

## 10. ゼオライトに対するHeの吸着特性と比熱

山本 康夫

### (序 論)

$^4\text{He} \cdot ^3\text{He}$  は、大きな量子効果(零点振動)の為、0 Kまで液体として振る舞う。このHeが、制限された空間(restricted geometry)に閉じ込められた場合、substrate(吸着基盤)のgeometry(次元性, 形状)や吸着ポテンシャル(表面の性質)を強く反映し、バルクとは異なった振る舞いが期待される。そこで我々は、substrateとして規則的な微細孔(約10Å)をもつゼオライトを用いて、その吸着空間におけるHe系について研究をおこなって来た。ゼオライトの中で3D的に連結した微細孔を持つYゼオライト(図1)に吸着したHeについては、full coverageの比熱測定よりおよそその事が明らかにされた。吸着Heは、high coverageでchannel内を自由に動き回る液体的状態にあるが、low coverageで比熱がある温度 $T_c$ 以下で急激に小さくなる。その $T_c$ の $^4\text{He} \cdot ^3\text{He}$ のisotope効果と吸着量 $n$ の依存から、Heはcationの作る吸着ポテンシャルの影響を強く受けcation周辺に局在している可能性が示唆された。今回は、Yゼオライト中吸着Heに対する吸着ポテンシャルを求めHeの運動状態を調べる目的でcationの種類が異なるsampleで特にlow coverageにおける吸着特性と比熱実験を行なった。sampleとして空孔構造は同じであるがcationの種類が異なる(Na-Y, H-Y, Ca-Y)ゼオライトそして、cationの数が少ない(Silica-Y, LZ-Y20)ゼオライトを用いた。

### (比熱測定の結果)

$n = 0.4 \text{ atoms/cage}$  (図5)で $C/n(\text{H-Y}) > C/n(\text{Na-Y}) > C/n(\text{Ca-Y})$ となってい

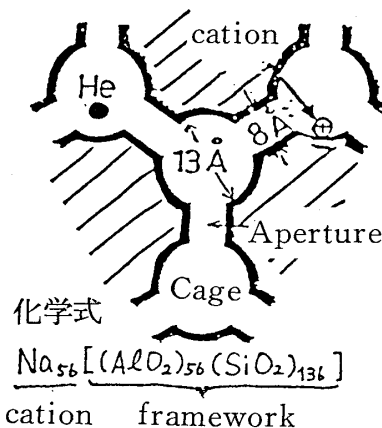


図1 Yゼオライトの空孔構造

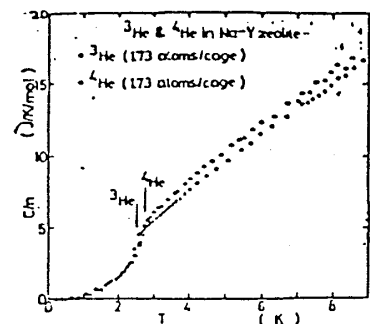


図2 Yゼオライト中吸着Heの比熱

る。吸着量が少ない場合、He 間の相互作用は弱く cation の影響が主なものと考えられ、cation と framework にある負電荷が作る双極子電場  $P$  が主に He を局在させる役割を担っていると考えられる。cation のイオン半径と価電数を考えると、 $\text{Na}^+$  イオン (イオン半径は  $0.98\text{\AA}$ ) は aluminosilicate framework 内部に入り得ず壁面に付着している (図 3) が、 $\text{H}^+$  イオンは半径が小さい為 ( $\sim 0.3\text{\AA}$ ) framework 内部に入り  $P$  の電気力線はほとんど空孔内部に出ないと考えられる。又、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンの場合は 2 価である為  $P(\text{Ca}^{2+})$  の電気力線が空孔内部に相当露出していると考えられる。この為 He を局在させるポテンシャル  $U$  は、 $U(\text{Ca-Y}) > U(\text{Na-Y}) > U(\text{H-Y})$  であると考えられ、比熱結果をうまく説明できる。

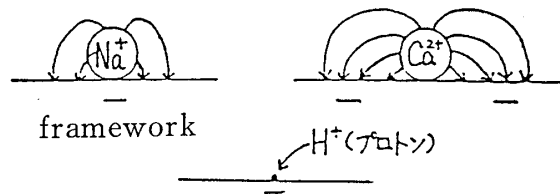


図 3

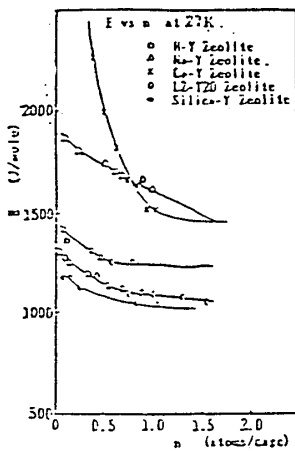


図 4

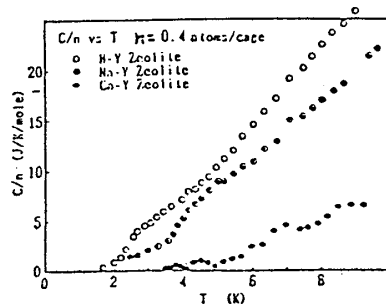


図 5

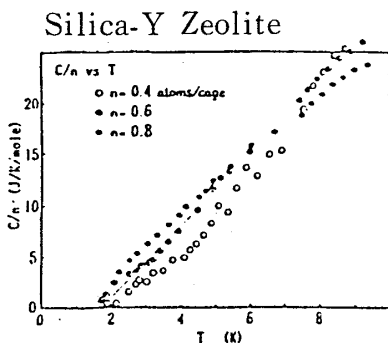


図 6

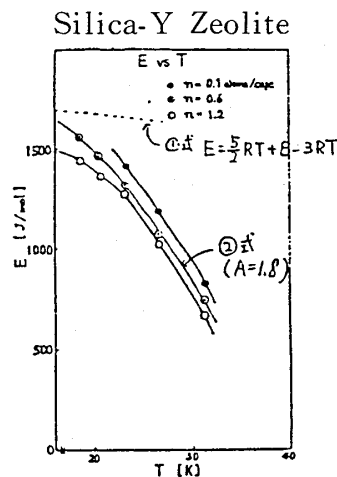


図 7

(吸着特性の結果)

