

JAERI-M
84-134

弗化鉛の飛行時間法中性子回折

1984年7月

坂 本 正 誠

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。
入手の問合わせは、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 山田軽印刷所

弗化鉛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28日受理)

原研電子リニャックにより，超イオン伝導体 PbF_2 について室温と 460°C で飛行時間法中性子回折を行った。ホタル石構造である PbF_2 で， F^- イオンの一部が最近接の原子間空孔に位置を変える模型により，測定結果を最小二乗法で解析した。その結果 F^- イオンの移動する割合は室温 9.3%， 460°C で 25.4% の値を得た。

TOF Neutron Diffraction on PbF_2

Masanobu SAKAMOTO

Department of Physics

Tokai Research Establishment, JAERI

(Received June 28, 1984)

By using the JAERI electron linac, TOF neutron diffraction patterns have been measured on a powder sample of superionic conductor PbF_2 at room temperature and 460°C . They have been analyzed by the least squares refinement method on the model in which some of the F^- ions leave the normal sites and accumulate the nearest empty centered sites in the fluorite structure. The results show that the rate of the F^- ions leaving the normal sites is 9.3% at room temperature and 25.4% at 460°C .

KeyWords: PbF_2 , Superionic Conductor, Neutron Diffraction, Least Squares, Profile Fitting, Time-of-flight Method, Temperature Dependence,

目 次

1.	はじめに	1
2.	実 験	1
3.	プロファイル・フィッティング	2
4.	ま と め	6

Contents

1.	Introduction	1
2.	Experiments	1
3.	Profile fitting	2
4.	Conclusive remarks	6

1. はじめに

ホタル石型の結晶構造をもっている塩類の中には高温で比熱の異状を示し、イオン伝導度が急激に増加するものがある。弗化鉛 (PbF_2) はその典型的な物質であり、融点 1100°K に対して、転移温度は約 700°K を示している。転移点附近の温度での高いイオン伝導率は陰イオン F^- の動的な無秩序状態によるものとされている。低温での結晶構造は Fig. 1 に示したように、ホタル石型であり、4つの Pb^+ イオンが単位の大い面心方格子をつくり、その体心に8つの F^- イオンからなる $1/8$ 単位の単純立方副格子を形成している構造である。一方高温での無秩序構造は、この副格子を形成している F^- イオンの一部が、それぞれの最近接原子間位値に移動する統計的な平均構造と考られている。

ホタル石型構造で上記のような現象を示す物質、 CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , SrCl_2 , PbF_2 などの陰イオンの高温において占める位置について中性子回折により研究されているが、研究者によっていろいろ意見が分かれているのが現状である。¹⁻⁶⁾ 陰イオンの正規の副格子の位置が統計的に空席になることは確認されているが、その先どこに位置しているかは人により意見がいろいろである。又 PbF_2 の場合 40% におよぶ大量の F^- イオンが正規の位置から動いている理由も明らかでない。

この報告では原研リニャックで行った粉末試料による飛行時間法中性子回折について述べる。測定結果は未だ予備的段階であるが、プロファイル、フィッティングの手法で解析した。^{7,8,9)}

2. 実 験

PbF_2 試料素材は関東化学株式会社より購入した、純度 97% の粉末である。粉末試料は真空熱処理後、ホタル石型構造であることを X 線回折で確認した上で、20mm の直径で、約 3mm の厚さのペレットにプレス成型した。20ケのペレットを重ねて測定に使用したが、有効体積は直径 20mm で 50mm の高さ分であり、重量で 96.4g 程度である。測定はニクロム線発熱体の真空電気炉に入れて行った。

飛行時間法中性子回折は原研の電子リニャックで発生させたパルス中性子を利用して行った。詳細については他文献にゆずることにするが、^{9,10)} 主な条件は、散乱角 150° で He^3 中性子検出器を使用し、飛行距離 6.33m を飛行するに要する時間を中性子ごとに測定し、散乱中性子の波長に対する分布、すなわち粉末試料について中性子回折像を測定した。パルス中性子の繰り返し数は 150 パルス / 秒で、時間分析は 6.4 μsec の時間中で 1024 チャンネルの測定を行った。リニャック出力は加速電圧 100 MeV, ピーク電流 260 mA, 平均電流 40 μA , 平均出力 4 KW の電子ビームである

測定は電気炉内に設定した試料について室温と 460°C とで夫々行った。室温での測定は合計で約 16 時間であったが、高温での測定では温度効果が大きくその結果回折線の強度低下が著

1. はじめに

ホタル石型の結晶構造をもっている塩類の中には高温で比熱の異状を示し、イオン伝導度が急激に増加するものがある。弗化鉛 (PbF_2) はその典型的な物質であり、融点 1100°K に対して、転移温度は約 700°K を示している。転移点附近の温度での高いイオン伝導率は陰イオン F^- の動的な無秩序状態によるものとされている。低温での結晶構造は Fig. 1 に示したように、ホタル石型であり、4つの Pb^+ イオンが単位の大きな面心方格子をつくり、その体心に8つの F^- イオンからなる $1/8$ 単位の単純立方副格子を形成している構造である。一方高温での無秩序構造は、この副格子を形成している F^- イオンの一部が、それぞれの最近接原子間位値に移動する統計的な平均構造と考られている。

