

# 極低温における一次元および三次元細孔中のヘリウムの量子状態に関する研究

小西, 健介  
九州大学工学応用理学

<https://doi.org/10.11501/3070039>

---

出版情報 : 九州大学, 1993, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

極低温における一次元および三次元細孔  
中のヘリウム量子状態に関する研究

小 西 健 介

①

極低温における一次元および三次元細孔  
中のヘリウムの量子状態に関する研究

小西 健介

# 目次

<b>1</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	はじめに . . . . .	1
1.2	従来の研究 . . . . .	2
1.3	本論文の概要と構成 . . . . .	14
<b>2</b>	<b>試料ならびに実験手段</b>	<b>19</b>
2.1	吸着基盤の特性 . . . . .	19
2.1.1	ゼオライト . . . . .	19
2.1.2	ハイシリカゼオライト . . . . .	21
2.2	測定装置および実験手段 . . . . .	26
2.2.1	測定装置の概説 . . . . .	26
2.2.2	吸着手順 . . . . .	30
2.2.3	比熱測定 . . . . .	33
<b>3</b>	<b>吸着特性</b>	<b>38</b>
3.1	測定結果と飽和吸着量の見積 . . . . .	38
3.2	濃度の定義 . . . . .	42
<b>4</b>	<b>ゼオライト細孔中のヘリウム (量子系)</b>	<b>45</b>
4.1	ZSM-23 中のヘリウムの比熱 . . . . .	45
4.1.1	測定結果 . . . . .	45

4.1.2	一次元細孔中のヘリウムの状態についての考察 . . .	51
4.2	ZSM-5 中のヘリウムの比熱 . . . 三次元系 . . . . .	58
4.2.1	測定結果 . . . . .	58
4.2.2	三次元細孔中のヘリウムの状態についての考察 . . .	61
4.3	まとめ . . . . .	65
<b>5</b>	<b>ゼオライト細孔中のネオン (古典系)</b>	<b>69</b>
5.1	はじめに . . . . .	69
5.2	ZSM-23 中のネオンの比熱 . . . 一次元系 . . . . .	75
5.2.1	測定結果 . . . . .	75
5.2.2	一次元細孔中のネオンの状態についての考察 . . .	77
5.3	ZSM-5 中のネオンの比熱 . . . 三次元系 . . . . .	82
5.3.1	測定結果 . . . . .	83
5.3.2	三次元細孔中のネオンの状態についての考察 . . .	84
5.4	まとめ . . . . .	88
<b>6</b>	<b>総括</b>	<b>92</b>
<b>A</b>	<b>球中の自由粒子のエネルギー固有値</b>	<b>96</b>

# 第1章

## 序論

### 1.1 はじめに

ヘリウムは極低温における代表的な量子流体、量子固体として数多くの研究の対象となっている。ヘリウムには2種の安定な同位体 $^4\text{He}$ と $^3\text{He}$ が存在し、それぞれスピン0のボーズ粒子、スピン $\frac{1}{2}$ (核スピン)のフェルミ粒子に対応している。これらはともに粒子間相互作用に比べ零点エネルギーが大きく極低温においても液体であり圧力下でなければ固化しない。液体では原子の位置の入れ換えは頻繁に起こり、それぞれの粒子の統計性の違いを反映する物性を示す。実際よく知られているように、液体 $^4\text{He}$ では2.19Kで超流動転移が起こり、これはボーズ粒子に特徴的なボーズ・アインシュタイン凝縮と対応させて理解されている。一方、液体 $^3\text{He}$ はフェルミ温度が約0.3Kであり、これより十分低い温度では温度の一乗に比例する比熱や帯磁率が温度にあまり依存しない磁性(パウリの常磁性)を示し、さらに低温の2.6mKでは超流動を示す。金属中の電子系も代表的なフェルミ気体であるが、そのフェルミ温度は1万度程度であるためフェルミ温度近傍での挙動が観測し難いのに対し、 $^3\text{He}$ はフェルミ温度近傍での挙動を実験に問える理想的な系と言える。液体ヘリウムにおいては特に量子凝縮現象に興味を持たれ、実験的・理論的に

数多くの研究がなされてきた。

最近ではマクロ（バルク）な液体状態だけでなく、清浄表面や多孔質物質の作る微小空間を利用してヘリウム原子の運動する空間の次元数やサイズ等を制限した系においても興味ある研究が続けられている。これらのヘリウム系は量子凝縮などについての理解を深めるための新しい知見を提供するものとして期待されている。本論文は、細孔内で原子の直接位置交換できない孔径約  $5\text{\AA}$  の細孔中のヘリウム系の量子状態を極低温比熱測定を中心とする実験手段から究明しようとするものである。

## 1.2 従来の研究

先に述べたように、ヘリウムは常圧下では零点振動が大きく絶対零度まで液体のまま存在し、低温で超流動やフェルミ縮退など興味ある量子凝縮を示す。本研究では比熱測定を通してヘリウムの状態について調べる。ここでは従来になされてきた関連する研究を、主として比熱測定を中心に概観し、本研究の位置づけをする。

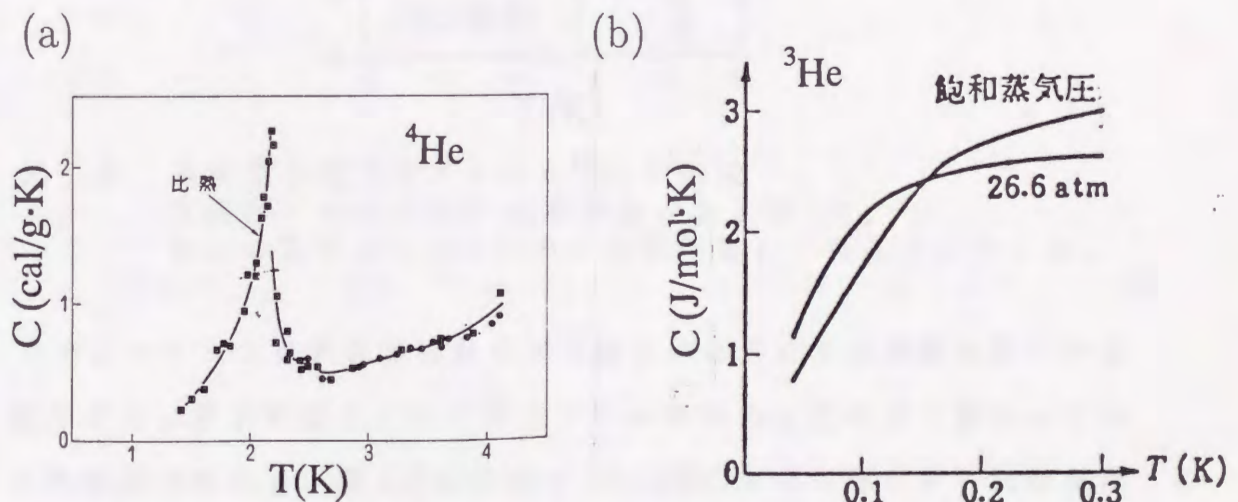


図 1.1 液体ヘリウムの比熱 (a)  $^4\text{He}$ 、(b)  $^3\text{He}$

バルクな状態のヘリウムについては数多くの研究から、基本的な性格が明らかになってきた。 $^4\text{He}$ では2.19Kで超流動転移が起こり、比熱に $\lambda$ 型のピークが現れる(図1.1(a))。これはボーズ・アインシュタイン凝縮と対応させて理解されている。一方、 $^3\text{He}$ ではフェルミ縮退が起こり、フェルミ温度 $T_F \sim 0.3\text{K}$ より十分低い温度で比熱は温度の一乗に比例する(図1.1(b))。また $^3\text{He}$ の帯磁率は $T_F$ より十分低温で温度に依存しないパウリの常磁性を示すが、 $T_F$ より十分高温では古典的統計理論で近似されるキュリー則に従うようになる。

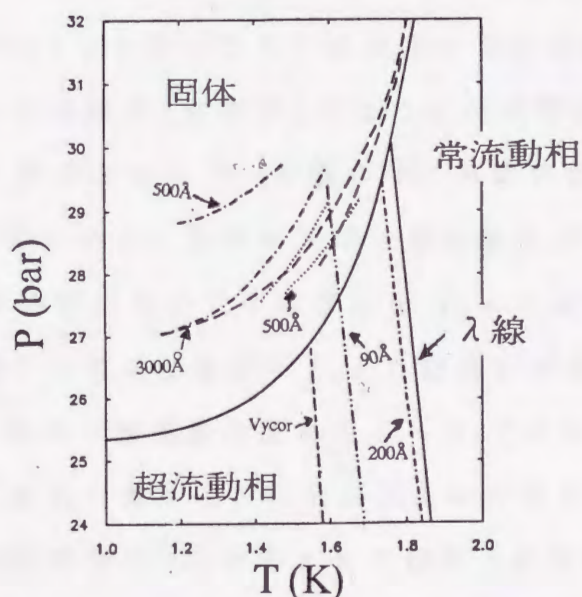


図 1.2 多孔質物質に詰められた $^4\text{He}$ の相図<sup>1)</sup>  
 実線はバルクの固相-液相の境界および $\lambda$ 線。  
 図中の数字はそれぞれの多孔質物質の孔径を示している。

一方、ヘリウムを多孔質物質などの細孔中に入れその運動状態に制限を加えると、量子凝縮がバルクのヘリウムの場合に比べてどう変わっていくか興味を持たれる。図1.2は孔径が $90 \sim 3000 \text{\AA}$ の各種の多孔質物質に詰められた $^4\text{He}$ の温度と圧力に関する相図である<sup>1)</sup>。図中の実線はバルクの固相-液相の境界および常流動相-超流動相の境界( $\lambda$ )線を示す。孔



径が小さくなるにつれて超流動相への転移を表す $\lambda$ 線や固体の相境界が低温側へシフトしていく様子がわかる。また空間のサイズの制限による融点の降下は平均孔径  $54\text{\AA}$  のバイコールガラスに入れられた水素やネオンでも観測されている<sup>2)</sup>。

次に系の運動空間の次元数を二次元に限定した例を示す。一般に二次元では理想ボーズ気体はマクロな数の原子が基底状態に落ち込まず、ボーズ・アインシュタイン凝縮は起こらないことが知られている<sup>3)</sup>。実験的には、平らな表面や多孔質物質の細孔内壁に吸着させた数原子層以下のヘリウム薄膜は二次元系として振舞うという報告が多い。ここではグラファイトおよびバイコールガラスに吸着させたヘリウムを例に挙げる。これらのヘリウム系は膜厚(被覆率)によりその状態が変化する。図 1.3 にグラファイトに吸着させた 3~11 層の $^4\text{He}$  薄膜の比熱<sup>4)</sup>と超流動転移温度の膜厚依存<sup>5)</sup>をしめす。図中の矢印は超流動性が現れる温度を示している。超流動状態はバルクでの転移温度  $T_\lambda$  より低温で現れ、その転移温度は膜厚が薄くなるほど通常の  $T_\lambda$  より低温にずれている。グラファイト表面上の $^4\text{He}$  薄膜の超流動は従来のボーズ・アインシュタイン凝縮では説明できず、二次元の量子化された渦によって引き起こされるとした Kosterlitz-Thouless の理論<sup>6)</sup>に対応させて説明されている。

上述した実例よりさらに薄いヘリウムの層に関して、Bretz らはグラファイトに吸着した 1 原子層以下の $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$  薄膜の被覆率(膜厚)を変えて比熱を測定し、相図も確立している<sup>7)</sup>。被覆率の小さい領域では二次元気体として振舞う場合がある。 $^3\text{He}$  の比熱の実験値は、二次元フェルミ気体の理論では図 1.4(a) の実線のように低温で温度の 1 乗に比例することが期待されるが、実測された 1K 以上の高温域では二次元自由粒子として一定値 ( $R = 8.31\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ) に近い。 $^4\text{He}$  の場合も比熱は 1K 付近にブロードなピークを持つが(この解釈については量子気体から古典

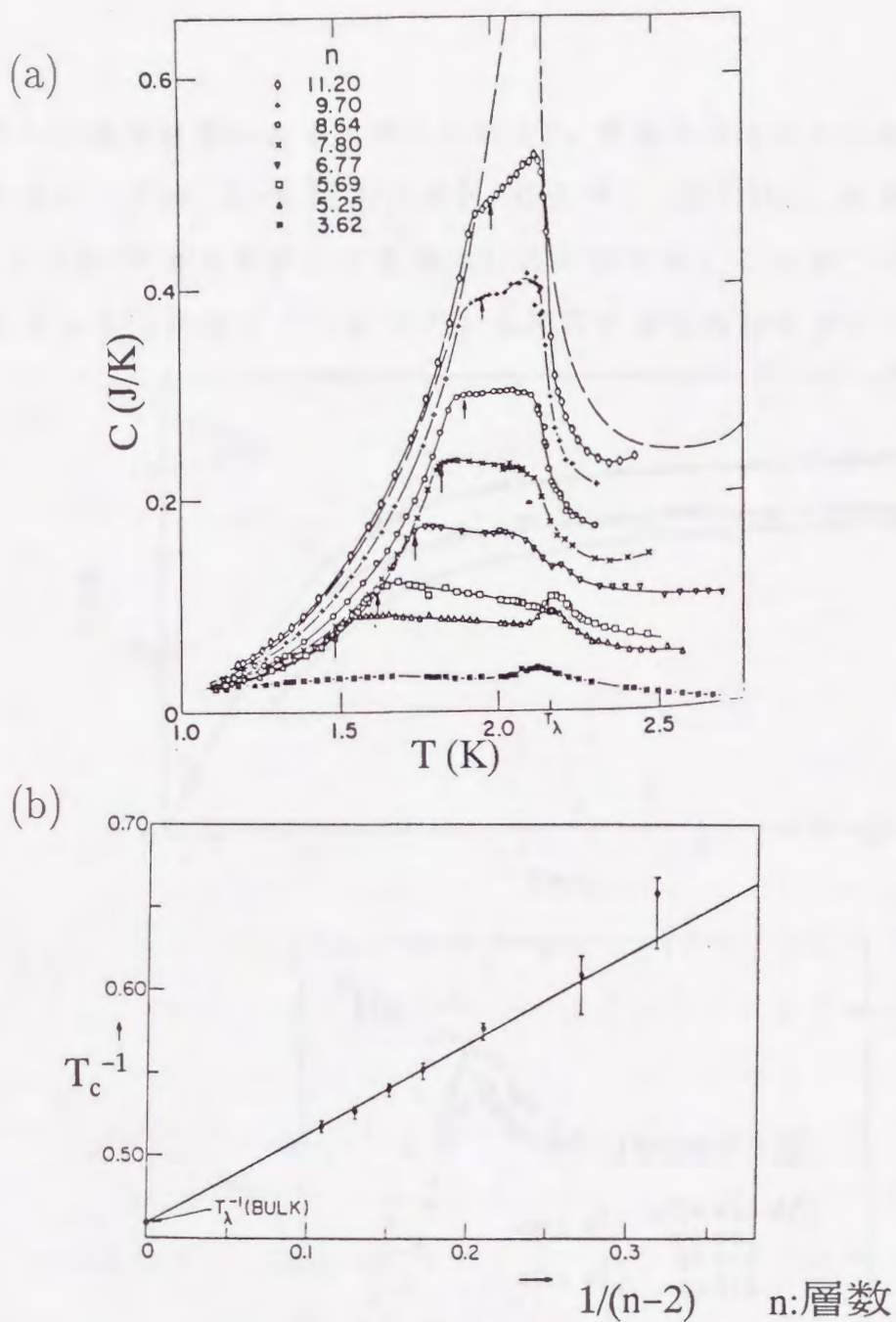


図 1.3 グラファイト上の $^4\text{He}$ 薄膜の熱容量<sup>4)</sup>(a)と超流動転移温度の膜厚依存<sup>5)</sup>(b)。(a)の矢印は超流動転移点 $T_c$ を示している。 $n$ は $^4\text{He}$ 薄膜の膜厚(層数)を示す。

的自由粒子への過渡状態にあると考えられる)、高温ではやはり二次元の古典理想気体の一定値 ( $R=8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) に近づく (図 1.4b)。被覆率が  $\frac{1}{3}$  の場合には固体-気体の転移点で比熱は対数発散する。これは二次元の格子気体モデルを二次元イジングモデルと対応させて理解されている。

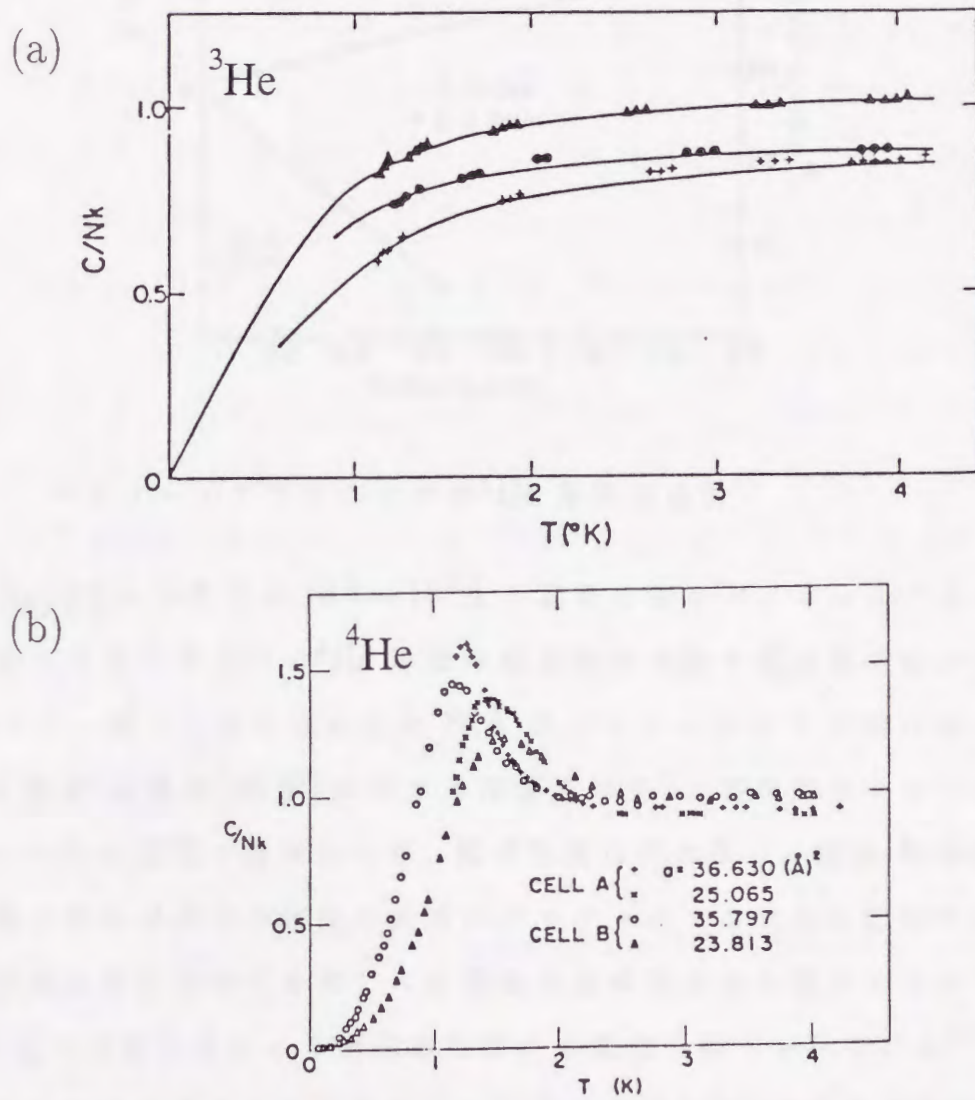


図 1.4 グラファイト上の低密度のヘリウム薄膜の比熱<sup>7)</sup>  
 (a)  $^3\text{He}$   $\blacktriangle$ 、 $\bullet$ 、 $+$ はそれぞれ面密度  $0.0154$ 、 $0.0273$ 、 $0.0415 \text{\AA}^{-2}$  の測定値。実線は二次元フェルミ気体の比熱、(b)  $^4\text{He}$

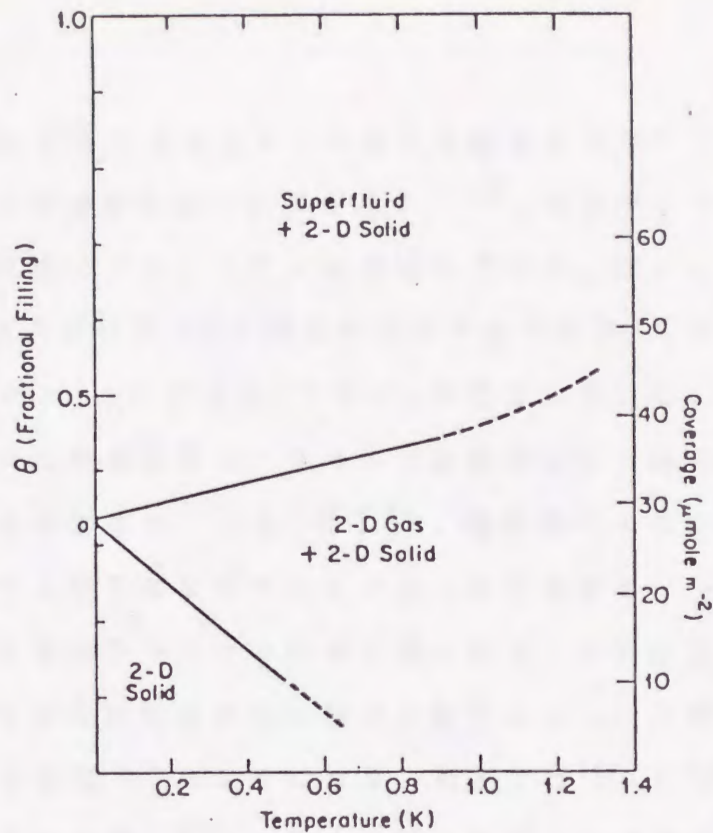


図 1.5 バイコールガラスにおける<sup>4</sup>He 薄膜の相図<sup>8)</sup>

一方、Reppy らは孔径が  $10\text{\AA} \sim 10^4\text{\AA}$  の細孔をもつバイコールガラスに吸着させた 1 原子層以下の<sup>4</sup>He 薄膜の超流動を比熱や超流動密度の測定から調べた。図 1.5 は平均孔径約  $80\text{\AA}$  のバイコールガラス中に吸着した<sup>4</sup>He の温度-被覆率 (膜厚) に関する相図を示す<sup>8)</sup>。被覆率の小さい領域ではヘリウムは低温で固体となり、超流動性は現れない。固体-気体転移および超流動転移点での比熱の異常はグラファイトの場合に比べて小さい。超流動転移は振動子を用いた超流動密度の測定から確かめられている<sup>9)</sup>。最近では細孔径による超流動転移点の変化も調べられている<sup>10)</sup>。また、バイコールガラスより空洞部分の割合が大きい aerogel や xerogel を用いた研究も報告されている<sup>11,12)</sup>。

本研究では約  $5\text{\AA}$  の孔径 (孔内でヘリウム原子の位置の直接交換はできない) を持つ一次元、三次元細孔内のヘリウムの状態を調べるが、これ

に関連して孔径約  $10\text{\AA}$  のゼオライトの細孔に吸着させたヘリウムの運動状態や量子凝縮の可能性を調べた例を示す<sup>13-15</sup>)。ゼオライトは規則的な構造をもった多孔性のアルミノケイ酸塩結晶である。詳しくは2章で述べるが、その骨格内には図1.6に模式的に示すように  $\text{AlO}_2^-$  の電荷を打ち消すためにカチオン(ここでは  $\text{K}^+$  イオン)が含まれている。K-Lゼオライトの一次元細孔に吸着させたヘリウムの比熱測定から細孔内でのヘリウム原子の状態が検討されている(図1.6)。吸着量が少ない場合、細孔内に入ったヘリウム原子はまずカチオン近くに局在する。ヘリウム原子の量が増すと細孔壁面がヘリウム原子で覆われる。それ以上ヘリウムを吸着させると細孔壁に吸着されない原子が細孔に沿って運動する。その状態で比熱をみると図1.7のようになる。低温では $^4\text{He}$ と $^3\text{He}$ で異なる比熱が観測されているが、 $^4\text{He}$ の場合は明らかにバルクの液体 $^4\text{He}$ で観測されたような超流動転移は起こっていない。これらの比熱は  $2\text{K}\sim 10\text{K}$  で  $T^1$  に比例する特徴的な温度依存を示している。このことは本論文の4章に関連してくる。

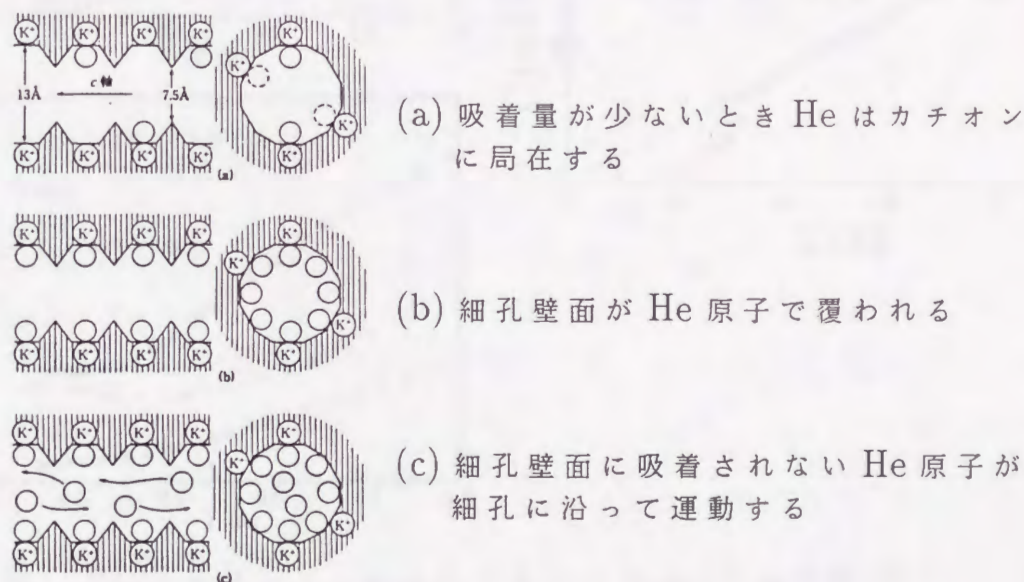


図 1.6 K-Lゼオライト中のヘリウムの状態<sup>13,14</sup>)

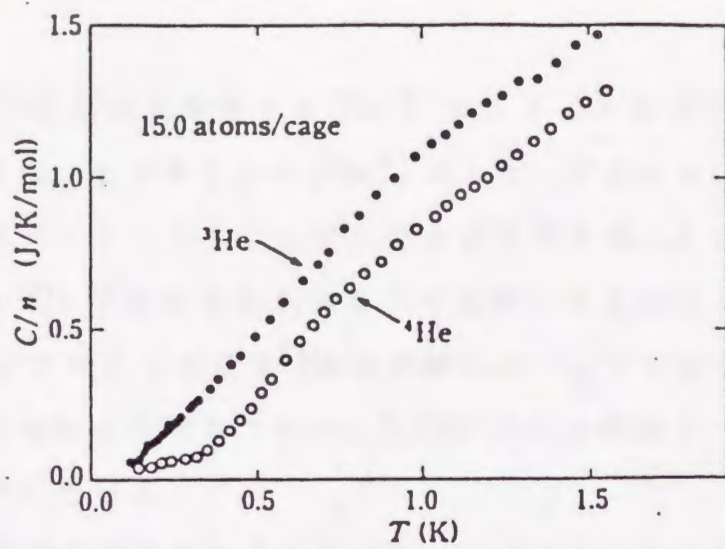


図 1.7 K-L ゼオライト中のヘリウムの比熱 (一次元系)<sup>13,14)</sup>

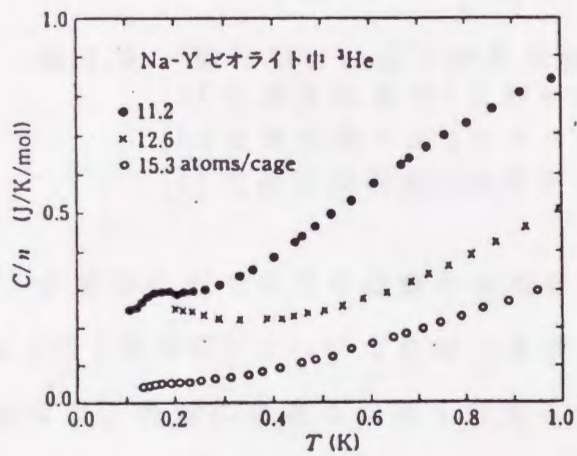
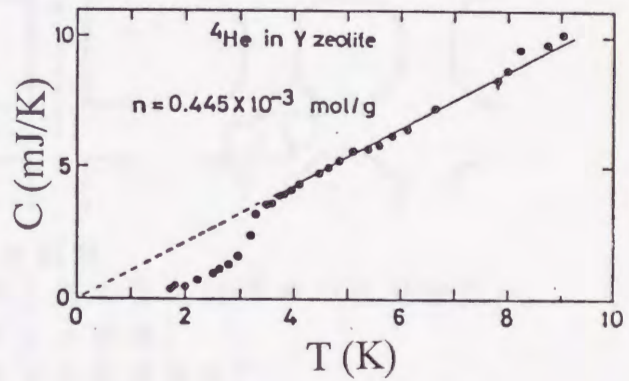
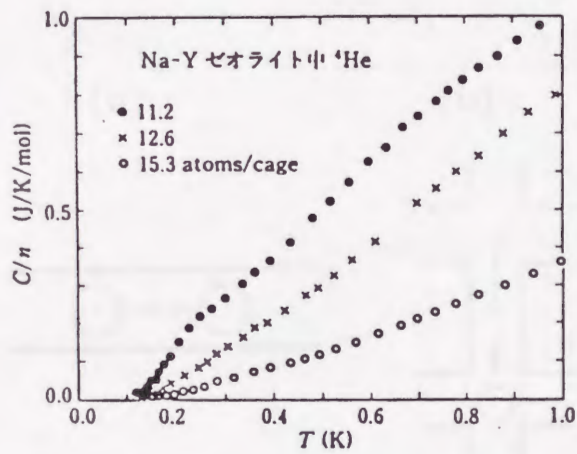


