

## IV族およびV族金属中の水素同位体の熱拡散

杉崎, 昌和  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

橋爪, 健一  
旭硝子株式会社

関屋, 浩樹  
三和銀行株式会社 | 九州大学工学研究科応用原子核工学科

<https://doi.org/10.15017/17730>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 10 (3), pp.279-286, 1988-12-31. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :

## IV族およびV族金属中の水素同位体の熱拡散

杉崎 昌和\*・橋爪 健一\*\*・関屋 浩樹\*\*\*

(昭和63年8月31日 受理)

### Thermal Diffusion of Hydrogen Isotopes in Group IV and V Metals

Masayasu SUGISAKI, Kenichi HASHIZUME and Hiroki SEKIYA

The heat of transports  $Q^*$  of hydrogen isotopes H, D and T in Ti, Zr, V, Nb and Ta have been analysed with a biased-jump diffusion model and some characteristic points of  $Q^*$  in group IV and V metals have been pointed out. The bias effect has been interpreted in terms of lattice distortion and electron polarization energies and the isotope mass effect of  $Q^*$  for hydrogen isotopes in group V metals has been attributed to the bias effect due to the lattice distortion energy.

#### 1. 緒 言

核融合炉構造材料中の水素同位体の拡散挙動の解明は燃料粒子のプラズマ壁間のリサイクリング、トリチウム透過、トリチウムインベントリー等の観点から重要な問題であり、従来より種々の金属および合金に対して研究が行われてきているが、炉心構造材料の特徴としてしばしば厳しい温度勾配下で使用されるため、通常研究されている等温状態の拡散挙動の知見では不十分なことが多々ある。そのような問題の一つに温度勾配を駆動力として物質の拡散が引き起こされる熱拡散現象と呼ばれるものがある。熱拡散現象は一般に非平衡熱力学に基づき記述され、その大きさと方向は輸送熱 $Q^*$ により与えられる。輸送熱 $Q^*$ が正であれば、水素同位体は温度勾配により高温側より低温側へ向かう駆動力を受け、 $Q^*$ が負であれば低温側より高温側へ向かう駆動力を受ける<sup>1)2)</sup>。従って、熱拡散が無視出来ないような温度条件下では濃度勾配を駆動力とする拡散流束とともに温度勾配を駆動力とする熱拡散流束を考慮しなければならない。

核融合炉心材料中の水素同位体の熱拡散流束の寄与の重要性は近年広く認識されるようになり、燃料粒子

のプラズマ壁間のサイクリング率、トリチウム透過率、トリチウムインベントリーの評価に輸送熱 $Q^*$ のデータが要求されるようになっている<sup>3)4)</sup>。しかしながら、輸送熱 $Q^*$ が測定されている金属、合金は非常に少なく、またその原子論的解釈も充分でないのが現状である。従って、実験データの不足を埋めるためにも $Q^*$ を予測できるような理論の構築が望まれている。

このような観点より、本論文では我々がいままでに測定してきたIV族およびV族金属中の水素同位体の輸送熱 $Q^*$ のデータをバイアスジャンプ拡散モデルにより解析することにより、IV族およびV族金属中の水素同位体の輸送熱 $Q^*$ の特徴を明らかにして、その原子論的解釈を行った。

#### 2. 輸送熱 $Q^*$ の実験データ

我々が現在までに水素同位体の輸送熱 $Q^*$ を測定した金属はTi, Zr, V, Nb, Taである。Tiについては水素同位体としてはトリチウムの $Q^*$ を測定した<sup>5)</sup>。Zrについては軽水素とトリチウムの測定を行った<sup>6)</sup>。NbおよびTaについては軽水素、重水素、トリチウムのすべての水素同位体について実験を行った<sup>7)8)9)10)</sup>。Vについてはトリチウムのみについて測定を行った<sup>11)</sup>。これは軽水素、重水素についてはすでにPeterson and Smith<sup>12)</sup>が測定をしており、彼らの実験結果と我々の実験結果が良く一致することがNb, Taで確かめられたためである。なお、実験条件、方法等はそれぞれの論文に詳しく報告してあるので、それらを参照して頂

