

解説

熱測定と中性子散乱による複雑凝縮系の物性研究

山室 修

東京大学物性研究所

(受取日: 2023年6月5日, 受理日: 2023年6月19日)

Calorimetric and Neutron Scattering Studies on Physical Properties of Complex Condensed Systems

Osamu Yamamuro

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

(Received June 5, 2023; Accepted June 19, 2023)

This article is based on the award lecture of the Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis (JSCTA) Award in 2022. Neutron scattering is a powerful experimental technique which is comprehensive with calorimetry. For the last 20 years, my group has carried out both adiabatic calorimetric and various neutron scattering experiments for the studies of various complex condensed systems. 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, vibrational/rotational excitation and relaxational information. The basic knowledge of neutron scattering and its complementarity with thermal measurements are described in the first part of the article. Then, as the examples, the hydrogen absorption and interstitial-sites occupation in palladium nanocrystals, low-energy excitations (boson peaks) in vapor-deposited simple molecular glasses, and diffusion dynamics of MOF (Metal-Organic Frameworks) based proton conductors, and intramolecular dynamics of high-entropy liquids are described along with instruments used in their experiments.

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

1. はじめに

最初に、今回頂いた賞の題目にある「熱測定と中性子散乱」の2つの実験手法をどのようにして同時に行うことになったのか、私の経歴について簡単に述べたい。私は大阪大学理学部化学科の菅宏先生の研究室の出身で、当時菅研に在籍されていた小國正晴先生のご指導で、断熱型熱量計による精密熱測定を学び、氷や包接水和物の研究で博士の学位を取得した。その後、菅研で助手に採用して頂くに、英国ラザフォード・アップルトン研究所で中性子散乱実験を始める機会を得た。ここでの指導者は菅先生のご友人である故 Alan Leadbetter 教授（中性子施設 ISIS のリーダー）であった。熱測定の実験室に籍を置きながら、その後も自由に中性子散乱の研究ができたのは、菅先生とその後を引き継がれた松尾隆祐先生のおかげである。約20年前に東京大学物性研究所の中性子科学研究施設に異動したが、熱測定を止めようと思ったことは一度もなかった。それは、以下に述べるように、熱測定と中性子散乱は相補的な関係にあり、両方を行うことのメリットが実に大きいからである。この組み合わせは私の専売特許ではなく、松尾先生や阪大で同僚であった稲葉章先生も研究に中性子散乱を取り入れられていた。

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あるが、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。なお、5年前に同様の内容で熱

測定誌に解説記事を書かせて頂いたことがあるので、それとかなりの重複があることはどうかお許し頂きたい。

2. 中性子散乱の基礎

この節では、それ以下の節での説明を理解して頂けるように、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ブとして有用な第一の理由は、回折実験に用いられる1 Åオーダーの中性子のエネルギーが典型的な原子・分子の振動のエネルギーと同程度であることである ($1.8 \text{ \AA} = 25 \text{ meV} = 201 \text{ cm}^{-1} = 300 \text{ K}$)。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 $\hbar\omega$ であり、高さ方向が散乱強度である。Fig.1の模式図は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はほとんど変わらない。エネルギー遷移 $\hbar\omega$ 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プロブ

ドニングに相当するが、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 変化を調べることで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線のように電子数で決まるのではなく、同位体も含めた原子核の性質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 (σ_c) 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。Fig.2 に、以下の例に登場するいくつかの代表的な原子の散乱断面積を模式的に示した。

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 (coherent) 散乱以外に非干渉性 (incoherent) 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の存在することによるが、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。Fig.2 の Neutron (inc) 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 (陽子と中性子が複合核を作ることに由来する)、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原子団や分子が圧倒的によく見える。逆に言うと、それ以外の部分がよく見えないため、水素原子以外 (例えば磁気スピンなど) を見たいときには、重水素置換をする

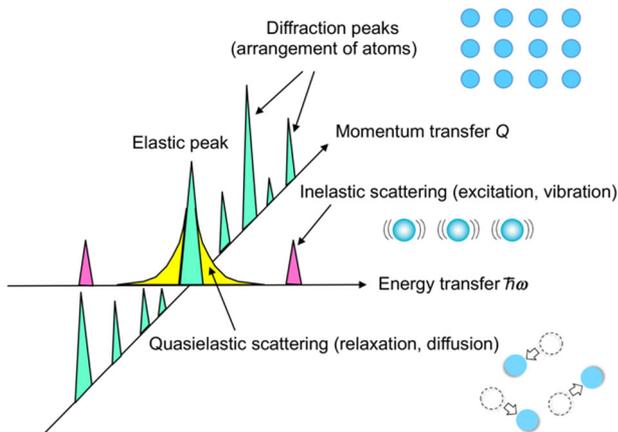


Fig.1 Schematic neutron scattering data.

