

## 特集 広がる加速器の利用 中性子

## 加速器中性子源の利用

## 中性子非弾性散乱を用いた固体物性の研究

佐藤 卓\*

## Condensed Matter Research Using Neutron Inelastic Scattering

Taku J SATO\*

## Abstract

Neutron inelastic scattering is a powerful technique to investigate atomic and spin dynamics in condensed matter. Recently developed MW-class accelerator-based spallation neutron source enables efficient data collection in wide momentum ( $Q$ ) and energy ( $\hbar\omega$ ) space, and is boosting utilization of the inelastic neutron scattering for various condensed-matter systems. In this article, we will overview the neutron inelastic scattering technique from the basic theoretical background to some examples in magnetism research.

## 1. はじめに

遅い中性子は物質中の原子核や磁気モーメントにより散乱される。この散乱のうち、物質とエネルギーのやり取りを行わない散乱過程は弾性散乱と呼ばれている。弾性散乱は例えば結晶性物質の原子構造や磁性体の磁気構造の解明に大きな威力を発揮する。結晶構造解析における中性子散乱の大きな特徴は軽元素等に対する感度の高さである。一方、磁気構造解析はそれ自体が他の手法ではなかなか困難であり、中性子散乱の独壇場となっている。また、ソフトマター等の大きなスケールを持つ構造の研究も盛んに行われている。これら弾性散乱に関しては本特集の他の記事で解説されている。

物質とエネルギーのやり取りを行う散乱過程は非弾性散乱と呼ばれる。非弾性散乱過程においては入射・散乱中性子のエネルギーおよび運動量を測定することにより、運動量およびエネルギー保存則から物質中のエネルギー構造を知ることができる。遅い中性子として一般に使用される数 eV 以下のエネルギーは、固体中の原子や磁気モーメントの運動のエネルギースケールと極めて良く一

致している。このことは多くの固体の融点や多くの磁性体の秩序化温度が  $1\text{-}10^3$  K (0.1 meV-0.1 eV) のオーダーであることから分かる。従って、中性子非弾性散乱ではそれほどエネルギー分解能を追求することなくこれらのエネルギースケールと同程度の分解能を達成することができる。即ち、中性子非弾性散乱は固体中の低エネルギー構造探索に最も適したプローブと言える。他方、中性子非弾性散乱断面積は弾性散乱に比較してかなり小さい。また運動量に加えてエネルギーというもう一つの軸が加わることにより探索すべき空間の次元が一つ増加し、その結果データ取得に要する時間が大きく増加する。即ち、中性子非弾性散乱は強力ではあるが手軽とは言い難い手法だった。

近年の加速器駆動型中性子源の発展はこのような状況を劇的に変えつつある。J-PARC に代表される MW 級陽子加速器からつくられる中性子ビームは時間平均においてすら従来の原子炉中性子源と同等のフラックスを与えるが、最大の特徴は中性子が時間的なパルスで与えられることである。これによって、パルス中性子分光法という極めて効率的な非弾性散乱実験が可能になる。

\* 東北大学多元物質科学研究所 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University (E-mail: taku@tagen.tohoku.ac.jp)

本稿では、このような中性子非弾性散乱法に関してその原理から多少の実例までを簡単に紹介したい。なお、執筆者の浅学から磁気非弾性散乱を中心とすることをお許し頂きたいと思う。

## 2. 中性子非弾性散乱

遅い中性子の2階微分散断面積は時間に依存する摂動論より以下のように与えられる<sup>1)</sup>。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k_f}{k_i} |\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | \hat{V} | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f),$$

ここで、 $\mathbf{k}_i$ ,  $\mathbf{k}_f$ はそれぞれ入射、散乱中性子（を平面波とした場合）の波数、 $\lambda_i$ ,  $\lambda_f$ は散乱体の始および終状態、 $E_i$ ,  $E_f$ はそれぞれのエネルギー、 $\hbar\omega$ は中性子のエネルギー遷移である（即ちデルタ関数がエネルギー保存を表す）。なお、 $V$ は散乱ポテンシャルであり、以下の定義を用いている。

$$\langle \mathbf{k}_f | \hat{V} | \mathbf{k}_i \rangle = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} \hat{V} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}.$$

