

01

Прыжковая миграция протонов в оксидах типа рутила в поле резонансного лазерного излучения при комнатных температурах

© А.Л. Самгин, А.Н. Езин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: anesin@ihite.uran.ru

Поступило в Редакцию 29 октября 2013 г.

Обсуждается новый в области твердооксидных топливных элементов способ понижения рабочей температуры устройств с прыжковым переносом протонов. Показано, что в оксидах типа рутила TiO_2 возможно резкое увеличение скорости переноса при комнатной температуре за счет возбуждения образца источником резонансного инфракрасного света.

В твердооксидных топливных элементах (SOFC) применяются оксиды ABO_3 (их частным случаем являются оксиды BO_2), в которых высокая скорость реакции (τ^{-1}) переноса ионов водорода (H^+) или дейтерия (D^+) достигается при высокой температуре (НТ). Механизм протонной проводимости в них сводится к „структурной диффузии“, которая может быть выражена [1] на языке модели [2] поляронного типа. В рамках таких представлений удобно изучать роль константы $2u^2$ протон-фононной связи, когда под фононами понимаются колебания октаэдров BO_6 [3]. В данной работе изучается низкотемпературный (ЛТ) аналог таких колебаний. Так как теория суперионной проводимости не создана, мы развиваем феноменологическую модель с оценкой параметра $2u^2$ из экспериментальных данных.

Высокие значения T осложняют работу SOFC [1]. Один из путей к снижению рабочей температуры состоит в обращении к полимерам или иным системам, но на нем есть свои трудности (в частности, для мембранных технологий большие расходы связаны с использованием катализаторов [4]). Можно ли понизить ее без ущерба для эффективности прыжкового переноса H^+ ? Это возможно при распаде локальной колебательной моды (ЛКМ) частоты Ω в возбужденном инфракрасном

(ИК) лазером образце VO_2 . Это направление, возникшее в последние годы, основано на том, что лазерный импульс резонирует с колебаниями моды растяжения (O–H stretch) и переводит протон в высшие колебательные состояния. Наблюдение усиления τ_{LT}^{-1} осуществлено методом „накачка–зондирование“ [5] и объяснено на основе модели решеточно-ассистированных протонных прыжков (LAPH) [6,7]. Указанная выше реинтерпретация механизма „структурной диффузии“ вдоль пространственной оси (скажем, оси z) с коэффициентом диффузии

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

говорит, на наш взгляд, о возможности стимуляции протон-фононным взаимодействием переноса H^+ . Возникает вопрос о том, при каких значениях T и u такая стимуляция оптимальна. В TiO_2 диффузия H^+ с наименьшей E_a идет вдоль c -канала [8]. В качестве осциллятора, сильно связанного с протонным носителем, могут служить колебания атомов, окружающих c -канал, для которого в [5] предложен термин „assist phonon“, а в [7] — „phonon assistance“ (PA). Роль PA (для H^+ ее выполняет wag-мода [5]) видна из анализа характерных времен (времени T_1 жизни возбужденного осциллятора и времени t_0 между прыжками).

Лазер возбуждает образец с разрушением связи O–H. Прыжки протонов с PA служат каналом релаксации при наличии нескольких условий. Во-первых, перераспределение энергии от распада ЛКМ обычно идет к низкочастотным степеням свободы [9]. Частота Ω относится к последним, вследствие чего новая координата реакции q совпадает с направлением wag-моды. Во-вторых, элементарная стадия реакции включает распад ЛКМ и поворот протонной конфигурации для перехода H^+ в канал легкой диффузии. Последний этап идет через связь двух разных ОН-осцилляторов [5], а его быстрота обеспечивается удачной геометрией решетки. Следовательно, третье и главное условие — это ортогональность направлений O–H stretching и O–H wagging. С первым из них связано время T_1 , а со вторым — время t_0 . Рассмотрим эти связи. Полуширина ИК линии Γ (FWHM), согласующаяся в данном методе с длительностью светового импульса, равна [5,9,10]:

$$\Gamma = 1/2\pi c T_1, \quad (2)$$

где c — скорость света. Отличительная зависимость T_1 от T появляется при замене в уравнении (1) статического барьера $U(z_0) = U_0 \approx E_a$

