

フロギストン

リジッドバンドモデル rigid band model

リジッドバンドモデルは、第一原理計算などで用いられる近似であり、材料の組成比や混合比が変わっても、バンド構造や状態密度が変化しないと仮定して材料の電子構造を扱う。つまり組成や混合比を変化させた際、バンド構造や状態密度は変化せず、電子数およびフェルミ準位の位置が変化するとして系を扱う。添加元素等の濃度変化や混合比変化によるバンド構造および状態密度の変化が小さい系に対しては有効な近似となるが、濃度変化によってバンド構造や物性が大きく変化する系、例えば不純物準位を作るような系、に対しては適切な近似では無い。

(東北大学 中村 崇司)

高密度非晶質氷 (HDA) と低密度非晶質氷 (LDA) high-density amorphous ice : HDA, low-density amorphous ice: LDA

三島らにより 1984 年に発表された、水における密度の異なる 2 種類のガラス (非晶質) 状態を指す。履歴によって分子配置が異なるガラス状態において、他の物質では観察されないような大きな密度の違いを示す。氷 Ih 相を液体窒素温度で約 1 GPa の高圧をかけると結晶構造が崩壊するが、その温度では新たに高圧氷相を形成することができず、X 線で確認すると非晶質のままである。これが、高密度非晶質氷 (HDA : 密度 1.17) である。一方、液体窒素温度で減圧して得られた HDA を常圧で加熱すると、約 120 K で発熱・膨張して低密度非晶質氷 (LDA : 密度 0.94) になる。LDA を加圧すると、数百 MPa で HDA に戻る。LDA-HDA 間の変化は急激で、20 % ほどの体積変化を伴う。2 つのガラス状態は非平衡構造凍結状態間の変化であり、相や相転移として取り扱うことには疑問が残る。しかし、通常のガラス形成物質では観測されない稀な現象であり、水の特異的な性質の現れであることには多くの意見が一致している。

(大阪大学 名越 篤史)

高密度水 (HDL) と低密度水 (LDL) high-density liquid: HDL, low-density liquid: LDL

先に述べた 2 つのガラス相は、それぞれガラス転移温度を持っているはずである。もしガラス転移温度以上で、それぞれが平衡の液体相へ連続的に変化できるとすると、「平衡状態として実現した二つの液体状態の密度に、大きな差異が存在し、二つの異なる液体とみなし得るか」という問

題が生じる。2 つのガラスは約 150 K で結晶化してしまうため、実験で確認することはできない。この問題について、Poole らは、低温・高圧では、それぞれのガラス相に対応した高密度水 (HDL) と低密度水 (LDL) と呼ばれる別々の液体相であることを分子動力学計算から示した。以前、水の 2 状態モデルでは、「ice-like」と「closed-pack」の 2 種類の成分で単一の液体相である常圧下の水の特異性を説明する試みが行われていたが、HDL, LDL はそれぞれが平衡の液体相に相当する。また、Poole らのモデルでは、その 2 液体相間には 1 次相転移が存在するとされる。

(大阪大学 名越 篤史)

Widom 線 Widom line

上記の高密度水 (HDL) と低密度水 (LDL) の 2 相が、高温・低圧側でどのように振る舞うかという問題については、実際には結晶化してしまうために確認できないが、諸説ある。主流なのは、第 2 臨界点モデルで、液体 - 液体間の 1 次相転移線が、臨界点をもち、それ以上の高温・低圧では超臨界状態になるというものである。第 2 臨界点の位置については、さまざまな値が提示されている。 p - T 面上の 1 次相転移線において、臨界点より先は超臨界状態になるが、すぐに臨界揺らぎが消失するわけではなく、相転移線の補外上では相転移の痕跡がゆるやかな変化として観測されることが分かっている。この研究を行っていた Benjamin Widom の名をとって、相転移線の臨界点より先の補外について Widom line と呼ばれる。水の HDL-LDL の相転移でも Widom line の存在の可能性が考えられていて、常圧下での Widom line への接近が過冷却水の熱容量・圧縮率の特異挙動の起源となることが推論されている。水の液 - 液転移の Widom line の位置は、0.1 MPa では 227 K と予想されているが、0.1 Mpa から高圧にしても常に均一核生成温度以下にあり、バルク液体が実際に Widom line と交差する状況を実験的に確認することはできていない。

