*Netsu Sokutei* **36**（4）232-235

# フロギストン

## 強相関遷移金属酸化物
## （strongly correlated transition metal oxides）

電子間の有効的なクーロン相互作用が強いため，電子を孤立した自由粒子として近似できない系を一般に強相関電子系とよぶ。典型的な強相関電子系としては，ペロブスカイト，パイロクロア，スピネルなどの結晶構造をもつ遷移金属酸化物のほかに，低次元有機伝導体や重い電子系と呼ばれる希土類化合物が知られている。強相関遷移金属酸化物の特徴は，結晶中の希土類金属イオンやアルカリ土類金属イオンを他の元素で置換することにより，電子の運動エネルギーに対応するバンド幅やバンドを占有するキャリアの数を変化させられることにある。このような置換効果を調べることは，銅酸化物の高温超伝導やマンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果の研究で重要な役割を果たしている。

（物質・材料研究機構超伝導材料センター　橘　信）

## スピンゆらぎ
## （spin fluctuations）

物質中におけるスピンの時間的な不均一性をスピンゆらぎとよぶが，電子が遍歴している金属と電子が局在している絶縁体では若干異なる意味合いをもつ。前者においては，特に弱い磁気モーメントをもつ（反）強磁性体の磁気的性質はスピンのゆらぎによって支配されると考えられ，これから熱容量や電気抵抗率などの振る舞いが説明される。一方，反強磁性的なスピン相互作用をもつ局在系においては，低次元性や幾何学的フラストレーションなどによりスピンの静的な秩序が抑圧され，スピンのゆらぎが顕著になることがある。強相関電子系のように電子の局在性が強い金属においては，スピンゆらぎによって超伝導などの特異な物性を生み出す可能性がある。

（物質・材料研究機構超伝導材料センター　橘　信）

## 単分子磁石
## （single-molecule magnet）

遷移金属原子や希土類原子からなる多核金属錯体クラスターでは，ナノメートルサイズのクラスター内で複数の磁性原子間に強い磁気相互作用が働き，極低温ではクラスター全体としてのスピン量子数が10を越えるような高スピン状態が形成されるとみなすことができる。構成原子の中に強い軸異方性$D/k_B$をもてば，その異方性がクラスターのスピン状態にも反映され，分子レベルで一つの古典的なナノ磁石のような性質が現れる。スピンのエネルギー準位は，$S_z = 0$を頂点とする二重井戸型ポテンシャルになり，スピンを反転させるにはこの異方性による活性化エネルギー（$DS_z^2$）を越えなければならなくなる。このため，低温領域になると長い緩和時間によって特徴づけられるダイナミックスが現れる。また，スピン準位の間に大きな間隔が開くため，磁化，熱容量等に不連続性なステップが現れるのも特徴である。ポテンシャルで隔てられたスピン準位の間にトンネル効果も期待され，量子コンピューターなどの演算応用も期待される。

（大阪大学大学院理学研究科　中澤康浩）

## 軸異方性
## （uniaxial anisotropy）

遷移金属原子のエネルギー準位は，3d，4d，5dなどのd殻への電子の配置を反映する。中心金属が周囲の配位子によって作られる静電場（結晶場と呼ぶ）の影響を受ければ，元来縮退していたd軌道が分裂し，原子のエネルギー状態も結晶場の対称性を反映したかたちで分裂する。さらに，結晶場の影響を受けた軌道状態はスピン－軌道相互作用を通してスピンにも異方性を与えることになり，外部磁場が存在しない状態でもスピンエネルギーが分裂する。これをゼロ（零）磁場分裂と呼ぶ。この分裂は，スピン・ハミルトニアン

$$H = D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

として表すことができる。これは，立方対称な結晶場からある$z$軸方向に対称性が崩れた場合の記述であり，$D$は一軸性ゼロ（零）磁場分裂項，$E$は二軸性ゼロ（零）磁場分裂項（平面方向のゼロ（零）磁場分裂項）である。通常の場合，$D$は負の値をとり，大きな$|D|$をもつ金属では分裂が顕著になり，スピン上向きと下向きの間の活性化エネルギーが大きくなる。スピンの方向はその軸方向に強く束縛され，軸異方性の高いIsingタイプのスピン系となる。

（大阪大学大学院理学研究科　中澤康浩）

# フロギストン

## ゼーマン効果
## （Zeeman effect）

原子やイオンの軌道角運動量，スピン角運動量は，それぞれ方位量子数，スピン量子数によって決まっている。これらの量子数によって定まるエネルギー準位は磁気量子数に関する縮退をもっており，外部磁場（$H$）をかけることによってこの縮退が解け分裂する。このような現象をゼーマン効果と呼び，縮退が解けることをゼーマン分裂と呼ぶ。金属錯体など分子性の化合物では，軌道に関する縮退が解けていたとしてもスピン量子数$S$に関する部分は$2S+1$重で残っているため，低温でもゼーマン効果を示す。ゼーマン効果は，ランデの$g$因子，ボーア磁子$\mu_B$を用いて$H=-g\mu_B S\cdot H$というハミルトニアンによって記述できる。軸異方性の強いイオンや，そのような原子を含む単分子磁石のような多核錯体では，スピンの方向は容易軸方向に強く束縛され，Isingスピンとしての振る舞いになる。そのため，容易軸に平行な方向に磁場をかけた場合には大きなゼーマン分裂が生じるが，垂直方向に磁場をかけた場合ではエネルギーの利得は生じない。そのため，Isingスピン系での相転移の場合，磁場をIsing軸に平行な方向にかけていくと相転移は抑制されていくが，垂直方向にかけた場合あまり変化が生じない。

