

X線発光分光法による状態分析

高原 晃里*, 庄司 孝**, 伊藤 嘉昭**

X線発光分光法 (XES: X-ray Emission Spectroscopy) は状態分析法の一つであり、蛍光X線を高いエネルギー分解能で測定することにより、化学結合状態によるプロファイルの変化を捉えることができる。最近では電池材料や触媒といった先端の材料分野でXES法が評価されており、ラボラトリーで利用できる分析装置としてのニーズが高まっている。我々は高エネルギー分解能測定が可能な二結晶分光法を用いてリチウムイオン電池のSi系負極材料や次世代電池材料の適用性を評価しており、充放電時のSi K β 線のプロファイル変化に基づくLi-Si合金組成の定量分析や、副反応生成物の定量分析を報告している。X線発光スペクトルが化学状態により変化することは知られているが、状態分析に積極的に適用されていないのが現状である。そこで本稿ではX線発光分析法の基礎として、高分解能を得るための光学系や、X線発光スペクトルの解釈、化学状態によるスペクトル変化を解説し、応用例を紹介する。

1. 緒言

状態分析とは試料中の成分がどのような化学種として存在するかを求める分析で、X線吸収分光法 (XAS: X-ray absorption spectroscopy)、X線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) や、電子線をプローブとした微小領域分析のEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) や軟X線発光分光 (SXES: Soft X-ray Emission Spectroscopy)、また電子エネルギー損失分光法 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) などが広く用いられている。X線発光分光法 (XES) も状態分析法の一つであり、高いエネルギー分解能で測定した発光スペクトルにおけるプロファイル変化を化学結合状態と関連づけることができる。元素分析で用いられる一結晶分光法の汎用の波長分散型蛍光X線分析法 (WDXRF) におけるエネルギー分解能がCu K α の半値幅で数十eVであるのに対して、状態分析を行うにはその1/10程度 (Cu K α の半値幅で数eV) の分解能が必要とされる。そのためXESには二結晶分光法がよく用いられてきた。それぞれの状態分析法の比較を表1に示す。

X線を試料に照射すると原子がX線を吸収し、内殻軌道の電子が電離する。そのとき生じた内殻軌道の空孔に、外殻軌道から電子が遷移する。このときに発生する遷移エネルギーがX線発光スペクトルに対応する。チオ硫酸ナトリウムのS K α 線における二結晶分光法で測定したX線発光スペクトルと一結晶分光法のWDXRF スペクトルの比較を図1に示す。一結晶分光

法のエネルギー分解能ではひとつのピークとして観測されるが (図1青線)、二結晶分光法で測定すると3つのピークからなる微細構造が観測される (図1黒線)。チオ硫酸ナトリウムにはS²⁻とS⁶⁺が1:1で存在するため、その二つの化学状態の重なりとして解釈されている (図1黒破線)^{(1),(2)}。K α 線は2p軌道から1s軌道への遷移 (2p $\rightarrow$ 1s) であり、2p軌道はスピン-軌道相互作用により2p_{3/2}準位と2p_{1/2}準位にエネルギー分裂している。そのため各化学状態におけるK α 線は2p_{3/2} $\rightarrow$ 1s (K α_1) と2p_{1/2} $\rightarrow$ 1s (K α_2) の2本のピークからなり、その強度比率は遷移確率から2:1となる。このようにX線発光スペクトルは原子の化学状態やスピン状態を反映するため、そのプロファイル変化を状態分析に用いることができる。

X線発光スペクトルが化学結合の影響を受けて変化することを最初に観測したのは、LindhとLundquist⁽³⁾でClのK β スペクトルが化合物により変化することを指摘した。1930~60年代には、Compton⁽⁴⁾、Parratt^{(5),(6)}、Bearden⁽⁷⁾、Deslattes⁽⁸⁾らが、それぞれ特長のある二結晶分光器を製作し、発光スペクトルを評価した。1970年代に合志は、それまでの分光器を総括して広域を走査可能な二結晶分光器を製作し、その後理学電機工業 (現リガク) と共同で製品開発を行った⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。この装置を用いて、スラグなどの鉄鋼材料やガラスなどに関するNa, Al, Si, P, S, Ti, Cr, Mnを始めとした様々な元素の発光スペクトルが報告された⁽¹²⁾。1990年代に入りXPS法や放射光のXAS法が普及する一方で、XES法は実用的に用いられることは少なく、発光スペクトルにおける自然幅や分光学的な解釈といった基礎研究が

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

**株式会社リガク X線機器事業部 XRF 研究部

表1. 状態分析法の特徴.

手法	XES	XAS	XPS	EPMA	EELS
	X線発光分光法	X線吸収分光法	X線光電子分光法	電子線プローブマイクロアナリシス	電子エネルギー損失分光
プローブ	X線	X線	X線	電子線	電子線
信号	蛍光X線	X線	電子	X線	電子
分析深さ	μm	μm	nm	nm	nm
分析径	mm	mm	μm	μm	nm
雰囲気	大気・ガス・真空	大気・ガス・真空	超高真空	高真空	超高真空
原理・特徴	X線照射によるX線発光（蛍光X線）の分光分析。一般にK線など硬X線領域を使用する。スピン状態や配位環境によりプロファイルが変化する。	照射X線のエネルギー走査によるX線吸収分析。XANESのケミカルシフトによる状態分析やEXAFSによる局所構造解析が一般的。主に放射光が利用される。	電子の結合エネルギーに基づく状態分析。ケミカルシフトが大きく汎用性が高い。表面敏感。	電子線照射によるイオン化に伴う軟X線発光（SXES）の分光分析。外殻遷移のためケミカルシフトが大きい。SEMとの併用もある。	電子線照射における電子のエネルギー損失の分析。電子と試料の相互作用の変化から化学状態を分析する。TEMとの併用もある。

