

フロギストン

水のポリアモルフィズム water polyamorphism

ポリアモルフィズムとは、単一組成で乱れた構造をした相が少なくとも2つ以上存在することを意味する。この言葉は、結晶相の多形を表すポリモルフィズムの対語として使われている。水はポリアモルフィズムを示す代表的な物質であり、過冷却温度領域に低密度の液体 (low-density liquid: LDL) と高密度の液体 (high-density liquid: HDL) の2つの液体状態が存在することが知られている。LDL と HDL は互いに一次の転移、液液転移 (liquid-liquid transition: LLT), をすると考えられる。また、LDL と HDL の相境界線は液液臨界点 (liquid-liquid critical point: LLC) で途切れると考えられている。2つの水の存在と1次のLLTの存在は、計算機実験で確認されている。また、これまでの多くの実験はこの考えと矛盾していない。しかし、実際には、水の急速な結晶化のために、2つの水の存在と1次のLLTの存在の実験的な確証は得られていない。特に、LLCの直接的な観測を含めた LLC 付近での実験は、2つの水の大きな揺らぎのために結晶化を避けて実験することが不可能だと考えられており、水の LLC 仮説の真偽が水の重要なトピックとなっている。

(物質・材料研究機構 鈴木 芳治)

アモルファス氷 amorphous ice

通常、水は冷却すると融点で結晶化し、氷になる。しかし、水は融点以下でも準安定な液体 (過冷却液体) として存在することができる。過冷却水をさらに冷却するとガラス転移温度以下でガラス化する。ガラス化した水 (glassy water) をアモルファス氷、もしくは非晶質氷 (amorphous ice) と呼んでいる。水には少なくとも2種類のアモルファス氷が存在する。1つは低密度アモルファス氷 (low-density amorph: LDA) であり、もう一つは高密度アモルファス氷 (high-density amorph: HDA) である。LDA と HDA の密度差は約20%であり、圧力や温度を変化させることで LDA と HDA は相互に不連続な転移をする。また、LDA と HDA は異なるガラス転移温度を持つことから、昇温するとそれぞれ異なる液体、低密度水 (LDL) と高密度水 (HDL), に変化する。LDA と HDA 間の不連続な転移や LDA と HDA の異なるガラス転移温度は水の液液転移の傍証の1つになっている。

(物質・材料研究機構 鈴木 芳治)

高圧液体冷却ガラス化法 pressure liquid cooling vitrification

高圧液体冷却ガラス化法 (pressure liquid cooling vitrification: PLCV 法) は、水の高密度水 (高密度アモルファス氷) の相が存在する高圧領域内 (0.3~0.5 GPa) で水や水溶液の液体を冷却することでガラス化する方法である。実際に、エマル

ション化した純水を 0.3~0.5 GPa の高圧力下で約 10^3 K sec^{-1} の冷却速度で室温から 100 K 付近まで冷やすと、高圧の水は高密度アモルファス氷 (HDA) にガラス化する。この実験結果は、高圧の水と HDA が熱力学的に連続関係にあることを示している。PLCV 法は低濃度水溶液を偏析させずにガラス化させる方法としても利用されている。PLCV 法で作られた低濃度水溶液ガラスは、HDA-like な溶媒水に溶質分子が均一に分散しているガラスである。この方法により、低濃度領域での水溶液ガラスの熱力学測定が可能になり、低濃度水溶液ガラスを対象とした実験研究が今後期待される。

(物質・材料研究機構 鈴木 芳治)

ハイブリッドシシケバブ構造 hybrid shish-kebab structure

せん断場で高分子の結晶化が進行した材料では、伸び切り鎖結晶の周辺から折り畳み鎖結晶が成長した構造が透過型電子顕微鏡などで観察できる。この構造は、肉の串焼きに例えられ、伸び切り鎖結晶をシシ (金串)、折り畳み鎖結晶をケバブ (焼いた肉) と見立て、シシケバブ構造と呼ばれている。無機ウイスキーやセルロースナノファイバーなどの繊維状ナノファイラーが添加された複合材料を熔融成形すると、通常のシシケバブ構造の他に、伸び切り鎖結晶の代わりにファイラーから折り畳み鎖結晶が成長したシシケバブ構造が観察される場合がある。このようなファイラーをシシとして形成した構造をハイブリッドシシケバブ構造と呼ぶ。

