

Guest Forum

特集寄稿

2006 堀場雅夫賞 審査委員講演

X線を用いた先端科学計測の現状と将来



谷口 一雄
Kazuo Taniguchi

大阪電気通信大学大学院
工学研究科 総合電子工学専攻
教授
工学博士

X線は物を透視することができる電磁波として脚光を浴びてきたが、同時に物理現象の解明にも大いに貢献してきた。また分析分野では早くから非破壊同時分析法として注目された。X線を用いた科学計測は、X線の発生、分光、検出の3つの要素技術に支えられてきたが、近年この要素技術が一段と進んだ。進化する要素技術とこれらの組み合わせによって得られる先端科学計測の現状と将来について言及する。

はじめに

1896年にレントゲンによりX線が発見され、そのニュースが世界中に流れると、その年には3か月の乳児の透過X線像が撮られ、更に1902年には頭部の詳細な血管像が鮮明に撮影された。その後、急速にX線は医学に応用されたが、更に物理、化学にも応用され発展してきた。ここではX線分光学、小型X線装置の考古学への応用、シンクロトロン放射光を用いた科学捜査への応用、X線装置の要素技術の開発と次世代蛍光X線分析装置開発プロジェクトを紹介する。

物質の情報を取り出す

X線と物質の相互作用

X線を物質に入射すると、X線の一部は散乱・反射し、一部は吸収されて、残りは透過する。エネルギーを減じることなく散乱したX線は、互いに干渉し合って回折線として観測される。またX線が当たると内殻電子が飛び出す。この電子の運動エネルギーを測定するのが光電子分光法である。飛び出した電子の後に空孔ができ、空孔に対して上の軌道から電子が落ちてくる。そうするとエネルギー

差に相当するX線(蛍光X線)が発生し、元素の定性・定量分析に利用される。落ちてくる電子の軌道が内殻ではなく価電子帯であれば、発生したX線は価電子帯の情報を直接与える。

X線分光学

化合物では、種類の異なる原子の電子軌道が相互作用していくつかのもう少し細かい軌道に分離する、あるいはエネルギーレベルが移動するということが起こる。軌道間の電子の移動を制約する選択則があるため、X線スペクトルを測定し、いくつかのスペクトルピーク位置を比較することで、これらの電子軌道のエネルギーレベルを実験的に表現することができる。一例として、食塩(NaCl)から過塩素酸ナトリウム(NaClO₄)まで順番に酸素(O)の組成比が高くなる化合物を測定したスペクトルを示す。塩素(Cl)のM殻の3p軌道からK殻(1s軌道)への電子の移動により発生する蛍光X線のCl Kβ(3000 eV程度)では、酸素が増えると高エネルギー側にピークがシフトし、新たにピークが現れたり消えたりする(図1)。M殻の3s及び3d軌道からL殻の2p軌道への電子の移動により発生する蛍光X線のCl L_{II,III}ピーク(200 eV程度)では、高いエネルギーのピークほど高エネルギー側にシフトし、NaClO₄

では一気に強度の強いピークが高エネルギー側に現れる(図2)。酸素(O)のL殻の2p軌道からK殻(1s軌道)への電子の移動により発生する蛍光X線のO K α は、ピーク位置の変動は比較的少ない(図3)。これらのデータから価電子帯の電子構造を示す一つのダイアグラムが作成できる(図4)。このような解析は、例えば電気伝導度は良いが熱伝導度は悪くしたいなど、ある目的の物質を作りたい場合などに利用できる。

