

フロギストン

コイル-ヘリックス転移 coil-helix transition

ヘリックス-コイル転移 (helix-coil transition) と称することが多い。同じ分子構造が繰り返し現れる鎖状高分子の分子形態が、外的条件の違いに応じて、ヘリックス型からランダムコイル型へ、又はその逆に転移する現象を言う。同じ残基で作られた鎖状高分子では、各結合の角度が一定ならば高分子鎖はヘリックス (らせん) 構造になるが、回転に自由度が許容されると分子鎖は折れ曲がり統計的に乱雑なランダムコイル構造になる。ヘリックスを安定させる要因としては内部ポテンシャルの他に分子内水素結合、双極子相互作用、ファン・デル・ワールス力、疎水性相互作用がある。一方、溶媒との相互作用や鎖の全体状態の変化によるエントロピー変化がランダムコイル型の安定に寄与している。従って、温度、溶媒組成、水溶液における pH やイオン強度など、その環境を変化させることによって転移がもたらされる。ヘリックス-コイル転移はポリペプチド、ポリヌクレオチドを基本とする合成や天然高分子に見られ、特にタンパク質や核酸については多くの理論的取り扱いも行われている。近年になって電解質天然多糖のゲル形成にヘリックス構造が重要な役割を果たすことが知られ、転移についても研究が進められている。

(元昭和学院短期大学 小川 悦代)

CALPHAD 法 CALPHAD method

物質の相平衡関係はギブスエネルギーのバランスに従って決まるので、熱力学的諸量を用いて、温度、圧力、化学組成の関数として記述することができる。それらの関数を用いれば相平衡関係がコンピューターにより計算だけでなく、実験データの存在しない温度、圧力または化学組成の領域であっても、熱力学関係式に従った内挿、外挿計算により、相平衡関係を予測することができる。この手法を CALPHAD 法と呼び、CALCulation of PHase Diagrams の略称である。原理的にはすべての熱力学的諸量が測定されていれば相平衡関係は一義的に決まるが、実際には熱力学データは十分ではない。そこで、CALPHAD 法では未知の熱力学量は変数とされ、相平衡関係を再現できるように経験的にその値が最適化される。CALPHAD 法の研究は、既存の相平衡と熱力学データのコンパイル、多成分系の熱力学量の記述方法の開発、データ間の内部整合性の確認とパラメータの最適化、相平衡関係の計算プログラムの開発などからなる知識集約的な作業であり、いくつかのグループで研究開発がなされている。鉄鋼や無機材料の分野で有名なものとしては、A. D. Pelton らによる「FactSage」、B. Sundman らによる「Thermo-Calc」などがあり、それぞれ計算プログラムが市販され、材料開発に利用されている。地

球科学の分野では M. S. Ghiorso らによる「MELTS」があり、マグマの成因の研究に応用されている。CALPHAD 法のプログラムを用いる際、ユーザーは、プログラムが参照している相平衡データの範囲をある程度把握しておく必要がある。目的とする計算の領域が既存データの高温や多成分系への外挿となる場合には、結果の解釈に注意しなければならない。また、関数のパラメータとして最適化されたエンタルピーやエントロピーは、物理化学的に意味のある真の値とは異なる可能性があることにも注意する必要がある。

(秋田大学大学院 菅原 透)

Adam-Gibbs の緩和理論 Adam-Gibbs relaxation theory

ガラス形成をする流動的な液体をガラス転移領域以下の温度に保持すると、弾性的なガラスへ転移して構造が次第に緩和する。G. Adam と J. H. Gibbs (*J. Chem. Phys.* **43**, 139-146 (1965)) は、ガラス転移領域では複数の原子または分子がクラスター状にまとまりながら揺らいでいると考え、これを協同的再配置領域 (cooperatively rearranging region, CRR) と名付けた。さらに、それらの遷移確率の計算に基づいて、緩和時間 (τ) と CRR における配置エントロピー (S_{Conf}) が次の関係にあるとした:

$$\tau \propto \exp\left(\frac{A}{TS_{Conf}}\right)$$

ここで A はクラスターの活性化エネルギーに関係する値で温度によらない定数である。粘性率は緩和時間とせん断弾性率の積で表すことができるから、粘性率についても上式と同様な関係が得られる。Adam-Gibbs の理論はクラスターの定義や実態が明確ではない問題はあるものの、様々なガラス形成物質の緩和時間や粘性率が熱量測定に基づく配置エントロピーと上式の間関係を満たすことが確認されており、ガラス形成物質の緩和の現象論的な考察に広く利用されている。

(秋田大学大学院 菅原 透)

