

第一章

序論

第一章 序論

1-1 はじめに

高温超伝導ブームの到来で粉末中性子回折は、YBCO の結晶構造の解明等で一躍脚光を浴びた。当時、高エネルギー加速器研究機構には、高分解能の粉末中性子回折装置 HRP が稼働していた^{1.1)}。しかし、装置の分解能、長い測定時間等は、利用者の要求を満たさなくなっていた。そして、より高分解能・高強度の中性子回折装置 Vega へ、そのビームラインを開け渡していった^{1.2)}。近年、Vega は Li2 次電池等の研究等において活躍している。しかしながら、ますます高度化する粉末中性子回折実験への要求は、Vega の能力をも上回ってきている。また、より複雑な構造をもつ物質の構造解析や、従来は無視されていた微少な構造変化をとらえることにより、新しいサイエンスが展開できる可能性が指摘されるようになってきた。こうした最先端の研究を世界で最も弱いパルス中性子源で実現するために、これまでになかった新しい超高分解能・高強度中性子回折装置 Sirius を開発した^{1.3)}。Sirius は、世界で初めてスーパーミラーガイド管を用いた TOF 型中性子回折装置である。そして、世界で最も弱いパルス中性子源から、世界最強レベルの強度を保ち、世界最高レベルの分解能を持つ装置を実現させた。また、各種特殊条件下での測定も可能になり、幅広い分野に Sirius を用いた粉末中性子回折実験が利用されている。

本研究では、Sirius の持つ能力を最大限に引き出し、粉末中性子回折が持つ可能性を開拓していくことを目的としている。

表 1-1 高エネ研の中性子研究施設 (KENS) における粉末中性子回折装置

1983 年	HRP の誕生 $\Delta d/d=0.4\%$
1987 年	Y-123 の結晶構造の決定 その他多くの酸化物超伝導体の結晶構造解析に活躍
1993 年	Vega の誕生 $\Delta d/d=0.25\%$ Li2 次電池の結晶構造解析等で活躍中
1996 年	Sirius の誕生 $\Delta d/d=0.1\%$

1-2 中性子回折とX線回折

中性子は電荷をもたない質量 $m=1.675\times 10^{-27}\text{kg}$ 、スピン $1/2$ 、磁気モーメント $\mu_n = -9.662\times 10^{-27}\text{JT}^{-1}$ の粒子である。この性質を効果的に用いることで特徴的な結晶構造解析が可能になる。どのような手段で結晶構造解析を行うかは順に解説すると、まずは中性子回折の特徴をX線回折と簡単に比較してみることにする。

両回折法の違いはそれぞれの回折の起因である中性子散乱長と原子散乱因子に最も良く現れる。この違いをまとめると次表のようになる。

表 1-2 中性子散乱長と原子散乱因子の違い

中性子散乱長	原子散乱因子
原子番号に対し規則性なし	原子番号と比例的關係にある
符号に負のものがある	符号はすべて正である
散乱角に依存しない	散乱角の増大とともに減衰する
イオン状態によらない	イオン状態によって異なる
同位元素により異なる値をとる	同位元素による差はない
実測によって求める	計算によって求められる

表 1-2 から次のような場合に中性子回折はX線回折と比べて有利な実験方法となる。

- 1) 水素原子の位置の決定。
- 2) 重原子と軽原子を含む化合物の軽原子位置の決定。
- 3) 原子番号の近接した2種以上の原子を含む化合物における原子の識別。

図 1-1 に、中性子とX線でとらえた LiMn_2O_4 のフーリエマップを示した。中性子回折では、Li の様な軽元素の位置の判別が可能であることを示している。

こうなると中性子回折はX線回折より優れた実験方法のように思われてしまいそうだが、情報量が多すぎるという点から、初期構造モデルの導出といった場合にはX線回折や他の結晶構造解析法を用いたほうがよいとされている。

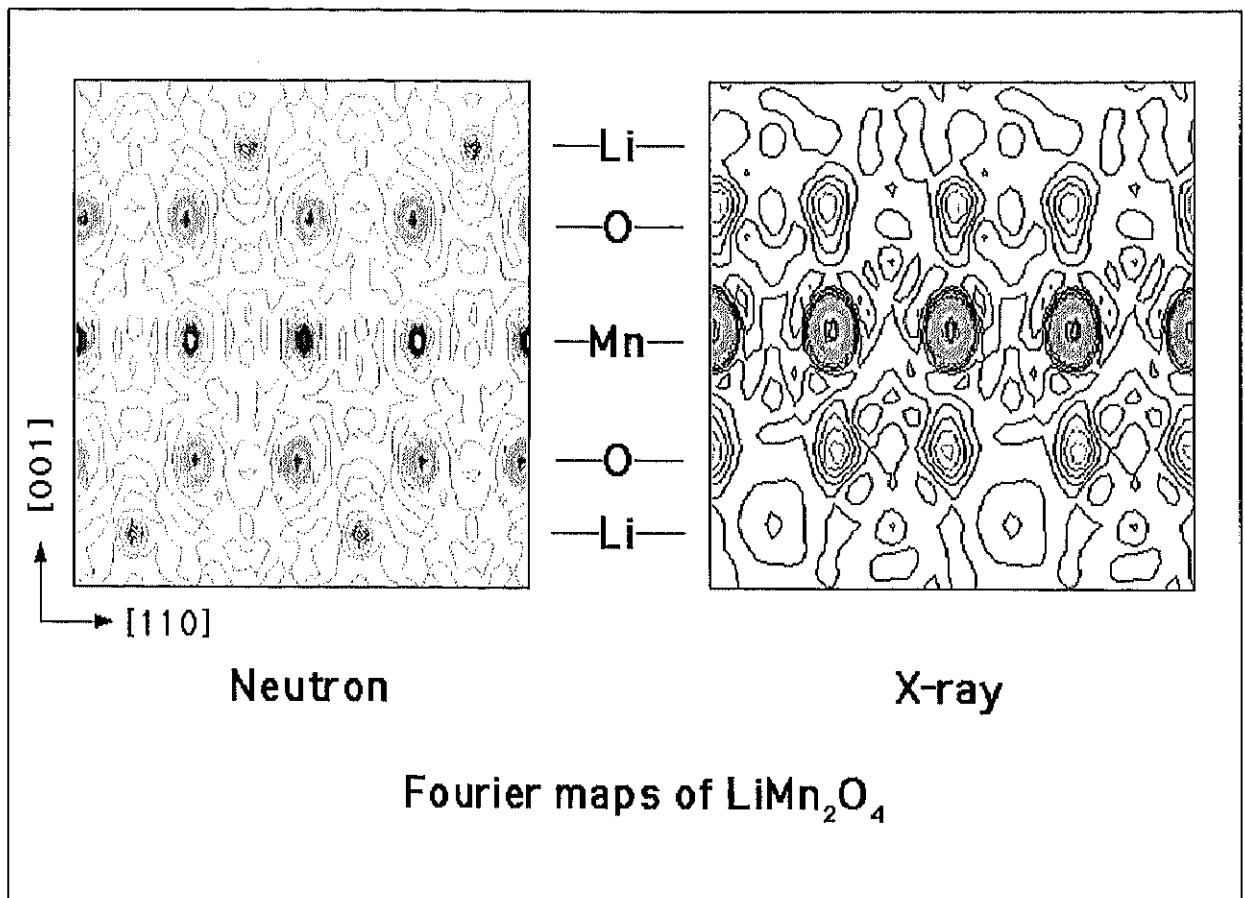


図 1-1 中性子と X 線でとらえた LiMn_2O_4 のフーリエマップ

1-3 中性子源

中性子回折用中性子源には大きく分けて、

- 1) 原子炉型中性子源
- 2) 加速器を用いた中性子源

の2種類がある。1)の「原子炉型中性子源」は、 ^{235}U の原子核が中性子を吸収することによって起こる核分裂の連鎖反応を利用したものであり、原子炉はその連鎖反応を制御しながら継続させることで定常運転している。原子炉に設置される標準的な装置では、モノクロメーターによって単色化した中性子を用いる角度分散型の測定法を採用している。

2)の「加速器を用いた中性子源」は、加速器によって高速化された高エネルギーの粒子を重原子ターゲットに入射し、ターゲットの原子核で起こる核破砕反応(spallation)を利用して中性子を取り出す。*Sirius*に用いられている中性子源は、「加速器を用いた中性子源」であり、白色パルス中性子を用いたエネルギー分散型の測定を行っている。

