

フロギストン

上部臨界温度 (UCST), 下部臨界温度 (LCST) UCST (upper critical solution temperature), LCST (lower critical solution temperature)

多成分からなる液体の中には、温度によって可逆的に混合・分離の相転移を生じるものがある。ここでは簡便にするために A, B, 2 成分系を考える。温度を高くすることで A, B は混合し 1 相を形成するような系は、温度-濃度相図上に上に凸の相転移曲線が描ける。相転移温度よりも低い温度では、系は A を多く含む相と B を多く含む相の 2 相に分離している。相転移曲線の極大点を臨界点といい、このときの温度を上部臨界温度 (UCST) という。UCST 以上の温度では、全濃度領域で A, B は混合する。

一方、温度を下げることで混合するような系もある。この場合、相図上には下に凸の相転移曲線が描ける。曲線の極小値が臨界点で、このときの温度を下部臨界温度 (LCST) という。LCST よりも低い温度では全濃度領域で混合し、1 相を形成する。
(千葉大学 二田 郁子)

オン単体の H₂O に対する効果についても評価が可能である。
(千葉大学 二田 郁子)

水和作用中心 hydration center

Hydration center は、微分的熱力学から定義する、希薄水溶液 (Mixing Scheme I) 中の溶質の H₂O に対する効果による分類の一つである。これによると疎水性は、溶質の水和と、それによるバルク H₂O の水素結合確率を低下させる物質として理解される。一方親水性は、溶質が H₂O と直接水素結合することにより、バルク H₂O の持つ特有のゆらぎを減少させる。

Mixing Scheme I において NaCl は完全にイオン解離し、Na⁺や Cl⁻はそれぞれが孤立して存在している。これらのイオンは H₂O と直接水素結合をし、水和殻を形成する。しかし、水和殻の外側のバルク H₂O にはどのような影響も及ぼさない。このような H₂O との相互作用を示す物質を“hydration center”と定義する。これまでに報告されてきた hydration center には、Na⁺, Cl⁻, F⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, ギ酸がある。
(千葉大学 二田 郁子)

1P-プロビング法 1P-probing method

{T, p, n_i} 変数系では、全ての熱力学量は Gibbs エネルギーの変数による微分で表現され、その次数が高いほど詳細な情報を含んでいる。3 次微分量である H_{ii}^E は、溶液中の溶質 i 同士のエンタルピーから見た相互作用をあらわす。溶質が孤立し、また溶質が塩である場合イオンは完全解離して、分散するような希薄水溶液を考える。溶質間の相互作用はバルク H₂O の水素結合ネットワークを介して行われ、H₂O に対する異種類の溶質の寄与は additive であることがわかっている。このとき H_{ii}^E はバルク H₂O の状態を反映し、濃度に依存したパターンに溶質の個性が反映される。1P-probing 法は 1-propanol (1P) の H_{1P1P}^E をプローブとする。目的試料を添加した 3 成分系において、試料の水に対する効果によりバルク H₂O の状態が変化する。試料の性質に依存した H_{1P1P}^E パターンの変化から試料の H₂O に対する効果を評価する手法である。

溶質の水に対する効果に基づき疎水性/親水性を定義し、その程度を定量化する。さらに両親媒性について疎水性と親水性の寄与を持ち合わせたものとしてそれぞれの寄与を定量化できる。疎水性、親水性それぞれを軸にとり、H₂O を原点とした 2 次元平面上に試料の性質を表現できる。また、本手法では塩の結果は構成イオンの足し合わせとなるため、Na⁺と Cl⁻をカウンターイオンとして用いることで

PIEDA pair interaction energy decomposition analysis

エネルギー分割法 (energy decomposition analysis; EDA) は、分子間相互間相互作用エネルギーの大きさのみに注目するだけでなく、分子間相互作用の詳細を議論できる様々な方法が提案されている。パッケージの中に摂動法が組みこまれ、エネルギー分割が可能な商用計算プログラムもある。フリーのもの一つに、北浦-Fedorov が開発したもので、北浦-諸熊の EDA を FMO に適用し、非結合相互作用を評価する PIEDA (pair interaction energy decomposition analysis) がある。PIEDA では相互作用を静電相互作用エネルギー、交換反発エネルギー、電荷移動相互作用エネルギー、分散力の 4 種類に分割し、詳細に議論することが可能である。
(近畿大学 藤澤 雅夫)

基底関数 basis function

分子軌道法は非経験的分子軌道法と半経験的分子軌道法に大きく分かれるが、非経験的分子軌道法といっても種々

の近似が既に含まれている上に、実際の計算時には基底関数を展開する上での近似がある。原子分子の分子軌道は、分子を構成する原子の原子軌道の一次結合で表す LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 近似が主流である。波動関数は本来 Slater 型の原子軌道の線形結合として用いられるべきであるが、Slater 型では 2 原子積分項を計算するのに多くの時間を要する。この 2 原子積分項の計算は Gauss 関数を用いことによって時間短縮が可能になる。一部に、Slater 型を採用している分子軌道計算プログラムもあるが、大半に基底関数としては、Gauss 型軌道関数 (GTO) の一次結合が使われている。LCAO 近似の中で最も単純なものを最小基底関数と呼び、STO-3G などがある。原子殻二倍基底関数系のひとつである 6-31G は、内殻軌道を 6 個の原始 Gauss 関数として、原子価軌道を内側と外側とでそれぞれ 3 個の短縮 Gauss 関数と 1 個の原始 Gauss 関数を割り当てるものである。他に価電子軌道を 3 つに分けた 6-311G がある。さらに分極した d 軌道を表現するために用いられる 6-31G(d)、アニオンやカチオンを表現するためには 6-31+G*などの diffuse Gauss 関数がある。合計の基底関数の数が増やせば精密な計算になるが、より多くのコンピュータリソースが必要になる。(近畿大学 藤澤 雅夫)

