

高温側における TCHSe と TCDSe のラマン散乱研究

Raman scattering study of TCHSe and TCDSe in high temperature phase

近畿大, 理工 松本 芳幸, 角間 隆之

Kindai Univ., Department of Science and Engineering,

Yoshiyuki matsumoto, Takayuki Kakuma

E-mail: matsu@ele.kindai.ac.jp

$M_3X(YO_4)_2$ ($M=NH_4, K, Rb, Cs; X=H, D; Y=S, Se$) 物質の構造的特徴は $YO_4 \cdot X \cdot YO_4$ ダイマーからなる孤立した水素結合を有することである。これらの物質のほとんどは室温相で空間群 $A2/a$ に属し、高温側で水素結合崩壊に起因して、空間群 $R3m$ に変化し高い電気伝導を示す。 $Cs_3H(SeO_4)_2$ (TCHSe) はこれら物質の一つであるが、室温相で空間群 $C2/m$ に属し、高温側で一度 $T_{II}=364K$ で $A2/a$ に相転移した後、 $T_I=451K$ で $R3m$ となり、プロトン伝導相に変化する。これまでの研究で、 T_{II} での相転移はプロトン伝導相へ転移するための前兆転移でと考えられている。一方、これら物質のラマン散乱による研究で、室温相でのラマンスペクトルはよく類似しているにもかかわらず、プロトン伝導相での硫酸系物質 $M_3X(SO_4)_2$ のラマンスペクトルとセレン酸系 $M_3X(SeO_4)_2$ のそれが著しく異なることが示された。^{1, 2)} 最近、松本らは硫酸系物質の一つである TKHS と TKDS のラマン散乱実験で、室温相でのダイマー構造を持つ SO_4 四面体の ν_1 モードが水素結合崩壊に伴い、周波数シフトして新たなラインとして 965 cm^{-1} に出現することを示した。³⁾ しかしながら、セレン酸系物質ではプロトン伝導転移温度以下約 $20K$ から 830 cm^{-1} 付近に新たなラインが出現するにもかかわらず、室温相の ν_1 モードはプロトン伝導相でも明確に観測されている。この事実は硫酸系物質とセレン酸系物質で、結晶の空間群は同じであるにもかかわらずプロトンホッピング過程が異なることを示唆する。我々は今回、セレン酸系物質の転移機構とプロトンホッピング過程を分光学的に明らかにするために、唯一室温での空間群が $A2/a$ を持たない TCHSe とそれを重水素置換した TCDSe を用いて実験を行った結果を報告する。

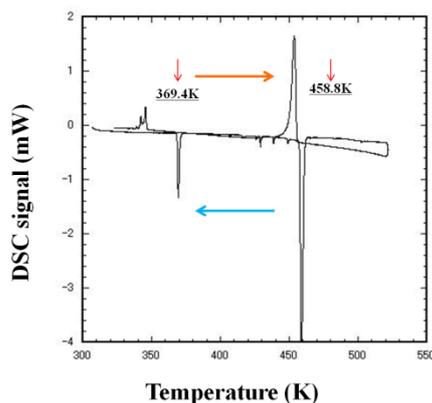


Fig.1. DSC curve of TCHSe.

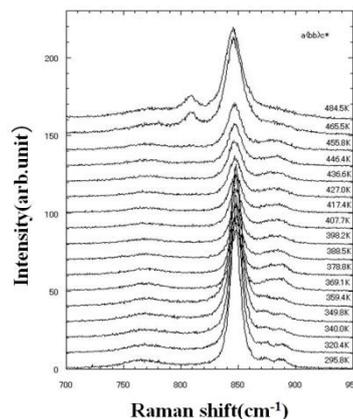


Fig.2. Raman spectra in TCHSe.

- 1) Y.Matsumoto: J.Phys.Soc.Jpn.67(1998)2215.
- 2) Y.Matsumoto: J.Phys.Soc.Jpn.77(2008)065001.
- 3) Y.Matsumoto, K.Shimada and K.Tsuru: J.Phys.Soc.Jpn.82(2013)104601.