

フロギストン

逆ミセル-ゾルゲル法 reverse-micelle and sol-gel technique

逆ミセルは、有機溶媒中に界面活性剤を添加することでできる微細な複合分子集合体であり、この集合体の内部にはわずかに数ナノメートルの小さな水相がある。この水相に、ある化学種が溶解した逆ミセル A と、別の化学種が溶解した逆ミセル B を調整し、それらを混ぜて攪拌すると、逆ミセル A と逆ミセル B が衝突して水相が混ざり、化学反応が起こる。この化学反応を利用して物質合成する手法を逆ミセル法という。一方、ゾルゲル法とは、無機や有機金属塩の溶液を加水分解や縮重合反応によりコロイド溶液（ゾル）にし、さらに反応を進めてゲルを形成させ、ゲルを熱処理して物質を合成する手法である。逆ミセル-ゾルゲル法は、逆ミセル法とゾルゲル法を組み合わせることで、ナノメートルサイズの物質を合成する手法である。すなわち、逆ミセル法によりナノメートルサイズの前駆体を合成し、それをゾルゲル法によりゲルで覆い焼成することで、ゲルを熱処理して出来る化合物中にナノメートルサイズの目的物質を得る合成手法である。

(筑波大学 所 裕子)

第一原理フォノンモード計算 first-principles phonon mode calculation

第一原理計算とは、物質中の電子や原子の状態を、実験的に得られる測定値（経験値）を使うことなく、量子力学の原理にもとづいて計算する方法である。例えば、電子状態のバンド分散を計算すると、物質の伝導性の理解に役立つ。一方、フォノン（格子振動）は、物質の熱膨張や構造相転移などの熱力学性質、また熱伝導率などの輸送特性を特徴づけるため、物質中のフォノン分散やフォノン状態密度を理解することは、様々な熱特性を制御した材料の開発において極めて重要である。第一原理フォノンモード計算は、物質中のフォノン分散やフォノン状態密度を理論計算する、近年注目されている計算である。第一原理計算にもとづいたフォノンモード計算方法には、摂動論にもとづいた密度汎関数摂動論（Density Functional Perturbation Theory, DFPT）法と有限変位法（finite displacement）が広く知られている。

(筑波大学 所 裕子)

Slichter-Drickamer (SD) モデル Slichter-Drickamer (SD) model

相転移を記述する平均場理論モデルで、1972 年に C. P. Slichter と H. G. Drickamer により提唱された [J. Chem. Phys., 56, 2142 (1972)]。系に 2 つの状態 α, β があるとき、混合エントロピー S_{mix} を考慮したギブス自由エネルギー (G) の式は

$$G = xG_{\alpha} + (1-x)G_{\beta} - TS_{\text{mix}} \quad (1)$$

で表される。SD モデルでは、(1)式に相互作用を表す項 $I(x, T, P)$ を

$$I(x, T, P) = \gamma x(1-x) \quad (2)$$

として考慮し変形すると、下記の式が得られる。

$$G = x\Delta H + \gamma x(1-x) + T\{R[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] - x\Delta S\} \quad (3)$$

ただし x は α ($x=0$) と β ($x=1$) の相分率であり、 $\Delta H (= H_{\alpha} - H_{\beta})$ は α と β 間の転移エンタルピー、 $\Delta S (= S_{\alpha} - S_{\beta})$ は α と β 間の転移エントロピー、 T は温度、 P は圧力、 R は気体定数である。(3)式は SD モデルと呼ばれ、 ΔH 値、 ΔS 値、 γ 値を入力すると、各温度における $G=f(x)$ 曲線を記述できる。

(筑波大学 所 裕子)

半炭化（トレファクション） torrefaction

半炭化は、バイオマスの改質等を目的に行われる低温の熱処理である。半炭化の英語名称としては、半炭化技術（乾式半炭化）の考案者である佐野・本庄は semi-carbonization を使用していたが、現在では造語である torrefaction が主流となっている。半炭化は処理雰囲気条件により乾式半炭化（DT : Dry torrefaction）と水熱半炭化（WT : Wet torrefaction）に分類できる。前者の DT 処理は、200 - 300 °C の不活性ガス雰囲気で行われる熱分解処理である。後者の WT 処理は、180 - 260 °C の熱媒体中（圧縮水、飽和水等）での熱処理であり、熱分解以外に加水分解や灰分浸出といった反応も生じる場合がある。半炭化は低温熱処理であるため、高温熱処理である炭化と比べてエネルギー収率を高く保持できることから、バイオマス資源の改質（発熱量の向上、疎水性の付与等）が可能となる。

