

《解 説》

極低温物理におけるゼオライトの利用

東京大学教養学部 和田 信 雄

1. はじめに

実に多彩にあるゼオライトの利用法のなかでも、ガスの吸着やモレキュラーシーブは非常にポピュラーな利用法である。しかしながらゼオライト細孔の中にある吸着ガスがどのような状態にあるのかはまだ十分には明らかになっていないように思われる。モルデナイトなどの真っ直ぐにのびた1次元トンネルの中にあるArやXeについては高石¹⁾らの一連の研究があり、適当な温度や吸着量で1次元ガスの存在が知られるようになった。一方吸着ガスの振舞を調べることにより、逆にゼオライトそのもののキャラクターライゼーションが可能である。伊藤らのXeのNMR²⁾からはカチオンポテンシャルや細孔径に関する情報が得られている。

ゼオライトの門外漢である我々の専門の極低温物理において、極低温でのヘリウムは最も興味を持たれているものの一つである。バルクの液体⁴Heは絶対温度2.18Kで超流動状態になる。また³Heはフェルミ縮退ののち2mK程度の温度で⁴Heとは異なったタイプの超流動になる。また圧力を加えて固体にした³Heの核スピンの磁気秩序も大きな量子効果に起因する性格を持っている。このバルクの³Heや⁴Heに対してgraphiteなどの平らな固体表面上に吸着したヘリウム薄膜については比較的多くの研究が行われ、基盤のポテンシャルや2次元の特徴を反映する新たな様相を示すことが明らかになってきた³⁾。

ゼオライトの吸着空間に注目すれば直径が10Å級の細孔が規則的にあき、種類によりL型のように1次元トンネルやY型のように3次元的につながったものがある⁴⁾。また最近では孔径が20あるいは30Å級細孔がヘクトライトなどで作られている⁵⁾。我々は、これらのゼオライト中で超流動などを見出すことを目的として、極低温における吸着ヘリウムの運動状態を調べている。

2. 等量吸着熱と比熱

ゼオライト中でのヘリウムの状態を調べるため、

我々は様々な吸着量 n において、吸着ヘリウムと平衡状態にある非吸着ガスの圧力 p をおよそ10K以上の温度において $1\sim 10^4$ Paの圧力範囲で測定した。また我々は比熱測定をおよそ15Kから80mKに至る温度で行った。

それぞれの吸着量での圧力と温度の関係を $\ln p$ 対 $1/T$ にプロットする。そして等量圧力変化の各温度での傾きから、次式をつかって等量吸着熱 $q_{st}(T)$ を求める⁶⁾。

$$q_{st} = -R \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \quad (1)$$

$n = \text{const.}$

ここで R はガス定数である。図1の白丸はK-Lゼオライトについて⁴Heの圧力測定からもとめた各吸着量での q_{st} ⁷⁾で、実線はそれをつないだものである。 q_{st} は吸着したヘリウムをゼオライトから脱着させるのに必要な熱量をあたえる。非吸着ガスはい

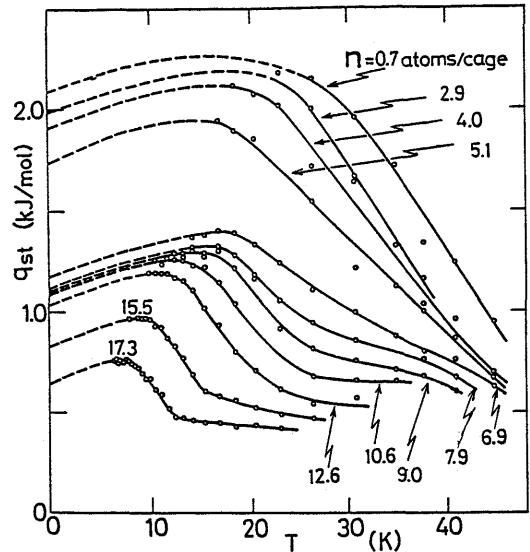


図1 K-Lゼオライトに対する⁴Heの等量吸着熱 q_{st}

白丸とそれを結ぶ実線は圧力測定から、また破線は比熱測定から求めた。

まの場合理想ガスと見なすことができ、 q_{st} は

$$q_{st} = \frac{5}{2} RT - \frac{\partial E_s}{\partial n} \quad (2)$$

と表わせる。この式は吸着 He のモル微分内部エネルギー $\partial E_s / \partial n$ と q_{st} との関係を与える。20 K あるいは 10 K 以下では吸着圧力が極めて小さくなるため q_{st} は測定できない。低温では圧力測定に代わって比熱から求める。この温度域では吸着ガスの脱着による熱損失は無視できるから $\partial E_s / \partial n$ と熱容量 C とは

