

# フロギストン

## 等温線法 isotherm method

実在気体の理想気体からの偏差を表す方法のひとつ。等温線を  $pV$ - $p$  図（横軸：圧力  $p$ ，縦軸：圧力×体積  $pV$ ）で表すと、ボイルの法則により等温線は横軸に平行になる。一般の気体では曲線になるが、ヘリウムや水素などのように沸点が低く理想気体に近いものでは、広い圧力範囲にわたってほぼ直線となり、その横軸に対する傾きを2つの標準温度（0℃，100℃）で求めることにより、理想気体の膨張係数  $\gamma$  を推測する。この値を用いて、0℃の絶対温度値  $T_0$  を  $T_0 = 1/\gamma$  に従って算出する方法。大石二郎がこの方法で精度よく  $T_0$  値を決定することに成功した。

（東京工業大学 広瀬 茂久）

## 音響気体温度計 acoustic gas thermometer

点状の気体粒子を仮定すると、その動きの激しさと熱力学温度 ( $T$ ) は比例する。すなわち、気体粒子の速度 ( $v$ ) がわかれば  $T$  を決定することができる。共鳴器内に単原子分子の気体を封入し、音響共鳴周波数から音速（すなわち気体粒子の速度  $v$ ）を求める方法が考案され、この原理に基づく音響気体温度計の開発と高精度化が進められている。試料気体としては、分子に振動及び回転のモードがなく、比熱比（定圧熱容量と定積熱容量の比）が高精度で決定されているアルゴン等の希ガスが用いられる。

（東京工業大学 広瀬 茂久）

## 融液媒介転移 melt-mediated transition

多形における相転移の形態の一つ。より安定性の低い相（多形）が、環境の温度上昇により融解し、その融液からより安定性の高い多形が現れる（結晶化する）ことがある。この場合、一度融液状態を経てから新しい多形が生じるため、これを融液媒介転移と呼ぶ。他の相転移の形態としては、冷却固化による単純冷却転移、より安定性の低い多形から同じ温度に長時間にわたり等温保持することにより、多形からより安定な多形に転移する固相転移がある。一般に、安定な多形になればなるほど、単純冷却転移や固相転移よりも融液媒介転移により多形出現させる方が比較的短時間で多形が得られ効率的である。この手法はチョコレートの製造など産業利用などで実用されている。しかし、なぜ単純冷却転移や固相転移よりも融液媒介転移の方が、短時間で多形が得られるのかについては未解明である。1972年に、K. Larssonにより、融液構造モデルが提唱された。

それによれば、より安定性の低い多形が融けた融液には、直径 200 ナノメートル程度のドメインをもつスメクティック液晶のような構造が残り、その融液構造をもとに、より安定な多形が出現するので多形出現までの（結晶化までの）時間が短いという説である。この融液構造を捉えようと、X線回折法、ラマン散乱法、中性子回折法などにより測定が試みられてきたが、融液構造の存在は賛否両論があり、未だに論争が続いている。

（広島大学 上野 聡）

## テンパリング tempering

日本語で「調温操作」とも「温調操作」とも翻訳されているが、「テンパリング」とカタカナでも認知されている。広義には、食品における温度操作のことであり、狭義にはチョコレート製造工程における温度操作のことである。日本では、後者において使用されることが一般的である。一般に、チョコレートの原料油脂であるココアバター（カカオ脂）の結晶多形にはI型からVI型まで6種類の結晶多形が存在するが、光沢感、つや、硬さ、粘度、融点、液体から固体への体積収縮率などからV型多形に結晶化することが求められる。チョコレート製造においては、ドロドロに融けた融液状態のチョコレートから、このV型多形のみをいかに早く効率よく発現させるかが鍵であり、このために特殊な温度操作（テンパリング）が必要となる。実際のチョコレート製造の温度操作では、まず、40～50℃の融液のチョコレートを25～28℃に降温したまま数分放置し、次に29～31℃に加熱し数分放置する。その後、15～20℃に降温しそのまま30分～1時間放置し結晶化させる。このテンパリング工程は、世界中のチョコレートメーカーで行われている。チョコレート製造工場においては、テンパリングは、テンパリングマシンと呼ばれる機械を用いて自動化されている。一方、ショコラティエは、すべて手作業で温度を計測しながら、あるいは長年の経験と勘で温度を知ってテンパリングを行っている。

（広島大学 上野 聡）

## ラフト・ドメイン Raft Domain

直訳すると「筏・領域」で生体膜中に存在すると考えられている、流動性が周囲よりも低い領域。生体膜は、リン脂質二重層膜に膜タンパク質が埋め込まれる形で出来上がっている。1972年のシンガー・ニコルソンの流動モザイク・モデル提案以来、生体膜のリン脂質二重層膜の部分はどこでも、液晶相と呼ばれる膜内部の炭化水素鎖が、液体の油のような溶けた状態にあり高い流動性を持つものと考えられていた。ところが、20世紀末に、スフィンゴ脂質であるスフィンゴミエリンとコレステロールを主成分とする流動性の乏しい膜部分が生体膜中にはあり、それが「筏」

