差分型メスバウァ分光法における検出限界

吉村 武晃・宮本 雅史・若林 信生

神戸大学工学部計測工学科 神戸市灘区六甲台町 (〒657)

(昭和53年2月10日受理)

Detectability in a Derivative Mössbauer Spectroscopy

Takeaki YOSHIMURA, Masashi MIYAMOTO and Nobuo WAKABAYASHI

Department of Instrumentation Engineering, Faculty of Engineering,
Kobe University, Rokko, Nada, Kobe 657

(Received February 10, 1978)

In Mössbauer spectrometry, a criterion for detecting a faint peak under the condition that the peak is superimposed onto a tail of a large and broad peak is discussed. By adopting a derivative method, it is found that the criterion is improved in comparison with a usual method, and that the condition for determining the modulation amplitude $W/2$ is $1.5 \Gamma_1 \leq W \leq 2\Gamma_1$ where Γ_1 is the spectral linewidth of the faint peak.

1. はじめに

一般の分光分野では検出限界 (detectability) の向上という観点から微分分光法が採用され、その効果が十分認識されている。微分分光法は強度が大きい測定対象外のスペクトルが含まれている場合、またはバックグラウンドレベルが極めて大きい場合に目的の微弱な信号スペクトル成分をアナログ的に検出するのに適用される。通例 self-sine wave modulation を行いその変調周波数成分のみをロックインアンプを用いて検出する。一方、放射線を用いた分光分野たとえばメスバウァ分光分野では線源から放出される γ 線強度が弱く、スペクトル検出にはシンチレーションカウンティング法 (ディジタル検出法) が一般的に用いられている。メスバウァスペクトルを得る際の検出限界を向上させる方法としてディジタル検出法を用いないでアナログ検出法を特に用い、

微分分光法を適用した例がある^{1),2)} が十分に目的を達することができていない。これは線源から放出される γ 線強度を強くするのに限度がある上に、アナログ検出法であるため P.H.A. を用いることができず雑音成分の除去が十分でないためと考えられる。すなわち入射光強度が極めて弱い場合、微分分光法を適用して検出限界を向上させたとしても測定されるスペクトルは S/N が悪く実質的にスペクトルの検出を困難とすることによる。このため雑音除去が行えるディジタル検出法が適用でき、しかも微分分光法が適用できる方法が要求される。微分分光法と等価の分光法として差分分光法がある^{3),4)}。この方法はディジタル検出法も適用できるため検出されるスペクトルの S/N を低下させることなしに検出限界を向上させることが可能と考えられる。本論文ではこの差分法をとり上げその一般的性質および検出される S/N について考察する。この結果をもとに差分

型メスバウァ分光法 (derivative mode Mössbauer spectroscopy) における検出限界を、従来用いられている通常型の分光法 (usual mode Mössbauer spectroscopy) によるそれと比較検討する。スペクトルの設定条件として吸収量の大きなスペクトルに小さなスペクトルが重畳している際の微小スペクトルを測定対象とする。また測定されるスペクトルの微分値がゼロとなるときの“just detectable”であるとする Bonfiglioli 等⁵⁾の検出限界の定義を用いて取り扱う。以上のほかに微分分光法における雑音除去対策として数値フィルターによる平滑化微分を行うすぐれた方法がある⁶⁾。しかしながらこの方法はアナログ的にスペクトル検出したあとで処理される方法であるので放射線計測分野のように入射光強度が極端に低い場合、適用困難であるため本論文では取り扱わない。

2. 差分型メスバウァスペクトル検出法の性質

透過メスバウァ共鳴吸収 γ 線強度のスペクトルは最も単純にはローレンツ型を示すが線源および試料の有効厚み等によりガウス型に移行し、一般にスペクトル形状はこれらの中間に存在するものとされている。またスペクトルも単一ではなく、配位子場とメスバウァ核との磁気的電気的相互作用の異なりにより多数個のスペクトルが存在する。しかしここでは簡単にスペクトルは単一でありローレンツ型であるとして透過メスバウァスペクトルの差分型検出法の一般的性質を求める。さらに derivative mode での $(S/N)_D$ を usual mode での $(S/N)_U$ と比較する。

