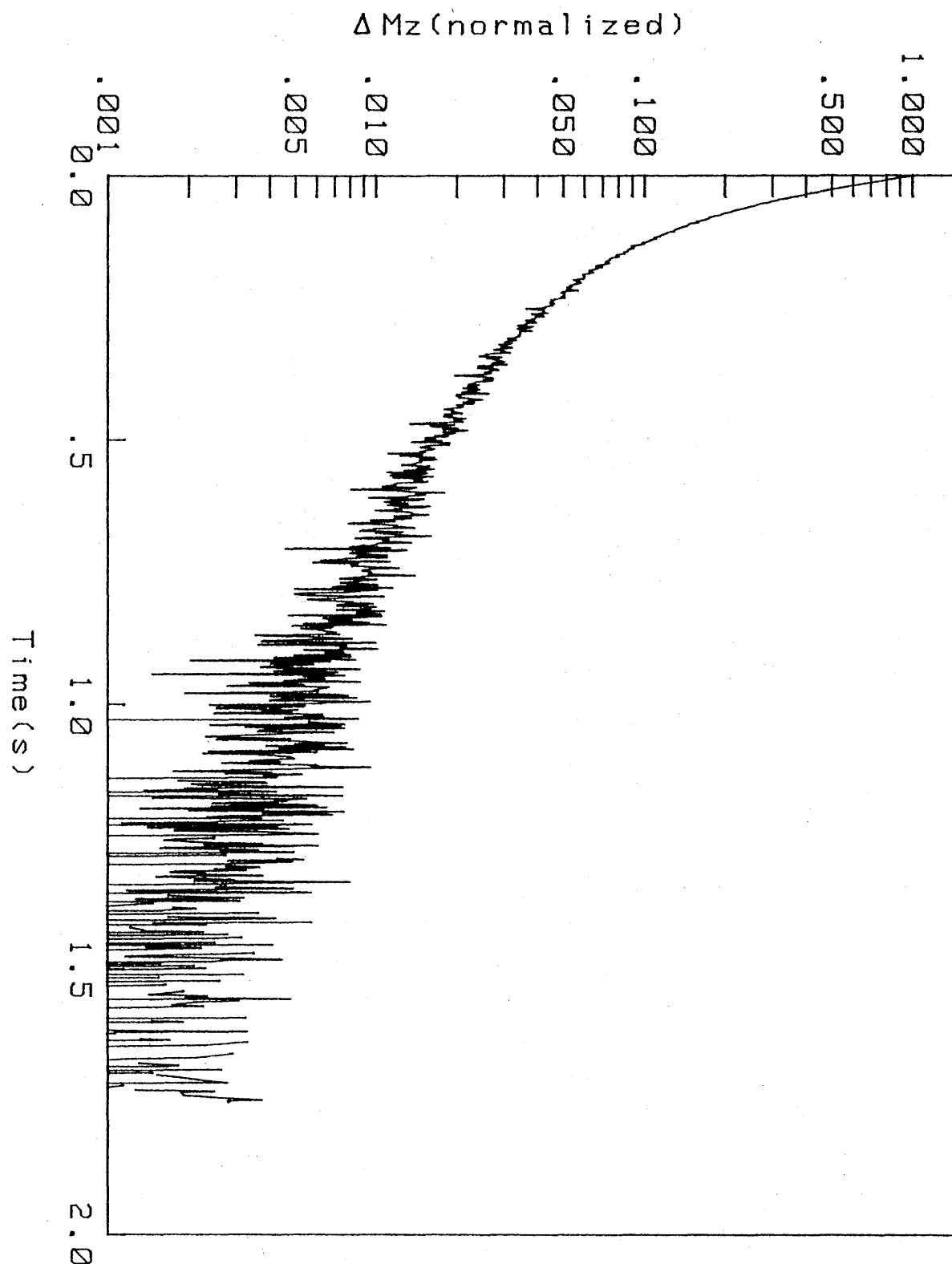


図 2-6-6 b パルス法による T_1 の測定

時刻 $t = 0$ にパルスを加えた後の磁化の緩和の様子対数プロット。実線は推定したベース・ライン。温度 100 mK、圧力 3 MPa、細孔径 4 nm の多孔質ガラス中の ^1H について周波数 1 MHz で行う。

スピン・エコーの形を表している。データを次の式でフィットした。

$$M(\Delta\tau) = M_0 - M_{\text{SPIN}} \exp(-(\Delta\tau/T_2^*)^2/2) \quad (2-6-1)$$

ここで、 M_{SPIN} はスピン・エコーの大きさを、約4 φ₀、 T_2^* は11 μsであった。この値はcw-NMR法によって推定した値と一致している。次に、 T_2 を求める例を図2-6-6に示す。20mKにおいて、パルス間隔τの2倍を横軸にスピン・エコーの大きさの対数を縦軸にプロットしたものである。周波数は1MHzである。通常のNMRと同様に実線の傾きから T_2 を求めることができる。このようにして求めた T_2 は高温での下田ら[11]や低温でのEngelら[48]の結果と矛盾しない。

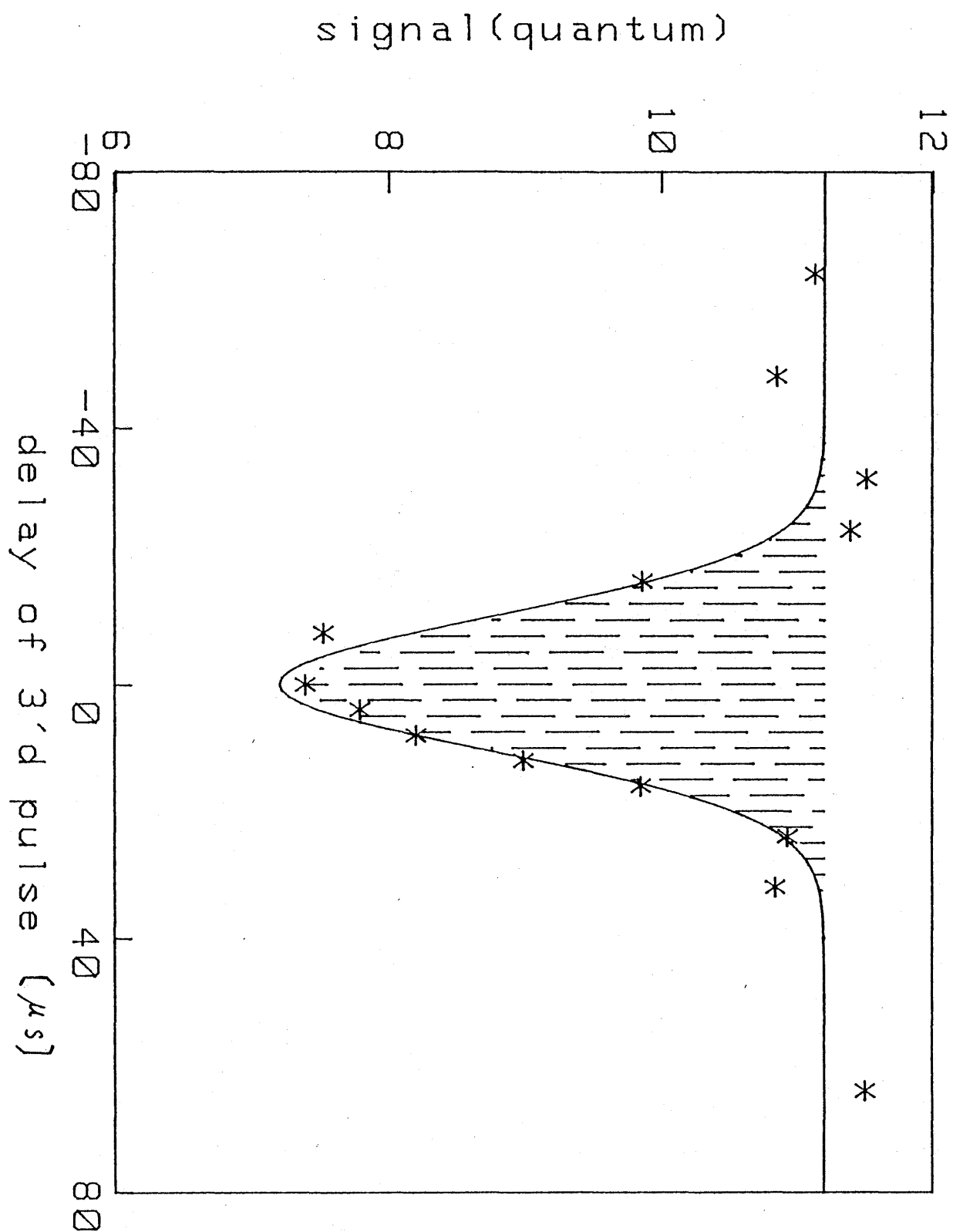


図2-6-7 スピン・エコーの測定

間隔 $100 \mu s$ のパルス列の3番目のパルスの始まる時刻をずらして測定。斜線部がエコーの形状を示す。温度 $100 mK$ 、圧力 $3 MPa$ 、細孔径 $4 nm$ の多孔質ガラス中の 3He について周波数 $2 MHz$ で行う。

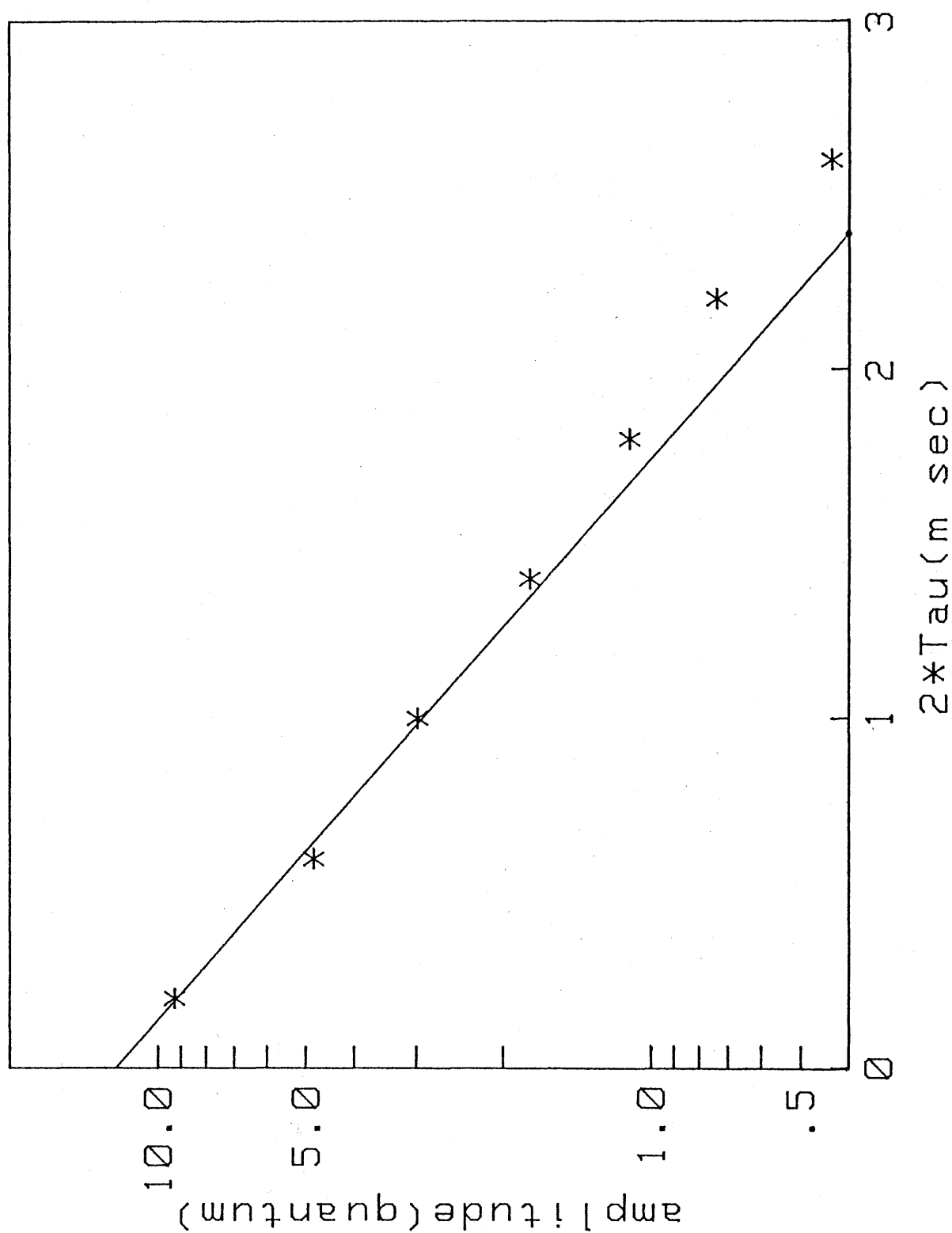


図2-6-8 T_2 の測定

実線は最小2乗法によるフィッティングの結果。 T_2 は約 $700 \mu s$ 。温度 $20 mK$ 、圧力 $3 MPa$ 、細孔径 $4 nm$ の多孔質ガラス中の H_2 について周波数 $1 MHz$ で行う。

3 章

3-1 非指数関数的緩和

パルス法によって測定された縦磁化の緩和は単純な指数関数で表すことはできなかった。細孔径4nmの多孔質ガラス中の ^1H についてはバルクの信号の混入による非本質的な現象ではない。バルクの固化、融解に伴う T_1 の変化は見られなかったのでバルクの ^1H の信号を検出していないことは明確である。制限された空間に閉じ込められた液体[11,15,49]や吸着された ^1H [15,50,51]の非指数関数的な緩和については過去にも報告がある。観測された非指数関数的な緩和の特徴をまとめると、

(1) 液体の場合は温度、圧力、共鳴周波数に依らずにユニヴァーサルな関数 f を用いて

$$\Delta M_z(t) = \Delta M_z(0) * f(t/T_1) \quad (3-1-1)$$

と表すことができる。ここで、 t はパルス後の時間、 $\Delta M_z(0)$ はパルス直後と十分時間がたった時刻での磁化の差である。(図2-6-6a参照) " T_1 "はパルス直後の磁化の緩和の回復の様子から決定した。

(2) 固体、吸着された ^1H の場合は共鳴周波数が高くなる程、非指数関数性が強くなる。

(3) 吸着された ^1H の場合は温度が低い程、非指数関数性が強くなる。

(4) 横磁化の緩和については、非指数関数的な緩和は観測されていない。ただし、精度が低いために観測できなかっただけかも知れない。

非指数関数的な緩和の原因として、Mendelson[52]は細孔径の分布を指摘しているが、ここで観測された非指数関数性は細孔径の分布から期待されるものよりも大きい。また、Ngai[53]の赤外発散モデルがあるが適用できるか不明である。非指数関数的な緩和は多孔質ガラス中の ^1H の磁化の緩和について何らかの情報を与えていると思うのだが、どのようにして、データを整理すればよいのか分かっていない。以後は、" T_1 "についてのみ議論する。