この形式は始状態から終状態への遷移が良く分かるという利点はあるが、物質中の原子や磁気モーメントの運動と中性子非弾性散乱断面積の関連が不明瞭である。そこで、van Hove形式と呼ばれる以下の形式が用いられる。

核散乱：

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{jj'} \langle b_j e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} b_{j'} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle.$$

磁気散乱：

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} &= r_0^2 \frac{k_f}{k_i} \left\{ \frac{1}{2} g f_{\text{mag}}(\mathbf{Q}) \right\}^2 e^{-2W(\mathbf{Q})} \\ &\times \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{Q}_\alpha \tilde{Q}_\beta) \\ &\times \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} e^{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \langle \hat{J}_j^\alpha \hat{J}_{j'}^\beta(t) \rangle, \end{aligned}$$

ここで、核散乱における $b_j$  ( $b_{j'}$ )は $j$  ( $j'$ )サイトの原子の核散乱長、一方、磁気散乱における $f_{\text{mag}}(\mathbf{Q})$ は磁気形状因子、 $J_j$  ( $J_{j'}$ )は全角運動量演算子、 $g$ は $g$ 因子である。上で与えられるように、中性子非弾性散乱断面積は原子位置演算子もしくは磁気

モーメントの対相関関数の時間および空間フーリエ変換で与えられる。即ち、対相関の意味ではあるが原子や磁気モーメントの運動を直接観測できる訳である。

## 3. 中性子非弾性散乱の実験手法

中性子非弾性散乱の実例に移る前に、ここで実験手法を簡単に説明したい。中性子非弾性散乱手法には大まかに分けて定常中性子を用いたもの、パルス中性子を用いたものの2種類がある。それらについて概観する。

### 3.1 定常中性子非弾性散乱実験法

定常中性子源（例えば原子炉）では、白色中性子が時間的に定常的に発生される。ここでは中性子非弾性散乱は入射中性子および散乱中性子のエネルギーと運動量の両方を選択することにより実現される。代表的な中性子散乱分光器に3軸型分光器がある。図1にその模式図を示す。3軸型分

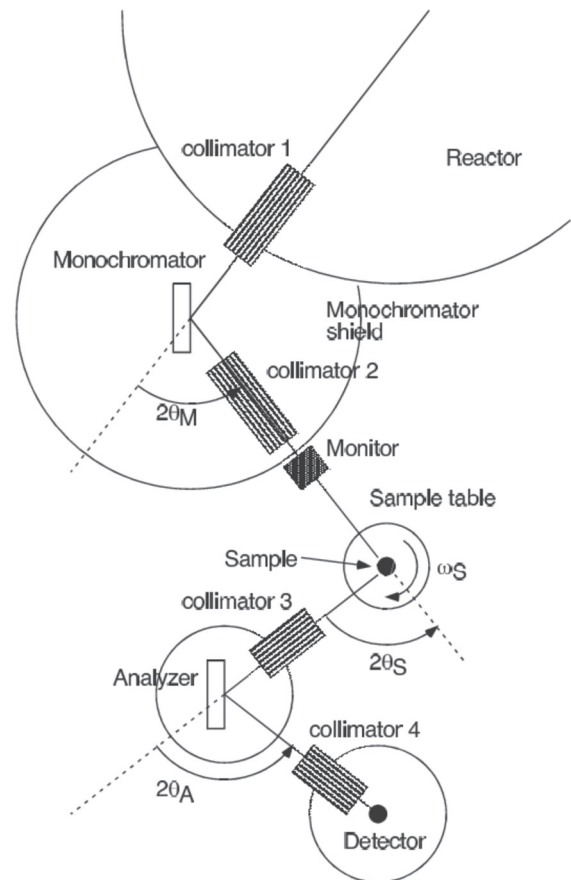


図1 定常中性子源における代表的非弾性散乱分光器の一種である3軸型分光器の模式図。

光器ではモノクロメータ，アナライザーと呼ばれる結晶を用いたエネルギー選別器を使用して，入射および散乱中性子のエネルギー選択を行うことでエネルギー遷移を定義する．一方，運動量遷移は散乱角を変化させることにより行う．運動量遷移の絶対値は散乱角  $2\theta$  に次のように依存する．

