

氏名 鈴木厚志

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第126号

学位授与の日付 平成7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 C<sub>60</sub>電荷移動錯体の特異な磁性の研究

論文審査委員 主査教授 宇理須 恆 雄

教授 丸 山 有 成

助教授 鎌 田 雅 夫

助教授 加 藤 立 久

助教授 阿波賀 邦 夫（東京大学）

## 序論

サッカーボール構造を示す  $C_{60}$  と強い電子供与体である Tetrakis(dimethylamino)-ethylene (TD A E) との電荷移動錯体が転移温度  $T = 16 \text{ K}$  以下で磁化率の急激な上昇を示すことが Wudl らのグループによって初めて報告されたが、強磁性体特有の現象であるヒステリシスや自発磁化は存在しないのではないかと言われてきた。また、この強磁性体の磁化機構について幾つかの研究グループによって遍歴強磁性体、超常磁性体、スピングラスなど様々なモデルが提案されているが、どれも結論に至っていない。そこで本研究では、この系の磁性の本質を明らかにするために、まず磁性測定上の問題点として特に非常に低い磁場下の挙動を明らかにすること、及び試料そのものの問題点として従来の粉末試料に代わる単結晶試料を作製することを試みた。即ち、十分な弱磁場下での等温磁化曲線及び DC / AC 磁化率を精密に測定すること、さらには十分注意深く設定された零磁場下での自発磁化の観測を行った。又、単結晶試料は二成分溶液の拡散法を用いて育成することを行った。

$C_{60}$  (TD A E) 錯体では、電子が一個 TD A E から  $C_{60}$  へ移動した電荷移動錯体を形成していると考えられるから、金属的な導電性ををもついわゆる遍歴性強磁性体の可能性が指摘されてきた。ところが、導電性に関する本格的な研究はなされておらず、初期的段階の実験として粉末試料による結果が二例あるのみである。そこで、本研究では、上述の拡散法により育成された  $C_{60}$  (TD A E) 結晶を用いてその導電性、特に抵抗率の温度依存性に着目した実験を行った。

一方、電子供与体 (ドナー) を変えることによってその錯体の磁氣的挙動がどのように変化していくかを調べるために、TD A E をそれよりもさらに電子供与性の強い Tetramethyl-bi-imidazole (TM B I) に変え、構造評価や磁気測定を行った。

## 実験

$C_{60}$  錯体の粉末試料は、Ar 雰囲気下で  $C_{60}$  (15 mg) と過剰の TD A E (東京化成) 又は TM B I トルエン溶液とを一晩反応させて行った。得られた黒色の反応物をヘキサンで洗浄を行い、未反応の TD A E 又は TM B I を取り除いた。反応物を Ar 雰囲気下で石英管に移し、40 時間以上真空 ( $1 \times 10^{-6}$  Torr) 下で排気した後に封管した。

磁性測定は S Q U I D 型マグネトメーター (Quantum Design 社 M P M S - 2) を用いて弱磁場 (分解能 0.4 G) 下、零磁場下で行った。また、この装置を用いて、低周波数 (17.0 Hz) の交流磁化率の測定も行った。標準試料 ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) を用いて超伝導磁石自身の残留磁化のチェックも行った。

育成された  $C_{60}$  (TD A E) の単結晶の形態、結晶性および構造評価は実体顕微鏡 (40 倍) と X 線振動写真法 (理学電機製) を用いて行った。

$C_{60}$  (TD A E) 単結晶の電気抵抗率の測定は二端子法で行った。

## 結果および考察

本研究では、 $C_{60}$  (TD A E) 錯体の磁化が大変小さいことから自発磁化や保磁力は非常に小さいであろうと考え、今まで報告されてきたものよりも非常に弱い磁場領域での測定を行った。即ち、温度  $T = 5 \text{ K}$ 、磁場領域 ( $\sim 20 \text{ G}$ ) の等温磁化曲線を精密に測定し

た結果、磁場領域 10 G 以下において非常に弱いながらもヒステリシスが存在していることを見出した。この曲線から残留磁化  $M_r = 1.7251 \times 10^{-2} \text{ emu g}^{-1}$ 、保持力  $H_c = 1.6 \text{ G}$  の値が得られた。保磁力の値からこの強磁性体は磁化されやすく消磁されやすい強磁性体であるといえる。等温磁化曲線のヒステリシスの大きさや傾きは温度の上昇と共に小さくなり、ついには温度  $T = 15 \text{ K}$  でヒステリシスのないわずかな傾きしかもたない直線となり、典型的な常磁性体に転移する。また、この挙動は交流磁化率の測定によってもはっきりと示された。即ち、交流磁化率の実数項  $m'$  (ヒステリシスの零磁場近傍における磁化の傾きに対応する) は温度  $T = 16 \text{ K}$  で急激に増加し、温度  $T = 10 \text{ K}$  近傍で極大値を示した後に徐々に減少した。交流磁化率の虚数項  $m''$  (ヒステリシス損失に対応する) も同じように温度  $T = 16 \text{ K}$  で急激に増加した。従って、温度  $T = 16 \text{ K}$  以下で磁気相転移が存在し、その温度以下においてヒステリシスが存在することが初めてはっきりと示されたいえる。さらに本研究では自発磁化の決定的な証拠を得るために零磁場における磁化の温度依存性の測定も行った。その結果、零磁場下での磁化及び、熱残留磁化ともに温度  $T = 13 \text{ K}$  で急激に変化し、この温度以下で自発磁化が生じることが分かった。以上の結果から、 $\text{C}_{60}$  (TDAE) 錯体は温度  $T = 13 \text{ K}$  以下でヒステリシス、自発磁化、熱残留磁化、保磁力を有することが初めて明らかとなった。

