

## フロギストン

### バルク水 bulk water

ある水分子が水以外の分子と触れ合っていない状態をバルク状態と呼び、バルク状態にある水をバルク水と定義される。厳密な意味ではバルク水は現実には存在しないが、コップの中の水のように壁と接していない水が多量にある場合はバルク水とみなされる。

水溶液において、溶質近傍の水分子は溶質との相互作用のために純粋な水とは異なった環境に置かれている。また、界面に存在する水も純粋な水とは異なった性質を示すことが明らかになっている。しかし、溶質や界面から離れるにしたがい、これらからの影響は漸近的に小さくなり、十分な距離をとると純粋な水と似た性質を持つ水になる。これはバルク水とみなすことができる。

散乱実験では溶液内の全ての原子からの散乱が得られるため、溶質近傍や界面付近における水の性質を調べるにはバルク水の寄与を差し引く必要がある。バルク水の寄与が大きければ差し引き結果に大きな誤差が含まれるため、希薄溶液の研究や界面付近の水の研究では大きな困難を伴う。近年、数百ナノメートルサイズの空間の閉じ込められた水の粘性率がバルクよりも高いことが報告された。界面から数千分子のスケールで離れているにもかかわらず、マクロな物性に差がみられることは驚くべきことであり、今後、詳細な研究が望まれる。(福岡大学 吉田 亨次)

### 中性子散乱 neutron scattering

原子炉や加速器で核分裂反応や核破砕によって生み出され中性子を対象物質に照射し、散乱過程における中性子の運動量とエネルギー遷移を観測する。物性研究に用いられる中性子の波長は原子間距離に相当し、散乱によってエネルギーが変化しない散乱(弾性散乱)を利用すると、X線回折と同様に物質を構成する原子の配置に関する情報が得られる(回折実験)。中性子ではX線と異なり、原子核により散乱されるため、水素原子などの軽元素の位置を知ることができる。

一方、散乱によってエネルギーが変化する非弾性散乱(準弾性散乱)では、対象物質中の原子の運動に関する情報が得られる。測定に用いられる中性子のエネルギーは赤外吸収の領域に相当する。そのため、対象物質中の分子の並進や回転運動、振動運動などが観測される。このように時間と空間の両方の情報が得られる中性子散乱はユニークな観測手法であり、物質のミクロ構造を基礎にした物性研究には無くてはならないものとして発展している。(福岡大学 吉田 亨次)

### 動径分布関数 radial distribution function

ある原子に着目した際に、その周囲に位置する原子の存在確率を注目原子を中心とした動径方向の距離の関数として表

したものである。動径分布関数のピークの位置から平均距離を、ピークの面積から配位数の情報を得ることができる。X線や中性子回折測定では、散乱角の関数として散乱強度が変化するが、これは系を構成する原子位置の相関を反映している。回折実験の散乱強度から自己散乱を差し引くと干渉関数が得られ、それをフーリエ変換することにより、動径分布関数を得ることができる。

液体では分子は絶え間なく動き回っているが、長時間の平均をとれば安定な位置や配向が存在し、その情報を与えるのが動径分布関数である。また、液体は等方的であるため、動径はベクトル量ではなく、スカラー量である。したがって、回折実験から得られる液体の動径分布関数は1次元情報である。より詳細な液体構造を得るには回折実験結果をもとにモデルリングなどの解析を行う。そうすると配位数の平均値だけでなく、配位数分布も計算することができる。また、三次元極座標表示で原子間相関を表すと、原子間距離だけでなく、中心原子を原点に置いたときの他の原子の存在位置の三次元空間分布についても明らかにされる。(福岡大学 吉田 亨次)

