総説

中性子散乱の物質科学研究への応用†

山田安定

東京大学物性研究所

106 東京都港区六本木 7-22-1

Key Words : neutron scattering, material research, neutron diffraction, structure, susceptibility

1. 中性子散乱とは

1.1 波としての中性子

中性子は素粒子の一種であるが、「物質波」として波動の性質もあわせもっている。すなわち、自由空間を一定の方向に一定の速度 v （したがって一定の運動エネルギー）で進む中性子は、一定の波長 λ と一定の振動数 ν をもつ「波」として振舞う。

運動量 $P=mv$ と波長 λ の関係は、

$$|P| = \frac{2\pi}{\lambda} \hbar \quad (1)$$

エネルギー $E = \frac{m}{2} v^2$ と振動数 ν との関係は、

$$E = 2\pi\nu\hbar \quad (2)$$

できる。運動量ベクトルの方向は波の進む方向と一致しているので、便宜のための波数ベクトル k を、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} e, \quad e = v/v$$

と定義すると、波としての中性子は、角周波数 $\omega = (2\pi\nu)$ と波数 k で記述される。

研究用原子炉などで得られる。いわゆる熱中性子は、波としては波長 $1 \text{ \AA}$ 程度、振動数 10^{12} s^{-1} 程度である。さて、このような中性子が物質に衝突すると、波としての性質により回折・散乱現象が生ずる。これが中性子散乱現象である。

1.2 散乱実験

上に述べたことからわかるように中性子散乱実験では、概念的に図1のような装置で観測を行う。観測量

図1 中性子散乱実験の概念的説明
入射平面波（波長 λ_0 で e_0 の方向に進む）が試料Sで散乱した後の散乱波（波長 λ で e の方向に進む）の強度を検出器Dで観測する

は、ある方向 e へある波長 λ で散乱された中性子の強度である。理論的記述に都合のよい量として、

散乱にさいしての中性子の運動量変化：

$$\hbar(k - k_0) = \hbar K$$

散乱にさいしてのエネルギー変化：

$$\hbar(\omega - \omega_0) = \hbar\Omega$$

をとる*。これを用いれば中性子散乱における観測量は、

入射中性子に対して、ある運動量変化と、あるエネルギー変化をもって散乱されて来る中性子の強度： $I(K, \Omega)$

であるといえることができる。

$I(K, \Omega)$ は当然、つぎの二つの要素でできる。

(1) 試料S中の個々の散乱体（原子）の中性子‘散乱能’

* 図からわかるように、ベクトル K （散乱ベクトルとよぶ）と散乱角 θ_s は、

$$|K|^2 = k_0^2 + k^2 - 2kk_0 \cos \theta_s,$$

で結びついている。とくに $\lambda = \lambda_0 (k = k_0)$ なら、

$$K = 2k_0 \sin(\theta_s/2)$$

となる。

† Neutrons as a Probe for Material Research. Yasusada YAMADA: Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106, Japan.

図2 わが国の主要な中性子散乱設備群

- (a) 高エネルギー物理学研究所ブースター施設に設置されたパルス中性子散乱装置群
 (b) 日本原子力研究所3号研究用原子炉に設置された定常中性子散乱装置群

(2) 試料S中の原子間の相対的配置と相対的運動
 中性子散乱実験では、ふつう(1)は与えられた知識であり、(2)に関連する情報を得ることを目的としている。

観測のモードとしては基本的に2種類ある。

- (1) 角度分散型測定
 (2) 時間分散型測定

このうち(1)は結晶のブラッグ反射の性質を利用して、散乱中性子のエネルギー変化を分析用結晶のブラッグ角の角度変化として観測する方法、(2)は入射中性子をパルス化して時間原点をつくり、散乱中性子のエネルギー変化を、一定距離の中性子飛行時間の変化として観測する方法である。これらは実際上利用できる中性子源の性質と関連している。原子炉を中性子源とするときは時間的に定常な中性子流が得られるから、(1)が有利であり、加速器によるスパーレーション中性子源を用いるときはもともとパルス化した中性子源が得られるから、(2)が基本的な測定モードとなる。これらの2種類のモードはそれぞれ特徴があり、研究対象、目的に応じて有利な方法が選ばれる。図2にそれぞれわが国における代表的な定常、パルス中性子源に設置された中性子散乱設備群を示した。

