

赤外ポンプ・プローブ分光で観測した固体酸化物中水素の超高速ダイナミクス

Ultrafast Hydrogen Dynamics in Solid Oxide Observed by Infrared Pump-Probe Spectroscopy

東大生研 ○(PC)櫻井 敦教, 芦原 聡

Inst. of Industrial Science, The Univ. of Tokyo, °Atsunori Sakurai and Satoshi Ashihara

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

多くの固体酸化物結晶は不純物として水素を含む。結晶中の水素は酸化物の電氣的・光学的な性質を著しく変えるので、これまで多くの研究がなされてきたが、最近固体酸化物形燃料電池の観点から、プロトン伝導における水素自身の運動にも興味もたれている[1]。しかし従来の電気伝導度測定で得られる情報は、多数の水素の運動を平均化したものであり、水素のミクロスコピックな情報を取り出すのは難しい。赤外高速分光を用いれば、これまでの観測手法では埋もれてしまっていた水素のミクロスコピックなダイナミクスの情報を得ることができると期待される。

本研究では、固体酸化物中にドーパされた重水素の OD 伸縮モードに対して、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。この物質はペロブスカイト構造をもち、ドーパされた水素（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作る (Fig. a, inset)。プロトン伝導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照射すれば、水素の振動緩和ダイナミクスを観測することができる。

ポンプ・プローブ測定の結果、0-1 遷移のブリーチング信号を 2565 cm^{-1} に、1-2 遷移の励起状態吸収信号を 2473 cm^{-1} に観測した。両者の緩和時間は 100 ps 程度であり、これは第 1 振動励起状態のポピュレーション緩和時間である。また 0-1 遷移と 1-2 遷移の振動数の違いから、OD 振動のポテンシャルの非調和性は 3.4% であることがわかった。さらに、OH/OD 振動モードに対して 10 – 300 K の範囲で赤外吸収スペクトルを測定し、そのピーク位置と線幅の温度依存性から、OH/OD 振動がカップルしているフォノンモードは 150 cm^{-1} 付近の O-Ta-O のベンディングモードであると推定した。これらの振動緩和ダイナミクスの情報は、プロトン伝導の素過程について知見を与えるものであり、近年活発に行われるようになってきたプロトン伝導の数値シミュレーションの妥当性を確かめるうえでも、重要な比較対象を与えるものである。

[1] K. D. Kreuer, *Annu. Rev. Matter. Res.* **33**, 333 (2003).

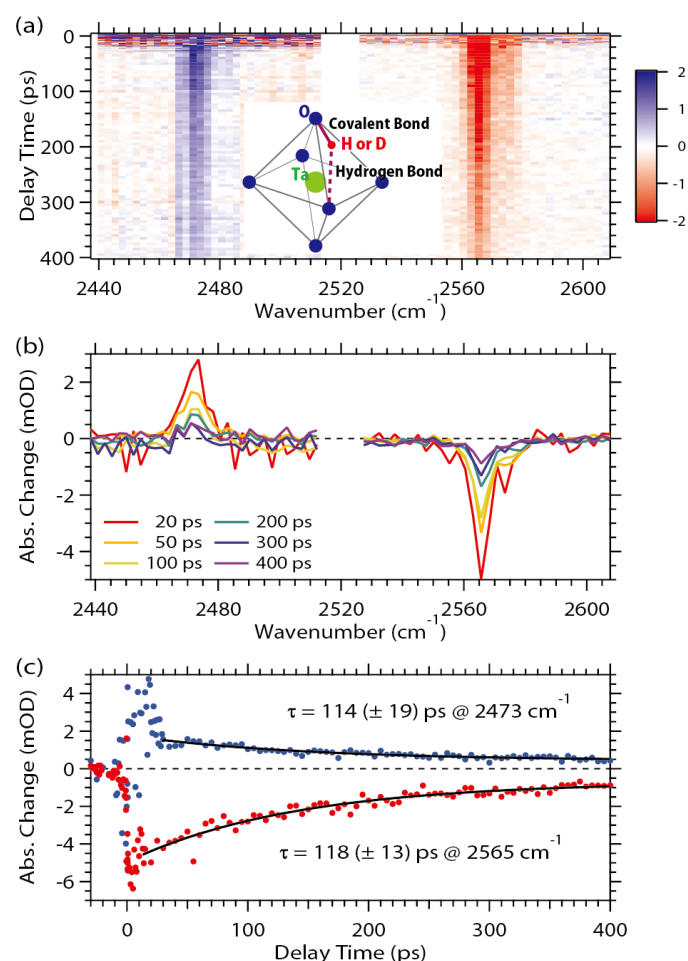


Figure: Pump-probe spectra in 2D map scanned from -10 to 400 ps (a) and for different delay times (b). (a, inset) The crystal structure of KTaO_3 . (c) Time evolution of 0-1 bleaching and 1-2 excited state absorption signals.