
講義ノート

中性子回折と物性研究

東京大学物性研究所 星 埜 禎 男^{*)}

§ 1. Introduction

近年、中性子回折という研究分野は物性研究の一方法として定着してきている。歴史的には、中性子は1932年にChadwickにより発見されており、1936年にはElasserによってX線回折と同様の回折現象の可能性が示されていた。しかし、中性子回折の定量的な実験が可能になったのは、1940年代以降各地に原子炉が建設され、それを中性子源として利用できるようになってからのことである。1942年に初の原子炉CP-1がアメリカのArgonneに作られ、1945年に中性子回折のための分光器が備えられて以来、中性子回折の研究は進み、最近では加速器を利用したパルス中性子も使われるようになってきている。日本でも1960年に日本原子力研究所に研究用原子炉JRR-2が設置され、その後JRR-3が、さらに京都大学のKURが建設されている。中性子を用いた物性研究の対象としては、初期の1945～55年には物質の静的構造が主流であって、1947年にはNaHの結晶構造やMnOの磁気構造の研究が発表されている。その後、1955～65年ごろには物質中の粒子の運動、すなわち、格子振動や分子振動の研究が行なわれるようになり、1965年以降ではHFR (high flux reactor) を用いて、弱い励起についても調べられるようになってきている。

中性子の性質については、その発見以来、多くの研究がなされている。そのスピンは $1/2$ でフェルミ粒子として扱われ、質量は 1.008989 amu 、磁気モーメントは $-1.913148 \pm 0.000066 \mu_N$ 、半減期は $12.2 \pm 1.3 \text{ min}$ である。また、その電荷は 10^{-18} e 以上ではないことが確かめられている。中性子のエネルギー、波長を電磁波と比較してみたのが表1であるが、回折実験に用いられるのは、核分裂によって生じた高エネルギーの高速中性子を減速材で減速した熱中性子である。この熱中性子は、そのエネルギー及び波長が固

^{*)} HOSHINO Sadao

星 埜 慎 男

体中の種々の波動と同程度の大きさであり、物性測定に適している。そして、X線（電磁波）が電子によって散乱されるのに対し、中性子は相手の原子核及びスピンとの相互作用を通して散乱されるので、中性子回折ではX線回折とは違った側面からの情報が得られるのが特徴である。

		X 線		紫 外 線	可 視 光	赤 外 線	遠 赤 外 線	マイク ロ 波	
		1	10	100	1000	10^4	10^5	10^6	10^7
電 磁 波	波 長 λ [Å]	1	10	100	1000	10^4	10^5	10^6	10^7
	波 数 κ [cm ⁻¹]	10^8	10^7	10^6	10^5	10^4	1000	100	10
	振動数 ν [sec ⁻¹]	3×10^{18}	3×10^{17}	3×10^{16}	3×10^{15}	3×10^{14}	3×10^{13}	3×10^{12}	3×10^{11}
中 性 子	エ ネ ル ギ ー E [eV]	12400	1240	124	12.4	1.24	0.124	0.0124	0.00124
	速 度 v [cm/sec]	1.55×10^8	4.9×10^7	1.55×10^7	4.9×10^6	1.55×10^6	4.9×10^5	1.55×10^5	4.9×10^4
	波 長 λ_N [Å]	0.0025	0.008	0.025	0.08	0.25	0.81	2.55	8.07
		中速中性子		0.01 Å	0.1 Å	低速中性子		1.0 Å	10.0 Å
				エピサーマル←		← 熱中性子 →		冷中性子	

表 1 電磁波と中性子のエネルギー、波長などの比較

また、X線と比べて中性子は、透過力が大きいこと、核散乱の原子散乱因子 $f(\theta)$ が角度に依存しないこと、弾性散乱能及び散乱振幅がX線とほぼ同じオーダーではあるが、散乱原子にX線の場合ほどは依存しないこと、なども重要である。更に、中性子線のきわだった特徴にスピンをもっていることがあるが、これを積極的に利用して、一方むきのスピンのみからなる偏極中性子線を用いてより多くの情報を得ることも可能である。

中性子回折の研究対象としては、物質の静的構造を調べるものと、動的構造を調べるものとがある。前者では、Hを含んだものや原子番号のあまり変わらない原子からなるものの結晶構造の研究、磁気散乱を利用した磁気構造、磁性原子の電子状態の研究などが中性子回折に有利である。また、透過力が大きいことを利用して液体構造の研究にも使われる。後者としては、格子振動、フォノンの分散、分子振動、結晶中のスピン波や相転移、臨界散乱、液体中のダイナミックスや拡散などがよく研究されている。最近では

生体物質の研究に対しても中性子回折が応用されつつある。

§ 2. 散乱回折理論の基礎

§§ 1. 散乱断面積

散乱体から十分遠く離れたところに線源をもつ中性子線は、平面波として取り扱うことができる。したがってその波動関数を ϕ とすれば、次のように表わされる。

$$\nabla^2 \phi + k^2 \phi = 0 \quad (1)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{m_0 v}{\hbar} \quad (2)$$

$$\phi_0 = \exp(i k z) \quad (3)$$

これを極座標に変換する

$$\begin{aligned} \phi_0 = \exp(i k z) &= \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i \ell \left(\frac{\pi}{2\pi r} \right)^{1/2} J_{\ell+1/2}(k r) P_{\ell}(\cos \theta) \\ &\equiv \sum_{\ell=0}^{\infty} \phi_0^{\ell} \end{aligned} \quad (4)$$