динамическим барьером $E_a^{(d)} = E_a^{(d)}(u, T, \Omega)$. Отметим самосогласованность механизма, при котором путь с более низким, чем $U_0 \sim 10kT$, барьером $V(q_0) = V_0 \approx E_a^{(d)}$ формируется при участии самого фонона (в простейшем сценарии [7] предполагается одинаковое разложение обоих потенциалов $U(z)$ и $V(q)$ около их вершин в соответствующих точках z_0 и q_0), а величина $E_a^{(d)}$ фактически оценивается [5] по энергии фотонов лазера. Перейдем к анализу t_0 и $E_a^{(d)}$. Так как обычно релаксационная динамика водородных ЛКМ относится к пикосекундному диапазону [9], то для t_0 можно ожидать таких же значений. В (1) коэффициент $D = D_{HT}$ с $D_0 = v_a d^2$ связан со скоростью одномерной реакции перескоков, определяемой теорией абсолютных скоростей реакций (ART) как

$$\tau^{-1(ART)} = (2\pi)^{-1} \omega \exp(-U_0/kT) \quad (3)$$

($v_a = (2\pi)^{-1} \omega$ — частота попыток перескоков, d — расстояние между ионами O^{2-} , ω — частота колебаний на дне ямы). Вдоль направления, параллельного c -каналу, v_a равна удвоенной частоте ω_{\parallel} либрационного осциллятора [11]. По аналогии с выводом D_{HT} на основе обычной флуктуационно-диссипативной теоремы (ФДТ) [12] нами было предложено [6] использовать квантовую ФДТ для конкретизации вида D_{LT} , определяемого в модели LAPH как

$$D_{LT} = d^2 w, \quad (4)$$

где w — вероятность прыжка протона при низких T вдоль q . Так как по смыслу

$$w \approx t_0^{-1}, \quad (5)$$

то мы с учетом „классического“ характера миграции можем применить выражение типа (3):

$$w = v_{aLT} \exp(-E_a^{(d)}/kT). \quad (6)$$

Аналогия с формулой $\omega = 2\omega_{\parallel}$ приводит с учетом сильной связи протона с осциллятором к

$$v_{aLT} = A\Omega, \quad (7)$$

где A — параметр (ввиду квантового механизма для него нет простой интерпретации, как для числа 2 в $2\omega_{\parallel}$, связанного [11] с количеством попыток), а аналогия с $E_a \sim kT$ приводит к

$$E_a^{(d)} = 2u^2 kT \tanh(\hbar\Omega/4kT), \quad (8)$$

где kT заменено на среднюю энергию осциллятора. По своей сути A связан с перекрытием волновых функций и может зависеть, в частности, от d и kT . Мы, однако, не выходим за пределы простого феноменологического описания с $A = \text{const}$. В его рамках параметр Ω в (8) относится скорее к эффективной частоте Ω_{eff} , близкой к средней частоте осцилляторов бани.

Формулу (8) можно получить более строгим путем. Опуская неважные для целей данной работы выкладки, отметим, что она следует из гамильтониана [9,13] „система–резервуар“

$$H = H_S + H_R + H_I, \quad (9)$$

где H_S , H_R и H_I относятся, соответственно, к системе (протону), осцилляторам резервуара и протон-фононному взаимодействию. В этом случае непосредственно измеряемый параметр u^2 прямо пропорционален параметру связи осциллятора в соответствующем члене H . В (8) u^2 определяется просто как отношение $V_0/\hbar\Omega_{eff}$ (аналогично теории полярона [14] с оптическими фононами в цепочке связей О–Н) при $\hbar\Omega_{eff} \sim 2kT$. Подобное условие следует [7] из анализа на основе квантового уравнения Ланжевена, соответствующего (9), и задает оптимальную для SOFC температуру T_0 (перехода от классического режима к квантовому):

$$\hbar\Omega \approx 2kT_0. \quad (10)$$

При насыщении образцов в атмосфере H_2O экспериментальные значения $\log D$ вдоль c -оси при высоких и относительно низких T (в последнем случае перенос, разумеется, связан с обычным туннелированием) описываются двумя прямыми почти одинакового наклона. По мнению авторов работы [8], это означает, что туннельный коэффициент диффузии

$$D_{tun} \approx d^2 w_{tun} \quad (11)$$

соответствует продолжению классического процесса, однако требуются дополнительные объяснения того, что частота туннелирования меньше

