

平成12年1月29日

豊橋技術科学大学長 殿

審査委員長 阿部英次 (阿部)

論文審査及び最終試験の結果報告書

このことについて、下記の結果を得ましたので報告いたします。  
記

学位申請者	趙 翔	学籍番号	第 号
申請学位	博士(工学)	専攻名	機能材料工学
論文題目	Computational Study on the Relative Stabilities of Fullerenes and Quasi-Fullerenes (フラレンおよび準フラレンの相対的安定性に関する計算化学的研究)		
公開審査会の日	平成12年2月17日		
論文審査の期間	平成12年1月26日~平成12年2月29日	論文審査の結果	合格
最終試験の日	平成12年2月17日	最終試験の結果	合格

論文内容の要旨

C60, C70 は炭素を不活性気体中高温で気化させて原子状とし、これが徐冷、凝集してススとなる過程において生成するが、その機構、フラレン構造の選択性などは未だによく理解されていない。例えば何故 C60 だけが飛びぬけて安定か、24 種類ある C84 の IPR 異性体中などで、D2 対称異性体が出来易いかなどは説明がついていない。本研究においては C72 から C100 に至る高級フラレンのエネルギー計算を通してこの問題を考究した。従来フラレンの安定性序列を推定するには、全ポテンシャルエネルギー計算値が用いられて来たが、ここでは Gibbs の自由エネルギー計算値を広い温度範囲に亘って求めた。この方法は大量の計算を必要とするばかりでなく、分配関数の選択に注意が要る。ここでは Slanina による関数セットを用いた。また一般化 Stone-Wales 反応経路を洩れなく数え上げるアルゴリズムを創案して、フラレン構造異性体間に変換経路をも求めた。

その結果、実験的に異性体が単離されている全ての高級フラレンについて矛盾無く構造を同定し、また異性体分布を説明することが出来た。最も重要な結論はこれら高級フラレンの生成に際して完全な熱力学的平衡が達成されている事実を確認したことである。さらに異性体分布の温度変化予測カーブから平衡達成温度域を 2000 - 3000K と決定した。温度域が広いのは、これら高級フラレン分子が大きいために、用いた計算方法の理論水準を十分に上げられなかったこと、分子振動の非調和項の寄与を無視したためであろう。

審査結果の要旨

高級フラレン研究においては、得られる実験的情報が不十分であるために理論計算からの情報提供が必須の要件である。本研究は、これまでのグラフ理論による異性体数え上げ、転移経路創出アルゴリズムなどの研究実績を踏まえて、Gibbs の自由エネルギーとその温度変化を、広い温度範囲 (0 - 10000K) に亘って求める方法を精密化し、実験情報に対する強力な補助手段を提供することに成功した。最初の成果は、C84 の最安定異性体が D2 対称であることを正しく解釈したことであった。実験的には D2 対称異性体が最も多く取れるが、ab initio 法による全エネルギーは D2h 対称体の方が低かった。本研究ではエントロピーを正しく見積もることによってこの誤りを正した。続いて C90 について、計算結果からの推論に基づいて実験側の単離異性体 <sup>13</sup>C NMR 帰属の過ちを指摘した。

技術的にみると本研究において開発された自由エネルギー計算法は高級フラレン研究に対する便利な手法となったが、化学において用いられる最も基礎的な数値の一つである分子の Gibbs 自由エネルギーの計算が実用に耐える精度で求められるようになった事実は一般的に甚だ有用である。本研究をまとめた総説も出版されることになっており、今後化学の各分野で広く用いられるようになると思われる。以上述べたように本論文はユニークな着想と多大の努力の結果成し遂げられた業績を記したものであり、博士(工学)の学位論文に値すると判定した。

審査委員

大澤 映二 (大澤) 阿部 英次 (阿部) 西宮 伸幸 (西宮)

神野 清勝 (神野) 後藤 仁志 (後藤) スリニワ (スリニワ)

(注) 論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。