5. 中性子応用計測

(1) 中性子散乱

藤井保彦

東京大学物性研究所中性子散乱研究施設
277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

Key Words : neutron scattering, reactor source, accelerator source, thermal neutron, cold neutron, elastic scattering, inelastic scattering, pair correlation

数年前に本誌に「中性子による計測と利用」のシリーズを連載され、それらをまとめて同名の冊子¹⁾を作られたので、本稿中で不明な点はそちらを参照していただきたい。

1. 中性子の特性

1932年に発見された中性子は、粒子性ととも波動的性を持ち、さらに結晶によって回折することが検証され、X線や電子線とともに結晶内の原子（原子核）の位置を決定する結晶構造解析の重要なプローブとして認識された。これら3種類のプローブは、図1に示すように独自の分散関係（波長とエネルギーの関係式）を持つので、それぞれ得意とする研究分野を開拓している。

物質（凝縮体）を構成する原子間距離（数Å）と同じ程度の波長を持つ中性子は、ちょうど格子振動やスピン波の励起エネルギーと同程度のエネルギーをもつので、非弾性散乱測定をとおしてそれらの励起の運動量とエネルギーの関係を研究するのに最適のプローブであり、固体物理学の進展に多大の貢献をしてきた。そのよう

な功績に対して、1994年ノーベル物理学賞がブロック博士に贈られたことは記憶に新しい。さらに波長の長い中性子（冷中性子）は、高分子や生体物質のゆっくりした運動状態を研究するのに最適な分散関係を有するので、冷中性子源の発展に伴い、急速な進展を見せている。

もう一つの中性子の特徴は、図2(上)に模式的に示すような、原子核との核力による散乱過程（核散乱）、および中性子の持つスピン（最小の磁石）と原子の不対電子による磁気モーメントとの相互作用による散乱過程（磁気散乱）が存在することである。すなわち、中性子は、原子核の位置を決める結晶構造解析のみならず、磁性原子の持つ磁気モーメントの位置、向き、大きさを決定する磁気構造解析も可能にした。このような研究手法の開発と主要な物質の磁気構造解析を行ったシャル博士に対しノーベル物理学賞がブロック博士と同時に授与された。

核散乱による中性子結晶構造解析は、核力による散乱を利用しているため、X線や電子線と異なる特徴がある。すなわち、図2(下)に示すように、X線や電子線は、主として核外電子（電子雲）との相互作用によって散乱されるため、散乱能（原子散乱因子）は原子番号とともに大きくなる。一方、核力の中性子散乱能（核散乱振幅）は、原子とともに不規則に変化し、しかも同じ原子でもアイソトープによって異なる。

[†]5. Application of Neutron to Measurements. (1) Neutron Scattering. Yasuhiko FUJII: Neutron Scattering Laboratory, The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba Pref. 277-8581, Japan.

図1 3種類のプローブの分散関係(波長とエネルギーの関係)

ニッケルの結晶(面心立方格子)を例にとって、これら3種類のビームプローブが観た原子配列の様子を図3に示した。すなわち、X線や電子線では、同じNi原子が規則正しく配列しているように見えるが、中性子は自然界存在比でランダムに入っているアイソトープを認識している。もっと著しい例は、水素と重水素の核散乱振幅が、 $b_H = -3.74$, $b_D = 6.67$ fmと大きく異なり、しかも符号が異なることである。この事実を利用すると、多くの水素原子が重要な役割を果たしている高分子や生体物質において、特定の部位の水素を重水素でラベルして際立たせて測定したり、水溶液の水素/重水素の比を変えることにより水溶液中に浮かんでいる物質とのコントラストを自由に変えて、有用な情報を得ることができる。これはコントラスト変化法と呼ばれる中性子散乱特有の測定法である。

中性子散乱法に限らず、回折現象を利用して構造を観る場合には、利用する波長を変化して、ちょうどカメラのズームと同じ作用をさせることができる。この様子を模式的に表したの

