

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 飯田 一樹

本論文で取り上げられている分子磁性体 (molecular nanomagnet) とは数個から数十個の磁性イオン (スピン) がなす磁気クラスターが周期的に配列している物質である。磁気クラスター間は十分に離れておりその間の相互作用は十分に弱いため、個々のクラスターはほぼ孤立量子系と見なす事ができる。このような少数量子スピン系では、系の量子性が強く現れるため量子トンネリングや巨視的量子コヒーレンス等の興味深い物性が見られる事が知られているが、それらの現象の理解には微視的モデルハミルトニアンおよびそのパラメータの精密決定が欠かせない。本博士論文では、中性子非弾性散乱手法を用いて、空間対称性、スピン量子数、構成スピン数の異なる 4 種類の分子磁性体の微視的モデルハミルトニアン構築とそのパラメータ決定を行い、それらに見られる特徴的な量子現象の原因を確定した。この過程で、モデルハミルトニアンに対する中性子散乱関数の一般的な計算方法を確立し、粉末中性子非弾性散乱データから得られる豊富な情報 (強度のエネルギー・波数依存性) を用いたパラメータ決定の優位性を実証した。本論文は 8 章からなる。以下に各章の内容を概説する。

第 1 章ではこれ迄の分子磁性体研究の歴史がまとめられている。

第 2 章では中性子散乱の基礎がまとめられている。

第 3 章では本研究で開発された粉末試料分子磁性体の中性子散乱関数測定値を用いたモデルハミルトニアンおよびそのパラメータの決定法が記されている。モデルに対する散乱関数計算においては、状態数の小さな系に対しては厳密対角化、大きな状態数の系に対しては既約テンソル法を用いた固有状態および行列要素計算が用いられている。さらに、粉末平均に関してはモンテカルロ法を用いた有限数サンプリングが行われている。個々の計算方法の多くは既に報告されているものではあるが、それらの手法を有効的に組み合わせる事で、従来精度に疑問のもたれていた粉末試料散乱関数のエネルギー・波数依存性を現実的な計算量で十分精密に求める方法を確立している。さらに、その手法を用いることで、他の実験手法に比較して曖昧さの少ないハミルトニアンパラメータ決定を可能にしている。

第 4 章では $s=1/2$ 三角スピクラスタ物質である V_3 の研究結果が記述されている。 V_3 クラスタではパルス磁場中での磁化測定で磁化が $1\mu B$, $2\mu B$, $3\mu B$ と整数で変化する事が知られていたが、この中で $2\mu B$ のステップは古典的には理解出来ない。この所謂半磁化過程はハミルトニアン中にジャロシンスキー守谷(DM)相互作用が存在する為と考えられていたが、その大きさは見積もられていなかった。本章では、 $s=1/2$ から $s=3/2$ への遷移に対応する中性子非弾性散乱ピークを観測し、そのピーク幅から $s=1/2$ および $s=3/2$ 準位の分裂幅を決定する事で DM 相互作用の大きさを見積もっている。

第 5 章ではやはり $s=1/2$ 三角スピクラスタ物質である Cu_3 の研究結果が記述されている。 Cu_3 クラスタは V_3 と同様に半磁化過程を示すが、 $2\mu B$ 磁化がより明確に観測される等、より強い DM 相互作用が示唆されている。本論文では $s=1/2$ から $s=3/2$ の励起を中性子散乱で観測する事、さらにそれらの散乱強度の波数依存性から励起準位のアサインメントを確認する事を

行い、モデルハミルトニアンのパラメータ決定を行っている。さらに、Cu₃ に対しては基底 $s=1/2$ 2重項 (が2重縮退しており合計4準位) の分裂を 0.103meV のピークとして直接観測する事に成功し、これよりこの系の DM 相互作用を完全に確定した。さらに非弾性散乱ピークの散乱強度の温度依存性から Cu₃ におけるスピン系が他の摂動項 (フォノン等) から良く独立していると考えられる事が示されている。

第6章では、 $s=1$ スピンが近似的に正4面体を形成し反強磁性的に相互作用する Ni₄ スピクラスタについて記されている。この物質は過去の研究から磁化のステップが磁場に等間隔ではない為に、磁場依存する相互作用パラメータ等が提案されていたが、無磁場でのスピハミルトニアンは決定されていなかった。本章では交換相互作用、シングルイオン異方性、双二次交換相互作用からなるモデルハミルトニアンを仮定し、中性子非弾性散乱スペクトルを再現する無磁場でのハミルトニアンパラメータを決定した。また磁場中の中性子弾性散乱から強いスピン格子相互作用が示唆されている。

第7章では $s=5/2$ が強磁性的にカップルした6角リングを形成する Mn₆ に関する研究結果が記されている。本研究で行われたバルク磁化率測定よりこの系に反強磁性的なクラスター間相互作用が示唆されたが、これに対応して中性子非弾性散乱スペクトル中には $\hbar\omega = 0.54 \text{ meV}$ のクラスター内相互作用に対応する非弾性散乱ピーク、さらに $\hbar\omega = 0.26 \text{ meV}$ のクラスター間相互作用に対応する非弾性散乱ピークが観測された。即ち、2つ以上のスピクラスタ間に低温で量子コヒーレンスが発達しその結果エネルギー準位が分裂するというモデルが提案されている。この結果は巨視的量子コヒーレンスの観点からも興味深い。

第8章では、本研究の成果がまとめられている。

付録として中性子散乱の解析例、様々な方向・サイト依存性を持つ DM 相互作用の行列要素計算例、既約テンソル法が紹介されている。

以上をまとめると、本論文は空間対称性、スピン量子数、構成スピン数の異なる4種の分子磁性体に対して中性子非弾性散乱を駆使する事により、それらのモデルハミルトニアンを決定し、バルク測定においてそれぞれの分子磁性体に見られていた興味深い量子現象の起源を徹底的に解明した。審査会では、他の手法に対する優位性を明確にする事、有限サイズクラスター系研究における本研究成果の位置付けを明確にする事等のコメントがあったが、本論文では、孤立少量量子スピン系と考えられる系からクラスター間の相互作用が無視できない物質迄の系統的な研究結果が示されており、特に、後者ではクラスター間の量子コヒーレンス形成が観測されるなど、今後の分子磁性体研究に新しい切り口を与える知見を得たと言える。さらに、研究の過程で、粉末分子磁性体試料の中性子非弾性散乱スペクトルをモデルハミルトニアンから求まる計算散乱関数と最小自乗フィットする事で、ハミルトニアンパラメータを決定する手法を開発している。用いられた個々の手法は既に知られている物ではあったが、それらを組み合わせる事でリーズナブルな計算量で実験値からハミルトニアンパラメータを決定できる事を実証する事で、中性子散乱研究に新しい精密性をもたらしたと言える。

よって本論文は物性科学・理工学の発展に寄与するところ大であり、博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。