

重水素化パラジウムからのヘリウム-4生成の検出

山口 栄一, 西岡 孝

(NTT基礎研究所)

(1993年4月8日受理)

Helium-4 Production from Deuterated Palladium

Eiichi Yamaguchi and Takashi Nishioka

(Received April 8, 1993)

Abstract

Elementary processes of nuclear fusion reaction in solids have been studied by providing the sample in a vacuum system. The key factor of this study is heterostructures fabricated by depositing thin film oxides and Au on one and the other surface of deuterium-loaded palladium (Pd-D) plate. Using this method, we have detected ^4He production by the real time observation using high-resolution quadrupole mass (Q-mass) spectroscopy. It has been shown that the peak attributable to ^4He mass (4.0026 amu) appeared chaotically when the sample's temperature increased rapidly. The system of H-loaded (Pd-H) heterostructure, on the other hand, produced no peak at 4.0026 amu. We have also confirmed that the peak at 4.0026 amu in the Q-mass spectra is not due to the existence of contaminated ^4He in the air or in the D_2 cylinder used. This result indicates that a new class of nuclear fusion occurs in condensed matter.

Keywords:

cold nuclear fusion, solid state fusion, palladium, heat evolution, surface barrier, deuteron, helium-4, vacuum, biaxial strain,

1. はじめに

1989年3月, フライシュマン (M. Fleischmann) ら [1] が「Pd を陰極にして D_2O のアルカリ溶液を電気分解しているとき, 異常な発熱を観測した. これは, 金属中に吸蔵された D の核融合反応がおきたためと考えられる」と発表し全世界に衝撃をあたえて以来, 4年が経過した.

この間に, 電気分解法による過剰熱生成の再現性は確実にあがってきた. 過剰熱再現の決め手は, Pd 中への重水素の吸蔵量であることがわかった. マクブレー (M. C. H. McKubre) らによる追試実験 [2] では, 吸蔵比 (D/Pd の値) が 83-85% をこえると, 再現良く過剰熱が発生しはじめ, その熱量は, 吸蔵比に対して非線型に増大

する。同様の結果を水野ら[3]や国松ら[4]も得ている。ただ、いずれもこの過剰熱と核融合との相関は明らかになっていない。

核融合の決定的証拠を得るには、中性子の検出に加えて、次の検出がなされねばならない。

(1) 高エネルギーの荷電粒子

(2) ^4He , ^3He , T をふくむ分子などの生成ガス電気分解法では、これらの検出はきわめて困難であって、これらの疑義のない検出のためには、真空中で実験を遂行しなければならない。そこで我々は当初より、次の可能性を考えてみた。

一般に固体中の水素の輸送は、次の方程式にしたがう。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{J}$$

ここで、 n は水素の濃度である。また \mathbf{J} は水素の流束であって、 $\text{grad } n$ に比例する拡散項と外力 \mathbf{F} に比例するドリフト項との和によって次式で与えられる。

$$\mathbf{J} = -D \text{grad } n + n\mu\mathbf{F}$$

ここで D は拡散係数、 μ は移動度である。

水素の輸送を引き起こす外力 \mathbf{F} は、少なくとも3種類あり得る。すなわち、電気輸送項 \mathbf{F}_{elec} 、熱輸送項 $\mathbf{F}_{\text{therm}}$ 、応力輸送項 $\mathbf{F}_{\text{stress}}$ である。

(1) 電気輸送項: $\mathbf{F}_{\text{elec}} = eZ^*\mathbf{E}$

電場 \mathbf{E} の存在に起因する外力で、比例係数 Z^* を有効電荷とよぶ。Pd 中では、 $Z^* \approx 0.5$ すなわち水素は正電荷としてふるまう。一方たとえば Ag 中では、 $Z^* \approx -6.8$ すなわち水素は負電荷としてふるまう。その原子論的なメカニズムは明らかでない。

(2) 熱輸送項: $\mathbf{F}_{\text{therm}} = Q^*\text{grad } T/T$

試料の温度勾配に起因する外力で、比例係数 Q^* を輸送熱とよぶ。Pd 中では、 $Q^* \approx 0.065\text{eV}$ すなわち水素は、高温部から低温部にむかって移動する。一方たとえば Fe 中では $Q^* \approx -0.3\text{eV}$ すなわち水素は、低温部から高温部に向かって移動する。やはりその原子論的なメカニズムは不明である。

