

序

化合物の構造や物性に現れる多様性は、その化合物を構成している元素の多様性のみならず、構成原子をつなぐ結合様式の多様性に強く起因する。近年、ナノメートルサイズの物質を扱うメソスコピック領域において、数個から数十個の原子で構成された集合体(クラスター)をバルク物質の萌芽(embryo)となる物質系として位置づけ、その幾何構造・電子構造を詳細に調べることによって、バルク物質の構造や物性を決定する要因を原子・分子レベルで明らかにしようとする研究が理論・実験の両面から精力的に進められている。

本学位論文で、松山 靖氏は数個の炭素・硫黄原子からなる分子系に着目し、分光実験と量子化学計算を組み合わせた研究手法を用いて幾何構造・電子構造を系統的に調べ、以下のような成果を挙げた。(1) これまで殆ど研究例がなかった炭素・硫黄混合系の分子負イオン $C_nS_m^-$ ($n < m$) を効率よく生成するためのイオン源を作成し、気相分光法と組み合わせた実験手法を開発した。(2) 高精度の量子化学計算を用いて $C_nS_m^-$ に可能な構造を系統的に調べ、結合様式の異なる多数の安定構造が存在すること、特定の構造異性体間で $C_nS_m^-$ が構造変異を起こしていること等を示した。(3) $C_nS_m^-$ の光電子分光・光解離分光を行ない、計算結果との比較から、実在する複数の $C_nS_m^-$ の構造異性体を同定した。これにより、炭素・硫黄からなる少数分子系の結合様式に現れる「傾向則(propensity rule)」を見出した。

研究の背景と目的

炭素・硫黄は共に多様な分子骨格を形成する元素であり、メソスコピック領域においても、それらのクラスターの構造は多くの研究の対象となっている。フラレン C_{60} の形成に繋がる萌芽的な系となる $C_n^{(+)}$ に関する研究はその代表例である。一方、炭素・硫黄混合系 $C_nS_m^{(+)}$ を対象として、ヘテロ原子を含む系の結合様式を明らかにすることは、構造化学的に興味深い研究テーマである。しかし、そのような研究は、星間分子の候補となる直鎖型分子 C_nS に関する分光研究などに限られており、特に $n < m$ の組成をもつ $C_nS_m^{(+)}$ の構造に関して、これまでに系統的な研究が行われていない。このような状況を踏まえ、本論文は、実験と計算の両面から $C_nS_m^-$ ($n < m$) の幾何構造・電子構造を詳細に調べ、炭素・硫黄系の結合様式に現れる特徴を明らかにすることを目的としている。

論文の内容と意義

本論文は5章から構成されている。第1章では研究の背景と論文の概要、第2章では実験手法と計算手法が解説されている。主たる内容は第3-5章に記載されている。

第3章は $C_2S_4^-$ の構造と光解離過程に関する内容である。 $C_2S_4^-$ は二硫化炭素の2量体負イオンに相当することから、光電子スペクトルの測定、固体マトリクス中の赤外分光、分子軌道計算による構造推定などの研究例があるが、その構造については一致した見解が得ら

れていなかった。本論文では、高精度の量子化学計算、高分解能の光電子分光、広範なエネルギー領域における光解離分光によって、 $C_2S_4^-$ の異性体構造とその光解離課程に関する詳細な検討が行われている。例えば、 2B_2 電子状態にある $C_2S_4^-$ について $C_{2v} \rightarrow D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ の“揺らいだ構造”モデルを提案し、 $C_{2v}({}^2B_1)$ 、 $C_{2v}({}^2B_2)$ 構造が実在する $C_2S_4^-$ の異性体構造であることを実験的に確定すると共に、その光解離プロセスを明らかにしている。これらの成果は、 $C_2S_4^-$ の構造と光化学過程に関するこれまでの論争に終止符を打つものであり、気相イオン化学の立場からも重要な成果といえる。

第4章は $C_2S_3^-$ の幾何・電子構造に関する内容である。まず、量子化学計算によって、8種類の構造異性体の中で、最安定な2つの構造が極めて低いポテンシャル障壁で隔てられた互換異性体であることを示している。さらに、光解離質量スペクトル・光電子スペクトルの測定によって実在する $C_2S_3^-$ として4種類の構造異性体を特定している。

第5章では CS_n^- ($n=3, 4$)の幾何構造・電子構造を取り扱っている。ここでは、これまでの研究例と較べてより精度の高い計算によって、僅かに構造の異なる $S-CS_2$ 型 $D_{3h}({}^2A_2')$ 、 $C_{2v}({}^2B_2)$ 構造、2種類の直鎖 $S-C-S-S$ 型 $C_s({}^2A')$ 構造が提示され、光脱離過程と光解離過程の競合を考慮しながら、実測した光電子バンドが矛盾なく帰属されている。また、 CS_2 のパルス放電中に CS_4^- が生成することを見出し、3種類の $S_2 \cdot CS_2$ イオン-分子会合体と2種類の CS_4^- 分子負イオンを実在する CS_4^- の候補と結論している。

本論文では、以上の第3-5章に記述した研究結果から、 $C_nS_m^-$ の結合様式と構造について次のような傾向則を導いている：(1) 複数の炭素原子が存在する場合は、それらが直接に結合して基本骨格を形成する。(2) 炭素原子は懸垂原子とならず、より多くのC-S結合を形成する構造が実現される。これらの「結合様式に関する傾向則」は、炭素・硫黄系の化学を展開する際の構造推定の指針となるものである。

以上のように、松山靖氏の学位論文は、炭素・硫黄混合系の幾何・電子構造に関する新たな知見を含むものであり、気相イオン化学の分野における構造化学的な基礎となる研究成果として十分に評価できる。本論文は、指導教員を含む数名との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって研究を進めたものであり、論文提出者の寄与が大きいものと判断する。

よって本論文は博士(学術)の学位請求論文として合格と認められる。