



## カーボンナノチューブ中に酸素分子による磁性ナノワイヤー作製！

### — 強磁場を使ってハルデン磁性体を実証 —

#### ❖ 概要

大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センター 萩原政幸 教授、首都大学東京大学院理工学研究科 真庭豊 教授、柳和宏 准教授、神奈川大学工学部 松田和之 准教授、新潟大学大学院自然科学研究科 奥西巧一 准教授の研究チームは、共同で単層カーボンナノチューブ(SWCNT)※<sup>1</sup>を用いて、酸素分子による新しい量子磁性体(ハルデン磁性体※)の作製と、大阪大学が本年新設した理学研究科附属先端強磁場科学研究センターの強磁場実験施設の装置を用いた実験的検証にはじめて成功しました。

この磁性体はハルデン磁性体と呼ばれ、これまで三次元結晶内部でニッケルイオンなどが鎖状になった化合物にのみ存在が確認されていましたが、今回、SWCNTの内部に酸素分子を鎖状に配列させ、原理的には1本のナノワイヤーとして取り出しうるハルデン磁性体を作製することができました。

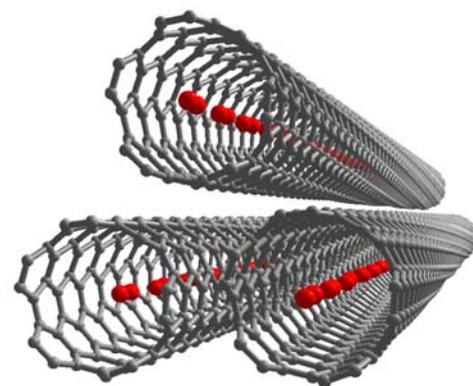
今後は、新しいナノワイヤーの開発や、スピンにより情報を伝達・制御するスピントロニクス材料の開発など、応用の展開が広く見込まれます。

※ ハルデン磁性体: 超伝導と同様な量子効果により、磁石としての性質が消失してしまう磁性体

#### ❖ 研究の背景

SWCNTは、小さな分子1個から数個分程度の直径のトンネル状の一次元空洞をもちます。この空洞内に分子(や原子)を入れると、興味深いさまざまな性質をもつワイヤー状の物質を作ることができます。たとえば、金属、誘電体、磁性体、熱電変換材料などのナノワイヤーを作ることができ、応用上も重要な物質となりえると考えられます。しかし氷のチューブなどの例外を除き未だ十分な成果は得られていませんでした。本研究チームは、SWCNT内部に酸素分子を充填させ、その酸素分子の集合体全体が一つの状態となって現れる新しい磁性体の作製に挑戦しました。

酸素分子は、スピン(量子数)と呼ばれる物理量が1の珍しい分子磁石です。首都大学東京理工学研究科のグループは様々な直径のSWCNT内に、この酸素分子がどのように配列するかを古典分子動力学計算※<sup>2</sup>により調べました。その結果、細い直径のSWCNT内部では、酸素分子が一行(一次元的)に配列して(右図の赤丸が酸素分子)、低温でハルデン状態※<sup>3</sup>と呼ばれる磁石の性質を失った状態となると推測し、試料準備を行いました。大阪大学の先端強磁場科学研究センターのグループは、この試料においてパルス強磁場装置※<sup>4</sup>を用いた磁化測定の実験を行い、ある磁場の大きさまでは磁化が零のハルデン状態で、それ以上の大きさの磁場で磁石の性質が復活することを観測し、新潟大学グループによる数値計算結果と比較して良い一致を得ることができ、本試料がハルデン磁性体であることを実証することに成功しました。



単層カーボンナノチューブ中に酸素分子が配列した様子

#### ❖ 本研究成果が社会に与える影響(本研究成果の意義)

今後は様々な太さのSWCNTを用い、内部に入れる分子や原子を選ぶことにより、量子スピン系と呼ばれる分野の基礎科学として重要な展開が期待できます。応用としては、新しい磁性体ナノワイヤーが開発され、たとえばスピンにより情報を伝達・制御するスピントロニクス材料の開発に繋がるかもしれません。

❖ 特記事項

本研究成果は、日本物理学会英文ジャーナル Journal of the Physical Society of Japanの11月号に発表され、注目論文に選ばれました。論文の詳細は以下のとおりです。

“Haldane State Formed by Oxygen Molecules Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes”, Masayuki Hagiwara, Masami Ikeda, Takanori Kida, Kazuyuki Matsuda, Shin Tadera, Haruka Kyakuno, Kazuhiro Yanagi, Yutaka Maniwa, and Kouichi Okunishi

Journal of the Physical Society of Japan 83, 113706 (2014).