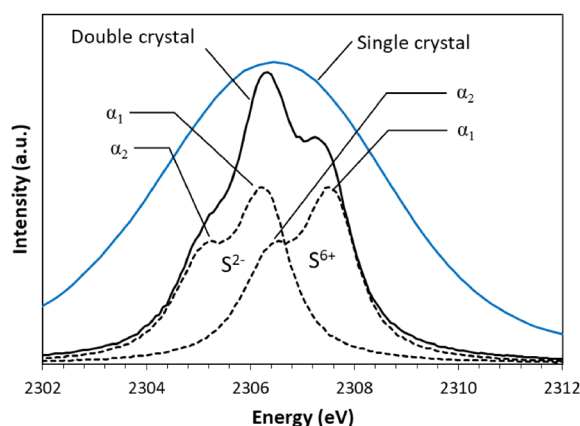


図1. 二結晶分光法および一結晶分光法で取得したチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の $\text{S K}\alpha$ スペクトル。二結晶分光法（黒線）測定条件：二結晶分光器（リガク）、X線源：Rhターゲット X線管 30 kV-100 mA, 分光結晶：Ge (111)+Ge (111), 検出器：F-PC, ステップスキャン：0.005 deg/step, 1s/step, 一結晶分光法（青線）測定条件：ZSX Primus IV（リガク）、X線源：Rhターゲット X線管 30 kV-100 mA, 分光結晶：Ge (111), 検出器：F-PC, 連続スキャン：3 deg/min.

主流であった^{(13)–(16)}。しかし最近では、球面状湾曲結晶⁽¹⁷⁾や2次元検出器⁽¹⁸⁾を用いた集光光学系の装置や、CCDカメラ⁽¹⁹⁾や2次元超電導検出器⁽²⁰⁾といった新しい要素技術を取り入れた装置などラボラトリー向けのXES装置の開発が活発化しており^{(21),(22)}、触媒や電池材料といった先端材料への応用研究^{(23)–(28)}がなされている。

現在我々は二結晶分光法を用いてXES法の電池材料への応用研究を行っている^{(29),(30)}。リチウムイオン電池材料のSi系負極は車載用の高容量負極として不可欠な要素であり、活発な研究開発がなされている。結晶性Si金属負極は充電時にLiを吸蔵しLi-Si合金と

なり、放電後にはLiを脱離しアモルファスSiになる。またSiO負極の充放電反応ではSiの合金反応の他に、ケイ酸リチウム塩や SiO_2 が生成される。このような充放電反応におけるSi K β 線スペクトルのプロファイル変化を明らかにし、反応過程におけるSi構造中のLi量や副反応生成物を、線形結合フィッティングを用いて定量した。本稿では、状態分析においてXES法をより広く利用することを目的として、装置の光学系や、SiやMnを例としたX線発光スペクトルの解釈、化合物効果によるスペクトル変化を解説する。さらに6価クロムの定量分析への応用例を示し、状態分析法でよく用いられるXAS法のX線吸収端近傍構造（XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure）スペクトルとの比較を行う。

2. X線発光分析のための光学系

X線の分光には分光結晶が広く用いられており、その原理はブラッグ反射に基づく。

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

X線の波長 λ は、面間隔 d の結晶に視斜角 θ で入射するときに回折条件を満たし分光される。ここで n は整数である。X線分光器は目的とする光の波長範囲に応じ、分光結晶や入射角度、さらに検出器の位置が設計されている。入射X線に対して結晶の角度を θ とすると、検出器は 2θ の角度位置になる。そのため仕様や測定条件は 2θ で表示されることが多い。高エネルギー分解能の分光には、反射強度が強く、結晶性（結晶の完全さ）の高い分光結晶が必要であり、Si (220), Si (111), Ge (220), Ge (111), InSb (111) などが用いられる⁽³¹⁾。また軽元素のK線や重元素のL線の波長領

