

1. はじめに

任意形状のナノグラフェンシートの周囲構造はジグザグ端とアームチェア端のコンビネーションとして記述される。アームチェア端のみからできたナノグラフェンの電子状態は線形の π 及び π^* バンドのみにより記述され、端の効果は表れない。一方、ジグザグ端においてはこれらに加えて非結合状態のフラットバンド(エッジ状態)がフェルミ準位に形成される。また、このエッジ状態は局在スピンをもち、その分布はジグザグ端に局在する。このようなエッジ状態は化学的には縮合多環系芳香族炭化水素化合物の芳香族性に関係し、非 Kekulé 分子の非結合 π 電子状態のラジカル構造に対応する。このようなことからジグザグ端を有するナノグラフェンは化学反応性活性、特異な電子状態、磁性発現の観点から興味ある対象である。本講演では、このようなジグザグ端に局在するエッジ状態の存在の実験的証明とその端構造との相関、また、エッジ状態の有する局在スピんに起源をもつ特異なナノ磁性について発表する。

2. ナノグラフェンのエッジ状態

エッジ状態を正確に観測するためには、通常の状態ではグラフェン端を覆っている種々の酸素を含む官能基を取り除き、端炭素原子をすべて水素で終端した端を用い、超高真空トンネル顕微鏡トンネルスペクトル(STM/STS)を用いた実験を行う必要がある。このようにして作製したグラフェン端を観測すると、アームチェア端は一般に長く、欠陥構造の少ない傾向があるのに対し、ジグザグ端は短く、欠陥が多数見出される。このことは、Fermi 準位にエッジ状態が存在するため、ジグザグ端がエネルギー的に不安定であることに起因する。Fig.1 はジグザグ端、アームチェア端からなる水素終端されたグラフェン端の STM 格子像(a)とジグザグ端のトンネル

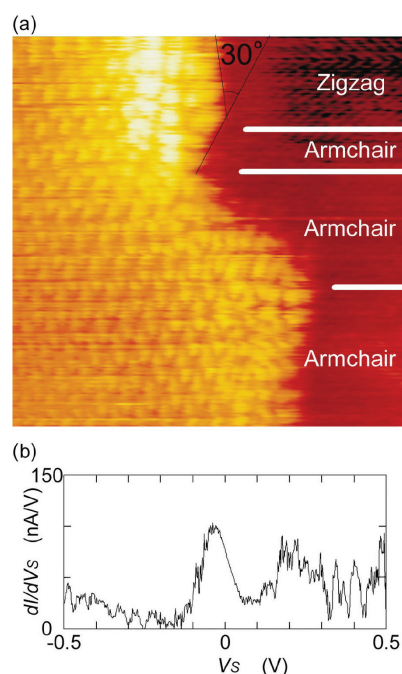


Fig.1

スペクトル(b)である。図から明らかなように、ジグザグ端にはエッジ状態に起因する大きな局所状態密度(LDOS)(輝点群)が存在し、アームチェア端にはエッジ状態は存在しない。また、STS スペクトルにはエッジ状態の LDOS に基づく鋭いピークが存在し、アームチェア端にはこれは存在しない。このことは理論的

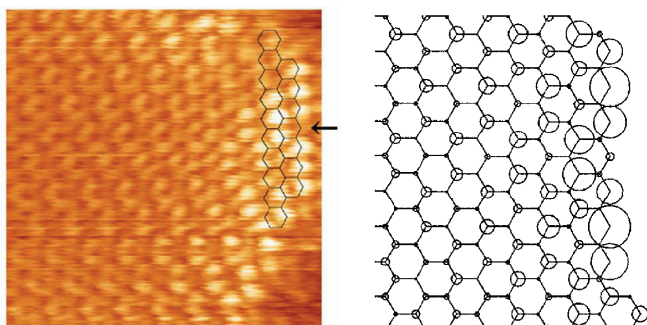


Fig.2

な予言どおり、ジグザグ端がエッジ状態を発現する実験的な証拠である。また、種々の構造を持つグラフェン端では端の局所構造に依存した多様なエッジ状態が形成され、また、グラフェンの層間相互作用にも影響される。Fig.2 は 7 個の端炭素原子からなるジグザグ端の STM 像(左図)と tight-binding 計算結果(右図)である。この図の中ではジグザグ端の中央の炭素原子

の LDOS のみ極めて小さい。これは奇数個の炭素原子からなる有限長のジグザグ端のエッジ状態が電子閉込め効果を起こし、中央原子が波動関数の節となっていることを示すものである。