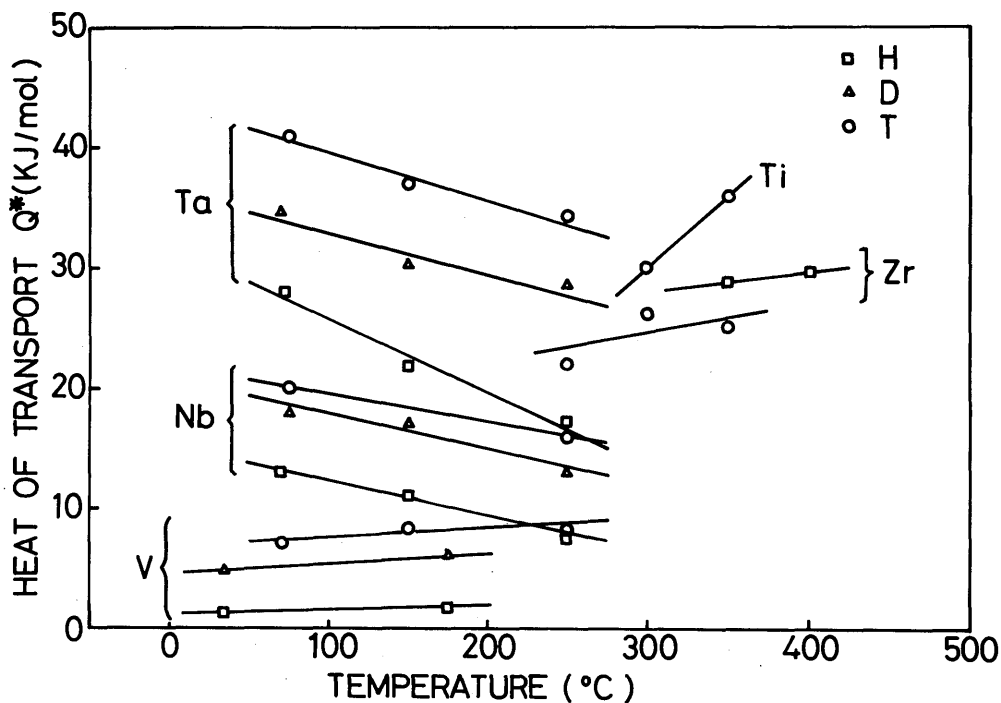
\*材料開発工学専攻

\*\*工学研究科応用原子核工学科修士課程  
(現在旭硝子㈱)

\*\*\*工学研究科応用原子核工学科修士課程  
(現在三和銀行㈱)

きたい。また、これらの金属についての輸送熱  $Q^*$  のデータは他の研究者によっても報告されているが（トリチウムのデータはない）それらとの比較は我々が今までに発表した論文で行ったのでここでは省略する。

我々のデータを **Table 1** にまとめてある。また、**Fig. 1** にそれらをプロットしてある。なお、**Fig. 1** には比較のため Peterson and Smith のV中の軽水素と重水素のデータを引用してある。 **Fig. 1** よりIV族金属の



**Fig. 1** Experimental data of heat of transport  $Q^*$  of hydrogen isotopes in Ti, Zr, V, Nb and Ta.

**Table 1** Experimental data of heat of transport  $Q^*$  (kJ/mol).

T (K)	V	Nb	Ta	Ti	Zr
H	343	1.4*	13	28	29
	423	1.8*	11	22	30
	523	(T=448K)	8.0	17	(T=673K)
D	343	4.8*	18	35	
	423	6.1*	17	30	
	523	(T=448K)	13	29	
T	343	7.6	20	41	22
	423	9.0	18.8	37	26
	523	8.0	16	34	25
				(T=568K)	(T=523K)
				36	26
				(T=619K)	(T=573K)
					25
					(T=623K)

\* values by Peterson and Smith<sup>12)</sup>

Q\*に関して次の特徴が挙げられる。

- i) Q\* > 0である。
- ii) Q\*の大きさはTi, Zrの順に小さくなる。
- iii) Q\*の同位体質量依存性に関しては現在のところ、明確な結論は出ていない。Fig. 1のZrのデータではQ\*(H) > Q\*(T)なる傾向が見られるが、Sawatzky<sup>13)</sup>はZr中のQ\*(H)とQ\*(D)を測定して有意の差は観測出来なかったと報告している。
- iv) 温度依存性に関してはQ\*は温度とともに増加する傾向にある。