$J_n(x)$: Bessel 関数

$P_{\ell}(x)$: Legendre の多項式

量子数 : $[\ell(\ell+1)]^{1/2} \hbar$

散乱体により散乱される項 (球面波) をつけ加えると

$$\phi = \sum_{\ell=0}^{\infty} \phi_0^{\ell} - \frac{a}{r} \exp(i k r) = \exp(i k z) - \frac{a}{r} \exp(i k r) \quad (5)$$

と表わされる。ここで a は散乱径 (scattering length) と呼ばれ、一般的には複素数 $\alpha + \beta i$ で表わされる。ここでは real な量として扱い b で表わす。

単位時間に単位面積を通過する中性子の数は flux と呼ばれる。入射中性子線の flux は次のようになる。

$$v |\exp(i k z)|^2 = v \cdot n [\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}] \quad (6)$$

v : 中性子の速度

星 埜 禎 男

散乱体により 4π 方向に散乱される中性子流 (neutron current) は

$$v \cdot 4\pi r^2 \left| \frac{a}{r} \exp(ikr) \right|^2 = 4\pi v |a|^2 n \cdot [\text{sec}^{-1}] \quad (7)$$

この両者の比が散乱断面積 (scattering cross section) σ_s である。

$$\sigma_s = \frac{4\pi v |a|^2 n}{vn} = 4\pi |a|^2 = 4\pi(\alpha^2 + \beta^2) [\text{cm}] \quad (8)$$

次に吸収断面積 (absorption cross section) σ_a を求めよう。吸収に対しては $l=0$ の s 波だけ考えればよいから、

$$\phi^0 = \phi_0^0 - \frac{a}{r} \exp(ikr) = \frac{i}{2kr} \{ \exp(ikr) - (1-2ika) \exp(ikr) \} \quad (9)$$

物質に入射する中性子流は

$$v \cdot 4\pi r^2 \left| \frac{i \exp(-ikr)}{2kr} \right|^2 = \frac{\pi v}{k^2} n \quad [\text{sec}^{-1}]$$

であり、通過して出ていく中性子流は、

$$v \cdot 4\pi r^2 \left| \frac{-i(1-2ika) \exp(ikr)}{2kr} \right|^2 = \frac{\pi v}{k^2} |1-2ika|^2 n \cdot [\text{sec}^{-1}]$$

単位時間に物質で吸収される分は両者の差であるから、吸収断面積は

$$\sigma_a = \frac{\pi}{k^2} \{ 1 - |1-2ika|^2 \} = -\frac{4\pi\beta}{k} - 4\pi(\alpha^2 + \beta^2) = -\frac{4\pi\beta}{k} - \sigma_s \quad (10)$$

故に全断面積 (total cross section) σ_t は

$$\sigma_t = \sigma_s + \sigma_a = -\frac{4\pi\beta}{k} \quad (11)$$

というように求めることができる。(8)と(11)から、

$$\frac{\alpha^2}{\beta^2} = -1 + \frac{4\pi\sigma_s}{k^2\sigma_t^2} \quad (12)$$

第2項 $\gg 1$ ならば、近似的に $a \approx \alpha = b$ としてよい。

§§ 2. 一般表現

Born 近似, Fermi の pseudo potential を用いる。波動ベクトル $\mathbf{k}$, スピン s をもつ

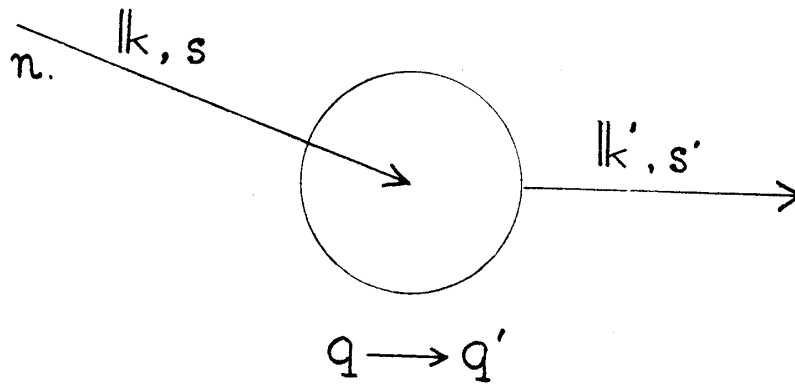


図 1

中性子が散乱体によって散乱されて波動ベクトル $\mathbf{k}'$ 、スピン s' をもつようになり、同時に散乱体の座標も q から q' へ変化する図 1 のような過程を考える。微分散乱断面積 (differential scattering cross section) は次のようになる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{q,s \rightarrow q',s'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left| \langle q's' | \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) | q, s \rangle \right|^2 \quad (13)$$

運動量の保存から

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (14)$$

が要請される。また、エネルギーの保存から

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{2m_0} + E_{q'} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} + E_q \quad (15)$$

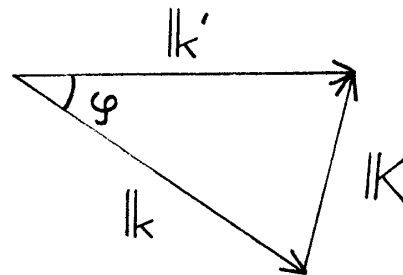


図 2

であって、保存式を考慮に入れた微分散乱断面積は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'}\right)_{q,s \rightarrow q',s'} &= \frac{k'}{k} \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left| \langle q's' | \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) | q, s \rangle \right|^2 \\ &\times \delta\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{2m_0} + E_{q'} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} - E_q\right) \end{aligned} \quad (16)$$

星埜 禎男

散乱体が位置 q にある確率 P_q ，中性子がスピン s をもつ確率 P_s (入射中性子線は偏極にいないとする) は，次のようになり，

$$P_q = \frac{\exp(-E_q/k_B T)}{\sum_q \exp(-E_q/k_B T)} \quad (17)$$

$$P_\alpha = P_\beta = \frac{1}{2} \quad \alpha = \frac{1}{2} \quad \beta = -\frac{1}{2} \quad (18)$$

