〔総合報告〕

TOF 法中性子回折**

新 村 信 雄*

Nobuo NIIMURA: Neutron Diffraction Utilizing the T-O-F Method

Characteristic features of the TOF (time of flight) neutron diffraction are summarized. In this method, i) all the reciprocal points on the rod passing through the origin in the reciprocal space can be scanned by each burst of white neutrons, ii) it is easy to measure high index reflections at the large scattering angle, iii) each reflection is not affected by the higher-order harmonics, and iv) it is easy to measure the physical properties depending on the neutron wavelength.

The pulse neutron generator as well as the data acquisition system in the Laboratory of Nuclear Science of Tohoku University is described.

The TOF method seems to be very powerful if it is applied to the accurate structure analysis. The data correction methods are discussed. The TOF method is prospective to the study of transient phenomena. In this method one can apply to the crystalline sample an external field pulsed with the same frequency as the neutrons. By using this method, the transient state of the polarization reversal of the ferroelectric NaNO_2 has been observed.

The magnetically pulsed neutron TOF spectrometer is briefly introduced after a review of the chopper history. [J. Cryst. Soc. Japan, 16, 353 (1974)].

1. はじめに

中性子飛行時間法 (time-of-flight 法を略して TOF 法という) は原子炉または他の線源からパルス状に取り出した中性子を一定距離飛行させ、そのときに要する時間を測定することにより中性子の速度、つまり波長を定める方法である。TOF 法は核物理の分野では常套的研究手段であり、中性子非弾性散乱実験に対しても、その研究の初期の段階から用いられてきたが、中性子回折実験(ここでは弾性散乱のみを考える)に用いられたのは Buras ら(1963 年)が初めてである¹⁾。日本においては Kimura ら(1969 年)が東北大学の 300MeV ライナックにより発生させたパルス中性子を用いて行なったのが初めてであり²⁾、その後、この中性子源からのパルス中性子を用いての TOF 法中性子回折実験が精力的に行なわれ、その有用性が次第に実証されてきている。

一方、X 線回折実験の分野でも、最近、半導体検出器 (SSD) を用い、マルチチャンネル波高分析で白色 X 線を線源にしての回折実験方法が開発されてきている³⁾が、TOF 法でも白色中性子線を使うため、両者の原理は共通しており、それぞれの実験法、データ解析法等の技術はお互にフィードバックしあって、互いに向上していくものだろう。この小文では TOF

* 東北大学理学部原子核理学研究施設

** 木村一治先生の紫綬褒章受賞を記念してこの小文を献げる。

法中性子回折に焦点をあて述べるが、ここで扱われる技術は何らかの形でX線回折の分野でも取りあげられるべきものである。この小文の第2節では、TOF法の原理、特徴等を単結晶を用いて行なった実験データを基にして復習をする。

SSD 利用によるX線回折と回折原理は同じだが、TOF法ではスペクトル解析の行なわれ方が若干異なる。前者は、SSD自体が入射X線のエネルギーに応じたパルス波高を出すので、多重チャンネル波高分析器を接続することによりスペクトルが得られるのに対し、後者は、中性子が一定距離を飛行するのに要する時間が、中性子のエネルギーに応じて異なるので、多重チャンネル時間分析器を接続することによりスペクトルが得られる。特にTOF法では、これらの知識が新しい技術方法論の開発のために必要になることが多く、このことは第4節以後を読めば気付かれるだろう。

第4節では、TOF法中性子回折を構造解析へ応用するときの問題点等を述べ、第5節ではTOF法中性子回折が有利な過渡現象の構造解析への応用およびその将来への見通しについて述べる。

最近、磁気結晶を使ってパルス中性子を作り、スタティスティカルチョッパー法³⁴⁾で解析する方法が開発されてきており⁵⁾、これはTOF法の新しい方向を示唆すると考えられる。また文献(4)ではこの方法について簡単にしかふれていないので、第6節でチョッパー法の進歩とあわせて述べてみる。

なお、パルス中性子源による中性子散乱の全般的な内容については石川らの解説⁴⁾があり、TOF法中性子回折の原理等については岡崎の解説⁶⁾もあるので、この小文とあわせて参照されることを希望する。

2. TOF法の原理と特徴

2.1 原理

TOF法中性子回折実験は白色パルス中性子を用いて行ない、中性子は先ず L_1 なる距離を飛行して試料に入射し、散乱角 2θ (固定)で散乱されたのち、 L_2 なる距離を飛行して検出器に入る。飛行時間は多重チャンネルの時間分析器で測定される(3.2参照)。Braggの条件式を次のように変形する。

$$2 \cdot \frac{m \cdot L}{h} \cdot \sin \theta \cdot \frac{1}{t_{hkl}} = \tau_{hkl}, \quad (1)$$

