

## 藤原 学 氏

(Manabu FUJIWARA)  
龍谷大学理工学部 教授

1958年9月兵庫県に生まれる。1981年大阪大学工学部応用化学科卒業。1983年大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了。1985年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程2年次中退後、同年福岡大学理学部助手。1987年工学博士(大阪大学)。1991年龍谷大学理工学部助手。その後、同大学理工学部講師、助教授を経て、2001年同大学理工学部教授。現在に至る。1997年近畿支部幹事、2009年常任幹事(提案公募型セミナー担当)。2015年第13回DV-X $\alpha$ 研究協会学術賞。2017年第77回分析化学討論会実行委員長。2018年放送大学滋賀学習センター客員教員。趣味: 街歩き、映画鑑賞など

## 【業 績】

## 考古・環境・金属試料の電子状態分析に関する研究及び学会への貢献

藤原 学氏は、これまで分子構造と化学的性質の相関関係を電子の観点から総合的に解析するため、X線光電子分光法(XPS)を中心としたX線分析、NMR分析、蛍光分析、熱分析、分子軌道計算など多くの科学分析手法を用い、多様な物質を対象にした研究を行ってきた。考古試料については、特に物質の電子状態と色の関係に注目し、古代から用いられている無機顔料を混合・加熱・膠添加などの条件で分析評価を行った。また、環境分析のために用いられている試薬や森林土壌の腐植化過程など幅広い分野へ電子状態分析の解析手法を広げ、それぞれで画期的な成果を数多く報告し注目されている。化学結合及び電子状態についての基礎研究を実試料の解析に展開し、分析化学とそれが含まれる物質科学の学問分野の発展に繋げた。以下に研究業績と学会への貢献について紹介する。

## 1. 錯体化学研究の分析化学的应用への研究

金属錯体の性質や機能の多くは、有機配位子から金属イオンへの電子供与の程度によって決定される。そこで、種々の置換基を導入した金属錯体を新たに合成し、それらの機能が置換基効果と集積化効果<sup>1)</sup>により大きく変化することを明らかにした。それぞれの有機配位子の特徴を活用することによって、金属イオンとドナー原子間の配位結合の強さだけでなく、錯体生成反応速度の違いにより高選択的に抽出分離できた。新規金属錯体の合成と評価についての多くの研究によって、錯体化学で得た知見を分析化学的に展開する道筋を示した。

## 2. 分子構造と化学的性質の相関関係の総合解釈研究

14員から員数を拡張した18員および22員の大環状テトラアザ配位子を簡便に合成することに成功<sup>2)</sup>した。それぞれの配位子が生成する金属錯体の配位構造が異なり、これは分子設計を行う上で非常に有用な知見である。また、種々の金属錯体のX線吸収分析と分子軌道計算を行い、中心金属イオンの電子状態および配位構造がスペクトルにおよぼす影響について詳細に検討した。電子密度とXPSのサテライトピーク強度との相関を議論し、XPS法の状態分析法としての有効性を示すとともにその対象領域を広げた。これまで金属錯体のXPS測定の場合は非常に少なかったが、世界的に先鞭をつける形でその測定例<sup>3)</sup>を大幅に増やした。さらに、一般的に測定される高強度の軌道電子だけでなく、他の低強度の軌道電子<sup>4)</sup>およびオーজে電子から得られるスペクトルの有用性についても多くの成果を出し、分子構造と化学的性質の相関関係を総合的に解析する手法の展開に貢献した。

## 3. 金属錯体の分子軌道計算とX線分析の展開

金属錯体は、結晶中においても分子間相互作用が弱いため分子として見なすことができる。このことは、真空中に一分子が存在するとしてその電子の分布とエネルギーを求める分子軌道計算に適している。一方、XPS法はLi以上の全元素を一つの測定ポイントでほぼ同時に分析することができる。そこで、錯体分子内での原子間の電子授受と全構成原子の電子状態を明

らかにするため、分子軌道計算とXPS法を組み合わせる総合的に評価する手法<sup>5)</sup>を開発した。金属錯体の化学結合状態の解析を広範に行い、それぞれで独創的な多くの成果を上げた。さらに、測定中にXPSのピーク形状が変化することを見いだし、一定時間ごとに測定を繰り返すことで時間分解XPSスペクトル<sup>6)</sup>を得ることに成功した。得られた成果は生体や環境物質についても簡便な評価法として活用でき、分析化学とその境界にある学問分野の発展に大いに寄与できる。

## 4. 電子の観点からの考古・環境試料等の特性解析に関する研究

電子状態と色の関係について明らかにするため、古代から考古試料の彩色に用いられている顔料の科学分析を行った。大谷コレクションの一部である埴仏、土偶、金銅仏、古銭、文書等に対し、一般的な蛍光X線分析法による評価だけでなく、考古試料では全く例のない分析化学的手法を展開した。特に、江戸時代前期に製作された奈良絵本断片で使用された辰砂と鉛丹の混合顔料について詳細に科学分析を行った。XRFとXRDだけでなく考古試料ではこれまでほとんど測定例のないXPS法も用いて両顔料を混合・加熱・膠添加による化学状態と色の変化<sup>8)</sup>を検討した。混合により、XRDピークのシフト、XPSピークのシフトと分裂が観測され、顔料間に比較的強い相互作用(Hg...O, Pb...S)が生じていることが初めて示唆された。これは、本研究で開発した分析化学的手法を新たな分野へ適用したものであり、電子の観点から物質の特性を解析する取組は考古学研究者からも注目されている。さらに、この分析化学的手法を、環境試料や生体試料へも展開させた。

## 5. 日本分析化学会への貢献

1997年より日本分析化学会近畿支部幹事を務め、現在までその任を果たしている。2017年5月に龍谷大学で開催された第77回分析化学討論会において実行委員長を務め、多くの委員の方々の協力を得て盛会に導いた。分析化学の関連学協会の活動も積極的に進め、環境計量士研修会、環境分析技術協議会研修会、滋賀県産業支援プラザ技術研修講座等で機器分析化学に関する講演・講義を行い、分析化学の普及に努めた。それ以外にも生化学や触媒化学などの研究者との共同研究を積極的に推進し、自らが持っている分析評価技術の領域を他分野へ大きく拡張した。

以上、藤原 学君の各種機器分析法の展開、考古・環境・金属など多様な試料の電子状態分析に関する一連の研究、学会活動さらに分析化学の普及活動に関して本会会員としての貢献するところ顕著なものがある。

〔柳島津製作所 鈴木康志〕

## 文 献

- 1) *Polyhedron*, **4**, 1051 ('85).
- 2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3443 ('90).
- 3) *Anal. Sci.*, **9**, 289 ('93).
- 4) *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **74**, 201 ('95).
- 5) *Adv. Quantum Chem.*, **29**, 357 ('97).
- 6) X線分析の進歩, **30**, 153 ('99).
- 7) *Anal. Sci.*, **17**, i1065 ('01).
- 8) X線分析の進歩, **48**, 149 ('17).
- 9) *Proceeding of the International Symposium on History of Indigenous Knowledge (Saga, Japan)*, **8**, 108 ('18).