

THE CHEMICAL TIMES

KANTO CHEMICAL CO., INC.



2012 No.1 (通巻223号)

ISSN 0285-2446

新年を迎えて	代表取締役社長 野澤 学	2
表紙写真ギャラリー3(高山植物シリーズ)		4
フラットパネルディスプレイ概論(7) FPDを支える部品・材料技術(2)LED-BLU	鶴飼 育弘	5
分子間相互作用の観点による溶媒選定の方法	南朴木 孝至	11
新・私の古生物誌(8) — アンコウの進化古生物学 —	福田 芳生	16
著者紹介／編集後記		24



新年を迎えて

代表取締役社長 野澤 学



新年あけましておめでとうございます。読者の皆様、ご執筆の先生方におかれましては、さぞかし良いお正月をお迎えになられたことと心よりお喜び申し上げます。



新オフィスのある室町東三井ビルディング

昨年3月11日の悲劇的な出来事は東日本太平洋沿岸に未曾有の被害をもたらしました。被災され、今なお艱難辛苦の日々を過ごされている方々には心からお見舞いを申し上げます。

政府、自治体ともに全力で復興に取り組んではいるものの、未だに確かな道筋もつけられず、放射能汚染、電力危機とその余波は、我が国の産業界を6重苦とも呼ばれる状況に陥れ、その構造やエネルギー需給のあり方が問い直されております。国外に眼をむけると、タイ中南部の大洪水で、同国に進出していた大小のメーカー、特に大震災の影響からようやく立ち直りかけていた自動車関連企業にも再び試練を課しております。大自然の猛威と、それに対する人の営みの無力さ、そして謙虚な心と備えがいかに大切かを思い知らされました。

企業にとっての経営環境はますます厳しさを増すばかりです。しかし、これは同時に、これまで培ってきた基礎研究の芽が一斉に花開く好機とも思えます。このような時こそ「技術大国日本」が産官学一丸となって問題を克服し、以前にも増し

て豊かな国づくりへ進むべきと信じております。昨年の11月には、TOP500(スーパーコンピュータの計算速度ランキング)で、日本の理化学研究所が富士通と共同で開発を進めているスーパーコンピュータ「京」が他を圧倒する計算速度で、2011年6月に続き、2期連続で1位を獲得しました。これは、同じ国産のスーパーコンピュータでは、2002年に世界第1位となった「地球シミュレーター」以来の快挙です。また、一昨年、度重なる困難を乗り越えて小惑星のサンプルを地球に持ち帰った「はやぶさ」に続き、再び小惑星の探査に挑む「はやぶさ2」プロジェクトが発表され、暗くなりがちな世相にあって、未来を切り開く明るい話題もありました。

当社は、試薬、ライフサイエンス、化成品、電子材料と多岐に亘る事業構成により基礎研究から先端産業まで幅広く皆様のお役に立てるよう努力を重ねており、新しい技術を取り入れながら社会とともに発展していくことを目指しています。昨年は、当社の国内第6番目の工場として新たに三重工場が稼動いたしました。海外ではシンガポール工場に続き、台湾・雲林の工場も稼働が予定され、新たな生産拠点のさらなる充実により、当社製品の生産能力と緊急事態への対応力が飛躍的に向上するものと確信しております。

本誌「THE CHEMICAL TIMES」は、1950年の3月発行以来、60余年にわたり、親しまれてきました。皆様の足下の一灯となるべく、今後も益々充実した内容で発行に取り組んでまいります。今年も、「最上の品性と、最高の権威と、最大の努力」をもって科学進歩の一翼を担えるよう



なCicaブランド製品を開発し、皆様の元にお届けしたいと思います。

皆様におかれましても、この一年が光輝に満ちた幸多い年でありますよう祈念し、新年のご挨拶といたします。

末筆ながら、昨年10月30日には、当社の新オフィスと指呼の間にある「日本橋」が1911年に現在(20代目)の石造二連アーチ橋に架け替えられて以来100周年にあたるということで、「日本橋架橋100年祭」が執り行われました。ここ日本橋界限は年間を通じて数々の催し物が行われ、観光ツアー客の賑わいも目立つ新ビジネス街となっています。まさしく「お江戸日本橋」を中心に江戸の情緒を残しつつも高層ビルが立ち並ぶ新しい日本の「顔」へと変容しつつあります。お近くにお出かけの際は、是非、当社にもお立ち寄り下さい。

表紙写真ギャラリー3(高山植物シリーズ):通巻217~222号



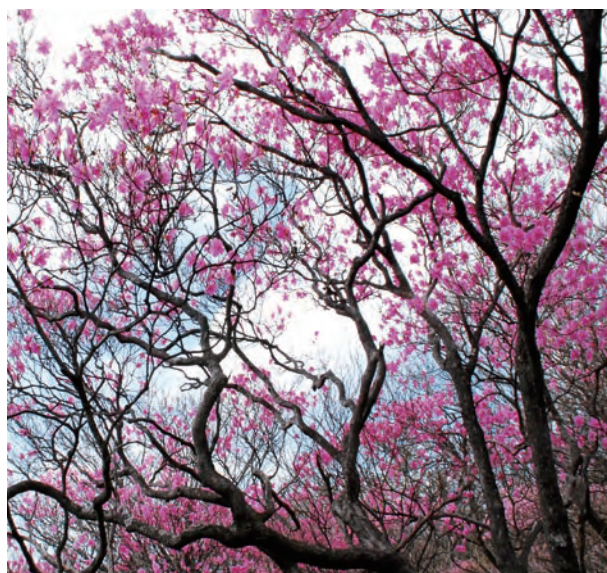
217号 ハクサンコザクラ(白山小桜)



218号 キヌガサソウ(衣笠草)



219号 ミヤマダイモンジソウ(深山大文字草)



220号 ヤシオツツジ(アカヤシオ・赤八汐)



221号 チングルマ(稚児車-花、実-202, 210号)



222号 キヅリフネ(黄釣舟)

フラットパネルディスプレイ概論(7)

FPDを支える部品・材料技術(2) LED-BLU

Introduction to Flat Panel Display (7) FPD to Components and Materials Technology (2) LED-BLU

Ukai Display Device Institute 代表 工学博士 鵜飼 育弘
YASUHIRO UKAI Ph.D.

Ukai Display Device Institute

1. はじめに

LCDの構造については、本概論(2)(THE CHEMICAL TIMES 2010 No.4)で取り上げ、非発光ディスプレイのLCDにはバックライトユニット(Back Light Unit : BLU)が必要なことを述べた。BLUの光源としては、CCFL(Cold Cathode Fluorescent Lamp)が大型LCD-TVやモニター用TFT-LCDに使われてきた。一方、LED(Light Emitting Diode)を用いたBLUは、ノートPC、携帯電話、デジタルスチルカメラなど中小型のTFT-LCDに広く用いられている。LED光源の利点は、低消費電力・長寿命であること、小型・薄型・軽量化を実現するデザイン性を持っていることなどが挙げられる。特に小型薄型化への対応の柔軟性が、携帯電話機などのモバイル機器やノートPCなどで普及する要因となった。

大型LCD-TV用やモニター用TFT-LCDのBLUではCCFLが大勢を占めていたが、最近の状況はLEDが過半数を越す勢いである。本稿では、LED-BLUを取り上げ、その仕組みや構造および特徴を述べる。さらに、LED-BLUの特徴を活かしたAdditive Dimming法を概説し消費電力削減への寄与について触れる。さらに、LED-BLUの今後の動向も紹介する。

2. バックライトユニットの方式

LCDのBLU用光源は、CCFLとLEDの2種類が主流である。CCFLは、蛍光ランプの1種である。放電させる電極に電流加熱のフィラメントを使わない。CCFLは管を細くでき、寿命も長いのでノートPCなどで技術が進み、テレビやモニターに使われている。

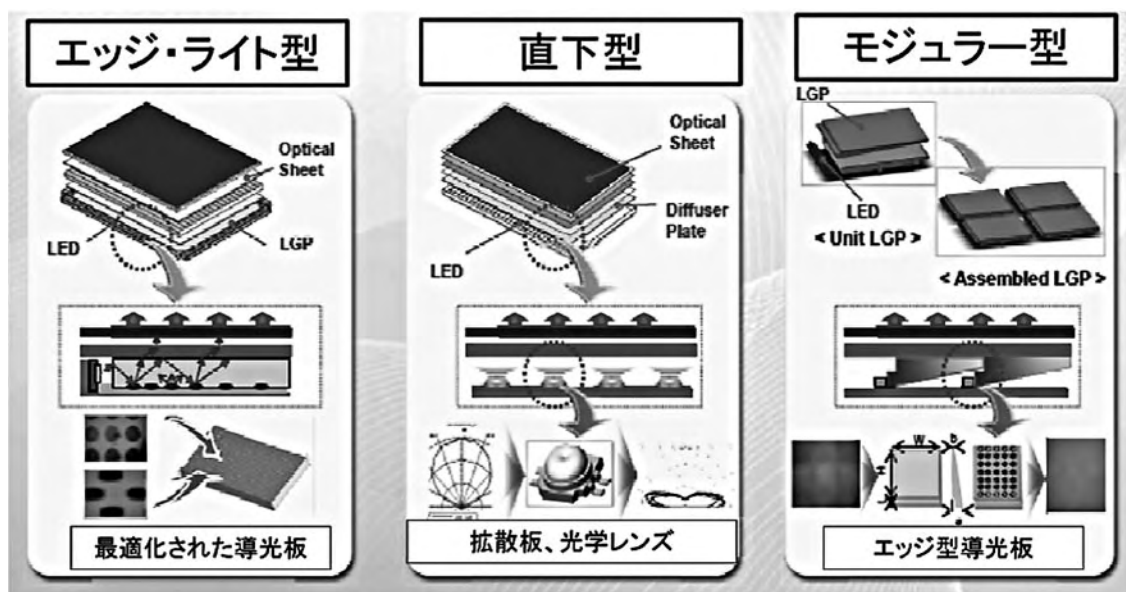


図1 TFT-LCD用LED-BLUの種類と構造

LEDは、省スペース、低消費電力という特徴からモバイル機器向けの小型パネル向けとして早くからBLU光源に使われてきた。しかし、ここへ来てLEDの別の付加価値、すなわち、高輝度、広い色再現性、Hg(水銀)レスなどの特徴から、大型パネルへの搭載が急激に広がり始めている。特にLCD-TVでは、LED-BLU搭載品の市場投入が相次いでいる。

LED-BLUは、図1に示すように、その配置部分で「エッジ・ライト型」と「直下型」および「モジュラー型」に分類される。ただし、それぞれが実現できる性能は一長一短がある。エッジ・ライト型は、TFT-LCDの側面に白色LEDを配置し、反射板や導光板を用いてパネル全体を照射する。薄型化に適しており、厚さが10mm前後であるLCD-TVはエッジ・ライト型を採用する。直下型は、白色または赤、緑、青の3色のLEDをTFT-LCDパネルの背後に多数配置する。パネルに表示する映像に合わせ、LEDの輝度を領域ごとに制御すると、コントラスト比が高められる。赤、緑、青の3色のLEDを使用すれば、色再現範囲の拡大が可能である。モジュラー型(スリムブロック方式とも呼ばれる)は、LED光を薄型導光板に入射し、面光源に変換してLCDを照射する導光板方式である。

3. LEDとLED-BLUの特徴

3.1 LEDの発光原理

LEDとは「発光ダイオード」と呼ばれる半導体のことで、“Light Emitting Diode”の頭文字をとったもの。LEDはこれまでの白熱ランプや蛍光灯と異なり、半導体結晶のなかで電気エネルギーが直接光に変化するしくみを応用した光源である。図2に示すように、LEDに

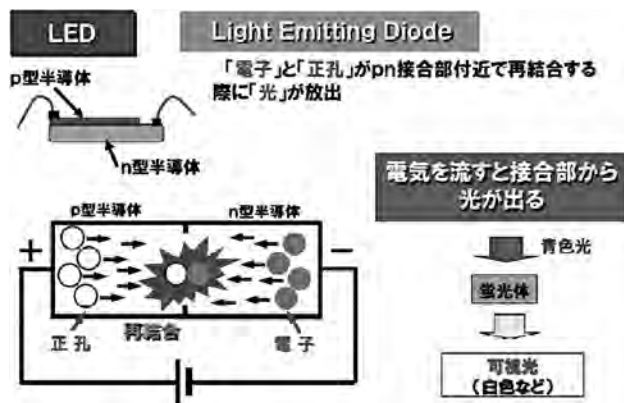


図2 LEDの発光原理

順方向に電圧をかけて電流を流すと電子と正孔(ホール)がpn接合部で結合し、電気エネルギーが直接光エネルギーに変換される。LEDは1907年に固体物質に電気を流すことで発光する現象が報告されてから、表示用途で実用化されてきたが、1993年に青色LEDが開発されて光の3原色である赤、緑、青のLED光源が揃った。1996年には青色LEDと黄色蛍光体による白色LEDが実現し、現在ではTFT-LCDのバックライト光源として広く採用されている。

