

Title	水素結合系中の陽子による電気伝導
Author(s)	皆川, 功
Citation	物性研究 (1970), 14(3): 210-219
Issue Date	1970-06-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/88114
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

水素結合系中の陽子による電気伝導

東大理 皆川 功

(5月19日受理)

§ 1.

半導体の中に陽子半導体というものがあり、電気伝導は陽子によつて運ばれ、その温度依存性は多くの半導体と同じように熱活性型となる。氷がそのよい一例であり、他にある種のポリマーにおける電気伝導がその中に含まれる。これらの物質の構造に共通するものは水素結合のあみの目を持つことであり、電気伝導はその乱れが、電場により系統的に移動してゆくことによる。いま氷を一つの例として、その構造を借りて直流伝導機構のモデルを考えてみよう。

氷の基本構造は酸素原子のつくる格子によつて決定されている。水素原子は二つの相隣る酸素原子を結ぶ線上にあつていわゆる水素結合を作つていて、全体として多様な配置を結晶中につくり出す。酸素原子の最近接酸素原子の数は4で、その方向は正四面体の中心に一つをおいて四つの頂点に酸素原子をおいたものに近い。(厳密にはこれとやや異なるが、ここでは簡単のため、酸素原子がダイヤモンド構造を作るものとして取りあつかう)。そこで図1に示すように酸素間の距離は 2.76 \AA であり、水素は相隣る酸素と酸素の線上でいずれかの酸素から 0.99 \AA 離れた二つの位置のうちいずれか一方のみにいて水素結合を形成する。水素の席は一つの酸素の近くに四つあることになるが、そのうち二つのみに水素がいて水分子を形成する。

電気伝導の carrier は上記の配列中に生じた水素の配位の欠陥と考えられる。この欠陥には四種類ある。すなわち図2に示した D , L , H_3O^+ , OH^- の四種である。このうち H_3O^+ 欠陥が直流の電気伝導の carrier として主役を演じていることが、種々の実験から予想されるので、ここでは H_3O^+ 欠陥の移動度を問題とする。電気伝導度の活性化型温度依存性の一部は少なくともこの carrier 濃度が温度が温度に依存することに由来する。

