

Title	Elucidation of the Edge State of Graphene Nanoribbons at the Molecular Level : Syntheses and Physical Properties of Anthenes
Author(s)	小西, 彬仁
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/60110">https://hdl.handle.net/11094/60110</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

【40】

氏名	小西彬仁
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第25821号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Elucidation of the Edge State of Graphene Nanoribbons at the Molecular Level: Syntheses and Physical Properties of Anthenes (分子レベルでのグラフェンナノリボンのエッジ状態の解明: アンテン類の合成と物性)
論文審査委員	(主査) 教授 久保 孝史 (副査) 教授 小川 琢治 教授 奥村 光隆

論文内容の要旨

グラフェンは多数のベンゼン環が縮環した2次元無限大のシート状物質であり、理想的な2次元物

質として、多岐にわたる分野の科学者の注目を集めている。グラフェンに関する研究の中で、ナノスケールに切り出したグラフェンの電子状態に関する研究は、最もホットなトピックスの1つである。ナノグラフェンにおいて、その電子構造は端(エッジ)構造に大きく依存することが知られている。特に zigzag 端上では非結合性  $\pi$  軌道の局在に伴うスピン分極した状態が発現する。この、“エッジ状態”と呼ばれる特異な電子構造は、磁性の付与といったナノグラフェンの物性だけでなく、その化学的性質、安定性をも支配するとされ注目されている。

グラフェンナノリボン(GNRs)は、エッジ状態の研究において最適の構造を有した物質であると考えられる。GNRs は化学蒸着(CVD)法、グラフェンオキサイドの還元、カーボンナノチューブの unzipping 等により種々調製されているが、明確に水素終端化された zigzag 端を有する GNRs の調製は、まだ困難である。そこで、注目したのは、自ら明確な端構造を有する縮合多環芳香族化合物を適切に設計することで、zigzag 端を有する GNRs のモデル分子を得ることである。中でも、アントラセンがペリ位方向に縮環したアンテナ類は、その構造から分子スケールの GNRs とみなせ、さらに、その電子構造は、比較的小さな系から zigzag 端上に非結合性  $\pi$  軌道が局在し、エッジ状態類似のスピン分極状態が発現すると見積もられ、有用なモデルであると考えられた。

アンテナ類の基底状態はケクレ構造とピラジカル構造の共鳴構造で記述され、基底状態に対するピラジカル構造の寄与の程度がエッジ状態の発現を評価する指標になり得ると期待される。実際、ターアンテナ程度で、ピラジカル構造の寄与を十分に捉えることの出来る実験結果が得られ、エッジ状態の発現には結合開裂の不安定化と芳香族安定化のバランスが重要であることを見出した。一方で、ターアンテナではエッジ状態発現の端緒として、HOMO-LUMO ギャップの減少・吸収波形の変化など、注目すべき挙動が観測された。より明確なエッジ状態を基底状態に有する分子では、分子構造およびその物性にどのような変化が起こるのか、系統的な精査が必要であると考えられた。この点を明確にするため、クォーターアンテナに注目し、研究を遂行してきた。

本博士論文では、アンテナ類の合成と系の伸張に伴う基底電子構造の変化について述べる。特にクォーターアンテナでは、その分子構造ならびに磁気的性質から、エッジ状態に特徴的な強く対電子が zigzag 端上に局在した電子構造を有していることが示唆され、光学的性質、そして化学反応性の面から分子レベルでのエッジ状態の振る舞いを明らかにすることが出来た。クォーターアンテナという“分子”でエッジ状態の発現が明確に捉えられたことは、GNRs のエッジ状態についてより精緻な理解、ならびに将来の応用に対しその設計指針を与えるものと期待される。

## 論文審査の結果の要旨

申請者は zigzag 端を有するナノグラフェンが持つ非結合性  $\pi$  軌道の局在に伴うスピン分極状態(エッジ状態)の発現要因を、適切なモデル分子を設計・合成・物性評価することで、分子論的に解明することを博士論文研究として行った。エッジ状態は、磁性の付与といったナノグラフェンの物性だけでなく、その化学的性質、安定性をも支配するとされ、グラフェンに携わる研究者から注目されている。

幅が均一なグラフェンナノリボン(GNRs)は、その構造単純性から、エッジ状態の研究に適した物質であると考えられる。GNRs は化学蒸着(CVD)法、グラフェンオキサイドの還元、カーボンナノチューブの unzipping 等により種々調製されているが、明確に水素終端化された zigzag 端を有する GNRs の調

製は、まだ困難である。そこで、申請者が注目したのは、自ら明確な端構造を有する縮合多環芳香族化合物を適切に設計することで、zigzag 端を有する GNRs のモデル分子を得ることである。中でも、アントラセンがペリ位方向に縮環したアンテナ類は、その構造から分子スケールの GNRs とみなせ、さらに、その電子構造は、比較的小さな系から zigzag 端上に非結合性  $\pi$  軌道が局在し、エッジ状態類似のスピン分極状態が発現すると見積もられ、有用なモデルであると考えた。

アンテナ類の基底状態はケクレ構造とピラジカル構造の共鳴構造で記述され、基底状態に対するピラジカル構造の寄与の程度がエッジ状態の発現を評価する指標になり得ると期待される。実際、ターアンテナ程度で、ピラジカル構造の寄与を十分に捉えることの出来る実験結果が得られ、エッジ状態の発現には結合開裂の不安定化と芳香族安定化のバランスが重要であることを見出した。一方で、ターアンテナではエッジ状態発現の端緒として、HOMO-LUMO ギャップの減少・吸収波形の変化など、注目すべき挙動が観測された。より明確なエッジ状態を基底状態に有する分子では、分子構造およびその物性にどのような変化が起こるのか、系統的な精査が必要であると考えられた。この点を明確にするため、クォーターアンテナに注目し、研究を遂行してきた。

申請者は博士論文研究として、アンテナ類の合成と系の伸張に伴う基底電子構造の変化について調べてきた。特にクォーターアンテナでは、その分子構造ならびに磁気的性質から、エッジ状態に特徴的な強く対電子が zigzag 端上に局在した電子構造を有していることが示唆され、光学的性質、そして化学反応性の面から分子レベルでのエッジ状態の振る舞いを明らかにすることが出来た。クォーターアンテナという“分子”でエッジ状態の発現が明確に捉えられたことは、GNRs のエッジ状態についてより精緻な理解、ならびに将来の応用に対しその設計指針を与えるものと期待される。

以上を踏まえ、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。

