

物構研におけるマルチプローブ利用研究のすすめ

～放射光，低速陽電子，中性子，ミュオンを使って新しい世界を見てみよう～

Vol. 30 No.4 から始まった「物構研におけるマルチプローブ利用研究のすすめ」。放射光と他の量子ビームとの違いや，各ビームラインの紹介，利用の手引きをご紹介した第1回目から一歩進み，Vol. 31 No.1 からは各ビームラインを使用して得られた研究成果について，2つのビームラインごとにご紹介しています。具体的な研究プランを描く際に参考になれば幸いです。

研究成果 1 Muon D1: ミュオン物質生命科学実験装置を利用して

ミュオンスピン緩和法で得られる実空間情報～鉄系超伝導体 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ の例～

竹下聡史¹，門野良典²，平石雅俊²，宮崎正範²，幸田章宏²，松石聡³，細野秀雄^{3,4}

¹ 理化学研究所 放射光科学総合研究センター，² 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

³ 東京工業大学 応用セラミック研究所，⁴ 東京工業大学 元素戦略研究センター

Real Space Information Obtained by Muon Spin Relaxation ~ Example of Iron Based Superconductor $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ ~

Soshi TAKESHITA¹, Ryosuke KADONO², Masatoshi HIRAIISHI²,
Masanori MIYAZAKI², Akihiro KODA², Satoshi MATSUISHI³, Hideo HOSONO^{3,4}

¹RIKEN SPring-8 Center, ²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,

³Frontiers Research Center, Tokyo Institute of Technology,

⁴Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology

Abstract

実空間情報を得ることが得意であるミュオンスピン緩和 (μSR) 法を，鉄砒素系超伝導体の例を交えてご紹介します。LaFeAsF に Co をドーピングすることによりキャリアドーピング量をシステムティックに変化させた系において， μSR により特徴的な超伝導の状態を発見しました。また，この超伝導は島状に分布するモデルで説明できることを示しました。

1. はじめに

ミュオンスピン緩和 (μSR) 法は，試料内に打ち込まれたミュオンのサイトにおける (実空間上の) 局所内部磁場をプローブする手法であり，核磁気共鳴や核共鳴散乱に近い実験手法と言えます。さらにこれらの共鳴型の実験手法に比して特徴的なことは，プローブであるミュオンは必ず崩壊し信号を出すため，ミュオンが止まった環境 (すなわち試料) によらず，原理的に検出効率を 100% にすることができます。このメリットを利用することにより，たとえ相共存・相分離した試料であっても，それぞれの体積分率に加えて，各相での局所内部磁場の測定が可能となります。ここでは，このミュオンの特徴を活かした例として，Co ドープ系鉄砒素系超伝導にみられる大変興味深い超伝導の存在状態についてご紹介したいと思います。

2. 鉄系超伝導

鉄系の高温超伝導が 2008 年に発見されて以来 [1] 活発な研究が進められ，圧力印加や希土類の置換により，超伝導臨界温度 T_c の 50 K 台までの上昇が同年内に達成され [2, 3]，大変注目を浴びたことは記憶に新しいことかと思えます。この鉄系超伝導体の一つである LaFeAs(O,F) は，

FeAs 層と LaO 層が交互に積層した層状構造をとっており，超伝導は Fe が担っている点が特徴的です (Fig. 1)。母物質は室温で金属的性質を示し，130 K 近傍において構造転移，金属絶縁体転移に加え，磁気転移を示します。この系に対して F ドープを行うと，ドーピング量 5% 付近において転移温度の急峻な低下がみられます。さらにドーピング量を増加させていくと超伝導が現れます。その転移温度は 20 K 程度であり，F ドープ量に大きくは依存しません [1]。

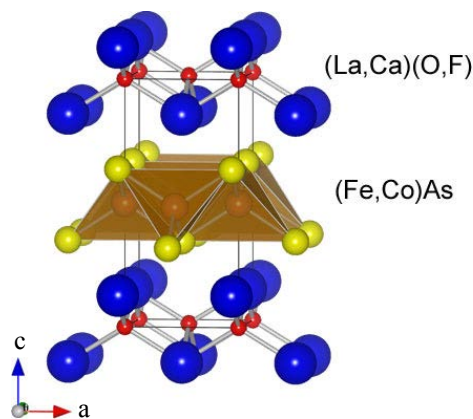


Figure 1 Structure of LaFeAs(O,F), Ca(Fe,Co)AsF.

3. 鉄砒素系超伝導 LaFeAs(O,F) の μ SR

我々の研究グループでは、この鉄砒素系超伝導体において、超伝導ギャップの対称性及び超伝導と磁性の相関について調べるために μ SR 実験を進めておりました [4, 5, 6]。その結果、超伝導ギャップの対称性は、単純な BCS のシングルギャップモデルでは説明できず、マルチギャップ的であることを明らかにしました [5, 6]。

また、本研究で注目している超伝導と磁性についても、超伝導転移温度以下において互いに相関がみられるという興味深い結果を得ていました [4]。Fig. 2 に LaFeAs(O_{1-x}F_x), $x = 0.06$ (多結晶体) における零磁場、縦磁場、及び横磁場 μ SR のタイムスペクトルを示します。超伝導転移温度以上である 30 K の零磁場スペクトルはガウス型の緩和を示していますが、転移温度以下に下げる (2 K) と、ガウス型 (解析より分率は約 75%) に加え指数関数型の緩和を示す成分 (解析より分率は約 15%) が現れます。この低温でガウス型緩和を示す 75% の成分は 5 mT の縦磁場を印加することで容易に内部磁場からデカップルされているため、核スピンの内部磁場を感じている、すなわち常磁性成分であることがわかります。一方で、残り 15% の成分は、弱い縦磁場ではデカップルされないことから、電子スピンの作り出した内部磁場を感じている、すなわち磁性成分であることがわかります。これより、 T_c 以下においては常磁性成分と磁性成分が共存していることが明らかとなりました。さらに横磁場スペクトル (図には横磁場スペクトルの横緩和項、すなわち包絡線を示しています) をみると、零磁場でガウス型の緩和を示していた成分は、磁束格子状態の形成に伴い緩和率が大きくなっており、超伝導を示す相であったことがわかります。この緩和率の増大は、超伝導転移温度以下で発達することが下の解析からわかります。

横磁場スペクトルの解析結果について示します (Fig. 3)。横磁場スペクトルの解析は、超伝導相 (G_S) と磁性相 (G_M) の 2 成分を仮定し次の式で行いました。

$$G_x(t) = \exp\left(-\frac{1}{2}\delta_N^2 t^2\right) [w_1 G_S(t) + (w_2 + w_3) G_M(t)]$$

$$G_S(t) = \exp(-\delta_S^2 t^2) \cos(2\pi f_S t + \varphi)$$

$$G_M(t) = \exp(-\Lambda_m t) \cos(2\pi f_m t + \varphi).$$

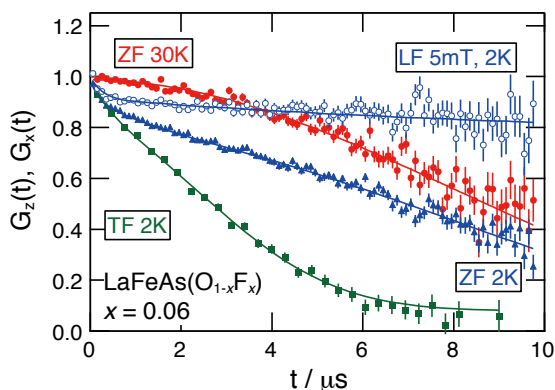


Figure 2 μ SR time spectra of LaFeAs(O_{0.94}F_{0.06}).

