

(様式 2)

議事録番号

提出 2013 年 9 月 8 日

## 会合議事録

研究会名：物質における高エネルギー X 線分光研究会

日 時：2013 年 9 月 8 日：16:00 - 18:30

場 所：京都大学化学研究所（宇治キャンパス） 2 階会議室

出席者：(議事録記載者に下線)

計 12 名

巽 修平 (川崎重工業)、尾崎信司 (パナソニック)、梅咲則正 (高輝度光科学研究センター)、新部正人 (兵庫県立大学)、朽尾達紀 (神戸大学)、本多信一 (兵庫県立大学)、伊藤嘉昭 (京都大学)、半田克巳 (堀場製作所)、庄司孝 (株リガク)、蔭山博之 (産総研・関西センター)、福島整 (物材機構)

寺澤倫孝 (兵庫県立大学)

議題：

- 1) 研究会経過報告、活動状況
- 2) 研究活動状況
- 3) SPring-8 次期計画に関して、ビームラインとしての要望

議事内容：

- 1) 研究会経過報告、活動状況

この研究会は SPring-8 利用者懇談会の一研究会として、2008 年に発足し 2 期 4 年間を経過した後、2012 年の SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) への組織変更の際、組み込まれて今年 2 年目を迎えている。時期は 2002 年に遡るが物質・材料研究機構の BL15XU 建設の際、福島、伊藤らにより同ビームラインに高分解能 2 結晶分光器が設置され、利用開始後 2 年間に約 30 件を超えるオリジナル論文を上梓する研究成果が挙げられた。しかしながら 2006 年に同 2 結晶分光器は BL15XU から撤去されてしまった。従って本研究会は利用すべきビームラインを期待しながらも、持てない状態で発足せざるを得なかった。この状態は以後 2011 年まで 5 年間も続いた。その

後 JAEA の好意により BL14B2 に設置されることになり現在に至っている。若干の利用研究は実施できたが、放射光強度は XU に比べ弱いこともあり、データ取得に長時間を要し残念ながら研究成果が乏しい。後述する国際共同研究プロジェクト (FP Initiative) が現在進行中であり、成果を示す必要に迫られていて、SPring-8 のいずれかのビームラインへの設置が喫緊の課題になっている。

## 2) 研究活動状況

本研究会は 2012 年 4 月に開始された” Fundamental Parameter (FP) determination for improved XRF analysis and methodology development for reduced FP uncertainties” と題する国際共同研究プロジェクト

「Project of FP initiative」に参加している。この開始にあたっては、契約書の作成・締結など準備会議を 2011 年 11 月から実施してきた。このプロジェクトはドイツ (物理工学連邦研究所)、スイス (フライブルグ大学)、フランス (サクレイ CEA-LNE/LNHB)、日本 (京都大学化学研究所) の 4 研究機関がまとめ役となって進める 7 年間の計画である。質量吸収係数、遷移確率、コスタークローニツヒ遷移、発光スペクトルのエネルギー値、半値幅、蛍光収率、相対強度比、及び化合物の化学結合効果などの基本パラメーターの精度の向上など、蛍光 X 線に寄与するデータベースの改良を行い、基礎研究をはじめ産業利用に供するデータファイルを整備することを目標にして進められている。これらのデータは古いものは数十年前に測定されたものもあり、放射光施設が整備され X 線光学の顕著な進展が見られるようになった現在、データの見直し、精度向上が必要になっている。日本では京大化研の伊藤研究室が中心となり、とくに SPring-8 を利用して現在 BL14B2 に設置している高分解能 2 結晶分光器による測定がこのプロジェクトに大きく寄与することが期待されている。SPring-8 が最先端高性能放射光源の施設として得られる成果への期待は大きい。

前述のように現在高分解能 2 結晶分光器を設置すべき XU ビームラインがないため、BL14B2 及び京都大学にてラボ X 線源を代用光源として測定を行っているが、あくまで臨時処置である。なお今まで利用してきた蛍光 X 線の 2 結晶分光器は老朽化してきており、更新の必要も出てきている。

## 3) SPring-8 次期計画に関して、ビームラインとしての要望

本研究会が参加している国際プロジェクト FP Initiative に実績を報告することが必要であり、早期に SPring-8 の XU ビームラインへの 2 結晶分光器の設置を要望する。本研究会のこの要望をまとめた資料を「添付資料」

として付す。この要望は現時点での早期の解決が迫られている課題であり、次期計画を待つ余裕はない。

添付資料（設置申請提案書\_提出版）

「理研 XU ビームラインへの汎用化学状態分析装置設置の提案」

# 理研 XU ビームラインへの汎用化学状態分析装置設置の提案

## “産業利用における高分解能特性 X 線分光分析について”

SPRUC 研究会

「物質における高エネルギー X 線分光研究会」

世話人：伊藤嘉昭・福島整・寺澤倫孝

### 1. 提案の概要

先般の輸入食品トラブルに代表される食の安全問題に対する対応が、もう一つの良い例である。特に、存在形態によって毒性の有無が決まる金属元素汚染などに対する手軽なその場分析技術の実現は切実なものである。「存在形態によって毒性の有無が決まる」というのは「化学結合効果により毒性が左右される」ということであるが、食品・医薬品あるいは半導体・構造材料に関係なく誰もが手軽に化学結合効果を分析できるような装置は今までに実現されていない。特に、S, P, Cl などについては、XAFS 測定でも XPS でも分析が比較的困難であるが、特に環境・生体・医療・食品などの分野では、その分析ニーズは現在も多く存在するはずであり、今後とも増加していくものと予想される。

特に、製品や材料における特定元素の化学状態分析のニーズは決して少なくないと思われる。例えばこの 10 年来かまびすしくなってきた RoHS 指令に代表される環境低負荷技術の実現要求は、中小零細企業に至るまで広く影響を与えている。その中でも、6 価クロムの存在に関しては簡易分析法が少なく、代表的な状態分析法である X 線光電子分光法でも汎用的に用いるには限界がある。NIMJ（産総研・計量標準部門）でも、国際標準になりうるより簡便かつ確実な 6 価クロムの解析法について、決定的な提案をできずにいるのが現状である。

そんな中で、放射光利用による XAFS 測定は、これらのニーズに対してある程度の実績は上げてきている。しかしながら、SPring-8 のような電子加速エネルギーの高いリングであると、第三周期典型元素 (Mg~Cl) の K 吸収端の存在する 1~5keV の範囲は比較的測定のしにくい領域であり、今ひとつ確実な対応が遅れているものと考えられる。SPring-8 のような公的機関は、このような対象まで迅速に対応できるよう分析技術により幅広い選択肢を保有すること、そのための設備と技術を整えておくことはその使命からも必要不可欠である。

