

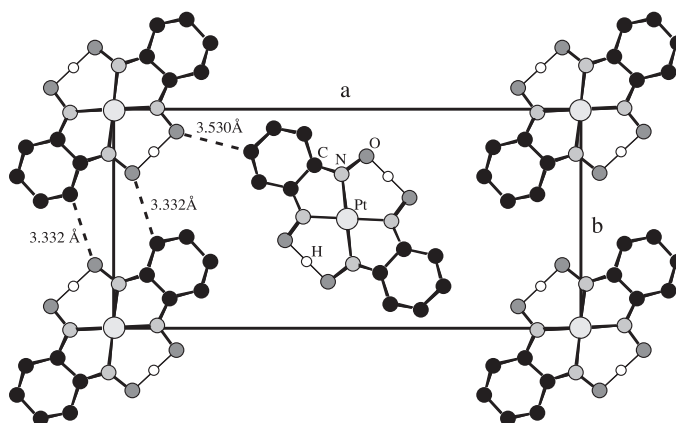
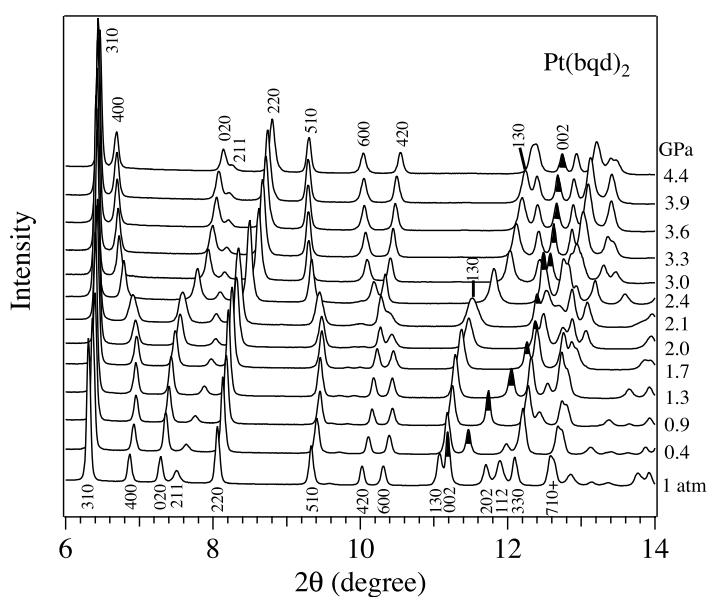
高圧下における錯体分子間の接近に基づく物性異常と固相反応

室蘭工大、分子研 城谷一民、武田圭生、林純一、薬師久弥

白金—ベンゾキノンジオキシマート錯体、 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ は一次元金属錯体として知られ、高圧下で特異な物性を示す[1,2]。図1に $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ の結晶構造(斜方晶系)の ab 面を示す。分子は平面で ab 面に2次的に配列する錯体でもある。隣接する錯体分子間の C---O 距離に注目すると、b 軸方向が最も短く、次いで鎖間の中心分子との距離である。加圧して C---O 間距離を van der Waals 半径の和よりもはるかに小さくできれば、構造相転移、非晶質化、固相反応、物性異常などが期待される。我々は放射光を用いて、高圧下における $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ や $\text{Pd}(\text{bqd})_2$ の粉末 X 線回折を詳細に研究した。

ダイヤモンドアンビル型高圧発生装置とイメージングプレートを組み合わせ、X 線源として放射光を用いて、高圧下における粉末 X 線回折の研究が KEK(PF)で行われた。圧力媒体にはメタノールとエタノールの 4:1 混合媒体を使用し、ルビー蛍光法により圧力を決定した。

図2に高圧下における $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ の粉末 X 線回折パターン($\lambda = 0.6199 \text{ \AA}$)を示す。ただし低角側の 200 及び 110 ラインの強度は、高角度側に比べて非常に強いので図示していない。回折線は加圧とともに高角度側に移動するものが多いが、異常な振舞いを見せる回折線も存在する。図3に回折線の d 値の圧力依存性を示す。002