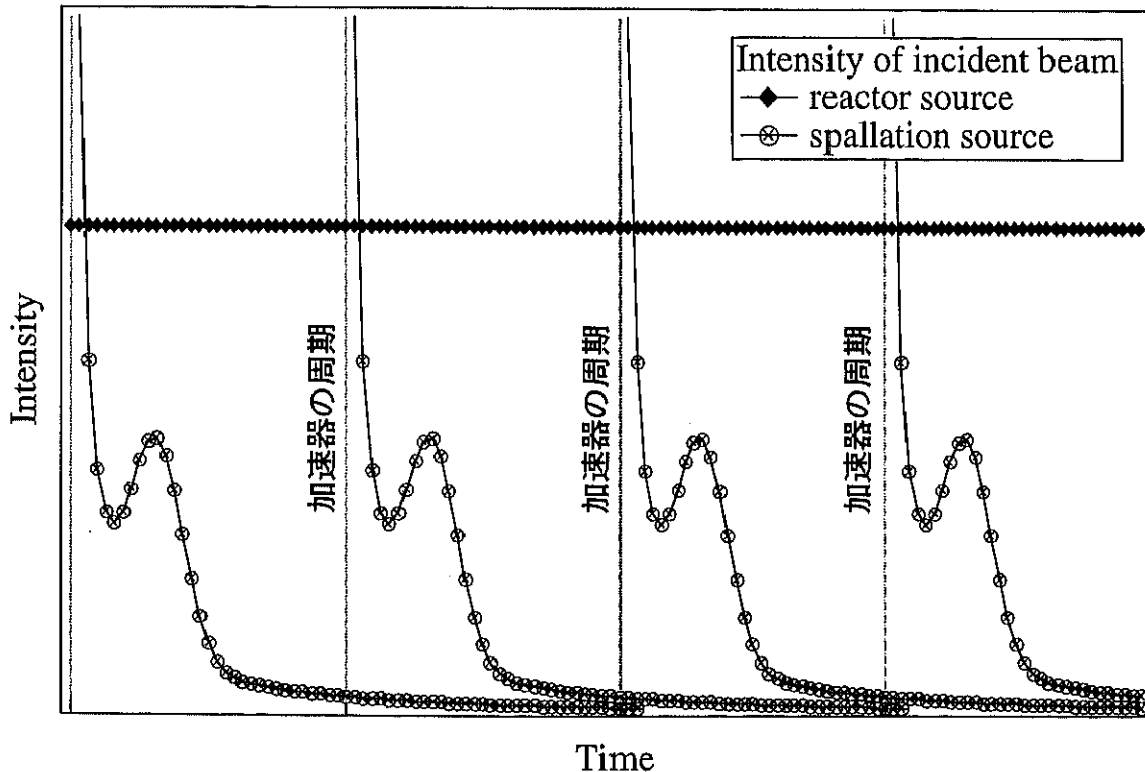


図 1-2 sample 位置における入射中性子の強度スペクトル

図 1-2 には、sample 位置における入射中性子の強度スペクトルを示した。「原子炉型中性子源」では、定常運転中の原子炉から取り出される中性子を用いるために、中性子強度の時間依存性は無く、ほぼ一定である。また、一般に測定に使われる中性子はモノクロメーターを用いて、ある波長成分のみが取り出されるため、その波長も時間に対して不変である。これに対し「加速器を用いた中性子源」では、加速器の周期に応じて、その都度パルス状の中性子が発生するため、図示するような中性子強度の時間変化を生じる。

何らかの核反応によって得られる中性子のエネルギーは数 MeV 以上であるため、軽元素を含んだ減速材（モデレータ）を通過させることで、目的に応じたエネルギーにまで減速させる。Sirius で使用する中性子は、20K の固体メタンを通過させることによって約 1meV にまで減速している（図 1-2 に示した「加速器を用いた中性子源」の波形は、モデレータを通った後の sample 位置での入射中性子の波形である）。この時の中性子の速度は、

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad \dots (1-1)$$

の関係から、約 440m/s と計算される。この速度は観測にかかる程度に十分遅いため、次に述べる TOF (time-of-flight) 法というユニークな実験方法が可能となる。

表 1-3 中性子の分類

名称	エネルギー
共鳴中性子	数 eV
熱外中性子	~1eV
熱中性子	~25meV
冷中性子	~1meV
極冷中性子	~μeV
超冷中性子	~neV

1-4 TOF (time-of-flight) 法

図 1-3 に「角度分散型の装置」と「エネルギー分散型の装置」の測定法の違いを示した。それぞれの測定法の基本となるのは Bragg の式 $2d\sin\theta = \lambda$ である。角度分散型の装置は線源の波長 λ が一定であるため、散乱角 2θ を変化させることで面間隔 d を求めることができる。エネルギー分散型の装置の場合、線源の波長が一定ではないため、角度分散型の装置とは逆に、散乱角 2θ を一定に保ち、線源の波長 λ をスキャンすることで面間隔の情報を得る。

ここで問題になってくるのが中性子の波長 λ をどうスキャンするかである。そこで前述した中性子の速度に着目する。

まず Bragg の条件式より、

$$2d\sin\theta = \lambda \quad \therefore d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad \dots (1-2)$$

de Broglie の式から

$$p = \frac{h}{\lambda} = mv = m\frac{L}{t} \quad \therefore \lambda = \frac{h}{mL}t \quad \dots (1-3)$$

p : 中性子の運動量

h : プランク定数

λ : 中性子の波長

m : 中性子の静止質量

v : 中性子の速度

L : 中性子源から検出器までの中性子の飛行距離

t : 中性子源から検出器までの中性子の飛行時間 (time-of-flight)

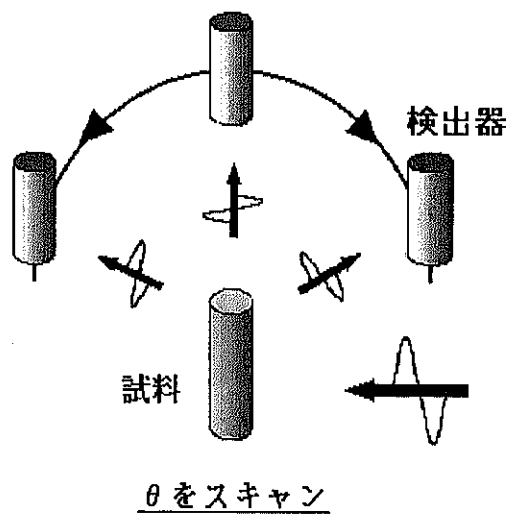
式 (1-2) と (1-3) を組み合わせると面間隔と飛行時間の関係

$$d = \frac{h}{2mL\sin\theta}t \quad \dots (1-4)$$

が求められる。

TOF (time-of-flight) 法は、飛行距離 L と散乱角 2θ を固定し、中性子の飛行時間 t を測定することにより面間隔 d の情報を得る手法である。

<角度分散型>
 単色ビーム (波長 λ を固定)
 検出器を移動 (散乱角 2θ を変化)



<エネルギー分散型>
 白色ビーム (波長 λ を変化)
 検出器を固定 (散乱角 2θ を固定)

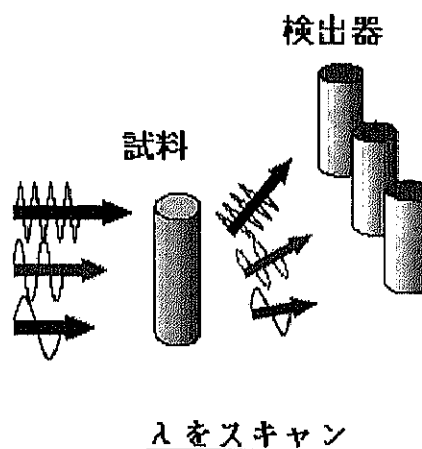


図 1-3 角度分散型とエネルギー分散型の違い

1-5 *Sirius* の基本構成

Sirius のレイアウトを図 1-4 に示す。ここで簡単に、テールカッター、ガイド管、検出器といった *Sirius* に属する個々のパーツの役割、原理等を説明していく。なお、中性子源については 1-3 節を参照されたい。

