

XAFS と DV-X α 分子軌道計算による硝酸水溶液中の 水和スカンジウムイオンの構造

○比嘉颯太¹、吉田享次¹、栗崎 敏¹、隅谷和嗣²、山口敏男¹

¹福岡大理、²佐賀 LS

水溶液中のスカンジウム(III)イオンの配位数は、種々の方法により 6～8 の値が報告されており、統一的結論は得られていない。我々は、硝酸スカンジウム水溶液の X 線回折測定と Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) モデリングにより、スカンジウムイオンの配位数を 7 と決定した。本研究では、硝酸スカンジウム水溶液の Sc K XAFS 測定と DV-X α 分子軌道計算により、スカンジウムイオンの配位数と配位構造を明らかにしたので報告する。

1 mol/L 硝酸スカンジウム水溶液は、市販の特級試薬を少量の硝酸を加えた蒸留水に溶解させて調製した。Sc K XAFS スペクトルは、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの BL15 において室温で測定した。また、DV-X α の計算には、6~9 配位の結晶構造データと EPSR モデリングによる溶液構造データを用いた。

XAFS スペクトルと DV-X α によるスペクトルの比較から、6, 8, および 9 配位の結晶構造は実測値スペクトルを再現しなかった。一方、EPSR モデリングから得られた溶液構造データである 7 配位は、プレピークと XAFS スペクトルのいずれも実験値とよい一致を示した。このことから、硝酸スカンジウム水溶液中のスカンジウム(III)イオンの配位数は 7 であり、6 個の水分子と 1 個の硝酸イオンの酸素原子からなることが明らかになった。



XAFSとDV-Xα分子軌道計算による硝酸水溶液中の水和スカンジウムイオンの構造

(¹福岡大理、²佐賀LS)比嘉颯太¹、吉田享次¹、栗崎 敏¹、隅谷和嗣²、山口敏男¹

背景,研究目的

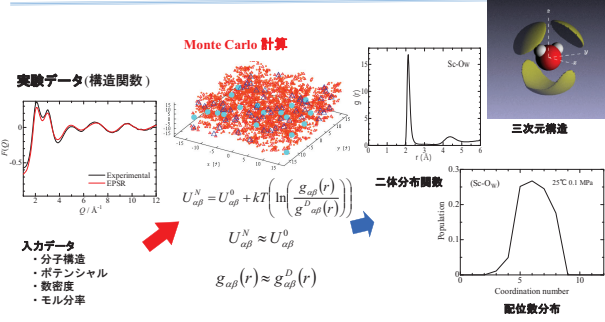
水溶液中のスカンジウム(III)イオンの配位数は、種々の方法により6~8の値が報告されており、統一した結論は得られていない。我々は、硝酸スカンジウム水溶液のX線回折測定とEmpirical Potential Structure Refinement (EPSR) モデリングにより、スカンジウムイオンの配位数を7と決定した。本研究では、硝酸スカンジウム水溶液のSc K XAFS測定とDV-Xα分子軌道計算により、スカンジウムイオンの配位数と配位構造を明らかにしたので報告する。

$r_i / \text{Å}$	CN
Al ³⁺ (0.54)	6
Sc ³⁺ (0.75)	?
Y ³⁺ (0.90)	8

以前の研究	配位数 (CN)	結合長 (Å)
NMR	3.9 - 5.1	
FT-IR	6	
Raman	7	
XRD	7	2.18
QM/MM	7	2.14 × 6, 2.47 × 1
EXAFS	6 + 1 + 1	2.17 × 6, 2.32 × 1, 2.5 × 1

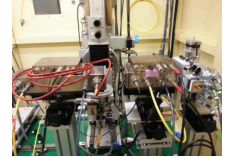
実験

Empirical Potential Structure Refinement (EPSR)



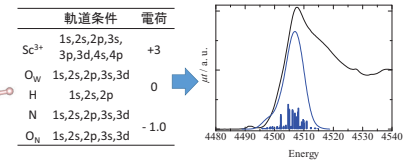
XAFS

使用したビームライン 佐賀シンクロtron BL15
測定した吸収端 Sc K ($E = 4.5 \text{ keV}$)
測定方法 透過法
測定した試料 1 mol/L 硝酸スカンジウム水溶液



