ノ ー ト

電子プローブマイクロアナライザー及び分子軌道法 によるアンモニウム態及び硝酸態窒素の $K\alpha$ 線 スペクトルの形状の解析

竹 内 淨^{®1}, 西村 和彦², 松島 英輝³, 三井 千珠⁴, 井上 康明¹

1 はじめに

大気中に浮遊する粒子は、以前より健康影響が懸念されており、その複雑な発生機構の解明が求められている。粒子は、工場、自動車等の人為的発生源や土壌等の自然界に起源をもつ一次粒子並びにガス成分の凝集や一次粒子表面への凝縮から生成される二次（生成）粒子に分類される¹⁾。これらの粒子に関する分析手法の1つとして、粒子を濾紙や薄膜に捕集し、電子プローブマイクロアナライザー（EPMA：electron probe microanalyzer）によって観察及び元素分析を行う方法が報告されている²⁾³⁾。

前述の二次粒子の中には、硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムのように、硝酸やアンモニアのような窒素を含むガスから生成された無機の二次粒子が知られている¹⁾。しかし、エネルギー分散形X線解析装置（EDS：energy dispersive X-ray spectrometer）を用いたEPMAによる元素分析では、粒子に窒素を検出しても、窒素原子の化学結合状態を知ることはできない。特に、一次粒子の表面に凝縮する場合には、検出される元素が多く、粒子組成を詳細に考察するためには状態分析が望まれる。状態分析には、X線光電子分光法（XPS：X-ray photoelectron spectroscopy）がよく用いられるが、EPMAでは、波長分散形X線解析装置（WDS：wavelength dispersive X-ray spectrometer）を用いて、諸元素に関する微小領域の状態分析の結果が報告されている⁴⁾⁵⁾。窒素の状態分析については、XPSによる内殻準位の測定結果が報告されているが⁶⁾、EPMAによる結果はほとんど知られていないため、大気中における無機の二次粒子の生成に関する分析で有用な情報であるとともに、固体物性という観点からも興味深い研究と思われる。

本研究では、アンモニウム態及び硝酸態窒素を含む試薬

について、WDSを用いたEPMAによって、窒素の $K\alpha$ 線スペクトルの形状の違いを実験的に明らかにするとともに、分子軌道法による計算から理論的に考察を行った。

2 実験及び計算

2.1 試料

著者は、川崎市において浮遊粒子状物質（SPM：suspended particulate matter, 10 μm 以下の粒子）が高濃度であったときの試料をイオンクロマトグラフィーにより分析し、その水溶性成分濃度の結果から、この試料中の無機の二次粒子が、主に硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウムであると推定した⁷⁾。そこで、本研究では、これらの3物質に注目し、硫酸アンモニウム（特級試薬、和光純薬製）、硝酸アンモニウム（特級試薬、関東化学製）及び硝酸ナトリウム（特級試薬、和光純薬製）を分析に使用した。これらの試薬を導電性両面テープにのせて、炭素蒸着処理を行ったものをEPMAによる分析の試料とした。

2.2 分析方法

分析機器は、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM、日本電子製JSM-7001F）に、WDS及びEDSの両機能を併せ持つX線解析装置（オックスフォード・インストルメンツ製INCA Wave）を組み合わせたEPMAを用いた。分析条件については、加速電圧は15 kV、照射電流は4.7～4.9 nA、電子プローブ径は数nm程度とし、WDSの分光結晶はJohann型LSM80N（LSM：layered synthetic microstructure, 人工超格子）を使い、走査速度は7947 $\text{m}\text{\AA}/\text{min}$ とした。

測定条件の検討に関する事前の分析で、硝酸アンモニウムの電子線照射による試料損傷がみられた。このため、照射電流を通常のFE-SEMを使用するレベル（数10～数100 nA）よりも低く4.7～4.9 nAに設定することで、試料損傷を軽減することができた。走査速度についても、通常の元素分析よりも遅い7947 $\text{m}\text{\AA}/\text{min}$ に設定した。硫酸アンモニウム及び硝酸ナトリウムについても、同条件で分析を行ったが、試料の損傷は特にみられなかった。

¹ 川崎市公害研究所：210-0853 神奈川県川崎市川崎区田島町20-2

² 川崎市環境局化学物質対策課：210-8577 神奈川県川崎市川崎区宮本町1

³ 日本電子株式会社：196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2

⁴ オックスフォード・インストルメンツ株式会社：135-0047 東京都江東区富岡2-11-6

Fig. 1 Nitrogen K α lines of ammonium sulfate, ammonium nitrate and sodium nitrate by EPMA