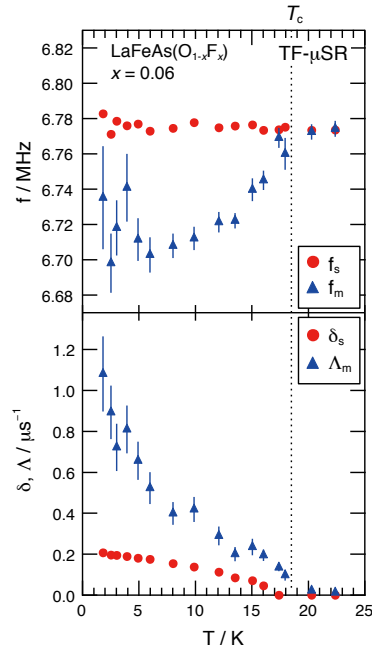


Figure 3 Temperature dependence of obtained parameters.

解析結果には磁性相と超伝導相の成分をともに示しました。なおこの解析において、磁性相と超伝導相の体積分率は零磁場の解析結果とコンシステントです。緩和率の温度依存性を見ると、超伝導相の緩和率 δ_S および磁性相の緩和率 Λ_m ともに $T_c \sim 18$ K 以下で増大していることがわかります。この結果から、超伝導相と磁性相のあいだに何らかの相関があることが示唆されます。

4. Co ドープ系 Ca(Fe,Co)AsF の μ SR

LaFeAs(O,F) において超伝導相と磁性相が相共存しており、かつ互いに相関がありそうであることが示唆されました。これが、ドープ領域全般にわたってユニバーサルなものであるのかどうかを調べるために、Ca(Fe,Co)AsF 系において Co 組成を振った試料 (多結晶体) にて μ SR 実験を行いました [5, 7]。Ca(Fe,Co)AsF 系では Fe²⁺ のサイトが Co³⁺ で置換されるため形式的には電子ドープが行われます。すなわち Co ドープ量 x を振ることにより、キャリア量をコントロールすることができます。

Fig. 4 に典型的な 2 組成の μ SR タイムスペクトルを示します。Fig. 4(a) の試料は組成が $x = 0.075$ であり、超伝導を示しますが、その組成は磁性を示す組成と超伝導を示す組成のほぼ境界領域に位置します。この $x = 0.075$ の組成においても、先に示した Fig. 2 のスペクトルと定性的によく似ており、磁性相と超伝導相が共存している事がわかります。解析より、磁性相の体積分率は約 80% と見積もられています。Fig. 4(b) の試料は $x = 0.150$ であり、ドープ量がさらに進んだ組成になっています。Fig. 4(a) 同様に、タイムスペクトルから磁性相と超伝導相の共存している様子が読み取れますが、解析から磁性相の体積分率は約 30% であり、 $x = 0.075$ の組成よりも減少しています。

次に、組成 x を振ったシリーズにおいて、零・縦磁場の

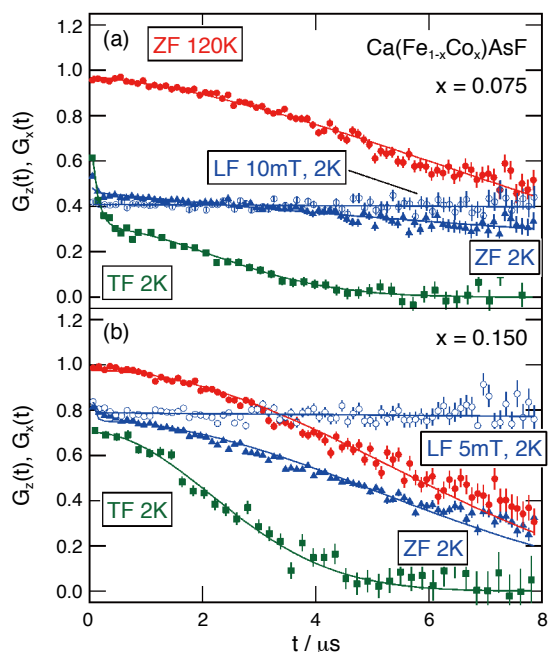


Figure 4 μSR time spectra of Ca(Fe,Co)AsF.

タイムスペクトルについて、次の式で解析を行いました。

$$G_z(t) = [w_1 + w_2 G_m(t)] G_{KT}(\delta_N; t)$$

$$G_m(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \exp(-\Lambda_m t) \cos(2\pi\nu t + \phi).$$

また、横磁場のタイムスペクトルについては、次の式で解析を行いました。

$$G_x(t) = [w_1 e^{-\delta_s^2 t^2} \cos(2\pi f_s t + \phi) + w_2 G_m(t)] e^{-\frac{1}{2} \delta_N^2 t^2}.$$

Fig. 5 に解析結果を示します。組成 $x = 0.075$ 及び 0.150 における超伝導相の超伝導電子密度 $\sigma_s = \sqrt{2} \delta_s$ の温度依存性 (Fig. 5(a)) を見ると、どちらも BCS モデルでは説明ができないことが明確です。また、 0 K に外挿した値は、それぞれ $0.44 \mu\text{s}^{-1}$, $0.45 \mu\text{s}^{-1}$ であり、ほとんど x に依存していないことがわかります。このことから、Ca(Fe,Co)AsF の超伝導電子密度はキャリアドーピング量にほとんど依存しないと考えられます。一般的にはキャリア量が増加すると、(キャリアが超伝導に寄与している場合) 超伝導電子密度も変化すると考えるのが自然ですが、Ca(Fe,Co)AsF の場合は少し特殊なことを考えないと説明が難しいようです。一体、ドーピングされたキャリアはどこへ行ってしまったのでしょうか。

