固体内水素の拡散機構*

杉 本 秀 彦^{*1}

Diffusion Mechanism of Hydrogen in Solids

Hidehiko SUGIMOTO

Department physics, Science and Engineering, Chuo University, Kasuga 1-13-27, Bunkyo-ku, Tokyo, 112

(Received July 4, 2005, Accepted November 5, 2005)

1. はじめに

燃料電池をはじめとする多くの水素利用技術では、水素の移動現象がその性能を決める重要な因子になる。したがって、表面から固体内部への水素の侵入機構や固体内の拡散機構の理解が水素の効率的な利用技術の確立に不可欠である。

固体内水素の拡散機構に関しては、1980年代から90年代に活発な研究が行われた。この研究の動機は、水素(H)の質量にあった。Hは他の原子に比べその質量が軽い。そのため、Hの量子力学的な振る舞いの影響が拡散現象に現れると予想される。実際、Hの拡散は他の原子、例えば炭素(C)に比べ極端に速く、金属バナジウムV中のHとCを比較すると、 $T = 300\text{ K}$ で 10^{15} 倍もHの拡散係数の方が大きい。このような拡散係数の大きな違いは、質量が軽いHの量子性で説明出来るのであろうか。もっと基本的な問題として、量子性は粒子の拡散にどのような影響を与えるのであろうか。

このような疑問を解明するために、比較的広い温度範囲にわたって拡散係数の測定が可能であった金属中の水素同位体(μ^+ , H, D, T)を中心に、詳細な実験がおこなわれ、それをもとに理論的な解析が進められた¹⁻³⁾。ここで、 μ^+ は質量がプロトンの1/9である正ミューオン、Dは重水素、Tは3重水素である。正ミューオンを同位体に含めたのは、その電荷の値がプロトンと同じ+eの値を持つからである。同じ電荷を持つ粒子の物質内の化学的性質は同じになると予想されるから、性質の違いが現れれば、それは質量の効果、すなわち、同位体効果ということになる。

低温では、水素濃度を十分低くしても、水素間の弾性相互作用のためHの析出がおこる。そのため、Hの拡散運動は極端に遅くなり、拡散係数の測定はきわめて困難である。一方、ミューオンの実験では、実質的に試料内に1個の μ^+ しか存在しないから、ミューオン間の相互作用は存在しない。そのため、1粒子の拡散運動を十分低温でも検出できる。このような理由から、低温での拡散機構を明らかにするために、 μ^+ は重要な役割を演じた。

ミューオン実験の一例として、GaAs中のMu(ミューオニュウム)の測定結果を図1に示す⁴⁾。Muは原子核が μ^+ の水素様原子である。図は縦軸にサイトaを占有している状

図1 GaAs中のミューオニュウムのホッピング率Wの温度依存性⁴⁾。

態から隣のサイトbを占有する状態に移るホッピング率W、横軸に温度をとり、対数目盛りでプロットしてある。Wはサイト間距離をdとすると、拡散係数Dと

$$D = d^2 W / 6 \quad (1)$$

の関係で結ばれる。

図から明らかのように、デバイ温度 θ_D ($\sim 150\text{ K}$)付近を境に低温側と高温側で劇的に温度変化の様相が変わる。すなわち、高温側では拡散は熱活性化型の温度依存性を示すが、低温側ではそれとは反対に拡散は温度の減少とともに速くなる。さらに温度を下げて極低温にすると、拡散は一定値となりもはや温度変化しない、いわゆる、拡散のレベルオフがおこる。

図1と類似なWの温度依存性がCu中の μ^+ やイオン結晶中のMuでも観測された⁵⁾。また、金属中のH⁶⁾や固体水素中のH⁷⁾でもこれに近い温度依存性が見出されている。したがって、このようなWの温度依存性は固体内水素の拡散現象の共通の性質であると考えられる。

応用面から考えると極低温での拡散機構より、比較的高温 $T > \theta_D$ での拡散機構が重要になる。ここで、 θ_D は格子のデバイ温度である。デバイ温度以上での拡散係数の温度依存性をbcc金属中の水素同位体について、図2に示す。これらは熱活性化型の温度依存性を示すが、TaやNb中のHでは、アレニウス・プロットに曲りが現れている。

この解説では、固体内のHの拡散機構の描像を紹介する。特に、比較的高温 $T > \theta_D$ でのHの拡散機構をすこし詳しく述べる。解説の構成は以下のものである。まず次の章で

