ナノサイズの空間を有する無機化合物から発現する特異な性質 化学吸着 (1)

黒田 泰重^{*,†}^{*}岡山大学大学院自然科学研究科 (理学系) 岡山県岡山市北区津島中3-1-1 (〒700-8530)[†] Corresponding Author, E-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

(2013年12月12日受付, 2014年1月30日受理)

要 旨

粉体の固体無機化合物は触媒や吸着剤として使用されるので、これらの化合物の表面の特性を理解し、より高活性な物質の開発のためのデザインを行うことはきわめて重要である。これらの粉体表面で機能する活性点の解析法について、エネルギー・構造・電子状態の観点から説明する。引き続いて、これらの解析法と関連づけながら、金属イオン交換ゼオライト (とくに一価銅イオン、亜鉛種) が示す特異な化学吸着特性 (窒素, キセノン, 水素) を紹介する。とくに、室温での窒素吸着, キセノン化学吸着種, 水素分子の活性化, 原子状亜鉛や一価亜鉛種形成などの興味深い現象について述べる。

キーワード: 吸着熱, XAFS法, DFT計算法, 銅イオン交換MFI型ゼオライトによる室温での窒素およびキセノン吸着, 亜鉛イオン交換MFI型ゼオライトによる水素の活性化

1. はじめに

固体の無機化合物の表面が示す特徴を利用することによって、それらを触媒や吸着剤などとしても使うことができる。実際、無機固体化合物は触媒材料や吸着剤など多方面で利用され、実生活において重要な役割を果たしている。これらの特性をうまく利用した機能性の高い固体無機化合物をデザインし、合成することは、固体表面を特異反応場として利用した機能性材料の開発のためには必要不可欠なことである。固体表面では、バルクの連続構造が途絶えることにより、不飽和な結合状態が存在する。そのため、表面ではほかの分子との反応性が高くなる。固体無機化合物表面をうまくデザインすることによって、特殊な反応場として利用することが可能となる。その目的を達成するために、表面状態の解析・解明を行うことはきわめて重要な研究であることは言うまでもない。

このような固体表面を定義しても分類は多岐にわたる。大きな分類として、“結晶化した固体表面”と“多結晶の粉体表面”とに分類できる。表面には欠陥や不純物の影響がきわめて重大な影響を及ぼしている点は基本的に考慮しておかねばならない。前者の例としては単結晶固体を用いた研究があり、近年の分光法の著しい進歩や試料の調製法の格段の進歩により、well-defined

surfaceに関する研究は飛躍的に発展してきた。この分野の研究者であるErtl博士のノーベル賞受賞 (2007年: for his studies of chemical processes on solid surfaces) は触媒研究の重要性を示すものである。これらの研究については、物理・化学の視点から多くの研究があるけれども、本項では省略し (一部、文献として引用)、話題を実用表面として利用される多結晶の粉体表面, surface on powdered samples, 系に集約して、分子の吸着・活性化という観点から解説する。まず、固体表面における吸着現象は物理吸着と化学吸着に大別できるが、化学吸着は実用系 (とくに触媒) に関連しており、それらの特性に大きな影響を及ぼす。それゆえ、ここでは化学吸着現象に注目して言及する。とくに、吸着量, 吸着熱, サイトの電子状態, 構造情報をベースにして総合的に現象を理解し、それらに基づいて、吸着・相互作用のモデルを実験面から推定し、計算化学的視点から実験データとの整合性を得、それらの結果をモデル構築に反映させ、総合的に現象解明を行う必要がある¹⁻³⁾。われわれのグループでは最近計算化学的手法を取り入れたが、近年の計算レベルは高くなっており、きわめて有益な情報が得られることがわかってきた。ここでは、最初に方法論を簡単に説明した後に、化学吸着に関連する、最近われわれが行ってきた興味深い現象を取り上げて、例を挙げて解説していきたい。

とくに以下の四つの手法にフォーカスし、粉体表面の状態についてそれらの解析例を紹介する。

1. 吸着量・吸着熱 (マクロな情報)
2. COを分子プローブとして用いたIR吸収スペクトル (振動状態, 電子状態の知見)
3. XAFS測定 (構造情報)
4. 計算化学実験 (DFT): 構造情報をベースに考える。加えて電子状態や吸着エネルギー

〔氏名〕 くらだ やすしげ
〔現職〕 岡山大学大学院自然科学研究科 (理学系) 教授
〔趣味〕 お酒, 愛犬との散歩, 運動
〔経歴〕 1977年広島大学大学院理学研究科博士課程前期化学専攻 修了。1978年広島大学大学院理学研究科博士課程後期化学専攻 中退。同年岡山大学理学部 助手。1994年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 助手。1996年岡山大学大学院自然科学研究科 助教授。2003～2004年文部科学省在外研究員, Texas A&M University。2004年現職。

