

## 榎 敏明

### 専門分野

物性化学、分子科学、固体物理

### 理研での研究テーマ

グラフェンナノ構造の特異な電子・磁構造と新奇物性発現

## 1. 学歴

1969年3月 京都大学理学部化学卒業

1971年3月 京都大学大学院理学研究科化学専攻修士課程卒業

1974年3月 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程卒業（理学博士）

1974年4月 京都大学研修員

## 2. 職歴

1977年10月 分子科学研究所 助手

1984年6-12月 Massachusetts Institute of Technology (USA) 客員研究員

1987年6月 東京工業大学理学部 助教授

1990年11月 東京工業大学理学部 教授

1995年4月 東京工業大学大学院理工学研究科 教授

2000、2002-2004年 Université de Rennes I (France) 客員教授

2003年4月-2005年3月 分子科学研究所 客員教授

2010年 Durham University (UK) 名誉客員教授

2012年3月 東京工業大学 名誉教授

2012年5月 科学技術振興機構 プログラム主管

2013年10月 Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences 名誉所員

2016年4月 公益財団法人 豊田理化学研究所 客員フェロー

### 3. 個人情報

#### 所属学会

日本化学会、日本物理学会、分子科学会、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、炭素材料学会

#### 学会役員、各種委員

日本化学会 常議員 1996-1998

東京大学物性研究所 協議会委員 1998-2000、2005-2007

炭素材料学会評議員 2005-

日本学術振興会日印合同科学評議会委員 2005-

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター 先端基礎研究評価委員 2006 - 2009

自然科学研究機構・分子科学研究所運営会議委員 2006 - 2010

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(CRESTタイプ)、研究領域「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」研究アドバイザー 2006 - 2013

分子科学会運営委員会幹事 2006 - 2008

日本学術会議連携会員 2008 - 2014

新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」アドバイザー 2009 - 2013

産総研研究ユニット評価委員(ナノチューブ応用研究センター) 2010 - 2012

日本物理学会領域7代表 2011 - 2013

日本物理学会代議員 2011 - 2013

新学術領域研究「原子層科学」総括評価者 2013 - 2018

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(CRESTタイプ)、研究領域「二次元機能性原子・分子薄膜による革新的部素材・デバイスの創製と応用展開」研究アドバイザー 2014 -

伊藤科学振興会 評議員 2014 -

#### 国際プロジェクト、国際会議主催、編集委員

International Symposium on Intercalation Compounds, 国際組織委員会委員, 1997 -

10<sup>th</sup> International Symposium in Intercalation Compounds, Okazaki, Japan, 1999, 議長

日本学術振興会日米科学協力事業共同研究“Exotic sp<sup>2</sup> Carbon Systems” 1999-2001, 研究代表者(アメリカ側代表者 P. C. Eklund, Pennsylvania State University)

The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PacifiChem2000), “Multifunctionality of Inorganic, Organic, and their Hybrid Solids, Part II. Molecular Magnetism”, Honolulu, USA, December, 2000, 主催者

Japan-India Meeting on Molecular and Supramolecular Materials, Tokyo, Japan, March, 2002, 主催者

2<sup>nd</sup> Indo-Japan Meeting on Molecular and Supramolecular Materials, Bangalore, India, March 18,19,

2004, 日本側主催者

Japan-France Meeting on New Types of Functionality Materials Based on Organic-Inorganic Hybrid Complexes, Tokyo, Japan, April 23-25, 2004, 主催者

日本学術振興会日仏共同研究 “New Types of Functionality Materials Based on Organic-Inorganic Hybrid Complexes”, 2004-2006, 代表者 (フランス側代表 Lahcene Ouahab, University of Rennes I)

Carbon, 編集委員, 2005-

日本学術振興会先端研究拠点事業拠点形成プログラム「多重機能分子性物質の開拓と分子素子への発展」, 2006.-2007, 代表者 (フランス側代表 Lahcene Ouahab, University of Rennes I)

3<sup>rd</sup> Japan-India Workshop on Molecular and Supramolecular Materials, Tokyo, February 16-18, 2006, 組織委員長.