通常型メスバウァ分光装置で検出されるスペクトルを $U(E_v)$ とすると

$$U(E_v) = B - \frac{P_u}{1 + (E_v/\Gamma)^2} \quad (1)$$

で与えられ、右辺第1項はバックグラウンドレベル第2項はメスバウァ共鳴吸収量を示す。ここで E_v は吸収核エネルギー準位と入射 γ 線との相対的エネルギー差すなわちエネルギーシフトであり、 Γ は検出されたスペクトルの半値半幅、 P_u はメスバウァ共鳴吸収スペクトルのピーク強度を示す。またこのスペクトルを差分型メスバウァ分光装置で測定されるスペクトルを $D(E_v)$ とすると

$$D(E_v) = U\left(E_v - \frac{W}{2}\right) - U\left(E_v + \frac{W}{2}\right) \quad (2)$$

で与えられる。 $W/2$ は変調振幅を示す。これらのスペクトルの一例を Fig. 1 に示してある。この差分スペクト

Fig. 1. Typical spectral profiles.

ルの性質を微分スペクトルとの対応関係から調べる。 W で規格化した差分スペクトルの微分値は

$$\frac{\partial}{\partial E_v} \left[\frac{D(E_v)}{W} \right] = \frac{\partial}{\partial E_v} \left[\frac{U\left(E_v - \frac{W}{2}\right) - U\left(E_v + \frac{W}{2}\right)}{W} \right] \quad (3)$$

となり、ここで $W \rightarrow 0$ とすると

$$\frac{\partial}{\partial E_v} \left[\frac{D(E_v)}{W} \right] \Big|_{W \rightarrow 0} = \frac{\partial}{\partial E_v} \left[\frac{\partial U(E_v)}{\partial E_v} \right] \quad (4)$$

となる。右辺は微分スペクトルの微分値に等しい。 W/Γ をパラメーターとして (3) 式を計算した結果は Fig. 2 のようになる。変調振幅が Γ より小さい $W/\Gamma \leq 2$ の場合、 E_v/Γ とともに単調増加から単調減少し、0 に漸近する。

Fig. 2. Differential coefficients of derivative spectra.

つまり微分波形と同等の波形を示すことになる。一例として Fig. 1 に $W/\Gamma=1$ の条件の場合を図示してあり、微分波形と類似している。しかしながら $W/\Gamma > 2.5$ と変調振幅が大きくなる場合、 E_v/Γ が 0 から大きくなるとき先ず減少する。すなわち差分スペクトルは変調振幅が大きいと、スペクトルの中心で最大の勾配を示さず微分波形からずれる。このことは sine wave modulation による微分分光法でも変調振幅が大きくなるにつれて微分波形からずれることに対応する。

変調振幅が小さい条件で測定すれば微分スペクトルと同等のスペクトルが得られ、一般に用いられる微分分光法と同様になることから検出限界の向上が期待される。しかし (2) 式から分るように変調振幅が小さくなるにつれて検出される信号強度が小さくなる。他方雑音成分は変調振幅に依存しない。このことからスペクトルを実測する際に少なくとも S/N が低下しない条件を求めておく必要がある。信号成分の大きさは usual mode, derivative mode についてそれぞれ P_U, P_D とする (Fig. 1 参照)。雑音成分の大きさは入射光子量がポアソン過程に従うものとして取り扱う。さらにメスバウアー共鳴吸収測定においては線源から放出される γ 線には非メスバウアー γ 線が多く含まれていること、無反跳分率が小さ

