文章编号:1000-5773(2009)06-0401-06

高压诱致的反式联苯乙烯酮结构相变与化学反应*

唐旭东,张增明,赵 智,王中平,丁泽军

(中国科技大学物理系合肥微尺度物质科学国家实验室,安徽合肥 230026)

摘要:利用金刚石对顶砧(DAC)高压装置在室温下对反式联苯乙烯酮(Trans,Trans-Dibenzylideneacetone)分子晶体进行了高压拉曼谱、荧光光谱和能量色散 X 射线衍射(EDXRD)研究。结果表明,在压力为 1.0～1.3 GPa 时,反式联苯乙烯酮发生了晶体—晶体的结构相变,同时开始伴随有压力诱导的化学反应,反应完成的压力为 6.5 GPa。高压 X 射线研究表明,这次相变有新的共价键产生,可能的化学变化过程是,C═C 双键打开再与相邻的分子结合生成新的共价键。在压力大约为 11 GPa 时,反式联苯乙烯酮分子晶体再次发生了晶体的结构相变。新产生的物质在卸压后依然保持稳定。

关键词:反式联苯乙烯酮;高压;拉曼;能量色散 X 射线衍射;相变

中图分类号:O521.21 **文献标识码**:A

1 引 言

近年来,随着高压技术以及表征手段的发展,一些生物大分子、有机分子的高压行为受到了人们广泛的关注[1-6]。有机分子内原子间几乎全部由共价键结合,且共价键具有高度的方向性,从而使有机分子较无机分子在结构上更为复杂;有机分子间的结合主要由氢键、电荷转移和范德华力提供,与由离子键、共价键结合起来的无机晶体相比要弱得多,因而在压力改变时其结构更具有易变性。有机分子晶体在压力作用下不仅发生晶体到晶体以及晶体到非晶的结构相变,还可能发生压力诱导的化学变化[7]。

对共轭芳香族有机分子苯甲酮(Benzophenone,$C_6H_5COC_6H_5$)的高压拉曼光谱研究发现,在压力大约为 11 GPa 时,苯甲酮分子晶体发生了晶体到非晶相的转变;这一转变具有可逆性,压力撤除后样品又恢复到初始的晶体相[8]。反式联苯乙烯酮(Trans,Trans-Dibenzylideneacetone, $C_6H_5CHCHCOCHCHC_6H_5$,简称 tDBA,见图 1)和苯甲酮一样都属于共轭芳香族分子晶体,其不同之处在于后者的共轭链上多了一对乙烯基。联苯乙烯酮(DBA)分子有反式、顺式和顺反式 3 种构型,其中后两种都有明显的配位效应,而反式 DBA 没有观察到有配位效应[9-10]。本研究对反式 DBA(即 tDBA,图 1)高压下的行为进行了讨论,实验发现高压下 tDBA 将发生不可逆的结构转变。

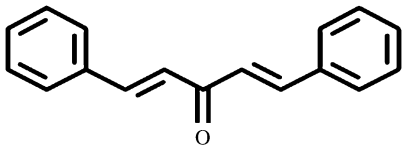


图 1 反式联苯乙烯酮的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of tDBA

* **收稿日期**:2009-03-09;**修回日期**:2009-04-23

基金项目:国家自然科学基金(10874160);教育部博士点基金

作者简介:唐旭东(1964—),男,博士研究生,主要从事高压物理研究. E-mail:xdtang99@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:丁泽军(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事计算物理和高压物理研究. E-mail:zjding@ustc.edu.cn

2 实验方法

实验使用纯度为 99%的分析纯 tDBA 作为样品(CAS Number:35225797)。tDBA 为黄色微晶粉末,易溶于许多有机溶剂,再者分子晶体样品本身较为柔软,故实验中没有使用传压介质。高压装置为金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell),金刚石砧面直径为 500 μm,经过预压的 T301 不锈钢片作为高压密封垫片,样品室直径为 150 μm。压力标定采用常规的红宝石荧光技术,通过对 R1 和 R2 线的位移及峰宽变化的测试,可以确定在实验所用的压力范围内样品室内的压力满足准静水压条件。拉曼谱和荧光光谱采用集成激光拉曼系统(LABRAM HR,Jobin Yvon)测量,测量方式为背散射方式。荧光光谱响应范围为 300～850 nm。其拉曼谱分辨率为 1 cm^{-1},共焦光斑面积 5 μm×5 μm,激发光源为氩离子激光器的 514.5 nm 线,激发功率为 5 mW。高压荧光谱和拉曼谱测试共进行了两次,最高压力分别为 8.4 GPa 和 15.9 GPa。高压能量色散 X 射线衍射(EDXRD)实验是在中国科学院高能物理研究所同步辐射高压站完成的,2θ 角为 13°。

