



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北大45MeV電子線型加速器TOF黒鉛フィルター中性子スペクトロメータと分子分光
Author(s)	井上, 和彦; Inoue, Kazuhiko; 金野, 秀敏 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 75, 145-153
Issue Date	1975-07-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41273
Type	departmental bulletin paper
File Information	75_145-154.pdf



北大 45 MeV 電子線型加速器 TOF 黒鉛フィルター 中性子スペクトロメータと分子分光

井上 和彦* 金野 秀敏*

(昭和 49 年 9 月 30 日受理)

Neutron Time-of-flight Spectrometer Based on Electron Linear Accelerator and Molecular Spectroscopy

Kazuhiko INOUE and Hidetosi KONNO

(Received September 30, 1974)

Abstract

A time-of-flight graphite-filter-detector neutron spectrometer with a pulsed neutron source based on the Hokkaido University 45-MeV electron linear accelerator (ELA) was constructed. This paper describes the design features of this prototype neutron spectrometer and the results of the preliminary inelastic neutron scattering (INS) experiments. The time-of-flight spectra of neutrons downscattered from some hydrogenous compounds, benzene, toluene and polyethylene over a range of 30–1,000 cm^{-1} were measured and compared with other available data of molecular vibration spectra. It is confirmed that the luminosity of this ELA pulsed neutron source is sufficient for INS, provided that a high efficient second monochromator can be used.

1. 序 言

中性子は核分裂連鎖反応の媒体として原子核エネルギー利用の道を開いたが、その役割をより適切にはたさせるために、中性子断面積の詳細な研究が広範囲にわたって行なわれた。これらの研究のなかで、原子炉の中性子減速材の機能を調べることを目的として、散乱断面積の理論的研究が行なわれ、Van Hove により時間・空間相関函数による表式が整理され¹⁾、さらに Zemach と Glauber により実際の問題への適用に極めて適した形式にまとめられて²⁾、典型的な分子運動模型への中性子散乱理論の適用が示された。これらの仕事を契機として、化学結合のある体系による中性子散乱理論と計算方法の飛躍的な発展が始まり、他方では減速材の中性子散乱断面積の測定が行なわれるようになった。これらの研究の進展とともに、中性子散乱が凝集体物理の研究手段として極めて有用なものであることが明らかになり、その中の一分枝として中性子による分子分光の分野が新しく展開することになった³⁾。

中性子分光には、中性子回析に必要な中性源強度よりもさらに強い中性子源を必要とする。そのために、米国、欧州各国、ソ連では高中性子束研究用原子炉あるいはパルス炉の開発と建設が行なわれたが、巨額の経費を必要とし、欧州では独仏両国が共同で建設運営している程である。他方、それ程巨大な中性子源でなくても分子分光を行なう方法も工夫されたが、やはりそれなり

* 北海道大学工学部原子工学科

の制約がある。また、原子炉以外の中性子源すなわち加速器等による分子分光も試みられている。これまでのおよそ10年間に、中性子散乱理論、中性子分光技術、中性子源等について豊富な知識経験が蓄積され、まさにこれから中性子散乱の本格的な種々の研究分野への利用が始まろうとしている。

中生子による分子分光は、これまでの分光学の手段を補なうものとして、またさらにその範囲・可能性をひろげるものとして期待されている。強い中性子源を使用できる各国の研究機関は、中生子分光技術の開発と、これを応用した研究に精力的に取り組んでいる。我が国では、まだ高中生子束炉は計画の段階であり、また中生子による分子分光の仕事も少ない。我が国における高中生子束炉の実現は数年以上先のことであり、その実現を急ぐ必要性は極めて大きい。それまでの空白をなんとかして埋めなければならない。日本原子力研究所あるいは京都大学原子炉実験所の研究用原子炉でも研究が進められているが、これらは構造解析あるいは磁気散乱に関連する仕事を中心であり、マシンタイム的にも制約があり、これらの研究用原子炉以外にも強中生子源を利用して分子分光の研究を進めることが必要である。幸い、最近の進歩した電子線型加速器と進歩した分光技術を組合せることにより、当分の間かなりの仕事を行なえる可能性があることが、これまでのいくつかの研究例の検討および我々の予備的研究結果から明らかである。北大45 MeV 電子線型加速器の出力は、工夫を加えた分光技術と組合せれば分子分光を行なえる程度の容量に選定した。この加速器のビーム電力は定格で約3 KWであり、これによって発生させた高速中生子を効果的に減速・冷却して熱中生子あるいは冷中生子に変えれば、約 3000 cm^{-1} から数 10 cm^{-1} 程度のエネルギー範囲で分子のエネルギーレベルの分析を数時間程度の測定で行なえるという予想をたてた。この予測を確認し、さらに実用型の中生子スペクトロメータの計画・設計に必要なデータを得るために、予備的なTOF(飛行時間法)フィルター方式のスペクトロメータを組立て、二三の芳香族分子と高分子について中生子非弾性散乱実験を行ない、所期の結果を得ることができた。