いこと、対象とする試料中のメスバウアー核の含有率が小さいことなどから共鳴吸収率は一般に極めてわずかである。このため対象とするスペクトルの大きさに比べてバックグラウンドレベルは極めて大きい。従って雑音成分の大きさはバックグラウンドレベルを B とすると usual mode に対しては $\sqrt{B}$, derivative mode に対しては (2) 式の定義から $\sqrt{2B}$ として取り扱って良い。これらの仮定のもとで usual mode, derivative mode で S/N を計算しその比をとると Fig. 3 のようになる。 $W/\Gamma=1.5$ で両者の方法で等しい S/N が得られ、Fig. 2 を考慮すると差分法でスペクトル検出するには変調振幅は

$$1.5 \leq W/\Gamma \leq 2 \quad (5)$$

という条件であることが望ましいことがわかる。

3. 検 出 限 界

一般にメスバウーアスペクトルは前章で取り扱ったような単一ではなく、複数のスペクトルが存在し、しかも重畳することが多い。ここでは簡単に二成分のスペクトルを仮定し、検出対象とするスペクトル強度が微弱でしかも高強度のスペクトルの tail に重畳している場合の検出限界を通常スペクトルと差分スペクトルとについて検討する。

通常スペクトル $U(E_v)$ の両成分をそれぞれ $U_1(E_v), U_2(E_v)$ とおくと

$$U(E_v) = U_1(E_v) + U_2(E_v) \quad (6)$$

と表わされ (1) 式に従って

$$\left. \begin{aligned} U_1(E_v) &= B_1 - \frac{P_1}{1 + (E_v/\Gamma_1)^2} \\ U_2(E_v) &= B_2 - \frac{P_2}{1 + \{(E_v - \Delta E)/\Gamma_2\}^2} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

と表わすことができる。但し、検出対象スペクトルを $U_1(E_v)$ とする。また P_1, P_2 はそれぞれスペクトル成分のピーク強度を示す。 ΔE はそれぞれのスペクトルピーク位置のエネルギー差、すなわち $U_2(E_v)$ スペクトルの中心のシフトエネルギーとする。これらのスペクトル成分を Fig. 4 に示す。 $U_1(E_v)$ のスペクトルが検出可能である条件を次の様に定義する。 $U_1(E_v)$ と $U_2(E_v)$ とが図 4 のような関係位置にあって、エネルギーシフト $E_v = E_{M_1}$ で $U_1(E_v)$ の微分値が最大を示すものとするとき、その微分値の絶対値が $U_2(E_v)$ の $E_v = E_{M_1}$ での微分値の絶対値よりも大きいとき $U_1(E_v)$ のスペクトルが検出可能であるとする。すなわち

Fig. 3. Dependence of the signal to noise ratio obtained by a derivative method on the modulation amplitude.

Fig. 4. Schematic spectra for the definition of the detectability.

$$\left| \left\{ \frac{\partial}{\partial E_v} U_1(E_v) \right\}_{E_v=E_{M1}} \right| \geq \left| \left\{ \frac{\partial}{\partial E_v} U_2(E_v) \right\}_{E_v=E_{M1}} \right| \quad (8)$$

と表わされる。 $U_1(E_v)$ が (7) 式で表わされるローレンツスペクトルとすると $E_{M1} = \Gamma_1 / \sqrt{3}$ であり、さらに

$$\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2} = \Gamma, \quad \Gamma_1 = \gamma \Gamma, \quad \Gamma_2 = (2 - \gamma) \Gamma \quad (9)$$

$$\frac{\Delta E}{\Gamma} = \alpha$$

と置くと (8) 式から

$$\frac{P_1}{P_2} \geq \frac{16}{9} \frac{\gamma(\sqrt{3}\alpha - \gamma)}{(2 - \gamma)^2} \left/ \left\{ 1 + \left(\frac{\gamma - \sqrt{3}\alpha}{\sqrt{3}(2 - \gamma)} \right)^2 \right\} \right. \quad (10)$$

と導かれる。等号が成立する条件のとき P_2 に対する P_1 の検出限界を与える。これを $\text{Min}[P_1/P_2]_u$ としたときの計算結果を Fig. 5 に示す。検出限界が問題となるの

Fig. 5. Dependence of the criterion on α with a usual method.