が図4である。すなわち、熱中性子は、月面の岩石を近くで観測してその種類と位置に関する情報をもたらすのに対し、波長の長い冷中性子は、一つ一つの岩石はよく観えないものの、それらの岩石が集合して作っているクレーターの形を観ることができる。このようなズーム作用は、生体物質などの分子集合体の形の変化と機能を研究する上で重要な役割を果たす。

これら中性子の特徴を利用した中性子散乱過程をまとめると次のようになる。これらを組み合わせることで多様な情報を得ることができるので、21世紀の物質・生命科学を柱とする科学技術の発展に大きく貢献することが期待され

図2 (上)中性子の2種類の散乱過程,核散乱と磁気散乱, (下)中性子の核散乱振幅とX線原子散乱因子の比較

ている。

2. 中性子源の発展

中性子散乱の初期の実験は1930年代に始まっていたが、1940年代に入って研究用原子炉からの安定した中性子ビームが得られるようになって急速に進展した。わが国では1960年代になって、日本原子力研究所東海研究所（原研東海）が研究用原子炉 JRR-2、-3を相次いで建設し、ほぼ同時期に京都大学原子炉 KUR（熊取）も完成した。図5(上)は、各原子炉の熱出力 (MW) と設置されていた中性子散乱装置の最大時の台数を掛けた値を中性子散乱実験容量 (MW・台) と定義して、その年次変化を示し

(a) Ni の中性子核散乱振幅

同位元素	干渉性核散乱振幅	自然界存在比	図 (c) 中記号
^{60}Ni	14.4 fm	0.679	○
^{61}Ni	3.0	0.262	●
^{62}Ni	7.6	0.012	◐
^{64}Ni	-8.7	0.037	■
^{66}Ni	-0.37	0.011	□

(b) X線、電子線の観るNi結晶（面心立方格子）の(110)面

(c) 中性子線の観るNi結晶（面心立方格子）の(110)面

図3 Ni結晶構造(立方晶系)の(110)面を3種類のビームプローブが観たときの様子

月の認識のいろいろなレベル

極めて遠くから見る。

極めて近くから見た
ときの情報

熱中性子による情報

ちょうど月の特徴が
よくわかる情報

冷中性子による観測情報

図4 熱中性子と冷中性子によるズームング作用

図5 日本における(上)原子炉、および(下)加速器中性子源による中性子散乱実験容量の年次変化

たものである。正確には中性子ビーム束、原子炉稼働率、装置台数の年次変化などを考慮する必要があるが、わが国の趨勢を見るには十分であろう。3基の原子炉が安定して運転されていた1970年代のわが国の総実験容量は約200 MW・台に達していたが、この時期欧米では相次いで高中性子束原子炉が建設され、ブルックヘブン国立研究所(米国)のHFBR原子炉では60 MW×15台=900 MW・台、ラウエ・ランジュバン研究所(仏)のHFR原子炉では57 MW×26台=1482 MW・台を誇っていた。その後、原研がJRR-3をほぼビーム実験専用炉JRR-3Mに改造し、熱出力を倍増し、さらに冷中性子源を設置してガイドホールを完成させたことは、これまで欧米の後塵を排していたわが国が一気に国際舞台に躍り出る機会を創出した。現在では、原研と大学側で総数22台の装置を設置しているので、実験容量は440 MW・台となり、世界第4位に位置している。

一方、1960年半ばに東北大学核理研において、線型加速器で加速した電子を重金属に衝突させて中性子を発生させ、中性子散乱実験を行うパイオニア的研究が始まった。その後、陽子の核

破碎反応を利用する効率のよい中性子発生方法が開発され、1980年に世界に先駆けてパルス中性子散乱実験専用施設であるKENS(現高エネ機構)が設置され、現在に至っている。これらの変遷を図5(下)に、原子炉と同じように陽子ビーム出力(kW)×装置台数=中性子散乱実験容量(kW・台)と定義して示している。現在、世界最強のパルス中性子実験施設は、ラザフォード・アップルトン研究所(英国)のISISであり、その実験容量は160 kW×30台=4800 kW・台である。一方、KENSのそれは3 kW×17台=51 kW・台と後塵を拝している。このような状況を克服するため、永年にわたって新しい加速器中性子源計画が提案されてきたが、本年(2001年)4月から、高エネ機構と原研が共同して推進する大強度陽子加速器計画がスタートし、1 MWの陽子ビーム出力の中性子源が2006年には完成する予定である。現在、装置台数は25台程度が予定されているので、実験容量は25000 kW・台と現KENSの500倍、ISISの5倍以上となる予定である。また将来は、さらに5 MWまで出力を上げることも計画されている。

