固体物理学における中性子散乱とX線散乱～個人的な経験

廣田 和馬

(東京大学物性研究所附属中性子散乱研究施設)

Neutron and X-ray Scattering for Solid State Physics ~ A Personal Matter

Kazuma Hirota

Neutron Scattering Laboratory, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

1. はじめに

日本物理学会誌の1991年12月号は「中性子散乱研究の新しい展開」という特集号である。JRR-3Mが本格的に稼働をはじめた時期であり、特集全体に熱気がこもっていて、今読み返しても面白い。私は当時後期博士課程2年生で、学位を取ったら中性子散乱をはじめたいと思っていたこともあり、この特集号を繰り返し読んだ。その中に藤井保彦先生の手書かれた「中性子線とX線の相補的利用」という記事がある[1]。はじめて読んだときは、中性子散乱はおろかX線散乱もほとんど経験がなかったのでよく分からなかったはずだが、1年後にBrookhaven国立研究所でその両方を同時に勉強しはじめることになったときに、この記事は非常に役にたった。自分のなかの「中性子線とX線の相補性」に対する考え方の核を作った記事なので、その概略を紹介したい。計算の詳細は、元の記事を参照していただきたい。

- ・凝縮系の研究に有効な数Åの波長の中性子(N)とX線(X)のエネルギーはそれぞれmeVとkeVのオーダーで、5~6桁も異なる。固体内の素励起はmeVオーダーなので、Nは非弾性散乱現象として容易に観測できる(Nの優位性)。

- ・核散乱(b_n)、電荷散乱(b_c)、磁気散乱(b_m)の間には半定量的に以下のような関係が成り立つ。

$$b_n(N) \sim b_m(N) \sim b_c(X) \sim 10^3 b_m(X)$$

Nでは磁気散乱は容易である(Nの優位性)。

- ・吸収係数は(数Åの波長では)一般に

$$\mu(N) \sim 10^{-2 \sim -3} \mu(X)$$
 であり、NはXより2~3桁透過力が強い。

- ・JRR-3MとPhoton Factoryの試料位置でのフラックスは1cm²あたりそれぞれ $\phi(N) = 6 \times 10^7$ (個/s/cm²/1%エネルギー幅)と $\phi(X) = 10^{11}$ (個/s/cm²/0.1%エネルギー幅)となる。現実的に利用できる粒子数を比較すると

$$\phi(N) \sim 10^{-4} \phi(X)$$

となり、放射光X線(SRX)の方が1万倍も強い。そのため、SRXによる $10^{-3} b_c(X)$ 程度の磁気散乱やさらに弱いフォノンによる非弾性散乱の測定が現実のものとなってきた(SRXの優位性)。

- ・ $b_c(X)$ と異なり、 $b_n(N)$ は周期律表中で不規則な原子番号(Z)・アイソトープ依存性を示す。それらを利用して、水素・重水素置換、軽元素、近接Z化合物の認識を行う(古典的な相補性)。

- ・Nが原子核、Xが電子分布によって散乱を受ける事を利用し、X-Nのデータから価電子分布を求めることが可能(構造解析での相補性)。

- ・NとSRXの磁気Bragg散乱強度は同程度になりうるが、SRXでは運動量分解能が遥かにすぐれている(SRXの優位性)。

- ・SRXの波長は連続的に変化させられる。それを利用して、共鳴散乱項と磁気散乱項の干渉による磁気共鳴散乱を起こすことにより、「特定の元素」の磁気モーメントによる散乱強度を数倍から数千倍に増加できる場合がある(SRXの優位性)。

- ・電子のスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントは電磁波に対して異なった相互作用をするため、原理的には分離可能である(SRXの優位性)。

藤井先生の記事の内容 — 中性子とX線のそれぞれに優位性があり、それらの相補性もまた研究に利用できる — は、原則としては全くその通りである。もちろん、全ての観測手段は相補的であるから、中性子とNMRでもX線と電子線でも上の文章は成り立つ。それでも、とくに頻繁に中性子とX線の回折・散乱法が比較されるのは、実験手法に共通のバックグラウンドがあり、その両方を使いこなすことが可能であると暗黙のうちに了解されているからだろう。

