フロギストン

スピンの流 spin current

電流が流れることなくスピン角運動量(磁気モーメント)のみが流れている状態をスピン流と呼ぶ。保存流である電流とは異なり、スピン角運動量は格子系などに散逸してしまうため、スピン流はある時間、ある距離で消失する非保存流である。しかし、スピン緩和が十分無視できる長さスケールにおいては、スピン流を近似的に保存流として扱うことができる。現代のナノテクノロジーや薄膜作製技術をもってすればスピン流の効果が顕在化する薄膜素子やナノ構造を作製することは容易であり、21世紀に入ってからスピン流の物理的理解やその生成・検出・制御手法の開拓が急速に進展した。スピン流の概念の確立に伴い、スピン流と電流の変換現象であるスピンホール効果や、熱流によるスピン流生成現象であるスピンゼーベック効果など数々の物理現象が発見された。スピン流はスピン角運動量を持つ伝導キャリアによって担われ、主に伝導電子やマグノン(スピン波)によって駆動されるスピン流現象が研究されてきた。スピン流を用いれば磁場を印加することなく磁性体の磁化を反転させることができるため、スピン流は次世代磁気メモリの駆動原理としても期待されている。(物質・材料研究機構 内田 健一)

スピンのカロリトロニクス spin caloritronics

スピン流に関する基礎研究の一環として、スピントロニクスに熱効果を取り込んだ融合分野「スピンのカロリトロニクス」が誕生した。スピンのカロリトロニクス分野の発端は、金属系磁気ヘテロ構造におけるスピン・電荷・熱相互作用に関する非平衡熱力学を構築した Johnson, Silsbee による 1987 年の理論研究にまで遡るが、「Spin caloritronics」という単語は 2007 年の Hatami らの理論論文によって初めて使用された。その後、2008 年にスピンゼーベック効果を実験的に観測されたことを契機に、スピンのカロリトロニクスは瞬く間に世界中で研究される学際領域へと成長した。スピンゼーベック効果の相反現象、すなわちスピン流から熱流が生成される現象がスピンペルチェ効果である。スピンゼーベック効果やスピンペルチェ効果以外にも、スピンのカロリトロニクス分野では毎年のようにスピン流-熱流-電流相互作用がもたらす新しい物理現象が発見されている。熱計測・解析技術の発展により、熱流を出力とするスピンのカロリトロニクス現象の物理・機能性の開拓が近年になって急速に進展している。

(物質・材料研究機構 内田 健一)

脂質ナノディスク lipid nanodisc

脂質ナノディスクは、脂質二分子膜構造を有する最小の分子集合体である。脂質ナノディスクの形成手法はこれまでに

いくつか開発されており、疎水鎖長の異なるリン脂質の混合によって形成されるバイセル、膜骨格タンパク質(MSP)と脂質膜の複合化、両親媒性ポリマーによる膜の断片化などが知られている。脂質ナノディスクは、従来広く使われてきたモデル膜系であるリポソームと比較して均一な分子集合体が得やすく、水溶液中での分散安定性が高いといった特徴を有する。また、脂質ナノディスクの直径は数十ナノメートルと小さいため、各種の分光学的測定において、バックグラウンドノイズを低減できるといったメリットも有する。これらの特徴を生かして、膜タンパク質の再構成プラットフォームとしての利用、ドラッグキャリアとして脂質ナノディスクの応用が行われてきた。(奈良先端科学技術大学院大学 安原 主馬)