3-2章 T_1 と磁化の温度依存性

図3-2-1に細孔径が4nmと18nmの多孔質ガラス中の ^1H (圧力2.4MPa)の磁化の温度依

存性を示す。測定周波数は2MHzである。18nmの多孔質ガラスのデータはバルクの成分を除去してある。多孔質ガラス中の ^3He は細孔壁に吸着された表面層とその内側の部分の2つに分けることができる。2.4MPaでは内側の ^3He は全温度範囲で液体で、低温ではフェルミ縮退を起こす。また、表面層の磁化はキューリー・ワイス則に従う。この磁化の温度依存性の違いを考慮して、表面層に存在する ^3He の原子数の全体に対する割合 f を次のように推定した。多孔質ガラス中の ^3He の全磁化を M_t 、液体の磁化を M_l 、表面層の磁化を M_s とすると

$$M_t = M_l + M_s \quad (3-2-1)$$

$$M_s = (f C / T) H_0 \quad (3-2-2)$$

$$M_l = M_l(0) Y(T / T_{F}^*) \quad (3-2-3)$$

と表される。ただし、測定は20mK以上で行われ、しかも期待されるワイス温度は1mK程度なのでここではワイス温度は無視している。また、

$$M_l(0) = \{ (1 - f) C / (2 / 3 * T_{F}^*) \} H_0 \quad (3-2-4)$$

である。 C はキューリー定数、 H_0 は静磁場、 T_{F}^* は内側のフェルミ液体のフェルミ温度である。 Y はユニヴァーサルな関数でフェルミ液体の規格化された温度 T / T_{F}^* に対する規格化された磁化 $M_l / M_l(0)$ を表す関数である。この関数はThompson[54]のバルクの ^3He の帯磁率のデータから決定した。 T_{F}^* は規格された温度 t をThompsonが

$$t \equiv (2 / 3) * \chi_0 T / C \quad (3-2-4)$$

と定義していることに従った。 χ_0 は0Kにおける帯磁率である。実線は T_{F}^* と f をパラメーターとして実験データを最小2乗法でフィティングした結果である。また、決定されたパラメーターは表3-2-1にまとめた。

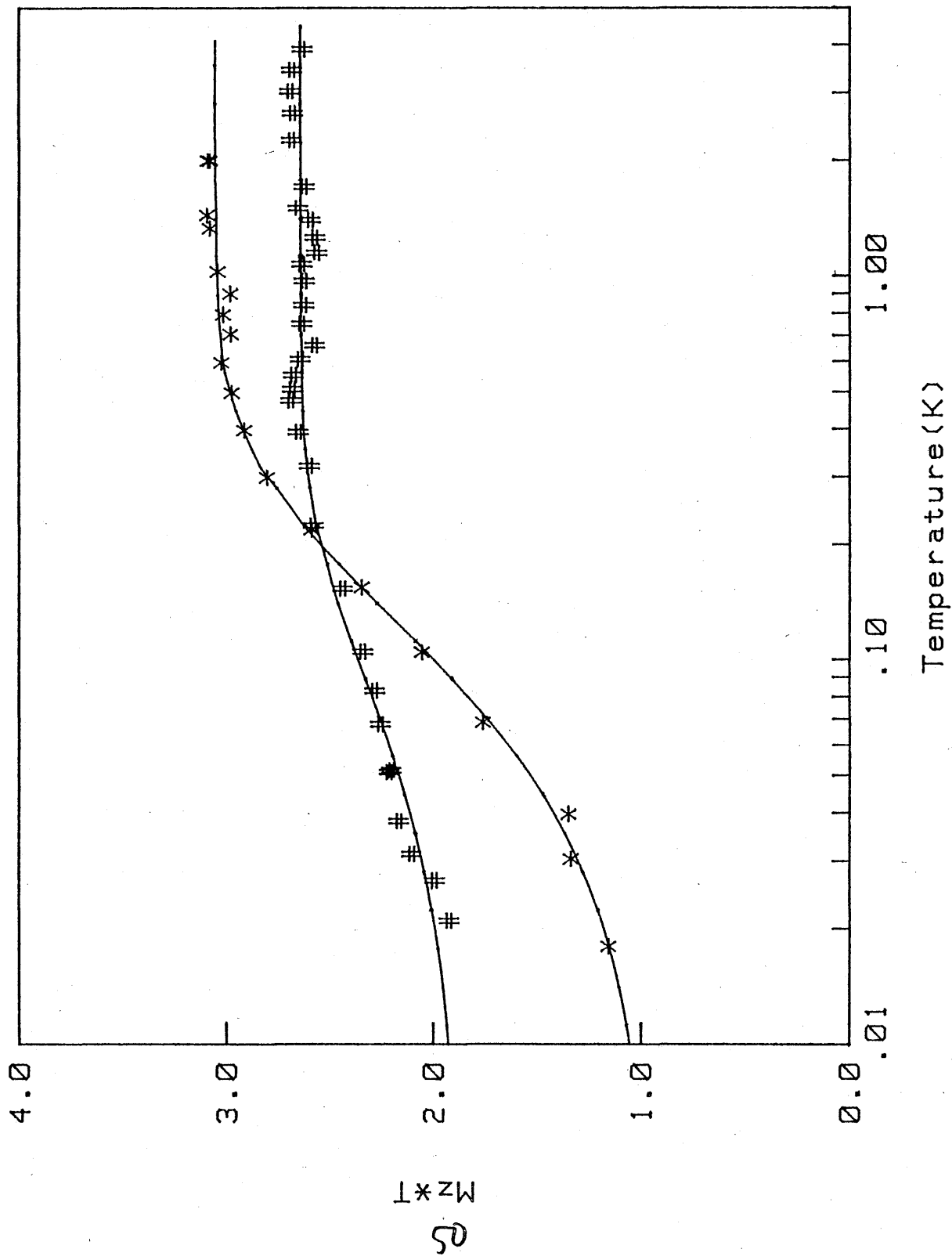


図3-2-1 液体の磁化の温度依存性

圧力は2.4 MPaで全温度範囲で液体である。共鳴周波数は2 MHzである。#は細孔径18 nm、*は4 nmである。実線は最小2乗法の結果である。

細孔径 (nm)	f	$T_f^{**} / T_f^{**} (\text{bulk})$
4	0.70	0.59
1.8	0.30	0.87

表 3-2-1

多孔質ガラス中の H_2 のフェルミ温度はバルクのフェルミ温度よりも低くなっている。100mK 程度になると細孔径が準粒子の平均自由行程とほぼ同じになるので、細孔壁による散乱の効果が無視できなくなるためであると考えられる。上の結果から計算される表面層の層数は約2層である。多孔質ガラス中の H_2 の縦磁化や横磁化の緩和あるいは磁化そのものの性質は表面層の H_2 に大きく影響されているので、表面の H_2 原子数あるいは層数を推定しておくことは重要である。

T_f と磁化の温度依存性は種々の圧力で測定されている。図3-2-2aに細孔径4nm の多孔質ガラス中の圧力2.4MPaの T_f の温度依存性を示している。この圧力では測定的全範囲で表面層以外の H_2 は液体である。制限された空間中の H_2 の T_f は温度に比例する場合[14,16]もあるが、ここでは表面層の割合が大きいので温度に比例していない。温度依存性、緩和機構についてはまた議論する。図3-2-2bに温度3Kにおいて圧力9MPaであった H_2 をブロックド・キャピラリー法で固化した時の T_f の温度変化を示す。 T_f に履歴が見られるのは多孔質ガラス中の H_2 の固化融解に伴う現象である。固体の T_f は低温で温度に依存しなくなる。固化の直後の温度での T_f の温度依存性はvacancy によって T_f が決まっているためである。また低温で T_f が一定になるのはいわゆるexchange plateau である。多孔質ガラス中の H_2 の固化融解については次章で議論する。

多孔質ガラス中の H_2 が液体でも固体でも表面層の寄与が大きいことは明白である。そこで吸着層について測定を行い液体や固体と比較を行うことは、表面層の役割を考察する上で重要である。図3-2-3 に細孔径4nm の多孔質ガラスに H_2 を吸着させた時の T_f の温度変化を示す。吸着層は液体を一度入れてから、温度を6Kまで上げその温度で3日間吸着ポンプで引くことによって作った。12時間毎にNMRを行い、信号強度を測定し信号の減少が

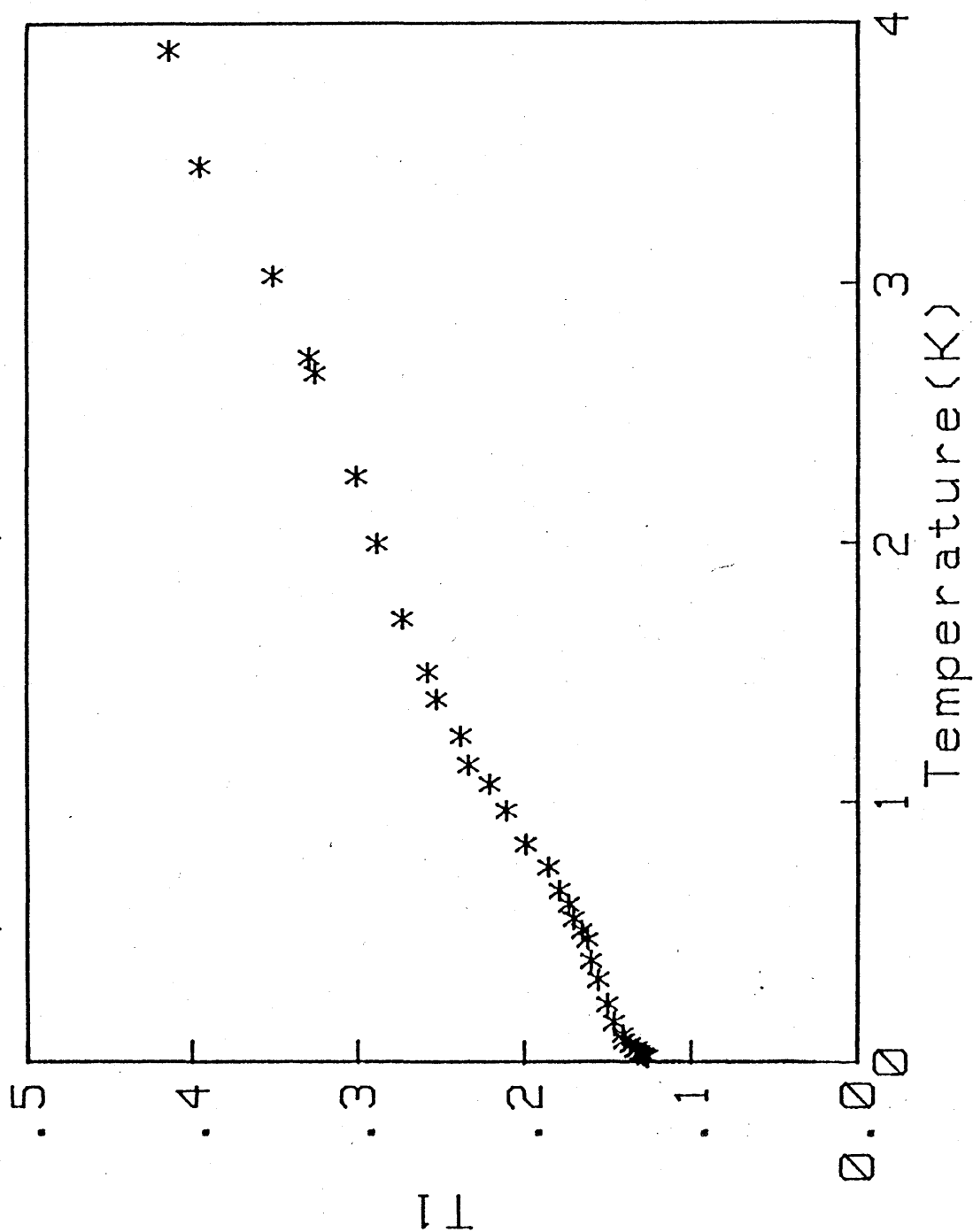


図3-2-2 a T_1 の温度依存性 (液体)

圧力は2.4 MPa、測定周波数は2 MHzである。

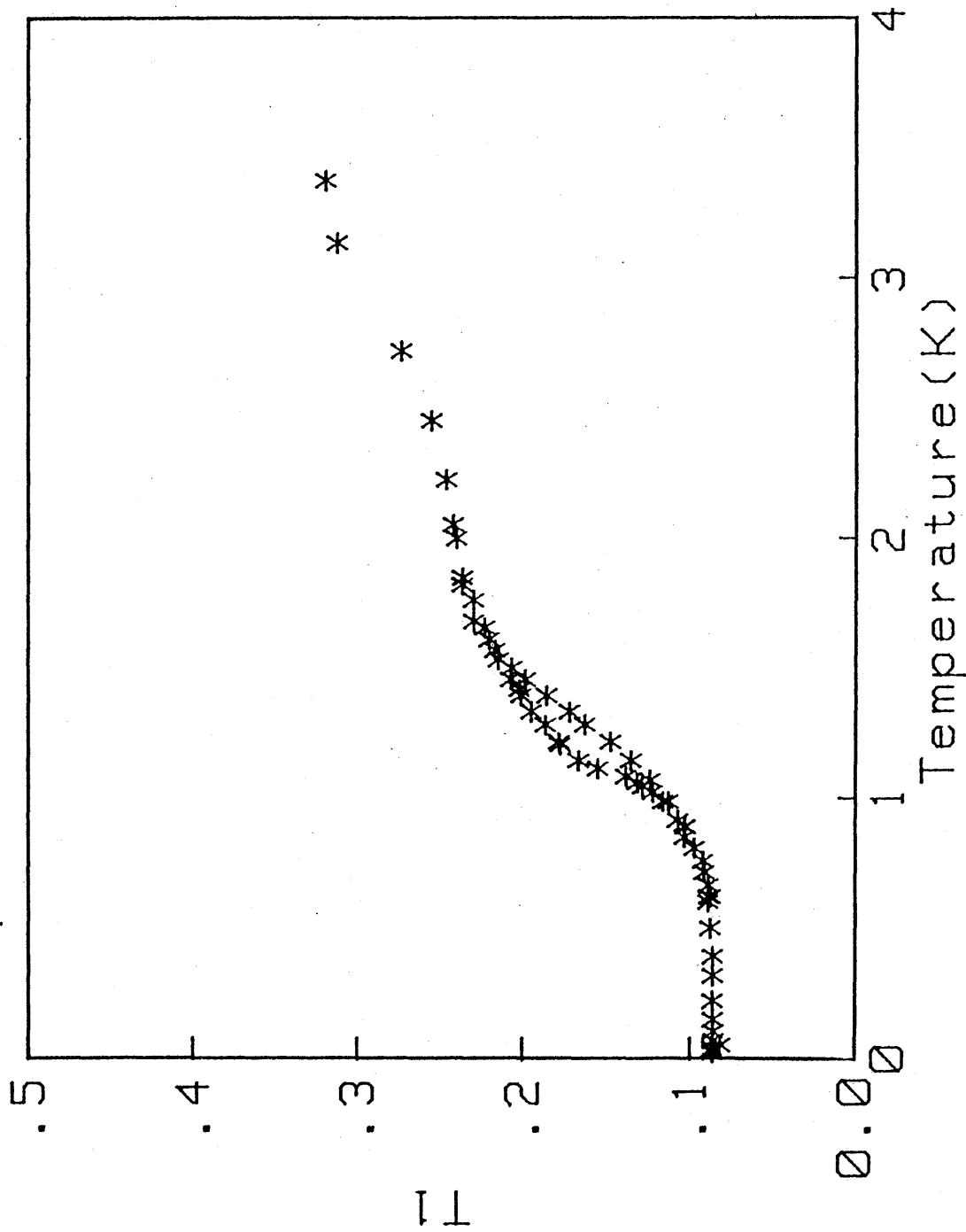


図3-2-2b T_1 の温度依存性 (固体)

