

超プロトン伝導体 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ における反強誘電秩序化機構の解明

松井広志

東北大学 大学院理学研究科 低次元量子物理研究室 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

要旨

超プロトン伝導体 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ の反強誘電 (AF) 秩序は、顕著な同位体効果を示す。その起源は不明であったが、広帯域な赤外分光実験により解明した。ダイマー内の等価な 2 サイトのうち、いずれかに局在した振動状態にあるプロトン、デューテロンは、それぞれ同位相の束縛回転振動、 310 cm^{-1} の変角変形振動と非調和結合する。 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ のスピン-格子緩和率も含め、等価な 2 サイト間におけるプロトンの移動状態を調べた。 70 K 以上の移動状態は、古典的なプロトンホッピングと、 440 cm^{-1} の変角変形振動にアシストされたプロトントンネル (PAPT_{def}) に支配される。 70 K 以下では、同位相の束縛回転振動にアシストされたプロトントンネル (PAPT_{lib}) に支配され、その揺らぎが AF 秩序の起源になることが判明した。一方、 $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ の AF 秩序は、 310 cm^{-1} の変角変形振動にアシストされたデューテロンホッピングに起因する。 610 cm^{-1} の集団励起には、プロトンの量子性を反映した顕著な同位体効果を見出した。

1. はじめに

地球温暖化の抑制に向け、二酸化炭素の排出を減らす技術開発が進む中、その一翼を担うものとして燃料電池が挙げられる。すでに燃料電池車 (FCV) が市販され、水素社会の実現に向けた取り組みが進んでいる。燃料電池の性能を左右する燃料電池電解質は、プロトン伝導体である¹⁾。多くのプロトン伝導体が報告されており、含水系と無水系に分けられる。前者の代表格としてナフィオンが知られ^{2,3)}、その関連物質が実用化されている。その他にも多くの系が知られている。これまで我々は、分子性ナノ多孔質結晶に内包された水ナノチューブにおける準 1 次元なプロトン伝導を取り上げてきた^{4,5)}。多孔質を形成する骨格分子を化学修飾することにより、多彩な形状をもつ水ナノチューブが合成できる。こうしたナノ細孔と水ナノチューブを利用して、Xe やメタンが吸蔵できる⁶⁾。吸蔵にともない、水素結合した水分子ネットワークの水和構造が変わり、プロトン伝導率も減少する。

食品廃棄物の再利用の観点から、タンパク質、多糖類の利用も期待される。動物の骨格を形成する骨、皮などを構成するコラーゲンから製造されたフィルムは、高湿度下でプロトン伝導性を有する^{7,8)}。精製した魚の鱗が、燃料電池電解質として機能することが報告されている。さらに、カニ、エビの甲羅の主成分であるキチンで作られたフィルムも高湿度下で燃料電池電解質の機能性を有する⁹⁾。鎖状に伸びるキチン分子間に水和するほんの数個の水分子が、プロトン伝導を誘起する。さらに、光合成と組み合わせた燃料電池の開発も進められている。

100°C 付近でも動作可能な次世代の燃料電池として、無水系が期待され、開発競争が繰り広げられている。一般にプロトン伝導率は、LCR メータを使ったインピーダンス測定で得られ、その温度変化から、活性化エネルギーが決定される。さらに、拡散係数が求まれば、プロトン移動に関する現象論的な議論が行える。ポテンシャル障壁を乗り越えるプロトンホッピングとして定性的に議論されるが、ミクロな移動機構は分かっていない。プロトンは結晶中にあるため、格子系の影響を受けるはずである。プロトン-フォノン (格子) 相互作用に着目した理論研究は、約 20 年前に行われたが¹⁰⁻¹²⁾、系統的な実験研究は行われず、放置されてきた。

2. $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の結晶構造と反強誘電秩序

プロトン-フォノン相互作用を深く研究するため、純良単結晶試料が得られる典型的な超プロトン伝導体 $M_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ ($M=\text{K, Rb, Cs}$; $\text{X}=\text{S, Se}$) に注目した。この系は、約 30 年前には知られており、基礎物性も分かっている¹³⁻¹⁶⁾。Table 1 に示すように、プロトン伝導率が急上昇する超プロトン伝導相 (常弾性相, 三方晶系) に転移する温度 (T_{SC}) と、プロトンが反強誘電 (AF) 秩序する温度 (T_{AF}) は、アルカリ金属イオン M^+ 、および XO_4^{2-} の種類に依存して変化し、格子系のわずかな違いが影響する。なお、超プロトン伝導相は、一般に I 相とも呼ばれる。 T_{SC} 以下の常誘電的な局在相 (強弾性相, 単斜晶系) には、後に述べる II, III 相がある。特に、 $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の T_{SC} は、他に比べて約 70 K も低下しており¹⁷⁾、その起源が解

Table 1 Transition temperatures of AF ordering, II-III phases and superprotonic conduction for $M_3H(XO_4)_2$ and $M_3D(XO_4)_2$.

	T_{AF} (K)	T_{II-III} (K)	T_{SC} (K)
$K_3H(SeO_4)_2$	20	—	390
$K_3D(SeO_4)_2$	105	—	374
$Rb_3H(SeO_4)_2$	—	—	447
$Rb_3D(SeO_4)_2$	92	—	460
$Cs_3H(SeO_4)_2$	50	369	456
$Cs_3D(SeO_4)_2$	168	372	448
$K_3H(SO_4)_2$	—	—	463
$K_3D(SO_4)_2$	85	—	471
$Rb_3H(SO_4)_2$	—	—	480
$Rb_3D(SO_4)_2$	71	—	?