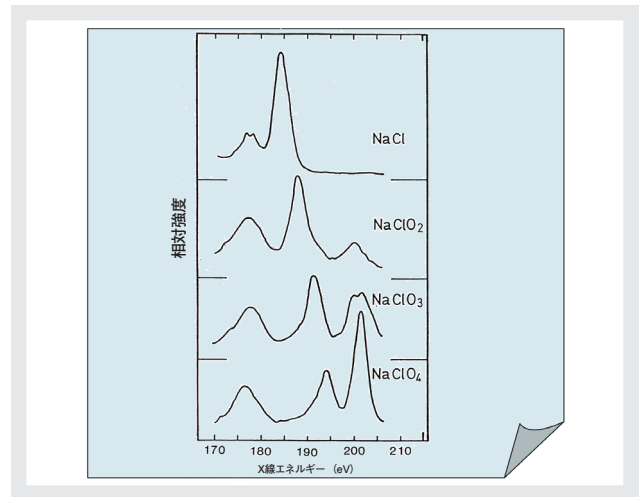


図2 Cl L_{II,III}スペクトル

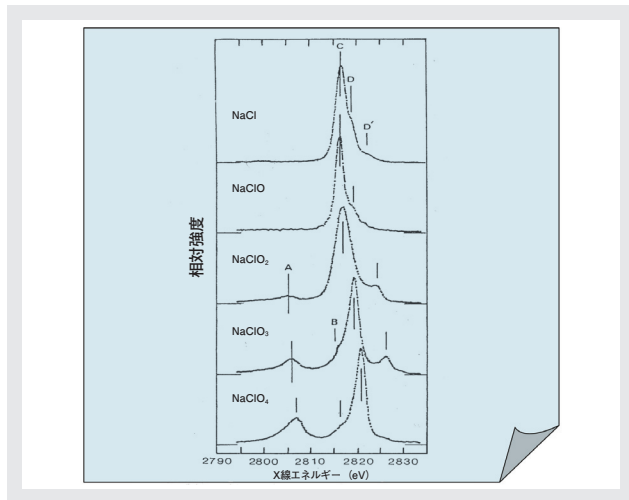


図1 Cl K β スペクトル

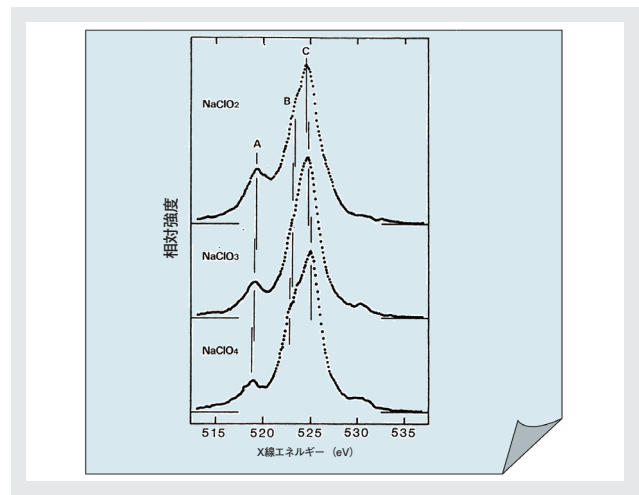


図3 O K α スペクトル

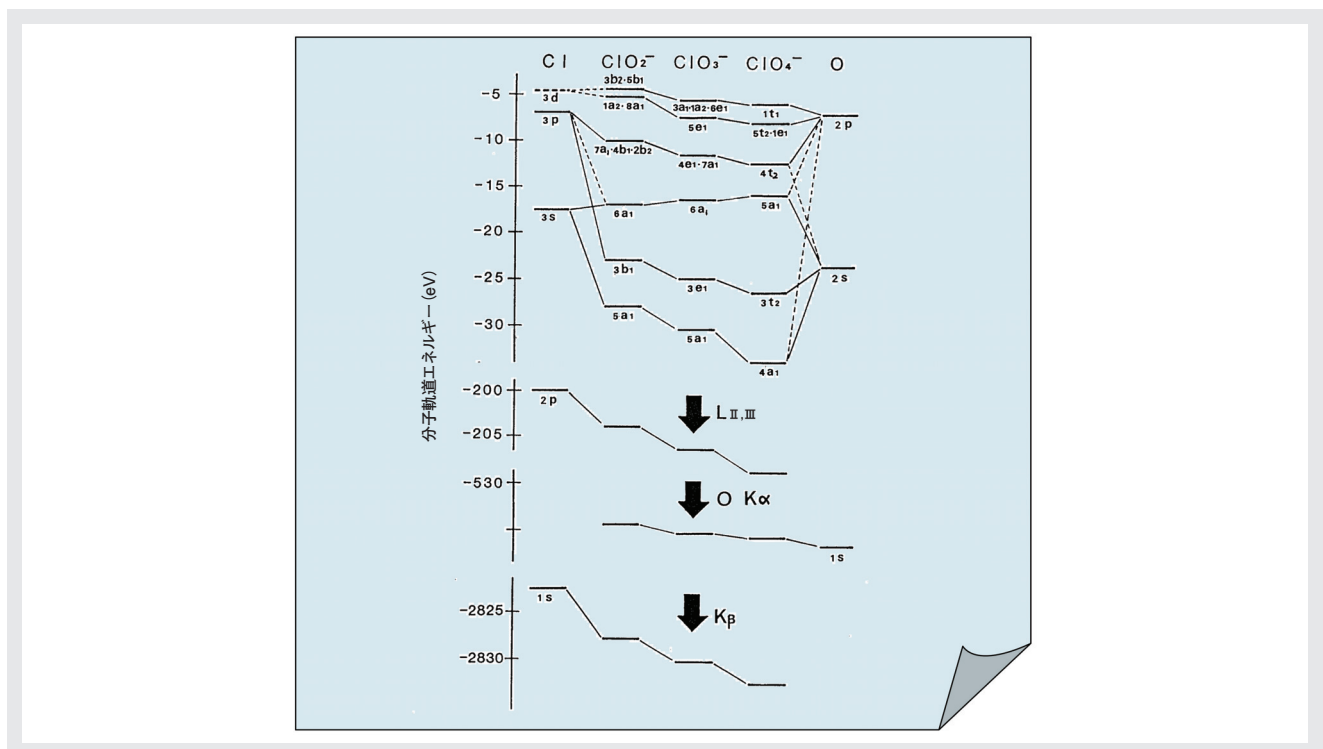


図4 価電子帯電子構造

このようにX線分光学により物質の電子構造を解明しようと研究を行ってきたが、市販の装置をそのまま使って実験することはできなかった。Cl K β のピークシフトを測定するためには、高い分解能を得るために2つの結晶を組み合わせた高エネルギー分解能タイプの分光器を作らなければならなかった。200 eV程度のCl L $_{II,III}$ を分光しながら検出するためには、分光素子や検出器の問題を、自分で解決しなくてはならなかった。このようなことから、X線管や検出器など、いくつかの要素技術を自分で手がけるようになった。

