

第二章

Sirius の設計

第二章 *Sirius* の設計

2-1 TOF 法の分解能

Sirius は超高分解能を実現した TOF 型中性子回折装置である。ここで「分解能」の定義に触れることにする。この論文で使われる「分解能」とは $\Delta d/d$ の値である。

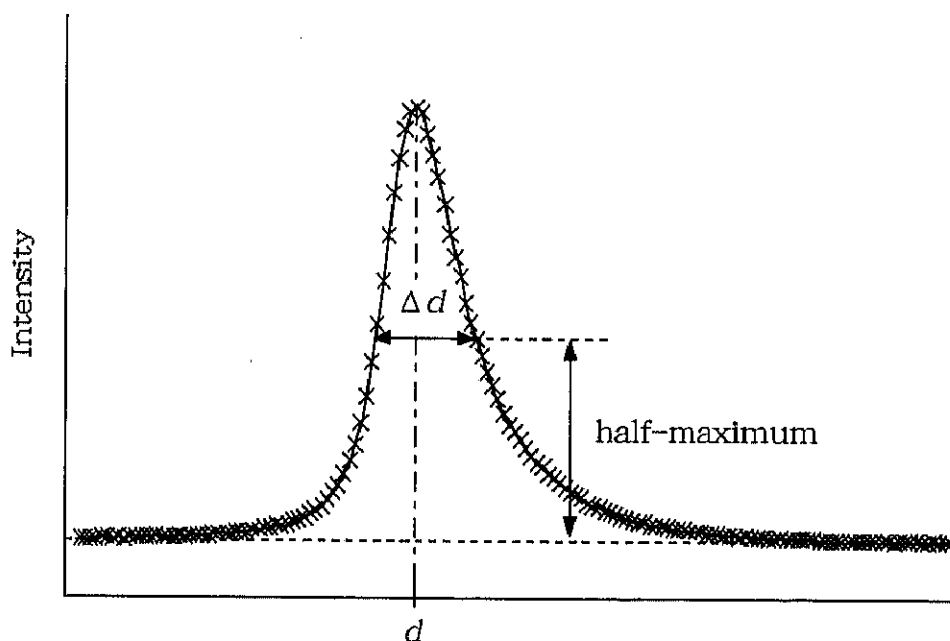


図 2-1 分解能の定義

図 2-1 に示すように、 $\Delta d/d$ の値は Bragg ピークの FWHM(full-width at half-maximum)をその面間隔の値 d で割ったもので定義されている。

式の上で $\Delta d/d$ の値は、1-4 節の式 (1-4) を微分することによって

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \theta}{\tan \theta}\right)^2} \quad \dots (2-1)$$

t : 中性子の全飛行時間、 L : 中性子の全飛行距離、 2θ : 散乱角

で与えられる。よって高分解能を実現させるには、式 (2-1) の右辺の 3 つの項をそれぞれ同時に小さくすればよい。具体的には、中性子源から検出器までの距離を大きくとり右辺第 1 項、および第 2 項の値を減少させ、さらに、散乱角 2θ を 180° に近づけることで第 3 項の値も減少させる。

2-2 分解能の設定に考慮されたこと

分解能と強度の間には、ある種の相反関係が存在している。つまり、高分解能を目指せば強度は落ち込み、逆に強度を稼ごうとすれば分解能は落ちてしまう。したがって、必要以上に分解能を上げてしまうのは賢い設計ではない。測定試料の結晶構造の複雑さに対応した分解能の選択が必要になる。

Sirius の設計において、「どの程度の分解能に設定するか」を決めた背景は、

- 1) Vega の分解能
- 2) 世界の粉末中性子回折計の現状
- 3) 測定試料の quality

等があげられる。

1)については、現在も稼働中である KENS の中性子回折装置 Vega であり、その分解能は $\Delta d/d = 0.25\%$ である。

2)について、ISIS における粉末中性子回折計を例にあげると、

HRPD $\Delta d/d = \sim 0.04 - 0.05\%$

Polaris $\Delta d/d = \sim 0.5\%$

GEM $\Delta d/d = \sim 0.3\%$

となる。この HRPD (high resolution powder diffractometer)は、TOF 型の粉末中性子回折計として世界一の分解能を誇る装置である。その中性子飛行距離は約 100m と極めて長く、0.5~8.0Å の波長の中性子を使って $\Delta d/d = 0.04\%$ を実現させている。Polaris は高強度測定を目的とした粉末中性子回折計であり、装置の分解能は $\Delta d/d = \sim 0.5\%$ とそれほど高くはない。高分解能を必要とする実験は HRPD、高強度を必要とした実験は Polaris と使い分けをしている。GEM という装置は、Polaris と同様に高強度を誇る装置である。その特徴として、検出器が散乱角 $2\theta = 5^\circ \sim 170^\circ$ に設置され、その検出器立体角は 3.5str と広範囲をカバーする。その驚異的な強度は、数十ミリグラムの試料の回折パターンをわずか数分で収集することが可能である。

3)については、試料中の不純物の混入や試料の歪み等、試料の質によって装置の最高分解能がフルに発揮できない場合が多い。2)で述べた HRPD においても、 $\Delta d/d = 0.04\%$ を示す良質な試料はあまり測定されておらず、回折パターンの Bragg ピークから計算される分解能は、 $\Delta d/d = 0.1\%$ 程度になってしまう。

こういった背景をふまえて *Sirius* の分解能は、「 $\Delta d/d = 0.1\%$ 」と設定し、「高分解能化による強度の低下を最低限に抑える」ということがキーワードとなった。