3 Kにおける圧力が約9 MPaの試料をブロックド・キャピラリー法で固体にする。バルクの凝固圧は7.2 MPaであった。履歴は多孔質ガラス中の H_2 の固化融解のためである。多孔質ガラスの細孔径は4 nmである。

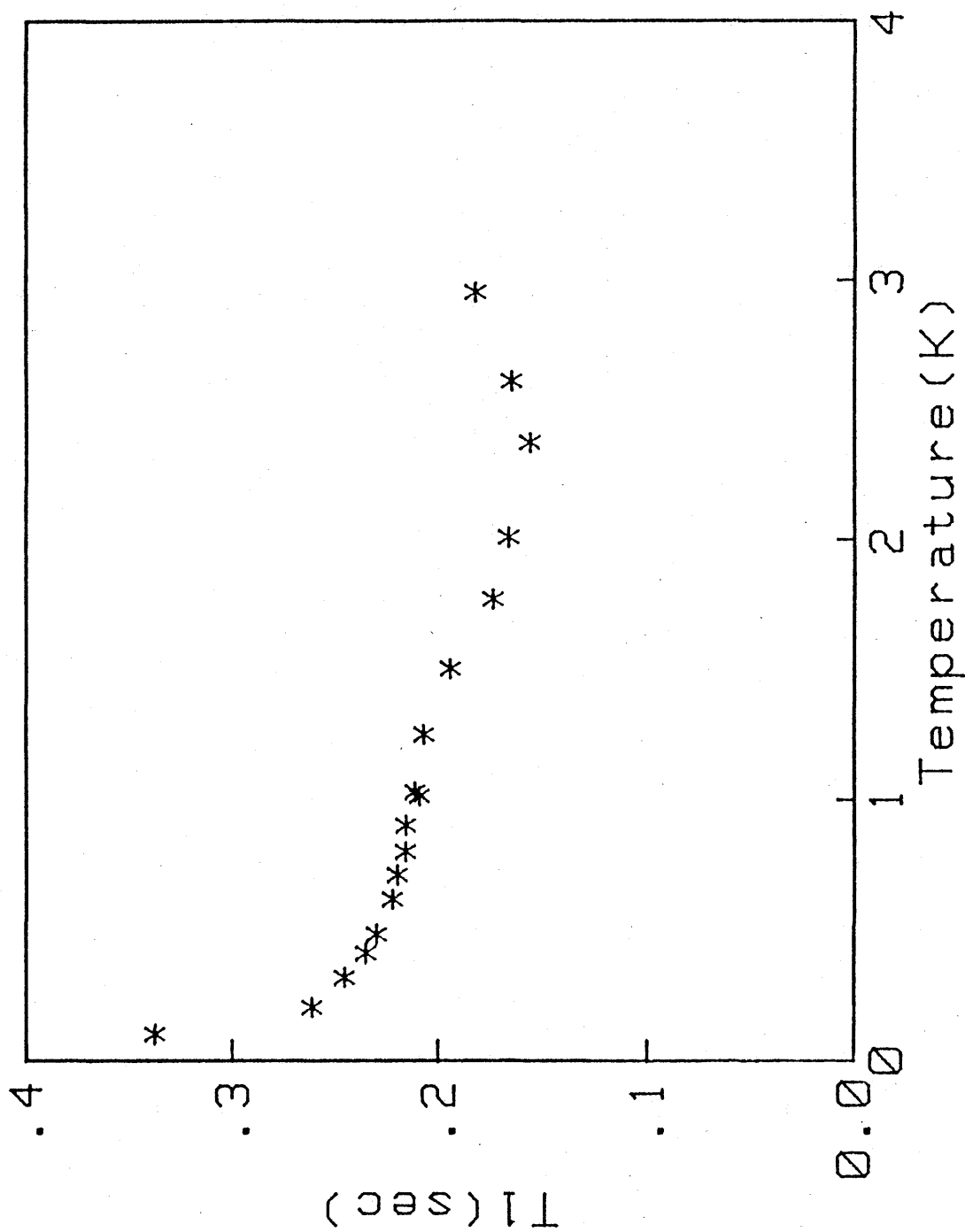


図3-2-4 吸着層の T_1 の温度変化

細孔径 4 nm の多孔質ガラスに約 1 層の H_2 を吸着させた。0.1 K 以上で磁化はキューリー則に従っている。

飽和した段階でポンピングを止めた。測定した吸着層の層数は、信号強度が圧力2.4MPaの場合の約20%($\sim 0.55/2.6$)であったことより約1層(1層以下)であると推定している。測定した温度範囲では T_1 の大きな変化は見られない。磁化の温度変化がキュリー則に従うことを利用して、試料の温度が適切に測定されているかどうか確認している。すなわち、磁化と温度の積は0.1Kまで一定であった。

3-3章 多孔質ガラス中の ^3He の固体-液体転移

制限された空間中のヘリウムの固体-液体転移については多くの実験がある。 ^3He については多孔質ガラスやアルミナ微粒子等を使い、流れとtorsional oscillator[8]、比熱[9]、音速[7]、圧力[10]の測定を通じて観測されている。また ^3He については、上に挙げた測定法以外にNMRによって固体-液体転移を観測[11]することができる。しかし、下田ら[11]によって行われた実験は1K以上で、 ^3He のフェルミ液体としての性質が結果に現れていない。また、次の章で問題にするがMitchell[23]によって報告されている「奇妙なボメランチェク冷却」の問題もある。そこで、1K以下の低温に注目して2種類の多孔質ガラス(細孔径4nm、18nm)について固体-液体転移を調べた。

2MHz程度以上の比較的高い周波数では、表面層以外の ^3He が液体の場合縦磁化の緩和は表面によって決まっている。一方表面層以外の ^3He も固体の場合ではバルクの固体と同じ緩和機構が支配的である。(3-2章の温度依存性や3-5章の周波数依存性を参照。)この緩和機構の違いが T_1 にも現れてくるので、固体-液体転移をNMRによって検出できる。図3-3-1に細孔径18nmの多孔質ガラス中の ^3He の固体-液体転移を調べた時の典型例を示す。固体の生成はブロックド・キャピラリー法で行った。3Kで圧力をかけておき温度を下げていくと、先ずバルクの液体が固化を始める。この時、サンプル・セルに取り付けた圧力計の圧力がバルクの融解曲線に従って急激に下がり始める。バルクの液体が完全に凝固したら、できた固体を均質化するために凝固点の温度よりわずかに低い温度で数時間放置してアニールを行う。アニールの間に圧力は多少減少する。こうして落ち着いた圧力を多孔質ガラス中の圧力とみなすことにする。図3-3-1ではこの圧力は3.3MPaである。さらに温度を下げると、図3-3-1のA点に示すように T_1 の変化から多孔質ガラス中の ^3He の固化を検出することができる。この T_1 の変化が始まる温度を冷却時の凝固温度として、先の圧力と共にプロットする。(図3-3-3参照。)一旦十分に温度を下げてからゆっくりと温度を上げ

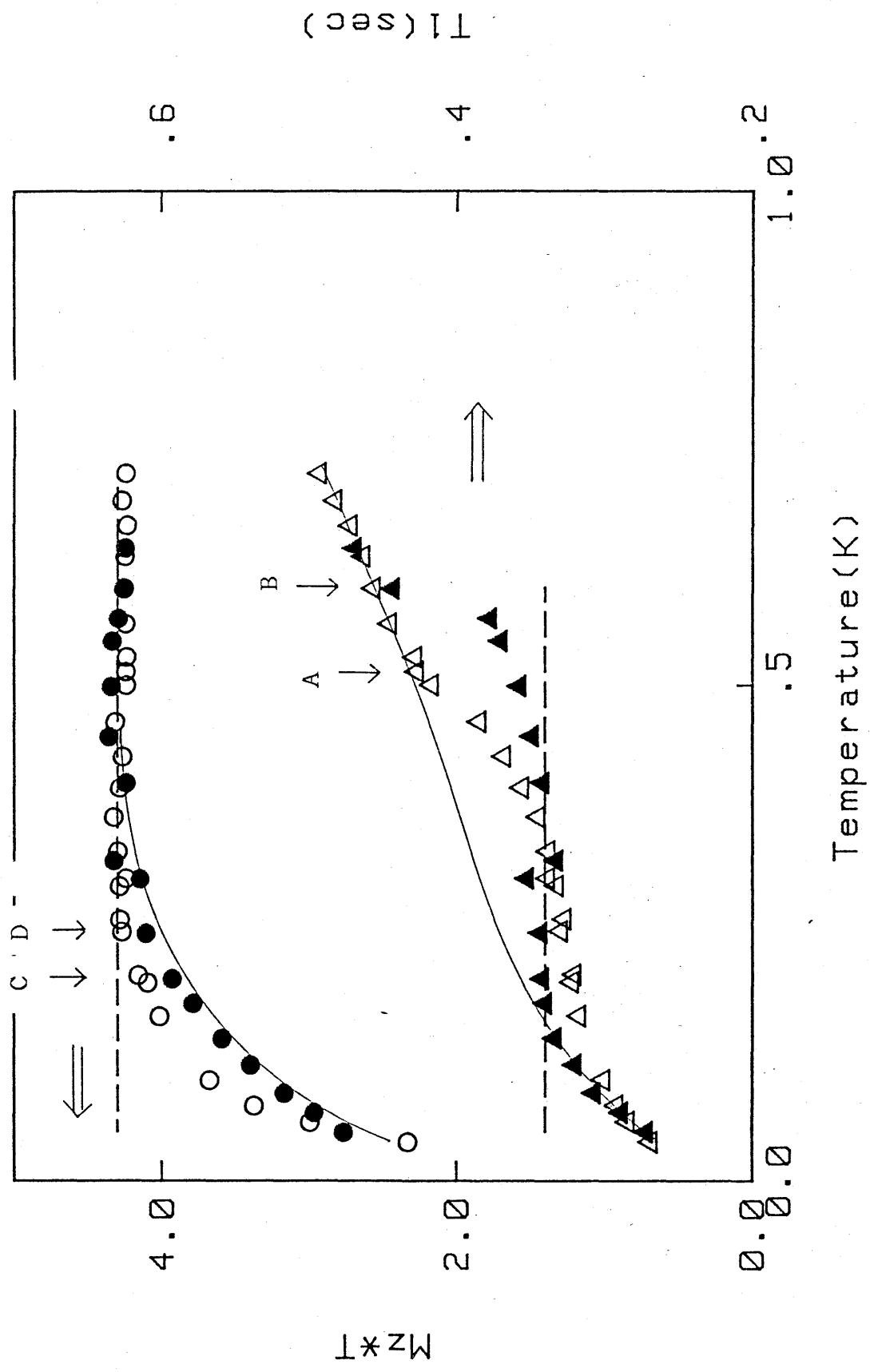


図3-3-1 多孔質ガラス中の H_2 の固化融解

細孔径4nmの多孔質ガラス中の H_2 の固化融解に伴う T_l (△、▲)と信号強度と温度の積(○、●)の温度依存性。周波数は2MHzである。固化融解の起こった圧力は3.3MPaである。△と○は降温時、▲と●は升温時である。実線は圧力3.3MPaの全温度で液体の場合の温度変化を示している。鎖線は低温で融解が起こらない場合の推定である。

ていくと、温度を下げる時と異なったパスを通して T_i は液体の値に戻っていく。そして、液体の値と同じになった温度（B点）を昇温時の融解点として先の凝固点と同様にプロットする。昇温時の融解点の温度は降温時の凝固点の温度より必ず高い。このような測定を初めの圧力をいろいろ変化させて繰り返して多孔質ガラス中の H_2 の相図を決定した。また、低温では液体と固体の磁化の温度依存性の違いからも固体-液体の転移を検出することができる。低温側では磁化の温度依存性の違いから転移温度を決定した。温度を下げる時に凝固が始まった温度はC点、温度を上げる時に融解が終了した温度はDである。実線は圧力が3.2MPaの場合の T_i と磁化の温度変化で、固化融解に伴う履歴が見られないので多孔質ガラス中の H_2 は全温度範囲で液体であることが分かる。細孔径18nmの多孔質ガラスでは図3-3-2に示すように圧力計でも多孔質ガラス中の H_2 の固体-液体転移を検出することができた。バルクの固化融解に伴う圧力変化に比べて小さいが、圧力計の感度で十分検出できる変化である。やはり、履歴が見られる。細孔径18nmの多孔質ガラスは厚さ1mmの円盤を13枚重ねたものでバルクの H_2 と接触する面積が広いため、多孔質ガラス中の H_2 の固化融解に伴う圧力変化が見られるのだと考えられる。

凝固融解の履歴は大きな問題である。この履歴はNMRによる測定に固有の問題ではなく、制限された空間中の固化融解を調べた一連の実験においても観測されている。また、ヘリウムだけではなく多孔質ガラス中の水の固化融解[2]についても履歴が観察されている。この履歴の原因はHaynes[55]らによって固体と細孔壁の接触角が凝固時と融解時で異なるためではないかと指摘されているがよくわかっていない。

以上の実験をまとめて多孔質ガラス中の H_2 の相図を図3-3-3に示す。1K以上では下田ら[11]あるいは H_2 の場合と同じで多孔質ガラス中の H_2 が固化融解するにはバルクよりも余分な圧力が必要である。そして、その余分な圧力は細孔径が小さい程大きい。ここで注目すべき点はバルクの融解曲線で極小になっている温度（0.32K）より低温である。細孔径18nmの多孔質ガラス中の H_2 ではバルクの場合と同じく融解曲線に極小が見られる。これは多孔質ガラス中の H_2 がフェルミ縮退を起こしているためである。一方細孔径4nmの多孔質ガラスの場合融解曲線の極小は観測されていない。細孔径4nmではフェルミ温度がバルクの場合の60%程度になって融解曲線の極小の位置が低温側に移動したためではないかと考えている。また、固化融解に必要な余分の圧力が大きいことも融解曲線の極小の観測を難しくしている。

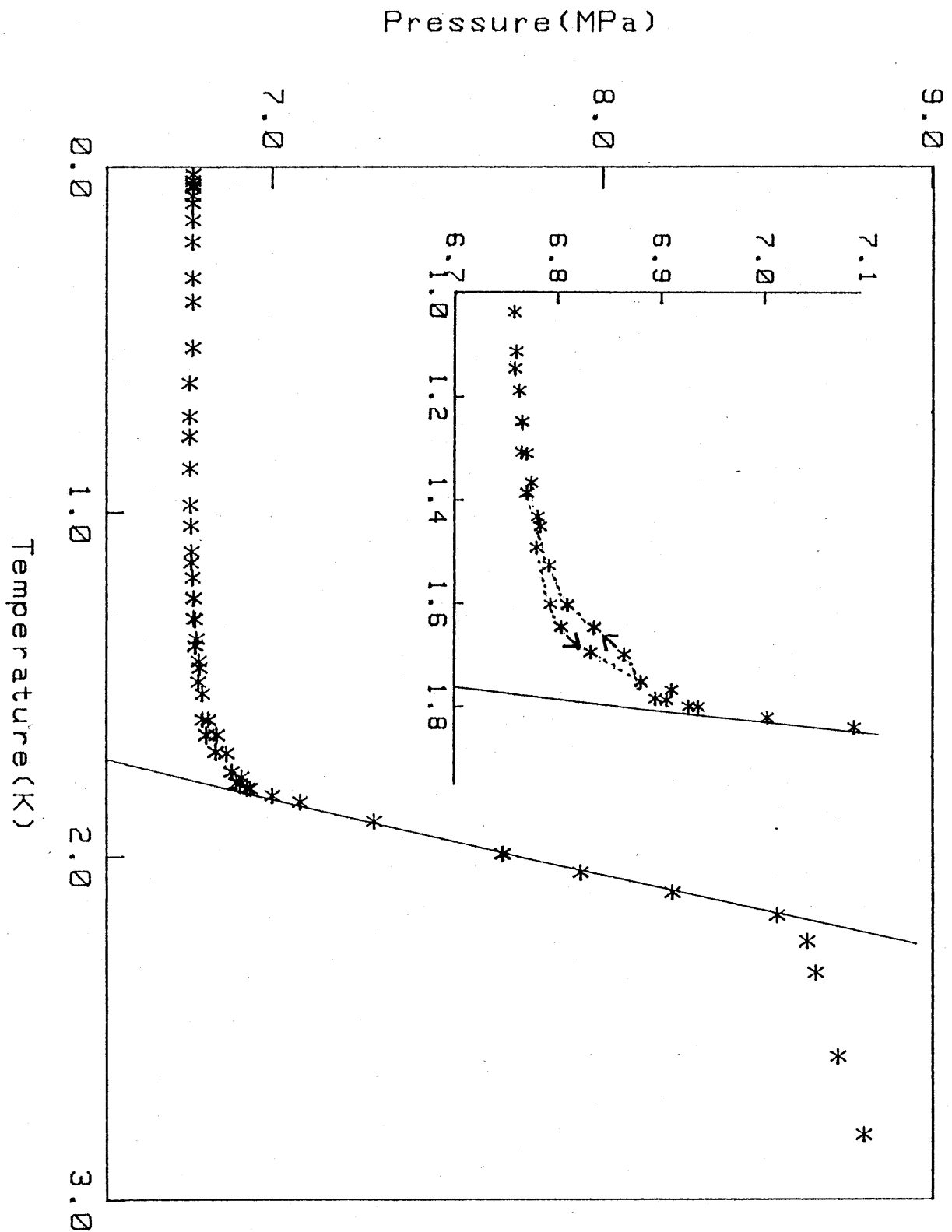


図3-3-2 固化融解に伴う圧力変化

ブロッグド・キャピラリー法で固体を生成する場合の圧力変化の典型例を示す。使用した多孔質ガラスは細孔径18 nmである。バルクの凝固点は6.9 MPa、1.8 Kである。多孔質ガラス中の固化融解に伴う圧力変化は小さいので、拡大図を挿入してある。実線はバルクの融解曲線である。

