

フロギストン

SMILES

simplified molecular input line entry system

SMILES は、化学構造を一次元の文字列として表現するための表記法である。分子の構造を簡潔かつ一義的に表現できることから、広く利用されている。SMILES では、原子を元素記号で表し、水素原子は省略する。隣接原子は隣に記し、二重結合は「=」で、三重結合は「#」で表し、単結合や芳香族結合は省略する。例えば、エタン (C_2H_6) は「CC」、エタノール (C_2H_5OH) は「CCO」で表される。芳香族環原子は小文字 (c など)、分岐構造は括弧 () で表記する。環構造は切断して鎖状構造とし、切断箇所を数字で示す (C1 など)。他にも細かなルールがあり、複雑な分子構造を正確に表せる。高分子の場合、繰り返し構造単位の SMILES 表記が使われ、接続部位を[*]で表した Polymer SMILES (PSMILES) が使われる。ただし、同一分子でも異なる表記になる問題があり、特定のアルゴリズムに基づいた一義的な表記を可能とする Canonical SMILES が開発されている。この標準化された形式により、データベース内での検索や比較が容易になり、分子間の類似性評価において一貫性を保つことが可能となる。SMILES は、化学構造の機械学習にも利用されている。Python ライブラリの RDKit を使えば、SMILES で記述した化学構造を数値ベクトルに変換可能となり、多様な化学情報の処理や分析、高度な機械学習モデルを構築できる。このように、SMILES は分子構造の簡潔かつ効果的な表記法として、データ駆動型化学の分野で重要な役割を果たしている。

((株) 東レリサーチセンター 石切山 一彦)

人工ニューラルネットワーク (ANN)

artificial neural network

人工ニューラルネットワークは、人間の脳神経系のニューロンを数理モデル化したもので、コンピュータ上で脳の動作を模倣するために作られた数学モデルである。通常、入力層、隠れ層 (中間層)、出力層の 3 つの層から構成される。ニューロンはノードとも呼ばれ、入力を受け取り、出力を生成する単位である。各ニューロン間を繋ぐ信号の通り道はシナプスに相当し、その信号強度は活性化関数のパラメータによって調整される。代表的な活性化関数として、シグモイド関数、ReLU (Rectified Linear Unit) 関数、tanh (ハイパボリックタンジェント) 関数などがある。機械学習は、データから学習して予測や分類を行うアルゴリズムやモデルのパラメータを最適化するプロセスを指す。活性化関数の非線形性により、複雑な問題を解くことができる。特に、隠れ層が多層のニューラルネットワークを用いた機械学習を深層学習と呼び、その登場により画像認識精度が格段に向上した。これにより、深層学習を利用した多彩なアルゴリズムが開発されている。例えば、大規模言語モデルは自然言語処理の分野で使用される深層学習モデルの一種であり、膨大な量のテキストデータを学習して自然な言語生成や理解を実現している。

((株) 東レリサーチセンター 石切山 一彦)

定量的構造物性相関 (QSPR)

quantitative structure-property relationships

定量的構造物性相関 (QSPR) は、分子構造とその物理化学的性質との間に見られる定量的な関係をモデル化する手法である。QSPR により、新規材料や化合物の組成・構造から物性への順方向予測だけでなく、目的とする物性に対して最適な材料や化合物の組成・構造を見出す逆方向予測も可能となり、物性の優れた材料や化合物を効率的に設計することができるため、化学、材料科学、薬学などの幅広い分野で応用されている。QSPR の基本的なアプローチは、化学物質の分子構造に関する特定の特徴を数値化することを意味する分子記述子を収集することから始まる。分子記述子には、電子的、立体的、トポロジー的な要素が含まれ、これらが物質の性質に与える影響を解析するための基礎データとなる。高分子の場合、繰り返し構造単位の SMILES 表記が使われることも多い。次に、測定・収集された物性データに基づいて統計的手法や機械学習アルゴリズムを用いて、分子記述子と物性との関係をモデル化する。このモデルを用いることで、未知の化合物の物理化学的性質等を予測することができる。QSPR の課題として、モデルの精度が使用する分子記述子や学習データの質に大きく依存している点が挙げられる。学習データの質が低い場合、モデルの予測精度が著しく低下する可能性がある。QSPR は化学物質の設計および物性予測において極めて有用なツールであり、その応用範囲は広がり続けており、今後も多くの分野で革新をもたらすことが期待されている。

((株) 東レリサーチセンター 石切山 一彦)

