

斜方晶ポリオキシメチレンの振動分光学的研究

森下 浩史・小林 雅通*・下村 正樹**・井口 正俊**

長崎大学教育学部化学教室
(昭和62年10月31日受理)

Vibrational Spectroscopic Study of Orthorhombic Polyoxymethylene

Hirofumi MORISHITA, Masamichi KOBAYASHI*
Masaki SHIMOMURA** and Masatoshi IGUCHI**

Department of Chemistry, Faculty of Education
Nagasaki University, Nagasaki, Japan
(Received Oct. 31, 1987)

Abstract

Polarized Raman spectra of the micron-sized moth-shaped single crystal of orthorhombic polyoxymethylene (o-POM) have been investigated by means of the Raman microprobe technique. When the apertures were inserted into the optical system of the Raman microprobe, the change of the relative intensities of Raman bands was recognized, this indicates that the observed polarizations are strongly influenced by the polarization scrambling effect of tensor elements of the lengthwise direction. Utilizing the effect, we were able to confirm the assignments for the Raman-active fundamentals of o-POM crystals.

The ordinary right-angle Raman spectra of a high-purity o-POM sample were carefully measured at room temperature, eleven Raman bands were newly detected.

1. はじめに

ポリオキシメチレン (POM) の結晶変態には、通常の条件で生成し9/5 (又は29/16) らせん分子鎖から成る三方晶ポリオキシメチレン (t-POM)^{1, 2, 3)}の他に、準安定相の斜方晶ポ

* 大阪大学 理学部

** 通産省 工業技術院 繊維高分子材料研究所

リオキシメチレン (o-POM) がある。この o-POM は初めて1963年 Carazzolo 等によって、ホルムアルデヒドの弱アルカリ水溶液から生成することが見出された。⁹⁾そして、既にこの結晶について X 線回折⁵⁾や、赤外およびラマンスペクトルによる振動分光学的研究^{6, 7, 8, 9)}が報告されている。しかしながら、この時に得られた o-POM 試料はすべて粉末状態であり、これを加熱したりあるいは圧延や延伸等の力学的変形を施すと、容易に安定相の t-POM へ固相転移を起すので配向試料は得られていない。従って、これまでの研究はすべて偏光データによる基本的な裏付けがないままになされたものである。また、その後上記合成法による o-POM の合成は一度も成功していない。

1983年小林等は三弗化ホウ素を触媒、少量の水を助触媒としたトリオキサンのカチオン重合の過程で、o-POM が特定の形状(蛾の形に酷似)をした数十ミクロン大の板状単結晶(以下、Moth-o-POM と略す)として生成することを顕微ラマン法によって明らかにした。¹⁰⁾Moth-o-POM は非常に小さい単結晶で、しかも熱的に不安定(準安定状態)なために、分子の構造や配向に関する情報を得るために通常用いられる X 線や電子線回折法は使用できなかった。非破壊的な *in situ* でのマイクロアナリシスが可能である顕微ラマン法によって、やっとこの試料についての測定ができ、o-POM であることを明らかにした。加えてこの方法により o-POM の偏光データを得ることに初めて成功した。観測されたバンドの偏光特性および基準振動解析の結果に基づいて、Moth-o-POM の結晶軸の配向方向についての検討がなされ、結晶軸の c 軸はこの板状単結晶の表面上を走っている線条(図 1)に平行であることが明らかにされた。¹¹⁾次いで、多数の Moth-o-POM を面配向させた時の顕微赤外スペクトルと、o-POM 粉末試料の無偏光赤外スペクトルと共に観測された $B_2(6) - B_3(6)$ と $B_2(10) - B_3(10)$ の各スプリットペアーバンドの相対強度の検討から、Moth-o-POM の a 軸は結晶の板面内で線条に垂直方向、b 軸は板面に対して垂直方向であることを明らかにした。¹²⁾

最近、o-POM 結晶のモルフォロジーの違い(高分子結晶の極限構造である伸び切り鎖構造と折りたたみ鎖構造)により、赤外吸収スペクトルにおける B_1 バンドのみが波数シフトして観測されることを、t-POM から o-POM への加圧相転移の研究で明らかにした。¹³⁾t-POM の赤外活性な A_2 モードが結晶のモルフォロジーにより波数シフトすることは良く知られている事実である。 B_1 モードは赤外のほかラマンスペクトルにも活性であり、従って、次の問題として当然これらの B_1 バンドの観測波数と結晶のモルフォロジーとの関係を検討することは、これらの結晶について分光学の研究を進める上で大変興味ある問題である。この問題に関連して、本研究ではまず顕微ラマン法における Moth-o-POM の偏

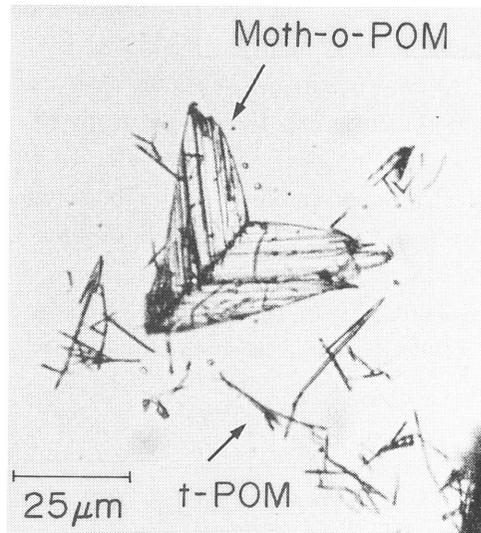


Fig. 1. Photomicrograph of Moth-o-POM and t-POM single crystals.

