

近年、遷移金属化合物の物性において、スピンの自由度に加えて軌道の自由度が重要な役割を果たしていることが明らかになり、盛んに研究がおこなわれている。その代表例であるペロブスカイト型マンガン酸化物は、遷移金属の d 軌道が結晶場分裂してできた e_g 軌道の秩序や揺らぎが問題になっているが、軽い遷移金属の酸化物であるペロブスカイト型 Ti 酸化物では、結晶場準位のもう一方の成分である t_{2g} 軌道が秩序を起こす。ペロブスカイト型 Ti 酸化物 $RTiO_3$ における磁気-軌道秩序のパターンや転移温度は、ペロブスカイト構造の A サイトを占める 3 価イオン R^{3+} (希土類または Y) の半径を変えることによって結晶の歪みを変化させ、系統的に変化させることができる。こうしてできた様々な磁気-軌道秩序相からなる相図は、酸素の p 軌道と遷移金属の d 軌道を取り入れた $p-d$ モデルを用いたハートリー-フォック近似計算により説明されてきたが、最近の中性子散乱実験で、この計算では説明できない現象が報告され、議論を呼んでいる。本論文では、これも含めすべての実験結果を説明する新しい軌道秩序モデルを提唱し、その原因として R イオンのつくる結晶場が重要であることを示している。

本論文は本文 6 章と付録からなる。第 1 章では、まず本研究の背景として、ペロブスカイト型 Ti 酸化物の結晶構造と磁気-軌道秩序について紹介し、従来の理解と、それでは説明できない最近の中性子散乱の実験結果について述べている。そして、本研究の目的は、すべての実験結果を統一的に説明する磁気-軌道秩序を提案すること、そしてその磁気-軌道秩序が実際に実現可能であることを理論的に示すことにあると述べている。また、 R イオン半径をパラメータとする強磁性-反強磁性転移が、普通に予想される典型的な 1 次相転移ではなく 2 次的であることを指摘し、これも理論的に解明する必要があると述べている。

第 2 章では、本論文で用いる強結合近似の有効ハミルトニアンを $p-d$ モデルから導いている。モデルのパラメータは、第一原理バンド構造計算や光電子分光の結果を用いて見積もっている。

続く第 3 章では、 R イオンの半径が小さく強磁性を示す物質について、強結合近似有効ハミルトニアンを用いて、実験で観測されている磁気-軌道秩序が起こる機構を調べてい

る。 R イオン半径が小さいと、 TiO_6 8面体のヤーン・テラー歪みは大きくなり、 t_{2g} 軌道のうち2個の軌道が交互に占有される軌道秩序が実現するが、実験で観測される秩序がなぜ実現するか直感的な説明はされていなかった。本論文では、 TiO_6 8面体間の結合の大きな折れ曲がり注目し、従来Ti化合物で無視されてきた e_g 軌道と t_{2g} 軌道の混成を考慮して直感的な説明を与えた。また、 R イオンが大きくなり反強磁性相との境界に近づくとスピン間の結合が2次元的になることを示し、これがスピン揺らぎを誘発しネール温度の低下をもたらすことによって、2次相転移的な相図になると提唱している。

第4章では、 R イオン半径が大きく反強磁性を示す物質について、 p - d モデルを用いたハートリー-フォック近似計算を行っている。従来調べられていなかった軌道秩序パターンをもつ強磁性状態が反強磁性状態に比べて安定化し、 p - d モデルでは実験を説明できないことが示されている。このことが、第5章で新しい結晶場の起源について考察する動機となっている。

第5章では、 R イオン半径が大きい物質、とくに LaTiO_3 の反強磁性の起源について新しい提案を行っている。従来の理論では、 LaTiO_3 の反強磁性は、スピン-軌道相互作用が結晶場に打ち勝ち、軌道が等方的になったためとされていた。しかし、中性子散乱の実験により軌道磁気モーメントの存在は否定され、スピン-軌道相互作用によらない等方的な磁気結合の様式を見つけることが必要となってきた。第4章で示したように、 p - d モデルやこれに基づいた強結合近似有効ハミルトニアンでは実験を説明できない。そこで、 R イオンにより生じる結晶場が t_{2g} 軌道をさらに分裂させると考えたところ、占有された軌道が等方的な磁気結合を示すことがわかった。そして、 R イオンの空いた $5d$ 軌道との混成を考慮することによって、十分大きな結晶場をTi $3d$ 電子が感じることを定量的に示している。そして、最後の第6章では、まとめと今後の展望、特に R イオンの結晶場を利用した物性のコントロールの可能性について述べている。

以上のように本論文は、強相関電子系に特有な「軌道の物理」の舞台として注目されているペロブスカイト型Ti酸化物について、従来の理解を越えた現象を、深い物理的洞察に基づき、新しい観点に立って解析し合理的な説明を与えたことで高く評価された。従って、論文審査委員会は全員一致で博士(理学)の学位を授与できると認めた。