

■ 液体ヘリウム中の化学反応 — 水素(H)とトリチウム(T)の再結合反応と超・常流動 —

超流動反応場研究グループ ■ 荒 殿 保 幸 ■

Chemical Reaction in Liquid Helium
— Recombination Reactions of H and T atoms in Superfluid and Normal-fluid solutions —

Yasuyuki ARATONO

Research Group for Chemical Reactions in Quantum Media

Liquid helium has been gaining attention due to its quantum character represented by superfluidity and to very small polarizability. However, many works have been focused on spectroscopic aspects of embedded atoms and molecules and no chemical reaction in liquid helium has been reported. In the present article, radiochemical study of the recombination reactions of H and T atoms in superfluid and normalfluid solutions is introduced. Based on the experimental results, formation of H-, T-bubble atoms and their tunneling recombination were proposed.

1. はじめに

液体・固体ヘリウムは、全エネルギーに対するゼロ点運動エネルギーの割合（量子パラメータ）が物質中で最も大きく、それゆえ量子媒体と呼ばれる。実際、絶対零度でも約 25 気圧以上加圧しないと固化しないし、何よりも基底状態に凝縮した状態—ボースアインシュタイン凝縮—が超流動溶液相の出現と言った形でマクロに観察できる唯一の物質として、その発見は 60 年程前に遡るにもかかわらず多くの低温物理学者を魅了し続けてきていることがその特殊性を物語っている。一方、化学の分野においては、反応性が無く物質との相互作用も小さいヘリウムは気相反応のモデレータとしての役割ぐらいいしか出番は無かった。しかしながら、我々は、液体、固体ヘリウム中にトラップされた原子、電子、イオン等がバブル、スノーボールといった特異な化学形態で存在すること、極低温 (<4.2K) のためトンネル反応のような化学現象が期待できること、超流動相という液体ヘリウムにしか見られない特殊な媒体中での化学現象や原子・分子とのヘリウムク

ラスタ—形成等通常の媒体中では観察できない独特の世界のあることを期待して研究を開始したり。

実験開始にあたってまず直面する問題は、液・固体ヘリウム中への化学種の導入法である。ヘリウムは物質中でもっとも分極率が小さく他の物質との相互作用は反発的である。即ち物質を最も溶解しにくい媒体であるが逆にこのことが異種物質とのバブル形成等ヘリウムの媒体としての面白さにもつながっている。我々は、JRR-3M を利用して核反応を利用する化学種導入法を開発し実験を進めている。

2. 超・常流動液体ヘリウム中での水素原子(H)、トリチウム原子(T)の化学反応

ヘリウムには安定同位体が 2 核種ある。一般的にヘリウムと呼ばれるのは ${}^4\text{He}$ でその存在比はほぼ 100%、もう一つの同位体は ${}^3\text{He}$ で 1ppm 程度しか存在しない。ところがこのわずかにしか存在しない ${}^3\text{He}$ は ${}^4\text{He}$ に比べると核スピンをもち、熱中性子吸収反応、 ${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{H}$ 、の断面積が非常に大きい（約 5000 バーン）と

いう面白い核的性質を持っている。我々はこの大きな断面積と、 ^3He - ^4He 混合溶液が ^3He の割合および温度を変えることにより自由に超・常流動溶液をとりうること (図1) に着目し、核反応による反応種 (水素原子

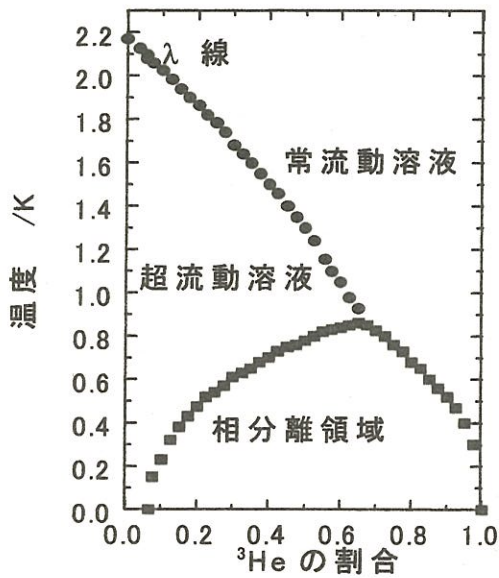


図1 ^3He - ^4He 混合溶液の相図 (飽和蒸気圧下)