本報告では、黒鉛多結晶を用いたTOFフィルター中生子スペクトロメータの概要と、これを用いて行なった芳香族分子と高分子のエネルギーレベルの測定について述べる。

2. TOF フィルタースペクトロメータ

散乱試料の分子運動のエネルギーレベルを調べるためには、入射中生子エネルギーと散乱中生子エネルギーの両方を測らねばならない。したがって、信号となる散乱中生子の個数は、二重のエネルギー分析と散乱角の制約のために著しく減少する。したがって、有意なデータを得るためには、強い入射中生子ビームと高い検出効率を得なければならない。信号が一般に著しく少ないから、バックグラウンド中生子あるいは迷中生子の信号への混入を極力押えなければならない。

分析しようとするエネルギー範囲は、採用するスペクトロメータの方式を左右する。この点については、中生子源強度およびスペクトロメータのハードウェアあるいはソフトウェアに関する情報およびこれらに要する経費などから、現在ではまだ不確定要素が多い。実際に、中生子スペクトロメータとしては色々な方式が可能であり、多くのものが試みられているが、まだまだ多様性がある。したがって、使用できる中生子源と、目的とするエネルギー範囲および経費をにらみ合せて、効果的な方式を選定あるいは工夫しなければならない。

さしあたりの目標として、約 1000 cm^{-1} から数 10 cm^{-1} のエネルギー範囲にわたって incoherent 散乱中生子を測ることを考えた。できれば、エネルギーの上限が 3000 cm^{-1} 附近までひろがるのが望ましい。これはほぼ共有結合した水素の伸縮振動に対応する。次に、この測定に

要する時間は、数時間程度以内であることが望ましい。これらの目標に対して、加速エネルギーが 30 ないし 40 MeV で数 KW 程度のビーム電力の電子線型加速器を用いて実際に試みた例として、Harwell における Day と Sinclair の仕事がある⁴⁾。彼らの結果を参照すると、北大 45 MeV 電子線型加速器はほぼ Harwell の加速器に近い容量であり、分子分光に使用できることが予想された。

1) 第二エネルギー分析器

電子線型加速器を中性子源として散乱中性子のエネルギー分析を行なう際には、入射中性子はもともとパルス状に発生しているから、入射中性子エネルギーの分析を TOF 法で行なう。もし散乱中性子エネルギー分析に TOF 法を採用しようとするならば、入射中性子は単色パルスになっていなければならない。このためには散乱試料の前に中性子チョッパーを置く。この方式は Whittemore が試みており⁵⁾、これは、原子炉において用いられる機械的エネルギー選別器による方式に対応する。

パルス状中性子源に適する方式としては、第二のエネルギー分析に結晶型モノクロメータを用いるものがある。この方式はさらに単結晶による Bragg 反射を利用するものと、多結晶のフィルター特性を利用するものとに分けられる。前者は散乱中性子エネルギーの値に選択の可能性があるが、高次反射や装置がやや面倒になる等の問題がある。後者は簡単であるが、エネルギーが固定して、分解能が劣り、冷却しないと効果が甚だ悪く、downscattering 法のみにはしか使えない制約がある。現在、この両方の型式について準備を進めているが、まず多結晶フィルター型を先に組立てた。この二つの方式は、ともにいわゆる逆転配置型スペクトロメータである。原理的な配置図を図 1 に示す。

多結晶フィルターには通常ベリリウムが使用される。しかし、ベリリウムは極めて高価であるので、将来ベリリウムに交換する予定で、さしあたりは黒鉛をフィルターに利用した。黒鉛は多孔質であるために小角散乱が大きく、ビーム状中性子のフィルターには好ましいものではない。また、通過中性子の平均エネルギーがベリリウムに比べてかなり低いので、検出感度が著しく小さく、ベリリウムに比べて約 1 桁小さくなる。また、エネルギーが低いにもかかわらずエネルギー分解能も良好ではない。

