

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Studies on Halide Ion Solvation by Photoelectron Emission Spectroscopy and Extended X-Ray Absorption Fine Structure   |
| Author(s)    | 谷田, 肇   |
| Citation     | 大阪大学, 1995, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/39079">https://hdl.handle.net/11094/39079</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         | 谷 田 肇 <sup>はじめ</sup>  |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学)  |
| 学位記番号      | 第 11726 号   |
| 学位授与年月日    | 平成7年3月23日   |
| 学位授与の要件    | 学位規則第4条第1項該当<br>理学研究科無機及び物理化学専攻   |
| 学位論文名      | Studies on Halide Ion Solvation by Photoelectron Emission Spectroscopy and Extended X-Ray Absorption Fine Structure<br>(光電子放射分光法と広域X線吸収微細構造によるハロゲン化物イオンの溶媒和の研究) |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 渡會 仁<br><br>(副査)<br>教授 海崎 純男 教授 金丸 文一  |

#### 論文内容の要旨

溶媒和ハロゲン化物イオンの電子状態とその溶媒和構造に関する研究を行った。

- 16種類の溶媒中におけるヨウ化物イオン、臭化物イオン、チオシアン酸イオンのイオン化電位を光電子放射分光法によって求めた。それらの値はそれらハロゲン原子とチオシアン酸分子の電子親和力に依存し、さらにそれぞれの溶媒の Mayer-Gutmann のアクセプター数とも良い相関があり、溶媒和の強さの指標となりうることが分かった。またこの値から中心イオンの電荷の消失に伴う周りの溶媒分子の再配置エネルギーを求めることができ、これを2つのエネルギー項を考えることにより見積ることもできた。これは周りの溶媒分子間の①双極子同士の反発の解消に伴うエネルギーと②新しい結合の生成エネルギーである。この実験値と計算値の比較から、チオシアン酸イオンは溶媒分子と強い水素結合をしていないことが分かった。
- 光電子放射分光法を用いて、ヨウ化テトラブチルアンモニウム水溶液表面において、ヨウ化物イオンが表面活性なテトラブチルアンモニウムイオンに引き寄せられ、水溶液表面に濃縮している様子を観察した。またその溶液表面の溶媒和構造がバルクのものとは異なり、その負電荷が安定化していないことが分かった。
- 23種類の溶媒中における臭化物イオンの溶媒和構造を広域X線吸収微細構造により求めた。プロトン性溶媒の配位距離は溶媒によらずほぼ同じ値をとり、非プロトン性溶媒の値より小さい。またプロトン性溶媒の配位数は Mayer-Gutmann のアクセプター数と相関があり、強く溶媒和する溶媒ほど大きい。非プロトン性溶媒では、細長い溶媒分子の方が配位数で大きく、またジメチルスルホキシドのように双極子の正末端に2つのメチル基を持つ溶媒分子ではそれらのメチル基を陰イオンに向けて配位していることが分かった。
- 全電子収量法により、高濃度水溶液中のイオンのX線吸収微細構造を得ることができた。高濃度臭化テトラブチルアンモニウム水溶液中では臭化物イオンが水分子を一分子介してテトラブチルアンモニウムカチオンとイオン対を形成していることが示唆された。また、濃度を大きくしても臭化物イオンと水分子間の距離はほとんど変わらず、水分子の配位数が減少することが分かった。
- X線を全反射条件で水溶液表面に入射し、全電子収量法を用いて水溶液表面におけるイオンのX線吸収微細構造を得ることができた。表面活性な臭化ステアリルトリメチルアンモニウム水溶液表面では臭化物イオンが水溶液表面に濃縮し、水分子を一分子介してステアリルトリメチルアンモニウムカチオンとイオン対を形成していること、また水面に平行な位置に水分子が配位する確率が大きいということが示唆された。塩化ルビジウム水溶液中のルビジウム

イオンでは水面に平行な位置に水分子が配位する確率が大きく、臭化リチウム水溶液中の臭化物イオンではその逆になることも示唆された。

### 論文審査の結果の要旨

イオンの溶媒和構造の解明は、電解質溶液を用いる分離分析化学における最も基本的な課題の一つである。谷田君は、主に臭化物イオンを対象として、光電子放射分光法によるイオン化エネルギーの測定および広域X線吸収微細構造の測定により、比較的弱い溶媒和の構造を検討した。その結果、溶媒分子の配位距離と配位数について、プロトン性および非プロトン性溶媒に特徴的な規則性を見出し、さらに、水溶液表面でのイオン会合吸着状態における水和構造を明らかにした。本研究において開発された全反射全電子収量X線吸収スペクトル測定法は、溶液表面における吸着化学種の新らしい高感度構造解析法として高く評価できる。よって、本論文は、博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。