

イジング様モデルを用いたモンテカルロシミュレーションによる 2Dスピントスオーバー錯体の分子間相互作用の解明

日女大院・理¹

○榎川 佐保¹, 村岡 梓¹

A Monte Carlo simulation for intermolecular interaction of 2D spin-crossover compounds using the Ising-like model

○Saho Kajikawa¹, Azusa Muraoka¹

¹Department of Mathematical and Physical Sciences, Japan Women's University, Japan

【Abstract】 Spin-crossover (SCO) complexes show the SCO phenomenon: a remarkable bistability between diamagnetic low spin (LS) and paramagnetic high spin (HS) states depending on several parameters such as temperature, light, magnetic field, pressure, etc. In recent years, owing to the marked transformation of magnetic properties, colors, and molecular structures of transition metal complexes following the SCO phenomenon, SCO complexes have been attracting much attention for technological applications, e.g., high-density information storage, display devices, and micro-sensors.

For magnetic property of SCO, intermolecular cooperative interaction plays an important role. The purpose of this study is to clarify the influence of intermolecular interaction on the phase transition. To evaluate the model and clarify intermolecular interaction on phase transition, we perform Monte Carlo simulation of 2D SCO complexes using Ising like model and calculate differences of magnetic susceptibility curves due to particle size and shape of SCO complex.

【序】

温度、光、圧力などの外場によって、低スピン (LS) と、高スピン (HS) の間でスピン状態が変化する現象をスピントスオーバー (SCO) という (Fig. 1)。この SCO 現象を伴う遷移金属錯体である SCO 錯体は、電子状態を変化させることによって、分子構造や色、磁性を大きく変化させるため、光磁性メモリやディスプレイなどへの応用が近年注目を集めている^[1]。

SCO 錯体における磁性発現には、分子間の協同的な相互作用が重要である。本研究では、分子磁性素子の実現に向けて分子間相互作用が相転移に与える影響の解明を目的とする。具体的には、イジング様モデルを用いて 2D SCO 錯体のモンテカルロシミュレーションを行うことで、SCO 錯体ナノ粒子の径や形状による磁化率曲線の違いを理論計算する。そして、モデルの評価と分子間相互作用が相転移に与える影響について議論する。

【計算モデル】

村岡らによって、Ising モデルを用いた SCO 錯体ナノ粒子のモデル化が行われている^[2]。Ising モデルでは、HS と LS 状態をそれぞれ仮想スピン演算子 S の $+1$ と -1 に対応させる。本研究ではさらに系の表面 (エッジ) 分子が与える効果をハミルトニアン (式(1)) に導入した。

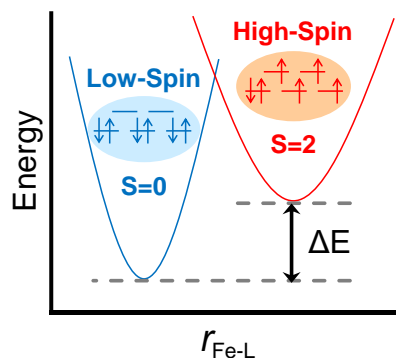


Fig. 1 Spin crossover diagram.

$$H = -J \sum_{(i,j)} \sum_{i'=\pm 1} \sum_{j'=\pm 1} S(i,j)S(i+i',j+j') + \left(\frac{\Delta}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln g\right) \sum_{(i,j)} S(i,j) \quad \dots(1)$$

