

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月28日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21654039

研究課題名（和文） 磁気散乱中性子線ホログラフィーの確立

研究課題名（英文） Establishment of magnetic scattering neutron holography

研究代表者 林 好一 (Kouichi Hayashi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20283632

研究成果の概要（和文）：原子分解能中性子線ホログラフィーは、特定核の周りの三次元核イメージを提供できる手法である。本手法は、水素原子周辺の可視化や磁気構造イメージができるという面で、局所構造解析を新たな次元にシフトできる可能性を秘めている。ここでは、磁気散乱中性子線ホログラフィーの確立のための基礎研究として、PdH 単結晶の中性子線ホログラムの測定を行った。得られたホログラムから再生を行ったところ、Pd と H の散乱長の正負を反映し、原子像も正と負のコントラストを持って再生されることが分かった。

研究成果の概要（英文）：Atomic resolution holography with neutrons offers 3D nucleus images around specific nuclei. This method will explore a new stage of local structure analysis, such as environmental structure around hydrogen or local magnetic structure, which cannot be obtained by other methods. As a fundamental study toward neutron scattering holography, we have measured neutron hologram of PdH single crystal. The resulted nucleus images of Pd and H exhibit minus and plus amplitudes, respectively, reflecting sign of the scattering lengths of Pd and H.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	0	1,400,000
2010年度	600,000	0	600,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	270,000	3,170,000

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：物性 I

キーワード：X線・量子線

1. 研究開始当初の背景

元素選択的局所構造解析技術として、X線をプローブとしたX線吸収微細構造法(XAFS)や電子線をプローブとした電子エネルギー損失分光法(EELS)が有名である。しかしながら、中性子線による同等の手法は存在しない。一方、より informative な三次元局所構造を議論できる手法として、近年、蛍光

X線ホログラフィーや光電子ホログラフィーなどの原子分解能ホログラフィー技術が注目されている。この手法は、中性子線に対しても転用でき、しかも中性子線固有の散乱を利用することにより、独自の局所構造に関するサイエンスを展開できる。原子分解能ホログラフィーに有用な中性子線散乱の特徴として、水素核からの大きな非干渉性散乱と、

核散乱と同程度の振幅の磁気散乱がある。このような特徴を利用すれば、蛍光X線ホログラフィーや光電子ホログラフィーでは不可能であった水素周辺の局所構造や、磁性材料における局所的磁気構造を実空間像として再生させることが可能となる。

ホログラフィーは、一般的な写真技術と異なり、散乱波の位相を計測することによる三次元的な物体の撮像技術のことを指す。1948年に、ハンガリーのGaborによって発明され、1960年代にレーザーの出現とともに、急速に進歩していった。原子分解能ホログラフィーの概念は、1986年にSzökeが、試料まわりに形成される光電子や蛍光X線の強度分布として提唱した。その後、光電子ホログラフィー及び蛍光X線ホログラフィーのデモンストレーションは、それぞれ、1990年及び1996年に行われた。

中性子線ホログラフィーの研究に関しては、2001年にハンガリーのCserらによって、その実行可能性について理論的な研究が行われ、同じ年にカナダのChalk Riverの原子炉を用いて最初のデモンストレーションがSurらによって行われた。Cserらは現在も、中性子線ホログラフィーの研究を精力的に進めている。一方、筆者等は十数年に亘り蛍光X線ホログラフィーの研究を行い多くの成果を上げてきたが、近年、中性子線ホログラフィーの高い実力に着目し研究を開始した。本稿では、中性子線ホログラフィーの原理と国内初の成果、そして将来展望について述べる。

