

1P006 [(PyO)(H/D)][AuCl₄] (PyO = C₅H₅NO) 結晶の不整合相転移

(¹日大院総合基礎科学・²東工大理工) ○渡辺 潤¹・秋山 栄吾¹・
藤森 裕基¹・浅地 哲夫¹・小國 正晴²

【緒言】 水素イオンが pyridine *N*-oxide (PyO) に付加してできる陽イオンには、単量体イオン[(PyO)H]⁺のほか、PyO 分子 2 個が関与した二量体イオン[(PyO)₂H]⁺があることが知られている。また、両者が混在する可能性も考えられる。我々は PyO と H₂AuCl₄ との塩において様々な組成の化合物 [(PyO)_mH_n][AuCl₄]_n ($m/n = 1/1, 4/3, 3/2, 2/1$) が形成されることを見出し、その原因は単量体と二量体陽イオンが様々な比で存在することにあることを結晶構造解析により明らかにした[1]。これらの化合物で興味深いことは、しばしば単量体陽イオンの配向無秩序が観測されることである。先に我々は、NQR の実験から、この陽イオンの配向の秩序無秩序に関係すると考えられる構造相転移を、[(PyO)(H/D)][AuCl₄]において見出し報告した[2]。[(PyO)D][AuCl₄] は陽イオンの二次元配列のつくる平面と陰イオンの二次元配列のつくる平面が交互に積層した構造を有し、平面状の、個々の陽イオンおよび陰イオンの分子平面は、これらの積層平面と垂直をなしている (Fig.1)。従って二次元配列における秩序無秩序相転移の観点からも興味深い物質である。今回、[(PyO)D][AuCl₄]の精密熱容量測定により相転移の特徴を検討するとともに、転移点近傍の NQR 周波数の温度変化を詳細に測定した。

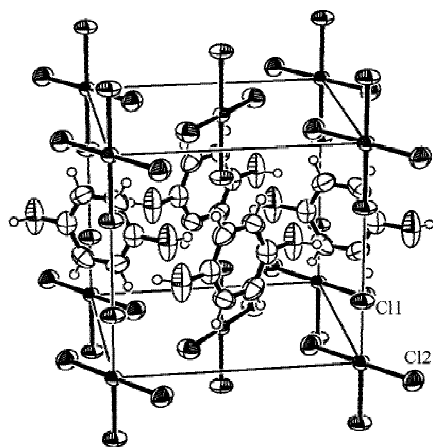


Fig. 1: Crystal structure of [(PyO)D][AuCl₄]

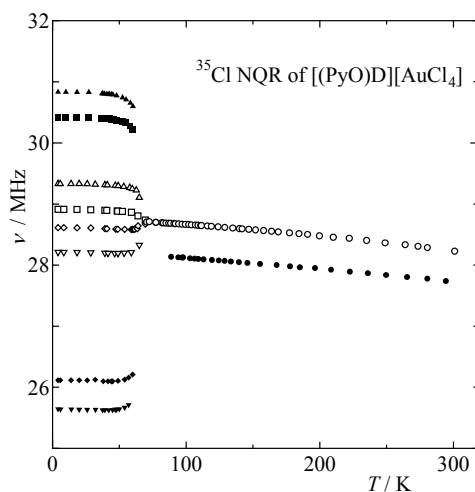


Fig. 2: Temperature dependence of ³⁵Cl NQR frequencies of [(PyO)D][AuCl₄]

【実験】 [(PyO)H][AuCl₄]および[(PyO)D][AuCl₄]は PyO と (H/D)AuCl₄ をそれぞれ 1 : 2 あるいは 1 : 1 で含む水溶液をゆっくり濃縮することにより得られた。³⁵Cl NQR 測定にはパルス NQR 分光装置を用いスピンエコー法で検出した。熱容量測定には断熱型熱量計を用いた。

