

特別寄稿

^3He - ^4He 混合液過飽和状態からの相分離* — 1 次相転移における量子効果 —

東北大・理 佐藤武郎, 森下將史, 小方正文

(1990年11月20日受理)

表題の研究を数年来準備して来て、今年の春頃からデータが得られるようになった。まだ preliminary な段階 [1] ではあるが、編集部の依頼を受けたのを機に小文とした。興味を持たれた方々からの御意見を頂ければ幸いです。

§1 序

準安定相から安定相への転移は、一様な準安定相の中に、安定相の臨界核が揺動的に発生することによって起こる 1 次相転移である。この揺動は、通常の条件下では、「熱的揺ぎ」と考えられている。しかし、ポテンシャル障壁 (図 1 参照) に較べて充分低い温度域においては、「熱的揺ぎ」の効果は期待できない。このような条件下で起る 1 次相転移があるとすれば、そこでの臨界核の形成は「量子的揺ぎ」(量子トンネル効果) によるものと考えられる。我々が知る限り、これまでの所、「量子的揺ぎ」による 1 次相転移に関する実験報告は無い。

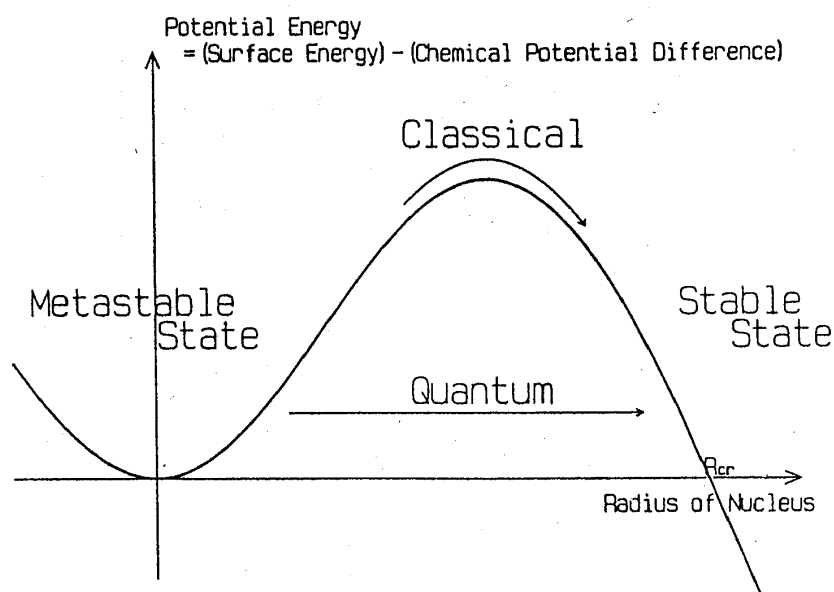


図 1 準安定状態から安定状態への移行

* 本稿は編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

「量子的揺ぎ」による1次相転移は、Lifshitz と Kagan により理論的に考察されたのが多分最初ではないかと思われる [2]。Lifshitz 達はその後、そのような可能性を持つ系として、 ^3He - ^4He 混合液における過飽和状態からの純 ^3He 相の核形成を考察し、古典領域から量子領域への移行は14mK ($\text{mK} \equiv 10^{-3}\text{K}$) 近辺であろうと算定している [3]。この温度域は現在では容易に得られるものであり、また、核断熱消磁冷却を用いれば、 ^3He - ^4He 混合液を1 mK 以下に冷却することも可能である。従って、Lifshitz 達の算定がどの程度信頼できるかはともかくとして、 ^3He - ^4He 混合液過飽和状態からの相分離を、現在の超低温技術を駆使して研究することは、大変興味あるものと考えられる。

臨界核の直径は数百 Å と見積られ、これは 10^5 個程度の ^3He 原子を含む。この意味で量子領域における核形成は、巨視的量子現象である。巨視的量子トンネル現象として、理論的、実験的に研究されている系はSQUID系であるが [4]、ここで問題にしている系では、関与する状態がコヒーレント状態ではないという点が興味ある所である。この点では、原子核分裂（この場合せいぜい 10^2 個程度の粒子数と思われるが）の場合と関連するかも知れない [5]。

^3He - ^4He 混合液の相分離は、これまで多くの人達によって研究されて来たが、いずれも平衡状態相図（図2）に関連したものである。この過程において、過飽和状態の存在が気付かれてはいたが [6, 7]、意識的に過飽和状態を実現させ、そこからの相分離を研究した実験はこれまで行われていなかった。

