

フロギストン

両親媒性物質 amphiphile

親和性の異なる二種類の部分を持つ分子からなる物質のこと。形容詞である amphiphilic (「両親媒性の」) を使って amphiphilic compound などということも多い。石鹸が典型的な物質といえ、この場合、分子は親水性の部分(親水基)と親油性(あるいは疎水性)の部分(疎水基)からなる。溶媒への親和性の相違により、様々な凝集構造をとる。親水基を水相に向けたミセルの形成により油分を可溶化して洗浄効果を持つなど、広範な応用がある。また、分子サイズとは異なる多様な高次構造を形成することから、ナノテクノロジーとの関連においても多様な展開が模索されている。(筑波大学 齋藤 一弥)

測熱的エントロピー calorimetric entropy

熱容量測定により決定された絶対エントロピーのこと。統計力学的に計算される統計力学的エントロピー (statistical entropy) との対比において使われる。測熱的エントロピーは、熱力学第三法則を仮定して熱容量の積分によって求められる。統計力学的エントロピーとの定量的な一致から第三法則の妥当性が検証された。測熱的エントロピー (S_c) と統計力学的エントロピー (S_s) に不一致が見られるときには二つの可能性がある。 $S_s - S_c$ が正の場合、これを残余エントロピーという。残余エントロピーは 0 K において物質が持つエントロピーと解釈することができ、基底状態のマクロな縮重度、あるいは、凍結してしまった乱れの程度を表す。 $S_s - S_c$ が負の場合には、統計力学的計算において自由度を見落としている。たとえば、極低温まで実験してしまうと核スピンの自由度による熱容量が観測されるので、核スピンによるエントロピーを含めて統計力学的エントロピーを計算しなければ、測熱的エントロピーと意味のある比較ができない。現実には、統計力学エントロピーを十分な精度で計算できるのは非常に簡単な分子に限られる。(筑波大学 齋藤 一弥)

カチオンミキシング cation mixing

リチウムイオン電池用正極材料として、層状岩塩型構造を持つニッケル酸リチウム (コバルト、マンガンが入る場合も含む) がある。このような場合、イオン半径の近い Ni^{2+} と Li^+ が相互に違うサイトに入ることがある。すなわち、リチウム層に Ni^{2+} が、遷移金属層に Li^+ が入ることがある。このようにリチウムと異種金属イオンがサイト交換する現象をカチオンミキシングという。例えば、空間群 $R\bar{3}m$ では、3b サイトの Ni^{2+} と 3a サイトの Li^+ が相互に置き換わることがある。この現象は、リチウム、ニッケルを含む層状化合物やオリビン型リン酸リチウムなどにみられ、充放電時にリチ

ウムイオンが入り出すリチウムイオン電池においては、容量が低下するなど電池特性に影響を及ぼす一因になり、意識しなければならない現象である。

カチオンミキシング量は、中性子または X 線 (放射光 X 線) 回折測定を行い、リートベルト解析により結晶構造解析を行えば求めることができる。ただし、本号の解説にもあるようにリチウムなどの軽元素の量を正確に決めるには、原子核の散乱をみる中性子回折を行う必要がある。

(東京理科大学 井手本 康)

双子型熱伝導カロリメーター twin-type multi-calorimeter

一定の条件下で 2 物質以上の物質が混合した時に発生する、溶解熱、浸漬熱、混合熱、反応熱などを測定する装置である。

本装置を用いた溶解熱測定を例に挙げると、ガラスアンブルに試料を真空封入し、試料アンブルと空アンブルを試料容器と参照容器 (試料側、参照側を差動で検出するので双子型という) に各々入れる。これらを酸溶媒中にセットし、これを攪拌して熱平衡に達した後、アンブルをハンマーで破壊し、試料が溶媒に溶解することで温度差の経時変化を測定する。これによりアンブルの破壊熱と攪拌による熱量は試料容器と参照容器で相殺され、溶解熱に関する熱量だけを測定することができる。次に、熱量を算出するため、既知の電流を一定電圧のもとでヒーターに供給し、これらの温度差-時間曲線の面積比から溶解熱を算出する。

(東京理科大学 井手本 康)

Jander の式 Jander equation

紛体反応の反応機構として、次の反応を考える。均一に混合された粒径の小さい物質 A とそれよりも粒径の大きい物質 B とが反応し、B の周りに生成物 C が生成する。その C 相中を A が拡散して反応が進行し、この拡散が律速段階となる。このとき反応率 α と時間 t との関係は以下に示す Jander の式で表すことができる。

$$F(\alpha) = \left\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right\}^2 = k't$$

ここで k' は見かけの反応速度定数である。 $F(\alpha)$ と時間 t のグラフに直線近似が成り立てば、その傾きから k' が算出できる。この式の導出にはいくつかの仮定が必要であるが、固体中の拡散なども含め、紛体反応における拡散律速過程はおおよそこの式で記述可能である。