多結晶フィルターを効果的に働かせるためには、Bragg 切断エネルギー以下の非弾性散乱を小さくすることにより透過率を高めなければならない。このためには、フィルターを液体窒素温度に冷却して使用する必要がある。ただし、散乱試料と検出器の間

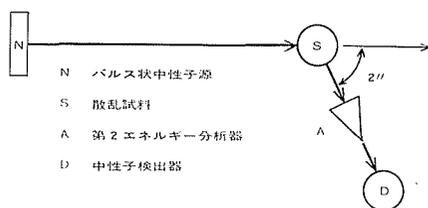


図 1 逆転配置 TOF 中性子スペクトロメータ原理図

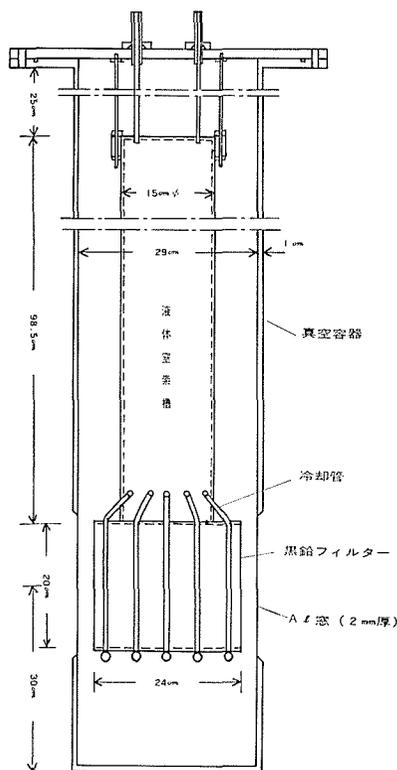


図 2 フィルター側面図

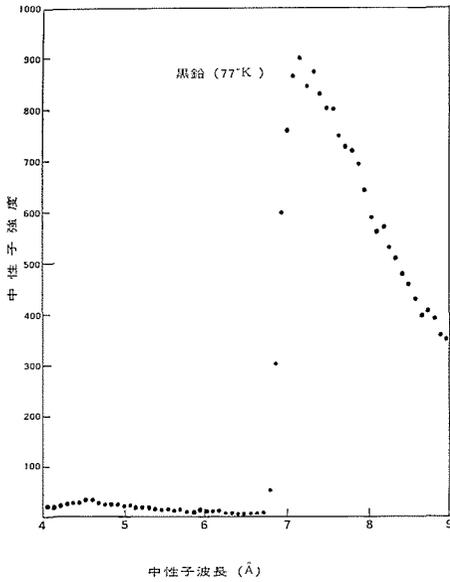


図3 黒鉛透過スペクトル

をできるだけ短くしなければならぬから、冷却装置の設計に工夫が必要である。図2にフィルター用クライオスタットの構造を示す。図に示すような構造で、一回の液体窒素の注入で約15時間連続使用することができる。クライオスタット容器は中性子の透過を良くするためにアルミニウム製で、中性子の通過部分の壁は厚さ2mmに削ってある。図3に中性子波長に対する透過中性子の測定結果を示す。入射中性子は冷中性子源よりの中性子ビームを用いて測った。

2) 中性子源

電子線型加速器よりの高エネルギー電子ビームは重金属ターゲットに当り、 (γ, n) 反応により中性子を発生する。平均エネルギーが約1 MeVの発生した速中性子は、減速材により減速されて熱中性子あるいは冷中性子となる。

図1の逆転配置スペクトロメータでは down-scattering 中性子が観測されるから、約 200 cm^{-1} 以上のエネルギー分析には、常温軽水減速材が適している。

それより低いエネルギーに対しては冷減速材を使用したが入射中性子強度が大きい。これらの熱中性子あるいは冷中性子の入射ビームのエネルギースペクトルを図4に示す。冷中性子は既報のパルス状冷中性子源を使用して得られる。