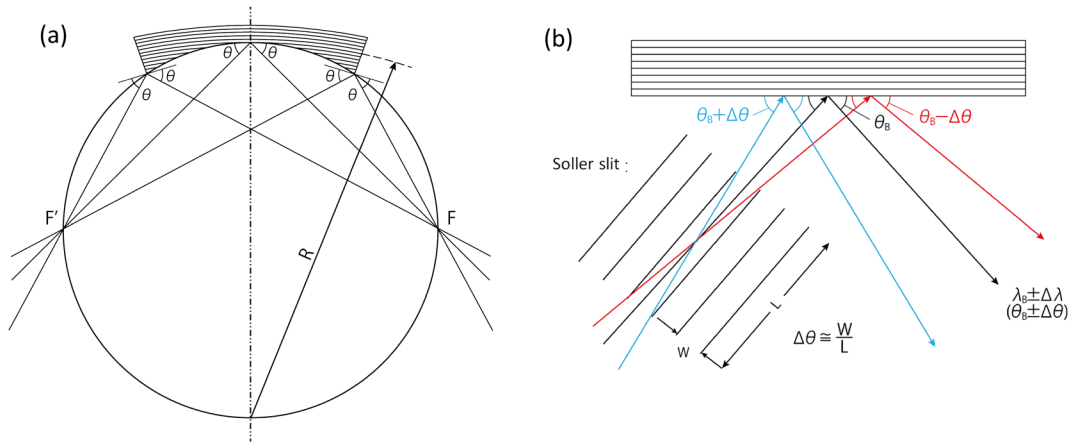


図2. ヨハンソン型の集中光学系 (a) と平行光学系 (b) の模式図。

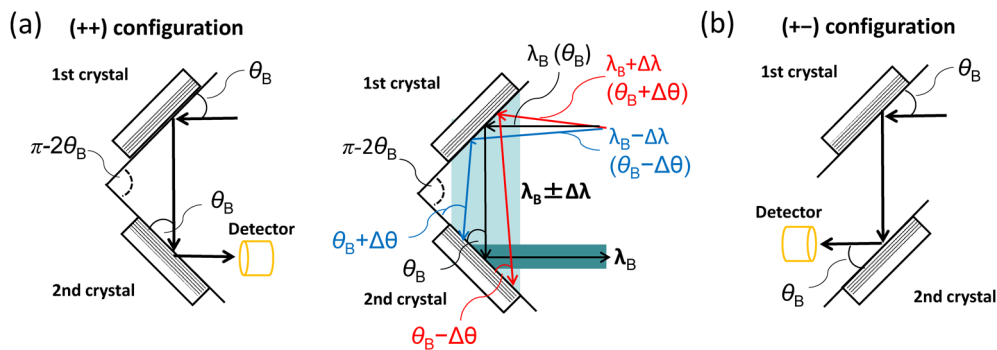


図3. 二結晶分光法の (++) 配置 (a) と (+-) 配置 (b) の模式図。

域は大気吸収の影響をうけるため、5 Pa程度の真空チャンバーが必要となる。

代表的な光学系として、湾曲結晶を用いたヨハンソン型の集中光学系と、平板結晶を用いた平行光学系の概略図を図2に示す。集中光学系では、直径 R の円（ローランド円）上に曲率半径 R の反射網面を持つ湾曲結晶を配置し、発光点 F と対称な位置 F' に分光・集光する。 F 位置とそれに応じた F' 位置を動かすことにより角度 θ を走査して、分光するX線の波長を変更し、X線スペクトルを取得する。集中光学系では、発光点の位置がローランド円からずれるとX線の結晶への入射角度が異なるため、わずかな発光点の広がりにより分光されるX線のエネルギー値が変わることになる。そのためエネルギー分解能の向上には、より小さい発光点と長い距離 R が必要となる。集中光学系は電子線プローブを用いたEPMAで採用されているが、これは電子線の発光点が μm オーダーと小さいためである。X線をプローブ光とした場合は発光点に非常に狭い一次元スリットを設ける必要があり、著しい強度減少が課題となる。そのため一結晶分光法のWDXRFでは平行光学系が採用されている。平板結晶では、入射X線の入射位置でなく入射X線の角度の広がり（ $\Delta\theta$ ）が、エネルギー分解能に影響するため、結晶の前にソー

ラススリットを設置する。ソーラススリットのスリット間隔を W 、長さを L とすると、 $\Delta\theta$ は W/L に比例する。現実的な強度減少や分光器サイズを考えた場合 W は数100 μm オーダー、 L は数cmとなるため、単純な平行光学系で得られる $\Delta\theta$ に対するエネルギーの広がりとしては数10 eV程度が限界である。そのため一結晶分光法⁽³²⁾では図1（青線）に示したような微細構造の乏しいスペクトルとなる。一結晶分光法で得られる化学状態によらないスペクトルは、元素の定量分析に適している。

二結晶分光法は、平行ビームを得るための理想的なソーラススリットとしてもう一つの分光結晶を利用していると考えれば直感的に理解しやすいが、実際には第1結晶は単純なソーラススリットとしての働きだけではない。二結晶分光法における (++) 配置と (+-) 配置の概略図を図3に示す。同じ二つの結晶の (++) 配置（反平行配置）では、二つの結晶のなす角 $\pi - 2\theta_B$ で決まる回折角 θ_B の波長 λ_B の反射光を高分解能で分光できる（図3(a)）。第1結晶ではある程度広い波長範囲をもった $\lambda_B \pm \Delta\lambda$ の光が反射されると考える。このうち $\lambda_B + \Delta\lambda$ （赤線）はブラッグ回折により角度 $\theta_B + \Delta\theta$ で反射されている。この光は第2結晶には $\theta_B - \Delta\theta$ で入射するため、ブラッグの式を満足せず、反射されない。

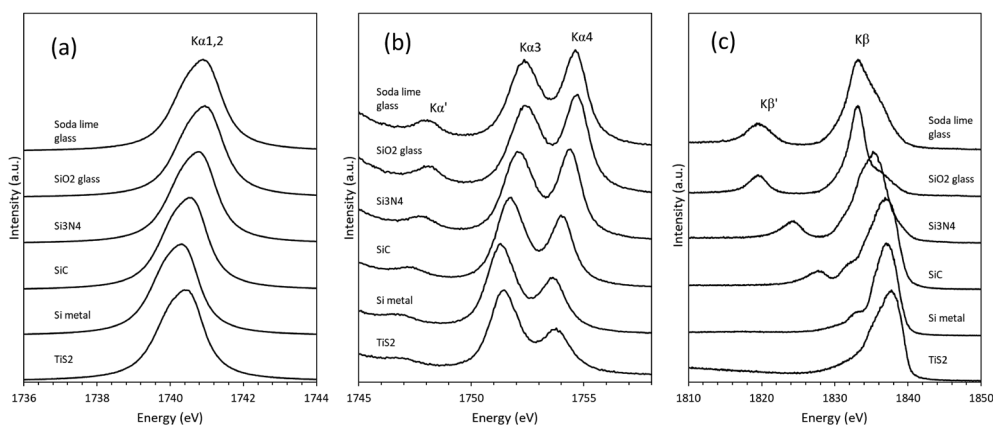


図4. 種々のSi化合物の (a) Si $K\alpha_{1,2}$ 線. (b) Si $K\alpha_{3,4}$ 線サテライト. (c) Si $K\beta$ 線. 測定条件: 二結晶分光器 (リガク), X線源: Rhターゲット X線管 30 kV–100 mA, 分光結晶: InSb (111)+InSb (111), 検出器: F-PC, ステップスキャン: (a) 0.005 deg/step, 1s/step, (b) 0.01 deg/step, 1–3s/step, (c) 0.01 deg/step, 3–14s/step, 測定径: 30 mm.

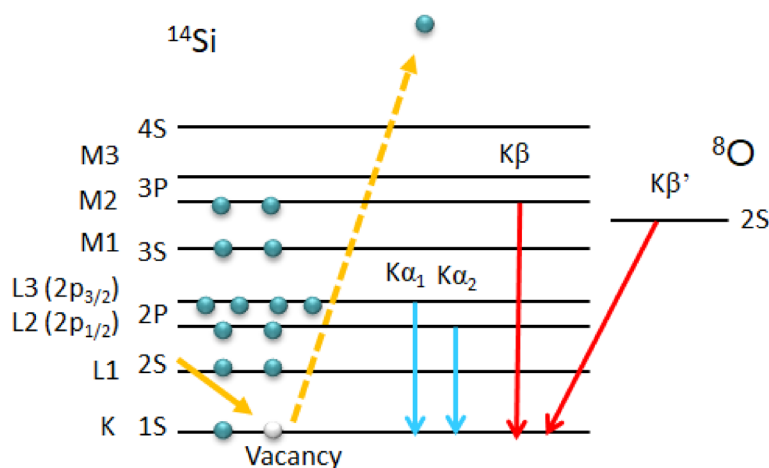


図5. Siの発光スペクトルとエネルギー準位図の関係.

