



# 展 TENBO 望

## ミュオン特性 X線測定による 元素分析手法の開発



久保 謙哉

Kubo Kenya

(国際基督教大学 教養学部)

### 1 はじめに

“卵を割らずにゆで卵か生卵かを見分けよ”というクイズがあるが、物体を傷つけずに内部の組成を知る方法があるだろうか。物質科学では、対象とする物質の元素組成を正確に知ることから研究が始まる。多くの元素分析法が開発され続け、それぞれの特徴を生かして分析が行われている。一般に物質の組成分析の筆頭はICP（誘導結合プラズマ）だろうが、ICPの分析試料は溶液になっている必要があり、対象試料が固体の場合は試料の一部を採取して溶解する必要がある。EPMA（電子線マイクロアナライザ）やPIXE（粒子線励起X線分析）のようなX線を測定する方法では、多元素を同時に試料を破壊せずに分析することができる。しかし対象から放出されるX線が試料中で自己吸収されるために、深さ方向に分析できる範囲は限られている。NAA（中性子放射化分析）も多元素同時分析法であり、透過力の高い中性子を使うために試料全体の平均化された組成を分析することができるが、物体内部だけの情報を直接得ることはできない。本稿ではミュオンX線を使うことによって、試料の特定の部位の元素組成を、非破壊的に多元素同時分析する手法

の開発を紹介する。特に深さ方向の選択性は、表面が錆でおおわれていたりめっきを施された貴重試料の内部の元素組成を、サンプルを採取することなく測定する可能性を示し、壊すことができない貴重な試料の分析についての応用が期待される。

### 2 ミュオンX線測定による元素分析の原理

ミュオン（ $\mu$ 粒子）は素粒子の一種であり、電子と同じレプトンに分類される。電荷は $-1$ 、スピン $1/2$ 、寿命 $2.2\ \mu\text{s}$ という性質を持つ。質量が $105.6\ \text{MeV}c^{-2}$ と電子の207倍、陽子の $1/9$ であることがこの粒子の物質科学での利用法を特徴付けている。正の電荷を持つ $\mu^+$ は $\mu\text{SR}$ 法という物質科学で広く用いられている実験手法を提供するが、本稿では負電荷を持つ $\mu^-$ のみに焦点を当てる。 $\mu^-$ は原子核とミュオン原子を形成する。通常の原子（以下、電子原子と呼ぶことにする）は負電荷を持つ電子が原子核の周りを軌道運動しているに対して、ミュオン原子では $\mu^-$ が原子核の周りを運動している（図1）。電子原子に電子の原子軌道があるように、ミュオン原子にはミュオン原子軌道があり、電子原子とまったく同じように $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、

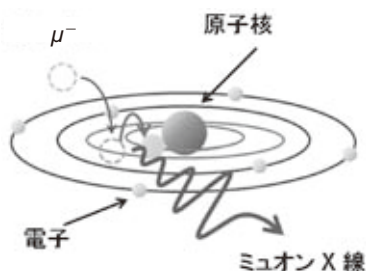


図1 ミュオン原子の形成とミュオン X 線の発生

表1 ミュオン X 線エネルギー (keV)

元素	K <sub>α</sub>	K <sub>β</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>β</sub>
C	76	89	14	19
O	134	158	25	34
Al	347	422	66	89
Fe	1,256	1,704	264	357
Cu	1,513	2,126	307	444
Pb	5,966	8,466	938	1,372

3p 等と分類される。ところで、 $\mu^-$  は電子より 207 倍重いので、ミュオン原子軌道のエネルギーは対応する電子原子の軌道のエネルギーの 207 倍となる（ただし 1s 軌道のような原子核近傍の軌道では相対論効果が効いてくるので少し小さくなる）。

