

解説 (I)

微視的プローブとしての冷中性子

京都大学工学部

森島 信弘

波と干渉

中性子は素粒子のひとつであり波動性と粒子性の性質を合わせもつことはよく知られている。すなわち、運動エネルギー E そして運動量 p を有する中性子は角振動数 ω と波数 k をもつ物質波として振舞い、次の関係式が成り立つ。

$$E = h\omega \quad (\omega = 2\pi f) \quad \text{and} \quad p = hk \quad (|k| = 2\pi/\lambda)$$

ここで、 h はプランク定数、 f は振動数、 λ はドブロイ波長である。熱中性子 ($E=25$ meV) は $\lambda=1.8$ Å であるが、 $E\sim 2$ meV の冷中性子では $\lambda\sim 6$ Å になり、物質中の原子や分子の運動エネルギー及びそれらの平均間隔とほぼ同じ大きさとなる。従って、固体や液体等の凝集体に運動エネルギー E_0 と波数 k_0 の冷中性子を入射して、散乱された中性子の強度を E_1 と k_1 の関数として求めれば(冷中性子散乱実験)、運動エネルギーと運動量の変化、 $\omega=(E_1-E_0)/h$ 及び $\kappa=k_1-k_0$ 、に対する散乱則 $S(\kappa, \omega)$ を得る。この散乱則は凝集体中の原子や分子の配置や動きに依存することから、凝集体の物性(構造と機能)を知ることが出来る。

ところで、中性子と凝集体との相互作用は基本的には核力による原子核からの核散乱が主であり、中性子の磁気モーメントと電子系との相互作用による磁気散乱が磁性物質等の場合には加わる。従って、核スピンの向き、同位元素の組成そして磁気構造の変化によって散乱体の散乱振幅が異なる。つまり、ある種の散乱体のコントラストを調整し、この相違から物性に関するより詳しい情報を得ることが出来る。典型的な例として、水素原子からの核散乱を利用した物性研究がある。この特徴は、

- (1) ^1H の大きな散乱振幅より ^1H 自身あるいはその化学結合物に関する運動を調べられること(X線や放射光は電子と主に相互作用するため、軽い原子の情報は重い原子からの散乱に隠される傾向がある)、
- (2) ^1H を ^2D に置換してコントラストを見ることにより、重水素化した成分についての構造解析が出来ること。

即ち、水素に関する研究は中性子線の独壇場であるといつてよい。特に生体分子系(水と溶液、高分子、蛋白質、遺伝子等)への貴重な微視的プローブである。なお、中性子線はX線や放射光と相補的な利用関係にあり、これらの適切な組合せによる研究が進められつつある。

“コントラスト”を生む原因のひとつであるスピン相互作用について簡単に述べる。中性子はスピン($s=1/2$)をもつため、散乱は核スピン I に依存する。中性子スピンの

対して核スピンの向きがランダムな場合、散乱波の位相のずれ(phase shift)は一様にそろっている成分(coherent)と散乱波毎にランダムに異なる成分(incoherent)とに分かれる。前者がスピン干渉性散乱であり、異なった核からの散乱波は干渉し散乱体系の構造に関する情報を与える(ブラッグ散乱が一例)。他方、後者は干渉を起こさないが(スピン非干渉性散乱)、散乱体個々の運動モードを伝えてくれる。こうしたスピン相互作用による散乱の特徴を端的に示す例として、水素と重水素がある。それらの断面積の値(barn)を酸素と共に次に示す。

	Incoherent	Coherent	Free atom	Absorption
$^1\text{H}(s=1/2)$	79.91	1.76	20.4	0.33
$^2\text{D}(s=1)$	2.04	5.60	3.4	0.00051
$^{16}\text{O}(s=0)$	0	4.24	3.76	0.00010

