

第2章 グラフェンのエッジ状態の起源

筑波大学大学院数理物質科学研究科 物理学系 初貝安弘

2.1 エッジ状態とは

グラフェンのゼロモードエッジ状態とは藤田らにより [1]、グラフェンの実験的実現 [2] 以前に理論的に予言された図 2.1 (右端) に示すような境界に局在した電荷分布を持つ一粒子状態を指す。この局在した電子状態は近年実験的にも STM により観測され、応用の可能性を含め、グラファイトの物理との関連もあり、多くの興味をあつめている [3, 4, 5, 6]。「熱力学的には境界の寄与は無視できるので境界の効果、物理は重要でなく意味がない」といった乱暴な言い方をされることがあるが、境界の効果は応用の可能性を含めて活発な研究がなされているナノ物理としての観点からは、本質的な効果であることはもちろん、実は基礎的、物理的にも境界の効果はバルクな効果に匹敵する本質的な意義を持つ場合があることが近年の研究で明らかとなりつつある。

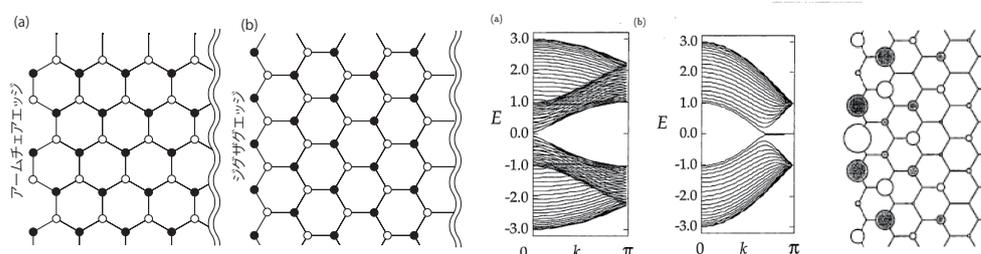


図 2.1: グラフェンの異なる 2 種類の境界とジグザグ境界に局在したエッジ状態。左からアームチェア境界とジグザグ境界の形状、アームチェア境界とジグザグ境界を持つ系のエネルギー準位を境界方向の波数に分解して示したもの、ジグザグ境界におけるゼロモードエッジ状態の電荷分布。(右から 3 つは [1] より。)

境界近傍の物理の主たる担い手である境界に大きな振幅を持つ局在状態はエッジ状態とよばれ、歴史的には量子ホール系を中心に以前から多くの研究がなされ [7, 8]、また歴史を振り返れば局在した束縛状態としての広義のエッジ状態は、半導体中の不純物準位、ポリアセチレンのソリトン等 [9](図 2.2) 等と見なすことも出来、種々の問題で重要な物理的役割を果たしてきた。これらの局在状態は、実は統一した観点から理解すべきものであり、本論では、統一した理解を目指して、グラフェンのエッジ状態を中心にその背景を紹

介し、その物理的起源と関連するグラフェンの境界磁化などに関して物理的観点からの議論を紹介する。

2.1.1 エネルギーバンドと束縛状態

ブロッホの定理によると無限に連なる境界を持たない周期系の電子状態、つまり固有状態は基本並進ベクトルだけ固有状態を移動させたときの位相変化でラベル付けられ、その固有エネルギーはエネルギーバンドと呼ばれる一連の連続な値をとる。並進操作によって位相変化しか影響を受けないので、その状態（ブロッホ状態）はどれだけ移動させてもその絶対値は変化しない。よって必然的にこの状態は系全体に広がった状態 (extended state) とならざるを得ない。(バルク状態、非局在状態と呼ばれることもある。) はじめから無限系を考えるのは少々難しいので、物理的議論においては一辺 L の箱 (2次元なら正方形) に全系をいれ周期的境界条件の下で問題を考え、最終的に $L \rightarrow \infty$ の極限 (無限体積極限) をとることが良く行われるが、バルク状態は単位胞あたり振幅がオーダー 1, $O(1)$ であれば、 d 次元系での総振幅は $O(V)$, $V = L^d$ となり、規格化するためには \sqrt{V} で割らなければならないが、無限体積極限 $V \rightarrow \infty$ で規格化された波動関数の振幅は至る所ゼロとなってしまい、何もない状態と区別できないこととなる。つまり、広がった状態であるバルク状態 (ブロッホ状態) は規格化できず、この事実が非局在状態の本質的特性である。

次に境界をもつ系、もしくは不純物等が存在し、周期性を持たない系を考えよう。このときは、ブロッホの定理が適用されないが、この系においてもバルク状態としての広がった状態が存在するが、この広がった状態に関しては境界および不純物の存在する領域は、バルクな領域に対して無限体積極限で無視できるので、ブロッホの定理にしたがう周期系のバルク状態と近似的に同一視でき、従ってエネルギーバンド内にその固有エネルギーを持つはずである。この「バルク状態ならそのエネルギーはバンド内」という事実を認めれば、(この命題の対偶として) エネルギーギャップ内にある状態は決して広がった状態とはならないことになる。この束縛状態は境界または不純物があることで初めて存在し得る状態であるから、その振幅の主たる部分は境界もしくは不純物近傍に持ち、系が無限に大きくなっても規格化することが可能である。つまり、境界または不純物近傍に束縛されて局在して存在する「局在状態」となる。このような広がった状態とは質的に異なる状態を一般に束縛状態と呼ぶ。本論で注目するエッジ状態とは系に境界が存在することにより生じた、束縛状態のことである。