3) 中性子遮蔽

中性子非散乱の実験の成否を左右するいくつかの因子があるが、そのなかの重要な一つの因子

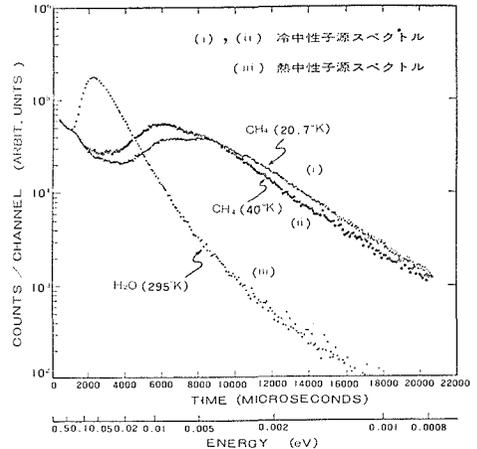


図4 冷中性子ビーム時間スペクトル

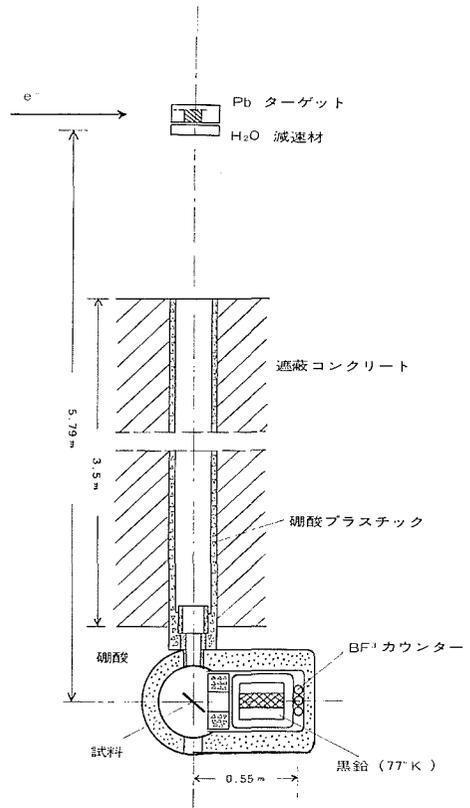


図5 配置

に中性子遮蔽がある。中性子線源強度がかなりの程度の強度である場合には、あとは中性子遮蔽の闘いであるといってもそれほど過言ではない。良いデータを得るために充分な遮蔽を施さねばならない。

電子線型加速器と散乱試料の間には約 3.5 m 厚のコンクリート遮蔽を設けてある。中性子はこの遮蔽壁にあけた飛行路を通して散乱試料に当たる。この厚い遮蔽のおかげで、電子線型加速器で発生した大部分の無駄な中性子が迷中性子として実験室に入るのを殆ど完全に防いでいる。

散乱試料とフィルター用クライオスタットおよび検出器は図 5 に示すように硼酸入り中性子遮蔽に囲まれている。

4) 散乱試料容器

散乱スペクトル測定のための試料容器はにせの信号の原因となるから、極力無駄な散乱を行わないようにしなければならない。通常、散乱試料の量は約 10% の散乱を行なうように選定されているから、容器の散乱はこの試料の散乱に比べて無視できるようにすることが望ましいが、実際にこの条件を充たす容器を作成するのは簡単なことではない。

原子炉を中性子源として、フィルターを用いて冷中性子を取り出して、up-scattering 法により分子分光を行なうような測定では、試料容器の構造材にカドミウム板を用いることが多い。しかし、逆転配置では down-scattering 法を採用するから、エピカドミウム中性子の散乱が非常に多くなる。したがって、逆転配置ではカドミウム板を使用することは不相当である。

試料容器は薄い二板のアルミニウム板を対向させて箱を作り、散乱率が 0.6% 以下になるようにした。入射中性子ビームは箱の周囲の部分に当たらないようにコリメータを用いて絞った。このようにすることによりカドミウムを容器材料に用いた時に生じる中性子の散乱を避けることができる。

5) 装置の配置

スペクトロメータの全体の配置を図 5 に示す。散乱試料、多結晶フィルターとクライオスタットおよび中性子検出器は、電子線型加速器の隣りの 3.5 m の厚さのコンクリート遮蔽壁を隔てた中性子実験室に置かれている。図の配置では 90° 散乱で、波数にして数 10 cm^{-1} から約 1000 cm^{-1} のエネルギー領域の運動モードにより非弾性散乱を受けた中性子を観測することができる。図には熱中性子源を使用する場合が示してあるが、冷中性子源を用いることもできる。冷中性子源を用いれば約 200 cm^{-1} 以下の低エネルギー遷移を感度を上げて観測することができる。