明らかに、水素原子および水分子 H_2O からの散乱はほとんど非干渉性であり、重水素原子および D_2O からは干渉性散乱がかなり強い。同じ水でも中性子散乱の様子は軽水と重水では全く異なることから、逆にこのコントラストを利用して水のダイナミックスを調べられる。

水のダイナミックス/1/

常温の軽水からの冷中性子散乱の例を 図1 に紹介する。入射エネルギーが 5 meV の中性子に対する二重微分散乱断面積であり、実験結果(上図)、水の分子運動モデルに基づく計算結果(中図)、そして分子間相互作用を考慮しない分子気体モデル

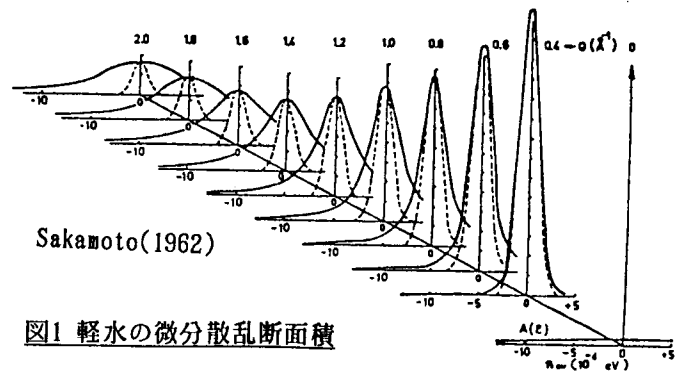
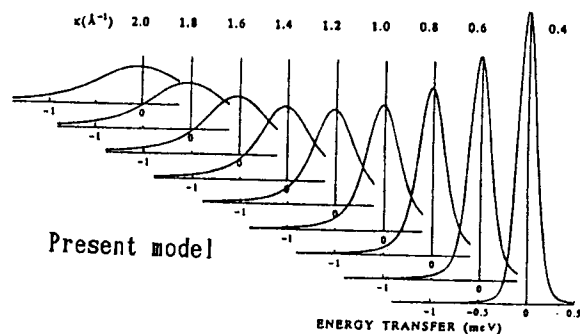
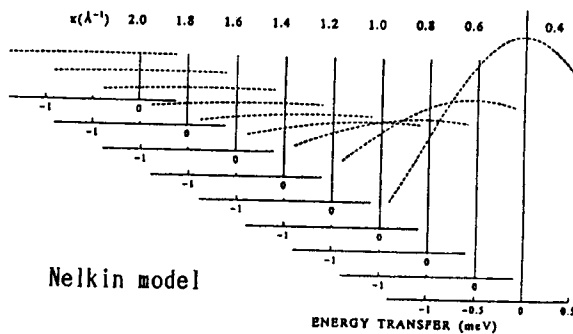


