

Title	ラマン散乱分光法による固体C60の結晶特性に関する研究
Author(s)	浜中, 泰
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39121">https://hdl.handle.net/11094/39121</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	はまなか やすし 浜 中 泰
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 11867 号
学位授与年月日	平成7年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	ラマン散乱分光法による固体 C <sub>60</sub> の結晶特性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 中島 信一 教授 樹下 行三 教授 河田 聡 教授 後藤 誠一 教授 八木 厚志 教授 増原 宏 教授 一岡 芳樹 教授 豊田 順一 教授 石井 博昭 教授 志水 隆一 教授 興地 斐男 教授 岩崎 裕

### 論文内容の要旨

本論文ではフラーレン結晶の代表である C<sub>60</sub> 結晶の構造相転移及び光誘起構造変化をラマン散乱分光法を用いて解析することを目的とした一連の研究結果をまとめたもので、以下の8章から構成されている。

本論文の第1章では C<sub>60</sub> が代表するフラーレンの研究の歴史と現状について述べ、本研究の意義と目的を示している。

第2章では C<sub>60</sub> 結晶の物理的性質について概説し、振動モードの因子群解析を行った結果を示している。

第3章では本研究に用いた C<sub>60</sub> 結晶と C<sub>60</sub> 薄膜の作製方法とラマン散乱などの分光測定法について述べている。

第4章では昇華成長法により作製した質の高い C<sub>60</sub> 結晶のラマンスペクトルを測定し、ラマンバンドを同定している。強度の強いラマンバンドは C<sub>60</sub> 分子の分子内振動モードとして説明している。また分子内振動モード以外に多くのラマンバンドを観測し、これらのバンドを二次のラマンバンド、及び結晶場や炭素同位体の影響でラマン活性になったバンドと同定している。

第5章では C<sub>60</sub> 結晶の光誘起構造変化について述べている。C<sub>60</sub> 結晶に可視光や紫外光を照射し、その効果をラマン散乱、赤外吸収、可視紫外吸収、発光スペクトル測定により調べている。その結果、構造変化が約130℃で解消すること、吸収の弱い近赤外光を照射しても構造変化は起こらないことを示し、光誘起構造変化の性質を明らかにしている。

第6章では C<sub>60</sub> 結晶の構造相転移を近赤外光励起による高分解ラマン測定により調べている。その結果、相転移により分子内振動モードの振動数はほとんど変化しないが、相転移温度 (T<sub>c</sub>) を越えるとラマンバンドの幅が増加することを明らかにし、T<sub>c</sub> 以上で結晶中の C<sub>60</sub> 分子の配向がランダムになるためであると結論している。また T<sub>c</sub> 以下でラマンバンドのダビッドフ分裂を初めて観測している。

第7章では作製方法、作製条件を変えて C<sub>60</sub> 結晶や C<sub>60</sub> 薄膜を作製し、そのラマンスペクトルを測定している。不純物を含む C<sub>60</sub> 結晶やアモルファス状の C<sub>60</sub> 薄膜では分子内振動モードのラマンバンドの幅が広くなることを見出ししている。このバンド幅の広がりには欠陥や不純物が結晶中に分布しているために生じた不均一広がりであり、結晶性の低下に起因すると結論している。C<sub>60</sub> 結晶は分子性結晶であり、分子内振動への分子間相互作用の影響は小さいが、高分解ラマン測定により相転移による結晶構造の変化や、不純物、欠陥の存在が分子内振動モードに及ぼす影響を観測することに成功している。

第8章では全体の総括をし、今後の研究課題について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

特異なカーボン結合を有するフラーレンは種々の新しい機能を持つ物質として注目されている。このフラーレンを機能性材料として応用するためにはフラーレン分子間結合力の性質を解明することが必要である。本論文は代表的なフラーレンである  $C_{60}$  結晶に対し種々の分光法を用い、 $C_{60}$  結晶の物性、特に  $C_{60}$  分子間の結合力の性質を明らかにするため精密な測定を行っている。本論文の成果を要約すると以下の通りである。

- (1)  $C_{60}$  結晶に可視・紫外光を照射した場合、 $C_{60}$  の分子構造に不可逆な変化が生じることをラマン散乱や赤外吸収などの各種分光法により見出ししている。また試料温度を130℃程度まで上昇させると構造変化が解消し光を照射する前の構造に戻ることを、吸収の少ない近赤外領域の光を照射しても構造変化は起こらないことを明らかにしている。ラマン散乱の測定時に構造変化を起こすことを避けるために近赤外レーザーを使用し、以下に述べる結果を得ている。
- (2) 因子群解析の手法により  $C_{60}$  結晶の振動モードを既約表現に分解してラマン散乱により観測可能な振動モードを予測し、 $C_{60}$  結晶の相転移により観測されるラマン線の数に変化が生じたり、一次ラマン線に分裂が起きるといった結果を得ている。また実際に  $C_{60}$  結晶のラマン散乱スペクトルを測定し、因子群解析の結果に基づいてラマン線の同定を行っている。
- (3)  $C_{60}$  結晶の構造相転移を反映したラマンスペクトルの変化を観測することに成功している。ラマンスペクトルの温度変化を詳しく調べ、ラマン線の幅が相転移に伴う  $C_{60}$  分子の相対的な配置の変化を反映して顕著に変化することを明らかにしている。またこれらの結果を結晶中での  $C_{60}$  分子の回転運動の変化と併せて考察し、分子間の相互作用には異方性があることを明らかにしている。
- (4) 高分解能のラマン測定により、不純物や欠陥を多く含む  $C_{60}$  結晶や薄膜の結晶性の評価を試みている。結晶性の劣る試料ではラマン線が不均一広がりを起こすことを明らかにし、ラマン散乱とX線構造解析との結果が定性的に一致することから、高分解能のラマン散乱測定が固体  $C_{60}$  結晶性の評価に有効な手段となることを示している。

以上のように本論文は新物質である  $C_{60}$  の結晶の示す物性を明らかにしており応用物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。