



Title	冷中性子による分子結晶の振動緩和の研究
Author(s)	井上, 和彦; Inoue, Kazuhiko; 鬼柳, 善明 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 86, 67-74
Issue Date	1978-02-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41451
Type	departmental bulletin paper
File Information	86_67-74.pdf



冷中性子による分子結晶の振動緩和の研究

井上 和彦* 鬼柳 善明* 岩佐 浩克*

坂本 幸夫* 大久保 努*

(昭和 52 年 8 月 31 日受理)

The Vibrational Relaxation in Molecular Crystal Studied by Cold Neutrons

Kazuhiko INOUE Yoshiaki KIYANAGI Hirokatsu IWASA
Yukio SAKAMOTO Tsutomu OHKUBO

(Received August 31, 1977)

Abstract

A differential scattering cross section for cold neutrons was calculated, using a model of molecular crystals in which a molecule performs consecutive transitions between two different vibrational states. The elastic scattering process is not a true elastic process but a quasi-elastic one. In the case of molecular crystals containing hydrogen bonds such as uracil and nucleic acid bases, vibrational relaxation of low-lying external mode are believed to occur. Using the model developed, the observed neutron spectra of uracil can be explained for a value of mean time of consecutive transitions longer than 10^{-11} seconds.

1. 序 論

冷中性子散乱は含水素凝集体の分子運動の研究に応用され、多くの成果があげられている。水素結合が存在する分子液体の場合には、結合の平均時間に関心が持たれ、水やアルコール類について多くの研究がある¹⁾。固体では振動モードのシフトが非弾性散乱で調べられている²⁾。

含水素化合物では水素の incoherent 散乱が主に散乱過程に寄与する³⁾。さらに固体では、中性子散乱は弾性散乱と非弾性散乱の二つの部分に比較的明確にわけることができる。固体による中性子弾性散乱強度は散乱原子の熱振動の平均 2 乗振幅を通じて散乱角に依存する。したがって固体による散乱断面積の表式に現れる熱振動の平均 2 乗振幅あるいは Debye-Waller 因子が、弾性散乱強度の散乱角依存から定められる。液体の場合には、原子の平衡位置が移動するから、純粋な弾性散乱は現れず、原子の拡散的運動を反映して弾性散乱の幅が広がった準弾性散乱が現れる。振動が定常状態にある固体による弾性散乱では、このような広がりは見れない。振動の励起状態に有限な寿命がある場合には、非弾性散乱ピークに寿命に応じた幅が当然現れる。

水素結合が形成されている場合には、赤外吸収スペクトルあるいは Raman 散乱スペクトルにおいて、スペクトルピークの特徴的なひろがりが見られている⁴⁾。このひろがりの原因としていくつかの現象が考えられているが、確実につきとめられているわけではなく、問題として残

* 原子工学科 放射線源工学講座

っている。その原因の一つに振動の非調和性が考えられているが、もし非調和性による振動緩和が起こっているならば、中性子弾性散乱ピークにこの寿命が反映する可能性がある。もちろん非弾性散乱ピークにも幅が現れるが、格子振動における分散が重なっている。

水素結合が形成されているような芳香族分子結晶では、熱エネルギー程度の振動数を有する水素結合の伸縮に関する典型的な振動モードが観測されている⁵⁾。したがって、この種の結晶では室温でこれらのモードが相当の割合で励起されている。これらのモードの励起状態が短い平均寿命を持っているならば、分子が基底状態にある平均時間もこれに応じて短くなることが起り得る。冷中性子が原子を通過する時間あるいは衝突時間に比べて、分子の振動状態が基底状態にある平均時間が著しく長くないような場合が起こるならば、固体の弾性散乱ピークに幅が生じることが考えられる。