ここで、中性子の波長 λ は、

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h \cdot t}{mL}, \quad (2)$$

と表現されている。 m は中性子の質量、 h はプランクの定数、 L は中性子の全飛行距離で $L=L_1+L_2$ 、 t は波長 λ の中性子が L なる距離を飛行する時間、 τ_{hkl} は逆格子の原点から逆格子点 hkl へのベクトルの大きさである。TOF法では結晶および検出器を固定して、 2θ =一定の条件のもとで(1)式を満足する中性子の飛行時間 t_{hkl} を測定して τ_{hkl} を求めている。 $[111]$ 晶帯に属する面でBragg反射が起きる関係が第1図に逆空間で示されている。 $\vec{AO}$ 方向に中性子が入射したとき、速い中性子(λ は小さい)がまず試料に当たるのでエwald反射球の中心はAO半直線上を原点に向かって動き半径は無限大から零にまで変化する。そしてエwald球がその逆格子点を横切る毎にBragg反射が起きる。これが1回のパルス中性子発生で行なわれるが、パルス中性子発生の繰返し数が100p.p.s.で、十分な検出数を得るた

めの測定時間が T_{sec} とすると, $100 T$ 回これが起っていることになる. このようにして得られるデータの例を第2図に示す.

2.2 特 徴

第2図はシリコン単結晶の $[111]$ 晶帯に属する面からの TOF 法中性子回折による生データである⁷⁾. 散乱角は 138° である. TOF 法では横軸は一般にチャンネル数で示されるが, 得られるスペクトルの1チャンネルとは時間分析器での時間測定の単位で (3.2 参照) 本実験では1チャンネルは

第1図 TOF 法測定概念図と逆格子空間で TOF 法中性子回折の原理を示すエwald作図法

第2図 東北大ライナックによる Si 単結晶 ($50\text{mm}\phi \times 3\text{mm}$) の中性子回折. チャンネル幅: $16\mu\text{sec}$, 挿入図は 666 反射の部分の拡大図⁷⁾

$16\mu\text{sec}$. に対応している. チャンネル数から中性子の飛行時間が求まるから, この時間に入射した中性子の速度 (つまり波長) が求まり, (1), (2) 式を用いて各反射の指数付けができる. TOF 法のスペクトルで横軸は面間隔に比例していることも注目すべきである. 第1図, 第2図から TOF 法中性子回折の一般的特徴が次のように列挙されよう.

a) 同じ晶帯に属する面からの反射を一度に測定できる. つまり1個の検出器で1回の設定で逆格子空間の原点から放射状に伸びる直線上を観測できる. multi-counter または, position sensitive counter を用いれば異なった晶帯に属する面からの反射が同時に測定できるので, 逆格子空間の二次元的観測も可能となる^{8), 9)}. これは通常中性子カウンター法が一回の設定で逆格子空間の一点しか観測できない不利を持つのに対し, ちょうどX線回折法で通常行なわれているワイセンベルグやプリセクション写真法等が逆格子空間の二次元的観測手段である有利さを持つのに似ている. これが TOF 法の最大の特徴といえよう. この特徴を利用すれば, 例えば異なった Bragg 反射強度の温度変化の同時測定, 逆格子空間内の強度分布の観測, 結晶の対称性による消滅則の判定, 超格子構造決定等に有効な実験手段となり得る.

b) 各 Bragg 反射に高調波による反射の寄与は決して入らない。TOF 法では Bragg 反射の $\lambda/2, \lambda/3, \dots$ 等の高調波は異なったエネルギーの中性子として区別されるから、高調波はそれぞれのエネルギーに対応したチャンネルに入り明確に分離される。これの応用として、Si の禁制反射である 666 反射を観測した例を紹介する⁷⁾。ダイヤモンド構造を持つ物質は hkl 反射で $h+k+l=4n+2(n=0, 1, 2, \dots)$ を満たす反射は消失することになっているが原子の格子振動ポテンシャルが非対称的であればこの禁制反射は有限な値を持つ¹⁰⁾。これの確認を行なった結果が第 2 図で、666 反射の部分は拡大して示してある。なお、本実験では TOF 法の次に述べる特徴である高い指数の Bragg 反射を測定できることも利用している。Dawson らの計算では禁制反射の強度は指数の積に比例することが示されている¹⁰⁾。

c) 高い指数の Bragg 反射を測定できる。通常の中性子回折では Bragg 条件式から

$$\lambda/2d_{hkl} = \sin \theta_{hkl} \leq 1$$

$$\therefore \tau_{hkl} \leq 2/\lambda$$

となり、観測できる反射の箇所は用いる波長に応じた上限がある。一方、TOF 法では第 1 図から明らかのようにエwald 球が無大から零まで変化するので原理的には無限大の指数の逆格子点まで測定可能となる。第 2 図でも 999 反射まで分離して観測されていることがわかる。結晶構造解析等では可能な限り多くの反射強度のデータを集めることが構造決定の精度を上げることとなるので、これも重要な特徴である。