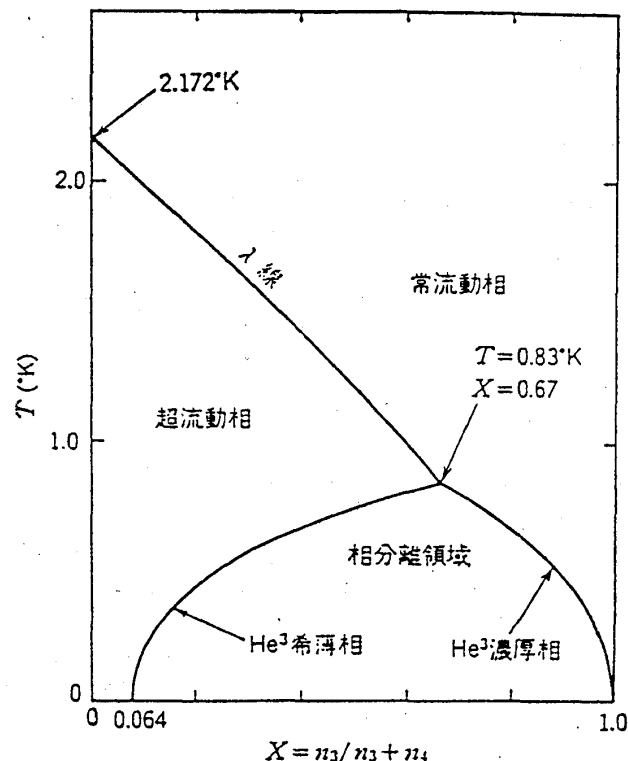


図2 ^3He - ^4He 混合液の飽和蒸気圧下での相図

^3He - ^4He 混合液を mK, sub mK 温度域に冷却するためには、多量の金属 (Ag) 微粉末を焼結させた熱交換器を必要とする。そのようなものを含む系における核形成が, homogeneous nucleation かどうか, reproducible なものかどうかといった危惧の念が起る。しかし, ^3He - ^4He 混合液内に浸された物体の表面は, ^4He 膜で覆われてしまうということがあるので, ^3He 相の核形成には影響しないであろうと, 我々は楽天的に考え, この実験を計画し準備して来た。

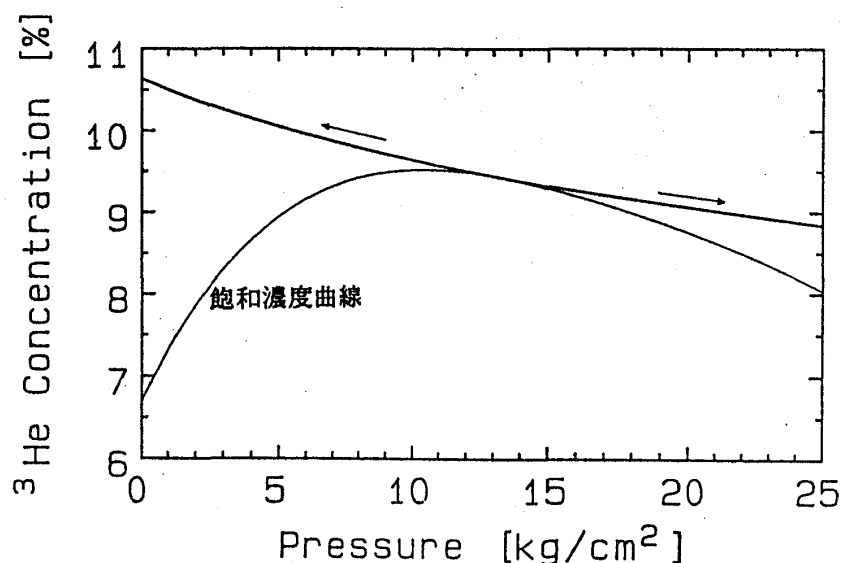


図3 ^3He 希薄相 (d 相) での ^3He 濃度の圧力依存性 (x_d - P 図)

§2 実験

^3He - ^4He 混合液の飽和蒸気圧下での平衡状態相図は図2に示したように, 約0.8K 以下で, ^3He 希薄相 (以下 d 相と呼ぶ) と ^3He 濃厚相 (以下 c 相と呼ぶ) に相分離する。超低温温度域における過飽和状態の d 相を作るには, この d 相がもつ性質のうち以下の2つを用いる。

- (i) d 相中の ^3He 濃度は一定温度で, 圧力の関数として約10気圧の所に最大値をもつということ (図3) [6]。従って, 先づ加圧状態下での飽和 d 相を作り, そこから減圧或は更に加圧していけば過飽和 d 相を得ることができる。 ^3He 濃度が最大値をとることは, ^3He と ^4He の compressibility のちがいから大体理解できる [8]。
 - (ii) d 相中の ^4He は超流動状態であるということ。従って, スーパーリークを用いて超流動成分の ^4He のみ (これはエントロピーを持たぬ) を系に出し入れすることができる。これによって系の圧力を変化させ得ると同時に系内の ^4He の量も変化させることができる。この方式による最大加圧は ^4He が固化する圧力 (約25気圧) までである。
- 以上の二つの性質を用いて得られる最大過飽和は図3に示した通りである。