そこで、先ほど Fig. 4 のタイムスペクトルを説明した際に触れていた、「超伝導相と磁性相の共存」に着目してみます。磁性相の体積分率がドーピング量 x に依存していることから、零磁場スペクトルから求めた常磁性相と磁性相の体積分率を解析により求めました。この常磁性を示す相は、Fig. 4 でも見て取れますように、横磁場実験から超伝導相であることが確認されています。結果を Fig. 6 に示します。磁性相の体積分率の x 依存性をみまると、ドーピング量の増加とともに $x = 0.05$ 付近より体積分率がほぼ直線的に減少し

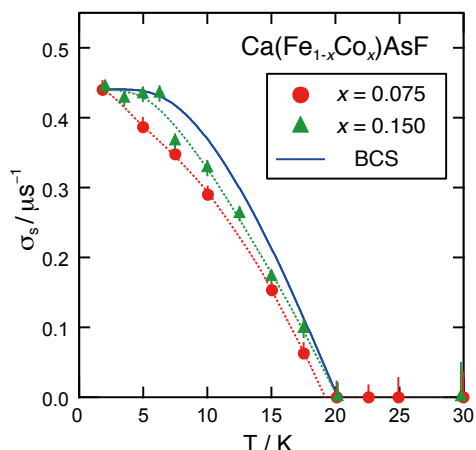


Figure 5 Temperature dependence of superfluid density in Ca(Fe,Co)AsF.

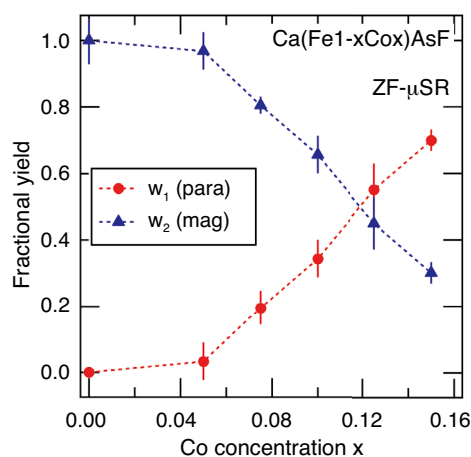


Figure 6 Fractional yield of paramagnetic and magnetic phase.

ていることがわかります。対して、常磁性相の分率は全く逆の傾向を示しています。これらの結果から、Co ドープにより注入されたキャリアは、超伝導電子密度には寄与せず、超伝導相の体積分率を増加させることに寄与していると考えられます。

では、一体どのような状態が実現しているのでしょうか。これを説明する一つのモデルが島状超伝導モデルです。一定の超伝導電子密度を有する小さな超伝導の島が磁性相の中にポツポツと存在している状態です (Fig. 7)。この超伝導の島は、ドーピングされた Co 原子の周りに生じているのではないかと考えています。そうすると、Co ドープ量が増加するに従って磁性相の体積分率は減少し、対して超伝導相の体積分率が増加することが説明できます。また、島の超伝導電子密度は一定なため、Co をドーピングしても超伝導電子密度がほぼ不変である事も説明できます。

さて、このようなモデルを考えたときに、最もつまらないケースが考えられます。それは、Co が試料内に均質にドーピングされず局所的な領域に集まってしまい、Co リッチなクラスターを作ってしまうケースです。しかしこのクラスターモデルは、実験的には、電気伝導性や格子定数が

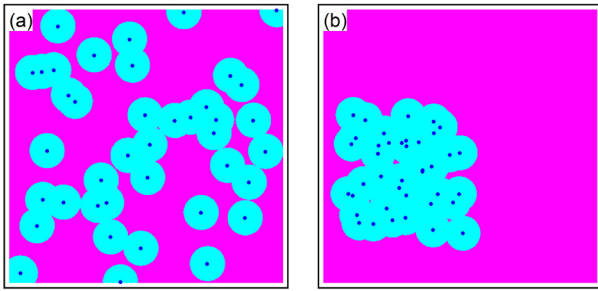


Figure 7 (a) Insular model and (b) Cluster model.

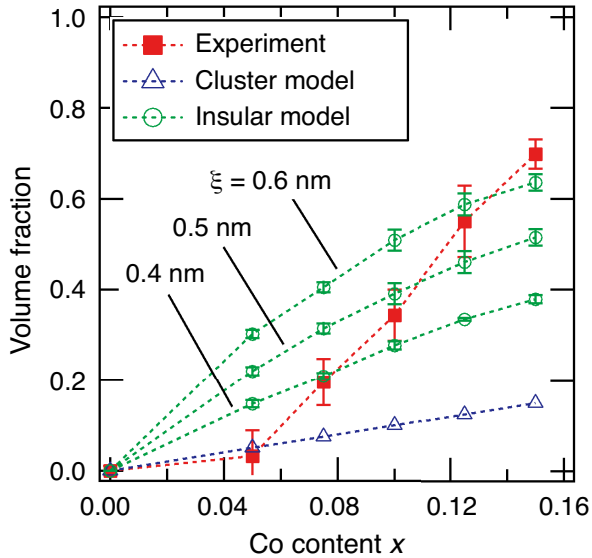


Figure 8 Simulation result of superconducting volume fraction.

Co ドープ量の増加とともに一様に変化していることから、その可能性は低く、また次に示しますシミュレーションの結果から、実験結果を説明できないことが示されます。

上記クラスターモデルの検証を行うために、体積分率のシミュレーションを行いました。シミュレーションは、鉄系超伝導体が層状構造を形成していることから2次元系であるとし、超伝導の島を半径の円形であると仮定し、Co で置換されたサイトをランダムに発生させ、その濃度をドープ量 x で規定しました。結果を Fig. 8 に示します。図中の、四角形、三角形、及び丸形のシンボルは、それぞれ超伝導相の体積分率の実験データ、クラスターモデルのシミュレーション結果、及びいくつかの島状モデルのシミュレーション結果です。結果から明らかなように、クラスターモデルでは、20% 以上の超伝導相体積分率を再現することができません。これは、Co 原子が密に存在し、互いの超伝導の島が重なり合ってしまうため、超伝導の体積分率を稼げないことを意味しています。実際に実験で使用した、数～10 数% 程度の Co ドープ量では、実験結果の数 10% といった大きな体積分率を実現することが不可能であることを示します。一方で島状モデルの場合、島の半径にもよりますが、その半径が 0.4～0.6 nm であれば、実験結果の比較的大きな超伝導相体積分率を再現すること

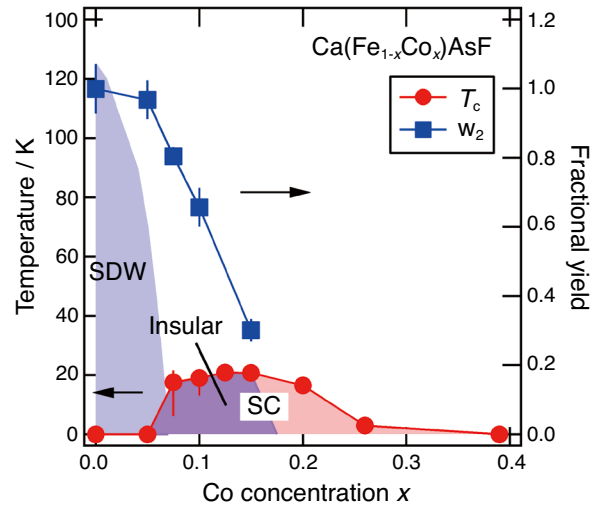


Figure 9 Phase diagram in Ca(Fe,Co)AsF Superconductor.

