

結合距離でわかること 化学とXAFSの可能性

北海道大学触媒科学研究所 教授
朝倉清高



X線吸収微細構造 (XAFS) 分光法は、触媒、溶液中の錯体構造、ナノ材料、地球化学、生体関連物質など結晶化できない物質・材料の構造解析手法である。X線吸収原子から周辺原子への結合距離は周辺原子が一種類しかなければ、0.01~0.03 Åの精度で決定できる。一方で、X線単結晶構造解析と異なり、特殊な方法を使わないと3次元の立体構造が見えず、配位数などの決定精度も低い。XAFSで最も精度が高い結合距離から何がわかるかを本稿では述べてみたい。

X線吸収微細構造 (XAFS)

X線吸収微細構造 (XAFS) は、X線吸収係数が急激に増大する吸収端よりも高エネルギー側に現れる吸収係数の微細構造である。理論的にはこれを解析すると、X線吸収原子の周りの配位数、原子間距離、周辺原子の揺らぎ (Debye-Waller (DW) 因子) を得ることができる。現実的には配位数やDW因子の精度と確度は低く、注意が必要である。一方で、かなり高い精度で結合距離を決定できる。配位数がきっちり決まれば、正四面体だとか正八面体だとかいえるし、DWだったら動的な揺らぎがわかって意味があるけれど、結合距離がわかっただけで、化学にどれだけの寄与があるのだろうか？ その疑問に答えるためここでは、精度の高い結合距離だけで何がいえるか考えていきたい。もしかしたら結合距離に化学の本質があるのかもしれない。

ポリアセチレン中にドーブされた FeCl₃

1980年代前半大学院に入って最初に取り組んだのはXAFSによるFe化合物の研究であった。当時筑波大学にいらっしやった白川英樹先生からFeCl₃をポリアセチレンにドーブして、FeCl₃の構造を知りたいというお話をいただき、当時動き始めたばかりの放射光施設PF (フォトンファクトリー) で測定した。最初、白川先生からは、メスbauer分光法の結果だとFeは還元されてFe²⁺になっていると聞いていた。ところが、実際に測定するとFe-Clの結合距離は2.19±0.03 Åであった。これは、当時知られているFeとClからなる化合物と比べると、FeCl₄⁻のFe-Clの結合距離と同じであり、Fe³⁺の4配位という結論に達した。測定中に酸化されたか、ポリアセチレン中のFe²⁺は異常な結合距離になるとか、いろいろ考え、恐る恐る白川先生に電話してみると、核の反跳が抑えられる低温で測定したメスbauer分光法では大部分がFe³⁺であることがわかり、XAFSの結果と一致した。それを指導教官の黒田晴雄先生に報告をすると、「低温だと変化するのかもしれない、次のビームタイムで確かめなさい」と言われ、半年後のビームタイムで低温のXAFSを測定して同じ結果であったことから、PFにおけるXAFSの最初となる論文¹⁾を*Solid State Commun.*に報告し、最終結果を1985年の*Bull. Chem. Soc. Jpn.*で発表した²⁾。この研究から結合距離は環境によらないことや化学種を同定できることを学んだ。

酸化モリブデン

酸化モリブデンは、非常に歪んだ6配位構造をもつ。私にXAFSを教えて下さった野村昌治先生が博士号を取られて研究室を去られるとき、酸化物だけには手を出さなと言いつつ残された。私は、その後、触媒の世界に足を踏み込んでしまっ、今に至って