(近畿大学 井田 民男)

ライフサイクル CO₂ (LCCO2) lifecycle CO₂

環境保全を進める指標であるライフサイクルアセスメント (LCA) は、製品のライフサイクルにおける「投入資源」、「環境負荷」、「生態系への環境影響」を定量的に評価する手法である。LCA は、ライフサイクル CO₂ (LCCO2) とライフサイクルエネルギー (LCE)、ライフサイクルコスト (LCC) から構成される。LCCO2 は、製品製造や輸送などの工程で発生する化石エネルギーからの CO₂ を製品の寿命 1 年を原単位とする排出量を算出し評価する手法である。第 21 回国連気候変動枠組条約締約国会議 (COP21) においてパリ協定が採択され、この合意により、「全ての国による取組」が実現し、2020 年 10 月、菅総理大臣の所信表明演説において、「我が国は、2050 年までに、温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、すなわち 2050 年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指す」ことが宣言された。これに伴い実社会では、カーボンニュートラルの実現に向け、ゼロカーボンスチールやゼロカーボンビルなど CO₂ 削減を実現する様々な技術開発が進められている。このような研究開発をより効果的に進めていくためには、LCCO2 の評価が不可欠である。2023 年 11 月新エネルギー・産業技術総合開発機構により、研究開発初期段階の新規技術を対象とした LCCO2 の簡易評価ガイドラインが策定・改訂された。このガイドラインでは、評価の考え方や具体的な評価手順を定め、研究開発初期段階でも収集することが可能なデータを用いて LCCO2 の概算値を評価することができる。国際的な取り組みの中では、国際規格 ISO14000 シリーズによる環境を保全する規格の 1 つとして位置づけられている。

(近畿大学 井田 民男)

非等温解析法 non-isothermal analysis

反応速度解析には、反応が時間とともに進行しても一定の反応温度で速度解析が行われる等温解析と、反応が進行する過程を踏まえて反応温度が時間に依存し、反応速度が変化する非等温解析手法がある。従来、反応速度の観測と解析には、等温解析が用いられることが多いが、熱分解反応などの解析を行う場合、非等温解析により昇温過程を含めて解析することが取り組まれている。しかし、非等温解析では、データ処理が複雑になり、注意が必要である。なかでも、非等温解析法の1つである熱分解反応の解析に用いられる活性化エネルギー分布モデル (DAEM) では、有限個の並列一次反応モデルをさらに拡張して、活性化エネルギー E が異なる無限個の一次反応が並列的に起こるとした反応モデルから解析を行うことができる。この解析手法では、3つの異なる昇温速度で熱分析を実施すれば頻度因子 k_0 と $f(E)$ を決定できるという点で簡便である。本解析手法は、主に石炭の熱分解反応の解析に適用され、タール前駆体の生成量やガス成分の生成速度が揮発分収率に関連することを明らかにできる。近年では、バイオマスの熱分解反応の解析にも応用されており、生化学熱分解挙動の予測に適用されている。(近畿大学 井田 民男)

van Krevelen diagram

van Krevelen diagram は、Dirk Willem van Krevelen (1914-2001) により提案された。van Krevelen のコールバンドとも呼ばれ、石炭の石炭化度の指標として用いられる。H/C (水素/炭素) 原子数比と O/C (酸素/炭素) 原子数比をプロットすることで化学構造変化、主に、脱水反応、脱炭酸反応、脱カルボニル反応、脱カルボキシル反応、脱メタン反応、脱水素反応を可視化することができる。石炭化過程は、脱水反応でバイオマスから褐炭、脱炭酸反応で亜瀝青炭、脱メタン反応で瀝青炭、無煙炭などの高品位炭へ進行すると説明できる。石炭化が進行すると、H/C 比、O/C 比ともに小さくなる。産地の異なる石炭の比較やバイオマスの炭化挙動における化学反応の可視化にも用いられる。(近畿大学 井田 民男)