ができます。

以上の結果から、Ca(Fe,Co)AsF の超伝導は、試料内に均質に存在しているわけではなく、磁性相と超伝導相に相分離した状態であることが、 μ SR 実験を通して明らかとなりました。さらにこの超伝導は磁性相の中に島状に点在していること、Co ドープは超流体密度の増減にはほとんど寄与せず、島の数を増やしていく効果があるという、大変興味深い状態であることが示唆されました。

最後に Fig. 9 に Ca(Fe,Co)AsF 系の μ SR からみられた相図を示して、本解説のまとめに代えさせていただきたいと思えます。

5. あとがき

現在、J-PARC MUSE では超低速ミュオンビームラインの建設が行われております。超低速ビームラインが運用されますと、これまで μ SR 実験では困難であった微量試料や薄膜での実験も可能となり、実験対象となる試料の幅が大きく広がることとなります。試料の制約からこれまで実験をためらっていた方にも、これを機にぜひミュオン実験に挑戦していただけることを願っております。また本稿により、少しでも多くの方がミュオンへの興味を頂いていただけることができましたなら、大変にうれしく思います。

本稿でご紹介した研究は、J-PARC D1 ビームライン (2008A0005)、TRIUMF M15 ビームライン (M1154, M1174) において得られた μ SR データをもとにしています。また、J-PARC MUSE、及び TRIUMF の各施設スタッフに多大なるご尽力をいただきましたこと、加えて KEK ミュオン共同利用実験プログラム (海外施設利用) によりご支援いただきましたこと、ここに深く感謝いたします。

引用文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [2] H. Takahashi *et al.*, Nature **453**, 376 (2008).
- [3] X.H. Chen *et al.*, Nature **453**, 761 (2008).
- [4] S. Takeshita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 103703 (2008).

- [5] S. Takeshita *et al.*, *New J. of Phys.* **11**, 035006 (2009).
[6] M. Hiraishi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 023710 (2009).
[7] S. Takeshita *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027002 (2009).

著者紹介

竹下聡史 Soshi TAKESHITA

理化学研究所 放射光科学総合研究センター 特別研究員

〒 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

TEL: 0791-58-2942

FAX: 0791-58-2717

e-mail: soshi@spring8.or.jp

略歴：2006年東京理科大学大学院理工学研究科博士課程修了，2006年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 ミュオン科学研究系 博士研究員。2009年より現職。博士（理学）。

最近の研究：サブミクロン集光X線を用いた走査型顕微回折法の開発，及び強相関係材料のドメイン観察。

趣味：楽器（ホルン）を磨くこと。

負ミュオンを用いた非破壊元素分析

二宮和彦¹, 久保謙哉², 長友傑³, 河村成肇³, ストラッサー・パトリック³, 下村浩一郎³, 三宅康博³, 髭本亘⁴, 春日井好巳⁴, 坂元眞一⁴, 小林義男⁵, 石田勝彦⁶, 鈴木栄男⁷, 篠原厚¹, 齋藤努⁸

¹大阪大学, ²国際基督教大学, ³高エネルギー加速器研究機構, ⁴日本原子力研究開発機構, ⁵電気通信大学, ⁶理化学研究所, ⁷芝浦工業大学, ⁸国立歴史民俗博物館

Non-destructive Elemental Analysis Using Negative Muon

Kazuhiko NINOMIYA¹, Kenya KUBO², Takashi NAGATOMO³, Naritoshi KAWAMURA³, Patrick STRASSER³, Koichiro SHIMOMURA³, Yasuhiro MIYAKE³, Wataru HIGEMOTO⁴, Yoshimi KASUGAI⁴, Shinichi SAKAMOTO⁴, Yoshio KOBAYASHI⁵, Katsuhiko ISHIDA⁶, Takao SUZUKI⁷, Atsushi SHINOHARA¹, Tsutomu SAITO⁸

¹Graduate School of Science, Osaka University, ²Division of Natural Sciences, International Christian University

³High Energy Accelerator Research Organization (KEK), ⁴Japan Atomic Energy Agency,

⁵The University of Electro-Communications, ⁶RIKEN, ⁷Shibaura Institute of Technology,

⁸National Museum of Japanese History

Abstract

筆者らはこれまで負の電荷をもったミュオンを用いて、ミュオン特性X線測定による元素分析手法の開発を行ってきた。この研究は既にシャットダウンした KEK-MSL での実験, dreamX project (damageless and regioselective elemental analysis with muonic X-rays) から継続して行っているものである [1]。ここ数年 J-PARC の大強度の負ミュオンビームを用いることで、本分析手法の開発において急速な研究進展があった。本分析手法の特徴を、最新の成果とともに本稿で紹介したい。

1. 負ミュオンによる元素分析の原理

現在、物質の元素を定量分析するに当たって、すでに多くの手法が開発されている。例えば多元素同時分析が可能で比較的安価な、しかも高精度の分析手法として、ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析) が普及しているが、測定試料を溶液とする、つまり破壊する必要がある。非破壊分析としては PIXE (粒子励起 X 線分析) や XPS (X 線光電子分光) が知られている。しかしこれらの手法は電子由来の低エネルギーの特性 X 線を測定するため、軽元素の定量が難しく、分析対象が物質の表面に限られている。NAA (中性子放射化分析) や PGA (即発ガンマ線分析) は非破壊分析法として力を発揮している。この手法では中性子捕獲断面積の大きさから一部の元素に対しては高い検出感度を示すが、逆に検出に向かない元素もある。また、分析対象によってはそれが利点であることもあるものの、分析位置の選択性に乏しい。我々は多元素同時でかつ、あらゆる元素に対して感度があり、大きな試料に対して内部も位置選択的に元素分析する方法として、負ミュオンによる元素分析手法の開発を行っている。