2. 孤立原子の散乱能と原子集合体からの散乱強度¹⁾

2.1 核散乱—等方散乱

中性子は核力によって原子核と相互作用するから、原子核によって散乱される。これを「核散乱」という。核散乱の特徴は、波長1 Å程度の熱中性子の場合まったく等方的に散乱され、散乱波は完全な球面波と見なせる点にある。すなわち散乱波の振幅 $\mathcal{T}_{sc}$ は、

$$\mathcal{T}_{sc}(\mathbf{r}, t) = \frac{b}{r} e^{i\mathbf{k}r - i\omega t} \quad (4)$$

のように外向きに広がる球面波で表されることになる。定数 b は「長さ」の次元をもち、単位強度の入射波に対して、ある原子核の散乱強度（単位立体角あたり）が b^2 となることを表す。したがって b は、いわば中性子に対する原子核の「標的」の大きさに相当するもので、

$$b \sim [\text{原子核の半径}] \sim 10^{-13} \text{ cm}$$

の程度の大きさである。各原子核に対する b の値は、実験的に詳しく求められている。

ここでつぎのことに注意する。

(i) b はちょうどX線散乱の原子散乱因子 (atomic scattering factor) に相当する量であるが、同じ原子であっても同位元素に対して異なる値をもつ点が違っている。たとえば ^1H (陽子) と ^2H (重陽子) に対しては、

$$b_{\text{H}} = -3.7 \times 10^{-13} \text{ cm}$$

$$b_{\text{D}} = 6.67 \times 10^{-13} \text{ cm}$$

と符号すらちがってくることがある*。

(ii) 原子核が核磁気能率 (核スピン) を担っているときは、核スピンの向き (中性子のスピンの向きに相対的な) によっても b の値が異なる。たとえば、

$$b_{\text{H}}^1 = 1.04 \times 10^{-12} \text{ cm} \quad (J=1 \text{ に対して})$$

$$b_{\text{H}}^0 = -4.7 \times 10^{-12} \text{ cm} \quad (J=0 \text{ に対して})$$

となる。 J は中性子と陽子の合成角運動量の量子数であり、 $J=1$ は中性子と陽子のスピンの平行、 $J=0$ は反平行である状態を意味する。

* b の「符号」とは、式(4)を参照すればわかるように散乱波の位相によってきまる。 $b > 0$ は散乱波が入射波の位相をそのままひきつぎ、 $b < 0$ は散乱波が入射波と逆位相となることを意味している。

2.2 磁気散乱

遷移金属など原子の外殻電子が不対電子をもち、したがって原子が磁気能率をもつときは、中性子は電子の磁気能率と双極子相互作用をもつから、外殻電子によって散乱される。これを磁気散乱という。

このときの中性子散乱波の振幅は、中性子スピンの特別の方向に偏極していないときは、

$$\psi_{\text{so}} = \frac{p(K)}{r} e^{ikr - i\omega t} \quad (5)$$

$$p(K) = \frac{e^2 \gamma}{mc^2} S f_m(K) \quad (5')$$

$$f_m(K) = \int \rho_m(r) e^{iK \cdot r} dr \quad (5'')$$

と表される。ここで、

e : 電子の電荷

γ : 電子の磁気回転比

S : 電子の磁気量子数

ρ_m : 磁気を担う電子の密度分布関数

である。 $f_m(K)$ はやはり X 線散乱の原子散乱因子に相当する量で、「磁気散乱因子」とよばれる。核散乱のときは異なり、 f_m は散乱ベクトル K (したがって散乱角 θ_s) に依存し (非等方散乱) 普通前方散乱が強く、後方散乱になるほど弱くなる傾向を示す。