(3) 応力輸送項: $\mathbf{F}_{\text{stress}} = P \text{grad } (S_{ijkl}\sigma_{kl})$

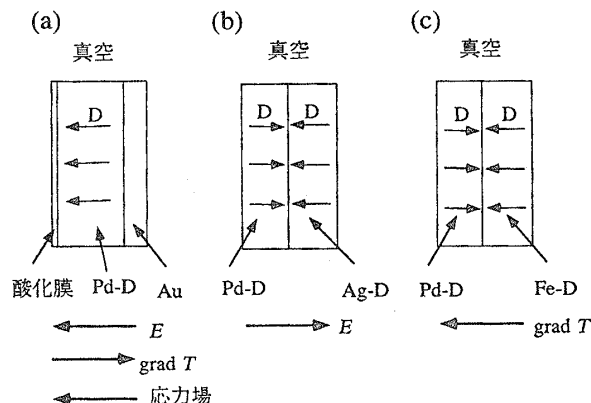


図1 (重)水素の輸送を用いた、真空中で可能な実験方法。(a)は、電場、温度勾配ないし応力場を加え、酸化膜等、(重)水素の拡散係数の低い薄膜との界面に、(重)水素の蓄積層を形成する方法。(b)は、電気輸送(エレクトロマイグレーション)を用いる方法。ここで、PdとAgとで、(重)水素の有効電荷の符号が異なるため、そのヘテロ接合面に(重)水素の蓄積層が形成され得る。(c)は、熱輸送を用いる方法。PdとFeとで、(重)水素の輸送熱の符号が異なるため、やはり、そのヘテロ接合面に(重)水素の蓄積層が形成され得る。

試料に加えられた応力 σ_{kl} の勾配に起因する外力で、 P , S_{ijkl} はそれぞれ、ダイポールモーメントおよび弾性定数である。 P はおよそ 3eV に等しい。

かつて \mathbf{F} は

$$\mathbf{F} = eZ^*\mathbf{E} - Q^*\text{grad } T/T + P \text{grad } (S_{ijkl}\sigma_{kl})$$

であたえられる。

したがって、原理的には図1に示す構造を作ることによって、真空中においても固体中に重水素の高い蓄積層をつくるのが可能である。特に図1(a)に示す構造は、蓄積層の形成される場が固体表面であるため、荷電粒子検出のためにも、原子論的な分析のためにも適した構造を提供することが期待される。

2. 初期の実験

固体中での重水素の輸送を外場で制御するアイディアの可能性を調べるために、1989年7月、次のような実験をおこなった。まず、Pd板 ($3 \times 3 \times 0.1\text{cm}^3$) の片面をうすい酸化膜でおおったあと、真空中でこの試料を 300°C 以上に加熱し、不

純物ガスを取り除く。その後、 D_2 ガスを400Torr程度まで真空装置に導入し、すこしずつ温度をさげてPd中に重水素を吸蔵する。それから、試料の反対面にAu膜を蒸着してふたをした後、この試料を真空中におく。

その結果

- (1) $10^6 n/s$ の、2秒にわたる中性子バースト、
- (2) $700^\circ C$ 以上の過剰熱発生、
- (3) 吸蔵 D_2 ガスの爆発的放出、
- (4) 試料の2軸性塑性変形、

の4現象が、真空引き開始3時間後に起きたのを観測した[5]。

その後、通電加熱で試料に温度勾配をあたえて、Pd中のD原子の酸化膜側への輸送を促進させることにより、上述の(1)を除く3現象が定性的には再現されることが分かった[6]。また、少数の例において荷電粒子バーストを観測した[7]。実験の方法およびその結果の詳細は、文献6, 7を参照されたい。

図2に、その例を示す。図2(a)において上の図は、2枚(A, B)の試料表面の温度の、通電加熱開始後の時間依存性を示し、下の図は、真空室の全圧(P_{tot})、質量数3の分圧(P_3)、質量数4の分圧(P_4)の時間依存性を示す。この図からわかる

ように、通電加熱開始数時間後にカオティックな脱ガスと試料温度の上昇が観測される。この現象は、Dの平均吸蔵比が40%を越え、かつ図1(a)の構造を有する試料に対して一般的である。また

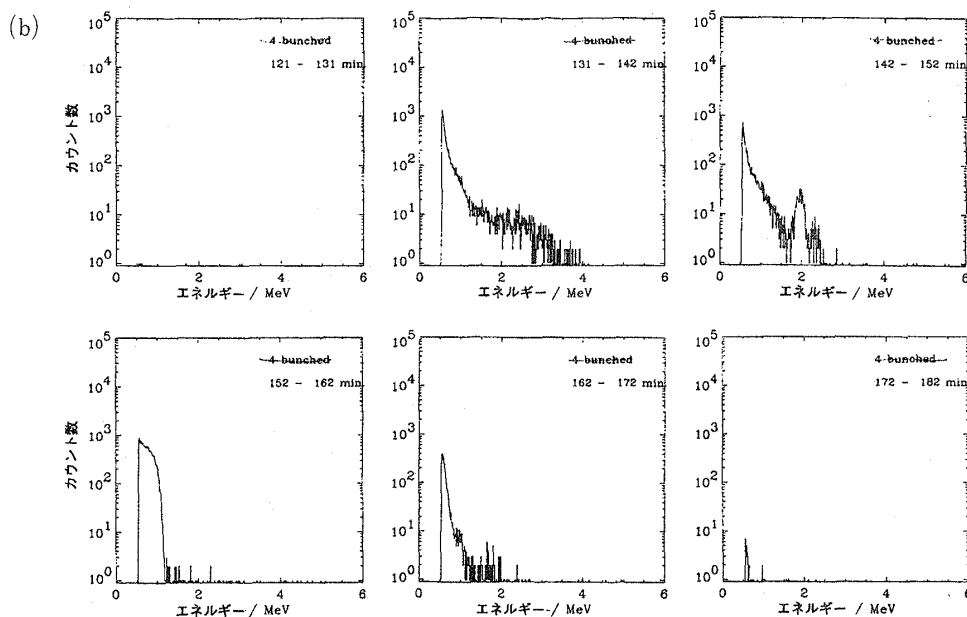
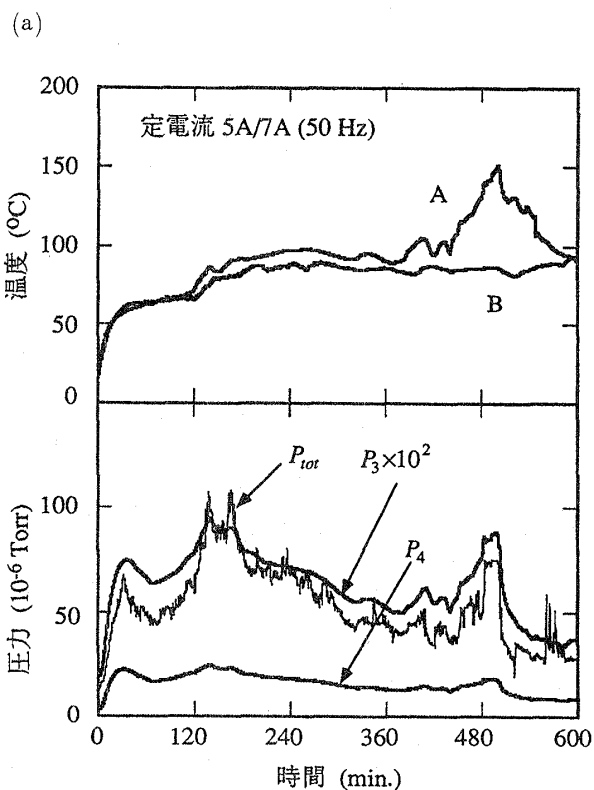