また、V族金属中の水素同位体のQ\*に関しては次の特徴が挙げられる。

- i) Q\* > 0である。
- ii) Q\*の大きさはV, Nb, Taの順に大きくなる。
- iii) Q\*の同位体質量依存性は顕著であり、Q\*(T) > Q\*(D) > Q\*(H)である。
- iv) Q\*の温度依存性はNb, Taの場合は負であり、Vの場合は正である。

### 3. 理論および解析

#### 3.1 バイアスジャンプ拡散モデルによるQ\*の解析

Weeks and Shuler<sup>14)</sup>は温度勾配により格子間原子のジャンプ方向に偏りが生じる場合(バイアスジャンプ拡散: biased-jump diffusion と呼ばれる) 輸送熱Q\*は一般に拡散の活性化エネルギー $\Delta H_m$ と次式で関係づけられることを示した。

$$Q^* = \Delta H_m + \delta \tag{1}$$

ここで $\delta$ はバイアス効果と呼ばれる量であり、温度勾配により格子間原子のジャンプ方向の確率に偏りが生じる効果を表している。 $\delta > 0$ なら格子間原子のジャンプ方向の確率が低温側方向に大きくなり、 $\delta < 0$ ならその逆になる。

従って、輸送熱Q\*を拡散の活性化エネルギー $\Delta H_m$ と比較すればバイアス効果 $\delta$ を評価することができる。我々の測定データを用いてそのような比較をしたのがFig. 2である。Fig. 1に見られるようにQ\*は温度依存性をもつもので、Fig. 2の比較ではV, Nb, Taに対しては70℃の値を使用し、Tiに対しては300℃、Zrに対しては250℃の値を使用した。また、本比較に用いた拡散の活性化エネルギー $\Delta H_m$ に関しては、V族

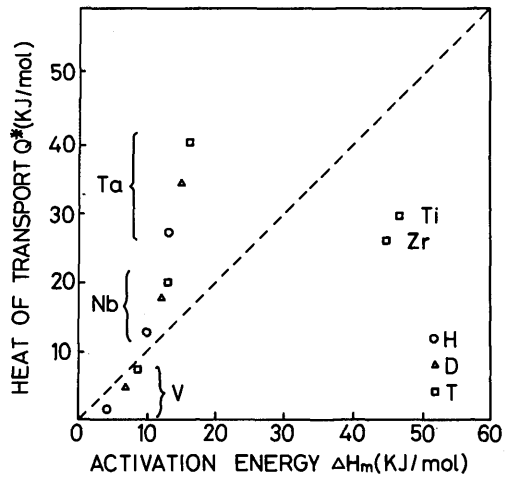


Fig. 2 Comparison of the heat of transport Q\* with the activation energy for diffusion  $\Delta H_m$ .

Table 2 Literature values of the activation energy for diffusion  $\Delta H_m$  (kJ/mol) for hydrogen isotopes in Ti, Zr, V, Nb and Ta.

	Ti <sup>††</sup>	Zr <sup>†</sup>	V <sup>†††</sup>	Nb <sup>†††</sup>	Ta <sup>†††</sup>
H		44.4	3.9	9.8	12.9
D			7.0	11.8	14.8
T	46.6		8.8	12.9	15.8

<sup>†</sup> reference 16, <sup>††</sup> reference 17, <sup>†††</sup> reference 15

金属の場合同位体質量依存性がQui et al<sup>15)</sup>によりGorsky効果を用いて測定されているので、それらの値を用いた。また、IV族金属の場合、拡散の活性化エネルギー $\Delta H_m$ の明確な同位体質量依存性は報告されていないので、同位体の種類に関係なく報告されている値を用いた。使用した活性化エネルギーの文献値をTable 2にまとめてある。Fig. 2の図中の破線はAllnatt and Rice<sup>18)</sup>によるランダムジャンプ拡散モデルの関係を示している。格子間原子のジャンプ方向が温度勾配に関係なく全くランダムな場合、輸送熱Q\*は拡散の活性化エネルギー $\Delta H_m$ と丁度等しくなる、

$$Q^* = \Delta H_m \tag{2}$$

従って、各測定点と破線との垂直方向の差がバイアス効果 $\delta$ となる。

この図よりバイアス効果はIV族およびV族金属中で

著しく異なることがわかる。すなわち、IV族金属ではバイアス効果は負になるが、V族金属では正になる（Vの場合は例外的にわずかながら負になる）。また、IV族およびV族金属中で各々次のような一般的傾向が見られる。