d) 中性子の波長依存性のある物理量を容易に測定できる。TOF 法では白色中性子をそのまま使用し、各波長の中性子と試料との相互作用として現象を観測している。また、同一の Bragg 反射についても (1) 式で θ をパラメータに選べば τ_{hkl} と t_{hkl} の新しい関係式が得られ、別の波長での Bragg 反射強度測定を行なうことができる。波長依存性のある物理量として興味のあるものには、消衰効果、異常分散効果、磁気散乱因子等があり、これらの研究には、有力な手段となる。

3. パルス中性子源とデータ集積

3.1 パルス中性子源

定常出力炉にチョッパーを取付けて定常ビームをパルス化する方法と、直接白色パルス中性子を出力する、いわゆるパルス線源とが考えられ、これらの利用上の長短所については文献(4)が詳しいのでそれを参考にされたい。パルス中性子源として現在考えられているものは、陽子加速器、パルス炉、電子加速器、電子加速器+増殖炉等である¹¹⁾。ここではパルス線源として我々が行なっている東北大学 300MeV 電子加速器を用いる場合についてのみ述べる。

上記加速器で得られる電子線（エネルギー 250MeV、パルス幅 2~2.5 μ sec. くり返し 100~115 p.p.s.）を中性子発生装置に入射す

る（第 3 図）。電子線の制動放射（Bremsstrahlung）により生じた γ 線のため、タングステ

第 3 図 東北大ライナックに設置した中性子発生用のタングステン・ターゲット部と減速剤部の図。タングステンは、厚み 2 mm のものを 5 枚、厚み 5 mm のものを 2 枚、厚み 9 mm のものを 1 枚層状に配置してある。

ン・ターゲットで (γ , n) 反応が起き高速中性子が得られる。一般にこの高速中性子の収率は電子線エネルギーが 50~100MeV まではほぼ電子線エネルギーに比例して増すが, 100 MeV 付近で飽和する。一方電子線の出力ワット数には比例する。こうして得られた高速中性子は周囲にある減速剤 (moderator, 水を使用している) で減速され, あるパルス幅を持った熱中性子になる。パルス幅は減速剤の材質, 幾何学的形態, 大きさにより異なり, 得られる中性子の波長にほぼ比例する。パルス幅は測定の実能能に関係しているのので, 測定に応じて最適なモデレータを選ぶことが大切である。

3・2 データ集積

このようにして得られたパルス中性子はビーム孔により取り出され試料に照射され, 散乱された中性子が検出器で検出される。その信号はプリアンプ, リニアアンプ, ディスクリミネータ (PHA) を通過し, 約 170m の同軸ケーブルでインターフェイスに伝送される (第 4

第4図 データ集積システムのブロック図

図参照)。このインターフェイスの動作を第5図に示す。電子ライナックからのトリガーを時間の原点にして, クロックパルス発生器からのパルスを指定のチャンネル幅を単位に計数する。例えば $16\mu\text{sec}$ がチャンネル幅に選ばれたときは $16\mu\text{sec}$ 毎に1カウントとアドレスカウンタが計数する。中性子検出器

第5図 インターフェイスの動作のブロック図

からの信号がインターフェイスに入ってくると, その中性子の飛行時間はアドレスカウンタにチャンネル幅を単位にして記録されていることになる。アドレスカウンタの内容は, その中性子の属するチャンネル数となっている。記憶装置内では, 全チャンネル数に相当する容量を確保しており, その番地がチャンネル数に, またその番地の内容が中性子カウント数に対応するようにしてある。アドレスカウンタの内容に対応する記憶装置内番地の記憶内容 (そのときまでに貯まっている中性子カウント数に相当) に1を加え, 再び記憶装置の同番地に記憶させる (アドワンという)。アドレス・カウンタはその後も計数を続けて,

中性子信号が入るたびに、そのときのアドレス・カウンタで指示される記憶装置の内容に1を加える。アドレス・カウンタが一杯になったところでクロックパルスを止め、次のライナック・トリガー（パルス中性子発生）を待つ。このようにして集積したデータは常時ブラウン管（CRT）にスペクトル表示されると共に、適宜磁気ドラムに転送されて保存され、必要に応じラインプリンター、紙テープ、プロッターに出力される。これらの制御のソフトウェアについては文献¹²⁾に詳しく報告してある。

