

フロギストン

深共晶溶媒 deep eutectic solvent

深共晶溶媒とは、一方もしくは両方が固体である水素結合供与体と水素結合受容体がある一定の比で混合した際に室温で液体状態となる物質をいう。3成分以上の成分で構成されるものもある。混合しただけで液体状態となるため、溶媒の調製や改質が容易である。典型的な例として、天然化合物である塩化コリンと尿素の1:2混合物（リライン）が挙げられる。深共晶溶媒と呼ばれることもある。

（千葉大学 城田 秀明）

ポリヨウ化物アニオン（ポリヨウ化物イオン） polyiodide anion

ヨウ素原子のみから構成されるアニオンの総称。最も典型的で単純なものは、三ヨウ化物イオン（ I_3^- ）である。構造として、 I^- , I_2 , I_3^- のユニットが結合したものとして考えることができる。 I_2 は水に対して溶解しにくい、 I^- を含む水溶液には I_2 が容易に溶解できるようになる。これは、 I_3^- などのポリヨウ化物イオンとなるからである。

（千葉大学 城田 秀明）

Grotthuss 機構 Grotthuss mechanism

1806年にTheodor von Grotthussが考案した水の導電性についての機構で、水素イオンが酸素原子間をホッピング（またはリレー）して受け渡されるとしたものである。水中のプロトンの高い移動性を説明できる。現在、プロトンジャンプ機構として一般に使われているが、ポリヨウ化物イオンにおけるヨウ化物イオン（ I^- ）の高い移動性においても、この機構が用いられる。

（千葉大学 城田 秀明）

ニュートン流体／非ニュートン流体 Newtonian fluid / non-Newtonian fluid

流体のずり応力はずり速度に比例し、粘度はその比例係数として定義される（ニュートンの粘性の法則）。この法則に従う流体をニュートン流体と言い、低粘性流体（低分子量の純物質など）はニュートン流体として考えられている。一方、高粘性流体（高分子溶液やコロイド溶液など）では、ずり応力がずり速度に対して非比例的に変化し、ニュートンの粘性の法則が成立しないことがあり、そのような流体を非ニュートン流体と言う。非ニュートン流体は、さらに、ずり速度に対するずり応力の変化によって、塑性流体（一定限度（降伏値）以上の外力を加えるまでは流動しないが、流動するとニュートン流

体のように一定の粘度値を示す流体）、チキソトロピー流体（ずり速度を増加させると粘度が減少する流体）、ダイタランシー流体（ずり速度を増加させると粘度が増加する流体）などに大別される。一般に、流体の粘度は毛細管式、落球式、回転式によって測定でき、回転式は粘度のずり速度依存性からニュートン流体／非ニュートン流体を調べることができる方法の1つである。

（佐賀大学 梅木 辰也）

水素結合供与体／水素結合受容体 hydrogen-bond donor / hydrogen-bond acceptor

水素原子が電気陰性度の大きな原子（X、例えば、フッ素、酸素、窒素など）に結合して、共有結合を形成すると、その共有電子は電気陰性度の大きな原子に引き寄せられる。その結果、水素原子の電子密度は減少し、原子核に由来して水素原子はわずかに正の電荷の性質をもち、電気陰性度の大きな原子の電子密度は増加し、引き寄せた共有電子に由来してその原子はわずかに負の電荷の性質をもつことになる。このような正の電荷をもつ水素原子と、その近傍に位置する負の電荷をもつ原子（Y）／イオン（ Y^- ）の間にはたらく非共有結合性の引力的相互作用が水素結合（ $X-H\cdots Y$, $X-H\cdots Y^-$ ）である。この水素結合において、水素原子を供与する化合物／官能基を総称して水素結合供与体、水素原子を受容する化合物／官能基を総称して水素結合受容体と言う。深共晶溶媒において、代表的な水素結合性官能基は、水酸基（ $-OH$ ）、カルボキシ基（ $-C(=O)OH$ ）、アミノ基（ $-NH_2$, $-NH-$ ）、ケトン基（ $-C(=O)-$ ）である。また、塩化物イオン（ Cl^- ）などのハロゲン化物イオンを有する化合物は、水素結合受容体に位置づけられる。

（佐賀大学 梅木 辰也）

核磁気共鳴（NMR）分光法と外部複基準法 nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and external double reference method

磁石の中に置かれた試料の原子核に、その原子核に固有なラジオ波領域の周波数の電磁波をパルス照射すると、原子核はその電磁波のエネルギーを吸収する。その後、電磁波の照射を止めると、吸収したエネルギーを電磁波として外部に放出し、元の状態に戻る。このとき放出される電磁波の時間的減衰を検出する分光法がフーリエ変換核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance）分光法である。電磁波を遮る電子が原子核周りに存在し、同じ元素でも、化合物の結合状態や分子間相互作用などによって原子核周りの電子密度が異なるため、原子核が吸収するエネルギーの周波数にわずかな違いが生じる。したがって、この周波数の違い／変化から、化合物の結合状態や分子間相互作用を議論することができる。スペクトルの横軸は電磁波の周波数に対応し、横軸の数値の増加（減少）は周波数の増加（減少）を表し、低（高）磁場シフトと表現される。

