

Title	Theoretical Study on the Open-Shell Characters and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Graphene Nanoflakes
Author(s)	米田, 京平
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34524
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (米田 京平)	
論文題名	Theoretical Study on the Open-Shell Characters and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Graphene Nanoflakes (グラフェンナノフレークの開殻性と三次非線形光学物性についての理論研究)
論文内容の要旨	
本論文では、有限サイズ分子のナノグラフェンであるグラフェンナノフレーク（GNF）に着目し、その開殻一重項性の分子構造依存性を量子化学計算に基づいて明らかにすると同時に、GNFにおける三次非線形光学（NLO）物性の構造-特性相関を、開殻性との相関という観点から解明した。GNFの開殻性はそのエッジ構造に強く依存し、アームチェア型のエッジ構造を有するGNFが完全な開殻系である一方、ジグザグ型のエッジ構造を持つGNFが大きな開殻性を示すことが分かった。また、GNFの開殻性は系の分子サイズに伴い増大し、大型のGNFでは単純なラジカル性だけでなく複数のラジカル電子からなるマルチラジカル性を発現することが明らかとなった。一方、GNFの第二超分極率（三次NLO物性の微視的起源）は系の開殻性に対して強い依存性を示し、中間開殻性を持つ系が開殻系や完全開殻系に比べて非常に大きな第二超分極率を示すことが予測された。また、三角形開殻ユニットからなる一次元連結型GNFがそのユニット数や連結様式の違いによって幅広いマルチラジカル性を示すことや、アンチドット（欠損）構造を有するGNFの開殻性が外部エッジだけでなくアンチドット構造に由来する内部ジグザグエッジに強く依存することなどが判明し、これらの結果からGNFにおける開殻性が、比較的単純なエッジ構造依存性やサイズ依存性だけでなく、分子の幾何構造変化に対し非常に多彩な依存性を示すことが解明された。系の非対称化効果についても検討したところ、中間開殻GNFが、ジグザグエッジ上にドナー・アクセプター置換基の導入によって非常に巨大な第二長分極率の増大を示すことが明らかとなった。さらに、単分子の分子構造変化だけでなく、GNFクラスターにおける開殻性が共有結合的な強い分子間相互作用によって大きく変化することが判明し、またそれに伴う第二超分極率の大きな増大が確認された。本研究は、これまで未解明であったGNFにおける構造-開殻性-NLO物性の相関に対する統一的理解を与えると同時に、開殻GNFに基づく新規高効率NLO物質設計指針の構築に大きく貢献するものである。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (米田 京平)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教 授	中野 雅由
	副 査	教 授	平井 隆之
	副 査	教 授	戸部 義人
	副 査	教 授	久保 孝史

論文審査の結果の要旨

本博士学位論文では、有限サイズ分子のナノグラフェンであるグラフェンナノフレーク（GNF）に着目し、一般化された化学結合の強さに関連する化学概念である「開殻性」の観点から、その特異な電子状態の分子構造依存性を量子化学計算に基づいて解明している。また、GNFに基づく新規高効率非線形光学（NLO）物質の設計指針構築を目指し、GNFにおける三次NLO物性の構造-特性相関について開殻性との相関の観点から検討している。

本論文ではまず、ジラジカル因子による定量的解析に基づき、GNFにおける開殻性の端構造依存性および分子サイズ依存性を明らかにし、それらが系の三次NLO物性に与える影響を解明している。次に、開殻分子ユニットの連結構造からなる種々の一次元GNFに着目し、系の開殻性の顕著な連結様式依存性を明らかにすると同時に、マルチラジカル性に起因する三次NLO物性の巨大な増大を見い出している。また、GNFの開殻性に対するアンチドット構造やドナー・アクセプター置換基効果を始めとする多彩な分子構造依存性を解明し、さらに開殻性と三次NLO物性の相関理論に基づいて、中間開殻性を示すGNFの設計を行い、それらが顕著な三次NLO物性を示すことを量子化学計算により明らかにしている。一方、単分子の構造やサイズの変化だけでなく、開殻GNFからなる分子集合体における分子間相互作用による開殻性の変化を明らかにすると共に、集合体形成による三次NLO物性の増大を理論的に予測している。

本論文は、これまで未解明であったGNFにおける構造-開殻性-NLO物性の相関に対する統一的理解を与え、得られた構造-特性相関に基づいて、新規高効率NLO物質系の分子設計とその物性制御指針の構築に寄与するものである。特に、ジラジカル因子を用いた定量評価に基づく、GNFの開殻性の分子構造依存性の系統的解明は世界でも初めての試みであり、従来、開殻系と見なされてきた多くの縮環系の電子状態や物性の化学的な記述の再考を促すものである。一方、開殻性の制御による新規高効率NLO特性を示すGNFの設計への展開は、将来の新規光機能性材料の合理的設計の実現に大いに貢献すると期待される。以上により、本論文は学術的に高いレベルの内容を有しており、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。