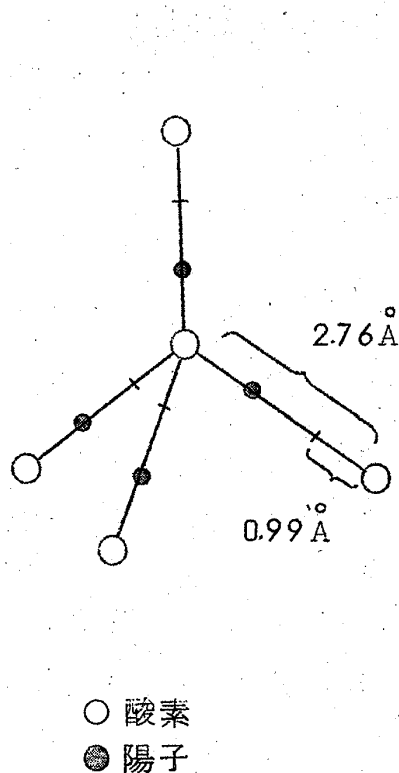


図 1

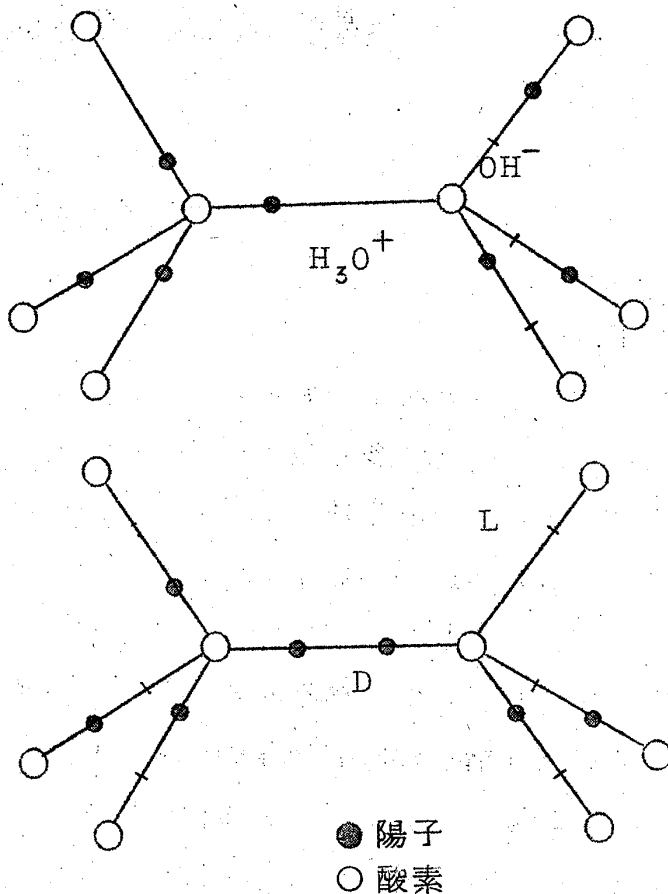


図 2

§ 2

H_3O^+ 欠陥は図3に示すように酸素原子の近くに三つの陽子が存在し、その移動の様子は図4に例示されている。陽子が番号の順に隣の安定位置に移ると H_3O^+ 欠陥は順に移動する。

Bulk における H_3O^+ 欠陥の移動度が測定され、最近の結果によると、移動度は熱活性型とならずに、 $-10^\circ C$ 附近では、温度が下がると増加し、 $-10^\circ C$ で $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V sec}$ であると報告されている。¹⁾ この移動度を通常のイオン伝導のものと比較すると、移動度自体が熱活性型ではないことと、その値がイオン伝導としては非常に速い値であることが注目される。温度が下がると移動度が増加することは半導体における電子の移動度と同じ傾向である。^{1) 2)} また最近 H_3O^+ のホール効果が観測されたとの報告もあつて、通常のイオン電流としては理解し難い点が多い。これらのことはイオンの移動が熱活性をとるなりホッピングでなく、ひきつづく移動の過程が干渉し合うバンド型である

ことをしさを。すなわち図4で1が起きて陽子とその定められた安定位置に到着する前に2が起きて別の陽子が出発する。すなわち陽子の移動が波のように伝わってゆくものとみてよいであろう。

このような立場から以下氷の中に欠陥として H_3O^+ が一つだけある系を考え、この H_3O^+ 欠陥の運動をモデル的に調べてみよう。

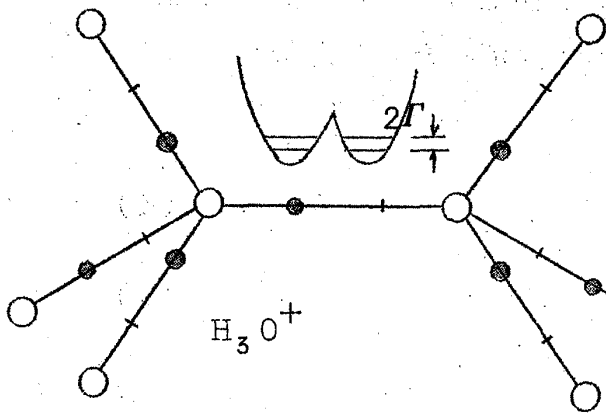


図 3

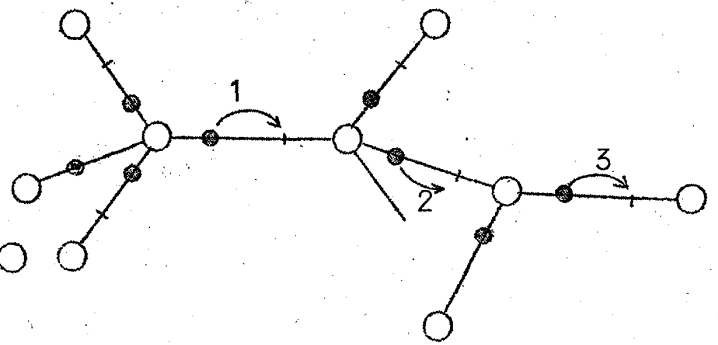


図 4

§ 3

H_3O^+ 欠陥がある酸素原子に局在している状態の一つを α と記す。記号 α は H_3O^+ がいる酸素格子点のみを指定するのではなく、氷の中の他のすべての陽子の配列をもあわせて指定するものとする。一つでも陽子の配置の異なる状態は別の状態とみなす。