本提案は、化学状態分析に対して XAFS や XPS と同等の解析能を有し、かつ汎用性・信頼性も高い高分解能特性 X 線分光分析装置（高分解能蛍光 X 線分析装置）の導入に関するものである。そのための装置として、我々が開発し保有している蛍光 X 線分光分析システム（二結晶配置・一結晶切り替え可能、半導体検出器用エネルギー分散型分析を含む）を提供することができるので、高分解能 X 線分析装置として設置することを提案したい。本方法は、入射光として 3~4 keV 程度のエネルギーの X 線を用いれば、放射光利用 XAFS では比較的不得意な第三周期元素 (Mg~Cl) の化学状態分析に特に有効である。軽元素、故に化合物効果によるスペクトル変化も多様で、参照データとの比較で解析が可能である。また、エネルギー挿引で部分蛍光 XAFS も測定可能であるので、化学状態解析のニーズに対応できる体制が実現できるものと考えられる。実際、我々は、日本板硝子と共同で、ガラス中の S の化学結合状態を 2 結晶分光装置で調べ、状態を特定することができた。

### 2. 提案理由

本提案は、基本的に高分解能波長分散型蛍光X線分光器の設置とその産業利用への提供であるが、本装置を設置することによる主なメリットとして以下のような点を挙げることができる。

- ① 波長掃引を必要としないため、ビームラインに低負荷な（高度なビームライン測定技術のあまり必要としない）定性分析の実施。
- ② 光源が対応していない低エネルギー領域に吸収端があるような軽元素などの状態分析が可能。
- ③ 放射光利用による、元素や状態の選択励起によるより高度な化学状態分析の実現。
- ④ XPS では対応できない、含水物や高蒸気圧試料などの超高真空下におけない試料、表面の汚れた絶縁物や粉末など、広範囲な試料への対応が可能。

以上にあわせて、提案の背景の項でも述べたとおり、本提案は、現状でもある程度のニーズがあり今後さらに増えるであろう化学状態について、SPring-8での苦手なエネルギー範囲（約2～5 keV）に入る元素（Mg～Cl）の化学状態をより確実かつ迅速に実施することができるようにするものである。さらに、遷移金属元素（特にCuより軽い元素を得意とする）についても、状態標準物質（市販の試薬でよい）のスペクトルの利用により混合状態の解析もできるなど、使い勝手の良い状態分析の手段を産業利用に提供しようとするものである。これにより、SPring-8の化学状態分析能力を格段に高めることが可能となる。併せて、本グループの研究成果を産業利用に普及・展開をはかる事ができるとともに、社会に対する貢献を行うことができる。

### 3. 提案内容の詳細

本提案は、基本的には蛍光X線分析法とほぼ同じであるため、波長分散型蛍光X線分析装置による方法の特徴をもちろんすべて有している。すなわち、軽元素から重元素まで分析元素範囲が広く、手軽に定性分析が行える。

SPring-8のような高輝度かつ可変単色エネルギーX線を利用した蛍光X線分析法を用いれば、微量の軽元素であっても、物質中に含まれる特定元素を選択的に励起し、その元素の蛍光X線を高感度で測定することが可能である。従って、従来の蛍光X線法による分析の正確度を超えられる事はいうまでもない。この高輝度光励起を用いるメリットは、通常の測定では検出が困難な微量元素の情報（例えば、半導体などの機能性材料や、多様化する犯罪に対する鑑識作業など）を必要とする場合に果たす役割が大きいと考えられる。この場合、ほとんどは定性分析のみの対応ができるシステムで十分であると考えられ、そのためにも本測定装置は一結晶型配置との切り替えが可能となっている。企業などでは、定量分析よりも定性分析で製品などに付着しているものがどのようなものであるかを先ず知る必要が多く、特定（微量）元素のマッピングや状態分析マッピングなどの応用では、放射光を利用したニーズが今後多くなるものと考えられる。

以下に、本提案による装置の特徴と、可能な分析に関する代表的な例を示す。

#### 3.1 分光装置

本提案で提供しようとしている装置は、基本的には蛍光X線分析装置に分類されるものである。蛍光X線分析装置には蛍光X線の波長を測定する方法の違いにより、分光結晶を用いる波長分散方式(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence analysis (WD-XRF))と、半導体検出器等を用いるエネルギー分散方式(Energy Dispersive X-ray Fluorescence analysis (ED-XRF))に大別される。本装置は前者に分類され、通常の波長分散方式が分光結晶を1枚用いるのに対し、本装置では2枚を(+,+)配置で用いる（ビームラインの初段分光系の結晶配置は(+,-)）。この配置の分光系では、2枚の分光結晶で同時にBraggの回折条件を満足するX線のパスは、分光結晶それぞれの2d値（結晶面間隔）と2枚の結晶面のなす角で厳密に一意的に決まってしまう。そのため、1枚目の

結晶は2枚目の結晶に対する理想的なX線スリットとして作用し、この分光器の分解能は事実上2枚の分光結晶の回折幅の積に押しえられるので、使用する結晶面により装置関数を無視できる。装置の原理とビームライン設置した場合の模式図を、図1に示す。

そのほかの仕様、例えば使用できる試料条件などは通常の蛍光X線分析法と全く同じであり、きわめて汎用性が高い。したがって、代表的な化学状態分析法としてよく利用されているXPSに比べると、含水物やスラリーなどの蒸気圧の比較的高い試料の分析も可能であり、また絶縁物であっても分析には何ら影響がない。さらに、試料をHe気流中に設置しての測定なども可能であることから、励起X線による熱ダメージの予想される試料に対してもある程度の対応が可能である。

### 3.2 高分解能で行う定性分析のメリット

一結晶型の通常の蛍光X線分析装置や、波長分散型分光器を利用するEPMAで元素分析を行う場合、エネルギー差が数10~100eV程度しかない特性X線を分離して検出することができない。その好例が、Mn-Cr系でのCr K $\beta$ とMn K $\alpha$ の重なり、あるいはFe-Mn系でのFe K $\alpha$ とMn K $\beta$ の重なりである。したがって、Cr-Mn-Fe系のようなよくある合金系の分析においては、通常の装置ではMnの分析は難しい系の代表にあげられる。しかし、本器を用いることにより、前処理や特殊な工夫無しにすべてのピークを完全に分離した形で測定することが可能である。一般に、エネルギーの差が数eVあれば、分離されたピークとして検出可能である。実際、Si(220)でTi K $\alpha$ スペクトルの場合のエネルギー分解能は、0.05 eVである。

この能力は、特に存在元素に対する事前の情報がない場合の元素分析にきわめて有利であり、産業利用でニーズの多い故障解析などに威力を発揮できる。

### 3.3 分析例

#### 1) 茶葉などの分析例

本装置の場合、1結晶法は2結晶法における分光結晶を1枚はずすことで対応できるようになっているので、環境問題・機能性材料の不純物問題など多くの事案に対処できる。

さらに提案者である伊藤は、(株)福寿園と同志社大学と共同で、従来の「伝統的健康食品」としてだけでなく、「生活習慣病への薬効作用」として利用できるようにするための「茶葉の元素分析」を目指す(図2)。他に先駆けて「京都発の茶葉の元素分析」を行い、茶の一大産地である京都から、茶飲料や茶を活用した健康食品の高付加価値化を提案(京都府提案型産学公連携促進事業採択(平成18年度)「お茶の未利用部位活用のための、京都発信・茶葉分析プロジェクト」)したものである。さらにこれを進めたもので、今年度経産省地域イノベーション事業(\*)に採択された提案テーマの一部に茶葉の育成期間における特定元素の化学状態の違いをSpring-8にある装置を用いて明らかにするという事でBL46XUで実験を行った。