$$Q = \sqrt{k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos(2\theta)}.$$

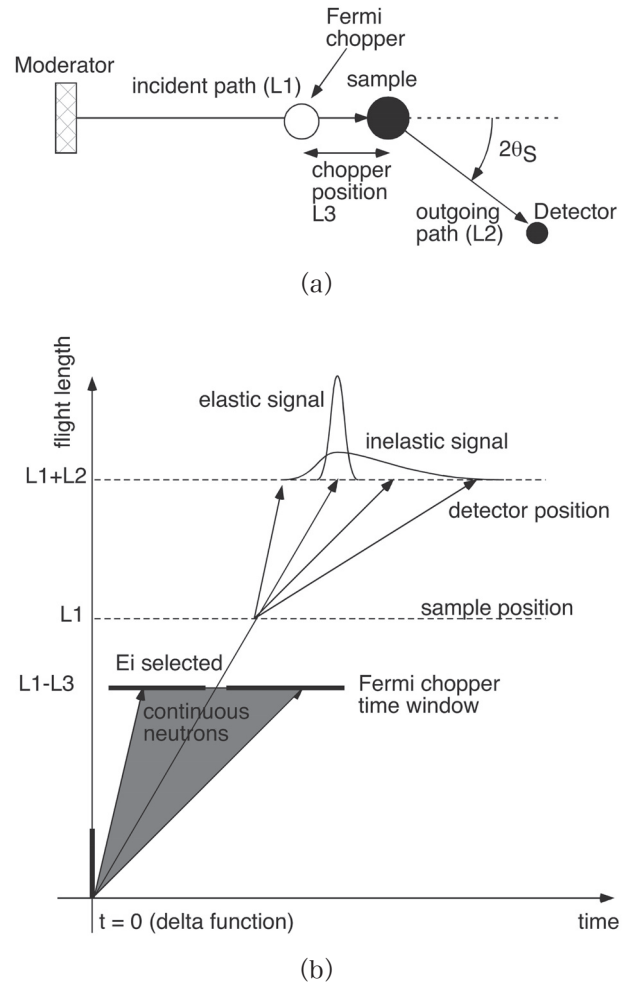
このように3軸型分光器は原理が比較的単純であり広く使用されてきたが，一度に  $Q$ - $\omega$  空間の一点しか測定できない．すなわち，散乱された中性子の多くは検出器に入らず捨てられている．このような欠点を克服するため近年種々の改良（例えばマルチアナライザー分光器等）が行われている<sup>2)</sup>．

### 3.2 パルス中性子非弾性散乱実験法

パルス中性子源においては，中性子は時間的にパルス状に発生される．このようなパルス中性子に対しては飛行時間（ToF）法と呼ばれる極めて高効率な中性子非弾性散乱法が知られている．中性子の速度とエネルギーには以下の関係がある．

$$E = \frac{1}{2} m_N v^2,$$

ここで， $m_N$  は中性子の質量， $v$  は速度．従って，中性子の飛行時間を測定することで（飛行距離が分かれば）エネルギーが分かる．非弾性散乱においては試料でエネルギー遷移が生じるため，未知パラメータが2つ（入射，散乱中性子エネルギー）となり，単に飛行時間を測定するだけでは両方を固定することができない．そこで，入射もしくは散乱中性子のエネルギーを何らかの方法で固定する．前者は例えばチョッパーと呼ばれるエネルギー選択装置を用いることで達成され，後者は結晶アナライザーを用いることが多い．前者を直接配置型，後者を逆転配置型の非弾性散乱分光器と呼ぶ．ここでは前者を例にとってToF非弾性散乱法を説明する．**図2** (a) には典型的な直接配置型フェルミチョッパー分光器の模式図を示す．また，モデレータから発生した中性子パルスの時間発展をタイムチャート式に**図2** (b) に示す．ターゲットでつくられた中性子はモデレータで減速される．モデレータ表面では比較的



