

固体パラ水素中のフッ化水素の拡散

(岡山大院自然^a、岡山大極限量子^b、岡山大理^c) ○大江裕公^a、宮本祐樹^a、唐健^a、川口建太郎^a、久間晋^b、笹尾登^b、谷口敬^b、中嶋亨^b、中野逸夫^c、吉村太彦^c

Diffusion of hydrogen fluoride in solid parahydrogen

(Okayama Univ.) Hiroki Ooe, Yuki Miyamoto, Jian Tang, Kentarou Kawaguchi, Susumu Kuma, Noboru Sasao, Takashi Taniguchi, Kyo Nakajima, Itsuo Nakano, Motohiko Yoshimura

In general, diffusion coefficients of molecules in solids show Arrhenius-type temperature dependence with activation energy. On the other hand, non-thermal diffusion has been observed in some environments whose coefficients have non-Arrhenius dependence. Previously, we reported spectroscopic study of HF in solid parahydrogen and found that HF monomer decreased and HF clusters increased with time.^[2] This clusterization is attributed to diffusion of HF monomers so that the diffusion rate can be estimated from temporal change of observed spectrum. In this study, we report that temperature and concentration dependence of the diffusion rate was determined from the decline of monomer absorption. Assuming Arrhenius-type temperature dependence, the activation energy of diffusion is 0.8 ± 0.1 K. This energy seems to be too small compared with that of hydrogen atom in solid parahydrogen (~ 100 K). Therefore, we concluded that the diffusion has quantum nature. It is also found that the rate constants become small by increasing concentration of HF. This is probably due to suppression of tunneling by inhomogeneity.

一般に固体中粒子の拡散係数はある活性化エネルギーをもつアレニウス型で表される。一方、極低温下ではトンネル効果による非アレニウス型の温度依存性をもつ量子拡散が知られており、金属中の水素原子および量子固体(水素、ヘリウム)中での水素原子・水素分子で報告されている。^[1] 我々はこれまでに極低温(3.6K)の固体パラ水素中でフッ化水素(HF)分子が拡散し、(HF)₂や(HF)₃などの多量体が生成されることを赤外吸収分光により観測した。^[2] これらの多量化は活性化エネルギーを持たずに起こると考えられるため、反応速度は拡散速度により決まると考えられる。本研究では固体パラ水素中の HF の二量化反応の速度の温度・濃度・結晶のアニールへの依存性からそのメカニズムについて考察した。

14 K に冷却した磁性触媒を用いて精製したほぼ純粋な(99.99%)パラ水素ガスに、微量の HF ガス(~ 10 ppm)を混入し、3.6 K に冷却した基板の上に吹き付けてサンプルを作成した。サンプルの赤外吸収スペクトルを FT-IR(分解能 0.125 cm^{-1})で測定してその時間変化を記録し、HF モノマーの時間変化から拡散の速度を求めた。サンプルの温度を 3.6 ~ 4.2 K と変化させて測定を行い、拡散速度の温度依存性を求めた。また HF 濃度が異なるサンプル(5 ~ 40 ppm)を用いて、濃度依存性を求めた。さらに結晶生成直後に 10 分程度温度を 4.5 K に上昇させ、アニールによる拡散速度の変化を観測した。

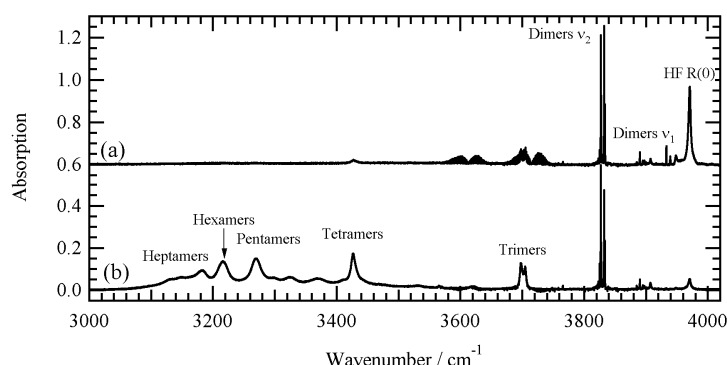


図 1. 観測されたスペクトル

図 1 に 3.6 K で測定されたスペクトルを示す。(a)がサンプル生成直後、(b)は約 1 日後のスペクトルである。サンプル生成直後には 3970 cm^{-1} に HF モノマーの R(0)遷移に帰属される吸収が観測され、時間の経過とともに減少していることが分かった。また 3830 cm^{-1} 付近には二量体、 3700 cm^{-1} の三量体に帰属される吸収が観測されたほか、より低波数側にはさらに大きなクラスターに由来するブロードな吸収が観測された。時間とともに大きなクラスターが成長する様子が観測されたことから、HF モノマーが 3.6 K という低温で拡散していることがわかる。

