

平成 22 年 6 月 18 日現在

研究種目：若手研究 B

研究期間：2008～2009

課題番号：20750147

研究課題名（和文） 高圧力センサ用金属錯体薄膜材料の開発

研究課題名（英文） Development of high-pressure sensor device using metal-complex thin film

研究代表者

武田 圭生 (TAKEDA KEIKI)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70352060

研究成果の概要（和文）：

金属-ジオンジオキシマート錯体薄膜の加圧による色彩変化と高圧下における吸収スペクトル及び結晶構造を詳細に研究した。薄膜の加圧による色彩変化を系統的に調査し、これらの錯体を圧力インジケータとして利用することが出来るようにした。また、加圧による d-p 遷移吸収帯のピークシフトを調べ、圧力を定量的に求められるようにすることができた。さらに、混晶薄膜の作製に成功し、中心金属の比率を調整することにより吸収帯の波長をコントロールして、色彩の圧力変化を制御できる可能性を見出した。

研究成果の概要（英文）：

Color change, absorption spectra, and crystal structure of thin films of bis(1,2-dionedioximato)metal(II) complexes have been studied at high pressures. The pressure-induced color change of these complexes films were studied systematically at various pressures, and these complexes were able to be used as high-pressure indicators. The pressure-induced peak shifts of the d-p transition absorption band were investigated, and these thin films were able to be used for pressure determination.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・一次元金属錯体・高圧力センサ・圧力インジケータ・薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

圧力は温度や磁場とともに物性を支配する基本的なパラメータであり、加圧する事で原子間または分子間距離を直接変化させら

れることから物性研究に活用されている。かつては簡便なピストンシリンダー型高圧装置を使用して約 2GPa(2 万気圧)までの研究が行われていたが、最近ではダイヤモンドア

ンビルセル(DAC) が使われるようになり、10GPa程度の圧力ならば初心者でも容易に得られるようになった。DACは手の平サイズであることから色々な装置に取り付けられる。ちょっと圧力をかけてみたいという要求に応えられる装置である。しかし、実際に実験を行う者が直面する問題は圧力測定である。現在、DAC内部の発生圧力はルビー蛍光波長の圧力シフトから決定される。大気圧下からのシフト量は1GPaで約0.37 nmであり、測定には高精度の分光器が必要になる。またルビー励起光源と顕微鏡を含めると圧力測定システムだけでDAC本体の価格をはるかに超える。それ故、安価で簡便な圧力スケールが求められている。