光測定で、この方法に特有な偏光の混ざり込みが生じることを明らかにし、さらにこの効果を利用して、Moth-o-POMの観測された各ラマンバンドについてその対称種の帰属を再検討した。また、o-POM結晶について理論的に出現することが予想されるラマン活性バンドの中で、これまでにまだ観測されておらず、帰属されていないラマンバンドが数多く残っている。そこで、最近得られた高純度のo-POM粒体試料についての詳細なラマン測定から、これらのバンドを観測することに努め、この結晶の構造についての分光学的な知見を得ることを目的とする。

2. 実 験

2-1. 試料 Moth-o-POMおよび高純度のo-POM粒体試料(外形的にMoth-o-POMと異なる)は共に通産省工業技術院繊維高分子材料研究所で合成された¹⁴⁾ものである。Moth-o-POM試料は微小なt-POM針状単結晶(ポリマーウィスカー)の間に混在して得られる(図1)ので、この試料のみを測定するために、これらの結晶をスライドグラス上に乗せ、少量の水で各結晶を分散させて分ける必要がある。板状晶のMoth-o-POMはその板面をスライドグラス表面上に平行にして置かれ、丁度、蛾が羽根を上げたような様子が光学顕微鏡で見られる(図1)。これらのMoth-o-POMを顕微ラマン測定用の試料とした。

高純度のo-POM粒体試料はMoth-o-POMと同一方法で合成された。この試料は外形的にほぼ球状でその一部が平らな底をなしている。粒体の直径は1mmよりも小さく、ほぼ球形をしている。それぞれの粒体試料を光学顕微鏡で視察すると、不特定な方向を向いた多数の微小な六角柱状結晶からできていることが分る。なお、この六角柱状結晶の柱頭方向のラマンテンソル成分(cc)の偏光顕微ラマンスペクトルと、Moth-o-POMの(cc)の偏光顕微ラマンスペクトルが全く同一のスペクトルを示した¹¹⁾ことから、これらの微小六角柱状結晶は単結晶であることが明らかにされている。

2-2. ラマン測定 Moth-o-POMは顕微ラマン法により測定した。装置はOLYMPUS HB-2光学顕微鏡とデータプロセッサを装着した焦点距離100cmのダブルモノクロメータから成るJASCO NR-1000ラマン分光光度計を用いた。各偏光測定は1/2波長板およびアナライザーを用いて行った。顕微ラマン装置の光学系を図2に示しているが、入射光(レーザービーム)は1/2波長板により偏光の向きを決められた後、ビームスプリッターで光路を直角に曲げられ、対物レンズを通してその焦点位置に置かれたサンプルステージ上の試料に照射される。対物レンズの倍率100倍(開口数0.9)を用いた場合、入射光の直径を1 μ mまで絞り込むことができ

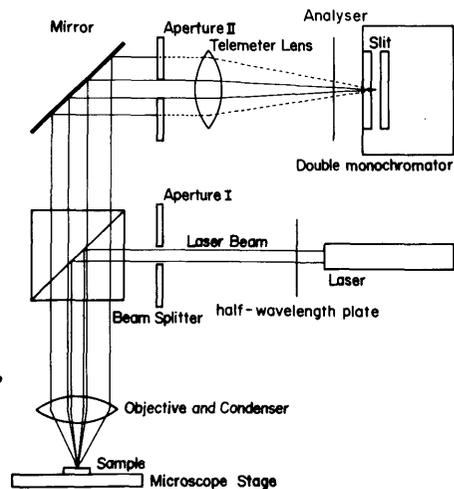


Fig. 2. Optical system of Raman microprobe apparatus.

る。従って、空間分解能として試料の形態や性状にもよるがほぼミクロンオーダーの値を得ることができる。¹⁵⁾そして、TVカメラで試料の測定箇所や入射光の焦点位置をモニターしながら試料の最適位置を微調整して決めることができるので、マイクロアナリシスとして微小な試料やバルク中の局所微小部位の情報を得ることができる。試料からの散乱光は後方散乱により、対物レンズで集光され、ビームスプリッタおよびアナライザーを通過して分光器へと導かれる。また、この光学系へのアパーチャーの挿入位置を図2に併して示している。アパーチャーIの穴の直径は1mm、アパーチャーIIは2mmのものを用いた。これらのアパーチャーの役割は、対物レンズの中央部を透過する入射光あるいは散乱光は通すが、その周辺部を通過しようとする光は通さないようにすることである(図3)。励起光としてAr⁺レーザー514.5nmを用いた。なお、試料に固定した座標系として、Moth-o-POMの表面上の線条に平行な方向をX、この結晶の板面内でXに垂直な方向をY、そして板面に対して垂直な方向をZとした(XY ⊥ Z)。

高純度のo-POM粒体試料のラマン測定は、この試料の1粒をガラスキャピラリーに封入したのものについて、JASCO R-500分光器を用いて通常の90°散乱法により実施した。この試料の球部に入射光(レーザービーム)の焦点を合わせ、その反射光が入射スリットの中央にくるように試料位置を定めて測定した。従って、試料からの反射光を遮るためにできるだけ入射スリットを閉じた高分解能測定を行った。励起光としてAr⁺レーザー488.0nmを用いた。

3. 結果および考察

3-1. Moth-o-POM についての偏光顕微ラマンスペクトル o-POMの分子鎖は2/1らせん構造をとり、その光学活性な振動モードは点群D₂と同型である因子群で取扱うことができる。o-POMのline group, site groupおよびspace groupの相互関係を表Iに示す。また、表IIにはo-POM結晶の対称種と分子内振動の数、格子振動の数および赤外・ラマンの選択律を示している。o-POM結晶では単位胞中を2本の分子鎖が通るので、この分子振動モードは分子鎖間相互作用(Davydov splitting)によりA-B₁あるいはB₂-B₃モードのスプリットペアバンドを生じる。

B₂およびB₃モードはo-POM分子鎖に対して垂直な方向の振動型を持っている。o-POMの粉末試料のラマンスペクトルにおいて、そのB₂(7)-B₃(7)およびB₂(8)-B₃(8)スプリットペアバンドの各相対強度はほぼ等強度を示す¹¹⁾のに対して、Moth-o-POMについての(YX)偏光測定では、それらの高波数側のバンドの散乱強度が共に大きく観測され、これらのバンドの相対強度に差が認められた。しかもこの測定で使用した対物レンズ

Table I. Correlation table for the vibrations of crystalline o-POM

| Line group | Site group | Space group |
|----------------|-------------------------------------|------------------------|
| A | A(T _z) | A(R) |
| B ₁ | | B ₁ (R, IR) |
| B ₂ | B(T _x , T _y) | B ₂ (R, IR) |
| B ₃ | | B ₃ (R, IR) |

Table II. Factor group analysis of crystalline o-POM

| Species | No. molecular modes | No. lattice modes | Polarization | |
|----------------|---------------------|-------------------------------------|----------------|--|
| | | | IR | Raman |
| A | 10 | 2(R _c , T _c) | Forbidden | α _{aa} , β _b , γ _{cc} |
| B ₁ | 10 | 1(R _c) | μ _c | α _{ab} |
| B ₂ | 10 | 1(T _a) | μ _b | α _{ac} |
| B ₃ | 10 | 1(T _b) | μ _a | α _{bc} |

