金属中の水素の低温における挙動

花 田 黎 門*

1. はじめに

金属中の水素の研究は鉄鋼材料の水素脆性の問題と関連して古くから行なわれている。最近水素エネルギーの利用、核融合エネルギーの開発、原子力エネルギーの発展と関連して種々の材料における水素の諸性質、格子不整との相互作用などが盛んに研究されるようになってきている。

これらの研究の一環として材料中の水素の基本的性質や水素の物性への影響を調べようとする研究も盛んに行なわれている⁽¹⁾。

この解説では金属格子中の水素の基本的な性質を調べようことを目的とした最近の研究、主としてV族(Ta, Nb, V)中の水素の動的挙動を明らかにしようとする研究の結果を紹介したい。

2. 金属中の水素の低温における実験手段

水素の金属格子中での状態に関しては古くから理論的な考察が行なわれている。その中で特に重要なことは、格子中の水素が、量子的特性を示すであろうという予測である。水素原子はその質量が小さいのでその量子的特性(離散的エネルギー状態、位置の不確定性等)は必ずしも古典的特性には帰着しない。そしてこのような特性は低温で顕著に出現することが予想されている。一方V族金属中の水素は室温では1原子%程度の固溶度を有するが、温度が下がるにつれてハイドライドを形成する。従って水素を固溶原子として低温に凍結するためには実験的な工夫を必要とする。第1の方法としては原子空孔や格子間不純物(C, N, O)の研究で行なわれているような急冷凍結の方法^{(2)~(5)}がある。

もう1つの方法としては不純物によるトラップ効果を利用するものがある。すなわち水素に対して強い束縛エネルギーをもつ不純物(N, Oなど)を試料に加えておく

と、温度の低下と共に大部分の水素は不純物にトラップされ複合体を形成する。複合体としては最も簡単には1個の不純物に1個の水素がトラップされた単純なペアが考えられる。この方法においてはペア中の水素が明確な内耗ピークを生じることから内耗を手段とする研究が多い。

量子的現象は質量に強く依存することはよく知られている。幸いなことに水素には2種の同位元素、すなわち重水素と三重水素が存在する。したがって水素の実験において量子的な現象が見出された場合、同位元素(DおよびT)についても同様の実験を行ない、その現象に質量の効果が明確に存在するか否かを調べる必要がある。この意味で最近盛んに実験が行なわれているミュオンを水素の第3番目の同位元素(ミュオンは質量は1/9であるが他の粒子的特性は水素と同じ)と考えるならば、その金属中での挙動は水素のそれを理解する上で重要である。

本解説ではまず不純物-水素ペアについて述べ次に急冷による凍結後の水素の回復の問題を取り上げる。

3. 水素-不純物ペア

(1) O-H ペアによる内耗

V族中の内耗法による水素の研究は最初イタリア⁽⁶⁾のグループによって行なわれた。300 Hz-70 kHz で70-100 K 間に水素によるピークが見出された。同様の実験がSchillerら⁽⁷⁾によりNb-H, D系について行なわれた。これらのピークは当時水素によるスネークピークであると考えられた。しかしながらこれらの実験で使われた試料は 10^{-2} Pa程度の真空中で焼鈍されたものであり、酸素、窒素を多量に含んでいた。これらのピークが実は、酸素-水素のペアによることがBirnbaurmら⁽⁸⁾によって最初に示された。その結果を図1に示す。その後このピークに関して多くの研究がBirnbaurmら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾のグループによって行なわれた。彼らの研究によりこのピークが酸素にトラップされた水素がそのまわりを回転することにより生じることが明らかになった。

* 東北大学助教授; 金属材料研究所
Behaviors of Hydrogen in Metals at Low Temperatures;
Reimon Hanada(The Research Institute for Iron, Steel and
Other Metals, Tohoku Univ., Sendai)
1980年10月31日受理

これらの研究は主として多結晶を用いて行なわれたが、O-H ペアの構造を内耗法で知るためには、単結晶の実験が必要である。すなわち O-H ペアが結晶軸に対して特定の方向を向いている場合、内耗測定の際にかかる外部応力が特定の方向の場合に限ってピークを生じる。このことを利用して Schiller ら⁽¹¹⁾および Zapp ら⁽¹²⁾により O-H ペアの構造を調べる実験が行なわれた。図 2 に Schiller ら、図 3 に Zapp らの結果を示す。

