



展 TENBO 望

ミュオン特性 X 線による 隕石試料の非破壊分析



寺田 健太郎

Terada Kentaro

(大阪大学 大学院理学研究科)

1 はじめに

ミュオン (μ 粒子) は、質量 $105.6 \text{ MeV}/c^2$ 、電荷 ± 1 、スピン $1/2$ 、寿命約 $2 \mu\text{s}$ の素粒子の一種である。特に、負ミュオン (μ^- 粒子) は、電荷が -1 、電子の約 200 倍の質量を持つことから、重い電子のように振る舞う。物質透過能も高く、1971 年に L. Rosen がミュオン特性 X 線分析の有用性を指摘して以来¹⁾、ミュオンを用いた様々な非破壊分析法が試みられてきた²⁻⁴⁾。2009 年、三宅らは大強度陽子加速器施設 (J-PARC MUSE : Japan Proton Accelerator Research Complex, MUon Science Establishment) において世界最高強度のミュオンビーム (運動量 $60 \text{ MeV}/c$ にして毎秒 10^6 カウント) を発生させることに成功し^{5,6)}、考古学試料や隕石試料の特性 X 線分析が現実的なものとなってきた^{7,8)}。特に従来の電子線分析や中性子放射化分析では困難であった炭素、窒素、酸素のような軽元素の非破壊 3 次元分析の可能性を有しており、有機物が存在するであろう C 型小惑星 1999 JU₃ から採取する貴重な“はやぶさ 2”試料⁹⁾ の化学組成を非破壊で調べる有効な分析手法として期待されている。

本稿では、筆者らが取り組んでいる隕石試料

の特性 X 線分析の現状について紹介したい。

2 ミュオン特性 X 線による元素分析の原理

ミュオン特性 X 線測定の実理については久保謙哉氏の本誌 2013 年 5 月号の解説記事⁷⁾ が詳しいが、ここで簡単に復習しておこう。

電子線を用いた特性 X 線分析は、簡易に物質の化学組成が分かることから、自然科学のみならず、産業科学、材料科学、医学、考古学など広い分野で利用されている。古典的な原子核モデルでは、電子は原子核の周りに、元素固有のエネルギー準位で軌道運動している。

$$r_n \approx \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m k_e e^2 Z} \quad (1)$$

$$E_n \approx \frac{2\pi^2 m k_e^2 e^4 Z^2}{n^2 h^2} \quad (2)$$

ここで、 n は主量子数、 E_n は主量子数 n のエネルギー順位、 r は軌道半径、 m は電子の質量、 h はプランク定数、 Z は原子番号、 k_e はクーロン定数、 e は電荷である。

エネルギー分散型・走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS : Scanning Electron Microscope equipped with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) や電

子線マイクロアナライザー（EPMA：Electron Probe Micro Analyzer）による分析の場合は、電子線の照射により原子核近くの電子軌道に“空き”ができ、そこへエネルギー準位の高い電子が落ち込むことにより、エネルギー準位の差に相当するエネルギーを持つX線が発生する。このとき発生するX線のエネルギーは、(3)式に示すように、電子の質量 m と原子番号 Z の2乗に比例し、元素固有のエネルギーを持つことから、特性X線と呼ばれる。

$$E_{n \rightarrow n'} = h\nu \approx \frac{2\pi^2 m k_e^2 e^4 Z^2}{h^2} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right] \quad (3)$$

市販されているSEM-EDSやEPMAで用いられる電子線の物質透過能力は低く、試料表面約数 μm で発生した特性X線をX線検出器で検出する。最近では炭素($K\alpha=0.5\text{keV}$)などの軽い元素も検出可能な装置も市販化されているが感度は低く、定量分析としてはNa($K\alpha=1.0\text{keV}$)よりも重い元素に限られているのが一般的である。

