

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2005～2008

課題番号：17204029

研究課題名(和文) ナノ多孔体中新規ヘリウム量子流体の基底状態解明

研究課題名(英文) Study for the ground states of helium quantum fluids in nanopores

研究代表者

和田 信雄 (Nobuo Wada)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：90142687

研究成果の概要：

ナノ極限環境(ナノ・サイズ細孔が規則的構造をもつナノ多孔体)において、次元性や相関を制御した新規 4He および 3He 量子流体を実現する研究を行った。ナノケージ内では、4He の量子クラスターの可能性を見出した。ナノ多孔体中 4He 薄膜では 1次元と 3次元フォノン状態を実現し、次元性を明瞭に反映した超流動転移(オンセット)や超流動性を初めて観測した。また 2次元超流動転移の高周波数依存を鮮明に観測した。多孔体中 3He 薄膜では、そのボルツマンガスを実現し、低温で 1次元や 3次元のフェルミ縮退状態を実現した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	16,600,000	4,980,000	21,580,000
2006年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2007年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2008年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
総計	38,400,000	11,520,000	49,920,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：ヘリウム, 低次元量子流体, ナノ材料, ボース・アインシュタイン凝縮, フェルミ縮退, 超流動, 低温物理

## 1. 研究開始当初の背景

バルクの 4He および 3He 液体は、それぞれボースおよびフェルミ量子流体の理想的な研究対象である。そして低温で 4He は 3次元超流動相転移、3He はフェルミ液体になり超低温でパラマグノン相互作用により P 波超流動になる。2次元ヘリウムは平らな固体表面上で実現され、4He は Kosterlitz-Thouless 超流動転移することが知られている。さらに低次元の 1次元やゼロ次元ヘリウムの量子凝縮

は実現されていなかった。またヘリウム量子流体の相互作用の種類や大きさは、バルク液体では限定的な種類や強さしか変えることができない。

新たなパラダイムである 1次元やゼロ次元のヘリウムを実現し、吸着密度や基盤の分子修飾で相互作用を任意に制御するために、我々は規則的な構造をもつナノ・サイズの多孔体に吸着したヘリウムの研究を国内外で最初に開始した。

## 2. 研究の目的

(1)バルクのヘリウム液体は密度変化の範囲が限定的だが、理想的な3次元量子流体である。2次元性を反映したヘリウム流体は、グラファイトやマイラー・シートなどの固体表面上の吸着系で実現されてきた。1次元やゼロ次元のヘリウム量子流体は、過去に実現されておらず、我々はナノ・サイズの直径のトンネルやナノ・ケージを持つナノ多孔体において初めて実現し、低次元ヘリウム流体の超流動性や縮退状態の基底状態を研究することを目的とした。

(2)様々な次元性を持つナノ多孔体中ヘリウム流体は、事実的には次元性と同時に基盤からのポテンシャルの影響がある。後者が支配的な場合は、例えば4Heではボース・グラス超流動転移が提案されている。従って新規ナノ多孔体の吸着ポテンシャルなどを調べ、最適な基盤の選択や基盤の修飾により、ヘリウム流体の次元性を発現する研究をおこなった。

(3)近年化学合成において急速に開発されてきたナノ多孔体は多様な種類があるが、ヘリウム原子サイズ(約.2nm)の構造や吸着ポテンシャルは限定的にしか解明されていない。さらにナノ細孔中のヘリウム吸着状態(層形成や吸着ポテンシャル)については全く研究がなかった。このため実験研究においては先ず、ヘリウム吸着状態を解明する方法を確立する必要がある。次にヘリウム流体の物性研究では、比熱やねじれ振子の実験の他に10<sup>6</sup>Hzまでの高周波数での超流動測定やNMRの測定手段を新たに開発してきた。

## 3. 研究の方法

(1)新規ナノ多孔体に吸着したヘリウムの状態を吸着圧力の解析から調べる方法を確立した。そして本研究に最適な多孔体を探索し、それぞれの吸着ポテンシャルや層形成などの吸着状態を明らかにした。

(2)ナノ多孔体吸着ヘリウムが量子流体かを検証するために、4Heと3Heをそれぞれ吸着した場合の比熱を測定した。流体状態の場合、量子統計性の違いにより低温比熱は両方で全く異なることで評価できる。この測定から、吸着ヘリウムの相図に加えて、4He流体のフォノン状態や、3He流体の縮退比熱などを測定する。また基盤ポテンシャルの流体への影響を詳細に調べることができる。