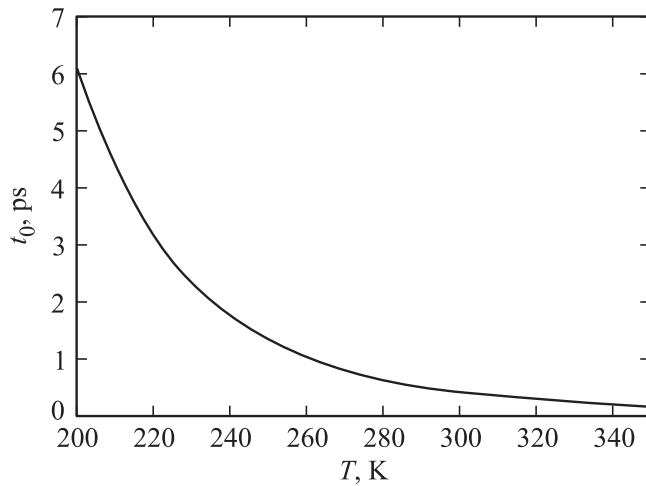


Рис. 1. Температурная зависимость времени между прыжками протонов для параметров $\Omega = 400 \text{ cm}^{-1}$, $A = 5.7 \text{ cm/ps}$ и $u = 2.78$. Для иллюстрации значения феноменологических параметров модели выбраны так, чтобы частота РА соответствовала критерию (10) для $T_0 \approx 300 \text{ K}$, а формулы (5) и (8) соответствовали экспериментально ожидаемым [5] значениям Γ (с временами жизни порядка 1 ps) и энергии фотонов лазера ($\sim 0.2 \text{ eV}$), при которой $D_{LT} \rightarrow 0$.

низкотемпературного предела w_{lim} . В нашем случае переход от D_{LT} к D_{HT} объясняется логически строго за счет перехода формулы (8) при высоких T в обычное соотношение $E_a \sim kT$; однако появляется возможность моделировать рост $\tau_{LT}^{-1} \sim 2\pi c\Gamma$ за счет протон-фононного взаимодействия. Несмотря на сходство формул (4) и (11), между ними есть два отличия. Во-первых, они описывают разные (надбарьерные и подбарьерные) переходы; во-вторых, вероятность w относится не к нижнему краю частот, как w_{lim} , а, наоборот, ограничена сверху реальным спектром решетки. Поэтому предсказываемые значения $D_{LT}(T_0)$ с $\nu_{aLT} \gg w_{lim}$ лежат выше наблюдаемых значений $D_{HT}(T_0)$.

Для $\Omega \approx 400 \text{ cm}^{-1}$, $u \approx 2.78$ и $A \approx 5.7 \text{ cm/ps}$ получаем с помощью формул (3), (6)–(8), что

$$\tau_{LT}^{-1}(300 \text{ K})/\tau^{-1(ART)}(300 \text{ K}) \approx 10^9 \quad (12)$$

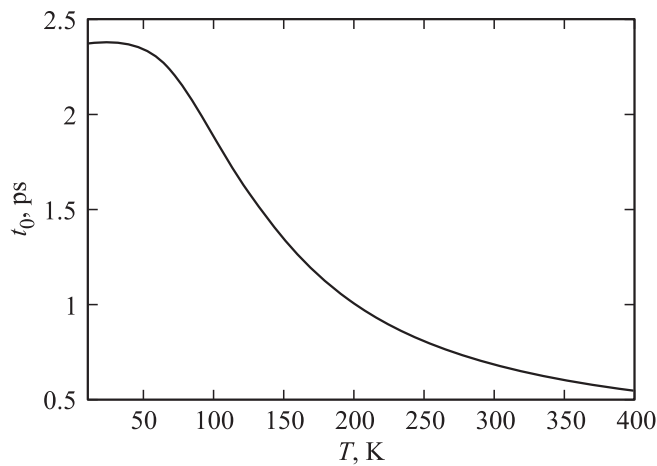


Рис. 2. Температурная зависимость времени между прыжками протонов для перенормированных параметров $\Omega = \Omega_{eff} = 400 \text{ cm}^{-1}$, $A = A_{eff} = 0.01 \text{ cm/ps}$, $u = u_{eff} = 1.06$.

(со значениями $d = 1.48 \text{ \AA}$, $U_0 \approx 0.59 \text{ eV}$ и $\nu_a \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [8]). С учетом (10) и $C = 2(e/\hbar)A$ имеем

$$\mu \approx \mu_0 \exp(-u^2), \quad (13)$$

где

$$\mu_0 = Cd^2. \quad (14)$$

Выражения (12)–(14) явно показывают отличительные свойства процесса низкотемпературной прыжковой миграции протонов: резкое усиление константы скорости реакции, сильное влияние протон-фоонного взаимодействия на вероятность надбарьерных переходов и квантовую природу подвижности μ из-за наличия \hbar . Поведение t_0 для этого набора параметров показано на рис. 1. Характерный масштаб времени $t_0 \sim 1 \text{ ps}$ может достигаться и с другими A_{eff} и u_{eff} (см. рис. 2 с перенормированными параметрами, отражающими учет многочастичных эффектов типа вклада межмолекулярных колебаний в уширение оптического спектра), а для более низких T — с большими значениями $\Omega = \Omega_{eff}$ (рис. 3). Из рис. 3 видно, что при $T = 60 \text{ K}$ времена