2.1.2 エッジ状態とバルク・エッジ対応

歴史的にエッジ状態が注目を集めたのは1985年のノーベル物理学賞の対象ともなった量子ホール効果においてである。半導体等の表面、超格子界面等に関じ込めた量子ホール効果とは、2次元の電子系に磁場をかけたとき、ホール伝導度が極めて高い精度で e^2/h を単位に整数値に量子化される現象が1980年に Klitzing 等により発見されたものである。その量子化の精度はきわめて高く、今日では標準抵抗の値の決定に用いられるまでになって

いるが、その高い精度の量子化の起源は、この系でのエッジ状態の基本的特性に帰着することができる [7, 8]。

磁場中で電子はローレンツ力を受け進行方向に垂直方向の力を受け、古典的にはサイクロトロン運動とよばれる円運動を行う。そのため系に境界があると図 2.2 と呼ぶようなスキッピング軌道とよばれる境界に局在した運動を行う。磁場中の電子の運動を量子力学的に考えた場合、そのエネルギー構造はランダウ準位と呼ばれるエネルギーギャップを持つものとなるが、このスキッピング軌道を量子化したものはランダウギャップ中にそのエネルギーを持つ境界に束縛された状態となり、エッジ状態と呼ばれる束縛状態となる。量子ホール効果の発見当初からこのエッジ状態の物理的重要性は指摘されていたが、現在では、量子ホール効果のきわめて高い量子化の理由はエッジ状態の高い安定性にあると考えられている。スキッピング軌道は図に示すとおりリボンの左側では下から上へ、右側では上から下へという定性的に異なる性質をもち、(カイラリティーが異なるという) エッジ状態が消失するためには左端と右端のエッジ状態が混じり合う必要があるが、これらはマクロな距離はなれているため、現実的には決して混じり合うことはない。これがエッジ状態のトポロジカルな安定性と呼ばれるもので、ホール伝導度の高い量子化精度の起源である。その一方、バルクな系のホール伝導度はトポロジカル不変量とよばれる本質的に整数の量で表現され [10]、エッジ状態の高い安定性はこのバルクのトポロジカルな性質の直接の反映であるとも理解できる [8]。

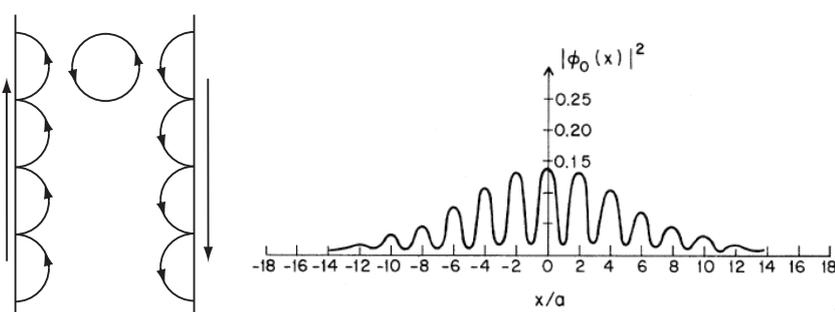


図 2.2: エッジ状態の例: (a) サイクロトロン運動とリボン状の量子ホール系のエッジ状態に対応するスキッピング軌道 (b) ポリアセチレンのソリトン [9]

これらの束縛状態は、たまたま偶然に局在するのではなく、系に境界、不純物等が存在する前の、バルク状態が如何なるものであるかという情報に強く制限され、その上で境界、不純物の情報をもとって顕在化するものである。つまり束縛状態はバルクの情報に反映するものであり、逆にバルクの性質は束縛状態、エッジ状態により規定されているとも考えられる。この相互関係を称して「バルク・エッジ対応」と呼ぶが、この一般的な関係は最近ではフォトリックバンド [11]、冷却原子系 [12]、スピンホール効果等 [13] まで、種々の物理系において、その重要性が指摘され、広く成立するものであることが認識されつつある。より基礎的には量子力学で学ぶ束縛状態の数と散乱波の位相のずれの関係をあたえるレビンソンの定理、フリーデルの総和則等にその原型をみることができる。また 1 次元

伝導性高分子であるポリアセチレンにおけるソリトンもこの束縛状態の典型例であり(図2.2) [9]、詳しい議論は省略するが、グラフェンのエッジ状態はこのポリアセチレンのソリトンの2次元の類似物と考えることができる [6]。

この一般的観点に立つとき、本論で紹介するグラフェンのエッジ状態は、グラフェンの際だった特徴であるゼロギャップ半導体としてのディラック電子のバルクの電子状態を反映した「バルク・エッジ対応」の一つの重要な例と考えることができる。