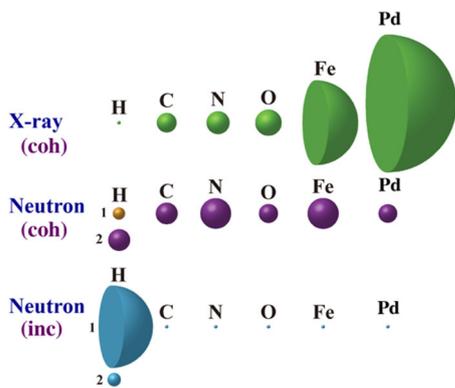


Fig.2 Schematic comparison between neutron and X-ray scattering cross sections. “coh” and “inc” denote coherent and incoherent, respectively.

のが普通である。第4節と5節で示す例はこの特長を利用している。

他にも中性子には物質の透過力が強いなどの特長がある。これも中性子が電子ではなく原子核で散乱されることに由来している。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^{2,3)}や単行本^{4,11)}を参照されたい。

3. 中性子回折とエンタルピー測定との相補研究

物質の状態変化の研究において、エンタルピー測定と中性子回折は相補的な情報を与える。その一例として、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¹²⁻¹⁹⁾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.3 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²⁰⁾を改造し、Pd の水素吸蔵熱を測定した。¹⁶⁾ 用いた試料セルは、容量約 1 cm³ の超小型セルである。Fig.4 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 ΔH_{abs} 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。

$$\Delta H_{\text{abs}} = \Delta T(C_{\text{emp}} + C_{\text{sample}} + C_{\text{gas}}) - Vdp \quad (1)$$

この式で、 ΔT 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。 ΔT 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 ΔH_{abs} の飽和値 (吸蔵エンタルピー) は 20.3 ± 0.2 kJ (H-mol)⁻¹ であった。ナノ粒子化すると、Fig.3 に示される

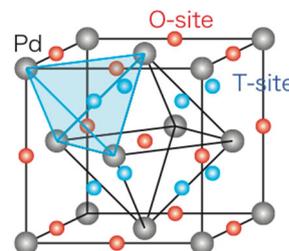


Fig.3 Crystal structure of PdH. Pd atoms are represented by larger balls and two possible H atom sites, O-sites and T-sites, are by smaller balls.

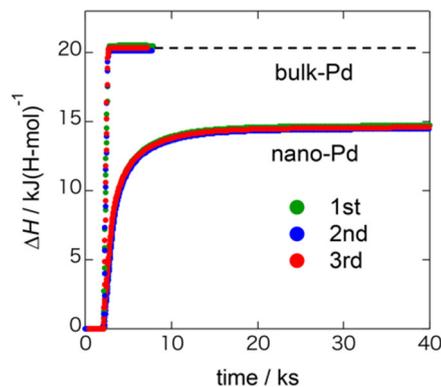


Fig.4 Time evolution of enthalpy due to hydrogen absorption for bulk and nano-crystalline Pd.

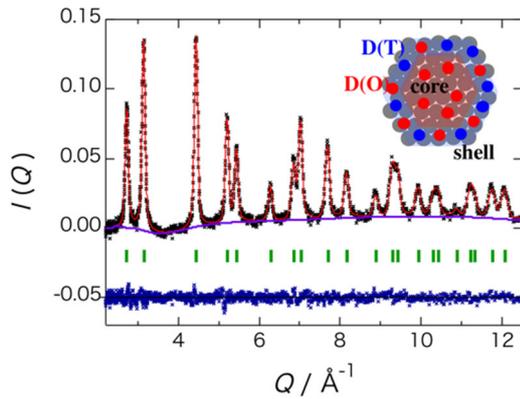


Fig.5 Neutron diffraction pattern and results of Rietveld analysis for PdD nanoparticles.

ように吸蔵に長時間（6 h 程度）を要し、吸蔵エンタルピーも $14.7 \pm 0.1 \text{ kJ (H-mol)}^{-1}$ に減少した（約 30 % の減少）。

Fig.5 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。¹³⁾ この実験では、 H_2 より散乱断面積が大きく非干渉性散乱が小さい D_2 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。ナノ粒子化で ΔH_{abs} が小さくなるのは、T サイトのポテンシャル面が急勾配であり、ゼロ点エネルギーが高くなることに関係している。この水素占有サイトの変化を基にして ΔH_{abs} の同位体効果も説明することができた。¹⁶⁾

4. 中性子非弾性散乱と熱容量測定の相補研究

前述のように、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 $S_{\text{inc}}(Q, E)$ 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。

