金属中の水素

III. 拡散過程

深井 有*

1. はじめに

金属中の水素原子は著しく速く拡散する。室温における拡散係数の値は Fe 中 H で $D \approx 1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ にも達しており、これは Fe 中 C に比べて 12 桁も大きい。これは拡散係数が最も大きな場合であるが、最も小さな部類に属する金属間化合物の水素化物 LaNi_5H_6 でも $D \approx 5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であって、他の原子拡散に比べればやはり何桁も大きい。

このように速い拡散は一体どのような機構で起るのだろうか。実はその答は今まさに得られつつあるところであって、一言でいうならば、格子間水素原子の量子論的性格によるものである。本稿ではいわゆる量子拡散機構によって金属-水素系における拡散がどのように理解されるのか、その大枠を説明しようとする。詳しくは筆者らによる総説⁽¹⁾を参照されたい。

本論に入る前に、水素原子拡散についての大まかな描像を把んでおくことにしよう。前回に述べたように、格子間水素原子は周囲の金属格子を歪ませることによってエネルギーの低い状態(セルフ・トラップ状態)になっており、こうして自分の掘った穴の中にあるひろがりを持って存在し、とびとびのエネルギー準位を占めている。有限温度では格子の熱振動のために水素原子の受けるポテンシャル場は間断なく揺らいでおり、そのためにエネルギー準位も密度分布も変化し続けているはずである。そして時折、大きな揺らぎを受けたときに、隣のサイトへの移動も起るに違いない。

格子間水素原子の量子論的性格はこのサイト間移動の

過程で重要な意味を持ってくる。水素原子の移動が、熱エネルギーをもらってポテンシャル障壁を跳び越えるというやり方で起るのではなく、ほぼ全温度領域にわたって隣り合うサイト間の量子論的な状態遷移(トンネル過程といってもよい)によって起るのだということは、最近ようやく明らかになってきた。

読者諸氏は、おなじみの原子拡散過程の知識をあてはめようとせずに、まず虚心に現象を眺め、そして筆者の説明に耳を傾けていただきたい。金属中水素の持つユニークな性質がやがて浮び上ってくるであろう。

2. 拡散係数の意味

金属中水素の拡散では種々の特異な状況が現われるので、まずはじめに拡散係数の持つ意味を明らかにしておこう。

一般に周囲からランダムな力を受けながらさまよい歩いている粒子を考えて、 n 回こづかれた後の位置と経過時間を

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t) &= \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \cdots + \mathbf{s}_n, \\ t &= \tau_1 + \tau_2 + \cdots + \tau_n \end{aligned}$$

と書くことにしよう。粒子は 1 回こづかれる毎にそれ以前の記憶を失ってしまうものとするれば、十分な時間が経過した後に、最初 $(\mathbf{r}, t) = (0, 0)$ にあった粒子が $(\mathbf{r}, t)$ に見出される確率 $P(\mathbf{r}, t)$ は、

$$P(\mathbf{r}, t + \tau) = \int P(\mathbf{r} - \mathbf{s}, t) P(\mathbf{s}, \tau) d\mathbf{s}$$

を展開して得られる式

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, t) + \tau \frac{\partial P}{\partial t} &= \int \left[P(\mathbf{r}, t) - (\mathbf{s} \cdot \nabla) P + \frac{(\mathbf{s} \cdot \nabla)^2}{2} P + \cdots \right] \\ &\quad \times P(\mathbf{s}, \tau) d\mathbf{s} \\ &\approx P(\mathbf{r}, t) + \int \frac{(\mathbf{s} \cdot \nabla)^2}{2} P \cdot P(\mathbf{s}, \tau) d\mathbf{s} \end{aligned}$$

* 中央大学教授；理工学部物理学科
Hydrogen in Metals III. Diffusion Processes: Yuh Fukai
(Dept. of Physics, Chuo Univ., Tokyo)
Keywords: hydrogen in metals, metal hydrides, diffusion,
quantum diffusion, tunneling
1985 年 6 月 26 日受理

をみatus. 拡散が等方的に起るときには, これより

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \nabla^2 P, \quad (1)$$

$$D = -\frac{1}{6\tau} \int s^2 P(\mathbf{s}, \tau) d\mathbf{s} \quad (2)$$

が得られる. とくに最小ジャンプのステップ長がすべて等しく, その平均ジャンプ時間が τ であれば式 (2) は見なれた形 $D = s^2/6\tau$ に帰着する. また t 時間後の位置を $\langle r^2 \rangle = \int r^2 P(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ から計算すれば $D = \langle r^2 \rangle / 6t$ が成り立つことは勿論である. このように定義された D は真の (intrinsic) 拡散係数またはトレーサー拡散係数と呼ばれる.

一方, 一様な外力 $\mathbf{F}$ を受けてドリフト運動をする粒子は媒質からランダムな力 (摩擦力といってもよい) を受けて不断に運動が乱されるために $\mathbf{F}$ に比例した流れを生ずることになる. すなわち

$$\mathbf{J} = B\rho\mathbf{F}. \quad (3)$$

B は易動度, ρ は単位体積当りの粒子数 (密度) である. B と D とは一般に Einstein の関係式

$$D = BkT \quad (4)$$

で結ばれている† (これは第 1 種揺動散逸定理の特別な場合である. 詳しくは文献 (2) 参照).