量子力学は波動性と粒子性の両面を持つとよく言われる。バルクの広がった状態は「波動」的であり、エネルギーギャップを真空とみたととき、そこに存在する局在状態は波動に対する「粒子」とも考えられる。「バルク・エッジ対応」とは、この粒子性と波動性がお互いに規定しあう量子力学の基本関係であると考えられることもできる。

2.2 グラフェンとディラック電子

2.2.1 ゼロギャップ半導体

グラフェンに関する近年の研究の爆発的増加の理由は純粋な2次元結晶が現実に実現したという驚きと共に、その特異な電子状態にある。グラフェンにおいては、固体物理のいわば、基本の有効質量近似が、成立しないのである。そこでエッジ状態の議論の前に、グラフェンの特異な電子状態をエッジ状態との関係が深い点に限ってすこしまとめておきたい。

通常の半導体のエネルギーバンドの分散を考えたとき、価電子帯(伝導帯)のバンド端近傍ではエネルギーは極大(極小)をとるから極大点(極小点)の波数を k_0 としてエネルギー分散はそれぞれ適当な定数を用いて

$$E_C(k) = E_C - C_C \delta k^2, \quad E_V(k) = E_V + C_V \delta k^2,$$

($\delta k = k - k_0$) と書け、この定数を $C_C = \frac{\hbar}{2m_C^*}$, $C_V = \frac{\hbar}{2m_V^*}$ と書いて、この放物線のエネルギー分散の曲率を与える $m_{C,V}^*$ を価電子帯(伝導帯)の有効質量と呼ぶ。ところがいわゆるゼロギャップ半導体つまり、エネルギーギャップ $E_g = E_V - E_C$ がゼロの場合、この有効質量近似が破綻するのである。バンドギャップがゼロとなる時、放物線のエネルギー分散のままギャップがゼロとなるためには価電子帯と伝導帯のエネルギー極大と極小が同一の波数にて実現することが必要となるが、これは特殊すぎ、一般的な状況とならない。バンドギャップがゼロとなる波数の近くでバンドギャップ E_g を波数で展開したとき、放物的なエネルギー分散のまま接するなら $E_g \propto \delta k^2$ となるはずだが、 $E_g \propto |\delta k|^1$ となるのがより条件の緩い一般的な状況である。平面上2つの曲線が交差するとき一般には有限の角度をもってまじわるのと同様である。つまりゼロギャップ半導体に関してはエネルギー分散は次のような線形のかたちとなるのが一般的である。

$$E(k) = \pm c|\delta k| \tag{2.1}$$

これは電子のエネルギーが波数に比例する、すなわち光、電磁波の分散関係と同じであることを意味する。ここで電磁波、並びに光を記述する Maxwell 方程式が相対論的不変性であるローレンツ変換のもとで不変であることに対応して、この線形分散の背後には空間と時間の同等性であるローレンツ不変性がある。ただし光速は式 (2.1) に現れる比例定数 c を用いる。このようなゼロギャップ半導体の中の電子は通常の電子の相対論的振る舞いを記述する Dirac 方程式にならって Dirac 電子 と呼ばれる。グラフェンは典型的なゼロギャップ半導体であり、グラフェン中の電子は Dirac 電子と考えられるわけである。

2.2.2 グラフェンとベリー位相

グラフェンのようなゼロギャップ半導体は価電子帯と伝導帯の2つに議論をかざれば波数依存の 2×2 のハミルトニアンで記述され、バンドギャップがつぶれる点はその2つの固有値が縮退する点である。ここで一般のハミルトニアンの 縮退のためには3つのパラメータ を微調整することが必要であるという有名な Von Neumann-Wigner の結果 [14] をもちいればゼロギャップとなるためには2つのパラメータとしての k_x, k_y という2次元の波数をいろいろ変化させて探すだけでは実現できず、もう一つの外部パラメータをうまく値に調整することが必要となる。たとえば、格子定数を連続変化させてうまく選べばゼロギャップとなり得るわけである。つまり、一般の2次元系では理由なくゼロギャップ半導体は存在することはできない。つまりグラフェンの存在の背後にはある種の理由(カイラル対称性)が潜んでおり、それがグラフェンの特異なエネルギー分散を保証しているのである。これに関しては後ほど説明することとし、Von Neumann-Wigner の結果であるゼロギャップのための条件を Berry に従って [15] 簡単に説明しよう。一般の2行2列のエルミート行列 H を考えたとき、エルミートであるためには対角要素はすべて実数でなければならないがエネルギーの原点は何処にとっても同じなので、2つの固有エネルギーの平均値をゼロとすれば、対角要素の和であるトレースはゼロとなる。つまり H は $\text{Tr} H = 0$ を満たす2行2列のエルミート行列であるから必ずパウリ行列を用いて実数係数で展開できることとなる。

$$H = R_x \sigma_x + R_y \sigma_y + R_z \sigma_z = \begin{pmatrix} R_z & R_x - iR_y \\ R_x + iR_y & -R_z \end{pmatrix} = \mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.2)$$