2. 吸着量・吸着熱

粉体表面への気相からの吸着過程における吸着熱を求める方法は、直接的な方法と間接的な方法とに大別できる。前者は熱量計を用いた、まさに、直接測定であり、算出過程での仮定や条件は少なく、化学吸着から物理吸着領域にわたっての広範囲の吸着熱を求めることが可能である^{4,9)}。ただし、この場合、同時に吸着量についても精度良い測定を行うことが必須である。一方、間接的な方法として、気相吸着でよく行われる方法としては、温度を変えて測定した吸着等温線に対してClausius-Clapeyron式を用いて、計算によって求める方法がよく行われる。この場合、対象が物理吸着（可逆吸着過程のみ）に限られ、固体表面の状態が強く反映される低被覆率での吸着熱の信頼性は低い。吸着熱は、いずれの場合も、得られた結果がマクロな量であり、解釈において、十分注意する必要がある。しかし、固体表面との相互作用のエネルギー情報を直接得ることができるという点できわめて重要な方法である。とくに、吸着（反応）サイトが区別できる場合には、後述する計算化学的手法と組み合わせることによって、吸着サイトや吸着モデルを解明できる可能性があり、貴重な情報となる。ゼオライト中に形成されたPtクラスターへのCO吸着における吸着熱測定と計算法の組み合わせによるモデル検証実験なども報告されている¹⁰⁾。さらに、酸化物への水吸着や近年注目されているMOF試料について吸着熱測定の実験データなどの測定例もある¹¹⁻¹³⁾。また、1990年代から、触媒のモデル試料として用いた単結晶試料について吸着熱の値を求めた実験がなされている。これらの研究についても引用文献として紹介しておく^{14,15)}。

3. 分子プローブを用いた解析：表面吸着種の振動スペクトルによる吸着サイトに関する知見

CO分子は比較的強く固体表面と相互作用し、しかも、遷移モーメントが大きいという点から、赤外分光法による固体表面状態の解析において適したプローブ分子の一つである^{16,17)}。COは原子価結合法では $C \equiv O^+$ とあらわされる。これは電気陰性度から予測される極性とは逆である。実際には、結合電子対が電気陰性なOのほうに偏り（分子の表面軌道ではOからCへの分極が生じている）、全体としてわずかに $C^\delta-O^\delta+$ に分極しているのにすぎない（このことはこの分子は小さい双極子モーメント、 μ （=0.112 D）を有することからも理解できる）。分子軌

道の考え方で、その点はうまく説明できる（図-1）¹⁸⁾。図ではCとOが結合軸（x軸）で結合を形成するとして軌道相互作用をあらわす。各原子の外殻から形成される分子軌道のうち、 3σ 軌道（図-1には表示していないが 4σ 軌道の下のエネルギー準位に相当）はOの $2s$ 軌道が主成分となりCの $2s$ 軌道が同位相で相互作用し、これにそれぞれの原子の $2p$ 軌道が同位相で混入することによってできるMOである。それゆえ、このMO中の二個の電子は酸素に偏っている。 3σ の上のレベルの軌道では酸素の $2p$ 軌道がおもな成分とCの $2p$ 軌道との重なりに対し、同じ対称性のCの $2s$ とOの $2s$ とからなる軌道が逆位相で混入することによって形成され、 4σ 軌道としてあらわされる。これら二つの軌道には、エネルギー的に上に位置するCとOの $2p_x$ 軌道が同位相で混入していることになる。この場合、CとOの二つの $2p_x$ 軌道については、エネルギー準位がより低いOの $2p_x$ の寄与がより大きい。その上には縮重した軌道 1π はCとOの $2p_y$ 同士と $2p_z$ 同士が相互作用することによって、形成される軌道である。その上に、 σ 結合（ 5σ ）があり、COの結合軸方向の分極の異常性を支配する軌道である。この軌道は $2s$ 軌道同士の σ 反結合であるが、エネルギーが低い位置に存在する $2p_x$ 同士の反結合性の軌道が逆位相で混入している。そのためにエネルギー準位が上昇し、 1π の準位よりも高いエネルギーに位置するので、この軌道がHOMOの軌道となる。また、 5σ 軌道ではC側に大きく張り出た電子分布を有する軌道となる。このために、分極の異常性をもたらすことになる。これらの軌道の上のレベルには、そ