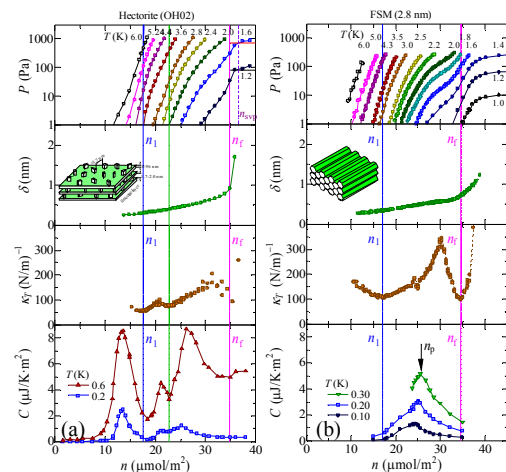
(3)4He流体の超流動性については、既存のねじれ振子法(約1kHz)の測定を、比熱との同時測定や、超低温までの測定を行って、超

流動と次元性との関連を調べた。更に超流動の高周波数依存を同一の膜厚条件で正確に測定する新たな実験で2次元KT転移を研究した。

(4)3He流体において1次元状態を実現するには、超低温だけでなく、3He密度も適切に小さくしてフェルミ温度を小さくする必要がある。このため細孔壁を4Heでpreplatingする修飾を行って、低次元3Heを実現する研究を行った。更に縮退状態の比熱測定や、NMRを行うためのセルなど装置の開発を行った。

## 4. 研究成果

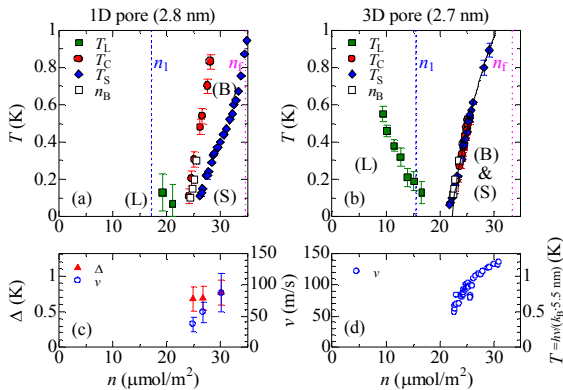
(1)新規ナノ多孔体中でのヘリウムの吸着状態を明らかにするため、我々は吸着ヘリウムと平衡状態にあるガス相の圧力Pと温度Tから吸着ヘリウムの化学ポテンシャルを求めて、以下のように状態を決める方法を確立した。図は2次元多孔体Hectoriteと1次元



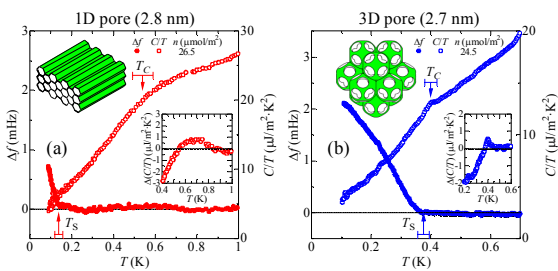
(2.8nm)多孔体FSM-16の結果である。各温度Tと吸着量nにおける圧力Pから、Frenkel-Halsey-Hillモデルで吸着Heの有効膜厚 $\delta$ 、吸着膜の等温圧縮率 $\kappa_T$ を求め、4He比熱Cの等温線と比較している。これは $\kappa_T$ が極小を示す $n_1$ の吸着量で第1層が完了していることを示している。更に $\delta$ がほぼnに比例している吸着量 $n_2$ (約2層)まで、ナノ細孔壁面に一樣な厚さ $\delta$ のヘリウム膜が形成されていることを示す。このようにして、多くの新規ナノ多孔体中He吸着状態を明らかにした。

(2)ナノ細孔中に吸着したヘリウムが低温で量子流体になるかどうかは、4Heと3Heの比熱の量子統計性の違いによる定性的な違いからはっきりと判別できる。上記HectoriteとFSM-16では1.4層以上の吸着量で比熱は定性的に異なり、量子流体層が固層(inert layer)の上に形成された。4Heの場合には、比熱等温線で特徴的な極大が観測され、極大吸着量( $n_b$ )以上ではBECや超流動が期待

される量子的なボース流体相(B-相)と理解される。比熱の温度依存では FSM-16 の場合キंक ( $T_C$ )を観測し、これらから下図のような相図がえられた。