ここで $H^2 = R^2 E_2$ (E_2 は 2×2 の単位行列), $R = \sqrt{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}$ であるから H のエネルギー固有値は $\pm R$ となり、 $R = 0$ の時に2つの固有値は縮退する。つまり R_x, R_y, R_z の3つのパラメータをうまく調節してすべてゼロ(原点)に持って行ったときにのみ、エネルギー縮退が起こるのである。2次元のエネルギーバンドでは2つの波数 k_x, k_y のみが連続に変化できるパラメータと考えられるから一般にはエネルギー縮退は生じず、外的なパラメータを上手にえらぶ(調節する)ことによつてのみ、ブリルアンゾーン内1点(k_0)で縮退が生じ(偶然縮退)、ゼロギャップ半導体を実現することとなる。このとき、 k_0 近傍でエネルギーを展開すれば $E = \pm |\delta k|$ となり、これは $E = \pm \sqrt{\delta k^2 + m^2}$ というディラック電子型のエネルギー分散で $m = 0$ としたものとなるので、質量をもたないディラック電子ともよばれる。

グラフェンにおいて観測されるこのような特異なエネルギー分散は、上述のような「偶然縮退」によるものなのであろうか？グラフェンのゼロギャップ点はブリルアンゾーンの中の特定対称性の高い波数 (K, K' 点) で生ずるのでこの偶然縮退としても可能であるが、このゼロギャップの電子状態の安定性に対してはカイラル対称性と呼ばれる特性が重要かつ本質的な役割を果たす [18]。特にグラフェンのエッジ状態に関しては、本論で後述するようにカイラル対称性が重要な意味を持つ [6]。なお、このカイラル対称性は単層グラフェンにおける理想的な2次元平面からのゆらぎであるリップル [20] との関連で乱れの効果にも極めて特異な影響を与える [21]。

このような価電子帯と伝導帯の関する有効模型を式 (2.2) とするとき、価電子帯のプロッホ関数は、ブリルアンゾーン内の波数 k に対応する R ベクトルを $R(k)$ と書いて $|R(k)\rangle$ と表せる。このとき、波数微分を ∇_k と書けば $A = -i\langle R(k)|\nabla_k|R(k)\rangle$ は一種のベクトルポテンシャルとなる。(各波数ごとにプロッホ状態の位相は任意に変更できるが、その自由度 $|R\rangle = e^{i\theta}|R'\rangle$ に対して $A = A' + \nabla_k\theta$ と電磁気学で用いるベクトルポテンシャルが従うゲージ変換と同型のゲージ変換を受けるので A は仮想的ベクトルポテンシャルと呼ばれる) この設定の下で、ブリルアンゾーン内の任意の閉曲線 C にそってプロッホ関数をゆっくり移動させたときプロッホ関数は以下与える $e^{i\gamma}$ だけ位相が変化する。これをベリー位相 (ザック位相) とよぶ [15, 16]。

$$\gamma = \oint_C dk \cdot A_k = \iint_S dS \cdot B_k$$

ここで $B = \text{rot } A$ はいわばブリルアンゾーン内に生まれた仮想的な磁束密度である。よってベリー位相 γ はブリルアンゾーン内の閉曲線 C を貫く仮想的な全磁束と考えられる。このベリー位相はバルクの物理量であるが、後述のようにこのベリー位相がグラフェンのエッジ状態の存在に関して重要な意味を持つのである [6]。

2.3 グラフェンのエッジ状態バルク・エッジ対応

2.4 ジグザグ境界とアームチェア境界

グラフェンをシリンダー上もしくはリボン状の形状で境界をもつ系として考察の対象としたとき、自然な境界の形状としては、図 2.1, 図 2.3 に示すようなジグザグ境界、アームチェア境界の2種類が代表的である。藤田らの研究 [1] 以来の研究で、この2つの境界は単に形が異なるのみならず、その電子状態が特徴的に異なることが知られている。ジグザグ境界ではバルクはゼロギャップが存在するエネルギーにおいて境界に局在する (ゼロモード) エッジ状態が存在するのに対して、アームチェア境界ではそのエネルギーに局在状態は存在しないことである。この事実は実際、榎グループによる近年の実験にて確認されている [4]。このジグザグ境界とアームチェア境界との電子状態の差異は、偶然ではなく、前述の「バルク・エッジ対応」の観点から量子系固有の幾何学的位相を用いてトポロジカルに理解することができる。これについて以下その概略を述べよう。

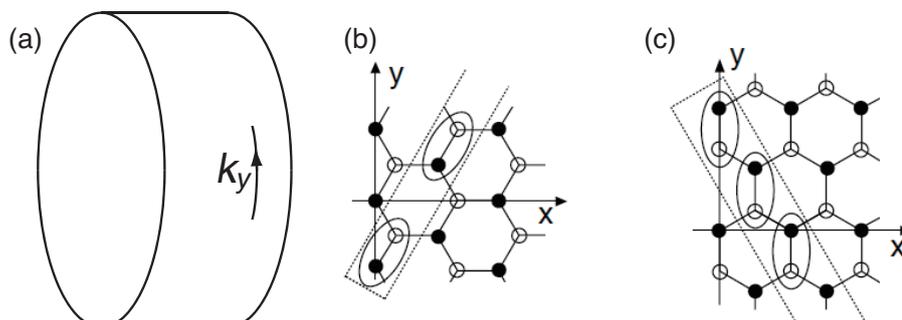


図 2.3: シリンドラ上のグラフェンと異なる 2 つの境界と一次元的単位胞 [6]

