

## フロギストン

### ダイヤモンドアンビルセル diamond anvil cell

高圧力を発生する装置の一つ。1 対の宝石形状の単結晶ダイヤモンドの先端部分を平らに研磨して、その部分を対向させて外力をかけることで圧力を発生させる。このダイヤモンドをダイヤモンドアンビルと呼び、それらの間に試料を封入した金属板（ガスケット）を挿入してそれとともに圧縮する。先端部分の面積を小さくすることで、より高い圧力の発生ができるが、試料の体積は小さくなる。現在、500 万気圧（約 500 GPa、地球の中心圧力は約 350 GPa）を超える圧力の発生が可能となっている。ダイヤモンドは広い波長において透明であることを利用して、圧力下の試料を光学的に観測することができる他、X 線による結晶構造解析などさまざまな物性測定が可能である。またレーザー光を使った加熱や、冷凍機に取り付けた冷却が可能で、上記の物性測定を幅広い温度圧力範囲で行うことが可能である。（大阪大学 清水 克哉）

### 分子解離と金属化 molecular dissociation and metallization

高圧力で分子性結晶を圧縮していくときの現象。分子性結晶は強固な共有結合をした分子が、弱いファン・デル・ワールス力で結びついて結晶を構成している。共有結合により分子内に局在するため、一般的に大きなバンドギャップを持つ絶縁体である。分子性結晶を圧縮すると、まずは分子間の距離が縮まるが、より高い圧力下では分子解離と金属化が起こると考えられている。つまり、結晶を構成する分子はより密な結晶構造で安定化するためにその構造を変化させるが、より密になると分子が解離し、重合やアモルファス化することが考えられる。これが圧力誘起の分子解離である。一方、分子間の距離が縮まることによって伝導が生まれ、分子解離を迎える前に金属化が起こる場合もある。本稿で紹介した酸素はこの例であり、分子性金属結晶の例といえる。硫黄やセレンなど分子解離と金属化が同時に起こる例もある。（大阪大学 清水 克哉）

### 水素化物超伝導体 superconductive hydride

絶対零度に近い低温でしか起こらないと考えられてきた超伝導現象が、100 万気圧以上の超高圧力が必要ではあるが発見されている。単体の水素を超高密度に圧縮すれば、金属化が起こり金属水素は室温超伝導体であると予測されてきた。水素化物の超伝導は、水素そのものを圧縮するのではなく、水素を多く含む水素化物を圧縮すれば、より低い圧力で金属水素の様な状態が水素化物の中に生み出せるという提案に基づいている。独のグループが、2015 年に硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）を加圧することで、200 K を超える超伝導体（ $\text{H}_3\text{S}$ ）を発見した。これを機に理論計算による様々な水素化物超伝導体の探索研究が活発になり、候補物質が次々と示され、実験によるその検証が進んでいる。（大阪大学 清水 克哉）

### 立方晶及び六方晶窒化ホウ素 cubic boron nitride and hexagonal boron nitride

ホウ素と窒素からなる窒化ホウ素（BN）は III-V 化合物として、周期律表の IV 族最上段でダイヤモンドを構成する炭素原子の両隣に位置し、炭素と同様の振る舞いを呈する。hBN は、窒素とホウ素原子が組み合った六角網面が、その層間を弱いファンデルワールス力で重なる黒鉛と同様の結晶構造を持つために「白い黒鉛」（ホワイトグラファイト）とも呼ばれる。hBN は熱的、化学的に安定な絶縁体として耐熱ルツボ、断熱材として、更に六角網面内は電気絶縁体の中では最高の熱伝導率を持つために放熱基板材料としての応用が進められている。この黒鉛と類似の構造を有する hBN は高密度相としてダイヤモンドと同構造の立方晶窒化ホウ素（cBN）に転換する。