H 及びトリチウム原子 ^3H (T) の導入と温度及び組成変化による超・常流動相の選択が可能な低温実験装置を JRR-3M ビームホールに設置した。装置の特徴は、

(1) 超低温 (1.3K) で 40 時間以上の照射が可能である。(2) 純粋な中性子照射場である。(炉内放射線による影響が無い) (3) $\pm 0.001\text{K}$ の精度で温度制御が可能である。こと等である。中性子束は $3.4 \times 10^6 \text{n/cm}^2/\text{sec}$ (熱中性子) 及び $5.6 \times 10^7 \text{n/cm}^2/\text{sec}$ (冷中性子) であるが、前段の即発 γ 線分析装置用試料の吸収により若干変動する。図2 に実験の概念図を示す。

^3He (n, p) T 反応によって生成するプロトンとトリチウム原子は、反応の Q 値から計算すると 576keV 及び 192keV という非常に大きい反跳エネルギーをもつためそのままでは反応できない。幸いこれらの高速のプロトン (p^*) やトリチウム原子 (T^*) の周囲には、不活性で質量の近いヘリウム原子が大量に存在するためそれらとの衝突によってエネルギーを失い、その過程で中和されながら、最終的には媒体と熱平衡状態に至り再結合反応により H_2 、 HT 、 T_2 分子を生成する。

- $^3\text{He} + n \rightarrow p^* + T^*$ (反跳 p^* 、 T^* の生成) (1)
 $p^* + T^* + \text{He} + e^- \rightarrow \text{H} + \text{T} + \text{He}^{++}$ (中和、熱化) (2)
 $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, $\text{H} + \text{T} \rightarrow \text{HT}$, $\text{T} + \text{T} \rightarrow \text{T}_2$ (反応) (3)
 なお、熱化される前のいわゆるホット反応の寄与や反

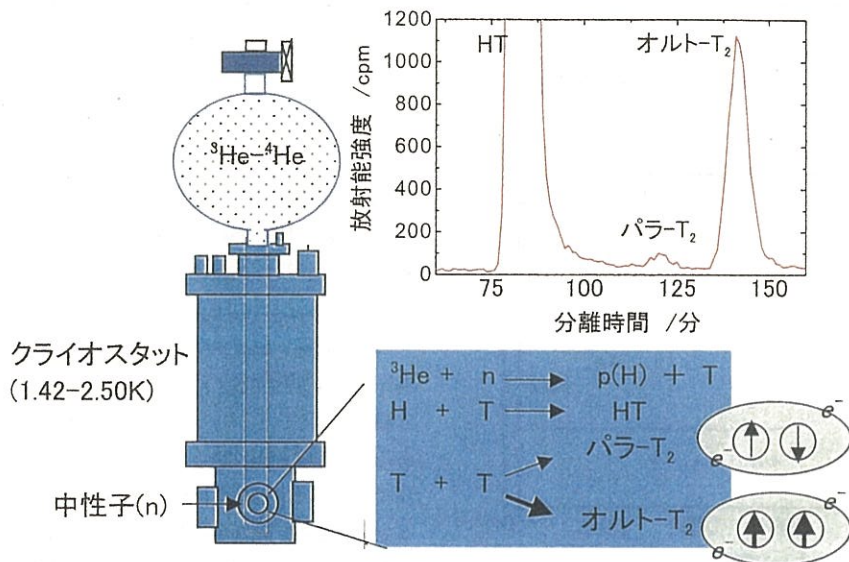


図2 実験概念図、 ^3He - ^4He 混合ガスはクライオスタット中で冷却・凝縮後中性子照射する。反応後の HT、 T_2 分子はラジオガスクロマトグラフにより同位体分離する。右上はクロマトグラムの例。