の倍率が低くなるほど、その差が大きくなる傾向を示した。¹¹⁾また、100倍(高倍率)の対物レンズを用いた(YX)偏光測定でアパーチャーIIを光学系に挿入した場合、挿入前のスペクトルと比べて明らかにこれらのスプリットペアバンドにおける相対強度の差が大きくなった。¹²⁾以上の結果に対する理由として、本来の偏光成分の他に対物レンズによる光の絞り込み作用のために深さ方向の偏光成分hが混入したためと考えられる。図3にこの偏光の混入の様子を模式的に示した。(a)は対物レンズの倍率が低い場合、(b)はその倍率が高い場合を示す。低倍率の対物レンズを用いた場合には高倍率のそれに比べて焦点距離が長く、光の絞り込みの度合いが小さいので、その深さ方向の偏光成分hは小さくなる。また、対物レンズの周辺部を通る光に対してその中心部を通る光ほど対物レンズによる絞り込みの作用を受ける度合いが小さく、従ってそのh成分も小さくなる。そこで、アパーチャーを光学系に挿入してその周辺部を通過する光を遮る

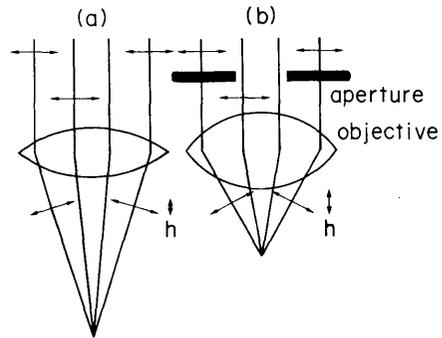


Fig. 3. Polarization scrambling effect on the magnification of the objective lens and the insertion of the aperture.

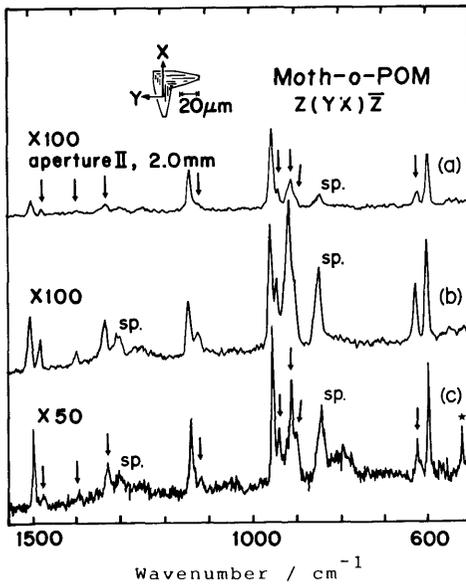


Fig. 4. Polarization scrambling effect on the magnification of the objective and the insertion of the aperture in the (YX)polarized micro-Raman spectra of Moth-o-POM. Bands marked with sp. are spoiled bands by objective themselves.

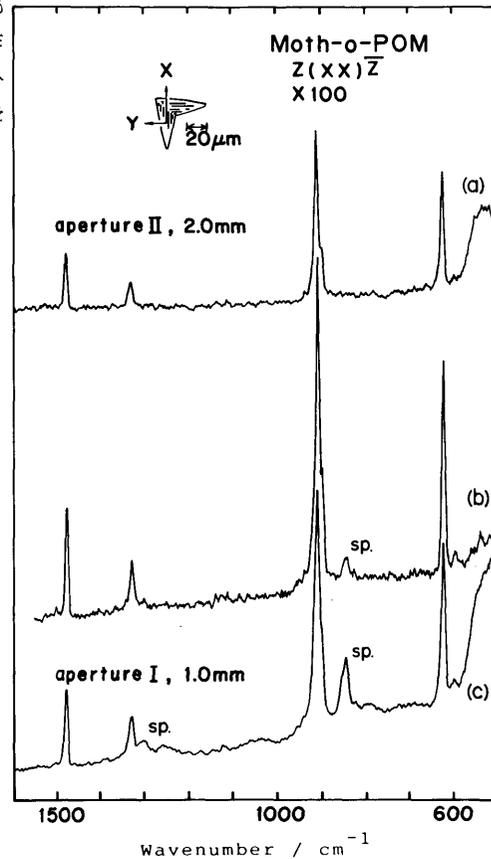


Fig. 5. Polarization scrambling effect of the insertion of apertures in the (XX)polarized micro-Raman spectra of Moth-o-POM.

ことにより、深さ方向の偏光成分 h の混入を減少させ得ると考えられた (Fig. 3. (b))。従って以上の考察により、低倍率の対物レンズを用いた場合、あるいはアパーチャーを光学系へ挿入した場合の偏光顕微ラマンスペクトルにおいて、その相対強度が減少するバンドは偏光の混ざり込みによる h 成分を持つ振動モードとして帰属することができる。また、その相対強度において変化がないバンドは、ラマンの選択律で示される本来の偏光成分を持つ振動モードに帰属される。

図4に Moth-o-POM の指紋領域における (YX) 偏光の顕微ラマンスペクトルを示す。(b)は対物レンズ100倍を用いた場合、(a)は対物レンズ100倍にアパーチャーIIを用いた場合、(c)は対物レンズ50倍を用いた場合である。(b)のスペクトルに比べて(a)および(c)のスペクトルで共に相対強度が減少するバンド (図4, 矢印) が観られた。これらの1476, 1387, 1323, 1110, 937, 909, 898および 622cm^{-1} のバンドは以上の考察からそれぞれ (YX) 偏光に対して縦方向の成分 h を持つ振動モードであることが分る。また、これまでの研究^{11,12)}により (YX) 偏光測定では B_2 バンドの出現が期待される (表II) ことから、相対強度の減少が見られない1490, 1135, 950および 596cm^{-1} のバンドはそれぞれ B_2 モードに帰属できることは明らかである。なお、約1300, 1250および 850cm^{-1} のバンドは対物レンズ自身から観測された汚染されたバンドである。

図5, 図6および図7に, Moth-o-POM について対物レンズ100倍を用いた場合の (XX), (YY) および (YX) の各偏光顕微ラマンスペクトルを示す。これらの、それぞれの