負ミュオンは電子の 200 倍の質量を持ち、同じ電荷を持っている素粒子である。負ミュオンを物質中に入射すると、散乱過程により減速され、物質中にある原子に捕らわれて、電子の代わりに負ミュオンがひとつミュオン原子軌道を周回しているミュオン原子が形成される。捕獲された負ミュオンは当初高い励起状態に存在するので、負ミュオンはミ

ュオン 1s 軌道に向かって次々に脱励起を繰り返し、その過程で特性 X 線 (ミュオン特性 X 線) を放出する。負ミュオンの質量は電子の 200 倍であるので、ミュオン特性 X 線のエネルギーは近似的には電子由来の特性 X 線のエネルギーの 200 倍であり、非常に高エネルギーの光子である。

物質に負ミュオンを照射し、ミュオン原子をつくり、放出されるミュオン特性 X 線を測定するのが負ミュオンによる元素分析手法の原理となる。負ミュオンによる元素分析の試みの歴史は古く、正負のミュオンが加速器で大量に作られるようになった 1980 年代には、タイルやガラス製品に対して負ミュオンを照射し、ミュオン特性 X 線を測定したといういくつかの報告例もある [1-3]。しかしながら、おそらくはビーム強度や測定上の問題などから、詳細な研究開発は行われなかった。

本分析手法の特徴を挙げると以下ようになる。

1. 特性 X 線による元素決定
2. 感度が元素にほとんど依らない多元素同時分析
3. X 線強度の違いによる定量分析
4. バルクな試料の非破壊内部分析
5. 分析位置選択性

本手法は物質中の透過力の強い高エネルギーのミュオン特性 X 線を利用すること、また電荷をもった負ミュオンを用いることで、物質への入射エネルギーを変化させてミュオンの停止位置 (深さ) を選択できるところに大きな特徴がある。ミュオン特性 X 線エネルギーの同位体シフトを用い

た同位体分析や、ミュオン特性X線構造の詳細な測定による、化学状態の決定ができる可能性など、本手法はこの他にもユニークな特性を持ち合わせている。なおミュオン特性X線構造と化学状態関係についての研究も、我々は並行して進めているので興味のある方は以前の記事を参照いただきたい [5]。本稿では上記の5つの特徴に焦点を当て、多元素負同時定量分析として青銅の考古学資料を用いた実験を、位置選択分析について小判を使った実験を紹介したい。

2. 青銅製品の多元素同時定量分析

我々は本手法の定量分析法としてのフィジビリティチェックのために、まずは青銅の考古学資料に対する元素分析を行った。分析対象としては古代中国の青銅貨幣（半両：紀元前3世紀、秦代）、および青銅鏡（星雲鏡：紀元前1世紀、前漢時代）を選択した（Fig. 1）。

青銅貨幣を用いた分析は、J-PARC ミュオン施設 MUSE において 2009A0055 実験として行った [6]。実験セットアップの概要を Fig. 2 に示している。本実験では試料を空气中に設置してミュオン照射し、放出されるミュオン特性X線をゲルマニウム半導体検出器で測定した。負ミュオンの入射エネルギーは 30 MeV/c に調整した。これはビームライン窓や空気層を考慮すると試料の表面から 260 μm の深さに負ミュオンが停止することに相当する。青銅貨幣に一次陽子ビームの強度 20 kW の条件で、16 時間負ミュオンの照射をして得られたミュオン特性X線スペクトルを Fig. 3 に示す。本実験では青銅貨幣と同様に、Cu, Sn, Pb の金属板への負ミュオン照射実験も行った。Fig. 3 に示してい

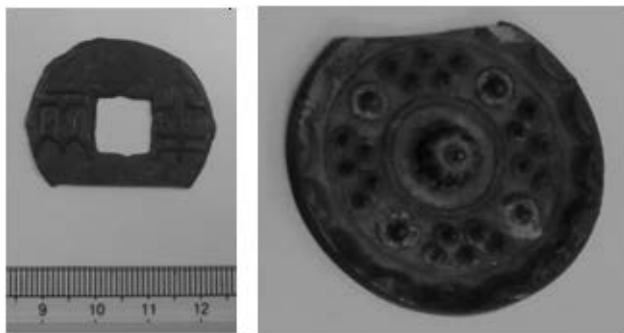


Figure 1 Muon irradiation samples: bronze coin, the Ban Liang coin (left) and bronze mirror, Seiun-kyo (right).

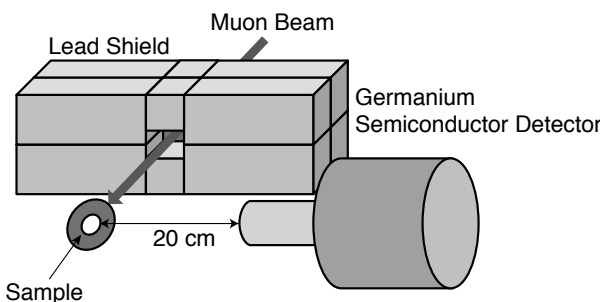


Figure 2 Schematic view of the experimental setup for muon irradiation of the bronze coin.

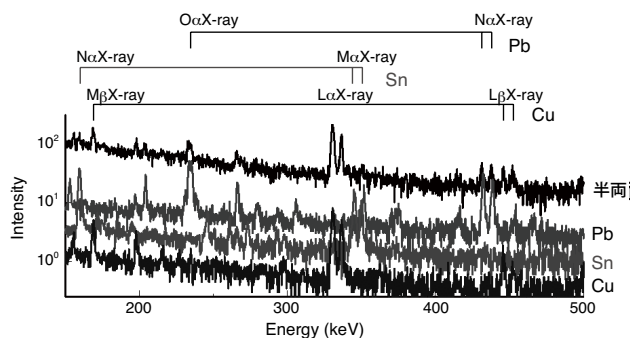


Figure 3 Muonic X-ray spectrum for the bronze coin.

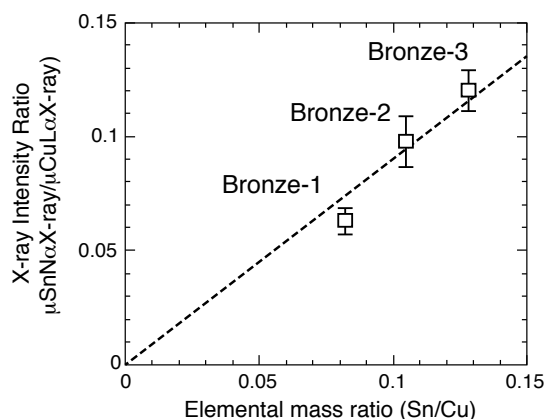


Figure 4 Relation between X-ray intensity and elemental composition for Cu-Sn alloy.