硝酸アンモニウムは、蒸気圧が高く¹⁾、EPMAで分析する際に揮発しやすいと考えられている⁸⁾。実用上、環境試料中の微量な硝酸アンモニウムを対象にEPMAで分析する場合には、真空中では検出されない可能性が高いため、低真空状態の利用や前処理等の工夫が必要と思われる。

2.3 計算方法

分子軌道法による計算には、これまでにX線放出スペクトルの計算⁹⁾¹⁰⁾に使用されているDV-X α 分子軌道法(discrete variational X α molecular orbital method)¹¹⁾¹²⁾を用いた。この計算方法により、硝酸ナトリウムを想定した硝酸イオンクラスターについて、窒素のK α 線における電子の遷移状態(transition state)を計算し、遷移エネルギー及び電子遷移の相対強度を求めた。硝酸イオンクラスターの分子構造については、平面正三角形構造(点群D_{3h}, N-O 1.241 Å, $\angle$ ONO 120.0°)とした¹³⁾¹⁴⁾。

3 結果及び考察

3.1 EPMAによる窒素のK α 線スペクトル

Fig. 1にWDSを用いたEPMAによる窒素のK α 線スペクトルを示した。Fig. 1より、硫酸アンモニウムと硝酸アンモニウムを比較すると、非常に類似したスペクトルを示しており、頂点のエネルギーも386 eVと同じであった。一方、硝酸ナトリウムは、スペクトルの頂点(388 eV)及びその周辺が他の2物質よりも高エネルギー側に2 eV程度シフトしているとともに、365~375 eV付近では他の2物質よりも強度が高かった。分析条件はすべて同じであり、硫酸アンモニウム及び硝酸アンモニウムのスペクトル

Fig. 2 Nitrogen K α lines of ammonium sulfate, ammonium nitrate and sodium nitrate by EPMA, which each energy at the top of K α lines is fixed at 0 eV

が酷似していることから、硝酸ナトリウムのスペクトルの特徴が分析上の誤差とは考えられなかった。

硫酸アンモニウム及び硝酸ナトリウムは、硫黄及びナトリウムが共存するため、窒素の検出強度が硝酸アンモニウムよりも弱く、Fig. 1の硫酸アンモニウム及び硝酸ナトリウムのバックグラウンドの相対強度がやや高かった。Fig. 1のこれらのバックグラウンドの相対強度は、低エネルギー側よりも高エネルギー側が高かったため、硝酸ナトリウムのピーク左側の強度が高いことに対する影響は小さいと考えられた。

Fig. 2に、分析の対象とした3物質のスペクトルの頂点を0 eVにそろえて形状を比較した。Fig. 2より、硫酸アンモニウム及び硝酸アンモニウムの窒素のK α 線スペクトルは、頂点を中心に左右対称な形状を示したが、硝酸ナトリウムの窒素のK α 線スペクトルは、-20~-10 eV付近で強度がやや高く、非対称な形状であることが分かった。窒素のK α 線スペクトルは、硫酸アンモニウムの結果からアンモニウム態窒素で対称な形状となり、硝酸ナトリウムの結果から硝酸態窒素で非対称な形状となることが示唆されるが、両方を含む硝酸アンモニウムでは対称な形状となった。

硫酸アンモニウムの結晶には、NH₄⁺(I)及びNH₄⁺(II)とよばれる^{ゆが}歪んだ四面体構造の2種類のアンモニウムイオンが存在し、電荷の偏り方が異なることが報告されている¹⁵⁾。また、硝酸アンモニウムの結晶は、温度によりPhase IからPhase Vまで存在し、常温のPhase IVでは、硝酸イオン及びアンモニウムイオンが形成するシートがフ

ファンデルワールス力によって重なる構造であることが報告されている¹⁶⁾。このように、特に、硝酸アンモニウムでは、構成する分子間の結合が複雑であり、水素結合やファンデルワールス力がアンモニウム態及び硝酸態窒素の K α 線スペクトルの形状に影響を与えていると考えられた。

一方、Fig. 1 及び 2 で窒素の K α 線スペクトルが非対称な形状であった硝酸ナトリウムは、方解石型のイオン結晶であることから¹³⁾¹⁴⁾、硝酸イオンの窒素に関する電子遷移からスペクトル形状を検討できると考え、次節で分子軌道計算を行った。

3.2 硝酸イオンクラスターに関する DV-X α 法による電子遷移の計算

EPMA における窒素の K α 線は、照射電子によって電子をはじき出された K 殻に、L 殻の電子が遷移するときに放出される。硝酸イオンクラスターの窒素の K α 線が放出さ

