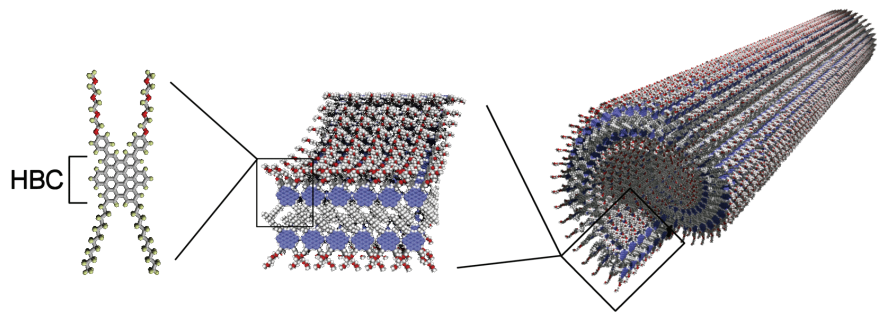


# 1D13 磁気共鳴法による電気伝導性ヘキサベンゾコロネンナノチューブの電子状態研究

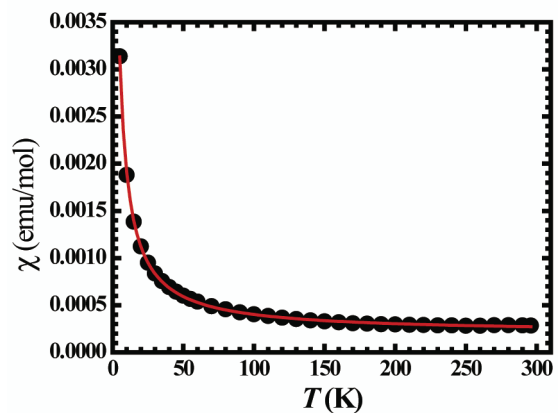
(分子研<sup>1</sup>・総研大<sup>2</sup>・ERATO-SORST<sup>3</sup>・東大工<sup>4</sup>) 原 俊文<sup>1</sup>, 古川 貢<sup>1,2</sup>, ○中村 敏和<sup>1,2</sup>, 山本 洋平<sup>3</sup>, 小阪 敦子<sup>3</sup>, 福島 孝典<sup>3,4</sup>, 相田 卓三<sup>3,4</sup>

ヘキサベンゾコロネン(HBC)ナノチューブは、13 個のベンゼン環が融合したグラフェン構造をもつ HBC 分子に種々の化学修飾を施した誘導体を基本ユニットとしている<sup>1-4</sup>。その基本ユニットが溶液中での自己組織化によりナノメートルサイズの直径をもつチューブ状ポリマーとして成長する(下図)。HBC ナノチューブでは、カーボンナノチューブとは異なり、個々の HBC グラフェン面がチューブの円周方向に沿ってらせん状に積層している。このためグラフェン面がチューブの中心軸方向を向いているカーボンナノチューブとは根本から異なる  $\pi$  電子共役系を構成しており、新規機能性ポリマーナノチューブ開拓の観点から興味深い。これら HBC

ナノチューブは本来絶縁体であるが、化学酸化によるキャリアドーピングを行うと高い電気伝導性を示すことが見出されている。



我々はこのようにユニークな  $\pi$  電子共役系をもつ HBC ナノチューブの電子物性を微視的な観点から調べるために ESR および NMR 測定を行っている。石英試料管に HBC ナノチューブ入れヨウ素と一緒に封入し飽和蒸気圧下で ESR 測定を行うと、ヨウ素ドーブ直後に  $g \sim 2$  付近に 0.5 Gauss 程度の狭い線幅の吸収線が現れる。ヨウ素ドーブ開始から 10 分ほど経つとこの狭い ESR 吸収線の強度は減少に転じ、やや広い線幅(数 Gauss)の ESR 信号が成長していく。さらにヨウ素ドーブが進むにつれ、信号強度が増加するとともに、線幅も徐々に広がっていく。つまり、化学酸化とともにスピンを持ったキャリア濃度が増加し、かつ遍歴性が増加していることがわかる。この結果は電気抵抗測定と対応しており、伝導キャリアがスピン自由度を持っていることを意味している。チューブを配向させたフィルムに対してチューブ方向とその垂直な方向を含むように ESR 角度回転測定を行ったところ、 $g$  主値の絶対値が異なっているだけでなく  $g$  主値の最大・最小を示す方向が反対になっていることが分かった。これはヨウ素ドーブ初期に生成したスピン種とドーブが進んだレベルでのスピン種が異なっていることを意味している。同様な異常はアモルファスシリコンやポリアセチレンでも観測されており、ヨウ素ドーブ初期にまず impurity レベルにキャリアが生成し、ドーブが進むにつれ価電子帯にホールが生成しているものと考えている。



