

氏名(本籍)	あま 雨	みや 宮	さとし 聡	(石川県)
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第2606号			
学位授与年月日	平成13年3月23日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	工学研究科			
学位論文題目	La@C ₈₂ 結晶の電子状態の第一原理的研究			
主査	筑波大学教授	理学博士	中尾憲司	
副査	筑波大学教授	理学博士	大成誠之助	
副査	筑波大学教授	工学博士	瀧田宏樹	
副査	筑波大学助教授	博士(理学)	有馬孝尚	
副査	筑波大学教授	理学博士	押山淳	

論文の内容の要旨

金属内包フラーレンはフラーレンが発見された初期のころから、新しい電子材料の可能性を目指して生成が試みられ、1991年にLa@C₈₂分子が初めて生成・抽出された。しかし、この典型的な金属内包フラーレンはC₈₂のケージ構造を持つため構造異性体が多数存在し、生成される異性体の構造は完全には確定していない。また、その固体相の研究は生成の困難さのため殆ど進展していなかった。近年やっとLa@C₈₂の単結晶が作成されX線構造解析が行われているが、その電子状態にする研究は未だ行われていない。

本論文では、第一原理計算によって、La@C₈₂分子の構造異性体の構造の特徴を明らかにし、理論的な面から構造決定に有用な情報を与えること、及びLa@C₈₂結晶の電子状態を初めて明らかにすることの2つを目的としている。用いている計算手法は、相対論効果も考慮した密度汎関数理論に局所密度近似を適用したFull-potential, All-electron, LCAO法である。また、9つあるLa@C₈₂構造異性体の内、本論文では主構造異性体と考えられているC_{2v}ケージ対称性を持つもの、空のC₈₂分子において最も多量に得られるC₂ケージ対称性を持つもの、及びC₂ケージ対称性を持つが構造の異なるものの3種類を考察の対象に選んでいる。

3種類のLa@C₈₂分子について、最適化された構造ではどの場合もLa原子はC₈₂ケージの中心からずれてケージの近くに存在し、2.2~2.9Dの電気双極子モーメントを持つこと、Laとケージ間の結合は弱くLa原子はケージに沿って動き回れることが分かった。また電子状態の解析から、Laからケージに電子移動が起こりLaは+3価になっていること、ケージに移った電子はその上に拡がっていること、移った電子の影響でケージの電子状態に大きな変化が生じることが分かった。さらに、空のC₈₂分子ではC₂ケージ対称性を持つものが最安定であるのに対し、La@C₈₂分子ではC_{2v}ケージ対称性を持つものが最安定であり、実験事実と良い一致を示している。

次に、3種類のLa@C₈₂分子についてNMRの観測で得られる核四極子結合定数と非対称因子を求め、特に非対称因子がケージ対称因子がケージ対称性に敏感な量であることを初めて明らかにし、非対称因子の理論値と実験値との比較が構造異性体のケージ構造を決定するのに有用であることを提案している。

La@C₈₂結晶の電子状態については、C_{2v}ケージ対称性を持つLa@C₈₂分子をfcc結晶に並べ、各分子の電気双極子モーメントの方向を3つの向きに揃えた場合を検討している。その結果、どの場合も約0.3eVと狭いバンド幅を持つ金属であること、フェルミ準位での状態密度は余り大きくはなく若干の電気双極子モーメントの方向依存性

があること、電子状態全般の様子には電気双極子モーメントの方向の影響は大きくはないことが分かった。一方、結晶の安定性には電気双極子モーメントの方向の影響が大きいこと、しかし直接の電気双極子相互作用は小さいこと、安定性の差はケージ上の電子分布の違いに由来し電子の局在の程度の差に依っていることを示している。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文はこれから研究が発展するであろう金属内包フラーレン分子とその結晶について、第一原理計算から多くの新しい知見を与えており、この分野における今後の研究進展に対して重要な指針を与えるもので十分に評価できる。特に、非対称因子が分子の構造異性体のケージ構造決定に有用であることを初めて示した点は重要である。結晶については初めてその電子状態を明らかにした点は高く評価できるが、現在の計算機リソース不足のせいもあるものの、検討した対象が十分には多くないことと構造最適化が行われていないことは今後の課題として残っている。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。