

Mn()の $K\beta'$ および $K\beta_5$ 蛍光 X 線スペクトルの
強度比変化
アンジュレータ放射光による微量化学状態分析の可能性

江場宏美，桜井健次

Intensity Ratio of Mn(II) $K\beta'$ and $K\beta_5$ X-Ray Fluorescence
Feasibility for Trace Chemical Speciation with Undulator X-Ray Source

Hiromi EBA and Kenji SAKURAI

X線分析の進歩 第33集(2002)抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

Mn()の $K\beta'$ および $K\beta_5$ 蛍光 X 線スペクトルの
強度比変化
アンジュレータ放射光による微量化学状態分析の可能性

江場宏美, 桜井健次

(2001年10月30日受理)

Intensity Ratio of Mn(II) $K\beta'$ and $K\beta_5$ X-Ray Fluorescence
Feasibility for Trace Chemical Speciation with Undulator X-Ray Source

(Received 30 October, 2001)

Hiromi EBA and Kenji SAKURAI

National Institute for Materials Science, Materials Engineering Laboratory
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

Mn(II) $K\beta$ X-ray fluorescence spectra of oxides, chalcogenides and halides have been measured to compare the relative intensity of $K\beta'$ and $K\beta_5$ lines. It has been found that the $K\beta'$ - $K\beta_5$ correlation map enables chemical speciation of the manganese compounds, even for the same valence numbers. The experiments were performed with undulator radiation at the SPring-8, and a very compact Johansson spectrometer was employed. One advantage for the present intensity ratio method is that the analysis does not need high energy resolution, which permits an efficient spectrometer, leading to the extension of the analysis to further small amount of sample and/or trace systems. Small radiation damage and charge-up effects are another significant benefits for the chemical speciation using synchrotron sources rather than electron and/or ion beams.

[Key words] X-ray fluorescence, $K\beta$ spectra, Spectral analysis, Wavelength-dispersive spectrometer, Undulator radiation, Chemical state analysis, Trace analysis

(Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan **33**, P. 253 ~ 260)

2価マンガン(II)の酸化物、カルコゲン化物、ハロゲン化物の各化合物について、Kβ¹蛍光X線スペクトルを測定し、Kβ¹線とKβ₅線の相対強度についての比較検討を行った。従来から価数による蛍光X線スペクトルの変化はよく知られているが、同じ2価であっても結合種の違いがKβ¹ - Kβ₅相関図上で識別できることが明らかになった。この実験は、SPring-8のアンジュレータビームラインで行われ、超小型の検出効率の高いヨハンソン型結晶分光器が用いられた。強度比に着目した整理を行う利点の1つは、あまり高いエネルギー分解能でも十分に化学状態を議論できることであり、その結果、エネルギー分解能よりも信号の検出効率を優先するような分光器設計が許容され、従来よりも試料量が少なく、濃度が希薄なものも分析の対象にすることが可能になる。また、照射損傷やチャージアップの問題が小さいことは、化学状態を取り扱うときに考慮する必要のある重要な要素であり、放射光励起の測定の優れている点である。

[キーワード] 蛍光X線、Kβスペクトル、スペクトル解析、波長分散型分光器、アンジュレータ放射光、化学状態分析、微量分析

1. はじめに

蛍光X線スペクトルにおける化学効果は、横軸、すなわちエネルギー（波長）の軸に沿った変化に基づいて議論されることが多い。スペクトル線の微小な化学シフトやプロファイル変化の測定は、その典型であり、高分解能の結晶分光器を用いた研究が多く行われてきている¹⁻⁴⁾。他方、スペクトルの基礎に関わる研究とは別に、実試料の分析を考える場合には、少ない試料量、あるいは目的の元素が低濃度である場合にも、検討に耐えるスペクトルを取得しなくてはならない。このような観点では、場合によってはエネルギー分解能を犠牲にしても、信号の検出効率を稼ぐことが重要になる。

飯原ら^{5,6)}は、化学効果を横軸ではなく、縦軸、すなわち、強度変化により議論する方法を提案している。この方法は、エネルギー分解能を犠牲にして、スペクトル線の分離が不十分であっても、化学結合に伴う軌道への電荷流入量そのものの差異は捉えられるという考え方に基づいている。2結晶分光器や特殊な大型の高分解能分光器を使用しなくてもよく、ごく普通の結晶分光器でデータを取得することができる。実際、3d遷移金属のK線に対し、5～12 eV程度のエネルギー分解能があれば、Kβ線を中心に化学効果を観測することが可能である⁷⁾。

