

氏名(本籍)	たか いし しん や 高石慎也(山口県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第3119号
学位授与年月日	平成15年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Magnetic Structures and Spin Dynamics in $S = 1/2$ One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnetic Systems ($S = 1/2$ 一次元 Heisenberg 反強磁性系の磁気構造とスピンドYNAMIX)
主査	筑波大学教授 理学博士 池田龍一
副査	筑波大学教授 理学博士 岡本健一
副査	筑波大学教授 理学博士 新井達郎
副査	筑波大学教授 理学博士 大塩寛紀

論文の内容の要旨

本論文は、ハロゲン架橋錯体の中で特異的に電子スピン間に極めて大きな反強磁性的相互作用を持つ一次元常磁性金属錯体 $[\text{NiBr}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ のスピン構造とスピンドYNAMIX を論じたものである。

ハロゲン架橋一次元錯体は2, 4 価の混合原子価状態を形成するものがほとんどであるのに対し, 例外的に3 価の常磁性一次元鎖構造を持つ $[\text{NiBr}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ ($\text{chxn} : 1R, 2R\text{-cyclohexanediamine}$) は典型的な $S = 1/2$ の一次元反強磁性電子系であり, 強い量子効果によって絶対零度においても, 長距離のスピン秩序が実現せず, ゼロ点揺らぎが残る系として注目されている。さらに, 電子スピン間に前例ない大きな一次元磁気相互作用 (J) を持つことが種々の研究によって予想され, 強相関電子系として興味を持たれているが, 余りにも大きい J 値のため, 通常の磁化率測定ではその値を決定できず, その特異な磁気構造が明らかにされることなく現在に至っている。著者はこの Ni 錯体の大型で高純度の単結晶を電解酸化法で作成する方法を長期間の試行錯誤によって確立し, 数mm 角の単結晶を数ヶ月掛けて育成する技術を完成した。著者は単結晶を使って, 磁化率, ^1H NMR 緩和時間, ESR スペクトル, NQR 周波数, 発光スペクトルの温度依存の測定を行い, 特異の磁気構造とスピンドYNAMIX を明らかにすることを試みている。まず, 正確な一次元磁気構造を決定するため, 中性子の非弾性散乱実験によるスピン波動起エネルギー測定を行っている。又, 固体 NMR 装置を用いて測定した低温のプロトンスピン緩和の実験結果を, 最近報告された $S = 1/2$ の Heisenberg 一次元系の緩和理論に従って解釈し, J 値の実験的予測に成功し, 2500K という前例のない大きな交換相互作用の存在を証明した。更に, 可視・赤外領域での単結晶発光スペクトル測定から, 磁気励起エネルギーの光学測定にも成功している。また, 低温部の磁化率が理論的予想から外れている点, ^1H NMR の緩和時間が同じ温度領域でスピンの揺らぎによる極小を示した点に注目して, 低温において Spin-Peierls 転移を起こす可能性を追求した。その目的に最適であるが, 測定が極めて困難といわれる臭素核の核四極共鳴の測定に成功し, 100K 以上で1本であった共鳴線が40K 以下で2本に分裂することを発見し, 低温で一次元鎖が歪み, 2種類の臭素核が存在することを明にした。この核四極共鳴の結果及び発光スペクトルが低温で分裂することを含めて判断し, 低温領域において歪みが極めて小さい Spin-Peierls 転移が存在することを示した。

審査の結果の要旨

ハロゲン架橋錯体はほとんどのものが2価と4価の混合原子価状態を形成するが、特異的に3価の平均原子価をとる常磁性錯体 $[\text{NiBr}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ は例外的に大きなスピン間の相互作用をもつ系として全世界で注目され、種々の研究結果が報告されている。しかし、特異な性質を示すため、不明の点が多く、著者が新たに中性子非弾性散乱、磁気共鳴、発光スペクトル測定などのこれまでに報告のない新手法を用いて、問題解決を試みている点が評価できる。著者はこの研究の鍵は高純度の試料を用いることであることを見抜き、新合成法に用いて、数ヶ月の長時間を費やして高純度単結晶試料合成を行っている。この試料を用いて、新手法を用いた研究を行い、これまで得られなかった、一次元系内のスピン間交換相互作用の大きさを決定し、これまでに報告されている一次元系では最大の相互作用を持つ系であることを示した。また、この系が、金属錯体の一次元系では初めて、低温で Spin-Peierls 型の転移を示すことを見出している。このように、著者は $[\text{NiBr}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ がこれまでにない顕著な特性を有する1次元金属錯体であることを示した点は高く評価することができる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。