図 2 では、1~2 kHz の振動数で約 90 K に O-H ペアによるピークが $\langle 111 \rangle$ 方向の結晶にのみに現れる。一方 $\langle 100 \rangle$ 方向ではこの温度範囲にピークはない。この方位依存性は、鉄中の C や N に基づくスネークピークとは、丁度逆の結果となっている。図 2 の結果は、O-H 対ペアを結ぶ軸が $\langle 111 \rangle$ 方向を向いていることを示している (Fe 中の C は $\langle 100 \rangle$ 方向に延び歪を与える)。Schiller らはこの結果から酸素にトラップされた水素は、通常の

図 1 Baker ら⁽⁸⁾による Nb-O-H 系の内耗 (40 MHz) O, H を含んだ試料にのみピーク B (O-H ピーク) が現われる。

図 2 Schiller ら⁽¹¹⁾による Nb-O-H 単結晶の内耗 (2 kHz) 90 K に $\langle 111 \rangle$ 方向の結晶にのみ O-H ピークが現われる。500~600 K の $\langle 100 \rangle$ のピークは O のスネークピーク。

図 3 Zapp ら⁽¹²⁾による単結晶の O-H ピーク (70 MHz).
— $\langle 100 \rangle$, --- $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$
3 方向全てにピークが現われる。

四面体位置 (tetra-hedral site) $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ から $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (hexa-hedral site) の位置に移っていると考えた。一方 Zapp らは 30~170 MHz で 200 K 附近でこのピークの方位依存性を調べたが、 $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ の 3 方向すべてにピークがあることを見出した (図 3)。後述の極低温比熱の実験から水素は酸素にトラップされた場合、その分布の中心が八面体位置にあることが Birnbaum らにより推定されている。このことから Zapp らは、O-H ペアとして酸素の第 1 ($\langle 100 \rangle$), 第 2 ($\langle 110 \rangle$), 第 3 ($\langle 111 \rangle$) 近接位置の八面体位置にある水素とのペアを与えた。すべての方位に対してピークを生ずるためには、 $\langle 110 \rangle$ ペア 1 種かまたは $\langle 100 \rangle$ ペアと $\langle 111 \rangle$ ペアの共存を考えなければならない。Zapp らは O-H ペアの構造としてこの 2 つの可能性を挙げた。

Wert⁽¹³⁾は Schiller らと Zapp らの実験結果の違いはピークの出現温度の差によるとして説明した。すなわち Zapp らの第 2 の可能性 ($\langle 100 \rangle$ ペアと $\langle 111 \rangle$ ペアの共存) において $\langle 100 \rangle$ ペアの酸素への結合エネルギーが $\langle 111 \rangle$ のそれよりわずかに小さければ、高温 (200 K) では両者は共存するが低温では $\langle 111 \rangle$ ペアのみが存在することになり、両者の結果を矛盾なく説明している。

また筆者ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は、上記の実験では行なわれていなかった低周波 (0.2~1.5 Hz) による内耗の測定を行ない、Nb-N-H では 55~60 K 間に Nb-O-H⁽¹⁵⁾ では約 50 K に内耗ピークを見出した。

これらの実験で得られた O にトラップされた水素の O のまわりの回転運動の活性化エネルギー (E) と前指数項 (ϕ) とは温度と共に次第に減少する傾向が見られる。H の回転運動は O のまわりのある安定な格子位置から他の位置への水素の jump が基本的な過程であるから E と ϕ はこの jump に対するものと考えられる。拡散の場合も 1 つの格子位置から他の位置への jump がその基本的な過程であるから、O-H ペア中の H の E と ϕ はある程度水素原子の拡散のそれを反映しているであろう。従っ

て O-H ペアの H の動的挙動を純金属中の水素拡散の理論的予測と比較することも許されるであろう。しかし O-H ペアの H は O の強い歪み場の中を移動しており、 E と ϕ の数値をそのまま Nb 格子中の H のそれと考えることは避けなければならないであろう。

(2) 水素拡散の温度依存性

Flynn と Stoneham⁽¹⁶⁾ は水素の拡散の基本的な過程について理論的な考察を行なった。彼らによれば拡散係数の温度依存性は高温 ($T > \theta_D$ デバイ温度) では $\exp(-E/kT)$ 型であるが低温 ($T < \theta_D$) では拡散係数は T^7 に比例することを予測した。すなわちこの関係をアレニウスプロット (温度の逆数に対して拡散係数の対数をプロットする) してみると、拡散係数は直線から上方にずれてくる。これは多結晶での O-H ペアの傾向と定性的には一致している。Birnbaum らは彼らの実験結果を Flynn-Stoneham の理論の実験的な検証であると考えている。しかし一方低温での T^7 則は定量的には色々と問題点がある。例えば筆者らの実験では O-H ピークの半幅値は 10~12 K であるのに対し T^7 則 (従って緩和時間 $\tau \propto T^{-7}$) に従うならば、その値は 20 K にもなる。これは実験誤差をはるかに超えている。