$$\frac{\partial E_s}{\partial n} = \frac{\partial E_s(T=0\text{K})}{\partial n} + \int_0^T \frac{\partial C(T')}{\partial n} dT' \quad (3)$$

の関係を持つ。低温での q_{st} の温度変化は(2)と(3)式を使って

$$q_{st} = \frac{5}{2} RT - \frac{\partial E_s(T=0\text{K})}{\partial n} - \int_0^T \frac{\partial C(T')}{\partial n} dT' \quad (4)$$

と表わすことができ、比熱データから q_{st} を実験的に求めることができる。一例を図 1 に示す。破線は各吸着量で比熱から求めた q_{st} であり、圧力測定で求めた高温の q_{st} (実線) と一致するように $\partial E_s(T=0\text{K}) / \partial n (= -q_{st}(T=0\text{K}))$ を定めている。こうして吸着圧力と比熱測定から $T=0\text{K}$ に至るまでの q_{st} を求めることができた。

比熱測定からは、この他に吸着 He の極低温での運動状態について重要な情報を得ることができる。吸着 He がガスや液体それに固体のいずれの状態にあるかにより、その比熱の大きさや温度依存は全く異なる。更に液体やガスが超流動やフェルミ縮退したときも、それぞれ特徴のある比熱を示す。

3. ゼオライト中ヘリウムの層形成

ヘリウム原子はハードコアが 2.5\AA であるが、ゼロ点振動が大きいため固体や液体ではそれぞれ 3.5\AA や 4\AA 程度の原子間距離をもつ。一方 L 型および Y 型のゼオライトは 10\AA 程度の細孔直径を持つ。したがって孔径は He 原子の僅か 3~5 倍程度である。我々はこのゼオライト中の ^3He および ^4He の極低温での状態を次のように明らかにしてきた。

L 型ゼオライトの場合の細孔は、断面が直径 13\AA 程度の cage が 7.5\AA の周期で直径 7.4\AA の aperture を介してまっすぐに繋いだ 1 次元トンネル構造を持っている。我々の使用した試料(東ソー, TSZ-506) は cage 当たり約 4 個の K^+ イオンを framework に持

っており、主に cage の内壁に顔を出している。温度が 4.2K での等温圧力測定によれば、このトンネル細孔に一杯につまる ^4He (full pore) の吸着量は 1 個の cage あたり 21 個である。

図 1 はこの K-L ゼオライトに吸着した ^4He の等量吸着熱 q_{st} の温度依存を示す。図 2 には $T=0\text{K}$ における q_{st} の値を吸着量 n に対してプロットしている。 $q_{st}(T=0\text{K})$ は n に対して階段的变化しており、 $n_c \sim 8$ atoms/cage (full pore の 38%) をこえたところで 1.1kJ/mol の一定値をとる。 q_{st} の階段的变化の原因は 2 つの可能性が考えられる。1 つは、ある吸着ポテンシャルを持つ基盤上にポテンシャルの更になくなった局在サイトが点在している場合であり、He が局在サイトを埋め尽くす前後で階段状の変化をする。2 つめは、He が多層膜を形成する場合である。1 層目や 2 層目をはじめ各吸着量あたりで、 q_{st} は一定になる。実際固体表面上 Ar の多層吸着では q_{st} の階段的变化が観測されている。

