

X線発光分光による化学状態の評価

バルク分析法を用いたX線化学状態分析
ガラス・エネルギー・環境技術をフォローする非破壊状態分析技術

Photon Chef



京大化研:伊藤嘉昭

- ・ 2013年3月14日
- ・ 大阪科学技術センターB101号室

目 標

二結晶 X線分光器による精密状態分析
— 手軽に状態分析を —

Photon Chef



X線を用いた分析法の例 ～電子状態分析

	プローブ	シグナル	特徴
蛍光X線分析	X線	X線	占有軌道に関する情報。強度は軌道の対称性に大きく依存する。
XANES	X線	X線	非占有軌道に関する情報。強度は軌道の対称性に大きく依存する。
XPS	X線	電子	占有軌道に関する情報。強度は軌道の対称性にあまり依存しない。表面。

蛍光X線で何が分かるのか

- 元素分析

幅広いエネルギー領域、高い分解能は不要

- 化学状態分析

測定するエネルギー領域は広くない、高い分解能が必要 ⇒ 波長分散
ピークシフト・非対称性や半値幅の違いから化学結合状態を推測

- ある種の物理過程についての情報

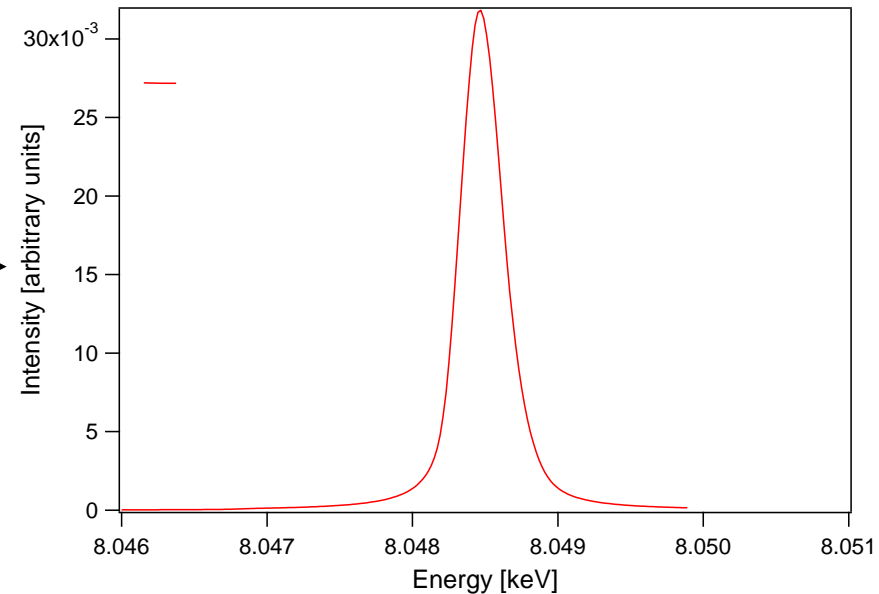
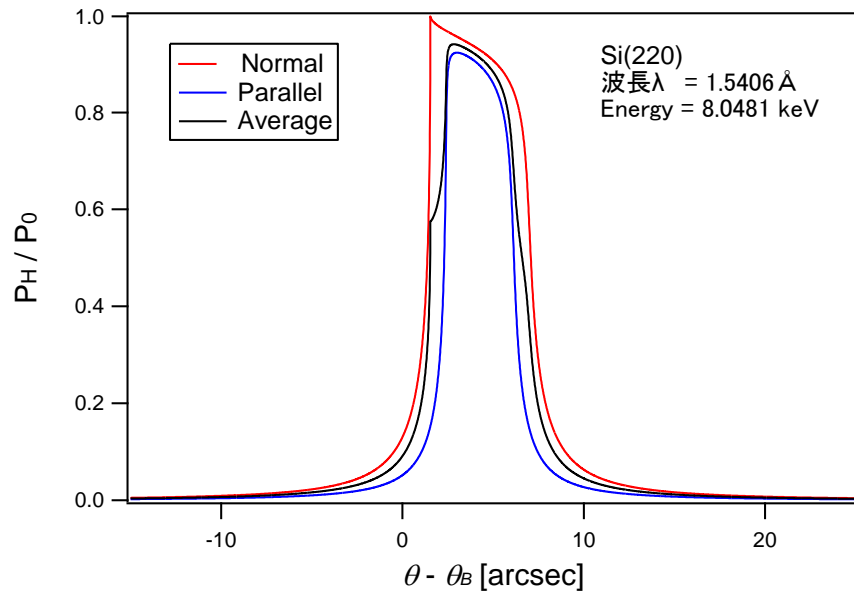
多重電離状態に起因するサテライトの相対強度から、シェイク過程が起きる確率やCoster-Kronig yieldについての情報を得ることができる。

分解能

装置関数の影響

2回のConvolutionによって半値幅が小さくなる。

半値幅: 0.32 eV (3.6 arcsec)



分解能の理論計算

W.H.Zachariasenの動力的回折理論
→ 1945

朽尾氏らの(+,+)セッティングによる分解
能評価 → 2002

T. Tochio et al., Phys. Rev. A65, 042502 (2002)

2結晶分光器の特徴

◇2結晶分光装置の特徴 ⇒ バルクの状態分析装置である

◇非破壊測定ができる。

◇測定精度が高い。

◇超高真空が不要である。

◇絶縁物、溶液、生物試料でも測定が可能である。

◇分解能が試料の大きさによらない。

◇再現性、汎用性が高い。

なぜ普及しなかったか

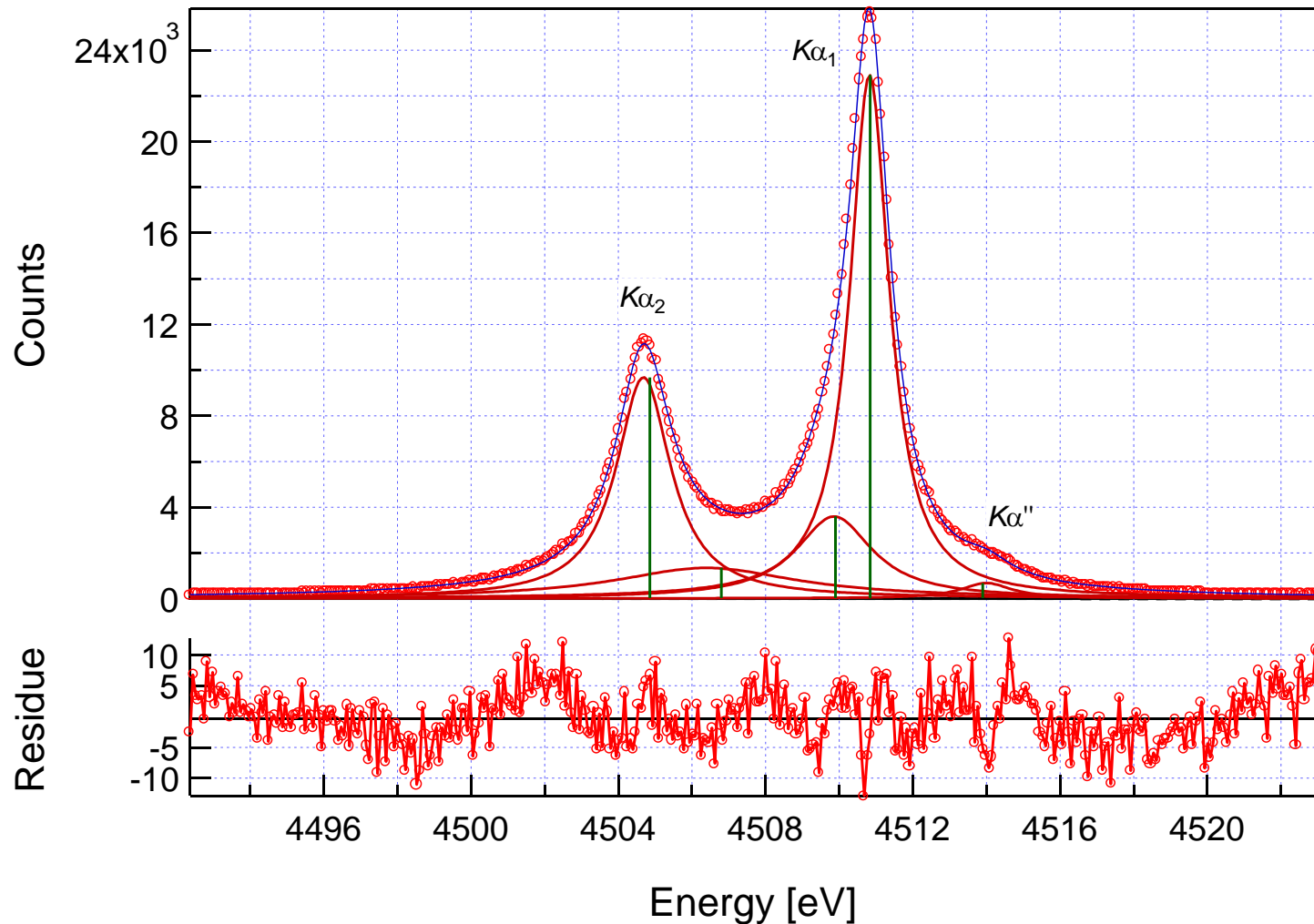
特性X線のプロフィールが複雑

- K系列線：少なくとも2本
 - Al, Mg - $K\alpha : K\beta = 1 : 0.05$
 - 遷移金属 - $K\alpha : K\beta = 1 : 0.1 \sim 0.2$

- L系列線：少なくとも2本、多い場合で4本
 - $L\alpha, L\beta$ $L\gamma, L1, L\eta$

特性X線プロファイルの形が複雑

Ti $K\alpha''$ satellite



Shake-off Process Probability

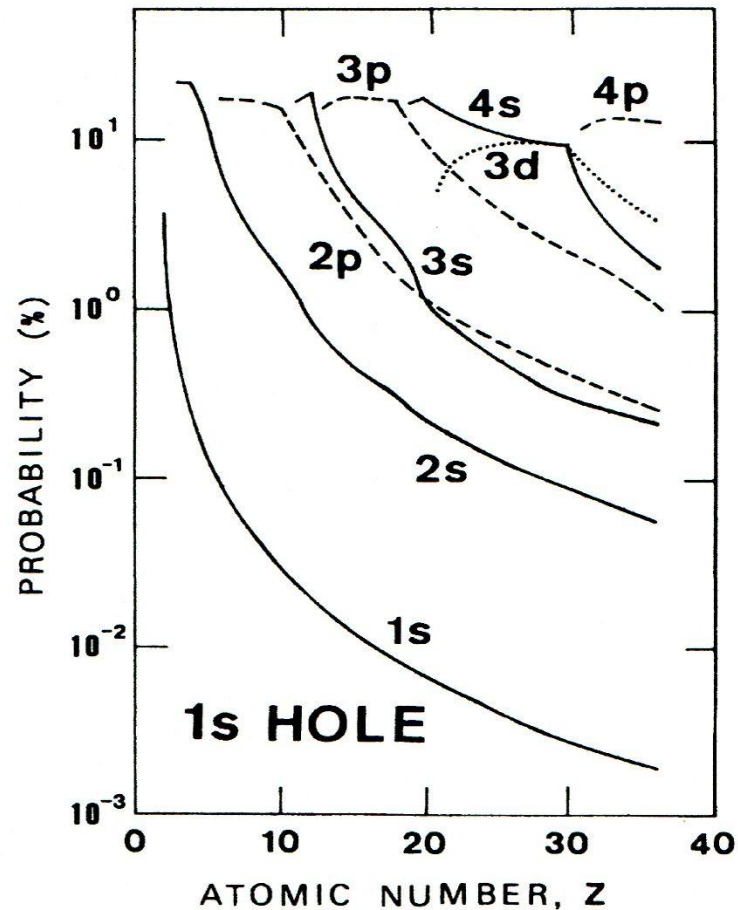


FIG. 1. Atomic excitation probabilities (%) from the various shells as the result of a sudden 1s vacancy production.