Japan-France Meeting on New Types of Functionality Materials Based on Organic-Inorganic Hybrid Complexes, Rennes, France, March 17-19, 2006, 日本側代表.

JSPS-DST Asia Academic Seminar on Molecular and Supramolecular Materials with Designed Functions, Pune, India, February 23-28, 2007, 組織委員長

4th Japan-France Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics, and Spintronics, March 8-10, 2007, Tokyo, 組織委員長

DST/JSPS Indo-Japan Seminar on Recent Trends in Molecular Materials Research, Trivandrum, India, January 20-22, 2008, 日本側代表

Okazaki Conference: From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Applications, Okazaki, February 21-23, 2009, 組織委員長

日本学術振興会若手研究者インターナショナル・トレーニング・プログラム (ITP) Japan-Europe-US International Training Program for Young Generation in Molecular Materials Science for Development of Molecular Devices (Japan, France, USA, UK, Netherland), 2009-2013, 代表者(2009-2011).

15<sup>th</sup> International Symposium on Intercalation Compounds, Beijing, China, May 10-14, 2009, 協同組織委員長

DST/JSPS Workshop on Graphene, Bangalore, India, November 17-19, 2009, 日本側責任者

ChemPhysChem, 編集顧問, 2010-

Recent Advances in Graphene and Related Materials, Fusionpolis, Singapore, August 1-6, 2010, 共同議長

International Conference on Materials for Advanced Technologies 2011 (ICMAT 2011), Session “Graphene: Calling all chemists”, Singapore, 2011, 共同議長

European Journal of Inorganic Chemistry, 編集顧問, 2011-

Graphene 20XX, 国際組織委員会委員, 2011-2014

International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR), 国際組織委員会委員  
2011-

5<sup>th</sup> International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2013), Tokyo, September 9-13, 2013, 議長

JSPS-DST Asia Academic Seminar 2015, Kolkata, India, March 6-10, 2015、組織委員会顧問

1<sup>st</sup> Japan-EU Workshop on Graphene and Related 2D Materials, Tokyo, October 31 – November 2, 2015, 議長

2<sup>nd</sup> EU-Japan Workshop on Graphene and Related 2D Materials, Helsinki, 2017, 日本側世話人 (予定)

## 受賞、名誉ポジション

炭素材料学会学術賞 2004

Materials Research Society of India 名誉会員 2005-

文部科学大臣表彰・科学技術賞 2008

分子科学会賞 2009

日本化学会賞 2011

Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences 名誉所員 2013-

C. N. R. Rao Lecture Award (Chemical Research Society of India) 2015

Mizushima-Raman Lecture Award (Chemical Research Society of India) 2016

Rudolf Zahradník Lecture Award (Palacky University, Academy of Sciences of the Czech Republic)  
2016 (予定)

# グラフェンナノ構造の特異な電子・磁気構造と新奇物性発現

豊田理化学研究所客員フェロー 榎 敏明

私は1990年代中頃よりナノグラフェン(ナノサイズのグラフェン)の作成, ナノグラフェン, グラフェン端の電子構造の解明, 電子的、及び、磁気的機能の開拓を推進し、その基礎科学を確立した。このことは、従来、経験のみに依存し、科学以前の状態にあった炭素材料の科学を精密科学へ発展させた貢献と位置付けることができる。また、この研究は、炭素科学のみならず物性物理学と構造有機化学の境界に存在する未開拓の新分野を開拓したものと評価される。このような私の研究成果は、2004年に始まるA Geim, K. Novoselov (2010年ノーベル物理学賞受賞)らのグラフェンの固体物理学的研究とも呼応して、固体物理学、物理化学、構造有機化学、表面科学、電子工学を包含する広域で未開なグラフェンの学際科学の発展に大きな寄与するものである<sup>1,2)</sup>。

