

(室蘭工大・姫路工大・山口東京理科大・分子研・宇宙開発事業団)

○林純一・城谷一民・川村春樹・井口真・薬師久弥・井口洋夫

1. 物質に応力を加えた時、法線方向の力が圧力や張力で、水平方向の力を Shear stress (剪断応力、づり応力) と言う。Shear stress は物質の相転移や固相反応に大きな影響を与える。図 1 にビス (ジフェニルグリオキシマート) 金属(II)、 $M(dpg)_2$ ($M=Ni, Pt$) の分子構造を示す。これらの錯体は中心金属が一次元的に重なる結晶構造を持ち、圧力にたいして極めて敏感で、加圧により急激に色を変化させる事が知られている。我々は Shear Stress を発生させることができるサファイヤアンビル型高圧発生装置を作製し、一次元金属錯体の電子スペクトルの Shear stress 効果を研究した。

2. サファイヤアンビル型高圧発生装置は通常のダイヤモンドアンビルセルと類似しているが、アンビルの回転機構がつけられているところが異なる。図 2 に示すようにアンビルは上下に対向的に配列され、荷重をかけたうえ、一つのアンビルに回転を加える事により Shear stress を発生させることができる。サンプルはサファイヤアンビルに直接蒸着して、約 2000-3000Å の均一な薄膜を作製する。高圧セルは顕微鏡下におかれ裸眼で見ることができる状態にセットする。この薄膜を

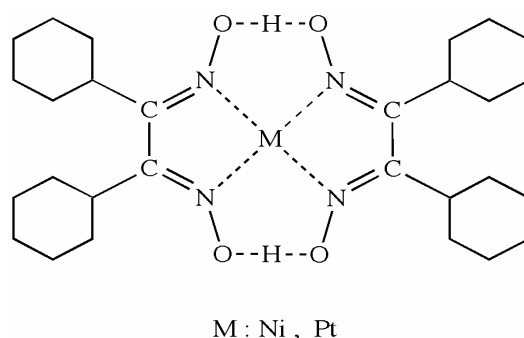
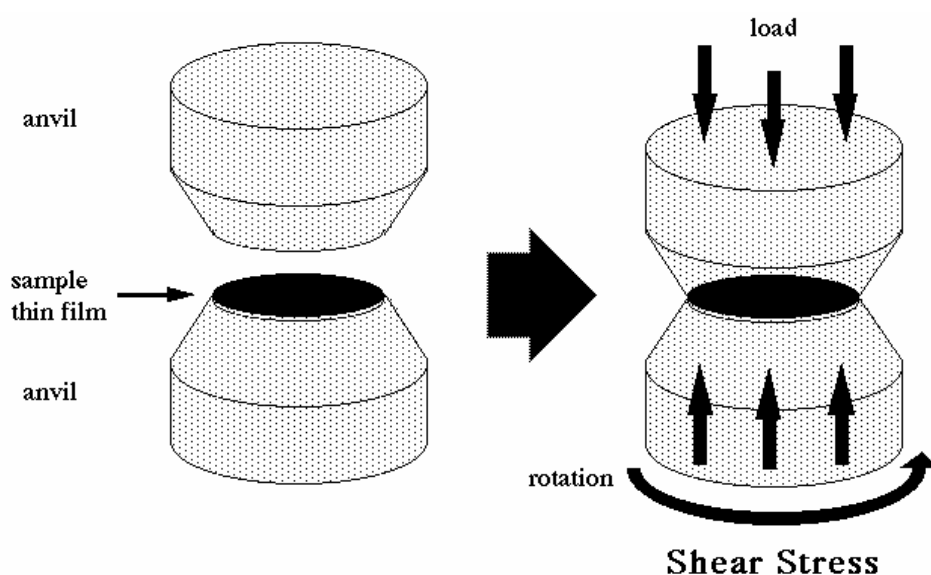
図 1 $M(dpg)_2$ ($M= Ni, Pt$) の分子構造

図 2 Shear Stress 発生の様式図

加圧して赤からグリーンに色を変えた後、回転を加えて Shear stress を発生させてその場観察する。色の変化をデジタルカメラで撮影すると同時に電子スペクトルも測定した。

