

フロギストン

ナノワイヤー熱電変換素子 thermoelectric nanowire element

金属をはじめとする固体のゼーベック係数は、状態密度のエネルギー微分に比例することが知られている。このため、3次元状態よりも1次元状態の状態密度を持つ1次元材料の方が大きなゼーベック係数を有することが理論的な見地から知られている。熱電変換材料の場合は、その性能指数がゼーベック係数の2乗に比例することから、ナノワイヤー熱電変換素子を用いることで、高い性能指数が期待されている。ナノワイヤー熱電変換素子については、ナノスケール直径を有することで、ワイヤーの直径方向に量子閉じ込めを実現させ、材料の1次元化を図ったものである。Biの場合、フェルミ長が長いことから、ワイヤー直径100 nm以下であれば、1次元化することが期待されている。

(埼玉大学 長谷川 靖洋)

一般化されたオームの法則 generalized Ohm's law

通常のオームの法則は、電流 I と電圧 V が比例するといった簡単な形で表すことができるが、ここでは電場 E のみを考えた場合のみに成立する。例えば温度場がある場合、ペルチェ熱の影響が無視できないため、熱起電力を考慮する必要がある。また、外部磁場 B が印加された場合にはホール効果、外部磁場ならびに温度場がある場合にはネルンスト効果が発生する。磁場が印加された場合、その相互作用は外積を使って表されるため、ベクトル表記し、以下の一般化されたオームの法則で記述することが出来る。

$$E = \rho J + S \nabla T + R_H B \times J + NB \times \nabla T$$

ここで E : 電場 [$V m^{-1}$], J : 電流密度 [$A m^{-2}$], ∇T : 温度勾配 [$K m^{-1}$], B : 磁束密度 [T], ρ : 抵抗率 [Ωm], S : ゼーベック係数 [$V K^{-1}$], R_H : ホール係数 [$C m^3$], N : ネルンスト係数 [$V K^{-1} T^{-1}$]である。なお、それぞれの物性値は材料の異方性がない場合はスカラー量で表されるが、異方性がある場合はテンソル表記される。

(埼玉大学 長谷川 靖洋)

吸収式ヒートポンプ absorption heat pump

吸収式ヒートポンプは、吸収サイクルを用いて熱を移動させる装置であり、冷凍冷蔵、空調、スチーム製造などに利用される。装置は、吸収液に冷媒を吸収させる吸収器、吸収液から冷媒を放散させる再生器、冷媒を凝縮させる凝

縮器、冷媒を蒸発させる蒸発器から構成される。冷媒を凝縮させる際に温熱を、冷媒を蒸発させる際に冷熱を得ることができる。代表的な冷媒と吸収液の組み合わせとして、水と臭化リチウム水溶液、アンモニアと水が挙げられる。再生器の熱源に、太陽熱や工場廃熱など自然エネルギーや未利用エネルギーの使用が試みられている。吸収式ヒートポンプの技術そのものは古くから知られているが、エネルギーの有効活用に対する要請の高まりを受け、再注目されている。(産業技術総合研究所 牧野 貴至)

酸性ガス分離技術 acid-gas separation technology

酸性ガス(二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物、硫化水素など)を除去する技術であり、天然ガスやバイオガスからのエネルギー製造や排気ガスの浄化などに利用される。代表的な酸性ガス分離技術として、吸収法、吸着法、膜分離法があり、分離対象のガス性状や条件に応じて選択される。吸収法は、酸性ガスを選択的に吸収する液体を用いる方法である。吸収液と酸性ガスの化学反応を利用しない物理吸収法ではポリエチレングリコール類が、化学反応を利用する化学吸収法ではアミン水溶液が、それぞれ代表的な吸収液である。吸着法は、酸性ガスを選択的に吸着する多孔質材料を用いる方法であり、代表的な材料としてゼオライトなどが挙げられる。膜分離法は、酸性ガスを選択的に透過する膜を用いる方法であり、高分子膜(ポリイミドなど)や無機膜(メソポーラスシリカなど)が利用される。

