

## 炭素ナノπ電子系の局所構造と特異な電子・磁気特性

Local structures of carbon π-electron systems and their unconventional electronic and magnetic properties

榎 敏明 (ENOKI Toshiaki)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授



### 研究の概要

ナノグラフェンは端の存在する開いたπ電子系を有し、端の幾何学構造に依存した特異な電子構造を有する。とりわけ、ジグザグ端に存在するエッジ状態と呼ばれる非結合π電子状態は端に局在し、反応活性点として振舞うと同時に、そのもつ局在スピンは特異な磁性発現に貢献する。本研究では、このようなエッジ状態の存在をトンネル顕微鏡で実験的に初めて明らかにするとともに、ナノグラフェンが無秩序ネットワークを形成する多孔性炭素系において、ゲスト分子との機械的相互作用、電荷移動相互作用、共有結合形成により発現する多様なエッジ状態の磁気現象を明らかにした。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ナノグラフェン、分子磁性、走査トンネル顕微鏡、グラフェン

多孔性炭素、気体吸着、電荷移動相互作用、ホスト-ゲスト相互作用

### 1. 研究開始当初の背景

1996年に藤田、若林らによって理論的に予言されたナノグラフェンの端に依存した電子状態とエッジ状態の存在は今まで知られていなかった端の存在する開いたナノπ電子系の重要な問題を提起し、我々はその存在とエッジ状態のもつ局在スピが発現する特異な磁性現象の解明を開始し、世界に先駆けて、体系的な実験的研究を行った。

### 2. 研究の目的

ナノグラフェンの局所電子状態の解明、エッジ状態に起因するナノスコピック磁性の機械的、電子的、化学的外部摂動による制御、ナノグラファイトネットワークの非平衡電子状態の電場による制御、電子線リソグラフィを用いたナノグラフェン細線の作成と形状に依存したナノグラフェンの伝導現象の解明を目的とする。

### 3. 研究の方法

ナノグラフェンを作成するとともに、グラフェン端の構造と電子状態の相関を解明するため、走査型トンネル顕微鏡/非接触原子間力顕微鏡を購入し、実験を行った。また、ナノグラフェンが積層して作るナノグラファイトの3次元ネットワーク系多孔

性炭素(活性炭素繊維)、 $sp^2/sp^3$ 混合炭素系を用い、磁性と電子輸送現象、及び、そのホスト-ゲスト相互作用効果の解明を行った。

### 4. 研究の主な成果

グラフェンのジグザグ端で期待される非結合π電子状態(エッジ状態)の実験的な観測に成功した(図1)。実験の結果、エッジ状態の局所状態密度はグラフェン内部に向かって急速に減衰し(図1a)、フェルミ準位付近に局在したエッジ状態の状態密度がシャープなピークとして観測された(図1b)。また、エッジ状態の構造に依存した電子状態観察とtight-binding法での解析により、ジグザグ端がアームチェア端に比べてエネルギー的に不安定であることを見出した。更に、グラフェンシート間相互作用のエッジ状態への影響、端炭素原子の1水素化、2水素化によるエッジ状態の局所状態密度の空間依存性の違い、端構造の有限サイズ効果等を明らかにした。最も注目すべきは、有限幅のジグザグ端において電子閉じ込め効果による波動関数の節を観測することに成功したことである。

原子間力顕微鏡と共鳴ラマン測定を併用し、基板上のナノグラフェンリボン1本を観測することに成功した。この実験では、グラファイトステップエッジを熱処理することにより得られた幅8 nm、長さ>1 μmの1

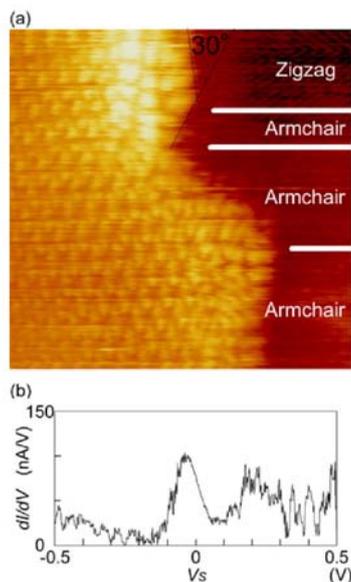


図 1. 水素終端により明確に定義された端の構造 ( $9 \times 9 \text{ nm}^2$ ) (a) と電子状態密度 (b).