ただ、私自身の実感では、「中性子とX線は、少なくとも実験の現場では、かなり異なる手法であって、両方に精通して使いこなすことは極めて

困難である」ということになる。それが具体的にどうということなのかを述べる前に、中性子とX線を利用して行った研究例をあげることにする。

2. 中性子とX線による臨界現象の研究例

中性子散乱も放射光X線散乱も、はじめたのは1993年の4月である。中性子はNISTのNBSRを、放射光はBNLのNSLSを使った(NBSRはJRR-3Mと、NSLSはPhoton Factoryとほぼ同規模の施設である)。研究対象は構造相転移や磁気相転移の近傍であられる"Two-length scales"問題であった。これはTbの反強磁性転移[2]やSrTiO₃の反強誘電転移[3]の近傍で散漫散乱に2つの全く異なる相関長(Narrow componentとBroad component)が同時に現れるという現象で、現在では表面からの応力場が数 μm から数百 μm という予期しなかったほど広い範囲で相転移を変化させてしまうためと理解されている。10年前はそのことがまだよく分かっておらず、実験的な検証をする必要があった。このときに役にたったのは、中性子線とX線での透過距離の違いとエネルギー分解能の差異である。

Tbの場合、7 mm角ほどの大型単結晶と極めて細く(300 μm 程度)しかも並行に絞った中性子ビームを使い、前方散乱に近い条件で実験することによって、相関距離が長くなる部分(Narrow component)が表面近傍の数百 μm の厚さ(すでに「表面」ではないので"skin"と呼ぶ)に局在していることが分かった。Tbはらせん磁性なので(0 0 $l+\delta$) (l は偶数, $\delta\sim 0.1$)に磁気Bragg反射が現れ、 $l=0$ とすると前方散乱になる。2軸・3軸型分光器では、散乱ベクトル Q に直角方向の運動量分解能は Q にほぼ比例する。そのため(0 0 2- δ)に比べて(0 0 δ)では運動量分解能が30倍程度も改善され(2×10^{-4} Å⁻¹ HWHM)、放射光X線とも勝負できるようになる。X線では、共鳴磁気散乱ができる波長で透過距離が数 μm しかないため、skinの部分しか見ることが出来ない。100 keV程度の高いエネルギーにすれば透過距離は飛躍的に増大するが、共鳴磁気散乱による強度の増大は見込めない。観測対象は散漫散乱なので非共鳴では強度的に難しいのである。関連実験がHoの薄膜を使って行われたが、その場合は完全に放射光X線の独壇場であった。一般に磁性の場合、放射光X線は研究対象をきちんと選べば(specific)かなり有用なのだが、中性子のように何にでも使える(versatile)わけではない、といえる。

それに対して、SrTiO₃の場合は構造相転移であるので、その散漫散乱はX線でもとらえることが出来る。SrTiO₃のskinはTbよりもずっと薄く数 μm から十数 μm であったため、通常の大型単結晶を使うとskin対bulkの体積比が小さくなり過ぎてしまい、中性子散乱ではskinの部分の寄与がはじめは見えなかった。これは単結晶を10枚程度に薄くスライスしてそれを再び組み合わせる