### 理想ガラス ideal glass

理想ガラスとは、ガラス転移を熱力学的な転移として捉えることが許されたという仮定のもと、その熱力学転移における低温相をさす。ガラス転移は実験的には、本記事でも解説しているように、液体の緩和時間が冷却に伴い増大し、観測可能な時間スケールを超えて固体のように振る舞う現象を指す。現実的には、緩和時間が大体100s程度に達する温度がガラス転移温度 $T_g$ として定義される。その意味でガラス転移は熱力学的な転移ではありえない。しかしながら、特にフラジイルガラスと呼ばれるガラス系は、ガラス転移に伴う緩和時間の増大が、わずかに数Kで数桁変化する急激なものになり、緩和挙動を $T_g$ より低温に外挿した時、ある有限温度 $T_0$ で緩和時間が無限大へ発散するような振る舞いを示す。この挙動はある種の熱力学転移の存在を彷彿とさせ、無限大へと発散した低温側の相は“理想ガラス”、と呼ばれるようになった。Adam-Gibbs理論や、ランダム一次転移理論(RFOT)によれば、緩和時間の増大は液体の構造エントロピー $S_c(T)$ の減少と結びつけられ、理想ガラスへの転移温度である、緩和時間の発散する $T_0$ は、 $S_c(T)$ が0になる温度である。ここで、 $S_c(T)$ が液体構造としての乱雑さを表す指標であることを踏まえれば、理想ガラスは“秩序化した”液体状態、という一見矛盾した状態を持つことになる。実験的に理想ガラスが実現されたことはなく、いかに近い状態を実現し、その物性を調べるのが長年の課題となっている。(京都工芸繊維大学 辰巳 創一)

### Pinning 効果 pinning effect

Pinning効果は、本記事の文脈において十分に深い過冷却状態にある液体の一部の分子を不動化(pin)することで、系の局所的なエントロピーを減少させる作用を指す。このPinningのアイデアは、理想ガラスを実現するための方法として、本記事の文献36にあるように、理論的にはCammarotaらにより導入された。“理想ガラス”の項で概説したように、理想ガラス

は、液体の構造エントロピー $S_c(T)$ が0になった状態であるが、通常の冷却では、無限大の緩和時間が必要なため実現不能である。そこで、過冷却状態にある液体の一部を操作的に不動化 (pin) することで理想ガラスを実現している。この操作そのものは実験的には実現が難しいのだが、本研究で導入したようなポリマーをオリゴマーに対する pin とみなす手法のほか、粒径の揃ったコロイド溶液において、壁にコロイドを貼り付けて pin とみなしたり、同種粒子ではないが、直径数 nm 程度の細孔内に液体を封入することで、壁を pin とみなすアイデアが提案されている。(京都工芸繊維大学 辰巳 創一)

**Blob モデル**  
**Blob model**

Blob モデルとは、準希薄領域にある溶媒中に分散したポリマーの性質を記述するために1970年代に考案されたモデルである。準希薄領域は、希薄領域と濃厚領域の中間に位置付けられる。希薄領域では各々のポリマー鎖が溶媒中に一杯に広がった状態であり、その広がりには基本的に溶媒との相互作用のみによって記述される。この状態ではポリマー鎖の回転半径 $R_g$ は、ポリマーの濃度によらず分子量のみに依存する。ここで、ポリマー濃度 $c^{pol}$ がある臨界濃度 $c_*^{pol}$ を超えると、ポリマー鎖が他のポリマー鎖との相互作用を無視することが出来なくなる。Blob モデルでは、希薄領域の上限を超えた領域、つまり準希薄領域における、ポリマー鎖同士の緩い重なりや、相互作用 (エンタングル) の効果を回転半径 $R_g$ の変化として理解する。この時、修正された回転半径によって覆われる領域を Blob と呼ぶのが Blob モデルの名前の由来となっている。Blob モデルはべき乗の関係に限定されるものの、ポリマーの静的・動的な性質を極めてよく予測することが知られている。また、理論の特性上、ポリマーの分散度が小さい、つまりほぼ単一の分子量からなるとみなせるポリマーの場合には予測の精度は向上すると想定される。実際、本記事で紹介している Blob モデルから演繹されるダイマーの運動の制限を示すグラフ(本誌 p.106, Fig.5(b)実線)には一切フィッティングパラメータが含まれていないが、実験結果を非常によく説明している。(京都工芸繊維大学 辰巳 創一)

