

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 19 年度

修士論文

ナノポーラスアルミナに
閉じ込められた超流動ヘリウム 3

2008年1月29日提出

指導教員：石本 英彦 教授



66137 : 早川 貴裕

目次

第 1 章	序論	4
第 2 章	超流動ヘリウム 3	
2.1	秩序変数	6
2.2	ABM 状態	8
2.3	BW 状態	9
2.4	テクスチャーと外部変数	
2.4.1	双極子相互作用	10
2.4.2	壁による影響	12
2.4.3	磁場の影響	13
2.5	A 相の織目構造 (テクスチャー)	14
2.6	B 相の織目構造 (テクスチャー)	15
2.7	核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR)	
2.7.1	ABM 状態	18
2.7.2	BW 状態	21
第 3 章	制限空間中超流動ヘリウム 3	
3.1	超流動ヘリウム 3 のコヒーレンス長	24
3.2	過去に行われた実験	
3.2.1	Saunders 等の実験	25
3.2.2	Gould 等の実験	27
3.2.3	Manninen 等の実験	30
3.2.4	Kotsubo 等の実験	35
3.3	理論的研究	
3.3.1	Kjaldman 等の理論	38
3.3.2	Li 等の理論	40
3.4	T_c の抑制に関する理論と実験の比較	43
3.5	本研究の目的	44
第 4 章	本研究の目的	
4.1	Anopore メンブレン	
4.1.1	Anopore メンブレンの作成方法	45
4.1.2	Anopore メンブレンの特徴	46

4.1.3	Anopore メンブレンの空孔率	48
4.2	実験セル	
4.2.1	20 nm セル	50
4.2.2	100 nm セル	52
第 5 章	実験装置	
5.1	低温生成	
5.1.1	^3He - ^4He 希釈冷凍機	54
5.1.2	核断熱消磁冷凍機	56
5.2	温度測定	
5.2.1	^3He 融解圧曲線温度計	59
5.2.2	プラチナ NMR 温度計	61
5.3	ガスハンドリング	61
5.4	NMR 測定	
5.4.1	核磁気共鳴の原理	63
5.4.2	測定回路	64
5.4.3	ヘリウム 4 コーティング	66
第 6 章	実験結果と考察	
6.1	20 nm セルにおける結果	
6.1.1	Pure ^3He の結果	67
6.1.2	Pure ^3He の結果における固体シグナルの影響	71
6.1.3	ヘリウム 4 コーティング後の結果	73
6.1.4	P-T 相図	76
6.1.5	20 nm セルにおける考察	77
6.2	100 nm セルにおける結果	
6.2.1	結果	80
6.2.2	P-T 相図	84
6.2.3	100 nm セルにおける考察	86
第 7 章	まとめと今後の課題	
7.1	20 nm セル	
7.1.1	Pure ^3He	91
7.1.2	ヘリウム 4 コーティング後	91
7.2	100 nm セル	92
7.3	今後の課題	92

付録

A.1	固体と液体の磁化から得られる空孔率	93
A.2	窒素 BET 法による表面積測定	95
A.3	ダブルピークの解析	97
A.4	ディスク間液体の細孔中への浸入	100
A.5	修士論文審査会後に分かったこと	100
謝辞		107
参考文献		108

第1章 序論

ヘリウム 3 はその原子核が陽子 2 個、中性子 1 個からなる核スピン 1/2 を持つフェルミ粒子である。ヘリウム 3 は低温まで液体であるため高純度化が容易であり、精密な物性研究が可能なスーパークリーン物質である。

ヘリウム 3 の特徴として、質量が小さいために零点振動エネルギーが大きいこと、希ガス元素であるために原子間のファンデルワールス引力が弱いことが挙げられる。これらの理由から、ヘリウム 3 は 34 bar 以下では絶対零度でも固化せず、量子液体と呼ばれる状態にある。低温域での振る舞いとして、約 300 mK でフェルミ縮退が起こり始め、100 mK 程度以下の温度域ではフェルミ流体論が適用できるようになる。さらに、約 2.5 mK 以下の超低温域でヘリウム 3 準粒子はクーパー対を形成し、液体ヘリウム 3 の超流動転移が起こる。ヘリウム 3 準粒子間には、ファンデルワールス引力とスピンゆらぎを媒介にした引力（強磁性的な相互作用）が働くと考えられており、超流動ヘリウム 3 のクーパー対は P 波スピン 3 重項状態の対称性 ($L=1, S=1$) を持つ。このため、複数の秩序相 (A 相、B 相、A1 相) が存在し、それぞれの秩序変数の中にも内部自由度が残る。相を規定するベクトルは空間分布を持つが、空間内で急激に形を変えることはできず、緩やかに変化している。これは織物の目のように見えるため、織目構造「テクスチャー」と呼ばれる。テクスチャーは秩序相の持つ対称性を反映し、双極子相互作用や磁場・境界条件等の外部変数との相互作用により形を変える。テクスチャーは核磁気共鳴法 (NMR) を用いて観測することができる。S=1 のスピン 3 重項状態にある超流動ヘリウム 3 に対して、スピンの運動を直接観測する NMR の実験は、その凝縮相の状態を調べるのに大変強力な観測手段である。実際 NMR を用いた超流動ヘリウム 3 の研究は、その特異な超流動相の性質を明らかにしていく上で大変重要な役割を果たしてきた。バルク空間中の超流動ヘリウム 3 に関する研究は 1970 年代辺りから盛んに行われており、その性質は詳細に調べられている。

では、超流動ヘリウム 3 をそのコヒーレンス長 (数十 nm) 程度の狭い空間に閉じ込めると何が起こるのだろうか。これまでも並行平板や細孔等様々な制限空間を用いた実験が行われており、超流動転移温度 T_c 、AB 転移温度 T_{AB} の抑制等、超流動ヘリウム 3 がバルク空間中とは異なる性質を示すことが報告されている。また、制限空間中では境界条件の影響を強く受けるため、このことを利用してテクスチャーを制御することができることも分かっている。さらに、理論的には Polar 相等新たな対称性を持つ超流動が現れる可能性が示唆されており、これらの観測が望まれる。

そこで本研究では、孔径 20、100 nm の方向の揃った細孔をもつポーラスアルミナディスクを用い、細孔中液体ヘリウム 3 の連続波核磁気共鳴 (cw-NMR) 測定を、様々な圧力下約 0.5 mK まで行った。超流動ヘリウム 3 のコヒーレンス長は、圧力 (0~3.4 MPa) によって 50~10 nm と大きく変化するため、選択した孔径は超流動ヘリウム 3 のサイズ効果を研

究するのに適していると言することができる。また、これまでに行われた実験において用いられた最小の細孔は孔径 300 nm のものであるため、今回の実験では液体ヘリウム 3 の制限空間中での性質がより顕著に現れる可能性がある。

第2章 超流動ヘリウム3

この章では、超流動ヘリウム3の基本的な性質について述べる。

図2.1に液体ヘリウム3の低温での相図を示す。ヘリウム3準粒子は約2.5 mK以下の超低温でクーパー対を形成し、液体ヘリウム3の超流動転移が起こる。ヘリウム3準粒子間の引力には、ファンデルワールス引力とスピンゆらぎを媒介にした引力(強磁性的な相互作用)が働くと考えられており、超流動ヘリウム3のクーパー対はP波スピン3重項状態の対称性を持つ。

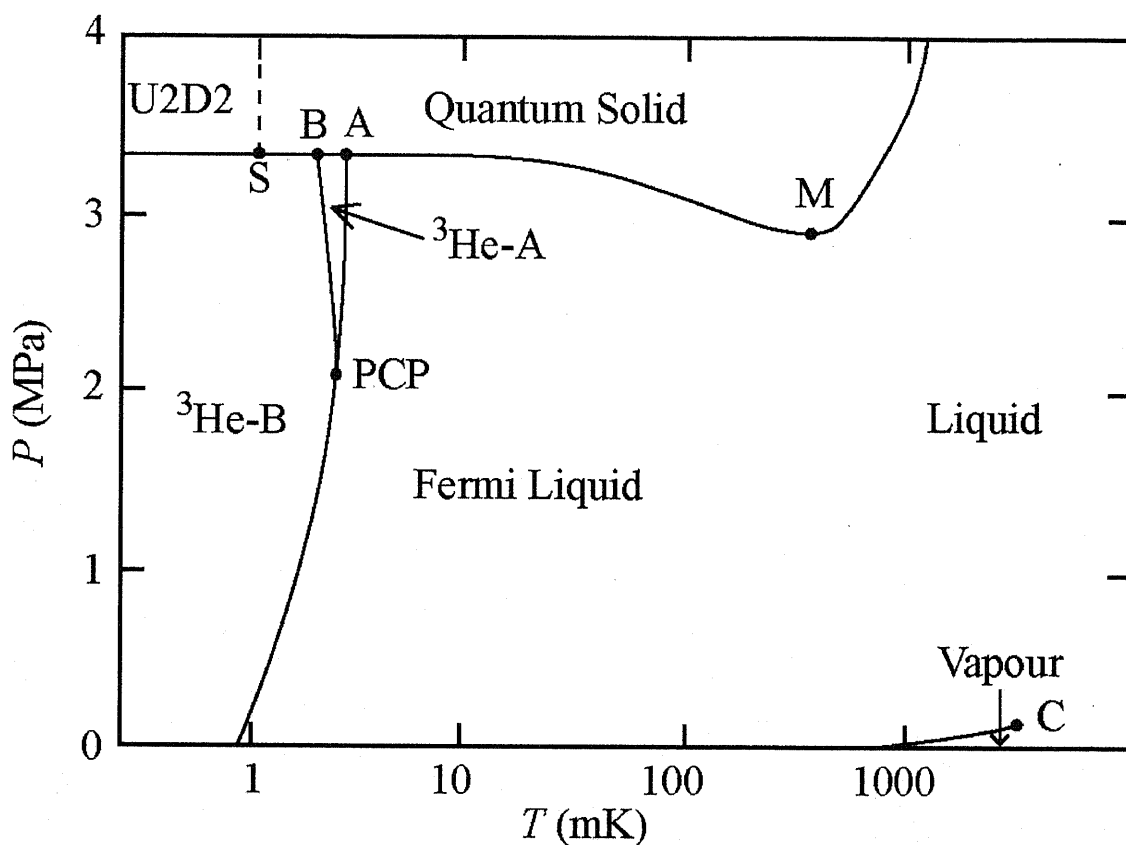


図2.1 ヘリウム3の温度-圧力相図。図中の点における圧力、温度は次の通り: A=(2.490 mK, 3.43380 MPa), B=(1.932 mK, 3.43580 MPa), S=(0.931 mK, 3.439052 MPa), PCP (Poly Critical Point)=(2.273 mK, 2.122 MPa), M=(318 mK, 2.93175 MPa), C=(3.32 K, 0.116 MPa) [1]

2.1 秩序変数

スピン3重項状態には $\Delta_{\uparrow\uparrow}$ 、 $\Delta_{\downarrow\downarrow}$ 、 $\Delta_{\uparrow\downarrow} = \Delta_{\downarrow\uparrow} = \Delta_0$ の3種類のギャップ関数が存在し、

エネルギーギャップは、

$$\Delta = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow} & \Delta_0 \\ \Delta_0 & \Delta_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

と表される。これは、 $|\uparrow\uparrow\rangle (S_z = 1)$ 、 $|\downarrow\downarrow\rangle (S_z = -1)$ 、 $1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) (S_z = 0)$ を表示の基底にとると、スピンの大きさ $S = 1$ のクーパー対の状態が、

$$\Delta_{\uparrow\uparrow}|\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow}|\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_0(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.2)$$

のように表されることを意味している。L=1 の球面調和関数

$$Y_{1,\pm 1} = \mp i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta_k e^{\pm i\varphi_k} = \mp i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (\hat{k}_x + i\hat{k}_y) \quad (2.3a)$$

$$Y_{1,0} = i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta_k = i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{k}_z \quad (2.3b)$$

の $\vec{k} = (\hat{k}_x, \hat{k}_y, \hat{k}_z) \propto (\sin \theta_k \cos \varphi_k, \sin \theta_k \sin \varphi_k, \cos \theta_k)$ と対応させるため、基底を、

$$|x\rangle = 1/\sqrt{2} (-|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) (S_x = 0) \quad (2.4a)$$

$$|y\rangle = 1/\sqrt{2} (|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) (S_y = 0) \quad (2.4b)$$

$$|z\rangle = 1/\sqrt{2} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) (S_z = 0) \quad (2.4c)$$

のようにとると、

$$\Delta_{\uparrow\uparrow}|\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow}|\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_0(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \sqrt{2}(d_x|x\rangle + d_y|y\rangle + d_z|z\rangle) \quad (2.5)$$

と書ける。ここで、

$$\Delta_{\uparrow\uparrow} = -d_x + id_y, \Delta_{\downarrow\downarrow} = d_x + id_y, \Delta_0 = d_z \quad (2.6)$$

の関係を持つ $\vec{d} = (d_x, d_y, d_z)$ を導入した。このとき、エネルギーギャップも \vec{d} を用いて、

$$\Delta = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow} & \Delta_0 \\ -\Delta_0 & \Delta_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -d_x + id_y & d_z \\ d_z & d_x + id_y \end{pmatrix} = i(\vec{d} \cdot \sigma) \sigma_y \quad (2.7)$$

のように書ける。ここで、 σ は Pauli 行列である。P 波スピン 3 重項状態に対しては、このようにスピン空間のベクトルを \vec{d} によって表記する方法が用いられる。また、超流動へ

リウム 3 に関して、ギャップ関数 $\Delta_{\alpha\alpha'}(\vec{k})$ が $L=1$ 球面調和関数 $Y_{1m}(\hat{k})$ ($m=0, \pm 1$) の線形結

合で書けることが分かっており、導入した \vec{d} も、 \hat{k} を用いて、

$$d_{\mu}(\hat{k}) = \sum_j A_{\mu j} \hat{k}_j \quad (2.8)$$

のように表すことができる。 $A_{\mu j}$ は P 波 3 重項状態を特徴づける行列で、 $3 \times 3 = 9$ 個の複素パラメーター成分を持つ。このため 3P 状態ではさまざまな状態が考えられるが、それらの状態は転移温度 T_c ではエネルギーが縮退している。 $T < T_c$ ではその縮退が解け、自由エネルギーを最小にする状態が実現している。BCS 近似 [2]のもとで最も自由エネルギーの小さいものとして R. Balian と N. R. Werthamer [3]によって提唱された等方的なギャップ構造を持つ BW 状態があり、その次に低いものとして P. W. Anderson、W. F. Brinkman、P. Morel [4、5]によって提唱された ABM 状態があった。そして、初めて D. D. Osheroff [6、7]らが高温から現れた順に A 相、B 相と名づけた相が、それぞれ ABM 状態、BW 状態と同一定できる事がその後の NMR 等の実験結果から示された。

2.2 ABM 状態

$^3\text{He-A}$ 相は、P. W. Anderson、W. F. Brinkman、P. Morel によって提唱された、ABM 状態に対応している。ABM 状態の秩序変数 $A_{\mu j}$ は

$$A_{\mu j} = \Delta_0 \hat{d}_{\mu}(\hat{m}_j + i\hat{n}_j), \vec{\ell} = \vec{m} \times \vec{n} \quad (2.9)$$

と表される。ここで、 \hat{d}_{μ} はスピン状態を表しており、スピン \vec{S} と垂直な向きを向く単位ベクトルである。 \vec{m} 、 \vec{n} は、それらと直交する $\vec{\ell} = \vec{m} \times \vec{n}$ とともに軌道空間の単位ベクトルである。つまり、 $^3\text{He-A}$ 相の秩序変数は、スピン量子化軸に垂直な単位ベクトル \vec{d} と、クーパ対の軌道状態を表す単位ベクトル $\vec{\ell}$ を用いて表される。

ABM 状態は、 $S = |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ の成分のみ存在する Equal Spin Pairing(ESP)状態である。この為、ABM 状態の帯磁率 χ_A は常流動相の帯磁率 $\chi_N = \mu_0^2 N_F / (1 + F_0^a)$ と変わらない

い。ここで、 μ_0 はヘリウム 3 の磁気モーメント、 N_F はフェルミ面上の状態密度、 F_0^a はフェルミ液体における Landau パラメータである。また、ABM 状態のエネルギーギャップの大きさは

$$\left| \Delta(\vec{k}) \right|^2 = \Delta_0 \left(1 - (\vec{k} \cdot \vec{\ell})^2 \right) \quad (2.10)$$

となる。したがって図 2.2 (左) のように $\vec{\ell}$ の方向にギャップのつぶれた構造を持つ。

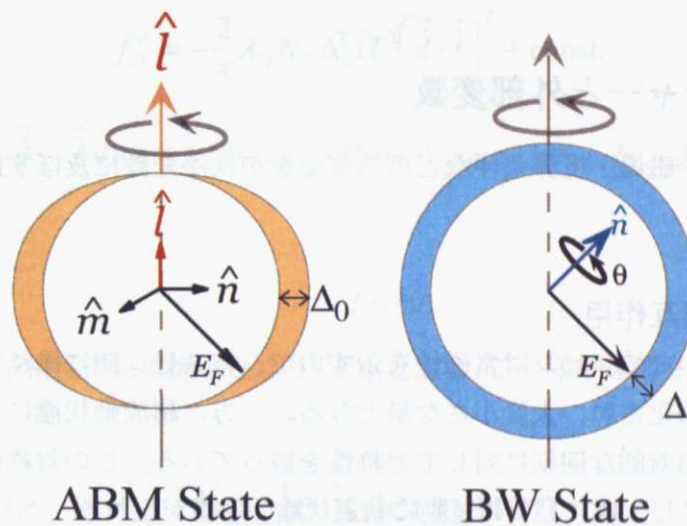


図 2.2 (左)ABM 状態でのギャップ構造の模式図。ABM 状態は北極と南極でギャップの潰れた異方的な構造をしている。(右)BW 状態でのギャップ構造の模式図。BW 状態は等方的なギャップ構造をしている。

