

# 1Pa055 ビフェニル及びトラン結晶のラマンスペクトルに及ぼす圧力効果

(福岡大・理<sup>1</sup>、福岡工大<sup>2</sup>)○竹下秀義<sup>1</sup>・藤直之<sup>1</sup>・鈴木良雄<sup>2</sup>・仁部芳則<sup>1</sup>・島田廣子<sup>1</sup>

【序論】 ビフェニル及びトラン結晶は、ともに2つのベンゼン環の $\pi$ 電子が共役している系として興味をもたれている。ビフェニル結晶は、気相では互いのベンゼン環が42度傾き、常温常圧の結晶では平面であることが知られている。また、Cailleauら<sup>1)</sup>は、15及び40 Kで相転移が起こると報告しており、Kirinら<sup>2)</sup>は0.8 GPa付近で圧力誘起相転移が生じていると報告している。また、昨年の本討論会で高压領域における圧力効果を議論した。本講演は、今年の講演内容に加え、新たにベンゼン環の間を三重結合で結ばれたトラン(ジフェニルアセチレン)結晶の結果と合わせて考察する。

【実験】 ラマンスペクトルの測定は、Jobin-Yvon社製の T64000-FU トリプル型ラマン分光光度計を用い、高压ラマン測定セルとして Toshiba Tungaloy社製のダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた。測定は、25℃で常圧から約10 GPaまでの圧力領域で行った。ただ、トラン結晶については、約7 GPa以上の領域で試料が変色を始め、10 GPa以上の領域では試料の重合によりラマンスペクトルそのものが観測できなくなったため、約8 GPaまでの領域で考察した。また、ラマンバンドの半値幅の検討を行うために、Galactic社のGRAMS AI ver.6を用いてバンドのピークフィッティングを行った。ピークフィッティングには、Lorentz型の関数を用いた。

【結果及び考察】 図1に、ビフェニル- $d_0$ (BP- $d_0$ )及びトラン- $d_0$ (ジフェニルアセチレン- $d_0$ ; DPA- $d_0$ )結晶の低

振動数領域におけるラマンスペクトルの圧力による変化を示す。また、図2にBP- $d_0$ 結晶の、図3にDPA- $d_0$ 結晶の観測バンドの振動数-圧力プロットをそれぞれ示す。それぞれの結晶とも、観測した圧力領域でスペクトル構造の変化やプロットに不連続点は見られなかった。特にBP- $d_0$ 及びBP- $d_{10}$ 結晶において、Kirinらの研究<sup>2)</sup>では0.8 GPa付近で