試料のピークの位置を定めるために、基準物質はスペクトルの測定において必要不可欠であり、スペクトルは内部基準法（試料溶液に基準物質を直接混ぜる方法）、外部基準法（毛細管や同軸直管に基準物質を密閉し、それを試料溶液に入れて、基準物質が試料溶液と混ざらない方法）、外部複基準法のいずれかの方法で測定される。外部複基準法は、ガラス管の先

端が毛細管状で、さらにその先端が球状になった管に基準物質を密閉し、それを試料溶液に入れて、スペクトルを測定し、試料と基準物質の間の体積磁化率の差を補正する方法である。(佐賀大学 梅木 辰也)

Walden 則 Walden's rule

溶液の粘性率と溶質のモルイオン電導率（いずれも無限希薄溶液の値）の積が温度や溶媒の種類などに無関係で、溶質のみによって決まるという経験則のことである。

$$\lambda^\circ \eta^\circ = \text{一定}$$

無限希釈におけるイオンの移動を考える。イオン i が電場の中で受ける力 f は、 $f = |z_i|eE$ で表される。ここで z_i はイオンの価数、 e は電気素量、 E は電場の強さである。一方で、イオンの移動速度を v_i とするとイオンは溶媒の粘性による抵抗力 f を受け、 f は Stokes の法則より

$$f = 6\pi\eta r v_i = 6\pi\eta r u$$

ここで η は溶媒の粘性率、 r は溶液中のイオン半径、 u はイオンの移動度である。定常状態で f と f は釣り合う。無限希釈状態では $u = u^\circ$ として

$$u^\circ = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta^\circ r_s}$$

また無限希釈におけるイオンのモルイオン電導率 λ° は $\lambda^\circ = Fu^\circ$ の関係にある。したがって

$$\lambda^\circ \eta^\circ = \frac{|z_i|F^2}{6\pi N r_s}$$

ここで N はアボガドロ定数、 r_s は Stokes 半径といい、溶液中のイオンの大きさを示す目安となる。純溶媒の粘性率は温度によって変化するが r_s は温度によらず一定と考えると式の右辺はイオンに固有の値になる。

この Walden 則に基づいた Walden プロットは粘性率の逆数の対数に対してモル電導率の対数をプロットしたもので、イオン伝導性材料の伝導性を仕分けるのに有用である。

(東京理科大学 渡辺 日香里)

電気化学インピーダンス法 electrochemical impedance spectroscopy

電気化学インピーダンスとは交流回路における電圧と電流の比を取った値のことであり、オームの法則で知られている直流回路における電気抵抗の概念を複素数表示に拡張して適用したものである。電気化学インピーダンス Z は次のように書き表される。

$$Z = \frac{\Delta V}{\Delta I} = Z' + jZ''$$

ここで ΔV は交流電圧変調、 ΔI は交流電流変調である。電気化学システムのインピーダンス解析を行うためには、電極反応を回路図を用いて模擬する必要がある。回路図は抵抗 R 、キャパシタンス C 、インダクタンス L といった電気回路を構成する基本回路素子を用いて模擬され、電極を模擬した回路図を一

般的に等価回路と呼ぶ。一例として電解液中に金属電極を浸漬した状況を考える。電極と電解液の位相界面が生じる。界面の溶液側には電気二重層が生じるため、大きな電気容量をもつ（電気二重層容量）。加えて、界面で電荷移動が起こる場合、電極電位に依存して電気二重層に界面電位差が生じ、これにより電荷移動反応が起こる。電荷移動反応速度は電流と比例関係にあるため界面電位差と電流の比は電荷移動抵抗 R_{ct} として現れる。界面に流れる電流は電気二重層の充電と電荷移動反応に使われるため、この電極反応を等価回路で表すと電気二重層容量 C_{dl} と R_{ct} を並列に並べた RC 並列回路で表現される。(東京理科大学 渡辺 日香里)

ナイキスト線図 (ナイキストプロット) Nyquist diagram

電気化学インピーダンスの表示法として、一般的にナイキスト線図が用いられる。ナイキスト線図は複素平面上に横軸にインピーダンスの実数成分、縦軸に虚数成分を表示する方法である。ここで、 R_1 と C が並列に接続している RC 並列回路に R_2 が直列に接続された回路を考える。抵抗 R およびコンデンサー（キャパシター）のインピーダンスはそれぞれ $Z_R = R$ および $Z_C = 1/j\omega C$ で表され、また、これらの素子を直列接続している場合の合成インピーダンス Z は単純な合計となる ($Z = \sum_i^n Z_i$)。一方で各インピーダンス Z_i が並列接続されている場合、合成インピーダンスの逆数は各インピーダンスの逆数の合計となる ($1/Z = \sum_i^n 1/Z_i$)。したがって、この回路のインピーダンスは、次式のように表される。

$$Z = R_2 + \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C} \quad (1)$$

ここで j は複素数、 $\omega = 2\pi f$ 、 f は周波数) は角周波数である。式(1)を実数部と虚数部に分けると以下のようになる。

$$Z' = R_2 + \frac{R_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C^2} \quad (2) \quad Z'' = \frac{\omega R_1^2 C}{1 + \omega^2 R_1^2 C^2} \quad (3)$$

