

フロギストン

電荷密度波状態 charge-density-wave state

電荷密度波状態とは、一次元もしくは二次元に電子密度が疎密と交互に並んでいる構造及び電子状態のことである。この時、二量化などの周期的な構造的な歪みも伴っており、この歪みを Peierls 歪みと呼ぶ。理論的には 1930 年に Peierls によって提唱された。この状態は、バンド理論では金属状態にあるような化合物に見られるが、実際は絶縁体である。このように本来、バンド理論から予測される金属状態でなく、電子・格子相互作用による周期的な格子ひずみの発生によりバンドギャップを持ち絶縁体化することを Peierls 転移、またそれらの物質を総称して Peierls 絶縁体と呼ぶ。この Peierls 転移は低温において起こるとされており、実際に低温での金属・絶縁体転移が報告されている。ただし、擬一次元ハロゲン架橋金属錯体のように構造変化により逆 Peierls 転移的挙動を示すものも存在する。(電気通信大学 吉田 健文)

Mott-Hubbard 状態 Mott-Hubbard state

Mott-Hubbard 状態とは、ある化合物において軌道に一つ電子のみが占有されている場合、バンド理論ではこのような化合物は金属状態を示すが、実際には電子間反発により絶縁化している状態のことである。これはオンサイトクーロン反発： U の値が大きく同一サイトでの静電反発により、バンドが Mott-Hubbard (MH) 分裂 (Mott 転移) を起こし、伝導帯の upper Hubbard バンド (UHB; 高エネルギーバンド) と価電子帯の lower Hubbard バンド (LHB; 低エネルギーバンド) 間に U に相当するバンドギャップが生じるためである。Mott 転移は 1949 年に Mott によって提唱され、さらに具体的なモデルは 1963 年に Hubbard によって考案された。また、このような MH 状態をとる絶縁体のことを強相関電子系化合物と総称する。その中でも LHB と UHB の間に配位子の価電子バンドが来るものを電荷移動絶縁体、配位子の価電子バンドが LHB の下に来るものを Mott 絶縁体と呼ぶ。

(電気通信大学 吉田 健文)

三次元デルタ対相関関数法 three-dimensional delta pair distribution function

三次元デルタ対相関関数法 (3D- Δ PDF 法) は Simonov らによって 2012 年に発表された単結晶における散漫散乱の解析方法コンセプトの一つである。対相関関数 (PDF) とは、原子対の相関を表す関数で、ある原子に対して任意の距離に原子の数を規格化して表したもので、実験的には粉末 X 線回折パターンなどをフーリエ変換することによって得られる。数学的操作としては単結晶 X 線回折における Patterson 関数とほぼ同じものであるが、相関距離の短い構造情報を持つ散漫散乱に対して用いる。粉末 X 線・中性子線回折における PDF 法は、

結晶性もしくはアモルファス物質における短距離秩序構造を明らかにする方法として用いられてきた。さらに単結晶における PDF 法、つまり 3D-PDF 法のコンセプト自体は 1950 年から存在し、実際の解析においても Bragg 回折、散漫散乱を含む全逆格子空間の回折をフーリエ変換することで粉末サンプルと比べさらに多くの構造情報を得ることが可能になった。また全逆格子空間から Bragg 回折を除き散漫散乱のみをフーリエ変換することでさらに高精度な短距離秩序を明らかにする方法、つまり 3D- Δ PDF 法に相当するものは Schaub, 若林によって 2007 年に報告されている。さらに Simonov らは、プログラム: Yell を発表し、実験データと構造モデルをフィッティングすることで、定量的な構造を明らかにすることを可能にしている。(電気通信大学 吉田 健文)

トポロジカル物質 topological metal/semimetal/insulator

トポロジカル絶縁体、トポロジカル半金属、トポロジカル超伝導体をまとめた総称がトポロジカル物質である。これらの物質はバルクの持つトポロジカルナンバーと呼ばれる幾何学的不変量が従来の物質のものとは異なるという特徴を持つ。特徴的な物性としては、バルク内部の非自明なトポロジーを反映して、結晶表面にギャップレス状態が出現する。特にトポロジカル絶縁体では内部は電気的に絶縁されているにも関わらず、結晶の表面に存在する伝導電子が電気輸送を担う。この表面伝導パスは、1985 年にノーベル物理学賞を受賞した量子ホール効果の起源である。トポロジカル半金属については、エネルギーバンド中に線形分散が交差した構造を持つという特徴も持つ。近年では線形分散の交差を持って、トポロジカル半金属と分類されている。この分散関係で記述される準粒子はディラック、ワイル粒子と呼ばれ、物質中で質量がないように振る舞うことから注目を集めている。なお、準粒子の(擬)スピン自由度が縮退したものがディラック準粒子であり、縮退が解けたものがワイル準粒子である。これまでに、ディラック準粒子を持つディラック半金属や、ワイル準粒子を持つワイル半金属、線形分散の縮退が 1 次元の線上で起きるノーダルライン半金属などが発見されており、その特有物性の研究が精力的に進められている。(大阪大学 横井 滉平)

