

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Chemical Bonding of CaCu, Ca <sub>2</sub> Cu, and Related Intermetallics
著者(和文)	朴相源
Author(English)	SangWon Park
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11286号, 授与年月日:2019年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細野 秀雄,松石 聡,神谷 利夫,平松 秀典,北野 政明,多田 朋史
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11286号, Conferred date:2019/9/20, 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	朴 相源		
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	細野 秀雄	特命教授	審査員	北野 政明	准教授
		松石 聡	准教授		多田 朋史	准教授
	審査員	神谷 利夫	教授			
		平松 秀典	准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“Chemical Bonding of CaCu, Ca<sub>2</sub>Cu, and Related Intermetallics”と題し、全5章から構成されている。以下にその概要を記す。

第1章では、金属間化合物 (Intermetallics, IM) の化学結合を Hume-Rothery 相、Zintl 相、そして遷移金属—典型元素からなる相に分類し、その特徴を纏めて、本研究では 3d 遷移金属と典型元素から構成される IC の化学結合と物性を明らかにすることを記している。

第2章ではカチオンクラスターを有する IM である CaCu と Ca<sub>2</sub>Cu の化学結合を解析した結果について述べている。一般にアルカリ土類金属やランタノイドは一般には金属アニオンクラスターの隙間に存在し、特に変わった化学結合をつくらない。しかし、上記の IM では Ca が平面状にクラスターを形成し多中心結合で繋がっている構造をとっている。そこで、これらの特徴を理論的に解明することを試みている。手法としては、密度汎関数理論で計算したバンド構造を、拡張ヒュッケル法でフィッティングする Reverse approximation Molecular Orbital (raMO) を用いている。この方法は個々の原子の LCMO の形でバンドを記述するので、原子ごとに電子数を計算できることや局在描像で結果を理解できることに特徴を有する。Cu は一次元のジグザグ状に繋がっており、完全に占有された  $\sigma$  結合で構成され、CaCu では式量当たり 13 個の電子のうち 12 個を、Ca<sub>2</sub>Cu では 15 個中の 12 個を Cu がコントロールしている。残りの電子は Cu4p 軌道が使えるにもかかわらず、Ca の副格子の多中心結合の形成に使われていた。これは Ca と Cu の電気陰性度の差が、Cu の酸化数が -1 を大きく超えるのは不十分なためと理解された。Ca の副格子の金属性は部分的にホールがドーピングされ、それが非局在化しているという描像で捉えられるとしている。

第3章では ZrCuSiAs 型構造を有する LnCrAsO の磁気構造と電気・磁気特性について論じている。この構造は鉄系高温超伝導体の母物質系であるが、Ln=Cr についてはその存在が報告されていなかった。そこで物質を合成し、磁気構造を粉末中性子回折で解析した。その結果、CrAs 面内はチェッカーボード型の反強磁性秩序をとっており、隣接する CrAs 面間も反強磁性になっていることを明らかにした。300K での Cr 当たりの磁気モーメントは 1.57 $\mu_B$  であった。電気特性はアンドープでは金属的で、Mn<sup>2+</sup> をドーピングすると金属—絶縁体転移を生じた。DFT 計算 (近似は GGA+U) は結晶構造、金属伝導性と面内の G 型 AFM を再現したが、面間の AFM は説明できなかった。また、Cr の配位数は 18-n 則を満足することを明らかにした。

第4章では水素ドーピングした LaCrAsO 中の Cr の配位数変化について検討している。すなわち固体の水素源を用いる高圧合成法を使って LaCrAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> の合成を行ったところ、X<0.2 では固溶体が形成されず、La<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型の斜方晶が得られることを見出している。粉末中性子回折によって構造解析を行った結果、Cr の配位構造が 4 面体型 4 配位から 8 面体型 6 配位に大きく変化しており、H<sup>+</sup> イオンが 2 つ配位に加わっていることを明らかにしている。これは、LnFeAsO に H をドーピングすると、O<sup>2-</sup> を置換して電子キャリアを放出する場合と、新たなサイトを占有し、キャリアを放出しない場合があることを示したもので、興味深い知見である。

第5章では ScRuX (X=Si, Ge) の水素化触媒としての可能性を検討した結果を記している。すなわち、ニトロベンゼンの水素化反応に対する触媒活性を検討し、X=Ge の場合には Si のそれよりも 1 桁ほど活性が高いことを見出している。

第6章では本研究で得られた知見を総括し、これからの課題を記している。

以上を要するに、本論文は3d遷移金属と典型元素からなる金属間化合物を対象にその化学結合と構造・物性に関する研究を行ったもので、raMOという新しい手法を適用することで極性をもつ遷移金属金属間化合物でみられるユニークな構造の起源を明らかにし、新物質 LnCrAsO とその水素化物の構造と磁気構造を明らかにした。これらの知見は、固体無機材料科学上、資するところが大きい。よって、博士（工学）に値すると判断される。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。