拡散粒子の密度が一様でないときには化学ポテンシャルの勾配が流れの駆動力を生ずるので

$$\mathbf{J} = -B\rho \text{grad } \mu = -B\rho \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \text{grad } \rho \quad (5)$$

となる. $D^* = B\rho \frac{\partial \mu}{\partial \rho}$ は Fick の拡散係数と呼ばれる量である.

拡散粒子の密度が低くて粒子間の相互作用が無視できる場合には

$$\mu = \mu_0 + kT \ln \frac{\rho}{\rho_0 - \rho}$$

と書けるので $D^* = kT \cdot B = D$ となるが, 一般には Fick の拡散係数と真の拡散係数とは等しくない.

とくにスピノーダル分解の臨界点では $\partial \mu / \partial \rho \rightarrow 0$ となるので流れは起らなくなってしまう. Nb-H 系についての例を図 1 に示す⁽³⁾. 臨界温度 (443 K) に近づくにつれて Gorsky 効果 (後述) のレスポンス時間が著しく長くなってゆくのがある. 念のために附言すれば, ここでは拡散そのものが遅くなったのではなく, 拡散が濃度勾配を減らす働きをしなくなったということである.

拡散粒子間の相互作用を化学ポテンシャルに $-u'\rho$ なる項を附加することによって表わすならば (前稿 I 参照)

† 正しくは右辺に相関因子 f がかかる. ここでは格子間原子を考慮するので $f=1$ としておく.

図 1 α -NbH_{0.26} における Gorsky 効果の測定例⁽³⁾.

$$D^* = Bk \left(T \cdot \frac{\rho_0}{\rho_0 - \rho} - \frac{u'\rho}{k} \right) \\ \approx Bk(T - T_0); \rho \ll \rho_0$$

という式が得られる. T_0 は密度 ρ に比例するだけでなく, 粒子間相互作用が弾性相互作用によるときには試料の形状にも依存するので単純ではない.

いずれにせよ, 拡散の機構を論ずる場合に必要なのは D (または B) なので, D^* から D を求めるには化学因子 $\partial \mu / \partial \rho$ を知らなくてはならない. 勿論, 粒子の巨視的な流れを論ずる場合には, D^* を含む拡散方程式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \text{div} (D^* \text{grad } \rho) \quad (6)$$

を考えることになる.

このように, 金属中水素の拡散においては, D と D^* を区別することは極めて重要なことである.

3. 拡散の測定法

金属中水素原子の拡散を測るためには, いろいろな方法が用いられている. その主なものと, 得られる情報を表 1 にまとめておく.

表 1 金属中水素拡散の実験方法.

①	透過・吸収・放出法 → 拡散係数・溶解度
②	弾性余効 (Gorsky 効果) → 拡散係数
③	NMR { 緩和時間 → ジャンプ頻度
磁場勾配法 → 拡散係数
④	中性子擬弾性散乱 (QNS)
{ $q < 1/s$ → 拡散係数
$q \sim 1/s$ → ジャンプ頻度・径路
⑤	急冷・回復実験 (電気抵抗)
⑥	内部摩擦

(1) 透過法⁽⁴⁾⁽⁵⁾

透過法は, 板状試料を透過する水素の流れを測るもので, ガス法では両面の圧力差, 電気化学的方法では電位差によって生じた流れを測る. 測定法としてはパルス印加後のレスポンスを測る方法と, 駆動力を繰り返し変化させて, 生じた水素の流れとの位相差を測る方法がある.

いずれにせよ、この方法では表面が流れの障壁となることが多いので注意を要する。通常は試料の厚みを変えることによって表面の影響を評価し、取り除く。この方法で得られるのは D^* であるが、低濃度の極限から D が求められる。吸収・放出法についても同様である。

(2) Gorsky 効果 (弾性余効) ⁽⁶⁾

格子間水素原子は格子膨張をひき起すので、試料に一樣でない応力を加えると、圧縮側から膨張側へ流れが生ずる。これが Gorsky 効果である。Nb-H 系についての測定例が図 1 に示してある。この実験から得られるのも D^* であるが、この場合にはレスポンス時間と緩和強度 (最終到達歪) の両方に $\partial\mu/\partial\rho$ 項が入っていることを利用して D^* から D を求めることができる。この種の実験は München グループによって精力的に行われた。

(3) 核磁気共鳴 (NMR) ⁽¹⁾

水素原子核 (^1H , ^2D , ^3T) はいずれも核磁気モーメントを持つので、周囲の原子核から受ける局所磁場の時間的変動がもたらす核スピン系のエネルギー緩和過程を調べることができる。すなわち核スピンの緩和時間 (T_1 , $T_{1\rho}$, T_2) から局所場のゆらぎの周波数スペクトルを求め、これから水素原子核の平均ジャンプ時間を求めることができる。このほかに核スピンの空間的な移動を調べる磁場勾配法と呼ばれる方法もあって、これからは拡散係数が直接に得られる。いずれにせよ、NMR 実験の試料中には水素濃度の勾配はなく、したがって実験からは真の拡散係数 D が求められる。

