

フロギストン

Fe-C における α - γ 変態 α - γ transformation of Fe-C alloy

炭素鋼における α - γ 変態は、体心立方構造を有する α -Fe相から、面心立方構造を有する γ -Fe相への変態を指す。炭素原子は、それぞれ面心位置、体心位置に侵入する。Fe-C系では、Fe-C状態図とFe-Fe₃C系の準平衡状態図が使用され、各々でその共晶組成や温度が異なる。共晶組成より炭素組成が少ないものを亜共析鋼、多いものを過共析鋼と呼ぶ。

Fe-Fe₃C状態図によれば、亜共析鋼を室温から昇温すると、 $T \sim 1000$ Kで、強磁性 α -Feと斜方晶構造を有するセメンタイトFe₃Cの二相から、強磁性 α -Feと常磁性 γ -Feに相転移する。この γ -Feの出現温度は A_1 温度と呼ばれており、炭素組成によらない。 A_1 温度からさらに温度を上昇させると試料中の γ -Feの割合が上昇し、最終的に γ -Fe単相になる。 γ -Fe単相になる温度は A_3 温度と呼ばれており、炭素組成の増加とともに低下する。

α -Feのキュリー温度は、1043 Kと報告されており、 α - γ 変態温度は常磁性 α -Feから常磁性 γ -Feへの相転移である。一方で、亜共析鋼では、 A_1 温度はキュリー温度より低い。そのため、 A_1 温度では、強磁性 α -Feとセメンタイトから常磁性 γ -Feが生じる相転移が起こる。

(東北大学 三井 好古)

ゼーマンエネルギー Zeeman energy

外部磁場が磁気モーメントに作用して生じるエネルギーを指す。無磁場中では縮退しているスピンのエネルギー準位が、外部磁場を印加することで縮退がとける（ゼーマン分裂する）ことで生じる。ゼーマンエネルギーの大きさは、外部磁場及び磁化に比例する。 $1 \mu_B$ (μ_B はボーア磁子単位、 9.27×10^{-24} J/T)の磁気モーメントに1 Tの磁場を印加した場合、ゼーマンエネルギーの大きさは約0.7 Kとなる。

相転移前の相と相転移後の相において、磁性や磁化の違いがある場合、磁場を印加することで自由エネルギーへのゼーマンエネルギーの利得に違いが生じる。特に、強磁性から常磁性への一次相転移のように2つ相の磁化の差が大きな場合、それぞれの相の自由エネルギーへのゼーマンエネルギーの利得の差も大きくなり、相転移温度が磁場によって大きく変化する。

(東北大学 三井 好古)

ブラウンミラライト構造 Brownmillerite structure

ブラウンミラライト構造とは一般式 $A_2B_2X_5$ (A, B: カチオン, X: アニオン) で表される物質のとり得る結晶系の一つである。ペロブスカイト構造は $A_2B_2X_6$ と表すことができるが、本構造より[110]のXを周期的に欠損させると本構造が現れる。Xの欠損のためにBカチオンは6配位のものとして4配位のもの2種類が発生し、一番長い軸（この軸をc軸ととることが多い。）に沿って[BO₆]八面体と[BO₄]四面体が交互に積層することとなる。酸化物での例としては本文中で紹介したBa₂In₂O₅以外にCa₂Fe₂O₅, Ca₂FeAlO₅, Sr₂Fe₂O₅, Sr₂Co₂O₅などが挙げられる。

本物質中にはトンネル状にアニオンの欠損が入っているため、H₂O, CO₂やNO_xなどのガスを容易に取り込み易いものも多く、ガスセンサーやガス分解触媒としての応用が検討されてきた。また高温でアニオン欠損配列の規則化が崩れ、ペロブスカイト構造となって欠損が動きやすくなり、イオン導電率が上昇する物質もある。

(日本大学 橋本 拓也)

規則—不規則相転移 order-disorder transition

結晶格子中で規則的に配列していた原子あるいはイオンが不規則に配列するようになった相転移のことである。一般に規則配列を含む相の方がエントロピーが低いため低温安定相となる。規則—不規則相転移の例としては合金が多く報告されている。例えば立方晶をとるAuCu₃では390 °C以下でAuは頂点、Cuは面心に規則配列するが、本温度以上では規則配列が崩れAu, Cuは頂点、面心どちらにも位置することができるようになる。また本解説で紹介したBa₂In₂O₅, Ba₂Fe₂O₅の構造相転移のように欠陥が規則的に配列していたものが相転移で不規則配列したものも規則—不規則相転移の一種である。合金の規則—不規則相転移は体積の不連続変化や潜熱が伴わない二次相転移が多いが、本解説で紹介した規則—不規則相転移は潜熱や体積の不連続変化を伴う一次相転移である。(日本大学 橋本 拓也)

