

フロギストン

Tool-Narayanaswamy-Moynihan モデル Tool-Narayanaswamy-Moynihan Model

ガラス状態における緩和時間は温度のみに依存するのではなく、各時刻における構造に依存すると考えられている。Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) モデルにおいて、緩和時間は次式のように表される。

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 \exp \left[\frac{x \Delta h}{RT} + \frac{(1-x) \Delta h}{RT_f} \right]$$

τ_0 , Δh , R は、それぞれ前指数因子、活性化エネルギー、気体定数である。これらは R を除いて全てフィッティングパラメータである。 T_f は Tool らによって導入された仮想温度で、ある時刻のエンタルピーが、その温度における平衡値とどれだけ離れているかを表す量として定義されている。 x は非線形パラメータで Δh を実温度 T と仮想温度 T_f に分配する働きをする。TNM モデルにおいて計算するのは T_f の時間変化である。熱履歴 $T(t)$ を時刻 t_j における step 変化、 ΔT_j の和とみなし、Boltzmann の重ね合わせの原理を仮定すると、時刻 $t (> t_m)$ における仮想温度は、初め T_0 において平衡状態にあったとすると、

$$T_f(t) = T_0 + \sum_{j=1}^m \Delta T_j (1 - \phi(t, t_j))$$

で与えられる。ここで

$$\phi(t, t_j) = \exp \left[- \left(\int_{t_j}^t \frac{dt'}{\tau(t')} \right)^\beta \right]$$

である。指数関数の肩は、換算時間と呼ばれる量で、Narayanaswamy らによって導入された。ガラス転移温度近傍においては、液体の比熱 C_p^0 とガラスの比熱 C_p^∞ で規格した比熱 $C_p^N \equiv (C_p - C_p^\infty) / (C_p^0 - C_p^\infty)$ と仮想温度の温度微分が等しいことを用いて、計算した dT_f/dT を実験より得られた C_p^N の値と比較するのが、TNM モデルを用いた解析である。(京都大学 阪辻 和希)

Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos モデル Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos Model

Kovacs, Aklonis, Hutchinson, Ramos らは、ガラス状態における緩和時間を次式のように記述した。

$$\tau(T, \delta) = \tau(T_r, \delta) \exp \left[-\theta(T - T_r) - \frac{(1-x)\theta\delta}{C_p^0 - C_p^\infty} \right]$$

これが KAHR 式と呼ばれる式である。ここで T_f はガラス転移温度 T_g 近くの参照温度であり、 δ はエンタルピーの平衡値からのずれで、 $\delta(t) = H(t) - H(\infty) = (C_p^0 - C_p^\infty)(T_f(t) - T)$ で与えられる。ただし、 $H(\infty)$ は $t \rightarrow \infty$ の極限におけるエンタルピー (すなわち平衡値)、 T_f は TNM モデルの T_f と同じ量で、エンタルピーの平衡値からのずれ δ により上式で決められる仮想温度である。 θ は温度の逆数の次元で表した活性化エネルギー ($\theta \approx \frac{\Delta h}{RT_g^2}$)、 x は緩和時間に対する温度 (T) と構造 (δ) の相対的な寄与を決定するパ

ラメータである。つまり、 $x=1$ であれば緩和時間は実温度のみに依存し、 $x=0$ のときはその瞬間の構造のみに依存する。KAHR モデルは、本質的には上述の TNM モデルと等価なモデルである。TNM モデルが T_f の時間発展を計算するモデルであったのに対し、KAHR モデルは、 δ の時間発展を計算する。KAHR モデルにおいて非指数関数性は、緩和関数を有限個の指数関数の和として表すこと、すなわち、 $\phi(t) = \sum_i g_i \exp \left[-\frac{t}{\tau_i(T, \delta)} \right]$ として表されている。ここで、 τ_i は上述の KAHR 式によって定義される緩和時間である。係数 g_i は、平衡からのトータルなずれ δ を、それぞれの τ_i に対応する要素 δ_i に分配する因子であり、平衡からのずれ τ_i と緩和時間 δ_i は、 $\frac{d\delta_i}{dt} = -\delta_i / \tau_i(T, \delta)$ の関係がある。

