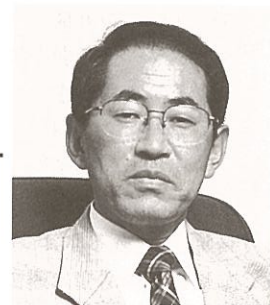


新研究グループの発足に際して

■ 冷やすとわかるヘリウムの面白さ — 量子液・固体ヘリウム媒体中の 原子・分子の化学 —



超流動反応場研究グループ ■ 荒 殿 保 幸 ■

1 はじめに

ひところ、若い人たちの間で、超をつけた言葉が流行った。学問の世界でも超とか極とか頭についた分野、物質がいくつか存在する。超伝導、極限物質、極限環境、超アクチノイド、超重力、超低温…。

さて、我々の研究テーマのキーワードである超流動は、ヘリウム原子がゼロ点振動準位に凝縮（ボーズ・アインシュタイン凝縮）した状態が物性としてマクロに観察される現象であり、ヘリウムのみが持つ第2の液相の示す非常に特異な低温量子現象である。ヘリウム-4の低温での物性を調べていた Kapitza が約 2 K 以下での液体状態では異常に粘性が低くなり、一般の液体では通り抜けられないような細い毛細管中でも容易に流れる現象（スーパーレーク）を発見し、1938年 super-fluid という名前をあたえたものである。一方、ヘリウムには存在量は非常に少ないが質量数の一つ少ないヘリウム-3がある。ヘリウム-3にも超流動現象は見られるが、その発現温度は数 mK であり、ヘリウム-4との質量差は一つであるにもかかわらず3桁も異なる。その発見の時期もヘリウム-4に遅れること34年、1972年のことであった。

ヘリウムは不活性ガス元素である事から、原子の組み変えを研究の対象とする化学の分野では、モデレータとしての役割しかヘリウムに与えてこなかった。ヘリウムの原子としての性質は変えられないが、その液体、固体を化学現象観察の媒体として眺めると以下に述べるような面白い性質を持っており、その中に置かれた原子・分子・電子・イオン等の異種物質は媒体の

物性を反映して他の媒体では見られない多様な形態を取る。

本研究では、ヘリウムしか持たない第二の液相—超流動—を主な媒体とし、水素、リチウム、炭素原子やそれらの化合物等の化学挙動を主に扱う。軽い原子、分子ほどトンネル効果などの量子効果に基づく現象が現れやすいからである。さらには固体・常流動ヘリウムをも媒体として、様々な物質の示す化学現象の観察を行うことによって、これまで行ってきた固体水素の低温化学挙動も含めて量子場化学と言う新しい低温化学分野を切り開きたい。それが我々の願いである。

2 媒体としての液・固体ヘリウムとその中の原子・分子

物質の特徴、例えば融点、沸点、三重点等を視覚的に直感できるのは相図である。ヘリウムとヘリウム以外の希ガスの相図を比較したものを図1に示す。ヘリウムについては、質量数3と4の同位体の相図も示した。物質の中で同位体の相図が与えられているのは、水素とヘリウムぐらいのものであろう。そのぐらい、同位体間での物性の違いの大きい物質がヘリウムである。

一般的にどのような物質でも気体・液体・固体の共存する温度と圧力すなわち三重点が存在する。ヘリウム以外の希ガス元素の相図にははっきりと三重点が示されている。ところが、ヘリウムではその三重点が存在しない。このことは、ヘリウムの液体を絶対零度まで冷却しても25気圧以上の圧力をかけない限り固体に

変化しないことをあらわしている。

これはヘリウムの分極率が物質中で最も小さく、ファン・デル・ワールス引力による凝集力が非常に弱いことと、原子の質量が小さいためゼロ点運動エネルギーが大きく活発に運動していることに因る。ちなみに、固体ヘリウムの格子間距離に対するヘリウム原子の振動の振幅は約30%にも達する。ヘリウムの次に軽い希ガス原子であるネオンでは9%，アルゴンでは5%でありいかに活発に運動しているかがわかる。このような、量子効果に基づくゼロ点運動エネルギーの非常に大きいヘリウムや水素を量子液体、量子固体と呼ぶ。

