

3P053

シアン化白金酸カリウムの蛍光スペクトルの圧力効果

(室蘭工業大学)○武田 圭生, 山田将大, 大野 郁, 林 純一, 関根ちひろ

Effects of high pressure on the luminescence spectra of potassium cyanoplatinate

(Muroran Institute of Technology)○Keiki Takeda, Masahiro Yamada, Kaoru Ohno, Junichi Hayashi, Chihiro Sekine

1. はじめに

テトラシアノ白金錯体はハロゲン化により部分酸化させることで導電性を付与する研究が展開された化合物であるとともに、古くから知られた蛍光体である。この錯体の中核をなすシアン化白金酸塩は白金イオンが平面上に四方をシアノ基に囲まれており、白金イオンを中心に回転しながら積み重なる特徴的なカラム構造を持つ。また、中心の白金イオンは直鎖状に連なった一次元構造を持つ。鎖の間隔は十分に離れ、その間にアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンと H_2O が配置されている。この錯体は紫外線照射により強い蛍光を示し、白金イオンを中心に積層している構造から大きな圧力効果が期待できる。過去には類似構造を持つ錯体の白金イオン間距離を主体とした蛍光ピークの圧力効果に関する研究が行われており、加圧すると白金イオン間距離が減少し、蛍光ピークは長波長側へ移動することが報告されている。白金イオン間距離は電子状態に大きな影響を及ぼすが、配位子間の距離も含めて総合的に考える必要がある。今回は上記のような構造を持つシアン化白金酸カリウム $K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$ の発光・吸収スペクトルと構造の圧力効果について詳細に研究した。

2. 実験方法

高圧下の実験はダイヤモンドアンビルセルを使用して行った。ダイヤモンドはType Iであるが短波長側が350nmまで透過するものを選択した。アンビルは先端径が $\phi 500 \mu m$ のものを使用し、厚さ $250 \mu m$ の金属ガスケットSUS301に $\phi 250 \mu m$ の穴を開けて試料室とした。圧力媒体は揮発性の高いアルコールが用いられるが、試料がメタノールに可溶なためダフニーオイル(Daphne

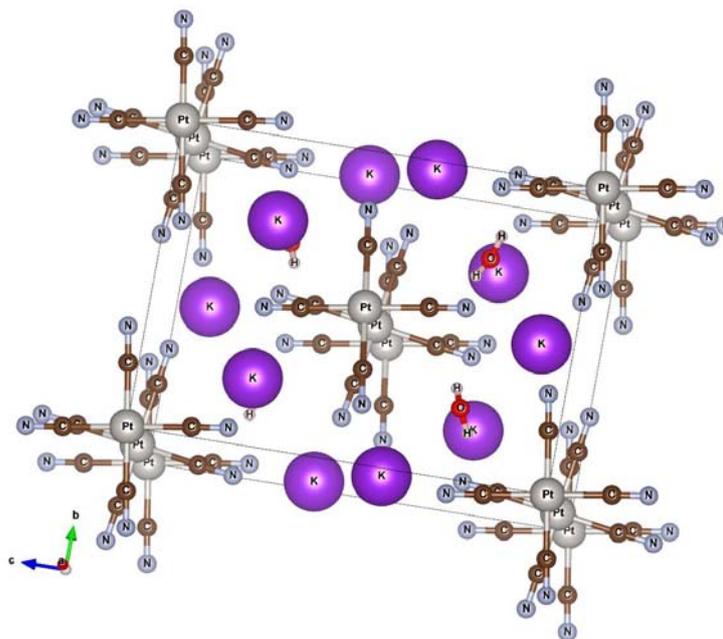


図1 シアン化白金酸カリウム $K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$ の結晶構造

7373)を用いた。約5GPaまで加圧・減圧過程の測定を行った。蛍光スペクトルの励起光源には365nmのUV-LEDを使用し、吸収スペクトルの光源はキセノンランプを用いた。発光の様子および発光・吸収スペクトルを顕微測光装置で測定した。高圧下粉末X線回折実験は高エネルギー加速器研究機構 PF BL-18Cにおいて軌道放射光を利用して行った。波長0.618 Åの単色X線を使用し、検出器はイメージングプレートを用いた。