るように、青銅貨幣を試料にして得られたミュオン特性X線スペクトルのピークは、Cu, Sn, Pb の金属試料に対する負ミュオンの照射を行ったときに得られたピークに帰属することができた。このことは本研究で使用した青銅貨幣が、Cu, Sn, Pb の3種の金属の合金であることを示している。本研究では定量分析を行うために、成分が既知の青銅についても負ミュオンの照射を行った。Cu と Sn に注目したときの、青銅試料の元素成分比と得られたミュオン特性X線の強度比の関係を図 4 に示す。元素成分比と X 線強度比は直線関係があり、標準試料を測定して検量線を作ることによって定量分析が可能であることが示された。また、得られた検量線の傾きが 1 に近いということもわかり、これは X 線の強度比がほとんどそのまま元素の成分比に対応するということとなるので、本手法は元素によってほとんど感度の変らない分析法であるということもいえる。青銅貨幣のスペクトルを解析し、検量線を基に青銅貨幣の元素成分比を求めたところ、Cu : 69.8 \pm 2.6%, Sn : 10.0 \pm 1.7%, Pb : 20.3 \pm 2.2% (以下すべて重量%での分析値) が得られた。

次に Pb の含有率が 5% 程度と比較的少ないことが知られている青銅鏡に対して同様に元素分析を行い、本手法の検出限界についてのデータ取得を行った。本実験は理研 RAL ミュオン施設 port-4 において、R-1017 実験 (J-PARC 課題 2011A0017 の振替) として行った。負ミュオンの入

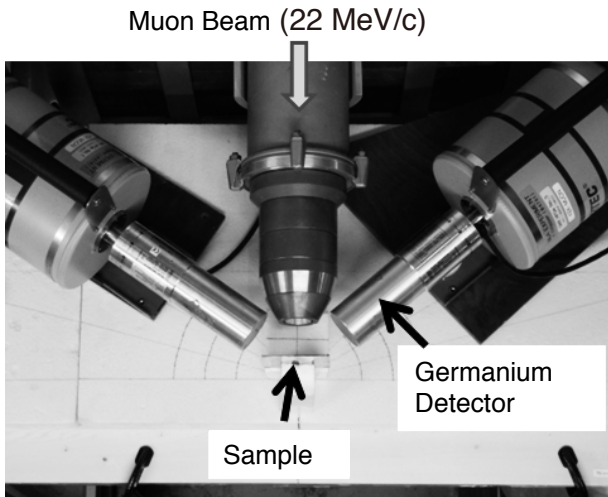


Figure 5 Picture of experimental setup for R-1017 experiment; bronze mirror experiment.

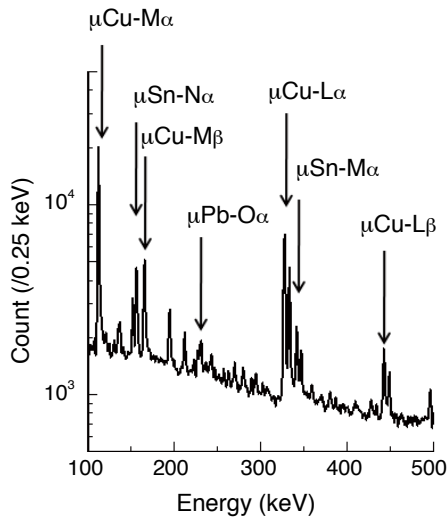


Figure 6 Muonic X-ray spectrum for the bronze mirror.

射エネルギーは 22 MeV/c を選択した。これは Cu 金属中で 80 μm の飛程に相当する。実験の様子を Fig. 5 に、実際に得られたミュオン特性 X 線スペクトルを Fig. 6 に示す。青銅貨幣の実験と同様に、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 Cu, Sn, Pb 由来であることがわかり、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。これは既に分析されている値と良い一致を示した。

本実験では青銅鏡 28 時間の負ミュオン照射で、最も統計の良い Pb 由来の X 線として、 O_α X 線 (負ミュオンが主量子数 6 から 5 に遷移) が 1940 ± 170 count 得られた。定量可能な検出限界を 3σ の条件とすると、本手法による今回の実験条件での Pb の検出限界はおおよそ 1% となる。検出器の遮蔽を設置することによる S/N の向上や、多数の検出器を準備し検出効率を上げることにより、本手法の検出限界は今後改善していくと考えている。

3. 天保小判の深さ選択元素分析

負ミュオンにより、位置分解能のある非破壊分析が可能であることを実証するために、Fig. 7 に示す天保小判 (19 世紀) への負ミュオン照射実験を行った。天保小判は全体での Au の含有率が 57% 程度であることが分かっているが、「色揚げ」と呼ばれる製造上の技術により、表面付近では金の含有率が 90% 以上と非常に高い層となっており、表面から数マイクロメートルで、全体の Au の含有率となる 57% に低下することが知られている [7]。本実験では入射する負ミュオンの運動量を変化させて、X 線の強度の違いから深さ方向の Au 含有率変化の測定を行った。

小判の元素成分の変化を検出するためには、負ミュオンを試料表面数マイクロメートルで停止するような非常に低エネルギーの負ミュオンを取り出す必要がある。そこで実験に先立ち J-PARC で 30 MeV/c 以下の低エネルギーの負ミュオンが実際に取り出せるかのビームコミッションング



Figure 7 Picture of the Tempo-koban, (left: 5 JPY coin).

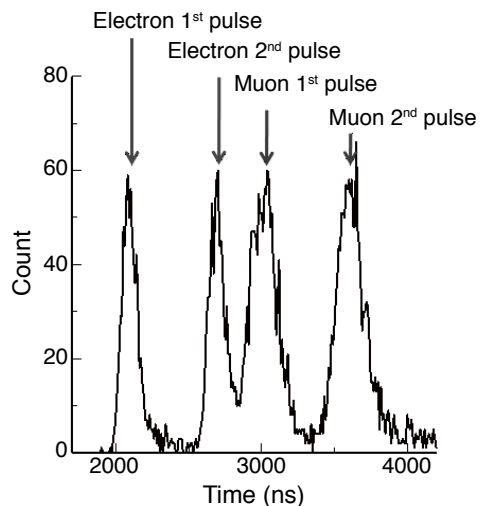


Figure 8 TOF spectrum of HPGe detector for negative muon irradiation experiment tuned with 6.4 MeV/c. Time deviation between the events originated from electrons (noise signal) and these from muons was about 950 ns. This time difference is consistent with the expected values that 6.4 MeV/c negative muons were transported in beam line in J-PARC/MUSE.

