

氏 名	増 井 孝 彦
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2017 号
学位授与の日付	平成 11 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	理 学 研 究 科 物 理 学・宇 宙 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	高配向性ポリアセチレンにおける高ドーブ濃度域の金属伝導と中間 ドーブ濃度域の電子状態 (主査)
論文調査委員	教 授 石 黒 武 彦 教 授 山 田 耕 作 助教授 前 野 悦 輝

論 文 内 容 の 要 旨

ポリアセチレン ((CH)_x) は炭素と水素からなる最も単純な 1 次元共役高分子である。これにアクセプターあるいはドナーをドーブすることにより高導電性がもたらされることが見出されて以来、物性物理学・化学の基礎分野のみならず工業的応用を視野においた材料学的観点からも多大の関心を集め莫大な研究報告が出されるに至った。しかし、フィブリル構造とそれにかかわる高次構造に代表される高分子物質特有の構造上の複雑性の故に、手をつけ易くとも一歩踏み込んだ先には処理上の多大の問題を生じ、基礎的物性物理学的に意義ある実験データを得るのは困難なものであった。

本論文では近年に至り改良された合成手法により得られるようになった高配向性を持ちかつ比重も理論値に近い良質ポリアセチレンの素材に FeCl₄⁻, ClO₄⁻などのドーパントを導入することにより(1)高ドーブ濃度域で実現される金属的伝導について、特に超低温下の磁気抵抗の特性を明らかにすることから、金属的な伝導を示す系におけるドーパントを介した高分子鎖間の電子移動を実験的に検証し、(2)中間濃度ドーブ域においてドーパント濃度の変化と共に荷電キャリアがソリトンのものから金属電子的なものにクロスオーバーすることを明らかにしている。

すなわち(1)の金属伝導におけるドーパントを介した鎖間電子移動を明らかにした研究では、ほぼ同等のサイズ、同型の構造をもちかつ局在磁気モーメントの有無の差を示す FeCl₄⁻と ClO₄⁻を飽和領域までドーブした高ドーブ濃度ポリアセチレンを作成し、その極低温下の磁気抵抗を調べている。複雑な構造を持つポリアセチレンフィルムには様々な導電機構が保われるが、半導体的な挙動をもたらすものは温度低下と共に抑制され、超低温下では真に金属的伝導をもたらすものだけが残され単純化される。本論文では 1 K 以下 30 mK における金属伝導の磁場依存性について、特に局在スピンをもつ FeCl₄⁻と持たない ClO₄⁻について比較検討したところ、1 T 以下の比較的弱い磁場下で FeCl₄⁻では温度と共に磁気抵抗が変化するのに対し、局在モーメントを持たない ClO₄⁻では殆ど温度によらないことが見出された。本論文ではこれをドーパントサイトを経て電子が鎖間を移動する際ドーパントの局在スピンにより散乱効果を受けているか否かを反映していると考察している。これはエージングにより欠陥を導入した試料の磁気抵抗効果によっても支持されている。このことからドーピングにより金属伝導を示すポリアセチレンに金属的伝導を可能とする鎖間電子移動にはドーパントサイトを介した電子移動が保われていることを結論している。

一方、中間ドーブ濃度域においては電子状態のクロスオーバーに強い電子相関効果がかかわっているものと考えられ、銅酸化物超伝導体と同様の機構に基づく超伝導の可能性が Kivelson-Emery により指摘されていた。本論文では金属伝導域の研究の間に培った試料作成技術を発展させて高品質の中間ドーブ濃度試料を作成し、低磁場 ESR 法を活用することにより超伝導性を探索する研究を進めている。この結果は否定的であり超伝導を検知するには至らず、ポリアセチレンにおける超伝導の存在は実験的には見出されていない。しかし ESR による研究を進める間に或る種の試料では 200 K 以下でスピン磁化率が急減することを見出している。これは近年色々な強相関系物質で見出されつつあるスピングャップに相当するものがポリアセチレンにおいても捉えられたことを意味する。これに対し電荷キャリアの状態を反映すると考えられる熱起電力には