2.3 原子集合体からの散乱強度

原子の集合体、つまりわれわれが観測しようとする巨視的な試料全体からの全散乱強度は、結局上に述べた個々の原子からの散乱波を、位相差を考慮に入れた上で重ね合わせたものにほかならない。これを表すのに中性子から見た物質の「有効物質密度」 $\rho_n(r, t)$ を定義するのが便利である。

$$\rho_n(r, t) = \sum_i (b_i + p_i) \delta(r - r_i(t)) \quad (6)$$

ここで、 $r_i(t)$ は時刻 t における i 番目の原子の位置座標である。

これを用いて、中性子の試料 (原子集合体) からの散乱強度は、

$$I(K, \Omega) = \int \langle \rho_n(r, t) \rho_n(r', t') \rangle e^{iK \cdot r - r'} e^{i\Omega(t-t')} dr' dt' \quad (7)$$

と表される。 $\rho_n(r, t) \rho_n(r', t')$ は有効物質密度の異なる場所、異なる時刻における 2 体相関関数とよばれる量である。また、 $\langle \dots \rangle$ は熱的平均をとることを意味する。結局、巨視的物体からの中性子散乱強度は、その物質の有効物質密度の時間的・空間的 2 体相関関数のフーリエ変換で表される、ということができる。

3. 散乱波の分類

以上で原理的に巨視的試料からの中性子散乱強度 $I(K, \Omega)$ の表式が与えられたが、これをつぎのように分類しておくのが実験的にも概念的にも有意義である。

3.1 干渉性散乱・非干渉性散乱

多くの散乱体からなる集合体からの散乱波の全振幅がそれぞれの散乱波の振幅の重ね合わせで表されるということは、本来散乱波がたがいに干渉し合う干渉性散乱であることを意味している。ただし散乱体为本質的に統計的な乱れをもつときは、實際上散乱強度には個々の散乱体からの散乱波の強度の重ね合わせで表せる部分が生ずる。これを非干渉性散乱という。代表的な非干渉性散乱は常磁性体からの磁気散乱で、これは常磁性体では各原子の担う磁気能率の向きがばらばらであることによっている。また、物質中では同位元素が自然同位体存在比 (natural abundance) に従ってランダムに空間的に分布しているから、この統計的な乱雑分布にもとづく非干渉性散乱 (同位体非干渉性散乱) が生ずる。もうひとつの重要な非干渉性散乱は核スピンの統計的乱れによるもので (核スピン非干渉性)、とくにプロトンでは前述したように $J=0$ と $J=1$ の状態での散乱振幅が大きく違うため、これによる非干渉性散乱の強度が干渉性散乱強度をはるかに上まわっている。

3.2 弾性散乱・非弾性散乱・準弾性散乱

中性子の物質による散乱過程で、中性子と物質の間でエネルギーのやりとりがないときの散乱を弾性散乱、エネルギーのやりとりがあり、したがって散乱中性子のエネルギーが入射中性子のそれより増加 (または減少) するとき、非弾性散乱という。中性子と試料を合わせた全系についてのエネルギー保存則を考えると、中性子のエネルギーの増減は、そのまま試料のエネルギーの増減、すなわち系の量子状態の励起や、熱浴へのエネルギーの散逸の情報をもたらすことになる。たとえば特定のエネルギー準位 E_{ex} への励起を伴うときは、散乱中性子のエネルギースペクトルは $\hbar\Omega = -E_{\text{ex}}$ の位置に鋭いピークをもつ。また、エネルギー散逸過程を伴うときは、 $\hbar\Omega = 0$ (弾性散乱) の周辺に、あるエネルギー幅をもったスペクトル分布を与える。このような散乱を準弾性散乱とよぶことがある。

