

フロギストン

Condis 結晶

Condis crystal (conformational disorder crystal)

固体(結晶)と液体の中間状態であるメソフェーズとして、液晶、柔軟性結晶、Condis 結晶の3種類が知られている。Condis 結晶は、1980年代に発見され、分子の位置(重心)と配向の秩序性はあるが、コンフォメーションの秩序性は部分的あるいは完全に失われ、乱れた状態をとっている。液晶と同様に特定の低分子や高分子でみられるが、配向の秩序性はあるものの、分子の位置が乱れている点が液晶とは異なる。また柔軟性結晶は主に低分子のみで観測され、高分子では観測されない。液晶、柔軟性結晶、Condis 結晶という3種類のメソフェーズを急冷することにより、それぞれに対応したガラス状態が得られる。Condis 結晶の典型的な例として、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、*trans*-1,4-ポリブタジエンの高温相、あるいは脂肪酸塩、脂質等の低温相が挙げられる。

((株)東レリサーチセンター 石切山 一彦)

剛直非晶 rigid amorphous

剛直非晶は、高分子の非晶の一種であり、B. Wunderlich 教授らにより1985年に初めてポリオキシメチレンにおいてその存在が提唱された。通常の非晶は、ガラス転移温度(T_g)以上で過冷却液体状態になり、液体状態と同じ熱容量を示すことから、完全非晶あるいは可動非晶として、剛直非晶とは区別される。剛直非晶の熱容量は、 T_g 以上でも結晶と同じであり、主鎖の並進運動は凍結されている。その定量には熱分析が多用されているが、高分子によっては核磁気共鳴、X線回折、ラマン散乱でも定量は可能である。剛直非晶は、分子内にベンゼン環や水素結合を有する高分子で観測され、延伸配向させるほど剛直非晶の量が増加することから、結晶ラメラ間を結ぶタイ分子、あるいはベンゼン環同士や水素結合による擬似架橋点間で引き延ばされた非晶のような構造が考えられている。

((株)東レリサーチセンター 石切山 一彦)

O/W クリーム O/W cream

クリームは水と油のような混ざりあわない液体を混合したエマルションの一種で粘性が高いものを指し、食品や化粧品分野で広く用いられている。乳製品として知られるクリームは、水中に乳脂肪が分散したO/Wエマルションである牛乳を遠心分離して濃縮して得られる。化粧品では、肌に水分や油分を補い保湿や柔軟効果を付与する目的から水相と油相を混和したエマルションが広く使用されておりみずみずしい使用感触からO/Wエマルションが好まれている。O/WクリームはO/Wエマルションの粘性を高めた半固形状の剤形で、固化

していることからエマルションの安定性の幅が広く、油分や水分などを幅広い組成で配合することができる。柔らかさや硬さを調整するために脂肪族アルコールや水溶性ポリマーが配合される。脂肪族アルコールを配合する場合は、脂肪族アルコールを加熱溶解した油相を、加熱した水相に添加し、乳化された後冷却する。冷却の過程で油相から脂肪族アルコールが析出し界面活性剤と α -ゲルを形成して水相を増粘固化してO/Wクリームとなる。水溶性ポリマーとしては、おもに合成高分子のカルボキシビニルポリマーや半合成高分子のカルボキシメチルセルロースなどが使用される。

((株)資生堂 岡本 亨)

カードハウス構造 house of card structure

少量の固化剤で溶媒を固化するためには、固化剤が溶媒中で三次元の高次構造をとりその構造の間隙に溶媒を保持する必要がある。その高次構造の一つに板状の結晶が立体的に積み重なったものがあり、カードを立体的に積み上げていく構造に似ていることからカードハウス構造と呼ばれている。カードハウス構造を形成する代表的な系としてモンモリロナイトなどの水膨潤製粘土鉱物がある。モンモリロナイトは厚みが1 nm、幅が100-1,000 nmの平板状の結晶で、層面は負電荷、端面は正電荷を帯びている。水中で分散した後静置すると、負電荷を帯びた層面と正電荷を帯びた端面がお互いに引き合い、層面と端面が結合した立体的な会合構造(カードハウス構造)を形成し、水を増粘することができる。一方、ワックスをオイル中で融解した後、冷却することで板状有機結晶が生成しカードハウス構造を形成し、構造の間隙にオイルを保持することでオイルを固化できる。いずれの系も静置状態では増粘・固化しているが、強い剪断力をかけると構造が破壊され流動的に変化する。

