

論文内容の要旨

論文題目 Phase Transitions of Spin States in Transition Metal Complexes (遷移金属におけるスピン状態相転移)

氏名 小西 優祐

いくつかの遷移金属錯体において、電荷の移動や、高スピン(high spin, HS)状態と低スピン(low spin, LS)状態の間でスピン状態の変化が起きる事が知られている。この現象の中には、温度変化、圧力変化、光照射等によっておきる物などがあり、その機能性から、光メモリなどのさまざまなデバイスへの応用が期待され、盛んに研究されている。この論文は、このような物質の性質についてのモデル化を行い、安定相および準安定相についての熱力学的な性質について調べたものである。この論文は、①Ising モデルを用いて調べた遷移金属錯体の安定、準安定状態の一般的性質、②Ising モデルの Co-Fe プルシアンブルー類似体への拡張、③スピン状態によるサイズ変化と弾性相互作用を用いたモデルによるスピントロスオーバー系の研究、④弾性モデルにおける平均場ユニバーサルリティクラスの実現を含んでいる。以下それぞれについて述べる。

① Ising モデルを用いて調べた遷移金属錯体の安定、準安定状態の一般的性質
スピントロスオーバー相転移を Ising モデルにより説明する研究は古くから行われており、最初は 1971 年に Wajnflasz と Pick によってなされている。このモデルでは、スピン状態を S で表し、LS 状態の時 -1 、HS 状態の時 $+1$ となる。これに各状態の状態数と、イジング型の相互作用を取り入れたものが Wajnflasz-Pick(WP)モデルと呼ばれるもので、相互作用が強い時には、温度によって一次相転移が起き、これまでスピントロスオーバー錯体

の相転移現象の説明に使われてきた。ここでは、まず、このモデルと宮下、小島によって導入された電荷移動相転移についてのモデルが厳密に等価であることを示した。また、スピントロスオーバー転移、電荷移動相転移の両方で成立する安定状態および準安定状態の基本的な性質を平均場近似及びモンテカルロ計算によって解明した。ここではそれを”generic sequence”とよぶことにする。この”generic sequence”においては、温度相転移の様子が相互作用を強くするに従って、I. くだらかに LS から HS に変化 → II. LS から HS に一次相転移 → III. 一次相転移 + 準安定状態 → IV. 準安定状態が高温の HS 相とつながる という様に変化していく(図 1)。この I、II、III、IV は実際の物質でも見られ、それぞれ I. くだらかに転移するスピントロスオーバー物質 II. 一次転移を示すスピントロスオーバー物質 III. 光誘起で準安定な HS に励起される物質 IV. スピントロスオーバー転移を起さない物質 に対応していると考えられる。

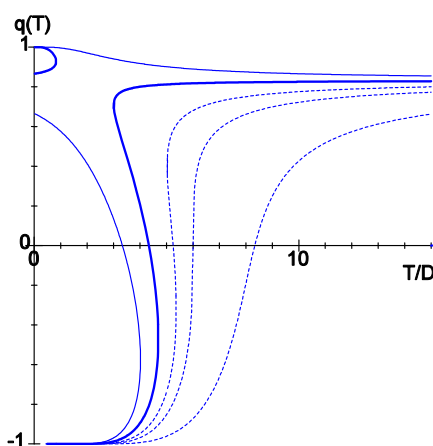


図 1 : 相互作用によるスピントロスオーバー転移の変化

② Co-Fe プルシアンブルー類似体

Co-Fe プルシアンブルー類似体 $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_2\text{O}$ は温度変化によって電荷移動相転移を起こす物質であり、低温において、光照射によって準安定のフェリ磁性相に転移する物質である。ここでは、この物質について拡張した WP モデルを導入し、それについての平均場近似及びモンテカルロ計算を行った。モデルは、①で導入した電荷移動のモデルにスピント間の反強磁性相互作用と磁場の項をふくめたものを用いる。この計算により、①で導入した”generic sequence”の考えを、磁気相互作用や磁場も含めたものに拡張することができた。また、モンテカルロにより初期状態からの緩和を見ることで、低温における準安定相の存在について調べた。

③ スピン状態によるサイズ変化を含めた弾性モデル

ここまで、スピントロスオーバー、電荷移動相転移においてイジング型の相互作用を仮定し、そこから得られる一般的な性質について述べてきた。しかし、スピントロスオーバー

錯体においては実際にはスピン状態間の格子定数の違いに起因する弾性的な相互作用が重要と考えられている。これまで様々な理論研究がなされているものの、マイクロなハミルトニアンから出発して直接に弾性エネルギーを考慮した研究はなされてこなかった。そこで、ここでは、スピン状態間のサイズの違いと粒子間に働くハーモニックな弾性相互作用を仮定したモデルを構築し、そこで定圧条件下でのモンテカルロシミュレーションを行うことで、スピントスオーバー錯体の温度依存性について調べた。それにより、弾性相互作用を変化させることにより、WP モデルで得られる”generic sequence”が再現されることが説明できた。また、圧力の変化の効果も直接的に取り入れることができ、圧力による転移点の変化および、圧力に誘起されるスピントスオーバー転移（図2）を説明することができる。

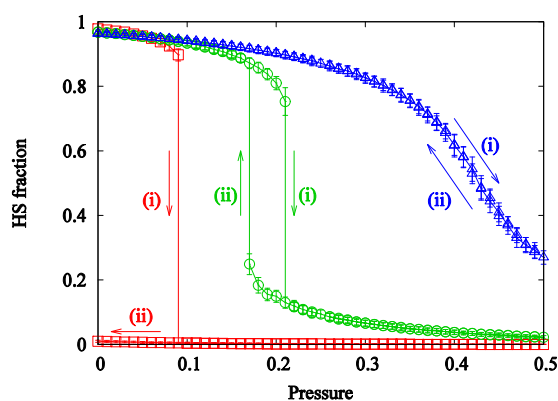


図2：圧力に誘起されたスピントスオーバー転移

④ 弾性モデルにおける平均場ユニバーサリティクラス

相転移現象において臨界指数はその現象を分類する上で非常に重要である。ここでは、上で述べた弾性モデルを用いて2次元と3次元においてその臨界点上における臨界指数を調べた。その結果、このモデルは臨界点上で平均場のユニバーサリティクラスを持つことがわかった。これは、このモデルが実効的に長距離相互作用を持っていることに起因している。このため、臨界点上でもこのモデルは核生成を起さない（図3）。実際の物質でも弾性的な相互作用が支配的な物質においては、このような性質が成り立っていると考えられる。

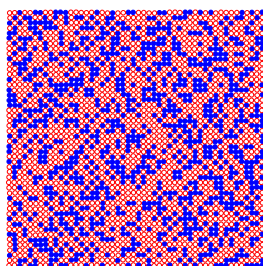


図3：臨界点上でのスナップショット。赤がHS状態、青がLS状態を表している。