図1 軽水の微分散乱断面積

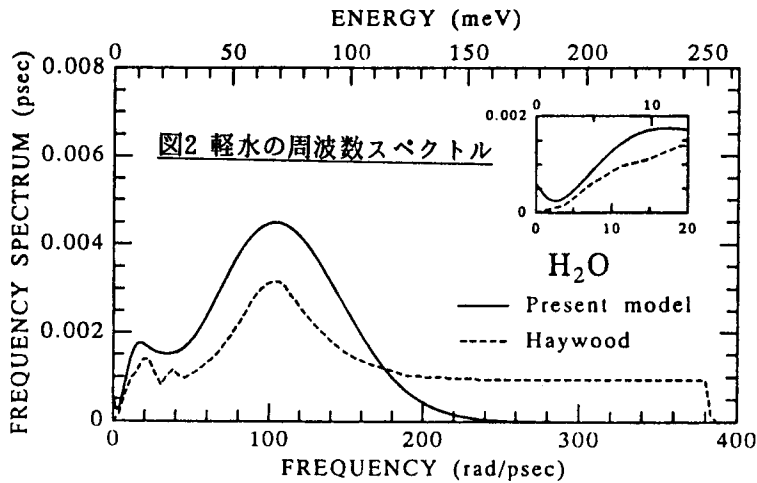


Present model



Nelkin model

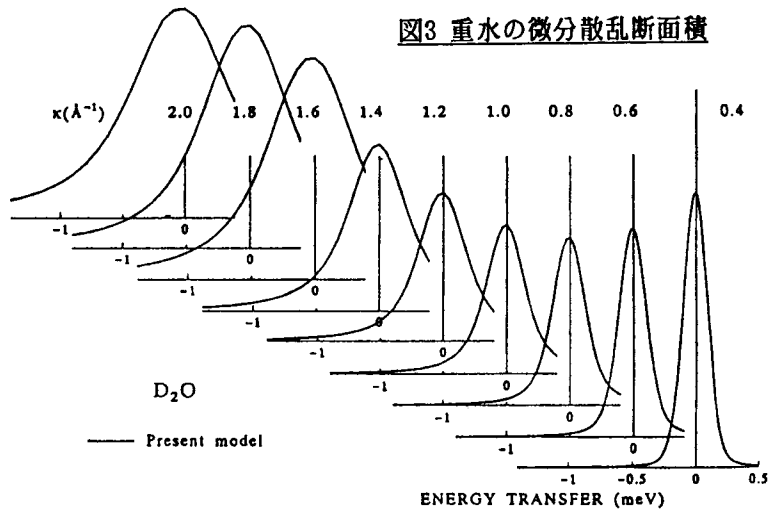
による計算結果(下図)を比較してある。数 meV の大きさの上方散乱と下方散乱が弾性散乱 ($h\omega=0$) の回りで生じており(準弾性散乱と呼ばれる非弾性散乱の一種である)、いろいろな向きに熱運動している分子(つまり拡散運動)に冷中性子が衝突して起こるドップラーの広がりを示している。分子気体モデルでは実験結果を再現出来ないことが分かる。分子拡散運動は温度に強く依存することから、準弾性散乱ピークをいろいろな温度について調べると水の物性を解明出来る。最近の話題のひとつに、水素結合により形成されたクラスター(数個から数十個の分子の集まり)の解明がある。温度上昇と共に崩壊する物理的機構と比熱等の熱力学的性質との関連に注目されている。