以上の 2 種類の分類を組み合わせて、散乱中性子を

たとえば「干渉性弾性散乱」, 「非干渉性非弾性散乱」などと特徴づけることができる。

4. 中性子散乱で何がわかるか

さて, 中性子散乱実験では本質的に対象物質のどのような性質が明らかにされるのか, が問題である。これを理解するためには, 有効物質密度 $\rho_n(\mathbf{r}, t)$ (式(6)参照) を,

$$\rho_n(\mathbf{r}, t) = \bar{\rho}_n(\mathbf{r}) + \delta\rho_n(\mathbf{r}, t) \quad (8)$$

のように, 時間に依存しない平均値 $\bar{\rho}_n(\mathbf{r})$ と, それからのずれ(ゆらぎ) $\delta\rho_n(\mathbf{r}, t)$ に分けて考えるのが便利である。式(7)から散乱強度は,

$$I(\mathbf{K}, \Omega) = \left[\int \langle \bar{\rho}_n(\mathbf{r}) \bar{\rho}_n(\mathbf{r}') \rangle e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - i\mathbf{r}' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right] \delta(\Omega) \\ + \int \langle \delta\rho_n(\mathbf{r}, t) \delta\rho_n(\mathbf{r}', t') \rangle e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - i\mathbf{r}' \cdot \mathbf{r}'} e^{i\Omega(t-t')} d\mathbf{r}' dt' \quad (9)$$

と分けることができる。

第1項は, 物質の平衡状態における密度分布, すなわち物質の構造に関連している。一方, 第2項は物質密度のゆらぎの相関に関連しているが, よく知られた線型応答理論によれば, ゆらぎの相関はその物質の外力に対する応答の仕方, つまり「感受率」を与える。したがって第2項は結局対象物質の物性(電氣的, 磁氣的, 弾性的感受率)に直接関連しているといえることができる。

これらをひっくるめて, 端的に「中性子散乱は広く物質の構造と物性に関する情報を与えてくれる」ということができよう。「構造」に関する情報は, 本質的に他の波動の回折・散乱, X線回折や電子線回折によるものと同様である。ただし, 中性子に対する物質の有効コントラストはX線などと違う(たとえば同位元素に対して異なるコントラストをもつ)から, この差を有効に利用して他の波動の回折では得られない情報を得ることができる。一方, 「物性」に関する情報はいわば中性子散乱の独壇場であるといつてよい。

以下, これらについて, 主としてわが国で行われた実験を中心として具体的な例をあげながら簡単に説明する。

5. 構造解析と中性子散乱——干渉性弾性散乱

物質の「構造」というとき, 基本的にはその物質を構成する原子の空間配列を指すのももちろんであるが, しかしこれに止まらない。磁性体については電子の担う磁気能率の配列(磁気構造), 生体高分子など

図3 高温超伝導体 $\text{TiBa}_2\text{CuO}_4$ 粉末試料からの中性子散乱スペクトル
実線は最適構造モデルによる計算値(文献2による)

については, 巨大分子のつくる二次的な規則配列(高次構造), 物質の表面における, バルクとはちがった二次元的な原子配列(表面構造)などがある。中性子の干渉性弾性散乱は, これらの広義の物質構造について種々の有用な情報を与えてくれる。以下に二, 三の例をあげる。

5.1 原子構造

空間的に周期的な構造は, 散乱のパターンとしては $\mathbf{K}$ -空間で鋭いスペクトルを示す。これがいわゆる「ブラッグ反射」であり, これを解析することで結晶構造が決定できることはX線回折でよく知られているとおりである。図3に示したのは, 高エネルギー研究所中性子散乱施設で行われた高温超伝導体 $\text{TiBa}_2\text{CuO}_4$ からのパルス中性子散乱パターン(観測値は+印)とその解析結果(実線)²⁾を示している。両者の一致はきわめてよいので, この図ではほとんど差が識別できない。注意すべきことは, X線回折では軽原子である酸素原子位置の精密決定は困難であるのに対し, 中性子回折では酸素原子核の有効コントラスト(散乱能)が相対的にずっと大きいため, 精度の高い位置決定ができることである。