Ti $K\alpha'$ サテライト

3pスペクテーターホールによるサテライト (Scottの計算)

単色化されたX線を用いて実験的に検証

⇒ **放射光を利用!**

1s3p二重空孔状態は

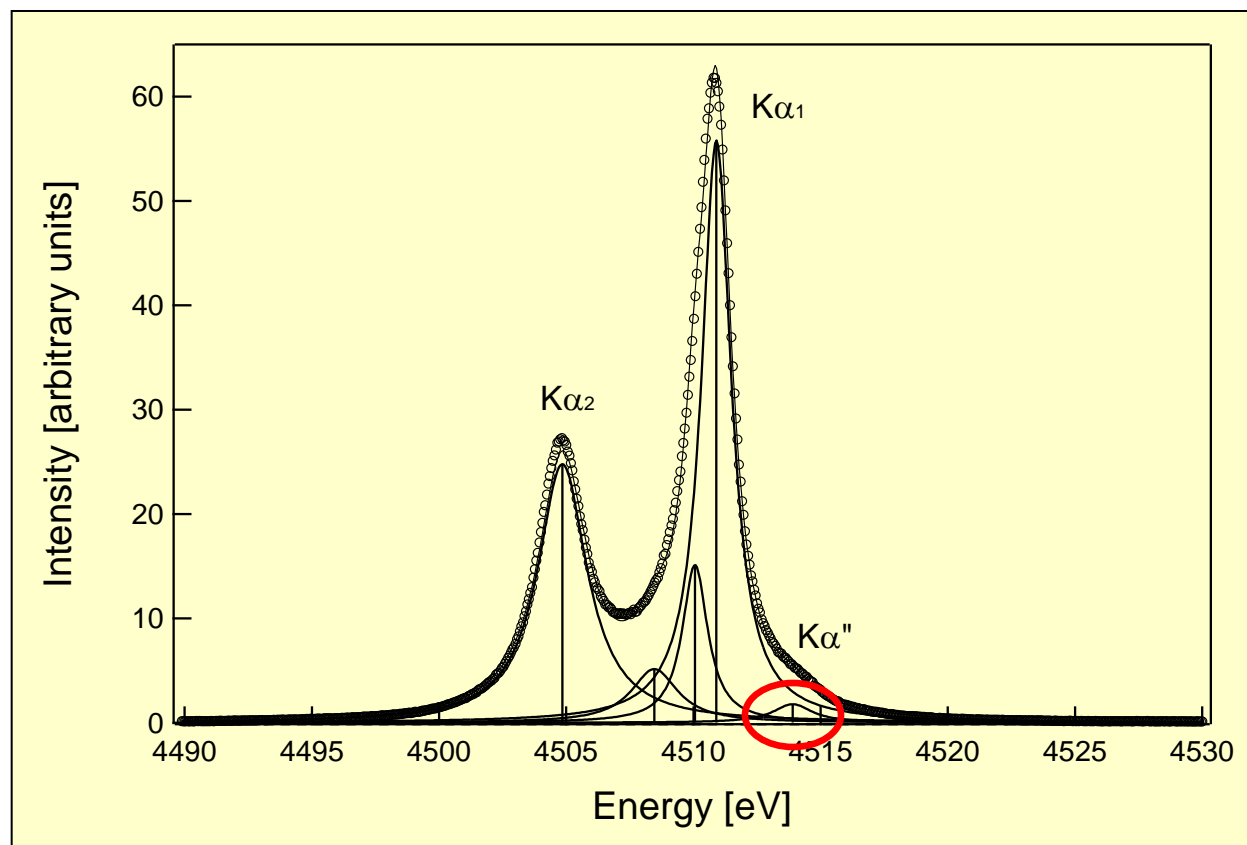
$$E_{inc} > E_{1s} + E_{3p}^*$$

のとき可能になる。

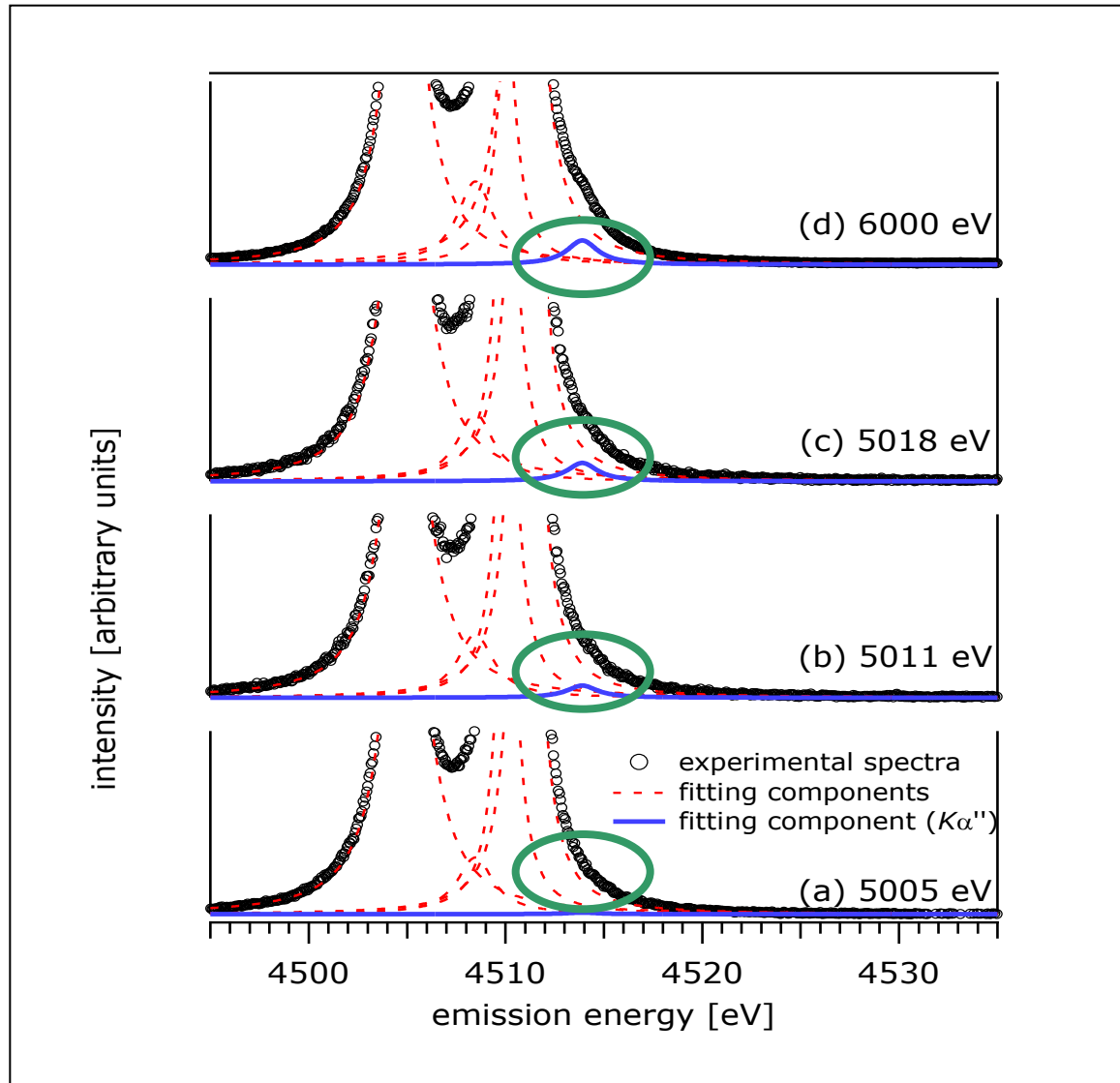
注) *はZ+1近似のエネルギーを示す。

焦点

3s, 3pスペクテーターホールの寄与



$K\alpha''$ サテライトの Evolution



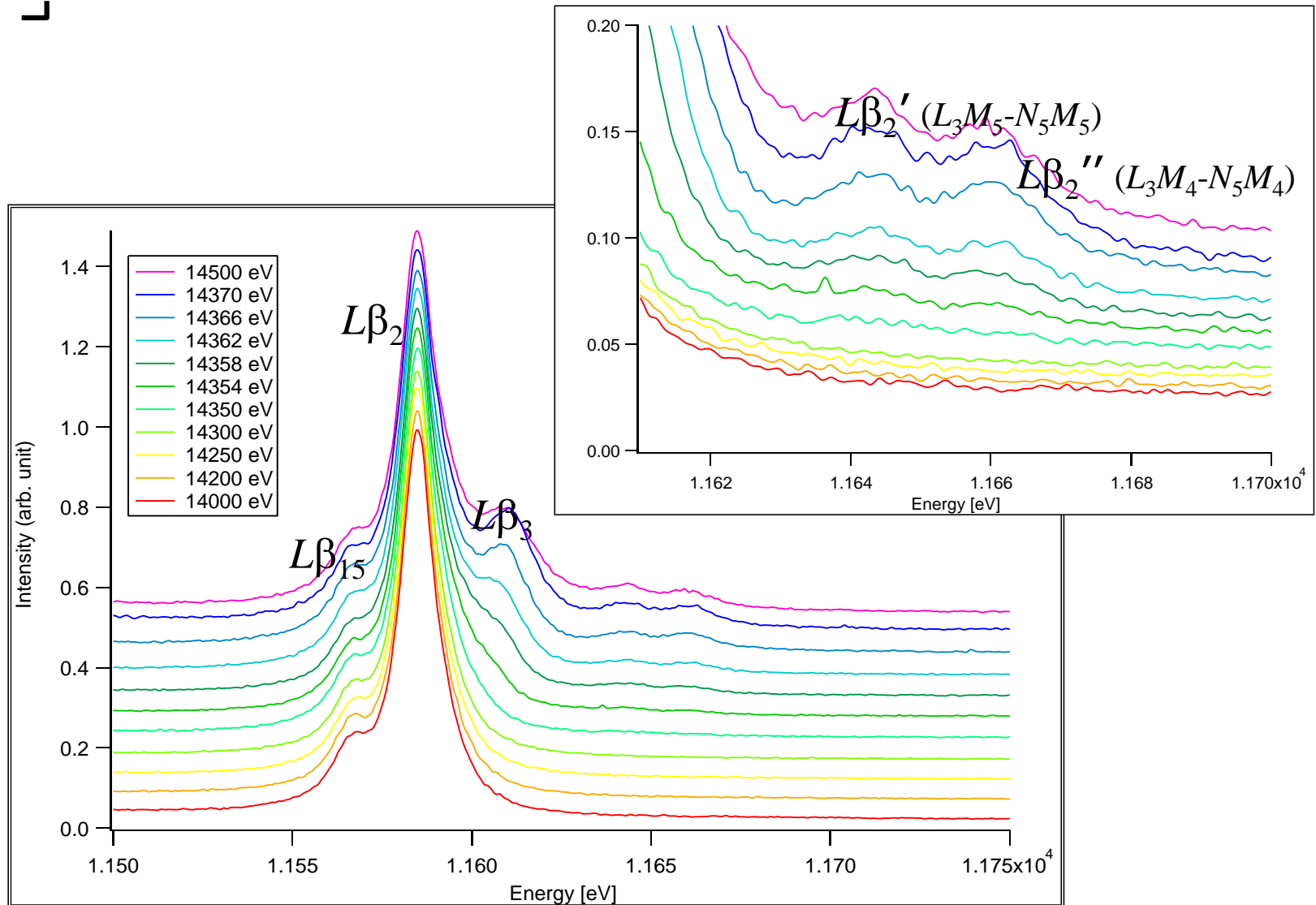
$$E_{1s} + E_{3s}^*$$

$$\sim 5030 \text{ eV}$$

$$E_{1s} + E_{3p}^*$$

$$\sim 5002 \text{ eV}$$

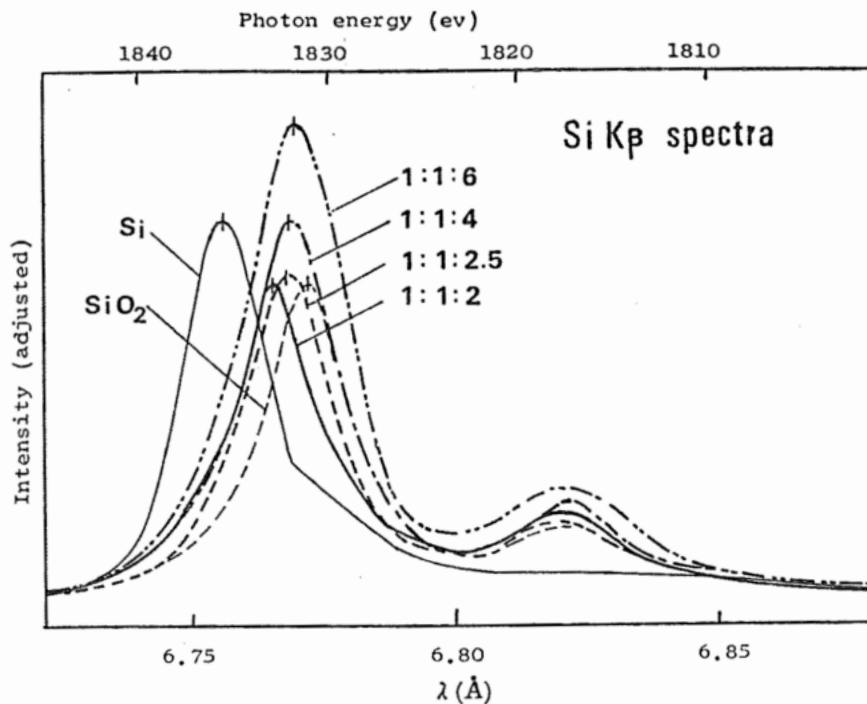
$L\beta_{2,3,15}$ の励起エネルギーに対する変化



第3周期元素の状態分析(2結晶法)

- Mg** — ・ 金属状態か 2 価かの判別
・ 酸化物の配位状態（4 配位か 6 配位か）の判別
- Al** — ・ 金属状態か 3 価かそれ以外の状態かの判別
・ 酸化物の配位状態（4, 5, 6 配位）の判別
・ 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
