

JAERI - M

84-121

液体四塩化炭素についての飛行時間法
中性子回折

1984年7月

坂本 正誠

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷㈱

液体四塩化炭素についての飛行時間法中性子回折

日本原子力研究所東海研究所物理部

坂本正誠

(1984年6月5日受理)

原研リニャックによるパルス中性子を使って測定した中性子回折像を、四塩化炭素の分子構造模型から予想される散乱関数式で最小二乗法によるフィッティングを行った。結果として炭素と塩素、塩素相互の原子間距離として夫々 $1,742 \text{ \AA}$, $2,816 \text{ \AA}$ の値を得た。

TOF Neutron Diffraction on Liquid CCl_4

Masanobu Sakamoto

Department of Physics, Tokai Research Establishment, JAERI.

(Received June 5, 1984)

TOF neutron diffraction patterns on liquid CCl_4 have been observed by using the JAERI electron linac. They have been analyzed by the least-squares method to find intramolecular distances in CCl_4 molecule. The obtained results are 1.742 Å and 2.816 Å for C-Cl and Cl-Cl atom pairs respectively.

KeyWords : CCl_4 , Liquid, Linac, Neutron Diffraction,
Least-Squares Method, Intramolecular Distances,
Time-of-flight Method

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	1
3. データ処理	2
4. モデル解析	3
5. まとめ	5
参考文献	6

Contents

1. Introduction	1
2. Experiments	1
3. Data procedures	2
4. Model analysis	3
5. Conclusive remarks	5
References	6

1. はじめに

電子リニャックによるパルス中性子を使った飛行時間法中性子回折の特徴は散乱ベクトル $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (θ は反射角の半分, λ は中性子波長) の値で大きな領域まで測定できるところにある。特に四塩化炭素のような分子性液体では、液体中での分子の内部構造の反映する Q の大きな領域での測定が必要とされ、期待されるところである。

リニャックにより発生させた高エネルギーのパルス状中性子を、中性子回折に適当な熱中性子のエネルギー (数 10 meV) まで下げるには減速材を使用する。今回の場合は板状ポリエチレンを使用した。この減速材の形状、厚さ、中性子吸収材 (例えばカドミウム板) の組合せにより、利用する熱中性子の波長分布、パルスの型をある程度選択することができる。又中性子がパルス状であることを利用した飛行時間法は広いエネルギー (又は波長) 範囲の中性子を同時に測定することができ、広範囲の Q 領域の測定に都合のよい条件をそなえている。¹⁾

原研の電子リニャックによる中性子回折の仕事としては、当初ニッケル粉末について行われ、プロファイル・フィッティングの手法で解析した。²⁾ 多結晶を試料とした測定は、その外に二弗化鉛の高温相と低温相の構造解析を行い、中間報告をまとめているところである。一方イオン性液体のチオシアン酸カリウム、非晶質の三酸化ウランについて測定、解析を進めたが、データー処理に問題があり、当面その方式の確立のため、分子構造のよく知られている四塩化炭素について測定と解析を行った。

四塩化炭素の分子は炭素を中心として4つの塩素によって囲まれ、四面体を形成していることは、多くの研究者^{3~8)} によって明らかにされている。 Q の大きな領域での散乱関数は分子内相関関係が大きな役割りを演じており、分子間相関の影響は少くなっている。そこで Q の大きな領域で既に明かにされている分子内構造で説明できるようなデーター処理手法を求めるのがこの仕事の目的である。

2. 実 験

測定は原研の電子リニャックを使って行った。中性子回折装置の概略は Fig. 1 に示した。電子リニャック、中性子発生用ターゲット、減速材、回折装置の性能、仕様など実験条件については Table 1 にまとめて示す。

中性子回折測定の変数となる散乱にともなう中性子の運動量変換量 Q の分解能は角度 θ 、飛行時間 t 、飛行距離 L の不確定要素から次式で求められる。

$$\Delta Q / Q = [(\cot \theta \cdot \Delta \theta)^2 + (\Delta t / t)^2 + (\Delta L / L)^2]^{1/2}$$

Table 1 に示した実験条件をこの式に入れてみると全体的分解能が計算される。式中で時間

1. はじめに

電子リニャックによるパルス中性子を使った飛行時間法中性子回折の特徴は散乱ベクトル $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (θ は反射角の半分, λ は中性子波長) の値で大きな領域まで測定できることにある。特に四塩化炭素のような分子性液体では、液体中での分子の内部構造の反映する Q の大きな領域での測定が必要とされ、期待されることである。

リニャックにより発生させた高エネルギーのパルス状中性子を、中性子回折に適当な熱中性子のエネルギー (数 10 meV) まで下げるには減速材を使用する。今回の場合は板状ポリエチレンを使用した。この減速材の形状、厚さ、中性子吸収材 (例えばカドミウム板) の組合せにより、利用する熱中性子の波長分布、パルスの型をある程度選択することができる。又中性子がパルス状であることを利用した飛行時間法は広いエネルギー (又は波長) 範囲の中性子を同時に測定することができ、広範囲の Q 領域の測定に都合のよい条件をそなえている。¹⁾

原研の電子リニャックによる中性子回折の仕事としては、当初ニッケル粉末について行われ、プロファイル・フィッティングの手法で解析した。²⁾ 多結晶を試料とした測定は、その外に二弗化鉛の高温相と低温相の構造解析を行い、中間報告をまとめているところである。一方イオン性液体のチオシアン酸カリウム、非晶質の三酸化ウランについて測定、解析を進めたが、データ処理に問題があり、当面その方式の確立のため、分子構造のよく知られている四塩化炭素について測定と解析を行った。

四塩化炭素の分子は炭素を中心として4つの塩素によって囲まれ、四面体を形成していることは、多くの研究者^{3~8)} によって明らかにされている。 Q の大きな領域での散乱関数は分子内相関関係が大きな役割を演じており、分子間相関の影響は少くなっている。そこで Q の大きな領域で既に明かにされている分子内構造で説明できるようなデータ処理手法を求めるとこの仕事の目的である。

2. 実 験

測定は原研の電子リニャックを使って行った。中性子回折装置の概略は Fig. 1 に示した。電子リニャック、中性子発生用ターゲット、減速材、回折装置の性能、仕様など実験条件については Table 1 にまとめて示す。

中性子回折測定の変数となる散乱にともなう中性子の運動量変換量 Q の分解能は角度 θ 、飛行時間 t 、飛行距離 L の不確定要素から次式で求められる。

$$\Delta Q / Q = \{ (\cot \theta \cdot \Delta \theta)^2 + (\Delta t / t)^2 + (\Delta L / L)^2 \}^{1/2}$$

Table 1 に示した実験条件をこの式に入れてみると全体的分解能が計算される。式中で時間

分解能 $\Delta t/t$ と距離の分解能 $\Delta L/L$ は夫々 0.01 程度におさえられるが、角度分解能は $\cot \theta$ の影響が大きく、特に低角度では、全体の分解能はほとんど角度分解能で決ってしまう。計算の結果は Table 2 に示す値になる。分子性液体では液体としての構造の反映するのは $Q = 0 \sim 7 \text{ \AA}^{-1}$ 位のところであり、分子内構造は 5 \AA^{-1} 以上のところに反映される。Table 2 からわかるように反射角 90° 、 150° の場合分子内構造を調べるのに適している。