状態 $|\alpha\rangle$ の H_3O^+ を構成する一つの陽子が O-O 結合にそつて隣りに移り、別の状態 $|\beta\rangle$ になつたとする。この陽子に働くポテンシャルは、他の陽子からの影響として最近接六つの陽子からの静電力を考えるかぎり、O-O 結合の中心に関して対称になる(図3)。この二極小対称ポテンシャルは極小間の距離が短い (0.78 \AA) ので陽子のトンネルが起る。この水素結合ポテンシャル中の陽子の bonding と antibonding の状態間のエネルギー差を 2Γ とすると、陽子のトンネルにより状態 $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ はエネルギー Γ で結合する。このようにして状態は、 H_3O^+ を構成する陽子のトンネル移動によつてのみ結合されるとする。

皆川 功

ハミルトニアンは次のようになる。

$$H = \sum_{\alpha \neq \beta} \Gamma_{\alpha\beta} a_{\alpha}^{+} a_{\beta} \quad (1)$$

ここでオペレーター a_{α} , a_{α}^{+} は次のように定義する。

$$|\alpha\rangle = a_{\alpha}^{+} |0\rangle \quad (2)$$

ただし $|0\rangle$ は酸素格子のみからなる仮想の真空とする。陽子は同じ位置に同時に二つは来ないこと、および存在しない陽子は消せないことから次の関係がなり立つ。

$$a_{\alpha} a_{\beta}^{+} |0\rangle = \delta_{\alpha\beta} |0\rangle \quad (3)$$

$$a_{\alpha} a_{\beta} = 0 \quad (4)$$

$$a_{\alpha}^{+} a_{\beta}^{+} = 0 \quad (5)$$

$\Gamma_{\beta\alpha}$ は状態 α の $H_3 O^{+}$ が隣りに移つて生じた状態 β と α の間で 0 でない値となる。その他の状態間では陽子の移動は行なわれなとし、 $\Gamma_{\beta\alpha}$ を 0 とする。

$\Gamma_{\beta\alpha}$ は β , α に関して数学的取扱いに便利な形をしていない。そこでハミルトニアン (1) の表わす系の構造を調べ、これを近似的に表わす、数学的取扱いに便利な三つの規則を仮定する。

[I] どんな状態 α にも、 $H_3 O^{+}$ の位置が隣りに移動することにより結合する状態は、 $H_3 O^{+}$ に動きうる三つの陽子があることから、三つであることがわかる。その結合エネルギー $\Gamma_{\beta\alpha}$ はすべて同一のエネルギー Γ であるとみなす。また最隣接以上の $\alpha\beta$ 間では $\Gamma_{\beta\alpha} = 0$ とする。

[II] 状態が移つてゆくとき、その通りの順序でたどり帰る以外は元の状態にもどらなと仮定する。これは近似であつて、氷の場合は 18 以上の結合をたどるならば、そつくりもと来た路をたどり帰らずに始めの状態にもどれる場合がある。それ以下では $H_3 O^{+}$ が順次格子点をまわつてもとの格子点をまわつてもとの格子点にもどつても、通つた路にそつて陽子の配列が変つているから、始めの状態にもどつたとはみなされない。

[Ⅲ] 状態が $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \dots \rightarrow r \rightarrow \delta$ と同じ状態を重複することなく移るとする。それに対応して実空間で H_3O^+ が移動する。状態の変化 $\alpha \rightarrow \beta$ に対応する H_3O^+ の移動方向と、 $r \rightarrow \delta$ に対応する移動方向余弦の平均値は、 α, r 間の結合の次数を n とするとき、 $(\frac{1}{3})^n$ であると近似する。これは H_3O^+ が、たまたま一度通つた地点にもどつて来たとき残つている前の影響を無視する近似である。

