

## 現代に生きる実験熱力学研究



研究室紹介

中野元裕\*

Experimental Thermodynamics in Modern Science

Key Words : heat capacity, entropy, phase transition,  
molecule-based magnetism, biocalorimetry

## はじめに

古典熱力学は18世紀末の産業革命を機に誕生した学問です。20世紀に入って量子力学や統計力学が成立するとともに、原子や分子の集合体を「相」として理解し、巨視的な見地から体系全体の性質をエネルギー（潜在力）とエントロピー（内在する乱れ）の二つの概念で整理することにより物質のさまざまな性質と変化を探求する科学、すなわち化学熱力学へといたりました。

大阪大学理学部では、その創設期に結晶化学の講座を主宰した仁田勇教授の「ミクロな構造の研究とマクロな熱エネルギーの研究は、あたかも車の両輪のように発展されねばならない」という思想が礎となり、活発な独自の実験熱力学の研究が展開されてきました。その中で、ガラス性結晶概念の確立 [1] や包接化合物の熱力学 [2]、氷の秩序相 ice XI の発見 [3] など、化学熱力学の時代を画する数々の業績があげられてきました。この成果の上に築かれたのが本研究室の前身である、「理学部附属化学熱学実験施設」（1979年設置）です。時限施設なので10年ごとに更新を繰り返し、熱測定の高精密化を目指した「ミクロ熱研究センター」、機能性分子化合物の熱力学的理解を主な使命とした「分子熱力学研究センター」、そしてミクロな構造情報を熱現象の解析に生かす「構造熱科学研究センター」と名前を変え

ながら、着実に実績をあげて伝統を育んできました。本稿では、最近の研究の中から2件をご紹介します。

## 単一分子磁石の磁気熱容量 [4]

単一分子磁石 (single-molecule magnet, 略称 SMM) は1990年代に発見された興味深い物質群です。従来、磁気記録に必要とされる高い保磁力は磁性体の「結晶」特有の磁気異方性に起因するものと考えられていましたが、SMMの発見はこの常識をくつがえし、ナノスケールの「単一分子」が磁気記録の長期保存（低温という条件付きではありますが）に十分な磁気異方性をもちうることを明らかにしました。分子レベルの記憶素子の実現されれば磁気記録装置の情報密度の飛躍的な向上が期待されることから、実用上の問題点とされる動作温度の向上や量子効果による磁化反転のメカニズムの解明などに多くの研究グループが精力的に取り組んでいます。

その中でもとくに有望と期待されているのが、本学理学研究科の石川直人教授の発見した希土類ダブルデッカー型錯体です。フタロシアニンという平板状の有機分子が2枚、常磁性の希土類イオンを上下からはさみこむ分子構造をもち、分子として極めて高い磁気異方性を有するこの分子は現時点でも最も高いブロッキング温度をもつSMMのひとつです。SMMの磁気異方性はもちろん磁化率や磁化曲線の解析により評価できますが、細かいスピン準位の分裂を知るのに便利な手段として熱容量測定もしばしば用いられます。準位の分裂幅に対応した温度で熱容量がピークをとることから、光の代わりに熱を励起手段とした一種の分光法として役立っています。SMMの研究において熱測定の果たすもうひとつの役割は長距離秩序の有無の確認です。分子レベルで磁気ヒステリシスをもつSMMになるためには、実験の温度範囲内に磁気相転移が「無い」ことを事前



\* Motohiro NAKANO

1963年1月生  
大阪大学 大学院理学研究科 無機及び  
物理化学専攻修了 (1990年)  
現在、大阪大学 大学院理学研究科 附  
属構造熱科学研究センター 教授  
理学博士 構造熱科学  
TEL : 06-6850-5523  
FAX : 06-6850-5523  
E-mail : moto@chem.sci.osaka-u.ac.jp