* 平成17年3月29日 第52回応用物理学関係連合講演会のシンポジウムで講演

^{*1} 中央大学理工学部物理学科(東京都文京区春日1-13-27)

図2 bcc 金属中 (Nb, Ta, V) の水素同位体 (H, D, T) の拡散係数の温度依存性¹⁾。

固体内の H の存在状態と拡散係数の測定から得られる熱活性化エネルギーの関係を考察する。この考察をもとに、H の存在状態がセルフ・トラップ状態にあることを示す。第 3 章では、セルフ・トラップ状態にある粒子の拡散運動がどのようなものになるかを small polaron⁸⁾の理論をもとに述べる。ここでのキーワードは断熱遷移と非断熱遷移、そして、熱活性化断熱過程と熱活性化トンネル過程である。低温での量子拡散過程については、第 4 章で簡単にふれる。

2. 固体内水素の存在状態と活性化エネルギー

H の拡散機構を考える上で重要となるのは、固体内での H の存在状態である。H の存在状態に関する情報は中性子散乱実験によって得られる。この実験によると、多くの物質で H は空間的に局在した状態にあり、その振動励起エネルギー ΔE は 100 meV 程度の値を持つことが示されている。表 1 に中性子非弾性散乱によって決められた ΔE の値を示す。

振動方向によってその値は異なるが、金属中の格子間水素とは、全く環境が違ふと思われる水素結合物質でも、その励起エネルギーの値は似通ったものになっており、100 meV 程度の大きな ΔE を持つ。これは量子力学的な振る舞いを取り入れた扱いが H の性質を明らかにするには不可欠であることを示唆している。特に、零点エネルギーの値は $3 \times 100 / 2 = 150$ meV 以上の大きな値を持ちうるから、どのようなサイトがエネルギー的に有利となるかを判断するには、H の運動エネルギーを取り入れた計算が必要になる¹¹⁾。

もう 1 つの重要な情報は、拡散係数の温度依存性である。固体内での H の拡散はデバイ温度以上では活性化型の温度依存性を示す。式(1)を使えばこの温度依存性はホッピング率 W が

$$W = W_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

の温度依存性を示すことを意味する。

表 2 に W_0 と活性化エネルギー E_a の測定値を示す。表 1 との比較は興味深い。明らかに、H の場合、活性化エネルギー E_a が振動励起エネルギー ΔE より小さな値になっている。

H の存在状態に着目すると、H はかなり深いポテンシ

表 1 中性子非弾性散乱実験で得られた水素の振動励起エネルギー。 $\Delta E_x, \Delta E_y, \Delta E_z$ は 3 つの主軸方向の第 1 励起エネルギーで、値は eV の単位で示してある。また、金属中の水素では、水素濃度 x が低い (α 相) 場合の実験値³⁾である。

	VHx	NdHx	TaHx	KH ₂ PO ₄ ⁹⁾	KHCO ₃ ¹⁰⁾
ΔE_x	0.106	0.107	0.114	0.12	0.119
ΔE_y	0.17	0.163	0.154	0.16	0.169
ΔE_z	0.17	0.163	0.154	0.16	0.317

表 2 金属中の水素同位体の W_0 と活性化エネルギー E_a 。低い水素同位体濃度での拡散係数の測定結果から求められた²⁾。

		T [K]	W_0 [10^{12} s^{-1}]	E_a [meV]
V	H	143~667	4.1	45
	D	176~573	5.0	73
	T	133~353	6.4	92
Nb	H	108~250	1.0	68
		250~560	5.5	106
	D	148~560	5.8	127
	T	166~358	5.1	135
Ta	H	90~190	0.031	42
		250~573	4.7	136
	D	146~573	4.2	153
	T	166~358	4.2	165

ルの谷の中で調和振動しているとの描像が得られる。中性子非弾性散乱では、高次の振動励起準位 (第 2 振動励起準位や第 3 振動励起準位) への遷移が観測されているから、H の局在化を引き起こすポテンシャルはかなり深いものとなっているはずである¹²⁾。ところが、水素移動の問題に着目すると、H が受けるポテンシャルの谷は浅く、H が隣のサイトへ移動するのに必要なポテンシャル障壁の高さ E_a は中性子散乱実験で得た第 1 振動励起エネルギーに達していない。このような一見互いに矛盾する性質は、H と格子原子との相互作用によって、まわりの格子原子をその格子位置から変位させることにより安定化が生じる、いわゆる、セルフ・トラップがおこるためであると考えられることで理解される。