α -ゲル α -gel

界面活性剤と脂肪族アルコールを水中で加熱混合した後冷却すると白色でなめらかな外観を持つ高粘性のゲルが生成する。このゲルは界面活性剤と脂肪族アルコールからなる二分子膜が累積した構造をとり、その親水間には多量の水を保持している。さらに、二分子膜において界面活性剤と脂肪族アルコールの疎水鎖は六方晶型に配列した構造を取っており、これが結晶多形の一つである α 型結晶と類似していることから α -ゲルと呼ばれている。この二分子膜の累積構造は水中に縦横に広がりネットワーク構造を形成し、水相を増粘させるとともに、O/Wエマルションにおいて油滴を安定に保持する働きを持つ。 α -ゲルはステアリルアルコールやセチルアルコールのような脂肪族アルコールと塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、POE(20)ベヘニルエーテル、*n*-ステアロイルグルタミン酸塩などの界面活性剤との組み合わせで生成する。また脂肪族アルコールだけでなくモノアルキルグリセリドなどの両親媒性物質でも α -ゲルが生成することが知られている。 α -ゲルを用いたクリーム基剤は、静置時は粘性が高く、塗布

とともにさつとのび、肌になじむ特長がある。さらに、肌に塗布されると肌からの水分の蒸散を抑え、肌をみずみずしく保つ働きを持ち、化粧品や医薬品に広く活用されている。

((株) 資生堂 岡本 亨)

蓄熱材 heat storage material

熱エネルギーの有効利用は、システム全体のエネルギー効率を高められるため、その重要性は高い。利用する上で必要となる技術として、熱輸送、熱貯蔵および熱変換の3つの技術が挙げられる。熱貯蔵は、熱の発生(供給側)とその利用(需要側)との間にある時間的ズレ解消の役割を担う。蓄熱材は、熱貯蔵に欠かせない材料と位置付けられている。

蓄熱材の活用効果は、次の3つが挙げられる。① 時間的なミスマッチを解消し、エネルギーフローを効果的に結び付けて、その利用効率の向上させる、② 低密度で分散している各種の熱エネルギーを集め、高密度化する、③ 需要側の急激な、また一時的な変動に対して、供給側の負荷を平準化する。

熱エネルギーを蓄える方法として、物質の温度上昇(顕熱の利用)、物質の相転移(潜熱の利用)および物質間の化学反応(化学反応熱の利用)の機構活用が検討されている。

((株) デンソー 岩瀬 勝則)

冷結晶化 cold crystallization

冷結晶化とは、融点以下の温度域において、材料の加熱時に起こる結晶化である。平衡融点以下での相転移であるため発熱現象として観測される。結晶化速度の遅い材料(たとえば、ポリエチレンテレフタレート(PET)など)において顕著に観測される。

冷結晶化を示す結晶性材料をDSCで測定すると、加熱による材料の融解後の冷却時には、結晶化することなく過冷却状態となり、続く再加熱時に冷結晶化が確認される。結晶化の発現は、結晶化速度と走査(加熱、冷却)速度との大小関係で決まる。そのため過冷却状態からの再加熱時に、結晶化速度が加熱速度よりも大きい状態になることにより本現象が発現することになる。

((株) デンソー 岩瀬 勝則)

Flash DSC / 超高速 DSC Flash DSC / ultrafast scanning DSC

従来のDSCでは、センサを保護するため、試料をサンプルパンの中に入れて測定するのが一般的であったが、サンプルパンの熱容量と熱伝導率が測定へ及ぼす影響が無視できず、昇温・冷却速度は数百 K min^{-1} が限界であった。微細加工技術の発達によって実現したMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)技術を用いることで、微量サンプルを、直接、セン