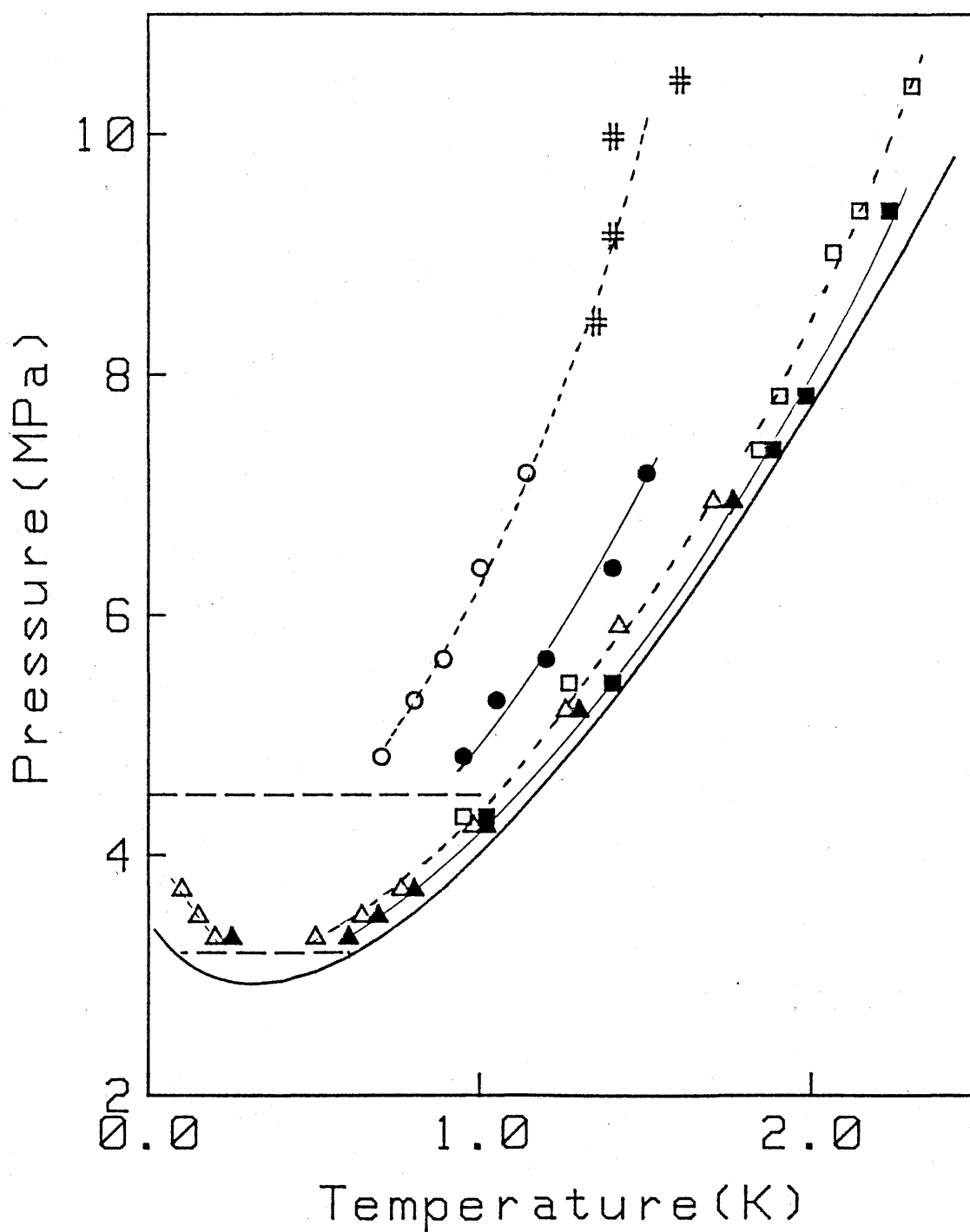


図3-3-3 多孔質ガラス中の H_2 の相図

Δ と $\blacktriangle$ は細孔径18 nm、 $\circ$ と $\bullet$ は細孔径4 nmの多孔質ガラス中の H_2 である。太い実線はバルクの融解曲線である。細い実線と鎖線は見易くするために引いた。 $\#$ と $\square$ 、 $\blacksquare$ は下田によるデータで、それぞれ細孔径は4.2 nm、14 nmである。

3-4章 「奇妙なポメランチェク冷却」について

「奇妙なポメランチェク冷却」について説明する。Mitchellら[23]は「多孔質ガラス (Cowning 社のVycor glass) を入れて、ポメランチェク冷却を行うとバルクの融解曲線よりも低い圧力から冷却が起こる。」ことを報告している。図3-4-1 に、初め45mK、圧力3.16MPa からポメランチェク冷却を行った時の彼らの結果を示す。バルクの T_g だけでは融解曲線よりも低い圧力から冷却が起こるはずはないので、非常に興味深い現象である。多孔質ガラスの細孔壁の近くの T_g は壁からのファンデルワールス力によってバルクよりも密度が大きくなっているので、Mitchellらは初め「Vycor glass 中の T_g がバルクの T_g よりも低い圧力で固化するため」ではないかと指摘した。しかし、後にその可能性を否定している。また、前章で述べた多孔質ガラス中の T_g の固体-液体転移の実験からも多孔質ガラス中の固化によるものでないことは明かである。融解曲線の極小よりも低温側でも、多孔質ガラス中の T_g が固化するためにはバルクよりも余分の圧力が必要である。Mitchellらの実験では不十分な点もあるので、SQUID-NMRで T_g を測定しながら追試を行うことにした。

まず「奇妙なポメランチェク冷却」が再現できるか確かめてみた。すなわち、細孔径4nm の多孔質ガラスを入れたセルでポメランチェク冷却を行った。初期状態の温度を20mK から60mKまで、圧力を融解圧ぎりぎりから3MPaまでと種々の条件でポメランチェク冷却を行ったが、「奇妙なポメランチェク冷却」は観測されなかった。固化はバルクの圧力より低い圧力から始まるのではなく、必ず図2-3-4aに示すように過冷却を起こしてから固化した。この実験を行うにあたって、まず温度計、圧力計に対する誤差の影響を取り除くために、バルクの固体が確実に存在する条件の下で温度計と圧力計の対応、すなわち融解曲線上での圧力計と温度計の対応を調べた。温度計、圧力計の絶対値に対しては誤差があるかも知れないが(2-4章参照)、バルクの融解曲線を基準とした温度、圧力の測定は信頼できるものである。

図3-4-2 にポメランチェク冷却を行った時の T_g の変化を示す。初期状態の温度は45mK でMitchellらの例と同じ温度である。圧力3.1MPaから加圧を始めると初めは等温のまま圧力が増加する。加圧を続けると圧力 P_M でバルクの融解曲線にぶつかり、ポメランチェク冷却が始まる。図中の P_A 、 P_B 、 P_C はそれぞれMitchellらの実験で「奇妙なポメランチェク冷却」が始まった圧力、終わった圧力、そしてバルクの融解曲線にぶつかった圧

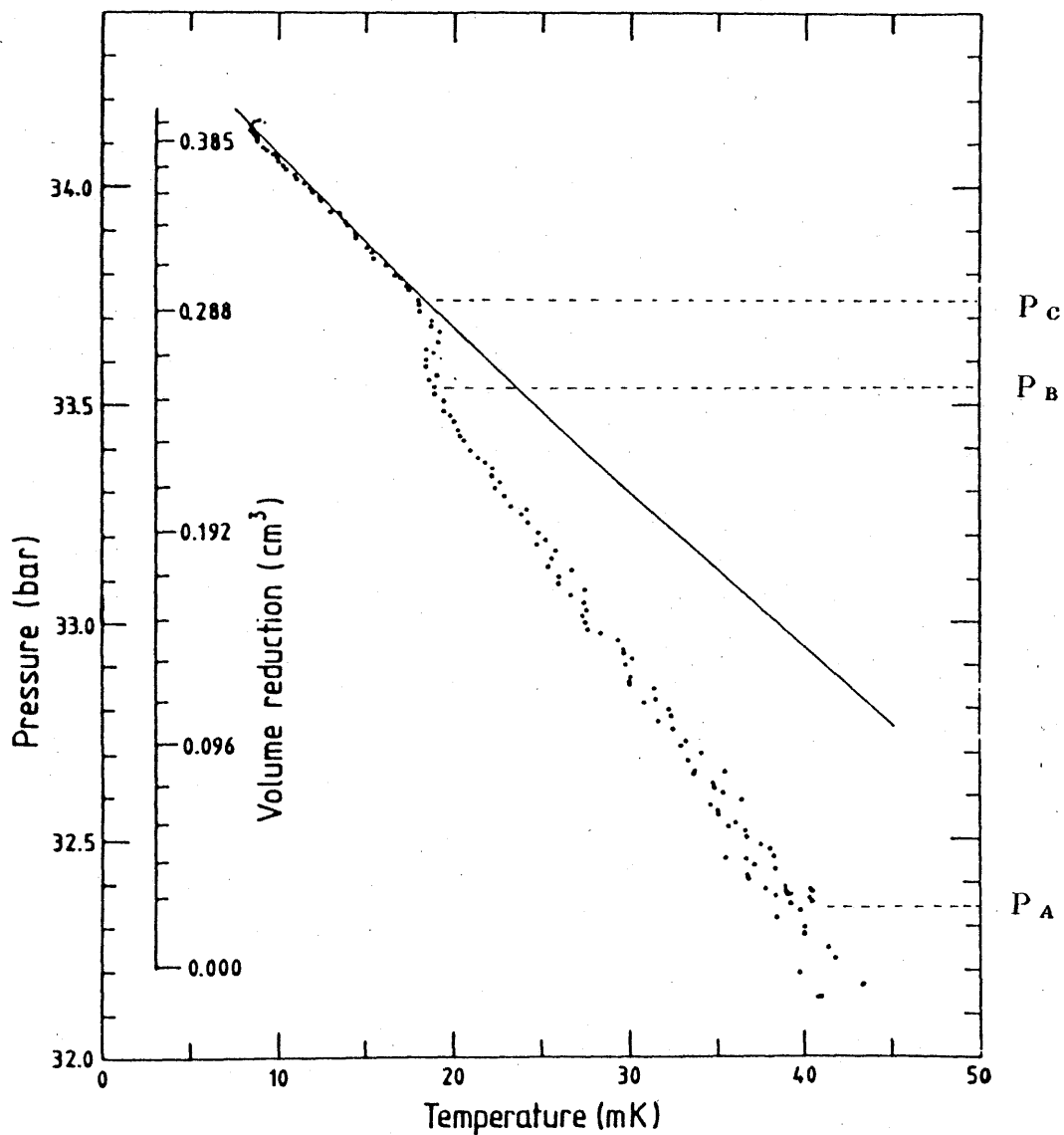


Fig. 2. The observed variation of temperature with pressure during an adiabatic compression of ^3He in a cell containing Vycor glass. The solid line is the ^3He melting curve given by Johnson and Wheatley.²⁹ The nonuniform inset scale relates the imposed volume change to the observed pressure change.

図3-4-1 「奇妙なボメランチェク冷却」の例

Journal of Low Temperature Physics, Vol. 38, Nos.3/4, 1980 p485 より転載。

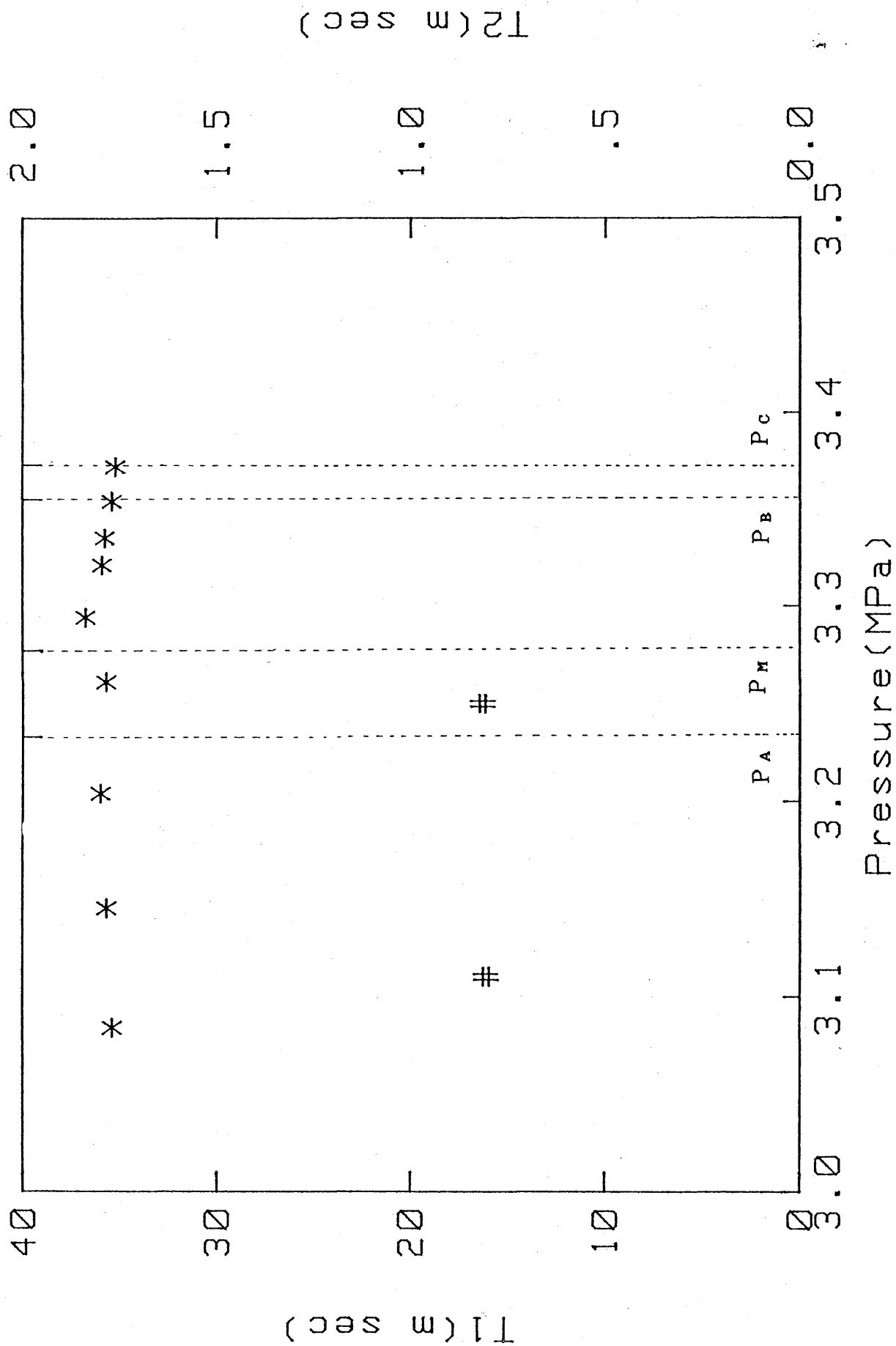


図3-4-2 ポメラチンチーク冷却時の T_1 、 T_2 の圧力依存性

細孔径4 nmの多孔質ガラスをボメラチーク・セルに入れて加圧を行った時の T_1 (*) T_2 (#) の圧力依存性を示す。加圧開始時の温度、圧力は45 mK、3.1 MPaである。 P_M より高い圧力は融解曲線上にある。 P_A 、 P_B 、 P_C は図3-4-1 参照。