ことでskin体積比を増やすことで解決した。放射光X線では、試料の断面に垂直でない散乱ベクトルを使い、その周りに試料を回転させること(azimuthal scan)で、同じBragg反射を「透過厚さ」を変化させながら観測した。波長が決まれば「透過距離」は一定だが、入射/反射角が変わると「透過厚さ」は変化する。この実験で具体的にskinの厚さを見積もることができたのだが、最初は放射光X線の運動量分解能が高すぎてBroad componentをうまく捕まえられないという現象が起きた。放射光X線の場合、S/N比と運動量分解能を向上させるために検出器の前にアナライザー結晶を置くことが多いのだが、この実験ではあえてそれを外したりスリットを広げたりした。中性子の3軸型分光器のようにモノクロやアナライザー結晶の状態やコリメーターによって分解能関数が解析的に求まり、実際の実験でも実験条件を広い範囲で可変し、正確に再現できる。しかし、放射光X線の場合はそのような制御は極めて難しい。散漫散乱のように広い運動量空間に広がった散乱関数を効率よく観測しようとする放射光X線では分解能が高過ぎるということが起きてしまう。幾分かは線源そのものが強いことで補償されるのだが、それなら始めから適切な分解能をもった実験室系のX線源を使った方がよい、ということもありうる[4]。

SrTiO₃の構造相転移はソフトモードの凍結によるものだが、フォノンのソフト化にともなって実際に転移する前に(つまりソフトフォノンの特性周波数が有限のうちに)準弾性散乱的なピークが現れることが知られている。これをセントラルピークとよぶ。セントラルピークとNarrow component/Broad componentがどのような関係にあるかを調べる上で、中性子とX線のエネルギー分解能の違いを利用した。熱中性子3軸型分光器のエネルギー分解能はmeVオーダーだが、X線の場合eVオーダーであり、事実上、熱的現象に対しては無限大と考えられる。したがって、X線散乱では自動的にエネルギー積分が実行されるのに対し、中性子散乱では弾性散乱部分だけを主に観測することになる。中性子散乱でも2軸モードにすることで、低次元磁性体などの場合は近似的にエネルギー積分を実行させることも可能[5]だが、SrTiO₃のような構造相転移ではそのような手法は使えない。

SrTiO₃のTwo-length scale"問題は、中性子とX線を相補的に利用することで研究がうまくいった例である。中性子とX線を使いはじめ最初に与えられた課題が(その当時の自分には全然分からなかったが)適切に選ばれたものだったというだけであり、他の研究課題でも相補性がいつでも発揮されるわけではもちろんない。これまで自分が関与した論文のうち、中性子関連が56編でX線関連が18編だが、単一の論文で両方を意図的に使ったのはSrTiO₃の1編しかない。もちろん、研究は一つの論文で終わるものではないので、一

連の研究のなかで中性子とX線の両方を利用した課題はいくつかあるが、それならば電気抵抗や電子線回折などの他の測定手段が相補的であるのとそれほど変わらないことになる。

3. 実験の現場で

実際に実験を行ってみると、放射光X線散乱と中性子散乱ではかなり勝手が違うことが分かる（ここで取り上げるのは数 mm 角以上の大きさをもった単結晶を使った実験なので、粉末回折や微小単結晶による構造解析では事情は全く異なることをあらかじめお断りしておく）。

・実験開始

3軸型分光器で中性子散乱をする場合、実験のはじめにゴニオメーターの上で軸立てをしてアルミ缶に封入してしまえば、後は冷凍機などにセットしてすぐ実験が始められる。複雑なアクセサリーを使うときは余分に時間と労力が取られるが、これはアクセサリーの操作の問題である。また、いったんアルミ缶に封入してしまえば、アクセサリーをゴニオメーターに載せた後の調整程度で、軸立ての手間はほとんどない。きちんとオフラインで準備しておけばマシンタイム開始 30 分後にはデータを取りはじめることも困難ではない。したがって、1日だけ実験をする、ということも可能となる。