4. 結晶構造解析への応用

2・2 で述べた TOF 法の特徴のすべてが結晶構造解析への応用に適していると思われる。近年、X線結晶構造解析の精度が向上しているのに対し、通常の中性子回折による方法では一度結晶モノクロメータを通してビームを単色化する過程を経るため高次の Bragg 反射は広幅なピークになり、バックグラウンドの差し引きが不確かになり積分強度を精度よく観測するのに困難が多い。そのためX線と中性子による結晶構造解析の比較から何らかの知見を得ようとする際、常に中性子回折による結果の精度が問題になる。TOF 法ではこのようなことはないとしても Bragg 反射強度を精度よく観測できるか否かについては検討せねばならぬことが多い。以下、TOF 法による Bragg 反射強度の精密測定の問題点に付随して、分解能、消衰効果、異常分散等についても述べる。

4・1 積分強度式

TOF 単結晶法における Bragg 反射強度式はラウエ法におけると同様の方法で波長を変数にした積分から次のように求められる^{9), 13)}。

$$I = k \cdot |F|^2 \cdot i(\lambda) \cdot E(\lambda) \cdot A(\lambda) \cdot Y(\lambda) \cdot \lambda^4 / \sin^2 \theta \quad (3)$$

ここで k はスケール因子、 F は結晶構造因子、 $i(\lambda)$ は波長が λ の入射中性子強度、 $E(\lambda)$ は検出器の検出効率で、これは波長に依存する。 $A(\lambda)$ 、 $Y(\lambda)$ はそれぞれ試料による吸収因子、消衰効果因子である。 $\lambda^4 / \sin^2 \theta$ はローレンツ因子である。

4・2 入射中性子強度分布

減速剤中で平衡状態にある中性子は一般に Maxwell 分布をしており、波長が λ と $\lambda + d\lambda$ の間にあるような中性子の数を $\nu_\lambda d\lambda$ とすると、波長 λ の中性子のエネルギーを E として

$$\nu_\lambda = \frac{2N_1}{\lambda} \left(\frac{E}{kT} \right)^2 \exp(-E/kT), \quad (4)$$

と与えられる¹⁴⁾。ここで N_1 は全中性子数である。 $E \propto 1/\lambda^2$ の関係から、入射中性子強度分布は

$$i(\lambda) = A \cdot \lambda^{-5} \cdot \exp(-B/\lambda^2), \quad (5)$$

と表わされる。ここで A 、 B は定数で、 B は減速剤の温度に直接関係する量である。

入射中性子強度を実測する方法がいくつかあるが、それぞれ一長一短がある。

a) 直接入射中性子強度を測定する。 γ 線を充分鉛等で取除くならば得られたデータは何らの補正も必要なく、最適であるが、 γ 線が強過ぎると検出器に不感時間が生じたり、数え落しをしたりする。

b) バナジウムがほぼ完全に近い非干渉性散乱体であるので、バナジウムを試料に用いて散乱強度より $i(\lambda)$ を求める。 γ 線等の上述の問題はないが、バナジウムによる多重散乱、

吸収，温度因子の補正等が必要になる。

c) 構造既知の物質の Bragg 反射強度を測定して(3)式から逆に $i(\lambda)$ を求める。得られるデータが離散的である。

実測で $i(\lambda)$ を求める場合は(3)式の $E(\lambda)$ 込みの $i(\lambda) \cdot E(\lambda)$ を求めていることになる。a) の方法で求めたものおよび(5)式に $E(\lambda)$ 等を考慮し， λ をチャンネル数に変換した式

$$i(N) \propto \frac{1}{N^\alpha} \exp(-\beta/N^2) \quad (6)$$

第 6 図 入射中性子スペクトル $i(\lambda)$ の実測図(実線)と最小自乗法で合わせた図(点線). $i(N) \propto N^{-5.50} \cdot \exp(-1.32 \times 10^4/N^2)$

で最小自乗法フィッティングで求めたものを第 6 図に示す。

4・3 吸収因子

中性子の吸収断面積は波長依存性があるので，吸収因子の補正には各波長での吸収断面積の値を知る必要がある。散乱角 0° で直接入射中性子の強度減少から試料の吸収断面積の波長依存性を実測するのが適当だが，かなりの原子に対して，熱中性子領域での吸収断面積は中性子の速度の逆数に比例するので，そのような原子からなる物質では

$$A(\lambda) = \exp\left\{-\sum_j N_j \cdot \sigma_j(\lambda) \cdot r\right\} \quad (7)$$

ただし $\sigma_j(\lambda) = \sigma_j^{\text{inc}} + \sigma_j^{\text{abs}}(\lambda_0) \cdot \lambda/\lambda_0$

と求められる。ここで N_j は j 原子の単位体積当たりの箇数， σ_j^{inc} は j 原子の非干渉性散乱断面積， $\sigma_j^{\text{abs}}(\lambda_0)$ は，波長 λ_0 の中性子の吸収断面積， r は中性子が試料内を通過する距離で，試料の形態に応じ計算すべきものである。