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

この式で、 M はフォノンの有効質量、 $\langle u^2 \rangle$ は平均二乗変位、 W はデバイ・ワラー因子、 $n(E)$ はボーズ因子である。この式はいかなる Q に付いても成り立つが、実際は有限の Q 範囲で $S_{\text{inc}}(Q, E)$ を測定し、平均値を用いて $G(E)$ を計算する。

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。²¹⁻²⁴⁾ 測定した四塩化炭素 (CCl_4) やプロペン ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) 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状態を得た。

この実験を行うため、専用の断熱型熱量計²¹⁾と中性子散乱クライオスタット^{22,25,26)}を製作した。そのうち、断熱型熱量計の断面模式図を **Fig.6** 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

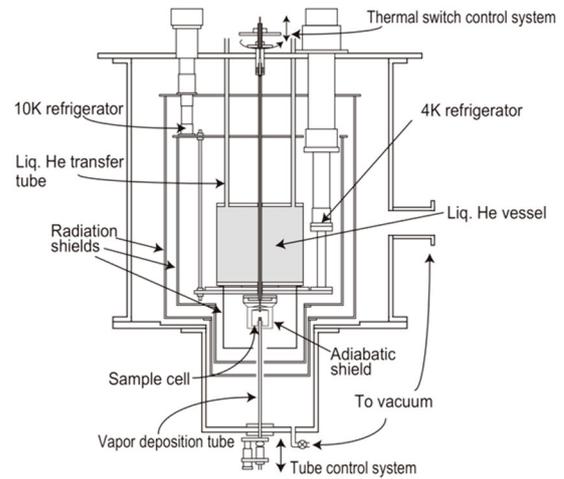


Fig.6 Schematic sectional drawing of a calorimeter for vapor-deposited samples.

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.7 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.8** 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、

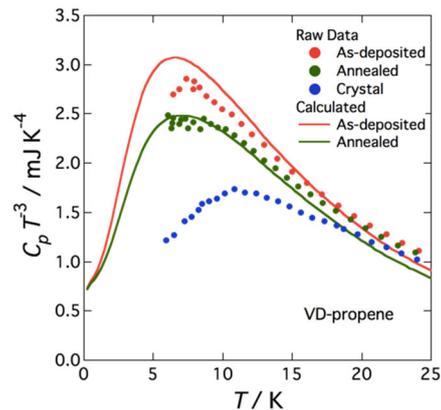


Fig.7 Heat capacities divided by cubed temperature for crystalline and vapor-deposited glassy propene. Curves are calculated based on the soft potential model.

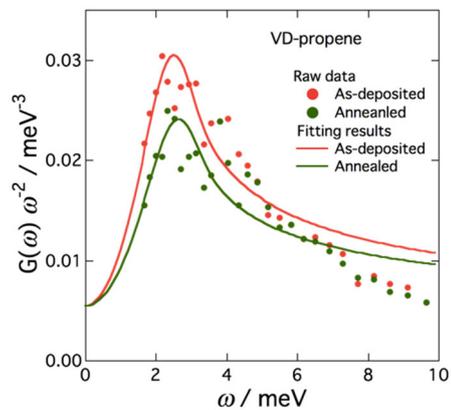


Fig.8 Vibrational density of states divided by squared frequency for crystalline and vapor-deposited glassy propene. Curves are calculated based on the soft potential model.

このデータは、私たちの研究室が管理している 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^{27,28)}でフィットした結果であり、このカーブは 0 K または 0 meV 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 (ボゾンピーク強度の減少) が観測された。振動状態密度 $G(E)$ と熱容量 $C(T)$ は以下の式で結びつけられる。²⁶⁾

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

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、ここでは熱容量からスケール因子 a を決め、状態密度を絶対値化した。Fig.8 の場合は、プロペンのボゾンピークの積分強度は 1.2 自由度であった。他の単純分子についても同程度の値が得られ、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振動項まで測定し、熱容量と矛盾のない振動非調和性の議論を展開している。^{12,15)}

5. 中性子準弾性散乱と熱容量測定の相補研究

一般的な中性子準弾性散乱法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。 $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$ 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。後述するように、中性子スピネコー法では、 $I(Q, t)$ そのものを測定できる。

最も単純な緩和関数 $\phi(t)$ は指数関数 $\exp(-t/\tau)$ (τ 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

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

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。

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)

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_{\text{KWW}})^\beta] \quad (5)$$

で解析されることも多い。²⁹⁾ ここで、 β ($0 < \beta < 1$) 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 (β が小ほど分布大)。³⁰⁾

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、分子・原子の運動としては比較的速い領域である 1 ps から数 100 ns 程度に限られる。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。