この点をはっきりさせるために、 n 個の電子と N 個の格子原子、そして 1 個の H からなる系を考えよう。この系の Schrödinger 方程式を解く問題は非常に複雑で、簡単には扱えない。しかし、その複雑さは電子と H および格子原子の間に断熱近似が成り立つと仮定すると、ある程度簡単化することができる。すなわち、系の波動関数は電子波動関数と H および格子原子の波動関数の積で近似出来ると仮定して、H や格子原子の座標はパラメータとみなした電子に対する Schrödinger 方程式を解く。このような扱いで求めた電子の固有エネルギーを断熱ポテンシャルとよぶ。電子の固有エネルギーは H および格子原子の位置の関数であるから、電子の基底状態に対する断熱ポテンシャルを U_0 とすると、

$$U_0 = U_0(\vec{r}, \{\vec{u}_j\}) \quad (3)$$

である． $\vec{r}$ は H の位置ベクトル， $\vec{u}_j$ は j 番目の格子原子の変位ベクトルで， $\{\vec{u}_j\} = (\vec{u}_1, \vec{u}_2, \dots, \vec{u}_N)$ である．

断熱近似が成り立つ場合には異なる電子状態の混入は起こらない．すなわち，電子状態が基底状態にあれば，H や格子原子の位置が変わっても，電子状態は常に基底状態になるようにその状態を変化させる．この状況を電子は核の運動に追従しているという．電子の励起状態のまじりが起こる場合は，電子は核の運動に追従できないということになる．このような断熱近似の破れは，後で述べる特別の状況を除けば，起こらない．すなわち，断熱近似はよい近似になっていると考えてよい．

ここで，次の点を注意する．固体中の水素の問題を考えるとき，H が固体内でプロトンの状態にあるか，1 個電子を持つ水素原子の状態にあるかが問題にされる．しかし，これは本質的な問題ではない．同様なことは格子原子についてもいえる．H や格子原子のまわりにどの程度の電子が存在し，有効電荷がどれだけの値になっているかは，H や格子原子の位置をかえると変化するが，その効果は断熱ポテンシャルに繰り込まれている．電子状態とそのエネルギーは H と格子原子の位置が与えられるとき，H と格子原子の間に働く力は電子の基底状態の断熱ポテンシャル U_0 から求めることができる．したがって，水素，水素原子，H，プロトンといった言葉は同意語と考えてよい．同様に，格子原子も格子イオンも同じ意味で使う．

さて，(3)式の U_0 が求まったとしよう． U_0 が求まったということは，同時に電子波動関数も H と格子原子の位置の関数として完全に決まったことを意味する．次の問題は，この断熱ポテンシャルを使って，水素と格子原子の状態を求めることである．

この問題に対するハミルトニアン H_{tot} は

$$H_{\text{tot}} = p^2/2m + \sum P_j^2/2M + U_0(\vec{r}, \{\vec{u}_j\}) \quad (4)$$

で与えられる．第 1 項は H の運動エネルギー，第 2 項は格子原子の運動エネルギーである．

電子の断熱近似のところで述べたように，断熱近似が有効である条件は，運動の速い粒子の状態が遅い粒子の位置が変化しても常に基底状態にあること，言い換えると，励起状態の混入がないことである．励起状態の混入の起こり易さは，励起状態と基底状態のエネルギー差が一つの目安である．このエネルギー差が大きければ，励起状態の混入は起こりにくく，断熱近似はよい近似になる．式(4)の場合，速い粒子は H である．上で述べたように，H の励起状態はかなり高いエネルギーを持つ．したがって，H と格子原子の運動の間に断熱近似を仮定することはそれほど悪い近似ではない．

そこで，もう一度，断熱近似を仮定して，H と格子原子の波動関数を H の波動関数 $\phi_k(\vec{r}; \{\vec{u}_j\})$ と格子原子の波動関数 $\chi_{nk}(\{\vec{u}_j\})$ の積で近似する．さらに，格子原子の運動に対しては調和振動子近似が成り立つことを考慮して(4)式を 2 つの項の和，

$$H_{\text{tot}} = H_p + H_{\text{lat}} \quad (5)$$

に書き換える．ここで，

$$H_p = p^2/2m + V(\vec{r}; \{\vec{u}_j\}), \quad (6)$$

および

$$H_{\text{lat}} = \sum P_j^2/2M + 1/2 \sum f_{ij}^{\beta\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta} \quad (7)$$

