

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550133

研究課題名(和文) スピントロクロオーバー化合物の光による状態制御方法の研究

研究課題名(英文)

Study of optical control of macroscopic state in spin-crossover compounds

研究代表者

西野 正理 (NISHINO MASAMICHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・計算科学センター・主任研究員

研究者番号：80391217

研究成果の概要(和文)：

スピントロクロオーバー(SC)現象は、光、温度、圧力などの外場(環境)により、系が磁性(高スピン)状態と非磁性(低スピン)状態の間で遷移する現象である。このスイッチ現象において、格子歪が由来の弾性相互作用が協力的相互作用となり、相変化が起きる。従って、現象の理解には、この相互作用の性質の解明は重要である。本研究において、この弾性相互作用のモデル化による理論解析を行った。SC系の相転移の機構において、弾性相互作用による実効的な長距離相互作用の為に、結晶の形状が核生成や秩序形成に大きな影響を与える事を明らかにした。これは、これまでよく知られている短距離相互作用系の相転移ダイナミクスでは現れない新しい特徴である。

研究成果の概要(英文)：

Spin-crossover (SC) complexes exhibit switching phenomena between the low-spin and high-spin states by change of external perturbations such as temperature, pressure, magnetic field, light-irradiation, etc. Elastic interactions caused by lattice distortions induce the phenomena and play a role of cooperative interactions. In this study we analyzed the properties of the interaction by building theoretical models of the elastic interaction. We showed that the elastic interaction induces an effective long-range interaction, and domain formation and nucleation dynamics in SC systems significantly depend on the shape of crystals. This feature is totally different from that of short-range interaction systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：物性理論、統計力学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光スイッチ、光誘起相転移、磁性、物性理論

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、外場により物質の状態を制御し、デバイス特性に生かす試みは盛んに行われている。その中でスピנקロスオーバー化合物と呼ばれる物質群は一つのターゲットになっている。このスピנקロスオーバー錯体の中には光誘起相転移現象などを示すものがあり、現象の新奇性と光メモリー等への応用の可能性から注目され、精力的に研究されている。しかし、多くの自由度が関わって、分子間の協力現象の結果発現するため、発現メカニズムは複雑で、その解明が課題となっている。

(2) これまでの理論や計算のアプローチでは、光照射前と光照射後(緩和後)の静的な分子の電子状態や断熱ポテンシャルを計算で求めて光照射前後の双安定性の議論を行うか、励起状態を考慮する場合にも断熱ポテンシャル上の励起と緩和のレート方程式を用いて一分子描像の範囲内で議論をするかであった。また、協力現象に注目する場合でも、現象論的粗視化モデルによる相転移の定性的な議論に終始し、それぞれの立場で断片的な現象の理解にとどまっている。

2. 研究の目的

(1) これまでのスピנקロスオーバー転移の理論的研究は、現象論的取り扱いに限られていたが、ミクロな視点から協力現象において重要な役割を担う弾性相互作用にもとづくモデルの構築を行う。協力現象の特徴を研究し、相転移機構の解明を行い、延いては物性発現の予測につなげる事をめざす。

(2) 上記のモデルを用いた解析手法や計算手法の開発を行う。弾性相互作用による協力的相互作用の性質を詳しく調べ、その特徴について知見を得る。温度誘起相転移、圧力誘起相転移、そして光誘起相転移など、様々な外場に誘起されたスピנקロスオーバー転移の機構に迫る。外場による物質の状態制御方法の開発につなげる。

3. 研究の方法

(1) スピנקロスオーバー系のミクロスコピックなモデルの構築を行う。外場による系の状態変化において、バイブロニックなカップリングを通して分子系の状態変化に伴う体積変化が生じ、格子ひずみが生じる。この格子ひずみが起源となって分子間に弾性相互作用が起る。この協力的相互作用の機構を忠実に再現したモデルを構築する。解析手法として、分子動力学やモンテカルロ法などを用

