

論文審査の結果の要旨

氏名 小西 優祐

遷移金属錯体の中には、温度変化・圧力変化・光照射などによって、電荷の移動やスピン状態の変化が起こるものがある。この現象は一般にスピントスオーバーと呼ばれている。本研究では、このような性質を持ついくつかの物質についてモデル化を行ない、さらに統計力学的な手法を用いて安定相や準安定相を見出し、それらの熱力学的な性質について調べた。

本論文の第一章は序、第二・三・四章では本研究で取り上げたモデルに対する数値計算の結果をまとめている。第五章では、四章で用いたモデルに関する相転移の臨界現象についてとくに詳しく調べ、新しいタイプの相転移であることを示した。第六章はまとめと将来の課題に当てられている。

具体的には、第二章では $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ (dto は $\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$) という物質に対するモデルを調べた。この物質では、2つの Fe イオンの間を電子が移動すると同時に、Fe のスピン状態が高スピン状態と低スピン状態の間を移り変わるということが知られている。この物質をモデル化すると、Wajnsflasz と Pick によって考えられたモデル (WP モデル) と等価になることをまず示した。その上で WP モデルを平均場近似およびモンテカルロ計算を用いて調べ、有限温度の安定相や準安定相を研究した。とくに、これまで知られていなかったような準安定相が、あるパラメータのときに低温で出現することを見出した。さらに、モデル中に含まれるパラメータの違いによって、4種類の温度変化のパターンがあることを示し、実験で見出される多様な現象を統一的に理解できることを示した。(これを generic sequence と名付けている)

次に第三章では、 $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_2\text{O}$ という Co-Fe プルシアンプルー類似体を取り上げた。この物質をモデル化すると、第二章で調べた WP モデルにスピン間相互作用が加わったものとなる。このモデルを調べ、generic sequence の考え方がスピン間相互作用や磁場がある場合にも当てはまることを示した。

第四章では、二、三章で用いた WP モデルを微視的観点から見直した。WP モデルにおいては、イジング的な短距離相互作用を経験的に仮定しているが、小西氏は、これを格子変形に伴う弾性エネルギーの変化に起因するものであると考えることによって、新たなモデルを提案した。さらに、定圧条件化でのモンテカルロ・シミュレーションを開発

し、このモデルでの安定相や準安定相を調べた。その結果、弾性エネルギーを用いても WP モデルと定性的に同じ振舞いを示すことが明らかになった。最後に第五章では、この弾性エネルギーを考慮したモデルでの臨界点近傍での臨界現象を調べた。その結果、このモデルは平均場のユニバーサリティクラスを持つということが示された。これは意外な結果で、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を示唆していると考えられる。

以上のように本研究では、高スピン状態と低スピン状態の間を移り変わるという相転移現象について、多角的に研究を行ない、多様な実験結果を generic sequence として統一的に理解できることを示したという点が評価できる。また、単純化したモデルではなく、格子変形による弾性エネルギーを考慮した微視的なモデルをもとに研究を行なったのは、本研究がはじめてである。また、本研究で見出された新しいユニバーサリティクラスを持つ臨界現象も、興味深い結果であると思われる。

本論文の内容の一部は、英文雑誌に掲載済である。また本研究は宮下精二教授ほか数名との共同研究であるが、論文提出者は、数値計算、モデルの構成などの点において本質的な寄与をしていると認められる。以上をもって審査員一同は、本論文が博士(理学)の学位を授与するにふさわしいものであると認定した。