3. 結果と考察

透過光を当てて加圧中の結晶の色を観察すると、加圧過程においては黄→紫→青→緑と変化を示した。減圧過程では緑→青→紫→黄と加圧過程と逆に可逆的な変化を示した。しかし、紫外線を照射しながら発光色を観察すると不可逆的な変化を示した。具体的には加圧に伴い発光色は水色から赤色へと変化した。減圧過程では赤→橙→黄→水色と変化した。発光強度については加圧とともに徐々に暗くなる。蛍光スペクトルでは大気圧下において450nmと520nmに発光ピークが観測される。図2に示したように、これらのピークは加圧すると長波長側へシフトした。長波長側のピークは短波長側のピークと比較すると波長シフト量が大きい。特に長波長側の発光ピーク波長が0.8GPa付近で急峻にレッドシフトすることを見出した。これらは発光色の圧力変化と密接に関係している。高圧下における $K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$ の粉末X線回折図形を図3に示す。加圧すると回折線は体積の減少を反映して高角度側へシフトする。特に、白金原子が並んだa軸が最も縮んでいた。さらに加圧すると0.85GPaで多数の新しい回折線を見出した。これはこの圧力で結晶構造相転移が起こったことを示していると思われる。この変化は可逆的であり、大気圧まで減圧すると元の構造に戻った。加圧過程と減圧過程における発光色変化の違いは、結晶構造の変化と密接に関係している。

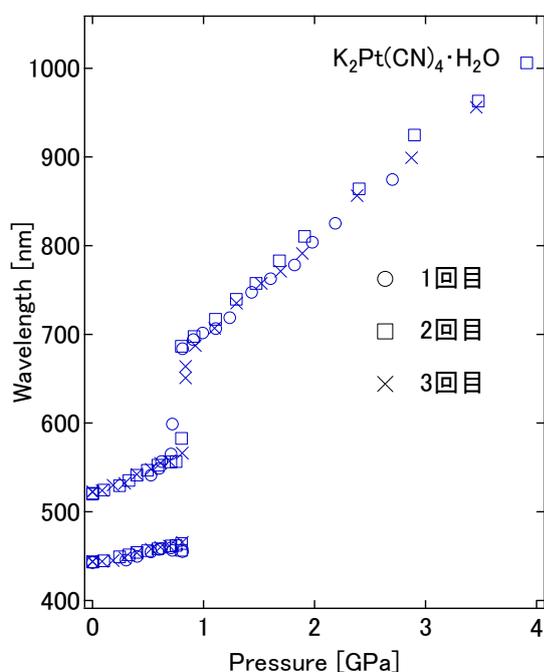


図2 加圧過程における $K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$ の発光ピークの圧力依存性

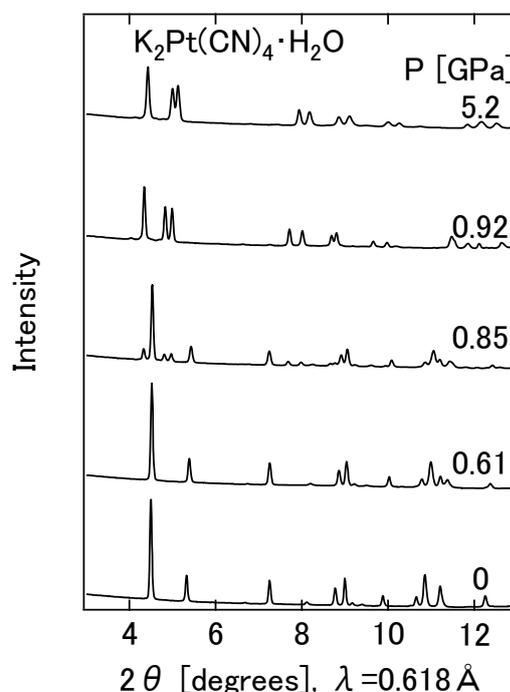


図3 高圧下における $K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$ の粉末X線回折