明できれば、実用的なプロトン伝導体の設計指針が得られるだろう。アルカリ金属イオンが同じでも重水素 (D) 置換することで、 T_{AF} は100 K ほど増加し、また、H 体では観測されなかった AF 秩序が出現する^{17,18)}。こうした同位体効果に対して、格子系、つまりフォノンはどのように貢献するか興味をもった。そこで、 $Cs_3H(SeO_4)_2$ について、AF 秩序を導くフォノンの役割、および同位体効果の起源を解明することを目指した。

X 線結晶構造解析で決定された $Cs_3H(SeO_4)_2$ の II, III 相における ac 面の結晶構造は、類似する (Fig. 1(a))。2 種類の Cs^+ が、ダイマー層と Cs 層に存在し、 c 方向に積層する。しかし、III 相におけるダイマー構造は、 a 軸に平行だが (Fig. 1(b)), II 相では、 b 軸から約30°傾く (Fig. 1(c))。 $Cs_3H(SeO_4)_2$ を除き、局在相は II 相のみであり (Table 1), 系によっては低温で AF 相をとる。 $Cs_3H(SeO_4)_2$ は、II 相から III 相への構造相転移を経て、AF 相をとる違いがある。 $Cs_3H(SeO_4)_2$, $Cs_3D(SeO_4)_2$ の AF 転移温度は、それぞれ50 ($= T_{AF}^H$), 168 K ($= T_{AF}^D$) である。 Fig. 1(d) は、I 相における ab 面の結晶構造であり、面内が等方的になる。ただし、頂点酸素 O(2) は、等価な 3 サイトをもち、 SeO_4^{2-} 四面体イオンは動的に激しく歪むことを示唆する。ダイマー構造は (Fig. 1(e)), 2 個の SeO_4^{2-} 四面体イオンの頂点酸素間を結ぶ、 $O(2)-H^+ \cdots O'(2)$ 水素結合により形成される。II, III 相における O(2) 間距離は、 $Cs_3H(SeO_4)_2$, $Cs_3D(SeO_4)_2$ とともに約 2.54 Å であるが、I 相では 2.65 Å となる。単なるホッピングであれば、I 相のポテンシャル障壁は増加し、伝導性が低下するはずだが、そうならないのは、フォノンが移動に関わるためだろう。ここで注意すべきは、II, III 相でダイマー中に局在するプロトンであっても、 $O(2)-O'(2)$ 間に等価な 2 サイトがあり、そうしたサイト間を運動する移動状態をもつことである (Fig. 1(e))。 Fig. 1 下部に示す表は、III 相の格子定数を示しており、D 置換してもほとんど変わらない。なお、AF 相でも、結晶構造、格子定数

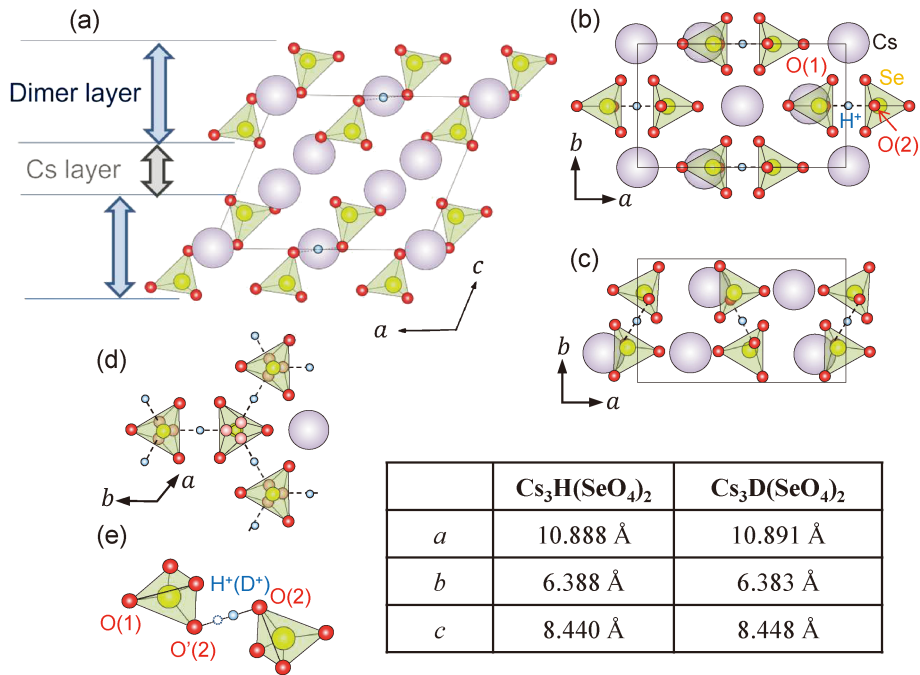


Fig. 1 (Color online) Crystal structures of monoclinic phases below T_{sc} in the ac plane (a), where the dimer and Cs layers alternately stack along the c direction. The structures in ab plane for phases III, II and I are shown in (b), (c) and (d), respectively. Two SeO_4^{2-} tetrahedra in the form of dimer is connected through $O(2)-H^+(D^+) \cdots O'(2)$ hydrogen bond (e). The lattice constant of $Cs_3H(SeO_4)_2$ and $Cs_3D(SeO_4)_2$ is listed in the bottom table.

は III 相とほぼ同じである。

プロトン、デューテロンの移動に、フォノンがどのように関わるか調べるため、広帯域な赤外分光実験を行ない、かつ、プロトンの核磁気共鳴 (^1H -NMR) 実験も実施した。それぞれフォノンと、プロトンのサイドからアプローチすることを目指した。これらの結果を統合して、プロトン-フォノン相互作用の知見を得ることに成功した^{19,20)}。

3. 広帯域な赤外分光実験

$\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ($\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$) 単結晶試料は、 Cs_2SeO_4 と H_2SeO_4 (D_2SeO_4) を 3:1 で混合した水溶液 (重水溶液) を、30~35°C のもと、水分をゆっくり蒸発させながら育成する。すべての $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 単結晶試料は、同様な手法で作製できる。Fig. 2(a) は、最近合成した単一ドメインの $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 単結晶試料であり、特徴的な六角形状の ab 面をもつ。

単結晶試料を、そのまま赤外分光実験で使うには厚すぎる。適正な吸光度を得るため、Si 基板 ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) に、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 単結晶試料をアロンアルファで貼り付け、研磨して薄くした。Fig. 2(b) は、70~80 μm に研磨した試料である。テラヘルツ域 (5~100 cm^{-1}) と遠赤外域 (100~700 cm^{-1}) では、アロンアルファの吸収は非常に小さく、スペクトルに影響しない。しかし、中赤外域 (700~7800 cm^{-1}) では、アロンアルファの吸収が大きくなり、測定に影響する。70 μm 以下に研磨すると、表面にクラックが入る。そこで、薄い多結晶試料を Si 基板上に作製した。マイクロチューブに入れた少量の水 (~5 μl) に、単結晶試料を溶かし、その液滴を Si 基板上にたらしつけてゆっくり乾燥させる。Si 基板に張り付いた直径 1~2 mm で、厚さ 30 μm 程度の多結晶試料が育成できる (Fig. 2(c))。