5.2 磁気構造

結晶中の磁気イオンからの磁気散乱を利用した磁気構造解析は, 中性子回折の最もよく知られた研究分野であるのでとくに例をあげることはしない。一般的に原子構造のもつ並進周期と, 磁気構造に関する並進周期は一致しないので, 磁気散乱に起因する鋭いスペクトル位置(磁気ブラッグ反射)は核散乱によるものと違っている。また, 同じスペクトルに両方の成分が

図4 中性子散乱実験からきめられた生体物質リボソームの高次構造
螺旋状の β -ヘリックスに囲まれた球状蛋白質の相対的配置が決定されている
(文献3, 4による)

重なっているときでも入射中性子のスピンの向きを制御することによって核散乱による部分と磁気散乱による部分を分離することができるので、原理的には磁性物質中の磁気能率の配列、すなわち磁気構造を一意的に決定することができる。

5.3 高次構造—コントラスト変化法

生体高分子など超巨大分子は、多くの場合、より小さな単位が分子が一定の仕方では集合して、いわば分子による「超構造」または高次構造をかたちづけている。よく知られた例としてはラメラ、ミセルなどがある。しかもこの高次構造こそが生体機能を発現させる上で重要な鍵を握っていることが多い。この意味で、いったん詳しい原子配列に関する情報は捨象した上で、この超分子のつくる高次構造のみを調べることはきわめて有意義な研究の方向である。中性子散乱はこの目的のために非常に有力な手段として近年注目を集めている。図4に示したのは中性子散乱によってきめられた、生体物質リボソームの高次構造である^{3), 4)}。ここで、螺旋状の線は分子の β -ヘリックス構造の部分を表し、球として描いてあるのはこの超分子を構成する20個の球状蛋白質である。重要な点は螺旋部分、球状部分ともに詳細な原子構造はぬきにして、大局的な超分子の高次構造が決定されていることである。

コントラスト変化法：上記のことが可能なのは、ま

さに中性子散乱の特性の有効な利用によっている。すでに見たように中性子に対する物質の有効コントラストは同位元素に依存する。とくに第1章で具体的な数値を与えたように、陽子と重陽子では散乱振幅の符号まで違っている。したがって超分子構成蛋白質のうち、一部のみを選択的に重水素置換すると、中性子から見た分子は、この部分だけが異なったコントラストをもって見えることになる。そこでつぎつぎに重水素置換を行う蛋白質を変えて観測した上で、それらの散乱パターンをすべて矛盾なく説明できるよう各蛋白質分子の相対的配置をきめればよい。一般的に高次構造の一部を選択的に同位元素置換し、有効コントラストを変えて構造の一部を浮き出させる方法を、コントラスト・パリエーション法とよんでいる。最近では核スピン整列による、スピンコントラスト変化も行われるようになっている。

5.4 表面構造、界面構造

物質の表面の原子配置はしばしばバルクの構造とちがっていることがある。たとえば表面には、それがさらされている雰囲気中のガス分子を吸着して、吸着層を形成したり、化学結合のダングリング・ボンド形成による原子配置の変化を生じたり、さらには磁性体では内部とは逆の表面磁化を持っていたりする。表面、界面は、この意味で三次元的な構造をつくる物質とは異なる「二次元物質相」を形成していると考えられることができる。

中性子は物質界面で光と同様に全反射をおこなすが、臨界面角近辺では表面に垂直な方向の物質密度の分布に対応して、複雑な反射強度変化(フリンジ・パターン)を示す。したがって逆にこのフリンジ・パターンを詳細に調べると、物質の表面構造に関する知見が得られる。

