

ナノグラフェンの電子物性と化学修飾による制御

高井和之, 榎 敏明

(受取日:2009年4月20日,受理日:2009年6月1日)

Electonic Properties of Nanographene and Their Chemical Modification Effect

Kazuyuki Takai and Toshiaki Enoki

(Received April 20, 2009; Accepted June 1, 2009)

The electronic properties of nanographene and their chemical modification effect are reviewed. The presence of the zigzag edge in nanographene gives edge states, which are the non-bonding spin-polarized π -electronic states between graphene π - and π *-bands, and are localized at the zigzag edge sites. The edge states having the large density of states at the Fermi energy play an important role not only in the electronic properties of nanographene but also in view of chemical reactions. The fluorine termination of the edge sites causes the reduction in the spin polarization of the edge state, while bromine termination enhances the spin-orbital coupling of the edge state.

Keywords: graphene; edge state; chemical modification

1. グラフェン

グラファイト(黒鉛)は炭素の単体として代表的な物質 であり,酸素欠乏下における有機物の燃焼で生じる炭の主 成分であることもあり,古代より人類にとって非常になじ みのある物質のひとつである。グラファイトを構成する炭 素原子は(1s)²(2s)²(2p)²の電子配置をもっており,化学結 合の観点からは最外殻に4つの価電子をもつことが炭素化 合物の多様性につながっている。実際の炭素物質中で炭素 原子は,s軌道とp軌道の混成軌道によって化学結合を形成 しており,関与するp軌道の数によりそれぞれsp³,sp²,sp の3種の混成軌道が形成し得る。グラファイトにおいては, 炭素原子同士がsp²混成軌道により平面的にそれぞれ120° ずれた方向に伸びた3つの化学結合を形成し,蜂の巣格子 を組んだシート構造をもつ(Fig.1)。この1枚のシートを 「グラフェン」と呼び、1982年にIUPACにより正式に命名 された。¹⁾ グラファイトはこのグラフェンが多数積層したも のであり、グラフェンは単層のグラファイトであるとも言 える。sp² 混成軌道を有する炭素原子(sp² 炭素)では混成 に寄与しないp₂ 軌道が1つ存在し、このp₂ 軌道がsp² 混成軌 道により結合した隣接炭素原子のp₂ 軌道と3 eV 程度の大き さで相互作用することにより、平面的に広がった電子系(π 共役系)を形成する。具体的にはフェルミエネルギー付近 にp 軌道の性質をもった価電子帯(πバンド)と伝導帯 (π*バンド)が形成される(Fig.2(a))。また、π、π*バン ドに属する電子は特にπ電子と呼ばれる。このとき、フェ ルミエネルギー近傍の電子構造の詳細はsp²炭素のもつp₂軌 道の幾何学的な並び方に大きく依存するため、グラファイ トやグラフェンのようなsp²炭素からなる物質の伝導性・磁 性においては、物質中でp₂軌道がどのような配列構造をも 解 説

っているかが重要なポイントとなってくる。

実際、グラフェンにおいてn-軌道の並び方に注目する と、① p-軌道が平面的に無限に並んだ本質的な2次元電子 系である。② 蜂の巣格子を組むp-軌道は交互に結合する2 種類のサイトに分けることができる、といった幾何学的な 特徴をもっており、このことが量子ホール効果や擬スピン などの特異な電子物性が発現する起源となっている。2.3)グ ラフェンの研究自身は理論的には1940年代から始められ ており、4) 質量をもたないディラック粒子としての性質が固 体中の電子構造で実現していることなど、その特徴的な性 質が多くの研究によって予想されてきた。実験的にも輸送 測定が可能となる巨視的な大きさのグラフェンを作製する 試みがかなり以前より続けられてきたが,5) 最近,英国マ ンチェスター大のグループが初めて成功した。の その方法 はテープでグラファイトを剥がし、絶縁膜のついた基板に 転写するという、いたってシンプルなやり方である。これ に対して電極を取り付け、電界効果トランジスター構造を 作製し、ゲート電圧を変化させることにより、キャリア濃 度を非常に広い範囲で変化させることができる(~0 < n <~10¹³ cm⁻²)。単純に2次元電子系の試料として見た場 合においても、GaAs / AlGaAs などの通常用いられる半導 体試料と比較して、グラフェンでは電子とホールの両方を ゲート電圧で制御できる上、キャリア濃度の制御範囲が広 いことが特徴的である。こうして得られた1枚のバルクグ ラフェン試料について輸送特性の実験が行われた結果, 2005年に量子ホール効果が観測され, 2.3) 現在の飛躍的な研 究の発展につながっている。

