

学位論文の要旨

氏名

Janice Borces Rabor

学位論文題目

蛍光分光法による固相Eu³⁺塩と気相有機分子との配位化学および固相-気相相互作用研究のための液膜から生成させた結晶膜の特性に関する研究

本論文で述べられた研究の目的は、蛍光分光法により錯体における固体-気体相互作用を調査することである。Eu³⁺イオンの分光学的特性は固体試料のソースとして理想的である。固体-気体相互作用は、それらが結晶格子という制約された環境下で起こるという事実において、溶液のそれらとは根本的に異なる。

本研究においては固体薄膜の調製が重要となるため、垂直ガラス基板を昇る薄いメタノール溶液膜から作成する新規な手法についても研究を行った。形成された固体薄膜の膜厚は5 μ m未満であり、固体-気体相互の研究において多くの可能性を提示した。

第1章は、研究の目的と論文の概略からなる序論です。

第2章では、蛍光測定の基本理念の概説と、本研究で使用した固体と気体の相互作用の実験のための蛍光分光器の製作について説明します。

第3章では、Eu³⁺からの蛍光の理論的側面を概説し、蛍光特性とその利用との関係を示しています。

第4章では、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 結晶にメタノール、 N,N -ジメチルホルムアミドを蒸気として作用させたときどのように発光スペクトルが変化するかについて焦点を当てています。また、溶液状態についての実験も行い比較しています。

第5章では、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ のそれぞれの蛍光スペクトルを測定することにより、蒸気化したメタノールとそれらの相互作用による Eu^{3+} の内圏配位の構造変化などについて説明しています。

第6章では、固体と気体の相互作用の研究に使用される薄膜を製作するための新規な固体析出法を説明します。マレイミドと $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の薄膜は、それらのメタノールの溶液中に垂直立てたガラス基板に上昇させることにより作製して、その形態について議論しました。

第7章は、結論であり、お互いにすべての研究を接続します。また、さらなる研究のための推奨事項が含まれています。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第 376 号	氏 名	Janice Borces Rabor
審査委員	主 査	吉留 俊史	
	副 査	肥後 盛秀	蔵脇 淳一
学位論文題目			
<p style="text-align: center;">Coordination chemistry of solid Eu^{3+} salts with organic vapor by fluorescence technique and characteristics of deposited solids from liquid thin film for solid – gas interaction studies</p> <p style="text-align: center;">(蛍光分光法による固相Eu^{3+}塩と気相有機分子との配位化学および固相-気相相互作用研究のための液膜から生成させた結晶膜の特性に関する研究)</p> <p style="text-align: center;">審査要旨</p>			
<p>提出された学位論文及び論文目録等をもとに学位論文審査を実施した。固体状態の金属錯体に気体状態で配位子を作用させたときの化学的・物理的変化について蛍光分光法により研究している。固体状金属錯体へ気体状配位子を作用させることで、溶液中とは異なる特徴的な蛍光スペクトル変化を見出している。また対イオンの種類、配位子の種類や圧力によってもスペクトルが異なることを見出している。これらの差異について、固体という制約された環境、錯体形成能力の序列、潮解状態の差異などの観点から考察している。一方このような研究には析出薄膜の調製が必要となるため、溶液からの析出膜の新規な形成法についても調べている。垂直ガラス基板を昇る薄いメタノール溶液膜から薄い結晶膜が生成することを見出し、その形態などの特性について調べ、固体-気体相互研究への応用可能性を示している。</p> <p>第1章は、研究の目的と構成・概略を記した序論である。</p> <p>第2章では、蛍光測定の基本理論の概説と、本研究で使用した固体-気体相互作用の実験のための蛍光測定装置のシステム構成と構成要素の詳細について説明している。</p> <p>第3章では、Eu^{3+}の電子状態や蛍光過程の理論的側面を概説し、各蛍光バンドの特性とその利用などについて示している。</p> <p>第4章では、$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$結晶にメタノール、$\text{N,N}$-ジメチルホルムアミド(DMF)を蒸気として作用させたときどのように蛍光スペクトルが変化するかについて焦点を当てている。また参照として、溶液状態についての実験も行い比較考察している。</p> <p>第5章では、$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$、$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$、$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$と$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$のそれぞれの蛍光スペクトルを蒸気化したメタノールやDMFの存在下で測定して、相互作用によるEu^{3+}の内圏・外圏配位状態の変化の観点からスペクトル変化を考察している。</p> <p>第6章では、固体と気体の相互作用の研究に使用される析出結晶薄膜を調製するための新規な手法を説明している。マレイミドあるいは$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$のメタノール溶液中にガラス基板を垂直に立て、溶液が上昇して生成した液膜から、マレイミドあるいは$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$の薄膜を調製し、その形態について考察している。形成された固体薄膜は放射状の特異な形態を示し、膜厚は約5 μmであることを明らかにしている。</p> <p>第7章は結論であり、すべての研究を関連付けている。また、今後の展望も述べられている。</p> <p>以上本論文は蛍光分光法を用いて、固相Eu^{3+}塩と気相有機分子との配位化学を研究しており、対イオンや配位子の影響を液相系と比較することで固相系の特徴をあきらかにした。また固相-気相相互作用研究のために、厚さ数μmの溶液薄膜から析出結晶薄膜を作成する新規な手法を開発し、生成する膜形態などの特性を明らかにした。これは配位化学および溶液からの析出薄膜作成技術への大きな貢献である。</p> <p>よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第 376 号	氏 名	Janice Borces Rabor
審査委員	主 査	吉留 俊史	
	副 査	肥後 盛秀	蔵脇 淳一