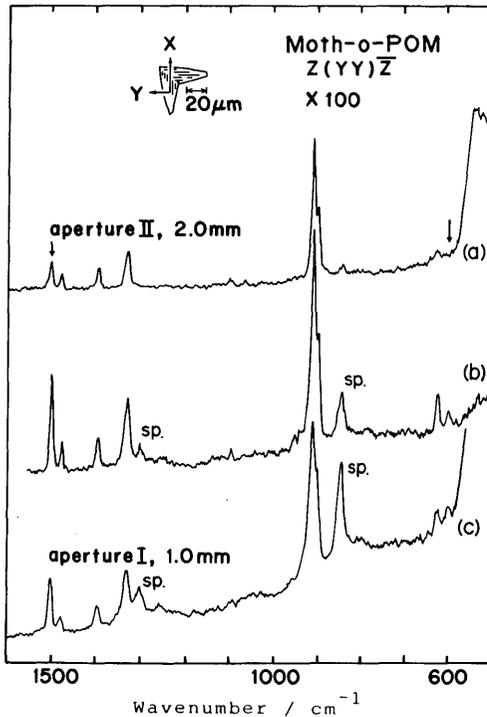


Fig. 6. Polarization scrambling effect of the insertion of apertures in the (YY) polarized micro-Raman spectra of Moth-o-POM.

の図で(b)はアパーチャーを光学系中に挿入する前のスペクトルを示し、(a)はアパーチャー

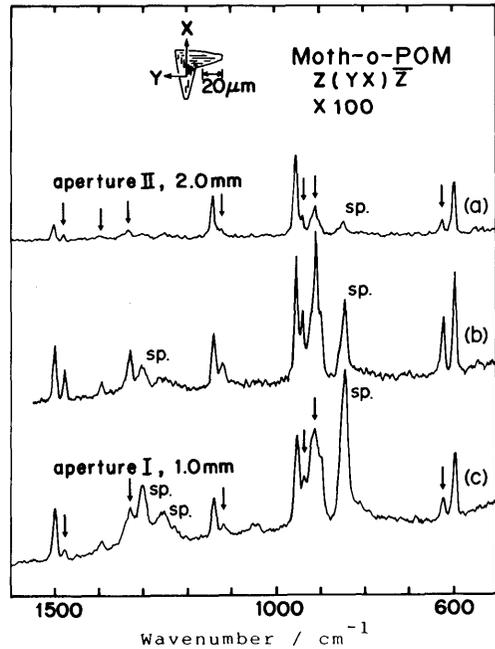


Fig. 7. Polarization scrambling effect of the insertion of apertures in the (YX) polarized micro-Raman spectra of Moth-o-POM.

IIを挿入した場合、(c)はアパーチャーIを挿入した場合のスペクトルを示す。ここでアパーチャーIは入射光における偏光の混入を抑え、アパーチャーIIは散乱光における偏光の混入を抑制する役割を果す。1490 cm^{-1} のバンドは(YX)偏光および(YX)で観測されているが、(XX)では観測されていない。そして、(YY)でのアパーチャーIIを挿入した場合のスペクトルでその相対強度が減少していることから、 α_{cc} および α_{aa} 成分を持たないことはこれらのスペクトルから明らかである。Zerbi等はこのバンドをAモードに帰属している⁸⁾が、今回得られた偏光のデータからAモードに帰属できないことは明白である。また、このバンドは(YX)で強い強度を示し、この偏光の下でアパーチャーを挿入した場合のスペクトルでもその相対強度に変化が認められないことから、 α_{ac} のラマンテンソル成分を持つ B_2 モードに帰属することができる。596 cm^{-1} のバンドもこのバンドと同一の傾向を示したので B_2 モードに帰属される。

1476 cm^{-1} のバンドは(XX)、(YY)および(YX)すべての偏光で観測された。このバンドをZerbi等はline groupの B_2 モードに帰属している⁸⁾が、(YX)でアパーチャーIおよびIIを挿入した場合のスペクトルでその相対強度が減少したことから、偏光の混入により(YX)には出現したものと考えられる。従って、このバンドを α_{ac} 成分の B_2 モードに帰属することは妥当でない。(XX)で強い強度を示し、しかも(XX)および(YY)でアパーチャーを挿入した場合のスペクトルでその相対強度が減少しないことから、このバンドは α_{cc} および α_{aa} のラマンテンソル成分を持つAモードに容易に帰属することができる。また、1323, 909および622 cm^{-1} のバンドも同じ傾向を示したので、これらのバンドもAモードに帰属される。1387 cm^{-1} のバンドは(YY)および(YX)で観測されるが、(XX)では観測されなかった。そして、アパーチャー挿入のスペクトルでは、(YX)でその相対強度が減少するのに対して(YY)ではその相対強度に変化は認められない。従って、このバンドは α_{aa} 成分を持ったAモードに帰属することができる。

898 cm^{-1} のバンドはすべての偏光で観測されており、(YX)でのアパーチャー挿入の測定でその相対強度は減少した。このバンドは(XX)偏光のスペクトルの中で最も強く観測される909 cm^{-1} A(8) ν_5 OCOバンドの極く近い波数位置にあり、A(8)のペアバンドに相当する $B_1(8)$ に帰属されるべきバンドであると考えられる。 B_1 振動モードは分子鎖軸方向の遷移モーメントを持つ(表II)ので、これらの赤外吸収強度は大きいことが期待される。Moth-o-POMを面配向させた時の赤外スペクトルにおいて895 cm^{-1} に吸収強度が非常に大きいバンド

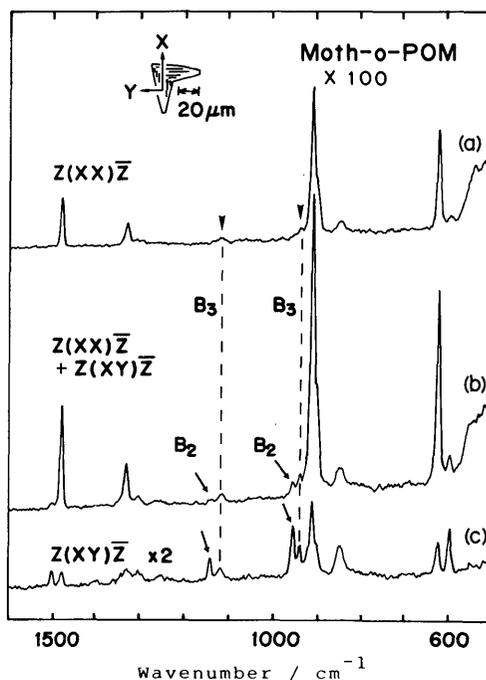


Fig. 8. Polarization scrambling of B_3 modes in (XX) and (XY) polarized micro-Raman spectra of Moth-o-POM.