3 種類の赤外分光器を組み合わせて、5~7800 cm^{-1} の波数域の吸光度スペクトルを取得した。5~100 cm^{-1} における吸光度スペクトルの温度変化は、テラヘルツ時間領域分光器 (栃木ニコン社, RT-20000) と光学クライオスタット (Advanced Research Systems, HELI-TRAN LT3-110) を用いて測定した。単結晶試料に対して、アパーチャサイズを直径 1.2 mm、分解能を 1 cm^{-1} とした。700~7800 cm^{-1} では、カセグレン顕微鏡 (日本分光社, IRT-

5000) を装備した FT-IR 分光器 (日本分光社, FT/IR 6100LT) と、光学クライオスタット (JANIS 社, ST-300MS) を利用した。単結晶試料では透過光強度が弱いので、多結晶試料を用いた。アパーチャサイズは $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 、分解能は 4 cm^{-1} とした。

単結晶試料に対する遠赤外域の吸光度スペクトルは、通常の FT-IR 分光器では光強度が足りず取得できなかった。そのため、SPRING-8 の BL43IR に設置されている顕微遠赤外分光器と、光学クライオスタット (Oxford 社, Microstat-He) を組み合わせて実験した。高強度な遠赤外光のおかげで、吸光度スペクトルの a, b 偏光測定に成功した。アパーチャサイズは $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 、分解能は 2 cm^{-1} とした。

吸収バンドの帰属を行うため、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の III 相における結晶構造データに基づき第 1 原理計算 (CASTEP) を行った。本計算は、東北大学金属材料研究所、計算材料科学センターのスーパーコンピュータを利用した。交換相関関数は GGA-PBE、擬ポテンシャルはノルム保存とした。格子定数の最適化を行ったところ、 a, b 軸の格子定数は実験値を再現したが、 c 軸では約 10% 小さい値を得た。 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 系では、同様な傾向をもつ。後に述べる格子系がもつ極めて強い非調和性の影響と考えられる。そこで、格子定数は実験値に固定して、構造最適化を行った。

4. 結果と考察

4.1 吸光度スペクトルの同位体効果

$\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ と $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ で取得した 300 K 以下の吸光度スペクトルを、Fig. 3(a)-(c) と Fig. 3(d)-(f) にそれぞれ示す。なお、黒曲線は多結晶試料のスペクトルであり、赤と青曲線は、単結晶試料で、それぞれ a, b 偏光させた結果である。第 1 原理計算から求めた 2500 cm^{-1} 以下の吸収バンドを Fig. 4(a) に示す。

100 cm^{-1} 以下のテラヘルツ域には (Fig. 3(a), (d)), Cs^+ も振動するフォノンモード ν_{p1} (Fig. 4(b)) と ν_{p2} (Fig. 4(c)) が観測される。70~80 cm^{-1} 付近の最も強い吸収バンドは、 Cs^+ が振動せず、ダイマーを形成する 2 個の SeO_4 四面体イオンが反対向きに回る逆位相の束縛回転振動 (lib_{out}) である (Fig. 4(d))。

遠赤外域には (Fig. 3(b), (e)), 3 種類の吸収バンドが現れる。180 cm^{-1} 付近の同位相の束縛回転振動 (lib_{in}) は、O(2)-O'(2) 間距離を変調する (Fig. 4(e))。300~450 cm^{-1} の吸収バンドは、O-Se-O の角度変調に起因した四面体分子の変形モードであり、ここでは変角変形振動 (def_{bend}) と呼ぶ。後に議論するが、異常を示す変角変形振動モードは、 $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ では 310 cm^{-1} (Fig. 4(f)), $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ では 440 cm^{-1} である (Fig. 4(g))。

最も顕著な同位体効果が、610 cm^{-1} 付近の吸収バンドに現れる。その強度は、変角変形振動に比べて、Fig. 3(b)

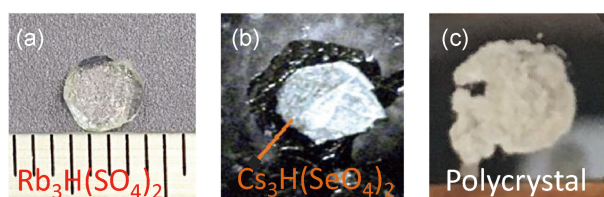


Fig. 2 (Color online) Single crystal of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ with a characteristic hexagonal shape (a). Polished single crystal (b) and polycrystal samples of $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (c) are mounted on the silicon plate.

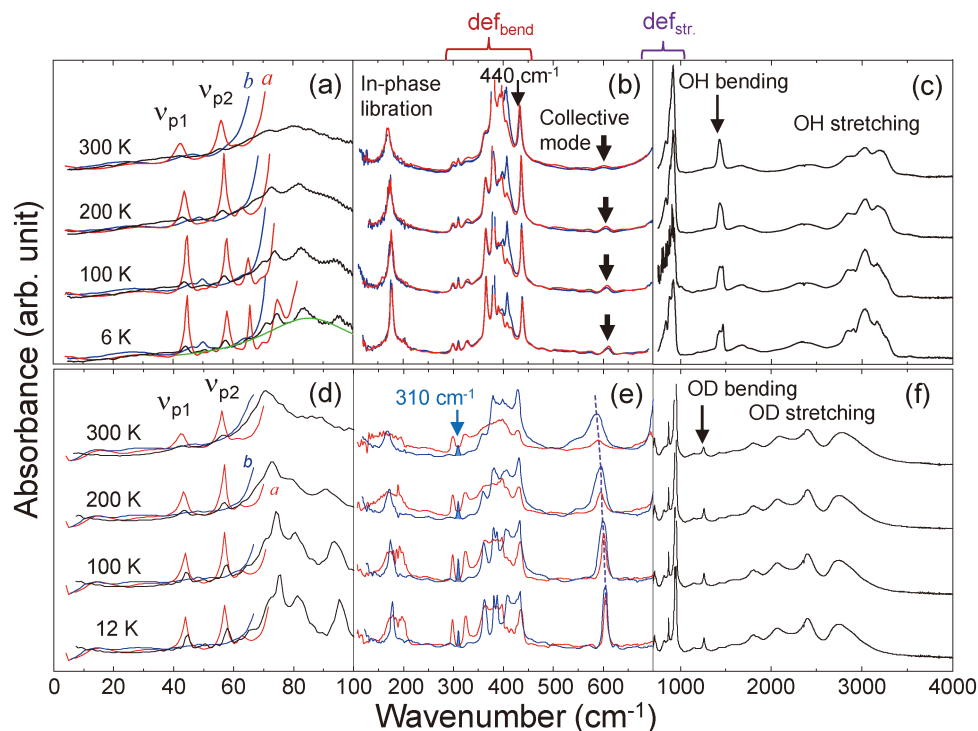


Fig. 3 (Color online) Wide ranges of infrared absorbance spectra in $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (a)–(c) and $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ (d)–(f).