(京都大学 引間 悠太)

メソフェイズ mesophase

アイソタクチックポリプロピレン (iPP) は様々な結晶多形を示すことが知られている。熔融状態から徐冷すると、最も安定とされる α 晶が形成する。一方で高立体規則性の iPP を熔融状態から氷水に浸漬するなどして急冷すると、スメクチック液晶的な構造を示す中間相 (メソフェイズ) が形成することが知られていた。iPP のメソフェイズの形成条件や構造に関してはこれまで多くの研究がなされてきた。近年、チップセンサーを用いて DSC 測定を行う、高速カロリメトリ法が開発され、普及したことにより、iPP の急速冷却条件下での結晶化挙動を調べることが可能になった。その結果、約 50 °C 以下の温度域ではメソフェイズの形成が支配的となることが明らかとなった。

(京都大学 引間 悠太)

ペプチド核酸 peptide nucleic acids

主鎖骨格がペプチド結合で側鎖が核酸塩基の非天然型的人工核酸で、PNA と略される。PNA は、相補的な配列を持つ天然型核酸の DNA や RNA と二重らせん構造を形成できる。DNA や RNA の主鎖骨格であるリン酸ジエステル結合は負に

帯電しているのに対し、PNAの主鎖骨格は中性であることから、静電的な反発がなく、二重らせん構造の安定性は天然型よりも高い。さらに、PNAには標的の配列を有するDNA二重らせんに対し、らせん構造をほどいて結合するインベージョンと呼ばれる結合能力を有している。また核酸分解酵素の基質とならないため、細胞内で分解されにくい特徴がある。そのため、疾患などに関わる遺伝子診断や遺伝子発現調節などの核酸医薬としての応用が期待されている。

(甲南大学 高橋 俊太郎)

グアニン四重らせん構造 guanine quadruplex structure

グアニン塩基が四分子集合したカルテット構造が積み重ねることによってできる四重らせん構造。標準的な二重らせん構造で見られるワトソククリック型塩基対とは異なり、フーグスティーン型塩基対によってグアニン塩基同士が対合する。またナトリウムイオンやカリウムイオンといったカチオンがグアニンカルテット間に結合し、四重らせん構造を安定化する。複数のグアニン塩基が連続する配列が分子間、あるいは分子内で結合することで四重らせん構造を形成する。染色体ゲノムや mRNA 上にグアニン四重らせんが形成すると、遺伝子の複製・転写・翻訳に関わるタンパク質の結合や反応に影響を受ける。グアニン四重らせんを形成する配列は、がん遺伝子に多く見られることから、グアニン四重らせん構造を安定化する分子によるがん治療が現在注目されている。

(甲南大学 高橋 俊太郎)

液-液相分離構造 liquid-liquid phase separation structure

溶液同士が混じり合わず二層に分かれる現象。細胞の中では液滴の形をした液-液相分離構造が多く見ついている。液滴の内部には主にタンパク質、核酸、低分子化合物などが存在する。これらの分子同士で互いに、あるいは単独で多点で弱く相互作用することで液滴構造が形成する。代表的なものにはリボソームの合成が行われる細胞核内の核小体や、細胞が熱などの刺激を受けた際に形成されるストレス顆粒などがある。一般的な脂質膜で仕切られた細胞小器官と比較し、これらの液滴は膜のないオルガネラとも呼ばれる。液滴は仕切りが無いので、水分子やタンパク質など出入りができる流動性があるのが特徴である。細胞内での液滴の形成は、特定の分子を局在化させることで、反応の速度を上昇させたり、不要な因子を隔離したりする役割があると考えられている。液滴内部では遺伝子の転写・翻訳の制御、シグナル伝達の制御、ストレス応答やオートファジーなどが関連している。また、家族性筋萎縮性側索硬化症 (ALS) などの神経変性疾患に液-液相分離構造が関わっていることが明らかになりつつあり、液-液相分離構造を対象とした疾患研究や創薬研究が急速に発展してきている。

