

論文審査の結果の要旨

氏名 石川 孟

本論文は7章からなり、前文に引き続いて第1章は本論文の基礎となる磁気フラストレーションの概念とこれまでの関連する物質に関する研究について、第2章は実験手法について、第3・4章は歪んだカゴメ格子を有する銅鉱物ボルボサイトの結晶化学と構造転移、および、強磁場磁気相の特徴について、第5章は類似の銅鉱物エンゲルハウプタイトの構造・磁性とボルボサイトとの関係について、第6章はボルボサイト単結晶からベシニエイト単結晶へのトポクティック反応変換とベシニエイトの磁性について、第7章では J_1 - J_2 正方格子を有する新物質 $AMoOPO_4Cl$ の合成と磁性について、最後に研究のまとめと今後の展望について述べている。

第1章では、まず磁性の基本と磁気フラストレーションの概念について一般的な記述があり、次にフラストレート磁性体に期待される新奇な量子相について、幾何学的フラストレーションを有するカゴメ格子反強磁性体と2つの磁気相互作用が競合する J_1 - J_2 正方格子磁性体を例に説明されている。さらに磁性体としての銅鉱物の特徴に関する記述があり、過去のカゴメ格子物質および J_1 - J_2 系物質の研究がレビューとしてまとめられている。

第2章では、本論文においてなされた合成および物性測定実験の手法について述べられている。

第3章では、ボルボサイトの単結晶育成と結晶構造解析の結果、290K以上と155K以下において新しい結晶構造を見出し、中間温度相と合わせて3種の結晶相の存在と2つの構造相転移の詳細を明らかにした。特に高温での相転移が一部の銅イオンの $3d_{x^2-y^2}$ 軌道の向きが変化する「軌道フリップ」転移であることを明確に示し、その起源が層間に存在する結晶水の配向に関係していることを示唆した。通常、大きなヤーン・テラーエネルギーをもつ銅イオンの $3d$ 軌道が温度により変化する現象はほとんど知られておらず、非常に珍しい相転移と言える。

第4章では、ボルボサイト単結晶の磁性について、特に30T以上に現れる広大な $1/3$ プラトーの発見と、その起源が軌道フリップ転移に伴う磁気相互作用の変化による3量体形成にあることが述べられている。さらに飽和磁場近傍に新たな磁気相(N相)が存在することを明らかにし、これがスピンネマティック秩序である可能性を示唆した。

第5章は、ボルボサイトと似た結晶構造を有するエンゲルハウプタイトの合成と構造・磁性について述べている。本物質は最低温までボルボサイトの 290K 以上の高温相と同じ 3d 軌道配列を有し、ボルボサイトと全く異なる磁化カーブを示す。2つの物質の磁性の違いを軌道フリップ転移の有無によって見事に説明し、さらにボルボサイトに見られる大きな試料依存性を、軌道フリップの不完全性に起因する乱れの結果として解釈することができた。

第6章では、構造的に歪みのないカゴメ格子反強磁性体の候補物質としてベシニエイトに着目し、これまで合成できなかった大型単結晶を、ボルボサイト単結晶をトポタクティック反応により直接ベシニエイト単結晶に変換するという新手法により得ることに成功した。これを用いて、9 K 以下に現れる磁気秩序が面内のみに寄生強磁性成分を有する特殊なものであること、これが 3 回対称性の破れた逆三角 120° スピン構造の可能性が高いことを示した。

第7章では、カゴメ銅鉍物以外に取り組んだ物質開発の一例として、 AMoOPO_4Cl ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$)が $\text{J}_1\text{-J}_2$ 正方格子磁性体のモデル物質となることを述べている。 $\text{J}_1\text{-J}_2$ 正方格子磁性体に期待される量子相を実現する物質は知られておらず、また、この物質が Mo^{5+} イオンのスピン 1/2 からなる珍しい系であることから今後の発展が見込まれる。引き続いて最後に全体のまとめと今後の展望が述べられている。

なお、本論文の第3章は山浦淳一、岡本佳比古、吉田紘行、G.J. Nilsen、廣井善二各氏との、第4章は吉田誠、那波和宏、M. Jeong, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier、瀧川仁、小濱芳允、三宅厚志、徳永将史、金道浩一、山浦淳一、岡本佳比古、廣井善二各氏との、第5～7章は岡本佳比古、山浦淳一、矢島健、那波和宏、廣井善二各氏に加えて、第7章は中村夏菜子、吉田誠、瀧川仁各氏との共同研究成果であるが、論文提出者が主体となって分析および検証を行ったものであり、その寄与が十分であると判断する。

以上の主にカゴメ銅鉍物におけるフラストレート磁性に関する研究は、高度な結晶作製技術と構造解析、および先端的強磁場測定との組み合わせにより学位論文申請者が主体的に行ったものであり、極めてオリジナリティーの高い研究である。また、得られた成果も磁性物理学の新たな展開に結びつくものであり、高く評価される。

したがって、博士（ 科学 ）の学位を授与できると認める。

以上 1993 字