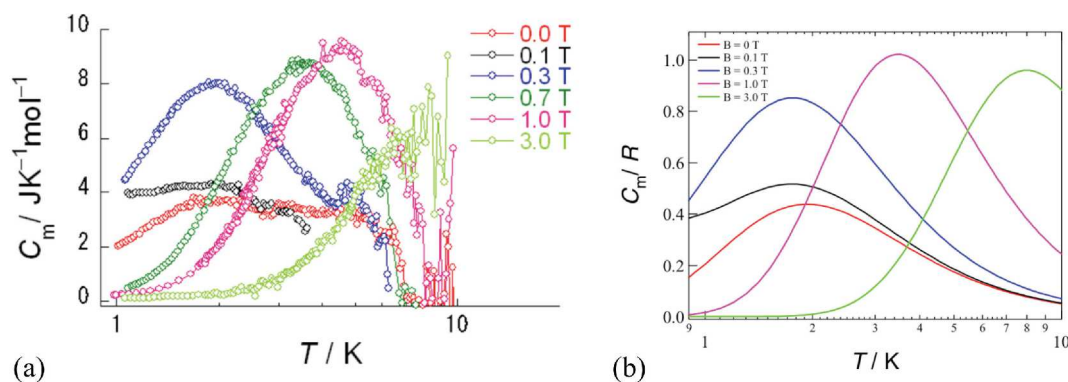


図1 スピン準位からのショットキー型熱容量. (a), 実験値; (b), 理論値.

に確認しておく必要があり、相転移のような特異点の検出には熱容量測定が最適です。

ここではダブルデッカーの親戚筋で、ふたつの希土類イオンを3枚の平面配位子でサンドイッチにした、トリプルデッカー型錯体の例をご紹介します。図1に示したのはテルビウム(III)イオンをふたつ含む  $[Tb_2(obPc)_3]$  の磁気熱容量の温度依存性です。テルビウム(III)イオンは  $J = 6$  のスピンをもち、1枚のフタロシアニン配位子を介して0.36 nmの距離だけ隔たっています。容易軸型の磁気異方性が大きいので各イオンとも  $J_z = \pm 6$  の2状態だけを考慮すればよく、いわゆるイジングスピンとして扱えるので、スピン状態は  $|J_{z1}, J_{z2}\rangle$  と表記しておきます。ふたつのイオン間には双極子-双極子相互作用がはたらくため、 $|\pm 6, \pm 6\rangle$  と  $|\pm 6, \mp 6\rangle$  のエネルギー準位はおよそ  $3\text{ cm}^{-1}$  分裂しています。図1の熱容量ピークが磁場印加とともに高温側にシフトしていくのは、このスピン準位のゼーマン分裂を見ていることになります。この磁気熱容量を積分して磁気エントロピーを求めると、外部磁場がかかっていないときには  $R \ln 2$ 、磁場をかけると  $R \ln 4$  と、きれいに準位数を反映していることがわかりました。

### アフリカツメガエル発生期の“一匹まるごと”熱測定 [5]

物性化学としては高純度の物質を対象とした精密測定がふつうですが、対象を選ばない熱測定は混沌とした複雑な系に対しても威力を発揮します。そのひとつが当研究室で取り組んでいる、生物の発生の熱力学です。卵や幼生、脱皮時の熱発生などを長時間にわたり高精度でモニターすることにより、いろいろな情報が得られます。