2. ナノグラフェンとその電子構造

バルクグラフェンの研究が量子ホール効果の発見により 注目を集めた経緯から主に基礎的な面が先行して進展して きたのに対し、現在、ナノグラフェンの研究は主に応用的 興味から研究が多く行われている。これはバルクグラフェ ンがシリコンなどの通常の半導体と異なり、ゼロギャップ 半導体あるいは半金属であるため、トランジスタ素子のチ ャネル物質などにはそのまま適用できないためである。こ れを解決する1つの方策として、グラフェン試料の微細化 に伴う電子閉じ込め効果によるバンドギャップの形成が考 えられている。実際,電子線リソグラフィーを用いて数 10 nm 程度の細線試料を作製することにより、ギャップの 形成およびその大きさと線幅との関係が報告されている。フ) しかしながら,バルクグラフェンと同様にナノグラフェン に関しても理論的な研究が古くから行われており,8)また, 実験的にもバルクグラフェンに比べてナノサイズのグラフ ェン試料は比較的容易にモデル物質が得られることから. 磁性を中心とした研究が行われてきた。9,10) バルクグラフェ



Fig.1 Honeycomb lattice of graphene. The black lines denote the directions for zigzag and armchair edges.



Fig.2 (a) π - and π *-bands of graphene. (b)The electronic density of states of nanographene having the edge. The Fermi energy $E_{\rm F}$ is located at the position of the edge states.

ンにおいてpz軌道の平面蜂の巣格子の配列がその特異な性 質の由来として重要であったのと同様に、ナノサイズのグ ラフェン系でもこのようなpz軌道の配列構造が電子状態に 与える影響が顕著となっている。一般に、ナノ物質におい ては多くの場合、上述したナノグラフェン細線幅とバンド ギャップとの関係についての報告にも見られるように、物 質のサイズとその性質に単純な1対1の関係を求める議論が 多くなりがちである。しかしながら、ナノサイズのグラフ ェン系においては、同じサイズの物質でも、その電子物性 はp,軌道の配列構造の詳細によって大きく異なっている。 実際、グラフェンシートをそれぞれナノサイズのボール状、 筒状に丸めた構造となっているフラーレン、カーボンナノ チューブについて見ると、例えば、フラーレンでは分子の 対称性、ナノチューブではチューブ螺旋構造といったpz 軌 道の並び方がそれらのナノ物質のドナー性あるいは金属性 といった電子的性質を最終的に決定している。11)

フラーレンやナノチューブではsp²炭素のp_z軌道の配列 構造が閉じているのに対し,ナノグラフェンではp_z軌道の 配列構造において端が存在する開いたネットワークをもっ ていることが特徴である。一般に,ナノグラフェンの端周 辺構造は, **Fig.1**に示すように,ジグザグ型の端とアームチ



Fig.3 The electronic structure of nanographene having zigzag edges. (a)The spatial distribution of the edge states.
(b) The energy dispersion curves. (c) The schematic view of the loacalized spins at the zigzag edges. The ribbon width is the thirty times larger than the unit cell length. "m" denotes the magnitude of spin with typical parameters. The position of the edge states are indicated by the ellipsoid in (b).¹⁴