これらを用いれば，一般に微分散乱断面積は，

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega' dE'} \right) &= \sum_{q,s} P_q P_s \sum_{q',s'} \frac{k'}{k} \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle q's' | \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) | qs \rangle \right|^2 \\ &\quad \times \delta \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{2m_0} + E_{q'} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} - E_q \right) \end{aligned} \quad (19)$$

となる。

§§ 3. 原子核による散乱

(a) スピン 0 の固定原子核

この場合は， $s = 0$ ， $q = q_0$ とおくことができる最も簡単な場合で，(19)は

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega' dE'} \right) = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \right|^2 \cdot \delta \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} (\mathbf{k}'^2 - \mathbf{k}^2) \right) \quad (20)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'} \right) = \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (21)$$

で表わされ，弾性散乱 (elastic scattering) となる。 $V(\mathbf{r})$ を Fermi の pseudo potential とすると

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_0} a \delta(r-R) \quad R: \text{原子核半径} \quad (22)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = |a|^2 \quad \sigma = 4\pi |a|^2 \quad (23)$$

となって，§§ 1 の結果と一致し，この potential は妥当であることが示される。

(b) 固定されていない原子核による散乱

気体においては，中性子の衝突によって原子核が移動することもある必要がある。

まず、原子核と中性子の換算質量を考える。

$$\mu = \frac{m_0 m_a}{m_0 + m_a} \quad m_a : \text{原子核質量}$$

自由な原子核に対する断面積 σ_{free} と束縛されている原子核に対する断面積 σ_{bound} との間には、次の関係がある。

$$\frac{\sigma_{\text{free}}}{\sigma_{\text{bound}}} = \frac{\mu^2}{m_0^2} = \left(\frac{A}{A+1}\right)^2 \quad (24)$$

$$\frac{1}{A} = \frac{m_0}{m_a} \quad A = \text{質量数} \quad (25)$$

よって σ_{free} は

$$\sigma_{\text{free}} = \frac{4\pi |a|^2}{\left(1 + \frac{m_0}{m_a}\right)^2} \quad (26)$$

となる。

(c) 中性子エネルギーによる散乱断面積の分散

この分野では Breit-Wigner の分散の理論がよく知られている。その結果によれば、散乱断面積 σ_s 、吸収断面積 σ_a はそれぞれ次のように表わされる。

$$\sigma_s = \frac{4\pi}{k^2} \left| k\xi + \frac{\frac{1}{2}\Gamma_n^{(r)}}{(E-E_r) + \frac{1}{2}i(\Gamma_n^{(r)} + \Gamma_a^{(r)})} \right|^2 \quad (27)$$

$$\sigma_a = \frac{4\pi}{k^2} \frac{\Gamma_n^{(r)} \Gamma_a^{(r)}}{(E-E_r)^2 + \frac{1}{4}(\Gamma_n^{(r)} + \Gamma_a^{(r)})^2} \quad (28)$$

ここで

$$k\xi = e^{ikR} \sin kR \quad R : \text{原子核半径}$$

ポテンシャル散乱の項を示す

E : 入射中性子のエネルギー

E_r : 複合核を作るのに要する共鳴エネルギー

$\Gamma_a^{(r)}$: 複合核になる過程の共鳴幅

$\Gamma_n^{(r)}$: 複合核が入射中性子と同じ中性子を放出する過程の共鳴幅

星埜禎男

熱中性子では、

$$|E + \frac{1}{2}i\Gamma_n^{(r)}| \ll |-E_r + \frac{1}{2}i\Gamma_a^{(r)}| \quad (29)$$

が成立することにより、次の二点が結論づけられる。

1) $\sigma_a \sim E^{-\frac{1}{2}}$ であり、 $\frac{1}{k}$, $\frac{1}{v}$ に比例する。

2) σ_s , a は不変定数である。

$\frac{1}{2k}\Gamma_n^{(r)} = c$ という表式を用いると、 a は次のように表わされる。

$$a = \xi + \frac{c}{(E - E_r) + \frac{1}{2}i(\Gamma_n^{(r)} + \Gamma_a^{(r)})} \quad (30)$$

(27)式の第一項(ポテンシャル散乱)のみを取り出すと、原子核は中性子に対して無限大のポテンシャルをもった剛体球と考えられるから $\xi = R$ となるので

$$\sigma_s = \frac{4\pi}{k^2} |k\xi|^2 = 4\pi R^2 \quad (31)$$

と表わされる。ここで、原子核の密度は一定と考えて $R = 1.5 \times 10^{-12} A^{1/2} \text{ cm}$ とすると (A は質量数) σ_s は $A^{2/3}$ に比例することが期待されるが、実際は不規則な変化を示し、質量数との比例関係はくずれている。これは(27)の第二項の共鳴項の影響であり、 $E \sim E_r$ の時に大きくきいている。熱中性子に対しては、 E が E_r に比べ小さいから、 a は次式で近似される。

$$a \approx -\frac{\Gamma_n^{(r)}}{2kE_r} + \xi \quad (32)$$

$\Gamma_n^{(r)}$ は k に比例するから、 a は入射波の波長又はエネルギーに対し一定で分散はない。熱中性子に対して、吸収幅 $\Gamma_a^{(r)}$ は一般には

$$|E_r - E| \gg \frac{1}{2}(\Gamma_n^{(r)} + \Gamma_a^{(r)}) \quad (33)$$

で Cd, Ga など少数の原子核を除き吸収は小さい。Cd, Ga などは熱中性子の吸収能が大きく、X線に対する Pd と同様の働きを示し、遮蔽板として用いられる。しかし、これらは高速中性子に対してはその効果がない。このことに関して、高速中性子と熱中性子の割合を示す指標として Cd 比 R_{cd} と呼ばれるものが使われる

$$R_{cd} = \frac{\phi_{fast} + \phi_{thermal}}{\phi_{fast}} = 1 + \frac{\phi_{thermal}}{\phi_{fast}} \quad (34)$$