平成25年2月7日に開催された論文発表会において、3名の審査委員を含む23名の参加者に対して、本研究について約45分間にわたり一連の発表説明があった後、約15分間にわたり9件の質疑応答が行われた。以下にその主な内容を記す。

質問1. 各蛍光バンド中の成分バンドの位置はどのように決定したのか？

回答 差スペクトルの結果も参考にしながら主に2次元相関分光法による解析の結果から決定した。

質問2. 各蛍光バンドの帰属はどのように行ったか？

回答 Euは実験的・理論的に盛んに研究されており、そのような先行研究に基づいて帰属を行った。

質問3. Eu^{3+} の遷移エネルギーはそれが配位した場合としない場合で同じか？

回答 遷移金属元素などでは配位した場合としない場合、更に配位子の種類などによっても遷移エネルギーは異なるが、Euなどの希土類元素の場合では電子配置の性質上その差は小さい。

質問4. 本研究のような配位子の交換反応で励起状態が関係することがあるだろうか？たとえば光化学反応などはあるのか？

回答 今回の研究からは回答することはできないが、興味ある質問であり、論文検索を行ってみたい。

質問5. 配位子として作用させる有機溶媒の蒸気圧はどのように計測したのか？信頼性はあるのか？

回答 <0.01 torrでは電離真空計、0.01-1 torrではピラニー真空計、それ以上では隔膜真空計を用いて測定した。用いた手法はそれぞれの領域で信頼性が高いとされるものである。

質問6. EuCl_3 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ の各個体試料でMeOH 蒸気中でのスペクトルの違いを簡単に述べてほしい。

回答 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ ではMeOHを作用させてもほとんど変化がしない。 EuCl_3 、 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ では変化が観られる。特に EuCl_3 では潮解前後で大きく変化するが、これは相変化によるものではなく対イオンの配位によるものと考察している。DMF蒸気下では潮解前後でスペクトル変化が小さいことを考慮すると、少なくとも本系では、相変化はスペクトルに大きく影響しなかったことがわかる。

質問7. 析出結晶膜の新規な作成法の研究試料としてマレイミドを選んだのはなぜか？

回答 マレイミドには昇華性という特異な性質があり、実際それが各実験条件で形成された結晶膜の特性を評価する指標となったから。

質問8. 本法により生成する析出結晶膜の厚さはいくらか？

回答 析出結晶膜としては測定していないが、液膜の厚さを分光学的手法で測定し、約 $5\mu\text{m}$ という値を得ている。

質問9. $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ などの無機結晶の形態や膜厚を固体-気体相互作用の研究に都合の良いものにするにはどうしたらよいのか？

回答 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の析出結晶膜では“指状”パターンといわれる形態が見られた。これは $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が高式量なために重力の影響があるものと考えている。そこで、結晶を析出させる基板を傾けるなどすれば、広くて均一な薄膜が得られると期待される。

発表はその構成、実験手法および結果の質・量、考察の適正において優れており、質疑に対する回答は的確であった。よって審査委員会は博士(工学)の学位を与えるのに十分な学力と見識を有していると判定した。