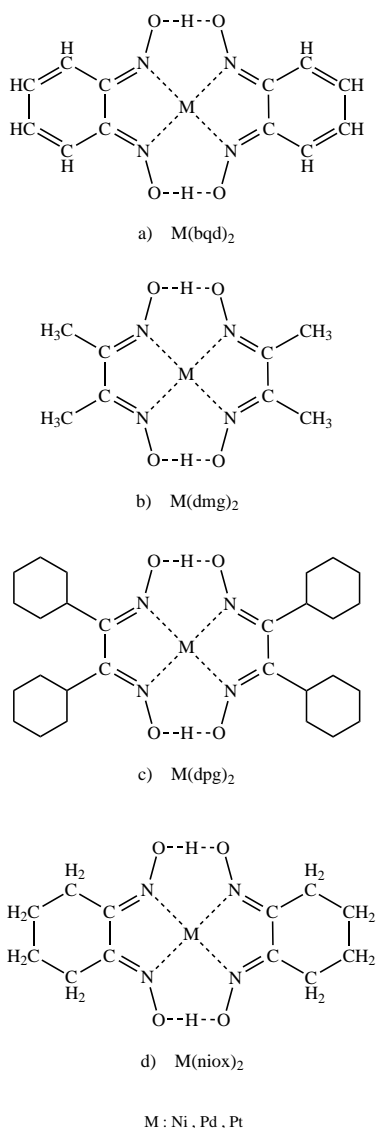


図1 金属-ジオンジオキシマート錯体の分子構造

## 2. 研究の目的

図1に示した金属-ジオンジオキシマート錯体(金属: Ni, Pd, Pt)は斜方晶系に属し、中心金属が鎖状に連なる一次元的配列をとる。これらの錯体は高圧下において抵抗極小や圧力誘起吸収帯など電氣的・光学的に特異な物性を示す興味深い物質である。図1の錯体は高真空下において化学変化することなく昇華するため容易に薄膜を作成できる。高真空下でダイヤモンドアンビル上に蒸着したPd-ジフェニルグリオキシマート錯体[Pd(dpg)<sub>2</sub>]薄膜は大気圧下では黄色であるが加圧すると黄色→橙色→赤色→紫色→青色→緑色→黄緑色→黄色と色が多彩に変化する。また、Ni-ジメチルグリオキシマート錯体[Ni(dmgl)<sub>2</sub>]薄膜は大気圧下では赤色であるが加圧すると青色へと変化する。この他にも図1の錯体の中には様々な色に変化するものがある。これらの性質を利用すれば色で圧力を知ることができる。色の識別ならば薄膜化の必要はなく、ダイヤの表面に擦り付けるだけでも簡便に圧力を知ることができる。図1の錯体の加圧による色彩変化及び変化する圧力範囲は中心金属や配位子の種類によって異なる。これらの錯体の結晶構造と電子スペクトルの圧力効果を系統的に研究し、色から圧力を求める圧力スケールとして使用できる圧力領域について検討する。図1の錯体の薄膜は配向するが基板により配向の方向を変える。サファイア及びダイヤモンドなどの絶縁性透明基板上に薄膜を作成し、構造と電子状態の圧力依存性を研究し、最適な基板を決定して高圧力センサ材料を開発する。

## 3. 研究の方法

図1の金属-ジオンジオキシマート錯体を合成し高圧下において粉末 X 線回折及び電子スペクトルの研究を行った。パラジウム-シクロヘキサンジオンジオキシマート錯体[Pd(niox)<sub>2</sub>]は K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> の飽和水溶液をシクロヘキサンジオキシマートの熱飽和エタノール溶液に加えて合成を行った。その他の錯体についても出発物質は異なるがほぼ同様の方法で合成することができる。金属-ジオンジオキシマート錯体の薄膜は高真空下において抵抗加熱蒸着法を用いてダイヤモンド表面に蒸着して作成した。また、Ni-ジフェニルグリオキシマート錯体[Ni(dpg)<sub>2</sub>]と

Pd(dpg)<sub>2</sub>の金属イオンを1:1で混合したNi/Pd錯体混晶薄膜も同様な方法で作成した。高圧下の実験にはダイヤモンドアンビルセルを使用した。圧力はルビー蛍光法を利用して決定した。高圧下における粉末X線回折は高エネルギー加速器研究機構のPF BL18Cにおいて軌道放射光を用いて測定した。高圧下における電子スペクトル測定は顕微測光装置を開発し、可視から近赤外領域までの波長範囲で行った。

#### 4. 研究成果

金属-ジオンジオキシマート錯体の加圧による色彩変化について詳細に調査した。Pd(niox)<sub>2</sub>は図2に示したように大気圧下では橙色であるが加圧すると10 GPaまでに橙色

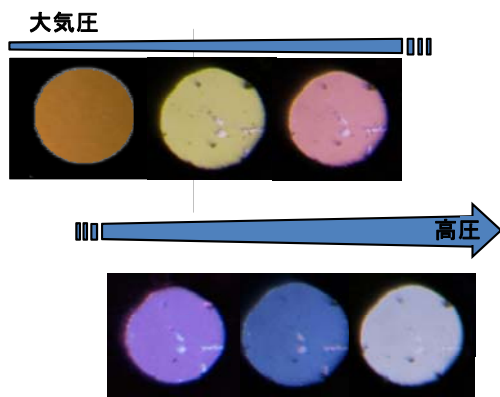


図2 Pd(niox)<sub>2</sub>の加圧による色彩変化

表1 金属-ジオンジオキシマート錯体の色彩変化と圧力範囲

錯体	圧力 (GPa)	色彩変化
Ni(dpg) <sub>2</sub>	0~10	橙 → 緑 → 黄 → 赤 → 紫
Pd(dpg) <sub>2</sub>	0~6	黄 → 橙 → 赤 → 紫 → 青 → 緑 → 黄緑 → 黄
Pt(dpg) <sub>2</sub>	0~2	赤茶 → 茶 → 緑 → 黄緑 → 黄
Ni(dmng) <sub>2</sub>	0~3	赤 → 青
Pd(dmng) <sub>2</sub>	0~3	黄 → 赤 → 紫 → 青
Pt(dmng) <sub>2</sub>	0~7	青 → 赤
Pd(niox) <sub>2</sub>	0~10	橙 → 黄 → 赤 → 紫 → 青 → 水色