3.2 白色LED

LEDで白い光を作る代表的な方式は図3に示すように加法混色を用いたもので、ここでは次の3種類を説明する。LEDには図3に示したように赤、緑、青の個別のものを、BLUの光源として使う方式と、疑似白色LED(Pseudo White LED)がある。

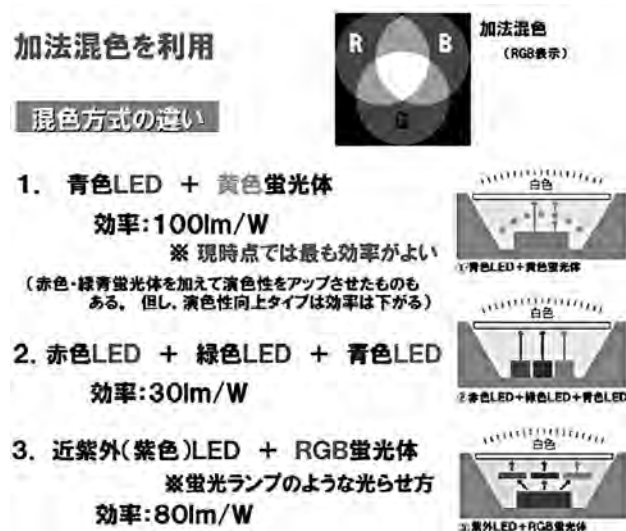


図3 白色LEDの方式

(1) 青色LEDと黄色蛍光体の組み合わせ

3方式の中で一番発光効率が高い方式である。LEDの青色光と、その光で励起される補色の黄色を発光する蛍光体(例えばYAG)の組み合わせで白色を作り出している。チップが青色光を放出し周囲の蛍光体層は励起され黄色の蛍光を発光する。黄色光は蛍光体層内で散乱と吸収を繰り返したのち外部へ放出され、補色関係にある青色と黄色の2色が混合されて白色光として見える。この方式の発光効率は100lm/Wと高いが、色再現範囲はNTSC比45~70%と広くはない。なお、制御回路は簡単で、使用部材が少ないことも特徴である。

(2) 光の3原色(赤、緑、青)を組み合わせる

見た目には白色光が得られるが、放射エネルギーのない波長域があるために、物の見え方が不自然になることもある。広い色再現範囲を実現する上では、赤、緑、青の個別のLEDを使う方式が好ましいが、特性を揃える回路などが複雑になる。

(3) 近紫外(紫色)LEDとRGB蛍光体の組み合わせ

3波長形蛍光ランプと同じ発光方式で、青色よりも波長の短いLED光源で、赤、緑、青の蛍光体を励起させる。きれいな白色が得られる特長がある反面、(1)の方式と比べ発光効率の向上が課題である。なお、色再現範囲はNTSC比72~100%と広い。また、色のばらつきが小さいことが特徴である。

3.3 LED-BLUの特徴

従来のCCFL-BLUからLED-BLUを用いることで、次のような特徴と機能を有するLCD-TVを実現できる(図4参照)。

- ① 広色再現範囲: LEDとカラーフィルタ(CF)との最適化によってNTSC規格比が72%以上の広色再現範囲を実現することが可能で、自然な色に限りなく近づけることが可能。
- ② グリーン化テクノロジー: CCFLは水銀(Hg)を用いていたがLEDはHgフリーで環境に優しい技術である。さらに、ローカルディミング技術により消費電力の削減が可能。

③ 薄型・軽量・狭額縁化: 自発光ディスプレイのOLEDと比べると、BLUが必要なことからLCD-TVは薄型化には課題があったが、LED-BLUの採用でOLED-TVと同等の薄型・軽量・狭額縁化が実現可能。

④ 応答時間: 液晶本来の応答時間の課題をLED-BLUと新規駆動方式の採用および液晶材料の改善で、CRTと同等以上の動画応答時間を実現。

⑤ 輝度: 現在商品化されている3D-TVでは液晶シャッターのメガネが必要で、自ずと輝度が減少する。これに対して、高輝度LEDおよび光学設計の最適化で高輝度化を実現。屋外でのデジタルサイネージとしても応用が進んでいる。

⑥ コントラスト比: 非発光ディスプレイであるLCDは、自発光ディスプレイのCRTやPDPおよびOLEDに比べコントラスト比が劣っていた。しかし、LED-BLUの採用でアダプティブ・ディミング(Adaptive Dimming)技術を用いることで、ダイナミックコントラスト比を自発光ディスプレイと同等の値を実現。これにより、黒の映像を表現する際、最適なバックライト発光を制御、不要な発光をゼロ状態に近づけることにより、本来の黒の深み、奥行き感、立体感を表現できる。

⑦ 付加機能: 以上の特徴の他、IPTV、3D-LCD-TV、タッチ機能などの付加機能を付けられる。

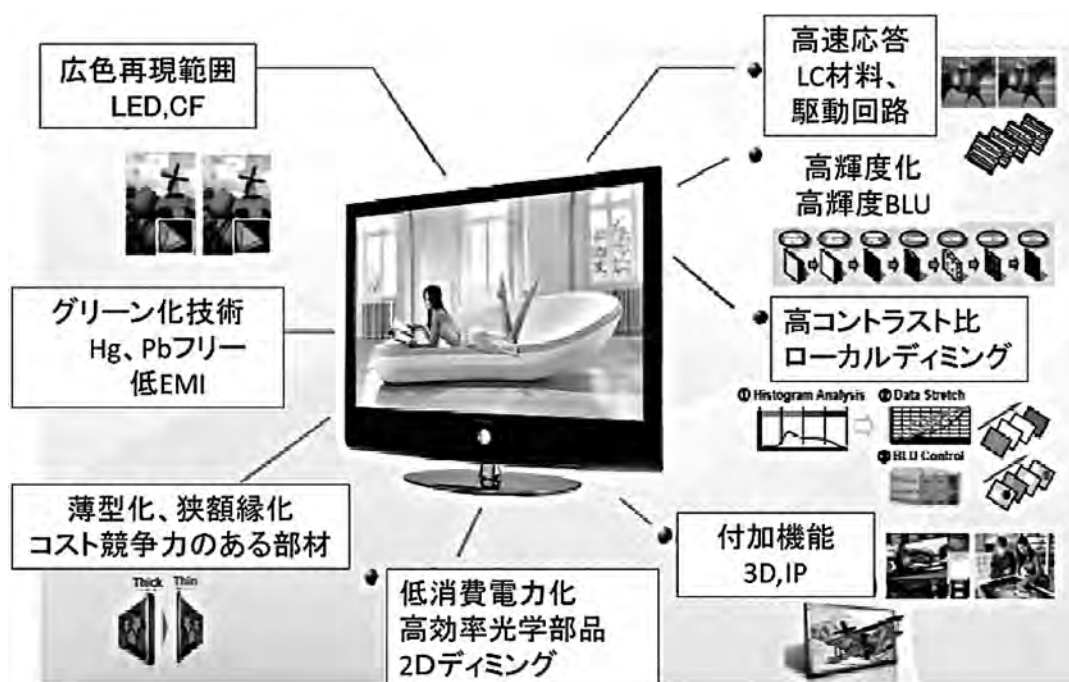


図4 LED-BLUによるTFT-LCDの高性能化

4. アダプティブ・ディミング

LED-BLU方式では、映し出す映像信号に合わせて、BLUの光量を調節するアダプティブ・ディミングなどの電力低減技術が注目されている。これらの特徴は環境への配慮という点においても大きな意味を持ち、BLUのみならず、一般照明や信号機などLEDのさまざまな用途への展開が期待されている。

図5に入力信号に適応して調光を行うアダプティブ・ディミングによる消費電力低減の原理を示す。図5の最上行は、高輝度画像を表示する場合である。入力信号、BLUの消費電力を100%とおく。2行目の、例えば入力信号が25%の輝度レベルを表示する場合、従来の方式ではBLUの輝度を100%に保つため、BLUの消費電力は100%のままである。3行目のアダプティブ・ディミングにおいては、信号レベルを4倍の100%に拡大し、同時にBLUの輝度を1/4に落とす。その結果、表示輝度は25%のままであるが、BLU電力は25%に低下する。アダプティブ・ディミングには、図6に示すように0次元(0D)、一次元(1D)、および二次元(2D)ディミングがある。0Dディミングは、平板状蛍光ランプ、1Dディミングには、CCFLなどの線状ランプ、また、2DディミングにはLED

やマトリクス構造を有するOLEDなどに用いることができる。表1にLED-BLU方式と特徴の比較を示す。各方式の特徴を活かしたLCD-TV(2Dおよび3D)が市販されている。

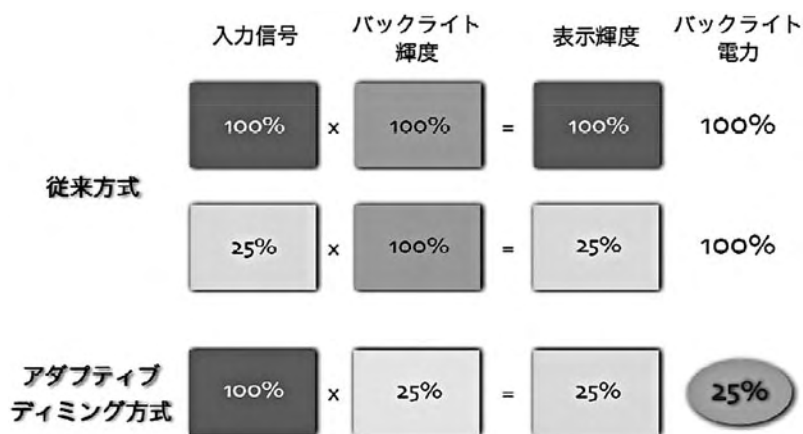


図5 Adaptive Dimming 技術の基本原理

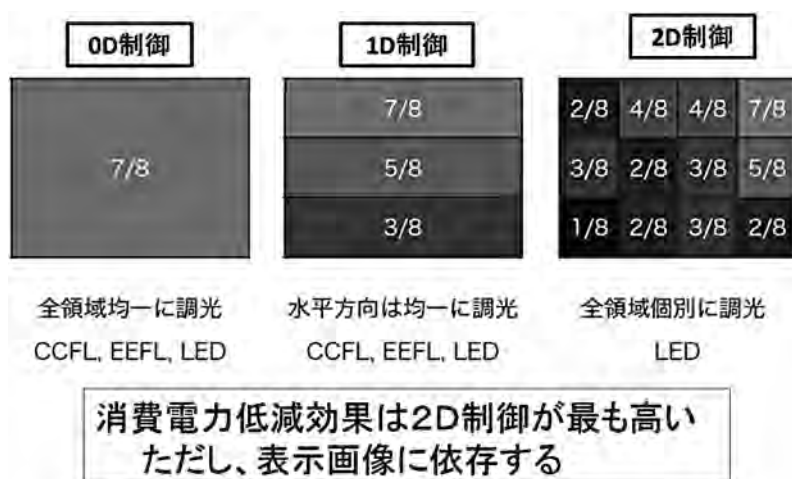


図6 調光領域制御方式と光源

表1 LED-BLUの方式と特徴

項目	エッジ・ライト型	直下型	モジュール型
モジュール厚み	◎	△	○
モジュール重量	◎	△	△
消費電力	◎	△～○	△～○
色再現範囲	◎	◎	◎
コントラスト比	10,000:1	100,000:1	100,000:1
ローカルディミング	0D-1D	2D	2D
LED個数	◎	△～○	○
価格	◎	△	○
適用LCD-TV	普及品	高級品、3D-TV	中級品から高級品

5. LCD-TVの消費電力削減とLED-BLUの個数削減

テレビは家庭内の電力消費量のうち10%程度を占め、大画面サイズによる大型化や複数台数の使用が進む傾向にある。LCD-TVの約80%の消費電力はBLUで消費されるため、LED-BLUの低電力化が重要である。

図7にIMID'10(The 10th International Meeting on Information Display、ソウルで開催)でSamsungから発表された、LED-BLUを用いたLCD-TVの技術変遷とBLUに用いられるLEDの数量を併せて示す。LED-BLUをLCD-TVに最初に用いたのはソニーで、赤、緑、青のLEDによる直下型であった。その後、白色LEDによる直下型からエッジ・ライト型へと移行している。用いられているLEDの数量は、例えば46型LCD-TVの場合、当初は2160個だったが2009年には324個となり、2010年では2XX個、2011年には1XX個と予測されている。

