

# フログストン

## 親水性-疎水性バランス HLB hydrophilic-lipophilic balance

界面活性剤の親水性と疎水性の強さの度合いを数値で表したものの。数値が大きいほど界面活性剤の親水性が高いことを示す。1943年にAtlas Powder社のGriffinが非イオン界面活性剤を用いた乳化試験から経験的に界面活性剤のHLBを提案したのが始まりである。その後HLB値と界面活性剤の構造との関係性が提案された。Griffinが提案したHLB以外にも有機化合物の概念図の考えを用いる小田の式やDavisの式などが提案されている。

(東京理科大学 矢田 詩歩)

## 界面吸着の標準自由エネルギー standard free energy of surface adsorption

界面活性剤分子の界面への吸着による標準自由エネルギー変化( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ )によって吸着が自発的( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ が負)であるかどうかがわかる。気/液界面における吸着の標準自由エネルギー( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ )は、 $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta G^{\circ}_{\text{mic}} - \pi_{\text{CMC}}/\Gamma$ から求められる。 $\Delta G^{\circ}_{\text{mic}}$ はミセル形成の標準自由エネルギー(非イオン界面活性剤の場合 $\Delta G^{\circ}_{\text{mic}} = RT \ln \text{CMC}$ )、 $\pi_{\text{CMC}}$ はCMCにおける表面圧( $\pi_{\text{CMC}} = \gamma_0 - \gamma_{\text{CMC}}$ ;  $\gamma_0$ は水の表面張力、 $\gamma_{\text{CMC}}$ はCMCにおける表面張力)、 $\Gamma$ は表面過剰濃度( $\Gamma = -(1/iRT)(d\gamma/d \ln C)$ ;  $i$ は分子種の数、 $C$ は界面活性剤の濃度、 $d\gamma/d \ln C$ は表面張力曲線のCMC以下の直線の傾き)である。

(東京理科大学 矢田 詩歩)

## Porod 則 Porod's law

界面が面に沿って滑らかであるが、面に垂直方向に鋭く不連続な散乱能が変化する「滑らかで鋭い界面」に対して、散乱強度 $I(q)$ は $q^{-4}$ に従って漸近的に減少し、 $I(q) = 2\pi(\Delta b)^2 S V^{-1} q^{-4}$ が成り立つ。ここで、 $V$ は系の体積、 $S$ は系の体積中の表面積、 $\Delta b$ は散乱長密度差である。泡沫の場合、空気と水の界面が平滑であるため、Porod則が成り立つ。

(東京理科大学 矢田 詩歩)

## 共振温度センサ resonant thermal sensors

物体に外力が加わると、物体によって決まった周波数で機械的に振動する。この周波数で周期的に外力を加え続けると、物体の振動が大きくなる。これが共振であり、共振が発生する周波数を共振周波数と言う。共振周波数は物体のばね定数と質量で決まる。物体の温度が変わると、ヤング率や密度が総合的に変化し、結果的に共振周波数も変わる。つまり、物体の温度変化が生じた時、どれくらい共振周波数が変化したか計測

すれば、その温度変化を逆算することができる。これが共振温度センサの原理である。片持ち梁や両持ち梁のような振動しやすい細長い機械構造体が共振センサとして用いられる。なお、感度は $Q$ 値に大きく依存する。 $Q$ 値は、外部から加えられたエネルギーに対して、系に保持されるエネルギーの比であり、値が大きい方がエネルギー損失は少ないことを意味する。 $Q$ 値を高くする効果的な方法は、真空中で使用してセンサの振動減衰を低減することである。共振周波数の変化は温度に限らず、他の物理パラメータの付与でも生じるため、共振センサは温度に限らず様々な物理量センサとして活躍している。加速度センサや質量センサが代表的である。

(東北大学 猪股 直生)

