

ペロブスカイト型酸化物におけるプロトンの安定位置

発表者 宮城一生

指導教員 友寄友造

1. はじめに

プロトン導電体は物性基礎論，応用面の両面から注目される物質である．本研究の研究対象であるペロブスカイト型酸化物もその一つであり，燃料電池，水素センサー，半導体等への応用が期待されている．水素イオン（プロトン）は唯一電子雲を持たないイオンであり，他の原子と比較して質量が十分小さく，そのダイナミクスを解析するには本質的に量子論的手法を用いる必要がある．

ペロブスカイト型酸化物中におけるプロトンの状態や運動については，理論的なモデルに基づいた研究^{[1][2]}，ホールバーニング法による実験^[3]，分子動力学法による研究^{[4][5]}等が報告されている．Fig 1 はペロブスカイト型化合物 SrTiO₃ の酸素ネットワーク構造中の対称性のよいプロトンの安定位置 1, 1', 2 を示している．安定位置 1, 1' は O₁O₂ 結合線上にある OH 結合の等価な位置を表し，位置 2 は OH 結合の向きを変える方向にある．ペロブスカイト型酸化物中でのこれらのプロトン遷移に対応した断熱ポテンシャルはモース=ポテンシャルモデルで良く再現され研究されている^[1]．また，プロトンの活性化エネルギーは母体格子の格子振動と相関があることが示されている^[6]．

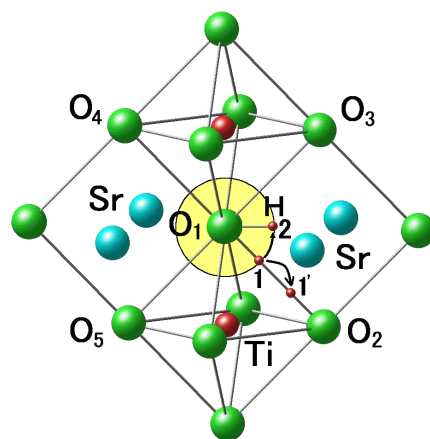


Fig 1. Stable positions of proton in SrTiO₃

このように，ペロブスカイト型酸化物はプロトン導電体として多くの研究がなされているが，未知なる部分もある．プロトンの安定位置がその一つである．対称性からいえば，Fig 1 で示された 1, 1', 2 の三つが安定位置だと考えられるが，分子動力学の計算によれば安定位置は，1, 2 の間付近にあるとの結果が報告されている．しかし一方では，実験によりそのような位置から O₁O₂ ラインを軸とした対称な位置にプロトンの安定位置があるとの報告^[7]もなされているようである．そこで本研究では，実際のプロトンの安定位置は何処なのかを調べる研究を行った．このときプロトンは，酸素原始 O₁ と水素 1s，酸素 2p_z-2s 混成軌道結合しているものとし，また，それによって酸素 O₁ と OH 双極子を形成していると仮定した双極子モデルを採用した．さらに，OH 双極子の向きは，結晶の対称性から Fig 1 中の O₂O₃O₄O₅ 平面内にあると考え，実際の計算は O₂O₃O₄O₅ 平面内でプロトンに対する Schrödinger 方程式をたてることで行った．

2. O-H Molecular Model

母体格子の結晶場を考慮しない水素-酸素分子結合モデルを考える．水素-酸素イオン系とその結合電子は断熱近似が成り立つと仮定する．水素-酸素系の結合電子波動関数 $\phi(\mathbf{x})$ は水素 1s 原子軌道 $\phi_{1s}^H(\mathbf{x})$ と最近接酸素 2p_z-2s 混成軌道 $\phi_{2p_z}^O(\mathbf{x})$ による LCAO 近似で

$$\phi(\mathbf{x}) = C_{1s}\phi_{1s}^H(\mathbf{x}) + C_{2p_z}\phi_{2p_z}^O(\mathbf{x}),$$

のように表される．この場合水素-酸素結合距離 r に対する系の結合軌道エネルギー $E_-(r)$ ，反結合軌道工

エネルギー $E_+(r)$ は次のように求まる .

$$E_{\pm}(r) = \frac{E_{1s} + E_{2p_z} - 2SH_{1s2p_z}}{2(1 - S^2)} \pm \frac{\sqrt{(E_{1s} + E_{2p_z} - 2H_{1s2p_z}S)^2 - 4(1 - S^2)(E_{1s}E_{2p_z} - H_{1s2p_z}^2)}}{2(1 - S^2)},$$

$$H_{1s2p_z} = \int \phi_{1s}^H(\mathbf{x})H_e\phi_{2p_z}^O(\mathbf{x})d\mathbf{x} \approx \frac{k(E_{1s} + E_{2p_z})}{2},$$

$$S = S_{1s2p_z} = \int \phi_{1s}^H(\mathbf{x})\phi_{2p_z}^O(\mathbf{x})d\mathbf{x}.$$

