

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540381

研究課題名(和文) 弾性的長距離相互作用がある系での新奇光誘起相転移ダイナミクス

研究課題名(英文) Novel dynamics of photo-induced phase transitions in systems with elastic long-range interactions

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・理論計算科学ユニット・主幹研究員

研究者番号：80391217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：光、温度、圧力等で誘起される相転移現象は、スピncrossover系などで見られる。その協力現象の機構解明には、格子歪みにより生じる弾性相互作用の性質の理解が重要となる。我々は、理論解析およびシミュレーションにより、相互作用は実効的長距離性を持つ為、核生成が既知のものとは本質的に異なった機構「巨視的核生成機構」で起こり得ることを実証した。また、Lowスピン、Highスピン、中間相、それぞれの相の間の臨界現象は、異なる性質(ユニバーサリティ)であることを示した。また、スピンおよび格子のダイナミクスのタイムスケールの相対関係に依存して界面ダイナミクスの性質が本質的に変化することなども明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Field-induced phase transitions by light irradiation, temperature change, pressure change, etc. are observed in spin-crossover (SC) complexes, etc. For understanding such phenomena, it is important to study the properties of elastic interactions caused by lattice distortion. We clarified that the nucleation mechanism for such systems can be totally different from that of the conventional nucleation theory due to the effective long-range nature of the elastic interaction. Furthermore, we showed that the critical phenomena between the low spin, high spin, and middle phases have different natures (universalities). We also demonstrated that the nature of the interface dynamics between the low and high spin phases essentially depends on the relation between dynamics of spin and that of lattice in the system.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：光誘起相転移 弾性相互作用 核生成 長距離相互作用 ドメイン成長 非平衡ダイナミクス 光スイッチ 磁氣的相互作用

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 光、磁場、温度、圧力などの外部刺激により双安定な状態間をスイッチする現象は、デバイスへの応用の可能性からも注目されている。スピנקロスオーバー系は、その典型例である。その相転移現象においては、分子の電子状態と分子の大きさが連動して変化する。そのために、状態変化とともに格子歪みが生じるが、この歪みにより生じる弾性相互作用が、協力現象に重要であることが明らかにされてきた。しかし、弾性相互作用の性質はまだよく分かっておらず、その理解が相転移機構および光誘起ダイナミクスの機構解明に必須である。

(2) 我々は、分子の大きさを考慮した弾性相互作用のモデルを開発し、局所的な体積変化や歪みが全系に及ぶダイナミクスの方法論を開発してきた。そして、スピנקロスオーバー系の相転移現象のシミュレーションにも成功している。この方法論を発展させることで、上述の弾性相互作用の性質の本質的理解に迫ることが出来ると考えられる。

### 2. 研究の目的

(1) 我々はこれまで、スピנקロスオーバー系などで見られる分子の大きさが変化する事でおこる弾性相互作用は、実効的に長距離に影響することを明らかにしてきたが、その研究をさらに発展させ、短距離相互作用の性質とは異なる弾性相互作用の性質の解明を行う。そして、この系での相転移機構やドメイン形成機構の詳細を明らかにする。

(2) 弾性相互作用の性質の解明のため、新たな理論および計算手法の開発を行う。さらに、理論解析による予想を検証するための実験手法の考案も行う。長距離的な弾性相互作用によって発現する光誘起相の特徴やスイッチングダイナミクスの機構に関して新たな知見を得る。

### 3. 研究の方法

(1) スピנקロスオーバー系は、ユニット分子の電子状態および構造(大きさ)において双安定性をもつが、この双安定性と格子歪みによる弾性相互作用をモデル化し、協力現象の本質を明らかにする。我々がこれまで開発してきたスピנקロスオーバー系のミクロスコピックなモデル化を発展させる。

(2) 理論解析および計算手法の開発も行う。これまでスピנקロスオーバー系に適用できるように分子動力学法やモンテカルロ法などの開発を行ってきたが、それらの方法論を発展させる。これら手法において、スピנקロスオーバー系で重要なエントロピー変化の機構および光励起の効果の取り扱い、温度や圧力の制御機構の導入を行い、光や熱で誘起される協力現象およびダイナミクスの

