

北大ライナックによる液体の中性子回折研究

北大・工 松本高明 \*市川和彦  
 \*北大・理 大友詔雄 片山明石

物質の基本的な物性値である静的構造を研究する上には、中性子回折 (ND) 法は X 線回折 (XD) 法とともに有力な方法である。両者は対象により一長一短があって、互いに相補的な関係にある。従来、ND 実験は原子炉を用いてなされて来たが、自然その使用頻度に制限があった。最近になって加速器のパルス中性子源による ND 法が開発され、原子炉に比べてより簡便に ND 実験が行なえるようになった。しかしながら XD 法の普及度を思うと、ND 法は今後ますます物理・化学・工学・生物・医学などの諸分野において広く使用されるものと考えられる。本報では、北大 45 MeV ライナックを用いた ND 実験装置及び数年来継続して行なっている液体の研究について述べる。

**原理** ND 実験においては試料の中性子弾性散乱断面積  $d\sigma/d\Omega$  を測定する。 $d\sigma/d\Omega$  は次式に示すように試料の構造を反映する、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{ij} \langle b_i b_j e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle \equiv S(\mathbf{Q})$$

ここで  $\left\{ \begin{array}{l} b_i : i \text{核の中性子散乱長} \\ r_i : \text{位置を示すベクトル} \end{array} \right.$   
 $\langle \dots \rangle$ : アンサンブル平均。

構造因子  $S(\mathbf{Q})$  は中性子運動量移行  $\mathbf{Q}$  のみの関数である。 $\mathbf{Q}$  は入射中性子波長  $\lambda$ 、散乱角  $2\theta$  の時、 $\mathbf{Q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$  で与えられる。原子炉では  $\lambda$  を固定して  $\theta$  を変化させるが、ライナックでは  $\theta$  を固定して  $\lambda$  を変化させる。中性子が距離  $L$  を走る時の時間  $t$  を測定して速度 (亦は  $\lambda$ ) を求める飛行時間分析法を用いれば  $\mathbf{Q} = \frac{L}{t} \sin \theta$  で与えられる。

**装置** 北大 45 MeV ライナック実験室に設置された ND 装置を図 1 に示す。<sup>(1)</sup> ライナックの運転はパルス中 3  $\mu\text{sec}$ 、繰り返し  $\sim 100$  pps である。パルス中性子発生用のターゲットは水冷の円柱鉛 ( $\sim 12\text{cm}\phi$ ) で、減速材として蒸溜水 ( $250 \times 250 \times 30 \text{ mm}^3$ ) を用いている。減速及び熱化したパルス中性子を 4 m 厚のコンクリートしゃへい壁を通して回折実験室へ導いている。試料

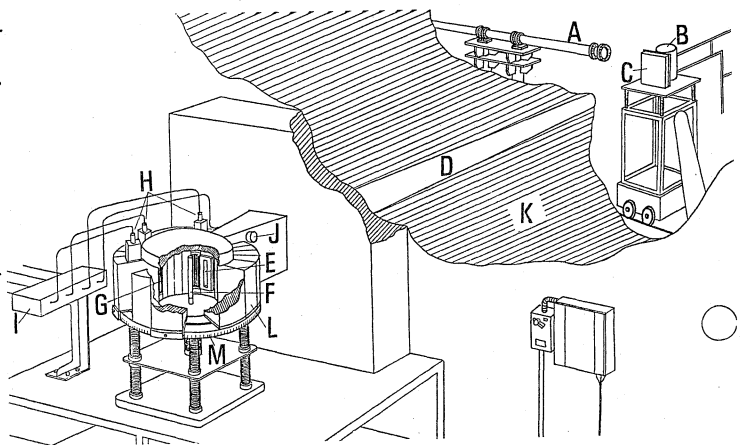


図1 実験装置全体の鳥瞰図 A: LINAC, B: ターゲット (Pb), C: 減速体系 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), D: 飛行管, E: コリメータ, F: 試料, G: Soller コリメータ, H: 検出器 ( $^3\text{He}$ ), I: 前置増巾器, J: モニター用検出器 ( $\text{BF}_3$ ), K: 遮蔽壁

及び中性子検出器はゴニオメータの上に置かれている。試料によって散乱角を任意に変えられるようになってはいるが、通常  $2\theta = 45^\circ$  及び  $150^\circ$  において測定する。入射中性子及び散乱中性子の飛行距離はそれぞれ 693 cm 及び 23 cm である。ND装置の平面図を図2に示す。