Li K吸収スペクトル

究極の測定というのはリチウム(Li)で、今までX線を用いて分析できるのは、原子番号の低い元素はせいぜい炭素(C)かボロン(B)までであった。原子番号3のLiはX線とはなじまない元素であったが、LiのX線スペクトルを測定するといろいろな情報がわかる。例えばピーク位置から電気陰性度などの情報が得られる。今までLi電池の解析をしようとすると、Li電池の相手側の元素が何であるかということから調べるしかなかったが、放射光を用い全電子収量法で、Li K吸収の測定に成功した。図5に示すように、ほんの少し構造が変わるだけでスペクトルがずいぶん変わる。このスペクトルを分子軌道計算で解釈し、充電や放電過程の研究を行ってきた。X線で充電電池内のLiの直接観測は世界で初めての試みであったので、高い評価を受けた。

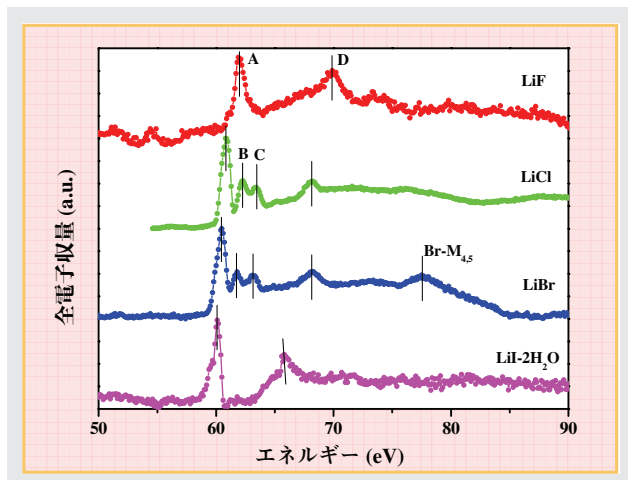


図5 種々のリチウムハロゲン化物のLi K吸収スペクトル

可搬型蛍光X線分析装置

こういう基礎的な研究をしているうちに、現場で分析できる蛍光X線分析装置について相談を受けた。励起X線源、分光集光素子、検出器回路計などを改善できれば、小型にできることから、可搬型蛍光X線分析装置の開発に取り組むことになった。

現場に持ち込んで測定することのできる装置を開発した時、最初に目をつけたのはエジプト考古庁であった。分析しなければならないものが大量にあり、しかも一切破壊せずに分析したいという要望に応えるものであったことで、ネプセンの木棺やアメンエムハトのステラの塗料など貴重な考古学資料の分析に用いることができた。図6に、ネプセンの木棺を現場分析している写真を示す。



図6 ネプセンの木棺の現場分析

科学捜査への応用

和歌山カレー事件での中井先生の鑑定に対し、証拠をきちっと保全するという観点で弁護側からクレームがついた。そこで裁判での証拠として取り上げられるような条件を整備していこうということで、再鑑定することになった。大きな論点は、容疑者の台所にあったプラスチック容器、夏祭り会場で捨てられていた紙コップ、夏祭り会場に提供されたカレー中の亜ヒ酸が同一であるかどうかであったが、試料のサンプリングから測定まで全て3者(弁護側、裁判所、検察側)立会い。問題があればその場で質問を受けるなど、放射光実験施設のなかで法廷を開くような形で進めた。紙コップは最初に持ち込まれた保健所で煮沸消毒した上で洗浄されていたが、底ふたの継ぎ目に残存した微量の亜ヒ酸を見出した。カレーについてはCTスキャンでヒ素を探索し、亜ヒ酸の結晶を見つけ

ることができた。このようにしてサンプリングした亜ヒ酸を、シンクロトン放射光による蛍光X線分析で不純物の分析を行い、プラスチック製容器と紙コップについては同種の亜ヒ酸、カレーについては同類の亜ヒ酸であると結論した。

開発中のX線計測の要素技術

多重励起X線管

放射光を使うのは特殊な測定であるので、放射光を使わない実験室レベルで極限状態の分析を追求するために、いくつかの取り組みをしている。その一つとして、幅広い

元素を効率よく励起できる多重励起X線管を開発中である。陽極にターゲットを複数並べ、ベローを介して外から陽極を動かすことで、測定元素に応じてその元素を効率よく励起するターゲットに切り替えることができるX線管である(図7)。

微小焦点用電子銃

焦点サイズの小さい輝度の高いX線管の開発を目指している(図8)。小さな領域からX線を発生させ、なおかつ50 W程度の大きな強度のX線管を作りたい。従来、50 W程度のX線管では、焦点サイズの小さいもので50 μm程度が限界であった。しかし簡単な電子レンズの組み合わせ

