# フロギストン

## 物理ヒドロゲル
## （**physical hydrogel**）

高分子ゲルは分子鎖の物理的会合や，化学架橋により，架橋領域又は架橋点が形成された，三次元網目に，液体を保持している膨潤体であり，水を保持しているゲルはヒドロゲル（hydrogel）とよばれている。水溶液中で分子間のからみ合いによってゲル化しているものを物理ヒドロゲルという。高分子が水溶液中の特定温度でゾル–ゲル転移によって水素結合の形成や疎水性相互作用が生じてゲル化するもの，カルシウムなどの塩によってクーロン力で網目構造が形成されるもの等がある。ヒドロゲルは非常に多量の水を含有しており，固体や溶液とは異なった性質を有する。通常，ゲル中に含まれる高分子鎖の濃度は最大10％程度で，ほとんどは水媒体からなりたっている。多糖類やタンパク質等の天然高分子や親水性合成高分子が物理ヒドロゲルを形成し，広範な分野で利用されている。

（長崎大学教育学部　飯島美夏）

## 不凍水
## （**nonfreezing water**）

親水性高分子に吸着する水分子には自由水，束縛水（凍結可能な束縛水および不凍水）が存在する。不凍水量は示差走査熱量分析（DSC）で求めることができる。純水をDSCで冷却昇温すると，DSC冷却カーブでは水の結晶化は発熱ピークとして，昇温カーブでは氷の融解は吸熱ピークとして観測される。しかし，多糖類等の親水性高分子／水系を冷却昇温すると，水が存在するにも関わらず，1次の相転移を示さないことがあり，このような状態では全ての水分子が不凍水として存在している。親水性高分子に束縛されている不凍水量は，絶乾高分子質量から水分量を求め，水分量から水の融解エンタルピーから求めた自由水量を差し引いて求めることができる。

ヒドロゲル中の水分子は，分子鎖の親水性基に結合し，さらに網目構造中にも取り込まれ，不凍水が存在する。さらに，凍結可能な束縛水が存在することもある。ヒドロゲル中の束縛水はアモルファスアイスを形成する。

（長崎大学教育学部　飯島美夏）

## 熱力学
## （**thermodynamics**）

マクロな系の平衡状態の諸性質，平衡状態のあいだの遷移とそれに伴うエネルギーの流れに関して，普遍的かつ定量的に厳密に成立する法則をまとめた理論体系。マクロな系でのエネルギー保存則を表わす「第一法則」とマクロな系で必然的に存在する不可逆性を記述する「第二法則」が主要な柱になる。一般に物理法則は近似的にしか成立しないが，少なくともマクロな系においては，熱力学の諸法則は完全に厳密に成立している。物理学の基礎理論のなかでも際だって美しい数学的構造をもった理論体系であるが，同時に，もっとも広い範囲で実用的に役立っている体系でもある。

（学習院大学理学部　田崎晴明）

## 統計力学
## （**statistical mechanics**）

マクロな系のマクロな諸性質を，系のミクロな要素の力学にもとづいて計算するための理論的な枠組み。現時点では，平衡状態の性質を記述する平衡統計力学だけが確立している。ただし，現実的な系に統計力学の枠組みをそのまま適用しても，巨大な行列のトレースや，すさまじい次元の多重積分を含んだ，計算不可能の表式が得られるだけである。このような表式をもとに実用的な結果を導くには，さまざまな近似計算や数値計算が必要になる。

（学習院大学理学部　田崎晴明）

# フロギストン

## 溶媒和自由エネルギー
## （solvation free energy）

溶質–溶媒相互作用エネルギーの導入に伴う自由エネルギー変化を意味する。初状態を溶質－溶媒相互作用が存在しない純溶媒とし，終状態を興味の対象である溶液系としたときの自由エネルギー変化である。この際，溶質の位置を溶液内の一点に固定する。これによって，理想気体では，溶媒和自由エネルギーの値はゼロとなる。相互作用エネルギーの効果だけが，溶媒和自由エネルギーとして寄与する。溶媒効果を，自由エネルギーの立場から表した量である。化学反応への溶媒効果，タンパク質構造の安定性，脂質膜やミセルの形成，酸化還元電位，酸塩基平衡と反応などに密接に関連する。溶液化学の最も重要な量であるが，理論・計算で求めることは簡単ではない。溶液内化学過程の平衡定数や速度定数を考えるとき，溶質内電子構造のみによって決まる場合以外には，無視することは許されないが，取扱いの難しさのために，計算が行われるようになったのは最近である。