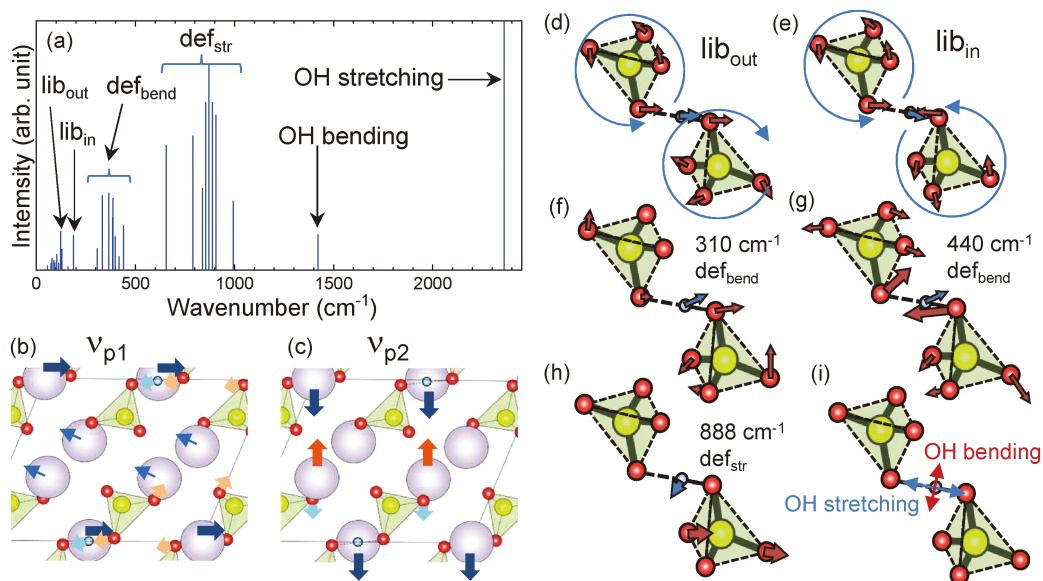


Fig. 4 (Color online) Absorbance spectrum obtained by a first-principle calculation (a). Vibrational motifs of ν_{p1} (b) and ν_{p2} phonons (c) are accompanied by Cs^+ vibrations. Out-of-phase (lib_{out}) and in-phase librations (lib_{in}) are depicted in (d) and (e), respectively. The def_{bend} at 310 and 440 cm^{-1} , and def_{str} at 888 cm^{-1} possess vibrational motifs illustrated in (f)–(h), respectively. Polarization directions of OH bending and stretching modes are shown in (i).

では非常に小さいが、Fig. 3 (e)では同程度である。Fig. 4 (a)では、500～650 cm^{-1} に吸収バンドは存在せず、通常のフォノン、或は分子振動には帰属できない。後に議論するが、プロトンの集団運動による励起である。

中赤外域の700～1000 cm^{-1} には、Se–O伸縮をとみな

う四面体分子の変形モード（伸縮変形振動（ def_{str} ））が現れる（Fig. 4 (h)）。300 K以下には、顕著な変化は現れない。OH(OD)変角振動が1450(1250) cm^{-1} 付近に、さらに高波数側にOH(OD)伸縮振動がある（Fig. 4 (i)）。

Fig. 3 (c)の3000 cm^{-1} 付近に現れるOH伸縮振動は、3

個の吸収ピークをもち、それらの間隔は約 180 cm^{-1} である。この振動数は、同位相の束縛回転振動 (Fig. 3(b)) に一致する。 $2000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ の吸光度スペクトルは、OH 伸縮振動と同位相の束縛回転振動との非調和結合、さらに、OH 伸縮振動と OH 変角振動の倍音とのフェルミ共鳴により再現できる。このときプロトンは、等価な2サイト (Fig. 1(e)) のいずれかに基本的に局在して振動する。この状態を、振動状態と呼び、非対称二重井戸型ポテンシャルを用いて記述する。

非調和結合性は²¹⁾、低周波モードが誘起する $\text{O}(2)-\text{O}'(2)$ 間距離の変調を通じて、高周波モードに出現し、以下のハミルトニアンで表せる^{19,22)}。

$$H = \frac{1}{2} \{ P_{\text{OH}}^2 + (\omega_{\text{OH}} + A Q_{\text{low}})^2 Q_{\text{OH}}^2 \} + \frac{1}{2} (P_{\text{low}}^2 + \omega_{\text{low}}^2 Q_{\text{low}}^2) \quad (1)$$

ここで、 P_{OH} , Q_{OH} は、それぞれ OH 伸縮振動の運動量と座標であり、同様に P_{low} , Q_{low} は、低周波モードのものである。また、 ω_{OH} , ω_{low} は、それぞれ調和振動における OH 伸縮振動数と、低周波モードの振動数であり、 A は非調和結合定数を表す。第2量子化を行い、断熱近似に基づき、 N 次元の固有値問題を解く。振動スペクトルは、双極子自己相関関数のフーリエ変換として与えられる^{19,22)}。

局在状態におけるプロトン (デューテロン) の振動を記述する非対称二重井戸型ポテンシャルは、次式に基づき計算できる²³⁾。フィッティングから、係数 v_i ($i=2, 3, 4$)

を決定する。

$$V(x) = v_2 x^2 + v_3 x^3 + v_4 x^4. \quad (2)$$

以上の関係を用いて解析すると、OH 伸縮振動バンドが再現できる。Fig. 5(a) の $0\rightarrow 1$, $0\rightarrow 2$ の吸収は、Fig. 5(b) に示す非対称二重井戸型ポテンシャルにおける準位間の励起による。2つの極小間の距離は、 $0.52\text{ \AA}$ となり、中性子線結晶構造解析で得られているプロトンの等価な安定サイト間の距離にほぼ等しい²⁴⁾。さらに、 $0\rightarrow 2$ 励起は、OH 変角振動の倍音とフェルミ共鳴することで分裂し (Fig. 5(a) の青と緑曲線)、その低エネルギー成分には、同位相の束縛回転振動との非調和結合が顕著に現れる。