図-2 d軌道を有する金属イオンとCOとの相互作用：吸着COによるIR bandのシフトと相互作用との関係

図-1 CO分子の分子軌道図

図-3 吸着COのIR bandのシフト（縦軸）とM-C間の結合距離（横軸）との関係。赤線は合成曲線。

これらの反結合性の 2π (LUMO)や 6σ 軌道が位置することになる。これらの電子配置から予想されるように、相手の金属イオンの種類によって、 5σ 軌道からの電子供与および 2π 軌道への逆供与などの電子の移動を通した、化学結合形成が生じる可能性がある。加えて、酸化物表面に露出している金属イオンやイオン交換された金属イオンの電場をドライビングフォース(electrostatic force)にして相互作用する。この場合はイオンの電荷によって生ずる電場によって相互作用が誘起され、相互作用しているCOに誘起双極子モーメントが生じ、その大きさに依存して相互作用力の大小が生ずる。以上の相互作用の特性を考えると 5σ 軌道からの電子供与(σ 結合)と遷移金属イオンのd軌道から 2π 軌道への電子の逆供与(π 結合)、および静電場による相互作用の結果COの振動数が増加することになる(図-2参照)。まず、静電場によりCO間の結合に双極子が誘起され、結果としてC-O間の結合は強くなると予想される。次に、 σ および π 性の相互作用については、COの分子軌道を考慮しておくことが重要なことである。分子軌道は図のようにあらわすことができる。ここで考慮すべきは 5σ の状態と 2π である。とくに、 5σ 分子軌道の電子はC側に偏って存在していること、さらにC-O間の軌道の状態は反結合性を有することに特徴がある。すなわち、一般的に σ 結合性の相互作用はC側から相互作用し、その相互作用による σ 供与の結果、C-O間の電子が減少する(わずかに反結合性の結合数が減少するために、結果としてC-O間の結合は強くなる、すなわち、 ν_{CO} は高波数側にシフトすると予想できることである。また、 π 結合が生じた場合は、電子はCOが相互作用している金属イオンおよび金属からCOの 2π 軌道に逆供与されることになり、結果として、 ν_{CO} の値は低波数側にシフトする。これらのことを考慮すると次のようなケースを考えることができる。(1) 静電場による吸着が起こる場合。(2) σ 結合を種とする供与型の結合が生じる場合、(3) π 結合を介した逆供与型の結合が起こる場合である。これらの寄与は系により異なる割合で相互作用に寄与する。その模式図を図-3に示す。結合を非古典的相互作用が主として寄与する領域と古典的相互作用が主として寄与する領域に分類される。典型的な例として、前者は銅や銀のカルボニル化合物における相互作用が、後者はニッケルやコバルトなどの金属のカルボニル化合物の相互作用が挙げられる¹⁹⁻²¹⁾。

4. 物質のミクロ構造、状態解析の新しい手段

4.1 固体表面種の構造解析の現状

X線や中性子線回折法の確立によって多くの物質の結晶構造や分子構造の決定が可能となり、物質の化学的特性を理解するうえでの重要な情報が提供されるようになってきた。しかし、これらの回折法の対象は結晶性の物質に限られる。すなわち、回折法においては、物質が長期の繰り返し構造を有することが必要である。それゆえ、それらの方法を高分散担持金属触媒、非晶質(アモルファス)物質、溶液中の錯体などの系の構造や状態の解析に適用する場合には限界がある。これらの興味深い物質系について、特定の原子の周辺構造に関する情報が重要であるとき、その特定の原子のみの周辺構造や電子状態を抽出して調べる方法があれば大変有益なことである。この要請を満た