4・4 消衰効果

単結晶試料による結晶構造解析で消衰効果は常に問題になり，補正は Zachariasen の一般式¹⁵⁾や Hamilton の式¹⁶⁾を使って行なうか，あるいは実測するかである。このときは通常試料の厚さ H を変えて $H \rightarrow 0$ へ外挿して求めるか，あるいは，入射線の波長 λ を変えて $\lambda \rightarrow 0$ へ外挿して求めるかする。試料の厚さを変える方法は試料整形の過程で結晶の完全度が変化するので正確とはいえない。一方，波長を変える方法は同一の試料で測定できるので正確な補正が可能である。TOF 法では，2・2 で述べたように波長は散乱角を変えることにより簡単にえられるので，消衰効果の検討は容易である。単結晶 $\text{KBr}^{17)}$ ， $\text{Al}^{28)}$ ， $\text{CuCl}^{19)}$ について消衰効果の波長依存性を求めた例がある。第 7 図に CuCl についての結果

第7図 CuCl 単結晶の消衰効果の波長依存性. 構造因子 $|F|$ で規格化してある¹⁹⁾

を示す.

4・5 強度測定

TOF 法で単結晶試料の結晶構造解析のために強度測定を行なった例はまだ少なく, KBr¹⁹⁾, CuCl²¹⁾, MnGe₃⁹⁾ 等の報告があるのみである. 東北大学核理研の装置で KBr 単結晶の Bragg 反射強度を測定した結果を第1表に計算値と合わせて示す²⁰⁾.

4・6 分解能

TOF 法では入射および反射中性子飛行距離も分解能を決定づけるパラメータになっており, 分解能の制御が一般に可能である. TOF 法中性子回折の分解能関数は, 散乱が Bragg 角 θ_0 からどれだけ変位しているかという変位角 $(\theta - \theta_0)$ を変数とするガウス分布曲線であり, その半値幅 $\Delta\theta_{FWHM}$ および変位角についての積分 E_s はそれぞれ,

$$\Delta\theta_{FWHM} = [(\alpha_1^2\beta^2 + \alpha_2^2\beta^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2)/(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)]^{1/2}$$

$$E_s \propto \alpha_1\beta\alpha_2/[\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2]^{1/2}$$

である. ここで α_1, α_2 はそれぞれ入射, 反射の広がり角, β はモザイク角を表わす. ここで $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ とすると $\Delta\theta_{FWHM}$ は $\alpha/\sqrt{2}$ となりモザイク角に関係しなくなる²²⁾.

一方, TOF 法 Bragg 反射の分解能 D_{hkl} は

$$D_{hkl} = \left[\left(\frac{h \cdot \Delta t}{2mL \cdot \sin \theta} \cdot \frac{1}{d_{hkl}} \right)^2 + (\cot \theta \cdot \Delta\theta)^2 \right]^{1/2}, \quad (6)$$

と表わされる. Δt は飛行時間の測定精度でパルス中性子幅, チャンネル幅, 飛行距離のゆらぎ (減速剤の大きさ, 試料の大きさ, 検出器の大きさ, ……) 等に由来する. 分解能向上は L を増し, $\cot \theta$ を小さくすれば達せられ, Steichele らは $L \approx 150\text{m}$, $2\theta \approx 178^\circ$ で実験をし

第1表 KBr 単結晶での構造因子の実測値と計算値の比較²⁰⁾. * 印の反射には消衰効果がある

h	k	l	F_0	F_c
1	1	1	1.03	1.29
0	0	2	2.10*	3.96
2	2	0	2.91*	3.84
1	1	3	1.24	1.21
2	2	2	3.24	3.73
0	0	4	3.17	3.62
3	3	3	1.15	1.14
2	2	4	3.33	3.41
3	3	3	1.10	1.08
1	1	5	1.03	1.08
4	4	0	3.31	3.21
4	4	4	3.19	3.12
0	0	6	3.01	3.12
2	2	6	3.09	2.94
4	4	4	3.03	2.85
0	0	8	2.43	2.53
4	4	6	2.48	2.45
2	2	8	2.54	2.38
6	6	0	2.40	2.38
5	5	5	0.75	0.75
2	6	6	2.48	2.31
6	6	4	2.74	2.11
4	4	8	2.00	1.99
3	3	9	0.73	0.63
0	0	10	1.88	1.93
6	6	6	2.05	1.82
2	2	10	1.71	1.82
8	8	0	1.55	1.57
4	8	8	1.25	1.39
0	0	12	0.86	1.39

て $\Delta d/d \approx 10^{-3}$ 程の実験を行なっている²³⁾。第8図に示すように Si の 555 反射で熱散漫散乱 (TDS) が分離されている様子がよくわかる。

