

Title	ハロゲン架橋一次元複核錯体Pt ₂ (dta) ₄ IのX線構造解析
Author(s)	中神, 敏志
Citation	
Issue Date	1999-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2597
Rights	
Description	Supervisor:三谷 洋興, 材料科学研究科, 修士

ハロゲン架橋一次元複核錯体 $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$ の X 線構造解析

中神 敏志 (三谷研究室)

[序論] $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$ ($\text{dta}=\text{CH}_3\text{CS}_2^-$) は、 $\text{Pt}_2(\text{dta})_4$ がヨウ素イオンで直線的に架橋された構造をとっておりハロゲン架橋一次元金属錯体と呼ばれる。この物質系ではしばしば、混合原子価状態と呼ばれる、金属が等価な酸化数でなくある決まった周期的な酸化状態をとり、そのことが種々の興味有る物性を引き出している。表題の物質はこれまでにバッチ依存性が確認されており、その原因は不明である。また現在までに行なわれた種々の物性測定により、低温領域においていくつかの構造変化が予想されているが、それを確かめる構造解析実験は行なわれていない。

[目的] バッチ依存性の起因を解明するために、4 種類のバッチの単結晶を X 線回折法により構造解析を行なった。また、16K~315K まで 25K ごとに計 13 点における構造解析を行なった。

[バッチ依存性の実験、結果、考察] イメージングプレート方式の X 線回折計（マックスサイエンス：DIP-320V）を用い、X 線源には 50kV-90mA の $\text{MoK}\alpha$ 線を使用した。解析の結果、ユニットセル体積と S 原子の占有率との間には相関が見られ、S 原子位置に 2 サイト有る場合は S 原子が 1 サイトのみの時に比べユニットセル体積が 1.2 %程大きかった（表 1）。この物質では c 軸方向にこのプロペラ構造が右回りと左回りの交互になっており（図 1）、これにより密にパッキングしている。ところがこのプロペラ構造が乱れ、右回りと左回りが交互に並ばなくなると構造解析の結果に S が 2 サイト現れ、更にパッキングも密でなくなるためユニットセル体積が大きくなると推測される。過去の実験に見られたバッチ依存はこのような S 原子占有率の乱れの大小が原因であると考えられる。

[温度依存性の実験、結果、考察] 使用 X 線装置、出力は上記の実験と同じである。クライオスタットはヘリウムガスフロー型を使用した。使用した単結晶はバッチ DS1 から選んだ。解析の結果、空間群の変わるような構造相転移は見られなかった。各パラメーターの温度比較を行なった。格子定数に 220K 近傍にピークが見られる（図 2）など、物性測定から構造変化の有ると推測された温度においていくつか変化が見られた。際立った構造相転移は無くても、これらの点で起こっている構造の小さな変化が物性に影響を与えてると推測される。詳細は当日発表する。

図は 平成 10 年度修士論文研究発表要旨集参照

keywords

ハロゲン架橋一次元複核金属錯体、単結晶 X 線構造解析、混合原子価