3d遷移金属のKβスペクトルでは、Kβ_{1,3} (3p → 1s)線の低エネルギー側にKβ¹線(対3d電子と3p軌道ホールとの交換相互作用等による^{2,3)})や高エネルギー側にKβ²線(配位原子2s → 1sのクロスオーバー遷移等による⁴⁾)、更に高エネルギー側にKβ₅

線(3d 1sおよび配位原子2p 1s等による⁴⁾)が観測される．これまでの研究^{7,8)}で、その強度比(例えばK $\beta_{1,3}$ の面積強度で規格化した強度)により、化学効果、例えば、価数に対して明瞭な依存性を持つことは、確かめられている．本論文では、同じ価数のMnについての結合化学種依存性、特にMnの価数が2価である場合に、Mn結合元素へのK β スペクトル依存性について調べた結果を述べる．

2. スペクトル測定

実験は、SPring-8のアンジュレータビームラインBL40XU⁹⁾において、ピークエネルギー10.9keV(ID Gap:12mm)の準単色光を用いて行った．高次光は、上流側のK-Bミラーにより集光される際に除去されている．ビームサイズは、0.1mm(H)×0.03mm(V)である．

試料は化合物によって、純度99.5%、300メッシュのBN粉末400mgに、Mn原子の含有量が5mgとなるよう99.0～99.9%、100～300メッシュ程度の化合物試薬粉末を分散させ13mm ϕ のペレットとしたものと、数100 μ m径の結晶粒を石英ガラスキャピラリーの先端に接着したものとを2通りを用いた．これらを真空試料チャンバ内にセットした．高輝度入射X線による試料へのダメージや、カウンターの数え落としを防ぐため、試料によって、試料の手前に厚さ0.3～1mmのAl板をアッテネータとして挿入した．

蛍光X線スペクトルの測定には金属材料技術研究所(現物質・材料研究機構)において開発された高効率の小型分光器¹⁰⁾を用いた．分光結晶としては、ローランド円半径R=120mmのGe(220)ヨハンソン型結晶を採用し、検出器にはYAP:Ceのシンチレーションカウンター¹¹⁾を横幅0.07mmの受光スリットとともに使用している．1試料あたりに要する測定時間は約15～30分(1点あたり5または10秒の計測で170点)である．放射光を利用する蛍光X線分析法では、多くの場合、半導体検出器を用いるエネルギー分散型の測定が採用されており、結晶分光器の利用は実際的な分析には、特に感度の点で有利ではないと考えられてきた．それが、第3世代の高輝度放射光源の登場により、常識が揺らぎつつある．実際、本分光器は、SPring-8のBL40XUにおいて、エネルギー分散型の測定を上回る微量物質検出能力を実現している．全反射蛍光X線分析法の測定と組み合わせた場合には、検出限界として、例えばニッケルに対しfgレベル¹²⁾あるいはそれ以下¹³⁾の結果が得られている．本研究は、同じ分光器を超微量物質の検出だけでなく、化学状態分析へ応用することを意図している．

3. 測定結果

3.1 スペクトル

Fig.1(a),(b)に、いずれもMnが2価とされる、酸化物(酸化マンガン)、カルコゲン化物(硫化マンガン、セレン化マンガン、および、テルル化マンガン)とハロゲン化物(フッ化マンガン、塩化マンガン二水和物)について測定したKβスペクトルを示す。Kβ_{1,3}のピークトップ強度で規格化し、横軸はピークトップ位置で重ね合わせた。入射X線のビームサイズがかなり小さいために、BNペレット試料についてはBN中の試薬の分布が、ビームサイズと相対的にやや不均一となっており、試料によってKβの実測強度はばらついてはいたが、ビームのペレット照射面積と、ペレットの厚さ、BNの吸収係数、また試薬濃度が1.25%であることから、スペクトル測定に要した試料の絶対量を算出すると平均約100ngと非常に少量であることがわかった。MnKβ_{1,3}における半値幅は約9eVである。Kβ_{1,3}線の低エネルギー側にKβ'サテライト線が、高エネルギー側にはKβ₅線が明瞭に観測された。Mn原子価が異なる場合、Mn原子価が小さいほどKβ'サテライト線強度が強いという傾向のあることがわかっているが⁸⁾、ここではMnはいずれも2価であるためKβ'がはっきり