OD 伸縮振動では、 $0\rightarrow 1$, $0\rightarrow 2$ 励起が低エネルギー側に移動し (Fig. 5(c))、デューテロンの非対称二重井戸型ポテンシャルは Fig. 5(d) と求まる。フェルミ共鳴により、 $0\rightarrow 2$ 励起の吸収バンドは分裂するが (Fig. 5(c))、その低エネルギー成分は、 310 cm^{-1} の変角変形振動と非調和結合する (Fig. 5(d) の青曲線)。デューテロンは、プロトンに比べて約30%大きい非調和結合定数を持ち、かつ、異なるフォノンと相互作用することが判明した。

4.2 プロトンとデューテロンの移動状態

$\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の吸収バンドのうち、半値全幅 (FWHM)、又は積分吸光度 (A) に異常が見れるのは、 ν_{p2} 、同位相の束縛回転振動、そして、 440 cm^{-1} の変角変

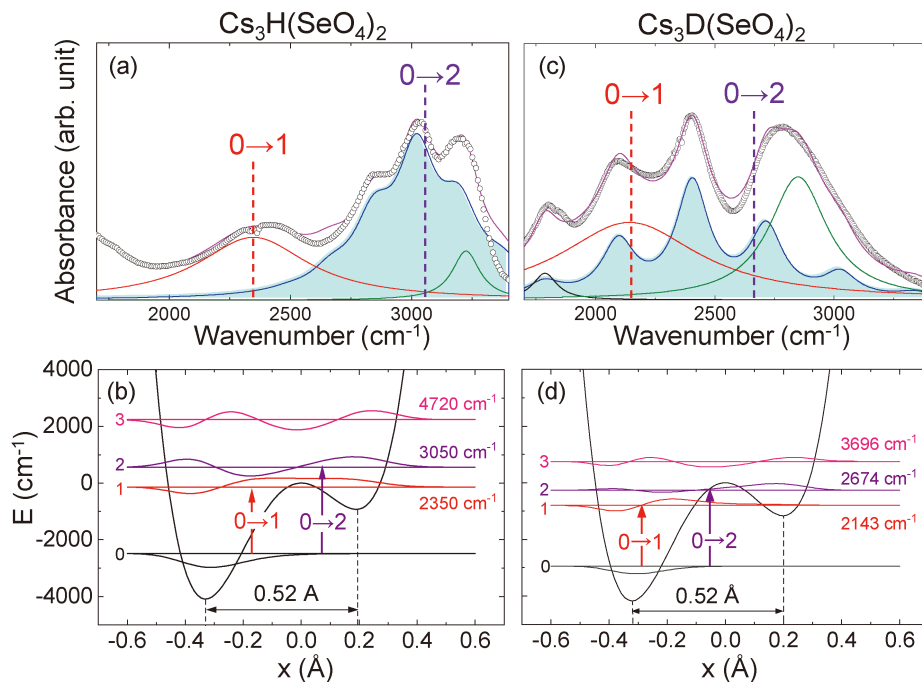


Fig. 5 (Color online) Absorption band of $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ reproduced with the anharmonic coupling between lib_{in} and OH stretching vibration (a) in addition to the $0\rightarrow 1$ and $0\rightarrow 2$ excitations in an asymmetric double-minimum potential (b). In $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$, however, the anharmonic coupling between 310-cm^{-1} def_{bend} and OD stretching vibration occurs (c). Moreover, the excitation energy of $0\rightarrow 1$ and $0\rightarrow 2$ becomes lower than one in $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (d).

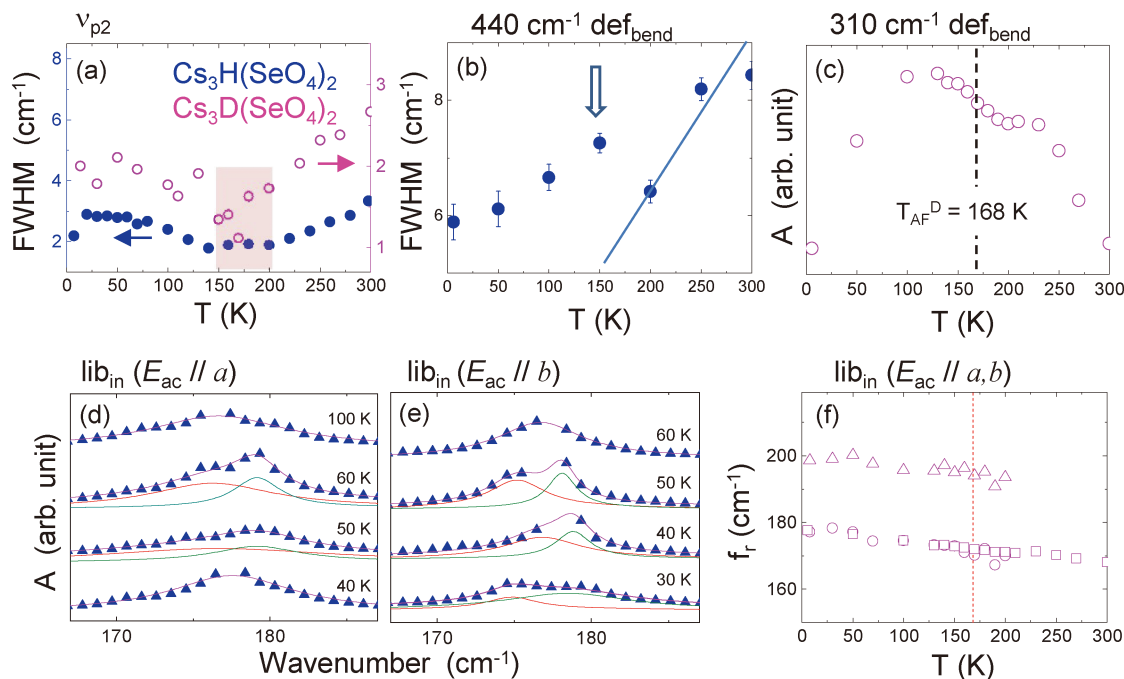


Fig. 6 (Color online) Anomalous temperature dependences of FWHM below 300 K in ν_{p2} (a) and 440-cm^{-1} def_{bend} (b). Solid and open symbols denote the data of $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$, respectively. Integrated absorbance of 310-cm^{-1} def_{bend} exhibits a broad increase at around T_{AF}^{D} (c). In $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, the spectral splitting of lib_{in} caused by PAPT_{lib} is observed for both the a (d) and b polarizations (e). In $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$, lib_{in} exhibits a splitting ($\circ$ and $\triangle$) in the a polarization, while single peak ($\square$) is observed in the b one (f).