(i) IV族金属中では

$$\delta < 0, \quad |\delta(\text{Zr})| > |\delta(\text{Ti})|$$

である。

(ii) V族金属中では

$$\delta > 0, \quad \delta(\text{Ta}) > \delta(\text{Nb})$$

$$\delta(\text{T}) > \delta(\text{D}) > \delta(\text{H})$$

となる。

次に、バイアス効果のこれらの特徴を手がかりにしてバイアス効果の原子論的解釈を進めよう。

### 3.2 バイアス効果の原子論的機構

水素原子がbcc金属もしくはhcp金属に溶解するとき、四面体サイトを占有することが種々の実験により確かめられている。一般に、格子間サイトを水素同位体が占有すると、水素同位体は周囲の母格子を押し広げて、母格子の原子を変位させる。この原子の変位は当然母格子のポテンシャルエネルギーを局所的に増加させることになる。したがって、格子間原子は常に格子歪み場に取り囲まれていると考えることができる。

一方、金属中に溶解した水素同位体は金属の電子とも強い相互作用をする。この相互作用に関しては現在明確になっていない点が多いが、ここでは簡単のためEbisuzaki and O'Keefe<sup>19)</sup>の遮蔽プロトンモデル(screened proton model)に沿って議論を進める。金属中に水素が溶解すると、金属の伝導電子はプロトンの正の電荷を遮蔽するようにプロトンの周囲に集まって来る。これはプロトンにより伝導電子が分極されたことに相当するので、分極エネルギーだけ電子系のエネルギーが減少することになる。

結局、金属中に溶解した水素同位体は格子歪みエネルギーと電子の分極エネルギーを常に伴っていると考えられる。そして、水素同位体が金属中を拡散すると、これらの歪み場もそれに伴って金属中を動くことになる。Fig. 3にこの事情をモデル的に説明してある。最初、サイト1を水素同位体が占めているとしよう。格子歪みエネルギーおよび電子の分極エネルギーはサイト1を中心にしてその周辺に分布することになる。

さて、このサイト1の水素同位体がサイト2へジャンプ

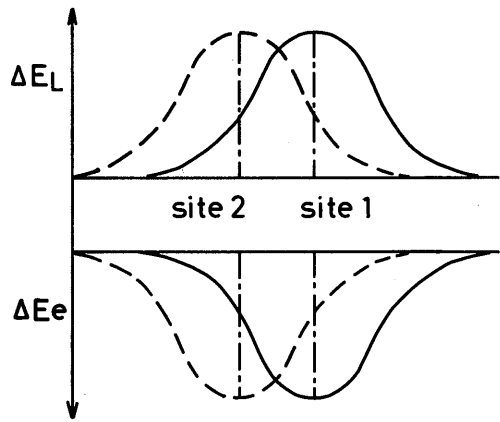


Fig.3 Schematic description of the spatial distribution of the lattice distortion energy  $\Delta E_L$  and the electron polarization energy  $\Delta E_e$  stored in the region surrounding an interstitial hydrogen isotope.

プにより拡散する場合を考えよう。サイト1の周辺の格子歪み場および電子分極場よりジャンプするに必要な活性化エネルギーを受け取った水素同位体はサイト2へジャンプする。そして、これに伴い格子歪み場および電子分極場もサイト2方向へ移動しなければならない。この時、注意しなければならない点はサイト2はサイト1の隣接サイトであるから、サイト1に水素同位体があった時サイト2も当然サイト1の歪み場の中に含まれていることである。このため、水素同位体がサイト1からサイト2へジャンプした時、歪み場はその重心位置がずれるだけである。

従って、重心がずれた分だけサイト2の方へ移動した格子歪みエネルギーを $\alpha \Delta E_L$  ( $\alpha$ は全体の $\Delta E_L$ の一部が移動したことを表している)、電子分極エネルギーを $\beta \Delta E_e$  ( $\beta$ は全体の $\Delta E_e$ の一部が移動したことを表している)とする。この時、移動した格子歪みエネルギー $\alpha \Delta E_L$ と電子分極エネルギー $\beta \Delta E_e$ が全て拡散の活性化エネルギーとして水素同位体のジャンプにより運ばれたと考え、輸送熱 $Q^*$ は拡散の活性化エネルギー $\Delta H_m$ と等しいことになる。

