解 説

# 熱測定と中性子散乱の相補利用による新規物質研究

山室 修

東京大学 物性研究所

(受取日:2017年5月1日,受理日:2017年6月19日)

# Studies on Novel Materials by Complementary Use of Calorimetric and Neutron Scattering Methods

Osamu Yamamuro

Neutron Science Laboratory, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

(Received May 1, 2017; Accepted Jun. 19, 2017)

Neutron scattering is a powerful experimental technique which is comprehensive with calorimetry. For the last 20 years, we have carried out both adiabatic calorimetric and various neutron scattering experiments. In the adiabatic calorimetry, the measurements of heat capacity and enthalpy of absorption have been carried out. In the neutron scattering, powder diffraction, inelastic scattering, and quasielastic scattering techniques have been utilized, each providing structural, excitation and relaxational information. The present article shows several examples of the works on phase transitions of hydrogen-bonded systems, hydrogen absorption and interstitial-sites occupation in palladium nanocrystals, low-energy excitations (boson peaks) in vapor-deposited simple molecular glasses, and diffusion dynamics of imidazolium-based ionic liquids. These examples clearly show the complementarity between the calorimetry and neutron scattering.

Keywords: adiabatic calorimetry, neutron scattering, structure, excitation, diffusion.



山室 修 Osamu Yamamuro E-mail: yamamuro@issp.u-tokyo.ac.jp

#### 1. はじめに

筆者はもともと断熱型熱量計をベースとした熱測定の研 究室の出身であるが(阪大・菅研究室),その後,海外(ラ ザフォード・アップルトン研究所)で中性子散乱実験を始 め、現在まで20年以上にわたって熱測定と中性子散乱の両 方を用いて物性研究を行っている。一つの研究室で全く異 なる手法を専門とするのは大変だろうし、そのことにそれ ほど意味があるのか、と聞かれることがよくある。確かに、 熱測定は実験室内で長時間をかけて行う精密な実験である のに対して、中性子散乱は原子炉や加速器を有する大型施 設で行う比較的大胆(大雑把)な実験である。しかし、以 下に述べるように両者は相補的な関係にあり、一つの研究 グループが両方を行うことのメリットは実に大きい。中性 子散乱には,弾性散乱,非弾性散乱,準弾性散乱など様々 な散乱過程に基づく手法が存在するが、それらと熱測定に どのように相補性があるかについて、以下にいくつかの例 を挙げながら述べたい。

# 2. 中性子散乱で何が見えるか

この節では、それ以下の節での説明を理解しやすいよう に、中性子散乱のごく基礎的なことについて述べる。中性 子が物性研究のプローブとして有用な第一の理由は、回折 実験に用いられる 1Åオーダーの中性子のエネルギーが典 型的な原子・分子振動のエネルギーと同程度であることで ある  $(1.8 \text{Å} = 25 \text{ meV} = 201 \text{ cm}^{-1} = 300 \text{ K})_{\circ}$  このことは、中 性子が構造と振動状態を同時に観測できるプローブである ことを意味している。Fig.1 に中性子散乱で得られるデータ を模式的に示した。2本の直交した軸は運動量遷移 Qとエ ネルギー遷移ħωであり、高さ方向が動的構造因子 S(Q,ω) である。Fig.1の模式図は本解説の内容に対応する原子核散 乱について示したが、もう一つの散乱過程である磁気散乱 でもデータ自身はほとんど変わらない。エネルギー遷移れの が零(弾性散乱)の軸に沿って Qをスキャンすると,回折 ピークや小角散乱のデータが得られ、それから静的な構造 に対する知見が得られる。一方,ある運動量遷移 Q(中性 子には質量があるので、Q = 0にはできない)に沿って $\hbar \omega$ をスキャンすると,非弾性散乱ピークや準弾性散乱のデー タが得られる。非弾性散乱のピークエネルギーは振動など の励起エネルギーに対応する。従って,このスキャンを様々 な Q に対して行えば、よく知られた分散関係が得られる。 準弾性散乱は弾性散乱ピークのブロードニングに対応する が、このデータからは原子の緩和運動や拡散に対する情報 が得られる。後述するように、準弾性散乱に対しても、Q 変化を調べることにより緩和の空間情報が得られる。

