

論文の内容の要旨

論文題目 少数スピン系分子磁性体の中性子動的散乱関数の解明

氏 名 飯田 一樹

本研究では中性子非弾性散乱を用いて分子磁性体 (molecular nanomagnet) の研究を行った。分子磁性体とは、数百の原子・イオンが集まりクラスターを形成し、そのクラスターが周期的に配列している系の事である。クラスターには数個から数十個の遷移金属磁性イオンが含まれている。これらの磁性イオンはクラスター内の磁性イオンとは互いに磁気相関を持つが、クラスター間には超交換相互作用を媒介する陰イオンが少ないため、そしてクラスター間の距離が 10 Å 程度と遠いので磁気双極子相互が弱いためほとんど磁気相関がない。そのためそれぞれの磁気クラスターは孤立磁気量子系を形成していると思なす事ができる。

分子磁性体は孤立量子系の集合体である事から、系の物性、特に磁性を議論するためにはクラスターの持つスピンハミルトニアンを知らねばよい。さて中性子非弾性散乱はゼロ磁場での測定が可能な事から、スピンハミルトニアンを決定するのにきわめて有効な実験手法である。しかし、分子磁性体が強い非干渉性散乱体である水素を多量に含む事、さらに大きな単結晶を得ることが難しい事から、分子磁性体の研究において中性子非弾性散乱はこれまであまり用いられてこなかった。一方、中性子非弾性散乱を用いた分子磁性体の研究はいくつか報告されていたが、散乱関数を厳密に計算して、クラスターのハミルトニアンを決定したという研究はこれまで報告されていなかった。

そこで私は、分子磁性体に対する中性子非弾性散乱の解析手法を以下のように確立した。まず数値的・解析的手法を用いてクラスターのスピンハミルトニアンを厳密対角化する。そして Monte-Carlo 法を用いて粉末試料の散乱関数を計算する。さらに装置分解能関数を考慮したものを計算結果とし、実験で得られた中性子非弾性散乱スペクトルを fitting する。このようにしてスピンハミルトニアンのパラメータを決定するという手法である。さらに励起の Q 依存性を計算し、実験結果と比較した。それは以下のためである。分子磁性体は局在励起であるため分散関係は持たないが、複数個の磁性イオンの相関であるため磁気励起は Q 依存性を持つ。そのため、 Q 依存性の実験結果と計算結果を比較する事で、励起の起源を知る事ができる。分子磁性体における、この Q 依存性の重要性も本研究で明らかになった。

本研究で扱った分子磁性体は V_3 、 Cu_3 、 Ni_4 、 Mn_6 の 4 種類である。 V_3 と Cu_3 は反強磁性三角リングクラスター、 Ni_4 は反強磁性正四面体クラスター、 Mn_6 は強磁性六角リングクラスターである。 V_3 と Cu_3 は磁性イオンが $s=1/2$ のスピンを持ち、クラスター内の磁性イオンのサイト数も 3 と少ないため、状態数は 8 である。一

方、 Mn_6 は Mn イオンがそれぞれ $s=5/2$ のスピンをもち、サイト数も 6 と多いため状態数が 46656 と大きい。また Ni_4 は、その状態数がおよそこの中間に分類されるクラスターである。このように、異なる空間配置からなるクラスター、強磁性クラスターや反強磁性クラスター、又、状態数が小さい量子的なクラスターから、状態数が大きいクラスター等を幅広く扱う事で私が確立した上記の分子磁性体に関する中性子非弾性散乱の解析手法が有効であるかどうかを確かめた。

本研究の目的は、分子磁性体に対する中性子非弾性散乱実験の方法を確立し、さらにそれを幅広い系に適用し分子磁性体の研究における中性子散乱分光法の有用性を実証する事である。もうひとつの目標は、それぞれの分子磁性体においてこれまで解明されていなかった事を、中性子非弾性散乱を用いて解決する事である。後者点については以下に、それぞれの物質について個別に述べる。

V_3 は $s=1/2$ のスピンをもち V イオンが三角形の頂点に存在し、反強磁性交換相互作用で結びついているクラスターである。クラスターの基底状態は、全スピン S_{total} を用いると、 $S_{total}=1/2$ である。この V_3 にミリ秒のオーダーのパルス磁場を印加すると、半磁化課程を伴う磁化曲線を示す。この半磁化課程を説明するために、理論的に Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用が提唱されている。しかし、これまでは DM 相互作用はその大きさが小さいために、パラメータの大きさが見積もられていなかった。そこで本研究の V_3 における目標は中性子非弾性散乱によって半磁化課程の原因である DM 相互作用の大きさを決定する事である。上記で述べた分子磁性体における中性子非弾性散乱の解析手法を用いて、基底状態 $S_{total}=1/2$ から励起状態 $S_{total}=3/2$ への励起スペクトルから、交換相互作用と DM 相互作用からなるハミルトニアンを決定した。さらに得られたハミルトニアンが磁化率や半磁化課程等のマクロスコピックな物性を説明できるハミルトニアンである事を確認した。