【結果と考察】 これまでに報告した[(PyO)D][AuCl₄]の³⁵Cl NQR 周波数の温度変化を Fig. 2 に、また今回の精密熱容量測定の結果を Fig. 3 に示す。 NQR 周波数の温度変化から検出された約 70 K の相転移は、71 K と 63 K に転移点を持つ二つの相転移からなる正常-不整合-整合相転移系列からなることが熱容量の温度変化曲線より示唆される。相転移温度領域での³⁵Cl NQR 周波数の温度変化を詳細に測定した結果を Fig. 4 に示す、71 K では共鳴周波数の温度変化が連続的であるのに対し、63 K では不連続が観測された。また、63 K から 71 K の温度領域では信号強度の著しい低下が観測された。これらの事実よりこの温度領域で不整合相が出現すると判断される。

71 K 以上の温度領域では、NQR 周波数に比べて十分に速い陽イオンの運動が起こっていることが¹H NMR や³⁵Cl NQR のスピン格子緩和時間の温度変化から予想される[2]。陽イオンのディスオーダーと関係すると予想されるこの運動は低温では凍結するものと思われるが、その過程で不整合相が出現するものと予想される。

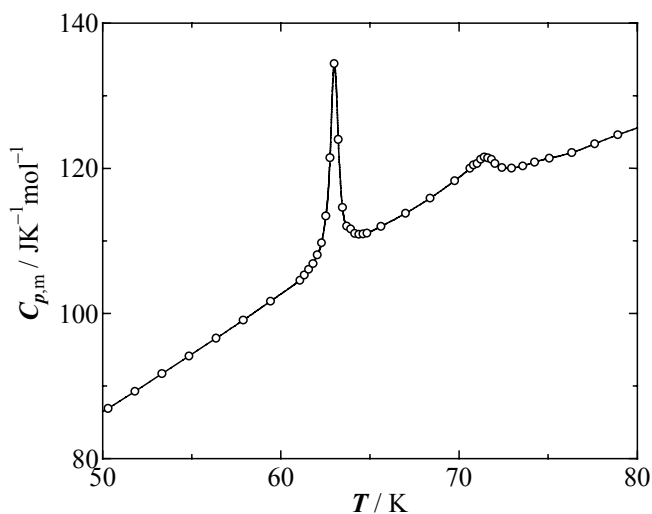


Fig. 3: Temperature dependence of heat capacities of [(PyO)D][AuCl₄] in the vicinity of phase transitions.

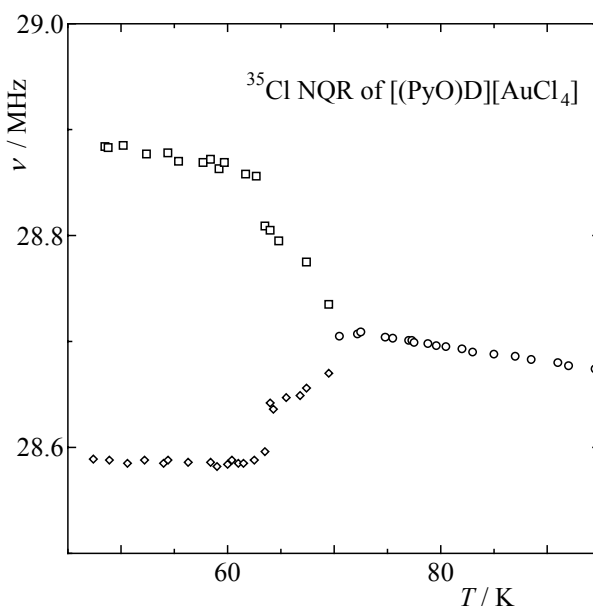


Fig. 4: Temperature dependence of ³⁵Cl NQR frequencies of [(PyO)D][AuCl₄] in the vicinity of phase transitions.

[1] T. Asaji, E. Akiyama, F. Tajima, K. Eda, M. Hashimoto, and Y. Furukawa, Polyhedron 23 (2004) 1605-1611.

[2] 秋山栄吾・浅地哲夫・田島扶久江・枝和男・橋本眞佐男・古川義宏, 日本化学会第 84 春季年会 2A7-44, 2004.