中性子検出には 5 cm 直径の BF_3 カウンターを 1 本または 2 本使用した。カウンターからの信号パルスは電子回路を経て 4096 チャンネル時間分析器に送られる。時間分析器では、 10μ 秒のチャンネル中で 1024 チャンネルに信号が分析・蓄積され、測定後所定のデータ処理を経て分子運動スペクトルに変換される。

3. 測 定

散乱試料に入射し、検出器方向へ散乱されて黒鉛フィルターに入射した中性子のうちで、Bragg 切断エネルギー以下の平均 0.0016 eV の冷中性子のみが検出器に達する。即ち、入射エネルギーが E_{ni} で、散乱後のエネルギーが E_{nf} であるある散乱のうち、 E_{nf} が 0.0016 eV であるような散乱が観測されるわけである。 E_{nf} は既知であるから、入射中性子の飛行時間を測れば E_{ni} がわかり、さらに $E_{ni} - E_{nf}$ が分子運動の励起に使われたエネルギーということになるわけである。したがって、検出器に入射する冷中性子の時間スペクトルを測れば、散乱体系の運動モードがわかる。実際には、データの解析にあたってバックグラウンドや分解能の評価・補正など種々のデー

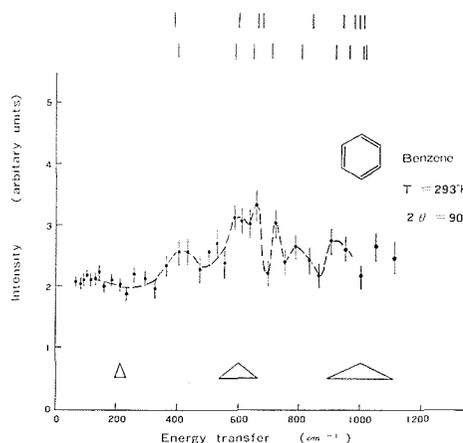


図6 室温のベンゼンによる非弾性散乱中性子スペクトル。上部の縦棒図は (a) 光学的方法によって測られたエネルギーレベル⁷⁾, および (b) 分子内振動モードの計算結果⁸⁾である

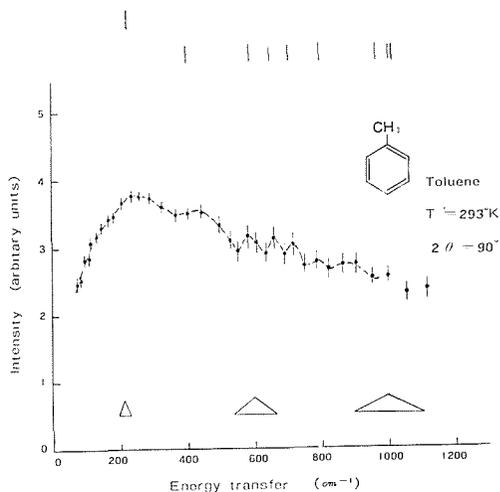


図7 室温のトルエンによる非弾性散乱中性子スペクトル。上部の縦棒線は比較のために示した (a) メジチレンの 250 cm^{-1} 附近の低いエネルギーレベル⁹⁾, および (b) ベンゼンの分子内振動モードの計算結果⁸⁾である

タ処理操作を必要とする。

前述のように、殆ど完全に近い遮蔽により、迷中性子によるバックグラウンドは無く、また電気雑音も小さく、全バックグラウンドは各 10 μ 秒チャンネル当たり毎分およそ 0.01 カウント以下と見積られた。

黒鉛フィルターを使用しているために、分解能は 1000 cm^{-1} 付近ではあまり良好ではない。散乱中性子の飛行路を極力短縮したが、クライオスタットのために 55 cm になった。終状態エネルギーが 0.0016 eV であることにより、散乱中性子の飛行時間が約 100 μ 秒となり、黒鉛フィルターの半値巾が図3に示すように約 1.5 \AA であることと関連して、1000 cm^{-1} 附近の分解能が図6または図7に示すようになっている。これは黒鉛フィルターを使用する場合には避けられない結果であるが、ベリリウムを使用すれば、かなり改善される。

この TOF 黒鉛フィルタースペクトロメータでは、10 ないし 15% 散乱率で、有意なデータを得るのに約 24 時間の測定時間を必要とする。ベリリウムフィルターを使用すれば同一のカウントを得るのに丁度 10 分の 1 の時間で済むことになる。

