

氏名	緒方啓典
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	総研大甲第46号
学位授与の日付	平成5年3月23日
学位授与の要件	数物科学研究科 機能分子科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Electronic Structures of Exotic Molecular Solids -Alkali Metal-Doped CsO and Hydrogen-Bonded Charge Transfer Complexes-
論文審査委員	主査教授 吉原 經太郎 教授 丸山 有成 助教授 三谷 忠興 助教授 鹿野田 一司 教授 壽榮松 宏仁（東京大学）

## 論文内容の要旨

分子性固体はその構成分子の電子構造、分子間相互作用の多様性を反映してその電気伝導性、磁性、誘電性、光応答性等の固体物性において多様な振る舞いを示す。特異な電子構造を持つ分子が集合体を形成すると特異な物性の発現を期待することができる。また構成分子に化学的修飾を加えたり構成原子を変えることによってその電子状態を変化させ、物性をコントロールすることも可能である。また分子性固体の電子状態をコントロールする一つの試みとして分子内、または分子間に水素結合を導入する方法がある。本研究論文は分子性電気伝導体、超伝導体を対象とし、第一部で特異な電子構造をもつC<sub>60</sub>分子集合体を取り上げ、アルカリ金属C<sub>60</sub>化合物における超伝導性及び常伝導状態における電子構造を輸送特性を通じて明らかにした。第二部では水素結合による構造的修飾または $\pi$ 電子系への静的、動的修飾を目的として分子間水素結合系電荷移動錯体を取り上げ、それらの中で交互積層型錯体であるにもかかわらず電気伝導度の高い3,3',5,5'-テトラメチルハソジソソ(TMBD)およびテトラシアナフトキノジメタン(TNAP)の1:1錯体において200K近傍に二量体化に基づく相転移が存在することを構造解析および電気、磁気、光学的物性測定によって見出した。

以下に本論文の構成にしたがって要点をまとめる。

第0章では序論として分子性伝導体および超伝導体のこれまでの研究および本研究の目的について述べてある。従来の分子性固体で高伝導性および超伝導性を示すものは、平面 $\pi$ 共役分子を構成分子とする電荷移動錯体と呼ばれるものである。TTF-TCNQに代表される一次元分子性伝導体は、こうした分子が柱状に配列して $\pi$ 電子の重なりによって導電カラムを形成している。しかしこれら一次元金属の多くは電子構造の不安定性に基づいて低温で電子-格子相互作用を通して二量体化を起こし絶縁体化(パイエルズ転移)してしまう。分子性超伝導体探索の歴史は次元性向上によるパイエルズ転移抑制の歴史であると言ってもよい。カラム間の弱い相互作用または巧妙な分子配列によって二次元的な導電シートが形成されるTMTSF塩、BEDT-TTF塩等で超伝導体が発見された。一方、最近大量合成法が発見された炭素クラスターC<sub>60</sub>は三次元 $\pi$ 共役系をもっており、この球状分子を集積すると最密構造を形成し、必然的に三次元的な分子間相互作用が実現しており、伝導体の構成分子としても理想的である。またC<sub>60</sub>はその特殊な分子の形を反映して特異な電子構造(高い軌道縮退)を持っているため、集合体を形成すると特異な固体物性の発現が期待される。1991年にKをドーピングしたC<sub>60</sub>固体でT<sub>c</sub>=18Kという分子性固体としては最高の転移温度を持つ超伝導体が発見されて以来、種々のアルカリ金属およびそれらの合金をドーピングした系で新たな超伝導体が発見され、現在で

は転移温度は33Kにまで達している。一方、C<sub>60</sub>とtetrakis-dimethylaminoethylene (TDAE) との錯体が遍歴電子磁性を示し、16.1Kという分子性固体としては最高の温度で(軟)強磁性転移を示すことが報告されている。これらはC<sub>60</sub>分子の特異な電子状態を反映しているものと考えられ、新物質探索のみならずそれらの物性発現機構に多くの関心が寄せられている。しかし、これらの物質は大気中で極めて不安定であり多くの物性測定を困難なものにしている。本研究では高伝導性および超伝導性を示す種々のアルカリ金属C<sub>60</sub>化合物について電気伝導度および熱電能測定によりその常伝導状態における低エネルギースケールで見たフェルミ面近傍の電子状態、特にドーパントによる電子状態の差異を明らかにし、さらにC<sub>60</sub>系(超)伝導体の特異性を明らかにすることが目的である。

一方、別の角度からのアプローチとして、やはり新しい機能性、伝導現象の発現の可能性を探る目的で、有機結晶中の水素結合のプロトン移動と $\pi$ 電子系の静的および動的相互作用に着目して物質開発を行ってきた。具体的には各種芳香族アミン類を電子供与体とする分子間水素結合系電荷移動錯体を取り上げ、錯体及び単結晶試料を作製し、電気伝導性の高い物質について構造および詳細な物性を調べることによりその特異性を明らかにし、最終的に固体物性に対する水素結合の役割を明らかにするという方針で研究を進めてきた。本論文ではそれらの物質の中で、TMBDとTNAPの1:1錯体の構造および200K近傍のBOW転移について述べてある。

