

同位体分離銅の電気伝導度と高効率同位体分離法

—— 推論と提案 ——

河原崎 雄紀¹

フリーランス

〒312-0033 茨城県ひたちなか市市毛 407-9

概要

同位体分離銅の電気伝導度は、天然銅のそれより高くなるだろうことを推論し、高効率同位体分離法の可能性を示唆し、実証実験を提案する。

1. はじめに

1990年、米国GE社研究所で、炭素-12だけのダイヤモンド薄膜の熱伝導度を測定したところ、天然ダイヤモンド（炭素-13を1.2%ほど含む）のそれより50%も良くなり、かつ耐レーザー光閾値も一桁上がったという実験報告がある^[1]。もし、これが事実なら驚くべきことであり、同時に本研究への一つの契機になっていて、いくばくかの予備的考察をしてきた^[2]。

ダイヤモンドは、炭素の一樣態であり、シリコン、ゲルマニウムと同じ(周期律表の)族に属していて、共有(四面体)結合結晶の典型である。熱伝導は量子論的には、フォノンを媒介としたものであると理解されている。その後、シリコン、ゲルマニウムでも類似した結果が報告されている。

しかし、直ちに、金属の場合に敷衍して考察するのは、幾ばくかの冒険的発想を必要とするが、銅の天然元素は二つの(安定)同位体からなるので、同位体分離銅の電気伝導度が天然銅のそれより、良くなるだろうとの推論は自然であろう。もし、良くなるとすれば、常温加速空洞の性能も向上するわけであるが、現実的には効率的な同位体分離法が重要になってくる。

2. 同位体分離銅の電気伝導度

常温で使用する加速空洞を始め、電磁石のコイル、電力を供給する給電線の材料は殆ど全て銅である。電気伝導度の点では、銀の方が少し高いが、機械的強度が低いことと、それになにより高価であることから特殊な場合を除いて、銅の独占場である。

銅・銀・金は、周期律表で同じ族(Ib族)に属していて、原子核を取り巻く外部電子殻構造が同じである。すなわち、最外殻のs殻に1ケの電子があり、その内側のd殻には、10ケの電子が一杯に詰まっていて、閉殻状態になっている。最外殻のs電子が取れて、自由(伝導)電子となり、電気伝導に寄与していると共に、d殻以内のイオン芯をつなぎ止めて結晶を作っていると考えられている。結晶構造も同

じ面心立方(fcc: face-centered cubic)体を取っている。イオン径では、銅(1.28Å)と銀・金(1.44Å)と少し違いがある。

このような金属の性質として、電気抵抗つまり電気伝導度の逆数は、温度の上昇と共に殆ど比例的におおきくなる。また、熱膨張することも既知の事実である。それから、極く微量でも不純物が混入すると、電気伝導度が著しく悪くなることも知られている。

電気抵抗の温度依存性と熱膨張の極く素朴な古典的描像は、以下のようなものだろう。イオン状態でも原子は中心に原子核があり、その周りを電子雲が取り巻いている。原子核のサイズは 10^{-13} cm、原子またはイオンのサイズは 10^{-8} cmのオーダーで、サイズの点からは原子核は無視できるほどだが、質量の点からは、原子核が99.98%以上を占めている。

温度は気体分子運動論で示されるように、ランダムに運動する個々の分子なり原子なりの運動エネルギーの平均であるから、この場合、金属の温度は原子核の熱運動エネルギーの係数付き平均と云ってもよい。それでは、電気抵抗の温度依存性は、どのようにイメージしたらよいのだろうか。電気伝導は自由(伝導)電子に依っているので、温度上昇に伴う抵抗増加は自由電子の流れ方が悪くなるからとするのは自然である。では、どのようにして原子核の熱運動が激しくなると自由電子の流れ方が悪くなるのだろうか。それは、d殻イオン球が核の熱運動のよって振動的に凹凸変形(お菓子のコンペルトウのイメージか?)すると見ることができよう。温度が上昇すれば変形の度合いは増し、平均的にはイオン球の径が大きくなったように見えることになる。これは、熱膨張のイメージである。ところで、自由電子から見ると、イオン球側を流れるわけであるから、その表面が振動的に凹凸変形すれば流れにくくなるわけである。これが、温度依存性のイメージである。

