

## X線回折

X線回折とは、X線が結晶格子によって回折される現象のことである。1912年にマックス・フォン・ラウエがこの現象を発見し、X線の正体が波長の短い電磁波であることを明らかにした。

逆にこの現象を利用して物質の結晶構造を調べることが可能である。このようにX線の回折の結果を解析して結晶内部で原子がどのように配列しているかを決定する手法をX線結晶構造解析あるいはX線回折法という。しばしばこれをX線回折と略して呼ぶ。

## 原理

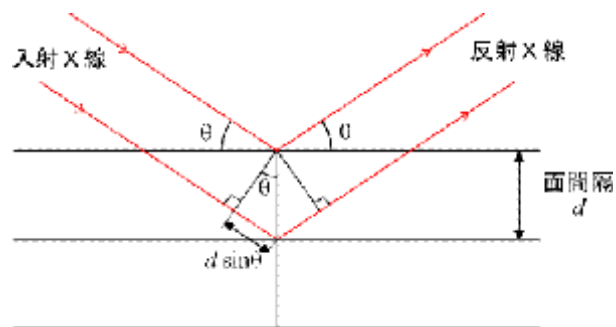


図1 結晶中の原子の配列モデル

図2 X線の干渉原理（ブラッグの条件）

図1は、結晶中での各原子の規則的配列を表したものである。そしてこれらの原子を通るような面（青色、紫色の面）を考えると、結晶はこれらの面が等間隔で無数に並んでできたものと見なすことができる。この面は原子網面あるいは格子面と呼ばれ、回折現象は原子網面から反射したX線が相互に干渉して引き起こすと考えられる。図2のように格子面間隔を  $d$  とすると、X線の干渉により  $2d \sin \theta = n\lambda$ （ブラッグの条件）で示される方向にだけ強度が認められ、それ以外の場所では弱くなり観測されない。X線回折測定では様々な面間隔について強度測定を行う。結晶中での各原子の配列、原子・分子間の距離は物質に固有であり、化合物が異なれば回折パターンも異なります。これにより、化合物に含まれている結晶成分を同定することが可能で、特に鉱物をはじめとする無機物質に対して威力を発揮する。X線回折は非破壊で測定を行うことができ、また試料調製も多くの場合不要なため、結晶性物質の簡便な同定法として広く用いられている。

## X線回折装置（XRD）

X線回折計はX線の発生部、試料室、検出部からなる。

X線の発生部は通常X線管球が使用される。これは陽極で発生させた熱電子を対陰極の金属に衝突させてX線を発生させるものである。対陰極に使用される金属に応じた特性X線とバックグラウンドとして白色X線が放射される。発生したX線は、単一波長のX線(通常

は  $K_{\alpha}$  線)を取り出すためにフィルターを通す。このフィルターには対陰極に使用する金属より原子番号が1つ小さい金属が使用される。これは主に  $K\beta$  線を吸収するので、 $\beta$ -フィルターとも呼ばれている。さらにバックグラウンドの白色 X 線を除くためにグラファイトの単結晶で X 線回折させて単一波長のものだけを試料室へ導く。このグラファイトの単結晶はモノクロメーターと呼ばれている。

この方式では通常は  $CuK_{\alpha}$  線( $\lambda=0.15418\text{nm}$ )が用いられることが多い。特に強度の高い X 線が必要な場合には  $MoK_{\alpha}$  線( $\lambda=0.071073\text{nm}$ )が用いられる。

また、さらに強度の強い X 線が必要な場合には、放射光の白色 X 線を利用することもある。検出部はかつては写真乾板が使用されていたが、現在では比例計数管が使用されている。発生部と試料と検出部は常にブラッグの条件が満たされるように連動して動くようになっている。すなわち入射 X 線に対して試料を  $\theta$  回転させると同時に、検出部を  $2\theta$  回転させるようになっている。このような仕組みを持った装置をゴニオメーターという。