ホタル石型構造で上記のような現象を示す物質、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 SrCl_2 、 PbF_2 などの陰イオンの高温において占める位置について中性子回折により研究されているが、研究者によっていろいろ意見が分かれているのが現状である。¹⁻⁶⁾ 陰イオンの正規の副格子の位置が統計的に空席になることは確認されているが、その先どこに位置しているかは人により意見がいろいろである。又 PbF_2 の場合 40% におよぶ大量の F^- イオンが正規の位置から動いている理由も明らかでない。

この報告では原研リニャックで行った粉末試料による飛行時間法中性子回折について述べる。測定結果は未だ予備的段階であるが、プロファイル、フィッティングの手法で解析した。^{7,8,9)}

2. 実 験

PbF_2 試料素材は関東化学株式会社より購入した、純度 97% の粉末である。粉末試料は真空熱処理後、ホタル石型構造であることを X 線回折で確認した上で、20mm の直径で、約 3mm の厚さのペレットにプレス成型した。20ケのペレットを重ねて測定に使用したが、有効体積は直径 20mm で 50mm の高さ分であり、重量で 96.4g 程度である。測定はニクロム線発熱体の真空電気炉に入れて行った。

飛行時間法中性子回折は原研の電子リニャックで発生させたパルス中性子を利用して行った。詳細については他文献にゆずることとするが、^{9,10)} 主な条件は、散乱角 150° で He^3 中性子検出器を使用し、飛行距離 6.33m を飛行するに要する時間を中性子ごとに測定し、散乱中性子の波長に対する分布、すなわち粉末試料について中性子回折像を測定した。パルス中性子の繰り返し数は 150 パルス / 秒で、時間分析は 6.4 μsec の時間巾で 1024 チャンネルの測定を行った。リニャック出力は加速電圧 100 MeV、ピーク電流 260 mA、平均電流 40 μA 、平均出力 4 KW の電子ビームである。

測定は電気炉内に設定した試料について室温と 460°C とで夫々行った。室温での測定は合計で約 16 時間であったが、高温での測定では温度効果が大きくその結果回折線の強度低下が著

しく、合計で46時間の測定を行ったが、室温での16時間の測定結果に比べはるかに低い強度しか得られなかった。又試料をはずした電気炉だけの測定と、入射中性子の波長分布を求めるためのバナジウム棒での測定を夫々合計で28時間、24時間行った。Fig. 2, 3はそれらの測定結果である。

Fig. 2の(A)と(B)に示した高温と室温で測定した PbF_2 についての回折像には、入射中性子のスペクトルがかかっているので、Fig. 3(A)に示したバナジウムで測定したスペクトルで割算をする必要がある。又電気炉や容器からの散乱 (Fig. 3(B)) の差し引きも必要である。夫々の測定値を $I_s(i)$, $I_v(i)$, $I_c(i)$ とし夫々を規格化するための入射中性子についてのモニター計数値を夫々 M_s , M_v , M_c 、とする。又入射、反射中性子が試料の中で吸収される効果はPaalmanとPings¹⁾の方法で補正した。これらの測定値、補正項を使って中性子回折像は次の式で整理し構造モデルによる計算式と比較できるものとした。

$$I_{\text{obs}}(i) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left(\frac{N_v \sigma_v}{N_s 4\pi} \right) \frac{(I_s(i)/M_s - I_c(i)/M_c) / A_s}{(I_v(i)/M_v) / A_v}$$

$I_{\text{obs}}(i)$: 計算値と比較される回折像

i : 6.4 μ sec 単位的时间チャンネルの数

N_v : バナジウムの原子数

N_s : PbF_2 の分子数

σ_v : バナジウムの散乱断面積

A_s, A_v : 試料とバナジウムについての補正項

Fig. 4は上記の処理を行ったあとの回折像 $I_{\text{obs}}(i)$ である。

3. プロファイル・フィッティング

測定値 I_{obs} に比較する計算式 I_{cal} を決めるには、 PbF_2 についての構造を想定しなければならない。Fig. 1に示すように PbF_2 は室温附近では正規のホタル石型構造をしており、 F^- イオンは Pb^+ イオンによる四面体に囲まれてその中心を占めている。一方高温相では F^- イオンの一部は Pb^+ イオンの四面体からはなれて Pb^+ イオンによる八面体の中心の原子間位置の方向に移動されるものとされる。したがって今回の解析には一部の F^- イオンが Pb^+ イオンの八面体の中心に移動し、その分だけ四面体の中心の F^- イオンの位置に一部空格子点ができるものと考え、移動する F^- イオンの割合をパラメーターとして解析した。このような構造の場合の構造因子は指数 hkl に対して次のようになる。

$$F_{hkl} = 4 b_{\text{pb}} + 8 b_{\text{F}} \cdot (1-p) + 4 b_{\text{F}} \cdot p \quad h+k+l=4n, n=1 \text{ から}$$

$$F_{hkl} = 4 b_{\text{pb}} - 4 b_{\text{F}} \cdot p \quad h+k+l=4n \pm 1, n=1 \text{ から}$$

$$F_{hkl} = 4 b_{\text{pb}} - 8 b_{\text{F}} \cdot (1-p) + 4 b_{\text{F}} \cdot p \quad h+k+l=4n+2, n=0 \text{ から}$$