2. 分子運動モデルと中性子散乱

水素結合が存在する芳香族分子結晶については、光学的分光手法で調べられており、数 $10 \text{ cm}^{-1} \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の領域に水素結合の伸縮と変角に関するモードがあることが知られている。これらは分子が一体として動くいわゆる外部モードである。小さい芳香族分子の場合には、内部モードすなわち分子内モードは一般に熱エネルギーより高い固有エネルギーを有している。そこで水素結合を有する芳香族分子結晶について、次のような簡単化した運動モデルを考える。熱エネルギー領域には分子の回転運動は存在せず、振動モードだけである。これらの振動モードは、水素結合部位の伸縮あるいは変角に関連しており、励起状態は平均寿命 τ_1 を持っているとして仮定する。すなわち、この振動モードのホノンの寿命が τ_1 であるとする。一般には結晶内ホノンの寿命は種々の理由で有限であるが、観測手段の相互作用時間に比べて充分長い場合には、有限な寿命の影響は衝突の結果には現れてこない。しかしここでは、寿命は相互作用時間あるいは衝突時間に比べて問題になる程度の長さであると仮定する。

室温で巨視的に熱平衡にある上記のような分子結晶では、1個の分子に着目すると、振動の励起状態は寿命 τ_1 で脱励起して、基底状態に落ちる。この基底状態に落ちた分子が周囲の励起分子の脱励起による振動エネルギーを受け取ると再び励起状態になる。この基底状態にある平均滞在時間を τ_0 とする。冷中性子が分子を通過する衝突時間は約 10^{-12} 秒程度であるから、 τ_0 と τ_1 がこれと同程度の長さの場合には、中性子微分散乱断面積にこの影響が現れる。

3. 中性子準弾性散乱断面積

含水素物質内水素の incoherent 微分散乱断面積は、散乱長を a 、始状態と終状態の中性子波数ベクトルを \vec{k} と \vec{k}' とすると、次式で与えられる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{a^2}{2\pi} \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad (1)$$

エネルギー変化 $\hbar\omega$ と運動量変化 $\hbar\vec{k}$ は次の通りである。

$$\hbar\omega = \frac{\hbar}{2m} (k^2 - k'^2)$$

$$\hbar\vec{k} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}')$$

ここで m は中性子質量である。 $G_s(\vec{r}, t)$ は水素の自己相関関数である。水素の運動モデルに基づいてこの $G_s(\vec{r}, t)$ をどのように計算するかが重要な問題である。

Singwi と Sjölander⁶⁾ および Dahlborg と Larsson⁷⁾ によって発展させられた方法によると

2つの状態0と1の間を、平均滞在時間 τ_0 と τ_1 で交互に遷移を行なっているような体系による散乱に対しては、(1)式は次のように書きかえられる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{a^2}{2\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{\tau_0 + \tau_1} \left[\frac{\tau_0 A_0 + \tau_1 A_1 + 2A_0 A_1}{1 - (A_0 A_1 / \tau_0 \tau_1)} + C.C. \right] \quad (2)$$

ここで A_0 と A_1 は、状態0と1の自己相関関数 $g_0(\vec{r}, t)$ と $g_1(\vec{r}, t)$ を使って、次式で与えられる量である。

$$\begin{aligned} A_0 &= \int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty d\vec{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] e^{-t/\tau_0} g_0(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \\ A_1 &= \int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty d\vec{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] e^{-t/\tau_1} g_1(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \end{aligned} \quad (3)$$

状態0と1がいつでも振動状態である場合には、我々が関心を持っている弾性散乱に対しては、(2)式は次のようになる。

$$\begin{aligned} A_0 &= \exp(-2W_0) \frac{\tau_0}{1 + i\omega\tau_0} \\ A_1 &= \exp(-2W_1) \frac{\tau_1}{1 + i\omega\tau_1} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで $2W_0$ と $2W_1$ はそれぞれ振動状態0と1のDebye-Waller因子である。

(4)式を(2)式に代入して整理すると、準弾性散乱に対する表式として次式が得られる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{a^2}{2\pi} \frac{k'}{k} \frac{\tau_0 \tau_1}{\tau_0 + \tau_1} \frac{C_1 C_2 + C_3 K_2 \omega^2}{C_1^2 + K_1 \omega^2 + K_2^2 \omega^4} \quad (5)$$