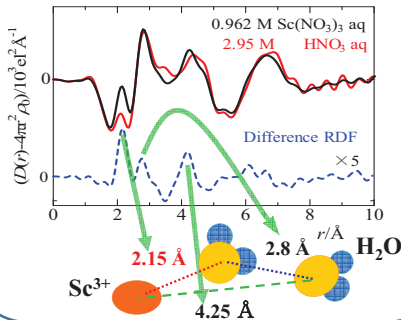
DV-Xα 分子軌道法

1. 数値原子基底関数を求める
原子軌道
 2. DV-Xα法による分子軌道計算
分子軌道
 3. 電子分布解析
軌道に電子を置く
 4. セルフコンシステント?
安定? Yes
- 計算終了



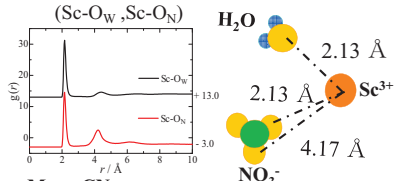
結果と討論

X-ray measurements

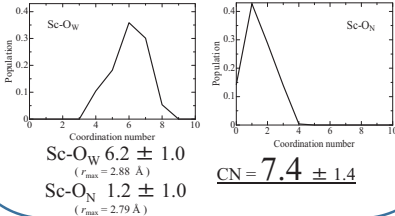


EPSR modeling

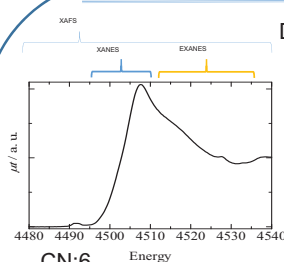
Pair correlation functions (Sc-O_W, Sc-O_N)



Mean CN

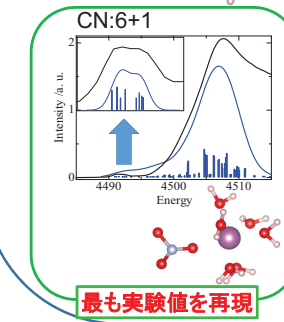
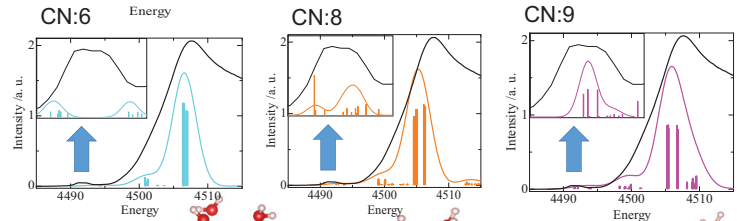


XAFS and DV-Xα



DV-Xαに使用した座標データ

配位数 6,8,9
CN: 6(H₂O) 正八面体
CN: 8(H₂O) bicapped trigonal prism
CN: 9(H₂O) tricapped trigonal prism
結晶データ CN6 CCDC 602519, CN 8,9 CCDC 280508
配位数 7
CN: 6(H₂O)+1(ONO₂) monocapped trigonal prism
CN: 7(H₂O) monocapped trigonal prism



- : スカンジウムイオン
- : 酸素原子
- : 水素原子
- : 窒素原子
- | : 遷移確率

最も実験値を再現

結論

X線、EPSR、XAFS、DV-Xα法を組み合わせた結果以下のことを結論付ける。

X線、EPSRから

硝酸スカンジウム水溶液中のスカンジウムイオンは、水分子の酸素原子6個と硝酸イオンの酸素原子1個で配位構造を形成している。

XAFS、DV-Xαから

硝酸スカンジウム水溶液中のスカンジウムイオンは、distorted monocapped trigonal prism 構造を形成している。

Sc-O distance	平均
1: 2.132 Å	2.133 Å
2: 2.262 Å	
3: 2.019 Å	
4: 2.060 Å	
5: 2.153 Å	
6: 2.139 Å	
7: 2.169 Å	