分解能を落さずに強度増を行なう時間焦点法が TOF 法では可能である²⁴⁾。第9図にこの方法の概念図を示してある。同一 Bragg 反射面からの反射中性子が同一時間に入ってくる位置の軌跡が示されている。Bragg 反射則と、時間焦点が起こっているという二つの条件から

$$\Delta L_1(\phi) = [L_0 + L_1(180^\circ)] \cdot [1 - \sin(\phi/2)] / \sin(\phi/2)$$

と求まる。

4.7 異常分散

熱中性子はある種の核種, Cd^{113} , Sm^{149} , Eu^{151} , Gd^{157} 等では異常散乱を起こし, 散乱長は,

$$b = b_0 + b' + ib''$$

と一般に複素数で表現される。ここで b' , b'' は異常分散項で中性子の波長に強く依存する。このように形式的

にはX線の異常分散効果と全く同等であるため, その応用価値は高い。しかし, 上記核種は熱中性子の吸収剤として使われる程に吸収断面積が大きく, 今まで実験はなされていない。最近, Ishikawa らにより熱外中性子領域では, 上記核種の全断面積が観測可能程度になるのに着目し, Gd 合金の熱外中性子回折実験がなされ成果が得られつつある²⁵⁾。

5. 過渡現象の構造解析

物質に外力(電界, 磁界等)を加えたときの構造変化の緩和機構を調べることがパルス中性子線を利用すれば可能であり, 古くからパルス中性子線の面白い利用法の一つとされていた⁸⁾。しかし, 方法論の開発がなされなかったことや, 適当な物質が見当たらなかった等で, このような利用法の報告はなかった。最近, 強誘電体 NaNO_2 の分極反転の過渡的構造を観測した例がある^{26), 27), 28)}。

強誘電体亜硝酸ナトリウムは体心斜方の単位胞をもち, b 軸方向が極性軸になっていて, 外

第8図 高分解能 TOF 中性子回折装置での Si 単結晶の 555 Bragg 反射データ。TDS が十分な精度で取り除ける²²⁾

第9図 TOF法での時間焦点法の概念図²⁴⁾

第10図 NO_2 基の a 軸あるいは b 軸まわりの回転

部電場により NO_2 基の配向は $+b$ から $-b$ に変わる．分極域の反転時間は 135°C で 2kV/cm の電界のとき約 40m sec である²⁹⁾．この機構として NO_2 基の (i) a 軸まわりの回転，(ii) c 軸まわりの回転，(iii) a と c 軸まわりの回転の合成された回転（第10図参照）が考えられる．このような過渡的構造変化を観測する方法を述べる．

ナイタックに同期した短形高電圧パルスを試料に印加し，その時間内に発生したパルス中性子による散乱データを，それぞれ別な時間分析器に集積し，電場の印加後の構造変化を Bragg 反射強度から求める．第11図にこの様子を示してある．

第11図 過渡現象による構造変化測定法の概念図．10msec 毎にパルス中性子が発生する．時間分析器(A)の斜線を施した反射が t_1 msec であれば (B), (C), (D) の斜線を施した反射は $(10+t_1)$ msec, $(20+t_1)$ msec, $(30+t_1)$ msec となる．

第12図 NaNO_2 の 002, 004, 200, 400 反射の積分強度の電場印加後の時間依存性²⁶⁾

第13図 NO_2 基が c 軸まわりの回転をしているとした時の回転角に対する 002, 004, 200, 400 反射の構造因子の計算値

その結果を第12図に示す。001 反射は強度変化がないが 200 反射と 400 反射はそれぞれ約 10m sec で極小値、極大値をとる。これは NO₂ 基が c 軸まわりの回転をしているとして強度変化を計算したの（第13図）と良い一致をしている。この結果は、すでに通常の中性子回折によって得られている熱振動による振幅の最も大きい方向から推定される結果とも⁸⁰⁾、また、X線トポグラフにあらわれる分極境界のコントラストの現われ方から推定しているもの⁸¹⁾とも良い一致を示すものである。

回折手段により過渡現象の構造決定ができることは、今後の構造解析の一つの方向を示すものであろう。この分野は未開拓であり、わかっていないことも多いが、過渡現象を直接観測するという強力な武器であり、一層の開発がなされるべきであらう。

6. チョッパー法の進歩

6・1 Fermi 型チョッパー

最初、Fermi らにより作られたのは mechanical chopper と呼ばれる回転円筒型である⁸²⁾。高速回転（≒30,000r.p.m.）をするため装置本体の安全性、および duty cycle（パルス幅 $\Delta\tau$ 、と回転数 ν の積）が $\sim 1/100$ で効率が悪い等の欠点がある。

