

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	H ⁻ /O ²⁻ 混合アニオンを持つ層状ペロブスカイト遷移金属酸水素化物の合成と評価
Title(English)	Synthesis and Characterization of Layered Perovskite Transition-Metal Oxyhydrides with H ⁻ /O ²⁻ Mixed Anion
著者(和文)	方俊皓
Author(English)	Joonho Bang
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9994号, 授与年月日:2015年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細野 秀雄,神谷 利夫,平松 秀典,須崎 友文,阿藤 敏行,松石 聡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9994号, Conferred date:2015/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	方 俊皓 (ばん じゅんほ)	
			氏 名	職 名	
論文審査 審査員	主査		細野 秀雄	教授	平松 秀典 准教授
	審査員		神谷 利夫	教授	松石 聡 准教授
			阿藤 敏行	准教授	
			須崎 友文	准教授	

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は Synthesis and Characterization of Layered Perovskite Transition-Metal Oxyhydrides with H/O²⁻ Mixed Anion (H/O²⁻ 混合アニオンを持つ層状ペロブスカイト遷移金属酸水素化物の合成と評価)と題し、異方的な p 軌道を介して金属と結合する従来のアニオンに対して、等方的な 1s 軌道しかエネルギー的に使えない H に着目し、水素アニオンの置換による遷移金属酸化物の電子物性に及ぼす影響を検討したもので、全 5 章から構成されている。

第 1 章 General Introduction (緒論) では、本研究の背景と目的を記している。第 2 章 Hydrogen Ordering and New Polymorph of Layered Perovskite Oxyhydrides: Sr₂VO_{4-x}H_x (層状ペロブスカイト酸水素化物 Sr₂VO_{4-x}H_x の新しい多形と水素の秩序化) では、新しい酸水素化物 Sr₂VO_{4-x}H_x (0 < x < 1) の合成と結晶構造、および水素サイトの秩序化による構造相転移について記している。高压合成法の採用により、広い範囲の x に対し、Sr₂VO_{4-x}H_x (0 < x < 1) を合成した。構造解析の結果から、水素は VO 面内の酸素サイトを選択的に置換すること、置換する水素の量が増加することによって水素アニオンサイトが秩序化し、それに伴って正方晶から直方晶への構造相転移が誘起されることが判明した。この水素サイトの秩序化は、HOMO 準位が V-O 結合の場合は d-pπ の反結合性軌道に相当するが、V-H 結合ではエネルギーの低い d-sσ 結合性軌道に替わることで、エネルギー利得が得られるが、その程度が架橋した酸素の方が非架橋酸素の場合よりも大きいとためという仮説を提唱している。第 3 章 Low-dimensionalization of Magnetic Ordering in a Transition Metal Oxide by Hydride Ion Substitution (水素アニオンの置換による遷移金属酸化物の磁気秩序の低次元化) では、水素置換により Sr₂VO₄ の反強磁性磁気秩序が低次元化することについて記している。磁化率測定の結果、Sr₂VO_{4-x}H_x の x が増加することで水素アニオンが一行に整列すると同時に、磁気モーメントが抑制されることが判明した。ミュオンスピン回転法と磁化率の温度依存性から短距離の磁気秩序が存在することが見出された。また観測された磁化特性が、一次元スピン鎖のモデルと良く一致することから、V³⁺ の一次元スピン鎖が形成されることを明らかにした。第 4 章 Anisotropic Exchange Interaction in a Transition Metal Oxyhydrides by Isotropic Electronic Structure of H 1s Orbital (等方的な水素 1s 軌道による遷移金属酸水素化物の異方的交換相互作用) では、第 3 章で明らかにした磁気秩序の低次元化のメカニズムの解明を解明している。すなわち、DFT 計算から最局在ワニエ関数を求め、軌道間のホッピング積分と各軌道の占有率を計算した。その結果、水素の置換により、遷移金属と酸素間の π 交換相互作用が消失し、残された V-O-V 方向に一次元のスピン鎖が形成することが判明した。第 5 章 General Conclusions (総括) では、本研究で得られた知見をまとめ、これからの展開の可能性について述べている。

以上を要するに、本論文は新酸水素化物 Sr₂VO_{4-x}H_x (0 < x < 1) を合成し、x とともに酸素サイトを置換した水素イオンが規則配列し、結晶構造とは逆に磁性が 1 次元化することを見出し、その機構を化学結合のレベルで解明した。これらの成果は、磁性酸化物中の酸素サイトを置換した水素アニオンの役割を明らかにしたもので、博士(工学)に値すると判断された。