が観測された。¹²⁾この赤外の結果は上のラマンバンドについての帰属を支持する。

(XX) および (YY) に観測されずに、(YX) 偏光ラマンスペクトルに観測された1135と1110 cm^{-1} 、および950と937 cm^{-1} のスプリットペアバンドの帰属については、既に対物レンズの倍率変化における相対強度の検討¹¹⁾やアパーチャー挿入におけるこれらのバンドの相対強度の検討¹²⁾から、それぞれのスプリットペアバンドの高波数側のバンドは(YX) 偏光成分 α_{ac} を持つ B_2 モードに帰属され、低波数側のバンドは(YX) 偏光に混入した α_{bc} ラマンテンソル成分を持つ B_3 モードとして帰属されている。今回の測定でも、図7のアパーチャー I および II を挿入した場合の(YX) 偏光スペクトルで示されているように、低波数側のバンドの相対強度のみが減少した。これらの結果は我々のこれまでの結論を支持している。

また、これらのスプリットペアバンドの帰属に関して、図8に100倍の対物レンズを用いた場合のX偏光の入射光下におけるスペクトルを詳細に検討した。(b)はアナライザーを取り外した時の(XX+XY)のスペクトルを示し、(a)および(c)はアナライザーを装着した場合の(XX) 偏光ラマンスペクトルと、(XY) 偏光ラマンスペクトルをそれぞれ示した。(b)ではこれらの B_2 (7)– B_3 (7)と B_2 (8)– B_3 (8)のペアバンドの強度はそれぞれほぼ等強度あるいは B_3 バンドの相対強度が強いのにに対して、(c)の偏光測定では先

(図7)に示した Moth-o-POM の(YX) 偏光スペクトルと同様に、高波数側の各 B_2 バンドの相対強度は強く、低波数側の B_3 バンドは弱く観測された。 B_3 バンドについて(b)と(c)における相対強度の検討から、(XX) 偏光スペクトルに α_{bc} 成分の B_3 バンドは当然出現することが予想された。そこで、(XX) 偏光の丁寧なスペクトル測定を試みたところ、(a)に示されているように、スプリットペアバンドの内 B_3 バンドのみが選択的に観測された。この結果は(XX) および (XY) の本来の偏光の中に、 α_{bc} 成分の B_3 モードが縦方向の偏光の混ざり込みによって出現したことを示したものである。従って、顕微ラマン法では高倍率の対物レンズを使用して測定するために、

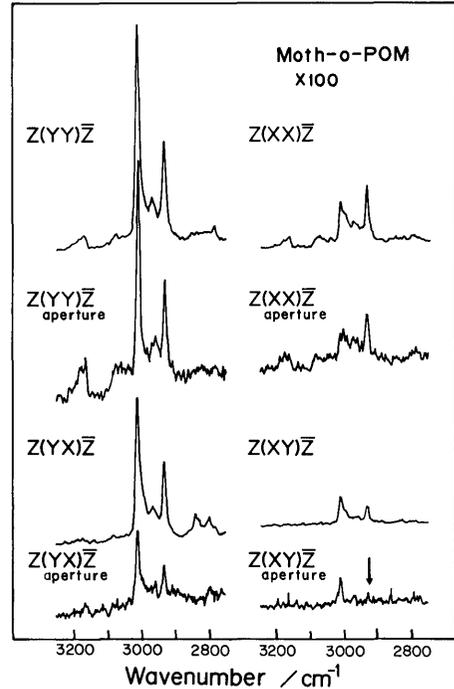


Fig. 9. Polarized micro-Raman spectra of Moth-o-POM in the C-H stretching region.

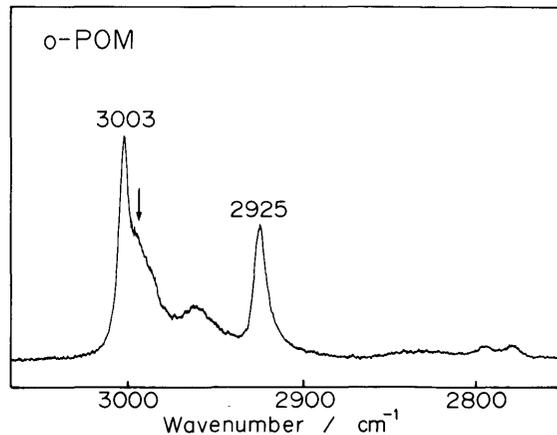


Fig. 10-1. Raman spectra in the C-H stretching region of o-POM taken on a high purity sample.