グラフェンの電子構造は最近接のホッピング積分だけを持つハニカム格子上的強結合ハミルトニアンで良く記述される。このハミルトニアンは電子を表現するフェルミ粒子の消滅演算子をもちいて次のように書ける。

$$H = -t \sum_{ij} (c_{i\bullet}^\dagger c_{j\circ} + c_{j\circ}^\dagger c_{i\bullet})$$

ここで ij はハニカム格子上的最近接ボンドをあらわす。特にハニカム格子は図 2.3 のように白黒の二色で塗り分けられることに注意して、 $c_{i\bullet}, c_{j\circ}$ と書いた。エッジ状態を議論するために、量子ホール系で初めてなされたようにシリンドラ状(リボン状)のグラフェンを考えれば [8, 6]、ハミルトニアンはシリンドラの円周方向の波数 k_y の和となり、一粒子状態を議論するがぎり、個々の k_y ごとに議論すればよい。

グラフェンの境界としては図 2.1 および図 2.3 に示すようなジグザグエッジ、アームチェアエッジ等があるが、それぞれ図 2.3 に示すような 1 次元的単位胞をとることにより、波数 k_y をパラメータとする 1 次元体タイトバインディング系の総和として 2 次元系周期系 のハミルトニアンが 2 通り に表現できることになる。

$$H_{2D} = \sum_{k_y} H_{1D}^Z(k_y) = \sum_{k_y} H_{1D}^A(k_y)$$

ここで H_{1D}^Z, H_{1D}^A は図 2.3 に書いたような 1 次元的単位胞をとったときの波数依存の 1 次元ハミルトニアンである。さらにこの 1 次元ハミルトニアンを周期的境界条件でなく、開放端の境界条件で考えることで、対応する 2 次元系としてはジグザグエッジ 2.3(b) か、アームチェア 2.3(c) かの異なる境界を持つ 2 次元グラフェンを記述することができることとなる。

境界に依存してきまる波数 k_y ごとの 1 次元ハミルトニアンはシリンドラ上で考えた場合やはり境界のある 1 次元系となり、そのエネルギー固有値は一般にグラフェンのエネルギーバンドの 1 次元切片としての 1 次元バンドならびに束縛状態からなる。特にグラ

フェンの場合束縛状態はエネルギーゼロにあり、ゼロモード局在状態となる。グラフェン2次元系をシリンダー上に乗せ、有限系で数値計算することにより藤田等が図2.1に示すとおり、アームチェア境界に対応する1次元系ではゼロモード局在状態は常に存在しないのに対し、ジグザグ境界では特定の波数領域でのみ、ゼロモード局在状態が存在することがわかる。

この図から、ゼロモード局在状態の存在はバルクのエネルギーギャップが閉じる波数を境目に切り替わることが見て取れよう。これは、陰にバルクの性質がエッジ状態の存在の可否を決定していることを示唆する。前述の「バルク・エッジ対応」の片鱗である。さらに、バルクのエネルギーギャップが有限である限り、エッジ状態は新しく生まれることもできないし、一度うまれてしまえば消えることもできないことをまた示唆している。この事実は「バルク・エッジ対応」により保護された「トポロジカル安定性」としてより広い観点から理解できる。

2.4.1 ベリー位相とカイラル対称性、ゼロモードエッジ状態

前節で議論したようにグラフェンのエッジ状態の議論は波数ごとに切り出された1次元系の議論に帰着する。この1次元系に対してバルクのハミルトニアン H_{1D} が与えられたとき、1次元系の単位胞の境目で切り出すことで境界を作ったときにゼロモードエッジ状態が存在するか否かはバルクの条件のみで定まる。(バルク・エッジ対応) この十分条件はバルクの波動関数を使ったベリー位相によりあたえられるが、その公式 [6] についてやや専門的になるがその概略を説明しよう。

まず、カイラル対称性と呼ばれるある種の「対称性」を定義する。これは数式ではハミルトニアン H に対して次の関係式をみたす 局所的 かつ非自明な演算子 Γ が存在することを意味する。

$$\{H, \Gamma\} = H\Gamma + \Gamma H = 0, \quad \Gamma^2 = 1 \quad \Gamma: \begin{cases} \circ \rightarrow -\circ \\ \bullet \rightarrow +\bullet \end{cases}$$

このカイラル対称性が存在するとあるエネルギー E の一粒子固有状態 $|\psi\rangle$ に対してカイラルペアとしての $|\psi^\Gamma\rangle = \Gamma|\psi\rangle$ も固有状態となり、さらにその固有エネルギーは $-E$ となる。よってゼロでないエネルギーを持つカイラルペアはお互いに直交する ($\langle\psi|\psi^\Gamma\rangle = 0$) が、固有値がゼロの状態(ゼロモード)が存在すれば、ゼロモードの固有空間はカイラル演算に対して不変であることとなる。これは、数式では $|\psi^\Gamma\rangle \propto |\psi\rangle$, となるような $|\psi\rangle$ を選べることを意味する。

