

乱れた固体中の局在振動モードと変位型相転移

ベンゼン環が単結合でつながったビフェニル分子 (Fig. 1) には分子内ねじれの自由度があり、その結晶は低温でこの分子ねじれに関係した変位型相転移を起こします。昨年のレポートでこのビフェニルの結

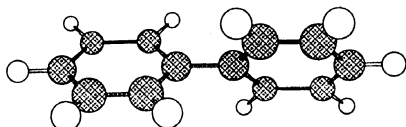


Fig. 1 Molecule of biphenyl.

晶にわずかに不純物を混入するとその熱異常が大きな影響を受けることを紹介しました。すなわち、ビフェニル結晶に分子の両端をフッ素原子で置換したジフルオロビフェニルを 1% 程度混入すると、変位型相転移による熱異常がほとんど見えなくなりますが、ナフタレンを不純物とすると純粋な場合とほとんど変わりません。

母結晶の構成分子であるビフェニルと大きく異なる不純物の方が影響が小さいというのは一見奇妙ですが、実はこれは格子振動の局在の特徴とよく似ています。つまり、元の格子を構成する原子よりずっと軽い原子を不純物にすると、元の結晶よりはるかに高いエネルギーを持った局在振動モードができますが、軽い不純物と一緒に振動している原子はそのごく周辺に限られます。逆に元の原子より少しだけ軽い原子を不純物にすると局在振動モードに関係する原子はかなり広い範囲におよぶというわけです。もし不純物の周りの局在振動に関与している分子が相転移に参加できなくなると考えれば、実験結果の特徴をすべて説明できるわけです。

ビフェニルの相転移を担う自由度は分子ねじれであることが分かっているので、ねじれの自由度、1 自由度だけに注目した分子動力学シミュレーションをしてみました。モデルとしては変位型相転移と秩序-無秩序型相転移を統一的に扱うことができる構造相転移の統一モデルを分子動力学計算がやりやすいように少し変形して用いました。このモデルは、非調和ポテンシャル中の振動子が互いに相互作用しているもので、非調和ポテンシャルの形が単一極小型なら変位型相転移、2 極小型なら多くの場合秩序-無秩序型相転移を起こすこととなります。シミュレーションには単一極小ポテンシャルを用いました。ビフェニルに比べて非常にねじれにくいナフタレンに相当

する“強い不純物”と、少しだけねじれにくいジフルオロビフェニルに相当する“弱い不純物”の二つの場合についてシミュレーションを行いました。またビフェニル結晶では相転移を支配している相互作用が 2 次元であることが分かっているので、2 次元の場合を検討対象としました。

まずはじめに純粋な系の結果を見てみましょう。Fig. 2 はエネルギーと変位の温度依存性です。低温で有限の大きさを持っている変位は温度上昇とともに減少し、ある温度で急激に 0 に向かっていて、それより高温では、ばらつきはありますが 0 になります。エネルギーもこのあたりで急激に大きくなっていて、

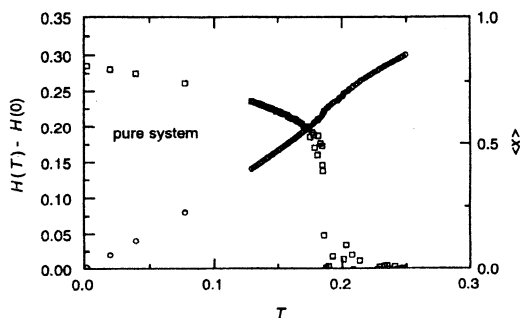


Fig. 2 Temperature dependence of the energy (circle and right axis) and the order parameter (displacement, square and left axis) for the pure dispersive system on two-dimensional square lattice, obtained through classical molecular dynamics simulations.

このモデルは確かに相転移しています。この相転移が 1 次相転移か 2 次相転移かはこの結果から判断できませんが、相転移温度付近でエネルギーが“S”の字を引き延ばしたような温度依存性を示しているので、この相転移が少なくとも 2 次相転移的な性格を持つことは間違いありません。また、エネルギーの温度での微分が熱容量であることを思い出すと、熱異常が低温だけでなく高温にも大きな裾を持っていることが分かります。これはシミュレーションを 2 次元のモデルで行ったためです。

10000 個に 1 個の不純物を入れた場合に相転移温度以下で、場所毎の変位の平均値からのずれが、不純物からの距離とともにどのように変化するかをプロットすると Fig. 3 が得られます。“強い不純物”、“弱い

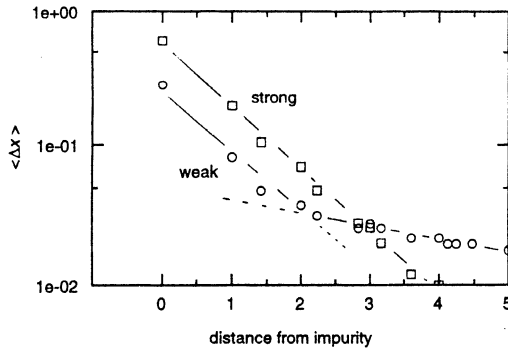


Fig. 3 Decay of the distortion of the order parameter as a function of distance from an impurity. The distortion is larger for the “weak” impurity than the “strong” impurity at a long distance from the impurity site, implying a stronger effect on the bulk properties of the system by the “weak” impurity.

不純物”のどちらの場合も距離が大きくなるにつれて平均からのずれが単調に減少していることは、不純物の影響が方向に関係なく距離だけで決まっていることを示しています。“強い不純物”まわりのずれの方が“弱い不純物”まわりのずれより大きいことは予想通りですが、減少の様子が異なっていることが分かります。“強い不純物”の場合は指数関数的に減少している (Fig. 3 で直線に見えるということ) のに対し、“弱い不純物”では距離が大きいところで減少が弱くなって、ついには“強い不純物”の場合より大きな影響を広い範囲に及ぼしています。これは振動の局在の場合とよく対応した結果であるといえます。複数の不純物を入れた場合にも、“弱い不純物”の方がより大きな影響を及ぼすと思われる結果が得られました。

乱れた系では電子の波動関数も空間的に局在しますが、電子のエネルギーにあるしきい値があつて、それより小さなエネルギーの電子が局在し、それより大きなエネルギーを持つ電子には影響がありません。このため、合金中の電子系の性質に乱れの効果はそれほど顕著ではありません。一方、格子の振動も先に述べたように局在しますが、この場合には最もエネルギー (振動数) が高いモードが局在し、低いエネルギーのモードは (最低エネルギーのモードでも) 局在しません。通常、最低エネルギーの格子振動はいわゆる音波であつて、格子の構造に依存しない弾性波だからです。ところが変位型相転移では相転移点に近づくにつれて特定の振動モードのエネルギーが次第に小さくなり、相転移点では 0 になります。このようなモードの波長は、音波と違って必ずしも大

きとは限らないので、乱れた系では局在する可能性があります。今回の変位についてのシミュレーションの結果も振動の局在とよく似た特徴を示していて、ビフェニルで観測された特異な不純物効果は、乱れた系での振動の局在と関係した新しい現象である可能性が高いと言えます。

(齋藤一弥)

参考文献

齋藤一弥, 日本物理学会 1997 年秋の分科会 (神戸), 8aF-9 (1997).