(4) 中性子擬弾性散乱 (QNS) ⁽⁷⁾⁽⁸⁾

試料中に送り込まれた中性子は拡散する水素原子とエネルギー、運動量をやり取りするので、中性子のエネルギー、運動量変化 ($\hbar\omega$ および $\hbar q$) を測ることによって水素原子のジャンプ頻度とジャンプ径路などを知ることができる。より詳しく言えば、QNS 実験から得られる非干渉性散乱関数 $S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, \omega)$ は 2. で述べた確率 $P(\mathbf{r}, t)$ のフーリエ変換

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \int P(\mathbf{r}, t) \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) d\mathbf{r} dt \quad (7)$$

になっている。

q の大きさがジャンプ距離の逆数 ($\sim 1/\text{s}$) 程度のときには、散乱関数はジャンプ径路や平均ジャンプ時間を反映する。このような情報は他の方法では得難い貴重なものである。この方法でミクロな拡散過程を調べた例として Pd 中の $\text{H}^{(9)}$, V, Nb, Ta 中の $\text{H}^{(10)(11)}$ についての文献をあげておくので興味のある方は参照されたい。

q が小さなところ (長波長極限 $q \rightarrow 0$) での散乱関数は r の十分大きなところの振舞いを反映する。拡散が等方的

な場合には式 (7) に拡散方程式の解 $P(\mathbf{r}, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp(-r^2/4Dt)$ を代入すれば

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Dq^2}{(Dq^2) + \omega^2} \quad (8)$$

が得られ、散乱関数の半値幅を q^2 に対してプロットすることによって拡散係数 D が求まる。この関係はジャンプ過程の詳細によらずに成り立つものであるから、例えばアモルファス合金中の拡散係数決定にも用いることができる。ここで得られるのも真の拡散係数 D であることに注意しておこう。

4. 拡散係数のデータ

bcc 金属, fcc 金属, 金属間化合物中の水素の拡散係数のデータを図 2~4, 表 2~4 にまとめておく†。他にも多くのデータが得られているが、ここでは水素原子拡散の一般的な特徴を説明するに必要な程度に止めておく (図・表 2, 3 のデータ源については文献 (1) を参照さ

図 2 bcc 金属中における水素同位体の拡散係数。

図 3 fcc 金属中における H の拡散係数。

† この分野の慣習にしたがい、エネルギーの単位としては eV を用いる。1 eV $\equiv$ 1.6×10^{-19} J。

図4 金属間化合物中におけるHの拡散係数.

表2 bcc 金属における水素同位体の拡散係数.

	T (K)	$D_0 (10^{-8} \text{ m}^2/\text{s})$	$E_a (\text{eV})$
Fe	H 290~1040	4.2	0.040
	D 273~ 317	4.2*	0.063
V	H {143~ 667	3.1±0.8	0.045±0.004
	{810~1380	8.9	0.113
	D 176~ 573	3.8±0.8	0.073±0.004
	T 133~ 353	4.9±1.0	0.092±0.004
Nb	H {108~ 250	0.9±0.2	0.068±0.004
	{250~ 560	5.0±1.0	0.106±0.006
	{873~1390	10	0.144
	D 148~ 560	5.2±1.0	0.127±0.006
Ta	H {90~ 190	0.028±0.012	0.042±0.006
	{250~ 573	4.2±1.2	0.136±0.010
	{986~1386	10	0.167
	D 146~ 573	3.8±1.2	0.153±0.008
	T 166~ 358	3.8±1.2	0.165±0.008

* Hの場合と同じと仮定して E_a を求めた.

表3 fcc 金属中における水素同位体の拡散係数.

	T (K)	$D_0 (10^{-7} \text{ m}^2/\text{s})$	$E_a (\text{eV})$
Pd	H {131~ 220	0.042	0.13
	{230~ 760	2.9	0.23
	D 218~ 333	1.7	0.206
	T 290~ 323	10.5	0.276
Cu	H 723~1200	11.3	0.40
	D 723~1073	7.3	0.38
	T 723~1073	6.1	0.38
Ni	H {620~1600	6.9	0.42
	{385~ 620	6.7	0.41
	{220~ 330	1.8	0.40
	D 220~1273	4.2	0.40
	T 723~1273	4.3	0.40

りたい. その他の多くのデータは文献(17)に集録されている.).

これらのアレニウス・プロットは直線または折れ線になっており, これは拡散が何らかの熱活性化過程によ

表4 金属間化合物中におけるHの拡散係数.

	T (K)	$D_0 (10^{-8} \text{ m}^2/\text{s})$	$E_a (\text{eV})$	文献
$\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$	101~374	5.9	0.225	(12)
$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}$	230~360	3±1	0.22 ±0.02	(13)
CrMnH_3				
LaNi_5H_6	280~400	21±7	0.275±0.015	(14)
$\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$	423~498	0.67±0.03	0.28 ±0.04	(15)
Ti_2NiH_2	428~523	2±1	0.345±0.045	(16)
FeTiH	633~759	7.0±3.6	0.50 ±0.05	(17)

て起ることを意味している. 折れ線になるのは温度領域によって別の熱活性化過程が効いてくるのであろう. また, いずれの場合も高温の極限で拡散係数は $D_0 \sim 10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ というほぼ一定値になっており, これはジャンプ頻度が格子の振動数(デバイ振動数 ν_D)程度になることを意味している.