次に物質に入射した負ミュオンについて考える。物質に入射し、ある深さで運動エネルギーを失ったミュオンは、その付近の原子に捕獲される。捕獲初期には、ミュオンは主量子数の大きな軌道に入り、その後、次々と軌道間を遷移しながら原子核に近づき、ついには1s軌道に至る。この時発生するX線のエネルギーは(3)式と同様に表され、ミュオン特性X線と呼ばれる(図1)。ただし、ミュオンは電子質量の約200倍であるため、ミュオン特性X線は、電子特性X線のエネルギー約200倍のエネルギーを持つ。例えば、炭素、酸素、鉄の $\mu\text{-K}\alpha$ 線は、それぞれ75 keV、133 keV、1,256 keVとなり、物質透過能力が高い硬X線から γ 線のエネルギーの領域となる。特筆すべきは、ミュオンは重い荷電粒子なのでエネルギーが決まれば飛程が決まることである。つまり、入射ミュオンのエネルギーを制御することにより物質中での停止位置（表面からの深さ）を制御できると

いう大きな利点を持っている。

このように、ミュオンが荷電粒子であることと、ミュオン特性X線のエネルギーが高いことを利用すると、試料にミュオンビームを照射しゲルマニウム(Ge)検出器のようなエネルギー分解能の高い γ 線検出器で特性X線を測定することにより、物質内部の化学組成を軽元素から重元素まで非破壊で分析することが可能となる(図2)。現在、世界最高強度を達成したJ-PARC MUSEのD2ビームラインではアルミニウムの5 cm程度の深さまでミュオン撃ち込むことができることから、この手法の地球惑星科学的な応用として、有機物を含む隕石試料の非破壊分析の実証実験を行った⁸⁾。その結果について紹介したい。

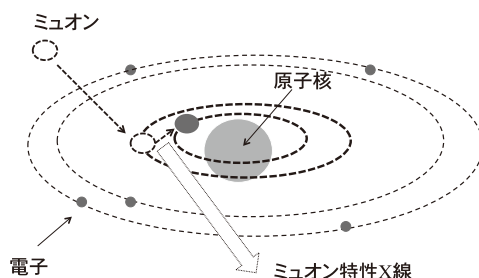


図1 ミュオン特性X線発生原理

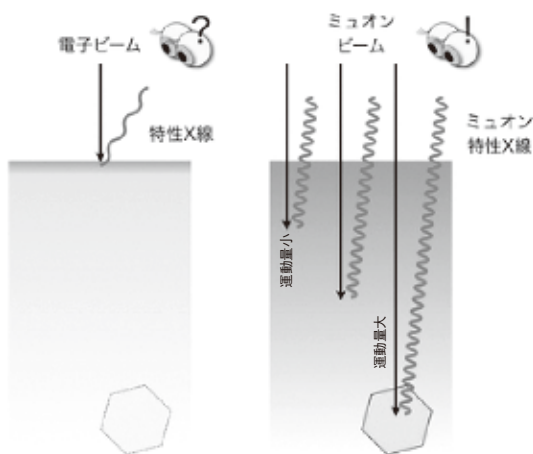


図2 電子ビームX線分析とミュオンビームX線分析の違い

3 分析

3.1 模擬試料による B, C, N, O の深度プロファイル測定

最初に、ガラス (SiO_2 : 1.5 mm 厚), グラファイト (C: 1.0 mm 厚), 窒化ボロン (BN: 1.3 mm 厚), ガラス (SiO_2 : 1.5 mm 厚) の4層からなるサンプルに、直径約 27 mm の負ミュオンビームを照射した。図 3 に示すように、ミュオンビームに対し 45 度の角度でサンプル面をセットし、90 度の方向に設置した Ge 検出器で発生した X 線を調べた。照射する負ミュオンの運動量 (エネルギーに相当) を 37.5~57.5 MeV/c まで段階的に変化させた時の X 線のエネルギースペクトルを示す (図 4)。各測定時間は 3~4 時間である。試料チェンバーの内部やサンプルホルダーは Al 製であるため、66 keV と 89 keV の Al のピークはバックグラウンドシグナルである。まず、ミュオンの運動量が 37.5~40.0 MeV/c では、第 1 層の SiO_2 ガラス由来の $\mu\text{Si-L}\alpha$ (76 keV) 及び、 $\mu\text{O-K}\alpha$ (133 keV) が検出できた。これからのピークは 42.5 MeV/c では消失し、その代わりに第 2 層のグラファイト由来の $\mu\text{C-K}\alpha$ (75 keV) ピークを検出した。このことは、運動量 42.5 MeV/c のミュオンは、厚さ 2 mm の SiO_2 ガラスを透過し、第 2 層の

