

氏 名	藤原 基靖		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	理 学		
学位授与番号	博甲第2895号		
学位授与の日付	平成17年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科基盤生産システム科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	TDAE-フラーレン系の結晶構造と磁性		
論文審査委員	教授 大嶋 孝吉	教授 原田 勲	教授 野上 由夫

学位論文内容の要旨

TDAE-C₆₀は、有機化合物中で最も高い強磁性転移温度 $T_c=16K$ を持つ。試料作製直後の強磁性を示さない α' 相を、アニール処理することで、強磁性 α 相が得られる。

独自に合成した単結晶を用いた低温 X 線構造解析から、 α' 相は構造相転移を起こさず空間群 $C2/c$ のままであるが、強磁性の α 相は $T_s=170K$ で室温の空間群 $C2/c$ から低温の空間群 $P2_1/n$ に構造相転移を起こすことが分かった。 α 相の低温構造では、独立な C_{60} 分子は 2 つ存在し、 c 軸方向から見た時の最近接 C_{60} 分子は二重結合と五員環が重なる。この C_{60} 分子間の重なりは、川本の C_{60} 分子の軌道秩序モデルを支持し、これが強磁性発現の源になっている可能性を示唆した。ただし、低温構造では、TDAE 分子の重心が c 方向へ新たにシフトし、このシフトの方向と C_{60} 分子の配向には相関があることがわかった。

ESR 測定から、この 2 相の結晶構造の違いが、電子状態の違いをもたらすことを明らかにした。室温では、 α' 相、 α 相ともに観測される g 値は C_{60} の値に近い。 α' 相において、約 160K 付近で g 値が急激に増加し、 C_{60} と TDAE の中間の値になることを初めて観測した。 C_{60} と TDAE の波動関数の重なりが変化し、 C_{60} と TDAE 間の電荷移動の変化が起こったことを示唆する。一方、 α 相では g 値が、ほぼ C_{60} 分子の g 値の範囲である。また α' 相の極低温の ESR 測定により、EPR 信号の消滅に伴って、新たな ESR 信号が現れることを初めて見だし、基底状態は、何らかの秩序状態であることを示唆した。

高圧下の ESR 測定を行い、臨界圧 $P_c=7kbar$ で α 相から β 相（ポリマー相）へ非可逆的に転移し、同時に強磁性転移を示さなくなることが明らかになった。このポリマー化により、TDAE 上のスピンの回復も観測された。強磁性転移温度の圧力依存性は、川本の軌道秩序モデルを支持する結果を得た。

TDAE と C_{70} の化合物の単結晶試料作製に初めて成功し、X 線構造解析から、溶媒に用いたトルエンを含んだ TDAE- C_{70} -toluene であることがわかった。室温における結晶構造は、ユニットセル内の C_{70} 分子が単結合した二量体構造を持つことが明らかになった。0.5K の低温まで常磁性であり、磁気転移は観測されない。

以上まとめると、フラーレン系で唯一の強磁性体 TDAE-C₆₀ の強磁性は、 C_{60} の軌道とスピンの密接に結合して生じていることがわかった。ただし、軌道整列には TDAE 分子の立体障害が有効に寄与している可能性がある。

論文審査結果の要旨

TDAE-C₆₀ は、有機元素だけからなる有機化合物中で最も高い強磁性転移温度 $T_c=16\text{K}$ を持つ。試料作製直後の強磁性を示さない α' 相を、アニール処理することで、強磁性 α 相が得られる。

論文提出者は、独自に合成した単結晶を用いた低温 X 線構造解析から、 α' 相は構造相転移を起こさないのに対し、強磁性の α 相は $T_s=170\text{K}$ で室温の空間群 $C2/c$ から低温の空間群 $P2_1/n$ に構造相転移を起こすことを明らかにした。 α 相の低温構造では、独立な C₆₀ 分子は 2 つ存在し、c 軸方向から見た時の最近接 C₆₀ 分子は二重結合と五員環が重なり、この C₆₀ 分子間の重なりは、川本による C₆₀ 分子の軌道秩序の理論モデルを支持し、これが強磁性発現の源になっている可能性を示唆した。ただし、低温構造では、TDAE 分子の重心が c 方向へ新たにシフトし、このシフトの方向と C₆₀ 分子の配向には相関があることを明らかにした。この系の低温構造は、すでに先行研究があり Nature に発表されている。しかし、独自の試料を用いた研究により、本研究から得られた低温構造が正しいものであることを示し、先行研究の問題点を指摘している。

ESR 測定から、この 2 相の結晶構造の違いが、電子状態の違いをもたらすことを明らかにした。室温では、 α' 相、 α 相ともに観測される g 値は C₆₀ の値に近いが、 α' 相において、約 160K 付近で g 値が急激に増加し、C₆₀ と TDAE の中間の値になることを初めて観測した。C₆₀ と TDAE の波動関数の重なりが変化し、C₆₀ と TDAE 間の電荷移動の変化が起こったことを示唆する結果である。一方、 α 相では g 値が、ほぼ C₆₀ 分子の g 値の範囲である。また α' 相の極低温の ESR 測定により、EPR 信号の消滅に伴って、新たな ESR 信号が現れることを初めて見だし、基底状態は、何らかの秩序状態であることを示唆した。

フラーレン系で唯一の強磁性体 TDAE-C₆₀ の強磁性は、C₆₀ の軌道とスピンの密接に結合して生じていることを示し、軌道整列には TDAE 分子の立体障害が重要であることをはじめて指摘した点が評価される。したがって提出論文は博士の学位に値する。