**Donth 理論**  
**Donth theory**

Donth 理論とは、ガラス転移点直上で協同的に動く粒子の数、すなわち協同再配置領域 (CRR) に属する粒子の数を見積もる目的で、Donth によって開発された理論である。系を適当に分割し、そこでの温度の揺らぎ $\Delta T$ を考えると、領域の定積熱容量 $C_v$ と、ボルツマン定数 $k_B$ を用いて、 $\langle(\Delta T)^2\rangle = k_B T^2 / C_v$ と記述される (L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Physics 3rd edition, 参照)。ここで、 $\langle \rangle$ はある物理量のアンサンブル平均であり、平衡系であればどのような分割、温度でも成り立つ。この関係式をガラス転移前後の“平衡”熱容量とその時の温度揺らぎについて適用出来るとすると、 $T_g$ よりわずかに上 (液体状態) の温度揺らぎを $\Delta T^{liq}$ 、わずかに下 (ガラス状態) の温度揺らぎを $\Delta T^{gla}$ として、それぞれの定積熱容量 $C_v^{liq,gla}$ から、

$(\Delta T^{liq,gla})^2 = k_B T_g^2 / C_v^{liq,gla}$  のように表される。一方、実際に得られる熱容量はある温度幅 $\delta T$ でステップ上に変化するのは周知の通りである。このステップ上の変化を $T_g$ 近傍で液体状態とガラス状態が混在し、その揺らぎの重ね合わせにより実現されているとすることで理解できると仮定する。具体的には、温度幅 $\delta T$ を $T_g$ 近傍の代表的なガラス状態と液体状態の領域の温度揺らぎの差により $\delta T^2 \approx (\Delta T^{gla})^2 - (\Delta T^{liq})^2$ となるとして、 $\delta T^2 \approx k_B T_g^2 \left(1/C_v^{gla} - 1/C_v^{liq}\right)$ とする。ここで、代表的な領域、つまりいわゆる協同再配置領域に含まれる粒子数を $\mathcal{N}$ とすると、それぞれの1粒子当たりの平均定積熱容量 $\bar{c}_v = C_v/\mathcal{N}$ を用いることで、

$$\mathcal{N} \approx k_B \left(T_g/\delta T\right)^2 \left(1/\bar{c}_v^{gla} - 1/\bar{c}_v^{liq}\right)$$

となり、Donth 理論が導かれる。

最後の式に出てくる物理量は、ガラス転移前後の熱容量とガラス転移の広がり及び、ガラス転移前後の熱容量であり、全て示差走査熱分析 (DSC) により得ることが出来る。したがって、Donth 理論を用いることで、DSC 測定の結果からガラス転移点での協同性について定量的な議論をすることが可能となる。(京都工芸繊維大学 辰巳 創一)

**分離圧**  
**disjoining pressure**

液体の膜を薄膜化するためには、膜の外側の圧力を膜の内側の液体圧力より高くして、薄膜内の液が排出される状況をつくる必要がある。しかし、ある程度、薄膜化が進行すると、薄膜の表面間が相互作用するようになり、圧力差以外の力も加わって薄膜化が進行するが、最終的には薄膜表面間に斥力が生じ、膜の外側と内側の圧力差と釣り合うところで、薄膜化が停止し平衡の膜厚となる。この平衡の膜厚となったときの薄膜表面間の単位面積当たりの斥力が、平衡状態での分離圧と定義される。曲界面と接した状態で薄膜が形成されて平衡の膜厚となっている場合は、曲界面におけるラプラス圧が表面間斥力と釣り合った状態となるため、ラプラス圧=分離圧となる。なお、平衡の膜厚になる以前から、薄膜表面間が相互作用して付加的な力が加わっていることに注目して、その単位面積当たりの力を動的な分離圧としてみなすことも可能である。(福岡女子大学 池田 宜弘)