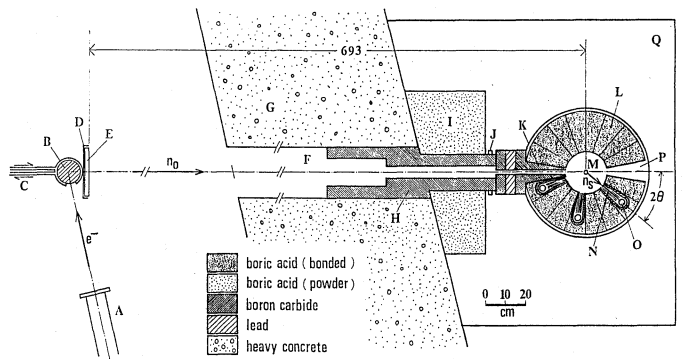


図2 実験装置の平面図 A: LINAC, B: ターゲット, C: 冷却水, D: Cdシート, E: 減速体系, F: 飛行管, G: 遮蔽壁, H: コリメータ, I: 遮蔽ブロック, J: モニター, K: プレ・コリメータ, L: 遮蔽ブロック, M: 試料, N: Soller コリメータ, O: 検出器, P: ゴニオメータ, Q: テーブル

**特性**  $2\theta = 45^\circ$  及び  $150^\circ$  の両測定により測定できる  $Q$  の範囲は約  $1 \sim 30 \text{ \AA}^{-1}$  である。また分解能は次式で与えられる、

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \left[ \left( \frac{\Delta t}{t} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$45^\circ$  では  $\Delta \theta$  による寄与が大きいが、 $150^\circ$  では逆に  $\Delta t$  が効いてくる。図3に1例を示す。

**データ処理**  $S(Q)$  を得るには少なくとも3種類の測定が必要になる: (i) 試料 (ii) バックグラウンド 及び (iii) バナジウム。標準試料のバナジウムは非干渉性散乱体であるので、入射中性子スペクトルの規格化に用いる。

$$S(Q) = \text{定数} \cdot \frac{C(\theta, Q)}{C_V(\theta, Q)} + \text{補正項}$$

種々の補正が必要になる: (i) 試料中の吸収 (ii) 多重散乱 (iii) 中性子放出時間 及び (iv) 動力学補正。この中、(iii) は  $Q$  の値に影響するので、銅多結晶の測定から校正する (図4)。また動力学補正は軽原子核液体の場合、ことに高い  $Q$  領域において顕著になる。我々は高い  $Q$  領域では逆に衝突時間が短いという事実を利用して解析方法を開発した。(2) 分子性液体において有効に使用されている。