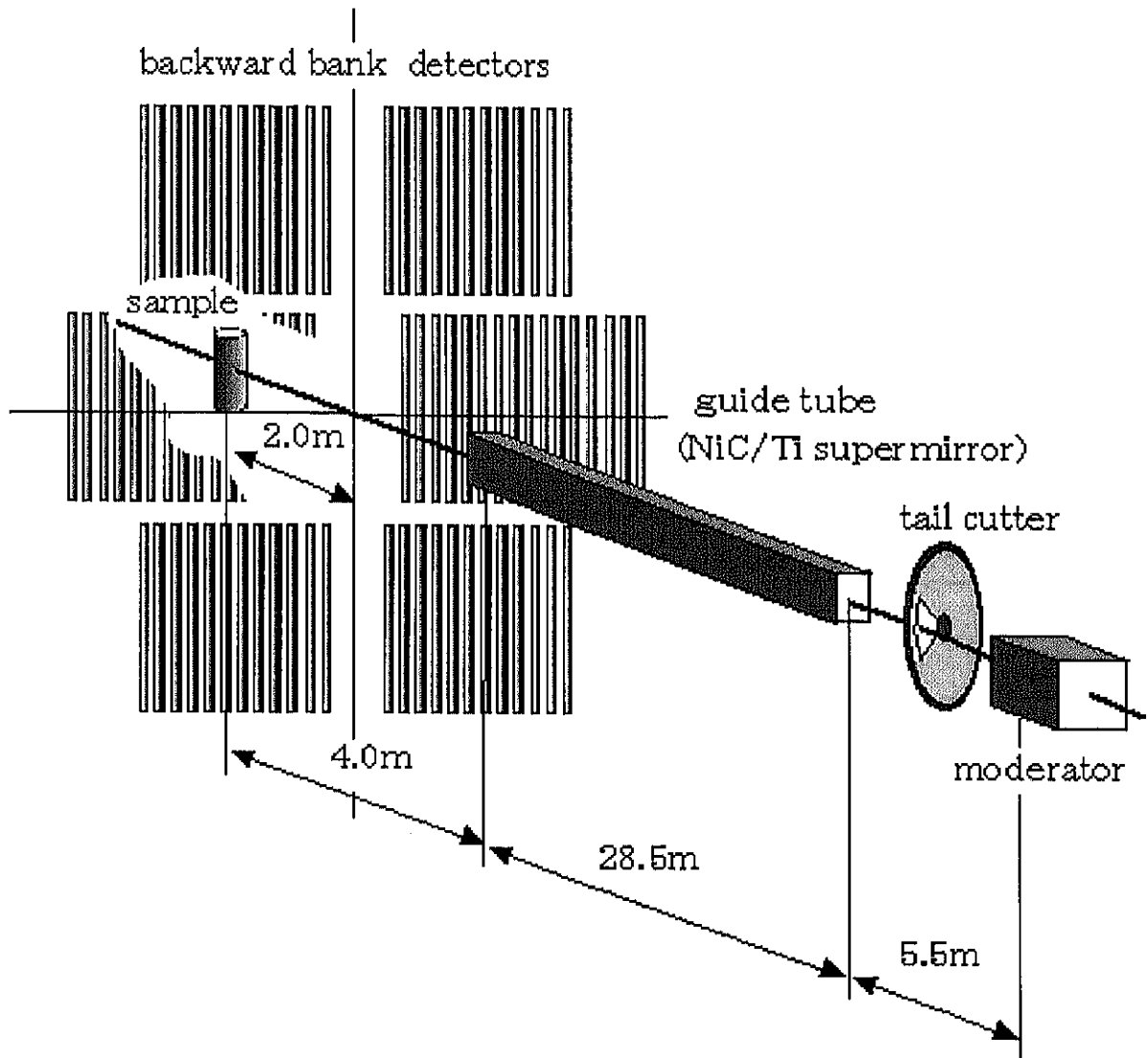


図 1-4 *Sirius* のレイアウト

中性子の通過経路をまとめると

「中性子源」 → 「モデレータ」 → 「テールカッター」 → 「スーパーミラーガイド管」
→ 「sample」 → 「検出器」
となる。

1-5-1 モデレータ

KENS の中性子源からは、減速材（モデレータ）として室温の軽水を用いた「熱—熱外中性子」と、20K の固体メタンを用いた「冷中性子」の 2 種類中性子が取り出されている。モデレータでの減速過程には、「 $1/E$ 減速」と「熱平衡状態」の 2 種類の過程がある。この 2 種類の減速過程により、sample 位置における中性子スペクトルは図 1-5 の様に 2 種類の領域に分けられる。この 2 つの領域での中性子パルス幅は異なり、 $1/E$ 減速領域の中性子パルスは鋭く、熱平衡領域の中性子パルスはブロードになっている。

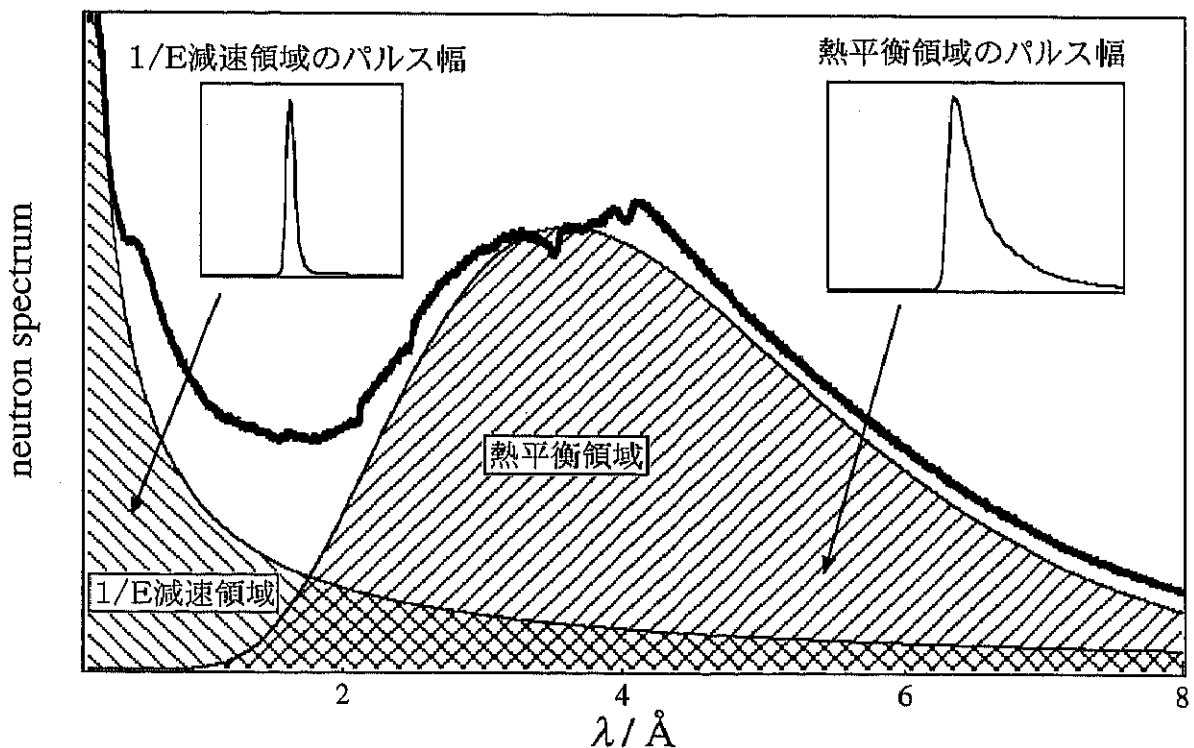


図 1-5 モデレータを通った後の中性子波長分布

1-5-2 テールカッター

1-3 節で述べたように *Sirius* は線源として白色パルス中性子を用いている。高エネルギー加速器研究機構の白色パルス中性子は、加速器の周期と同期し 50mses ごとに発生する。TOF 法は、この白色パルス中性子が発生した時間を原点にとり、試料によって散乱された中性子が、検出器に到達するまでの時間を測定する。しかし、白色パルス中性子に含まれる波長は様々であり、中性子の速度としては速いものから遅いものまで含んでいることになる。ここで問題になってくるのが、現在測定している白色パルス中性子と、その前後に発生した白色パルス中性子の重なりである。これを防止するのがテールカッターである。*Sirius* に用いられているテールカッターは図 1-6-1 のような円盤であり、中性子通過経路のモデレータとガイド管の間に設置されている。通過穴の開き角は約 45° で、白色パルス中性子の発生と同期した周期で回転させている。テールカッターの効果を図 1-6-2 に示した。テールカッターを用いることで、白色パルス中性子の遅い中性子成分を切り落とし、検出器位置における白色パルス中性子の overlap を防いでいる。また、テールカッターの初期位相を調整することで、試料への入射中性子の波長範囲を変化させることも可能である。