シリケートメルト silicate melt

シリケートメルトは SiO_2 を主成分として含む高温の酸化融体であり、ケイ酸塩メルト、ケイ酸塩融体とも呼ばれる。純粋な SiO_2 から成る融体は共有結合性の強い SiO_4^{4-} の四面体が連続した構造をとる。ここにアルカリ元素やアルカリ土類元素などの陽イオンを混合すると、 Si-O-Si の架橋が切断されて非架橋酸素が形成される。この反応は系全体のエンタルピーを下げるので、シリケートメルトはそれらの成分を容易に溶解することができる。 SiO_2 が少ないほど、および温度が高いほど粘性率が低下して流動的になる。また結晶の核形成よりも早い速度で冷却をすると、液相構造がそのまま凍結されてガラスとなる。地球のマントルは主に $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO}$ 系の鉱物から成り、それら

が溶融して発生する玄武岩質マグマは 40 から 50 wt% 程度の SiO_2 を含むシリケートメルトである。マグマが上昇しながら減圧と冷却を被ると Si に乏しく Mg, Ca に富む鉱物から順に析出して分別されるので、マグマは地殻に向かうにつれて次第に Si, Na やその他の希元素に富むようになり、 SiO_2 は最大で 80 wt% 程度まで増加する。そのようなメルトや玄武岩質マグマが地殻を溶融してできるメルトなどが徐冷されることで花崗岩が形成される。ガラスの製造では花崗岩が風化してできる珪砂が利用されており、他の酸化物と混合して溶融したシリケートメルトを様々に成形することでガラス製品が作られる。また金属元素が濃集してできる鉱石は SiO_2 や Al_2O_3 に富む地殻成分を介在物として含むため、製錬反応ではそれらが融剤の石灰石などと反応してスラグが生ずる。鉄鋼製錬の高炉スラグは $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 系のシリケートメルトと結晶から成り、銹鉄から不純物を取り除く役割を果たしている。

(秋田大学大学院 菅原 透)

標準物質 reference material, RM

標準物質は、JIS Q 0030: 1997「標準物質に関連して用いられる用語及び定義」(ISO Guide 30: 1992, Terms and definitions used in connection with reference materials) において、「測定装置の校正、測定方法の評価又は材料 (materials) に値を付与すること (assigning) に用いるために一つ以上の特性値が十分に均一で、適切に確定されている材料又は物質」と定義されている。標準物質は、純粋な又は混合された気体、液体又は固体の形をとることもある。実例としては、粘度計校正用の水、熱量測定における比熱容量校正用としてのサファイア及び化学分析における校正用の溶液がある。

(産業技術総合研究所 阿部 陽香)

認証標準物質 certified reference material, CRM

認証標準物質は、JIS Q 0030: 1997「標準物質に関連して用いられる用語及び定義」(ISO Guide 30: 1992, Terms and definitions used in connection with reference materials) において、「認証書の付いた標準物質で、一つ以上の特性値が、その特性値を表す単位を正確な現示へのトレーサビリティが確立された手順によって認証され、各認証値にはある表記された信頼水準での不確かさが付いているもの」と定義されている。ここで認証書 (reference material certificate) とは、認証標準物質に付いている文書で、一つ以上の特性値及びその不確かさが記述され、それらの妥当性 (validity) 及びトレーサビリティを確保するために必要な手順が行われていることを確認しているものである。認証標準物質は、通常バッチで作製され、その特性値は、バッチ全体を代表す

るサンプルについての測定によって、記述された不確かさの限界内で決定される。

(産業技術総合研究所 阿部 陽香)

バイオマス由来度 (バイオマスプラスチック度) biobased content (biobased plastic content)

バイオマスを原料とする割合のこと。石油由来の割合と対比されるが、鉱物由来等のバイオマス由来でもなく、石油由来でもない割合も含まれるので、バイオマス由来度と石油由来度を加えても必ずしも 100 % にならない。現状では、炭素 14 濃度測定で評価されることが多いため、炭素の割合として評価されることが多い。すなわち、バイオマス由来炭素濃度の割合で表すことが多い。本来のバイオマス由来の割合という意味では、炭素以外の元素も含んだ重量比等で表す必要がある。バイオマス由来度に対し、バイオマスプラスチック度とは、バイオマス由来のプラスチックの重量比のことを表す。部分的にバイオマスを原料としたプラスチックでは、モノマー単位で計算した値で評価されるのが主流である。

(産業技術総合研究所 船橋 正弘)

加速器質量分析 accelerator mass spectrometry

加速器とは、元素をイオン化し、電場を用いて加速し、さらに磁場を用いてその軌道を曲げる装置のことである。この装置を用い、元素の質量によって軌道が異なることを利用して、分析する手法を加速器質量分析と呼ぶ。同位体元素の分析法の一つとして用いられているが、必ずしも同位体に限った分析法ではない。同位体元素ではイオン化により同じ電荷を有するが質量は異なることを利用して、イオン化した同位体元素を電氣的に加速し、さらに磁場により曲げて、それぞれの軌跡に従った検出部で検出して、その割合を求めている。年代測定に用いられる炭素の同位体測定が有名であるが、バイオマス由来度の測定では、年代測定の原理を援用している。