(図1)

ヨウ素ドーピングから一ヶ月ほど放置し、ESR 信号強度の経時変化から化学酸化が飽和したと考えられる試料に対して ESR の温度変化測定を行った。ESR 信号強度からみつかったスピン磁化率の温度変化を図1に示す。100K 以下の低温部では局在スピンの起因すると思われる Curie-Weiss 的な増大が観測される。S=1/2 を仮定し Curie 定数から見積もったスピン濃度は HBC あたり 8% 程度であり、かなりドーピングが進んでいることが分かる。一方、高温部では Curie-Weiss 的振る舞いからはずれ、Pauli 常磁性的な温度に寄らない一定な成分があることが分かる。室温での磁化率は  $2 \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$  程度で代表的な有機伝導体のそれと同程度かやや小さいくらいである。図 2 に ESR 線幅の温度変化を示す。室温での線幅は 10 Gauss 程度であり、ヘテロ原子を含まない低次元電子系としては線幅が広く、HBC ナノチューブが室温で良導体であることを示している。また室温から 100K 近傍までは、温度低下とともに ESR 線幅は狭くなり一般的な金属で観測される Elliot 機構が支配的に見える。これらの結果から高温部では、ギャップは存在するものの多数の電子が熱励起により遍歴状態になった擬似的金属状態をとっているものと考えられる。

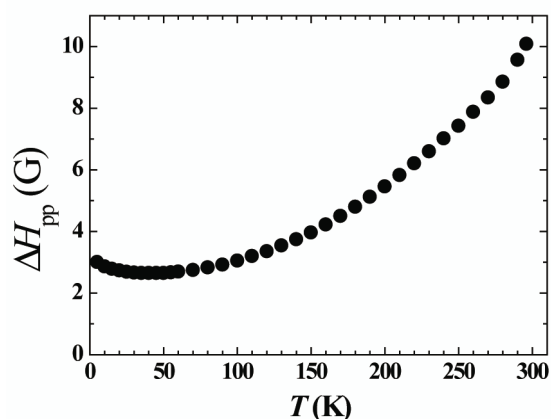
電気伝導性のダイナミクスを理解するためにパルス NMR 測定を行った。 $^1\text{H}$  NMR 測定は無配向試料約 3mg をヨウ素とともに封入し、一ヶ月ほど放置した後封入管の周りにコイルを巻いて測定を行った。90.744MHz におけるのスピン格子緩和率  $^1\text{H}$   $T_1^{-1}$  の温度変化を図3に示す。高温部では  $T_1^{-1}$  はあまり温度に依存せず反強磁性揺らぎによる緩和が支配的と思われるが、150K になだらかなピークを持つ。この起源に関してはまだ不明である。150K 以下の広い温度範囲では  $T^{0.5}$  に従う特徴的な振る舞いを示す。これは一次元系のスピン拡散に特有な緩和と考えられ、スピン系がヘリカルなチューブを一次元的に伝搬していることを示唆している。詳細については当日議論する。

<sup>1</sup> W. Jin, T. Fukushima, M. Niki, A. Kosaka, N. Ishii and T. Aida, *PNAS* **102** (2005) 10801-10806.

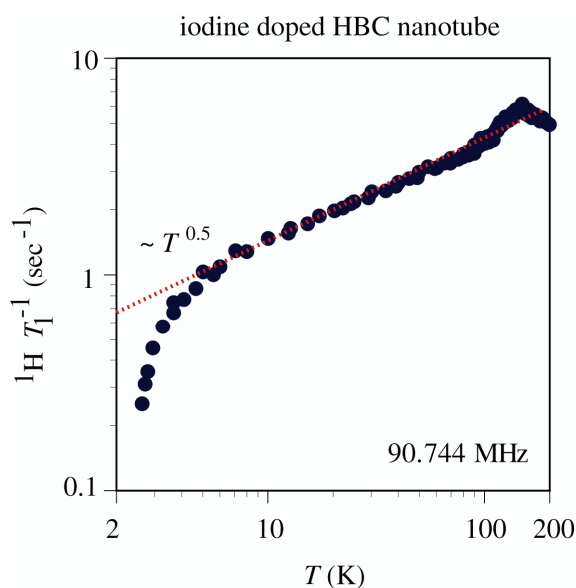
<sup>2</sup> W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, M. Niki, N. Ishii and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8284-8285.

<sup>3</sup> J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii and T. Aida, *Science* **304** (2004) 1481-1483.

<sup>4</sup> Y. Yamamoto, T. Fukushima, W. Jin, A. Kosaka, T. Hara, T. Nakamura, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, and T. Aida, *Adv. Mater.* **18** (2006) 1297-1300.



(図2)



(図3)