**コモン黒膜**  
**common black film**

界面活性剤イオンが吸着して安定化した泡膜では、空気/水/空気の界面間に発生するファンデルワールス引力と吸着した界面活性剤イオンに起因する静電的斥力が要因となって、ある条件下では、表面間相互作用エネルギーと表面間距離の関係を示す曲線、すなわち膜厚に対するポテンシャル曲線において数十 nm の位置に極小が現れる。この極小領域で形成される薄膜がコモン黒膜と呼ばれる。この黒膜の相互作用エネルギーは、いわゆる DLVO 理論により見積もることができ

る。ところで、水溶液の薄膜では、光の多光束干渉が生じ、薄膜化においては、光の波長の約 1/2 の膜厚で反射光強度が最小、約 1/4 の膜厚で反射光強度が最大となり、その後、膜厚減少とともに反射光強度が減少する。このため、数十 nm の膜厚となると、わずかな反射光の強度しかなく、見た目には非常に暗い膜として観察され、黒膜と呼ばれている。

(福岡女子大学 池田 宜弘)

---

### ニュートン黒膜 Newton black film

コモン黒膜より膜厚がさらに薄くなると、表面に形成された界面活性剤イオンの分子膜の間に立体的斥力が働くようになる。その結果、ファンデルワールス引力と静電的斥力に加えて立体的斥力が要因として加わり、コモン黒膜より表面間距離が小さい、5~6 nm のところでポテンシャル曲線に新たな極小が現れる。この極小領域で形成される薄膜がニュートン黒膜と呼ばれ、コモン黒膜よりさらに反射光強度の弱い、より暗い膜として観察される。ニュートン黒膜は、膜内にわずかにしか水相が残っていない状態で、界面活性剤のみの二分子膜に近い膜厚となっている。

(福岡女子大学 池田 宜弘)

---

### ガスセンサ gas sensor

ガスセンサは、環境中に存在する特定のガスに感応してその濃度を測定するセンサである。ガスクロマトグラフィーやガス分析計を用いた計測方法と比較して、小型・簡便・安価と言った特長がある。代表的なガスセンサは、1960 年代に日本で開発された金属酸化物半導体を検知材料に用いた半導体ガスセンサであり、今でもガス漏れ警報器や CO ガス検知など、世界中で利用されている。また、1970 年代に開発されたイタリア安定化ジルコニアをベース材料に用いた酸素ガスセンサは、自動車排ガス用空燃比センサとして排ガスの浄化・燃費の改善に役立っている。いずれもガス吸着に伴う電気抵抗や電位などの電気信号変化を利用して作動するガスセンサであるが、電気信号以外にも色素の光吸収特性や水晶振動子上に塗布した検知膜の共振周波数を信号とするガスセンサなど、様々な原理に基づくガスセンサが開発されている。

ガスセンサは、民生および各種産業分野で、安全・安心な生活環境や労働環境の実現に多大な貢献をしている。今後も、エネルギー関連や健康医療関連など多くの分野においてガスセンサは必要とされているが、そのためには、ppb あるいはそれ以下の極低濃度のガスを検知できる高感度ガスセンサの開発が必須である。また感度以外にも、低温作動化、センサのフレキシブル化など、対象ガスや用途に合わせた多様な要求性能もあり、現在も様々な検知原理や材料を用いたガスセンサの開発が進められている。

(愛媛大学 松口 正信)

### ガスセンサ特性 gas sensing characteristics

ガスセンサの性能評価には様々な指標が用いられる。初期性能として特に重要とされるのは、「応答値 (感度)」、「応答時間 (応答速度)」、「回復率 (可逆性)」、「ガス選択性」などである。

