

ビフェニルを母体とする混晶の変位型相転移

構造相転移は一般に変位型と秩序－無秩序型に分類されます。変位型相転移は、格子振動のある特定のモードが相転移点に近づくにつれその固有振動数がしだいに減少（ソフト化）し、ついには0となって初めとは異なる平衡位置をもつようになることで生じる相転移です（このような特定のモードをソフトモードといいます）。これに対し秩序－無秩序型相転移は、高温では分子の配向などが無秩序な状態にあったものが低温で秩序化することによって起きます。この秩序－無秩序型相転移を示す物質に相転移を起こさない物質をランダムに混入するとその相転移はパーコレーション理論に従って変化することが知られています。一方、変位型相転移に対してはこのような研究はされたことはありません。このような研究を行うためには、変位型相転移が生じる原因となる自由度を特定することができ、さらに混晶を作る際に、その自由度に対してだけ影響を及ぼす物質を選ぶことのできる系が必要です。

ビフェニル分子は、Fig.1に示すようにねじれの自由度を持っています。室温の結晶中では分子は平面配座をとりますが、この結晶は低温（40.4K）で分子がねじれる変位型相転移を起こします。一方、ビフェニルのパラ位（分子の両端）の水素をフッ素で置換した4,4'-ジフルオ

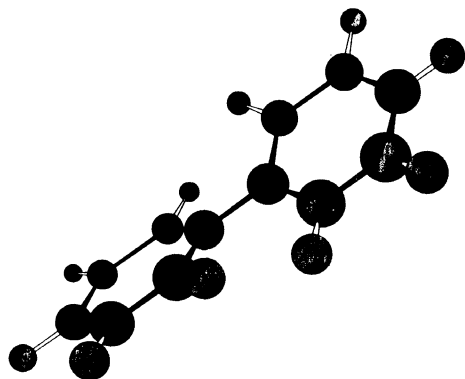


Fig.1 Molecular structure of biphenyl

ロビフェニルは室温のビフェニルと同じ結晶構造を持ちますが、低温にしても相転移を起こさず結晶中の分子は平面のままになります。これはフッ素置換により分子内ポテンシャルが変化したためだと考えられています。このジフルオロビフェニルとビフェニルの混晶を取り上げました。さらに、ねじれの自由度の有無の影響を調べるために、もともと平面であるナフタレンとの混晶も検討の対象としました。これらの混晶の熱容量を断熱型熱量計で測定してみました。

Fig.2にジフルオロビフェニル－ビフェニル混晶の結果を純粋なビフェニルのデータとともに示します。熱容量をデバイ温度に換算してあるので熱異常は曲線の下側にへこみます。純粋なビフェニルにおいてはある程度の大きさがある熱異常は、ほんの1%程度ジフルオロビフェニルを入れただけでほとんどなくなることがわかります。一方、ナフタレン－ビフェニル混晶ではナフタレンを1%入れても熱異常の大きさ

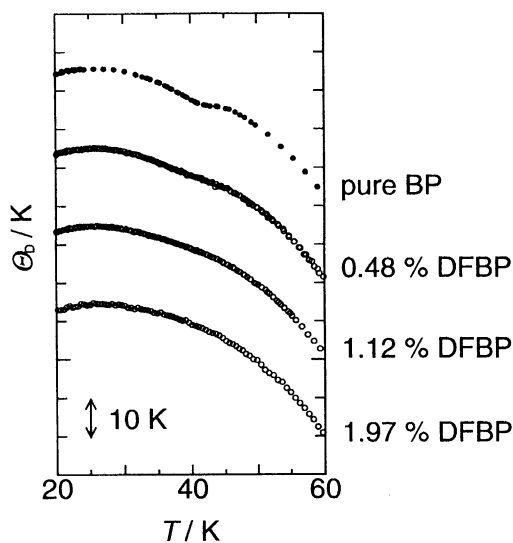


Fig.2 Temperature dependence of the Debye temperatures of mixed crystals between biphenyl and 4,4'-difluorobiphenyl.

にはほとんど変化は見られませんでした。分子の形の上からいえばナフタレンの方がビフェニルとは大きく異なるので、ジフルオロビフェニルより大きな効果が現れてもよさそうなものですが、実験結果はその逆の傾向を示しています。

これらの実験結果を次のように解釈しました。まず、相転移の消滅については格子振動の局在を考えました。ビフェニルの相転移は格子振動のソフト化によって生じます。したがって、このソフト化が妨げられれば相転移がなくなるでしょう。混晶では混入物の周りのビフェニルは、その混入物の影響を受けるため、元と異なる振動数で振動することになります。こうして、フッ素置換により分子内ポテンシャルが変化したジフルオロビフェニルが混入することにより格子振動が局在し、ソフト化が妨げられると考えることができます。しかし、相転移消失の原因が格子振動の局在ならナフタレンとの混晶でも同様なことが起こっていいはずですが。ナフタレンとジフルオロビフェニルの違いはどこにあるのでしょうか？ 実は相転移の原因でもある分子内のねじれの自由度の有無にあります。ジフルオロビフェニルはねじれの自由度を持っているため、ビフェニルの振動と混ざりやすく、混入物による影響も広い範囲に及びます (Fig.3a)。一方、ナフタレンにはねじれの自由度がないため、ビフェニルの振動とは混じりにくく、ごく近くの分子だけが混入物の影響を感じるでしょう。(Fig.3b)。混入物による影響の届いている領域 (Fig.3 の円) では相転移は起こらず、これ以外の領域で相転移が生じると考えると、ジフルオロビフェニルとナフタレンの違いが説明

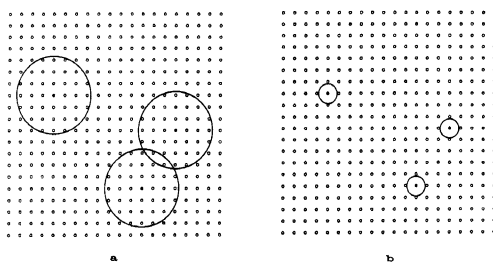


Fig.3 Localization radius of the soft-mode around 4,4'-difluorobiphenyl (a) and naphthalene (b) molecules.

できます。そうだとすると濃度依存性から、ジフルオロビフェニルはまわりの約 80 個の分子に影響を与えていることになります。

このように、変位型相転移が生じる原因となる自由度を特定することができ、さらに混晶を作り、その自由度に対してだけ影響する混入物を選択することのできる系を研究することで、混晶の変位型相転移についての知見を得ることができました。変位型相転移の研究はチタン酸バリウムなどの無機物を対象に数多く行われていますが、上記のような研究には特定の自由度に注目してパラメータを変化させることができる分子結晶を研究対象とする事がより適切だと思われます。

(山村泰久, 齋藤一弥)

参考文献

山村泰久, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 池本 勲, 日本物理学会 1996 年秋の分科会 (山口), 1p-YD-17(1996).