§ 4

さてこの系の電流オペレーターは

$$J = \frac{ie^*}{\hbar} \sum \Gamma_{\alpha\beta} \vec{R}_{\alpha\beta} a_\alpha^+ a_\beta \quad (6)$$

で与えられる。ここに $\vec{R}_{\alpha\beta}$ は水素結合内で一つの陽子の動くベクトル、 e^* は H_3O^+ が動くときの effective な charge である。次にグリーン関数を定義する。

$$G_{\alpha\beta}(E) = \frac{i}{2\pi} [G_{\alpha\beta}^{(+)} - G_{\alpha\beta}^{(-)}] \quad (7)$$

$$G_{\alpha\beta}^{(\pm)} = \langle 0 | a_\alpha \frac{1}{E \pm i\epsilon - H} a_\beta^+ | 0 \rangle \quad (8)$$

これを使つて状態密度 $\rho(E)$ は次のように与えられる。

$$\rho(E) = \langle G_{\alpha\alpha}(E) \rangle_{\alpha} \text{ についての平均} \quad (9)$$

移動度は Kubo 公式から

$$\mu = \frac{\pi e^*}{3\hbar kT} \int dE \mathcal{E}(E) f(E) \quad (10)$$

$$\mathcal{E}(E) = - \sum_{\alpha\beta r\delta} G_{\alpha\beta} \Gamma_{\beta r} \vec{R}_{\beta r} G_{r\delta} \Gamma_{\delta\alpha} \vec{R}_{\delta\alpha} \quad (11)$$

$$f(E) = \frac{e^{-E/kT}}{\text{Tre}^{-H/kT}} \quad (12)$$

皆川 功

$f(E)$ は状態 E の分布関数。

§ 5

グリーン関数を (1) (3)

$$Z_{\pm} G_{\alpha\beta}^{(\pm)} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{\Gamma_{\alpha\beta}}{Z_{\pm}} + \sum_{v=1}^{\infty} \frac{1}{Z_{\pm}^{v+1}} \sum_{r_1} \cdots \sum_{r_v} \Gamma_{\alpha r_1} \Gamma_{r_1 r_2} \cdots \Gamma_{r_v \beta} \quad (13)$$

($Z_{\pm} = E \pm is$)

仮定 [I] [II] があるとグリーン関数の対角成分は状態によらない。すなわち

$$Z_{\pm} G_{\alpha\alpha}^{(\pm)} = Z_{\pm} G_{\beta\beta}^{(\pm)} = \cdots \equiv \xi^{(\pm)} \quad (14)$$

いま $\eta^{(\pm)}$ を, initial の状態 α を途中で通らずに始めて α に戻つて終る項の総和とすると, 仮定 [I] [II] より

$$\xi = 1 + 3\eta + 9\eta^2 + \cdots = \frac{1}{1-3\eta} \quad (15)$$

(肩の複号は省略)

いま

$$\eta^{(\pm)} = \left(\frac{\Gamma}{Z_{\pm}}\right)^2 \xi'^{(\pm)} \quad (16)$$

とかけば, 仮定 [II] から, ξ' は α と結ぶ隣の状態 β から出発して α を通らずに β にもどる項の総和となる。しかし ξ と異つて, ξ' に寄与する項は α を通るものを含まない。したがつて次の関係がなりたつ。

$$\xi' = 1 + 2\eta + 4\eta^2 + \cdots = \frac{1}{1-2\eta} \quad (17)$$

(16) (17) より

$$\eta^2 - \frac{1}{2}\eta + \frac{\Gamma^2}{2Z^2} = 0 \quad (18)$$

$$\therefore \eta \rightarrow \frac{1}{4} \pm \frac{\sqrt{8\Gamma^2 - E^2}}{4E} i \quad (s \rightarrow 0) \quad (19)$$