図8にエッジ・ライト型の変遷を示す。当初、TFT-LCDの4辺にLED-BLUを配していたが、上下2辺、左右2辺、下1辺さらには左1辺へと削減が進む。

LCD-TVの消費電力の大半はBLUによるもので、LED個数の削減は省電力化に大いに貢献できる。LG Displayは、消費電力が28Wの47型のTFT-LCDを2011年10月に発表した。画素数は1920×1080、輝度は400cd/m²。LCD-TV用としては「世界で最も低い消費電力を実現した」とのこと。使用する白色LEDの個数を減らすことで、低消費電力化を実現したとする。BLU光源である白色LEDを、TFT-LCDの1辺のエッジ部分にのみ配置した。使用する光学フィルムは3枚。入力信号に応じて、LEDの発光を部分制御する機能も備える。

PDPやOLEDのような自発光ディスプレイの消費電力は、一般に画面サイズ(表示面積)に比例する。NEDOが進めているOLEDプロジェクトのターゲットは、40型

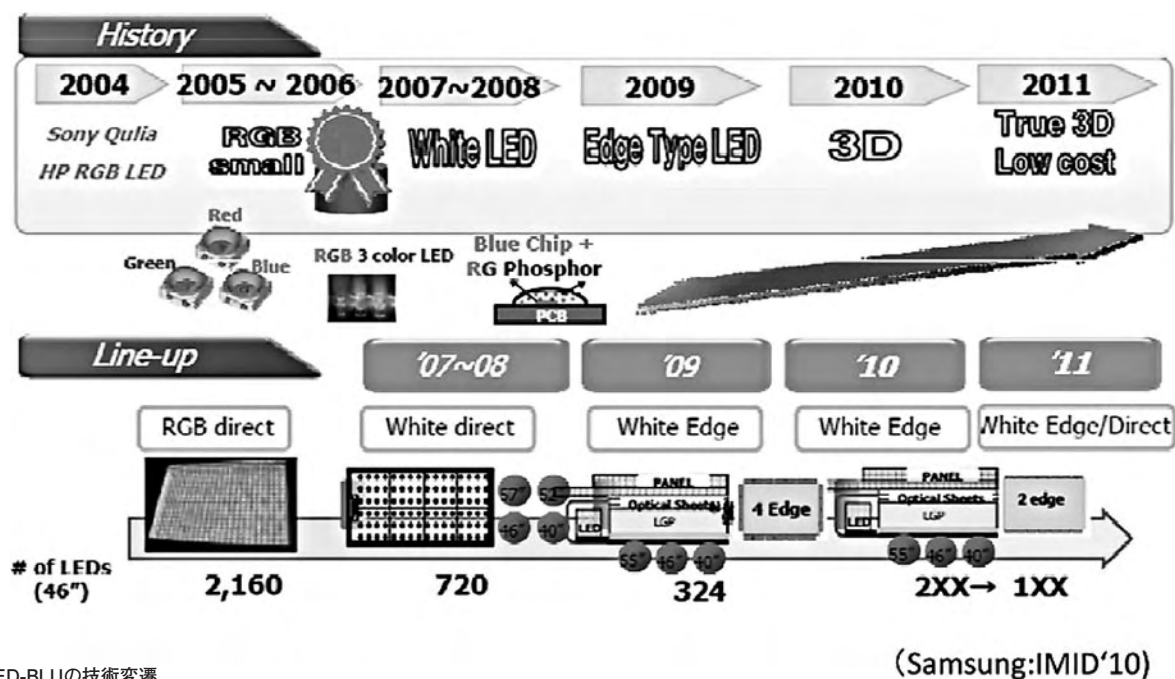


図7 LED-BLUの技術変遷



図8 LCD-TV用エッジ・ライト型LED-BLUの変遷

40Wを目標としている。TFT-LCDとの比較で唯一の特徴と言われていたが、これで大型OLED-TVの出番はなくなったと言っても過言ではなからう。

また、BLUがTFT-LCDモジュールのコストに占める割合も大きいので、この面からも低価格化に寄与できる。したがって、現在のLED市場の大半はLCD-TV用であり、このLED-BLUの市場動向を十分把握する必要がある。即ち、LCD-TV用BLUの方式等は日進月歩であり、大きな流れはLED個数削減である。

上述したように、コスト低減にLEDの個数削減は大きな効果をもたらす。したがって、TFT-LCDの画面輝度を維持しながらLEDの個数削減を実現するには、LED単体の発光効率の向上が必要である。しかも3D対応には2D用に比べ高輝度が要求される。2011年からは、W(RG)に加えてW(RGY)のLEDが要求されるようになる(W:B+蛍光体)。これは、従来のR,G,Bの3原色にY(黄色)を加えることで色再現範囲に更なる拡大を目的にしたもので、LEDと合わせてカラーフィルタの構成もR,G,B,Yとなる。この構成は既にシャープから2Dおよび3D用LCD-TVに採用されている。

高輝度化を実現するために、従来は中・低出力のLED(20~200mA)が採用されていたが、今後は高出力LED(200~1,000mA)が採用されるようになる。その結果、LEDのデバイス構造も図9に示すようにLateral(Epi Up)構造から垂直(Vertical)構造となる。垂直構造の採用で、放熱特性は改善される半面、現状ではコ

ストアップとなる。したがって、現状では、中・低出力のLEDを数多く並べるか、高出力のLEDを用いて数量を減らすかはコストパフォーマンスの観点から選択されている。

6. おわりに

TFT-LCDにLED-BLUが採用されたことでLCD-TVの特徴が飛躍的に増え、OLED-TVの特徴を凌駕してしまった。具体的には、高ダイナミックコントラスト、広色再現範囲、ハイフレームレート駆動等による動画表示特性、低消費電力および水銀(Hg)フリーによるグリーン化対応、薄型化・狭額縁化(BLUが付いていてもOLED-TVと厚みが変わらない)、など枚挙に暇がない。

ここで述べたように、LED-BLUの採用と技術者の弛まない努力の結果、用いられるLEDの個数は激減し、低消費電力を実現した。これらの努力は、LED-BLUのコスト削減に寄与し、今や32型LCD-TVは3万円も出さなくても手に入るようになった。しかし、大半のパネルおよびテレビメーカーは赤字の状態である。技術開発は「儲かってなんぼ」の世界であることを考えると自己矛盾に陥る。

TFT-LCDはTFT-OLEDと比べ直材費比率が高いデバイスである。その結果、TFT-LCDを支える部品・材料メーカーは多いことも特徴と言える。今回取り上げたLED-BLUの採用でTFT-LCDの特性は飛躍的に向上した。過去にカラーフィルタ、液晶材料、配線材料等も同様に

貢献した。TFT-LCDには、これら部品・材料の技術革新と共に新しいデバイスの創生に期待したい。一方、TFT-OLEDは直材費比率が低いデバイスであり、技術革新のスピードはパネルメーカーと発光材料メーカーの開発力に大きく依存している状況である。この面でもTFT-OLEDが大きくブレークスルー出来るかが問われている。

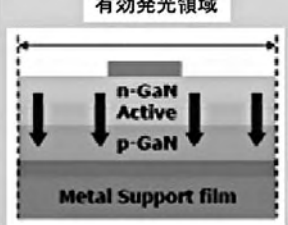
LEDの種類	Lateral (4-6マスク)	Vertical LED (6-8マスク)
構造		
発光領域	Nコンタクト領域は発光せず	チップの全面で発光
ESD/電圧	電流が偏る、信頼性低い	電流分布が均一、低電圧、ESDが改善
パッケージ(ボンディング)	3ヶ	1ヶ
基板	サファイア (絶縁体、低熱伝導)	金属(高熱伝導性、導体)

図9 LEDチップ構造比較

分子間相互作用の観点による溶媒選定の方法

Methods for Solvent Selection by Intermolecular Interactions

シャープマニファクチャリングシステム株式会社 博士(理学) 南朴木 孝至

TAKASHI MINAMIHONOKI, Ph.D.

Sharp Manufacturing Systems Corporation

1. はじめに

工業現場では製品に付着した汚れを除去するために有機溶媒などを用いて洗浄を行うことや、あるいは溶質を溶媒に溶かして溶液を調製することが多い。このような化学的な溶解(混合)操作においては、使用する溶媒の選定が非常に重要であり、最も溶質をよく溶かす溶媒を選定する必要がある。このような溶媒の選定は、学術的には混合のGibbs自由エネルギー変化の値を評価して行うのが最も正当な方法である。しかしながら、混合のGibbs自由エネルギー変化の値は精密かつ迅速な測定が困難なこともあり、データの蓄積はあまり多くないのが実情である。このため、工業現場では溶媒の選定を溶解パラメーターや経験則によって行われることが多い。特に溶解パラメーターによる溶媒の選定においては、パラメーターの適用範囲を超えた混合系に対して行った結果、誤った判断をしているケースも散見される。

したがって本稿では、溶液化学の基礎として重要なモデル理論である理想溶液や正則溶液、そしてJ. H. HildebrandとR. L. Scottが正則溶液を展開した溶解パラメーター¹⁾について解説し、その上でこのパラメーターの適用範囲について確認する。適用範囲を超える混合系に対しては拡張された溶解パラメーター、例えばC. N. Hansenらが提案したHansenの溶解パラメーター²⁾などの適用も考えられるが、本稿では実測データの蓄積が比較的多い混合熱(混合のエンタルピー変化)による溶媒選定の方法について述べる。

2. 溶液の熱力学

ある物質(溶質)を溶媒で溶かして溶液を形成する際、その溶液の安定性は温度(T)・圧力(p)一定の条件下では混合のGibbs自由エネルギー変化がどれほど大きな負の値をとるかで定まる。すなわち個々の成分が単独で存在する状態よりも、溶液状態の方が系の安定性が高くなることを意味する。したがって、使用溶媒はGibbs自由エネルギー変化の値が最も大きな負の値になるものを選定する必要がある。

この混合のGibbs自由エネルギー変化($\Delta_{\text{mix}}G$)は、式(1)に示すように混合のエンタルピー変化($\Delta_{\text{mix}}H$)とエントロピー変化($\Delta_{\text{mix}}S$)で定まる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T \Delta_{\text{mix}}S \quad \text{式(1)}$$

前者の $\Delta_{\text{mix}}H$ は成分分子の分子間相互作用の強さを反映する熱的効果であり、後者の $\Delta_{\text{mix}}S$ は成分分子の混合状態や混合前後での体積変化などを含めた無秩序化効果である。

2.1 混合のエンタルピー変化と混合熱

混合のエンタルピー変化は混合熱ともよばれる。混合熱は2つの成分を定温、定圧下で混合するときに、系によって吸収もしくは発生する熱量と定義される。熱力学の基本である熱力学第1法則、

$$dU = d'Q - p dV \quad \text{式(2)}$$

より、体積が一定の時($dV=0$)の熱の出入り($d'Q$)は、混合系の内部エネルギー変化(dU)に等しい。また、エンタル

ピーの定義 ($H=U+pV$) より、

$$dH = d'Q + V dp \quad \text{式(3)}$$

が得られることから、圧力が一定の時 ($dp=0$)、すなわち大気圧下での熱の出入りは系のエンタルピーの変化に等しい。このように熱は非状態量で、その微小変化 $d'Q$ は不完全微分であるから束縛条件無しでは積分できない。しかし気体に対する体積一定の測定や液体、固体に対する圧力一定の測定で得られた熱量は積分可能となり、系の状態量の差をもたらすことになる。このことから大気圧下で測定された混合熱は、混合のエンタルピー変化の測定と見なされる。

さらに、 $H^E = \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}}$ によって定義される過剰エンタルピー (H^E) は、後述するように理想混合におけるエンタルピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}}$) がゼロであることから、純液体同士の混合系については混合のエンタルピー変化や混合熱を特に過剰エンタルピーともよぶ。

2.2 理想溶液

理想溶液は混合による熱の出入りがなく体積の変化もない溶液で、かつ成分分子の大きさが等しいものと定義される³⁾。熱の出入りが無いということは混合熱がゼロ、すなわち理想混合におけるエンタルピー変化はゼロ ($\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}}=0$) なので、式(1)は式(4)のようになる。このことから理想混合におけるGibbs自由エネルギー変化 ($\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}}$) は、温度 (T) と理想混合のエントロピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$) との積に等しい。

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = -T \Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} \quad \text{式(4)}$$

混合によって体積の変化もなく、エンタルピー変化もなければ、理想溶液の成分分子はランダムに混合する。さらに、このような溶液は各成分分子の自由体積も等しいと考えられる。ここで自由体積とは成分分子の周囲に隣接分子からの束縛をあまり大きく受けずに運動できる空間の体積のことである。

n_1 mol の成分1と n_2 mol の成分2を混合したとき、成分1の自由体積 (V_f) は $n_1 V_f$ から $(n_1+n_2) V_f$ に増加し、成分2についても同様に $n_2 V_f$ から $(n_1+n_2) V_f$ に増加する。このため、理想混合におけるエントロピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$) は次式のようになる³⁾。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} &= n_1 R \ln \frac{(n_1+n_2)V_f}{n_1 V_f} + n_2 R \ln \frac{(n_1+n_2)V_f}{n_2 V_f} \\ &= -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1+n_2} \right) \\ &= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad \text{式(5)}$$