2. 研究の目的

ここでは、磁気散乱によるホログラムの記録を行い、磁気モーメントを有する原子の再生を試みる。中性子線ホログラフィーには、特定の核種から発生する非干渉性散乱による中性子線(X線ホログラフィーの蛍光X線に相当)の干渉を利用し、試料周りの中性子線の強度分布を測定するノーマル法と、入射中性子線の干渉を利用し、特定種の核から放出される即発 γ 線や非干渉性散乱強度の入射方位依存性として測定するインバース法がある。ここでは、即発 γ 線を利用できるインバース法を用い、磁気散乱中性子線ホログラフィーの実験を試みる。試料として、磁区を揃えた強磁性物質の単結晶を作製し、JRR3の単色偏極中性子線を用いてホログラムの測定を行う。磁気散乱は磁気モーメントの方位依存性が影響するために、同じ試料でも磁化方位を反転させた場合、異なるホログラムが得られる。本研究は、磁化反転前後または相転移前後におけるホログラムパターン及び再生像を注意深く解析し、核散乱及び磁気散乱に起因するシグナルを選別することと、それに基づき特定元素周辺の磁性構造を決

定することを目的とする。

しかしながら、この目的は震災の影響があり、期間内に達成することは叶わなかった。従って、ここでは、その前段の基礎研究として行った、PdH単結晶の中性子線ホログラムの結果について詳細に述べることにする。

3. 研究の方法

(1) 実験配置

ホログラムの測定法は、ノーマルモードとインバースモードの場合で若干異なる。ノーマルモードでは、試料周りに放出される非干渉性散乱の空間強度分布を測定する。最初のSurらの中性子線ホログラフィーの実験は、図1(a)に示されるような実験配置で行われた。試料表面を入射中性子線に対し垂直になるように配置し、 ϕ と θ_2 を二次元的にスキャンすることによってホログラムの測定を行う。 ϕ と θ_2 の角度範囲は広く、通常、 $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ と $0^\circ \leq \theta_2 \leq 80^\circ$ である。この方法はシングルカウンターを角度スキャンする方法であるが、入射中性子線の強度はX線などと比べて極めて弱いこともあり効率が悪い。そこで、我々は東海村の原研三号炉(JRR-3)に東北大金研が設置した粉末回折装置(HERMES)の150本 ^3He カウンターを用いた実験配置の構築を行った。図1(b)は、その実験配置の概略図で

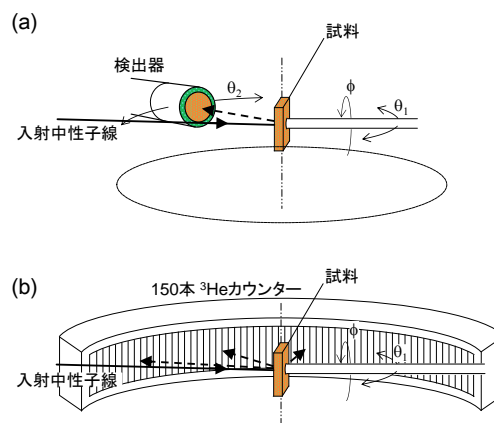


図1 (a)シングルカウンターを用いた場合と(b)150本 ^3He カウンターを用いた場合のホログラム測定の実験配置

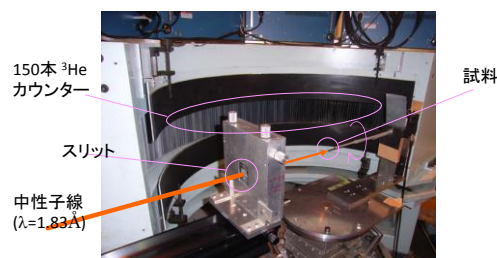


図2 150本 ^3He カウンターを用いたホログラム測定システムの写真。

あり、図2は、実際の写真である。この方法を用いれば、原理的に二桁以上測定効率が良くなる。もっと、測定効率を上げようと思えば、二次元検出器を用いれば良い。

次にインバースモードの説明を行う。インバースモードの場合は、試料の方位を変えたときの、非干渉性散乱や即発 γ 線の強度変化を測定すれば良い。再び、図1(a)を用いて説明するが、 ϕ と θ を二次元的にスキャンすることによってホログラム測定を行う。検出器は、非干渉性散乱中性子と γ 線によって変更する必要がある。なるべく大きな立体角で検出することが、強度も稼げて理想的である。このため、検出器は、試料に近づけられるだけ近づけると良い。