ェア型の端の任意の割合の寄与により記述される。このよ うなsp2炭素のp,軌道の配列構造における端の存在は、形状 効果として、その電子構造に大きな影響を与えることが理 論により明らかにされてきた。12,13,14)藤田らの理論的な予 想によれば、アームチェア型の端はフェルミエネルギー付 近の電子状態に大きな影響を与えないが、ジグザグ端では **Fig.3(b)**に示すように、もともとグラフェン構造に存在す る結合π バンドおよび反結合π*バンドに加えて、フェル ミエネルギー付近に局在した非結合π 電子状態 (エッジ状 態)を形成する。また、このエッジ状態は空間的にジグザ グ端周辺に局在しており、端の電子状態を支配している。 Fig.3(a)はナノグラフェンリボンのジグザグ端付近でのエ ッジ状態の空間分布をその波動関数の波数 k ごとに示した ものである。波数 $k = \pi$ ではジグザグ端に完全に局在し、 波数の減少に伴いリボン内部へと非局在化してゆくことが わかる。物質の電子的性質は主としてフェルミエネルギー 付近の電子構造に大きく依存する。したがって、ナノグラ フェンの電子的性質はフェルミエネルギー付近に大きな状 態密度をもつエッジ状態の存在(Fig.2(b))により、大きな

影響を受けて、バルクグラフェンとは全く異なるものとな る。また、エッジ状態はFig.3(b)に示すように非常にエネ ルギーに対して分散の小さい平坦なバンド構造となってお り、わずかな電子相関の影響でもスピンサブバンドの縮退 が解けやすい状態にある。このためエッジ状態はスピン分 極をしていることが示唆されており.14) ナノグラフェンの 磁性に寄与して強磁性状態が発現することも理論的に指摘 されている (Fig.3(c))。一方,最近のグラフェンに関する 研究の進展により、エッジ状態のスピン分極の起源として、 新たにスピン-軌道相互作用の寄与を指摘する提案もなさ れている。15) それぞれ実際のグラフェンにおいてオンサイ トクーロン相互作用,およびスピン-軌道相互作用といっ た物理量がどの程度の大きさであるのかが大きな問題とさ れているが、いずれもきわめて小さい値であり、今のとこ ろ信頼できる実験的データが得られていないことから、未 解決の問題である。いずれにせよ、エッジ状態をもたない アームチェア端では当然ナノグラフェンに磁性は付与され ないため、例え同じ大きさのナノグラフェンでも、端がジ グザグ端、アームチェア端のどちらで構成されているかに

解 説



Fig.4 The spin states of condensed polycyclic aromatic hydrocarbon molecules with (a) open shell and (b) closed shell structures. (c) The magnetic structures of linear and triangle-shaped molecules.

依存して,磁性の発現の有無が決定的に異なることになる。 ナノグラフェンの電子物性を詳細に理解するためには,そ の試料サイズのみならず端構造を含めた議論が必要となる ことがわかる。

3. 化学的観点からのナノグラフェン

このようなナノグラフェンを化学的な立場で見た場合, ナフタレンやアントラセンのようなベンゼン環が多数縮合 した巨大な縮合芳香族炭化水素として捉えることができる。 最小単位であるベンゼンのフェルミエネルギー付近の電子 構造は,グラフェン同様に sp^2 炭素の p_z 軌道から形成される 3つ結合 π 軌道と3つの反結合 π 軌道により記述され,電 子が占有する最高エネルギーの π 軌道 (LUMO) の間には 大きなエネルギーギャップが存在し,ベンゼンの構造の安 定化に寄与している。次に,このベンゼン環を並べて巨大