→黄色→赤色→紫色→青色→水色へと多彩に変化することを見出した。他の錯体では例えばPd(dmng)<sub>2</sub>は黄色→赤色→紫色→青色→水色と変化する。これまでに見出された金属-ジオンジオキシマート錯体の加圧による色彩変化を表1にまとめた。必要な圧力領域に応じて錯体を選択することで、これらの錯体を圧力インジケータとして利用することが出来るようになった。

高圧下における金属-ジオンジオキシマート錯体の吸収スペクトル測定を系統的に行った。図3に大気圧下におけるPd錯体の薄膜の吸収スペクトルを示す。400 nm~800 nmの可視領域にはPdの4dから5pへの遷移に基づく吸収帯(4d-5p遷移吸収帯)が現れる。また、近紫外領域に出現するバンドはPdから配位子へ遷移(M-L遷移)と帰属される。特に4d-5p遷移吸収帯は薄膜の色に関係する。400 nm~500 nm(紫色~青色)を吸収することにより、これらの錯体の色は黄色~橙色とし

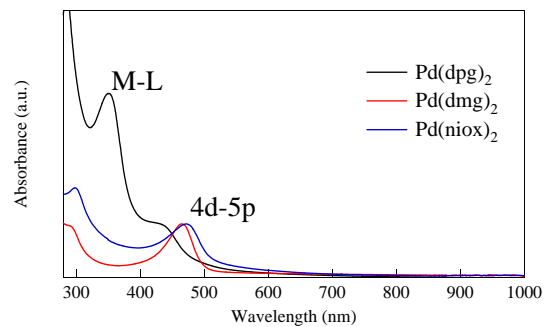


図3 大気圧下におけるPd-ジオンジオキシマート錯体の吸収スペクトル

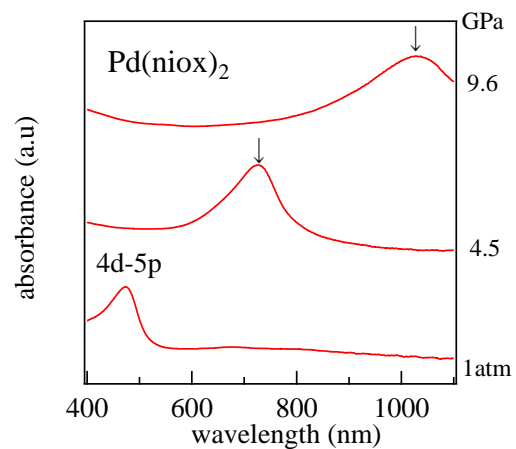


図4 高圧下におけるPd(niox)<sub>2</sub>の吸収スペクトル

て見える。図 4 に高圧下における  $\text{Pd}(\text{niox})_2$  薄膜の吸収スペクトルを示す。 $\text{Pd}(\text{niox})_2$  薄膜の 4d-5p 遷移吸収帯は加圧により長波長側へ大きくシフトすることを見出した。この他の錯体の 4d-5p 遷移吸収帯についても同様に变化する。錯体の色を見れば定性的に圧力を決定できるが、測定者によって系統誤差が大きくなることは容易に想像できる。圧力と 4d-5p 遷移吸収帯のピーク波長を詳細に調査することにより、これらの錯体の吸収スペクトルから圧力を定量的に求められるようにすることができた。圧力を決定するために光学測定器が必要になるが 1GPa 当たり約 60 nm シフトするので簡易的な装置で十分である。