図 1.8 Na-Y ゼオライト中のヘリウムの比熱 (三次元系)<sup>13,15)</sup>  
 右は 2K 以上の<sup>4</sup>He の比熱。

一方、三次元細孔を有する Na-Y ゼオライト中のヘリウムも一次元の場合と同様、まずカチオン ( $\text{Na}^+$ ) にトラップされる。細孔壁面を覆う以上の量のヘリウムを吸着させたときの比熱を図 1.8 に示す。三次元系についても  $^4\text{He}$  では超流動転移を示す比熱はみられない。 $^3\text{He}$  の比熱は 0.2K にハンプがみられ液体  $^3\text{He}$  と同様にそれ以下の温度でフェルミ縮退が起こる可能性を示唆している。3.25K 以上の比熱は一次元系と同じく温度に比例している。

粒子の位置交換を制約した系でのヘリウム系の統計効果に係わる実験例を 2 つ挙げよう。

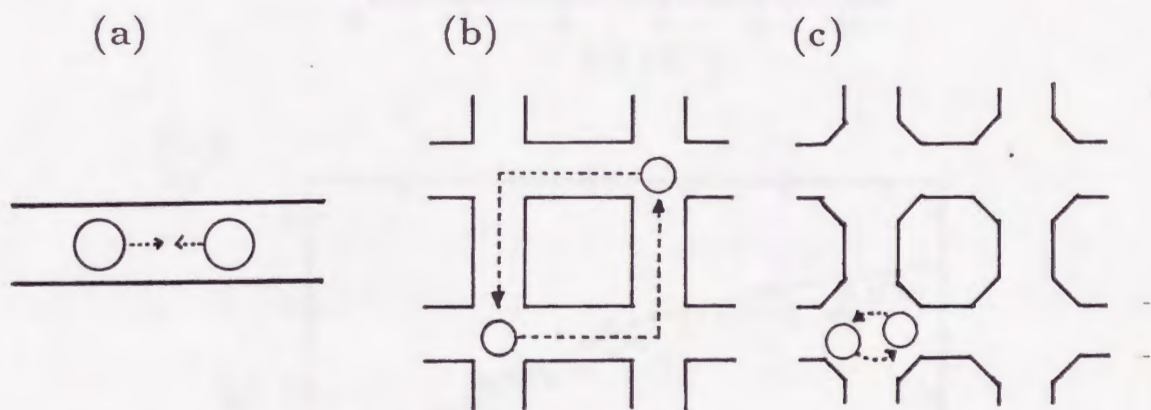


図 1.9 細孔中での原子位置交換の制限  
 (a) 位置交換不可 (孔径が原子径の 2 倍以下の一次元細孔)  
 (b) 位置交換可能 (サイクリック置換)  
 (c) 位置交換可能 (交差部分での直接交換)

まず細孔内で原子の直接の位置交換ができない程細い細孔中のヘリウム (図 1.9 参照) についての唯一の実験例をあげよう。図 1.9 は模式図であるが、現実には適当な細孔径をもつゼオライトにより実現することができる。ただし上述のようにゼオライト骨格中のカチオンはヘリウム原子を局在させる。このような細孔中のヘリウム系について調べる場合カチオンが無いのが望ましい。

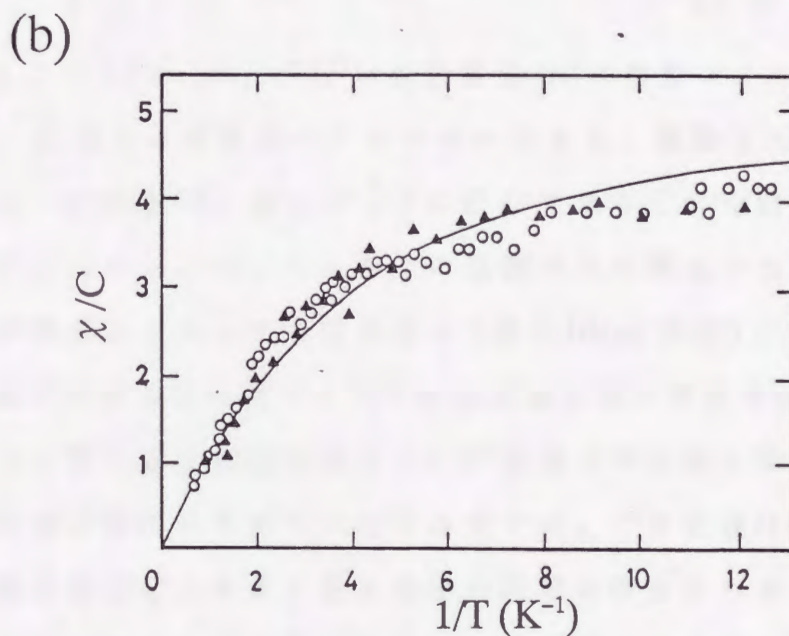
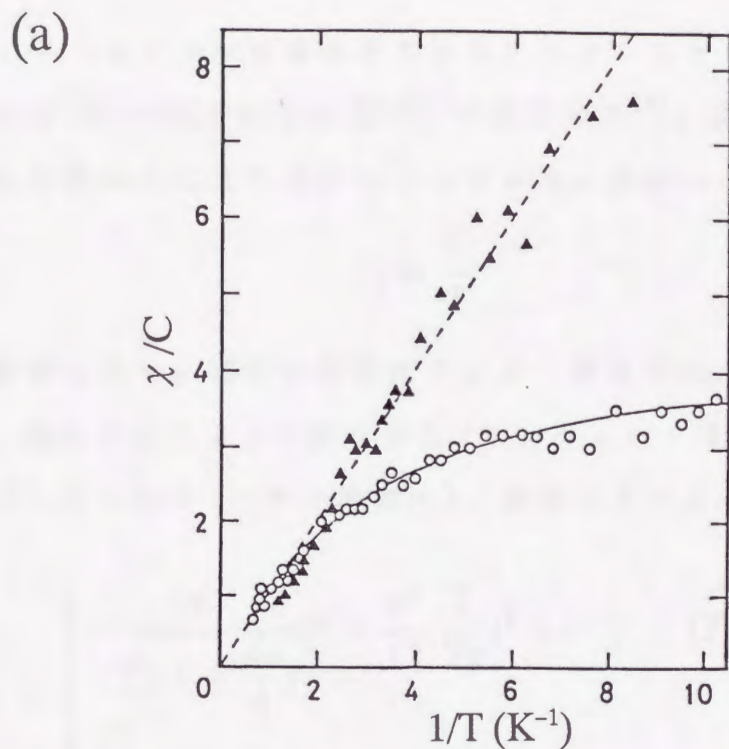


図 1.10 ハイシリカゼオライト細孔中の $^3\text{He}$ の核帯磁率<sup>16)</sup>

(a) 一次元細孔 ○:  $\text{AlPO}_4-5$  ▲: ZSM-23

(b) 三次元細孔 ○: Silicalite-1 ▲: ZSM-5

ZSM-23 以外は細孔中で原子置換可。低温でパウリ常磁性の帯磁率(一定値)に近づく[フェルミ縮退]。ZSM-23 中では低温までキュリー則に従う。



Deguchiらはカチオンのきわめて少ないハイシリカゼオライト細孔中に吸着させた $^3\text{He}$ の核帯磁率をNMRで測定した<sup>16)</sup>。図1.10にその結果を示す。図の横軸は温度の逆数にとってあり、直線はキュリー則

$$\chi = \frac{C}{T}$$

に従う帯磁率を表す。図中の曲線はフェルミ液体理論から導かれる帯磁率であり、高温ではキュリー則を示し(ランジュバン常磁性)、低温では温度に依存しなくなる(パウリ常磁性)。低温および高温の極限で帯磁率 $\chi$ は

$$\chi = \begin{cases} \frac{9C}{2T_F^*(1 + \frac{Z_0}{4})} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right) & (T \ll T_F) \\ \frac{C}{T} & (T \gg T_F) \end{cases}$$

となる。ここで $T_F^* = (m/m^*)T$ は有効質量 $m^*$ の理想フェルミ気体のフェルミ温度、 $Z_0$ はランダウのパラメーターである。実験は図1.9の(a)に近似できる一次元細孔、および(c)に近似できる三次元細孔のゼオライトを用いて行われた。ヘリウム原子の位置の入れ換えが出来ない場合には帯磁率が低温までキュリー則を示す(図1.10(a)点線)。一方、原子の位置が可換であるときにはフェルミ液体理論に従う帯磁率が観測された。この結果は、量子論では区別できない同種粒子が位置交換の禁止により粒子本来の従う統計性を失うことを示唆する。この実験はヘリウム原子同士の位置交換を禁止すると量子凝縮の発現が阻止されるということを実験的に示した点において興味深い。この実験は細孔内に $^3\text{He}$ を十分に満たした状態で行われたが、細孔内での $^3\text{He}$ 原子の粒子数と量子状態についてはまだ明らかになっていない。一方、理論的には、原子径程度の孔径の三次元細孔中における $^4\text{He}$ の超流動が起こり得ることが示唆されている<sup>17-19)</sup>。しかしながらこの場合の超流動は今のところ実験的に確認

されていない。

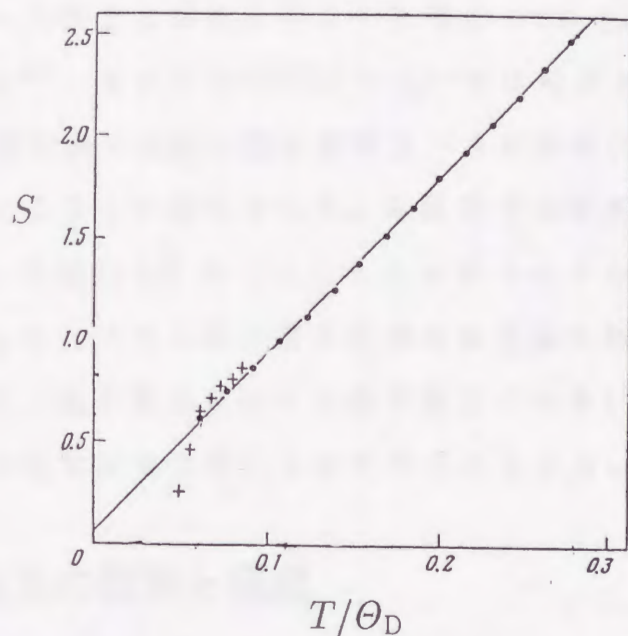


図 1.11 加圧下 (25 気圧) での液体<sup>4</sup>He のエントロピー<sup>20)</sup>  
( $\Theta_D=32.7\text{K}$ )

最後に粒子の位置の可換性に関係し、本研究にも関連する加圧下のヘリウムの実験例について言及しておく。常圧下の液体ヘリウム (<sup>4</sup>He) は 2.19K 以下で超流動状態になり比熱はピークを示す (図 1.1)。これはヘリウム原子の位置交換が可能な状態にある。液体ヘリウムは図 1.2 に示すように約 25.4 気圧で固体 (bcc) になるが、これを例えば 25 気圧の加圧下で測定すると図 1.11 のようにピークはなくなり、 $T/\Theta_D \simeq 0.06$  以上の温度領域で温度の 1 乗に比例する比熱が出現する<sup>20)</sup>(図はエントロピーで示されている<sup>†</sup>)。一般に加圧すれば液体は固体になり原子は周期的配置をとり、比熱はデバイ比熱 (低温で  $\propto T^3$ ) 等で記述される。25 気圧下の液体ヘリウムにおいては、原子の位置交換は圧力で制限され、原子は

<sup>†</sup>エントロピー ( $S$ ) が温度 ( $T$ ) に比例するときは比熱 ( $C_v$ ) も温度に比例する:  $S = aT$ ,  
 $C_v = T(\frac{dS}{dT})_v = aT$

非周期的な配置によるランダムポテンシャル下にあると思われる。この温度の1乗に比例する比熱を与える状態は semi-quantum liquid と呼ばれてはいるが<sup>20)</sup>、その詳細な記述については報告されていない。

原子の位置交換の制約は粒子の従うべき統計性に反映され興味ある低温物性が生じることが期待される。本研究では加圧による粒子交換の制限ではなく、孔径約  $5\text{\AA}$  のハイシリカゼオライトの細孔を利用して位置交換を制限したヘリウム系の量子状態を極低温比熱測定を中心とする実験から検討し、量子効果が小さく原子間力の大きい古典粒子であるネオン系の比熱の測定結果と対応させて明らかにする。

### 1.3 本論文の概要と構成

本研究では同一孔内では直接位置交換のできない一次元細孔と間接交換なら可能な三次元細孔を用い(図 1.9)、比熱測定を通して $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ の量子状態を熱力学的に実験的に追求した。以下に得られた結果を要約する。

第2章では、実験手段に関する事柄を述べた。まず、本研究で用いた吸着基盤である2種のハイシリカゼオライト ZSM-23、ZSM-5 の細孔径・次元数などの構造に関する特徴を述べた。次に本研究を進めるために製作した測定装置について述べ、ヘリウムやネオンなどのサンプルガスの吸着手段および比熱測定の方法について解説した。

第3章では、ゼオライト細孔中に吸着できるサンプルガスの吸着特性について述べた。ヘリウム( $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ )およびネオンをゼオライトに吸着させ、その吸着量と平衡蒸気圧の関係から得られる吸着等温線を求め、各サンプルガスのゼオライトに対する飽和吸着量を確定した。各サンプルガスの飽和吸着量の違いは、各粒子の零点振動の大きさを考慮して理解できることを明らかにした。

第4章では、孔径約 $5\text{\AA}$ の一次元および三次元細孔構造をもつハイシリカゼオライトに吸着させたヘリウムの比熱測定を極低温で行い、ヘリウム原子の量子状態、運動状態について考察した。マクロな $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ はそれぞれ超流動、フェルミ縮退など量子凝縮を起こすが、細孔中におけるこれらの粒子は一次元細孔中においても、三次元細孔中においてもボーズ粒子系、フェルミ粒子系に期待される量子凝縮は観測されなかった。一次元細孔中の $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ の比熱はともに温度の1乗に比例することを見出したが、この温度依存性は単なる一次元格子モデルに基づく理論からは説明できず、粒子の非周期的配置によるランダムポテンシャル間のトンネリング効果を考慮することにより合理的に記述できることを明らかにした。ガラス物質の極低温における熱的性質が同様のトンネリング効果で説明されているが、ヘリウム系での比熱はガラス物質における比熱よりも桁違いに大きく、零点振動の大きさが非常に重要な役割を果たすことを見出した。加圧下の液体ヘリウムでも温度の1乗に比例する比熱が報告されているが、本研究では加圧による位置交換の制約ではなく、細孔を利用した位置交換の制約でもランダムな原子配置に基づいたポテンシャル間のトンネリング効果が起こり得ることを明らかにした。三次元細孔中のヘリウムの比熱は濃度により異なる2つの温度依存性を示した。低濃度ではショットキー型の低温部分に対応する比熱が観測されたが、その温度依存性はゼオライト細孔中の $8\text{\AA}$ 程度の空洞で量子化されたヘリウム原子のエネルギー準位を反映していることを明らかにした。高濃度においては温度の1乗に比例する比熱が得られ、この結果から上述したランダムポテンシャルの状態が高濃度になって再び出現することを実験的に明らかにした。

第5章では、大きい量子効果を示したヘリウム系に対する実験結果を古典粒子系に対する実験結果と対比させて理解するために、質量および

ファンデルワールス力がヘリウムより大きい不活性元素であるネオンを同じハイシリカゼオライト細孔中に吸着させて測定した比熱の結果について考察した。一次元細孔中のネオンの比熱はアインシュタイン型の比熱の和で再現でき、複数の振動モードが支配的なクラスターが形成されていることを明らかにした。一方、三次元細孔中の高濃度のネオンの比熱はデバイモデルにより再現できたが、そのデバイ温度の値がマクロな固体ネオンのデバイ温度の値と比較して半分以下となり、三次元網目構造を組むネオン系では著しいフォノンのソフト化が起こっていることを見出した。最後にネオン系に対するこれらの結果をヘリウム系に対する結果と対比して、それぞれの特徴を要約した。

第6章では以上の研究結果を総括し、結論を述べた。

## 参考文献

- [1] Cao Lie-zhao, D. F. Brewer, C. Girit, E. N. Smith and J. D. Reppy: Phys. Rev. **B 33** (1986) 106.
- [2] J. L. Tell and H. J. Maris: Phys. Rev. **B 28** (1983) 5122.
- [3] 例えば、久保亮五編：“大学演習 熱学・統計力学”（裳華房,1961）p.364.
- [4] M. Bretz: Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 1447.
- [5] S. Doniach: Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 1450.
- [6] J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless: J. Phys. C **6** (1973) 1181.
- [7] M. Bretz, J. G. Dash, D. C. Hickernell, E. O. McLean and O. E. Vilches: Phys. Rev. **A8** (1973) 1589.
- [8] R. H. Tait and J. D. Reppy: Phys. Rev. **B20** (1979) 997.
- [9] D. J. Bishop and J. D. Reppy: Phys. Rev. **B22** (1980) 5171.
- [10] K. Shirahama, M. Kubota, S. Ogawa, N. Wada and T. Watanabe : Phys. Rev. Lett. **64** (1990 )1541.
- [11] M. H. W. Chan, K. I. Blum, S. Q. Murphy, G. K. S. Wong and J. D. Reppy: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1950.
- [12] D. Finotello, K. A. Gillis, A. Wong and M. H. W. Chan: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1954.
- [13] 和田信雄, 渡辺昂: 固体物理 **24** (1989) 75.
- [14] H. Kato, K. Ishioh, N. Wada, T. Ito and T. Watanabe: J. Low Temp. Phys. **68** (1987) 321.

- [15] N. Wada, T. Ito and T. Watanabe: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 913.
- [16] H. Deguchi, Y. Moriyasu, K. Amaya, Y. Kitaoka, Y. Kohori, O. Terasaki and T. Haseda: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 311 Suppl. **26-3**.
- [17] T. Minoguchi and Y. Nagaoka: Prog. Theor. Phys. **78** (1987) 552.
- [18] K. Sano, I. Doi and T. Minoguchi : J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 1920.
- [19] I. Doi : J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 1312.
- [20] A. F. Andreev: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **28** (1978) 603.  
(translation: Sov. Phys.-JETP Lett. **28** (1978) 556.)

## 第2章

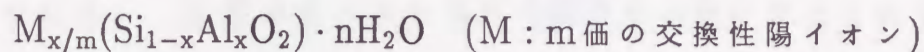
### 試料ならびに実験手段

#### 2.1 吸着基盤の特性

ここでは本研究で吸着基盤として用いる2種類のハイシリカゼオライト ZSM-5、ZSM-23 の特性を記す。

##### 2.1.1 ゼオライト

ゼオライトは、 $\text{SiO}_4$ 四面体の Si の一部がアルミニウムで置換され頂点の O 原子を共有して、トンネル空洞を残すように3次元的に連結した結晶で、その一般組成式は



で表される(図 2.1 は本研究で用いるゼオライト ZSM-23 の結晶構造の模式図)。ここで M は、骨格の  $\text{Si}^{4+}$  を  $\text{Al}^{3+}$  で置換することによって生じる電荷の不足を補うために必要な陽イオンを示す。結晶水はトンネル空洞中に位置し、加熱あるいは減圧によって取り除くことができる。ゼオライトは  $\text{TO}_4$ 四面体 ( $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$ ) をつなぐ T-O-T 角が比較的広い値をとることが可能で、結晶中に分子サイズの間隙を持つ様々な構造を有する。その構造はソーダライトケージと呼ばれる切頭八面体の連結の仕方でおおまかに分類され、大文字のアルファベット 3 文字で表される。ゼオラ



イトには天然の結晶が約 40 種類、人工的には 150 種類以上が合成されている。これらの中で、1967 年にモービル社によって開発された ZSM-5 をはじめとする ZSM ゼオライトが注目をあびている。ZSM-5 に代表されるシリカリッチ (Si/Al 比が大きい) なゼオライト、いわゆるハイシリカゼオライトは、特徴的な細孔構造、耐熱、耐酸性を示し、触媒など広い分野で利用が考えられ、その合成や用途に関する研究が活発になされている。合成ゼオライトは  $100 \sim 1000 \text{ \AA}$  の 1 次結晶が集まり数  $\mu\text{m}$  程度の結晶粒の粉末状である。さらに大きい結晶粒をつくる試みは今も進行中である。

ゼオライト細孔を吸着基盤として利用する場合の利点を以下に示す。

1. 規則的な細孔構造であること。換言すれば空隙のサイズが一定であり、また空隙が周期的に配列している。 2. 異なるサイズ、構造の細孔を選択できる。さらに交換性カチオンの種類、量を変えることで細孔径や体積の微調整が可能である。 3. ゲストの原子・分子の有無でゼオライトの骨格構造に変化が無い。逆に次のような欠点もある。 1. 構造上の欠陥の可能性、 2. 骨格内の Si と Al の配列に偏りがあると交換性カチオンの有無による吸着能のむらが生じ部分的にゲスト物質の量が異なる領域ができること、 3. 結晶水による細孔の詰まり、等が挙げられる。欠陥の有無のチェックは HREM(高分解能電子顕微鏡)、ED(電子線回折)、X線回折で行うことができ、結晶性のチェックは SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて結晶外形を観察することで確認できる。結晶水は加熱により脱水できる。しかし処理温度が高すぎると結晶変態が起こるため、DTAなどで結晶変態の温度を確認しておく必要がある。脱水の処理温度は一般に Si/Al 比が大きいほど高くできるといわれている。本研究ではゲスト物質にヘリウムおよびネオンを用いる。吸着された原子は細孔壁からなるべく束縛を受けないで運動できる環境にあるのが望ましい。ゼオライ

トの骨格内のカチオンは  $\text{AlO}^{2-}$  イオンと双極子電場を形成しファンデルワールス力を誘起し細孔内の吸着原子を引き付ける働きがある<sup>1)</sup>。したがって本研究ではカチオンの無いゼオライト、すなわち Si/Al 比が極めて大きいハイシリカゼオライトを厳選し適当な孔径、細孔構造の試料を用いて行なった。

### 2.1.2 ハイシリカゼオライト

合成ゼオライト、特にハイシリカゼオライトのうちモービルオイル社で合成された ZSM ゼオライトは 60 種類以上にのぼっている。後述するように ZSM ゼオライトは Si/Al 比が非常に大きい。換言すれば電荷の不足を補うための交換性カチオンがきわめて少なく、極性分子の吸着が低下し親水性が失われる。Al よりも Si のほうがゼオライト骨格を形成する共有結合が強く、シリカリッチなゼオライトは耐熱性、耐酸性に秀れている。ゼオライトは高温で非晶質に変態するが、その変態温度は同一のゼオライト種でも Si/Al 比の増加にしたがい高くなる。人工的に合成されるため Si/Al 比は理論的には無限大まで高めることが可能であり、また不純物も少ない。本研究では細孔径がヘリウム原子と同程度で、一次元細孔および三次元的細孔構造を有する 2 種類のゼオライト ZSM-23 および ZSM-5 を用いる。これらのハイシリカゼオライトを用いた主な理由は、

1. 細孔径が約  $5.5\text{\AA}$  で、細孔内でヘリウム原子同士の直接の位置交換できない空間を有すること、
2. 吸着原子を局在させる効果を持つ交換性陽イオンが極めて少なく、また細孔内の構造が比較的フラットであり、細孔内の原子の運動を妨げにくいと考えられること、

3. 細孔のトポロジカルな構造（次元）以外の性質は両ゼオライトともほとんど同じであり、吸着されたヘリウム原子の位置交換、運動空間の次元の制約に関する比較ができること

の3点である。以下それぞれのゼオライトについてその特徴を記す。

### ZSM-23(一次元細孔)<sup>2,3)</sup>

一次元トンネル構造を有するハイシリカゼオライト ZSM-23 について簡単にその特徴を述べる。一般的には ZSM-23 は  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が 40 ~ 250 とかなり大きい部類に入る。本研究では  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が 63 の試料を用いた。その結晶構造の模式図を図 2.1 に、細孔の模式図を図 2.2 に示す。結晶構造は orthorhombic(斜方晶系)で空間群は Pmmn または  $P2_1mn$  とされている。格子定数は、それぞれ  $a=5.0\text{\AA}$ 、 $b=21.5\text{\AA}$ 、 $c=11.1\text{\AA}$  で  $a$  軸方向に沿って細孔が伸びている。図 2.1 に示す  $bc$  面の断面を見ると明らかなように、一つのユニットセルに 2 本の細孔があり、ユニットセル 1 個当り実効的な細孔の長さは  $10\text{\AA}$  に相当する。細孔は 10 員環で構成され、細孔径は  $5.3\text{\AA} \times 5.6\text{\AA}$  でその断面はわずかにゆがんだ楕円形になっている。この細孔径では原子径約  $3\text{\AA}$  のヘリウム原子は細孔内で直接の位置交換ができないと考えられる。細孔が細く細孔の内壁と吸着させたヘリウム原子とのポテンシャルの極小が細孔の中心付近にあり<sup>4)</sup>、ヘリウム原子は細孔内壁に局在されず細孔に沿っての一次元的な並進運動を行うと期待される。したがって ZSM-23 はその細孔内で粒子の位置交換が出来ない格好の一次元系物質であるといえよう。

比熱測定には ZSM-23 粉末を  $1.0669\text{g}$  用いた。この場合  $1.53 \times 10^{-3}$  mol の原子を吸着させるとユニットセルあたり 1 個の割合で吸着原子が分布する。ZSM-23 の細孔容積は  $0.21\text{cm}^3/\text{g}$  であるから用いた試料では  $0.244\text{cm}^3$  と見積られる。

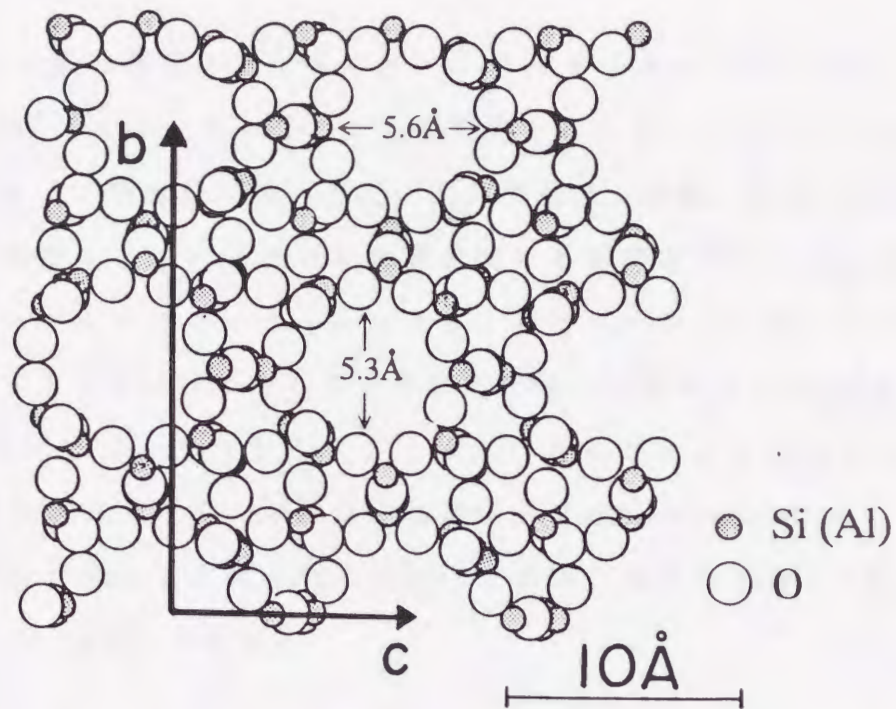


図 2.1 ハイシリカゼオライト ZSM-23 の結晶構造の模式図 (bc 面)

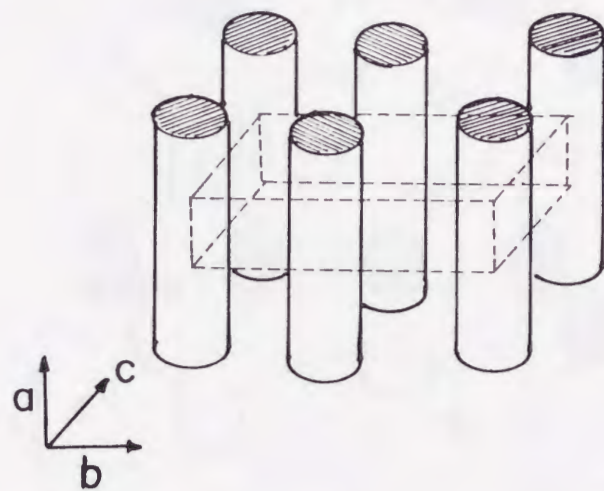


図 2.2 ZSM-23 の細孔構造の模式図。点線はユニットセルを示している。

### ZSM-5(三次元細孔)<sup>5-7)</sup>

三次元的細孔構造を有するハイシリカゼオライト ZSM-5 は上述したように 1967 年にモービル社によって開発されたシリカリッチな合成ゼオライトである。特徴的な細孔構造、固体酸強度、耐熱、耐酸性を示し、合成方法や触媒など広い分野での用途に関する研究が活発になされている代表的なハイシリカゼオライトである。特にハイシリカ系のものは通称シリカライト 1 と呼ばれている。本研究で用いた試料は  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が 1900 であり本来シリカライト 1 と呼ぶべきものであるが簡単のため ZSM-5 と総称されている。ZSM-5 の結晶構造は orthorhombic(斜方晶系)で、空間群は  $\text{Pnma}$  または  $4_1m2 (D_{2d})$  である。格子定数は  $a=20.1\text{\AA}$ 、 $b=19.9\text{\AA}$ 、 $c=13.4\text{\AA}$  である。