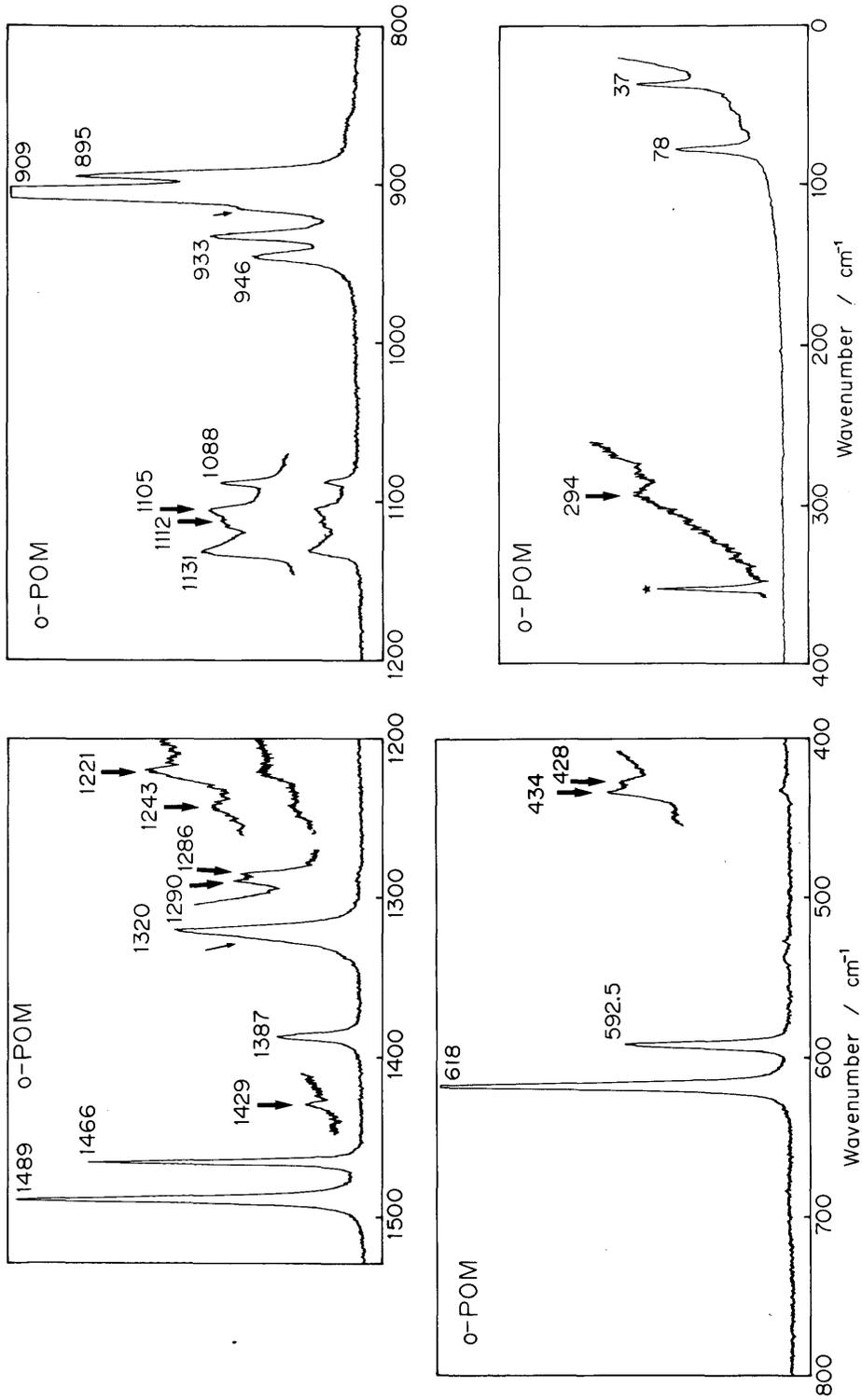


Fig. 10-2. Raman spectra in the finger print region and the low-frequency region of o-POM taken on a high purity sample. The bands marked with fat arrows are newly detected bands. The lines marked with asterisks are due to the natural emission from the Ar⁺ laser.

この方法に特有な偏光の混入があることは明らかである。また、これまでの我々の $B_2(7)-B_3(7)$ と $B_2(8)-B_3(8)$ のスプリットバンドの帰属についての結論を強く裏付けている。

Moth-o-POM の C-H 伸縮振動領域の偏光ラマンスペクトルを図 9 に示す。また、図 9 にはアパーチャー II を顕微ラマン装置の光学系に挿入して測定した時のスペクトルも併せて示している。

(XX) および (YY) 偏光の測定で強く観測された約 3010 および 2930cm^{-1} のバンドは A モードに帰属できる。特に、 2930cm^{-1} のバンドは (XY) 偏光測定でアパーチャーを挿入した時にその相対強度が減少したことは、このバンドが A モードであることを裏付けている。尚、この領域において 2990 および 2970cm^{-1} にもバンドが観測されるが、これらのバンドは各偏光測定およびアパーチャー挿入の測定において、相対強度に顕著な差が認められず、従って以上の偏光データから、その対称種の帰属をすることは困難であった。この理由として、この領域は Fermi 共鳴^{16, 17)}の影響が大きいために基音の判別ができ難くなっているものと考えられた。

表 III に Moth-o-POM の偏光顕微ラマン測定の結果をまとめて示した。尚、表中 YX ↓ の記号は (YX) 偏光測定のスเปクトルで、装置の光学系へアパーチャーを挿入した場合、そのラマンバンドの相対強度が減少したことを示す。

3-2. 新しく観測された o-POM ラマンバンド

t-POM のラマンバンドについて、強度が弱くてこれまであまり研究されていなかった E_2 モードを含めて、最近その殆んどのバンドを帰属することができた。¹⁸⁾これに対して、o-POM のラマンバンドについてはこれまでにまだ観測されていないバンドが多数残っている。特に、Moth-o-POM の結晶軸の配向方向を決定する時にキーバンドとして用いられた $B_2(6)-B_3(6)$ 1237 と 1219cm^{-1} 、および $B_2(10)-B_3(10)$ 433 と 439cm^{-1} の赤外スプリットペアバンド¹²⁾に対応するラマンバンドが観測されていない。Zerbi 等が 410cm^{-1} に broad なラマンバンドを $B_2(10)-B_3(10)$ のバンドとして報告している⁸⁾が、赤外の観測波数^{6, 12)}に比べてその観測波数が低すぎる点、およびそのバンドがダブルレットを示していない点で疑問があった。

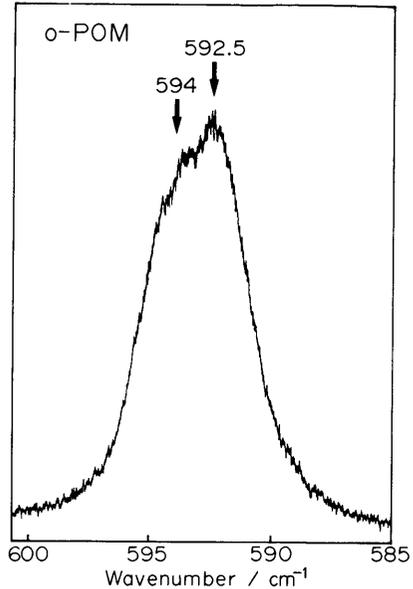


Fig. 11. Raman spectra in the $B_2-B_3(9)$ region of o-POM taken on a high purity sample.

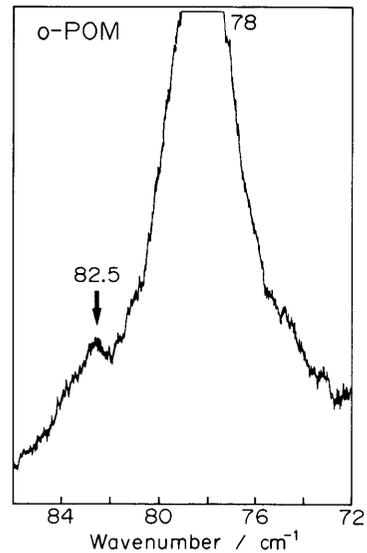


Fig. 12. Raman spectra in the $B_3(T_b)-B_2(T_a)$ region of o-POM taken on a high purity sample.