2.3 BW 状態

B 相は、R.Balian、N.R.Werthamer によって提唱された BW 状態に対応している。BW 状態の秩序変数 $d_{\mu j}$ は、

$$A_{\mu j}(\vec{k}) = \Delta_0 e^{i\phi} R_{\mu j}(\vec{n}, \theta) \quad (2.11)$$

と表される。ここで、 ϕ は位相、 $R_{\mu j}(\vec{n}, \theta)$ はスピン・軌道間の相対的な回転を表す回転行列

であり、 \vec{n} は境界条件により決められる軸、 θ は \vec{n} 回りの回転角を表している。このように

位相 ϕ 及び \vec{n} ベクトル、 θ とで表される状態が BW 状態である。

B 相では A 相と異なり、 $S = |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ のほか、非磁性の $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$ の成分が存在するため、帯磁率 χ_B は χ_N の 2/3 となり、さらに Fermi 液体の効果を考慮すると、絶対零度での BW 状態の帯磁率 χ_B は、 χ_N の約 1/3 になる。また、BW 状態のエネルギーギャップの大きさは

$$\left| \Delta(\vec{k}) \right|^2 = \Delta_0^2 \quad (2.12)$$

となり、図 2.2 (右) のように等方的なギャップ構造を持つ。

2.4 テクスチャーと外部変数

双極子相互作用や磁場・境界条件などの外部変数が秩序変数に及ぼす影響について述べる。

2.4.1 双極子相互作用

常流動状態において核スピンは常磁性を示すので、核スピン間に働く双極子相互作用による有効磁場は平均化され、大変小さな量となる。一方、超流動状態においては、スピン空間と軌道空間の相対的な回転に対して対称性を破っている。この対称性の破れが双極子相互作用を効果的にし、核スピンの運動に軌道状態の影響が現れる。ヘリウム 3 準粒子間の双極子相互作用によるハミルトニアンは

$$H_D = \frac{(\gamma\hbar)^2}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \left[\frac{\sigma(\vec{r}) \cdot \sigma(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3} - 3 \frac{\{(\vec{r}-\vec{r}') \cdot \sigma(\vec{r})\} \{(\vec{r}-\vec{r}') \cdot \sigma(\vec{r}')\}}{|\vec{r}-\vec{r}'|^5} \right] \quad (2.13)$$

と表される。 γ はヘリウム 3 の磁気回転比である。これを秩序変数 $A_{ij}(\vec{k})$ により

$$H_D = \frac{1}{5} \lambda_D N_F \sum_{ij} \left(A_{ii}^*(\vec{k}) A_{ij}(\vec{k}) + A_{jj}^*(\vec{k}) A_{ji}(\vec{k}) - \frac{2}{3} A_{ij}^*(\vec{k}) A_{ij}(\vec{k}) \right) \quad (2.14)$$

と表すことができる。ここで、

$$\lambda_D = \frac{3\pi}{8l(l+1)} \frac{\gamma^2 \hbar^2 / a^3}{E_F} \frac{1}{(N(0)|V_l|)^2} \approx 5 \times 10^{-7} \quad (2.15)$$

である。 E_F はフェルミエネルギー、 $N(0)$ は単位体積、各スピン当たりのフェルミ面上での状態密度、 V_l は準粒子間の相互作用のパラメータである。この双極子相互作用の大きさ

はおおよそ

$$f_D \approx \lambda_D N_F \Delta^2(T) \approx \frac{\gamma^2 \hbar^2}{a^3} \left(\frac{\Delta(T)}{E_F} \right) n \quad (2.16)$$

と表すことができる。 n は $N(0) \approx n/E_F$ の粒子密度、 a は粒子間距離である。係数 $\gamma^2 \hbar^2 / a^3$ は $a = (3\pi^2)^{1/2} k_F^{-1}$ だけ離れたスピン間の双極子相互作用の大きさを表し、後半はCooperペアの数を表していると見て取る事ができる。

ABM状態では、双極子相互作用の大きさは、

$$f_D^A = -\frac{2}{5} \lambda_D N_F \Delta_0^2(T) (\vec{d} \cdot \vec{\ell})^2 + \text{const.} \quad (2.17)$$

となる。ここで、 \vec{d} 、 $\vec{\ell}$ の向きと関係ない定数項はconst.と略した。式(2.17)からABM状態では、

$$\vec{d} = \pm \vec{\ell} \quad (2.18)$$

となるとき、双極子相互作用は最小となり、安定となる。この様子を図2.3に模式的に示す。

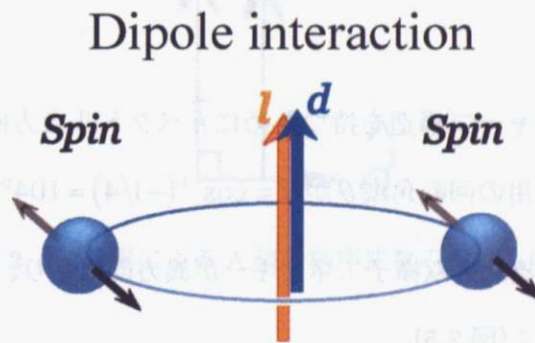


図 2.3 双極子相互作用による A 相の秩序変数の受ける影響

一方BW状態では、双極子相互作用の大きさは、

$$f_D^B = \frac{8}{5} \lambda_D N_F \Delta^2(T) \left(\cos \theta + \frac{1}{4} \right)^2 + \text{const.} \quad (2.19)$$

となる。よって、BW状態では $\theta = \cos^{-1}(-1/4) \approx 104^\circ$ のとき双極子相互作用は最小となり、安定となる。

2.4.2 壁による影響

ABM 状態のエネルギーギャップは、 $\hat{\ell}$ ベクトルの方向に潰れている構造をしているので、

$$\text{Wall} \perp \hat{\ell} \quad (2.20)$$

という境界条件が課される。このエネルギーの大きさは、エネルギーギャップ程度なので、超流動状態が破られない限り、この条件は非常に強い条件となる。図 2.4 にこの条件における $\hat{\ell}$ ベクトルの配向を示す。

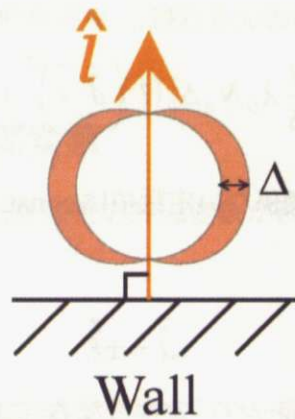


図 2.4 壁による A 相の秩序変数の受ける影響

BW 状態では等方的なギャップ構造を持つために \hat{n} ベクトルを方向付けるような相互作用は働かず、双極子相互作用の回転角度 θ が $\theta = \cos^{-1}(-1/4) \approx 104^\circ$ で安定となる。しかし、壁ではギャップが変形するため双極子エネルギーが異方的になり、 \hat{n} をギャップが潰れている方向に向けるように働く(図 2.5)。

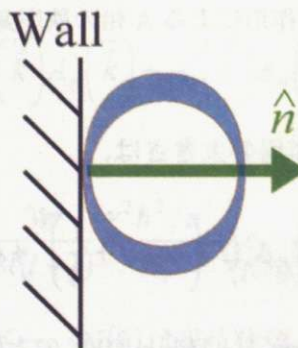


図 2.5 壁による B 相の秩序変数の受ける影響

2.4.3 磁場の影響

ABM状態において、外磁場 \vec{H} がある場合、スピン状態の秩序変数 \vec{d} と外磁場 \vec{H} の相互作用によるエネルギーの増加分は

$$\Delta f_A = \frac{1}{2} \chi_N^0 \frac{1-Y(T)}{1+F_0^a Y(T)} (\vec{d} \cdot \vec{H})^2 \quad (2.21)$$

となる。ここで、 $Y(T)$ は芳田関数、 χ_N^0 は自由フェルミ気体のスピン帯磁率である。したがって、

$$(\vec{H} \perp \vec{d}) \quad (2.22)$$

となるとき、エネルギーの増加分は最小となり、安定となる。図2.6にこの条件における秩序変数の配向を示す。

Magnetic field

H Spin



図2.6 磁場によるA相の秩序変数の受ける影響

上記と同様にBW状態では、磁場によりギャップが変形するため双極子エネルギーが異方的になり、 \vec{n} をギャップが潰れている方向に向けるように働く。したがって、

$$\vec{n} \parallel \vec{H} \quad (2.23)$$

と表すことができる(図2.7)。

Magnetic field

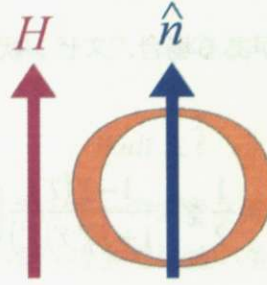


図 2.7 磁場による B 相の秩序変数の受ける影響

2.5 A 相の織目構造 (テクスチャー)

超流動ヘリウム 3 において相を規定するベクトルの空間分布は織目のような構造をなすことから織目構造 (テクスチャー) と呼ばれている。このテクスチャーがどのような空間分布を取るかは、上記で述べた外部条件の影響と秩序変数のグラディエントエネルギー

$$f_{grad} = \frac{1}{2} \sum_{j\mu} \left[K_1 \left(\nabla_j d_{j\mu}(\vec{k}) \right) \left(\nabla_j d_{j\mu}^*(\vec{k}) \right) + K_2 \left(\nabla_j d_{j\mu}(\vec{k}) \right) \left(\nabla_j d_{j\mu}^*(\vec{k}) \right) + K_3 \left(\nabla_j d_{j\mu}(\vec{k}) \right) \left(\nabla_j d_{j\mu}^*(\vec{k}) \right) \right] \quad (2.24)$$

の競合が問題となる。弱結合極限では式の K_1 、 K_2 、 K_3 は

$$K_1 = K_2 = K_3 = \frac{1}{5} N_F \xi_0^2 \quad (2.25)$$

となる。ここで ξ_0 は絶対零度でのコヒーレンス長であり、融解圧では、

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{7\zeta(3)}{80\pi^2}} \frac{\hbar v_F}{k_B T_C} \approx 10 \text{ nm} \quad (2.26)$$

である。ここで、 $\zeta(3)$ は、 $\zeta(3) = 1.202$ の定数、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったもの、 v_F はフェルミ速度、 k_B はボルツマン定数、 T_C は超流動転移温度を表す。図 2.8 に壁と磁場によるテクスチャーの例を示す。磁場が無い場合は壁に対して $\vec{\ell}$ が垂直方向を向き、双極子エネルギーによって \vec{d} もそれに平行となる。一方、 $\Delta f_H^A > \Delta f_D^A$ となる磁場 $H_D > 2.8 \text{ mT}$ を磁

場に垂直にかけると、壁に垂直な $\vec{\ell}$ はそのままだが、 \vec{d} は磁場と垂直方向を向く。壁から離れた所では \vec{d} は \vec{H} に垂直のままだが、双極子エネルギーによって $\vec{\ell}$ は \vec{d} と平行になりたい

ので壁から離れるにしたがって \vec{d} に平行になる。このときの変化の特征的距離を双極子コ

ヒーレンス長 ξ_D と呼ぶ。これは双極子エネルギーと式(2.24)のグラディエントエネルギーの競合から決まり、融解圧で、

$$\xi_D^A = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\lambda_D} \right)^{1/2} \xi_0 \approx 8 \mu\text{m} \quad (2.27)$$

となる。

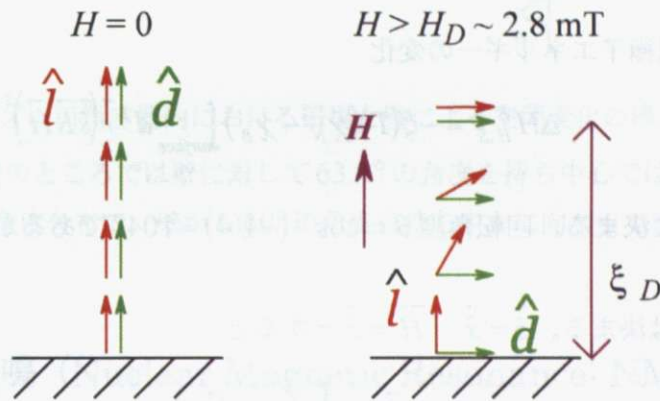


図 2.8 壁と磁場によるテクスチャーの例。(左)磁場が無い場合は $Wall \perp \vec{\ell}$ と $\vec{\ell} \parallel \vec{d}$ の条件から共に壁に垂直になる。(右) H_D を越える磁場が壁に垂直にかかった場合には $\vec{d} \perp \vec{H}$ となる。

壁の近くでは $\vec{\ell}$ は壁に垂直のままだが壁から離れるにしたがって双極子エネルギーにより $\vec{\ell} \parallel \vec{d}$ となる。

2.6 B 相の織目構造(テクスチャー)

これらの外部条件の影響の大きさは双極子エネルギーの大きさ $\lambda_D N_F \Delta^2$ にそれぞれの影響によるギャップのひずみ率をかけたものとなり、それぞれが競合した場合にはそれらの

和が最小になるように \vec{n} の向きが決まる。以下にいくつかの重要な例を示す。B 相において、双極子コヒーレンス長 ξ_D^B は A 相のときと同様にグラディエントエネルギーと双極子エネルギーのバランスで決まり

$$\xi_D^B = \left(\frac{1}{6\lambda_D} \right)^{1/2} \xi_0 \approx 7 \mu\text{m} \quad (2.28)$$

となる。式(2.27)で示した ξ_D^A とほぼ同じ長さであり、A、B相で特に区別せずに ξ_D と使われる。磁場の影響が双極子エネルギーに比べて小さい場合($H \ll 2.8 \text{ mT}$)には $\vec{s} \parallel \vec{n}$ となるが(\vec{s} は壁の法線ベクトル)、通常 NMR の実験を行うような状況($H \gg 2.8 \text{ mT}$)では磁場と壁の影響による双極子エネルギーの変化

$$\Delta H_{H,S}^B = -\xi(T)(\chi_N - \chi_B) \int_{\text{surface}} d^2r \left(\vec{s} \cdot \vec{r} \cdot \vec{H} \right)^2 \quad (2.29)$$

を最小にするように決まる。回転角度 $\theta = \cos^{-1}(-1/4) \approx 104^\circ$ であるから \vec{s} を 104° 回すと \vec{H} になるように \vec{n} は決まる。 $\vec{s} = \vec{x}$ 、 $\vec{H} = \vec{z}$ とすると、

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{5}} (\pm 1, \sqrt{3}, 1) \quad (2.30)$$

となり、磁場に対して $\cos^{-1}(-1/\sqrt{5}) \approx 63.4^\circ$ 傾いた角度をつくる。壁から離れたところでは壁の影響が弱くなるので $\vec{s} \parallel \vec{z}$ となる。このときの緩和長 ξ_H^B は磁場の強さに反比例し、

$$\xi_H^B = \sqrt{6} c_B \frac{\Delta(T)}{k_B T_C} \frac{H_A}{H} \xi_D^B \quad (2.31)$$

となる。ここで、 $c_B = \sqrt{7\zeta(3)(1+F_0^a)}/20\pi^2 \approx 0.10$ 、 $H_A = 2\pi\sqrt{6(1+F_0^a)}/35\zeta(3) \approx 2T$ である。この為、通常の NMR 磁場下では ξ_H^B は T_C 近傍を除いて ξ_D^B よりも長くなる。バルクサイズの円筒容器内での磁場と壁による空間変化の様子を図 2.9 に示す。横から見た \vec{n} の角度分布は、壁のところでは壁に対して 63.4° の角度を持ち中心では真上を向いている。また、上から見た \vec{n} の角度分布で、壁から 60° の角度を持ち中心に向かって旋回している。

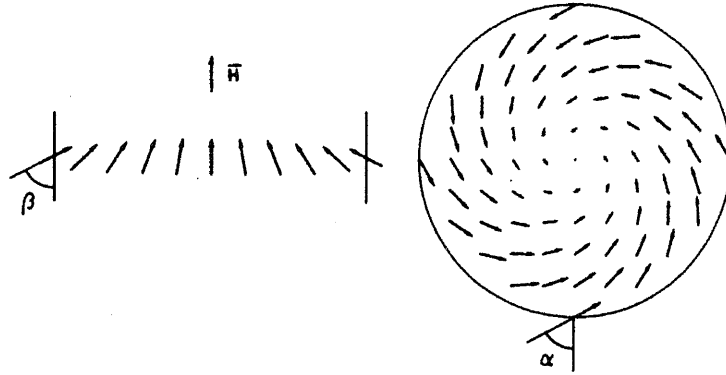


図 2.9 バルクサイズの円筒容器内における磁場と壁による空間変化の模式図。(左)横から見た \vec{n} の角度分布で、壁のところでは壁に対して 63.4° の角度を持ち中心では真上を向いている。(右)上から見た \vec{n} の角度分布で、壁から 60° の角度を持ち中心に向かって旋回している。