**図2** (a) パルス中性子源での代表的非弾性散乱分光器の一種であるチョッパー型分光器の概念図．(b) チョッパー分光器のタイムチャート．フェルミチョッパーは試料位置から  $L_3$  だけ手前に位置する．

短いパルス幅であった中性子パルスは，飛行に伴い速度分布に応じて徐々にパルス幅を広げていく．分光器直前に設置されたフェルミチョッパーは，指定された時間だけ開口することにより試料に入射する中性子のエネルギーを決める（この時の入射中性子速度を  $v_1$  とする）．このようにして単色化された中性子は試料に入射しそこで非弾性散乱される．散乱中性子は一定の距離 ( $L_2$ ) だけ離れた検出器に入射するが，その際，検出位置と共に検出時間  $t_{\text{obs}}$  を記録する．検出時間からエネルギー遷移が次の式のように決まる．

$$\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{1}{2} m_N \left[ v_1^2 - \left( \frac{L_2}{t_{\text{obs}} - \frac{L_1}{v_1}} \right)^2 \right],$$

なお、運動量遷移に関しては3軸型分光器と同様に決まる。

このような直接配置型分光器の最大の利点は散乱側にアナライザーが不必要なことである。従って、検出器を広い立体角にわたって敷き詰めることで広い $Q$ - $\omega$ 空間を一度に測定できる。この意味で検出効率は極めて高い。

### 3.3 その他の非弾性散乱法

上に紹介した2つの手法は現代の代表的な非弾性散乱手法と言えるが、一方で、限られたエネルギー領域に先鋭化した非弾性散乱法にも興味深い手法が多々存在する。その代表例としては中性子のスピン自由度を用いた分光法である中性子スピンエコー法<sup>3)</sup>、さらには完全結晶の背面反射を用いることで極めて高いエネルギー分解能を達成する背面反射法<sup>4)</sup>が挙げられる。詳細はここでは立ち入らないが、後者ではエネルギー分解能にして1  $\mu$ eV程度の分光が達成可能であり、前者では(時間フーリエ変換した $S(Q, \omega)$ ではなく)中間相関関数 $S(Q, t)$ が測定可能であるという大きな利点がある。

## 4. 中性子非弾性散乱の実例

### 4.1 結晶場分裂

結晶中の電子は大なり小なり近隣の他の原子をポテンシャルとして感じるが、これは球対称な核のポテンシャルと異なり一般に結晶の局所対称性を反映する。これを結晶場と呼ぶ。希土類4f電子は球対称場中ではスピン軌道相互作用を反映して全角運動量 $J$ が良い量子数(縮重度 $2J+1$ )となるが、結晶場中ではこの縮退が解け結晶場分裂固有状態ができる。結晶場分裂様式の決定は希土類磁性を理解する第一歩である上に、結晶場励起は局所的な分裂準位間の遷移であるため、直感的にも理解しやすい。そこで、結晶場分裂を非弾性散乱の最初の例として紹介する。

できるだけ具体的に考えるため、我々が過去に実験を行った $CeB_2C_2$ を考えよう<sup>5)</sup>。 $Ce$ 原子は $Ce^{3+}$ イオンとなりその4f電子数は1つである。従って、 $L=3$ ,  $S=1/2$ であり、電子数が4f自由度の半数以下であるためスピン軌道相互作用は反平行に働き $J=5/2$ が自由イオンの基底状態となる。さて、 $CeB_2C_2$ 中の $Ce$ サイトの局所対称性は $C_{4h}$ である。この対称性下で不変項として残る

球面調和関数の対称性より、結晶場ハミルトニアンが以下のように書けることが分かる。

$$H_{CEF} = B_{20}O_{20} + B_{40}O_{40} + B_{44}O_{44} + B_{4-4}O_{4-4},$$

ここで、 $O_{nm}$ はStevens演算子<sup>6)</sup>であり $B_{nm}$ はその係数である。結晶場解析の目標は実験データから $B_{nm}$ を決めることにある。最も低次の $O_{20}$ ( $=3J_z^2 - J(J+1)$ )項が既に $|J=5/2, J_z\rangle$ の6重縮退を3つの2重項に分裂させることは自明である。さらに、この2重項は時間反転対称性で要請されるKramers 2重項であるため、これ以上は(時間反転を破らない限り)分裂しない。従って、他のパラメータが有限になった場合も分裂数は変化せず分裂状態のエネルギー(固有エネルギー)と波動関数(固有関数)のみが変化すると考えられる。

さて、この固有関数を $|n\rangle$ とすると中性子非弾性散乱断面積は、

$$S(Q, \hbar\omega)_{inel} = \frac{2}{3} \left[ \frac{1}{2} g_{Jmag}(Q) \right]^2 \frac{N\hbar\omega}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \times \sum_{nm\alpha} b_{nm}^\alpha P_{nm}(\hbar\omega; \hbar\omega_{nm}, \Gamma_{nm}).$$

$$b_{nm}^\alpha = \frac{2e^{-E_n/k_B T} |\langle n | J^\alpha | m \rangle|^2}{Z (E_m - E_n)} \quad (m \neq n),$$

$$b_{nn}^\alpha = \frac{e^{-E_n/k_B T} |\langle n | J^\alpha | n \rangle|^2}{Z k_B T} \quad \text{otherwise,}$$

で与えられる。ここで、 $Z$ は分配関数、 $k_B$ はボルツマン定数、 $P_{nm}$ は $n, m$ 状態間の遷移のピーク形を表す関数である。図3には実験で観測された磁気励起スペクトルの温度変化を示す。対称性の考察に整合して低温で2つの非弾性散乱ピークが観測されている。この散乱を説明するように結晶場パラメータを最適化した結果が図中の実線で示された計算強度である。最適化で求めたパラメータは $B_{20}=6.34$  K,  $B_{40}=-1.84$  K,  $B_{44}=10.1$  K,  $B_{4-4}=-2.8$  Kであった(ただし、 $B_{20}$ は磁化過程から決められた)。

### 4.2 非反転対称下の強磁性マグノン励起

結晶場分裂は局所的な励起であるが故に理解し

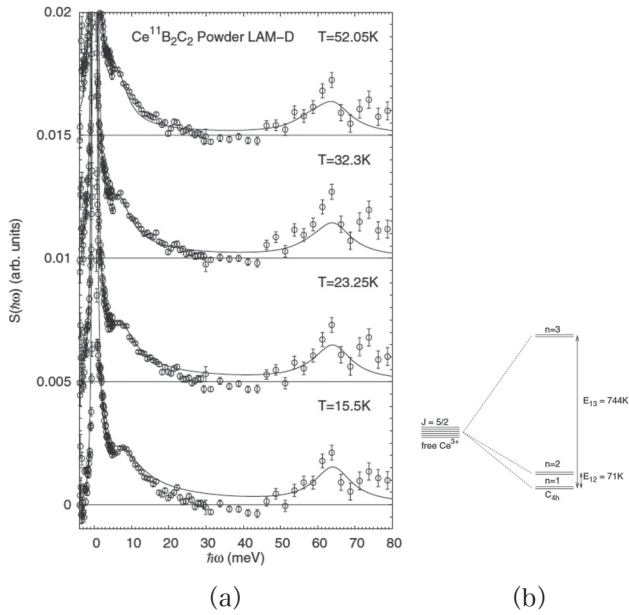


図3 (a) CeB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> の非弾性散乱スペクトルと、(b) そこから決定された分裂様式<sup>5)</sup>。

やすいという利点があるが、中性子散乱の利点の一つである波数依存性が有効に利用されていない。波数依存性は物質中の協力的な現象がもたらす極めて重要な情報であるため、最も簡単な例として強磁性体のマグノン励起を題材に中性子非弾性散乱がどのように協力的磁気励起を観測するかを概観する。

等方的強磁性体の秩序状態での低エネルギー磁気励起はスピンの揺らぎが波となって物質中を伝わる、いわゆるマグノン（スピン波）励起で与えられる。この励起は波数ベクトル  $q$ 、および振動数  $\omega$  で特徴付けられる波であり、実空間中では以下のように与えられる。

$$S_i^x(t) \simeq A \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t),$$

$$S_i^y(t) \simeq A \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t),$$

ここで、 $S_i$  は  $i$  サイトのスピンのベクトル、 $A$  はスピン波の振幅である。スピン波の振動数  $\omega$  は波数  $q$  に依存し、分散関係と呼ばれる。等方的強磁性体では  $\hbar\omega(q) = Dq^2$  となることが良く知られている。

さて、我々は最近反転対称性の欠如した MnSi 単結晶の磁場誘起強磁性相の低エネルギー磁気励起を測定した<sup>7)</sup>。反転対称性が無い場合、 $\hbar\omega(q)$

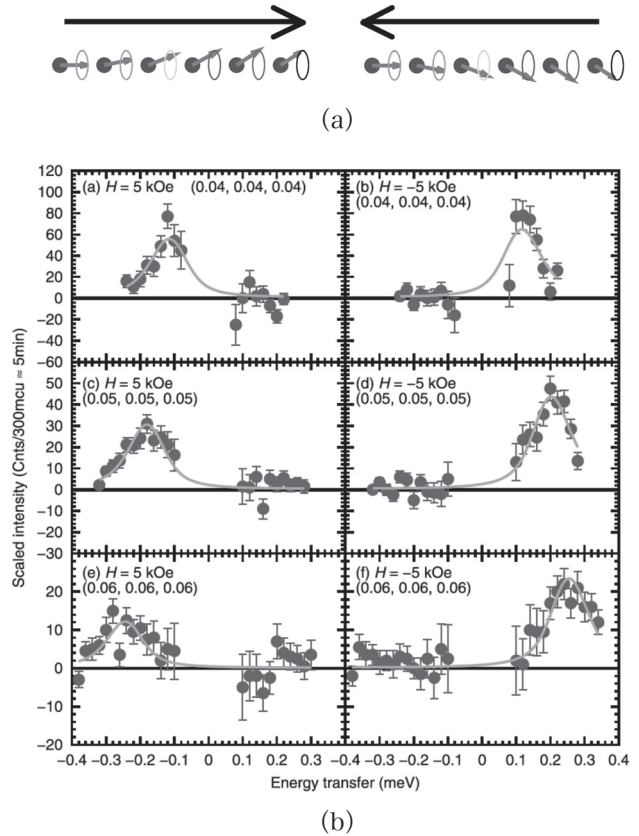


図4 (a) 左右に進むマグノンの模式図。(b) MnSi の強磁性相中の小角非弾性散乱スペクトル。磁場は散乱ベクトルに平行もしくは反平行に配置<sup>7)</sup>。

$\neq \hbar\omega(-q)$  が許されるため、分散関係は  $q$  に対して非対称になることが予想される。図4に実験で得られた非弾性散乱スペクトルを示す。図より分かるとおり、マグノン励起は  $\hbar\omega < 0$  (または、磁場方向によっては  $\hbar\omega > 0$ ) の領域にのみ観測されており、一見詳細釣り合いを満たさないように見える。この励起は、反転心の欠如した系の詳細釣り合い（反転心が無い場合、詳細釣り合いは  $\hbar\omega \rightarrow -\hbar\omega$ ,  $q \rightarrow -q$  に対して成立）を如実に反映しており、分散関係が非対称であることを強く示唆する。実際、 $q$  を変えて測定した非弾性散乱スペクトルから求めた分散関係は図5のようになったが、これは  $q$  に対して非対称である。