一方これらの多結晶での拡散の温度依存性の異状を高温と低温でペアの種類が異なるという Wert の考え方で説明できる可能性もある。前述のように $\langle 100 \rangle$ ペアと $\langle 111 \rangle$ ペアが高温では共存しているが低温では $\langle 111 \rangle$ ペアのみが存在し得ると考える。Zapp らの結果では $\langle 100 \rangle$ ペアは高い拡散の活性化エネルギー (180 meV†) をもつが $\langle 111 \rangle$ ペアは低い (120 meV) それをもつ。従って $\langle 111 \rangle$ ペアの拡散のみを比較すれば温度が異なっても拡散に異状はない (アレニウスプロット上で直線である) 可能性もある。低温域での単結晶を用いた O-H ペアの詳しい研究は筆者らにより現在進行中である。更に O-H ペアの構造の内耗法以外の手段による研究も必要であると思われる。

(3) O-H, N-H ペアによる極低温比熱

2 K 以下の極低温で Nb の比熱に異状があることはある程度知られていたが、これが Nb の intrinsic な性質によるのではなく、試料作製中に混入した水素に基づくことがやはり Illinois 大学のグループ⁽¹⁷⁾により見出された。この異状比熱を生ずる水素が固溶した水素であるか否か最初は不明であった。その後 Birnbaum ら⁽¹⁸⁾によって O-H ペアに基づくものと推定された。最近行なわれた Nb-N-H 系⁽¹⁹⁾での同様の実験で、N と H が共存するときのみこの異状比熱が出現することから、この比熱の異状が N-H ペアに基づくことが確認された (図 4)。

図 4 Morkel ら⁽¹⁹⁾による Nb-N-H の低温比熱。
○純Nb, □Nb-N (0.3 原子%), △Nb-N (0.2 原子%), ◇Nb-N (0.6 原子%) - H (0.2 原子%), ◆Nb-N (0.3 原子%) - D (0.2 原子%)

Birnbaum と Flynn⁽²⁰⁾ はこの比熱を 1 つの o-site を中心とした 4 つの t-site の作るリングに 1 つの水素が量子力学的に分布しているモデル (リングモデル) により説明した。量子力学的には 1 つの粒子を 1 つのポテンシャルの谷の中におくといくつかの離散的なエネルギー準位ができる⁽²¹⁾。そこへ更にもう 1 つのポテンシャルの谷を近づけると、各エネルギーレベルは共鳴により 2 つに分離する。これは粒子のトンネリング (1 つの谷から 1 つの谷への量子的な移動) と密接に関係しているのでトンネリング分離という。分離の程度は谷の間の距離と粒子の質量に依存する。更に谷がふえれば、その数だけ分離が生ずる。これは金属電子輪のバンド形成の機構と全く同じである。いまの O-H ペアの場合、谷が 4 つあるので、エネルギー準位は 4 つに分離している。このような分離があると比熱に異状が生じこれを Shottky 比熱という。Birnbaum らは O-H ペアによる異状比熱をこのような考え方で説明した。また全く同様の考え方で KCl 中の ^6Li と ^7Li についての実験結果が説明されている例もある⁽²²⁾。

ここで注意しなければならないのは、リングモデルにおいては、1 つの水素が 4 つの谷に分布していることである。これは粒子の位置に関する量子力学の基本的な考え方である。すなわち、1 つの粒子の位置は確率的にしかきめることができない。例えば水素の格子中の位置をきめる実験について考えてみよう。この場合、いかに測定精度を上げて、実験的に見出される H の位置はある拡がりを示すというのが量子力学の示すところである (不確定性原理)。このような位置の拡がりを示す値として量子力学では確率密度という値が使われる。これは H が 1 つの谷に存在している場合にも成立する。

Birnbaum らの水素のリングモデルではその確率密度の中心は o-site にあるから水素が o-site にあると考え

† 1 meV $\doteq$ 1.60219 $\times$ 10⁻¹⁶ J/atm $\doteq$ 96.5 J/mol

た前述の内耗の実験結果とは一致している。これは Si 中の酸素が $\langle 111 \rangle$ 軸のまわりを非常に早く回転していると、酸素の見掛けの対称性が上がってあたかも $\langle 111 \rangle$ 軸上にあるように見えるという実験結果⁽²³⁾と類似している。