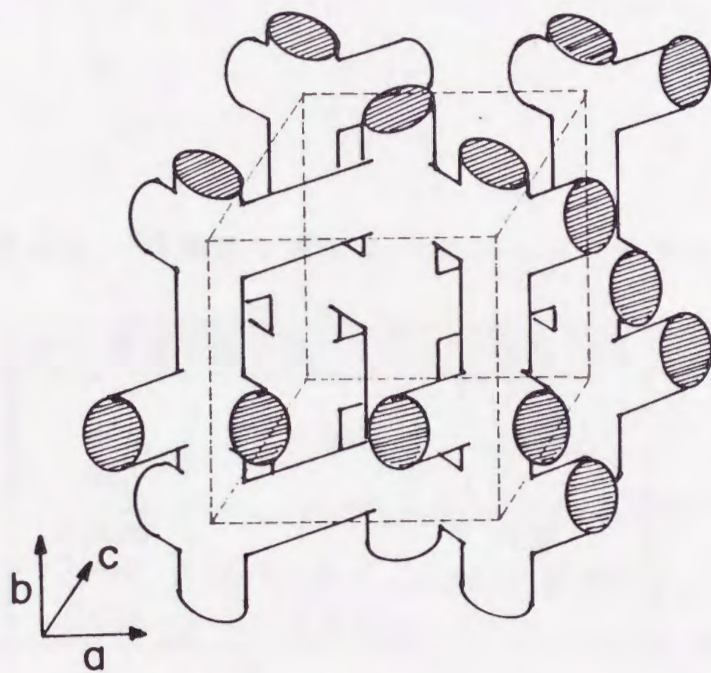


図 2.3 ZSM-5 の細孔構造の模式図。点線はユニットセルを示している。

細孔構造の模式図を図 2.3 に示す。[010] 方向のまっすぐな細孔と [100] 方向のジグザグな細孔が連結した構造になっている。細孔は 10 員環で構成されていて、孔径はやや楕円形でそれぞれ  $5.4\text{\AA} \times 5.6\text{\AA}$ 、 $5.1\text{\AA} \times 5.7\text{\AA}$  である。細孔径から解るように直径約  $3\text{\AA}$  のヘリウム原子は細孔部分で直接の位置交換は出来ないと思われる。しかし細孔のネットワークを利用したサイクリック置換は可能である。この点が前述の ZSM-23 と大きく異なる点である。また細孔の交差するところは僅かに広がっていることが窒素分子の吸着実験から予想されていて<sup>7)</sup>、この幾分広くなった空間 (cage) でもヘリウム原子同士の位置交換が可能であると考えられる。

測定には 1.1103g の粉末試料を用いた。この試料に  $1.9 \times 10^{-4}\text{mol}$  のヘリウム原子を吸着させたときユニットセルあたり 1 個の割合で原子が分布する。

表 2.1 本研究で用いたハイシリカゼオライト

吸着基盤	細孔構造	細孔径 ( $\text{\AA}$ )	原子位置交換	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比
ZSM-23	1 次元 [100]	$5.3 \times 5.6$	不可	63
ZSM-5	3 次元 [010] [100]	$5.4 \times 5.6$ $5.1 \times 5.7$	可能 (cyclic 置換)	1900

(参考: He の原子径は約  $3\text{\AA}$  である)

## 2.2 測定装置および実験手段

ここでは本研究を進めるために製作した測定装置ならびに測定手段について説明する。先ず装置の概略について述べ、次にサンプルガスの吸着手段、及び比熱測定の方法について記す。

### 2.2.1 測定装置の概説

この節ではゼオライト細孔内に吸着させた原子・分子の比熱測定用のクライオスタットおよびそれらのサンプルガスの吸着量を制御するためのガスハンドリングシステムについて述べる。まずクライオスタットおよびその模式図を図 2.4、図 2.5 に示す。このクライオスタットは $^3\text{He}$ を寒剤に用いた断熱型カロリメーターであり、0.8K 以上での熱容量測定を行うことができる。ゼオライトは脱水処理した後サンプルセルに詰める。このとき低温でのゼオライト結晶間の熱接触をよくするため図 2.5(b) に示したように穴空き銅プレートを試料上面にかぶせ、これを銅パイプの支柱を介してプレスで加圧した状態(約  $20\text{kg}/\text{cm}^2$ )で高融点ハンダで接合面を密閉し、クライオスタット内のガス導入管に取り付ける。ガス導入管は熱の出入りを極力抑えるため熱伝導の悪いキューブロニッケル細管(外径  $1\phi$ 、厚さ  $0.25\text{mm}$ )を用いた。ガス導入管はサンプルガスが冷たい管内壁に吸着することのないよう部分的に二重管にしてある。内管にはサーマルアンカー・温度計・ヒーターが取り付けられ温度コントロールが可能になっている(図 2.7(b) も参照)。これについては次節の吸着手順のところで説明する。

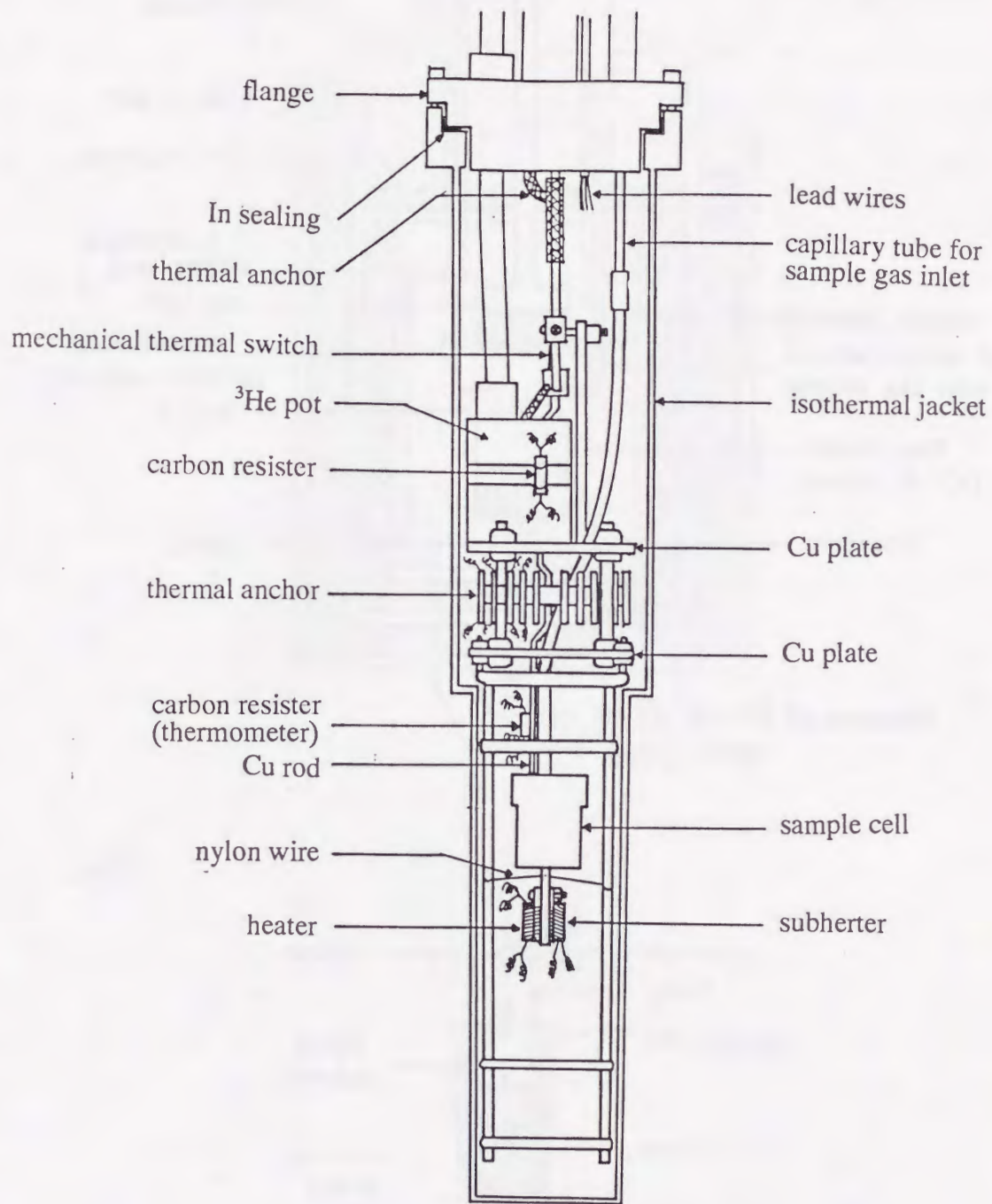


図 2.4 クライオスタットの詳細図



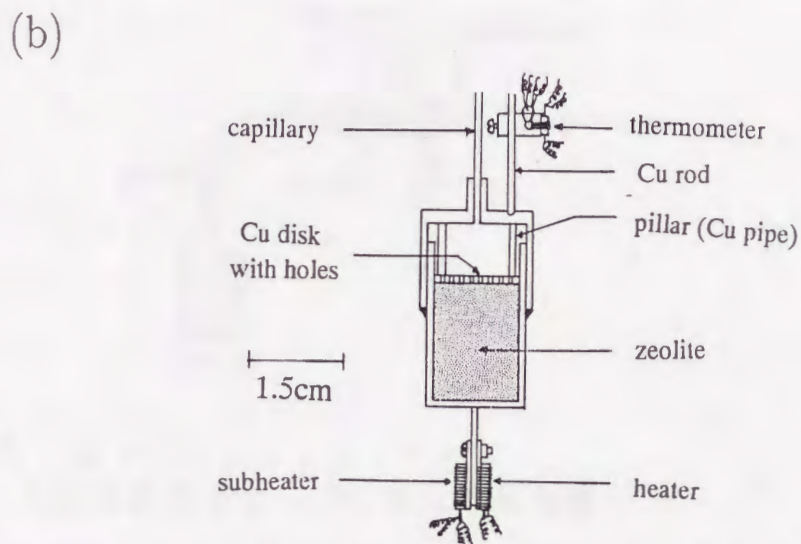
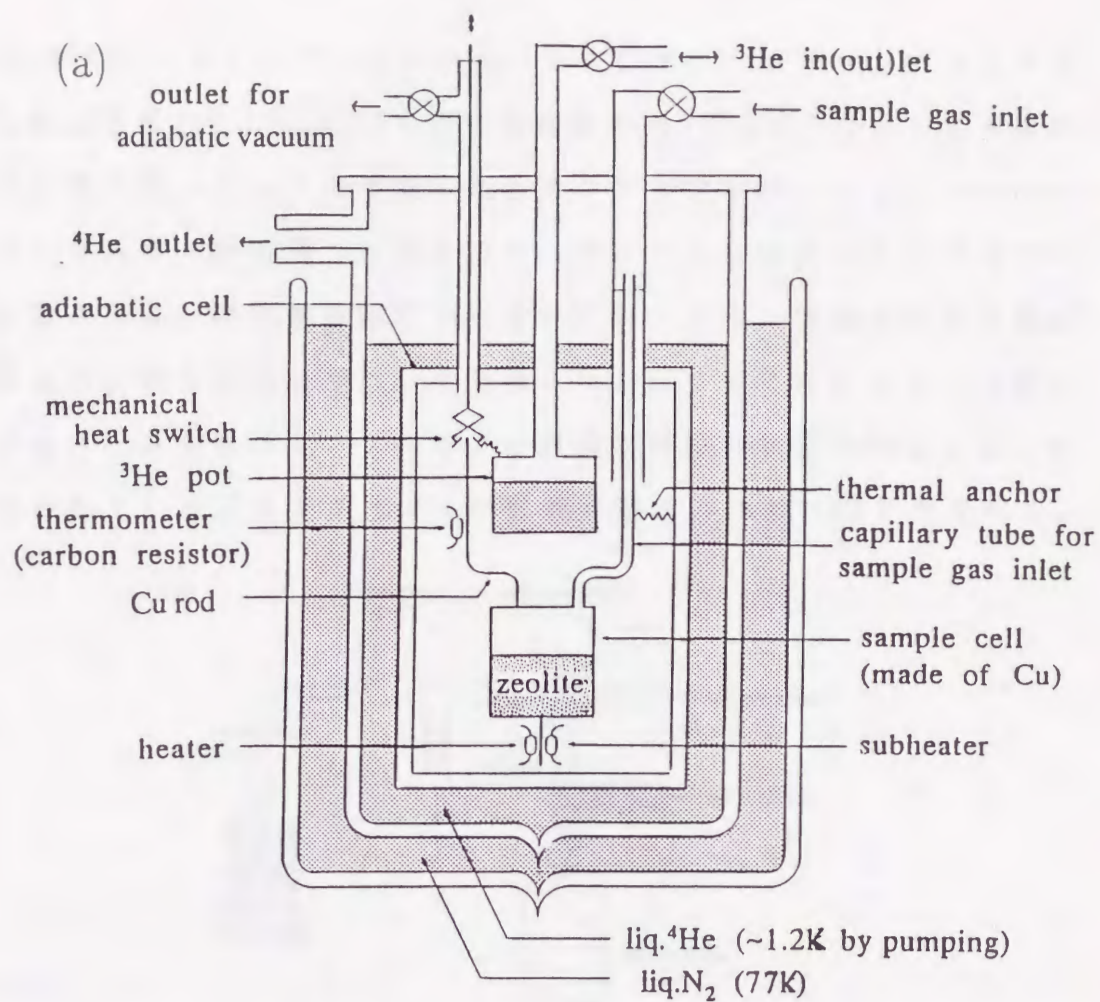


図 2.5 クライオスタット (a) およびサンプルセル (b) の模式図

次にガスハンドリングシステムについて記す。ハンドリングシステムには比熱測定用(図2.6(a))ならびに吸着特性用(図2.6(b))としてガス貯蔵部の容積の異なるものを用意した。サンプルガスはハンドリングシステムからガス導入管を通して銅製のサンプルセルに詰められたゼオライトに吸着される。吸着量は既知の体積中に封入された気体の圧力と温度から気体の状態方程式に基づいて見積られる。クライオスタット上部にあるピラニー真空計はサンプルガスの吸着や脱離の状況を知るために取り付けられている。サンプルガスの吸着手順については以下で述べる。

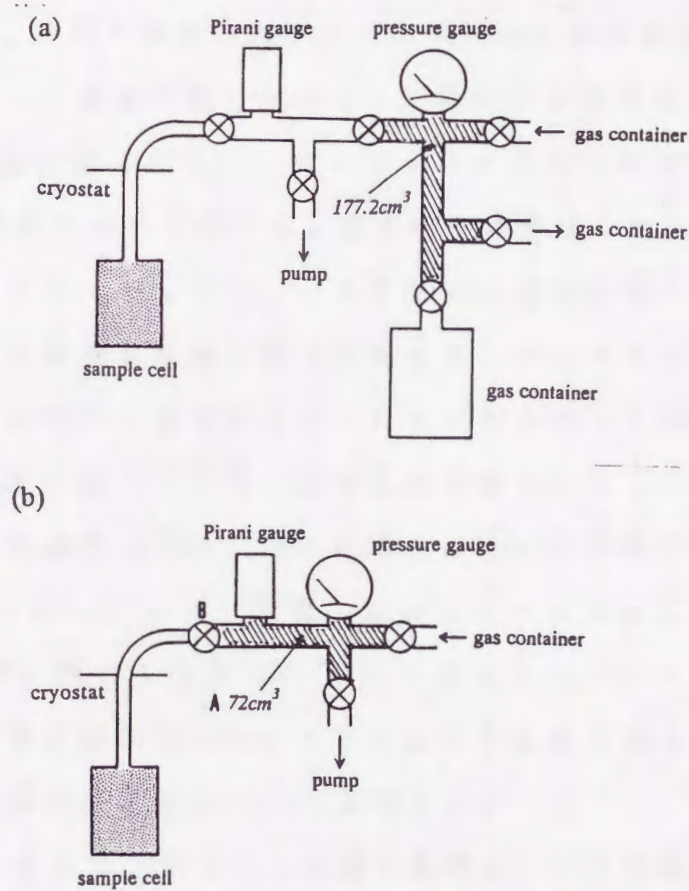


図 2.6 ガスハンドリングシステム  
(a) 比熱測定用 (b) 等温吸着実験用

陰影をつけた部分の圧力、温度から吸着量を見積る。

## 2.2.2 吸着手順

ここではサンプルガスの吸着手順について説明する。はじめにゼオライトの脱水処理について述べ、次にガスの吸着手順を記す。

まずゼオライト細孔内の結晶水を除去し細孔内の通りをよくするため脱水処理を行う。脱水処理は2段階に分けられる。最初は試料をルツボに移し電気炉に入れて空気中で $500^{\circ}\text{C}$ で約5時間焼成する。この過程でほとんどの結晶水が除去される。本研究で用いたゼオライトはSi/Al比がきわめて大きく吸湿性が弱く加熱後短時間空気中に放置しても水分の吸着は少ない。手早く計量し銅製のサンプルセルに詰め込み(前節参照)、クライオスタット本体に取り付ける。二段階目の脱水処理は約 $200^{\circ}\text{C}$ で5時間以上減圧排気して行い、サンプルセル内の空気をも除去する。

次にガス吸着について述べる。基本的には適量のサンプルガスをハンドリングシステムにセットし、バルブを開け低温に保たれたサンプルセルへガスを導き吸着させる。吸着が始まるとクライオスタット上部に取り付けられたピラニー真空計で示される圧力が減少し始め、その温度での通常の蒸気圧に比べ十分低い値で圧力が平衡になった時に吸着完了と判断する。吸着温度は $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ の場合は $^4\text{He}$ の常気圧下での沸点である4.2Kに近くにし、ネオンの場合にはネオンの常気圧下での沸点である27Kとした。同じく窒素では77Kに設定した。ヘリウム、窒素およびネオンで吸着温度が異なり、それに応じて吸着手順も異なる。以下でその違いを含め吸着手順について説明する。

まず吸着させるサンプルガスの量を見積る。ガス吸着量は既知の体積中(図2.6の陰影をつけた部分(a) $177.2\text{cm}^3$ 、(b) $72\text{cm}^3$ )に封入された気体の圧力、温度から気体の状態方程式に基づいて見積られる。吸着量は有効数字2桁の精度で求まる。ガスハンドリングシステムをクライオスタットに接続した途中の部分を真空に排気した後、サンプルガスはガス

導入管を通してサンプルセルに導入される。ガス導入管は部分的に二重管になっているが、常温部からの熱流入を抑えるためサーマルアンカーが取り付けられている (図 2.7(a))。

サンプルガスを吸着基盤に吸着させる際の注意点について述べる。吸着は吸着基盤の温度を前述した温度まで冷却したのち徐々にサンプルガスを送り込んで行う。ただし $^3\text{He}$ (沸点 3.2K) の場合のみその沸点以上の温度 (4.2K) で行う (これは単なる設定温度の容易さからである)。先ずヘリウムならびに窒素ガスの吸着について説明する (図 2.7(a))。 $^4\text{He}$  や窒素はそれ自身寒剤として使用できるため、ヘリウムや窒素の吸着の場合には断熱管内に熱交換ガスを入れサンプルセルをそれぞれ 4.2K あるいは 77K に冷却した状態でサンプルガスを導入する。三重点が 24.56K であるネオンの場合には寒剤 (coolant) にヘリウムを用いるためサーマルアンカーを付けたままでは冷却し過ぎてガス導入管の途中にネオンが吸着し、実際に吸着基盤に吸着した量を見積ることができなくなる。そのためネオンを吸着させる場合には図 2.7(b) に示すように更に内管にヒーターを取り付け管壁の温度を制御しながらガスの吸着を行う。断熱管内を真空にしサーマルアンカーおよびガス導入管をサンプルセルよりわずかに高い温度に調整する。サンプルセルは温度コントローラーを用いて温度制御できるようにしている。ネオンの場合はセルの温度を 27K に保って測定を行った。サンプルガスの吸着およびその脱離の確認のためクライオスタット上部 (室温部) にピラニー真空計を取り付けている。吸着特性を調べるための等温吸着の測定は上述した注意点到留意し、吸着量を見積りつつ常温部にあるピラニー真空計で圧力を測定する。

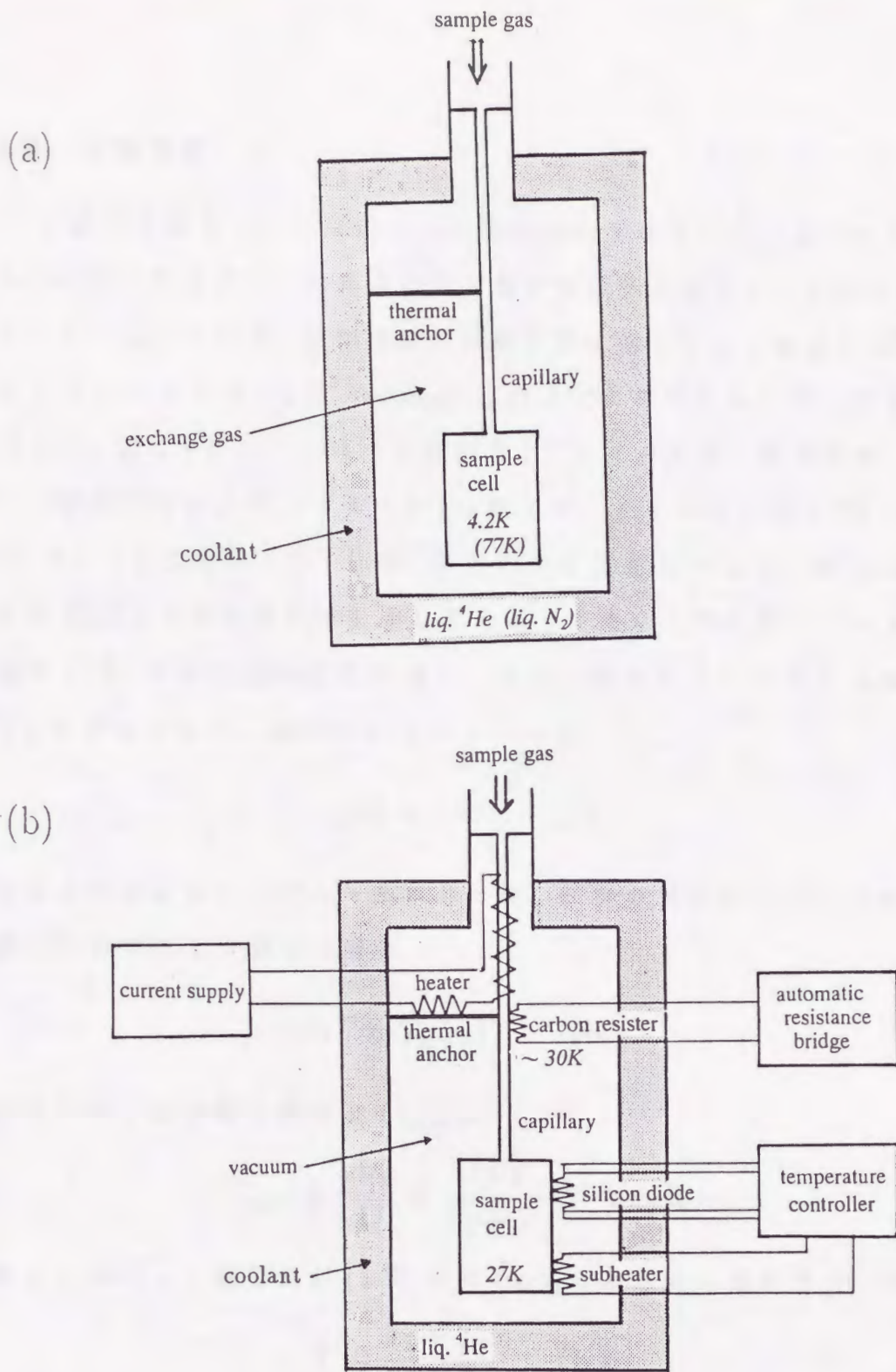


図 2.7 ガス吸着条件 (a) ヘリウム (窒素) (b) ネオン  
吸着時のサンプルセルの温度をそれぞれのガスの沸点に保つ。

### 2.2.3 比熱測定

この節では断熱パルス法による比熱測定の方法について記す。原理的には、試料の熱容量  $C$  は断熱系の中で熱平衡状態となっている試料に  $\Delta Q$  のヒートパルスを加え、試料が新しい熱平衡に達したとき温度が  $\Delta T$  だけ上昇していたとすると、 $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta Q / \Delta T$  で与えられる。具体的には図 2.4、図 2.5 に示したように試料部 (サンプルガス、吸着基盤、ヒーター、温度計およびサンプルセル) は熱スイッチを介して約 0.5K の熱浴 ( $^3\text{He}$  ポット) で冷却され、0.8K 以上の比熱測定ができる。試料部がある温度  $T_1$  (K) で熱平衡状態に達しているとする。この状態でヒーターに定電流  $I$  (A) を時間  $t$  (sec) だけ流し、そのときヒーターにかかる電圧が  $V$  (V) であったなら、試料部にはジュール熱

$$\Delta Q = IVt \quad (\text{J}) \quad (2.1)$$

が与えられる。ヒートパルスをかけた後、試料の温度が  $T_2$  (K) で熱平衡に達したとすると、温度上昇は

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad (\text{K}) \quad (2.2)$$

であるから、試料部の熱容量  $C_{\text{total}}$  は

$$C_{\text{total}} \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{IVt}{T_2 - T_1} \quad (\text{J/K}) \quad (2.3)$$

である。ただし、熱容量が (2.3) 式の  $C_{\text{total}}$  である時の温度  $T$  (K) は

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (\text{K}) \quad (2.4)$$

とする。サンプルガスの熱容量  $C$  は、 $C_{\text{total}}$  から空セルの (サンプルガスを吸着させる前の) 熱容量  $C_{\text{blank}}$  を差し引いて求める。

$$C = C_{\text{total}} - C_{\text{blank}} \quad (\text{J/K}) \quad (2.5)$$

$C_{\text{blank}}$ の実測値は、最小自乗法で温度に関する6次までの項からなる実験式で再現できる。サンプルガス吸着量はガスハンドリングシステムから見積れる。吸着量を  $M(\text{mol})$  とすると、モル比熱  $C_p$  は

$$C_p = C/M \quad (\text{J/mol} \cdot \text{K}) \quad (2.6)$$

である。実際に測定した熱容量の一例を図2.8に示す。これはZSM-23に吸着させた $^4\text{He}$ とNeの熱容量である。全体の熱容量  $C_{\text{total}}$  に対するサンプルガスの熱容量  $C$  の割合は、温度や吸着量によって異なるが、 $^4\text{He}$  の場合で約40%~60%程度であり、Neでは数%~40%程度である。ZSM-5についても同程度の比率になる。特にNeの場合には、6K 辺りまでは数十%であるが20Kを越えるくらいから10%以下になり(図2.8(b))、相対誤差が大きくなる。5章で述べるネオンの比熱の測定値のばらつきが大きい原因はこのためである。

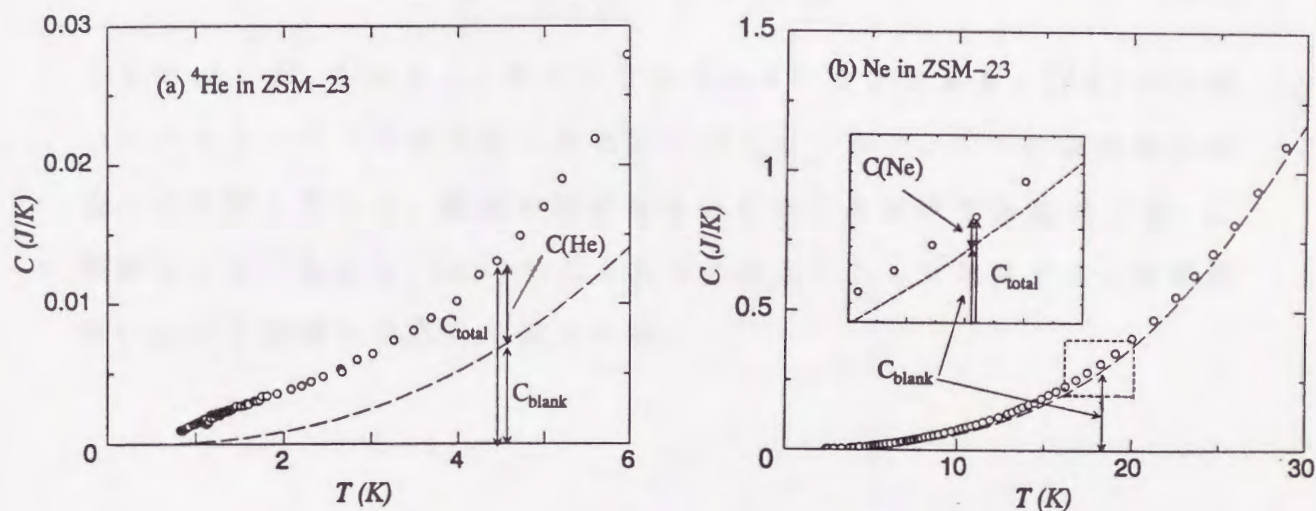


図 2.8 熱容量(試料(ZSM-23)、サンプルセル込み)の測定例。  
 (a) $^4\text{He}$  (1.93mmol:  $n=0.64$ )、(b)Ne (1.61mmol:  $n=0.50$ )  
 破線は空セル( $C_{\text{blank}}$ )の熱容量。(‡  $n$  は濃度、3.2 節参照)

実際の比熱測定系のブロックダイアグラムを図 2.9 に示す。図のサンプルセルより上の上半分はサンプルセルにヒートパルスを与える回路である。ヒーターを流れる電流  $I$  や電圧  $V$  はデジタルボルトメーターで測定され、ヒーターに電流を流す時間は周波数カウンターを用いて測られる。ヒーターには抵抗値の温度変化が少ない金属被膜抵抗を使用した。図 2.9 の下半分は温度測定のための回路である。温度は炭素抵抗の抵抗値から評価する。抵抗値は抵抗素子に一定の直流電流を流し、抵抗にかかる電圧をポテンショメーターを用いて測定して得られる。サンプルセル用の抵抗温度計には Allen-Bradley 社の  $100\Omega$  と Speer 社の  $470\Omega$  の抵抗を使用した。温度計の較正は  $0.5\text{K}$  から  $30\text{K}$  では EPT-76、 $30\text{K}$  以上は IPTS-68 に準じて較正してあるゲルマニウム抵抗を使用して行った。炭素抵抗の抵抗値  $R(\Omega)$  と温度  $T(\text{K})$  の関係として下の関数を用いてフィッティングした<sup>8)</sup>。

$$\frac{1}{T} = \frac{A}{\log R} + B + C \log R \quad (2.7)$$

ここで  $A$ 、 $B$ 、 $C$  はフィッティングのパラメーターである。(2.7) 式は同一のパラメーターで広範囲にわたって使えないので、4つの温度域に区切って使用している。温度の決定はそれぞれの温度域で係数  $A$ 、 $B$ 、 $C$  が決まっているから、(2.7) 式にそれらの値を代入して計算する。温度測定における誤差は  $0.20\%$  未満である。