6・2 Correlation チョッパー

duty cycle を向上させる目的で開発されたもので、原理は電気回路理論で開発されており、 δ 関数的なパルスに対する応答は、適当に変調した連続的な入力に対する定常的な応答を観察することによっても同様に得られることが示されている。入力のタイプにより、3 種類の方法が考えられている。

a) フーリエ法⁸³⁾

入力が一定振動数の正弦波の場合で、散乱系の応答関数を $h(t)$ とすると、 $h(t)$ をフーリエ級数に展開したとき

の、その振動数の成分の振幅と位相とを位相検出器で測定できるので、入力の振動数を順次変えて得られる振幅と位相を用いてフーリエ合成により $h(t)$ を求める（第14図(a)）。

b) 相関法

(correlation method)⁸⁴⁾

入力が白色雑音とみなせる random 波の場合で入力 $y(t)$ と応答 $z(t)$ の相互相関を、コリレーターで測定し $h(t)$ を求める。

第14図 コリレーション・チョッパー法による測定概念図

(a) フーリエ法, (b) 相関法

いま、入射中性子のスペクトルを $y(t)$ 、検出器で観測されるスペクトルを $z(t)$ とすると

$$z(t) = \int_{-\infty}^{\infty} y(t-t_1) \cdot h(t_1) dt_1, \quad (8)$$

となり、コリレーターで相互相関、 $\phi(\tau)$ が

$$\phi(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T y(t) \cdot z(t+\tau) dt, \quad (9)$$

と回路的に求められる。(8)を(9)式に代入すると

$$\phi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t_1) \phi_{ii}(\tau - t_1) dt, \quad (10)$$

となる。ただし、 $\phi_{ii}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T y_i(t) \cdot y_i(t+\tau) dt$ で自己相関と呼ばれるものである。

この $\phi_{ii}(\tau)$ が δ 関数なら(10)式は $\phi(\tau) = h(\tau)$ となり $h(t)$ が求まる (第14図(b))。

c) 擬統計法 (pseudo-statistical 法)⁸⁴⁾

入力 $y(t)$ として $S_N(t) = \{1, 0\}$ とあらわされる場合で、ここに $\{1, 0\}$ は1は入力 on, 0は off を意味し、1と0の頻度が統計的乱雑さで合計 N 回繰り返されることを意味する、解析法は、相関法と同様に行なわれる。

6.3 電気チョッパー

コリレーションチップパーはやはり roter を用いているので、機械的な安全性には未だ問題点が多く残っている。これを解決したのが電気チョッパーである。第15図に実験装置の概略を示してあるが、結晶 P_1 で偏極した中性子がスピNFLリッパーを通過して結晶 P_2 で再び反射させられるようにしてあり、スピNFLリッパーを on, off することにより P_2 からの反射も on, off するようにしてある。

第15図 電気チョッパー法の測定概念図⁸⁶⁾

6.4 磁気チョッパー⁸⁾

6.3までで一応フェルミ型チョッパーの2大欠点は取り除かれたが、電気チョッパーは偏極中性子を使うので強度がかなり落ちてしまう。この点を考慮して開発されたのが磁気チョッパーである。これは Shull ら⁸⁷⁾により提唱されている磁性結晶による中性子開閉器の応用である。中性子磁気散乱は、原子の磁気モーメントが散乱ベクトルに対し、平行なら零で垂直なら最大になる。原子の磁気モーメントの方向を変えることにより単色パルス中性子が得られる。Mook らは、原子の磁気モーメントのスイッチの応答時間や、十分な中性子強度を得ること (特に核散乱の項が零になるのが最適) 等の条件から、磁性結晶として $^7\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $^{62}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ のフェライトを使っている。

また、解析法としては 6.2(c) の pseudo-statistical method を用いているが、そのときの入射開閉のコード作製は、コンピュータからのパルス出力で行なっている。

7. おわりに

以上 TOF 法中性子回折の方法論的な面を中心に述べてきたが、それだけについてもまだ多くのことが書き残されてしまった。多結晶による回折、特に液体、液晶、非結晶による回折実験への応用には TOF 法は強力な武器となり得るが、触れなかった。これについては鈴

木の解説³⁸⁾があるので読んでほしい。また、中性子非弾性散乱については、この小文の主旨から若干それと考えると考えほとんど触れなかった。

TOF 法中性子回折の将来は強力パルス中性子源の実現いかに強く依存していると考えられる。現在、わが国で実現性の最も高いパルス中性子源として考えられるのは高エネルギー研究所に建設されているプロトンシンクロトロンブースター加速器を利用することで中性子強度は東北大学のライナックで得られるのより2桁増となる。このような強力パルス中性子源が実現すれば、TOF 法は未開拓な面も多いが故に自然現象の解明に新たな技術を提供してくれるだろう。