・ 酸化物の配位状態（4, 6 配位）の判別
・ 隣接原子が C, N, O, F のどれかである場合の識別*
- P, S, Cl** ・ 酸化数の決定
・ 隣接原子が C, N, O, F のどれかである場合の識別

3元系ガラスの評価(1結晶法)



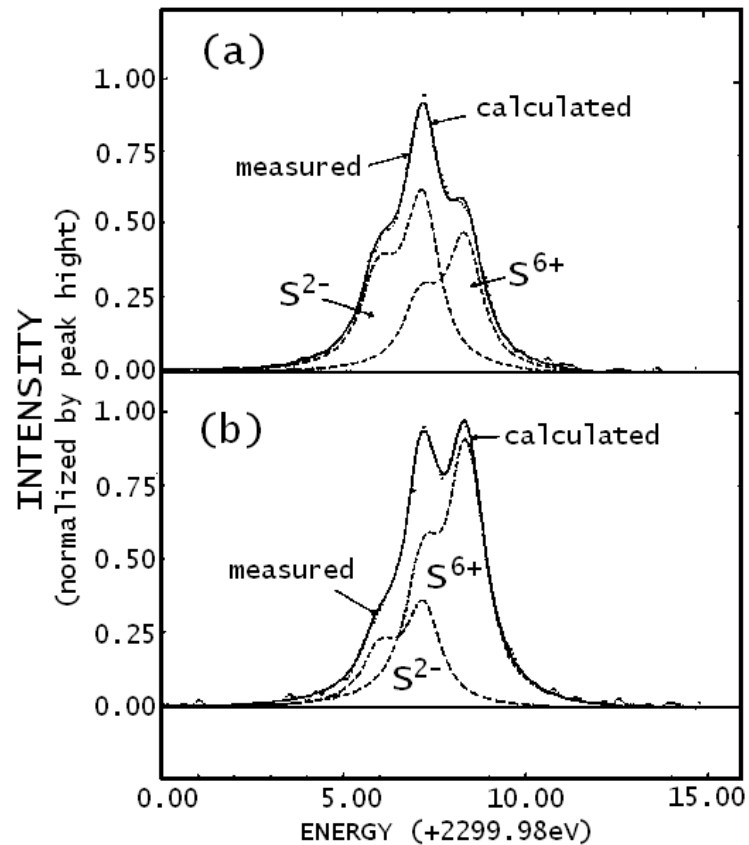
装置は、Cameca microsonde
 加速電圧:20KV,分光結晶:Mica

Fig. 5. SiK β emission spectra of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses (Dodd and Glen⁵⁸⁾).

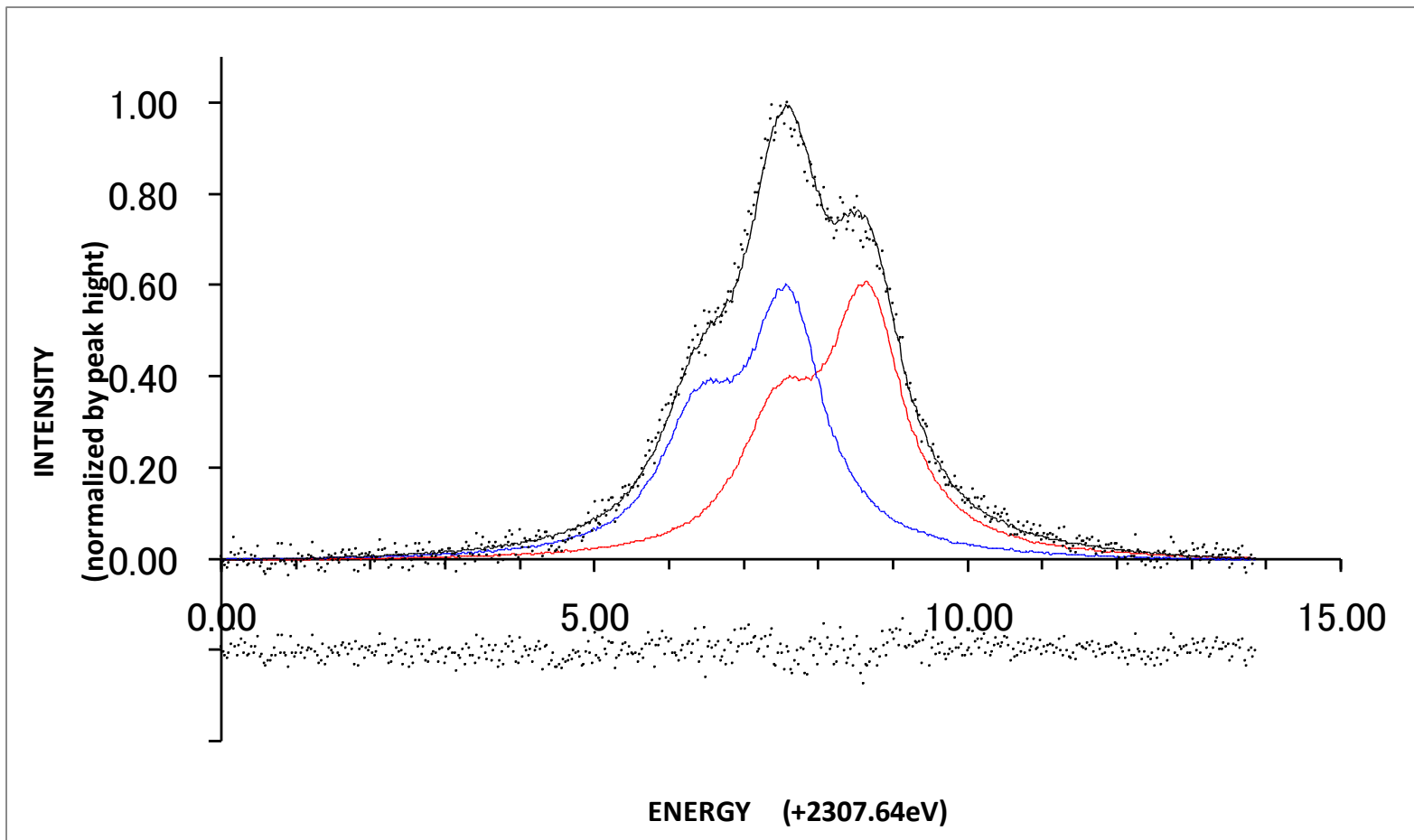
—	1 : 1 : 2	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ glass
·····	1 : 1 : 2.5	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2.5SiO ₂ glass
----	1 : 1 : 4	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ glass
- - - -	1 : 1 : 6	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ glass
.....	SiO ₂	Fused SiO ₂ and quartz
—	Si	Si metal