Cu_3 は V_3 と同じく $s=1/2$ のスピンの Cu イオンが三角形の頂点に存在し、反強磁性交換相互作用で結びついているクラスターである。基底状態も V_3 と同じく $S_{total}=1/2$ である。 Cu_3 においては V_3 で観測する事ができなかった DM 相互作用の直接の観測、つまり基底状態 $S_{total}=1/2$ の分裂の観測と、パルス磁場磁化曲線中のヒステリシスの原因を探る事を目的として研究を行った。まず、 V_3 と同様に基底状態 $S_{total}=1/2$ から励起状態 $S_{total}=3/2$ への励起スペクトルから、交換相互作用と DM 相互作用からなるハミルトニアンを決定した。次に高エネルギー分解能をもち中性子散乱分光器において $S_{total}=1/2$ の分裂を観測し、DM 相互作用が確かに存在する事をミクロスコピックに確認する事に成功した。さらに非弾性散乱ピークの温度変化からクラスターの持つスピン状態がフォノンにほとんど影響を受けていない事を発見した。この事はスピン状態とフォノンの結合が小さい事を示唆していると考えられる。

Ni_4 は $s=1$ のスピンをもち Ni イオンが四面体の頂点に存在し、互いに反強磁性交換相互作用で結びついている分子磁性体である。基底状態は $S_{total}=0$ である。高磁場までの磁化測定から、交換相互作用定数が磁場依存するという報告がされている。つまり Ni_4 においてはスピン格子相互作用が極めて強いと予想される。にもかかわらず、 Ni_4 のスピンハミルトニアンは磁場応答のみによって決定されてきた。そこで本研究ではゼロ磁場での中性子非弾性散乱から Ni_4 の真のハミルトニアンを決定する事をこの物質における目標とした。本研究で確立した手法から、全ての $S(|Q|, hw)$ 領域における中性子非弾性散乱結果を説明できるハミルトニアンを得る事に成功した。さらに磁場中での中性子散乱実験や圧力下での磁化測定から、強いスピン格子相互作用を示唆するというこれまでの報告と一致する結果を得た。

Mn_6 は $s=5/2$ のスピンをもち Mn イオンが正六角形の頂点に存在する分子磁性

体である。隣り合うイオン間に強磁性交換相互作用が働いており、基底状態は $S_{\text{total}}=15$ となる。粉末試料の Mn_6 の $\chi T - T$ plot (χT : 磁化率に温度をかけた値) から、これまで報告されていなかった反強磁性相関の存在を示唆する結果を得た。そこで中性子非弾性散乱によってこの反強磁性相関の原因を解明する事を Mn_6 における目標として研究を行った。中性子非弾性散乱の結果は Mn_6 クラスタ内での磁気相関では実験で得られた $S(|Q|, hw)$ 、特に Q 依存性を説明できない事が分かった。そこでクラスタ間の反強磁性交換相互作用を導入し、2つのクラスタからなるモデルを用いると、中性子非弾性散乱の結果を全て説明できることが分かった。この結果は、分子磁性体におけるクラスタ間の相関をミクロスコピックに直接観測した最初の例である。特に、 Mn_6 ではこれまでに 1.5 K までには長距離磁気秩序が観測されていないにもかかわらず、このようなクラスタ間の相互作用が観測された事は興味深い。さらに圧力下での磁化測定から、圧力を加えるとクラスタ間の距離が縮まるため、反強磁性の相関が増大する事が分かった。

以上まとめると、本研究ではこれまで確立されていなかった分子磁性体における中性子非弾性散乱の解析手法を確立した。つまり、散乱強度を厳密に計算し、非弾性散乱スペクトルを fitting し、スピンハミルトニアンとそのパラメータを決定する。さらに Q 依存性の実験結果と計算結果を比較する事で励起の起源の議論をする事にも成功した。さらにこの手法を用いて以下のように個々の分子磁性体の物性を議論した。 V_3 では、交換相互作用と DM 相互作用からなるスピンハミルトニアンを決定した。また Cu_3 においては半磁化課程の原因である DM 相互作用の直接の観測に成功した。さらにヒステリシスの原因を解明するヒントとなる高温まで消えない非弾性散乱ピークを観測した。 Ni_4 ではゼロ磁場において $S(|Q|, hw)$ をよく再現するスピンハミルトニアンを求める事に成功し、さらに磁場・圧力応答から強いスピン格子相互作用を示唆する結果を得た。 Mn_6 においては、 $\chi T - T$ plot からこれまで報告されていなかった反強磁性相関を発見し、中性子非弾性散乱の Q 依存性からその起源がクラスタ間の反強磁性相互作用であることを解明した。さらに、圧力下においてこの反強磁性相関が強められる事を確認した。