（大阪大学大学院理学研究科　中澤康浩）

---

## ファージディスプレイ
## （phage display）

M13ファージ，fdファージなどバクテリオファージのコートタンパク質pIIIあるいはpVIII遺伝子に標的遺伝子を組み込んでその表面に発現（ディスプレイ）させる方法をいう。標的分子との結合から，蛋白質相互作用を検出することが可能になる。ディスプレイされたタンパク質とそれをコードする遺伝子とがファージ粒子という形で一対一に対応し，目的の遺伝子が容易に得られ，さらに増幅できる特徴を持っている。多数の遺伝子を含むライブラリの中から特定の標的に結合するものを選抜・濃縮することが可能となり，抗体分子の選択の抗原結合能の改良，あるいは蛋白質やペプチドの選択や人工進化に応用されている。標的分子に対する親和性の高さで選択することから，親和性選択（アフィニティセレクション）と呼ばれ，そのプロセスは「砂の中から砂金を洗い出すこと」になぞらえパンニングと呼ばれることが多い。

（東京大学大学院新領域創成科学研究科　津本浩平）

---

## 表面プラズモン共鳴
## （surface plasmon resonance）

光をガラスに照射すると，エバネッセント波が発生する。このエバネッセント波は金膜の自由電子雲と相互作用を起こし，吸収される。この際にプラズモンとして呼ばれる電子密度波が発生し，反射光の一部の強度を減衰させる。これを表面プラズモン共鳴（SPR）と呼ぶ。この反射光が最小となる角度は，ガラス表面の反対側の金膜近傍の溶液の屈折率に相関する性質を持っており，共鳴角と呼ばれる。共鳴角は金膜表面の物質誘電率に依存する。一般に，金膜表面における質量変化と共鳴角の間に相関があるとされており，蛋白質間相互作用のようなプロセスは，共鳴角の変化をリアルタイムで観察することにより分析が可能となる。

（東京大学大学院新領域創成科学研究科　津本浩平）

---

## Hot-Spot
## （hot-spot）

生命分子相互作用において，特異性や親和性を決定する部位あるいはアミノ酸残基をいう。さまざまな部位特異的変異導入解析に基づいて，野生型に比して顕著な親和性低下が観察される部位とされることが一般的であり，さまざまな蛋白質相互作用に関する解析結果から，相互作用界面の中央に存在する疎水性領域に見られることが多いことが見いだされている。最近の研究から，Hot-Spotは，そのアミノ酸残基が形成する非共有結合が親和性に大きく影響する部位（energetic hot-spot）と，構造形成に重要なアミノ酸残基（structural hot-spot）に分かれることが提案されている。変異導入解析において熱測定と構造解析を組み合わせることにより，これらの議論が可能となる。

（東京大学大学院新領域創成科学研究科　津本浩平）

# フロギストン

## アミロイド線維
## （amyloid fibril）

アミロイド線維（医学用語として“繊維”ではなく“線維”を用いる）の歴史は，1854年ドイツの病理学者Rudolf Virchowらがヒトの組織から取り出した奇妙な沈着物に注目したことから始まる。沈着物は，ヨウ素でんぷん反応を示すことからアミロイド（amyloid：類でんぷん体）と名付けられた。1960年代に入って，アミロイドの抽出法が発表され，その後，この未知の沈着物は，タンパク質が微細な線維構造を形成したものであることが明らかになり，アミロイド線維（amyloid fibril）と呼ばれるようになった。電子顕微鏡下に観察すると幅約10 nmの枝分かれのない針状構造が観察される。アミロイド線維が諸臓器の細胞外（一部は細胞内）に沈着することによって機能障害を引き起こす一連の疾患群をアミロイド病，あるいはアミロイドーシスと呼ばれる。疾患と関係しない様々なタンパク質が試験管内でアミロイド線維を形成することが報告され，天然構造と同様，アミロイド線維もタンパク質の一般的な構造形態であるという考えが広まっている。