れる初期状態 (initial state) として、窒素の 1s 軌道で構成される軌道 (Fig. 3 の分子軌道 2a₁') が電子を 1 つ失った状態を計算し、Fig. 3 (a) に示した。電子遷移は選択則に従うので、軌道の対称性 (既約表現) から、遷移の許容及び禁制が分かる¹⁷⁾。Fig. 3 (a) の分子軌道において、窒素の 1s 軌道で構成される 2a₁' 軌道に遷移許容な軌道は、窒素の 2p 軌道と酸素の 2s 及び 2p 軌道で構成される分子軌道 2e', 3e', 4e' 及び 1a₂' である。Fig. 3 (a) の結果より、始状態で近似した遷移エネルギーを、遷移許容な軌道間のエネルギー差として求めた。

次に、以下の方法で遷移状態を計算した。足立ら⁹⁾及び谷口ら¹⁰⁾は、遷移許容な軌道間での電子遷移に関して、遷移する 1 つの電子が遷移にかかわる 2 つの軌道に半分ずつ存在する状態 (Slater の遷移状態⁹⁾¹⁰⁾¹⁸⁾) として計算している。本研究でもこの方法を採用し、Fig. 3 (b) に計算結果を示した。また、軌道 u_i から u_j への遷移確率 I_{ij} は、遷移エネルギー E_{ij}、電子の位置ベクトル $\mathbf{r}$ として、次の関係にある⁹⁾¹⁰⁾。

$$I_{ij} \propto E_{ij}^3 \left\{ \int u_i \mathbf{r} u_j d\mathbf{r} \right\}^2$$

これより、選択則で許容な各遷移状態を計算し、遷移許容な軌道間のエネルギー差により遷移エネルギーを求めるとともに、上式の右辺から相対強度を求めた。

Table 1 に、始状態で近似した遷移エネルギー並びに Slater の遷移状態を考慮して計算した遷移エネルギー及び相対強度を示した。Table 1 より、Slater の遷移状態を考慮した結果は、始状態の結果よりも実験値に近かった。足立ら⁹⁾及び谷口ら¹⁰⁾の報告と同様に、Slater の遷移状態を考慮した計算では、遷移状態における軌道緩和効果が反映されることが考えられた。

Table 1 の Slater の遷移状態を考慮した計算結果では、2e' $\rightarrow$ 2a₁' 及び 1a₂' $\rightarrow$ 2a₁' の遷移の相対強度が高かった。Fig. 3 (b) の結果から、分子軌道 2e' 及び 1a₂' の窒素の 2p 軌道は、酸素の 2s 及び 2p 軌道との強い σ 及び π 結合性を示し、窒素及び酸素原子間において電子が非局在化していることが分かった。このため、遷移確率と 2 乗の比例

Fig. 3 (a) Initial state of nitrogen K α lines emission and (b) Slater's transition state of nitrate ion cluster, calculated by DV-X α method

In this figure, HOMO means highest occupied molecular orbital.

Table 1 Theoretical results of nitrogen K α lines of nitrate ion cluster by DV-X α method, and experimental results of those of sodium nitrate by EPMA

Transition	Theoretical results		Experimental results	
	Initial state Energy/eV	Slater's transition state Energy/eV	Intensity	Energy/eV
2e' $\rightarrow$ 2a ₁ '	411.4	385.9	0.21	—
1a ₂ ' $\rightarrow$ 2a ₁ '	422.0	397.7	1.00	388
3e' $\rightarrow$ 2a ₁ '	424.3	398.7	0.09	—
4e' $\rightarrow$ 2a ₁ '	430.6	403.9	<0.01	—

Fig. 4 Theoretical results of the transition state of nitrogen K α lines of nitrate ion cluster (solid lines of bars), and experimental results of nitrogen K α lines of sodium nitrate (a dotted line of a spectrum)

関係にある遷移軌道間の重なり（前述の式の積分部分）が大きくなったと考えられた。

次に、Table 1 の最大強度における遷移エネルギーを基準として、Fig. 2 の硝酸ナトリウムにおける実験結果と比較し、Fig. 4 に示した。Fig. 4 より、実験結果の低エネルギー側で強度がやや高い $-20 \sim -10$ eV 付近と、計算結果の $2e' \rightarrow 2a_1'$ 遷移の位置が重なっており、計算結果が実験結果のスペクトル形状を定性的に再現できていると考えられた。この結果から、 $1a_2'' \rightarrow 2a_1'$ 及び $2e' \rightarrow 2a_1'$ 遷移の存在によって、硝酸イオンの窒素の K α 線スペクトルの形状は非対称になると考えられた。

4 結 言

硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム及び硝酸ナトリウムについて、WDS を用いた EPMA 分析を行った。その結果、窒素の K α 線スペクトルは、硫酸アンモニウム及び硝酸アンモニウムでは対称な形状であるのに対して、硝酸ナトリウムでは非対称な形状であることが分かった。また、