ヘリウム原子自身の特質として、上に述べたような、分極率が最も小さい、質量が小さい、不活性であ

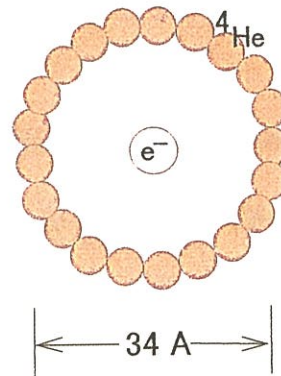


図2 ヘリウム-4溶液中の電子バブルの構造。電子は軽いいためゼロ点振動の振幅が大きく、特に大きなバブルを形成し、電子は約1 eVの井戸型ポテンシャルの中にトラップされている。実効質量はヘリウムの約250倍と言われている。

るという特徴がある。また、集団としての特質として、液相では超流動相の存在とそれが示す異常に大きな熱伝導度及び粘性ゼロの世界がある。固体は固体水素と同様、他には見られない非常に柔らかい固体である。また同位体としてのヘリウム-3とヘリウム-4は他の元素には見られないような大きな物性の違い及び核的違いを示す。

我々の観察する温度領域は1.5-10Kであり、通常の熱反応は完全に抑制された状態で現象が進行する。

以上のような特質を踏まえ、本研究では、以下のような3つのテーマを柱に研究を進める。

(1) バブル原子、スノーボールの化学

液体ヘリウム中に飛び込んだ電子や異種原子は、それを中心にしてヘリウムが遠巻きに取り囲んだ状態のバブル電子(図2)やバブル原子といわれる独特の形態を取る。これはヘリウムの分極率が物質中で最も小さいため、他の中性原子が近づいたときにヘリウム原子との間に大きな反発力が働くためである。また陽電荷を持つ物質との間には静電的な引力により、それを中心としてヘリウム原子が固体密度以上の密度で取り囲んだスノーボールといわれるものを形成する。超流動状態においては大きな熱伝導度のため媒体中の熱勾配がない。したがって熱拡散による消滅等の影響が少なく、結果的に化学種の寿命が長くなる。化学挙動観察の上での大きなメリットになる。バブル原子、スノーボールは結合して二量体化や中和反応を行うが、その過程において低温と超流動媒体という特殊な反応環境が独特の反応様式を呈すると期待される。実際、反応障壁が無いいため、一般には同位体効果は現れない水素同位体原子同士の再結合反応でも液体ヘリウム中で

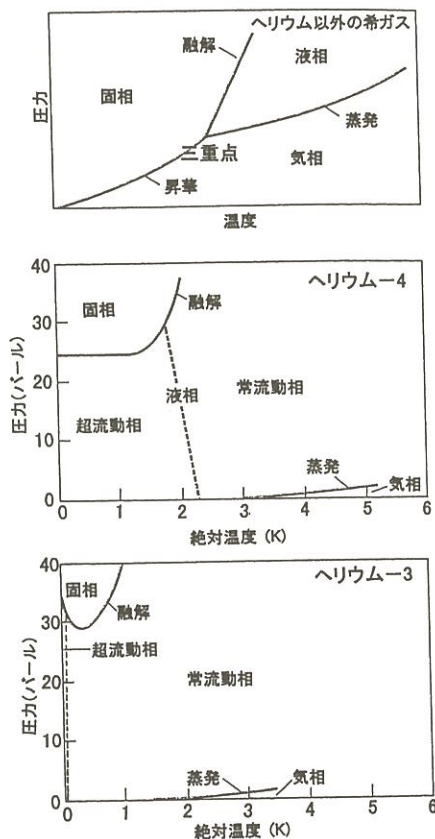


図1 ヘリウム-4、ヘリウム-3の相図と他の希ガス元素の相図との比較。希ガス元素の相図の温度及び圧力軸の数字は元素の種類によって変わるが全体的な様相は変わらない。

は観察され、かつ反応性が超・常流動相間で異なることが我々の実験から得られている。

(2) 反応場の同位体効果の研究

通常、同位体効果という言葉は、反応に関与する同位体原子間での反応速度の違いを指す。ここでの同位体効果は現象観察の媒体であるヘリウム-3とヘリウム-4溶液の物性の違いに由来する同位体効果のことである。このような物質は他にはない。バブル原子やスノーボールの物理的、エネルギー的な構造にはヘリウム同位体間での物性の違い（例えば2Kでは密度が2倍、表面張力が4倍近く異なる）が当然反映され、それらの化学挙動も異なると予想される。