(産業技術総合研究所 牧野 貴至)

バイポーラー・ディフュージョン bipolar diffusion

結晶中の熱伝導の機構の一つ。金属や半導体などの導電性結晶では、電荷キャリア(電子や正孔)と格子振動がそれぞれ熱を運ぶ。真性半導体では熱励起によって電子と正孔が生じる。電場によって電子と正孔は逆向きに拡散して電荷を運ぶ。一方、温度勾配があると、電子と正孔は共に同じ方向に拡散して、結晶の高温部と低温部の温度差に相当する熱エネルギーを運ぶ。これは通常の電子熱伝導率を与え、金属の場合と同様に、電子熱伝導率と電気伝導率には比例関係がある。これをウィーデマン-フランツの法則という。しかし、真性半導体中では、低温部に到達した電子と正孔は再結合して、バンド・ギャップに相当する熱エネルギーを放出する。この熱伝導機構をバイポーラー・ディフュージョンという。高温では、格子熱伝導および通常の電子熱伝導は散乱によって抑制されるが、バイポーラー・ディフュージョンはより活発になる。このため真性半導体の熱伝導率は、バンド・ギャップの大きさに応じたある温

度で減少から増大に転じる。これに伴い真性半導体では、高温でウィーデマン-フランツの法則が成り立たなくなる。ちなみに、プラズマなど正負の荷電粒子が共存する系で使われるアンバイポーラー・ディフュージョン(両極性拡散, ambipolar diffusion)は、電場による両者の拡散を指す。上記の結晶中の電気伝導もこれに相当する。

(大阪市立大学 吉野 治一)

立体障害の解消に伴う回転の自由度の増加によるエントロピーの獲得のほうが大きいと考えられている。

(徳島大学 玉井 伸岳)

リン脂質の秩序液体相

liquid ordered phase of phospholipid bilayers

コレステロール含有リン脂質二分子膜に特有の相状態で、構成リン脂質の炭化水素鎖の秩序性が比較的高く、また膜の流動性(側方拡散性)も比較的高い状態。一般に、二分子膜ゲル相のような秩序固体相(solid ordered phase: S_o)では炭化水素鎖の秩序性は高いものの流動性は低く、一方、液晶相のような無秩序固体相(liquid disordered phase: L_d)では膜の流動性は高いものの炭化水素鎖の秩序性は低いことから、 S_o 相と L_d 相の中間的な相状態と言える。二成分リン脂質二分子膜系の場合、通常、高コレステロール濃度域で現れ、二分子膜全体に秩序液体相が形成されると、昇温に伴う炭化水素鎖の融解(*trans-gauche* 異性化)がほぼ完全に抑制され、いわゆる主転移が観測されなくなる。つまり、秩序液体相は熱的に安定な相とみなすことができる。

(徳島大学 玉井 伸岳)

リン脂質二分子膜の超格子モデル

superlattice model of liquid bilayer membrane

超格子モデルとは、リン脂質二分子膜中に異なる種類の脂質分子(ゲスト脂質)が取り込まれた際、ゲスト脂質が膜内で規則的な側方分布状態を形成しようとする傾向を表すために提唱されたモデルである。規則分布モデル(regular distribution model)ともいう。超格子様の分布状態は、任意の組成で形成されるわけではなく、ある決まった特定の組成でのみ形成され、エネルギー的に最も安定な分布状態に相当する。また、超格子モデルは固体状の分子クラスターや強固な複合体の形成を意味するものではなく、動的平衡状態を表すモデルである。超格子様の分布を示す傾向は、特に、ホスファチジルコリン(PC)のような嵩高い極性頭部基をもつリン脂質から構成される二分子膜中に、コレステロールやホスファチジルエタノールアミン(PE)のような比較的小さな極性頭部基をもつ脂質が取り込まれたときにしばしば観測される。これは、二分子膜を構成するリン脂質分子の極性頭部基間の斥力的相互作用が、ゲスト脂質の存在により緩和されるためだと考えられており、規則的分布による系のエントロピーの損失よりも極性頭部基間の