図5はSi基板上に成長させたSiNの薄膜表面からの中性子反射率を $|R| = 2k_0 \sin \theta_0 / 2$ (θ_0 : 反射角, 458ページの脚注参照) に対して観測したもの(Δ 印)と、SiNの最適構造モデルによる計算曲線(実線)との比較を示している⁵⁾。これによって積層膜中のSiNのアモルファス化の度合いや、界面の粗さなどが詳細に議論されている。

6. 物性解析と中性子散乱—非弾性、準弾性散乱

物質の熱平衡の凝集状態(固体、液体など)での密度ゆらぎは、主にその温度での基底状態の上にある励

図5 Si 基盤上に成長させた SiN 薄膜からの中性子反射パターン

反射強度の変調は界面からの中性子波の干渉効果による。△印が実測値、実線は表面層の最適構造モデルによる理論曲線（文献5による）

起状態への励起によって生ずるが、凝集系のいろいろの素励起（フォノン、スピン波など）は多くの場合、ちょうど熱中性子のエネルギーとほぼ同程度のエネルギーをもっている。このことは物質の励起状態を調べるのに中性子非弾性散乱がとくに有効であることを示している。実際この研究領域こそ中性子散乱による物質研究の独壇場であり、その成果は枚挙にいとまがないが、以下に最近のわが国での興味ある結果を中心に二、三の例をあげて説明する。

6・1 個別励起——非干渉性非弾性散乱

すでに見たように、水素原子は核スピンのもとづく非常に大きい非干渉性散乱を生ずる。この散乱を解析すると、試料中の個々の水素原子（プロトン）の運動

状態を知ることができる。

図6(a)に示したのは、水素吸蔵物質として注目されている金属水素化物のひとつ、ZrH₂ の非干渉性中性子散乱強度 $I(\mathbf{K}, \Omega)$ を $(|\mathbf{K}|, \Omega)$ 空間で三次元的にプロットしたものである⁶⁾。 $\varepsilon (= \hbar\Omega) \approx 0$ に表れている非弾性散乱のピークは、ZrH₂ の中で孤立した吸蔵水素の、周辺原子のつくるポテンシャル中での振動準位の励起によるものである。このピーク位置から直接励起エネルギーを知ることができる。さらに図6(b)にはピークの散乱強度の $Q (= |\mathbf{K}|)$ 依存性を、この振動が調和振動と仮定したときの理論曲線と比較したものを示してある。この結果から、金属水素化物 ZrH₂ 中でのH原子はほとんど調和的なアインシュタイン振動を行っている、と考えてよいことがわかる。

一方、図7に示したのはヨウ化メチル CH₃I 結晶からの中性子散乱スペクトル $I(\mathbf{K}_0, \Omega)$ ($|\mathbf{K}_0| = 1.88 \text{ \AA}^{-1}$) である⁷⁾。この場合には ZrH₂ にくらべて非常に低エネルギー； $\hbar\Omega = \pm 2.6 \text{ } \mu\text{eV}$ に非弾性散乱のピークが見られるが、これは CH₃ 分子が結晶中の3重回転対称軸のまわりで行っている回転的トンネル運動の励起によるものと考えられている。このような量子的トンネル運動の中性子散乱による解析は、トンネリング分光とよばれ、ひとつの重要な研究領域を形づくっている。

6・2 集団励起——干渉性非弾性散乱

固体中の原子の運動は、上の例のように個別の運動としてとらえられることはむしろまれで、多くの場合たがいに関連して運動し、全体としてコヒーレントな

図6 水素吸蔵物質 ZrH₂ 中の水素原子からの中性子非干渉性散乱

(a) 実測の散乱スペクトル $I(\mathbf{K}, \Omega)$

(b) Hが局所ポテンシャルの中で調和振動をしているとしたときの理論曲線と実測強度の比較（文献6による）

図7 CH₃I 結晶中の CH₃⁺ 基の回転的トンネル運動による中性子非干渉性散乱スペクトル $I(K_0, Q)$ ($K_0=1.88\text{\AA}^{-1}$)
 $\hbar Q=2.44\text{ }\mu\text{eV}$ がトンネル運動の励起エネルギーに対応する(文献7による)