は一般に $\gamma \sim 1$ の場合であるので $\gamma = 1$ について示してある。 α すなわち ΔE が大きくなるにつれてスペクトル $U_2(E_v)$ の影響が小さくなり検出限界が向上する。

一方、差分スペクトルを取り扱うには同様にそれぞれの成分に分ける。すなわち

$$D(E_v) = D_1(E_v) + D_2(E_v)$$

と表わす。ここで各成分は (2) 式に従って

$$D_k(E_v) = U_k \left(E_v + \frac{W}{2} \right) - U_k \left(E_v - \frac{W}{2} \right)$$

となり、 k は各成分を表わすものとする。差分スペクトルにおける $D_1(E_v)$ スペクトルの検出可能条件は同様の考え方をういて $D_1(E_v)$ の微分値の最大を示すエネルギーシフトを $E_v = E_{M2}$ とするとき

$$\left| \left\{ \frac{\partial}{\partial E_v} \frac{D_1(E_v)}{W} \right\}_{E_v=E_{M2}} \right| \geq \left| \left\{ \frac{\partial}{\partial E_v} \frac{D_2(E_v)}{W} \right\}_{E_v=E_{M2}} \right| \quad (11)$$

と表わされる。 $E_{M2} = 0$ および (9) 式を用いさらに

$$\frac{W}{2\Gamma_1} = l_1 \quad (12)$$

と置くことにより対象スペクトルを検出可能な条件は

$$\frac{P_1}{P_2} \geq (1 + l_1)^2 \left(\frac{\gamma}{2 - \gamma} \right)^2 \frac{3 \left(\frac{\alpha}{2 - \gamma} \right)^4 + 2 \left\{ 1 - \left(\frac{l_1 \gamma}{2 - \gamma} \right)^2 \right\} \left(\frac{\alpha}{2 - \gamma} \right)^2 - \left\{ 1 + \left(\frac{l_1 \gamma}{2 - \gamma} \right)^2 \right\}^2}{\left\{ 1 + \left(\frac{\alpha + l_1 \gamma}{2 - \gamma} \right)^2 \right\}^2 \left\{ 1 + \left(\frac{\alpha - l_1 \gamma}{2 - \gamma} \right)^2 \right\}^2} \quad (13)$$

Fig. 6. Dependence of the criterion on α with a derivative method.

となる。等号が成立するとき P_1 の検出限界を与え、それを $\text{Min}[P_1/P_2]_D$ と表わし、 $\gamma=1$ のときを Fig. 6 に示す。Fig. 5 とほぼ同様の傾向を示すが $\text{Min}[P_1/P_2]_D$ の値が小さくなり検出限界が向上していることが分る。さらに $W/\Gamma_1=2\Gamma_1$ の値が小さくなると検出限界が向上する。これは Fig. 2 から推察されるように W が小さくなると差分スペクトルが微分スペクトルに近づくことに対応する。

次に usual mode と derivative mode との検出限界を比較する。 $\text{Min}[P_1/P_2]_U/\text{Min}[P_1/P_2]_D$ の計算結果を Fig. 7 に示す。 α すなわち二成分スペクトルのピーク間隔が小さい領域で差分法により検出限界が改善される。また α が大きくなるにつれてその改善度が大きくなることは

Fig. 7. Comparison of the criterion between two methods.

スペクトルが十分離れている場合でも差分法を使用すればスペクトルが早く検出できることを示している。さらに変調振幅を小さくすればするほど検出限界は向上するが第2章での条件 $1.5 \leq W/\Gamma_1 \leq 2$ を考慮する必要がある。

4. 実験結果

以上検討してきた検出限界の条件をメスバウアー共鳴吸収スペクトルを実測することにより検証する。単純な二成分メスバウーアスペクトルは厚さ $6.4 \mu\text{m}$ の純鉄箔と厚さ $55.9 \mu\text{m}$ のステンレス鋼箔とを重ね合せた吸収体試料を用いることにより得た。線源としてパラジウムに拡散した ^{57}Co を用い、等速度法を用いた差分型メスバウーア分光装置⁷⁾を用いた。検出限界を調べるために usual mode および derivative mode でそれぞれ 736 s/chan の測定時間で測定した結果を Fig. 8 に示す。中央のスペクトルはステンレス鋼箔により生ずるスペクトルで -100 chan, 70 chan 近傍に表われるスペクトルは純鉄箔による吸収スペクトルである。中央の大きなピークが両側の微小ピークの検出を困難としている。usual mode によるスペクトル測定においては右側のピークはピーク位置間隔が大きいため検出できているが左側のピークは雑音成分により検出できているとは言えない。測定時間を 4656 s/chan と大きくして雑音成分を減少させてもピーク間隔が小さいためステンレス鋼箔によるスペクトルの影響が大きく検出限界近傍の条件となっており、どうにかスペクトルが検出される程度である。