詳しい解析を行う。

### 4. 研究成果

(1) 弾性的長距離相互作用系における核生成現象の理解において大きな進展があった。核生成は、準安定相と安定相間の不連続な転移で見られる普遍的な現象であり、基礎から応用の広い研究分野できわめて重要なテーマである。伝統的に、たかだかなノメートル程の微視的なスケールで起こる一連の過程だと考えられており、実際に微視的な核生成のみが知られている。そして、核生成理論においては、その表面(界面)と内部の(自由)エネルギーのバランスで決まるある特定の大きさを持つ微視的な臨界核が考慮される。しかし、結晶を構成する分子の大きさの異なる双安定状態を持つことで弾性ひずみが生じるスピנקロスオーバー系のモデルを解析し、弾性ひずみにより遠く離れた分子にまで分子間相互作用がおよぶ系においては、核の臨界的な大きさはある特定の値を持つのではなく、全系の大きさに相対的なものであることを明らかにした(図1)。ここでは、核生成は巨視的な過程になることができ、「巨視的核生成」という新しい概念が得られる。これは、これまでの核生成理論に新たな展開を与える発見である。また、この成果は、系の大きさを調整することで準安定状態の強さやヒステリシスループの幅を制御する(著しく変える)原理を与え、新たな物質設計に利用できる可能性がある。さらに、構造相転移などの未解明な機構にたいしても有用な知見を与えると考えられる。(日刊工業新聞 2012.3.05)

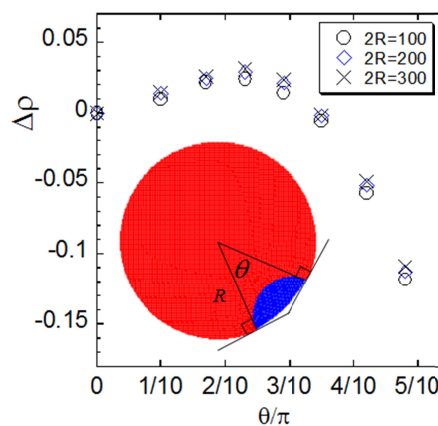
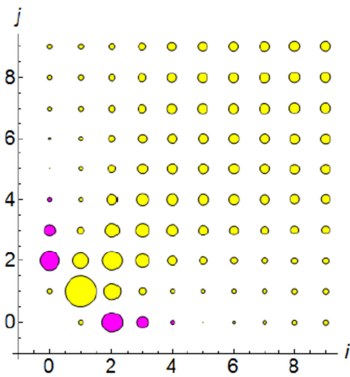
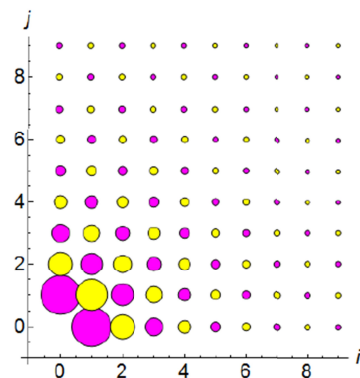


図1 準安定相(赤色)中に角度  $\theta$  で特徴づけられる安定相ドロップレット(青色)が存在する場合の全系のエネルギー密度。エネルギー密度は粒子あたりのエネルギーで、完全な準安定相( $\theta = 0$ の時)を基準にとる。

(2) このスピנקロスオーバー現象において、特に、low spin (LS)から high spin(HS)相への転移の途中でしばしばみられる



(a)



(b)

図2 (a) Ferromagnetic-like 秩序の長距離相関。臨界点よりやや高温  
(b) Antiferromagnetic-like 秩序の短距離相関。臨界点よりやや高側。

antiferromagnetic-like な相への変化においては、短距離相互作用の重要性も指摘されている。この弾性相互作用に短距離相互作用が加わった場合の相転移の理解は、光誘起相転移においても重要となる。我々は、臨界現象に注目して研究を行った。そして、短距離相互作用の効果が、ferromagnetic-like な場合と antiferromagnetic-like な場合で質的に異なる事を示した。ferromagnetic-like な相転移の場合は、弾性相互作用による長距離相互作用が本質的となり(図2(a))、相転移は平均場的に起こり、有限の大きさのドメイン構造が現れる。これに対して、antiferromagnetic-like な相転移の場合、弾性相互作用による長距離相互作用は、antiferromagnetic-like 秩序には本質的な寄与はせず、短距離相互作用によるマクロなドメイン構造が現れ Ising 的な相転移が起こる(図2(b))。短距離相互作用パラメータに対する相図も解析し、二種類の秩序形成における両相互作用の役割について明らかにした。

(3) スピנקロスオーバー系の界面ダイナミクスの研究においても進展があった。我々

の理論解析により、スピンの変化と格子緩和のダイナミクスのタイムスケールの相対関係に依存してスピン状態が作る界面の性質が大きく変化する事を見出した。界面成長ダイナミクスにおいて、界面の幅  $W$  とシステムサイズ  $L$  および時間  $t$  に関して、次のようなスケーリング則がよく成り立つことが知られている。 $W(L, t) \sim L f(t/L^z)$ . ここで  $f(x)$  はスケーリング関数、 $z$  は荒さ指数、 $\nu$  は動的指数。定常状態では、界面幅は  $W(L, t) \sim L$  でスケールされる。