サ上にのせて測定することが可能となり、昇温・冷却速度が大幅に向上した。こうした技術を用いたDSCを、従来のDSCと区別して、超高速DSCと呼ぶ。製品仕様上では、最高で数万 K s^{-1} までの高速昇温・冷却が可能で、時定数も従来のDSCの1000分の1以下である。このことは、DSC測定における昇温・冷却速度の測定可能範囲を広げるのみならず、高速現象の観測や、希少試料などにおける極微量試料の測定などを実現可能とした。メトラートレド社により商品化され、Flash DSCと名付けられた。(東京大学 小林 美加)

液体・液体転移 liquid-liquid transition

液体の構造には秩序がないとする、従来の液体描像に基づく、単一成分液体の液体相は、気体相と同様に、1種類のみが許され、液体状態には、結晶状態で見られるような異なる相間の相転移は存在しないと結論づけられる。しかし、液体に局所的な構造秩序が存在し、その形成に協同性があるとすると、原理的には液体状態にも2つ以上の相が存在し得ることになる。それらの相の間の相転移を、液体・液体転移と呼ぶ。現実には、アモルファス氷のように、長距離秩序のない系においても、異なる密度をとる複数の状態が存在することが報告されており、こうした四面体型の局所構造をもつ水型液体のほか、原子系や金属ガラスなどで、液体・液体転移の報告がある。しかしながら、どの場合にも決定的な証拠の欠如のため、論争が続いているのが現状である。このような現象が、分子性液体を含む液体一般で普遍的に起こる現象かどうかということは、液体の基礎的理解にかかわる重要な話題のひとつである。

(東京大学 小林 美加)

核生成型転移とスピノーダル分解型転移 nucleation-growth-type and spinodal-decomposition-type transitions

2成分液体混合系の相分離に代表される一次相転移においては、組成や温度などの初期条件の違いにより、核生成・成長とスピノーダル分解の2つの異なる様式で相分離が進行する。核生成による相分離の場合は、新しい相の生成には自由エネルギー障壁が存在するため系は準安定状態にあり、たまたま揺らぎにより生じたドメインの大きさが臨界核サイズを超えた場合にのみ、ドメインが成長でき、これにより相分離が進行する。この場合、生じたドメインの濃度は最終相の濃度にほぼ等しい。一方、スピノーダル分解による相分離の場合は、系は絶対不安定状態にあり、無限小の濃度揺らぎであっても自発的に増大し、濃度の揺らぎの振幅の連続的増大により相分離が進行する。

上記の相分離例では、秩序変数である濃度場は保存量であるが、秩序変数が局所安定構造の分率という非保存量である液体・液体転移にともなうパターン形成においても、液体1の中に液体2のドメインが不連続的に出現して、それが成長する場合と、密度の揺らぎが成長して液体1から液体2へ連続的に変化する場合があります。上に述べた、核生成・成長、および、スピノーダル分解による相転移に対応して、これらを核

生成型転移, および, スピノーダル分解型転移と呼んでいる。このような 2 つの転移様式の存在は, この転移が一次相転移であることを示すものである。(東京大学 小林 美加)

$c(\omega = 0) = c_0$ の関係が成立する。式(5)で示される感受率 c は複素量であるため, 複素感受率とよばれるが, 感受率が比熱の場合は複素比熱となる。(昭和大学 本多 英彦)

動的熱測定法
dynamic thermal analysis

「動的」と「熱測定法」を組み合わせた用語であり, 広義には準静的過程から外れる条件で行う熱測定法全般を意味し, 熱分析と同義になるが, 狭義には試料温度を周期的, あるいはステップ状等に変調させ, 物性値の周波数依存性を測定する方法を意味する。熱測定法は測定目的や装置設計の細かな違いにより異なる呼称を用いることが多く, 実際の測定法の名称としては温度変調 DSC や AC カロリメトリー法など, 多くが存在する。本質的に非平衡状態での熱測定となるため, 速度論的な研究目的で用いられることが主となるが, 低周波極限の応答などから熱平衡状態での熱力学的物性値を近似的に求めることにも利用される。(昭和大学 本多 英彦)