2. ナノグラフェンの特異な磁性

エッジ状態の有する局在スピンは磁性発現の観点から興味のあるものである。磁性研究においては、ナノグラファイト・ドメインが 3 次元無秩序ネットワークを形成する多孔性炭素である活性炭素繊維(ACF)(Fig.3(a))が興味あるモデル物質である。ACF を構成するナノグラフェンは、ジグザグ端とアームチェア端の適当な組合せによる不規則な端構造をもち、ジグザグ端では、強い強磁性相互作用($J_0 \sim 10^3$ K)により、エッジ状態スピンの強磁性クラスターを構成し、クラスター同士は、中くらいの強さをもつ π 伝導電子を介した強磁性/反強磁性相互作用($J_1 \sim 10^{-1} - 10^{-2} J_0$)により結合し、結果として、それぞれのナノグラフェンは有限の磁気モーメントをもつフェリ磁性状態となっている (Fig.3(b))。また、ナノグラフェン間及びナノグラファイト・ドメイン間には弱い反強磁性相互作用が働いている。室温付近では、ナノグラファイト・ドメイン間の電子ホッピングが速いため、希薄磁性合金と類似の局在エッジ状態スピンと伝導 π 電子との相互作用系の挙動を持つが、温度が低下するとホッピング速度が低下し、20 K 以下では不均一スピン系となり、フェリ磁性に基づく超常磁性的挙動となる。ACF を熱処理して、ナノグラフェン端周辺にある官能基を取り去ると、ナノグラファイト・ドメイン間の電子的相互作用が増加し、熱処理温度 1200°C で絶縁体-金属転移を起こし、それ以上の温度でナノグラファイト・ネットワークは金属状態になる。このような金属-絶縁体転移近傍では、フェリ磁性を持つナノグラフェン/ナノグラファイトが無秩序なドメイン間相互作用のため、スピングラス状態を形成し、磁性が大きな磁場冷却効果を示す。

ナノグラフェンのエッジ状態磁性は、ゲスト吸着によっても大きな影響を受ける。例えば、グラフェンは疎水性の表面であり、低い水蒸気圧では水吸着は起こらず、ある閾値蒸気圧以上で ACF のナノポアは水で満杯となる ON/OFF 型の吸着等温線を描く。このような吸着量の変化に伴い、ゲスト分子の機械的な力により、磁気モーメントは可逆的な高スピン - 低スピン転移を起こす。

[1] T. Enoki, Y. Kobayashi, and K. Fukui, *Inter. Rev. Phys. Chem.* **26**, 609 (2007).

[7] T. Enoki, K. Takai, *DSolid State Commun.* **149**, 1144 (2009).

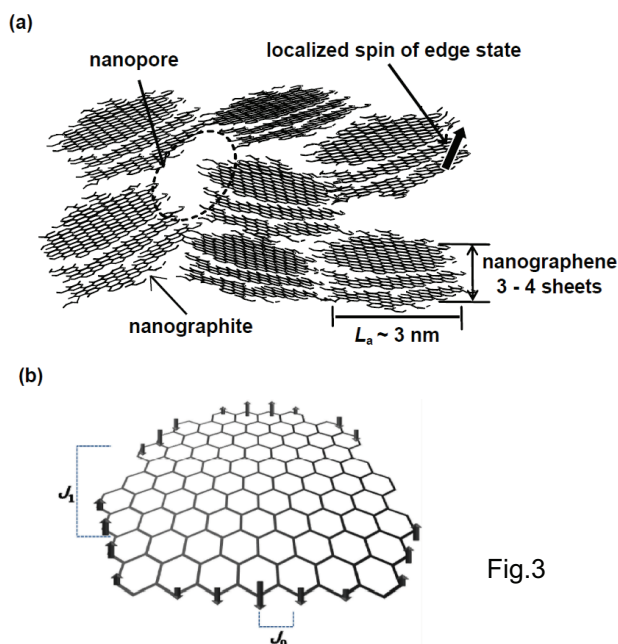


Fig.3

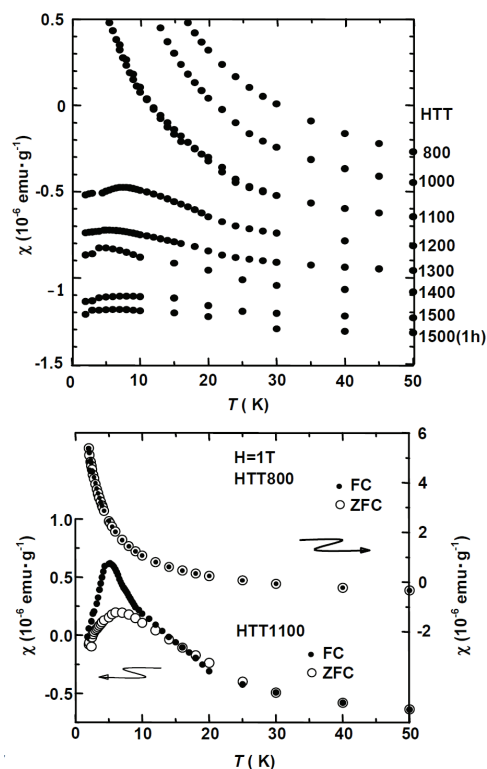


Fig.4