

が得られる。これらの平衡条件式は連立非線型積分方程式であり、解析的に解くことは困難であるので計算機を用いて調べた。まず予備的な計算として、充分低温の領域をスピンは zx 面内に分布する (z 軸となす角: θ) として求めた結果が第1図, 第2図に示されている。異方性が小さいときには通常の ferromagnetic phase のほかに中間濃度領域で松原, 猪苗代¹⁾ の “oblique-ferromagnet” phase が出現していることがわかる。我々の方法によればスピン対についての情報も得られるので, 各相のより詳しい性質が明らかになると期待できる。詳細な数値計算は現在進行中である。

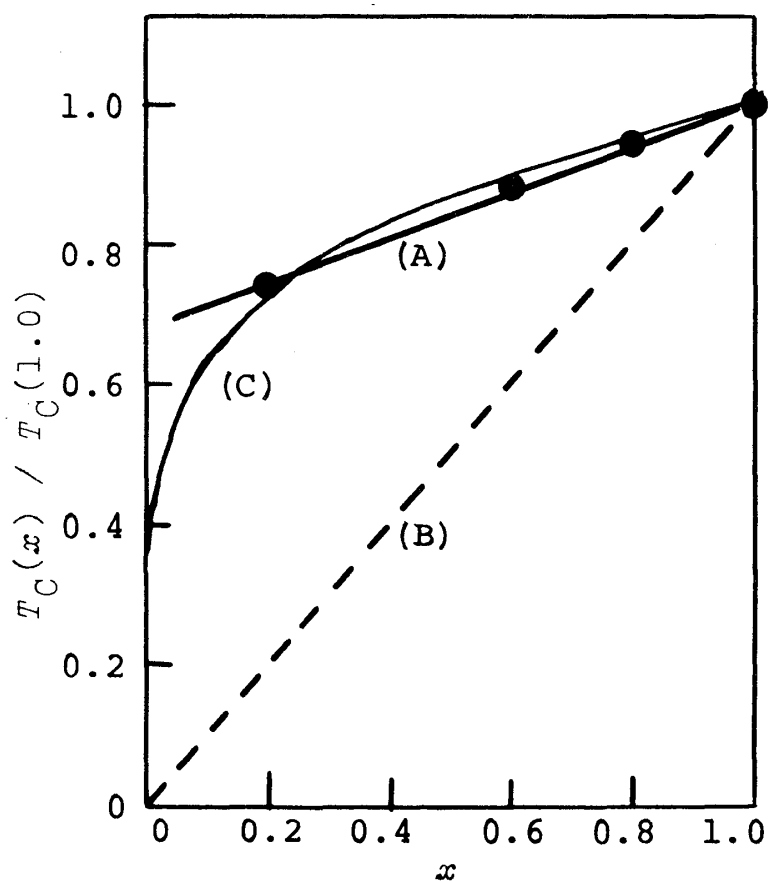
1) F. Matsubara and S. Inawashiro; J. Phys. Soc. Japan, 42 (1977) 1529.

混晶系におけるスピン転移 (Mössbauer 効果)

阪大理 徂 徠 道 夫

低スピンと高スピンのエネルギー準位が交叉する近傍の配位子場強度を有するいわゆるクロスオーバー錯体の協同現象的な相転移現象を, メスバウアー効果, 熱容量, 赤外線吸収を用いて調べ, その特異な相転移機構につき考察を行った。スピン転移によりスピンの多重度が増加する以外に, 錯体分子内の原子間距離が大きく変化する。転移エントロピーへの寄与は, 磁気的なものよりも分子内振動や格子振動の変化によるものの方が大きく, 転移機構もスピン系と格子系のカップリングによるパイエルス的不安定化が起っているように考えられる。熱容量の解析から, スピン転移は約 100 分子を単位とする集団的な転移と推測されたので, 混晶系のメスバウアー効果を調べ, この推論を確かめた。

$\text{Fe}_x \text{Zn}_{1-x} (2\text{-pic})_3 \text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の四種の Fe (II) 濃度 ($x = 1.0, 0.8, 0.6, 0.2$) につき 10 ~ 300K で ^{57}Fe スペクトルを測定した。低温で低スピン $^1\text{A}_1$ ($S = 0$) 状態にある分子が約 110K 前後でスピン転移を起し, 室温では高スピン $^5\text{T}_2$ ($S = 2$) 状態に変化する。鉄核の位置における s 電子密度に関係した異性体シフトおよび電場勾配に関係した四極子分裂が濃度 x に依存しないのに, スピン転移温度 T_c は x により変化



した。この変化は図の直線(A)で示したように $T_c(x)/T_c(1.0) = 0.33x + 0.67$ なる直線
 で表わされる。相互作用が無遠迄及ぶ分子場近似 $T_c(x)/T_c(1.0) = x$ (直線(B)) よりも
 勾配ははるかにゆるい。また直線(A)は $x=0$ で有限の温度になるのも理解しがたい。
 臨界濃度が存在する様子もなく、近似的に $T_c(x)/T_c(1.0) = x^{1/5}$ (曲線(C)) でも表わ
 されることから、転移温度が濃度 x の大きいところであまり影響を受けていないこと、
 換言すれば長波長の格子振動モードとのカップリングが考えられ、熱容量解析から推論
 された集団的スピン転移と、格子系とのカップリングに符合しているように思われる。