

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12288 号
------	---------------

氏 名 菅原 健人

論文題目

$\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ およびvolborthiteの軌道自由度の構造物性研究—放射光によるマルチドメイン解析手法の開発—
(Study of orbital degrees of freedom in $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ and volborthite—Investigation of charge density study for multi-domain structure using synchrotron radiation X-ray—)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	澤 博
委員	名古屋大学	准教授	片山 尚幸
委員	名古屋大学	教授	増淵 雄一
委員	高輝度光科学研究センター	研究員	杉本 邦久
委員	大阪大学	准教授	若林 裕助

論文審査の結果の要旨

菅原健人君提出の論文「 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ およびvolborthiteの軌道自由度の構造物性研究—放射光によるマルチドメイン解析手法の開発—」は、放射光X線を用いた単結晶X線回折実験により Cu^{2+} の持つ電子軌道状態を明らかにすることを目的として $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ およびvolborthite ($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を対象とした実験的研究をまとめた論文である。 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ は Cu^{2+} の軌道液体候補と期待されていた物質であるが、本研究により正しい結晶構造を決定し、その対称性から軌道秩序状態が実現している事を明らかにした。またvolborthiteでは Cu^{2+} の $3d^9$ 電子のOrbital Flipの直接観測に成功し、さらに軌道の変化の原因と考えられる水素結合のネットワークの変化を明らかにした。相転移によって生じる軌道の変化を精密構造解析によって明らかにするために、複数のドメイン構造を持つ結晶に対応した回折データの解析ソフトウェアを開発した。これを用いて軌道状態を明らかにできたことから、この解析手法及び開発したソフトウェアの検証にも成功している。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、実験室系のX線回折による限界と、これを解決し得る放射光X線を用いた単結晶X線回折実験による結晶構造解析の有意性を述べている。また放射光X線を用いても結晶構造解析が困難であるマルチドメイン構造を持つ結晶とそれが結晶構造解析に対して与える影響について述べている。

第2章で取り上げた系である $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ は、既報の論文において従来の実験室系のX線回折実験によって得られた結果に基づいて議論されている。 Cu^{2+} は $3d^9$ の電子配置を持つJahn-Teller活性イオンであり、周囲の陰イオンとの配位の幾何学的な対称性を下げることで数千Kのエネルギー利得があると考えられている。しかし、この論文の報告では Cu^{2+} サイトには3回対称性を低温まで維持していると記述されており、Jahn-Teller歪みが記述されないことから軌道液体状態を示唆することになる。この単結晶試料を放射光施設SPRING-8の単結晶用ビームラインBL02B1にて測定し、報告されていた結晶構造は超格子反射を見落としており、より大きなユニットセルを持っている事を突き止めた。新たに判明した結晶構造では軌道液体の根拠となっていた Cu^{2+} 上の3回対称性が存在せず、 Cu^{2+} 周りの配位子による八面体構造も歪んでいることから、 Cu^{2+} の最高エネルギー準位を占有する電子軌道として $d_{x^2-y^2}$ が選択されて空間的に秩序配列していた。

第3章では、volborthite ($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)における、 Cu^{2+} の $3d^9$ 電子の温度変化によって生じるOrbital Flipの直接観測を行うために行った放射光を用いた単結晶X線回折実験とその解析結果について述べられている。この結晶は複数のドメイン構造が単結晶内に存在していることから精密構造解析が困難であったが、放射光X線回折データに対応した複数ドメイン構造を持つ結晶の構造解析のソフトウェアを開発することで精密構造解析を実現した。これによりOrbital Flipに伴う電子密度分布の変化を多極子展開モデルにより解析することで、電子軌道の秩序状態を直接的に観測する事に成功した。さらに、この相転移が水素結合のネットワークの変化値に対応していることも明らかにしている。

第4章では、本研究のまとめについて述べている。

以上のように本論文では $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の正しい結晶構造とvolborthiteにおけるOrbital Flipの原因と思われる水素結合の存在を明らかにしている。 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の正しい結晶構造は物性理解に重要な知見を与えており、実験室系の結晶構造解析では見落とされた低対称性を放射光X線では明確に捉えられることを示している。また複数のドメイン構造を持つvolborthiteの結晶構造解析のために開発したソフトウェアにより、従来詳細な結晶構造の解析が困難とされてきたドメイン構造を持つ単結晶への適用が期待でき、材料開発という工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である菅原健人君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。