ネルンスト効果と異常ネルンスト効果 Nernst effect and anomalous Nernst effect

ネルンスト効果とは、試料に温度勾配とそれに垂直な方向に磁場を印加した際に、それらに垂直な方向に電場が生じる現象である。このネルンスト効果には、キャリアの拡散運動から生じる通常項と呼ばれる成分と、磁化やトポロジカルな電子状態によって生じる異常項と呼ばれる成分が存在する。異常ネルンスト効果とはこの異常項成分をさすものである。最初に異常項成分の存在が示されたのは磁性体においてであり、これまでの研究から、そのメカニズムについては外的要因と内的要因があることがわかっている。外的効果は磁気モーメントによる散乱によって生じており、Fe などの単体金属が示す異常ネルンスト効果がこのメカニズムであるとされている。一方で、内的効果は電子状態に関係しており、バンド構造中にディラック・ワイル点が存在する場合、そこから生じる

ベリー曲率が外場垂直方向の信号を生じさせる。外因的機構も内因的機構とともに時間反転対称性の破れが重要であり、従来は磁気秩序に伴い時間反転対称性の破れる磁性体の現象と思われていたが、磁化を持たない非磁性トポロジカル半金属でも印加された磁場による時間反転対称性の破れにより、内因的異常ネルンスト効果が生じることが報告されている。これにより、ネルンスト効果はトポロジカル物質であるかどうかを判定する、測定手法の一つとして注目を集めている。

(大阪大学 横井 滉平)

スプレイの材料として利用されている。ネマチック相の特徴として、偏光顕微鏡観察下で確認されるシュリーレンテクスチャ、及び、小さい等方相相転移エンタルピーが挙げられる。さらに、スメクチック相で観察されるような層状構造が存在しないため、X線回折測定を行っても明確なピークが観察されず、広角側にハローと呼ばれる広範囲にわたるブロードなパターンが得られるだけである。(東京工業大学 相良 剛光)

エキシマー excimer

通常、蛍光を示す有機化合物が光を吸収すると、基底状態から励起状態となり、最低励起一重項状態から蛍光を出して基底状態に戻る。蛍光を示す有機化合物の中には、励起状態において基底状態にある他の分子と会合し、安定化するものがある。これが excited dimer, 略してエキシマーと呼ばれるものである。エキシマーが基底状態に戻る時に示す蛍光がエキシマー蛍光である。このエキシマー蛍光は、エキシマーが会合することにより安定化されていることから、モノマー蛍光よりも長波長側に観察され、スペクトルの形状がブロードになる。また、スペクトル形状が大きく変化することに加え、蛍光寿命も大幅に変化することが多く、その蛍光特性は比較的解析しやすい。エキシマー蛍光を示す有名な化合物の一例はピレンであり、モノマー蛍光⇌エキシマー蛍光の変化がスペクトル測定により簡単に検出できることから、粘度プローブ、ポリマーの溶液中での凝集状態の解明など、広範な研究分野で利用されてきた。本稿で解説した刺激応答性発光材料の研究分野においては、熱や機械的刺激などの外部刺激によって、蛍光団がエキシマーを形成できない相関配置から、エキシマーを形成できる相関配置となるように分子集合構造が変化すれば、蛍光特性変化が達成される(長波長シフト)。また、逆のパターンも存在し、外部刺激によってエキシマーを形成していた蛍光団が、エキシマーを形成できないような相関配置に変化することもある(短波長シフト)。

(東京工業大学 相良 剛光)