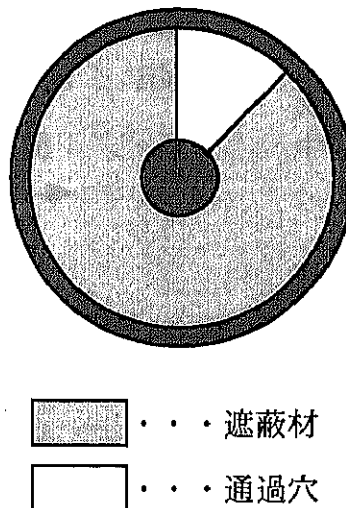


図 1-6-1 テールカッター

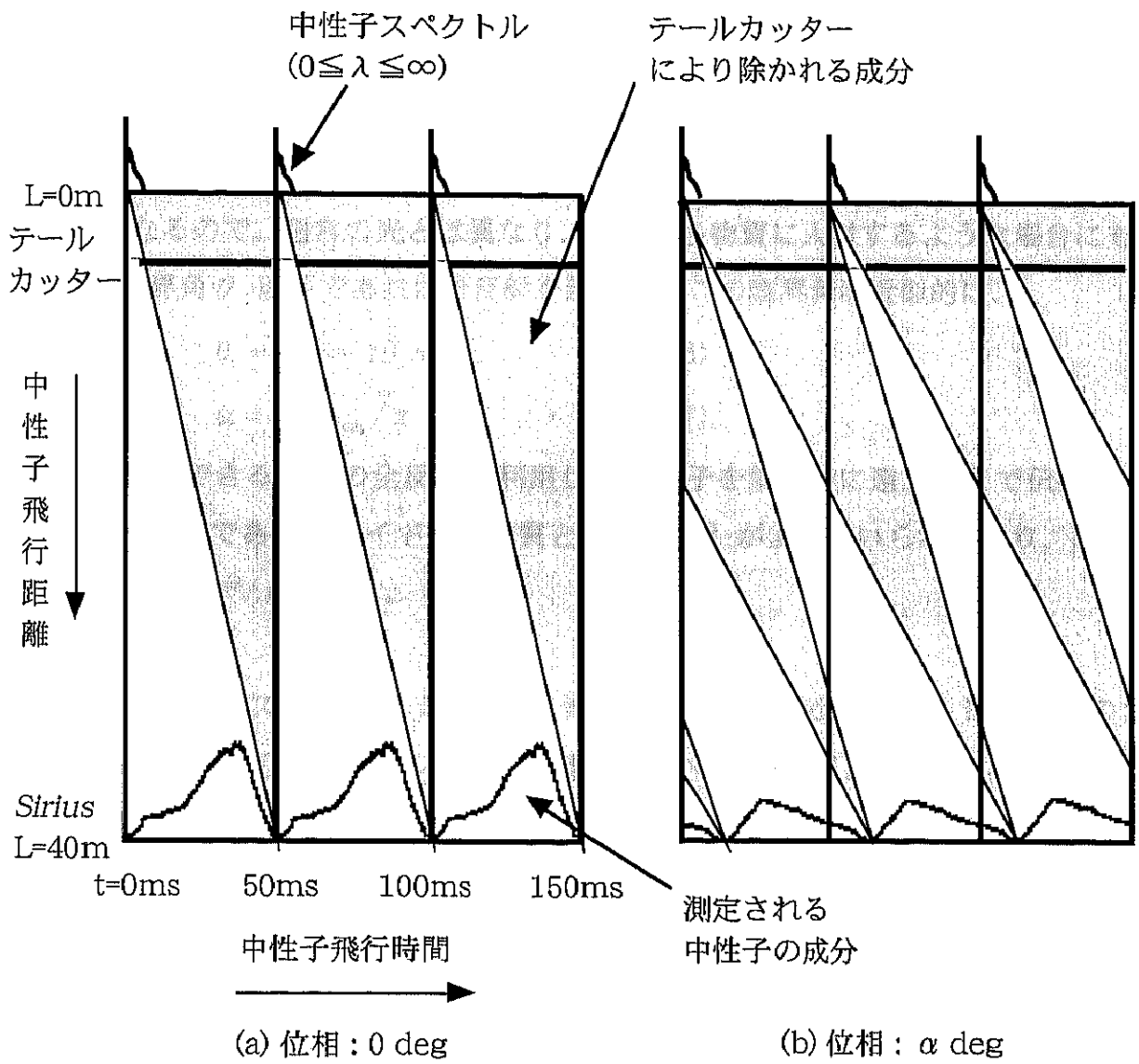


図 1-6-2 テールカッターの効果

1-5-3 スーパーミラーガイド管

中性子源から発生した中性子はガイド管によって試料へと導かれる。中性子は波としての性質を持つので、普通の光と同様に屈折現象を生じる。

物質の中性子に対する屈折率 n は、

$$n = 1 - \frac{\lambda^2 N b_{\text{coh}}}{2\pi} \quad \dots (1-5)$$

で与えられる。ここで λ は中性子の波長、 N は単位面積当たりの原子核の数、 b_{coh} は物質の散乱長である。式 (1-5) から明らかなように、 b_{coh} が正である物質では、 $n \leq 1$ となるので、通常の光とは異なり、大気から物質に入射するような場合にも、入射角が臨界角 θ_c 以下であれば全反射を起こす。この臨界角は近似的に、

$$\theta_c = \sqrt{2(1-n)} = \alpha\lambda \quad \dots (1-6)$$

$$\alpha = \sqrt{N b_{\text{coh}} / \pi} \quad \dots (1-7)$$

と表すことができる。この全反射を利用して中性子を効率的に遠方にまで伝播させるのがガイド管である。ガイド管の材質としては Ni がよく用いられており、Ni の α は、 $1.73 \times 10^{-3} / \text{\AA}$ である。

Sirius に用いたスーパーミラーガイド管 (NiC/Ti supermirror) は、通常のガイド管のように全反射を利用したものではなく、NiC 層と Ti 層のレイヤーによる Bragg 反射を使って中性子を伝播させている。NiC 層と Ti 層は多層膜を形成し、厚さを微妙に変化させた層を幾重にも重ねることで、波長 λ_{min} から λ_{max} の中性子を効率的に反射させることができる。全反射と Bragg 反射の違いはあるものの、式 (1-6)、(1-7) は、スーパーミラーガイド管についても同様に成り立つ。

スーパーミラーガイド管の α は $4.8 \times 10^{-3} / \text{\AA}$ であり Ni の約 3 倍の臨界角を持つ。したがって、Ni ガイド管よりもスーパーミラーガイド管は、短波長側の中性子を効率よく伝播することが可能である。図 1-7 は *Sirius* のガイド管を通った中性子ビーム強度の波長依存性の計算結果である。実測における結果をプロットしたところ、計算値と「0.87」という係数で一致した。この「0.87」という係数は、解析上の問題か他の原因であるかは定かではないが、いずれにせよスーパーミラーガイド管の中性子強度の立ち上がりは、Ni ガイド管に比べて短波長側にあることが分かる。