このようにわが国では長い眼で見れば、原子炉定常中性子源と加速器パルス中性子源がバランスよく設置されていると言える。これはわが国の科学技術水準がきわめて高く、利用者からの強い要望 (Demand Pull) と施設側の装置建設 (Technology Push) の関係が正常に機能しているためである。

3. 測定法の発展

「中性子散乱がなぜ物質科学の研究に強力であるか」は、その測定原理にある。前節で特徴ある分散関係を紹介したが、もう少し詳しく説明する。図6は、調べたい試料 (散乱体) に、波数ベクトル k_i 、エネルギー E_i (分散関係とは、この k と E の間の一義的な関係式) をもつ中性子が入射し、それぞれ波数ベクトル k_f 、エネルギー E_f に変化して散乱された様子を表している。この散乱過程による中性子散乱断面積は、時刻 $t = 0$ に $r = 0$ にある原子 (○) によって散乱された中性子と、時刻 $t = t$ に $r = r$ にある原子 (●) によって散乱された中性子の干渉 (波動として) 効果による散乱強度に比例している。正式な表現をすると、時刻 t 、位置 r における散乱体密度を $\rho(r, t)$ とすれば、2階微分散断面積は次のように与えられる²⁾。

$$(d^2\sigma/d\Omega d\omega) \propto \iint \langle \rho(0, 0) \rho^*(r, t) \rangle \exp[i(Q \cdot r - \omega t)] dr dt \quad (1)$$

ここで中性子と散乱体との運動量とエネルギー

のやりとりは、次のおおのの保存則を満足しなければならないことから、中性子の変化を測定して、散乱体内部の情報を得るのである。

$$k_f - k_i = Q, E_f - E_i = E_\lambda - E_\lambda' = \hbar \omega \quad (2)$$

式(1)中、 $\langle \rangle$ は散乱体内でのすべての組合せについての平均値を表す。すなわち、 $\langle \rho(0, 0) \rho^*(r, t) \rangle$ は時空間における2体相関関数と呼ばれる物理量で原子間相互作用の性質を直接反映している。したがって、中性子散乱の測定法は、単位時間当たり立体角 $d\Omega$ (散乱角依存性) の中に散乱されてきた中性子のエネルギー変化量 $d\omega$ (エネルギー依存性) を、いかに精密に、効率よく測定するかにかかっている。そのような方法は、大別して2種類ある。一つは原子炉からの時間的に定常的な (白色) 中性子ビームを単色化した後、試料に当て、散乱中性子の方向とエネルギーを測定する方法である。特にブロックハウス博士が1950年代に考案した3軸型中性子分光器は、永遠に残る傑作である。もう一つは、加速器により発生した時間的にパルス状中性子ビームを利用する方法であるが、もとのパルス特性を利用して飛行時間法 (TOF) によるエネルギー解析が基本である。

ここ20年間を振り返ってみると、中性子測定法としての発展が著しいのは後者であり、試料から散乱された中性子を一粒残さず集めて解析する方向に向かっている。その先鞭を付けたのが、日英協力事業で建設され、ISIS (英国) に設置された MARI³⁾ と呼ばれるわが国のオリジナリティの結集したチョッパー型分光器である。図7に示すような巨大な装置で、その威力はまさに度肝を抜くものであった。最近では、数万本のカウンタを試料周りの空間に敷き詰めた、さらに高能率の分光器も開発されている。このような分光器では、一度に収集するデータ量が膨大なものになり、高性能コンピュータとともに、それらから有用な情報を引き出すプログラムの開発も重要である。このように、分光器も次第に高エネルギー物理実験に似た large facility 化してきているが、そこで実施される