である．

H の波動関数 ϕ_k とその固有エネルギー E_{pk} は，(6)式のハミルトニアン H_p を使って，

$$H_p \phi_k(\vec{r}; \{\vec{u}_j\}) = E_{pk}(\{\vec{u}_j\}) \phi_k(\vec{r}; \{\vec{u}_j\}) \quad (8)$$

より求めることができる．

H の場合，通常の温度では，基底状態 E_{p0} に着目すればよいから，H は特定のサイト，例えば a，に局在するとして，H の波動関数とそのエネルギー E_{p0} を求める． E_{p0} が格子原子の変位ベクトルの関数であることを考慮すると，格子原子の波動関数 χ_{n0} は

$$[\sum P_j^2/2M + E_0(\{\vec{u}_j\})] \chi_{n0}(\{\vec{u}_j\}) = W_n \chi_{n0}(\{\vec{u}_j\}) \quad (9)$$

の解として求まる．ここで，

$$E_0(\{\vec{u}_j\}) = 1/2 \sum f_{ij}^{\beta\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta} + E_{p0}(\{\vec{u}_j\}) \quad (10)$$

である． $E_0(\{\vec{u}_j\})$ は格子原子の変位空間 (3N 次元の空間) の H の基底状態に対する断熱ポテンシャルである．もし，格子原子の運動が古典力学で近似できる場合には，系は(10)式で与えられる断熱ポテンシャル面上の代表点の運動として記述されることになる．

次に，断熱ポテンシャル $E_0(\{\vec{u}_j\})$ がどのような状態で極小になるかを考えよう．H がサイト a に局在していると仮定する．H と格子原子の相互作用が斥力であるとすると，まわりの格子原子が外向きに変位することにより $E_{p0}(\{\vec{u}_j\})$ は減少する．まわりの格子原子の変位がないときの E_{p0} は極値ではないから，変位 $(\{\vec{u}_j\})$ が小さい範囲では，変位の 1 乗に比例して E_{p0} は減少することが期待される．一方，格子のひずみエネルギー $E_{\text{lat}} (= 1/2 \sum f_{ij}^{\beta\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta})$ は変位の二乗に比例して増加する．そのため，断熱ポテンシャル $E_0(\{\vec{u}_j\})$ は格子があるひずみの値で極小になる．この状態をセルフ・トラップ状態と呼ぶ．セルフ・トラップ形成の様子を図 3 に示す．ここで，簡単のために E_{p0} は変位の 1 次関数で近似した．

図 3 セルフ・トラップ状態形成の概念図。
a) 格子間位置 (サイト) に H が入ると水素と格子原子の相互作用によって，格子原子位置は変位する．図は相互作用が斥力の場合． b) エネルギーの変位 u 依存性． E_{p0} は H の基底状態エネルギー， E_{lat} は格子原子のひずみエネルギーである．2 項の和 $E_0 (= E_{p0} + E_{\text{lat}})$ はある変位の値で極小になる．

H が隣のサイト b で局在状態にあれば、そのまわりの格子原子が変位してセルフ・トラップ状態を形成する。したがって、 $E_0(\{u_i\})$ の極小はすくなくともサイトの数だけ存在することになる。

ここで重要なのは、セルフ・トラップ粒子はまわりの格子原子のひずみを伴っており、水素の局在サイトが変わるとそのまわりの格子原子のひずみも変化する点である。これは、格子のひずみを変化させると H は別のサイトに移動することを意味する。

3. 拡散過程と断熱ポテンシャル

拡散係数を決めるホッピング率 W はとなりのサイトへの移動の機構がどのようなものになるかによって大きく変化する。はじめに、格子のデバイ振動数を ν_D 、H の振動励起エネルギーを ΔE として、熱エネルギー kT が $kT > h\nu_D$ 及び $kT < \Delta E$ の条件を満たす場合を考えよう。この場合、系の状態は H の基底状態に対する断熱ポテンシャル E_0 面上の代表点の古典的な運動として記述出来る。断熱ポテンシャル面上の代表点の位置と H の状態の関係を明らかにするために、断熱ポテンシャルと H が受けるポテンシャルの模式図を図 4 に示す。代表点が断熱ポテンシャル面上の A 点にあるとき、H はサイト a でセルフ・トラップ状態にある。代表点が B 点にある場合には、H は隣のサイト b でセルフ・トラップされている。代表点の A から B への移動がサイト a から隣のサイト b へのセルフ・トラップ粒子の移動に対応する。このとき面 S を代表点は必ず通過する。この面 S 上に代表点があるときは、サイト a とサイト b のポテンシャルの谷の深さが一致するような格子ひずみが発生している。