図2 (a) Mn-O/Pd-D/Au系に通電加熱を施した後、観測されるカオティックな発熱および脱ガスの例。(b)時間分解で取った荷電粒子スペクトル。

この脱ガスと発熱現象は、DのかわりにHを吸蔵させた試料においても容易に観測されること、荷電粒子バーストの観測されない時にも観測されることから、未知の物性的メカニズムに起因すると考えられる[6]。たとえば、次のようなメカニズムが候補としてあげられよう。

一般に脱ガス過程は、水素吸蔵比が80%以下においては吸熱反応であることがよく知られている(実際、我々の実験においても、通電加熱後カオティックな脱ガスがおきる前まで吸熱による試料温度の低下が常に観測されることは言うまでもない)。ところが、水素吸蔵比が85%を越えるとき、脱ガス過程が発熱反応に転ずる可能性のあることが、Baranowski [8] によって指摘されている。したがって上述のカオティックな発熱現象は、Pdと酸化膜との界面近傍において局所的にD/Pdの値が85%を越えたことに起因する可能性がある。実際、SIMS(2次イオン質量分析)測定の結果は、これらの現象が発現する直前に、酸化膜近傍のPd内部にD原子のつよい蓄積層が形成されていることを認めた(図3参照)。

また、カオティックな温度上昇の開始と同時に、試料の均一な2軸性塑性変形がみられる。その塑性変形の速さは極めてはやく、開始後20秒以内に完了する。酸化膜を附さない試料においては、脱ガスと同期する発熱はもちろん、急激な塑性変形も生じない。このこともまた、これらの現象が、酸化膜とPd界面でのDの蓄積にもとづいていることを強く支持する。

図2(b)に、図2(a)に示した実験において、121分から182分にわたって(すなわち最初のカオティックな発熱およびガスバースト時に)10分間隔で測定した荷電粒子スペクトルを示す。同様の荷電粒子バーストが、400-500分のカオティックな発熱時にも観測された。

3. ^4He 検出実験

この、ヘテロ構造をもつPd-Dを用いた一連の実験において、試料から放出されるガスの高分解能質量分析をおこなった。その結果、 D_2 を吸蔵させた試料を用いた場合、 ^4He の生成を確認し