スピנקロスオーバーの2次元系モデルの界面成長の解析において(図3)、格子の緩和が相対的に遅い場合は、短距離相互作用系で見られる界面の特徴が現れる。このとき、界面荒さ指数が  $\nu = 1/2$  となり、しばしば界面成長の実験やシミュレーションにおいて観察されるクラス(KPZ ユニバーサリティクラス)が実現していると考えられる。一方、格子の緩和が速い場合、弾性相互作用の長距離性が界面の性質に影響を与え、その結果  $\nu = 1$  となる。すなわち、両者のタイムスケールの相対関係(比)によってその指数が  $\nu = 1/2$  と  $1$  の間でクロスオーバーすることを見出した。この結果は、この種の系の界面成長ダイナミクスにおいて、相互作用の長距離性と短距離性の現れ方が条件により変化するという重要な性質を示したものである。

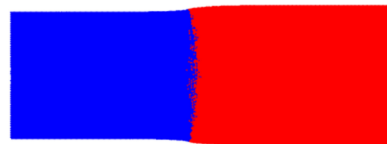


図3 スピנקロスオーバー系の界面成長の様子。青と赤の境界がスピンの界面。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計17件)

M. Nishino, T. Nakada, C. Enachescu, K. Boukheddaden, S. Miyashita,

Crossover of the roughness exponent for interface growth in systems with long-range interactions due to lattice distortion,

Phys. Rev. B 88, 094303-(1-6) (2013). 査読有  
10.1103/PhysRevB.88.094303

M. Nishino and S. Miyashita,

Effect of the short-range interaction on critical phenomena in elastic interaction systems,

Phys. Rev. B 88, 014108-(1-14) (2013). 査読有  
10.1103/PhysRevB.88.014108

A. Slimani, K. Boukheddaden, F. Varret, M. Nishino, S. Miyashita,

Properties of the low-spin high-spin interface during the relaxation of spin-crossover materials, investigated through an electro-elastic model ,

J. Chem. Phys. 139, 194706-(1-8) (2013). 査読有 10.1063/1.4829462

Y. Hirata, M. Nakajima, Y. Nomura, H. Tajima, Y. Matsushita, K. Asoh, Y. Kiuchi, A.G. Eguiluz, R. Arita, T. Suemoto,

Mechanism of enhanced optical second-harmonic generation in the conducting pyrochlore-type  $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ -x,

Phys. Rev. Lett. 110, 187402-(1-5) (2013). 査読有 10.1103/PhysRevLett.110.187402

R. Fukaya, A. Asahara, S. Ishige, M. Nakajima, H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Suemoto, Probing of local structures of thermal and photoinduced phases in rubidium manganese hexacyanoferrate by resonant Raman spectroscopy,

J. Chem. Phys. 139, 084303-(1-7) (2013). 査読有 10.1063/1.4818809

T. Suemoto, S. Sakaki, M. Nakajima, Y. Ishida, S. Shin, Access to hole dynamics in graphite by femtosecond luminescence and photoemission spectroscopy,

Phys. Rev. B 87 224302-(1-10) (2013). 査読有 10.1103/PhysRevB.87.224302

A. Slimani, K. Boukheddaden, F. Varret, H. Oubouchou, M. Nishino, S. Miyashita,

Microscopic spin-distortion model for switchable molecular solids: Spatiotemporal study of the deformation field and local stress at the thermal spin transition

Phys. Rev. B 87, 014111-(1-10) (2013). 査読有 10.1103/PhysRevB.87.014111

C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, L. Stoleriu and A. Stancu,

Monte Carlo Metropolis study of cluster evolution in spin-crossover solids within the framework of a mechanoelastic model,

Phys. Rev. B 86, 054114-(1-7) (2012). 査読有 10.1103/PhysRevB.86.054114

A. Asahara, M. Nakajima, R. Fukaya, H. Tokoro, S. Ohkoshi and T. Suemoto,

Ultrafast dynamics of reversible photoinduced phase transitions in rubidium manganese hexacyanoferrate investigated by CN vibration spectroscopy,

Phys. Rev. B 86 195138-(1-9) (2012). 査読有 10.1103/PhysRevB.86.195138

T. Nakada, T. Mori, S. Miyashita, M. Nishino, S. Todo, W. Nicolazzi and P. A. Rikvold, Critical temperature and correlation length of an elastic interaction model for spin-crossover materials, Phys. Rev. B 85, 054408-(1-8) (2012). 査読有 10.1103/PhysRevB.85.054408

M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, K. Boukheddaden, F. Varret,

“Macroscopic nucleation phenomena in continuum media with long-range interactions”, *Scientific Reports (Nature PG)* **1**, 162-(1-5) (2011). 査読有 10.1038/srep00162