さらに, bcc 金属と fcc, 金属間化合物とを比較してみると次のような違いが見られる.

(1) bcc 金属の方が大きな拡散係数を持つ.

図2の中で最も拡散の遅い Ta 中の T が, 図3,4の中で最も拡散の速い Pd 中 H, Laves 相化合物中の H と同程度になっている.

(2) bcc 金属中での活性化エネルギー E_a は同位元素によって異なるが, fcc 金属中ではほとんど差異がない.

D_0 の値と E_a の同位元素効果を大まかに眺める限り, fcc 金属中の水素原子拡散は古典的な over-barrier ジャンプ過程とさほど異なった様子を示していないが, bcc 金属中の拡散は古典的な熱活性化過程とは著しく違ったものであることが推察される.

拡散の機構については次節で考察する.

5. 拡散機構⁽¹⁾

水素原子の拡散に非古典論的性格が顕著に見られる bcc 金属の場合からその機構を考察しよう.

前稿 I, II で述べたように, bcc 金属 V, Nb, Ta 中の水素の占有位置は T サイトである. ジャンプ経路については Jülich グループによる QNS 実験とその詳細な解析が行われて, その結果, ジャンプは約 600 K 以下の広い温度範囲にわたって隣り合う T サイト間に起っているが, より高温ではダブル・ジャンプなどの, 一度により長距離を移動する過程が卓越してくることが示された⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

ここでは隣り合う T サイト間のジャンプ機構を少し詳しく考えてみよう.

図5(a)に示すように水素原子はセルフ・トラップ状態にあるので, そのエネルギー単位は隣の(空の)サイトよりも低くなっている. したがって隣り合うサイト間の

図5 セルフ・トラップ状態(a)にある水素原子は、一致事象の際のトンネリング(b)によって、隣のセルフ・トラップ状態(c)へ移動する。

移動——すなわち両サイトにおける量子状態間の遷移(トンネル過程と言ってもよい)——はそれらのエネルギー単位が格子の熱振動によってたまたま一致したとき(一致事象)だけに起り得ることになる(図5(b))。この場合、活性化エネルギーは一致事象をもたらす格子変形を生ずるために必要なエネルギーである。

一致事象が起きたときに水素原子が隣へ移動する確率は、サイト間遷移の行列要素(トンネル行列要素) J の大小でさまる。格子振動の周期($\sim 1/\nu_D$)に比べて水素原子の量子状態変化に要する時間($\sim h/J$)が短かければ(すなわち $J > h\nu_D$ では)サイト間遷移は必ず起り、逆に $J < h\nu_D$ ではサイト間の遷移は J^2 に比例する確率で起る。いずれの場合もサイト間のジャンプ頻度は熱活性化型の式 $w = w_0 e^{E_a/kT}$ で表わされるが、 $J > h\nu_D$ (断熱的トンネル過程)では $w_0 \sim \nu_D$ となってすべての場合に w_0 はほぼ同じ値をとるのに対して、 $J < h\nu_D$ (非断熱的トンネル過程)では $w_0 \propto J^2$ となって、 J の値の大小によって異なることになる。非断熱過程の w_0 の値は断熱過程に比べてかなり小さくなるはずであって、決して同程度になることはない。

前稿Ⅱで述べた量子論的計算を bcc 金属中での T-T ジャンプ過程に適用して求めた J と E_a の値を表5に示す⁽¹⁸⁾。一致事象としては1個の水素原子が隣り合う2個のTサイトを等分に占有してエネルギーが極小となるように格子緩和が起った状態(2T状態)を考えて、2T状態での行列要素 J を計算するとともに、Tサイトにセルフ・トラップされた状態(1T)と2T状態のエネルギー差(ΔE_{2T-1T})として E_a を求めている。計算結果は ΔE_{2T-1T} がHとDではほぼ同じであること、行列要素 J には大きな同位元素効果があって、 $J_H/J_D \sim 10$ であること、などを示している。最近、低温における比熱と中性子散乱の実

表5 bcc 格子中のTサイト間の移動におけるトンネル行列要素と活性化エネルギー。一致事象としては2T配位を考えている⁽¹⁸⁾。

金 属	$J(\text{meV})$		$\Delta E_{2T-1T}(\text{meV})$	
	H	D	H	D
V	10	1	19	24
Nb	3	0.15	29	29
Ta	1	0.1	31	30

験から J の値が求められて、表5の計算値とかなりよく合う結果が得られている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

ここで行列要素 J の持つ意味を説明しておこう。隣り合うサイト間の距離が近くなり、それらを隔てるポテンシャルの山が低くなると、各々のサイトに局在していた波動関数には重なりが生ずるようになり、その結果、エネルギー単位は対称的な波動関数を持つ状態と反対称的な波動関数を持つ状態に分裂する。この分裂の大きさが $2J$ に等しい。この状況は量子力学の教科書にある水素分子の場合とよく似ている。