散乱回折実験用としては、 $R_{cd} > 10^2$ が望ましい。

(d) スピンをもつ原子核と同位元素効果

pseudo potential として次のようなものを考える。

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_0} \sum_{\mathbf{R}} a_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad \mathbf{R} : \text{原子核の位置} \quad (35)$$

微分回折断面積は次のようになる。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} \right) = \sum_{q_s} P_q P_s \sum_{q's'} \frac{k'}{k} \left| \langle q's' | \sum_{\mathbf{R}} a_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} | q_s \rangle \right|^2 \delta(Energy) \quad (36)$$

原子の集団からの散乱強度を求めるには、各原子からの散乱波相互の干渉効果を取り入れる必要がある。次の四点を考慮しなければならない。(磁気散乱は考えない)

- 1) 格子にわたっての同位体の分布
- 2) 核スピンの配向
- 3) 原子核の位置配列
- 4) 原子核の振動

今 N 個の原子よりなる系を考え、 n 番目の原子の位置を $\mathbf{n}$ 、散乱径を a_n とすると

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega'} &= \sum_{q_s} P_q P_s \sum_{nn'} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')} \langle q's' | a_n^* a_n | q_s \rangle \\ &= \sum_{nn'} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')} \langle a_n^* a_n \rangle \end{aligned} \quad (37)$$

この原子の集団がランダムで相関がないとすれば

$$\langle a_n a_n^* \rangle = \begin{cases} \langle a_n^* \rangle \langle a_n \rangle = |\langle a \rangle|^2 & \text{if } n \neq n' \\ \langle |a_n|^2 \rangle = \langle |a|^2 \rangle & \text{if } n = n' \end{cases}$$

が成立し、結局

$$\langle a_n a_n^* \rangle = |\langle a \rangle|^2 + \{ \langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2 \} \delta_{nn'} \quad (38)$$

星埜禎男

となる。それゆえ、断面積を干渉性 (coherent) なものと非干渉性 (incoherent) なものに分けることができる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right)_{coh} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right)_{incoh} \quad (39)$$

各項を書き下せば

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right)_{coh} = |\langle a \rangle|^2 \left| \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{n}} \right|^2 \quad (40)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right)_{incoh} = N \{ \langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2 \} \quad (41)$$

となる。ここで、同位体効果を考えれば、 i 番目の同位体の散乱径を a_i 、濃度を c_i とすると、 $|\langle a \rangle|^2 = \left| \sum_i c_i a_i \right|^2$ 、 $\langle |a|^2 \rangle = \sum_i c_i |a_i|^2$ となるので、一般に非干渉性断面積は 0 とはならず、バックグラウンドとして観測される。

次に核スピンをもつ場合について考える。最初は便宜的に核種は一種類とする。原子核がスピンをもっている時、入射中性子のスピンは $1/2$ であるので、合成スピン J は、 $J_{\pm} = I \pm \frac{1}{2}$ の二通りの場合が生ずる。 $J_+ J_-$ に対する状態の数は、それぞれ $(2I+2)$ 個、 $2I$ 個であるので、 J_+ 、 J_- をとる確率を w_+ 、 w_- とすれば、

$$w_+ = \frac{2I+2}{(2I+2)+2I} = \frac{I+1}{2I+1} \quad (42)$$

$$w_- = \frac{2I}{(2I+2)+2I} = \frac{I}{2I+1} \quad (43)$$

となる。また、 $J_{\pm}$ に対応する散乱径を $a_{\pm}$ とすれば、散乱径の平均 $\langle a \rangle$ は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= (w_+ a_+ + w_- a_-) \\ &= \left(\frac{I+1}{2I+1} a_+ + \frac{I}{2I+1} a_- \right) \end{aligned} \quad (44)$$

ここで再び同位体効果を入れると、次の二式が導かれる。

$$\langle a \rangle = \sum_i c_i \left(\frac{I_i+1}{2I_i+1} a_{i+} + \frac{I_i}{2I_i+1} a_{i-} \right) \quad (45)$$

$$\langle |a|^2 \rangle = \sum_i c_i \left(\frac{I_i + 1}{2I_i + 1} |a_{i+}|^2 + \frac{I_i}{2I_i + 1} |a_{i-}|^2 \right) \quad (46)$$

先に述べたことを用いれば、断面積は次のように書かれる。

$$\sigma_{coh} = 4\pi |\langle a \rangle|^2 \quad (47)$$

$$\sigma_s^{tot} = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} = 4\pi \langle |a|^2 \rangle \quad (48)$$

ここで若干、実例をあげてみよう。

例1 Fe

$$\sigma_{coh} = 11.4 \text{ barn} \quad \sigma_s^{tot} = 13 \text{ barn} \quad 1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$$

Feには次の三つの同位体がある。

核種	スピン	存在比%	散乱径 (10^{-12} cm)
^{54}Fe	0	6	0.42
^{56}Fe	0	91	1.01
^{57}Fe	1/2	3	0.5