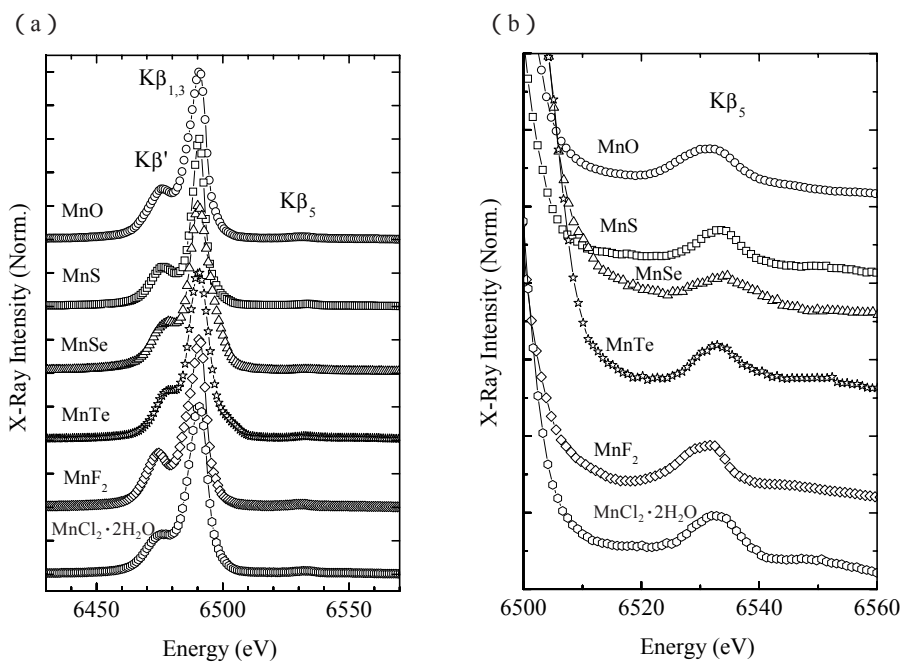


Fig.1 Kβ spectra for Mn(II) compounds: oxide, chalcogenides and halides. 10.9 keV quasi-monochromatic excitation. Normalized by Kβ_{1,3} intensities. (a) Kβ_{1,3} and Kβ' (b) enlargement around Kβ₅.

ピーク状に観測された。酸化物や硫化物，フッ化物で特に鋭いピークとなっている。

3.2 ライン強度の比較

各化合物について， $K\beta_{1,3}$ 積分強度に対し $K\beta'$ ， $K\beta_5$ 積分強度を求めたものを Table 1 に示す。ここで $K\beta'$ および $K\beta_5$ 積分強度は，それぞれのピークの下にピーク前後の測定点 2 点を通る直線をベースラインとして引き，ピークとの間に囲まれる面積値が最大となる場合を採用するという方法により求めている。相対強度を求めるために規格化に使用する $K\beta_{1,3}$ 積分強度は，今回測定した $K\beta$ スペクトル全体について，直線のベースラインを引いてバックグラウンドを除去して求めた。従って，正確には $K\beta'$ ， $K\beta_5$ 等を含めた全強度に相当する。Table 1 には，試料の形態とアッテネータの厚さも記した。 $K\beta_{1,3}$ 積分強度の数百万～数千万カウントに対し， $K\beta'$ は数十万～数百万， $K\beta_5$ は数万～数十万カウントに達し，十分強度があるため，統計誤差は 1% に満たない程度である。 $K\beta_{1,3}$ 強度に対し， $K\beta'$ は 0.03 ~ 0.07 程度， $K\beta_5$ は 0.005 ~ 0.007 程度の強度となっている。

Table 1 Integrated intensities of $K\beta_{1,3}$, $K\beta'$ and $K\beta_5$ measured for divalent Mn compounds. Relative intensities of $K\beta'$ and $K\beta_5$ to $K\beta_{1,3}$ were also calculated.

Sample (Type)	$K\beta_{1,3}$ [$\times 10^4$ counts]	$K\beta_i$ [$\times 10^4$ counts]	$K\beta_5$ [$\times 10^4$ counts]	$K\beta_i/K\beta_{1,3}$ [$\times 10^{-2}$]	$K\beta_5/K\beta_{1,3}$ [$\times 10^{-3}$]	Attenuator thickness
MnO (BN [*])	8330	390	61.5	4.7	7.4	not used
MnS (BN)	934	60.4	6.22	6.5	6.7	Al 0.3 mm
MnSe (cap ^{**})	354	12.3	1.72	3.5	4.9	Al 1 mm
MnTe (cap)	316	8.34	1.73	2.6	5.5	Al 0.8 mm
MnF ₂ (BN)	5900	404	37.9	6.8	6.4	not used
MnCl ₂ · 2H ₂ O (BN)	625	19.1	4.15	3.1	6.6	Al 0.3mm