いる。スピנקロスオーバー系のようなエントロピー変化が重要な系において、分子動力学法を適用する際の困難があるが、その困難を克服する方法論の開発を行う。そして、温度や圧力などの環境のパラメーターを制御できるように拡張する。モンテカルロ法においても、同様の工夫を行う。第一原理計算も援用してモデルの具体的パラメーターの値を取り入れることも目指す。そして、外場による刺激により、ミクロに現われる変化がどのような動的過程を経てマクロな変化に導かれるかのダイナミクスの機構を調べる。

4. 研究成果

(1) これまでのスピנקロスオーバー相転移のモデルの研究では、スピン様モデルでの解析が主体であった。しかし、モデルのパラメーターは現象論から導入されたものであったため、パラメーターの起源が不明瞭であり、実在の物質系からパラメーターの値を抽

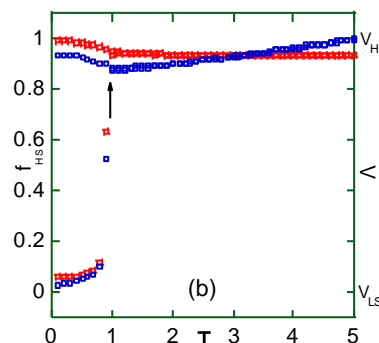
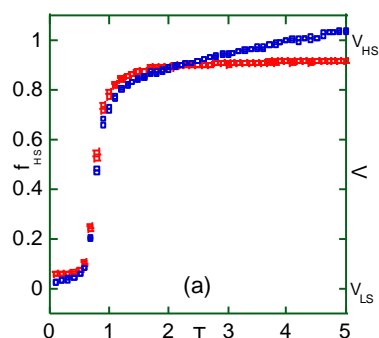


図1 一定圧下の HS fraction(赤□)と規格化された体積変化率(青○)の温度依存性。温度上昇後降下した過程。(a)弱い相互作用系。(b)強い相互作用系。

出するのが困難であった。そこで、スピントロニクスオーバー系で重要な弾性相互作用に基づくモデルの構築を行い、そのモデルに対する物性の解析方法の開発を行った。

(2) 分子動力学(MD)法などを用いた物性の解析方法を開発した。その際、従来の MD では扱いが困難であったスピントロニクスオーバー転移に伴うエントロピージャンプなどの課題を克服し、新たな方法論の展開を行った。局所的な格子ひずみが協力的弾性相互作用を生み出して、局所的な構造変化からグローバルな構造変化に至る核生成機構および相転移機構の知見を得る事に成功した。そして、定圧下での体積および秩序変数の温度依存性における非自明な振る舞いを示すことに成功した(図1)。更に圧力誘起 SC 転移の特徴も明らかにした。

(3) この弾性相互作用を詳しく解析した結果、実効的な長距離相互作用を示す事が明らかになった。そのため、この系における相転移現象は、磁性体などの短距離相互作用系では現れない特徴を持つ。この弾性相互作用系の核形成やドメインダイナミクスにおいて、系の表面や界面が重要な役割を担う事を示した。そのダイナミクスの特徴は、系の境界条件によって大きく異なることを見いだした(図2)。