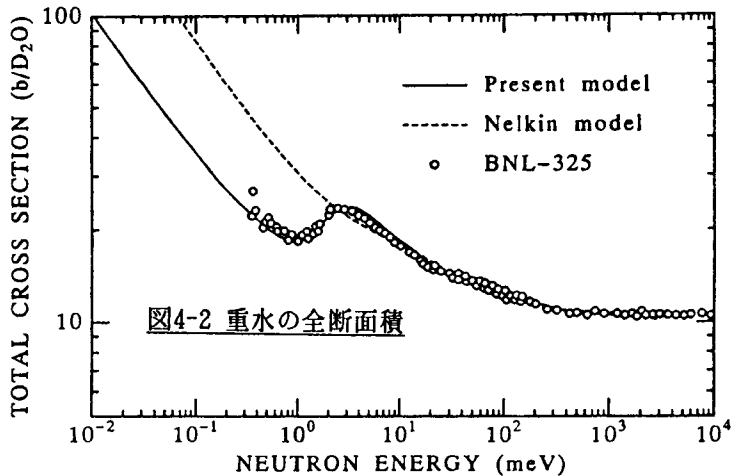
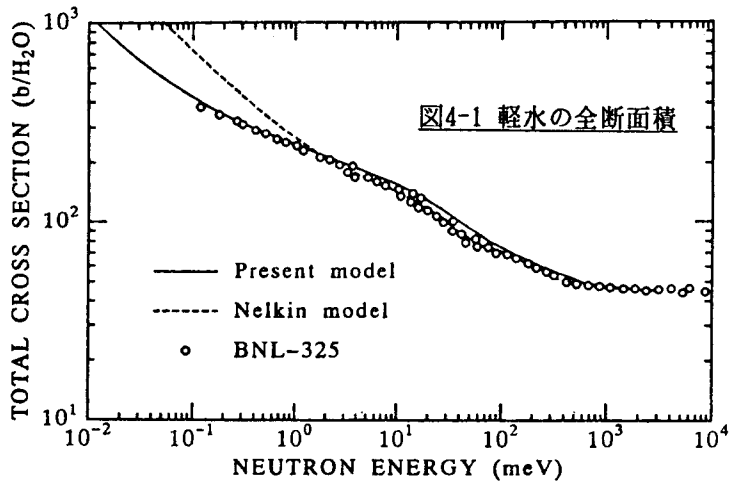
ところで、図1に示した水の分子運動モデルにはクラスター効果を考慮してある。これは図2の周波数スペクトル $g(\omega)$ を見ると分かる。ここで、 $g(\omega)$ とは、水分子の速度 $v(t)$ に関する自己相関関数 $C(t)=\langle v(t)v(0) \rangle$ よりそのフーリエ変換として定義される統計量である。このスペクトルは全ての運動モードを示してくれる。即ち、分子拡散運動を表す $\omega=0$ 付近の成分、クラスター中での分子重心の束縛振動を示す 15 rad/psec 付近のピーク、そして束縛された分子回転運動による 100 rad/psec 付近の幅の広いピークである。なお、図2には分子内振動による鋭く高いピークは省略されている。特に、20 rad/psec 以下の $g(\omega)$ の振舞いは水のダイナミクスとの関連が強く、冷中性子散乱実験あるいは分子動力学法(計算機シミュレーション実験)により研究が進められつつある領域である。

図3には $E_0=5$ meV の中性子に対する重水の二重微分散乱断面積を示す。上記の水分子運動モデルを用いた計算結果であるが、異なる分子からの散乱波の干渉を考慮してある。運動量遷移の増加と共に準弾性散乱ピークが高くなっているのは干渉効果に起因している。これは原子の平均間隔が $\kappa \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$ つまり $\lambda \sim 3 \text{ \AA}$ にあり(これのみとは限らないが)、水分子の水素結合による正四面体構造を反映している。