同様に $\lambda_B - \Delta\lambda$ (青線)は第1結晶には角度 $\theta_B - \Delta\theta$ で反射されて、第2結晶には $\theta_B + \Delta\theta$ で入射するため、反射されない。このような機構に基づき、二結晶分光法では、図1 (黒線)のような微細構造を伴う高エネルギー分解能のスペクトルを得ることができる。同じ二つの結晶の (+) 配置 (平行配置) は、非分散、つまり第1結晶で反射されたX線はすべて第2結晶でも反射される。この配置は、結晶による反射の研究や放射光のビーム方向の制御などで用いられる (図3(b))。

二結晶分光器は狭域型と広域型に大別される。狭域型では、第1結晶の角度はある角度で固定し、第2結晶のみを走査する。平行ビームではなく、発散ビームを入射し、第1結晶で $\theta_B \pm \alpha^\circ$ の角度範囲を反射する。第2結晶はその角度範囲内を走査し分光スペクトルを取得する。この方式では、連続的なスペクトルは第1結晶が反射した角度範囲に制限される。例として、1960年代にDeslattesが開発した二結晶分光器の角度範囲は $8^\circ (\pm 4^\circ)$ である⁽⁸⁾。この角度は、例えば後述のSi $K\alpha_{1,2}$, Si $K\alpha_{3,4}$ 線, Si $K\beta$ 線の各スペクトルを分割して取得するには十分であるが (2θ で約 2°)、一度に

すべての線を連続して取得するには不十分である (2θ で約 20°)。一方、広域型では、第1結晶と第2結晶の両方を走査する。そのため入射X線の第1結晶への入射角度とその反射X線の第2結晶への入射角度とを一致させる必要がある。1970年代に合志が開発した二結晶分光器は、定置ギアと遊星ギアを用いたメカニカルリンク機構を搭載し角度走査を自動化した数少ない装置である⁽⁹⁾。本稿に掲載した発光スペクトルはすべて、この広域型二結晶分光器 (理学電気工業 (現リガク) 製) を用いて測定されたものである。

3. X線発光スペクトルにおける化合物効果

二結晶分光法により測定した種々のSi化合物 (Si, Ti_2Si , SiC, Si_3N_4 , SiO_2 , ソーダライムガラス) におけるSi $K\alpha_{1,2}$ 線, $K\alpha_{3,4}$ サテライト, および $K\beta$ 線の発光スペクトルを図4に示す。Si $K\alpha_{1,2}$ 線には化合物によるピークエネルギーの変化 (ケミカルシフト) が観測され、Siと SiO_2 では約0.6 eVのケミカルシフトを示す。このケミカルシフトはSiの結合状態の違いによるものであり、Siの有効核電荷を反映していると考えられ

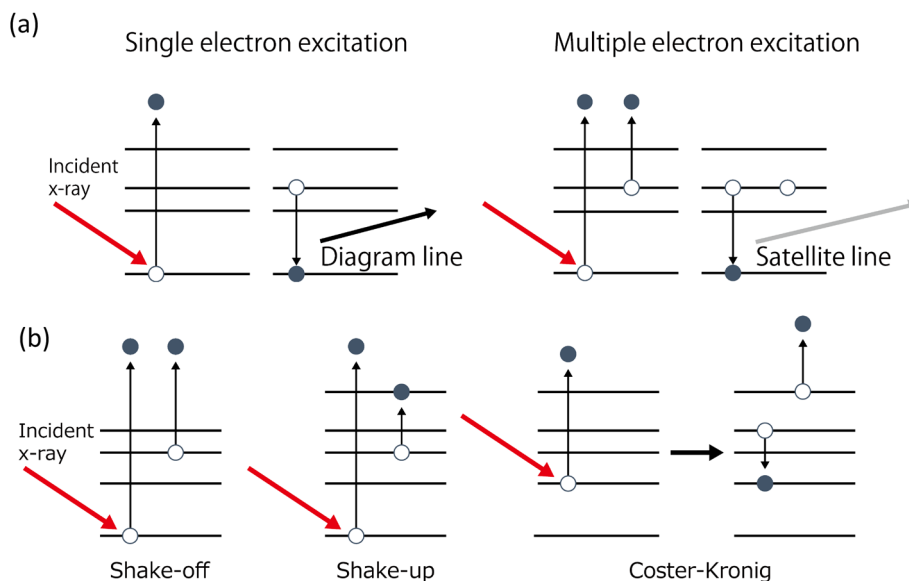


図6. (a) ダイアグラムラインとサテライトラインの生成過程の概念図. (b) K殻の電離に伴う Shake 過程と Coster-Kronig 遷移の概念図.

る⁽³³⁾. Si K β 線はK α 線に比べプロファイル変化が顕著であり, SiとSiO₂におけるケミカルシフトは約5 eVと大きく, ピーク幅や対称性なども変化することがわかる. 図5にSiの発光スペクトルとエネルギー準位図の関係を示す. Si K $\alpha_{1,2}$ 線は2p $\rightarrow$ 1sの遷移であり, K β 線は3p $\rightarrow$ 1sの遷移である. K β 線は価電子帯であるM軌道からの発光スペクトルであり, 結合状態の違いを敏感に反映するために, ケミカルシフトが増加すると考えられる. また酸化物や窒化物の共有結合性化合物では, 低エネルギー側にK β' スペクトルが出現し, O_{2s}やN_{2s}の分子軌道の遷移として説明される. このK β' スペクトルはSi金属やシリサイトには現れないため, K β' とK β の強度比からSi金属の酸化の程度を分析した報告がある⁽³⁴⁾. SiO₂のK線スペクトルは結晶性とアモルファスで変化しないことから, XES法は長距離構造より第一配位圏の配位環境を良く反映していると考えられる. またソーダライムガラスのK β 線スペクトルには, SiO₂と比較してプロファイルの広がりが見られる. アルカリケイ酸塩ガラスにおけるSiの発光スペクトルは詳細に研究されており, Si K β プロファイルの広がり是非架橋酸素の増加と関連付けられている. またガラス組成におけるアルカリ量とSi K β のケミカルシフトとの相関が報告されている⁽³⁵⁾.