中性子散乱のもう一つの大きな利点は、その散乱断面積 がX線のように単純に電子数で決まるのではなく、同位体 も含めた複雑な原子核の情報によって決まる点である。X 線では通常、水素原子などの軽原子が重原子と混在すると き、軽原子を観測するのは非常に難しい。しかし、中性子 の水素に対する干渉性散乱断面積(*G*)は他の原子と同程 度であるため、水素位置を容易に決定できる。第3節で示 す例はこの特長を利用している。**Table 1**に、この解説に登 場するいくつかの原子の散乱断面積をまとめておく。

中性子散乱が分かりにくいと言われる理由の一つは,中 性子の散乱過程には,先に述べた干渉性散乱以外に非干渉 性散乱が存在することである。この理由は,原子核に同位 体や核スピンが存在することに由来するが,ここではこれ 以上詳しくは述べない。非干渉性散乱は回折を起こさない 成分であり,回折実験においては歓迎できないバックグラ



Fig.1 Schematic neutron scattering data.

ウンドを生み出す。しかし、自己拡散現象や状態密度を解 析する際には、後述するように非常に有用な情報を与えて くれる。Table 1 の $\sigma_{inc}$ 欄に示されるように、H原子は非常 に大きな非干渉性散乱断面積をもつため、H原子を含む物 質では、H原子およびH原子と結合している部分が圧倒的 によく見える(ネガティブに言うと、それしか見えない)。 第4節と5節で示す例はこの特長を利用している。

中性子散乱法についてさらに知りたい読者は,筆者の書 いた解説記事<sup>1,2)</sup>や単行本<sup>3-10)</sup>を参照されたい。

# 3. 中性子回折と熱容量測定の相補研究

この節で扱う相転移は、古くからの固体物理の中心的な 研究テーマの一つである。X線や中性子の回折法は、構造 決定の最も有力な手法であり、相転移問題に関して直接的 な情報を与えてくれる。一方、断熱法による熱容量測定は、 非常に高精度で広い温度をスキャンすることができ、相転 移の有無や転移温度だけでなく、しばしば転移機構に直接 関わる転移エントロピーの絶対値を与えてくれる。相転移 が温度変化ではなく、気体吸蔵など第2成分の添加により 生じる場合にも、熱測定は添加によるエンタルピーやエン トロピーの変化、さらにはポテンシャルエネルギーや零点 エネルギーなどについての情報をもたらす。以下に、その ことを実際に示す2つの研究例を紹介する。

**Table 1** Neutron scattering cross sections for the atoms whichappear in the examples of this article.

atom	$\sigma_{coh}\left(\mathbf{b}\right)$	$\sigma_{inc}(b)$
Н	1.76	79.9
D	5.59	2.05
С	5.55	0
N	11.01	0.5
0	4.23	0
F	4.02	0.0008
Р	3.31	0.005
S	1.02	0.007
Cl	11.5	5.3
K	1.69	0.27
Se	7.98	0.32
Pd	4.39	0.093

b: barn, 1 barn =  $10^{-28}$  m<sup>2</sup>



**Fig.2** Heat capacities of  $Rb_3H(SO_4)_2$  and  $Rb_3D(SO_4)_2$ .

最初の例として, 阪大の松尾隆祐氏, 深井真理氏, 東京 電機大の山室憲子氏らが中心に行った水素結合系結晶 M<sub>3</sub>H(D)(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = K, Rb, X = S, Se)における水素原子の秩 序-無秩序転移の問題<sup>11-13)</sup>を取り上げる。Fig.2 は断熱法に よる Rb<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>と Rb<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の熱容量測定<sup>12)</sup>の結果であ る, H 化物では相転移は現れないが, D 化物では水素原子 位置の秩序化転移が現れる(転移エントロピーは 5.27 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> = Rln1.89)。低温熱容量の詳細な解析により, H化 合物ではトンネル分裂による過剰熱容量の存在も指摘され ている。Fig.3 に英国 Rutherford-Appleton 研究所の中性子散 乱研究施設(ISIS)の HRPD 分光器による K<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と K<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Rb<sub>3</sub>H(D)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>と同様の同位体効果を示す)の 中性子粉末回折パターンと Rietveld 解析の結果得られたフ ーリエマップを示す。<sup>13)</sup>D化合物では水素結合間に2つの D原子の極大が見られるが、H化合物ではH原子は水素結 合の中心に位置している。このことは、H原子は零点エネ ルギーが大きくトンネリングを起こしやすいことによく対 応している。熱容量と中性子回折の両面から相転移機構, 同位体効果がうまく理解された例である。

