

炭素磁石の合成に成功：二面顔“ヤヌス型”グラフェンナノリボン

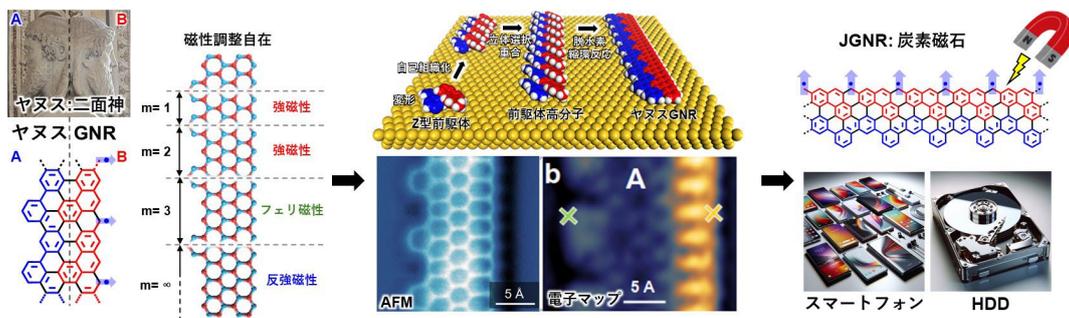
—希少希土類金属フリーの軽量・低コスト炭素磁石で日本の元素戦略に光明—

概要

現代のエレクトロニクスには高性能な磁石が不可欠ですが、従来の磁石は主に金属で作られており重量や希少金属使用による供給リスク等の問題があります。これに対して、炭素は軽量かつ安価であることから、炭素でできた磁石の研究が進められています。グラフェンナノリボン（GNR）は、その端構造を設計することで電子・磁気特性を制御できる可能性があるため大きな注目を集めています。しかし、従来の研究では対称ジグザグ端を持つ GNR しか合成できず、磁石の性質を示しませんでした（反強磁性）。これに対して、非対称ジグザグ端を持つ GNR は強磁性を示すと考えられていましたが、その合成は技術的に非常に困難であり未解決の課題となっていました。

京都大学エネルギー理工学研究所の坂口浩司教授と小島崇寛助教、およびシンガポール国立大学（NUS）、カリフォルニア大学バークレー校（UCB）との国際共同研究チームは、非対称な Z 型構造を持つ前駆体分子を設計・合成し、これを金属基板上で一方方向に揃えて繋げる新たな合成法を開発することで、非対称ジグザグ端型 GNR の合成に成功しました。合成した非対称ジグザグ端型 GNR は、我々の理論予測通り、電子スピンのジグザグ端に高密度で局在し、“炭素磁石”としての特性を持つことを世界で初めて実証しました。この非対称ジグザグ端型 GNR を、ギリシャ神話に登場する二面顔を持つ神“ヤヌス（Janus）”にちなみ、「Janus GNR（JGNR）」と命名しました。この成果は、磁性材料研究を革新する一歩となり、様々な電子工学、機械工学や医療分野への応用が期待されます。

本研究成果は、2024 年 1 月 8 日に国際学術誌「*Nature*」に掲載されました。



炭素磁石となる二面顔“ヤヌス型”グラフェンナノリボン(JGNR)

1. 背景

磁性の起源は、物質中の電子が持つスピンという小さな磁石に由来します。電子スピンは電子の自転の方向によって上向きと下向きスピが存在し、同じ向きスピが並ぶことで磁区を作ります。この磁区が巨視的に同じ方向を向くと磁石となります。スピンを持つ有機物から成る磁石の研究は、1950年頃から始まりました。有機物が磁石になるには、同じ向きスピに揃える必要があります。これまでスピンを持つ有機分子が報告されてきました。しかし、有機分子では単位体積あたりの電子スピン密度が低く、低温でしか磁性を示さないことや、磁石としての性能が低いことが課題でした。これに対処するため、小分子を繋げて高分子へ拡張する試みがなされましたが、十分な電子スピン密度の向上は達成されませんでした。