を行った。詳細は割愛するが、実際に 6.4 MeV/c (運動エネルギー換算で 200 keV) の低エネルギーの負ミュオンが輸送できることを確認し、また輸送の最適条件を調べたのちに実験を行った (Fig. 8)。

天保小判を試料としたときの実験の様子を Fig. 9 に示す。本実験では低エネルギーの負ミュオンビームを使うために、試料チャンバーとビームラインを窓なしで接続したセットアップで照射を行った。負ミュオンの入射運動量は 6.4~15.2 MeV/c を選択した。これは負ミュオンの Au 中での飛程として 2~20 μm に相当する運動量である。Fig. 10 に実験で得られたミュオン特性 X 線スペクトルの一例を示す。Ag 由来のミュオン特性 M_{α} X 線 (305 keV) の強度でスペクトルの規格化を行ったところ、ミュオンの入射運動量の違いによって Au 由来のミュオン特性 N_{α} X 線 (400 keV) の強度に明確な違いがみられた。負ミュオンの入射運動量での Au 中での飛程と、 $\mu\text{Ag}-M_{\alpha}$ X 線と $\mu\text{Au}-N_{\alpha}$ X 線の X 線強度比の関係を調べたところ Fig. 11 が得られた。Au の X 線強度は、負ミュオンの停止位置が浅い場合は高いが、ある深さまで入れると X 線の強度比がほとんど変わらなくなることがわかった。このことは、本研究で

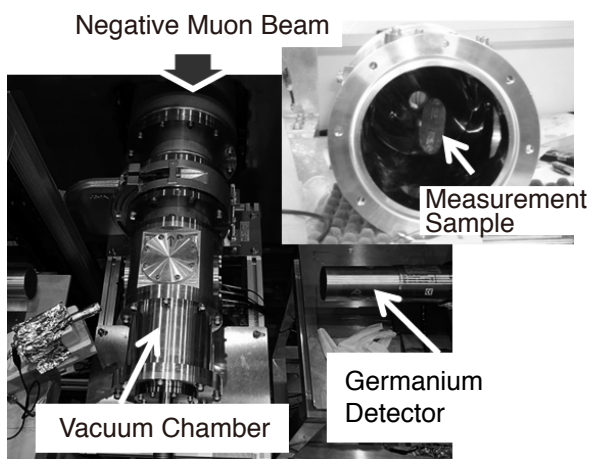


Figure 9 Picture of muon irradiation experiment for the Tempo-koban.

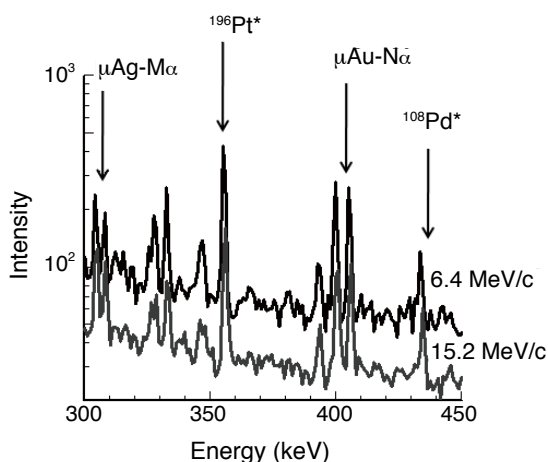


Figure 10 Muonic X-ray spectra for the Tempo-koban with the different incident momentum. Gamma-rays originated from muon capture in the nucleus were also observed (see text).

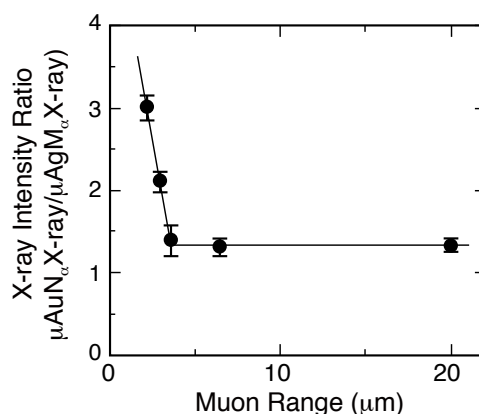


Figure 11 Relation between muonic X-ray intensity ratio (Au/Ag) and muon stopping position. Note that the Tempo-koban was placed at 45 degree from beam direction.

Table 1 Elemental depth-profiling of the Tempo-koban determined from muonic X-ray intensity.

Muon momentum (MeV/c)	Muon range in Au (μm)	Au: wt. %
6.4	2.2	74.4 \pm 4.8
7.5	3.0	67.0 \pm 4.7
8.0	3.6	57.4 \pm 8.1
10.2	6.5	55.9 \pm 5.1
15.2	20	56.3 \pm 3.9

使用した天保小判が、表面数マイクロメートルに Au の含有率の高い層があり、Au の含有率が深さとともに連続的に減少し、ある一定の深さになると Au と Ag の比率が一定となる層があるということを示唆している。またこの実験に先立ち、35 MeV/c の条件 (飛程換算で 300 μm) の条件で実験を行ったところ、Au と Ag 由来の X 線の強度比は 8.0 MeV/c 以上での値と一致した [8]。

定量的な元素分析を行うために、青銅での実験と同じように Au と Ag からなる成分既知の標準合金試料 (Au 含有率 80%, 60%, 50%) に負ミュオン照射を行い、検量線を作成した。それぞれの運動量の負ミュオン停止位置での Au の含有率を求めたところ、Table 1 に示す結果が得られた。これらの Au の含有率の変化は、すでに別の方法で調べられている、色揚げされた小判の元素成分の深度分布の結果に整合した [7]。

4. ガンマ線測定による元素分析

天保小判による元素分析実験を進めていくうちに、負ミュオンが原子核に吸収された後に放出されるガンマ線による元素分析の可能性が最近明らかとなったので、それについても紹介したい。

負ミュオンは原子に捕獲されミュオン原子を形成後、ミュオン 1s 軌道へと到達する。その負ミュオンは最終的には寿命 (2.2 μs) に従い崩壊するか、原子核への吸収反応を起こす。特に原子番号が大きくなると ($Z > 30$), 捕獲された負ミュオンのほとんどは原子核に吸収される。この

反応は原子核の電子捕獲壊変と同じであり、原子核の陽子が一つ中性子へと変換され、Z-1 原子が形成される [9]。このとき負ミュオンの質量分のエネルギーが原子核に与えられるので、高い励起状態にある原子核が形成される。励起エネルギーのほとんどは主に中性子として放出されるが(確率は低い放出されないこともある)、一部は原子核へと残り低励起の原子核を形成し、その脱励起に伴いガンマ線が放出される。原子番号の大きな元素だと、負ミュオンの原子核への吸収寿命は 100 ns 以下であり [10]、原子核の励起準位のほとんどは寿命がとても短いので、ゲルマニウム検出器の時間分解能からすると、ガンマ線放出はミュオン特性X線の放出と同時に起こることになる。つまりミュオン特性X線測定と同様に、ビームに同期した成分を取り出すことでガンマ線スペクトルの取得ができる。ガンマ線の強度は負ミュオンの原子への捕獲数に対応するので、同様にその強度を調べることで定量的な元素分析ができると期待される。この手法のコンセプトは入射粒子と反応こそ異なるが、PGA と同じである。

