

フロギストン

超伝導 superconductivity

固体中を遍歴する伝導電子をもつ金属あるいは半金属の一部は、極低温まで冷却していくと、電気抵抗がゼロになる現象をおこす。この現象は超伝導として知られている。巨視的には、抵抗がゼロになる完全導電性ととも、外部から磁場を印加した際に、物質表面に電流が誘起され内部に侵入する磁束を外へ押し出し、磁束密度 B がゼロになるという状態をつくる。後者は、磁場をかけた方向と反対方向に物質自身が磁化することが原因であり、完全反磁性と呼ばれる。磁石等に物質が浮上する磁気浮上の効果としても広く知られており、マイスナー効果という名前でも呼ばれる。超伝導は、Fermi 縮退した伝導電子が起こす量子力学的な相転移である。電子系での相転移のため、熱容量では二次の相転移として検出することができる。スピン $S = 1/2$ をもつ Fermi 粒子である電子が、引力的な相互作用によって対をつくりスピンの整数になることでより安定な秩序状態を形成し、金属状態よりもエントロピーを下げることになる。金属や合金、金属間化合物などの多くの超伝導体は 1957 年に発表された BCS 理論によって説明できる。この理論は、引力発生のメカニズムを電子-格子相互作用として取り入れ、ミクロの対形成機構からエネルギー状態まですべて説明している普遍的な理論であり、転移温度のある程度の上限值まで予言した (BCS の壁とよばれる)。1986 年に銅酸化物の超伝導体の発見がブレイクスルーになり、窒素温度をはるかに超える超伝導転移温度をもつ物質もみつき電子-格子相互作用による対形成だけでなく、スピンや電子の揺らぎが重要な役割をになう強相関機構による超伝導機構の解明が広く行われている。分子性化合物や、希土類化合物、さらに Fe 等の従来磁性元素として知られている物質を主成分に含む様々な化合物系、炭素系化合物、ホウ素系化合物、窒化物、導電性ポリマーなどでも超伝導物質の探索とその理解に関する研究が盛んに行われている。完全導電性、完全反磁性という劇的な電気特性を示すため、超伝導磁石や磁気シールド、電力貯蔵など省エネルギー、蓄エネルギーのための応用から、Josephson 素子、SQUID 素子をはじめ、超伝導トランジスター、さらには微小熱量検出のための温度センサー (Transition Edge Sensor: TES) などとしても利用されている。

(大阪大学 中澤 康浩)

電子熱容量係数 electronic heat capacity coefficient

原子や分子が周期的に配列している固体の電子状態は、バンド理論によって記述される。Fermi 統計に従うスピン

$S = 1/2$ の電子は、連続的になったバンド状のエネルギー準位に低いところから詰まっていく。バンドの上端まで電子が完全に充填された場合には絶縁体となるが、バンドの途中まで電子が詰まっている場合には、僅かなエネルギーでも連続励起がおり、運動状態をかえる、いわゆる金属の状態が出現する。電子が詰まった上端を Fermi エネルギーとよび、 k 空間のブリルアンゾーンを考え、その中に Fermi エネルギーの k 依存性を図示したものが Fermi 面である。Fe, Al のような金属、合金、金属間化合物をはじめ、分子性物質でも、伝導性を示す分子性の電荷移動塩や、フラーレンやグラファイトにアルカリイオンをドーピングした分子性化合物は Fermi 面をもった金属状態となる。金属状態では Fermi 面に有限な電子状態密度が存在しているため、低温で熱容量を測定することでその状態密度に関する情報を得ることができる。一般に低温での固体の熱容量は、 $C_p = \gamma T + \beta T^3$ で表わされ、第 1 項は、バンドを形成する伝導電子の熱容量であり、第 2 項は Debye 近似から与えられる格子熱容量である。低温熱容量データを使って、この式から決めた γ は電子熱容量係数 (あるいは電子比熱係数) と言われ、通常、数 $\mu\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ から $10\text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ 程度である。Fermi 面をもつ金属の場合、数 T 以上の磁場をかけても殆ど変化せず、バンド電子のフェルミレベルでの状態密度 $D(\epsilon_F)$ と γ の間には

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 D(\epsilon_F) k_B^2$$

という関係がある。 γ は電子状態密度と比例する量であるため、金属状態での Pauli 磁化率の値と比較される。

(大阪大学 中澤 康浩)