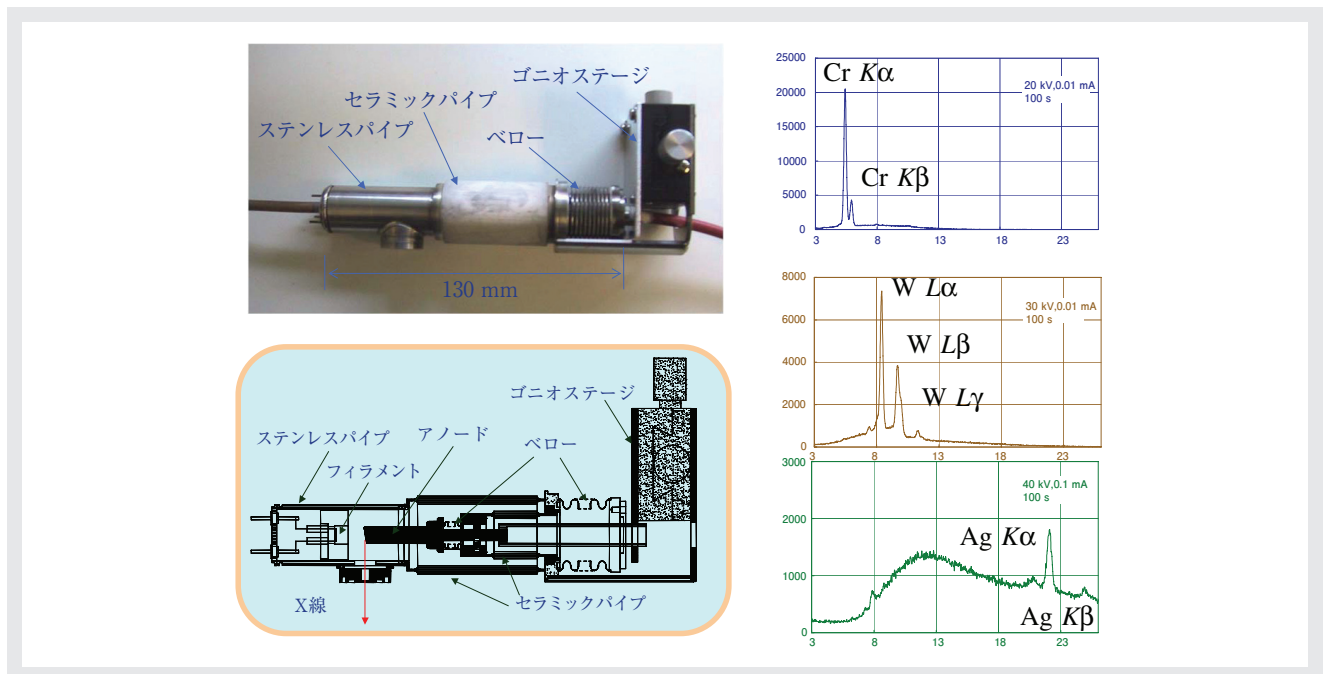


図7 開発中の多重励起X線管
X線管の構造とそれぞれCr, W, Agターゲットに切り替えた時にX線管から出射されるX線スペクトルを示す。

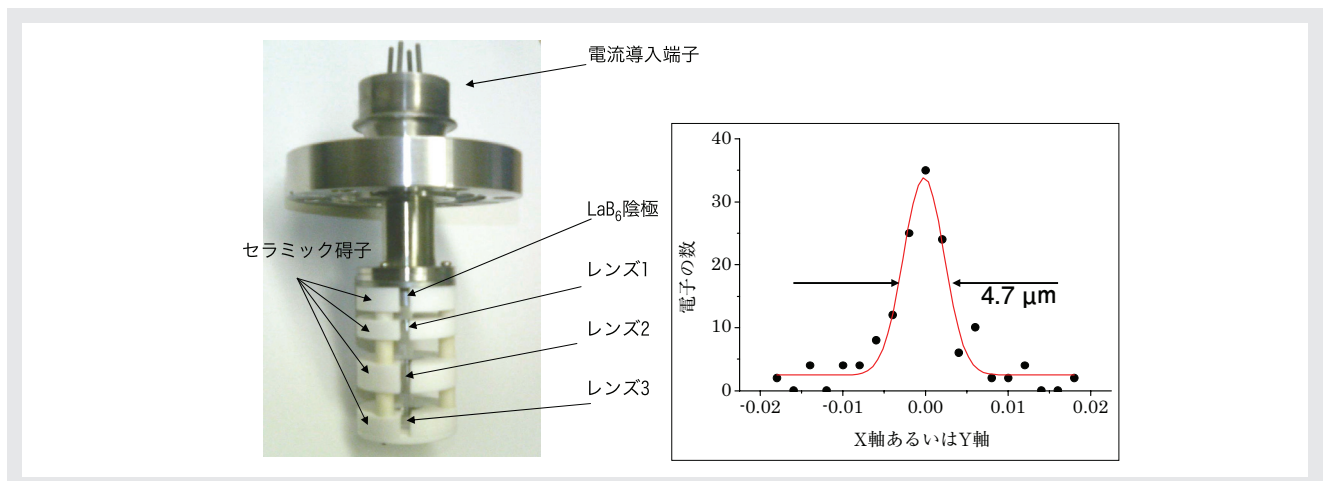


図8 微小焦点用電子銃

せで4.7 μm にフォーカスすることが可能である。50 μm からたった一桁しか小さくなっていないと言われるかもしれないが、輝度という意味では二桁上がり、微小部の測定用に有効である。