### 粉末 X 線回折

粉末のように多数の単結晶の集合と考えられる試料の X 線回折を測定することを粉末 X 線回折という。通常、未知試料を同定するために行われる。粉末 X 線回折で得られる回折 X 線強度はさまざまな方向をランダムに向いた単結晶からの回折の総和となる。既知の物質については入射角と回折強度がデータベース化されており、これと照合することで未知試料の同定を行うことができる。

また、データベースに無い試料についてもリートフェルト法(Rietveld 法)により構造解析することで構造を決定できる場合がある。

### X 線回折の応用

#### 生物材料

人工骨 義歯材料などに含まれる成分の分析

水和状態および構造の異なる硫酸カルシウム

ヒドロキシアパタイト  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$

X Ray Diffraction: By Intensity (I/I<sub>0</sub>): 2.814(1), 2.72(0.6), 2.778(0.6),

ポリエチレン

これらの成分の性質や結晶化度は製品の性能に大きな影響を及ぼす。

#### 医薬品化合物の分析

#### 結晶性シリカ含量

石英 磷珪石 tridymite (トリディマイト) クリストバライト

アスベスト アスベスト鉱物(chrysotile, amosite, crocidolite, tremolite など)の同定

ポリマー 多くのポリマーは結晶性あるいは半結晶性であり、結晶化度は XRD によって定量される。

粘土および土壌

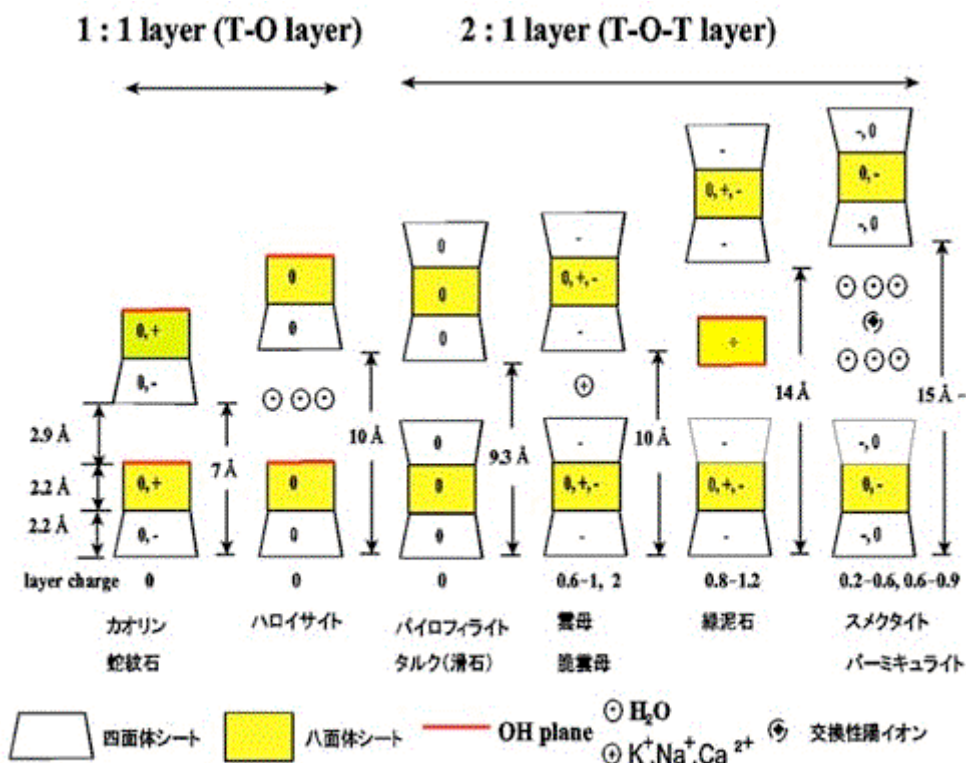


図5 層状珪酸塩鉱物の構造模式図

土壌中の結晶性粘土鉱物には、ケイ酸 4 面体シートとアルミ八面体シートの組合せおよびその層間の水および陽イオンの存在状態によって、様々な構造のものがある。これらの同定には XRD が必須の手段となる。