## 1. ナノグラフェンの作製とその構造評価

私は、ナノグラフェン<sup>3)</sup>, ナノグラフェンリボン<sup>4)</sup>の作製に成功した。また、トンネル顕微鏡, 共鳴Raman効果によりその構造の評価を行うとともに、一つ一つのナノグラフェンリボンの観測(Fig.1)に成功した<sup>4)</sup>。このようなナノグラフェンの作製と構造評価は、A. Geim, K. Novoselovらのグラフェンの単離とその電子物性の実験的解明に遡る2001-2004年に行われ、グラフェン研究のパイオニア的研究として高く評価されている。

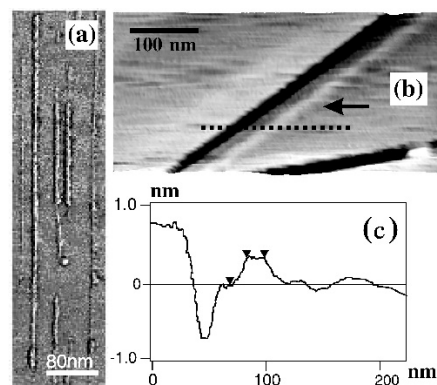


Fig.1. グラフェンナノリボン.

## 2. ナノグラフェン, グラフェン端の電子状態の解明

ナノグラフェン, グラフェン端には2種類の幾何学構造を有する端 (ジグザグ型端, アームチェア型端)(Fig.2)が存在する<sup>1,5,6)</sup>。このようなナノグラフェンの幾何学構造に依存した電子構造は、物理の視点からは、グラフェン中の質量のないDirac型電子の対称性の破れや電子波干渉効果と関係して理解され、一方、構造有機化学の観点からは、芳香族分子の芳香族性の問題と捉えることが出来る<sup>7-9)</sup>。私は、世界に先駆けて、端の幾何学構造に依存した電子状態の変化の体系的な実験的解明を行

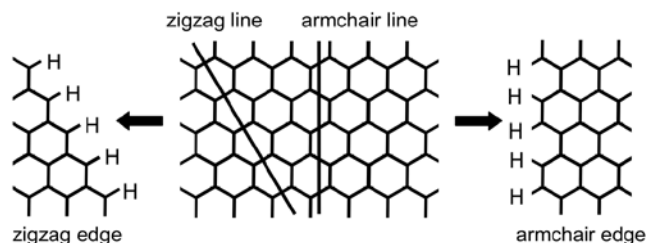


Fig.2. ジグザグ端とアームチェア端.

い、ジグザグ端に存在する特異な非結合  $\pi$  電子状態“エッジ状態”の存在をトンネル顕微鏡により明らかにした(Fig.3)<sup>5,6)</sup>。さらに、引続きトンネル顕微鏡、ラマン効果の実験によりアームチェア端での電子波干渉効果の発現の観測に成功した<sup>1)</sup>。これらの結果は、グラフェン端の電子的・磁氣的活性、化学活性、安定性の起源を明らかにする先駆的研究として高く評価されている。