表5に掲げた計算結果において J_H が J_D より大きいのはHの波動関数のほうが空間的にひろがっているためであり、Ta, Nbに比べてV中の J が大きいのは格子定数が小さくなるにつれてTサイト間距離が短くなるためである。また、これらの数値は基底状態(零点振動状態)に対するものであるが、振動励起状態の波動関数は一般にもっと広がっているため J の値もこれより大きくなるはずである。とくにポテンシャルの谷から抜け出すほどに高い励起準位ともなれば J の値は非常に大きくなって、容易に $J > h\nu_D$ の条件をみたすようになるに違いない。

これだけの事柄を念頭において、再び図2を眺めてみよう。まず拡散係数は $T \rightarrow D \rightarrow H$, $Ta \rightarrow Nb \rightarrow V \rightarrow Fe$ の順に大きくなっており、これは J が大きくなる順になっていることがわかる(Feの格子定数はVよりも小さいので、 J はVよりも大きいものと考えられる)。次に個々の場合を考えると、Ta中Hの低温領域では基底状態間に非断熱的トンネル過程による遷移が起っているものと見られる。これは E_a の値(42 meV)が ΔE_{2T-1T} の計算値(~ 30 meV)に近く、また w_0 の値も ν_D より2桁余り小さいことから結論される。またFe, V中のHとFe中Dでは、 $w_0 \sim \nu_D$ で、 E_a は ΔE_{2T-1T} の計算値に近づいているが、これは J の値が十分大きいために基底状態間の遷移が断熱的に起っていることを示すのであろう。その他の場合は E_a が ΔE_{2T-1T} の計算値よりかなり大きくなって、高温の極限では $w_0 \sim \nu_D$ となる傾向を示しているが、これは高温になるにつれて振動励起準位間の遷移が効いてくるようになり、十分に高温ではそれが断熱的に起ることを意味するものに相違ない。表5の計算値にもとづくこのような解釈の正しさは、最近、より詳しい計算によって確認された⁽²¹⁾。

bcc 金属は水素原子拡散の機構を解明するための自然のカatalogを用意してくれていた、ということができようか。

bcc, fcc 格子中の水素原子拡散の違いは J の大きさの違いによるものとして理解できる。前稿Ⅱで述べたように、bcc 格子中の水素原子に対するポテンシャルはTサ

イト間が比較的浅い谷でつながっていて、波動関数はその方向に張り出していた。一方、fcc 格子中のポテンシャルは、O サイト、T サイトにかなり深い孤立した谷があって、波動関数はその中に閉じ込められている。また隣り合うサイト間の距離もかなり長く、Ta 中の T サイト間距離が 0.12 nm であるのに対して Pd 中の O サイト間距離は 0.27 nm である。このような事情によって、fcc 格子中の隣り合う O サイトの基底状態間の J の値は bcc 格子中の T サイト間に比べて何桁も小さくなり、基底状態間の遷移はほとんど起り得なくなっている。サイト間の遷移はポテンシャルの谷を抜け出す位に高い励起単位を介してのみ起り得るということになる。このようなエネルギー単位に対しては J が急に大きな値をとるようになるはずなので、遷移は断熱的に起ると考えてよからう。こうして fcc 格子中でのサイト間移動は古典的な over-barrier 過程と見かけ上ほとんど変わらないことになる。

複雑な構造を持つ金属間化合物の場合も事情はほぼ同様で、等価なサイト間の距離は長く、等価でないサイトを介してつながっているの、サイト間移動はやはり over-barrier 過程に近い形でしか起り得ないのであろう。

例外は C14 構造を持つ Laves 相化合物 (TiMn₂ など) である。この場合、TiMn₂ 当り 17 個の T サイトがある中で水素原子は 2Mn-2Ti で囲まれるサイト (2-2 サイト) を占有することが知られているが、この 2-2 サイトは等価な 6 個が正六角形を形成し、これらが 1 個の 3-1 サイトを介して隣の 6 角形とつながっている。そして、これらのサイト間距離はかなり短い。図 4 の中で Laves 相化合物 (Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH₃, Ti_{1.2}Mn_{1.8}H₃) の拡散係数が大きくなっているのは、このようにサイト間の連結性のよい構造を持つためと考えられる。

水素貯蔵材料としての応用の立場からは拡散の速いものが求められるわけであるが、ここに述べたことから判断する限り、金属間化合物にそれを望むのは無理であろうと考えられる。

6. 低温における拡散

拡散係数の測定は、低温になるにつれてむずかしくなる。それは拡散が遅くなることにもよるが、水素の固溶度が著しく小さくなってしまいうために大抵の測定法が使えなくなってしまうためである。

ここでは 2 つの特別な方法——急冷・回復法と γ 線角度相関法——によって得られたデータをもとにして低温領域での水素原子拡散の様子を描き出し、その機構を考えることにしよう。

花田ら⁽²²⁾は固溶度減少の困難を克服するために、

格子欠陥の分野でよく用いられていた急冷・回復法を応用することを考えた。すなわち、適当な温度で固溶状態にある水素を低温に急冷して凍結し、加熱に伴って水素原子が移動してクラスターを形成する過程を追跡することによって拡散過程を調べようとしたわけである。水素原子の分布状態変化の検出に用いた電気抵抗測定は極めて感度が高いので、水素濃度は数 100 ppm もあれば十分に測定ができる。