ここで各記号は次式で表される。

$$\begin{aligned} C_1 &= 1 - e^{-2W_{01}} \\ C_2 &= \frac{\tau_0}{\tau_1} e^{-2W_0} + 2e^{-2W_{01}} + \frac{\tau_1}{\tau_0} e^{-2W_1} \\ C_3 &= e^{-2W_0} - 2e^{-2W_{01}} + e^{-2W_1} \\ K_1 &= \tau_0^2 e^{-2W_0} + 2\tau_0 \tau_1 e^{-2W_{01}} + \tau_1^2 e^{-2W_1} \\ K_2 &= \tau_0 \tau_1 \\ 2W_{01} &= 2W_0 + 2W_1 \end{aligned}$$

(5)式からわかるように、準弾性散乱の形はDebye-Waller因子の大きさに依存する。Debye-Waller因子を全て零とすると、大きな散乱角でもピークの幅は現れない。これは完全剛体による散乱と同じになるから、当然の結果である。ピークの半値幅は近似的に次式で表される。

$$\Delta E \simeq \hbar \left[\frac{2}{\tau_0 \tau_1} (\sqrt{C_2 + 4C_1^2} - C_2) \right]^{1/2} \quad (6)$$

運動量変化が大きい場合、すなわち大きな散乱角の場合に、 τ_0 と τ_1 の長い方を τ として、 τ_0 と τ_1 の長い方に対する短い方の比を x とすると、(6)式の ΔE は次のようになる。

$$\Delta E \simeq \frac{2\hbar}{\tau} f(x) \quad (7)$$

ここで $f(x)$ は x の次のような函数である。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{\sqrt{(1/x+x)^2 + 4} - (1/x+x)}{x} \right]^{1/2} \quad (8)$$

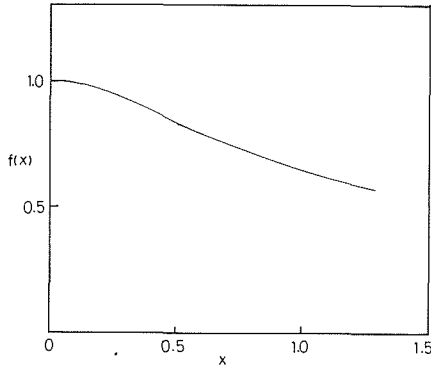


図1 特性時間の比の幅への影響

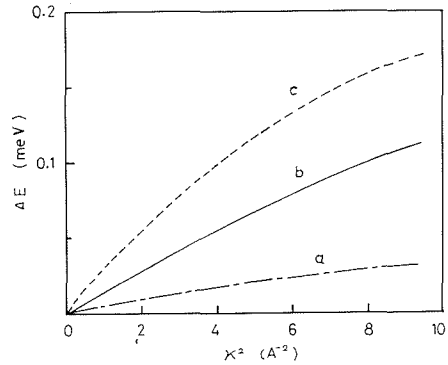


図2 中性子運動量変化に対する半値幅の変化

x に対する $f(x)$ の変化の様子を図1に示す。図からわかるように、 τ_0 と τ_1 の大小にかかわらず、 $f(x)$ はおよそ1と $1/\sqrt{2}$ の間にある量である。したがって、準弾性散乱ピークの半値幅の上限は、 τ_0 と τ_1 の長い方の値によって主に支配されることがわかる。

図2に、中性子運動量変化の2乗 κ^2 の函数としてプロットした半値幅を示す。カーブ a は $\tau_0 = 20 \times 10^{-12}$ 秒、 $\tau_1/\tau_0 = 10$ で、 $2W_0/\kappa^2 = 2W_1/\kappa^2 = 0.04 \text{ \AA}^{-2}$ の場合であり、カーブ b は $\tau_0 = 5 \times 10^{-12}$ 秒、 $\tau_1/\tau_0 = 2.5$ の場合である。カーブ c はカーブ b と同じ特性時間で $2W_0/\kappa^2 = 2W_1/\kappa^2 = 0.08 \text{ \AA}^{-2}$ とした場合である。