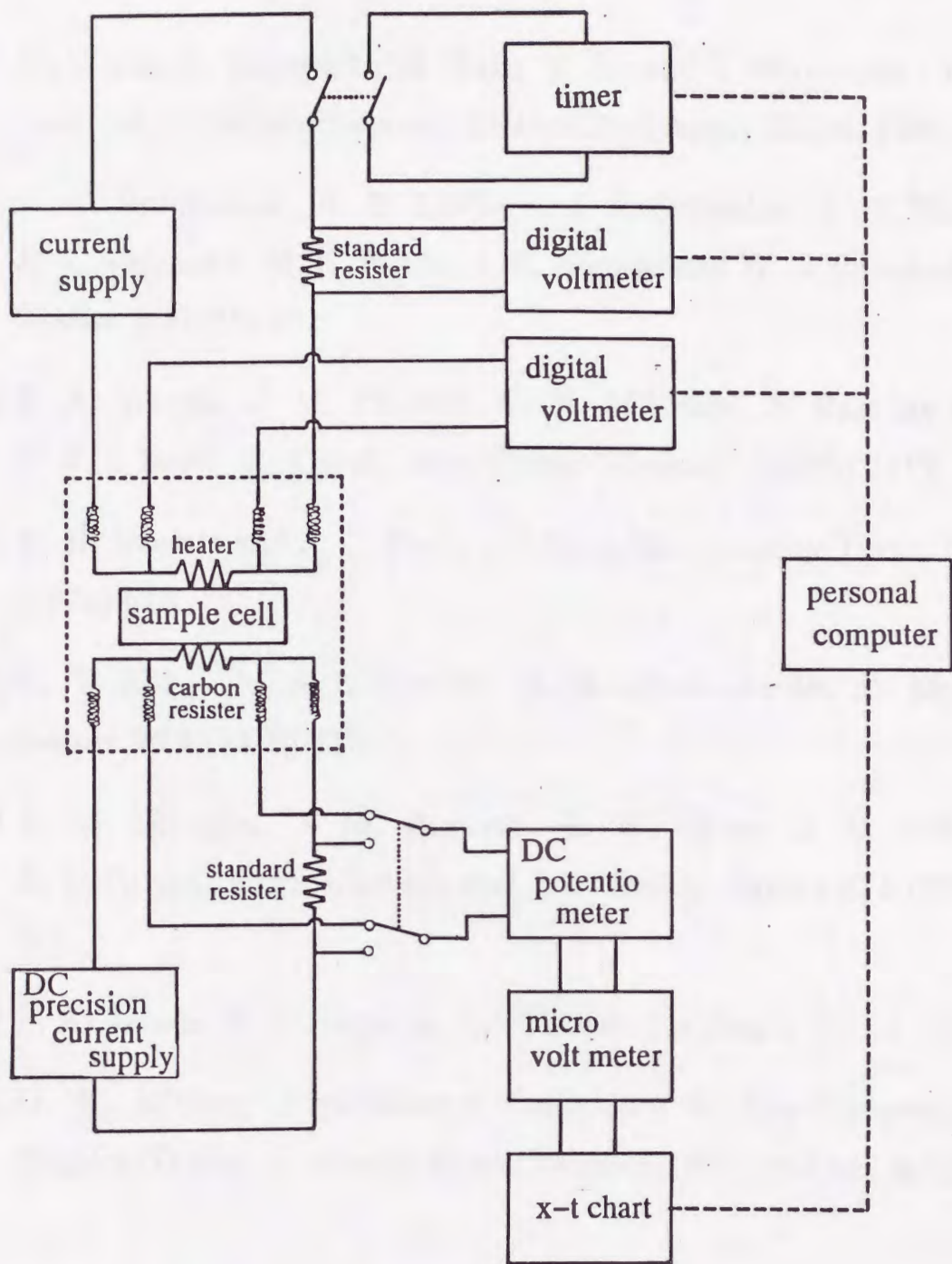


図 2.9 比熱測定のプロックダイアグラム

## 参考文献

- [1] N. Wada, Y. Yamamoto, H. Kato, T. Ito and T. Watanabe : Proceedings of 7th International Zeolite Conference, Tokyo, 1986.
- [2] A. C. Rohman, Jr., R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, J. D. Wood, E. L. Valyocsik, M. K. Rubin, J. B. Higgins and W. J. Rohrbaugh: *Zeolite* **5** (1985) 352.
- [3] P. A. Wright, J. M. Thomas, G. R. Millward, S. Ramdas and S. A. I. Barri: *J. Chem. Soc., Chem, Commun.*, (1985) 1117.
- [4] D. H. Everett and J. C. Powl: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **25** (1976) 619.
- [5] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson and W. M. Meier: *Nature* **272** (1978) 437.
- [6] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V. Smith: *Nature* **271** (1978) 512.
- [7] P. A. Jacobs, H. K. Beyer and J. Valyon: *Zeolites* **1** (1981) 161.
- [8] G. K. White: *Experimental Techniques in Low-Temperature Physics* (Oxford University Press, London, 1968) 2nd ed., p.142.

## 第3章

### 吸着特性

本研究ではゼオライト細孔中に吸着されるサンプルガスの濃度がひとつの重要なパラメーターになる。この章では、ゼオライト細孔中に吸着できるサンプルガスの最大量を見積るために調べた吸着特性について述べる。ヘリウム ( $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ )、ネオンおよび窒素をゼオライトに吸着させ、その吸着量と平衡蒸気圧の関係から吸着特性について議論する。本研究で用いるゼオライトの各サンプルガスに対する飽和吸着量を決める。最後に以下の節で用いるサンプルガスの濃度の定義を行う。

#### 3.1 測定結果と飽和吸着量の見積

細孔内に入りうるサンプルガスの最大の原子数を見積るため等温吸着実験を行った。吸着温度はサンプルガスの大気圧下での沸点に対応する温度近くに設定した。ヘリウム ( $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ )、ネオン、窒素に対して吸着温度はそれぞれ 4.2K、27K、77K である。ZSM-23、ZSM-5 の両試料についてガスの導入量  $N$  と室温部で測定した平衡蒸気圧  $P$  の関係を図 3.1(a)、(b) に示す。導入したガスの量  $N$  はゼオライト結晶の 1 単位胞あたりに吸着されたガスの粒子数に換算している。そのオーダーが ZSM-23 と ZSM-5 で異なっているのはそれぞれの単位胞のサイズの違い

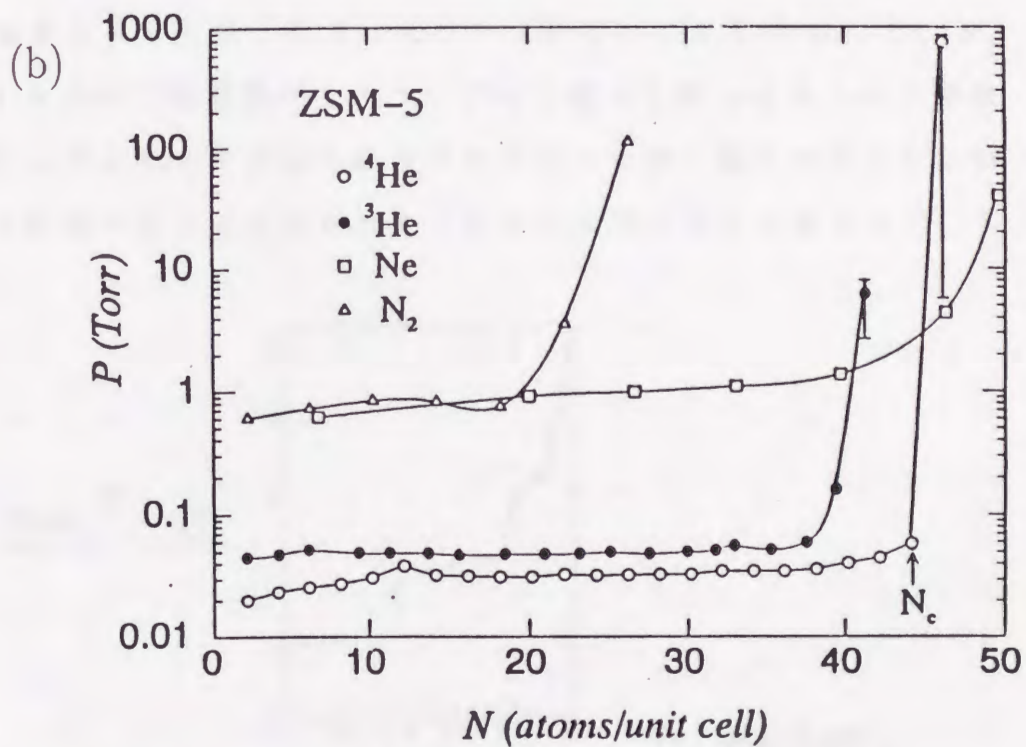
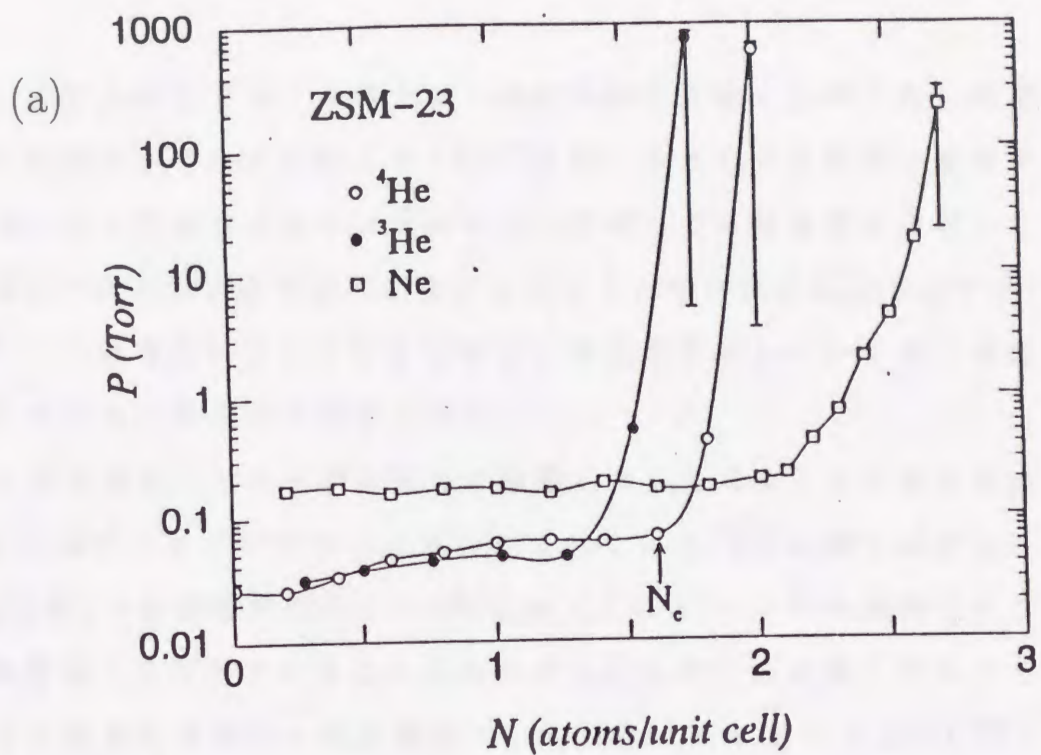


図 3.1 吸着等温線 (a)ZSM-23、(b)ZSM-5  
 蒸気圧が急激に増加し始める吸着量を飽和量  $N_c$  とする。  
 図では  $^4\text{He}$  の  $N_c$  を示してある。

による。平衡蒸気圧  $P$  はガス導入から緩和時間を見積って求めた。平衡に達する時間はヘリウムでおよそ 12~15 分、ネオンで 1 時間、窒素で 40 分であった。吸着等温線はいずれのガスに対しても吸着量の少ないところで低い一定のガス圧を保ち、特にヘリウムの場合は 0.1 Torr 以下で、ゼオライトの吸着能の良さを示している。吸着量を増していくとある量で蒸気圧が急激に増大する特徴を示す。

一方、吸着基盤上に原子が何層かに積層していく場合には吸着等温線は図 3.2 の様にステップをもつことが知られている<sup>1)</sup>(この図では圧力と吸着量(層数)の座標軸が図 3.1 と入れ替わっている)。これは吸着ポテンシャルが層毎に異なっていることに由来する。これらの結果と対応させて考えると本研究で用いた吸着基盤のハイシリカゼオライト ZSM-23、ZSM-5 は吸着等温線にステップがなく、細孔内および試料表面において多層を形成するような原子吸着は起こっていないことを示唆している。ゼオライトにおいて吸着原子をトラップする働きを持つゼオライト骨格内のカチオンがきわめて少なく吸着ポテンシャルが一様であること、および多層を形成するほど孔径が大きくないからであるを示唆する。

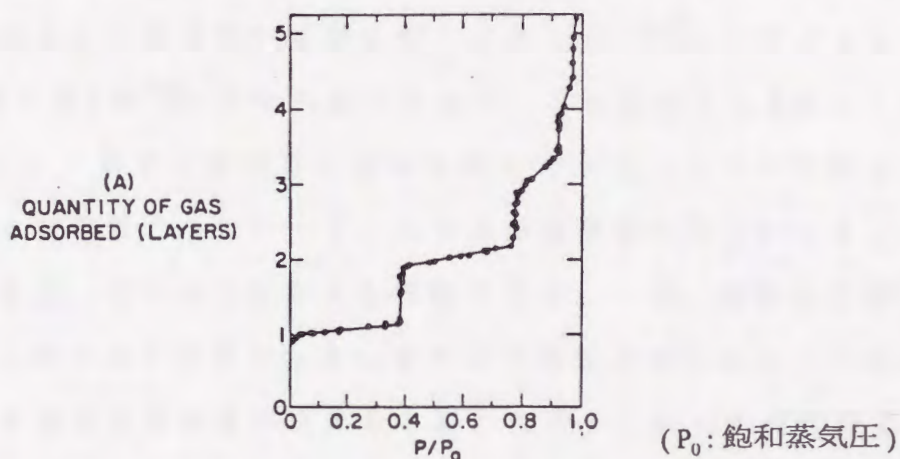


図 3.2 グラファイト表面に吸着した Kr の吸着等温線<sup>1)</sup>。

以下、細孔内に入り得る原子・分子の最大量すなわち飽和量の見積りを行う。吸着量が少ないときにはガスはほとんどすべて吸着ポテンシャルの大きい細孔内に入り、サンプルセル内のガス圧は低くなると思われる。これは実験結果において  $N$  の小さいところで  $P$  が低い値を保つことと対応している。吸着量が増大し細孔内が満たされてくると導入されたガスは細孔から溢れガス圧は増大することが予想される。実際に図 3.1 をみるとある  $N$  の所で  $P$  の急激な増大が観測されている。この急激な増加の起こり始めた吸着量が飽和吸着量  $N_c$  とみなす。ZSM-5 では窒素による吸着特性が既に調べられており<sup>2)</sup>、我々の測定した窒素の飽和吸着量は公表されている値と概ね等しい。これは本実験の吸着特性に対するひとつの保証とも考えられる。図 3.1 に示されているように同一の吸着基盤であってもガスにより飽和吸着量や蒸気圧が異なる。 $^4\text{He}$  とネオンの飽和量に比べ $^3\text{He}$  はわずかに少ない量で飽和し、窒素の飽和量はヘリウムやネオンの約半分である。

以下これらの実験結果について考えてみる。 $^4\text{He}$  と $^3\text{He}$  は化学的な性質は等しく球対称の原子と基盤の相互作用（吸着ポテンシャル）に差は無く等しい吸着特性が予想されるが実際には $^3\text{He}$  の方が早く立ち上がる結果が得られた。これは狭い空間に閉じ込められた $^3\text{He}$  の零点エネルギー（質量に逆比例）が $^4\text{He}$  のそれより大きいことに起因する（詳しくは 4 章で述べる）。このことは同じく希ガスのネオンとヘリウムに対する結果を比べても質量数の小さいヘリウムの方が質量数の大きいネオンよりも早く立ち上がっていることから推論できる。一方、窒素は 2 原子分子であり、このゲスト分子の大きいサイズや形状とゼオライトの空洞の容積で決まる濃度で飽和量が決まると思われる。これらの測定結果から 2 種のゼオライトにおけるヘリウムの飽和吸着量  $N_c$  はそれぞれ  $N_c(\text{ZSM-23}) = 1.6(\text{atoms/unit cell})$ 、 $N_c(\text{ZSM-5}) = 44(\text{atoms/unit cell})$  である。

ネオンの場合には  $N_c(\text{ZSM-23}) = 2.1(\text{atoms/unit cell})$ 、 $N_c(\text{ZSM-5}) = 46(\text{atoms/unit cell})$  となる。

## 3.2 濃度の定義

本研究ではゼオライト細孔内のサンプルガスの濃度を変えて実験を行う。ここでサンプルガスの濃度  $n$  は実際に吸着させたガス量  $N$  を先に得られた飽和吸着量  $N_c$  を基準として次のように定義する。

$$n \equiv \frac{N}{N_c} \quad (3.1)$$

一次元細孔を有する ZSM-23 の場合、濃度  $n = 1$  はヘリウム原子がすきまなく並んだ状態 (図 3.3(a-1)) に対応しそうだが、3.1 節で得た実験値の  $N_c$  は平均  $6.5\text{\AA}$  間隔で並んだ量に対応している (図 3.3(a-2))。一方、質量が  $^4\text{He}$  の 5 倍のネオンは平均原子間距離が  $4.9\text{\AA}$  であり、原子間の隙間はヘリウムより小さい。原子間に生じた隙間は前述したように狭い空間における零点エネルギーの増大に起因している (3.1 節)。三次元的細孔構造を有する ZSM-5 では細孔内に原子を平均的に分布させると、濃度  $n = 1$  は細孔が交差する空間 (ケージ) を含む細孔 1 ヶ所あたりに 11 個の原子が存在する (図 3.3(b))。以下では上で決めた濃度を用いて議論する。

なお、吸着量とガス圧の関係から物理吸着現象を取り扱う場合、しばしば BET 式に基づいて議論される<sup>3,4)</sup>。BET の吸着等温式は均一表面への物理吸着に対してよく成り立ち、吸着等温線から吸着基盤の表面積 (表面原子数) を見積ることができる。例えばバイコールガラスやグラファイトを吸着基盤として用いて原子・分子を吸着させる場合、その等温吸着の実験結果を BET 式に当てはめその基盤の表面積を得ている。しかしながら本研究で用いる孔径が数  $\text{\AA}$  のゼオライトの場合には単原子吸着膜

は形成されず、細孔表面積を決めるための BET 式は適用できない。

(a) ZSM-23  $n=1$  (full pore)

(b) ZSM-5  $n=1$  (full pore)

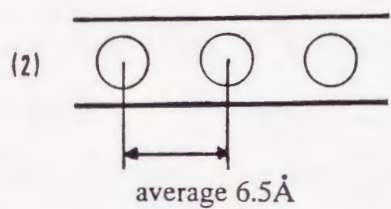
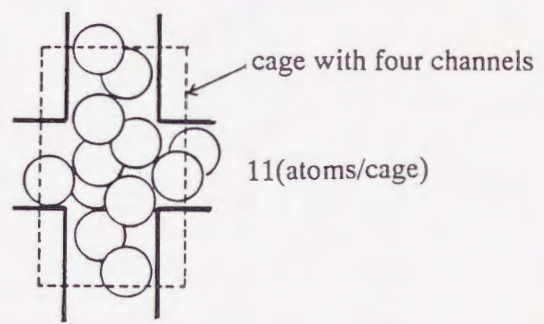
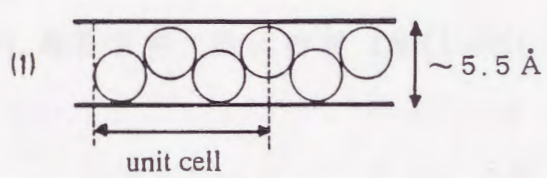


図 3.3 飽和吸着 ( $n=1$ ) における  $^4\text{He}$  原子のつまり具合の模式図  
 (a)-1 ZSM-23 の細孔に直径  $3\text{Å}$  の剛体球を隙間なく並べた (想定)。  
 (a)-2 ZSM-23 細孔中の  $^4\text{He}$  原子 (等温吸着より決められた)  
 (b) ZSM-5 中の  $^4\text{He}$  原子。細孔が交差する部分 (破線) に平均 11 個の原子が入る。この部分はユニットセルに 4 ヶ所ある。



## 参考文献

- [1] M. W. Cole, J. G. Dash and J. A. Herb: Phys. Rev. **B11** (1975) 163.
- [2] P. A. Jacobs, H. K. Beyer and J. Valyon: Zeolites **1** (1981) 161.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller: J. Am. Chim. Soc. **60** (1938) 309.
- [4] 高石哲男: 固体物理 **18** (1983) 706.

## 第4章

### ゼオライト細孔中のヘリウム (量子系)

本章ではゼオライト細孔中のヘリウムの比熱の測定結果を示し、その考察を行う。4.1節では一次元細孔中のヘリウムの比熱について述べる。細孔内のヘリウムの比熱は温度の1乗に比例するが、単なる一次元デバイ固体とは考えられずランダムポテンシャル間のトンネリング効果に基づき解析を行う。4.2節では三次元細孔中のヘリウムについて述べる。ヘリウムの比熱は濃度により定性的に異なる2つの温度依存性を示す。低濃度では $5\text{\AA}$ 程度の空間で量子化された孤立粒子のエネルギー準位を反映した特徴的な比熱が観測され、高濃度においては再び温度の1乗に比例する比熱が得られた。今回測定された一次元および三次元細孔中のヘリウムの比熱では液体 $^4\text{He}$ の超流動、 $^3\text{He}$ のフェルミ縮退は起こっていない。

#### 4.1 ZSM-23 中のヘリウムの比熱... 一次元系

##### 4.1.1 測定結果

ゼオライト ZSM-23 に吸着させたヘリウムの比熱測定の結果を図 4.1 に示す。細孔内のヘリウムの熱容量は 2.2 節で述べたようにヘリウムを吸着させた場合の熱容量  $C_{\text{total}}$  からヘリウムを吸着させない場合の熱容量

$C_{\text{blank}}$ を差し引いて得られる。吸着させたヘリウムだけの熱容量は測定温度領域で $^4\text{He}$ の場合  $C_{\text{total}}$ の約 30 ~ 60%、 $^3\text{He}$ の場合が約 20 ~ 40%程度である。約 4 ~ 5K 以上では試料の温度ドリフトの異常が観測され比熱の絶対値が得にくくなる。このとき常温部で測っている蒸気圧が上昇することから、ヘリウムの吸着基盤からの脱離が始まったと考えられる。以下では脱離の効果のみられない 4K 以下の実験結果について議論する。ZSM-23 に吸着させた $^3\text{He}$ および $^4\text{He}$ の比熱をそれぞれ 4 つの吸着量に対し測定した。図 4.1(a) は $^4\text{He}$ の場合の結果である。吸着させた $^4\text{He}$ の比熱には、液体 $^4\text{He}$ の比熱(図中の点線、スケールが違うことに注意)でみられる超流動転移に伴うピークは現れず、ほぼ温度の 1 乗に比例する傾向を示している。また、古典的な一次元理想気体の比熱は一定値( $R/2 = 4.16\text{J/mol}\cdot\text{K}$  :  $R$ は気体定数)であり、測定値はそれよりも明らかに小さい。低温の測定値は固体ヘリウムの比熱より大きく温度依存性も全く異なる。

$^3\text{He}$ においても $^4\text{He}$ の場合と同様の結果が得られた(図 4.1(b))。 $^4\text{He}$ と $^3\text{He}$ の比熱は温度依存、濃度依存ともに同様の傾向を示している。言い換えれば粒子の個性(フェルミ粒子、ボーズ粒子)を反映した量子凝縮現象はこの温度域では現れていない。

以下、測定値の解析を行い比熱の温度依存性を具体的に示し、その起因について考える。図 4.1(a) から比熱はほぼ温度の 1 乗に比例する傾向は推定できるが、更にその温度依存を明確にするため測定値を温度と比熱/温度でプロットしなおすと図 4.1(c) が得られた。図から比熱  $C$  は、

$$\frac{C}{T} = a + bT \quad (4.1)$$

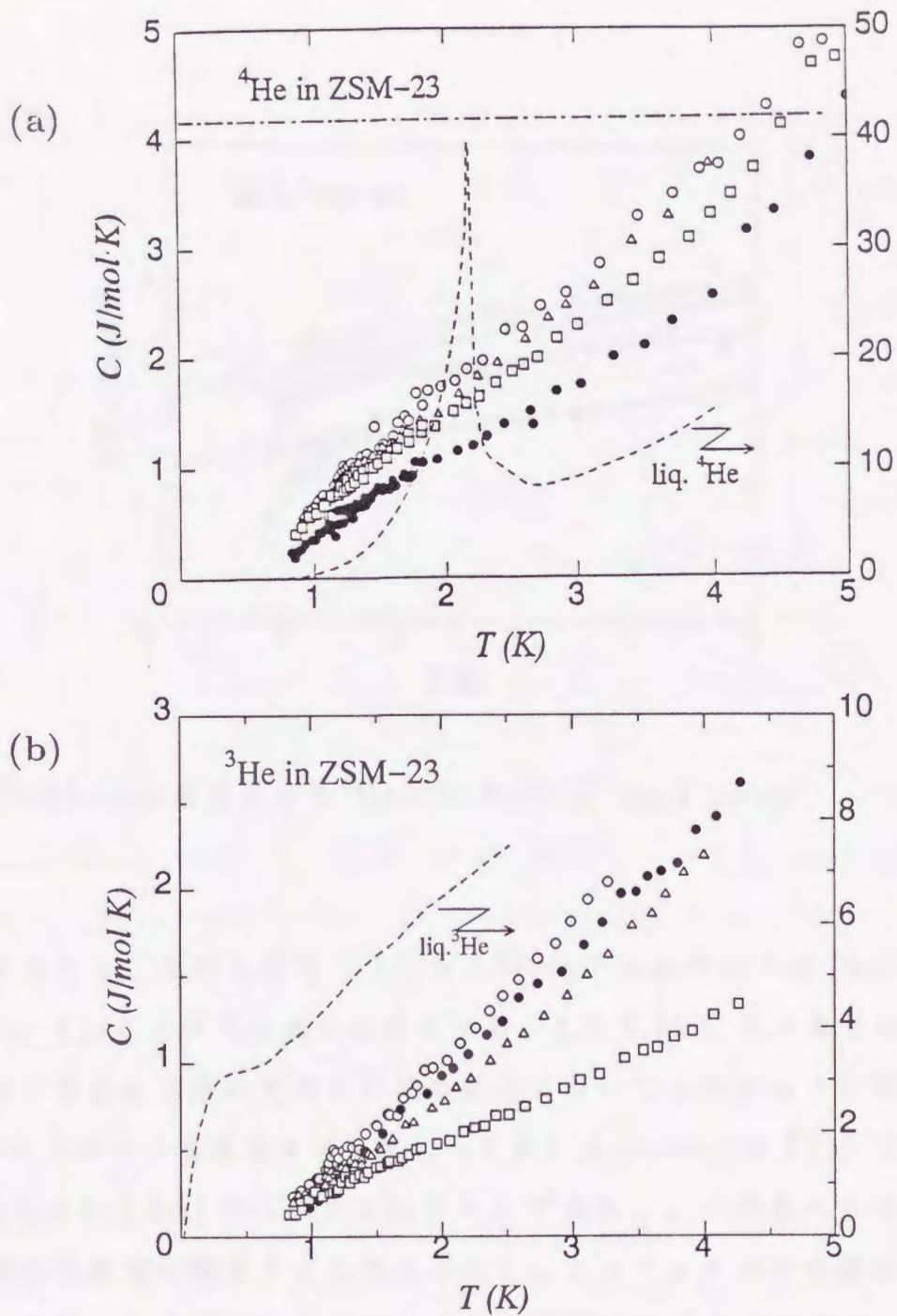


図 4.1 (a)ZSM-23 に吸着させた $^4\text{He}$  の比熱。○, △, □, ●はそれぞれ ZSM-23(1g) あたり 0.58, 0.88, 1.34, 1.81 mmol の吸着量。  
 (b)ZSM-23 に吸着させた $^3\text{He}$  の比熱。○, ●, △, □はそれぞれ ZSM-23(1g) あたり 0.93, 0.59, 1.34, 1.79 mmol の吸着量。  
 図中の点線はバルク (液体) の比熱。一点鎖線は一次元理想気体の比熱

(c)

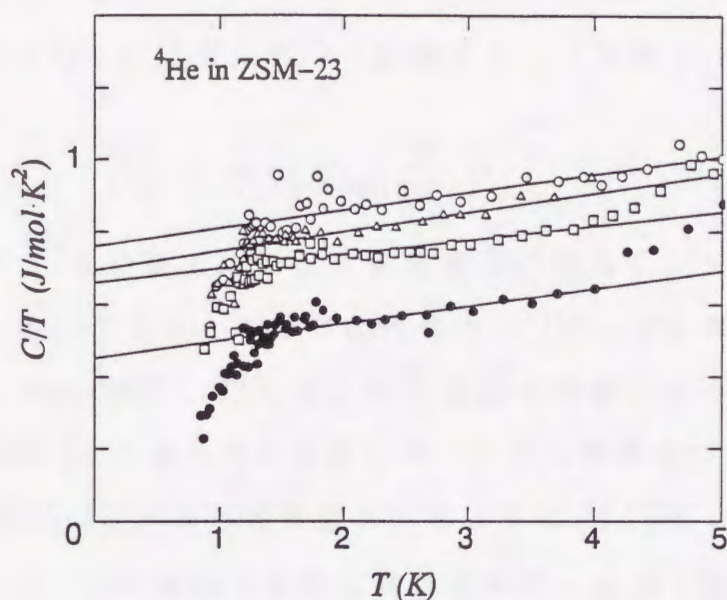


図 4.1 (c)ZSM-23 に吸着させた $^4\text{He}$  の比熱 ( $C/T$  vs.  $T$  plot)