4He ボース流体の BEC や超流動性の次元性依存を実験的に明らかにする目的で、基盤の吸着ポテンシャルや細孔直径がほぼ同じ (2.8 と 2.7nm) で細孔のつながりの次元性のみが異なる 1 次元 (FSM-16) と 3 次元多孔体 (HMM-2) について比熱と超流動測定の詳細な研究を行った。比熱の  $n_B$  と  $T_C$  から上図のように決めた相図で、(B)相はともに 1.4 層以上において現れた。ボース流体相の低温比熱はフォノン比熱と考えられる。また 1 次元ナノ細孔中では細孔断面内運動は離散的なエネルギー状態であり、ギャップ・エネルギー  $\Delta$  を持つと考えられる。低温比熱からフォノン音速  $v$  や  $\Delta$  の値を図のように求めた。温度フォノン波長  $\lambda_{\text{phonon}} = hv/k_B T$  で決まる 1 次元状態は  $\lambda_{\text{phonon}}$  が細孔直径よりも長くなる場合であり、ほぼ  $\Delta/k_B$  (約 1K) よりも低温で 1 次元状態といえる。3 次元ナノ多孔体では、3 次元周期 (5.5nm) を  $\lambda_{\text{phonon}}$  が越える場合であり、ほぼ 1K 以下の (B) 相は 3 次元フォノン状態にある。

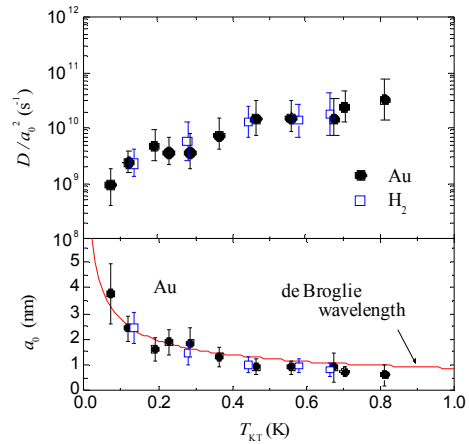


このような 1 次元および 3 次元状態における超流動性を調べるために、比熱と振れ振り子による比熱の同時測定を行い、図のような明瞭な違いを観測した。3 次元 (2.7nm) 多孔体では、比熱が鋭いピークを示す温度  $T_C$  で超流動のオンセットが観測された ( $T_C = T_S$ )。これは 3 次元長距離秩序の場合の超流動相転移であることをはっきり示している。1 次元 (2.8nm) 多孔体の場合には、比熱は緩やかな変化を示し、その温度  $T_C$  よりもはるかに低温

で超流動オンセット ( $T_S$ ) がおきる。今回初めて観測された 1 次元状態での超流動性や 3 次元の 4He 超流動は、今後孔径や 1 次元チャンネル長さそれに密度依存 (量子相転移など) を、更に低温の基底状態において研究されるべきものである。

(3) 平らな基盤上の 2 次元 4He 薄膜の超流動転移では、超流動渦の渦対形成-解離が最も大きな寄与をされると考えられている Kosterlitz-Thoules 転移と理解されてきた。しかしながら超流動渦そのものの基本的な性質である渦芯のサイズ  $a_0$  や拡散係数  $D$  の実際の大きさは測定されていなかった。

超流動渦パラメータを正確に求めるために、我々は水晶振動子 (QCM) のオーバー・トーンモードを用いることで、金基板上の全く同一の 4He 薄膜の KT 転移において 5-180MHz の高周波数依存を測定することに成功した。これから渦パラメータ  $D/a_0^2$  を過去よりも 2 桁



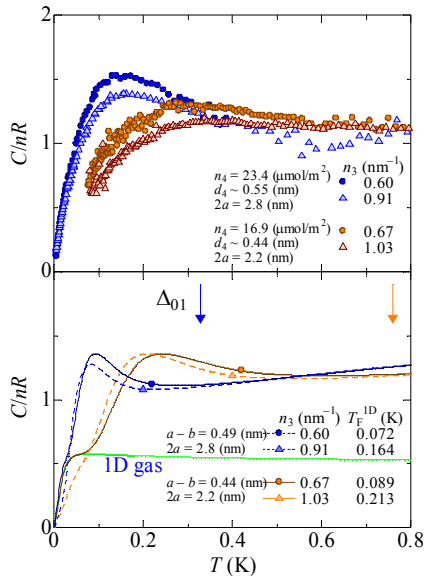
以上の精度で図のように求めた。更に  $H_2$  で覆った基盤修飾で基盤ポテンシャルを減少させた場合にも  $D/a_0^2$  が同じになり、拡散係数が量子拡散極限值  $D = \hbar/m$  と考えられることが分かった。これから渦芯サイズ  $a_0$  を求め、図のように温度ドブロイ波長と等しいことを初めて明らかにした。