温度は核の熱運動エネルギーに比例するが、イオン球の凹凸変形の方は熱運動している核の運動量に比例すると考えるべきであろう。なぜなら、核はイオン球内壁で跳ね返されているからである。そうすると、原子核の質量の異なる同位体(中性子数が2だけ異なる)の場合、同じ温度でも運動量は少し異なることになる。すると、凹凸変形の度合いも異なって来ることになる。したがって、同じ温度でも、同位体別金属内では、自由電子の流れ方に少しの差が出てくる。もしこの様なことが、集団的協調現象

¹ Email: kawrsky@mito.ne.jp

として現れるならば、マクロ的に電気伝導度が異なることになる。すなわち、軽い同位体の伝導度が少し高くなる。その様な同位体が混ざり合って天然元素になっているわけであるが、その場合はどうであろうか。

極端な例ではあるが、銅と亜鉛との合金である黄銅（または真鍮）や青銅（銅と錫の合金）の抵抗（電気伝導度は、電気抵抗の逆数）と比較してみるがよからう。理科年表によると、次のようになっている。

- A) 黄銅(または真鍮) (銅と亜鉛との合金)
抵抗 6.3 [銅 1.55, 亜鉛 5.5]
- B) 青銅 (銅と錫との合金)
抵抗 13.6 [銅 1.55, 錫 11.5]
単位 $\rho(\Omega \cdot m) \times 10^8$, at 0 °C

すなわち、合金の電気抵抗は、いずれの単体金属の抵抗よりも、高くなっている。合金の抵抗は成分比によって異なるが、単純に、上記の合金の抵抗と、抵抗の高い方の単体金属のそれとの比をとると、

$$[2] \quad 6.3/5.5 = 1.145,$$

$$[3] \quad 13.6/11.5 = 1.183$$

となり、それぞれ約 15%、18% 増加している。これは不純物が混入して電気抵抗が増加する事例の傍証にもなっていると考えられる。したがって、天然銅に比べて、分離銅の抵抗は低くなると考えるのは自然であろう。それでは、実際に、どの程度になるかは、今後の研究課題であるが、利用・応用面のみならず、基礎研究としても意味を持つものと考えられる。

3. 効率の良い同位体分離法へ：二元合金における同位体効果

前節で推論したように、同位体分離銅の電気伝導度が少しでも向上すれば、全体としての使用量が大きいので、それなりのインパクトを与えうるものだろう。しかし、問題は、如何に効率的に同位体分離を行うかに掛かっている。これまで、同位体分離は行われて来ているが、産業利用にまで広がっていない点は、一重に、その効率の良くないことにある。その典型例を第二次世界大戦初期、米国における質量分析法による(Calutron による)ウラン-235 分離と現在の統計法(熱拡散法・遠心分離法)濃縮に見ることができる。そこで、ドラスティックに効率的な新方法の発案が急務になってくる。

かつて、筆者は、超伝導リニアック駆動自由電子レーザー(FEL)を用いた原子法多段階式・レーザー同位体分離スキームを提案したことがあった^[3]。レーザー分離には、原子法と分子法がある。いずれも、波長可変を特徴とする自由電子レーザーが有利であるが、しかし、質量分析法と共に、ガスないしはイオンの状態で利用する点では、効率は高くなく、FEL 利用の一形態を示したただけであった。