に従うことがわかる。ただし低温の  $1.2 \sim 1.5\text{K}$  以下の温度域では (4.1) 式から外れている。この外れは最後に言及する。ここで (4.1) 式の第 2 項すなわち比熱が温度の 2 乗に比例する項の寄与については次のように考えられる。ヘリウムガスを吸着させる際にヘリウム原子すべてが ZSM-23 の狭い細孔 (孔径約  $5.5\text{\AA}$ ) 内に吸着されるわけではなく、一部のヘリウムガスは基盤の外表面に吸着すると考えられる。グラフォイルや金属微粒子の表面に吸着した 1 原子層以下のヘリウム薄膜では低温で温度の 2 乗に比例する比熱が観測されている<sup>1,2)</sup>。この比熱の温度依存は二次元デバイモデルで説明され、それらの基盤表面に吸着したヘリウムは二次元固体として振舞うことが報告されている。一般に物理吸着の場合ヘリウムのデバイ温度は吸着基盤の種類でさほど変わらないことが知られている<sup>2)</sup>。我々の測定結果にみられる温度の 2 次に比例する項もこれらの例

と同様に基盤表面に吸着されているヘリウム原子の二次元固体の寄与としてこの効果を差し引く。二次元デバイ比熱はデバイ温度より十分低温で ( $T/\Theta_{2D} \lesssim 0.2$ )

$$C_{2D} = 43.26 N k_B \left( \frac{T}{\Theta_{2D}} \right)^2 \quad (4.2)$$

であり、実測値の  $T^2$  項の値と比較して基盤表面に吸着したヘリウムの原子数を見積ることができる。ここでは代表的な  $^3\text{He}$ 、 $^4\text{He}$  の二次元のデバイ温度をそれぞれ 38K、32K とし<sup>2)</sup> 表面に吸着したヘリウム原子数を算出し、ZSM-23 の細孔内に吸着したヘリウム原子数を見積った。 $^4\text{He}$  の場合には図 4.1(a)(b) から予想されるように (4.1) 式における係数  $b$  は非常に小さく、この値から表面に吸着されている原子数は全体の約 1/4 であり、この割合は濃度によらずほぼ等しい。

細孔内のヘリウムの比熱は上述した  $T^2$  の項を差し引いて得られる。ゼオライト細孔中にあるヘリウムの比熱をモル規格化し直した結果を図 4.2 に示す。(b) は同じ手順にしたがって得た  $^3\text{He}$  の結果である。図から明らかなように細孔中のヘリウムの比熱は 1.3K 以上で

$$C = A(n)T \quad (4.3)$$

と書ける。ここで  $n$  は前節で定義したゼオライト細孔中のヘリウムの濃度である。細孔中のヘリウムの比熱は温度の 1 次に比例し、一定値 ( $R/2 = 4.16\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ) である一次元理想気体の比熱、あるいは液体や固体の比熱とも異なっている。係数  $A(n)$  は  $^3\text{He}$ 、 $^4\text{He}$  どちらの場合にも濃度の増加に従い減少している (図 4.3)。

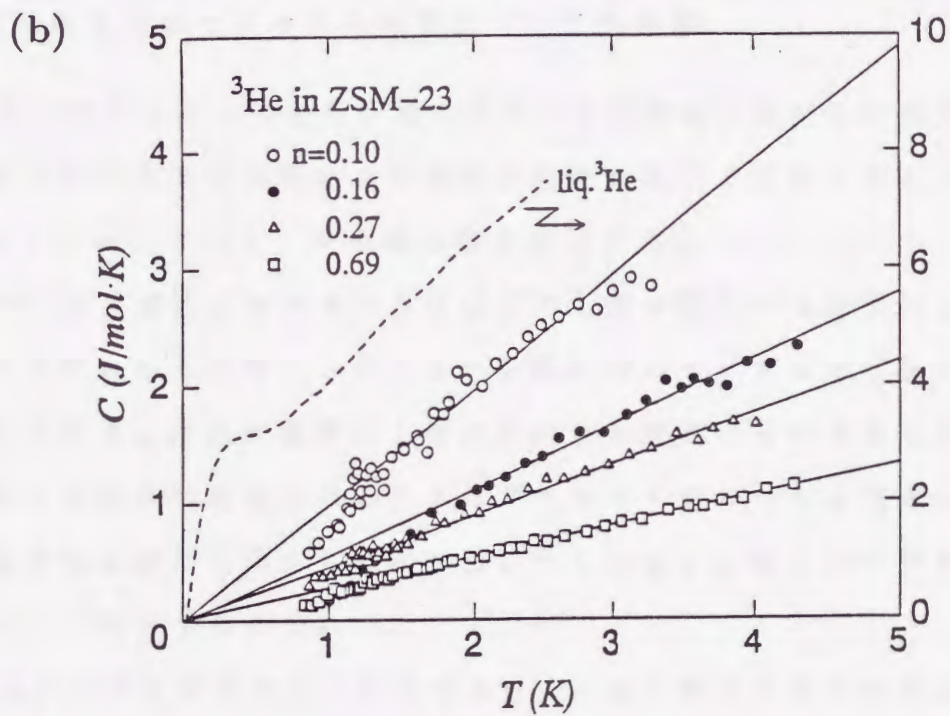
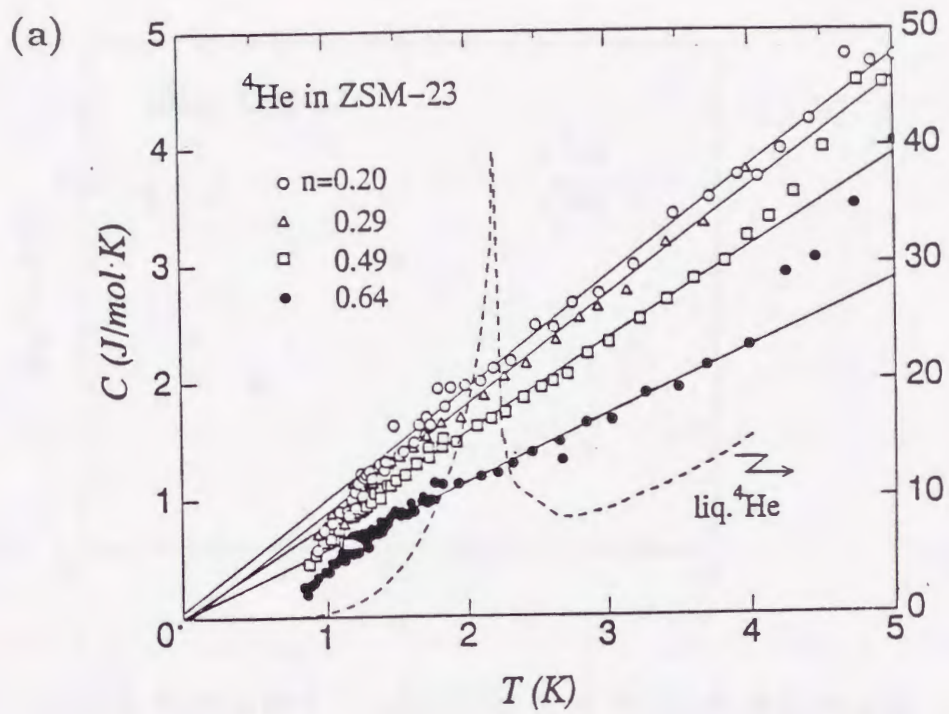


図 4.2 ZSM-23 の一次元細孔中の比熱 (a) ${}^4\text{He}$ 、(b) ${}^3\text{He}$   
 点線はそれぞれの液体 (バルク) 状態の比熱

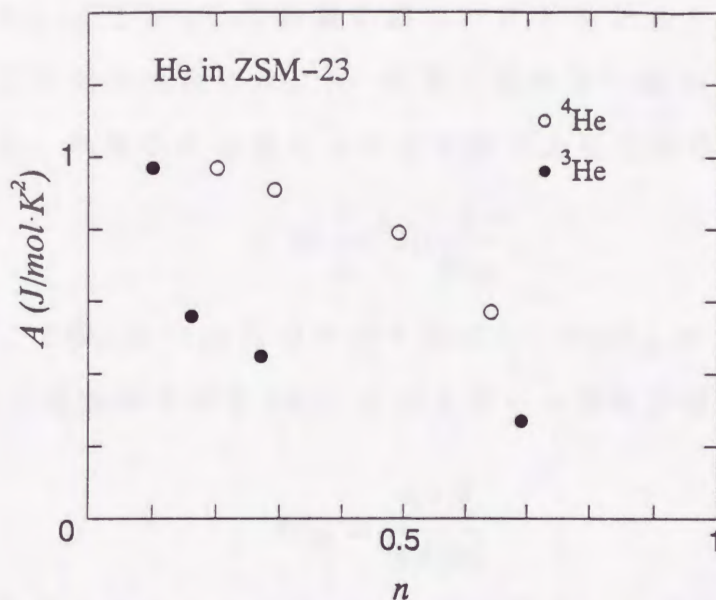


図 4.3 一次元細孔内比熱  $C = A(n)T$  の係数  $A(n)$  の濃度依存性

#### 4.1.2 一次元細孔中のヘリウムの状態についての考察

一次元細孔中のヘリウムの運動状態について検討する。測定した細孔中ヘリウムの比熱の温度依存性および濃度依存性を説明できると考えられる 2、3 のモデルについて、その妥当性を議論する。

ZSM-23 の一次元細孔中のヘリウムは温度の 1 乗に依存する特徴的な比熱を示すことがわかったが、このことから細孔内のヘリウムの状態について考察してみる。比熱が温度の 1 乗に比例する既知のモデルとしてまず一次元デバイ固体が考えられる。またガラスやアモルファス固体の低温比熱は温度の 1 乗に比例することが知られている。これらのモデルの妥当性について考えてみよう。

まず一次元デバイモデルについて考えよう。一般にデバイモデルによる比熱は、系のエネルギー

$$E(T) = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega(\langle n \rangle + \frac{1}{2})g(\omega) d\omega \quad (4.4)$$



で与えられる。ここで  $g(\omega)$  は振動数スペクトルであり、三次元の場合には  $\omega^2$  に、二次元の場合には  $\omega^1$ 、一次元の場合には一定となる。 $\omega_D$  は切断振動数である。具体的に低温における一次元系の比熱は低温で、

$$C = \frac{1}{3} \pi^2 R \left( \frac{T}{\Theta_{1d}} \right), \quad (4.5)$$

となる。ここで  $\Theta_{1d}$  は一次元のデバイ温度で、 $k_B \Theta_{1d} = \hbar \omega_D$  の関係にある。(4.5) 式と実験から得た (4.4) 式からデバイ温度が逆算できる。すなわち、

$$\Theta_{1d} = \frac{\pi^2 R}{3A(n)}. \quad (4.6)$$

となる。実験値から得られたデバイ温度は測定した濃度に対応して  $^4\text{He}$  では 28 ~ 48K、 $^3\text{He}$  では 28 ~ 102K の間の値となり、濃度が増えるにしたがって高くなっている。一般にデバイ温度は原子間の相互作用によって決まり濃度には大きく依存しないはずである。したがって、デバイ温度が吸着ヘリウム濃度により大きく変化する (特に  $^3\text{He}$  では 4 倍も変わっている) のは不自然である。

つぎにガラス、アモルファスの低温における熱力学的挙動を説明したモデルに基づいて考える。このモデルは Anderson ら<sup>3)</sup> や Phillips<sup>4)</sup> により提唱され、それらの低温比熱・熱伝導を記述するモデルとして知られている。周期的配置をとる固体中の原子の位置に対するポテンシャルエネルギーは図 4.4(a) のように周期的な対称性を持つ。ところが原子配置がランダムな場合には周期性が壊れ非対称なポテンシャルエネルギーをもつ (図 4.4(b))。上述のモデルは原理的には、原子のランダムな配置により生じたエネルギー的に殆ど縮退しているポテンシャルウェル間を原子はトンネリングで移ることが出発点になっている。低温比熱に寄与するのは隣接するウェル間のエネルギー差が小さい準位間のトンネリングが主となる。いま図 4.4(c) に示すように対象とする 2 準位間のエネルギー

差を  $\varepsilon_i = E_1^i - E_2^i$  ととる。熱平衡状態での分配関数は

$$Z = \prod_i (1 + e^{-\varepsilon_i/k_B T}), \quad (4.7)$$

となる。ガラス状態ではこの  $\varepsilon_i$  の値が最小値 (基底状態) から殆ど連続に分布していると考えられる。系の自由エネルギーは

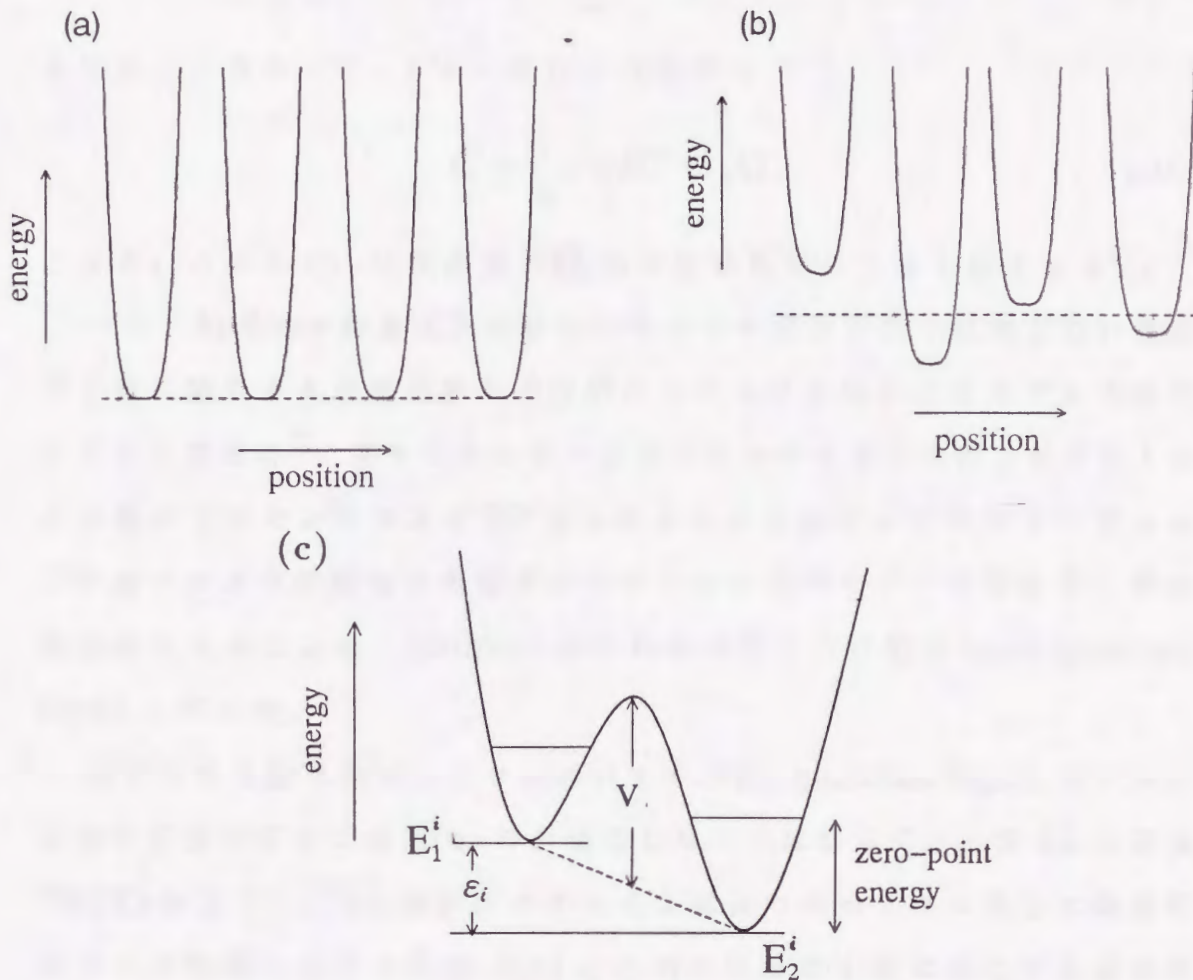


図 4.4 (a) 周期的な粒子配置に対するポテンシャルエネルギー  
 (b) ランダム配置をとる場合のポテンシャルエネルギー  
 (c) トンネリングが起こるダブルウェルポテンシャル

$$F = -k_B T \int_0^\infty \nu(\varepsilon) \log(1 + e^{-\varepsilon/k_B T}) d\varepsilon, \quad (4.8)$$

と書ける。ここで $\nu(\varepsilon)$ は状態密度である。 $\nu(\varepsilon)$ はガラス状態では $\varepsilon$ に依らず一定と仮定されている<sup>3,4)</sup>ことを考慮して自由エネルギーを求めると

$$F = \frac{1}{12} \pi^2 \nu k_B T^2 \quad (4.9)$$

となる。したがって、1モルあたりの比熱は

$$C = \frac{1}{6} \pi^2 \nu R T \equiv AT. \quad (4.10)$$

となる。このモデルは非晶質 $\text{SiO}_2$ 他の低温比熱をうまく記述する<sup>5)</sup>。

一方、Andreevは高圧下の液体ヘリウムや液体水素で観測された温度の1乗に依存する低温比熱が本質的にはガラスと同じメカニズムで説明できると考えた<sup>6)</sup>。ガラスとの違いはヘリウムや水素の比熱の温度の1乗の係数がガラスよりおよそ $10^4$ 倍も大きい点である。この大きい差は以下で述べるように関与する粒子のポテンシャルバリアーの高さ $V$ と零点振動の大きさによる。Andreevはこれらの粒子の状態をsemi-quantum liquidと呼んだ。

ゼオライト細孔中のヘリウムに対するsemi-quantum liquidモデルの妥当性を議論するには $A(n)$ の評価をしなければならない。表4.1に液体 $^4\text{He}$ (25気圧下)、 $^3\text{He}$ およびゼオライト細孔中のヘリウムそして典型的なガラス物質における係数 $A(n)$ と比熱が温度の1乗に依存する温度領域を示す<sup>5-8)</sup>。まず、温度の1次の係数値を比べる。係数値はヘリウムの場合ガラスに比べ4~5桁大きくなっている。これらの差異については次のように考えられる。比熱の係数は状態密度 $\nu$ に比例している。(4.10)式はポテンシャルエネルギー差 $\varepsilon$ の間での熱平衡状態について求められたが、この2準位をトンネリングする確率は $\varepsilon$ とは独立にポテンシャル

バリアー  $V$  および零点エネルギーの大きさ ( $\frac{1}{2}\hbar\omega \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$ ) に依存する<sup>6)</sup>。ヘリウムの場合は非晶質  $\text{SiO}_2$  等と比べそれらの質量比からも大きい零点振動が期待されトンネリングが起こり易いと考えられる。一方、ポテンシャルバリアーの高さは粒子間の相互作用で決まる。球対称電荷分布を持ち、小さいファンデルワールス引力を持つヘリウムではポテンシャルバリアーが非晶質  $\text{SiO}_2$  等と比べ最も大きい場合でも  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  程度と推定され、したがってポテンシャルウェル間のトンネリング確率は圧倒的に大きいと考えられる。

表 4.1 ヘリウムとガラス物質における係数  $A(n)$  と温度領域

system		pore size (dimension)	coefficient $A(n)$	temperature range	ref.
			[J/mol-K]	( $T/\theta_D$ ) <sup>†</sup>	
bulk	$^4\text{He}$	—	2.3	1.9~9.2K (0.06~0.3)	6
	$^3\text{He}$	—	3.9	0.8~1.9K (0.06~0.14)	
$^4\text{He}$ in Na-Y zeolite		8Å, 13Å (3-d)	2.2	—	7
$^4\text{He}, ^3\text{He}$ in K-L zeolite		7.4Å, 13Å (1-d)	~1.0	—	8
$^4\text{He}$ in ZSM-23		5.5Å (1-d)	0.57~0.97	1.3~4K (0.04~0.13)	present
$^3\text{He}$ in ZSM-23			0.27~0.97		
glass	$\text{SiO}_2$	—	$6.0 \times 10^{-5}$	< 1K (< $10^{-2}$ )	5
	$\text{GeO}_2$		$1.6 \times 10^{-4}$		
	Se		$5.5 \times 10^{-5}$		

(†) ヘリウムのデバイ温度は液体の値 32.7K( $^4\text{He}$ )、13.7K( $^3\text{He}$ )<sup>6)</sup>  
 ガラスのデバイ温度は 100K で、約 2K 以上の比熱から見積った<sup>5)</sup>

ここで  $A(n)$  の濃度  $n$  依存性について考える。 $A(n)$  の値は図 4.3 のように  $n$  の増加とともに減少している。このことは、 $n$  の増加につれて

粒子のトンネリングする移行先の空席が少なくなり、実効的にトンネリングの確率が小さくなるからである。

次に比熱が温度の1乗に比例する領域について考える。SiO<sub>2</sub>等のガラスでは比熱に  $T^1$  項が出現するのは 1K 以下の温度であり、この温度域はデバイ温度に対して  $T/\theta_D < 0.01$  となる<sup>5)</sup>。一方、加圧下のヘリウムにおいて比熱に  $T^1$  依存が現れた温度域はデバイ温度に換算して概ね  $0.06 < T/\theta_D < 0.3$  であり<sup>6)</sup>、また今回測定した一次元細孔中の場合でもバルクと同程度の温度域である。ヘリウムの場合にはガラスに比べ広い温度域で  $T^1$  項が現れていることがわかる。

ゼオライト細孔中に吸着されたヘリウムの場合についてゼオライトの種類と  $A(n)$  を比較する。孔径の大きい一次元的細孔構造の K-L ゼオライトと ZSM-23 における係数  $A$  の値を比べると、K-L ゼオライトのほうが係数の値も大きく孔径による違いが現れている<sup>8)</sup>。同様に三次元的細孔構造の Y ゼオライト<sup>7)</sup> やバルク<sup>6)</sup> のヘリウムにおける係数は本研究で用いた ZSM-23 の場合に比べて大きい。これは運動空間のサイズや次元が大きくなるとそれだけ原子の飛び移れる自由度が大きくなり従って  $\nu$  も大きくなることに起因している。

今回の実験結果は細孔内でヘリウム原子が直接位置交換できない程度の孔径 5.5Å 程度の一次元細孔中に吸着させたヘリウムの比熱が  $T^1$  に比例し、細孔内のヘリウム原子が semi-quantum liquid 状態になっていることを示した。一方、Andreev は加圧下の液体 <sup>4</sup>He の比熱が温度の1乗に比例することを見出した。<sup>4</sup>He は約 25 気圧で bcc の周期構造をとることが知られているが、この実験が行われた 25 気圧では <sup>4</sup>He 原子は非周期ポテンシャル場にあると解釈できる。この意味で、粒子を加圧したり、細孔の微小な空間に入れることは粒子に非可換性を生じさせ、従って粒子が従うべき統計論上の違いもなくなる一方で、ランダムポテンシャル

を生ずる効果につながるといえよう。本研究のひとつの特徴は細孔を利用してこのことを初めて確認した点にある。

ところでランダムポテンシャルモデルにおける状態密度 $\rho$ は低温ではエネルギーに依らず一定であると仮定している。もしこの仮定が成立しないなら、比熱には温度の1乗以外の項が出現するはずであるが、実験では今のところこれを否定する結果は出ていない。自由電子モデル等では状態密度はエネルギーとともに急に増す( $\propto \sqrt{\epsilon}$ )のであるが、ガラス状態等のポテンシャルの形はガラス状態にクエンチさせるときの物理条件により決まり、エネルギー差 $\epsilon$ には依らないはずである。

本研究では原子の位置交換ができない一次元細孔中のヘリウムの比熱を測定し、その細孔中のヘリウム原子の量子状態について考察した。測定した範囲内では量子凝縮は実現していない。一次元細孔中のヘリウムの比熱は温度の1乗に比例する( $C = A(n)T$ )ことが見いだされた。一次元細孔中のヘリウムの状態は低温におけるガラスの状態と同じメカニズムで理解されるが、ヘリウムの場合は比熱の1乗の係数 $A$ の値がガラスに比べて数桁大きく、広い温度領域でそれが成立していることにヘリウムの量子効果の大きさが反映されている。一方、古典粒子であるネオンを同一のゼオライトに吸着させて比熱を測定した(詳しくは第5章参照)。その比熱はヘリウムの場合と異なり温度の1乗に比例しない。この結果もヘリウムの量子性を示す一つの傍証となる。

最後に1.3K以下の低温でのヘリウムの状態について述べる。この温度域ではゼオライト細孔中のヘリウムの比熱は温度の1乗から外れている。これは量子凝縮相への移行の前兆とも考えられるが、今後の低温度の実験における課題である。

## 4.2 ZSM-5 中のヘリウムの比熱… 三次元系

図 2.3 に示したゼオライト ZSM-5 の三次元細孔中ではヘリウム原子の位置の間接交換が可能であり、量子凝縮（ボーズ・アインシュタイン凝縮またはフェルミ縮退）の可能性はあるが、本実験では ZSM-23（一次元系）の場合と同様にそれらの特徴づける現象は観測されなかった。しかし、ゼオライト細孔中に少量のヘリウム原子が存在する場合の比熱は約  $8\text{\AA}$  程度のサイズの空洞に孤立した原子の量子性を反映した離散的エネルギー準位に基づき説明できることがわかった。一方、ヘリウム原子数を増した場合には、原子配置に基づくランダムポテンシャルを反映した semi-quantum liquid の状態が一次元系の場合と同様に出現してきた。以下、実験結果に基づき議論する。

### 4.2.1 測定結果

まず三次元的細孔を有するハイシリカゼオライト ZSM-5 に吸着させたヘリウムの比熱測定の結果を示し、その全体的な傾向について述べる。その後で比熱の温度依存ならびに濃度依存について検討する。

ZSM-5 では図 2.3 に示したように三次元的に細孔がネットワークを組んでいる。ZSM-5 に吸着させた  $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$  の比熱をそれぞれ図 4.5、図 4.6 に示す。これらの比熱の全体的な特徴は三次元古典ガスから予想される温度に依存しない一定値  $3R/2$  ( $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ) と大きく異なっている点である。また通常の液体や固体のヘリウムの比熱とも異なり、 $^4\text{He}$  の超流動転移を示す  $\lambda$  型の比熱異常等もみられない。デバイモデルやアインシュタインモデルに代表される固体のモデルでは測定値を再現することが出来ない。 $^4\text{He}$  と  $^3\text{He}$  の比熱を比較すると、比熱は温度依存および濃度依存とも同様の傾向を示す。このことは粒子の位置交換が可能な三次

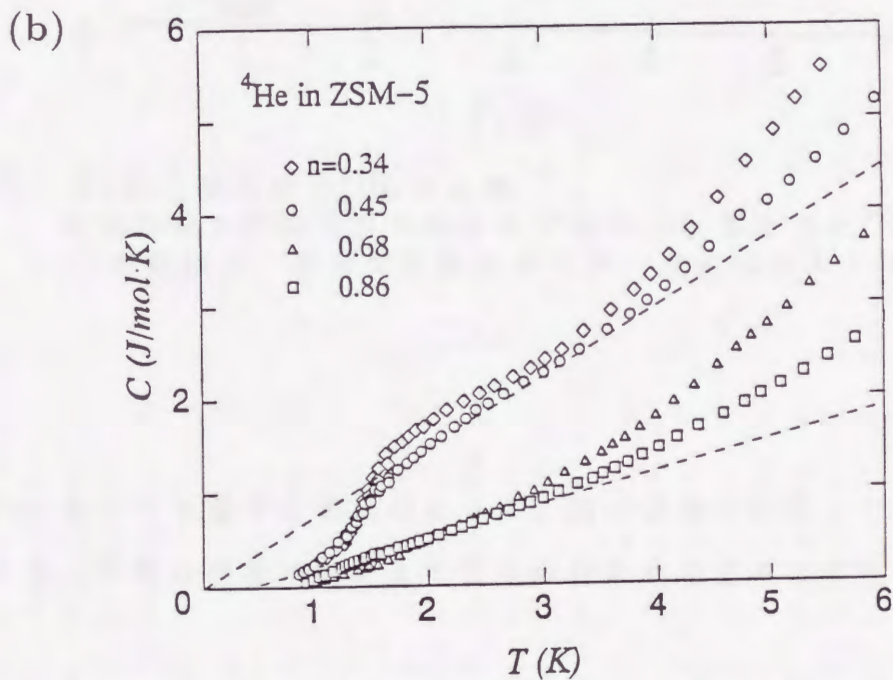
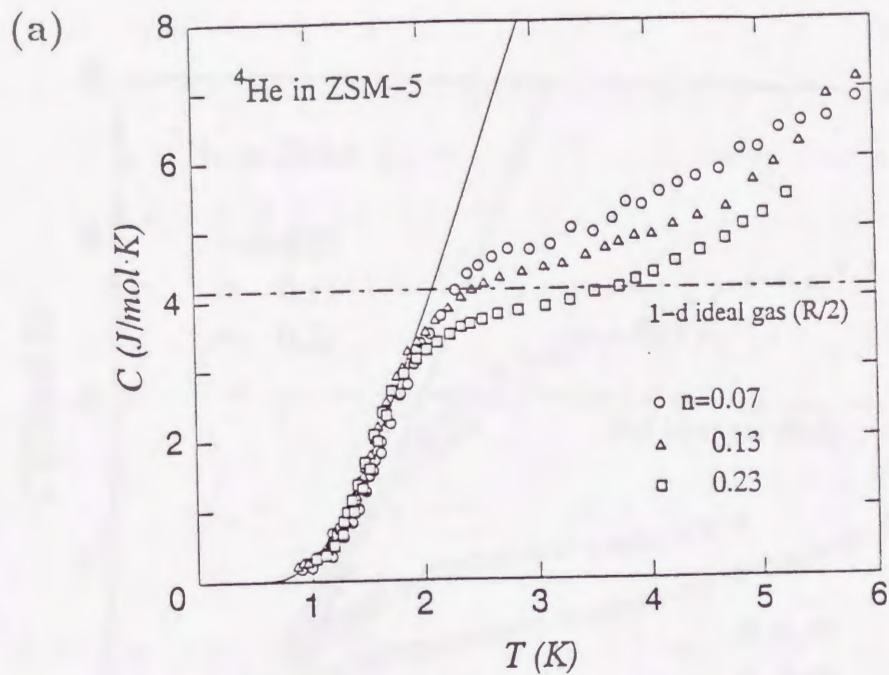