高圧下における金属-ジオンジオキシマート錯体の粉末 X 線回折を測定し、加圧による構造変化を詳細に研究した。金属-ジ

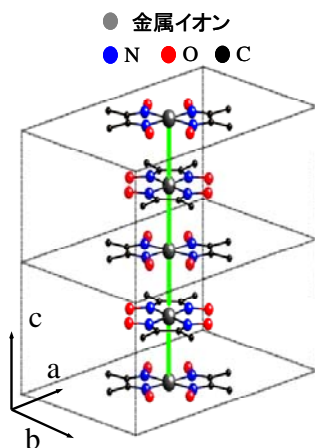


図 5 金属-ジオンジオキシマート錯体の結晶構造

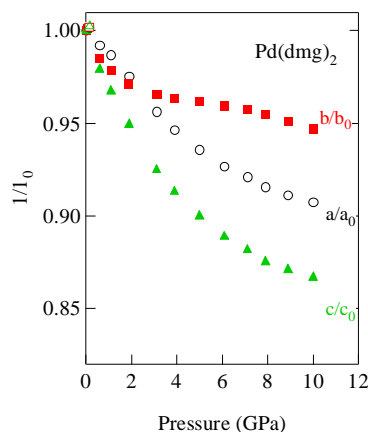


図 6  $\text{Pd}(\text{dmg})_2$  の格子定数の圧力依存性

オンジオキシマート錯体は斜方晶系に属し、図 5 に示したように中心金属が直線上に並んだ特徴的な構造を持つ。錯体分子は 90 度ずつ回転しながら積み重なる。図 6 に  $\text{Pd}$  ジメチルグリオキシマート錯体  $[\text{Pd}(\text{dmg})_2]$  の格子定数の圧力依存性を示す。加圧すると c 軸が最も縮む。c 軸は錯体の中心金属 Pd が一次的に並ぶ方向であり、Pd-Pd 間距離が短くなりやすいことを示している。このほかの錯体においても同様の圧力依存性が見出された。上述した吸収スペクトルの圧力変化から得られた 4d-5p 遷移吸収帯のエネルギーを Pd-Pd 間距離の関数として表すと直線的に変化していることを見出した。4d-5p 遷移吸収帯のシフトが Pd-Pd 間距離と密接に関係しており、学術的にも興味深い。配位子を変えても傾きは変わらないことから、配位子よりも金属に依存している。これらの結果は論文誌に発表予定である。

Ni, Pd 及び Pt のそれぞれからなる単一分子の薄膜について研究してきたが、最近  $\text{Ni}(\text{dpg})_2$  と  $\text{Pd}(\text{dpg})_2$  が交互に配列した Ni/Pd 錯体混晶薄膜を作成した。この混晶薄膜は  $\text{Ni}(\text{dpg})_2$  [赤色] と  $\text{Pd}(\text{dpg})_2$  [黄色] の中間の色 [橙色] を持つ。図 7 に示したように Ni/Pd 錯体混晶薄膜では d-p 遷移の吸収帯が Ni 錯体 (3d-4p 遷移) と Pd 錯体 (4d-5p 遷移) の間に現れる。Ni と Pd の混合比を変えるとそれに応じて d-p 遷移の吸収帯の位置が変化する。また、M-L 遷移については Ni-L と Pd-L がそれぞれ現れる。加圧すると d-p 遷移の吸収帯は長波長側へシフトするが、単位圧力当たりのシフト量は  $\text{Ni}(\text{dpg})_2 < \text{Ni/Pd 錯体} < \text{Pd}(\text{dpg})_2$  となり、