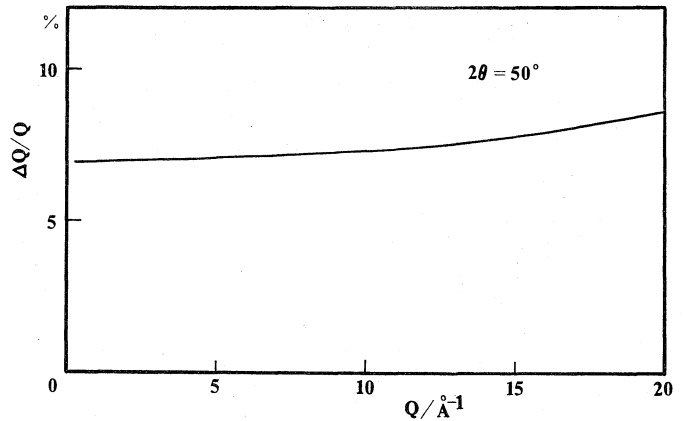


図3 分解能  $\Delta Q/Q$

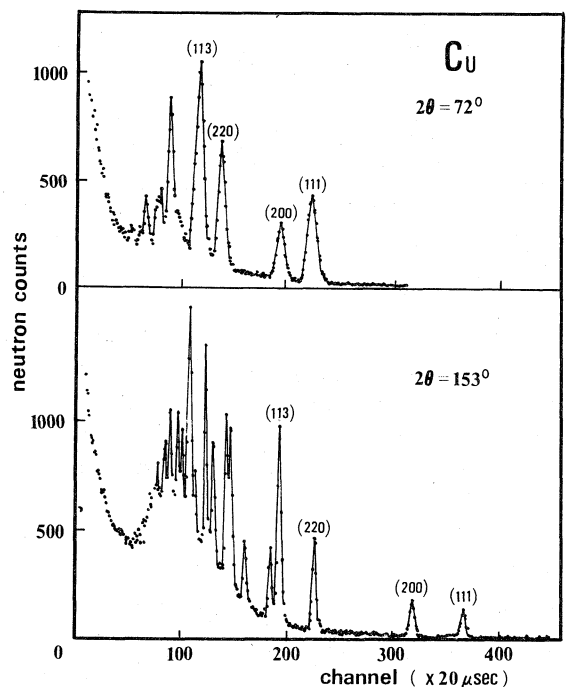


図4 Cu 多結晶の回折パターン

液体金属 液体水銀の生データを図5に示す。<sup>(3)</sup>

試料はバナジウム箔の板状容器に容れた。中性子吸収が大きいので後方散乱方式で測定した。S(Q)を図6に示す。Q = 2.75 Å<sup>-1</sup>において肩が認められる。これは最近のX線法による測定と一致している。Ga, Sn, Au, Biなどの低融点金属では肩が明瞭に観測されているが、この現象は液体中の原子のクラスター形成と関連して注目されている。

分子性液体 高いQ領域まで容易に測定できるので、分子性液体においては分子間構造だけでなく分子内構造も研究が可能になる。

$$S(Q) \equiv F_1(Q) + D_m(Q)$$

$$= N_m \sum_{\alpha\beta} \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta \langle e^{iQr_{\alpha\beta}} \rangle + \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha\beta} \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta \langle e^{iQ(R_{ij} + r_{\alpha\beta})} \rangle$$

ここに

$$\begin{cases} r_{\alpha\beta} = r_\alpha - r_\beta, & R_{ij} = R_i - R_j \\ r_\alpha: & \alpha \text{核の分子内の位置ベクトル} \\ R_i: & i \text{核の試料中の位置ベクトル} \end{cases}$$

S(Q)をフーリエ変換して得られるd(R) = f<sub>1</sub>(R) + d<sub>m</sub>(R)は

$$\begin{cases} f_1(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dQ Q \sin QR \left\{ \frac{(\sum_\alpha \bar{b}_\alpha)^2}{\sum_\alpha \bar{b}_\alpha^2} F_1(Q) - 1 \right\} \\ d_m(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dQ Q \sin QR \left\{ \frac{(\sum_\alpha \bar{b}_\alpha)^2}{\sum_\alpha \bar{b}_\alpha^2} D_m(Q) \right\} \end{cases}$$

$$= \frac{\rho}{\sum_\alpha \bar{b}_\alpha^2} \sum_{\alpha\beta} \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta 4\pi R \{ g_{\alpha\beta}(R) - 1 \}$$

ここに

$$\begin{cases} g_{\alpha\beta}(R): & \text{部分動径分布関数} \\ \rho: & \text{分子の数密度} \end{cases}$$

f<sub>1</sub>(R)及びd<sub>m</sub>(R)は分子内及び分子間構造を示す。また

$$D(R) \equiv \left[ \frac{\sum_\alpha \bar{b}_\alpha^2}{\sum_{\alpha\beta} \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta} \right] \cdot \frac{d_m(R)}{4\pi R \rho} + 1 = \frac{1}{\sum_{\alpha\beta} \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta} \sum_{\alpha\beta} \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta g_{\alpha\beta}(R)$$

