

京都大学	博士 (工学)	氏名	朝倉博行
論文題目	Study of X-ray Absorption Spectroscopy of Heavy Elements and Transient Chemical Species (重元素と短寿命な反応中間体の XAFS 分光)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、X線吸収分光法の応用として、重元素、特にランタノイド元素のX線吸収端近傍構造とランタノイド元素の局所構造の関係を明らかにし、これに基づく新規な分析手法の提案を行うと共に、金属ナノ粒子の生成過程および金属錯体触媒反応における短寿命な反応中間体の構造解析を試みた結果をまとめたものであって、7章からなっている。</p> <p>緒論においては本研究の背景並びにその意義について述べている。</p> <p>第1章では、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、レニウムのいずれかを含み、これらの注目する元素の局所構造が異なる様々な複合酸化物のX線吸収端近傍構造(X-ray absorption near edge structure; XANES)について検討している。各元素のK端あるいはL<sub>1</sub>端およびL<sub>3</sub>端XANESにみられる特徴的なピークを定量的に分析した結果、これらが局所構造の変化と相関していることを示している。さらに、モデル構造に対する密度汎関数理論に基づく理論計算から、XANESの変化が、局所的な対称性の変化による非占有軌道の仮想的な混成に由来することを明らかにした。また、XANESに見られるピークの特徴量とニオブなどの注目原子および隣接酸素原子の結合角が一定の相関を示すことを見いだしている。</p> <p>第2章では、ニオブ等のXANESの特徴的なピーク形状がその局所構造について定量的な情報を与えることを踏まえ、同様にランタンを含みかつランタンの局所構造が異なる様々な複合酸化物のL<sub>1</sub>端およびL<sub>3</sub>端XANESと局所構造の関係について検討している。その結果、ニオブ等に比べて複合酸化物間の変化が少なかったものの、XANESに見られるピークの特徴量が局所構造の変化と相関していることを見いだしている。さらに、多重散乱理論および密度汎関数理論を用いた理論計算により、ランタンのL<sub>1</sub>端XANESに見られるピークの起源について明らかにしている。また、ニオブ等の複合酸化物が隣接原子数として4つから6つをとるのに対して、ランタンはそのイオン半径の大きさから7個から12個をとるため、第1章とは異なるアプローチでL<sub>1</sub>端XANESに見られるピークの面積と相関する結合角に基づくパラメータを提案し、局所構造に関する定量的な議論を可能にしている。また、局所構造がわずかに異なる多数のランタン水和モデル錯体に対して、理論計算を用いてL<sub>1</sub>端XANESのシミュレーションを行い、局所構造の変化とL<sub>1</sub>端XANESの特徴量の相関が特定のランタン複合酸化物固有ではなく、一般的にみられる現象であることを示している。</p> <p>第3章では、前周期ランタノイド元素のうちプラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウムのいずれかを含み、これらの元素の局所構造が異なる様々な複合酸化物のL<sub>1</sub>端およびL<sub>3</sub>端XANESと局所構造の関係について検討している。その結果、第3章で示された結果と同様に、XANESに見られるピークの特徴量が局所構造の変化と相関していることを見いだしている。さらに、ビスマス-ホウ素酸化物系ガラスにドーパされたサマリウムのL<sub>3</sub>端XANES測定について、ビスマスの増加に伴い、L<sub>3</sub>端XANESの特徴量に変化し、サマリウムの平均的な隣接酸素原子数が減少してい</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	朝倉博行
<p>ることを示唆する結果を得た。このことは、XANES の定量的な解析が実試料の構造解析に適用可能であることを示している。</p> <p>第 4 章では、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウムのいずれかを含む複合酸化物の <math>L_1</math> 端および <math>L_3</math> 端 XANES と局所構造の関係について検討している。その結果、第 3, 4 章で示された結果と同様に、XANES に見られるピークの特徴量が局所構造の変化と相関していることを見いだしている。さらに、4 つから 9 つの水分子がホルミウムに配位した仮想的なホルミウム水和モデル錯体に対して多重散乱理論を用いた理論計算を行い、XANES 測定が配位環境の変化に伴う空の <math>d</math> 軌道の分裂状態の変化を直接観測していると解釈できることを示している。</p> <p>第 5 章では、高い時間分解能を有する波長分散型 X 線吸収分光を用いて、金属ナノ粒子合成法の 1 つであるポリオール還元法を用いたロジウム金属ナノ粒子形成過程のその場観察を行っている。スペクトル解析の結果、一般的な保護剤であるポリビニルピロリドン存在下で、前駆体の塩化ロジウムから主に 3 つの枝構造を持つ一定の大きさ (約 10 nm) の金属ナノ粒子が連続的に生成することを見いだしている。</p> <p>第 6 章では、第 5 章に引き続き、四級アンモニウムブロミド存在下でのロジウムナノ粒子形成過程のその場観察を行っている。透過型電子顕微鏡によるナノ粒子の観察や反応中溶液に含まれるロジウム種の質量分析と組み合わせることにより、塩化物イオンと臭化物イオンの配位子交換、ロジウムブロミドクラスターの生成を経て、立方体状のロジウム金属ナノ粒子が生成することを明らかにし、液相系反応過程の観察に対する X 線吸収分光の有用性を示した。</p> <p>第 7 章では、時分割 X 線吸収分光を用い、ニッケル錯体触媒によるブロモベンゼンのホモカップリング反応のその場観察を行っている。一連のスペクトルに対して、因子分析および反応速度式に基づく解析を行った結果、ニッケル錯体にブロモベンゼンが酸化的付加した反応中間体に対して溶媒分子が配位していることが示唆された。本反応中間体は限られた条件で単離、単結晶構造解析できることが知られているが、X 線吸収分光によるその場観察を行ったことで、反応系中での溶媒分子の相互作用を実験的に捉えることに成功したものと理解できる。</p> <p>最終章は結論であり、本論文の 1 章から 7 章までで得られた成果を総括するとともに、XAFS が、触媒化学を始めとする材料科学、材料工学における分析手段として、非常に有効な手段であり、その重要性について述べている。</p>			