

## トランスジフェニルブタジエン結晶のラマンスペクトルに対する温度及び圧力効果

(福岡大理) ○蓼原由樹子、仁部芳則、島田廣子

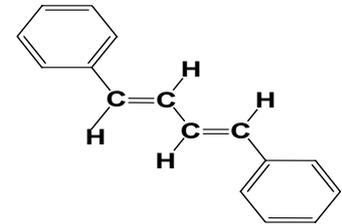
【序論】二重結合をもつ直鎖状のトランスジフェニルブタジエン結晶のラマンスペクトルに対する温度・圧力効果の測定結果に基づいて、結晶の相転移、分子間力に関して考察を行った。

【実験】ラマンスペクトルの測定は、JOBIN-YVON T64000FU レーザラマン分光計、励起光として Ar+レーザー(514.5nm)を用いて行った。

温度効果の測定には、OXFORD 社製 cryostat DN 1704 を用い、測定を行った。また、圧力効果の測定には、TOSHIBA TUNGALOY 社製の Diamond Anvil Cell(DAC)を用い、Cell 中に試料とともにルビー粉末、圧媒体であるヌジョールを詰めて測定した。圧力の決定は、Cell 中のルビー蛍光のシフトより行い、その線幅によって静水圧の確認を行った。

【結果と考察】トランスジフェニルブタジエン結晶は、空間群  $P2_1/c(C_{2h}^5)$  に属し、単位格子中に 4 個の分子を含む。

温度効果：77~300K の温度範囲で測定を行った。分子間振動領域(図 1-a)及び分子内振動領域(図 1-b)のラマンスペクトルに及ぼす温度効果を示す。ここで、分子間及び分子内領域のスペクトル構造には顕著な変化は見られない。バンド a の振動数を温度に対してプロットすると(図 2)、スムーズな曲線を示した。示差走査熱量測定(DSC)を行ったが、吸熱ピークは観測されなかった。これらのことより、トランスジフェニルブタジエン結晶は温度誘起相転移を起こさないことを示唆している。



ジフェニルブタジエン

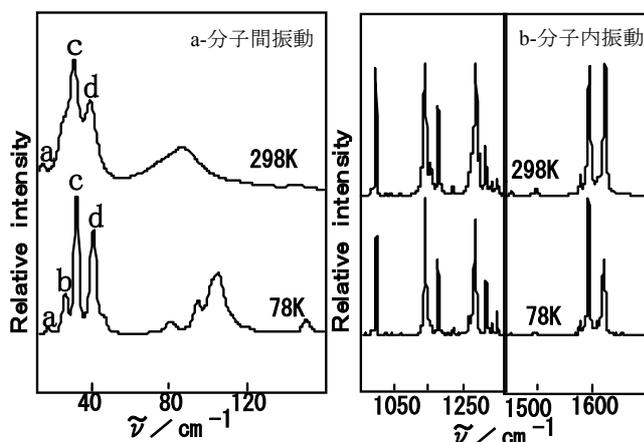


図 1.ラマンスペクトルに及ぼす温度効果

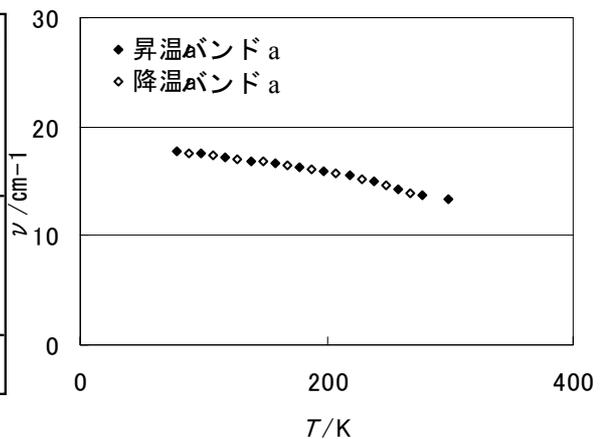


図 2.分子間振動領域の温度-振動数プロット

圧力効果：1atm~5 GPa の圧力範囲で測定を行った。分子間振動領域のラマンスペクトルに及ぼす圧力効果(図 3-a)、分子内振動領域のラマンスペクトルに及ぼす圧力効果 (図 3-b)を示す。これらの実験結果より、分子間領域ではバンド

1、2、分子内領域ではバンド 3、4、5、6 と以下の結果が得られた。

① 1 atm~0.2GPa の間でスペクトル構造が変化しているが、0.2GPa~4.6GPa の間でスペクトル構造は等しい。(図 3-a)

② バンド 3 は、加圧に伴い徐々に約 1GPa で二本のバンドに分裂し、二本に分裂したバンドの強度比は、2.5GPa、3.5GPa で変化する。(図 3-b)