このような状況を一致事象とよぶ。H の移動はこの一致事象を必ず経由する。面 S 上には断熱ポテンシャル E_0 が極小になる点、すなわち、峠（鞍点）が存在する。（図 4 の点 S_0 ）

H がサイト a からサイト b へ移動するホッピング率 W は代表点が断熱ポテンシャル E_0 の左の谷から右の谷に移る単位時間あたりの確率である。これは、

$$W = \nu \exp \left(- (E_0(S_0) - E_0(A)) / kT \right) \quad (11)$$

によって与えられる。 ν は A 点付近での鞍点 S_0 の方向の断熱ポテンシャルの曲率で決まる代表点の振動数で、その値は格子のデバイ振動数の程度である。この式から $W_0 = \nu$ の関係が得られる。

A から S_0 を経由して B に至る経路を反応座標と呼ぶ。一致事象では、H は 2 つのサイトにまたがった波動関数になる。一致事象の中で最小の断熱ポテンシャルを持つ状態が鞍点 S_0 であるが、このエネルギー $E_0(S_0)$ とセルフ・トラップ状態のエネルギー $E_0(A)$ の差 $E_0(S_0) - E_0(A)$ が活性化エネルギー E_a である。これは、拡散係数の温度変化から得られる活性化エネルギーは反応座標に沿った断熱ポテンシャルの高さの情報を与えることを意味する。

A と S_0 の違いは H の平均位置が異なるだけではなく、まわりの格子原子の変位も異なっている点に注意する必要がある。一方、中性子非弾性散乱で得られる振動励起エネルギー ΔE の情報には、格子原子の変位をセルフトラップ状態 A のときの変位に固定したときに H が感じる実空間でのポテンシャルの性質が反映される。したがって、活性化エネルギー E_a とは別種の情報であり、 $E_a < \Delta E$ になっても全く矛盾は生じないのである。

式 (11) は H の状態が格子原子の運動に完全に追従して変

図 4 a) 水素の基底状態に対する断熱ポテンシャル E_0 。点 A および B は極小。点 S_0 は鞍点(峠)である。b) H が受けるポテンシャル。(1)代表点が A にいるときのポテンシャルの様子。H はサイト a でセルフ・トラップされている。(2)点 S_0 でのポテンシャル。サイト a と隣のサイト b のポテンシャルが一致している。(3)点 B でのポテンシャル。H はサイト b にセルフ・トラップされている。

化できる、すなわち、H と格子原子の運動に断熱近似が成り立つ場合にのみ使うことができる。この断熱近似が成り立つ条件は H の励起エネルギー ΔE が $\Delta E > kT$ の条件を満たす程度に大きいことである。中性子非弾性散乱で測られた励起エネルギーは 100 meV 程度である。この値なら、すくなくとも室温程度の温度まで、条件を満たしていると考えてよさそうに見える。しかし、これは間違いである。実験で測定される励起エネルギーは主にセルフ・トラップ状態、図 4 でいうと代表点が A や B にいるときのものである。代表点の位置によっては、この条件が成り立たなくなることがあるのである。例えば、一致事象が起こっている面上では H は隣り合った 2 つのサイトにまたがった波動関数をもつから、2 サイト間のトンネル行列要素を J とすると、2J だけエネルギーの高い励起状態が存在することになる。励起エネルギー 2J が小さいと基底状態の断熱ポテンシャル面上から励起状態に対する断熱ポテンシャル面への代表点の散乱が頻繁に起こり、セルフ・トラップ粒子の運動は非断熱的になる。

この非断熱的運動の極限では、ホッピング率 W は隣り合ったサイトのポテンシャルの谷を一致させる配置(一致事象)をつくる確率 $\nu \exp(-(\mathbf{E}_0(\mathbf{S}_0) - \mathbf{E}_0(\mathbf{A}))/kT)$ と 2 つのサイト間に存在するポテンシャルの山をトンネル効果で移動する確率 (これは $|J|^2$ に比例する) の積となることが予想される。実際、ボルン近似を使って、この過程のホッピング率を求めると

$$W = (J^2/\hbar) \pi \sqrt{(\pi/E_a kT)} \exp(-E_a/kT). \quad (12)$$

となり、予想と一致する。ここで、 $E_a = \mathbf{E}_0(\mathbf{S}_0) - \mathbf{E}_0(\mathbf{A})$ である。式(12)を Flynn-Stoneham の式¹³⁾、この過程による遷移を熱活性化トンネル過程とよぶ。