図6 中性子散乱による時空間2体相関関数の測定原理模式図

図7 わが国の誇る MARI 分光器(英国ラザフォード・アップルトン研究所, ISIS パルス中性子研究施設設置)³⁾

実験課題は個別的な small science である。

もう一つの最近の発展は、中性子ビーム輸送技術である。原子炉にしても加速器にしても、その線源は 1 m^3 程度の空間に限られるため、その近くにはきわめて少数の測定装置しか置くことができない。したがって、強度をあまり犠牲にすることなく遠くまでビームを導いて、多くの測定装置を設置することが必要である。そのために従来用いられてきた方法は、中性子の物質に対する屈折率がわずかに1より小さいために起こる全反射を利用して、平滑研磨したガラス上に金属薄膜を蒸着した全反射ミラーである。しかし、この場合には臨界波長が存在し、それ以下の波長の中性子は輸送されない。これを克服するために考えられたのが、人工的な周期構造をもつ金属あるいは半導体超格子を利用するスーパーミラーである。これは全反射ではなく、人工的に作った格子定数を持つ結晶格子によるブラッグ反射を利用するものである。しかも、その格子定数に勾配をつけておくと、異なる波長の中性子もブラッグ反射して、最終的にはかなり広い波長分布を持つ中性子を取り出すことができる。このようなスーパーミラーを

多数連続して並べた導管を設置することにより、数十 m から100 m 程度輸送することができ、原子炉、加速器中性子源を問わず、多くの実験施設で利用されている。このスーパーミラーを比較的短い距離で複数枚並べることにより、中性子ビームの進行方向を数度から10数度曲げることができる。これはビームベンダーと呼ばれており、既設のビーム導管から多数の分枝ポートを生み出すことができる。

検出器についての大きな発展は、新村グループ(原研)が中心となって開発した中性子用イメージングプレートであろう⁴⁾。もともと生物試料からの弱い反射を高能率で測定するためにわが国で考えられたものであるが、今や世界中の多くの分野で利用されている。

このように、指向性を持たない中性子源からのビームを有効に利用するための技術は、まだまだ改良の余地があるとともに、まったく新しい原理にもとづく測定方法、ビーム制御法、ビーム計測法も生まれてくる夢がある。特に鋭い指向性を持つとともに、アンジュレータやウィグラーなどの挿入光源を有する放射光と比べると、中性子の輝度は格段に低いので、一粒でも無駄

にしない利用技術の発展が望まれる。

4. 原子炉か、加速器か？

短絡的に「加速器があれば原子炉は要らないのではないか？」あるいは「原子炉があるのだから加速器は要らないのではないか？」という暴言を聞くことがある。単位入力当たりの中性子発生効率、加速器で加速した陽子による核破碎反応の方が、ウランの核分裂によるものより、約10倍効率がよいと言われている。すなわち、1 MW の陽子ビームによる中性子源は、10 MW の原子炉と同等であることになるが、これは時間的に積分して中性子ビームを利用した場合である。パルス中性子では、そんな非能率的な使い方をするのではなく、瞬間的にピーク強度の強いパルスの特徴を生かした TOF を利用する。

式(1)の散乱断面積、すなわち運動量遷移 Q とエネルギー遷移 ω の関数としての散乱強度を測定するのが、中性子散乱実験である。すなわち、「 (Q, ω) の四次元空間内の、どこに試料の持つ特性を反映したシグナルが出現し、どのような Q - ω 依存性を示すか？」を調べるの

が中性子散乱実験と言ってよい。このような目的に対して、加速器から生まれたパルス中性子は、広い範囲の (Q, ω) 空間を一気に測定できる特徴がある一方、原子炉からの定常中性子は、 (Q, ω) 空間の狭い範囲を精密に測定できる特徴がある。「釣り」にたとえて言えば、パルス中性子は「投網漁」であり、広い範囲で獲物をとることができるので全体像を効率よく得ることができ、また思わぬ獲物がかかる楽しみもある。一方、定常中性子は「一本釣り漁」であり、魚のいる深さ、餌の好みや食べ付き方など一匹の魚に対して詳細な情報を得ることができる。