グラフェン2次元系の場合、カイラル演算子 Γ は 図2.3のように2次元格子を白黒二種類に分けたとき、白のサイトの波動関数にのみマイナス符号をつけることに対応する。そのため、ホッピングが白黒のサイト間のみ存在すること並びに、白黒の二種類のサイトエネルギーが等しい条件が満たされる時に、カイラル対称となる。よって、グラフェンのゼロモードのカイラル不変性とはゼロモード電子状態は 白黒一方の格子点にのみ有限の振幅を持つ

状態である（ようにとれる）ことを意味する。これは STM 等によりジグザグ境界にて観測可能な物理量である。[4]

このカイラル対称性は k_y ごとに波数分解した 1 次元の $H_{1D}(k_y)$ にも引き継がれる。この 1 次元系に対してゼロモードの局在状態が存在するか否かは、1 次元系を境界入りで対角化する数値計算を行うことなくこの 1 次元系としての周期系の情報のみから定まる [6]。波数ごとの 1 次元系のハミルトニアン $H(k_x, k_y)$ は 2×2 のエルミート行列であるから定数をのぞいて前述のペリーのパラメーター化をもちいて、 $H(k_x, k_y) = R(k_x, k_y) \cdot \sigma$ と表現できる。そこで 1 粒子状態を $|\psi\rangle = |R(k_x, k_y)\rangle$ と書こう。このとき波数 k_x を周期的パラメーターとして考えたときのペリー位相（ザック位相）は系にカイラル対称性があるとき ($\{H(k_x, k_y), \Gamma\} = 0$)、次のように (mod 2π で) 量子化し、その量子化値に応じて境界を持たせたときの 1 次元系のゼロモードエッジ状態の存在の有無と次のような直接的な関係がある [6]。

$$\gamma(k_y) = -i \int_{-\pi}^{\pi} dk_x \langle R(k_x, k_y) | \frac{\partial}{\partial k_x} | R(k_x, k_y) \rangle \stackrel{\text{mod } 2\pi}{=} \begin{cases} \pi & \rightarrow \text{波数 } k_y \text{ のゼロモードエッジ状態が存在} \\ 0 & \end{cases}$$

つまり、波数 k_y ごとにペリー位相 $\gamma(k_y)$ を評価することで、対応する境界に対してその波数のゼロモードエッジ状態の存在に対する十分条件があたえられることとなる。前に述べたようにジグザグ境界とアームチェア境界では対応する 1 次元系が異なるが、この判定条件を適用すると

$$\gamma(k_y)^{\text{Zigzag}} = \begin{cases} \pi & |k_y| > \frac{2\pi}{3} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}, \quad \gamma(k_y)^{\text{Armchair}} = 0 \quad (k_y \neq 0)$$

と評価出来るが図に示すようにこの条件はジグザグ境界でのゼロモードエッジ状態が存在する波数 k_y を正確に記述する。また、アームチェア境界でのゼロモードエッジ状態の非存在を明確に示唆するものとなっている。（存在の十分条件であるため絶対には主張できないが、強く示唆する）これはバルクの物理量であるペリー位相を用いてエッジ状態の有無を確定する関係式であり、バルク・エッジ対応の一つのわかりやすい例である。藤田らにより見いだされたジグザグ境界のゼロモードエッジ状態には、このようなトポロジカルな意義があったのである。

2.4.2 磁場下のグラフェンの 2 種類のエッジ状態

磁場下のグラフェンに対しては、(1) 量子ホール系としてのエッジ状態と (2) 磁場なしの時のゼロモードエッジ状態の類似物の全く異なる二種類のエッジ状態がある。この二種類のエッジ状態を持つことがグラフェンの特徴でもあり、これについて混乱がないよう、ここにまとめて置こう [22]。

グラフェンではバルクの電子状態のディラック分散に起因し、その量子ホール効果にもきわめて特徴的な構造が現れる [2, 17, 18, 19]。よって量子ホール系固有の古典的スキッピング軌道に対応するエッジ状態にもグラフェンにおいては特徴的な構造が現れる。この量子ホール系としてのエッジ状態は フェルミ準位がランダウギャップ内にあるとき に観測

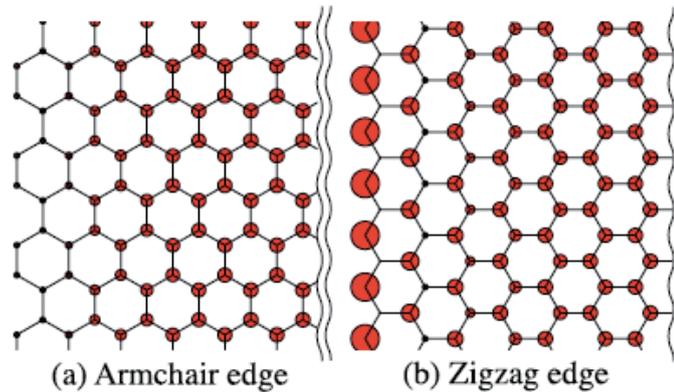


図 2.4: アームチェア境界とジグザグ境界における $n = 0$ ランダウ準位の全電荷密度 (フェルミエネルギーゼロ前後に対する積分状態密度。すなわちバルクとエッジの全寄与を含む) [22]