す分光法としてXAFS(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)分光法が発展してきた²²⁻²⁴⁾。この方法により、X線吸収原子近傍の電子状態や構造に関する情報を得ることができ、とくに、触媒材料の表面現象の解析においては必要不可欠の手法となっている。この方法が発展してきた理由として、次の二つの大きな要因がある。X線吸収スペクトルの吸収端付近から高エネルギー側において吸収の強度が振動する領域が存在することは古くから知られていた。1971年代に入って、この吸収強度の振動構造を解析することによって、X線を吸収する原子周りの構造に関する知見が得られることが明らかにされたことが一つの点である²⁵⁾。さらに、電子を加速器で加速した後、一定の円軌道にそれをたくわえる(storage)方法が実用化されるようになった。このような円形軌道を高速で運動する電子は、接線方向に光を放出する。これは放射光と呼ばれ、この光を利用することによって、X線から可視光までを含む波長領域の広い、強い光の放出が可能となる²⁶⁾。日本ではつくば市の高エネルギー加速器研究機構において放射光実験施設(通称、photon factory)が設立され、1982年ごろから運転が開始され、現在では共同利用研究のために全国に公開されている。また、最近では兵庫県の西播磨にSPRING-8(Super Photon ring-8 GeV)が完成し、利用されている。さらに佐賀県の九州シンクロトロン光研究センター、広島HiSOR、愛知のSOR光などが稼働している(東北地区にも建設される可能性あり)。また、実験室で測定できる実験室系のXAFSも、比較的強いX線源が開発されたことにより、近年では広く利用されるようになってきている。これらの要因によりこの分光法が著しく進展してきたのである。XAFS(XANESとEXAFS: 略は後述)法は、この光源を利用して、溶液や非結晶性の物質中の注目する原子周りの解析を行うことができる。この方法により、注目する原子周りの結合距離、配位数等の情報を得ることが可能であり、触媒材料や吸着剤などの活性点の局所構造解析を行う際に必須の分光法となっている。

4.2 X線の吸収

物質にX線を照射し、X線のエネルギーを連続的に変えていくと原子の内核の電子のイオン化エネルギーの閾値を超えたとき、光電効果によってX線が吸収され、内殻電子が光電子として飛び出していく。そのため、X線吸収スペクトルはそれぞれのイオン化エネルギーに対応するエネルギーで急速に強度が増大する。そこを(特性)吸収端という(図-4)。K, L, Mなどいろいろの種類の内殻電子があるので、各原子にはそれぞれに対応する吸収端がある。この特性吸収端のエネルギーは各元素固有のものであり、原子番号の増加とともに増加する。さらにこのスペクトルをよく眺めると、特性吸収端付近から高エネルギー側数十〜千eVにわたって微細構造(fine structure)があらわれる。内殻の吸収端より高いエネルギー領域には、吸収端近傍(<50 eV)の鋭い構造(XANES: X-ray Absorption Near-edge Structure, X線吸収端構造)とそれ以後のゆっくりと振動する領域(EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収端微細構造)が存在する。特性吸収端のエネルギーは各元素固有のものであり物質による違いはあまりないと言ってよいが、それに続く、微細構造は、その元素の存在状態を反映し、物質の原子価や構造によって異なる。したがって、このことを

図-4 定性的なXAFSの基本原理とEXAFS信号との関係

表-1 EXAFS法の特徴

特徴	利点	欠点
1. X線吸収の終状態の光電子によってEXAFSが生じている。	吸収スペクトル以外に、蛍光X線、オージェ電子等をモニターしてもEXAFSの測定が可能。	たくさんの原子が存在しているような系では、多重散乱などの効果を考慮する必要があり、解析が複雑である。
2. 近距離秩序に基づいている。	物質の状態（固体、液体、気体）によらない。	規則性、対称性に関する情報は無い。
3. 吸収原子（特定原子）の周りの局所構造（ $\leq 10 \text{ \AA}$ ）を求めることができる。	特定の原子を選んでその周りの原子配列（動径分布）を得る。	立体的な構造情報は直接には得られない。
4. 測定上の特徴。	濃度の希薄な原子種の周りの構造情報を得ることができる。（溶液、表面吸着種、生体物質など）	原則として標準物質が必要である。

利用すれば、多成分物質中の特定の元素を選択して、その状態あるいは構造を決定できるはずである。

4.3 XAFSの原理と測定

4.3.1 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収端微細構造)

EXAFSとはX線吸収スペクトルのうち、内殻電子の励起に基づく急激な立ち上がり後にあらわれる周期的な微細構造のことである。この現象は古くから知られており、原因についてもいろいろな理論が提案されてきた。1971年 Sayers 達がフーリエ変換法を導入して吸収原子周りの局所的な構造に関する情報が得られることを明らかにした²⁵⁾。それ以来、物質構造の新しい研究手段として注目されるようになった。とくに、シンクロトロン放射光の利用により、高精度のデータが短時間で得られるようになり、局所構造解析の強力な手段として発展し、今日では、なくてはならない手段となっている。