他方差分法では純鉄によるスペクトル幅 Γ_1 がほぼ 10 chan であるので第3章、第4章の条件から $W=20$ chan としてこれらのスペクトルを測定した。純鉄によるいずれのピークも顕著に測定されている。また測定時間を大きくして左側のピークを測定するとなお一層明確になる。これらのことにより差分法は通常の方法より検出限界の条件が優れていることを示している。

Fig. 8. Mossbauer spectra of double layers.

Fig. 9. Schematic spectra for the definition of signal peak heights.

以上の測定結果はさらに検出限界が単に微分値の符号の変化はかりでなく、スペクトル検出における S/N に依存することを示している。そこで左側のピークが検出限界近傍の条件となっていることを着目し、このスペクトルを測定し、検出されるスペクトルの S/N に関して usual mode, derivative mode について比較した波形分離しない場合の信号成分の大きさは Fig. 9 に示したように usual mode に対して P_u' , derivative mode に

Fig. 10 (a)

Fig. 10(b). Dependence of Mossbauer spectra on the measuring time.

対して P_D' と定義する。雑音成分の大きさは第2章で定義した値を用いる。すると実測されるそれぞれの方法における S/N は $P_u'/\sqrt{B}$, $P_D'/\sqrt{2B}$ と与えられる。図8で 4656 s/chan の測定時間で測定された結果から P_u', P_D' を求め、 S/N が1となる測定時間でスペクトルを測定した結果を Fig. 10(a), (b) に示す。まず $P_D'/\sqrt{2B} = 1$ となる測定時間 (80 s/chan) で測定したスペクトルを (a) に示す。差分スペクトルでは微小ピークの存在が認められるが、通常のスペクトルでは微小ピークは認められない。つぎに $P_u'/\sqrt{B} = 1$ となる測定時間 (1080 s/chan) で測定したスペクトルを (b) に示す。通常のスペクトルでも微小ピークの存在が認められるが、差分スペクトルではさらに明瞭に微小ピークが認められる。以上のことにより微小ピークの存在が認められる測定時間は差分法が通常の方法の135倍となる。従って $W = 2\Gamma_1$ という実験条件の一例であるが差分法は検出限界を飛躍的に向上させることがわかる。

5. 結 言

メスバウアー分光法測定においては γ 線強度を強くするにも実際上の限界があるのでシンチレーションカウンティング法を用いて S/N よく検出することが必要である。この様な測定において微小スペクトルの検出限界を向上させるにはいわゆる微分分光法を直接用いるのではなく、等価的方法として差分分光法を用いることにより実現できる。検出限界が向上する条件としては変調振幅を小さくすればするほど良い。しかし差分法において振幅を小さくすると信号強度が小さくなり相対的に S/N を低下させてスペクトル検出を困難とする。測定対象のスペクトル幅 Γ_1 が与えられる場合、変調振幅 $W/2$ の設定条件として $1.5\Gamma_1 \leq W \leq 2\Gamma_1$ とすれば S/N を低下させないで検出限界を向上させることが可能であり、このことはデジタル検出法一般に適用されるものと考えられる。

References

- 1) T. Bressani and P. Brovetto: Phys. Letters **21**, 299 (1966).
- 2) T. Bressani, P. Brovetto and E. Chiavassa: Nucl. Instrum. Meth. **47**, 164 (1967).
- 3) J. P. Pemsler: Rev. Sci. Instrum. **28**, 274 (1957).
- 4) J. E. Houston and R. L. Park: Rev. Sci. Instrum. **43**, 1437 (1972).
- 5) G. Bonfiglioli and P. Brovetto: Appl. Opt. **3**, 1417 (1964).
- 6) 山下勝治, 南茂夫: 分光研究 **20**, 156 (1971).
- 7) T. Yoshimura, M. Fujiwara and N. Wakabayashi: Jap. J. Appl. Phys. **14**, 691 (1975).