晶析 crystallization

結晶化により特定の成分を溶液から分離する操作のこと。操作条件により、所望の結晶形や粒径分布をもつ結晶性粒子を取り出すことができる。生物活性化合物やアミノ酸の製造など医薬品、農薬、食品工業で広く用いられている。溶解度の温度依存性を利用した冷却晶析や、溶媒を揮発させることによる蒸発晶析、溶解性の低い溶媒 (貧溶媒) を添加することによる貧溶媒晶析などが挙げられる。また溶液中における化学反応によって溶解度の低い化合物に変換して、結晶として取り出す反応晶析も代表的な手法である。(大阪大学 桶谷 龍成)

第二種不斉変換 (デラセミ化) asymmetric transformation (deracemization)

IUPAC では不斉変換 (asymmetric transformation) またはデラセミ化 (deracemization) は、ラセミ体またはジアステレオマー

混合物において、一方の異性体が過剰に存在する状況になることを定義される。第二種不斉変換とは、不斉変換のうち、結晶化が駆動力となり一方のエナンチオマーあるいはジアステレオマーが過剰となる現象を指す。具体的な例として、エナンチオマーであるキラル化合物が溶液中でラセミ化する状況を考える。この状況で、一方のエナンチオマーが結晶化すると、溶液中の組成はラセミ化によって再びラセミ体の組成に戻る。このような結晶化とラセミ化による溶液組成の平衡化が続くことにより、最終的に一方のエナンチオマーの結晶として取り出される。(大阪大学 桶谷 龍成)

Viedma 熟成 Viedma ripening

溶液中においてラセミ化する化合物のラセミ体懸濁液を攪拌し続けることにより、結晶相の鏡像異性体過剰率 (enantiomeric excess, ee) が増大する現象のこと。Cristobal Viedma によって塩素酸ナトリウムの系で初めて報告されたため、Viedma 熟成と呼ばれる (*Physical Review Letters* **94**, 065504 (2005))。Viedma 熟成を適用するためには、化合物が二つの必要条件を満たす必要がある。一つ目は化合物がコングロメレートを形成すること、二つ目は化合物が溶液中でラセミ化することである。この二つの条件を同時に満たす条件において、結晶の溶解と結晶化が繰り返されることにより結晶相の ee が増大する。また結晶の磨砕を促すと結晶の溶解が促進されるため ee の増大が加速される。そのため、系中にガラスビーズを共存させる手法やホモジナイザーによる結晶の破砕などが報告されている。(大阪大学 桶谷 龍成)

疎水モーメントベクトル hydrophobic moment vector

疎水モーメントは、 α ヘリックス構造を有するタンパク質分子の両親媒性の高さを定量的に表す指標であり、パラメータ $\langle \mu_H \rangle$ で表される。当概念は、1982年に Eisenberg らによって提唱されたものであるが、実験的に決定したアミノ酸側鎖の疎水性 (H_i) を用いて、 N 残基からなる分子の平均疎水モーメントを以下の式で定義している。

$$\langle \mu_H \rangle = \sum_i^N H_i / N$$

ここで H_i はベクトル量であり、 $\langle \mu_H \rangle$ が大きな値を示す場合、ヘリックス分子が高い両親媒性をもつことを意味する。しかしながら、上述の Eisenberg らの定義で求められる疎水モーメントベクトルは、2次元平面的なヘリックス構造のみに基づいて計算されるものであり、3次元的な構造までを考慮していないため、両親媒性のごく定性的な評価に留まるという欠点がある。そのため、Eisenberg らの定義を改良する試みは多数存在するが、なかでも、近年、タンパク質表面の静電ポテンシャルに基づいて疎水モーメントベクトルを計算する手法が ReiBer らによって提唱された。この手法においては、対象とする分子の3次元的な構造までを考慮することが可能であり、 N 末端および C 末端の電荷状態を考慮に入れた疎水モーメントベクトルの算出が可能である。

(神戸大学 田村 厚夫)