粘土鉱物は化粧品や医薬品にも用いられている。特にベントナイトおよびカオリナイトの需要は大きく、同定には XRD が用いられる。

地盤工学においても、膨潤性粘土（ベントナイトあるいはモンモリロナイト）の定量は重要である。農業土地利用においてもパイライト(FeS<sub>2</sub>) や石こう(CaSO<sub>4</sub>)の定量は重要。

鉄明礬石 Jarosite  $K_2(Fe^{3+})_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

セラミック材料

薄膜 Anisotropy (異方性鏡面反射) 結晶の配向性

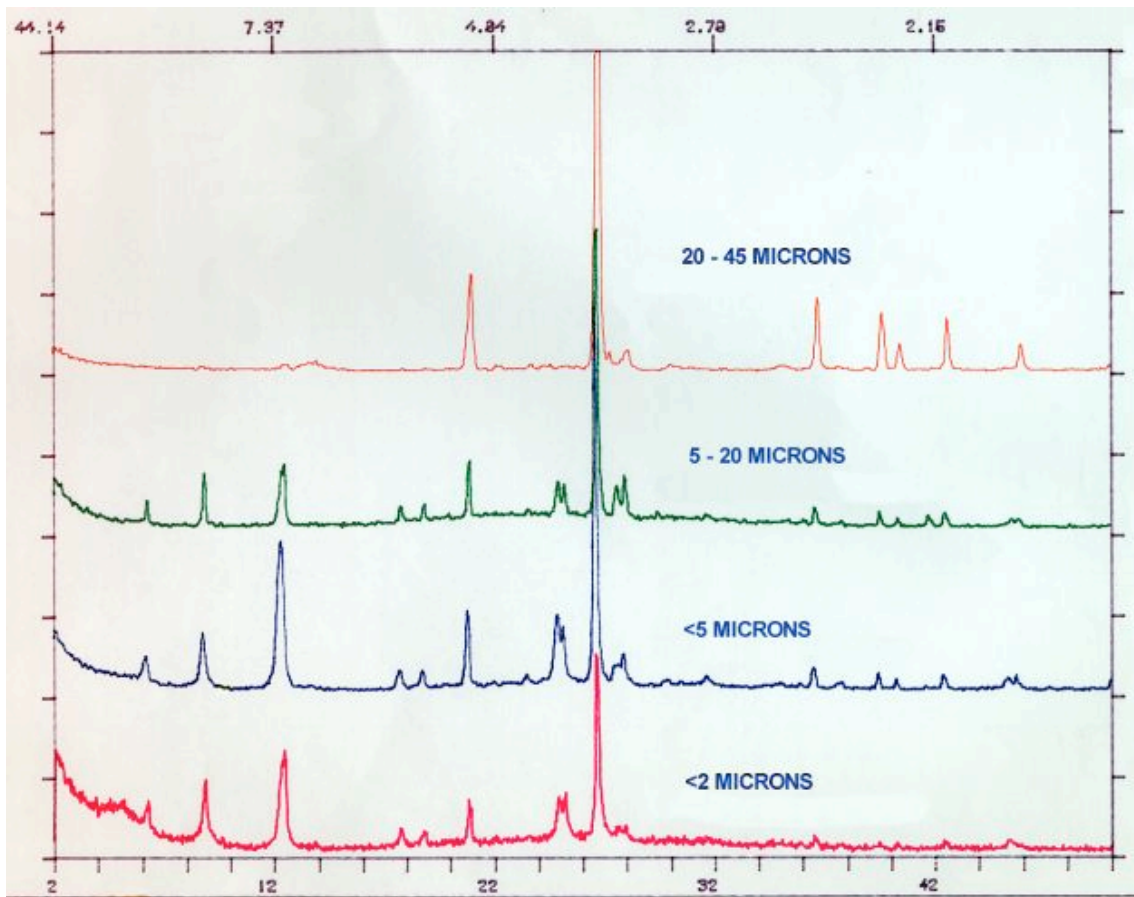
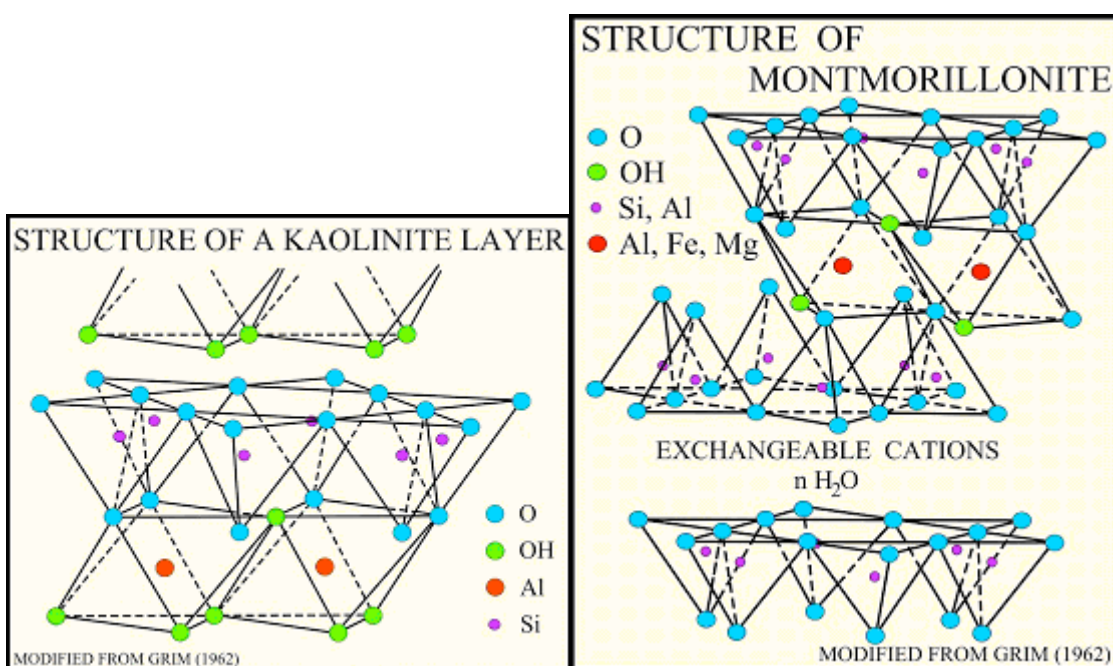
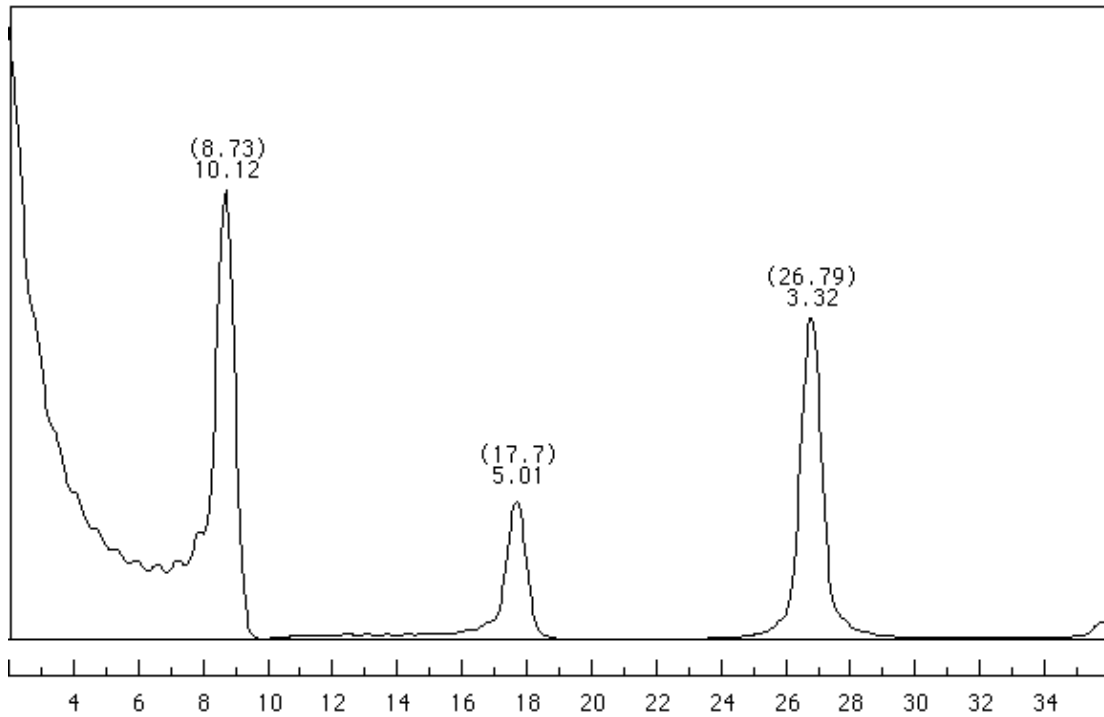