四塩化炭素の液体試料は内径 21 mm、肉厚 1 mm の石英管に入れて使用した。又直径 15 mm の非干渉性散乱体であるバナジウム棒を標準試料として用い、入射中性子のスペクトルの測定を行い、測定値の規格化処理を行うのに使用した。測定は四塩化炭素を石英容器に入れたものと、石英の空容器、バナジウム棒について、試料交換機により、短時間繰り返し測定を行った。1 回の測定は 8 分から 13 分位であり、全測定時間は夫々約 10 時間位である。散乱角は 90° と 150° でを行い、散乱中性子の飛行時間分析には、東芝製 U-200 計算機を使用した。反射角 90° 、 150° 夫々について、石英管に入れた四塩化炭素、空の石英容器、バナジウムで測定した回折像を Fig. 2, Fig. 3 に示す。夫々の図で縦軸は中性子数で横軸は時間巾 6.4 microsec の単位で測定した中性子の飛行時間である。飛行時間 t と前述の Q との関係は次の式で示される。中性子速度 v は

$$v (\text{m/sec}) = L (\text{m}) / t (\text{sec})$$

で測定される。L は飛行距離である。

$$\lambda (\text{\AA}) = h / mV = 3956.03 / v (\text{m/sec})$$

h はプランク定数、 m は中性子質量である。次に

$$Q (\text{\AA}^{-1}) = 4 \pi \sin \theta / \lambda (\text{\AA})$$

で変換される。

3. データ処理

石英容器に入れた四塩化炭素についての測定結果には四塩化炭素による散乱部分と石英容器による散乱部分とが重なっている。したがって空の石英容器による測定結果を使って差し引きをする必要がある。又夫々の測定結果には入射中性子のスペクトルがかかっているので、バナジウムで測定したスペクトルで割算をしなければならない。これら 3 つの測定結果を I_s 、 I_c 、 I_v とし、夫々を規格化するために入射中性子モニター計数値を夫々 M_s 、 M_c 、 M_v とする。また入射および反射中性子が試料の中を通るとき吸収される効果は中性子の波長に依存しているので、それぞれの波長について補正が必要である。補正の仕方は Paalman と Ping⁹⁾ の方法を参考として、反射角一定で波長が変る測定法に応用した。吸収補正に用いた吸収断面積、および吸収係数は Table 3 に示した。

吸収効果の計算は、バナジウム棒の場合は散乱体と吸収体は同じであるが、試料については容器による吸収効果もとり入れなければならない。又空容器については、測定結果に対して容器自

分解能 $\Delta t/t$ と距離の分解能 $\Delta L/L$ は夫々 0.01 程度におさえられるが、角度分解能は $\cot \theta$ の影響が大きく、特に低角度では、全体の分解能はほとんど角度分解能で決ってしまう。計算の結果は Table 2 に示す値になる。分子性液体では液体としての構造の反映するのは $Q = 0 \sim 7 \text{ \AA}^{-1}$ 位のところであり、分子内構造は 5 \AA^{-1} 以上のところに反映される。Table 2 からわかるように反射角 90° , 150° の場合分子内構造を調べるのに適している。

四塩化炭素の液体試料は内径 21 mm, 肉厚 1 mm の石英管に入れて使用した。又直径 15 mm の非干渉性散乱体であるバナジウム棒を標準試料として用い、入射中性子のスペクトルの測定を行い、測定値の規格化処理を行うのに使用した。測定は四塩化炭素を石英容器に入れたものと、石英の空容器、バナジウム棒について、試料交換機により、短時間繰り返し測定を行った。1 回の測定は 8 分から 13 分位であり、全測定時間は夫々約 10 時間位である。散乱角は 90° と 150° で行い、散乱中性子の飛行時間分析には、東芝製 U-200 計算機を使用した。反射角 90° , 150° 夫々について、石英管に入れた四塩化炭素、空の石英容器、バナジウムで測定した回折像を Fig. 2, Fig. 3 に示す。夫々の図で縦軸は中性子数で横軸は時間巾 6.4 microsec の単位で測定した中性子の飛行時間である。飛行時間 t と前述の Q との関係は次の式で示される。中性子速度 v は

$$v (\text{m/sec}) = L (\text{m}) / t (\text{sec})$$

で測定される。L は飛行距離である。

$$\lambda (\text{\AA}) = h / mV = 3956.03 / v (\text{m/sec})$$

h はプランク定数、 m は中性子質量である。次に

$$Q (\text{\AA}^{-1}) = 4\pi \sin \theta / \lambda (\text{\AA})$$

で変換される。

3. データ処理

石英容器に入れた四塩化炭素についての測定結果には四塩化炭素による散乱部分と石英容器による散乱部分とが重なっている。したがって空の石英容器による測定結果を使って差し引きをする必要がある。又夫々の測定結果には入射中性子のスペクトルがかかっているのを、バナジウムで測定したスペクトルで割算をしなければならない。これら 3 つの測定結果を I_s, I_c, I_v とし、夫々を規格化するために入射中性子モニター計数値を夫々 M_s, M_c, M_v とする。また入射および反射中性子が試料の中を通るとき吸収される効果は中性子の波長に依存しているので、それぞれの波長について補正が必要である。補正の仕方は Paalman と Ping⁹⁾ の方法を参考として、反射角一定で波長が変る測定法に応用した。吸収補正に用いた吸収断面積、および吸収係数は Table 3 に示した。

吸収効果の計算は、バナジウム棒の場合は散乱体と吸収体は同じであるが、試料については容器による吸収効果もとり入れなければならない。又空容器については、測定結果に対して容器自

身による吸収の外に、中に試料が入っていることを想定して、その効果もとり込まなければならない。四塩化炭素試料が石英容器に入っているもの、空容器、バナジウム夫々についての吸収の効果 A_s, A_c, A_v を Fig. 4 に示す。 $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$ に対して、 $A_s = 0.23$, $A_c = 0.42$, $A_v = 0.67$ となるが、これらの値は実験条件としては良くない。夫々 0.8 以上にはとどめるべきであろう。有効な中性子強度の不足によるものであるが、試料の吸収断面積が大きい上に、量が多かったことによる。

測定された I_s, I_c, I_v を夫々モニター計数值 M_s, M_c, M_v で割り、その上吸収補正項 A_s, A_c, A_v で補正する。これらを用いて液体四塩化炭素についての中性子回折像が、微分断面積 (barns/sterad.) で次のように求められる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N_v}{N_s} \cdot \frac{\sigma_v}{4\pi} \cdot \frac{(I_s/M_s)/A_s - (I_c/M_c)/A_c}{(I_v/M_v)/A_v}$$

N_v, N_s はバナジウムおよび試料中の散乱に参与している分子数、 σ_v はバナジウムの非干渉性散乱断面積である。結果は反射角 $90^\circ, 150^\circ$ について夫々 Fig. 5A, Fig. 6A に示す。この図での縦軸は断面積単位であり、横軸は飛行時間から換算した Q の値で示した。