ただし、 $\delta = \sum_i g_i \delta_i$ 、 $\sum_i g_i = 1$ である。上の微分方程式を解いて δ_i を計算し δ を求める。こうして得られた δ より比熱を計算し、実験値と比較するのが KAHR モデルを用いた解析である。(京都大学 阪辻 和希)

澱粉の融解 melting of starch

澱粉はアミロース、アミロペクチン、その他微量成分 (脂質、リン酸など) から構成される。主成分はアミロペクチン (グルコースの房状高分子) である。アミロペクチンは結晶質 (ダブルヘリックス) 部分と非晶質 (アモルファス) 部分とから構成される。澱粉を加熱すると、ある温度でアミロペクチンの結晶質部分が融解し、ラバー状態の非晶質となる。非晶質アミロペクチンは結晶質アミロペクチンよりも酵素の作用を受けやすいため、澱粉は融解によって消化性が向上する。(広島大学 川井 清司)

食品のガラス転移 glass transition of food

固体食品は少なくとも部分的には非晶質状態であり、加工および保存過程においてガラス転移が起こり得る。固体食品では、ガラスラバー転移が起こる温度をガラス転移温度 (T_g) と理解している。親水性成分を含む非晶質固体では水分含量の増加によって T_g が低下するため (水の可塑効果)、一定温度条件でもガラス転移は起こり得る。ガラス状態 ($T < T_g$) にある食品は、ラバー状態 ($T > T_g$) のそれと比較し、硬い食感並びに固化、コラプス (発泡や収縮)、再結晶化などに対する優れた物理安定性を示す。乾燥食品の食感や物理安定性を制御するためには、 T_g の水分含量依存性を理解することが重要である。(広島大学 川井 清司)

スピナー格子結合 spin-lattice coupling

スピナー間に働く交換相互作用は、一般的には原子間の距離に依存しないものとして考えられる。しかし、ある種の磁性体においては原子間の結合長や結合角などに依存する交換相互作用が現れ、これをスピナー格子結合と呼ぶ。このスピナー格子結合が重要な役割を果たしている最も有名な例として、スピナー 1/2 の擬一次元反強磁性体におけるスピナー・パイエルズ転移が知られている。この転移では一次元の格子点上に局在するスピナーが、格子を変形させ結合長を交互に変化させることでスピナー 1 重項を形成し、非磁性状態になる。このとき、格子歪みによる弾性エネルギーの増加に比べ、スピナー系のエネルギーの減少が大きくなるために格子が歪む。これと同様に、今回紹介した三次元反強磁性体の場合にも、スピナー格子結合により基底状態の縮退が解かれ、ユニークな物性が生じる。

(東京工業大学 気谷 卓)

フォノンモードのソフト化 phonon softening

構造相転移の前駆現象として、構造相転移に関係するフォノンモードの振動数が相転移温度より高温から減少する振る舞いのことである。似た言葉として、変位型強誘電体における構造相転移を説明する際に用いられるソフトフォノン（モード）がよく知られており、これは構造相転移の際に凍結する特定のフォノンモードを指す言葉である。ソフトフォノンは振動数が数十 cm^{-1} の値から温度低下とともに減少し相転移温度で 0 cm^{-1} となるような変化を示すが、解説記事 (Vol.44, No.4, pp.150-156) で用いたフォノンモードのソフト化は数 cm^{-1} 程度の変化であり、両者は大きく異なることに注意されたい。このフラストレート磁性体に見られるフォノンモードのソフト化は、短距離秩序のために生じたスピナー格子結合の結果であると考えられている。