力である。図で分かるように、多孔質ガラス中の T_1 に何か異常が生じたような兆候は見られない。 P_M 以上の圧力で僅かに T_1 が減少しているのは温度が下がったためである。また、磁化（信号強度）の変化も圧力増による密度の増加に対応する変化以外は見られない。多孔質ガラス中の T_1 がバルクと平衡状態になり温度計と圧力計が正しい温度、圧力を示すように、各圧力での測定は十分待ってから行った。 P_M より低い圧力では30分以上そして融解曲線上では2時間以上待っている。全体としては45mKから加圧を始めて20mKに達するまで20時間以上かけている。

Mitchellらの結果が再現しない理由として、多孔質ガラスの形の違いが考えられる。彼らのセルではバルクの T_1 との接触面積を大きくするために中心に穴のあいた直径25mm、厚さ1mmの円盤状のVycor glassを使っている。一方、本研究で用いた多孔質ガラスは円筒形のもので接触面積は大きくない。バルクの信号をピックアップしないようにするためには接触面積を犠牲にするより方法がなかったのである。ただ、測定は非常にゆっくりと行っているので接触面積の小ささは影響しないと考えている。あるいは、加圧を行う速さが異なることが理由かも知れない。Mitchellらの冷却は2時間程度で行われたと思われる。（普通ポメランチェク冷却はこの程度の時間で行うので）しかし、加圧する時間が影響するだろうか。もしかしたら、Mitchellらの実験の正当性を疑うべきかもしれない。彼らの圧力測定は信頼できそうである。温度測定はプラチナ・パウダーを用いたNMR温度計を使用しているが、この温度計の較正がおかしいのかも知れない。

京大で行った追試で、この「奇妙なポメランチェク冷却」が起こらなかったことを彼らに知らせてコメントを求めたが返事は返ってこなかった。これ以上の議論は行わない。

3-5章 T_1 と T_2 の周波数依存性

多孔質ガラス中の T_1 の緩和機構を調べる一環として、 T_1 と T_2 の周波数依存性を種々の圧力で測定した。圧力を制御することによって、多孔質ガラス中の表面層以外の T_1 を液体や固体にする、あるいは取り除くことができる。最後の場合は多孔質ガラス中の T_1 は表面の吸着層のみとなる。

先ず、液体の T_1 の共鳴周波数（磁場）依存性の結果を示す。2種類の多孔質ガラスおよび吸着層について調べたので

$$T_s = M_t / M_s \cdot T_s \quad (3-5-1)$$

で定義される T_s について比較を行う。ここで M_t は H_2 全体の磁化、 M_s は表面層の磁化である。この T_s の意味については4章で述べる。結果を図3-5-1に示す。○と△は細孔内部の H_2 が液体の場合で、それぞれ細孔径が4nmと18nmである。ともに温度は50mK、圧力は2.4MPaである。実線は T_s を周波数に比例するとしてフィットした結果で、次の式で表すことができる。

$$T_s = 1.0E-8 \cdot \omega \quad [s^2] \quad (3-5-2)$$

上の式のように制限された空間中の H_2 の T_s が周波数に比例することは多孔質ガラス以外の基盤でもよく知られている。古くはMonodとCowen [56]によるSaran charcoalと13X zeoliteの実験や、KellyとRichardson [12]による炭素の微粒子の実験、また最近ではSchuhlら [16]によるfluorocarbonの実験がある。これらの実験では T_s が周波数に比例するだけでなく、その比例定数が使っている基盤にあまり依らない。この実験結果を説明する理論をCowan [13]、Schuhl [16]らが提唱している。これらについては4章で議論する。

次に細孔径4nmの多孔質ガラスの壁に吸着した H_2 の周波数依存性について述べる。本来ならば同じ温度で比較すべきだが吸着層を50mKまで冷却することができなかったため、測定は0.3Kで行われている。吸着層の厚さは約1層である。(3-2章参照) 図3-5-1の■で表されている。低い周波数では吸着層の T_s は図の実線に近ずいていく、すなわち周波数に比例していくように見える。同様の結果はBrewer [50]、Schuhl [57]が報告している。一方高い周波数では $T_s \propto \omega^2$ より緩やかではあるが周波数が高くなると急激に T_s は大きくなっている。この実験結果より「非常に高い周波数まで T_s が周波数に比例する」ためには内部の液体の効果が重要であることがわかる。

同様に多孔質ガラス中の H_2 がすべて固体の場合についても周波数依存性を調べた。●、▲はそれぞれ細孔径4nmと18nmの多孔質ガラスの結果である。測定した温度は液体の場合と同じく50mK、そして圧力は7MPaである。ただし、細孔径18nmの多孔質ガラスの場合は多孔質ガラス中の H_2 の固化融解に伴いバルクの圧力が変化している。すなわち、実質的な圧力は細孔径4nmの場合に比べて高くなっていると考えられる。固体の場合は f (3-2章参照) を用いて T_s は次のように計算した。

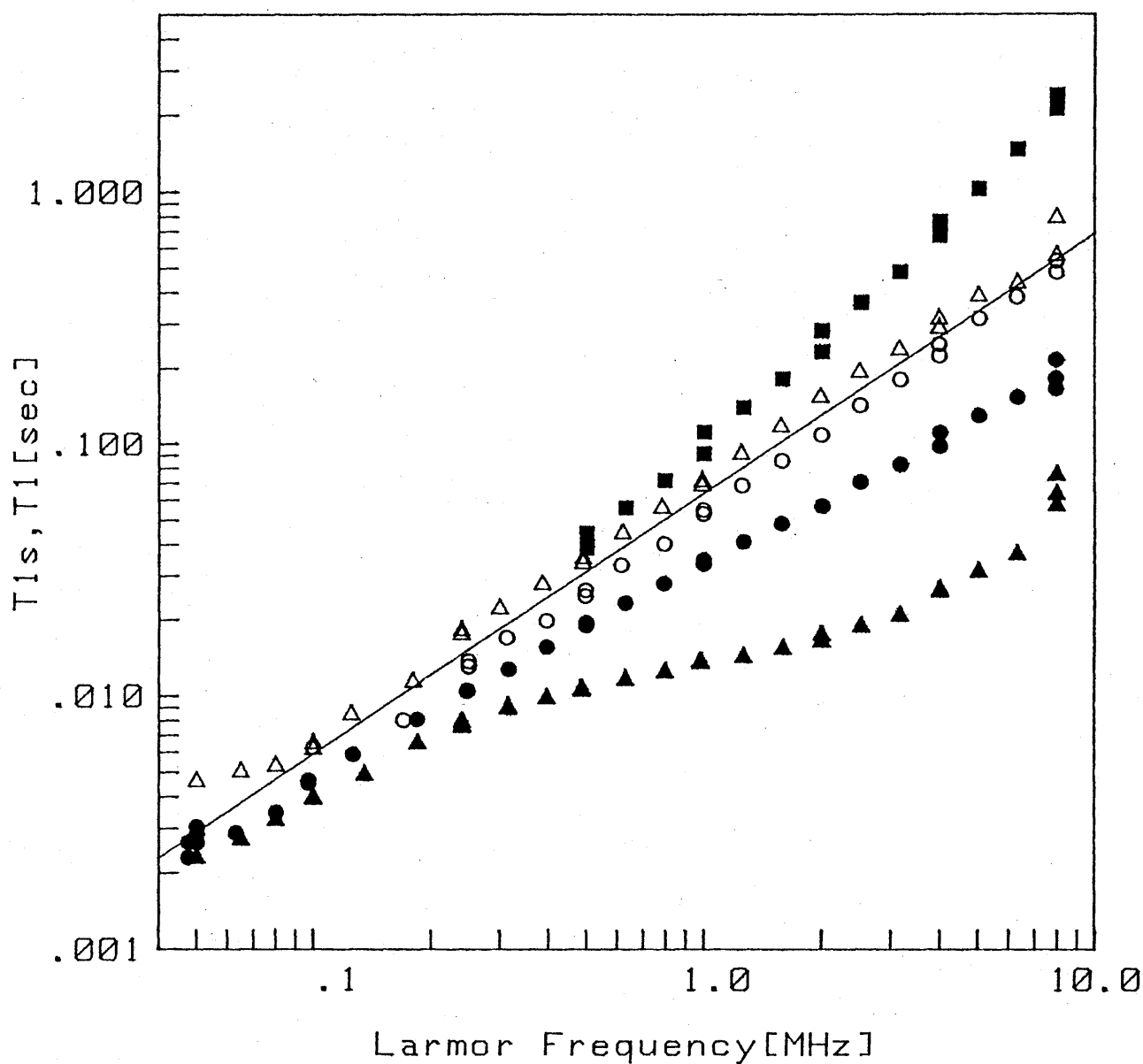


図3-5-1 多孔質ガラス中の T_1 の T_1 の周波数依存性

○、△は細孔内が液体の場合（圧力2.4 MPa）の T_{1s} で、それぞれ4 nmと18 nmである。実線は $T_{1s} = 1E-8 \cdot \omega$ である。●、▲は細孔内が固体の場合（圧力7 MPa）の T_{1s} で、それぞれ4 nmと18 nmである。温度は液体、固体とも50 mKである。吸着層の T_1 は■で表されている。層数は約1層で、温度は0.3 Kである。

$$T_1s = f \cdot T_1 (= N_s / N_t \cdot T_1) \quad (3-5-3)$$

ここで N_s は表面層の ^1H 原子の数、 N_t は全体の ^1H 原子の数である。表面層も細孔内の ^1H もキューリー則に従うので f は全体の磁化に対する表面層の磁化の割合と同じである。周波数が低い時の固体の試料に対する表面の効果の存在を強調するために T_1s を用いている。低い周波数では固体の T_1s も周波数に比例する傾向が見られる。しかも、液体の場合の T_1s とほぼ同じ値を示している。高い周波数において T_1s が周波数に比例しなくなるのは、バルクの固体と同じ緩和機構による緩和が支配的になるためである。下田ら[11]による10.8MHzにおける固体の T_1 はバルクの T_1 と同じであった。

以上の結果をまとめると、 T_1s は壁の材質や ^1H の状態にあまり依らない。そして少なくとも低い周波数では周波数に比例していると結論できる。

非常に低い周波数での T_1 の周波数依存性は非常に興味深い。周波数が低くなると通常のNMRほどではないがSQUID-NMRも信号が小さくなってしまう。しかも、多孔質ガラス中の ^1H の場合は周波数が低くなると T_1 も短くなるので帯域を広げないといけなないので、雑音が大きくなってしまう。このため、できるだけ温度を下げて信号を大きくしておかなければ低周波での測定は行えない。ここではポメランチェク冷却を使用した。50kHz以上では20mKで、それ以下の周波数では10mKで行った。20mKの圧力は融解圧よりも少し低い圧力、10mKでは融解曲線上である。この温度域では T_1 の温度依存性は小さくほぼ T_1s と見為すことができるので、2つの温度のデータを直接比較した（より詳細な比較は第4章で行なう）。図3-5-2aに共鳴周波数が20kHzの時の信号を示す。このデータは測定を繰り返し平均してS/Nを向上してある。この信号が偽の信号でないことを確かめるために、共鳴周波数が10kHzあるいは30kHzに対応する静磁場をかけた状態で周波数20kHzのパルスを加えた。図3-4-2b,cに示すように信号は得られていない。よって、図3-5-2aは核磁性の信号である、少なくとも共鳴した信号であることがわかる。低周波において測定した T_1 (*) を図3-5-3に示す。使用した多孔質ガラスの細孔径は4nmである。一番低い周波数の20kHzでは明かに T_1 は周波数に比例しなくなっている。4章で議論するが T_1 が周波数に比例するのは相関時間の分布のためだと考えている。ここで T_1 が周波数に比例しなくなるのは長い相関時間の分布がなくなっているためだと考えられる。また100kHzよりも高い周波数では再び T_1 は周波数に比例している。ただし、この時の比例定数は $5.4\text{E-}9(\text{s}^2 \dots)$

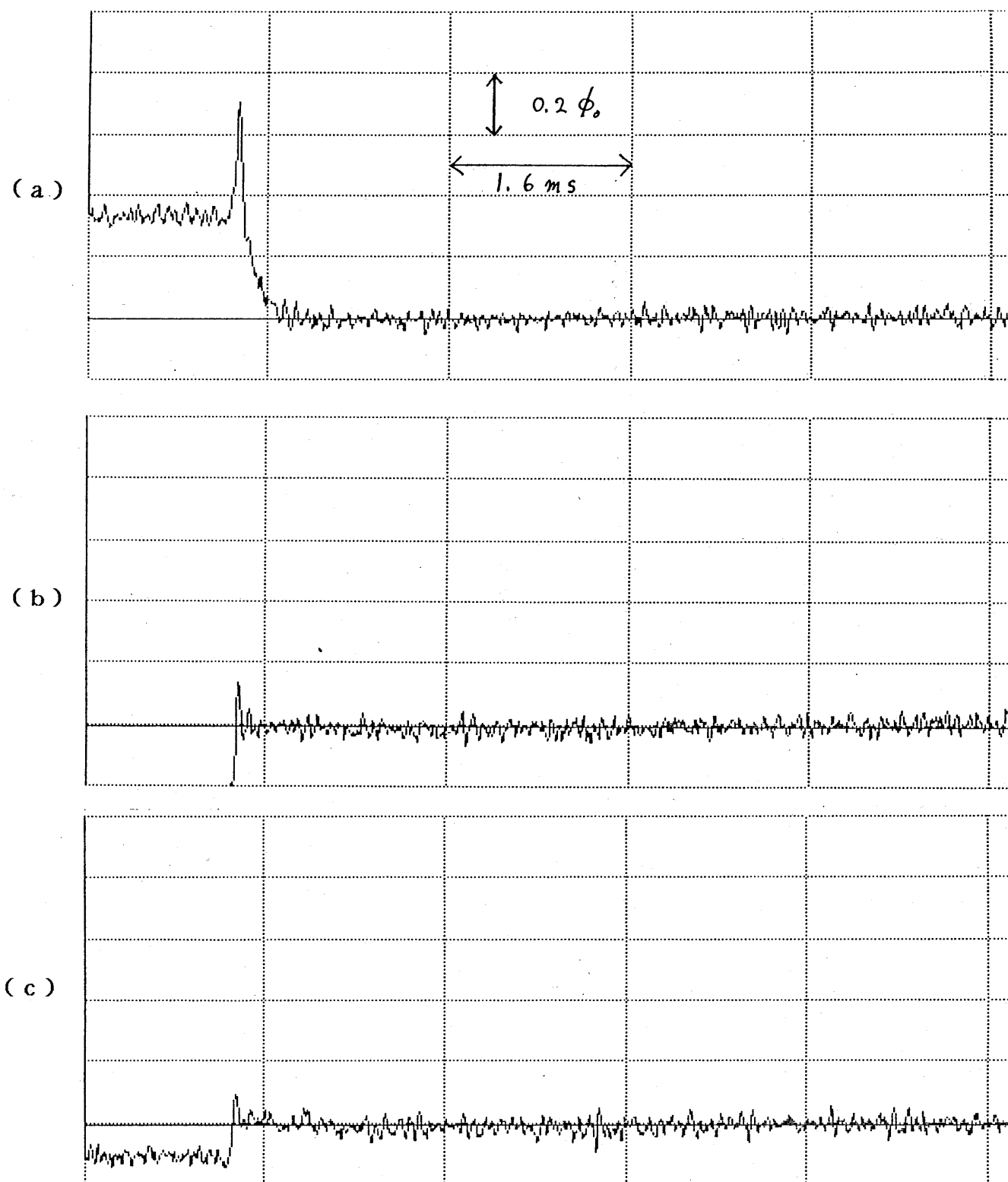


図3-5-2 超低磁場でのSQUID-NMR

(a、b、c)とも温度は10 mKで融解曲線上である。使用した多孔質ガラスの細孔径は4 nmである。ボメランチェク・セルを使用した。

(a)は磁場6 G (^1H の共鳴周波数で20 kHz)でのSQUID-NMRの測定例である。S/N向上のため20回の測定の平均を行っている。 T_1 は1.3 msである。