(2) データ処理

図3(a)に示すのは、PdH_{0.78}単結晶の周りに散乱される中性子線の強度分布 $I(\theta, \phi)$ の生データである。 ϕ 方向に筋のように見えるパターンは、試料を支える棒(アルミニウム製)からの回折であり、 $\theta=39^\circ$ または 72° において、 ϕ に対し 90° おきに観測される強い線状のパターンは、PdH_{0.78} 単結晶からの回折である。これらの Bragg 反射に伴うパターンは、基本的にホログラムとは、関係ないために除去した。その処理の後、バックグラウンドの強度 $I_0(\theta, \phi)$ を評価し、 $\chi(\theta, \phi) = (I - I_0) / I_0$ の式を用いて、図4(b)に示す強度変調を求めた。このパターンからは、 $\theta=80^\circ$ 付近に比較的強いスポットが 90° おきに観測され、このような散漫パターンに対しても、試料の4回対象性が確認できた。しかしながら、 χ において1%以下の振幅を抽出しなければならないホログラフィーの解析において、1ピクセルあたりのカウント数が250では少なすぎるために、図3(b)のデータでは、これ以上のデータ処理は困難であった。従って、結晶の対象性を用いて対象操作処理を行った。ここでは、図3(a)において、PdH_{0.78} からの Bragg 回折のパターンが観測されているために、試料の結晶方位が確認できる。図3(c)に、対象操作処理を行った後のパターンを示す。この操作によ

り、見かけ上は、1ピクセルあたりのカウント数が2000程度の統計精度となる。

ここで表示されるパターンは、数%の振幅を持ち、本来0.1%程度の振幅しか持たないホログラムとは言い難い。これは次章にて詳細に説明するが、熱散漫散乱によるものである。Cserらも同じ試料を用いホログラム測定を行っているが、この点については触れられていない。

4. 研究成果

前章で、強い熱散漫散乱が観測されたことが明らかになったため、同 PdH_{0.78} 単結晶試料に対し、クライオストリームを用い 100K に冷却し、ホログラム測定を行った。この試料冷却により、熱散漫散乱によるパターンは減衰する筈である。図4(a), (d)は、試料温度が室温及び100Kの場合の PdH_{0.78} 試料周りに発せられる中性子線強度の二次元分布である。室温のデータは、図3(c)と基本的に同じであるが、ここでは、ノイズを抑えるためにローパスフィルター処理を行った。熱散漫散乱によるパターンは、室温のデータである図4(a)において最も強く観測される。特に目立つパターンとして、 $\theta=80^\circ$ 及び $\theta=50^\circ$ 付近において、それぞれ4つのスポットが観測される。一方、試料を100Kまで冷却した場合、 $\theta=80^\circ$ 付近のスポットの強度が減少していることが分かる。全体としての熱散漫散乱パターンも、100Kにまで冷却することにより減衰しており、試料冷却が熱散漫散乱を抑えるのに、効果的であることが分かる。

次に散漫散乱の理論的検証を行った。計算には、以下の式を用いた。

$$I_{diff} = \frac{I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i \exp(-M_i) b_j^* \exp(-M_j) \times \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] [\exp(k^2 \langle u_i u_j \rangle) - 1] \quad (3)$$

図4(b)及び(e)が計算された結果であるが、それぞれ用いているモデルが異なる。図4(b)のパターンは、PdH中のPdのみが調和振動し、Hは非調和振動していると仮定した計算である。(図4(c)がそのモデルである。)図4(a)

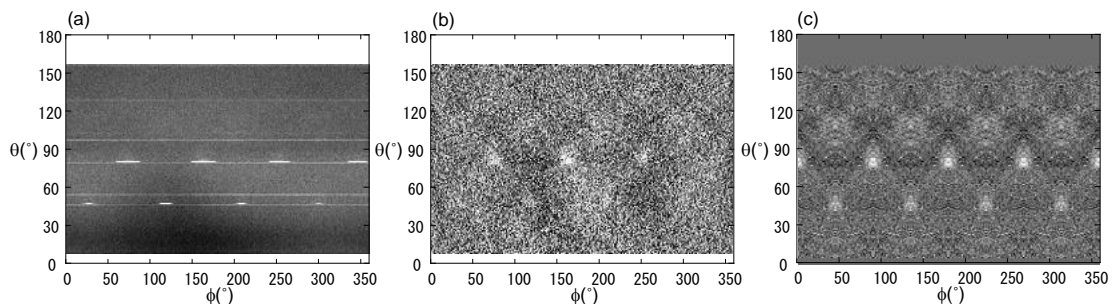


図3 PdH_{0.78}単結晶周りの中性子の強度変化。(a): 生データ。(b): (a)からブラッグピークを取り除いたもの。(c): (b)に対し4回対象操作を行ったもの。