(東京工業大学 気谷 卓)

bond-phonon モデル bond-phonon model

一般的なハイゼンベルグ模型を記述するハミルトニアンに、スピナー間の結合長に依存する交換相互作用と弾性エネルギーの項を組み込んだモデルであり、 $\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} [J(1 - \alpha \rho_{ij}) S_i \cdot S_j + K \rho_{ij}^2 / 2]$ と記述される。ここで、 J は磁気交換相互作用、 α はスピナー格子結合定数、 ρ_{ij} はスピナー間の結合長の変位、 K は弾性定数である。この式の右辺第一項が結合長の依存性を考慮した交換相互作用の項、第二項が弾性エネルギーの項である。系の基底状態は結合長に関して最小エネルギーのときに得られ、変位 ρ_{ij} を消去した、 $\mathcal{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} [S_i \cdot S_j - b(S_i \cdot S_j)^2]$ が実際の計算に用いられる。ここで、 $b = J\alpha^2 / 2K$ はスピナー格子結合の強さを表す無次元パラメーターと考えられ、それゆえスピナー格子結合は双 2 次の相互作用として記述される。このモデルは格子振

動の影響は無視しているが、単純で扱いやすいため様々なフラストレート磁性体の研究に用いられている。

(東京工業大学 気谷 卓)

高温高圧フロー型熱量計 flow mixing calorimeter for high temperature and pressure

高温高圧の流体試料を一定流速で熱量計に導入し、混合熱や反応熱を測定する装置であり、主要構成部分は 2 台の高圧定流速ポンプ、背圧調整弁、及び恒温槽とその中に取り付けられた混合セルと熱出力検出装置の五つの部分からなっている。2 種類の流体試料はそれぞれのポンプから押し出され、混合セルで混合されたのち、背圧調整弁を通過して排出される。試料は背圧調整弁によって安定した高圧に保たれる。それぞれのポンプの流速を変えることで、混合組成を変えながら連続的に測定できることがフロー型熱量計の長所である。一般に使用されている熱量計は双子型であり、混合セルと全く同型の参照セルが取り付けられている。それぞれのセルに取り付けられているサーモモジュールを差動的に接続し、そこから熱出力を検出しているため、恒温槽の温度揺らぎなどの外部要因に由来する出力はほとんど相殺され、混合による熱出力だけを精度良く検出することができる。

(名城大学 方 国松)

二成分混合系の臨界軌跡 critical locus of binary mixture

気液二相が共存している状態を保ったまま温度と圧力を上げていくと、二相の状態は次第に近づいていき、ある温度と圧力で全く区別ができなくなる。この状態を気液平衡における臨界点という。一成分系では、互いに相平衡にある気相と液相の密度が臨界点に近づくにつれて近づき、臨界点で等しくなる。多成分流体では、気液共存している各相の組成も異なり、密度だけでなく両相の組成も臨界点で等しくなる。臨界点より高温、高圧の領域を超臨界域といい、超臨界域の臨界点近傍では、一成分系では密度揺らぎが極めて大きくなり、多成分系では密度揺らぎだけでなく、組成揺らぎも極めて大きくなる。そして、臨界点では、一成分系では密度揺らぎが発散し、多成分系では組成揺らぎが発散する。多成分流体の臨界点は組成によって異なる。組成変化に伴う臨界点の変化を p - T 面上に表した曲線を臨界軌跡という。二成分系の臨界軌跡の形状は両成分の臨界点の p - T 面上での配置と密接な関係がある。臨界圧力がほぼ等しく、臨界温度が異なる場合には、臨界軌跡は両成分の臨界点を結んだ直線上で高圧側に凸の曲線となり、臨界圧力が異なり、臨界温度がほぼ等しい場合には、両成分の臨界点を結んだ直線より低温側に凹の曲線となる。両成分の臨界点を結んだ直線が斜めの場合には、S 字型の曲線が出現する。 p - T 面上での幾何学的な考察からこの三つのパターンの間には密接な関係があることは塚本らによって示されているが、なぜそのようなものかということについてはまだ十分解明されていない。