二重湾曲型分光素子(DCC)

X線を集光しながら分光するため、円筒状の結晶の円周部分で分光する素子を開発したが、更に強度を高めるために、結晶の面全体で分光する素子を開発した。これはヨハン型の分光結晶を円筒に巻いたような形状の、二重湾曲結晶を用いる分光素子(DCC)である。図9に製作装置と二重湾曲結晶を示す。15 μm 程度の厚みのSi結晶を湾曲した形状に押し付けて接着するものであるが、接着剤では精度に限界があり、30~40 μm 程度にしか集光できない。そこで最近では、 SiO_2 ガラス上にSiを陽極接合する方法を試みている。この結果、管球からの発散X線は

集光単色化され、ピーク強度は2400倍高くなることを確認した(図10)。

X線検出器

ドイツのKETEK社と合同で、大きな面積の検出器を製作する作業に入った。有効面積が100 mm^2 で、直径が22 mmのところに取り、たばこの箱より少し大きいくらいの検出器である(図11)。現状、大型のSi(Li)検出器よりも良いエネルギー分解能131 eV(Mn $K\alpha$ 5.898 keVピークの半値幅)が得られている。更に分解能よりも重要な特性として、ピーク位置から低エネルギー側に広がる裾の長さ(バックグラウンド)があるが、ピーク値/バックグラウンド比(PB比)として>7000を実現した。液体窒素を使わないペルチェ冷却の検出器で、現在、開発はここまで進んできている。