(b) (c)の磁場はそれぞれ3と9 Gである。加えるパルスの周波数は20 kHzで有為な信号は存在しない。(a)と同じく平均してS/Nを上げている。

(a、b、c)より(a)の信号は確かにNMRの信号であることが確認される。

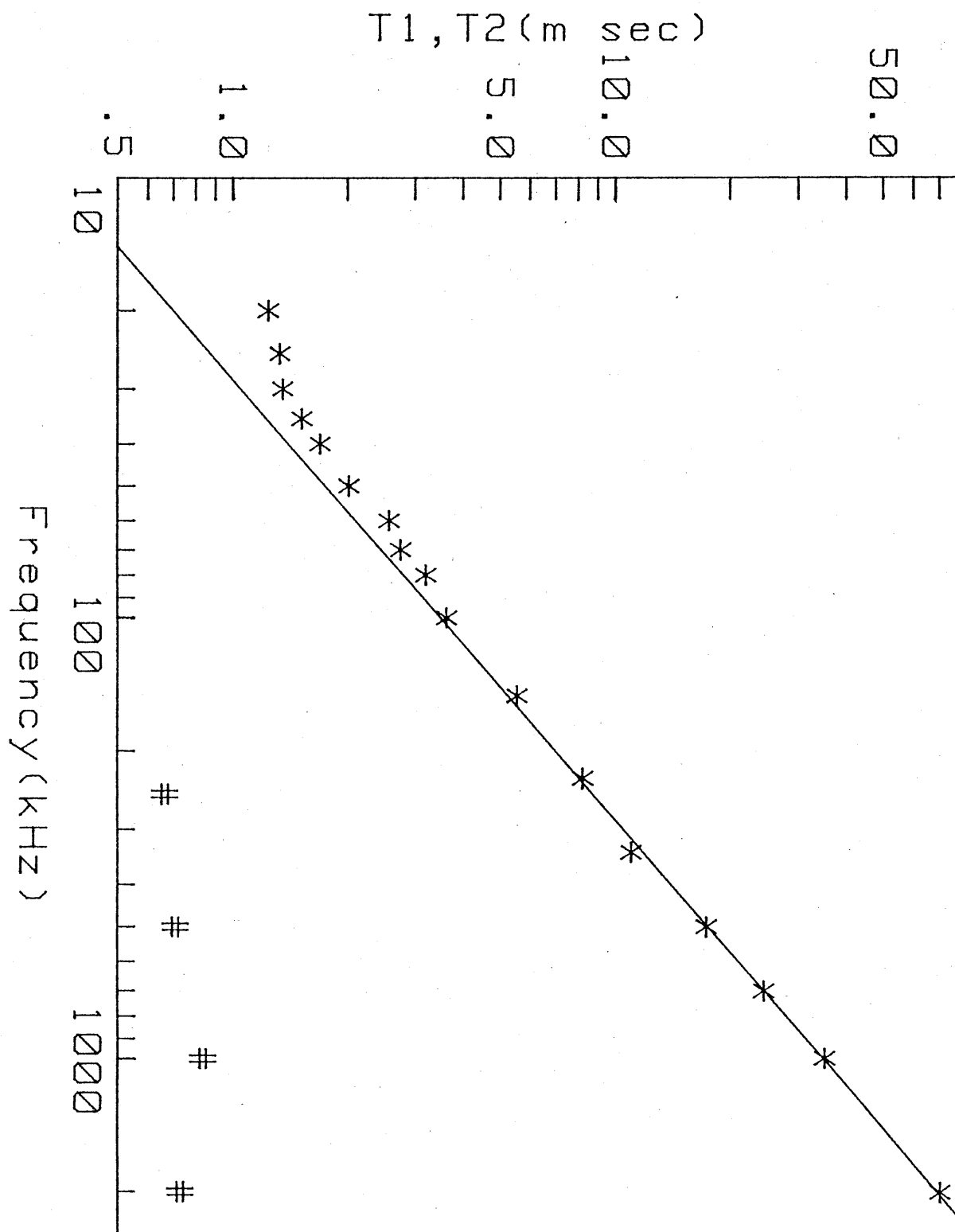


図3-5-3 低磁場での T_1 と T_2 の磁場依存性

細孔径4 nmの多孔質ガラスの結果である。50 kHz以上は温度20 mK、圧力は融解曲線の少し下である。40 kHz以下は温度10 mKで融解曲線上である。20 mK以下の T_1 (*)の温度依存性は小さく、 T_1 sと見為すことができる。実線は

$T_1 = 5.4 \times 10^{-9} \cdot \omega$ である。20 kHzでは明らかに T_1 は周波数に比例していない。#の記号で T_2 の周波数依存性を示す。

である。比例定数が少し小さくなっているのは、 $^1\text{H}_\text{e}$ の中に含まれる不純物 ($^1\text{H}_\text{e}$) の割合が図3-5-1 の測定を行った時に比べて減っているため[58,59] である。ポメランチェク冷却の実験を行うにあたって試料の精製を大阪市立大学で行った。 $^1\text{H}_\text{e}$ の濃度は1100ppm から10 ppm 以下まで減少している。

図3-5-3 には20mK、3.1MPaにおける T_2 (#) の周波数依存性も示している。 T_2 の測定も相関時間の分布の限界についての情報を与えていると考えている。詳しくは4 章で議論する。

3-6 章 T_2 の温度依存

多孔質ガラス中の $^1\text{H}_\text{e}$ が液体の場合の T_2 の温度依存性を S Q U I D - N M R によって測定した。結果を図3-6-1 に示す。測定した温度は20mKから1Kまで、圧力は飽和蒸気圧と約3.0MPa、周波数は2,1,0.5MHzである。高い周波数において T_2 は T_1 に比べてかなり短い。周波数、圧力に依らず、 T_2 は温度に対して単調に増加し、20mK以下の低温ではEngel ら[48]の結果とそして1K以上の高温では下田ら[11]の結果とつながる。全く異なった実験における T_2 の測定と矛盾しないので、S Q U I D - N M R によって T_2 の測定が行えることの確認ができたわけである。

T_1 と同様に $T_2\text{ s}$ を次のように定義すると

$$T_2\text{ s} = (M\text{ s} / M\text{ t}) \cdot T_2 \quad (3-6-1)$$

1k以下では $T_2\text{ s}$ はほとんど温度に依存しない値になり、 T_2 も表面による緩和が支配的であると考えられる。この依存性はSchuhlら[16]が指摘している。下田らは高温では細孔壁に吸着した磁気的な不純物によるローカルな磁場の揺らぎが原因でこのように短い T_2 になっているのではないかと指摘している。

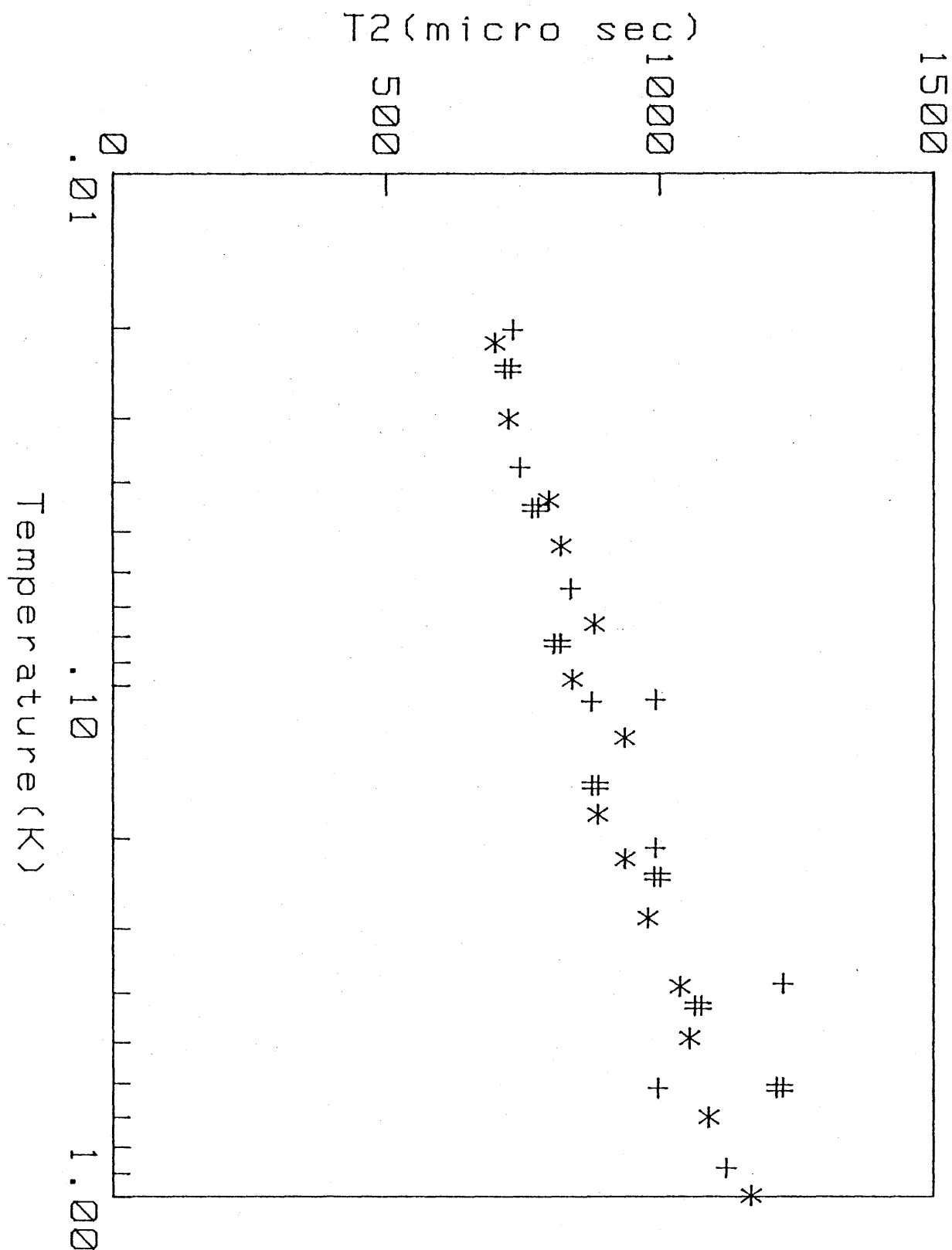


図 3 - 6 - 1 T_2 の温度依存性

SQUID-NMRによる T_2 の温度依存性の測定。細孔径4 nmの多孔質ガラスを使用した。*は周波数1 MHz、圧力約3 MPa。+は周波数2 MHz、圧力は飽和蒸気圧。#は周波数0.5 MHz、圧力は飽和蒸気圧。

4 章

4-1章 固体-液体転移について

図3-3-3 に示したように、細孔内における固体-液体転移はバルクに比べて余分の圧力が必要である。この余分の圧力、 ΔP の表式を求めるにあたって、下田ら[11]は固体と液体の界面の表面エネルギーを含めた凝固融解に伴う自由エネルギーの変化を考察している。

彼らの考察の概略をまとめる。温度 T において液体中に体積 V の固体ができた時の自由エネルギーの変化 ΔG は

$$\Delta G = (V/V_s) \Delta \mu_{1s} + A_{1s} \alpha_{1s} + A_{sw} (\alpha_{sw} - \alpha_{lw}) \quad (4-1-1)$$

ここで V_s は固体のモル体積、 $\Delta \mu_{1s}$ は固体と液体の化学ポテンシャルの差、 A_{1s} と A_{sw} はそれぞれ固体と液体、固体と細孔壁の面積である。 α_{1s} 、 α_{sw} 、 α_{lw} はそれぞれ液体-固体、固体-壁、液体-壁の界面の表面エネルギーである。 α_{1s} 、 α_{sw} 、 α_{lw} の間には

$$\alpha_{1s} \cos \theta = \alpha_{sw} - \alpha_{lw} \quad (4-1-2)$$

の関係があり、 θ を接触角という。 θ を0、すなわち固体は物質の表面を濡らしにくいと仮定し、細孔を半径 a の円筒で近似する。次の式で表される r_c とできる固体の半径の最大値 a を比較して

$$\begin{aligned} r_c &= -2 \alpha_{1s} V_s / \Delta \mu_{1s} \\ &\doteq -2 \alpha_{1s} V_s / \{ (V_s - V_l) \cdot (P_l - P_0(T)) \} \end{aligned} \quad (4-1-3)$$

$r_c > a$ ならば $\Delta G > 0$ で液相が安定になる。一方、 $r_c < a$ ならばポテンシャルの障壁はあるが $\Delta G < 0$ となり固相が安定になる。ただし、 r_c についての近似式は温度 T におけるバルクの融解圧 $P_0(T)$ のまわりで化学ポテンシャルを展開することによって得ている。 V_l は液体のモル体積、 P_l は固化する前の液体の圧力である。よって、凝固するのに必要な余分の圧力 ΔP は

$$\Delta P = (V_s / V_l - V_s) \cdot 2 \alpha_{1s} / a \quad (4-1-4)$$

と求めることができる。また、凝固融解における履歴の原因として凝固におけるポテンシャルの障壁による過冷却を考えている。

式(4-1-4)はcapillary condensation model[60]によっても得ることができる。このモデルでは細孔内における凝固はバルクの固体に接した細孔の入り口から始まり、融解は細孔の内部から起こると考える。このモデルでは履歴をink bottle model[60]で説明することができる。ただし、凝固融解の履歴の原因はまだよく分かっていない。上の2つの指摘の他にLT-18でThomsonら[55]が凝固と融解の過程で接触角に違いがあり、そのために履歴が生じると主張している。上の議論では接触角は0で一定と仮定したが、この値が凝固-融解で異なれば当然凝固-融解で r_c の値が異なり履歴が生じることになる。