バイセル bicelle

バイセル(Bilayered-Micelle)は、疎水鎖長の大きく異なる2種類のリン脂質や、界面活性剤の混合によって水中で形成される直径数十ナノメートルのディスク状分子集合体である。バイセルを形成する脂質の組成として、1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphorylcholine (DMPC) と 1,2-dihexanoyl-sn-glycero-3-phosphorylcholine (DHPC) の混合系が一般的に知られており、長鎖リン脂質である DMPC がバイセルの平面部分を構成し、短鎖リン脂質の DHPC は縁取り部分を形成する。DHPC 以外にも、PEG 修飾リン脂質やコール酸誘導体の界面活性剤を長鎖リン脂質と組み合わせることでバイセルが形成できることも知られている。バイセルは構成分子の組成比によって決定されるサイズに依存した磁場応答性を有する。大きなバイセルは外部磁場に沿って配向する一方で、小型のバイセルは水溶液中で高速にタンブリングするため、磁場に対して等方的に振る舞う。この磁場応答性を生かして、多くの膜タンパク質や生理活性分子の NMR を利用した解析がこれまで精力的に進められてきた。

(奈良先端科学技術大学院大学 安原 主馬)

膜骨格タンパク質 membrane scaffold protein

膜骨格タンパク質(MSP)は、Sligarらによって設計された脂質分子と複合化することでナノディスクを形成するタンパク質である。体内でコレステロール輸送を担う高密度リポタンパク質(HDL)は、ディスク状の分子集合体を形成する。このHDLを形成するアポリポプロテインA-I(ApoA-I)の配列を改変することで、脂質ナノディスク形成に特化したMSPが開発された。MSPは、複数の α -ヘリックスから構成されており、個々の α -ヘリックスにおいては、片面に疎水性のアミノ酸残基が、反対側には親水性のアミノ酸残基が局在した両親媒構造を形成している。この両親媒性 α -ヘリックスが脂質二分子膜の疎水性コア部分が露出した端部を覆うことで、ディスク構造を安定化する。MSPを用いたナノディスクは、数多くの膜タンパク質と複合化し、再構成することが可能であるため、膜タンパク質の構造や機能を解析するための強力なツールとして注目を集めている。

(奈良先端科学技術大学院大学 安原 主馬)

Hoffman-Weeks プロット Hoffman-Weeks plot

結晶性高分子の溶融体を等温結晶化した後、一旦冷却してから融点 (T_m) を測定する。得られた T_m と等温結晶化温度 (T_c) には直線関係が認められ、そのプロットを Hoffman-Weeks プロットという。測定結果の外挿直線が $T_m = T_c$ の直線と交わる点が平衡融点 (T_m^0) になることから、 T_m^0 を簡易的に求めるのに利用されている。 T_m の結晶サイズ依存性を示す Gibbs-Thomson 式と、結晶のラメラサイズの過冷却度依存性の式を組み合わせれば、測定結果の外挿線と $T_m = T_c$ の直線との交点が T_m^0 に一致するという関係が得られる。ただし、その方法によって T_m^0 が求まるのは、 T_c 以外の温度で結晶化が進行しないこと、かつ融点測定時に結晶サイズが増加しないことが前提条件となる。通常の DSC の走査速度では、 T_c 以外の冷却過程で結晶化が生じ、あるいは融点測定時の昇温中に再組織化・再結晶化が生じて結晶サイズが増加することもあり、Hoffman-Weeks プロットは高温側で直線からはずれる傾向を示し、 $T_m = T_c$ に漸近することから、必ずしも容易に T_m^0 を決定できるとは限らない。 T_c 以外での結晶化を抑制し、融点測定時の再組織化・再結晶化を抑制した条件で T_m を決定するには、 1000 K s^{-1} 以上での温度走査が可能な高速カロリメトリー法を用いる必要がある。