それに対応する変化がみられないことから、温度低下と共に金属電子的なキャリアが荷電ソリトン状キャリアに転化し、スピン・電荷分離状態に変化していると考察している。同時に測定された電気抵抗にはこの転化に伴ない荷電キャリアの運動状態に対応した変化が生じていることも見出している。ポリアセチレンにおいてはドーピング濃度の変化と共に電子状態が変化していることが磁化率の測定により明らかにされていたが、こうしたクロスオーバーが一つの試料の温度依存性に見出されることはかつてなかった。本論文では従来よりの多様なデータの中にもよく見ればこの傾向が見られることを示すと共に、このような差が試料としてとりあげたポリアセチレンフィルムの構造に係わっていることに言及している。

本論文ではまた、低温での電子状態についての手がかりを得るために進めた比熱の測定から、格子比熱成分がドーピングの初期において変化し、ドーピングの進行によっては必ずしも進展していないことから、ポリアセチレンのドーピングに伴う格子構造はドーピング開始時にほぼ出来上がっているという知見を導いている。

以上、申請論文においては洗練度の高い良質ドーパポリアセチレンの電子的性質についての研究を進めて、高ドーブ濃度下で実現される超低温下の金属伝導に、鎖間電子移動が関与することについての直接的な実験的証拠を初めてとらえると共に、中間ドーブ濃度域において、温度低下と共に金属的電子が荷電ソリトンのキャリアに転化するスピン・電荷分離現象を初めて見出している。

論文審査の結果の要旨

導電性ポリアセチレンは典型的な1次元系を擁する系として活発な理論研究の対象となり、低次元電子系に関する研究を展開する上での最も重要な物質の一つと考えられてきた。しかし実験的には高分子物質特有のフィブリル構造とそれ由来する高次構造、また、ドーパントを受け入れる際の多様性のために微視的物性を直接に反映する特性を引き出すのは困難な系でもあった。このため、約20年間にわたり精力的な研究が展開されたにも拘わらず物性物理的特徴を的確にとらえたデータが十分に得られないまま今日に至っている。

本論文は、このような状況にあるドーパ・ポリアセチレンについて、高品質な素材が得られたのを契機として、これまでに蓄積された知見を活かしつつ、物性物理学的な理解を進展させるためのデータを得るべく展開された研究をとりまとめたものである。

本研究は、当初ポリアセチレンにおいて超伝導が実現されるか否かを極めるといういわば野心的な計画によっても動機づけられた。良質のポリアセチレン素材が得られたことがそのための重要な手がかりとなった。このためにドーブ法について基礎技術を開発し、研究を進展させている。当初の目論見にあった超伝導は見出されるには至らなかったが、2つの重要な結果を得ている。その一つは高ドーブ濃度域で見出される超低温下の金属伝導についての磁場下の特性について調べる間に磁気抵抗の温度変化にドーパントを介したポリアセチレン間の電子移動があることを明らかにし、観測した磁気抵抗の差がこのような電子移動プロセスがあることの証拠となることを示したことにある。

次に中間ドーブ濃度域においては従来より濃度を減らすと共に金属電子キャリア系から荷電ソリトンキャリアを擁する系にクロスオーバーしていることは見出されていたが、これはドーパント濃度を変えた異なる試料において確認されているに過ぎなかった。本論文では、適切な作成法により用意された高品質試料では、このクロスオーバーが同一試料内で温度を変化させることにより実現し、今日的課題として物性物理学の注目点となっている、酸化物超伝導体でのスピギャップと相通ずる特徴がポリアセチレンにおいても見出されることを明らかにしている。

更に、低温における比熱の測定からドーパントを受け入れるに際し生ずべきポリアセチレンの構造上の変化がドーピング初期に生じていることが明らかにされ、ドーパントの進行に伴う機構を理解する上で有用な新しい知見として注目される。

以上のように本研究は20年来研究されてきた導電性ポリアセチレンについて良質な試料を得、また注意深い実験と緻密な考察により導電性高分子についての物性物理学的に重要な知見をもたらしている。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これらに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。