いるわけであるが、触媒の世界は酸化物だらけであり、酸化物に手を出さないわけにはいかず、折角の貴重な忠告を聞くことができなかった。岩澤康裕先生の研究室に助手として入り、当時、先生の Mo ダイマー触媒の解析をお手伝いした。XAFS で結合距離を決める常套手段はカーブフィッティング (CF) 法である。野村先生のご指摘どおり、構造は決まらない。なぜなら結合距離の異なる Mo-酸素結合が何本もあり、その総数もわからない。もちろん情報量を無視すれば、CF 法で思いどおりの構造を作り出すことも可能である。逆に、XAFS により分子科学的に意味ある Mo 酸化物の構造を決定することは難しいということになる。一方で、当時世界的にもほとんどやられていない *in situ* XAFS 測定を仲間と何日も徹夜してやり、データを取ったわけだから、Mo 酸素結合距離を解析しませんと言って、放棄するわけにもいかない。これは目をつぶってやるしかない。しかしやってみると案外いろんなことがわかる。酸化物全般特に前期遷移金属酸化物では、構造が歪み、結合距離が極端に短いものが出てくる。XAFS の CF 解析は結合距離の短いものに敏感である (教科書には XAFS は平均の結合距離を与えますと書いてあるが、必ずしも正しくない)。そうすると、XAFS で求まった結合距離が一番短いものに対応した結合距離であると考えられ、反応中のその短い結合に注目し、それがどう変化するかだけ論じたところ、意外とすんなりとストーリーが組めることに気がついた。こうして、無事に論文化にたどり着いた³⁾。特に *in situ* 測定で反応中に結合距離の変化を追うという考え方は、その後産業総合研究所の坂東恭子先生、Virginia Polytech の Ted Oyama 先生と行った脱硫触媒の Ni₂P の高温高压下での反応中に生成する Ni-S 結合の発見へと引き継がれた⁴⁾。

さて、そうはいつでも短い結合距離だけ

しか決まらないというのでは、納得できない。そこで、MoO₃ の単結晶を作り、自由度を増やして、Mo の構造を決定できないか調べた。ICU の田旺帝先生と山梨大学の居島薫先生と一緒に 1 つ 1 つの結合距離を偏光 XAFS 法で決定した。その際に、結合距離と DW 因子に相関があることや配位数に関する非弾性散乱因子が結合距離で変化することなどを見つけた⁵⁾。では、多結晶粉末ではどうだろうかということで、藤川敬介さんとマイクロリバースモンテカルロ (MRMC) 法プログラムを開発して、3 種類の結合距離を決定できることを示した⁶⁾。さらに、城戸大輝博士 (北海道大学 PD)、上村洋平博士 (ヨーロッパ FEL) と拘束サラサーチ法プログラムを作り、6 種類の結合距離を区別して、3 つの可能な構造が XAFS の結果と矛盾しないことを示した。もちろん結晶構造から求められる構造もこれらに含まれている⁷⁾。XAFS から得られる情報量は、Nyquist の式で制限されているが、サラサーチ法で、XAFS から最大限の情報を得ることも可能であることを示唆している。

合金ナノ粒子

情報量が限られる対象として合金ナノ粒子がある。1980 年後半から東京大学の工学部にいらっしゃった戸嶋直樹先生と、液相還元法で作った高分子保護コロイド合金ナノ粒子の研究を開始した⁸⁾。1980 年代は酸化物上の合金ナノ粒子の XAFS を用いた研究が Via, Sinfelt, Lytle の 3 氏の共同で、盛んに行われていた。Core shell 構造など、合金ナノ粒子の内部に踏み込んだ議論ができるようになった。1 つの疑問は、合金ナノ粒子の場合に結合距離はどうやって決まるかである。これまでやって出てきた答えとしては、それぞれの金属固有の金属半径で大体決まるというものである⁹⁾。これは、化合物半導体の XAFS で示されたベガード則が



あさくら・きよたか
1981 年 3 月東京大学理学部化学科卒業、84 年 10 月同大学理学部化学教室助手、講師、FHI AvH 研究員、助教を経て、99 年 4 月北海道大学触媒化学研究センター (現触媒科学研究所) 教授。