(産業技術総合研究所 船橋 正弘)

同位体比測定器 apparatus for isotope ratio measurement

同じ元素であるが質量の異なる同位体元素の割合を測定する装置である。通常は安定同位体を対象としており、試料から同位体元素だけを取り出し質量分析器で質量比を分析している。質量分析器の基本的原理は加速器質量分析と同じで、元素をイオン化して飛ばし磁場の中で曲げて質量ごとの元素を検出するものである。当然、加速器質量分析

器は同位体比測定器の一種である。

(産業技術総合研究所 船橋 正弘)

PMEA
poly(2-methoxyethyl acrylate)

ポリ(2-メトキシエチルアクリレート)、医療用途に開発された高分子であり、生体への異物反応が小さい特長を有する。安全性が高く、毒性が低いので、人工心臓やカテーテルなどの医療用デバイスのコーティング材として製品化されている。

(山形大学 田中 賢)

生体親和性
biocompatibility

合成物質が生体に接触した際に、異物反応などを引き起こさずに生体になじむ性質。血液が多量に接触する場合は血液適合性、組織細胞に接触する場合は、組織適合性と定義されている。

(山形大学 田中 賢)

飽和含水量
equilibrium water content

非水溶性の高分子が保持できる最大の含水量のこと。飽和含水した水の内訳を分析すると、すべての高分子に自由水と不凍水が存在する。とりわけ、生体親和性に優れている高分子には、自由水と不凍水の他に中間水が観測される。

(山形大学 田中 賢)

エwald球
Ewald sphere

逆格子空間で回折条件を表すために使われる。結晶に入射する電子線の波数ベクトル \mathbf{k} を、その終点が逆格子点の原点にくるよう置いたとき、ベクトル \mathbf{k} の始点を中心とする半径が波長分の $1 (= \mathbf{k})$ の球がエwald球である。エwald球の上に乗る逆格子点は全て回折条件を満たす。なお、回折条件を実空間でスカラー表示したものがブラッグ条件、逆空間でベクトル表示したものがラウエ条件である。

入射電子線の方向に垂直な逆格子面（逆格子点によって作られる面）をラウエ帯という。逆格子原点を含むラウエ帯をゼロ次ラウエ帯（ZOLZ）と呼び、入射線の向きと反対方向に原点から数えて n 番目のラウエ帯を n 次ラウエ帯と呼ぶ。また 2 次より上のラウエ帯を高次ラウエ帯と総称

する。電子回折図形はエwald球によるラウエ帯上の逆格子点の切り口と考えることができる。

透過電子顕微鏡を用いた電子回折の場合、入射波の波長は加速電圧 100 kV のとき 3.70 pm, 200 kV のとき 2.51 pm ときわめて短いため、エwald球の半径は逆格子点の間隔に比べて非常に大きくなり、エwald球は平面に近くなる。このため、電子回折図形には、散乱角の小さい領域にゼロ次ラウエ帯反射が平面状に現れ、少し離れた散乱角の大きい領域に、高次ラウエ帯反射がリング状に現れる。

(東北大学 津田 健治)

消滅則
extinction rule

反射の消滅、すなわちブラッグ条件を満たしても反射強度がゼロとなることなどがどのような場合に起こるかを表す規則。運動学的消滅則と動力的消滅則の 2 種類がある。

運動学的消滅則は、結晶構造因子の値がゼロになるため起こるもので、ブラベー格子の型によるものと空間群対称要素（映進面・らせん軸）によるものがある。ブラベー格子の型による場合は、運動学的回折（一回散乱のみが起こる場合）が適用される場合にも、動力的回折（多重散乱が起こる場合）が適用される場合にも反射は消滅する。映進面・らせん軸による場合は、X 線・中性子回折のように運動学的回折が適用されるときのみ消滅則が成り立ち、電子回折のように動力学回折効果がある場合はこれらの反射は強度を持つことがある。

動力学効果がある場合にも特定の入射条件で反射の一部に消滅が起こる。この消滅は、収束電子回折図形の（運動学的に）禁制な反射内に暗い線として観察されるもので、動力的消滅則と呼ばれる。動力的消滅則を利用することで映進面・らせん軸の検出が確実にできる。

(東北大学 津田 健治)

点群・空間群
point group and space group

結晶の対称性において、ある固定点に関する対称要素の全ての組み合わせを結晶点群といい 32 種類ある。結晶点群の対称要素に加えて、並進操作を伴う対称要素であるらせん軸と映進面を加えて作られる群を空間群といい、230 種類ある。すべての結晶はこの 230 種類の空間群のいずれかに属する。

(東北大学 津田 健治)