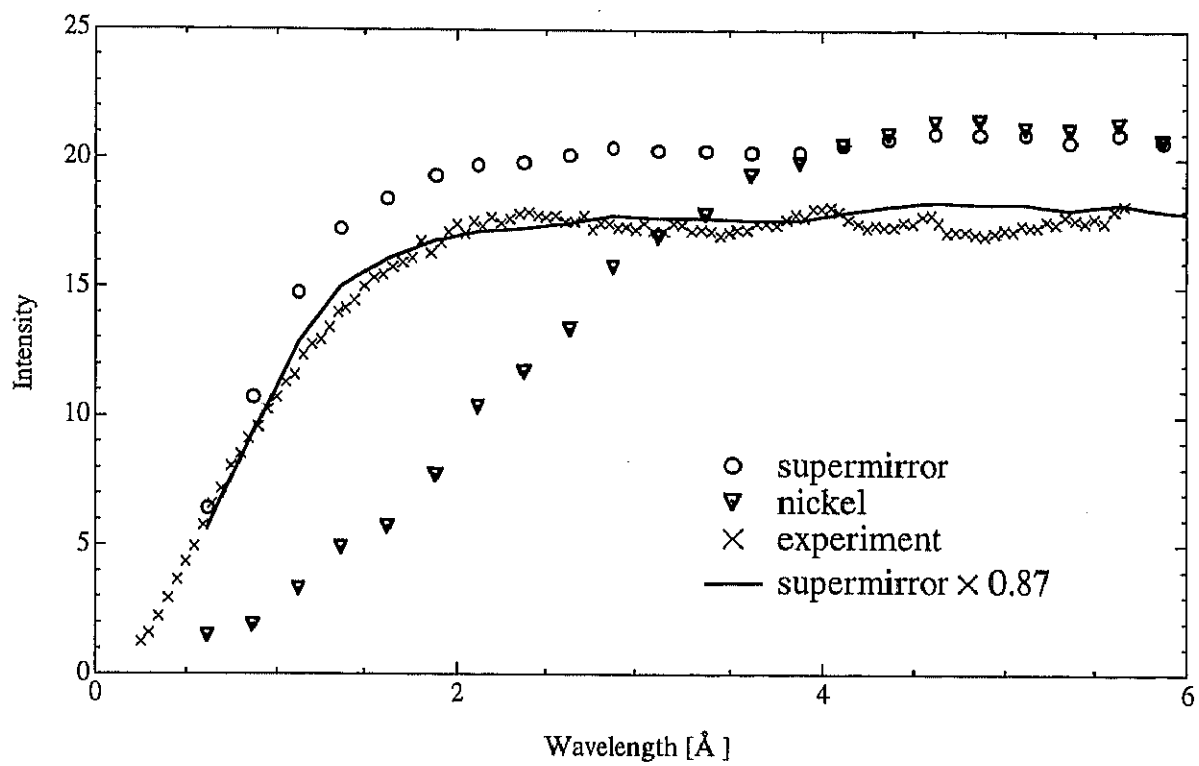
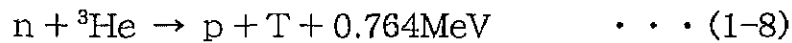


図 1-7 スーパーミラーガイド管と Ni ガイド管の特性 ^{1,4)}

1-5-4 検出器 (PSD)

Sirius には検出器として 1次元位置敏感型検出器：PSD (position-sensitive detector) が使われている。PSD は検出器への中性子入射位置を感知する機能を備えている。この PSD は Reuter-Stokes 社製の RS-P4-0424-206 であり、形状は直径 12.7mm (1/2 インチ)、有効長約 60cm のステンレスの円筒である。これに 6 気圧程度の ^3He とクエンチガスが封入してあり、その中心に約 4k Ω の芯線が張ってある。中性子の測定には円筒を接地し (0V)、芯線に約 2000V の高電圧を加えておく。PSD に中性子が入射すると、 ^3He と核反応を起こし、陽子と三重水素に分解する。



この時発生する陽子が ^3He ガスを電離し、そこで生まれたマイナスイオンは芯線の周りの高電圧勾配によって加速され、最終的に芯線に電荷が集められる。PSD の両端は電荷感知アンプによって仮想的にアース電位に保たれているので、芯線上の到達点より電流が流れ出て電荷感知アンプによって検出される。両端に流れる電流をそれぞれ i_1 、 i_2 とすると、オームの法則より

$$i_1 \times x \times r = i_2 \times (L - x) \times r \quad \dots (1-9)$$

ここで r は芯線の単位長さあたりの抵抗値、 L は芯線の全体長、 x は到達点の位置である。 i_1 、 i_2 の時間積分値が Q_1 、 Q_2 であるから、式 (1-9) は電荷に対しても成り立つ。こうして、図 1-8 の PSD のように左端に Q_1 、右端に Q_2 の電荷が感知されたとすると、

$$Q_1 \times x = Q_2 \times (L - x) \quad \dots (1-10)$$

$$\frac{x}{L} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \quad \dots (1-11)$$

となる。

したがって、PSD の両端にでてくる電荷量を測定し、その電荷量の比から中性子が入射した場所を知ることが出来る。この PSD の特性から、PSD を長さ方向に分割し、個々の element ごとに TOF データを収集することが可能である。Sirius では 1 本の PSD を 64 分割し、1 つの element を約 1cm として測定を行っている。今現在 Sirius に設置されている PSD は 320 本であり、 $320 \times 64 = 20480$ element 分の TOF データを収集している。

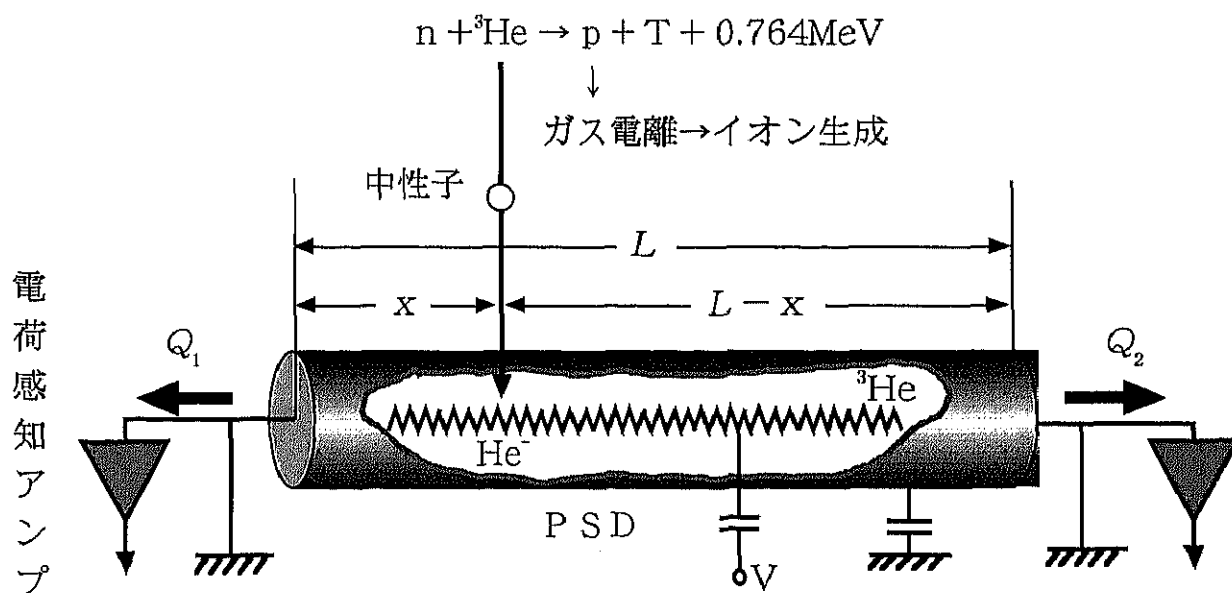


図 1-8 PSD の測定原理

1-5-5 time-focussing

高強度を得るために「検出器の数を増やす」という方法がある。検出器の数を増やすことで、試料から見た検出器の立体角を大きくとり、試料によって散乱された中性子を効率的に取り込むことを目的としている。また、各検出器のデータを足し合わせることで、1つの高強度のデータを容易に得ることができる。

1-4 節より、中性子の飛行時間 t と面間隔 d との間には、

$$d = \frac{h}{2mL \sin \theta} t \cdots (1-4)$$

という関係がある。先ほど「各検出器のデータを足し合わせる」と述べたが、「複数の検出器間でこの式が同等に成り立つか？」という問題が生じる。なぜなら、図 1-9 に示すように、*Sirius* の背面反射バンクには散乱角 2θ が異なる複数の PSD が設置され、式 (1-4) 中の L や θ は PSD ごとに独自の値をとる。したがって、同じ面間隔 d_{hkl} の Bragg 反射でありながら飛行時間 t は異なるものになってしまう。

これを回避する手法が time-focussing である。time-focussing は、各検出器の散乱角と飛行距離との関係から、同一面間隔 d_{hkl} の Bragg 反射を同一飛行時間 (TOF) t に補正する方法である。