4. モデル解折

四塩化炭素分子は炭素を中心にして4つの塩素が囲み、四面体構造をしている。液体四塩化炭素の1分子に注目してみると、そのまわり数分子は構造をつくり、それ以上離れたところでは一様に分布しているとみなせるので、中性子回折の散乱強度を表す散乱関数 $S(Q)$ は次式で示される。

$$S(Q) = \left\{ b_C^2 + 4b_{Cl}^2 + 8b_C b_{Cl} \frac{\sin(Q \cdot r_{C-Cl})}{Q \cdot r_{C-Cl}} + 12b_{Cl}^2 \frac{\sin(Q \cdot r_{Cl-Cl})}{Q \cdot r_{Cl-Cl}} \right\}$$

+ (液体構造をつくっている近距離分子間の相関)

+ (分子と遠距離の一様分布している分子との相関)

ここで b_C, b_{Cl} は炭素と塩素それぞれの原子の散乱振幅である。 r_{C-Cl}, r_{Cl-Cl} は夫々分子内の炭素原子と塩素原子間の距離と塩素原子相互の距離である。

式の第1項は分子1個当たりの散乱強度に相当し、 Q が大きくなるとこの項だけがきいてくる。 $Q = 0 \sim 7 \text{ \AA}^{-1}$ 位のところに液体の構造に関する情報があり、式の第2項、第3項が関与している。ここでは Q の大きいところ、大体 4 \AA^{-1} 以上のところで第1項についてのみ測定結果と合せてみる。計算に使った式は、原子の熱振動の効果を入れて、デバイ・ワーラー温度因子を加えて次式を使った。

$$S_{cal}(Q) = b_C^2 + 4b_{Cl}^2 + 8b_C b_{Cl} \frac{\sin(Q \cdot r_{C-Cl})}{Q \cdot r_{C-Cl}} \exp(-B_{C-Cl} Q^2)$$

身による吸収の外に、中に試料が入っていることを想定して、その効果もとり込まなければならない。四塩化炭素試料が石英容器に入っているもの、空容器、バナジウム夫々についての吸収の効果 A_s, A_c, A_v を Fig. 4 に示す。 $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$ に対して、 $A_s = 0.23$, $A_c = 0.42$, $A_v = 0.67$ となるが、これらの値は実験条件としては良くない。夫々 0.8 以上にはとどめるべきであろう。有効な中性子強度の不足によるものであるが、試料の吸収断面積が大きい上に、量が多かったことによる。

測定された I_s, I_c, I_v を夫々モニター計数值 M_s, M_c, M_v で割り、その上吸収補正項 A_s, A_c, A_v で補正する。これらを用いて液体四塩化炭素についての中性子回折像が、微分断面積 (barns/sterad.) で次のように求められる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N_v}{N_s} \cdot \frac{\sigma_v}{4\pi} \cdot \frac{(I_s/M_s)/A_s - (I_c/M_c)/A_c}{(I_v/M_v)/A_v}$$

N_v, N_s はバナジウムおよび試料中の散乱に関与している分子数、 σ_v はバナジウムの非干渉性散乱断面積である。結果は反射角 $90^\circ, 150^\circ$ について夫々 Fig. 5A, Fig. 6A に示す。この図での縦軸は断面積単位であり、横軸は飛行時間から換算した Q の値で示した。

4. モデル解折

四塩化炭素分子は炭素を中心にして4つの塩素が囲み、四面体構造をしている。液体四塩化炭素の1分子に注目してみると、そのまわり数分子は構造をつくり、それ以上離れたところでは一様に分布しているとみなせるので、中性子回折の散乱強度を表す散乱関数 $S(Q)$ は次式で示される。

$$S(Q) = \left\{ b_C^2 + 4b_{Cl}^2 + 8b_C b_{Cl} \frac{\sin(Q \cdot r_{C-Cl})}{Q \cdot r_{C-Cl}} + 12b_{Cl}^2 \frac{\sin(Q \cdot r_{Cl-Cl})}{Q \cdot r_{Cl-Cl}} \right\}$$

+ (液体構造をつくっている近距離分子間の相関)

+ (分子と遠距離の一様分布している分子との相関)

ここで b_C, b_{Cl} は炭素と塩素それぞれの原子の散乱振幅である。 r_{C-Cl}, r_{Cl-Cl} は夫々分子内の炭素原子と塩素原子間の距離と塩素原子相互の距離である。

式の第1項は分子1個当たりの散乱強度に相当し、 Q が大きくなるとこの項だけがきいてくる。 $Q = 0 \sim 7 \text{ \AA}^{-1}$ 位のところに液体の構造に関する情報があり、式の第2項、第3項が関与している。ここでは Q の大きいところ、大体 4 \AA^{-1} 以上のところで第1項についてのみ測定結果と合せてみる。計算に使った式は、原子の熱振動の効果を入れて、デバイ・ワラー温度因子を加えて次式を使った。

$$S_{cal}(Q) = b_C^2 + 4b_{Cl}^2 + 8b_C b_{Cl} \frac{\sin(Q \cdot r_{C-Cl})}{Q \cdot r_{C-Cl}} \exp(-B_{C-Cl} Q^2)$$

$$+ 12 b_{cl}^2 \frac{\sin(Q \cdot r_{c-cl})}{Q \cdot r_{c-cl}} \exp(-B_{cl-cl} Q^2)$$

測定結果と合せて、最小二乗法によるフィッティングのためには上式の外バックグラウンドとなる散乱の成分を次式で導入した。

$$I_{bg}(Q) = F_1 + F_2 \{1 - \exp(-BQ^2)\} - F_3 Q^2$$

ここで第1項はQに依存しない一定なバックグラウンドの成分で、非干渉性散乱、多重散乱などが対応する。第2項 F_2 を含む項はデバイ・ワーラー効果で干渉性散乱強度の減少する分に相当するバックグラウンドで、Qが増加すると共に増大する成分である。 F_3 を含む第3項は、原子質量の有限なことから散乱にともなう反跳効果を取り入れた補正項である。

上記 $S_{cal}(Q)$ と $I_{bg}(Q)$ を用いて、計算に使った式は

$$I_{cal}(Q) = A S_{cal}(Q) + I_{bg}(Q)$$

とした。ここでAは散乱部分の強度を合せるパラメーターである。又定数としては $b_c = 0.66 \text{ cm}^{-12}$ 、 $b_{cl} = 0.96 \text{ cm}^{-12}$ を用いた。最小二乗法によるフィッティングのため、上記式より9つのパラメーターを選んだ。夫々は次の通りである。

強度を合せるパラメーター	A
原子間距離	$r_{c-cl} (\text{\AA})$
"	$r_{cl-cl} (\text{\AA})$
デバイ・ワーラー因子	$B_{c-cl} (\text{\AA}^2)$
"	$B_{cl-cl} (\text{\AA}^2)$
バック・グラウンド因子	$F_1 (\text{barus})$
"	$F_2 (\text{barus})$
"	$B (\text{\AA}^2)$
"	$F_3 (\text{barus})$