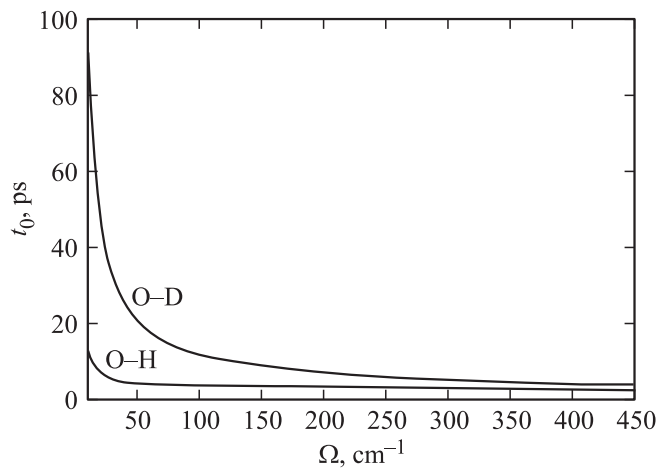


Рис. 3. Частотная зависимость времени между прыжками протонов при $T = 60$ К для набора параметров: $A_{O-H} = 0.01$ см/пс, $u_{O-H} = 1.05$, $A_{O-D} = 0.0013$ см/пс, $u_{O-D} = 0.53$.

жизни OD с $\Omega_D = 330$ см⁻¹ и OH с $\Omega_H = 400$ см⁻¹ различаются примерно в 2 раза, что согласуется с экспериментом [5]. Частоты РА соответствуют обычному изотопному эффекту $m_H \Omega_H^2 \approx m_D \Omega_D^2$, выполняющемуся [15] для ионных кристаллов (здесь m обозначает массу изотопа). Рис. 2 показывает, что время t_0 при $T < 40$ К практически не зависит от T , а при $T \sim 300-400$ К приближается к 0.5 пс. Первое говорит о наличии низкотемпературного плато для τ_{LT}^{-1} при оптической стимуляции прыжковой миграции протонов. Последнее служит косвенным доводом в пользу квантовой природы рассматриваемых переходов при комнатной T , поскольку времена порядка 0.5 пс характеризуют [16] квантовый протонный перенос. Теоретическая кривая на рис. 2 хорошо описывает экспериментально наблюдаемую при низких T (рис. 3 в [5]) зависимость $T_1(T)$.

По прогнозам „фемтосекундные импульсы, скорее всего, станут основой многих технологий“ [10]. Результаты настоящей работы показывают возможность их применения в области SOFC и дополняют наши предыдущие результаты [17] изучения динамической природы D_0 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00423-а).

Список литературы

- [1] *Kreuer K.D.* // *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* (T. Ishihara, ed.), Springer, 2009. P. 261–272.
- [2] *Самгин А.Л.* // *Электрохимия*. 1999. Т. 35. N 3. С. 312.
- [3] *Samgin A.L.* // *Solid State Ionics*. 2000. V. 136–137. P. 291.
- [4] *Martin K.E., Kopasz J.P., McMurphy K.W.* // *Fuel Cell Chemistry and Operation*, ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 2010. Ch. 1. P. 1–13.
- [5] *Spahr E.J., Wen L., Stavola M., Boatner L.A., Feldman L.C., Tolk N.H., Lüpke G.* // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. N 20. P. 205901.
- [6] *Samgin A.L.* // *Solid State Commun.* 2012. V. 152. N 7. P. 585.
- [7] *Samgin A.L.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2013. V. 74. N 12. P. 1661.
- [8] *Johnson O.W., Paek S.-H., DeFord J.W.* // *J. Appl.* 1975. V. 46. N 3. P. 1026.
- [9] *Lüpke G., Tolk N.H., Feldman L.C.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. N 5. P. 2317.
- [10] *Козлов С.А., Самарцев В.В.* *Основы фемтосекундной оптики*. М.: Физматлит, 2009. 292 с.
- [11] *Groné A., Kapphan S.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1995. V. 7. N 15. P. 3051.
- [12] *Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И.* *Суперионные проводники*. М.: Наука, 1992. 288 с.
- [13] *Banerjee D., Banik S.K., Bag B.C., Ray D.S.* // *Phys. Rev. E*. 2002. V. 66. P. 051105.
- [14] *Krasnogolovets V.V., Protsenko N.A., Tomhuk P.M.* // *Intern. J. Quant. Chem.* 1988. V. 33. P. 349.
- [15] *Flynn C.P., Stoneham A.M.* // *Phys. Rev. B*. 1970. V. 1. P. 3966.
- [16] *Antoniou D., Schwartz S.D.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. N 15. P. 7359.
- [17] *Ezin A.N., Samgin A.L.* // *Phys. Rev. E*. 2010. V. 82. P. 056703.