Δ は孤立分子のスピン状態間のエネルギー差 $E_{HS}-E_{LS}$ 、 J は隣接分子にのみ働く強磁性的相互作用のパラメータである。各値は、実験値より 1300 K、160 K を用いた。本研究では正方形 SCO ナノ粒子をモデル化するため、 $L \times L$ の平方格子に分子が並んでいると考え、SCO 現象におけるサイズ効果を調べた。系をナノ粒子と対応づけると、表面分子はコア分子（表面以外の分子）よりも弱い配位子場を受けるため、HS に捉われやすく、 $S(i,L) = S(L,j) = S(i,1) = S(1,j) = +1$ である。 $(L-2)^2$ 個のコア分子は、メトロポリス法を用いて、カノニカル分布に基づいてスピン状態が更新される。すなわち、 $\exp(-\beta\Delta E)$ を基準として各温度、各分子についてスピン変換が起こるかどうか判断する。強磁性的相互作用は隣接分子のみに働くため、常に 2 つ、あるいは 1 つの HS に固定された表面分子と接しているコア分子はエッジ効果を受けやすい。系の秩序変数は HS 分率であり、 $n_{HS} = (1 + \langle S \rangle) / 2$ と定義され、

$$\langle S \rangle = \frac{4(L-1) + \sum_{i=1}^{(L-1)^2} S_i}{L^2} \quad \dots(2)$$

と示すことができる。平衡温度 T_{eq} はスピン分率が等しくなる時の温度として定義され、 $g = g_{HS}/g_{LS}$ は状態の縮退度の比である。アルゴリズムは Fortran を用いてプログラミングした。1 K ずつ $T = 170$ K から 220 K まで加熱し、その後 170 K まで冷却して各温度の HS 分率を求めた。第一 MC ステップでは、表面分子を HS 状態に、コア分子を 50% の確率でランダムに LS 状態に設定した。その後、各温度について 1000 MC ステップ計算し、異なったランダムシードを用いて 20 回計算し、各サイズについて平均した。

【結果】

Fig.2 に、各粒子サイズ ($L = 4, 12, 30, 100$) における残留 HS 分率を示す。2×2 のコア粒子を持つ $L = 4$ では 110 K においてヒステリシスを持たないなだらかな遷移を示した。そして、粒子サイズが大きくなるにつれて、遷移温度は高温側へシフトし、ヒステリシス幅は広がるのがわかる。これは、非常に小さなナノ粒子では、分子間の協同的効果が小さく、サイズが大きくなるにつれてヒステリシスが現れると考えられる。遷移温度のサイズ依存性は実験的にも確認されており、今回のプログラムによって実験をよく再現できた。また、粒子サイズが大きくなるにつれて、残留 HS 分率は低下している。本シミュレーションでは、低温での残留 HS 分率はエッジ/コア分子数の比 $4(L-1)/L^2$ に厳密に等しくなる。エッジ効果が大きく影響する系では、HS 状態を好む負圧が働いていることが分かる。現在までに、同数の分子を持つ系でも、形状によって熱的ふるまいが異なることが報告されている^[3]。長方形や、3D の系との比較を行い、エッジ効果が SCO ナノ粒子に与える影響について報告する。

【参考文献】

[1] S. Amabilino, R. J. Deeth, *Inorg. Chem.* **56**, 2602-2613 (2017) [2] A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret, *Phys. Rev. B*, **84**, 054119 (2011) [3] D. Chiruta, C. M. Jureschi, J. Linares, Y. Garcia, A. Rotaru, *J. Appl. Phys.*, **115**, 053523 (2014)

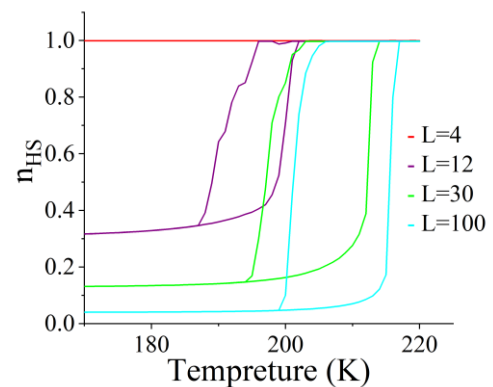


Fig.2 Calculated thermal dependence of the HS fraction. ($L = 4, 12, 30, 100$)