(\*) 経産省：平成20年度新規採択地域イノベーション創出研究開発事業地域資源活用型研究開発事業「乾式低温粉碎技術を用いた粉末茶等の製造装置の研究開発と応用」

#### 2) 第三周期元素の状態分析

本装置を使用した場合、K吸収端が1~5keVに存在し、Spring-8では比較的XAFSの測定がしにくいMg~Clについて、以下の項目についての状態分析を確実に行うことができる(\*は1結晶配置での測定)。

- Mg
- ・ 金属状態か2価かの判別(混合の場合の存在比決定も可)
  - ・ 酸化物の配位状態(4配位か6配位か)の判別(混合の場合の存在比決定も可)

- Al — ・ 金属状態か 3 価かそれ以外の状態かの判別（混合の場合の存在比決定も可）  
 ・ 酸化物の配位状態（4, 5, 6 配位）の判別（混合の場合の存在比決定も可）  
 ・ 隣接原子が C,N,O,F のどれかである場合の識別\*
- Si — ・ 金属状態か 4 価かそれ以外の状態かの判別（混合の場合の存在比決定も可）  
 ・ 酸化物の配位状態（4, 6 配位）の判別（混合の場合の存在比決定も可）  
 ・ 隣接原子が C,N,O,F のどれかである場合の識別\*

また、

- P, S, Cl ・ 酸化数の決定（混合の場合の存在比決定も可）  
 ・ 隣接原子が C,N,O,F のどれかである場合の識別

種々の Si 化合物の酸化数分析を図 3 に、生物試料中の P の酸化数分析を図 4 に、植物試料中の S の酸化数分析の例を図 5 に示す。

### 3) 遷移金属元素や、その他の重元素の状態分析

本装置を利用した場合、第一遷移金属元素の酸化数分析、特に Fe より軽い元素 (Sc~Mn) については明快な酸化数分析が可能である Ti, V, Mn の例を、それぞれ図 6, 7, 8 に示す。Cr については、6 価と 3 価の識別は容易であり、RoHS 指令の 1000ppm の Cr に対する放射光を使用しない状態別存在比決定分析の実績がある。また、Fe~Zn についても、スペクトルの変化が小さいが、金属状態の識別はいずれも問題なく可能であり、Fe および Co については 2 種類の酸化状態の識別が可能である。また、3d 遷移金属ではないが、Ca では隣接原子の影響による共有結合性の評価ができる。

### 4) 共鳴励起による高感度状態分析。

例えば、6 価クロム化合物と 3 価クロム化合物の混合物の蛍光 X 線スペクトルをそれぞれの純物質のスペクトルに分離して混合比を評価する方法は、通常（励起エネルギーが単色ではない）管球により励起された高分解能 2 結晶蛍光 X 線を用いても可能である（表 1）。しかし、一方の成分が他方に比べて非常に小さいときは（実際の分析では多くの場合メタルや 3 価クロムの中に微量の 6 価が含まれると考えられる）、分析精度が悪くなってしまう。しかし、6 価クロムの K 吸収スペクトルには吸収端の低エネルギー側に非常に強いピークがあり、励起にこのエネルギーを用いることにより 6 価クロムの 3 価クロムに対する蛍光強度を大きくすることが可能である。

K<sub>2</sub>CO<sub>4</sub> と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を原子比 1:9 で混合したクロム化合物について、全 Cr 濃度を薄めた場合の K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の K 吸収スペクトルの強いピークのエネルギーをもつ単色光で励起することにより得られる蛍光 X 線スペクトル (CrK $\alpha$ ) をそれぞれの純物質のスペクトルに分離することにより 6 価クロムと 3 価クロムの混合比を評価した。また、比較のため、それ以外のエネルギーで励起したスペクトルに対しても同様に評価を行った（表 2）。

測定した試料は混合物（混合比は Cr 原子数比で K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 10:90）を BN により 6 価クロム濃度 5000~300ppm（クロム濃度 50000~3000ppm）に希釈したものである。測定時間 30sec/points を見積もったときの検出結果精度の基準として検出濃度の 10%の誤差を目安とした。濃度 1000ppm では共鳴・非共鳴共に基準を満たす。さらに、共鳴励起では非共鳴励起の倍以上の精度を得られた。

### 5) 同一サイトに異なる原子を含む純物質の解析

熱電変換素子として注目されている Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の Mn サイトに V<sup>5+</sup>を少量添加することで素子としての機能の改善を試みた。すなわち、Ruddlesden-Popper 型構造である Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の Mn<sup>4+</sup> サイトに V<sup>5+</sup>を置換すると、Mn<sup>4+</sup>の一部が Mn<sup>3+</sup>へと変化し、キャリア濃度が増すことで、Mn<sup>3+</sup>・O<sup>2-</sup>・Mn<sup>4+</sup>間の 2 重交換相互作用に基づき電気導電率が增大することが期待されたが、我々が開発

した高分解能2結晶分光器を用いた実験では、 $V^{5+}$ でMnサイトに位置しており(図9の1))、さらにMnの電荷揺動も生じていないことが判明し(図9の2))、実験結果から導電率の増大が生じていないことが明らかになった。このように同一サイトに異なる原子の電荷の判定に非常に有効であることが判明した。

#### 6) 粒子サイズのX線スペクトルへの影響

5nm以上と数百nmの粒子径をもつアナターゼと数百nmの粒子径をもつルチルの化合物のTi  $K\alpha_{1,2}$  スペクトルを測定した。どの程度の粒子サイズになれば、その寄与がX線スペクトルに現れるかという目的で行ったが、数nmの粒子サイズまではX線スペクトルに変化が現れない。2nm程度になればX線スペクトルのプロファイルにその寄与が現れる可能性があるので、粒子サイズ効果についても取り組んで行きたい。

## 4. 結言

以上に説明してきたとおり、本装置による状態分析法は、具体的な応用例もあり産業利用に適した実用性をすでに備えた分析技術である。本方法をSPring-8にも導入することで、状態分析のニーズに対する対応をより確実なものとする事ができると期待するものである。

