

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	わたなべ ひろし 渡邊 浩
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科 物理学・宇宙物理学 専攻
(学位論文題目) 複数の秩序変数が競合する系における光誘起相転移現象	
論 文 調 査 委 員	(主査) 中 暢子 准教授 川上 則雄 教授 太田 隆夫 教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博士（理学）	氏名	渡邊 浩
論文題目	複数の秩序変数が競合する系における光誘起相転移現象		
(論文内容の要旨)			
本論文は、スピン状態と格子構造という2つの秩序が競合するスピנקロスオーバー錯体結晶における熱的相転移と光誘起相転移、およびそのダイナミクスを、光学的測定、磁気測定、およびX線構造解析により詳細に調べたものである。熱的相転移では2つの秩序変数が同時に変化するのに対して、準安定状態である光誘起相からの緩和過程においては分離して現れることを実験で示した。さらに、2つの擬イジングスピンによる有効ハミルトニアンを用いた現象論的なモデルでこの振る舞いを説明することに成功した。 スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ は基底状態においてはスピンと構造が縮退し同時に变化するが、急冷や光照射によって非平衡状態を作ると容易にその縮退が解けることが知られている。特に相転移点近傍では冷却レートによって高温 (HT) 構造から低温 (LT) 構造への構造相転移の有無が決まるなど、スピンと構造が強く競合していると考えられる。本論文では相転移温度近傍で準安定な高スピン (HS) 状態を急冷および光照射によって作り出し、そのスピン緩和ダイナミクスの温度依存性を測定することでスピンと構造の競合を明らかにした。光によって作られた光誘起 HS (PIHS) 状態からの緩和においては中間状態を経た二段階の緩和が観測された。この中間状態の HS 割合の温度依存性、および近赤外吸収スペクトルを測定することで中間状態が急冷によって作られた状態と同じであり、高温 (HT) 構造を持つことを明らかにした。HT 構造を持った準安定状態である中間状態および急冷状態は 122K で HS 割合が急峻な変化を示し、HS 状態と LS 状態間のスピン転移を示すことがわかった。また 122K 以上ではこれらの準安定状態の寿命は温度の上昇とともに長くなっていき $T_c=132\text{K}\pm 0.2\text{K}$ で発散する臨界緩和現象が見られた。臨界指数は 2.0 ± 0.5 であった。132K 以上では HS 状態は安定であり、LS 状態への観測されないため、この温度によって基底状態が HS-HT 状態から LS-LT 状態へと相転移していると考えられる。また 122K では準安定状態における HT 構造において、HS 状態と LS 状態の安定性が変化しスピン転移現象がおこっていると理解できる。このように、スピンと構造が競合した系においてスピンおよび構造の相転移現象を個々に観測し、理解することに成功した。 次に、スピנקロスオーバー錯体 $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ において磁化率測定と X 線構造解析により、相転移現象の観測を行った。$[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ の熱平衡状態ではスピンと格子は同時に変化し、共にヒステリシスループを伴った温度相転移を示す。光誘起状態からの緩和ダイナミクスにおいては、まず 10K において光誘起状態を作った後、温度を上げていくとスピンは 40K と 60K で二段階の緩和を示した。一方、格子定数は 50K 以下では HT 構造を示す $11.2\text{\AA}$ のまま変化せず、60K 付近で相分離現象を伴って急峻に変化し LT 構造を示す $10.8\text{\AA}$ となった。このようなスピンと格子の分離は光誘起状態の時間発展においても見られた。スピンは			

45Kにおいて光照射を切った後すぐに緩和するのに対し、格子は変化せず、高スピン割合が 0.2 以下までスピンの緩和が急峻な緩和を示した。また 50Kにおいてスピンの緩和を測定すると光照射直後から指数関数的な緩和を示し HS 割合約 0.2 へと漸近するが、60 分経過後にさらに HS 割合が約 0.1 に漸近する指数関数的な緩和を示すという、二段階の緩和現象が観測された。