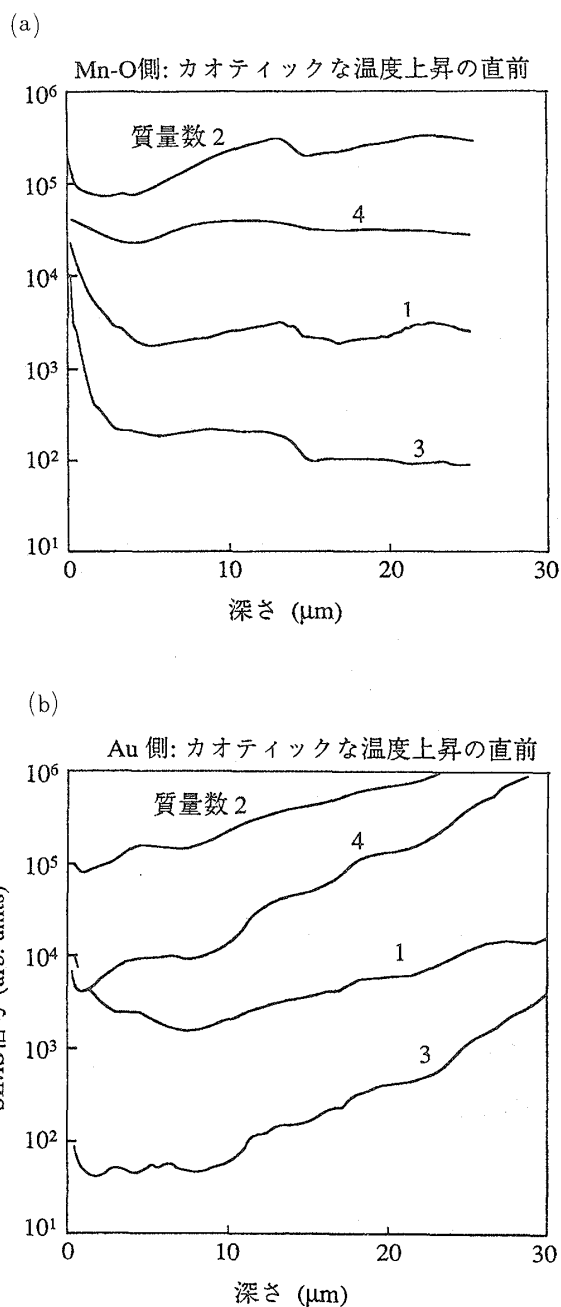


図3 カオティックな発熱と脱ガスの生じる直前の試料表面近傍のSIMSプロファイル。(a)酸化膜表面側。(b)金表面側。図3(a)に示されるように、パラジウム内部から酸化膜表面(深さ0)に近づくにつれて、質量数1から4のいずれにおいても急激な増大が見られる(特に質量数3は、その傾向が著しい)。一方、図3(b)に示されるように、パラジウム内部から金表面(深さ0)に近づくにつれて、質量数1から4のいずれも単調に減少している。

た[9]。以下、その実験の詳細を述べる。

(3-1) 実験の方法

図4に、測定に用いた系を示す。2枚の試料は

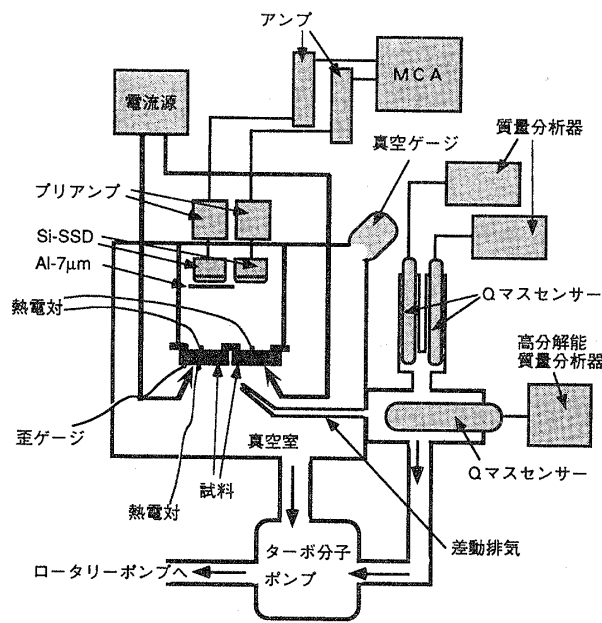
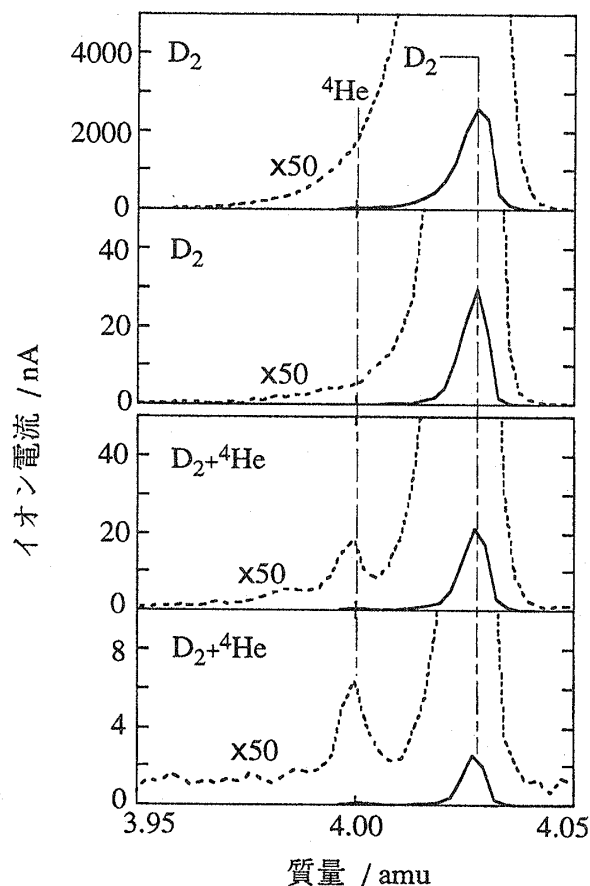
図4 ^4He 検出に用いた測定系。