ここで、EXAFS法の特徴と欠点とをまとめておく（表-1）。

上で述べたように、X線の吸収スペクトルを測定すると、図-4に示すように、物質中に存在する原子に特有のエネルギーで

図-5 EXAFSの散乱原理（後方散乱の役割）：(a) 単一原子、(b) 二原子系

図-6 EXAFSの振動構造、 $\chi(k)$ の近接原子数や結合距離との関係

X線の吸収係数が急激に増加する。この鋭い立ち上がりは吸収端と呼ばれる。図-5aに示したクリプトンのように吸収原子が孤立して存在する場合には、吸収端より高いエネルギー側で吸収係数は単調に減少する。一方、臭素分子のように周辺に原子が存在する場合は、図-5bに示すように吸収端より高エネルギー側に振動構造が出現する。これは、ある閾値を超えたエネルギーをもつX線が原子に入射すると、原子の内殻電子が光電子として放出され、その放出された光電子が図-5に示すように周りに広がる。その際、周辺に原子があると光電子は散乱を受け、図-5bに示すように周りの原子による波と相互作用する（原子がない場合は散乱されない、図-5a）。このようにして生じた波同士は互いに干渉しあい、強めあったり、弱めあったりする。電子の波長 λ と原子間距離 r との間に、 $r = (n\lambda/2)$ (n は整数) が成り立てば電子波は強め合い、 $r = (2n+1)\lambda/4$ が成り立てば弱め合う。電子の波長 λ は、入射X線のエネルギー $E (= h\nu)$ と吸収端のエネルギー E_0 により

$$\lambda = 2\pi / \sqrt{\frac{2m}{h^2}(E - E_0)} \dots\dots\dots (1)$$

で書きあらわされるから、入射X線のエネルギーを掃引していくと、電子波は原子間距離 r に応じて周期的に強めあったり弱めあったりし、吸収スペクトルに振動構造-EXAFS-が出現する。上述した電子波の干渉現象としてEXAFSの振動構造を数学的に記述し直すと $\sin(4\pi r/\lambda)$ のように書きあらわすことができる。通常、電子の波長 λ の代わりに波数 $k (= 2\pi/\lambda)$ が使用される。振動を波数を用いて書きあらわすと $\sin(2\pi kr)$ となる。すなわち、EXAFS振動は結合距離と関係する。結合距離が短いと振動の周期は長くなる（図-6）。さらに、周辺に存在する散乱原子の数が増えると干渉効果が大きくなると期待できるので、

EXAFSの振幅は増加する。これらを考慮すると、EXAFSの振動構造 $\chi(k)$ は次のように書きあらわすことができる。

$$\chi(k) \propto N \cdot \sin(2kr) \dots \dots \dots (2)$$

EXAFSの解析の過程について、具体的な解析例を示して説明すると次のようになる。

EXAFS信号は大きなバックグラウンドの上ののっている。また、一般に、X線の透過を測定しているので、存在する原子の量で規格しなければならない。そこで、なめらかなバックグラウンドを差し引き、吸収の増加分で割り規格化する。入射X線の強度を I_0 、透過したX線の強度を I とするとX線の吸収係数 μd は次のようにあらわすことができる。

$$\mu d = \ln(I_0/I) \dots \dots \dots (3)$$

ここで μ は線吸収係数、 d は試料の厚さである。 μ は物質を構成するすべての原子に対する吸収係数（全吸収係数）であるから、目的とする原子の内殻電子励起による吸収係数 μ_k は、それ以外の吸収係数 μ_v を差し引くことにより求めることができる。

$$\mu_k = \mu - \mu_v \dots \dots \dots (4)$$

周囲に原子がないときに期待される吸収係数を μ_0 とすると、EXAFSの振動成分 $\chi(k)$ は次式で定義される。

$$\chi(k) = [\mu_k(k) - \mu_0(k)] / \mu_0(k) \dots \dots \dots (5)$$

このようにして得られたEXAFS振幅 $\chi(k)$ は熱振動の影響で k の大きい部分では振幅が小さくなるので、一般に k^3 の重みをかける。求めた $k^3\chi(k)$ についてフーリエ変換を行う。

さらに詳しい理論によって、電子波は吸収原子および散乱原子と相互作用し、位相のずれ δ が生ずる。また、散乱原子が電子を反射する強さも原子の種類に依存する。これらを考慮した結果、EXAFS信号は次のようにあらわされる。

$$\chi(k) = \frac{N \cdot F(k) \cdot \sin(2kr + \delta(k))}{kr^2} \cdot e^{-2\sigma^2 k^2} \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 N は配位数、 $F(k)$ は散乱原子の反射の強さ、 σ は熱振動による揺らぎに関係した量（デバイ・ワラー因子）である。全体の原子について考慮すると

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j \cdot F_j(k) \cdot \sin(2kr_j + \delta_j(k))}{kr_j^2} \cdot e^{-2r_j/\lambda_j(k)} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \dots \dots (7)$$