4. 実験装置

測定はライナックと反射鏡型中性子モノクロメータを組み合わせた中性子飛行時間法を用いて行った。図3に装置全体の概略図を示す。飛行路並びに分光器は硼酸または硼酸プラスチックによって完全に遮蔽されている。

中性子発生用ターゲットとしては鉛を用い、それを $25 \text{ cm} \times 25 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ の水タンクの中に浸し、軽水を冷却材兼反射材として利用した。鉛の厚さは総計で 8.7 cm である。タンク周囲は完全にカドミウムで覆い、低速中性子の漏れを防いだ。

冷中性子源ではターゲットで発生した高速中性子を減速し冷中性子成分の多い中性子スペクトルを得る。減速材としては約 20°K に冷却した固体メタンを用いている。減速材チェンバーの大きさは $25 \text{ cm} \times 25 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ である。常温のメタンガスから最低温度約 17°K まで冷却するのに8時間程度の時間を要し、昇温には約60時間かかる。

パルス状冷中性子源の特性としては、必要とするエネルギーの中性子強度とともに、そのエネルギーの中性子が減速材から放出される時間特性が重要なものとなる⁸⁾。 20°K 固体メタンからの中性子時間スペクトルは約 5 meV で最大強度になっており、その時の強度は常温軽水の時のものを基準とすると約6倍である⁹⁾。また、より高いエネルギーの中性子が必要な場合は、そのエネルギーの中性子強度が最大となるように、減速材

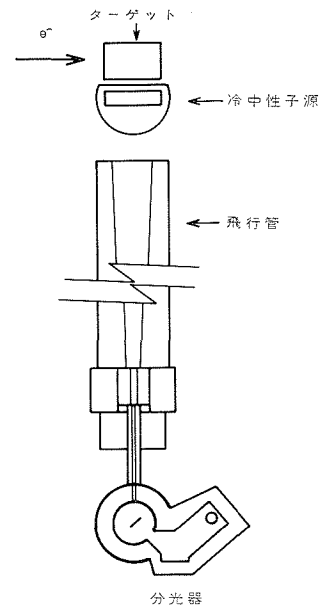


図3 実験装置全体図

温度を調節して使用することが可能である。 γ 線加熱による温度上昇は $1\sim 2^\circ\text{C}$ 程度あるが、上昇は速やかであり比較的短時間で一定温度に安定する為、連続定常運転の場合には、この温度上昇によるスペクトルの変化は、通常の場合無視できる。

図4に 5.26 meV の中性子に対する時間特性を一例として示す。時間特性は装置全体のエネルギー分解能を左右する重要な因子の一つであり、各エネルギーの中性子に対して違った特性を持つ。冷中性子では立ち上りに $20\sim 40\ \mu\text{sec}$ かかり、ピークからは比較的早く減衰する成分と緩やかに減衰していく成分の主に二つの指数減衰成分によって構成されている。冷中性子に対しては半値幅が $80\sim 100\ \mu\text{sec}$ となっているが、この時間幅の全体の分解能に対する影響はそれほど大きくない。しかし、高分解能測定の場合には、ピークより後の指数減衰をしている部分の効果は無視できない。

分光器は図5に示すように、散乱試料を立てるサンプルスタンド、中性子のエネルギー選別を行う反射鏡型モノクロメータと中性子検出器から構成されている。白色で入射した中性子は散乱試料によって散乱され、モノクロメータによって特定のエネルギーのものだけが選別されて中性子検出器によって検出される。

反射鏡はBragg反射を利用した中性子モノクロメータで、鏡面は縦24枚、横8枚のピロリティック黒鉛を貼り合せてできている。結晶片の大きさは $1.2\text{ cm}\times 1.2\text{ cm}$ で、厚さは約 1 mm である。鏡面はある曲率を持って設計されており、試料、結晶片、検出器部窓それぞれの中心を結ぶ線分が所定のBragg角を満たすように結晶片が設定されている。Bragg角は 39° で対応するエネルギーは 4.5 meV である。中性子検出器には2インチ直径 ^3He のカウンターを用いている。