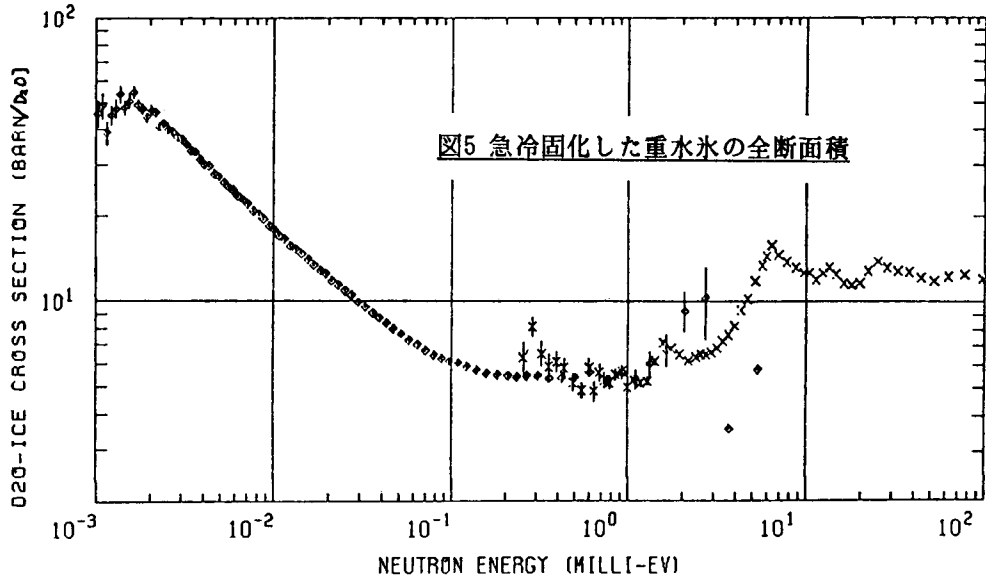
図3 重水の微分散乱断面積



軽水と重水からの冷中性子散乱は本質的に異なることは上述の例から理解出来るが、全断面積を見ればさらに明白となる。図4には水の分子運動モデルおよび自由分子気体モデルによる計算値と実験値を比較した。数meV以下の低エネルギー領域における断面積は水の性質に依存して決まるが、特に重水については干渉効果に依るピークが数meV付近に見られる。これは結晶の場合のブラッグ散乱によるピークに相当するものであるが、液体での分子が規則



正しい配列を示さないために広いピークを示している。参考までに、重水の氷に関する全断面積実測例を図5に示す^{2/}。急冷固化した直後なので液体での乱れた配列が残されているが、結晶構造の特徴に似た様子も数meV 付近に見られる。なお、0.1 meV 以下での $1/v$ 特性からの偏差に注目して、形成されたクラスターの形状と大きさが推定されている (i.e. メソスコピックな構造の解析)。



スピン相関と水素分子^{3/}

先に水素原子と重水素原子との散乱特性がそれぞれ非干渉性と干渉性であると述べたが、水素分子 H_2 と重水素分子 D_2 の場合は核スピンの相関により興味深い散乱特性を示す。即ち、分子スピン I がゼロのパラ水素(二つの水素原子核のスピンは反平行)は干渉性散乱のみを起こし、断面積の大きさも 1.76 b/atom となる。他方、 $I=1$ のオルソ水素(平行スピンを持つ)は非干渉性散乱体であり、 79.91 b/atom の値を保つ。なお、重水素分子は $I=0, 2$ のオルソ状態と $I=1$ のパラ状態を有するが、重水素原子自体が干渉性のため共スピン状態とも類似の干渉特性を示す。

これらの分子を量子力学的に記述するには Pauli の原理を必要とする。即ち、半整数スピンをもつ 1H からなる水素分子の全波動関数は反対称関数で記述されることから、パラ水素(スピン波動関数は反対称)については対称な座標波動関数となり、分子の回転量子数 J は偶数に限られる。そしてオルソ水素は 奇数の J をとる。整数スピンを有する 2D からなる重水素分子は対称な全波動関数で表されることから、オルソ重水素は偶数の J を、パラ重水素は奇数の J をとる。

冷中性子の非弾性散乱が上述の原理に従って起きている様子を図6に示す。温度が 21 K の液体水素(オルソ : パラ=3:1)に関する $E_0=2.9 \text{ meV}$ の中性子の微分散乱断面

積である。準弾性散乱に加えて、オルソ水素($J=1$)からパラ水素($J=0$)への転換に伴う上方散乱ピークが 15 meV に見られる。このエネルギー遷移は水素分子が自由に回転していると見なしたときの準位間隔に相当する。つまり、水素分子の電子分布は球形に近く、分子間相互作用もほぼ等方であることに起因している。なお、分子間力を Lennard-Jones ポテンシャルの深さで表すと、3 meV 程度である(水は水素結合により 80 meV 程度である!)

図7には液体オルソ水素の $g(\omega)$ を 14.7 K の融点について示しておく。分子並進運動に関して、 $\omega=0$ 付近の拡散成分と数 rad/psec での減衰振動成分(ある分子が隣接分子との分子間相互作用により反対方向へ散乱される様子)を表している。沸点では融点に比べて分子拡散が強まっているのが分かる。なお最近の話題として、分子間相互作用によるいくつかの分子の共同運動(集団運動モード)を調べる研究があり、