複素比熱
dynamic specific heat

熱平衡状態から別の熱平衡状態へ変化したとき, 変化前後での温度差と, 変化中に移動した熱量は比例関係にあり, 試料の単位質量当たりの比例係数を比熱と定義する。そのため, 比熱は温度変化している途中では定義できない。この比熱を温度変化している途中, つまり非平衡状態でも適用できるように拡張した物理量が複素比熱である。比熱ではなく熱容量を拡張する場合は, 複素熱容量とよぶ。非平衡状態, つまり過渡現象を扱う場合, もっとも簡単な現象は指数関数的な変化である。平衡状態から別の平衡状態へとステップ状に変化するとき, つまり刺激 T を

$$T(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ T_0 & (t \geq 0) \end{cases} \quad (1)$$

とすると, $t \geq 0$ における応答 φ は

$$\varphi(t) = \varphi(0) + (\varphi(\infty) - \varphi(0)) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (2)$$

となる。ここで, T_0 は時間に依存しない定数であり, t は時間, τ は緩和時間である。緩和時間が短ければ短いほど, 応答は素早く平衡状態へと変化する。刺激と応答の間の比例係数は感受率とよばれ, 感受率を c とすると,

$$\varphi(t) = c(t)T(t) \quad (3)$$

である。従って, $t \geq 0$ において

$$c(t) = c(0) + (c(\infty) - c(0)) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (4)$$

の関係が成立する。式(4)で表現される感受率 c を周波数領域に変換すると,

$$c(\omega) = c_\infty + \frac{c_0 - c_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (5)$$

となる。ここで, c_∞ と c_0 はそれぞれ感受率の高周波極限值と低周波極限值であり, ω は入力周波数である。温度依存性と周波数依存性の間には, $c(t = 0) = c(\omega = \infty) = c_\infty$, $c(t = \infty) =$

非線形応答
nonlinear response

応答が刺激に比例する成分のみで記述できる場合を線形応答とよぶ。つまり, 応答が刺激についての 1 次項までで近似できる場合に相当し, 弱い刺激に対する応答では線形応答が成り立つとされる。線形応答と非線形応答についての例として, 非線形光学分野で扱われる光高調波発生現象がある。非線形光学結晶でも, 入射光の強度が小さい場合は, 線形応答性を示し, 入射光の振動数と同じ振動数の応答が得られる。しかし, 入射光の強度を強くしていくと, 物質と光との相互作用が無視できなくなり, 入射光の振動数とは異なる光が放出されるようになる。熱現象でも同様で, 温度変調に対する試料の物性値変化が無視できなくなると, 温度変調の振動数とは異なる振動数の熱の移動も無視できなくなる。一次相転移温度近傍で, 相転移温度をまたぐような温度変調を行う場合は, 温度変調により物質の構造が大きく変化するため, 非線形応答が無視できなくなる場合がある。(昭和大学 本多 英彦)

電場誘起強磁性
electric-field-induced magnetization

磁性体への外部電場印加により強磁性を発現する現象を電場誘起強磁性と呼ぶ。外部磁場やスピン偏極電流を用いた磁性の制御に比べて, 省電力で記録可能な次世代の磁気記録素子への応用が期待される。

フェロエレクトリック (強誘電性), フェロマグネティック (強磁性) を併せ持つマルチフェロイック化合物は, 磁場による誘電性制御もしくは電場による磁性制御が可能と期待され, 実際にこれまでに様々な成果が報告されている。また強磁性遷移金属薄膜においても, 電界効果トランジスタ構造を利用して薄膜中のキャリア密度を制御することにより, 室温で常磁性から強磁性へのスイッチングが達成されている。

(日本大学 野口 真理子)