進行波として固体中を伝播する運動(集団励起)が良い量子状態となっている。原子振動の集団励起はフォノン、磁気エネルギーのゆらぎの集団励起はマグノンなどとよばれ、これらの素励起が固体の弾性的、電磁氣的性質を決めている。集団励起が波として伝播するさい、ある波長 k_0 に対してあるきまった振動数 ω_0 をもっている。この関係、 $\omega_0(k_0)$ は集団励起の分散関係(dispersion relation)とよばれるが、上に述べたこと

図8 合金 ZrNb からの中性干渉性非弾性散乱スペクトル $I(K, Q)$ (計算値)
 ピークのつくる曲線が ZrNb の横波音響波の分散関係を与える(文献8による)

から、素励起の分散関係全体を知ることが、そのまま固体の物性を知ることにはほかならない、といっても過言ではない。

一方、このような集団励起の吸収、射出を伴うような中性子散乱過程では、全系(試料+中性子)のエネルギー・運動量保存則のために、中性子の K, Q と素励起の k_0, ω_0 の間には、

$$K+k_0=0$$

$$Q+\omega_0=0$$

の関係が成り立つから、中性子散乱スペクトル $I(K, Q)$ はそのまま固体中の集団励起の分散関係 $\omega_0(k_0)$ を与える。

図8は、合金 ZrNb からの中性干渉性散乱強度スペクトルを示したもので⁸⁾、 K - Q 空間の中で一連のピークのつながりが見られるが、ピーク位置を連続的につなげると、そのままこの合金中の横波音響波(transverse acoustic phonon)の分散関係を与えている。そこで中性子非弾性散乱による集団励起の実験結果を示すのに、多くの場合直接対象物質の分散関係をプロットする。図9に例として中性子散乱で調べられた金属 Zn(亜鉛)のフォノンの分散関係を示してある。構造の複雑さを反映して音響型フォノンのほかに光学型フォノン(optical mode phonon)の分枝が見られる。これを解析して Zn 原子間に働く調和的相互作用(ばね定数)を詳しくきめることができる。

図10には、擬一次元磁性体(CD₃)₄NMnCl₃における磁氣的集団励起——マグノン、またはスピン波とよばれる——について磁気非弾性散乱によって得られた結果をマグノン分散関係として示したものである。この結果から、この物質が擬一次元ハイゼンベルグ反強磁性体特有の励起状態をもつことが確認された。

6.3 拡散・緩和過程——干渉性準弾性散乱

中性子散乱の対象となる巨視的な試料は、普通きまった温度(および圧力)のもとで熱平衡におかれている。この場合対象物質は熱浴をなしている環境物質と熱の形でエネルギーをやりとりしている。このことはミクロに見れば個々の統計単位(原子、スピンなど)の運動が予測不可能なランダム力

図9 干渉性中性子非弾性散乱からきめられた金属 Zr のフォノン分散関係
低エネルギー側の音響波のほか光学型振動の分枝が見られる。実線は最適の調和ばねモデルによる計算値（文献9による）

図10 $(\text{CD}_3)_4\text{NMnCl}_4$ の磁気励起分散関係 (○印が実測値)
実線はこの物質がスピン量子数 $S=5/2$ をもつ反強磁性体であるとしたときの最適分散関係。これから隣接 Mn イオン間の交換相互作用が求められる（文献10による）

を受けてエネルギーが散逸してしまう過程を含んでいることを意味している。一般的に拡散や緩和とよばれる過程がこれにあたり、液体中の原子の運動や、常磁性体中のスピンの運動などを典型的な例としてあげることができる。このような運動は素励起のような素性のはっきりした運動ではないが、実際上物性をきめるのに重要な役割（粘性、熱伝導率など）を果たしていることに変わりはない。