平らな基盤での超流動渦の研究は、ナノ多孔体中 4He 薄膜の超流動性の研究でも重要である。例えば KT 転移機構は、ナノ多孔体の孔径と超流動渦芯のサイズ  $a_0$  が同程度になる場合は、もはや破綻すると推測されている。このような新たな動的実験手段からの研究で、超流動渦パラメータの制御や、多孔体中 4He 薄膜の超流動転移 (オンセット) の理解が推進される。

(4) 1 次元ナノ多孔体中で、真に 1 次元の 3He フェルミ流体を実現するためには、単に低温だけでなく、3He 密度も下げてフェルミ温度  $T_F$  も下げることが必要条件である。このため 1 次元ナノ多孔体の細孔壁面を 4He で 1 層程

度覆い、その後3Heを吸着させて、3He流体薄膜のナノチューブを作製した。孔径が2.8と2.2nmの1次元細孔において、1.4層程度の4Heで覆ってから3Heを僅かに吸着させると、それぞれ直径が1.8と1.2nmの3Heナノチューブが作られる。3Heナノチューブの比熱は図に示すように、高温では2次元ボルツマンガスと同じほぼ  $C/nR=1$  の比熱を示した。温度を下げていくと極大になってからフェルミ縮退状態を示唆するT比例の依存に漸近していく。

ナノチャンネル内での3Heの運動を、チャ

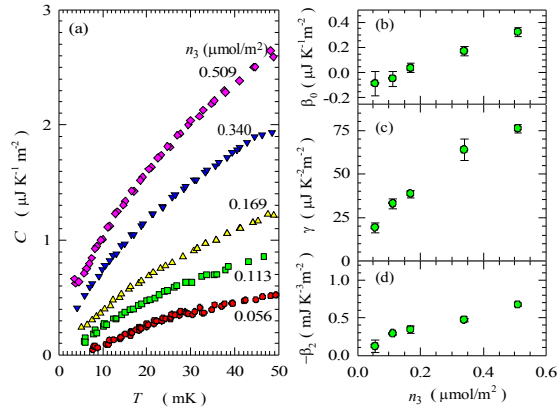


ネル方向は自由粒子運動を仮定し、断面内は吸着ポテンシャル中の運動を計算すると、断面内は離散的なエネルギーを持つ。基底状態からの励起状態は細孔壁面に沿った運動状態の励起であり2次元的な励起である。このエネルギーギャップ  $\Delta_{01}$  は 0.33K (2.8nm pore)と 0.76K (2.2nm)と見積もられた。3次元的な励起は  $\Delta_{01}$  よりもかなり大きく、 $\Delta_{01}$  以上の温度では2次元ボルツマン比熱を示す。3He密度が小さくフェルミ温度  $T_F$  が  $\Delta_{01}$  より十分に小さい場合は、温度を下げると  $\Delta_{01}/3$  の温度でショットキー比熱の極大を示してから1次元ガスの比熱に近づいていく。3He密度が大きくなると、1D-2Dクロスオーバーを示すショットキー極大は小さくなっていき、 $\Delta_{01}$  を  $T_F$  が越える極大は消失して、低温で1次元状態とはならなくなる。図に示すように計算は実験の比熱の温度依存や孔径依存を半定量的に良く再現している。

以上より、1次元ナノ多孔体中に形成した3Heガスのナノチューブにおいて、希薄密度と低温条件で1次元3He流体状態を初めて実現した。

縮退状態における比熱は孔径2.8nmの1次元多孔体において図のように測定した。温度依存を2次までの多項式でフィットさせ、1

次の項  $\gamma T$  をフェルミ縮退比熱のT-比例項とした。係数  $\gamma$  は密度  $n$  とともに増加しており、相互作用の無い1次元ガスの  $n$  依存とは明らかに異なっている。



1次元ナノ細孔空間では3Heのゼロ点エネルギーは増大し、3He粒子間相互作用も自由空間や2次元の場合と比べても大きく変わる可能性が理論的計算から指摘されている。また1次元性解析によれば、2体相互作用が引力的であれば puddling がおきる可能性が指摘されている。理論的解析とともに、孔径などの多様な条件での縮退状態を比熱やNMRなどで、今後解明する必要がある。