測定系全体の分解能を左右する因子には色々あるが、主要なものは前に述べた冷中性子源の時間特性とミラーのエネルギー分解能である。図3において全飛行路長は 6.3 m であり、その時の弾性散乱中性子の飛行時間は約 6.8 m sec となる。したがって、冷中性子源の時間特性による時間分解能は $1.2\sim 1.5\%$ 程度である。反射鏡のエネルギー分解能は試料・検出器それぞれの大きさに依存し¹⁰⁾、試料・検出器窓ともに 20 mm 幅の時は、時間分解能は 3% である。この条件の時に全体の時間分解能は 4.7% となる。また高分解能測定を行う場合には、試料・検出器窓の両方を小さくする必要があるが、大きさに比例して散乱強度が変化する。今回の測定は全体の時間分解能が約 3% で行った。

5. 測定

散乱試料は中性子ビームに当る部分の面が 1 cm 幅で 2.5 cm 高になり、試料の厚さが 1.5 mm

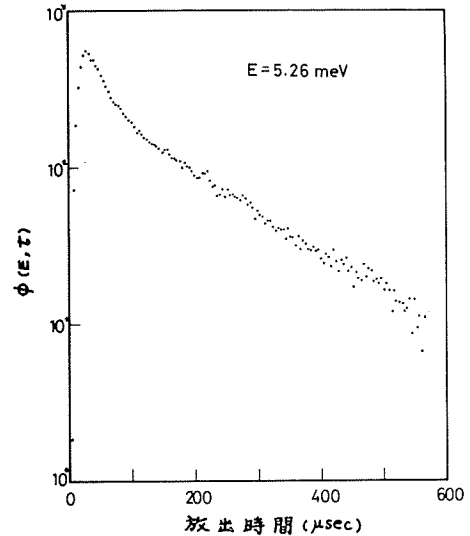


図4 冷中性子源時間特性

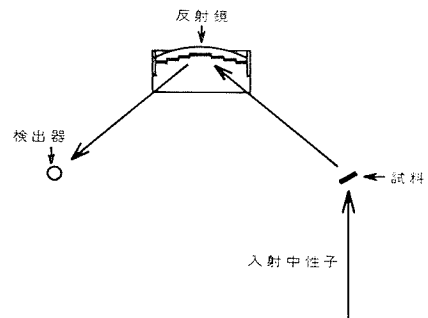


図5 分光器

になるように、0.2 mm 厚のアルミ板製コンテナ内に詰められた。試料のウラシルとナフタリンは共に市販の試薬級のもので、特に処理は行っていない。散乱角は 120° で、試料の位置の精度と再現性には特に注意した。この場合の中性子運動量の変化は 2.55 \AA^{-1} である。

図 6 に散乱中性子スペクトルの測定結果を示す。入射中性子スペクトルの形が、図 4 に示すような特性を有しているため、弾性散乱ピークのおよその形もそれを反映して立ち上がりが鋭く、減衰が緩やかになっている。非弾性散乱成分はナフタリンの方がウラシルよりも若干多いが、この差はナフタリン分子の分子間結合がファンデルワールス力であり、ウラシルでは水素結合がさらに加わっている事を考慮すれば定性的に説明され、妥当な結果である。

6. 散乱中性子スペクトル

時刻 t' に試料に入射するエネルギー E' の冷中性子を $\phi(E', t')$ とすると、時刻 t に散乱角 θ で検出器に計数される散乱中性子スペクトル $J(t)$ は次式で与えられる。

$$J(t) = \iint \varepsilon(E) \phi(E', t - t_2(E)) \sigma(E' \rightarrow E, \theta) p(E) dE dE' \quad (9)$$

ここで $\sigma(E' \rightarrow E, \theta)$ は(1)式または(5)式の準弾性散乱に対する微分散乱断面積であり、 $t_2(E)$ はエネルギー E の中性子が第 2 飛行路を通過する時間であり、 $p(E)$ はスペクトロメータの透過函数である。(9)式の積分は数値的に行わなければならないので、被積分項の各函数が数値的に必要となる。この透過函数は二等辺三角形に近い形をしている。入射中性子スペクトルについては、測定データが得られているので、これに基づいて(9)式の積分のための数表を作成した。