図 4.5 ZSM-5 細孔中の ${}^4\text{He}$ の比熱 (a) 低濃度、(b) 高濃度  
 実線は立方体中の自由粒子モデルから計算された ${}^4\text{He}$ の比熱  
 一点鎖線は一次元理想気体の比熱。点線はガイドライン。



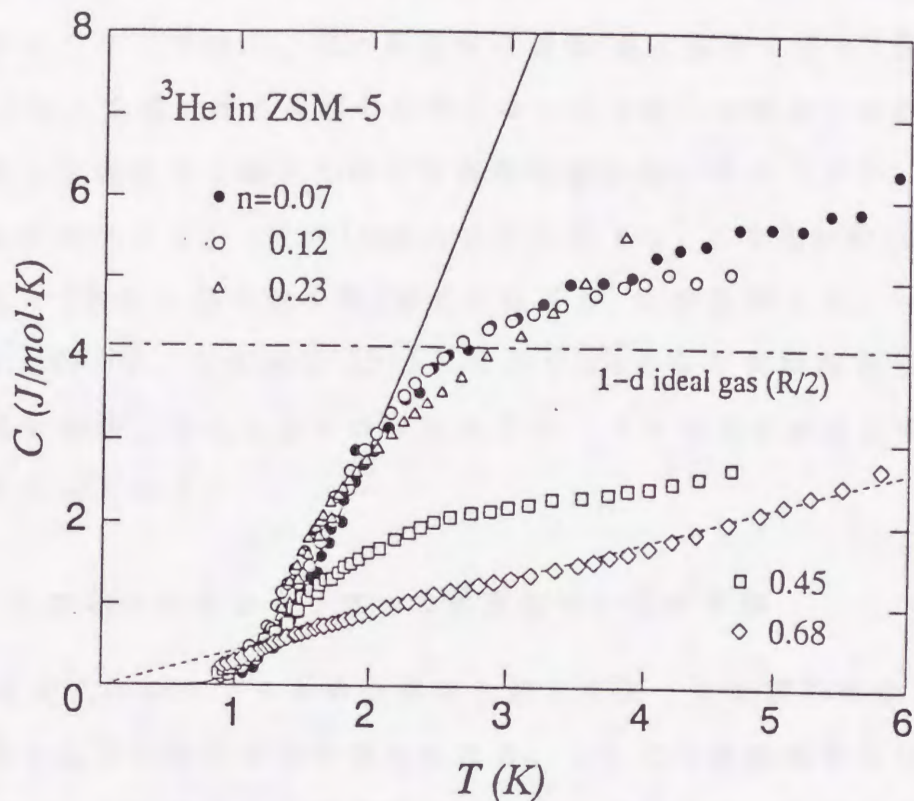


図 4.6 ZSM-5 細孔中の<sup>3</sup>He の比熱  
 実線は立方体中の自由粒子モデルから計算された<sup>3</sup>He の比熱  
 一点鎖線は一次元理想気体の比熱。点線はガイドライン。

元細孔内においても量子凝縮は起こらず、別の状態が実現していることを示唆する。比熱は濃度領域により 2 つの特徴的な温度依存性を示している。

$n < 0.3$  までの低濃度での<sup>4</sup>He の比熱には 2K 付近に肩がみられる (図 4.5(a))。2K 以下での比熱は濃度変化がみられず、温度の上昇と共に急激に増加する。2K 以上では温度変化が緩やかになり、一次元理想気体の比熱 ( $R/2$ ) に近い値を持つ。一方、 $n > 0.3$  の高濃度になると比熱の肩は濃度とともに低温側へシフトしつつ、つぶれて上述した  $T^1$  に比例す

る比熱へと移行する。その比熱は同じ温度で比較した場合、濃度が増すにつれ小さくなっている。 $^3\text{He}$ も同様の温度・濃度依存を示す(図 4.6)

三次元細孔を用いた本実験の比熱には一次元細孔の場合の比熱で観測されたような温度の 2 乗に比例する表面効果はないとみてよい。ちなみに用いた試料サイズ(一辺が  $1\mu\text{m}$  の立方体とする)と細孔の形状・次元性を考慮して[表面を覆う粒子数/細孔内粒子数]比を見積ると、一次元系 ZSM-23 で約 8%、三次元系 ZSM-5 で約 0.5% となり実験結果を裏付ける。換言すれば、三次元系ではほとんどのヘリウム原子が細孔内に入っていると考えられる。

#### 4.2.2 三次元細孔中のヘリウムの状態についての考察

三次元細孔中のヘリウムの比熱は上述したような実験的特徴を示す。濃度により比熱の温度依存が異なるため、ここでは濃度域を分けて細孔中のヘリウムの状態について考察するのが妥当である。最初に低濃度域 ( $n < 0.3$ ) での比熱の温度依存性から細孔中のヘリウム原子の状態について述べ、次に高濃度域でのヘリウムの状態について言及する。

まず低濃度域 ( $n < 0.3$ )、低温側 ( $T \lesssim 2\text{K}$ ) の特徴から考察する。濃度  $n = 0.1$  は、粒子が図 3.2(b) に示したひとつの cage に約 1 個の粒子が入っている状態に対応する。粒子が少ないときには以下に示すように量子性を反映して粒子は先ずこの cage 部分に入ることが想定される。つまり狭い空間に入って運動エネルギーを上昇させるより、むしろ広い空間に入った方がエネルギー的に得をする。不確定性関係  $\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar$  から粒子を閉じ込めた空間の広さ(平均サイズ  $\Delta x$ )と運動エネルギーの高まり ( $\Delta E$ ) を大雑把に見積もると(運動量の高まりを  $\Delta p$  として)、

$$\Delta E \approx \frac{\Delta p^2}{2m} \gtrsim \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{\Delta x} \right)^2. \quad (4.11)$$

となる。これにヘリウム ( ${}^4\text{He}$ ) の質量を代入して  $\Delta E$  を温度で概算すると、 $(\Delta E/k_B)$  の値は  $\Delta x$  に対して次のようになる。

$\Delta x = 2\text{\AA}$	のとき	$\Delta E/k_B \gtrsim 60\text{K}$
$3\text{\AA}$		$26\text{K}$
$5\text{\AA}$		$9.5\text{K}$
$8\text{\AA}$		$3.6\text{K}$

これは粒子を質点とみた場合の場合の見積であるが、ヘリウム原子 (直径約  $3\text{\AA}$ ) が約  $5\text{\AA}$  の細孔に入れられたときの自由空間のサイズは  $\Delta x = 2\text{\AA}$  程度となるであろう。このように考えると、ヘリウム原子は cage 内 (約  $8\text{\AA}$  程度) に存在するときと cage を結ぶ細孔 ( $5\text{\AA}$ ) に存在するときとで温度で測ってそれぞれ  $10\text{K}$  と  $60\text{K}$  の運動エネルギーの差が生じる。不確定性関係からは定量的な議論は出来ないが、狭い空間より、より広い空間に粒子がとどまるであろうことは十分理解できる。

次にこの cage に入ったヘリウム原子を自由粒子としてエネルギー準位  $E_n$  を定量的に見積ってみよう。現実の cage の形状は複雑であり、計算は容易でない。いま cage をサイズ  $\Delta x$  の立方体と仮定すると、立方体中の自由粒子のエネルギー固有値  $E_n$  は

$$E_n = \frac{\pi^2}{2m} \left( \frac{\hbar}{\Delta x} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (4.12)$$

のように離散的になる。ここで  $m$  はヘリウム原子の質量、 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  は任意の自然数である。比熱はこの離散的エネルギー準位から状態和  $Z$ 、自由エネルギー  $F$  を計算して求まる。

$$\left. \begin{aligned} Z &= \sum_n e^{-E_n/k_B T} \\ F &= -k_B T \log Z \\ C_v &= -\frac{\partial}{\partial T} \left[ T^2 \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right]_v \end{aligned} \right\} \quad (4.13)$$

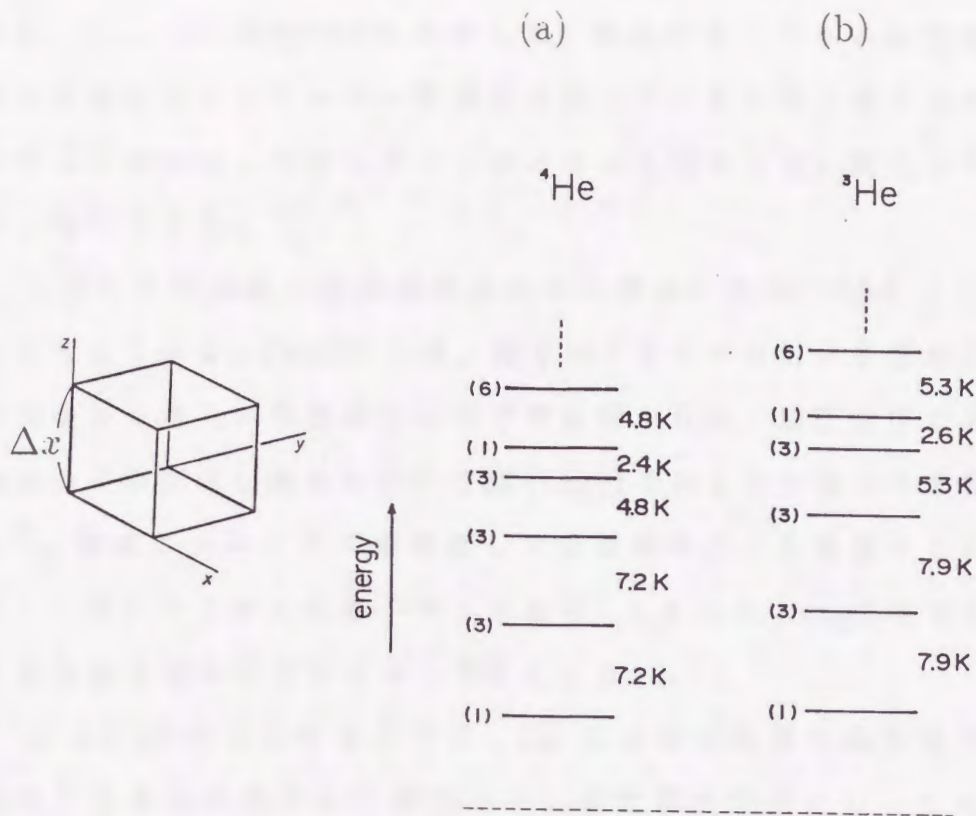


図 4.7 比熱の測定値 ( $T \leq 2\text{K}$ ) を再現するエネルギーレベル (立方体中の自由粒子モデルから計算された。)  
 (a)<sup>4</sup>He ( $\Delta x = 5.0\text{\AA}$ )、(b)<sup>3</sup>He ( $\Delta x = 5.2\text{\AA}$ )  
 左の括弧内の数字はそのレベルの縮重度を示す。

$m$  に各々<sup>4</sup>He、<sup>3</sup>He の質量を代入し実験値とのベストフィットを得るよ  
 うに  $\Delta x$  の値を見積ると、各々  $\Delta x = 5.0\text{\AA}$  および  $\Delta x = 5.2\text{\AA}$  となり、これ  
 らの値に対応する<sup>4</sup>He、<sup>3</sup>He のエネルギー準位は図 4.7 のようになる。以  
 上の議論は cage の形状を立方体と仮定したが、実際には図 4.7 にみら  
 れるレベルの縮退は現実的な細孔構造により解けて、励起状態のエネル  
 ギーは分裂しているはずである。立方体の代わりに半径  $\Delta x/2$  の球と仮  
 定して、固有値・固有関数を求めても立方体の場合と本質的な点は変わら

ない。詳しくは Appendix に示した。細孔中のヘリウムは空間のサイズ効果で離散的なエネルギー状態を具現しているものと考えられ、上述のモデルは単純化しすぎたきらいがあるにも関わらず、測定された比熱をよく説明できる。

上述した理論値と実験値の比較から得られた  $\Delta x \simeq 5\text{\AA}$  という値について考えてみる。Jacobs らは、同じゼオライトに対する窒素の等温吸着の実験から細孔の交差部分には平衡状態で6個、加圧状態で最大8個の窒素分子が存在し得るだけの空間 (cage) を有していることを報告している<sup>9)</sup>。窒素の分子サイズを考慮して交差部の広さを見積ると約  $8\text{\AA}$  となる。一方、ヘリウムの原子サイズを  $3\text{\AA}$  とすると、cage 内での粒子に対する運動空間の有効サイズは  $5\text{\AA}$  となる。

図 4.5(a) からわかるように、2K 以上の温度域の低濃度での比熱は温度とともにゆるやかに増加する。また温度を固定してみると濃度が高くなるに従い比熱の値は減少してはいるが、一次元自由気体の比熱 ( $R/2 = 4.16 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) に近い値をとることは cage 内に局在して運動していたヘリウム原子が細孔内で自由度 1 をもつ気体的な状態になっていることを示唆している。

ヘリウムの濃度がさらに大きくなると 2K 付近に存在していた比熱の肩は図 4.5(b) のように消える。濃度が増加するとヘリウム原子同士はお互いのポテンシャルを感じはじめ原子の運動が制限される。比熱が温度の 1 乗に比例する現象が現れることから、前節で論じたと同様なランダムな粒子配置に起因する semi-quantum liquid 状態が出現していると思われる。比熱の係数  $A(n)$  の値は  $0.4\sim 0.6$  となり一次元細孔 (ZSM-23) 中のヘリウムで観測された値 (表 4.1 参照) と同程度になっている。

### 4.3 まとめ

この章では、ハイシリカゼオライト細孔中に吸着させた $^4\text{He}$  および $^3\text{He}$  の量子効果を比熱測定を通して議論した。その結果、わかったことを以下に要約する。

1. ZSM-23 の一次元細孔中のヘリウムの比熱は  $C = A(n)T$  のように温度に比例する。その係数  $A(n)$  は濃度が増すにつれて単調に減少する。この結果は一次元デバイモデルでは説明できず、ガラスや非晶質固体と同じくランダムポテンシャル中のトンネリング効果による semi-quantum liquid 状態に対応させて説明できた。実際のガラス物質の低温比熱と比較すると、係数  $A(n)$  は4桁から5桁も大きく、また温度の1乗に比例する比熱は広い温度領域で実現している。この温度依存性をもつ比熱はバルクの液体（高圧下）や他の多孔質物質中の吸着されたヘリウムでも実現している。その絶対値や温度領域は本研究における値に近い。これはヘリウムの大きい量子効果を考慮しないと解釈できない。本研究では、原子同士の位置交換がトポロジカルに禁止されている空間においても semi-quantum liquid 状態が実現することをはじめて指摘した。

2. 三次元的な細孔構造を有する ZSM-5 中のヘリウムの比熱は濃度によってその温度依存性が異なる。低濃度域 ( $n \lesssim 0.3$ ) でのヘリウムの比熱は 2K 付近に特徴的な肩を持つ。それより低温では比熱は細孔 (cage 部分) のサイズを反映した離散的エネルギー準位から計算される値でよく再現される。2K 以上では比熱は温度に対して変化がなくなり、細孔中でヘリウム原子が気体的に振舞っていることを示唆する。ただし比熱の値が三次元理想気体の比熱 ( $3R/2$ ) でなくむしろ一次元での値 ( $R/2$ ) に近いことから、ヘリウム原子は細孔内で一次元的な自由度を持つ運動をしていると考えられる。一方、濃度が増してくると比熱は 2K 付近にあ

る肩が次第につぶれ、温度の1乗に比例するようになる。これは一次元系 (ZSM-23) の場合と同じ semi-quantum liquid の描像で理解される。

3. 一次元系、三次元系とも $^4\text{He}$ (ボーズ粒子)と $^3\text{He}$ (フェルミ粒子)の比熱に定性的な相違はみられなかった。この結果はそれぞれの統計性を反映した量子凝縮( $^4\text{He}$ の超流動、 $^3\text{He}$ のフェルミ縮退)が起こっていないことを意味している。一方で、三次元細孔中では理論的<sup>10-12)</sup>、実験的<sup>13)</sup>に量子凝縮の可能性が示唆されていた。本研究では0.8Kまでの温度領域で量子凝縮は起こらなかったが、さらに低温度における量子凝縮の可能性は完全に否定されたわけではない。

以上、原子径と同程度の細孔内におけるヘリウムの量子状態を比熱測定により検討した。質量が大きくヘリウムと同じく球対称の単原子分子である不活性元素は、低温ではファンデルワールス力が大きく固体になり、ヘリウムの上述したような量子効果は示さず、ヘリウムとは異なる比熱が観測されるであろう。次章ではネオンを用いて比熱測定を行い、ヘリウムの結果と対比させて理解する。

## 参考文献

- [1] M. Bretz, J. G. Dash, D. C. Hickernell, E. O. McLean and O. E. Vilches: *Phys. Rev.* **A8** (1973) 1589.
- [2] N. N. Roy and G. D. Halsey: *J. Low Temp. Phys.* **4** (1971) 231.
- [3] P. W. Anderson, B. I. Halperin and C. M. Varma: *Philos. Mag.* **25** (1972) 1.
- [4] W. A. Phillips: *J. Low Temp. Phys.* **7** (1972) 351.
- [5] R. C. Zeller and R. O. Pohl: *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 2029.
- [6] A. F. Andreev: *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **28** (1978) 603.  
(translation: *Sov. Phys.-JETP Lett.* **28** (1978) 556.)
- [7] N. Wada, T. Ito and T. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 913.
- [8] H. Kato, K. Ishioh, N. Wada, T. Ito and T. Watanabe: *J. Low Temp. Phys.* **68** (1987) 321.
- [9] P. A. Jacobs, H. K. Beyer and J. Valyon: *Zeolites* **1** (1981) 161.
- [10] T. Minoguchi and Y. Nagaoka: *Prog. Theor. Phys.* **78** (1987) 552.
- [11] K. Sano, I. Doi and T. Minoguchi : *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 1920.
- [12] I. Doi : *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 1312.



- [13] H. Deguchi, Y. Moriyasu, K. Amaya, Y. Kitaoka, Y. Kohori,  
O. Terasaki and T. Haseda: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987)  
311 Suppl. **26-3**.

鳴石 誠

比色法による多孔体の測定 (古典系)

多孔体の測定は、その構造や組成を知る上で重要な手段である。比色法は、多孔体の吸光度を測定し、その吸光度と多孔体の体積や表面積との関係を求めることができる。本稿では、比色法を用いた多孔体の測定方法について、その原理と測定手順を詳しく説明する。また、測定結果の解釈についても、いくつかの例を挙げて説明する。

比色法による測定

比色法による測定は、多孔体の吸光度を測定し、その吸光度と多孔体の体積や表面積との関係を求めることができる。本稿では、比色法を用いた多孔体の測定方法について、その原理と測定手順を詳しく説明する。また、測定結果の解釈についても、いくつかの例を挙げて説明する。

## 第5章

### ゼオライト細孔中のネオン (古典系)

前章では平均孔径約  $5\text{\AA}$  の一次元および三次元細孔構造を持つハイシリカゼオライト細孔中のヘリウムの比熱について調べた。そこではヘリウム原子の零点振動の大きさ、微小空間におけるエネルギー準位の大きい分裂を反映した特徴的な比熱が出現した。これらのヘリウムの量子性の傍証を得るため古典粒子であるネオンを前章と同一の細孔中に吸着させて比熱を測定した。測定されたネオンの比熱は単にヘリウムの比熱との対照として興味あるばかりでなく、低次元固体の観点からも興味ある結果が得られた。ここで章を改めて微小細孔中のネオンについて議論する。

#### 5.1 はじめに

最初にネオンの物性について簡単に記し、その後で今までに行われてきた研究の一例を紹介する。ネオンはヘリウムと同じ不活性元素であり化学的性質は似通っている。電子構造は閉殻であり、原子の形状は球対称である。ネオンは代表的な古典粒子系をなし、量子系であるヘリウムとの比較する上で好都合な元素である。表 5.1 にヘリウムとネオンの各種パラメーターを示す<sup>1)</sup>。ここで量子性を評価する量子パラメーター  $\Lambda$  に

ついて簡単に述べておく。粒子は $\sigma$ のサイズの空間に位置を局在させると前章でみたように $\frac{1}{2m}(\frac{\hbar}{\sigma})^2$ 程度の運動エネルギーの高まりがある。これが粒子間エネルギー $\epsilon$ より大きい粒子は自分を局在させることができず、固体になり得ない。液体ヘリウムが加圧下でないと固化しないのもその一つの証である。換言すれば、この比が量子性の目安を与え、慣習上

$$\Lambda \equiv \frac{1}{m\epsilon} \frac{\hbar^2}{\sigma^2}$$

で与えられる。ネオン原子の質量は $^4\text{He}$ 原子の5倍であり、量子パラメーター $\Lambda$ はヘリウムに比べて十分小さい(表 5.1 参照)。それゆえネオンは約 24K で固体となる。ネオンは原子径が  $3.2\text{\AA}$ (ハードコアは  $2.7\text{\AA}$ ) でヘリウムよりわずかに大きい、最近接原子間距離  $r_{\text{nn}}$  は零点振動の大きいヘリウムに比べ小さい。ヘリウムの零点振動の大きさは 3 章でも述べたようにゼオライトに対する等温吸着実験においても明らかである。ヘリウムの飽和吸着量  $N_c$  の値は原子径がネオンより小さいにも関わらずネオンの  $N_c$  より小さくなっているのはそのためである(図 5.1)。

通常(バルク)のネオンは三態の変化が低温でみられる。その融点、沸点、臨界点はそれぞれ 24.54K、27.15K、44.40K である。Somoza らによって測定された固体ネオンの比熱を図 5.2 に示す<sup>2)</sup>。この比熱の解析から固体ネオンのデバイ温度は 75K と見積られている。

表 5.1 ヘリウムおよびネオンに関するパラメーター<sup>1)</sup>

	$m(\text{amu})$	$\epsilon/k_B(\text{K})$	$\sigma(\text{\AA})$	$r_{\text{nn}}(\text{\AA})$	$T_B(\text{K})$	$T_c(\text{K})$	$\Lambda$
$^3\text{He}$	3.016	10.22	2.556	3.2(液体)	3.19	3.32	0.24
$^4\text{He}$	4.003				4.22	5.20	0.18
Ne	20.18	35.6	2.74	3.15	27.07	44.5	0.0085

$\epsilon$ 、 $\sigma$  は Lennard-Jones ポテンシャルのパラメーター  
量子パラメーター  $\Lambda$  は  $\Lambda \equiv \frac{1}{m\epsilon} \frac{\hbar^2}{\sigma^2}$  で定義される。

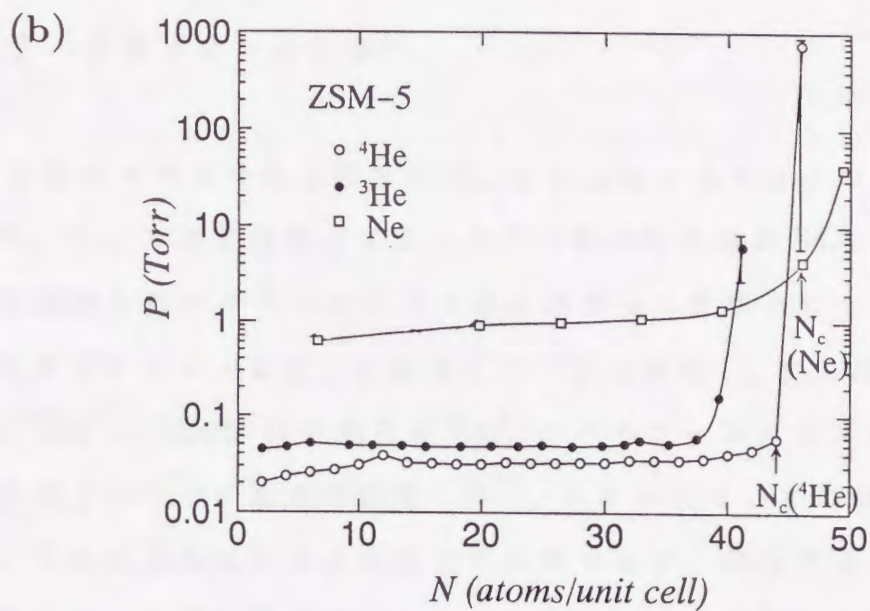
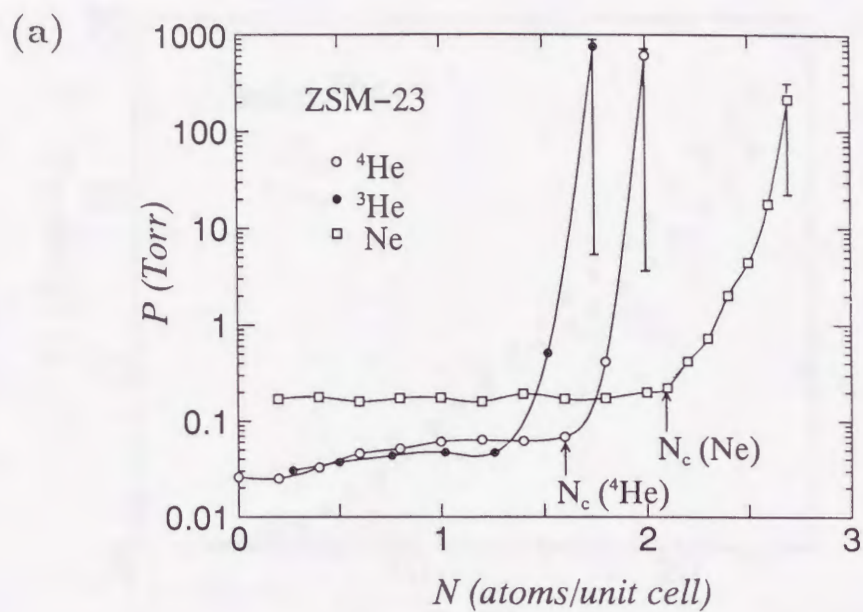


図 5.1 等温吸着線 (a)ZSM-23、(b)ZSM-5  
蒸気圧が急激に増加し始める吸着量を飽和量  $N_c$  とする。

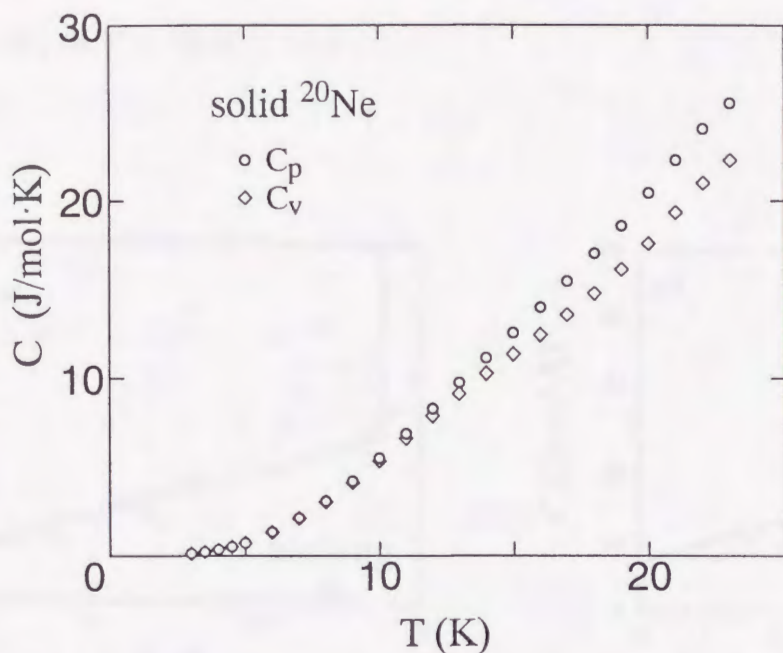


図 5.2 固体ネオンの比熱<sup>2)</sup>。

運動空間のサイズや次元数を制限した系におけるネオンの状態に関する研究を、ここでは2例紹介する。ひとつは平均孔径が  $54\text{\AA}$  の細孔が三次元的に連結したバイコールガラス中に詰められた場合について、もうひとつはグラファイト表面上に吸着してできた薄膜(二次元系)についてである。Tell と Maris は平均孔径  $54\text{\AA}$  のバイコールガラスに水素やネオンを吸着させてその比熱を測定した<sup>3)</sup>。ネオンについての結果を図 5.3 に示す。図中の実線はバルク状態での比熱であり、24K に固相から液相への転移による比熱の跳びがみられる。細孔中のネオンの比熱は約 20K 以下ではバルクの固体状態の比熱と一致している。細孔中のネオンの比熱には 22.5K(昇温過程) および 20.7K(降温過程) にピークがある。これらは固相から液相への転移を示している。固相液相転移温度は昇温およ

び降温過程で異なるが、いずれの場合もバルクの場合に比べて低い温度で起こっている。この実験例においては空間のサイズの制限の効果は融点（凝固点）降下に現れている。

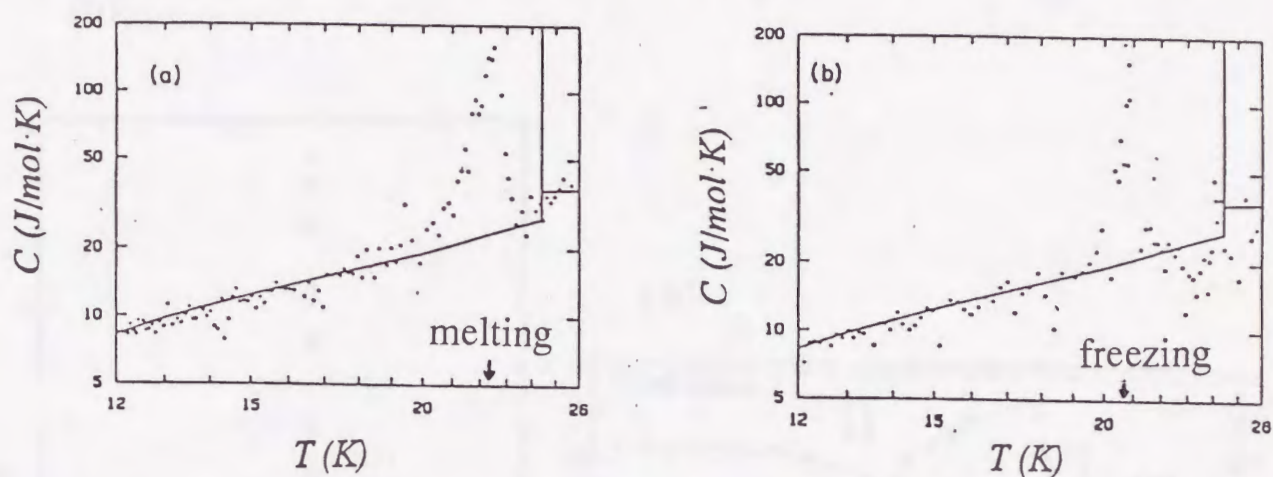


図 5.3 バイコールガラス中のネオンの比熱<sup>3)</sup>。(a) 昇温過程 (b) 降温過程 図中の実線はバルク状態でのネオンの比熱を示している。

一方、グラファイトの表面上にネオンを吸着させてできた一層以下の薄膜（二次元系）については比熱の測定が Rapp らによってなされ、吸着量（被覆率）と温度に対する相図が得られている<sup>4)</sup>。20K 以下では 5 つの相に分かれている。二次元固体相では比熱からデバイ温度が約 50K と見積られている。13.5K に比熱に融解に伴う大きく鋭いピークが現れる（図 5.4）。この比熱のピークの形状はネオン原子の被覆率によって変化するが、その絶対値は極めて大きい。