以上の内耗および比熱の実験結果をもとにして、Birnbbaum⁽²⁴⁾は O-H ペアのモデルを次のように考えている⁽²⁴⁾。すなわち O-H ペア中の H は量子的に 4 つの t-site (正確には triangular-site も考えているので 8 つの谷) の作るリング内に分布している。リングの中心は o-site であるが、これは O に対して特定の方位関係にある。このモデルでの水素の動的挙動を古典力学的に見れば、第 1 には H はリング中を高速で移動している。第 2 の動きとしては、ある o-site を中心とするリングから他のリングへの移動がある。これは内耗でも検出できる程度である。

(4) 4T(O) モデル

最近深井、杉本⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾は V, Nb 中での水素のエネルギー状態、分布状態(確率密度)を格子中の水素のシュレディンガー方程式を解くことにより検討した。この計算によれば完全格子中では 4T 状態は 1T (通常の t-site) に較べればエネルギー的にやや高いこと(図 5 (a))。従って低温では水素は t-site に入ること。しかし格子が歪んでいる場合(1 軸歪がある場合、または不純物近傍)には o-site に中心およびその近くに確率密度の最大値をもちかつまわりの 4 つの t-site にまたがるような水素の分布が最もエネルギー的に安定であることを示した(図 5 (b))。この計算結果は内耗実験で O-H ペア中の H が o-site にあるように見えること、および Channeling の実験⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾で O のまわりでは水素(実験は D で行なわれている)が実際に t-site から o-site に移っているという結果の両方を矛盾なく説明している。Birnbbaum らのリングモデルでは水素の確率密度の中心は o-site であるが、その最大値は 4 つの t-site (ドーナツ型)にあるので前述の Sciller らのモデルと並んで Channeling の結果とは相容れない。この点、深井、杉本のモデルは両方の実験結果をよく説明する(プリン型)。実験的には更に高分解能の Channeling の実験、また理論的には異状比熱と 4t(O) モデルとの関係の検討などがこれからの課題であろう。

(5) 格子間不純物 - 水素の結合エネルギー

前節までは O-H ペアの微視的な構造について述べてきたが、この節ではもう少し視野を広げて、格子間不純物と水素の結合エネルギーの決定の問題について考えてみよう。Wipf ら⁽²⁹⁾は窒素(N)を加えた Nb 中での水素の固溶度を電気抵抗法で測定し図 6 のような結果を得

図 5 (a) Fukai ら⁽²⁶⁾による BCC 格子中の 1T, 4T, 6T site.

(b) Fukai ら⁽²⁶⁾による 4T 水素の波動関数(存在確率)。

- a) 完全格子ポテンシャル
- b) 重水素の波動関数(A-A') (実線)
- c) 水素の波動関数

た。すなわち N トラップのない高純度試料では固溶度はよく知られているように $C_N = A \exp(-\Delta H/kT)$ に従って温度と共に指数関数的に減少する。すなわち残りの水素はハイドライドとして析出する。しかし N を加えると温度を下げて水素は N にトラップされ析出しなくなる。このような実験結果を解析して Wipf らは N と H の結合エネルギーを求めた。また $N > H$ の条件では水素はすべて N にトラップされ析出しないうこと。 $H > N$ の条件で析出を起すことなどを示した。Wipf らのこの解析によれば、N-H ペアの濃度を測定しその結果から結合エネルギーを求める際には次のことに注意しなければならない。すなわち N-H ペアの濃度 C_{N-H} は熱力学的には

図6 Pfeiffer ら⁽²⁹⁾による Nb-N-H 系の固溶度測定。
 (a) ∇ (N1.0原子%, H0.29), $\square$ (N1.8, H1.7)
 (b) $\triangle$ (N0.11, H0.31), $\circ$ (N0.11, H0.68) $\diamond$ (N1.0, H2.4) — 高純度試料