化学圧力 chemical pressure

固体結晶では、結晶格子を構成する原子やイオンなどを、周期表の上下にある性質の類似したサイズの異なる原子やイオンなどで部分的に置換することによって格子の大きさを変化させていくことが出来る。結晶としての対称性を保ったまま構造相転移などが生じなければ、組成比を連続的に変化させることで生じる物性変化は、擬似的に外部圧力が掛かった状態として解釈することができる。このように、原子やイオンの置換や固溶などの化学的な合成手法を使って、格子体積の変化をもたらす効果が化学圧力効果である。生じた圧力を化学圧力と呼ぶ。このような化学的置換法は、合金、セラミックス、金属間化合物などの無機固体で広く用いられる手法であるが、分子性の化合物でも、同様な形状をもつが化学修飾によって僅かに大きさの異なる分子を混ぜ合わせることで、機能部位への加圧効果を調べる目的で用いられることがある。実験はすべて常圧下での測定で良いため、高圧での測定が困難な熱的な実験を行う場合などには有効である。また、実験が難しい負の圧力効果を見ることが出来る点が大きな利点でもある。しかし、一方で、局所的な歪みや場合によってはイオン周囲の配位環境や対称性の変化を誘起してしまう可能性もあり、

結晶全体に静水圧を印加しているかが、問題として残ることもある。
(大阪大学 中澤 康浩)

質の安定性、エージング、製品寿命、およびプロセスの最適化に関する情報を得ることができる。プロセス安全においては断熱条件を想定し、反応の加速により暴走に至る最悪シナリオの検討に有効である。反応暴走に至った場合には、分解生成ガスと蒸気の発生により容器内圧力が上昇するが、その際の反応物の温度変化の予測にも有効である。
(横浜国立大学 三宅 淳巳)

ウラン資源
uranium resources

ウラン資源とは、自然界に存在するウラン鉱石や海水に含まれるウランを言う。一般にウラン鉱床や鉱山から採掘されたウラン鉱石は精錬・転換され、原子力発電所の核燃料として利用されている。ウラン鉱石には1%未満と極少量のウランに加え、以下のような金属元素が含まれている。例えば、モリブデン、コバルト、ニッケル、銅、砒素などは主として硫化物鉱として、バナジウム、ラジウムは主としてウラン鉱物と共に、そしてトリウム、ジルコニウムはそれらの鉱物またはウラン鉱物と共に鉱石中に存在する。主要なウラン資源国は、埋蔵量の多い順にオーストラリア、カザフスタン、カナダ、南アフリカ、アメリカ合衆国などである。日本においては、岡山県・鳥取県の人形峠鉱床や岐阜県の東濃鉱床などが発見されたが、資源量過少により開発されなかった。ウランの可採年数は約120年と言われており、他の化石燃料と同様に限りある資源の一つである。

ウラン鉱石から得られる天然ウランには、熱中性子により核分裂を起こしやすいウラン235(約0.7%)と核分裂を起こしにくいウラン238(約99.3%)が含まれている。現行の原子力発電所(軽水炉)では、約3%まで濃縮したウラン235を核燃料として使用しており、残りの90%以上を占めるウラン238は有効に利用できていない。そこで、高速増殖炉において、このウラン238を高速中性子により核分裂を起こしやすいプルトニウム239に変換・増殖し、同炉から取り出される使用済燃料を再処理(リサイクル)することにより、ウラン資源の有効利用を図ろうとしている。
(日本原子力研究開発機構 菊地 晋)

リスクアセスメント
risk assessment

リスクアセスメントとは、リスク管理プロセスを構成するサブプロセスであり、対象とする物質や事象に関するリスクの特定、分析、評価を網羅するプロセス全体を指す。リスクは、ISO/IEC Guide 51により、人、モノ、環境に影響を与える事象の発生可能性と影響度の組み合わせとして定義される。推定されるリスクの値と許容されるリスク値を比較し、推定値が許容値を上回った場合には、リスク低減またはリスク回避の施策をとるという意思決定を行い、実際にその施策を実行し、よりリスクの小さい状態を実現するプロセスをとる。このプロセス全体がリスク管理プロセスである。

