

審査の結果の要旨

氏名 植松 大介

従来、磁性の教科書では、ランタノイドの 4f 軌道の磁性はスピンと軌道の角運動量が合成された状態が良い出発点となるのに対し、遷移金属の d 軌道では、軌道角運動量が凍結し、主にスピンだけが磁性を担うものとされていた。しかし、2007 年に層状イリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 においてスピンと軌道の角運動量が結合した $J_{\text{eff}}=1/2$ と称される状態が提唱されて以来、イリジウムの 5d 電子のスピンと軌道の状態に関する研究が盛んになっている。本論文では、パイロクロア構造を持つ $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、および、異なる構造を有する Sr_4IrO_6 の計 3 種類のイリジウム酸化物を対象とした共鳴 X 線非弾性散乱分光とクラスター解析が行われ、波動関数と $J_{\text{eff}}=1/2$ 描像に関する議論が展開されている。

本研究に関する審査は以前 2 度にわたって行われている。実験結果の解釈、クラスター計算のモデルの取り扱い等についての疑問等が指摘され、合格と認められるまでには至っていなかった。これらの指摘事項を受けて、提出者が解析を加え、記載内容についても修正を行った結果を審査用の論文として再度提出した。今回、その論文について新たに審査を行った。

本論文の構成は以下のとおりである。第 1 章は、序論として、イリジウム酸化物系において $J_{\text{eff}}=1/2$ 状態が提唱されるに至った背景と、その後の研究の状況が共鳴 X 線磁気散乱を中心に述べられている。さらに、 $J_{\text{eff}}=1/2$ 状態かどうかをどのように判断するべきかについて著者の見解が示され、本論文の研究目的が書かれている。第 2 章で、実験及び解析の方法についてまとめたのちに、第 3 章では実験の結果ならびに IrO_6 クラスター計算を用いた波動関数の推定が示され、三種類のイリジウム酸化物すべてで $J_{\text{eff}}=1/2$ 描像が成立していることが述べられている。第 4 章で総合的な議論が行われ、第 5 章で本論文の総括が記載されている。さらに第 6 章では、補遺として、実験と解析の結果の細部に関する記載がある。

本論文では、まず、スピン角運動量と軌道角運動量の結合と比べて八面体結晶場だけが非常に強くその他のエネルギースケールが無視できるような $J_{\text{eff}}=1/2$ 状態ではスピン角運動量と軌道角運動量の内積の期待値の符号が正となることに注目し、その符号によって $J_{\text{eff}}=1/2$ 描像が成立しているかどうかを判定できると提唱している。 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の共鳴 X 線非弾性散乱分光測定では、3eV より小さな移行エネルギー領域で 3 つのピークの重畳として解釈できることを示し、さらに、この 3 つのピーク構造が温度変化による常磁性金属から反強磁性絶縁体相への相転移に鈍感であることを明らかにした。さらに、よりバンド幅が大きく低温まで金属状態を保つ $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ においても、似通ったスペクトルが観測されることを示した。これらを解釈するために、三方晶的にひずんだ IrO_6 クラスター中の d 電子の対角化計算を行い、強い八面体結晶場によって分離した t_{2g} 軌道がスピン軌道相互作用と構造解析の結果得られている三方晶ひずみを取り入れることによる分裂を定量的に評価している。その結果、実験結果を大まかに再現できることを示した。この結果を受けて、 IrO_6 八面体のひずみが小さい物質としての Sr_4IrO_6 を対象とした結晶の育成と評価、共鳴 X 線非弾性散乱分光が行われている。その結果、三方晶ひずみが小さければ 2 ピーク構造になるとの予想に反して、3 ピーク構造が残ることが実験から示

されている。これに関しては最初に IrO_6 クラスタ内での電子間相互作用が利いている可能性が検討されたが、分裂幅の解釈ができないとされている。 Sr_4IrO_6 の電気伝導度がパイロクロア系と比べて格段に低く静電遮蔽が利きにくいことを考慮し、より遠くのイオンからのクーロン相互作用を考慮することで、3 ピーク構造を説明することに成功した。さらには、第一原理バンド計算によって、ハバード相互作用項がなくても t_{2g} 軌道が3つに分裂することを確認し、3 ピーク構造の本質が遠くのイオンからのクーロン相互作用であることを結論付けている。

共鳴 X 線非弾性散乱分光のピーク構造を再現するようなクラスタ計算の物理パラメータから 5d 電子状態を再構成したところ、スピン角運動量と軌道角運動量の内積は、パイロクロア酸化物で 0.58、 Sr_4IrO_6 で 0.77 と計算された。理想的な $J_{\text{eff}}=1/2$ 描像での値は 1 であり、それよりは小さいものの、十分に $J_{\text{eff}}=1/2$ 描像が成立しているとの結論を得ている。

以上の結果は、 $J_{\text{eff}}=1/2$ 描像について様々な議論が行われており必ずしもコンセンサスが得られていない中で、 $J_{\text{eff}}=1/2$ 描像の成否について統一的な解釈を可能にする意義深い研究となっている。

なお、本論文第 3 章は石川洵、E. O. Farrell、中辻知、高木英典、吉田雅洋、杉本邦久、水木純一郎、石井賢司、有田亮太郎、佐賀山基、有馬孝尚各氏との共同研究であるが、実験及び解析は申請者が主体として行われたものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（科学）の学位を授与できると認める。

以上 1 9 6 6 字