ここで H_e は水素-酸素イオン系の 1 電子ハミルトニアンを表し, k は Hückell 近似によるパラメータである . 酸素原子に比較して水素の質量は十分小さいので, プロトンは水素-酸素系の結合軌道エネルギー状態 $E_-(r)$ で表される断熱ポテンシャル $V(r) = E_-(r)$ 中の基底状態として近似的に表される . Fig 2 は OH 結合距離 r に対する断熱ポテンシャル $V(r)$ 中のプロトンの基底状態の波動関数 $\phi(r)$ を x 軸方向のみで表したものである . この図から, プロトンは酸素 O_1 とおよそ $1[\text{\AA}]$ の距離で結合していることが分かった . このとき, 酸素 O_1 の有効電荷は 2.4, パラメータ k は 0.4 に設定した .

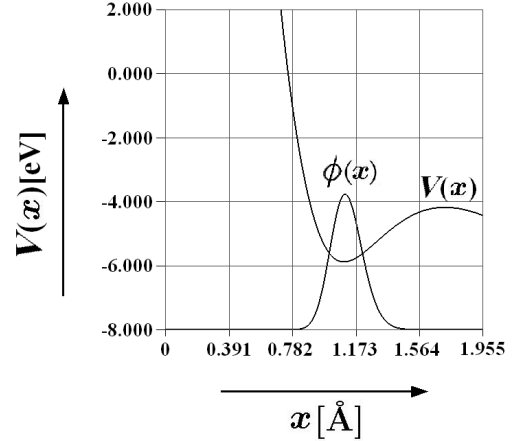


Fig 2. Proton wavefunction $\phi(x)$ in adiabatic potential $V(x)$.

3 . 結晶場中のプロトンの状態

結晶場中での OH 結合したプロトンの Schrödinger 方程式は, 波動関数を $\psi(r)$ とすると, 次の式で表される .

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \mathbf{p}(\mathbf{r}) \sum_i Z_i \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^3} \right] \psi(\mathbf{r}) = E_p \psi(\mathbf{r})$$

ここで, $\mathbf{p}(\mathbf{r}) = Z_H \mathbf{r} |\phi(\mathbf{r})|^2$ であり, これは量子力学的な OH 双極子である .

ペロブスカイト酸化物 SrTiO_3 の場合, 母体格子を固定させた状態でのプロトンは T の価数が +4 であることから, Ti の近くにはないだろうと思われる . 同様の理由で, +2 価の価数を持つ Sr の近くにもないはずである . よって, OH 双極子モデルによるプロトンの向きは Fig 1 で示されるように位置 1, 2, の間に分布をしていると考えられる . 母体格子イオンの格子構造の対称性も考慮すると 1, 2 またはその類似した位置にある可能性が高い . Fig 3 はセルフコンシステントに求めた $\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4\text{O}_5$ 二次元平面内の O_1 を原点としたプロトンの波動関数である . 計算結果によるとプロトンは Fig 1 で表された安定位置 1, 2 の間の領域に対称に分布していることが分かる .

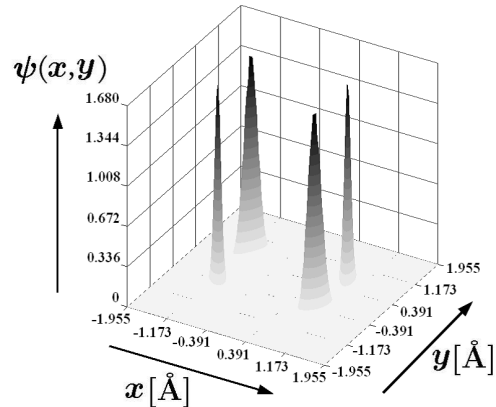


Fig 3. Wavefunction of the OH dipole

参考文献

- [1] E. Matsushita and T. Sasaki : Solid State Ionics **125** (1999) 31.
- [2] T. Tomoyose, N. Shimoji, K. Wakamura : J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 3011.
- [3] S. Matsuo, H. Yugami and M. Ishigame : Phys. Rev **B64** (2001) 024302.
- [4] W. Münch, K. D. Kreuer, G. Seifert, J. Maier : Solid State Ionics **136-137** (2000) 183.
- [5] F. Shimojo, K. Hoshino, and H. Okazaki : J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1143.
- [6] K. Wakamura : J. Phys. and Chem. Solids **66** (2005) 133.
- [7] N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Hosoya, N. Niimura, S. Shin : Phys. Rev. **54** (1996) 15795.