ここで散乱振巾 $b_{\text{pb}} = 0.94 \times 10^{-12}$ cm, $b_{\text{F}} = 0.56 \times 10^{-12}$ cm であり、 p は Pb^+ イオン

しく、合計で46時間の測定を行ったが、室温での16時間の測定結果に比べはるかに低い強度しか得られなかった。又試料をはずした電気炉だけの測定と、入射中性子の波長分布を求めるためのバナジウム棒での測定を夫々合計で28時間、24時間行った。Fig. 2, 3はそれらの測定結果である。

Fig. 2の(A)と(B)に示した高温と室温で測定した PbF_2 についての回折像には、入射中性子のスペクトルがかかっているので、Fig. 3(A)に示したバナジウムで測定したスペクトルで割算をする必要がある。又電気炉や容器からの散乱 (Fig. 3(B)) の差し引きも必要である。夫々の測定値を $I_s(i)$, $I_v(i)$, $I_c(i)$ とし夫々を規格化するための入射中性子についてのモニター計数値を夫々 M_s , M_v , M_c 、とする。又入射、反射中性子が試料の中で吸収される効果はPaalmanとPings¹⁾の方法で補正した。これらの測定値、補正項を使って中性子回折像は次の式で整理し構造モデルによる計算式と比較できるものとした。

$$I_{obs}(i) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left(\frac{N_v \sigma_v}{N_s 4\pi} \right) \frac{(I_s(i)/M_s - I_c(i)/M_c) / A_s}{(I_v(i)/M_v) / A_v}$$

$I_{obs}(i)$: 計算値と比較される回折像

i : 6.4 μ sec 単位的时间チャンネルの数

N_v : バナジウムの原子数

N_s : PbF_2 の分子数

σ_v : バナジウムの散乱断面積

A_s, A_v : 試料とバナジウムについての補正項

Fig. 4は上記の処理を行ったあとの回折像 $I_{obs}(i)$ である。

3. プロファイル・フィッティング

測定値 I_{obs} に比較する計算式 I_{cal} を決めるには、 PbF_2 についての構造を想定しなければならない。Fig. 1に示すように PbF_2 は室温附近では正規のホタル石型構造をしており、 F^- イオンは Pb^+ イオンによる四面体に囲まれてその中心を占めている。一方高温相では F^- イオンの一部は Pb^+ イオンの四面体からはなれて Pb^+ イオンによる八面体の中心の原子間位置の方向に移動されるものとされる。したがって今回の解析には一部の F^- イオンが Pb^+ イオンの八面体の中心に移動し、その分だけ四面体の中心の F^- イオンの位置に一部空格子点ができるものと考え、移動する F^- イオンの割合をパラメーターとして解析した。このような構造の場合の構造因子は指数 hkl に対して次のようになる。

$$F_{hkl} = 4 b_{pb} + 8 b_f \cdot (1-p) + 4 b_f \cdot p \quad h+k+l=4n, n=1 \text{ から}$$

$$F_{hkl} = 4 b_{pb} - 4 b_f \cdot p \quad h+k+l=4n \pm 1, n=1 \text{ から}$$

$$F_{hkl} = 4 b_{pb} - 8 b_f \cdot (1-p) + 4 b_f \cdot p \quad h+k+l=4n+2, n=0 \text{ から}$$

ここで散乱振巾 $b_{pb} = 0.94 \times 10^{-12}$ cm, $b_f = 0.56 \times 10^{-12}$ cm であり、 p は Pb^+ イオン

のつくる四面体中心から八面体中心に移動する F^- イオンの割合であり、したがって p の値は $0 \leq p \leq 0.5$ である。

実際の計算に使用した計算式 I_{cal} を次に示す。

$$I_{cal}(i) = \sum_1 F_1 Y_1(i) + I_{bg}(i)$$

ここで F_1 は指数の小さい方から 1 で番号付をした 1 番目の回折線の飛行時間法における回折強度であり、 $Y_1(i)$ は各回折線の型を表す項である。 $I_{bg}(i)$ はバックグラントである。次に F_1 , Y_1 , I_{bg} を夫々示す。

$$F_1 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)} j_1 \sin \theta \frac{m \cdot L}{h \cdot \Delta t} |F|^2$$