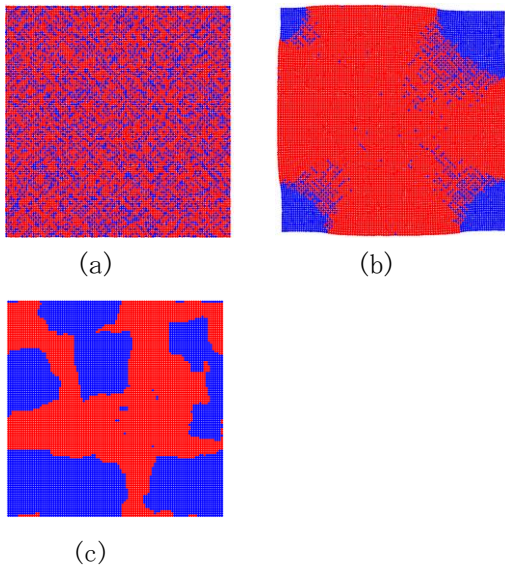


図2 核生成およびドメイン形成の様子。(a)弾性相互作用系。バルク中。(b)弾性相互作用系。自由境界。(c)短距離相互作用系。

(4) 光励起による非平衡状態のシミュレーションにより、ある光強度を境にして高温相へ

の転移が起るという非線形性(閾値特性)を捉えた(図3)。そして、準安定な低温相における緩和時間のスケールが系の大きさとともに指数関数的に増大する事が分かった。

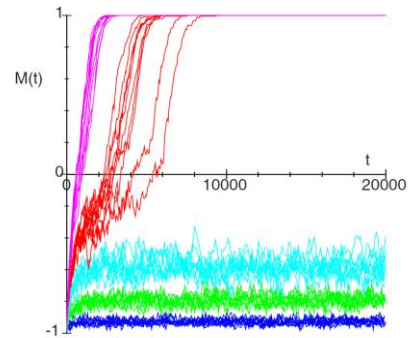


図3 光照射による転移の非線形性。励起強度が閾値を超えると転移が起る。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

① M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, K. Boukheddaden, F. Varret, “Intrinsic effects of the boundary condition on switching processes in effective long-range interactions originating from local structural change”, *Phys. Rev. B, Rapid Comm.* **82**, 020409-(1-4) (2010). 査読有

② C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, A. Hauser, A. Stancu and L. Stoleriu, “Cluster evolution in spin crossover systems observed in the frame of a mechano-elastic model”, *Europhys. Lett.* **91** 27003-(1-6) (2010). 査読有

③ M. Nishino, K. Boukheddaden, and S. Miyashita, “Molecular dynamics study of thermal expansion and compression in spin-crossover solids using a microscopic model of elastic interactions”, *Phys. Rev. B.* **79**, 012409-(1-4) (2009). 査読有

④ M. Nishino, K. Boukheddaden, S. Miyashita, and F. Varret, “Dynamical property of nucleation in spin crossover depending on the system boundary”, *J. Phys. Conf. Ser.* **148**, 012034 (1-3) (2009). 査読有

⑤ S. Miyashita, M. Nishino, Y. Konishi, H. Tokoro, K. Boukheddaden, F. Varret, and P. A. Rikvold, “New type of ordering process with volume

change of molecules in the spin-crossover transition, and its new aspects of dynamical processes”,

J. Phys. Conf. Ser. 148, 012027 (1-5) (2009).
査読有

⑥ S. Miyashita, P. A. Rikvold, T. Mori, Y. Konishi, M. Nishino, and H. Tokoro,
“Threshold phenomena under photoexcitation of spin-crossover materials with cooperativity due to elastic interactions”,

Phys. Rev. B. 80, 064414-(1-6) (2009). 査読有

⑦ K. Boukheddaden, M. Nishino, and S. Miyashita,

“Molecular Dynamics and Transfer Integral Investigations of an Elastic Anharmonic Model for Phonon-Induced Spin Crossover”,

Phys. Rev. Lett. 100, 177206-(1-4) (2008).

査読有

⑧ Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, and S. Miyashita,

“Monte Carlo simulation of pressure-induced phase transitions in spin-crossover materials”,

Phys. Rev. Lett. 100, 067206-(1-4) (2008).

査読有

⑨ S. Miyashita, Y. Konishi, M. Nishino, H. Tokoro, and P. A. Rikvold,

“Realization of the mean-field universality class in spin-crossover materials”,

Phys. Rev. B. 77, 014105-(1-12) (2008).