高純度の o-POM 粒体試料は微小単結晶が密に詰まった状態になっていることから、これまでに測定が試みられた o-POM の粉体試料より強いラマン散乱強度が得られるものと期待された。この試料について得られたラマンスペクトルを図 10-1, 図 10-2 に示す。また、図 10-2 には感度を上げて測定した場合のスペクトルも併せて示した。この高感度の測定において B₂(6)–B₃(6) に帰属される 1243 と 1221 cm⁻¹ のバンド、および B₃(10)–B₂(10) に帰属される 434 と 428 cm⁻¹ のバンドを観測することができた (図 10-2, 太い矢印)。これらのバンドはいずれもダブルレットを示し、赤外吸収スペクトルで観測された波数に一致することから、それぞれのバンドは上に示した B₂–B₃ のスプリットペアバンドに容易に帰属できた。また、その他の波数領域にも 1429, 1290 と 1286 のダブルレット, 1112, 1105, 594 と 592.5 のダブルレット (図 11), 294, および 82.5 と 78 cm⁻¹ のダブルレット (図

12) のバンドが新らしく観測された。今回新たに観測できたバンドには図中太い矢印を付けている。これらのバンドの観測波数は赤外スペクトルで得られた実測波数および基準振動計算の結果と良い一致を示している。表 III に以上の結果をまとめて示した。

o-POM の結晶場分裂について、ラマンバンドではこれまで A (4)–B₁(4), A (5)–B₁(5),

Table III. Vibrational spectra of crystalline o-POM

| Species | Frequencies (cm ⁻¹) | | | | Calculated |
|------------------------------------|---------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|------------|
| | Observed | | | IR | |
| | Particle | Single crystal | | | |
| A(1) | 3003 s ^b | 3010 m ^b | XX, YY, YX ^c | | 3000 |
| B ₂ (1) | 2980 m | 2990 m | XX, YX | 3000 s ^b | 3008 |
| B ₃ (1) | | | | 2980 s | 3007 |
| B ₁ (1) | | | | 2965 m | 3001 |
| A(2) | } 2925 s | } 2930 m | XX, YY, XY ↓ | | 2899 |
| B ₁ (2) | | | | 2920 s | 2898 |
| B ₂ +B ₃ (2) | | | | | 2898, 2899 |
| B ₂ +B ₃ (3) | 1489 s | 1490 m | YY ↓, YX | 1488 m | 1481, 1470 |
| A(3) | 1466 s | 1476 s | XX, YY, YX ↓ | | 1476 |
| B ₁ (3) | | | | 1466 m | 1487 |
| B ₂ +B ₃ (4) | 1429 vw | | | 1430 m | 1399, 1397 |
| B ₁ (4) | 1393 vw ^d | | | 1392 m | 1410 |
| A(4) | 1387 m | 1387 w | YY, YX ↓ | | 1410 |
| B ₁ (5) | 1328 vw ^d | | | | 1323 |
| A(5) | 1320 s | 1323 m | XX, YY, YX ↓ | | 1320 |
| B ₂ (5) | 1290 vw | | | } 1290 m | 1267 |
| B ₃ (5) | 1286 vw | | | | 1266 |
| B ₂ (6) | 1243 vw | | | 1237 m | 1217 |
| B ₃ (6) | 1221 vw | | | 1220 s | 1212 |
| B ₂ (7) | 1131 vw | 1135 s | YX | 1120 sh | 1107 |
| B ₃ (7) | 1112 vw | 1110 vw | YX ↓ | 1110 s | 1110 |
| A(6) | 1105 vw | | | | 1152 |
| B ₁ (6) | 1088 vw | | | 1092 s | 1151 |
| B ₂ (8) | 946 w | 950 s | YX | | 937 |
| B ₃ (8) | 933 w | 937 w | YX ↓ | 937 vs | 934 |
| A(7) | 922 vw ^d | | | | 939 |
| B ₁ (7) | 915 vw ^d | | | | 935 |
| A(8) | 909 vs | 909 vs | XX, YY, YX ↓ | | 911 |
| B ₁ (8) | 895 m | 898 m | XX, YY, YX ↓ | 895 vs | 913 |
| B ₁ (9) | | | | 636 vw | 640 |
| A(9) | 618 m | 622 s | XX, YY, YX ↓ | | 631 |
| B ₂ (9) | 592.5 m | } 596 m | YY ↓, YX | } 594 s | 594 |
| B ₃ (9) | 594 w | | | | 595 |
| B ₃ (10) | 434 vw | | | 434 s | 444 |
| B ₂ (10) | 428 vw | | | 428 s | 441 |
| A(10) | } 294 vw | | | | 305 |
| B ₁ (10) | | | | 304 m | 301 |
| B ₁ (R _c) | | | | 130 m | 95 |
| B ₃ (T _b) | 82.5 vw | | | 89 w | 96 |
| B ₂ (T _a) | 78 s | 80 w | YX | 83 w | 87 |
| A(R _c) | | | | | 85 |
| A(T _c) | 37 m | 38 s | XX | | 43 |

^aRefer to ref. 6. ^brelative intensity, vs : very strong, s : strong, m : medium, w : weak, vw : very weak, sh : shoulder. ^cPolarization. ^dPowder sample's data (at Liq. He)

$B_2(7)-B_3(7)$, $B_2(8)-B_3(8)$, $A(7)-B_1(7)$ および $A(8)-B_1(8)$ の6組が観測されていた¹¹⁾にすぎないが、表IIIに示したように新たに $B_2(5)-B_3(5)$, $B_2(6)-B_3(6)$, $A(6)-B_1(6)$, $B_2(9)-B_3(9)$, $B_2(10)-B_3(10)$, および $B_2(T'_a)-B_3(T'_b)$ の6組のスプリットペアバンドを得ることができた。o-POMの無偏光ラマンスペクトルにおける B_2-B_3 ダブルレットバンドの相対強度については、分子鎖間相互作用を無視した理想気体モデルを想定した場合、分子内振動における互いのペアバンドの相対強度は等しいと考えられる。事実、 B_2-B_3 の観測された分子内振動領域のスプリットペアバンドでは、これらのお互いの相対強度はほぼ等強度を示している。他方、格子振動領域に観測された $B_3(T'_b)$ の 82.5cm^{-1} のバンド強度は、 $B_2(T'_a)$ 78cm^{-1} のそれと比べると非常に小さい(図12)。この点については赤外吸収スペクトルでもラマンスペクトルと似た傾向を示す。 B_2-B_3 の格子振動領域におけるバンド強度の差異は結晶中の分子鎖間相互作用における結晶軸 a 軸と b 軸方向の異方性を示唆している。