ここで

- hkl : 回折線の指数
- j_1 : hkl 面の多重度
- a : 格子定数
- θ : 反射角
- mL/h : 波長と飛行時間の換算計数
- m : 中性子質量
- L : 中性子飛行距離
- h : プランク定数
- Δt : 時間測定の間隔

$$F = F_{pb} e^{-B_{pb} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{4a^2} \right)} + (1-p) F_{F1} e^{-B_F \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{4a^2} \right)} \\ + p F_{F2} e^{-B_F \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{4a^2} \right)}$$

$$F_{pb} = b_{pb} (1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)})$$

$$F_{F1} = b_F e^{\frac{\pi}{2} i (h+k+l)} (2 + e^{\pi i h} + e^{\pi i k} + e^{\pi i l} + e^{\pi i (h+k)} \\ + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)})$$

$$F_{F2} = b_F e^{\pi i (h+k+l)} (1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)})$$

ここで

- F_{pb} : P_b^+ イオンによる構造因子
- F_{F1} : P_b^+ イオンの四面体の中心にある正規の F^- イオンによる構造因子
- F_{F2} : 正規の位置から P_b^+ イオンによる八面体の中心位置に移った F^- イオンによる構造因子

B_{pb} , B_F : Pb^+ イオン, F^- イオン夫々の位置における温度因子. 平均二乗変位 $(\Delta r)^2$ との関係は $B = 8\pi^2 (\Delta r)$ である。

p , b_{pb} , b_F は前に述べた通りで, 夫々移動した F^- イオンの割合, Pb と F の散乱振幅である。次に $Y_1(i)$ は次の式を用いた。

$$Y_1(i) = \frac{1}{2\pi\sigma_1} \left(\frac{2A}{1+A} \right) e^{-\frac{H}{2\sigma_1^2} (t_i - t_0)^2}$$

$$\sigma_1 = \frac{2A}{2.354(1+A)} W_1, \quad W_1 = W_0 \lambda_1$$

$$\lambda_1 = 2 \sin \theta \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$H = A \quad t_i \leq t_1, \quad H = 1 \quad t_i > t_1$$

$$t_1 = \left(\frac{mL}{h} + \frac{7}{A} \right) \lambda_1 + t_0$$

回折線の型 $Y_1(i)$ は非対称ガウス型とした。1 番目の回折線の中心の時間 t_1 の前では $H=A$ とし, 後の時間には $H=1$ とする。 t_1 は i チャンネルの時間を示している。回折線の巾を決める W_1 は波長に比例していることを $W_1 = W_0 \lambda_1$ で表す。 t_0 は測定上の時間 おくれであり, $7\lambda/A$ は回折線の非対称性からくる補正項である。

最後に $I_{bg}(i)$ を次に示す。

$$I_{bg}(i) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{inc} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} \left[1 - e^{-B \frac{4 \sin^2 \theta (mL/h + 7/A)^2}{(t_i - t_0)^2}} \right]$$

ここで第1項は時間に対し一定のバックグラウンドを与えるものであり, 第2項は飛行時間 t_i が長くなるとともに減衰する項で干渉性非弾性散乱に原因するものに相当する。

測定点 i チャンネルについての計算値は各回折線からの寄与を加え合せたものに, バックグラウンドを加えたものとなる。最小二乗法によるフィッティングを行わせるために, $I_{cal}(i)$ の中で, パラメーターを11ヶ設定した。全体の強度を合せるパラメーター, 回折線の位置に関するパラメーターとしつ格子定数 a , 回折線の巾を決める W_0 , 回折線の非対称性を表すパラメーター A , 温度因子 B_{pb} , B_F , 飛行時間のおくれを示す t_0 , F^- イオンが正規の位置から移動する割合 p , そしてバックグラウンドについての3つのパラメーターの合計11ヶである。又回折線の指数によって決る j_1 , $(h^2 + k^2 + l^2)$ の値は, ホタル石型構造について反射が許されるすべての面指数について別に計算した値をデータとして与えた。最小二乗法の計算は, 計算式の中の各パラメーターについての微分式を必要としない Powell⁽²⁾ の方法によるプログラムで行った。

Fig. 4 の実線は高温, 室温両方についての計算の結果である。図は反射角 $2\theta = 150^\circ$ で時間巾 $\Delta t = 6.4 \mu\text{sec}$ の場合でチャンネル数は141 から1020チャンネルまでの結果を示した。速中性子の混入などの理由で, チャンネルのはじめの部分は省略した。計算で求められた各パ

ラメーターの最適値を Table 1 に示す。フィッティングに使われた回折線は面間隔 2.08 \AA から 0.29 \AA にわたるもので、両指数 hkl で 220 から 19 7 1 までの 270 本である。

4. ま と め

Fig. 4(B) は室温での結果である。図の中で右端の 1010 チャンネル附近の回折線が 220 であり、順次 311, 400, 331 と反射が続くが、その間で 222, 420 という反射が見えない。F⁻イオンが正規のホタル石型格子を組んでいるときは、これらの反射強度は極めて弱い。計算で求められた格子定数 a は 5.901 \AA であり ASTM の値 5.940 \AA に比べてまずまずの値である。しかし F⁻イオンが正規の位置から移動している割合 p が 9.3% となっているのは他のデーターに比べて大きすぎる。測定データーの統計誤差の大きいことによるものであろう。図の中で、測定された回折線で、計算による回折線から取り残された反射があるが、これは容器による散乱の差し引き方が不適切で取り残されたものである。