さらに、スピンと構造という競合する二つの擬スピンを用いた Ising-like model を提唱し、このモデルを用いてシミュレーションを行うことで、上述の光誘起状態においてスピンと格子の結合が解け別々に緩和する現象を定性的に再現できることを示した。

(論文審査の結果の要旨)

電子状態やスピン、構造といった複数の秩序変数が存在する系における光誘起相転移現象においては、光照射後の初期過程において電子構造やスピンの変わり、その後構造が変化して、両者の間の結合がピコ秒～フェムト秒の時間スケールで解けることが報告されてきている。しかし、光誘起相からの緩和過程に関する研究例は報告されていない。本論文では、複数の秩序状態が競合しているスピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ および $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ において、基底状態と光誘起状態におけるスピンと構造の相転移ダイナミクスを観測し、光誘起相からの緩和過程において秒～数百分の時間スケールでスピンと構造の結合が解ける現象が起こることを初めて明らかにした。また、これらのダイナミクスを説明するために、スピンと構造の間の相互作用を取り込んだ2つの擬スピンを用いた Ising-like model を提案し、現象を定性的に説明することに成功している。

スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ においては、光照射によって作り出された光誘起高スピン状態が二段階緩和を示すことを見出し、その中間状態を近赤外吸収スペクトルと磁化率の測定によって詳しく調べている。また、 $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ においては、磁化率測定と X 線構造解析を用いて、非平衡状態である光誘起状態の緩和過程を測定した。光誘起状態を作った後に温度を上げていくと、スピンは 40K と 60K で二段階緩和するのに対し、格子の転移は 60K で起きることを示している。また、光誘起状態の時間発展においてはスピン転移が起きたのちに格子の変化が起きることを示している。このように、 $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ においては熱平衡状態で起きる熱的相転移現象においてスピンと格子が結合し同時に緩和するのに対し、非平衡状態である光誘起状態からの緩和過程においてスピンと格子の結合が解け別々に緩和する様子が観測されている。このような結果は、スピנקロスオーバー錯体における相転移ダイナミクスが通常の磁化率測定、赤外吸収測定や X 線構造解析が適用できるほど遅いことを利用して得られたものであり、これまでのピコ秒～フェムト秒の時間スケールではなし得なかった複数の物性測定に成功している点で高く評価される。

スピנקロスオーバー錯体の相転移現象においてスピンを擬スピンとして扱った Ising-like model を用いた研究はこれまでに数多くなされている。これらのモデルは、サイト間の協同性によってヒステリシスを伴った熱的相転移現象、S 字型の緩和現象といった現象が起こることを再現することに成功している。しかし、多くの実験結果に対して熱的な相転移現象と光誘起相転移現象からの緩和現象を同一のパラメーターを用いて再現することができないという問題点があった。さらに、本論文で報告されているような、スピンと構造が競合した系における相転移ダイナミクスを記述することは、このようなモデルで

は不可能である。本論文ではスピンと構造という競合する 2 つの擬スピンを用いた Ising-like model を提唱し、このモデルを用いて相転移現象におけるスピンと構造間の相互作用の大きさに対する依存性について議論している。その結果、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ における相転移温度近傍での光誘起状態からの緩和で見られた二段階の相転移現象および $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ において見られた光誘起状態において、スピンと格子が別々に緩和する現象をはじめて定性的に再現することに成功した。このような定性的な理解が得られる理論の枠組みを提案したことは高く評価される。

以上のように、本論文は複数の秩序変数が競合する系における相転移現象を実験および理論により明らかにした先駆的な研究である。論文に報告されている結果は、非平衡相転移における隠れた秩序変数の重要性を明確に示したものであり、当該分野で大きな意義のある結果である。また、競合する 2 つの擬スピンを用いた Ising-like model はマルチフェロイックといった、現在研究が盛んに行われている他の物質系にも適用が可能であると考えられることから、今後のさらなる発展が期待される。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。また、平成 21 年 9 月 29 日論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った。その結果、合格と認めた。

要旨公開可能日： 平成 22 年 12 月 31 日以降