速度定数 k の結晶温度依存性を図 2 に示す。アレニウス型の温度依存性を仮定したときの活性化エネルギーは $0.8 \pm 0.1 \text{ K}$ 程度と求められた。この値は固体水素における空孔や水素原子の活性化エネルギー(約 100 K)に比べて 100 分の 1 程度である。^[3] HF が熱的に拡散すると考えると、その活性化エネルギーはこれらに比べて大きくなると考えられるため、固体パラ水素中の HF が非アレニウス型の温度依存性をもつ量子拡散をしていることを示唆している。

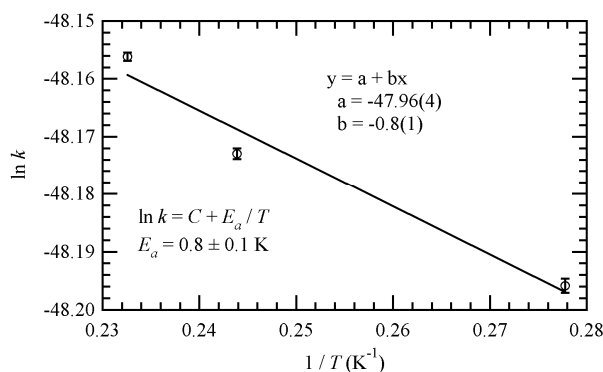


図 2. HF 二量化反応速度定数の温度依存性

図 3 に速度定数の HF 濃度依存性を示す。濃度が高いほど拡散が遅くなり、速度定数が小さくなることがわかった。これは HF 分子が結晶中で不純物として振る舞い、結晶を歪ませることにより、トンネル効果が小さくなるためと考えられる。^[1] 同様の効果が固体パラ水素中の水素原子の量子拡散の研究において報告されている。また、HF 分子以外の不純物として CO_2 を混合したサンプルにおいても同様に速度の低下が観測された。

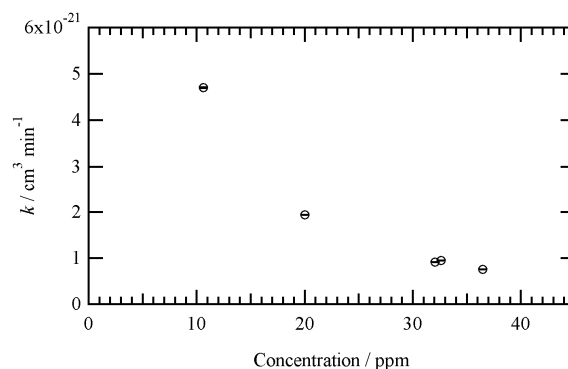


図 3. HF 二量化反応速度定数の濃度依存性

図 4 に速度定数のアニールへの依存性を示す。直線の傾きが速度定数 k に対応する。アニールにより速度定数が大きくなることが分かった。これはアニールにより結晶の歪みが解消されることにより、トンネル効果による拡散が速くなるためと考えられる。

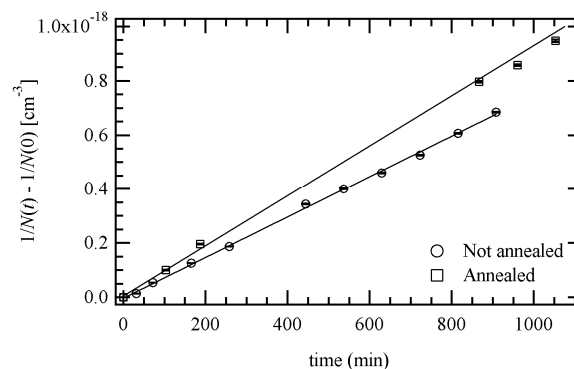


図 4. HF 二量化反応速度定数のアニール依存性

以上から、HF は固体パラ水素中で量子的に拡散していると考えられることで、観測結果は説明された。固体ネオン中ではこのような振る舞いは観測されないため、この拡散には固体パラ水素の量子性が大きく影響していると考えられる。

^[1] Kagan, Y. and Leggett, A.J.; *Quantum Tunneling in Condensed Media* (1992)

^[2] Miyamoto, Y. et al.; *J. Phys. Chem. A* **115**, 14254 (2011)

^[3] Meyer, H.; *Low Temp. Phys.* **24**, 38 (1998)