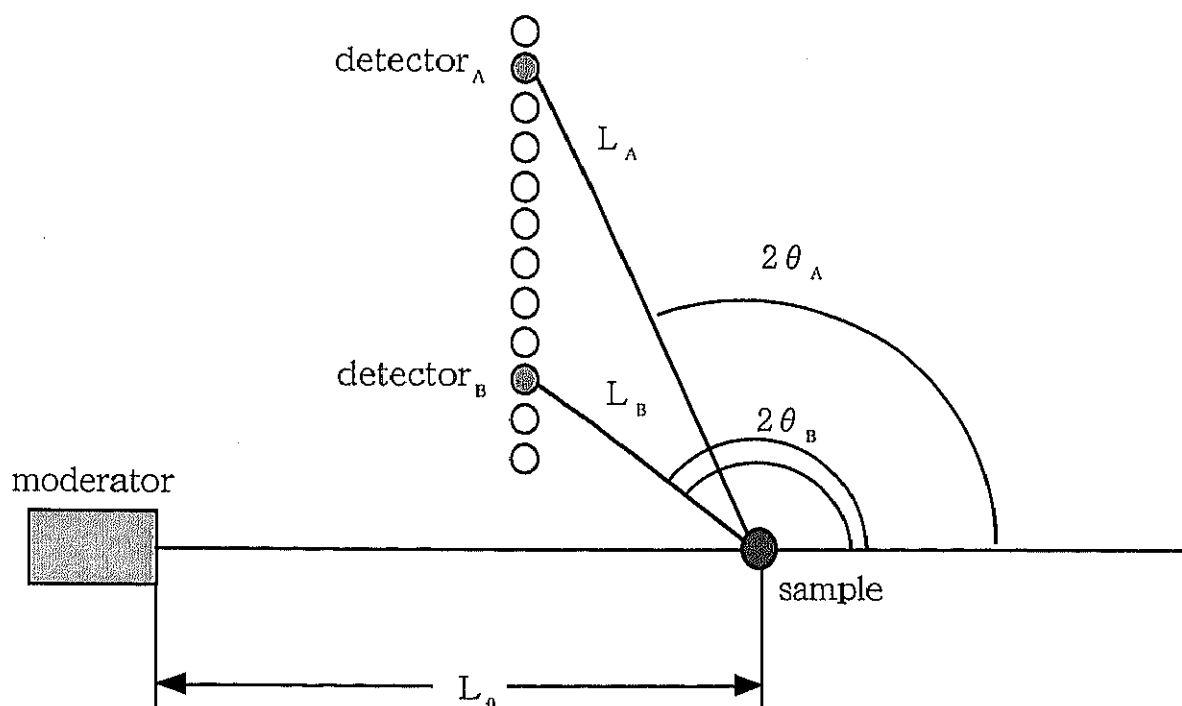


図 1-9 time-focussing の原理図

図 1-9 はモデレータ、試料および検出器を真上から見たものである。ここで式 (1-4) を用いて、同一面間隔 d_{hkl} での Bragg 反射が検出器 A、B でどのように検出されるかを示すと、検出器 A において d_{hkl} は時刻 t_A に観測され、

$$d_{hkl} = \frac{h}{2m(L_0 + L_A)\sin\theta_A} t_A$$

同様に検出器 B では、

$$d_{hkl} = \frac{h}{2m(L_0 + L_B)\sin\theta_B} t_B$$

d_{hkl} は同一であるから、

$$\begin{aligned} \frac{h}{2m(L_0 + L_A)\sin\theta_A} t_A &= \frac{h}{2m(L_0 + L_B)\sin\theta_B} t_B \\ \therefore t_B &= \frac{(L_0 + L_B)\sin\theta_B}{(L_0 + L_A)\sin\theta_A} t_A \quad \dots (1-12) \end{aligned}$$

式 (1-12) のように、同一面間隔 d_{hkl} の Bragg 反射を複数の検出器で検出し、それぞれ異なる TOF に、各検出器の全飛行距離と $\sin\theta$ の比を乗じることによって、基準となる検出器の TOF に補正することができる。こうして補正されたデータを足し合わせることで 1 つの高強度のデータを得ることができる。

1-5-4 節で述べたように、*Sirius* の背面反射バンクに納められている PSD は 320 本、1 本当たり 64 分割しているので $320 \times 64 = 20480$ element 個の補正パラメータが必要となる。

実測データにおける、time-focussing の効果を図 1-10-1、2 に示した。散乱強度は積分強度として見積もられるので、検出器を増やすことにより、強度の増加を得ることは出来る。しかしながら、time-focussing を施さずに TOF データを足し合わせてしまうと、ピークがブロードになり、分解能の悪化を引き起こしてしまう。

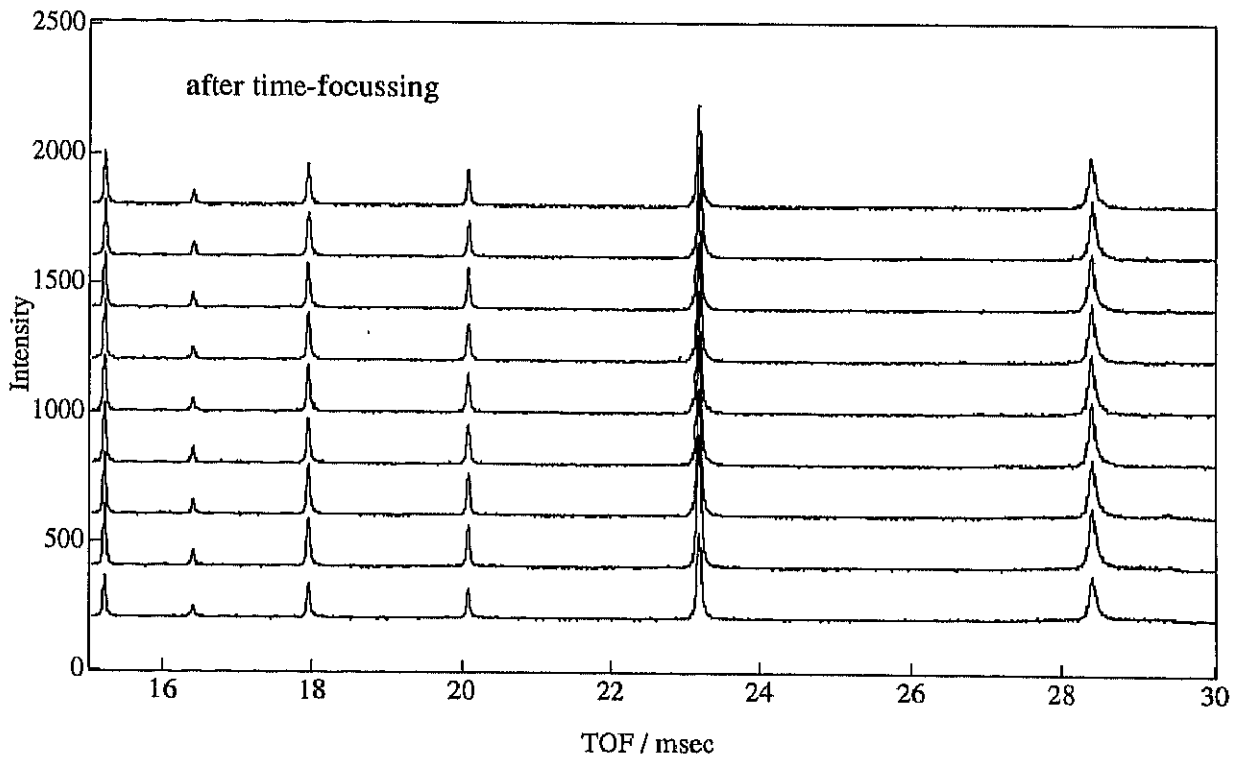
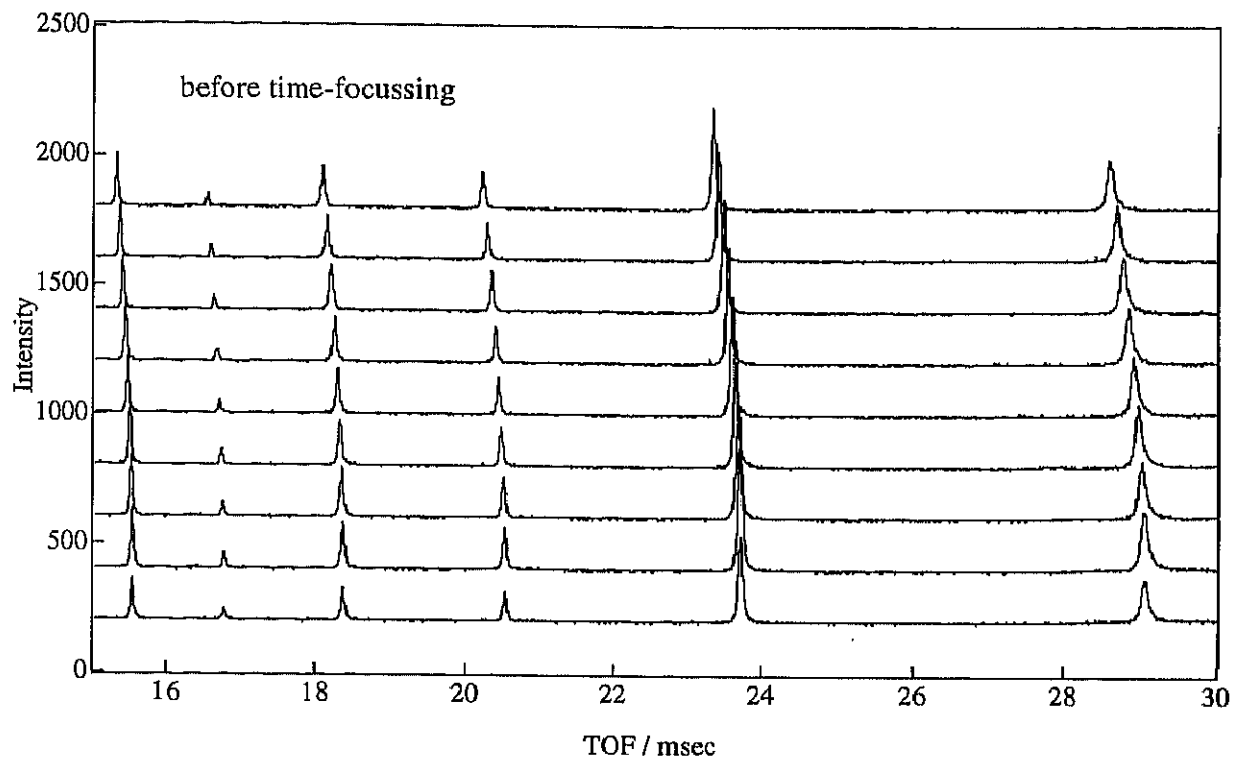


