

# 積層ナノグラファイトにおける磁性機構解明に関する研究

ナノテクノロジー研究部門 ナノ構造物性理論グループ

針谷 喜久雄

## 要約

ナノメートルサイズをもったグラファイト系は、試料が端をもつことに由来した特異な磁性現象を示す。グラファイトの蜂の巣格子がジグザグ型の端をもって途切れた場合に、試料の端に強く局在した電子状態が存在することが理論的に提案されている。本研究では、現実の系に近いと思われる幾何学的形状を用い、グラファイト層間の相互作用の効果、電子間相互作用の効果等を考えて磁性発現のメカニズムを理論的に解明する研究を行った。孤立した1層系の電子状態が閉殻になった場合、開殻になった場合について比較研究も行い、ナノグラファイトの磁性機構に関して詳細に検討した。とくに、官能基から電荷が供給された効果や幾何学的形状の効果に関して、ナノグラファイトの層間相互作用の効果の研究した。層間相互作用が強くなるとともに、磁性が減少するという実験的事実を説明するような理論的成果を得た。

## 本文

活性炭素繊維は、図1に示すように、数層のグラフェンシートが重なり合ったユニットが互いに結合して空間的に3次元的にネットワークをなした構造をもつ。図1(a)は合成直後の状態である。各ユニットは空間的にランダムに配向しており、ナノメートルスケールの間隙(ナノポア)が間に存在する。焼き鈍しを続けていくと、図1(b)に示すようにグラフェンシートの大きさが成長し、積層構造が発達していく。このような炭素系における化学結合は、 $sp^2$ 結合と $sp^3$ 結合が混じり合った状態にある。グラフェン面の端にダングリングボンドが存在し、そこに局在するような孤立電子に由来するスピンの磁性現象を担う可能性が高い。焼き鈍し時間を長くすると、それに応じて磁化率が局在磁性から遍歴電子磁性的なものに変化していくことが知られている。また、磁場効果や輸送現象等も調べられている。カーボンナノチューブをはじめとするナノ炭素新物質の研究は、国際的に盛んな状況にある。

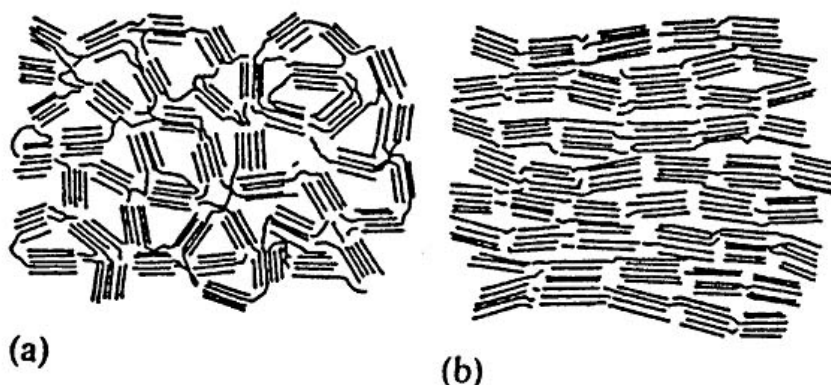


図1 活性炭素繊維の構造

東京工業大学大学院化学専攻において、活性炭素繊維中に水やメタノール、エタノール、アセトン等の低分子を吸着させて、磁化率の変化を調べる実験がなされた。例として、図2に水吸着の場合の吸着等温

線と吸着、脱着過程での磁化率変化を示す。水吸着量を上のグラフに示す。磁化率のパウリ成分を下のグラフに示す。水吸着が進行するに従って、パウリ磁化率が30%程度減少することがわかった。水を脱着すると磁化率が元に戻る、可逆性があることもわかった。本研究においては、分子吸着にともなう磁化率変化の機構を解明し、ナノグラフェンの電子状態と幾何学的形状の効果、電子間相互作用の効果等の役割を理解するために、数値計算を用いた理論的研究を行った。