ダイヤモンドの硬さの由来は、炭素原子同士が等方的に短く、強固な結合で結びついた結晶構造に由来する。cBN はホウ素と窒素の強固な結合により、ダイヤモンドと同様の結晶構造を持ち、ダイヤモンドに次ぐ硬度を有する。この cBN は、高圧法によるダイヤモンド合成において先駆的な研究を行った、米・GE 社の R. H. Wentorf Jr. により初めて合成された、天然に産しない物質である。

cBN の硬度はダイヤモンドの半分程度であるが、耐熱性、化学的安定性に優れ、とりわけ鉄系金属材料との反応性がダイヤモンドと比較して著しく少ないという特徴を持つ。このため、cBN はこれまでに鉄系金属材料の切削加工などの機械加工分野において重要な役割を果たしており、近年その需要は急増している。（物質・材料研究機構 谷口 尚）

### ウルツ鉱型結晶 wurtzite type crystal

鉱物の一種類である硫化亜鉛（Zinc Sulfide）は通常は安定な立方晶系として存在し、閃亜鉛鉱として産出する。この他に、六方晶系はウルツ鉱型として天然にも存在する。硫化物イオンの六方最密構造の四面体空隙（くうげき）に亜鉛イオンが入る構造である。六方晶系で空間群  $P6_3mc$ 、 $a = 3.820 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.260 \text{ \AA}$  の単位格子中に亜鉛イオン、硫化物イオン 2 個ずつが入る。窒化物系ワイドバンドギャップ半導体として応用が進んでいる窒化ガリウム（GaN）、窒化アルミニウム（AlN）が同型であり、他には酸化ベリリウム（BeO）、酸化亜鉛（ZnO）、ヨウ化銀（AgI）硫化カドミウム（CdS）、などが同型である。六方晶系のウルツ型結晶構造の高密度相は立方晶系となり、GaN と AlN では岩塩型となる。一方、炭素と窒化ホウ素は 2 次元の六方晶系が安定で、ウルツ型は熱力学的に準安定相であり、高密度の立方晶相としてのダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素は閃亜鉛鉱型となる。（物質・材料研究機構 谷口 尚）

### 赤外レーザー加熱 infrared laser heating

赤外レーザー加熱法は、赤外レーザー光を被加熱物に照射することで被加熱物にレーザー光のエネルギーを吸収させて加熱する方法である。レーザーは単一の波長であるため、レンズによる収差の影響がほとんどなく、指向性が高いため、10 mm 程度の大きさまで集光し、高エネルギー密度の光を被加熱物に照射することが可能である。これにより、瞬時にかつ局

所に高いエネルギーを与えることができ、瞬間的に 3000 K の高温を発生させることもできる。温度の測定は放射温度計を用いて行う。ダイヤモンドアンビルセルを用いた高压合成実験においては、ダイヤモンドアンビルを透過して試料部に赤外レーザーを照射することで高温高压環境を作り出し、物質合成を行うことが可能である。(名古屋大学 長谷川 正)

**Birch-Murnaghan の状態方程式  
Birch-Murnaghan equation of state**

温度一定の下での体積と圧力の関係をあらわした以下の式を (3 次の) Birch-Murnaghan の状態方程式 (以下 B-M EOS) と呼ぶ。

$$P = \frac{3}{2} K_{T0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left[ 1 + \frac{3}{4} (K'_{T0} - 4) \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right]$$

ここで、 $P$  は圧力、 $V$  および  $V_0$  はそれぞれ圧力  $P$  および常圧における体積をあらわし、 $K_{T0}$  および  $K'_{T0}$  は、常圧下における体積弾性率およびその圧力微分である。圧縮時における歪みが極微小量であれば、応力と歪みが線形関係を示すが、圧縮が大きくなると物質は縮みにくくなり、線形関係が当てはまらなくなる。そこで F. D. Murnaghan によって、大きな圧縮における歪みを取り扱うための有限歪の弾性論が構築され、その後 F. Birch によって状態方程式が導出された。高压その場 X 線回折測定から得られた各圧力における格子体積を B-M EOS にフィッティングさせることで、対象となる物質の  $K_{T0}$  および  $K'_{T0}$  を算出することができる。(名古屋大学 長谷川 正)