もう一つの例として、8 nm 程度のパラジウム (Pd) ナノ 粒子に水素を吸蔵させた系<sup>14-17)</sup>を紹介する。Pd は代表的 な水素吸蔵金属であるが、ナノ粒子化することにより、触 媒特性が高まるなど、様々な応用が期待されている。Fig.4 に示されるように、Pd は面心立方 (fcc) 格子をとり、水素 原子は正 8 面体 (O) サイトまたは正四面体 (T) サイトに 吸蔵される。バルク Pd では、室温、0.1 MPa の水素圧下で、 Pd に対して約 60%の H 原子が O サイトに吸蔵される。ナ ノ粒子化すると、吸蔵量が 50%以下に減少することは分か っていたが、その理由を含め、水素化物ナノ粒子の構造や 物性は不明であった。

我々は最初に,既設の高圧下断熱型熱量計<sup>18)</sup>を改造し, Pdの水素吸蔵熱を測定した。用いた試料セルは,容量約1 cm<sup>3</sup>の超小型セルである。Fig.5 にバルクおよびナノ粒子の 水素吸蔵によるエンタルピー放出ΔH<sub>abs</sub>の時間変化を示す。 このエンタルピーは以下の式から求められた。

$$\Delta H_{\rm abs} = \Delta T (C_{\rm emp} + C_{\rm sample} + C_{\rm gas}) - V dp \tag{1}$$

この式で、 $\Delta T$ は断熱状態での温度上昇、括弧の中は空セル、 試料、水素気体の熱容量、最後の項は圧縮熱である。 $\Delta T$ 以 外の項は、吸蔵熱測定前の別の測定で得られている。バル ク試料の $\Delta H_{abs}$ の飽和値(吸蔵エンタルピー)は 20.3 ± 0.2 kJ (H-mol)<sup>-1</sup>であった。ナノ粒子化すると、Fig.5 に示されるよ うに吸蔵に長時間を要し、吸蔵エンタルピーも 14.7 ± 0.1 kJ (H-mol)<sup>-1</sup>に減少した(約 30%の減少)。



**Fig.3** (a) Neutron powder diffraction patterns of  $K_3H(SeO_4)_2$ and  $K_3D(SeO_4)_2$ . (b) Crystal structure and Fourier maps around O-D-O and O-H-O hydrogen bonds of  $K_3H(SeO_4)_2$  and  $K_3D(SeO_4)_2$ .



**Fig.4** Crystal structure of PdH. Pd atoms are represented by larger balls and two possible H atom sites, O-sites and T-sites, are by smaller balls.



**Fig.5** Time evolution of enthalpy due to hydrogen absorption for bulk and nano-crystalline Pd.



**Fig.6** Neutron diffraction pattern and results of Rietveld analysis for PdD nanoparticles.

Fig.6 は J-PARC の NOVA 分光器で測定した同試料の粉末 中性子回折データとその Rietveld 解析の結果である。<sup>15)</sup> こ の実験では、H<sub>2</sub>より散乱断面積が大きく非干渉性散乱が小 さい D<sub>2</sub>気体を吸蔵させた。このデータ以外に温度変化の実 験も行っており、それらの解析から、D 原子はO サイト以 外に、表面に近い領域ではT サイトにも吸蔵されることが 明らかになった。ここではこれ以上詳しくは述べないが、 この水素占有サイトの変化を基にして吸蔵量、吸蔵熱、同 位体効果を定性的に説明できた。

#### 4. 中性子非弾性散乱と熱容量測定の相補研究

先に述べたように、中性子非弾性散乱の典型的なデータ はフォノンやマグノンの分散関係であるが、これを運動量 遷移 Q に対して積分すると振動状態密度が得られる。また、 H 原子のように非干渉性散乱断面積が大きい原子を含む系 では、非干渉性動的構造因子  $S_{inc}(Q,E)$ から以下の式を用い て振動状態密度 G(E)を得ることができる。

$$G(E) = \frac{2ME}{Q^2 \langle u^2 \rangle e^{-2W} n(E)} S_{\text{inc}}(Q, E)$$
(2)

