

平成22年 4月14日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19710087
 研究課題名（和文） ナノ物質系のネットワーク形状制御による新奇物性探索

研究課題名（英文） Study of novel properties of nanomaterials

研究代表者

岡田 晋 (OKADA SUSUMU)
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
 研究者番号：70302388

研究成果の概要（和文）：量子論に立脚した計算科学の手法を基に、種々のナノ物質の電子物性の解明ならびに、物質設計を行った。特に、ネットワーク形状の制御による、第一周期、第2周期の軽元素からのみから構築される、全く新しい物性を有するナノ物質の探索をおこない、形状制御、構成原子種制御、空隙制御による機能設計が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Based on the first-principles electronic-structure calculation within the framework of the density functional theory, we study the various nano-scale materials to elucidate their electronic properties. In particular, we explore the possibility of novel nano-structures possessing unusual properties by tuning the network topology.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	0	1,300,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	540,000	3,640,000

研究分野：物性物理学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ構造体物質

1. 研究開始当初の背景

ナノスケールのネットワーク物質においては、ネットワークを形成する原子種、原子間結合の種類に加えて、ネットワーク形状に強く依存した電子物性が発現する事が知られている。その代表的な例として、単層グラファイトシート(グラフェン)を筒状に丸めたカーボンナノチューブ(CNT)がある。CNTは出発物質であるグラフェンがフェルミレベ

ルにおいてゼロ状態密度の金属であるのに対して、その筒状構造を作る際に課された境界条件から、わずかな直径、螺旋度のちがいに対応して、金属、半導体何れの電子状態をも取り得る事が理論的に示されている[N.Hamada 他, Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (92), R.Saito 他, Appl. Phys. Lett. **60**, 2204 (92)]。この事は、ナノスケールのネットワーク物質においては、出発物質であるバルク

の対応物質からは全く予期できない新奇な物性を示す事がある事を示している。他にもグラフェンから切り出した有限幅のグラフェンリボンでは、その端形状がジグザグ型であるとき、全く新しい種類の表面（端）局在状態に起因する平坦バンドがフェルミレベルにあらわれ、このバンドを起因とする磁気的な秩序の発現が理論計算から予言されている。

これまでに、我々は種々のフラーレン、ナノチューブを中心として種々のナノスケールネットワーク物質に対する、量子論に基づく全エネルギー計算から、その安定性と電子物性を明らかにしてきた。特に、有限長のカーボンナノチューブはナノスケールの磁性体になり、その分極スピンモーメントはチューブの直径によって、その両端で強磁性的、反強磁性的な秩序を示す事を示した。この現象は、上述のグラフェンリボンにおいて発現する新奇な π 電子表面（端）状態に対して、その一次元バンドに離散化条件を課す事により厳密に証明が可能であり、グラフィトネットワークのネットワーク構造、次元性制御による新たな電子物性発現の可能性を示したものである

また、ナノスケールネットワーク自身の誘起する新奇物性に加えて、ナノスケールネットワーク物質集合体、すなわちナノスケール物質の作る高次ナノネットワークにおいても、その高次構造において本質である構成物質間の空隙のサイズを反映した特異な電子物性発現が生じる事をあきらかにした。ナノチューブ内空隙にフラーレン分子が内包された炭素ピーポッドの電子構造が、両者の単純な足し合わせから予想されるものではなく、チューブ、フラーレン1次元鎖両者キャリアーが分布する、特異な電子状態を持つ1次元金属であることを報告した

2. 研究の目的

ナノスケール世界においては、系の形状、サイズ、隙間といったバルクの世界と異なる要因によって、系の物性が決定されることがこれまでの研究により明らかになりつつある。そこで本研究では、量子論的アプローチに基づく第一原理電子状態計算により、炭素、窒素、ホウ素、シリコンといった比較的軽い元素から構成されるナノ構造物質の構造安定性、生成・反応機構、磁性、輸送現象の解明を行い、ネットワーク構造と物性の間の相関を明らかにする事が目的である。特にこれらのナノ構造において、スピン機能性発現の可能性と、ナノ構造を構成単位とする固体に

おける輸送現象の解明、また、既存のナノネットワーク物質の物性解明、さらにチューブ等の内側、外側に存在するとされるナノスケールの空隙に構築される、新奇1次元ナノ結晶相の物性解明と物質設計も目的である。

3. 研究の方法

量子力学に立脚した、計算科学の手法を用いて、種々の既存のナノ構造物質の電子構造の解析ヲオコ内基礎物性の解明をすすめていく。さらに、新奇物質の電子論に基づいた物質設計を行い、実験において合成を目指すべき新奇機能、物性を有するナノ構造体の提示を行っていく。

具体的な手法としては、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の手法、強結合近似に基づく電子状態、古典/量子分子動力学計算による構造安定性の解析をおこなう。

4. 研究成果

19年度：

種々のトポロジカル欠陥において磁性ナノチューブの可能性を示した。これは、通常の蜂の巣格子からなる炭素ナノチューブに、5角形と8角形からなる、トポロジカルな線状欠陥を導入することにより、そのトポロジカルな線状欠陥に沿って、強磁性的な磁気秩序が発現することを見いだしたものである。また、この線状欠陥は、チューブノカイラリティーに応じてカイラル、直線上の何れにも導入でき、螺旋状に導入された線状欠陥の場合、カイラル的なスピン分極がナノチューブ表面に誘起される。このような構造は、ナノチューブへの原子レベルでの制御された分子打ち込み、さらに、通常の原子空孔の構造緩和によって形成されることを明らかにした。