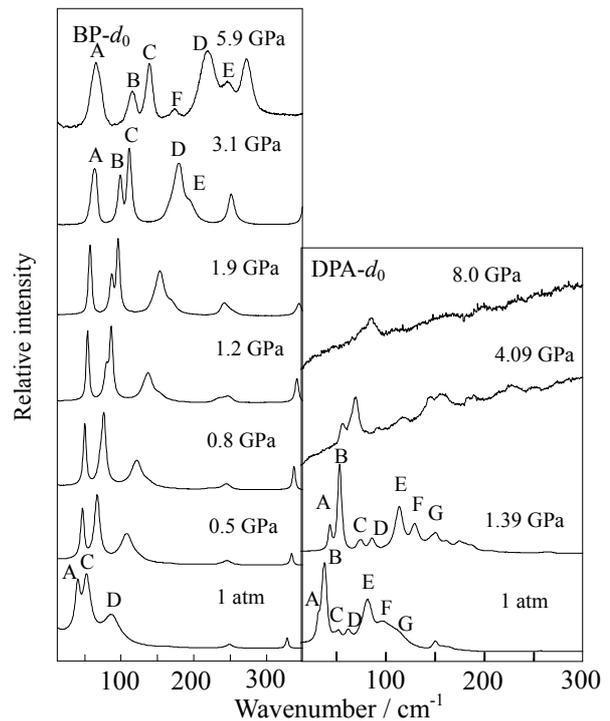


図1 BP及びDPA結晶のラマンスペクトルの圧力変化

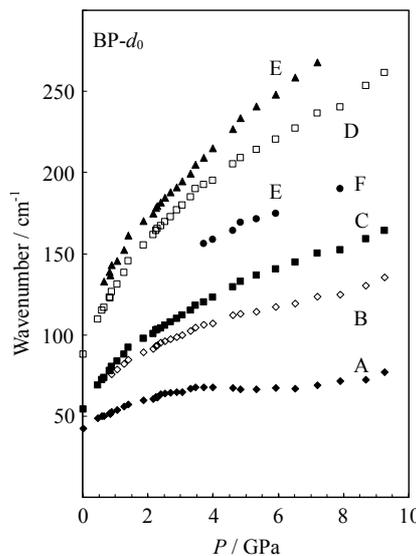


図2 BP結晶の振動数-圧力プロット

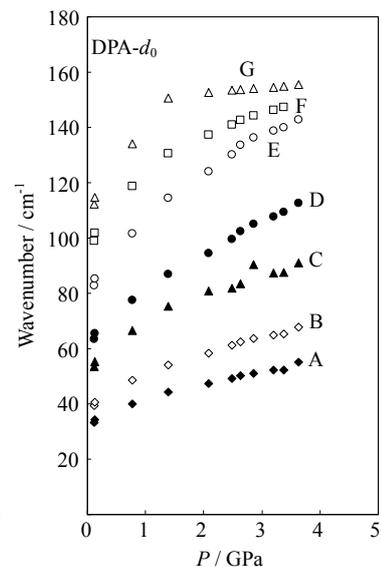


図3 DPA結晶の振動数-圧力プロット

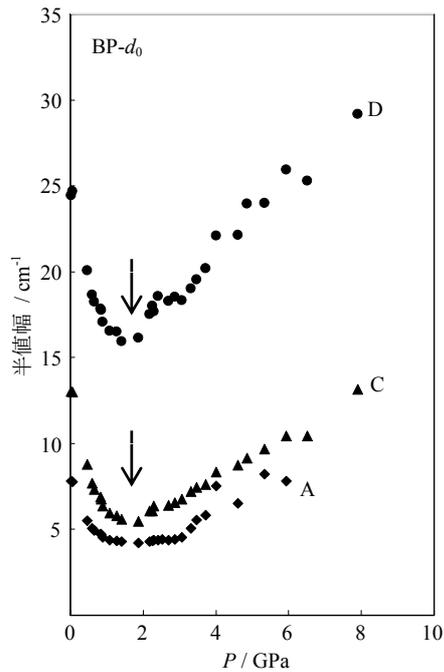


図4 BP 結晶の半値幅—圧力プロット

たが、結果は DPA 結晶と同じであった。それに対し、BP 結晶のパラの位置をフッ素に置換した *p*-ジフルオロビフェニルでは、BP 結晶と同様の現象が見られた。これらの結晶について、分子構造を、(1) 最安定構造、(2) 平面構造のそれぞれのポテンシャル障壁の差を *ab initio* 法で比較検討した。BP 分子と *p*-ジフルオロビフェニル分子については両者のエネルギー差が  $660 \text{ cm}^{-1}$  ほどであったのに対し、デカフルオロビフェニル分子は数千  $\text{cm}^{-1}$  ほどの差が見られた。DPA 分子は、平面構造が最安定構造であった。BP 及び *p*-ジフルオロビフェニル分子では、最安定構造は折れ曲がった構造であるが、結晶中では平面構造を取っていることが実験的に知られている。またデカフルオロビフェニル分子は、結晶中で折れ曲がった構造が安定であることが実験的に分かっているが、計算でも折れ曲がった構造が最安定構造である。従って、(1) 気相と固相で分子構造が異なる分子と、(2) 気相と固相で分子構造が同じ分子で、半値幅の圧力による挙動に違いが出てきているのではないかと考えている。

現在、BP 結晶の粉末 X 線パターンでの圧力変化の実験を行っている。この結果から、(1) 0.8 GPa 付近での分子配向の変化の有無、(2) BP 結晶 (及び *p*-ジフルオロビフェニル結晶) における半値幅の異常な変化の原因について考察を進めていく予定である。

#### 【参考文献】

- 1) H.Cailleau et al., *Solid State Commun.*, **31**, 521(1979)
- 2) D.Kirin et al., *Chem.Phys.Lett.*, **102**, 105(1983)

振動数—圧力プロットが不連続になり、かつスペクトル構造が変化すると報告しているが、今回の実験ではその現象は見られなかった。よって、この圧力でスペクトル構造が変化し相転移が起こっているとするよりは、加圧による振動数シフトの違いにより、隠れていたバンドが徐々に現れたと考えるのが妥当と思われる。

また、それぞれの結晶において観測された格子振動バンドをピークフィットし、その結果を用いて半値幅の検討を行った。すると、BP-*d*<sub>0</sub> 結晶では (図 4)、1.8 GPa 付近までの圧力範囲で一度バンド幅が狭くなり、それ以降では広がっていった。それに対し DPA-*d*<sub>0</sub> 結晶では (図 5)、1 GPa まではあまり変化せず、それ以降は加圧と共に広がっていった。重水素化した結晶についても同様なことが言えた。また、ベンゼンの種々の置換体の結晶、及びトランスースチルベン及びビフェニルの側鎖を全てフッ素に置換したデカフルオロビフェニル結晶についても格子振動バンドの半値幅検討を行った

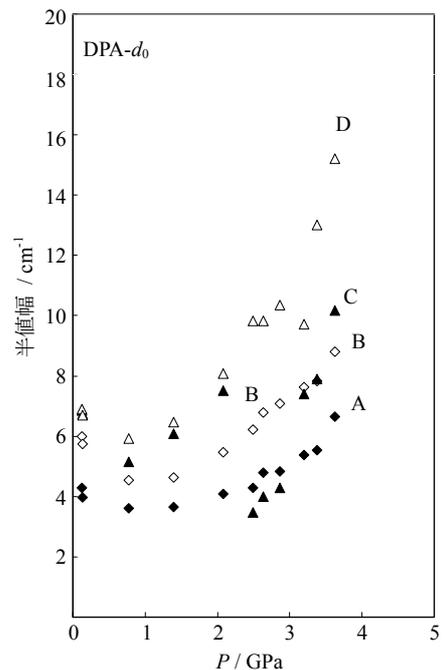


図5 DPA 結晶の半値幅—圧力プロット