TOF 粉末中性子回折法

Time of Flight Neutron Powder Diffraction

神山 崇

Takashi KAMIYAMA

Neutron diffraction is a powerful technique to clarify the relationship between the crystal structures and the properties of functional materials. Since neutron atomic scattering factors do not depend on atomic numbers, neutron diffraction gives more reliable structural information than X-ray to detect light elements among heavy ones. In 2007, the proton accelerator project, J-PARC, will be completed and start delivering the most intense pulsed neutron in the world. Instrument proposals are being reviewed in the viewpoint of science, instrumental designs, and manpower, *etc.* This article was written to introduce the technique of pulsed neutron powder diffraction to promote high-pressure science in J-PARC.

[neutron powder diffraction, high pressure, time-of-flight method, J-PARC]

1. はじめに

粉末中性子回折法は、15年前の酸化物超伝導ブームを契機として発展を遂げ様々な分野に適用されてきたが、中性子源の高性能化はまったく行われてこなかったため、さらなる飛躍を前に足踏み状態が続いてきた。最近になり韓国、ドイツであいついで研究用原子炉が建設され、オーストラリアでも2005年のビーム供給に向けて建設中である。一方、次世代の中性子源として、加速器を用いたスポレーション（核破砕）中性子源が、米国、日本、ヨーロッパ、中国、韓国、インド等で検討が進められている。日本では数年後に大強度陽子加速器 J-PARC が実現され[1]、これまでにない規模で中性子が利用できるようになる。今までは限られた利用しかされてこなかったが、今後多方面への潜在的貢献度が様々な分野で検討されることだろう。本小文の目的は、高圧下 TOF 中性子回折を検討されている方に向けて、TOF 中性子回折および TOF 回折装置について解説することであり、読者の方々が高圧下中性子回折を用いたサイエンスを発展させる一助となればと願っている。

2. 粉末中性子回折と粉末 X 線回折

粉末中性子回折とそれを用いた結晶構造解析の最大の欠点は、実験室系粉末 X 線回折とは異なり、手軽に利用できない点であった。しかし、近年は粉末中性子回折装置の台数も世界的に増えてきている上（60 台程度）、以下の理由で、得られる結晶構造パラメータの信頼性が高い場合が多い[2]：

- (1) X 線の原子形状因子に対応する中性子の干渉性散乱振幅 b_c は原子番号と比例関係にないので、重元素と軽元素の両者を含む物質や原子番号の近い元素を含む物質の構造解析に有利である[3]。
- (2) b_c は散乱角 2θ にまったく依存しないため、小さな格子面間隔 d の構造因子まで有効に利用できる。
- (3) 粉末 X 線回折では選択配向が免れず、構造パラメータの信頼性を低下させやすいのに対し、粉末中性子回折では中性子の透過能が高いことと検出器の立体角が大きいため選択配向による系統誤差は僅かである。

X 線は電子を見ており、得られる電子密度分布から電子状態—物理—を議論できるという最大の強みがある。一方、粉末回折法利用者の多い材料分野、例えば Li イオン電池や燃料電池では、主要な役割

を演じる Li 原子や H 原子が軽元素であるため、X 線回折に基づく結晶構造解析には大きなハンディがある。

Fig. 1 は普通の LiMn_2O_4 (Li スピネル) の回折データに基づくフーリエ図であり、X 線回折ではコントラストがつきにくいリチウムや酸素が中性子回折でははっきり見える。一方、未知な構造から初期構造モデルを求めるという点では X 線回折や電子顕微鏡が有利である。中性子回折は情報量が多すぎて初期構造モデルの導出という点でハンディがある。

今後、両者の特徴を活かした併用がますます重要になる。例えば、Fig. 1 の例で、リチウム原子位置に遷移金属がはいる場合を考えよう。図からも容易に想像がつくように、X 線では重い遷移金属が入ることでこのサイトからの干渉性の散乱が著しく増大するはずである。他方、中性子ではリチウムは負の散乱振幅（散乱の際に位相が反転する）を持つため、正で同程度の散乱振幅を持つ遷移金属が少し入るとこのサイトからの干渉性の散乱は弱くなる。こういう場合、中性子よりも X 線で顕著に差が生じるのがわかるだろう。両者のコントラストの違いを利用することで複数元素による同一サイト占有も調べる