この式で,Mはフォノンの有効質量, $<u^2>$ は平均二乗変位, Wはデバイ・ワーラー因子,n(E)はボーズ因子である。

本節では、状態密度が機構解明に非常に重要であるボゾ ンピークと呼ばれるガラス特有の低エネルギー励起を取り 上げる。<sup>19-22)</sup> 測定した四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>) やプロペン (CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>) などの単純な分子は、通常の液体急冷法で は結晶化してしまうため、10 K 以下の低温で蒸着すること によりガラス化させた。



**Fig.7** Schematic sectional drawing of a calorimeter for vapor-deposited samples.

この実験を行うため、専用の断熱型熱量計<sup>19</sup>と中性子散 乱クライオスタット<sup>21,23,24</sup>を製作した。そのうち、断熱型 熱量計の断面模式図を Fig.7 に示す。通常の断熱型熱量計 のように、試料容器は多数の断熱壁に囲まれ、冷却のため の冷凍機や液体ヘリウム溜が内蔵されている。通常と異な る点は、熱スイッチにより蒸着時に試料容器を冷凍機ヘッ ドに接触させることができること、試料容器底面の穴から 蒸着チューブを内部に挿入できることである。熱容量測定 時には、試料容器は冷凍機ヘッドから切り離し、蒸着チュ ーブは試料容器から引き抜くことで、断熱状態を実現する。 中性子散乱用クライオスタットの説明はここでは省略する が、その構造は熱量計より単純である。それは、断熱状態 は必要ないし、中性子は非常に透過性が高いので、通常の 中性子散乱実験と同様に、厚み 0.5 mm 程度のアルミニウ ムやバナジウムのセルが使えるからである。



**Fig.8** Heat capacities divided by cubed temperature for crystalline and vapor-deposited glassy propene. Curves are calculated based on the soft potential model.

Fig.8 は上記の熱量計で測定したプロペンのガラスと結 晶の低温熱容量(温度の3乗で割り算してある)である。 また, Fig.9 は同試料の中性子非弾性散乱データから得られ た振動状態密度(周波数の2乗で割り算)である。なお, このデータは,筆者が管理しているJRR-3(日本原子力研 究開発機構)のAGNES分光器で測定した。両図中の曲線 はソフトポテンシャルモデル<sup>25,26)</sup>でフィットした結果であ り,このカーブは0Kまたは0meVへの外挿に用いられる。 どちらのデータでも顕著なボゾンピークとそれに対するア ニール効果(アニールとともにボゾンピーク強度が減少す



**Fig.9** Vibrational density of states divided by squared frequency for crystalline and vapor-deposited glassy propene. Curves are calculated based on the soft potential model.

る)が観測された。振動状態密度と熱容量は以下の関係で 結びつけられる。

$$C(T) = \int_0^\infty a \ G(E) f(E, T) \ dE$$
(3)

ここで, f(E,T)はアインシュタイン関数である。中性子散乱 データから直接振動状態密度の絶対値を得ることは容易で はないので,熱容量からスケール因子 a を決めることで絶 対値化することが多い。Fig.9 の場合は,プロペンのボゾン ピーク強度が約 1.2 自由度であることが分かった。このこ とから我々は分子ガラスのボゾンピークは 3 分子程度の協 同的な回転的振動(libration)によるものと考えている。

以上に示した分子ガラスは無秩序系であり、本来的に 様々な分布をもった振動状態が存在するため、状態密度の 解析が最も有効な方法であった。しかし、結晶においては、 特定の振動モードを高次の項まで取り扱う場合も多い。先 に述べた PdH ナノ粒子の中性子非弾性散乱では、Oサイト またはTサイトの振動励起を高次の振動項まで測定し、熱 容量と矛盾のない振動非調和性を議論している。<sup>14,17</sup>

# 5. 中性子準弾性散乱と熱容量測定の相補研究

中性子散乱で得られる動的構造因子  $S(Q, \omega)$ は時空相関関数 G(r,t)のフーリエ変換に相当する。したがって、中性子準弾性散乱で緩和現象を研究する際には、まずどのような G(r,t)で緩和が表現されるかを考える。単独粒子の最も単純な緩和関数 $\phi(t)$ は指数関数  $\exp(-t/\tau)$  ( $\tau$ は緩和時間)であり、それを時間でフーリエ変換するとローレンツ関数

$$S_{\rm inc}(Q,\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(Q)}{\omega^2 + \Gamma^2(Q)}$$
(4)