一般に等量吸着エネルギー  $E$  は、吸着相と平衡にある気体相のエネルギーを  $E_g$ 、吸着相が運動しているとした時のエネルギーを  $E_s$ 、吸着ポテンシャルを  $-\epsilon$  とすると、

$$E(n, T) = RT + E_g + \epsilon - E_s(n, T)$$

と表される。ここで気体相は 3D ideal gas とすると、 $E_g = 3/2 RT$  である。

( $E$  vs  $n$  の考察)

$T = 27\text{K}$  での吸着エネルギーの測定結果を図 4 に示す。 $n \sim 1$  atoms/cage 以下において、明らかに  $E(\text{Ca-Y}) \gg E(\text{Na-Y}) > E(\text{H-Y}) > E(\text{LZ-Y20}) > E(\text{Silica-Y})$  となっている。このことはそれぞれのゼオライトについての双極子電場  $P$  の大きさの推察から理解される。ここで、cation による He に対する局在化ポテンシャル  $U_C$  は、 $U_C$  がほとんど 0 と考えられる Silica-Y を基準にとると

$$U_C(\text{Na}^+) = E(\text{Na-Y}) - E(\text{Silica-Y})$$

として計算される。その結果は、

$$U_C(\text{Ca}^{2+}) \sim 400\text{K}, U_C(\text{Na}^+) \sim 30\text{K}, U_C(\text{H}^+) \sim 5\text{K}, U_C(\text{LZ-Y20}) \sim 0\text{K}$$

となった。

( $E$  vs  $T$  の考察)

今回の sample の中で cation の影響が少ない Silica-Y について吸着 He の運動状態を考察する。図 7 は Silica-Y の吸着エネルギー  $E$  の温度依存を示したものである。ここで、吸着相が古典的な並進運動をしていると考えると、

$$E_s = 1/2 \alpha RT \quad (\alpha = 1, 2, 3)$$

又、振動の自由度一つに対して  $RT$  が割り当てられる。例えば、吸着 He が古典的な振動子と考えると吸着エネルギーは

$$E = 5/2 RT + \epsilon - 3 RT \quad \dots\dots \textcircled{1}$$

で表される。図中の破線は式①を表す。実験結果と式①を比較すると明らかに異なっている。ところで、この Silica-Y の比熱結果(図 6)は、 $C/n = 2AT$  となっている。 $n = 0.6$  atoms/cage で、 $A = 1.8\text{J/K}^2/\text{mol}$  である。従って 40K の高温迄  $C/n = 2AT$  の関係が成立し

ていると仮定すると、 $E_s = AT^2$  であるから、吸着エネルギーは

$$E = 5/2 RT + \epsilon - AT^2 \dots\dots ②$$

と考えられる。図中の実線は②を表しており、実験結果とうまく一致する。この事は、狭い空間（ $\sim 10 \text{ \AA}$ ）に He が束縛された場合の振動エネルギーが離散的になる事から説明されると考える。

## 11. 高密度近藤系 $\text{CeCu}_6$ の電気抵抗と格子定数の圧力効果

柴田 明夫

### 1. 序 論

$\text{CeCu}_6$  は magnetic な order のない典型的な dense-Kondo 系物質として知られている。 $\text{CeCu}_6$  の電気抵抗は広い温度範囲（ $50 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$ ）にわたって Kondo 効果特有の  $\log T$  依存を示す。常圧での  $b$  軸方向の電気抵抗は  $15 \text{ K}$  付近にピークを持ち、それより低温では急激に減少している。

またその結晶構造は、室温で orthorhombic、低温では monoclinic である。Suzuki らによって、弾性率の測定から相転移温度は、常圧で  $168 \text{ K}$  で、高圧をかけることによって  $-2/\text{kbar}$  の割合で減少していくことが報告されている。

本研究では、単結晶の  $\text{CeCu}_6$  の  $b$  軸方向の電気抵抗を測定することにより、Kondo 効果に伴う抵抗異常を明らかにする。また、低温・高圧下の電気抵抗の測定から、その異常の圧力効果について明らかにする。

また、温度-圧力相図を明らかにするために X線回折法によって  $77 \text{ K}$  と室温での格子定数の圧力変化の測定を行なった。更に、orthorhombic-monoclinic 相転移が体積の変化に伴うものかどうかを明らかにするために、熱膨張の測定を行なった。

### 2. 結果と議論

測定した電気抵抗の各圧力に対する温度変化を図 1 に示す。ピークを形成する温度  $T_{\text{max}}$  は圧力に対して  $T_K$  が上昇することを意味する。図 2 にフォノンの電気抵抗に対する寄与を差引くことによって得られた磁気的な散乱による抵抗  $\rho_m$  の  $\log T$  依存性を示す。フォノンの寄与