$C_{N-H} = C_H \cdot C_N \cdot \exp(B/kT)$ と書ける。ここで重要なことは C_H および C_N は各々まだ N にトラップされていない水素濃度、および水素をトラップしていない N の濃度でなければならないことである。V 族の場合一定量の水素を試料に加えた後に実験を行なうので(加えた水素は表面層のため外部には抜けない)試料中の全水素量 (C_H^0) は一定である。このため温度が下がり N-H ペアの形成が進むと C_H および C_N は減少する。従って上式により結果を解析する際 C_H および C_N として全水素量 (C_H^0) およびトラップ濃度 (C_N^0) を使うことは許されない。この場合は $C_H^0 - C_{N-H}$, $C_N^0 - C_{N-H}$ を使わなければならない。このことおよび水素の析出(溶解熱 ΔH で特徴づける)および不純物への結合(結合エネルギー B)の競合などを考えに入れると、N-H ペアの濃度 C_{N-H} は、 B , ΔH , C_H^0 , C_N^0 の4つのパラメーターで与えられる。この効果は高温(~ 200 K)でも無視できない。従ってこのことを考慮に入れずに $C_{N-H} = C_H^0 \cdot C_N^0 \cdot \exp(B/kT)$ を用いて得た B の値は真の値ではなくその下限と考えるべきであろう。特に O-H, O-D の結合エネルギーに差があるという Mattas ら⁽⁹⁾の結果は、Wipf らの考察が取入れられていないので再検討の必要があると思われる。また実験を行なう際 C_H^0 , C_N^0 等を定量的に知っておくことも不可欠な条件と考えられる。

上記の考え方は V 族のように水素全量一定という条件下で成立つものである。一方 Fe の実験に見られるように電解法で水素を加えながら実験を行なう場合には、こ

の条件が成立しない。別の解析法、考察が必要である。また Wipf らの解析も N は1個の H しかトラップできないという仮定に基づいているが、更に詳しい考察が行なわれている場合もある⁽³⁰⁾。

以上は N-H ペア、O-H ペアの濃度の平衡値を測定し結合エネルギーを得る場合について述べたが、後述する

図7 筆者⁽³¹⁾による Nb-N-H 系の急冷後の回復。
 (N0.04, H0.1) (水素: Closed Symbols)
 (重水素: Open Symbols)
 ρ_0 : 残留比抵抗, ρ_Q : 回復量, T_Q : 急冷温度 (K)

凍結法を利用すると非平衡に凍結されたNに数個のHがトラップされたペアについてもある程度知見を得ることができる⁽³¹⁾⁽³²⁾。図7は筆者らによる1例を示すもので、N-H系を4.2 Kに凍結した後の等時焼鈍の結果である。約80 Kを中心とした回復ステージがある。これはNにトラップされた数個のHからHが離脱し析出する過程であると考えられる。

この推定は、この回復が $H > N$ の条件の時にのみ起り、 $N > H$ の条件下では全く起らないことに基づく。前述したようにこの筆者らの結果は試料中の不純物および水素濃度を正確に知っておくことの重要性を示している。

4. 極低温での水素の移動

(1) 液体ヘリウムへの急冷

前節の最後でNを含む試料中でのHの凍結実験についてふれたが、ここでは高純度の試料での急冷実験の結果についてふれる。Nb, Ta, V中のHの拡散速度は室温以下でも非常に大きいので、急冷の媒体としては液体ヘリウム(4.2 K)を使用しなければならない。筆者ら⁽³³⁾は急冷温度としては100~200 Kと比較的低温を採用している。一方江沢, 山川⁽⁵⁾は高温(~1000 K)からの凍結法を考案、採用している。

(2) 急冷後の電気抵抗の回復

前節で述べたNb-N-H系での急冷後の電気抵抗の変化は、70 K以上で起る。室温以下での水素の拡散の早さから考えると、水素の移動の関係する現象が起る温度としてはそれ程異状ではない。しかしN, Oを抜いた高純

度試料での凍結後の回復はその様相が一変する。筆者ら⁽³³⁾, 江沢, 山川⁽⁵⁾およびEngelhardら⁽⁴⁾の実験結果は、基本的には次のようにまとめられる。図8に江沢, 山川⁽⁵⁾による一例を上げる。