近年、燃料電池などへの応用のため、プロトン伝導体の研究が盛んである。特に、耐久性や安全性のために、固体の高性能なプロトン伝導体が求められている。この有力な候補物質として、MOF (Metal-Organic Framework) と呼ばれる多孔性固体に水を吸収させた物質が注目されている。我々は様々な MOF ベースのプロトン伝導体を研究してき

たが³¹⁻³⁶⁾ その一例として、ルベアン酸銅水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Cu} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{dtoaCu} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の熱容量測定³¹⁾ と中性子準弾性散乱³³⁾ の研究を紹介する。

Fig.9 は乾燥したルベアン酸と 2 種類の組成 n の異なるルベアン酸水和物の熱容量である。³¹⁾ 測定には 3 節と同じ断熱型熱量計 (常圧モード) を用いた。150 K 付近にガラス転移が現れた。また、組成によって多少温度が異なるが、250 K 付近に 1 次相転移が観測された。この相転移の転移エントロピー (273.15 K での値に補正) は $19.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($n=2.1$), $20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($n=3.6$) であった。これらの値は氷の融解エントロピー ($22.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と近く、相転移は水分子のある種の秩序化によるものであり、高温では細孔内の水はバルクの水なみに無秩序な状態であることを示している。興味深いことに、これらの物質の中性子回折を測定したところ、相転移の低温側で結晶化によるブラッグピークが現れることはなく、水分子と細孔壁の相関に関係すると考えられるピークがシャープになるだけであった。

この水分子の運動を調べるため、中性子準弾性散乱測定を米国 NIST に設置された中性子スピネコー装置 NSE と後方散乱装置 HFBS および前述の AGNES を用いて行った。³³⁾ Fig.10 は NSE で得られた中間散乱関数の温度変化である。相転移温度付近で明らかに緩和量が大きくなると共に、高温側では 2 つの緩和成分があることが見てとれる。これを指数関数フィットして、緩和時間から連続拡散を仮定して得られた拡散係数のアレニウスプロットが Fig.11 である。このプロットには HFBS や AGNES のデータも載せてある。明らかに相転移温度付近で速い緩和成分が消失し

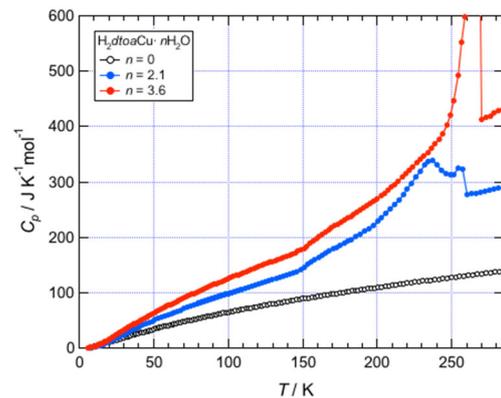


Fig.9 Heat capacities of copper rubeanate H_2dtoaCu and its hydrates $\text{H}_2\text{dtoaCu} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with two different amounts of water absorbed in nano-pores. Heat capacity of ice is also plotted for comparison.

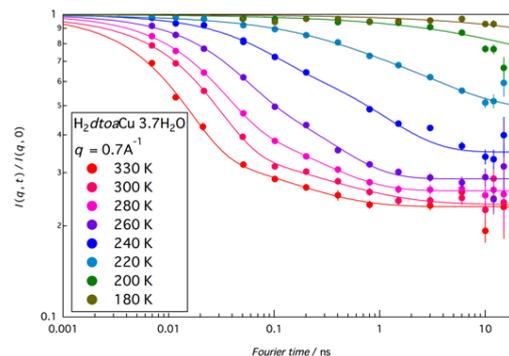


Fig.10 Intermediate scattering functions of copper rubeanate measured with NSE at various temperatures across the transition temperature (250 K).

ており、遅い緩和成分は非アレニウスのであることが分かる。この遅い成分はガラス形成液体でよく用いられる Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)式

$$D = D_0 \exp \left[\frac{AT_0}{(T - T_0)} \right] \quad (6)$$

でフィットされた。我々はこの結果を説明するために、**Fig.12** のようなモデルを考えた。2 種類の水は細孔壁に凝縮した遅い水と細孔壁から離れている自由で速い水であり、相転移温度以下ではほぼ全ての水が凝縮水になる。これは一種の液体-液体転移であり、こう考えると、回折実験でブラッグピークが現れないことも説明できる。

最後にもう一つ熱測定と準弾性散乱の組み合わせが非常に有効であった高エントロピー液体と呼んでいる分子液体の例を紹介する。**Fig.13** に 3,5-C₆C₁₀-TPP (TPP: テトラフェニルポルフェリン) の分子構造を示す。驚くべきことに、