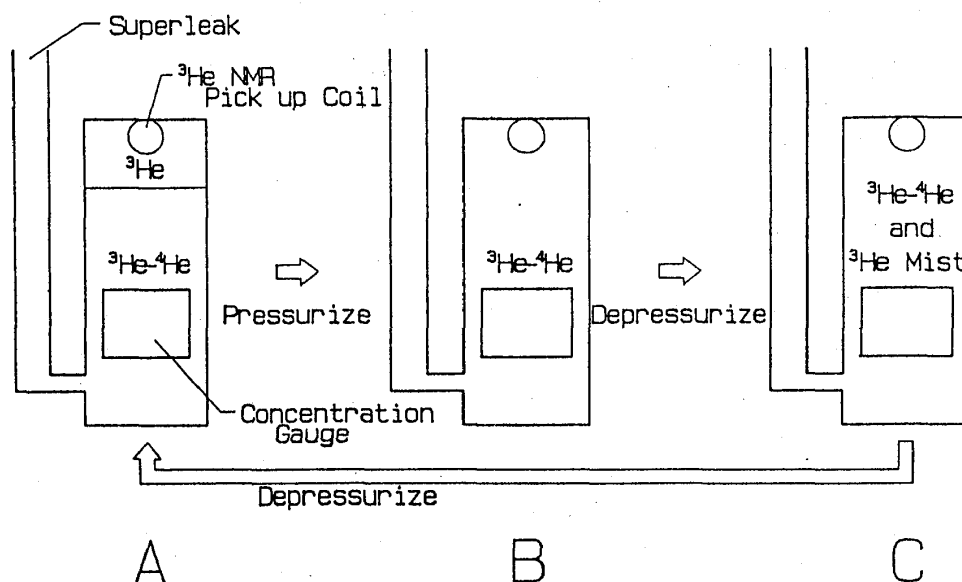


図4 実験手順の概念図

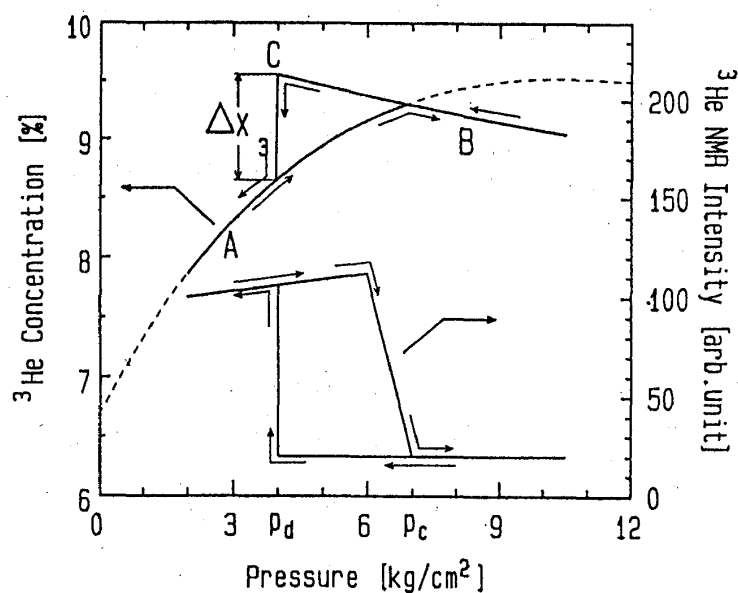


図5 図4に対応する x_3 - P 図と ^3He NMR 強度の変化

実験手順の概念図を図4に示す。対応して、圧力の関数として測定される量 (^3He NMRの強度, d相中の ^3He 濃度)の期待される振舞いを図5に示す。実験手順は以下の通りである。まず, セル内に適量の ^3He 及び ^4He を導入し系全体を一定温度に保つ(A)。セル内には, d相中の ^3He 濃度を測定するための濃度計が入っており, これは常にd相中に浸っている位置におかれている。セルの上端部に, ^3He NMRの受信コイルがあり, セル内にc

相が存在しているかどうかの確認ができる。次に、スーパーリークを通して、超流動成分の ^4He をセル内に注入していくことにより、系は加圧され d 相中の ^3He 濃度が増加することと、 ^4He の量が増加することとが相俟って、c 相が徐々に少なくなりついには、総ての c 相が d 相に転化する。更に ^4He を注入することによってセル内は不飽和混合液で占められることになる(B)。c 相の消失は、NMR 強度の減少に続く濃度計の変化によって分る。この点の圧力を P_c と呼ぶことにする。次に、スーパーリークを通して超流動成分の ^4He を抜き取っていく。系は、もときた道を引き返し、飽和濃度曲線にぶつかる。ここで相分離が起きなければ系は過飽和状態に入る。過飽和がある程度大きくなった所で臨界核の形成が起り相分離する(C)。つまり濃度計における突然の変化と、それに続く NMR 強度の増大により相分離が確認される。この点の圧力を P_d と名づける。相分離時の ^3He 濃度の変化分を Δx_3 と名づける。

実際のクライオスタット中心部を図 6 に示す。セル内には、上述の濃度計、NMR コイルの他に、熱交換のための焼結銀 (約 200g) と温度計 (LaCMN) が入っており、また圧力計が取り付けられている。混合液に対する有効体積は約 107cc である。濃度計は、混合液の誘電率を測定するキャパシタンス形成のものであり、同心円筒の電極板より成る。極板間隔は 0.5mm と大きくとってある。これは析出した ^3He droplet が途中で引っかかることを恐れたためである。