(名城大学 方 国松)

てこの法則 (二成分系相図) lever rule (phase diagram in the binary system)

相図の2相共存域におけるそれぞれの相の量の割合を評価する方法である。例として気液平衡について考えてみる。圧力(温度)–組成図で液相線と気相線間の状態は安定に存在することはできず、液相と気相の共存状態になる。共存する液相と気相の組成をそれぞれ結んだ曲線が液相線と気相線である。系全体の成分Aの物質量は液相と気相での成分Aの物質量の和と等しいため、つねに次の関係が成り立つ。

$$(n_L + n_G)z_A = n_L x_A + n_G y_A$$

ここで、 n_L は液相の物質質量、 n_G は気相の物質質量、 z_A は系全体の成分Aのモル分率、 x_A は液相での成分Aのモル分率、 y_A は気相での成分Aのモル分率である。この式を変形すると

$$n_L/n_G = (z_A - y_A)/(x_A - z_A)$$

が得られる。この関係式はてこの法則と呼ばれる。てこの法則は気液平衡に限らず、二成分系で二つの相が共存する場合に一般的に成立する。一定の温度と圧力では x_A と y_A が定数なので、共存する液相と気相の物質量の比は系全体のモル分率だけに依存する。(名城大学 方 国松)

ハイスループットスクリーニング high-throughput screening (HTS)

難治性疾患に対する新規の低分子薬剤を開発するために、大規模な低分子化合物ライブラリーからヒット、リード化合物を得る目的で主に実施されるスクリーニングである。数十万から数百万化合物を、1日で少なくとも数千、多い場合は数万種類も探索する。そのため処理能力の高いスクリーニング法を用いることが必須となり、ロボット化することも必要とされる。この処理能力をスループット性とよぶ。しかしスループット性とヒットの正確度は相反することが多く、スループット性の高いスクリーニングは擬陽性が出やすい。そのため異なるアッセイ系での二次、三次スクリーニングを準備することが重要となる。ヒット化合物の同定までには1から1.5年ほどの期間を要する。HTSからのヒットとしては μM レベルの化合物が得られる場合が多い。(東京大学 長門石 暁)

フラグメントスクリーニング fragment screening

HTSではヒット・リード化合物を得ることができない、または既存の化合物ライブラリーには含まれていない母骨格構造を有するヒット化合物を得る目的で主に実施されるスクリーニングである。フラグメントライブラリーに含まれている化合物は、Rule of Three (分子量 < 300 Da, clogP < 3, 水素結合ドナー数 < 3, 水素結合アクセプター数 < 3 など) と呼ばれる化合物の物性条件を満たしたもので構成されていることが多い。フラグメント化合物は比較的シンプルな化学構造をしているため、タンパク質に対する結合親

和性は低い。したがってフラグメントライブラリーを用いたアッセイ系では化合物が比較的高濃度条件となっており、高感度な評価系も必要とされる。フラグメントライブラリーは、比較的水溶性の高い化合物を揃えていることになっているものの、このように高濃度条件を必要とするため、不溶化も起こしやすい。主に数千化合物で探索する。ヒット化合物の同定までには数ヶ月から半年ほどの期間を要し、サブ mM レベルのヒット化合物が得られる。

(東京大学 長門石 暁)

構造活性相関評価 structure-activity relationship analysis (SAR)

化合物の化学構造とその薬理活性(活性、特異性、細胞透過性など)に相関関係を見出しながら、化学構造を最適化する評価方法。HTSで得られてきた化合物の多くは、活性が比較的弱く、特異性も高くない。さらには細胞内への透過性も低いことが多い。そのため、化合物の最適化を行うことが必要不可欠になる。このSARによって有効な化合物(リード化合物、シード化合物)をデザインしてゆく。評価するための構造は多様であるほど有効であり、数十個から多い場合は数百個にのぼることもある。

(東京大学 長門石 暁)