が得られる。この式の $\Gamma(Q)$ はローレンツ関数の半値半幅で, 局所的な緩和の場合は  $1/\tau$ ,連続拡散(ブラウン運動)の場 合は  $DQ^2$  (D は拡散係数)になる。実際の液体中での分子 の並進運動は、ある位置で $\tau_0$ の間滞在し、その後、距離 lジャンプするという過程を繰り返すジャンプ拡散であるこ とが多い。その場合、(4)式にはデバイ・ワーラー項が乗じ られるし、 $\Gamma(Q)$ は以下の式で表される。

$$\Gamma(Q) = \frac{DQ^2}{1 + DQ^2 \tau_0} \tag{5}$$

この式は低 Qの極限では  $DQ^2$ になり, 高 Qの極限では  $1/\tau_0$ 

になることに注意されたい。なお,ジャンプ距離は,

$$l = \sqrt{6D\tau_0} \tag{6}$$

で与えられる。このように,拡散過程においても Q 変化から緩和の空間情報が得られるのが,中性子準弾性散乱法の 大きな利点である。

一般に液体の緩和では、指数関数緩和ではなく
 Kohlrausch-Williams-Watts 関数(KWW 関数,伸長指数関数とも呼ぶ)

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_{\rm KWW})^{\beta}] \tag{7}$$

で解析されることも多い。<sup>27)</sup> ここで, $\beta$  (0 <  $\beta$  < 1) は非 指数関数パラメータと呼ばれ,多くの場合,緩和時間の分 布と解釈される ( $\beta$ が小ほど分布大)。<sup>28)</sup> KWW 式は解析 的にフーリエ変換できないので,逆に実験値である  $S_{inc}(Q,\omega)$ を数値的にフーリエ変換して,中間散乱関数 I(Q,t)を求めることもよく行われる。ここでは詳しくは述べない が,I(Q,t)そのものを測定できる中性子スピンエコーという 方法も存在する。

以上のように、中性子準弾性散乱は緩和運動を研究する 非常に有力な方法であるが、残念ながら観測できる時間ス ケールは1psから数100ns程度(分子・原子の運動として は比較的速い領域)に限られる。それ以上の長い時間スケ ールの測定には、µSR、NMR、誘電緩和、粘性緩和などの 緩和測定、そして熱測定が用いられる。

この節で扱う物質はイオン液体である。イオン液体とは 室温で液体状態にあるイオン性物質であり,その低蒸気圧, 不燃性,高イオン伝導性などの特長から,環境調和型溶媒 や新機能性液体として注目されている。我々が扱っている のは,最も典型的なアルキルメチルイミダゾリウム塩 (CnmimX;nはアルキル炭素数,Xはアニオン)である。過 去約10年間にわたって,熱容量,X線回折,中性子散乱, 粘性緩和など様々な物性測定を行ってきた。<sup>29-40)</sup>

**Fig.10** に断熱法で測定した数種のイオン液体の熱容量を示す。<sup>38)</sup> どの試料でも 200 K 付近に大きな熱容量のとび  $\Delta C_p$  を伴うガラス転移が観測された。 $\Delta C_p$  はアルキル炭素 数 n に依存するが (n が大きいほど $\Delta C_p$ が大きい), ガラス 転移温度  $T_g$ は n にあまり依存せず, アニオンサイズ  $r_{anion}$  に依存する ( $r_{anion}$ が大きいほど  $T_g$ は低い)。

熱容量測定で決めた T<sub>g</sub> (緩和時間が 100 s 程度になる温 度)を踏まえて,中性子準弾性散乱と粘度を測定した。<sup>29)</sup> イ ミダゾリウム系イオン液体においては,カチオンは複雑な 構造をもつし,極性部分(イミダゾリウム環とアニオン) と非極性部分(アルキル鎖)からなるラメラ様の局所構造 も存在するので,<sup>30)</sup> 少なくとも4 種類の緩和運動が存在



**Fig.10** Heat capacities of alkylmethylimidazolium ionic liquids around glass transition temperatures.

# Netsu Sokutei 44 (3) 2017

解 説



**Fig.11** (upper) Dynamic structure factors and (lower) intermediate scattering functions of C8mimTFSI. The curves are the results of the fitting.