また、相転移点以上の電子スピンの挙動を明らかにするために高温領域 (常磁性相) の磁化率  $\chi$  について詳しい解析を行った。その結果、磁化率の温度変化は、温度に依存しない磁化率  $\chi_0$  (Pauli 常磁性的挙動) と負の Weiss 温度 ( $\theta = -26.2 \text{ K}$ ) を持った Curie-Weiss 則に従う磁化率との和で表されることが明らかとなった。なお Curie 定数から求められるスピン濃度は  $N_c = 1.0 \times 10^{23} \text{ spins mol}^{-1}$  であった。

一方、 $\text{C}_{60}$  (TMBI) の磁化率の逆数  $\chi^{-1}$  の温度変化は、 $\text{C}_{60}$  (TDAE) の場合と異なり非常に直線的であり、Weiss 温度  $\theta \sim -2 \text{ K}$  を示している。解析を行った結果、温度に依存しない磁化率  $\chi_0$  と  $\text{C}_{60}$  (TDAE) よりも弱い負の Weiss 温度  $\theta = -1.85 \text{ K}$  を持った Curie-Weiss 磁化率との和に従うことが分かった。Curie 定数からスピン濃度  $4.2781 \times 10^{21} \text{ spins mol}^{-1}$  が得られた。この錯体の温度  $T = 5 \text{ K}$  の等温磁化曲線は高磁場、低磁場領域ともにヒステリシスを示さず、強磁性体にはならないことが示された。従って、このような  $\text{C}_{60}$  錯体において電子供与体の種類を変えることによってその磁氣的挙動は著しく変化することが分かった。

拡散法によって育成された“結晶”について実体顕微鏡を用いてその形態を観察したところ針状と板状の二種類の“結晶”が存在し、中には針状のものが集まりブロック状の塊を示すものがあつた。これらの“結晶”の X 線振動写真には、広角側に弱いストリークが出ているが、強いスポットも数多く観察され結晶であることが分かった。従って、この方法を用いることによって  $\text{C}_{60}$  (TDAE) の単結晶を作成することが可能となり、現在ではさらに良質のサイズの大きい結晶を作成するために溶媒、温度等の作成条件について検討を行っている。

この強磁性体が遍歴強磁性体であるかどうか明らかにするために先の方法にて育成した  $\text{C}_{60}$  (TDAE) 単結晶を用いて二端子法によりその導電性を測定したところ室温の抵抗は  $\rho \sim 10^5 \Omega$  を示し、その温度依存性は半導体特性を示した。従って、 $\text{C}_{60}$  (TDAE) は遍歴強磁性体とはいえない可能性がある。

## 審査結果の要旨

C<sub>60</sub>(TD A E) 電荷移動錯体は T = 16 K 以下で強磁性的挙動を示すが、ヒステリシスや自発磁化が見出されず、その理由としてこれまで色々な説が提案されているがどれも十分なものでは無かった。

鈴木厚志氏はこの問題について、色々新しい角度から解明に取り組み、いくつかの点について問題の解決に成功した。氏の研究は、1) C<sub>60</sub>(TD A E) 粉末試料による磁氣的性質の測定、2) 単結晶試料の作成とこれによる磁氣的性質と導電性の測定、3) C<sub>60</sub>(TMB I) 試料の作成とこれによる磁性の測定に分けられる。磁氣的測定については、これまで測定されていなかった、弱磁場あるいは、ゼロ磁場の領域で自発磁化や、磁氣的ヒステリシス特性を注意深く測定したことである。これにより、従来見出されていなかった、磁気ヒステリシスを C<sub>60</sub>(TD A E) において見出し、この物質が、粉末試料の場合 T = 13 K 以下で自発磁化や磁気ヒステリシスを示す強磁性体であることを初めて明らかにした。また、C<sub>60</sub>(TD A E) については、拡散法により、単結晶試料を作成することに成功し、この試料を用い、導電性を調べた結果、半導体的性質を示すことを明らかにした。一方、この単結晶試料については、1.8 K まで強磁性的性質を示さなかった。また、C<sub>60</sub>(TMB I) 電荷移動錯体も作成し磁氣的性質を調べたが、この場合も強磁性的性質を示さなかった。粉末試料と単結晶試料については、X線回折を測定し、わずかに構造が異なることを見出した。これらのことから、C<sub>60</sub>の電荷移動錯体の磁氣的性質は、構造や、不純物により敏感に変化するものであると結論した。これらの成果の一部は論文にまとめられて、Chemical Physics Letters 223, (1994) 517-520 に掲載されている。

以上のように、鈴木氏は、物性化学の基礎的分野で独創的かつ高水準な優れた研究成果をあげており、審査委員全員が一致して高い評価を与えた。よって、同氏は数物科学研究科機能分子科学専攻として博士の学位を授与するにふさわしいと判断した。

なお、鈴木氏に対する博士論文に関する専門分野ならびに、基礎となる分野の学識を口述により試験した。研究内容、物性化学、物理などの基礎知識に関する質問にたいして、的確に答えた。よって、分子性固体物、および、固体電子物性の研究分野において、氏は博士課程を修了した者と同等の学力があるものと判断した。また、第一著者として、Chemical Physics Letters に論文を発表しており、博士論文の要旨も十分なレベルの英語で書かれており、語学力については十分であると判断できる。さらに、同氏は公開発表会による最終審査にも合格した。