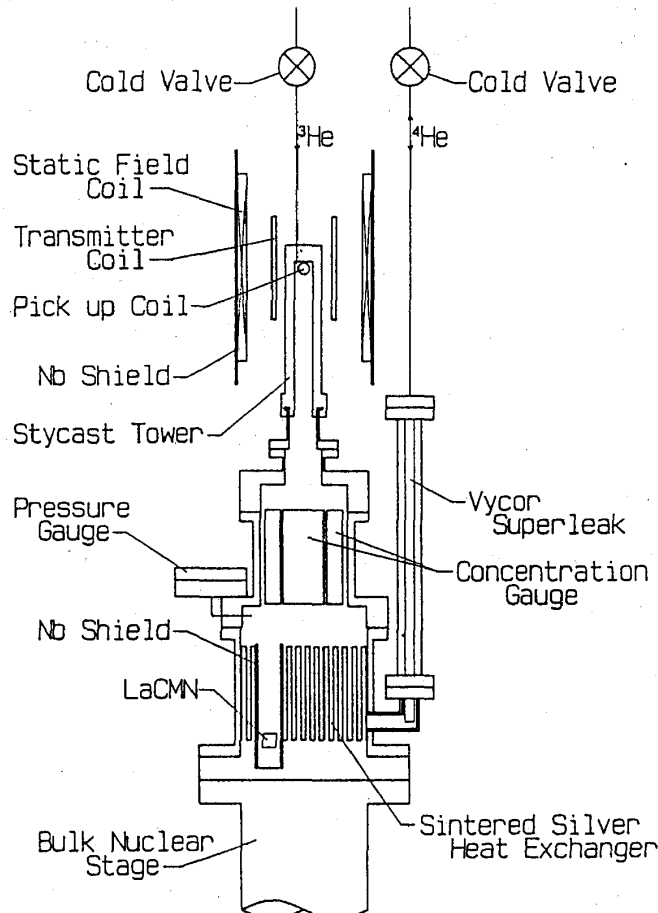


図 6 クライオスタットの中心部

この種の実験においては、試料混合液系が気相と接する所があってはならないし、また実験の最中に ^3He の量が変化してもならない。従って、 ^3He 及び ^4He のlineには夫々 cold valve と称される弁が、希釈冷凍機の混合室の位置で取り付けられている。特に ^3He -lineのそれは上記の理由で不可欠のものである。 ^4He -lineのそれは、圧力一定の下で温度掃引を行う時に使用される。この弁は、超流動 ^4He の往来をも完全に遮断する、いわゆる superleak-tight なものであり、かつ、低温で信頼できる on-off 動作をせねばならない。我々は、この cold valve の開発にかなりの時間を費した [9]。

^3He NMR は、試料への熱流入を極力避けるため、クロス・コイル方式のパルス法を採用している。温度計は、sub mK まで使用できる LaCMN を用い、熱流入を避けるため SQUID による計測を行っている。

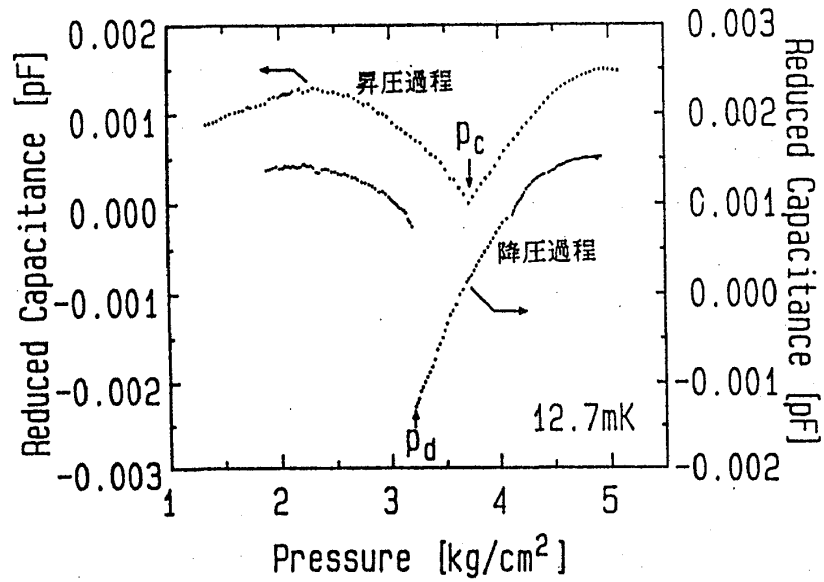
§3 実験結果

12.7mK での測定例を図7a に示す。濃度計のキャパシタンスの変化としては、圧力による密度変化による寄与が圧倒的に大きいので、測定量から適当な P -linear 項を差し引いたものをこの図に示して、 P_c 或は P_d における変化を見やすくしてある。昇圧過程でのキャパシタンス変化を ^3He の濃度変化に変換したものを ^3He NMR の強度変化と共に図7b に示した。c 相が存在している間は飽和濃度曲線上を動き、 P_c で不飽和状態に入っていることが分る。飽和濃度曲線は、すでに実験で得られている Bardeen-Baym-Pines のパラメターを用いて計算により求めたものである [6, 10]。昇圧過程と降圧過程をまとめて示したのが図7cである。図5で期待したようなデータになっていることが分る。