Fig. 1. Fourier map of a cathode material in a Li-ion battery

ことができる。J-PARC では、著しい中性子強度の増大を背景に、身近な研究手段として定着させるための様々な仕組みが検討されている。

3. TOF 型粉末中性子回折

現在、国内で粉末中性子回折実験を行うためには、日本原子力研究所の研究用原子炉 JRR-3 (東海村) を用いるか、高エネルギー加速器研究機構の陽子加速器を用いたパルス中性子源 KENS (つくば市) を利用する。また、3 年後には J-PARC で陽子加速器を用いたパルス中性子源 (東海村) が利用できるようになる [1]。

JRR-3 に設置されている回折装置は、単色化した中性子を用いた角度分散型の測定法を採用している。一方パルス中性子源を利用した回折装置は、白色中性子を用いた波長分散型 (エネルギー分散型) の測定法がとられる (Fig. 2)。すなわち検出器は固定されブラッグ反射を起こす波長を調べる方法である。

陽子加速器を用いたパルス中性子源では、加速された陽子が Ta, Mo, W 等のターゲットに衝突すると、高速のパルス中性子が発生し、それが水素を多量に含む減速材により減速されたのち、白色パルス中性子としてビーム孔より取り出される。中性子の速度の違いを反映して、発生後試料を経て最終的に検出器に到達するまでの時間 t が異なってくる。中性子の速度を v 、減速材から試料を経て検出器に至る距離を L とすると、中性子の速度は $v = L/t$ により決定できる。この式をド・ブローイの関係 $\lambda = h/mv$ (λ : 中性子の波長, h : プランクの定数, m : 中性子の質量) に代入すると $\lambda = ht/mL$ となり、 t から λ が求まり、さらにブラッグの条件から格子面間隔 d が計算できる。

Fig. 2. Angle dispersive diffractometry (left) and energy dispersive diffractometry (right).

$$d[\text{\AA}] = t[\mu \text{ sec}]/(505.555[\mu \text{ sec}/\text{\AA m}]L[\text{m}] \sin \theta) \quad (1)$$

このことを具体的に考えてみる。高エネ機構・物構研で現在動いている中性子源 KENS の場合、陽子加速器は 20 Hz で運転されているので 50 ミリ秒ごとにパルス中性子が生じる。発生するパルス中性子は白色であり、波長分布を持っているが、波長によって中性子のスピードが異なることから、発生時刻を原点として、検出器に中性子が到着する時刻を調べることで、波長を知ることができる。通常

の実験では 0.1 Å から 10 Å 程度までが利用され、その中性子速度が数 km/sec 程度と遅いため、波長は大変精度良く求めることが出来る。この方法は、その方法の特徴から飛行時間 (time-of-flight: TOF) 法と呼ばれる。時刻を調べるために、発生時刻を示すキッカーパルスとキッカーパルスを起点に時間を計測する時間分析器 (time analyser) を用いる。通常の回折装置では、数 μ 秒ごとの時間チャンネルの間に到着した中性子の数をヒストグラムとして蓄えるが、中性子が検出器に到着する度にその時刻と場所 (検出器の位置) に応じてヒストグラムに割り振

Fig. 3. Diffraction experiment with pulsed source. Neutrons are produced periodically with a certain interval (10 to 100 msec). Since the total flight path of neutron (from moderator through sample to detector) is known, measurement of 'total time of flight (TOF)' gives speed of neutron. Using de-Broglie's relation, wavelength of neutron can be calculated from its speed. This method is called TOF method.