化学物質のリスクは一般に、安全、健康、環境に大別されるが、後二者が主に定常放出を対象としているのに対し、前者は化学物質やエネルギーの非意図的放出を対象としており、不慮の事故や爆発火災等の災害に関する事項はここに含まれ、物理的効果によるリスクを意味するフィジカルリスクとして認知されている。フィジカルリスクとしての化学物質の挙動は、爆発、火災、非着火漏えいによる急性毒性に大別され、いずれの場合も想定するシナリオにおける発生確率と影響度から推定を行う。
(横浜国立大学 三宅 淳巳)

モデルフリーシミュレーション
model free simulation

モデルフリーシミュレーションは、モデルフリー反応速度論解析、すなわち、活性化エネルギー(E_a)を転化率(α)の関数とする等転化計算手法に基づいた解析手法である。反応の進行とともに活性化エネルギーが変化し、また、特定の転化率では、活性化エネルギーは昇温速度に依存しないことから、異なる昇温速度で実施した熱分析結果から、異なる温度での等温測定における転化率の変化を時間の関数として予測することが可能となる。

モデルフリーシミュレーションの結果として $E=f(\alpha)$ の形状から得られる情報は、反応機構に関する詳細な情報ではないが、反応機構の解釈とプロセス最適化のために有効なものであり、必要最低限の測定結果から短時間で化学物

災害廃棄物
disaster waste

災害廃棄物とは、地震、津波、風水害、火災等によって生じた廃棄物のことである。また、東北大震災後に生じた放射性廃棄物も含まれる。倒壊建物、建物内容物(木材、家具類、電気機器等)、がれき類等さまざまな物品から構成されている。これらは、処理に時間がかかることから一時的に大量保管されることが多い。可燃物が相当の割合で存在することから何らかの原因で火災になった場合、長時間にわたって火災になることもある。火災の原因としては、電気機器に使われている電池類(特に、リチウム電池、リチウムイオン電池類)の破損による内部ショート、金属間の摩擦、落つい等による衝撃火花がある。また、廃棄物中には、微生物が存在することから、微生物の発酵による微

小発熱をトリガーとする蓄熱発火もあり得る。微生物発酵に伴う発熱は、室温付近から起こっているが、70℃を超えると微生物は死滅するものもあり、その後は、別に化学反応が起こって温度上昇が進む可能性もある。東北大震災の後に、多くの災害廃棄物の火災があったが、その中には、微生物発酵によるものもいくつかあるものと思われる。

(千葉科学大学 古積 博)

放射性セシウム (^{134}Cs , ^{137}Cs) radiocesium

放射性セシウムはセシウムの同位体で、 ^{134}Cs , ^{136}Cs , ^{137}Cs がある。半減期は、754.2日 (^{134}Cs)、13.16日 (^{136}Cs)、19,958日 (^{137}Cs)で、半減期の短い ^{136}Cs は2011年6月以降観察されていない。半減期の長い ^{137}Cs は、1960年代の大気圏核実験由来の核種として今でも北半球の広範囲で計測されている。福島原発事故由来の放射性セシウムとして同定するため、 ^{134}Cs と ^{137}Cs の比が用いられている。事故当初の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ は1で、時間経過とともにその比率は低下し、2015年10月には0.24になり ^{137}Cs 濃度が 10Bq kg^{-1} 以下では ^{134}Cs は観測されにくくなっている。

(首都大学東京 吉田 博久)

バイオマス発電 biomass power generation

福島県では原発事故以前から、会津地方と中通りで中規模の木質バイオマス発電を行ってきた。また、東北電力と火力発電所での石炭と木質バイオマスの混合燃焼を計画して、県内産の間伐材の有効利用を目指していた。原発事故後に大型の木質バイオマス発電施設(12MW)が埴町に建設された。汚染したバイオマスに対応する設備にするため高性能のバグフィルターを備えた設備であるが、気体状態の放射性物質が除去しきれぬかという懸念と地区外から汚染バイオマスが持ち込まれることに対する不安から住民による反対運動が起こった。町側は低汚染バイオマスのみを燃焼するとの立場を取ったが、現段階では運用されていない。12MWの発電量が地域での林業生産量に見合う計画かどうかを含め、大型バイオマス発電計画は再検討される段階に来ている。

(首都大学東京 吉田 博久)