原子価間電荷移動吸収帯
intervalence charge transfer (IVCT) band

同じ金属元素で酸化状態の異なる原子を複数個含む混合原子価多核錯体において, 金属—金属間電荷移動遷移に対応する吸収帯を指す。混合原子価錯体は, 金属間の相互作用の強さの程度で以下の 3 種類に分類される (Robin-Day classification)。

クラス I 金属原子の電子が完全に局在化され, 原子価が区別できる (原子価束縛状態)

クラス II クラス I と II の間で電子は幾分か非局在化し

ているが、原子価は区別できる

クラス III 電子が完全に非局在化され、平均原子価をとる (原子価揺動状態)

クラス II の化合物では、可視領域に強い IVCT Band が観測され、クラス III の化合物では、近赤外域に観測される。それに対して、金属間の電荷移動がないクラス I では観測されない。解説記事で取り上げたプルシアンプルーはクラス II の代表例である。 (日本大学 野口 真理子)

標準化学ポテンシャル standard chemical potencial

化学ポテンシャルは温度、圧力、および注目している成分 i 以外の物質 (モル数) を一定にしたとき、ギブスエネルギーを成分 i の物質で偏微分した値として定義される。このとき、成分 i は外界から持ち込まれても良いが、別の成分が変化して成分 i になったとしても良い。したがって化学ポテンシャルは、2 相あるいは 2 成分以上の系における化学変化を記述するのに便利な物理量である。

化学ポテンシャルを使うと、化合物の種類に関係なく、数密度が 10 倍になったとき反応エネルギーが 25 °C において 5.707 kJ mol⁻¹ 増加することが示される。エネルギーと濃度の関係を記述することができ、便利である。ただし、もともとの定義では、純物質におけるギブスエネルギーが基点となっていたが、希薄成分 (溶質) が純物質と同等の状況にあるとは考えにくい。また、溶質の数密度は、モル濃度で表すのが便利であるが、この単位には任意性が含まれる。そこで、任意の状態を標準状態として、このときの化学ポテンシャルを標準化学ポテンシャルとする。溶液の場合は、無限希釈状態の化合物が、標準濃度の密度で存在した状態を標準状態とすることになっている。この状態は矛盾を含むので表現・実測は不可能であるが、理想溶液 (無限希釈状態から開始して、濃度とエネルギーの関係が保たれる領域) から外挿すればよい。ある化学反応を見たとき、反応物と生成物の標準化学ポテンシャルの差は、化学変化に伴う反応エネルギーの差に相当する。標準状態が純物質ではなくなったせいで、化合物間のギブスエネルギーの差を直接示すわけではないが、ギブスエネルギーと関係する値であることには変わらない。そこで、この標準化学ポテンシャルの差から導かれた反応前後の見かけのギブスエネルギーの差を、標準反応ギブスエネルギーと呼び、ギブスエネルギーと区別している。 (鹿児島大学 神崎 亮)

錯生成定数 (安定度定数) complex formation constant (stability constant)

溶液中において、置換活性な金属錯体は錯生成平衡を示し、その平衡定数を錯生成定数 (complex formation constant) または安定度定数 (stability constant) と呼ぶ。同じ金属と配位子の組み合わせであっても、錯生成定数は配位数ごとに異なる値を持つ。一般的には、配位数の増加に伴い、配位子の電子供与性による中心金属イオンの求電子性の低下や、配位子間の反発などにより、錯生成定数は低下する。生成する可能性のある全ての錯種の錯生成定数が分かれば、金属イオンと配位子の

全濃度から、錯体の配位数ごとの生成率が得られる。これを錯体の生成分布と呼ぶ。単核錯体のみが生成する場合、生成分布は配位子の遊離の濃度のみに依存する。錯生成定数は、錯体の吸収スペクトルや、金属イオンや配位子の濃度、配位子が酸解離平衡を持つ場合は pH を測定することによって決定することができる。なお安定度定数の語句は、会合性の化合物に普遍的に使えるはずだが、何も指定しなければ錯生成定数を指す。

