

12. セピオライト中に吸着したヘリウムの運動状態

宮 本 悟

§ 1 序論 我々は, Restricted Geometry 下のHeの物性に興味を持ち, とくにゼオライト空孔中に吸着されたHeの研究を行なってきた。ゼオライトの空孔というのは, 空孔径が5~13Åであり, Heの原子と比べて高だか数倍程度の大きさしかない。そのような小さな穴の中に入っているHe原子の運動は, 普通の液体Heの場合と比べてどのように異なっているか, はたして液体や気体として振舞うことが可能であるか, さらに超流動などの量子効果が観測されるだろうかというのがもっとも興味ある点である。

セピオライトの空孔は, 1次元的にまっすぐ伸びた空孔であり, しかも内壁が平坦である。さらにカチオンなどの空孔中でのHeの運動を妨げるものはなくこれらの特徴は, 空孔の次元性などの影響をみるのには非常に好都合であると思われる。今回は, このセピオライトの空孔中に吸着したHeについて主に0.1~15Kまでの比熱, 15~30Kまでの等量吸着熱測定を行なった。

§ 2 結果・考察 ここでは主に1atoms/unitcell以下の希薄な領域について考える。図2に等量吸着熱及び比熱の結果から計算された ^3He , ^4He の $T=0\text{K}$ でのモル微分内部エネルギーの吸着量依存性を示す。図2から ^3He と ^4He の差は0atoms/unitcellの付近で100J/

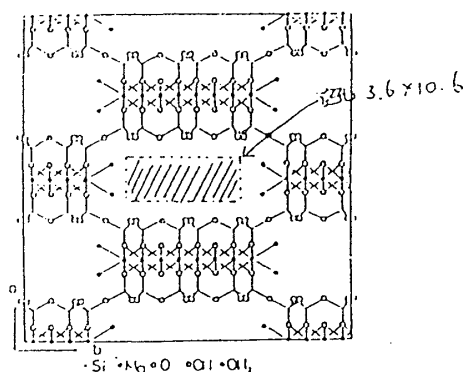
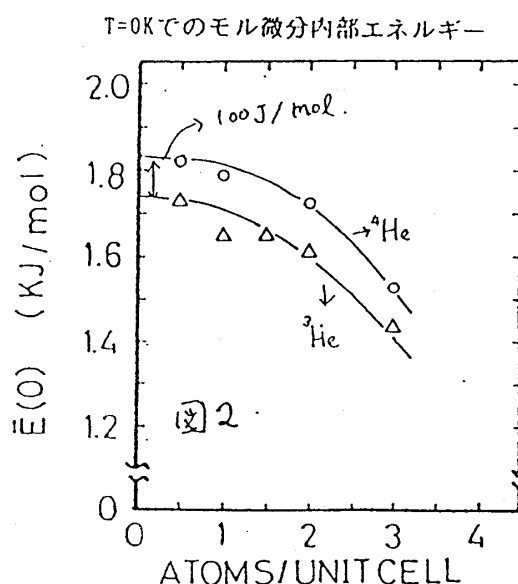


図1 セピオライトの構造



mol 程度になっている。He は $T = 0 \text{ K}$ であるから基底状態に近いと考えられる。したがって 0 K でのモル微分内部エネルギーは、基盤からのポテンシャルと零点エネルギーの和からなっている。基盤からのポテンシャルは、電子構造が同一であることから ^3He と ^4He の差はない。したがって、このモル微分内部エネルギーの差は、 ^3He と ^4He の質量の違いによる零点エネルギーの違いによるものと考えられる。そこでセピオライトの 1 次元的空孔では、どのくらいの ^3He と ^4He の零点エネルギーの差が期待できるかを無限に深い井戸型ポテンシャルのモデルを使って計算した。セピオライトの空孔の大きさは、図 1 に示した様に a 軸方向に $3.6 \text{ \AA}$ b 軸に $10.6 \text{ \AA}$ であり He の運動の可動範囲は a 軸の方向にもっとも強く制限されている。そこでまず a 軸方向の運動の零点エネルギーを見積もると式 $E_0 = h^2/8 m L$ ($L = 1.2 \text{ \AA}$: 井戸の幅, E_0 : 零点エネルギー, He のハードコア = $2.5 \text{ \AA}$) から $E_{03} - E_{04} = 115 \text{ J/mol}$ (E_{03}, E_{04} : $^3\text{He}, ^4\text{He}$ の零点エネルギー) となり実験の結果に近い値が得られる。つまり実験から得られた ^3He と ^4He の差 100 J/mol は、そのほとんどが a 軸方向の運動が制限される事によってもたらされたと考えられる。同じポテンシャル中での a 軸方向の運動の比熱に対する寄与を見積もると第 1 励起エネルギーは、 1000 J/mol (130 K) 余りになり 15 K 以下の温度範囲ではほとんど寄与しない。すなわちこの実験で測定された比熱 (15 K 以下) は b, c 軸方向の運動のみの寄与からなっていると考えられる。

次に b, c 軸方向の運動を考える。b 軸方向の運動は、b 軸に垂直な壁からの van der Waals 力によって支配されている。そこで b 軸方向の空孔内のポテンシャルの相対的な変化を、間隔が $10.6 \text{ \AA}$ である 2 つの slab 間のポテンシャルとして考える。(間隔 $10.6 \text{ \AA}$) このポテンシャルは、壁際に 2 つの谷を持つダブルウェルポテンシャルでありこの谷の深さは他の実験との比較から約 1 KJ/mol 以上と予想される。この 2 つの谷の間の障壁の高さは、谷の底からほとんど 1000 J/mol ありこの谷の中で He は振動することが期待される。この振動のエネルギーレベルの間隔はグラファイト上に吸着したヘリウム 3 の比熱からの類推から数十 K 程度で特に 1 K 程度の温度では b 軸方向の運動は比熱には寄与しない。一方低温の比熱は 1 K 程度の低温でも 12 J/Kmol という大きな値を持ち、He 原子が空孔中を局在することなしに自由運動している事を示唆している。このことから 1 K 以上の高温ではヘリウムは空孔の中を 1 次元ガスとして振舞うことが期待される。