透過函数の半値幅を 2% として、準弾性散乱が Lorentz 函数形と仮定し、その半値幅を 0.05 meV とした時の散乱中性子スペクトルを図 7 に示す。点線は拡がりがない弾性散乱の場合のスペクトルである。パラメータについては後述するものを用いた。

7. 実験結果の解析

図 6 の測定結果からわかるように、散乱中性子スペクトルにおける非弾性散乱成分およびバックグラウンド雑音成分は弾性散乱ピークに比べて著しく小さい。また、これらは緩やかな変化しかないから、外挿して引き去ることによって、弾性散乱ピークを比較的明確に分離することができる。非弾性散乱およびバックグラウンド成分を除いて、ピーク値で規格化したウラシルとナフタリンの弾性散乱ピークの時間スペクトルを図 8 に示す。これらのスペクトルを比較すると、

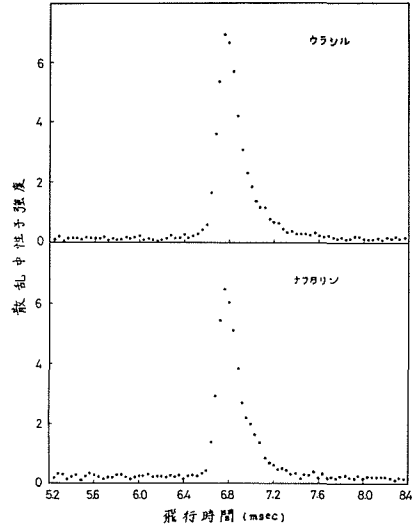


図 6 ウラシルとナフタリンの中性子散乱スペクトル

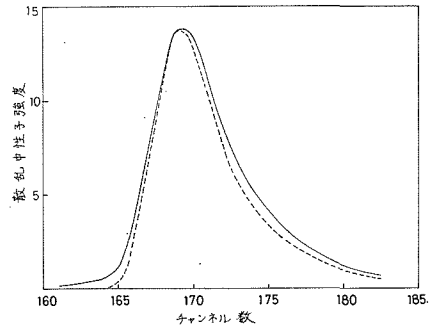


図 7 準弾性散乱スペクトルの計算結果

立ち上り側のわずかな傾斜の減少と、立ち上りの裾の部分の増加およびピーク幅の系統的な広がり認められる。

弾性散乱ピークの広がりへの影響は、(7)式に示すように2つの特性時間の内の長い方が支配的である。この場合には当然基底状態の平均時間の方が長いから広がりからは主に τ_0 の方が決定される。さらにこの他の未定パラメータとして、振動の平均2乗振幅があり、これが図2からもわかるように、広がりにある程度の影響を及ぼす。ここでは、Debye-Wallerプロットの予備的な測定結果から 0.08 \AA^{-2} を採用することにする。

$\tau_1 < \tau_0$ の場合には τ_1/τ_0 の比は結果に強く影響はしないが、一応妥当な評価をしておく必要がある。巨視的に室温で熱平衡にある体系では、ただ一つの励起状態だけが問題になる場合には基底状態と励起状態の確率をそれぞれ p_0 と p_1 とすると、 $p_0 \tau_0^{-1} = p_1 \tau_1^{-1}$ が成り立つとすることができる。実際にはただ一つの励起状態が関与するという仮定は良い近似ではないから、上の関係式も平均的な意味で近似的に成り立つと考えるべきである。例えば、 130 cm^{-1} にあるただ一つの励起モードだけを考える場合には、室温では $\tau_0/\tau_1 \approx 2$ となるが、これは上述の議論からもわかるように過小評価であり、平均的な意味でもっと大きな値をとると考えなければならない。