シリコン(Si)を使った検出器ではエネルギー分解能

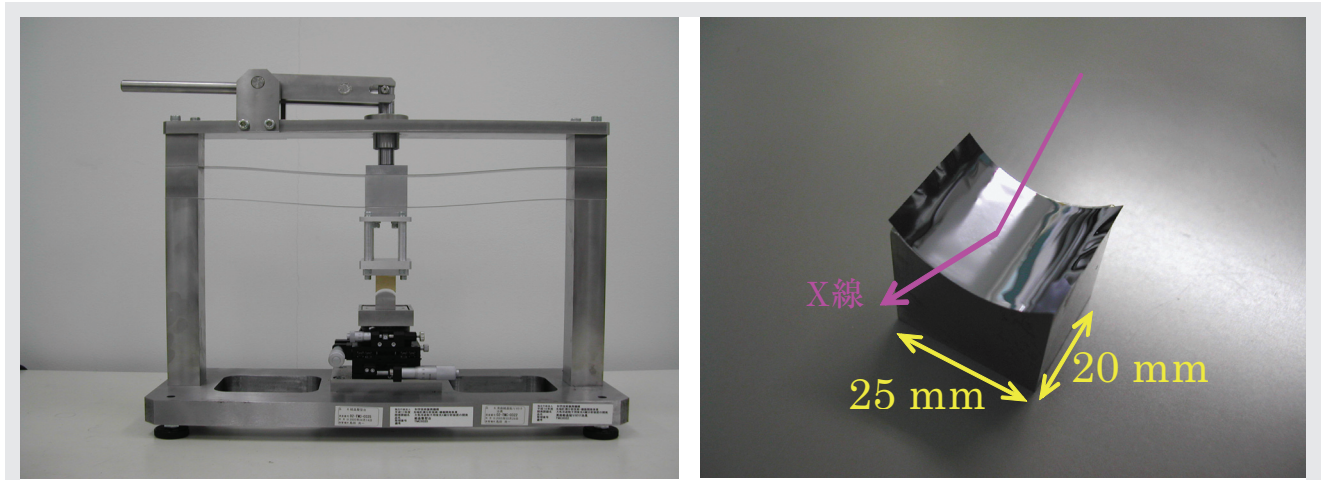


図9 結晶押し付け装置と作製した二重湾曲結晶

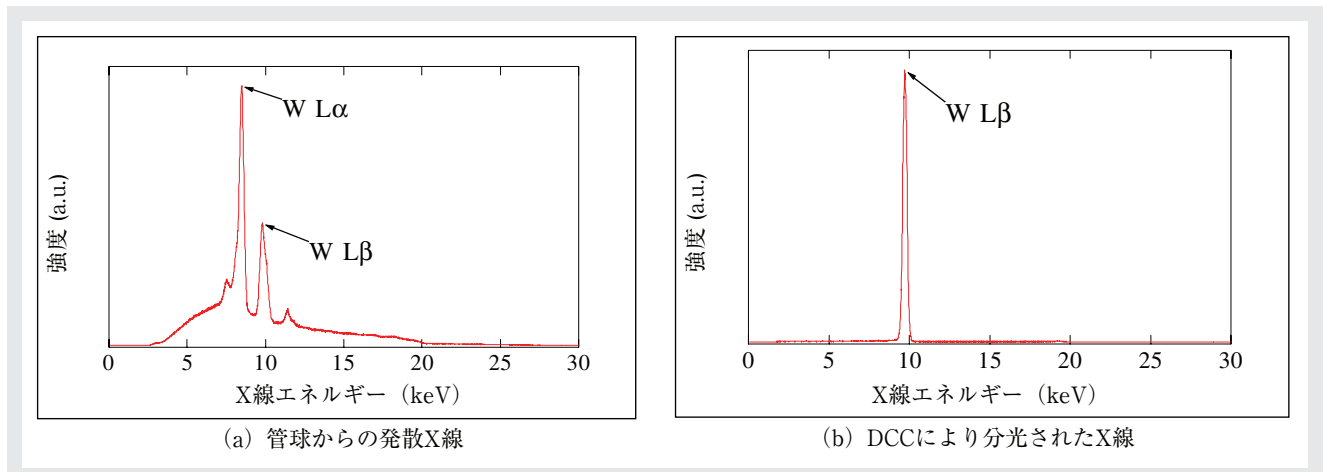


図10 DCCによる分光・集光

130 eVが限界であるため、究極の検出器として、10 eV以下のエネルギー分解能が得られる超伝導転移端マイ

クロカロリメータ(TES)と直列接合型超伝導トンネル接合検出器を開発中である。



図11 シリコンドリフト検出器(SDD)

マイクロカロリメータ(TES)

電気抵抗が急激に変わる超伝導転移端の温度に冷却した物質にX線を照射すると、X線が熱エネルギーに転換して温度が変化し、電気抵抗が大きく変化することを利用したX線検出器である(図12)。SII社が素子開発とシステムの開発を行っている。エネルギー分解能6.6 eVで、Mn Ka1とMn Ka2の分離を確認した(図13)。

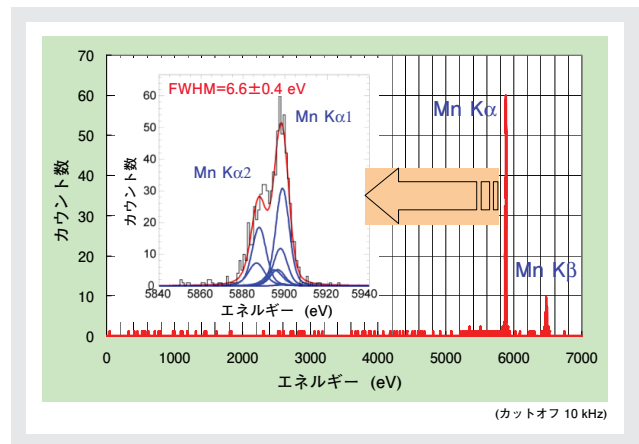


図13 TESの評価

マイクロカロリメータ

X線を熱エネルギーに変換し、電気信号としてエネルギーを測定

Transition Edge Sensor (TES)
超伝導転移端を利用した温度計

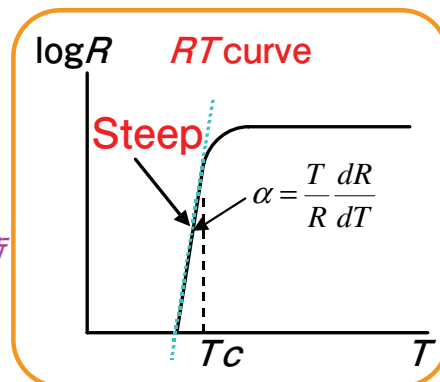
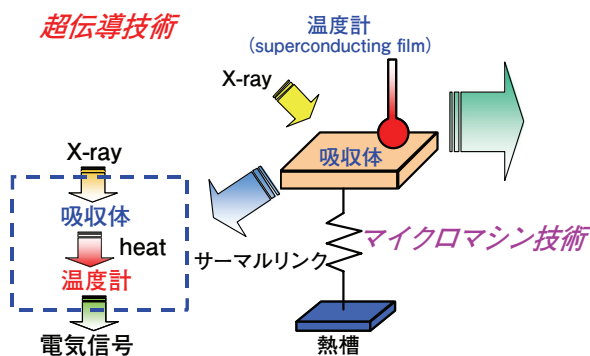


図12 マイクロカロリメータ原理

直列接合型超伝導トンネル接合(STJ)検出器

超伝導トンネル接合検出器は、2つの超伝導体膜の間に1 nm程度の絶縁膜を挟み、X線によって超伝導体中で励起された電子をトンネル効果で信号電流として取り出すものである。

この単接合検出器は薄膜であるためエネルギーの高いX線の検出効率が低く面積も小さいので、基板上に多数の超伝導トンネル接合を直列に接続し、基板がX線を吸収

して発生するフォノンを利用する直列接合型を、倉門先生が中心となって開発中である。

現状は図14に示すように、0.4 mm厚のサファイア基板を用いて、 ^{55}Fe からのMn K α の分解能が258 eVと良いデータではない。しかし分解能改善の余地は大きく、更にサファイア基板の厚みは増やすことができるため、100 keVまでのX線を効率よく検出できるものが作れると期待している。