が得られる。ここで N_j は r_j にある j 種の原子の数（配位数）、 $\delta_j(k)$ は位相シフト、 λ_j は光電子の平均自由行路である。EXAFSの解析はこの式に基づいてなされる。実験的に得られたEXAFS振幅 $\chi(k)$ は熱振動の影響で k の大きい部分では振幅が小さくなるので、上述したように k^3 の重みをかける。求めた $k^3\chi(k)$ についてフーリエ変換を行うと

$$\phi(r) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{N_j}{\sigma_j r_j^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} e^{\frac{-(r-r_j)^2}{2\sigma_j^2}} + \Delta(r) \dots \dots \dots (8)$$

となる。これは吸収原子の周りの j 原子の位置 r_j にピークをもつ量で、動径構造関数である。 $\Delta(r)$ は誤差をあらわす量である。 $\chi(k)$ から式(8)のような形式が与えられるようになって、EXAFSは物質の局所構造解析に利用されるようになった。

粉末の金属銅の例を文章で簡単に説明する。上で述べた過程に基づいて解析はなされる。

1. I , I_0 の測定
2. EXAFS振動 $[\chi(k)]$ の抽出
3. フーリエ変換法による動径分布関数の決定

4. フィルターリング、カーブフィッティングによる原子間距離、配位数等の決定

吸収スペクトルを測定し、データを得る。これより、 $\chi(k)$ を取り出す。そのデータについて、フーリエ変換を施すことによって、たとえば、2.2, 3.4, 4.2, および4.8 Å付近にピークを有する動径分布が得られる。ただし、位相シフトの分だけ実際の位置とは異なる。そこで正しい位置を得るため、それぞれのピークを取り出し、一つ一つのピークを別々に逆フーリエ変換し、それぞれのピークに由来するEXAFS振動構造 $\chi(k)$ を求め、 $F(k)$ と $\delta(k)$ を補正し、式(7)を使い、 $\chi(k)$ を計算し、実験で得られた $\chi(k)$ を最もよく再現できる、 N , r , σ をカーブフィッティング法で決定するのである。その結果、金属銅に関するデータの第一ピークは2.54 Å、第二ピークは3.63 Åと求まる。これらは、X線回折で求めた値(2.56 Å, 3.62 Å)とかなりよい一致を示すことがわかる。

4.3.2 XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure, X線吸収端構造)^{24,27-29)}

X線の吸収端領域(XANES領域)では光電子の運動エネルギーが小さいために散乱断面積が大きく、また散乱が前方に集中されることなくいろいろな角度に広がっている。このため、多重散乱が無視できず、結合角などの三次元的構造情報を含んでいる。また、散乱ポテンシャルにも敏感で電子状態に関する知見を得ることもできる。電子構造と幾何学的な構造とは互いに密接に関連するので、XANESスペクトルから局所的な電子構造に関連する情報を得ることが可能である。X線吸収による電子遷移は双極子近似によると、X線吸収断面積 A は次のようにあらわされる。

$$A = \frac{4}{3} \pi^2 \alpha h\nu \sum_j \left| \langle f | r | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + h\nu) \dots \dots \dots (9)$$

ここで、 α は微細構造定数、 $h\nu$ は吸収される光子のエネルギー、 $|i\rangle$ は始状態の波動関数、 $\langle f |$ は終状態の波動関数、 r は演算子、 E_i , E_f はそれぞれ始状態、終状態のエネルギーである。X線吸収による電子遷移は電気双極子遷移であり、 $\Delta l = \pm 1$ という選択律の適用を受ける。したがって、目的としている元素周りの対称性や波動関数の重なり等を考慮しなければならない。さらに複雑なことは、内殻の電子遷移しているため、内核にholeが生じていることである。現在、理論的に分子軌道概念で電子遷移を説明する方法、バンド構造を考慮する方法、多重散乱を考慮した解析法等の適用が検討されている段階であり、今後の進展が期待される領域である。このようにXANESデータを解釈する上で困難な点が多いため、主としてスペクトルの指紋的な使い方がなされている。しかし、定性的に種々の情報を得ることができる。近年、触媒作用を含む産業的な応用を念頭に置いて、金属や金属酸化物のXANESスペクトルデータについて興味をもたれている。ここでは定性的なアプローチを3d遷移金属元素のK吸収に適用した例を示す。1s-3d, 1s-4sは、 $\Delta l = \pm 1$ という選択律の適用を受けるのでそのままでは禁制である。したがって、八面体構造(O_h 対称)では、1s-3d遷移は基本的には禁制であるため、そのバンド強度は弱い。また、4s軌道は禁制であり、しかも広がりが大きいため、はっきりとした1s-4s遷移に帰属できるバンドは見つけにくい。しかし、四面体構造のよ