な分子を作ってみる。まず, Fig.4(a)のように直線的にベ ンゼン環を並べてナフタレン、アントラセンとベンゼン環 を2個、3個と増やしていっても、炭素原子数の増加に伴い、 π および π *軌道の数は増え、HOMO-LUMO ギャップの 大きさは減少するものの,基本的には電子が部分的に占有 される軌道が無い閉殻構造となり分子は安定である。一方, Fig.4(b)のように三角形にベンゼン環を並べると、フェナ レニルと呼ばれる中性ラジカル分子が形成する。このとき 結合π 軌道と反結合π * 軌道の間にあるフェルミエネルギ ーの位置に1つの非結合π 軌道が発生するため,分子全体 として開殻電子構造をとり, 非結合軌道に入った不対電子 が有するスピンのため,磁性が発現する。また,非結合π 軌道はフェルミエネルギーの位置に存在するので、分子は 不安定な状態になる。ベンゼン環の数を6個,10個と増や して行った場合も同様に、Fig.4(b)、(c)に示すようにそれ ぞれ2個.3個の非結合π 軌道が形成し、これを占有する 不対電子による磁性が発現する。Fig.4(b)に示すように、こ のような非結合π 電子状態は空間的にジグザグ端形状をも つ分子縁部に偏在しており、先に見たジグザグ端をもつナ ノグラフェンで現れるエッジ状態とベンゼン環からなる小 分子の非結合π 電子状態が同一の起源をもつことを示唆し ている。また、前節ではグラフェンを切り出して微細化す る際にその切り出し方向に依存して電子物性が大きく変化 することを述べたが、ここでもベンゼン環を並べて巨大分 子を形成する際に、その並べ方に依存して分子の性質が大 きく異なってくることが見て取れる。

ここでフロンティア軌道論によれば,一般に化学反応が 分子のHOMOやLUMO,SOMO(半占有性軌道)の係数 が高い原子位置で起こることを思い出せば,ナノグラフェ ンにおける化学反応について考えることができる。上で見 たように,ジグザグ端に由来するエッジ状態は巨大芳香族 分子の半占有性軌道(SOMO)と同じ起源をもち,その局 所状態密度はジグザグ端において非常に大きな値をもって いる。このことから巨大分子の巨視的な極限と捉えること のできるナノグラフェンにおいても,ジグザグ端は化学的 に非常に活性なサイトであることがわかる。つまり,ナノ グラフェンの電子物性がジグザグ端に由来するエッジ状態 によって大きく支配されることから,ナノグラフェン端部 の化学修飾によってその電子物性を制御できる可能性が考 えられる。

実際,エッジ状態は端の終端構造に大きく影響される。 上述のジグザグ端(藤田端)では,端に存在する炭素原子 は水素原子により終端されているが,端部位におけるp_z軌 道の並べ方を変えたり,端を他の原子で終端したりすると エッジ状態は大きな変化を受ける。例えば,藤田端を二つ の水素原子で終端し,端にあるsp²炭素をp_z軌道をもたない



Fig.5 The spin distribution of nanographene with the edges terminated by (a) hydrogen and (b) fluorine. The left and right side edges correspond to the Fujita and Klein edges, respectively, in either case.¹⁶

sp3炭素に変えると、Fig.5(a)のモデルの右端側で示されて いるように、2列目の炭素原子それぞれからもう1つsp2炭 素の髭が伸びた構造をもつジグザグ端(Klein端)ができる。 このような髭のあるジグザグ端で構成されるナノグラフェ ンリボンでは、藤田端でのエッジ状態と異なる性質を有す る局在非結合π 状態が生じる。また、一方が藤田端、もう 一方がKlein端からなるナノグラフェンリボン(Fig.5(a)) を作成すると強磁性状態が安定化される。16) さらに、端を 水素ではなくフッ素で終端した場合は、強磁性の度合いは 弱まり(Fig.5(b)), ナノグラフェンの磁性は抑制される。 このとき端の炭素原子はフッ素とsp3混成した軌道により化 学結合しており、sp2炭素のpz軌道だけに注目すると、その 配列構造は水素の場合と変わっていない。ナノグラフェン においてはp-軌道の配列構造だけでなく、終端化学種の変 更などpz軌道の配列構造の変化を伴わない純粋な化学修飾 効果によっても電子構造を変調し得る可能性をもっている ことがわかる。以上の観点から、次節で化学修飾の方法に よるナノグラフェンの電子物性制御の試みについて紹介し ていく。