実際に天保小判を試料とした場合、Fig. 10 に示したように負ミュオンが Ag に捕獲されることで生成する Pd 同位体、Au に捕獲されることで生成する Pt の同位体の励起核からのガンマ線が観測されている。このうち $^{108}\text{Pd}^*$ の 434 keV のガンマ線、 $^{196}\text{Pt}^*$ の 356 keV に注目して、これまでと同じようにガンマ線の強度比と負ミュオン入射運動量の関係を調べると、Fig. 12 が得られた。標準合金試料からミュオン特性X線による分析と同様に、ガンマ線強度

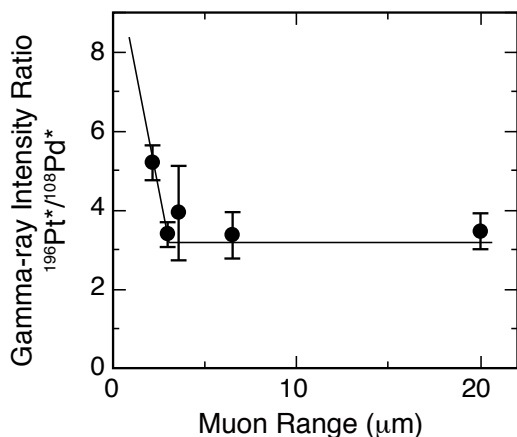


Figure 12 Relation between gamma-ray intensity ratio and muon stopping position.

Table 2 Elemental depth-profiling of the Tempo-koban determined from gamma-ray intensity

Muon momentum (MeV/c)	Muon range in Au (μm)	Au: wt. %
6.4	2.2	76.5 ± 6.5
7.5	3.0	68.0 ± 6.1
8.0	3.6	60 ± 14
10.2	6.5	68 ± 12
15.2	20	68.4 ± 8.6

で検量線を作ることで、Table 2 に示す分析値が得られた。本手法での分析値は、 $^{108}\text{Pd}^*$ のガンマ線強度が低いために、誤差が大きなものとなっているがミュオン特性X線からの結果を再現した。

ガンマ線測定による分析は、ミュオン特性X線による分析と同時に進行することができる。そしてX線による分析との違いとして、ガンマ線の放出には元素(原子核)による感度の違いがあることが挙げられる。生成した励起核のガンマ線強度を比較することで、試料の同位体比についての知見がX線分析によるものより高精度で得られる可能性があり、今後の展開が期待できる。

5. 負ミュオンによる分析手法の展開

以上のように、負ミュオンによる元素分析法は非破壊で物質内部を、位置選択的に定量できる手法であることが確認できた。現状我々が測定に用いている検出器の数は限られており、試料から出るX線検出の立体効率は1%にも満たない。多数のゲルマニウム検出器を設置した、例えばゲルマニウムボールなどの測定システムを整備することができれば、測定効率や検出限界が1桁以上向上することが期待でき、本手法による分析にブレイクスルーをもたらすと考えている。

負ミュオンによる元素分析法は青銅製品の分析実験のように試料を空気中において実験することができる。つまり試料を真空中におく必要がないので、その大きさや、形状の制限をほとんど受けない。またコリメーターによる照射位置の選択と、運動量調整による負ミュオン停止深さを変えることによって、三次元の非破壊元素分析が可能である。負ミュオンの元素への捕獲確率があらゆる元素でほとんど同じであるということから、物質中の微量な元素の分析には向かないと考えられるが、逆に一定以上の組成の物は間違いなく検出することができるというのも特徴である。負ミュオンによる元素分析は位置の選択性があるので、容器の外から試料の位置に選択的に負ミュオンを停止させて分析するというのも可能である。たとえば生体等の分解できないもの、もしくは分解しては意味の無くなるものや、空気等による何らかの変性を受けてしまうものや、小惑星からのリターンサンプルなどを地上で一度も開封することなく分析することも可能であると期待される。

今後はビームのコリメートにより平面方向の位置選択性がどの程度出のかといった測定手法としての開発に加え、短時間で精度の良いデータを出すための測定環境の整備を進めていきたいと考えている。

6. おわりに

本稿で紹介した研究内容は J-PARC ミュオン施設において実験課題 2009A0055, 2010A0056, 2010B0031, 2011A0017 (理研 RAL 課題 R-1017) および 2011B0035 実験として行われたものである。高強度で質の高い負ミュオンビーム生成に関わった J-PARC, RIKEN-RAL のすべてのスタッフに感謝したい。

引用文献

- [1] M. K. Kubo *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem., **278**, 777 (2008).
- [2] E. Köhler *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., **187**, 563(1981).
- [3] H. Daniel *et al.*, Z. Anal. Chem., **321**, 65 (1985).
- [4] H. Daniel, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., **B3**, 65 (1984).
- [5] 二宮和彦, めそん, 2010 年秋号, No.32, p52 (2010).
- [6] K. Ninomiya *et al.*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **85**, 228 (2012).
- [7] 上田道男, 日本銀行金融研究所「金融研究」第 12 巻, 第 2 号, p103 (平成 5 年)
- [8] K. Ninomiya *et al.*, J. Phys. Conf. Ser., **225**, 012040 (2010).
- [9] D. F. Measday, Phys. Rep., **354**, 243 (2001).
- [10] T. Suzuki *et al.*, Phys. Lett., **95B**, 202 (1980).

著者紹介

二宮和彦 Kazuhiko NINOMIYA

大阪大学 助教

〒 560-0043 大阪府豊中市待兼山町

TEL: 06-6850-5416

FAX: 06-6850-6999

e-mail: ninokazu@chem.sci.osaka-u.ac.jp

略歴：2007 年大阪大学大学院理学研究科博士課程終了，
2008 年大阪大学大学院理学研究科附属原子核実験施設
特任研究員，2009 年独立行政法人日本原子力研究開発機
構 先端基礎研究センター 博士研究員。2012 年より現職。
博士（理学）。

最近の研究：放射性核種の環境動態。ミュオン原子形成に
関する基礎研究。単色中性子による核反応。

趣味：料理。将棋。

久保謙哉 Kenya KUBO

国際基督教大学 教授

〒 181-8585 東京都三鷹市大沢

TEL: 0422-33-3454

FAX: 0422-33-1449

e-mail: kkubo@icu.ac.jp

略歴：1989 年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。
2009 年から現職。理学博士。

最近の研究：ミュオンの化学。不安定核ビームを利用した
メスバウアー分光。

趣味：速歩。