2 ω 法 2 ω method

周期加熱法に基づいて金属薄膜に電氣的に加熱を行い、サーモリフレクタンス法に基づいて金属薄膜表面の温度変化を検出し、薄膜の熱物性を評価する方法を示す。角周波数 ω で電圧を周期変調させながら加熱する場合、熱量は 2ω で周期的に変化する。熱量を加えられた金属薄膜の温度も 2ω で周期的に変化する。 2ω 法は、電気加熱と光検出の組み合わせであるため、金属薄膜表面の温度変化を 2ω 成分

として検出できる。各々の角周波数で金属薄膜表面の温度変化を測定し、in-phase amplitude の角周波数依存性を得る。これを伝熱モデルと比較し薄膜の熱物性を評価する。

(アルバック理工(株) 池内 賢朗)

サーモリフレクタンス法 thermoreflectance technique

試料に照射した光の反射信号の強度は、試料の温度に依存して変化する。反射信号の温度変化成分は、材料と照射光の波長に依存するが、反射信号の 1/1000 未満である。この方法は光を用いて検出を行うので、熱電対のような接触式の温度計や放射温度計と比べて高速で温度検出をすることができる。高速での検出が必要である場合は非常に有用である。

(アルバック理工(株) 池内 賢朗)

ブタンの C2 と C3 の結合を回転させると、両端のメチル基の相対的な位置関係は様々な配置の配座異性体となる。ブタンにはメチル基同士の二面角が 0 度（シスあるいはシン型）と 120 度の 2 種の重なり形と、60 度（ゴーシュ型）と 180 度（トランスあるいはアンチ型）の 2 種のねじれ型がある。メチル基同士の反発は大きいので、このうちシス型が最も不安定、トランス型が最も安定でエネルギー極小状態であり、次いでゴーシュ型が安定となる。直鎖アルカンの配座数は等比級数的に増加するが、最も安定なのは炭素鎖の各部分がトランス型に配向したもので、ジグザグ状に伸びながら分子全体の形としては折れ曲がりがないものとなる。サブゲル相やゲル相におけるリン脂質二重膜の炭化水素鎖状態は全トランス型である。加熱により炭化水素鎖が融解し、液晶相へ転移すると、全トランス型から数個のゴーシュ型を含む配座に変化して疎水鎖が折れ曲がる。このため膜厚は減少するが、極性基間隔が広がるため、脂質頭部面積は逆に増大する。一般にゲル相から液晶相へ転移すると炭化水素鎖の約 1/3 がトランス型からゴーシュ型へ変化する。

(徳島大学 松木 均)

サブゲル相 subgel phase

疎水性相互作用 hydrophobic interaction

炭化水素に代表される水に溶けない疎水性物質や疎水性の原子団は水と接触するのを避け、水中で互いに凝集しようとする性質があり、これを疎水性相互作用と呼ぶ。疎水性相互作用は界面活性剤ミセルや脂質二重膜と言った分子集合体の形成駆動力であり、水の構造と密接に関係している。水分子は疎水性物質とは水素結合することはできず、その四面体配位の特徴から疎水性物質のまわりを籠状に取り囲む（疎水性水和）。籠状構造中の水分子はバルク中の水分子よりも規則性が増しているため、水素結合は壊さない反面、大きなエントロピー減少を伴うため、この疎水性水和の状態は自由エネルギー的には不利となる。従って、水中で疎水性物質同士が自己会合するのは、疎水性物質間に特別な引力的相互作用が働くわけではなく（従って、疎水結合と言うのは不適当である）、疎水性物質が水と接触する面積をできるだけ減らして、エネルギー的に不利である疎水性水和をできるだけ少なくしようとする結果である。これに対応して、水以外の溶媒（アルコールなど）中では疎水性相互作用が働かず、疎水性物質は自己会合を起こさず、分子分散する。

(徳島大学 松木 均)

脂質二重膜が低温状態で形成する最安定な水和結晶相で L_c 相と表記する。ホスファチジルコリン (PC) 二重膜に対して見出された歴史的背景からサブゲル相とも呼ばれる。サブゲル相では、脂質分子の極性基頭部の水和水は少なく、炭化水素鎖は全てトランス型で、且つ長軸回りの回転が著しく制限されており、炭化水素鎖同士が規則的配列をとっている。PC 二重膜はサブゲル相形成により、約 10 個の層間水中における不凍結層間水と凍結層間水の比率が変化し（1 個の凍結層間水が不凍結層間水になる）、ホスファチジルエタノールアミン (PE) 二重膜では、ゲル相では 6 個であった層間水はサブゲル相では約 1 個に激減する。サブゲル相の形成に必要なとされる極性頭部の脱水和と疎水鎖の整列には時間を要し、アニーリングと呼ばれる脂質試料への熱的前処理が必要である。等価な 2 本の飽和アシル鎖を有する対称型 PC の形成する二重膜は疎水鎖長に比例してサブゲル相形成が困難となるのに対して、2 本の飽和アシル鎖の異なる非対称型 PC の二重膜のサブゲル相形成は対照的に著しく速い。

(徳島大学 松木 均)

回転異性体 rotational isomer

結合を切断することなく分子の形を変えることができるとき、それらは立体配座が異なると言い、立体配座が異なる異性体を回転異性体あるいは配座異性体と呼ぶ。例えば、