(大阪大学 名越 篤史)

イオン導電体 ionic conductor

通常イオンの移動が非常に起こりにくい固体の中で、固体を構成する陽または陰いずれかのイオンが容易に移動する化合物をイオン導電体と呼ぶ。このような化合物は、共有結合性の骨格をもつ結晶や無機ガラス、高分子、複合体等様々である。ガーネットが分類されるイオン導電性結晶は、イオンの移動に有利なトンネルや層といった特別な構造をもち、この中をアルカリ金属イオンやプロトン等の特定のイオンが移動する。

(三重大学 松田 泰明)

プロトン交換反応 proton exchange reaction

ここで言うプロトン交換反応とは、ホストであるイオン導電体の骨格構造を維持したままアルカリ金属イオン等のイオン導電種がプロトンと選択的に置換される反応である。この反応は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の様な Li を多く化合物を水や酸性の水溶液で処理した際にしばしば観測される。

(三重大学 松田 泰明)

強度を持つ繊維などに使用されている。②の例としては二重らせんの DNA が、③の例としてはポリシラン類が、④の代表例としてポリペプチドの α らせんが挙げられ、それらの λ^{-1} は 100 nm を超えるものも少なくない。高い剛直性を持つ高分子は一般に高濃度でリオトロピック液晶性を持つ。先に述べた高強度繊維はこの特性を利用した液晶紡糸によって作られる。

(大阪大学 寺尾 憲)

みみず鎖 wormlike chain

複雑なコンホメーションを持つ高分子の分子形態や物性を記述するために用いられるモデル。曲げに対する弾性係数 ϵ をもつ鎖として定義され、絶対零度で直線状となり、温度の上昇と共により縮んだ形態をとる。この弾性係数 ϵ は $\epsilon = \lambda^{-1} k_B T / 2$ で、みみず鎖の剛直性を表す Kuhn の統計セグメント長 λ^{-1} と関係づけられる。ただし、実在の高分子の λ^{-1} の温度依存性は T^{-1} よりかなり弱いことが多い。みみず鎖の分子形態は、この λ^{-1} と分子の経路に沿った長さである経路長によって特徴づけられる。代表的な屈曲性高分子であるポリスチレンの λ^{-1} が約 2 nm であるのに対し、400 nm を超える λ^{-1} をもつ高分子も報告されている。固有粘度、拡散係数や沈降速度などの定常輸送係数の理論も整理されており、分子の太さを考慮することにより、これらの物性から分子形態を見積もることもできる。みみず鎖は多くの高分子の分子形態をよく再現する。ただし、ポリメタクリル酸メチル等、屈曲性の高い一部の高分子については必ずしも良いモデルとはならず、繰り返し単位の化学構造をより忠実に再現する「らせんみみず鎖」を必要とする場合がある。

(大阪大学 寺尾 憲)

高分子の分子形態 conformation of polymers

安定な低分子のコンホメーションは一般に数えられる程度の数であるのに対し、高分子のコンホメーションは極めて多くなる。例えば、最も単純な繰り返し単位を持つポリエチレンの分子形態が、トランスと 2 つのゴーシュの 3 つの内部回転で決まるとすると、そのコンホメーションの数は主鎖の炭素数を n とすると 3^n となるためである。このため、高分子の分子形態は、両末端間の二乗平均距離や、平均二乗回転半径で表現されることが多い。高分子の分子形態は、高分子主鎖の内部回転制限と強い相関があり、みみず鎖を用いた場合、剛直性によって表現される。高分子の剛直性を決める因子として、① 主鎖そのものの内部回転制限、② 多重らせん構造、③ 嵩高い側鎖による主鎖の内部回転制限、④ 分子内水素結合、⑤ 溶媒分子との水素結合が報告されている。①の例としてポリベンズアミドが挙げられる。この高分子の λ^{-1} は 100 nm を超え、非常に高い