硝酸ナトリウムを想定した硝酸イオンクラスターについて分子軌道計算を行い、窒素原子及び酸素原子の結合状態に起因した電子遷移の計算結果によって、硝酸ナトリウムの窒素の K α 線スペクトルの非対称な形状を説明することができた。

EPMA の分析にご協力いただいた日本電子株式会社の平井良治氏及びオックスフォード・インストルメンツ株式会社の広岡晃氏、DV-X α 法の使用についてお世話になりました岡山理科大学の坂根弦太博士、ご助言をいただきました川崎市公害監視センターの関昌之氏及び川崎市公害研究所の山田大介博士に深謝します。

文 献

- 1) 日本化学会編：“大気化学”，初版 3 刷，p. 123 (2000)，(学会出版センター)。
- 2) 富安文武乃進，小倉郁史，竹内勇人，尾張真則，二瓶好正：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**50**, 237 (2001)。
- 3) 竹内 淨，井上俊明：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**56**, 885 (2007)。
- 4) 奥村豊彦：X 線分析の進歩，**18**, 193 (1986)。
- 5) 日本表面科学会編：“電子プローブ・マイクロアナライザー”，第 2 刷，p. 99 (1999)，(丸善)。
- 6) 日本化学会編：“化学便覧基礎編”，改訂 5 版，p. II-776 (2004)，(丸善)。
- 7) 竹内 淨，井上俊明：大気環境学会誌，**42**, 209 (2007)。
- 8) S. Aduru, S. Contarini, J. W. Rabalais : *J. Phys. Chem.*, **90**, 1683 (1986)。
- 9) 足立裕彦，中松博英，向山 毅：X 線分析の進歩，**23**, 19 (1991)。
- 10) 谷口一雄，足立裕彦：X 線分析の進歩，**14**, 131 (1982)。
- 11) H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875 (1978)。
- 12) J. C. Slater : *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951)。
- 13) 桐山良一，桐山秀子：“構造無機化学 2”，第 3 版，p. 31 (1981)，(共立出版)。
- 14) 長倉三郎，井口洋夫，江沢 洋，岩村 秀，佐藤文隆，久保亮五編集：“理化学辞典”，第 5 版第 9 刷，p. 650 (2006)，(岩波書店)。
- 15) E. O. Schlemper, W. C. Hamilton : *J. Chem. Phys.*, **44**, 4498 (1966)。
- 16) C. S. Choi, J. E. Mapes, E. Prince : *Acta Cryst.*, **B28**, 1357 (1972)。
- 17) 中崎昌雄：“分子の対称と群論”，第 1 版第 16 刷，p. 168 (1999)，(東京化学同人)。
- 18) 米澤貞次郎，永田親義，加藤博史，今村 栓，諸熊奎治：“量子化学入門 (下)”，三訂，p. 461 (2005)，(化学同人)。

Study on Spectral Shapes of $K\alpha$ Lines of Ammonium and Nitrate Nitrogen Using Electron Probe Microanalyzer and Molecular Orbital Calculation

Jo TAKEUCHI¹, Kazuhiko NISHIMURA², Hideki MATSUSHIMA³, Chizu MITSUI⁴ and Yasuaki INOUE¹

¹ Kawasaki Municipal Research Institute for Environmental Protection, 20-2, Tajima-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0853

² Chemical Substance Countermeasure Section, Environmental Protection Bureau, Kawasaki City, 1, Miyamoto-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-8577

³ JEOL Ltd., 3-1-2, Musashino, Akishima-shi, Tokyo 196-8558

⁴ Oxford Instruments KK, 2-11-6, Tomioka, Koto-ku, Tokyo 135-0047

(Received 19 October 2007, Accepted 16 May 2008)

An electron probe microanalyzer was applied to ammonium sulfate, ammonium nitrate and sodium nitrate to make chemical-state analyses of $K\alpha$ lines of ammonium and nitrate nitrogen. The results inferred that the shape of the $K\alpha$ lines in ammonium sulfate and ammonium nitrate was symmetric, and that of the $K\alpha$ lines in sodium nitrate was asymmetric. To understand this asymmetry of the $K\alpha$ lines in sodium nitrate theoretically, the electronic transition states of a nitrate ion cluster, related to the $K\alpha$ lines of nitrogen, were calculated by the DV- $X\alpha$ molecular orbital method. The results showed that the electronic transition states (transition energies and intensities), caused by chemical bonds between nitrogen and the adjacent oxygen atom, determined the shapes of the $K\alpha$ lines of nitrogen.

Keywords : $K\alpha$ lines ; ammonium nitrogen ; nitrate nitrogen ; electron probe microanalyzer ; molecular orbital method.