連続長時間測定を行なうにあたって、加速器の高い信頼度と安定性およびクライオスタットの大容量の液体窒素容器は極めて好都合であった。測定開始から終了まで実験者が操作あるいは調整するのは、途中一回の液体窒素の追加注入のみで、それ以外の操作は皆無であり、ただ全システムの視察、監視を行なうだけであった。

4. 散乱中性子スペクトルと分子運動モード

量子化されたエネルギー状態を有する散乱体系による始状態 i から終状態 f への中性子の微分散断面積は、次の 4 つの因子の積として表わされる。簡単のために、この例では調和振動子による散乱を考え、量子数の変化を ± 1 に限っておく。他の場合への一般化は簡単である。

i) 始状態 i から終状態 f への遷移行列要素の二乗;

$$\sum_{\nu, \nu'} \langle i | e^{-i\mathbf{a}\cdot\mathbf{R}_\nu} | f \rangle \langle f | e^{i\mathbf{a}\cdot\mathbf{R}_{\nu'}} | i \rangle \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{R}_ν と $\mathbf{R}_{\nu'}$ は ν および ν' 番目の散乱原子核の位置である。

ii) 温度 T の熱平衡において、散乱体系が始状態 i にある確率；

$$P_i = e^{-E_i/kT} / \sum_j e^{-E_j/kT} \quad (2)$$

ここで、 E_i は散乱体系の固有エネルギーを表わす。

iii) 入射中性子強度に関する規格化と、散乱中性子の終状態密度に関する因子；

$$(k_f/k_i) \quad (3)$$

ここで k_i と k_f は入射および散乱中性子の運動量である。

iv) エネルギー保存則を表わす因子；

$$\delta(E_{nf} - E_{ni} \pm \hbar\omega) \quad (4)$$

ここで ω は調和振動子の固有振動数であり、 \pm 符号は散乱体系の逆励起と励起、中性子の側から見れば up-scattering と down-scattering に対応する。これらの因子のうちで、散乱体系のエネルギーレベルの情報をもっと直接的に表わしているのは、(4) 式のエネルギー保存則である。

本実験における中性子スペクトロメータでは、 E_{nf} が 0.0016 eV であり、観測される非弾性散乱中性子は down-scattering によるものである。(4) 式は δ 関数であって、散乱中性子スペクトルが鋭い線になることを意味しているが、実際に観測されるスペクトルは、モノクロメータの分解能および散乱体系の運動の特性に基因するレベルのひろがりのために、有限な巾のピークの集まりである。

図 6、図 7 および図 8 に、横軸に中性子のエネルギー遷移にとった散乱中性子強度の測定結果を示す。これらの散乱中性子スペクトルは分子運動の特徴を直接伝えている。図 6 と図 7 は芳香族分子に関するもので、室温のベンゼンによる非弾性散乱スペクトルとトルエンのものである。図 8 はポリエチレンによる非弾性散乱スペクトルである。

ベンゼンのスペクトルは、便宜的に二つの領域に分けて考えられる。即ち、 400 cm^{-1} 附近より高いエネルギー領域の分子内振動モードによる部分と、それより低い領域の分子全体の併進・回転によるものである。 800 cm^{-1} 以下の分子内振動モードの測定結果は、図 6 の縦棒図に示した光学的方法によって測られたレベル⁷⁾ および基準振動モードの計算結果⁸⁾ と合っている。 300 cm^{-1} および 540 cm^{-1} 附近にピークの痕跡がみえるが、これらは弾性散乱を受けて、黒鉛の高いエネルギーの Bragg ピークの谷を抜けた中性子によるものであろう。同様な傾向がトルエンの場合にも見られる。

トルエンのスペクトルは三つの部分の合成である。分子内振動モードによる部分、分子全体の併進・回転によるものに加えて、メチル基の内部回転とベンゼン環に対するゆれによる部分である。最後のものは始めの二つに強く重複して現われている。トルエンのスペクトルの著しい特徴は、ベンゼンのものと比較して直ちにわかるように、 250 cm^{-1} 附近に巾広い強いピークがあること、低エネルギー側が 600 cm^{-1} 以上に比べて相対的にかなり盛上っていることとである。 250 cm^{-1} のピークはメジチレンで観測されている 225 cm^{-1} のピークから考えて⁹⁾、メチ