4. 化学修飾によるナノグラフェンの電子物性の制御

まず,フッ素を用いたナノグラフェンの磁性の変調について紹介する。このようなナノグラフェンのエッジ状態に起因する磁性の実験には活性炭素繊維(ACFs)が利用できる。ACFsのミクロな構造は,Fig.6に示すとおり,2~3 nmの大きさをもつ3~4層のナノグラフェンシートが緩く積層した構造のナノグラファイトドメインを単位とする3次元的な乱雑ネットワークからなっている。9 また,X線回折の結果からナノグラフェンシート面間距離は0.38 nmとなっており,¹⁷⁾バルクなグラファイトにおける面間距離



Fig.6 The microscopic structure of activated carbon fibers.

(0.335 nm)から判断すると面間相互作用はかなり小さくな っているため、ナノグラファイトドメイン内において互い に独立したナノグラフェンができていることがわかる。 Fig.7(a)に示したようにナノグラフェンにフッ素を導入す ると、まず解離したラジカルフッ素により反応性の高い端 の炭素原子がフッ素終端される。これはフッ素とナノグラ フェンとの間の反応に関する分子軌道法を用いたシミュレ ーションにおいても支持されている。18) ACFs 中のナノグ ラフェンのサイズが2~3 nm であることから端の割合を見 積もることが可能であり、端炭素原子1つに2つのフッ素が 終端することを考慮すると、フッ素濃度で0 < F/C < 0.4 の領域がナノグラフェン端のフッ素による終端過程である ことがわかる。0.4 < F/Cの領域ではナノグラフェン内部 の炭素原子へのフッ素付加反応が進行するが(Fig.7(b)), このときフッ素との化学結合の形成によりナノグラフェン $の sp^2 炭素 d sp^3 炭素 へと変換されるため、 sp^2 炭素 の p_ 軌$ 道の配列構造が変化する。

実際, ナノグラフェンの電子・磁気物性はフッ素導入に より大きな変化を受ける。フッ素との反応による磁性の変 化は, Fig.8に示すように,磁化率の挙動に明確に反映され る。¹⁹⁾まず,局在スピン濃度(Fig.8(a))は,F/C~0.4ま では単調な減少を示す。つまり端の炭素がフッ素で終端さ れると,エッジ状態に由来する局在スピンはフッ素の導入 とともに消滅してゆく(0 < F/C < 0.4)。これは端部位に 電気陰性度の高いフッ素原子が終端することにより,平坦 バンドであったエッジ状態がエネルギー的に大きな分散を もつようになり,スピン分極したサブバンドの占有数の差 が小さくなることに由来して,系全体がもつトータルの磁 化の大きさが減少してしまうものと理解される。一方,ナ ノグラフェン内部へ付加したフッ素は,面内炭素間のπ結 合を破壊し,フッ素原子が付加した炭素に隣接する炭素原 子にはダングリングボンドが形成される。実際,フッ素濃 解 説



Fig.7 The schematic view of the reaction between nanographene and fluorine. (a) The reaction at the chemically active edge site. (b) The reaction at the interior carbon site with the generation of the dangling bond spin.(c) The termination process of the dangling bond spin.



Fig.8 The fluorine content dependences of (a) the localized spin density and (b) the mean molecular field coefficient for nanographene.