20年度：

Si 表面上に誘起される新奇表面状態についての予言を行い、解析的手法を基に、この新奇表面状態がジグザグ端を有するグラフェンリボンにおいて発現する、エッジ状態の2次元版と見なす事が可能である事を示した。また、この事から、グラフェンにおけるエッジ状態がグラフェン特有の表面状態ではなく、物質がある種の格子構造を有する時に普遍的に現れる、表面状態である事を示した。次に、ジグザグ端を有するグラフェンリボンに対して、その磁性状態の解明を行った。その結果、電荷ドーピングにより、その磁性状態が基底状態の両端での反平行スピнкаップリング状態から、キャントした状態が最安定

になる事を示した。

第一原理電子状態計算の手法を基に、グラフィイトへの端、すなわちナノスケールのグラフィイト断片生成に要するエネルギーコストの見積を行い、ジグザグ型と呼ばれる端形状がアームチェア型と呼ばれる端に対して遥かに高い生成エネルギーを要することをあきらかにした。すなわち、ジグザグ型の端を持つナノグラフィイトにおいて本質である、エッジ状態が作り出す高いフェルミレベル状態密度が電子系のインスタビリティを誘起するものである。またこの結果は、機械的な剥離、引裂により形成されたナノスケールグラフィイト不ラークは基本的にアームチェア型の端を有することをしきしているものであり、実際に近年の走査型トンネル型電子顕微鏡の端形状の像に対する理論的理由付けをおこなった。

21年度：

第一原理電子状態計算ならびに経験的電子状態計算の手法を基に種々のグラフェンを始めとする2次元系の電子物性、エネルギー論を明らかにした。また、動力学計算から、グラフェンの引裂のシミュレーションを行い、グラフェンの機械的引裂においては引裂の進行に引き依存性があること、すなわち、アームチェアと呼ばれる端を形成する方向に引裂が進行することを示し、機械的なプロセスにより形成されたグラフェンナノ構造においては、アームチェア型の端が主たる端構造であることを予言した。

次に、同じ蜂の巣格子を有する六方晶窒化ホウ素において、そのネットワーク中に導入された欠陥のエネルギー論を明らかにした。その結果、多原子空孔においては、荷電状態かつ窒素過剰条件のもとで、窒素を端とする構造緩和を示さない三角形状を有する欠陥が安定であることを示し、実験的に観測されている欠陥構造の起源の解明をおこなった。

また、近年の透過型電子顕微鏡実験において観測されている特異な端形状を有するグラフィイトに対し、提案されている構造モデル、すなわち折り畳まれたグラフェンに対する電子構造の解明をおこない、この系が発物質のグラフェンとは全く異なる特異な電子構造を有する金属であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9件)

- ① Takazumi Kawai, Susumu Okada, Yoshiyuki Miyamoto, and Hidefumi Hiura, Self-redirection of tearing edges in graphene: Tight-binding molecular dynamics simulations, Phys. Rev. B 80 033401 (2009). 査読有
- ② S. Okada, Atomic configurations and energetics of vacancies in hexagonal boron nitride: First-principles total-energy calculations, Phys. Rev. B 80 161404 (2009) 査読有
- ③ S. Okada, Energetics of nanoscale graphene ribbons: Edge geometries and electronic structures. Phys. Rev. B 77 041408* (2008) 査読有

[学会発表] (計 9件)

- ① 高木祥光, 岡田晋, “折り畳まれたグラフェンの電子構造”, 日本物理学会 2009年秋季大会 (熊本, 熊本大学), 2009年9月25日--28日
- ② 河合孝純, 岡田晋, 宮本良之, 日浦英文, “グラフェン引き裂きにおける原子スケール端構造の安定性: 分子動力学シミュレーション”, 日本物理学会第2008年秋季大会 (盛岡市, 岩手大学), 2008年9月20--23日
- ③ 澤田啓介, 石井史之, 斎藤峯雄, 岡田晋, 河合孝純, “グラフィイトリボンのノンコリニア磁気相図”, フラレン・ナノチューブ学会, 第34回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム (福岡市九州大学), 2008年3月3日--5日
- ④ 岡田晋, “ナノグラフィイトのエネルギー論: 端形状と電子状態”, 日本物理学会第62回年次大会 (札幌市北海道大学), 2007年9月21--24日
- ⑤ 岡崎俊也, 大窪清吾, 中西毅, 斎藤毅, 大谷実, 岡田晋, 坂東俊治, 飯島澄男, “フラレン内包による単層カーボンナノチューブの光学的バンドギャップ変調”, フラレン・ナノチューブ学会, 第33回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム (福岡市九州大学), 2007年7月11日--13日

[その他]

ホームページ等

<http://www.px.tsukuba.ac.jp/home/tcm/okada/publication.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 晋 (OKADA SUSUMU)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・

准教授

研究者番号 : 70302388