放射光X線で4軸回折計を使う場合、毎回装置の較正が必要なため、実験をはじめるのに短くとも数時間、下手をすると数日かかる可能性がある（個人的には朝9時に交代して、その日の真夜中までにオーバーナイトスキャンをかけられれば上出来だと思っている）。まず試料位置にピンをたて、スコープで覗きながら回転中心を出す。中性子では縦4 cm 横3 cm のようなビームがくるが、放射光では1 mm ϕ 程度なのでシビアなのである。次に回転中心にあるピンにビームがあたるようにする。それから、ようやく室温で試料の軸立てである。このときもあらかじめ散乱面をきちんとカットしておかないといつまでも Bragg ピークが見えないことになる（分解能が高いため少しでも散乱条件から外れると何も見えない）。このときビームの丁度中央に試料表面が来るようにしないと逆格子の中心がずれてしまうので、ビームと試料表面が平行な時にビーム強度が半分になるようにする（これを「半割」という）。放射光ではビームを出すたびにインターロック付きのハッチを閉じないといけないので、中性子のようにビームを出しながら脇でゴニオを手で回して、という訳にはいかない。軸が立ったら今度は冷凍機に取り付けて、それを回折計に載せて再度軸立てである。ここでも半割。それが終わったら、今度はフライトパスやスリットの設置である。X線の空気散乱による減衰は馬鹿にならないので、フライトパス

を真空にしたり He ガスを流したりする。よく整備されているビームラインでないと、フライトパスの組み立てはほとんど借り物競走の様相を呈してくる。それが終わると、今度はアナライザーの設置。その他にも高調波の混入を低減させるために回路の調整を行ったり、バックグランドを減らすために隙間を鉛テープで塞いだりと作業が続く。実験を始めるまでに 12 時間以上作業、というのはそのような事情による。それよりも深刻なのは、複雑な準備作業の上に成り立っているために、実験条件を再現することがどうしても困難になる、ということである。

・実験中

3軸型分光器で中性子散乱の場合、データ量はそれほど多くならない。ラインプリンターに打ち出される結果をスクラップブックに適宜貼付けながら、データを手で方眼紙にプロットしていく、というのは今でもかなり現実的で効果的な方法である。観測する対象にあった分光器と実験環境の条件を見い出したら（この部分が最も大切であり困難なのだが）、あとは必要なデータをためればよい。非弾性散乱などでは、1点10分で1スキャン5時間などというのは普通なので、実験はかなりゆっくりと進む。ビーム強度、幅、分解能などの実験条件は定量的に再現可能なので、長期にわたって研究が可能である（時間がかかるせいもあるが）。

それに対して4軸回折計で放射光X線の実験をすると、すぐにデータ量が増えて行く。ラインプリンターにログを打ち出したりしていると、すぐに紙の束というか山になってしまう。大抵は実験ノートにスキャン番号とスキャンの内容を書いてインデックスを作り、それを頼りにデータプロットをすることになる。手書きではもちろん間に合わないし、スキャンごとに KaleidaGraph で処理していても追い付かない。そこでマクロ言語を内蔵しているプロットプログラムを使って半自動的にフィッティングとプロットを行うような仕組みを実験の初期の段階で作っておかないと、データの海に溺れてしまうことになる。ある程度、実験をしていくと自分や共同研究者の作った以前のマクロを流用できるようになるが、そうなるまではかなり苦勞する。マクロ作成まで済んでしまえば、実験にようやく集中できるようになる。ただ、そこに行き着く前にマシンタイムが終わってしまうこともあり得る。実験条件を定量的に再現することはかなり難しい。

放射光では時間とともにリング電流が低下する（そのため強度もゆるやかに変化する）ので1日に1、2度リングに電子を注入する。低温実験の場合、試料温度がビーム強度によって変化することもあるので、単にモニターで規格化すればよい訳ではない。強いビームに曝されているモノクロ結晶の温度が変化してビーム位置や波長が変わる

こともある。NSLS で実験していたときには（かなり特殊な条件下での実験であったが）、数分の単位で実験条件が変化してしまい Bragg ピークを捕まえておくだけでも一苦労という場合もあった。この辺りの状況は中性子とX線というよりは、定常炉と加速器の違いかもしれない。とにかくにも、放射光X線散乱では「体力」がものをいう。