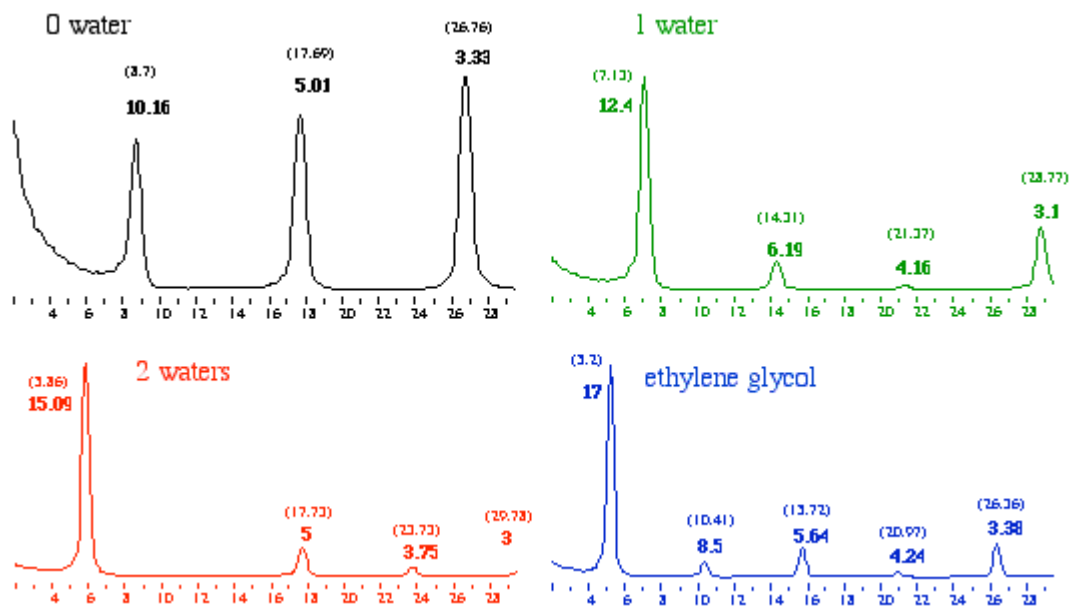
Figure 1. Composit view of the various size fractionations performed on sample 2555.6.



DIMICA .5 DIMICA REICHW 1  
 Mica Fe .2 Mica K .8 Mica Fe .2 Mica K .8



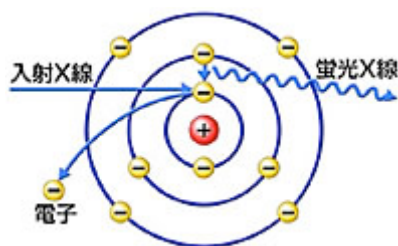
イライトの XRD basal reflection  $d(001) = 10\text{\AA}$   $d/2 = 5$ ,  $d/3 = 3.3$



スメクタイトの XRD

## 1.原理

物質に X 線をあてると、そのエネルギーによって、原子から電子が飛び出す。すると次に、空いた電子の席に、外側の軌道から別の電子が落ちていく。その電子はエネルギーの高いところからエネルギーの低いところに移ったので、余分なエネルギーが X 線として外へ出て行きます。この X 線には元素によって波長が決まっているので、その波長を分析すれば、物質にどんな元素が含まれるかがわかる。また X 線の強さをはかれば、元素の含有量を測ることもできる。蛍光 X 線分析装置は、試料に含まれている微量な元素の種類を判別できるので、産業廃棄物に有害な物質が含まれていないか、といった検査にも活躍している。



X 線は、可視光線と同じ電磁波の一種であるが、その波長が  $100\text{\AA}$  から  $0.1\text{\AA}$  と非常に短いだけ異なっている。そして一般の電磁波に比べ X 線は容易に物質を透過し、その程度は物質に含まれる原子の原子番号が小さくなるほど強くなる。蛍光 X 線分析は、X 線を物質に照射し発生する固有 X 線（蛍光 X 線）を利用する方法である。その蛍光 X 線とは、照射した X 線が物質構成原子の内殻電子を外殻にはじき出し、空いた空間（空孔）に外殻電子に落ちてくる時、余ったエネルギーが電磁場として放射されたものである。その蛍光 X 線の発生図を図 1 に示す。これら、蛍光 X 線は、元素固有のエネルギーを持っているので、そのエネルギーからモズレー則により定性分析が、そのエネルギーの X 線強度（光子の数）から定量が可能になる。

蛍光 X 線分析は、X 線領域の分光分析であると言える。試料を溶液化して測定する原子吸光分析・発光分光分析と同じ性質を持っている。例えば原子吸光分析（FLAAS）では、試料中の元素を  $2000^{\circ}\text{C}$ ～ $3000^{\circ}\text{C}$  のフレイム炎の中で原子化させ、発光分光分析（ICP-AES）は、 $6000$ ～ $9000^{\circ}\text{C}$  プラズマ炎で励起させる。蛍光 X 線もそれらの手法と同じように試料中の元素を X 線で励起させ情報を得る。

図 1 蛍光 X 線の発生

## 2. 装置の構成

蛍光 X 線分析装置は、波長分散型（Wave Length-dispersive X-ray Spectroscopy; WDX）とエネルギー分散型（Energy-dispersive X-ray Spectroscopy; EDX）に大別される。（図 2 参照）WDX は、試料から発生した蛍光 X 線を分光結晶によって分光し、これをゴニオメー

タを用いて計測するもので装置が大型化になる。一方、EDX は検出器自体のエネルギー分解能が優れているため分散系が不要になり装置が小型になる。

## 図 2 波長分散型とエネルギー分散型

### 2-1 X 線の発生

X 線管 (図 3) は電子を高電圧で加速し、金属の陽極 (対陰極) に衝突させて X 線を発生させる。横窓型 (side window type) 縦窓型 (end window type) とあるが、いずれも強い X 線を試料面にできるだけ均一に照射できる構造になっている。

X 線を取り出す窓は、一般的には、ベリリウム箔が用いられている。対陰極 (ターゲットと呼ぶこともある。) には、タングステン、ロジウム、モリブデン、クロムなどが用いられている。これらの対陰極は、分析する元素によって使い分ける。分析目的元素と同種の対陰極をもつ X 線管は原則的に使用しない。

## 図 3 X 線管球

### 2-2 検出器

図 4 に Si (Li) 素子の基本的な構造を示す。Si (Li) 素子は p-i-n+構造のダイオードである。ダイオードは片方向にしか電流を流せず (整流作用がある)、電流が流れない方向に電圧をかけておき (逆バイアスする) その状態で光が入射すると禁制帯の電子が導電帯に励起され、励起された電子の分だけ電流が流れる。X 線検出の場合、X 線光子 1 個の入射に対応する電流パルス 1 個 1 個を測定する。1 パルスの瞬間的な電流値は入射した X 線のエネルギーに比例するので電流パルスの波高を測定することで X 線のエネルギーが求められる。Si (Li) 半導体検出器は、直径 3mm~6mm、厚さ 3mm~5mm の高純度 Si 単結晶に Li を拡散したダイオードで、電界効果トランジスタとともに液化窒素に冷却され、かつ真空中に保持されている。半導体検出器が開発された当時は液化窒素を切らすと常温に戻った時に検出器に高圧が加えられ破損することが報告された。現行の装置では検出器表面の温度をモニタし一定の温度以上になると保護回路により検出器への高電圧が遮断される仕組みになっている。したがって誤って高電圧がかかり検出器を破壊することはない。使用頻度が少ない場合は液化窒素補給後 30 分程度で使用可能になる。

## 図 4 Si (Li) 素子の構造

### 2-3 試料室及び測定雰囲気

試料には上側から X 線を照射する上面照射型と下側から照射する下面照射型がある。どちらも検出濃度には大差が見られないが、試料観察やステージを動かしながら測定する場合は上面照射が有利である。

試料室はほとんどの装置が減圧にできるようになっている。これは大気中の雰囲気では X 線が吸収され強度が減衰してしまうからである。軽元素の測定では測定雰囲気の設定が重

要になる。

### 3.定性分析

蛍光 X 線分析の定性は固有 X 線の波長又はエネルギーと原子番号との規則性が利用される。ほとんどの装置が自動同定（定性）の機能を持っているが、各種の干渉するスペクトルには注意が必要である。

試料中に含まれる元素の種類により、特性 X 線のエネルギー位置が近接していたり、互いにスペクトルが重なり合うことがある。図 5 にその一例として As と Pb のスペクトルを示す。

このように、試料中に Pb が含まれていると、As の KA 線のエネルギー位置に、Pb の LA 線が重なるため、誤って As を同定してしまう場合がある。元素の特性 X 線は、多くの場合一つだけではなく KA 線、KB 線…、L $\alpha$  線、LB 線…というように、複数個存在する。このような時は、図 5 に示す KLM 系のマーカで確認する必要がある。KLM マーカは、複数ある特性 X 線の理論的なエネルギー位置と強度比を示したものである。図 6 は、Pb の KLMM マーカをスペクトル上に示した例である。

Pb の X 線強度が示されており、試料中に Pb が含まれていれば KLM マーカとほぼ同じ割合で、各エネルギー位置にピークが存在する。Pb の L $\alpha$  線のエネルギー位置にのみピークが存在していても、他の Pb エネルギー位置にピークが存在していなければ、試料中に Pb は含まれていないと判断できる。同様に As も KA 線のみではなく、KB 線の位置にピークが存在していなければ試料中に As は含まれていないとする。このように、KLM マーカを表示させ、複数の特性 X 線の強度比を観察することにより、定性分析をより正確に行うことができる。

### 2-4. 定量分析

蛍光 X 線を利用して定量分析を行う場合について説明する。

ある元素 A を含む試料に 1 次 X 線を照射した場合、元素 A の蛍光 X 線が発生するが、このときの蛍光 X 線の強度は試料中の元素 A の量によって変わってくる。元素 A が多ければ多いほど発生する A の蛍光 X 線の強度は高くなる。このことに着目すると、濃度がわかっている試料の蛍光 X 線強度がどれくらいなのかということがあらかじめわかっているならば、試料中に元素 A がどれくらい含まれているのかということを知ることができる。

蛍光 X 線で定量分析を行う場合、大きく分けて 2 つの方法がある。一つは検量線を作成する方法である。この方法は、濃度がわかっているサンプルを数点実際に測定することで、測定したい元素の蛍光 X 線強度と濃度との間の関係を求めておき、その結果を元にして未知試料を測定して得られた蛍光 X 線強度から濃度を求める方法である。

もう一つは、理論演算のファンダメンタル・パラメータ法と言う方法である。FP 法と良く略される。この方法は、試料を構成している元素の種類とその組成がすべてわかれば、そ



れぞれの蛍光 X 線の強度を理論的に計算することができるということを利用して、未知試料を測定して得られた各元素の蛍光 X 線強度に一致するような組成を推定する。