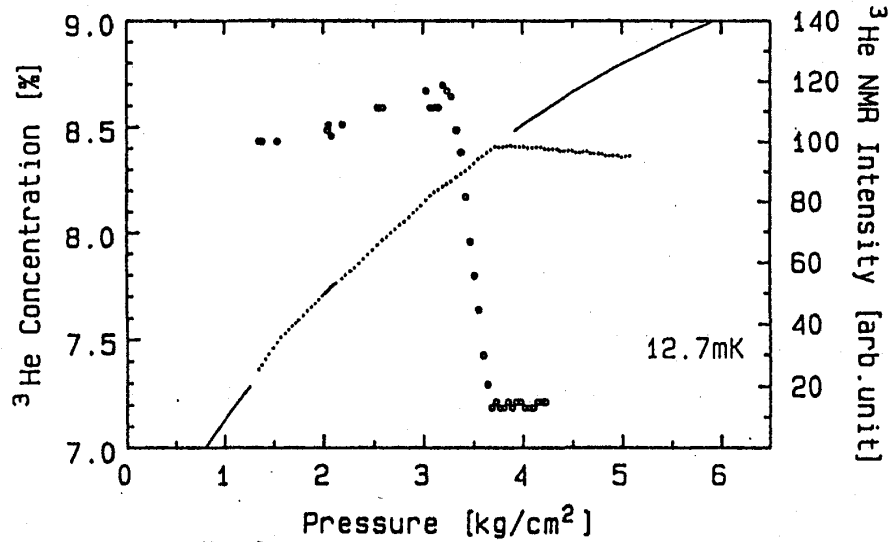
^3He の仕込み量が0.32mole の場合の一連のデータを表1に示した。この表は測定順序に並べたものであることを注意しておく。最初の測定と最後の測定の間約1.5ヶ月の時間が経過している。表に示した昇圧或は降圧の速度は、セルへ出入りする ^4He の流量に換算すると $1 \sim 5 \times 10^{-6}$ mole of $^4\text{He}/\text{s}$ の程度である。

表1で、まず気がつくことは、 P_c の値が高温程大きくなっていることであろう。図2に示したように、d 相中の ^3He 濃度は高温程大きくなるのであるから、 P_c の値は高温程小さくなるはずのものである。13mK 近くでの3回のデータがほぼ一致していることから、セル内の ^3He の量は実験期間中変化していないと考えてよいであろう。すなわち、我々の cold valve は良好に機能している。

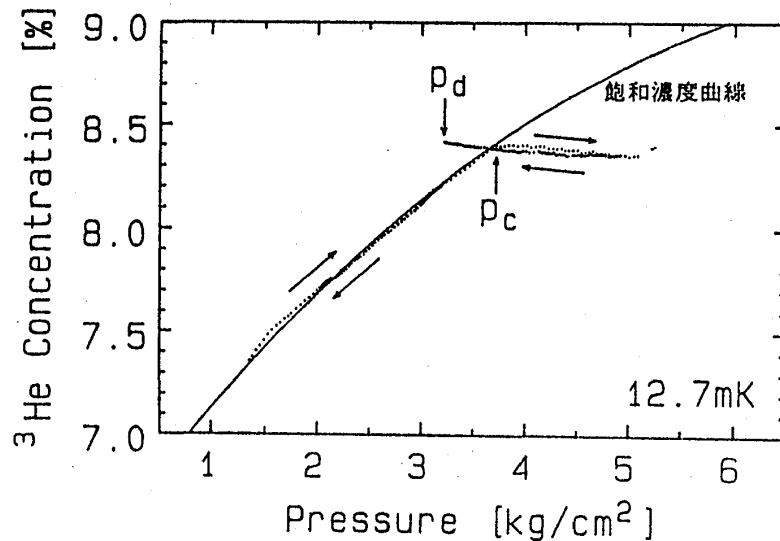
実は、高温域での昇圧過程においては、大変奇妙なことが生じている。100mK での測定例を図8a に示す。このデータでは P_c がどこであるかは不明といってよい。図で示した P_c の位置は図8b に示した NMR 強度のデータとつき合せて得られたものである。図9b で注目すべきことは、NMR のデータが示すように、c 相がセル内に存在しているにもかかわらず、d 相は早くから不飽和状態に入っていることである。これは意外な現象であり、



(a) 昇圧過程と降圧過程における濃度計キャパシタンスの変化 (測定量から P -linear 項を差し引いていることに注意)



(b) (a) の昇圧過程を ^3He 濃度に変換したものと, ^3He NMR 強度の変化



(c) (a) の昇圧過程と降圧過程を ^3He 濃度に変換したもの

図 7 12.7mK での測定データ

Temp (mK)	dP/dt (kg/cm ² h)	P _C (kg/cm ²)	P _d (kg/cm ²)	Δx ₃ (%)
13.5	+0.47	3.67±0.04		
13.5	-0.29		3.21±0.01	0.195±0.007
13.2	+0.46	3.59±0.11		
13.2	-0.23		3.15±0.00	0.230±0.001
50	+0.37	4.18±0.03		
50	-0.23		2.87±0.01	0.259±0.003
25	+0.45	3.87±0.08		
25	-0.28		3.12±0.01	0.202±0.002
100	+0.39	5.51±0.25		
100	-0.30		1.73±0.01	0.363±0.009
2.2	+0.44	3.73±0.05		
2.2	-0.15		3.32±0.00	0.176±0.000
5.2	+0.38	3.77±0.04		
5.2	-0.21		3.40±0.01	0.135±0.002
190	+0.51	6.74±0.06		
190	-0.24		did not demix	
100	+0.38	4.74±0.03		
100	-0.32		1.66±0.01	0.353±0.011
12.7	+0.47	3.72±0.04		
12.7	-0.28		3.20±0.01	0.199±0.004