Fig. 4. A diagram of a diffraction experiment using the time-of-flight method at a pulsed neutron source. A Bragg peak position (t) is a function of the flight path (L) and the scattering angle (2θ). Then, Bragg peaks with the same d -spacing appear earlier (in smaller t) in lower angles.

る方式（イベント方式）もある。式(1)によると、減速材から 19 m の位置に試料があり試料から 1 m の位置に検出器がある回折装置（ $L = 20$ m）の場合、背面位置（ $\sin \theta = 1$ ）に置かれた検出器で測定される面間隔 $d = 1, 2, 4[\text{\AA}]$ のブラッグ反射は、それぞれ時刻 $t = 10111, 20222, 40444[\mu \text{sec}]$ に観測される。一方、 $d = 5[\text{\AA}]$ のブラッグ反射の場合は時

刻 $t = 50555[\mu \text{sec}]$ に観測されることになり、50 ミリ秒ごとに新たにパルス中性子が発生すること、短波長の中性子は速度が速いことから、新しく発生した中性子に追い抜かれてしまう。これをフレームオーバーラップという。従って、 $d > 5[\text{\AA}]$ のブラッグ反射を観測するには後述のディスクチョッパーを使うか、低角に置かれた検出器を用いるか（ $\sin \theta < 1$ ）,

Fig. 5. Time focusing. Since the formula (1) in the text leads to $t_1/t_2 = L_1 \sin \theta_1 / L_2 \sin \theta_2$, the conversion of time enables us to add different detector data. (b) 13 detectors data as functions of TOF before time focusing, and (c) corresponding data after time focusing.

あるいは、距離を短くする必要がある。この関係を Fig. 4 に示したが、同一の面間隔 d を持つブラッグ反射も低角では早い時刻に到着する。

このように検出器を置く位置 ($L \sin \theta$) によってブラッグ反射の生じる時刻 t が異なるが、タイムフォーカシングと呼ばれる手法により多数の検出器からの全回折パターンを足し合わせることができる (Fig. 5)。すなわち TOF 法では広い立体角のデータをたし合わせることができるという利点がある。

4. TOF 型粉末回折装置について

一般的な TOF 型粉末回折装置の概念図を Fig. 6 に示す。

減速材で発生した白色パルス中性子は、使用する波長範囲がディスクチョッパーなどで切り出される。TO チョッパーで短波長のバーストをカットすることも行われる。飛行距離が長い場合には中性子ガイド管を用いると、長い飛行距離をほとんど減衰なしに輸送される。ガイド管の出口と試料散乱槽との間には、強度と分解能を調節するスリットおよび入射中性子スペクトルを求めるためのモニターが置かれる。試料により散乱された中性子は、一定の 2θ 位置に固定した検出器により測定される。広い立体角に敷き詰められた数多くの検出器のデータは、タイムフォーカシングによりたし合わされる。

【減速材】減速材での減速過程には $1/E$ 減速過程、熱化過程（マックスウェル分布）があり、それがパルス中性子のエネルギー分布とパルス波形の波長依存性 (t 依存性) を決定する。TOF 粉末回折ではローレンツ因子が $\lambda^4/\sin^3 \theta$ に比例するので、長波長の中性子（冷中性子）を有効に活用するため、減速材を冷却して熱化過程を低エネルギー側

（長波長側）にシフトさせ冷中性子の強度を増大させる。これにはもうひとつ大きなメリットがある。後述するように高分解能にするためには散乱角を大きくとるが、 $\lambda = 2d \sin \theta$ でわかるように長波長を用いることで d の大きな反射を測定できるわけである。

パルス波形は t とともに大きく変化する。減速領域では、幅の狭い対称的なパルス波形が得られ、遷移領域を経て、熱化領域では幅広く非対称なパルス波形となる。熱化領域での非対称性を小さくし、より鋭くするには、薄い中性子吸収体の板で減速材の内部を仕切り減速材の有効サイズを小さくするが、これをポイズニングという。

