

氏名(本籍)	いのまただいすけ 猪股大介(大分県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第1,527号		
学位授与年月日	平成8年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	工学研究科		
学位論文題目	C ₆₀ , C ₇₀ と原子・分子との付加反応に関する第一原理的研究		
主査	筑波大学教授	理学博士	中尾憲司
副査	筑波大学教授	理学博士	押山淳
副査	筑波大学教授	理学博士	岡崎誠
副査	筑波大学教授	理学博士	大成誠之助
副査	筑波大学助教授	工学博士	赤木和夫

論文の要旨

炭素からなる特異な分子であるフラーレン C₆₀, C₇₀ の大量合成法の開発に伴い, これらを用いた新物質開発の試みが盛んに行われている。その中の一つとして, 原子や分子を化学修飾して新しい機能を持つ新分子を創製することが近年盛んである。しかしながら, フラーレンと原子や分子との付加反応に関する基礎的な知見は未だ十分に蓄積されておらず, 特に理論的な側面からの指針が期待されている。

本論文では, 水素及び第2周期の元素を対象に, C₆₀ と C₇₀ に対する単原子付加, 並びに等核2原子分子付加に関する第一原理からの定量的な理論計算を行い, フラーレンと原子及び分子との付加反応についての統一的な知見を得ることを目的としている。具体的には, それぞれの場合について, 付加生成物の最安定構造の決定, 安定化の要因の解析, 並びに付加反応のエネルギー障壁の大きさの評価を行っている。

生成物の最安定構造について特に注目される結果は, 1価原子 (H, F) 以外の原子からなる等核2原子分子の付加では, 常に分子が解離して2個の原子はフラーレンの隣接するボンド上に付加することである。これは初めて理論的に確認された重要な知見であり, 数少ない実験事実とも符号している。しかし, 得られた最安定構造における付加ボンドは実験結果から予想されている付加ボンドとは異なっている。この点に関して, 著者は実験環境が低温の溶液中であることに注目して, フラーレン分子内では構造緩和が小さい準安定状態が生成される可能性を指摘している。実際この状態に対応する付加生成物の構造を求めた結果は, まさに実験から予想されたものと一致することも示している。

付加生成物の安定化の要因としては, 付加によって生じる大きなフラーレン分子の構造緩和が, フラーレン内部の結合及び付加物との化学結合をより強固にするためである。実際に著者は, 付加の結果, 構成原子間の結合角が炭素原子が特に好む sp² タイプのものに近づいていることを定量的に示している。

付加反応のエネルギー障壁に関する計算は, 古典的な断熱近似の下ではあるが, 水素分子付加の場合について成功している。その結果, 障壁の大きさが約3.1eVであり, 水素分子の熱的付加は通常不可能であることが分かった。フラーレンのような大きな系に対しては, 第一原理からの計算は今までに行われていず, 本研究で採用した手法とその成果は今後への指標となるものである。

審 査 の 要 旨

大規模な第一原理計算を行い、フラーレン C_{60} と C_{70} と原子及び等核2原子分子との付加反応に関する基礎的な知見を得たことは、高く評価できる。特に付加生成物の新しい最安定構造を見いだしたこと、実験事実の新しい解釈を与えたこと、及び付加反応のエネルギー障壁の計算に成功したことが、本論文の重要な功績であり、今後の発展に十分な寄与をしたものと言える。異核分子や多原子分子との付加反応への拡張、並びに量子論的なエネルギー障壁の計算法の確立が今後に残された課題である。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。