

杉本秀彦

とを試みた。解析法の詳細は省略するが、真の拡散係数は温度についての滑らかな関数であるという唯一の要請からその概形を描き出すことができ、その結果は第3図のようになることが示された。高温側とは異なり低温での拡散係数はほぼ温度によらなくなっており、全体の形はAl, Cu中の μ^+ の場合と極めてよく似ていることがわかる。この結果はbcc金属中の水素同位元素拡散が、fcc金属中 μ^+ の拡散とほぼ同じ機構によることを示唆している。

2. 応力下における超拡散 (T. Suzuki *et al.* '83)

鈴木平らはV中のH, Dが応力下で著しく速い拡散をすることを見出して超拡散と名付けた。これは $\langle 111 \rangle$ 方向に数kg/mm²以上の引張り応力をかけたときに観測され、 $\langle 100 \rangle$ 方向では観測されない。超拡散状態での拡散係数は 1×10^{-3} cm²/s程度の大きさを持ち、ほとんど温度によらない。鈴木らはこれが1個のTサイトを占めた状態(1T)から4個のTサイトにまたがった状態(4T)への状態変化に伴って起るものであると提唱している。すなわち4T-水素のコヒーレント・トンネル過程によるというわけである。

応力下でV中Hの存在状態に変化が起ることはX線のHuang散乱(鈴木・小池ら)やチャンネルリング(八木・深井ら)によって確認されているが、4T状態の実体や、その拡散機構には未知の部分が多く残されている。今後の問題である。

T. Suzuki *et al.*: Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 798.

Y. Fukai: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 8月号

8. 金属中水素の量子拡散：理論

中大理工 杉本秀彦

§1 はじめに

金属中で水素原子は格子間位置を占有し、そこでの局在振動準位間隔 $4E$ は100 meV程度の大きな値になる。この特徴は、水素原子の状態を量子論で記述しなければならないことを示唆している。更に、水素原子が占有した格子間位置のまわりの金属原子はその格子位置から変位していることが知られている。これは、金属原子と水素原子の間の相互作用によって、まわりの金属原子の変位をひきおこすことで、水素原子の局在状態が安定化される、所謂、self-trap状態が形成されていることを意味する。従って、金属中の水素原子の拡散過程は polaron 効果

を取入れた small polaron の理論で扱われる。¹⁾この場合、伝導電子は水素原子の運動に断熱的に追従できると仮定するのが普通である。すなわち、伝導電子は金属原子と水素原子の間の相互作用の性質を決める上で重要な役割を果たすが、水素原子の運動には、直接その影響を現わさないとする。

ここでは、始めに、高温領域での bcc 金属 (V, Nb, Ta) 中の水素原子の拡散が polaron 効果のみを取入れた理論によって、どのように理解されているかを紹介する。次に、十分低温では、水素原子の拡散係数がどのような温度依存性になるかを考察する。特に Kondo²⁾によって、Cu 中の μ^+ の場合に導入された伝導電子の非断熱的振舞から生じる伝導電子との相互作用が、水素原子の場合にも重要であるとすると、この温度領域で、どのような拡散の温度依存性が期待されるかを考える。

§ 2 断熱遷移と非断熱遷移

polaron 効果が重要な場合、site a で self-trap 状態にある水素原子が隣りの site b へ移動するには、site a のまわりの格子歪を壊し、site b のまわりに水素原子が self-trap されるような格子歪を作ることが必要となる。従って、site a から site b への hopping rate は

$$w = w_0 e^{-\frac{(U_s - U_a)}{kT}} \quad (1)$$

と書ける。ここで、 U_s は site a と site b のポテンシャルが一致するような格子歪（一致事象）のうち、鞍点配位が生じたときの系のエネルギーである。又、 U_a は site a 又は b に self-trap されたときのエネルギーである。一方、 w_0 は水素原子の運動が金属原子の運動に断熱的に追従できるかどうかで変わる。

断熱的運動になるかどうかは、水素原子のトンネル・マトリックス要素 J と格子の振動エネルギー $\hbar\omega_D$ の間の大小関係で決まる。 $J > \hbar\omega_D$ なら、水素原子の状態は格子の運動に完全に追従でき、(1) 式の w_0 は ω_D 程度の値になる。もし $J \ll \hbar\omega_D$ となると、一致事象が生じて、水素原子は site a から site b へスムーズに移動できなくなり、 w_0 は水素原子が site a から site b へトンネルする確率 J^2 に比例することになる。前者を断熱的遷移、後者を非断熱的トンネル過程と呼ぶ。この区別は、金属中の水素原子の拡散を理解する上で重要である。実際、V, Nb, Ta といった bcc 金属の場合の拡散は次のように理解されている。

1) V 中の水素原子の拡散は、基底振動状態間の断熱的遷移によっておこる。2) Ta 中の水素原子の低温側 (200 K ~ 100 K) の拡散は非断熱的トンネル過程である。3) V 中の重水素原子、Nb 中の水素原子 (500 K ~ 300 K) と重水素原子、Ta 中の水素原子の高温側 (600 K ~ 250 K) と重水素原子の場合には、断熱的遷移による拡散である。但し、この場合の断熱的遷