式(2)(3)から ω を消去すると以下の関係となる。

$$\left(Z' - R_2 - \frac{R_1}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_1}{2}\right)^2 \quad (4)$$

式(4)からわかるようにナイキスト線図は半円の軌跡を描く。実数部の高周波数極限 ($\omega \rightarrow \infty$) および低周波数極限 ($\omega \rightarrow 0$) はそれぞれ R_2 と $R_1 + R_2$ となり、ナイキスト線図において半円の軌跡と実数軸との交点から R_1 と R_2 を求めることができる。

(東京理科大学 渡辺 日香里)

分散染料 dispersed dye

染料 (dye) は色素の一つで、水や溶剤に溶解し、繊維等の材料へ染着する能力をもつ。うち分散染料 (dispersed dye) は、ポリエステルやアセテート等の疎水性繊維を染色できる染料である。分散染料自体も水に不溶であり、分散剤を用いて染浴中に微粒子の状態で分散させる必要があることからこの名を持つ。染浴では微粒子の状態をとるが、わずかに溶けた染料分子が疎水性繊維に対して結合することで染着する。また、分散

染料は繊維内の染料が加熱することで繊維表面に移動し、濃色化する（サーモマイグレーション）性質を持つ。この性質により昇華染色による水を使用しない染色法も提案されているが、接触した他の繊維への移染（染料分子が移動すること）も多く染色堅牢度（色落ちのしにくさ）は低い。これまで、分散染料の分散性の改善や染色の促進を目的として、染料が溶媒に溶解する現象や、染料が繊維に吸着する現象などが熱力学的側面から研究されてきた。最近では、繊維の再利用や染色排水に向けた分散染料の分解性向上をはじめ、環境負荷の小さい染料や染色法の研究開発が主流である。

（産業技術総合研究所 金崎 悠）

りも離れ、より広がった状態になる。Flory 温度と呼ばれる Θ 点では、鎖は理想的な鎖の性質に戻り排除体積効果が見かけ上消失する。排除体積から生じる長距離相互作用がなくなり高分子鎖はランダムフライト（自由連結）鎖のようにふるまうため、 Θ 点では両端間の平均距離が算出でき、構造決定や結合・回転に関するポテンシャルエネルギー、近接分子との立体相互作用など高分子の特徴を容易に測定できる。この発見で長距離相互作用の影響を排除し近距離相互作用の効果だけを取りだして検討できるようになり、基礎的な高分子キャラクタリゼーションの手法が確立された。

（産業技術総合研究所 金崎 悠）

Kirkwood-Buff 積分 Kirkwood-Buff integrals

Kirkwood-Buff (KB) 理論は、グランドカノニカルアンサンブルを用いて、濃度に関する化学ポテンシャル、等温圧縮率、部分モル体積などの巨視的性質を、動径分布関数を含む空間積分の形で微視的特性に関連付ける理論である。この理論により、測定可能な巨視的な熱力学的量から多成分混合物の微視的特性に関する情報を得ることができる。KB 理論は、Ben-Naim が KB 積分を数値的に計算する方法を示した後に応用が進んだ。この計算では、中心となる分子の周りに存在する分子の過剰量または不足量を計算することで KB 理論における微視的特性を数値化する。成分 1 および 2 からなる二元混合物 1-2 を考える場合、中心の分子 j ($j = 1, 2$) の周りの分子 i ($i = 1, 2$) の過剰（または不足）数は、次のように定義される。

$$\Delta n_{ij}^{BN} = c_i G_{ij}$$

ここで、 c_i は混合物中の分子 i のモル濃度であり、 G_{ij} は次のように定義される。

$$G_{ij} = \int_0^\infty (g_{ij} - 1) 4\pi r^2 dr$$

ここで、 g_{ij} は分子 i と j の間の動径分布関数であり、 r は分子 i と j の中心間の距離である。これまでに、二相系の KB 積分から (1) 局所ゆらぎ、(2) 相平衡モデル、(3) 優先溶媒和などに関する溶液挙動が調べられてきた。また、超臨界流体やその混合系、および混合溶媒中でのタンパク質の挙動などの生化学分野に対しても適用が進められている。

（産業技術総合研究所 金崎 悠）

排除体積 excluded volume

排除体積の概念は 1934 年に Kuhn によって導入され、その後まもなく Flory によって高分子に適用された。広義の排除体積とは、ある粒子が存在する結果、他の粒子が到達できない領域の体積を指す。引力相互作用がない場合も粒子は近距離で衝突し、反発力を経験する。これらの反発力は、排除体積の現れであり、ある粒子が占める体積で、他の粒子が占有できない体積である。高分子溶液系における排除体積とは、長鎖の高分子の一部分は、同じ分子の別の部分によって既に占有されている空間には存在できないという考え方を指す。この効果により、溶液中の高分子鎖の両端は、排除体積のない理想状態よ