(甲南大学 高橋 俊太郎)

フォノン phonon

結晶の格子振動を音波などの弾性波が伝搬する連続的な媒質中の場だと考えて、場の量子論を適用することにより格子振動を量子化したものを言う。フォノンの持つエネルギーは格子の熱振動が源であり、これらが調和振動であると見なせる場合には、プランク定数 \hbar 、振動数 ω_k を用いて次のように書ける。

$$E = \sum_k \hbar \omega_k \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

ここで和は波数 k についてとる。またエネルギー量子数 n をフォノンの個数に相当すると考えることができる。フォノンは振動そのものを量子化したものなので質量は持たないが運動量は持っており、 $p = \hbar k$ で表される。フォノンは隣の原子 (格子面) が同位相で振動する音響フォノンと、逆位相で振動する光学フォノンの 2 つに大別できる。フォノンの波数 k と振動数 ω_k の関係を分散関係と言い、音響フォノンの場合は $k = 0$ のとき $\omega_k = 0$ になる。また分散関係の傾き $\frac{d\omega_k}{dk}$ はフォノンの群速度になる。これに対して光学フォノンの場合は $k = 0$ のとき ω_k は 0 でない有限の値になる。

(高エネルギー加速器研究機構 瀬戸 秀紀)

運動量遷移 momentum transfer

一つの粒子が別の粒子に運動量を与える時、その量を運動量遷移と言う。波動力学においては散乱前後の波数ベクトルの変化を表すことから、散乱ベクトルとも呼ばれる。X線回折や中性子回折において入射波の波数ベクトルを k_i 、散乱波の波数ベクトルを k_f とすると、散乱ベクトル Q は

$$Q = k_f - k_i$$

と書ける。散乱面に対する入射波の入射角を θ とすると散乱角も θ になるので、間隔が d の隣り合った面で散乱される波の光路差は $2d \sin \theta$ となることから、X線や中性子の波長を λ とすると回折条件は

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

となる。(Bragg の法則) Q が任意の整数の組 $\{h, k, l\}$ を用いた逆格子ベクトル

$$G_{hkl} = hA + kB + lC$$

(A, B, C は逆格子空間の基本並進ベクトル) と等しい時に回折条件を満たす。逆格子ベクトル G_{hkl} は結晶格子における (hkl) 面に垂直で、 (hkl) 面の面間隔 d_{hkl} と次の関係がある。

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|G_{hkl}|}$$

$Q = G_{hkl}$ は Bragg の法則のもう一つの表現である。

(高エネルギー加速器研究機構 瀬戸 秀紀)

δ 関数 delta function

ディラックのデルタ関数 $\delta(x)$ は空間の一点に存在する粒子を数式として表現するためにポール・ディラックが発明した関数で、任意の実連続関数 f に対して

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0)$$

を満たす関数として定義される。ここで $f(x)$ として全ての x に対して1である関数に対して上式を適用することにより

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)dx = 1$$

が得られる。一方積分値が f の $x=0$ における値にしかよらないことから

$$\delta(x) = 0 (x \neq 0)$$

になるが、その上で積分値が有限の値をとることから、

$$\delta(0) = \infty$$

を満たす必要がある。

(高エネルギー加速器研究機構 瀬戸 秀紀)

Hildebrand 溶解度パラメータ Hildebrand solubility parameter

J. H. Hildebrand が正則溶液理論の研究において定義した溶解度パラメータ (Solubility Parameter: δ [J cm^{-3}]^{1/2}) は、物質 (気体・液体・固体) の凝集エネルギー密度の平方根で示される物質固有の物性値であり、SP 値として一般に知られている。溶液中では様々な力が分子の間で働く。これらの分子間力を用いると、物質-物質間の溶解度、ぬれ性、接着性、溶媒中微粒子など多くの溶解現象を説明することができる。