(a) 回復は段階的に起る。すなわち回復はいくつかの副ステージから成立つ。

(b) 回復の開始温度は10 K付近(Ta-H, D, T)の極低温である。

(a)の結果は水素の凍結状態は1種ではなくいくつかの状態があること、(b)の結果は、水素の移動が極低温でも起り得ること、を示している。

(3) 極低温における水素の移動

この高純度試料に見られる副ステージを生ずる凍結された水素に関しては、その構造や状態についてはほとんど何も分かっていない。従って低温における水素の拡散の理論的予測から凍結状態を推定してみることにする⁽³⁴⁾。低温における水素のintrinsicな拡散については2つの考え方がある。第1は最も簡単なバンドモデル⁽³⁵⁾であって水素は全く等価なポテンシャルの中を移動する。高温ではポテンシャルの山を熱活性化により超えて移動するから通常のアレニウス型の温度依存性を与える。低温では、熱活性化で山をこえることはできないが、水素原子の質量が小さいため、谷から谷へのトンネリングによる移動が無視できない速度で起る。この拡散は温度によらない非熱拡散であるから、急冷によって温度を下げても水素の拡散を止めることはできない。このモデルによるならば、単一の水素は決して凍結されないことになる。急冷凍結された水素はすべて何かにトラップされた水素ということになる。この場合トラップからの離脱の過程が熱活性化であり実験で見出されている低い活性化エネルギー(~10 meV)は結合エネルギーということになる。江沢, 山川⁽⁵⁾はこのモデルをとりTa-H系に対して10~25 Kの副ステージに対しては格子間不純物, 35, 45 Kの副ステージに対しては置換型不純物を考えた。

第2の考え方としては、水素は格子中では、まわりの格子を歪ませてエネルギー的に他の格子点より安定になるというモデル⁽¹⁶⁾⁽³⁶⁾がある。このモデルでは水素は自分の作る格子歪により束縛されており(セルフトラップ)、他の格子点に移るためには熱活性化が必要である。このモデルに従えば、水素のintrinsicな拡散は温度の低下と共に遅くなり、4.2 Kでも単一の水素が凍結される可能性もある。前述したようにFlynn-Stonehamはこのモデルで、低温での拡散の温度依存性は $\exp(-E/kT)$ 型ではなく T^2 型であると予測した。しかし藤井ら⁽³⁷⁾は同様のモデルに立ち低温でも $\exp(-E/kT)$ 型になり得ることを示した。ただしこの場合活性化エネルギー E は高温のそれより小さくなる。

図8 江沢, 山川⁽⁵⁾による急冷後のTa-Hの回復。

Engelhard⁽⁴⁾は彼らによって行なわれた凍結水素の回復において Nb-H 系では 35 K のステージを Ta-H 系では 42 K のステージを単固溶水素の移動のステージと考えた。これらのステージが高温での Völkl ら⁽³⁸⁾の拡散の実験の外挿点に近いことが、この同定の主な理由である。上記の Flynn らのモデルとの関係についてはふれられていない。

(4) 凍結した水素の同位元素効果

筆者⁽³⁹⁾は急冷後の回復における同位元素効果を調べる目的で Ta 中の D (重水素), T (三重水素) についての凍結実験を行なった。その結果の一例を図 9 に示す。D と T を比較した場合、10~20 K に現われる副ステージは明確な同位元素効果を示す。すなわち T のステージは D のそれより数度高い。これらのステージを詳しく調べてみるとこのステージの反応速度は $\phi \exp(-E/kT)$ と表わされることができ、活性化エネルギーは 10 K 近辺のステージでは 10 meV 程度と低く、かつ D と T で差がない⁽⁴⁴⁾。すなわち T の回復の D に対する遅れの主要な原因は前指数項 ϕ による。筆者はこの極低温のステージの過程にトンネリング効果を含むと仮定した。この場合前指数項 ϕ にトンネリングパラメーター $\exp(-2\sqrt{2mV^2/\hbar^2})$ (m : 質量数, V : ポテンシャル障壁の高さ, a : 障壁の幅) を含むので m の差 ($D=2, T=3$) が指数的に ϕ の値を変える。 ϕ の値は D と T で 2 桁程度異なるという実験結果を用い、 V の値として高温の拡散の活性化

エネルギー⁽⁴⁰⁾ ($E \approx 160$ meV) をとると、 a の値として 0.06 nm が得られる。またこのトンネリングパラメーターを含む ϕ を用いて等温焼鈍の結果を解析すると、10 K ステージのジャンプ数としては 1 に近い値が得られた。この値をそのままとるならば Ta の D, T の 10 K 付近の回復は、D と T が 1 回移動することにより起る。すなわち D, T は 10 K では短距離の移動を行なっていることになる。一方この得られたジャンプ数を見掛けのものと考えることもできる。すなわち D と T は何かにトラップされており、その離脱過程は熱活性化であるが、その後は温度に依存せず自由に格子中を動くと考え、この場合にも得られるジャンプ数が 1 に近くなることは、例えば放射線損傷における Stage II (不純物からの格子間原子の離脱) の結果からも類推できる。現在のところ極低温で H, D, T が短距離拡散を行なうのか長距離拡散を行なうのか筆者らの結果のみでは結論できない。放射線損傷の実験における転位のピンニングの実験⁽⁴¹⁾に類似した実験があるいはこの点を明らかにするかもしれない。

(5) 水素の状態は 1 種か?