応容器の壁の吸着有機水素との反応（壁効果）は、実験結果として大きな同位体効果が得られていることや中性子の反応媒体中での吸収強度と反跳種の飛程との計算結果の比較から無視できる。又、(2) は放射線化学的な過程を伴うためそれによる反応サイトの局所的な温度上昇が心配されるが、同位体効果が大きいことや、反応に温度効果が現れることから (3) の反応は、媒体と熱平衡にある H、T 原子の反応と結論できる。ここでは、(3) 式の HT、T₂ の生成量の比較しか行っていないが、H と T は同量生成するため H₂、T₂ の生成量は同じとなる。

図3に1.6KにおけるT₂の相対モル収率 [T₂ / (HT + T₂)] を示す³⁾。図から明らかなように³Heの割合が0.95 ~ 0.35 (常流動領域) においてはほぼ一定であるのに対し、0.35付近から収率の急激な増加が観察されこの変曲点は相図 (図1) 上では1.6Kでの超・常流動転移点に相当する。超流動領域においてどのような因子が反応に影響を与えているのか現在のところ明確ではないが、超流動成分の影響の指標として二流体理論による超流動成分の割合を利用した。即ち二流体理論よれば、超流動領域は、実際には超・常流動成分の均一混合体であり³Heの割合によってその比は変化する^{3,4)} (図4)。³Heの割合が0.35 ~ 0.95の常流動領域での収率の平均値を全領域での常流動成分中での生成量とし、図4の超・常流動成分の比を利用すると常流動成分中での同位体効果 (HT/T₂) は110 ± 17、超流動成分中では56 ± 14といずれも非常に大きな値とな

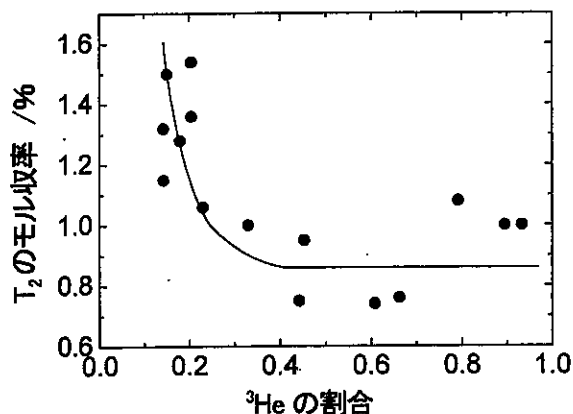


図3 再結合反応により生成するT₂分子の³He分率依存性

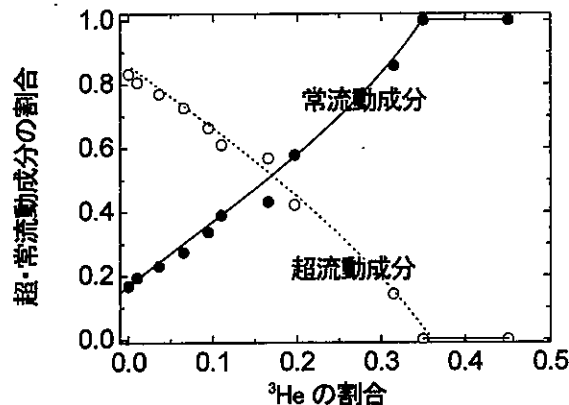


図4 ³He - ⁴He 超流動溶液中の超流動成分と常流動成分の割合

る。なお、H₂、HT間の同位体効果 (H₂/HT) は実験的には求められないが、H、T原子は1:1で生成するという条件のもと実験条件を入れて、速度論的にシミュレーションすると、HT/T₂より10 ~ 100倍大きくなる。