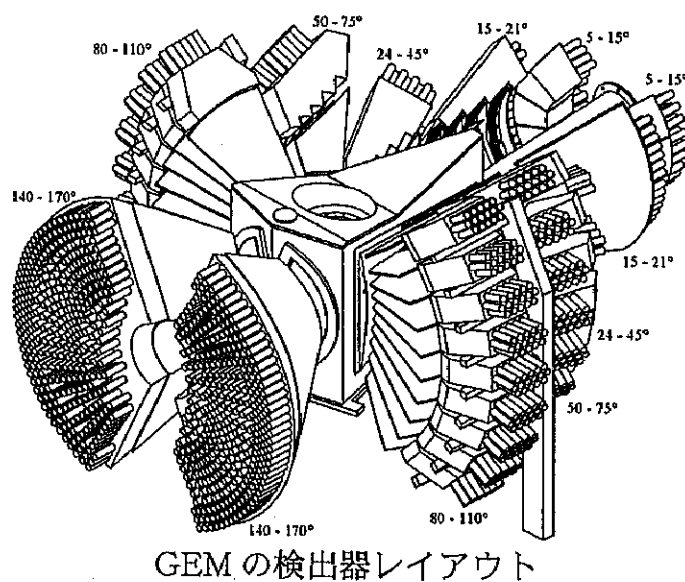
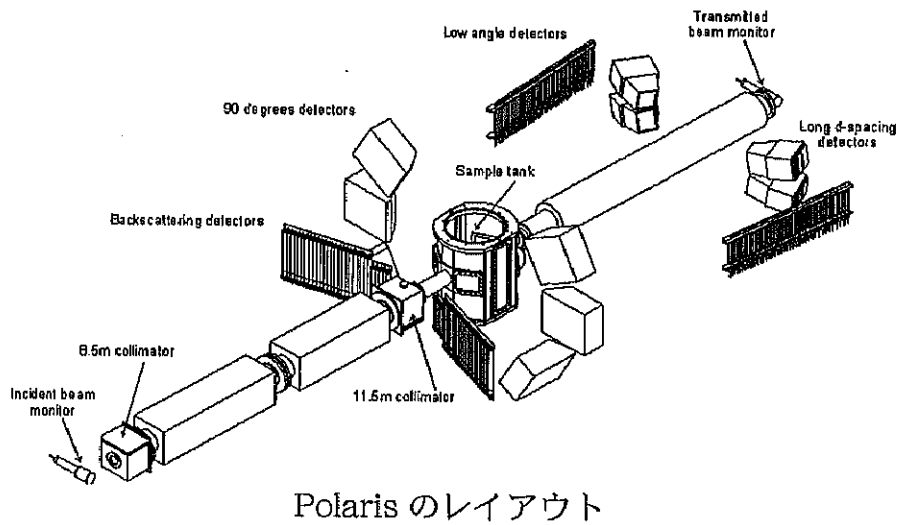
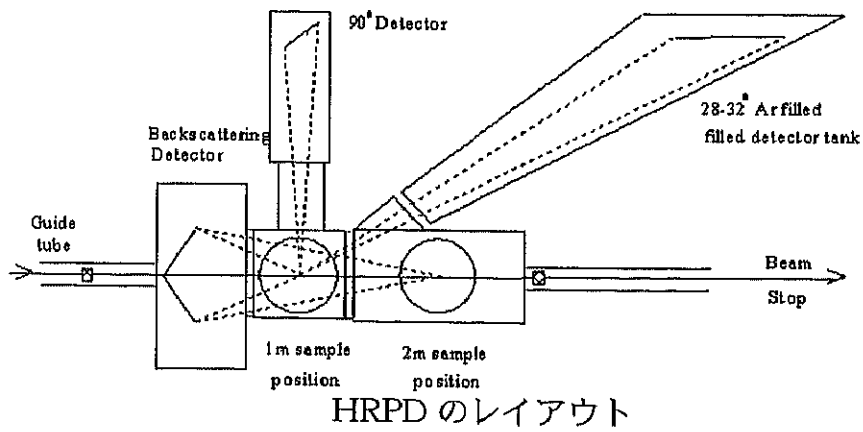


図 2-2 ISIS における粉末中性子回折装置

2-3 *Sirius* の設計

中性子源からある距離 L の場所での中性子の波長と TOF の関係は、式 (1-3) で与えられる。

$$\lambda = \frac{h}{mL}t \quad \dots (1-3)$$

KENS の中性子源は、加速器の周期によって 50msec ごとにパルス状の白色中性子を発生する。このため、1つのパルス中性子を測定しうる時間範囲は、必然的に 0~50msec となってしまう。よって式 (1-3) から、測定可能な波長範囲も同様に決まってしまう。図 2-3 に、50msec で測定できる波長範囲と飛行距離との関係を示した。図中の右縦軸 d -range は、散乱角 $2\theta = 180^\circ$ の検出器で測定した場合の面間隔 d の範囲である。*Vega* の位置 ($L=20\text{m}$) においては、 $d = 0\sim 5\text{\AA}$ の範囲で測定が可能であることを示す。よって、高分解能化のために長い飛行距離距離をとってしまうと、一回の測定での λ および d の範囲が狭まってしまう。この測定範囲は、回折パターンに含まれる Bragg 反射の本数に制限を与えるため、Rietveld 解析をする際の解析精度に影響を与える。50Hz の加速器を利用する ISIS の HRPD は、 $L = 100\text{m}$ と極めて大きな中性子飛行距離を設けているため、そのままでは波長範囲が 1 \AA 以下になってしまう。しかし、テールカッターを 2 枚用いることで、パルス中性子の間引きを行い、広い波長範囲の測定を可能にしている。

2-1 節で述べたように、高分解能を実現するための必須条件は、

「中性子飛行距離を大きくとる」

「散乱角 2θ を 180° に近づける」

である。*Sirius* の検出器レイアウトは、*Vega* にならって背面反射をメインとして、通常の測定にはこの背面反射バンクを用いることにした。

また、分解能 $\Delta d/d = 0.1\%$ を得るための中性子飛行距離は、「測定可能な波長範囲」、「*Vega* の分解能」、「飛行距離をパラメータとした分解能の計算」等を吟味した上で約 40m と設定された。

<i>Vega</i>	: 中性子飛行距離	20m	分解能 $\Delta d/d = 0.25\%$
<i>Sirius</i>	: 中性子飛行距離	40m	分解能 $\Delta d/d = 0.1\%$ (設定値)

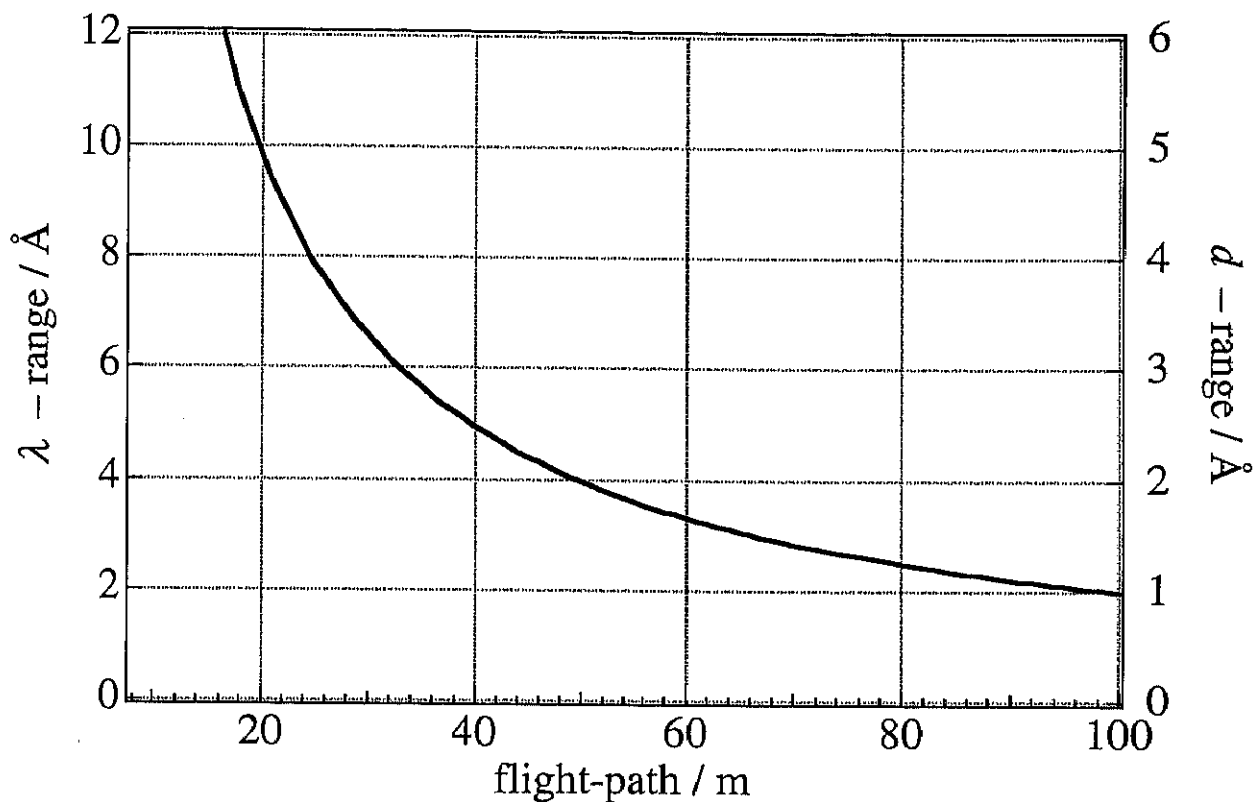


図 2-3 測定の波長範囲と飛行距離の関係

表 2-1 Sirius の基本的なパラメータ

全飛行距離	約 40m
第 2 飛行距離 ^{※1}	2~2.3m
ガイド管の長さ	28.5m
検出器総有効面積	3.8m ² (背面反射バンク) 1.1m ² ×2 (90° バンク ^{※2})
検出器総数	500 本 (背面反射バンク) 144 本×2 (90° バンク ^{※2})

※1 試料—検出器間の距離、※2 左右両側に設置

2-4 *Sirius* の分解能の計算

以下に、式(2-1)を用いた *Sirius* の分解能の計算を示す ($L=40\text{m}$ 、 $2\theta=170^\circ$ とした)。

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\theta}{\tan\theta}\right)^2} \quad \dots (2-1)$$

1) 右辺第一項

t は中性子の全飛行時間であり、*Sirius* の $\text{TOF}_{\text{max}}=50\text{msec}$ である。 Δt は TOF の揺らぎで、主に入射中性子のパルス幅で決まる。1/E 減速領域における入射中性子のパルス幅は、

$$\Delta t = 7[\mu\text{sec}/\text{\AA}] \times \lambda[\text{\AA}]$$

とモデレータ固有の定数で表される。この値を用いると、

$$\begin{aligned} \frac{\Delta t}{t} &= \frac{7 \times 10^{-6} \times \lambda}{t} = \frac{7 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-10}} \times \frac{h}{mL} \\ &= \frac{7 \times 10^{-6} \times 6.626 \times 10^{-34}}{1.0 \times 10^{-10} \times 1.675 \times 10^{-27} \times 40} \\ &= 6.923 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

2) 右辺第二項

L は中性子の全飛行距離である。 ΔL は試料と検出器の大きさに依存する。*Sirius* に用いられている検出器は直径 1/2inch である。試料の直径は約 1cm であるとすると、

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\sqrt{1.27^2 + 1^2}}{4000} = 4.041 \times 10^{-4}$$

3) 右辺第三項

この項は、ガイド管を用いるか用いないかで異なるパラメータを持つ。ガイド管を用いない場合、 $\Delta\theta$ は試料と検出器の径に依存し、中性子源—試料間、試料—検出器間の距離が大きければ極めて小さい値になる。

ガイド管を使った場合 $\Delta\theta$ は、(A)「減速材とガイド管入り口の発散角」、(B)「ガイド管の出口と試料との発散角」および (C)「試料と検出器の発散角」で決まる。

(A) 「減速材とガイド管入り口の発散角」

ここで、Sirius のガイド管の入り口付近のパラメーターをまとめると、図 2-4-1 のようになる。

ガイド管の配置から求まる減速材とガイド管入り口の発散角 θ_m とスーパーミラーガイド管の臨界角 θ_c はそれぞれ、

$$\theta_m = \frac{3+2.5}{550} = 0.01[\text{rad}]$$

$$\theta_c(\lambda) = 3Q_c\lambda = 4.8 \times 10^{-3}\lambda \quad (Q_c=1.73 \times 10^{-3})$$

$\theta_c(\lambda) = \theta_m$ となる波長 λ_c は、

$$\lambda_c = \frac{0.01}{4.8 \times 10^{-3}} = 2.083[\text{\AA}]$$

となる。

(B) 「ガイド管の出口と試料との発散角」

ガイド管出口—試料間の発散角 θ_s は、試料直径 1cm、ガイド管幅 5cm、ガイド管出口—試料間 3m とすると、

$$\theta_s = \frac{0.5+2.5}{300} = 0.01[\text{rad}]$$

$\theta_s = \theta_m$ であるから、ガイド管出口—試料間の発散角の影響はほとんど無い。また、ガイド管出口に設けられたスリットを絞ることにより、この発散角は調整が可能となっている。

(C) 「試料と検出器の発散角」

検出器の直径を 1.27cm、試料の直径を 1cm、試料—検出器距離を 2m ($2\theta=180^\circ$) とすると、試料と検出器の発散角 θ_d は、

$$2\theta_d = \frac{\sqrt{1.0^2 + 1.27^2}}{200} \cdot \cos(\pi - 2\theta)$$

ここに、 2θ : 検出器の散乱角である。

$\theta_m = \theta_s$ であるので、 θ_s の項、つまりガイド管出口のスリットの効果を考慮に入れなければ、

$$\Delta\theta = \sqrt{\Delta\theta_m^2 + \Delta\theta_d^2}$$

と近似できる。したがって、 $\Delta\theta$ 中で波長 λ に依存する項は θ_m である。これを考慮に入れて計算すると以下のようなになる。

— $\theta_c(\lambda) < \theta_m$ の時、($\lambda < 2.083[\text{\AA}]$)—

この場合の $\Delta\theta$ は $\theta_c(\lambda)$ によって表され

$$\begin{aligned} \Delta\theta &= \sqrt{\Delta\theta_c^2(\lambda) + \Delta\theta_d^2} \\ &= \sqrt{\left(4.8 \times 10^{-3} \cdot \lambda\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{8 \ln 2}{12}} + \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{1.0^2 + 1.27^2}}{200} \cdot \cos(\pi - 2\theta)\right)^2} \end{aligned}$$

(ある有効幅における中性子強度を一様分布と考え、ガウス分布の分散 σ と対応させる係数 $\sqrt{12}$ と、 σ を半値全幅 FWHM に対応させる係数 $\sqrt{8 \ln 2}$ を用いた。)

したがって、散乱角 $2\theta = 170^\circ$ において

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\theta}{\tan\theta} &= 3.888 \times 10^{-4} \quad (\lambda = 0.5 \text{\AA}) \\ &= 4.910 \times 10^{-4} \quad (\lambda = 1.0 \text{\AA}) \\ &= 6.253 \times 10^{-4} \quad (\lambda = 1.5 \text{\AA}) \\ &= 7.751 \times 10^{-4} \quad (\lambda = 2.0 \text{\AA}) \end{aligned}$$

— $\theta_c(\lambda) > \theta_m$ の時、($\lambda > 2.083[\text{\AA}]$)—

この場合の $\Delta\theta$ は θ_m によって表され

$$\begin{aligned} \Delta\theta &= \sqrt{\Delta\theta_m^2 + \Delta\theta_d^2} \\ &= \sqrt{0.01^2 \cdot \sqrt{\frac{8 \ln 2}{12}} + \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{1.0^2 + 1.27^2}}{200} \cdot \cos(\pi - 2\theta)\right)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\theta}{\tan\theta} &= 8.010 \times 10^{-4} \quad (2\theta = 170^\circ) \\ &= 1.601 \times 10^{-3} \quad (2\theta = 160^\circ) \\ &= 2.400 \times 10^{-3} \quad (2\theta = 150^\circ) \\ &= 3.205 \times 10^{-3} \quad (2\theta = 140^\circ) \end{aligned}$$

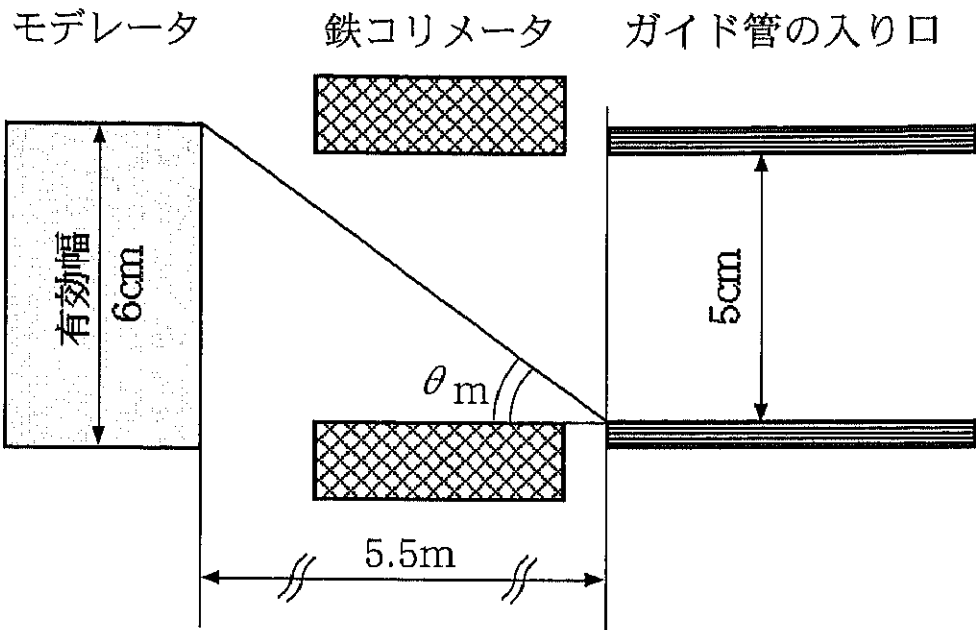


図 2-4-1 モデレータとガイド管の入り口の配置

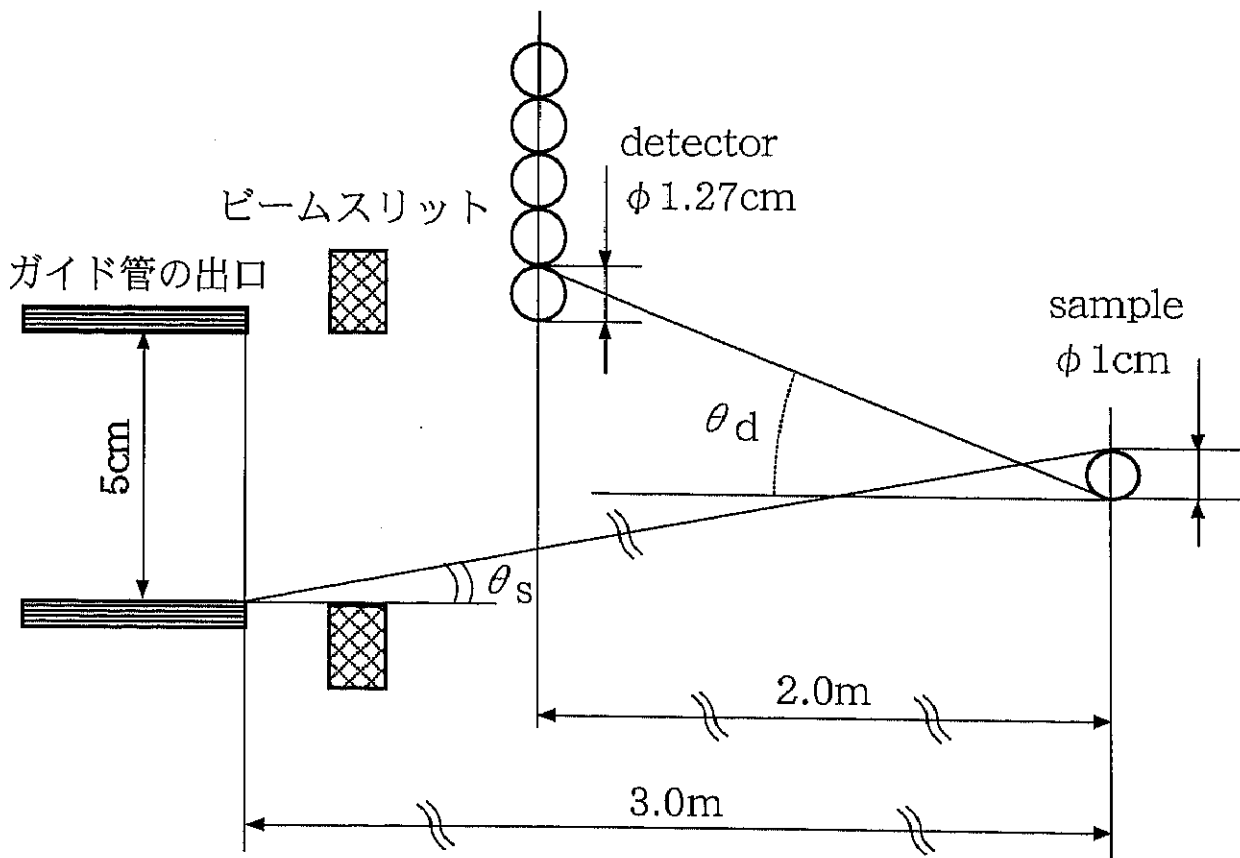


図 2-4-2 ガイド管の出口より下流の配置

以上をまとめると、 $L=40\text{m}$ 、 $2\theta=170^\circ$ における *Sirius* の分解能は、

$$\begin{aligned} \frac{\Delta d}{d} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\theta}{\tan\theta}\right)^2} \\ &= 0.891 \times 10^{-3} \quad (\lambda = 0.5 \text{ \AA}) \\ &= 0.940 \times 10^{-3} \quad (\lambda = 1.0 \text{ \AA}) \\ &= 1.017 \times 10^{-3} \quad (\lambda = 1.5 \text{ \AA}) \\ &= 1.115 \times 10^{-3} \quad (\lambda = 2.0 \text{ \AA}) \\ &= 1.133 \times 10^{-3} \quad (\lambda > 2.08 \text{ \AA}) \end{aligned}$$

となる。以上の計算から求まる分解能の λ 依存性を図 2-5 に示した。

図 2-5 中の縦線は、ガイド管出口のスリットによる臨界波長 λ_c を示したものである。このスリットにより、 λ_c より大きな波長領域における分解能は点線のように設定できる。

スリットによる臨界波長（試料直径 1cm、ガイド管出口—試料間 3m）

$$\begin{aligned} \lambda_c &= \frac{\theta_s}{4.8 \times 10^{-3}} \\ &= \frac{0.5+2}{4.8 \times 10^{-3}} = 1.736 [\text{\AA}] \quad \text{スリット幅 4cm} \end{aligned}$$

$$\text{このスリット幅において、} \frac{\Delta d}{d} = 1.061 \times 10^{-3} \quad (2\theta = 170^\circ)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{0.5+1}{4.8 \times 10^{-3}} = 1.042 [\text{\AA}] \quad \text{スリット幅 2cm} \end{aligned}$$

$$\text{このスリット幅において、} \frac{\Delta d}{d} = 0.945 \times 10^{-3} \quad (2\theta = 170^\circ)$$

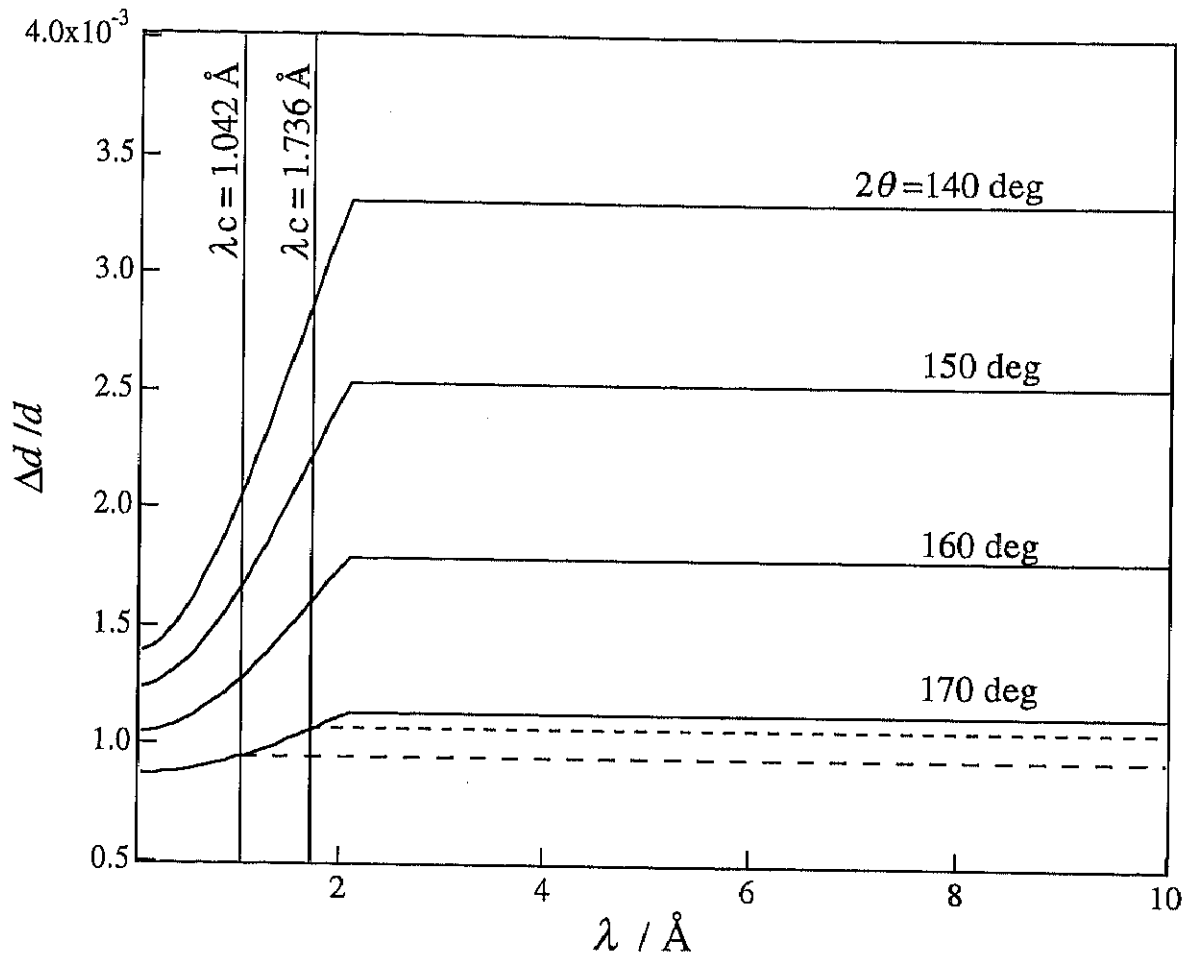


図 2-5 $\Delta d/d$ の λ 依存性

2-5 Siriusの分解能の評価

図 2-6 に *Sirius* で測定した Si 単結晶の 008 反射の Bragg ピークを示す。この測定において、*Sirius* は最高分解能 $\Delta d/d = 0.089\%$ を示した。測定した検出器の散乱角は $2\theta=170^\circ$ 、ガイド管出口のビームスリットサイズは $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ であった。 $\lambda=1.345\text{\AA}$ 、 $2\theta=175^\circ$ ($d=0.675\text{\AA}$) における分解能は、2-4 節から $\Delta d/d=0.084\%$ と計算され、*Sirius* は設計通りの性能を示していることが確認された。

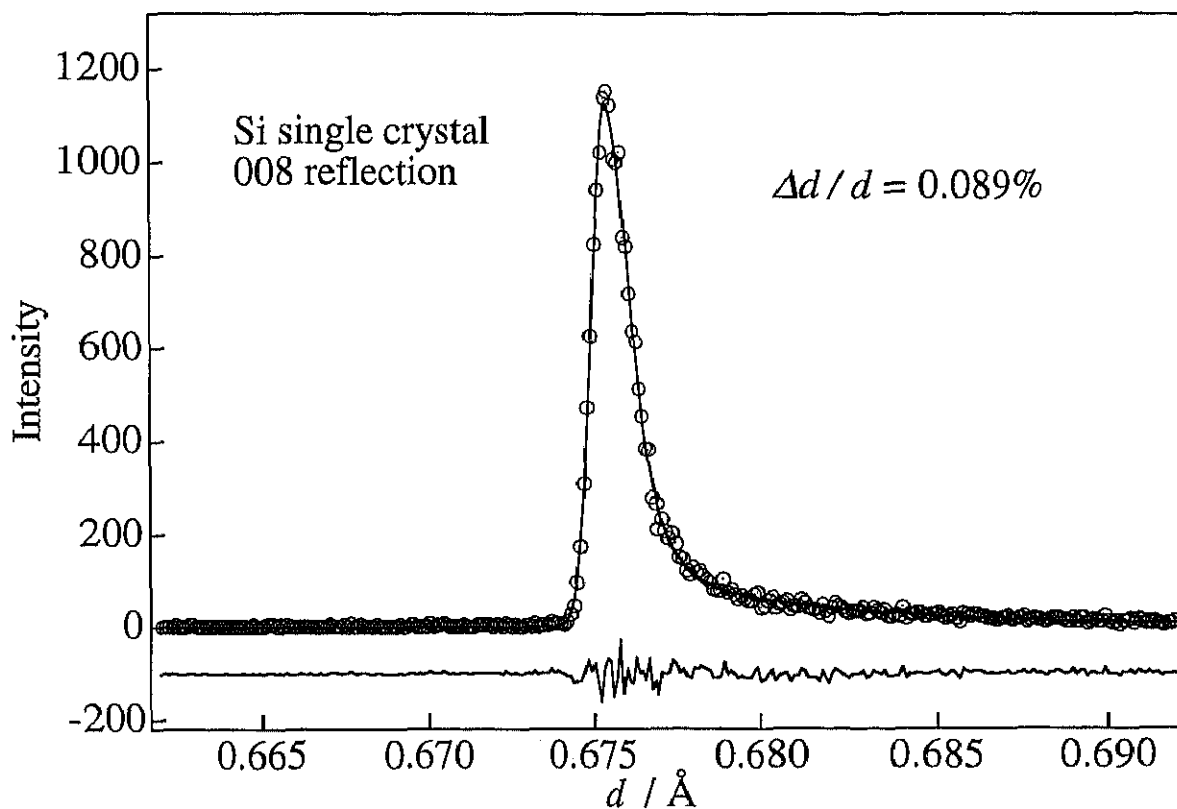


図 2-6 *Sirius* で測定した Si 単結晶の 008 反射

次に、粉末回折装置としての分解能を評価するため、粉末 diamond を用いて分解能の d 依存性を求めた (図 2-7a, b)。 d が大きくなるにつれて分解能が悪化するの
は、モデレータの減速機構に起因するものであり、「熱平衡領域」の中性子パルス幅
の影響である。また、数万にもおよぶ検出器 element の TOF データを足し合わせ
ているため、回折パターンから求まる分解能は、time-focussing パラメータによる
影響を受けやすい。したがって、粉末結晶の測定において 2-4 節で計算した分解能
を示すのは難しい。

しかしながら $d < 1.0 \text{ \AA}$ の範囲では、設計の分解能 $\Delta d/d = 0.1 \%$ を達成している
ことが確認された。

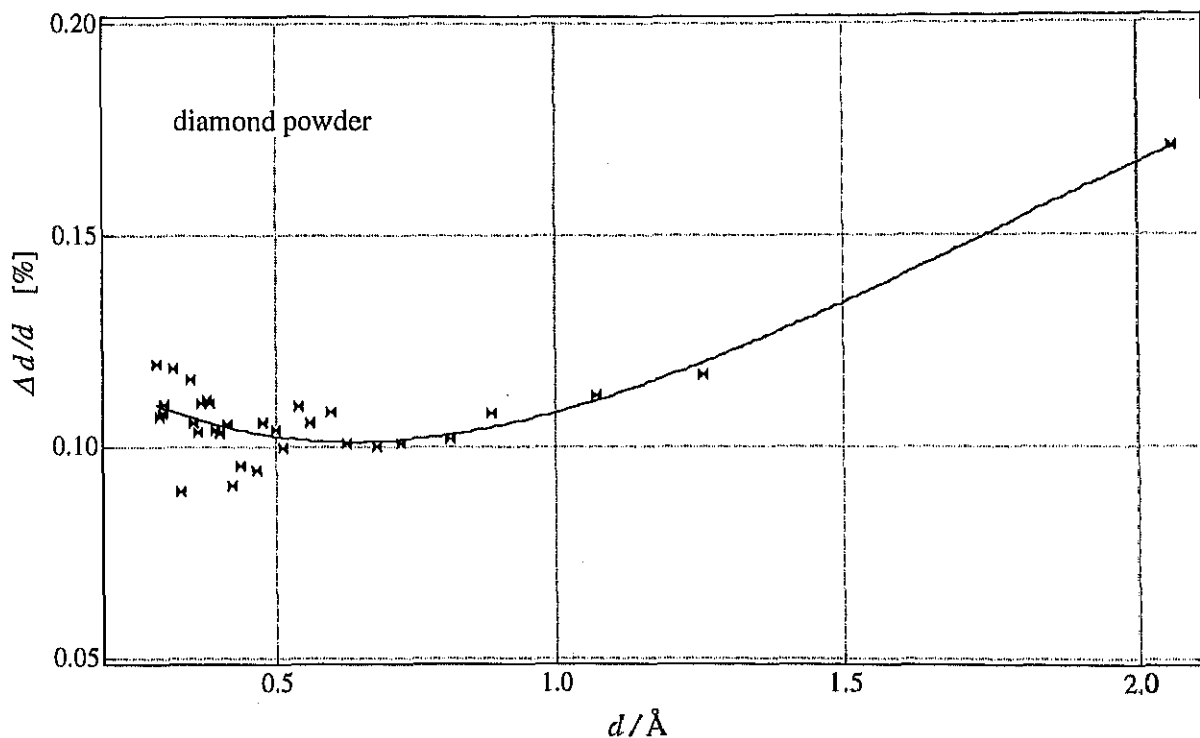


図 2-7a Sirius の分解能の d 依存性

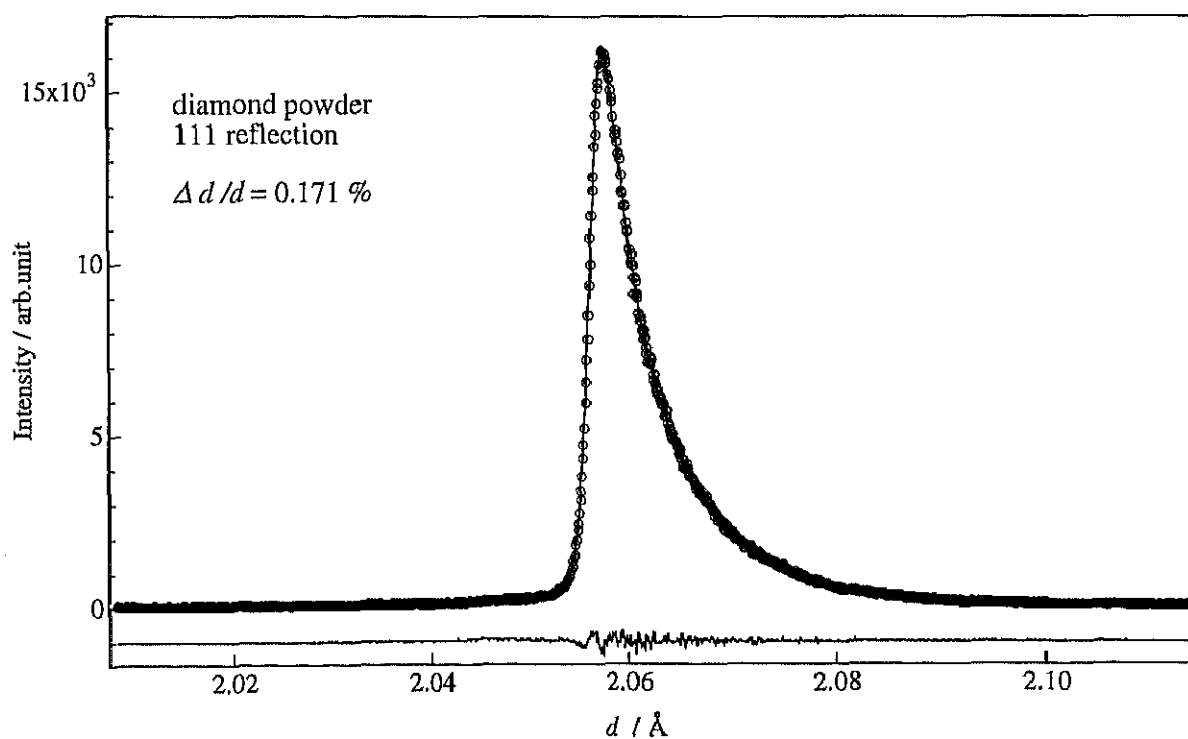
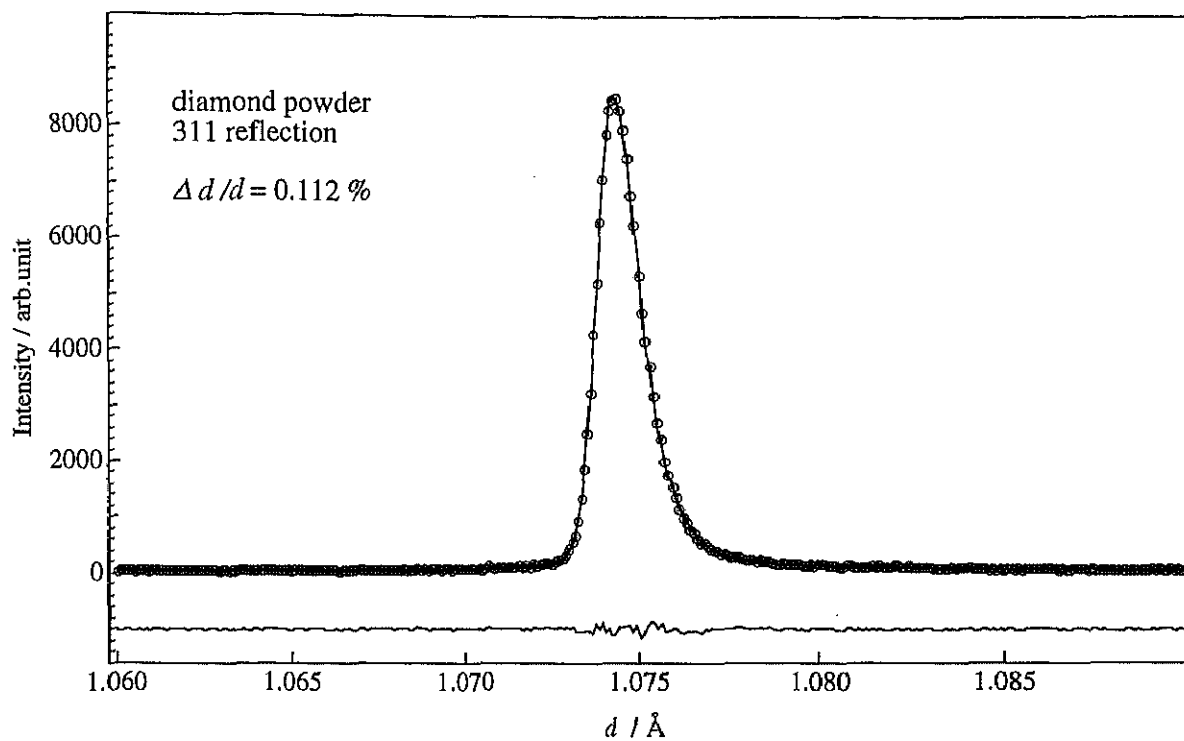