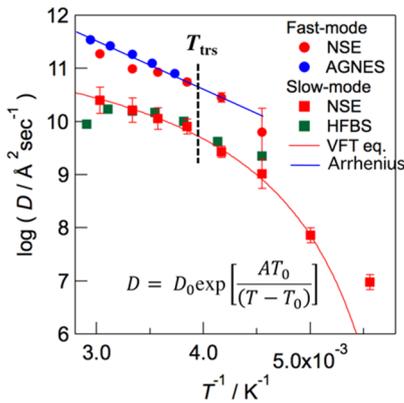


Fig.11 Arrhenius plot of copper rubeanate hydrate H₂dtoaCu·3.7H₂O. All of NSE, HFBS and AGNES data are plotted. The fast-mode data were fitted by the Arrhenius law and the slow-mode by the VTF equation.

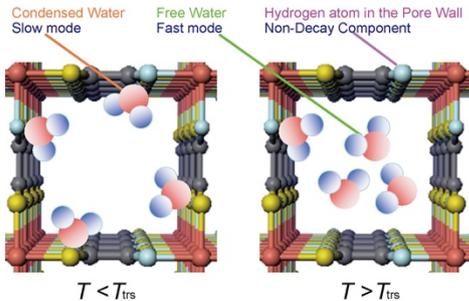


Fig.12 A model of the phase transition of copper rubeanate hydrate. Water molecules are condensed on the wall surface of nano-pores in the low-temperature phase.

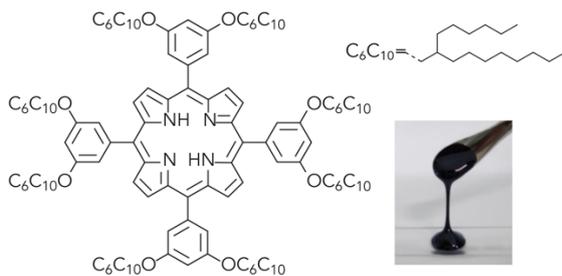


Fig.13 Molecular structure of 3,5-C₆C₁₀-TPP, which is in a liquid state at room temperature as shown in the photograph.

この物質は分子量が 2538 もあるのに室温で液体として存在する (**Fig.13** の写真参照)。³⁷⁾ アルキルが無い TPP の融点が 450 °C であることを考えると、アルキル鎖の無秩序によるエントロピーが液体状態を安定化しているのは間違いない。我々は熱容量測定、中性子散乱、放射光 X 線回折により、この物質のアルキル鎖の構造とダイナミクスを研究した。なお、この物質は物材機構の中西尚志先生により合成された。現在、液体エレクトレット、それを用いた振動センサー、アクチュエーターなどの応用が試されている。

Fig.14 に 3,5-C₆C₁₀-TPP と 2,5-C₆C₁₀-TPP の熱容量を示す。³⁷⁾ 2,5-C₆C₁₀-TPP はフェニル基に付いているアルキル鎖の位置が異なる異性体である。両試料とも、T_g = 208 K にガラス転移が観測された。T_g の低温側に熱異常が無いことから、このガラス転移では分子全体の並進・回転以外にアルキル鎖の無秩序も凍結していると考えられる。凍結したエントロピーを解析するため、**Fig.14** に示したようなベースラインを仮定し、T_g の高温側の過剰熱容量を取り出した。この過剰熱容量を粘度が発散する温度 T₀ まで外挿し、T₀ で配置エントロピー S_c がゼロになると仮定すると、**Fig.15** に示したような配置エントロピーの温度変化が得られる。³⁸⁾

配置エントロピーの高温での極限は、3,5-C₆C₁₀-TPP は 1065 J K⁻¹ mol⁻¹、2,5-C₆C₁₀-TPP は 1097 J K⁻¹ mol⁻¹ になった。これらの値は通常分子液体の値 (100 J K⁻¹ mol⁻¹ 以下) よりも 10 倍以上大きい。また、これらの値は、アルキル鎖の各 C-C 結合の周りに 3 通り、各 C-O 結合の周りに 2 通りなどと仮定して得られた配置エントロピー 1211 J K⁻¹ mol⁻¹ と同程度の値になった。

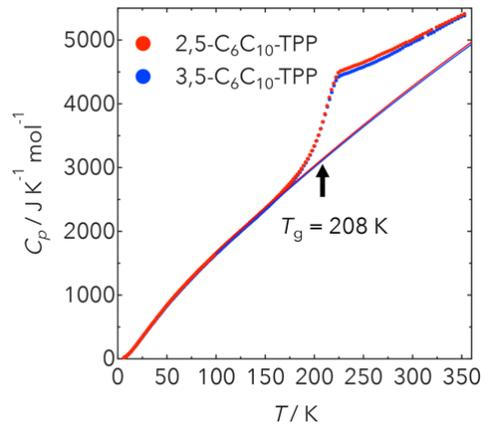


Fig.14 Heat capacities of 3,5-C₆C₁₀-TPP and 2,5-C₆C₁₀-TPP.