度がF/C~0.4を超えると、スピン濃度は急激に増加し、F/C ~0.8でピークを取った後減少し、F/C~1.2で完全に局在 スピンは消失する。F/C~0.4以上でのスピン濃度の増加は、

フッ素付加がナノグラフェン内部で起こるために生じるダ ングリングボンド由来の局在スピンの発生により説明でき る (Fig.7(b))。これと同時に、ダングリングボンド自身も フッ素付加により失活していくため(Fig.7(c)), 急激にス ピン濃度が増大した後、再び減少するという特異的な挙動 が現れる。このようなエッジ状態由来のスピンからダング リングボンド由来のスピンへの局在磁性の起源の移り変わ りはスピン間の交換相互作用の変化によって確認すること ができる。エッジ状態スピンには、その起源から伝導π電 子を介した反強磁性的交換相互作用が存在しているのに対 し、ダングリングボンドスピンは磁気的に孤立したスピン である。Fig.8(b)は磁化過程の測定から求めた分子場係数 のフッ素濃度依存性である。分子場係数はスピン間に働く 平均的な交換相互作用の大きさを表している。これより, フッ素がナノグラフェンの端部位に終端していく過程であ る(0 < F/C < 0.4)ではスピン間に有限の交換相互作用が 働いており、フッ素の導入とともに相互作用が減少するが、 F/C~0.4以上の領域では観測されているスピン種は孤立し た性質をもっており、エッジ状態由来のスピンとは異なる ものであることがわかる。最終的にナノグラフェンが完全 にフッ素付加されると、ダングリングボンド由来の局在ス ピンも完全に消失する。また、ナノグラフェンとフッ素が 完全に反応した状態における組成F/C~1.2は、バルクグラ ファイトでの最高フッ素濃度F/C~1を超えている。このこ とは、端にフッ素が付加することによる増し分を反映して おり、ナノサイズ系の特徴として捉えることができる。



Fig.9 The bromine content dependence of (a) ESR linewidth and (b) g-value ($\Delta g = g - 2.0023$) for nanographene.

フッ素より化学的にマイルドな特性をもつ臭素をナノグ ラフェンに導入した場合は、ナノグラフェン内部の炭素原 子は臭素と結合しないため、sp2炭素のpz軌道の配列構造は 保存され、反応性の高い端部位のみが臭素終端される。ナ ノグラフェンに臭素を導入しながらエッジ状態スピンの ESR の臭素濃度依存性を調べると、その線幅は臭素濃度の 増加に伴い単調に増加していく。20) これは臭素導入により ナノグラフェン端が臭素終端されることにより, エッジ状 態に臭素の電子軌道がわずかに混成するようになり、臭素 軌道がもつ非常に大きな超微細構造相互作用(核スピンと 電子スピンとの間の相互作用:890 mT)によりESRの線 幅が不均一に広がるためである。このことは観測している エッジ状態の端に終端している臭素軌道の寄与が混ざって くることを強く示唆している。また、スピン-軌道相互作 用の大きさの重要な目安であるg値を見てみると、臭素導 入前ではおよそ自由電子と同じg = 2.0023となっている。 これは軽元素である炭素にはほとんどスピン-軌道相互作 用の影響が見られていないことを示している。一方、端の 臭素終端を進め, エッジ状態に臭素の軌道の寄与を混成さ せていくと、臭素のもつ大きなスピン-軌道相互作用の影 響によりg値が急激に低下していく。この結果は端の臭素 終端というナノグラフェンの化学修飾により、エッジ状態 のスピン-軌道相互作用の大きさを実験的に制御し得る可 能性を示している。現在、急速に展開されつつあるグラフ ェンの電子状態に関する理論的研究においては電子のスピ ンと軌道運動との相互作用が非常に重要なパラメーターと なっているが、炭素におけるスピン-軌道相互作用の大き さは非常に小さく,21) はっきりとした結論が得られていな

い提案が多い状態である。このような化学修飾によってグ ラフェンのエッジ状態のスピン-軌道相互作用の大きさを 制御する手法は、グラフェンそのものの電子構造に関する 議論においても重要な役割を果たすと考えられる。