高存在比の同位体のスピンのため大部分が干渉性散乱となる。

例2 V

$$I = 7/2 \quad a_+ \text{ と } a_- \text{ の符号が異なる。}$$

$$\sigma_{coh} = 0.03 \text{ barn}$$

$$\sigma_s^{tot} = 5.1 \text{ barn}$$

Vの場合には、同位体は一種しかないがほとんどがスピン非干渉性散乱で、ほぼ様なバックグラウンドのみをもつため、サンプルホルダーとして使われる。

例3 ^1H

$$I = 1/2 \quad a_+ = 1.04 \times 10^{-12} \text{ cm} \quad a_- = -4.7 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

$$\langle a \rangle = \left(\frac{3}{4} a_+ + \frac{1}{4} a_- \right) = 0.395 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

$$\sigma_{coh} = 4\pi |\langle a \rangle|^2 \simeq 2 \text{ barn}$$

$$\sigma_s^{tot} = 4\pi \left(\frac{3}{4} |a_+|^2 + \frac{1}{4} |a_-|^2 \right) = 81 \text{ barn}$$

^1H の場合も非干渉性がひじょうに大きく、水素化合物の粉末試料による構造解析は困難である。尚、 ^2H は σ_{incoh} が小さいので構造解析には有用である。両者の存在比は次の通りである。

星埜禎男

 $^1\text{H} : 99.985\%$ $^2\text{H} : 0.0149\%$

原子核による中性子回折の説明を終えるに当たり、核外電子によるX線回折との対比を以下にまとめておく。

X 線 回 折	中 性 子 回 折
1. $f \propto Z$ (原子番号)	b は Z , A に対して不規則
2. 散乱振幅は正 (位相差 π)	散乱振幅に正負がある
3. $f(\theta)$ は θ に依存する	b は θ に依存しない定数
4. 結合状態に依存する	結合状態に依存しない
5. 同位元素の影響はない	同位元素の影響を大いにうける
6. 散乱によって偏光する	散乱によって偏光しない
7. f は計算可能	b は ^1H 以外は計算不能で実測値
8. 非干渉性散乱, コンプトン散乱は弱い	非干渉性散乱は, 核スピン, 同位元素によっては大きいものも存在する
9. 吸収は Z に関係し, 分散がある	吸収は Z , A に無関係であるが, 分散はある
10. $\sigma_a \gg \sigma_s$	$\sigma_a \approx \sigma_s$

§§ 4. 磁気散乱

核外電子がスピン磁気モーメントをもつ場合には、電子と中性子の磁気モーメントの相互作用によって磁気的な散乱がおこる。核外電子及び中性子の磁気モーメントを μ_e , μ_n とし、次のようなベクトルポテンシャルを導入する。

$$\mathbf{A}_n = \nabla \times \frac{\mu_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|} \quad (49)$$

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n| = r$$

$\mathbf{A}_n$ を用いれば、磁気散乱のポテンシャル V_{mag} は次のように書ける。

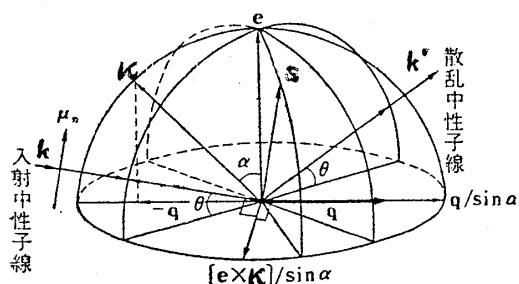


図3 磁気散乱に対する諸ベクトルの関係

$$\begin{aligned}
 V_{mag} &= -\boldsymbol{\mu}_e \cdot \nabla \times \mathbf{A}_n \\
 &= -\boldsymbol{\mu}_e \cdot \nabla \times \left(\nabla \times \frac{\mathbf{h}}{r} \right)
 \end{aligned}
 \quad (50)$$

ハミルトニアン H を、核散乱項 H_n と磁気散乱項 H_m に分離する。 H_m は V_{mag} をすべての electron についての和をとったもので $H_m = \sum_e V_{mag}$ である。(50) を用いて散乱振幅が計算される。

$$\begin{aligned}
 \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} V_{mag}(\mathbf{r}) &= -4\pi \left[\boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_e - k^{-2} (\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{K})(\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{K}) \right] \\
 &= -4\pi \boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_{e\perp}
 \end{aligned}
 \quad (51)$$

$\perp$ は $\mathbf{K}$ に垂直な成分を表わしている。

エネルギー不変の散乱断面積は

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega'} \right)_{q,s \rightarrow q',s'} = \frac{k'}{k} |\langle q's' | a | qs \rangle|^2 \quad (52)$$

であるが、 a は原子核散乱に対する a_n と磁気散乱に対する a_m の和であり、(51) によって

$$a_m = -\frac{2m_0}{\hbar^2} \boldsymbol{\mu}_n \left(\sum_e \boldsymbol{\mu}_{e\perp} \cdot e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right) \quad (53)$$

ここに、

$$\begin{aligned}
 \boldsymbol{\mu}_n &= -\gamma \frac{e\hbar}{m_0 c} \mathbf{S} \\
 \gamma &\doteq 1.91 \text{ (中性子磁気モーメント)} \\
 \mathbf{S} &: \text{中性子スピンの単位ベクトル}
 \end{aligned}$$

電子の磁化の $\mathbf{K}$ フーリエ成分を

$$\mathbf{M}(\mathbf{K}) = \sum_e \boldsymbol{\mu}_e \cdot e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (54)$$

と書けば、 a_m は次のように表わされる。

$$a_m = \frac{2e}{\hbar c} \mathbf{S} \cdot \mathbf{M}_\perp(\mathbf{K}) \quad (55)$$

a_m のオーダーを見つめると $a_m \sim \frac{2e}{\hbar c} \mu_B = \frac{e^2}{mc^2} = 2.819 \times 10^{-13} \text{ cm}$ (μ_B : ボーア磁子)

