

Title	Studies on Electronic Properties of Doped C ₆₀ Systems(Abstract_要旨)
Author(s)	Saito, Takeshi
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2000-03-23
URL	http://hdl.handle.net/2433/180930
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	さいとう たけし 齋藤 毅
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	工博第1898号
学位授与の日付	平成12年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Studies on Electronic Properties of Doped C ₆₀ Systems (ドーピングされたC ₆₀ 系物質の電子物性に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 田中一義 教授 山邊時雄 教授 横尾俊信

論文内容の要旨

本論文は、3種類のドーピングされたC₆₀系物質について、主としてその磁気物性及び軌道間相互作用等の電子物性に関して、実験的ならびに理論的に詳細に研究した結果をまとめたものであって、序論、第I部(4章)、第II部(2章)、及び結論から構成されている。

序論ではC₆₀の一般的な性質、本論文において検討されている物質系についての概要及び研究の意義について述べている。

I-1章では、C₆₀にルビジウムを1対1のモル比でドーピングしたRbC₆₀の合成方法の改良を行っている。本章ではまず高品位試料調製の手段の一つとして液相反応に着目し、従来の合成法である固相拡散法に比べて極めて短い反応時間かつ低温度でRbC₆₀ポリマー相が得られることをX線光電子分光法(XPS)ならびに粉末X線結晶構造回折(XRD)測定によって確かめている。また、この物質の電子物性を電子スピン共鳴(ESR)法測定によって検討し、反強磁性的な磁気秩序状態の形成を示唆する結果を得ている。

I-2章では、RbC₆₀の相転移温度付近の磁気物性を定量的に議論するために、超伝導量子干渉素子(SQUID)磁化測定装置を用いて磁化率の測定ならびに解析を行い、その結果についての理論的解釈を与えている。ESR測定結果と一致する磁化率の温度依存性における挙動を観測し、さらにこの磁化率の温度依存性が、反強磁性的な磁気秩序状態であるスピン密度波(SDW)状態を基底状態としたモデルによって解釈できることを初めて明らかにし、この解析によって金属状態でのフェルミ状態密度を11.9 states/eV・C₆₀⁻¹と見積っている。

I-3章においては、*Pmnn*の対称群に属するRbC₆₀結晶構造を部分的に修飾した比較的簡単なモデルによって、中性子線回折測定結果から示唆されている、結晶中のポリマー鎖の配向におけるdisorderが電子系に与える影響を、拡張ヒュッケル法近似のもとでの結晶軌道法を用いて調べており、ポリマー鎖の配向変化が電子系の最高被占結晶軌道(HOCO)のバンド幅ならびに次元性に大きく影響を及ぼすことを明らかにしている。

I-4章では $I2/m$ の空間群の結晶構造を、前章と同様の手法を用いて理論的に解析し、そのバンド構造、結晶軌道相等について考察している。これによって結晶軌道相の異方的な形状とそのトポロジーに由来する結晶内の相互作用の独特な配向依存性を明らかにし、C₆₀ポリマーの配向が電子系の次元性に著しく影響を与えることを示している。さらに特定の配向において擬1次元的なバンド構造が得られることを見だし、その際のフェルミ状態密度が8 states/eV・C₆₀⁻¹と見積られることを明らかにした。

II-1章においては、強磁性的挙動を示す有機物質中で最も高い強磁性転移温度を有するTDAE-C₆₀(TDAE:テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン)の電子物性について理論的に検討し、この有機電荷移動錯体において観測されるスピングラス的な挙動とC₆₀の配向との関係について議論している。すなわち、様々なC₆₀の配向におけるバンド構造を詳細に調べることによって、C₆₀⁻の半占分子軌道(SOMO)に由来するバンドの分散は異方性が大きく、またその異方性がC₆₀の回転配向に

より変化することを明らかにしている。

II-2章では、 C_{60} における π 共役系を外界に拡張するような物質系の探索を目的として、遷移金属（スカンジウム、チタン、バナジウム、及びクロム）と C_{60} とで構成される1次元的な構造を有する配位高分子 $(\eta^6-C_{60}M)_n$ を提案し、この電子状態を検討している。この系においては C_{60} の最低空分子軌道（LUMO）である t_{1u} 軌道と遷移金属のd軌道間の相互作用が期待されることを示し、クロム以外の遷移金属の場合には金属的なバンド構造をとり、またクロムの場合には非常に小さなバンドギャップをもつ半導体のバンド構造をとることを予言している。さらに結晶軌道相の解析によって、熱的励起等によるバンド間電子遷移が1次元的な構造を不安定化させる可能性をも指摘している。

結論においては、本論文で得られた成果について要約し、今後の展望について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、電子材料としての応用が期待される C_{60} 系物質における多様な電子物性の発現機構の解明を目的として、 C_{60} 中性分子の最低空分子軌道の挙動に着目しながら3種類のドーパされた C_{60} 系物質の電子物性を詳細に解析し、検討した結果をまとめたものである。得られた主な成果は以下のとおりである。

1. ルビジウムをドーパした C_{60} (RbC_{60})について、電子スピン共鳴（ESR）法ならびに超伝導量子干渉素子（SQUID）磁化測定装置を用いて磁気物性を測定し、その定性的ならびに定量的な解析によって、この物質の電子状態が反強磁性的な磁気秩序状態を基底状態とするモデルで解釈できることを初めて明らかにした。

2. 結晶軌道法に基づく理論的解析によって RbC_{60} 結晶の電子状態を考察し、この結晶中のいわゆるポリマー鎖の相互配向の重要性を見だし、かつ低次元的なバンド構造を示すポリマー鎖の配向を予言した。またこの場合の状態密度の大きさの理論値が、上記磁気物性解析から得られた値と良い一致を示すことを明らかにした。

3. C_{60} の電荷移動錯体である、TDAE- C_{60} （TDAE：テトラキス（ジメチルアミノ）エチレン）において観測されるスピングラス的な挙動と C_{60} アニオンの配向との相関について解析し、バンド構造の異方性の観点からスピングラス相発現の機構を提案した。

4. C_{60} における π 共役系が外界に拡張された物質モデルとして、遷移金属と C_{60} との1次元的配位高分子について検討し、 C_{60} の π 性軌道と遷移金属のd軌道が有効に相互作用しうることを明らかにした。

以上要するに、本論文は、3重縮退軌道である C_{60} の最低空分子軌道の著しい異方性と、 C_{60} の結晶中での配向という2つの要因が影響しあうことで、 C_{60} 系物質の電子状態の多様性が生じることを実験的ならびに理論的に明らかにしており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年1月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。