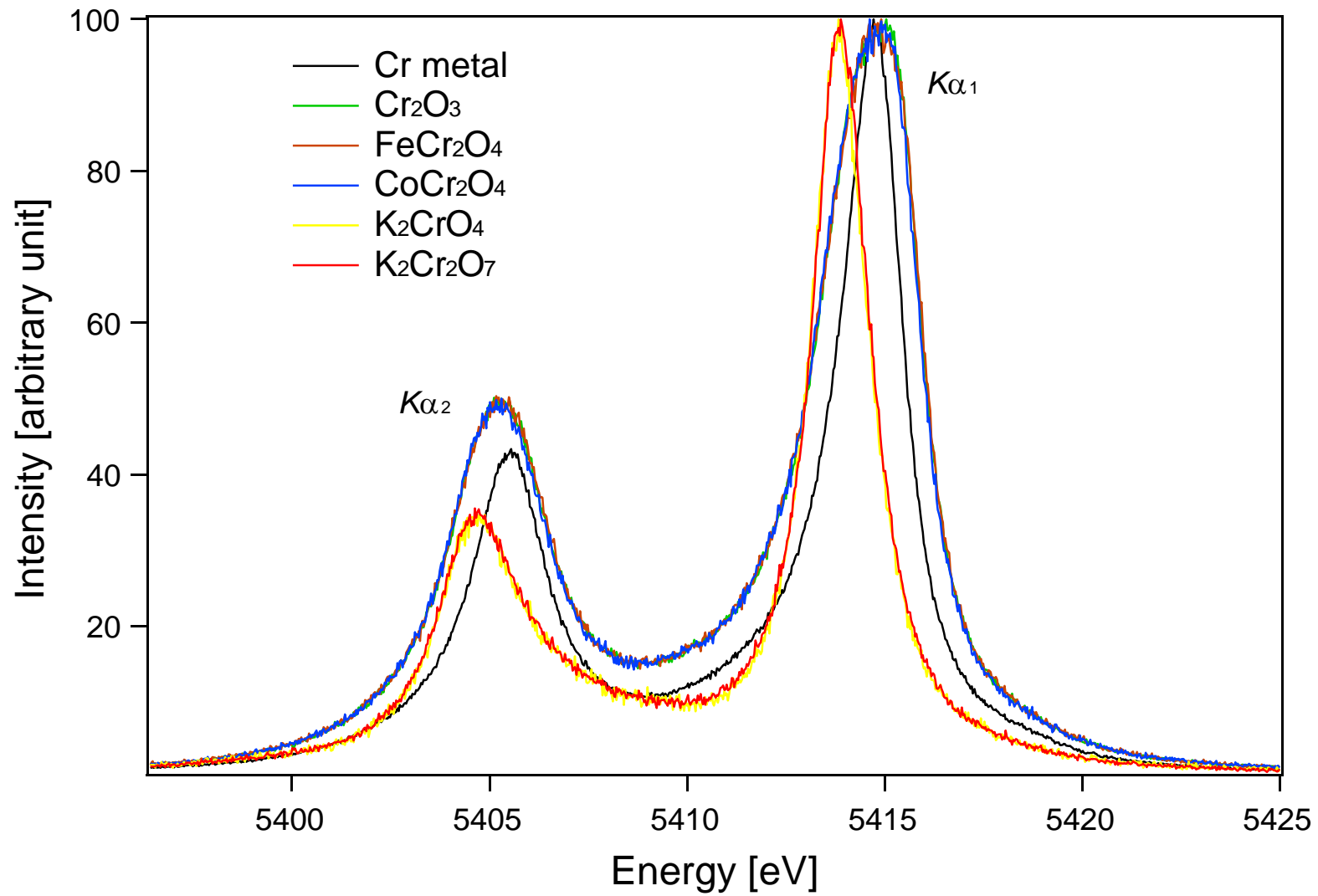
S $K\alpha_{1,2}$ スペクトル;

タバコ葉 (a)健康体 (b)ウイルス感染後

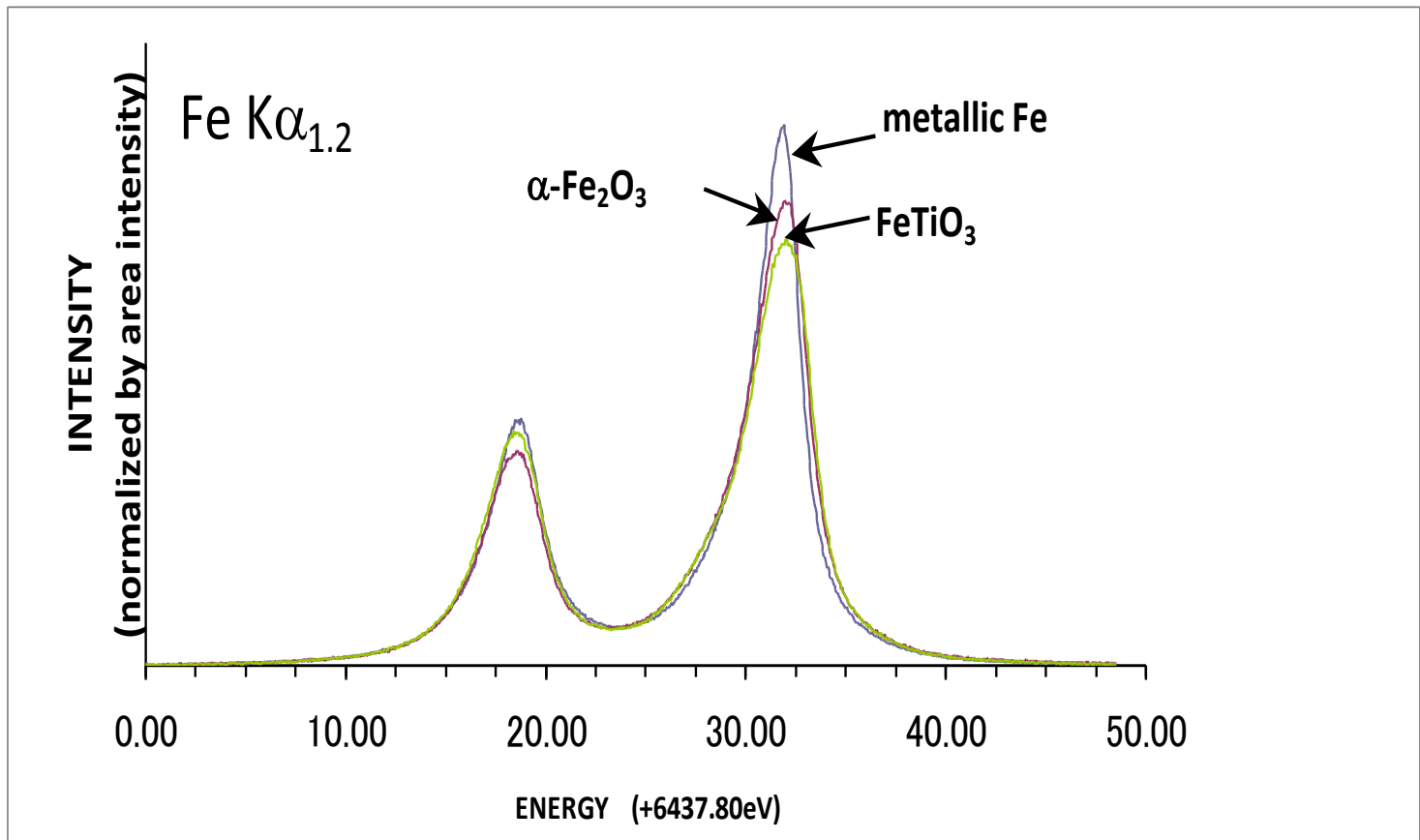


茶葉中のS(硫黄)の状態分析の結果





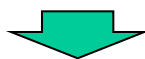
Fe $K\alpha_{1,2}$ スペクトル



Li_xCoO_2 ($x=0.5, 1.0$) 中のCoの状態分析

Li_xCoO_2 : Li電池用物質として注目されている

$x=0.5$ 及び 1.0 でのCoの酸化状態の検討



Liの出入りに関する Li_xCoO_2 の物性変化の基礎

試料

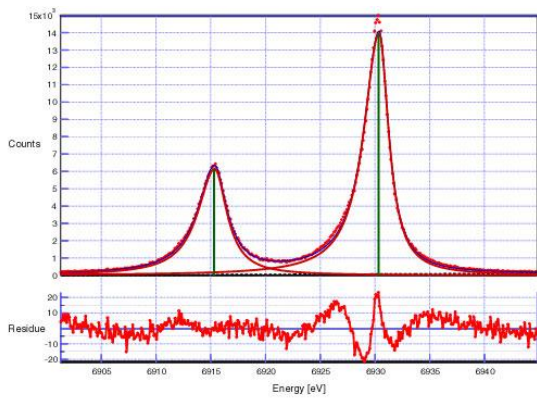
分析試料 : $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 LiCoO_2
参照試料 : 金属Co、CoO、CoO(OH)



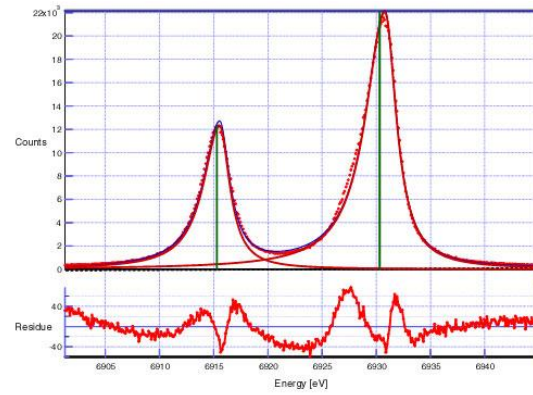
二結晶型高分解能X線分光装置 (リガク3580E3)