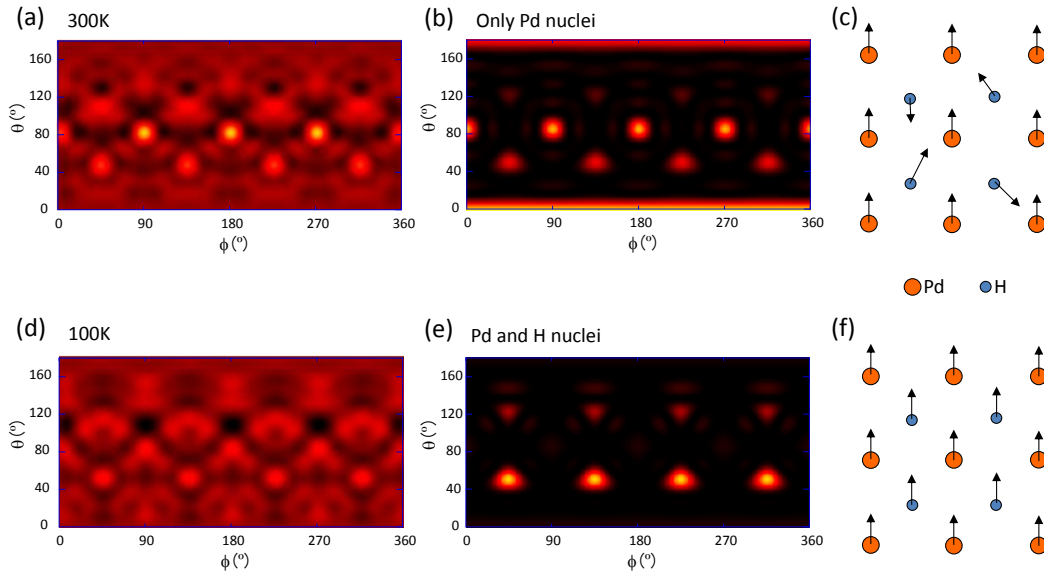


図4 室温及び100K冷却時のPdH_{0.78}単結晶周りの中性子の強度変化. (a):室温時の実験値. (b):Pd調和振動のみを考慮した熱散漫散乱パターン計算結果. (c):(b)の原子振動モデル. (d):100K時の実験値. (e):Pd及びHの調和振動を考慮した熱散漫散乱パターン計算結果. (f):(e)の原子振動モデル.

と(b)はパターンが非常によく一致していることから、Pd中のHが不規則に振動、もしくは動き回っていることがよくわかる. 一方、図4(e)のパターンは、PdとHが両者とも調和振動していると仮定した散漫散乱のパターンである. この結果から、低温時に、PdとHが化学的に結合していることが分かる. (図4(f)がそのモデルである.)

この計算によって得られた散漫散乱のパターンを、実測の中性子線の強度変化(図4(a)もしくは図4(d))から差し引くことによって純粋なホログラムパターンが得られ

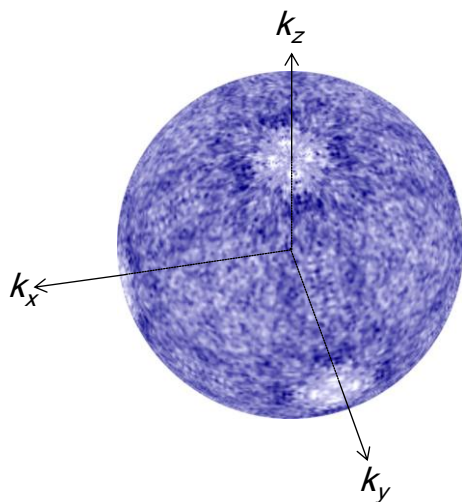


図5 PdH_{0.78}の純粋なホログラムパターン. ホログラムパターンは波数空間で表示してある.