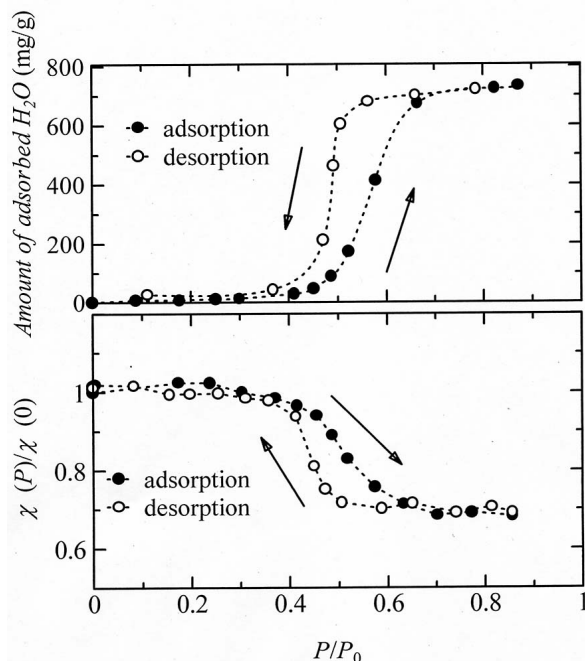


図2 水吸着等温線と水吸着、脱着過程での磁化率変化

磁性機構解明のために、3次元的な格子ネットワークを用いた、ハバード模型を定式化した。ハバード模型には、電子の運動エネルギーを意味する移動積分  $t$  と、同一格子点上に電子が2個来た場合の斥力相互作用の強さ  $U$  という2種類のパラメーターがある。図3(a)に計算に用いた格子の例を示す。各グラフェン層は、ジグザグ型の端を持ち、蜂の巣格子からなる六角形状の平面である。各格子点に炭素原子が1個ずつ位置する。各グラフェン層では、ジグザグ型の端に沿って電子の波動関数が強く局在する。これらの局在電子が、奇妙な磁性現象を担う可能性が強い。黒丸を付けた格子点において、面に垂直な方向に向かって2個の炭素原子がぴたりと重なる。このような炭素原子間に、弱い面間の電子の移動積分  $t_1$  を仮定した。図3(b)は、格子点の数と電子の個数が同じ場合に磁性に関する計算を行い、グラフェン面1枚あたりの総磁化を求めた結果である。相互作用が無い場合、電子軌道において最高被占軌道に電子が2個入り、閉殻の電子状態にある。電子間相互作用  $U$  を強くしていくと磁化が大きくなることがわかった。また、面間の移動積分  $t_1$  が大きくなると、磁化が成長することがわかった。図2に示した実験において、吸着した水分子が積層したグラフェン層に化学圧を与え、グラフェン面間の距離が減少することが知られている。グラフェン間の距離が小さくなることは、面間の移動積分  $t_1$  が増加することを意味する。実験では面間の相互作用が大きくなると磁化が減少する。ところが、図3(b)に示す理論計算においては、面間相互作用が大きくなると磁化が増大する。グラフェン1層において閉殻となる電子状態を仮定した計算では、実験事実を説明することが出来ないことがわかった。