形振動である。一方、 $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ では、 ν_{p2} と、 310 cm^{-1} の変角変形振動である。両系とも、 ν_{p2} のFWHMは、 T_{AF}^{D} 付近以下で増加する (Fig. 6(a))。 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ における異常な増大は、プロトン間の反強誘電的なクーロン相関の発達を反映しており、その相互作用エネルギーは、 T_{AF}^{D} 程度であることを示す。 ν_{p2} は、ダイマーを一様に保って、各層の Cs^+ が逆位相で動く振動形態をもつ (Fig. 4(c))。反強誘電的なクーロン相関がダイマー間に働くことで、 ab 面内に乱れが生じ、振動に損失が生じるのだろう。 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ でも、 T_{AF}^{D} でAF秩序化しそうだが、それを拒むプロトン揺らぎが発生する。

ダイマー内におけるプロトン揺らぎを直接調べるため、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、スピン-格子緩和率 (T_1^{-1})の温度変化を調べた。その結果、3種類のプロトン揺らぎを見出した¹⁹⁾。1個目の揺らぎは、等価な2サイト間のエネルギー障壁を乗り越える古典的なプロトンホッピング (Fig. 7(a)) による。その寄与は、温度の低下により減少し、150 K以下で消失する。 $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ でも、ホッピングは同様な振る舞いをする期待される。こうした古典的なホッピングは、AF秩序に関わる揺らぎではない。

150 K付近で T_1^{-1} は、緩やかな極大をとり、揺らぎの増大を示す。これと一致して、 440 cm^{-1} の変角変形振動のFWHMは極大をとり (Fig. 6(b))、プロトン移動に関連することを示す。水素結合型シリケート化合物 LDS-1

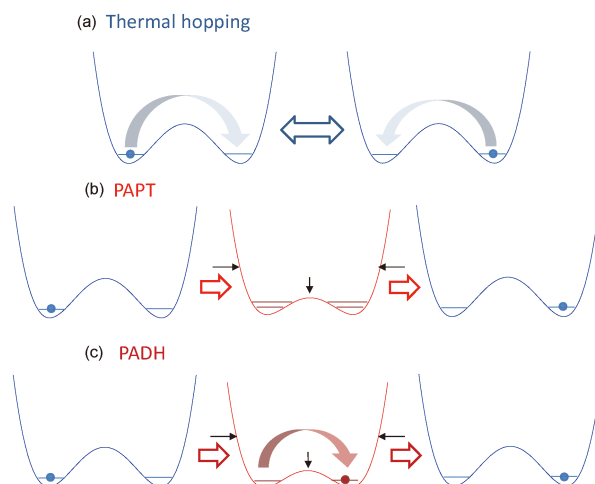


Fig. 7 (Color online) Schematic illustrates of thermal hopping (a), PAPT (b) and PADH (c).

では、プロトントンネルにより、静的な対称二重戸型ポテンシャルの基底準位が定常的に分裂する。そうした準位間の励起が、テラヘルツ～遠赤外域に観測され、顕著な温度変化を示す²⁵⁾。しかし、Fig. 3には、通常のプロトントンネルを示唆する励起バンドは、一切観測されない。 440 cm^{-1} の変角変形振動は、 $\text{O}(2)\text{-O}'(2)$ 間距離を変調するため (Fig. 4(g))、フォノンにアシストされたプロトントンネル (phonon-assisted proton tunneling, PAPT)²⁶⁾に起因

すると考えられる (Fig. 7(b)). 440 cm^{-1} の変角変形振動にアシストされたプロトントンネル (PAPT_{def}) として解析を行うと, T_1^{-1} は再現できる¹⁹⁾。ただし, その寄与も 100 K 以下で減少するため, AF 秩序の駆動力にはならない。このまま低温になれば, 量子常誘電状態が導かれるだろう²⁷⁾。一方, $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ では, 440 cm^{-1} の変角変形振動に異常はないが, 310 cm^{-1} の変角変形振動の積分吸光度は, T_{AF}^{D} 付近でブロードな極大を示す (Fig. 6(c))。

振動状態において, 等価な 2 サイトのいずれかにプロトンが留まる平均の滞在時間は, T_1^{-1} から 6.8 ns と見積られる。PAPT_{def} は, 変角変形振動の時間スケール 0.08 ps をもつ移動状態と考えられる。つまり, 瞬時に起きる移動状態に比べて, 振動状態ははるかに長く存在し, 時間平均として非対称二重井戸型ポテンシャル (Fig. 5(b), (d)) が支配的になる。

T_1^{-1} は, 70 K 以下で増大し, T_{AF}^{H} でピークをとり, ゼロに向かって急激に減少する。これは, critical slowing down によるものである。したがって, 70 K 以下で成長する 3 個目の揺らぎは, AF 秩序に関わる。その起源を次に述べる。

4.3 反強誘電秩序をもたらす揺らぎ

$\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ における同位相の束縛回転振動は, $30\sim 60\text{ K}$ で異常な分裂を起こす (Fig. 6(d), (e))。 T_1^{-1} が増大する温度域と一致しており, プロトンの揺らぎは, 同位相の束縛回転振動に関係する。このモードにアシストされたプロトントンネル (PAPT_{lib}) により, 低温でプロトン移動が可能になる。AF 秩序に向け, 同位相の束縛回転振動の SeO_4^{2-} 四面体イオンの回転振幅が増大することで, $\text{O}(2)-\text{O}'(2)$ 間距離の変調も増加する。等価な 2 サイト間におけるプロトンの移動状態は, 対称二重井戸型ポテンシャルで記述できる (Fig. 7(b))。その障壁は, $\text{O}(2)-\text{O}'(2)$ 間距離が狭まるタイミングで低下し, 波動関数の重なりが生じる。このとき, プロトンの基底準位は動的に分裂するため, 相互作用する同位相の束縛回転振動も分裂する。実験的には, 初めて PAPT による分裂を検出したことになる。