Table 1. Data are given in the sequence of the experiments

我々はこれを「奇妙な不飽和状態」と呼ぶことにする。この「奇妙な不飽和状態」の存在は25mK 辺りがかすかに気付かれる程度になり、高温程顕著になる。このことが25mK 辺りから P_c が増大していることと対応している。

100mK での昇圧過程と降圧過程をまとめて図8c に示す。 P_d の所での³He 濃度の変化 Δx_3 が図7c に較べて大きくなっていることが分る。表1に掲げた Δx_3 を温度の関数として示したのが図9である。 Δx_3 が ≥ 25 mK の高温域で温度と共に増加していることが明らかである。単純に考えれば、過飽和は温度上昇と共に減少すると期待されるので、これは大変意外な結果である。

表1に示したように、この³He の仕込み量 (0.32mole) では、190mK においては、過飽和状態は0気圧まで全く安定に存在し相分離しない。従って、より高温での Δx_3 を求めるために、³He の仕込み量を0.35mole, 0.94mole と増加させた場合のデータをも図9に示した。まだ、データの数が多いが、0.32mole と0.35mole のデータを較べると0.35mole のデータは一様に高温側へシフトしている。これは、³He の仕込み量が多いと、同じ温度で P_d が大きくなることと関係しているものと考えられる。しかし、温度上昇と共に Δx_3 が増加する傾向は全く同様である。