第一部、第一章では、C<sub>60</sub>分子およびC<sub>60</sub>固体の構造、電子状態、および物性について、またアルカリ金属をドーピングしたC<sub>60</sub>固体の超伝導特性についての概説が述べてある。

第二章では、試料作製方法、アルカリ金属ドーピング方法について述べてある。輸送特性測定において特にこれらの試料は試料中の欠陥や粒界の存在に敏感である。出発試料として真空蒸着膜、加圧成型粉末、およびCS<sub>2</sub>溶液中から析出させて得た単結晶試料を選び、ドーピングを行いそれらの電気伝導度特性を比較した結果、単結晶試料を出発試料としてKまたはRbをドーピングした試料においてのみ室温から超伝導転移温度まで電気抵抗の金属的挙動およびsharpな超伝導転移が観測された。しかし室温での電気抵抗率の値はMott limitよりも大きく、この試料では比較的均一性の高い伝導パスが測定軸方向に生じやすいものの全体としては不均一な層状多層構造になっていることが推測される。

第3章では、単結晶を出発試料としてKまたはRbをドーピングした試料について熱電能の温度依存性を測定した結果について述べてある。両試料ともに熱電能は超伝導転移温度以上の全測定温度領域で負の値をとり、その振る舞いは金属

的な ( $T$ -linear) 拡散項と約120K以下の温度領域に見られる electron-intermolecular phonon interaction に関係した phonon drag 効果と考えられる項の和で表すことができる。拡散項から三次元自由電子モデルを仮定してフェルミエネルギーの値を見積もると、0.3~0.35eV(K doped), および0.19~0.20 eV(Rb doped)が得られる。

第4章では、単結晶を出発試料として同じアルカリ金属の中でも単一金属ドーピングによって超伝導にならないとされているNaまたはCsをドーピングした試料について、電気伝導度および熱電能を測定した結果について述べてある。Naをドーピングした系では低温で不安定であるものの少なくとも室温付近までは安定な金属相 ( $\text{Na}_3\text{C}_{60}$ ) が存在することが分かった。Csをドーピングした系において、低温 (~30K) まで安定な金属相 ( $\text{Cs}_1\text{C}_{60}$ ) が存在することが熱電能測定により確認された。

第二部、第5章では、分子内、分子間水素結合におけるプロトン電子連動系についてのこれまでの研究の概要について述べてある。

第6章では、中性-イオン性境界領域にある交互積層型電荷移動錯体の示す諸物性についての概説が述べてある。

第7章では、本研究において作製された分子間水素結合系電荷移動錯体における電気伝導度の値と、それらの中で特にTMBD-TNAPの構造および物性について述べてある。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は二種類の特異な物性を持つ分子固体の分子性電気伝導体、超伝導体を研究対象としており、二部で構成されている。

第一部では、 $C_{60}$ 分子集合体を取り上げ、アルカリ金属 $C_{60}$ 化合物における超伝導性及び常伝導状態における電子構造を輸送特性を通じて明らかにした。第1章では、 $C_{60}$ およびアルカリ金属をドーピングした $C_{60}$ 固体の構造、電子状態、および物性について概説してある。第2章では、アルカリ金属ドーピング試料作製法について述べてある。出発試料として真空蒸着膜、加圧成型粉末、および $CS_2$ 溶液中から析出させて得た単結晶試料に、ドーピングを行い、それらの電気伝導度特性を比較した結果、単結晶試料を出発試料としてKまたはRbをドーピングした試料においてのみ、室温から超伝導転移温度まで電気抵抗の金属的挙動およびsharpな超伝導転移を見出した。第3章では、単結晶を出発試料としてKまたはRbをドーピングした試料について熱伝能の温度依存性を記述してある。量試料ともに熱伝能は超伝導転移温度以上の全測定温度領域で負の値を取る。その振る舞いを、金属的な拡散項と約120 K以下の温度領域に見られる電子-格子振動相互作用に関係したphonon drag効果と考えられる項の和で表した。拡散項から、フェルミエネルギーの値を見積もった。第4章では、Csをドーピングした試料の、電気伝導度および熱電能を測定した結果について述べてある。Naをドーピングした系では低温で不安定であるが、少なくとも室温付近までは安定な金属相( $Na_3C_{60}$ )が存在することがわかった。Csをドーピングした系において、低温( $\sim 30$  K)まで安定な金属相( $Cs_3C_{60}$ )が存在することが確認された。

第二部では、分子間水素結合系電荷移動錯体を研究した。それらの中で交互積層型錯体であるにもかかわらず電気伝導度の高い3,3',5,5'-テトラメチルベンゾジゾン(TMBD)およびテトラシアナフトキノメタン(TNAP)の1:1錯体において200 K近傍に二量体化に基づく相転移が存在することを構造解析および電気、磁気、光学的物性測定によって見出した。第5章では、分子内、分子間水素結合におけるプロトン電子連動系について、第6章では、交互積層型電荷移動錯体の示す諸物性について概説されている。第7章では、作製した分子間水素結合系電荷移動錯体の電気伝導度測定結果と、特にTMBD-TNAPの構造解析結果および物性について述べてある。

総じて、論文の形式・内容は、共に整っており、その研究成果も優れていると判断された。