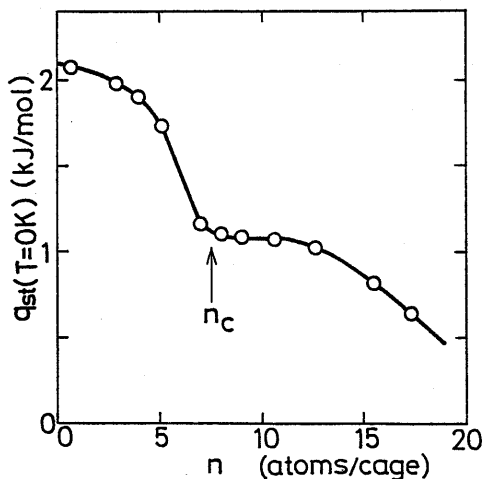


図 2 K-L ゼオライトに対する ^4He の $T=0\text{K}$ での等量吸着熱 $q_{st}(T=0\text{K})$

我々は full pore に至る色々な吸着量で極低温比熱を測定した。そのデータから 0.2 から 1.4K の各一定温度で熱容量 C の n 依存を求めたのが図 3 である。ここで試料セルは 1atoms/cage が 0.217mmol の吸着 ^4He 量に対応している。吸着量を増やしていくと C は少し大きくなったあと、丁度 $n \sim n_c$ で極小値をとる。そして n_c を超えると C は急に大きくなる。図の破線は n_c をこえた ^4He がトンネルに沿って 1 次元古典ガスの運動をすると仮定した場合の熱容量 $R/2 \times (n - n_c)$ である。ここで断面内の振動は極低

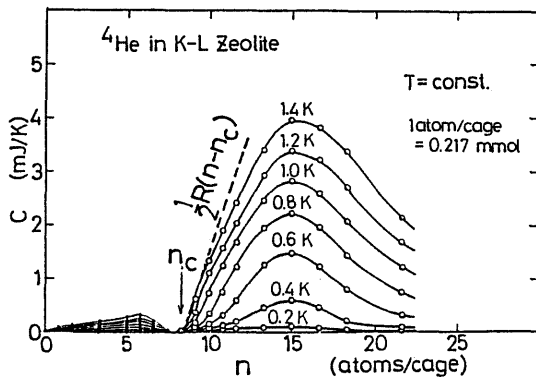


図3 K-Lゼオライト中 ${}^4\text{He}$ の熱容量 C の吸着量 n に対する等温変化

破線は n_c 以上で $(n-n_c)$ の ${}^4\text{He}$ が1次元ガスである場合の等温比熱を示す。

温で基底状態にあるため、断面内振動による比熱は無いと仮定している。 $T=14\text{K}$ でのモル微分比熱は n_c を超えたところで $\partial C/\partial n \sim R/2 = 4.1\text{J/K/mol}$ となり、1次元古典ガス程度である。 n を更に増すと $n \sim 15\text{atoms/cage}$ をこえてから C は再び小さくなる。

トンネル細孔の構造と q_{st} と C から、温度が1Kあたりでは図4に示すような吸着 ${}^4\text{He}$ の状態が考えられる。吸着量が十分小さいときは、主に内壁の吸着ポテンシャルを考える必要がある。トンネルの細孔はcageとapertureにより周期的にデコボコしている。また K^+ と $(\text{AlO}_2)^-$ の電気双極子が付近に作る電場によってHeへのファンデルワールス力が増強されて、 K^+ カチオンに局在ポテンシャルが存在するはずである。したがって ${}^4\text{He}$ は図4(a)のようにcageの K^+ 近くに局在していると考え、 $n \leq n_c$ でガスの比熱よりずっと小さな熱容量が理解できる。 n が n_c に近づくに従い、ポテンシャルの谷に吸着させられたHeどうしの斥力ポテンシャルが増加して、 ${}^4\text{He}$ の $\partial E/\partial n$ が増える。そして $q_{st}(T=0\text{K})$ は2.1から1.1kJ/molに急激に変わっていく。 $n=n_c$ (図4(b))になるとcageにあるポテンシャルの谷に隙間なく ${}^4\text{He}$ が埋まってしまい、熱振動すら押さえられて C の等温変化(図3)は極小をとると考えられる。Graphiteに吸着したヘリウムでも1層完了の時、 C の等温変化は同じように極小を持つ³⁾。 n_c を越えて ${}^4\text{He}$ を吸着したとき、 $q_{st}(T=0\text{K})$ は一定であり、比熱は1次元ガスの大きさを持つ。従って $(n-n_c)$ の ${}^4\text{He}$ は1次元トンネル中を1

