

4E08 スピントスオーバー現象の多様性の理論的考察

(物材機構¹, Versailles 大², 東大理³)

西野正理¹, K. Boukheddaden², 宮下精二³, F. Varret², 大野隆央¹

【序】スピントスオーバー (SC) 現象は、鉄 (Fe) やコバルト (Co) などの d 電子の状態において、大きなスピンを持つ High spin (HS) 状態と非磁性あるいは小さなスピンを持つ Low spin (LS) 状態のエネルギーが接近しているために、温度や圧力などの刺激により状態が変化する現象である。その双安定性は、スイッチングデバイスへの応用とあいまって興味をもたれている。SC 化合物の中には 光照射による LS 状態と HS 状態のスイッチング現象を示すものがあり、現象の新奇性のみならず、光を使った機能性デバイスへの応用の可能性からも注目されている。そして、近年の光・レーザー技術や分光学の進歩により、この光誘起相転移の動的特性が明らかにされつつある。

SC 転移は、中心金属イオンの電子状態の変化ばかりでなく、分子振動や構造の変化を伴う協力的相転移であることが分かっており、温度変化により滑らかに秩序変数 (HS の割合) が変わる場合、一次転移で変わる場合、あるいはより複雑な二段階転移を示す場合など多様性に満ちている [1-6]。我々は、SC 現象と SC 化合物等で見られる光誘起相転移を説明するモデルを提案し考察してきた。ここでは、まず、SC 現象を説明するモデルを紹介し、相転移の多様性や新たな可能性について考察する。モデルのパラメーター変化により、SC 転移の性質や準安定構造が種々に変化することを示す。

更に、Prussian Blue 化合物に見られるように、LS-HS 転移とともに磁気秩序の変化 (磁気転移) を伴う現象に注目し、その両現象を統一的に扱えるモデルの提案も行う。そして、実験で見られる光誘起磁化の諸現象の機構についても議論する [7-10]。

【方法】SC 転移では、分子間相互作用が状態の変化に重要な役割をする。Wajnflasz と Pick [2,3] により導入された協力現象のモデル

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} S_i S_j + \sum_i \Delta_i S_i, \quad S_i = \underbrace{-1, \dots, -1}_u, \underbrace{1, \dots, 1}_r \quad (1)$$

は、シンプルながら、SC 転移の質的变化 (一次転移で起こるか滑らかに起こるか) を説明する。ここでは、このモデルを基礎としてこれを拡張或いは一般化する。ここで J は分子間相互作用 (磁氣的相互作用でないことに注意)、 Δ は LS と HS のエネルギー差、 $S = -1$ は LS 状態を表し、 $S = 1$ は HS 状態を表す。 u は LS の縮退度であり、 r は HS の縮退度である。つまり、LS と HS のエントロピー効果に注目している。系のダイナミクスに関しては、マスター方程式に従うとする。

【結果および考察】SC 転移は格子の相互作用により引き起こされるが、分子間相互作用の大きさ (J) が大きいほど、また、LS 状態と HS 状態のエネルギー差 (Δ) が小さいほど一次

相転移を起こしやすく、その閾値はモデルのパラメーターを使って定量的に表すことができる。また、他のパラメーターを固定して Δ を変化させると、ヒステリシス領域（一次転移）の変化のみならず、低温での準安定性の構造も変化することが分かった。

二段階転移では、あるパラメーター領域において中間の温度領域に LS と HS が交互に並ぶ相（AF 相）が現われ得ることが分かり、さらに、LS 相と AF 相、AF 相と HS 相の間のクロスオーバーの仕方は、両者とも滑らかに変わる場合、前者が一次転移で後者が滑らか、両者とも一次転移で変わる場合と基本的に 3 種類有り得ることが分かった（図 1a）。

更に格子の相互作用に加えて磁氣的相互作用が重要になる場合は HS fraction と磁化の二つの秩序変数が強く相関して非自明な振る舞いを示すようになる。例えば静的な特性として磁化のリエントラント現象を（図 1b）見ることができる。現実の物質では、格子の相互作用に比べて磁氣的相互作用は小さく、平衡状態においては秩序変数のシナジェティック効果（相関）は見られないが、動的な性質（非平衡）においてはその効果を見ることができる。

References

- [1] 西野正理, 宮下精二, 日本物理学会誌「解説」**57**, 728 (2002).
- [2] J. Wajnflassz, Phys. Stat. Sol. **40**, 537 (1970).
- [3] J. Wajnflassz and R. Pick, J. Phys. Colloq **32**, C1-91 (1971).
- [4] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo and F. Varret, Phys. Rev. B, **62** 14796 (2000).
- [5] M. Nishino, S. Miyashita, and K. Boukheddaden, J. Chem. Phys. **118**, 4594 (2003).
- [6] M. Nishino, K. Boukheddaden, S. Miyashita, and F. Varret, Phys. Rev. B **68**, 224402 (2003).
- [7] A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen and M. Verdaguer, Eur. Phys. J. B **14** 115 (2000)
- [8] F. Varret, A. Goujon, K. Boukheddaden, M. Moguès, A. Bleuzen, and M. Verdaguer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **379** 333 (2002).
- [9] N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, and K. Hashimoto, Inorg. Chem. **41** 678 (2002).
- [10] M. Nishino, K. Boukheddaden, S. Miyashita, and F. Varret, Phys. Rev. B, in press.

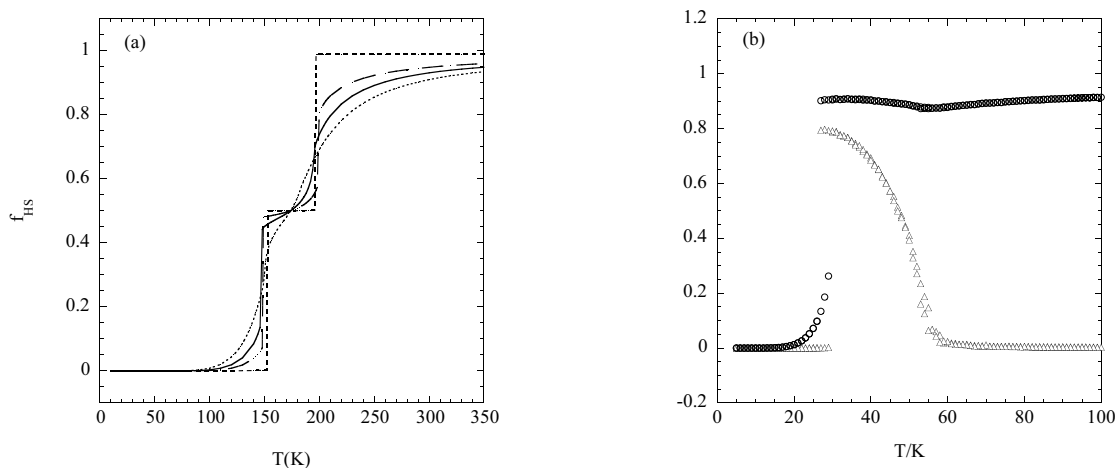


図 1: (a) 様々な二段階転移の例。 (b) 磁気秩序変化を伴う SC 転移。HS fraction() と磁化()。