・実験試料

中性子は透過力が強いが、これはつまり物質との相互作用が弱く（これは利点でもある）、実験には大きな結晶が必要とされる、という問題を生む。これは実際かなり深刻な問題であり、試料が小さいが故に諦めている研究がかなりある。とくに新物質開発の先端では大きな試料を作っている余裕などは無いため、中性子散乱だけがその分野から取り残されるという事態が起こる。中性子源の強度そのものは 1960 年代に完成した BNL の HFBR（現在は停止）あたりですでに止まっている。冷中性子源の開発や、中性子光学の発展によってより高い効率で中性子を取り出せるようになってきたので、試料位置での強度は増加しているが。

パルス中性子には発展の余地はまだあるが、X線が固定陰極、回転陰極、放射光（第1～3世代）と指数関数的に強度を増やしてきたようにはいかないだろう。X線の場合、自由電子レーザーなどによってさらに線源の強度が増加することが見込まれている。また、放射光の場合、中性子のように立体角全体に広がる点光源ではなく、はじめから高い指向性をもっていることが大きな特徴となっている。これが高輝度（単位時間単位面積を通過する電子数）、高運動量分解能（平行度が高い）という特色をもたらす[6]。ビームサイズがもともと小さいため大きな結晶を使う理由は、試料の取り扱いの容易さ、ということを除いてはほとんどない。試料体積の制約のために中性子では行うことの出来なかった研究が、磁気散乱や非弾性散乱などX線にとっては必ずしも得意でない範囲も含めて、今後研究されていくことは間違いない。新物質の研究もまた同様であろう。

4. 雑感

多少の語弊はあるかもしれないが、一言で言えば、中性子は固体物理学にとって「素性の良い」研究手段である。数 Å の波長が十数 meV のエネルギーに対応し、核散乱長は原子番号とともに複雑に変化するが同じオーダーで、磁気散乱長も同程度、物質との相互作用が小さいので試料に損傷を与えることも無い。試料と時間が十分にあれば、物質の静的・動的構造に関連することは、ほとんど網羅することが可能である。問題は、試料と時間は決して十分になることはない、という点であろう。したがって、いかに効率良く研究を行うか、

が重要となる。これには個々の研究者の能力だけではなく、新しい実験手法の開発、実験環境の整備、研究施設へのアクセスの向上、も含まれる。

一方、X線（とくに放射光X線）は、固体物理学にとって中性子ほど素性はよくないが、有り余る強度（しかもまだ増え続けている）を背景に、色々な分野に（中性子がこれまで引き受けていた分野にも）進出している、と言える。波長域によっては透過距離が短くなる問題はあるが、通常は数μm 以上はあるので原理的にはバルクを観測していると考えられる。試料サイズなどの制約はほとんどないが、むしろ強度が強すぎるために試料を損傷させたり、温度を上げてしまったり、ということが起こる。運動量分解能は良すぎて困るくらいであり、今後はいかに定量的に分解能を「悪く」していけるかが重要になるだろう。また、中性子とは異なり、実験室系のX線源をもてることも研究を行う上では大きな意味をもっている。

個人的な意見としては、中性子とX線は今後ますます「分化」していくのではないかと考えている。中性子とX線を両方使うことではじめて可能となる研究テーマはもちろんあるはずだが、一般には、一連の研究の流れのなかで様々な実験手段が相補的に使われる、という意味での相補性のほうがむしろ重要になってくるのではないだろうか。分化が進めば進むほど、両方の実験技術の先端に精通し続けることは困難になってくる。困難な部分にこそ新しいものが潜んでいるのかもしれないが、さて、私はどうしようか。

参考文献

- 1 藤井保彦, 日本物理学会誌 **46** (1991) 1056.
- 2 K.Hirota *et al.*, Phys. Rev. B **49** (1994) 11967.
- 3 K.Hirota *et al.*, Phys. Rev. B **52** (1995) 13195.
- 4 野田幸男, 菖蒲敬久, 池田直, 日本結晶学会誌 **42** (2000) 12.
- 5 G.Shirane *et al.*, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1613.
- 6 岩崎博, 結晶解析ハンドブック (丸善 1999) 105.