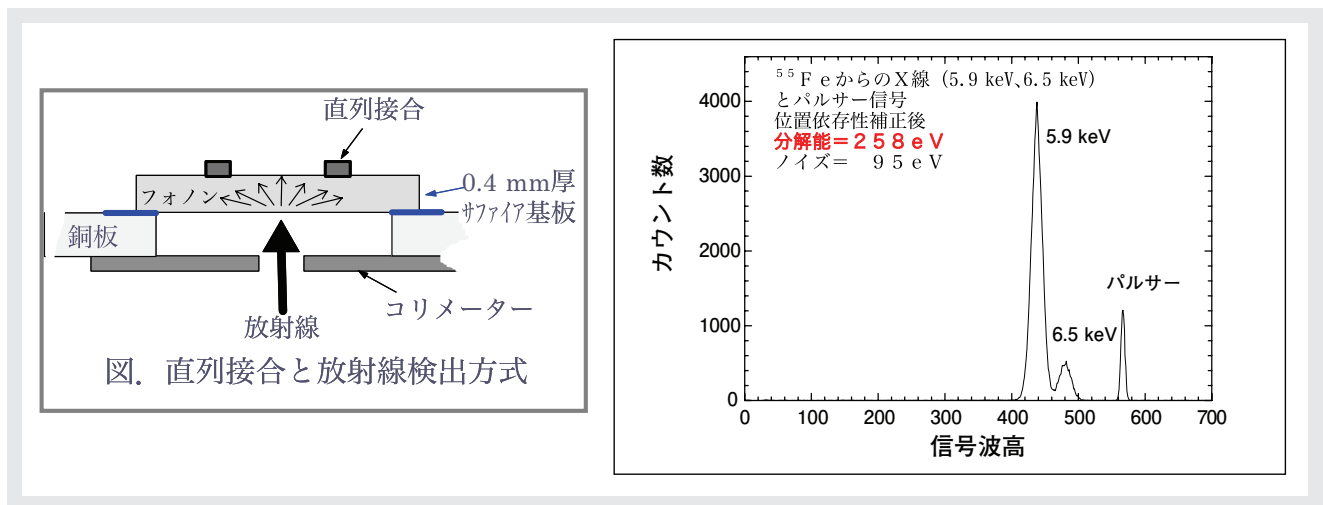


図14 直列接合型STJによるスペクトル

大気浮遊粒子の蛍光X線分析

微小粒子計測—南極大陸観測計画

南極大陸の氷床を掘削し、過去の南極の大気中の微粒子、宇宙塵を計測することにより、過去の気候変動(氷河期、間氷期)の原因を解明するプロジェクトが進行中である。3000 m掘削すると100万年前までの氷が得られる。氷の中には宇宙からきた塵や地球の大気変動によって発生した埃が雪となって閉じ込められているため、氷床コアを分析することで地球の歴史、宇宙の歴史をひも解くことができる。図15に黒い帯が見られる時期の氷床コアの一部を示す。この黒い部分は数十年ほど地上に太陽の光がほとんど来ない時期に相当し、その微粒子の分析から、氷河期出現が火山噴火に起因するか、隕石に起因するのかを解明し、また氷床コアの成分分析から、過去の気候変動が海洋起因、火山起因、隕石起因かを解明する。これらの情報により将来の気候変動予測が可能になる(図15)。

大気浮遊粒子用蛍光X線分析装置の開発

非常に小さなところに目に見えない宇宙の塵がたくさんあり、これを一つ一つ分析することを目的として、直径50 nmの一粒子計測が可能で、微粒子中のfg(10^{-15}g)の定量分析が可能な、大気浮遊粒子用の超高感度蛍光X線分析装置を開発中である(図16)。