### 我々が開発したX線分光器関連の業績(論文) :

- [1] T. Ishizuka, T. Tochio, A.M.Vlaicu, D. Ohsawa, Y. Ito, T. Mukoyama, S. Hayakawa, and Y. Gohsi, "K x-ray emission spectra and satellites in copper metal", *Advances in x-ray Chemical Analysis*, **30**, 21~28 (1999).
- [2] T. Ishizuka, T. Tochio, A.M.Vlaicu, Y. Ito, T. Mukoyama, S. Hayakawa, Y. Gohsi, S. Kawai, M. Motoyama, and T. Shoji, "X-ray emission spectra by a simple-quasi-two crystal spectrometer", *Advances in x-ray Chemical Analysis*, **30**, 29~40 (1999).
- [3] A.M.Vlaicu, Y. Ito, T. Mukoyama, "M-shell satellite structure of W x-ray emission lines", *Rad. Phys. & Chem.* **61**, 401~403 (2001).
- [4] Y. Ito, T. Tochio, H. Oohashi, N. Shigeoka, "Double-electron excitation above Xe K-edge", *Rad. Phys. & Chem.* **61**, 405~409 (2001).
- [5] Y. Ito, A.M.Vlaicu, N. Shigeoka, H. Oohashi, "Double-electron transition [MM] or [MO] above  ${}_{74}W M_{III}$  edge in x-ray absorption spectra", *J. Synchrotron Rad.* **8**, 249-251 (2001).
- [6] T. Tochio, Y. Ito, K. Omote, "Broadening of the x-ray emission line due to the instrumental function of the double-crystal spectrometer", *Phys. Rev.* **A65**, 042502-1~6 (2002).
- [7] N. Shigeoka, H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio, A.M.Vlaicu, A. Nisawa, H. Yoshikawa, S. Fukushima, M. Watanabe, "The behavior of Fe  $K\alpha$  satellites around the threshold", Proceedings of International seminar on Photoionization in Atom, *Kyoto University Press*, 80~84 (2002).
- [8] H. oohashi, N. Shigeoka, T. Tochio, Y. Ito, A.M.Vlaicu, A. Nisawa, H. Yoshikawa, S. Fukushima, M. Watanabe, "Contribution of indirect ionization of Au Lb2 satellites", Proceedings of International seminar on Photoionization in Atom, *Kyoto University Press*, 85~88 (2002).
- [9] A.M.Vlaicu, Y. Ito, N. Shigeoka, H. Oohashi, S. Fukushima, H. Yoshikawa, A. Nisawa, "photo-excitation of multi-electron transitions in Heavy elements by Synchrotron radiation", Proceedings of International seminar on Photoionization in Atom, *Kyoto University Press*, 62~65 (2002).



- [10] S. Fukushima, Y. Ito, "The investigation on the relaxation of inner-shell induced by tunable x-ray of the third generation SR", *Materia Japan*, **41**, 707~712 (2002).
- [11] N. Shigeoka, H. Oohashi, Y. Ito, A.M.Vlaicu, A. Nisawa, H. Yoshikawa, S. Fukushima, M. Watanabe, "Evolution on  $K\alpha$  in Fe and  $L\beta$  satellites in Au in Spring-8", *American Institute of Physics (AIP)*, **680**, 20~23 (2003).
- [12] H. Oohashi, T. Tochio, Y. Ito, A.M.Vlaicu, "Origin of Au  $L\beta_2$  visible satellites", *Phys. Rev.* **A68**, 032506-1~6 (2003).
- [13] H. Yamaoka, M. Oura, M. Taguchi, T. Morikawa, K. Takahiro, A. Terai, K. Kawatsura, A.M.Vlaicu, Y. Ito, T. Mukoyama, " $K\beta$  resonant x-ray emission spectroscopy for Fe,  $Fe_2O_3$ , and  $Fe_3O_4$ ", *J. Phys.Soc. Japan*, **73**, 3182~3191 (2004).
- [14] N. Shigeoka, H. Oohashi, T. Tochio, Y. Ito, T. Mukoyama, A.M.Vlaicu, "Experimental investigation of the origin of the  $TiK\alpha$ " satellites", *Phys. Rev.* **A69**, 052505-1~6 (2004).
- [15] N. Shigeoka, H. Oohashi, Y. Ito, T. Mukoyama, A.M.Vlaicu, S. Fukushima, "Threshold excitation in  $FeK\alpha_{3,4}$  satellites", *J. Phys.* **B37**, 2303~2310 (2004).
- [16] H. Oohashi, N. Shigeoka, T. Tochio, Y. Ito, A.M.Vlaicu, A. Nisawa, H. Yoshikawa, S. Fukushima, "Evolution of Au  $L\beta_2$  satellites of x-ray emission spectra around thresholds", *Frascati Physics Series XXXII*, 23~28 (2003).
- [17] N. Shigeoka, H. Oohashi, T. Tochio, Y. Ito, A.M.Vlaicu, A. Nisawa, H. Yoshikawa, S. Fukushima, M. Watanabe, "Investigation of the shake process in Fe  $K\alpha$  satellites", *Frascati Physics Series XXXII*, 47~52 (2003).
- [18] A.M.Vlaicu, Y. Ito, N. Shigeoka, H. Oohashi, S. Fukushima, H. Yoshikawa, A. Nisawa, "The mechanism of  $^{74}W$   $L\beta_2$  x-ray emission satellites excited by synchrotron-radiation", *Frascati Physics Series XXXII*, 53~58 (2003).
- [19] N. Shigeoka, H. Oohashi, T. Tochio, Y. Ito, T. Mukoyama, A.M.Vlaicu, H. Yoshikawa, S. Fukushima, "Analysis of  $TiK\alpha$ " spectra in x-ray emission spectroscopy", *Physica Scripta*, **T115**, 1080~1083 (2005).
- [20] N. Shigeoka, H. Oohashi, T. Tochio, Y. Ito, T. Mukoyama, A.M.Vlaicu, H. Yoshikawa, S. Fukushima, " $[K+L]$  double-electron transition in Fe", *Physica Scripta*, **T115**, 1084~1087 (2005).
- [21] H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio, A.M.Vlaicu, H. Yoshikawa, S. Fukushima, "Behavior of  $L\beta_2$  visible satellites in Gold around  $L_I$  threshold", *Radiation Physics & Chemistry*, **75**, 1510~1513 (2006).
- [22] H. oohashi, Y. Ito, T. tochio, A.M.Vlaicu, H. Yoshikawa, S. Fukushima, "On satellites hidden by diagram line in Heavy elements Ir, Pt, Au", *Radiation Physics & Chemistry*, **75**, 1493~1496 (2006).
- [23] Y. Ito, T. Tochio, H. Oohashi, A.M.Vlaicu, "Contribution of the  $[1s3d]$  shake process to  $K\alpha_{1,2}$  spectra in 3d elements", *Radiation Physics & Chemistry*, **75**, 1534~1537 (2006).
- [24] S. Sakakura, H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio, A.M.Vlaicu, H. Yoshikawa, E. Ikenaga, K. Kobayashi, "Natural widths and Coster-Kronig transitions of L x-ray spectra in elements between Pd and Sb", *Radiation Physics & Chemistry*, **75**, 1477~1481 (2006).
- [25] D. Horiguchi, K. Yokoi, H. Mizota, S. sakakura, H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio, A.M.Vlaicu, H. Yoshikawa, S. Fukushima, H. Yamaoka, T. Shoji, "Anti-parallel crystal spectrometer at BL15XU in Spring-8", *Radiation Physics & Chemistry*, **75**, 1830~1834 (2006).
- [26] K. Yokoi, H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio, T. Shoji, " $K\alpha_{3,4}$  satellites in Mg ~ Cl elements",

*Radiation Physics & Chemistry*, **75**, 1461~1464 (2006).

[27] H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio, A.M.Vlaicu, H. Yoshikawa, S. Fukushima, “Determination of  $^{78}\text{Pt}$   $L_3$ - $L_4$  transition energy using threshold excitation in Spring-8”, *J. Phys.* **B39**, 2349~2353 (2006).