このような背景から、スピン密度を飛躍的に高められる材料として、細線状の炭素であるグラフェンナノリボン (GNR) が提案されています。GNR は二つの端を持ち、この端構造をジグザグ型にすることで、電子スピンをジグザグ端に局在化させ、スピン密度を飛躍的に向上させることが理論的に予測されていました。特に、片端がジグザグ構造で、他方が異なる端構造 (非対称構造) を持つ場合には、片端に同方向に揃った高密度スピが残り、打ち消されないため磁石になります (強磁性)。しかし、片端がジグザグ構造を持つ非対称ジグザグ端型 GNR の合成は GNR を組み立てるための前駆体の設計指針もなく非常に困難であり、未だ誰も解決できない課題でした。過去の研究では、両端にジグザグ構造を持つジグザグ端型 GNR (対称構造) が既に合成されましたが、両方の端にジグザグ構造を持つため、両端のスピン同士が打ち消し合って磁石になりませんでした (反強磁性)。

2. 研究手法・成果

本研究では、炭素磁石となると予測されている非対称ジグザグ端型 GNR を開発するため、国際共同研究チームを組織し、京都大学が物質設計・合成を担当、シンガポール国立大学 (NUS) が極低温走査トンネル顕微鏡 (STM)、走査原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて化学構造及び電子構造同定を担当、カリフォルニア大学バークレー校 (UCB) が理論計算を担当しました。

一般的に GNR を合成するためには、前駆体分子を連結し、前駆体高分子を合成した後、適切な反応で最終目的物である GNR へ変換する必要があります。非対称ジグザグ端型 GNR を合成するには、非対称前駆体分子を一方向に並べ、繋げるための立体選択的な重合反応が必要不可欠です。前駆体分子の繋がり方には、一方向を向いた繋がり方 (Isotactic)、交互に向いた繋がり方 (Syndiotactic)、およびランダムな向きでの繋がり方 (Atactic) の3種類があります。非対称ジグザグ端型 GNR を合成する場合には、非対称前駆体分子を一方向に向けて繋げる (Isotactic) 精密な重合反応の開発が必要です。そこで京大チームは、非対称ジグザグ端型 GNR の合成に向けた非対称型前駆体分子を設計・考案しました。この設計指針では、金属基板上で分子が反応に適した“形”に変形し、分子が互いに認識し合い、一方向を保ちながら自然に組み上がるように設計しています。我々が設計した非対称前駆体分子は、期待通りに一方向に揃い重合反応が進行し、非対称構造を持つ前駆体高分子に組み上がりました。この前駆体高分子を高温反応により化学変換し、世界で初めて非対称ジグザグ端型 GNR の合成に成功しました (京大)。合成した GNR は、STM と AFM により原子レベルで化学構造が解析され、分子が意図通りに一方向で重合していること、さらに片側のみにジグザグ端を持つ GNR であることが明らかになりました。また、走査トンネル分光法を用いた電子状態マッピングにより、ジグザグ端への電子スピンの局在を証明しました (NUS)。炭素磁石を仮定した非対称ジグザグ端型 GNR の電子スピン密度に関する理論計算を行い、実験結果と完全に一致しました。以上から非対称ジグザグ端型 GNR は世界初の強磁性を示す炭素細線であることが実証されました。さらに、非対称ジグザグ端型 GNR は入り江構造の突起間隔を

長短調整することで、強磁性、フェリ磁性、反強磁性といった異なる磁性モードを自在に調整できることを明らかにし、理論による体系化にも成功しました (UCB)。国際共同研究チームは、新たに開発した強磁性 GNR である非対称構造 GNR をギリシャ神話の二面顔を持つ神“ヤヌス (Janus)”にちなみ「Janus GNR (JGNR)」と命名しました。

3. 波及効果、今後の予定

“Janus”とはギリシャ神話において物事の始まりを司る神とされています。本研究の成果は、有機磁石の新たな可能性を切り開くものであり、JGNR は今後の炭素磁石の発展の起点となることが期待されます。JGNR の合成成功により、軽量で錆びず、安価な磁石の開発が可能となり、従来の重金属磁石からの脱却が実現します。特に、ウェアラブルデバイスへの応用が期待されます。環境に優しい材料として炭素材料の需要が高まる中、今回の成果を基に、炭素磁石の多様な設計や合成が始まり、炭素磁石の応用範囲が広がることを見込まれます。さらに、有機磁石は電子スピンのコヒーレンス時間が長いことから、量子ビットとしての利用が期待され、量子コンピュータや量子通信技術の進展に貢献する可能性もあります。

