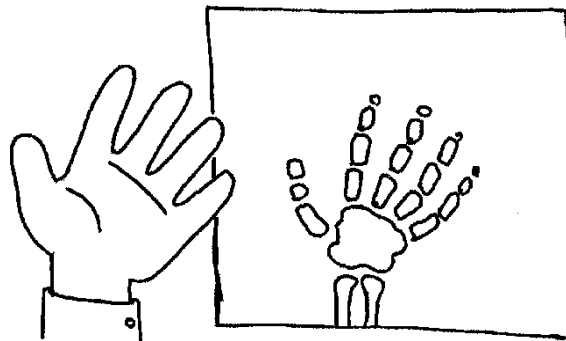

5.1 蛍光X線って何だろう？

『蛍光X線』といえば、まずレントゲン撮影でおなじみの「X線」を思い起こす人が多いでしょう。X線は1885年、レントゲン（W. C. Röntgen, 1845-1923）が放電管の研究中に偶然発見した放射線です。彼は実験中、放電管が覆ったスクリーンが光っているのを発見し、さらに放電管とスクリーンの間に物体を入れるとスクリーンにその影が映ることに気づきました。

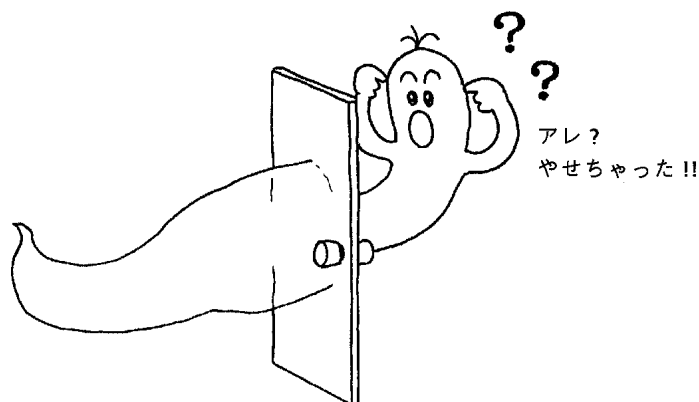
その後、自分の手を透かしてこの現象を確認したことは有名であり、彼がレントゲン撮影の初体験者だったといえます。



5.1.1 X線の性質

このように、X線は物質を透過する性質があります。

また、透過する際に、物質を構成する元素によって吸収される性質もあります。



物質を構成する元素の原子番号が大きいほど、この吸収効果は大きくなり、この物質がレントゲン撮影に利用されています。

それでは、人体のレントゲン撮影を例として説明します。

まず、人体を構成している成分を、
骨（構成元素はカルシウム Ca 原子番号 20）
水分（ H_2O ） 筋肉（構成元素はC, H, Oの有機物などの軽元素）
であるとしします。
水分や筋肉の部分は原子番号が小さいため、X線はほとんど吸収されずに、
人体の向こうに置かれた写真乾板を感光します。一方、骨のある部分では吸
収効果を受けて写真乾板までX線が届きませんので、その部分は感光されま
せん。
その結果、写真にすると骨の形状が浮かび上がり、骨が折れているとか、折
れていないといった診断ができるのです。
物体によるX線の吸収は、原子番号に依存するだけでなく、照射するX線の
波長や物体の厚さ、物体を構成している元素の比率にも依存します。

このようなX線透過の性質は、身近な例としては医療用のほかに、空港搭乗口で見かける
ハイジャック防止用の手荷物検査装置で利用されており、さらには高価な美術工芸品や国
宝球の発掘物をまったく傷つけずに調査・鑑定できる非破壊検査法として文化財保護の分
野でも広く利用されています。

X線には、透過と吸収の性質のほかに、もうひとつ重要な性質があります。それは、X線
を照射すると、その物質を構成している元素のX線をたたき出す励起の性質です。このよ
うにしてX線によって励起されたX線を蛍光X線とよびます。