ネマチック相 nematic liquid-crystalline phase

液晶は、結晶の秩序と液体の流動性を併せ持つ機能性物質である。液晶はその分子集合構造によりさらに細かく、ネマチック相、スメクチック相、コラムナー相、キュービック相などの液晶相に分類することができる。ネマチック相は、主に棒状の分子骨格を持つ液晶性分子から観察されることが多く、本稿で取り上げたように、環状分子が示すネマチック相はそこまで研究されていないのが現状である。ネマチック相中では、分子の長軸はある一定の方向を向いている。しかし、個々の分子の重心位置に関する秩序はない。秩序構造がないため、本稿で取り上げたシクロファンでは、ネマチック相中で蛍光団が重なった状態で存在できる分子相関配置があり、結果としてネマチック相からはエキシマー蛍光が観察された。また、ネマチック相は様々な液晶相の中でも粘度が低く、流動性が高いことから、電場に素早く応答できるものがあり、液晶ディ

J 会合 J-aggregate

シアニンやポルフィリンなどの色素が規則正しく並んだ時、その吸収スペクトルが単分子で測定されたものと大きく変化することがある。J会合は1936年にJelley, およびScheibeにより、それぞれ独立して報告された。その特徴は、吸収スペクトル上で長波長側に大きく先鋭化したピークを与える、ないし、吸収帯が長波長シフトすることである。これはいわゆる励起子相互作用(exciton coupling)の結果によるもので、大きな遷移双極子モーメントをもつ(蛍光)色素が1次的に並んだ際に、励起状態準位が影響を受け、その並ぶ方向と遷移双極子モーメントのなす角 θ により吸収エネルギーが変化する。 θ が 90° に近い場合には分裂した励起状態準位のうち高エネルギー側が許容遷移となり、吸収帯が短波長シフトする。これがH会合である。一方でJ会合では、 θ が 0° に近くなり、分裂した励起状態準位のうち低エネルギー側が許容となり、吸収帯は長波長側に現れる。実際の色素の会合においては、化合物によって様々な θ の角度が存在するので、シフトの程度は様々に異なる。上述したエキシマーでは、分子単独で励起状態となるため、あまり吸収スペクトルに変化は見られないが、J会合では吸収スペクトルに顕著な変化が現れることになる。吸収帯が変化するので、蛍光色素の場合にはおのずと蛍光スペクトルも変化することが多い。

(東京工業大学 相良 剛光)

水素選択分離膜 hydrogen permselective membrane

水素選択分離膜は、水素混合ガスより水素を選択的に透過する分離膜である。分離膜はシリコンゴム、パラジウムなどの金属、高分子セラミックなどが素材として用いられている。膜の片側に水素混合ガスを供給し、供給側を高圧にすることなどにより、膜の反対側より高い水素濃度のガスを得る。分離機構は、分子ふるい機構と溶解拡散機構に2分される。分子ふるい機構では、分離膜の細孔を水素の分子サイズ(約0.3nm)よりわずかに大きくし、分子サイズの大きな他の分子が細孔に侵入せずに水素のみ透過する。セラミック膜では、分子ふるい機構の分離が多く報告されている。一方、溶解拡散機構では、膜の素材に水素が選択的に溶解することで選択性が得られる。シリコンゴムなどの高分子膜や金属膜では、溶解拡散機構での分離が多く報告されている。

(芝浦工業大学 野村 幹弘)

対向拡散化学蒸着 (CVD) counter diffusion chemical vapor deposition

対向拡散化学蒸着 (CVD) 法は、分離膜用の薄膜を作製する方法の一つである。分離膜は、高透過性を得るために薄膜化が求められる。分離薄膜層の機械的強度を担保するために、多孔質支持体を用いることが多い。例えば、シリカなどセラミック薄膜を多孔質支持体時に作製する場合、ゾルゲル法やCVD法が用いられる。ゾルゲル法では、シリカの原料となるシリコンアルコキシドなどを水溶液中などで加水分解し、シリカのポリマーゾルを作製する。このポリマーゾルをディップコーティング法などで多孔質支持体上に塗布して薄膜を得る。一方、CVD法ではシリカの原料を蒸気として、多孔質基材の表面や細孔中で原料を分解することで薄膜を得る。対向拡散CVD法はCVD法のひとつであり、シリカ源、反応助剤など2種の反応種を用いることに特徴がある。2種の反応種を多孔質支持体の両側より別々に供給することで、多孔質支持体細孔中で蒸着反応を進行させる。蒸着物により細孔が閉塞され、2種の反応種が接触できなくなり、反応時間を長くしても膜厚が大きくなる。そのため、ピンホールのない薄膜が得られる。
(芝浦工業大学 野村 幹弘)

