

フロギストン

赤外線 2 次元センサー infrared 2-dimensional sensors

赤外線 2 次元センサーは、測温原理から熱型（ボロメーター、サーモパイル、焦電型など）と、バンド電子の遷移を使う量子型（真性・外因性半導体など）に大別され、フォーカルプレーンアレイ (Focal Plane Arrays; FPA) 型の 2 次元構造のアレイセンサーとして、赤外線検出光学系の焦点面に配置される。量子型は、感度と応答性に優れるが、素子を冷却する必要があり、中赤外線波長 3~5 μm に感度を持つアンチモン化インジウム (Indium Antimonide; InSb) 型と 8~12 μm に感度のあるテルル化カドミウム水銀 (Mercury cadmium telluride (HgCdTe); MCT) 型が代表的である。どちらの波長帯も試料温度を反映するが、赤外分光法では MCT が用いられることが多い。一方、熱型は非冷却のためカメラの小型化が可能で、かつ安価であるが、センサーの応答特性が遅く、感度も量子型に及ばない。マイクロボロメーターと総称される熱型 FPA には、酸化バナジウム (VOx) やアモルファスシリコン (a-Si) が用いられ、感度波長は 7~14 μm である。赤外線センサーの温度分解能は雑音等価温度差 (Noise Equivalent Temperature Difference; NETD) として、2 点間の温度差を、信号と雑音の比 (Signal to Noise Ratio; SNR) で割った値として定義される。量子型 FPA の温度分解能が 20 mK であるのに対して、熱型はおよそ 50 mK 程度とされる。(東京工業大学 森川 淳子)

揺動散逸関係 fluctuation-dissipation relations

熱平衡状態におけるゆらぎ (揺動) と不可逆過程におけるエネルギー散逸との間に成立する関係を指す。揺動散逸関係の代表例として、電気回路における抵抗の熱雑音 (ジョンソン・ナイキスト雑音) がある。抵抗の両端を短絡させた単純な電気回路を考えよう。もちろん、回路内の正味の電流値はゼロであるが、電子が熱的にゆらいているために、熱雑音と呼ばれる、電流の時間的なゆらぎ (電流雑音) が存在する。この場合、熱雑音の大きさと抵抗の持つ電気伝導度 (電気抵抗の逆数) との間に、比例関係があることが知られている。電気伝導度は、系に電場を印加したときの系の応答を表すと同時に、発生するジュール熱、すなわち散逸を記述する量であるから、この比例関係は、系における揺動と散逸を直接結びつけるものである。このような関係を、揺動散逸関係と呼ぶ。また、ブラウン運動における粒子の移動度と拡散係数との間に成り立つ関係式 (アインシュタインの関係式) も、揺動散逸関係の例として有名である。

揺動散逸関係の本質は、以下のように説明される。ある時刻に印加された外場に対して、系がどのように応答するかを考えてみよう。外場に対して系が線形に応答すると仮定して良い場合には、外場を瞬間的なパルスの重ね合わせとして記述し、各パルスに対する系の応答を追跡すれば良いことになる。この際、パルスを印加した後の系のダイナミクスは、系に内在する性質、すなわち熱平衡状態にお

る自発的な熱的ゆらぎだけで決まる。したがって、応答と熱平衡状態におけるゆらぎは等価である。

揺動散逸関係は様々な系で普遍的に成り立つ関係であり、1950 年代に久保亮五らによる線形応答理論にもとづいて量子統計力学的に導出された。なお、1990 年代に発見された「ゆらぎの定理」を用いることによって揺動散逸関係が得られることが知られている。(大阪大学 小林 研介)

電子干渉計 electron interferometer

半導体や金属を微細加工して作られるリング状の伝導体を考える。リング全体にわたって電子の干渉性が保たれるとき、その電気伝導度はリングを貫く磁場に関して周期的に変動する。これは、電子の波動性に基づく干渉効果が電気伝導現象に現れる代表例である。この現象をアハラノフ・ボーム (AB) 効果と呼び、このようなリング状の伝導体を電子干渉計 (AB リング) と呼ぶ。振動 (AB 振動) が起きる理由は、電子波がリングの上側を通る場合と下側を通る場合とで、リングを貫く磁場の大きさに応じて異なる位相変化を生じるためである。

光の波動性を明らかにした実験にヤングの二重スリットの実験があるが、AB リングはその電子版に対応する。しかし、巨視的なスケールで干渉効果が起きる光の場合とはちがひ、伝導体中で電子の干渉性が保たれるにはかなり厳しい条件が必要である。例えば、典型的な AB リング (直径: 1 μm , 幅: 0.1 μm) において、AB 振動を観測するためには系の温度を 0.1 K 以下程度にする必要がある。1980 年代に微小なリング状伝導体における AB 効果の観測がなされ、人工量子系研究の先駆けとなった。現在では、ハンブリー・ブラウン・トウイス干渉計やマッハ・ツェンダ干渉計など、量子光学で用いられる干渉計の電子版が次々と実現されている。(大阪大学 小林 研介)

