

(山口東理大基礎工¹・室蘭工大工²・分子研³・兵庫県立大理⁴)
井口 眞¹, 河村 大輔¹, 永岡 敦¹, 藪内 一博¹, 林 純一², 城谷 一民²,
薬師 久弥³, 川村 春樹⁴

【序】固体に対する応力には、法線応力(圧力と張力)と接線応力(ずれ応力、shear stress)がある。(図1)我々は、ずれ応力(Shear stress)効果を固体物質、特に有機結晶などの分子結晶の合成と物性研究に導入することを目標に、回転式高圧装置を製作し、薄膜試料に対するずれ応力効果を調べている。これまでに一次元金

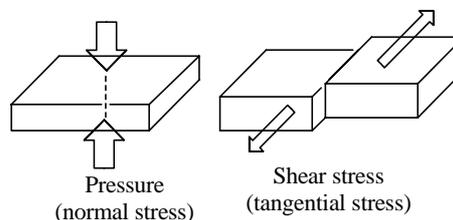


図1 法線応力とずれ応力

属錯体の白金ジフェニルグリオキシマート錯体($\text{Pt}(\text{dpg})_2$)薄膜の色がずれ応力効果によって敏感に変化することが明らかとなり、その効果を可視吸収スペクトルから確認している。^{[1]-[3]}

本研究では、この白金錯体($\text{Pt}(\text{dpg})_2$)のずれ応力および静水圧下で測定したラマンスペクトルと、そのバンドのシフト量によるずれ応力効果の定量化について報告する。

【実験】

試料： α -ジフェニルグリオキシムの熱エタノール溶液と、塩化白金(II)カリウム水溶液を混合し、生成した赤色の $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ を DMF から再結晶した。

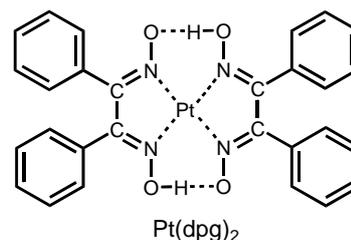


図2 分子構造

静水圧実験：DAC 型サファイアアンビルセルを用いて、 $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ のラマンスペクトルを常圧, 0.33, 1.27, 1.72 GPa で測定した。

圧力媒体にはメタノール：エタノール 4:1 混合液を用い、圧力はルビー蛍光法により定めた。

ずれ応力実験：ずれ応力用回転式高圧装置は、通常の DAC 型セルに下アンビルの回転機構を追加したものである。図3に示すように、サファイアアンビル(ϕ 1.5 mm)を用い、下アンビルに真空蒸着した $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ 薄膜をアンビル間で加圧した後、下アンビルのみを回転させることによってずれ応力を作用させる。加圧、回転時の色の变化を顕微鏡で観察し、ラマンスペクトルを測定した。

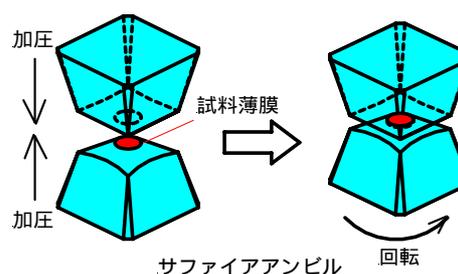


図3 Shear stress発生機構 模式図

(Renishaw Ramascope System1000、励起光 785 nm)

【結果・考察】

(1) 静水圧下のラマンスペクトル

$\text{Pt}(\text{dpg})_2$ のラマンスペクトルを常圧から 1.72 GPa までの静水圧下で測定した。試料の色は加圧によって常圧の赤色から緑、黄色へと変化し、ラマンスペクトルではバンドのシフトと強度の変化が観測された。その中で、バンド A : 1431 cm^{-1} と B : 1450 cm^{-1} が単調に高波数へシフトしていくことがわかった。その割合は A : $6.53 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ と B : $2.55 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ であり、圧力

