

固体酸化物中重水素の励起緩和ダイナミクスの実時間観測

Time-Resolved Measurement of Excited State Dynamics of Deuterium in Solid Oxide

東大生研 [○](PC)櫻井 敦教, 芦原 聡

IIS, Univ. of Tokyo, [○]Atsunori Sakurai and Satoshi Ashihara

E-mail: asakurai@iis.u-tokyo.ac.jp



プロトン（水素イオン： H^+ ）移動反応は、酸・塩基反応、燃料電池の電解質反応、生体系のエネルギー変換など、物理・化学・生命現象において重要な役割を果たす。そのためプロトン移動を制御することができれば、反応の高効率化など、広範な応用の可能性が期待される。またプロトン移動の反応過程を実時間で観測すれば、ポテンシャル面や緩和経路など、プロトン移動機構の詳細な情報が得られる。

本研究では、赤外超短パルスを用いてプロトン移動を観測・制御することを目標に置き、固体酸化物中にドーパされた重水素の OD 伸縮モードの赤外ポンプ・プローブ分光を行った。対象とした固体酸化物はタンタル酸カリウム ($KTaO_3$) である。この物質は図(a)のようなペロブスカイト構造をもち、添加されたプロトン（重水素）は最も近い酸素原子と共有結合、次に近い酸素原子と水素結合をする。プロトン移動は共有結合と水素結合の組み換えによって生じ、この反応は 1 次元の二重井戸型ポテンシャルで記述される。そのため、二重井戸の振動準位に共鳴する赤外パルスを照射すれば、振動励起を引き起こしプロトン移動を促進できると考えられる。その際、振動励起状態のポピュレーション緩和時間を知ることが、反応の促進・制御の可能性を検討する上で重要である。

高温の重水素雰囲気中でアニーリングした $KTaO_3$ 結晶の赤外吸収スペクトルを図(b)に示す。ピーク位置は 2565 cm^{-1} 、半値全幅は 2.9 cm^{-1} 、吸光度は 0.41 であり、これから 10^{18} cm^{-3} 程度の重水素がドーパされていると推定される[1]。この共鳴モードに対してポンププローブ分光を行った結果が図(c)である。ポピュレーション緩和時間は $114 (\pm 13)\text{ ps}$ であり、これは他の固体酸化物中の OD 伸縮と比較して際立って長い。最近、 $KTaO_3$ 中のプロトン移動過程にトンネル効果が寄与しているとの報告があり、これは振動励起状態の緩和時間にも影響を与えるものと考えられる[2]。当日は OD 伸縮モードの緩和メカニズムやトンネル効果の寄与についても議論したい。

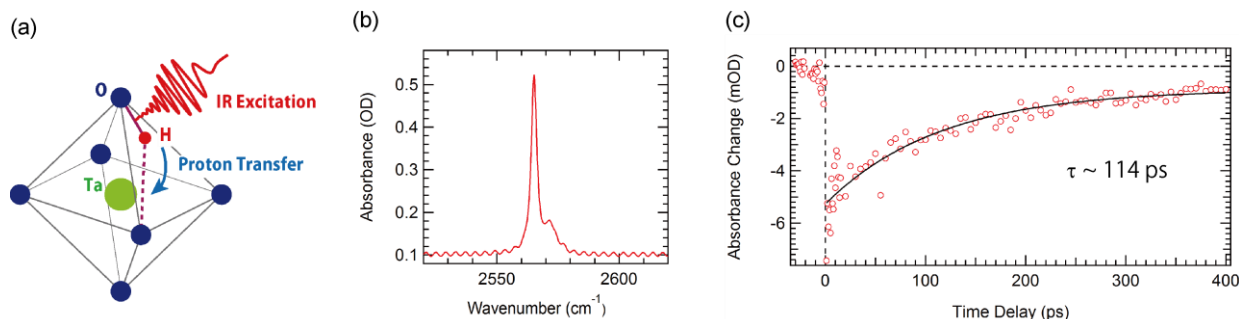


Fig. (a) The ionic configuration around the proton (deuterium) in $KTaO_3$. (b) The measured infrared absorption spectrum of OD stretching mode in sample. (c) Time-resolved vibrational absorption measured at probe frequency of 2565 cm^{-1} .

[1] O. W. Johnson et al., *J. Appl. Phys.* **44**, 3008 (1973). [2] E. J. Spahr et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 075506 (2009).