

Title	Atoms and Molecules in Restricted Geometries at Low Temperatures
Author(s)	出口, 博之
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/716">https://hdl.handle.net/11094/716</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	出 口 博 之
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 7758 号
学位授与の日付	昭 和 62 年 3 月 26 日
学位授与の要件	基礎工学研究科物理系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	制限された空間中の原子分子の低温における挙動
論文審査委員	(主査) 教 授 朝山 邦輔 (副査) 教 授 中村 傳 教 授 西田 良男 助教授 天谷 喜一

### 論 文 内 容 の 要 旨

ゼオライトや層間架橋モンモリロナイトは、細孔径や層間距離が数Å程度の非常に束縛された空間を有する。本論文では、そのような空間中において、量子性の高い原子や分子が低温で示す挙動を実験的に調べた。

最初に束縛空間中の $H_2$ 分子の熱的性質に関する研究を行った。細孔中での興味ある現象として液体の凝固点降下があり、極限の束縛空間を有するYゼオライトや層間架橋モンモリロナイト中での液体 $H_2$ の過冷却状態における超流動 $H_2$ の発現の追究を試みた。すなわちYゼオライトは、直径13Åの空洞を8Å径の細孔で三次元的に連結した束縛空間を有する。この中で、低密度の $H_2$ の比熱は9K近傍で温度依存性が変化した。これは連続的な固体-液体転移と考えられる。一方、細孔をほぼ満たすほどの高密度の $H_2$ の比熱は、アインシュタイン型を示した。高密度 $N_2$ およびArにおいても同様のアインシュタイン型比熱が得られ焼結微粒子モデルでこの特性を説明した。

層間架橋モンモリロナイトはテトラメチルアンモニウム架橋で4.1Å、アルミナ架橋では9.0Åの層間距離の二次元的束縛空間を有する。テトラメチルアンモニウム架橋モンモリロナイト中での $H_2$ および $D_2$ では、固体-液体転移に伴う比熱のピークは観測されなかった。しかし低密度 $H_2$ の場合のみ7.6Kで $\lambda$ 型比熱異常の結果を得た。しかしこれは超流動への転移ではなく二次元固体でのオルソ $H_2$ の転移と考えられる。層間距離が大きいアルミナ架橋モンモリロナイト中では、低密度 $H_2$ および $D_2$ において10K近傍に固体-液体転移と考えられる比熱の幅広いピークが観測された。予想される $H_2$ の超流動転移温度6.6Kよりは高いが10Kまで融点降下を可能にした。

典型的なボーズ粒子である $^4He$ についてもYゼオライトや層間架橋モンモリロナイト中での比熱の測

定を行いその挙動を調べた。結果はそれぞれの束縛空間においていろいろと異なるが、自由に運動している励起状態と二次元固体の二つの部分で記述されるモデルで説明できた。特にアルミナ架橋モンモリロナイト中ではバルクに比べ低温にシフトした超流動転移を示唆する比熱異常の結果を得た。

フェルミ粒子である $^3\text{He}$ についても種々の細孔径や細孔構造を有するハイシリカゼオライトの束縛空間中での挙動を調べるため、NMRによって $^3\text{He}$ 核帯磁率 $\chi$ 、スピン格子緩和時間 $T_1$ およびスピンスピン緩和時間 $T_2$ を測定した。その中で注目すべき結果として、約5.5Åの細孔径で三次元的細孔構造の束縛空間を有するZSM-5とそれと同程度の細孔径だが一次元的細孔構造のZSM-23中での $^3\text{He}$ の挙動があげられる。この二つの束縛空間の中での $^3\text{He}$ の $T_1$ および $T_2$ はほぼ同じ結果が得られたが、 $\chi$ の温度変化はZSM-5中ではフェルミ温度 $T_F=0.32\text{K}$ に対応するフェルミ縮退の傾向を与えているのに対し、ZSM-23中では、ほぼキュリー則に対応する温度依存性を示した。これらから、細孔中で流体的な $^3\text{He}$ 系が細孔構造および細孔径による粒子置換の制約により、フェルミ流体としての物性が変化することが実験的に明らかにされた。

### 論文の審査結果の要旨

ゼオライト中の細孔や空洞、或いはモンモリロナイト中の層間は、孔径数Å程度の非常に制限された空間を提供する。本論文はそのような空間中において、量子性の高い $\text{H}_2$ 分子や $\text{He}$ 原子が極低温で示す挙動を、量子凝縮相の研究という立場から実験的に調べたものである。

まず、狭い空間に閉じ込められた液体が示す過冷却現象を液体 $\text{H}_2$ に適用して、自由空間にあっては固化のために妨げられている液体 $\text{H}_2$ のボーズ凝縮を、極限的に狭い空間を使って実現する試みがなされた。熱容量測定の結果は、最終目標である $\text{H}_2$ 分子の超流動性を観測するには至っていないが、液体状態の過冷却に関し10Kに融点を見出し、従来の記録を更に2K下げる事に成功した。又、ゼオライト細孔内吸着分子特有と考えられるアインシュタイン型比熱、層状空間内の二次元固体状態及び二次元オルソ固体 $\text{H}_2$ の配向秩序等の観測に成功した。

次いで、 $^4\text{He}$ 原子についても同様な実験が行われ、ゼオライト細孔内では、二次元固体及び固有のギャップエネルギーによって特徴づけられる一粒子励起状態とによって記述される結果を得た。一方アルミナ架橋モンモリロナイト中の二次元空間では1.7K近傍に比熱異常が見出され、超流動転移の可能性が指摘された。

更に、 $\text{H}_2$ 分子や $^4\text{He}$ 原子とは異なる統計——フェルミ総計——に従う粒子として $^3\text{He}$ 原子をとりあげた。 $^3\text{He}$ 核磁気共鳴の結果は、粒子交換の全く不可能な純粋な一次元細孔を有するゼオライト(ZSM-23)中では、核帯磁率はキュリー則に従う結果を得た。極限的な空間の狭さにもかかわらず、粒子交換の余地を残している凝一次元細孔系ではすべてフェルミ縮退効果を示す事も又明らかになった。

以上、低温物性及び量子統計に関し、新しい重要な知見を加えたもので、学位論文として価値あるものと認める。