図1 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ の結晶構造 (ab 面)図2 高圧下における $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ の粉末 X 線回折パターン($\lambda = 0.6199 \text{ \AA}$)

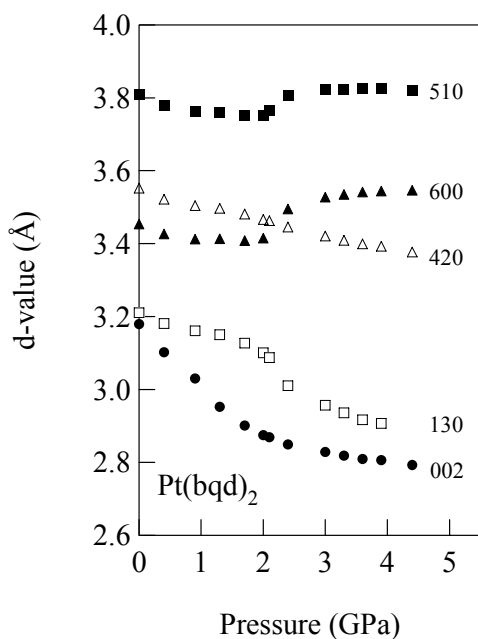


図3 回折線の d 値の圧力依存性

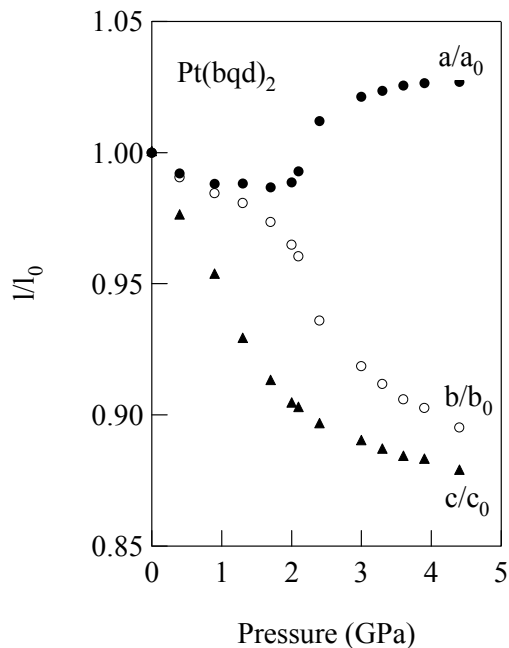


図4 高圧下における Pt(bqd)₂ の格子定数

ラインは白金—白金間距離を示し、白金鎖方向は加圧とともに減少する。奇妙な行動は 130, 510, 600 ラインで見られ、2 GPa 付近で急激に変化する。420 と 600 ラインは 2 GPa 付近で交差している。図 4 に高圧下における Pt(bqd)₂ の格子定数を示す。c 軸（一次元金属鎖方向）は圧力とともに単調に減少するが、a 軸は 2 GPa 付近で急激に増大し、b 軸では減少するという興味深い挙動が見られた。高圧下で分子配列が基本的に変わらないとして、隣接分子間の C---O 間距離を見積もることが可能である。最短の C---O 間距離は大気圧下の 3.332 Å から 2.4 GPa 下で 2.756 Å に減少する。この距離は C と O 原子の van der Waals 半径の和(3.10 Å)よりもかなり短い。一方、中心分子との C---O 間距離は 3.530 Å から 3.592 Å に増加する。加圧により二つの C---O 間距離の差は増大し、Pt(bqd)₂ の分子は非対称的な分子間相互作用を受ける。それ故、高圧下で構造相転移、非晶質化や固相反応が期待される。Pt(bqd)₂ では 5 GPa まではこのような異常は観測されていない。しかし同形の Pd(bqd)₂ では圧力により誘起された非晶質化や固相反応が見出された。同様な現象は Pt(bqd)₂ でもより高い圧力下で観測される。

[1] K. Takeda, I. Shirotnani, C. Sekine and K. Yakushi, J. Phys. Condensed Matter, 12, L483 (2000).

[2] K. Takeda, I. Shirotnani and K. Yakushi, Synthetic Metals, 133-134, 415 (2003).