Ta 中の H, D, T (~3000 ppm) を液体窒素温度から液体ヘリウム温度に急冷し、その後の等時焼鈍に伴う電気抵抗の変化率 $d\rho/dT$ を測定した結果が図 6 である。横軸は焼鈍温度で、H, D, T で少しずつずらしてある。これから、回復は段階的に起ること、H, D, T の回復ステージは温度軸をずらすことによって重ね合わされること、などがわかる。さらに各ステージは熱活性化過程であって、D, T の対応するステージは同じ活性化エネルギー

図 6 Ta 中 H, D, T についての急冷・回復実験⁽²²⁾。等時焼鈍に伴う電気抵抗の回復率を焼鈍温度の関数として示したもの。H, D, T に対する温度スケールは 1:1.3:1.7 の比にずらしてある。

表 6 Ta 中 D, T についての急冷・回復実験から得られた回復ステージと、その中心温度と活性化エネルギー⁽²²⁾。

回復 ステージ	D		T	
	中心温度 (K)	E_a (meV)	中心温度 (K)	E_a (meV)
I	7.25	10	9.75	10
II	10.5	15	14.5	13
III	17	23	?	24
IV	~24	31	~33	31
V	~34	31	~45	45
VI	~44	58	~56	55

ギー E_a を持つことも示された。花田によって得られた各ステージのピーク温度と E_a の値を表 6 に掲げておく。この結果から、各ステージはそれぞれ異なるトラップ状態から水素原子が解放される過程であると考えられる。ただし、これらのトラップ状態がどのようなものであるかは、今のところ明らかではない。

ここでは、トラップの性質の詳細に立ち入らずに、これらの実験結果から水素原子拡散についての情報をひき出すことを試みよう⁽²⁴⁾。

ともかく電気抵抗変化が起るためにはかなりの個数の水素原子が集まらなくてはならないはずなので、かりに 10~100 個からなるクラスターが形成されるものと考えてみると、クラスター形成のために D 原子が移動すべき距離は $R \approx 2.4 \sim 5.2$ nm となり、各ステージの回復が起るに要する時間 t_s を用いれば拡散係数は $R^2/2t_s$ によって概算できる。こうして得られた拡散係数 D_{eff} と活性化エネルギーから描いたアレニウス・プロットを図 7 に示す。ここに得られた D_{eff} の値は高温側のデータからの外挿値に比べると桁違いに大きい。このことはすでに花田によって指摘されていたところである。

図 7 Ta 中 D についての急冷・回復実験から求められた見かけの拡散係数⁽²⁴⁾。Gorsky 効果から得られた結果もあわせて示してある。

この図から真の拡散係数 D を求めるには次のようにすればよい。まず 1 個の水素原子がトラップ状態と自由に移動できる状態にある時間を t_b , t_f とすれば、 $D_{\text{eff}} = D \cdot t_f / (t_f + t_b)$ が成り立ち、 t_b/t_f は平均としてトラップ状態と自由状態にある水素原子数の比 n_b/n_f に等しいことに注意する。トラップの束縛エネルギーを E_b とすれば

$$n_b/n_f = (n_b/n_f)_0 \exp(E_b/kT) \quad (9)$$

と書けるので、 $n_b \gg n_f$ という条件下では

$$D \approx D_{\text{eff}} \cdot (n_b/n_f) = D_{\text{eff}}^0 \cdot (n_b/n_f)_0 \exp\left(-\frac{E_a - E_b}{kT}\right) \quad (10)$$

となる。従って D_{eff}^0 を $D_{\text{eff}}^0(n_b/n_f)_0$ に、 E_a を $(E_a - E_b)$ に置換すれば、 D_{eff} から D が求められる。

実際の手続は次のようにする。まず低温のステージ I の E_b を適当に仮定して、アレニウス・プロットの勾配だけを E_a から $(E_a - E_b)$ に変える。次にステージ II の線分をステージ I の線分に滑らかにつながらるようにステージ II の E_b をきめる、という具合にしてステージ VI までつなぐと 1 つの曲線(折れ線)が得られる。こうしてステージ I の E_b のえらび方による一群の曲線が得られる。この中から 1 つをえらび出すには Ta 中 T の低温側のデータに着目する。図 6 で最も低温での実験データを眺めてみると、Ta 中の T は温度 1 K 以下でも移動できることがわかる(H, D では T の最低温ステージに対応するものが観測されていないが、これは拡散が速すぎるために急冷途中ですべてクラスターを作ってしまったものと考えられる)。この最低温ステージの E_a は約 2 meV 以下と見積られるので、これになめらかにつながるためにはステージ I の $(E_a - E_b)$ は 2 meV 以下でなくてはならない。すなわちステージ I の温度での真の活性化エネルギーは $(E_a - E_b) \approx 0$ でなくてはならない。最後に、 D_{eff}^0 を $D_{\text{eff}}^0(n_b/n_f)_0$ で置換するために $(n_b/n_f)_0$ の分だけ全体を下へ平行移動する。ここでは $(n_b/n_f)_0 \approx 1/10$ としてある。