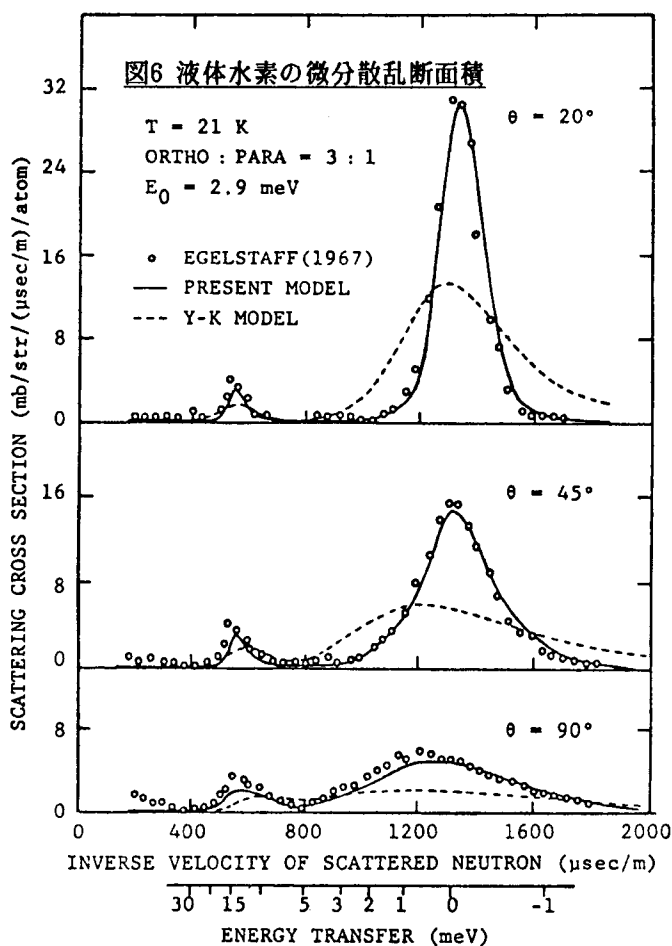
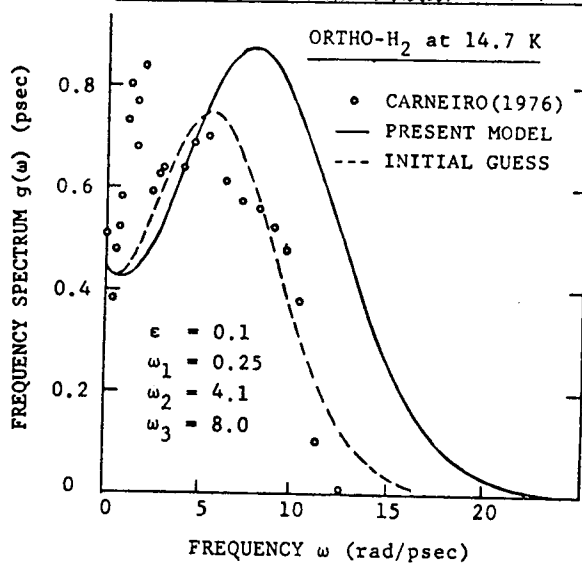