ここで R は気体定数で、 x_i は成分 i のモル分率である。この理想混合におけるエントロピー変化の式は、成分分子がランダムに混じり合う確率から求めた統計的な結果とも一致する。

この式(5)を式(4)へ代入すると、理想混合におけるGibbs自由エネルギーの変化は次のようになる。

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad \text{式(6)}$$

したがって、混合系の絶対的な安定性を示す理想混合のGibbs自由エネルギー変化は、温度と濃度の関数になる。すなわち、理想溶液の安定性は、成分の違いによって変化しないということが分かる。

2.3 正則溶液

理想溶液からのずれの最も単純な形が正則溶液である。正則溶液は会合や双極子相互作用などの特別な分子間相互作用などがない溶液の総称として1929年にJ. H. Hildebrand⁴⁾によって名づけられた。正則溶液においては異種分子が混合する際に混合熱を必要とするが、溶液中の各分子は相互の分子間力の差異に打ち勝つだけの熱エネルギーをもっており、完全にランダムに混じり合っていると仮定して理論が展開されている。混合のエントロピー変化は理想溶液と同じであると仮定しているので、混合のGibbs自由エネルギー変化は式(1)と式(5)より次のようになる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad \text{式(7)}$$

この式から明らかなように、使用する溶媒の違いによって $\Delta_{\text{mix}}G$ へ寄与するものは $\Delta_{\text{mix}}H$ 項のみである。すなわち、ある溶質に対しては温度、濃度が一定であれば、混合系の絶対的な安定性を変えるのは溶媒の違いによって生じる分子間相互作用の強さの差のみである。

2.4 溶解パラメーターと混合熱の推算^{1,3,5)}

正則溶液を基本とした溶解パラメーター理論で対象とな

る溶液は、成分分子の相互作用が分散力のみのものであって、かつ混合による体積変化がなく、分子の分布や配向がランダムとみなせるような溶液である。このような溶液に対する混合のエントロピー変化は式(5)の理想溶液と同じになる。この溶液の混合熱、すなわち分子間相互作用の強さは成分分子の凝集エネルギーから求めることができる。この理論において、2種類の成分分子が混合によって新たに形成する異種分子間相互作用の強さは、Lorentz-Berthelot則を適用して、純粋状態における成分分子の同種分子間相互作用の強さ(凝集エネルギー)の幾何平均としている。

もう少し詳しく説明すると、 n_1 molの成分1と n_2 molの成分2が混合せずに気相から凝集して液体となるときのエネルギー $(-\Delta U_0)$ は、以下のように表される。

$$-\Delta U_0 = -(n_1 \Delta U_1^V + n_2 \Delta U_2^V) \quad \text{式(8)}$$

ここで、 ΔU_i^V は成分 i のモル蒸発エネルギーである。

混合気体が凝集して溶液になる際のエネルギーは以下のようにして求められる。成分1は $n_1 V_1 \text{cm}^3$ の体積を占め、成分1の分子が成分1の分子と接している割合はその体積分率に等しい。このことから成分1同士の凝集エネルギーは、

$$-\frac{\Delta U_1^V}{V_1} n_1 V_1 \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} = -\frac{\Delta U_1^V n_1 x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad \text{式(9)}$$

で示され、成分2についても同様である。成分1の凝集エネルギー密度は $\Delta U_1^V/V_1$ 、成分2では $\Delta U_2^V/V_2$ であるから、成分1と2が接したときの凝集エネルギー密度を $\Delta U_{1-2}^V/(V_1^{1/2} V_2^{1/2})$ で表すと、成分1と2の接触による凝集エネルギーは、

$$-\frac{\Delta U_{1-2}^V}{V_1^{1/2} V_2^{1/2}} \left(n_1 V_1 \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} + n_2 V_2 \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \right) \quad \text{式(10)}$$

で表される。したがって、混合気体が凝集して溶液となるときの全凝集エネルギー $(-U_M)$ は次のようになる。

$$-U_M = -\frac{\Delta U_1^V n_1^2 V_1 + 2\Delta U_{1-2}^V n_1 n_2 V_1^{1/2} V_2^{1/2} + \Delta U_2^V n_2^2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad \text{式(11)}$$

混合に要するエネルギー $(\Delta_{\text{mix}} U)$ は混合前後の凝集エネルギーの差として、式(8)から式(11)を差し引いて次のように示される。

$$\Delta_{\text{mix}} U = \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_1 V_2} \left(\frac{\Delta U_1^V}{V_1} - \frac{2\Delta U_{1-2}^V}{V_1^{1/2} V_2^{1/2}} + \frac{\Delta U_2^V}{V_2} \right) \quad \text{式(12)}$$

ここで分子間力が分散力相互作用のみである仮定とすると、異種分子間の相互作用はLorentz-Berthelot則より各成分の同種分子間相互作用の幾何平均で近似できる。このことから式(12)の ΔU_{1-2}^V は、 ΔU_1^V と ΔU_2^V との幾何平均で表される。したがって溶解パラメーターの適用範囲はここで定まっており、この仮定を適用すると式(12)は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} U &= \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_1 V_2} \left\{ \left(\frac{\Delta U_1^V}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_2^V}{V_2} \right)^{1/2} \right\}^2 \\ &= \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_1 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \end{aligned} \quad \text{式(13)}$$

この $\delta_i = (\Delta U_i^V/V_i)^{1/2}$ がJ. H. Hildebrandらの溶解パラメーターである。溶解パラメーターの値は、種々の文献に掲載されている蒸発エンタルピー (ΔH_i^V) から求めることができる。そのためには、対象としている物質の気体を理想気体として扱って、 $\Delta U_i^V = \Delta H_i^V - RT$ の関係から内部エネルギー変化である ΔU_i をエンタルピー変化に換算する必要がある。そうすると δ_i は次のようになる。

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta H_i^V - RT}{V_i} \right)^{1/2} \quad \text{式(14)}$$

この理論では混合による体積変化がないことを仮定しているので、 $\Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} H$ になる。したがって、混合熱の推算値 $(\Delta_{\text{mix}} H_{\text{calc.}})$ は式(13)を書き改めて次式で求めることができる。

$$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{calc.}} = \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_1 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{式(15)}$$

この溶解パラメーターによって溶媒を選定する場合には、式(15)から明らかなように溶質の値 (δ_2) に近い値をもつ溶媒を選ぶ必要がある。このことを分子間相互作用の観点から説明すると、純粋状態における溶質の同種分子間相互作用の強さと同程度の溶媒を選定すれば、溶液中の異種分子間相互作用の強さは純粋状態と同程度になる。すなわち系の安定性は理想混合に近づくという意味である。このような溶解パラメーターや混合熱による溶媒の選定は、分子間相互作用の観点による溶媒の選定方法といえる。

3. 溶解パラメーターによる混合熱の推算値と実測値との比較

既に溶解パラメーターが対象としている物質は分散力のみで相互作用するものであることを述べた。すなわちそれは無極性物質同士の溶液に相当するが、ここでは溶解パラメーターの適用範囲を実際に確認するために、無極性物質同士、極性物質と無極性物質、そして極性物質同士の2成分溶液について、溶解パラメーターから求めた混合熱の推算値($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{calc.}}$)と実測値($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp.}}$)を比較してみる。

比較対象とした具体的な混合系は、無極性物質同士の系としてイソオクタン(*iso*-OCT)とオクタン(*n*-OCT)との混合物、極性物質と無極性物質との系についてはブチルメチルエーテル(BME)、またはノナフルオロブチルメチル

エーテル(HFE-449)と*n*-OCTとの混合物、そして極性物質同士の系についてはHFE-449、または2,2,2-トリフルオロエトキシ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFE-347pc-f)とメチルエチルケトン(MEK)との混合物とした。図1に全濃度範囲の混合熱の推算値と実測値を示す。

これらの結果を見ると、図1-b)に示した|HFE-347pc-f(1)+MEK(2)|系の実測値以外は、全て全濃度範囲で正の値(吸熱混合)を示している。これは純粋状態の成分分子同士による同種分子間相互作用よりも、混合によって新たに形成された異種分子間相互作用が弱いことを示唆している。一方、|HFE-347pc-f(1)+MEK(2)|系の実測値は負の値(発熱混合)を示しているため、混合によって新たに形成された異種分子間相互作用は純粋状態よりも強いことが分かる。

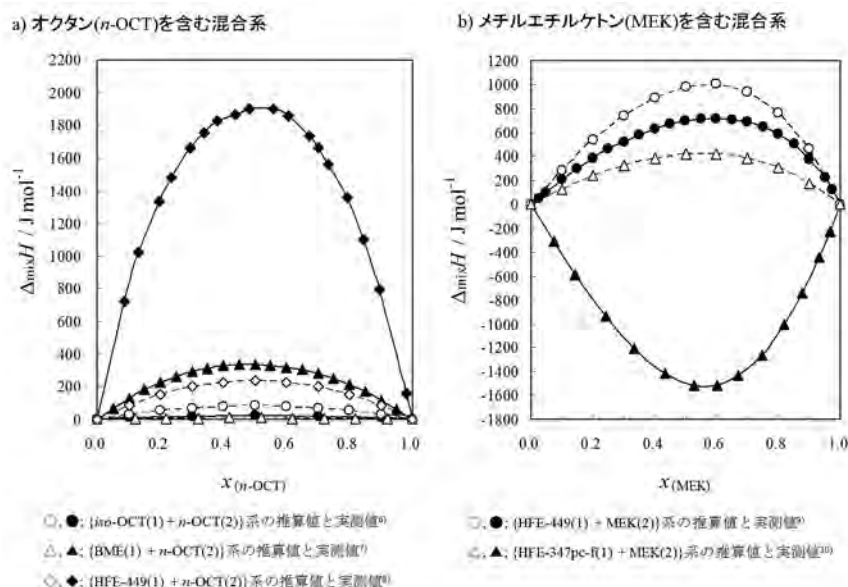


図1 $T=298.15$ Kにおける混合熱の推算値と実測値

次に図1に示したデータのうち、等モル混合($x=0.5$)における混合熱の値のみを抽出し、その値を溶解パラメーターの値と共に表1へ示す。

表1に示した*n*-OCT(成分2)を含む3種類の混合系に着目し、これらのデータを基に*n*-OCTにとって最適な溶媒(成分1)を選定する。両成分の溶解パラメーター値の差が絶対値として小さい溶媒の順は、 $\text{BME} < \text{iso-OCT} < \text{HFE-449}$ であり、混合熱の推算値の順も当然同じ結果となる。したがって、溶解パラメーターによる溶媒選定では、3種類の溶媒の中ではBMEが最も良い溶媒ということになる。一方、実測の混合熱が小さい

表1 溶解パラメーターの値と等モル混合における混合熱の推算値($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{calc.}}$)と実測値($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp.}}$)との比較($T=298.15$ K)

混合系		溶解パラメーター / $(\text{J cm}^{-3})^{1/2}$			モル分率 $x=0.5$ における混合熱 / J mol^{-1}		
成分 1	成分 2	δ_1	δ_2	$\delta_1 - \delta_2$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{calc.}}$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp.}}$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{calc.}} - \Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp.}}$
イソオクタン (<i>iso</i> -OCT) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	オクタン (<i>n</i> -OCT) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	14.03	15.45	-1.42	83	26 ⁶⁾	57
ブチルメチルエーテル (BME) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	オクタン (<i>n</i> -OCT) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	15.98	15.45	0.53	10	337 ⁷⁾	-327
ノナフルオロブチルメチルエーテル (HFE-449) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ / $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$	オクタン (<i>n</i> -OCT) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	13.04	15.45	-2.41	239	1909 ⁸⁾	-1670
ノナフルオロブチルメチルエーテル (HFE-449) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ / $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$	メチルエチルケトン (MEK) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	13.04	18.85	-5.81	985	696 ⁹⁾	289
2,2,2-トリフルオロエトキシ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFE-347pc-f) $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	メチルエチルケトン (MEK) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	14.90	18.85	-3.95	423	-1516 ¹⁰⁾	1939

順は、*iso*-OCT < BME < HFE-449である。このことから実測値による溶媒選定では、*iso*-OCTが最も良い溶媒であり、明らかに溶解パラメーター(混合熱の推算値)による溶媒の選定とは結果が異なる。この原因について考えてみると、無極性物質同士の*iso*-OCTと*n*-OCTから成る混合系では、純粋状態と混合状態の両方で分子間に生じる相互作用は分散力であり、溶解パラメーターの適用範囲である。このため、混合熱の推算値と実測値の差は57 J mol⁻¹とあまり大きくない。一方、BMEやHFE-449は極性溶媒であり、純粋状態での同種分子間相互作用は双極子-双極子相互作用が支配的である。このような極性溶媒を含む混合系については、混合熱の推算値と実測値との差は非常に大きく、絶対値として327から1670 J mol⁻¹もある。したがって、極性溶媒に対して溶解パラメーターを適用することはやはり適当でなく、むやみに適用すると誤った溶媒を選定してしまうことが分かる。

