

高分解能 X 線分光による化学結合状態分析

近未来汎用型化学状態分析装置の提言

Chemical State Analysis using High Resolution Double-Crystal X-ray Spectrometer:

A proposal for future-oriented multi-purpose spectrometer for chemical state analysis

物質における高エネルギー X 線分光研究会

High Energy X-ray Electronic State Analysis Research Group

寺澤倫孝, 兵庫県立大学

伊藤嘉昭, 京都大学

Mititaka Teraswa, *University of Hyogo*

Yoshiaki Ito, *Kyoto University*

1. 提言の背景

化学結合状態とは、物質を構成している原子それぞれが持つ特徴のひとつで、その物質の様々な特性（触媒機能、伝導性、光学特性など）を決める重要な要因である。これらを解析することは、物質・材料分野の最も基礎をなす重要な研究であり、空間的な原子配列（構造解析）と併せることで、物質の特性を解明することが可能となる。

化学結合状態を解析する方法として現在広く普及しているのは、X 線光電子分光法（XPS）である。この方法では、X 線管球や SR 光などからの X 線を試料表面にあて、光電効果によって放出される光電子の持つエネルギーを詳細に調べることによって化学結合状態を解析する。電子分光であるため、基本的には試料を超高真空下に入れる必要があることから、特に液体試料、含水物や生物系試料などは測定が困難である。また、試料から電子を放出させるため、原理的には試料が正に帯電する傾向があり、特に粉末の絶縁物などでは分析が困難になる場合がある。

これに対して、高分解能二結晶蛍光 X 線分光法は、測定は通常の蛍光 X 線分析法と何ら変わらないが、XPS とほぼ同等の分析を行うことができる。分光系が二結晶分光器という通常の蛍光 X 線分析では用いられないタイプではあるが、超高真空系や高真空系などは不用である。蛍光 X 線分光法を用いると絶縁体や溶液試料でも容易に非破壊測定を行うことが可能である。

近年 Cr などの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。

たとえば、 K_{α} , K_{β} 線などの特性 X 線のエネルギーが元素固有のものであることはよく知られている。しかし特性 X 線のスペクトルをより詳しく調べると同じ元素であってもその化学結合状態の違いによって僅かながらピークエネルギーに差があることがわかる。これが化学シフトと呼ばれるもので、その他ピークの幅や非対称性などにも違いが見られるが、どのような違いがどの程度現われるかは元素によって異なる。蛍光 X 線の化学シフト

は一般に原子の価数と関係があり、多くの場合価数の変化に対して単調に変化する。高分解能蛍光 X 線二結晶分光器で測定したスペクトルは、試料からの蛍光 X 線を二度のブラッグ反射によって分光している。このように二度のブラッグ反射を用いることにより分解能が向上し、Ti の例では（結晶は Si(220)を使用）約 0.05eV 程度以上のシフトを識別でき、3 価と 4 価の違い（シフトは約 0.6eV）よりさらに細かな原子の有効電荷の違いを調べることが可能である。また、化学シフトの程度や方向は元素によって異なり、Si $K_{\alpha 1,2}$ の場合は Ti $K_{\alpha 1,2}$ の場合と逆に価数が高い方ほど高エネルギー側にシフトする。さらに、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が、今後ますます増加していくものと予想される。

ところで、X 線スペクトルを複雑にする要因に多重電離効果がある。この多重電離効果の中で shake 過程とコスター・クローニツヒ遷移は、応用面では殆ど知られていない物理現象である。たとえば、後者の例は、Au の例を示す（図 1）。この現象は二重電離効果によるもので、直接電離過程であるので、サテライト強度は励起エネルギーに依存する。ところが、後者のコスター・クローニツヒ遷移では電離が生じた後の現象であるので間接電離過程となり、オージェ過程の一種とみなせる。化学結合状態分析の必要性が増してくると、このようなサテライトの起源を解明するための先進的研究が重要となる。この研究においては、X 線強度の高い第三世代放射光装置の挿入光源はきわめて有力な武器である。

2. 提言の内容

本提言は、われわれ研究会が弱小ながら世界で最初の挿入光源用に開発を進めている分光器で、化学結合状態分析に対して XAFS 法や XPS と同等の解析能を有し、かつ汎用性・信頼性に優れた高分解能 X 線分光分析装置に関するものである。本方法は、放射光利用 XAFS 法では比較的不得意な第三周期元素（Mg~Cl）の化学状態分析だけでなく、4d、4f 元素などの高エネルギー領域における KX、LX 線スペクトルによる状態分析にも有効である。さらに、状態分析装置の小型化という観点から四結晶分光装置の提案もしたい。この装置と全反射蛍光分析装置を組み合わせることで、表面の状態分析が高精度で行え、さらには放射光を利用することで、表面の状態分析マッピングも近い将来可能になると期待している。