図5 高分解能四重極質量分析装置のキャリブレーションデータ。破線は、測定値を50倍したスペクトル。

真空室の中にセットされる。タングステン針を通じて通電がなされ、Au側が高温になるように加熱される。荷電粒子検出用の2つの独立なSi-SSD(空乏層厚 $700\mu\text{m}$;有効面積 4.5cm^2)が、酸化膜側から 6cm はなしてセットされている。このうち、1つのSSDは、厚さ $7\mu\text{m}$ のAlフオイルで覆われている。

さらに差動排気を経由して高分解能四重極質量分析装置(Extrel)および通常の四重極質量分析装置(Spectramass Selector)が装着されている。この高分解能四重極質量分析装置のキャリブレーションデータを、図5に示す。いずれも、次節で述べる実験の後に試料装着なしで取られたものである。上の2つの図は、 D_2 のみを真空室に導入した時のデータ、下の2つの図は、それに加えて ^4He をわずかに導入した時のデータである。図からわかるように、分解能は、イオン電流が小さいときに良くなり、 D_2 からの信号が 100nA 以下のときに、 ^4He の質量(4.0026amu)と D_2 の質量(4.0282amu)とを明確に分離出来るようになる。

(3-2) 試料の作製

試料は、以下の方法で作製した。

1. Pd板($3 \times 3 \times 0.1\text{cm}^3$, 純度99.9%)を王水で10秒間リンスした後、純水で充分洗浄し、Mn-O薄膜(厚さ 20nm)を、Pd板の片面に電子ビーム蒸着する。
2. その試料を真空チャンバーにセットし、真空中で 400°C 、18-22時間、熱アニールする。その後、ヒータを入れたまま、 D_2 ガス(純度99.9%)または H_2 ガス(純度99.9%)あるいはその混合ガスをチャンバーに導入する。その後、試料温度を $-2^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温まで減じ、60時間放置する。なお、使用した D_2 および H_2 ガス中のHe量を、ガスクロマトグラフィによって測定し、Heの量が検出限界(0.8ppm)以下であることを確認した。
3. チャンバーを真空引きした後、Au薄膜(純度99.99%;厚さ 200nm)を、試料のもう片面に蒸着する。
4. 試料とホルダーをいったん真空室より取り

だして、試料の重量を測定し、Si-SSDを装着した後、ふたたび同じチャンバーにセットし真空引きする。測定は、真空チャンバーが 5×10^{-6} Torr以下の圧力になった後、開始する。

なお、重水素の平均吸蔵比は、4で測定した試料の重量と測定終了後の重量との差から求めた。

(3-3) 実験の結果

図6(a)に、時間分解でとられた質量分析スペクトルの一例を示す。試料は、上述のとおりMn-O/Pd-D/Auなる構造を有し、Pd中のDの平均吸蔵比は、48%である。また図において、時間は、真空室が 5×10^{-6} Torr以下の圧力になった後、5A/7Aの繰り返し(50Hz)の定電流を印加しはじめてから測りはじめた。図からわかるように、

初期には D_2 分子の質量(4.0282amu)に等しいピークのみが観測されるが、363分後から507分にかけて、 4He の質量(4.0026amu)に等しいピークの出現が観測された。

D_2 および 4He の質量に等しいピークのイオン電流値、真空室の全圧力、2枚の試料(A, B)の表面温度を、時間の関数として図6(b)に示す。この図から明らかなように、試料Bの表面温度が強く揺らいだ後、突然高くなるとき、 4He の質量に等しいピークが急激な増加を示した。

D_2 と H_2 とを1:1で混合した気体を、Pdに吸蔵させた試料に対して、同様の実験を行った。ここで、DおよびHの吸蔵比は、それぞれ10-13%、27-34%である(低分解能質量分析装置で測った脱ガスの分圧から見積もられた)。結果を図7に示す。やはり 4He の質量に等しいピークが、カオティックな温度上昇時に出現し、増大した後、消失する。

一方、Hを吸蔵したPdに対して、同様の実験をおこなっても、 4He の質量に等しいピークは出現しなかった(図8参照)。さらに、この 4He の質量に等しいピークが、真にPd-D試料から出現したことを確かめるために、Dを吸蔵させない試料について、試料・真空室ともに4時間大気に