する。ただしここでは、ガラス転移に直接関係したイオン 拡散運動のみを議論する。Fig.11 は NIST(米国)の中性子 散乱施設の HFBS という装置で測定した C8mimTFSI(TFSI: bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)の 300 K における  $S(Q, \omega)$ 

(上図) とそれをフーリエ変換した I(Q,t)である (I(Q,0)で 割り算してある)(下図)。これを先に述べた KWW 関数で フィットし,緩和時間 $\tau_{KWW}$  と $\beta$ の温度変化を得た。平均緩 和時間<かは  $\Gamma$  関数と $\beta$ を用いて

$$\langle \tau \rangle = (\tau_{\rm KWW}/\beta) \cdot \Gamma(1/\beta)$$
 (8)

で表されるので、その逆数(半値半幅 $\Gamma(Q)$ に対応)を $Q^2$ に対してプロットしたのが Fig.12 である。図に示されるように、データはジャンプ拡散モデル(5)式できれいにフィットされた。決定したパラメータは $D=3.1\times10^{-11}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>,  $\tau_0=5.7\times10^{-11}$  s になった。ジャンプ距離は(6)式を用いて、l=1.03Åとなった。このようなパラメータは、先にも述べたように、中性子準弾性散乱でしか得られない情報である。

<やを熱容量測定で決めたガラス転移温度  $T_g$ でスケールした温度の逆数に対してプロットしたのが Fig.13 である (しばしば Angell プロットと呼ばれる  $^{41-43}$ )。プロットは



**Fig.12** *Q*-dependence of the inverse of the relaxation times obtained from the QENS data of C8mimTFSI taken at 300 K. See the text for details.



**Fig.13** Arrhenius plots of the relaxation times and viscosity as a function of the reduced temperature  $T_g/T$  for C8mimX (X = Cl, PF<sub>6</sub>, TFSI).

3 種類のアニオンに対して行っている。準弾性散乱から得られた緩和時間以外に、粘性緩和による緩和時間もプロットしてある。このデータから、陰イオンが大きく複雑になるほど、緩和時間が短くなるだけでなく、Fragility ( $T = T_g$ における傾き)が大きくなることが明らかになった。

最近我々が行った新規物質の研究で、熱測定と中性子準 弾性散乱が相補的に使われた例としてもう一つ, MOF

(Metal Organic Framework) 系のプロトン伝導体の研究が ある。紙面の関係で省略するが、これらについて興味があ る読者は文献<sup>4440</sup>を参照されたい。

### 6. おわりに

以上,いくつかの研究例を通して,熱測定(特に断熱法 による熱容量測定)と中性子散乱にいかに相補的であるか を示してきた。中性子散乱については、中性子回折,非弾 性散乱,準弾性散乱法について示したが,これら以外にも, 小角散乱,全散乱,反射率などの手法が存在する。特に近 年は,中性子反射率測定が非常に進歩しており,表面への 吸着熱測定や触媒表面における反応熱測定などと、中性子 反射率測定を組み合わせた研究には大きな可能性が感じら れる。また,今回は全く触れなかったが,磁性研究におい ても,磁気熱容量と非弾性散乱で観測する磁気励起は密接 な関係があるし,スピン液体系などで磁気準弾性散乱が重 要な役割を果たすことは十分期待できる。

筆者は現在,物性研究所の中性子散乱施設のスタッフで あり,一般ユーザーの中性子散乱実験の支援をする立場に もある。本解説を読んでいただいて,もし現在行われてい る熱測定研究に中性子散乱が役に立つと感じられたら,遠 慮無くご連絡を頂きたい。直接実験を支援することはでき なくとも,どのような装置を用い,そのためにどのような 手続きを踏めば良いのかについてアドバイスができると思 う。今後,熱測定と中性子散乱がますます発展し,良い協 力関係が続くことを心から希望している。