Si K $\alpha_{1,2}$ やSi K β が一空孔状態の緩和で起こる遷移(ダイアグラムライン)であるのに対し, K $\alpha_{3,4}$ 線やK α' 線は二重空孔状態の緩和によって輻射される. これらのスペクトルはダイアグラムラインとは離れたエネルギー値で弱い相対強度をもって観測されるため, サテライトラインと呼ばれる. 図6にダイアグラムラインとサテライトラインの概念図を示す. 入射X線による内殻電子の放出と同時に外殻電子が原子外または価電子帯に励起される多重電離はshake過程と呼ばれ, K

殻電子, L殻電子, M殻電子の電離によるShake過程が存在する. 電離エネルギーの低い軽元素で起こりやすく, SiではK, L殻電子の電離によるサテライトラインの確率は20%以上になる⁽³⁶⁾. 一方, 重元素の多重電離として知られるCoster-Kronig遷移はL軌道のように複数のサブシェルが存在する電子殻において, 緩和により生じた余剰エネルギーにより外殻の電子が励起される現象で, オージェ遷移の一種である. 原子番号の大きな元素のL線スペクトルにおけるサテライトラインや3d元素のK α_2 スペクトルの半値幅の増加はCoster-Kronig遷移により説明される^{(37),(38)}.

種々のMn酸化物におけるMn K線の発光スペクトルおよびエネルギー準位との関係を図7, 8に示す. Si Kスペクトルと比較し, Mn K α 線, K β 線スペクトルは化学状態によるピークプロファイルの変化が乏しく, ケミカルシフトが少ない. これは, MnではK線発光の関与する2p軌道や3p軌道の外殻に4s電子や3d電子が存在し遮蔽効果が働いたため, スペクトルが化合物効果を受けにくいためである. しかし詳細に観察すると, K₂MnO₄, MnO₂, ... MnOとMnの形式価数が7価から2価に減少するに従い, K $\alpha_{1,2}$ 線スペクトルのピークエネルギーは高エネルギー側にシフトしている(図7(a)). また, ピークプロファイルの半値幅が大きくなり, 対称的ではなく低エネルギー側にブロードになっていることもわかる. 半値幅や非対称性は, 2p電子の全スピンと3d電子の全スピンの交換相互作用の程度に依存する. つまり1s軌道にできた空孔に2p軌道から電子が遷移するとき, 2p-3dスピン交換相互作用により終状態のエネルギー準位が分裂する. そのため, 3d電子の寄与が大きいほど(形式価数が小さいほど), K $\alpha_{1,2}$ 線の半値幅や非対称性が大きくなる. 同様にK β 線には3p電子の全スピンと3d電子の全ス

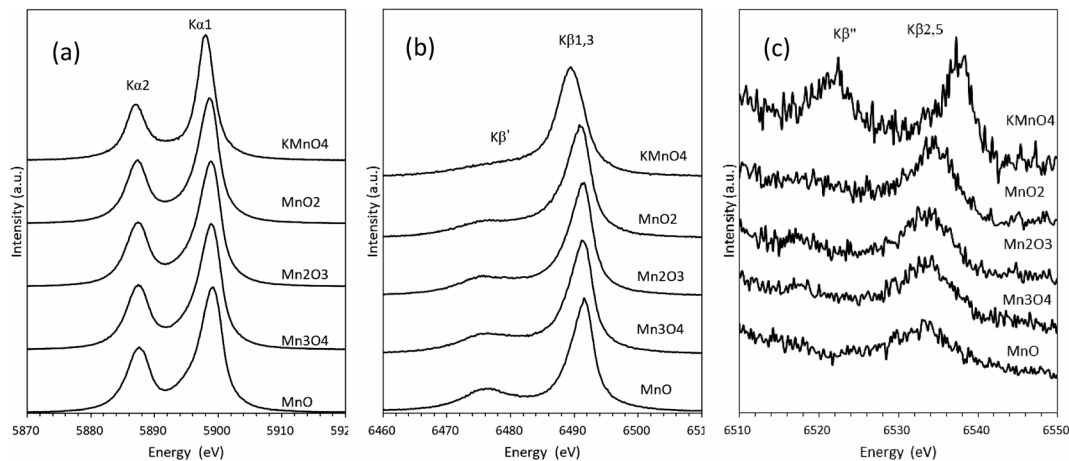


図7. 種々のMn化合物の (a) Mn $K\alpha_{1,2}$ 線, (b) Mn $K\beta_{1,3}$ 線と $K\beta'$ 線サテライト, (c) Mn $K\beta_{2,5}$ 線と $K\beta''$ 線サテライト. 測定条件: 二結晶分光器 (リガク), X線源: RhターゲットX線管 40 kV-60 mA, 分光結晶: Ge (111)+Ge (111), 検出器: F-PC, ステップスキャン: (a) 0.001 deg/step, 1s/step, (b) (c) 0.001 deg/step, 2s/step, 測定径: 30 mm.

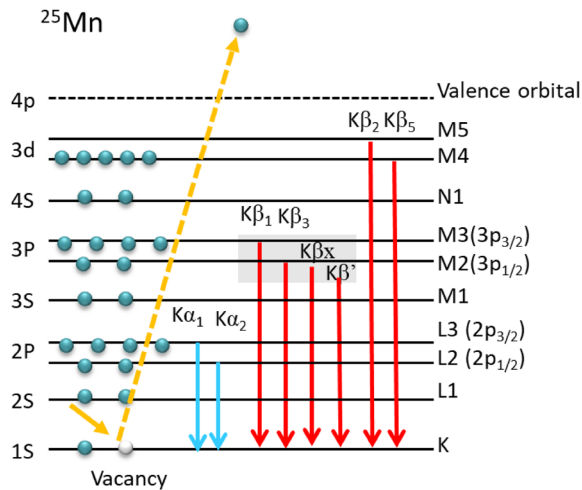


図8. Mnの発光スペクトルとエネルギー準位の関係.