(7), (9), (14), (15) より状態密度は

$$\rho(E) = G_{\alpha\alpha}(E) = \frac{3}{2\pi} \frac{\sqrt{8\Gamma^2 - E^2}}{9\Gamma^2 - E^2} \quad (20)$$

$$-2\sqrt{2}\Gamma < E < 2\sqrt{2}\Gamma$$

次に非対角成分 $G_{\beta\alpha}$ を (13) から求める。α から β にいたる径路で、同じ状態を含まないものは、仮定 [III] により唯一つに定まる。この径路の結合の次数を n とすると、仮定 [I] より

$$Z_{\pm} G_{\alpha\beta}^{(\pm)} = \xi\left(\frac{\Gamma}{Z_{\pm}}\right) \xi'\left(\frac{\Gamma}{Z_{\pm}}\right) \cdots \left(\frac{\Gamma}{Z_{\pm}}\right) \xi'$$

$$= \frac{1}{1-3\eta} \left(\frac{1}{1-2\eta}\right)^n \left(\frac{\Gamma}{Z_{\pm}}\right)^n \equiv Z_{\pm} G_n^{(\pm)} \quad (21)$$

(21) を使って

$$G_n(E) = \frac{\sqrt{2} \sin(n\theta + \phi)}{\pi \sqrt{9\Gamma^2 - E^2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^n \quad (22)$$

ここに

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{8\Gamma^2 - E^2}}{E}, \quad \tan \phi = \frac{3\sqrt{8\Gamma^2 - E^2}}{E}$$

$G(E)$ では展開の各項は状態をまわつて戻つて来る径路を持つが、仮定 [II] より、それは図5のように同じ所を往復するものになる。

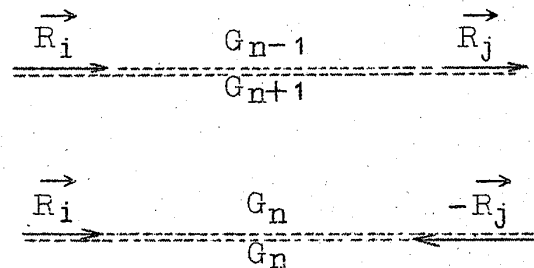


図5

菅川 功

$$E(E) = - \sum_n \sum_{(i,j)_n} 4\Gamma^2 \{G_{n-1}G_{n+1} - G_nG_n\} (\vec{R}_i \cdot \vec{R}_j)_n \quad (23)$$

ここに (i, j) は定まつた n についての可能なグラフを表わすとする。仮定 [III] から

$$\langle (\vec{R}_i \cdot \vec{R}_j)_n \rangle_{\text{mean}} = R^2 \left(\frac{1}{3}\right)^n \quad (24)$$

が得られる。

従つて、

$$E(E) = \frac{3R^2}{2\pi^2} \frac{8\Gamma^2 - E^2}{9\Gamma^2 - E^2} \quad (25)$$

$$\mu = \frac{4e^*R^2}{3hkT} \frac{\int_{-2\sqrt{2}\Gamma}^{2\sqrt{2}\Gamma} dE \frac{8\Gamma^2 - E^2}{9\Gamma^2 - E^2} e^{-\frac{E}{kT}}}{\int_{-2\sqrt{2}\Gamma}^{2\sqrt{2}\Gamma} dE \frac{\sqrt{8\Gamma^2 - E^2}}{9\Gamma^2 - E^2} e^{-\frac{E}{kT}}} \quad (26)$$

§ 6

状態密度 (20) を図 6 に示す。このバンド巾は $4\sqrt{2}\Gamma$ となる。また $E=0$ を中心にした領域で、状態密度は一次元のバンドのものに似た関数形とを示し、端では $\sqrt{E-E_0}$ に比例した立ち上がりを示す。

移動度の式 (26) で、結合エネルギー Γ は非常に小さいために ($\Gamma \sim 10^{-4}$ eV) -10°C 付近では $\exp(-E/kT) \approx 1$ と近似できて、その結果次の式を