最小二乗法による計算は、最小二乗法標準プログラムSALS (Statistical Analysis with Least-Squares Fitting)¹⁰⁾ を使用して行った。Fig. 5 A, Fig. 6 Aの実線は計算の結果であり、Table 4は計算で求められた9つのパラメーターの値である。Table 4で強度因子パラメーターAは反射角 90° , 150° 夫々で0.59, 0.44であるが本来これは1に近い値であるべきである。これは試料の量の決定の誤差、形状測定からの誤差の重なる結果である。バックグラウンドが全体として5~6パーンになっているのと共に測定試料の量が多すぎたことが指摘できる。Fig. 5 A, Fig. 6 Aに示した計算値と、測定値から、計算で求められた $I_{bg}(Q)$ を差し引き $S_{cal}(Q)$ とそれに対応する測定値を求めて示したのがFig. 5 B, Fig. 6 Bである。縦軸は $(b_c + 4b_{cl})^2$ を単位として示した。 $S_{cal}(Q)$ の式から判るようにQが増大すると $S_{cal}(Q)/(b_c + 4b_{cl})^2$ は、 $(b_c^2 + 4b_{cl}^2)/(b_c + 4b_{cl})^2 = 0.203$ になる。図は散乱関数が、その値の上下に振動していることを示している。計算で求められたパラメーターの中で原子間距離とデバイ・ワ

ーラー因子について他の文献のデータと比較して Table 5 にとりまとめた。今回の測定ではデータのばらつきが大きいことから、求められた値の誤差は大きいですが、原子間距離もデバイ因子も、他の文献の値に近い数値を示している。参考までに、散乱角 90° , 150° 夫々の結果から求めた Table 5 の値を使って $S(Q)$ を計算し、両者を重ねて Fig. 7 に示す。

5. ま と め

電子リニャックによるパルス中性子を使い液体四塩化炭素の中性子回折を測定し、モデルフィッティングで解析した。求めた原子間距離とデバイ因子は他の文献のデータとほぼ同じ値を示している。分子性液体の構造解析の一つの方法となることが判る。しかし試料の量を適切に選び補正項を小さくした上で、統計精度のよいデータを求めることが先決である。Qの大きいところで求めた各パラメーターで、Qの小さいところの解析に進めることが期待される。

最後にこの実験に利用した原研リニャックの関係者の皆様と、測定装置の整備をお願いした本橋治彦氏に感謝の意を表します。

ーラー因子について他の文献のデータと比較して Table 5 にとりまとめた。今回の測定ではデータのばらつきが大きいことから、求められた値の誤差は大きいですが、原子間距離もデバイ因子も、他の文献の値に近い数値を示している。参考までに、散乱角 90° , 150° 夫々の結果から求めた Table 5 の値を使って $S(Q)$ を計算し、両者を重ねて Fig. 7 に示す。

5. ま と め

電子リニャックによるパルス中性子を使い液体四塩化炭素の中性子回折を測定し、モデルフィッティングで解析した。求めた原子間距離とデバイ因子は他の文献のデータとほぼ同じ値を示している。分子性液体の構造解析の一つの方法となることが判る。しかし試料の量を適切に選び補正項を小さくした上で、統計精度のよいデータを求めることが先決である。Qの大きいところで求めた各パラメーターで、Qの小さいところの解析に進めることが期待される。

最後にこの実験に利用した原研リニャックの関係者の皆様と、測定装置の整備をお願いした本橋治彦氏に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 本橋治彦, 坂本正誠 : JAERI-M-7581 (1978)
- 2) 坂本正誠 : 日本結晶学会誌, 22 , 230 (1980)
- 3) Narter A.H., Danford M.D., Levy, H.A. : J. Chem. Phys., 46 , 4875 (1967)
- 4) Rao K.R. : J. Chem. Phys., 48 , 2395 (1968)
- 5) Egelstaff P.A., Page D.J., Powles J.G. : Mol. Phys., 20 , 881 (1971)
- 6) Narten A.H. : J. Chem. Phys., 65 , 573 (1976)
- 7) Suzuki K., Misawa M., Kai K. : Nucl. Instrum. Methods : 147 , 519 (1977)
- 8) 西川恵子, 村田好正 : 現代化学, 109 , 28 (1980)
- 9) Paalman H.H., Pings C.J. : J. Appl. Phys., 33 , 2635 (1962)
- 10) 中川 徹, 小柳義夫, 戸川隼入 : SALS (第2版) (東京大学大型計算機センター) (1979)

Table 1 リニャックによるパルス中性子回折装置各部仕様

リニャック	
加速電圧	100 MeV
最大電流	200 mA
パルス巾	1 μ sec
くりかえし	150 pps
平均電流	30 μ A
最大出力	10 MW
平均出力	3 KW
ターゲット	
材質	タンタル, 鉛
形状	タンタル板 (厚さ 1 mm \times 6, 2 mm \times 3, 4 mm \times 2) 鉛板 (厚さ 8 mm \times 1, 10 mm \times 2)
冷却方式	水冷却
中性子束	最高 2.5×10^{17} n/sec, 平均 7.5×10^{13} n/sec
減速材*	
材質	ポリエチレン
形状	ポリエチレン板 (厚さ 1 mm \times 4)
熱中性子束	1×10^{12} n/cm ² \cdot sec
パルス巾	10 μ sec / \AA
回折装置	
中性子飛行距離 L	5.58 m + 0.75 m
ビーム断面積	4.0 cm \times 2.5 cm
角度巾	0.004 rad.
取出しコリメーター	入口 (4.0 cm \times 4.0 cm), 出口 (4.0 cm \times 2.5 cm)
検出器角度	150°, 90°
検出器	1 inch. ϕ 7本
受入れ角度巾	0.2 rad. (150°) 0.09 rad. (90°)
検出器仕様	ロイター・ストークス, He-3 ガス圧 4気圧, 1 inch ϕ \times 6 inch
測定時間巾	6.4 μ sec

* 減速材としてはポリエチレン板とカドミウム板の組合せにより実験目的により選択できる。今回は分解能より強度を重視して4 cm厚ポリエチレンとした。結晶構造解析の場合はカドミウム板をはさんでパルス巾を小さくするものが用いられる。

Table 2 Qの測定範囲と分解能

2θ	Q (\AA^{-1}) 最小 - 最大	$\Delta Q / Q$	$\Delta\theta$ (rad.)
150°	2.5 - 3.0	0.067	0.2
90°	1.8 - 1.7	0.091	0.093
30°	0.6 - 6.4	0.101	0.026

Table 3 吸収補正に使用した定数

中性子 $\lambda = 1.79 \text{\AA}$ $\nu = 2200 \text{ m/sec}$	吸収断面積 σ_a (barns)	線吸収係数 μ (cm^{-1})
バナジウム	$\sigma_a = 4.98$	$\mu = 0.345$
四塩化炭素	塩素 $\sigma_a = 33.6$ 炭素 $\sigma_a = 0.0034$	$\mu = 1.247$
石英	珪素 $\sigma_a = 0.16$ 酸素 $\sigma_a < 0.0002$	$\mu = 0.0042$