のように周囲の流動的な膜領域の海を漂っているというイメージのラフト・ドメイン仮説が提案された。ラフト・ドメインの役割・機能として、その領域に、特定なタンパク質や特定の脂質を集合させ、その後、特定な場所にそれらを運搬する機能、情報伝達に関係する一連のタンパク質や糖脂質を一箇所にまとめ、結果、情報の伝達が効率良く行くようにすることなどが考えられている。さらには、ラフト・ドメインはウイルス感染やアルツハイマー病と関連するとの報告もなされている。ラフト・ドメイン仮説が提案される際、基礎となった実験事実、主に以下の3点である。(1) 界面活性剤トリトン X-100 による生体膜可溶化処理を低温で行うと、可溶化されない膜部分が発見され、その成分を調べたところ、飽和のスフィンゴミエリンとコレステロールが豊富であった。(2) その脂質の組み合わせの人工膜系は、ある程度の流動性を持つが液晶相ほど流動性は高くなく、ゲル相のように炭化水素鎖部分は秩序だっている液体秩序相と呼ばれる相状態をとる。そして、(3) その系に不飽和リン脂質を加えると、不飽和リン脂質からなる液晶相からは液体秩序相は相分離し、ドメインを形成する。低温での処理や人工膜と実際の生体膜との違いから、ラフト・ドメイン仮説には、いろいろと批判もある。人工膜ベシクルで実験すると、液体秩序相ドメインは十分光学顕微鏡で観察可能なミクロン程度の大きさであるが、実際の生体膜では、そのような大きさのドメインは捕らえられていない。ラフト・ドメインの大きさに関しては、議論が続いている。また、生体膜中にラフト・ドメインは永続的に存在するのではなく、機能発揮時に一時的に形成され、離散集合を繰り返していると考えられる研究者は多い。

(群馬大学 高橋 浩)

### 単一次元鎖磁石 single-chain magnet, SCM

単一分子磁石の発見に触発されて、0次元磁性体である単一分子磁石の1次元の対応物としてコバルト(II)に有機ラジカルが配位した交互鎖が合成されたのが最初の例である。コバルト(II)イオンは八面体6配位環境下で $S=3/2$ (縮重度4)のスピンをもち、軌道角運動量の消失が不完全なT項イオンであるため、スピン軌道相互作用によってふたつのKramers二重項に分裂しており、低温では最低二重項のみ考慮すれば足りることから擬似的に $S=1/2$ のスピンのように取り扱われる。その結果、有機ラジカルのスピン $S=1/2$ との相互作用は異方的交換相互作用で記述され、しばしば単一次元鎖磁石の用語が強磁性 Ising 鎖と同義であるかのように使われるのはこのためである。のちに、単一分子磁石を架橋配位子で1次元化した容易軸型 Heisenberg スピン鎖も同様の磁化反転緩和を示すことが見いだされ、磁気異方性の起源が一体相互作用であるか二体相互作用であるかによらず、この語が用いられるようになった。本来、単一次元鎖磁石は有限温度で磁気秩序をもたないものであるが、鎖間相互作用が大きな系では磁化反転の凍結よりも高い温度で磁気相転移を示し、転移温度より低温側で単一次元鎖磁石に類似した磁化反転緩和が見られる場合がある。これは3次元秩序化した磁区の界面、つまり磁壁の移動の速度論が単一次元鎖磁石的な磁壁ソリトンの伝搬過程に支配されていることを意味する。

(大阪大学 中野 元裕)

### 磁化反転緩和 magnetization reversal relaxation

#### 単一分子磁石 single-molecule magnet, SMM

David N. Hendrickson (UCSD) らがマンガン混合原子価多核錯体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ の磁気測定を行ったところ、磁気秩序(磁気相転移)の兆しも無いにもかかわらずヒステリシスループを観測したのが始まりである。のちに共鳴磁化トンネル現象として知られる、ヒステリシスループの階段構造が見いだされた。永久磁石の特徴は、自由スピンの等方的で磁場をかけること無しに量子化軸を定められないのと対照的に、ある大きさをもつ磁石のどこに磁極が局在しているか明確に決められる点にある。単一分子磁石は円盤形や紡錘形などの外形(分子座標系)に対して磁化容易軸が特定の方向をとり、磁化反転緩和の遅くなる低温域で分子磁化が凍結するような常磁性分子である。これは速度論的な凍結(ガラス転移)であって長距離秩序を必要としないので、結晶のほか、溶液やポリマー媒体に希釈された状態でも磁気ヒステリシスが観測される。常磁性イオンの緩和現象は直接過程、Raman 過程、Orbach 過程に分類されているが、単一分子磁石では Arrhenius 的な熱活性化をとまう Orbach 過程が支配的となる。

(大阪大学 中野 元裕)

単一分子磁石や単一次元鎖磁石の複素交流磁化率 $\chi(\omega) \equiv \chi' - i\chi''$ を測定すると、単一の緩和時間 $\tau$ で記述される、いわゆる Debye 緩和が観測される。これはスピン副準位が磁気異方性エネルギーのために上に凸のパラボラ型プロファイルを有しており、これがポテンシャル障壁としてはたいて分子磁化の反転を阻んでいるため、1フォノン吸収して障壁頂上付近のスピン副準位に励起してから1フォノンを放出して逆向きスピンに安定化する Orbach 過程が磁化反転を律速しているためである。 $\chi(\omega)$ を Cole-Cole 表示(Argand プロットと呼ぶことも多い)するとほぼ半円を示し、半円からのずれを表現する指数 $\alpha$ がゼロに近いことで実験的に確認される。

(大阪大学 中野 元裕)