グラファイトで炭素のミュオン特性 X 線を発生させ、それがまた 2 mm 厚のガラスを透過したことを意味する。さらに、運動量が 50.0 MeV/c になると $\mu\text{C-K}\alpha$ ピークは消え、第 3 層の窒化ボロンからの $\mu\text{B-K}\alpha$ (52 keV) と $\mu\text{N-K}\alpha$ (102 keV) を検出した。そしてさらに運動量 57.5 MeV/c では再び $\mu\text{Si-L}\alpha$ (76 keV) と $\mu\text{O-K}\alpha$ (133 keV) のピークが現れた。これは、ミュオンが約 5.7 mm を貫通し、第 4 層のガラス層で発生した $\mu\text{Si-L}\alpha$ (76 keV) と $\mu\text{O-K}\alpha$ (133 keV) を検出できたことを意味する。

次に、B, C, N, O, 及び Si のミュオン特性 X 線強度の運動量依存性 (すなわち、深さ依存性) を図 5 に示す (誤差は 1σ)。ここで真空チェンバーとサンプルホルダー由来の $\mu\text{Al-L}\alpha$ ピークはミュオンの運動量を変化させても一定であるとみなし、 $\mu\text{Al-L}\alpha$ 強度で規格化してある。また、サンプル 4 層のそれぞれの厚みと密度を用い、ある運動量のときのミュオンの飛程距離を計算した。計算から予想される各層の境界の位置 (図 5 中、矢印) は、各ピーク強度がちょうど増減し始める運動量に一致しており、予想通りの深度プロファイルが得られていることが分かる。深さ 7 mm における $\mu\text{Si-L}\alpha$ (76 keV) と $\mu\text{O-K}\alpha$ (133 keV) 強度から、サンプル自身による特性 X 線強度の自己吸収