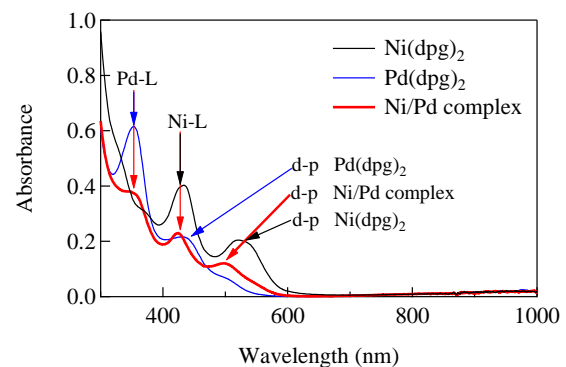


図 7 大気圧下における金属-ジフェニルグリオキシマート錯体の吸収スペクトル

Ni 錯体と Pd 錯体の間であることを見出した。Ni/Pd 錯体混晶薄膜は金属の比率を調整することにより吸収帯の波長をコントロールして、色彩の圧力変化を制御できる可能性があるため、さらに詳細な研究が必要である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① K. Takeda, T. Sasaki, J. Hayashi, S. Kagami, I. Shirotnani, K. Yakushi, X-ray and optical studies of one-dimensional bis(dimethylglyoximate)Pd(II), Pd(dmg)<sub>2</sub> at high pressures, J. Phys.: Conf. Ser., 査読有, 215, (2010) 012065(5pages).
- ② K. Takeda, N. Hoshi, J. Hayashi, C. Sekine, S. Kagami, I. Shirotnani and T. Yagi, Structural and electrical properties of new filled skutterudite compound BaRu<sub>4</sub>As<sub>12</sub> prepared at high pressure, J. Phys.: Conf. Ser., 査読有, 215, (2010) 012130(5pages).

[学会発表] (計 9 件)

- ① 武田圭生, 中村隼努, 林純一, 城谷一民: 高圧下における一次元 Ni-Pd 混合金属錯体の電子スペクトル, 日本物理学会, 岡山大学, 岡山, 2010 年 3 月 23 日
- ② 中村隼努, 林純一, 武田圭生, 城谷一民: 金属-ジフェニルグリオキシマート錯体薄膜の圧力による色彩変化と構造, 日本物理学会, 岡山大学, 岡山, 2010 年 3 月 23 日
- ③ K. Takeda, T. Sasaki, J. Hayashi, S. Kagami, I. Shirotnani, K. Yakushi, X-ray and optical studies of one-dimensional bis(dimethylglyoximate)Pd(II), Pd(dmg)<sub>2</sub>, International Conference on High Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT22&HPCJ50), Tokyo International Exchange Center, Japan, July 30, 2009.
- ④ K. Takeda, N. Hoshi, J. Hayashi, C.

Sekine, I. Shirotnani, T. Yagi, Structural and electrical properties of new filled skutterudite compound BaRu<sub>4</sub>As<sub>12</sub> prepared at high pressure, International Conference on High Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT22&HPCJ50), Tokyo International Exchange Center, Japan, July 30, 2009.

- ⑤ J. Hayashi, K. Takeda, I. Shirotnani, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi, H. Inokuchi, Pressure and Shear Stress Effects on the Absorption Spectra of Thin Films of Tetracene, International Conference on High Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT22&HPCJ50), Tokyo International Exchange Center, Japan, July 28, 2009.
- ⑥ 武田圭生, 佐々木友哉, 川本大幸, 有馬枝里, 林純一, 城谷一民, 一次元パラジウム錯体の吸収スペクトルの圧力効果, 日本化学会, 日本大学理工, 千葉県, 2009 年 3 月 29 日
- ⑦ 武田圭生, 佐々木友哉, 有馬枝里, 林純一, 城谷一民: 高圧下における Pd(niox)<sub>2</sub> の構造と電子スペクトル, 日本物理学会, 立教大学, 東京, 2009 年 3 月 28 日
- ⑧ 佐々木友哉, 川本大幸, 武田圭生, 林純一, 城谷一民: 高圧下における Pd-ジフェニルグリオキシマート錯体の X 線回折と吸収スペクトル, 高圧討論会, 姫路商工会議所, 姫路, 2008 年 11 月 12 日
- ⑨ 城谷一民, 林純一, 武田圭生, 川村春樹, 井口真, 薬師久弥, 井口洋夫: テトラセン薄膜の電子スペクトルの圧力及びせん断応力効果, 分子科学討論会, 福岡国際会議場, 福岡, 2008 年 9 月 25 日

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

武田 圭生 (TAKEDA KEIKI)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 70352060

##### (2) 研究協力者

林 純一 (HAYASHI JUNICHI)

室蘭工業大学・技術部・技術職員