Table 4 液体四塩化炭素中性子回折像の解析の結果

パラメーター		$2\theta = 90^\circ$	$2\theta = 150^\circ$
強度因子	A	0.590	0.440
原子間距離	r_{C-Cl} (Å)	1.751	1.733
"	r_{Cl-Cl} (Å)	2.831	2.801
デバイ因子	B_{C-Cl} (Å ²)	0.0017	0.0022
"	B_{Cl-Cl} (Å ²)	0.0036	0.0024
バックグラウンド因子	F_1 (barns)	5.561	1.411
"	F_2 (barns)	-1.697	3.727
"	B (Å ²)	0.0148	0.0504
"	F_3 (barns)	0.0068	0.0048

Table 5 液体四塩化炭素の原子間距離とデバイ因子

測定者	方法	Cl-Cl		Cl-Cl	
		r (Å)	B (Å ²)	r (Å)	B (Å ²)
Narten et al. ³⁾	X線	1.773 ± 0.003	0.0015	2.896 ± 0.005	0.0021
Rao ⁴⁾	中性子	1.86 ± 0.05		2.97 ± 0.05	
Narten ⁶⁾	中性子	1.766 ± 0.003	0.0015	2.884	0.0018
Suzuki et al. ⁷⁾	中性子	1.769 ± 0.005	0.0024	2.885 ± 0.005	0.0041
今回の測定 $2\theta=90^\circ$ と 150° の平均	中性子	1.742 ± 0.05	0.0017 ± 0.007	2.816 ± 0.04	0.0030 ± 0.007

図の説明

- Fig. 1 リニャックを使ったパルス型中性子回折装置の概略図。
- Fig. 2 反射角 90° に対するパルス中性子回折像。上から石英容器に入れた液体四塩化炭素、空容器、バナジウム。
- Fig. 3 反射角 150° に対するパルス中性子回折像。上から石英容器に入れた液体四塩化炭素、空容器、バナジウム。
- Fig. 4 反射角 150° の場合の吸収補正項。石英容器に入れた液体四塩化炭素の場合 A_s , 空容器の場合 A_c , バナジウムの場合 A_v 。
- Fig. 5 反射角 90° の結果に対し、フィッティングで求めた結果。(A) 補正して得られた実測値とそれに合せた計算値。(B) (A) からバックグラウンド成分を差し引いた散乱関数 $S(Q)$, 縦軸は $(b_c + 4b_{cl})^2$ を単位としている。
- Fig. 6 反射角 150° の結果に対し、フィッティングで求めた結果。(A) 補正して得られた実測値とそれに合せた計算値。(B) (A) からバックグラウンド成分を差し引いた散乱関数 $S(Q)$, 縦軸は $(b_c + 4b_{cl})^2$ を単位としている。
- Fig. 7 反射角 90° , 150° の結果から求めた散乱関数を重ねて示した。

