

フロギストン

構造形成イオンと構造破壊イオン structural making and breaking ions

溶液中で電離したイオンは、多くの場合、周囲のいくつかの溶媒分子に取り囲まれ、溶媒和イオンとして存在する。溶媒和では、イオン-溶媒相互作用の結果、イオン周囲で溶媒の構造的配列が形成される場合と、溶媒の構造が破壊される場合が起こりうる。比較的イオン半径が小さく電荷密度が大きい Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} などのカチオンは、水と強く溶媒和（水和）し、その周囲で構造を形成するため、構造形成イオンと呼ばれることがある。一方、比較的かさ高く電荷密度が小さい ClO_4^- , PF_6^- などのアニオンは、水との相互作用が弱く、溶媒分子間の水素結合構造を破壊するため、構造破壊イオンと呼ばれることがある。イオンと溶媒の相互作用の強さや性質は、溶質と溶媒の組合せや溶液濃度によって変化するため、溶液中のイオンが溶媒に対して構造破壊あるいは構造形成のいずれの効果を及ぼすかということは、単純には決まらない。いくつかの例外を除いて、アルコールなどの非水溶媒は、水よりも無機塩などの電解質を溶解しにくく、水和に比べて非水溶媒中の溶媒和に関する知見は依然少ない。

(鳴門教育大学 寺島 幸生)

水素結合の2状態モデル two-state model for hydrogen-bonds

水の水素結合構造を説明する代表的なモデルとして、4以下のいずれかの整数個の水素結合もつ水分子が混在すると考える「混合 (mixture) モデル」や、水素結合 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ の歪み度合いに応じて結合の強度が連続的に変化すると捉える「連続体 (continuum) モデル」などがある。混合モデルをさらに単純化して、水分子が水素結合しているか/していないか、あるいは水素結合が強い/弱いかの2状態で捉えるモデルが「2状態モデル」である。2状態モデルは、水溶液やアルコール溶液などの水素結合構造を簡単に説明するモデルとしてしばしば用いられる。水溶液やアルコール溶液の-OH伸縮振動スペクトルは、温度や組成の変化によって水素結合が形成、強化されると低波数側へ、逆に水素結合が切断、弱化されると高波数側へそれぞれシフトする。温度や組成に依らず一定のスペクトル強度を示す点 isosbestic point (ラマン散乱では等散乱点、赤外吸収では等吸収点) が現れる場合には、近似的に2状態間で平衡が成立し、その溶液の水素結合構造の温度変化や組成変化は、概ね2状態モデルで説明できる。

(鳴門教育大学 寺島 幸生)

熱力学的フラジリティと動的フラジリティ thermodynamic and kinetic fragility

フラジリティとは、液体の動力学の非 Arrhenius 性を定式化するために導入された概念であり、その代表的な指標として、 T_g で規格化した緩和時間や粘度の Arrhenius プロットにおける T_g での傾きとして定義されるフラジリティ指数 m がよく知られている。主に誘電緩和や粘度の測定から決定される m が「動的フラジリティ (kinetic fragility)」と呼ばれるのに対し、ガラス転移温度 T_g におけるガラスと液体の熱容量差 $\Delta C_p = C_p^{\text{liquid}} - C_p^{\text{glass}}$ や両値の比 $C_p^{\text{liquid}}/C_p^{\text{glass}}$ 、結晶と液体の熱容量比 $C_p^{\text{liquid}}/C_p^{\text{crystal}}$ 、そして ΔC_p を融解エントロピー $\Delta_m S$ で規格化した $\Delta C_p/\Delta_m S$ など、熱測定から得られる各指標が、「熱力学的フラジリティ」として提案されている。熱力学的、動的両フラジリティの関係式として、多くの低分子性物質において経験的に成り立つ $m = 40\Delta C_p/\Delta_m S$ が提唱されているが、例外もいくつか報告されており、両フラジリティの物理的起源とその関係性は完全には解明されていない。

(鳴門教育大学 寺島 幸生)

ゼーベック係数 Seebeck coefficient

熱起電力の大きさを表す係数であり、実験的には材料に設けられた2つの電極間の温度差 ΔT とそこに生じる電位差 ΔV を用いて、 $\alpha = -\Delta V/\Delta T$ と定義される。また、物質内部での電場 E と温度勾配 ∇T を用いると、 $\alpha = E/\nabla T$ となる。

(奈良先端科学技術大学院大学 中村 雅一, 小島 広孝)

パワーファクター power factor

熱電材料の性能指標の一つであり、ある温度差を与えたときに取り出せる電力の最大値の指標となる。ゼーベック係数 α および導電率 (電気伝導率) σ を用いて、 $P = \alpha^2 \sigma$ で表される。エネルギー変換効率の指標である無次元性能指数 ($ZT = PT/\kappa$, T は絶対温度, κ は熱伝導率) とともに、熱電材料の評価によく用いられる。

(奈良先端科学技術大学院大学 中村 雅一, 小島 広孝)

バンド伝導とホッピング伝導 band transport vs hopping transport

固体の電気伝導において、電子を輸送するエネルギー準位の軌道のサイト間重なりが大きい極限では、自由電子を基本として格子ポテンシャルを取り入れるバンド理論が良い近似となる。このときの電子の運動は、属するエネルギーバンドのエネルギー-波数分散曲線によって決まる有効質