以上の議論には ^3He や ^4He の量子効果は全く考慮されていない。実際、上の議論はより高温の水やグリセリンなどの細孔中の固化融解についても適用できる。本研究と今までの ^3He や ^4He の細孔中の固化融解の実験と異なる点は、 ^4He の量子効果の表れを固化融解の観測を通じて検出できたことである。すなわち、細孔径が18nmの多孔質ガラスでは ^4He の融解曲線に極小が観測されている。これは多孔質ガラス中の ^4He が確かにフェルミ縮退を起こしている、すなわち ^4He の量子効果が表れていることの証拠である。細孔径が4nmの多孔質ガラス中の ^4He では、融解曲線に極小は見られない。しかし、これは細孔径が小さいためにフェルミ縮退が起こりにくく、すなわち量子効果が押さえられているためだと考えられる。この結果は図3-2-1に示したように細孔径4nmの多孔質ガラス中の ^4He のフェルミ温度が下がっていることと矛盾しない。ただし、細孔径4nmの多孔質ガラスの場合はフェルミ温度の低下の効果の他に過冷却の影響を考慮しなければならないのかも知れない。実際、細孔径4nmの場合の履歴は非常に大きく極小を観測することを難しくしている。

4-2章 制限された空間中の液体 ^3He の磁化の緩和のモデル

縦磁化の緩和について本研究を含めて多くの実験が行なわれている。これらの実験の結果をまとめると

(1) T_1 の温度依存性と細孔径などの幾何学的形状に対する依存性は

$$T_1 \propto (M_T / M_S) \cdot T_1^s \quad (4-2-1)$$

で表す[11,14-16,61] ことができる。細孔（制限された空間）中の ^3He を細孔の壁に吸着した表面固体相とそれ以外の液体相に分けて、それぞれの磁化は M_s 、 M_L である。 M_T は全磁化である。また、 $T_1 s$ は温度あるいは形状に依らない定数である。

(2)制限された空間中の ^3He が液体の場合、(1)で定義した $T_1 s$ の周波数依存性は

$$T_1 s \propto \omega \quad (4-2-2)$$

[12-16,62]となる。 ω は角振動数である。

(3)制限された空間をつくる物質、多孔質ガラスや炭素の微粒子等の種類に依らず

$$T_1 s \doteq \omega / M_2 \quad (4-2-3)$$

[13,15]となる。ここで M_2 はセカンド・モーメント[63]である。すなわち、 ^3He の双極子相互作用が緩和に関連している。

以上のような実験結果を説明するために、Schuhl[16]は次のように考えている。まず、制限された空間中の ^3He を壁の表面にファンデルワールス力で吸着した表面固体相とそれ以外の液体相に分ける。この時、液体側と表面固体側の ^3He 原子はスピンの上向きは上向きどうし、下向きは下向きどうしで縦磁化の緩和時間よりも十分早く交換し熱平衡になっている。すなわち、液体相と表面固体相で上向きスピンの化学ポテンシャルが等しい。下向きスピンについても同様である。言い換えると固体相と液体相で有効磁場 H_{eff}

$$H_{\text{eff}, i} = (\mu_{i\uparrow} - \mu_{i\downarrow}) / m \quad i = l, s \quad (4-2-4)$$

が等しいわけである。 m は ^3He 原子の磁気モーメントである。この有効磁場と各相における帯磁率を考慮すれば、各相での磁化の間には次の関係が成り立つ。

$$M_s / M_{0s} = M_L / M_{0L} = M_T / M_{0T} \quad (4-2-5)$$

添字0は熱平衡状態の値であることを示す。バルクの液体 ^3He の緩和は小さいので、緩和は

表面固体相のみで起こる。液体相の磁化は一度固体相に流入してから表面固体相の緩和時間 T_1s で緩和すると考える。この時、全体の磁化の緩和時間 T_1 は式(4-2-1) と表すことができる。これで(1)は説明できたわけである。次に T_1s について考える。Schuhlらは固体相における 1H の緩和は表面固体相の 1H 原子の量子力学的交換運動による 1H 双極子相互作用の揺らぎより起こっていると考えている。(3)の説明)そして、 T_1s が周波数に比例する(2)のは交換相互作用 J (表面固体相の格子間隔によって決まる) が表面の非一様性のために分布しているためだと考えている。交換相互作用 J は非常に広く分布しているわけであるが、 J の格子間隔に対する依存性は大きいので格子間隔の分布と考えれば非現実的な分布ではないと主張している。しかし、100MHzまで T_1 が周波数に比例することは確かめられており[16]、表面固体相に100MHz以上の J が存在するとは信じ難い。また、図3-5-1 で示したように吸着層の 1H の T_1 の 1H の周波数依存性は、液体がある場合の T_1s の依存性と質的に異なっている。Schuhlらの考えでは同じになるはずである。

その他、Cowan[13] は吸着固体相内の運動を2次元拡散運動と考え、その相関関数のロング・タイム・テールのために T_1s が周波数依に比例すると考えた。1桁程度の狭い周波数範囲では T_1 は周波数に比例するという結論を得ることができるが、2桁以上[15]あるいは3桁[16]に迫る広い周波数範囲での依存性を説明することはできない。

実験結果を説明するひとつのモデルを示す。表面固体相と液体相に分けるのはSchuhlらと同じである。ここでスピンを持った励起をプローブと考える。以下では、この励起をプローブ・スピンと呼び、細孔(制限された空間)内を動いていると考える。このプローブ・スピンは液体相中を動いているがある確率で細孔壁にくっつく。だいたい τ_s の時間だけ表面固体相に留まってから、再び液体相に戻る。このプローブ・スピンの運動によって周囲のスピンとプローブ・スピンの双極子相互作用に揺らぎが生じる。ただし、この τ_s は非常に広い範囲で分布している。しかもその分布、 $h(\tau_s)$ は

$$\begin{aligned} h(\tau_s) &= A / \tau_s & \text{for } \tau_s(\min) < \tau_s < \tau_s(\max) \\ &= 0 & \text{otherwise} \end{aligned} \quad (4-2-7)$$

であると考え。ここで A は規格化定数で

$$A = 1 / \ln(\tau_s(\max) / \tau_s(\min)) \quad (4-2-8)$$

である。この揺らぎの効果を「局所磁場近似」[64]によって取り扱い、プローブ・スピンの緩和を計算する。

局所磁場近似では、縦磁化の緩和時間 T_1 は式(4-2-9) で表すことができる。

$$T_1^{-1} = (\gamma^2 / 2) \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle\rangle \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (4-2-9)$$

ここで $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ は揺らいでいる局所磁場について初期状態と終状態でアンサンブル平均をとることを意味している。また γ は H_0 の磁気回転比である。 $H^+(t)$ と $H^-(t)$ は静磁場を z 方向にとった時、プローブ・スピンの見る局所磁場の横成分である。

プローブ・スピンの τ_s だけ表面固体相にいる場合を考える。表面固体相にいる間に見る局所磁場の変化はあまり大きくないので局所磁場の相関時間 τ_s は τ_s にほぼ等しいと考えることができる。よって、

$$\langle\langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle\rangle_{\tau_s} = \langle H_{10c}^2 \rangle_s \exp(-|\tau| / \tau_s) \quad (4-2-10)$$

と近似する。一方、 τ_l だけ液体にいた場合は液体の相関時間が τ_l が非常に短いので

$$\langle\langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle\rangle_{\tau_l} = \langle H_{10c}^2 \rangle_l \exp(-|\tau| / \tau_l) \quad (4-2-11)$$

$$\approx 0$$

となる。あるいは、液体の相関時間が非常に短いので共鳴周波数の逆数程度の時間で平均すると局所磁場がゼロに見えたと考えても良い。以上の計算は終状態についてアンサンブル平均をとったことに対応する。更に、初期状態についてのアンサンブル平均を考える。液体相と表面固体相にいる時間の総和をそれぞれ、 T_L と T_S とすると

$$\begin{aligned} \langle\langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle\rangle &= \langle\langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle\rangle_{\text{LIQUID}} \\ &+ \langle\langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle\rangle_{\text{SOLID}} \end{aligned} \quad (4-2-12)$$

ここで

$$\begin{aligned}
 & \langle\langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle\rangle_{\text{LIQUID}} \\
 &= \int_0^\infty (T_L / T_L + T_S) \cdot g(\tau_1) \cdot \langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle_{\tau_1} d\tau_1 \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{4-2-13}$$

$g(\tau_1)$ は τ_1 についての分布関数である。 $\langle \cdots \rangle = 0$ なので g の関数形に依らず液体についてのアンサンブル平均はゼロになる。さらに

$$\begin{aligned}
 & \langle\langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle\rangle_{\text{SOLID}} \\
 &= \int_0^\infty (T_S / T_L + T_S) \cdot h(\tau_s) \cdot \langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle_{\tau_s} d\tau_s
 \end{aligned} \tag{4-2-14}$$

である。以上をまとめると

$$\begin{aligned}
 & \langle\langle H^+(t) H^-(t+\tau) \rangle\rangle \\
 &= \int_0^\infty (T_S / T_L + T_S) \cdot h(\tau_s) \cdot \langle H_{\text{loc}}^2 \rangle_s \exp(-|\tau| / \tau_s) d\tau_s
 \end{aligned} \tag{4-2-15}$$

となる。ここで、schuhlらの有効磁場の考えを適用するとこのプローブ・スピンの液体相と表面固体相の滞在時間の比はそれぞれの相の持つ磁化の比に等しい。すなわち、

$$T_L : T_S = M_L : M_S (= M_{0L} : M_{0S}) \tag{4-2-16}$$

である。これは次のように考えると分かり易い。非常に弱い磁場をかけて、磁化を担うスピンの1つだけの場合を考えよう。このスピンをプローブ・スピンと考えて、液体相と表面固体相の間を往復しているとすると。液体相と表面固体相の磁化はそれぞれ、

$$\begin{aligned}
 M_L &= (T_L / T_L + T_S) \cdot m \\
 M_S &= (T_S / T_L + T_S) \cdot m
 \end{aligned} \tag{4-2-17}$$

である。すなわち、(4-2-16)が成立する。よって、 T_i の表式は

$$T_1^{-1} = (\gamma^2 / 2) \langle H_{10c}^2 \rangle_s (M_s / M_L + M_s) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i \omega \tau) d\tau \int_0^{\infty} h(\tau_s) \exp(-|\tau| / \tau_s) d\tau_s \quad (4-2-18)$$

ここで、局所磁場が双極子の作る磁場であることを考慮して $\gamma^2 \langle H_{10c}^2 \rangle_s$ を M_2 に置き換え、 τ についての積分を実行すると

$$T_1^{-1} = M_2 (M_s / M_T) \int_0^{\infty} h(\tau_s) \tau_s / (1 + (\omega \tau_s)^2) \exp(-|\tau| / \tau_s) d\tau_s \quad (4-2-19)$$

となる。さらに、NMRの共鳴周波数 ω が $\tau_s(\min) \ll 1 / \omega \ll \tau_s(\max)$ の場合には

$$T_1^{-1} = (M_s / M_T) \cdot M_2 A \pi \omega^{-1} \quad (4-2-20)$$

となる。この T_1 の表式によって実験結果(1)~(3)を説明することができる。

τ_s を表面固体相に存在する時間と考えているが、その分布が τ_s の逆数に比例する理由は明らかではない。液体相と表面固体相の混在、細孔壁の非一様性等が原因で分布しているのではないかと推察するだけである。ただし、 T_1 の周波数依存性の実験結果からは τ_s がこのように分布していることは明らかである。

アモルファス半導体のバンド端に局在化した電子が、格子の熱振動によって開放されるのに必要な待時間 τ の分布 $\Psi(\tau)$ が

$$\Psi(\tau) \sim \tau^{-1-\alpha} \quad \alpha = T / T_c < 1 \quad (4-2-21)$$

で与えられることが知られている[65]。 T_c はある定数である。アモルファス半導体ではこのような待時間分布が知られているので、 T_1 の周波数依存性を説明するために考えたモデルの τ_s の分布もあり得ないものではないと期待できる。また、 $1/f$ ノイズを説明するときにもこのモデルと同じ相関時間の分布が提唱されている。

ここで述べたモデルは τ_s の分布の原因に対してミクロな描像を与えるものではない。しかし、このモデルの中では液体相での運動を取り込んでいるので非常に早い、すなわち周波数の高い運動が H_L の運動として存在している。そのために高い周波数まで T_1 が周波数

まで比例していても不思議ではない。フェルミ速度は約30m/s で、格子間隔0.3nm をすぎるのに要する時間は約10psである。周波数に直すと100GHzに相当する。 T_1 が100GHz程度まで周波数に比例していてもおかしくはないと考えられる。一方、Schuhlらの主張するように表面固体相の H_e が100MHzもの早い運動をしているとは考えにくい。

4-3章 磁化の緩和について実験とモデルの比較

4-2章で述べたモデルによって、多孔質ガラスの細孔内の H_e が液体の場合の T_1 の周波数、形状依存性をかなりの程度説明できる。ここでは、周波数 2ω の成分も考慮して、 T_1 の表式を書き替えて実験と比較する。

一般に、周波数 2ω 成分を考慮すると式(4-2-19)の相関関数のスペクトル密度を次のように書きなおさなければならない。[63]

$$\tau_c / \{1 + (\omega \tau_c)^2\} \rightarrow 2/3 [\tau_c / \{1 + (\omega \tau_c)^2\} + 4\tau_c / \{1 + (2\omega \tau_c)^2\}] \quad (4-3-1)$$

この式を用いて、 τ_s の分布まで考慮すると、

$$T_1^{-1} = (M_s / M_T) \cdot 2/3 \cdot M_2 A \omega^{-1} \cdot \{ \tan^{-1}(\omega \tau_s(\max)) + 2\tan^{-1}(2\omega \tau_s(\max)) - \tan^{-1}(\omega \tau_s(\min)) - 2\tan^{-1}(2\omega \tau_s(\min)) \} \quad (4-3-2)$$

Schuhl[16]らの実験においても、 $\tau_s(\min)$ は ω^{-1} に比較して十分小さいと考えられるので(4-3-2)の $\tau_s(\min)$ の入った項を無視すれば

$$T_1^{-1} = (M_s / M_T) \cdot 2/3 \cdot M_2 A \omega^{-1} \{ \tan^{-1}(\omega \tau_s(\max)) + 2\tan^{-1}(2\omega \tau_s(\max)) \} \quad (4-3-2')$$

となる。同様の仮定をして、 T_2 の表式を作ると

$$T_2^{-1} = (M_s / M_T) \cdot 2/3 \cdot M_2 A \cdot [3/2 \cdot \tau_s(\max) + \{5/2 \cdot \tan^{-1}(\omega \tau_s(\max)) + 1/2 \tan^{-1}(2\omega \tau_s(\max))\} \omega^{-1}] \quad (4-3-3)$$

が得られる。

図3-5-3 のデータを T_1 s、 T_2 s に換算すると図4-3-1 になる。実線は(4-3-2', 3)式に、 $\pi M_2 A = 1/5.4E-9 \text{ s}^{-2}$ 、 $\tau_s(\text{max}) = 25\mu\text{s}$ を代入して計算したものである。ただし、

$$\begin{aligned} M_s / M_T &= 0.93 && \text{at } 20 \text{ mK} \\ &= 0.97 && \text{at } 10 \text{ mK} \end{aligned}$$

とした。この値は第3-2 章で求めた f と T^*_{eff} を用いて計算した。一番周波数の低い T_1 s は計算から少しずれているが、実験結果を良く再現できている。モル体積が18ccの非常に固い固体の交換相互作用の周波数は40kHz で[66]時定数に直すと $2.5E-5 \text{ sec}$ になり、上で求めた $\tau_s(\text{max})$ と一致する。4-2 章で述べたモデルにおいて、一番遅い時定数を持った運動は表面固体相における交換相互作用による運動で、しかも表面固体相のモル体積は細孔壁からのファンデル・ワールス力のために小さくなっている (200 気圧の固体と同じぐらい) と考えられるのでここで求めた $\tau_s(\text{max})$ の値は妥当なものである。また、一般に motional narrowing の定式化が適用できるためには[63]

$$T_1, T_2 \gg \tau_s \quad (4-3-4)$$

でなければならない。特に、ここで考えているモデルでは $\tau_s(\text{max})$ について(4-3-4) の条件が成立していなければならない。短くても T_1 、 T_2 は1 msec の程度なので、条件は満たしている。よって、全ての周波数範囲に motional narrowing の定式化を適用しても問題ないと思われる。