#### 謝 辞

本研究室の元助教である古府麻衣子氏(J-PARC センター) は水素結合系以外の全ての研究において中心的な役割を果 たした。最初に彼女に謝辞を述べたい。また,紹介したそ れぞれの研究に携わった,当研究室のポスドクの秋葉宙氏 (物性研),山田武氏(CROSS 東海),辰巳創一氏(京都工 繊大),稲村泰弘氏 (J-PARC センター),当研究室の卒業生 である橋本直樹氏,宮津怜嗣氏,麻生慎太郎氏に心から感 謝する。

本解説で紹介した中性子散乱実験は、もちろん筆者が装 置責任者である AGNES 分光器だけでは行えないので、国 内外の様々な中性子散乱施設を使用している。また、我々 は新物質試料を自ら合成することはしないので、多くの場 合、共同研究者に試料を提供していただく。そのような理 由で、我々の研究には研究室の外部にも多数の共同研究者 がいる。水素結合系結晶の実験では松尾隆祐先生(阪大)、 深井真理氏(阪大)、山室憲子氏(東京電機大)、同試料提 供では市川瑞彦氏(北大)、PdH ナノ粒子の実験では池田一 貴氏(KEK)、大友季哉氏(KEK)、同試料提供では、小林 浩和氏(京大)、北川宏氏(京大)、蒸着ガラスの実験では 武田清氏(鳴教大)、筑紫格氏(千葉工大)、金谷利治氏

(KEK),イオン液体の実験では M. Tyagi 氏 (NIST),長尾 道弘氏 (NIST),同試料提供では林賢氏 (東大),浜口宏夫 氏 (東大),上木岳士氏 (NIMS),渡邊正義氏 (横国大) に たいへんお世話になった。この場を借りて,心から御礼申 し上げる。

#### 文 献

- 山室修,連載講座「中性子散乱による原子・分子のダ イナミクスの観測」Ⅲ原子・分子のダイナミクス「液 体・非晶質・表面/界面, RADIOISOTOPES 62, 691-701 (2013) 63, 453-459 (2014).
- 山室修,大学院講義物理化学(第2版)小谷正博,幸田 清一郎,染田清彦,阿波賀邦夫編,「Ⅲ. 固体の化学 と物性」,東京化学同人 (2012) 7.3 中性子散乱と回折.
- 実験物理学講座 22 「中性子回折」 星野禎男 編, 丸善 (1976).
- 4) X線・中性子線の散乱理論入門 D.S. Sivia (著), 竹 中章朗,藤井保彦(訳),森北出版 (2014).
- 5) 中性子散乱 遠藤康夫 著, 朝倉書店 (2012).
- 6) KEK 物理学シリーズ6 「粒子ビーム物質科学」, 高エ ネルギー加速器研究機構 監修, 共立 (2013).
- 7) "Introduction to the theory of thermal neutron scattering" by G. L. Squires, Dover (1996).
- "Chemical Application of Thermal Neutron Scattering" by B. T. M. Wills, Oxford Press (1973).
- 9) "Neutron Scattering in Condensed Matter Physics" by A. Furrer, J. Mesort and T. Strassie, World Scientific (2009).
- "Experimental Neutron Scattering" by B. T. M. Wills and C. J. Carlile, Oxford University Press (2009).
- 11) M. Fukai, A. Inaba, T. Matsuo, H. Suga, and M. Ichikawa, Solid State Commun. 87, 9393 (1993).
- T. Matsuo, N. Tanaka, M. Fukai, O. Yamamuro, A. Inaba, and M. Ichikawa, *Thermochim. Acta* 404, 137 (2003).
- N. Onoda-Yamamuro, O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Ichikawa, R. M. Ibberson, and W. I. F. David, *J. Phys.*: *Condens. Matter* 12, 8559 (2000).
- 14) H. Akiba, H. Kobayashi, H. Kitagawa, M. Kofu and O. Yamamuro, *Phys. Rev. B* 92, 064202 (2015).
- 15) H. Akiba, M. Kofu, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Ikeda, T. Otomo and O. Yamamuro, J. Am. Chem. Soc. 138, 10238 (2016).
- 16) M. Kofu, N. Hashimoto, H. Akiba, H. Kobayashi, H. Kitagawa, M. Tyagi, A. Faraone, J. R. D. Copley, W. Lohstroh and O. Yamamuro, *Phys. Rev. B* 94, 064303 (2016).
- M. Kofu, N. Hashimoto, H. Akiba, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Iida, M. Nakamura and O.Yamamuro, *Phys. Rev. B*, submitted.
- 18) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, and H. Suga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 1269-1275 (1987).