**結合価数 (BVS)  
bond valence sum**

結合価数 (Bond Valence Sum, BVS, 結合原子価ともいう) は以下の式で定義される結合価数 (Bond valence) の総和である。

$$V = \sum_{i=1}^n \exp \left( \frac{l_0 - l_i}{B} \right)$$

ここで、 $n$  は中心原子の配位数、 $l_i$  は中心原子と  $i$  番目の原子との間の距離であり、 $l_0$  および  $B$  はそれぞれ経験的な Bond valence パラメータと原子によらない定数 (概ね  $B = 0.37 \text{ \AA}$ ) である。結合価数は元々、Pauling によって提唱された陽イオンの価数を配位している陰イオンの結合の数で割った値であり、Pauling の第 2 法則 (静電原子価則) における結合強度である。その後、結合距離の関数として拡張するために、多数の無機化合物の結合距離と価数から、Bond valence パラメータと定数  $B$  が計算された。これらの経験的なパラメータを利用して計算された結合価数によって、結晶構造における形式的なイオンの価数を求めることができる。また、イオンの種類の判定や結晶構造の妥当性の評価にも利用されている。

(名古屋大学 長谷川 正)

**ブリルアンゾーン  
Brillouin zone**

逆格子空間において、ある逆格子点から隣接する逆格子点に引いた線分の垂直二等分面によって囲まれる領域で、最小のものが第一ブリルアンゾーンと呼ばれる。単純化のため一次元格子を考える。実格子において格子間隔が  $a$  である場合、逆格子における格子間隔は  $2\pi/a$  となる。したがって、ある逆格子点の位置を基準の 0 とすると、両隣の逆格子点の位置は  $-2\pi/a$  と  $2\pi/a$  である。逆格子点を結んだ線分を二等分するのは  $-\pi/a$  および  $\pi/a$  の位置であるので、 $-\pi/a$  から  $\pi/a$  までの領域が一次元格子のブリルアンゾーンとなる。第一ブリルアンゾーン内には一つの逆格子点しか含まない。単位格子が面心格子や体心格子、底心格子のような複合格子となる場合は、第一ブリルアンゾーンに対応する実空間での格子は単位格子ではなく、さらに小さな最小単位の単純格子 (プリミティブセル) となることに注意しなければならない。第一ブリルアンゾーン内における格子振動の振動子の種類は、全結晶内を伝わる格子振動のものをすべて網羅している。このため、結晶の格子振動の性質を記述するには、第一ブリルアンゾーンにおける格子振動について把握するだけで十分である。

(学習院大学 糀谷 浩)

**グリューナイズン定数  
Grüneisen parameter**

グリューナイズン定数は、熱物性である熱容量と弾性特性である熱膨張率や体積弾性率 (圧縮率の逆数) とを結び付ける重要な熱力学定数である。熱力学関係式より導かれる熱膨張率  $\alpha$ 、等温体積弾性率  $K_T$  および体積  $V$  の積と定積熱容量  $C_V$  の比  $\alpha K_T V / C_V$  は無次元であり、温度によらず一般的に 1 から 2 の間のほぼ一定の値をとる。この値は熱的グリューナイズン定数 (thermal Grüneisen parameter) と呼ばれ、 $\gamma_{th}$  と表される。定圧熱容量を求める式  $C_P = C_V + \alpha^2 K_T V T$  は  $C_P = C_V (1 + \gamma_{th} \alpha T)$  と変形できることから、 $\gamma_{th}$  は格子振動の非調和性の程度に関係していると解釈できる。また、格子振動の観点からグリューナイズン定数は次のようにも導かれる。結晶物質のプリミティブセル内に含まれる原子の数を  $n$  個とすると、3 次元では  $x, y, z$  の 3 方向の自由度があるため、格子振動の自由度は  $3n$  となる。したがって、 $3n$  個の独立な格子振動の振動子 (モード) が許される。 $i$  番目の格子振動モードにおける振動数  $\nu_i$  の体積依存性  $\gamma_i = -d \ln \nu_i / d \ln V$  をモードグリューナイズン定数 (mode Grüneisen parameter) と定義し、 $C_V$  への寄与を  $C_{Vi}$  とすると、熱的グリューナイズン定数  $\gamma_{th}$  は  $\sum \gamma_i C_{Vi} / C_V$ 、即ち  $3n$  個あるモードグリューナイズン定数の  $C_V$  による加重平均となる。