[28] H. Yamaoka, M. Taguchi, A.M.Vlaicu, H. Oohashi, K. Yokoi, D. Horiguchi, T. Tochio, Y. Ito, K. Kawatsura, K. Yamamoto, A. Chainani, S. Shin, M. Shiga, H. Wada, “Resonant inelastic x-ray scattering of  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  at Eu  $L_3$  absorption edge”, *J. Phys. Soc. Japan*, **75**, 034702-1~9 (2006).

[29] H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio, T. Mukoyama, “Evolution of Au  $L\beta_2$  visible satellites around thresholds”, *Phys. Rev.* **A73**, 022507-1~5 (2006).

[30] Y. Zou, K. Yokoi, H. Oohashi, T. Tochio, Y. Ito, T. Shoji, T. Matsuo, “High resolution x-ray spectroscopy for water analysis of metals in East China Sea”, *Chinese Journal of Geochemistry*, **25**, 152 (2006).

[31] H. Yamaoka, N. Tsujii, K. Yamamoto, H. Oohashi, A.M.Vlaicu, K. Kunitani, K. Uotani, D. Horiguchi, T. Tochio, Y. Ito, S. Shin, “Direct observation of valence transition in  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  alloys by x-ray and photoelectron spectroscopies”, *Phys. Rev.* **B76**, 075130-1~8 (2007).

[32] H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio, A.M.Vlaicu, H. Yoshikawa, S. Fukushima, “Satellites hidden by diagram lines in heavy elements Ir, Pt, Au”, *Physica Scripta*, **75**, 323~326 (2007).

[33] H. Oohashi, A.M.Vlaicu, D. Horiguchi, K. Yokoi, H. Mizota, S. Sakakura, Y. Ito, T. Tochio, H. Yoshikawa, S. Fukushima, T. Shoji, “High resolution anti-parallel double-crystal spectrometer at BL15XU in Spring-8”, *American Institute of Physics (AIP)*, **879**, 1775~1778 (2007).

[34] K. Yamamoto, H. Yamaoka, N. Tsujii, A.M.Vlaicu, H. Oohashi, S. Sakakura, T. Tochio, Y. Ito, A. Chainani, S. Shin, “Intermediate valence behavior of  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$  around quantum critical point measured by resonant inelastic x-ray scattering at Yb  $L_3$  absorption edge”, *J. Phys. Soc. Japan*, **76**, 124705-1~7 (2007).

## 図・表の説明

図 1. 二結晶分光器の原理と、ビームライン設置時の模式図。

図 2. お茶の構成元素による X 線スペクトル

図 3. 種々の化合物の Si  $K\alpha_{1,2,3,4}$  スペクトル

図 4. P  $K\alpha$  による動物骨試料中の P の酸化数分析例。

図 5. S  $K\alpha$  による植物葉試料中の S の酸化数分析例。

図 6. Ti  $K\alpha$  の酸化状態に対応したスペクトル変化

図 7. V  $K\alpha$  の酸化状態に対応したスペクトル変化

図 8. Mn  $K\alpha$  の酸化状態に対応したスペクトル変化

図 9.  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  化合物における Mn サイト中の Mn と V の X 線スペクトルによる価数評価