物質中に入射した  $\mu^-$  は、電子による減速を受けて次第に運動エネルギーを失い、ついには停止し、その付近の原子の原子核に捕獲されてミュオン原子を形成する。捕獲初期には  $\mu^-$  は主量子数の大きな軌道（原子核から遠い軌道）にあるが、次々と軌道間を遷移して原子核に近付き、ついには 1s 軌道に至る。この軌道遷移の過程で軌道エネルギーの差に相当する光子（ミュオン X 線）が放出される。前述のようにミュオン原子の軌道エネルギーは電子原子の軌道エネルギーの 207 倍なので、軌道間の遷移に伴うミュオン X 線は、対応する電子原子での電子遷移による電子 X 線の 207 倍のエネルギーとなる。例えば、結晶構造解析でよく使われている Cu の電子 X 線である Cu K $\alpha$  線のエネルギーが 8.0 keV なのに対して、対応する  $\mu^-$  Cu ( $\mu^-$  が Cu の原子核に捕獲されてできたミュオン銅原子) の K $\alpha$  線は 1,510 keV である（表 1）。これは  $\gamma$  線領域のエネルギーであり物質に対する透過力が大きく、物質内部深くで放出されたものも、表面まで到達して測定することができる。また、EPMA 法では Na より原子番号の大きな元素を分析することができるが、それより原子番号の小さい元素では X 線のエネルギー

が小さく、通常の装置では測定できない。これに対してミュオン X 線は、 $\mu^-$  C（ミュオン炭素原子）の K $\alpha$  線で 75 keV であり、これは電子原子でいえば鉛の K $\alpha$  線に対応するようなエネルギーの光子が放出されるため、軽い元素の分析も可能である。

$\mu^-$  が荷電粒子であることと、ミュオン X 線のエネルギーが高いことを利用すると、試料に  $\mu^-$  ビームを照射してゲルマニウム半導体検出器のようなエネルギー分解能の高い  $\gamma$  線検出器でミュオン X 線を測定することにより、以下のような特徴を持った非破壊元素分析ができる。(1) ミュオン X 線は特性 X 線なので、エネルギーが分かれば放出した原子核の原子番号が分かる。(2)  $\mu^-$  が物質中に停止すると必ずミュオン原子を形成するため、すべての元素に対して感度がある。なお、ミュオン X 線が放出される時間スケールは ps から ns のオーダーで  $\mu^-$  の寿命に比べてはるかに短く、X 線放出までの間の  $\mu^-$  の壊変は考慮しなくてもよい。(3)  $\mu^-$  は荷電粒子なので、エネルギーが決まれば飛程が決まり、入射エネルギーを制御することにより物質中での停止位置の深さを制御できる。現在利用可能なミュオンビームでは、アルミニウムで 5 cm 程度の深さまで  $\mu^-$  を打ち込むことができる。さらに、ビームを走査することにより、三次元元素濃度分布を得ることができる。(4) 1 個の  $\mu^-$  がミュオン原子を形成すると、必ず 1 個以上のミュオン X 線が放出されるために効率が高く、少ない個数で分析が

できる。少数の照射粒子数で分析可能で、経験的にも残留放射能は無視できる。(5) ミュオン原子の形成確率 ( $\mu^-$  捕獲率) は大まかに原子番号に比例しているため、元素間の検出感度はそれほど変わらない。(6) 大気環境下で試料の測定ができるので、真空下に置けない試料や大型の試料の測定も容易である。(7) 同位体間でミュオン X 線のエネルギーが異なるので、原理的には同位体分析も可能だが、光子を計数する方法では質量分析法の精度には及ばない。(8)  $\mu^-$  捕獲率には化学効果があることが知られている。将来的には非破壊で化学形まで含めた分析が可能になるかもしれない。

以上のように多くの利点のあるミュオン X 線による元素分析法だが、これまでの研究例は非常に少ない。H. Daniel らが生体系への応用を考えて軽元素の分析を提唱した程度である<sup>1-3)</sup>。ミュオンビームが加速器施設でしか得られないことから、主として物理系の研究者に用いられてきており、分析化学者等に知られずに来たことが、分析への応用が進んでいない原因と推測している。

### 3 実験施設

ミュオンは宇宙線の成分として手のひらほどの面積なら毎秒 1 個程度通過しているが、この強度では物質科学の研究には少なすぎるので、ミュオン生成に特化した施設が作られ、ミュオンビームを利用した研究が行われている。我々は、まず高エネルギー加速器研究機構にあったミュオン施設 (KEK/MSL) で初期的な研究を開始した<sup>4)</sup>。同施設の閉鎖による 2006 年からの空白期間を経て、新たに茨城県東海村の J-PARC ミュオン施設 (MUSE) で、2009 年にミュオンビームが利用できるようになり、以来ミュオン X 線測定による元素分析法の開発を行っている。J-PARC では 3 GeV に加速した陽子をグラファイトに照射して生成する  $\pi$  中間子が寿命 26 ns で壊変して生成した  $\mu$  粒子をビー