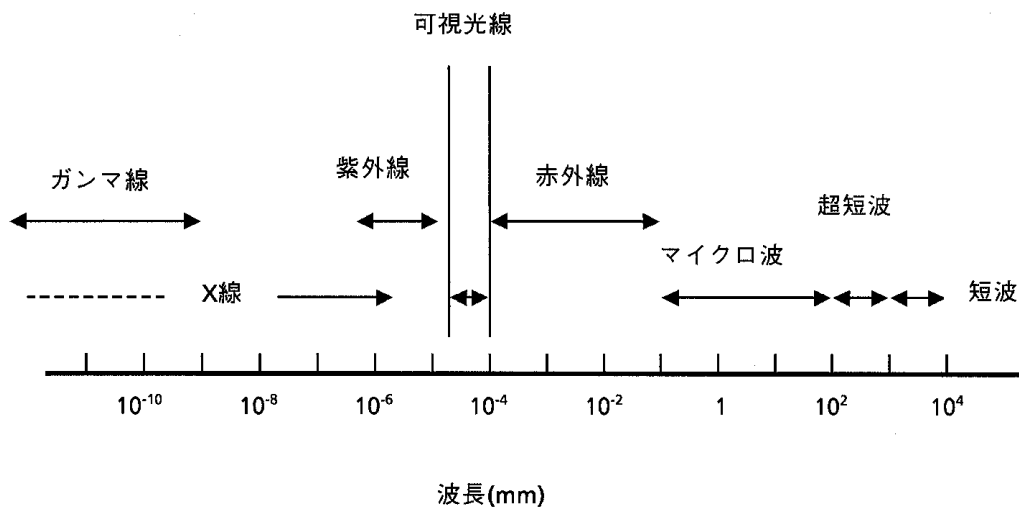
指紋が個人によってそれぞれ異なり、犯罪捜査の際に、現場に残された指紋を調査するこ
とによってその指紋が犯人逮捕の重要な証拠となるように、物質から発生する蛍光X線も、
元素固有のエネルギー（波長）を持っているため、X線エネルギーを調べることによって、
未知試料の材質を分析（定性）することができます。

5.1.2 X線のエネルギー

X線は、私たちが日常太陽から燦燦と浴びせられている太陽光線（可視光線や紫外線）や電気こたつの赤外線と同じ電磁波の一種です。

電磁波とは、「電解と磁界の強弱が空間を伝播する波動」のことであり、それぞれ特徴的な波長（ ）と振動数（ ）を有します。

電磁波におけるX線の波長領域は下の図で表せます。



波長領域図

X線は、可視光線や紫外線に比べて、短い波長（ 10^{-12} から 10^{-8} m程度）を有しています。波長（ ）と光子エネルギー（ E ）は次式のように反比例しています。

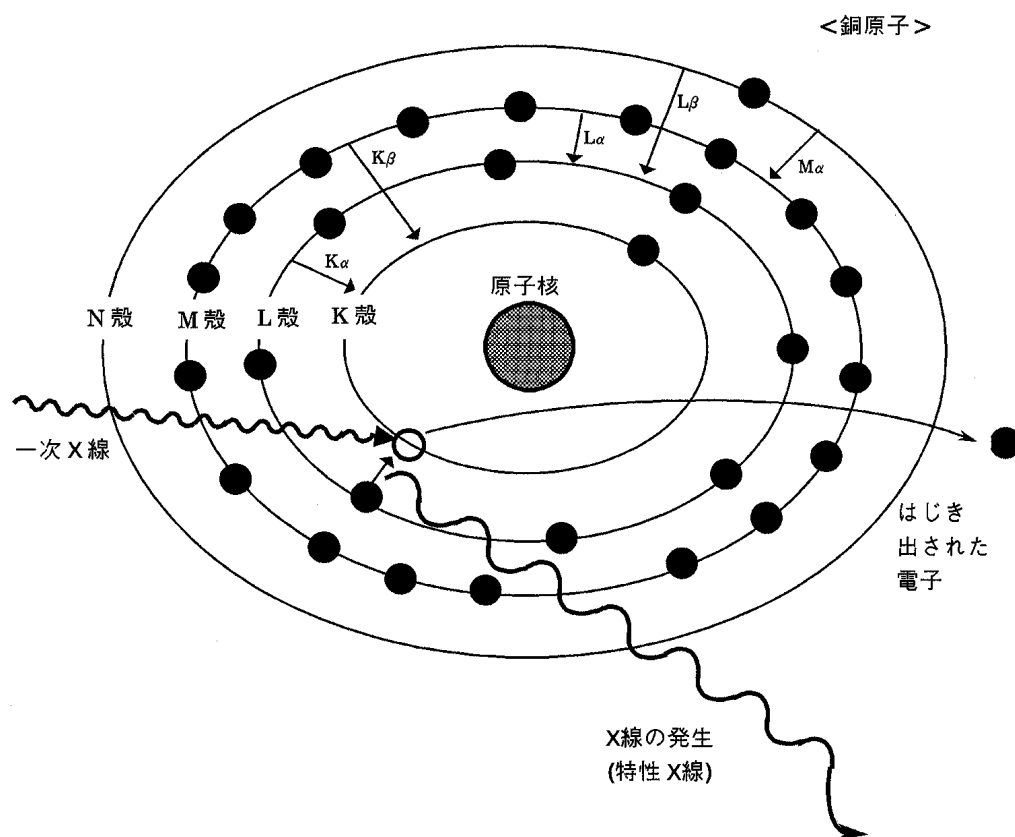
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