金属イオンを M、配位子を L で表すと (電荷省略)、逐次的な錯生成反応 $[ML_{n-1}] + L \rightarrow [ML_n]$ に対応する平衡定数を逐次 (錯) 生成定数 (stepwise - または successive -) または逐次安定度定数と呼び、 K_n で表す。配位数の変化に伴う錯体の安定度や反応性の変化を比較する場合は、こちらを用いる。一方、 $M + nL \rightarrow [ML_n]$ に対応する平衡定数は、全生成定数 (overall - または cumulative -) または全安定度定数と呼び、 β_n で表す。全生成定数を使うと、例えば複核錯体や錯生成反応に H⁺ が関与する (配位子が電離しないまま配位し得る) ような複雑な系であっても、 $[M_mL_nH_y] = \beta_{mny}[M]^m[L]^n[H]^y$ のように統一的に表現することができ、この後の計算で便利である。錯生成エンタルピーやエントロピーなどの反応熱力学量も、逐次反応と全生成反応の値をそれぞれ区別する必要がある。その場合、全生成反応の値であることを示すために、 $\Delta_r H_n^\circ$ や $\Delta_r S_n^\circ$ など、任意の位置で添え字 β を使うことがある。 (鹿児島大学 神崎 亮)

デバイーヒュッケルの式 Debye-Hückel equation

デバイーヒュッケル (Debye-Hückel) 理論あるいは式は、電解質溶液中におけるイオンの活量係数を定式化するためのモデルである。あるイオンの周囲では、イオン自身の電荷によって、そのイオンを安定化するように、共存する電解質の分布に偏りが生じる。デバイーヒュッケルは、イオンが生成する静電ポテンシャルによるボルツマン分布によって、この分布の偏りを仮定した。イオンが存在しない場合と比較した静電相互作用エネルギーの低下をイオンの安定化エネルギーと見なし、これを活量係数として換算すると以下の式を得られる。

$$\log \gamma_{\pm} = -AZ^2\sqrt{I}$$

$$I = \frac{\sum_i Z_i^2 c_i}{2}$$

Z は価数である。 I はイオン強度と呼ばれ、濃度の次元を持ち、電解質溶液の「イオン雰囲気」を反映するパラメータである。

$$A = \frac{e^3}{\pi \ln 10} \sqrt{\frac{1000}{32} \times \frac{N_A}{(\epsilon k_B T)^3}}$$

であり、水溶液・25 °C の場合 $A = 0.51$ である。この式はデバイーヒュッケルの極限式と呼ばれ、イオンの構成にもよるが、おおよそ $I < 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ で成り立つ。中心イオンの最近傍に、半径 \hat{a} の、共存イオンが近づけない領域を仮定すると、以下の式が得られる。

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + B\hat{a}\sqrt{I}}$$

この式は拡張デバイーヒュッケル式とも呼ばれ、適用範囲

は 0.1 mol dm^{-3} 程度まで改善される。

$$B = \sqrt{\frac{2e^2 N_A}{1000\epsilon k_B T}}$$

であり、水溶液・ 25°C においては $B = 0.33$ を使うと良い。イオン近傍では溶媒分子の特徴が際立つため、誘電体としての機能を持たない低誘電率領域が生じるとされ、 $\hat{\alpha}$ はこのことを表現しているとされる。ただしフィッティングパラメータの意味合いも強いので注意が必要である。より高イオン強度まで適用するため、Pitzer 式など、デバイー-ヒュッケル式を拡張することも試みられているが、物理化学的意味合いが曖昧なパラメータを導入する必要があることや、これらを使いたい電解質ごとに決定しなければならないなど有意義なものとは言い難く、決定的なものは見出されていない。

(鹿児島大学 神崎 亮)

熱分析電子顕微鏡 (STAM) 法 STEM-based thermal analytical microscopy (STAM)