従って、本提言は、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並びに純粋科学への提供である。ESRF、APS など他の放射光施設には同様の設備はなく、将来の先進的研究活動と産業利用への展開において SPring-8 が他との差別化をはかるためにも、この高分解能蛍光 X 線分光器の設置はきわめて有効と考える。

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事ができる：

- 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定性・定量分析が B（硼素）から U（ウラン）まで実施でき、また低エネルギー領域に吸収端があるような軽元素（Mg~Cl など）では放射光源が対応していなくても状態分析が実施可能である。
- ② 挿入光源を持つ放射光利用による、高エネルギー領域の選択励起による高度な化合物の化学状態分析の実現（Fe~U）。

③ 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置けない試料、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。

④ 小型・軽量の四結晶分光器の状態分析への展開

以上にあわせて、本提案は、遷移金属元素などにおいても、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精度の高い解析もできるなど、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。本提言による状態分析法は、具体的な応用の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。また、純粋研究においても上述の多重電離過程に関する実験や RIXS（共鳴非弾性 X 線散乱）などについて既に多くの実績を有している。

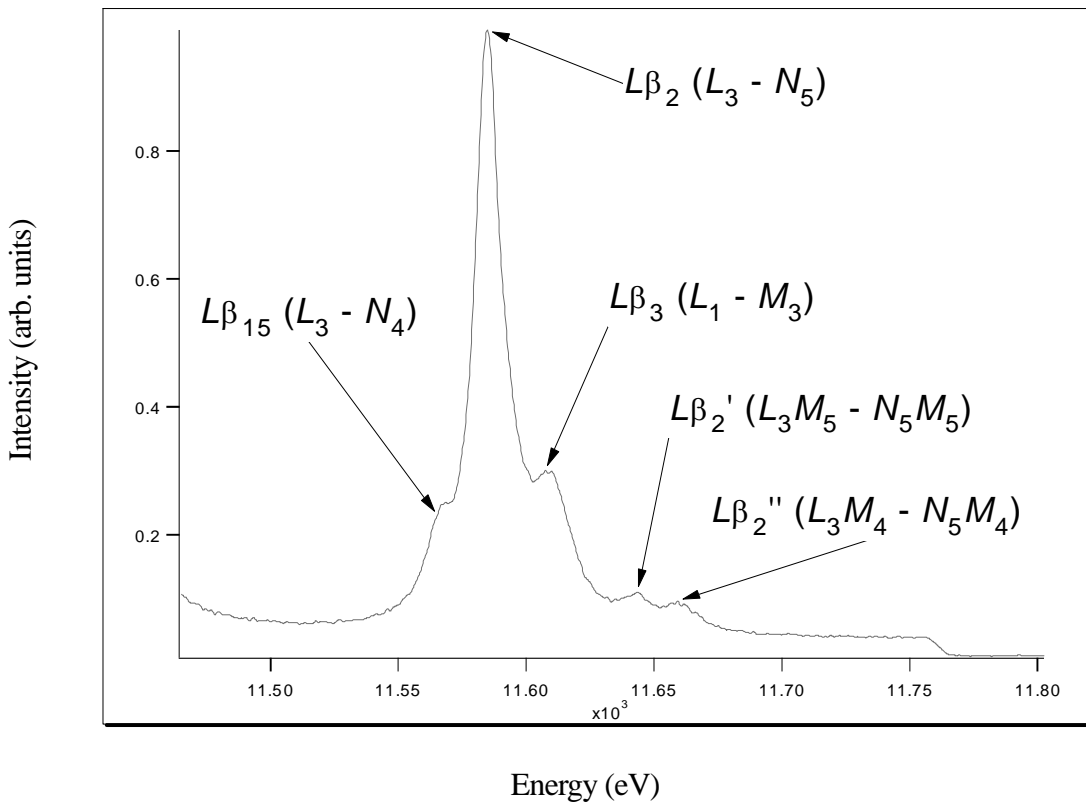


図1. Au $L\beta_2$ 近傍のダイアグラムラインとサテライト ($L\beta_2'$ と $L\beta_2''$)