Rh管球 (40kV, 70mA) 、Si(220)×2

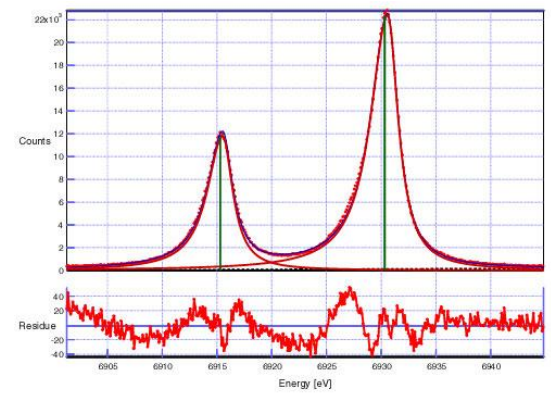
分析試料のCo K α スペクトル



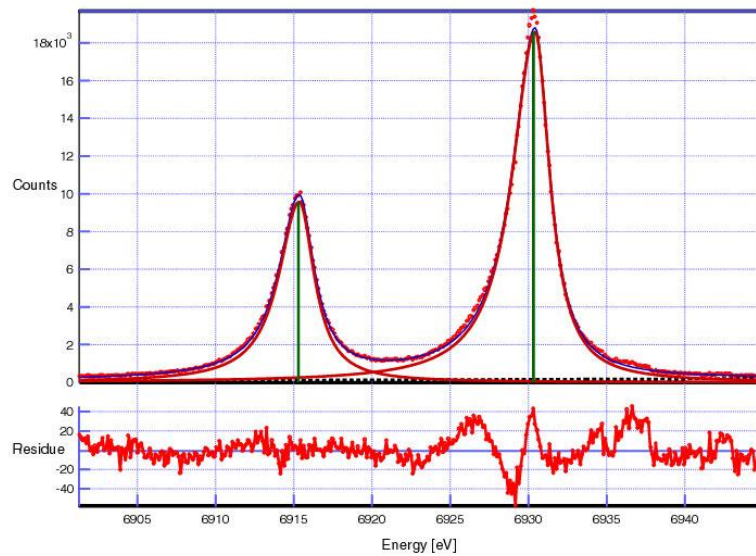
Co metal



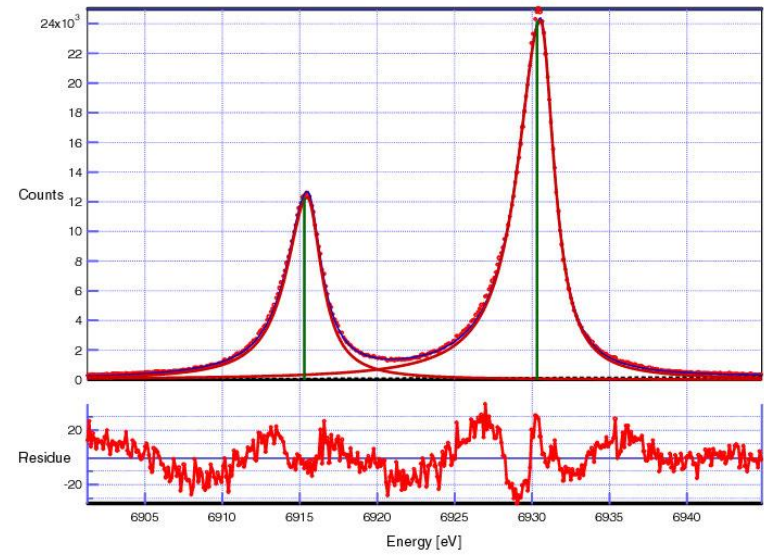
CoO



CoO(OH)



Li_{0.5}CoO₂



LiCoO₂

Liが $x=1$ と 0.5 のCo Kスペクトル変化から

- $K\alpha_1$ 及び $K\alpha_2$ ともに低エネルギー側へシフト
- $K\alpha_1$ 及び $K\alpha_2$ ともにシフト量は $x=0.5$ の方が大きい



Coは、いずれも3価か？

結合における3dの電荷密度が減っている

- $K\alpha_1$ 及び $K\alpha_2$ ともに線幅が大きく減っている

価電子帯の電荷密度に依存



結合における3dの電荷密度が減り
Coのイオン結合性、原子間距離は？

X. Crの定量分析について

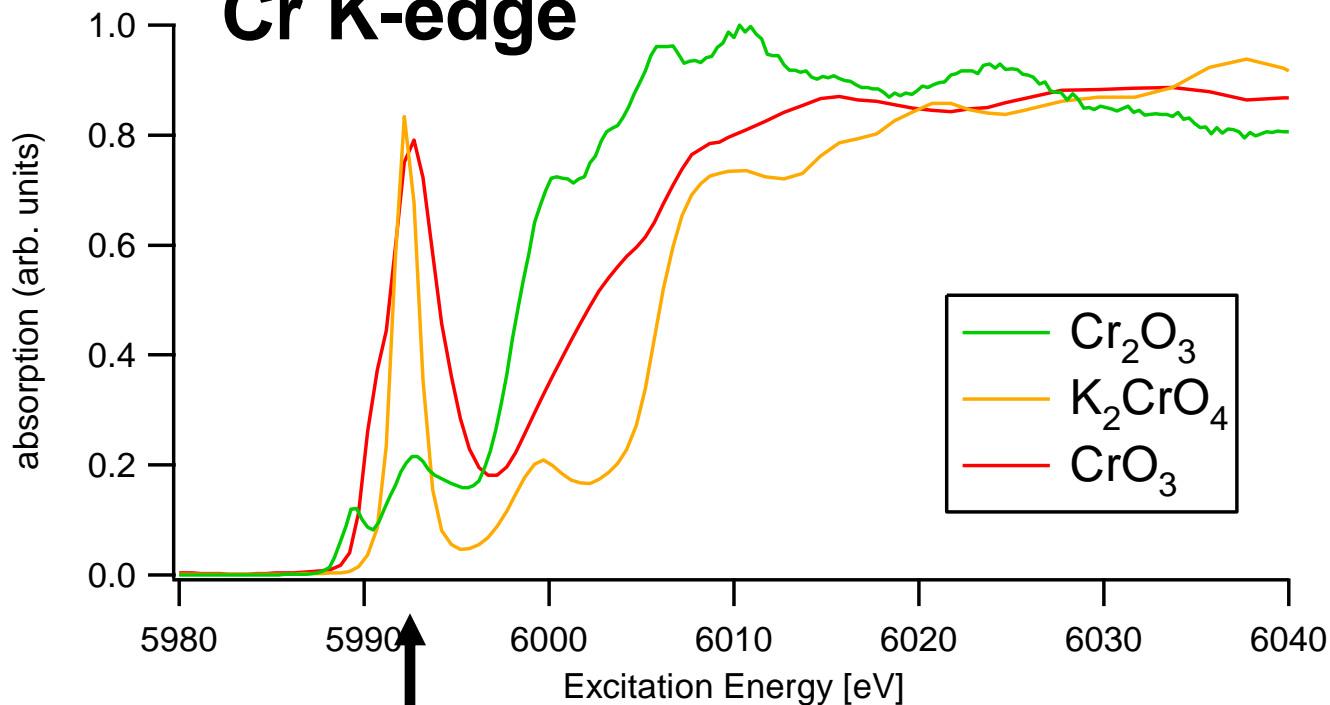
ラボとSPring-8での閾値励起法を用いた状態分析

1)Tochio et al., Anal. Sci. 26, 277 (2019)

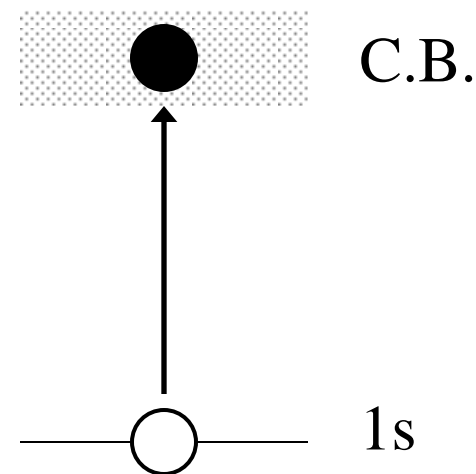
“X-ray fluorescence analysis of Cr⁶⁺
component in mixtures of Cr₂O₃ and K₂CrO₄”

クロム化合物の吸収スペクトル (部分蛍光法)

Cr K-edge



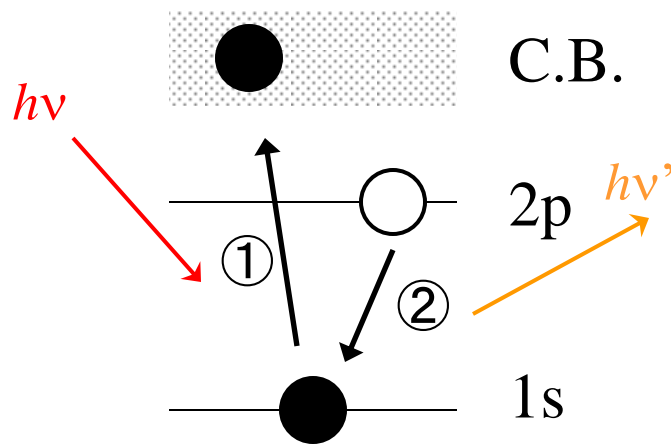
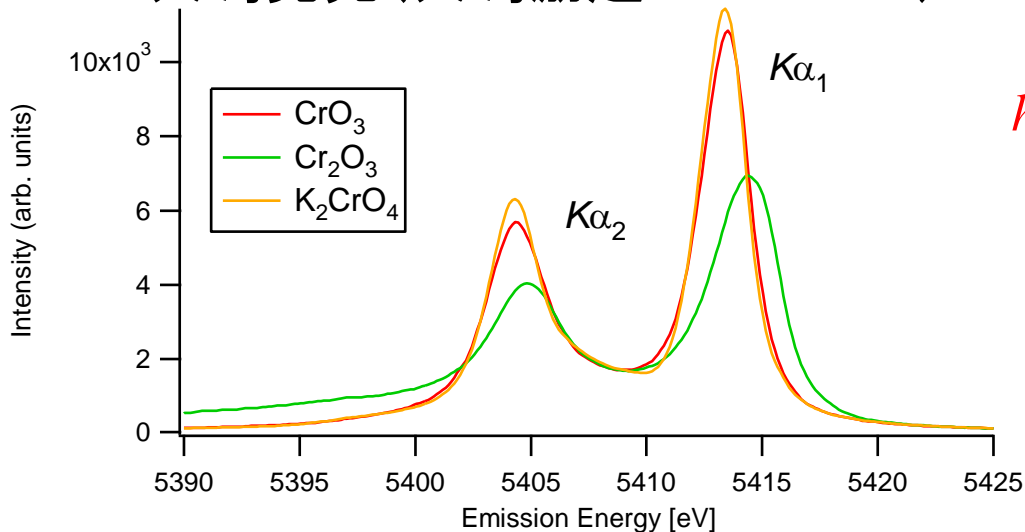
Cr⁶⁺共鳴吸収 5992.2eV



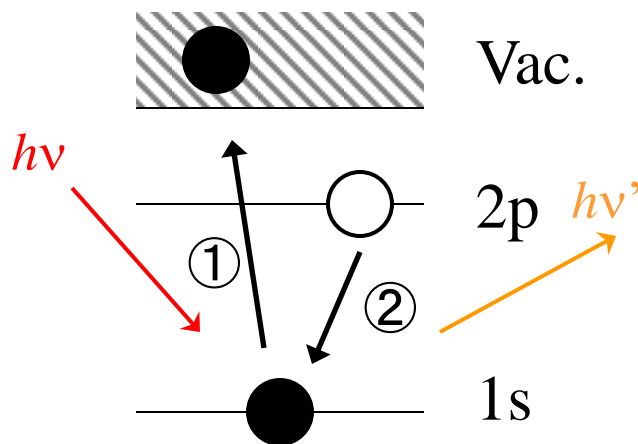
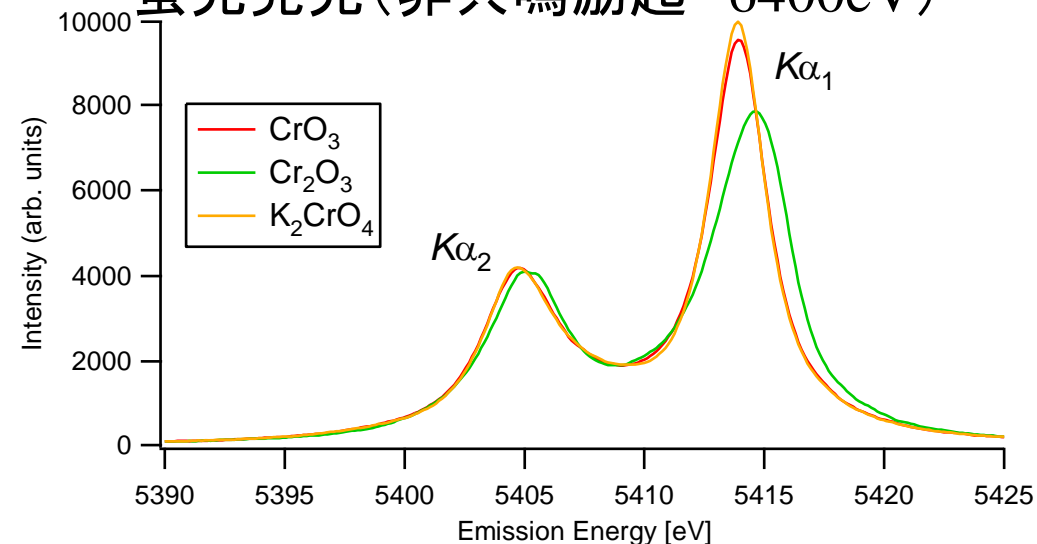
- Cr⁶⁺共鳴吸収 → **Cr⁶⁺のCr³⁺に対する吸収量増大**
- 吸収スペクトル……価数の影響有り、配位環境の影響有り