こうして得られた真の拡散係数 D のアレニウス・プロットを高温領域のデータも含めて図 8 に示す。液体窒素温度附近を境として拡散係数の温度依存性が全く変わっていることがわかる。実は、図 8 の下半分にあるように、このような温度依存性は Cu 中の正ミューオンについて既に見出されていた⁽²⁵⁾。

Ta 中の H については、最近 γ 線角度相関(PAC)の実

図 8 Ta 中 H, D, T の拡散係数⁽²⁴⁾。高温領域(勾配の急な部分)は Gorsky 効果から、低温領域(ほとんど水平な部分)は急冷・回復実験の解析から得られたもの。参考のために Cu 中の正ミューオンの拡散係数も示してある。

験からも拡散係数が推算されている⁽²⁶⁾。この方法では Ta 中に添加した ^{181}Hf (~ 300 ppm) に水素 (~ 1000 ppm) をトラップさせておき、 ^{181}Hf が原子核崩壊して ^{181}Ta になり束縛作用がなくなった後に水素原子がここから離れてゆく時間を測る。その結果、拡散係数は $\sim 3 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($T=15 \text{ K}$) から $3 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($T=29 \text{ K}$) という、 D_{eff} (図 7) と D (図 8) の中間の値をとり、これを熱活性化過程と見なすならば活性化エネルギー $E_a \simeq 10 \sim 15 \text{ meV}$ を持つことが見出された。 E_a の値からすると、この実験で観測されたのは真に自由な移動ではなくて、急冷・回復実験のステージ I $\rightarrow$ II に相当するものではないかと考えられる。この実験によれば大部分の Hf 原子は 2 $\sim$ 3 個の水素原子をトラップしていると考えられているので、 $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ の原子核崩壊直後に水素原子 2 個、3 個からなるクラスターが形成されることは十分に予測される。この実験から得られた拡散係数の値が図 7 のステージ I, II の外挿とほぼ合うのも、この推論の裏付けといえよう。

ところで低温領域でのほとんど温度に依存しない水素原子拡散は、一体どのようにして起るのだろうか。低温では格子振動が静かになってしまう (フォノン数が少なくなってしまう) ので、フォノンの助けをかりないですむ何らかの機構がなくてはならない。ここで考えられるのは、水素原子がセルフ・トラップされた状態、すなわち水素原子・金属格子の歪・伝導電子分布を含む全体が、そっくりそのまま隣へ移動するというトンネル過程である。もともと隣り合うサイトにあるセルフ・トラップ状態は全体として等価であるから、トンネル過程で移動ができるはずである。

最近、近藤⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾、山田ら⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾によって指摘されたところによれば、この移動過程において伝導電子が決定的に重要な役割を果たしている。これは伝導電子のエネルギー状態がほとんど連続的といえるほど密に存在しているので、伝導電子と拡散粒子 (水素原子) とはどれほど小さなエネルギーでもやり取りができる、という事情による。すなわち、伝導電子は粒子の運動に追随するために状態変化をするが、それが逆に粒子の運動に影響を及ぼすわけである。

近藤、山田らの理論によると、セルフ・トラップ状態全体のトンネル過程に対する J は

$$J = J_0 e^{-S} (kT/W)^K \quad (11)$$

と書ける。 J_0 は隣り合うサイト間の水素原子に対するトンネル行列要素、 e^{-S} は格子歪を隣へ移す効果で低温領域では $1/10$ 程度の量、 $(kT/W)^K$ は伝導電子分布を隣に移す効果を表わすものである (W : 伝導電子のエネルギー帯の幅、 K : 粒子と伝導電子との結合定数)。

トンネル効果による移動の遷移確率 w は $J^2 \rho(E)$ に比

例するが、状態密度 $\rho(E)$ には kT 程度の幅があるので、結局

$$w \propto T^{2K-1} \quad (12)$$

となる。 K は 1 価の荷電粒子については 0.5 より小さい量なので、移動の頻度は低温になるにつれてむしろ高くなる。実際このような傾向は Cu 中の正ミューオンで観測されており、この場合 $K=0.32$ となっている。

以上は完全結晶中に拡散粒子が 1 個だけある場合にあってはまる議論であるが、実際には格子欠陥との相互作用などのために拡散粒子のエネルギー単位には分布が生ずる。この分布の幅を E_1 とすれば、 $kT < E_1$ となるような低温領域では拡散粒子が低いエネルギー単位だけを占めるようになるので、低温で動き易くなる傾向は抑えられて

$$w \propto T^{2K} \quad (13)$$

となることが予測される⁽³¹⁾。この温度依存性も、格子欠陥や不純物原子を添加した Al 中の正ミューオンについて観測されている。

いずれにせよ、このような機構によって起るジャンプの温度依存性は小さいもので、図 8 の低温領域の挙動をよく説明している。

低温領域における水素原子拡散については、ようやくその謎を解く鍵が得られたところであって、ここに述べたことは必ずしもまだ確立されたわけではない。実験・理論ともに今後の努力がまたれる。理論の詳細については近藤の解説⁽²⁸⁾を参照されたい。

7. お わ り に

上に述べたことから、金属中の水素原子拡散がふつうの原子拡散とはかなり違ったものであることがお分かりいただけたと思う。その移動の機構は、高温領域では格子振動によって一致事象が起ったときの水素原子のトンネリング、低温領域では伝導電子の助けをかりたセルフ・トラップ状態全体のトンネリングによるもので、これらはいずれも純粋に量子論的なものである。古典的な熱活性化による over barrier 過程とは全く異なる。