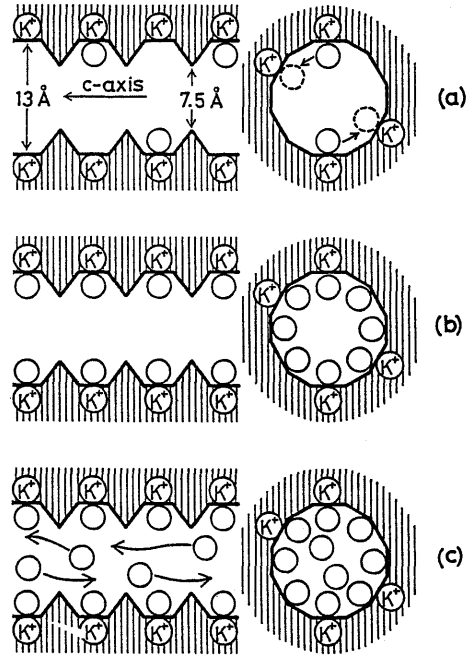


図4 各種吸着 n でのK-Lゼオライト中 ${}^4\text{He}$ の状態

- (a): 吸着量が少なきとき ${}^4\text{He}$ はカチオンに局在する。
 (b): $n=n_c$ でポテンシャルの谷は ${}^4\text{He}$ で埋め尽くされる。
 (c): $n \geq n_c$ では $n-n_c$ の ${}^4\text{He}$ がトンネルに沿って1次元的な運動をする。

次元ガスの運動しており相互作用による $\partial E/\partial n$ ($T=0\text{K}) = (-q_{st}(T=0\text{K}))$ の変化はない。吸着量を更に増すと1次元トンネル中を並進運動する ${}^4\text{He}$ の数は増えてガスよりもむしろ液体になると考えられる。 $n \sim 15\text{atoms/cage}$ の比熱の温度変化は $2 \leq T \leq 10\text{K}$ でちょうど $C/n = \alpha T$ ($\alpha = 1.0\text{J/K}^2/\text{mol}$)で表わされる。Heや H_2 の様に零点振動の大きな分子のバルク液体は超流動や固化温度以上で同様な比熱の大きさと温度依存を示す⁹⁾。吸着量 n をfull poreあたりにすると熱容量は小さくなり、固体程度の大きさになる。10Å級細孔ではfull poreあたりで ${}^4\text{He}$ が固化するためと考えられる。

次にY型ゼオライト中 ${}^4\text{He}$ について考える。この細孔構造は13Åのcageが4個の直径8Åのapertureで互いに3次元的につながっている。同じ細孔構造を持つY型でもframeworkはAl/Si比やカチオンの種類が異なるものが作られている。図5はAl/Si=0.4で Na^+ カチオンを持つNa-Y(Linde, SK-40)と、Al/Si比が0.014と小さいSilica-Y(東ソー, 380-HUA)について $q_{st}(T=0\text{K})$ の n 依

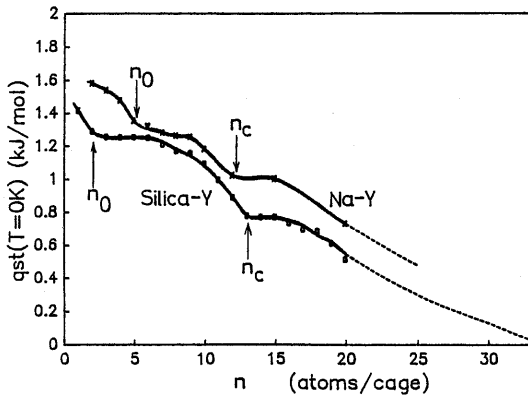


図5 Na-YおよびSilica-Yゼオライトの
 $T=0\text{K}$ での等量吸着熱 $q_{st}(T=0\text{K})$

両者とも n_0 および n_c を越えると平らになる。
また n_0 を越えた値はほぼ 1.25kJ/mol である。

存を示している^{10,11)}。どちらも矢印で示した吸着量を越えると平らになり階段的变化をしている。ここで n が小さい方の矢印の吸着量を n_0 、大きい方を n_c と表わすことにする。full poreの吸着量はNa-YとSilica-Yでそれぞれ27.5および33 atoms/cageであり、 n_c はfull poreの38および36%である。