以上の解釈は水素の格子中での intrinsic な状態は唯一つであるという仮定から出発した水素モデル(バンドモデル, ポーラロンモデル)に基づいている。従って凍結後の回復に多数の副ステージが存在するという実験結果を説明するためにはバンドモデルでは種々の不純物によるトラップを推測せざるを得ない。またポーラロンモデルではあるステージを単一の水素の移動過程と同定してしまうとそれ以下の温度に出現するステージの解釈が困難になる。筆者の D, T の実験では高純度試料で、濃度が低い場合 (~500 原子 ppm) 10~35 K の副ステージが回復の大部分をしめる。従ってこれを minor な現象として無視することはできない。またこの副ステージを格子間不純物と関係させることも筆者の実験では困難である。例えば図 9 の Ta-D の結果では試料中の格子間不純物は数原子 ppm 以下であるのに対して、4.2~14 K の回復量は、100 原子 ppm 以上もの D 濃度になる。むしろ 10~35 K の回復は水素の intrinsic な性質に基づくと考えた方がよい。ここで前記のモデルと異なり水素の intrinsic な状態が 1 種でなく数種類あるとしたらどうか。そのような新しいモデルとして前述の深井、杉本⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾のモデルが上げられる。このモデルでは 1T site が完全格子中で安定であるが、4T, 6T site 等もまた存在可能である。それらの間のエネルギー差の計算値も数十 meV なので高温 (~300 K) では、4T, 6T などが熱力学的に安定に 1T site と共存することができる。

急冷凍結の実験結果をこのモデルに立って説明するならば次のように考えられる。すなわち急冷温度では 4T

図9 筆者⁽³⁹⁾による急冷後の Ta-D, Ta-T の回復 $D_1(7.3 \text{ K}) \rightarrow T_1(9.7 \text{ K})$, $D_2(10.5 \text{ K}) \rightarrow T_2(14.5 \text{ K})$ のシフトが見られる。Ta-D (RR=4200)

タイプその他が熱平衡で 1T と共に存在する。急冷により、4T タイプは 1T タイプに落ち込むことなく、4.2 K に凍結される。4.2 K では 4T→1T のエネルギー差を受取るだけの格子振動エネルギー (フォノン) がいないために、4T site の水素は凍結されたままである。ある温度になると格子振動エネルギーが高くなり遷移が起る。この場合、回復を説明するためには 4T と 1T で水素の電気抵抗への寄与が異なると仮定しなければならない。この例では 1T→4T の遷移は短距離であり、前述の D, T に見られた同位元素効果は 4T→1T の遷移にはトンネリングを含むことを示す。また回復の活性化エネルギー (～10 meV) は 4T→1T 間のエネルギー差ということになるが、これは計算値に近い値である。しかしこのような考え方は筆者の私見であって凍結後 4T→1T の遷移が起っているか、またそれが長距離か短距離か等の実験的検証はこれからの課題であろう。

5. お わ り に

本解説では主として室温以下の V 族金属中の水素の挙動について述べた。ここで取上げただけでもまだ未解決な問題が多く、更に詳しい実験および理論的考察が必要である。また重水素、三重水素等の研究も必要であると思われる。水素の結果からでは、これら同位元素の挙動を類推できないし、また三重水素の放射性は材料中の水素の研究において種々の利用価値がある (ただしその放射能については十分注意しなければならないが)。なお本解説では取上げなかったがすでに述べたようにミュオンの実験結果 (拡散, トラッピング) は水素の挙動を理解する上で重要である。これについては文献^{(42)~(44)}を参照されたい。

