

フロギストン

不定比化合物

(nonstoichiometric compound)

H₂O や CO₂ などの分子は定比例の法則に従う。すなわち、分子を構成する元素の比率が簡単な整数である。このような性質を定比性といい、定比性を示す化合物を定比化合物という。しかし、無機化合物の結晶では、構成元素の比率が簡単な整数にならないことが多い。このような性質を不定比性といい、不定比性を示す化合物を不定比化合物という。不定比性は格子欠陥に起因する。狭い意味での不定比性は不純物、空孔、格子間原子などの点欠陥に起因する。この種の不定比性は、物質の機能を引き出すために利用されている。たとえば、純度の高いシリコンに特定の不純物をドーピングすることでキャリアを導入し、電子デバイスができる。酸化ジルコニウムに酸化カルシウムを混ぜることで酸素欠陥が生じ、酸素イオン伝導体ができる。特定の酸化物を元素置換することでキャリアを導入し、酸化物超伝導体ができる。一方、不定比性が点欠陥ではなく面欠陥に起因すると見なせる不定比化合物がある。¹⁾ V_nO_{2n-1} や Ti_nO_{2n-1} (n = 2, 3, ...) などのマグネリ化合物がその代表である。この種の不定比化合物では、構成元素の比率がある規則に従い、整数 n で指定される値を持つ一連の相だけが存在できる。この一連の相の構造は、すべての相に共通の母構造を仮定し、n に依存する共通の規則に従って母構造に面欠陥を導入することにより得られる。

1) 不定比化合物の化学, 小菅皓二, 培風館 (1985).

(宇都宮大学 京免 徹)

自発的温度ドリフト速度

(spontaneous temperature-drift rate)

断熱型熱量計を用いた熱測定において、原理的に試料容器の温度は試料が自発的に発熱または吸熱する場合にだけ時間変化する。しかしながら、実際には断熱条件が完全で

はないことによる試料容器温度の時間変化がある。前者の寄与に基づく試料容器温度の単位時間あたりの変化量が自発的温度ドリフト速度である。したがって、正の値が試料の自発的な発熱を示し、負の値が吸熱を示す。

試料が自発的に発熱または吸熱する原因は二つある。一つは一次相転移であり、他の一つはガラス転移である。観測された発熱・吸熱現象がどちらの原因に基づくものかは、熱容量曲線の形と、自発的温度ドリフト速度の温度依存性が熱処理によってどのように変化するかを調べることによって判断できる。一次相転移の場合、通常吸熱のピーク温度は相転移温度であり、冷却速度に依存しない。また発熱現象は、過冷却した高温相が低温相へ転移することに基づき、アニールにより消失する。ガラス転移の場合、発熱・吸熱ピークの温度、および発熱から吸熱に変わる温度は冷却速度に依存する。すなわち、急冷試料の測定では、低温側の広い温度領域で大きな発熱現象が観測された後に、狭い温度領域で小さな吸熱現象が観測される。徐冷試料の測定では、低温側の狭い温度領域で小さな発熱現象が観測された後に、広い温度領域で大きな吸熱現象が観測される。

(宇都宮大学 京免 徹)

超音波パルス法による機械特性値の算出

(calculation of mechanical properties by ultrasonic pulse method)

試料 (長さ L, 断面積 S) の長さ方向に振動子から発生した 1 MHz から 1 GHz 程度の超音波パルスを当てると、超音波は固体内を進行し、試料端で反射を繰り返す。振動子にて検出された 1 回目と 2 回目の反射波の到達時間 T₁ と T₂ を測定し、 $2L/(T_1 - T_2)$ の式から固体内の音速を求める方法である。縦波と横波を送受信する振動子を用いて、それぞれ縦音速と横音速を測定し、これらの値と他の物性値からデバイ温度、断熱体積弾性係数、ポアソン比などの機械的特性を算出する。

(北陸先端科学技術大学院大学 辻 利秀)

phlogiston

欠陥構造のKröger-Vink表示法

(Kröger-Vink notation of defect structure)

固体内に存在する各種の点欠陥または複合欠陥を記述する表示法の一つである。例えば、金属酸化物MOでは、正規の格子位置にある金属と酸素イオンをそれぞれ M_M および O_O と記述する。ここで、添字のMとOは格子位置を表す。空格子をV、格子間位置をiと表すので、金属イオン空格子は V_M 、格子間金属イオンは M_i となる。有効正電荷を上付の点で、有効負電荷を上付のプライムとするので、中性および一価にイオン化した酸素空格子は V_O^\times および V_O^\cdot で、二価にイオン化した金属空格子は $V_M^{\cdot\cdot}$ となる。また、電子とホールをそれぞれ e' と h' で表す。したがって、二価にイオン化した金属と酸素イオンからなるMO化合物のShottky型の欠陥は $V_M^{\cdot\cdot}$ および $V_O^{\cdot\cdot}$ となる。また、二価にイオン化した金属イオン空格子と格子間金属イオンからなるFrenkel型欠陥は $V_M^{\cdot\cdot}$ と $M_i^{\cdot\cdot}$ で表せる。このような表示法を用いて化学式を記載した後、準静的に化学平衡を取り扱い固体内の各種欠陥構造を議論する。

(北陸先端科学技術大学院大学 辻 利秀)

有機伝導体

(organic conductor)

有機物を構成要素に持つ電気伝導体のこと。ドナー分子テトラチアフルバレン (TTF, $C_6H_4S_4$)とアクセプター分子テトラシアノキノジメタン (TCNQ, $C_{12}H_4N_4$) からなる電荷移動錯体TTF-TCNQが、金属的な電気抵抗の温度依存性を室温以下まで保つことが1973年に見出されたことにより研究が活発化し、1980年にはTTFの誘導体テトラメチ

ルテトラセレナフルバレン (TMTSF) の無機アニオンとの塩 (TMTSF) $_2$ PF $_6$ における有機超伝導の発見に至った。単に有機物が金属や超伝導状態になるというだけでなく、分子の配列に応じて伝導バンドが擬一次元や擬二次元的な異方性を持つために、銅などの典型金属では知られていない相転移や磁気抵抗効果などが発現する「低次元物理」としての興味や、分子の配列を制御することで電気的および磁気的物性を制御できる可能性から、現在まで物理、化学の両分野を越えて活発な研究が行われている。

(大阪市立大学 吉野治一)

ジメチル (エチレンジチオ)ジセレナジチアフルバレン

(DMET)

TTF誘導体, DiMethyl(EthylenediThio)diselenadithiafulvalene ($C_{10}H_{10}S_4Se_2$)の略。擬一次元有機超伝導体を与える分子TMTSF [テトラメチルテトラセレナフルバレン]および擬二次元有機超伝導体を与えるBEDT-TTF [ビス(エチレンジチオ)テトラチアフルバレン]をそれぞれ中心C=C結合で半分に切り、それらの半分ずつを組み合わせた構造を持つハイブリッド型の非対称ドナー有機分子。PF $_6^-$ やI $_3^-$ などの一価の無機アニオンと組成比2:1の導電性錯塩を形成する。TMTSF塩とBEDT-TTF塩の性質は大きく異なるが、DMET塩には半導体から超伝導体までTMTSF塩およびBEDT-TTF塩それぞれに近い構造と物性のものが見出されており、両者の研究を融合する役割を果たすと共に、(DMET) $_2$ ClO $_4$ などのDMET型ドナーの塩に独特の結晶構造と物性を持つ興味深い物質も見出されている。

なお、BEDT-TTFについては24巻2号のフロギストンを参照のこと。

(大阪市立大学 吉野治一)