（京都大学化学研究所　松林伸幸）

---

## 密度汎関数理論
## （density functional theory）

理論物理学・理論化学における汎用性のある定式化法。外部ポテンシャルと，外部ポテンシャルによって生成される粒子分布が，関数対関数の対応関係として一対一になっているとき，粒子分布の汎関数として，ターゲットとなる物理量を表現する。粒子分布は，局所密度として表現されるため，密度汎関数理論の名がある。量子化学や固体物性論では，広く使われている。これらの場合，外部ポテンシャルに相当するのが原子核の作る静電ポテンシャルで，粒子分布が電子密度である。ターゲットとなる物理量は，系のエネルギー。溶液論の場合は，外部ポテンシャルに相当するのが溶質－溶媒相互作用で，粒子分布が溶質周りの溶媒分布である。ターゲットとなる物理量は，系の自由エネルギー。厳密な汎関数の存在は証明できても，実際には，近似の汎関数を使う必要がある。計算を行う際に汎用性が高く，スピードが速い近似汎関数を構成することが，密度汎関数法の進歩である。

（京都大学化学研究所　松林伸幸）

---

## 分子シミュレーション
## （molecular simulation）

分子内および分子間相互作用を定めて，統計集団（アンサンブル）を生成する方法。分子集団系を対象とした場合の，統計力学的数値手法を指す。ニュートンの運動方程式を解くのが分子動力学法，確率過程の理論を用いるのがモンテカルロ法である。複雑な分子系（タンパク質系・脂質膜系・ミセル系・イオン液体系など）では，分子動力学法が多く用いられている。運動方程式を数値的に解くことに対応するが，多種の数値解法があり，現在も活発な研究対象である。与えられた相互作用ポテンシャルの範囲内では，どのような情報を得ることも原理的に可能である。ただし，一般に使われている分子内および分子間相互作用は高精度ではないので，運用と結果の解釈には，ある程度の注意が必要である。取扱い可能な時間スケールは，現在は，数十ナノ秒程度である。それ以上の時間スケールの現象の取り扱いには，自由エネルギー計算などとの組み合わせが必要である。

（京都大学化学研究所　松林伸幸）

# フロギストン

## ディラック粒子
## （Dirac perticle）

電子などスピン1/2の荷電粒子を記述する相対論的波動方程式であるディラック方程式の解となる粒子である。ディラック方程式は4成分の複素数からなる波動関数に対する1階の微分方程式であり，その解は2つのスピン状態（±1/2）と正負2種類の荷電粒子（例えば，電子と陽電子）を表す。このとき運動量を$p$，光速を$c$，質量を$m$とすると，粒子のエネルギーは$E^2 = (cp)^2 + (mc^2)^2$となる。ディラック方程式において質量を0としたものはワイル方程式と呼ばれ，歴史的にはニュートリノを表す方程式であるとされて来た。グラフェンのフェルミエネルギー付近における電子構造はワイル方程式と同型の方程式で表されるため，その解も質量0のディラック粒子と同型の分散関係$E = cp$をもつ（ただし，光速がフェルミ速度$v_F$に置き換わる）。つまり，グラフェンでは電子が疑似的に質量のない相対論的フェルミ粒子として振舞っていると考えられる。

（東京工業大学大学院理工学研究科　高井和之）

## 量子ホール効果
## （quantum hall effect）

強磁場下の2次元電子系のホール抵抗が普遍的な定数$h / ve^2$（$v$：整数）で量子化される現象である。2次元電子系に対して強磁場を2次元面に垂直な方向に印加すると，電子の軌道運動が完全に量子化され，エネルギー的に離散化した電子状態（ランダウ準位）が形成されるが，現実の物質中では不純物などによる散乱のため，ランダウ準位の近傍には局在状態が生じている。このとき，試料中の電子（ホール）濃度を変えていくと，フェルミエネルギーが局在状態の位置にある間は伝導に寄与するキャリアが増加しないため，ホール抵抗が一定値を示すものと考えられる。実験的には超高真空下で非常に高度なエピタキシー技術を用いて，半導体界面の表面反転層やヘテロ構造を作製し，界面に平行な方向のみに自由に運動する2次元電子系を実現することにより，量子ホール効果の観測が行われてきた。グラフェンは本質的に2次元の電子系を持っているため，テープでのへき開により簡易に作製された試料において量子ホール効果が観測されている。

（東京工業大学大学院理工学研究科　高井和之）

## ダングリングボンド
## （dangling bond）

共有結合において結合の相手を失い不対電子の状態になった結合手をダングリングボンドという。ぶら下がり結合とも呼ばれる。共有結合性の物質では，2つの原子がそれぞれ1つずつ電子を出し合い，その原子対の結合軌道を互いに反対向きのスピンを持つ二つの電子が占有することによって強い安定な結合を形成しているが，物質表面や格子欠陥近傍の原子は結合相手を失うため，結合に関与しない電子に占められている軌道が生じる。ダングリングボンドは，不対電子に由来するスピンにより磁性を示す他，バルク物質のバンド構造とは異なる局在した準位を形成し，それらの局在準位はキャリアのトラップや再結合の原因となるなど，電子物性に大きな影響を与える。

（東京工業大学大学院理工学研究科　高井和之）