星 埜 禎 男

の程度である。一方、磁気構造因子 f_m を用いた a_m の表式は、

$$a_m = \frac{e r S}{m c^2} f_m (\mathbf{q} \cdot \mathbf{S}) = P(\mathbf{q} \cdot \mathbf{S}) \quad (56)$$

S : 散乱体原子の有効スピン質量数 ($\hbar$ 単位)

r : 中性子の磁気モーメント (核磁子単位)

$\mathbf{q}$: 磁氣的相互作用ベクトル

となる。ただし、図 3 にもあるように磁氣的相互作用のベクトル $\mathbf{q}$ は次のようなベクトルである。

$$\mathbf{q} = \mathbf{e}(\mathbf{eK}) - \mathbf{K} \quad (57)$$

$$|\mathbf{q}| = q = \sin \alpha \quad (58)$$

$$(\mathbf{q} \cdot \mathbf{S})^2 = q^2 \quad (59)$$

$\mathbf{K}$: 散乱体原子のスピン

この q を用いると、断面積は

$$a_m^2 = \left(\frac{e^2 r S}{m c^2} \right)^2 f_m^2 q^2 \quad (60)$$

のように簡単になる。厳密に言えば、磁気散乱には電子のスピン磁気モーメントの他に軌道磁気モーメントも寄与するが、通常は、結晶内ではそれを無視してもかまわない。ただ、稀土類元素の場合にはわずかながら影響する。この効果を解析するには、 H_m をスピンによるもの H_{m_1} と軌道によるもの H_{m_2} に分ける必要がある。

§§ 5. 結晶による回折

核散乱のみを利用する場合には、X線回折の場合とほとんど同じである。すなわち、中性子回折に関する式は、X線回折に関する式の原子散乱因子 f_X を a_n に書き換えるだけで得られる。しかし、磁気モーメントをもつ磁性体からの散乱では、X線回折ではみられない磁気散乱が、核散乱と同時に観測される。そのため散乱は等方的ではなくなり、ある特定方向の微分断面積をとると、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto (a_n \pm a_m)^2 = a_n^2 \pm 2a_n a_m + a_m^2 \quad (61)$$

となる。ここで入射中性子のスピンの状態による±の符号を考えているが、中性子線が偏極していないときには同数の異なったスピンの中性子を含んでいるので、右辺の第二項は打ち消し合い、測定される結晶からの回折強度 I は

$$I \propto |F_n|^2 + |F_m|^2 \quad (62)$$

$$F_n(\mathbf{h}) = \sum_s a_{n,s} e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_s} \quad (63)$$

$$F_m(\mathbf{h}) = \sum_s a_{m,s} e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_s}$$

と表わされる。定義により、

$$F(\mathbf{h}) = V \int d\mathbf{r} \cdot \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad V: \text{単位胞の体積} \quad (64)$$

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \text{ は単位格子ベクトル} \quad (65)$$

$$\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad \mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^* \text{ 逆格子ベクトル} \quad (66)$$

を代入すると

$$F(h, k, l) = V \iiint \rho(xyz) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz \quad (67)$$

この式は ρ のフーリエ変換が F であることを表わしているから、 F の逆フーリエ変換により ρ が求められるはずである。ただし、ラウエの条件により、 h, k, l は整数に限ってよいので、積分 $\iiint dh dk dl$ は h, k, l に関する和でおき換えることができ

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (68)$$

となる。このように、測定された強度から $F(\mathbf{h})$ 、さらには中性子散乱振幅密度 ρ が、X線回折における電子密度分布と同様の方法で求めることができる。

中性子回折による磁気構造の解析の主なものを次にあげておく。

1) 強磁性 ex. Fe

磁気構造の周期性や空間格子の種類が、結晶構造と同様であるので、回折スペクトルは核散乱によるものと磁気散乱によるものとが同じ位置に重なる。この場合には、入射中性子線を偏らせ、 a_n と a_m との干渉項を生じさせるようにする。偏りを逆転させると

星埜禎男

回折強度には $4a_n a_m$ の寄与の差が生じ、それにより磁気散乱の寄与を求めることができる。また、磁化の方向を変えることによっても分離できる。すなわち、散乱ベクトルの方向に磁化すると磁気散乱による寄与はなくなり、散乱ベクトルに垂直に磁化すると磁気散乱強度は最大となる。その差が a_m^2 に対応する。

2) 反強磁性、フェリ磁性

磁気モーメントの配列は結晶構造の格子に関して超格子を形成しているので、磁気散乱のみが寄与する超格子線が核散乱による回折線の外に分離観測される。したがって超格子線の生ずる位置から磁気構造に関する周期性やスピン配列、モーメントの大きさなどを知ることができる。

3) screw スピン構造

スピン配列の周期が結晶格子周期の整数倍とならない (incommensurate)、スピンの回転やモーメント値の変調をもつ screw 構造では、いわゆる衛星反射 (satellite) が現れる。衛星反射の主反射からのずれ、その強度等の解析により、種々の型の screw 構造を決定することができる。稀土類金属、Cr などをはじめ、多くの反強磁性体、フェリ磁性体について screw 構造が調べられている。

§§ 6. 非弾性散乱 (inelastic scattering)

弾性散乱では入射線と散乱線のエネルギー（波長）は変化しない。固体に対する中性子回折の通常の実験ではこの近似がよくあてはまるが、実際には、結晶格子の熱振動に関連して、かなりの波長変化を伴う非弾性散乱も観測でき、それを利用して、X線回折には見られない一つの応用面が開けている。図4のように $E \rightarrow E'$, $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$ なる散乱過程を考える。ここで、ある逆格子ベクトル $\mathbf{B}_n$ を用いて $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = 2\pi\mathbf{B}_n - \mathbf{q}$ とする。中性子の微分散乱断面積は