疎水性不一致 hydrophobic mismatch

コレステロールがリン脂質二分子膜に取り込まれた際のコレステロール分子の疎水性部分の実効長さと、リン脂質二分子膜の疎水性領域の厚さの半分(単分子層の疎水性領域の厚さ)との差のこと。飽和ジアシルホスファチジルコリン(C_n PC)二分子膜では、炭素数17($n=17$)のアシル鎖を2本有するジヘプタデカノイルホスファチジルコリン(C17PC)二分子膜のとき、疎水性不一致がもっとも小さくなる。したがって $n < 17$ の場合、コレステロール分子の疎水性部分の長さの方が長くなるため、膜中で隣接する構成リン脂質分子は、疎水性不一致を極力小さくするため、炭化水素鎖を伸びきった状態(全てが*trans*コンホメーションの状態)を維持しようとする傾向が強い。逆に $n > 17$ の場合は、コレステロール分子の疎水性部分の長さの方が短くなるため、膜の中央部分にエネルギー的に不利な空隙が生じ得る。リン脂質分子の炭化水素鎖の先端部分がkink構造をとることで、この空隙の効果を小さくしていると考えられている。

(徳島大学 玉井 伸岳)

広いリガンド選択性 broad ligand selectivity

酵素や輸送タンパク質や受容体タンパク質は、特定の基質・リガンドに対して特異的に結合する。リガンドがタンパク質中のどの部位に結合するかは決まっており、その部位に選択的に結合することで高い親和性を示す。また、多くは結合部位の構造によって、そこに結合するリガンドの形状も選別されるため高い親和性を示すリガンドの形状は概ね類似したものになる。しかし、リポカリン型プロスタグランジンD合成酵素のように、リガンドの分子量や骨格が全く異なるにも関わらず、いずれのリガンドに対しても比較的高い親和性を示し、さらに、矛盾するようであるが類似リガンドであっても特定のものにしか結合しない(類似構造であっても結合できないものが存在する)という特異性を示すものが存在し、その性質を“広いリガンド選択性”(broad ligand selectivity)と呼んでいる。輸送タンパク質群であるリポカリンタンパク質の中では、L-PGDSの他に匂い分子結合タンパク質(odourant-binding protein)なども同様の特徴が報告されている。

(近畿大学 島本 茂)

タンパク質の結合モデル
protein-ligand binding model

タンパク質-リガンド間相互作用のモデルとして、「鍵と鍵穴」、「誘導適合」、「コンフォメーション選択」が提唱されている。鍵と鍵穴モデルの前提は、タンパク質とリガンドの両方が剛体であり、それらの結合界面は完全に適合するというものである。結果として、タンパク質のリガンド結合ポケット（鍵穴）にはそれに合う形のリガンド（鍵）のみが結合しうる。一方で誘導適合モデルは、タンパク質のリガンド結合部位は柔軟な構造を取っており、リガンド結合に伴ってリガンド結合部位の構造変化がもたらされるというモデルである。この2つのモデルは、タンパク質がある特定の安定構造を取るものとして取り扱っているが、コンフォメーション選択モデルでは多くのタンパク質が動的な構造を取っていることを考慮している。このモデルでは、天然状態のタンパク質は単一の構造を取って存在しているのではなく、異なるコンフォメーションを有するタンパク質分子が平衡関係を保ちながら共存していることを前提としており、この場合、リガンドは結合に最も適したコンフォメーションを有するタンパク質分子に選択的に結合する。
 (近畿大学 島本 茂)