気相においては水素同位体原子の結合反応の障壁は無いため同位体効果は表れない。液体ヘリウム中においてこのような大きい同位体効果が表れるということは、H、T原子が液体ヘリウムの分極率の低さを反映してバブル構造を取ることでより反応障壁が形成され、非常に低温のため障壁を乗り越えられずにトンネル過程で反応が進行するという液体ヘリウムの特性を反映した機構の存在することを示唆している。また超・常流動溶液間での違いは、4.5eVという比較的大きな反応熱の散逸が熱伝導の良い超流動溶液では早くなることや超流動相の出現により反応系のコヒーレンス性が高くなること等が考えられる。反応系のコヒーレンス性との関わりに関しては最近熊田等が、ヘリウムと同じ量子媒体である固体パラ水素中のH原子同士の再結合反応について同様な結果を報告している⁵⁾。今後、温度、³He/⁴He比の変化等を広くパラメータとすることにより超流動性-コヒーレンス性と反応の関係を明らかにしていきたい。

T₂は等核2原子分子である為、核スピンの平行なオルト体と非平行なパラ体があり、生成するT₂中のこれら核スピンアイソマー比は反応理論的に興味ある点である。実験結果は図5に示すように90%以上がオルト体であり⁶⁾H₂生成に関する従来の共鳴理論から推測すると回転量子数が奇数の準安定状態が優先的に生成することを示している。ただし共鳴理論については、その一般性について異論もあり統一的な見解はできていない⁷⁾。いずれにしても、このような実験結果の蓄積

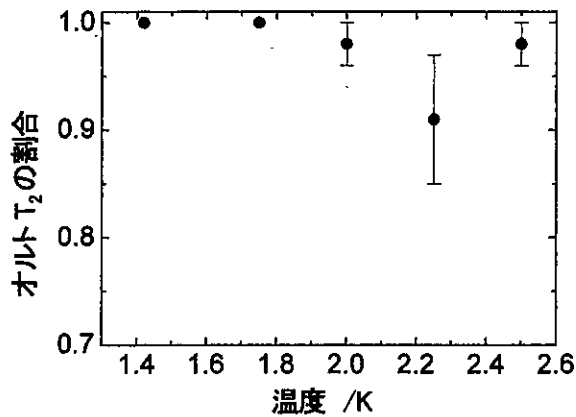


図5 生成した T₂ 分子中のオルト体の割合

が反応理論構築の上で必要である。

3. まとめ

最近の液体ヘリウム媒体中での原子・分子の研究は、その低温、相互作用の弱さという特徴を利用して高分解能分光スペクトルを取得する試みがほとんどであり、超・常流動相中での原子の反応を調べた本研究のような例は無い。

量子媒体としての液体ヘリウムのもう一つの特徴は、圧縮率が非常に大きいことである。例えば、³He では、10 気圧程度の加圧で分子容が 20% も減少する。このことは、反応への圧力効果が顕著に表れる可能性を示唆している。実際、著者等は 10 気圧程度の低圧

でも H、T の反応性の異なってくることを観察しており量子媒体としてのヘリウムの特徴を見出している。圧力効果も今後の興味ある課題の一つである。

参考文献

- 1) 基礎科学ノート, 7(2), 27(2000).
- 2) K. Iguchi, T. Kumada, K. Okuno, Y. Aratono, J. Radioanalytical Nucl. Chem., (in press).
- 3) L. A. Pogorelov, B.N. Esel'son, O. S. Nosovitsukaya, V. I. Sobolev, Sov. J. Low Temp. Phys. 5, 40 (1979).
- 4) V. I. Sobolev, B. N. Esel'son, O. S. Nosovitsukaya, L. A. Pogorelov, Sov. J. Low Temp. Phys. 5, 269 (1979).
- 5) T. Kumada, M. Sakakibara, T. Nagasaka, H. Fukata, J. Kumagai, T. Miyazaki, J. Chem. Phys. 116, 1109 (2001).
- 6) K. Iguchi, T. Kumada, K. Okuno, Y. Aratono, Chem. Phys. Lett. 349, 421 (2001).
- 7) T. Takayanagi, A. Wada, Chem. Phys. 277, 313 (2002).