文 献

- (1) *Hydrogen in Metals I, II*, Ed. by G. Alefeld and J. Völkl, published by Springer Verlag, (1978).
- (2) R. Hanada, T. Suganuma and H. Kimura : *Scripta Met.*, **6**(1972), 483.
- (3) K. Faber and H. Schultz : *Scripta Met.*, **6**(1972), 1065.
- (4) J. Engelhard : *J. Phys. F : Metal Phys.*, **9**(1979), 2217.
- (5) T. Ezawa, K. Yamakawa and F. E. Fujita : *Proceeding of JIMIS-2, Hydrogen in Metals*, Japan Inst. Metals, (1980), 189.
- (6) A. S. Nowick and B. S. Berry : *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, (1972), 243.
- (7) P. Schiller and A. Schneiders : *Jülich-Conf.-2 (II)*, (1968), 871.
- (8) C. Baker and H. K. Birnbaum : *Acta Met.*, **21**(1973), 865.
- (9) R. F. Mattas and H. K. Birnbaum : *Acta Met.*, **23**(1975), 973.
- (10) C. G. Chen and H. K. Birnbaum : *Phys. Status Solidi (a)*, **36**(1976), 687.
- (11) P. Schiller and H. Nijman : *Phys. Status Solidi (a)*, **31**(1975), K 77.
- (12) P. E. Zapp and H. K. Birnbaum : *Acta Met.*, **28**(1980), 1275.
- (13) C. Wert : *Ref. (1) vol. II*.
- (14) R. Hanada : *Ref. (5) 185*.
- (15) Nb-N-H 系; 佐渡康則: 東北大学工学系研究科 (修士論文), (1980).
Nb-O-H 系; 篠原正秀: 東北大学工学系研究科 (修士論文), (1981).
- (16) C. P. Flynn and A. M. Stoneham : *Phys. Rev.*, **131**(1970), 3966.
- (17) G. T. Sellers, A. C. Anderson and H. K. Birnbaum : *Phys. Rev. (B)*, **1**(1974), 2771.
- (18) H. K. Birnbaum : *Proceeding of Int. Cong., Hydrogen in Metals*, Paris, Pergamon Press, (1977).
- (19) C. Morkel and H. Wipf : *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1978), 947.
- (20) H. K. Birnbaum and C. P. Flynn : *Phys. Rev. Lett.*, **37**(1976), 25.
- (21) E. Merzbacher : *Quantum Mechanics*, John Wiley and Sons, (1961), 64.
- (22) V. Narayanamurti and R. O. Pohl : *Rev. Mod. Phys.*, **42**(1970), 201.
- (23) B. S. Berry and A. S. Nowick : *Anelasticity and Internal Friction due to Point Defects in Crystals, Physical Acoustics*, Ed. by W. P. Mason, vol. III, Part A, Academic Press, (1966), 27.
- (24) H. K. Birnbaum : *Proc. 6th Int. Conf. on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids*, Ed. by R. R. Hasiguti and N. Mikoshiba, Univ. of Tokyo Press, (1977), 73.
- (25) H. Sugimoto and Y. Fukai : *Ref. (24) 389*.
- (26) H. Sugimoto and Y. Fukai : *Ref. (5) 41*; *Phys. Rev. B*, **22**(1980), 670.
- (27) K. Ozawa, S. Yamaguchi, Y. Fujino, O. Yoshinari, M. Koiwa and M. Hirabayashi : *Nuclear Inst. Methods*, **149**(1978), 405.
- (28) H. D. Carstanjen : *Proc. Int. Meeting, Hydrogen in Metals*, Münster, (1979), 499.
- (29) G. Pfeiffer and H. Wipf : *J. Phys. F : Metal Phys.*, **6**(1976), 167.
- (30) O. Yoshinari, M. Koiwa, H. Asano and M. Hirabayashi : *Trans. JIM*, **19**(1978), 171.
- (31) R. Hanada : *Ref. (18) 1B6*.
- (32) A. Gotoh, H. Yamakawa and F. E. Fujita : *Scripta Met.*, **13**(1979), 349.
- (33) R. Hanada : *Scripta Met.*, **7**(1973), 681.
- (34) R. Hanada : *Proc. Int. Conf., Effects of Hydrogen on Behaviors of Materials*, Moran, Ed. by A. W. Thompson and I. M. Bernstein, AIME, (1976), 676.
- (35) C. P. Flynn : *Phys. Rev.*, **171**(1968), 682.
- (36) 量子拡散については *Ref. (1) K. W. Kehr の論文* がある。
- (37) S. Fujii and Y. Uemura : *J. Phys. Soc. Japan*, **40**(1976), 1095.
- (38) J. Völkl, *et al.* : *Ref. (24) 485*.
- (39) R. Hanada : *Scripta Met.*, **11**(1977), 843.
- (40) J. Völkl and G. Alefeld : *Hydrogen Diffusion in Solid*, in *Diffusion in Solids*, Ed. by Nowick and Burton, Academic Press, (1975).
- (41) S. Okuda and M. Mizubayashi : *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 815.
- (42) ミュオン拡散の測定原理については *Ref. (1) vol. I, A. Seeger の論文* がある。
- (43) 塚田甲子男: 日本金属学会会報, **19**(1980), 587.
- (44) ミュオンスピン回転, 物理学論文選集 205, 山崎敏光, 永嶺謙忠編, 日本物理学会, (1979).