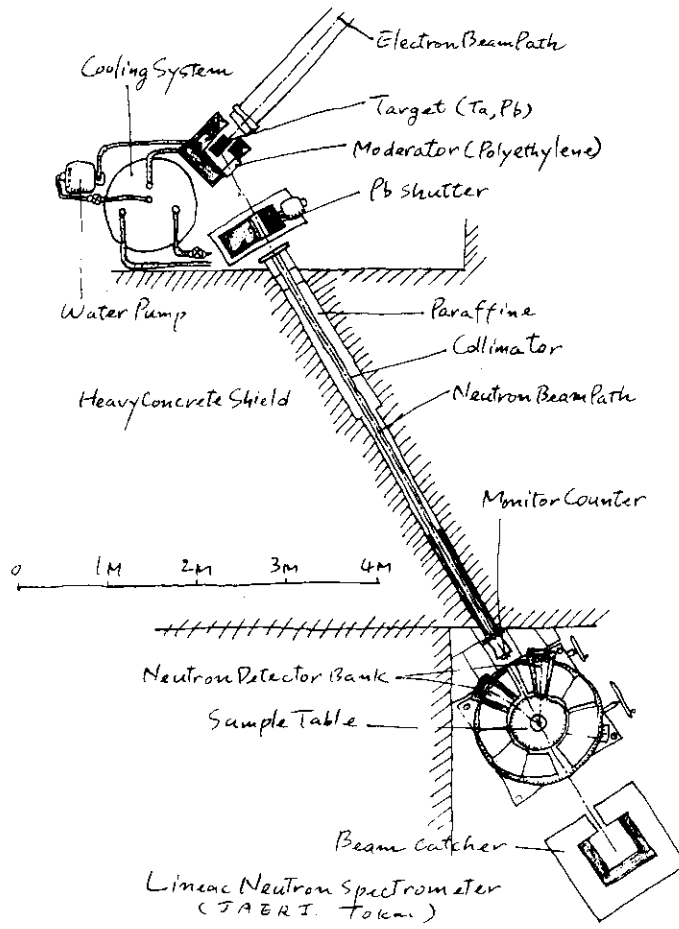


Fig.1

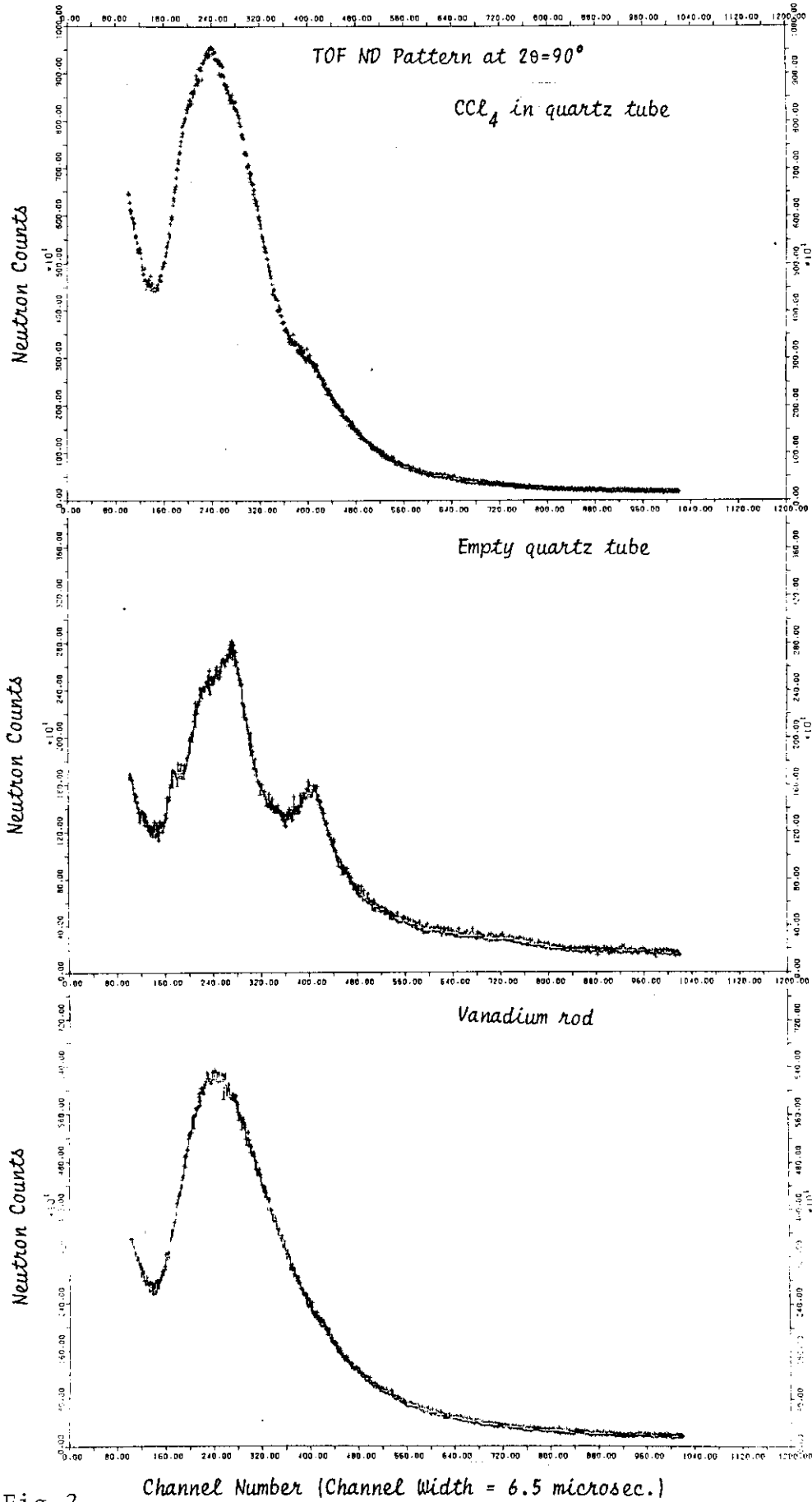


Fig. 2

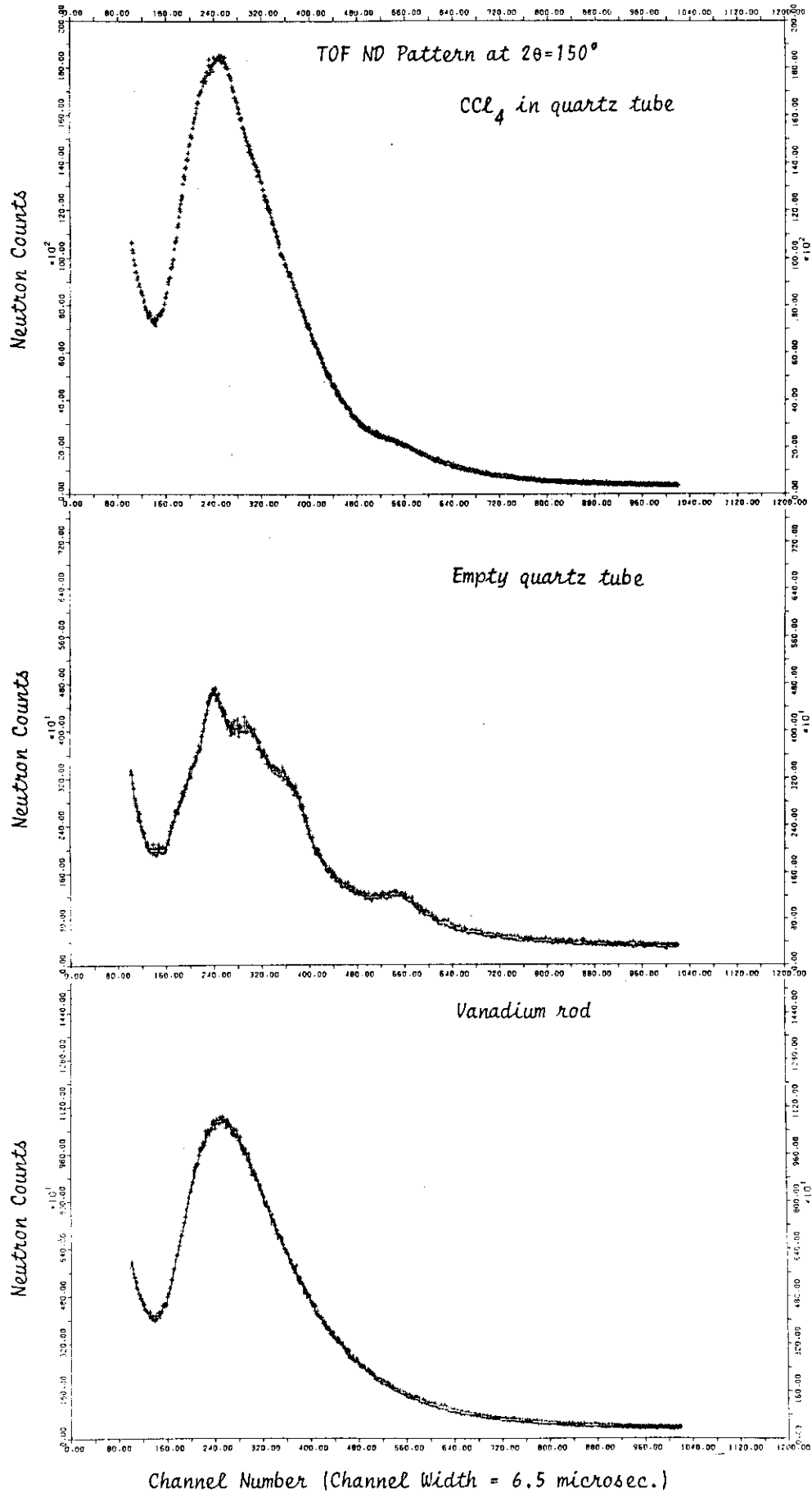


Fig. 3