- 19) S. Tatsumi, S. Aso, and O. Yamamuro, *Phys. Rev. Lett.* 109, 045701 (2012).
- O. Yamamuro, I. Tsukushi, T. Kanaya, and T. Matsuo, J. Phys. Chem. Solids 60, 1537 (1999).
- 21) O. Yamamuro, I. Tsukushi, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, and K. Kaji, *J. Chem. Phys.* **106**, 2997 (1997).
- 22) O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, T. Kawaguchi, and K. Kaji, J. Chem. Phys. 105, 732 (1996).
- O. Yamamuro, T. Matsuo, N. Onoda-Yamamuro, K. Takeda, H. Munemura, S. Tanaka, and M. Misawa, *Europhys. Lett.* 63, 368-373 (2003).
- 24) O. Yamamuro, Y. Madokoro, H. Yamasaki, T. Matsuo, I. Tsukushi, and K. Takeda, *J. Chem. Phys.* **115**, 9808-9814 (2001).
- 25) L. Gil, M. A. Ramos, A. Bringer, and U. Buchenau, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 182 (1993).
- 26) M. A. Ramos, L. Gil, A. Bringer, and U. Buchenau, *Phys. Status Solidi (A)* **135**, 477 (1993).
- 27) G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* 66, 80 (1970).
- 28) C. P. Lindsey and G. D. Patterson, J. Chem. Phys. 73, 3348 (1980).
- 29) M. Kofu, M. Tyagi, Y. Inamura, K. Miyazaki, and O. Yamamuro, J. Chem. Phys. 143, 234502 (2015).
- 30) F. Nemoto, M. Kofu, and O. Yamamuro, J. Phys. Chem. B 119, 5028-5034 (2015).
- 31) M. Kofu, Y. Inamura, Y. Moriya, A. Podlesnyak, G. Ehlers, and O. Yamamuro, *J. Mol. Liq.* **210**, 164 (2015).
- 32) M. Kofu, M. Nagao, T. Ueki, Y. Kitazawa, Y. Nakamura, S. Sawamura, M. Watanabe, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* 117, 2773 (2013).
- 33) O. Yamamuro, T. Yamada, M. Kofu, M. Nakakoshi, and M. Nagao, J. Chem. Phys. 135, 054508 (2011).
- 34) M. Kofu, T. Someya, S. Tatsumi, K. Ueno, T. Ueki, M. Watanabe, T. Matsunaga, M. Shibayama, V Garcia Sakai, M. Tyagi, and O. Yamamuro, *Soft Matter* 8, 7888 (2012).
- 35) O. Yamamuro, T. Someya, M. Kofu, T. Ueki, K. Ueno, and M. Watanabe, J. Phys. Chem. B, 116, 10935 (2012).
- 36) Y. Inamura , O. Yamamuro, S. Hayashi, and H. Hamaguchi, *Physica B* 385-386, 732 (2006).
- 37) O. Yamamuro, Y. Minamimoto, Y. Inamura, S. Hayashi and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 371 (2006).
- 38) O. Yamamuro and M. Kofu, IOP Conference Series: Materials Science and Engeneering (Proceeding of 3rd International Conference on Functional Material Science 2016 (Bali, Indonesia), in press.
- 39) 古府麻衣子, 山室修, 日本結晶学会誌 58, 18-23 (2016).
- 40) 山室修,根本文也,古府麻衣子,高圧力の科学と技術 25,200-207 (2015).
- 41) C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids 131-133, 13 (1991).
- 42) L.-M. Martinez and C. A. Angell, Nature, 410, 663 (2001).
- 43) L.-M. Wan, C. A. Angell, and R. Richert, *J. Chem. Phys.* **125**, 074505 (2006).
- 44) S. Miyatsu, M. Kofu, A. Nagoe, T. Yamada, M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, M. Tyagi, V. Garcia Sakai, and O. Yamamuro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 17295-17304 (2014).
- 45) T. Yamada , R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, M. Tyagi, M. Nagao, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* 115, 13563-13569 (2011).
- 46) T. Yamada, R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, and O. Yamamuro, J. Phys. Chem. B 114, 8405-8409 (2010).