また、理論によれば入り江構造の突起間隔を長短調整することで、強磁性だけでなくフェリ磁性や反強磁性を持つ JGNR が実現可能であることが示唆されています。これらの磁性を持つ JGNR の合成にも取り組む計画です。

一方で、現在の JGNR の磁性は極低温および超高真空中では安定しているものの、ジグザグ端構造が室温大気中では不安定であり、磁性を保つことが困難という課題が残されています。理論では、ジグザグ端を適切な置換基で保護することで、大気中でも安定な GNR が実現できると提案されています。今後、この提案に基づいて、大気安定な GNR の合成を進める予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本成果は以下のプロジェクトによる支援を受けて行われました。

科学研究費助成事業 基盤研究(B)「電子的非対称型グラフェンナノリボンの表面合成技術の開発と応用」(研究代表者：坂口 浩司、課題番号：22H01891)

科学研究費助成事業 基盤研究(C)「巨大強誘電性を志向した非対称端型 GNR の低温表面合成」(研究代表者：小島 崇寛、課題番号：23K04521)

<用語解説>

レアアース希土類：周期表の中でランタン (La) からルテニウム (Lu) までの 15 の元素、つまりランタン系列に属する元素群を指します。これらの元素は、スカンジウム (Sc) やイットリウム (Y) と共に、主に工業や電子機器において重要な役割を果たしています。

グラフェンナノリボン (GNR)：GNR は炭素六員環 (ベンゼン) を細線状につなげた炭素細線材料です。次世代半導体材料や触媒として期待されています。GNR は幅や端の形状により、電子的、光学的性質が大きく異なるのが特徴です。GNR の一般的な製造方法は超高真空中 ($\sim 10^{-10}$ Torr) の反応容器中で高温加熱 (300~500 °C) した金属基板に原料を吹き付けて、原料同士をつなぎ合わせる熱反応により製造します。

電子スピン：電子スピンは、電子に特有の量子力学的な特性で、電子が持つ内在的な角運動量を表します。ス

ピンは、電子が持つ基本的な性質の一つで、内在的な「回転」に似た性質です

強磁性：強磁性物質は、外部磁場がなくても自発的に磁化される性質を持っています。つまり、内部のスピンが同じ方向を向いており、強い磁場を形成します。鉄、コバルト、ニッケルなどが典型的な例です。強磁性物質は、外部磁場がかかるとさらに磁化が増し、磁場が取り除かれるとある程度の磁気を保持します(残留磁性)

反強磁性：反強磁性物質では、隣接するスピンが逆方向を向いているため、全体としては磁化がキャンセルされます。このため、外部磁場がかかっても自発的な磁化は生じず、非常に弱い磁性を示します。二酸化マンガン (MnO_2) や酸化クロム (Cr_2O_3) などが反強磁性の例です。外部磁場がかかると、スピンの配置が変化することがありますが、強い磁性は示しません。

フェリ磁性：物質の中にある原子やイオンの磁気モーメント (電子スピン) が反対方向に並びながらも、全体として磁性を持つ現象です。フェリ磁性体では、スピンが互いに逆向きに配置されていますが、異なる強度の磁気モーメントを持つため、完全に打ち消し合うことなく、全体として磁性が現れます。

<研究者のコメント>

「5年以上の歳月をかけて、遂に“GNR を磁石にする”という誰も成し遂げられなかった夢が実現したことに、非常に深い感慨を覚えています。」(小島崇寛)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Janus graphene nanoribbons with localized states on a single zigzag edge

(非対称ジグザグ端上にスピン状態を持つヤヌス型グラフェンナノリボン)

著者：Shaotang Song, Yu Teng, Weichen Tang, Zhen Xu, Yuanyuan He, Jiawei Ruan, Takahiro Kojima, Wenping Hu, Franz J Giessibl, Hiroshi Sakaguchi*, Steven G Louie*, Jiong Lu* (*は責任著者)

掲載誌：Nature DOI : 10.1038/s41586-024-08296-x.