このように両線源はまさに相補的役割を果たし、精密科学発展のためには、両者ともになくしてはならない実験施設である。

5. トピックス

ここ20年の間に技術的進歩が著しい中性子源、ビーム輸送、測定器などの中性子散乱実験技術を利用して行われた、わが国の研究者が主導する研究例は多数にのぼる。そのうちのごく数例を紹介する。なお、文献1) は1999年頃までの各分野における研究の動向の紹介も兼ねている

中性子線構造解析

X線構造解析

図8 高性能電池材料である LiMnO_4 の(左)中性子線、および(右)X線による構造解析結果の比較⁵⁾

図9 ニワトリ卵白リゾチーム蛋白質の中性子線構造解析結果⁶⁾

ので参照されたい。

5・1 結晶構造解析 (弾性散乱実験)

1・1で紹介した中性子の高い軽元素識別能力を生かした例として、図8に新型電池材料として注目を集めている LiMnO_4 の結晶構造を挙げる。中性子(左)とX線(右)で別々に求めた結果であるが⁵⁾、X線では原子番号の順に原子散乱因子が大きくなるので(中性原子の場合の相対比: $\text{Li}=3$, $\text{Mn}=25$, $\text{O}=8$ 電子数)、一番散乱能力の小さなLiはきわめて判別しにくい。一方、中性子では核散乱振幅は原子番号に対して不規則に変化し ($\text{Li}=-1.90$, $\text{Mn}=-3.73$, $\text{O}=5.8\text{fm}$)、Liも十分な散乱振幅をもつので明瞭に観測できる。このようなLiイオンの位置が決定できると、次はこのイオンが電池の放電、充電過程でどのような運動をするかに興味湧く。そのためには非弾性散乱(あるいは準弾性散乱)実験が必要になるが、次世代の中性

子源ではそのような研究が可能になるであろう。

同様に、軽元素の代表である水素位置の決定に中性子が決定的な役割を果たした例を図9に挙げる。これはニワトリ卵白リゾチーム蛋白質の単結晶試料からの弱いブラッグ反射を、中性子イメージングプレートを用いて測定し、960個の水素原子位置と、蛋白質を取り囲む251個の水和水位置を決定した画期的な全構造解析である。この解析結果により、酵素機能に関わる水素原子および水分子の役割を原子レベルで解明することができた⁶⁾。

5・2 ダイナミクス (非弾性散乱実験)

物性物理学での主要テーマの一つに磁性の問題がある。磁性発現のミクロなメカニズム解明のために、磁性原子(イオン)間の相互作用の性質を研究するが、新しい磁性材料開発の指針を与えるのみならず、往々にして新しい物理が潜んでいて、思わぬ展開を遂げることもある。

図10 スピン・パイエルス状態における磁気励起スペクトルの模式図

1.で紹介したように、中性子は最小の磁石の役割を果たすので、磁性の研究には強力な武器である。

一次元的に等間隔でスピン（磁気モーメント）が並んでいて、最近接スピン間に反強磁性的な相互作用が働くときは、十分低温になると、隣のスピンの互いに反平行に向いた秩序状態である反強磁性状態（またはネール状態と呼ぶ）が実現する。しかし、量子効果が大きい場合には、そのような状態よりも、隣のスピン同士が近づいてペアを作り、お互いの磁気モーメントをうち消して非磁性である1重項基底状態（スピン・パイエルス状態と呼びSPと略す）が実現することがある。1970年半ば頃から有機化合物で相次いでSP状態が見つかったが、これらの結晶はごく小さいため、特に磁気的な性質の詳しい研究は行われなかった。1993年に内野倉グループ（東大工）は無機化合物 CuGeO_3 が $T_C = 14 \text{ K}$ 以下でSP状態に相転移することを発見し世界中の話題さらった⁷⁾。隣同士のスピンのペアを作ったSP状態に中性子入射させると、磁気的な相互作用によってそのペアを壊すことができるが、そのときどれだけのエネルギーを必要とするかを散乱中性子のエネルギー解析によって測定できる。そのようなパイオニア的な研究は、西ら（東大物性研）によってJRR-3M原子炉を用いて行われ⁸⁾、図10(a)に模式的に示すような結果が得られた。横軸が運動量遷移