スピン-格子緩和時間

spin-lattice relaxation time

スピンとは原子核スピンのことである。原子核スピンに付随する核磁気モーメント間の相互作用によってスピン同士はエネルギーのやりとりができる。そこで、ある温度、磁場の下でスピン全体 (スピン系と呼ぶ) のもつエネルギーを考える。一方、同一条件下でスピン系以外に蓄えられているエネルギーがあるわけであるが、これを格子系のエネルギーと呼ぶ。具体的には、結晶格子を形成している原子や分子の振動運動のエネルギーがこれにあたる。スピン-格子緩和とは、電磁波のエネルギーをもらったスピン系から格子系へエネルギーが移動することを表している。スピン-格子緩和の速さを表すパラメーターがスピン-格子緩和時間 T_1 であり、スピン-格子緩和速度はスピン-格子緩和時間の逆数で表される。

(日本大学 浅地 哲夫)

ソリッドエコー

solid echo

NMR では信号を観測するために、外部磁場方向の磁化を 90° 回転させる。このために共鳴周波数の高周波を一定時間照射する。このパルス状の高周波を 90° パルスと呼んでいる。 90° パルス後に出現する、信号電圧の時間変化が自由誘導減衰 (FID) である。複数の高周波パルスを用いると、減衰した信号電圧を復活させることができる。最初の 90° パルスのあと τ 時間経過してから 180° パルス (磁化を 180° 回転させる高周

波パルス)を照射すると、 180° パルスから τ 時間後に信号が出現する。これがいわゆるスピンエコーまたはハーンエコーと呼ばれるものである。しかしこれは 180° パルスによって局所場が影響を受けないことが前提であって、原子核の磁気双極子モーメントがつくる双極子場が局所場の原因となっている固体の場合、 180° パルスによって局所場も反転するのでスピンエコー信号は得られない。しかしながら、固体試料においては、 180° パルスの代わりに、位相を 90° ずらした 90° パルスを照射することによってソリッドエコーと呼ばれるエコー信号を観測することができる。ソリッドエコー出現のメカニズムを、図を用いて視覚的に説明するのは、スピンエコーの場合と異なり、困難である。密度行列の時間発展を考察する必要がある。

参考文献

- 1) E. Fukushima and S. B. W. Roeder, "Experimental Pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach", p.251, Addison-Wesley, London (1981).
- 2) 引地邦男, NMR ノート, p.211 (2003).

(日本大学 浅地 哲夫)

自己相関関数 autocorrelation function

自己相関関数とは、ある物理量 M について、時刻 t および時間 τ だけ離れた時刻 $t+\tau$ におけるそれぞれの値 $M(t)$ と $M(t+\tau)$ の間にどれくらいの相関があるか、つまり一方の値がもう一方の値にどの程度依存して決まっているかを表す目安となる量である。 $M(t)$ と $M(t+\tau)$ の内積の平均をとって $\langle M^*(t)M(t+\tau) \rangle$ と表される。物理量 M は一般に他の物理量の関数で表され、それぞれの物理量が時間変化するのので時間の関数となっている。今、物理量 M を決定する一組の物理量を y で表すと、

$$\langle M^*(t)M(t+\tau) \rangle = \iint p(y_1, t) P(y_1, t; y_2, t+\tau) M^*(y_1) M(y_2) dy_1 dy_2$$

と書ける。ここで $p(y_1, t)$ は時刻 t で y が y_1 の値をとる確率、 $P(y_1, t; y_2, t+\tau)$ は時刻 t で y が y_1 であったとき時刻 $t+\tau$ で y_2 となる確率である。時間平均を、時間の経過とともに出現する状態のアンサンブル (集合) についての統計平均で置き換えたことになる。定常的なランダムな揺動の場合は、時間の原点に依存しないので、2つの時刻間の時間差 τ の関数としての相関関数 $G(\tau)$ が以下のように定義できる。

$$G(\tau) = \langle M^*(0)M(\tau) \rangle = \iint p(y_1) P(y_1; y_2, \tau) M^*(y_1) M(y_2) dy_1 dy_2$$

自己相関関数の値は $\tau=0$ では $\langle M^2 \rangle$ に等しく、 τ が大きくなると 0 に近づくと思われる。自己相関関数 $G(\tau)$ の減衰は指数関数的であると考えられる。すなわち、

$$G(\tau) = \langle M^*(0)M(\tau) \rangle = \langle M^2 \rangle \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right)$$

と表される。ここで定義された τ_c は相関時間と呼ばれ、ほとんど相関がなくなる目安の時間を表す。

参考文献

- 1) A. Abragam, "The Principle of Nuclear Magnetism", p.270, Oxford University Press, London, UK (1961).

