

Title	紫外分光法による金属一吸着種系の研究
Author(s)	岸, 興作
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29972
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【17】

氏名・(本籍)	岸 <small>きし</small>	興 <small>こう</small>	作 <small>さく</small>
学位の種類	理	学	博士
学位記番号	第	1816	号
学位授与の日付	昭和44年9月30日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
学位論文題目	紫外分光法による金属一吸着種系の研究		
論文審査委員	(主査)		
	教授	池田	重良
	(副査)		
	教授	広田	鋼蔵 教授 新村 陽一

論 文 内 容 の 要 旨

金属表面一吸着種系の紫外スペクトルを観察して吸着により生じた結合の性質を研究し、これから金属面の化学反応性について研究することを試みた。

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu を真空中石英面上に蒸着し、これに β -ジケトン, オキシシ, ジピリジル, ピリジン等の有機化合物を吸着させ、紫外スペクトルを得た。

β -ジケトンは enolate 型で吸着し、金属との間の π 相互作用は小さいと結論された。又、錯体における結合との相違について議論した。

オキシシの場合、すべての金属で、非解離、プロトン解離の二種の吸着種が存在し、その比は金属によって非常に異なることがわかる。ジピリジルでは、ピリジンの実験との比較から、吸着の際に金属表面でキレート効果による安定化がみられる。

ピリジンの場合各金属でスペクトルがかなり異り、金属による差が顕微にみられる。このスペクトル差から各金属の表面の化学反応性、結合性についての知見を得た。

以上のような個々の知見の他に、金属への吸着と錯体での結合の間にみられる一般的な相違について議論した。又共存吸着化学種の表面の結合性に与える効果についても知見を得た。これらの結果から紫外分光法による研究が金属表面の化学反応性に関する重要な知見を与えてくれることがわかった。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

金属表面の関与する化学反応は金属の種類、表面状態、化学種の性質によって複雑に変化する

が、共通にいえることは初期過程において化学種の吸着が起ることである。

岸君は吸着状態の結合に関する電子論的な知見を得ることが金属の表面反応の解明に重要であることから金属蒸着膜に吸着した化学種の紫外吸収スペクトルを測定する方法を考えこれによって金属表面吸着種や表面金属の電子状態に関する解析を試みた。金属としては第一遷移金属をとりあげこれらの表面における β -ジケトン, 8-キノリノール, 2,2'-ジピリジルおよびピリジンの吸着反応について研究を行った。これらの有機化合物は金属錯体 $\overset{\wedge}{\text{O}}\text{O}$, $\overset{\wedge}{\text{O}}\text{N}$, $\overset{\wedge}{\text{N}}\text{N}$ あるいはNで配位するリガンドとしてよく知られているものである。 β -ジケトンはこれらの金属表面で H^+ を解離し, bidentate として吸着し両者の π 相互作用は非常に小さく, Mnのごとく金属から吸着種への電荷移動吸収帯が見出されたものもある。8-キノリノールについては金属の電子受容性の大きいものには非解離で吸着すること, 一般にその結合は共有結合性が強いことを明らかにした。又ピリジンにおいてはニッケル表面においてのみ吸着種は振動構造のある紫外スペクトルを与えチタンや鉄の場合のスペクトルでは振動構造はみられない。

岸君はニッケルでは金属表面原子の 4s 又は sp 軌道にNが配位し吸着しており, これに対し鉄やチタンではピリジンの π 系が大きく摂動を受けているためであると結論した。又上記の実験結果から鉄やニッケルは所謂やわらかい酸でありこれにくらべてチタンはよりかたい酸であることも結論づけている。第一遷移金属の蒸着表面への化学吸着に対して金属の表面原子をまわりの金属原子と吸着種を配位子とする錯体の中心原子と考え, 電子スペクトルより得た知見より反応に関与する金属原子および吸着種の電子状態を解釈することが出来た。

岸君によって確立された金属蒸着膜の紫外吸収スペクトルの測定法は未だ試みられたことのない方法であり, 又この研究によって得られた結果は, 金属表面化学, 金属の溶解現象の研究, 触媒の研究あるいは電極反応の研究に対して基礎的な知識を与えるもので理学博士の学位論文として十分価値をもつものと認められる。