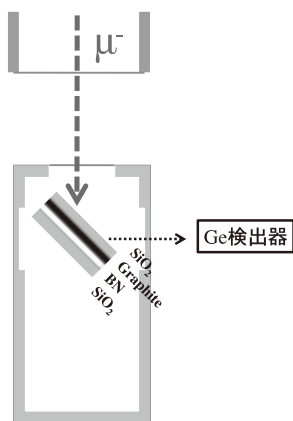


図 3 4層模擬試料のミュオン特性 X 線分析システムのレイアウト

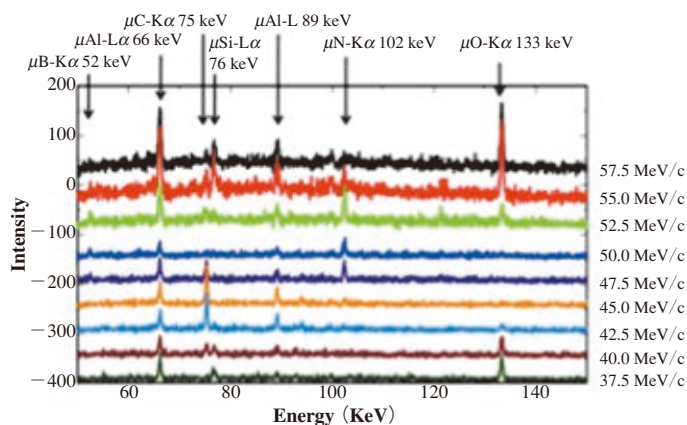


図 4 4層模擬試料のミュオン X 線スペクトルの変化
上段から下段に照射ミュオンの運動量が減少

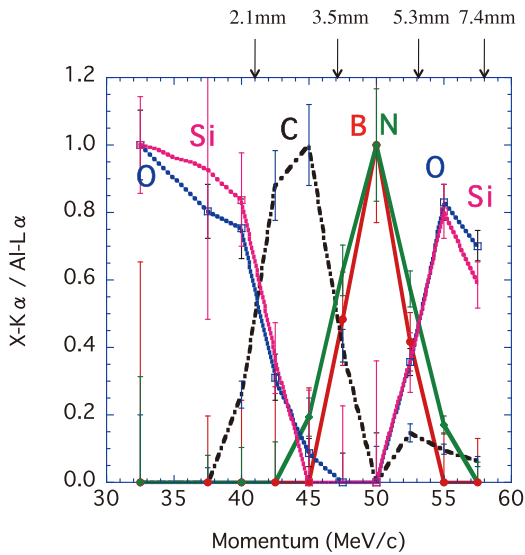


図5 4層模擬試料のミュオン特性X線強度の運動量依存性
横軸は分析深度に相当

率は約20%、深さ分解能は約10%と見積もることができる。このように、従来の電子線分析や蛍光X線分析や中性子放射化分析では難しかったB, C, N, Oなどの軽元素の非破壊・深度プロファイル分析を実証することができた。

3.2 隕石試料の測定

次に、太陽系の始原物質である炭素質コンドライト隕石（マーチソン，アエンデ）の非破壊ミュオン特性X線分析を行った。マーチソン隕石は数wt.%の有機物を含むのに対し、アエンデ隕石は有機物の少ない隕石である。50 mm × 100 mm × 5 mm 厚のマーチソン隕石をアルミホルダーに固定し、45度の角度で直径40 mmのミュオンビームを13時間照射した（図6(a)）。照射したミュオンの運動量16 MeV/cは、深さ70 μmに相当する。一方、アエンデ隕石は、アルミニウムのバックグラウンドシグナルを軽減させるため新たに試作したアルミホルダーを用

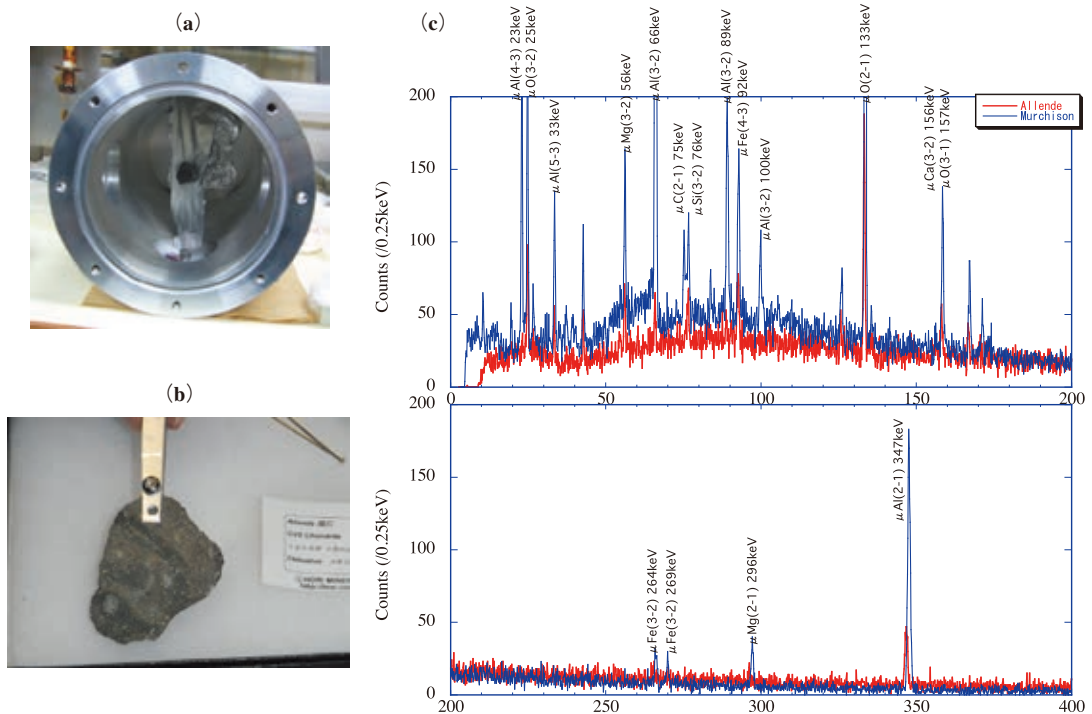


図6 マーチソン隕石 (a) とアエンデ隕石 (b) の試料の形状と、それらのX線スペクトル (c)