4. お わ り に

顕微ラマン法については、これまで定性的なマイクロ分析の報告^{19, 20)}が主で、ラマン分光法の特徴である分子や結晶の構造や配向についての研究は殆んどなされていなかった。この理由としては分光器に付属装着されている光学顕微鏡部のビームスプリッタ、対物レンズ、ミラー等によって偏光の scrambling を生じるために、正しい偏光データが得られない²¹⁾と信じられていたためである。我々は他の分析機器では測定不可能であった Moth-o-POM について、顕微ラマン法によって初めて o-POM の偏光ラマンスペクトルを得ることに成功した。¹¹⁾しかし、これらの偏光スペクトルは詳細に観てみると、例えば全対称振動に帰属されるべき A モードの成分が本来の偏光成分を持つバンドに混ざって観測されている。この理由としては上に述べた偏光の scrambling に依るものか、または、測定に用いた試料座標系の散乱ジオメトリーのとり方に基づいて生じたものであると考えられた。これらの原因を明らかにする目的で、o-POM の六角柱状単結晶の偏光顕微ラマンスペクトルの測定や、Moth-o-POM についての対物レンズの倍率変化およびアパーチャー挿入のラマン測定を実施した。後者の研究において偏光ラマンスペクトル中の特定のバンドのみ相対強度の減少あるいは消失現象が観測された。¹²⁾しかもこれら現象は対物レンズの倍率変化およびアパーチャー挿入の場合の結果でも全く同一の傾向を示したことから、この試料についての偏光の scrambling は対物レンズによる光の絞り込み作用のために、縦方向の偏光が選択的に混入してくるものであることが明らかになった。そこで、本研究ではこの顕微ラマン法に特有な偏光の混入効果を逆に積極的に利用することにより、o-POM 結晶の対称種の帰属および結晶軸の配向方向について再検討をしたものである。顕微ラマン法における空間分解能を向上させる目的として、アパーチャーを利用することについての報告はこれまでにいくつかなされている^{15, 22, 23)}が、本報告ではラマンに活性な偏光成分を判別する手段としてこれらのアパーチャーが有効であることを初めて明らかにすることができた。今後、微小単結晶等の構造についての研究に、この方法が大いに利用されるものと期待している。

t-POM の高秩序状態にある超延伸試料から感度良く偏光ラマンスペクトルが測定できた¹⁸⁾と同様に、o-POM 単結晶が密に詰まった粒体試料からも散乱強度の大きいラマンスペクトルを得、新たに11本の基準振動バンドを観測することができた。特に、赤外吸収ス

ペクトルで観測されながらラマンスペクトルでまだ観測されていなかった $B_2(6)-B_3(6)$, および $B_2(10)-B_3(10)$ のスプリットペアバンドを検出できたことは, Moth-o-POM の結晶軸の配向についての分光学的研究の基礎的な裏付けを提供できたものと考えている。

本研究の以上の結果は, 斜方晶ポリオキシメチレンの分光学的研究を進める上で, 最も基礎的な研究であるが, 現在研究中の o-POM から t-POM への加熱による固相転移や, t-POM から o-POM への加圧による固相転移現象における, 分子振動とそのモルフォロジーとの関係を検討する際にはこれらの結果が大いに役立つものと考えられる。

本研究は著者の一人 (H. M.) が昭和60年および61年度の文部省内地研究員として大阪大学理学部化学科および高分子学科において行なった研究の一部である。なお, 一部は昭和61年日本化学会春季年会で口頭発表している。

ここに付記して関係当局に深謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi and I. Nitta, *J. Polym. Sci.*, **44**, 266 (1960)
- 2) T. Uchida and H. Tadokoro, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 63 (1967)
- 3) G. Carazzolo, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 1573 (1963)
- 4) G. Carazzolo and G. Putti, *Chim. Ind. (Milan)* **45**, 771 (1963)
- 5) G. Carazzolo and Mammi, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 965 (1963)
- 6) V. Zamboni and G. Zerbi, *J. Polym. Sci., Part C*, **7**, 153 (1964)
- 7) G. Zerbi and G. Masetti, *J. Mol. Spectros.*, **22**, 284 (1967)
- 8) G. Zerbi and P. J. Hendra, *J. Mol. Spectros.*, **27**, 17 (1968)
- 9) F. J. Boerio and D. D. Cornell, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1516 (1972)
- 10) M. Kobayashi, Y. Itoh, H. Tadokoro, M. Shimomura and M. Iguchi, *Polym. Commun.*, **24**, 38 (1983)
- 11) M. Kobayashi, H. Morishita, T. Ishioka, M. Iguchi, M. Shimomura and T. Ikeda, *J. Mol. Struct.*, **146**, 155 (1986)
- 12) H. Morishita and M. Kobayashi, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 139 (1987)
- 13) 森下浩史, 小林雅通, 井口正俊, 下村正樹, 高分子学会予稿集, **35**, 3696 (1986)
- 14) M. Iguchi, *Polymer*, **24**, 915 (1983)
- 15) H. Morishita and T. Ishioka, M. Kobayashi and K. Sato, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2293 (1987)
- 16) R. G. Snyder, S. L. Hsu and S. Krimm, *Spectrochim. Acta A*, **34**, 395 (1978)
- 17) R. G. Snyder and J. R. Scherer, *J. Chem. Phys.*, **71**, 3221 (1979)
- 18) H. Morishita, M. Kobayashi and T. Komatsu, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 131 (1987)
- 19) D. R. Clarke and F. Adar, *J. A. Ceramic Sci.*, **65**, 284 (1982)
- 20) 鈴木正子, 加藤裕正, 和久本貞雄, 片桐元, 石谷炯, 日本化学会第52春季年会講演予稿集 I, 154 (1986)
- 21) M. E. Anderson and R. Z. Muggli, *Anal. Chem.*, **53**, 1772 (1981)
- 22) 石谷炯, 化学領域増刊140号, 南江堂, 133 (1983)
- 23) G. Turrell, *J. Raman Spectr.*, **15**, 103 (1984); **39**, 1036 (1985)