適用範囲外の物質に対する溶解パラメーターの適用で最もよくないのは、純粋状態よりも強い異種分子間相互作用を形成するような混合系である。図1-b)と表1に示したHFE系溶媒とMEKから成る2種類の混合系に関するデータを見ると、HFE-347pc-f系の実測の混合熱は負の値(発熱混合)にもかかわらず、推算値では正の値(吸熱混合)を示している。溶解パラメーターによる混合熱の推算は、式(15)からも明らかのように必ず正の値になってしまう。このため、溶解パラメーター理論からは発熱混合を予測できない。発熱混合と吸熱混合との違いはHFE分子の構造の異なりにより生じるものであるが、HFE-347pc-fとの混合系ではHFE分子中の水素原子とMEK分子中の酸素原子によって、純粋状態よりも強い異種分子間水素結合が形成されるために発熱混合になったと推察される。さらに発熱混合と吸熱混合とは、溶液の絶対的な安定性の面で全く状態が異なる。発熱混合は熱的な(エンタルピー的な)安定化とエントロピー増大による安定化の両方の効果で積極的に混合している状態であるが、吸熱混合では熱的な不安定化をエントロピーの増大による安定化で補っている程度の混合状態であるという点で、両者は異なるものである。

4. 混合熱データの所在

基本的な物質に対する混合熱等の熱力学データは化学便覧に掲載されているほか、最新のデータはElsevier社

の学術論文誌*The Journal of Chemical Thermodynamics*, *Thermochimica Acta*, *Fluid Phase Equilibria*等に多数掲載されている。このような学術論文誌には本稿で紹介したHFEのようにフロン代替品として提案された新規溶媒のデータも既に公表されている。したがって、論文検索を行えば必要とする混合系のデータはかなり揃うはずである。また、最近では論文投稿時にデータベースへの熱力学量の登録が課せられており、それらのデータはアメリカ国立標準技術研究所(NIST)のデータベースに蓄積されている。

5. おわりに

本稿では溶解パラメーターの適用範囲を理解するために、溶液の熱力学的な取り扱いや基本的なモデル理論を解説した。その上で混合熱の推算精度の確認、そして推算値と実測値による溶媒選定の結果を比較検討した。その結果、無極性物質同士の混合系については混合熱の推算精度が比較的高いものの、極性物質や会合性物質を含む混合系については精度が低い結果となった。このため、極性物質や会合性物質を含む混合系に対しては、溶解パラメーターによって適切な溶媒を選定することは困難であることを再確認した。したがって、このような適用範囲外の物質を対象とする場合には、比較的数据の蓄積が多い混合熱の実測値によって溶媒を選定してみるのもひとつの方法である。

参考文献

- 1) J. H. Hildebrand, R. Scott, "The Solubility of Non-electrolytes", 3rd Ed., Reinhold Publishing Corp., pp. 119-133 (1949).
- 2) C. M. Hansem, *J. Paint Tech.* **39** (505), 104-117 (1967).
- 3) 笹田耕三, "溶液と溶解度", 第3版, 丸善, pp.57-59 (1991).
- 4) J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 66-80 (1929).
- 5) 中西浩一郎, 化学 **38** (8), 647-656 (1980).
- 6) 日本化学会編, "化学便覧 基礎編II", 改訂3版, 丸善, p.II-264 (1984).
- 7) L. Wang, G. C. Benson, Benjamin C.-Y. Lu, *J. Chem. Thermodynamics* **22**, 173-179 (1990).
- 8) M. M. Elsa F. de Ruiz Holgado, Marta M. Mato, Manuel M. Piñeiro, Eleuterio L. Arancibia, José Luis Legido, María Inmaculada Paz Andrade, *Fluid Phase Equilibria* **218**, 41-45 (2004).
- 9) T. Minamihonoki, H. Ogawa, S. Murakami, H. Nomura, *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 1254-1259 (2006).
- 10) H. Ogawa, S. Karashima, T. Takigawa, S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **35**, 763-774 (2003).

新・私の古生物誌(8)

New Series of My Paleontological Notes (8)

— アンコウの進化古生物学 —

— *Paleobiology of Anglerfishes* —

医学博士 福田 芳生
M. Dr. YOSHIO FUKUDA

1. はじめに

アンコウは、今や冬の魚の定番となっています。スーパーの食品売場では、アンコウの分厚い切身が、ネギやニンジンなどと一緒にパック詰めにして売られています。調味料を加えてグツグツ煮れば、おいしいアンコウ鍋ができあがります。

分類学上アンコウは、タラと親類関係にあります。そう言われてみれば、タラの体表の鱗も退化していて、顔もなんとなくアンコウに似ています。

アンコウは、いつ頃地球上に出現したのでしょうか。そこで今回は、謎に満ちたアンコウの生態、その化石に焦点を絞って述べることにします。

2. アンコウの体と生態

アンコウは、靴の前方を押し潰したような感じで、ひどく扁平な体つきをしています(図1)。頭が異様に大きく、その前端にガマガチを思わせる大きな口があります。頭の背側前方に1対のやや大きな目を備え、頭の後方に1対の半円形をした胸びれがあります。

頭部を過ぎると体は急に細くなり、小型の尾びれとなって終わります。その様子は、黒褐色の巨大なオタマジャクシを頭に思い浮かべると、ぴったりです。アンコウの成魚は、体長1メートルにもなり、雌雄ともほぼ同じ大きさです。

アンコウの皮膚はヌルヌルしていて、鱗を認めることが

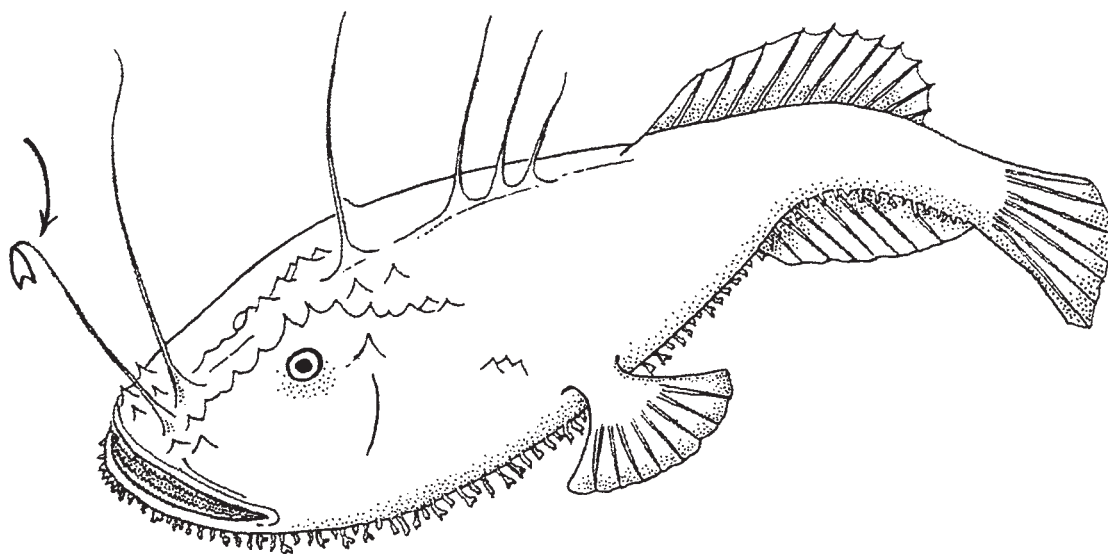


図1 恐るべき肉食の底生魚アンコウ
矢印は背びれの第1棘。異常に伸張し、ルアー状になっている。先端のハート形の皮弁は擬餌状体と呼ばれ、これを振って獲物をおびき寄せる(T.W.ピエッチによる)。

できません。骨は軟く、包丁で簡単に切断できます。退化的な背びれの第一棘がルアーのように細長く伸び出し(図1の矢印)、その先端に釣餌に似た皮弁が付いています。専門用語で、それを擬餌状体と呼びます。

アンコウは、太平洋や大西洋の水深30メートルから、500メートルほどの海底で生活しています。砂泥中に身を潜め、外方に突き出した擬餌状体をヒラヒラ動かして、じっと獲物が接近してくるのを待ちます。英語でアンコウを指して、アングラーフィッシュ(釣りをする魚)と呼ぶのは、擬餌状体で獲物をおびき寄せる様子が、釣りにそっくりなことによっています。

上下に扁平な体は、典型的な底生魚と申せましょう。砂泥上に出した目で、獲物の動きを監視し、頃合いはよしとばかりに、ガバッと躍り出して、獲物を丸呑みにします。顎の鋭い歯は、全て口の奥に向かって湾曲しています。この歯のおかげで、一度呑み込まれた獲物は、アンコウの口から逃げることは不可能です。アンコウの胃から底生魚のカレイの他に、イカやイワシが見つかることがあります。どうもアンコウは、海底で釣りをするばかりか、時には海面近くまで浮上し、獲物を漁ることもあったようです。

3. アンコウのルーツはタラ

日本でも欧米でもタラ(図2)は、食卓を賑わしています。タラのぶつ切りを入れた鍋料理タラちりは、大人にも

子供にも人気があります。大西洋に面したヨーロッパ北部でも、イギリスのフィッシュ・アンド・チップスなどタラ料理が盛んです。市場では塩漬けにしたタラの干物を、山積みにして売っています。このタラは、体長70~80センチメートルのタイセイヨウマダラ(図2a)です。日本のマダラに大変よく似た種です。

マダラは、水深10メートルから500メートル付近の大陸棚に、大きな群れをつくって生息しています。驚くべき大食漢で、カレイやイカ、タコ、カニ、エビ、貝類など腹一杯になるまで食べます。鰻腹食べるという言葉は、獲物でタラのお腹が膨れ上がっていることに由来しています(図3)。



図3 タイセイヨウマダラ
獲物で腹部がはち切れそうに膨れ上がっている(M.カランスキーによる)。

実はアンコウとタラが、親類関係にあり、タラが遠い先祖に当たることが、最近の研究で明らかになりました。それはタラの皮膚の構造、頬部の筋肉の付き方、尾びれの骨組みなどが、アンコウとかなり共通していることによっています。そして、アンコウは、タラからイザリウオの仲間(図4a)を経て誕生したとする説が有力です。

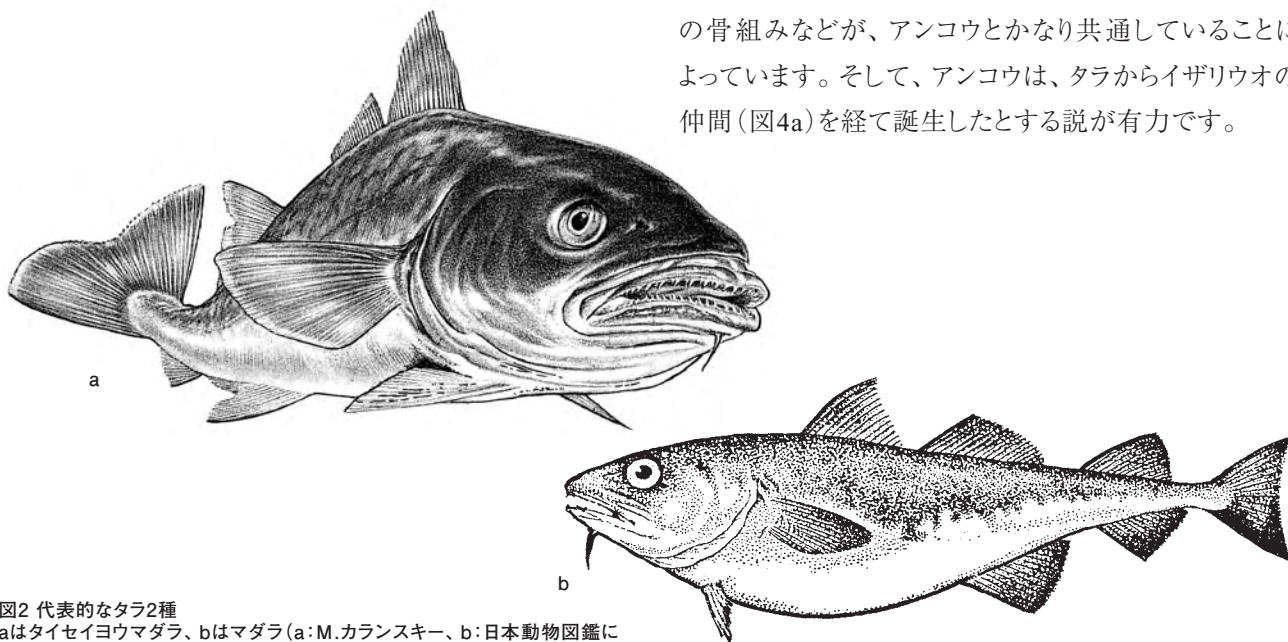


図2 代表的なタラ2種
aはタイセイヨウマダラ、bはマダラ(a:M.カランスキー、b:日本動物図鑑による)。

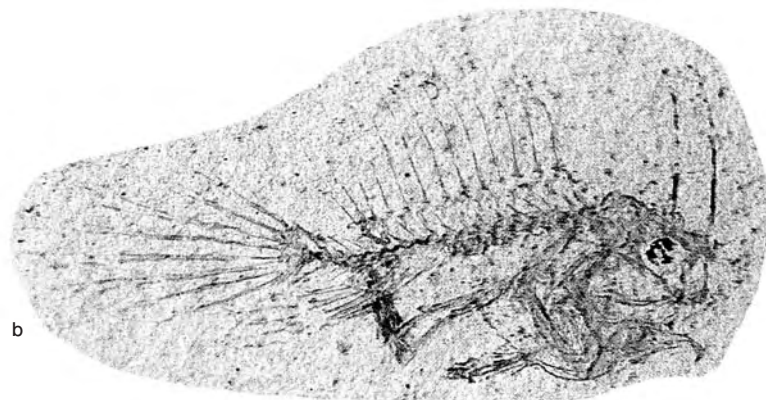
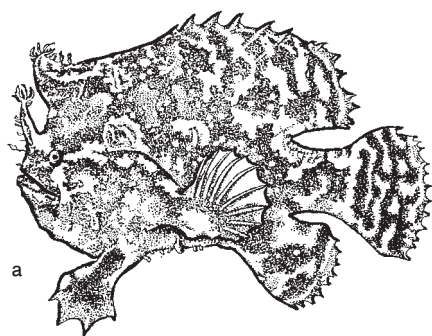