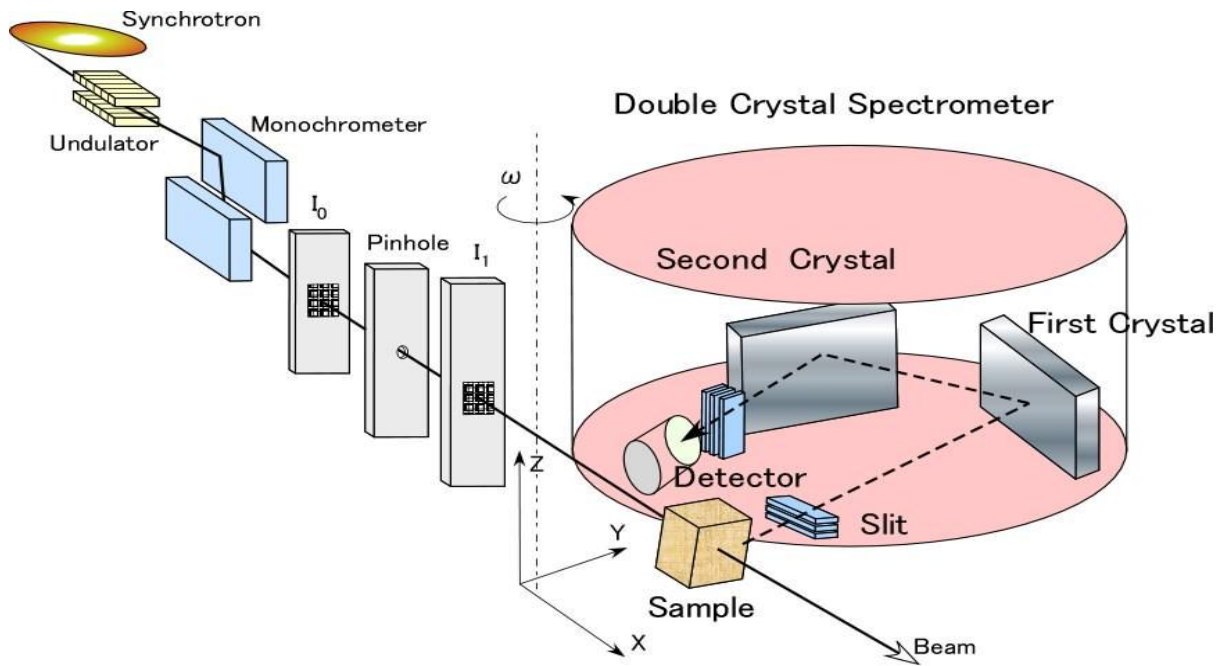


図 1. 二結晶分光器の原理と、ビームライン設置時の模式図。

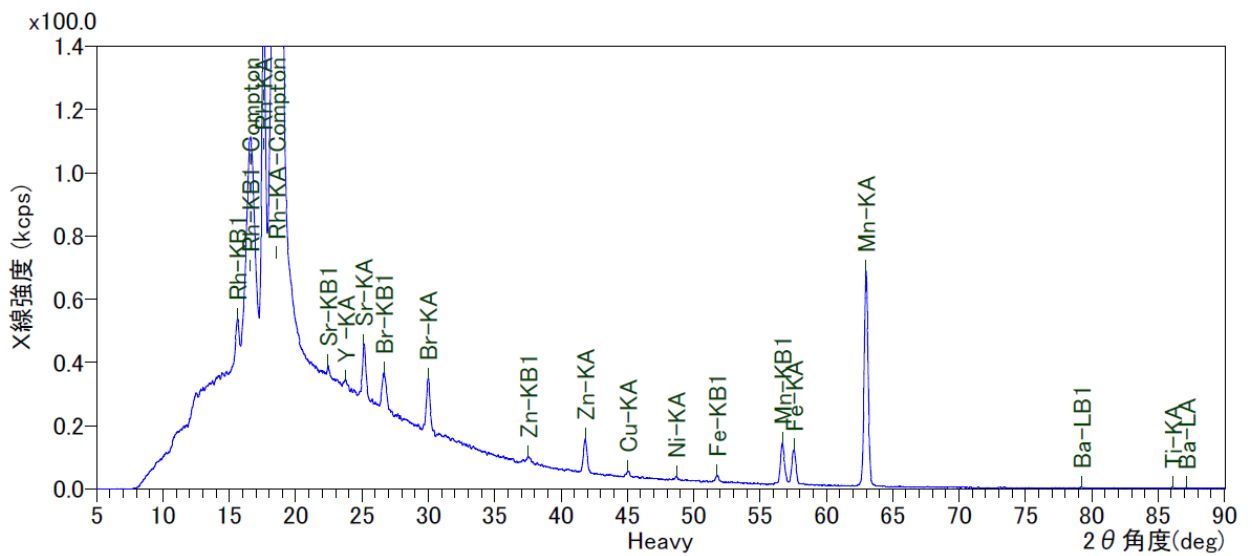


図 2. お茶の構成元素による X 線スペクトル

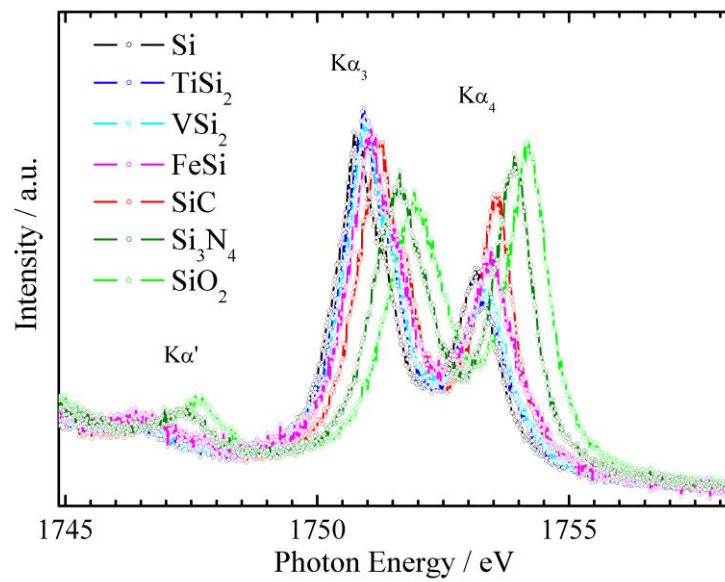
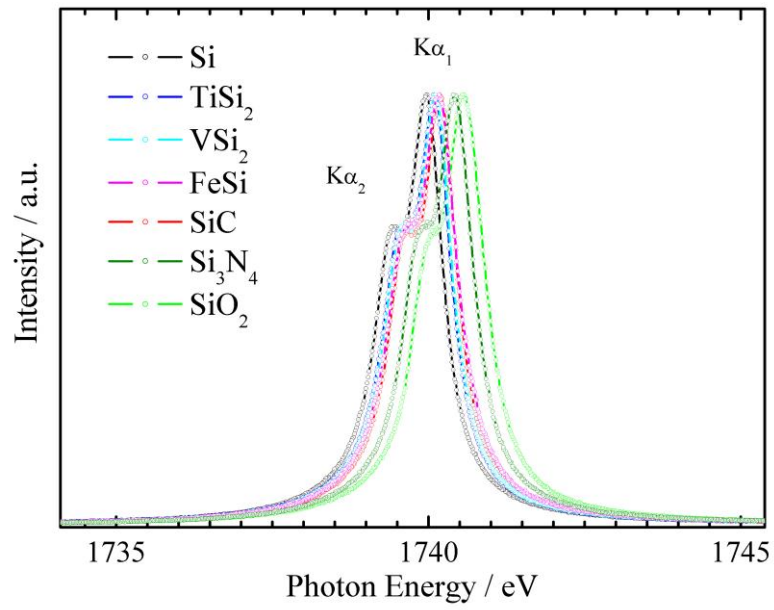