図7 液体オルソ水素の周波数スペクトル

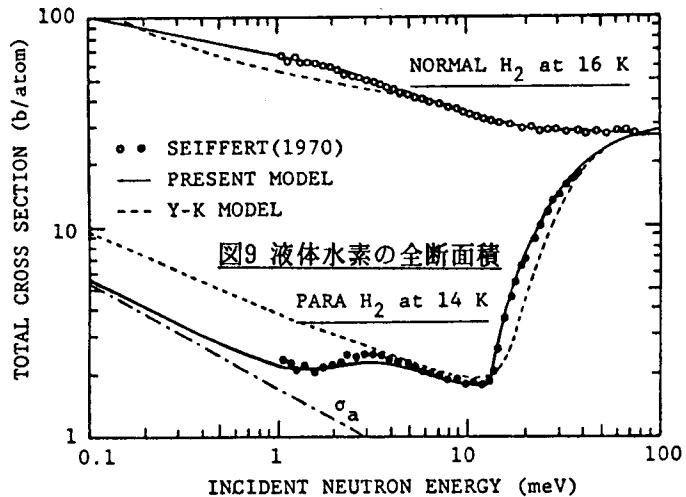
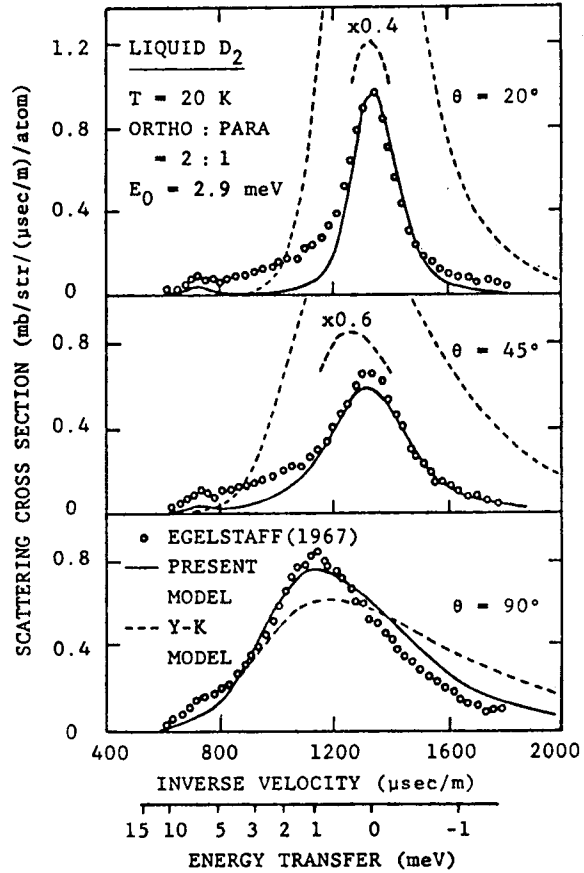


もしそれが存在すれば $g(\omega)$ に新たなピーク成分が加わることになる。 $g(\omega)$ を冷中性子散乱実験にて決定し、 $C(t)$ を分子動力学法で確認する必要がある。

図6 と同じ入射エネルギーの冷中性子に対して 20 K の液体重水素(オルソ:パラ=2:1)からの散乱微分断面積を図8に示す。図6の結果と異なる点は、(1)準弾性散乱に加えて分子配列に起因した干渉効果が重畳するためピーク位置が散乱角度の増加と共に若干シフトしていること、および(2)パラ重水素($J=1$)からオルソ重水素($J=0$)への転換による 7.5 meV の上方散乱が起きていることである。重水素分子の慣性モーメントが水素分子の2倍であることから、回転エネルギーは半分となっている。

核スピン相関が中性子の散乱に著しく影響することは全散乱断面積でも確認出来る。図9は液体パラ水素と常温のオルソ対パラ組成(3:1)を有する normal 液体水素の全断面積を示す。パラ水素は完全な干渉性散乱体のため、数 meV 付近では干渉性効果(diffuse Bragg)を 2 b 程度の断面積として示すが、1 meV より低いエネルギー領域ではほとんど寄与せず捕獲反応が卓越してくる。