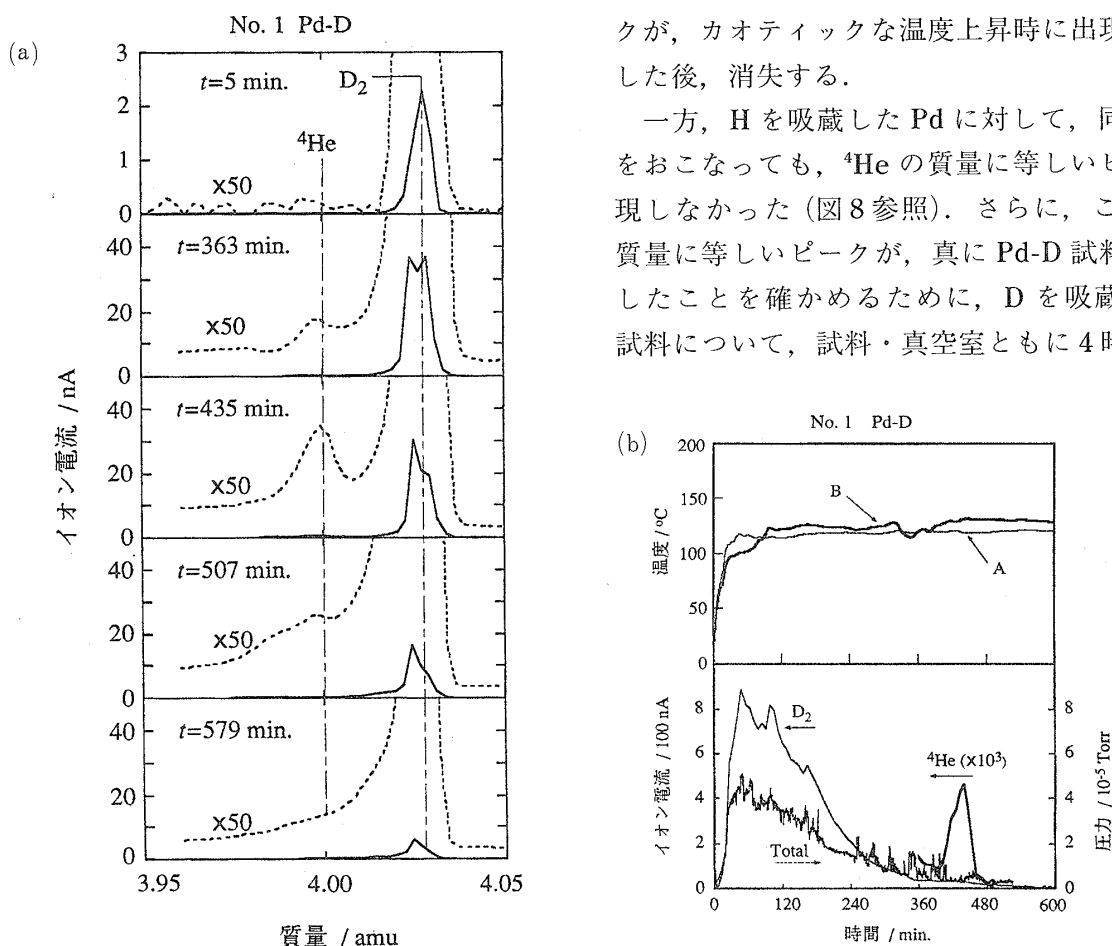


図6 (a) Mn-O/Pd-D/Au系に通電加熱を施した後、測定した質量分析スペクトルの一例。破線は、測定値を50倍したスペクトル。通電開始直後は、 D_2 の質量(4.0282amu)に等しいピークのみが現れた。363-507分後においては、 4He の質量(4.0026amu)に等しいピークが観測された。(b) D_2 および 4He の質量に等しいピークのイオン電流値、真空室の全圧力、2枚の試料(A, B)の表面温度の時間依存性。