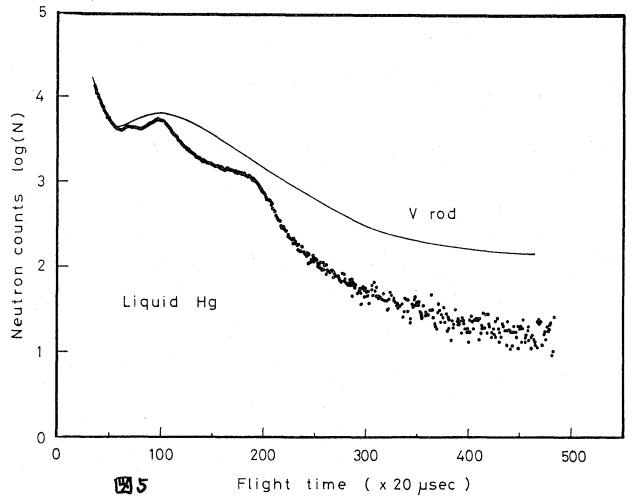


図5

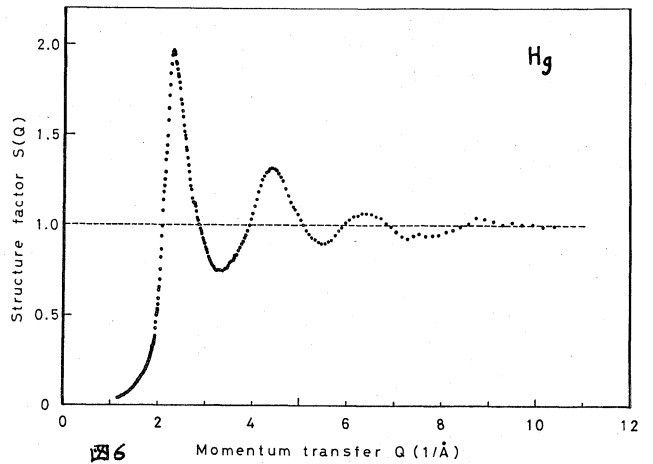


図6

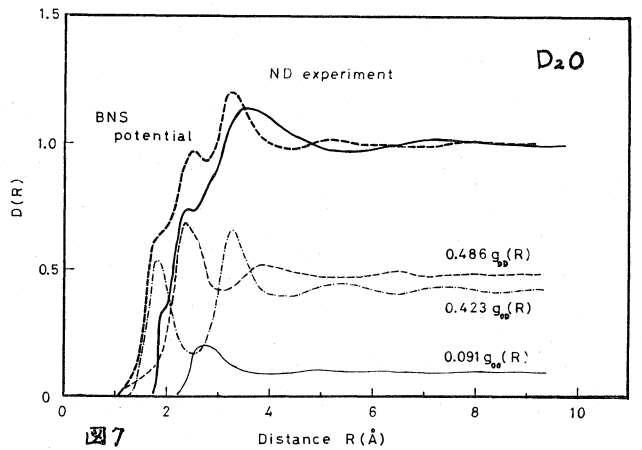


図7

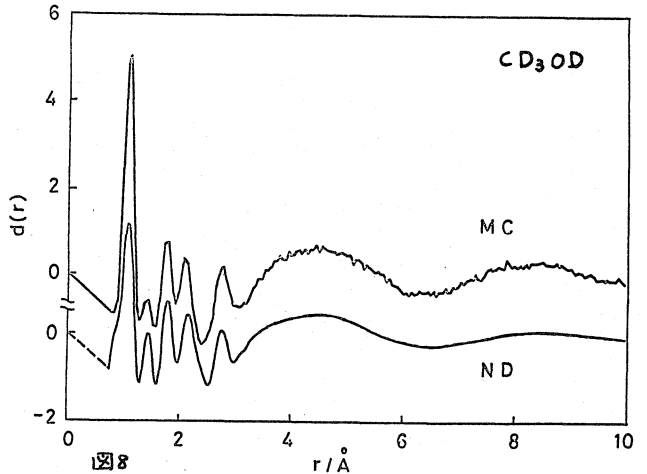


図8

重水に関する  $D(R)$  の測定を図7に示す。(4) この場合、 $D(R) = 0.486g_{DD}(R) + 0.423g_{OD}(R) + 0.091g_{OO}(R)$ 。約1~4 Åの近距離領域では水素結合の効果が現われている。また液体メタノールの測定の一例を図8に示す。(5) モンテカルロ計算との比較からポテンシャルの妥当性が検討できる。ベンゼン、ピリジン、トルエン及びニトロベンゼンの測定を図9に示す。ベンゼン及びピリジンではオ1ピークの他に約2 Å<sup>-1</sup>に明瞭なピークが認められる。ベンゼン分子を円板にモデル化して解析した結果、オ2ピークは主に  $\Gamma$  型の配列による効果であることが分った。(6) その他、アセトン、ギ酸、酢酸、エタノール、ジメチルスルホキシド、硫酸及び硫酸溶液などの測定を行ない興味ある結果が得られている。

**溶融塩** 散乱角を固定して測定するため、温度・圧力など制御の必要な試料に好適である。

図10に  $B_i + B_iI_3$  系の溶融塩の測定の一例を示す。(7) 温度は506°Cである。 $B_i$ 濃度の効果を調べた。

以上詳細については当日口述する。

**文献** (1)松本・大友・千田: J. Nucl. Sci. Tech. 15, 863 (1978).

(2)松本: J. Nucl. Sci. Tech. 16, 401 (1979).