ここで、 E は光子一個のエネルギー、 h は比例定数で特にプランク定数と呼ばれており、 c は光の速度です。

この式からわかるように、可視光線や紫外線に比べてX線のエネルギーは高いということが出来ます。

5.1.3 X線の発生

「5.1.1 X線の性質」の項目で、物質にX線を照射すると蛍光X線が発生し、そのX線エネルギーが元素ごとに固有の値を持っていることにすでに触れましたが、これを模式的に図示します。



蛍光X線の発生

これは銅の原子を示しています。中央に陽子、中性子からなる原子核があり、これは正の電荷を帯びています。そのまわりを、ある一定の間隔を保ちながら29個の電子（負の電荷をもつ）がぐるぐると回っています。

原子は、通常、陽子と電子の数が同数で中性の状態となっています。

電子は、内側からK殻、L殻、M殻、...と入る場所と個数が決められています。電子の個数は原子番号と同じであり、K殻、L殻、M殻、...と原子核との距離（結合エネルギー）は原子番号に比例して大きくなります。

X線または電子線を物質に照射すると、上図のように内側の軌道電子（K殻）がある確率で弾き飛ばされます。内側に電子が飛び出した後の空席が生じると、原子としては非常に不安定な状態になります（これを励起状態といいます）。そこで、安定な状態に戻るため

に、外側の電子が空席を埋めるように落ちてきます。そして、それと同時にその軌道間のエネルギー差が電磁波すなわちX線として放出されます。

たとえば、L殻電子がK殻の空席を埋める場合はK α （ケイアルファ）線が、また、M殻電子がK殻を埋める場合にはK β （ケイベータ）線が放出されます。これらのX線のエネルギーには次の関係があります。

$$E(K\beta) > E(K\alpha)$$

また、それぞれの発生確率は、原子番号にもよりますがおよそ、

$$I(K\beta) : I(K\alpha) = 10 : 1 \sim 2$$

となっていて、これはそれぞれのX線の強度比を現しています。

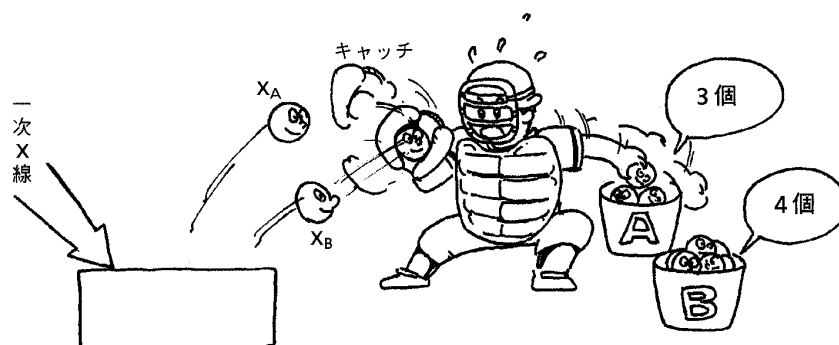
なお、X線管球から発生して試料に照射されるX線を一次X線と呼び、一次X線を照射することによって試料から出てくるX線を二次X線、または蛍光X線とよびます。