Fig. 4(A) は 460°C での結果である。Table 1 からわかるように温度因子が室温に比べ Pb で 2 倍、F で 4 倍位になっている。この効果で散乱強度がおさえられ、測定結果の統計誤差も大きい。F⁻イオンが正規の位置をはなれ Pb⁺イオンに囲まれた八面体の中心に移動した効果は、222, 420 などの回折線が計算の結果に表れていることに反映されている。八面体中心に移動する F⁻イオンの割合 p は 25.4% となっており、他のデーターに近い値を示している。この事は正規の副格子を構成する 8 個の F⁻イオンのうち、2 個余の F⁻イオンが、原子間位置に統計的な意味で移動したことを示している。しかしながら、測定点のばらつきが大きすぎることを改善することが必要である。

原研の電子リニャックを利用した飛行時間法中性子回折で PbF₂ の構造解析を行い定性的に理解できる結果が得られた。今後は測定の統計誤差を少なくするとともに、この計算に入れていない温度因子の高次の項や消衰効果も入れた上で、結晶の構造模型も検討されるべきである。又測定温度を小さきみに変えた測定も必要である。

最後に原研リニャック関係の皆様と、計測系等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) Sadac, A., Allain, Y. : Solid State Commun., 25, 739 (1978)
- 2) Shapiro, S. M., Redinger, F. : "Physics of Superionic Conductors", ed. by Salamon, M. B., P. 45, Springer - Verlag, Berlin • Heidelberg • New York (1979)
- 3) Dickens, M. H., W., Smith, C., Hutchings, H. T. : "Fast Ion Transport in Solids", p. 225, ed. by Vashishta, P., Munay, J. N., Shenoy, G. G. K., New York • Amsterdam • Oxford, North Holland (1979)
- 4) Catlow, C. R. A. : Comment. Solid State Phys., 9, 157 (1980)
- 5) 星埜禎男 : 日本結晶学会誌, 21, 239 (1979)
- 6) 小藤吉郎 : 鉱物学雑誌, 14, 265 (1980)
- 7) Rietveld, H. M. : Acta Cryst., 22, 151 (1967)
- 8) Windsor, C. G., Sinclair, R. N. : Acta Cryst., A 32, 395 (1976)
- 9) 坂本正誠 : 日本結晶学会誌, 22, 230 (1980)
- 10) 本橋治彦 • 坂本正誠 : JAERI-M-7581 (1978)
- 11) Paalman, H. H., Pings, C. J. : J Appl. Phys., 33, 2635 (1962)
- 12) Powell, M. J. D. : Comput. J., 7, 303 (1965)

Table 1

測定範囲 $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 面間隔 d 波長 λ チャンネル数, 時間巾 解析に使った回折線	21.7 \AA^{-1} ~ 3.02 \AA^{-1} 0.29 \AA ~ 2.08 \AA 0.56 \AA ~ 4.02 \AA 140 ~ 1020, $\Delta t = 6.4 \mu\text{sec}$ 270 本, (220) ~ (1971)	
フィッティングで求めた各パラメーターの値		
パラメーター	460°C	室温
格子定数, \AA	6.006	5.901
F^- の移動した割合, %	25.4 (32.) ^{a)} (35.) ^{b)}	9.3 (0.) ^{a)} (0.) ^{b)}
デバイ因子 B_{pb} , \AA	1.24 (4.7) ^{a)} (3.2) ^{b)} (4.3) ^{c)}	0.33 (1.0) ^{a)} (0.8) ^{b)} (1.2) ^{c)}
デバイ因子 B_F , \AA	4.95 (7.5) ^{a)} (5.5) ^{b)} (9.8) ^{c)}	0.67 (1.7) ^{a)} (1.6) ^{b)} (2.7) ^{c)}
回折線非対称因子	1.43	1.32
回折線巾定数, μsec	14.1	12.9
時間おくれ, μsec	-3.5	-0.1
バックグラウンド定数 1	0.023	0.033
" 2	0.046	0.078
" 3	2.1	0.95
強度因子	7.96	18.01