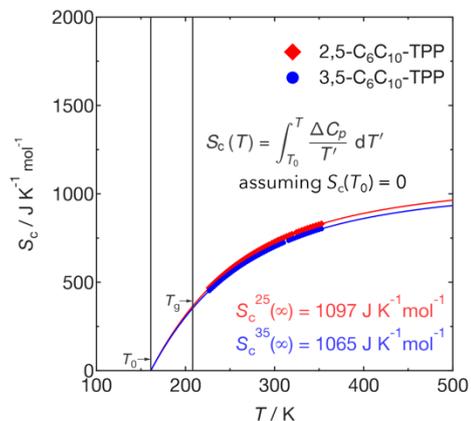


Fig.15 Configurational entropies of 3,5-C₆C₁₀-TPP and 2,5-C₆C₁₀-TPP.

次にこのアルキル鎖の運動を調べるため、中性子準弾性散乱を J-PARC の冷中性子チョッパー分光器 AMATERAS と NIST の後方散乱分光器 HFBS により測定した。得られた動的構造因子 $S(Q, \omega)$ をフーリエ変換して得られた中間散乱関数 $I(Q, t)$ を Fig.16 に示す。 10^2 ps 付近で AMATERAS (短いフーリエ時間の測定が得意) と HFBS (長いフーリエ時間の測定が得意) をつないでいる。このように、中性子分光器はそれぞれのエネルギー分解能から、測定できる時間領域が決まっており、広い領域をカバーするには複数の分光器を併用する必要がある。

Fig.16 の $I(Q, t)$ は、分子全体の並進・回転運動 (α 緩和) を表す KWW 関数とアルキル鎖の運動を表す KWW 関数の重ね合わせによりフィットした。Fig.16 に示されるように良好なフィットが得られた。Fig.11 のように緩和時間 τ のアレニウスプロットによる解析も行ったが、ここでは緩和時間の逆数 ($\Gamma = h/2\pi\tau$) の Q 依存性を Fig.17 に示そう。 Γ のデータは、通常の拡散現象のように $Q = 0$ でゼロには向かわず、 1.0 \AA^{-1} 付近で折れ曲がり、 $Q = 0$ で有限の値をとった。このことは、この値の逆数の 2π 倍である 6 \AA 程度の大きさの空間にアルキル鎖が閉じ込められていることを示している。アルキル鎖が全トランスで伸びきったときの横方向の幅は 3 \AA 程度なので、 6 \AA は正当な値であり、アルキル鎖は静止しているときの 2 倍程度の領域で揺らいでいるという描像が得られる。このことはエントロピーから得られた無秩序の程度とも矛盾ない。このように、中性子準弾性散乱は緩和時間だけでなく、空間スケールの情報も与えてくれる。

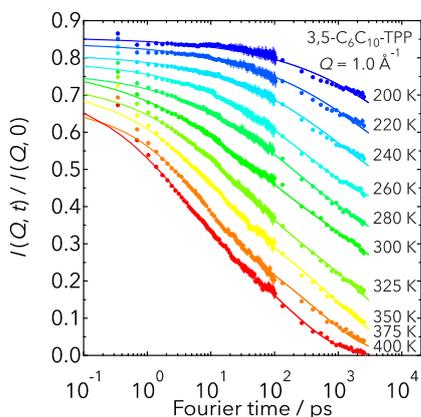


Fig.16 Intermediate scattering functions of 3,5-C₆C₁₀-TPP measured with AMATERAS (time region shorter than 10^2 ps) and HFBS (longer than 10^2 ps) at various temperatures.

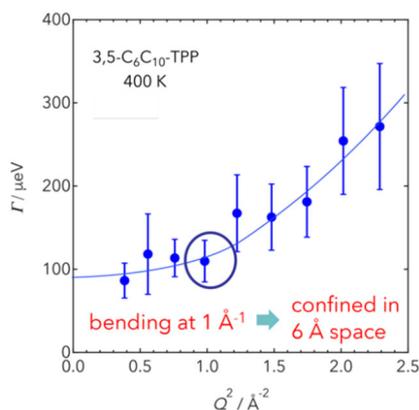


Fig.17 Inverse relaxation times of alkyl-chain motions of 3,5-C₆C₁₀-TPP measured with AMATERAS at 400 K.

