

Title	カルボン酸の非弾性電子トンネルスペクトルに関する研究
Author(s)	文珠四郎, 秀昭
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35195">https://hdl.handle.net/11094/35195</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・（本籍）	もん じゆ し ろう ひであき 文 珠 四 郎 秀 昭
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 7 0 4 8 号
学位授与の日付	昭 和 6 0 年 1 2 月 9 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	カルボン酸の非弾性電子トンネルスペクトルに関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 池田 重良 (副査) 教授 京極 好正 教授 千原 秀昭

### 論 文 内 容 の 要 旨

分子振動スペクトルは、化学種の同定に広く用いられており、また、分子の構造を知る手段として非常に有用である。非弾性電子トンネルスペクトロスコーピー (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy, IETS) は新しい分子振動スペクトロスコーピーであり、金属電極にはさまれた絶縁層中に添加した試料分子とこれを通り抜けるトンネル電子の相互作用を利用したものである。この方法は、非常に感度が高く、生化学種や環境試料などに対する超微量分析法としての応用が期待できる。しかし、IETS によって得られる分子振動スペクトルは他の方法によって得られたものと異なっている場合が多く、解析法も確立されていない。

本研究では、まず、IETS の測定装置を製作し、良好なスペクトルを得るための実験条件を検討した。次に、種々のカルボキシル基をもつ有機化合物について IET スペクトルを測定し、絶縁層として用いた酸化アルミニウム ( $\text{AlO}_x$ ) 層と試料分子の相互作用及び IETS に特有の波数シフトについて系統的に解析を行なった。

脂肪酸カルボン酸は  $\text{AlO}_x$  上にカルボキシレートとして吸着しているが、その吸着状態や表面での配向について新しい知見を得た。また、C—H 伸縮振動については、IET スペクトルのピークの帰属を行ない、IETS におけるグループ振動波数を明確にし、IETS による脂肪酸化合物の分析に指標を与えた。

アミノ基、ヒドロキシル基など各種官能基をもつ安息香酸の IET スペクトルを測定し、官能基と  $\text{AlO}_x$  表面との相互作用について検討した。酸性官能基は表面で解離する傾向があること、塩基性基であるアミノ基は強い相互作用をしないことがわかった。しかし、このような表面との反応性には立体的な効果も寄与するため、酸一塩基の考えだけではすべての現象を説明することはできなかった。

ニトロ基については $\text{AlO}_x$ 上でアミノ基にまで還元されるという特異な反応を初めて見出した。X線光電子分光法(XPS)を並用してこの還元反応を解析した結果、この反応は $\text{AlO}_x$ 層の下地である金属アルミニウムの還元力によるものであることが判明した。

これまで $\text{AlO}_x$ で表わされていた酸化属のキャラクタリゼーションをXPSを用いて行ない、その組成、厚み、絶縁性について考察した。この結果は上に述べた表面の反応性を矛盾なく説明できる。これまで $\text{AlO}_x$ 表面の反応性はアルミナ表面の反応性と対比して取り扱われることが多かったが、特に還元反応が起こるなどアルミナとは異なった性格を示すことがわかった。

また、カルボン酸についてはIETSによりナノグラム量の試料で振動スペクトルの測定が可能であることも示した。

### 論文の審査結果の要旨

液体ヘリウム温度に冷却された絶縁層をはさんだ2つの電極間をトンネルする電子によって絶縁層上におかれた被検分子種を励起することが出来る。

この非弾性電子トンネル現象はJaklevicらによって電子材料の研究の過程で見出された現象である。電子による励起では光励起による遷移に見られる禁制は存在せず、相互作用も大きい。

文珠四郎君は上に述べた新しい現象を超微量分子種の分析の手段として注目しその方法論に関する研究を行って来た。すなわち、測定用トンネル接合の研究から始めて試料の設定法を確立し、得られる非弾性電子トンネル電流を高感度で測定する方法をつくりあげる等の研究を行い、 $10^{-9}$ gの準位の超微量化学種の $200\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ に到る範囲の分子振動スペクトルを再現性よく分析する方法をつくりあげるのに成功した。

そして特に脂肪族ならびに芳香族カルボン酸およびその誘導体について得られる分子振動の帰属の仕方についていくつかの経験則を提案し、解析法を明らかにしている。更にアルミニウム電極表面酸化層を分子種の反応について詳細な研究を行い、Brønsted酸-塩基反応あるいは電子移動反応を行う置換基を見出しその反応機構と分子振動スペクトルとの関係を明らかにした。

本研究はわが国ではじめてのものであり、文珠四郎君の確立した分析法は生体関連化学種や宇宙空間物質などの超微量化学種の同定ならびに定量法として応用の可能性の大きいものである。同君の研究はそのための新しい道を開く基礎的な研究として有用な結果を得ており理学博士の学位論文として十分価値あるものとする。