フロギストン

黒体炉
（**blackbody furnace**）

黒体放射を実現するための装置で主に放射温度計の校正に用いられる。空洞内部の温度を一定に保って放射平衡を実現し，その温度の黒体に相当する熱放射を取り出すために，空洞形状や炉の加熱・冷却方法などが工夫されている。黒体炉には定点黒体炉と温度可変黒体炉があり，定点物質の相変化の平衡温度を利用する黒体炉を定点黒体炉，黒体炉の温度を変化させ，任意の温度で温度計同士の比較校正を行うための黒体炉を温度可変黒体炉とよぶ。温度可変黒体炉において接触式温度計を標準とするものを標準黒体炉，放射温度計を標準とするものを比較黒体炉という。温度域により液体循環式やヒートパイプ式，通電加熱式などがある。

（産業技術総合研究所　笹嶋尚彦）

包晶
（**peritectic**）

ある組成の合金が溶融状態から凝固・晶出するとき，最初に晶出した固相αと平衡に共存している溶液とが反応して固相βを形成する。この反応は固相αの周囲に接している溶液との間で起こり，生成される固相βは固相αを包み込むように成長するため，包晶反応と呼ばれる。この反応時の温度を包晶温度と呼び，この時に出来る合金がβ単相となるような組成を包晶組成という。

（産業技術総合研究所　笹嶋尚彦）

ワイヤ法
（**wire method**）

熱電対の簡易的な校正方法の1つで高温用熱電対の校正に使われる。熱電対の測温接点に純金属線（ワイヤ）を直接取り付けて電気炉の中に入れ，電気炉の温度を上昇させることによりワイヤの融解点で平衡温度を得る。この熱起電力を測定し熱電対を校正する方法であり，金属線溶融法ともよばれる。ワイヤとしては主に金，パラジウム，白金が用いられる。ワイヤをブリッジ状に取り付ける方法は特にワイヤブリッジ法とよばれる。

（産業技術総合研究所　笹嶋尚彦）

積層三角格子反強磁性
（**stacked triangular antiferromagnets**）

結晶中で磁性イオンが単純六方格子を組んでいるときには，磁性イオンが，三角格子を組んで積層されていると見ることもできる。三角格子面内の最近接相互作用が反強磁性的であるならば，面内にはフラストレーションが生じている。このような，磁性イオンが単純六方格子を組み反強磁性相互作用をしている磁性体のことを積層三角格子反強磁性体という。例えば，ABX_3化合物である$CsCoCl_3$や$CsCoBr_3$では，結晶構造が$CsNiCl_3$型構造（空間群$P63/mmc$）となる。このとき，磁性イオンCo^{2+}は，結晶場の影響でfictitious spinと呼ばれる有効的なイジングスピンを持ち，単純六方格子を組んでいる。また，面内の最近接相互作用は反強磁性的である。したがって，$CsCoCl_3$や$CsCoBr_3$は典型的な積層三角格子反強磁性体である。

（千葉工業大学　轟木義一）

磁性体におけるカイラリティ
（**chirality in frustrated magnets**）

フラストレーションのある反強磁性体の一例として，反強磁性三角格子磁性体が挙げられる。反強磁性三角格子上のスピン異方性のない古典ハイゼンベルグスピン系の基底状態は，隣り合うスピン間の相対角度が120度であり，それらが同一平面内に寝た120度構造となる。この平面を表す自由度がカイラリティである。最小単位の三角形の上に存在するスピンをそれぞれ，$\vec{S}_1$，$\vec{S}_2$，$\vec{S}_3$とするとき$\vec{\kappa} = 2(\vec{S}_1 \times \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \times \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \times \vec{S}_1)/(3\sqrt{3})$というベクトル量を考える。カイラリティは120度構造のみならず，らせん構造におけるらせんの回転面を表す自由度としても導入される。