ムとして取り出して実験に使用する。世界最高強度のミュオンビーム実験施設である。陽子の加速の仕方から  $\mu$  粒子が 25 Hz でパルス状に得られるのが特徴である<sup>5)</sup>。また一部の実験はイギリスにある理研-RAL ミュオン実験施設で行った。ここでもパルスミュオンビームを利用することができる。

MUSE の汎用ミュオンビームポートである D2 ポートを利用してゲルマニウム半導体検出器を設置し、測定試料に  $\mu^-$  ビームを照射して放出されるミュオン X 線を測定する。ビームパルスに同期して、 $\mu^-$  が試料に到達してから数  $\mu$ s の間の信号だけを計数することによってバックグラウンドを低減している。理研-RAL 施設の port-4 でも同様に実験を行った。以下に測定例を示す。

### 4 青銅製品の分析

ミュオン X 線測定による定量分析の実行可能性を検証するために、2 種類の青銅製品を試料として実験を行った。分析対象は古代中国の青銅貨 (半両銭: 紀元前 3 世紀, 秦代), 及び青銅鏡 (星雲鏡: 紀元前 1 世紀, 前漢時代) を選択した。試料はともに空気中に置き、ゲルマニウム検出器でミュオン X 線を測定した (図 2)。

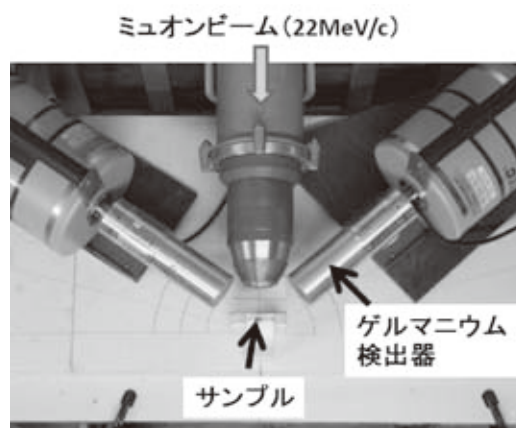


図 2 星雲鏡のミュオン X 線測定の配置例 (理研-RAL)

青銅貨を用いた分析は、MUSEにおいて $\mu^-$ の入射運動量を30 MeV/cに調整して行った。試料の表面から260  $\mu\text{m}$ の深さに $\mu^-$ が停止することに相当する。実験に用いた青銅貨は表面が黒色で金属光沢は認められなかったが、この深さを分析すれば、本来の元素組成が反映されると期待した。青銅貨では、施設初期の弱いビームであったが、一次陽子ビーム強度20 kWの条件で、16時間の測定をして得られたミュオンX線スペクトルを図3に示す。ビームの大きさは半値幅で4 cm程度と試料より大きなサイズであったので、試料全体から放出されたミュオンX線を測定したことになる。本実験では青銅貨と同様に、鉛とスズ及び銅の純金属板についても測定を行った。図3に示しているように、青銅貨を試料にして得られたミュオンX線スペクトルのピークは、比較対象の純金属試料に現れたピークに帰属することができた。これはこの青銅貨の主成分がこれら3種の金属であることを示している。 $\mu^-$ の捕獲確率には化学効果があるため、我々は定量を行う際には比較基準として試料と同様の化学組成を持つ元素組成が既知の物質を用いている。これは蛍光X線や中性子放射化分析で実用されている手法と同様である。青銅についても3種類の異なった組成の青銅試料を測定して、各元素からのミュオンX線放出強度が含有量と直線関係にあることを確かめ、その検量線を用いて青銅貨の組成をCu:  $69.8 \pm 2.6\%$ , Sn:  $10.0 \pm 1.7\%$ , Pb:  $20.3 \pm 2.2\%$  (重量百分率。以下の元素含有量も同様)と求められた<sup>6)</sup>。

前述のように $\mu^-$ の捕獲確率はだまかに原子番号に比例するが、原子の質量もおおよそ原子番号に比例するので、多元素を含む試料中での $\mu^-$ の各元素への捕獲率は、試料中の各元素の原子数に比例すると考えてよい。つまりミュオンX線分析の感度はどの元素についても原子数が