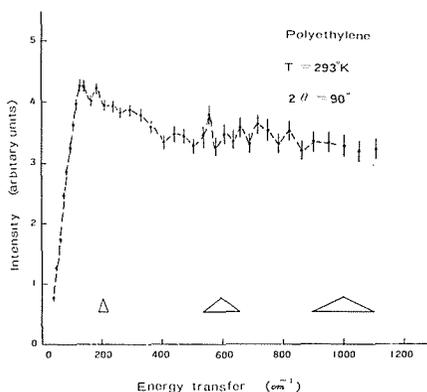


図 8 室温のポリエチレンによる非弾性散乱中性子スペクトル

ル基の横振れに由来するレベルである。

トルエンのメチル基の内部回転に対する束縛は、分子の形状から考えて極めて低いと考えられている⁹⁾。図6には直接これを確認するレベルは観測されていないが、 600 cm^{-1} 以上のピークの谷がベンゼンのものに比べて明瞭に浅く埋っていることは、回転のレベル間隔が小さく、これが分子内振動に重複していると考えることによって説明される。また 200 cm^{-1} 附近のスペクトルが、ベンゼンの場合とは逆に、 600 cm^{-1} 以上のものに対して高いことも、分子全体の併進・回転に加えて小さいエネルギー遷移を可能ならしめる他の散乱機構が強く寄与していることを示唆している。この点もメチル基内部回転の束縛が極めて弱いという仮定によって説明される。

ポリエチレンでは 150 cm^{-1} 附近に巾広いピークがあり、これは $\text{—CH}_2\text{—}$ の軸に対する回転のねじれ振動と考えられるが、この報告には載せていないが別に測定したシクロヘキサンの 200 cm^{-1} 附近に観測された $\text{—CH}_2\text{—}$ のねじれ振動に対応するものである。振動数の差は、シクロヘキサンとポリエチレンの立体構造の差異から定性的に説明される。

5. 結 言

以上に述べた予備実験の結果から明らかなように、TOF 黒鉛フィルター型の予備実験用の中性子スペクトロメータは、感度と分解能は必ずしも満足できるものではないが、予備実験の目的を充分はたすことができ、かつ数 1000 cm^{-1} から数 10 cm^{-1} にかけての分子運動モードの有意なデータを得ることができて、改善された型式のスペクトロメータを用いれば、北大電子線型加速器は中性子非弾性散乱による分子分光に効果的に役立つことを立証することができた。そして改良された型式のスペクトロメータの特性、すなわち感度、分解能、エネルギー範囲などの評価を可能にする種々の情報を得た。これらの情報を取入れて、現在既に進んだ型式のスペクトロメータ装置の計画・準備を進めており、いずれ報告する。

パルス状中性子源を用いた逆転配置型スペクトロメータは、数 10 cm^{-1} の低エネルギーから数 100 cm^{-1} 以上、さらに 2000 cm^{-1} ないし 3000 cm^{-1} までの測定が可能である。これは down-scattering 法によっているため、分子の励起のみを観測するためである。これは今後の分子分光への応用において極めて有利な点であるが、なお分解能については工夫を加える余地が残されている。

中性子散乱に殆ど選択律がないことから、当然のことであるが、トルエンの実験データから明らかなように、光子を用いる分光手段では観測しにくいメチル基の基全体としての運動モードを中性子散乱では容易に観測することができる。

謝 辞

本装置の組立て、調整および測定における助力に対し、大友詔雄、鬼柳善明、岩佐浩克、毛呂達、柳原敏の諸氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) L. Van Hove; *Phys. Rev.* **15**, 249 (1956).
- 2) A. C. Zemach and R. J. Glauber; *Phys. Rev.* **101**, 118, 129, (1956).
- 3) 二, 三のテキストおよび多くの論文がある。テキストのみ挙げておく。
P. A. Egelstaff, (editor); (1956), *Thermal Neutron Scattering*, Academic Press, London.
H. Boutin and S. Yip; *Molecular Spectroscopy with Neutrons*, MIT Press.
B. T. M. Willis, (editor); (1973), *Chemical Application of Thermal Neutron Scattering*, Oxford Univ. Press, London.
- 4) D. H. Day, and R. N. Sinclair; *J. Chem. Phys.* **55**, 2807 (1971).
- 5) W. L. Whittemore; GA-5554 (1964).
- 6) 井上和彦他; 北大工学部研究報告, 71号 (1974).
- 7) N. Neto et al; *Spectrochimica Acta*, **22**, 1981 (1966).
- 8) 井上和彦
- 9) J. J. Rush; *J. Chem. Phys.* **47**, 3936 (1967).