

氏 名	よし い たか お 吉 居 孝 雄
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2020 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Structures and Electronic Properties of Carbon Clusters and Related Compounds (カーボンクラスターとその関連化合物の構造及び電子物性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 一 義 教 授 藤 本 博 教 授 横 尾 俊 信

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、カーボンクラスターとその関連化合物、カーボンナノチューブ、及び非晶質炭素などの種々の炭素材料の構造及び電子物性を詳細に研究した成果をまとめたものであって、緒論1章、本論7章、結論1章から成っている。

緒論として第1章では、炭素材料の一般的な性質や、本論文において検討されている炭素物質系についての概要及び研究背景を述べている。

第2章では、中性状態で D_{3h} の構造を持つトリプチセン分子について、その多価アニオンの分子構造及び電子状態について理論的に検討している。特に1価、2価及び3価アニオンへの推移による分子構造と電子状態の変化を詳細に調べ、特にスピン状態についての理論的予測を行っている。

第3章では、中性及びアニオン性 C_{36} 分子の分子構造及び電子状態の差異を理論的に解析している。特に中性においては D_{6h} 対称性のジラジカル構造がエネルギー的に最も安定であることを見出し、 C_{36} フラーレンが反応性の高い化学種であることの理論的裏付けを行っている。さらに D_{2d} 及び D_{6h} 対称性を持つ中性 C_{36} フラーレンは高い芳香族性を持つこと及び n 型ドーピングを受けやすい可能性を持つことも明らかにしている。一方、 C_{36} フラーレンの1価及び2価アニオンについては、その構造の歪み、電荷の分布及びスピン密度が中性分子のフロンティア軌道相から予測されうことを示している。局所的な芳香族性に関して理論的解析を行って、当該中性 C_{36} 分子が還元されるに従って芳香族性が低くなることを予測しており、 C_{60} フラーレンにおける状況と逆傾向であることを併せて明らかにしている。

第4章では、 D_{6h} 構造を有する C_{36} フラーレンの水素付加体について、理論的解析を行っている。これにより、 $C_{36}H_2$ 及び $C_{36}H_4$ は必ずしもジラジカルの電子構造を有していないことを明らかにした。さらに、同分子における ^{13}C -NMR の化学シフト値も理論的に見積っている。

第5章では、いくつかの同一的結合反応を想定することにより、 C_{36} 分子の生成熱と歪みエネルギーを理論的に予測している。特に同分子における、分子内ヘキサセン骨格の周縁部の局所的な歪みエネルギーが、水素化反応によって緩和されることにより分子全体が極めて安定化されることを明らかにしている。さらに、この水素化反応による安定化エネルギーは、多重水素化の過程においてほぼ一定となることを見出ししている。

第6章では、金属的カーボンナノチューブのハートリー・フォック解に対する不安定条件を検討している。まず、交差フロンティアバンドを持つ金属的な1次元物質のハートリー・フォック解の不安定条件を見積もる一般的な理論式を導出し、これに基づいて典型的な金属的カーボンナノチューブの解を吟味している。

第7章では、非晶質炭素の一つとして、ポリアセン系有機半導体(PAS)材料を二次電池の負極として用いた場合の構造変化を実験的に考察している。特に表面構造のフラクタル次元を小角X線散乱法(SAXS)を用いて解析し、グラファイト電極と比較検討している。従来のPAS表面構造解析は窒素吸着法やキセノン吸着法によって行われていたが、本研究におけるSAXS法によるフラクタル次元解析は強力な方法であることを併せて結論している。

第8章では、上記ポリアセン系有機半導体(PAS)が負極材料として使用された際の表面領域に生成する不動態層中の化学種の電子状態についての解析をX線光電子分光法(XPS)により行っている。さらにグラファイト負極との比較検討も行い、両材料における差異を論じている。また、PAS表面付近における、電解液由来の化学種を収容する細孔や反応場の存在を解析している。

結論として第9章では、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、カーボンクラスターとその関連化合物、カーボンナノチューブ、及び非晶質炭素などいくつかの炭素材料の構造及び電子物性について実験・理論両面より解析・検討を行った結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. トリプチセン分子について、その多価アニオンラジカルの分子構造及び電子物性の理論的解析を行い、特にスピン状態についての詳細な知見を得ている。
2. サイズの小さいフラレンであるC₃₆分子が反応性の高いジラジカル性を有すること、及びその理由を理論的に明らかにしている。さらに、そのアニオン種における分子構造と中性分子のフロンティア軌道相との関連の検討、及び中性分子の水素化反応による局所的な歪みエネルギーの緩和機構の解明も試みている。
3. 交差フロンティアバンドを持つ金属的な1次元物質のハートリー・フォック解の不安定条件を見積もる理論式を導出し、これに基づいて典型的な金属的カーボンナノチューブの解が安定であることを立証した。
4. 非晶質炭素を電池電極として用いた場合の表面付近の状態変化に関連して、その構造変化の定量的解析及び生成した不動態層中の化学種の電子状態変化の解析を行い、グラファイト電極におけるそれらと比較検討してその差異を明らかにした。

以上要するに本論文は、炭素クラスター及び非晶質炭素などいくつかの炭素材料の電子機能について、その構造並びに電子物性の解析を行うことによって明らかにしており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。