一方、歪み場の重心がずれた分だけ移動した歪み場エネルギーの内、一部のみが拡散の活性化エネルギー $\Delta H_m$ として運ばれる場合、残りの部分はどうなるか考えてみよう。そのために、考えている系は温度Tの熱浴と接触しており、温度均一の状態にあるとする。まず、格子歪みエネルギーはサイト1で一部は拡散の

活性化エネルギー  $\Delta H_m$  に転化されるが、水素同位体の位置が移動したことにより不要になった格子歪みエネルギーの残り  $\delta_L$  は熱浴に熱量として放出される。一方、サイト2周辺では水素同位体を格子間位置に受け入れるために、金属格子は歪んで格子間サイトを広げなければならない。それに必要なエネルギーの一部は拡散の活性化エネルギー  $\Delta H_m$  として拡散粒子により運ばれてくるが、残りの部分  $\delta_L$  は熱浴より熱量を受け取ることによって調達しなければならない。結局、水素同位体がサイト1からサイト2へジャンプしたことにより、熱浴の熱量  $\delta_L$  がサイト2周辺からサイト1周辺へ運ばれたことになる。従って、格子歪みエネルギーは一般にジャンプ方向とは逆の方向に移動することになる、すなわち格子歪みエネルギーは輸送熱  $Q^*$  に対して負の寄与をなす。

また、電子分極エネルギーは負のポテンシャルと考えることができるので、格子歪みの場合とは全く逆になり、拡散粒子がサイト1からサイト2へジャンプすることにより、熱量  $\delta_e$  がサイト1からサイト2へ運ばれるので、輸送熱  $Q^*$  に対して正の寄与をする。これらの事情を Fig. 4 にモデル的に示してある。

以上の議論を前章のバイアスジャンプ拡散モデルと比較すると、バイアス効果  $\delta$  は格子歪みエネルギーからの寄与  $\delta_L$  と電子分極エネルギーからの寄与  $\delta_e$  の和

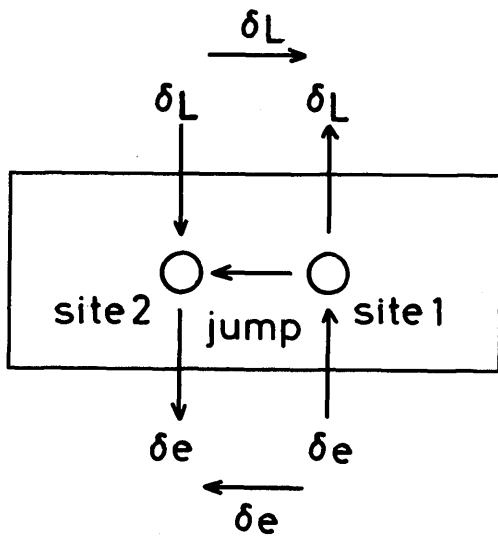


Fig. 4 Schematic description of transportation of the heats  $\delta_L$  and  $\delta_e$  accompanied by the jump of the interstitial hydrogen isotope.

として表すことができる。

$$\delta = \delta_L + \delta_e \quad (3)$$

この関係式を用いると、前章のIV族およびV族金属中のバイアス効果の特徴は次のように説明できる。

- i) V族金属中の正のバイアスは電子分極によるバイアスが格子歪みによるバイアスよりも大きいためである。
- ii) IV族金属中の負のバイアスは格子歪みによるバイアスが電子分極によるバイアスよりも大きいためである。

次の問題はこれらの寄与を定量的に評価することであるが、水素同位体と金属電子との相互作用は非常に難しい問題である。最近の最も進んだ理論でさえ金属中の水素同位体の溶解熱を定量的に計算するのは不十分であり、溶解熱の正負を定性的にのみ説明できる段階である。一方、格子歪みエネルギーの計算はV族金属についてはかなり詳細な計算が可能になっているので次章でその計算について議論する。