このような非対称な分散関係は素励起に対する反転対称性の欠如の効果として興味深いものである以上に、結晶中で反対方向に進行するマグノンが異なる位相速度を持つという意味で、ある種のマグノン整流効果と言える。実際マイクロ波励起ではマグノンの非相反な伝搬が確認されており、

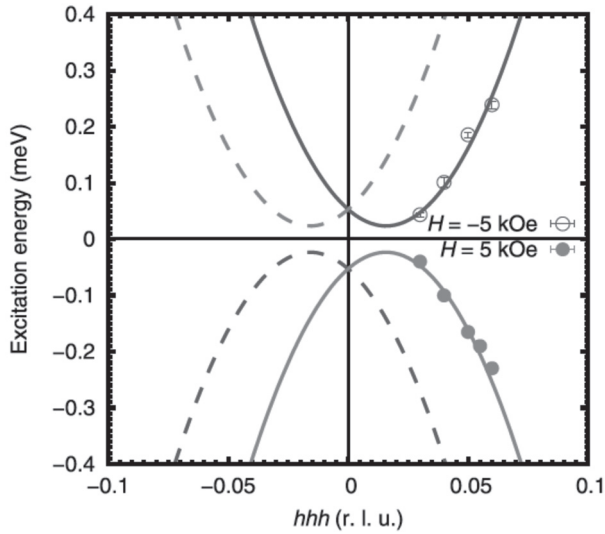


図5 実験的に求められたMnSi強磁性相中の非対称なマグノン分散関係<sup>7)</sup>.

スピントロニクス観点からも大きな興味を持たれる。

### 5. おわりに

本稿では中性子非弾性散乱についてその原理、測定方法から2種の磁気非弾性散乱に関する実例までを駆け足で解説した。中性子非弾性散乱は、例えば結晶構造解析等とは異なり、解析手法として確立したソフトウェアパッケージがある訳ではなく、研究者の力量に依存する部分が極めて大きい。このような現状を打開し、非弾性散乱スペク

トルからある程度の情報が誰でも得られるようになった暁には極めて強力な手段として活用されると期待される。

### 謝 辞

本稿で紹介した2例に関しては文献に記す多くの共著者の皆様との共同研究の成果です。ここに深く御礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) S. W. Lovesey, Theory of neutron scattering from condensed matter (Oxford University Press, Oxford, 1984).
- 2) J. A. Rodriguez, D. M. Adler, P. C. Brand, C. Broholm, J. C. Cook, C. Brocker, R. Hammond, Z. Huang, P. Hundertmark, J. W. Lynn, N. C. Maliszewskyj, J. Moyer, J. Orndorff, D. Pierce, T. D. Pike, G. Scharfstein, S. A. Smee and R. Vilaseca, Meas. Sci. Technol. **19**, 034023 (2008); M. Kempa, B. Janousova, J. Saroun, P. Flores, M. Boehm, F. Demmel and J. Kulda, Physica B **385-386**, 1080 (2006).
- 3) F. Mezei, Z. Phys. **255**, 146 (1972).
- 4) B. Alefeld, T. Springer and A. Heidemann, Nucl. Sci. and Eng. **110**, 84 (1992).
- 5) I. Nakanowatari, R. Morinaga, T. Onimaru and T. J. Sato, Phys. Rev. B **76**, 184427 (2007).
- 6) M. T. Hutchings, Solid State Physics, Vol. 16, p. 227 (Academic Press, New York, 1964).
- 7) T. J. Sato, D. Okuyama, T. Hong, A. Kikkawa, Y. Taguchi, T. Arima and Y. Tokura, Phys. Rev. B **94**, 144420 (2016).