枚のナノグフェンリボンのGバンドのレーザー励起光の分極方向及び強度依存性を測定することにより、1本のナノグラフェンリボンの構造情報を得られることを明らかにした。

活性炭素繊維のナノグラファイトネットワークの隙間に物理吸着されたゲスト分子はその機械的な力により、エッジ状態スピンの状態を変える(磁気スイッチ効果)。 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MeOH}$ 、 $\text{EtOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{Ar}$ をゲスト分子として用いて、磁化率、ESRの実験を行った。 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MeOH}$ 、 $\text{EtOH}$ へとOH基の寄与の割合を次第に減らしてゆくと、磁気スイッチ効果の閾値蒸気圧が次第に低下し(図2)、一方、OH基の存在しない分子の吸着においては、閾値がほぼ0で、磁気スイッチ効果の効率も高くないことが明らかとなった。このことは、疎水性を有するグラフェン面とゲスト分子との相互作用において、OH基の存在が磁気スイッチ効果の挙動に大きな影響があることを示唆している。

## 5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

ナノグラフェンは1996年に、藤田、若林らにより、端の幾何学構造に依存した特異な非結合  $\pi$  電子状態(エッジ状態)の存在が理論的に予言され、本研究により、我々はその存在の実験的証明とエッジ状態の有するスピンによる磁性機能を明らかにした。

これらの成果は、グラフェンが世界的なナノ炭素系の流れとなる基礎を作ったパイオニア的な成果と評価される。

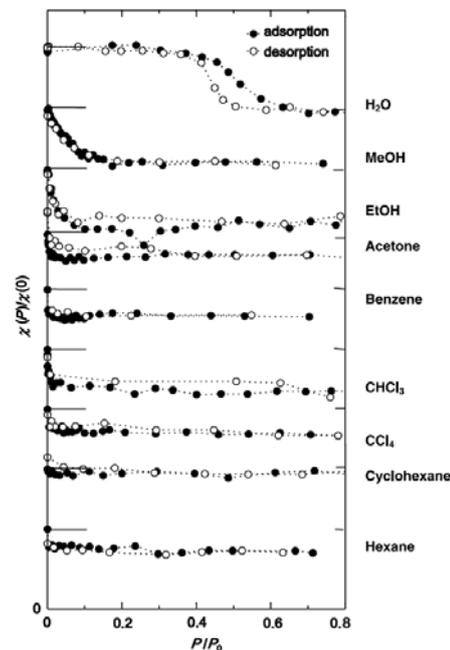


図 4. 活性炭素繊維への種々の分子の物理吸着に伴う磁化率の蒸気圧依存性 ( $P_0$ は飽和蒸気圧)。

## 6. 主な発表論文

- 1) Anisotropy of the Raman Spectra of Nanographite Ribbons, L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, **Toshiaki Enoki**, Yousuke Kobayashi, Kazuyuki Takai, Ken-ichi Fukui, M. S. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, Phys. Rev. Lett. **93**, 047403-1-4 (2004).
- 2) Observation of zigzag- and armchair-edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy, Yousuke Kobayashi, Koichi Kusakabe, Ken-ichi Fukui, **Toshiaki Enoki**, and Yutaka Kaburagi, Phys. Rev. B **71**(15), 193406-1-4, (2005).
- 3) Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy, Yousuke Kobayashi, Ken-ichi Fukui, **Toshiaki Enoki**, Koichi Kusakabe, Phys. Rev. B **73**, 125415-1-8 (2006).
- 4) Bromine Adsorption-Induced Change in Electronic and Magnetic Properties of Nanographite Network Systems, Kazuyuki Takai, Hirohiko Sato, and **Toshiaki Enoki**, Phys. Rev. B **73**, 035435-1-13, 2006.
- 5) Magnetic Potassium Clusters in the Nanographite Host System, Kazuyuki Takai, Soichiro Eto, Masayasu Inaguma, and **Toshiaki Enoki**, Hironori Ogata, Masatoshi Tokita, Junji Watanabe, Phys. Rev. Lett. **98**(1), 017203-1-4 (2007).

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~enoki/index.html>