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} \right) = \sum_{q's} P_q P_{s'} \frac{k'}{k} \langle q's | \sum_m a_m^* e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_m} | q's' \rangle \langle q's' | \sum_m a_m e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_m} | q's \rangle$$

$$\times \delta \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} (\mathbf{k}'^2 - \mathbf{k}^2) + E_{q'} - E_q \right) \quad (69)$$

エネルギー保存を表わす δ 関数を指数関数の積分形に変更し、Heisenberg 表示を導入することによって、核散乱について次の式を得る。

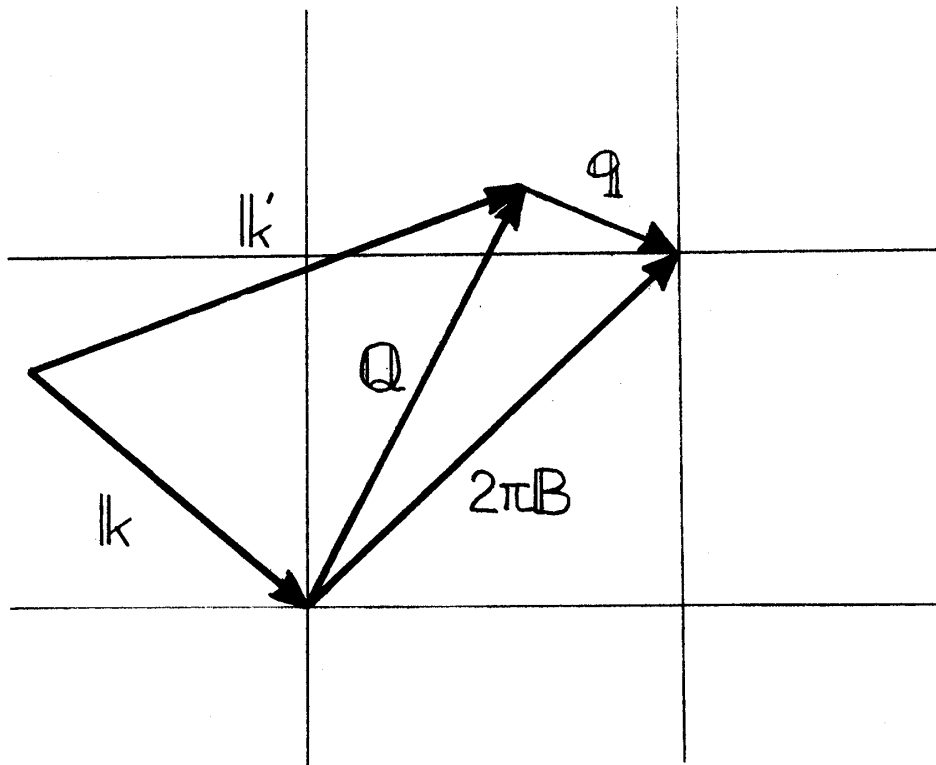


図 4

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega'dE'}\right) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_m \sum_n a_m^* a_n \langle e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_n(0)} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_m(t)} \rangle \quad (70)$$

そして、干渉性、非干渉性散乱断面積はそれぞれ次のように与えられる。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega'dE'}\right)_{coh} = |\langle a \rangle|^2 \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{m,n} \langle e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_n(0)} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_m(t)} \rangle \quad (71)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega'dE'}\right)_{incoh} = \{ \langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2 \} \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{m,n} \langle e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_n(0)} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_m(t)} \rangle \quad (72)$$

ここで、時空相関関数 $G(\mathbf{r}t)$ を導入する。

$$G(\mathbf{r}t) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3 N} \sum_{m,n} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{K} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \langle e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_n(0)} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_m(t)} \rangle \quad (73)$$

これは、ある原子（散乱体）1が $t=0$ の時刻に位置 $\mathbf{r}_1$ に存在し、更にある原子2が $\mathbf{r}_2$ の微小体積 $d\mathbf{r}$ に存在する確率が $G(\mathbf{r}t)d\mathbf{r}$ となる関数で、もともと $\mathbf{r}_1$ にあった原

星 埜 禎 男

子が移動してゆくことによる寄与を表わす自己相関関数 G_s と、他の原子が $d\mathbf{r}$ に来ることによる寄与を表わす別個相関関数 G_d に分けられ、それらを用いると、 G は $G(\mathbf{r}t)$ $= G_s(\mathbf{r}t) + G_d(\mathbf{r}t)$ と表わされ、次のようになる。

$$G_s(\mathbf{r}t) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3 N} \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{K} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \langle e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_n(0)} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}_n(t)} \rangle \quad (74)$$

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega' dE'} \right)_{coh} = |\langle a \rangle|^2 \frac{N}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} G_d(\mathbf{r}t) \quad (75)$$

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega' dE'} \right)_{incoh} = \{ \langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2 \} \frac{N}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} G_s(\mathbf{r}t) \quad (76)$$

$G(\mathbf{r}t)$ のフーリエ変換

$$|F(\mathbf{K}t)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r}t) \quad (77)$$

を更に時間についてフーリエ変換した

$$S(\mathbf{K}\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r}t) \quad (78)$$