③ バンド 5、6 は、1 atm でほぼ同じ強度であったが、約 1GPa で高振動数側のバンド 6 より低振動数側のバンド 5 の強度が大きくなる。(図 3-b)

これらの実験事実をふまえ、分子間振動領域のバンドの振動数を圧力に対してプロット(図 4)、分子内振動領域のバンドの振動数を圧力に対してプロットすると(図 5)、約 1GPa、約 2.5GPa、約 3.5GPa 付近で、曲線の傾きに不連続な部分が見られた。これらのことより、約 0.2GPa、約 1GPa、約 2.5GPa、約 3.5GPa 付近で相転移を起こしている可能性がある。

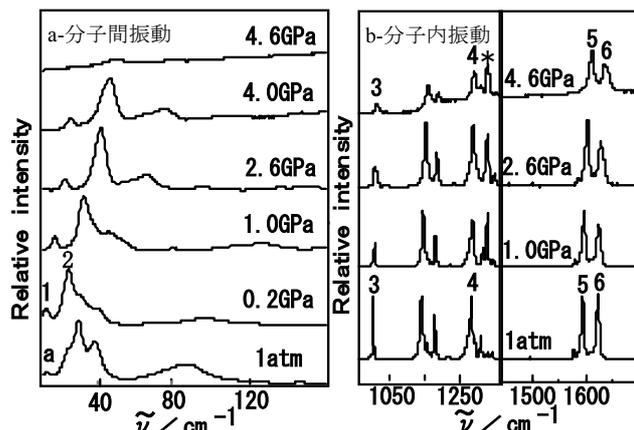


図 3.ラマンスペクトルに及ぼす圧力効果  
但し、\*は、DACのダイヤモンドのバンドを表す

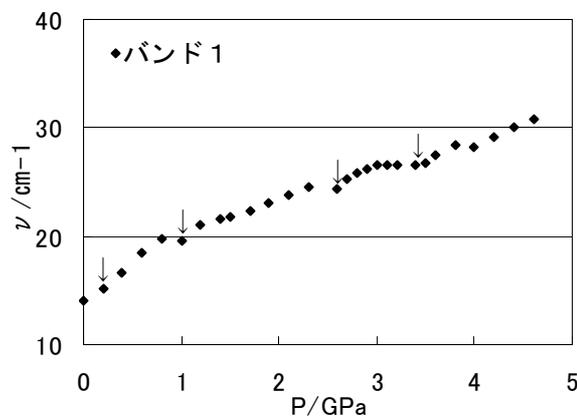


図 4.分子間振動領域の温度-振動数プロット

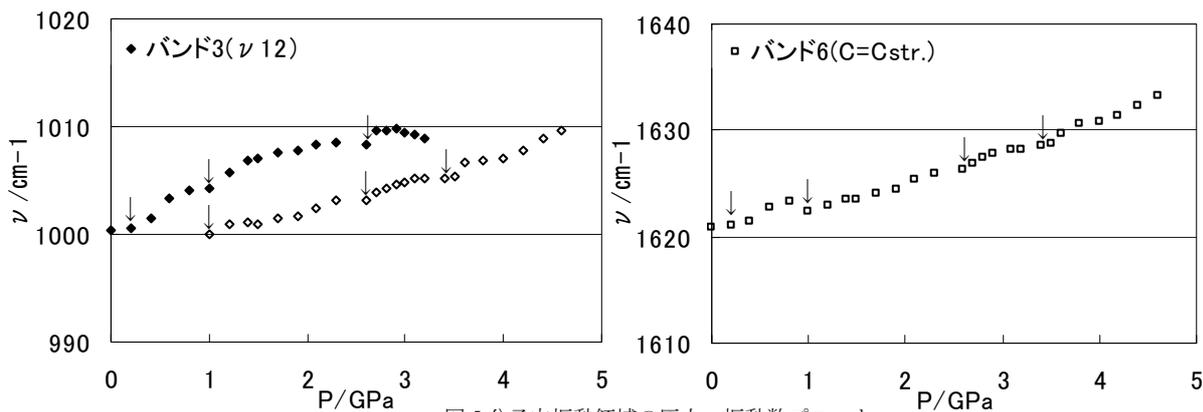


図 5.分子内振動領域の圧力-振動数プロット

今回、分子内振動領域の基準振動の帰属を分子軌道計算(B3LYP /6-31G \*\*)より行った。計算結果を実験値と比較すると、バンド 3 は  $\nu 12$ 、バンド 6 は C=C 伸縮モードと帰属される。他のバンドについては実験値を十分に再現していないモードも含まれるため、今後偏光解消度実験やさらに基底関数の高い分子軌道計算結果に基づいて基準振動の帰属を行い、分子各々の振動モードの振る舞いや分子間で受ける影響を議論する予定である。