3次元ナノ多孔体HMM-2でも1.4層の4Heで壁面を覆ってから吸着した3Heは高温での2次元ボルツマンガスから低温で3次元ガス状態にクロスオーバーすることを示唆する結果を得た。

直径1.3nmのナノケージをもつNaYゼオライトでは、各ケージに1つの3He原子を入れた場合のラットリング状態や、数個の場合に量子クラスターになる可能性を示唆する結果を得た。

(5)以上のように、新規ナノ多孔体におけるヘリウムの吸着状態を実験的に詳細を明らかにして、1次元状態の4Heおよび3He量子流体をはじめ実現するなど、大きな研究の進展があった。更に実現した4He流体のBECや超流動性は細孔のつながりの次元性を明確に反映している。3He流体は1次元だけでなく3次元多孔体でも実現し、多様な次元性や密度による相互作用の種類や強さの制御が可能になってきた。

これらの性質は、バルクヘリウムとは明らかに異なった特徴を持つことが分かってきた、ナノ極限環境の新規ヘリウム量子流体を、既存の研究手段だけでなく、高周波数による超流動測定や、3HeのNMRにより今後も研究することが必要と考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① M. Hieda, K. Matsuda, T. Kato, T. Matsushita, and N. Wada, "Extremely high frequency dependence of two-dimensional superfluid onset", *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 033604-1-4 (2009), 査読有
- ② T. Matsushita, R. Toda, M. Hieda, and N. Wada, "Quantum state of  $^4\text{He}$  confined in nanocages of Na-Y zeolite", *J. Phys.: Conf. Ser.* **150**, 032055-1-4 (2009), 査読有
- ③ N. Wada and M. W. Cole, "Low-Dimensional Helium Quantum Fluids Realized under Nano-Extreme Conditions", *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 111012-1-11 (2008), 査読有
- ④ R. Toda, M. Hieda, T. Matsushita, N. Wada, J. Taniguchi, H. Ikegami, S. Inagaki and Y. Fukushima, "Superfluidity of  $^4\text{He}$  in One- and Three-Dimensions Realized in Nanopores", *Phys. Rev. Lett.* **99**, 255301-1-4 (2007), 査読有
- ⑤ H. Ikegami, Y. Yamato, T. Okuno, J. Taniguchi, N. Wada, S. Inagaki and Y. Fukushima, "Superfluidity of  $^4\text{He}$  in nanosize channels", *Phys. Rev.* **B 76**, 144503-1-9 (2007), 査読有
- ⑥ N. Wada, T. Matsushita, R. Toda, Y. Matsushita, M. Hieda, J. Taniguchi, and H. Ikegami, "One-dimensional  $^4\text{He}$  and  $^3\text{He}$  quantum fluids realized in nanopores", *AIP Conf. Proc.* **850**, 289-296 (2006), 査読有
- ⑦ J. Taniguchi, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, H. Ikegami, T. Matsushita, N. Wada, S. M. Gatica, M. W. Cole, F. Ancilotto, S. Inagaki, and Y. Fukushima, "Possible one-dimensional  $^3\text{He}$  quantum fluid formed in nanopores", *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 065301-1-4, 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- ① R. Toda, M. Hieda, T. Matsushita, and N. Wada, "(o)14#5 Influence of the Dimensionality of  $^4\text{He}$  Films on Superfluidity", *ULT2008; Frontiers of Low Temperature Physics* Aug 14-17, 2008, Royal Holloway, University of London, Egham, UK
- ② N. Wada, "Tu2-2(invited) One-Dimensional  $^4\text{He}$  and  $^3\text{He}$  Quantum Fluids Realized in Nanopores", *24th International Conference on Low Temperature Physics, LT24*, 10-17 August 2005, Hilton in the Walt Disney World Resort, Orlando, Florida, USA
- ③ 湊祐輔, 木下裕介, 戸田亮, 檜枝光憲, 松下琢, 和田信雄, 「29pYJ-7 一次元ナノ多孔体中に吸着した  $^4\text{He}$  薄膜の超流動の観測」, 日本物理学会第 64 回年次大会立教学院池袋キャンパス、2009 年 3 月 27 日-30 日
- ④ 小田拓弥, 檜枝光憲, 松下琢, 和田信雄,

「29pYJ-8 水素コートした金基盤上の  $^4\text{He}$  薄膜超流動転移」, 日本物理学会第 64 回年次大会立教学院池袋キャンパス、2009 年 3 月 27 日-30 日