(東北大学大学院 藤代 史)

Eyring の式 Eyring equation

遷移状態理論のモデルに基づき、化学反応の速度定数と活性化エンタルピー、活性化エントロピーの相関を示す式

のことである。Eyring の式は以下のように表される。

$$\ln \frac{k'}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{act}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{act}}}{R} + \text{const.}$$

ここで、 ΔH_{act} は活性化エンタルピー、 ΔS_{act} は活性化エントロピーを表す。また、 k' は見かけの反応速度定数、 T は温度、 R は気体定数を表す。 ΔS_{act} の温度依存性は ΔH_{act} のそれに比べ小さいので、縦軸に $\ln \frac{k'}{T}$ を横軸に $1/T$ をプロットして直線関係が得られれば、その傾きより ΔH_{act} が算出できる。
(東北大学大学院 藤代 史)

応力誘起相転移 stress-induced phase transition

外部から固体に力を加えた際に固体内部に誘起される応力により、固体の結晶構造が変化する現象。通常、固体の結晶構造変化は、温度や圧力、組成の変化に伴って生じるが、これらの条件が一定であっても、応力によって生じることがある。例えば、部分安定化ジルコニアの結晶構造は正方晶であるが、一定以上の応力により単斜晶に転移する。このような応力誘起相転移は固体内部の応力を緩和するため、部分安定化ジルコニアの高靱性の要因とされる。
(東北大学大学院 雨澤 浩史)

ヤング率 Young's modulus

固体の変形のしにくさを表す物性値である弾性率の一つ。固体に一方向の張力を加えて収縮、あるいは圧力を加えて膨張させた際の、応力-ひずみ曲線の直線部（弾性領域）における勾配がヤング率に相当する。ヤング率の測定には、静的試験法（曲げ試験、圧縮試験など）あるいは動的試験法（共振法、超音波パルス法など）が用いられる。たとえば、セラミックスの弾性率測定の JIS 規格として、JIS R 1602（ファインセラミックスの弾性率試験方法）がある。
(東北大学大学院 雨澤 浩史)

固体酸化物形燃料電池 solid oxide fuel cell

酸化物イオンを伝導する固体酸化物（セラミックス）を電解質に用いる燃料電池。固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、固体高分子形燃料電池（PEFC）など、比較的低温で作動する他の燃料電池に比べ、700~1000℃の高温で作動することが最も大きな特徴である。日本では、2011年10月に0.7kWの家庭用コージェネレーションシステムの商用化が開始されるなど、本格的な普及を目指した研究開発が進められている。
(東北大学大学院 雨澤 浩史)

【書評】

RIETAN-FP で学ぶリートベルト解析

坪田 雅己, 伊藤 孝憲 著

発行：情報機構
 発刊：2012年7月2日
 定価：29,400円（税込）
 体裁：A4判ソフトカバー 306ページ
 ISBN：978-4-905545-60-6

熱測定の測定対象として重要なものの一つに結晶構造相転移がある。また熱分析の結果の解釈には結晶構造解析が有効となる場合が多い。さらに結晶構造は熱物性にも大きく影響することが多い。従って結晶構造解析技術を身に付けることは、熱測定の研究者にとって大きな武器となる。

従来は結晶構造解析には単結晶が使用されることが多かったが、リートベルト解析法が発表されて以来、多結晶でも結晶構造解析が出来るようになってきている。多結晶を測定対象とすることが多い熱分析には非常に有難いことではあるが、リートベルト解析を実際に行うにはプログラムを使いこなす必要があり、初学者にとっては乗り越えなければならない壁となっていた。

本書はリートベルト解析のプログラムとして広く普及している RIETAN-FP の使用方法をユーザーの立場からまとめた本である。これまでにソフトウェアの開発者および結晶構造解析の専門家によってまとめられたリートベルト解析の成書は多かったが、ユーザーの立場でまとめた解説書は珍しい。読者が結晶構造解析やプログラムの専門家とは限らないことを考慮して、プログラムのダウンロードの仕方からプログラム実行の詳細、解析の成否を評価するための方法、得られた結果の解釈の仕方、解析を上手に行うためのコツやプログラムの使用法がまとめられている。

またプログラムを使いこなせるようになるには、実際にプログラムを動かして演習をすることが効果的である。本書を購入すると、演習をするためのサイトにアクセスするためのパスワードを入手でき、プログラム使用のトレーニングもできるように配慮してある。

これから結晶構造解析に挑戦してみようとする材料科学者や結晶構造解析の教育者にとっては必携ともいえる本として推薦できる。なお本書は情報機構から直接購入が可能である。

(橋本 拓也)