J-PARC では 3 種類の臨界水素減速材を用いるが、種類により発生するパルスの波形が異なるので、どの減速材が適しているか十分な検討が必要である。1 つは結合型と呼ばれるものであり、TMRA（ターゲット、減速材、反射体からなる線源集合体）の結合がよいため強度は強いが、幅の広いパルスになる。1 つは非結合型減速材であり、結合型減速材に比べ強度は弱いがシャープな波形になる。どちらのパルス波形も長い中性子では長波長側にテイルをひくのが特徴である。最後のひとつは非結合ポイズン型減速材と呼ばれ、薄い板状の中性子吸収体で非結合型減速材の内部が仕切られている。板状の中性子吸収体は、長波長の中性子に対しては減速材体積を小さくする効果があるのに対し、短波長に対してはその効果がない。したがって非結合型減速材が長波長で長いテイルをひくのに対し非結合ポイズン型ではテイルが押さえられていてパルスピークの対称性が高い。長波長では積分強度（パルスの面積）はテイルの分だけかなり小さくなるが、ピーク強度が少し小さ

Fig. 6. A typical TOF-type powder diffractometer.

くなるだけである。それに対して、もともと対称性が高い短波長のピークには、強度も形状もそれほど影響がない。J-PARC の汎用粉末回折装置と高分解能粉末回折装置は非結合型ボイゾン減速材を利用するように計画されているが、板状の中性子吸収体は中央からずれて置かれていて、汎用粉末回折装置は厚い側を見、高分解能粉末回折装置は薄い側を見るように配置されている。一方、さらに大強度の粉末装置として計画されている汎用全散乱装置は非結合型減速材を利用する計画である。

【T0 チョッパー】鉄などでできた、ビームライン方向に厚い吸収体（30 cm 程度）を加速器の運転周期に同期回転させることで、減速材で発生した直後のバースト（ γ 線や速中性子）をカットし、回折装置に不要な波長の中性子を取り除く。エネルギーの高い中性子に起因するバックグラウンドを下げるのに有効である。特に高圧下中性子回折では大量の γ 線や速中性子が高圧セルに飛び込むのを防ぐことでバックグラウンドを下げるができる。

【ガイド管】分解能を上げるには飛行長 L を長くすることが有効であるが、強度は $1/L^2$ で弱くなる。しかし、ガイド管を利用すれば、全反射や多重ブラッグ反射を利用して中性子を効率よく遠方に輸送でき、長い飛行距離による減衰がほとんどなくなる。

全反射などによる反射の臨界角 ϕ_c は波長に比例するため、長波長の中性子ほど ϕ_c が大きい。表面に Ni をコートしたガイド管の場合、 ϕ_c [mrad] = $1.73[\text{mrad}/\text{\AA}] \times \lambda[\text{\AA}]$ である。短波長での ϕ_c を増大させるには、Ni から全反射に加え多層膜ミラーによる連続的なブラッグ反射を加える。これがスーパーミラーを用いたガイド管であるが、同じ波長に対して臨界角 ϕ_c が Ni に対して 3 倍ならば $3Q_c$ という言い方をする。スーパーミラー・ガイド管を用いると短波長での強度を稼ぐことができる。高エネ機構の高分解能粉末回折装置 Sirius は飛行距離の大部分（28 m）で世界で初めてスーパーミラー・ガイド管を用いることにより高強度を実現した。ガイド管を用いると臨界角の範囲でビームを曲げることが可能である。曲がったガイド管を用いることにより、 γ 線や速中性子

に起因するバックグラウンドを減少させることができる。これも結晶構造解析を目指した高圧下中性子回折でのバックグラウンドを下げる手法の一つとして利用できるかもしれない。飛行長 L を長くとり十分に曲げることができれば T0 チョッパーよりバックグラウンドを減らすことができるはずである。明視の距離（直接モデレータが見えなくなる距離）はガイド管の断面が小さいほど、ガイド管を曲げたときの曲率半径が小さいほど短い。曲率半径が小さいほど透過する中性子の波長の下限は長くなる。短波長が必要ならば断面の小さい $3Q_c$ 以上のスーパーミラーガイド管を用いて曲率半径を大きくとる必要がある。しかし、非晶質も構造解析の対象とする場合は L が短くなり、ガイド管を曲げることはできないであろう。