されるものである。一方、磁場下においても存在したカイラル対称性起因のジグザグ境界におけるゼロモードエッジ状態はやはり重要な意義を持つ。まず、ディラック分散によるランダウ準位構造のもっとも特徴的な点としてはゼロエネルギーにいわゆる $n = 0$ のランダウ準位が存在することがあることに注意しよう。このバルクのランダウ準位は、エネルギーゼロであるからホールのでも電子のでもなく、ディラック電子に固有のランダウ準位であり、グラフェン固有のものである。ランダウ準位はバルクに縮退した準位であるから フェルミ準位をランダウ準位に置く時、バルクの電荷密度が観測される。よって境界があると境界のポテンシャルにより電荷は押しやられ、境界付近で電荷密度が減少する [7]。これが量子ホール系におけるエッジポテンシャルの基本的な働きであり、一般的な状況である。グラフェンにおいても $n = 0$ のランダウ準位以外では、境界における「局所電荷密度の減少」がフェルミ準位がランダウ準位にあわせたときには観測にかかると考えられるが、 $n = 0$ においてはこれと全く異なり、境界の形状依存性が現れるのである。

境界の形状がアームチェア境界の場合、 $n \neq 0$ のランダウ準位と同様の局所電荷の減少がみられるが、ジグザグ境界においては、逆の境界近傍での電荷密度の増加が観測されることを理論的に我々は予言した [22]。この局所電荷の増大は磁気長によりスケールされた磁場効果そのものなのではあるが、無磁場の時のジグザグ境界でのゼロモードエッジ状態と極めて類似した一電子状態が重要な意義を持つ。これは電子-正孔対称性によって $n = 0$ はある意味で電荷を持たない粒子のランダウ準位と見なせるので、無磁場と類似の現象が生じたと物理的には解釈出来よう。ただし長さのスケールとしては磁気長がすべてを支配することが特徴的であり、詳しい議論は省くが「トポロジカル補償」と称されるバルクとエッジの相互作用が、この磁場下の局所電荷分布の再構成には重要な役割を果たしている

ことを指摘しておきたい。このランダウ準位内でのジグザグ境界固有の局所電荷増強は、磁場下 STM により観測可能な $n = 0$ のランダウ準位固有の物理現象であることを強調しておきたい。

2.4.3 カイラル対称性の破れと境界磁化

藤田らの議論ではジグザグ境界のゼロエネルギーエッジ状態に関連して、境界に局在する磁化が平均場近似の範囲で議論され [1], 後に、より現実的なスピン密度汎関数法による電子構造計算に基づき、その存在が確認された [23]。実は、このグラフェンにおける境界磁化は、前節で議論したカイラル対称性の立場からは「カイラル対称性の自発的破れ」として自然に理解できる。これについて最後に議論しよう [6]。

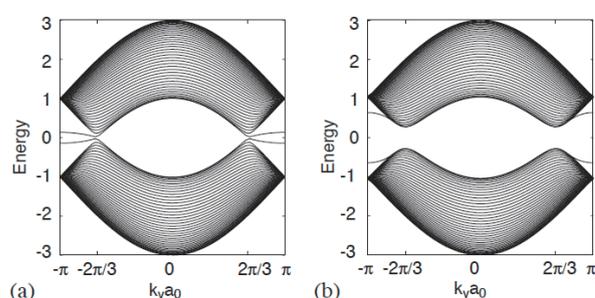


図 2.5: 境界でのみカイラル対称性を破った場合 (左) とバルクにも破った場合 (右) のジグザグ境界を持つ系のエネルギー準位 [6]

グラフェンではバルクのフェルミ準位は、スピンあたりの電子数が格子点の数の半分であり、丁度エネルギーゼロにある。バルクには電子系の状態密度はディラック分散を反映して線形にゼロとなるので、フェルミ準位における状態密度はゼロであり、磁気秩序形成に関するいわゆるストーナー条件的を適用すれば、きわめて大きな電子相関が磁気秩序形成には、必要であり、現実的には磁気秩序はまず存在しないと考えられる。これはバルクの議論であるが、議論を境界付近に限ると議論が全く異なる。

八二カラム格子を白黒の 2 色に塗り分ける時、白と黒の同等性を要求するカイラル対称性が存在するとシリンダーあるいはリボン状のグラフェンにおけるジグザグ境界においてゼロモードエッジ状態が存在するのであった。よって境界電子系の再構成を考えないとき、理想的なジグザグ境界においてはフェルミ準位が丁度ゼロモードエッジ状態にかかることになる。ゼロモードが波数 k_y に関してある特定の範囲ではあるが、連続に存在し続けるのであるから、エッジ状態としては完全なフラットバンドが生じるわけである。つまり 1 次元の規格化のもとでの状態密度は発散し、ストーナー条件的には無限小の電子相関により、磁気秩序が形成されることが期待される。別な視点からはこの磁気秩序は完全ネスティングによるパイエルズ不安定性とも考えられる。藤田らにより議論された境界磁化はこのゼロモードのエッジ状態フラットバンド起因の磁気秩序と理解できるの