括弧内は他文献の値 a) Dickens, M. H. et. al³⁾, b) Shapiro, S. M. et. al²⁾, c) 小藤吉郎⁶⁾

○ Pbイオン ● Fイオン □ 原子間位置

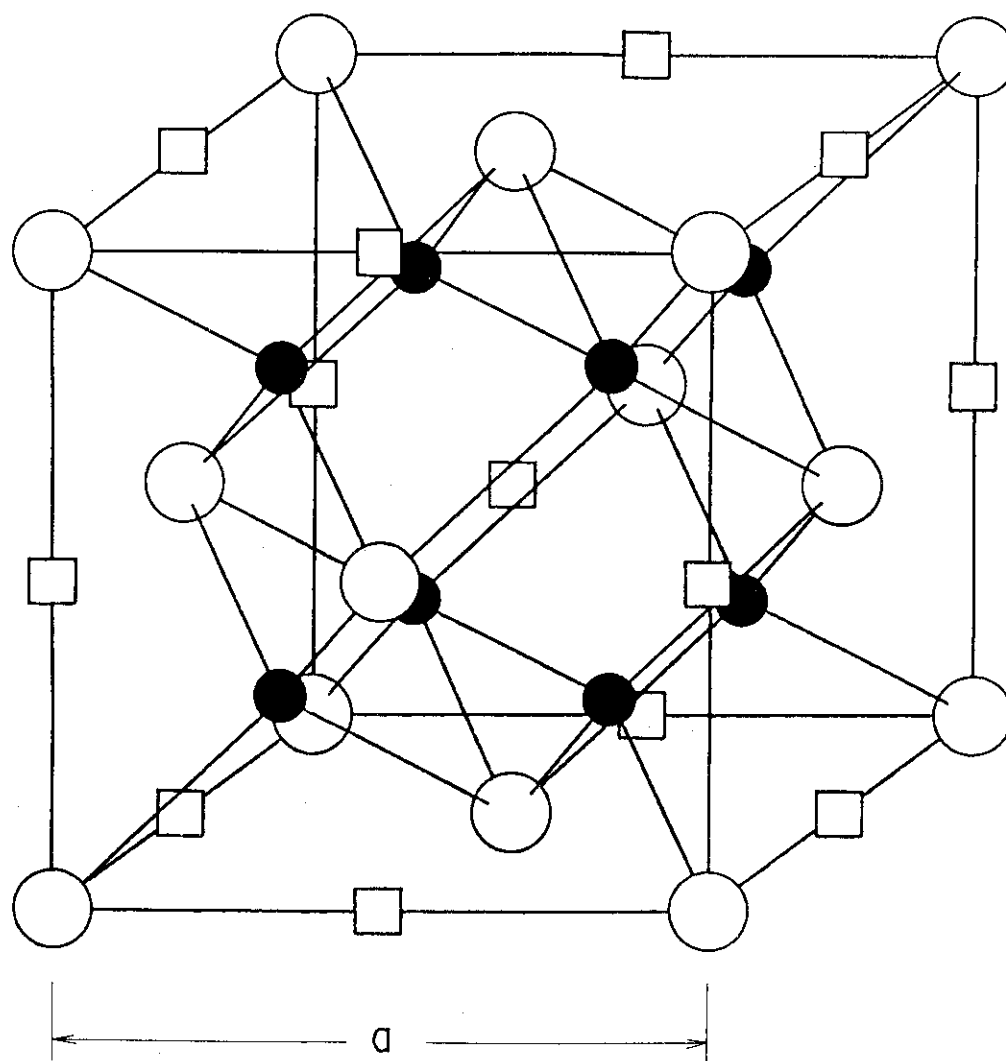


Fig. 1 PbF_2 の結晶構造と原子間位置。