成り立たないことと一致している。しかし、中には結合距離がすべて等しくなる奇妙な場合¹⁰⁾や、金属結合距離よりも小さくなったりする場合¹¹⁾などが出てきて、それぞれの結合距離から、そこにあるいろいろな化学がわかってくる。また、燃料電池の触媒では、金属結合と触媒活性にきれいな相関が見られ、活性の発現に対する大きなヒントを与える¹²⁾。

ナノ粒子の金属結合

ナノ粒子では、粒径が小さくなると金属間結合距離が短縮する。その短縮量から粒径がわかたりもする。しかし、ナノ粒子でも結合距離が伸びる場合がある。Pdを液相還元法で調製すると、粒径が小さくなると逆にPd-Pdの結合距離が伸びるのである。非常に面白い現象である。Pdは水素を吸蔵して結合距離が伸びることが知られているが、吸蔵された水素は真空排気で簡単に脱離するし、粒径に吸蔵現象は依存しない（むしろ粒径が小さくなると吸蔵量が減る）。当研究室の高草木達准教授とこの謎を調べてみると、どうやら粒径が小さくなると、還元剤から炭素を奪い、粒子内部に取り込んで、PdCxという化学種を作っていることがわかった。この成果は *Chem. Lett.* と *Bull. Chem. Soc. Jpn.*¹³⁾ で発表した。ナノ粒子になると、低温でも有機物を分解して、取り込むことができることを示している。

おわりに

XAFSの得意とする結合距離の決定で何がどこまで言えるのか？ 化学にどこまで貢献しうるのかという観点で論じた。

結合距離は、本質的に、化学結合の強さや性質を表すから、化学結合を理解する上で重要な要素である。また、大域的な要素で決まるよりも、化学種の形や状態といった局所的な性質を反映することが多い。原

子/分子を出発点とする化学の世界では、こうした結合距離によって理解できることが多くあり、結合距離に着目することで、新しい化学を展開できると期待できる。さらに、結合距離の情報とI. D. BrownのBond Valence法（The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model, IUCr (2016)）を組み込むと立体構造もわかる。

最後に、XAFSでわかる結合距離についてまとめてみる。

- (1) XAFSで最も精度よく決まる構造因子である。
- (2) 分布があるとき、最も短い結合距離がXAFSから求まる。
- (3) 様々な拘束条件を加えることで、より正確な結合距離を決めることができる。
- (4) 結合距離は、化学的狀態で大体決まり、予想可能である。
- (5) 結合距離は様々な化学・物理現象と結びつく。

XAFSを使って、研究をされ、配位数などが決まらず、行き詰まったとき、結合距離に着目してもらえると案外道が開けるかもしれない。

- 1) H. Kuroda et al., *Solid State Commun.* **1983**, 46, 235.
- 2) K. Asakura et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2113.
- 3) Y. Iwasawa et al., *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1985**, 144, 105.
- 4) K. K. Bando et al., *J. Catal.* **2012**, 286, 165.
- 5) W.-J. Chun et al., *J. Synchrotron Radiat.* **2004**, 11, 291.
- 6) K. Fujikawa et al., *e-JSSNT* **2014**, 12, 322.
- 7) a) D. Kido et al., *e-JSSNT* **2020**, 18, 249 (日本表面真空学会論文賞); b) D. Kido et al., *Acc. Mater. Surf. Res.* **2020**, 5, 148.
- 8) N. Toshima et al., *Chem. Lett.* **1990**, 19, 815.
- 9) a) M. Harada et al., *J. Phys. Chem. B* **1993**, 97, 5103; b) T. Teranishi et al., *J. Phys. Chem. B* **1994**, 98, 7967.
- 10) B. Hu et al., *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 1006.
- 11) C.-R. Bian et al., *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 8587.
- 12) a) T. Kaito et al., *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 8481; b) T. Kaito et al., *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11519; c) F. E. Feiten et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 18815.
- 13) a) T. Ohba et al., *Chem. Lett.* **2015**, 44, 803; b) T. Ohba et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, 90, 720.