図3. 種々の化合物の Si  $K\alpha_{1,2,3,4}$  スペクトル

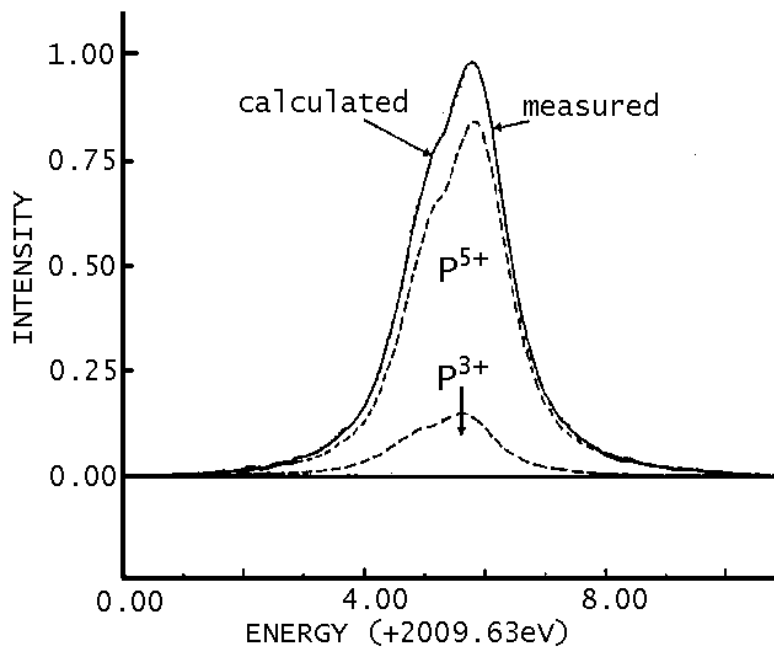


図4. P K $\alpha$ による動物骨試料中のPの酸化数分析例。

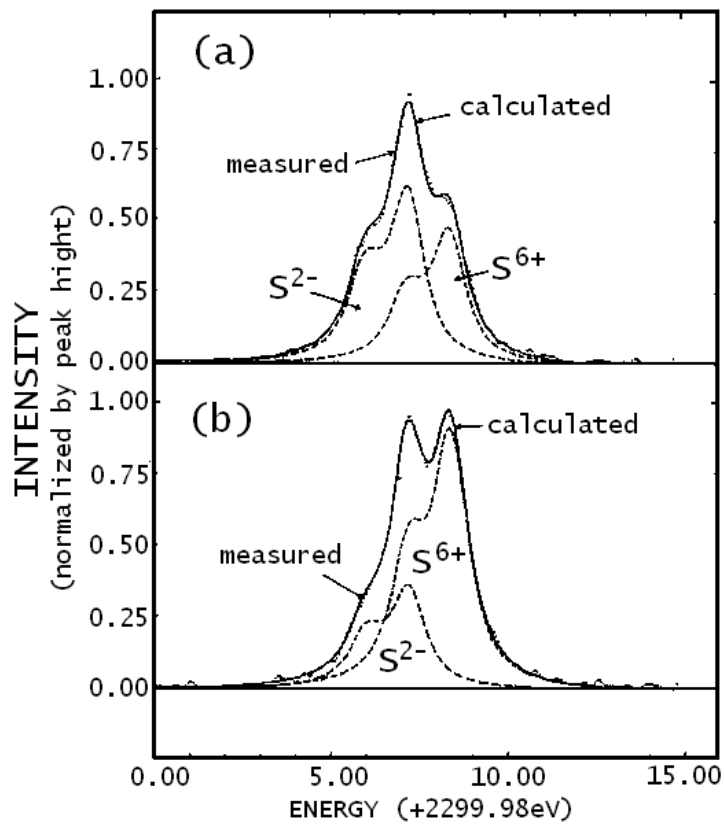


図5. S K $\alpha$ によるタバコ葉のSの酸化数分析例。(a)健康体 (b)ウイルス感染後

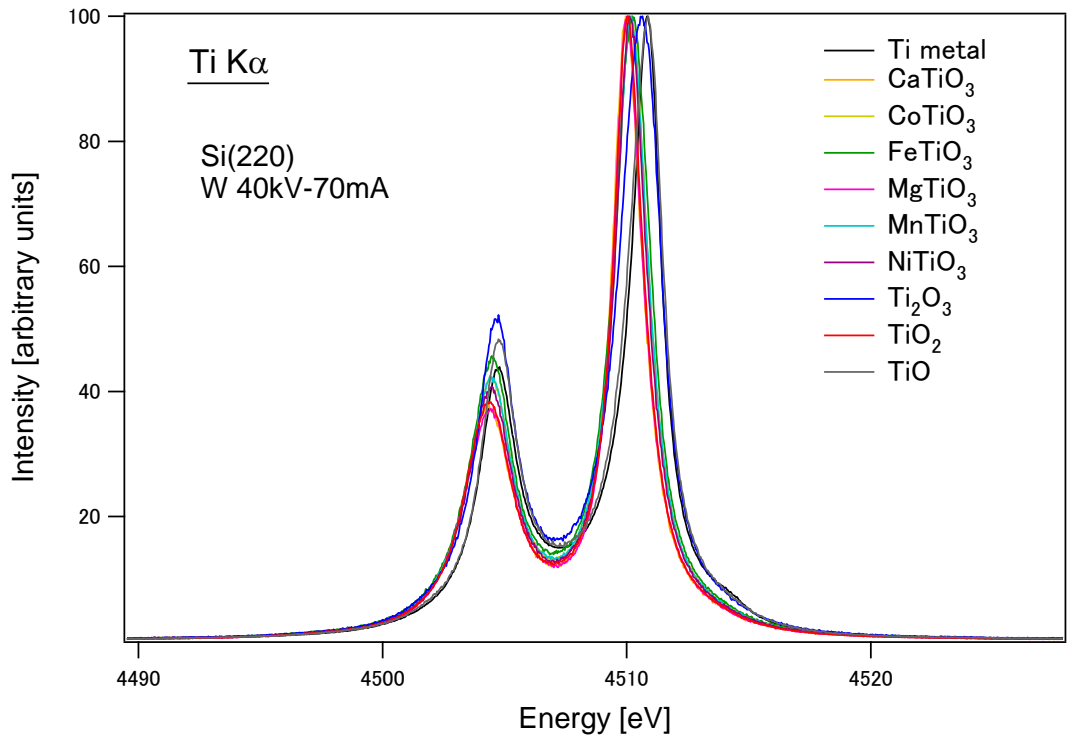


図 6 . Ti K $\alpha$ の酸化状態に対応したスペクトル変化

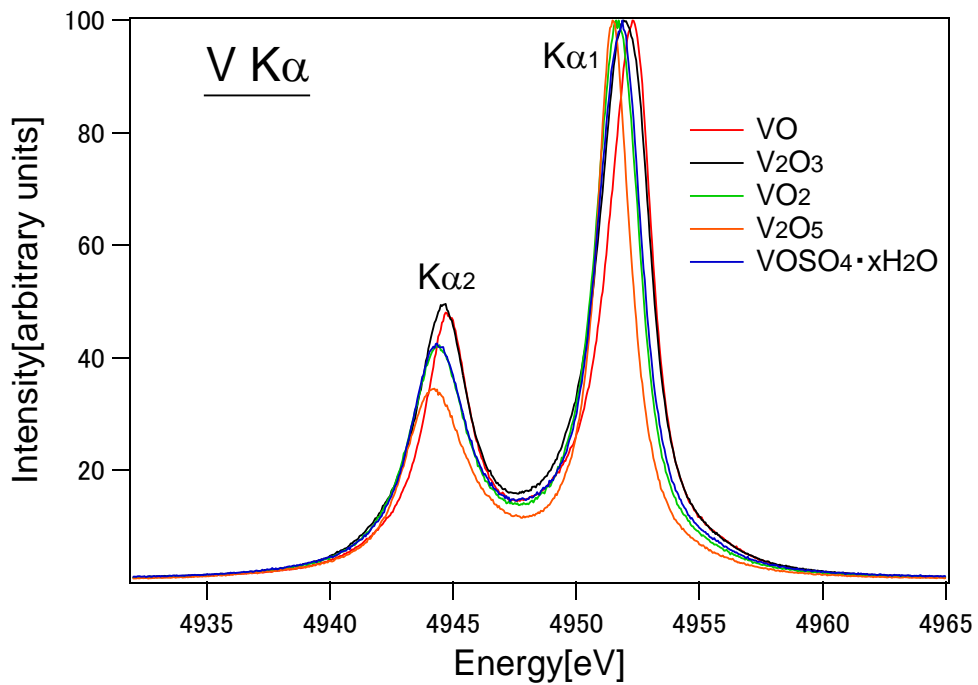


図 7 . V K $\alpha$ の酸化状態に対応したスペクトル変化

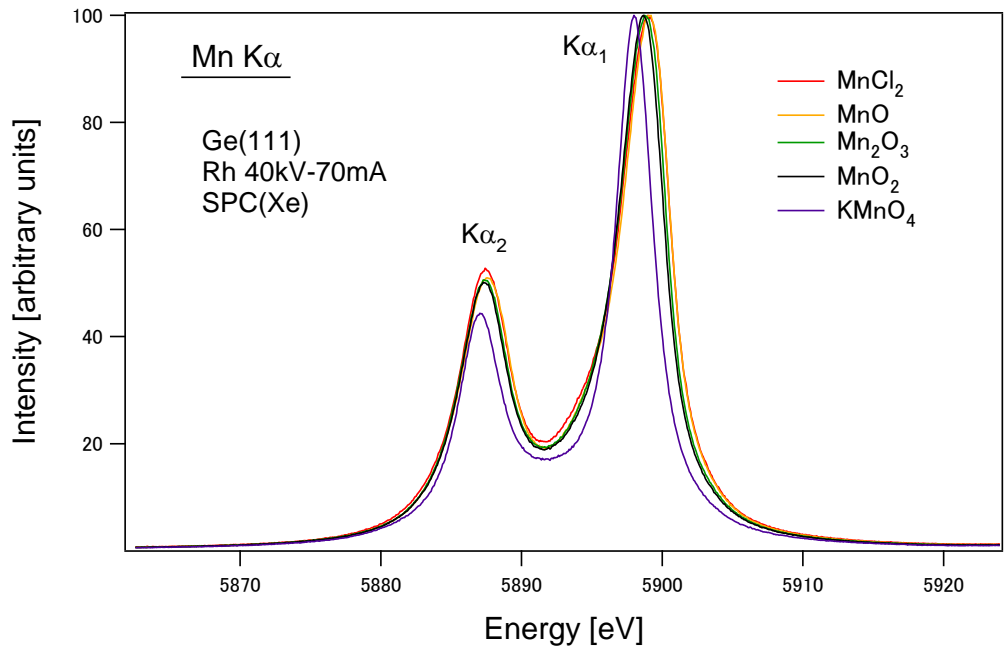


図 8. Mn K $\alpha$ の酸化状態に対応したスペクトル変化

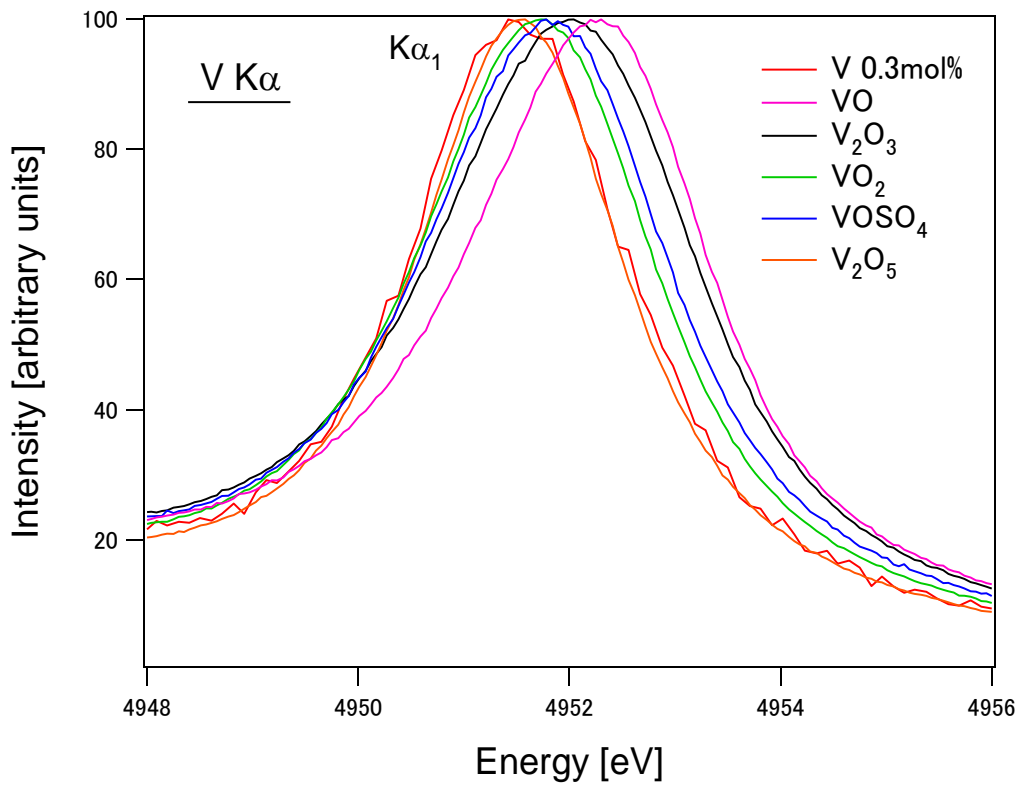


図 9. 1)  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 化合物におけるMn サイト中のVのX線スペクトルによる価数評価

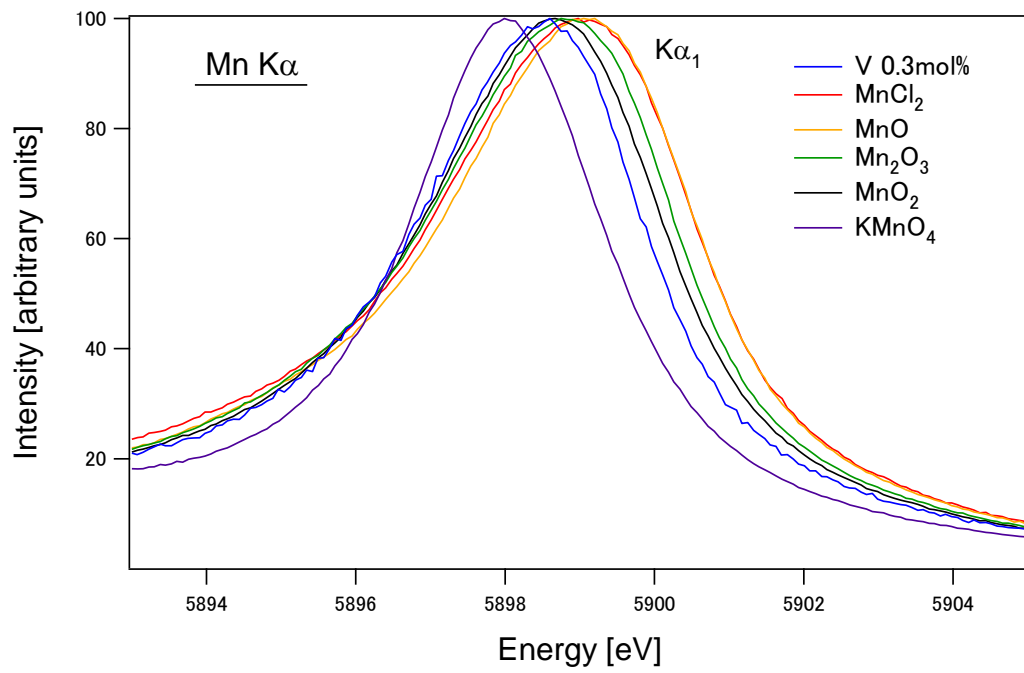


図9. 2)  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 化合物におけるMn サイト中のMn のX線スペクトルによる価数評価



表1 CrK $\alpha$ スペクトルを用いた価数混合比の分析結果

混合比(重量%)		原子数比 (%)		シフト (eV)	分析結果	
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>		Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
50.0	50.0	28.1	71.9	-0.006	27.8	72.2
40.0	60.0	20.7	79.3	-0.006	20.9	79.1
20.0	80.0	8.9	91.1	0.001	8.5	91.5
10.0	90.0	4.2	95.8	0.004	3.2	96.8
5.0	95.0	2.0	98.0	-0.001	1.6	98.5

表2. 共鳴励起により決定した Cr(VI)相対濃度 10%試料での混合比検出精度

総 Cr 濃度 [ppm]	Cr(VI) 濃度 [ppm]	非共鳴		共鳴	
		測定濃度 [ppm]	3 $\sigma$ [ppm]	測定濃度 [ppm]	3 $\sigma$ [ppm]
50000	5000	5000	±230	5020	±86
10000	1000	990	±87	1000	±34
5000	500	500	±53	500	±24
3000	300	基準値以下		300	±21