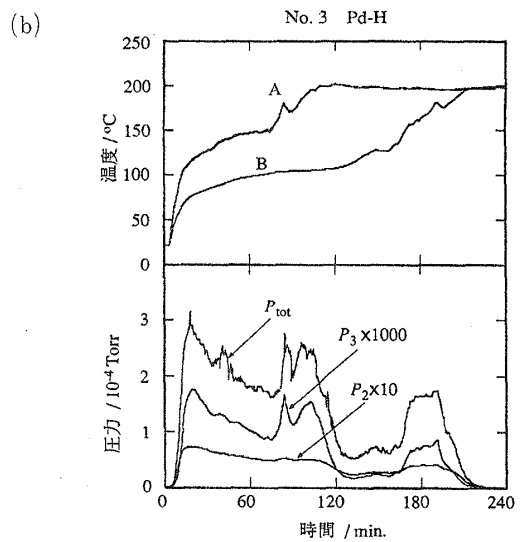
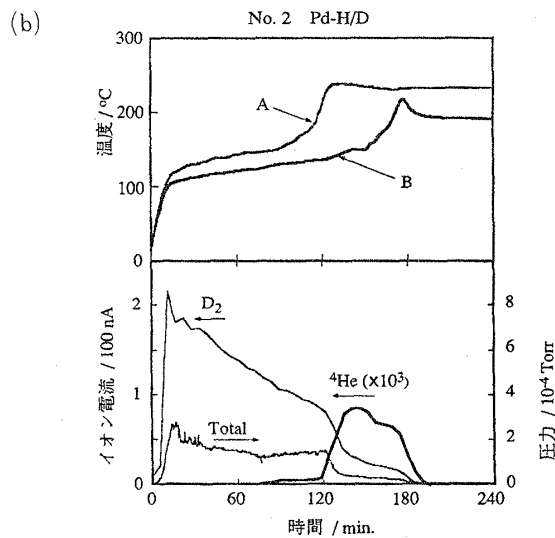
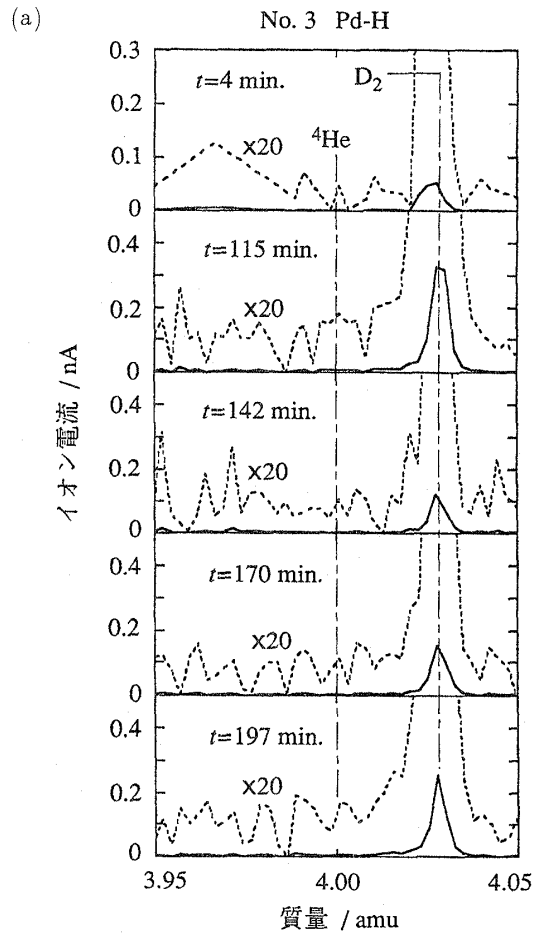
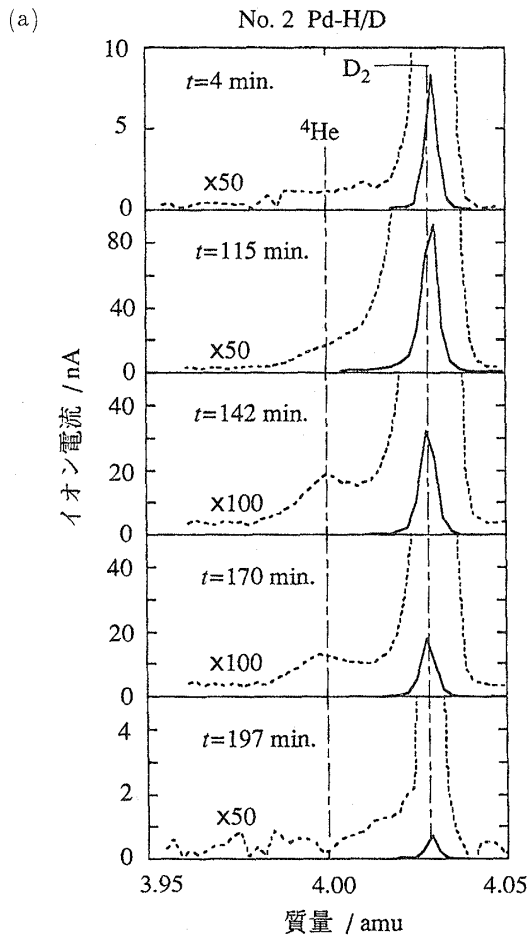


図7 (a) Mn-O/Pd-(D-H)/Au系に通電加熱を施した後、測定した質量分析スペクトルの一例。破線は、測定値を50倍ないし100倍したスペクトル。(b)試料表面温度、圧力、質量スペクトルのピーク値の時間依存性。

図8 (a) Mn-O/Pd-H/Au系に通電加熱を施した後、測定した質量分析スペクトルの一例。破線は、測定値を20倍したスペクトル。(b)試料表面温度、圧力、質量スペクトルのピーク値の時間依存性。