3 结果与讨论

3.1 高压拉曼光谱

图 2 为 tDBA 分子晶体在由 0.4 GPa 加压到 7.3 GPa 时不同压力下的拉曼光谱。其中反映晶格振动的外部振动模分布在大约 220 cm^{-1}以下,它们对环境压力的变化非常敏感,这是由于有机分子晶体分子间的结合力主要是弱的氢键和范德华的缘故。220 cm^{-1}以上为分子内振动模区域,其中 3 000～3 100 cm^{-1}为 C—H 振动区域。可以看出,随着压力的升高,tDBA 的拉曼峰都向着高频方向移动,峰强逐渐减小,峰形逐渐变宽。在压力为 1.3 GPa 时,1 203 cm^{-1}处出现新的峰,C—H 振动区域的 3 026 cm^{-1}拉曼峰消失,环 8a 模 1 598 cm^{-1}处的峰发生劈裂。这表明 tDBA 样品在 1.3 GPa 压力下可能发生了晶体的结构相变。在压力达到 7.3 GPa 时,绝大多数振动峰强度与荧光背景强度相比几乎不可辨认。因 2.2 GPa 以上,荧光背景迅速增强使得拉曼信号难以辨认,故对此不再作详细的讨论。

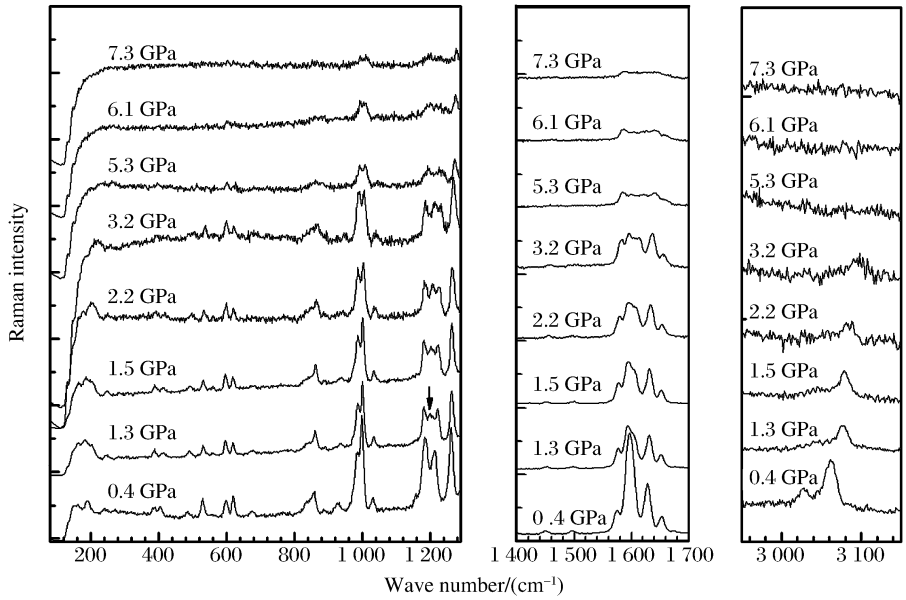


图 2 反式联苯乙烯酮分子晶体在不同压力下的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of trans,trans-dibenzylideneacetone molecular crystal under various pressures