(学習院大学 糀谷 浩)

**スピネル鉱物  
spinel compound**

$MgAl_2O_4$  組成を持つ天然鉱物の名称がスピネルである。スピネル型の結晶構造では、陰イオンの立方最密充填配列でできる四面体隙間の 1/8 と八面体隙間の半分に、電荷やイオン半径の異なる陽イオンを収容することが可能である。このため、様々な  $AB_2X_4$  組成の化合物がスピネル型の結晶構造をとる。すべての四面体イオン席を  $A$  イオンが占める場合は正ス

ピネル、全ての四面体イオン席を  $B$  イオンが占め、八面体イオン席を残りの  $B$  イオンと  $A$  イオンが占める場合は逆スピネルと呼ばれる。地球の上部マントル岩石の体積の約半分は  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  カンラン石というケイ酸塩鉱物で占められており、その 9 割が  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  成分、1 割が  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  成分である。カンラン石は、深さ 410 km～約 500 km でスピネル型の類縁構造である変型スピネル型結晶構造に、そしてさらなる深さ約 500～660 km においてスピネル型の結晶構造に高压相転移していると考えられている。イオン半径が小さい  $\text{Si}^{4+}$  はすべて四面体イオン席に、また比較的イオン半径が大きい  $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Fe}^{2+}$  は八面体イオン席に収容されるため、正スピネルに分類できる。 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  成分に富むスピネル型  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  にはリングウッダイト、スピネル型  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  にはアーレンサイトという鉱物名が与えられている。(学習院大学 梶谷 浩)

### Kamlet-Taft パラメーター Kamlet-Taft parameter

Kamlet-Taft パラメーターは溶媒の水素結合供与性 ( $\alpha$ )、水素結合受容性 ( $\beta$ )、および極性 ( $\pi^*$ ) の大きさを、種々の色素の吸収スペクトルのピーク位置から経験的に評価したものである。ある種の色素は溶媒の種類によって大きく色が変わる現象(ソルバトクロミズム)を示す。この色の変化は溶媒溶質の間の種々の相互作用によって電子遷移のエネルギーが変化することによって引き起こされる。電子遷移に寄与する相互作用としては主なものに、双極子-双極子相互作用や水素結合があげられるが、どのような相互作用が主として働くかは色素の分子構造に依存する。例えば水素結合を受容する官能基がある分子とない分子の電子遷移エネルギーの差は、水素結合供与性を示す溶媒では水素結合供与性を示さない溶媒より大きくなるのが期待されるので、その差を評価して  $\alpha$  を決定することが可能となる。また極性の指標 ( $\pi^*$ ) は、水素結合性を示さず、かつ電子励起状態で大きく双極子モーメントが変化するような色素 ( $p$ -ジエチルニトロアニリンなど) の溶媒ごとのスペクトルシフトを用いて決定される。このように溶質の構造に基づいて電子遷移のスペクトルシフトから決定されたのが Kamlet-Taft パラメーターである。

(同志社大学 木村 佳文)