近藤状態 Kondo state

金属の電気抵抗は、温度を下げていくにつれて減少する。温度の低下とともに伝導電子が散乱されにくくなるためである。しかし、磁性不純物を含む金属の場合には、低温になるにつれ、いったん抵抗が減少した後、抵抗が増大していく場合がある。この事実は「電気抵抗極小現象」として 1930 年代から知られており、長らく謎であったが、1964 年に近藤淳が初めて理論的に解明した。抵抗が増大する原因は、不純物の持つスピンと伝導電子のスピンが特殊な束縛状態 (スピン一重項状態) を形成することにある。この現象を近藤効果と呼ぶ。また、このようにして形成されたスピン一重項状態のことを近藤状態 (あるいは近藤一重項) と呼ぶ。近藤効果は量子多体効果の典型例であり、重い電子系や高温超伝導などの強相関電子系の研究において非常に多くの研究が行われてきた。近年では、半導体やカーボンナノチューブなどを微細加工することによって作製された量子ドット (人工原子) に閉じ込められた単一の電子スピンによって引き起こされる近藤効果も研究されている。(大阪大学 小林 研介)

ブレイクジャンクション法 break junction method

2 個の電極を電氣的あるいは機械的に破断することで、リソグラフィ技術では作製が困難なナノメートルサイズの電極ギャップが形成できる技術。あらかじめ当該電極表面上に測定対象分子を化学的に吸着させておけば、電極ギャップ形成後、電極間に 1 個の分子が架橋した単分子接合構造が作製できる。なお、電極位置の機械制御によるブレイクジャンクション法では、電極間の接触・破断を繰り返し行うことができ、比較的短時間で多数の単分子接合を作製し、1 分子熱・電気輸送特性のバラつきまで効率的に評価が可能になる。(大阪大学 筒井 真楠)

や有機溶媒の脱水などにも用いられている。さらにゼオライトはその細孔内に選択的に分子を取り込み、反応させることができるため、触媒として多方面に利用されており、人工ゼオライトの研究開発も盛んに行われてきた。近年、細孔径の制御が可能な新たなマイクロ孔物質として金属有機構造体が注目を集めている。

(東京工業大学 川路 均)

局在化と非局在化 localization and delocalization

局在化とは、ある定まった場所に存在することを意味し、局在化電子やタンパク質の局在化などが用語として用いられている。一方、非局在化はまんべんなく広く存在していることを意味し、非局在化電子などがある。有機化学でよく用いられる電子の局在化と非局在化については、電子が特定の原子や結合に存在するとみなせる時に局在化電子と呼び、ベンゼンの π 電子のように特定の結合ではなく、広く分布する時に非局在化電子と呼ぶ。他方、金属において伝導電子は特定の金属イオンの近くに存在することなく固体のいたるところを移動でき、電子伝導性を生じている。この伝導性を担う電子も非局在化電子と呼ばれる。固体の場合には、系の乱れによる電子波の干渉により金属から絶縁化する現象がある。これは電子の波動関数が空間的に局在化して、電子が結晶全体を動けなくなる現象と理解されており、アンダーソン局在と呼ばれている。多孔質中に吸蔵された分子も低温では、特定の部位に位置し、自由に移動できない局在化した状態にあると考えるが、温度が上昇して融解すると多孔質中を自由に移動できるような非局在化した状態になると考えられる。

(東京工業大学 川路 均)

金属有機構造体 Metal-Organic Frameworks: MOF

金属有機構造体は、多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer: PCP) とも呼ばれ、結節点となる金属イオンを有機配位子が架橋することによって、骨格構造が構築され、その隙間に様々な分子を取り込む空間として働く、多孔性の結晶である。石油化学工業における触媒、分離材料あるいは水道水の浄化などに使用されている既存の多孔性材料であるゼオライトや活性炭は、それぞれに優れた細孔機能を持っているが、細孔径の制御が困難であった。しかし、有機金属構造体では有機配位子を選択することで、細孔径の制御や複雑な構造体の構築が可能となっている。構成する金属イオンとしては、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} などが多く用いられており、架橋配位子としては酸素ドナー性多座配位子や窒素ドナー性多座配位子が用いられている。代表的な配位子としてはテレフタル酸などのジカルボン酸や 4,4'-ビピリジンなどがある。主な合成法はゼオライトと同様な溶液からの析出や水熱合成法であるが、固相反応法により合成できる例もある。

(東京工業大学 川路 均)

マイクロ孔 micro pore

一般に多孔質材料は 1 μm 未満の細孔直径を有するものであり、その細孔の大きさによっていくつかの種類に分類されている。IUPAC では、細孔径が 2 nm 以下のものをマイクロ孔、2 nm - 50 nm のものをメソ孔、そして 50 nm 以上のものをマクロ孔と分類している。多孔質材料は、古くから吸着剤、触媒、断熱材などに広く用いられている。古くから知られているマイクロ孔を有する材料としては、活性炭やゼオライト (沸石) がある。活性炭の場合、細孔径の分布が大きく、主にマイクロ孔とメソ孔を含んでおり、多くの物質の吸着材として用いられている。活性炭が無定形物質であるのに対して、ゼオライト (沸石) はアルミノケイ酸骨格を有する結晶であり、均一サイズのマイクロ孔を有する。天然ゼオライトでは、微細孔内に水分子を吸着しており、これを可逆的に放出することができるため、湿度調節