（神戸大学医学部　笹原健二）

---

## フォールディング病
## （Folding disease）

近年，タンパク質の天然構造が壊れたり，間違ってフォールディング（ミスフォールディング）をすることが原因で凝集体を形成し，病気の引き起こされる例が多く見つかってきた。このような病気は，タンパク質の立体構造（コンフォメーション）変化によって引き起こされるので，フォールディング病あるいはコンフォメーション病として注目されている。これらの凝集体の中には，タンパク質がアミロイド線維（フロギストン参照）と呼ばれる線維構造をつくって体内に沈着している例が多くある。アミロイド線維の沈着する疾患を特にアミロイド病あるいはアミロイドーシスと総称する。現在，約25種類以上のアミロイド病が知られている。アルツハイマー病，透析アミロイドーシス，ALアミロイドーシスなどのほか，狂牛病やクロイツフェルト・ヤコブ病などのプリオン病もアミロイド病と考えられている。フォールディング病の研究は，当初医学の分野で進んでいたが，1990年代より，医学とタンパク質科学の両面から進展している。

（神戸大学医学部　笹原健二）

---

## 発熱効果
## （exothermic effect）

タンパク質は高温になると変性し，この現象は熱変性と呼ばれる。変性したタンパク質は一般に凝集しやすい（N ⇄ U → 凝集体，N：天然状態，U：変性状態）。温度を変化させながらタンパク質の状態変化に伴う熱の出入りを直接検出する装置として走査型熱量計が用いられる。各温度で平衡状態にあるときに測定されるシグナルは，熱容量に対応する。N ⇄ Uのように可逆的な平衡状態にあるとき，熱変性に伴う熱量を測定して，変性の熱力学量を求めることができる（このとき熱変性に伴う吸熱が観測される）。一方，凝集体が形成されるときは，昇温速度に依存した熱容量の減少が検出され，発熱が観測される。特に，規則構造もつ凝集体であるアミロイド線維（フロギストン参照）が形成されるときは，この発熱は顕著で，明確な熱容量の昇温速度依存性が検出される（発熱効果）。アミロイド線維形成に伴う発熱効果の熱力学的解析は，線維形成機構の解明に対して有力な手法であり，報告例が少ないことから今後の研究課題である。

（神戸大学医学部　笹原健二）

# フロギストン

## Li 複合酸化物
## （Lithium complex oxide）

Li 複合酸化物は$Li_2O$と他の金属酸化物から成る複合酸化物であり，高温下で$CO_2$のみを選択的に吸収・固定化する事ができ，逆に吸収した$CO_2$を放出する事も可能な物質であると知られている。また，強アルカリ性物質ではない。その$CO_2$吸収機構は，簡略化して言えば，その結晶構造中の$Li_2O$部分が$CO_2$と反応し，その結果固体の$Li_2CO_3$が生成する反応によっている。同時にその$CO_2$吸収反応が温度に対して可逆的であるため，Li 複合酸化物は，$CO_2$吸収・放出の繰り返し利用にも適する事がわかっている。最初に見出されたLi 複合酸化物は$Li_2ZrO_3$であるが，$Li_2ZrO_3$は，1 gあたりの$CO_2$吸収量が小さく，同時に$CO_2$吸収速度が非常に遅いという欠点があるため，応用への期待は小さかった。その後見いだされた$Li_4SiO_4$については，その$CO_2$吸収特性（1 gあたりの$CO_2$吸収量及び$CO_2$吸収の反応速度）が$Li_2ZrO_3$の$CO_2$吸収特性を大きく上回っており，さらに$CO_2$の吸収・放出のサイクル数が非常に大きく，繰り返し利用の面でも優れている事が明らかにされている。$Li_4SiO_4$の後，$Li_4TiO_4$，$LiFeO_2$，$Li_2CuO_2$などが見出され，$CO_2$吸収特性とその応用が研究されつつあるが，問題点としてLiのコストが高いという点があげられる。このため，Li 複合酸化物は繰り返し利用される事が念頭に置かれている。最も期待される応用分野としては，高温での$CO_2$吸収過程があげられる。一例として，メタンなどの炭化水素の水蒸気改質反応により高温で生成する$H_2$と$CO_2$の混合物から$CO_2$のみを吸収・固定化し，$H_2$のみをガスタービンに送るシステムでの応用が期待されている。

（中央大学理工学部　大石克嘉）

## $CO_2$の貯蔵
## （$CO_2$ Storage）

地球温暖化防止の観点から，化石燃料の燃焼などで生じた$CO_2$の回収・貯蔵技術の確立が急がれている。最も単純な方法として，$CO_2$を圧縮液化してボンベ等に貯蔵する方法があるが，圧縮に大きなエネルギーが必要であり，常圧では気体に戻るため一時的な貯蔵に限定される。また，ゼオライトなど分子中に細孔構造を持つ物質を用いる物理吸着法も行われているが，$CO_2$選択性が低い，常圧では吸収速度が遅いなどの問題がある。これらに対し，$CO_2$と化学反応する物質（$CO_2$吸収材）を利用した化学吸着法は，$CO_2$選択性が高い，常圧でも吸収速度が速く吸収量が多い，温度制御により$CO_2$の吸収・脱着が可能，吸収した$CO_2$の安定保持など他の方法にはない特徴を持っている。$CO_2$吸収材としては，酸化カルシウムやリチウム系複合酸化物などの固体物質，モノエタノールアミンや炭酸カリウムなどの水溶液の利用が検討されている。

（中央大学理工学部　小林亮太）