(3) 固体での原子・分子研究

ヘリウムはいずれの同位体も数十気圧以上で比較的容易に固化する（図1）。ヘリウムと同族である希ガス原子について、量子パラメータ（結晶の全エネルギーに占める運動エネルギーの割合）を比べてみると、例えばキセノンのような重い希ガス原子に比べるとヘリウムは40-50倍大きい。この事は、固体自身が圧力により歪みやすい性質を持つことを示しており、固相で圧力をパラメータとした研究が容易に可能な特殊な系である。固相での圧力効果がこのような低圧で実験可能な固体はヘリウムと水素を除いて他には無い。

実際、我々は、固体水素中の水素原子の挙動におい

て、大きな圧力効果を見出している。

これまで希ガス固体はマトリックスアイソレーションの場として利用されてきたが、固体ヘリウムをマトリックスとして利用した例は皆無に近い。固体ヘリウムは圧力効果が現れやすい柔らかい固体であると同時に、核的な性質から見るとヘリウム-3とヘリウム-4では前者が核スピン1/2を持つのに対し、後者は持っていない。したがって、ラジカル種を固体ヘリウム中に分散させたときに得られるESRスペクトルは、分解能や感度などにおいて大きく異なるであろう。核スピンを持たないヘリウム-4は、圧力効果と高感度・高分解能ESR分光が検討可能な新しいマトリックスアイソレーションの場として期待できる。但しどのようにして固体中にラジカル種を分散させるかが一つの課題である。

3 実験方法

実験は、液体ヘリウム中に異種の原子、分子などを導入・分散させることから始まる。面白いことに、超流動ヘリウムの中ではタングステンや炭素のフィラメントを発光させることやレーザーによる物質のアブレーションが可能なのである（図3）。超流動溶液の熱伝導が非常に優れているため熱の散逸が非常に早いという物性上の特徴が遺憾無く発揮される。これらの方法は、導入法として様々な物質に応用できる利点が

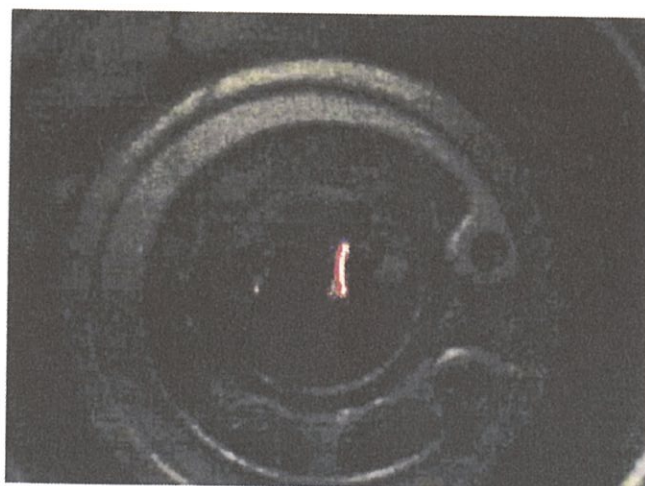


図3 超流動液体ヘリウム-4（1.6K）中で発光する炭素フィラメント。フィラメントの直径は約 $10\mu\text{m}$ 、長さは約1cm、電気入力約300mW。

ある。マイクロ波放電，高圧放電法等も利用可能と思われる。また，導入する原子の種類は限られるが核反応を利用する方法もある。我々はすでにJRR-3の中性子を利用して ${}^3\text{He} (n, p) {}^3\text{H}$ 反応で生じるトリチウム (${}^3\text{H}$) を1.3Kの超・常流動状態 ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$ 混合溶液中に作り，そのトンネル化学反応を調べた。導入後の原子・分子の挙動は光分光やESR分光により追跡する。トリチウムのような放射性核種の場合には放射能を検出する放射化学的手法を使う。また，固体ヘリウムや固体水素中の格子欠陥と反応性等の検討のため，陽電子をプローブとした低温陽電子消滅法による研究も進めたい。

4 終りに

物質は低温になり，熱的な攪乱がなくなってくるとその個性が浮かび上がってくる。そう言った観点からヘリウムを眺めたとき，ガス状態ではほとんど注目されないヘリウムも数Kで液体，固体となると，これまで述べたような面白い個性が見えてくる。ヘリウム-4の液化に成功してから約100年，スーパーリーク現象からその超流動現象が見出されてから60年，ヘリウム-3の超流動現象の発見から30年，これらの間，ヘリウム研究は常に低温物理の目で眺められてきた。化学の目で眺めたらどうなるか。それが我々の課題である。