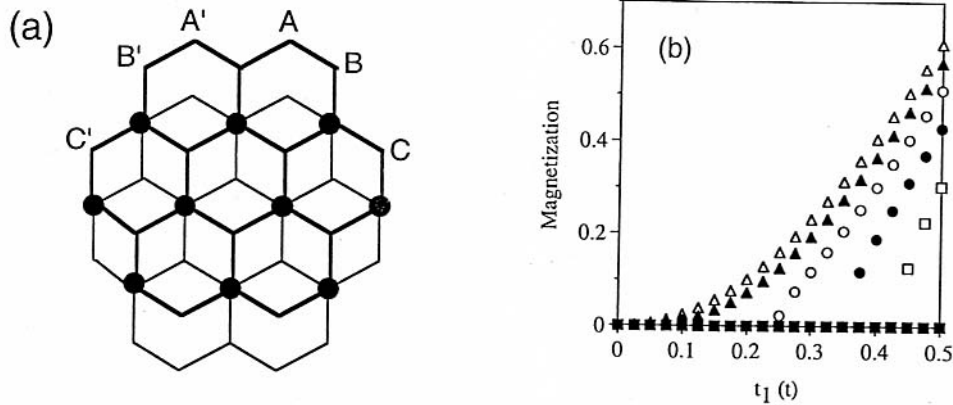


図3 (a) 計算に用いたナノグラフェンシートの例 (b) 閉殻電子系の場合の1層当たり総磁化変化

続いて、各グラフェン層において孤立した電子スピが存在する状況が重要であると仮定された。相互作用のないグラフェン層において、電子軌道の波動関数のうち、最高被占軌道には電子が1個だけ入っている状況を考えた。具体的には、グラフェン層のジグザグ端の炭素原子に官能基が付いて、官能基からグラフェン層に電子が供給された場合や、グラフェン層の幾何学的形状が六角形から三角形に変わり、幾何学的起源にて孤立した電子の波動関数が現れる場合を研究した。ここでは、官能基の効果で電子軌道が開殻軌道となった場合を示す。図4(a)は、サイトA(図3(a)に格子点の位置を示す)に官能基がある場合、図4(b)はサイトBに官能基がある場合の各層あたりの総磁化である。電子が供給された効果を考え、各1層当たりの電子数を格子点の個数より1個ずつ多く仮定して計算した。層間の相互作用が無い場合( $t_1 = 0$ の場合)、各層の総磁化の絶対値は0.5である。相互作用が入ると積層面方向に向かった電子の遍歴の性質が大きくなり、各層での電子の局在の性質が弱くなるため、1層あたりの総磁化が減少して行くことがわかった。図4(b)において官能基が相互作用 $t_1$ があるサイトに隣接して位置するために、面間相互作用の効果がより有効に働くため、図4(a)の結果より磁化がより容易に減少することがわかった。これらの計算により、図2に例示するような実験的研究に関して理論的に説明可能な研究成果を得た。各グラフェン層の幾何学的形状の効果を変えた計算においても、層間相互作用が強くなるとともに、磁性が減少するという同様な研究成果を得た。

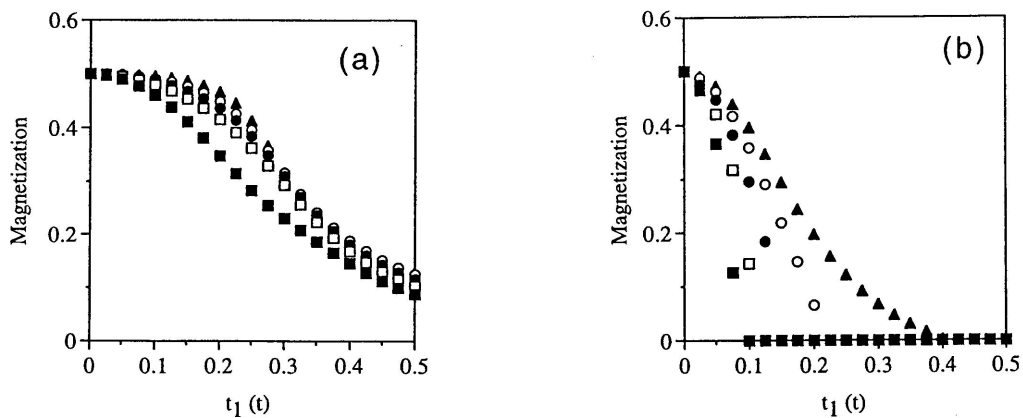


図4 官能基の効果で開殻電子系となった場合の1層当たり総磁化変化  
(官能基は、(a)ではサイトA、(b)ではサイトBに位置する)

## 文献

- 1) K. Harigaya, N. Kawatsu, and T. Enoki:  
Mechanism of magnetism in stacked nanographite: theoretical study,  
in "Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems",  
(American Institute of Physics, 2001), pp. 529-532.
- 2) K. Harigaya:  
The mechanism of magnetism in stacked nanographite: theoretical study,  
J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 1295-1302.
- 3) K. Harigaya:  
New type of antiferromagnetic state in stacked nanographite,  
Chem. Phys. Lett. 340 (2001) 123-128.
- 4) K. Harigaya and T. Enoki:  
Mechanism of magnetism in stacked nanographite with open shell electrons,  
Chem. Phys. Lett. 351 (2002) 128-134.