有機シリコンアルコキシド organic silicon alkoxide

シリコンアルコキシドは、シリコン原子にアルコキシ基 (-OR : R はアルキル基) が結合した化学物質である。アルコキシ基としてメトキシ基 (-OCH₃) が4つ結合した分子はテトラメトキシシラン (TMOS) と呼ばれる。TMOS は半導体の絶縁層であるシリカ層の蒸着時に用いられることもあり、高温 (熱分解 : 500 °C以上)、中温 (酸素との反応 : 300 °C以上)、低温 (50 °C以上 : オゾンとの反応) など様々な温度にてシリカが得られる。この様に、シリコンアルコキシドを反応させることでアルコキシ基が分解し、Si-O-Si 結合が得られる。有機シリコンアルコキシドは、アルコキシ基の一部が有機物に置き換わったものである。シリコン原子と有機物は Si-C で結合しているので、アルコキシ基に含まれる Si-O-C と比較して安定である。そのため、Si-O-Si 結合の形成により反応が進行する蒸着にも有機物が含有された状態となる場合もある。
(芝浦工業大学 野村 幹弘)

膜作用性物質 membrane-active substance

細胞や細胞内小器官における物質の輸送やシグナル伝達などは、これらを形成している選択的透過性の膜、いわゆる生体膜を介して行われる。生体膜を構成する主要な生体分子は、脂質および膜タンパク質であり、これらの生体分子に特異的に相互作用し、その機能を発現する物質を膜作用性物質という。例えば、ホルモンや神経伝達物質などは生体膜上の膜タンパク質である受容体と結合して作用発現する代表的な膜作用性物質である。その他、ジエチルエーテルのような全身 (吸入) 麻酔薬、アルコールを含む局所麻酔薬、長鎖脂肪酸なども膜作用性物質として知られており、これらの物質は生体膜と相互作用し、生体膜の構造や機能を顕著に変化させる。
(和歌山工業高等専門学校 西本 真琴)

麻酔作用の圧力拮抗 pressure reversal of anesthetic action

高圧力下において麻酔薬の作用が覚醒する現象である。1940年代にJohnsonとEyringにより発光バクテリアに対して見出された現象で、1950年にJohnsonとFlaglerによってアルコールにより動かなくなったオタマジャクシを加圧下に置くと再び動き始めたことにより確証された。その後、全身麻酔薬で麻酔された動物個体 (イモリやハツカネズミなど) においても加圧により麻酔が拮抗されることが報告された。近年、ホタル発光酵素であるルシフェラーゼとその基質であるルシフェリンが、ATP存在下で生じる発光反応は麻酔薬により抑制されるが、圧力を加えることによって拮抗されることが見出され、タンパク質レベルでの麻酔作用の圧力拮抗現象が実証された。麻酔作用の圧力拮抗は、麻酔薬が生体分子に特異的には結合せず、非特異的に結合するとする麻酔分子論の一つの論拠になっている。
(和歌山工業高等専門学校 西本 真琴)

脂質膜ゲル相の多形 polymorphism among gel phases of a lipid membrane

ホスファチジルコリン (PC) のようなリン脂質は、大きな極性頭部であるコリン基を有するため、脂質二分子膜のゲル相において脂質の炭化水素鎖が二分子膜面に対して垂直に配向しようとする際に立体障害が生じる。この立体障害を解消するために、PC二分子膜のゲル相では、脂質分子の炭化水素鎖が二分子膜面に対して約30°傾いて配向している。この傾斜配向により、ジバルミトイルホスファチジルコリン (DPPC) のような長鎖飽和脂肪酸を有するPCの二分子膜ゲル相は、常圧下、平面ゲル相のラメラゲル (Lb') 相、波型のリップルゲル (Pb') 相といった多形を示す。さらに、これらのPC二分子膜は加圧や両親媒性物質の添加により、二分子膜を構成する一方の膜の脂質分子の炭化水素鎖がもう一方の膜の炭化水素鎖中へ侵入した構造の指組み構造ゲル (LbI) 相と呼ばれる非二分子膜ゲル相を誘起する。脂質膜ゲル相の多形は、比較的大きな極性頭部を持ち、疎水鎖間の相互作用に比べて極性頭部間の相互作用が弱い脂質に特徴的な現象である。
(和歌山工業高等専門学校 西本 真琴)