### 超臨界流体 supercritical fluid

一定温度で気体を圧縮していくと、あるところで凝縮がはじまり液体となる。温度を上昇させると凝縮がはじまる圧力も上昇するが、これは温度-圧力の相図においては、この気液の共存線(蒸気圧曲線)となる。気液の共存線にそって温度・圧力を上昇させていくと、あるところで気体と液体が区別つかない状態となる。この共存線の終点を臨界点とよび、その温度、圧力を臨界温度、臨界圧力と呼ぶ。臨界温度より高い温度で気体に相当する密度の流体を圧縮しても相転移は観測されず、そのまま液体に相当する密度の流体となる。一般には臨界温度・臨界圧力以上の流体を超臨界流体と呼ぶが、広義には臨界温度以上の流体一般をさすこともある。超臨界流体の特に臨界温度に近い領域では、わずかな圧力変化で流体の密度が大きく変化する(等温圧縮率が大きい)ので、それにあわせて輸送性質や溶媒特性が大きく変化する。

(同志社大学 木村 佳文)

### ラマンスペクトル Raman spectrum

ラマン散乱とは、単色の光を物質に入射したときに、入射した光の振動数とは異なる振動数の、微弱な光が物質から散乱される現象である。入射した光の振動数を基準にとり、散乱してきた光の振動数との差をとったものがラマンシフトと呼ばれ、その散乱光強度をラマンシフトに対してプロットしたものがラマンスペクトルである。入射光より長波長(低振動数)に観測される光がストークス光、短波長側(高振動数)に観測されるのがアンチストークス光と呼ばれるが、もっぱらストークス光が観測される。ラマンシフトは通常は  $\text{cm}^{-1}$  の単位で表示されることが多い。ラマンスペクトルは光を入射した物質を構成する分子の振動スペクトルを表しており、観測される選択律は赤外吸収とは異なるので、赤外吸収と相補的な情報を与える。(同志社大学 木村 佳文)

### 低温変性 cold denaturation

タンパク質は高温のみならず、低温でも変性することが知られている。一般に、低温変性は  $0^\circ\text{C}$  以下で起こるため、通常あまり観測されることはない。低温変性状態の観測例としては、過冷却・逆ミセル環境下における分光測定などがある。圧力を利用すると水の凝固点は下がるので低温変性を観測するのに有効である。低温では疎水性側鎖周りの水和(疎水性水和)はよりエネルギー的に安定化し、低温変性を引き起こす。また、変性の  $\Delta H^\circ$  および  $T\Delta S^\circ$  はともに温度上昇(減少)に伴い増加(減少)するが、疎水性水和が主な原因と考えられている。さらに、低温変性の熱力学的特徴は、熱変性がエントロピー駆動 ( $\Delta H^\circ > 0, -T\Delta S^\circ < 0$ ) であるのに対し、エンタルピー駆動 ( $\Delta H^\circ < 0, -T\Delta S^\circ > 0$ ) である。(立命館大学 加藤 稔)

### タンパク質安定性の Kauzmann モデル Kauzmann model for protein stability

アルカンなどの炭化水素が非極性溶媒相から水に移相したときの移相熱力学量がタンパク質の変性の熱力学量に類似していることから、タンパク質の構造安定性の主な駆動力は疎水性残基が水を避けてタンパク質内部へ集まろうとする作用であるとする仮説を 1959 年に Kauzmann は提案した。1970 年代以降の高感度熱測定によるタンパク質の変性熱力学量は、このモデルを支持した。Kauzmann は炭化水素移相の熱力学挙動を疎水性相互作用の概念としても提案した。すなわち、疎水性分子が水中で会合するのは疎水性相互作用によるものとした。疎水性分子と水の相互作用(溶媒和)のみを「疎水性相互作用」の寄与とする定義もあるようだが、その場合、エネルギーの基準(標準状態)を気相とするので、むしろ、「疎水性相互作用」は炭化水素を水に溶かす駆動力となる。液相での疎水性分子間に働く分散力の寄与も加えることにより、炭化水素は水との相互作用を避けて自己会合する方がより安定となる。さて、皆さんの「疎水性相互作用」の定義はどちら？

(立命館大学 加藤 稔)