2.7 核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR)

NMR 測定を用いた超流動ヘリウム 3 におけるスピンの運動の研究は、D. D. Osheroff たちの NMR の周波数シフトの観測により、超流動相の性質の解明に大変役に立った。この超流動相での NMR の周波数シフトは、系にスピンを保存する相互作用しかないのなら、NMR の共鳴周波数は Lamor 周波数に等しくなるため、超流動状態によるスピンを保存しない相互作用、すなわち双極子相互作用が起因と考えられる。ここでは、超流動ヘリウム 3 におけるスピンの運動の基礎方程式について述べる。超流動ヘリウム 3 におけるスピンの運動を調べるときの基礎方程式となるのは、A. J. Leggett によって導入された Leggett 方程式 [8]により記述され、

$$\dot{\vec{S}} = \gamma \vec{S} \times \vec{H} + \vec{R}_D \quad (2.32)$$

$$\dot{\vec{d}} = \vec{d} \times \gamma \left(\vec{H} - \frac{\hbar}{\chi} \vec{S} \right) \quad (2.33)$$

と表される。ここで、 \vec{R}_D は双極子相互作用によるスピンに働くトルク(dipole torque)で、

$$\vec{R}_D = 6\lambda_D N(0) \text{Re} \left\langle \left[\vec{k} \times \vec{d} \right] \left[\vec{k} \cdot \vec{d} \right] \right\rangle \quad (2.34)$$

と表される。ここで、 $N(0)$ は単位体積辺りでの Fermi 面上の各スピン辺りの状態密度、 λ_D は式(2.15)で表される。次にそれぞれの超流動状態におけるスピンの微小振動について述べる。

2.7.1 ABM 状態

まず、軌道状態、すなわち $\vec{\ell}$ ベクトルの時間変化がスピンにおける時間変化と比べてゆっくり運動することは理論的、実験的にも確認されているのここではスピンの運動のみを考えればよい。よって、式(2.32)、式(2.33)は

$$\dot{\vec{d}} = \vec{d} \times \gamma \left(\vec{H} - \frac{\hbar}{\chi} \vec{S} \right) = \vec{d} \times \frac{\gamma^2 \hbar}{\chi_A} \left(\frac{\chi}{\hbar} \vec{H} - \vec{S} \right) = -\frac{\gamma^2 \hbar}{\chi_A} \vec{d} \times \vec{S}' \quad (2.35)$$

$$\dot{\vec{S}} = \gamma \vec{S} \times \vec{H} + \frac{6}{5} \frac{g_D}{\hbar} \left(\vec{d} \times \vec{\ell} \right) \left(\vec{d} \cdot \vec{\ell} \right) \quad (2.36)$$

と表され、この2式がABM状態におけるLeggett方程式である。 g_D は

$$g_D = \frac{4}{3} \lambda_D N(0) \Delta_A^2 \quad (2.37)$$

である。次にこれらの式を用いて平衡状態近傍でのスピンの微小振動について説明する。

静磁場 \vec{H}_0 がz方向に印加されているとき、平衡状態近傍では $\vec{H}_0 \perp \vec{S}_0$ である。ここで、

スピンの微小振動している場合を考える場合におけるLeggett方程式は式(2.35)、式(2.36)より

$$\dot{S}_x = -\omega_L S_y \quad (2.38a)$$

$$\dot{S}_y = -\omega_L S_x + \frac{6}{5} \frac{g_D}{\hbar} \hat{d}_z \quad (2.38b)$$

$$\dot{S}'_z = -\frac{6}{5} \frac{g_D}{\hbar} \hat{d}_y \quad (2.38c)$$

$$\dot{\hat{d}}_y = \frac{\gamma^2 \hbar}{\chi_A} S_z \quad (2.39a)$$

$$\dot{\hat{d}}_z = -\frac{\gamma^2 \hbar}{\chi_A} S_y \quad (2.39b)$$

と表される。ここで、 $\omega_L = -\gamma \mathcal{H}_0$ ($\gamma < 0$) は Larmor 周波数である。以上の式をまとめると、

$$\ddot{S}'_z = -\frac{6}{5} \frac{g_D \gamma^2}{\chi_A} S'_z \quad (2.40a)$$

$$\ddot{S}_x = -\left[\omega_L^2 - \frac{6}{5} \frac{g_D \gamma^2}{\chi_A} \cos(2\phi) \right] S_x \quad (2.40b)$$

$$\ddot{S}_y = -\left[\omega_L^2 - \frac{6}{5} \frac{g_D \gamma^2}{\chi_A} \cos(2\phi) \right] S_y \quad (2.40c)$$

を得る。ここで、 ϕ は $\vec{\ell}$ ベクトルと \vec{H}_0 ベクトルの成す角である。つまり、静磁場方向成分は縦共鳴周波数

$$\omega_{\parallel}^2 = \frac{6\gamma^2 g_D}{5\chi_A} \quad (2.41)$$

で振動する。一方、静磁場に対して垂直成分は横共鳴周波数

$$\omega_{\perp}^2 = \omega_L^2 - \omega_{\parallel}^2 \cos 2\phi \quad (2.42)$$

で振動する。ここで $\omega_{\parallel} (= \Omega_A(T))$ は温度に依存しているので、これが周波数シフトの起因である。通常の NMR の実験では Larmor 周波数は約 1 Mz で行われるため、 $\omega_L \gg \Omega_A(T)$ となり、Lamor 周波数 ω_L からの周波数シフト $\Delta\omega_A = \omega_{\perp} - \omega_L$ は

$$\Delta\omega_A = -\frac{\Omega_A^2(T)}{2\omega_L} \cos(2\phi) \quad (2.43)$$

となる。ここで、バルク中における NMR の周波数シフトの模式図を図 2.10 に示す。バルク中では $\vec{\ell}$ ベクトルと \vec{d} ベクトルは双極子エネルギーの最小条件より平行になっているので図 2.10 のような周波数シフトが観測される。

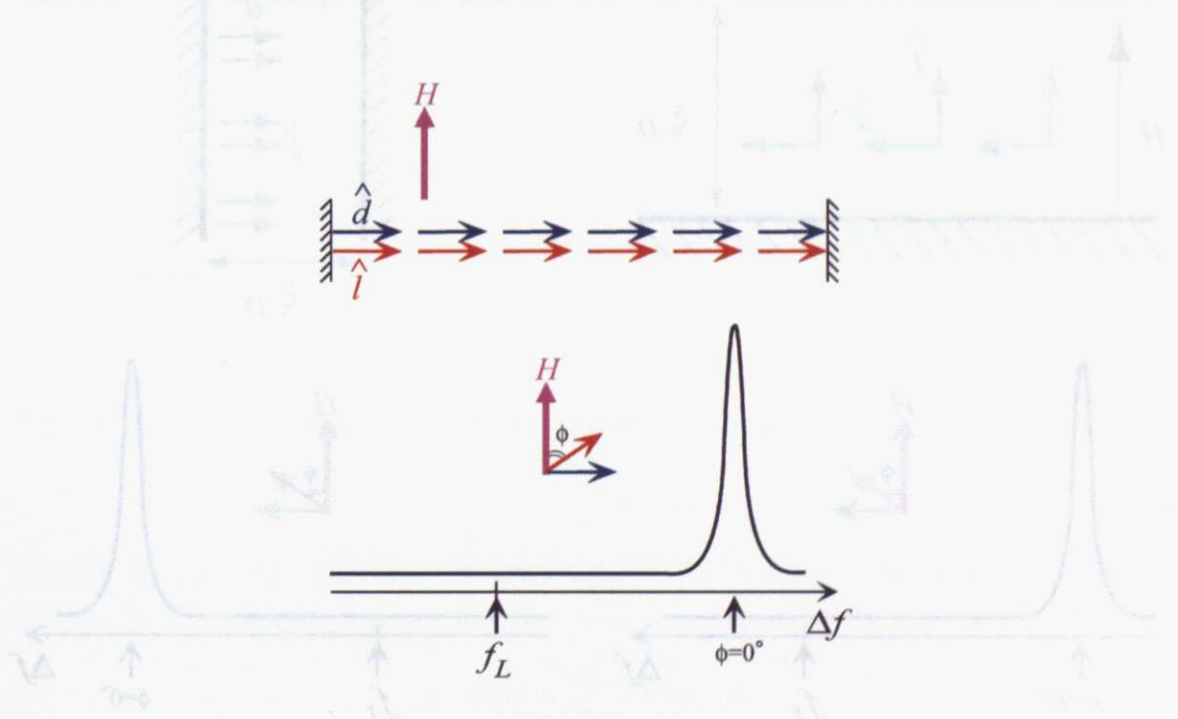


図 2.10 バルク空間中における A 相の NMR スペクトラムの模式図

もう 1 つ、 $^3\text{He-A}$ 相におけるテクスチャーの例として、平行平板間のテクスチャーを紹介

する。図 2.8 において、 H_D を越える磁場が壁に垂直にかかった場合、 $\vec{d} \perp \vec{H}$ となり、壁の近くでは $\vec{\ell}$ は壁に垂直のままだが、壁から離れるにしたがって双極子エネルギーにより $\vec{\ell} \parallel \vec{d}$ となることを見た。ここで、双極子コヒーレンス長 $\xi_D \approx 8 \mu\text{m}$ 程度の距離を隔てて、上にも壁がある場合を考える。このとき、平板間の中心部では双極子相互作用によって $\vec{\ell}$ は \vec{d} に引っ張られるが、上下の壁の強い影響により、 $\vec{\ell} \perp \vec{d}$ の構造を保ち、図 2.11 (左) のような周波数シフトが観測される。左右に平行平板がある場合は、 $\vec{\ell} \parallel \vec{d}$ となるので、図 2.11 (右) のようになる。 $\phi = 0^\circ, 90^\circ$ のとき、シフト量はそれぞれ $\omega_1^2 - \omega_L^2 = -\Omega_A^2, \Omega_A^2$ となる。

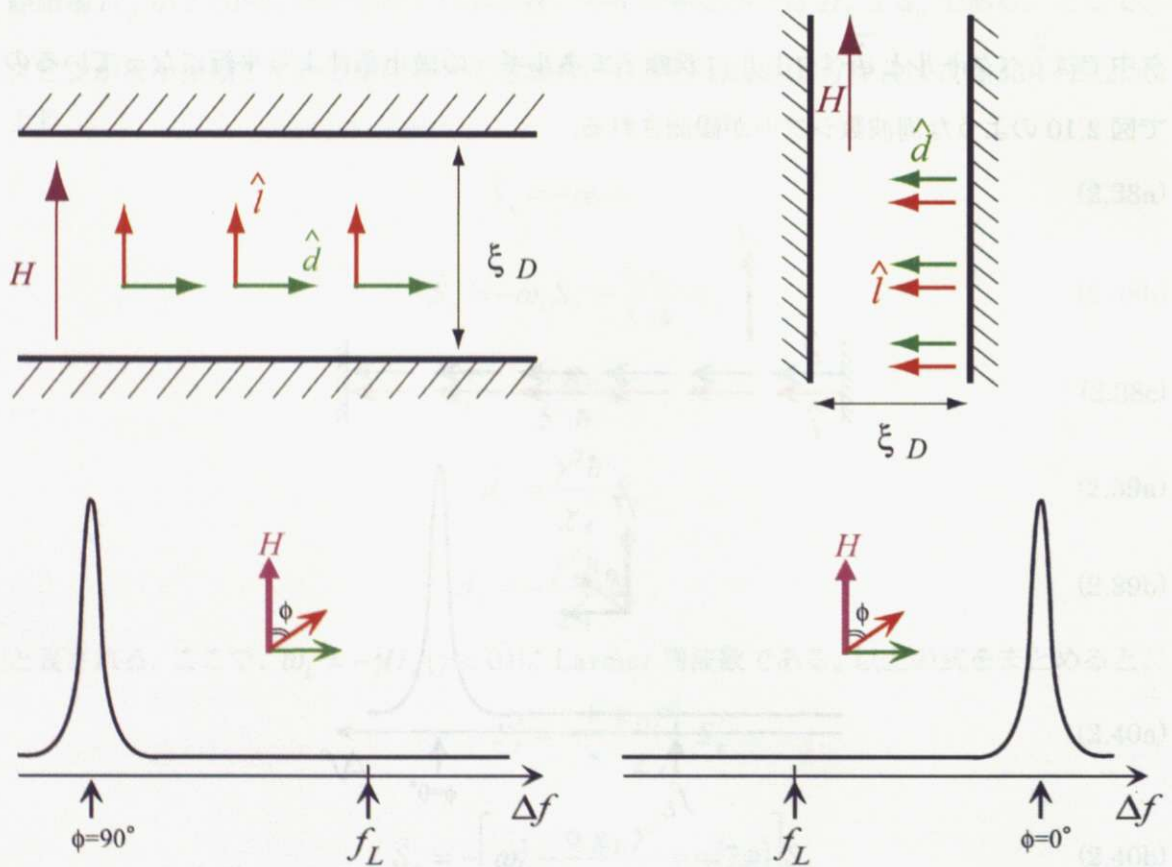


図 2.11 A 相において (左)上下、(右)左右に平行平板がある場合のテクスチャー

2.7.2 BW 状態

ABM 状態と同様にスピンの運動のみを考えると、

$$\dot{\theta} = -\gamma \vec{n} \times \left(\vec{H} - \frac{\gamma \hbar \vec{S}}{\chi_B} \right) \quad (2.44)$$

$$\dot{\vec{n}} = -\frac{\gamma^2 \hbar}{2\chi_B} \left(\vec{n} \times \vec{S}' - \frac{\gamma^2 \hbar}{2\chi_B} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left(\vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{S}') \right) \right) \quad (2.45)$$

と表される、BW 状態における Brinkman 方程式が得られる。次に、ABM 状態と同様に静磁場 \vec{H}_0 が z 方向に印加されているとき、スピンの微小振動している場合を考えると Brinkman 方程式より

$$\ddot{S}'_z = -3 \frac{g_D \gamma^2}{\chi_B} S'_z \quad (2.46a)$$

$$\ddot{S}_x = - \left[\omega_L^2 + 3 \frac{g_D \gamma^2}{\chi_B} \sin^2 \beta \right] S_x \quad (2.46b)$$

$$\ddot{S}_y = - \left[\omega_L^2 + 3 \frac{g_D \gamma^2}{\chi_B} \sin^2 \beta \right] S_y \quad (2.46c)$$

を得る。ここで、 β は \vec{n} ベクトルと \vec{H}_0 ベクトルの成す角である。つまり、静磁場方向成分は縦共鳴周波数

$$\omega_{||}^2 = 3 \frac{\gamma^2 g_D}{\chi_B} \quad (2.47)$$

で振動する。一方、静磁場に対して垂直成分は横共鳴周波数

$$\omega_{\perp}^2 = \omega_L^2 + \omega_{||}^2 \sin^2 \beta \quad (2.48)$$

で振動する。ここでも $\omega_{||}$ ($=\Omega_B(T)$) は温度に依存している。また、 $\omega_L \gg \Omega_B(T)$ が成立する場合、ラーマー周波数 ω_L からの周波数シフト $\Delta\omega_B = \omega_{\perp} - \omega_L$ は

$$\Delta\omega_B = \frac{\Omega_B^2(T)}{2\omega_L} \sin^2 \beta \quad (2.49)$$

となる。ここで、バルクサイズの円筒容器中における Flare-out texture の NMR スペクトラムの模式図を図 2.12 に示す。式から \vec{n} と \vec{H}_0 の間の角度 β が中心の $\beta = 0^\circ$ における

$\Delta f = 0$ から壁の $\beta = 63.4^\circ$ による $\Delta f = 0.8 \frac{(\Omega_B(T)/2\pi)^2}{2f_L}$ までの分布が現れる。

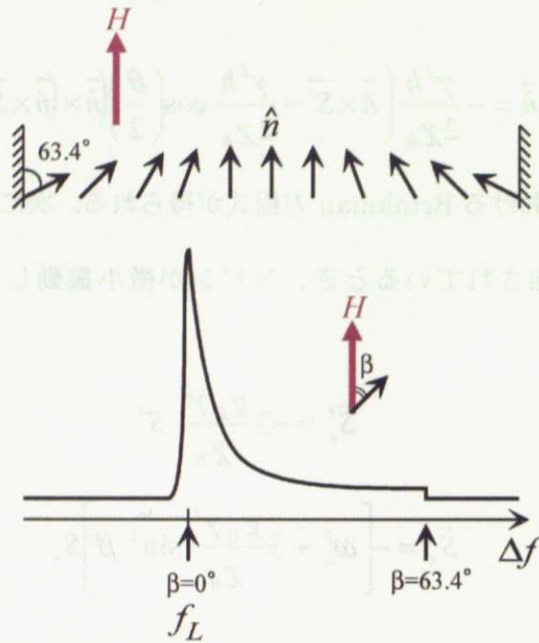


図 2.12 円筒容器中における B 相の Flare-out texture の NMR スペクトラムの模式図

B 相においても、上下、左右に狭い間隔を挟んで壁があれば、それぞれ $\hat{n} \parallel \overline{H_0}$ 、 $\hat{n} \perp \overline{H_0}$ となり、図 2.13 のような周波数シフトが観測される。 $\beta = 0^\circ$ 、 63.4° のとき、シフト量はそれぞれ $\omega_\perp^2 - \omega_L^2 = 0$ 、 $0.8\Omega_B^2$ となる。