3.2　高压荧光光谱

图 3 给出了 tDBA 分子晶体在不同压力下可见光范围内的荧光谱。常压下 tDBA 样品只有非常微弱的荧光;压力从 0.1 MPa 上升到 1.3 GPa 过程中,总体荧光强度慢慢增大;压力高于 1.3 GPa 后,总体荧光迅速增强,至约 8.1 GPa 时达到最大值,压力进一步增大则荧光逐渐减弱。光谱在 500～800 nm 区间呈连续宽谱形状,两个主峰的位置分别位于大约 590 和 640 nm,在压力达到 11 GPa 之前位移不太明显;11 GPa 以后呈现出快速向长波方向移动的趋势。插图中还将从 13.7 GPa 和 8.4 GPa 卸压后的样品荧光谱与加压前的作了比较。加压前的样品荧光谱与加压不超过 8.4 GPa 以及从此压力卸压后的样品的荧光谱相比,除了荧光强度有大约一个数量级的差别外,其光谱的形态几乎没有差别。众所周知,碳酰基芳香族化合物具有较强的磷光但是没有荧光,如苯甲醛、苯甲酮等,其最低的单线激发态属于(n,π^*)型,由于这类化合物的(n,π^*)跃迁是属于禁阻跃迁,摩尔消光系数很小,因而荧光强度都很弱[11]。同样属于碳酰基芳香族化合物,tDBA 在常压下只有微弱的荧光,压力大于 1.3 GPa 时荧光迅速增强表明,这种发光机制主要来自分子间的相互作用;荧光峰位没有多大变化(小于 11 GPa 时)也意味着 π 电子的共轭长度没有大的改变。因此,该发光机制应归属于分子间苯环的二聚效应。在压力的作用下,分子间的间距减小,相邻分子 π 共轭的电子轨道发生重合,导致二聚发光。在 11 GPa 以后,荧光峰的迅速红移可能是相邻分子的苯环距离缩短到了一个临界距离。已有研究表明,当苯环间距缩短小于 0.34 nm 时,芳香族共轭化合物的光谱将发生红移[12]。

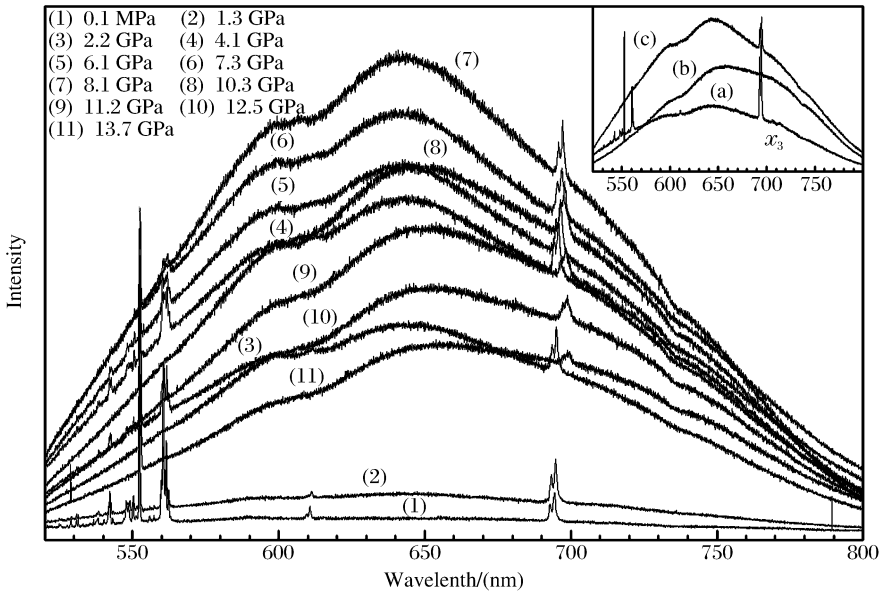


图 3　反式联苯乙烯酮分子晶体在不同压力下的荧光光谱

(插图中(a)表示加压前的样品,(b)和(c)分别表示从 13.7 GPa 和 8.4 GPa 卸压后的样品荧光谱)

Fig. 3　Fluorescence spectra of tDBA molecular crystal under various pressures

(In insert figure,(a) represents the sample before compression,(b) and (c) are respectively released from 13.7 GPa and 8.4 GPa to 0.1 MPa)

3.3　高压 XRD 散射

图 4 给出了高压能量色散 XRD 谱。随着压力的增加,散射峰逐渐向高能方向移动,表明对应的晶格参数逐渐减小,样品体积在收缩。在压力达到 1 GPa 时,初始样品在 18～22 keV 之间的散射峰弱化到近乎消失,分别在 16.83、31.60 和 33.66 keV 处出现新的散射峰,表明晶体结构发生变化。压力达到 6.5 GPa 时,初始样品在 15.28 keV 的最强散射峰已经完全弱化消失。16.83 和 18.99 keV 两散射峰