図4 現生及び化石種のイザリウオの仲間

aは現生のハナオコゼ、bはボルカ産のヒスティトフォルス・バスサニー、体長3センチメートルほど(a:日本動物図鑑、b:K.A.フリックヒンガーによる)。

化石では、最古のタラ目パラエオガドウス・インターゲリヌス(図5)が、今から約3500万年前のコーカサス北部の第三紀漸新世初期に相当する地層より発見されています。体長18センチメートルと小型ですが、現生のタラに近い体形をしています。

最古のアンコウは、4900万年前に登場していますので、アンコウがタラ目から誕生したとすれば、それ以前にタラが姿を見せていなければなりません。その間に大きなギャップが生じています。今後、研究が進めば、案外レバノンあたりの約7000万年前の白亜紀層からタラの化石が発見される可能性は大いにあります。

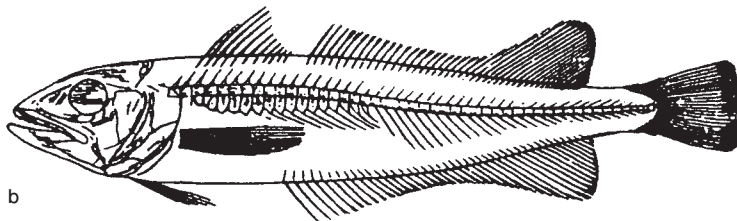
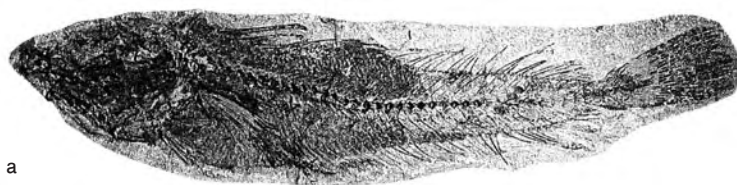


図5 約3500万年前のタラ、パラエオガドウス・インターゲリヌス

aは化石、bは復元図、体長18センチメートルほど(K.A.フリックヒンガーによる)。

4. 魚の化石産地ボルカ

イタリア北部にボルカという名の小さな街があります。このボルカは、今から約500年も前から、素晴らしい魚の化石を産出することで有名でした。ボルカの近くにある学術都市ベローナの住人フランシスコ・カルセオラニーが、初めてボルカの化石標本を私設博物館で展示しました。それが後のベローナ市立自然史博物館の始まりです。

このボルカからは今までに、10万点以上もの化石が発見されていて、魚の他にカメやワニ、鳥の羽毛、昆虫、カニ・エビなどの甲殻類ならびに植物からなっています。時代は、4900万年前の新生代第三紀初めの始新世中期です。当時のボルカは、沿岸部にヤシの茂る亜熱帯気候に支配され、袋のような形の湾内をカジキの一種パラエオリンクス・ゾルチニー(図6)が、獲物を求めて遊泳していました。

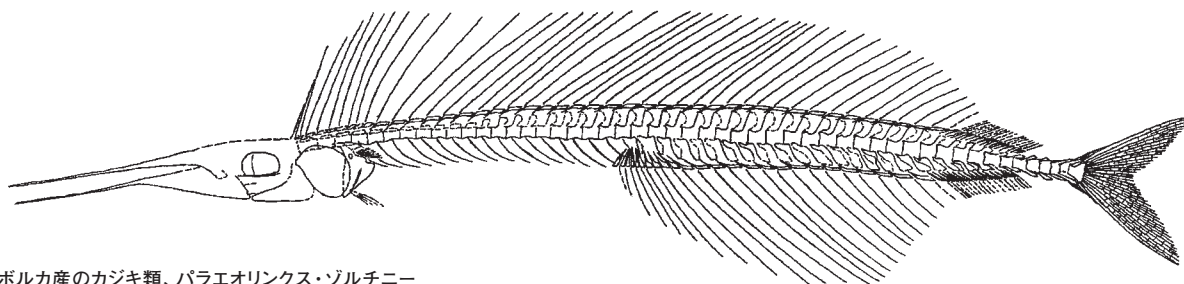


図6 ボルカ産のカジキ類、パラエオリンクス・ゾルチニー

これは復元図で、体長50センチメートルほど(H.L. フィールステンほかによる)。

5. 現代型のボルカのアンコウ

19世紀に入って、ボルカから立派なアンコウ、ロフィウス・ブラキシソムスの化石が発見されました(図7)。当時の著名な博物学者アガシー博士は、化石を丁寧に調べて、体長こそ18センチメートルと小型であるものの、現生種と同じ姿形をしていることに、驚きを隠せませんでした。なにしろ、通常ではとくに消失しているはずの、軟らかい皮膚まで完全に保存されていて、アガシー博士でなくとも、アンコウだとわかるほどのです。

その化石は、ペローナ市立自然史博物館で展示されています。見事な魚の化石を多産することで、世界的な名声を博しているボルカでも、アンコウの化石はたった1例しか発見されていないので、重要展示物となっています。ペローナに出掛ける機会がありましたら是非一度、この太古のアンコウ、ロフィウスと対面してください。ボルカからは、この他にイザリウオの仲間ヒステイノフォルス・バッサニー(図4b)も発見されています。現生のハナオコゼに近い種類で、アンコウの進化を考える上で、貴重な標本です。

6. 有毒プランクトンによって大量死したボルカの魚

ボルカの石灰岩中の化石は、皮膚や筋肉、鱗、体色まで保存されているものが多く、まるで生きている魚を見ようです。その理由について、イタリアの地質学者プロト博士が、火山の噴火に伴う有毒ガスが狭い湾内の海水中に溶け込み、魚類の大量死を招いたとの説を1969年に唱えています。

その後にソルビニー博士が、ペローナ市立自然史博物館の1972年の研究報告書に、有毒な双鞭毛藻類の大量発生によって、魚を含む多くの水生動物が中毒死したとする論文を寄稿しました。実際、ボルカの石灰岩層から、莫大な量の双鞭毛藻類の遺骸が見つかりますので、目下、ソルビニー博士の有毒プランクトン説が、多くの学者の支持を得ています。

まず、有毒プランクトンが大量発生し、その毒素が一斉に海中へ溶出し、水生動物の大量死を引き起こします。腐肉常食者(スカベンジャー)なども一掃されてしまいますので、大量死した水生動物の遺骸は損なわれること無く、石灰分に富んだ泥に覆われ、化石になったという訳です。このような現象は、4900万年後の今日でも、時々起こっています。それは赤潮と呼ばれるもので、狭い入江で養殖されているハマチなどが、大量死する痛ましい事件です。

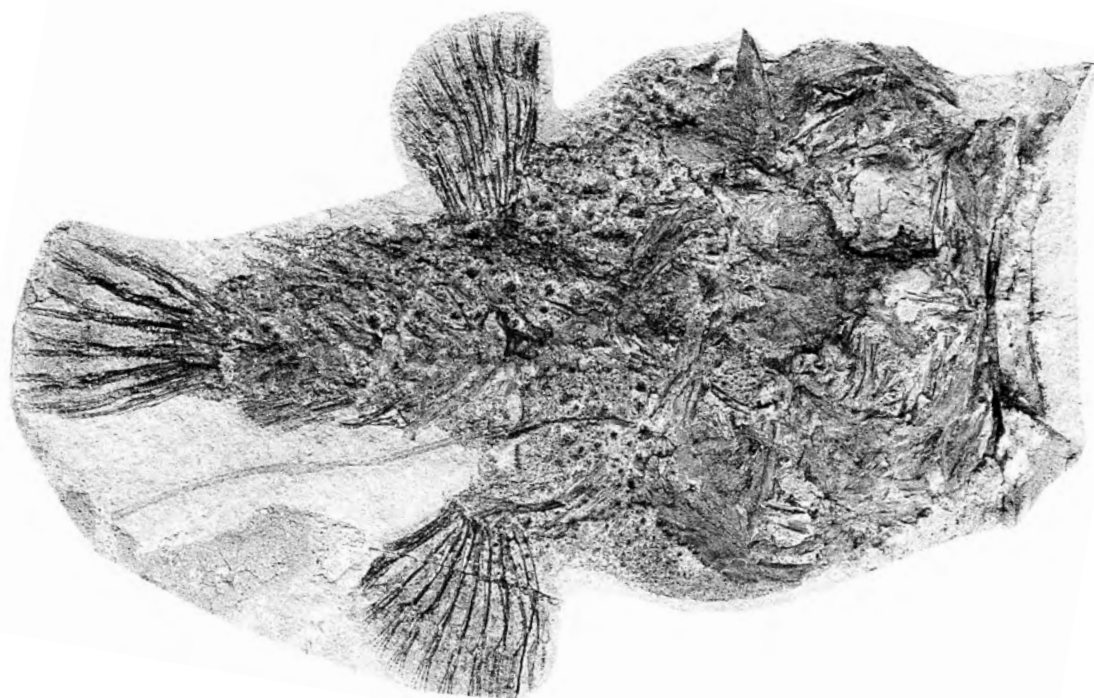


図7 ボルカ産のアンコウ、ロフィウス・ブラキシソムスの化石
4900万年前の地層から産出した。体長18センチメートルほど(K.A.フリックヒンガーによる)。

7. チョウチンアンコウの発光器

扁平な体のアンコウは、砂泥底で生活するエキスパートです。一方、チョウチンアンコウと呼ばれるグループは、水深200メートルから2500メートル付近の海中で浮遊生活を送っています。

体はゴムマリのような感じで、球形もしくは楕円形をしていて、体前端の大型の口は上方を向いています。太平洋や大西洋の深海から、しばしば捕獲されるものには、体長60センチメートルに及ぶものもありますが(図8)、大部分は体長10センチメートル前後の小型種です。

チョウチンアンコウの仲間も、第一番目の背びれの棘が、ルアーのように細長く伸び出しています。このルアーの先端近くにある擬餌状体が、球状に膨大して発光器となっています(図9)。暗黒の深海で光を点滅させます。その様子が風に揺れるチョウチンのように見えるので、チョウチンアンコウと名付けられたので

す。獲物がチョウチンアンコウの光に驚いて、動きを止めた瞬間、パクリと丸呑みにします。

発光器は、他力発光型と自力発光型の二つに大別されます。発光器の中心部で発光細菌を培養し、発光細菌の光を利用するものを指して、他力発光型と呼びます。大部分のチョウチンアンコウの仲間の発光器は、この他力発光型に属しています(図9)。発光器の培養室の周囲に発光腺があり、酸素と栄養分を発光細菌に供給する役目を負っています。この培養室の外側は反射層が覆い、光が他に漏れないようになっています。発