（東京大学物性研究所　田中 宗）

フロギストン

フラストレーション
（frustration）

強磁性体の場合，基底状態では全てのスピンが同じ向きに揃っていればエネルギーが最も低い状態となる。一方，反強磁性体の場合は，格子の幾何学的条件により全ての相互作用にとってエネルギーが優勢になるような向きにスピンが向くことができないことがある。このような状況をフラストレーションという。フラストレーションがある場合には，エネルギーの損をどの相互作用に押し付けるかを選ぶ任意性がある。この任意性があるために，基底状態に縮退が生じる。したがって，フラストレーションのある反強磁性体は強磁性体の場合に比べて縮退した状態が多く存在し，そのため，秩序形成には，エントロピー効果が重要な役割を担う。三角格子・カゴメ格子・パイロクロアなど，三角形を基本単位とする反強磁性体においてフラストレーションが存在する。フラストレーションは磁性体に限定された概念ではなく，様々な物性科学の場面において現れる。

（東京大学物性研究所　田中 宗）

イオン液体
（ionic liquid）

室温付近で液体状態の塩。通常の塩は，その強いクーロン相互作用のため高い融点を示すが（例えばNaClは801 ℃），1992年に空気と水に対して安定な液体状態の塩（＝イオン液体）が報告されて以来，基礎・応用の両面から活発に研究が進められている。イオン液体の最大の特徴は低融点であることだが，これは非局在化した電荷，非対称で運動性の高いイオン構造等が原因と考えられる。イオン液体は，主に有機カチオンと無機アニオンから構成されており，イオンの構造を変えることで容易に物性をコントロールすることができる，デザイナー液体としても認識されている。イオン液体の一般的な特徴としては，難揮発性，難燃性，高熱安定性，高イオン伝導性，広い電位窓，特殊な溶解能などがあり，リサイクル可能な反応溶媒や新たな電解質溶液として応用研究が盛んである。一方，イオン液体は，低融点であることの他に，前駆融解現象，長い過冷却状態，容易なガラス状態形成，熱履歴等のユニークな熱的挙動を示し，熱物性の観点からも興味深い物質群である。

（千葉大学大学院融合科学研究科　西川恵子）

前駆融解現象
（pre-melting phenomenon）

融点より低い温度で，徐々に融解が起こる現象。予融解とも呼ばれ，過冷却に対して過熱がほとんど起こらないことの原因として知られている。前駆融解は，エネルギーの高い表面から起こることが多いため，表面融解と認識されることもあるが，粒界等の他の界面からも起こる場合がある。前駆融解現象を示す最も有名な物質は氷である。氷同士を押し付け合うと接着することや，スケートで氷の上を滑ることができることも，氷が前駆融解現象を起こし，その表面が薄い水の層で覆われているためであると説明できる。氷の表面上に存在する薄い水の層は，擬似液体層と呼ばれ，接触している結晶の影響を強く受けるため，拡散係数など通常の液体とは異なる挙動を示すことが知られている。氷の前駆融解現象は歴史が古く，1842年にファラデーによって発見された報告が最初だと考えられている。前駆融解現象は，氷以外でも，本質的に全ての物質で起こりうる。特に希ガス結晶や鉛などの金属，イオン液体等で顕著に観察される。

（千葉大学大学院融合科学研究科　西川恵子）

立体配座
（conformation）

分子内の単結合の周りを回転させることで，分子は様々な安定構造をとり得る。それらの構造の，空間配座を立体配座と呼ぶ。異なる立体配座をとる分子の構造は，回転異性体もしくは配座異性体として知られている。異なる立体配座の存在は，実験的には，X線回折，NMR，赤外分光やラマン分光法等から知ることができる。世界で最初に回転異性体の存在が確認されたのは1, 2-dichloroethaneにおいてである（水島三一郎先生らによる）。1, 2-dichloroethane中のCl-C-C-Clの二面角が，180°のものをトランス形（もしくはアンチ形），±120°のものはゴーシュ形と呼び，結晶中ではトランス形のみが存在するのに対して，液体中ではトランス形とゴーシュ形の両方が存在する。また，シクロヘキサンのいす形，舟形も立体配座として有名である。イオン液体において，イオンが多くの立体配座をとることで，液体状態で大きなエントロピーを持つ。このことが，イオン液体が低融点であることの原因と1つとして考えられているため，イオン液体を設計する上で重要な因子になっている。