図 2-7b 粉末 diamond の 311 反射と 111 反射

また、*Sirius* で測定した NIST Si のデータを、ISIS の HRPD のデータと比較すると、図 2-8a の様になる。分解能・S/N 比ともに HRPD のデータに見劣りしない回折パターンを得ることが出来た。しかしながら、面間隔 d の増加に伴い *Sirius* の回折ピークの左右非対称性が顕著になっていく(図 2-8b)。これは分解能の d 依存性にも現れていたモデレータの減速機構に起因する。

このモデレータの減速機構とは、「ポイズニング(poisoning)」と呼ばれるものである。「ポイズニング」とは、モデレータ内に薄い Cd や B_4C を入れることで、パルス幅の大きい「熱平衡領域」の中性子を除外し、パルス幅の小さい「 $1/E$ 減速領域」の中性子を効率的に取り出そうとするものである(図 2-9)。しかし、エネルギーの低い長波長の中性子は、薄い遮蔽を通り抜けることが出来ないため、長波長における中性子の強度は落ち込む。加速器のエネルギーおよび中性子ビーム強度の小さい KENS においては、 $\Delta d/d$ を高めることよりも中性子強度が必要であったため、ポイズニングは施されていない。したがって、面間隔 d の増加に伴い、パルス幅の大きい熱平衡領域の中性子の影響を受けて、回折ピークの半値幅は広がり、分解能 $\Delta d/d$ は悪くなってしま(図 2-10)。