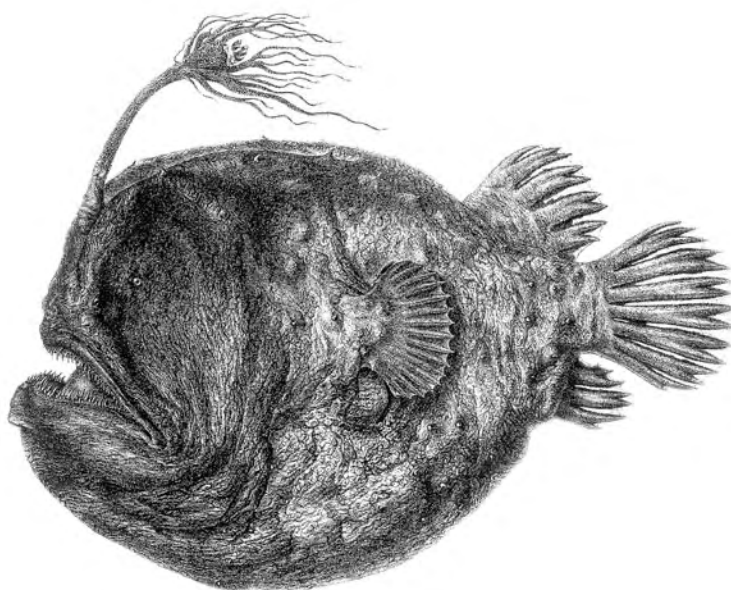


図8 19世紀に博物学者により描かれたチョウチンアンコウの雌。水深800メートル付近に生息。体長60センチメートル、頭部の擬餌状体が発光器となっている(C. F. リュッケンによる)。

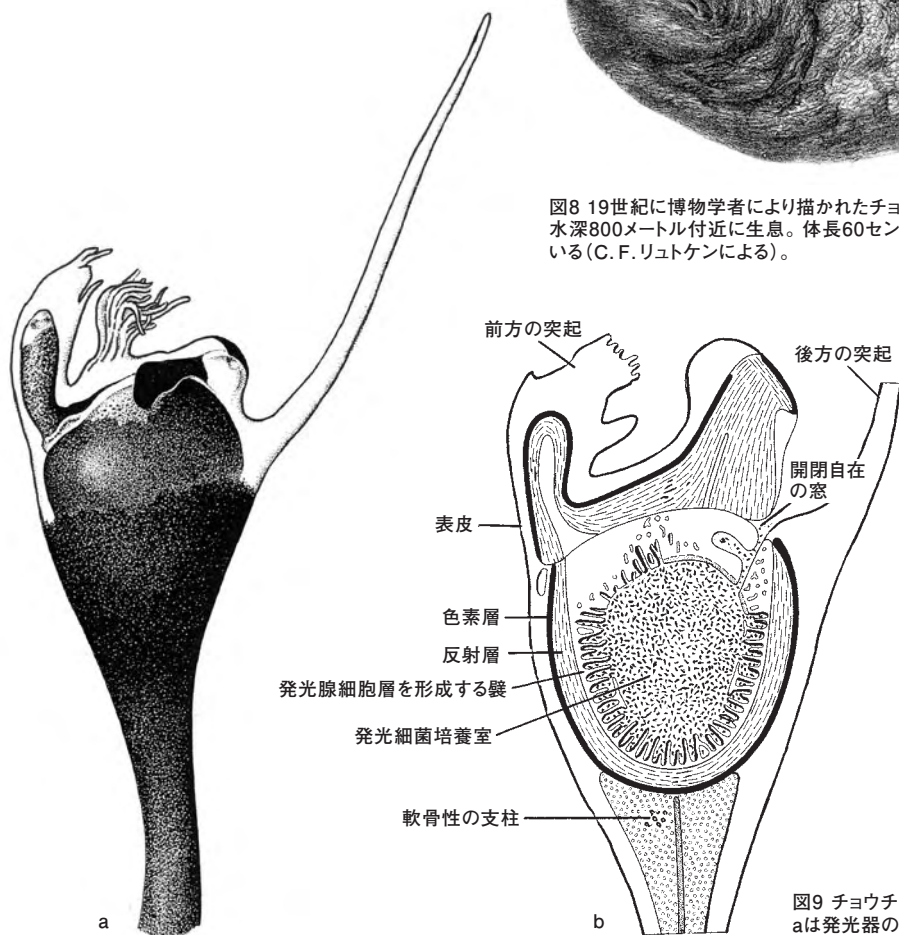


図9 チョウチンアンコウの仲間、オネイロデスの他力発光器。aは発光器の外形、bは縦断面図(O. ムンクによる)。

光器の外壁には窓が付いているので、窓を開閉して光を自在にコントロールすることが出来ます。まるで船乗りが連絡に用いる発光信号機(オルジスランプ)のようです。また、この窓から発光細菌を海中に放出することが

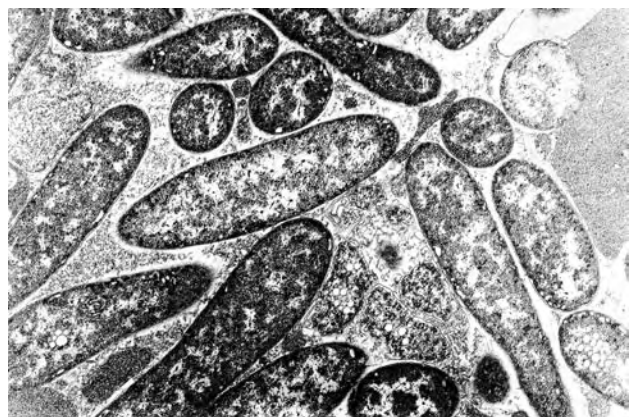


図10 発光細菌の電子顕微鏡像
チョウチンアンコウの仲間、オネイロデスの培養室より検出されたもの。グラム陰性の桿菌(T. W. ビエッチによる)。

あります。それは発光細菌の世代交代のためだとする説があります。発光細菌はグラム陰性の桿菌で(図10)、実験室で培養しても発光しません。発光腺の分泌物が重要な働きをしているようです。この発光細菌は、チョウチンアンコウの幼魚に取り付き、表皮の粘液中で増殖します。成長と共に、ルアーの発光器が大型化して外壁の一部に窓ができると、そこから内部に移住して、光を発すると考えられています。

自力発光型は、発光細菌の力を借りずに自ら光を発するものをいいます。楕円形をした発光器内部に、特別な細胞塊があります。それは発光細胞と呼ばれるもので、細胞内でルシフェリンとルシフェラーゼの化学反応によって発光します。発光細胞には神経繊維が分布していて、その刺激により光を明滅します。チョウチンアンコウは、前述のように他力発光型が主力で、自力発光型は大変稀な例となっています。オニアンコウは、2種類の発光器を持っています(図11)。ルアーの部分は他力発光型ですが、下顎から海藻のように伸び出した髭の発光器は自力発光型です。

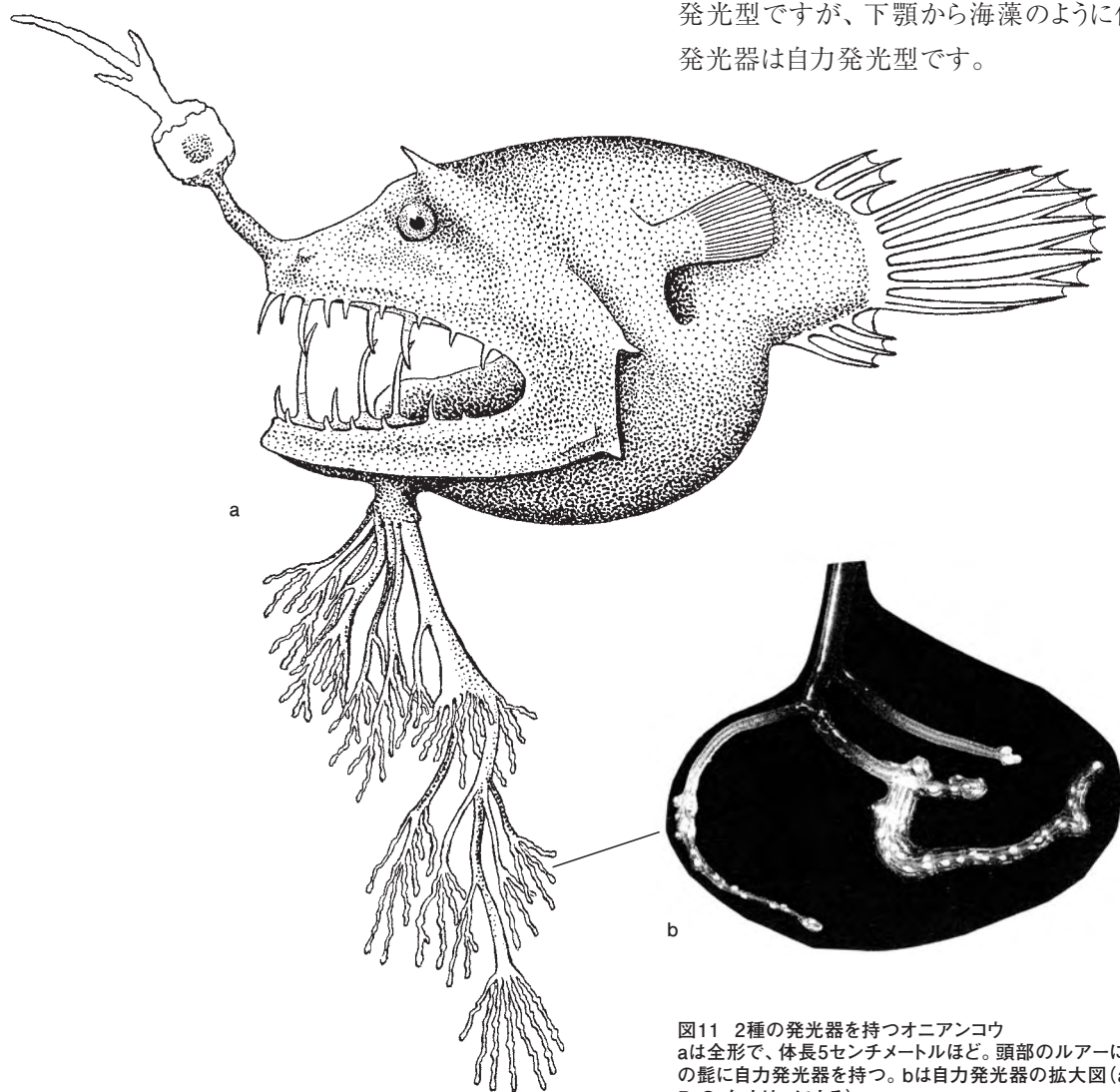


図11 2種の発光器を持つオニアンコウ
aは全形で、体長5センチメートルほど。頭部のルアーには他力発光器、下顎の髭に自力発光器を持つ。bは自力発光器の拡大図(a: C. T. レーガン、b: P. C. ケナリーによる)。

8. チョウチンアンコウの特別な繁殖法

チョウチンアンコウの仲間には、何と雄が小型化してメスの腹部に寄生するものがあります(図12a)。体長5センチメートル近い雌に対して、雄は1センチメートルにすぎません。雄の体は完全な成体で、生殖腺は完熟態勢にあります。

それは繁殖期に、雌雄の出会いがひどく困難な深海での、優れた適応と申せましょう。この寄生にもいくつかのバリエーションがあります。繁殖期にのみ雌に寄生するもの、雌の体に取り付いたが百年目で、宿主の一部となって、一生を終わるものもあります。これを、真性寄生型と呼びます。まず雄は歯で宿主の外皮に取り付き、寄生生活に移ります。生殖器以外の器官は萎縮してしまい、ほとんど機能しません。宿主の血液を介して酸素や栄養分を得て生活します(図12b)。チョウチンアンコウの化石の項で述べるビワアンコウの仲間は、真性寄生型に入ります。しかし、これを寄生と呼ぶことに異論もあって、雌雄同体の一つと考える学者もいます。