図 1-10-1 各検出器ごとの time-focussing の効果

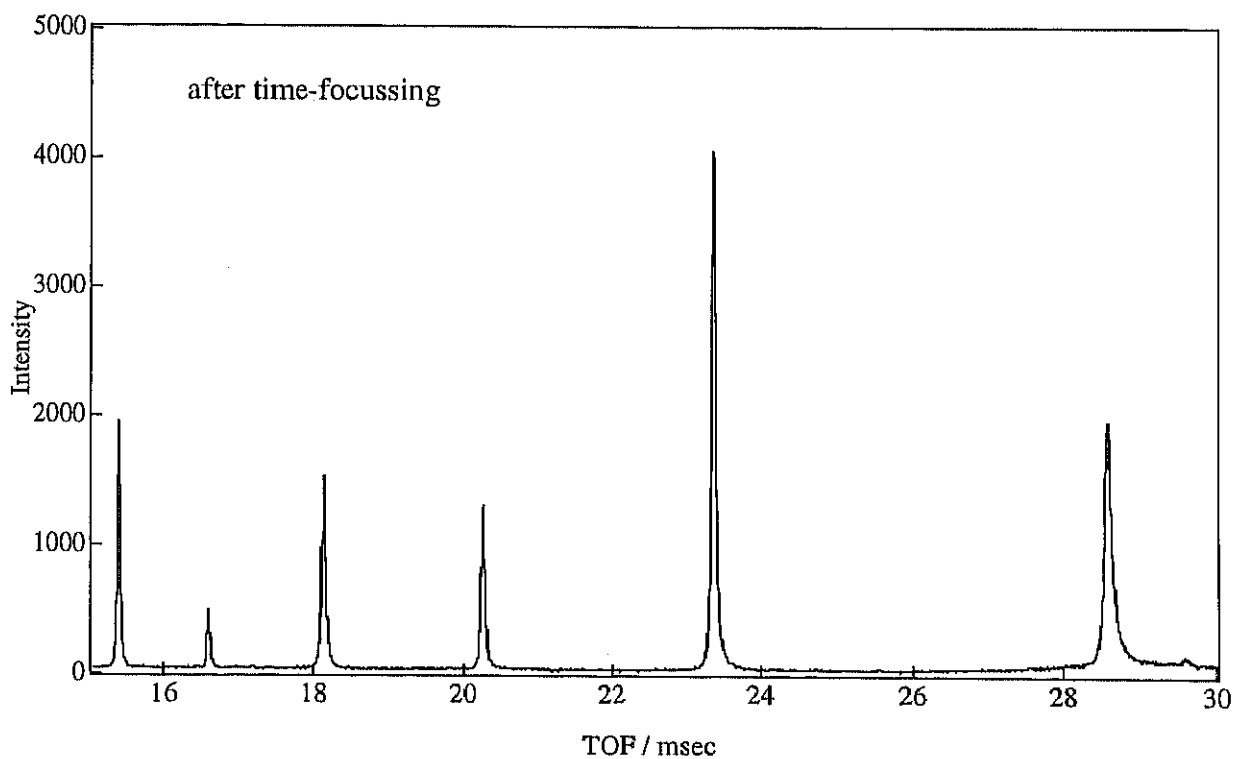
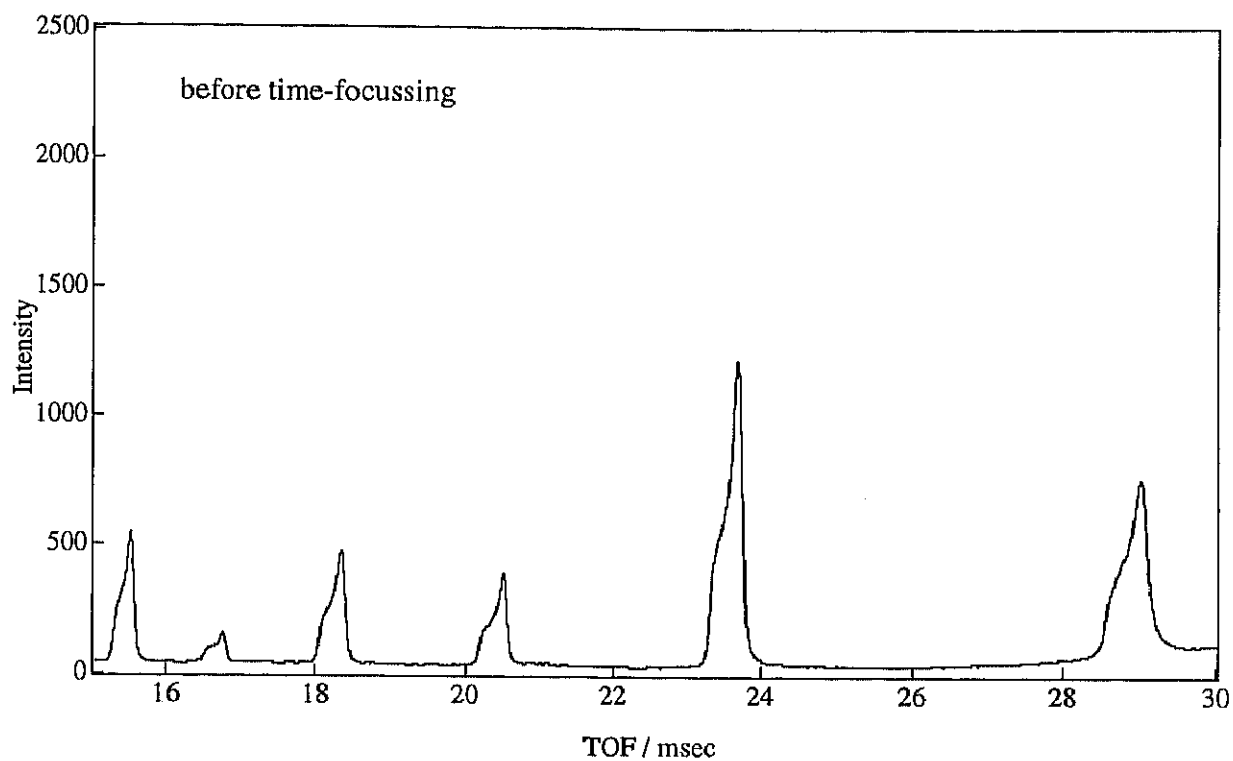