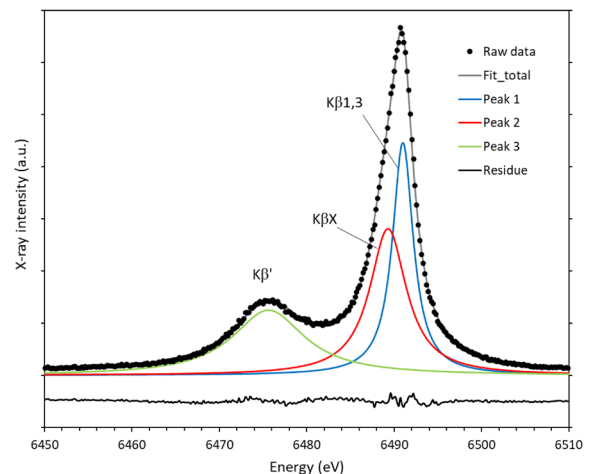


図9. MnOにおけるMn $K\beta$ スペクトルの帰属. 対称ローレンツ関数によるピーク分離.

ピンの交換相互作用が寄与し, ダイアグラムラインである $K\beta_{1,3}$ 線とスピン状態の異なる複数の遷移を含むスペクトルの重なりとして解釈されている (図9)⁽³⁹⁾. $K\beta_{2,5}$ 線は価電子帯である3d軌道と4p軌道が関与する遷移であり, また $K\beta''$ サテライトラインはOの2s軌道からの遷移で, どちらも分子軌道論を用いて説明される (図7(c)). 図10にMn酸化物におけるMnの形式価数とMn $K\alpha_1$ 線のピークエネルギーまたは半値幅の相関を示す. 形式価数とこれらのパラメータには直線関係が示される. 他にも, $K\beta_{1,3}$ 線や $K\beta'$ サテライトラインのケミカルシフトや強度比なども形式価数と関係する⁽⁴⁰⁾. このように発光スペクトルのパラメータとの相関を利用し, 未知の化合物の化学状態の推察や混合状態の推量を行うことができる.

4. 6価クロム (Cr(VI)) の識別と定量分析への適用

K_2CrO_4 や CrO_3 といったCr化合物は酸化剤やめっき等に用いられてきたが, 6価のクロムは極めて毒性が

高いためにRoHS指令やWEEE指令で規制の対象となっている. 6価クロムの分析法は溶出液の吸光度測定により規定されているが, 試料調製の手間や溶出条件による誤差が課題である. そのためXAS法⁽⁴¹⁾やXES法⁽⁴²⁾の利用が提案されている. 図11に K_2CrO_4 , CrO_3 およびCr(III)の化合物である Cr_2O_3 におけるX線吸収端近傍構造 (XANES) とXESのスペクトルを示す⁽⁴³⁾. XANESスペクトルにおいてCr(VI)の化合物はCr(III)よりも吸収端エネルギーが高く, プリエッジと呼ばれる5990 eV付近のピークがみられることがよく知られている. Cr(III)とCr(VI)の電子配置の概略図を図12に示す. Cr(III)はd電子が3個に対し, Cr(VI)は0個である. XANESスペクトルにおけるホワイトラインは $1s \rightarrow 4p$ の遷移に, プリエッジピークは $1s \rightarrow 3d$ の遷移に帰属される. Cr(VI)では3d軌道の空気が大きいので, $1s \rightarrow 3d$ 遷移確率が上がり, 大きなプリエッジピークが出現する. また K_2CrO_4 のCrはOと四面体4配位構造を形成しているため, 3d4p混成軌

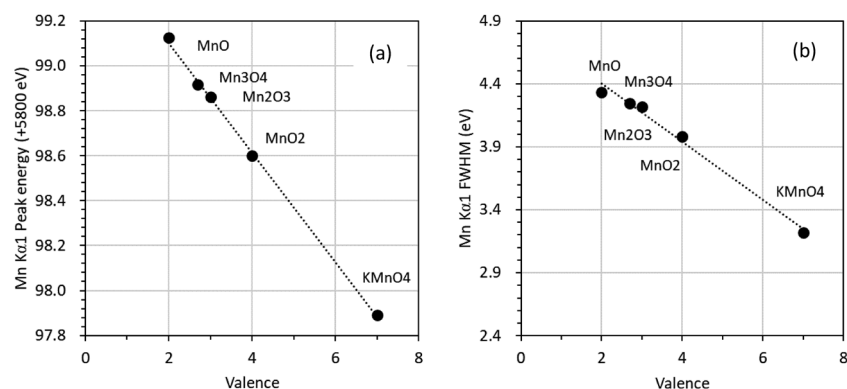


図10. Mn酸化物における価数に対するプロファイルパラメータの相関 (a) Mn $K\alpha_1$ 線のピークエネルギー, (b) Mn $K\alpha_1$ 線の半値幅. パラメータは対称ローレンツ関数フィッティングにより算出された.

