

氏 名	佐 藤 徹
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1597 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 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 Magnetic Properties of Fullerene Complexes (フラーレン錯体の磁氣的性質に関する研究)

(主 査)
論文調査委員 教 授 山 邊 時 雄 教 授 藤 本 博 教 授 田 中 一 義

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はフラーレン錯体, 特にテトラキスジメチルアミノエチレン- C_{60} (TDAE- C_{60}) の磁氣的性質を明らかにするための理論的, 実験的研究の結果をまとめたもので, 緒論, 結論を含めて12章から構成されている。

第1章の緒論では, これまでに明らかにされた TDAE- C_{60} の磁氣的挙動や電子構造等についての要約並びに本論文の構成が述べられている。

第2章では C_{60} と C_{70} の混合物の錯体の磁化および磁化率といった磁氣的性質をファラデー型磁気天秤並びに電子スピン共鳴を用いて測定し, TDAE- C_{60} が, 従来提唱されていた擬1次元的遍歴磁性体ではなく, 局在スピン起源の3次元磁性体であることを示している。

第3章では TDAE- C_{60} の比熱を測定して 12.5 K における磁気転移に伴う比熱の異常を観測し, 求められた磁気転移エントロピーが通常の局在スピンの期待されるものより大きなものであることを明らかにしている。

第4章では TDAE- C_{60} の交流磁化率側定を行い, 線形磁化率の実部のカスプの存在並びに奇数次の非線形磁化率の 10 K での発散挙動から, スピングラス的な相の存在を示唆している。

第5章では TDAE- C_{60} の低磁場での磁化と磁化率を超伝導量子干渉計 (SQUID) により測定し, スピングラスに特徴的な磁場中冷却と零磁場冷却の磁化の差を観測している。また, 低温でスピングラスに有用な, 極端に遅い磁化の緩和とその引き延ばされた指数関数型の時間依存性を観測している。

第6章では前章の実験結果を説明するために, 2-チャネル Sherrington-Kirkpatrick モデルを導入している。このモデルにより磁場中冷却と零磁場冷却の差を説明することに成功している。

第7章では C_{60} モノアニオンの間の有効交換相互作用の配向依存性を理論的に評価し, TDAE- C_{60} におけるスピングラス的な挙動の起源が C_{60} モノアニオン間のいわゆる配向無秩序に基づくことを示唆している。

第8章では TDAE-C₆₀, TDAE-C₇₀ 錯体の溶液中での C₆₀, C₇₀ のイオン化状態について考察している。溶液中では TDAE モノカチオン, C₆₀モノアニオン, C₆₀ ジアニオン, C₇₀ モノアニオンが存在することを示し, 溶液中での C₆₀ モノアニオンと C₆₀ ジアニオンの不均化反応の可能性を示唆している。一方, TDAE-C₇₀ では C₇₀ モノアニオンの吸収のみを観測している。

第9章では TDAE-C₆₀ 錯体分子における TDAE の中性状態および種々のカチオン状態の電子構造と振動構造を非経験的分子軌道法により考察し, TDAE-C₆₀ の Raman スペクトルの帰属に成功している。

第10章では TDAE-C₆₀ の紫外光電子スペクトル並びに X 線光電子スペクトルの測定を行い, TDAE-C₆₀ が半導体であること並びに N1s スペクトルが2つの成分からなることを観測している。さらに, この2つの成分について, 分子軌道計算の結果から, 錯体中での TDAE の1次元鎖における電荷密度数の発現の可能性を示唆している。

第11章では, TDAE, 1,1', 3,3'-テトラメチル- $\Delta^{2,2'}$ -ビイミダイミダゾリジン (TMBI), C₆₀, C₇₀ の1電子準位を強結合近似により求め, TDAE の最高被占軌道 (HOMO) と C₆₀ の最低空軌道 (LUMO) が極めて接近していることを明らかにしている。さらにこの結果に基づき, 電子供与体の HOMO と電子受容体の LUMO のエネルギー準位が接近した電荷移動錯体における基底状態でのスピン秩序をモデルハミルトニアンにより求め, TDAE-C₆₀, TMBI-C₆₀ 等のフラーレン錯体の磁氣的性質を説明している。さらに有効ハミルトニアンを導出し, 3次並びに4次の過程が有効交換相互作用に寄与していることを示している。

第12章の結論では以上の結果を総括し, TDAE-C₆₀ の磁氣的挙動が C₆₀ モノアニオン並びに TDAE の特異な電子構造と C₆₀ の配向秩序に由来することを結論し, さらに今後の検討課題や展望について考察している。

論文審査の結果の要旨

フラーレン錯体の磁性は, 超伝導性とともにフラーレン科学における極めて興味深い問題である。本論文はテトラキスジメチルアミノエチレン (TDAE) との電荷移動錯体である TDAE-C₆₀ の磁氣的性質に関する理論的, 実験的研究の結果をまとめたものであり, 得られた主な成果は以下の通りである。

1. TDAE-C₆₀ の比熱の測定から 12.5 K における磁気転移に伴う比熱の異常を観測し, 求められた磁気転移エントロピーが 34 J / K mol と通常の局在スピンに期待されるものより2倍以上大きなものであることと非線形交流磁化率の 10 K での発散挙動等から, TDAE-C₆₀ の磁性はスピングラス的であることを示している。

2. TDAE と C₆₀ 及び C₇₀ の混合物の錯体の磁氣的性質をファラデー型磁気天秤並びに電子スピン共鳴法を用いて測定し, TDAE-C₆₀ が, 従来提唱されていた擬1次元的遍歴磁性体ではなく, 局在スピン起源の3次元磁性体であることを示している。

3. TDAE-C₆₀ の紫外光電子スペクトル並びに X 線光電子スペクトルの測定を行ない, TDAE-C₆₀ が半導体であること並びに N1s スペクトルが2つの成分からなることを観測している。さらに, この2つの成分について, 分子軌道計算の結果から, 錯体中での TDAE が0価と2価であることを示し, TDAE

の1次元鎖における電荷密度波の発現の可能性を示唆している。

4. モデルハミルトニアンに基づく理論的な考察から、TDAE-C₆₀の強磁性的相互作用の原因は主としてC₆₀の最低空軌道とTDAEの最高被占軌道のエネルギー準位が近接していることによるものであることを明らかにしている。

以上、本論文はTDAE-C₆₀の磁氣的性質がスピングラス的であることを実験的に明らかにするとともに、その磁性の起源に関する理論的考察を行ない、有機磁性体の分野において有用な知見を得たものであり、その成果は学術上實際上、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9年1月22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。