

トポロジカル材料科学に基づく革新的機能を有する材料・デバイスの創出  
2020 年度採択研究代表者

2021 年度 年次報告書
------------------

越野 幹人

大阪大学 大学院理学研究科  
教授

トポロジカル超精密原子層物質の創成

## § 1. 研究成果の概要

この研究は、物性理論、有機化学および固体物理実験のグループがチーム組むことによって、多様な超精密原子層を現実に作り出し、その新しい物性機能を具現化することを目的とする。今年度は、最細のグラフェンナリボン(GNR)であるポリアセン合成と物性探索、GNRのトポロジカル物性の理論的開拓、MOF 薄膜の実現への挑戦、MOF 内包を用いた物性創発というテーマで多角的に研究を行った。それぞれの進捗状況と目的達成状況を以下に記述する。

GNRはナノエレクトロニクスの材料として期待されてきたが、正確な構造の作製はこれまで困難とされてきた。特にベンゼン環が一行につながった最も細いGNRであるポリアセンは、有機化学合成が非常に難しいことが知られており、過去の研究ではベンゼン環13個以上のものは合成されていない。本プロジェクトでは、一次元的な細孔構造を持つMOF(有機金属錯体)のナノ空間を用いてモノマーを強制的に配向させて重合する全く新しい合成手法によって、ポリアセンの実現を目指している。今年度さまざまな合成法の改良によって、ベンゼン環70個以上が重合した一次元鎖が得られており、ポリアセンは実現されつつある。またジグザグGNRはエッジ状態が磁性を生じることが理論的に予想されるが、MOF合成された試料のミュオンスピン回転測定を行ったところ、この状態に局所的な磁気モーメントがないことが確かめられている。これは非磁性の非自明な絶縁体状態になっていることを示唆する。またジグザグGNRの電子間相互作用効果の理論研究が行われ、細いGNRにキャリアドープすると、磁壁とトポロジカル局在状態が組み合わさったトポロジカル磁壁が基底状態として現れることを発見した。

またMOFの細孔で合成されたGNRをデバイス化するには、MOFそのものを基板上に薄膜化が必須である。今年度はHKUST-1及び $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ とよばれるMOFについて、架橋配位子と金属塩を交互に蒸着することで薄膜形成にはじめて成功した。今後、ポリアセン合成に用いるMOFの薄膜合成への展開を予定している。またGNR大量合成法の強みを最大限活用し、GNRそのものを直接成膜する実験を行い、アームチェアGNRのガラス基板への体積に成功している。

さらに、MOFのナノ空間に分子を導入することで、元々の分子の発光特性や円偏光特性といった物性を大きく変化させられることを示した。MOFの薄膜に発光性、導電性、磁性、極性分子などを導入して、磁場や電場などの外場を印加して機能を引き出すことができれば、機能性デバイスにつながることも示唆され、新しい物質科学の可能性を示した。また、MOF空間が溶媒、ガスを吸着できることを利用した、刺激応答性、スイッチング材料への展開も今後の視野に入る。

## § 2. 研究実施体制

### (1) 越野グループ

- ① 研究代表者: 越野 幹人 (大阪大学 大学院理学研究科 教授)
- ② 研究項目
  - ・GNR(グラフェンナリボン)構造計算と電子物性予測
  - ・グラフェンポロジカル結晶の設計とエキゾチック多体状態の探究
  - ・TMDC(遷移金属カルコゲナイド)ネットワークにおけるスピン・光物性開拓
  - ・三次元曲面物質の物性理論

### (2) 植村グループ

- ① 主たる共同研究者: 植村 卓史 (東京大学 大学院工学系研究科 教授)
- ② 研究項目
  - ・MOF 鋳型による GNR 精密合成法の確立
  - ・グラフェンネットワークの創製
  - ・TMDC リボンとネットワークの合成
  - ・三次元曲面物質の合成と物性開拓

### (3) 一杉グループ

- ① 主たる共同研究者: 一杉 太郎 (東京工業大学 物質理工学院 教授)
- ② 研究項目
  - ・超精密 GNR デバイス作製と物性評価
  - ・グラフェンネットワークの物性評価
  - ・TMDC 原子層の作製とスピントロニクス、フォトニクスの展開
  - ・三次元曲面物質の合成と物性開拓

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) “Nanoconfinement of an Otherwise Useless Fluorophore in Metal–Organic Frameworks to Elicit and Tune Emission”, J. Phys. Chem. C, vol. 126, No. 15, pp.6628–6636, 2022
- 2) “Chiral Induction in Buckminsterfullerene Using a Metal–Organic Framework”, Angew. Chem. Int. Ed., vol. 60, No. 23, pp.17947–17951, 2021 (selected as Hot Paper)