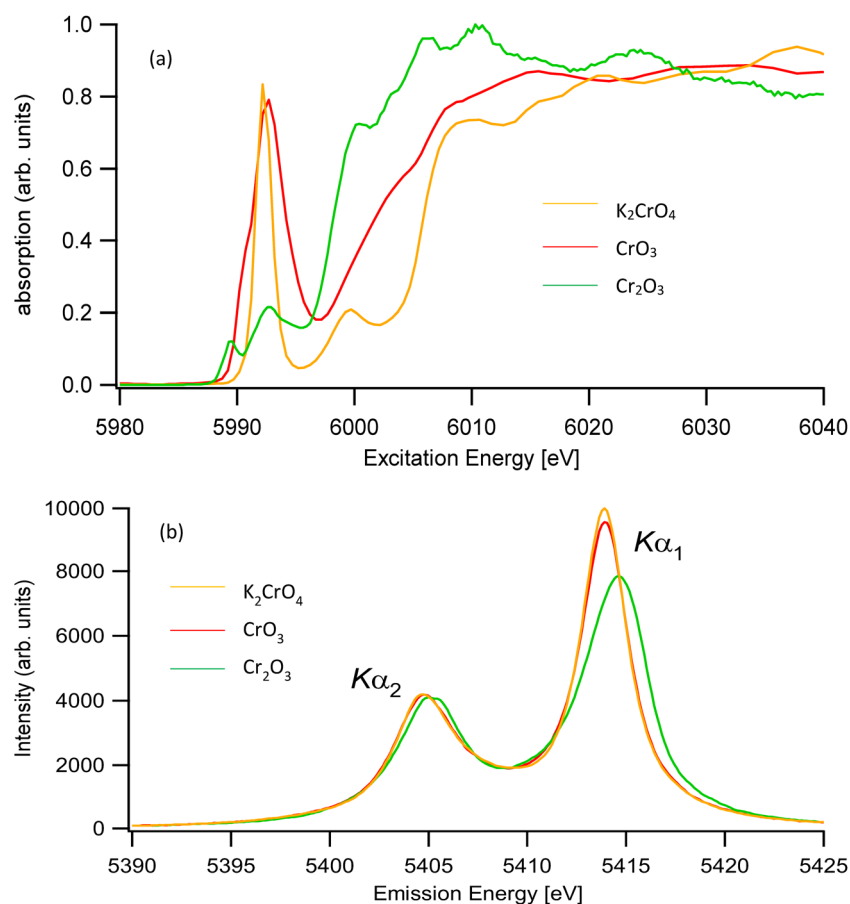


図11. K₂CrO₄, CrO₃, Cr₂O₃におけるCr K吸収端XANESスペクトル (a) およびCr $K\alpha_{1,2}$ 線XESスペクトル (b). 測定: SPring-8 BL15XU.

道の寄与が大きくなり、ホワイトラインが大きくシフトする原因となる⁽⁴⁴⁾. さらにCrO₃では結晶構造に二つの四面体4配位サイトがあることから、プリエッジや吸収端がさらに複雑に変化すると考えられる.

空軌道への遷移エネルギーを観測するXANESと異なり, $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ のXESスペクトルでは2p→1sの内殻の遷移エネルギーを観測する. 化合物の配位環境の影響は外殻電子により遮蔽されているため, XANESスペクトルに比べ変化が小さい. しかしCr $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ スペクトルにおいても, Cr(VI)では低エネルギー側へ

のケミカルシフトや半値幅の減少, $K\alpha_1/K\alpha_2$ 強度比の増加といったピークプロファイルの変化がみられる(図11(b)). 3価のCr₂O₃と6価の二つの化合物間の $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ XESスペクトルは識別可能であるが, 6価の化合物であるK₂CrO₄とCrO₃間の $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ のXESスペクトルには大きな差がみられないことから, この二つの6価の化合物の識別は困難である. その一方で, 化合物によらないCr(VI)の定量分析の可能性がある. Cr(VI)とCr(III)の混合物におけるXESスペクトルを各純物質の標準スペクトルにより線形結合フィッティ

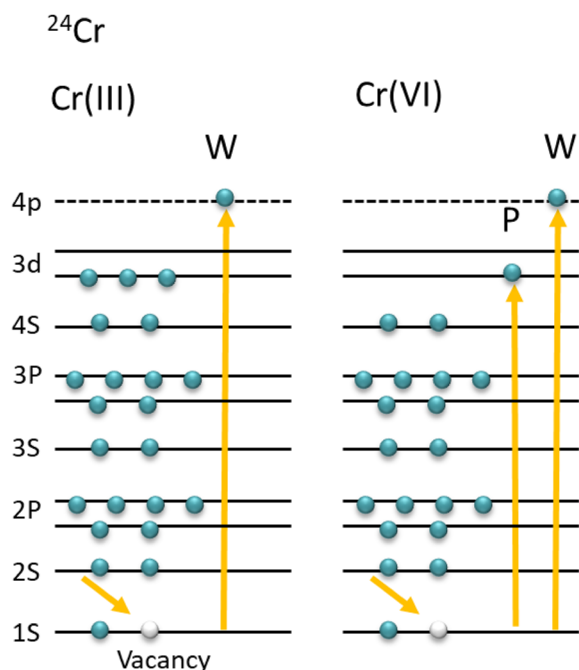


図12. Cr(III) およびCr(VI) の電子配置との吸収スペクトルの関係. W: ホワイトライン, P: プリエッジピーク.

ングを行い、その結果に混合比との相関がみられたことからCr(VI)の定量分析の可能性が報告されている⁽⁴²⁾.

5. 結 言

X線発光分析を理解するための基礎として、集光光学系や平行光学系で高分解能を得る条件や二結晶分光法について説明した。また実際に取得したSi, Mn, CrのK線のスペクトルを電子配置やエネルギー準位から説明し、化学状態によるスペクトルの変化を解説した。発光分光は内殻遷移のために化合物効果がそれほど大きくない。したがって標準試料を用いたプロファイル変化の評価やケミカルシフトの大きい最適な線種の選択が必要である。また他の分析手法との関連付けや試料モデルにより成分を限定した解析も重要である。ラボラトリーで可能な状態分析の手法は限られており、現在良く用いられる状態分析法であるXPS法は超高真空雰囲気の測定が必要であり、表面分析であるためバルク情報が得られない、またXAS法は放射光が必要であり時間的な制約が避けられない。最近は分光結晶や検出器などの新しい要素技術や光学系を取り入れたラボXES装置が研究・開発されている。今後XES法が、触媒や電池分野などにおいて状態分析法の一つとして用いられることが期待される。

参 考 文 献

- (1) 合志陽一：東京大学学位論文(1977).
- (2) 河合 潤：第2章X線分光概論, X線・放射光の分光7, 講談社サイエンティフィック, (2009),