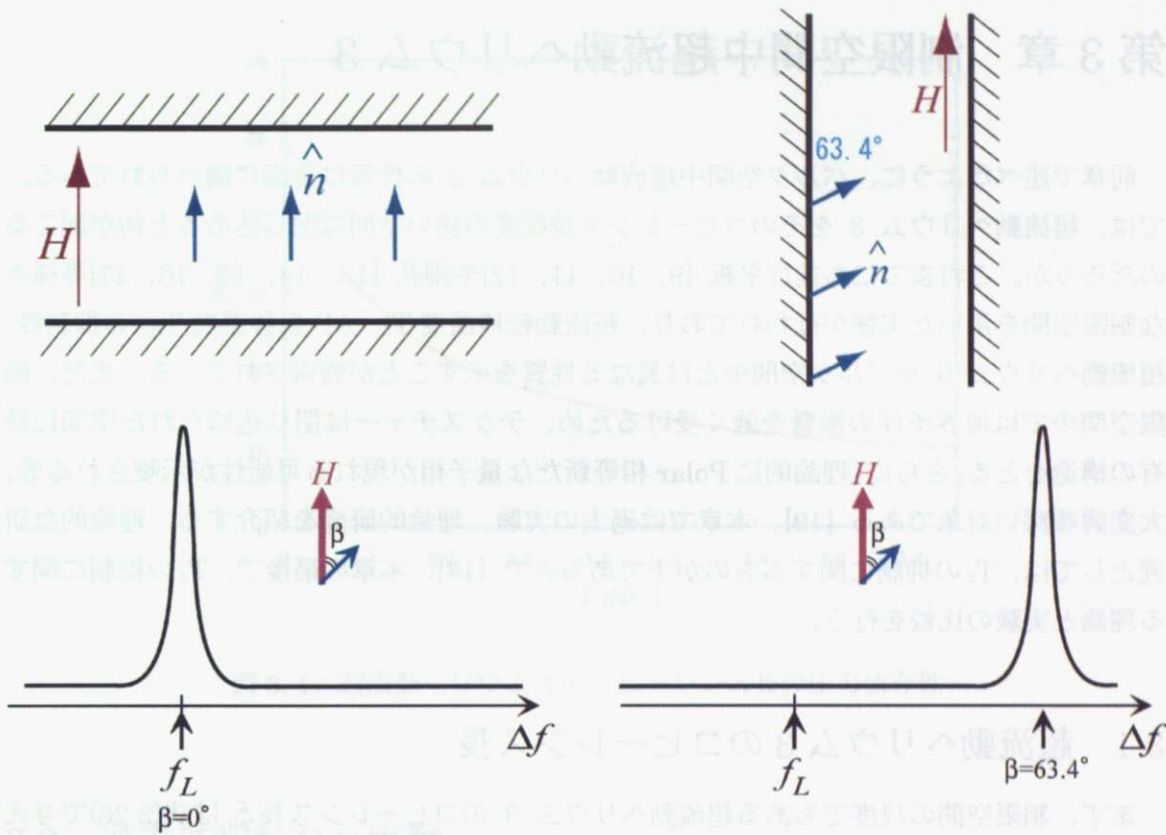


図 2.13 B 相において (左)上下、(右)左右に平行平板がある場合のテクスチャー

以上のように、NMR 測定では、異なるテクスチャーが実現している場合、異なる周波数シフトを示すシグナルとして選択的に取り出すことができる。

第3章 制限空間中超流動ヘリウム3

前章で述べたように、バルク空間中超流動ヘリウム3の性質は詳細に調べられている。では、超流動ヘリウム3をそのコヒーレンス長程度の狭い空間に閉じ込めると何が起こるのだろうか。これまでも並行平板 [9, 10, 11, 12] や細孔 [13, 14, 15, 16, 17] 等様々な制限空間を用いた実験が行われており、超流動転移温度 T_c 、AB 転移温度 T_{AB} の抑制等、超流動ヘリウム3がバルク空間中とは異なる性質を示すことが報告されている。また、制限空間中では境界条件の影響を強く受けるため、テクスチャーは閉じ込められた空間に特有の構造をとる。さらに、理論的に Polar 相等新たな量子相が現れる可能性が示唆される等、大変興味深い対象である [19]。本章では過去の実験、理論的研究を紹介する。理論的な研究としては、 T_c の抑制に関するものが主であるので [18]、本章の最後で、 T_c の抑制に関する理論と実験の比較を行う。

3.1 超流動ヘリウム3のコヒーレンス長

まず、制限空間の尺度でもある超流動ヘリウム3のコヒーレンス長 ξ_0 は式(2.26)で与えられる。 v_F や T_c の圧力依存性は調べられているので、それらの値を式(2.26)に代入すると、コヒーレンス長の圧力依存性が求まる(図3.1)。また、Ginzburg-Landau 理論によると、 T_c 近傍におけるコヒーレンス長は、

$$\xi(T) = \xi_0 / [(T_c - T)/T_c]^{1/2} \quad (3.1)$$

となり、 T_c 近傍において非常に長くなる。図3.1のように、超流動ヘリウム3のコヒーレンス長 ξ_0 は、圧力 (0~3.4 MPa) によって 50~10 nm 程度に変化する。本章で紹介する過去の実験における孔径は、300~2000 nm であり、コヒーレンス長の 5~40 倍程である。しかし、このような空間においても、 T_c や T_{AB} の抑制が観測される等、制限空間中における性質が現れている。

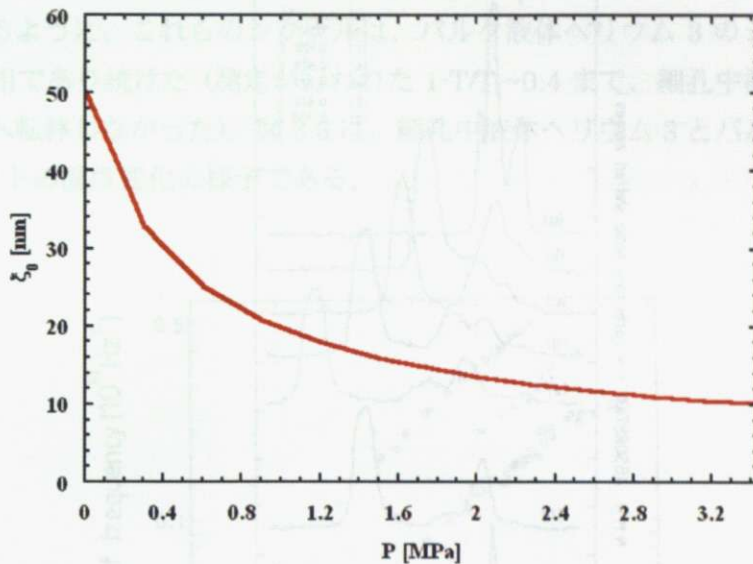


図 3.1 超流動ヘリウム 3 のコヒーレンス長の圧力依存性

3.2 過去に行われた実験

理論とは T_c の抑制に関してしか比較できないが、NMR 測定における周波数シフトや、フロー測定によって求めた臨界流 J_c 等も、制限空間中における振る舞いを示しているもので、これらも含め、過去に行われた実験を紹介する。

3.2.1 Saunders 等の実験 [13]

Saunders 等は、孔径 2000 nm の多数の細孔をもつソーダガラス（長さ 0.635 cm、半径 1.27 cm）を用いて、細孔中に閉じ込められた超流動ヘリウム 3 の NMR 測定を行った。測定条件としては、1.13、2.35、2.62、2.97 MPa の各圧力下、 $1-T/T_c \sim 0.4$ (1.13 MPa のときは $1-T/T_c \sim 0.45$) まで行っている。静磁場 H_0 は細孔に平行な向きに掛けられており、横共鳴の測定を行っている（縦共鳴の測定も行われているが、失敗に終わっている）。図 3.2 は、2.97 MPa 下における NMR シグナルの温度変化の様子である。

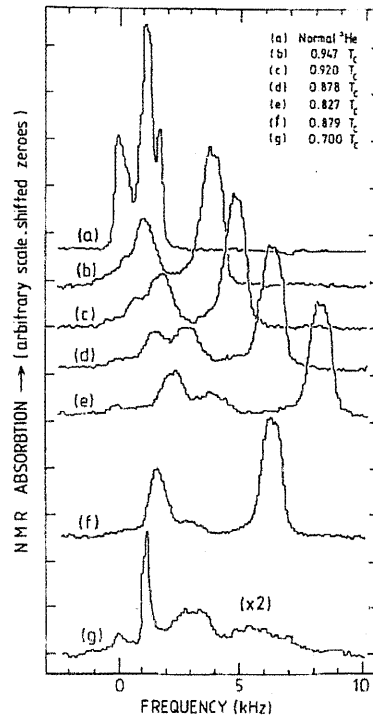


図 3.2 2.97 MPa 下、様々な温度において得られた NMR シグナル。(g)はバルク液体が B 相に転移した後で、大きさを 2 倍にしてある。0 kHz の位置にある小さなシグナルは、ガラス表面の固体層の寄与である。

(a)は液体ヘリウム 3 が常流動状態にあるときのシグナルであるが、シグナルは 2 つに分離している。これは、ガラスがつくる反磁場によって、細孔中液体ヘリウム 3 のシグナルが、ソーダガラスと容器の間にあるバルク液体ヘリウム 3 のシグナルよりも低周波数側に現れたためである。(b)以降は超流動状態におけるシグナルである。超流動状態におけるシグナルは、(e)が分かりやすく、大きなシフトを示すバルク液体ヘリウム 3 のシグナル、それより低周波数側に現れている 2 つの細孔中液体ヘリウム 3 のシグナル、0 kHz の位置にあるサンプルの表面に吸着している固体層のシグナルから成っている。

細孔中液体ヘリウム 3 の 2 つのシグナルは、異なる 2 つのテクスチャーによるものと解釈されている。さらに、温度を下げていく過程において、高周波数側のシグナルが低周波数側のシグナルへ移っていく様子が見られ、約 40 分で細孔中の液体のシグナルの 65 %が低周波数側のシグナルになった。(d)と (f)はほぼ同じ温度におけるシグナルであるが、(f)は時間をおいた後のシグナルである。低周波数側のシグナルは安定で、再び $T/T_c=0.965$ に上昇させるまでこのシグナル構成比は変わらない。Saunders 等はこのことに関して、高周波数側のシグナルは特異点を持つ不安定な状態(少なくとも T_c から遠いところでは非平衡状態)にあり、安定で特異点を持たない低周波数側のシグナルへ、緩やかにテク

スチャー転移しているのではないかと主張している。

(g)に見られるように、これらのシグナルは、バルク液体ヘリウム 3 のシグナルが AB 転移した後も A 相であり続けた (測定が行われた $1-T/T_c \sim 0.4$ まで、細孔中液体ヘリウムのシグナルは B 相へ転移しなかった)。図 3.3 は、細孔中液体ヘリウム 3 とバルク液体ヘリウム 3 の周波数シフトの温度変化の様子である。

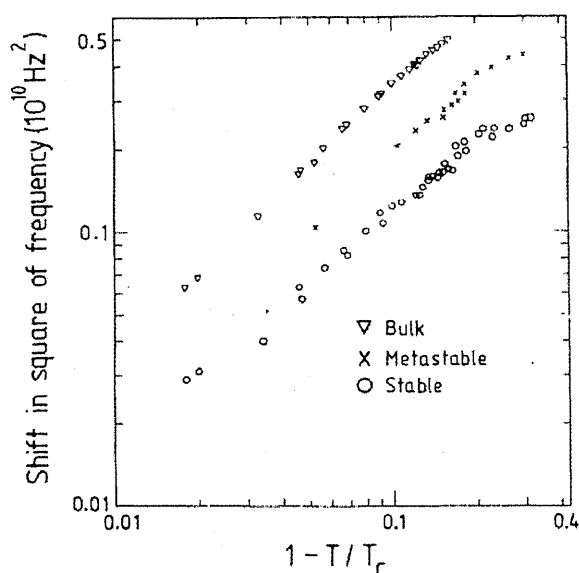


図 3.3 2.97 MPa 下、バルク液体ヘリウム 3 と 2000 nm の細孔中で観測された 2 つのテクスチャーの周波数の 2 乗のシフト量 $\Delta v^2 = v_t^2 - v_0^2$ の温度依存性 (温度は規格化されている)

細孔中液体ヘリウム 3 の 2 つのシグナルの周波数シフトは、共にバルク液体 $^3\text{He-A}$ の値より小さかったが、バルク液体 ^3HeA の値に比例していた。2 つのシグナルの内、高周波数側のシグナルのシフト量は、バルク液体 A 相の値の 0.56 ± 0.01 倍であり、低周波数側のシグナルのシフト量は、 0.34 ± 0.01 倍であった。

この実験から、制限空間中において、AB 転移温度 T_{AB} が抑制されることや、周波数シフトがバルク液体ヘリウム 3 とは異なること等が分かった。 T_c の抑制は報告されていない。しかし、得られた周波数シフトから、どのようなテクスチャーが実現しているかに関しては分かっておらず、理論的な研究が期待される。

3.2.2 Gould 等の実験 [14]

Gould 等は Saunders 等と同じ孔径 2000 nm の細孔をもつソーダガラス (長さ 1.2 cm、半径 1 cm) を用いて、細孔中に閉じ込められた超流動ヘリウム 3 の NMR 測定を行っている。Gould 等によると、ソーダガラスは 1200 万本の細孔を有しており、そのアスペクトレ

シオは 1500 とのことである。静磁場 H_0 は細孔に平行、垂直な向きに掛けられており、各場合について縦、横共鳴の測定を行っている（但し、 H_0 が細孔に垂直な向きに掛けられた場合の縦共鳴の測定は失敗に終わっている）。Saunders 等の結果と比較するため、まず H_0 が細孔に平行な向きに掛けられた場合の横共鳴の測定結果を紹介する。図 3.4 は、各条件下、超流動状態における NMR シグナルの模式図である。Saunders 等の結果に対応するのは、(b) と (c) である。

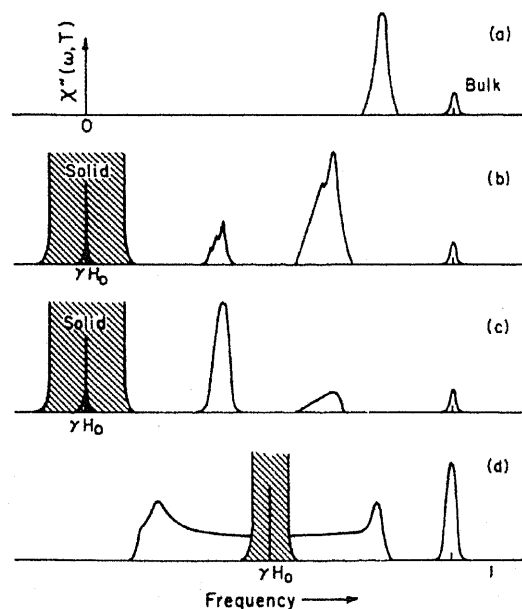


図 3.4 観測された重要な特徴を示す NMR シグナルの模式図。(a) H_0 を細孔軸に平行な向きに掛けたときの縦共鳴。右側にある小さなシグナルはバルク液体のもの。(b) H_0 を細孔軸に平行な向きに掛けたときの横共鳴。(c) (b) と同じであるが、時間が経過し、1 つのモードからもう 1 つのモードへ移った後。(d) H_0 を細孔軸に垂直な向きに掛けたときの横共鳴。この場合のディテクターのゲインは、バルク液体のシグナルが大きいことから分かるように、他の場合に比べて増幅されている。

Gould 等も Saunders 等と同様に、細孔中液体ヘリウム 3 のシグナルが 2 つあるという結果を得ており、それらの周波数シフト量は共にバルク液体ヘリウム 3 の値より小さい。また、高周波数側のシグナルが、 T_c 近傍では 1 時間、 $T/T_c \sim 0.8$ では数分で低周波数側のシグナルへ移っていく様子が観測されている点も同様である。Saunders 等の結果と同様、 T_c 近傍で高周波数側のシグナルが好まれるが、この温度域では、超流動ヘリウム 3 のコヒーレンス長が、細孔の大きさに比べて無視できないことが関係しているのではないかと述べられている。

図 3.5 は、細孔中液体ヘリウム 3 のシグナルの縦共鳴、横共鳴周波数と、バルク液体ヘリウム 3 のシグナルの縦共鳴、横共鳴周波数の比である。Saunders 等の結果に対応するのは、(b)である。