図8 液体重水素の微分散乱断面積



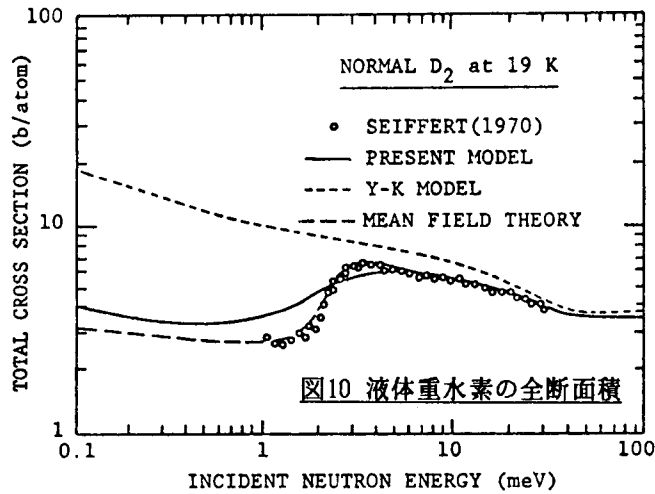


図10 液体重水素の全断面積

およそ 15 meV での断面積の急激な増加は回転準位の励起(パラのオルソへの転移)に依る。Normal 水素は非干渉性のため極めて大きな断面積を示している。比較のために、液体重水素(オルソ:パラ=2:1)の全断面積を図10に示す。オルソとパラの両スピン状態とも干渉性散乱を示すことから液体水素のような断面積の著しい増減は見られない。2 meV 付近のピークもパラ水素と同様で分子配列に起因した干渉効果である。なお、1meV 以下では非干渉性の上方散乱が主であることがパラ水素と全く異なっている。

冷中性子の生成と利用

凝集体研究の微視的プローブとして冷中性子が有効であることを分子液体からの散乱を例にして紹介した。近年の多彩な展開については国際会議の論文集の他にも多くの解説/4/や専門書/5-10/に述べられている。

冷中性子は放射光やX線と共に貴重なプローブであり、利用の価値は極めて高い。最近の大型加速器技術の進歩及び超冷中性子等の低エネルギー中性子に対する物理的関心の高まりもあり、冷中性子の効率的生成は大切な研究課題になっている/11/。具体的で信頼性が高い核特性評価にはまず核データが必要であるが、利用出来る実験値が極めて乏しく現状ではとりあえず物理モデルに頼らざるをえない。このような背景もあって上述の分子液体に関する断面積研究が始められた。今後、開発した断面積モデルのより一般化と核データとしての整備、超臨界水素及び超流動液体ヘリウム等の冷中性子散乱研究、超冷中性子を含めた低エネルギー中性子の高強度生成の考察等を進める予定である。

参考文献

- /1/青木、森島：日本原子力学会春の年会、G-33 (1994).
- /2/島田、京大修士論文 (1989); M.Utsuro and A.Steyerl, Unpublished (1977);
M.Utsuro and N.Morishima, J.Nucl.Sci.Tech., Vol.18, 739 (1981).
- /3/N.Morishima and D.Mizobuchi: Proc. 5th Int. Symp. on Advanced Nuclear
Energy Research-Neutrons as Microscopic Probes-, JAERI-M 93-228, 975
(1993).
- /4/特集「中性子散乱研究の新しい展開」、日本物理学会誌、46巻、12号 (1991).
- /5/M.Bee: "Quasielastic Neutron Scattering: Principles and Applications
in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science" Adam Hilger
(1988).
- /6/B.P.Schoenborn, ed.: "Neutrons in Biology" Plenum Press (1984).
- /7/R.Golub, D.Richardson and S.K.Lamoreaux: "Ultra-Cold Neutrons" Adam
Hilger (1991).
- /8/J.Baruchel et al, ed.: "Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed
Matter Studies" Springer-Verlag (1993).
- /9/P.Lindner and T.Zemb, ed.: "Neutron, X-Ray and Light Scattering: Intro-
duction to an investigative tool for colloidal and polymeric systems"
North-Holland (1991).
- /10/K.Skold and D.L.Price, ed.: "Method of Experimental Physics: Neutron
Scattering" Vol.23, Academic Press (1986).
- /11/例えば、Y.Kiyonagi, N.Watanabe and H.Iwasa: Nucl.Instr. and Meth. A312,
561 (1992).