（千葉大学大学院融合科学研究科　西川恵子）

フロギストン

フーリエ変換赤外吸収分光法（FT-IR）（Fourier transform infrared spectroscopy）

赤外は，一般に波長2.5～25 μm（波数4000～400 cm^{-1}）の光を指す。この光のエネルギーは，分子骨格の振動及び分子の回転運動のエネルギーに相当する。但し，赤外分光法で分子の振動のすべてが観測できるわけではなく，分子全体の電気双極子モーメントが変化する振動のみ赤外光を吸収する。化合物を構成する原子団（OH，NH_2，C＝O，PO_2，CH_2など）はそれぞれにほぼ特有の波長（波数）の赤外光を吸収する。測定試料の状態は，固体，液体，気体のいずれでも構わない。

赤外スペクトルを測定する方式として，FT-IRでは光を分光するために光の干渉現象を利用する。そして，赤外光によって発生する干渉縞からスペクトルへの変換に際し電算処理（フーリエ変換）を行う。これに対し，赤外分光装置として初期から長らく主流であったのは，プリズムや回折格子の向きを巧みに制御して光を空間的に分散する方式（分散型IR）である。FT-IR装置の光学系における可動部分は，光源からの光を干渉波に変換する（これもフーリエ変換に相当）ために必要な光路差を制御する可動鏡のみで，機械的なずれが生じにくい。更に，FT-IR装置では，レーザーで可動鏡の位置及び速度のモニタリング（波数の校正に相当）を行うので波数の精度が高い。また，全波数領域のスペクトルの同時測定が可能などの利点がある。

（東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター　古木隆生）

顕微赤外吸収分光（infrared microscope）

赤外吸収分光装置で，試料観測部分が顕微鏡様式のものである。測定試料が微量（数十ng）であったり，あるいは測定部位のサンプリングが困難な場合に試料をそのまま顕微鏡下で確認しながら赤外分光測定を行うことが可能である。空間分解能は10 μmであるが，測定対象はこれより小さいものも可能である。例えば，ヒトの赤血球細胞の大きさは7.5～8.3 μmであるが，その顕微赤外スペクトルが既に20年前に報告されている（A. Dong *et al.*, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **156**, 752 (1988)）。

最近では，多素子の検出器を搭載したマルチチャンネル赤外顕微鏡装置が普及しつつあり，従来の単素子の検出器よりも2桁以上の短時間で測定が可能である。マルチチャンネル赤外顕微鏡は，試料の位置を制御する自動ステージ，及びこれらの同時制御に必要なソフトウェアを装備することによって，予め試料の測定エリアを設定した自動かつ連続的な多点測定（イメージング測定）に威力を発揮する。

（東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター　古木隆生）

Gordon-Taylorの式（Gordon-Taylor equation）

Gordon-Taylorの式は，例えば相溶性の高分子AとBのブレンドに観測されるガラス転移温度T_gを，ブレンドを構成する高分子AとBの重量分率（w_A，w_B）及び各々のガラス転移温度（T_{gA}，T_{gB}）と関係づける式，$T_g = (w_A T_{gA} + k w_B T_{gB})/(w_A + k w_B)$として与えられた。これは自由体積の考えに基づいているが，式に含まれる経験的なパラメータkは，ガラス転移温度T_gにおいて混合のエントロピーが連続であり，かつT_{gA}とT_{gB}が近いとの仮定の下に，高分子AとB各々のガラス転移における比熱の変化の比に等しい（CouchmanとKaraszの式）。

1990年代から糖の熱分析が盛んに行われ，Gordon-Taylorの式は糖どうしの2成分系や，糖と水の2成分系にも広く適用可能であることが分かっている。特に後者は，しばしば食品のモデル系として採用されることから，その温度−組成図（状態図）に描かれるガラス転移曲線を表す式として，食品の凍結或いは乾燥挙動の説明に役立っている。また，パラメータkの値については，水分を含まない糖のガラス転移温度の一次関数として経験則が得られている。