る. 図5は、その結果得られたホログラムパターンである. ホログラムパターンは、蛍光X線ホログラフィーのものよりノイズであり、はっきりとしたコッセル線も観測できない. データがノイズな理由は、原子炉からの単色中性子線の強度の弱さにある. その毎秒あたりの中性子線の数は、放射光からの単色X線の光子数に比べ数桁少ない. このため、数日間の測定時間を持ってしても、ホログラムパターンとして視認できない.

原子分解能ホログラムにおける原子像再生法として、一般的にHelmholtz-Kirchhoffの式と呼ばれるフーリエ変換的なアルゴリズムを用いる. $\chi(\mathbf{k})$ をホログラムの振幅とすると、Helmholtz-Kirchhoffの式は次式で表される.

$$U(\mathbf{r}) = \iint e^{-k \cdot r} \chi(\mathbf{k}) d\sigma \quad (4)$$

式(3)を用い、理論的に計算した散漫散乱のパターンを、図5(d)のパターンから差し引いたデータより、実空間像の再生をフーリエ変換により行った. 図6は、測定したホログラムから、フーリエ変換によって再生した核のイメージである. ここで再生した像は、フーリエ変換の実部だけを表示したものであるが、この方法で表示すると、各々の核の中性子線に対する散乱振幅を反映した核イメージが得られる. ここでは、Pd位置にはプラスでH位置にはマイナスのピークとして表示される. これは散乱長が、PdではプラスでHではマイナスであることに起因する. このように、水素と他の各種の像を選別するという上でも、中性子線ホログラフィーによる水素吸

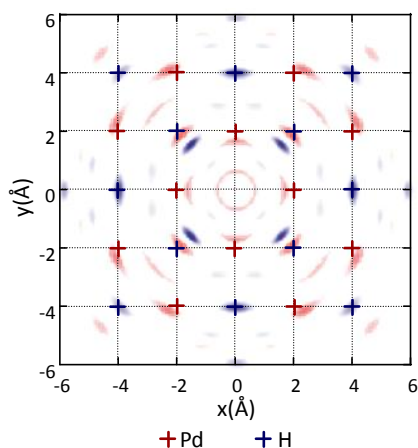


図6 H周りのPdH_{0.78}の原子像。赤と青の原子像が、それぞれ、フーリエ変換後の実部のマイナスとプラスを示す。

蔵材料のキャラクタリゼーションは、大変有用である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① 林 好一、「原子分解能中性子線ホログラフィー」、日本中性子科学会誌「波紋」Vol.21, No.3 (2011) 156-159. 査読あり

② T. Yamamoto, K. Hayashi and T. Shishido, “Ni₂MnAl single crystals for magnetic scattering neutron holography”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 9 (2011) 331-333. 査読あり、DOI: 10.1380/ejssnt.2011.331

③ K. Ohoyama, K. Hayashi, and H. Hiraka, “Importance of Neutron Scattering for Materials Science: Expectations on Magnetic Holography”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 9 (2011) 422-425. 査読あり、DOI: 10.1380/ejssnt.2011.422

[学会発表] (計1件)

① 林 好一、1 スキャン多波長中性子線ホログラフィーによる高精度磁気構造イメージング、量子ビームを用いた物質・生命科学の新展開 I. 東北大とKEKの連携を礎として、2011年12月21日、仙台市 東北大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ:

<http://sites.google.com/site/atomichology/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 好一 (HAYASHI KOICHI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 20283632

(2) 研究分担者

宍戸 統悦 (SHISHIDO TOETSU)
東北大学・金属材料研究所・技術補佐員
研究者番号: 50125580

大山 研司 (OHOYAMA KENJI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 60241569

山本 篤史郎 (YAMAMOTO TOKUJIRO)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 40334049