TIP3P, TIP4P が用いられ、溶媒分子一つ一つの個性がある程度反映される。それに対して、従来の分子軌道法では溶媒分子全体を誘電率一定の連続体として取り扱う連続誘電体モデルが良く使われてきた。その一つがミネソタ大学のグループが開発した溶媒和モデルであり、SM5.42, SM 5.43, SM 6, SM 8・・SM 12 と改良が進められている。連続誘電体を用いた溶媒和自由エネルギー計算において一般化されたボルン近似を用いている。連続誘電体モデルとして最もよく使われている PCM モデルと異なり、数百の溶媒に対して良い溶媒和自由エネルギーで与えるようにパラメータ化したものであり、実験値をよく再現できることが知られている。(近畿大学 藤澤 雅夫)

分散力 dispersion force

分子間に働く力の中で最も弱いものが分散力である。ファンデルワールス力には配向力、誘起力、分散力があるが、ファンデルワールス力による相互作用のなかでも分散力が最も重要である。永久双極子モーメントを持たない無極性分子同士でも、電子分布の時間的な揺らぎによって瞬間的に双極子が生じることによって、隣り合う分子に誘起双極子が生じ、それによって引力が発生する。この相互作用のポテンシャルエネルギーは、距離の 6 乗に逆比例する。力が到達する距離は非常に短い。2 分子間にはたらく分散力は弱い、これらが集まればかなり大きな分子集合体を形成することができ、生体内でも重要である。分子軌道法で以前最も使われていたハートリーフォック法では分散力を評価することができず、最低でも MP2 を代表とする MPn 摂動法が必要とされていたが、密度汎関数法 (DFT) でも分散力を評価できる関数が開発されつつある。(近畿大学 藤澤 雅夫)

SM5.43. SM8

計算化学における溶媒の取り扱い方として、分子動力学計算では例えば水のモデルとしては SPC/E, SPC, TIPS,

木質系バイオマス woody biomass

平成 14 年に新エネルギーの利用等の促進に関する特別措置法施行令の一部が改正されて以来“バイオマス”はエネルギー源としての生物資源を指す用語として使われることが多くなった。“木質系バイオマス”には、このうちの建築発生木材等の廃棄物系バイオマス、除伐材・間伐材、木くず・おが屑等の未利用バイオマス、低質広葉樹林や笹・竹等の資源作物がある。セルロース、ヘミセルロース、リグニン等の多糖類が多く含まれる。微量成分としては Ca, K, P, Mg, Si などの金属元素及びテルペンが含まれる。エネルギー源としては木質バイオマス発電も増加しているが、成分の特長を活かした新たな利用法が待たれている。(神奈川大学 西本 右子)

ウッドセラミックス woodceramics

青森県工業試験場 (現在の青森県産業技術センター) において開発された木材と樹脂を原料とする多孔質炭素材料である。おが屑等にフェノール樹脂をしみ込ませて加工後、無酸素条件下で焼成してつくられる。木炭由来の非晶質炭素とフェノール樹脂由来のガラス状炭素を併せ持つ複合材料であり、リンゴ搾汁残さや鶏糞、建築廃材、オカラなど様々なバイオマス資源を原料とすることができる。電磁波吸収体、遠赤外線発熱体、温度・湿度センサーとして実用化されており、脱臭剤や VOC 吸着材、蓄熱材、分子ふるいやダイヤモンド材料として有効であると期待されている。原料と焼成温度を変えることで熱安定性や力学特性、電磁気特性などの様々な特性を持たせることが可能である。(神奈川大学 西本 右子)

EGA (evolved gas analysis)

熱分析手法の一つである発生気体分析法のことで、オンラインで TG と他の分析計を連結したハイフォネーテッドテクニックである。TG では質量の変化が得られるが、揮発性生物を質量分析計 (MS) や赤外分光光度計 (IR) ガスクロマトグラフィー (GC) に導入して測定することで、定性・定量分析が可能になる。ポリマー・医薬品・化学品分野、環境分析や鑑識の分野等で広く用いられている。TG-MS や TG-IR では発生気体を効率よく MS や IR に導入するためにインターフェース部に各社様々な工夫が施されている。TG-GC-MS では発生気体をガス捕集管に採取後 GC で分離し、MS で単一成分のスペクトルを得る方法で、多くは熱分解 GC やヘッドスペース GC 法等とあわせて用いられる。(神奈川大学 西本 右子)

プロセスシミュレータ process simulator

プロセスシミュレータは化学プラントの化学プロセス設計用ツールである。最近のプロセスシミュレータは化学プラントを構成する機器の概略設計も可能となっている。化学プロセスの物質収支およびエネルギー収支を主に計算する。そのためには、化学プロセスで対象とする全物質の物性値が必要になるが、プロセスシミュレータには「物性データベース」が内蔵されていて、利用者は必要に応じて成分と推算式を指定する。物性推算・物質収支計算・エネルギー収支計算を一貫して行う。必要な情報をプロセスシミュレータに与えるのみで、結果が容易に得られるため、計算方法を詳しく知らなくとも利用できる。例えば、蒸留塔の理論段数計算には高度の知識と理解が必要であるが、蒸留塔の段数・原料・留出液・缶出液・還流比・原料の熱的状态などの関連情報を入力すればよい。そのため、計算内容はブラックボックスとなり、初心者の利用には注意が必要である。大型電子計算機の時代からプロセスシミュレータは存在し、当初は買取価格が1億円以上であったが、最近ではパーソナルコンピュータ用のものが開発されていて、年間使用料で数百万円レベルのようである。

(東京理科大学 大江 修造)