

## 高圧下におけるランタノイド-テトラシアノ白金酸塩の構造異常 Structural anomaly of lanthanide tetracyanoplatinate under high pressure

武田圭生\*, 大野郁, 秋元大輔, 林純一, 川村幸裕  
室蘭工業大学, 〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1

Keiki Takeda, Kaoru Ohno, Daisuke Akimoto, Junichi Hayashi, Yukihiko Kawamura  
Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto, Muroran, Hokkaido 050-8585, Japan

### 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。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。アルカリ金属やアルカリ土類金属と結合し水和物を形成するが、最近、サイズの大きな軽希土類イオンを含む新しい化合物が合成された。その新しい白金錯体  $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造は斜方晶系で空間群は  $\text{Fdd}2$  である。この錯体は常温常圧で強い緑色の発光をしめす。これは積層した  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  錯体から成る一次元白金鎖の  $d$ - $p$  相互作用に起因していると考えられている。我々は室温静水圧下において  $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$  の粉末 X 線回折の研究を行った。

### 2 実験

$\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$  はアセトニトリル水溶液に  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と硝酸ランタンを化学量論的に混合し合成した。高圧下の実験は  $5\text{cm}$  角のダイヤモンドアンビルセルを使用して行った。ダイヤモンドアンビルセルは高さ  $2\text{mm}$  で先端径が  $\phi 500 \mu\text{m}$  のものを使用した。厚さ  $250 \mu\text{m}$  の金属ガスケット  $\text{SUS301}$  を  $70 \mu\text{m}$  まで仮押しし、 $\phi 250 \mu\text{m}$  の穴を開けて試料室とした。圧力媒体は通常揮発性の高いアルコールが用いられるが、テトラシアノ白金酸化合物がメタノールに可溶なためダフニーオイル(Daphne7373)を用いた。圧力はルビー蛍光法を用いて決定した。約  $5\text{GPa}$  まで加圧・減圧過程の測定を行った。高圧下粉末 X 線回折実験は PF BL-18C において軌道放射光を利用して行った。ダブルモノクロメーターで波長  $0.618 \text{ \AA}$  に単色

化した 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 結果および考察

合成した  $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$  の大気圧下における粉末 X 線回折を行った。観測された回折線は全て斜方晶系で指数付けを行うことができた。この化合物の一次元的に並んだ白金鎖は完全な直線状ではなく、僅かながら螺旋状に並んでいる。それ故、格子定数の文献値は  $a=19.5826 \text{ \AA}$ ,  $b=26.8725 \text{ \AA}$ ,  $c=34.9729 \text{ \AA}$  と比較的大きな値を持つ。今回合成した試料から得られた格子定数は文献値とほぼ同様であることを確認した。

大気圧下及び高圧下における  $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$  の粉末 X 線回折図形の比較を図 1 に示した。加圧すると回折線は高角度側へシフトした。得られた回折図形から格子定数を算出したところ、加圧とともに格子定数は減少し、特に白金原子が並んだ  $b$  軸が最も縮んでいた。さらに加圧すると  $1.0\text{GPa}$  で回折線の数が増加することを見出した。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。高圧相の詳細はまだ分からないが、図 1 から常圧よりも単純な構造になったものと思われる。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。

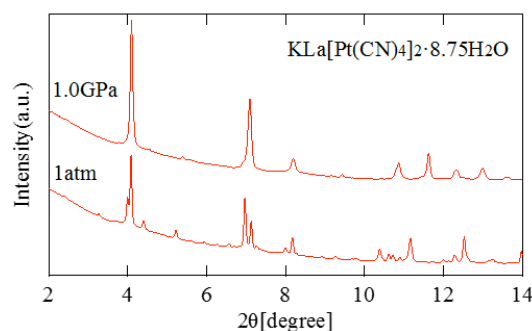


図 1 大気圧下及び高圧下における  $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$  の粉末 X 線回折

\*ktakeda@mmm.muroran-it.ac.jp