強い分子内水素結合をもつトロポロンなどでは^{28,29)}, プロトントンネルの影響がすべての分子振動, および回転モードに及ぶことで, 吸収バンドに分裂が生じる。 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ では, プロトンとの相互作用が強い束縛回転振動のみに出現する。束縛回転振動の時間スケールは 0.2 ps なので, 滞在時間に比べて約 4 桁速い。AF 秩序に関わるプロトンの揺らぎは, 量子的な過程で生じている。

$\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ における 310 cm^{-1} の変角変形振動の積分吸光度は, T_{AF}^{D} 付近でブロードな極大 (Fig. 6(c)) をとる。振動子数は不変なため, 振動子強度の増強が原因である。これは, $\text{O}(2)-\text{O}'(2)$ 間距離の変調が増大することで, デューテロンの揺らぎが増加することを示す。しかし, トン

ネルを示唆する分裂は観測されないため, フォノンにアシストされたデューテロンホッピング (phonon-assisted deuteron hopping, PADH) が原因と考えられる。 $\text{O}(2)-\text{O}'(2)$ 間距離の激しい変調により, 障壁が引き下げられ (Fig. 7(c)), ホッピングレートが増加が起きる。

プロトンの場合と異なり, デューテロンの揺らぎは, 古典的な機構による。プロトンとデューテロンでは, アシストするフォノンも異なり, エネルギー的に高いフォノンに関わる後者の秩序化温度が高くなる。プロトンとデューテロンでは, なぜ相互作用するフォノンが異なるか考察する。プロトンに比べ 2 倍の質量をもつデューテロンは, 動きにくく, 量子性も低い。同位相の束縛回転振動では, デューテロンを揺さぶるにはエネルギーが不足し, ポテンシャル障壁を引き下げられない。波動関数の重なりが起きないため, よりエネルギーの高い変角変形振動と結合する必要があると考えられる。

$\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ の同位相の束縛回転振動は偏光依存性を持ち, a 偏光では分裂が観測され, 200 K 以上ではブロード化が激しい (Fig. 6(f))。エネルギー差は約 20 cm^{-1} であり, 温度に換算すると 30 K 程度である。その低波数成分 (○) は, b 偏光の吸収バンド (□) と一致する。 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の場合, PAPT_{def} により, 等価な 2 サイトのプロトンの存在確率は, トンネルにより $1/2$ ずつになる。一方, $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ では, デューテロンを古典粒子として扱う必要があるため, いずれかのサイトに存在する確率は, 0 か 1 になる。等価な 2 サイトのいずれかにデューテロンを配置することで, $\text{O}(2)-\text{O}'(2)$ 間に付加的な電気双極子が発生する。その向きは, 外部電場 (E_{ac}) の方向に対して, 平行, 反平行になる。反平行であればエネルギー的に高くなり, ダイマー全体の電気双極子の応答も高波数側に検出されることになる (Fig. 6(f) の △)。デューテロンの偏りは, a 偏光に比べて b 偏光の方が小さく, 付加的な電気双極子も小さいのだろう。 a 偏光における同位体効果は, プロトンの量子性の現れといえる。

最後に, 顕著な同位体効果が出現する 610 cm^{-1} の吸収バンドについて述べる。この吸収は, フォノン, 或は分子振動ではなく, 等価な 2 サイト間を移動するプロトン, 或はデューテロンの運動に関係する。Fig. 8(a), (b) は, それぞれ a, b 偏光における 6 K の吸光度スペクトルである。いずれの偏光でも $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ の積分吸光度は, $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ に比べて約 10 倍大きい。共鳴周波数 610 cm^{-1} は, $^1\text{H-NMR}$ で同定された古典的なホッピングの活性化エネルギーに一致しており, Fig. 7(a) の障壁の大きさに対応する。したがって, 遠赤外光の高周波電場に追従して, 系全体のプロトン, 或はデューテロンが障壁を乗り越える集団励起によることを示す。

$\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ では, すべてのデューテロンがホッピングに関与する。Fig. 8 の強度比から, $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ では, 約 1 割のプロトンはホッピング, そして, 約 9 割は

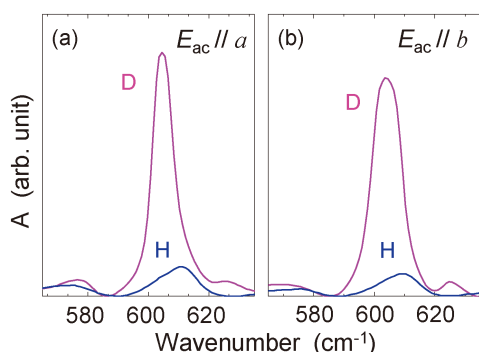


Fig. 8 (Color online) Collective excitations at 6 K relevant to the classical hopping for the *a* (a) and *b* polarizations (b). The integrated absorbance (*A*) in $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ (D) is about 10 times larger than one in $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (H).

PAPT_{def}に寄与することになる。つまり、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ における集団励起の減少は、プロトンの量子性を反映したものである。

5. まとめと今後の展望

ダイマー内に局在したプロトンとデューテロンの振動状態と移動状態を、広帯域分光と¹H-NMR実験により調べた。振動状態を反映した2000~3000 cm⁻¹に観測される吸収バンドは、非調和結合性と、非対称二重井戸型ポテンシャルに基づき記述できる。しかし、プロトンとデューテロンでは、非調和結合するフォノン異なる。 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ における移動状態は、70 K以上では古典的なホッピングとPAPT_{def}に支配される。しかし、70 K以下ではPAPT_{lib}がAF秩序に関わる揺らぎとなる。PAPT_{lib}を誘起する同位相の束縛回転振動の吸収バンドには、PAPTを証拠付ける分裂が出現する。一方、 $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ では、 T_{AF}^{D} 付近の広い温度域でPADHによる揺らぎが生じる。これまで、¹H-NMRなどの結果に基づきPAPTが考察されてきたが、実際に寄与する遠赤外域のフォノンを同定した初の研究である。

今後、超プロトン伝導状態に関係したフォノンを同定するため、高温における顕微遠赤外分光実験を推進したい。さらに、アルカリ金属イオンを置換した系についても実験を行い、超プロトン伝導の機構、及び前駆現象を明らかにしたい。また、 $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ の T_{sc} が最も小さくなる原因を探りたい。