本実験では上述した吸着系より運動空間のサイズを極端に厳しくした系でのネオンの状態について調べる。比熱の測定結果を述べる前にゼオライト細孔中におけるネオンの濃度の定義について言及しておく。基本的

には前章のヘリウムの場合と同様であり、各ゼオライトに対する飽和吸着量  $N_c$  に対する実際の吸着量の比で示す。ネオンの場合、それぞれのハイシリカゼオライトにおける飽和吸着量は  $N_c(\text{ZSM-23}) = 2.1(\text{atoms/unit cell})$ 、 $N_c(\text{ZSM-5}) = 46(\text{atoms/unit cell})$  となる (図 5.1 参照)。

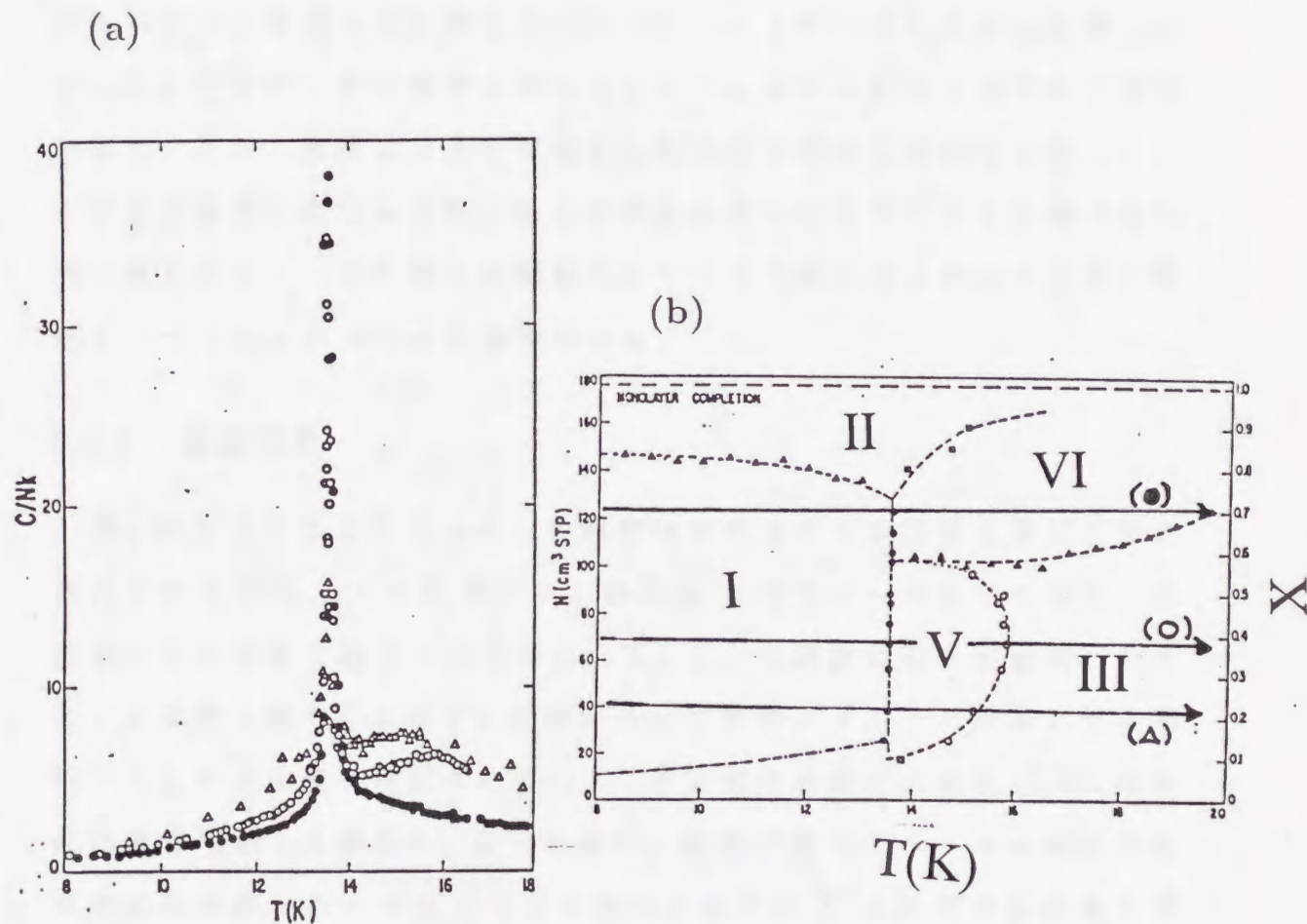


図 5.4 グラファイト上のネオン薄膜の比熱 (a) と温度-被覆率相図 (b)<sup>4)</sup>。比熱は相図の実線の矢印の被覆率でのもの。縦軸 (右) の  $x$  は被覆率を表し、 $x=1$  で 1 層目が完全に覆われる (破線)。相図内には 5 つの層が現れ、それぞれ二次元の固体+気体 (I)、固体 (II)、気体 (III)、固体+液体 (VI)、液体+気体 (V) 状態が実現している。

## 5.2 ZSM-23 中のネオンの比熱… 一次元系

一次元細孔中のネオンの比熱はヘリウムでみられた温度の 1 乗に比例する温度依存を示さず、局在モデルに基づくアインシュタインモデルで近似できた。濃度の濃い領域ではネオンは一次元を形成することが期待されるが、実測した比熱には一次元デバイモデル的な比熱は観測されず、むしろ複数の特性温度をもつアインシュタイン型の比熱の和で再現できた。また、濃度の小さい領域では細孔内で局在し独立に振動している原子が温度の増加とともに徐々に自由粒子的になることを示唆する比熱が得られた。一次元格子の振動モードなど考慮してこれらの結果を考察し、ヘリウムの場合と比較検討する。

### 5.2.1 測定結果

2.2 節で述べたようにネオンの吸着はゼオライトの温度を蒸気圧下の沸点である 27K 近くにして行い、約 35K までアニールをしたのち、比熱測定をその温度以下の低温で行った。5 つの濃度に対して測定したネオンの比熱を図 5.5 に示す。比熱には、グラファイト上に吸着した 1 層以下のネオン薄膜で観測されている二次元固体の融解による 13.5K での比熱異常<sup>4)</sup>(図 5.4 参照) はみられない。前章で述べたヘリウムの場合には表面に吸着したヘリウム原子は値は小さいが  $T^2$  に比例する比熱を示したが、今回のネオンの測定結果にはみられない。これらは表面に吸着したネオン原子がきわめて少ないことを示唆している。以下、ほとんどのネオン原子がゼオライト細孔中に入ったものとみなして解析を行う。

図中のエラーバーはそれぞれの濃度で適当な測定点で代表して示している。20K を越えるあたりからネオンの脱離が始まり、測定誤差は大きくなる。以下では脱離の効果のみられない 20K 以下の温度域での比熱の



結果について議論する。測定した濃度域では同じ ZSM-23 に吸着させたヘリウムで観測された  $T^1$  に比例する semi-quantum liquid の比熱はみられていない。細孔中のネオンの比熱はバルクの固体ネオン (図中の実線) と異なる値を持つ。低濃度 ( $n=0.1$ 、 $0.25$ ) での比熱は 6K までは温度の上昇と共に急激に増加し (図 5.6 参照)、14K あたりにブロードな山を示す。高濃度 ( $n=0.5$  以上) ではブロードマキシマムは無く、温度と共に比熱は増加する (図 5.8 参照)。また当初予想したような  $T^1$  に比例する一次元固体 (デバイモデル) を示唆するような比熱はみられていない。以下、低濃度と高濃度に分けて細孔中のネオンの状態について考察する。

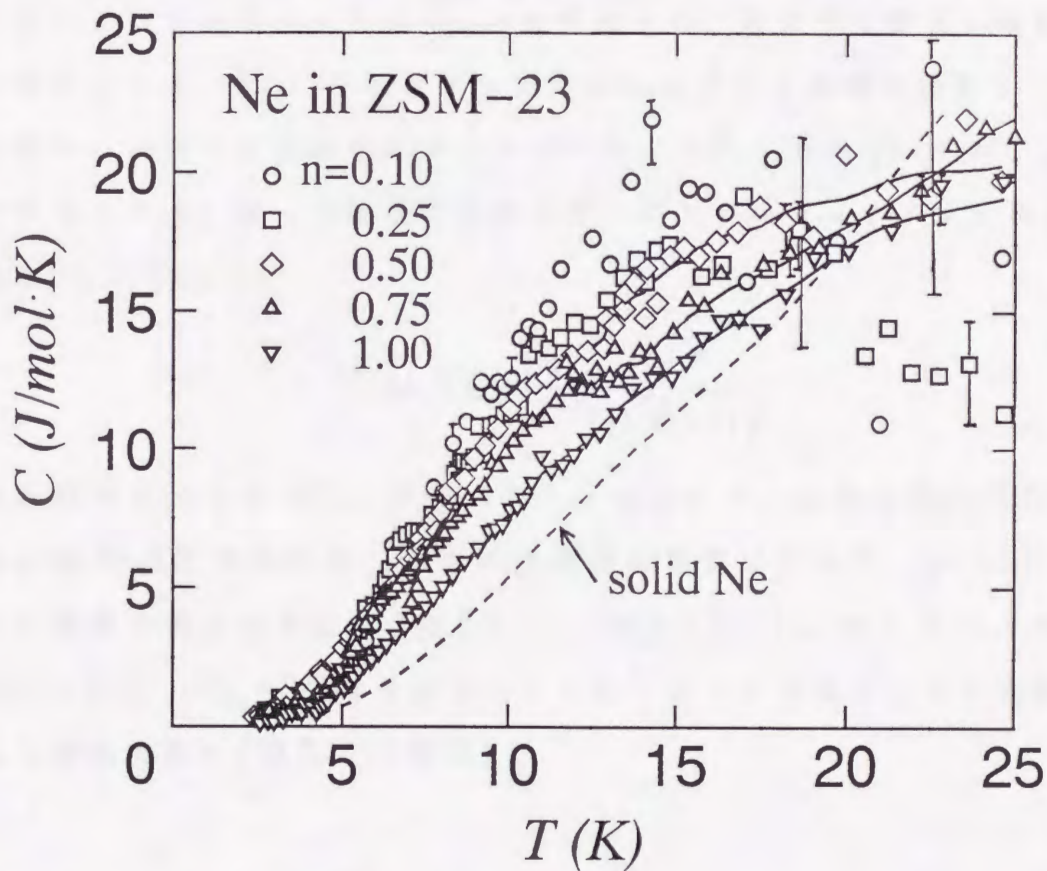


図 5.5 ZSM-23 中のネオンの比熱。  
点線は固体 (バルク) の比熱<sup>2)</sup>。エラーバーはいくつかのデータに代表させて示している。実線は  $n=0.50$ 、 $0.75$ 、 $1.0$  に対する補助線。

### 5.2.2 一次元細孔中のネオンの状態についての考察

まず低濃度域でのネオンについて考える。図 5.6(a) に示すように比熱は 14K あたりでブロードマキシマムを示し、低温側では大きい濃度変化はみられない。一次元細孔内のネオン原子の配置に関し、大きく分けて 2 つの可能性がある。ひとつは平均的に分布する場合であり (図 5.7(a))、もうひとつはネオン原子間の大きいファンデルワールス力により細孔内でクラスターを形成する (図 5.7(b)) 可能性である。平均的に分布した場合のネオン原子間隔は表 5.1 の  $\sigma$  の値の 4 ~ 10 倍となり、原子間相互作用は無視できよう。このような場合、ネオン原子とゼオライトの細孔壁とのファンデルワールス力  $V_{\text{Ne-Z}}$  が考えられ、各原子は独立に振動すると考えられる。 $V_{\text{Ne-Z}}$  が各サイトで共通なら原子は共通の振動モード  $\omega_E$  を持ち、ひとつの振動子のエネルギーは  $\epsilon = \hbar\omega_E(n + \frac{1}{2})$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) で与えられる。従って低温の比熱は単一のアインシュタイン比熱 (特性温度  $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ )

$$C_v = Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1)^2} \quad (5.1)$$

で記述できるであろう。単一のアインシュタイン比熱は  $\Theta_E = 30\text{K}$  とすると約 5 ~ 8K の温度域で比熱の実測値を再現できるが、約 4.5K 以下の実験値を再現できない (図 5.6(b)、破線 (2))。しかし 2 つのモード ( $\Theta_{E_1} = 25\text{K}$ 、 $\Theta_{E_2} = 35\text{K}$ ) を仮定すると単一モードの場合と比べ実験値をよく再現できる (図 5.6(a) 実線)。

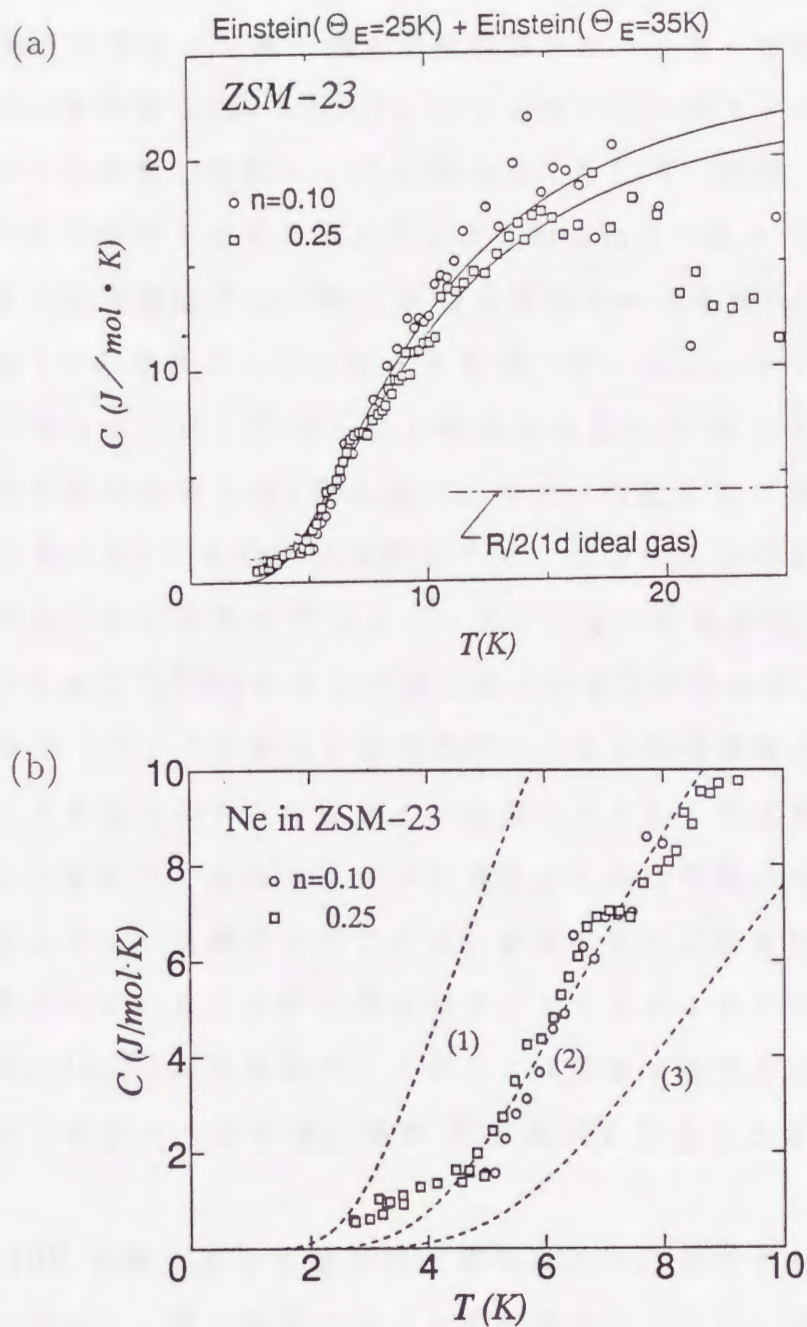


図 5.6 ZSM-23 中のネオンの比熱 (低濃度)。  
 (a) 実線は複数の振動モードを持つアインシュタインモデル  
 による計算値 ( $\Theta_E = 25\text{K}$ 、 $35\text{K}$ )。  
 一点鎖線は一次元理想気体の比熱  
 (b) 破線は単一モードのアインシュタイン比熱  
 (1) $\Theta_E = 20\text{K}$ 、(2) $\Theta_E = 30\text{K}$ 、(3) $\Theta_E = 40\text{K}$

一次元細孔内でネオン原子同士が有限個のクラスターを形成する場合について考えてみよう(図 5.7(b))。ネオン原子同士のファンデルワールスエネルギーは温度に換算して約 35K あり(表 5.1)、低温では凝集してクラスターを形成すると考えられる。よく知られているように  $N$  個の粒子からなる一次元振動子は一般に  $N$  個の固有モードを持つ<sup>5)</sup>。比熱の実測値が複数(今の場合 2 つ)のモードを持つアインシュタイン比熱の合成で再現できることは、 $N$  が小さい場合は可能な  $N$  個のモードはクラスターの対称性を反映して(例えばクラスターの端にある原子と内部にある原子のモード)、実効的には数個のモードで代表される値に落ち着くと思われる。その比熱はアインシュタイン型の比熱の和で表される。より現実的には図 5.7(b) にさらに細孔壁との相互作用を加えた状態(図 5.7(c)) もあろうが、この場合も低温励起による比熱は濃度によらず共通の振動モードをもつアインシュタイン比熱の和として示されよう。以上のことから古典粒子であるネオンの低濃度の比熱は複数の特性温度を持つアインシュタイン比熱の合成で示せ、複数のモードが支配的なクラスターが形成されていることが示唆される。アインシュタイン比熱は低温で  $\frac{1}{T^2} \exp(\hbar\omega_E/k_B T)$  の形を持つ。このことは前章で述べたように同じ一次元細孔に入れたヘリウムの比熱が  $T^{-1}$  に比例したことで定性的にも異なる。

温度が 10K を越えると実験値は上述のモデルからはずれ、ブロードマキシマムを示し、更に高温でゆっくりと減少している。これらのことからネオン原子は温度上昇とともに徐々に気体として運動するようになるものと思われる。より高温では自由度 1 をもつ自由粒子の値 ( $R/2$ ) に近づくように見えるが、高温における実験的観測は困難になる。

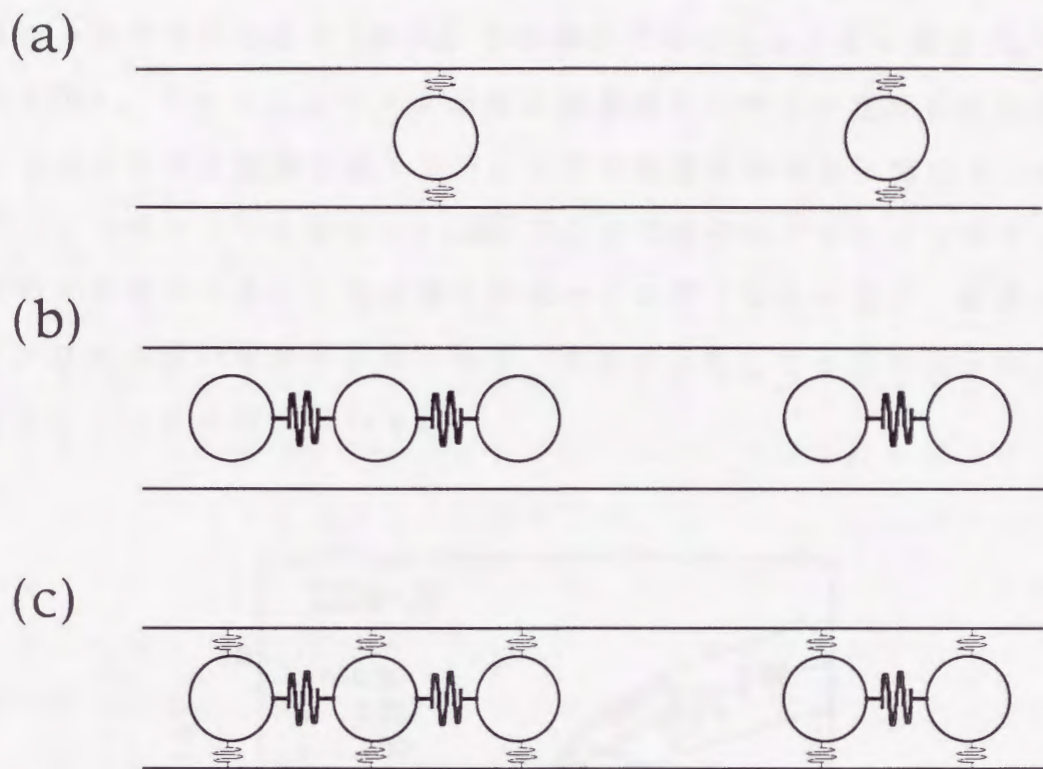


図 5.7 細孔中のネオン原子の状態のモデル。  
 (a) 平均的に分布し独立に振動する。(細孔壁と相互作用)  
 (b) 有限個の原子からなるクラスターを形成する場合。  
 (c) クラスターを形成し、細孔壁とも相互作用する場合。

高濃度 ( $n \geq 0.5$ ) でのネオンの状態について検討する。低濃度の場合に比べクラスターサイズが長い一次元固体の実現が予想され、一次元フォノンの振動数分布を反映した比熱が、低温では温度の 1 乗に比例して

$$C_D^{1d} = \frac{1}{3} \pi^2 N k_B \frac{T}{\theta_D} \quad (5.2)$$

となることが期待される。ところが、図 5.8 に示すように測定された比

熱は温度の1乗には比例せず、 $C_D^{1d}$ では再現できない(図5.8の破線は $\Theta_D=29K$ (三次元細孔中のネオンのデバイ温度)としたときの一次元デバイ比熱)。実験値は低濃度の場合と同様に複数のアインシュタインモデルの組合せで再現できる(図5.8;この場合アインシュタイン温度 $\Theta_E$ は37Kと13K)。アインシュタイン温度に相違はみられるが定性的には低濃度の低温における比熱と似ている。ただし低濃度の場合と異なり、比熱にブロードマキシマムがなく、20K以上まで上述のアインシュタイン比熱の和で再現できる。これは濃度が $n=1$ に近くなるに従い、細孔内に原子の移れる開いた席が少なくなり、温度が上昇しても自由粒子的に振舞えないことを示唆している。

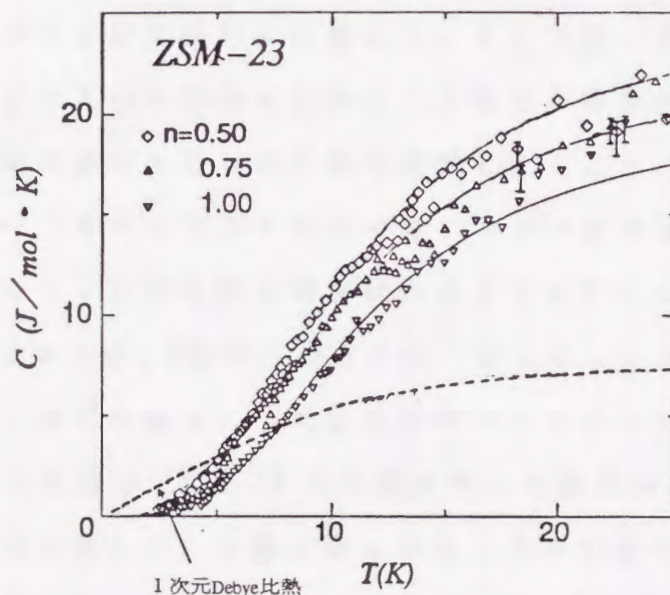


図 5.8 ZSM-23 中のネオンの比熱 (高濃度)。

実線は複数の振動モードを持つアインシュタインモデルによる計算値。 $(\Theta_E=37K、13K)$

破線はデバイ温度 $\Theta_{1d}=29K$ の一次元デバイ比熱

ところで $n=1$ は一次元細孔にネオン原子が一行に並んだ状態に対応している。この系の比熱がデバイモデルに合わずアインシュタインモ

デルに合うのは必ずしも低温で一次元固体が実現していないことを示しているわけではない。一次元連続体近似で予想できるフォノンの分散関係がゼオライト中のネオンでは観測されなかったということである。逆にアインシュタインモデルが固体の比熱（例えばダイヤモンド）を充分記述している例もある<sup>6)</sup>。

### 5.3 ZSM-5 中のネオンの比熱… 三次元系

前章で述べたように三次元細孔中の低濃度のヘリウムの比熱は、実効的に  $5\text{\AA}$  程度の空洞サイズによる離散的エネルギー準位を反映した比熱で示せた。また濃度が増してくると原子のランダム配置に基づくポテンシャルをトンネリング効果で配置を変えてゆく semi-quantum liquid の状態が現れることが実験的に示された。そこで同一のゼオライト細孔に古典的な粒子を入れた場合にどのようになるか興味をもたれる。三次元細孔中に吸着させたネオンの比熱を測定したところ、高濃度域のネオンの比熱はデバイモデルでよく再現でき、ネオンがゼオライト細孔のネットワークをつなぐ三次元的な網目状固体となっていることを示唆する結果を得た。この場合、 $\Theta_D$  がバルクに比べ著しくソフト化しているのが特徴である。濃度が減るにつれ比熱はデバイモデルから外れ、特に希薄な濃度域では前節の ZSM-23 の低濃度側の比熱と同様に 10K あたりにブロードな山を示した。比熱に見られたこれらの傾向は量子効果の強いヘリウムの場合と明らかに異なり、古典的粒子の特徴によると思われる。以下、測定結果を示し、それに基づいて三次元細孔中のネオンの状態について考察する。

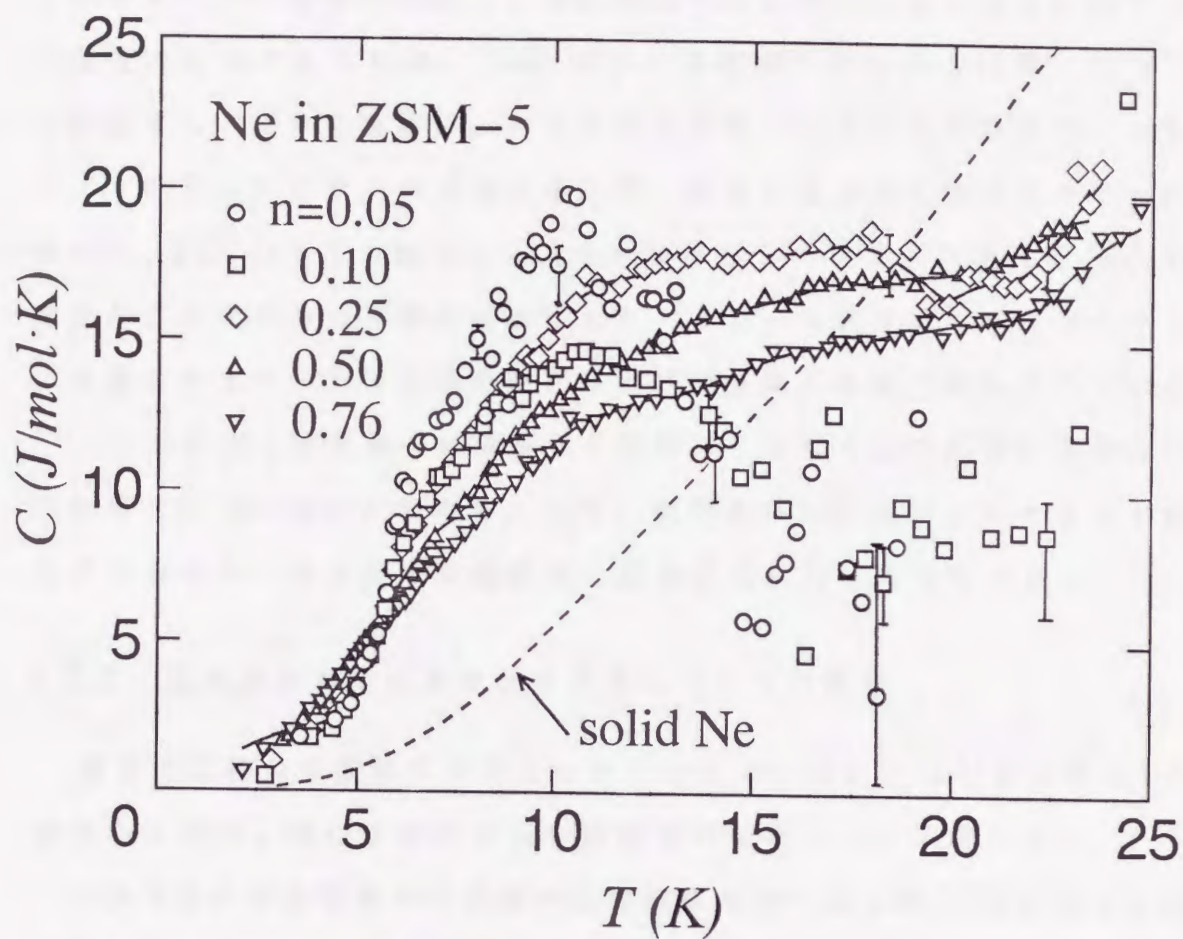


図 5.9 ZSM-5 中のネオンの比熱  
 点線は固体 (バルク) の比熱<sup>2)</sup>。エラーバーはいくつかのデータに代表させて示している。実線は  $n=0.25$ 、 $0.50$ 、 $0.76$  に対する補助線。