本装置では、蛍光X線強度を測定して膜厚を求めています。

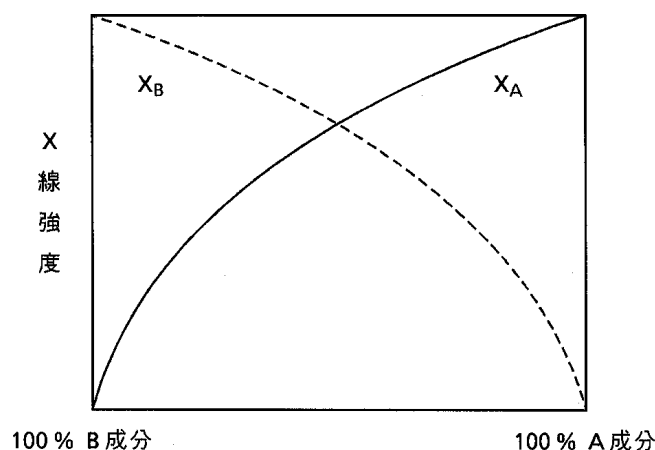
5.1.4 X線の強度

X線強度とは、可視光線という明るさに相当し、単位時間あたりのX線光子の数（cps; counts per second）で表現され、この値は『計数率』と呼ばれます。

X線強度は、物質中に含まれる各元素の量に依存します。



上図のように、元素Aと元素Bからなる物質に一次X線を照射すると、元素Aの蛍光X線（ X_A ）と元素BのX線（ X_B ）が同時に発生します。前述のように、各元素からのX線エネルギーが固有の値を持っていますので、各々弁別して独立にX線強度を測定することができます。このとき、物質中の元素Aおよび元素Bの成分比が変化すると、 X_A と X_B の強度も変化します。



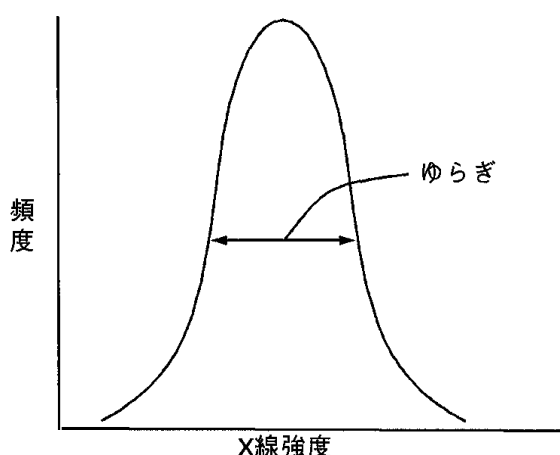
この現象を利用して、合金や溶液中の各成分の濃度（定量）分析が行えます。

同様に、たとえば2層の膜厚測定の場合でも、素材および各層の原子番号が異なる限り、それぞれのX線を区別することができますので、膜厚に比例してそれぞれのX線強度が変化する現象を利用して、各層の膜厚を求めることが可能となります。

5.1.5 X線の統計変動

本装置で行うようなX線計測では一般的に、ほかの分光測定では問題とならない、『統計変動』という誤差が生じます。

仮に非常に安定した装置でまったく同じ試料のX線強度（カウント数） I を一定時間ずつ測定しても、各回の測定ごとにそのX線強度は少しずつ異なり、それらのX線強度の平均値 I_{AVE} の前後に“ゆらぎ”を持ちます。この“ゆらぎ”は、各測定ごとに予測することができないという意味では不規則ですが、“ゆらぎ”自体は確率分布しているという規則性を示します。この“ゆらぎ”を統計変動といいいます。



このゆらぎは、「5.1.3 X線の発生」で説明した、内側の電子の空席を外側の電子が埋める際に、どの殻からの電子が落ちてくるかという確率現象と同様のものです。

X線の統計変動は経験的に、X線強度 I の平方根 \sqrt{I} 程度になることが知られており、要求精度（繰り返し再現性）に対する測定時間の決定の際や、データ処理の際には必ず考慮しなければなりません。

とくに、X線計測による測定データを利用して品質管理を行う場合には、この統計変動による誤差を考慮する必要があります。

X線強度の統計誤差の絶対値は、 \sqrt{I} に比例して増大しますが、相対的な誤差は、

$$\frac{\sqrt{I}}{I} = \frac{1}{\sqrt{I}}$$

のように、X線強度（カウント数）の増加に伴って減少します。

同一試料でX線強度を増やすためには、測定面積を大きくするか、測定時間を長くするかありません。これらの因子は平方根の中に入りますので、たとえば測定時間を4倍にしても4倍の精度（繰り返し再現性）向上は得られず、相対精度は2倍（ $\sqrt{4}$ 倍）となります。

本装置では、測定結果の表示や印刷の際に、“測定値 ± E.dev”の表示形式となっており、このE.devは、X線強度の統計変動から目安として推定した1の膜厚測定誤差になります。