### 3.3 格子歪みエネルギーの計算

体心立方金属中の水素同位体の存在状態は、最近 Sugimoto and Fukai<sup>20)</sup> および Puska et al<sup>21)</sup> により詳細に研究され水素同位体は格子間位置で金属原子の変位により生じたポテンシャルの谷にトラップされた状態で存在することが計算により確かめられている。また、格子間としては四面体位置を占めた場合、エネルギー的に最も安定になることが示されている。我々<sup>22)</sup> も最近同様の計算を行い、格子歪みエネルギーの評価を行ったので、以下簡単に計算の概要を説明する。格子間サイトにおける水素同位体は量子的粒子として取り扱う。水素同位体と金属原子との相互作用はBorn-Mayer型ポテンシャルを用いて、そのパラメータは水素の振動による中性子非弾性散乱および水素化物の弾性定数の実験データを参考にして決定した。金属原子同士の相互作用パラメータは金属の弾性率より決定されるが、実際の計算にはTewary<sup>23)</sup>の作成した格子グリーン関数の表を使用した。計算は次の手順で行った。

- (1) 格子間位置の第一、第二隣接金属原子を適当に変位させて、水素原子が受けるポテンシャルを計算する。
- (2) 計算したポテンシャルを用いて水素原子に対するShrodinger方程式をKimball-Shortley<sup>24)</sup>による方法で数値解析を行い、水素原子のエネルギー固有値と波

動関数を求める。

(3) この波動関数を用いて金属—水素間の相互作用を計算して、金属原子に働く力を計算する。

(4) この力と Tewary の格子グリーン関数より金属原子の変位を計算する。

(5) この新しい金属原子の変位を用いて(1)からの計算を繰り返す。繰り返し計算はエネルギー固有値と金属原子の変位の変化がそれぞれ0.1%以下になるまで行った。

計算結果を **Table 3** にまとめてある。表中のセルフトラップエネルギーは格子が歪んでいない状態で格子間に水素原子があるときのエネルギー状態から格子を歪ませたときの水素のエネルギー状態の差である(格子歪みエネルギーも含まれている)。格子歪みエネルギーはトリチウム、重水素、軽水素の順に大きくなっているが、セルフトラップエネルギーはトリチウム、重水素、軽水素の順に負方向に大きくなっていることに注意されたい。これは水素同位体を量子的粒子として取り扱っているため、金属原子を変位させて格子間の空間を大きくした場合、同位体の質量が小さい程運動エネルギーの低下が大きくなるためである。

#### 4. 考 察

##### 4.1 格子歪みによるバイアス効果と $Q^*$ の同位体依存性

前章で計算した格子歪みエネルギーを用いてV族金属中の輸送熱 $Q^*$ の特徴がどの程度説明できるか検討してみる。式(3)で与えられているようにバイアス効果 $\delta$ は格子歪みによる寄与以外に電子分極の寄与を含んでいるが、前章で述べたように電子分極の寄与を評価することは現状では無理である。電子分極の寄与は金属の種類が異なれば大きく変化すると考えられるので、格子歪みの寄与のみから金属の異なる場合の $Q^*$ の特徴を説明するのは不可能である。従って、V族金属の特徴である、

$$Q^*(\text{Ta}) > Q^*(\text{Nb}) > Q^*(\text{V})$$

の関係を説明することは現段階では出来ない。しかし、同一金属であるならば電子分極の寄与は同じであると考えられるので、同一金属内の同位体依存性は説明できる可能性がある。**Table 3** にまとめられているように、どの金属においても格子歪みエネルギーはトリチウム、重水素、軽水素の順に大きくなっているので、

**Table 3** Calculated values of lattice distortion energy  $\Delta E_L$  and self-trapping energy  $-\Delta E_s$ .

		$\Delta E_L$ (kJ/mol)	$-\Delta E_s$ (kJ/mol)
V	H	21.5	39.5
	D	18.8	33.8
	T	17.7	31.3
Nb	H	26.2	46.8
	D	23.6	41.1
	T	22.4	38.7
Ta	H	25.2	42.2
	D	22.6	37.0
	T	21.4	34.7

(2) 式の $\delta_L$ の絶対値の同位体依存性は次のようになる。

$$\delta_L(\text{H}) > \delta_L(\text{D}) > \delta_L(\text{T})$$

格子歪みによる寄与 $\delta_L$ は輸送熱 $Q^*$ に対して負の寄与をなすので、電子分極の寄与に同位体依存性がないとすれば、輸送熱 $Q^*$ の同位体依存性は次のようになる。

$$Q^*(\text{T}) > Q^*(\text{D}) > Q^*(\text{H})$$

これは **Fig. 1** に見られるV族金属の特徴と完全に一致する。以上より、V族金属中の水素同位体の輸送熱 $Q^*$ の同位体質量依存性は格子歪みエネルギーによるバイアス効果のためであると結論される。