い、45度に傾けた50 mm×75 mm×5 mm厚の試料に直径27 mmのミュオンビームを照射した(図6(b))。照射時間は10時間、運動量は34 MeV/c(深さ1 mmに相当)とした。図6(c)に示すように、マーチソン隕石は深さ70 μmのからMg, C, Si, Fe, Ca, Sのピークを、アエンデ隕石は深さ1 mmからのMg, Si, Fe, K, Ca, Sの特性X線のカウントを検出した(表1)。一方、マーチソン隕石からのK, アエンデ隕石からCの有意なシグナルは検出できなかった。アエンデ隕石中のCa, S, Cの濃度平均はそれぞれ1.9 wt.%, 2.1 wt.%, 0.3 wt.%と報告されていることから、現時点の分析条件における検出限界は約1 wt.%であることが分かる。本研究で用いたGe検出器のサンプルを見込む立体角はわずか1%しかなく、発生した特性X線の99%をロスしている。今後、検出器を増やし立体角を稼ぐことで検出効率の飛躍的な向上が期待される。

3.3 ガラスチューブに封入した試料の測定

はやぶさ1号機による小惑星イトカワからのサンプルリターン計画の当初、地球物質による汚染を避けるための効果的な方法として、ガラスチューブに封入した試料の分析も検討された(実際には、採取した試料が微量であったため

実施はされなかった)。そこで、はやぶさ2号機がC型小惑星1999 JU₃から採取した試料の分析を視野に入れ、パウダー状のマーチソン隕石610 mgを外径6 mm, 内径4 mm, 長さ50 mmのSiO₂ガラス管に封入し、直径約25 mmにコリメートした運動量37 MeV/cのミュオンビームを24時間、照射した(図7(a))。図7(b)に示すように、1 mm厚のガラスを通してMgO濃度20 wt.%, FeO濃度21 wt.%のマーチ

表1 炭素質コンドライト隕石(マーチソン, アエンデ)のミュオン特性X線のエネルギーとそのカウント数

Characteristic X-ray	Energy (keV)	Murchison	Allende
Ca-Mα	55	n.d.	53±23
Mg-Lα	56	896±66	183±23
Al-Lα	66	10,796±130	136±30
C-Kα	75	626±52	6±27
Si-Lα	76	824±58	175±32
Fe-Mα	94	1,310±63	265±39
O-Kα	133	4,785±111	800±38
K-Lα	140	n.d.	94±27
Ca-Lα	156	213±41	83±28
Al-Kα	346	9,542±100	359±27
S-Kα	516	121±33	11±9

n.d. : Not detected

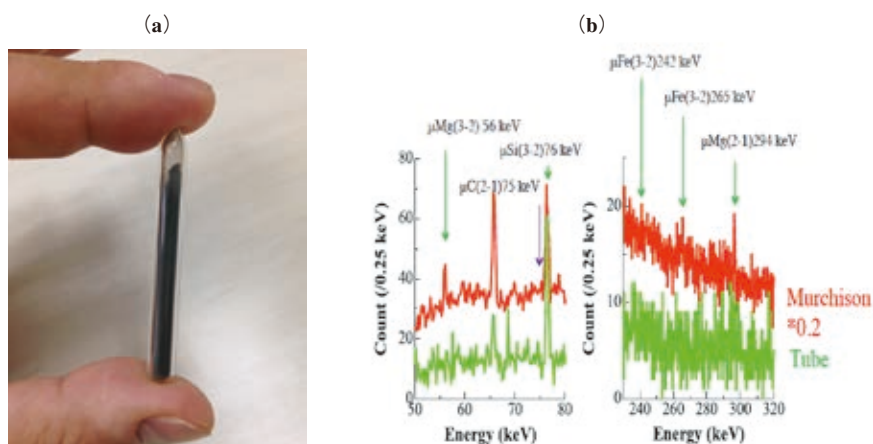


図7 ガラスチューブに封入したマーチソン隕石 (a) と、X線スペクトル (b)
 緑はガラスチューブのみ、赤はガラスチューブ越しに分析したマーチソン隕石のスペクトル

