

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 張 成燾

量子スピン液体は、量子ゆらぎによって磁気秩序の形成が妨げられることで実現する量子状態の一つである。そこでは、磁気モーメント間の量子的な絡み合いによるトポロジカル秩序や、マヨラナ粒子やエニオンといった新奇な準粒子が発現する可能性があるため、磁性の分野だけでなく、量子計算を実現する舞台として量子情報の分野からも注目を集めている。最近になって、キタエフ模型と呼ばれる可解模型が提案され、その基底状態で実現するキタエフ型の量子スピン液体の実現が世界的な研究の一大潮流となっている。これまで、Jackeli と Khaliullin によって提案された機構に基づいて、 d^f 低スピン電子配置をもつイリジウムやルテニウムイオンを含む化合物が主な候補物質として研究されているが、キタエフ量子スピン液体の物理を解明するためには、さらなる物質開発が期待されている。本論文では、これまで研究例の少ない f 電子系に着目し、第一原理計算に基づいたマテリアルデザインを行うことで、キタエフ量子スピン液体の新しい候補物質の探索を行った。その結果、擬 2 次元ハニカム構造や 3 次元ハイパーハニカム構造を持つ A_2PrO_3 (A はアルカリ金属) において、既存の d 電子系候補物質にはみられない反強磁性的なキタエフ型相互作用が現れることを明らかにした。

本論文は英文で執筆されており、以下の 6 章からなる。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、量子スピン液体に関するキタエフ模型を中心とした最近の研究を概観している。とりわけ、Jackeli-Khaliullin 機構に基づいた候補物質の現状をとりまとめ、本論文の研究動機を述べている。

第 2 章では、本研究で用いた計算手法を示している。具体的には、第一原理計算による構造最適化と電子状態計算、最局在ワニエ関数を用いた多軌道ハバード模型の構築、様々な f 電子配置に対する多重項の分類法、強結合極限からの摂動展開による有効擬スピン模型の導出、基底状態探索に用いる厳密対角化法の概要を述べている。

第 3 章では、奇数個の f 電子を持つ全ての $4f$ 電子配置について多重項分裂の様子を調べあげている。クーロン相互作用のもとでの多重項から出発し、スピン軌道結合の効果を Russel-Saunders スキームによって取り扱い、結晶場分裂については Lea, Leask, Wolf らによる手法を用いることで基底状態を求めている。その結果、キタエフ型の相互作用を実現する上で重要となるクラマース二重項状態が、 $4f^1, 4f^2, 4f^3, 4f^{13}$ 電子配置において実現しうることを示している。さらに、これらの電子配置をとりうるイオンを持つ物質群から、過去にいくつかの合成歴があり、様々な多形を示す A_2PrO_3 (A はアルカリ金属) を、本研究の研究対象に定めている。

第 4 章では、擬 2 次元ハニカム構造を持つ A_2PrO_3 におけるキタエフ模型の実現可能性を詳細に調べている。 $A=Li, Na, K, Rb, Cs$ の全ての場合において、第一原理計算を用いた構造最適化と電子状態計算から、第 3 章での期待通り、 Γ_7 対称性を持ったクラマース二重項が基底状態を与えることを示している。その後、最局在ワニエ関数を用いて多軌道ハバード模型を構築し、摂動展開によって Γ_7 二重項を表す擬スピン間の有効相互作用の見積もりを行なっている。その結果、

Jackeli-Khaliullin 機構では実現が難しい反強磁性的なKitaev型相互作用が現れることを明らかにしている。さらに、摂動プロセスを詳細に解析することで、反強磁性的なKitaev型相互作用の実現には、 f 電子波動関数に特有の空間的な異方性と、小さな結晶場分裂が重要な役割を果たしていることを見出している。また、この物質群では、 A サイトイオン半径を小さくすることで、反強磁性Kitaev量子スピン液体に近接した状態が得られることを明らかにしている。

第5章では、3次元ハイパーハニカム構造を持つ β - Na_2PrO_3 について、第4章と同様の解析を行い、3次元Kitaev量子スピン液体の実現可能性を調べている。ここでは、格子構造については実験値を用いた解析を行い、擬2次元ハニカム系の場合と同様に、反強磁性Kitaev相互作用が実現することを明らかにしている。

第6章では、本研究によって得られた成果についての総括と今後の展望が示されている。

以上をまとめると、本論文では、 f 電子系に着目した物質探索を理論的に行うことで、 A_2PrO_3 (A はアルカリ金属) という物質群がKitaev量子スピン液体を実現する舞台とあることを明らかにした。とりわけ、この系では、従来の d 電子系における候補物質群とは異なり、Kitaev相互作用が反強磁性的に現れることを明らかにした。本研究の成果は、量子スピン液体研究に、マテリアルデザインの観点から新しい知見を与えるものであり、今回得られた成果のいくつかは、物性科学・物理工学の発展に大きく寄与すると期待される。以上より、本論文審査委員会において審査員全員一致で、本論文が博士(工学)の学位論文として合格であると判定された。