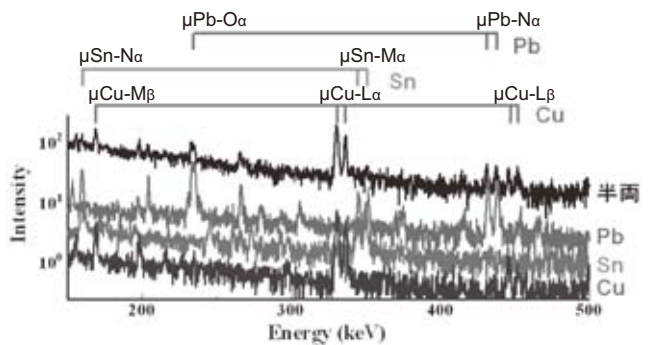


図3 半両銭(青銅貨)及び鉛、スズ、銅のミュオンX線スペクトル N $\alpha$ などは、電子X線と同じX線の分類記法で、遷移の種類を示す(Intensityは任意目盛り)

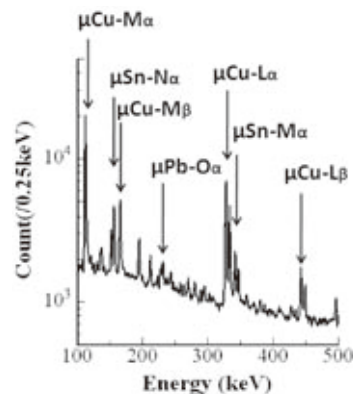


図4 星雲鏡のミュオンX線スペクトル

らみるとほぼ一様ということになる。実験に用いた星雲鏡は鉛の含有率が5%程度(原子数では1.6%程度)と半両銭に比べて少ないことが知られている。これを試料として理研-RAL施設port-4において、 $\mu^-$ の入射運動量を22 MeV/cとして測定を行った。これはCu金属中で80  $\mu\text{m}$ の飛程に相当する。実験の様子を図2に、実際に得られたミュオンX線スペクトルを図4に示す。青銅貨の実験と同様に、本研究でも試料を空气中に置いて行った。星雲鏡試料から得られたスペクトルのピークも、すべて銅(Cu)、スズ(Sn)、鉛(Pb)由来であることが分かり、青銅標準試料の検量線から元素成分を求めたところ、Cu:  $73.0 \pm 2.1\%$ , Sn:  $22.3 \pm$

1.9%, Pb:  $4.7 \pm 0.5\%$  が得られた。これは化学分析の値とよい一致を示した。本実験ではPbの $O_{\alpha}$ X線が最も統計誤差が小さいピークだったが、これを元に定量限界を $3\sigma$ とすると、今回の実験条件でのPbの検出限界はおよそ1%となる。検出器の遮蔽や検出器数を増すことにより少量含有元素の定量限界は更に改善するが、現状でも主成分として含有されている元素は、見逃すことなく定量できるものと思われる。