(日本大学 浅地 哲夫)

Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) の式 Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) equation

気体や液体中の分子の、分子内の双極子-双極子相互作用の揺らぎに起因する NMR 緩和の式として導かれた。 i 番目と j 番目の核スピンを結ぶベクトル (核間ベクトルと呼ぶ) r_{ij} の大きさが一定で、その向きだけがランダムに変わることを仮定している。固体試料の場合でも、いろんな方向にランダムに配向した小さな結晶からなる多結晶試料の場合、分子内の相互作用については、この近似が当てはまる場合が多く、適用できると考えられる。核間ベクトルの大きさ r_{ij} が一定である、同種の核スピン対 (核スピン量子数 I , 磁気回転比 γ) の全体について、同一の相関時間 τ_c で等方的運動を行っている場合、共鳴周波数 $\omega_0 / 2\pi$ で測定したスピン-格子緩和速度は、

$$T_1^{-1} = \frac{2}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{N} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right)$$

と表される。ここで N は核スピンの総数を表す。和の添え字 i, j は、それぞれが 1 から N まで動く。この系について、この運動による共鳴線の二次モーメントの減少量を ΔM_2 とすると、

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \Delta M_2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right)$$

と書ける。この形の式は、一般の運動についても成り立ち、スピン-格子緩和時間の温度変化の解析に用いられる。ただし、これらの式は分子間の相互作用を含めると厳密には成り立たないことに注意が必要である。

参考文献

- 1) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679-712 (1948).
- 2) D. C. Look and I. J. Lowe, *J. Chem. Phys.* **44**, 2995-3000 (1966).
- 3) 曾田 元, 化学の領域 **28**, 799-813 (1974).

(日本大学 浅地 哲夫)

光重合型コンポジットレジン light curing composite resin

歯科治療の際の成形修復で使用する特殊な合成樹脂。歯を形成するエナメル質や象牙質は組織再生能力がないため、治療時には欠損歯質を人工材料で置換する必要がある。原料としてはベースレジン (例えば bisphenol A glycidyl methacrylate (bis-GMA) など) とフィラー (セラミックの微細粉末) を混合したペーストに重合開始剤 (カンファーキノンなど) を含んだものを用いる。ベースレジンにはメチルメタクリレート系のものが多く、分子内に二重結合部分を含む。重合開始剤は可視光線 (通常は青色光) の照射によってフリーラジカルを生成する。これがベースレジン分子の二重結合部分と反応することで新たなフリーラジカルが生じ、次々に反応に用いられる。すなわち、この一連の反応はラジカル重合であり、連鎖的に進行する。ベースレジンには網目状に架橋され、その内部にフィラーを取り込むことによって強度が増す。光重合型コンポジットレジンの重合時間はそれまでの歯科材料に比べると大幅に短く、数十秒で十分な硬化が得られる。以上のような様々な利点により、光重合型コンポジットレジンとは近年歯科治療で頻繁に用いられている。

(昭和大学 小林 広和)

ドラッグデリバリーシステム drug delivery system; DDS

体内の薬物分布を量的、空間的、時間的に制御することで人体に対する薬の効果を最大にし、副作用を最小に抑えるための一連の技術を指す。DDS では、必要な薬物を必要な時間に適切な場所に届けることを可能にし、医薬品の体内動態を改善する。薬物の放出制御 (controlled release) のため、薬物をゆっくり溶出させて血液中の薬物濃度を一定に保ち服用回数を減らす徐放製剤化や、胃酸による分解を防ぎ腸で溶けるように設計した腸溶性製剤を用いる方法が知られている。体内への吸収を改善するには、有効成分の分子構造を変換して腸からの吸収効果を増進させるプロドラッグ化や、投与経路を変更して腸以外の特定の部位で薬物を吸収させる手法などがある。また薬物を化学装飾したり高分子化したりすることにより、目的とする部位に効率よく薬剤を届ける、標的指向化の手法が用いられることもある。このような工夫を凝らすことで、薬物のオーバードーズを予防したり副作用を軽減したりすることができるため、様々な角度から取り組みがなされている。(昭和大学 小林 広和)

