

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19051012

研究課題名（和文） 配列ナノ空間物質の磁気共鳴プローブ法

研究課題名（英文） NMR in nanostructural materials

研究代表者

真庭 豊 (MANIWA YUTAKA)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：70173937

研究分野：ナノ物性

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：NMR、クラスター固体、エレクトライド、カーボンナノチューブ、アイスナノチューブ、超伝導、誘電体、水

1. 研究計画の概要

原子スケールの制限空間内に閉じ込められた物質では、バルクにない特異な物性を示す。本研究では、このようなサブナノ領域に特徴的な物性の探索と研究、またシリコンクラスレート化合物、ボロンクラスター固体、ゼオライト、カーボンナノチューブ (CNT) などのようなナノ構造物質とその複合体の物性研究が目的である。

研究手法としては、NMR、放射光を用いた X 線回折、光電子分光実験を主とし、他に磁化測定や比熱などの汎用物性測定装置を用いた研究を行い、本特定領域の内外で作製された重要なナノ材料の物性評価を広範囲に行い、新規現象の探索、その物性発現機構の解明、これらを利用した応用の提案などを行うものである。

具体的な、当初の研究項目は次のとおりである。(1)アルカリ金属を吸蔵したゼオライトの強磁性の研究、(2)アルカリ金属を吸蔵したゼオライトの熱クロミズム現象の研究、(3)クラスレート化合物の研究ーラットリングと電子状態、(4)CNTのサブナノ空洞内部の酸素などの研究、(5)新規物性の探索、(6)他グループによって開発された新規ナノ物質の NMR による研究。

2. 研究の進捗状況

研究は順調に進展し、以下の成果が得られている。

(1) CNTの空洞内部の1次元フラーレン C_{60} 分子のNMR：平均直径13.5Åのカーボンナノチューブ内の C_{60} の ^{13}C -NMRスペクトルとスピン格

子緩和時間を300Kから4.2Kの温度領域において測定した。 C_{60} 分子への選択的 ^{13}C エンリッチ法により C_{60} 分子のNMRを選択的に観察し、CNT内部の“ C_{60} 結晶”は、バルク結晶のような分子配向に関する相転移を示さないこと、 C_{60} 分子は30K程度の低温まで異常な高速回転運動を行っていることなどが明らかになった。

(2)セメント超伝導体C12A7の研究：アルミ核のNMR実験を行い、C12A7セメント超伝導体の電子状態を明らかにした。ケージ伝導バンドと呼ばれる伝導バンドが金属性を担うエレクトライド超伝導体であることが確認された。

(3)フラーレンピーポッドの光電子分光実験：かご状炭素フラーレンを内包したSWCNTの電子状態を光電子分光実験により調べた。フラーレン C_{70} の場合は、SWCNTとの間に電荷移動はみられなかったが、金属を内包したフラーレン $Dy@C_{82}$ においては、電荷移動が生じることが明らかになり、金属内包フラーレンを内包したSWCNTが興味深い電子状態を有する物質であることが示された。

(4)カーボンナノチューブ内の水の誘電特性：SWCNT内の水は低温でアイスナノチューブと呼ばれる新規水の結晶（氷）を作る。本研究では、その誘電特性を計算機実験により調べ、アイスナノチューブが特異な分極ヒステリシスを示す、強あるいは反強誘電体であることを明らかにした。

(5)SWCNT空洞内の酸素分子の構造予測：酸素分子は、スピン $S=1$ の磁性分子であり、分子間の交換相互作用は、分子の相対的な配向に依存して、反強磁性的から強磁性的に変化する。本研究では、SWCNT内に内包された酸素

分子系について、SWCNT直径をパラメータとした構造予測を行い、SWCNT直径が小さい時は、反強磁性の1次元チェーンが、太くなると多重螺旋構造の酸素ナノチューブが形成されることが明らかになった。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)当初予定していた、ゼオライト系およびシリコンクラスレート系の研究が遅れているが、一方で、CNTの空洞内部の水や酸素の研究において期待以上の成果が挙げられている。また、領域内の共同研究として、セメント超伝導体、ボロクラスター固体、錯体中の水、ゼオライト鑄型炭素による物性探索の研究が進展しており、現状においては、全体として順調に研究が進み、十分な成果が得られていると判断している。

4. 今後の研究の推進方策

(1)アルカリ金属を吸蔵したゼオライトにおける強磁性発現機構の研究：この課題への取り組みが大分遅れている。今後、これまで得られている実験結果の整理と解析を行い、この物質系において見られる自発磁化の起源を明らかにする。また、成果を論文としてまとめて発表する。(2)CNTの空洞内の酸素や水などの内包分子系について、原子(分子)領域からバルク領域にわたる、グローバル相図を解明し、本研究の重要な成果としたい。CNT空洞内の酸素の研究では、磁性不純物が少ない高純度CNT試料を用いて、酸素磁性の実験的研究を行い、提案している酸素の構造と、期待される量子磁性の検証を試みる。また、CNT内部の水の研究では、誘電特性の実験的観察を行う。(3)領域内での共同研究を今まで以上に強力に推進し、独創的研究成果を達成する。

5. 代表的な研究成果

(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10件)

- ① K. Hanami, T. Umesaki, K. Matsuda, Y. Okabe, Y. Maniwa, Y. Miyata, H.

Kataura, One-Dimensional Oxygen and Helical Oxygen Nanotubes inside Carbon Nanotubes, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 023601-1~4, (2010)、査読有り

- ② K. Matsuda, Y. Konaka, Y. Maniwa, S. Matsuishi, and H. Hosono, Electronic state and cage distortion in the room-temperature stable electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_{2-x}(\text{e}^-)_{2x}$ as probed by ^{27}Al NMR, Phys. Rev. B80, 245103-5 (2009)、査読有り

- ③ F. Mikami, K. Matsuda, H. Kataura, Y. Maniwa, Dielectric Properties of Water inside Single-Walled Carbon Nanotubes, ACS nano., 3, 1279-1287 (2009)、査読有り

- ④ K. Matsuda, Y. Maniwa, H. Kataura, Highly rotational C_{60} dynamics inside single-walled carbon nanotubes: NMR observations, Phys. Rev. B 77 075421 (2008)、査読有り

- ⑤ 松田和之、花見圭一、真庭豊、「カーボンナノチューブ複合系の物性と計算機実験」 RIST NEWS No. 46, 3-12 (2008)、査読なし

[学会発表] (計21件)

- ① 神谷謙光、松田和之、真庭豊、兵藤宏、金泓基、木村薫、Li, Mg, V ドープβ菱面体晶ボロンの核磁気共鳴、日本物理学会2009年秋季大会、熊本(熊本大学黒髪キャンパス)、9月26日、26pYD-8 (2009)。

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：強誘電体及び記憶装置

発明者：真庭豊、松田和之、三上史記

権利者：公立大学法人首都大学東京 (305027401)

種類：特許

番号：特願 2008-311807

出願年月日：H20/12/08 出願

国内外の別：国内