- ⑤ 木下裕介, 湊祐輔, 戸田亮, 松下琢, 檜枝光憲, 和田信雄, 「29pYJ-10 孔径 1.2nm の 3 次元ナノ多孔体 ZTC 中  $^4\text{He}$  の超流動 II」, 日本物理学会第 64 回年次大会立教学院池袋キャンパス、2009 年 3 月 27 日-30 日
- ⑥ 佐橋一裕, 松下琢, 檜枝光憲, 和田信雄, 「30pYJ-1  $^4\text{He}$  コートしたナノケージ内の数個の  $^3\text{He}$  の量子状態」, 日本物理学会第 64 回年次大会立教学院池袋キャンパス、2009 年 3 月 27 日-30 日
- ⑦ 檜枝光憲, 松下琢, 和田信雄, 「22aYE-1 高周波極限近傍における 2 次元  $^4\text{He}$  薄膜超流動転移 II」, 日本物理学会 2008 年秋季大会 [物性] 岩手大学上田キャンパス、2008 年 9 月 20 日-23 日
- ⑧ 松下琢, 戸田亮, 檜枝光憲, 和田信雄, 「22aYE-5 Na-Y ゼオライト内の吸着ヘリウムの量子状態」, 日本物理学会 2008 年秋季大会 [物性] 岩手大学上田キャンパス、2008 年 9 月 20 日-23 日
- ⑨ 湊祐輔, 木下裕介, 戸田亮, 松下琢, 檜枝光憲, 和田信雄, 「25pWA-9 ナノ細孔極限での多孔体中  $^4\text{He}$  の超流動測定」, 日本物理学会第 63 回年次大会・近畿大学大学本部キャンパス、2008 年 3 月 22 日-26 日
- ⑩ 檜枝光憲, 松田健司, 松下琢, 和田信雄, 「25pWA-10 高周波極限近傍における 2 次元  $^4\text{He}$  薄膜超流動転移」, 日本物理学会第 63 回年次大会・近畿大学大学本部キャンパス、2008 年 3 月 22 日-26 日
- ⑪ 松下琢, 戸田亮, 檜枝光憲, 和田信雄, 「26aWA-7 3 次元構造のナノ細孔中に吸着された  $^3\text{He}$  の次元性クロスオーバー」, 日本物理学会第 63 回年次大会・近畿大学大学本部キャンパス、2008 年 3 月 22 日-26 日
- ⑫ 岸田英幸, 戸田亮, 和田信雄, 「22aXQ-6Y 型ゼオライトに吸着したヘリウムの比熱」, 日本物理学会第 62 回年次大会・北海道大学札幌キャンパス、2007 年 9 月 21 日-24 日
- ⑬ 木下裕介, 戸田亮, 檜枝光憲, 松下琢, 和田信雄, 「22aXQ-7 孔径 1.2nm の 3 次元ナノ多孔体 ZTC 中  $^4\text{He}$  の吸着特性」, 日本物理学会第 62 回年次大会・北海道大学札幌キャンパス、2007 年 9 月 21 日-24 日
- ⑭ 松田健司, 檜枝光憲, 松下琢, 和田信雄, 鈴木崇志, 黒田一幸, 「22aXQ-12 メソポーラスシリカ薄膜中  $^4\text{He}$  超流動測定のための高感度 QCM の開発 II」, 日本物理学会第 62 回年次大会・北海道大学札幌キャンパス、2007 年 9 月 21 日-24 日

〔図書〕(計1件)

- ①和田信雄, 戸田亮, 松下琢, 檜枝光憲,  
「ナノ多孔中ヘリウム物性の物性」 p 351-357  
書籍名: 「多孔体の精密制御と機能・物性評価」, 総頁数 578 頁, 2008.3.19.初版第一刷発行,  
発行者 福嶋邦彦, 発行所 サイエンス&テ  
クノロジー (株)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ult.phys.nagoya-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

和田 信雄 (Nobuo Wada)  
名古屋大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 90142687

### (2) 研究分担者

松下琢 (Taku Matsushita)  
名古屋大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 00283458

檜枝光憲 (Mitsunori Hieda)  
名古屋大学・大学院理学研究科・講師  
研究者番号: 30372527

### (3) 連携研究者

コール, ミルトン (Milton W. Cole)  
Pennsylvania State University・Department  
of Physics・Professor

戸田亮 (Ryo Toda)  
京都大学・理学研究科・GCOE 特定研究員  
研究者番号: 20452203