なお、このほかに、低温ではフォノンの吸収・放出による移動 (2 フォノン過程) があるはずであるという Flynn-Stoneham の理論⁽³²⁾があり、多くの人がこれによって議論しているが、この過程に特徴的な T^7 依存性は未だ実験で見出されたことはない。多分、セルフ・トラップ状態全体のトンネリング過程のほうが卓越してしまうのであろう。

最後につけ加えておくと、低温領域でセルフ・トラップ状態のトンネル移動が起る限り、水素原子を急冷・凍結することはできない。それができるものはサイト間距離が長くて J_0 が非常に小さいときか、格子が甚だしく

乱れていてトンネル過程で移るべき等価な状態が得られないときに限られる。また、この機構は伝導電子の存在によって初めて可能となるので、金属中の水素に特有なものであることも強調しておきたい。

金属中水素の拡散機構については、ようやくその一般描像が得られたというところであって、個々の場合についてのより具体的な研究は今後に残されている。そのような研究からまた新しい問題が提起されることもある。たとえばV中の水素の拡散が弾性変形によって飛躍的に促進されることが見出されているが、これはまさにそのような問題である。拡散への応力効果については続稿Vに述べる予定である。

文 献

- (1) Y. Fukai and H. Sugimoto : Adv. Phys., 印刷中.
- (2) 岩波講座「現代物理学の基礎」6. 統計物理学, 岩波書店, (1972).
- (3) G. Alefeld, G. Schaumann, J. Tretkowski and J. Völkl : Phys. Rev. Lett., **22** (1969), 697.
- (4) T. Tanabe, Y. Yamanishi and S. Imoto : Trans. JIM, **25** (1984), 1.
- (5) 林 安德, 永野 貢, 大谷南海男 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 48.
- (6) J. Völkl : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **76** (1972), 797.
- (7) D. Richter : *Neutron Scattering and Muon Spin Rotation*, Springer, Berlin, (1983), 85.
- (8) H. Zabel : *Nontraditional Methods in Diffusion*, Ed. by G.E. Murch, H.K. Birnbaum and J.R. Cost, Met. Soc. of AIME, N.Y., (1984), 1.
- (9) J.M. Rowe, J.J. Rush, L.A. de Graaf and G.A. Ferguson : Phys. Rev. Lett., **29** (1972), 1250.
- (10) V. Lottner, A. Heim and T. Springer : Z. Phys., **B32** (1979), 157.
- (11) V. Lottner, J.W. Haus, A. Heim and K.W. Kehr : J. Phys. Chem. Solids, **40** (1979), 557.
- (12) R. Hempelmann, D. Richter and A. Heidemann : J. Less-Common Met., **88** (1982), 343.
- (13) R. Hempelmann, D. Richter, R. Pugliesi and L.A. Vinhas : J. Phys. F, **13** (1983), 59.
- (14) D. Richter, R. Hempelmann and L.A. Vinhas : J. Less-Common Met., **88** (1982), 353.
- (15) J. Töpler, H. Buchner and H. Säuferer : J. Less-Common Met., **88** (1982), 397.
- (16) E. Lebsanft, D. Richter and J.M. Töpler : Z. Phys. Chem., **116** (1979), 175.
- (17) J. Völkl and G. Alefeld : *Diffusion in Solids*, Ed. by A.S. Nowick and J.J. Burton, Academic Press, N.Y., (1975), 232.
- (18) H. Sugimoto and Y. Fukai : Hyper. Interact., **17-19** (1984), 139.
- (19) H. Wipf, A. Magerl, S.M. Shapiro, S.K. Satija and W. Thomlinson : Phys. Rev. Lett., **46** (1981), 947.
- (20) H. Wipf and K. Neumaier : Phys. Rev. Lett., **52** (1984), 1308.
- (21) H. Teichler and A. Klamt : Phys. Lett. A **108** (1985), 281.
- (22) R. Hanada : *Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals*, Supplement to Trans. JIM, Vol. 21 (1980), p. 185.
- (23) 花田 黎門 : 日本金属学会会報, **20** (1981), 823.
- (24) Y. Fukai : Jap. J. Appl. Phys., **23** (1984), L596.
- (25) R. Kadono, J. Imazato, K. Nishiyama, K. Nagamine, T. Yamazaki, D. Richter and J.M. Welter : Hyper. Interact., **17-19** (1984), 109.
- (26) A. Weidinger and R. Peichl : Phys. Rev. Lett., **54** (1985), 1683.
- (27) J. Kondo : Physica, **B126** (1984), 377.
- (28) 近藤 淳 : 固体物理, **20** (1985), 11.
- (29) K. Yamada, A. Sakurai and M. Takeshige : Prog. Theor. Phys., **70** (1983), 73.
- (30) K. Yamada, A. Sakurai and S. Miyazima : Prog. Theor. Phys., 印刷中.
- (31) 杉本秀彦 : 私信.
- (32) C.P. Flynn and A.M. Stoneham : Phys. Rev., **B1** (1970), 3966.