断熱遷移による式(11)を熱活性化断熱過程と呼ぶことにする。この式と熱活性化トンネル過程による式(12)の比較は興味深い。式(11)と(12)の違いは指数関数の前の因子 (W_0) の違いである。熱活性化断熱過程による H の移動では $W_0 = \nu$ であるから、その値は格子の性質で決まる。多くの場合、 $\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 程度の値であり、移動する粒子の質量には依存しない。断熱ポテンシャルが粒子の質量に依存することから、同位体効果は E_a のみに現れる。

一方、熱活性化トンネル過程では、 E_a と W_0 の両方に同位体効果が現れる。特に、J は移動する粒子の質量に強く依存する。したがって、 W_0 は大きな同位体効果を示し、質量が増加すると W_0 の値は極端に小さくなる。また、この過程の W_0 は常に $W_0 \ll \nu$ の関係を満たしている。言い換えると、熱活性化断熱過程の W_0 がこの値の上限で、熱活性化トンネル過程の W_0 はこれよりかなり小さくなる。

小さな活性化エネルギーを持つ経路で断熱遷移が可能な場合には、熱活性化トンネル過程は現れない。大きな活性化エネルギーを持つ経路が熱活性化断熱過程になっていて、小さな活性化エネルギーを持つ経路が非断熱的、すなわち、熱活性化トンネル過程である場合には、低温で拡散係数に曲りが現れる可能性がある。拡散係数の曲りは金属中の水素同位体の実験に見られている。

図 2 と表 2 から、Ta 中の H の低温領域と Nb 中の H の低温領域を除いた、他の測定結果は $W_0 \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ となっ

ていることが分かる。したがって、これらは熱活性化断熱過程による拡散である。一方、Ta 中の H に現れる低温領域の拡散の W_0 はかなり小さい。そこで、この過程を熱活性化トンネル過程と仮定して、式(12)を使って W_0 を計算する。 $E_a = 42 \text{ meV}$, $kT = 10 \text{ meV}$ ($T = 120 \text{ K}$), $J = 1 \text{ meV}$ を仮定すると、 $W_0 = 6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ となり、表の値と一致する。仮定した $J = 1 \text{ meV}$ の値はもっともらしい。したがって、Ta 中の H の低温領域の拡散は熱活性化トンネル過程であると考えてよいだろう。問題は $T > 250 \text{ K}$ の温度領域で断熱過程の性質がなぜ現れるかである。bcc 金属の場合、幾何学的に異なる 2 つの経路が存在して、一方が熱活性化断熱過程、他方が熱活性化トンネル過程となっているという状況にはない。いくつかの可能性が検討されたが、重要な効果として、H の振動励起状態の寄与が考えられた。H が振動励起状態にあれば、波動関数の広がりが大きくなる。したがって、一致事象での H の波動関数の重なりは大きい。そのため、J の値も大きくなる。J がある程度以上大きくなると、遷移は断熱的になるはずである。このような効果を取り入れた計算が Ta 中の H と D および Nb 中の H と D に対して行われ、高温側に現れる熱活性化断熱過程は励起状態を経由した H の移動が断熱的に起こるためであるとの結論に達している¹⁴⁾。一方、V 中の H では H の基底状態で移動が断熱的、すなわち、熱活性化断熱過程となるから、小さな E_a で移動が可能となっている。V と Nb および Ta でこのような差がでる主な理由はサイト間距離の違いである。これは、J がサイト間距離に強く依存するということから生じる。サイト間距離が広がると J は急激に小さくなる。V のサイト間距離は 1 割も Nb や Ta より小さい。

ここで、J は拡散粒子の質量に強く依存している点を強調しておく。この依存性のため、質量の重い拡散粒子では基底状態での J の値は非常に小さい。そのため大きな W_0 を実現するには、高次の振動励起状態を経由する必要がある。これは、重い粒子の拡散では活性化エネルギーが大きくなることを意味する。はじめに述べた H と C の拡散係数の違いは定性的にはこのように理解される。