6. おわりに

以上、今回頂いた賞の題目にある熱測定 (特に断熱法による熱容量測定) と中性子散乱を相補的に用いたいくつかの研究を紹介してきた。これら以外にも、以前に本誌で紹介したイオン液体の研究³⁹⁻⁵¹ など、両者の相補的な利用は多くの研究対象に対して有効であった。また、中性子回折、非弾性散乱、準弾性散乱以外にも、中性子散乱には小角散乱、全散乱、反射率などの手法が存在する。特に近年、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、磁気研究においても、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。

私は現在、研究用原子炉 (JRR-3) の全国共同利用の責任者であり、一般利用者の中性子散乱実験の支援をする立場にある。今回の私の受賞を見た熱測定研究者に、中性子散乱が役に立つと感じて頂き、中性子散乱の実験を始めて頂けたら、それが最大の喜びである。連絡を頂ければ、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良い協力関係を築くことができることを心から希望している。

謝 辞

まず、私のような熱測定の研究室を離れた研究者 (もちろん熱測定自身は続けているが) に、学会賞という名誉ある賞を与えて頂いた日本熱測定学会に感謝する。また、この賞に推薦して頂いた松尾隆祐先生、学生時代に指導して頂いた菅宏先生と小國正晴先生に心から御礼申し上げる。そして、私が独立してから研究室の助教を務めてくれた古府麻衣子氏 (現 J-PARC センター) と秋葉宏氏、多数のポスドクの方々、特に大政義典氏、山田武氏 (現 CROSS 東海)、辰巳創一氏 (現 京都工繊大)、稲村泰弘氏 (現 J-PARC センター)、当施設の技術職員の方々、さらに 50 名以上の歴代の学生に心から感謝する。実際の実験はすべて彼ら彼女らと一緒にやったものであり、私一人では絶対にできなかった。

本稿で紹介した中性子散乱実験は、私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の装置を使用し、その装置担当者のお世話になった。また、我々の研究室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頂いている。それらの方々にはたぶん 100 名以上いるが、今回紹介した研究に関係するところでは、Pd ナノ粒子と MOF の実験では池田一貴氏 (KEK)、大友季哉氏 (KEK)、M. Tyagi 氏 (NIST)、長尾道弘氏 (NIST)、A. Faraone 氏 (NIST)、V. Garcia-Sakai 氏 (ISIS)、W. Lohstroh 氏 (TUM)、小林浩和氏 (京大)、山田鉄兵氏 (東大)、貞清正彰氏 (東理大)、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 (京大, KEK)、高エントロピー液体の実験では楡井真実氏 (J-PARC)、中西尚志氏 (NIMS)、小原真司氏 (JASRI, NIMS)、尾原幸治氏 (JASRI, 島根大) 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

- 1) 山室修, 熱測定 **44**, 117 (2017).