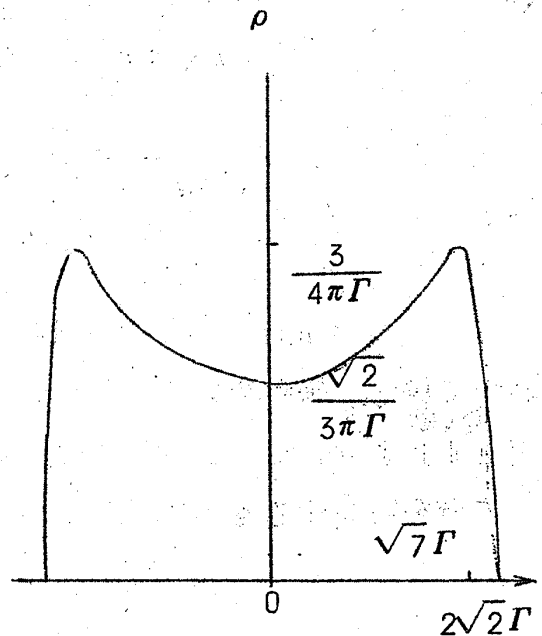


図 6

得る。

$$\mu = 3.28 \frac{e^* R^2 \Gamma}{kT \hbar} \quad (27)$$

通常のイオン電流にならつて、 H_3O^+ の移動度をホッピングとして出した式³⁾によれば次のようになる。

$$\mu'_0 = \frac{e^* R^2}{6 kT} \nu \quad (28)$$

ここで ν は通常

$$\nu = \nu_0 \exp e^{-\frac{U}{kT}} \quad (29)$$

で与えられるジャンプ確率である。ホッピングの活性化エネルギー U を $U=0$ とし、 ν_0 を $2\Gamma/2\pi\hbar$ でおきかえると、次の式を得。

$$\mu' = \frac{e^* R^2 \Gamma}{6 \pi kT \hbar} \quad (30)$$

μ と μ' を比較して

$$\mu = 60 \mu' \quad (31)$$

となる。

μ が μ' にくらべて6.0倍も大きい理由は次のように考えてもよい。すなわち、通常のイオン電流のモデルでは H_3O^+ のBrown運動の歩程は R のorderであるのに比し、このモデルでは異なる陽子のひきつづく移動に位相の相関がとり入れられたので、 H_3O^+ のみかけの歩程が約8倍にのびた。

実効電荷を $2e$ に、³⁾ R の一つを酸素間距離 2.76 \AA におきかえ、 Γ に平均酸素間距離における計算値⁴⁾を使うと、 -10°C における氷の伝導度は $7.5 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となる。これは測定値の約 $1/20$ の値で小さい。しかし Γ の値が酸素間距離に強く依存するため、熱による距離の変動を考えると、もつと大きくなる可能性がある。また、仮定〔II〕〔III〕が実際よりきつい条件のため小さくでたことも考えられる。

皆川 功

§ 7

この論文は陽子の移動におけるバンド的相関を、氷の構造に即して、陽子の多様な配位の可能性をとり入れて、研究した最初のものである。その結果 H_3O^+ 欠陥の移動度が速いことが説明できた。

このモデルではホール効果を説明できないことがわかった。なぜならば、ホール効果が起るためには状態を一循するループであつて、磁束を含みうるものがなければならぬが、このモデルではそのようなループが存在しないためである。しかしながら、このモデルと他の種の欠陥を同時に考えることにより、磁束を含むループを作ることができ、その結果としてホール効果を説明できる可能性がある。現在これを研究しているところである。

終りにあたり有益な討論をして下さいました植村先生に感謝いたします。

文 献

- 1) Bullemer, B., Engelhardt, H., Riehl, H., "Physics of Ice" (Plenum Press, 1969) p416
- 2) Bullemer, B., Riehl, Phys. kondens. Materie 7, 248 (1968)
- 3) Jaccard, C., Helv. Phys. Acta 32, 89 (1959)
- 4) Baker, A. N., Jour. Chem. Phys., 25, 381 (1956)