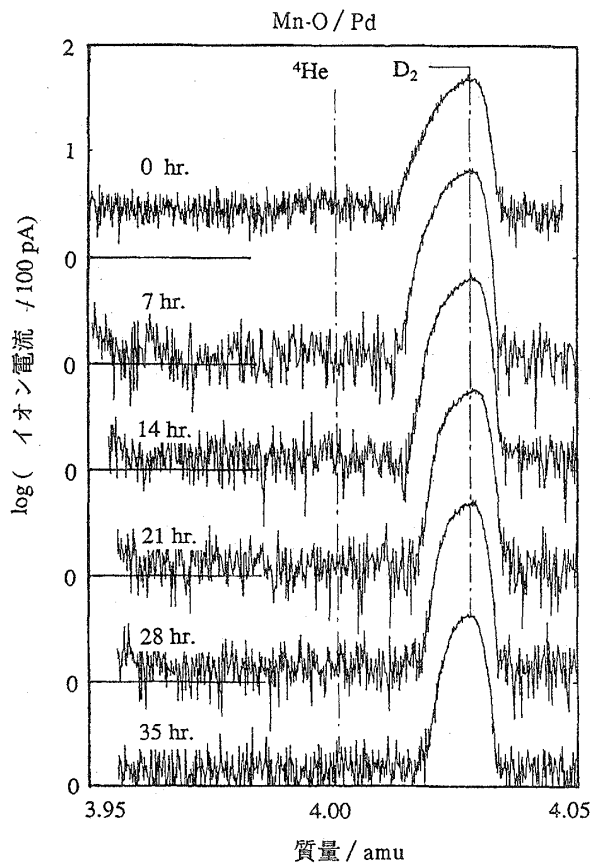


図9 Mn-O/Pd系に通電加熱を施した後、測定した質量分析スペクトル。

さらしたあと同様の実験を、上述の実験の前後に数回ずつおこなった。その結果、 ^4He の質量に等しいピークが出現しないことを確認した(図9参照)。

質量分析と同時に、荷電粒子検出をも行った。 ^4He の質量に等しいピークを観測した3つの実験についてそのエネルギースペクトルの和を、図10に示す。ここで、図6に示した実験についてはLive timeは508分、それ以外についてはLive timeは203分である。図10(a)は、Al フォイルを附さないSSDで取ったスペクトル、図10(b)は、Al フォイルを附したSSDで取ったスペクトルである。図10(a)からわかるように、3MeVのところにピークが見られるほか、4.5-6MeVのところにブロードなピークが認められる。Al 7 μm によるエネルギー損失から、後者は α 粒子または ^3He と同定される。しかし、その粒子のemissionが等方的であると仮定すると、総カウント

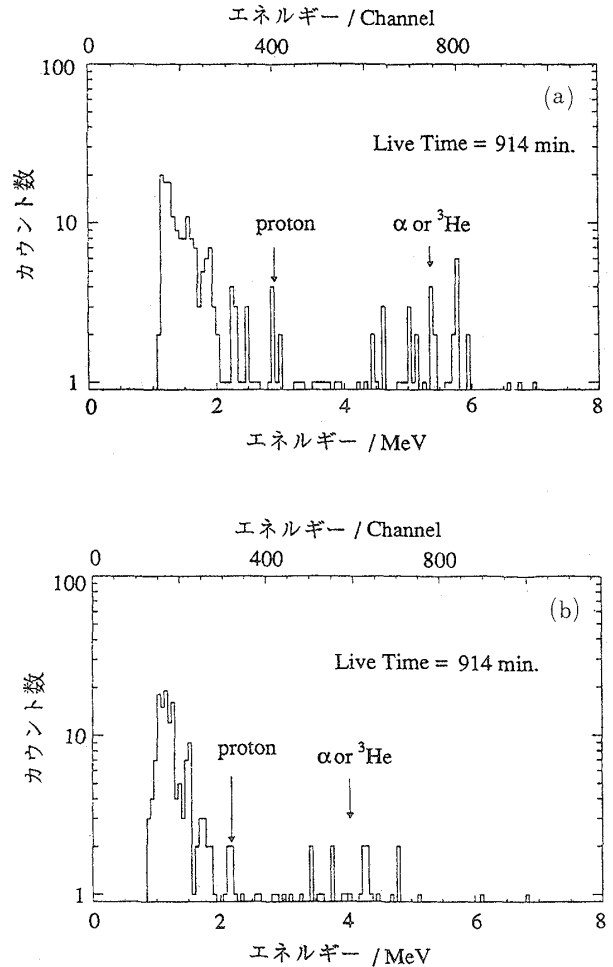


図10 荷電粒子のエネルギースペクトル。

数は 10^3 - 10^4 であって、質量分析で推定される ^4He の量(10^{18} - 10^{19})に比して圧倒的に少ない。今後、荷電粒子測定を広い領域にわたって行い、統計精度をあげる必要がある。

4. おわりに

以上述べてきたように、 ^4He の質量に等しいピークの存在は、空気中に存在する不純物 ^4He によるものでも、使用した D_2 ガス中の不純物 ^4He によるものでもない。したがって、そのピークの出現は、ヘテロ構造を有するPd-Dからの真の ^4He 生成によるものと結論せざるを得ない。この実験結果は、固体中において未知の核反応が起きていることを示唆するものである。多体反応が、その有力な候補であるが、明確な答を出すまでには至っていない。

この ^4He 生成は, 試料温度の突然の上昇と強い時間相関をもっていた. 今後, 初期に得た, 異常な過剰熱発生の再現条件を見つけ, 中性子検出をも含めた核生成物計測の統計精度を上げる必要がある.

参考文献

- [1] M. Fleischmann, S. Pons and Hawkins: *J. Electroanal. Chem.* 261, 301 (1989).
- [2] M. C. H. McKubre, S. Crouch-Baker, A. M. Riley, R. C. Rocha-Filho, S. I. Smedley and F. L. Tanelia: *Proc. 3rd. Int. Conf. Cold Fusion, Nagoya, 1992*, 22-PII-25 (to be published).
- [3] T. Mizuno, T. Akimoto and K. Azumi: *Proc. 3rd. Int. Conf. Cold Fusion, Nagoya, 1992*, 22-PII-10 (to be published).
- [4] K. Kunimatsu, *Proc. 3rd. Int. Conf. Cold Fusion, Nagoya, 1992*, 22-PII-27 (to be published).
- [5] E. Yamaguchi and T. Nishioka: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L666 (1990).
- [6] E. Yamaguchi and T. Nishioka: *AIP Conf. Proc.* 228, 354 (1991).
- [7] E. Yamaguchi and T. Nishioka: *Elsevier Studies in Applied Electromagnetic in Materials* 3, 21 (1992).
- [8] B. Baranowski: *Hydrogen in Metals II* (Springer-Verlag, Topics in Applied Physics 29) p. 157.
- [9] E. Yamaguchi and T. Nishioka: *Proc. 3rd. Int. Conf. Cold Fusion, Nagoya, 1992*, 24-PI-3 (to be published).