

## Electronic Properties of sp<sup>2</sup> Carbon Networks with Defects and Interfaces

著者	Maruyama Mina
著者別名	丸山 実那
発行年	2017
その他のタイトル	欠陥や境界を有する二次元sp <sup>2</sup> 炭素ネットワークの電子物性
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2016
報告番号	12102甲第8031号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00147735">http://hdl.handle.net/2241/00147735</a>

氏名	丸山 実那
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博甲第 8031 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Electronic Properties of $sp^2$ Carbon Networks with Defects and Interfaces (欠陥や境界を有する二次元 $sp^2$ 炭素ネットワークの電子物性)

主査	筑波大学教授	博士(理学)	岡田晋
副査	筑波大学教授	博士(学術)	都倉康弘
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	神田晶申
副査	筑波大学准教授(連携大学院)	博士(理学)	河合孝純
副査	東京大学教授	理学博士	押山淳

## 論 文 の 要 旨

本論文は「Electronic Properties of  $sp^2$  Carbon Networks with Defects and Interfaces (欠陥や境界を有する二次元 $sp^2$ 炭素ネットワークの電子物性)」の題目の下、6章から構成されている。本論文は、第一原理電子状態計算の手法を用いた理論解析により、新奇な電子物性を有する $sp^2$ 炭素原子からなる2次元炭素ネットワーク物質の物質設計を行い、その電子物性とエネルギー論を明らかにしたもので、今日注目を集めている2次元原子層状物質の物質設計において新たな知見を提供したものである。

第一章は序論であり、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ等の新しいナノスケール炭素同素体の基礎と現状についてまとめられている。特に、これらの物質のナノスケール性、ならびに低次元性に起因する特異な物性を背景として、本論文の目的が述べられている。

第二章では本論文で用いた理論的手法について概略が述べられている。本論文では、二次元炭素ネットワーク物質の構造設計と物性探索を量子論に立脚した計算科学の手法を用いている。ここでは、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算の手法を用いており、その基礎原理の説明、ならびに、実際の理論適用に用いた手法である局所密度近似(Local density approximation: LDA)、一般化勾配近似(Generalized gradient approximation: GGA)、擬ポテンシャル法(ノルム保存ポテンシャル、ウルトラソフトポテンシャル)についての記述がなされている。さらに、当該論文では、既存の第一原理計算手法の下で物質へのキャリア注入をシミュレートする手法である有効遮蔽媒質(ESM)法についても、その理論的枠組みの解説がなされている。

第三章では、量子論に立脚した第一原理電子状態計算の手法を用いて、五員環のみから構成さ

れる2次元 $sp^2$ 炭素ネットワークの物質設計を行い、その物性解明についてが述べられている。通常 $sp^2$ 炭素原子は二次元の六員環ネットワーク構造を基底構造として有しており、五員環や他の多角形環はトポロジカルな欠陥として、一般にはその平面性を破壊する要因となることが知られている。一方、これら六員環以外の多角形環はフェルミレベル近傍に特異な電子構造を誘起することが知られている。とりわけ五員環は六員環と比較して、深い部分占有状態を有していることから磁性状態を $sp^2$ 炭素ネットワーク系に誘起することがこれまでの多くの理論研究から示唆されている。しかしながら、完全に五員環のみから構築される二次元の平面状の炭素ネットワーク物質の予言は、理論ならびに実験両面から全くなされていなかった。このような背景の下、本章では、3個の五員環が辺を共有した二次元ネットワークが比較的安定な平面状炭素同素体となることを理論的に示した。さらに、このネットワーク物質ではスピン分極が生じ、分極したスピンの強磁性的にシート全体に広がることを示し、新たな磁性炭素同素体の可能性を提示している。

第四章では、ラジカルスピンを有する炭化水素分子の二次元重合構造体の理論的な物質設計と物性解明をおこなっている。ここでは、フェナレニルと呼ばれる三角形の炭化水素分子を蜂の巣格子状に配置し、フェナレニル間をフェニル基で架橋した二次元炭化水素ネットワーク物質の物質設計を行い、当該系のエネルギー的かつ熱的な安定性を明らかにしている。また、フェルミレベル近傍において線形分散バンドとカゴメ平坦バンドの両者が出現することを発見し、その起源が、個々の構成炭化水素分子固有の $\pi$ 電子状態と、その間をつなぐ広がった $\pi$ 電子状態によるものであることを示している。さらに、フェナレニルユニット状に誘起される $S=1/2$ のスピンのシート全体に反強磁性的にオーダーし、スピン間相互作用が $J=10\text{meV}$ となることを明らかにしている。これらの結果は、全く新しい電子系を有する炭化水素ネットワーク物質の可能性を理論的に提示したものである。

第五章では、グラフェンと同じ結晶構造を有する六方晶窒化硼素中に埋め込まれたグラフェン断片に誘起される分極スピンによる物性の理論的解明を報告している。密度汎関数理論に基づく第一原理計算から、六方晶窒化硼素中に埋め込まれた磁性グラフェン断片間における、スピン相互作用 $J$ の見積を行い、スピン相互作用が最大 $50\text{meV}$ の反強磁性的な短距離相互作用であることを示している。さらにグラフェン断片のエネルギー安定性を断片間距離の関数として示し、エネルギー的に最適な断片間距離、さらにその下での安定な断片間のスピン配置についての理論的知見を報告している。また、これらの結果を基盤として、グラフェン断片と六方晶窒化硼素からなる2次元電子系を用いた新奇電子系の物質設計の指針を提示している。

第六章では本論文における総括と今後の展望について述べられている。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、量子論に立脚した計算科学の手法を用いて、種々の二次元  $sp^2$  炭素実験ネットワーク物質の物質設計と電子物性の解明を行ったものである。特に、 $sp^2$  炭素ネットワークトポロジーに起因して誘起される  $\pi$  電子磁性状態に着目し、トポロジーと磁性状態に関わる電子状態間の相関を理論的に解明し、トポロジーデザインによる電子状態/磁性状態制御の方策を示している。

さらに、個々の  $sp^2$  炭素ネットワーク物質において、磁性状態の詳細なエネルギー論から、磁性状態を記述するスピン間相互作用パラメータの見積を提示し、今後、より複雑な系の物性探索に必要な基礎的な知見を与えている。このように、ネットワークトポロジーデザインによる二次元  $sp^2$  炭素ネットワーク物質の物質設計、さらに電子状態／磁性状態設計の研究は、物質科学研究において重要なテーマであり、本論文において提示された知見は、今後の磁性状態、特異な電子状態を有する二次元  $sp^2$  炭素ネットワーク物質の物質合成において、物質設計の指針となるものであり、十分に評価に値するものである。

#### 〔最終試験結果〕

平成29年 2月14日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。