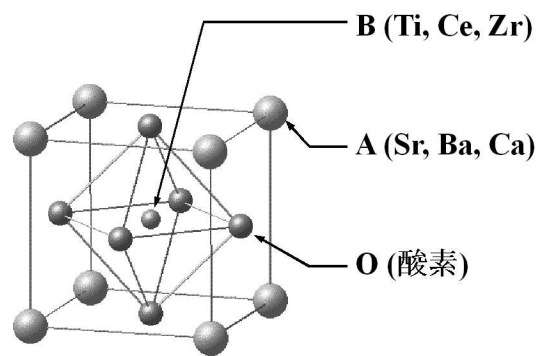


プロトン導電体のスモールポーラロンモデル

発表者 鈴木健太
指導教員 友寄友造

本研究ではペロブスカイト型酸化物のプロトン伝導をスモールポーラロンモデルを用いて研究した。ペロブスカイト型酸化物というのは、ペロブスカイト型構造という結晶構造を持った酸化物のことをいう。また、プロトンを伝導する性質を持つプロトン導電体として多くの研究がなされている。その構造は主に、 SrTiO_3 や BaCeO_3 等の ABO_3 (A = Sr, Ba, Ca 等、B = Ti, Ce, Zr 等) の組成を持つ3元系から成る遷移金属酸化物等がこの結晶構造をとる。図1は、



ペロブスカイト型構造の単位構造を示している。立方晶の頂点に金属 A が、体心に金属 B が、そして金属 B を中心に酸素 O が立方晶の各面心に配置している。酸素と金属 B から成る BO_6 八面体は金属 A との相互作用によって歪む(斜方晶や正方晶に相転移する)ことがあり、それによりこの結晶の性質が大きく変わるという特徴がある。

図 1: ペロブスカイト型酸化物の単位格子

図2はペロブスカイト型化合物 SrTiO_3 の酸素ネットワーク構造の O_1O_2 ボンディング中のプロトンの安定位置 1, 2 をを示している。ペロブスカイト酸化物中でのプロトン伝導は、図2中の4価の Ti サイトをより原子価の低い3価の原子に置換したとき、数百度の高温で生じることが知られており、ある温度領域ではほぼ 100% のプロトン伝導性を示す。このときプロトンは、 BO_6 八面体の O サイト近傍に位置しており、図2で示されているように酸素ネットワーク付近でホッピングしながら伝導すると考えられている。

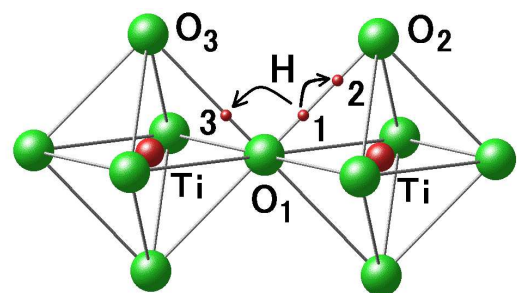


図 2: SrTiO_3 プロトン導電体

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。SrTiO₃ 中でのプロトンの断熱ポテンシャルはモースポテンシャルモデルで活性化エネルギー等良く再現され研究されている。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。本研究では、図2のO₁-O₂結合間、1 → 2におけるプロトンのホッピングについて考察した。

スモールポーラロンモデルとは電子の運動に電子-フォノン相互作用を組み込んだモデルである。そのハミルトニアンは次のようになる。

$$H = J \sum_{j\delta} C_{j+\delta}^\dagger C_j + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} + \sum_{j\mathbf{q}} C_j^\dagger C_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j} M_{\mathbf{q}}(a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (1)$$

第一項はホッピング項、第二項はフォノンのハミルトニアン、そして第三項は電子-フォノンの相互作用項で、 C_j はサイト R_j にある粒子を消す消滅演算子である。

スモールポーラロンモデルは量子論的手法であり、電子のように広がった波動関数を持つ粒子に適用できると考えられる。プロトンは電子ほどではないが波動関数に広がりがあり、このモデルを適用できると考えられる。そこでプロトンのホッピング移動をスモールポーラロンモデルを用いて、プロトンの遷移率を計算し、その活性化エネルギーを計算した。