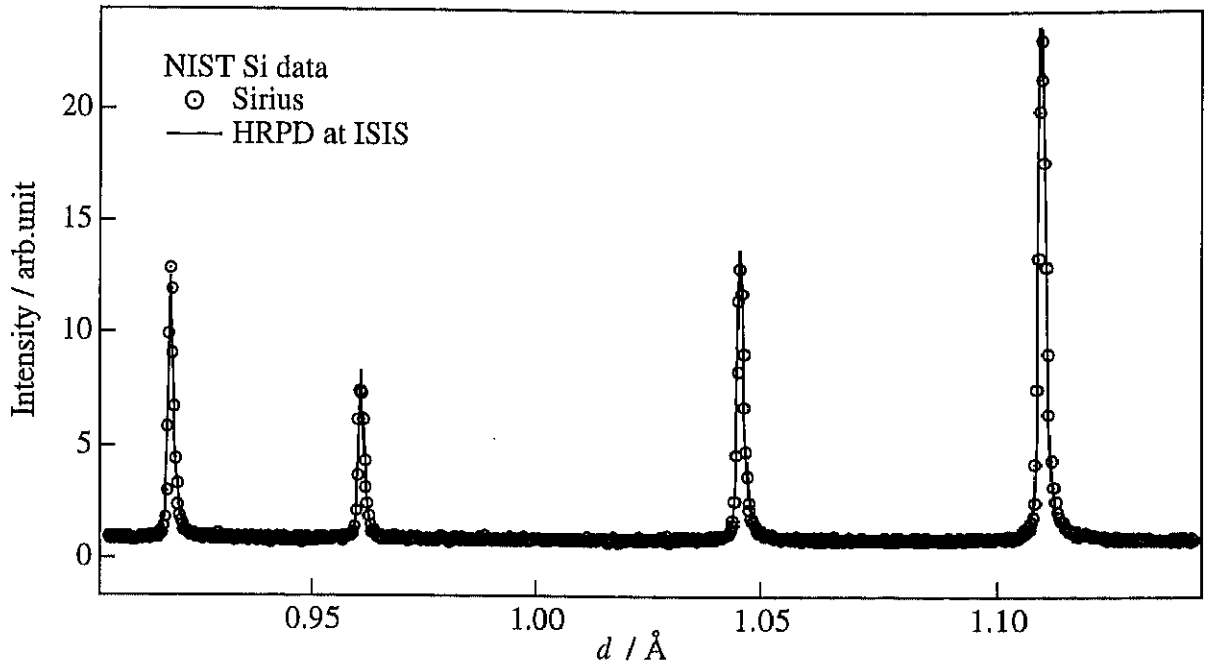


図 2-8a NIST Si の回折パターンの比較 1

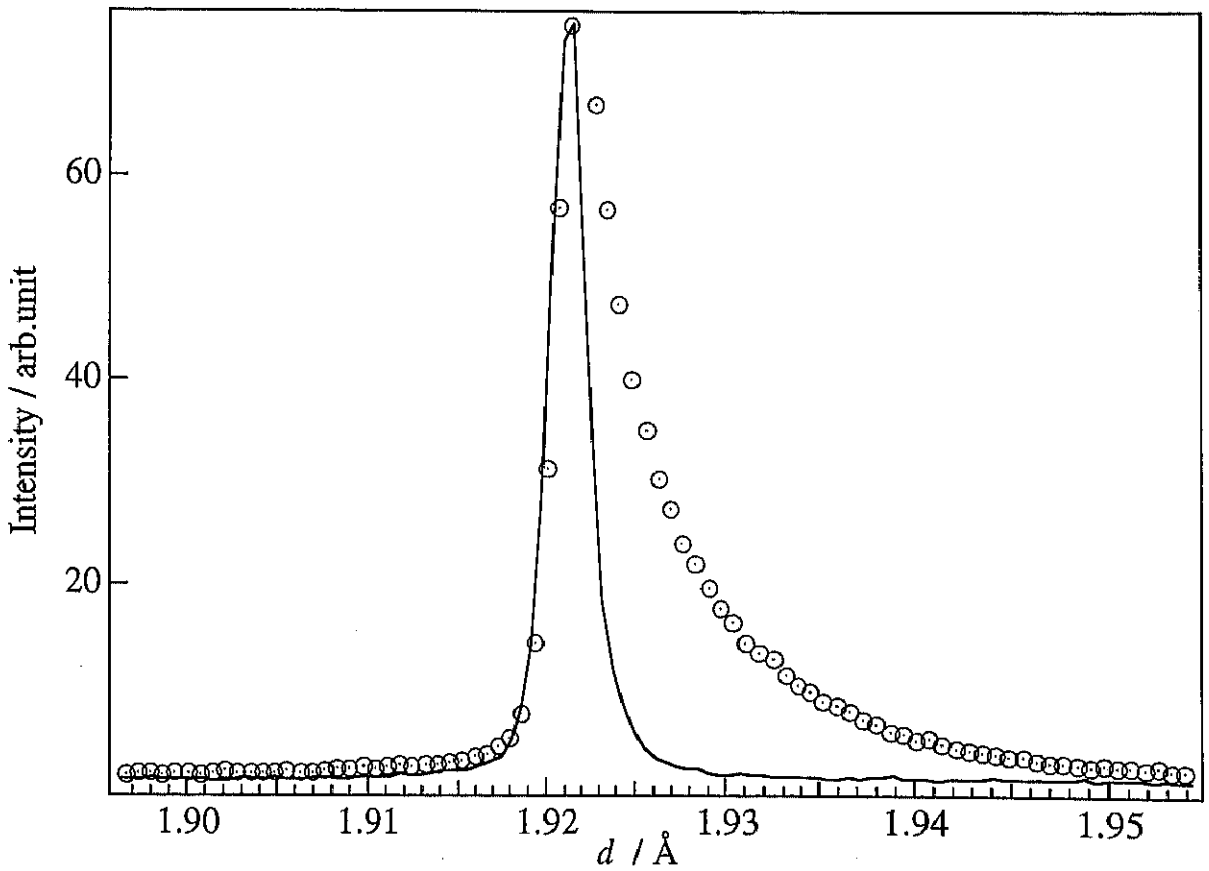
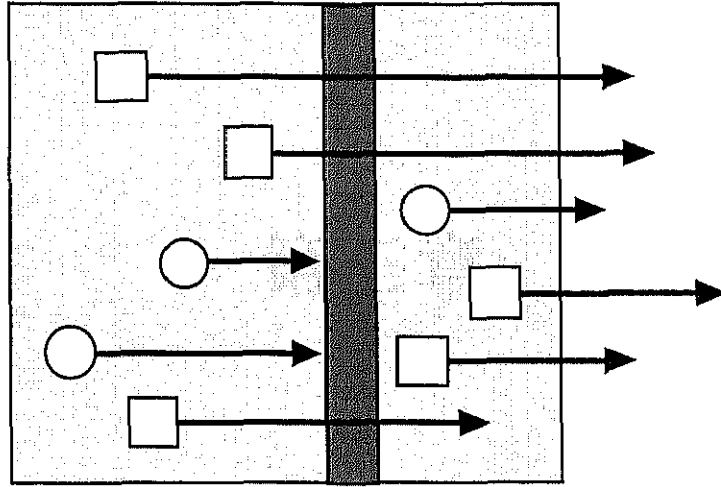


図 2-8b NIST Si の回折パターンの比較 2

モデレータ



Cd or B₄C

□ : 1/E減速領域の中性子

○ : 熱平衡領域の中性子

図 2-9 ポイズニング

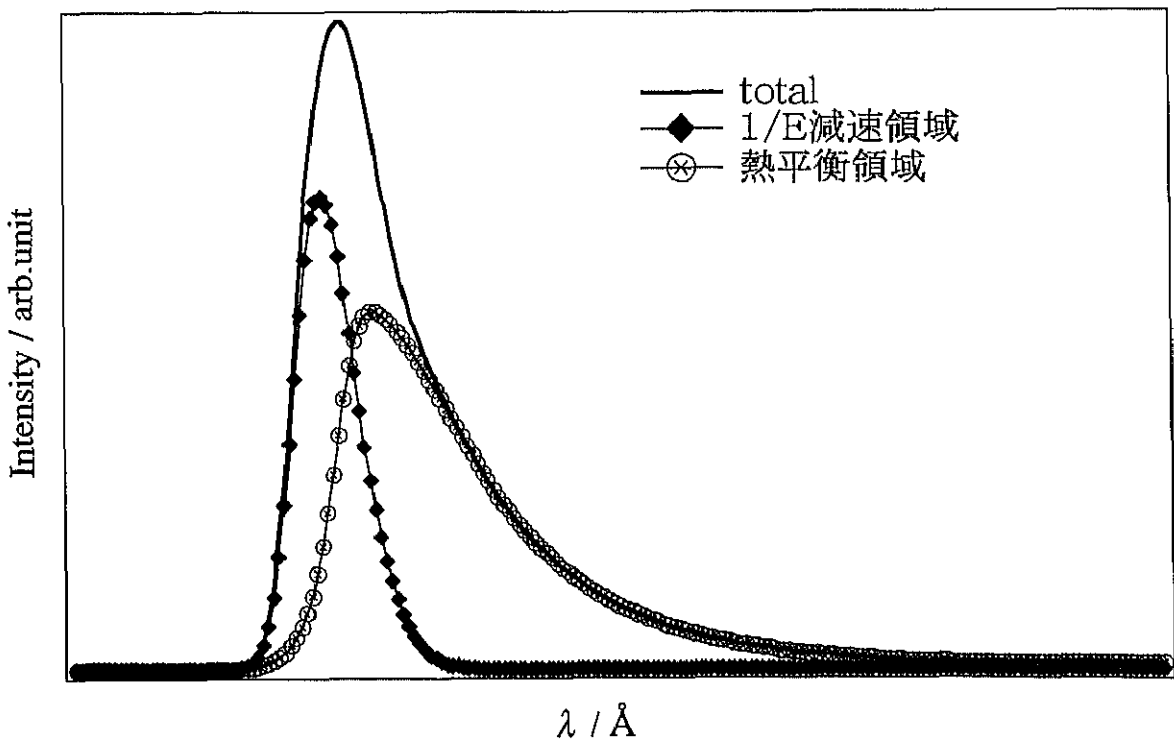


図 2-10 長波長領域における Bragg ピークの pulse shape^{2.1)}