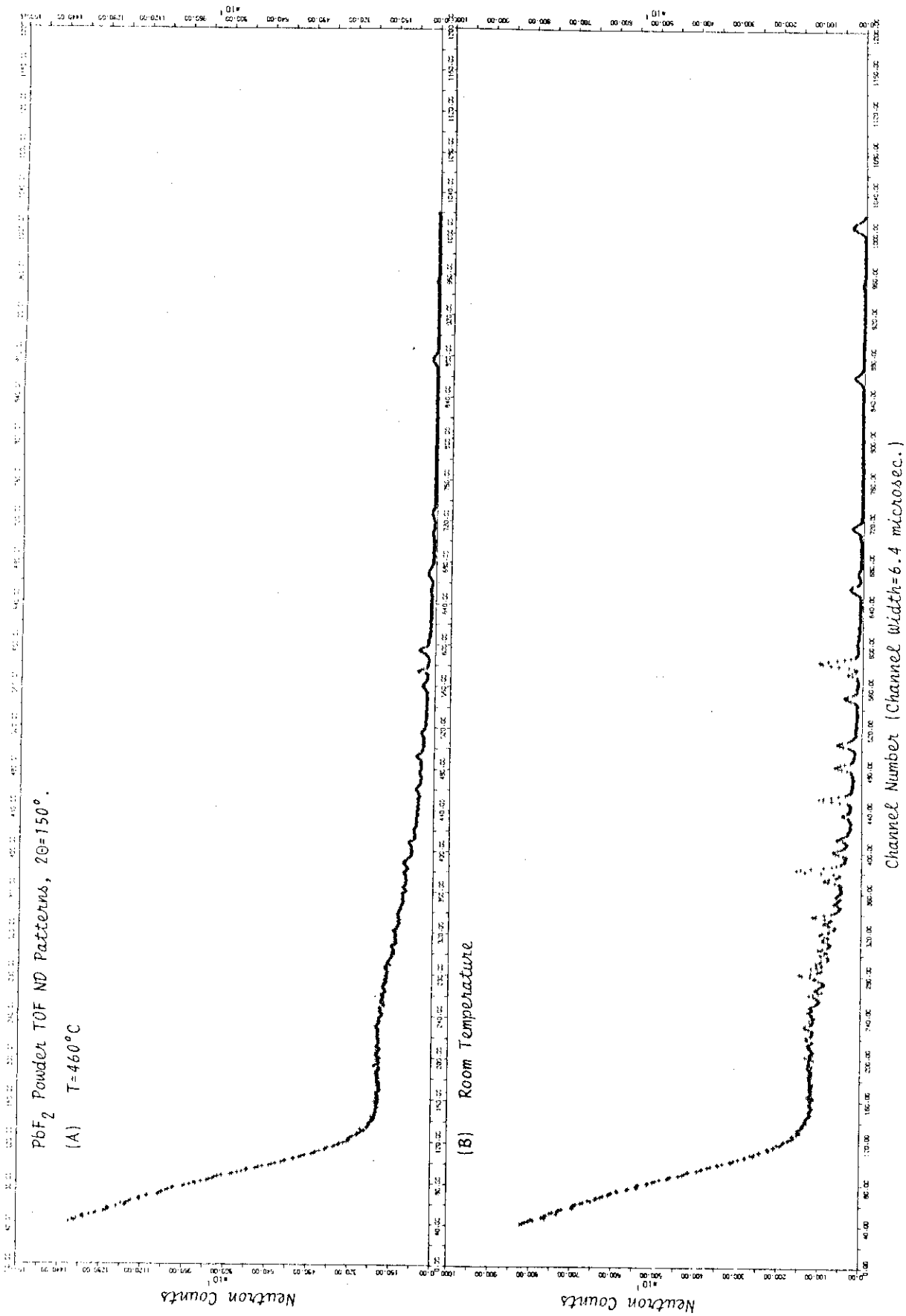


Fig. 2 PbF₂ 粉末によるTOF中性子回折線, 反射角 150°, (A)温度 460°C, (B)室温。

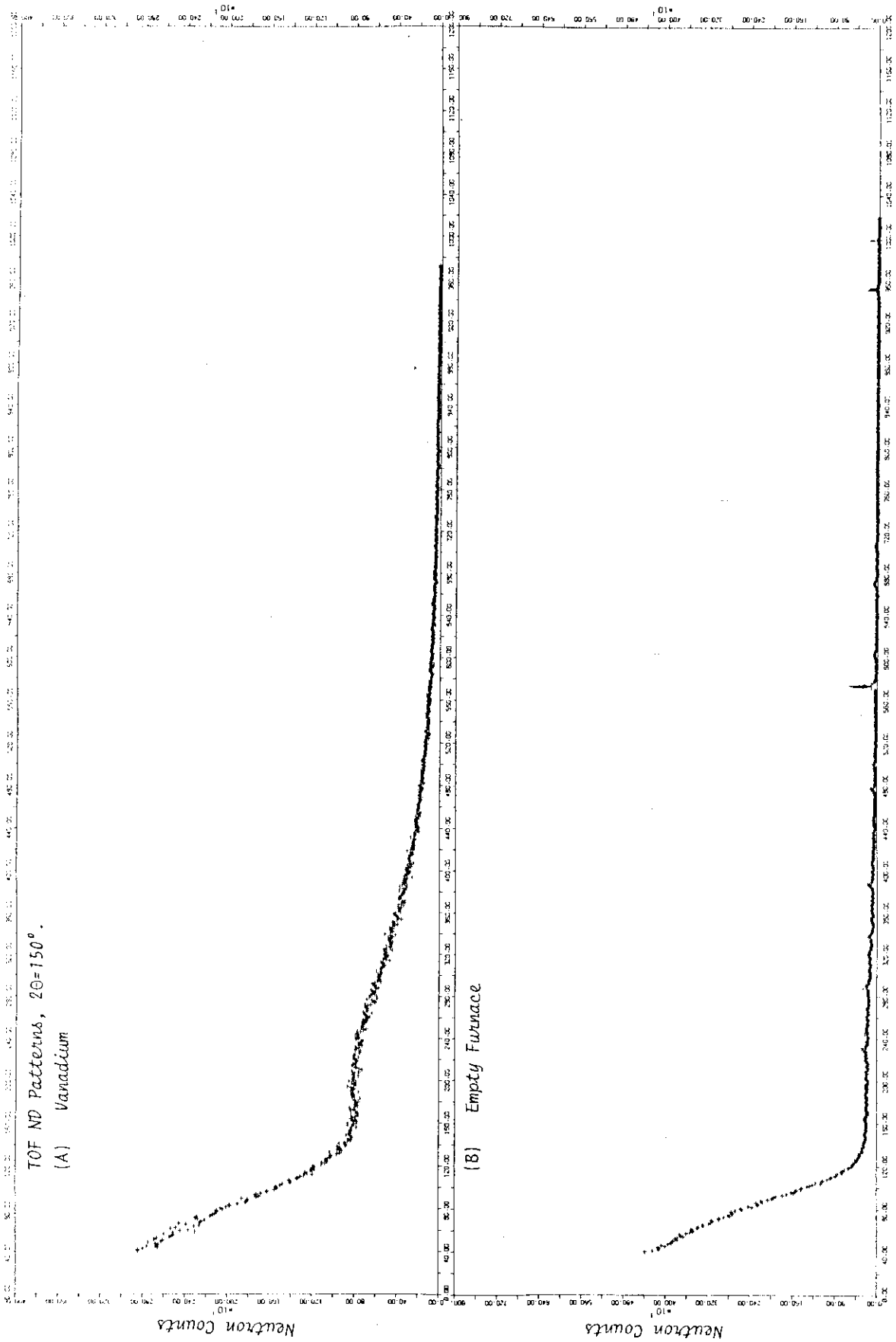