### 5.3.1 測定結果

ネオンの吸着はサンプルセルの温度を 27K に保って行った。ひとつの濃度に対して吸着が完了するのに 10 時間以上の時間を要した。5 つの



濃度に対して測定した比熱を図 5.9 に示す。図中のエラーバーはそれぞれの濃度に対し適当な測定点で代表して示している。20K を越えるあたりからネオンの脱離が始まり、みかけ上相対誤差が大きくなる。以下では脱離の効果のみられない 20K 以下の温度域での比熱の結果に基づいて議論する。図中の実線はバルクの固体ネオンの定圧比熱である。ゼオライト細孔中のネオンの比熱は絶対値、温度依存ともに固体ネオンとは異なり、15K 以下では固体より大きい値を示している。平均孔径  $54\text{\AA}$  の細孔が三次元的かつ不規則に連結したバイコールガラスやグラファイトに吸着したネオンでは固相の存在および融点降下現象が観測されている<sup>3,4)</sup>。これに対し本実験の結果からは融解にともなう比熱異常は発散を伴う性格ではないことがわかる。以下、測定された比熱からゼオライト細孔中でのネオンの状態を高濃度域と低濃度域に分けて考察する。

### 5.3.2 三次元細孔中のネオンの状態についての考察

最初に比熱の温度依存性がはっきりとしている  $n \geq 0.5$  (高濃度域) の結果から述べ、続いて濃度の低い領域での結果について述べる。

$n \geq 0.5$  の高濃度域での比熱の測定結果を取り出し図 5.10 に示す。高濃度側でのネオンの比熱は温度の上昇にしたがって大きくなるが、その増加率は次第に小さくなり高温で比熱は一定値を取るようになる。このような温度依存性はデバイモデルやアインシュタインモデルから導かれる比熱と似通っている。比熱の実験値は三次元デバイモデル

$$C_D^{3d} = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_{3D}} \right)^3 \int_0^{\Theta_{3D}/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (5.3)$$

でおおむね再現できるが、実際にはデバイモデルとアインシュタインモデルの両方の寄与を考慮し  $C = r_D C(\Theta_{3D}) + r_E C(\Theta_E)$  とした方が再現性はよりよい。ただし  $r_D$ 、 $r_E$  はそれぞれのモデルに対する有効振動子数であり、原理的には高温の極限では比熱は  $C = 3R(r_D + r_E)$  となるべきも

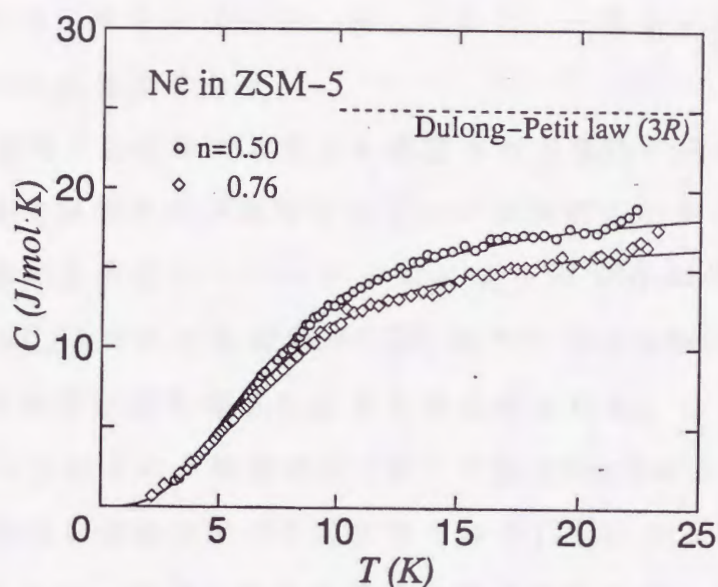


図 5.10 ZSM-5 中のネオンの比熱 (高濃度)。  
 実線はデバイモデルとアインシュタインモデルによる計算値  
 デバイ温度  $\Theta_{3D}=29\text{K}$ 、アインシュタイン温度  $\Theta_E=32\text{K}$   
 破線はデュロン・プチ則の値 ( $3R$ )

のである。図 5.10 の実線はそれぞれのモデルの特性温度、有効振動子数をパラメーターとしてフィッティングした結果である。これらのモデルの特性温度  $\Theta_{3D}$ 、 $\Theta_E$  は  $n = 0.50$  と  $0.76$  の場合で共通してそれぞれ  $29\text{K}$ 、 $32\text{K}$  と見積られる。これらのモデルの比熱への寄与の程度を各々  $r_D$ 、 $r_E$  で示すと  $n = 0.5$  では  $r_D=0.70$ 、 $r_E=0.083$ 、 $n = 0.76$  では  $r_D=0.65$ 、 $r_E=0.05$  となり、デバイモデルの方が支配的である。この結果は細孔内で大部分の原子が三次元デバイ固体を構成しているが、一部の原子はアインシュタイン的な特性振動をしていることを示唆している。ネオン原

子の運動空間がゼオライト細孔により制限されているため、ほとんどのネオン原子は図 2.3 に示した細孔のネットワークを通じて連結し三次元的な網目状の構造をもつ固体を形成していて、一部のネオン原子は独立に振動していると考えられる。

比熱の実験値は上のモデルでよく再現され古典粒子系として予想されるように低温で固体状態が実現することが実験的に示された。高温極限での比熱の値が自由度 6 としたデュロン・プテ則 ( $3R = 24.9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) より 2 割 ( $n=0.5$ ) および 3 割 ( $n=0.76$ ) 程小さいのは細孔のネットワークによる実効的自由度の低下によるものと思われる。

実験値から見積られた特性温度 (デバイ温度  $\Theta_{3D}$ ) について検討する。ZSM-5 中のネオン固体のデバイ温度はバルク (75K) や二次元固体 (50K) と比べかなり低い。デバイ温度の低下は格子振動のフォノンのソフト化を示す。金属超微粒子においてそのデバイ温度は微粒子のサイズの減少とともに低下する<sup>7)</sup>。この場合は微粒子のサイズの減少にともない、ソフトな表面原子の寄与が多くなりデバイ温度が低下する。しかし本研究の場合、表面原子は無く、ネオンのデバイ温度の降下は超微粒子とは違うメカニズムで起こっている。ネオン原子は細孔構造に沿う形で三次元の網目状に連結された状態にあり、多くの原子では隣接する原子の数がバルクや二次元の場合に比べて少なく、原子間相互作用による有効場が弱くなると考えられる。そのため“柔らかい”固体となるとと思われる。しかしながら ZSM-5 中のネオン固体は超微粒子の場合と異なりソフトニングに基づく融点の降下が起こっていない。これは次のように考えることができる。細孔のサイズが  $5\text{\AA}$  程度であり、細孔内では原子が直接の位置交換ができないほど狭い。そのために温度が上昇して原子が動きだそうとしてもゼオライト骨格の原子によりネオン原子の運動が阻害されるためと考えられる。

次に  $n < 0.5$  の低濃度域における比熱について述べる。図 5.11 に低濃度域でのネオンの比熱を示す。約 6K 以上では濃度により差が生じるが 6K より低温側では比熱は濃度による差は無い。特に低濃度 ( $n=0.1$ 、 $0.05$ ) では 10K 付近にブロードマキシマムが観測された。約 15K あたりからは比熱の値は温度によらない一定値になるようである。6K 以下の低温域での比熱は  $\Theta_E=32\text{K}$  のアインシュタイン比熱と一致する (図 5.11 の破線)。しかし、この理論曲線は高温極限がデュロン・プチ則 ( $3R$ ) を大幅に越え、言い換えれば振動の自由度が大きすぎるので不合理である。約 6K 以下の実験値は 2 つの振動モードをもつアインシュタイン比熱の和で再現できる。アインシュタイン温度  $\Theta_E$  は 22K および 28K と見積られる。一次元系との対応から、細孔中でネオン原子はクラスターを形成しているものと思われる。温度が 10K 付近になると局在していた原子が動き始め、15K 以上では細孔中のネオン原子が気体的に振舞うようになる。完全な理想気体の場合、その比熱は  $\frac{3}{2}R = 12.5(\text{J/mol}\cdot\text{K})$  であるが、細孔中のネオンの実測値はそれよりも小さい。これは運動空間の制限のため系の有効次元が低下していることを示している。

ネオン濃度  $n=0.25$  あたりの中間濃度域では、低濃度域でみられる 6K での比熱の折れ曲がりと高濃度域でみられる高温部で一定値を取るデュロン・プチ則的な比熱の両方の温度依存性が現れている。この結果は濃度が 0.1 から 0.5 の間で細孔中のネオンが過渡的な状態にある変化していることを示唆する。

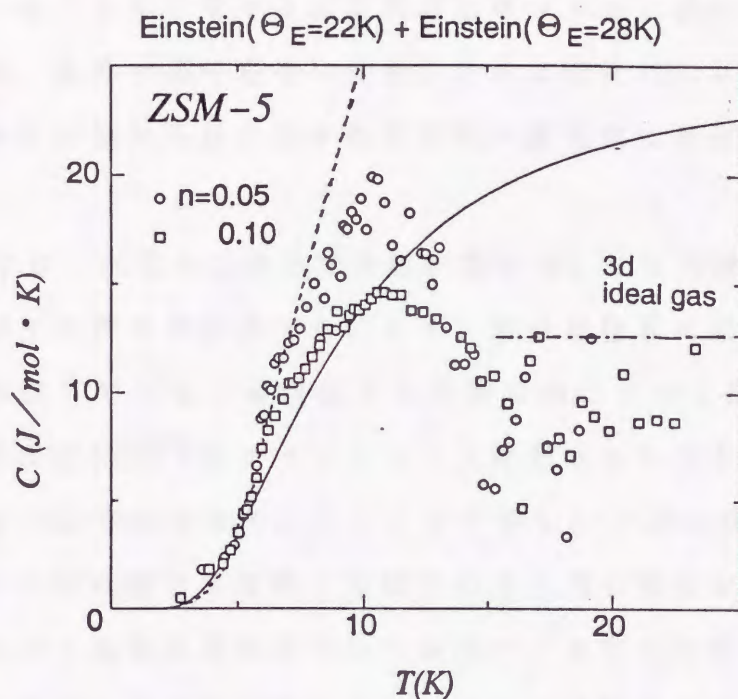


図 5.11 ZSM-5 中のネオンの比熱 (低濃度)。  
 実線は複数のアインシュタインモデルによる計算値 ( $\Theta_E = 22\text{K}$ 、 $28\text{K}$ )  
 破線は単一のアインシュタインモデルによる計算値 ( $\Theta_E = 32\text{K}$ )  
 一点鎖線は三次元理想気体の比熱 ( $3R/2$ )

## 5.4 まとめ

第 4 章でハイシリカゼオライト細孔中に吸着させたヘリウムの量子効果について議論した。それを古典論と対応させて理解するため、同じハイシリカゼオライト細孔中に質量、ファンデルワールス力がヘリウムより大きい不活性元素であるネオンを吸着させた実験を行った。その結果、次に述べる事柄がわかった。

低濃度では一次元細孔および三次元細孔のどちらの場合にも、吸着したネオン原子の比熱は低温で複数 (少なくとも 2 つ) の特性温度を持つア

インシュタイン比熱で再現でき、低温では細孔内で数個のクラスターを形成していることを示唆する。温度が上昇すると比熱はブロードマキシマを持ち、高温では一定値になる。これは細孔内のネオン原子の状態が次第に局在状態から自由粒子的な状態へ連続的に移行することを示している。

高濃度では一次元と三次元で状態が異なる。三次元細孔中では比熱が三次元デバイモデルで記述でき、ネオン原子は細孔に沿った形で網目状の固体を形成している。実験値から見積られたデバイ温度は 29K であり、バルクの値 (75K) やグラファイト上に形成された 1 原子層薄膜の値 (50K) に比べ非常に小さく、フォノンの著しいソフト化を示している。ゼオライトの細孔構造を反映した相互作用空間の制限がデバイ温度の低下させるという実験結果が得られた一方で、測定された比熱には融点の降下を示す異常は現れないという興味深い実験結果も得られた。これは運動空間のサイズを制限した例として挙げたバイコールガラス (孔径約 54Å) 中のネオンとは異なり、運動空間のサイズを極端に狭くした系を特徴づける効果であると思われる。

一方、一次元細孔中の高濃度ネオンの比熱は低濃度の場合と同様に複数の特性温度をもつインシュタイン比熱で再現できる。細孔中で原子が一行に連なる程の濃度でもインシュタイン的な比熱であることは、このような系の振動モードが一次元連続体の振動数分布を持たず、一次元ではデバイモデルで記述できる固体状態が形成されにくいことを示唆している。

ヘリウム (量子系) とネオン (古典系) を比べてみよう。前章で述べたように、平均孔径約 5Å の一次元および三次元細孔構造を持つハイシリカゼオライト細孔中ではヘリウム原子の量子性に起因する比熱が観測された。一次元系におけるヘリウムの比熱は  $T^1$  に比例する特徴的な温度依

存性を示し、ランダムポテンシャル中のトンネリング効果に基づいて説明される。ヘリウムの比熱は零点振動の大きさのため同様のモデルで説明されるガラスや非晶質固体の低温比熱より4~5桁大きい値を持つ。これに対し古典粒子であるネオンの比熱は $T^1$ に比例せず、上述のようにアインシュタインモデルで記述される。この結果はヘリウムの量子性のひとつの傍証となる。また、ネオンの場合でも更に低温で配置に関するランダムポテンシャルが生じる可能性はある。換言すれば、ネオン系でも十分に低温で $T^1$ に比例する比熱が現れる可能性は考えられる。

三次元系においてもヘリウムとネオンで全く異なる温度および濃度依存性を示す比熱が観測された。低濃度域ではヘリウムの低温の比熱は、細孔の交差空間に入りその運動空間の狭さを反映して大きく分裂したエネルギー準位から見積られる値でよく再現される。 $^4\text{He}$ と $^3\text{He}$ の比熱の絶対値の差はこれらの原子の質量の違いによる。一方、ネオンの場合には低温の低濃度の比熱は複数のモードのアインシュタイン比熱の和で記述できる。これらの相違は、細孔内でヘリウムは自由粒子的に振舞いネオンはクラスターを形成するという状態の違いを示し、ヘリウムの量子性を際立たせる結果となった。高濃度域でのヘリウムの比熱は $T^1$ に比例するようになり、semi-quantum liquid 状態の出現を示唆する。これに対しネオンの比熱は三次元デバイモデルで記述でき、ネオン原子が細孔内で連結して固体となっていることを表している。これはネオンの大きいファンデルワールス力を反映した結果であり、逆にヘリウムの量子性を確かめるひとつの例である。

以上のように共通の一次元および三次元細孔中に吸着させたヘリウムとネオンの比熱の温度・濃度依存性を比較することにより、細孔中の量子的粒子、古典的粒子の状態を対応させて理解することができた。

## 参考文献

- [1] 松原武生、湯川秀樹編：岩波講座 現代物理学の基礎 [第2版] 物性 I (岩波書店、1978) p.68. 長岡洋介：固体物理 **15** (1980) 732.
- [2] H. Fenichel and B. Serin: Phys. Rev. **142** (1966) 490. E. Somoza and H. Fenichel: Phys. Rev. **B 3** (1971) 3434.
- [3] J. L. Tell and H. J. Maris: Phys. Rev. **B 28** (1983) 5122.
- [4] R. E. Rapp, E. P. de Souza and E. Lerner: Phys. Rev. **B 24** (1981) 2196.
- [5] D. Pines (大槻義彦、三沢節夫訳)：“固体における素励起 - フォノン、電子、プラズモンの量子論 -” (吉岡書店、1974) p.18.
- [6] C. Kittel: “Introduction to Solid State Physics” (John Wiley & Sons, Inc., 1986) 6th ed., p.111.
- [7] 原田仁平、柏瀬和司：“超微粒子” アグネ技術センター (1984) p.33-40.



## 第6章

### 総括

一次元および三次元構造をもつハイシリカゼオライトの約  $5\text{\AA}$  程度の孔径の細孔を利用し、ヘリウム原子の量子状態、運動状態を極低温の比熱測定により実験的に調べた。バルクな  $^4\text{He}$  (ボーズ粒子)、 $^3\text{He}$  (フェルミ粒子) はそれぞれ超流動、フェルミ縮退など量子凝縮を起こすが、直接粒子交換の出来ない細孔系におけるこれらの原子の比熱は定性的に同じ濃度依存・温度依存を示し、ボーズ粒子系、フェルミ粒子系のそれぞれの統計性を反映した性質は示さなかった。しかしながらヘリウム原子のもつ量子性は一次元細孔ならびに三次元細孔中において特徴的な比熱の温度・濃度依存性を示した。以下、それぞれの細孔中のヘリウムの量子状態についてまとめる。

ZSM-23 の一次元細孔中のヘリウムの比熱は温度に比例する;  $C = A(n)T$ 。係数  $A(n)$  は濃度の増加につれ単調に減少する。この結果は単なる一次元固体としては説明できず、ガラスやアモルファスの低温における挙動について考えられたランダムポテンシャル中のトンネリング効果による描像で記述できることを見出した。一次元細孔内で位置交換はできず、ヘリウム原子の配置に関するポテンシャルは周期的ではない。比熱の絶対値はガラス物質の低温比熱に比べ4桁から5桁も大きく、また広い温度領域で実現されるのが際立った特徴である。これはヘリウムの大

きい零点振動による大きいトンネリング確率を考慮しないと解釈できない。一方、加圧下におけるバルクのヘリウム液体においても、比熱は温度の1乗に比例することは知られていた。この場合は、まだ確立された結論ではないが、加圧することがヘリウム原子の動きを抑え、原子の交換を制約する効果を与える一方、原子配置に関してランダムポテンシャルを生ずる効果も与えていると思われる。本研究では細孔内で原子の位置交換が出来ない条件を実現し、上述のトンネリング効果により原子配置のずれる状態 (semi-quantum liquid) を初めて確認した。

ZSM-5 の三次元細孔におけるヘリウムの状態は温度、濃度で違った様相を見せる。このゼオライトは約  $8\text{\AA}$  のサイズの空洞が、約  $5\text{\AA}$  の孔径のパイプで三次元的に連結された構造をもつ。低濃度域 ( $n \lesssim 0.3$ ) ではヘリウム原子1個あたりの比熱は2K付近に特徴的な肩を持ち、それより低温では濃度には依存しない。このことは、ヘリウム原子は低濃度では量子効果によりこの広い空洞に入り、そのサイズで量子化された離散的エネルギーを持つというモデルで解釈できる。この場合、 $^4\text{He}$  と  $^3\text{He}$  の差はその質量を通して現れる。比熱の濃度依存から、空洞に入る原子がおおよそ3個以下であれば自由粒子的であるが、これ以上になると原子間の相互作用が無視できなくなりエネルギー状態、運動状態が変わる。濃度が増すにつれ2Kの特徴的な比熱の肩は次第につぶれ、さらに高濃度 ( $n \gtrsim 0.4$ ) で比熱はZSM-23の場合と同様に温度に比例するようになる。空洞とパイプの内部でヘリウム原子同士が配置に関しランダムなポテンシャルを示すためである。

以上の事柄はヘリウムの零点振動やエネルギー準位の量子化にかかわる現象である。これらの現象を古典論と対応させて理解するため、同じハイシリカゼオライト細孔中に質量、ファンデルワールス力がヘリウムより大きい不活性元素であるネオンを吸着させた実験も行った。以下述

べるように、ネオンではヘリウムとは明らかに異なる比熱が観測され、ヘリウムの量子性のひとつの傍証となった。

ヘリウムは常圧下では大きい零点振動のため固体にならないが、大きいファンデルワールス力をもつネオンは24Kで固体となる。ZSM-23の一次元細孔に吸着させたネオンの比熱はバルクの場合と大きく異なり、またヘリウムの場合に観測された温度の1乗に比例した比熱はみられず、結論的に複数のモードを持つアインシュタイン比熱の和として示せた。低濃度の比熱は14K付近に山を示し、低温では2つのモードを持つアインシュタインモデルで再現され、ネオン原子が一次元的にクラスターを形成して振動していることを示唆する。高温では比熱は一定値に近づき、局在状態から気体的な状態へのクロスオーバーを意味している。原子がほぼ一次元的に連なった高濃度においても比熱はアインシュタイン的であることは、このような系の振動モードは一次元連続体のフォノンのような分散関係を示さず、複数のモードが支配的になっていることを示唆している。

一方、三次元細孔中の比熱はデバイモデルに基づく比熱で再現できる。三次元細孔中のネオンは細孔のネットワークを通して三次元的な網目構造の固体を形成している。特筆すべきことは、このような系のデバイ温度はバルクの値(75K)や二次元固体の値(50K)に比べ非常に低い値(29K)を示すことである。相互作用空間を制限することにより著しいフォノンのソフト化が起こっていることを示唆している。ゼオライト細孔構造を反映した強いサイズ効果がデバイ温度の減少になって現れた。以上、空間の制限は古典粒子系においてもバルクと異なる性質を引き起こすことが比熱の観測から明らかになった。

最後に、本研究ではハイシリカゼオライトの細孔を利用して従来にない狭い空間におけるヘリウムの量子状態、運動状態を明らかにした。結

果的には当初期待したような量子凝縮現象は観測されなかったが、一次元細孔では semi-quantum liquid 状態が実現し、三次元細孔では低濃度で極限的に狭いサイズの空間に閉じ込められた粒子の離散的エネルギー準位や高濃度での semi-quantum liquid 状態など量子効果を反映した興味深い現象が比熱を通して観測された。また対照実験として行なったネオンについても従来の吸着基盤で観測されたのとは異なる低次元クラスターの構造が比熱に反映され、運動空間の制限の効果が古典的粒子に対しても有効に働くことが判った。ハイシリカゼオライトの細孔の中で実現される空間の次元・サイズおよび位置交換の制限が課された特殊な条件下での原子・分子に関する研究は、ここで行なってきた量子凝縮に関連した現象ばかりでなく低次元系の物理、少数多体系の統計の問題（マイクロクラスター、メゾスコピック系の物理）に対するひとつの有望な研究手段として位置づけることもできよう。

## Appendix A

### 球中の自由粒子のエネルギー固有値<sup>1)</sup>

半径  $\Delta x/2 (= a)$  の球内に存在する質量  $m$  の自由粒子を考える。それに対する Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

である。極座標を用いると、

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

となるから、

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2}\right\}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

と書ける。ここで  $\mathbf{L}^2$  は

$$\mathbf{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\left\{\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}$$

で定義され、軌道角運動量演算子と呼ばれる。 $\mathbf{L}^2$  に関して

$$\mathbf{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi)$$

が成り立ち、 $\mathbf{L}^2$  の固有関数が球面調和関数  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  であり、固有値が  $l(l+1)\hbar^2$  であることが知られている。動径波動関数を  $R(r)$  とすると

$(\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi))$ 、 $R(r)$  についての微分方程式は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right\} R(r) = ER(r)$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left( k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0$$

と整理される。ただし、

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

である。 $R(r)$  の方程式の一次独立な解は Bessel 関数で表され、 $J_n(kr)$ 、 $N_n(kr)$  である。このうち  $N_n(kr)$  の方は  $r=0$  で有限でないので排除され、 $J_n(kr)$  が解として与えられる。境界条件として  $R(a) = 0$  が要求される。エネルギー固有値は、

$$J_l(ka) = 0$$

を満たす  $k$  の値を  $k_{nl}$  とすると、

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m} k_{nl}^2$$

と表される。Bessel 関数の零点は無数にあるので、 $l$  次の Bessel 関数  $J_l(x)$  (図 A.1) の零点のうち 0 でないものを小さいものから順に選ぶ。 ${}^4\text{He}$  が直径を  $\Delta r = 5\text{\AA}$  の球内にある場合のエネルギーを概算すると、例えば基底-第一励起状態 (縮重度;  $2l+1=3$ ) 間のエネルギー差は立方体 (本文参照) の場合と同程度の値になる (図 A.2)。

## 参考文献

- [1] 例えば、犬井鐵郎: “偏微分方程式とその応用” (1957), コロナ社, p.156.

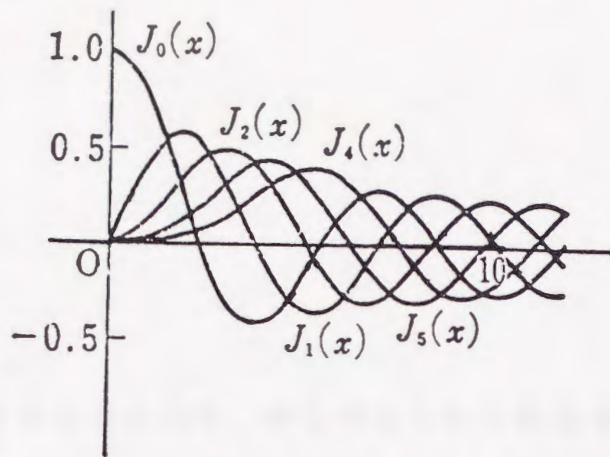


図 A.1 第 1 種 Bessel 関数  $J_l(x)$ 。

$$\frac{29.6\text{K}}{\text{-----}} \quad (1)$$

$$\frac{26.7\text{K}}{\text{-----}} \quad (5)$$

$$\frac{14.3\text{K}}{\text{-----}} \quad (3)$$

$$\frac{5.6\text{K}}{\text{-----}} \quad (1)$$

-----  
 ${}^4\text{He}$

図 A.2 直径  $5\text{\AA}$  の球内の自由粒子 ( ${}^4\text{He}$ ) のエネルギー準位。

括弧内はレベルの縮重度を示す。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々から御指導、御協力を仰ぎました。ここに謝意を表します。

本論文は九州大学工学部応用理学教室の竹田和義教授の御指導のもとに作成したものであります。種々の御意見、御教示を賜りました事に心から厚く感謝申し上げる次第です。また同時に九州大学工学部電子工学教室の平川一美教授ならびに応用理学教室の永山邦仁教授に御指導を賜りました事に対し厚く感謝の意を表します。

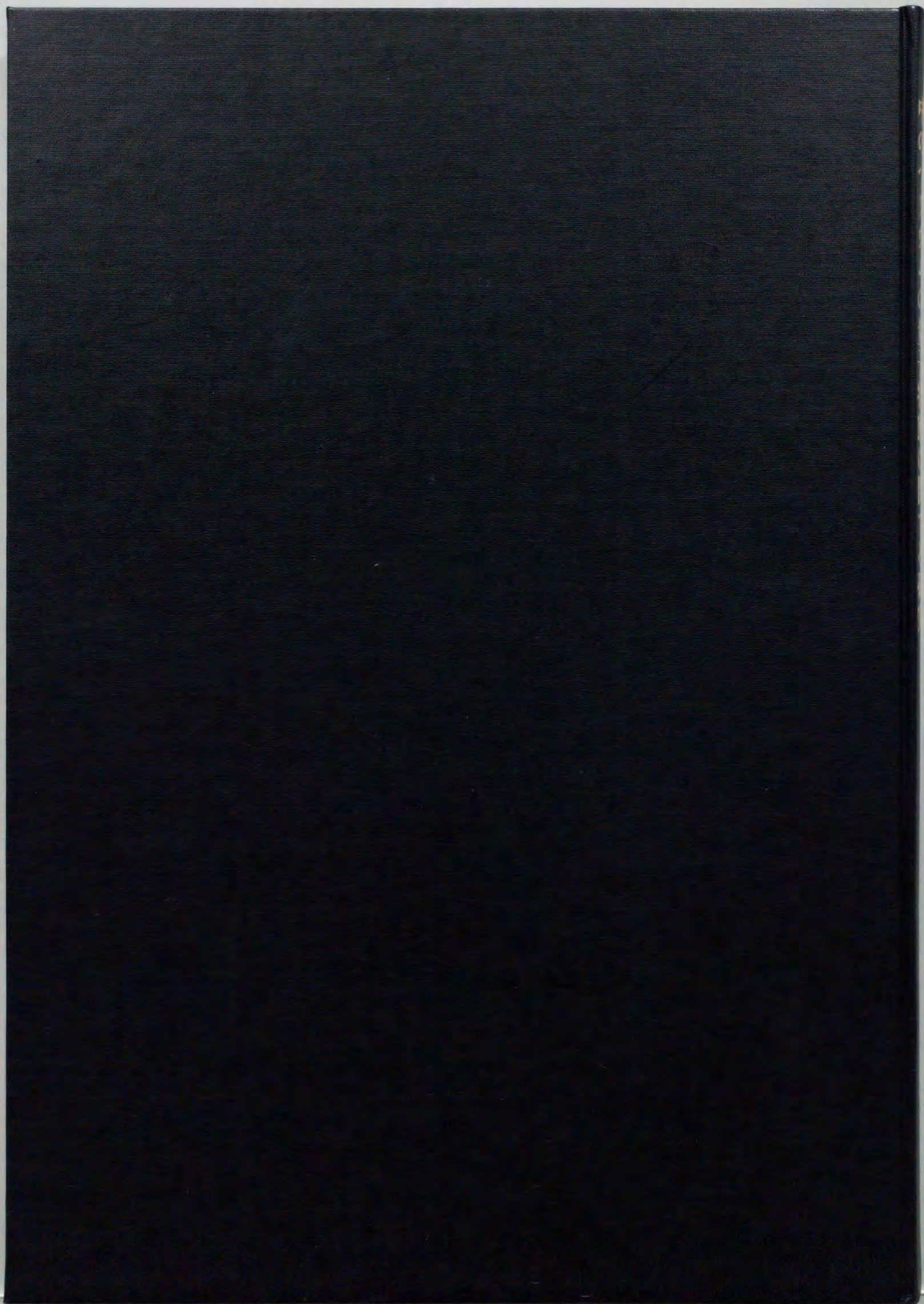
実験その他で多大なる御助力いただきました力学第2講座のスタッフ、院生およびOBの方々には厚く感謝いたします。特に実験や検討において常に有益な御教示を賜りました出口博之博士には厚く感謝の意を表します。またゼオライト試料を提供してくださった東北大学理学部の寺崎治博士、大阪大学産業科学研究所の上田智講師には感謝の意を表します。

最後に、修士課程から博士後期課程の計5年間にわたり懇切な御指導を賜りました瓜生典清名誉教授に心から御礼申し上げます。

平成5年2月

小西健介





Inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black

# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