如何なる同位体分離法も、何らかの、同位体効果を利用している。もし、新しい同位体効果が見つければ、それに対応した分離法が確立出来るわけであ

る。たまたま、ある物性関係の図書^[4]を見ていた時、気になる点があった。

それは、「Cu-Au 合金系の状態図とノルトハイムの法則」という節で、「__まず Cu と Au を混ぜるとどのような相が生成するかを示す。_(中略)_ 純金属では液体がすべて固体になるまで温度は一定に保たれるが、合金では一般にそうはならない。液相線と固相線にはさまれた領域が存在し、この温度範囲では液体と固体が共存する。」というもの。そして、もう一つは、「貴金属合金の状態図」の節で、「……Cu, Ag, Au からなる3種類の二元貴金属合金に対する研究をとりあげる。これらの元素は、周期表において同じ族に属し、たいへん似た性質をもつと期待されるが、その二元合金はまったく異なる状態図を示す。」というものである。特に、下線で示した部分が、気がかりであり、同位体の自由度を取り入れていないことに気付いた。すなわち、3種類の二元貴金属合金の状態図は、まさに、二元合金における同位体効果を示していると!!! なぜなら、天然銀は天然銅と同じく、銀-107(約 50%)と銀-109(約 50%)の二つの同位体からなるが、天然金は金-197 のみの単一同位体元素であるからである。そして、「液相線と固相線にはさまれた領域が存在し、この温度範囲では液体と固体が共存する」とは、既に、ある意味で同位体分離がなされていると考えてよいのではと、小踊りしたわけである。ちなみに、Cu-Au の状態図は蝶型、Ag-Au のそれは葉巻型であり、Cu-Ag のそれは、いわゆる共晶型と呼ばれる複雑なものである^[5]。

それならば、同位体の自由度を導入すれば、これらの状態図をより良く説明できるであろうか。一番単純な葉巻型をしている銀・金合金の状態図から検討してみる。もし分離銀-107 と金の合金を想定した場合、液体と固体が共存する混合相が出来るとは、自由度の点から、とても考え難い。つまり、一本の曲線のみ状態図になる。そのような単一同位体金属合金の例は、結晶構造の違いや電子準位の違いなどから複雑にはなるが、混合相に相当するものを見いだすことはできない。例えば、金・アルミニウム(100%)の合金などである。

では、銀-107・金合金と銀-109・金合金の状態図は一致するであろうか。もし一致すると考えると、混合相生成が、そのままでは説明しにくくなってしまふ。それでは、異なるとして、どのように説明できるであろうか？

上部の液相線が銀-109・金合金で、固相線が銀-107・金合金の状態図であるとするものである。すなわち、銀-107 と銀-109 金属の融点は、質量数に比例して異なっているとするとショッキングなものではあるが、それをサポートする点も存在している。

天然銀(原子量~108)の融点は、1235.1K(961.9°C)であるので、銀-107 の融点は、1223.7K (950.5°C)、銀-109 のそれは、1246.5K(973.3°C)になり、両者の差は、~23°Cとなる。同様に、天然銅(原子量=63.55)の融点は、1357.3K であり、銅-63 と銅-65 は、それぞれ、1345.6K, 1388.3K (差~43°C)となる。両者の融点の差

は、銅の場合の方が大きい。事実、両者の状態図を詳細に観察すれば、混合相の脹らみ具合から、それが読みとれる。したがって、混合相の液体部分は、銀-107 または銅-63 と金との合金であり、個体部分は重い同位体と金との合金であるということになる。

それでは、何故に天然銀の融点は一点か？と云う疑問が生ずる。これに対して、次のように考えるのが合理的であろう。天然銀の場合、同位体別のポテンシャル同士が互いに作用し合って、二つの同位体の融点を一点にしていると見ることができる。一方、金・銀合金の場合、金の存在で、銀同位体ポテンシャル間の相互作用が阻害され、金ポテンシャルとの相互作用が強くなり、分離すると考えられる。これを裏付ける例が金・銅合金の状態図に見られる。すなわち、成分比が半々の時、あたかも、金の影響が消滅したようになり、一融点を示している。これは、イオン径が大きく異なることに依ると考えられる。