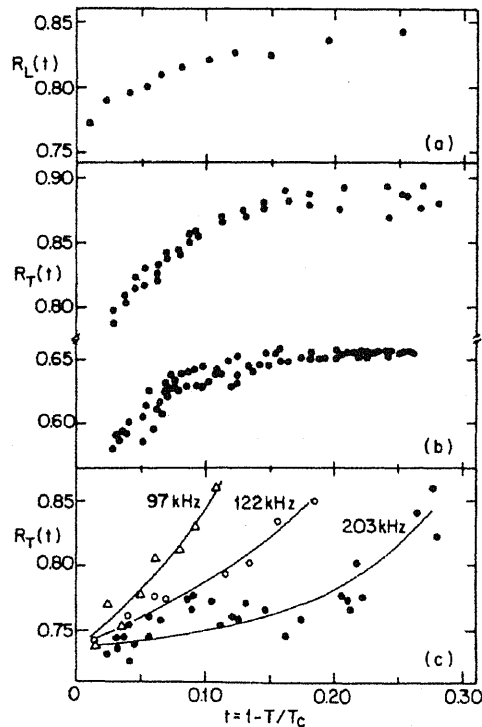


図 3.5 細孔中液体のシグナルの縦共鳴、横共鳴周波数と、バルク液体のシグナルの縦共鳴、横共鳴周波数の比。(a) H_0 を細孔軸に平行な向きに掛けたときの縦共鳴比。(b) H_0 を細孔軸に平行な向きに掛けたときの横共鳴比。(c) H_0 を細孔軸に垂直な向きに掛けたときの、3つの異なる周波数に対する横共鳴比。もし今回の実験においても $\omega^2 = (\gamma H_0)^2 + (R_T(t)(\Omega_A(t))^2$ が成り立つならば、3つのラインは重なるであろう。

これから分かるように、Saunders 等の結果と異なり、細孔中液体ヘリウム 3 のシグナルの周波数シフトは、バルク液体 $^3\text{He-A}$ 相の値に比例しない。つまり、Saunders 等が、2つの決まったテクスチャー間で転移が起こっていると主張しているのに対し、Gould 等は、転移している 2つのテクスチャーは、温度によってそれら自身も姿を変えていると主張している。結果が異なった理由として Gould 等は、Saunders 等が行った実験において、圧力が低かったためではないかと述べているが、Saunders 等は 2.97 MPa 下における測定も行っており、その主張が正しいかどうかは分からない (Gould 等は測定を行った圧力を記していない)。また、Saunders 等が、低周波数側のシグナルは特異点を持たないと述べているのに対し、Gould 等は、低周波数側のシグナルも特異点を持つと述べている。

さらに驚くべきことに、Gould 等は細孔中液体ヘリウム 3 のシグナルが、B 相へ転移する様子を観測している。

続いて、 H_0 が細孔に平行な向きに掛けられた場合の縦共鳴の測定結果に関して、細孔中液体ヘリウム 3 のシグナルは 1 つで、周波数シフト量はバルク液体 $^3\text{He-A}$ の値より小さく (図 3.4 (a))、バルク液体 $^3\text{He-A}$ の値に比例していなかった (図 3.5 (a))。

最後に、 H_0 が細孔に垂直な向きに掛けられた場合の横共鳴の測定に関してである。この場合、ラーマー周波数から、粗く言って対称的な位置に 2 つのシグナルが観測された (図 3.4 (d))。最初、ネガティブシフトしたシグナルがとても大きかったが、数分の内に完全に無くなった。2 つのシグナル間のシグナルは壊れていかず、低磁場下でより大きくなった (この場合、異なる 3 つの周波数で測定が行われている)。ポジティブシフトしたシグナルは、磁場、温度依存性が分離できず、これまでの全ての NMR 実験において成り立ってきた単純な 2 乗関係が成り立たないという結果が得られた (図 3.5 (c))。

このように、Saunders 等とほとんど同じ実験が行われたにも関わらず、いくつかの異なる結果が得られており、2000 nm というオーダーであっても、制限空間中 (特に細孔中) の超流動ヘリウム 3 の性質に関しては分からないことばかりであり、開拓の余地・意義が十分にある。

3.2.3 Manninen 等の実験 [15, 16]

Manninen 等は孔径 800 nm の細孔をもつニュークレポアーフィルター (厚さ 10 μm) と呼ばれる物質を用いて、細孔中で超流動 $^3\text{He-B}$ の臨界流 J_c の測定を行っている [15]。それによると、チャンネルの全表面積は $6.4 \times 10^2 \mu\text{m}^2$ である。0.35、0.7、1.5 MPa の圧力下で測定が行われており、各圧力下で定性的に似た結果が得られている。また、零磁場下と 28 mT の磁場中での測定が行われているが、特に違いは見られていない。

図 3.6 は実験セルの模式図である。

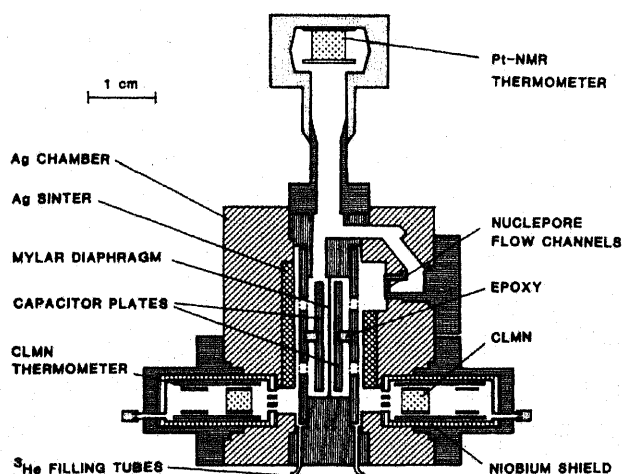


図 3.6 実験セルの模式図

マイラーダイアフラムを挟んで 2 つの部屋に分かれている。片方の電極でドライブを掛けることによってフローを起こし、もう片方の電極でレスポンスを測定している。図 3.7 は典型的な散逸測定における、規格化されたレスポンスとドライブの時間変化の様子である。

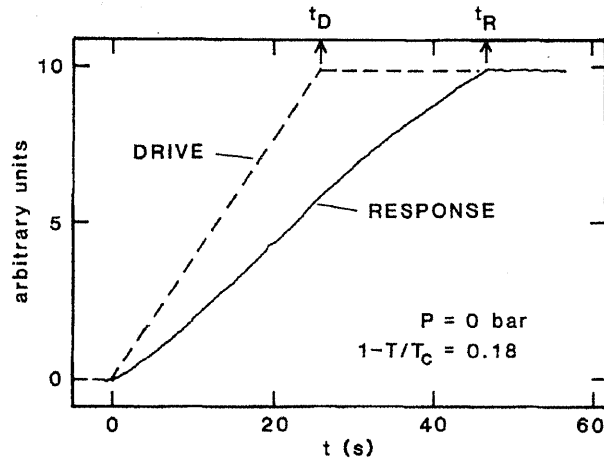


図 3.7 典型的な散逸測定における、規格化されたレスポンスとドライブ vs 時間

J_c の求め方としては、まず、質量流密度 J_s (応答カーブの傾きに比例 ($J_s \propto 1/t_R$)) の関数として、狭いフローチャンネルに沿った超流動 $^3\text{He-B}$ の圧力差 ΔP (ドライブとレスポンスの差) を $0 \sim t_R$ まで積分した値 ΔP_{av} (図 3.7 の破線と実線で囲まれた面積) を求める。このようにして得られた ΔP_{av} の J_s 依存性は図 3.8 のようになった。

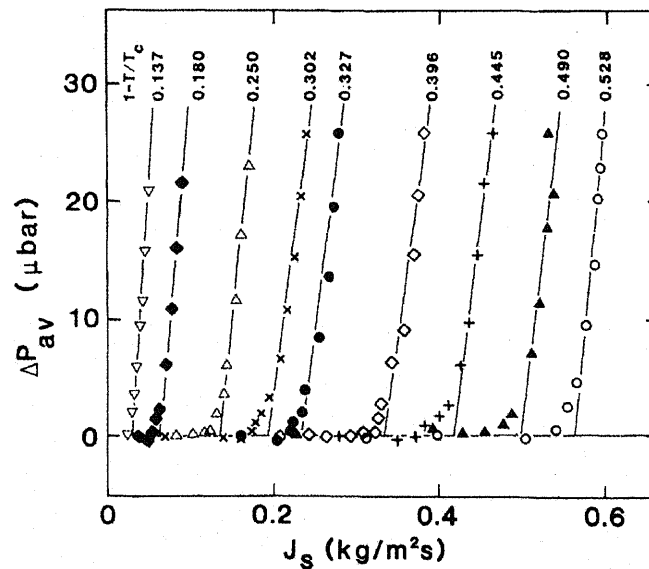


図 3.8 質量流がある間の平均圧力差 ΔP_{av} の、 $P=0$ 下での質量流密度 J_s 依存性。異なるシンボルは異なる一定温度での測定に対応している; $1-T/T_c$ の値が示されている。直線は、 J_c を決定するための、 $\Delta P_{av} = 0$ への外挿を示す。

$J_s - \Delta P_{av}$ 曲線が直線近似できる領域で、その直線を $\Delta P_{av} = 0$ まで外挿し、交点の横軸の値を J_c としている。流れが小さいときは、 $\Delta P = 0$ であり、このことは、散逸が小さいあるいは無いことを暗示している。一方、流れを J_c よりも大きい領域で増していくと、 ΔP は急激に成長し、散逸流へのはっきりとした転移が観測されている。

このようにして得られた J_c の各圧力下における温度依存性は、図 3.9 のようになっている。

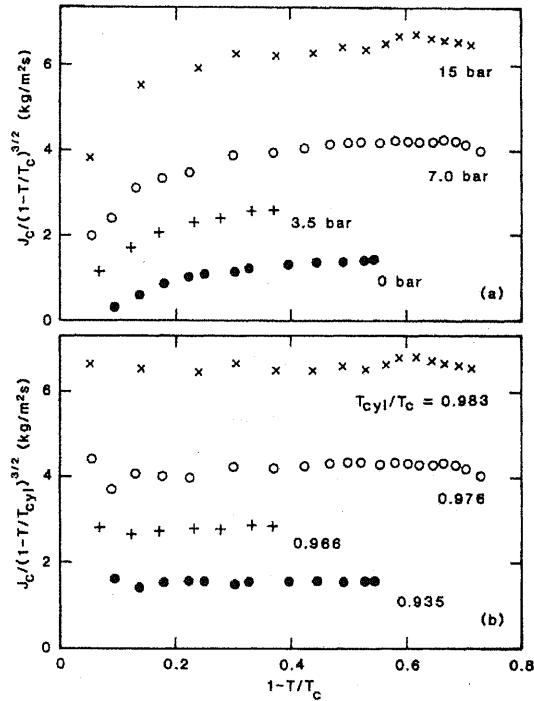


図 3.9 (a)異なる 4 つの圧力下における臨界質量流密度 J_c の温度依存性 (規格化されている)。(b) $(1 - T/T_{cyl})^{3/2}$ によって規格化された J_c 。

得られた J_c の絶対値、温度依存性と、弱結合理論からの予想とのずれは、少なくとも定性的には細孔中での ρ_s の抑制によって説明できる。べき乗則は、 $J_c \propto (1 - T/T_{cyl})^{3/2}$ (図 3.9 (b)) となっている。圧力による値の増え方は、弱結合理論からの予想よりも大きく、絶対値はこの理論から予想されるディペアリング流より小さかった。特に低圧領域で小さかったが、超流動ヘリウム 3 のコヒーレンス長は圧力の増加と共に減少するので、この振る舞いは超流動性の抑制とコンシステントである。

T_c の抑制に関しては、理論との良い一致を示している。

この孔径 800 nm の細孔を用いた実験においては、 T_c の抑制が理論と良い一致を示した。また、 J_c に関しても、 ρ_s の抑制が考えられるなど、制限空間中の性質が、孔径が小さくな

ったことによってより強く現れたといえる。この実験は低圧下において行われているが、Saunders 等の実験と異なり、バルク液体ヘリウム 3 の性質と同様、A 相は観測されず B 相のみ観測されている。

Manninen 等は先の実験と同じセットアップを用いて、細孔中で超流動 ^3He -A の臨界流 J_c の測定も行っている [16]。2.27、2.46、2.74 MPa の圧力下で測定が行われており、各圧力下で定性的に似た結果が得られている。図 3.10 は、 $P=2.46$ MPa 下において得られた ΔP_{av} の J_s 依存性である。

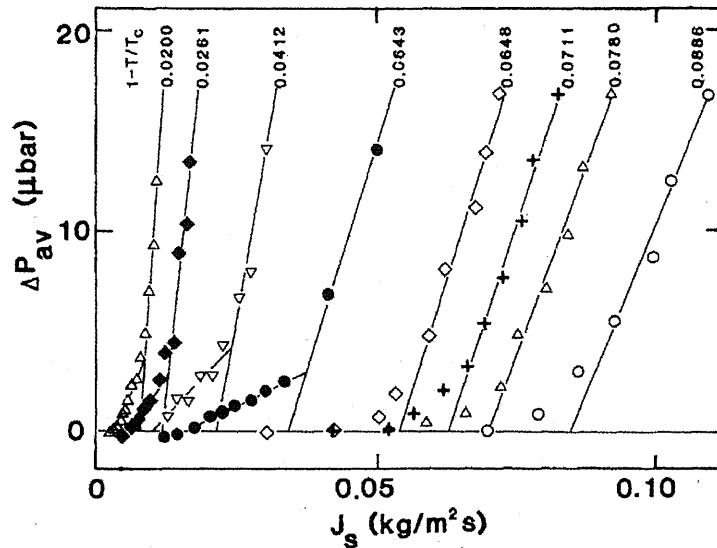


図 3.10 $P=2.46$ MPa 下、フローがある間の平均圧力差 ΔP_{av} の質量流 J_s 依存性; それぞれの点に対する規格化された温度が示されている。 $1-T_{AB}/T_c=0.064$; 過冷却のため、 $1-T/T_c=0.0643$ における点が測定されているが、細孔外のバルク液体は A 相である。直線は、 J_c を決定するための、 $\Delta P_{av}=0$ への外挿を示す。

J_s - ΔP_{av} 曲線は、バルク、細孔内の液体の A 相から B 相への転移温度をそれぞれ T_{AB} 、 $T_{AB(cly)}$ とすると、 $T > T_{AB}$ において、最初小さな傾きを持って増加し、その後大きな傾きを持って増加する、つまり 2 つの臨界流が存在している。大きな傾きを持つ領域と、 $T_{AB(cly)} < T < T_{AB}$ においては、先の論文で得られた、低圧下、B 相において得られた結果と似た振る舞いが観測されている。このとき得られた $d\Delta P_{av}/dJ_s$ の規格化温度依存性は、図 3.11 のようになった。

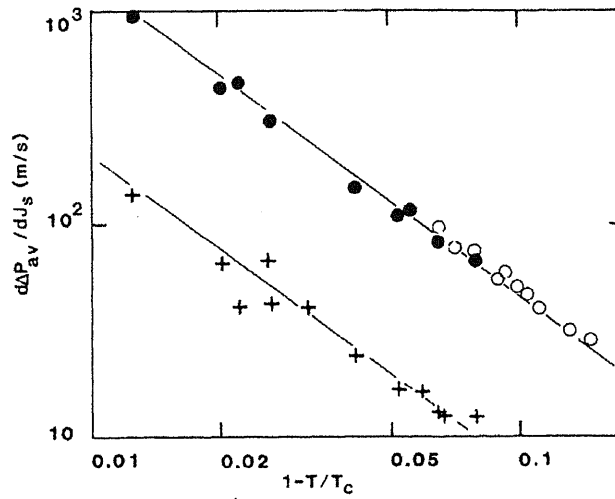


図 3.11 $P=2.46$ MPa 下における $d\Delta P_{av}/dJ_s$ vs 温度。丸は図 3.10 における急な傾きに対応する；黒塗りの丸は $T>T_{BA}$ に対応する。図 3.10 における小さな傾きは十字に対応する。線は $(1-T/T_c)^{3/2}$ の傾きを持つ。

大きな傾きの $d\Delta P_{av}/dJ_s$ は、 $T>T_{AB}$ でも $T<T_{AB}$ でも同じ直線 ($\propto(1-T/T_c)^{3/2}$) にのり、小さな傾きの $d\Delta P_{av}/dJ_s$ は、値の小さな直線 ($\propto(1-T/T_c)^{3/2}$) にのる。 J_c の規格化温度依存性は図 3.12 のようになっている。

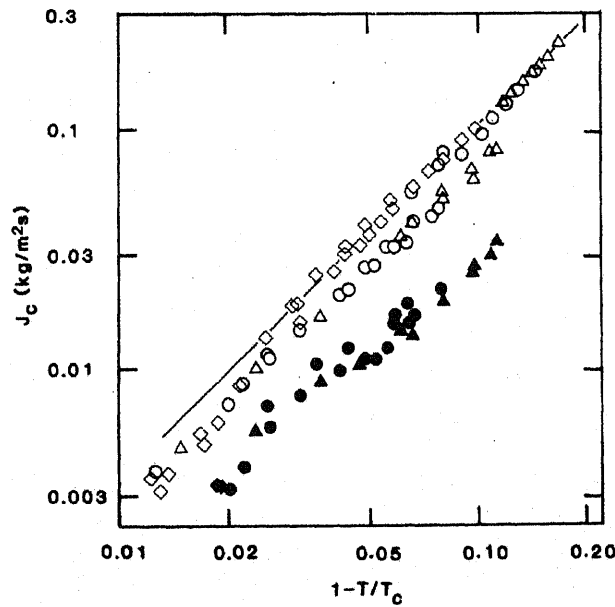


図 3.12 外挿された臨界流 J_c の温度依存性。ダイヤは $P=2.27$ MPa、丸は 2.46 MPa、三角は 2.74 MPa に対応する。黒塗りのシンボルは T_{BA} より上の温度域での外挿を表す。線は $(1-T/T_c)^{3/2}$ の傾きを持つ。

小さな傾きの J_c も、大きな傾きの J_c と似た振る舞いを示している。絶対値に関しては、 $T > T_{AB}$ において $T < T_{AB}$ の値より約 30 % 小さく、べき乗則温度依存性も $3/2$ より若干弱かった。 $T < T_{AB}$ での J_c は、GL 領域で得られるバルク液体 $^3\text{He-A}$ のディペアリング流の $1/4$ より小さい。また、細孔中液体ヘリウム 3 の AB 転移を $T_{AB(cly)}$ とすると、 $T > T_{AB(cly)}$ において圧力依存性ないが、 $T < T_{AB(cly)}$ においては、2.27~2.74 MPa の間で 10 % 変化した。昇温過程において、 J_c は $T_{AB(cly)}$ において 30 % 減少した。 T_{AB} での J_c の変化や、2 つ目の臨界流が存在する理由として、最初バルク液体ヘリウム 3 だけが転移するので、チャンネルの端に關係しているはずであると述べられている。

T_{AB} の抑制に関しては、 $P=2.27$ MPa 下において、 $1 \cdot T_{AB(cly)}/T_c=0.11$ 、 $1 \cdot T_{AB}/T_c=0.021$ 、 $P=2.74$ MPa 下において、 $1 \cdot T_{AB(cly)}/T_c=0.18$ 、 $1 \cdot T_{AB}/T_c=0.109$ 、 $T_{AB(cly)}/T_{AB}=0.92$ となった。この結果は、Saunders らの、直径 2000 nm の細孔中での $1 \cdot T_{AB(cly)}/T_c > 0.5$ と異なっている。この原因として Saunders 等のものよりも短い細孔を用いているため、バルク液体ヘリウム 3-B 相の液体が細孔内に入ってきたためではないかと主張している。 T_c の抑制に関しては、フローがないときの計算 (Rainer) と良い一致を示した。

先の実験と同様、 J_c や T_{AB} に関して、バルク液体ヘリウム 3 とは異なり、制限空間中の性質が現れたといえる。Manninen 等は T_{AB} に関する Saunders らの実験との相違について、細孔の長さの違いではないかと主張しているが、Gould 等の実験において、Saunders 等の細孔よりも長いものを用いているが AB 転移が観測されており、確定的なことは言えないであろう。

3.2.4 Kotsubo 等の実験 [17]

Kotsubo 等は孔径 400 nm の細孔をもつニュークレポアーフィルターを用いて、細孔中で超流動ヘリウム 3 の臨界流 J_c の測定を行っている。Kotsubo 等によると、ニュークレポアーフィルターの空孔率は 12.6 % である。0~2.9 MPa の様々な圧力下で、 $0.7T/T_c$ のオーダーあるいはそれ以下での測定が行われている。Kotsubo 等の実験セルの模式図は図 3.13 で、トーションアルオシレーターの振動周期を計測している。

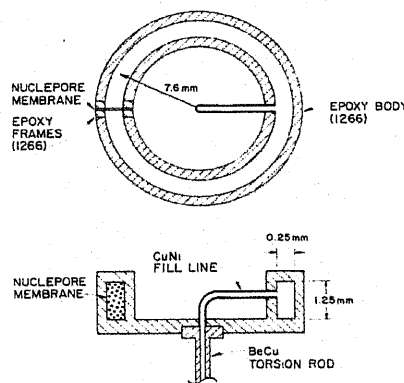


図 3.13 実験セルの模式図

図 3.14 は、 $P=2.00$ MPa 下、異なる 4 つの振幅 0.061 nm (白四角)、 0.19 nm (黒四角)、 0.61 nm (白丸)、 0.91 nm (黒丸) に対する結果であり、温度に対して振動子の周期をプロットしている。

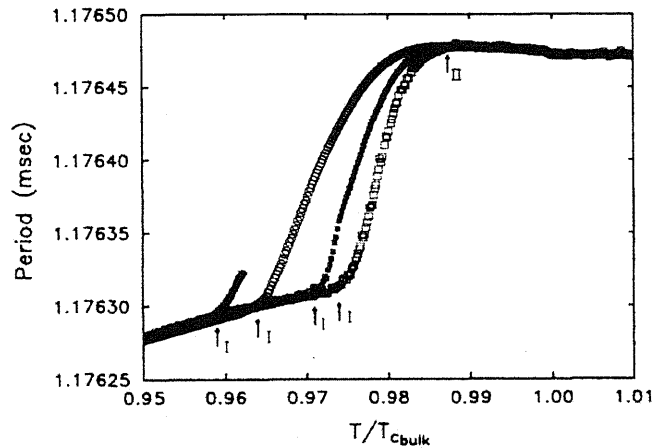


図 3.14 $P=2.00$ MPa 下、異なる 4 つの振幅 0.061 nm (白四角)、 0.19 nm (黒四角)、 0.61 nm (白丸)、 0.91 nm (黒丸) に対する結果。温度に対して振動子の周期をプロットしている。記すべき特徴は、 ~ 2.445 mK におけるバルク転移の印、細孔中液体の超流動転移の発現の印である特徴 II、特定の振幅に対する散逸スーパーフローの発現の印である特徴 I である。

温度を下げていくと、まずバルク液体ヘリウム 3 の超流動転移、続いて細孔中液体ヘリウム 3 の超流動転移 (特徴 II)、最後に各振幅に対する散逸超流動流のオンセット (特徴 I) が起こる。 $T > T_{II}$ 、 $T < T_I$ において、周期に振幅依存性はないが、 $T_I < T < T_{II}$ においてある。バルク液体ヘリウム 3 の超流動転移で周期が少し上昇するのは、細孔中で第 4 音波が発生するためと考えられる。 $T < T_I$ において、細孔中液体ヘリウム 3 は臨界流より手前の超流動状態にある。このような低散逸状態が観測できたのは、圧力差に対して高感度な測定を行ったためではないかと考えている。 $T_I < T < T_{II}$ において、バルク液体ヘリウム 3 の超流動を加速させる、細孔を横切る圧力差により、温度の上昇に伴い周期が増加する。この圧力差は、細孔中で速度誘起散逸流が起こっていることを暗示しており、誘起速度によって、温度の上昇に伴いインピーダンスの劇的な増加が観測された。特徴 I は 2.35 、 2.90 MPa 下の A 相においても観測されたが、B 相における結果から予想されるよりも低い温度において観測された。図 3.15 は、 0.15 MPa 下における臨界流 $J_{cs}^{2/3}$ の規格化温度依存性である。

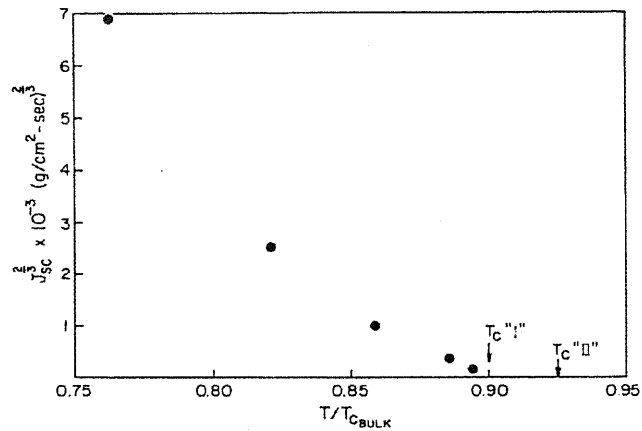


図 3.15 0.15 MPa 下における臨界流 $J_{CS}^{2/3}$ の温度依存性 (規格化されている)。データは $2/3$ べき乗則とコンシステントでない。 $T_c^{I''}$ と $T_c^{II''}$ はそれぞれ特徴 I と II の温度に対応する。

絶対値は、過去の実験において観測された飽和臨界流の $1/3 \sim 1/2$ の値であった。温度依存性も異なっており、べき乗則は $3/2 \sim 2$ であった。全ての圧力下において似た結果が得られている。図 3.16 は、特徴 I と II の圧力依存性である。

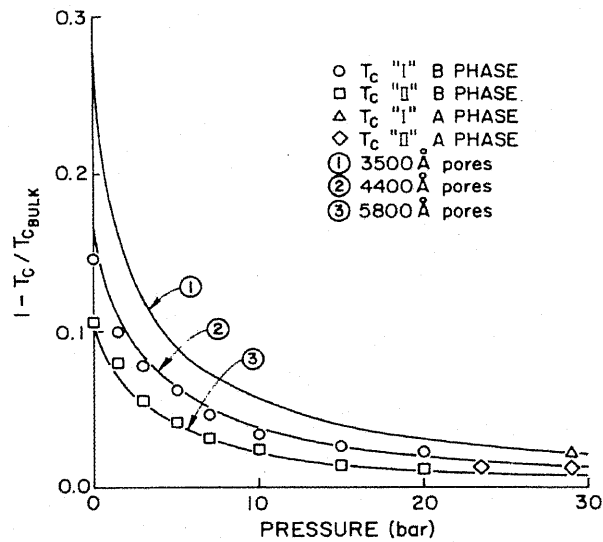


図 3.16 特徴 I と II の圧力依存性。比較のために示されているのは、孔径 350、440、580 nm の細孔に対する Kjalldman 等の計算結果である (線)。Polycritical point より上の領域において得られたデータは、B 相において得られたデータに対応する値よりも抑制が大きいことに注目。

T_c の抑制は理論から期待される値よりも小さかった。Kotsubo 等は、以上において得られた結果は孔径分布によるものではないと主張している。なぜなら、Manninen 等が用いたものと同じニュークレポアーフィルターを用いており（大きさは 1/2）、散逸流のオンセットの温度領域は狭い。また、もしとても大きな細孔があれば、 J_c は通常の値で飽和するはずである。

この実験において、これまでで最小の孔径 300 nm 細孔が用いられており、 J_c の温度依存性が 3/2 のべき乗則に従わない等の性質が得られた。しかし、 T_c の抑制が理論から期待される値よりも小さいという結果も得られている。

3.3 理論的研究

T_c や T_{AB} の抑制に関する理論的研究を紹介する。

3.3.1 Kjaldman 等による理論 [18]

Kjaldman 等は、長さ無限大の細孔中液体ヘリウム 3 の超流動転移温度 T_c の孔径依存性を理論、数値的に求めた。彼等の理論によれば、細孔壁でのヘリウム 3 準粒子の散乱が diffusive か specular かによって結果は大きく異なる。ここで、diffusive、specular な散乱とは、それぞれ分散、鏡面的な散乱のことである。

細孔壁における散乱が diffusive な場合、秩序変数 $A_{sj}(\vec{r})$ に対する境界条件は、

$$A_{sj}(\vec{r} = \text{boundary}) = 0 \quad (3.2)$$

となり、Ginzburg-Landau 理論より、細孔中液体ヘリウム 3 の超流動転移温度 T_c の孔径依存性は、バルク液体ヘリウム 3 の超流動転移温度 T_c^0 、コヒーレンス長 ξ_0 、定数 $\alpha = 2.4048$ 、細孔の半径 R を用いて、

$$T_c = T_c^0 \exp(-\xi_0 \alpha^2 / R^2) \quad (3.3)$$

と求まる (図 3.17)。

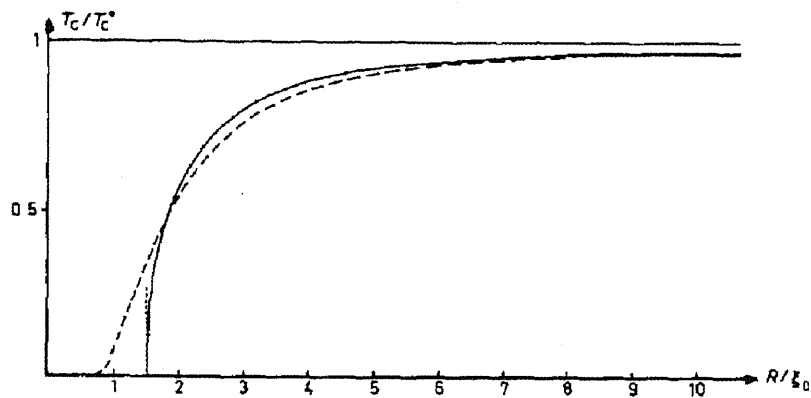


図 3.17 Diffusiveな散乱壁を用いたときの転移温度の細孔の半径 R 依存性。Ginzburg-Landau 領域と臨界孔径近傍の漸近的な結果はそれぞれ破線、点線、数値計算結果は線で与えられている。

一方、細孔壁における散乱が specular であれば、転移温度の抑制はない。

臨界サイズ近傍における細孔中の秩序変数の振幅の細孔の半径 R 依存性が図 3.18 に示してある。

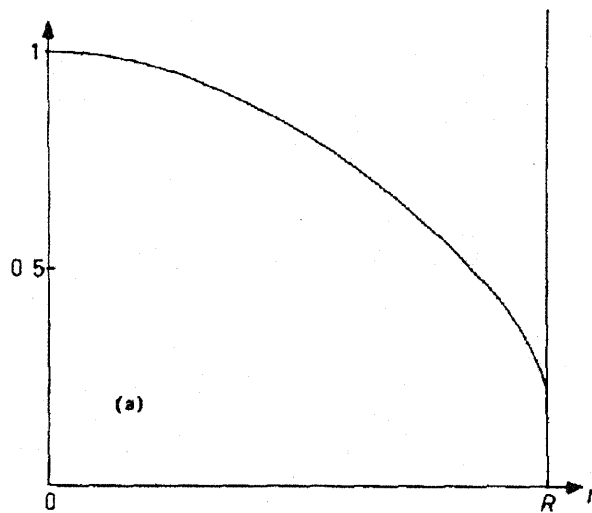


図 3.18 臨界サイズ近傍での細孔中の秩序変数の振幅の細孔の半径 R 依存性。中心で 1 に規格化してあり、秩序変数に対する Legendre 多項式展開 (15 多項式) を用いて計算してある。

バルク空間中において、秩序変数の振幅は空間分布を持たないが、制限空間中においては持つことも分かる。

この研究から、制限空間中において、壁におけるヘリウム 3 準粒子の散乱が diffusive な

場合、超流動転移温度の抑制が起こること、散乱が specular な場合は起こらないこと、その他にも秩序変数の振幅が空間分布を持つ等、液体ヘリウム 3 が、バルク空間中とは異なる性質を示すことが予想される。

3.3.2 Li 等による理論 [19]

Li 等は、Ginzburg-Landau 理論を用いて非常に狭い円筒容器中超流動ヘリウム 3 の研究を行った。

\hat{z} を半径 R の円筒孔の対称軸にとり、 $(\hat{e}^{(1)}, \hat{e}^{(2)}, \hat{e}^{(3)}) = (\hat{r}, \hat{\phi}, \hat{z})$ の座標系において、

$A_{\mu}(r, \phi) = D_{\nu} \hat{e}_{\mu}^{(\nu)} \hat{e}_i^{(j)}$ (D_{μ} は r のみに依る) という形の状態を考えると、非常に制限された空間中において、それぞれ A-polar 相、ゆがんだ B 相に対応する以下の 2 つの安定状態を見つけることができる。

$$A_{\mu}(r, \phi) = \hat{z}_{\mu} \left[D_3(r) \hat{z} + i D_1(r) \hat{r} + i D_3 \hat{\phi} \right] \quad (3.4a)$$

$$A_{\mu}(r, \phi) = D_3 \hat{z}_{\mu} \hat{z}_i + D_1(r) \hat{r}_{\mu} \hat{r}_i + D_2(r) \hat{\phi}_{\mu} \hat{\phi}_i \quad (3.4b)$$

$P=0.4$ MPa 下、同じ無次元半径 $r \equiv R/\xi(T) = 10$ を持つ円筒空間中の A-polar 相の秩序変数 (D_i^A) とゆがんだ B 相 (D_i^B) の空間分布が図 3.19 に示してある。

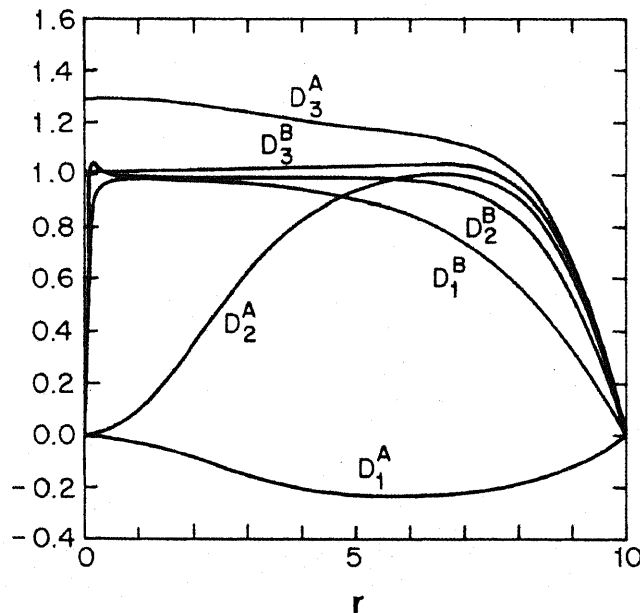


図 3.19 $P=0.4$ MPa 下、同じ無次元半径 $r \equiv R/\xi(T) = 10$ を持つ円筒空間中の A-polar 相の秩序変数 (D_i^A) とゆがんだ B 相 (D_i^B) の空間分布

diffusive、specular な境界条件に対する、A-polar 相とゆがんだ B 相の相境界は、それぞれ図 3.20、図 3.21 に示してある。

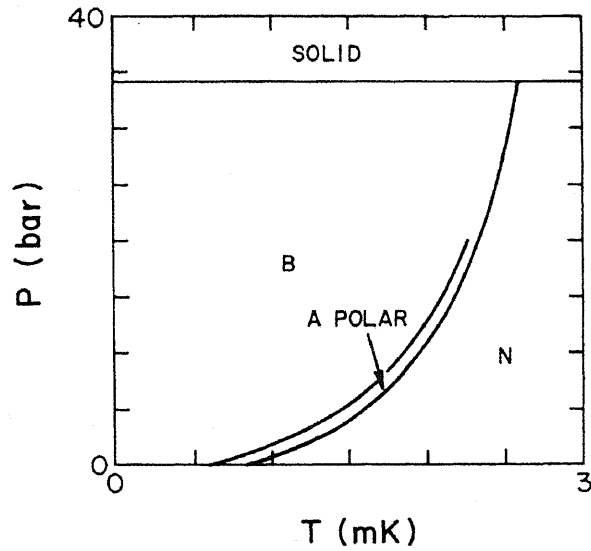


図 3.20 diffusive な境界条件に対する半径 $R=300$ nm の円筒中ヘリウム 3 の相図

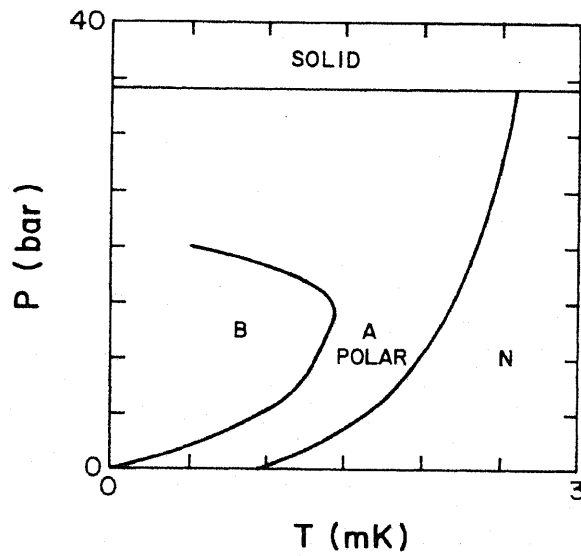


図 3.21 specular な境界条件に対する半径 $R=300$ nm の円筒中ヘリウム 3 の相図

diffusive な表面散乱に対する A-polar 相と常流動相を分ける相境界は、バルク液体ヘリウ

△3の転移温度 $T_c(P)$ を用いて、次のように与えられる。

$$T(P) = T_c(P) \left\{ 1 - \left[\xi_0(P)/R \right]^2 (1 + \pi^2/4) / (1 - \pi^2/4) \right\} \quad (3.5)$$

specularな散乱に対しては、この相境界はバルクのものと同じ、つまり、 $T(P) = T_c(P)$ となる。diffusive、specularな表面散乱に対する円筒中の相図はかなり異なっている。diffusiveな表面散乱の場合、polycritical pointより下の領域で、A-polar状態は、 T_c 近傍の非常に狭い範囲でのみ安定化される。specularな場合、この範囲ははるかに広がる。この理由はdiffusive、specularな表面の両方に対して単純で、孔に沿った対応する超流動密度が図3.22に示してある。小さな半径の孔中での支配的な秩序変数は、polar成分 $\hat{z}_\mu \hat{z}_i$ (T が T_c にとっても近いときに生き残る成分でもある)であるからである。specularな場合、このpolar成分は、小さな半径に対してさえ孔を通してほとんど一定である。一方、diffusiveな場合、このpolar状態は強く抑制される。この系はもはや、この最後に残った状態から凝縮エネルギーの得を得ることはできないのである。

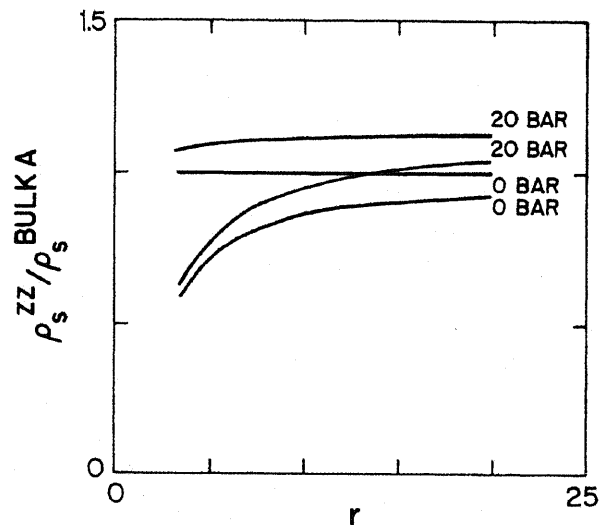


図3.22 0、2 MPa 下における円筒孔に沿った超流動密度 $\rho_s^{zz} / \rho_s^{bulk}$ 。ほとんど平らな曲線が specular な境界条件に対するものであり、その他の2つが diffusive な境界条件に対するものである。 $r \equiv R/\xi(T)$ は、円筒の無次元半径である。

先の研究と同様、制限空間中において、壁におけるヘリウム3準粒子の散乱がdiffusiveな場合、超流動転移温度の抑制が起こること、散乱がspecularな場合は起こらないこと、その他にも秩序変数の振幅が空間分布を持つことが予想された。さらに、この研究では、Polar

相等新たな量子相が現れる可能性が示唆されている。

3.4 T_c の抑制に関する理論と実験の比較

本章で紹介した T_c の抑制に関する理論と実験の比較を行う。Kjaldman 等によって、Ginzburg-Landau 理論を用いた場合、細孔中液体ヘリウム 3 の超流動転移温度 T_c の孔径依存性は、式(3.3)と求められている。これと本章において紹介した実験結果を比較したのが、図 3.23 である。

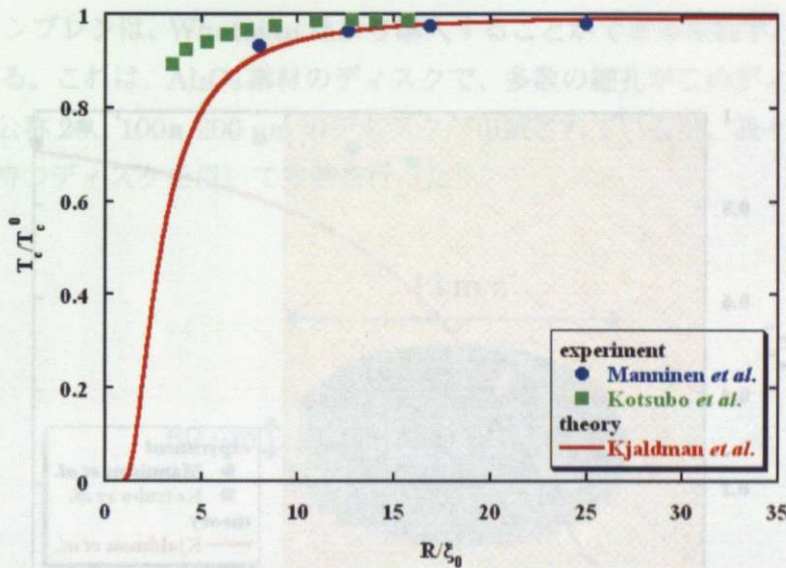


図 3.23 超流動転移温度 T_c の孔径依存性の理論予測と実験結果の比較

Kotsubo 等も述べていたように、孔径 300 nm の細孔を用いた実験において、 T_c の抑制は理論から期待される値よりも小さいが、この原因は特定できていない。

これ以外にも、Saunders 等と Gould 等が、ほとんど同じ実験を行ったにも関わらず、いくつかの異なる結果が得られる等、未解決の事項が残った。さらに、ヘリウム 3 準粒子の壁における散乱が specular な場合には T_c の抑制がないことや、Li 等によって、polar 相の出現が予言される等、観測が望まれる事柄も多い。よって、さらに孔径の小さい細孔を用いた実験や、制限空間中の性質を確かなものにするため、より多くの研究が行われる必要があるであろう。

3.5 本研究の目的

そこで、本研究では、孔径 20、100 nm の細孔中に閉じ込められた液体ヘリウム 3 の連続波核磁気共鳴 (cw-NMR) 測定を、様々な圧力下において行った。超流動ヘリウム 3 のコヒーレンス長 ξ_0 は、図 3.1 のように変化するため、選択した孔径は超流動ヘリウム 3 のサイズ効果を研究するのに適していると言える。また、これまでに行われた実験において用いられた最小の細孔は孔径 300 nm のものであるため、今回の実験では液体ヘリウム 3 の制限空間中での性質がより顕著に現れる可能性がある。孔径 20、100 nm の細孔に対する R/ξ_0 は、圧力によってそれぞれ 0.2~1.0、1.0~5.0 の間で変化する。図 3.23 に対応させると、図 3.24 で網掛けした領域を扱うことになる。

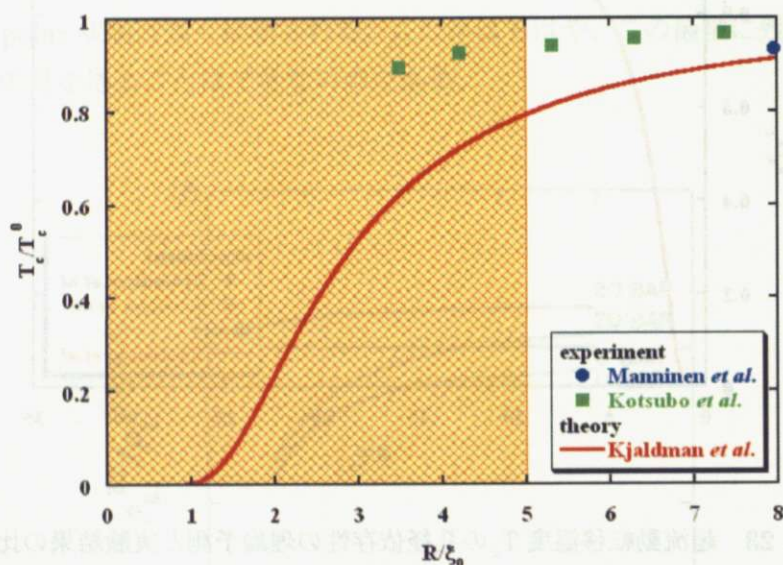


図 3.24 本研究で扱う制限空間

この図から、散乱が diffusive な場合、本研究では T_c の著しい抑制が予想され、液体ヘリウム 3 が超流動状態にならない可能性も考えられる。

測定手段として NMR を用いたのは、第 2、3 章で述べてきたように、超流動ヘリウム 3 に対して、NMR の実験は大変強力な観測手段であり、テクスチャーを観測することも可能だからである。本章で紹介した NMR の実験においても見られたように、異なる空間中からのシグナルは分離して得られるのである。本研究においても、細孔中からのシグナルが選択的に取り出されることが期待される。NMR 測定に関して、1 本の細孔を用いて測定を行うことが理想的であるが、感度の面において困難である。そこで、次章で紹介するように、多数の細孔を持つ基盤を用いて測定を行うことにした。

第4章 1次元細孔と実験セル

基盤の性質は実験上大変重要であるため、本章では、本研究で用いた Anopore メンブレンと呼ばれるポーラスアルミナ基盤の基本的な物性と、それを用いて製作した実験セルについて述べる。基盤には、できるだけ均一な孔径分布を持つこと、アスペクトレシオ（細孔の長さと孔径との比）が大きいこと等が望まれる。

4.1 Anopore メンブレン

Anopore メンブレンは、Whatman 社より購入することができる生物学、化学用の精密フィルターである。これは、 Al_2O_3 素材のディスクで、多数の細孔がこのディスクを貫いている（図 4.1）。公称 20、100、200 nm のディスクが市販されているが、我々は孔径 20、100 nm の細孔を持つディスクを用いて実験を行った。



図 4.1 Anopore メンブレンの模式図

4.1.1 Anopore メンブレンの作成方法

Anopore メンブレンの作成は、

- ①Al の陽極酸化により酸化物層が形成される
- ②酸化物層が酸および電場の作用により選択的に溶解される
- ③中心に直行した細孔を有する円筒状の構造の集合体が形成される

という手順で行われる。孔径は陽極酸化電圧に依存することが知られており、化成電圧を変化させることによって制御している。表面に規則的な突起配列を有するモールドを Al 表面に押し付け、規則的な窪み配列を形成するインプリント処理により細孔発生を開始点を付与することで、細孔が理想配列した陽極酸化ポーラスアルミナを得ることも可能なよう

である [20]。

4.1.2 Anopore メンブレンの特徴

Anopore メンブレンのメリットとして、

1. 細孔の配向性が良いこと
2. 孔径分布の均一性が良いこと
3. アスペクトレシオが大きいこと
4. NMR 測定に必要な要素である絶縁体であること

が挙げられる。1. 細孔の配向性が良いことに関して、図 4.2 は、孔径 200 nm の細孔を持つディスクの (a)表面図と (b)断面図 (SEM 像)である。明るい部分が壁、暗い部分が細孔であるが、(b)断面図から、細孔が縦方向にきれいに走っている様子を見ることができる。

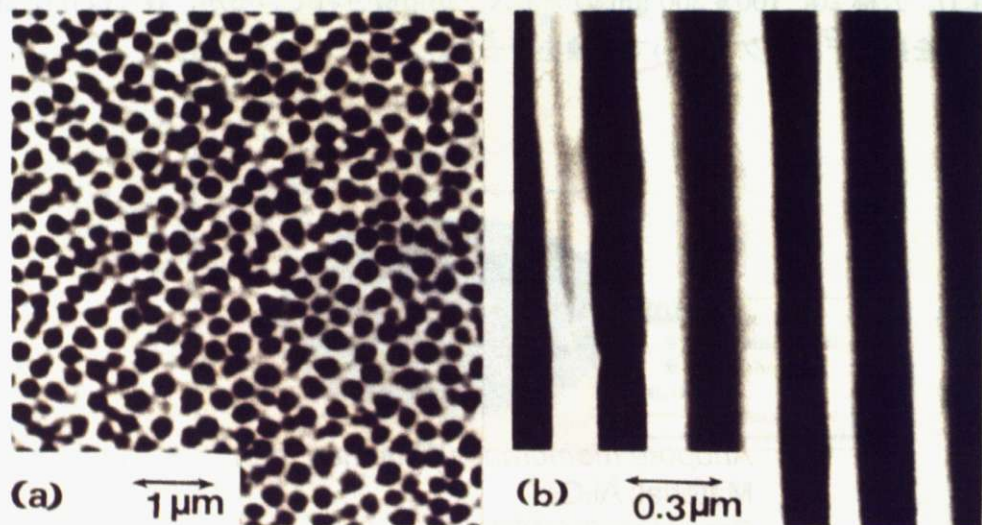


図 4.2 孔径 200 nm の細孔を持つディスクの (a)表面図と (b)断面図 (SEM 像) [21]

2. 孔径分布の均一性が良いことに関して、図 4.3 は、孔径 20、100 nm の細孔を持つディスクの孔径分布である。多少のばらつきはあるが、ほとんどが公称半径の 0.5~2.0 倍程度の範囲内におさまっている。

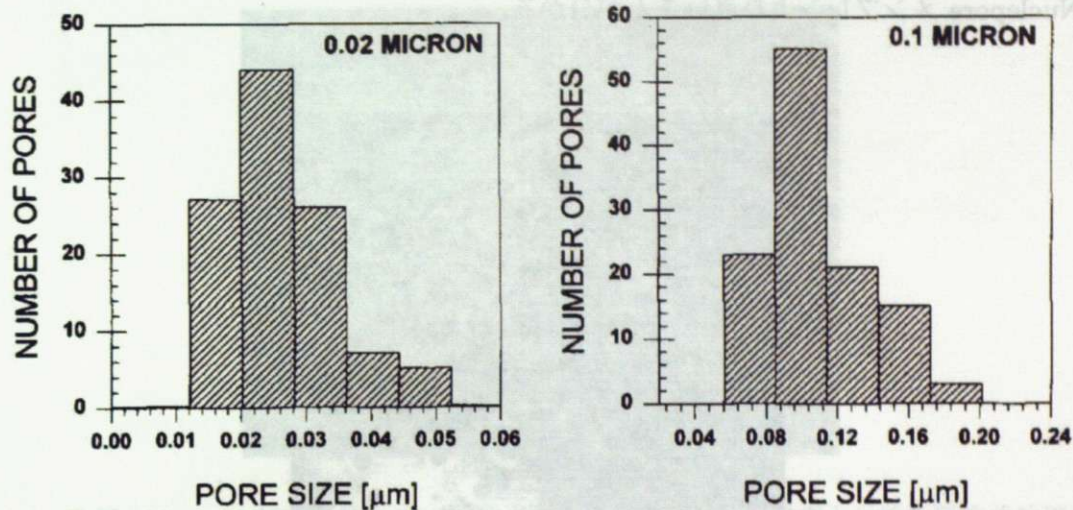


図 4.3 孔径 20、100 nm の細孔を持つディスクの孔径分布[22]

