

氏名	宮島 瑞樹		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博甲第	6393	号
学位授与の日付	2021年 3月 25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 数理物理学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	アルカリ超酸化物 AO_2 の π 電子磁性と分子配列・軌道秩序の相関に関する研究		
論文審査委員	教授 小林 達生	教授 岡田 耕三	准教授 近藤 隆祐
学位論文内容の要旨			
<p>アルカリ超酸化物 AO_2 ($A = Na, K, Rb, Cs$) はアルカリ金属と超酸化物イオン O_2^- 分子からなるシンプルな系であるが、スピン・格子・軌道の自由度および分子の配向(回転)自由度が存在し、多自由度の複雑に絡み合った物性が期待される。AO_2 は古くから研究がなされた物質であるが、各物質の低温における磁氣的基底状態が明確に決定されておらず、多自由度の結合に関して明らかになっていなかった。</p> <p>本研究では、AO_2 において、各物質で良質な試料を合成し、結晶構造や対称性の变化から分子配列を確定すること、低温での磁氣的基底状態を確定することを目的とした。結晶構造と磁性の関係を考察することで、AO_2 における多自由度の結合に関する知見を得ることを目指した。</p> <p>NaO₂ の磁氣的基底状態とその起源</p> <p>NaO_2 の磁氣的基底状態を明らかにするため、磁化率測定、強磁場磁気測定、各磁気共鳴実験、中性子非弾性散乱実験を行った。これらの結果、NaO_2 の磁氣的基底状態が非磁性状態であることが明らかになった。この非磁性状態の起源が spin Peierls 転移である可能性を考え、非磁性状態における結晶構造、対称性の变化を明らかにするため、放射光 X 線回折実験、中性子弾性散乱実験、Raman 散乱実験を行った。回折実験からは、明確な構造変化は観測されなかったが、Raman 散乱実験の結果、対称性の变化が生じることが明らかになった。したがって、NaO_2 の非磁性状態の起源は spin Peierls 転移であると結論した。</p> <p>CsO₂, RbO₂ の磁氣的基底状態および結晶構造</p> <p>CsO_2 では 1 次元的な磁性を示すが、同じ室温構造を持つ RbO_2 では低次元性は報告されていない。CsO_2 の 1 次元性の起源は 70 K 以下で O_2^- の軌道秩序が生じるためと主張されているが、その結晶構造は明らかになっていない。CsO_2, RbO_2 の結晶構造の違いから、磁性の違いを議論するために、粉末放射光 X 線回折実験を行った。結晶構造解析の結果、結晶構造の違いによって、異なる軌道秩序が生じた結果、磁性の違いが生じると考えられる。また、CsO_2, RbO_2 の磁氣的基底状態を明らかにするため、各磁気測定、ゼロ磁場(ZF)-μSR 実験を行った。その結果、磁氣的基底状態が 3 次元反強磁性秩序相であることが明らかになった。</p> <p>本研究の結果、低温の磁氣的基底状態が NaO_2 では非磁性相、RbO_2 および CsO_2 では 3 次元反強磁性秩序相であることが明らかになった。これらの磁気相は各 AO_2 の結晶構造の違いによって、異なる分子配列および軌道秩序パターンが形成された結果、生じていると考察した。したがって、AO_2 の磁性はスピンと格子、分子配列、軌道の自由度が密接に結合した結果、生じていることが明らかになった。</p>			

論文審査結果の要旨

宮島氏の学位論文は以下で主に構成されている。アルカリ超酸化物 NaO_2 の磁氣的基底状態の解明とその起源、およびアルカリ超酸化物 CsO_2 , RbO_2 の磁氣的基底状態と結晶構造である。学位審査の発表会においては、主に NaO_2 の内容に関して発表が行われた。

本研究では、アルカリ超酸化物 AO_2 の純良結晶の合成方法を確立した上で、その磁氣的基底状態を明らかにし、スピンと分子軌道秩序の相関に関して議論を行なっている。特に、 NaO_2 では逐次的に起こる構造相転移を詳細に検討し、酸素分子軌道の配列の秩序によって実現した 1 次元反強磁性鎖として考察している。様々な実験から低温での磁氣的な基底状態が非磁性であることを確定している。また、その非磁性の起源を明らかにするために、X 線、中性子散乱、ラマン散乱実験を行い、スピンパイエルズ転移であることを初めて明らかにした。この他に、異なる室温構造を持つ CsO_2 や RbO_2 における 3 次元反強磁性秩序の存在を確定し、これらの磁気相が各 AO_2 の結晶構造の違いによって、異なる分子配列および軌道秩序パターンが形成された結果、生じていると考察した。

以上のように、本研究は、未解明であったアルカリ超酸化物磁性体の磁氣的基底状態を様々な実験手法を用いて明らかにし、スピン、格子、軌道自由度、電荷自由度との相関を議論した点に価値があり、分子系の磁性に関する理解を深める成果をあげている。論文および発表会形式の口頭試験の結果、博士（理学）の学位に値するものと判断する。