このような緩和過程や拡散過程を含む系からの中性子散乱は、弾性散乱 ($Q=0$) のまわりに有限のエネルギー幅をもつ幅広いスペクトル——準弾性散乱——を与える。したがって準弾性散乱の解析から、本質的にランダムな (stochastic な) 過程を含む現象を解明することができる。

図11に示したのは、高分子ポリブタジエン溶液からの準弾性散乱スペクトルの温度依存性を中性子散乱を

図11 高分子ポリブタジエン溶液からの中性子準弾性散乱スペクトル $I(K_0, Q)$ ($K_0=1.23 \text{ \AA}^{-1}$) の温度変化
中央の鋭いピークは弾性散乱、その周辺の幅広いスペクトル分布をもつ部分が準弾性散乱（文献11による）

用いて調べたものである。温度上昇とともに熱励起によって高分子の粘弾性の振舞いに変化しているようすが観測されている。

7. おわりに

中性子散乱実験では、波としての中性子が物質と衝突して生ずる「波紋」を検出し、これから物質の物理的性質に関する情報を得る。この立場は中性子に限ったことではなく、他の波動、たとえばX線の回折実験も同じ立場である。ただし、X線などの光子の散乱波は衝突の瞬間における対象の構造に関する情報のみをもたらすにとどまるのに対して、原子と同程度の質量をもつ中性子をプローブとする場合は、対象物質中の原子にインパクトを与えることができるため、散乱波には物質がこのインパクトに対してどのように応答したかに関する情報が含まれている。端的に言えば「中性子散乱技術は物を‘見る’道具であるばかりでなく、物を‘感じる’手段である」ということができる。

最近ではパルス中性子と定常中性子、冷中性子と熱中性子の利用によってブローヴとしてのダイナミック・レンジが急速に広がっている。今後ますます中性子散乱研究の物質科学研究への利用は適用範囲を拡げて行くものと期待される。

文 献

- 1) 中性子散乱の基本的性質については、たとえば Lovesey, S.W.: "Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter", Vols. 1 and 2, Clarendon Press (1984) に詳しい
- 2) Asano, H.: Proc. Japan-U.K Joint Meeting on Neutron Powder Diffraction, KEK Int. Report, 7 (1990)
- 3) Ramakrishnan, V., Capel, M., Kjeldgaard, M., Engleman, D.M. and Moore, P.M.: *J. Mol. Biol.*, **174**, 265 (1984)
- 4) Moore, P.B., Engleman, D.M., Ranger, J.A., Ramakrishnan, V.R., Schindler, D.G., Schoenborn, B.P., Sillers, I.Y. and Yabuki, S.: "Neutron in Biology" (Ed. Schoenborn, B.P.), p.73, Plenum Press (1984)
- 5) Ashworth, C.D., Messoloras, S., Stewart, R.J., Wilkes, J.G., Baldwin, I.S. and Penfold, J.: *Phil. Mag. Lett.*, **60**, 37 (1989)
- 6) Ikeda, S., Furusaka, M., Fukunaga, T. and Tayler, A.D.: *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 4675 (1990)
- 7) Prager, M., Stanislawski, J. and Häusler, W.: *J. Chem. Phys.*, **86**, 2563 (1987)
- 8) Yamada, Y. and Fuchizaki, K.: *Phys. Rev.*, **B 42**, 9420 (1990)
- 9) Kushwaha, S.S. and Rajput, J.S.: "Phonons", ed. by Nusimovici, M.A., p.290, Flammarion Sciences (1971)
- 10) Shirane, G. and Birgeneau, R.J.: *Physica*, **86-88 B**, 639
- 11) Kanaya, T., Kaji, K. and Inoue, K.: *Macromolecules*, **24**, 1826 (1991)