

論文審査の結果の要旨

氏名 岡本 薫

本論文は5章から成っている。第1章は序論である。ここでは、いくつかの遷移金属化合物が光や、熱、圧力のような刺激によって興味ある振舞いをする事が知られており、それらについて様々な手法での研究が行われていること、しかしながら、中心金属の回りの構造がどのようにになっているかについての研究が殆ど無い。一方、X線吸収微細構造(XAFS)分光法は局所構造を調べる有効な手法である事が述べられている。

第2章では、著者らが開発した光変調XAFS分光法の詳細とその典型的な応用例について述べられている。従来のXAFS分光法は微量に混在した成分の回りの構造変化を知ることは非常に難しいが、今回開発した方法はXAFSスペクトルを測定しながら、励起光を一定の周波数で断続させ、それに追従する成分をロックインアンプで増幅検出するものであり、この方法により、原理的には光励起によって準安定状態に移った状態の電子状態、幾何構造を調べる事ができるはずである。さまざまなノイズ対策やデータ処理によって、従来の差分法に比べて約一桁感度を上げることができたことが述べられている。具体的な応用例として、光励起によってスピン転移が起こるプルシアンブルー類縁体、鉄ピコリルアミン錯体を選び、その有効性を例証している。特に後者の系については、変調周波数を変えることによって、追従する速い成分と遅い成分をより分けることができることを示し、このことが光変調XAFS法の有効性のひとつでもあることを強調している。

第3章は鉄ピコリルアミン錯体の光誘起スピン転移の通常XAFSによる研究である。この系では160K附近が低スピン状態から高スピン状態への転移がおこるが、可視光照射によっても転移が起こる。しかし、ラマン分光法による研究では、光照射によって生じる準安定状態は熱転移によって生じたものと異なることを主張しており、これを確認する事が大きな課題となっていた。本論文では、温度変化(30K~326K)とキセノンランプ、Ndドープ半導体レーザーを用いて、鉄原子から第一配位原子(N、及びO)までの距離、及び、そのDebye-Waller因子の温度変化を詳細に調べた。その結果、低温の低スピン状態から高温の高スピン状態に移る事によって0.17Åの伸びが観測されるが、それは、光照射によっても全く同様の値である事、高スピン状態でのDebye-Waller因子の温度変化を低温30KのDebye-Waller因子に外挿した値は、誤差の範囲内で30Kで光照射したものと同一である事を調べ、これから光照射によって生じる準安定状態は高温での高スピン状態と同じであることを明らかにした。

第4章はルテニウムビピリジル二核錯体の高酸化状態の構造のXAFS法による研究について述べられている。この系は二個のルテニウムイオンが三価—三価をとる

低酸化状態から始まり、最終的には五価—五価の高酸化状態にまで至る系で水を酸化する錯体として有名なものである。この系については低酸化状態ではX線構造解析がなされているが、高酸化状態では単結晶が得られず、酸化によってどのような構造変化が起こるかが問題となっていた。XAFS法はこのような系の構造解析には威力を発揮するが、それでも系が複雑な為、非常に丁寧な実験と詳細な解析が必要とされる、まさに限界への挑戦であった。XANES スペクトルからは酸化の進行に伴ってピークが高エネルギー側にシフトし、同時にプリエッジピークが現われ、Ru-O 結合が短くなって対称性が低下していくことを示している。詳細な EXAFS の解析から、高酸化状態においても Ru-O-Ru は 169° と、ほぼ共直線構造を維持している事、Ru=O 結合が存在している事を明らかにした。また、これまで提案されていたような二量体が2つ繋がった構造ではないことも明らかにした。

第5章は結論と要約である。

本論文は XAFS という研究手法を、光や酸化状態によって構造を変化を引き起こす興味ある金属錯体に適応して、その局所構造を明らかにしたこと、さらに、光変調法を XAFS に初めて導入し、光誘起準安定構造の解析手法として確立し、有機金属化学、放射光科学に大きな貢献をしたものとして、その価値は高い。

なお、本論文は太田、近藤、横山(分子研)、神館、松村らとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。