フラグメント分子軌道法 fragment molecular orbital method

フラグメント分子軌道 (Fragment molecular orbital: FMO) 法とは、1999年に北浦和夫らにより開発された日本発の量子化学計算法である。FMO法は、今まで計算が困難であった蛋白質や核酸などの巨大分子をアミノ酸やヌクレオチド単位でフラグメントごとに分割し、分割したフラグメントごとに計算を行うことで各フラグメントのエネルギーから分子全体のエネルギーを求めることができる手法である。FMO法にて蛋白質の計算を行う場合、アミノ酸ごとのエネルギー計算のみで済むため、小規模かつ複数計算の同時実行が可能になり、系の分子量の1~2乗ほどにまで計算時間が短縮できる。従来の量子化学計算では、系の原子数の3乗、もしくはそれ以上に比例して計算量が飛躍的に増大するため、蛋白質などの巨大分子の計算は現実的に困難であった。FMO法では計算時間の短

縮に加え、フラグメントに分割したことで並列化も容易になったことから、蛋白質のような巨大分子系の量子化学計算も可能になった。また、フラグメントに分割したことで、フラグメント間相互作用エネルギー (Inter fragment interaction energy: IFIE) を計算することが可能となり、残基間の相互作用解析にも利用できるようになった。それゆえ、近年ではこの FMO 法を蛋白質とリガンドの相互作用解析や蛋白質間複合体の相互作用解析に利用することで、医薬品の探索を目指した研究が行われている。(近畿大学 川下 理日人)

なる蛋白質であり、通常はホモ 2 量体で機能する。古くから X 線結晶構造解析による構造決定がなされている蛋白質であり、また抗 HIV 薬の格好の標的であることから、現在でもなお臨床利用されている抗 HIV も多い。また、他の作用機序を有する抗 HIV との同時投与による多剤併用療法は、強いウイルス増殖抑制効果を示し、HIV 治療のスタンダードとなっている。(近畿大学 川下 理日人)

IFIE inter fragment interaction energy

フラグメント分子軌道 (Fragment Molecular Orbital: FMO) 法ではフラグメント分割終了後、各フラグメントのモノマーおよびダイマーの分子軌道を計算し、系全体のエネルギーを計算する。このダイマーのエネルギーから各モノマーのエネルギーとの差が各フラグメント間における相互作用エネルギー、つまり IFIE となる。この IFIE を用いることで、アミノ酸残基間およびリガンドとアミノ酸残基間の相互作用エネルギーを得ることができるため、これを用いて創薬分子の設計などに利用されている。

また、IFIE はフラグメント間の電子-核、電子-電子、核-核の引力的または反発的な相互作用の和である静電相互作用エネルギー、被占軌道間の相互作用である交換反発エネルギー、電子供与性分子から電子受容性分子への部分的な電荷移動による相互作用である電荷移動相互作用エネルギー、分散相互作用エネルギーという成分からなる。これらの成分を計算する手法は相互作用エネルギー成分分割解析 (Pair interaction energy decomposition analysis: PIEDA) と呼ばれ、北浦らによって提唱された解析手法であり、北浦-諸熊エネルギー分割法を FMO 計算に応用したものである。この PIEDA を用いることで各フラグメント間において π - π 相互作用や CH- π 相互作用、水素結合など、どのような種類の相互作用が生じているのかを解析することができるため、これを含めることでより詳細な議論が可能となる。(近畿大学 川下 理日人)

HIV プロテアーゼ human immunodeficiency virus protease

ヒト免疫不全ウイルス (Human immunodeficiency virus: HIV) はヒトのヘルパー T 細胞に感染し、最終的にはそれらを破壊することで免疫不全を引き起こすレトロウイルス科の RNA ウイルスである。HIV の感染経路は性行為による感染、血液感染、母子感染等であり、HIV を含む血液等が粘膜や傷口から体内に侵入することで感染する。HIV は標的細胞に吸着し細胞内に侵入した後、いくつかの過程を経て自身の遺伝子を宿主の染色体に組み込み、ウイルス複製を行う。HIV プロテアーゼはこのウイルス複製後に関与する蛋白質である。

プロテアーゼとは蛋白質分子のペプチド結合の加水分解を触媒する酵素の総称である。HIV プロテアーゼはウイルス前駆体であるポリ蛋白質を加水分解し、HIV の複製に必要な構造蛋白質や複製酵素を生成する酵素である。これがはたらきウイルス前駆体蛋白質が切断されることにより、ウイルス蛋白質として機能できる。HIV プロテアーゼは 99 残基から