- 17–22.
- (3) O. Lundquist: *Z. Phys.* **33** (1925), 901–915.
- (4) A. H. Compton: *Rev. Sci. Instrum.*, **2** (1931), 365–376.
- (5) L. G. Parratt: *Phys. Rev.*, **41** (1932), 553–560.
- (6) L. G. Parratt: *Phys. Rev.*, **49** (1936), 14–16.
- (7) H. H. Roseberry and J. A. Bearden: *Phys. Rev.*, **50** (1936), 204–208.
- (8) R. D. Deslattes: *Rev. Sci. Instrum.*, **38** (1967), 616–620.
- (9) 合志陽一, 堀 光平, 深尾良郎: X線分析の進歩, **14** (1971), 57–72.
- (10) Y. Gohshi, K. Hori, and Y. Fukao: *Spectrochim. Acta B*, **27** (1972), 135–142.
- (11) Y. Gohshi, H. Kamada, K. Kohra, T. Utaka, and T. Arai: *Appl. Spectrosc.*, **36** (1982), 171–174.
- (12) 合志陽一: ぶんせき, **9** (1982), 646–654.
- (13) P. Glatzel and U. Bergmann: *Coord. Chem. Rev.*, **249** (2005), 65–95.
- (14) M. Deutsch, G. Hölzer, J. Härtwig, J. Wolf, M. Fritsch, and E. Förster: *Phys. Rev. A*, **51** (1995), 283–296.
- (15) G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, and E. Förster: *Phys. Rev. A*, **56** (1997), 4554–4555.
- (16) Y. Ito, T. Tochio, H. Ohashi, and A. M. Vlaicu: *Rad. Phys. Chem.*, **75** (2006), 1534–1537.
- (17) G. T. Seider, D. r. Mortensen, A. J. Remesnik, J. I. Pacold, N. A. Ball, N. Barry, M. Styczinski, and O. R. Holidn: *Rev. Sci. Instrum.*, **85** (2014), 113906.
- (18) K. Sato, A. Nishimura, M. Kaino, and S. Adachi: *X-ray Spectrometry*, **46** (2017), 330–335.
- (19) L. Anklamm, C. Schlesiger, W. Malzer, D. Grötzsch, M. Neitzel, and B. Kanngießer: *Rev. Sci. Instrum.*, **85** (2014), 053110.
- (20) J. W. Fowler, G. C. O’Neil, B. K. Alpert, D. A. Bennett, E. V. Denison, W. B. Doriese, G. C. Hilton, L. T. Hudson, Y. -I. Joe, K. M. Morgan, D. R. Schmidt, D. S. Sweetz, C. I. Szabo, and J. N. Ullmos: *Metrologia*, **58** (2021), 015016.
- (21) W. Malzer, C. Schlesiger, and B. Kanngießer: *Spectrochim. Acta B*, **177** (2021), 106101.
- (22) H. Hayashi and M. Takaishi: *Anal. Sci.*, **36** (2020), 1197–1202.
- (23) C. R. Horne, U. Bergmann, M. M. Grush, R. C. C. Perera, D. L. Ederer, T. A. Callcott, E. J. Cairns, and S. C. Cramer: *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000), 9587–9596.
- (24) E. P. Jahrman, W. M. Holden, A. S. Ditter, D. R. Mortensen, G. T. Seidler, T. T. Fister, S. A. Kozimor, L. F. J. Piper, J. Rana, N. C. Hyatt, and M. C. Stennett: *Rev. Sci. Instrum.*, **90** (2000), 024106.
- (25) W. Malzer, D. Grötzsch, R. Gnewkow, C. Schlesiger, F. Kowalewski, B. V. Kuiken, S. DeBeer, and B. Kanngießer: *Rev. Sci. Instrum.*, **89** (2018), 113111.
- (26) K. Sato, T. Yoneda, T. Izumi, T. Omori, S. Tokuda, S. Adachi, M. Kobayashi, T. Murai, H. Tanaka, and M. Yanagida: *Anal. Chem.*, **92** (2020), 758–765.
- (27) M. Kavčič, M. Petric, A. Rajh, K. Isaković, A. Vizintin, S. D. Talian, and R. Dominko: *ACS Appl. Energy Mater.*, **4** (2021), 2357–2364.
- (28) M. Kavčič, K. Bučar, M. Petric, M. Žitnik, I. Arčon, R. Dominko, and A. Vizintin: *J. Phys. Chem. C*, **120**

- (2016), 24568–24576.
- (29) 高原晃里, 庄司 孝, 伊藤嘉昭, 河原直樹, 堂井 真, 小林弘典: 第61回電池討論会, 3A10 (2020).
- (30) 高原晃里, 庄司 孝, 伊藤嘉昭, 河原直樹, 堂井 真, 小林弘典: 第88回電気化学会, 1110 (2021).
- (31) 河原直樹: 第2章X線要素技術, 2.2.4分光結晶と人工多層膜, X線分析法, 辻 幸一, 村松康司著・編, 講談社サイエンティフィック (2018), 37–40.
- (32) 今井昭二, 上村 健, 児玉憲治, 山本祐平: X線分析の進歩, **49** (2018), 125–142.
- (33) Z. Liu, S. Sugata, K. Yuge, M. Nagasono, K. Tanaka, and J. Kawai, *Phys. Rev. B*, **69** (2004), 035106.
- (34) 小西徳三, 根木一彌, 福島 整, 合志陽一: X線分析の進歩, **19** (1988), 87–96.
- (35) 前川 尚, 日本金属学会報, **24**(3) (1985), 186–192.
- (36) T. Mukoyama and K. Taniguchi: *Phys. Rev. A*, **36** (1987), 693.
- (37) H. Ohashi, Y. Ito, T. Tochio, and T. Mukoyama: *Phys. Rev. A*, **73** (2006), 022507.
- (38) Y. Ito, T. Tochio, M. Yamashita, S. Fukushima, A. M. Vlaicu, Ł. Syrocki, K. Słabkowska, E. Weder, M. Polasik, K. Sawicka, P. Indelicato, J. P. Marques, J. M. Sampaio, M. Guerra, J. P. Santos, and F. Parente: *Phys. Rev. A*, **97** (2018), 052505.
- (39) G. Peng, F. M. F. deGroot, K. Hamalainen, J. A. Moore, X. Wang, M. M. Grush, J. B. Hastings, D. P. Siddons, W. H. Armstrong, O. C. Mullins, and S. P. Cramer: *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994), 2914–2920.
- (40) S. Limandri, S. Ceppi, G. Tirao, G. Stutz, C. G. Sanchez, and J. A. Riveros: *Chem. Phys.*, **367** (2001), 93–98.
- (41) K. Nomura and N. Awaji: *Jpn J. Appl. Phys.*, **45** (2006), L304–306.
- (42) T. Tochio, S. Sakakura, H. Oohashi, H. Mizota, Y. Zou, Y. Ito, S. Fukushima, S. Tanuma, T. Shoji, H. Fujimura, and M. Yamashita: *Anal. Sci.*, **26** (2010), 277–279.
- (43) 伊藤嘉昭, 福島 整, 朽尾達紀, 吉井賢資, 米田安定, 寺澤倫孝: 第72回分析討論会C2001 (2012).
- (44) 山本 孝: X線分析の進歩, **38** (2007), 45–65.