

(様式第 5 号)

X 線吸収測定および DV-X $\alpha$  計算による結晶および水溶液中の水和スカンジウムイオンの構造  
Structure of hydrated scandium ion in aqueous solution and in solid by X-ray absorption spectroscopy and DV-X $\alpha$  calculations

山口 敏男, 比嘉 颯太  
Toshio Yamaguchi, Sota Higa

福岡大学理学部  
Faculty of Science, Fukuoka University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

スカンジウムイオン  $\text{Sc}^{3+}$  を含む、硝酸水溶液と二種類の結晶の Sc K X 線吸収スペクトルの測定を室温で行った。測定された Sc K XANES スペクトルに対して、6~8 個の水和  $\text{Sc}^{3+}$  構造モデルの DV-X $\alpha$  計算を行い、水溶液中の  $\text{Sc}^{3+}$  の水和構造を決定した。計算結果から、 $\text{Sc}^{3+}$  には、6 個の水分子と 1 つの硝酸イオンの酸素原子 1 つが結合した 7 配位構造をとることがわかった。本結果は、我々の行った X 線回折と Empirical Potential Structure Refinement 計算の結果とよく一致した。

### (English)

Sc K X-ray absorption experiments were performed for aqueous nitrate solutions and crystalline compounds containing scandium ion,  $\text{Sc}^{3+}$ . The Sc K XANES spectra were compared with those obtained by DV-X $\alpha$  calculations for six to eight-fold coordination of  $\text{Sc}^{3+}$ . The results finally obtained showed that  $\text{Sc}^{3+}$  is bound to six water molecules and one oxygen atom of the nitrate ion to form seven-fold coordination of  $\text{Sc}^{3+}$  in aqueous solution. The present results are in good agreement with those of our X-ray experiments and empirical structure refinement modeling.

## 2. 背景と目的

水和  $\text{Sc}^{3+}$  イオンは、周期律表で 6 配位の水和アルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ ) と 8 配位のイットリウムイオン ( $\text{Y}^{3+}$ ) の間に位置しており、その水和数の値は古くから議論的になってきた。これまで、X 線回折 (XRD)、X 線吸収分光法 (XAFS)、ラマン散乱、NMR、QM/MM 計算により、その水和数は 6~8 と報告されており、未だに統一的な結論は得られていない。水和金属イオンは水溶液中の配位子置換反応の出発イオンであり、その水和構造を決定することは、種々の化学反応の機構や性質を明らかにするために極めて重要である。申請者のグループは、過塩素酸スカンジウムや塩化スカンジウム水溶液の Raman、XRD や XAFS 解析から、 $\text{Sc}^{3+}$  の水和数は 7 であると報告した [1-3]。さらに、硝酸スカンジウム水溶液の X 線回折から得られた構造因子を用いて、二体ポテンシャルを修正して Monte Carlo シミュレーションを行う、Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) モデリングにより、 $\text{Sc}^{3+}$  には 6 個の水分子と 1 個の硝酸イオンの酸素原子が結合して 7 配位構造をとることを明らかにした。しかしながら、これらの結果では水和  $\text{Sc}^{3+}$  イオンの立体構造についての情報は得られない。一方、XAFS 法における X 線吸

収端近傍 (XANES) スペクトルは吸収原子の配位立体構造に基づく電子遷移を反映しており、DV-X $\alpha$ 分子軌道計算によるスペクトルと比較検討することにより立体構造を決定できる。申請者のグループは、この手法により液体アンモニア中の銅イオン(Cu<sup>2+</sup>)が5配位ピラミッド構造を取ることを明らかにしている[4]。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料として、福岡大学で調製した硝酸スカンジウム水溶液 0.98, 0.3, 0.1, 0.05 0.02 mol/L と粉末試料の [Sc(OH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>] (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, [Sc(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] [Sc(OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], Sc 金属箔、溶媒 (Table 1)を用いた。測定は、佐賀県立九州シンクロトン光研究センターの BL15 XAFS 分光器を用いた測定により、スカンジウム K 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。

Table 1. Samples and mode of measurements

Transmission mode	0.962, 0.3 mol/L Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> aq. solutions
Fluorescence mode with Lytle detector	0.1, 0.02 mol/L Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> aq. solutions
	0.01 mol/L HNO <sub>3</sub>
Sc foil	[Sc(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][Sc(OSO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ) (deliquescent)
	Sc(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [H <sub>2</sub> O]

