

Title	水和金属カチオン及びポリアニオンのX線吸収微細構造に関する研究
Author(s)	宮永, 崇史
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36382
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

【5】

氏名・(本籍)	宮 永 崇 史
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 8 2 8 8 号
学位授与の日付	昭 和 63 年 6 月 15 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	水和金属カチオン及びポリアニオンのX線吸収微細構造に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 馬 場 宏 (副査) 教 授 久 司 佳 彦 教 授 金 丸 文 一

論 文 内 容 の 要 旨

EXAFS (広域X線吸収微細構造) から得られる情報は, 原子間距離, 配位原子数及び原子間距離に対するゆらぎ (Debye-Waller 因子) などである。原子間距離はかなり正確に求められるようになってきているが, 配位数はそれほど正確には求められていない。その原因の1つとして, 配位数と相関の強い Debye-Waller 因子の化学的な意味がほとんどわかっていないことが挙げられる。一方, XANES (X線吸収端近傍構造) には, 立体的な配位構造や電子状態に関する情報が含まれていることが知られているが, 現状ではスペクトルの形を基準物質のものと比較することが主な利用法となっている。そこで本研究では, 第一遷移金属水和錯体とモリブデン多核錯体を選び, Debye-Waller 因子の化学的解釈及びXANESの水溶液系への応用に注目し, X線吸収スペクトルに関する研究を行った。

一連の第一遷移金属水和錯体のEXAFSにおいて, 結合距離のゆらぎと配位子交換速度の対数値 (配位子交換反応の活性化エネルギーに対応する) との間に強い相関が得られた。すなわち, 配位子交換の速い錯体に対してゆらぎ (Debye-Waller 因子) が大きくなる。さらに固体試料についても同様の相関が得られており, このことは, 実際の水分子の運動がゆらぎに影響しているのではなく, ゆらぎが化学結合のもつ交換反応性を反映していることを示している。

一連の2価第一遷移水和金属について, 固体と水溶液のXANESにはメインピークから約10eV 高エネルギー側に特徴あるピークが現れた。それは水溶液のスペクトルでは弱く, 固体のスペクトルでは強く現れた。さらに, 固体においてはそのピーク強度と位置が中心金属の種類や対アニオンの違いに依存することがわかった。多重散乱計算法による解析の結果, 問題のピークは, 配位している6つの水分子の酸素による散乱によって現れ, ピーク強度や位置はその酸素原子の電荷によって変化することがわ

かった。水溶液の場合は第2配位圏の水分子の位置の分布が広がっているため、第1配位の酸素原子の電荷がゆらぎ、ピークが平滑化されているものと思われる。

モリブデンの多核錯体についてEXAFSを測定したところ、 $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ に対してMo-Oピークが非常に小さく、同じ構造をもつ $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ や他のモリブデン錯体に対しては金属-酸素のピークがはっきり現れるという、通常では考えにくい現象が見つかった。種々の多核錯体のうち、還元反応の起こりやすい化学種に対して酸素のピークが小さくなることが経験的に見出された。さらに、 $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ と $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ の間にはラマンスペクトルにおいて架橋酸素の伸縮モードにも違いが現れる。前者においてはピークが非常に幅広くなる。Debye-Waller因子とラマン強度との関係を用いることによって異常な酸素ピークに対する実験結果を再現できた。

以上のように、XANESには第1配位原子のわずかな電荷の違いが反映されることがわかった。また、Debye-Waller因子は化学反応性（配位子交換反応、酸化還元反応）と密接な関係にあることがわかった。

論文の審査結果の要旨

広域X線吸収微細構造法（EXAFS）による構造解析は、アモルファスから水溶液さらには生体物質など、長距離の秩序を持たない系に応用が広がっている。EXAFSから得られる情報の主なものは、原子間距離、配位原子数及び原子間距離に対するゆらぎ（Debye-Waller因子）などである。他方、光電子のエネルギーの低いX線吸収端近傍構造法（XANES）はX線吸収原子の周囲の立体的な配位構造に関する情報を含んでおり、将来示性分析の有力な一手段となり得る可能性を有している。

宮永君は、第1遷移金属水和錯体を選び、これまでその化学的意味が不明であったDebye-Waller因子の化学的解釈及びXANESの水溶液系への応用の2点に着目して、X線吸収微細構造（EXAFS）に関する研究を行った。その結果、Debye-Waller因子と配位子交換速度との間に極めて強い相関関係が存在することを見出し、同様の相関が固体試料についても見られることから、この因子が化学結合の持つ交換反応性に関係する性質を反映していることを明かにした。

宮永君は、次にXANESの水溶液への適用を試み、その結果に対して、多重散乱計算法による理論的考察を行った。その結果、中心金属に直接配位している6つの水分子の酸素原子による多重散乱を考慮することにより、観測されたピークが再現され、第2配位圏以遠の原子による散乱の影響は受けないことが示された。そして、水溶液の場合には、第2配位圏に存在する水分子の位置の分布が第1配位酸素の電荷にゆらぎを生じ、XANESに敏感に反映されることが明かになった。

以上の結果から、EXAFSの振幅は結合距離のゆらぎに非常に敏感に影響されることが確かめられ、さらにこのゆらぎが化学反応性と密接な関係にあることが明かになった。これにより、EXAFSにおけるDebye-Waller因子が示性分析において重要な役割を果す可能性を示唆した。理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。