は散乱則と呼ばれる。このように、中性子回折の特徴の一つは動的構造解析を行なえる点にある。one phonon process の散乱断面積は、 4π steradian で unit cell あたり次の如くなる。

$$\sigma_j(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = \frac{\hbar}{4\pi} \frac{k'}{k} \left\{ \frac{N_j}{N_j + 1} \right\} e^{-2N_j} \frac{f_j^2(\mathbf{q}\tau)}{|J_j|} \quad (79)$$

$$N_j = [\exp(\hbar\nu/k_B T) - 1]^{-1} \quad \text{Bose 因子} \quad (80)$$

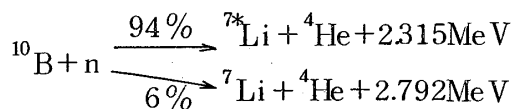
$$J_j = 1 + \frac{\epsilon\hbar}{2E} (k \text{ grad}_q \nu_i) \quad (81)$$

$$f_j^2(\mathbf{q}\tau) = \left| \sum_k \frac{b_k \mathbf{Q} \hat{\xi}_{jk}(\mathbf{q})}{M_k \nu_j(\mathbf{q})} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_k) \right|^2 \quad (82)$$

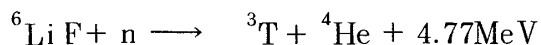
この他、非弾性散乱では格子振動の分散関係が求められ、phonon のソフト化や phonon condensation が観測されている。さらに磁気的非弾性散乱ではスピン波のダイナミックスを研究することができる。

§ 3. 中性子回折実験法

中性子回折の原理は、ある波長の中性子をサンプルに入射させ、散乱される中性子の角度、強度、エネルギーを求めるものである。用いられる線源は、主に原子炉の線束の大きな熱中性子である。原子炉内の中性子のエネルギーはほぼ Maxwell 分布をしており、(図5)この中から $1\text{\AA}$ 程度の波長の中性子を選択して利用する。単結晶の Bragg 反射を利用する結晶モノクロメーターがそのために使われる。Be, Cu, Ge, Pb などが代表的であるが、最近は反射率のよい pyrolytic graphite を用いる場合が多い。散乱された中性子の検出には、 BF_3 比例計数管が用いられる。これは



の反応により発生する α 線を検出するものである。X線と異なって、中性子はそのままでは写真乳剤に対して直接的な感光作用がないが、適当な原子核反応を用いれば、写真に撮影することもできる。たとえば、 ${}^6\text{LiF}$ と ZnS を 1 : 4 の割合で混合したものを用いれば



の反応によって生じた α 線のために、 ZnS が蛍光を発し、写真に感光させることができるが、定量性はあまりない。その他、Rh と Gd の箔の間に X 線フィルムをはさんで用い

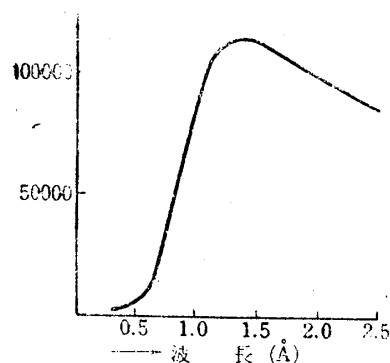


図5 熱中性子線の波長—強度・分布

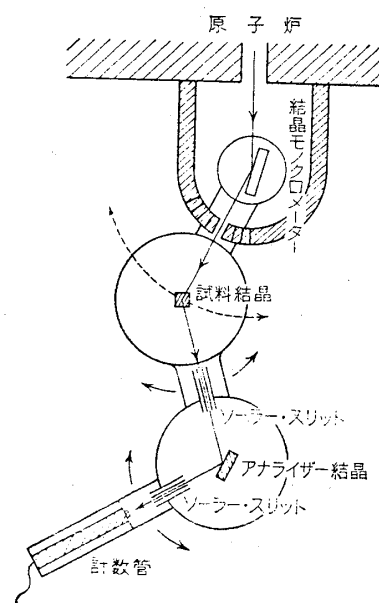


図6 三軸分光器の概念図

星埜禎男

でも写真撮影が可能である。この方法は、撮影に時間はかかるが、ある程度の定量性がある。偏極中性子線を用いる際には図7のような装置を用いる。そして、 $a_n = a_m$ となるような波長を選べば、 $(a_n \pm a_m)^2$ の式に従って+のスピンのもつものだけが取り出せる。-のスピンの得るには、これを spin flipper によってスピンを逆転させる。現在までに行なわれてきた中性子回折実験は、水素を含む化合物の構造解析、磁性体の磁気構造、誘電体の原子変位を伴う相転移、合金の構造、相転移など主に結晶体の場合が多いが、その他、気体、液体、非晶性固体などの研究にも広く応用できる可能性をもっている。

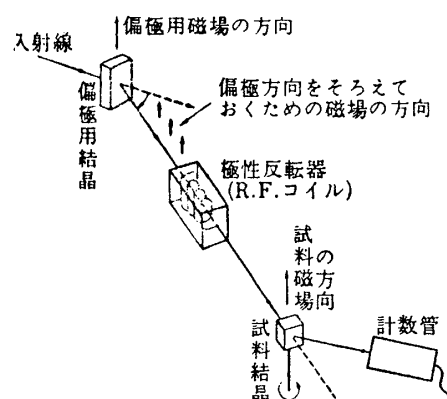


図7 偏極中性子線による実験方法

付 記

この講義録は、昭和54年9月11日12日の両日、京都大学理学部化学教室において、大学院生向けになされた特別講義の内容である。期間が短かったため、細かい式の導出は省かれ、大筋を把握することに力点が置かれた講義であった。そのため、この記録の中でも数式については、はなはだ不完全ではあるが、御容赦頂きたい。また応用研究例などについては、スライドを用いて講義されたが、この部分は本稿には省略してある。尚、本文中の図は、星埜教授の著書からお借りした。原稿の段階で星埜教授に御一読をお願いした。

記録 京大・理・化 奥村 元
兼岩進治
田中昌子