5. 終わりに

ナノグラフェンの電子構造においては端の存在が重要で あり,特にジグザグ端においてはエッジ状態と呼ばれる非 結合π電子状態がフェルミエネルギー付近に現れることを 紹介した。このエッジ状態はベンゼン環を並べた開設構造 をもつ小分子において見られる非結合π電子軌道と同じ起 源を有するものであり,ナノグラフェンの電子物性におい て大きな役割を果たす。また,エッジ状態は端の終端構造 などの詳細に非常に敏感であるため,ナノグラフェン端が 化学活性なサイトであることを利用して,ナノグラフェン のスピン分極やスピン-軌道相互作用といった電子物性を 支配する重要な物理量を実験的に変調し得る可能性を感し た。今後,化学修飾手法によってナノグラフェンの磁性や 伝導を積極的に制御できるようになることが期待される。

文 献

- Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.* 66, 1893 (1994).
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* 438, 197 (2005).
- Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* 438, 201 (2005).
- 4) P. R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947).
- S. Mizushima, Y. Fujibayashi, and K. Shiiki, J. Phys. Soc. Jpn. 30, 299 (1971).
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, Phys. *Rev. Lett.* 98, 206805 (2007).
- K. Tanaka, S. Yamashita, H. Yamabe, and T. Yamabe, *Synth. Met.* 17, 14 (1987).
- M. S. Dresselhaus, A. W. P Fung, A. M. Rao, S. L. di Vittorio, K. Kuriyama, G. Dresselhaus, and M. Endo, *Carbon* 30, 1065 (1992).
- O. E. Anderson, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa, and S. Bandow, *Phys. Rev. B* 58, 16387 (1998).
- M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego (1996).

- 12) S. E. Stein and R. L Brown: J. Am. Chem. Soc. 109, 3721 (1987).
- 13) K. Yoshizawa, T. Okahara, T. Sato, K Tanaka, and T. Yamabe, *Carbon* **32**, 1517 (1994).
- M. Fujita, K Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 1920 (1996).
- C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* 95, 226801 (2005).
- 16) M. Maruyama and K. Kusakabe, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 656 (2004).
- 17) T. Suzuki and K. Kaneko, Carbon 26, 743 (1988).
- 18) M. Nakadaira, R. Saito, and T. Kimura, J. Mater. Res. 12, 1367 (1997).
- K. Takai, H. Sato, T. Enoki, N. Yoshida, F. Okino,
 H. Touhara, and M. Endo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 175 (2001).
- 20) K. Takai, H. Kumagai, H. Sato, and T. Enoki, *Phys. Rev. B* 73, 035435 (2006).
- H. Nagayoshi, Band Theory of Graphite A New Method for Layer-Type Crystals, The University of Tokyo (1976).

要 約

ナノグラフェンの電子物性およびその化学修飾による制 御について紹介する。ナノグラフェンにおいてはジグザグ 端の存在により,スピン分極した非結合π 電子状態である エッジ状態がπ-, π*-バンドの間に出現する。エッジ状態 はフェルミエネルギーにおいて大きな状態密度をもち,ナ ノグラフェンの電子物性に大きな影響を及ぼすだけでなく, その化学反応性においても重要な働きを示す。ナノグラフ ェン端をフッ素により終端すると,エッジ状態のスピン分 極は抑制されるのに対し,臭素終端ではエッジ状態のスピ ン-軌道相互作用が増大する。



高井和之 Kazuyuki Takai 東京工業大学大学院理工学研究科化学専 攻, Tokyo Institute of Technology, TEL.&FAX 03-5734-2610, e-mail: ktakai@chem.titech.ac.jp 研究テーマ:グラファイト系ナノ構造の 電子物性 趣味:料理



榎 敏明 Toshiaki Enoki
 東京工業大学大学院理工学研究科化学専
 攻, Tokyo Institute of Technology,
 TEL.&FAX 03-5734-2242, e-mail:
 tenoki@chem.titech.ac.jp
 研究テーマ:グラファイトおよび分子性
 伝導体の物性
 趣味:ジョギング