ソン隕石由来の Mg と Fe のピークを検出することに成功した。隕石試料の主要成分である Si や O のピークも認められたが、SiO₂ ガラス管由来の特性 X 線も加算されていると考えられる。3 wt.% 含まれてる C の有意なシグナルは検出できなかった。

4 今後の展望

小惑星イトカワから採取された微粒子の分析では、シンクロトロン X 線トモグラフィーによる個々の粒子内部の密度分布測定¹⁰⁾、X 線回折分析による鉱物組成分析¹¹⁾、中性子放射化分析によるバルク化学組成分析¹²⁾などの非破壊分析が実施され、貴重な微粒子一粒一粒から多数の有益な情報を引出すことに成功した。2020年に地球への帰還が計画されている“はやぶさ2”ミッションでは、有機物を含む C 型小惑星 1999 JU₃ からサンプルリターンが計画されており、C、N、O などの軽元素の非破壊定量分析が熱望されている（一般に軽元素は中性子捕獲断面積が小さく、先に述べた放射化分析は不向きである。また X 線トモグラフィーでは、試料中の空隙と、低密度の軽元素の差異を見極めるのは難しい）。現在、筆者らが取り組んでいるミュオン特性 X 線を用いた軽元素の非破壊分析は、将来の惑星科学における我が国独自のイノベティブな分析手法として注目されている¹³⁾。

今後 J-PARC MUSE では、グラフィイトターゲットに照射する陽子ビームの強度を 1 MW まで増加させ、現在のミュオンビームを 10 倍強度の強い毎秒 10⁷ カウントに改良する計画が進んでいる。さらに、コンプトンカメラのような位置検出型の γ 線検出器も開発されている^{14,15)}。

W. C. レントゲンが X 線を発見してから約 100 年¹⁶⁾、人類は物質の密度分布を透視することが可能になり、現在では自然科学のみならず産業界、医療界で必要不可欠な分析技術となった。今後、高感度・位置検出型の γ 線検出器が実用化されれば、Rosen によるミュオン・ラジ

オグラフィーの提案から約半世紀、人類は物質内部の化学組成分布を透視する新しい“眼”を持つことになるであろう。

【謝辞】本研究は、大阪大学の二宮和彦助教、高エネルギー加速器研究機構の三宅康博教授、河村成肇講師、原子力研究開発機構の大澤崇人研究員、髭本亘研究員、北海道大学の橘省吾准教授、国際基督教大学の久保謙哉教授、京都大学の土山明教授、首都東京大学の海老原充教授、宇宙科学研究所の上相真之研究員ほか、J-PARC MUSE のテクニカルスタッフのサポートにより達成することができました。また、文部科学省の科学研究費 (22224010) の援助を受けています。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Rosen, L., *Science*, **173**, 490-497 (1971)
- 2) Daniel, H., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B**, **3**, 65-70 (1984)
- 3) Kubo, M.K., *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **278**, 777-781 (2008)
- 4) Ninomiya, K., *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 228-230 (2012)
- 5) Cyranoski, D., *Nature*, **456**, 426-427 (2008)
- 6) Miyake, Y., *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A**, **600**, 22-24 (2009)
- 7) 久保謙哉, *Isotope News*, No.709, 9-14 (2013)
- 8) Terada, K., *et al.*, *Nature Scientific Reports*, **4**, Article number 5072 (2014)
- 9) 橘省吾, 他, *地球科学*, **48**, 265-278 (2014)
- 10) Tsuchiyama, A., *et al.*, *Science*, **333**, 1125-1128 (2011)
- 11) Nakamura, T., *et al.*, *Science*, **333**, 1113-1116 (2011)
- 12) Ebihara, M., *et al.*, *Science*, **333**, 1119-1121 (2011)
- 13) JST サイエンスチャンネル, はやぶさ2を待つ 小惑星サンプルの分析技術 (2014年11月5日配信)
- 14) Domingo-Pardo, C., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A**, **675**, 123-132 (2012)
- 15) Odaka, K., *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A**, **695**, 179-183 (2012)
- 16) Röntgen, W. C., *Nature*, **53**, 274-277 (1896)