T. Nakada, P. A. Rikvold, T. Mori, M. Nishino, and S. Miyashita,

“Crossover between a Short-range and a Long-range Ising model”,

Phys. Rev. B 84, 054433-(1-9) (2011). 査読有 10.1103/PhysRevB.84.054433

T. Suemoto, H. Nakao, M. Nakajima, and H. Kitagawa,

Time-resolved luminescence spectroscopy of self-trapped excitons in ladder type Br-bridged Pt complexes

J. Chem. Phys. 134, 224503-(1-6) (2011).

査読有 10.1063/1.3595264

〔学会発表〕(計 27 件)

西野正理、宮下精二、C. Enachescu、K. Boukheddaden

スピנקロスオーバー系の協力現象における相互作用の競合の効果

日本物理学会 2014 年 03 月 27 日 東海大学

西野正理、中田 太郎、宮下精二 C. Enachescu、K. Boukheddaden

体積変化を伴う弾性相互作用系での界面荒さ指数のクロスオーバー現象

日本物理学会 2013 年 09 月 21 日 徳島大学

西野正理、宮下精二、C. Enachescu、K. Boukheddaden

フラストレート相互作用のあるスピנקロスオーバー系における秩序化

日本物理学会 2013 年 09 月 21 日 徳島大学

M. Nishino, T. Nakada, C. Enachescu, K. Boukheddaden, S. Miyashita,

Crossover of the roughness exponent for interface growth dynamics in elastic long-range interaction systems,

25th IUPAP International Conference on Statistical Physics, 2013 年 07 月 23 日, Seoul National University, Korea

西野正理、宮下精二、K. Boukheddaden、F. Varret スピנקロスオーバー系の臨界現象における短距離相互作用の効果

日本物理学会 2013 年年次大会 2013 年 03 月 26 日 広島大

西野正理、宮下精二、K. Boukheddaden、F. Varret スピנקロスオーバー系におけるドメイン成長日本物理学会

2012 年 09 月 18 日 横浜国大

西野正理、宮下精二、K. Boukheddaden、F. Varret 弾性的長距離相互作用系における界面成長 非平衡系の物理 2012 年 08 月 01 日 湯川記念館

T. Suemoto,

Observation of laser ablation dynamics by soft X-ray imaging and interferometry

ISSP International Workshop on Coherent Soft X-ray Sciences

(招待講演)2012 年 06 月 29 日 東京大学物性研究所

M. Nishino,

Macroscopic nucleation and dynamical features

caused by spin and lattice degrees of freedom in spin crossover systems,  
International Workshop PDSTM 2012(招待講演)  
2012年05月23日, CNRS campus of Meudon-Bellevue, Paris, France

S. Miyashita,

Effects of range interaction on the elastic model of the spin-crossover materials,  
International Workshop PDSTM 2012(招待講演)  
2012年05月23日  
CNRS campus of Meudon-Bellevue, Paris, France

T. Suemoto,

Dynamics of photoinduced phase transitions in RbMn[Fe(CN)<sub>6</sub>] studied by CN- vibration spectroscopy - Domain boundary sensitive spectroscopy -  
International Workshop PDSTM 2012(招待講演)  
2012年05月23日 CNRS campus of Meudon-Bellevue, Paris, France

宮下精二, 中田太郎, 遠藤祐介, 西野正理格子変形を伴う双安定状態間の相転移ダイナミクス 日本物理学会 2012/03/26 関西学院大学

西野正理, 遠藤祐介, 中田太郎, 宮下精二, K. Boukheddaden スピנקロスオーバー系におけるスピンと格子自由度の時間スケールの相違により発現する緩和ダイナミクス 日本物理学会 2012/03/24 関西学院大学

末元徹

電荷移動から始まる格子の再構成---遷移金属錯体における光誘起現象  
日本物理学 2011/09/22 富山大学

西野正理, C. Enachescu, K. Boukheddaden, 宮下精二, F. Varret スピנקロスオーバーモデルにおける長距離的弾性相互作用がもたらすスケールフリーな緩和現象 日本物理学会 2011/09/21 富山大学

M. Nishino,

Macroscopic nucleation and scale free phenomena in long-range elastic interaction systems,  
International Workshop on Studies on Phase Transitions (招待講演) 2011/06/09 Tokyo Univ. Yayoi Auditorium

〔図書〕(計 1 件)

C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, "Theoretical Descriptions of Spin-Transitions in Bulk Lattice" in Spin-crossover materials - properties and applications, M. A. Halcrow (ed), John Wiley & Sons, 455-474, 2013.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)  
取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://samurai.nims.go.jp/NISHINO\\_Masamichi-j.html](http://samurai.nims.go.jp/NISHINO_Masamichi-j.html)

日刊工業新聞 2012.3.05 物材機構、物質の核生成に新理論 - 巨視的な過程発見

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・理論計算科学ユニット・主幹研究員  
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

末元 徹 (SUEMOTO, Toru)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号: 50134052