図11 スピン・パイエルス化合物 CuGeO_3 のSP状態における磁気励起スペクトルのMARI分光器による観測結果⁹⁾

Q 、縦軸がエネルギー遷移 ω を表すが、観測されたエネルギースペクトルは周期 π をもつ。その後、新井（高エネ機構・物構研）らは、ISISのMARI分光器を用いたパルス中性子散乱により、そのようなエネルギースペクトルを広い Q - ω 空間で観測し図11の結果を得た⁹⁾。これを図10(b)に模式的に示した。すなわち、さらに 2π 周期のスペクトルが存在するとともに、その上限以下に連続的な散乱強度分布がある。これはパルス中性子の特徴である広い範囲に投網を打つことによって初めて明瞭に観測された事実であり、その威力に驚く。さらに、最近になって原子炉中性子を用いた精密測定により、一つだと思われていた π 周期のスペクトルが実は図10(c)に示すように二つからなっていることが明らかにされた¹⁰⁾。図11の観測結果からは見いだすことができないが、精密測定がそのような発見を可能にした。これらはスピンペアが壊れて空間的に伝播して行く種々のプロセスがあることを示したもので、物理的にたいへん興味ある現象である。原子炉（定常）中性子の精密測定と加速器（パルス）中性子の広範囲

測定の方が相まってなせる技である。

ここ20年のホットトピックスとしては、1987年に発見されて以来の高温超伝導体の研究があり、その微視的な起源を巡ってさまざまな理論と実験が積み重ねられてきているがいまだ未解決である。その中で、磁性原子のもつスピンの揺らぎが重要な役割を果たしていると考えられているが、その鍵を握る実験は、わが国の遠藤グループ（東北大）、山田グループ（京大）が中心となっている中性子磁気散乱実験である。これらの研究結果はきわめて広範囲にわたり、とてもこの紙面では紹介できない。文献11)を参照されたい。

6. おわりに

本記念号は、ここ20年間での各分野の主な発展に主眼をおいて企画されたものである。20年後の2021年の70周年記念号では、何が紹介されるか大いに楽しみである。中性子散乱は“small science at large facility”の代表であり、よいサイエンスのアウトプットがなければ意味がない。過去20年では、なんと言っても高温超伝導体の発見が牽引力になった。未だにそのメカニズムの解明には至っていないが、鍵を握るスピン系の揺らぎや格子振動などは、まさに中性子散乱の最も得意とする領域であるため世界中で精力的な実験が行われ、ますます高度な測定技術を

駆使した研究が続けられている。また、 CuGeO_3 でみたような新奇な物質が繰り広げる新しい物理現象は今後も次々と発見されるであろうし、生命科学や高分子科学に代表されるソフトマテリアル、あるいは複雑系と呼ばれる物質系の秘める可能性はむしろハードマテリアルより高い。中性子散乱はそのような分野においても大いなる活躍が期待されている。

文 献

- 1) 氏平祐輔 編：“中性子による計測と応用”，日本アイソトープ協会，東京（1999）
- 2) Marchal, W. and Lovesey, S. W. : “Theory of Thermal Neutron Scattering”, Oxford Univ. Press (1971)
- 3) Taylor, A. D. et al. : Proc. of ICANS-XI (KEK), **2**, 705 (1990)
- 4) Niimura, N. et al. : *Nucl. Instrum. Meth.*, **A 349**, 521 (1994)
- 5) 神山 崇，私信
- 6) Niimura, N. et al. : *Nature*, **388**, 909 (1997)
- 7) Hase, M. et al. : *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3651 (1993)
- 8) Nishi, M. et al. : *Phys. Rev.*, **B 50**, 6508 (1994)
- 9) Arai, M. et al. : *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3649 (1996)
- 10) Ain, M. et al. : *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1560 (1997) ; *J. Phys. Soc. Jpn.*, Suppl. A, **70**, 174 (2001)
- 11) 立木 昌，藤田敬三編集：“高温超伝導の科学”，裳華房，東京（1999）