【ディスクチョッパー】パルス中性子は加速器の周波数に対応して発生するので、遅い中性子は次の周期に発生した速い中性子にどこかで追い抜かれてしまう（前述、フレーム・オーバーラップ）。フレーム・オーバーラップは一度に測定可能な t の範囲、すなわち波長範囲を狭めるが、その程度は加速器の周波数と L に依存する。50 Hz の加速器を利用する英国 ISIS の HRPD は、 $L = 100$ m であるが、20 ミリ秒ごとに中性子が発生するためそのままでは波長範囲が $\lambda[\text{\AA}] < 20000 [\mu \text{ sec}]/(252.778[\mu \text{ sec}/\text{\AA}] \cdot 100[\text{m}]) = 0.79[\text{\AA}]$ になる。そこで、2 枚のディスク・チョッパーを用いて、中性子パルスの間引きを行って周波数を下げ、その結果、波長範囲を広げたり波長範囲をずらした測定を複数回繰り返したりしている。実質的な強度はその分だけ減少する。一方、20 Hz の加速器を用いる高エネ機構の Vega は、 $L = 19.5$ m であり、チョッパーがなくても波長範囲が $10 \text{\AA}$ 程度とかなり広い（ $\lambda[\text{\AA}] = 50000[\mu \text{ sec}]/(252.778 [\mu \text{ sec}/\text{\AA}] \cdot 19.5[\text{m}]) = 10.14[\text{\AA}]$ ）。高エネ機構の Sirius は $L = 40$ m、波長範囲 $5 \text{\AA}$ 程度であるが一枚のディスク・チョッパー（テイルカッター）を用いて波長範囲をずらすことができる。

【検出器バンク】これまで TOF 型粉末回折装置の検出器バンクは、その目的と分解能により、背面反射、 90° および低角バンクに大別されることが多かった。しかし今後この分類になじまない装置が次々と提案されていくと思われる。しかしこ

では古い分類にしたがって説明する。次項で見るように、背面反射バンクは分解能がもっとも高く、通常の構造解析ではこのバンクで測定したデータが多用される。90°バンクは高圧・高温などの特殊環境下の実験に適している。残留応力測定や超高圧実験などへの応用はこのバンクを用いて行われることが多い。低角バンクでは大きな d 領域の測定が可能である。

強度は入射中性子強度分布とローレンツ因子 $\lambda^4/\sin^3\theta \propto d^3\sin\theta$ で決まる。同じ λ ならば低角バンクで著しく強度が強い。同じ d では逆に高角が有利である。たとえば、同じ立体角で同一の d をもつ反射を $2\theta = 170^\circ$ と 30° で測定した場合、前者が4倍強い。これは高角で測定できる反射はできるだけ高角で測定した方がよいことを意味する(強度の面でのメリットに加え、分解能も高角の方がずっとよい)。

角度分散型粉末回折装置では、分解能を上げるためにスリットを用いるので立体角が制限されるが、TOF型ではそれが不要である。従って、TOF型は強度的に圧倒的なメリットがあるはずである。しかしながら、背面反射および低角バンクでは、デバイ=シェラー環の曲率が小さくなり、通常の棒状 ^3He 検出器をすき間なく並べることができなくなる。デバイ=シェラー環に沿って並べると、検出器間の隙間や不感帯による立体角の損失が著しい。そのため、従来の装置では通常の棒状 ^3He 検出器を水平面上に並べていたため大きな立体角を取れなかった。これはそれまでのTOF型粉末回折装置が歴史の長い角度分散型粉末回折装置の延長線上でつくられていたことによる。

高エネ機構の粉末回折装置 Vega や Sirius では分解能を落とさずに立体角を増加させるため、はじめて1次元位置敏感型検出器(PSD)を各バンクに試料を取り囲むように立体的に敷き詰めた。費用や検出器バンクの大きさ、メンテナンスの容易さを考慮し、一次元PSDを多数並べた構造となっている。数百に及ぶ検出器の回路の費用を大幅に軽減し、さらにエンコーディングやヒストグラミングを行わせるため、データ処理システムも独自開発した。それぞれのPSDは専用の電子回路とコンピュータに接続されている。中性子がPSDの一つ一つのピクセルでカウントされるたびに、時刻と位置の情報がイベントデータとして一時記録され、コンピュータにより即座に処理さ

れて回折強度のヒストグラムがつくられる。従って、デバイ=シェラー環に沿って強度を足しあわせることも容易である。立体角は角度分散型粉末回折装置の100倍に達した。これにより中性子ビーム強度が弱い施設でも大強度と高分解能を実現することが可能となった。

5. TOF 型粉末回折装置の分解能

ブラッグ反射の面間隔を d 、半値全幅 (full width at half maximum) を Δd とすると分解能は $\Delta d/d$ で定義される。これは近接したブラッグ反射の分離の程度を表わす。 $\Delta d/d$ が小さいほど高分解能である。

結晶の不完全性が無視できる場合、式(1)を微分することにより分解能 $\Delta d/d$ が得られる。ただし、減速材で発生する中性子のパルス波形 Δt は、他のガウス分布的な寄与と違ってほぼ線形に足されると考えると、

$$\Delta d/d = \Delta t/t + [\{(\Delta L_s)^2 + (\Delta L_c)^2\}/L^2 + \{(\Delta\theta_1)^2 + (\Delta\theta_2)^2\} \cot^2\theta]^{1/2} \quad (2)$$

となる。第1項は飛行時間 t の誤差(時間分解能)、第2項は飛行距離 L の誤差(距離分解能)、第3項は散乱角の誤差(角度分解能)である。第1項の Δt は主に減速材からでてくる中性子のパルス幅で、減速材の大きさの効果も含んでいる。第2、3項は試料(S)や検出器(C)が有限な大きさをもつために生じる幾何学的な効果である。第3項の $\Delta\theta_1$ は試料への入射ビーム角の誤差で、ガイド管を用いるかどうかで異なる。 $\Delta\theta_2$ は散乱ビーム角の誤差で、試料と検出器の大きさおよび両者間の距離の関数である。TOF型粉末回折装置で高分解能を実現するためには、上式の三つの項をそれぞれ小さくすればよい。すなわち、試料位置を中性子源から離して L を長くする(t も大きくなる) と、時間分解能および距離分解能がよくなる。一方、第3項は $\Delta\theta \cot\theta$ の形になっているから、検出器をできるだけ背面反射($\cot\theta \approx 0$)の位置にすると小さくなる。

ガイド管を用いない場合、第3項の $\Delta\theta_1$ は L が大きければきわめて小さい。ガイド管を用いると、 $\Delta\theta_1$ は単純には L からガイド管の長さを引いた距離に依存すると言って良い。波長依存性等を詳細に検討するには、(1)減速材とガイド管の入り口との発散角、および(2)ガイド管の出口と試料との発散角

を考える (Fig. 7, 8, 9)。(1)は、臨界角 ϕ_c が減速材の有効幅 L_M に一致する波長までは ϕ_c 、それ以上の波長では減速材とガイド管の入り口との距離 L_{M-G} 、減速材の有効幅とガイド管の幅 L_G の三つで定まる発散角によって決まる (Fig. 8, 9)。また、(2)も同様な議論が成立する (Fig. 7) が、ガイド管出口に置かれたスリットにより $\Delta\theta_1$ を変えられる。なお、Fig. 7, 8 で、発散角が α_{12} や θ_m より大きい中性子は試料やガイド管に飛び込まず、これらの角度は全幅を与えていることに注意してほしい。ガイド管を用いると $\Delta\theta_1$ は悪化するが、前述のように背面反射では $\cos\theta$ が小さいため分解能があまり劣化しない上、スリットにより $\Delta\theta_1$ すなわち分解能と強度を容易に調節できるという利点をもつ。

一方、 $\Delta\theta_2$ は角度分散型回折装置では検出器直前に置かれた第3 コリメータの発散角に対応する。角度分散型粉末回折装置の第3 コリメータは分解能を上げるために必須で強度損失の一因であるが、TOF型回折装置の背面反射バンクでは $\cos\theta$ が小さく、 $\Delta\theta_2$ が多少大きくても分解能は劣化しない。したがってコリメータが不要であるため強度の損失がまったくない。

背面反射バンク以外では $\Delta\theta_2$ の効果が増大する。とりわけ、 $\cos\theta$ が大きい低角バンクの分解能を上げるためには $\Delta\theta_2$ は小さい必要がある。先に書いたように、低角バンクではデバイ=シェラー環の曲率が小さくなることや、 $\cos\theta$ が急激に大きくなることにも注意が肝要である。

Fig. 7. Near the outlet of a guide tube and the sample. Neutrons with larger divergence than α_{12} (full width) do not enter the sample.

Fig. 8. The moderator effective width L_M and the inlet of the guide tube. Assuming the guide-tube width as L_G , then the full width $\theta_m = (L_M + L_G)/2L_{M-G}$.

Fig. 9. Divergence, α_{11} of neutron which enters into the guide tube. Since the critical angle of the guide tube is a function of wavelength as $\phi_c[\text{mrad}] = 1.73[\text{mrad}/\text{\AA}] \times m \times \lambda[\text{\AA}]$, $\alpha_{11} = \phi_c(\phi_c < \theta_m)$, $\theta_m(\phi_c > \theta_m)$. 'm' is a multiplier for a supermirror guide.

6. 高圧下粉末回折について

特殊環境の実験では試料近傍に特殊環境を発生させるパーツが必要であり、精度の高い解析をおこなうためには、そのパーツからの余分なブラッグ反射を最小限にする必要がある。電気炉の発熱体やマグネットなどの場合は、それらのパーツが試料から離れているため、中性子で用いられる標準的なファイン・コリメータを用いて、パーツからのブラッグ反射を食い止めることは比較的容易である。しかし、超高圧実験では超高圧発生装置のアンビルは試料に

接しており遮蔽は容易でない。そこで、もっとも遮蔽しやすい90度散乱がもっぱら用いられる。Fig. 10は何故90度散乱が遮蔽しやすいかを説明したもので、アンビル壁からのブラッグ散乱は、90度方向に設置されている検出器からは見えないようにコリメータを設置できる。90度方向から外れるにつれ、コリメータを一層ファインにしないとアンビル壁からのブラッグ散乱が見えてしまう。

TOF 回折装置では検出器立体角を大きくして強度を稼ぐので、コリメータをファインにすると強度が一挙に減少してしまう。従って、90度配置以外

Fig. 10. The reason that '90 degree' is suitable for the experiments under special environments. Detectors at 100 degree (left) and at 90 degree (right).

Fig. 11. Without a guide tube. Moderator ~ Sample.

Fig. 12. The way to insert a guide tube. As shown in the figure, the insertion of a narrow guide in downstream position while a wide guide in upstream is preferable. A narrow guide in upstream position is not adequate.

で超高圧実験を行うのは大変難しい。分解能的には背面方向に検出器がある方がよいが、背面方向の検出器では分厚い圧力セルからの散乱が主になる。そこで90度方向に検出器をおくやり方がもっぱら使われてきた。90度方向の検出器を使う限り分解能に難があるが、超高圧セルでは圧力分布のせいでブラッグ反射がブロードニングを起こすこともあり、これまでは他の角度の利用は追及されていない。

なお、TOF法で狭い角度でも十分な強度を得る方法として、ブラッグ・エッジの利用を検討する価値がある。特定の狭い方向だけ超高圧セルを薄くし、試料に接するアンビル材質をヌル・メタルに近づける。透過ビームのブラッグ・エッジをリートベルト解析することで構造情報をとりだせる可能性がある。この方法は取り出す範囲を狭められるので特に超高圧に向いているが、実現には解決すべき技術的課題が多く十分な研究開発が必要である。

ガイド管を用いない場合、強度は距離の自乗で弱くなる。ガイド管を用いる場合でも短波長では臨界角が小さくなるためガイド管の効果があまりなくなる。したがって、短波長の中性子を利用する液体・アモルファスなどの局所構造の研究を行うには飛行距離 L は短い方がよい。 L が短いと波長範囲が広くなるというメリットがある。一方、 L が短いと分解能が悪くなる。そこでまず、必要分解能と Q の範囲（波長範囲）から L を決める。90度方向を用いる場合は $\cos\theta = 1$ なので必要分解能からすぐに $\Delta\theta_1$ が決まる。検出器と試料サイズから L_2 が決まる。ガイド管を用いる場合には、まずFig. 11のようにガイド管を除いた場合に、目標分解能に対応する $\Delta\theta_1$ を実現する距離 L を求め、その後必要な Q の範囲を満たす長さのガイド管を挿入する（Fig. 12）。ガイド管の太さは挿入位置によって異なる。細いガイド管を上流に挿入すると、試料がモデレータを見る範囲が狭まり強度が低下する。逆に太いガイド管は試料に到達しない中性子を増やし、バックグラウンドを増加させる。より詳細には周囲の装置の配置や $\Delta t/t$ の寄与を見ながらガイド管を挿入していき、分解能と強度、スペクトルの波長依存性を調べる。これらは前節で述べたことに基づいて単純な手計算で実施できる。強度を求めるには試料に到達する中性子を発生するモデレータの面積を考えればよい。

分解能に関しては、モデレータとガイド管は一樣分布（全幅 w ）と考え、これを半値幅FWHMと対応させるため、一樣分布をガウス関数の分散 σ （全幅 2σ ）に対応させる係数 $\sqrt{12}$ を導入し、さらに σ をFWHMに変換する係数 $\sqrt{8\ln 2}$ を導入する。すなわち、 $\sigma = w/\sqrt{12}$ 、 $\text{FWHM} = \sqrt{8\ln 2}\sigma$ 。装置の分解能計算では、試料と検出器の大きさが無視できないので、ガウス分布を仮定した足し合わせ（ $\sqrt{x^2+y^2}$ ）を行う。

手計算により特定の波長、散乱角などにおける分解能を計算することが設計の第一歩であるが、減速材のパルス特性を取り込めていないし、強度分布の詳細な検討もできないという限界がある。現在、装置シミュレーションソフトを用いることで、モデレータからのスペクトルを考慮した装置シミュレーションが実施できるようになっている。世界各地に複数のソフトがあるが、国内では主にMcStas (<http://neutron.risoe.dk/>) が利用されている。減速材のパルス特性等の情報が必要なので関係者に問い合わせると良い。

7. おわりに

高圧下TOF中性子回折の実施を検討されている方に向けて、TOF中性子回折およびTOF回折装置の技術的側面について解説した。詳細な解説書が殆どないのでできるだけ丁寧に説明することをつとめたが、サイエンスについてはまったく触れなかった。本小文が高圧下中性子回折を用いたサイエンスを発展させる一助となればと願っている。最後に本稿の執筆の機会を与えて頂いた鍵裕之（東大）、永井隆哉（北大）らに感謝する。

参考文献

- [1] 新井正敏: 高圧力の科学と技術, **14**, 120 (2004).
- [2] A.W. Hewet: in *Int. Table Crystallogr. C*, eds. A.J.C. Wilson, E. Prince (1999), p. 82.
- [3] 散乱長や散乱断面積については、<http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/> を参照.
- [4] 日本結晶学会編: 結晶解析ハンドブック (共立出版, 1999).

[2004年5月7日受理]