的位置随压力增加变化不大，变化范围为±0.2 keV。其中 18.99 keV 峰在 3.3 GPa 时开始清晰可辨，而在 3.3 GPa 以下只模糊地包含在背景中。图 4 右插图给出了 1 GPa 以上出现的 P_1 和 P_2 散射峰位置与压力的关系。拐点分别出现在 6.5 GPa 和 11 GPa 处，表明对应的晶面参数的减小速度发生了突变，也就是样品的压缩率发生了突变。在 11 GPa 以上，P_1 和 P_2 的峰位不再随压力增加而变化，对应的晶面参数不再减小，此时分子间的相互作用力与分子内的相互作用力几乎相当。尽管图中只有少数的几条散射峰，难以给出详细的晶体参数的变化情况，仍然可以由此得出一些有意义的结论。

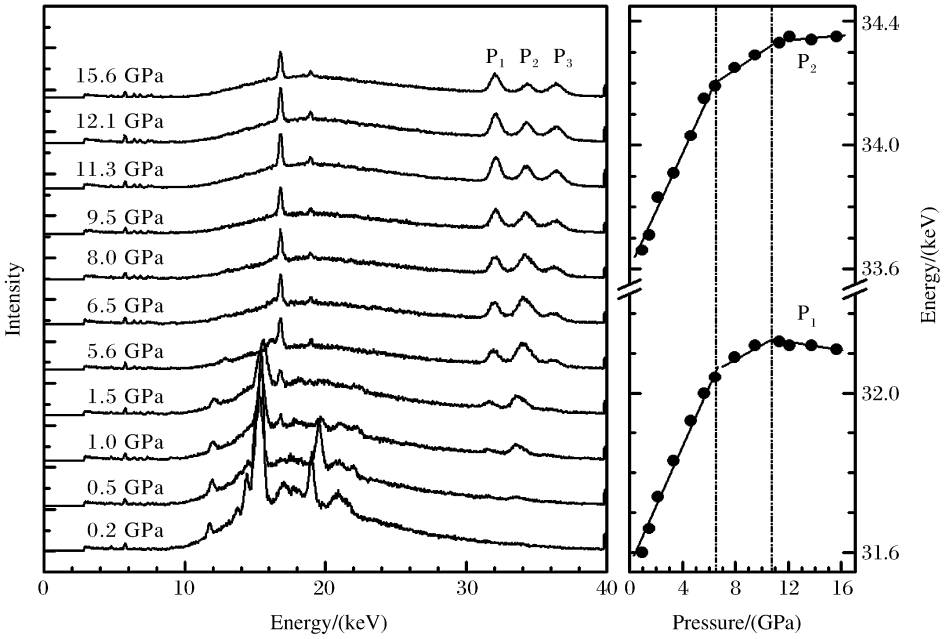


图 4 反式联苯乙烯酮在不同压力下的 XRD 谱（右图为 P_1 峰位和 P_2 峰位随压力的变化）

Fig. 4 The X-ray diffraction pattern of tDBA under various pressures (The right figure shows the pressure dependence of P_1 and P_2 peaks)

图 5 给出反式联苯乙烯酮在几种压力下的 XRD 谱对比关系。很明显，初始样品（0.2 GPa）与 1.0 GPa 以及 6.5 GPa 压力下的样品散射谱各自具有不同的晶相特征。卸压后的样品与 9.5 GPa 以上各压力下的散射谱相似，区别在于 P_2 峰较宽具有双峰特征，P_3 峰较弱。在达到最高压力 15.6 GPa 时，没有观察到散射峰宽化、弱化，相比荧光背景近乎消失的非晶化特征。

综上所述，高压拉曼和 XRD 实验表明，tDBA 在大约 1.0～1.3 GPa 发生了晶体的结构相变。这种变化大大缩短了相邻分子苯环的距离，导致二聚体效应的荧光增强。从 1.0 GPa 的 XRD 谱看，初始样品的散射峰宽化、减弱，表明样品已经是部分非晶化。新产生的 16.83 和 18.99 keV 散射峰与原先的散射峰相比，有一个重要的区别在于其位移对压力不敏感，而初始样品的散射峰则对压力十分敏感。这表明在新的晶相下分子间的某些结合力不再是原