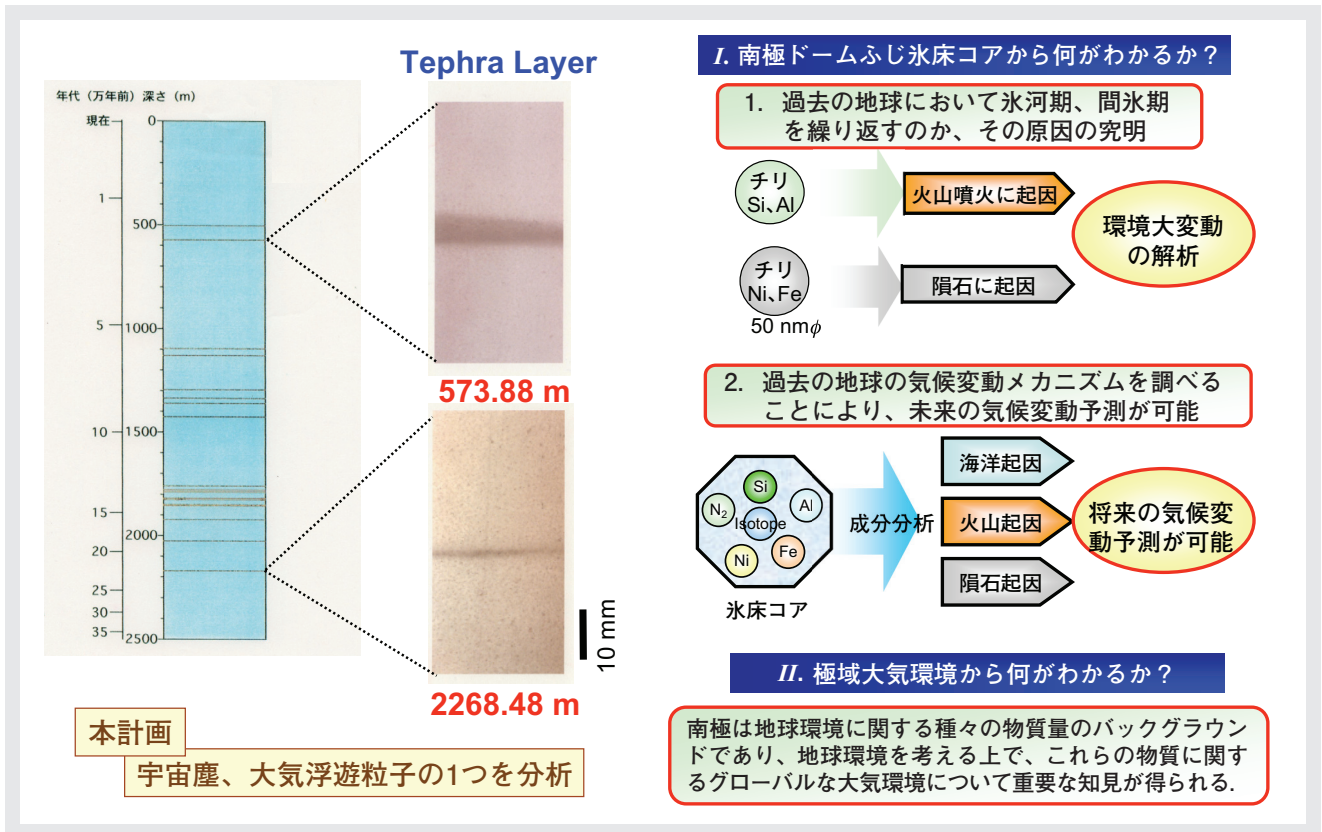


図15 南極大陸における大気浮遊粒子の定性・定量分析

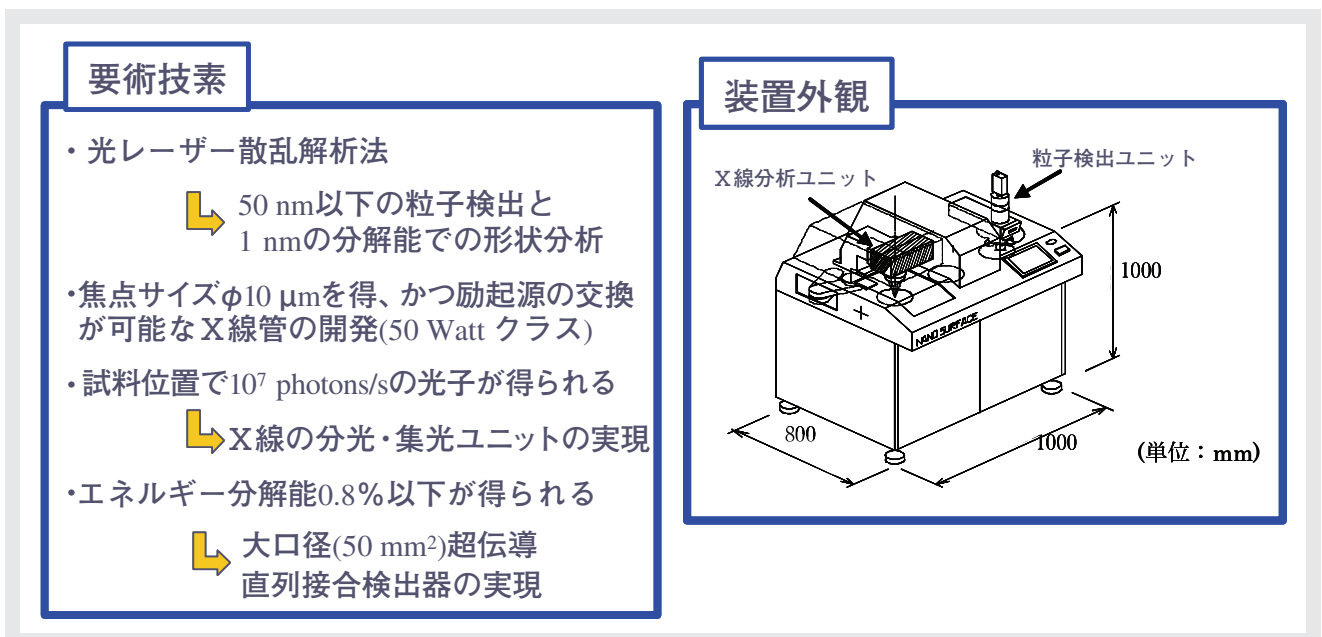


図16 大気浮遊粒子用超高感度蛍光X線分析装置

おわりに

X線計測の要素技術の発展と共に多様なX線分析装置が開発され応用されてきた。蛍光X線分析装置を中心として開発した装置と応用、および開発中の装置と応用を紹介した。これからも、先端科学計測の拡大に微力ながら

寄与していきたい。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2006年5月30日)より抜粋>