クロム化合物の発光スペクトル($K\alpha$ 線)

共鳴発光(共鳴励起 5992.2eV)

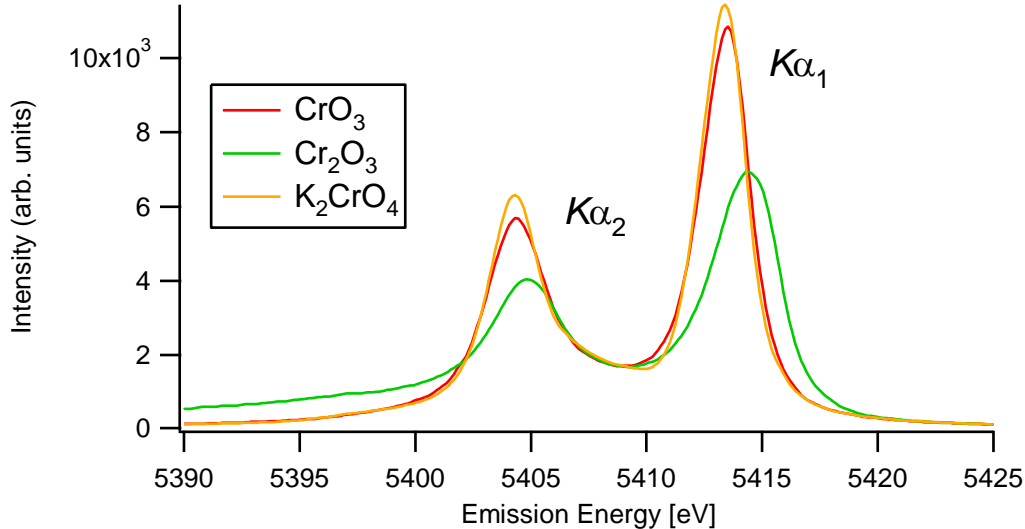


蛍光発光(非共鳴励起 6400eV)

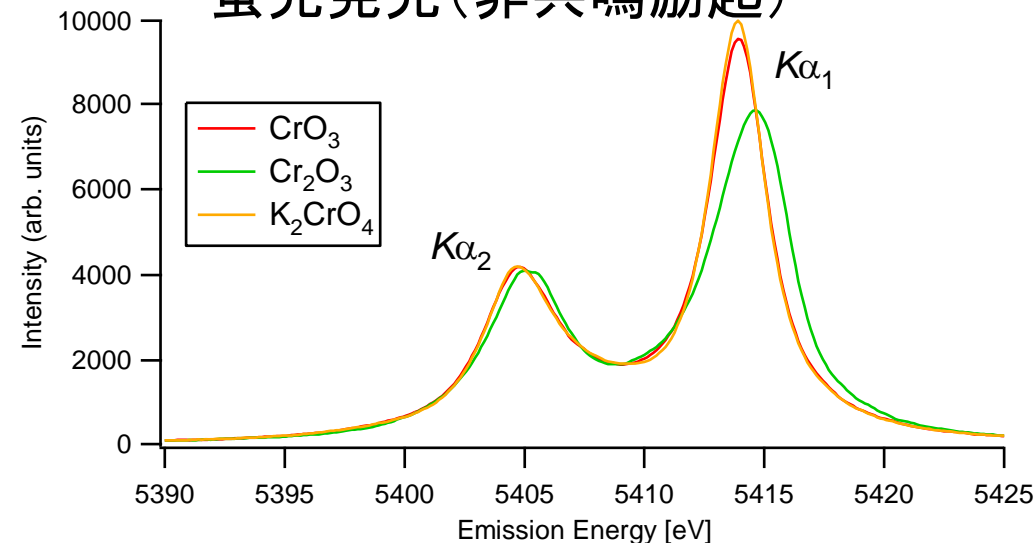


クロム化合物の発光スペクトル($K\alpha$ 線)

共鳴発光(共鳴励起)



蛍光発光(非共鳴励起)



発光スペクトルの化合物依存性

- 価数の影響有り
- 配位環境の影響は微少
→ 多くの化合物に適用可
- 共鳴発光を用いることで
価数による差が拡大
 - エネルギーシフト
 - 半値幅
 - $K\alpha_2$ 線

測定試料

混合比の変化による測定結果（線形性の確認）

- K_2CrO_4 と Cr_2O_3 を所定の原子数比で混合
Cr(VI)の原子数比28.1、20.7、8.9、4.2、2.0%に
混合した粉体試料を錠剤成型

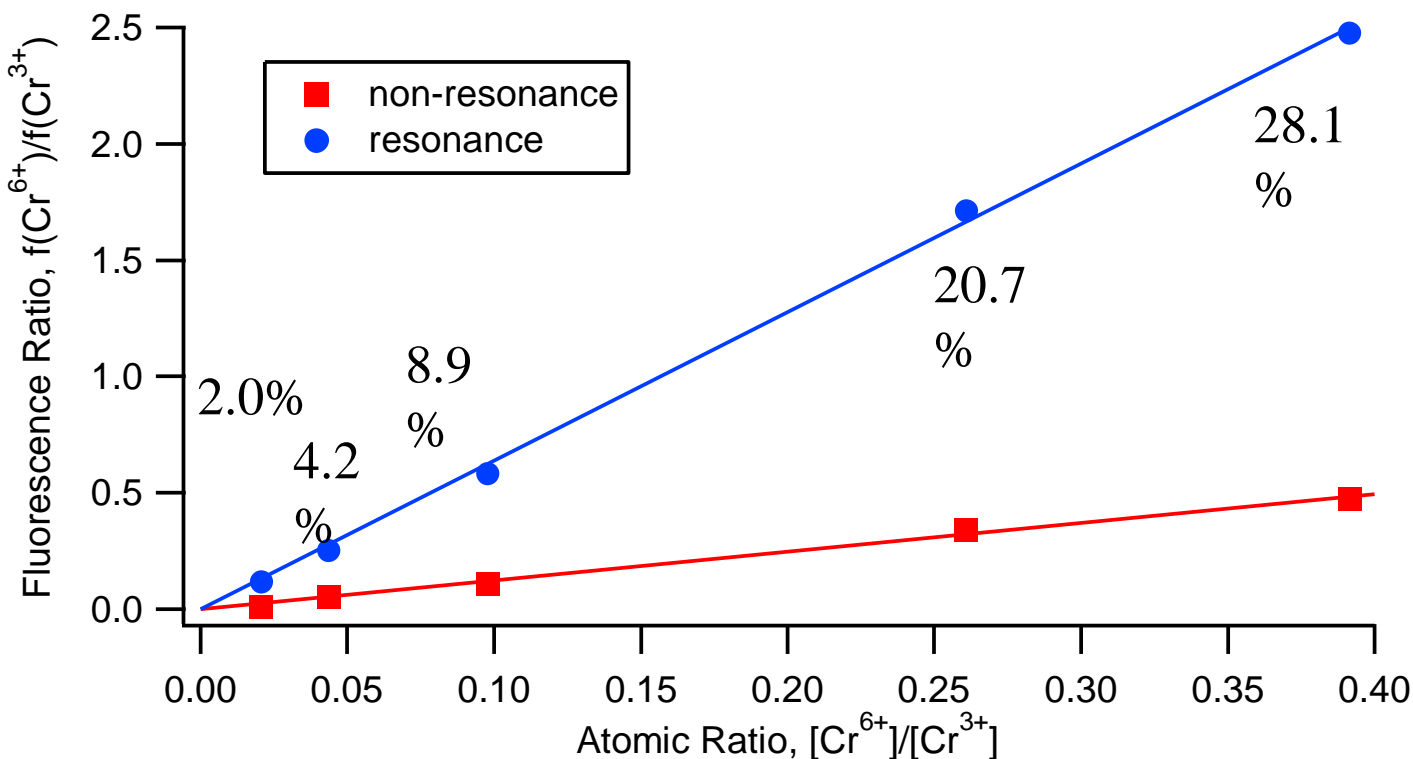
一定混合比でのCr総濃度による検出精度

- K_2CrO_4 と Cr_2O_3 を原子数比1:9の割合で混合
BNによりCr(VI)濃度を5000, 1000, 500, 300ppmに
希釈した粉体試料を錠剤成型

混合比と蛍光強度比の相関

蛍光強度比 : $f(\text{Cr}^{6+})/f(\text{Cr}^{3+}) = \mu[\text{Cr}^{6+}]/[\text{Cr}^{3+}]$

μ : Cr(III)に対するCr(VI)の比吸収断面積



数字は総Crに対する Cr^{6+} の濃度

励起エネルギーによらず混合比に対する線形性は示されている

Cr(VI)相対濃度10%試料での 混合比検出精度

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

総Cr濃度 [ppm]	Cr(VI)濃度 [ppm]	非共鳴		共鳴	
		測定濃度 [ppm]	3 σ [ppm]	測定濃度 [ppm]	3 σ [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