ソフトポテンシャルモデル
soft-potential model

ソフトポテンシャルモデルとは、様々な物理現象について用いられる一般的表現であるが、ここではガラス・アモルファス固体特有の低エネルギー励起（ボゾンピークとも呼ばれる）に関して、Buchenau のグループが 1993 年に発表したモデルについて簡単に述べる。一般に、固体中の振動（フォノン）を表すには調和振動ポテンシャル $V(x) = ax^2$ を用いられるが、ガラスの構造不規則性や局所歪みを反映した $V(x) = W(D_1x + D_2x^2 + x^4)$ という非調和ポテンシャルを仮定する。ここで W は系のエネルギースケールを表すパラメータ、 D_1 はポテンシャルの非対称性を表すパラメータ、 D_2 は復元力の大きさに対応するパラメータであり、 D_1 と D_2 が小さいほどポテンシャルはソフト (x^4 の項が優位) になる。分布関数 $P(D_1, D_2)$ は、 D_1 に対しては 0 を中心としたガウス分布 $P_s \exp(-AD_1^2)$ を、 D_2 には依存しないと仮定する。ここで A は歪みの大きさを表すパラメータである。このポテンシャル関数を用い、 D_1 と D_2 を変化することにより、ガラス特有のトンネル二準位（低温で温度に比例する熱容量に対応）から非調和振動まで様々なエネルギー準位を導くことができる。さらにいくつかの近似と数学的テクニックを用いることにより、振動状態密度を比較的単純な形で与えることもできる。それらを用いて、実際のガラスの中性子非弾性散乱スペクトルや低温熱容量のフィットが行われている。
 (東京大学 山室 修)

Kohlausch-Williams-Watts (KWW) 関数
Kohlausch-Williams-Watts (KWW) function

伸長指数関数とも呼ばれる緩和関数の一種で、一般に $f(t) = \exp[-(t/\tau_{KWW})^\beta]$ ($0 < \beta < 1$) と書かれる。ここで、 t は時間、 τ_{KWW} は緩和時間、 β は非指数関数性パラメータである。 $\beta = 1$ は指数関数で、 β が小さいほど非指数関数性が強い。もともとは Kohlausch が 1854 年にコンデンサーの放電過程を表すのに用いた経験式であったが、Williams と Watts が 1970 年に上記関数のフーリエ変換形を高分子の誘電緩和過程を解析するのに用いたことをきっかけに、多くの研究者が用いるようになった。現在では 3 人の名前を並べた表題の呼び名を用いることが多い。 β の物理的意味については、緩和時間の分布の広さに関係付けることが多いが、緩和の階層性の程度や緩和系とその周囲の系との結合の強さなどに関連付けることもある。緩和時間の分布を考える場合、平均の緩和時間 $\langle \tau \rangle$ は、 $\langle \tau \rangle = (\tau_{KWW} / \beta) \Gamma(1/\beta)$ で表される。ここで Γ はガンマ関数である。KWW 関数を解析的にフーリエ変換して周波数領域表示変えることはできないので、誘電緩和や中性子準弾性散乱などの周波数領域の実験データを KWW 関数でフィットするときは、数値的な方法で KWW 関数を周波数領域表示にするか、逆に実験データを時間領域の形にフーリエ変換する方法が用いられる。
 (東京大学 山室 修)

散乱断面積
scattering cross section

粒子や電磁波などを物質に入射したとき、物質の単位面積当りの散乱体の数を N 、入射粒子が散乱される確率を $N\sigma$ として、 σ を散乱断面積と定義する。単位には通常 cm^2 や b (barn , $1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) が用いられる。実際には、粒子は物質によって吸収されたり、反応が起こって別の粒子に変化することがあるので、粒子が物質を通過しない確率（全面積）からそれらの寄与を差し引いたものに相当する。X 線などの電磁波の場合は原子核の周りに存在する電子が作る電場で散乱されるので、散乱断面積は基本的には電子数の二乗に比例するが、原子核で散乱される中性子の場合は、干渉性散乱と非干渉性散乱が存在し、それぞれの散乱断面積は原子核に依存する。例えば、H 原子の非干渉性散乱断面積は 80.3 b、D 原子は 2.05 b である。実際の散乱実験では、有限の立体角 Ω をもった検出器で散乱を観測するので、微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ が観測量となる。非弾性散乱（入射粒子と散乱粒子のエネルギー E が異なる）を起こす場合は $d^2\sigma/d\Omega dE$ が観測量となる。
 (東京大学 山室 修)