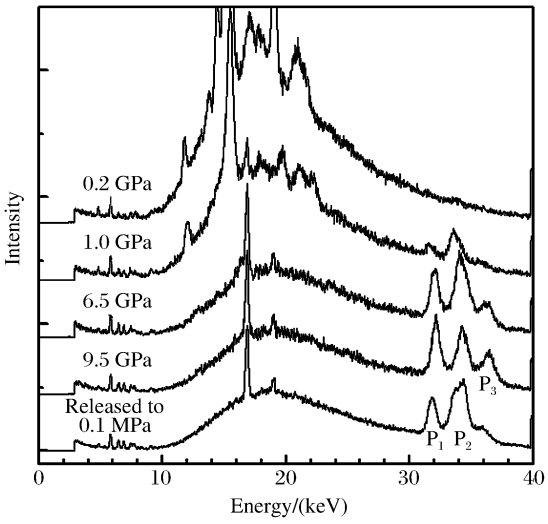


图 5 反式联苯乙烯酮在几种压力下的 XRD 谱对比

Fig. 5 Comparison of the X-ray diffraction patterns of tDBA under several pressures

先的弱的氢键和范德华力,而是类似于离子键或共价键的强键。因此,这次相变应当同时伴随有高压诱导的化学变化。不排除有光诱导的光化学反应之可能性,但是在所进行的 3 次实验中,样品在 1.0 GPa 以下都经受了较长时间的强光照射且这种变化都发生在 1.0 GPa 以上,我们倾向于认为是压力诱导的化学变化。初始样品的所有 XRD 峰的消失以及样品的压缩率突变表明,该压力诱导的化学反应在压力达到 6.5 GPa 时反应完成。考虑到 tDBA 的分子成分,我们认为新的价键为共价键。最有可能的是分子中不饱和的 C═C 双键打开,再与相邻的分子结合而形成。在压力达到大约 11 GPa 时,压缩率的突变表明样品再次发生了晶体的结构相变。对比卸压后与 9.5 GPa 以上的 XRD 谱,在 18 keV 左右的微小的散射峰消失了。高压荧光光谱显示,从 15.9 GPa 卸压与从 8.4 GPa 卸压的光谱明显不同,表明这次相变是不可逆的。

感谢中国科学院高能物理研究所刘景研究员、李延春博士等对本研究工作的大力帮助和支持!

References:

[1] Pope M, Swenberg C E. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers(2nd ed) [M]. New York: Oxford University Press, 1999.

[2] Teixeira A M R, Freire P T C, Moreno A J D, et al. High-Pressure Raman Study of L-Alanine Crystal [J]. Solid State Commun, 2000, 116: 405-409.

[3] He L M, Zhong B, Li H, et al. High-Pressure Effects on Intramolecular Electron Transfer Compounds [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 10461-10466.

[4] Mitchell D J, Schuster G B, Drickamer H G. Effect of Pressure on the Fluorescence of 9-Carbonyl Substituted Anthracenes [J]. J Am Chem Soc, 1977, 99(4): 1145-1148.

[5] Gao L L, Ma Y M, Liu D, et al. Raman Spectra Characterization of Cycloheptane under High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008, 22(3): 192-196. (in Chinese).
高玲玲, 马艳梅, 刘　丹, 等. 环庚烷的高压拉曼光谱研究 [J]. 高压物理学报, 2008, 22(3): 192-196.

[6] Franco O, Orgzall I, Regenstein W, et al. Structural and Spectroscopical Study of a 2,5-Diphenyl-1,3,4-Oxadiazole Polymorph under Compression [J]. J Phys: Condens Matter, 2006, 18: 1459-1472.

[7] Jenner G. High Pressure Synthesis of Strained Polycyclic Molecules [A]//Pucci R, Piccitto G. Molecular Systems under High Pressure [C]. Amsterdam: North-Holland, 1991: 361-381.

[8] Zhang D L, Lan G X, Hu S F, et al. Raman Scattering Study of Benzophenone under High Pressure [J]. J Phys Chem Solids, 1995, 56(1): 27-33.

[9] Pierpont C G, Mazza M C. Crystal and Molecular Structure of Tris(Dibenzylideneacetone) Dipalladium(0) [J]. Inorg Chem, 1974, 13(8): 1891-1895.

[10] Mazza M C, Pierpont C G. Palladium(0) Complexes of Dibenzylideneacetone. Formation and Molecular Structure of Tris(Dibenzylideneacetone) Dipalladium(0) [J]. Inorg Chem, 1973, 12(12): 2955-2959.