杉本秀彦

移は、励起振動状態等のエネルギーの高い状態が関与している。

以上の説明は、我々の J 及び $U_s - U_a$ の計算と拡散係数の実験結果の特徴から得られたものである³⁾。ここで、我々の計算では、 J の値は V 中の水素原子で 10 meV, Nb, Ta 中の水素原子の場合は 1 meV 程度であることを述べておく。この J の大きさは、fcc 中の μ^+ のものと同程度である。

§ 3 低温での拡散過程

前節で述べた熱活性化タイプの拡散は、低温 ($kT \ll \hbar\omega_D$) になるとおこりにくくなるから、水素原子の self-trap 状態自身が隣のサイトにトンネルする過程が見えてくる可能性がある。このような過程が優勢になると、拡散係数はアレニウス・プロットから大きくずれると予想される。実際、そのような温度依存性が、fcc 中の μ^+ で測定されている。

bcc 中の水素原子の J の大きさは、fcc 中の μ^+ のものと同程度であると考えられるから、bcc 中の水素原子と fcc 中の μ^+ は似た状況にあると思われる。ただ、 μ^+ の場合との重要な相違は、水素原子の拡散の測定で、水素間の相互作用の影響を避けることができないという点にある。そのため、他の水素原子がつくる格子歪により、site 間にエネルギー差 $\Delta\varepsilon$ が生じる。従って、十分低温での水素原子の拡散は、Teichler ら⁴⁾ がその重要性を指摘した、one phonon 過程が考えられる。この場合、 $kT > \Delta\varepsilon$ なら hopping rate は T に比例する。

もう一つの可能性は伝導電子との相互作用を取入れた zero phonon 過程である。この場合の水素原子の hopping rate は、Kondo の式を site 間にエネルギー差がある場合に拡張すれば容易に得られる；

$$w \propto \left(\frac{2\pi kT}{D} \right)^{2K} + \tan^{-1} \frac{E_1}{2\pi K kT} . \quad (2)$$

ここで、 D は伝導電子のバンド幅、 K は伝導電子と水素原子の結合定数である。又、site のエネルギー分布 $D(\Delta\varepsilon)$ は、 $\Delta\varepsilon \leq E_1$ で一定、 $\Delta\varepsilon > E_1$ で、 $D(\Delta\varepsilon) = 0$ を仮定した。

この結果は $E_1/2\pi K kT \gg 1$ で、 $w \propto T^{2K}$ 、 $E_1/2\pi K kT \ll 1$ で、 $w \propto T^{2K-1}$ となるから、one phonon 過程の場合と同様に、拡散係数は、非常に弱い温度変化を示すことが期待される。

Fukai⁵⁾ の quench-recovery の実験の再解析は、低温で拡散係数が弱い温度依存性に変わることを示しているが、この過程が one phonon か zero phonon かを決めるまでには至っていない。

bcc 中の水素原子の場合も、fcc 中の μ^+ のように、電子の非断熱的運動の効果が現われるかどうかは、今後の興味深い問題である。

References

- 1) K. W. Kehr, *Hydrogen in Metals I*, ed. G. Alefeld and J. Völkl (Springer, Berlin, 1978) p. 197
- 2) J. Kondo, *Physica* in press.
- 3) H. Sugimoto and Y. Fukai, *Hyperfine Int.* **17-19** (1984) 139
- 4) H. Teichler and A. Seeger, *Phys. Lett.* **82A** (1981) 91
- 5) Y. Fukai, to be published

9. 金属中の陽電子の運動

東大教養 兵頭俊夫

1. はじめに

陽電子は、金属中に導入し得る最も軽い荷電不純物である。同じ金属中の陽子やミューオンの運動との差異は、専ら質量の違いによって起る。陽電子は真空中では安定な粒子であるが、物質中では電子に出会って対消滅する。その寿命は、陽電子の位置での電子密度に反比例し、金属中では 10^{-10} 秒程度である。

以下では、金属中に注入されてから消滅するまでの陽電子の運動の種々相について概観する。

2. 減速と熱平衡化

通常の実験では、 ^{22}Na , ^{58}Co , ^{64}Cu 等の放射性同位元素から成る線源を試料と向い合わせに置いたり、試料間にはさんだりすることによって、陽電子を試料に注入する。これらの同位元素の β^+ 崩壊によって放出される陽電子のスペクトルは、最大エネルギーが 0.5 MeV 程度の連続スペクトルであり、ほとんどの陽電子が 1 keV 以上のエネルギーを持つ。

金属中に入ったこれらの高速陽電子は、まず内殻の電離およびプラズモン励起を起して急速にエネルギーを失う。エネルギーが低くなってくると、電子-正孔対励起とフォノン励起が主要な減速過程になる。運動エネルギーが 1 eV 程度まで下がるのに要する時間は極めて短く、 10^{-14} 秒以下である。しかし、その後は次第に時間がかかるようになる。

陽電子のエネルギーが失われる割合は、

$$\dot{E}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{q}} (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) M(\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q})$$

で与えられる。 $M(\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q})$ は、衝突による遷移確率である。Carbotteらは、電子-正孔対励