図 1-10-2 足した合わせた TOF データ

1-5-6 測定システムの networking 化

背面反射バンクにおける detector-area は、図 1-11 のように 6 つに分割されている。各 detector-area は、UR・UL・MR・ML・LR・LL と名前が付けられていて、UR・UL・LR・LL バンクには 48 本の PSD が搭載されている。MR・ML バンクには 64 本の PSD が搭載されている。この各 area は、それぞれ 1 台のコンピューターによって制御されている。また、入射中性子のモニタリングと自動試料交換機 (auto-sample-changer) の制御および、温度コントロールにもう 1 台のコンピューターを要する。こうして、現在 *Sirius* は 7 台のコンピューターを使って測定されている。この 7 台のコンピューターは、TCP/IP を介した networking 化が施され、モニタリングに使用しているコンピューターによって *Sirius* 全体の測定系が制御されている。

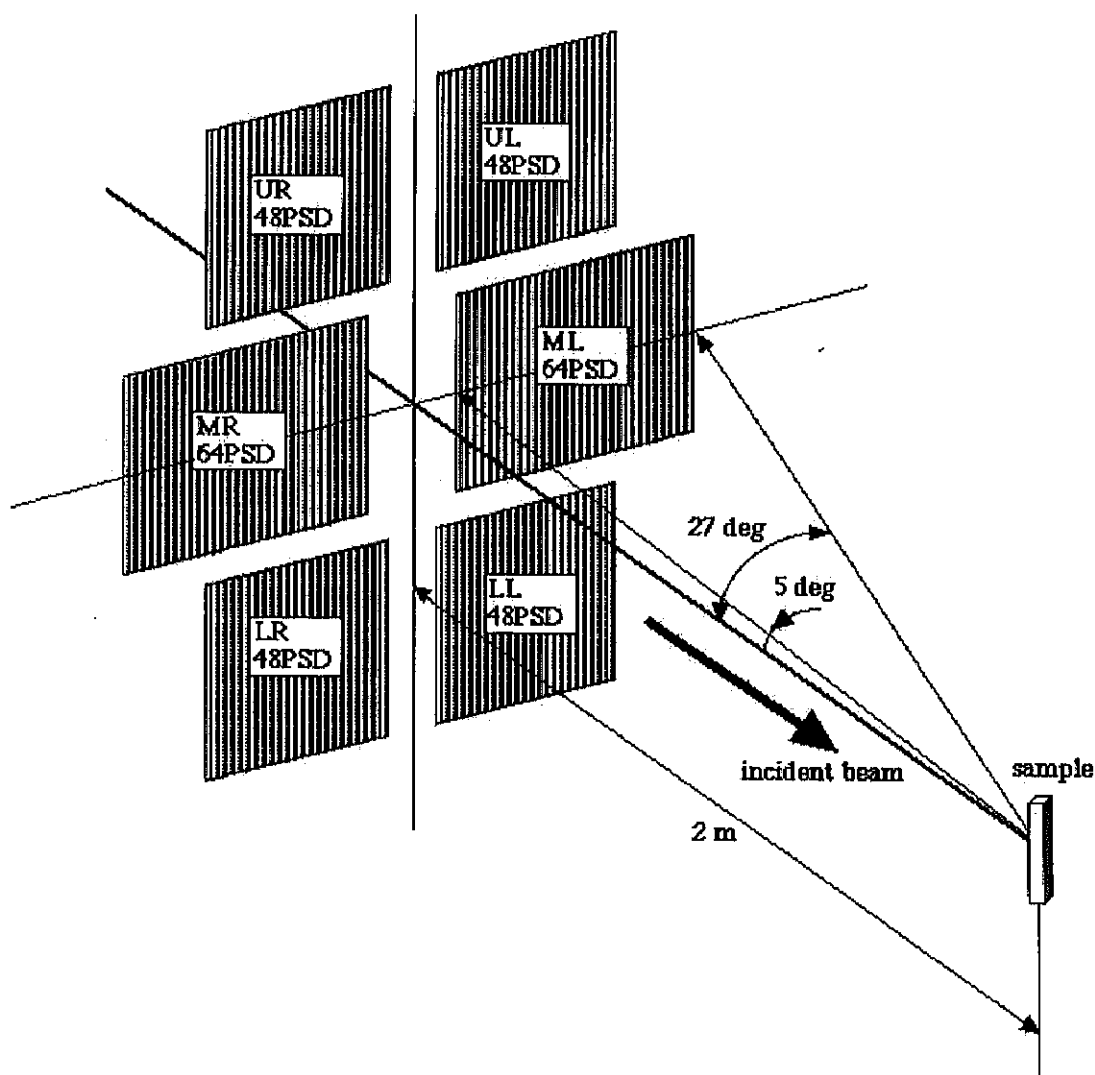


図 1-11 sample 側からみた *Sirius* 背面反射バンクのレイアウト

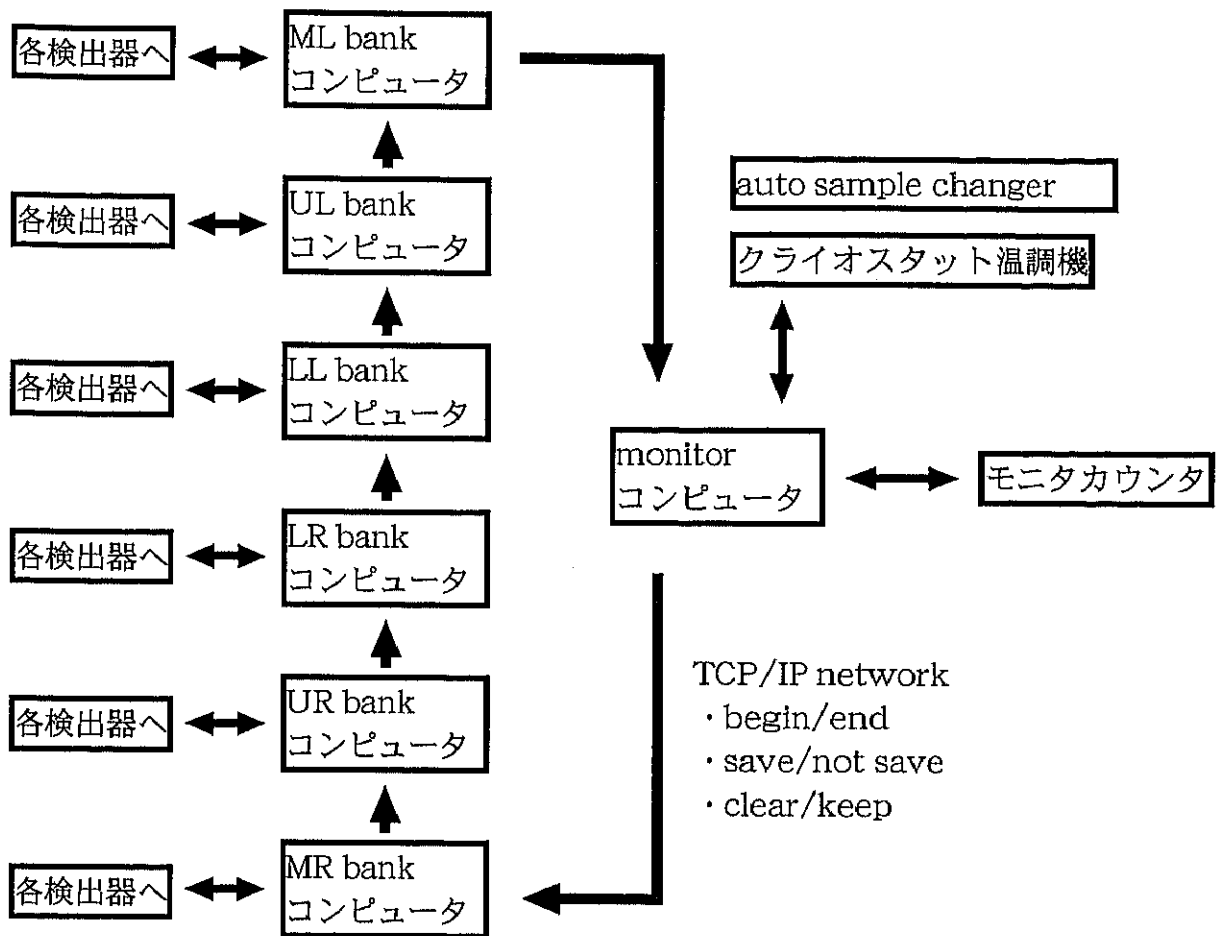


図 1-12 Sirius 測定システムの network