有機 1 次元細孔物質 one-dimensional porous organic material

特定の方向に沿ったトンネル状の細孔 (1 次元ナノチャンネル) をもつ有機物のこと。細孔の構成元素が有機物のみである場合、ナノチャンネルの細孔壁は非共有電子対や π 電子をもつ原子団によって形成されることが多い。これらの構造が周期的に繰り返される場合、相互作用ポテンシャルの重なりによって細孔内のポテンシャルは大幅に低くなり、非極性の分子でもナノチャンネル内に充填されるようになる。これを利用し、ナノチャンネルの細孔径と同程度の大きさの有機分子を 1 次元配列させることができる。特に電子に由来する物性 (電気伝導性や磁性など) を示す分子をゲストとして 1 次元配列させることで、1 次元物性を示す新たな物質を構築できる可能性がある。カーボンナノチューブや結晶性の有機 1 次元細孔物質は細孔径の均一性が高いため、機能性ゲスト分子を吸着させることで均一な 1 次元系を構築できる可能性がある。そのため、こういった物質を素子とした分子サイズのデバイスの構築が期待されている。なお一部の有機化合物は、分子錯体をつくることでゲスト分子を「細孔」に 1 次元に配列させることができる。こういった物質は、ゲストを脱離させると「細孔」を形成していた結晶構造が崩れてしまうことが多い。そのため、一般的に有機 1 次元細孔物質と言う場合は、ゲストの脱離後もナノチャンネル構造が維持されるものを指す。前者の代表としては perhydrotriphenylene (PHTP)、後者の代表としては tris(*o*-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene (TPP) などが知られている。(昭和大学 小林 広和)

棒状ミセル rod-like micelle

ミセルとは、界面活性剤を含む溶液において、界面活性剤の濃度がある閾値 (臨界ミセル濃度) 以上の時に観測される分子集合状態である。水溶液の場合は、親水基が外側 (水側) を向

き、疎水基が内側を向いた構造をとる。ミセルは、分子集合体の形状によってさらに細かく分類され、球形のときは球状ミセルと呼ばれる。棒状ミセルは、球状ミセルが一軸方向に成長した分子集合体であり、棒がどちらの方向に傾くかという配向異方性がある。棒状ミセルの形成条件は、臨界充填パラメータ (P_c) から予想でき、 P_c は界面活性剤の疎水基の体積 (v) および長さ (l_c)、親水基の面積 (a_c) によって $P_c = v/a_c l_c$ の関係式で決まる。一般に、親水基が一本鎖の $P_c = 0.33 - 0.5$ 程度の界面活性剤で棒状ミセルが出現するとされるが、出現条件は、濃度や温度にも依存する。棒状ミセルは、流速の増加とともに粘度が小さくなる特徴があり、これを利用して、配管の壁面近傍の粘度を低下させる摩擦低減材などに使用される。

(イデア・インターナショナル 山本 太郎)

ずり誘起構造 shear induced structure

ずり誘起構造とは、分子集合体に定常ずり変形 (ずり流動) を加えたときに生じる特異的な構造であり、液晶や高分子などの柔らかい物質 (ソフトマター) で観測されることが多い。これらの物質では、分子集合体の内部構造だけでなく、その集積構造 (サイズが $10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ 程度なので、メゾスケール構造とも呼ばれる) が粘度や光学特性などの物性に影響することがあり、ずり流動を印加によって集積構造が変わると物性も大きく変化することから、ずり誘起構造の形成メカニズムについて注目されるようになった。ずり誘起構造変化は、流動場の印加による熱力学的な安定性の変化と考えることもでき、ずり誘起相転移とも呼ばれる。例としては、二分子膜から多重ベシクルへの転移が挙げられ、非イオン性界面活性剤 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OC}_2\text{H}_4)_m\text{OH}(\text{C}_n\text{E}_m)$ 水溶液において、濃度 $50 \text{ wt}\%$ 程度で形成する二分子膜の層構造が、ずり流動を印加によって多重ベシクル膜 (オニオン相) に転移することが知られている。

(イデア・インターナショナル 山本 太郎)

非平衡定常状態 nonequilibrium steady state

非平衡状態とは熱的平衡、力学的平衡、化学的平衡のいずれかが満たされていない状態であり、系と外界との間に物質あるいはエネルギーの流れがある。非平衡定常状態とは、非平衡状態の一つであるが、系と外界との間を流れるエネルギーや物質の速度が一定の状態を指す。身近な例としては、水道管中の水の層流が挙げられる。層流とは、流体の速さや方向などの各流体要素が時間変化しない流れの一種であり、層流の一部を部分系として切り抜いて考えると、系には常に蛇口 (外界) から圧力 (エネルギー) と水 (物質) が加えられ、加えられた分だけ放出している。このような系の安定性を平衡熱力学の枠組みで議論するのは難しいため、現在、熱力学体系を非平衡定常状態にまで拡張しようという取り組みが進んでいる。非平衡定常状態は、(非平衡状態の中では) 比較的平衡状態に近いいため、その学問体系の確立に期待がされている。

(イデア・インターナショナル 山本 太郎)