* BN : BN pellet, ** cap : capillary support

3.3 Kβ' - Kβ₅ 相関図

Fig.2 に、Kβ' と Kβ₅ の強度の関係が化合物ごとにわかり易いように、Kβ' 強度を横軸に、Kβ₅ を縦軸にとって、プロットした Kβ' - Kβ₅ 相関図を示す。これまでの研究⁸⁾で、化合物のタイプごとに相関図中での分布がグループ分けできることがわかっている。Mn 価数の増加は Kβ' - Kβ₅ 相関図で左上方への移動に対応し、一方、配位数の減少は、価数が近い場合には下方への移動に対応する。また金属的なものは、非金属の分布に対しさらに左上に位置することが明らかとなっている。Mn が 2 価の場合、Kβ' 強度が強く、逆に Kβ₅ は弱いという傾向は、本研究でも確かめられた。すなわち、2 価 Mn をもつグループは図中の下方、中央から右寄りの位置に分布している。さて、2 価 Mn の化合物の中からカルコゲン化物同士を比較すると、周期律表で高周期となるほど、Kβ' 強度が小さくなるという傾向があることがわかる。カルコゲン化物のうち硫化マンガン、セレン化マンガンは岩塩型の結晶構造をとっており、テルル化マンガンのみがヒ化ニッケル型構造であるが、いずれも Mn に対する配位は正八面体型の 6 配位であり、結合する相手元素による Kβ' 強度依存性が明瞭に現れている。またハロゲン化物では、フッ化マンガンは 6 配位、塩化マンガン二水和物は Cl と O の [4 + 2] 配位であるが、Cl の配位の効果が大きいと考えると、やはり結合相手が高周期となるほど Kβ' 強度が小さくなる傾向がある。

ところで、Gamblin らによる最近の報告¹⁴⁾では、MnKβ' の Kβ_{1,3} に対する強度比

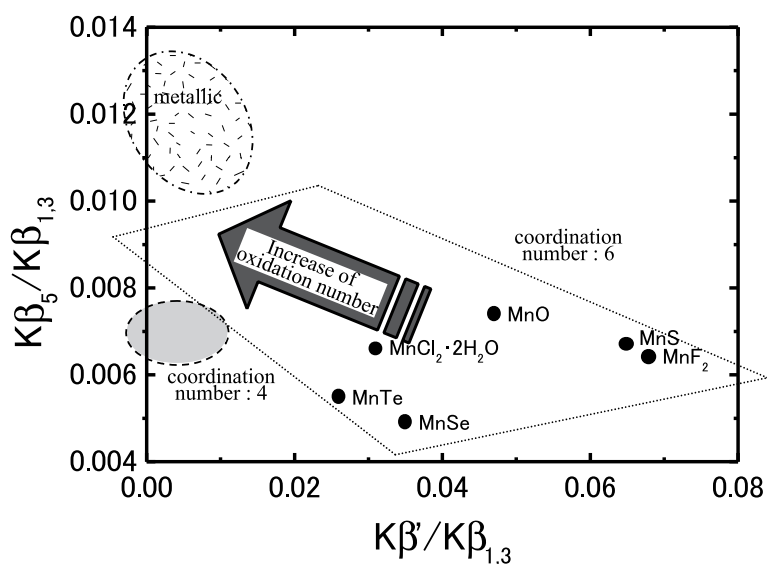


Fig.2 Correlations between Kβ' and Kβ₅ relative intensities for Mn(II) compounds. In the figure, distribution of groups based on, e.g. Mn valence or coordination number, already proven by spectral analysis for corresponding compounds⁸⁾ are also indicated graphically.