吸着量が少ないとき、 $q_{st}(T=0\text{K})$ は細孔壁のポテンシャルの最も低いところにある ^4He のエネルギー(= $-q_{st}(T=0\text{K})$)を表わす。比熱の温度変化はNa-YとSilica-Yともに $n \leq n_0$ では低温で活性化型を示す¹²⁾。 n_0 をこえると $q_{st}(T=0\text{K})$ はNa-YとSilica-Yともに同じ大きさ 1.25kJ/mol になる。これはNa-Yでの Na^+ と $(\text{AlO}_2)^-$ が作る電気双極子あるいはSilica-Yでは細孔壁の一部にできた局在ポテンシャルを n_0 の ^4He で埋めたあと、 n_0 を越えた量の ^4He が (SiO_2) より作られた細孔壁に吸着したと考えられる。Na-Yの Na^+ を他のカチオンで置換したYゼオライトは電気双極子の大きさが変わり、 ^4He にたいする局在ポテンシャルの深さも変化する。 Na^+ の場合の深さは図5から約 0.35kJ/mol (40K)だが、 Ca^{2+} の場合では 1.4kJ/mol (170K)以上ある¹³⁾。 ^4He の q_{st} 測定から求めたカチオンのポテンシャルの深さに対応する双極子電場の大きさは、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 H^+ の順番で小さくなっている。今回の実験に使用したSilica-Yはカチオン数は少ないが、cage当り1個程度の ^4He を局在させるポテンシャル深さ 0.18kJ/mol (22K)のサイトがある。 $n=1\text{atoms/cage}$ の吸着量では ^4He はこのサイトにあって熱振動しており、比熱の結果は3次元調和振

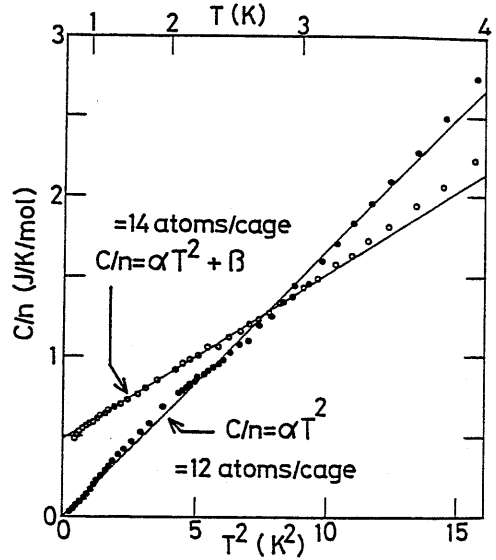


図6 Silica-Yゼオライト中 ^4He の極低温比熱

動子のEinstein模型で特性温度をそれぞれ12.5K、12.5K、30Kとした場合と良く一致する¹¹⁾。

吸着量を増やすと、 $q_{st}(T=0\text{K})$ はNa-YとSilica-Yともほぼ同じ吸着量(n_c)を越えてから一定になる。また等温比熱も n_c で極小となる。 n_c の吸着量はfull poreの38および36%であり、この割合はK-Lゼオライトで固層ができる n_c のfull poreに対する割合(38%)とほぼ一致する。したがってY型ゼオライトでも、丁度 n_c で1層が完了している。Silica-Yの場合の $n_c \sim 12\text{atoms/cage}$ について、図6に C/n 対 T^2 で比熱をプロットしている。 n_c での比熱はおおよそ4K以下で T^2 に比例することがわかる。これは2次元固体であるために、デ바이温度より低い温度で T^2 依存をするためと考えられる。 n が n_c を越えた $n=14\text{atoms/cage}$ のとき、比熱は図6に示すようにおおよそ1Kから4Kの温度で $C/n = \alpha T^2 + \beta$ ($\alpha = 0.12\text{J/K}^3/\text{mol}$, $\beta = 0.5\text{J/K/mol}$)と表わされる。 β の値は $n - n_c$ のHeが参与していると考えれば、大きさは 3.5J/K/mol となって、ガスの比熱と思われる。更に吸着量を増すと18 atoms/cageあたりでは、おおよそ1K以上で温度に比例した液体の比熱になる。