に敏感なバンド A のシフト量を用いてずれ応力効果を定量化した。

(2) ずれ応力下のラマンスペクトルとずれ応力効果の定量化

下アンビルに Pt(dpg)₂ 薄膜 (赤色) を作成した。下アンビルを上アンビルに強く押しつけ、薄膜に約 0.4 GPa の初期圧を加えた。このとき、薄膜の中心部は黄色味を帯びた赤色に変化し、外周部には緑色の細い環状部が現れた。次に、下アンビルを 7° までゆっくりと回転させ、薄膜にずれ応力を作用させた。わずかな回転によるずれ応力によって、外周部は初期圧の状態よりも幅の広い、黄色の明瞭な環状になった。この色の变化から、ずれ応力は中心から離れた外周部に強く作用していることが示唆された。

図 4 にラマンスペクトルを示す。(a)と(d)は実験前後の常圧でのスペクトルであり、(b)と(c)は 7° 回転のずれ応力が作用した状態で測定した外周部と中心部のスペクトルである。(b)と(c)のバンド A : 1431 cm⁻¹ と B : 1450 cm⁻¹ に注目すると、ずれ応力によって A と B が高波数側にシフトしていることが分かる。特に、外周部のスペクトル(b)の A、B は顕著にシフトしており、中心部より外周部により大きなずれ応力が作用していることがラマンスペクトルからも明らかになった。また、ずれ応力下から常圧に戻した後のラマンスペクトル(d)は実験前の状態(a)に戻っており、Pt(dpg)₂ の変化は可逆であり、化学変化は起きていないことが確かめられた。

バンド A のシフト量からずれ応力効果を圧力の単位" GPa"で定量化した。スペクトル(b)から外周部には 2.0 GPa、(c)から中心部には 0.9 GPa の圧力に相当するずれ応力効果が作用していると見積もることができた。このことから、外周部にはわずかな回転によって初期圧の 5 倍の圧力に相当する強いずれ応力が作用していることが明らかとなった。

本研究からラマンバンドのシフト量を用いてずれ応力効果を定量的に扱うことが可能となった。

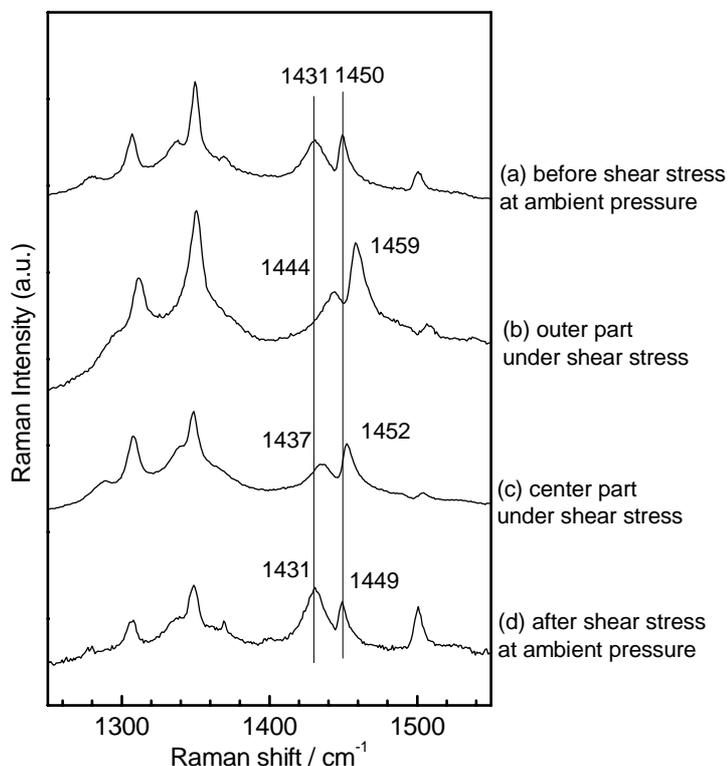


図 4 Pt(dpg)₂ のラマンスペクトル

[1] I. Shirotni, J. Hayashi, K. Hirano, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi, H. Inokuchi, *Proceedings of the Japan Academy Series B*, 79 (2003) 267.

[2] 2003 分子構造総合討論会 1Pa119 一次元白金錯体の電子スペクトルの Shear stress 効果 林、城谷、川村、井口、薬師、井口

[3] I. Shirotni, Y. Inagaki, W. Utsumi, Y. Yagi, *J. Mater. Chem.*, 1 (1991)1041.