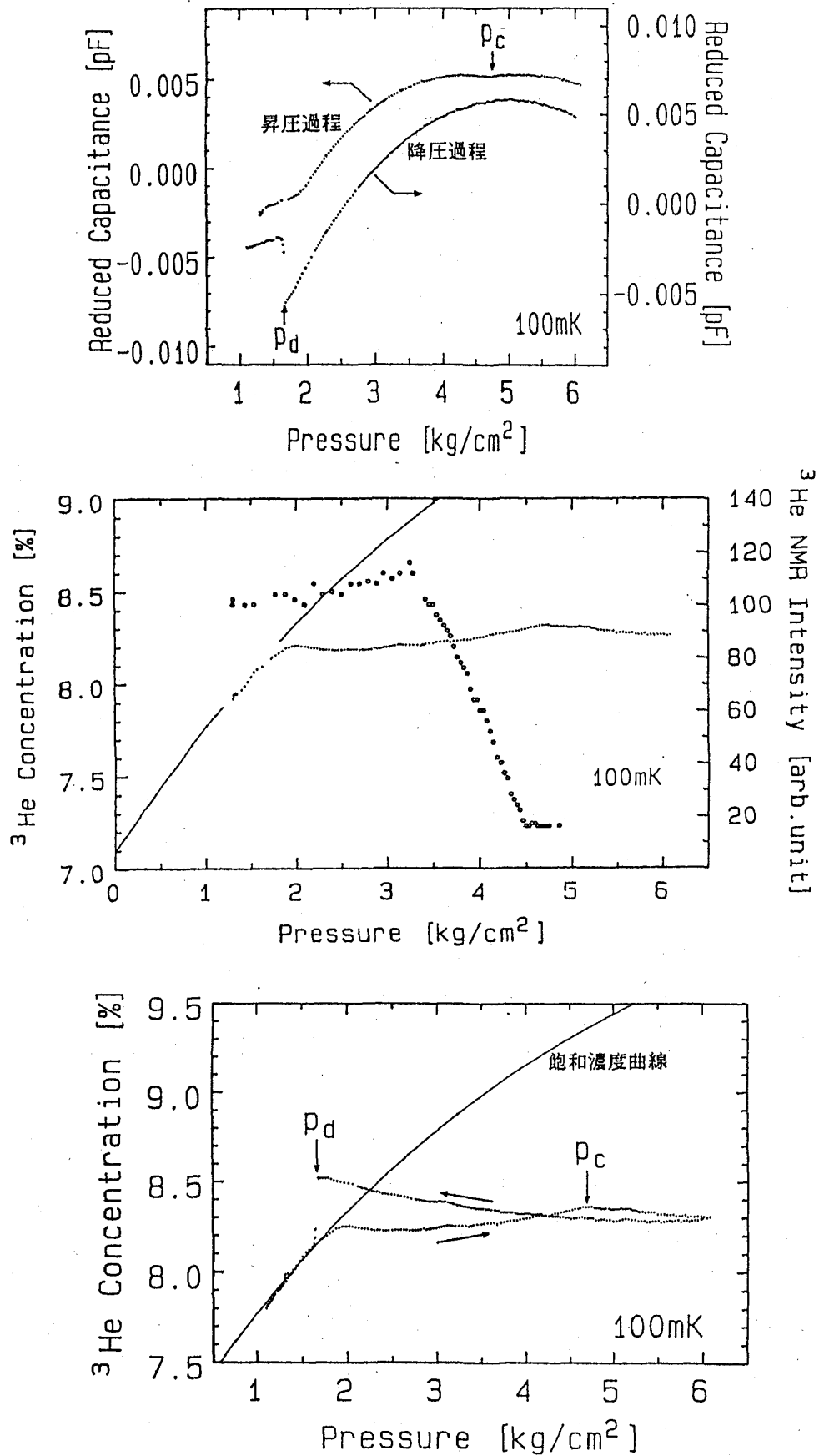


図8 100mK での測定データ
(a), (b), (c)の説明は図7の場合と同じ

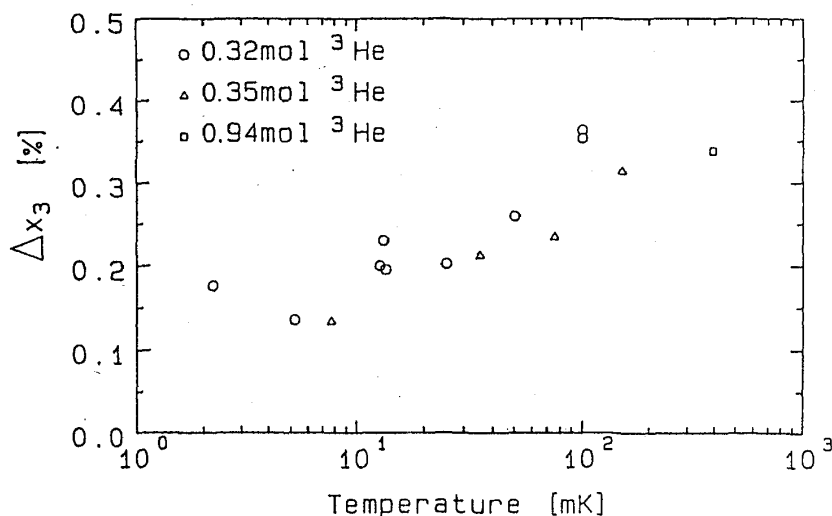


図9 過飽和状態からの相分離時におけるd相の ^3He 濃度変化 Δx_3 の温度依存性

§4 考察

「量子的揺ぎ」による臨界核の形成が起きているかどうかを明確にするには、先づ、 Δx_3 の温度依存性を調べればよいであろうというのが我々の考えである。つまり量子領域では Δx_3 は温度依存性を示さなくなることが期待される。この観点から図9を眺めると、残念ながら未だ結論を引き出せる段階ではない。 $\leq 25\text{mK}$ の温度域で Δx_3 の温度依存性が無くなっているのか、5 mK 付近に浅い極小が存在するのか。1 mK 以下のデータも含めてこの低温域のデータを蓄積することは我々の急務である。

以下においては、今回の我々の実験で見出された2つの意外な結果について考察する。1つは、高温域 ($\geq 25\text{mK}$) での Δx_3 の温度依存性、もう1つは「奇妙な不飽和状態」であり、これもまた $\geq 25\text{mK}$ の高温域での現象である。先づ、表1から分るように、これらの現象は、今回の実験で為された圧力変化速度の範囲内では、昇圧或は降圧の速度とは相関していないということを注意しておく。

最初に、昇圧過程で見出された「奇妙な不飽和状態」について考える。先づははっきりさせねばならぬことは、この不飽和状態が

(i) c相とd相の界面位置ですでに存在しているのか、
それとも

(ii) 界面位置でのd相の濃度は正常であってd相内に濃度勾配が存在しているのか
ということである。

(ii)の場合であるとすれば、界面位置と濃度計位置との間に温度勾配が存在せねばならない ($T_{\text{界面}} < T_{\text{濃度計}}$)。昇圧過程においては系内に ^4He が注入されていくので、界面位置では希釈冷却が生じている。従って、これによる温度勾配が生じ得る。しかし、

(a) ^4He の注入速度が分っているので、生じ得る温度勾配を算定できるが、観測された不

飽和を説明する程の温度勾配は得られないこと。

が分る。また、

(b)昇圧を途中で止めても、d 相が平衡濃度に達するまでに大変長い時間を要すること。

(c)系を低い温度から高い温度 ($\geq 25\text{mK}$) にもっていった時にも矢張り平衡濃度に達するまでに長い時間を要すること (例えば、表 1 において 25mK から 100mK にもっていった場合、温度が 100mK に落着いて後平衡濃度に達するのに day のオーダーの時間を要する。図 8 のデータは 190mK から 100mK にもっていった時のものである。2 つの 100mK のデータを比較して、 P_c の値に大きな差があることに気がつくが、これは、この history のちがいによるものと考えられる)。

(d)図 8 のデータで、昇圧過程の初期の部分は、飽和濃度曲線上を動いていること。

等から、(ii)の可能性は殆んど無いであろうと考えている。

そこで(i)であるとした時、何が原因かということになる。1つの可能性として我々が現在考えていることは、 ^4He の影響である。図 2 から分るように、高温域における c 相は、純 ^3He 相ではなく、これもまた ^3He - ^4He 混合液である。そして、c 相中の ^4He は常流動状態であり、d 相中の ^4He は超流動状態である。従って c 相が d 相に転化していく過程において、 ^4He は、全くその状態を変えねばならない。このことに対して、界面位置で何か障壁が存在するのではないかということである。例えば、超伝導体の N-S 境界における Andreev 散乱に相当するものであるが、この点何人かの理論家に質ねて、まだ明確な答えは頂いていない。

問題となっている $\geq 25\text{mK}$ の高温域で、c 相中にどの程度 ^4He が混合しているかということ、現在までの所 200mK 以下の温度域のデータは確立していないといってよいであろう。