### 4. 実験結果と考察

0.05 及び 0.02 mol/L の硝酸スカンジウム水溶液とスカンジウム箔の、蛍光スペクトルは S/N 比が悪く、より長時間の測定が必要である。0.98 及び 0.3 mol/L 溶液と2つの結晶の測定結果を図1に示す。黒線が 1 mol/L、赤線が 0.3 mol/L 溶液を、青線が 6 配位した Sc を含む結晶の、オレンジの線が 8 配位した Sc を含む結晶のスペクトルを表している。S/N 比が良い 1 mol の XAFS スペクトルを用いて、DV-X $\alpha$  計算結果との比較を行った。図2に、黒線が 1 mol/L の XAFS 実測スペクトル、青線が Sc<sup>3+</sup>イオンに7配位した構造モデルのDV-X $\alpha$ 法による計算結果を示した。7配位は、硝酸イオンの酸素原子1個と水分子の酸素原子6個で構成されている。図2中の挿入図は、それぞれ 1s-3d 遷移のプレピークの実験値と DV-X $\alpha$  計算を示す。プレピークと XAFS スペクトルのいずれにおいても、本モデルが実験値とよい一致を示している。また、配位数が 6、8、9 の DV-X $\alpha$  計算スペクトルは、いずれも実験値を再現しなかった。

### 5. 今後の課題

BL15 での蛍光測定は、ビーム集光点が試料位置にないために強度が弱いことが検討課題である。室温における水和 Sc<sup>3+</sup>イオンの7配位構造は、溶媒の水構造と相関がある。今後は、高温高压セルを用いて、高温高压下で水分子間の水素結合ネットワークを壊すことにより、Sc<sup>3+</sup>イオンの水和構造変化を観察することにより、水和 Sc<sup>3+</sup>イオンの性質を明らかにする。

### 6. 参考文献

- [1] A Raman Investigation for the Hydration Number of Scandium(III) Ions, H. Kanno, T. Yamaguchi, and H. Ohtaki, J. Phys. Chem., **93**, 1695-1697 (1989).
- [2] T. Yamaguchi, M. Niihara, T. Takamuku, H. Wakita, H. Kanno, Scandium(III) Hydration in Aqueous

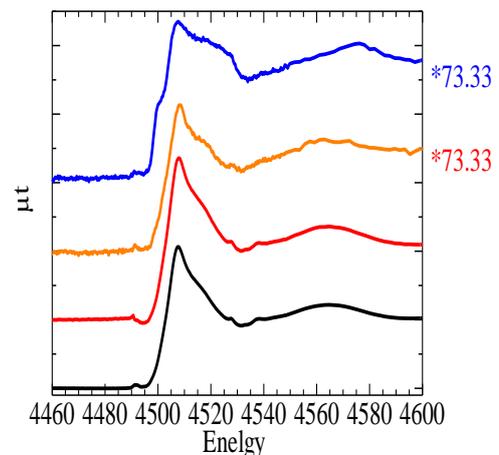


Fig. 1. Sc K spectra of the scandium nitrate aqueous solutions and the crystals.

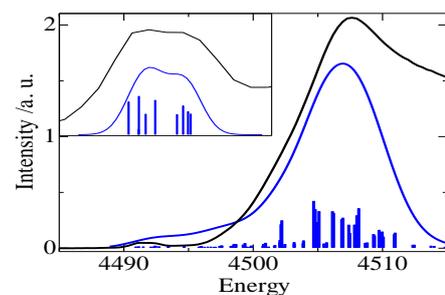


Fig. 2. Comparison of Sc K XAFS spectra of the 0.98 mol/L scandium nitrate aqueous solution with theoretical peaks calculated by the DV-X $\alpha$  method.

Solution from X-ray Diffraction and X-ray Absorption Fine Structure Measurements, Chem. Phys. Lett., **274**, 485-490 (1997).

[3] X-ray Diffraction Study on Aqueous Scandium(III) Perchlorate and Chloride Solutions over a Temperature Range -45~95°C, P. Smirnov, H. Wakita, and T. Yamaguchi J. Phys. Chem., **102**, 4801-4808 (1998).

[4] Solvation of Copper(II) Ions in Liquid Ammonia, M. Valli, S. Matsuo, H. Wakita, T. Yamaguchi, M. Nomura, Inorg. Chem., **35**, 5642-5645 (1996).

**7. 論文発表・特許** (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)  
なし

**8. キーワード** (注：試料及び実験方法を特定する用語を2~3)  
水和スカンジウムイオン、XANES、DV-X $\alpha$ 分子軌道計算

**9. 研究成果公開について** (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。)  
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期：2016年12月)