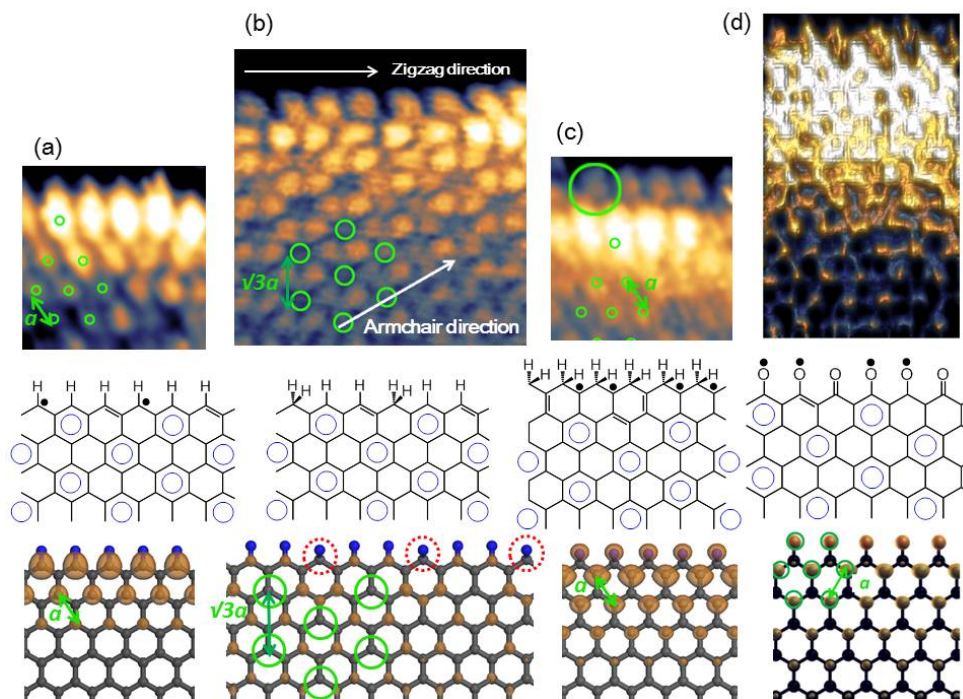


Fig.3. グラフェン端の電子構造. トンネル顕微鏡像(上図)、Clar 表現(中図)、DFT 計算結果(下図)、(a) 1 水素化ジグザグ端、(b) 1 水素化炭素と 2 水素化炭素の混じったジグザグ端、(c) 2 水素化ジグザグ端、(d) カルボニル化ジグザグ端. (a),(c),(d)の端にはエッジ状態が存在する(トンネル顕微鏡像の輝点).

### 3. ナノグラフェンの磁気構造の解明と磁気機能開拓

ナノグラフェン、グラフェン端に存在するエッジ状態は、非結合  $\pi$  電子状態として局在スピンを有し、極めて強い強磁性交換相互作用により互いに相互作用している<sup>1,10-12)</sup>。私は、1995 年以降、体系的で詳細なエッジ状態スピンの磁性の解明を行い、その磁気構造を明らかにするとともに<sup>10)</sup>、エッジ状態スピンをを用いた磁気機能の開拓を行い、ナノグラフェン内

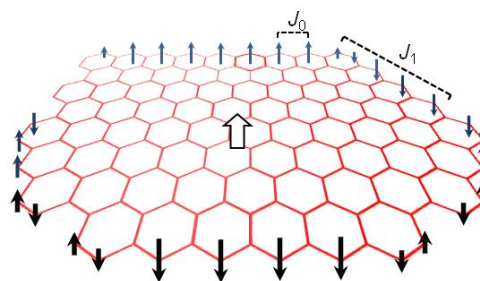


Fig.4. ナノグラフェンのフェリ磁性状態. ジグザグ端のエッジ状態スピン間の強い強磁性相互作用  $J_0$  とジグザグ端間の弱い相互作用  $J_1$  により、正味の磁気モーメント(白抜き矢印)を持ったフェリ磁性構造が形成される。

でエッジ状態スピンのフェリ磁性状態を形成することを明らかにした(Fig.4)<sup>12)</sup>。また、ナノグラフェンシート間の相互作用を大きくすると特異なスピングラス状態が形成されることを指摘した<sup>11)</sup>。私のこのようなナノグラフェンの磁性の解明は、エッジ状態スピンの炭素を起源とする磁性に重要な役割を果たすことを指摘したものであり、従来、永く論争の焦点であった炭素起源の磁性の問題に対して解決の糸口を与えた分子磁性研究への重要な貢献であるとともに、また、グラフェンナノ構造を基礎とするスピントロニクス応用への原点となるものである。