(萩原政幸、池田真実、木田孝則、松田和之、田寺真、客野遥、柳和宏、真庭豊、奥西巧一)

本研究の一部は、文部科学省のグローバル COE プログラム、科学研究費補助金および首都大学東京傾斜的研究補助金の支援を受けて行われました。

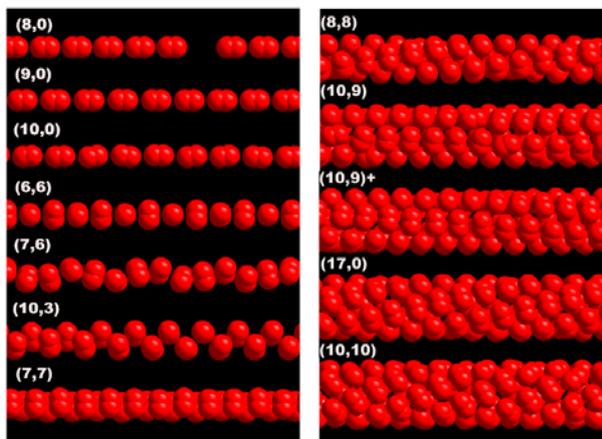
❖ 用語説明と補足

\*1 単層カーボンナノチューブ(SWCNT:Single-Walled Carbon Nanotube)

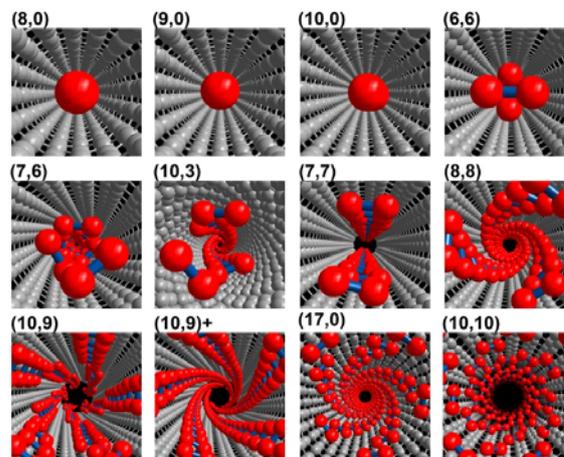
カーボンナノチューブ(CNT)は炭素原子のみからなる一次元性のナノ炭素材料です。その化学構造はグラファイト層(1層のものはグラフェンと呼ばれる)を丸めてつなぎ合わせたもので表され、層の数が1枚だけのものを単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と呼び、グラファイト層の巻き方(らせん度)に依存して電子構造が金属的になったり半導体的になったりします。SWCNTの構造(直径とらせん構造)は2つの整数の組( $m, n$ )によって指定されます。これをSWCNTの指数と呼びます。典型的なSWCNTの大きさは、直径が0.4~3nm、長さがおよそ0.1~数10 $\mu$ mです。本研究では、直径が0.75nm程度の(6,5)SWCNTを40%程度含んだ精製試料を用いました。

\*2 古典分子動力学計算

原子同士には適当な力が働いていますが、この力のもとで古典的なニュートンの運動方程式を使って原子の運動を追跡する方法です。本研究では、SWCNT内部に酸素分子を入れて、酸素分子の運動を求めました。高温から温度を下げると分子の熱運動が小さくなり、最も安定な構造に向かいます。下図のように、様々なSWCNT内の酸素分子の最安定構造が得られました。(K. Hanami *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 023601 (2010).) 細いSWCNTではダンベルの様な形の酸素分子が長手方向をそろえて1列に配列(一次元配列)することが分かりました。本研究では、この一次元配列の酸素分子を調べました。