(株) 東レリサーチセンター 石切山 一彦

マテリアルズ・インフォマティクス materials informatics

データサイエンスに基づく機械学習により定量的構造物性相関を求め、解析する手法をマテリアルズ・インフォマティクスという。2011年に当時の米オバマ大統領が打ち出し、スタートした国家プロジェクト「マテリアル・ゲノム・イニシアチブ (MGI)」をきっかけに、欧州、中国、韓国、日本と、波及し、世界的に注目を集めている。人工ニューラルネットワーク等の回帰モデルの入力に化学構造・組成等の記述子、出力に物性を与えて、両者の関係を機械学習により求める。得られた定量的構造物性相関により、未知の化学構造・組成等の記述子を回帰モデルに入力することによって、その物性を予測でき、またその逆解析によって目的物性に対する化学構造・組成等を予測できる。第一原理計算では逆解析が困難なため、マテリアルズ・インフォマティクスによる材料創生が期待されている。高分子については、繰り返し構造単位を数値化したフィンガープリントを記述子とした定量的構造物性相関が研究されている。

(株) 東レリサーチセンター 石切山 一彦

(高分子モデルとしての) ビーズ beads (as a polymer model)

線状高分子の繰り返し構造単位中に存在する、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CHCH}_3-$ 等の動き易い小さな原子団を数珠玉 (ビーズ) にみたてて、1 ビーズ当たりの完全非晶のガラス転移温度における熱容量差 (ΔC_p) を算出すると、平均値として $11.5 \pm 1.7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ bead}^{-1}$ が得られる。また、絶対零度での完全非晶の残余エントロピー (S_0) についても平均値として、 5.3 ± 1.8

$\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ bead}^{-1}$ が得られる。すなわち、高分子の ΔC_p と S_0 にはビーズ寄与が認められ、加成性が成立する。これを利用すれば、線状高分子の繰り返し構造単位に存在するビーズ数から ΔC_p や S_0 を推算できることから、測定結果の妥当性を判断することができる。ただし、ベンゼン環や $-\text{COO}-$ などの大きな原子団では、小さな原子団に比べて 1 ビーズ当たりの寄与は 2~3 倍となるため、推算の際にはそれを考慮する必要がある。各高分子についてのビーズ数は ATHAS データバンクに登録されている。

(株) 東レリサーチセンター 石切山 一彦

偶奇性 odd-even effect

鎖状飽和炭化水素 (n -アルカン) の低温安定結晶は炭素数の偶奇によって結晶構造が異なり、固相転移を経て高温安定相の回転相を形成する。回転相の融点は炭素数 10~40 の領域で偶奇効果が観察される。このような結晶構造や相転移が炭素数の偶奇に依存する現象を偶奇性と呼ぶ。低温安定相から液相までの全ての転移エントロピーの和 (総転移エントロピー) は、融点よりも明確な偶奇性を示す。奇数炭素の末端メチル基の配向と自由度が偶奇性を示す要因と考えられている。偶奇性は長鎖のアルコール、カルボン酸、1級アミンでもアルカンと同様に観察されるが、結晶の基本単位が二分子になるため偶奇性が観察される炭素数の範囲は 5~25 になる。これらの分子も固相転移を示し、総転移エントロピーも偶奇性を示す。カルボン酸では偶奇の差が小さくなり、カルボニル部分のコンホメーションが関与すると考えられる。同じ長さのアルキル鎖を持つ 2級アミンや 3級アミンでは偶奇性は観察ないので、直鎖状のアルキル鎖を持つ分子に特有の現象と考えられる。

(株) 日立ハイテクサイエンス 岩佐 真行

走査型プローブ顕微鏡 scanning probe microscope

SPM はカンチレバーと呼ばれる鋭利な探針で試料表面をなぞりながら、探針先端と試料表面の間に働く相互作用を利用して、試料表面の 3次元形状をはじめ、粘弾性や摩擦力、電位などの様々な物性情報を得ることができる顕微鏡の総称である。面内方向の分解能は探針の先端径に依存し、一般的には 10 nm 以下程度であるが、清浄な平坦面などの条件下では原子スケールの高分解能を得ることができる。垂直方向にはサブオングストロームの高い分解能を持ち、定量的な 3次元計測が可能である。また大気中や液中、温度制御下、調湿下、雰囲気ガス中などの多様な環境でその場観察することが可能である。金属・半導体・セラミックなどの工業材料の表面形状の精密計測や、高分子・液晶・生体試料の観察など応用分野は幅広い。