は、価数の同じものでは化合物によってもほとんど変わらず、むしろ、 $K\beta'$ と $K\beta_{1,3}$ のエネルギー差 ΔE が、ハロゲン化物同士の比較ではF < Cl < Brの順に小さくなるとされている。本研究では、エネルギー分解能を犠牲にして、強度比の変化を読み取る実験方法を採用しており、また解釈にあたっては、ピーク分離等を行わず、むしろ単純な線形の取り扱いによる強度算出を行っており、一概に対応を議論することは容易ではない。おそらく、 ΔE が小さくなって $K\beta'$ と $K\beta_{1,3}$ のピーク同士の分離が悪い場合は、 $K\beta_{1,3}$ の裾と重なるため、見かけ上 $K\beta'$ が小さく見積もられる等のようなことは大いにありそうである。他方、実際的な観点で ΔE の寄与も含めた強度比を議論することにより、結合化学種の違いが明瞭に区別されることは大いに注目すべきことであろう。

4. まとめと今後の展望

Mn $K\beta$ のスペクトルから、 $K\beta'$ サテライト線の $K\beta_{1,3}$ に対する強度比をパラメータにとると、Mnの価数の違いだけでなく、結合化学種の違いを識別できることが明らかとなった。高輝度放射光と高効率の分光器を用いることにより、100ng前後という微量のMnについての情報を得ることが可能であることから、標準物質のスペクトルデータ集を整備した後は、微量系の化学状態分析への応用展開が期待される。

一方、従来はほとんど問題にされることはなかったが、高輝度放射光を試料に照射することにより、そのこと自体が試料に与える効果にも注意を払う必要があると考えられ、特に化学結合状態の変化に関心がもたれる。実際、アッテネータを使用することなく、アンジュレータ放射光をそのまま減衰させずに試料に照射すると、蛍光X線強度の時間的変化が生じることがある。そのなかには、試料が破壊されて発生する蛍光X線強度そのものが変化する場や、試料表面の一時的な形状変化による分光器との幾何学的な関係の変化により、検出器にはいるX線強度が変化する場等、さまざまな異なる理由のものが含まれる。試料内部からの水分等の沸騰によると思われる間欠的な変化もあれば、ゆっくりと増大または減少する変化もある。これらは、目的とする試料について、スタティックな化学状態分析を行おうとする際には、ある種の注意事項に属するものであり、ネガティブにとらえられがちであるかもしれない。しかし、別の見方をすれば、化学結合や電子状態分布の変化過程をX線スペクトルにより直接観察するような新しい研究の可能性を内包しているとも考えられる。

化学状態を識別判定するのではなく、化学状態の変化を研究するためには、装置技術もスペクトル解釈の理論もまだまだ整備されなければならないであろうが、放

射光による新しいサイエンスの芽は、尽きることがないようにさえ見える。今後も分析技術の革新の契機として役立ててゆく研究が求められることは言うまでもない。

謝辞

スペクトルの強度比変化について有益な議論を賜った、住友電工(株) 飯原順次博士，SPring-8 BL40XUの実験でお世話になった井上勝晶博士，八木直人博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) L.V.Azaroff: "X-Ray Spectroscopy", (1974) (McGRAW-HILL, New York).
- 2) K.Tsutsumi: *J.Phys.Soc.Jpn.*, **14**, 1696 (1959).
- 3) K.Tsutsumi, H.Nakamori, K.Ichikawa: *Phys.Rev.*, **B13**, 929 (1976).
- 4) A.S.Koster, G.D.Rieck: *J.Phys.Chem.Solids*, **31**, 2505 (1970).
- 5) J.Iihara, G.Izawa, T.Omori, K.Yoshihara: *Nucl.Instrum., Methods*, **A299**, 394 (1990).
- 6) J.Iihara, J.Kawai, T.Sekine, K.Yoshihara: *J.PIXE*, **3**, 177 (1993).
- 7) H.Eba, C.Numako, J.Iihara, K.Sakurai: *Anal.Chem.*, **72**, 2613 (2000).
- 8) 江場宏美 桜井健次: 第14回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム予稿集 p.160 (広島, 2001年1月), K.Sakurai, H.Eba: *Nucl.Instrum., Methods*, **B** (2002), in press.
- 9) K.Inoue, T.Oka, T.Suzuki, N.Yagi, K.Takeshita, S.Goto, T.Ishikawa: *Nucl.Instrum. & Methods*, **A467-468**, 674 (2001).
- 10) K.Sakurai, H.Eba, K.Inoue, N.Yagi: *Nucl.Instrum., Methods*, **A467-468**, 1549 (2001).
- 11) M.Harada, K.Sakurai, K.Saitoh, S.Kishimoto: *Rev.Sci.Instrum.*, **72**, 4308 (2001).
- 12) 桜井健次: SPring-8 利用者情報, Vol.6, No.1, p.35 (2001).
- 13) K.Sakurai: XXXII CSI Conference, TU1-4 (July, 2001) (Pretoria, South Africa).
- 14) S. D.Gamblin, D. S.Urch: *J.Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **113**, 179 (2001).