応答値は、環境中に一定濃度のガスが導入された場合のセンサ信号の変化量であり、その変化量をガスの濃度で割った値が「感度」になる。高感度なセンサほどより低濃度のガス検知が可能、すなわち低い検出下限を持つ。

応答時間は、ガス濃度が増加した際にセンサ信号が平衡値に達するまでに要する時間で、応答時間の短いセンサほど早くガス濃度を測定できる。応答速度は、信号変化量を応答時間で割ることで求められる。

回復率は、環境中から検知対象ガスがなくなった際に元の信号値に戻る割合で、回復率が 100%であれば、完全に可逆なセンサであるといえる。ただし、回復時間 (回復速度) も重要で、いくら可逆応答をしても回復時間の長いものは好ましくない。可逆センサは、測定場所に設置した状態で連続的に計測することが可能であるが、可逆性に乏しいセンサは 1 度の測定ごとに交換が必要である。

ガスセンサは、多種多様なガスが共存する環境中で検出する対象ガスだけに選択的に感応する必要があり、これを「ガス選択性」という。しかし、被検ガスと類似の性質を持つガスとの選択性をセンサに付与することは難しい問題であり、様々な工夫が行われている。

その他には、センサ信号の温度依存性や湿度依存性、長期安定性などの特性の他、実用化するにあたってはセンサのサイズ、消費電力、製造コストなどのファクターも重視される。

(愛媛大学 松口 正信)

---

### ソーレー帯と Q 帯 Soret band and Q band

ポルフィリンやフタロシアニンなどの色素は、吸収スペクトルにおいて、ソーレー帯や Q 帯と呼ばれる帯域に吸収を持つ。ソーレー帯は 400 nm 付近の青色の領域を指し、Q 帯はより長波長の 600 nm 付近の波長の領域に対応する。

ポルフィリンは、ピロールが 4 つ組み合わさってできた環状構造を持つ有機化合物である。その光学特性は、ソーレー帯で強い吸収を示し、Q 帯の吸収は小さい。ポルフィリン環は平面だが、中心部の窒素は鉄やマグネシウムなどの多くの金属と安定な錯体を形成する。金属錯体では金属イオンの種類によってポルフィリン間は平面から歪んでくるため、吸収波長や吸光度が変化する。また、置換基の構造の違いによっても吸収スペクトルは変化する。さらに、ポルフィリン金属錯体に酸化性や還元性のガスが吸着することによって中心金属の価数が変化し、その結果吸収波長がシフトするため、この性質を利用してガスセンサを作製することができる。

(愛媛大学 松口 正信)

**ボルツマン方程式**  
**Boltzmann equation**

気体分子の位置と速度に関する分布関数の時間変化を定める方程式で、1872年にボルツマンにより提出された。系の巨視的性質を記述する熱力学を、気体の分子運動という微視的性質から演繹することを可能とし、その後の統計力学の発展に大きく寄与した。気体以外にも、固体中の電子伝導や熱伝導を記述するために、電子やフォノンの分布関数についての輸送方程式として用いられる。フォノンは、固体における原子振動を量子化することで現れる準粒子である。与えられた系が熱的に平衡状態にある場合は、フォノンの分布関数はボーズ・アインシュタイン分布で与えられるが、空間的に温度差が存在する場合には、フォノンの輸送と散乱が生じる。フォノンのボルツマン方程式では、このフォノンの輸送と散乱によって定常状態となったときのフォノンの分布関数を位置と時間の関数として表す。一般的にボルツマン方程式は解析的に解くことができないので、線形化して、緩和時間近似と呼ばれる方法で、本来は複数のフォノンモードが関与する複雑な散乱項を、各フォノンモードごとの独立した寄与として簡単に扱うことが多い。(京都大学 田中 功)

予測値と予測分散をもとに次の観測点を決めるやり方で逐次的に獲得関数の精度を上げるという手続きを用いることが多い。(京都大学 田中 功)

