

氏名(本籍)	おおむらあやこ (神奈川県) 大村 彩子			
学位の種類	博士(理学)			
学位記番号	博甲第6001号			
学位授与年月日	平成24年3月23日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	<b>"Spectroscopic Investigation of Redox Process in Prussian Blue Analogues"</b> (プルシアンブルー類似体における酸化還元過程の分光学的研究)			
主査	筑波大学教授	博士(理学)	守友	浩
副査	筑波大学教授	理学博士	大塚	洋一
副査	筑波大学教授	理学博士	舛本	泰章
副査	筑波大学 連携大学院准教授	博士(理学)	川本	徹

### 論文の内容の要旨

酸化還元プロセスは様々な応用が期待される重要な現象である。しかしながら、不均一系における酸化還元プロセスや界面近傍での酸化還元プロセスに関する実験的な研究例が少ない。本論文では、(1) 価数差分分光法と(2) 斜出射深さ分解 XAFS 分光法を用いて、酸化還元プロセスを研究した。

第2章では、価数差分分光法を (Fe,Ni)-Fe プルシアンブルー類似体固溶体に適用した。この材料中には環境の異なる Fe(CN)<sub>6</sub> サイトが存在し、それらの価数状態に関する情報がなかった。価数差分スペクトルを Fe-Fe 錯体及び Ni-Fe 錯体の価数差分スペクトルと比較することにより、環境の異なる Fe(CN)<sub>6</sub> サイトの酸化プロセスを区別することに成功した。

第3章では、斜出射深さ分解 XAFS 分光法を二層シアノ錯体に応用した。得られる角度分解 XAFS スペクトルを二層モデルで解析することにより、それぞれの層の深さと価数を決定した。その結果、界面付近で自発的な酸化還元が起こっていることが明らかとなった。

### 審査の結果の要旨

本論文は、不均一系における酸化還元プロセスや界面近傍での酸化還元プロセスに対して、(1) 価数差分分光法と(2) 斜出射深さ分解 XAFS 分光法を適用した。価数差分分光法に関しては、試料の問題もあり定量的な解析には至らなかったが、分光的に環境の異なる Fe(CN)<sub>6</sub> サイトの酸化プロセスを区別することに成功した。斜出射深さ分解 XAFS 分光法では、界面における自発的な酸化還元現象を見出し、この手法が界面状態を評価するのに有効であることを実証した。

平成24年3月2日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。