原子量と融点が密接に関係しているとするならば、金・銀・銅では、原子量が大きく異なっている(ほぼ、197 : 108 : 64) にもかかわらず、融点は、それぞれ 1337.6K (Au), 1235.1K (Ag), 1357.3K (Cu) と殆ど同じである理由を説明しなければならない。ポテンシャルの深さに違いがあることが、示唆される。そこで、融点/原子量の相対値(Au:Ag:Cu)とポテンシャルの相対値を比較してみる。ポテンシャルは、イオン径に逆比例し、かつ、d 殻以内の電子の遮蔽を受けるので、(Z-1) にも、逆比例しているとするのが合理的である。二つの相対値は良く一致する。

しかしながら、この推論には、同位体間で融点が大きく異なると云う困難がある。融解とは、自由電子によって形成される結晶格子状態がイオン球の熱運動によって、緩むことであるから、エネルギーがパラメータになっているからである。それでは、例えば、銀-107・金合金の状態図はどうなり、混合相生成をどのように説明したらよいのだろうか？そこで、銀-107 または銀-109 と金の合金の状態図は、極く微量の同位大効果分を除いて、殆ど一致すると考えるのである。つまり、この場合、銀の融点から金の融点に向かって、天然銀・金合金状態図の混合相の中間を通とする一本のなだらかな曲線になるというものである。では、どのようにして混合相生成を説明するのか？ それに対しては、共に混合相のない状態図を示すが、この両者が混ざり合うと、つまり、天然銀・金合金では、混合相が出来てしまうというものである。別の言い方をすると、銀-107・金合金、または銀-109・金合金の各々の融点は一点で示されるが、この両者の混合体の融点は一点では示されないということになる。

銀-107・金合金の例では、同位体を考慮した合金の自由度は、銀-107 と金との結びつきのたった一つしかないのに、天然銀・金合金の場合は、銀-107・金、銀-109・金、と銀-107・銀-109 との関係が生じて、三つになる。さらに、複雑な状態図を示す天然銀・天然銅の合金では、組み合わせの数は六となり、さらに、三つの同位体間の組み合わせも生じてくる。

それでは、このような自由度を導入して、どのように説明できるかは、今後の問題であろうが、それと並行して、実験的証明を行うのが近道であろう。実証実験の一つとして、混合相の液体部分を取り出し、質量分析することが挙げられるが、銀・金にしても、銅・金合金にしても、混合相温度は、800℃以上と高いので、液体と固体とを分離するのはそれほど簡単ではない。もう少し低い温度で現れる混合相をもつ合金を選ぶのも一方法であろう。

4. おわりに

1932 年は、特異な年と云われている。それは中性子が発見され、加速器による原子核研究が始まった年であるからである。金属・合金の研究の歴史はずっと古いが、同位体が登場するのは、当然、1932 年以降である。そのような意味合いから、加速器の素材に、同位体がより深く関与出来るとするならば、互いの研究成果が新しい形で作用し合うことになる。

参考文献

- [1] T. R. Anthony et al.; Phys. Rev. B **42**(1990) 1104-1111
- [2] a) Y.Kawarasaki; Proc.of 21th Linac Meeting in Japan, (Sept. 23-24, 1998, Tsukuba), p.96~98
b) 河原崎雄紀、第 1 回 環境半導体シンポジウム 講演予稿集(1999 年 12 月 21~22 日、埼玉大学), p.114~117
- [3] Y. Kawarasaki and M. Sugimoto; Proc. of 16th Linac Meeting in Japan, (Sept. 3~5, 1991, Tokyo), p.52~54
- [4] 水谷宇一郎編「金属電子論上」p.222~223 と 山本良一編「材料の物性予測」p.148
- [5] M.Hansen and K.Anderko, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill.