

粉末X線回折法による化学分析

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

井田 隆

3. 粉末X線回折装置

3.2 X線源

通常の粉末X線回折装置では、真空中に封入された金属電極に対して数万Vの高電圧で加速された電子を照射させたときに、ターゲットとなる金属電極（陽極；対陰極；アノード）から放射されるX線を利用する。X線源の真空容器としてはガラス製封入管の用いられることが多い（補足3.2.1）。Fig. 3.2.1 にガラス封入管型X線発生装置の模式図を示す。

電子を発生させる陰極（カソードcathode）にはタングステン・フィラメントが用いられる。フィラメントの抵抗加熱により熱電子が放出され、高電圧を印加した陽極（アノードanode）との間で一定の放電電流が維持されるようにフィラメント電流がフィードバック（帰還）制御される。結果的に一定出力のX線が得られる仕組みになっている。

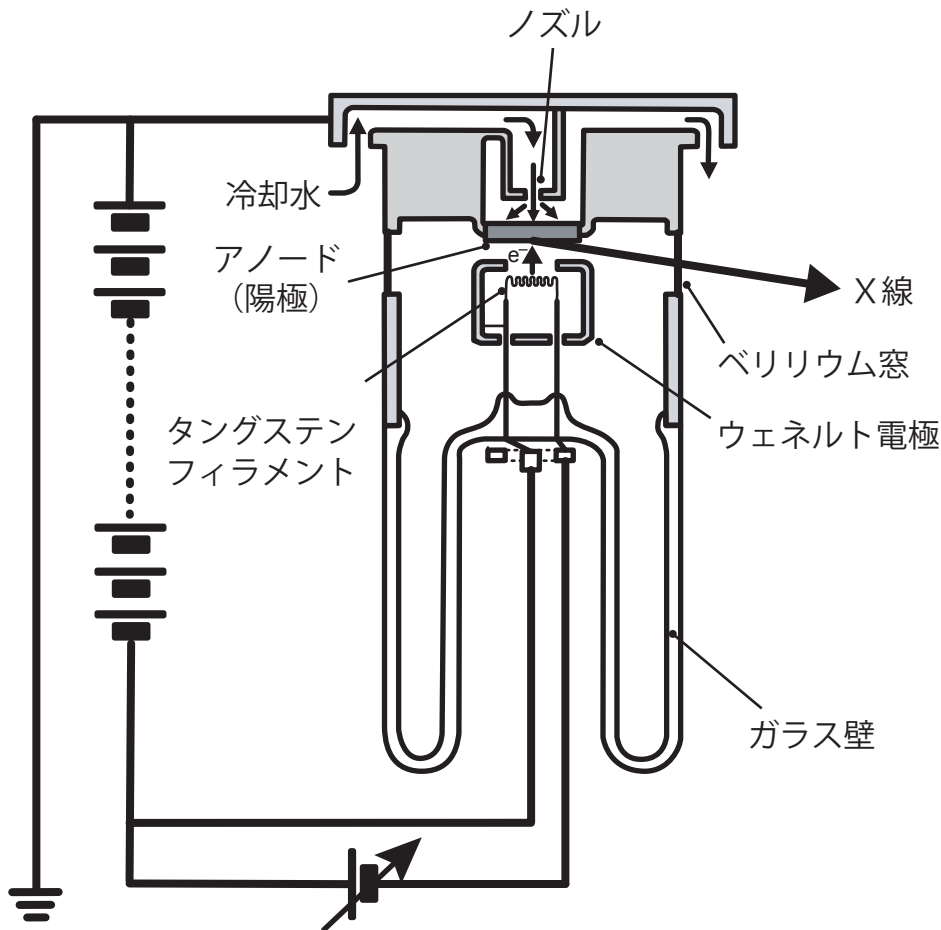


Fig. 3.2.1 ガラス封入管型X線源の構造の模式図

粉末X線回折実験では純銅 Cu がアノードとして用いられることが多い (補足 3.2.2)。Cu アノードからは、波長概ね 0.1542 nm の X 線が強く放出され、波長 0.1392 nm の X 線も放出される。これらはそれぞれ $K\alpha$ 放射と $K\beta$ 放射と呼ばれる (補足 3.2.3)。回折計を用いて記録された「回折データ」では異なる位置に回折ピークとして現れ、 $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線、あるいは $K\alpha$ ピークと $K\beta$ ピークと呼ばれる。条件によっては $K\alpha$ 線が強度比 2:1 の 2 本に分裂して見える。これらを区別する場合にはそれぞれ $K\alpha_1$ 線、 $K\alpha_2$ 線と呼ぶ (補足 3.2.4)。Cu アノードの X 線源から放射される $K\beta$ 放射は $K\beta_1$ 放射と $K\beta_3$ 放射から構成されるが、これらは通常の装置では区別がつかないので、合わせて $K\beta$ 放射と呼ばれる (補足 3.2.5)。これら原子の内殻準位間の電子遷移による放射は、化学結合や温度の影響をほとんど受けず、再現性の高い鋭いピーク状のスペクトルを示す。分光ピーク位置も相対的な強度比もアノードを構成する元素に特有のものともみなすことが可能であり「特性 X 線」と呼ばれる。

一方で、加速された電子がアノードに衝突する際に、原子核の作る電場により進行方向を変化させ、鋭いピークを持たない制動放射 *bremstrahlung* X 線も放出される。特性 X 線と異なり、制動放射 X 線は、加速電圧 (V) に素電荷 (e) をかけたエネルギーを上限として広いスペクトル分布を持ち「白色 X 線」white X-ray とも呼ばれる。粉末回折データでは、制動放射 X 線の影響は回折ピークの出現しない領域での背景強度として現れる。

また $K\alpha_1$ 線, $K\alpha_2$ 線などの表記の仕方を, シーグバーン Siegbahn 記法と言う。この記法は体系的でなく混乱を招くので, 国際純正・応用化学連合 (IUPAC) ^{ユープァック} では, 例えばシーグバーン記法で $K\alpha_1, K\alpha_2$ 輻射と表記されているものを, それぞれ $K-L_3, K-L_2$ 輻射と呼ぶことを推奨している。Fig. 3.2.2 に原子中の電子の量子準位とシーグバーン記法の対応関係を示す。現時点では粉末 X 線回折の分野で IUPAC の推奨する記法を目にする例は多くなく, シーグバーン記法と IUPAC 記法の両方を知っておくことが当面の現実的な対応と思われる。Cu の 4p, 4d 軌道に相当する電子準位に束縛される電子は存在しないので $K\beta_2$ 輻射と $K\beta_4$ 輻射は実際には観測されない。

Cu アノードを用いる場合, $K\alpha_1$ 輻射と $K\alpha_2$ 輻射, $K\beta$ 輻射が概ね 10:5:2 の強度比で放出されるが, X 線回折実験を行う際には, $K\beta$ 輻射は何らかの方法を用いて取り除いておくのが普通である。 $K\beta$ 輻射の影響を軽減するために受光スリットの手前など光路上に 0.02 mm 程度の Ni 箔を「 $K\beta$ 除去フィルター」として挿入する方法と, 回折ビーム側に「湾曲グラファイトモノクロメーター」を設置する方法, 入射ビーム側に「湾曲 Si 単結晶モノクロメーター」あるいは「傾斜積層型人工多層膜鏡」を設置する方法, パルス高 (エネルギー) 分析を用いる方法がある。これらの方法には一長一短がある (補足 3.2.6)。

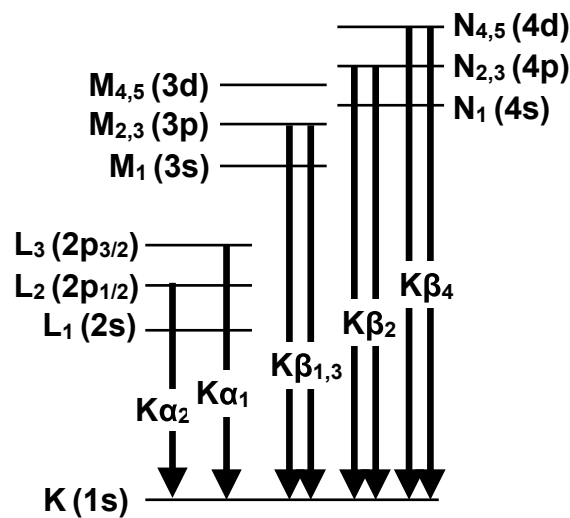


Fig. 3.2.2 原子の量子準位とシーグバーン記法との対応

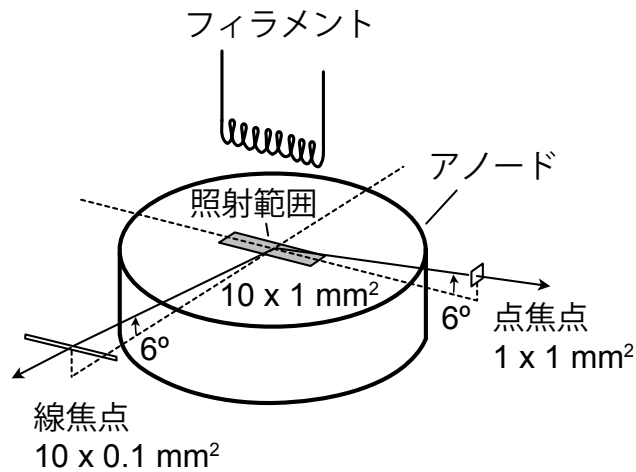


Fig. 3.2.3 線焦点と点焦点

市販のX線管球はフィラメントとアノードの中間位置にウェネルト（ウェネルト）Wehnelt 電極（Fig. 3.2.3 では省略）を設置して電子ビームの軌道が調整され、粉末X線回折測定のための目的では、アノード上で電子線の照射する範囲が $10 \times 1 \text{ mm}^2$ 程度になるノーマルフォーカス、あるいは $8 \times 0.4 \text{ mm}^2$ 程度となるファインフォーカスのいずれかが用いられる（補足 3.2.7）。Fig. 3.2.3 に示すように、アノードから放射されるX線のうち、一般的にはアノードの表面に対して 5° – 6° 程度の浅い角度で放出されるX線が測定に用いられる。取り出し方向にはフィラメントの長手方向に対して垂直・平行の2通りがあり、それぞれ線焦点 line focus・点焦点 point focus と呼ばれる。

大きさが 1 mm 以内の単結晶を測定試料として用いる単結晶X線回折測定では点焦点配置が用いられる。粉末X線回折測定では、線焦点配置を採用し、ノーマルフォーカスの場合でも発光部のサイズが 0.1 mm 程度と細く見える方向に沿って検出器あるいは受光スリットを走査することにより高い角度分解能が実現されている。

融点の低い金属を高温で溶融させ、細いノズルから射出させた液体金属ジェットをX線発生のためのアノードとする「メタルジェット型」と呼ばれるX線源も市販されている。用いられる金属はガリウム（融点 29.76°C ）あるいはインジウム（融点 156.6°C ）であり、 $K\alpha_1$ (K-L₃) 線のエネルギー・波長はそれぞれ $9.252 \text{ keV} \cdot 0.1340 \text{ nm}$, $24.210 \text{ keV} \cdot 0.0512 \text{ nm}$ となる。粉末X線回折測定に用いられる例は多くないと思われるが、通常のX線源と比較して実効焦点サイズが小さく分解能が高くなるだけでなく、冷却系を簡略化できるのでエネルギー効率も高いと言われている。

（補足 3.2.1）ガラス封入管以外のX線源

ガラス封入管型X線源とは異なり、金属製の真空容器中で円筒形状のCuアノードを高速回転させることにより冷却効率を高めた回転対陰極 rotating anode 型と呼ばれるX線源が用いられる場合があるが、このタイプのX線源は分子ターボポンプ等を用いて常時真空排気をしなければならないなど、維持に必要なコストが高くなる。X線検出器の効率の向上により、回転対陰極型X線源の必要性は低くなる傾向にあると思われる。

シンクロトロン軌道放射光が粉末X線回折測定のためのX線源として用いられる場合もある。

(補足 3.2.2) アノードの種類

Cu 以外に, Cr, Fe, Co, Mo, Ag などの金属電極がアノードして用いられる。特に試料が Fe を多く含む場合に Cu アノードの X 線源を使うと, Fe からの蛍光のためにバックグラウンド強度が高くなるので, Cr, Fe, Co などのアノードを用いる場合がある。鉄系の合金には, 実用的な材料として, Ni 系の合金, SUS のように Cr を多く含む合金もあり, それぞれの材料に適した X 線源の選定の仕方はいらう。

(補足 3.2.3) $K\alpha$ 輻射と $K\beta$ 輻射

Cu アノードを用いた場合に発生する波長 0.154 nm と 0.139 nm の X 線は, Cu の K 殻 (1s 軌道) の電子が叩き出されて空になった電子準位に対して, それぞれ L 殻 (2s, 2p 軌道) と M 殻 (3s, 3p, 3d 軌道) の電子が落ち込む時に余ったエネルギーを X 線として放出することによる。

(補足 3.2.4) $K\alpha_1$ 輻射と $K\alpha_2$ 輻射

L 殻には L_1 準位 (2s 軌道) と L_2 準位 (2p_{1/2} 軌道), 二重に縮退した L_3 準位 (2p_{3/2} 軌道) とからなるが, L_1 準位から K 準位への遷移は光学的な遷移として禁制なので, 結果として L_3 準位と L_2 準位から K 準位への遷移の際に放射される波長・エネルギーの近い X 線がほぼ 2:1 の強度比で現れると理解して良い。これらはそれぞれ $K\alpha_1$ 輻射, $K\alpha_2$ 輻射と呼ばれ, 回折データに現れるピークについても $K\alpha_1$ 線, $K\alpha_2$ 線と呼ばれる二重ピークとして現れる場合がある。実験条件によっては明確な 2 つのピークとして分離して見えず, 合わせて $K\alpha$ 輻射と扱われる場合もあるが, 現在は $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線が重ね合わされたものとして扱うことを前提とする場合が多い。

(補足 3.2.5) $K\beta$ 輻射

M 殻は M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 の 5 準位からなり, M_1 準位 (3s 軌道) から K 準位への遷移は禁制であり, M_2, M_3 準位 (3p_{1/2}, 3p_{3/2}} 軌道) からの遷移がそれぞれ $K\beta_3$ 輻射, $K\beta_1$ 輻射と呼ばれる。N 殻に電子が存在する場合, N_2, N_3 準位 (4p_{1/2}, 4p_{3/2}} 軌道) からの K 準位への遷移が $K\beta_2$ 輻射, N_4, N_5 準位 (4d 軌道) からの遷移が $K\beta_4$ 輻射と呼ばれる。}}

(補足 3.2.6) $K\beta$ 線の除去

Cu アノードの場合に Ni 箔, Fe アノードの場合 Mn 箔を用いるように, アノード元素の原子番号に対して少し若い原子番号の元素の箔を X 線の経路上に $K\beta$ 除去フィルターとして挿入する方法は古くから用いられてきた。Ni の K 準位 (1s 軌道) の吸収端エネルギーは Cu $K\alpha$ 輻射のエネルギーと Cu $K\beta$ 輻射のエネルギーの中間にある。Cu $K\alpha$ 輻射は Ni K-吸収端以下のエネルギーであるから透過率が高いのに対して, Cu $K\beta$ 輻射は Ni K-吸収端より高いエネルギーなので透過率が低くなる。厚さ 0.02 mm の Ni 箔の Cu $K\alpha$ 輻射に対する透過率は約 44 % だが, Cu $K\beta$ 輻射に対する透過率は 0.7 % である。X 線源の $K\alpha : K\beta$ 輻射強度比が 15:2 とすれば Cu $K\beta$ 輻射の相対強度は Cu $K\alpha$ 輻射の 0.2 % 程度になるので, その程度以下の含有量の微量不純物の混入について議論をするのでなければ問題にならないという考え方もありうる。逆に, 粉末回折データにおいて「主ピークの 0.2 % 程度」とは言っても微小なピークが本来と異なる位置に現れるので, 微小な回折ピークについて議論する場合には注意が必要となる。

かりに Ni 箔の厚さを 0.04 mm にすれば、Cu K α 輻射に対する透過率が 19 % になり、Cu K β 輻射に対する透過率は 0.005 % になる。しかし、Ni の吸収を利用する方法ではピークの出現しないバックグラウンドの領域に Ni K-吸収端による段構造が現れることを避けられず、現実には多くの粉末回折データ処理ソフトウェアがそのような段構造を含むデータを正しく処理できるように作られていないことが問題となる。X線源の分光モデルに基づいて Ni K-吸収端による段構造、Cu K α_2 輻射と Cu K β 輻射に由来する副ピークを除去し、擬似的に Cu K α_1 輻射のみによる回折図形を推定する方法も提案されているが、(Ida *et al.*, 2018) まだ普及するには至っていない。

湾曲させたグラファイトや Si の単結晶、傾斜積層型人工多層膜鏡はいずれも「回折光学素子」と呼ばれ、単結晶の回折条件を利用して不要な波長の X 線を除去するために用いられる。Cu K β 輻射がほぼ完全に除去されるだけでなく、入射ビーム側にヨハン Johan 型あるいはヨハンソン Johansson 型と呼ばれる湾曲 Si 結晶分光器を設置すれば Cu K β 輻射だけでなく Cu K α_2 輻射も除去して Cu K α_1 輻射のみを取り出すことができる。しかし、この方法では Cu K α_1 輻射の強度低下を避けられないだけでなく、本来の Cu K α_1 輻射に由来する回折ピーク形状が変形を受けること、分光器の位置や角度に関する精密な調整が必要となること、アノードの種類を変えたときの対応が複雑になることなどの懸念点もある。ソフトウェアの助けを借りなくても、装置に由来する偽ピークを不純物ピークと誤認しにくくなるメリットがあるが、逆に数学的なモデル化が困難になり、装置の光学取差による変形・シフトの影響をソフトウェアによって修正することが困難になることはデメリットとなる。回折光学素子の利用は、単純に常に有効であるとは評価し難い。

シンチレーション・カウンターなどの X 線検出器は、X 線光子を受けるたびに電気的なパルスを発生させる。パルス信号の数を数える電子回路（カウンター）を用いて検出器の受ける X 線光子を数えることが可能であり、時間あたりに観測される「X 線光子の数」が観測される「X 線の強度」に対応する。また、発生するパルス信号の強さは個々の X 線光子の持つエネルギーに概ね比例するので、このことから X 線光子のエネルギーを区別することもできる。このことを利用してエネルギーの異なる K α 輻射と K β 輻射を区別することは、ある程度のレベルで既に実現されている。しかし、一般的にはエネルギー分解能を上げるためには検出器の応答速度を落とす必要があり、この方法では高計数率を前提とした場合には迅速測定が困難になる懸念もある。

（補足 3.2.7）ウェーネルト電極

回転対陰極型の X 線源に、ウェーネルト電極にかかる電圧を変更することで、アノード上の電子線照射範囲を変更できるように設計されたものもある。ガラス封入管型 X 線源では、標準的なノーマル・フォーカス型管球、照射幅を細くしたファイン・フォーカス型管球あるいはマイクロ・フォーカス型管球などとして、別の商品として販売される。

参考文献 3.2

Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. & Nomura, K. (2018). “Deconvolution-convolution treatment on powder diffraction data collected with Cu K α X-ray and Ni K β filter,” *Powder Diffr.*, **33**, 80–87.