(株) 日立ハイテクサイエンス 岩佐 真行

**形状微分像
differential image**

SPM はカンチレバーを試料表面でラスタ走査し、表面の凹凸を反映した形状像を得る。形状像は座標 (x, y) のピクセルで構成されており、各ピクセルは高さ (z) 情報を持つ。高さを X 方向あるいは Y 方向に微分したのが形状微分像である。凹凸の傾きに応じた信号強度が得られるため、エッジを強調する効果がある。SPM で観察できる高さ方向の範囲は、サブナノメートルから 10 μm 程度である。一般的な形状像は高いほど明るく、低いほど暗く彩色する。ここで 10 μm の球の表面に存在するナノメートルレベルの微小な凹凸を観察する場合、球全体を観察するためには 10 μm に色階調を合わせるため、ナノメートルレベルの小さな構造にはほとんどコントラストがつかず、識別することができない。このようなとき、形状微分像によって微細な構造のエッジを強調して観察することができる。 ((株) 日立ハイテクサイエンス 岩佐 真行)

**タラソフモデル
Tarasov model**

単一金属の熱容量は格子振動のみによって、多原子分子の熱容量は格子振動と分子内振動によってそれぞれ熱容量を再現できる。このときに格子振動はデバイモデルで満足がいく説明のできる系が多い。これは、単一金属や多原子分子でも単純な分子構造を持つ物質は、系全体を伝わる格子振動として等方的な振動を考慮して差し支えないことを示している。しかし、高分子は、分子量が高くなればなるほど系全体を伝わっていく振動は、従来の 3 次元に等方的に伝わる振動に加えて、高分子がつながっている方向にも非局在的な振動が生じ、格子振動に異方性が生じると考えられる。そこで、高分子の格子振動寄与による熱容量部分を説明するために、特定の方向の格子振動を考慮したのがタラソフモデルであり、下記の式を用いる。

$$C_{V,sketal} = N_{sk} \left[D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right],$$

$$D_m \left(\frac{\theta_m}{T} \right) = 3mR \left(\frac{T}{\theta_m} \right)^m \int \frac{\theta_m}{T} \frac{x^{m+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

ここで、 m は次元をあらわす ($m=1, 2, 3$)。式中のパラメーターは、 N_{sk} (格子振動の自由度)、 θ_m (各次元のデバイ温度) である。各次元のデバイ温度は、 $\theta_m = h\nu_m/k_B$ に従って、振動状態密度の最大周波数 (ν_m)、いわゆるデバイカットオフ周波数に対応している。

(日本大学 横田 麻莉佳)

**ネルンスト・リンデマンの式
Nernst-Lindemann equation**

C_p (定圧熱容量) と C_V (定積熱容量) の関係は、体膨張率 α 、等温圧縮率 β を用いて、

$$C_p - C_V = TV \alpha^2 / \beta \tag{1}$$

が得られる (例えば、水 277 K で膨張率が 0 であるから、 $C_p = C_V$ である)。

体積を一定に保つことは、圧力を一定に保つよりも難しく、 C_V は、 C_p に比べて測定が難しいと言える。さらに言えば、各温度での $TV \alpha^2 / \beta$ が測定されていけばよいが、実際はこのデータが揃っていない。しかし実験によれば、

$$A = V\alpha^2 / \beta C_p^2 \tag{2}$$

は温度が変わっても比較的に一定に保たれる。これを用いると、式(2)は

$$C_p - C_V = AC_p^2 T \quad , \quad A: \text{温度にあまりよらない} \tag{3}$$

となり、ある 1 つの温度での A の値が分かれば、色々な温度での C_p から C_V を求めることができる (逆も然り)。式(3)をネルンスト・リンデマンの式と呼ぶ。

(日本大学 横田 麻莉佳)