この小文は東北大学ライナックでの TOF 法中性子散乱の研究成果がなければ決して書き得なかったものである。ここで最初に TOF 法中性子回折を行なわれた木村一治先生に感謝すると共に、石川義和教授、渡辺昇助教授を始め東北大学ライナック利用者の皆様に感謝致します。

文 献

- 1) B. Buras, J. Leciejewicz : *Nukleonika* **8**, 259 (1963)
- 2) M. Kimura, *et al* : *Nuclear Instrum. Methods* **71**, 102 (1969)
- 3) 深町共栄, 細谷資明 : *日本物理学会誌* **28**, 461 (1973)
- 4) 石川義和, 渡辺昇 : *日本物理学会誌* **28**, 461 (1973)
- 5) H. A. Mook, F. W. Snodgrass, D. D. Bates : *Nuclear Instrum. Methods* **116**, 205 (1974)
- 6) 岡崎 篤 : *日本物理学会誌* **23**, 384 (1968)
- 7) N. Niimura, M. Kimura : *J. Phys. Soc. Japan* **33**, 1493 (1972)
- 8) B. Buras, K. Mikke, B. Lebech, J. Leciejewicz : *Phy. Stat. Solidi* **11**, 567 (1965)
- 9) D. H. Day, R. N. Sinclair : *Acta Cryst.* **B26**, 207 (1970)
- 10) B. Dawson, B. T. M. Willis : *Proc. Roy. Soc.* **A298**, 307 (1966)
- 11) 科学研究費「中性子回折総合班」「パルス中性子源の検討」サブグループ報告 (1958)
- 12) 新村信雄他 : *核理研研究報告* **6**, 319 (1973)
- 13) C. R. Hubbard, C. R. Quicksall, R. A. Jacobson : *Acta Cryst.* **A28**, 236 (1972)
- 14) G. E. Bacon, J. Thewlis : *Proc. Roy. Soc.* **A196**, 50 (1949)
- 15) W. H. Zachariasen : *Acta Cryst.* **23**, 558 (1967)
- 16) W. C. Hamilton : *Phys. Rev.* **110**, 1050 (1958)
- 17) 新村信雄, 富吉昇一, 渡辺昇 : *核理研研究報告* **5**, 88 (1972)
- 18) 富吉昇一, 新村信雄, 八代勉 : 同上 **6**, 101 (1973)
- 19) N. Niimura, S. Tomiyoshi, J. Takahashi and J. Harada : *J. appl. Cryst.* 投稿中
- 20) 新村信雄他 : *核理研研究報告* **5**[1], 93 (1972)
- 21) 高橋順一, 新村信雄, 原田仁平 : 同上 **7** (1974)
- 22) L. H. Schwartz : *Nuclear Instrum. Methods.* **42**, 81 (1966)
- 23) E. Steichele, P. Arnold : *Phys. Letters* **44A**, 165 (1973)
- 24) H. Meister : *Proc. of Joint Euratom-Japanese Information Meeting on the Pulse Neutron Sources and Its Utilization*, p. 483 (1973)
- 25) Y. Ishikawa, N. Watanabe, K. Tajima and H. Sekine : *Phys Letters*, **48A**, 159 (1974)
- 26) N. Niimura, M. Muto : *J. Phys. Soc. Japan* **35**, 628 (1973)
- 27) 新村信雄, 武藤正勝 : *核理研研究報告* **5**[2], 91 (1972)
- 28) 武藤正勝, 新村信雄 : 同上 **5**[2], 95 (1972)

- .29) I. Hatta, S. Sawada, Y. Asao, T. Yanagi : J. Phys. Soc. Japan **18**, 1229 (1963)
- .30) S. Suzuki, M. Takagi : J. Phys. Soc. Japan **30**, 188 (1971)
- .31) I. Shibuya *et al.* : J. Phys. Soc. Japan. **28**, *Suppl.* p. 281 (1970)
- .32) E. Fermi, J. Marshall, L. Marshall : Phys. Rev. **83**, 193 (1947)
- .33) J. F. Colucll, S. R. Lehinan, P. H. Miller, Jr., W. L. Whittemore : Nuclear Instrum. Methods **76**, 135 (1969)
- .34) A. Virjo : *ibid* **75**, 77 (1969)
- .35) F. Gompf, W. Reichardt, W. Gläser, K. H. Beckurts : *Neutron Inelastic Scattering*, **Vol. II**, p. 417 (IAEA, 1968)
- .36) L. Pal *et al* : *ibid* **Vol. II**, p. 407 (IAEA, 1968)
- .37) C. G. Shull, E. O. Wollan, W. A. Strauser : Phys. Rev. **81**, 483 (1951)
- .38) 鈴木謙爾 : 日本金属学会会報 **12**, 377 (1973)