(3)松本・千田: J. Phys. C (印刷中).

(4)松本: Phys. L (投稿中).

(5)藤森・松本・片山: 北大工学部紀要 (印刷中).

(6)松本: J. Nucl. Sci. Tech. (投稿中).

(7)市川・松本: Proc. 4th Inter. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, Grenoble (1980).

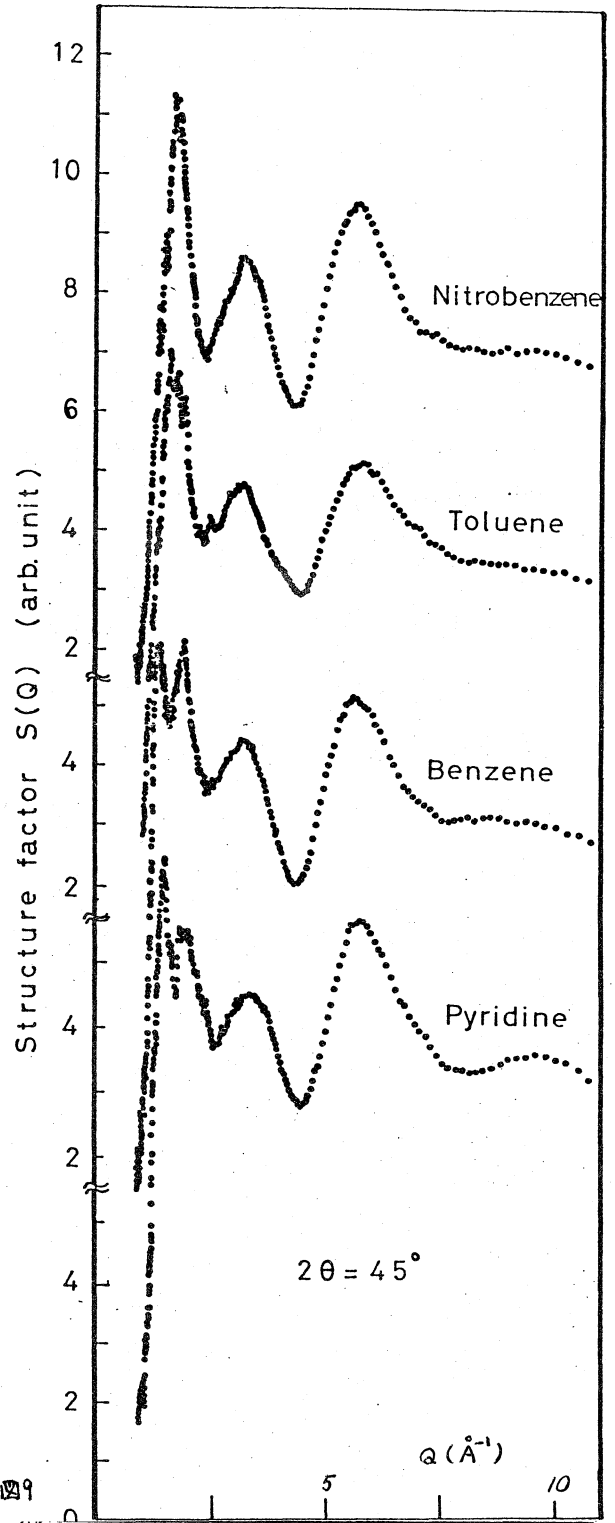


図9

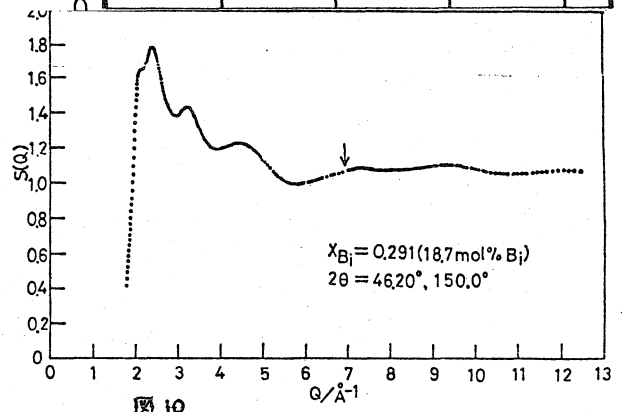


図10