##### 4.2 輸送熱 $Q^*$ の温度依存性とバイアス効果

バイアスジャンプ拡散モデルによれば輸送熱 $Q^*$ は拡散の活性化エネルギー $\Delta H_m$ とバイアス効果の和として表されるが、一般に拡散の活性化エネルギー $\Delta H_m$ には温度依存性はないので、輸送熱 $Q^*$ の温度依存性はバイアス効果に帰することができる。このバイアス効果の温度依存性をV族金属についての実験データより評価したのが **Fig. 5** である。この図よりNbおよびTaの場合はバイアス効果は温度上昇とともに正の側より零に近付くことが分かる。また、Vの場合は負の側より零に近付いている。この図にはプロットしていないが、IV族金属であるTi、Zrの場合も **Fig. 1** および **Fig. 2** より輸送熱 $Q^*$ が正の温度依存性を持ち、バイアス効果が負であることから、温度上昇とともにバイアス効果が負の側より零に近付く。このように、バイアス効果が正負にかかわらず温度上昇とともに零に近付くという結果は非常に重要である。一般に金属中の水素同位体の拡散は①低温度領域ではトンネル効

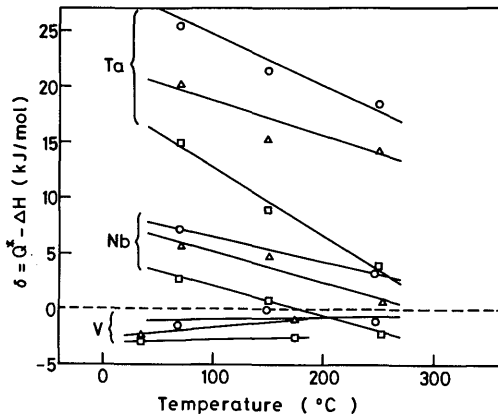


Fig.5 Temperature dependence of the bias effect  $\delta$ .

果により隣接サイトへ拡散し、②温度上昇とともにサイト間の熱活性化ジャンプによる拡散に移行し、③温度が非常に高くなれば気体状態の拡散に近くなると考えられている。気体状態に近い拡散になれば水素同位体が格子間位置に局在するモデルはもはや成り立たなくなり、金属中を気体分子のように飛び回っているモデルの方が実際的である。実際にV中の水素の拡散は500°C近辺ではほぼ気体状態に近づいていることが、中性子擬弾性散乱の実験よりわかって<sup>25)</sup>いる。もし、水素同位体の拡散が気体状態に近いものであるなら、格子歪みとか電子分極の概念はもはや無意味になり、輸送熱 $Q^*$ は拡散の活性化エネルギー $\Delta H_m$ に等しくなると考えられる。従って、Fig.5でバイアス効果が零になるような温度領域では水素同位体の拡散は気体状態の拡散に近くなるためと考えられる。

#### 4.3 他の理論との比較

本論文で取り上げたバイアスジャンプ拡散モデルは現象論的な理論であるが、バイアス効果に原子論的解釈を取り入れれば実験データをかなり定量的に解析できることを前章までの議論で明らかにすることができた。金属中の水素の熱拡散の問題は1950年代より関心を集め、現象論から微視的理論まで多数の研究が発表されている。しかし、微視的理論はあまりに複雑でパラメータの数も多く<sup>26)</sup>、現実の実験データの解析に使用できない難点がある。また、現象論ではあまりに巨視的過ぎて、実験データより有用な知見が得られない欠点がある。その点、本論文で展開したバイアスジャンプ拡散モデルのバイアス効果を微視的に解釈する方法は従来の理論の欠点を補足するものである。本論文