（東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター　古木隆生）

フロギストン

コラプス現象
（collapse phenomenon）

凍結乾燥固体の構造崩壊現象。水溶液に含まれる溶質は凍結により氷晶間に高度に濃縮され，糖類など多くの溶質は周囲の水分子とともにガラス状態となる。濃縮相の粘度は各溶質の最大濃縮相ガラス転移温度（T_g'）の上下で大幅に変化し，T_g'以下の高粘度状態で減圧により氷を昇華（一次乾燥）させると溶液と同様な形状を持つ非晶質の多孔（ケーキ状）固体が得られるのに対し，高温側では乾燥界面から構造が崩れながら昇華が進む（コラプス）。一方で溶質が共晶を形成する凍結溶液を共晶融解温度（T_{eu}）以上で一次乾燥すると，メルトバック現象と呼ばれるコラプスと同様な構造崩壊が起こる。また複数の溶質が濃縮相で相分離した凍結溶液では，乾燥条件により局所的な構造崩壊（マイクロコラプス）現象が観察される。広義では乾燥後の非晶質固体をガラス転移温度（T_g）以上に保持した場合に起こる軟化・収縮も，コラプスと呼ばれる。コラプス現象は乾燥固体の外観を低下させるだけでなく，成分の結晶化や残存水分の増加を通して品質低下の原因となることから，組成や工程の最適化により回避する事が望ましい。

（国立医薬品食品衛生研究所　伊豆津健一）

デビトリフィケーション
（devitrification）

冷却によりガラス状態となった高濃度水溶液や凍結水溶液の濃縮相から，氷晶または共晶（溶質の水和物結晶，または溶質結晶と氷晶の混合物）が形成する現象。脱ガラス化とも呼ばれる。一般に水溶液を緩速凍結すると溶質は氷晶間に濃縮され，水和状態にある一定比率の水分子とともに非晶質状態を保持，または共晶を形成する。しかし冷却が速い場合には氷晶や共晶形成が充分に進む前に濃縮相が分子運動の極めて低いガラス状態に変わるため，一部はガラス転移温度以上への昇温にともなう濃縮相の分子運動性上昇とともに結晶化する。凍結溶液の昇温測定においてデビトリフィケーションはいずれも発熱ピークを生じるが，昇温時の氷晶形成は高濃度水溶液を急速冷却後など限られた条件で起こるのに対し，共晶形成はマンニトールなど特定の溶質を含む広い濃度域の凍結溶液で観察される。文献によっては両現象を明確に区別しない例や，昇温によるガラス状態からの転移をデビトリフィケーションと呼ぶ場合もあることから注意が必要となる。

（国立医薬品食品衛生研究所　伊豆津健一）

最大濃縮相ガラス転移温度（T_g'）
（glass transition temperature of maximally freeze-concentrated solute phase）

凍結水溶液の昇温測定において観察される非晶質状態の濃縮相の転移温度。水溶液を凍結すると溶質は氷晶間に高度に濃縮され，凍結溶液の昇温測定では多くの試料で非晶質濃縮相の物性変化に由来するベースラインシフトが2カ所に観察される。このうち低温側の変化は濃縮相の「真の」ガラス転移（温度：T_g）と考えられており，高温側に現れる熱流変化の大きな転移は周囲の氷晶融解を伴う最大濃縮相ガラス転移（温度：T_g'）と呼ばれる。凍結濃縮が進むと初期濃度によらず濃縮相の水分量はほぼ一定（最大濃縮）となるため，同条件の測定ではこれらの転移が溶質により異なる一定温度に観察される。転移の機構は古くから議論の対象とされ，文献によって2つの転移をT_1，T_2とする場合や，高温側の転移を軟化温度（T_s）として扱う例も見られる。濃縮相の分子運動性や粘度は転移により大きく変化し，食品の凍結保存における安定性など様々な影響を与えることから，転移温度は応用面でも重要な指標となる。またマンニトールなど一部の溶質はT_g'以上で共晶を形成する。

（国立医薬品食品衛生研究所　伊豆津健一）