査読有

[学会発表] (計 17 件)

① M. Nishino 招待講演

“格子歪みをもたらす弾性相互作用系の表面形状に依存した相転移ダイナミクス”

KEK 研究会「固体光誘起状態の非平衡ダイナミクス理論とその今後の展望」

KEK, 2011. 2. 16

② M. Nishino, 招待講演

“遷移金属錯体系の弾性相互作用の性質と光誘起現象”,

平成 22 年度 東大物性研短期研究会

外部場の時間操作と実時間物理現象、

東大物性研、2010. 6. 22

③ M. Nishino,

“ユニット分子の体積変化が引き起こす長距離相互作用の性質”

東大物性研究所客員所員講演会、東大物性研、2010. 4. 15

④ M. Nishino, 招待講演

“Nontrivial effects of the boundary condition for ordering in spin-crossover phenomena”

International Workshop Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials (PDSTM2010), Universal Hall, University of Tsukuba,

2010. 2. 6

⑤ S. Miyashita, 招待講演

“Cooperative dynamics and threshold phenomena with long-range interactions”

(PDSTM2010), Universal Hall, University of Tsukuba, 2010. 2. 6

⑥ M. Nishino, 招待講演

“Dynamical properties of nucleation in spin-crossover solids---Elastic interactions and intrinsic effects of the system boundary ---”

5th International Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics

University of Rennes, 2009. 10. 29

⑦ 西野正理

「分子集合体の協力現象---スピנקロスオーバーを例に---」

“Cooperative phenomena of molecular solids---the case of spin crossover---”

分子科学研究所コロキウム、

2009. 2. 18 分子科学研究所

⑧ 西野正理, 招待講演

“ブルシアンブルーやスピנקロスオーバー化合物で発現する新奇物性の理論・計算による研究”, 学際物質科学研究会 ナノ分子磁性体の化学・物理・応用、

2008. 11. 28, 筑波大

⑨ M. Nishino, 招待講演

“Phase transitions caused by long-range interactions in spin-crossover systems”

International Workshop on Novel Aspects of Phase Transitions, Tokyo Univ. Global COE 2008. 10. 29 Koshiba Hall

⑩ S. Miyashita, 招待講演

“Realization of the mean-field universality class in spin-crossover materials”

International Workshop on Novel Aspects of Phase Transitions, Tokyo Univ. Global COE 2008. 10. 28 Koshiba Hall

⑪ S. Miyashita, 招待講演

“New type of ordering process with volume change of molecule in the spin-crossover transition, and new aspects of dynamical processes”

3rd International Conference on Photo-Induced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT2008), Osaka City University, 2008. 11. 11

(一般発表)

⑫ 西野正理, C. Enachescu, Kamel Boukheddaden, 宮下精二, Francois Varret,

「スピנקロスオーバー系の構造変化におけるダイナミクス」

日本物理学会 2010 秋季大会 大阪府立大学

2010.09.23

⑬ 西野正理, Kamel Boukheddaden, 宮下精二, Francois Varret,

「スピントロニクス系における長距離相互作用の効果」

日本物理学会 第 65 回年次大会 岡山大
2010.03.20

⑭ 西野正理, Kamel Boukheddaden, 宮下精二, Francois Varret,

「光誘起相転移現象を示すスピントロニクス系のヒステリシス現象の特徴」

日本物理学会 秋季大会, 熊本大学,
2009.09.25

⑮ 西野正理, Kamel Boukheddaden, 宮下精二, Francois Varret,

「光誘起相転移現象を示すスピントロニクス系の境界条件によるドメイン形成ダイナミクスの相違」

日本物理学会第 64 回年次大会, 立教大学,
2009.03.27

⑯ 西野正理, Kamel Boukheddaden, 小西優祐, 宮下精二, Francois Varret,

“Dynamical properties of photoinduced phenomena in spin-crossover systems from the view point of elastic interactions”

3rd International Conference on Photo-Induced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT2008), Osaka City University, 2008.11.11

⑰ 西野正理, Kamel Boukheddaden, 小西優祐, 宮下精二, Francois Varret,

“Static and dynamical features of thermal expansion and compression of spin-crossover systems” International conference on molecular-based magnets (ICMM) 2008,

Florence, 2008.09.21

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/NISHINO_Masamichi-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西野 正理 (NISHINO MASAMICHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・計算科学センター・主任研究員

研究者番号：80391217

(2) 研究分担者

宮下 精二 (MIYASHITA SEIJI)

東京大学・理学系研究科・教授

研究者番号：10143372

(3) 連携研究者

なし