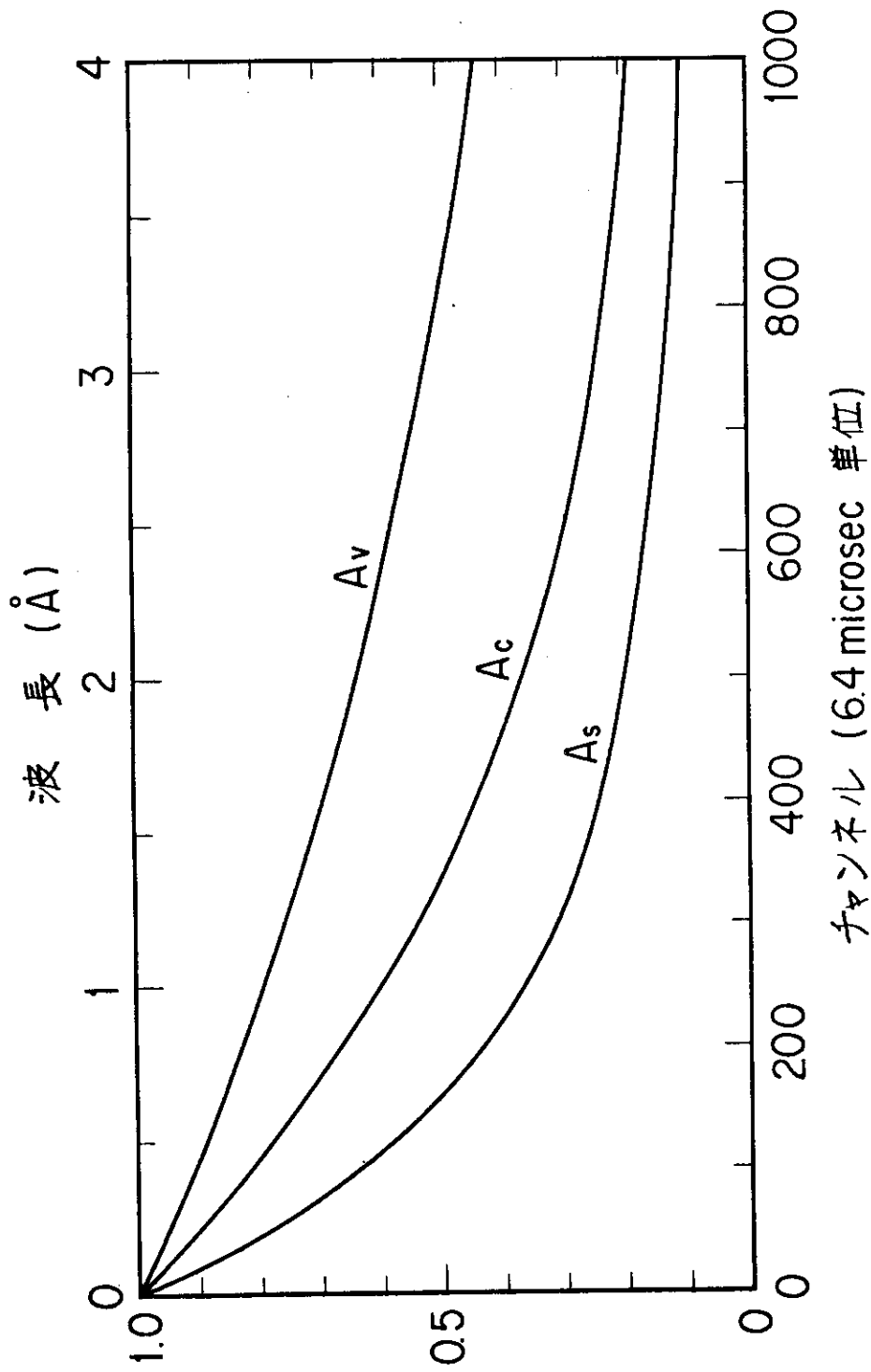


Fig.4 強度補正項 A_s : 試料, A_c : 容器, A_v : パナジウム

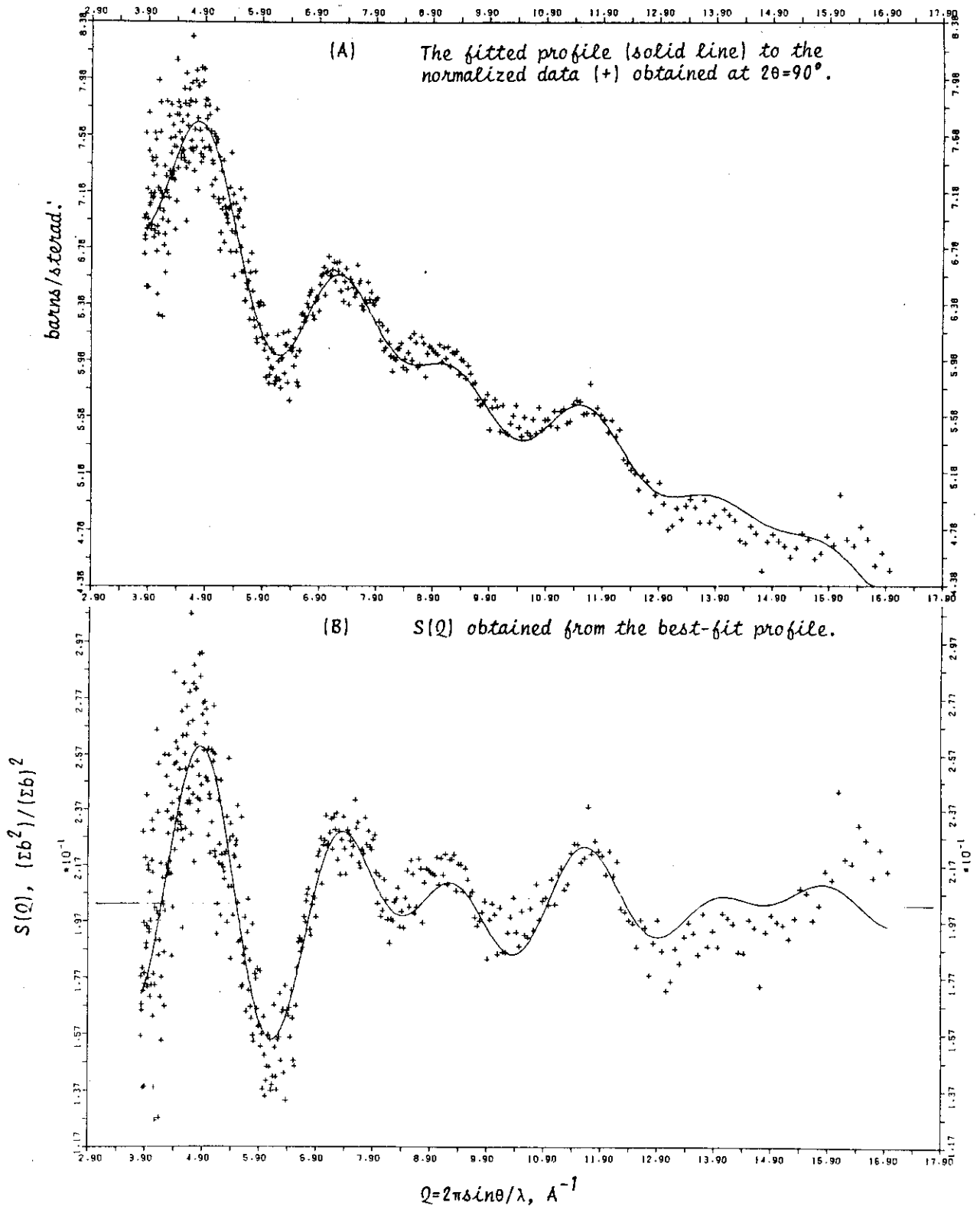


Fig.5