図-7 典型的な銅イオンを含む化合物や金属銅（参照試料）のXANESスペクトル

うな対称性では3dと4p軌道が混成するので1s-3d (+4p) 遷移も強くあらわれる。さらに、八面体や四面体構造では4p (σ 性) 軌道は結晶場分裂をしないので、混成効果などがなければ1s-4p 遷移は一つである。一方、直線型、平面型やひずんだ八面体構造では配位子場の効果を強く受ける方位と弱く受ける方位があるので、4p 軌道は σ 性と π 性軌道に分裂し、1s-4p 遷移は分裂して観測される^{18,27-29)}。一般に、1s-3d、1s-4p (π 性) 遷移は吸収端以下の遷移となり、比較的はっきりした構造を有するが、1s-4p (σ 性) 遷移は連続状態との相互作用のために構造がぼやけて観測される。この具体例として、Cu イオンのXANES スペクトルを図-7に示す。Cu²⁺を含む化合物 (d^9 : d軌道に空きがある) では1s-3d 遷移が弱いショルダーとして観測される。これが、2価イオンの存在の証拠となる。また、同時に4p (σ)、4p (π) の分裂が観測される (図-7中: 8.978 keV 付近)。加えて、それぞれのバンドが二つの状態に分かれて観測される。一方、1価の銅イオンでは3d軌道は電子で満たされているので、1s-3d 遷移のバンドは観測されない。さらに、1価の銅イオンではd軌道が満たされているので、それぞれの4pへの遷移のバンドの分裂は観測されない。そして、おもに二つのバンドを与えており、それぞれ、1s-4p (π)、1s-4p (σ) の遷移に帰属できる。銅金属に関するスペクトルパターンはCu⁺のそれと似ているが、ピークの出現位置が1価のそれとは異なるという点で特徴的である。この参照試料のスペクトルと実際の試料のスペクトルの比較から、価数や配位状態について重要な知見が得られるのである。ここに銅イオン交換したゼオライトMFI型) 試料のXANES スペクトルを示す (図-8)^{30,31)}。図中のスペクトル (300 K) は室温で真空排気した試料のそれであり、図中 (873 K) であらわしたスペクトルは真空中873 Kで処理した試料のものである。300 K処理のスペクトルでは1s-3d 遷移に基づく弱いショルダーバンドが観測されるとともに、4p (π)、4p (σ) への遷移に由来するバンドと二つの4pバンドそれぞれの分裂が観測される。このスペクトルはCu(OH)₂に観測されたスペクトルパターンに

図-8 銅イオン交換MFI型ゼオライト (CuMFI) 系のXANESスペクトル: 処理温度の違い

よく似ている。873 K処理後のスペクトルでは、1s-3d遷移に対応するバンドはあらわれず、1s-4p (π)、1s-4p (σ) へのバンドが観測されるのみである。このスペクトルはCu₂Oや [Cu(NH₃)₂]⁺のそれとよく類似している。このように、XANESスペクトルから銅イオンの価数および配位環境に関する情報が得られる。

以上述べたXAFS分光法の特徴および利点は、たとえば、in situ実験のシステムを組み込めば、触媒反応などを直接観測できるので、活性点そのものの情報を得ることができ、触媒反応との関連を直接研究できることである。DFT理論の計算との組み合わせによる構造、電子状態の解析もなされるようになってきた。さらに最近ではin situ条件下での時間分解のXAFS測定やμメートルサイズの測定が行われるようになってきている。数ns～数μsの時間分解が可能となっており、種々の触媒反応、生体内での反応機構の解明がなされるようになると期待される。XAFSを反応活性サイトのサイト選択的解析へと展開することをめざした研究も進展している。さらに、全反射XAFS法を利用した触媒材料表面での分子レベルでの構造解析も注目される。また、それとともに、XANESの解析の理論的研究の進展も期待できる。今後これらの手法を駆使して、触媒材料、生体物質、アモルファス材料における活性点のその場観察がなされ、活性点の解析、デザインにおいて威力を発揮できる方法(XAFS法)である。

5. DFT計算法

原理の詳細は別の記事 (*J. Jpn. Soc. Colour Mater.* (色材協会誌), **86** [11], 409-417 & 418-427 (2013)) に記載されているので、本項では述べない。

文 献

- 1) J. M. Thomas, J. C. Hernandez-Garrido, R. Raja, R. G. Bell: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 2799 (2009).
- 2) I. L. C. Buurmans, B. M. Weckhuysen: *Nature Chem.*, **4**, 873 (2012).
- 3) S. Bordiga, E. Groppo, G. Agostini, J. A. van Bokhoven, C. Lamberti: *Chem. Rev.*, **113**, 1736 (2013).
- 4) Y. Miwa, K. Tsutsumi, H. Takahashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2800 (1980).