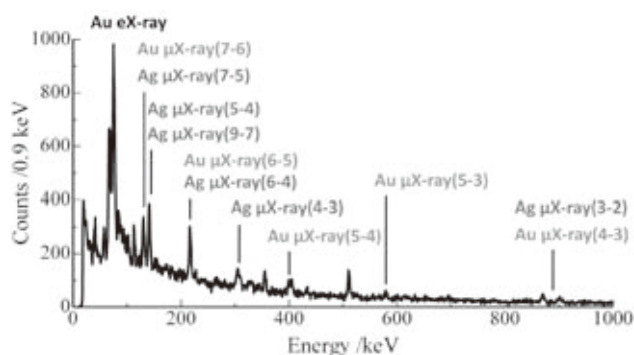


図5 天保小判のミュオンX線スペクトル  
深さ20  $\mu\text{m}$ 。括弧内の数字は、ミュオン遷移の対応する主量子数

## 5 天保小判の深さ選択元素分析

江戸時代には11種類の金貨が発行されている。金貨は金と銀の合金であるが、時代によって金の含有量が55~87%の範囲で変遷していることが知られている。ところが金貨の表面は金色をしていることから分かるように、銀を選択的に溶解して除き、金だけを残す色揚げと呼ばれる化学的手法によって金の含有量が100%近い。1840年前後に発行された天保小判は、表面はほぼ100%金であるが、表面から急速に金の濃度は減少して深さ10  $\mu\text{m}$ では、内部と同じ金57%になることが、オージェ電子分光の測定結果から判明している。この天保小判を試料として、深さ方向の元素濃度変化をミュオンX線測定によって非破壊的に調べることを試みた。得られたスペクトルを図5に示す。この小判には銀が相当量含有されていることが明らかである。金銀合金の標準試料を測定して検量線を作り、この小判の内部20  $\mu\text{m}$ では金の含有量は57%であり、知られている値と一致した。さらに、小判の元素成分の深さ方向の変化を検出するためには、試料表面数 $\mu\text{m}$ で停止するような非常に低エネルギーの $\mu^-$ ビームを使う必要がある。青銅製品の実験のように空气中で測定しようとする、低エネルギーの $\mu^-$ は、ビーム出口から試料までの空气中に停止し

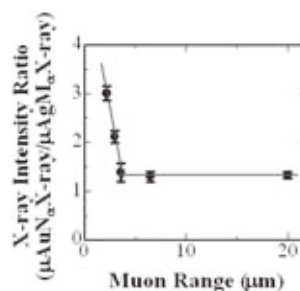


図6 天保小判の金及び銀に由来するミュオンX線の強度比のミュオン飛程依存性

てしまうため、小判試料を真空容器の中に入れ、ビームポートと容器を直結して真空中で測定を行った。MUSEでは運動量が6.4 MeV/c(運動エネルギー換算で200 keV、金での飛程2  $\mu\text{m}$ )という低エネルギーの $\mu^-$ ビームが十分量得られることを確認して測定を行った。さらに、 $\mu^-$ ビームの運動量を種々変化させて測定を行い、金含有量を求めた結果を図6に示す。表面から数 $\mu\text{m}$ の範囲で金の含有量が変化し、それより深いところでは一定になっていて、非破壊的に深さ方向の元素分析が可能であることを示している。実は図5にはミュオンX線ばかりではなく、電子捕獲壊変の類似過程である $\mu^-$ の原子核捕獲反応に伴う $\gamma$ 線も観測されている。例えば $^{197}\text{Au}(\mu^-, n)^{196}\text{Pt}$ による $^{196}\text{Pt}$ の励起状態からの $\gamma$ 線で、これを使ってもミュオンX線と同様に定量分析できることが分かり、今後

最適な分析線の選択等についても検討を進める必要がある。

## 6 終わりに

ミュオン X 線による非破壊多元素位置選択的分析法の開発は、ようやく初期の実証段階を過ぎたところだというのが我々の認識である。元素分析の手法としては、典型的な試料に対しての元素ごとの感度や精度の検討が必要だが、まずは実験手法として、現在は放出されるミュオン X 線の数%程度しか検出器に入射していないところを検出器数を増やして検出効率を上げること、ビームを出しながらの測定であることから適切な遮蔽を構築してバックグラウンドを下げること、ビーム走査の実現など課題は山積している。この手法の特徴に関心を持ち、メリットを生かせる試料を持っていらっしゃる方々の参加を歓迎する。既に小惑星サンプルを試料容器に封入したまま軽元素濃度を測定するという手法の開発が大阪大学の寺田健太郎教授

を中心に始まっている。

この研究に貢献いただいている大阪大学の二宮和彦博士、篠原厚教授、高エネ研/MUSEの三宅康博教授、下村浩一郎准教授、河村成肇講師、Patrik Strasser 講師、長友傑博士、原子力機構の髭元亘博士、坂元真一博士、春日井好美博士、電気通信大学の小林義男教授、歴史民俗博物館の齋藤努教授、ミュオン実験を支えていただいているすべての方々に感謝いたします。

### 参考文献

- 1) Köhler, E., *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **187**, 563–568 (1981)
- 2) Daniel, H., *et al.*, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **321**, 65–67 (1985)
- 3) Daniel, H., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B3**, 65–70 (1984)
- 4) Kubo, M. K., *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **278**, 777–781 (2008)
- 5) Miyake, Y., *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **A600**, 22–24 (2009)
- 6) Ninomiya, K., *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 228–230 (2012)