2 次元三角格子で格子間隔が $3.22E-10 \text{ m}$ の時、 M_2 の値は $4.9E8 \text{ (s}^{-2}\text{)}$ [67] となる。格子定数はグラフォイル上の H_2 の1 層目の測定データ[68]である。また、モル体積が18cc の固体の M_2 は $7E8 \text{ (s}^{-2}\text{)}$ [66] である。4-2 章の最後で考えたように $\tau_s(\text{min})$ を10ps として実験より M_2 の値を推定すると、約 $9E8 \text{ s}^{-2}$ になる。あるいは、Schuhl らの測定した一番高い周波数、100MHz の逆数10ns を $\tau_s(\text{min})$ とすると M_2 は $5E8 \text{ s}^{-2}$ となる。モデルに従って推定した M_2 の値は妥当な値である。

次に、多孔質ガラス中の H_2 が固体の場合について考える。液体だった部分が外部から

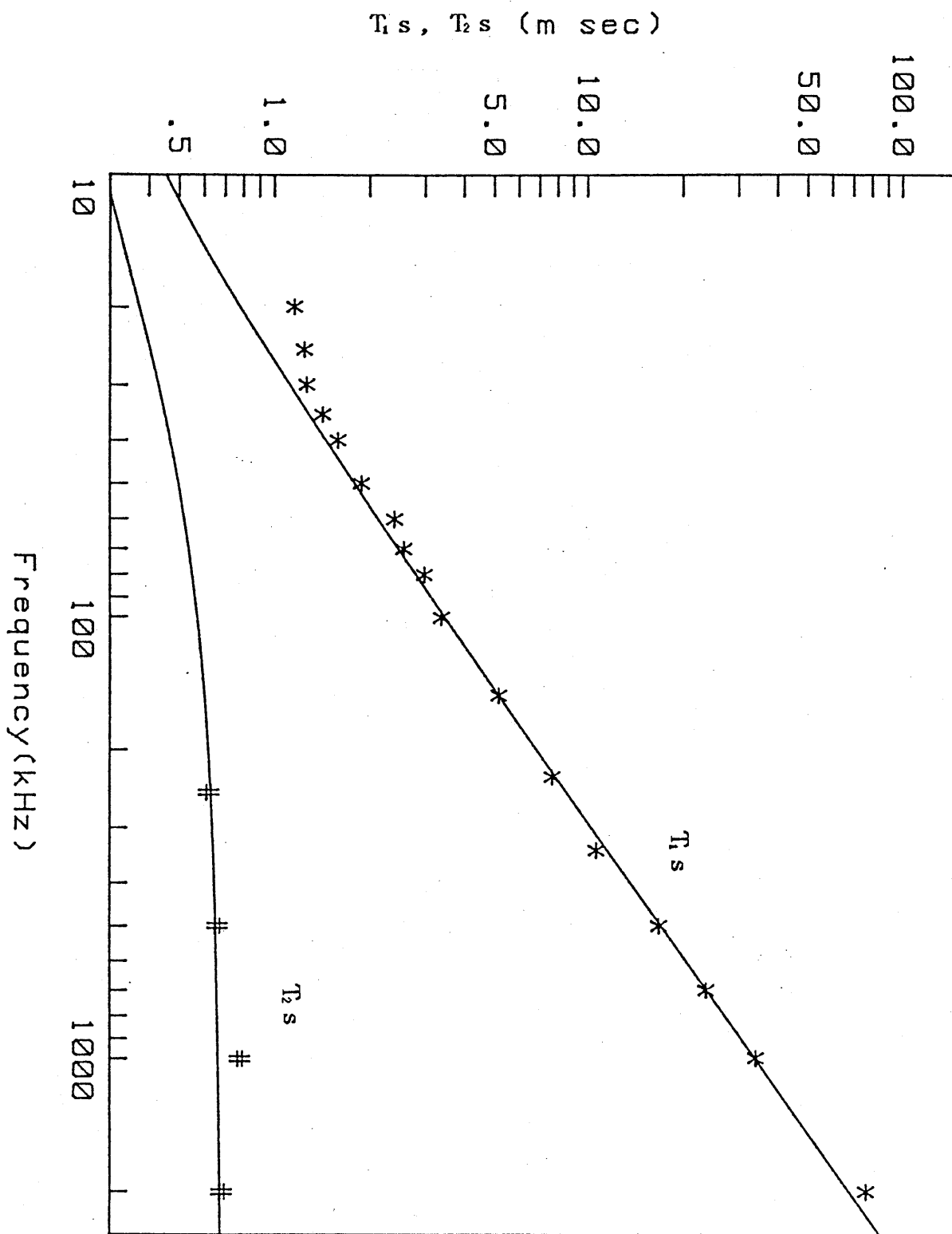


図4-3-1 実験とモデルの比較

実線は式 (4-3-2'、3) に $\tau_s(\max) = 2E-5$ s, $\pi M_2 A = 1/5.4E-9$ s⁻²を代入した結果である。データは図3-5-3の値に M_s / M_t の係数を掛けたものである。

加えた圧力のため固体になっている。この部分はバルクと同じく圧力に応じたJの交換相互作用を行なっている。一方、表面固体相は液体の場合と同様に固い固体のままであると考えられる。Jより十分低い周波数では、表面以外の固体が4-2章で述べたモデルの液体と同じ役割を果たす。なぜなら、固体相での局所磁場はJによる早い運動のために平均化されてゼロになっているからである。このため、低い周波数での T_1 は周波数に比例し、しかも液体の場合とほぼ同じ値になると考えられる。図3-5-1 参照。ところが、周波数が高くなって周波数とJが同じ程度になると内部の固体相での緩和が無視できなくなる。Jより高い周波数では、主として緩和は内部の固体相で起こることになる。高い周波数での緩和機構はバルクの緩和機構と同じである。下田ら[11]も10MHzにおける T_1 の圧力依存性の実験結果から同じ結論を出している。

最後に吸着層の T_1 の周波数依存性についてに考察する。なんらかの理由で（恐らく、表面の非一様性のため）、吸着層での相関時間 τ_c が τ_c の逆数の分布をしていると仮定する。ただし、その上限 $\tau_c(\max)$ は液体の場合の $\tau_s(\max)$ （固体相への吸着時間）と同じで、 $\tau_c(\min)$ は液体の $\tau_s(\min)$ ほど小さくはないと考える。すなわち液体の場合、長い τ_s は主として表面固体相側の性質によって決まり、短い τ_s が存在するのは液体があるためだと考えているわけである。実験データを式(4-3-2)を用いてフィットする。フィットによって得られる M_2 と $\tau_s(\min)$ の値はそれぞれ $1.5E8 \text{ (s}^{-2}\text{)}$ 、 $3E-8 \text{ s}$ となる。液体の場合に推定した M_2 に比べて、吸着層の M_2 が小さいのは表面における 1H の密度が小さくなっているためである。実際、NMRの信号強度から推定した吸着層の 1H の密度は1層より小さい。

5 章

5 謝辞

本学位論文を提出するにあたって、実験・討論のあらゆる面でご指導いただいた平井章先生、水崎隆雄先生に深く感謝いたします。また、実験で使用した多孔質ガラスの作成と物性測定でお世話になった大阪工業試験所の江口清久先生、 T_2 の測定と T_1 の緩和機構についての議論でお世話になった佐賀大学の平良豊先生と教養部の前川寛先生、一緒に実験を行なった児玉泰治君に感謝いたします。さらに、 T_1 の緩和機構について有益な助言を頂いた恒藤敏彦先生、実験全般について有益な議論をして頂いた先輩と後輩の皆さん、実験装置の制作で協力下さった技官の皆さん、 H_2 の供給でお世話になった極低温研究室の職員の皆さん、 H_2 試料の精製と希釈冷凍機制作でお世話になった大阪市立大学低温研究室の皆さんに感謝いたします。その他、大学院在学中お世話になった全ての皆さんに感謝いたします。

参考文献

1. C.Hodgson and R.McIntosh, Can. J. Chem. 38, 958 (1960).
2. A.A.Antoniou, J.Phys.Chem. 68, 2754 (1964).
3. K.Horiguchi and R.D.Miller, Cold Region Science and Technology 3, 177 (1980).
4. J.L.Tell and H.J.Maris, Phys.Rev. B28 5112 (1983).
5. D.D.Awschalom and J.Warnovk, Phys.Rev. B35 6779 (1987).
6. A.L.Thomson, D.F.Brewer, N.Naji, S.Haynes, and J.D.Reppy, Physica 107B 581 (1981).
7. J.R.Beamish, A.Hikata, L.Tell, and C.Elbaum, Phys.Rev. Lett. 50 425 (1983).
8. Cao Lie-zhao, D.F.Brewer, C.Girit, E.N.Smith, and J.D.Reppy, Phys. Rev. B33 106 (1986).
9. A.L.Thomson, D.F.Brewer, and S.R.Haynes, Physica 107B 525 (1984).
10. E.D.Adams, Y.H.Tang, K.Uhlig, and G.E.Haas, J. Low Temp. Phys. 66 85 (1987).
11. M.Shimoda, T.Mizasaki, M.Hiroi, A.Hirai, and K.Eguchi, J. Low Temp. Phys. 64 285 (1986)
12. J.Kelly, and R.C.Richardson, in Proceedings of 13th International Conference on Low-Temperature Physics, Vol.1, p167.
13. B.P.Cowan, J. Low Temp. Phys. 50 135 (1983).
14. P.C.Hammel, and R.C.Richardson, Phys. Rev. Lett. 52 1441 (1984)
15. Y.Kondo, Y.Kodama, Y.Hirayoshi, T.Mizusaki, A.Hirai, and K.Eguchi, Phys. Lett. A 123 417 (1987).
16. A.Schuhl, S.Maegawa, M.W.Meisel, and M.Chapellier, Phys. Rev. B36 6811 (1987).
17. 江口清久、日本金属学会誌第23巻第12号p989.
18. 田中博夫、矢沢哲夫、江口清久、山黒隆夫、窯業協会誌第92巻第9号p28.
19. H.Tanaka, T.Yazawa, K.Eguchi, H.Nagasawa, N.Matsuda, and T.Einishi, J. Non-Crystalline Solid 65 301 (1984).

20. 小田稔景、日本物理学会誌第37巻第5号p409.
小田稔景、小野高義、五十嵐武、藤井源四郎、浅見宏、永野弘、低温工学Vol.17
No.6 307 (1982).
21. G.Frossati, H.Godfrin, B.Hebral, G.Schumacher, D.Thoulouze, Proc. ULT
Hakone Sunposium 1977, p205.
22. 金森智恵美、大阪市立大学修士論文(1979).
23. H.B.Mitchell, D.F.Brewer, S.J.Swithenby, and W.S.Truscott, J. Low Temp.
Phys. 38 475 (1980).
24. W.P.Halperin, F.B.Rasmussen, and R.C.Richardson, J. Low Temp. Phys. 31 617
(1978).
25. B.van den Brandt, W.Griffioen, W.Th.Wenckebach, K.W.Taconis, and R.de Bruyn
Ouboter, Cryogenics Jan. p33 (1982).
26. R.M.Muller, C.Buchal, T.Oversluizen, and F.Pobel, Rev. Sci. Instrum. 49
515 (1978).
27. 久世ベローズ工業所.
28. 下田正彦、京都大学博士論文(1984).
29. National Bureau of Standards, SRM768 manual.
30. J.T.M.Walraven, private comunicarion.
31. D.S.Greywall, Phys. Rev. B31 2675 (1985).
32. D.S.Greywall, and Paul A.Busch, J. Low Temp. Phys. 46 451 (1982).
33. General Radio Company Type1615A.
34. G.C.Straty, and E.D.Adams, Rev. Sci. Instrum. 40 1393 (1969).
35. Y.Morii, and E.D.Adams, Rev. Sci. Instrum. 52 1779 (1981).
36. D.S.Greywall, Phys. Rev. B33 7520 (1986).
37. H.Fukuyama, H.Ishimoto, T.Tazaki, and S.Ogawa, Phys. Rev. B36 8921 (1987).
38. E.P.Day, Phys. Rev. Lett. 29 540 (1972).
39. R.A.Webb, Rev. Sci. Instrum. 48 1585 (1977).
40. G.J.Ehnholm, J.P.Ekstrom, M.T.Loponen, and J.K.Soini, Cryogenics Nov. 1979
p.673.
41. C.Hilbert, J.Clarke, T.Sleator, and E.L.Hahn, Appl. Phys. Lett. 47 637

(1985).

42. L.J.Friedman, A.K.M.Wennberg, S.N.Ytterboe, and H.M.Bozler, Rev. Sci. Instrum. 57 410 (1986).
43. E.L.Hahn, Phys. Rev. 80 580 (1950).
44. E.T.Jaynes, Phys. Rev. 98 1099 (1955).
45. A.L.Bloom, Phys.Rev. 98 1105 (1955).
46. D.M.Ginsberg, and M.J.Melchner, Rev. Sci. Instrum. 41 122 (1970).
47. 山村英穂 著 トロイダル・コア活用百科 CQ出版社
48. B.N.Engel, G.G.Ihas, and G.F.Spencer, Japan J. Appl. Phys. 26 315 (1987) Supplement 26-3.
49. F.D'Orazio, J.C.Tarczon, W.P.Halperin, K.Eguchi, and T.Mizusaki, private communication.
50. D.F.Brewer, D.J.Creswell, Y.Goto, M.g.Richards, J.Rolt, A.L.Thomson, Monolayer and Submonolayer Helium Films, edited by J.G.Daunt, and E.lerner, Plenum Press, New York, p.101,
51. K.Satoh, and T.Sugawara, J. Low Temp. Phys. 38 37 (1980).
52. K.S.Mendelson, Phys. rev. B34 6503 (1986).
53. K.L.Ngai, and C.T.White, Phys. Rev. B20 2475 (1979).
54. J.R.Thompson,Jr., H.Ramm, J.F.Jarvis, and H.Meyer, J. Low Temp. Phys. 2 521 (1970).
55. S.R.Haynes, N.Sharma, D.F.Brewer, and A.L.Thomson, Japan J. Appl. Phys. 26 299 (1987) supplement 26-3.
56. P.Monod, and J.A.Cowen, Technical Report of the CEA, Saclay, 1967 (unpublished).
57. A.Schuhl, F.B.Rasmussen, and M.Chapellier, J. Low Temp. Phys. 57 483 (1984).
58. H.Godfrin, G.Frossati, B.Hebral, and D.Thoulouze, J. Phys.(Paris) C7 275 (1980) supplement 7.
59. L.J.Friedman, T.J.Gramila, and R.C.Richardson, J. Low Temp. Phys. 55 83 (1984).

60. See, for instance, R.Defay, and I.Prigogine, "Surface Tension and Absorption" (Longmans, London, 1966), Chap.15.
61. N.S.Sullivan, J. Low Temp. Phys. 22 313 (1976).
62. L.J.Friedman, and H.M.Bozler, Japan J. Appl. Phys. 26 317 (1987) Supplement 26-3.
63. A.Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism (Oxford University Press, New York).
64. C.P.Slichter, Principles of Magnetic Resonance (Harper and Row, New York, 1963).
65. 高安秀樹 編著 "フラクタル科学" (朝倉書店) 第5章.
66. R.A.Guyer, R.C.Richardson, and L.I.Zane, Rev. Mod. Phys. 43 532 (1971).
67. W.J.Mullin, D.J.Creswell, and B.P.Cowan, J. Low Temp. Phys. 25 247 (1976).
68. C.Tiby, H.Wiechert, H.J.Lauter, and H.Godfrin, Physica 107B 209 (1981).