1. Role of Edges in the Electronic and Magnetic Structures of Nanographene, T. Enoki, *Phys. Scr.* **T146**, 014008-1-14 (2012). (*Proceedings of the Nobel Symposium on Graphene and Quantum Matter*).
2. General Equation for the Determination of the Crystallite Size L-a of Nanographite by Raman Spectroscopy, L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, and M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **88**(16), 163106-1-3 (2006).
3. Experimental Evidence of a Single Nano-Graphene, A. M. Affoune, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, and Y. Hishiyama, *Chem. Phys. Lett.*, **348** (1-2), 17-20 (2001).
4. Anisotropy of the Raman Spectra of Nanographite Ribbons, L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Takai, K. Fukui, M. S. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* **93**(4), 047403-1-4 (2004).
5. Observation of Zigzag- and Armchair-Edges of Graphite Using Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, Y. Kobayashi, K. Kusakabe, K. Fukui, T. Enoki, and Y. Kaburagi, *Phys. Rev. B* **71**(15), 193406-1-4 (2005).
6. Edge State on Hydrogen-Terminated Graphite Edges Investigated by Scanning Tunneling Microscopy, Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, and K. Kusakabe, *Phys. Rev. B* **73**(12), 125415-1-8 (2006).
7. Nanographene and Graphene Edges: Electronic Structure and Nanofabrication, S. Fujii and T. Enoki, *Acc. Chem. Res.* **46**(10), 2202-2210 (2013).
8. Clar's Aromatic Sextet and  $\pi$ -Electron Distribution in Nanographene, S. Fujii and T. Enoki, *Angew. Chem. Inter. Ed. (Hot Paper)* **51**(29), 7236-7241 (2012).
9. Role of Edge Geometry and Chemistry in the Electronic Properties of Graphene Nanostructures, S. Fujii, M. Ziatdinov, M. Ohtsuka, K. Kusakabe, M. Kiguchi, and T. Enoki, *Faraday Discussions*, **173**, 173-199 (2014).
10. The Structure and Electronic Properties of Graphite Nano-Particles, O. E. Andersson, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa, and S. Bandow, *Phys. Rev. B* **58**(24), 16387-16395 (1998).
11. Disordered Magnetism at the Metal-Insulator Threshold in Nano-Graphite-Based Carbon Material, Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki, and M. Endo, *Phys. Rev. Lett.* **84**(8), 1744-1747 (2000).
12. Effect of electron localization on a edge-state spins in a disordered network of nanographene sheets, V. L. Joseph Joly, Katsunori Takahara, Kazuyuki Takai, Ko Sugihara, Mikito Koshino, Hidekazu Tanaka, Toshiaki Enoki, *Phys. Rev. B* **81** (11), 115408-1-5 (2010).

## PUBLICATIONS & INVITED LECTURES

Toshiaki Enoki

Original papers: 389

Reviews: 88

Books: 23

Invited lectures in international conferences: 141

### Representatives of original papers

1. Two-Dimensionality and Suppression of Metal-Semiconductor Transition in a New Organic Metal with Alkylthio Substituted TTF and Perchlorate, G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi, and H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **42**(8), 557-560 (1982).
2. The Structure and Electronic Properties of Graphite Nano-Particles, Odd E. Andersson, B. L. V. Prasad, Hirohiko Sato, Toshiaki Enoki, Yoshihiro Hishiyama, Yutaka Kaburagi, Masanori Yoshikawa, and Shunji Bandow, *Phys. Rev. B* **58**(24), 16387-16395 (1998).
3. Disordered Magnetism at the Metal-Insulator Threshold in Nano-Graphite-Based Carbon Material, Yoshiyuki Shibayama, Hirohiko Sato, Toshiaki Enoki, Morinobu Endo, *Phys. Rev. Lett.* **84**(8), 1744-1747 (2000).
4. Experimental Evidence of a Single Nano-Graphene, A. M. Affoune, B. L. V. Prasad, Hirohiko Sato, Toshiaki Enoki, Yutaka Kaburagi, Yoshihiro Hishiyama, *Chem. Phys. Lett.*, **348** (1-2), 17-20 (2001).
5. Anisotropy of the Raman Spectra of Nanographite Ribbons, L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, Toshiaki Enoki, Yousuke Kobayashi, Kazuyuki Takai, Ken-ichi Fukui, M. S. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 047403 (2004).
6. Observation of zigzag- and armchair-edges of graphite using scanning tunneling, microscopy and spectroscopy, Yousuke Kobayashi, Koichi Kusakabe, Ken-ichi Fukui, Toshiaki Enoki, and Yutaka Kaburagi, *Phys. Rev. B* **71**(15), 193406-1-4, (2005).
7. Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy, Yousuke Kobayashi, Ken-ichi Fukui, Toshiaki Enoki, Koichi Kusakabe, *Phys. Rev. B* **73**, 125415-1-8 (2006).
8. General equation for the determination of the crystallite size L-a of nanographite by Raman spectroscopy, L. G. Cancado, LG); K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, H), A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **88**(16), 163106-1-3 (2006).
9. Observation of Magnetic Edge-State in Graphene Nanoribbon, V. L. Joseph Joly, M. Kiguchi, K. Takai, T. Enoki, R. Sumii, K. Amemiya, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **81**(24), 245428-1-6 (2010).