4. ゼオライト中の量子流体

L型やY型ゼオライト中で ^4He がガスや液体状態であれば、温度を下げればボース粒子として量子効果による超流動になることが期待される。またフェ

ルミ粒子である ^3He はフェルミ縮退することが考えられる。単に質量が異なるヘリウムでありながらこのような量子流体になると状態が全く異なるため、吸着量あるいは密度を同じにしても、極低温で比熱などに明瞭な違いが生じることはバルク液体でよく知られている。

一例として図7に示すのは、Na-Yゼオライト中に吸着した ^3He と ^4He について、2層目が液体と考えられる吸着量あたりでの1K以下の比熱を示したものである。温度を下げると ^4He の場合は単に小さくなっていくだけである。しかし ^3He の場合は $n=14.5$ および 16.4 atoms/cageでそれぞれhumpを持ったり、逆に大きくなったりして、明らかに ^4He の場合と温度依存性は異なる。この温度付近でのバルク液体 ^3He の比熱は超流動状態である ^4He に比べてずっと大きく、温度依存も 0.2K あたりでhumpを持ったあと低温でフェルミ液体になる。図7の吸着 ^3He の比熱では第1層の ^3He (n_c の量)は固体のため比熱に寄与せず、 $n-n_c$ の ^3He のみによるとすれば、図7で C/n を $n/(n-n_c)$ 倍したのが第2層目の ^3He の本当のモル比熱となり、バルク ^3He と同程度の大きさとなる。したがって比熱の結果はゼオライト中

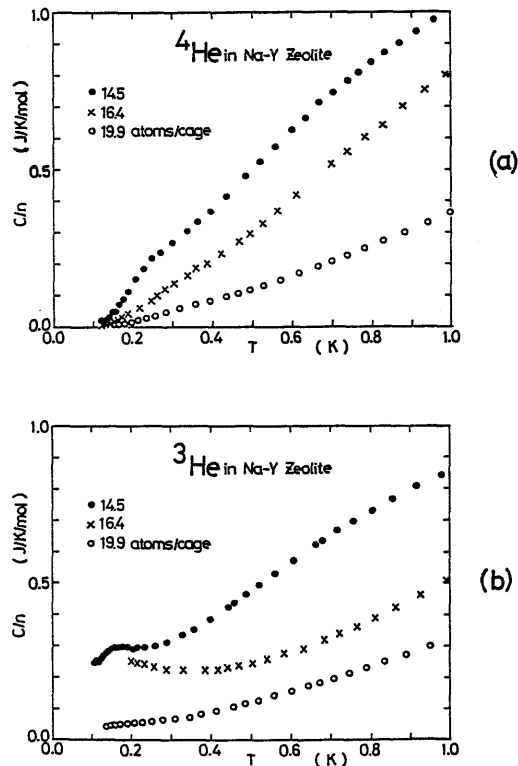


図7 Na-Yゼオライト中 ^4He と ^3He の低温比熱

で ^3He がフェルミ液体になっていることを強く示唆している。

この量子流体へのゼオライト細孔のトポロジーや吸着ポテンシャルの影響を考える。第1層の吸着Heがポテンシャルの谷を埋め、第2層目のHeの細孔壁に沿った並進運動にたいしポテンシャル障壁を全くつくらない場合、L型では1次元、3次元細孔のY型では3次元量子流体ができていよう。一方第1層目のHeが第2層目のHeに対する吸着ポテンシャルを完全には滑らかにすることはできず、たとえばcageからcageへの2層目のHeの移動に対して温度にして1K程度のポテンシャル障壁があると仮定する。このとき、1K以上ではガスまたは液体として細孔中を運動できても、1K以下ではそれぞれのcageの中に有限個のHeが入って量子クラスターを作る。いわばゼロ次元の量子流体をはじめて作ることになる。最近の理論計算では量子クラスターの模型で図7のような ^3He の比熱のhumpが再現されている¹⁴⁾。