- 濃度1000ppmでは共鳴・非共鳴共に基準を満たす
- 共鳴励起では非共鳴励起の倍以上の精度を得られた

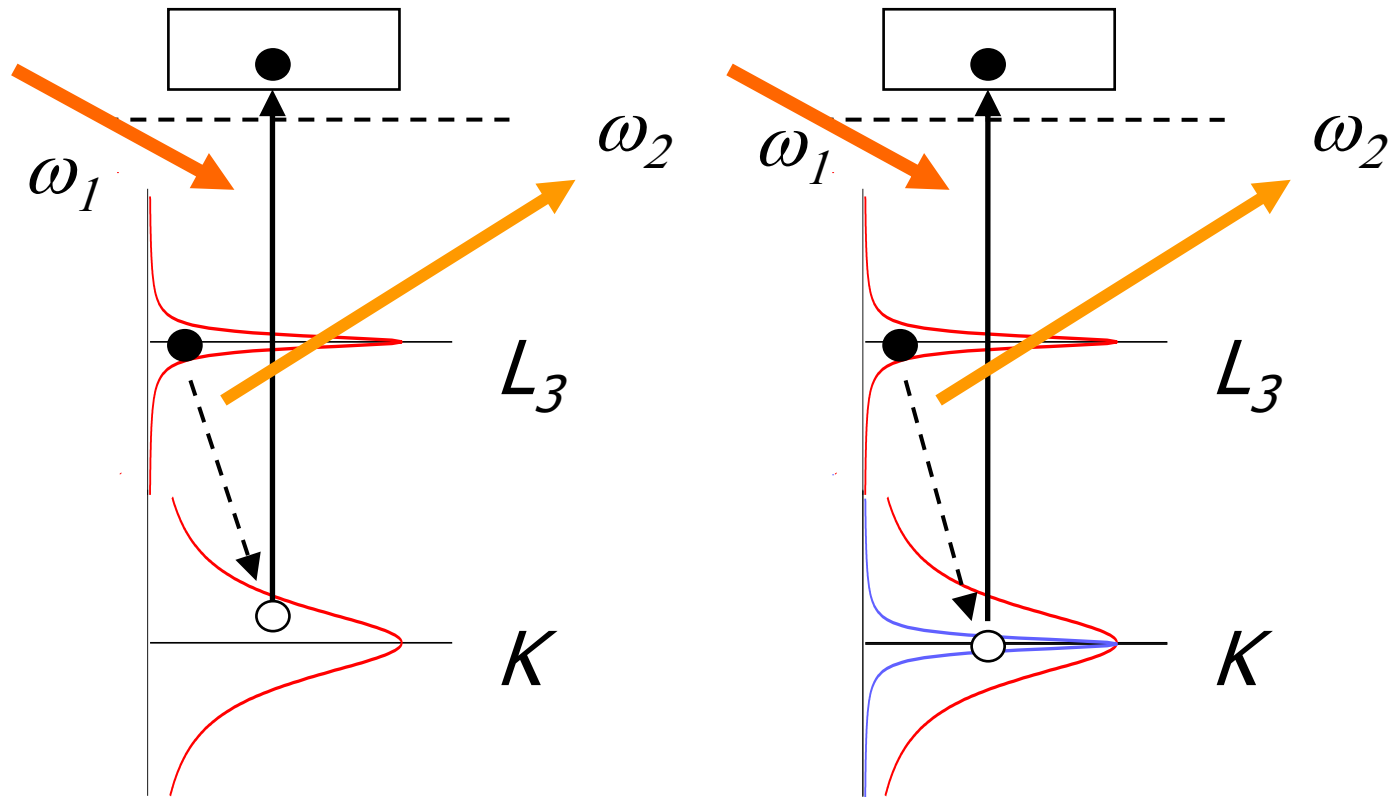
非共鳴励起

- Cr⁶⁺ 濃度500ppm(相対濃度10%)の試料をUncertainty±10%精度で検出
→管球光源でもRoHS指令に対応可能

共鳴励起

- 低濃度(～300ppm)、低含有比(～2%)で非共鳴の倍以上の検出精度
→標準試料、溶出条件の検証に利用

部分蛍光法によるX線吸収分光



蛍光法によるX線吸収分光の原理図。一般に、入射エネルギーが $1s$ 電子を空準位に励起するエネルギーに等しいとき、共鳴状態となり、吸収スペクトルに共鳴ピークとして現れる。左図は、通常の蛍光法で $1s$ の準位幅に相当する不確定性がスペクトルに畳み込まれるため、スペクトルの微細構造が不明瞭になる。そこで、右図のように高分解能2結晶分光器を用いて分光された極狭いエネルギー範囲の蛍光、 $K\alpha_1$ の強度を用いた吸収スペクトルを測定した。W2を狭い狭いエネルギー範囲に固定した結果、吸収スペクトルに畳み込まれる不確定性は、 $2p$ 軌道の準位幅に抑えられることが分かる。