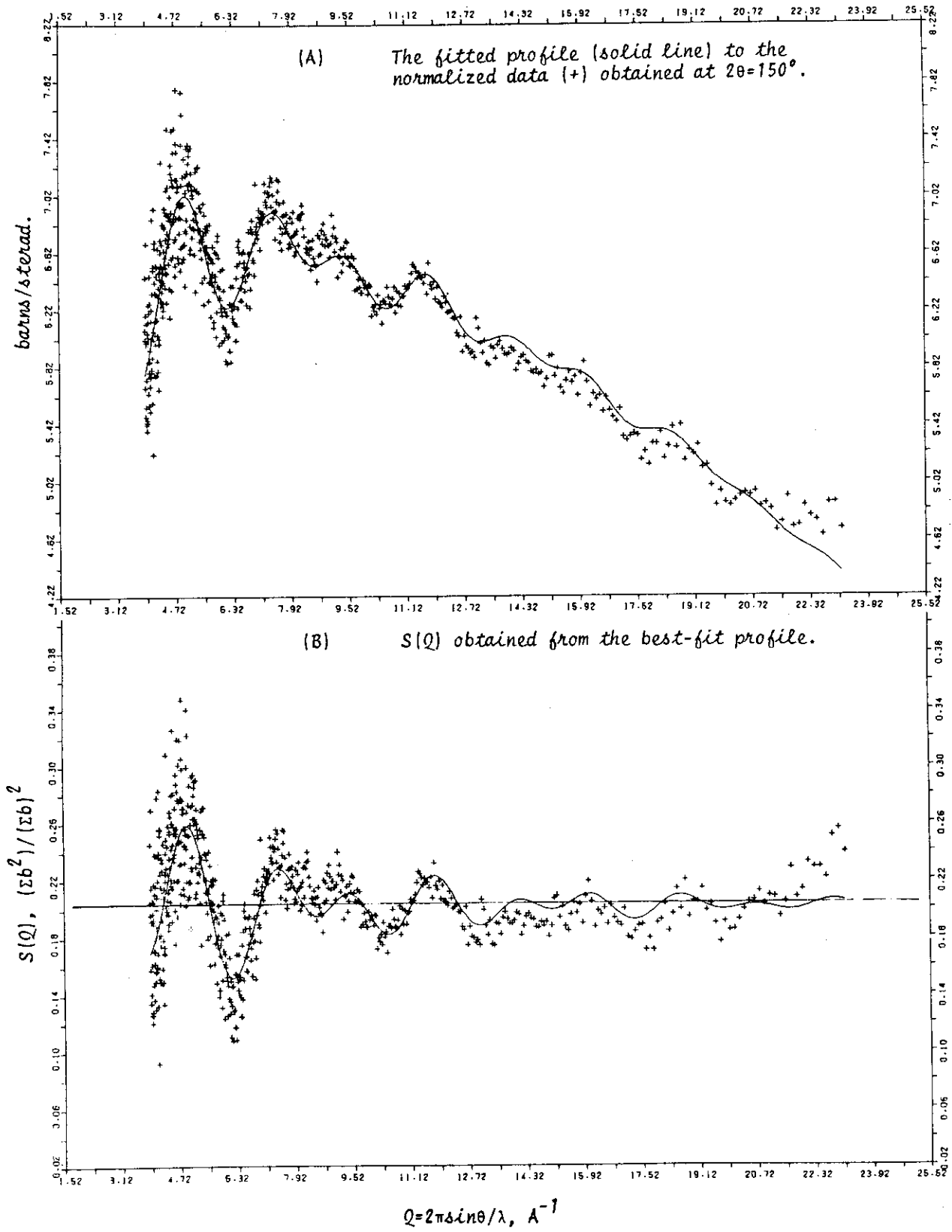
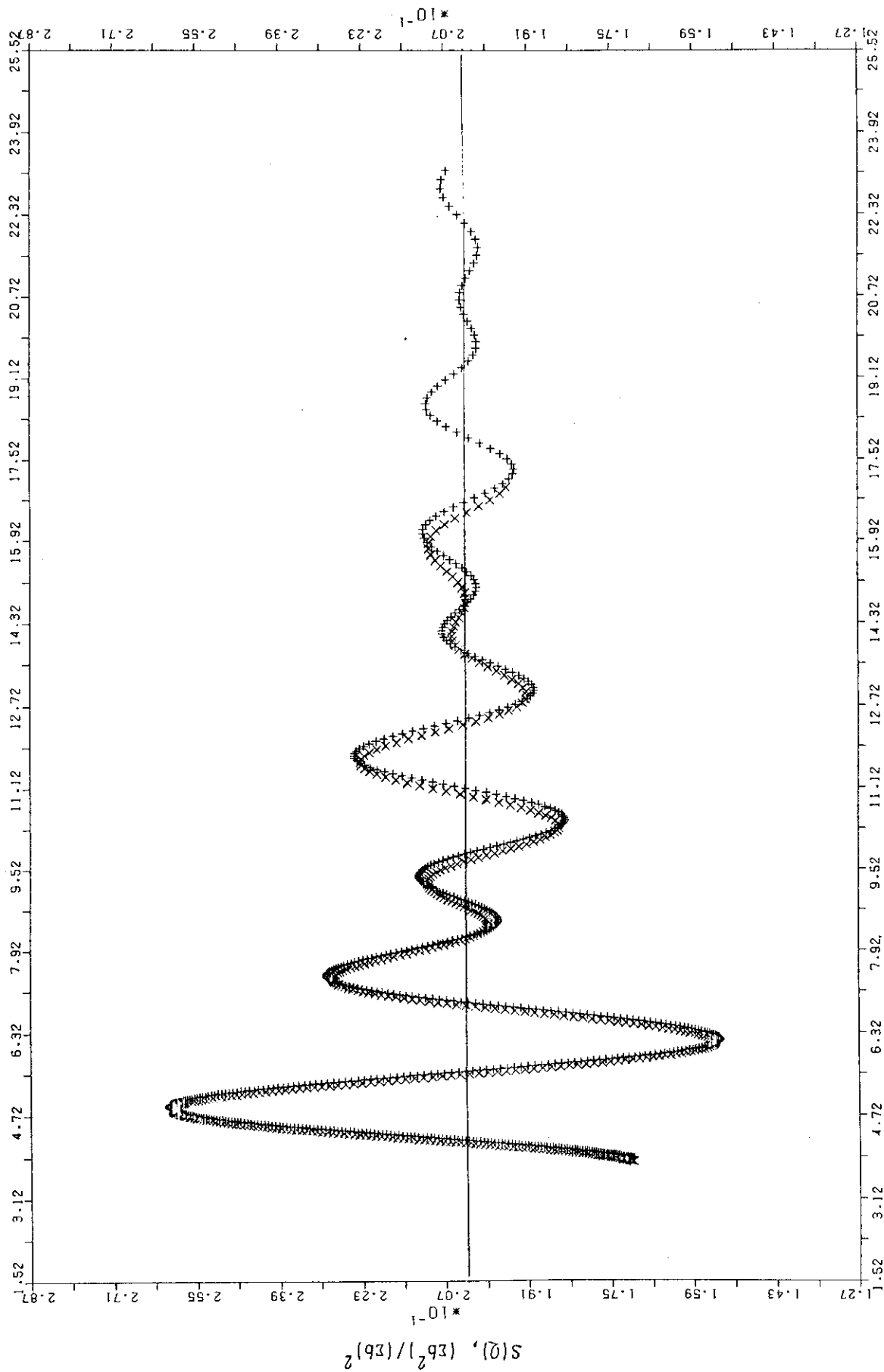


Fig.6



$Q = 2\pi\delta z \sin\theta / \lambda, \text{\AA}^{-1}$

Fig. 7