4. 低温での拡散—量子拡散¹⁵⁾

低温、 $kT \ll \hbar \nu_D$ になると、ポテンシャル障壁を乗り越えるのに必要な熱エネルギーを受け取るチャンスはほとんどなくなる。この場合に粒子の移動を支配するのは、ポテンシャル障壁をトンネル効果でぐり抜ける過程である。熱活性化トンネル過程と違って、トンネルする粒子はセルフ・トラップ粒子そのものであるから、粒子の移動にはまわりの環境の波動関数が影響する。

トンネル効果によるホッピング率 W は

$$W = J_{\text{eff}}^2 / \hbar \Gamma \quad (13)$$

で与えられる¹⁵⁾。ここで、 J_{eff} はサイト a を占有する状態からサイト b を占有する状態に遷移する有効トンネル行列要素、 $\Gamma (= \hbar/\tau)$ はセルフ・トラップ状態が有限の寿命 τ を持つことからくる終状態準位の広がりである。

イオン結晶や半導体では、 J_{eff} は J をつかって、

$$J_{\text{eff}} = \langle \chi(b) | \chi(a) \rangle J \quad (14)$$

と表される。 $\langle \chi(b) | \chi(a) \rangle$ は格子原子の波動関数の重なり積分である。ここで、基底状態にある H がサイト a を占有しているときの格子の波動関数を $\chi(a)$ 、サイト b のときを $\chi(b)$ とした。J_{eff} に格子の重なり積分が現れるのは、セルフ・トラップ粒子がトンネルするには、サイト a のまわりの格子ひずみがサイト b のまわりの格子ひずみにトンネルする必要があるからである。

極低温では重なり積分 $\langle \chi(b) | \chi(a) \rangle$ は一定値、終状態準位の広がりも非常に小さくなる。格子原子と H の波動関数全体はサイト間距離の並進に対して対称であるので、この場合、セルフ・トラップ粒子は狭いバンド幅 2J_{eff} を持ったバンド状態、すなわち、プロッホ状態になると考えられる。イオン結晶や半導体の場合に観測された Mu の低温での W のレベルオフはプロッホ状態が実現したことから生じている^{16,17)}。

金属の場合には、有効トンネル行列要素 J_{eff} は

$$J_{\text{eff}} = \langle \chi_{\text{el}}(b) | \chi_{\text{el}}(a) \rangle \langle \chi(b) | \chi(a) \rangle J \quad (15)$$

となる。 $\langle \chi_{\text{el}}(b) | \chi_{\text{el}}(a) \rangle$ は H がサイト a を占有しているときと、サイト b を占有しているときの伝導電子が作る遮蔽電荷の重なり積分である。伝導電子の影響が現れるのは、伝導電子が H の運動に断熱的に追従出来ないことによる¹⁸⁾。このようなことが起こる原因は、伝導電子の許される状態が連続スペクトルであるため、低エネルギーの電子励起モードが存在するからである。金属の場合には、セルフトラップ状態にある H がとなりのサイトにトンネル効果で移動する状況で断熱近似の破れの効果が現れるのである。

遮蔽電荷の重なり $\langle \chi_{\text{el}}(b) | \chi_{\text{el}}(a) \rangle$ と終状態準位の広がり Γ の温度依存性についての理論的な検討から $W \propto T^{\alpha-1}$ ($\alpha-1 < 0$) の依存性が得られている¹⁹⁾。したがって、電子の断熱近似の破れは温度の減少とともに W を増加させることになる。しかし、温度が mK の極低温でも W の値自身は半導体や絶縁体に比べると非常に小さい。遮蔽電荷の存在はセルフ・トラップ粒子のトンネル運動を起こりにくくするのである。そのため、金属中のセルフトラップ粒子のバンド幅はかなり小さく、プロッホ状態の形成は難しいということになる。金属中の μ^+ の場合にも W のレベルオフが低温で観測されているが、プロッホ状態の実現を示しているわけではないようである。この場合のレベルオフは結晶の不完全性に起因する効果であると考えられている⁵⁾。