ゼオライトの細孔直径は大きなもので 10\AA 程度が一般的だが、最近ではより大きな孔径の物質も合成されている。一例としてヘクトライト無機層間化合物で層間が17から 20\AA のピラーで支えられた細孔中⁶⁾に ^4He を満たした場合の最近の比熱の測定結果を $C/n/T$ 対 T で図8に示す¹⁵⁾。1.7Kで超流動転移によるピークが現われている。バルクの液体 ^4He では 2.18K で超流動転移にともなう比熱のピークが現われる。 20\AA 程度の細孔直径にすると転移温度は下がるが、full poreでも超流動がはっきりと観測された。

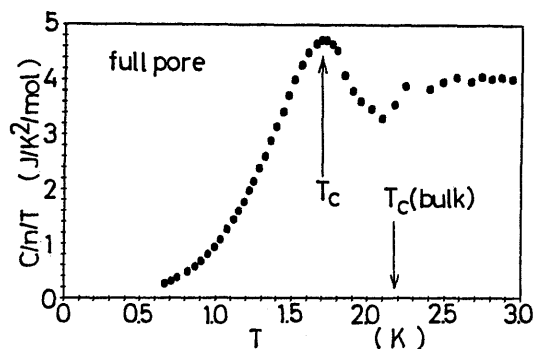


図8 20\AA 級の細孔をもつヘクトライト中のfull pore ^4He の比熱

5. おわりに

ヘリウム原子の大きさの僅か数倍の細孔を持つLおよびYゼオライト中吸着⁴Heと³Heの極低温での状態を明らかにした。これらのゼオライトに吸着されたヘリウムは、細孔壁にできたカチオン等のポテンシャルの谷に先ず局在させられる。吸着量が full pore の40%弱で、細孔壁が1層の固体で埋め尽くされる。そして更に吸着量を増して40~70%あたりにすると、極低温で固体の層の上にガスや液体のヘリウムが存在すると結論できる。一層目のヘリウムの厚さを考慮すれば、10Åより小さい細孔中でのヘリウムガスや液体である。このガスや液体を1K以下に冷却したとき、比熱の結果は第2層吸着³Heや⁴Heの量子流体の可能性を示唆している。10Å級細孔ではfull poreでは量子流体は存在しないが、20Å級の細孔では⁴Heの超流動が見出された。これらの量子流体は細孔のトポロジーやポテンシャルの影響を反映して0次元から3次元までの新たなタイプの量子流体であることが期待される。

ゼオライト中ヘリウムの研究からは、逆にゼオライトのキャラクタライゼーションができる。カチオンの電気双極子の大きさや細孔の大きさ等の情報が得られている。ゼオライトの化学と極低温物理との

相補的な交流により、両方の分野での新しい研究の展開が期待される。

参考文献

- 1) 高石哲夫：固体物理, **18** (1983), 706.
T. Takaishi: Proceedings of the 7th IZC (Kodansha, Tokyo, 1986), p. 511.
- 2) 伊藤太郎：ゼオライト, **6** (1989), 5.
- 3) D. S. Graywall: *Phys. Rev.*, **B41** (1990), 1842.
- 4) D. W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves" (John Wiley and Sons, New York, 1974).
- 5) 鳥居, 岩崎ほか：日本化学会誌, **3** (1989), 345.
- 6) D. M. Young and A. D. Crowell (高石, 古山共訳)：「ガスの物理吸着」(産業図書, 1967).
- 7) H. Kato, K. Ishioh, N. Wada and T. Watanabe: *J. Low Temp. Phys.*, **68** (1987), 321.
- 8) M. Bretz et al.: *Phys. Rev.*, **A8** (1973), 1589.
- 9) A. F. Andreev: *Sov. Phys. JETP Lett.*, **28** (1978), 556.
- 10) N. Wada, K. Ishioh and T. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* 投稿中.
- 11) H. Kato, N. Wada and T. Watanabe: *J. Low Temp. Phys.* 投稿予定.
- 12) H. Kato, N. Wada, T. Ito, S. Takayanagi and T. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55** (1986), 246.
- 13) N. Wada: Proceedings of the 7th IZC (Kodansha, Tokyo, 1986), p. 625.
- 14) 田崎秀一：私信
- 15) 和田信雄, 矢野英雄：'91春の物理学会24aZB7.