[11] Lower S K, El-Sayed M A. The Triplet State and Molecular Electronic Processes in Organic Molecules [J]. Chem Rev, 1966, 66(2): 199-241.

[12] Linsley F W Jr, Bradshaw J S, Hall H T. High Pressure Affects on Conjugated Aromatic Compounds [J]. Rev Phys Chem Japan, 1970, 40(2): 69-72.

High Pressure Induced Phase Transitions and Chemical Reaction of Trans,Trans-Dibenzylideneacetone

TANG Xu-Dong,ZHANG Zeng-Ming,ZHAO-Zhi,
WANG Zhong-Ping,DING Ze-Jun

(*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei* 230026, *China*)

Abstract: By using a diamond anvil cell the trans,trans-Dibenzylideneacetone molecular crystal was studied with high pressure Raman, fluorescence spectroscopy and EDXRD at room temperature. A crystalline to crystalline phase transition is found at 1.0～1.3 GPa; meanwhile, a pressure induced chemical reaction is observed and the reaction is completed around 6.5 GPa. The EDXRD spectra show that a new covalent bond produces in this chemcial reaction process. The possible chemical reaction paths are suggested as the openning of C ═ C bond of the molecule and then combination between adjacent molecules. Another crystalline to crystalline phase transition forms around 11 GPa. After the pressure is released, the newly formed phase of material can remain stable at ambient conditions.

Key words: trans,trans-dibenzylideneacetone; high pressure; Raman spectra; EDXRD; phase transition

《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物，在国内外公开发行。力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果，读者对象为国内外科技工作者。征稿内容为动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程等。接受中、英文稿件。

(1) 来稿应具有科学性、先进性和实用性，论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字简练、图表清晰。每篇论文的篇幅应在6 000～8 000字以内，请使用中华人民共和国法定计量单位。论文格式请参考近期出版的《高压物理学报》。请使用电子邮件投稿(gaoya@caep.ac.cn)，也可提供软盘。

(2) 所投稿件不得涉及国家及本单位机密，投稿时请附本单位保密审查意见，由审查者签名并加盖公章。

(3) 文章标题字数应在20字以内。文中图、表应有自明性，所有图题、图注、表题、表注均为中、英文对照，图、表中的文字一律用英文。

(4) 第一作者应确保全体作者同意文章署名，请提供第一作者、通讯作者简介(姓名、出生年、性别、职称、学位、研究方向等)，以及所有联系方式(通信地址、邮政编码、电话号码、传真、电子邮箱等)，以备联系。请注明论文(工作)的资助项目(资助项目名称和批准号)，简要介绍工作背景和论文意义。

(5) 来稿应保证文章版权的独立性，严禁抄袭，文责自负，请勿一稿多投。

重点注意事项

▲ 中英文摘要 摘要用第三人称书写，语言要简练，应有具体内容。要求：(1) 拥有与论文同等量的主要信息，重点包括4个要素：即研究目的、方法、结果和结论。(2) 以提供论文梗概为目的，不得评论、解释论文内容。中文摘要应在200～400个字之间，英文摘要不少于120个实词。为便于Ei Compendex以及国外其它数据库收录，英文摘要中尽量避免特殊字符(各种数学符号、上下脚标及希腊字母)及由特殊字符组成的数学表达式；第一句不要与英文题名重复；尽量用短句子并避免句形单调；用过去时态叙述主要工作，用现在时态叙述结论，尽量用主动语态代替被动语态。

▲ 参考文献 参考文献应是公开出版物。请充分著录参考文献，引用条数不宜太少，并尽量引用近期国内外文献，采用“顺序编码制”著录。中文参考文献必须附英译文，著录项目应齐全。

▲ 版权与稿酬 《高压物理学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据——数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库、中国期刊网、台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)等，并被Ei Compendex光盘收录。凡经本刊录用的稿件，其著作权(包括光盘版和网络版出版权)便自动转让给《高压物理学报》编辑部，编辑部不再另行通知。来稿一经发表，即付稿酬(包括光盘版和网络版稿酬)。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在3个月内刊出。

通信地址：四川绵阳919信箱110分箱《高压物理学报》编辑部，邮政编码：621900

电子邮件：gaoya@caep.ac.cn (投稿、征订、咨询)

电　　话：0816-2490042；传真：0816-2282695

《高压物理学报》编辑部