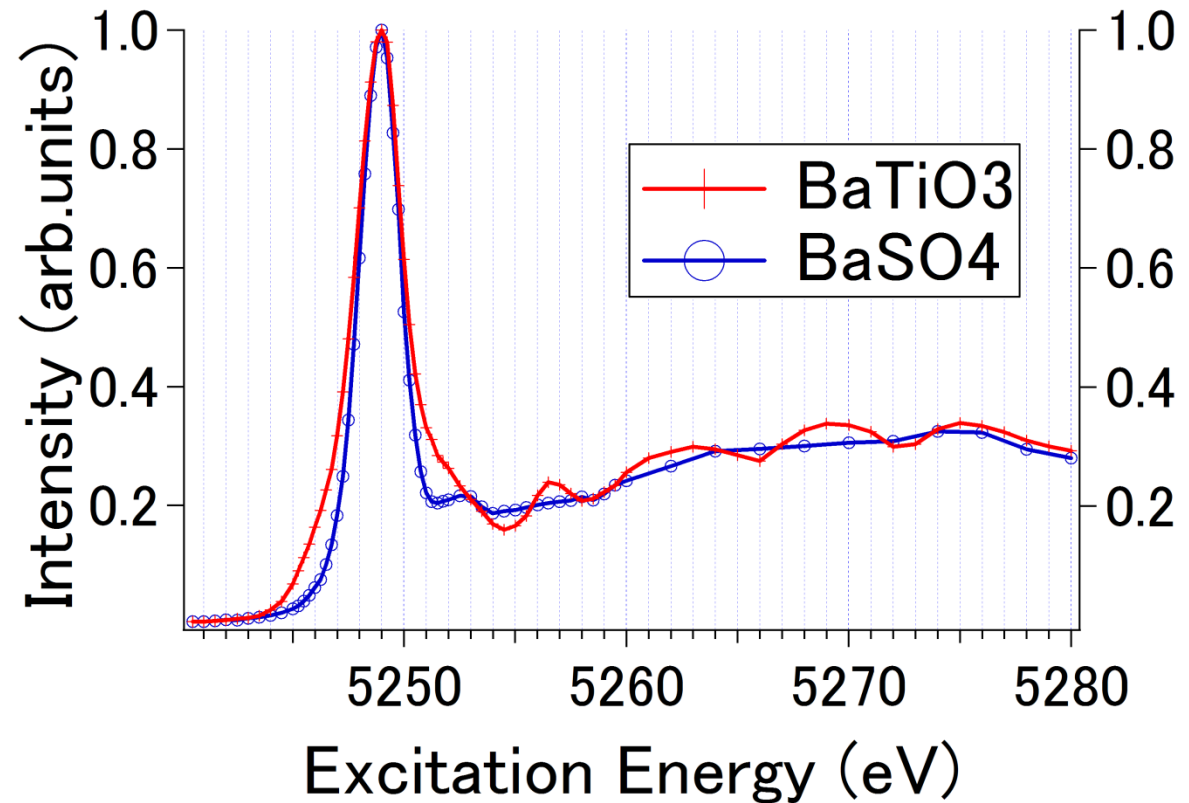
部分蛍光XAFS

・吸収曲線

透過法

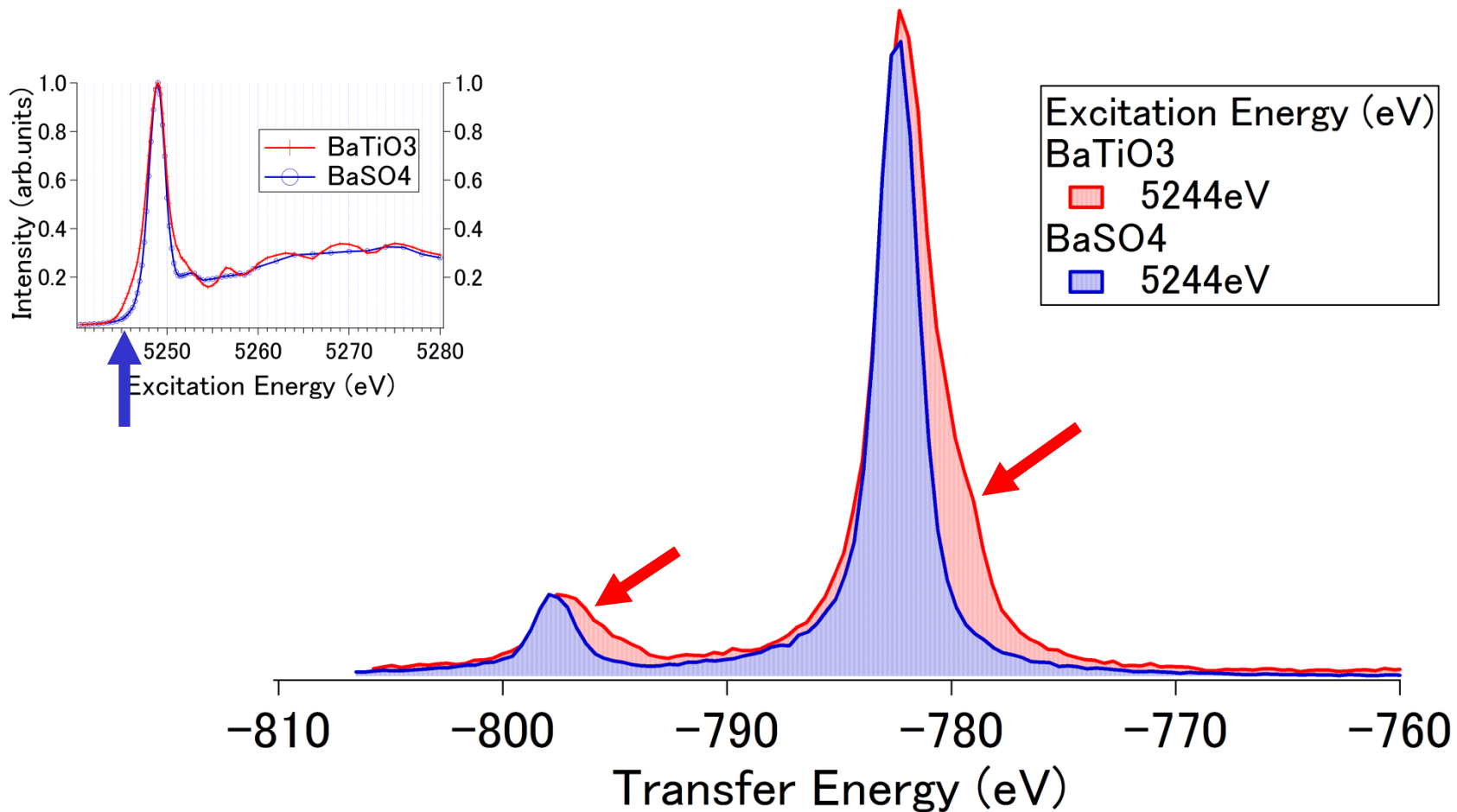
全蛍光収量法

電子収量法



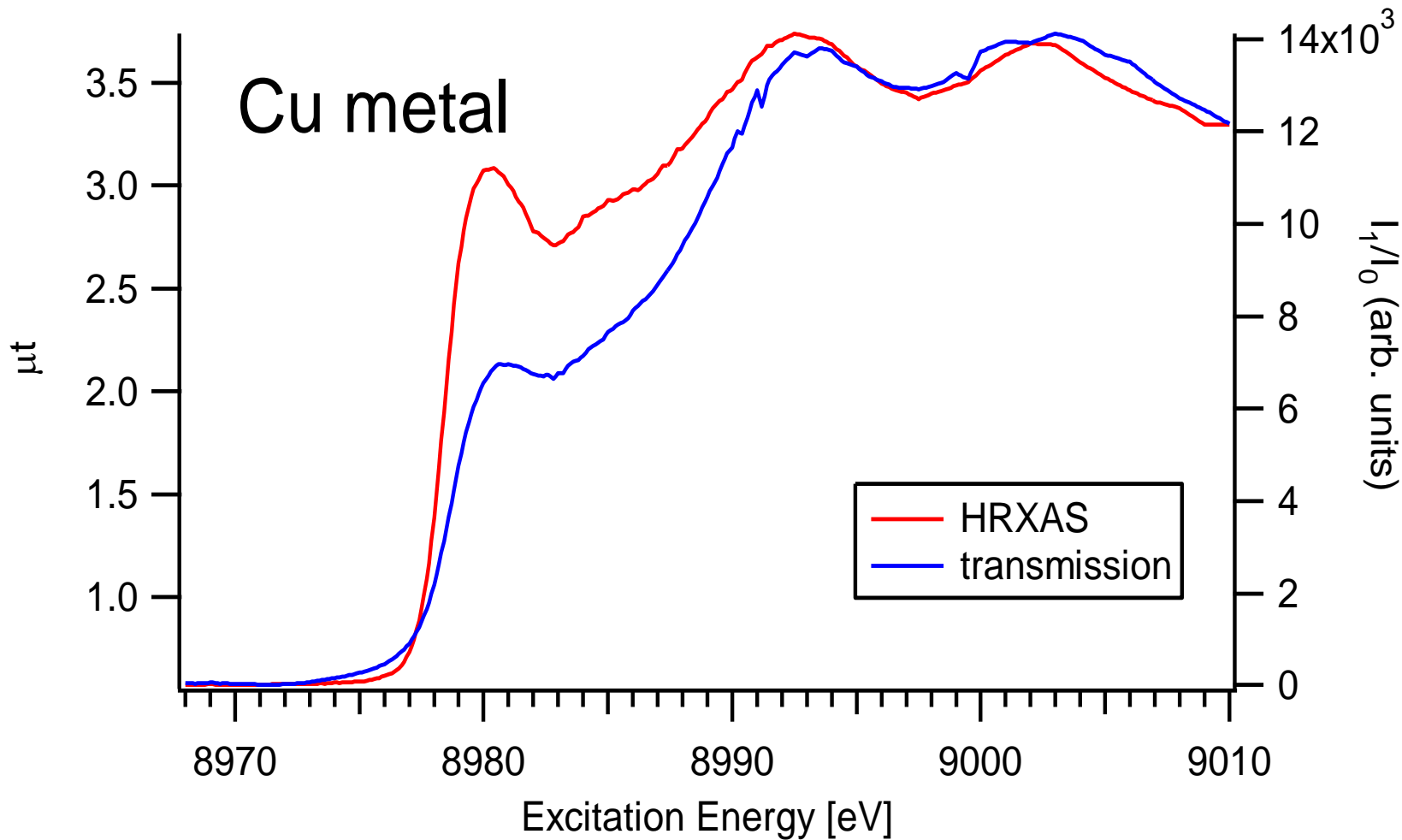
・部分蛍光XAFS・・・ $L_{\alpha 1}$ のピーク位置で分光結晶を固定して励起エネルギーを変化させたときのIntensityの変化を測定。

吸収端下における蛍光

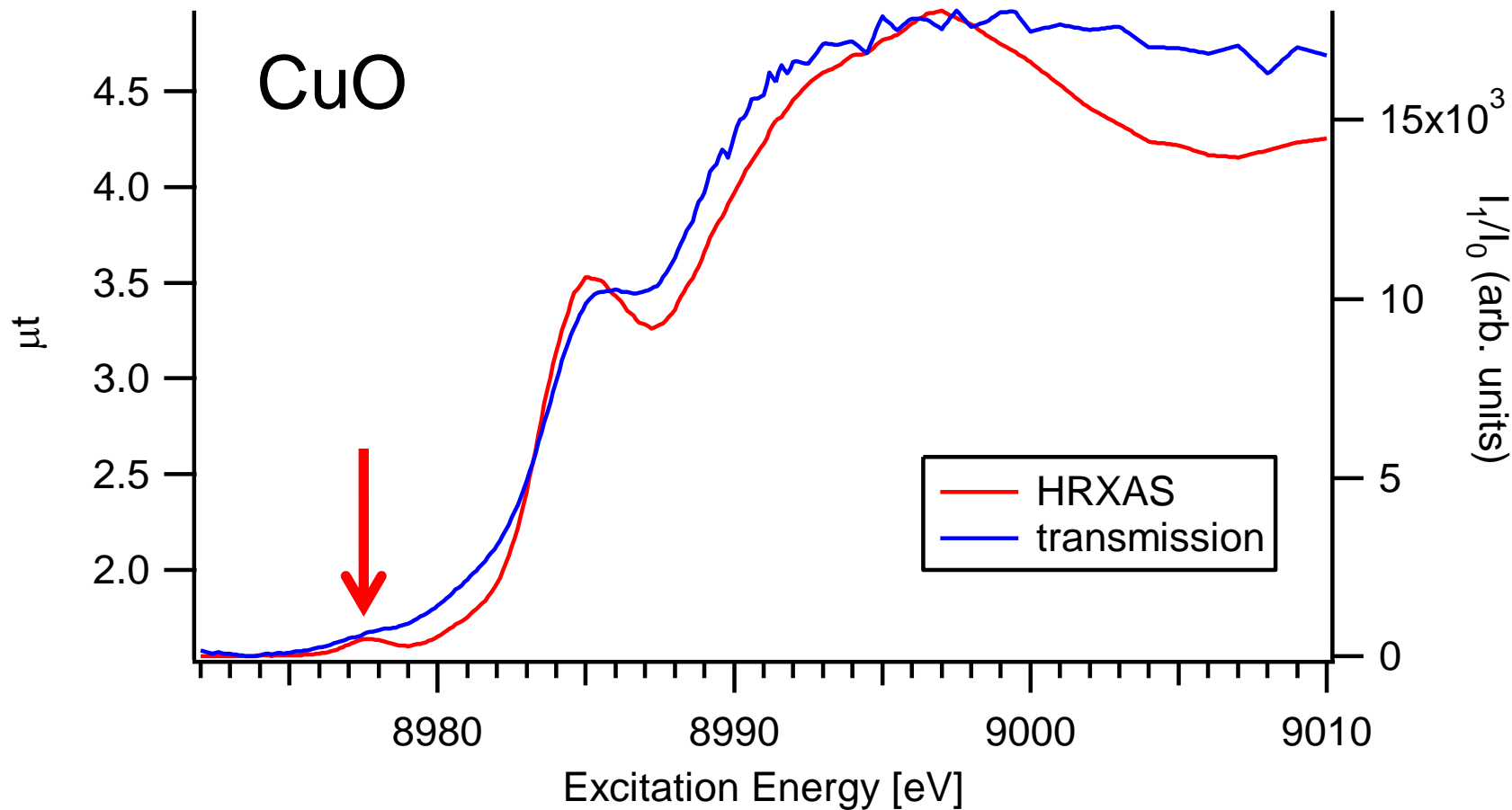


・5244eVで励起したときの $L\alpha_{1,2}$ に、非占有軌道の差が幅の差として出ている。

Cuメタルにおける部分蛍光法と透過法によるX線吸収スペクトル



CuOにおける部分蛍光法と透過法によるX線吸収スペクトル

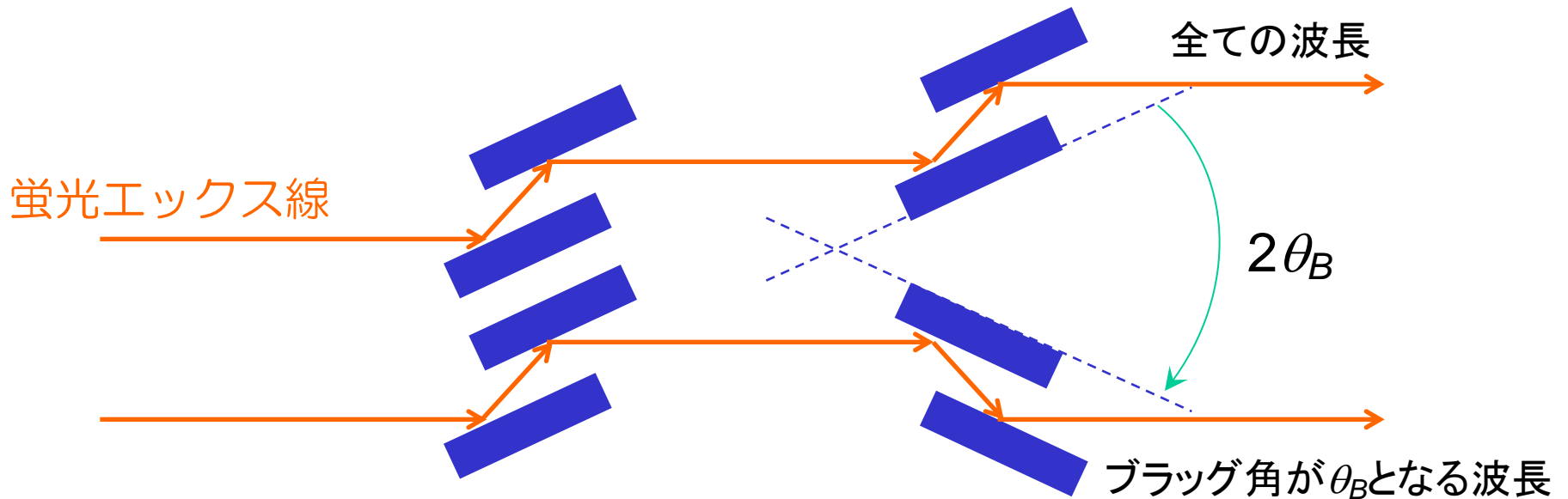


CuOの吸収スペクトルには、1s-3d励起に由来するプレピーク(赤印)が明確に確認できる。この測定でCuOの3d軌道に空準位が存在することが分かり、この空準位は配位原子の酸素原子との混成により1s軌道と重なりを持ったものである。

分光器開発の目的(2)

輻射エネルギーの絶対値を測定する

ボンド法



(注) d値を高い精度で知る必要がある

まとめ： 2結晶分光器の特徴

◇2結晶分光装置の特徴 ⇒ バルクの状態分析装置である

◇非破壊測定ができる。

◇測定精度が高い。

◇超高真空が不要である。

◇絶縁物、溶液、生物試料でも測定が可能である。

◇分解能が試料の大きさによらない。

◇再現性、汎用性が高い。

是非、使ってみてください！