2.

10. Cutting up the grapheme into small pieces, S. Fujii and T. Enoki, *J. Amer. Chem. Soc.* **132** (29), 10034-10041 (2010).
11. Clar's Aromatic Sextet and  $\pi$ -Electron Distribution to Nanographene, Shintaro Fujii and Toshiaki Enoki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7236-7241 (2012).
12. Role of edge geometry and chemistry in the electronic properties of graphene nanostructures, Shintaro Fujii, Maxim Ziatdinov, Misako Ohtsuka, Koichi Kusakabe, Manabu Kiguchi and Toshiaki Enoki, *Faraday Discussions*, **173**, 173-199 (2014)

#### **Representatives of review articles**

Magnetic TTF-based charge transfer complexes, T. Enoki and A. Miyazaki, *Chem. Rev.* **104**, 5449-5477, (2004).

Electronic Structures of Graphene Edges and nanographene, Toshiaki Enoki, Yousuke Kobayashi, and Ken-ichi Fukui, *Inter. Rev. Phys. Chem.* **26**(4), 609-645 (2007).

Nanographene and Graphene Edges: Electronic Structure and Nanofabrication, Shintaro Fujii and Toshiaki Enoki, *Acc. Chem. Res.*, **46**(10), 2202-2210 (2013).

#### **Representatives of books**

*Graphite Intercalation Compounds and Applications*, Toshiaki Enoki, Masatsugu Suzuki and Morinobu Endo, Oxford University Press, 450p, 2003.

*Physics and Chemistry of Graphene, Graphene to Nanographene*, Toshiaki Enoki and Tsuneya Ando, Pan Stanford Publishing, 460p, 2013.

#### **Recent invited talks in international conferences**

1. C. N. R. Rao Award Lecture 2015, 17th National Symposium in Chemistry (NSC-17), Chemical Research Society of India, Pune, India, February 6-8, 2015, "Molecular Science of Graphene Nanostructures: Interplay between Edge Geometry and Chemistry in the Electronic Structure".
2. Asian Academic Seminar and School 2015 - Spectroscopy, Theoretical Chemistry and Chemistry of Materials, Indian Association of the Cultivation of Sciences and Indian Institute of Science Education and Research, Kolkata, March 6-10, 2015, "Electronic structures of graphene nanostructures"
3. 1<sup>st</sup> Japan-EU Workshop on Graphene and Related 2D Material, Tokyo, October 31-November 2, 2015, "Molecular science bridging between aromatic molecules and graphene nanostructures".
4. Mizushima-Raman Lecture, 18<sup>th</sup> National Symposium in Chemistry (NSC-18), Chemical Research Society of India, 2016, "Unconventional Electronic and Magnetic Properties of Nanographene".

2.

5. 5<sup>th</sup> International Conference Smart and Multifunctional Materials, Devices, Structures (CIMTEC 2016), Symposium F Graphene and Other Emerging 2D-Layered Nanomaterials: Synthesis, Properties and Potential Applications, Perugia, Italy, June 5-10, 2016, “Role of edge geometry and chemistry in electronic and magnetic structures of nanographene”.
6. Global Graphene Forum, Stockholm, Sweden, August 23-25, 2016, “Interplay of edge geometry and chemistry in the electronic structures of graphene nanostructures”.