量と、格子や不純物などとの衝突によって運動エネルギーを失う頻度を表す散乱緩和時間とで表される。このような電気伝導をバンド伝導と呼ぶ。一般的に、低温になるほど散乱頻度が減少するためにキャリア移動度が増加する。

一方、軌道の重なりが小さいほうの極限では、電子は各サイトに局在する時間が長く、電気伝導は隣接するサイト間を熱的励起あるいは量子トンネル効果によって確率的に飛び回る過程を考える。このような電気伝導をホッピング伝導と呼ぶ。一般的に、バンド伝導と比較してキャリア移動度が小さく、低温になるほど移動度が減少することが多い。無機金属/半導体の場合、単結晶ではバンド伝導が主体的であるのに対し、構造乱れの大きいアモルファス固体や、結晶中でも局在性の高い不純物準位などを通じた電気伝導ではホッピング伝導的になる。有機導体/半導体の場合、ホッピング伝導と見なせる場合が多いが、キャリア移動度の大きい一部の単結晶では、バンド伝導とホッピング伝導の中間的な性質を示す。

(奈良先端科学技術大学院大学 中村 雅一, 小島 広孝)

とをベシクルと言う。リポソームとも言う。小胞体全体の形態が球形、すなわち球状ベシクルの場合、分子会合体自体は球殻に相当するため、ベシクル内部(球殻内部)にも水を含むことになる。ベシクルは、しばしばその構造的特徴から分類され、一枚の二重膜からなる直径数十 nm 程度のベシクルを SUV (small unilamellar vesicle: 小さな一枚膜ベシクル)、直径 100 nm 以上では LUV (large unilamellar vesicle: 大きな一枚膜ベシクル)、さらに直径が μm オーダーになると GUV (giant unilamellar vesicle: 巨大な一枚膜ベシクル) と呼ばれる。また玉葱のように、二重膜が幾重にも積層した大きなベシクルは MLV (multilamellar vesicle: 多重膜ベシクル) という。ただしこれらの分類において、大きさに関して厳密な定義はない。リン脂質はベシクルを形成する代表的な両親媒性分子の一つであるが、その他にも、炭化水素鎖を二本有する界面活性剤(例えば臭化ジオクタデシルジメチルアンモニウム)や陽イオン性界面活性剤と陰イオン性界面活性剤のペアから構成される界面活性剤塩(カチオン-アニオン界面活性剤)もまたベシクルを形成することが知られている。

(徳島大学 玉井 伸岳)

リン脂質二重膜 phospholipid bilayer membrane

細胞膜は、膜タンパク質やリン脂質、ステロールといったさまざまな生体(高)分子から構成される複雑な分子集合体であるが、その基本構造はリン脂質が水性環境下で自己会合することにより形成される厚さ 5 nm 程度の二重膜である。リン脂質二分子膜とも言う。基本的にリン脂質は、分子内に一つの親水性の極性頭部基(ホスファチジルコリン基やホスファチジエタノールアミン基など)と比較的長鎖の疎水性炭化水素鎖(パルミトイル鎖やステアロイル鎖など)を二本持つ典型的な両親媒性分子である。そのため水中に分散させると、疎水性炭化水素鎖と周囲の水分子との接触を最小限にするように、極性頭部基を外側に、疎水性炭化水素鎖を内側に向けた二重層構造のシート状分子会合体を形成する。これがリン脂質二重膜である。リン脂質が形成する会合体は必ずしも二重膜構造を有するわけではなく、不飽和結合を含む二本の炭化水素鎖を有するある種のリン脂質は、逆ヘキサゴナル構造と呼ばれる非二重層構造の会合体を形成する。また、一つの極性頭部基と一本の炭化水素鎖からなる一般的な界面活性剤の場合、ミセルと呼ばれる単分子層球状粒子の会合体を形成する。一般的に、このような形成される会合体形状の違いは、会合体内部での分子充填に対する両親媒性分子の幾何学的特徴(充填パラメータ)によりうまく説明される。

(徳島大学 玉井 伸岳)

ベシクル vesicle

両親媒性分子が水中で形成する二重層構造を有する有限の大きさのシート状分子会合体が、疎水性部位の露出した境界面を無くすように閉じて形成された二重膜小胞体のこ

CD スペクトル circular dichroism spectrum

光学活性物質が円偏光を吸収する際に、右円偏光と左円偏光の吸光度が異なる現象を円偏光二色性、あるいは円二色性 circular dichroism という。単に CD と言われることも多い。その波長依存性が CD スペクトルである。タンパク質分子の溶液では、その二次構造である α -ヘリックス、 β -シートが紫外部で特徴的な CD スペクトルを示し、スペクトルから二次構造の含有率が推定できる。タンパク質の変性の指標としてしばしば用いられる。

(三重大学 田中 晶善)

^1H - ^{15}N HSQC スペクトル heteronuclear single quantum coherence

^1H - ^{15}N HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) は高分解能二次元 NMR の一つで、タンパク質分子の高次構造の解析に頻用される。タンパク質分子の場合、主鎖アミド基および側鎖アミノ基の H-N に由来するスペクトルが得られる。このシグナルは周辺領域の環境やその変化に敏感であり、タンパク質分子のゆらぎやコンフォメーション変化をアミノ酸残基あるいは原子レベルで調べることができる。

(三重大学 田中 晶善)