では取り上げなかったが、金属中の水素同位体の熱拡散はしばしば電界拡散と関連して議論され、有効電荷 $Z^*$ と輸送熱 $Q^*$ の相関関係が実験的、理論的に調べられている。電界拡散は金属中の水素同位体と電流との直接的な相互作用の結果であるから、本論文で取り上げた電子分極の概念に対する有用な知見を含んでいると考えられるが、現段階では両者の関係を論ずることは困難である。これは将来の問題であろう。また、本論文で採用したEbisuzaki and O'keeffeの遮蔽プロトンモデルはあまりに水素-電子間の相互作用を単純化し過ぎているが、本論文の主題である熱拡散現象を取り扱う際にはやむを得ないと思われる。この問題は本質的には金属のd-電子と水素の1s-電子を含む水素原子核との相互作用に関するものであり、理論的に詳細な研究は行われているが、輸送熱 $Q^*$ の議論に使用する段階には至っていないと思われる。これらも将来の問題であろう。

#### 5. 結 論

- (1) IV族およびV族金属中の水素同位体の輸送熱 $Q^*$ の実験データをバイアスジャンプ拡散モデルにより解析し、IV族およびV族金属の特徴を明らかにした。
- (2) 負のバイアス効果は格子歪みエネルギーによるものであり、正のバイアス効果は電子分極エネルギーで説明できることを示した。
- (3) V族金属中の輸送熱 $Q^*$ の同位体依存性は格子歪みエネルギーの同位体依存性で説明できることを示した。
- (4) 実験データの解析よりIV族、V族金属ともに高温になるとランダムジャンプ拡散モデルに近付くことを明らかにした。

#### 謝 辞

本研究の解析に使用した実験データおよび計算結果は九州大学工学部応用原子核工学科の古屋廣高教授との共同研究に基づくものである。未発表のデータの使用を許可してくれた古屋廣高教授に感謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) S. R. De Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland, Amsterdam (1963).
- 2) D. D. Fitts, Nonequilibrium Thermodynamics, McGraw-Hill, New York (1962).
- 3) D. K. Brice and B. L. Doyle, J. Nucl. Mater., **120** (1984), 230.



- 4) G. R. Longhurst, *J. Nucl. Mater.*, **131** (1985), 61.
- 5) M. Sugisaki and H. Furuya, *J. Nucl. Mater.*, **128 & 129** (1984), 734.
- 6) M. Sugisaki, H. Furuya, H. Sekiya and K. Hashizume, *Fusion Technol.*, **14** (1988), 723.
- 7) M. Sugisaki, K. Idemitsu, S. Mukai and H. Furuya, *J. Nucl. Mater.*, **104** (1982), 1493.
- 8) M. Sugisaki, S. Mukai, K. Idemitsu and H. Furuya, *J. Nucl. Mater.*, **115** (1983), 91.
- 9) M. Sugisaki, H. Furuya and S. Mukai, *J. Less-Common Metals*, **107** (1985), 79.
- 10) M. Sugisaki, H. Furuya and T. Narai, *Z. für Phys. Chem.*, **145** (1985), 251.
- 11) M. Sugisaki, T. Ichigi and H. Furuya, 未発表.
- 12) D. T. Peterson and M. F. Smith, *Metall Trans.*, **13A** (1982), 821.
- 13) A. Sawatzky, *J. Nucl. Mater.*, **2** (1960), 321.
- 14) J. D. Weeks and K. E. Shuler, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972), 1883.
- 15) ZH. Qui, J. Völkl, R. Lässer and H. Wenzl, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **13** (1983), 2053.
- 16) J. J. Kearns, *J. Nucl. Mater.*, **43** (1972), 330.
- 17) W. Kunz, H. Munzel, U. Helfrich and H. Horneff, *Z. Metallkde.*, **74** (1983), 289.
- 18) A. L. Allnatt and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **33** (1960), 573.
- 19) Y. Ebisuzaki and M. O'Keeffe, *Prog. Solid State Chem.*, **4** (1967), 187.
- 20) H. Sugimoto and Y. Fukai, *Phys. Rev., B*, **22** (1980), 670.
- 21) M. J. Puska and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B*, **29** (1984), 5382.
- 22) M. Sugisaki, K. Hashizume and H. Furuya, 未発表.
- 23) V. K. Tewary, *Adv. Phys.*, **22** (1973), 757.
- 24) G. E. Kimball and G. H. Shortley, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 815.
- 25) V. Lottner, A. Heim and T. Springer, *Z. Phys.*, **B 32** (1979), 157.
- 26) H. Wipf: *Hydrogen in Metals (II)* ed. by G. Alefeld and J. Völkl, Springer, Berlin (1978).