終状態準位の広がり Γ には、特に $T = \theta_D/5$ 付近で強い温度依存性が現れる。この温度依存性は、H-格子原子間の相互作用が格子のひずみの 2 乗に比例する項を持つことから生じる。この効果により $W \propto T^{-\gamma}$ ($\gamma = 7 \sim 9$) の温度依存性が現れる^{20,21,5)}。そのため、温度が上昇すると、セルフ・トラップ粒子のトンネル効果による移動は起こりにくくなる。一方、一致事象を引き起こすのに必要なエネルギーを熱エネルギーから貰う可能性は大きくなるので、拡散への主要な寄与は熱活性化トンネル過程になる。これが、図 1 に示した W の温度変化に深くばみができる理由である。

5. 最後 に

固体中の水素同位体の拡散の性質は、H がそのまわりの環境と強く相互作用していると考えることにより、理解出来ることを述べた。現象の理解の鍵となる概念はセルフ・トラップ状態である。

セルフ・トラップ粒子の拡散運動は、環境との相互作用により、多様な温度依存性を示す。また、応用上重要となる格子のデバイ温度以上での拡散では、温度依存性は熱活性化型であるが、その運動が断熱的か非断熱的か、言い換えると熱活性化断熱過程か熱活性化トンネル過程かによって、拡散に 2 桁上の差が生じるという多様性が現れる。したがって、速い水素拡散をおこす必要がある場合には、断熱遷移による拡散が生じる状況にある物質を選べばよいことになる。このような理解は水素利用技術を考える上で重要であろう。

最後に、セルフ・トラップ粒子として振る舞うという視点からのアプローチは、格子間位置を占有する水素に限らず、水素結合物質に対しても有効であることを強調しておく。このような扱いによって、水素結合物質の相転移現象やプロトン移動が論じられている²²⁻²⁴⁾。

〔文 献〕

- 1) Y. Fukai and H. Sugimoto: *Advances in Physics*, **34** (1985) 263.
- 2) Y. Fukai and H. Sugimoto: *Diffusion in Solids Unsolved Problems*, (G. E. Murch, Trans Tech Publications, 1992) p. 87-110.
- 3) Y. Fukai: *The Metal-Hydrogen System Basic Bulk Properties*, Springer-Verlag, 1993.
- 4) R. Kadono, R. F. Kiefl, J. H. Brewer, G. M. Luke, T. Pfiz, T. M. RiseMan and B. J. Sternlieb: *Hyperfine Interaction*, **64** (1990) 635.
- 5) R. Kadono and R. F. Kiefl: *Defect and Diffusion Forum*, **95-98** (1993) 279.
- 6) Y. Fukai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L596.
- 7) T. Miyazaki: *Atom Tunneling Phenomena in Physics, Chemistry and Biology*, Springer-Verlag, 2003.
- 8) T. Holstein: *Ann. Phys. (N.Y.)*, **8** (1959) 325; 343.
- 9) K. Shibata and S. Ikeda: *J. Phys. Soc. Jpn*, **61** (1992) 411.
- 10) S. Ikeda, S. Kasida, H. Sugimoto, Y. Yamada, S. M. Bennington and F. Fillaux: *Phys. Rev.*, **B 66** (2002) 184302.
- 11) H. Sugimoto: *J. Phys. Soc. Jpn*, **53** (1984) 2592.
- 12) S. Ikeda, N. Watanabe and K. Kai: *Physica*, **120B** (1983) 131.
- 13) C. P. Flynn and A. M. Stoneham: *Phys. Rev.*, **B 1**, 3966, 1970.
- 14) A. Klamt and H. Teichler: *Phys. Status Solidi (b)* **134** (1986) 103; 533.
- 15) Y. Fukai: *The Metal-Hydrogen System Basic Bulk Properties*, Springer-Verlag, revised edition.
- 16) R. Kadono, W. Higemoto, K. Nagamine and F. L. Pratt: *Phys. Rev. Letters*, **86** (1999) 987.
- 17) J. Kondo: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68** (1999) 3315.
- 18) J. Kondo: *Physica*, **84B** (1976) 40, 207; **124B** (1984) 25; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56** (1987) 1638.
- 19) J. Kondo: *Physica*, **125B** (1984) 279; **126B** (1984) 377.
- 20) J. Kondo: *Hyperfine. Interaction.*, **31** (1986) 117.
- 21) R. Kadono: *Hyperfine Interaction*, **64** (1990) 615.
- 22) H. Sugimoto and S. Ikeda: *Phys. Rev. Letters*, **67** (1991) 1306.
- 23) Y. Yamada and S. Ikeda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** (1994) 3691.
- 24) H. Sugimoto: *J. Phys: Condens. Matter*, **10** (1998) 1237.