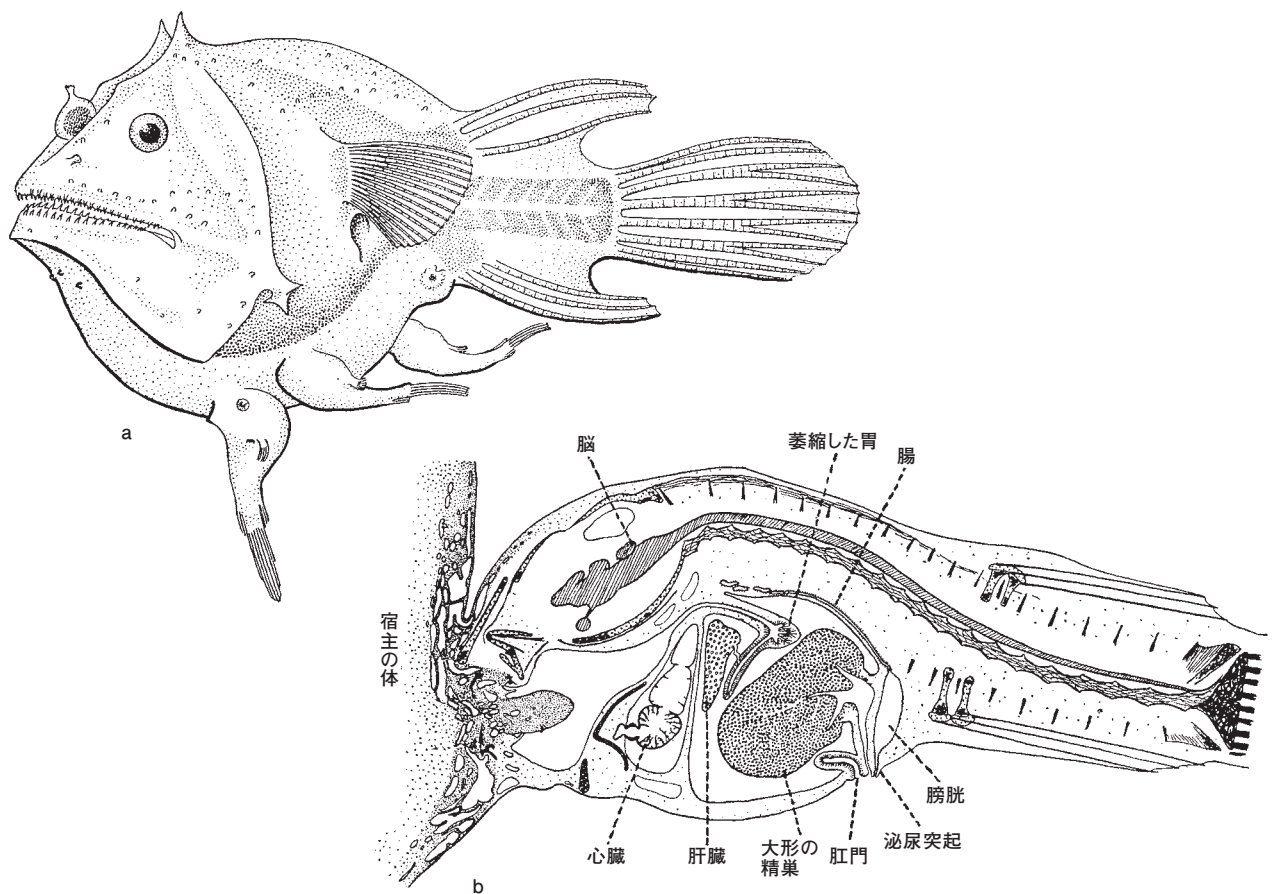


図12 オニアンコウ科のハプロフリネの仲間
aは雌の腹部に3匹の雄が寄生している。宿主と一体化する真性寄生型で、宿主の雌は体長5センチメートル、雄は1センチメートルほど。bは雄の体の縦断面図。呼吸器は完全に消失し、消化器官は萎縮してほとんど機能していない。精巣が極端に大型化している(C. T.レーガンとE.トルワヴァスによる)。

9. チョウチンアンコウの化石

北米大陸西岸のカリフォルニア州南部の大都市ロサンゼルスは、ロサンゼルス盆地に位置しています。その東側にヨルバ層群と呼ばれる石灰分に富んだ泥岩層があります。この泥岩層に含まれる珪藻、有孔虫などの微化石の分析から、この地層は約800万年前の第三期中新世後期の堆積物と考えられています。このヨルバ層群から今迄に魚類、鳥類や鯨の化石が発見され、多くの古生物学者が注目していました。

1993年のことです。ヨルバ層群の横たわるロサンゼルス盆地で、大規模な地下鉄工事が始まりました。この地下鉄の工事現場から、多数の魚類化石が見つかりました。化石は、地元のロサンゼルス自然史博物館に運ばれました。そこの古生物部門の職員が「何だこれは」と叫んだのは、小さな魚の化石です(図13a)。上方を向いた口は異様に大きく、顎には内側に緩く湾曲した鋭い針のような歯が生えています。頭の上側にルアーを思わせる細長い突起が認められます。ひれの様子、全体の

形が現生のチョウチンアンコウのものに似ています。そこで、ピエッチ博士に化石の鑑定を依頼しました。このピエッチ博士はワシントン大学の海洋水産学部教授で、チョウチンアンコウの世界的な権威です。

鑑定の結果は、現生のチョウチンアンコウ類ビワアンコウ科に近縁の、アセントロフィネの化石であるとのことでした。化石はアセントロフィネの雌で、体長は3センチメートルほどです。現生のアセントロフィネの成魚(図13b)では、体長は5から10センチメートル前後ありますから、化石はまだ若い個体のものかもしれません。このヨルバ層群の化石は、世界初のチョウチンアンコウの化石と目されています。今までに12個体ほど見つかったという話です。

現生種は、熱帯海域の水深1000メートルから2000メートル付近の深海で生活していますので、地下鉄の工事現場で見つかったチョウチンアンコウの化石は、ヨルバ層群の一部が深海で堆積したことを物語っています。このチョウチンアンコウは、今から約800万年前に深

海で発生した土石流に巻き込まれた個体と考えられています。

このような土石流は、古生物学者に素晴らしい研究資料を提供しています。カナディアン・ロッキーで発見された、バージェス頁岩から産出する貴重なカンブリア紀の動物群の化石は、約5億年前に海底崖で起きた土石流の産物です。

10. 終わりに

一口にアンコウと言っても、実に多種多様なことが御分り頂けたと思います。暗黒の深海で青白い燐光を発するもの、雄が極端に小型化して雌に寄生し、遂に宿主と一体化するものまでいます。

その生態は私達の想像をはるかに超えています。アンコウの歴史は古く、4900万年もの昔まで遡ることが出来ます。この様なアンコウの化石が、近い将来日本で公開されることを願って、筆を置くこととします。

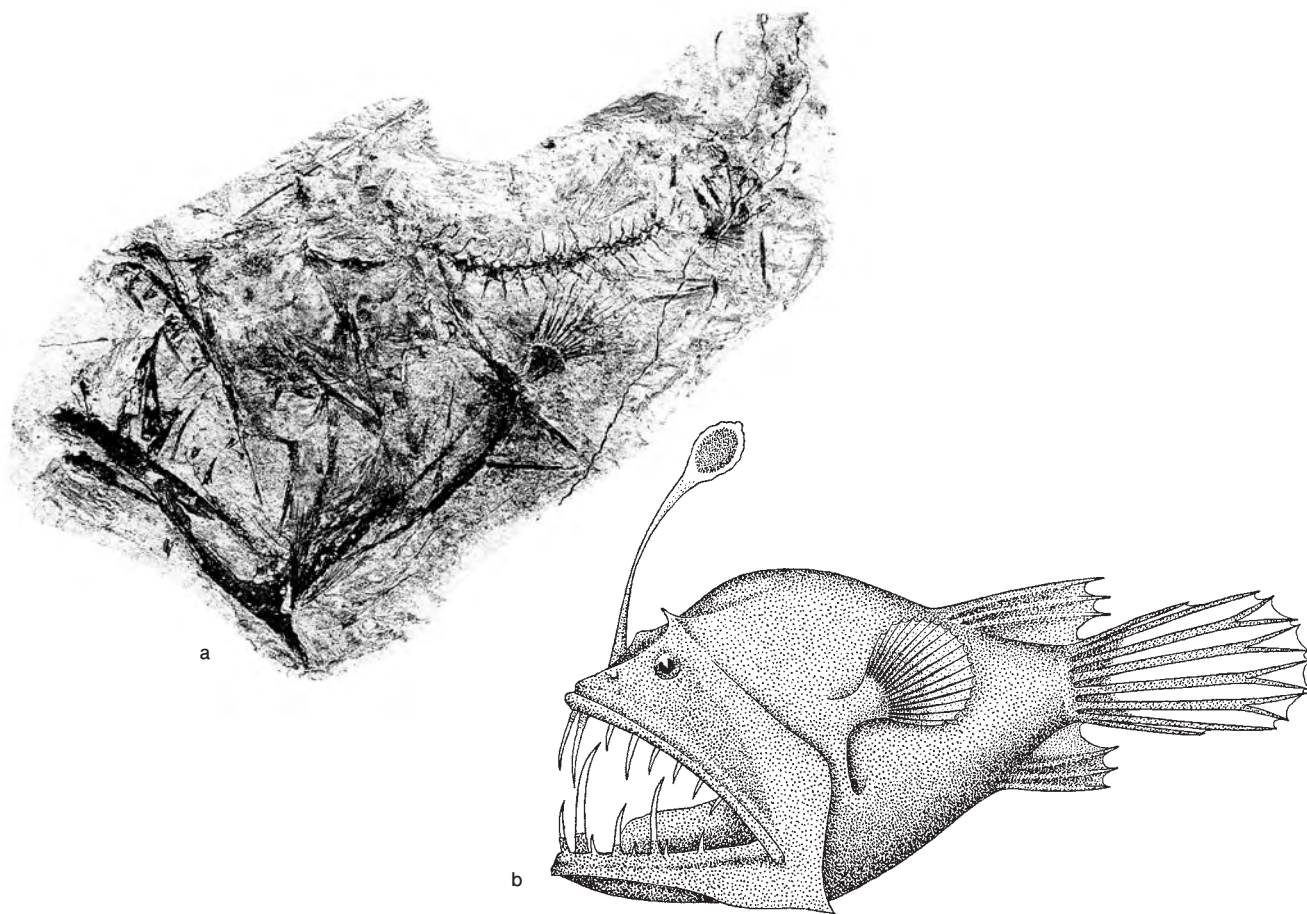


図13 約800万年前のチョウチンアンコウ類ビワアンコウ科のアセントロフィネの化石と現生種
aはロサンゼルスで発見されたアセントロフィネで、世界初のチョウチンアンコウの化石。体長3センチメートルほど。bは現生のアセントロフィネ・ロンギデンス。体長5センチメートル、ロンギデンス(長い歯)と呼ばれるだけあって長く鋭い歯が特徴。aの化石種と大変よく似ている(T. W. ピエッチとR. J. ラーベンバークによる)。

著者紹介

鵜飼 育弘

Ukai Display Device Institute代表

工学博士、技術コンサルタント

1968年 ホシデン入社、トップゲート型アモルファスSi-TFT LCDの研究開発および事業化に従事。

1999年 ソニー入社、低温多結晶Si-TFT LCDの研究開発および事業化を行う。

2004年 TFT-LCD部材にIn-Cell化を学業界に提唱し、事業化推進をした。

2008年 ソニー退職。

「薄膜トランジスタ技術のすべて」など執筆書籍多数。IEEE/OSA Journal of Display Technology Co-Editor、
応用物理学会正員、電子情報通信学会正員、SID シニアメンバー。

南朴木 孝至

博士(理学)

シャープマニファクチャリングシステム(株)

研究テーマ：半導体用超精密洗浄装置の開発。

フッ素系有機溶媒を含む二成分溶液の熱力学的性質の研究。

福田 芳生

医学博士

日本大学農獣医学部獣医学科卒業、東京医科大学にて解剖学を学ぶ。千葉県衛生研究所病理研究室主席研究員、絶滅動物化石の電子顕微鏡を用いた研究。

定年後は、色鉛筆画家として故郷の四街道の街並みを、色鉛筆の点と線で鮮やかに描く(色鉛筆画：四街道・吉岡地区の坂道)。



表紙写真

タケシマラン(竹縞蘭) (ユリ科 タケシマラン属)

鮮やかな赤は、タケシマランの実で、8月上旬に小雨の上高地での撮影です。ストロボ光のせいで、いっそう光沢感が強調されましたが、実際はもっと透明感のある7ミリ前後の液果です。タケシマランは亜高山帯～高山帯の林床に生え、高さ20～40cm前後の多年草で、葉の形や縞模様が竹の葉に似ていることから、この名がつけられたということです。6月頃から咲く小さな花は、葉に隠れて見つけ難いそうですが、赤い実の時期に一列に並んでぶら下がっている姿はカメラマンにも人気です。

(写真・文 北原音作)

編集後記

新年あけましておめでとうございます。
本年も本誌ケミカルタイムズをご愛読頂きますよう、宜しくお願い申し上げます。

戦後の復興と、高度経済成長の象徴となりました、東京タワーは1958年に完成しました。本年5月には、新しく東京スカイツリーが完成します。

東京スカイツリーが、東日本大震災からの復旧・復興の象徴の一つとなりますことを願っています。

本誌では、鵜飼先生の「フラットパネルディスプレイ概論(7)」、南朴木先生の「分子間相互作用の観点による溶媒選定の方法」、福田先生の「新・私の古生物誌(8)アンコウの進化古生物学」、表紙写真ギャラリー3ならびに巻末には、新たに著者紹介欄を掲載させて頂きました。

本年が、皆様にとりまして明るく活気の満ちた年となりますよう、お祈り申し上げます。



関東化学株式会社

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
室町東三井ビルディング
電話 (03)6214-1056 FAX (03)3241-1029
インターネットホームページ <http://www.kanto.co.jp>
編集責任者 原田 義美 平成24年1月1日 発行

「無断転載および複製を禁じます。」