**有機-無機 2次元ペロブスカイト**  
**organic-inorganic two-dimensional perovskite**

太陽電池の色素として有名な MAPbI<sub>3</sub> (MA<sup>+</sup>=CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) は 3次元ペロブスカイト構造をもつ有機-無機ハイブリッド化合物であるが、鎖長の長いアルキルアンモニウムを用いると、無機ペロブスカイト層と有機アルキルアンモニウム層が交互に積層した有機-無機 2次元ペロブスカイトが得られる。これまで様々な 2次元ペロブスカイトが報告されており、例えば磁性金属イオンをもつ 2次元ペロブスカイト R<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> (R<sup>+</sup>=CnH<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, M<sup>2+</sup>=Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> など, X<sup>-</sup>=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) は低次元磁性体として古くから研究されている。Cu<sup>2+</sup> 塩は 8 K 近辺でオーダーする二次元強磁性体であり、また強弾性が出現しやすい物質群である。さらに 2010年に Bakaimi らにより (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> に強誘電性の存在が示差され、マルチフェロイクスの観点から注目を集めている。

(新潟大学 星野 哲久)

**低熱伝導物質**  
**low thermal conductivity materials**

固体の熱伝導度は、おもに電子とフォノンによる伝導の寄与の和で表され、それぞれ電子熱伝導度と格子熱伝導度と呼ばれる。室温での単結晶の熱伝導度は、電子熱伝導度が主となる金属では 10 から数 100 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、格子熱伝導度が主となる絶縁体では、0.1 から 1000 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> の範囲となる。低熱伝導度物質に明確な定義はないが、たとえば単結晶石英 (7 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) や石英ガラス (1 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) は、低熱伝導度物質と見なされる。熱電変換材料では、性能指数が熱伝導度に反比例するために、低熱伝導度が望ましい。格子熱伝導度の逆数である格子熱抵抗の起源には、フォノン同士の散乱による内因的なもののほか、点欠陥や粒界、位相界面などのフォノン散乱のような外因的なものがある。後者に対しては、ナノ構造を制御することで低熱伝導度を達成する研究が多くなされているが、前者については、指導原理が必ずしも明らかでなかった。近年、フォノン散乱 (非調和性) の第一原理計算が可能となり、それに基づいた議論が活発になってきた。

(京都大学 田中 功)

**インコメンシュレート相**  
**incommensurate phase**

変調結晶では基本となる単位格子がある周期で変調され、波打ったような構造をもつ。変調の周期が基本格子の整数倍で表せないものを不整合相 (インコメンシュレート相) と呼ぶ。変調結晶では並進対称性が破れているにもかかわらず、サテライトを伴う鋭い X 線散乱が観測される。結晶構造は基本格子の 3次元構造に変調関数を加えた多次元空間を用いて解析される。[LaS]<sub>1.14</sub>[NbSe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> などの不整合積層化合物、TaSe<sub>2</sub> などにおける電荷密度波状態など、様々な物質系においてインコメンシュレート相の存在が報告されている。強誘電体ではソフトモードの波長が格子の整数倍でない場合にインコメンシュレート相が観測され、インコメンシュレート転移と呼ばれる。

(新潟大学 星野 哲久)

**ベイズ最適化**  
**Bayesian optimization**

実験あるいは計算によって、何らかの説明変数に応じて目的変数が観測できるが、その目的変数が従う目的関数の形状が不明、つまりブラックボックス関数であるときに、観測値を事前知識としてベイズ定理に従って目的関数を推定する統計的方法をベイズ推定と言う。ベイズ推定に基づき、逐次的に観測データ数を増やし、少ない更新回数で目的関数を最大化あるいは最小化する手続きをベイズ最適化と呼ぶ。目的関数を近似する関数 (獲得関数) としてガウス過程を用い、説明変数の定義域における任意の点で予測値と予測分散を求め、この