(9)式を用いて、(5)式の微分散乱断面積に種々のパラメータを仮定することによって、測定結果と直接比較できる散乱スペクトルを計算することができる。以上の議論に基づいて、種々のパラメータの値を仮定して計算した散乱中性子スペクトルの中から、 $\tau_0 = 10 \times 10^{-12}$ 秒、 $\tau_0/\tau_1 = 5$ 、 $2W_0/k^2 = 2W_1/k^2 = 0.08 \text{ \AA}^{-2}$ の場合の散乱スペクトルと幅がない場合のスペクトルの比較を図7に示す。図7と図8の実験と理論スペクトルのそれぞれの差異の比較から、実験スペクトルにおける差はこれらのパラメータの値でほぼ説明されることがわかる。この場合の準弾性散乱断面積ピークの半値幅は約 0.05 meV である。

τ_1 が 10^{-12} 秒程度かあるいはそれ以上の長さという結果は、熱エネルギー振動の周期がおおよそ 10^{-13} 秒であることを考え合わせると、一応妥当な値である。これは熱エネルギー程度の振動モードに対する値であって、はるかに高いエネルギーの振動に対しては必ずしも当てはまらないと考えるべきである。

8. 結 言

この散乱モデルは、異なった固有振動状態間の遷移を繰返している分子固体に適用することができて、状態間遷移が散乱ピークの幅として現れることを示している。熱エネルギー程度の励起状態は、分子結晶では典型的な外部振動モードであるから当然分散が大きい。したがって、これらの準位が関与する非弾性散乱ピークの形から振動緩和に関する情報を引き出すのは困難である。他方、より高い振動数の内部モードでは分散は相対的に少ないが、一般にピークの幅がかなり存在し、広がりの原因を分析するのは簡単ではない。これに対して、弾性散乱は分散の影響を全く受けないから、適切な測定手段となり得る。

以上の結論は予備的なものであり、他の水素結合を含む分子結晶についても調べ、さらに弾性散乱ピークの広がりへの測定精度を向上させる必要がある。

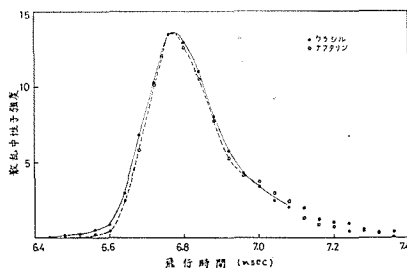


図8 ウランとナフタリンの弾性散乱スペクトル

参 考 文 献

- 1) Springer, T.: SPRINGER TRACTS IN MODERN PHYSICS, 64 (1972).
Rodriguez, C. *et al.*: J. Chem. Phys., **56**, 3118 (1972).
Aldred, B. K. *et al.*: Faraday Soc. Symp., **6**, 135 (1972).
- 2) Collins, M. F. and Haywood, B. C.: J. Chem. Phys., **52**, 1828 (1970).
idem.: *ibid.*, **52**, 5740 (1970).
- 3) Gurevich, I. I. and Tarasov, L. V.: Low-Energy Neutron Physics (1967).
- 4) Pimentel, G. C. and McClellan, A. L.: THE HYDROGEN BOND (1960).
- 5) Shimanouchi, T. and Harada, I.: J. Chem. Phys., **41**, 2651 (1964).
Harada, I. and Load, R. C.: Spectrochim. Acta, **26 A**, 2305 (1970).
Susi, H. and Ard, J. S.: *ibid.*, **27 A**, 1549 (1971).
Susi, H., Ard, J. S. and Pursell, J. M.: *ibid.*, **29 A**, 725 (1973).
Susi, H. and Ard, J. S.: *ibid.*, **30 A**, 1843 (1974).
- 6) Singwi, K. S. and Sjölander, A.: Phys. Rev., **119**, 863 (1960).
- 7) Dahlborg, U., Larsson, K. E. and Pirkmajer, E.: Physica, **49**, 1 (1970).
- 8) Inoue, K. *et al.*: J. Nucl. Sci. Technol., **14**, 195 (1977).
- 9) Inoue, K. *et al.*: J. Nucl. Sci. Technol., **11**, 228 (1974).
- 10) 井上和彦: 北大工学部研究報告 78 号, 99 (1975).