- 2) 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).
- 3) 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.
- 4) 実験物理学講座 22 「中性子回折」 星野禎男 編, 丸善, (1976).
- 5) 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).
- 6) 中性子散乱, 遠藤康夫 著, 朝倉書店, (2012).
- 7) 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).
- 8) "Introduction to the theory of thermal neutron scattering" by G. L. Squires, Dover (1996).
- 9) "Chemical Application of Thermal Neutron Scattering" by B. T. M. Wills, Oxford Press (1973).
- 10) "Neutron Scattering in Condensed Matter Physics" by A. Furrer, J. Mesort, and T. Strassie, World Scientific (2009)
- 11) "Experimental Neutron Scattering" by B. T. M. Wills and C. J. Carlile, Oxford University Press (2009).
- 12) H. Akiba, H. Kobayashi, H. Kitagawa, M. Kofu, and O. Yamamuro, *Phys. Rev. B* **92**, 064202 (2015).
- 13) H. Akiba, M. Kofu, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Ikeda, T. Otomo, and O. Yamamuro, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10238 (2016).
- 14) 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).
- 15) M. Kofu, N. Hashimoto, H. Akiba, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Iida, M. Nakamura, and O. Yamamuro, *Phys. Rev. B* **96**, 054304 (2017).
- 16) H. Akiba, N. Hashimoto, M. Kofu, H. Kobayashi, H. Kitagawa, and O. Yamamuro, *Thermochim. Acta* **670**, 87 (2018).
- 17) H. Akiba, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Ikeda, T. Otomo, T. Yamamoto, S. Matsumura, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. C* **123**, 9471 (2019).
- 18) M. Kofu and O. Yamamuro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 051002 (2020).
- 19) S. Dekura, H. Akiba, O. Yamamuro, H. Kobayashi, M. Maesato, and H. Kitagawa, *J. Phys. Chem. C* **124**, 8663 (2020).
- 20) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, and H. Suga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 1269-1275 (1987).
- 21) S. Tatsumi, S. Aso, and O. Yamamuro, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 045701 (2012).
- 22) O. Yamamuro, I. Tsukushi, T. Kanaya, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1537 (1999).
- 23) O. Yamamuro, I. Tsukushi, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, and K. Kaji, *J. Chem. Phys.* **106**, 2997 (1997).
- 24) O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, T. Kawaguchi, and K. Kaji, *J. Chem. Phys.* **105**, 732 (1996).
- 25) O. Yamamuro, T. Matsuo, N. Onoda-Yamamuro, K. Takeda, H. Munemura, S. Tanaka, and M. Misawa, *Europhys. Lett.* **63**, 368-373 (2003).
- 26) O. Yamamuro, Y. Madokoro, H. Yamasaki, T. Matsuo, I. Tsukushi, and K. Takeda, *J. Chem. Phys.* **115**, 9808-9814 (2001).
- 27) L. Gil, M. A. Ramos, A. Bringer, and U. Buchenau, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 182 (1993).
- 28) M. A. Ramos, L. Gil, A. Bringer, and U. Buchenau, *Phys. Status Solidi (A)* **135**, 477 (1993).
- 29) G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- 30) C. P. Lindsey and G. D. Patterson, *J. Chem. Phys.* **73**, 3348 (1980).
- 31) T. Yamada, R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* **114**, 8405-8409 (2010).
- 32) M. Tadokoro, T. Ohhara, Y. Ohhata, T. Suda, Y. Miyasato, T. Yamada, T. Kikuchi, I. Tanaka, K. Kurihara, M. Oguni, K. Nakasuji, O. Yamamuro, and K. Ryota, *J. Phys. Chem. B* **114**, 2091-2099 (2010).
- 33) T. Yamada, R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, M. Tyagi, M. Nagao, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* **115**, 13563-13569 (2011).
- 34) T. Yamada, T. Yamada, M. Tyagi, M. Nagao, H. Kitagawa, and O. Yamamuro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, SA010 (2013).
- 35) 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).
- 36) S. Miyatsu, M. Kofu, A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa, W. Lohstroh, G. Simeoni, M. Tyagi, and O. Yamamuro, *Struct. Dyn.* **8**, 054501 (2021).
- 37) A. Ghosh, M. Yoshida, K. Suemori, H. Isago, N. Kobayashi, Y. Mizutani, Y. Kurashige, I. Kawamura, M. Nirei, O. Yamamuro, T. Takaya, K. Iwata, A. Saeki, K. Nagura, S. Ishihara, and T. Nakanishi, *Nature Commun.* **10**, 4210 (2019).
- 38) M. Nirei, H. Akiba, A. Ghosh, T. Nakanishi, and O. Yamamuro, submitted.
- 39) M. Kofu, M. Tyagi, Y. Inamura, K. Miyazaki, and O. Yamamuro, *J. Chem. Phys.* **143**, 234502 (2015).
- 40) F. Nemoto, M. Kofu, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* **119**, 5028-5034 (2015).
- 41) M. Kofu, Y. Inamura, Y. Moriya, A. Podlesnyak, G. Ehlers, and O. Yamamuro, *J. Mol. Liq.* **210**, 164 (2015).
- 42) M. Kofu, M. Nagao, T. Ueki, Y. Kitazawa, Y. Nakamura, S. Sawamura, M. Watanabe, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* **117**, 2773 (2013).
- 43) O. Yamamuro, T. Yamada, M. Kofu, M. Nakakoshi, and M. Nagao, *J. Chem. Phys.* **135**, 054508 (2011).
- 44) 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).
- 45) O. Yamamuro, T. Someya, M. Kofu, T. Ueki, K. Ueno, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **116**, 10935 (2012).
- 46) Y. Inamura, O. Yamamuro, S. Hayashi, and H. Hamaguchi, *Physica B* **385-386**, 732 (2006).
- 47) O. Yamamuro, Y. Minamimoto, Y. Inamura, S. Hayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 371 (2006).
- 48) O. Yamamuro and M. Kofu, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **196**, 012001 (2017).
- 49) F. Nemoto, M. Kofu, M. Nagao, K. Ohishi, S. Takata, J. Suzuki, T. Yamada, K. Shibata, T. Ueki, Y. Kitazawa, M. Watanabe, and O. Yamamuro, *J. Chem. Phys.* **149**, 054502 (2018).
- 50) 古府麻衣子, 山室修, 日本結晶学会誌 **58**, 18-23 (2016).
- 51) 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).



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