- 5) E. Giamello, B. Fubini, V. Bolis: *Appl. Catal.*, **36**, 287 (1988).
- 6) A. Auroux, A. Gervasine: *J. Phys. Chem.*, **94**, 6371 (1990).
- 7) N. Cardona-Martinez, J. A. Dumesic: *Adv. Catal.*, **38**, 149 (1992).
- 8) 長尾真彦: 熱測定 (*Netsu Sokutei*), **26**, 9 (1999).
- 9) V. Rakic, V. Dondur, S. Gajinov, A. Auroux: *Thermochim. Acta*, **420**, 51 (2004).
- 10) R. M. Watwe, B. E. Spiewak, R. D. Cortright, J. A. Dumesic: *Catal. Lett.*, **51**, 139 (1998).
- 11) D. Wu, R. T. Gassensmith, D. Gouvêa, S. Ushakov, J. F. Stoddart, A. Navrotsky: *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6790 (2013).
- 12) S. V. Ushakov, A. Novrotsky: *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 164103 (2005).
- 13) Y. Ma, R. H. R. Castro, W. Zhou, A. Navrotsky: *J. Mater. Res.*, **26**, 848 (2011).
- 14) O. Ge, R. Kose, D. A. King: *Adv. Catal.*, **45**, 208 (2000).
- 15) C. T. Campbell, J. R. V. Sellers: *Chem. Rev.*, **113**, 4106 (2013).
- 16) A. Zecchina, D. Scarano, S. Bordiga, G. Spoto: *Adv. Catal.*, **46**, 265 (2001).
- 17) K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov: *Adv. Catal.*, **47**, 307 (2002).
- 18) 三吉克彦: “化学結合と分子の構造”, 講談社サイエンティフィク (2006).
- 19) H. Willner, F. Aubke: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2402 (1997).
- 20) S. H. Strauss: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1 (2000).
- 21) M. A. Lynn, B. E. Bursten: *Inorg. Chim. Acta*, **229**, 437 (1995).
- 22) 宇田川康夫編: “X線吸収微細構造 XAFSの測定と解析”, 学会出版センター (1993).
- 23) 太田俊明編: “X線吸収分光法—XAFSとその応用”, アイピーシー (2002).
- 24) T. -K. Sham, Ed: “Chemical Applications of Synchrotron Radiation”, World Scientific (2002).
- 25) D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle: *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1204 (1971).
- 26) 上坪宏道, 太田俊明: “シンクロトロン放射光”, 岩波書店 (2005).
- 27) L. -S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, E. I. Solomon: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6433 (1987).
- 28) N. Kosugi, H. Kondoh, H. Tajima, H. Kuroda: *Chem. Phys.*, **135**, 149 (1989).
- 29) L. -S. Kau, K. O. Hodgson, E. I. Solomon: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7103 (1989).
- 30) R. Kumashiro, Y. Kuroda, M. Nagao: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 89 (1999).
- 31) Y. Kuroda, R. Kumashiro, A. Itadani, M. Nagao, Y. Kuroda: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1383 (2001).

Novel Properties Derived from Inorganic Compounds with Nanometer-Sized Pores: Chemisorption (1)

Yasushige KURODA^{*,†}

^{*}Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,
3-1-1 Tsushima, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan

[†] Corresponding Author, E-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

(Received December 12, 2013; Accepted January 30, 2014)

Abstract

It is well known that powdered solid-inorganic compounds play pivotal roles in industrial and environmental processes as catalysts and adsorbents. From such viewpoints, it is important to clarify the surface states of such materials to design more efficient materials working in these processes. In this comment, fundamental analysis methods of the active species formed on powdered solid materials are firstly explained on the basis of energetic, structural and electronic viewpoints. In the succeeding section, the specific properties caused by the metal-ions exchanged in zeolites are described: the strong N₂ adsorption on the monovalent copper ion formed in the MFI-type zeolite (abbreviated as MFI), Xe reacted species with the monovalent copper ion in MFI, and the formation of novel atomic zinc species as well as the monovalent zinc ion through the H₂ activation on ZnMFI.

Key-words: Heats of adsorption, X-ray absorption fine structural method, DFT calculation method, Strong adsorption of N₂ and Xe at 300 K on copper-ion-exchanged MFI-type zeolite, Activation of H₂ on zinc-ion-exchanged MFI-type zeolite