透過電子顕微鏡 (TEM) の収束電子線照射による熱投入法とナノ熱電対による局所温度計測法を組み合わせた熱輸送計測法。電子線が試料に照射した際に、主に価電子の集団運動であるプラズモンの励起を介して熱に変換されることを利用している。温度計側部であるナノ熱電対先端 (温度計測位置) は、専用の TEM ホルダーに搭載されたピエゾ素子により、3次元的にサブナノスケールの精度で制御することができる。TEM 内の 10^{-5} Pa 以下の高真空下で断熱された TEM 試料に、予めヒートシンクとしての役割も果たす金属製のナノ熱電対を接触させた状態においては、ナノスケールの照射電子線により投入された熱が、定常状態において試料内を流れて常態熱電対方向へ流れていく。すなわち、電子線走査機能による熱投入位置の制御と、試料からの熱の出口となるナノ熱電対の接触位置を選択することで、試料内を流れる熱流の方位を制御できる。熱の投入位置を 2 次元的に走査し、各熱走査位置間で生じる定常状態での温度変化をナノ熱電対で測定すれば、各熱投入位置区間に対応した熱伝導性に関する情報が含まれた 2 次元的な STAM 像が得られる。

(物質・材料研究機構 川本 直幸)

放熱用複合材料 heatsink composites

熱伝導性を担う粒子 (フィラー) が接着性を担う樹脂中に硬化した材料。代表的なフィラーとしては Al_2O_3 (アルミナ) などのセラミックス系材料があり、樹脂としてはエポキシなどの熱硬化性樹脂がある。一般的には、熱伝導性が高いフィラーに比べて、樹脂は熱伝導性が低くフィラーとの相溶性が良くないため、フィラーの材質・形状・充填率の最適化や界面制御用のシランカップリング剤などの表面処理により、硬化後のバルク体としての高熱伝導化が図られてきた。近年では非常に熱伝導率が高いカーボンナノチューブに加え、電気絶縁性・熱伝導性がともに優れている窒化ホウ素粒子などをフィラーとする放熱用複合材料の研究開発も行われている。パワーモ

ジュールなどに用いられる絶縁シートなどの絶縁材料における高熱伝導化が求められており、電気伝導性が低く尚且熱伝導性が高い材料の開発が求められている。そのためには、従来のマクロスコピックな材料開発だけでなく、ミクロスケールでのフォノン輸送機構を考慮した材料設計による熱伝導率の向上が期待されている。

(物質・材料研究機構 川本 直幸)

分析電子顕微鏡法 analytical electron microscopy

TEM 試料を透過した電子線は、方位は変化するがエネルギーを失わない (速度が変わらない) 弾性散乱電子と、エネルギーを失う (速度が遅くなる) 非弾性散乱電子に分けられる。この非弾性散乱電子に注目した解析を行う手法が分析電子顕微鏡法である。電子の非弾性散乱過程には、格子振動による散乱 (フォノン励起)、価電子の集団励起 (プラズモン励起)、バンド間遷移、内殻電子励起 (コア励起)、自由電子励起 (2 次電子励起)、および制動放射 (連続 X 線励起) などがある。代表的な分析電子顕微鏡法として、電子エネルギー損失分光法 (EELS) やエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) などが挙げられ、軽元素から重元素まで高い分解能で試料中の元素分布を評価することができる。試料を通過した後にエネルギーを失っていない電子と失った電子では速度差が生じるため、分光器の均一な磁界中ではローレンツ力により軌道差が生じる。この軌道の違いを利用することで非弾性散乱電子を分光することができる。このときに得られるエネルギースペクトル (EELS スペクトル) を解析することで、内殻電子励起スペクトルを基にした比較的軽元素のマッピング、電子回折パターンのバックグラウンドの除去、結合状態の分析、さらには試料厚さの評価など、様々な分析に応用されている。また、EDS を利用すれば、電子線照射時に試料から発生する特性 X 線を分光することで、比較的軽元素のマッピングも可能になっている。

(物質・材料研究機構 川本 直幸)

熱測定 Vol.46, No.3, p.144 フロギストン「熱容量の異方性」の英文が間違っておりました。お詫びして訂正いたします。

熱容量の異方性 anisotropy of heat capacity