Fig. 3 (A)バナジウムにより測定した入射中性子の波長分布, (B)空の電気炉からの散乱像。

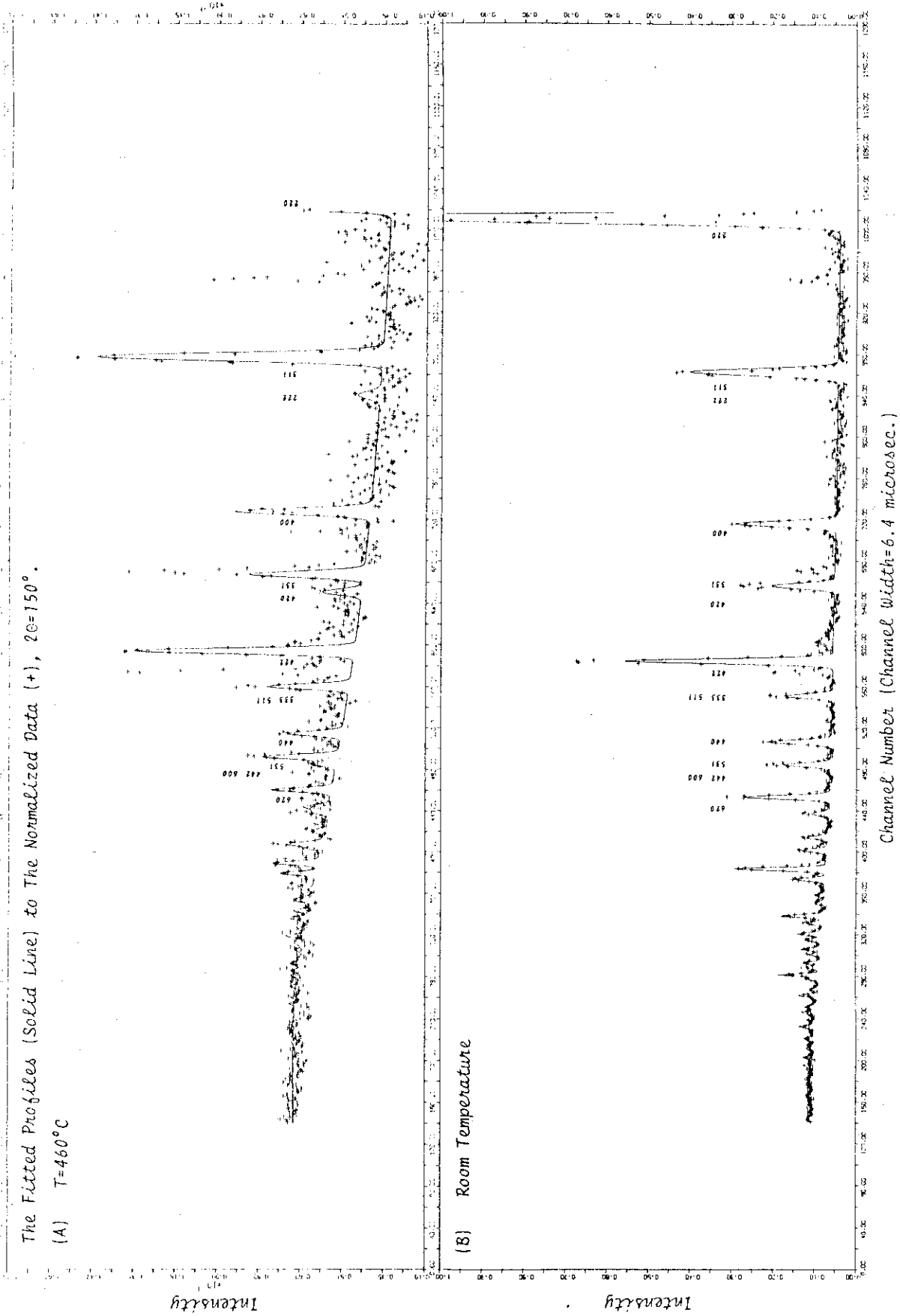


Fig. 4 各種補正を行ったあと、入射中性子の波長分布で規格化した中性子回折像 (+印) と、それに合わせた計算による結果 (実線)。
 (A)は温度 460°C , (B)は室温の結果。