である。この磁気秩序が存在すると境界付近だけではあるが、スタaggered磁化によりハニカム格子上、白と黒の原子サイトの同等性が失われ、対応して波数 k_y ごとの1次元系としてのカイラル対称性も失われることとなる。つまり、境界における磁気秩序形成は局所的なカイラル対称性の自発的破れを伴う、逆に、この自発的対称性の破れが磁気秩序形成の起源であるともいえよう。なお当然ながらバルクのカイラル対称性は保たれたままであり、バルクには磁気秩序は少なくとも無限小の電子相関では発生しない。[24]

これは図2.5に示すようにエネルギー固有値に明確に現れる。カイラル対称性を境界のみで破ったときにはゼロモードのフラットバンドが分散を持つこととなるが、バルクなエネルギーはギャップレスなままである。もしバルクにもカイラル対称性をやぶると(バルクの反強磁性磁化の発生等)があると図2.5右のようにバルクのディラック分散自体が存在せず、エネルギーギャップがあくこととなる。

最後にディラック分散、カイラル対称性、カイラルゼロモードエッジ状態そして、カイラル対称性の局所的やぶれという一連のストーリーは実はグラフェンだけでなく、2次元d-波超伝導体において、ほぼ完全に議論が平行した形で成立していることを指摘しておこう[6]。そこでは、カイラル対称性は超伝導体の時間反転対称性であり、カイラルゼロモードエッジ状態とはアンドレーフ束縛状態であり、カイラル対称性の局所的破れとは超伝導体における時間反転対称性の局所的破れにともなう局所磁束の自発的生成となる。最近では有機物においてもディラック分散が確認され多くの興味をあためているが[25]、グラフェンにおいて顕在化したディラック分散、カイラル対称性とその破れ、バルク・エッジ対応等の概念はそれらを普遍的観点から理解することで初めてその全容が理解され、さらなる展開の基礎となると考えられると考えられる。

最後に、グラフェン関連の研究でご議論ならびに共同研究いただいている青木秀夫、河原林透、新井正夫、有川晃弘、笠真生、福井隆裕、森本高裕の諸氏にこの場をお借りして感謝してこの解説を閉じたい。

関連図書

- [1] M. Fujita et al., J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1999).
- [2] Novoselov et al., Nature. **438**, 197 (2005).
- [3] 福山寛、本書第×章とその参考文献。Niimi et al, Phys. Rev. Lett. **97**, 236804 (2006).
- [4] 榎、本書第×章とその参考文献
- [5] 若林克法、草部浩一, 日本物理学会誌 vol. 63, 344 (2008).
- [6] S. Ryu and Y. Hatsugai, Phys. Rev. Lett. **89**, 077002 (2002), Physica E 22 679 (2004), Y. Hatsugai, Solid State Comm. **149** 1061 (2009).
- [7] B. I. Halperin, Phys. Rev. B **25**, 2185 (1982).
- [8] Y. Hatsugai, Phys. Rev. Lett. **71**, 3697 (1993).
- [9] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).
- [10] D.. Thouless et al., Phys. Rev. Lett. **49**, 405 (1982).
- [11] Z. Wang et al, Phys. Rev. Lett. **100**, 013905 (2008).
- [12] V. W. Scarola and S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett. **98**, 210403 (2007).
- [13] C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **95**, 226801 (2005).
- [14] J. Von Neumann and E. P. Wigner, Phys. Z, 30, 467 (1929)
- [15] M.V. Berry, Proc. R. Soc. Lond. A **392**, 45 (1984)
- [16] J. Zak, Phys. Rev. Lett. **62**, 2747 (1989).
- [17] Y. Zheng and Y. Ando, Phys. Rev B **65**, 245420 (2002)
- [18] Y. Hatsugai, T. Fukui and H. Aoki, Phys. Rev. B **74**, 205414 (2006), E. Phys. J. Special Topics **148** 133 (2007). 関連して光学的応答にも Dirac 電子特有の構造が現れることが以下の文献で指摘されている。T. Morimoto, Y. Hatsugai, H. Aoki, Phys. Rev. B **78**, 073406 (2008).
- [19] M. Arai and Y. Hatsugai, Phys. Rev. B **79**, 075429 (2009).
- [20] J. C. Meyer et al, Nature **46**, 60 (2007).
- [21] T. Kawarabayashi, Y. Hatsugai and H. Aoki, submitted, arXiv:0904.1927.
- [22] M. Arikawa, Y. Hatsugai, and H. Aoki, Phys. Rev. B **78**, 205401 (2008).

- [23] S. Okada and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **87**, 146803 (2001).
- [24] ディラック分散のため、バルクの磁気秩序が存在するためには有限の電子相関が必要である。
Y. Otsuka and Y. Hatsugai, Phys. Rev. B **65**, 073101 (2002).
- [25] S. Katayama, A. Kobayashi, Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054705 (2006).