Hildebrand と Scott によって古典的溶解度理論が開発され、分子 A の溶解度パラメータ (δ_A) は、その蒸発のエネルギー (ΔE_A) と次の関連があると定義された。

$$\delta_A = (\Delta E_A / V_A)^{1/2} \quad (1)$$

この V_A は分子 A の分子体積で、 $\Delta E_A / V_A$ は凝集エネルギー密度 (CED) として知られている。

$$\Delta E_A = \Delta H_A - RT \quad (2)$$

蒸発のエネルギーは式(2)で表せるので、式(1)は次のように書き換えられる。

$$\delta_A = ((\Delta H_A - RT) / V_A)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 δ , ΔH_A , R , T はそれぞれ、溶解度パラメータ、蒸発潜熱、気体定数と絶対温度である。分子に平均的に作用する分子間力の記述子として、この溶解度パラメータ δ は重要な溶解指数の 1 つである。 (関西大学 山本 秀樹)

Kamlet-Taft 溶解度パラメータ Kamlet-Taft parameter

Kamlet-Taft parameter とは、ソルバトロミズムに基づく物性値である。ソルバトロミズムとは、ソルバトロミック色素を溶媒に溶解させた際の極性などの違いによって最大吸収

波長がシフトする現象である。このシフト幅を数値化したのが、ソルバトロミズム由来の極性指標の溶媒極性パラメータである。色素ごとに、対応する極性は異なる。しかし、基本的な理論は同様である。Kamlet-Taft parameter は、色素として 4-Nitroaniline, N,N-Diethyl-4-nitroaniline および Reichardt's dye などが用いられる。この最大吸収波長を用いることで、水素結合供与能を α 値、水素結合受容能を β 値、双極率/分極性を π^* 値として溶媒の水素結合形成能を細分化して評価可能な物性値である。 (関西大学 山本 秀樹)

【 新刊紹介 】

改訂 6 版 分析化学データブック

日本分析化学会 編
発行：丸善出版
判型：規格外 (ポケットサイズ), 249 ページ
定価：1,800 円+税 発刊日：2021 年 10 月
ISBN: 978-4-621-30652-9



本書は、分析化学の専門家にはお馴染みの本である。日本分析化学会の編集によるデータブックが 17 年ぶりに改訂され、第 6 版が登場した。分析化学便覧の簡易版とも言えるポケットサイズの小さな本であるが、物理定数や器具・試薬に関する基礎といった化学実験の基本から始まり、一通りの分析手法、および分析の際に参照したくなる数値データが網羅されている。呈色反応のような昔ながらの分析手法に始まり、各種分光法、電気分析、質量分析を含む分離分析、NMR を含む磁気分析や放射化学、各種バイオアッセイ、そしてもちろん熱分析など、最先端装置を使った分析を含め、あらゆる分析手法の基礎が解説されている。さらに緩衝液組成、代表的化合物の酸解離定数や安定化定数、分光測定で必要となる溶媒の紫外吸収、赤外吸収の特性波数、NMR の化学シフト一覧といった数値データが目押しである。どこに何が書いてあるかを把握していれば、研究において強力なパートナーになることは間違いない。前版と比較して実験者の安全確保に関わる章が加わっていることは、時代の要請を感じる。

各種分析を研究の一部として使うだけの者 (特に学生) は、その原理などを深く考えずに進めてしまうことも多いため、このような本は知識の整理に一役買うであろう。試薬のグレード、濾紙の素材や孔径など、調べなくても直感的に理解できるようなことがあらためて説明されており、本書は理科好きにはそれなりに眺めるだけで楽しいであろう。

前版と比較して 50 ページほど厚みを増しているが、それに加えて QR コードも利用して内容を充実させている。もっとも、おそらくこの本に収載されているデータの全てが、インターネットの検索でも簡単に出てくるであろう。しかしインターネットの情報は鵜呑みにできないため、いろいろ情報を比較して確認する必要がある、必ずしも手軽とは言えない。本書の情報は日本分析化学会のお墨付きであるため、安心感がある。ポケットサイズであるために本棚に立てにくく、さてどこに置いておけばいいのだろうかという点と、熱測定学会の人間としては熱分析に関する記述が物足りないという点を除けば、研究の強力なお供になり得る便利な書籍である。

(物質・材料研究機構 川上 亘作)