謝辞

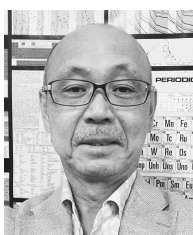
本実験で使用した単結晶試料は、松尾康光教授(摂南大)から提供を受けた。また、¹H-NMR測定、および数多くの指摘と議論をしていただいたことに感謝する。本研究で大変重要だった顕微遠赤外分光実験(SPring-8 課題番号2022B1134, 2021B1199, 2020A1098, 2019A1081)では、

池本夕佳教授(SPring-8)に多大なご支援をいただいたことに感謝する。第1原理計算の実施に当たっては、東北大学金属材料研究所の計算材料科学センター共同利用(課題番号19S0203)の利用部門として、佐々木孝彦教授に担当していただいたことに感謝する。JSPS科研費(2430071, 24651127, 17K05825, 20K05259)の援助を受けて研究が行えた。

参考文献

- 1) T. Norby: *Nature* **410**, 877 (2001).
- 2) K.-D. Kreuer: *Chem. Mater.* **8**, 610 (1996).
- 3) K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr and M. Schuster: *Chem. Rev.* **104**, 4637 (2004).
- 4) H. Matsui, Y. Ohhta, C. Iida, M. Horii and M. Tadokoro: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 103601 (2010).
- 5) H. Matsui and M. Tadokoro: *J. Chem. Phys.* **137**, 144503 (2012).
- 6) H. Matsui, T. Sasaki and M. Tadokoro: *J. Phys. Chem. C* **123**, 20413 (2019).
- 7) Y. Matsuo, H. Ikeda, T. Kawabata, J. Hatori and H. Oyama: *Mat. Sci. Appl.* **8**, 747 (2017).
- 8) H. Matsui and Y. Matsuo: *J. Funct. Biomater.* **11**, 61 (2020).
- 9) T. Kawabata, Y. Takahashi and Y. Matsuo: *Mat. Sci. Appl.* **11**, 1 (2020).
- 10) K. Wakamura: *Phys. Rev. B* **56**, 11593 (1997).
- 11) N. I. Pavlenko: *J. Chem. Phys.* **112**, 8637 (2000).
- 12) N. I. Pavlenko: *Phys. Rev. B* **61**, 4988 (2000).
- 13) B. V. Merinov, A. I. Baranov and L. A. Shuvalov: *Sov. Phys. Crystallogr.* **35**, 200 (1990).
- 14) M. Ichikawa, T. Gustafsson and I. Olovsson: *Solid State Commun.* **87**, 349 (1993).
- 15) M. Komukae, K. Sakata, T. Osaka and Y. Makita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1009 (1994).
- 16) Y. Matsuo, Y. Tanaka, J. Hatori and S. Ikehata: *Solid State Commun.* **134**, 361 (2005).
- 17) K. Gesi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3185 (1981).
- 18) M. Endo, T. Kaneko, T. Osaka and Y. Makita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3829 (1983).
- 19) H. Matsui, K. Shimatani, Y. Ikemoto, T. Sasaki and Y. Matsuo: *J. Chem. Phys.* **152**, 154502 (2020).
- 20) H. Matsui, K. Fukuda, S. Takano, Y. Ikemoto, T. Sasaki and Y. Matsuo: *J. Chem. Phys.* **156**, 204504 (2022).
- 21) Y. Marechal: *The Hydrogen Bond and the Water Molecule* (Elsevier, Amsterdam, 2007).
- 22) O. H. Rousseau and P. Blaise: *Quantum Oscillators* (John Wiley & Sons, NJ, 2011).
- 23) H. Matsumoto, T. Mori, K. Iwamoto, S. Goshima, S. Kushibiki and N. Toyota: *Phys. Rev. B* **79**, 214306 (2009).
- 24) R. Sonntag, R. Melzer, T. Wessels and P. G. Radaelli: *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **53**, 1529 (1997).
- 25) H. Matsui, K. Iwamoto, D. Mochizuki, S. Osada, Y. Asakura and K. Kuroda: *J. Chem. Phys.* **143**, 024503 (2015).
- 26) J. L. Skinner and H. P. Trommsdorff: *J. Chem. Phys.* **89**, 897 (1988).
- 27) U. Mikac, B. Zalar, J. Dolinšek, J. Seliger, V. Žagar, O. Plyushch and R. Blinc: *Phys. Rev. B* **61**, 197 (2000).
- 28) R. L. Redington, T. E. Redington and R. L. Sams: *J. Phys. Chem. A* **110**, 9633 (2006).
- 29) T. Baba, T. Tanaka, I. Morino, K. M. T. Yamada and K. Tanaka: *J. Chem. Phys.* **110**, 4131 (1999).

著者紹介



松井広志

東北大学大学院理学研究科 准教授

E-mail: hiroshi.matsui.b2@tohoku.ac.jp

専門：固体物理学

【略歴】

1992年4月 東北大学大学院理学研究科
物理学専攻博士課程修了(博士(理学))。

1992年4月 日本学術振興会特別研究員,

1994年4月 オックスフォード大学 クラ
レンソン研究所(仁科記念財団海外学術研
究員), 1995年5月 大阪府立大学先端科
学研究所助手, 1998年11月東北大学大
学院理学研究科助手, 2002年6月 東北
大学大学院理学研究科准教授。

Mechanism of antiferroelectric ordering in superprotonic conductor $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

Hiroshi MATSUI Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan.

Abstract Mechanism of antiferroelectric (AF) ordering exhibiting distinct isotope effect in superprotonic conductors $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ is clarified employing wide ranges of infrared spectroscopy. In the vibrational state, the proton and deuteron localized in either two equivalent site anharmonically couple to the in-phase libration and 310-cm^{-1} deformational mode with O–Se–O bending (def_{bend}), respectively. The transfer state between those sites is investigated together with the spin-lattice relaxation rate of $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. A classical proton hopping and phonon-assisted proton tunneling (PAPT) associated with 440-cm^{-1} def_{bend} (PAPT_{def}) dominate the transfer state above 70 K, below which PAPT associated with the libration (PAPT_{lib}) induces a protonic fluctuation leading to the AF ordering. The spectral splitting in librational band experimentally proves a phenomenon of PAPT. On the other hand, the AF ordering of $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ is related to a phonon-assisted deuteron hopping associated with 310-cm^{-1} def_{bend} (PADH). The remarkable isotope effect in the collective excitation at 610 cm^{-1} reveals that all the deuteron follows the classical hopping in $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$, while the 10% proton in $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ contributes to the hopping, and 90% one to the quantum-mechanical PAPT_{def} .