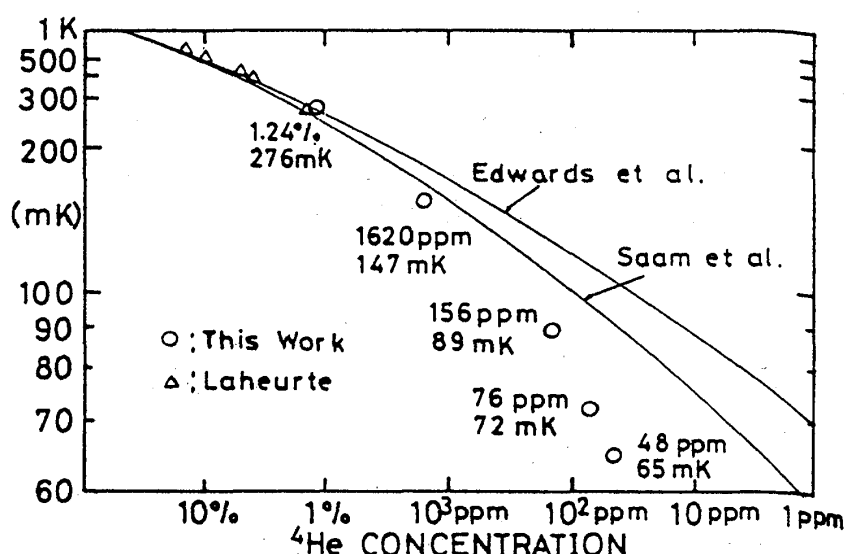


図10 ^3He 濃厚相 (c 相) 中の ^4He 濃度の温度依存性 [11]

信貴グループによる精力的な実験が続いており最近の彼らのデータを図10に示す [11]。

もし、上に述べたような可能性があるとするれば、これは過飽和状態からの臨界核形成にも影響を与えるであろう。すなわち、高温域での過飽和 d 相中での安定相の核形成には、 ^3He だけでなくある程度の ^4He も必要であり、d 相中の超流動状態にある ^4He は常流動状態に変わらねばならない。従って、ここに何か障壁（多分図1のようには表せない）があれば、過飽和は、高温程大きくなる可能性がある。

以上は全くの speculation であるが、これが正しければ、今回の実験で見出された2つの意外な結果は互に結びつくことになり、また ^3He - ^4He 混合液の相分離は、§1 で述べたのとは全くの別種の量子効果をも含むことになる。

§5 展望

以上、大変 preliminary な段階ではあるが、我々の研究の現状を紹介させて頂いた。我々が現在準備していることは、

- (1) §4 で述べたように、低温域のデータを充実させ、§1 で述べた意味での量子領域に入っているかどうかを明確にすること。
- (2) d 相のみならず c 相にも濃度計を設ける。両者のデータより界面を通しての ^4He の移行速度 dN_4/dt が原理的に得られる。このデータが得られれば「奇妙な不飽和状態」の出現状況がもっと明確になると考えられる。
- (3) 熱交換器としての焼結銀の影響は、いずれははっきりさせねばならない。その目的で、粒度の異なる焼結銀と foil のみの熱交換器を準備している。
- (4) 過飽和状態は、 P_d 近くまで極めて安定である。NMR 用 drive pulse や温度掃引に対しても安定である（ここでは、温度掃引による Δx_3 のデータは示さなかった）。従って過飽和状態での種々の物理量を測定することが可能である。本来図1のようなものを描くには、そのようなデータが必要である。
- (5) 1 mK 以下では、核形成された ^3He 相は超流動状態であろう（核のサイズにもよるが）。微小球状 ^3He の超流動状態もまた大変興味あるものである。

等である。

Leggett 等 [4] の影響を受けて、Lifshitz 等 [2, 3] の取扱いに dissipation の効果を加えた議論も為され始めている [12]。

本研究に対して援助して頂いた三菱財団に深く感謝致します。

文 献

- [1] T. Satoh, M. Morishita, M. Ogata, A. Sawad and T. Kuroda, Proceedings of LT19 (1990) Vol. 3 (Post deadline paper).
- [2] I. M. Lifshitz and Y. Kagan, Sov. Phys. JETP **35** (1972) 206.
- [3] I. M. Lifshitz, V. N. Poleski and V. A. Khokhlov, *ibid.* **47** (1978) 137.
- [4] A. J. Leggett, S. Charavart, A. T. Dorsey P.A. Fisher, A. Garg and W. Zwerger, Rev. Mod. Phys. **59** (1987) 1.
- [5] P. Hänggi, P. Talkner and Borkovec, *ibid.* **62** (1990) 251.
- [6] G. E. Watson, J. D. Reppy and R. C. Richardson, Phys. Rev. **188** (1969) 384.
- [7] J. Landau, J. T. Tough, N. R. Brubaker and D.O. Edwards, Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 283.
- [8] R. de Bruyn Ouboter and C. N. Yang, Physica **144B** (1987) 127.
- [9] T. Tsuda, Y. Mori and T. Satoh, submitted to Rev. Sci. Instr.
- [10] S. Kurihara, Master's thesis, Tokyo Univ. (1988).
- [11] M. Nakamura, Y. Fuji, T. Shigematsu and T. Shigi, Proceedings of LT18 (1987) 69.
- [12] S. N. Burmistrov and L. B. Dubovskii, Proceedings of LT19 (1990) Vol. 541.