## 10<sup>5</sup>問題 10<sup>5</sup> gap issue

マイクロカロリーメータから得られた一般的な細胞一つ当たりの発熱量は数ピコ〜サブナノワット( $10^{-12}$ ~ $10^{-9}$ ワット)である。一方、蛍光ナノ粒子温度センサで得られている細胞一つの温度変化は0.1~数°Cである。ここで、細胞と同じ大きさの様な水滴を仮定して、細胞一つあたりの発熱量と水の熱物性をもとに一般的な熱伝導方程式から予想される水滴の温度上昇の値は $10^{-5}$ °C程度となる。つまり、細胞一つの発熱量から予想される温度上昇値と細胞一つの実験的な温度上昇値に5桁の差があることになる。10<sup>5</sup>問題の提唱者は、この差を以て単一細胞からの熱産生を計測する研究結果全般に対して疑義を唱えた。これが10<sup>5</sup>問題である。この問題が提唱された当初は蛍光ナノ粒子による単一細胞の温度計測が主な手法であったが、現在までにマイクロサーミスタなど原理が異なる温度計測手法でも同様の単一細胞の温度上昇値が得られている。そのため、当時の単一細胞からの熱産生を計測する研究の結果も妥当であることがわかっている。細胞内部は複雑な系であり、細胞を水滴に仮定すること自体が現実的でないことは10<sup>5</sup>問題の提唱者も述べている。細胞の発熱量で1桁、細胞内における温度センサと熱源の位置関係で1~2桁、細胞内の熱特性で1~2桁のずれが生じ得る、そもそも細胞に対して一般の熱伝導方程式は適応できない等、いくつか説があるが、未だに解決されていない。どちらの説も、細胞内の様々なナノ境界が熱に対して様々な影響を与えていると述べていることは共通する。

(東北大学 猪股 直生)

## 電子相関 electron correlation

固体中に多数の電子が存在すると、ある一つの電子の運動は原子核(+電荷)からのクーロン引力に加え、他の電子(-電荷)からのクーロン斥力の影響を受ける。電子は、量子の不確定性原理より、位置の広がりを持った方が有利なので、原子核に束縛されながらもサイト間を移動しようとする。この際、周囲の電子は相互に斥力を与え合い、ある電子の位置とその時間変化は、他の電子に影響される。広義に言えば、この影響しあう状態が「電子相関」であるが、解析的には多体問題になるため複雑である。近似的に平均場中の1体化をすると、電子相関の取り込みが不十分になり、場合によっては現実から乖離した結果を招く。例えば、1電子について非局所的な広がり

が予想されても、斥力が強いと電子同士の棲み分けによる局在化が生じ絶縁体になる。また、金属のように遍歴電子がバンドを形成する場合でも電子間の斥力は作用する。この際、パウリ排他則より、逆向きスピン電子同士は同一状態の占有（同電荷の接近）が増してクーロンエネルギーが高まり、逆に、同向きスピン電子が増えると 1 状態の収容数が半減して高運動エネルギー状態の占有が増える。前者を減らす利得が後者の損失より大きければ強磁性が発生する。（ただし、単純な自由電子ガスの場合は、電子相関の影響により、強磁性発生はむしろ抑えられる。）このように電子相関が関与して、さまざまな電子に由来する相、すなわち電子相が現れる。もし相関の強い基底状態の次にエネルギーの高い第一励起相では相関が弱く、代わりに揺らぎが大きい場合は、エントロピー利得による相転移が生じ得て、電子相関由来の内部エネルギー利得が潜熱に反映される。

（産業技術総合研究所 藤田 麻哉）

## LDA+U

固体物理の初頭の頃に「周期的ポテンシャル中の自由電子ではフェルミエネルギー  $E_F$  が電子数密度  $n$  で表せる」という説明（あるいは単純金属の  $n$  値から  $E_F$  を算出する例題）が印象に残った人も少なくなかろう。その延長として、局所電子密度  $n(r)$  により運動エネルギーが与えられ、クーロン相互作用も  $n(r)n(r')$  により記述できれば（さらに量子効果の交換項も取り込めれば）、多体波動関数  $f$  を頭にしなくとも物理量が求まる。本来は  $n(r)$  が運動とポテンシャルのハミルトニアンを与え、 $f$  が定まり、 $n(r)$  が決まるという無撞着な関係にあるが、とはいえ  $f$  の形がなくとも事足りるなら問題ない。Hohenberg-Kohn 定理によれば、 $n(r)$  を決めると遡ってポテンシャルまで定めたことになり、全ての物理量が一意に定まる。また、系のエネルギー  $E$  を最小にする  $n(r)$  は真の基底状態に対応し、それより小さな  $E$  を与える解は存在しないので、 $E$  が小さくなる  $n(r)$  を技巧的に探しても偽の解に嵌らず、反復計算に好適である。この密度汎関数理論（Density Functional Theory）からの計算を局所密度近似（Local Density Approximation: LDA）と呼ぶ。これは平均場を局所的（に一様な）電子密度に置き換えた 1 体近似であり、強相関での局在化などは表せない。LDA のバンド幅を背景として相関の影響をみるために、同一サイトの特定の軌道に電子が入った場合だけ相互作用  $U$  をカウントする方法を LDA+U と呼ぶ。LDA では特定サイト/軌道の  $U$  値は求められないので、経験的に（時には実験と整合するように）決めることが多い。

（産業技術総合研究所 藤田 麻哉）