3. 図3に大気圧下における Ni(dpg)_2 と Pt(dpg)_2 薄膜の電子スペクトルを示す。大気圧下における Pt(bqd)_2 の吸収帯は 380 nm と 550 nm に2つピークが存在する。前者は Pt の 5d 軌道から配位子の π^* への遷移で、後者は 5d-6p 遷移といわれる。 Ni(dpg)_2 は 425nm と 515 nm に2つ吸収ピークを持ち、前者は 3d- π^* 遷移で、後者は 3d-4p 遷移である。図4に Pt(dpg)_2 の 0.4GPa 下におけるスペクトルとこの圧力で Shear stress を加えたあとの電子スペクトルを示す。この d-p バンドは長波長側に大きな圧力シフトを示して赤からグリーンに色を変える。0.4GPa 下でアンビルを7度回転させて Shear Stress を加えると、アンビルの外周部は黄色に変化し、その吸収ピークは近赤外領域に移動する。Shear deformation の大きさは次の式により評価される。

$$\gamma = \phi r / h$$

ここで γ は Shear deformation、 ϕ はアンビルの回転角、 r はサンプルの大きさ（半径）、 h はサンプルの厚みである。アンビルに均一にサンプルは蒸着されているので、アンビルの外周部で大きな Shear stress がかかるため、色が著しく変ると同時に、吸収スペクトルも大きく変化する。

図5に Ni(dpg)_2 の 1.7GPa 下のスペクトルとこの圧力で Shear stress を加えた時の電子スペクトルを示す。この d-p 遷移は Pt(dpg)_2 に比べ吸収強度が弱いため、膜を厚くしないと変化を鮮明にとらえる事が難しい。d-p バンドは Shear stress を加える事により、大きく長波長側に移動する事が見出された。 M(dpg)_2 の電子スペクトルは Shear Stress にたいして顕著に変化し、その効果は極めて大きい事を見出した。

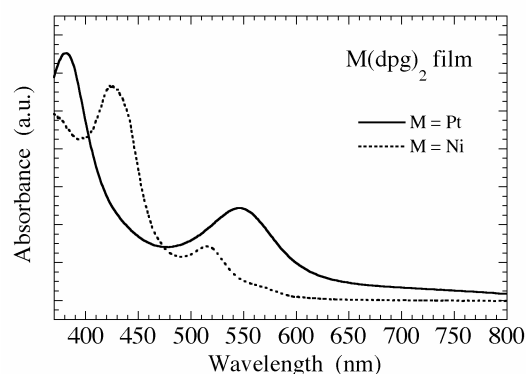


図3 M(dpg)_2 (M= Ni, Pt)の薄膜の吸収スペクトル

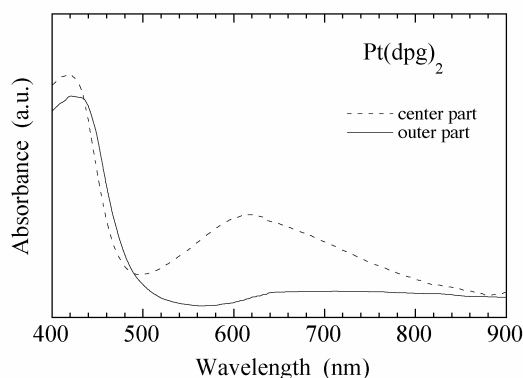


図4 Pt(dpg)_2 の 0.4GPa 下で Shear stress を加えた後の吸収スペクトル

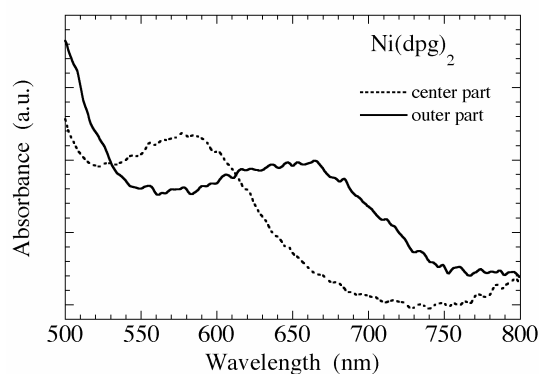


図5 Ni(dpg)_2 の 1.7GPa 下で Shear stress を加えた後の吸収スペクトル