図 4.4 は、孔径 20 nm の細孔を持つディスク上に、スパッタリングによって Fe を堆積させ、Fe ネットワークを形成させた実験における表面図 (SEM 像) である。右へいくほど Fe の堆積量は増え、ネットワークの厚さは、(a)10 nm (b)15 nm (c)20 nm となっている。図 4.2、4.4 を直接見ても、ある程度のばらつきの範囲内で、孔径が均一に分布している様子を見とることができる。



図 4.4 孔径 20 nm の細孔を持つディスクの表面図: ネットワークの厚み (a)10 nm (b)15 nm (c)20 nm (SEM 像) [23]

3. アスペクトレシオが大きいことに関して、ディスクの厚さは 60 μm であるため、孔径 20、100 nm の細孔のアスペクトレシオはそれぞれ、3000、600 である。前章で紹介した実験において多く用いられていた Nuclepore メンブレン (厚さ: 10 μm) よりも厚いため、アスペクトレシオが大きい。図 4.5 は、孔径 200 nm の細孔を持つ Nuclepore メンブレンの表面図 (SEM 像) であるが、図 4.2 と比べると、空孔率に関して、Anopore メンブレンの方

が Nuclepore メンブレンより高いことが分かる。

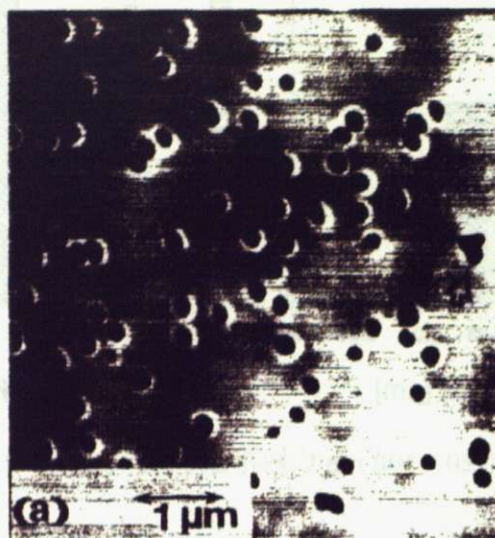


図 4.5 孔径 200 nm の細孔を持つ Nuclepore メンブレンの表面図 (SEM 像) [24]

一方、Anopore メンブレンのデメリットとして、

- 表面がフラットでなくある程度凹凸があること
- アスペクトレシオが大きいとは言っても有限であることが挙げられる。

4.1.3 Anopore メンブレンの空孔率

実験結果を考察する上で、空孔率に関する情報は欠かすことができないので、ここからは Anopore メンブレンの空孔率について考察する。Whatman 社のカタログには、空孔率 25~50%と書かれているが、正確な値は分かっていない。そこで、物性研究所の SEM を用いて、表面観察を行った。図 4.6、4.7 は、それぞれ孔径 100、200 nm の細孔を持つディスクの表面図 (SEM 像) である。SEM 像を得るには、伝導体である必要があるが、Anopore メンブレンは絶縁体であるため、表面に Pt をコートした後に撮影している。光っている塊が所々に見られるが、これは Pt の塊であると思われる。

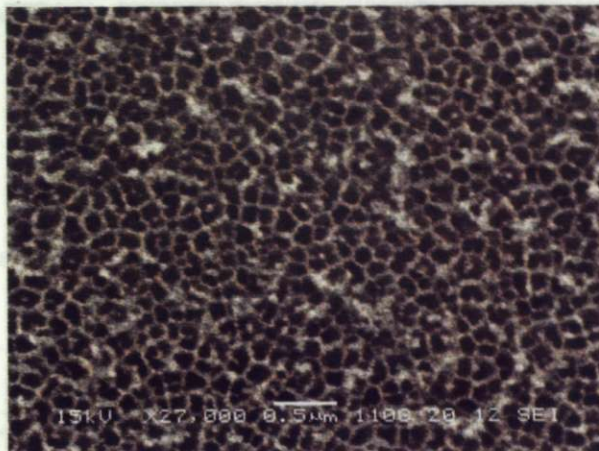


図 4.6 孔径 100 nm の細孔を持つディスクの表面図 (SEM 像) 東京大学物性研究所物質設計評価施設化学分析室木内陽子氏のご協力の下観察された。

この像を拡大して細孔数を数え、それぞれの孔径を 100 nm として求めた空孔率は、31.81% である (細孔はディスクを貫いているとしている)。

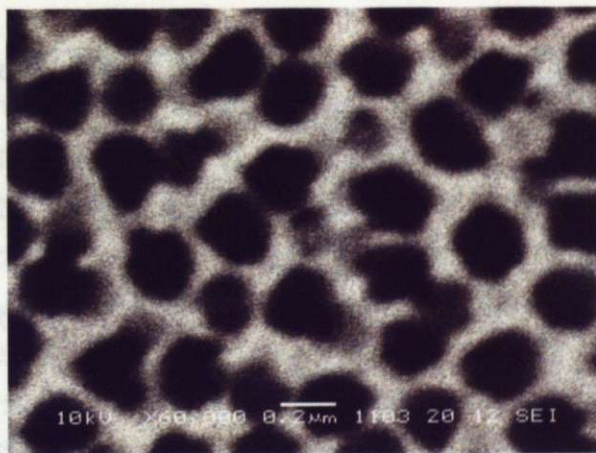


図 4.7 孔径 200 nm の細孔を持つディスクの表面図 (SEM 像)

一方、図 4.8 は孔径 20 nm の細孔を持つディスクの表面図 (SEM 像) である。この SEM 像から見積もられる値もその程度であった。そこで、空孔率を 25% と仮定して実験セルの表面積 S_{cell} を求めると、 $S_{cell} = 96.28 \text{ m}^2$ となる (これは、Macor の内型、ディスクの上下両面の表面積も含めた値であるが、細孔壁に対するそれらの割合は、0.06% 程度である)。また、このとき実験セル内の各空間の体積の見積もりは表 4.1 のようになる (各ディスク間の間隔は、平均すると約 6 μm である)。

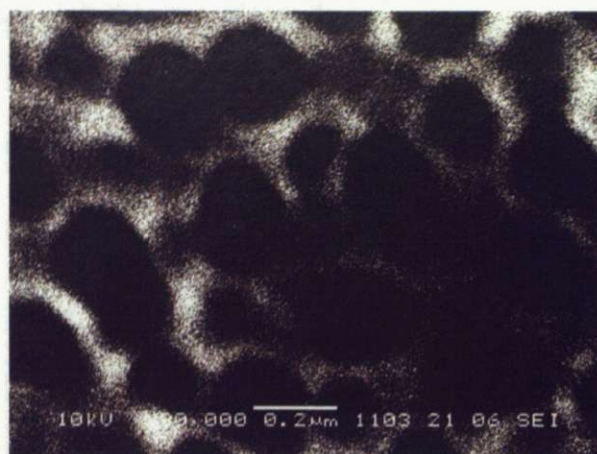


図 4.8 孔径 20 nm の細孔を持つディスクの表面図 (SEM 像)

この図を見るかぎり、孔径 200 nm 程度の細孔がいくつか開いているように見える。この場合、同様の方法を用いて求めた空孔率は、44.42 %である。但し、図 4.9 は孔径 200 nm の細孔を持つディスクの表面図 (SEM 像)であるが、これと見比べると、図は全体的に暗い部分が見え、うまく撮影することができていないと結論した。この大きさの細孔を撮影するのは困難なようである。今のところ、孔径 20 nm の細孔を持つディスクの表面図としては、図 4.4 を信用するのがよいのではないかとと思われる。図 4.4 から求められる孔径 20 nm の細孔を持つディスクの空孔率は、26.85 %である。

4.2 実験セル

次に、孔径 20、100 nm の細孔を持つ Anopore メンブレンを用いたセルの製作について述べる (以下、それぞれ 20、100 nm セルと書く)。

4.2.1 20 nm セル

この実験で我々が用いた Anopore メンブレンは、直径 13 mm、厚さ 60 μm のディスクである。20 nm セルは、91 枚のディスクを積み重ねて構成している (図 4.9)。

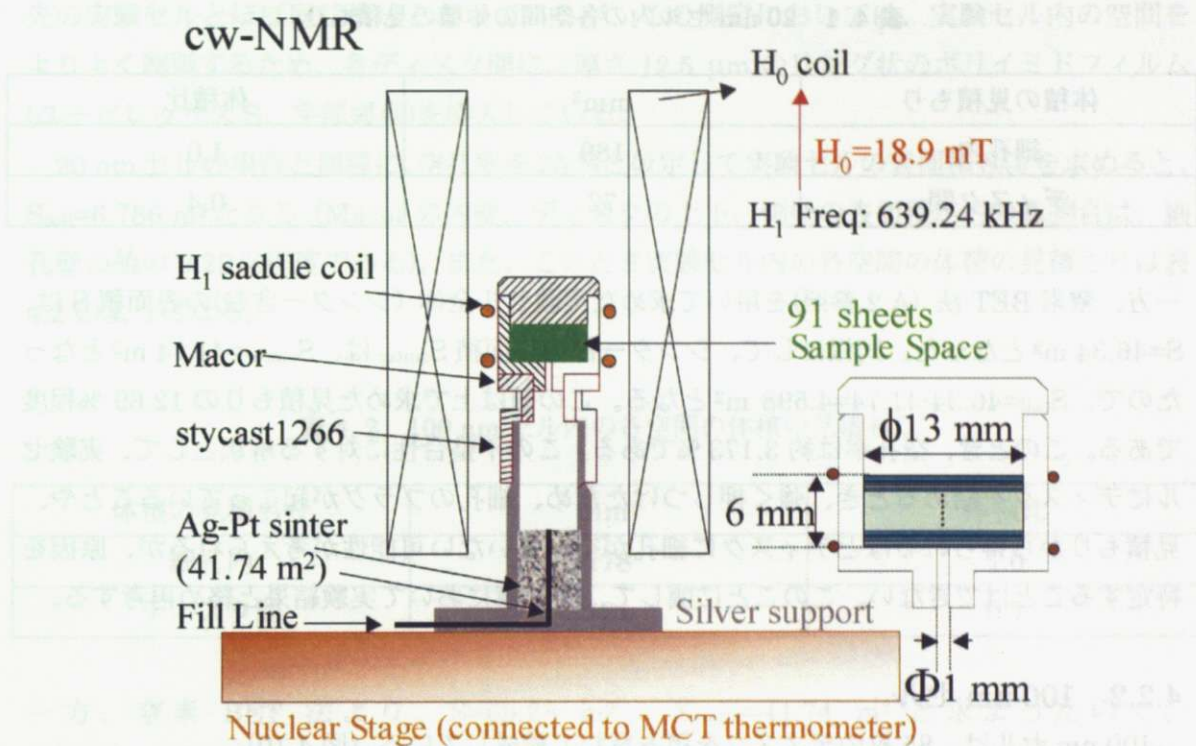


図 4.9 20 nm セルの模式図

91 枚ものディスクを用いているのは、NMR シグナルの感度を上げるためである。ディスクは、Macor と呼ばれるセラミックスの容器の中に入れてある。この容器は、STYCAST1266 を介してシルバーサポートにつなげてあり、各部分のつなぎ目は、液状の STYCAST1266 を薄く塗った後乾燥させてつなげている。その際、つなぎ目の部分 (Macor の容器とシルバーサポートの側壁) にカッター等で軽く傷を付けてから液状の STYCAST1266 を薄く塗り、少し染み込むようにしてつなぎあわせると、つなぎ目が丈夫になり、低温域でのリークや、つなぎ目が割れてしまうのを防ぎやすい。

核断熱消磁法によって冷やされる核ステージと実験セルとの熱接触は、銀の粉末を焼結した熱交換器 (シンター) によってなされている。銀の粉末の持つ広い表面積によって、固体と液体の間のカピツァ抵抗を軽減している。

ヘリウム 3 は、キャピラリーを通して下から実験セル中に導入する。

ここで、前節で触れた、セルの空孔率、表面積について再び考える。前節で述べたように、Whatman 社のカタログによると、ディスクの空孔率は約 25 % である。文献 [23] の SEM 像から見積もられる値もその程度であった。そこで、空孔率を 25 % と仮定して実験セルの表面積 S_{cell} を求めると、 $S_{cell}=36.23 \text{ m}^2$ となる (これは、Macor の内壁、ディスクの上下、側壁の表面積も含めた値であるが、細孔壁に対するそれらの割合は、0.06 % 程度である)。また、このとき実験セル内の各空間の体積の見積もりは表 4.1 のようになる (各ディスク間の間隔は、平均すると約 $6 \mu\text{m}$ である)。

表 4.1 20 nm セル内の各空間の体積の見積もり

体積の見積もり	mm ³	体積比
細孔内	189	1.0
ディスク間	72	0.4

一方、窒素 BET 法 (A.2 参照) を用いて求めた実験セル全体 (シンター含む) の表面積 S は、 $S=46.34 \text{ m}^2$ となった。同様に、シンター部の表面積 S_{sinter} は、 $S_{\text{sinter}}=41.74 \text{ m}^2$ となったので、 $S_{\text{cell}}=46.34-41.74=4.598 \text{ m}^2$ となる。この値は上で求めた見積もりの 12.69 % 程度である。このとき、空孔率は約 3.173 % である。この不整合性に対する解釈として、実験セルにディスクを詰めるとき、強く押しつけたため、細孔のプラグが起こっていることや、見積もりから得られるほどディスクに細孔が空いていない可能性が考えられるが、原因を特定することはできない。このことに関して、第 6 章において実験結果と絡め再考する。

4.2.2 100 nm セル

100 nm セルは、85 枚のディスクを積み重ねて構成している (図 4.10)。

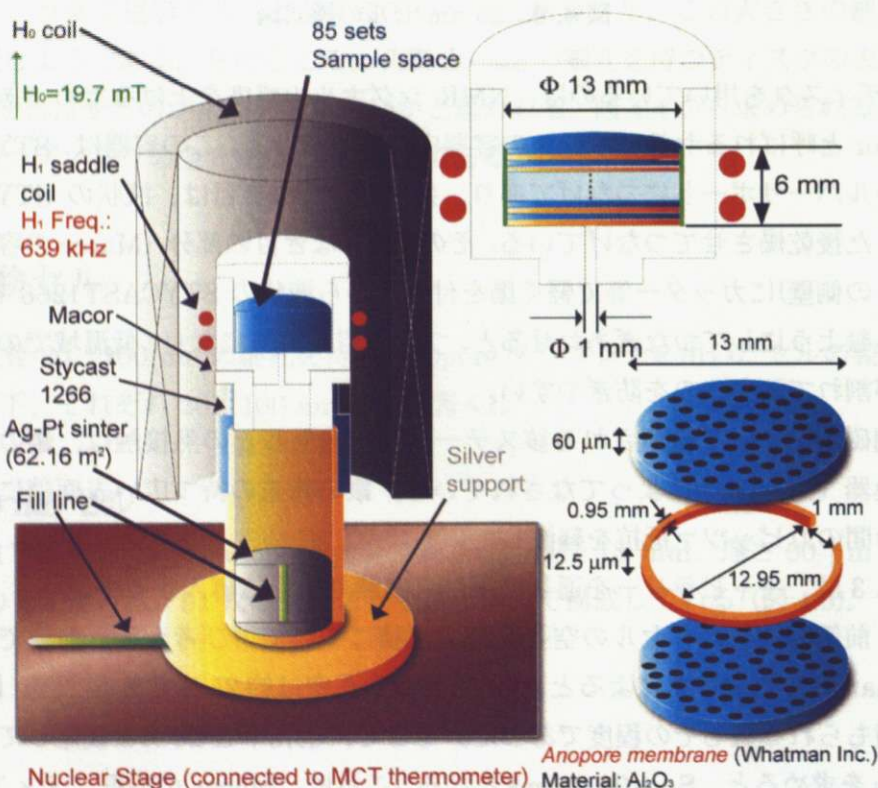


図 4.10 100 nm セルの模式図

先の実験セルとほぼ同じ構成となっているが、この測定においては、実験セル内の空間をよりよく制御するため、各ディスク間に、厚さ 12.5 μm のリング状のポリイミドフィルム (ユーピレックス S、宇部興産) を挿入している。

20 nm セルの場合と同様に、空孔率を 25 % と仮定して実験セルの表面積 S_{cell} を求めると、 $S_{\text{cell}}=6.786 \text{ m}^2$ となる (Macor の内壁、ディスクの上下、側壁の表面積が占める割合は、細孔壁の値の 0.29 % 程度である)。また、このとき実験セル内の各空間の体積の見積もりは表 4.2 のようになる。

表 4.2 100 nm セル内の各空間の体積の見積もり

体積の見積もり	mm^3	体積比
細孔内	178	1.0
ディスク間	121	0.7

一方、窒素 BET 法より、 $S=69.28 \text{ m}^2$ 、 $S_{\text{sinter}}=41.74 \text{ m}^2$ と求めたので、 $S_{\text{cell}}=69.28-41.74=27.54 \text{ m}^2$ となる。この値は上で求めた見積もりの 104.98 % 程度である。このとき、空孔率は約 26.25 % となり、上で仮定した値と同程度となり、見積もり程度の細孔が開いていると考えられる。