側面から見た酸素分子の配列

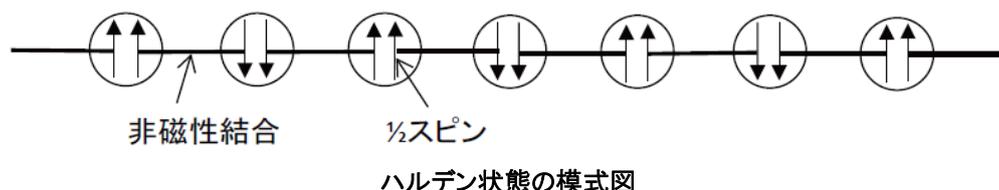


SWCNTのチューブ軸方向から見た酸素分子の配列

### \*3 ハルデン状態

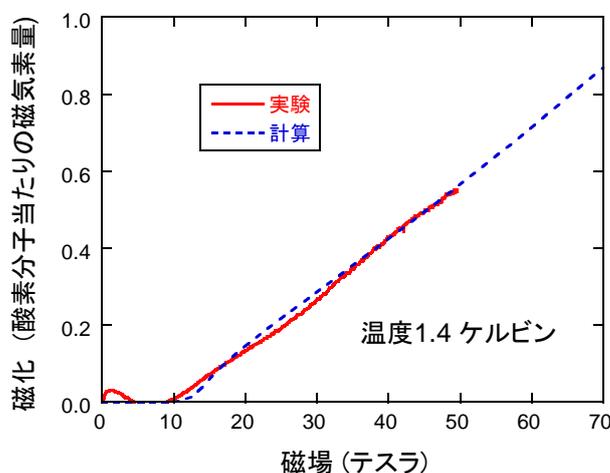
原子や分子はスピン  $S$  と呼ばれる物理量を持ちます。 $S$  は大きさと方向があり、この大きさは、整数( $S=0, 1$  など)か半整数( $S=1/2$  など)かのどちらかです。ほとんどの安定な分子は  $S=0$  ですが、本研究で用いた酸素分子は、地上のどこにでも存在する  $S=1$  の珍しい磁性分子です。このような  $S$  が  $0$  でない分子を一系列に配列(1次元配列)させるとどのような状態になるでしょうか。隣同士が同じ向きをとる傾向がある場合は、全体として向きが揃った状態になるとうします。このとき完全に向きが揃うと、全体が大きな磁石として振る舞い、強磁性状態と呼ばれます。一方、反対向きに揃いたがる傾向がある場合は、交互に向きが反転した反強磁性状態となります。

ところが、米国のハルデン(F. D. M. Haldane)は、反対向きに向きたがる傾向がある場合、 $S$  が整数か半整数かで全く異なった状態になると予想しました(1983年)。特に  $S=1$  では、全体でスピンは大きさを完全に消失してしまいます(非磁性状態)。この状態をハルデン状態、このような系をハルデン磁性体と呼んでいます。ハルデン状態は現在 Valence Bond Solid(VBS)の描像で理解されています。それは酸素分子の  $S=1$  を2つの  $S=1/2$  スピンの合成と考え、その  $S=1/2$  のスピンの隣同士で結合して消失している、というものです(下図)。ハルデン状態は三次元結晶内部でニッケルイオン( $S=1$ )などが鎖状になった化合物で確認されていますが、酸素分子のハルデン状態は本研究によりはじめて実現しました。



### \*4 パルス強磁場磁化測定

コイルに電流を流すと磁石と同様に磁場を発生させることができます。強い(高い)磁場を発生させるには、電流をたくさん流せばいいのですが、コイルは発熱して壊れてしまいます。そこで、発熱する時間を短くするために短い時間だけパルス状に磁場を発生させたものがパルス磁場です。磁場中で、物質中のスピン(小さな磁石に対応する)が磁場の方向に揃っていく様子を観測するのが磁化測定と言われるものです。ハルデン磁性体の磁化はある磁場まで磁化がほぼ零で、それ以上の磁場でほぼ直線的に増加することが予想されていましたが、本測定試料ではそのような磁化が観測されました。(右図の実線は実験結果、破線はハルデン磁性体の磁化を計算したもの)



単層カーボンナノチューブ中酸素分子の強磁場磁化過程

### ◆ 本件に関する問い合わせ先

大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センター  
萩原 政幸

TEL : 06-6850-6685    E-mail: hagiwara@ahmf.sci.osaka-u.ac.jp

首都大学東京理工学研究科物理学専攻  
真庭 豊

TEL : 042-677-2490    E-mail: maniwa@phys.se.tmu.ac.jp