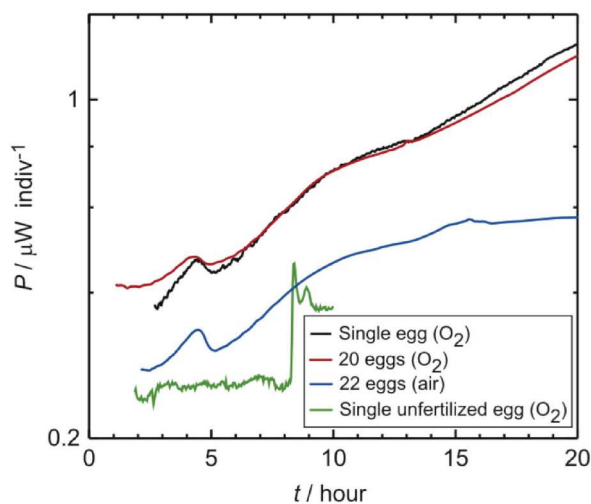


図2 受精から原腸胚後期にいたる発生過程

図2に示したのは、アフリカツメガエルの受精卵が原腸胚後期に育つまでの熱放出の過程です。同期して受精させた卵20個程度をガラスアンプルに封入し、示差型等温壁熱量計に取りつけて呼吸の可能な条件で時間変化を測定しました。1個あたりでサブ  $\mu\text{W}$  程度の発熱を示しています。受精から5 hrのあたりに細胞間の密着結合の形成にともなう大きなステップがありますが、じつはその前後、2~8 hrのシグナルをよくよく見ると周期0.485 hrの波が14個、乗っていることが見てとれます。これが卵が一斉に卵割する際の発熱です。参考のために測定した未受精卵は、卵割の振動の無い定常的な発熱を示したあと、8.5 hrで代謝系の暴走(死)による大きな発熱を起こしました。

さらに長時間の挙動を図3に示しました。受精から尾芽胚にいたる発熱シグナルを追跡すると、いずれの温度でも一定の時間が経過するとたくさんのス

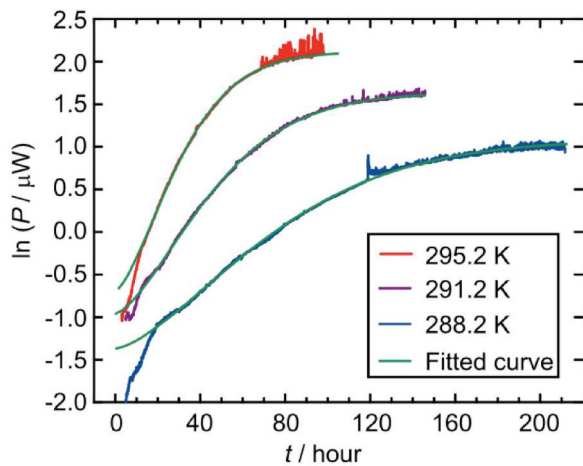


図3 受精から尾芽胚にいたる発生過程

パイクが観測されています。このスパイクは筋細胞が刺激を受けて運動していることを示しています。もうすぐオタマジャクシになる準備が整っています。とくに興味深いのは、温度にかかわらず卵黄栓の閉鎖より後の挙動がユニバーサルカーブで表現できることです。これは、

$$\ln P(t) = a\{1 - \exp[-(t/\tau_c)^{n_A}]\} + c$$

という関数形で、 $n_A = 1.5$  でうまく再現できます。結晶成長を記述する Avrami 方程式において、この指数  $n_A$  の値は拡散律速による 1 次元成長に相当しています。このような発熱の増加は細胞内での主要な発熱器官であるミトコンドリアの増加に相当していると解釈されますが、面白いことにミトコンドリアは網状の組織を有しており 1 次元的に成長すると考えて矛盾はありません。純粹でも、均一でも、平

衡ですらない複雑な化学反応系である細胞がみごとに統一的な挙動をとることを見いだせたのも、熱科学の醍醐味といえましょう。

### おわりに

熱力学測定はどんな対象にも適用できることから、当センターでの研究テーマは分子磁性や超伝導現象、液晶や柔粘性結晶、ガラスといった分子集合体での相挙動や機能の理解、水溶液や表面吸着のような混合物や不均一系、セラミックスやプラスチックなどの力学材料、さらには蛋白質、酵素、核酸から生きた細胞まで多種多様です。微小な熱量を安定して測定する方法論がわれわれの強みですので、これらの研究の多くは国内外の研究者との共同研究でもあります。本稿の読者の中にも、もしご興味をお持ちの方がいらっしゃいましたらお気軽にご連絡ください。

### 参考文献

- [1] H. Suga and S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids* **16**, 171(1974).
- [2] H. Suga, T. Matsuo, and O. Yamamuro, *Supramolecular Chem.* **1**, 221 (1993).
- [3] Y. Tajima, T. Matsuo, and H. Suga, *Nature* **299**, 810 (1982).
- [4] K. Katoh, T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, N. Ishikawa, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **17**, 117 (2011).
- [5] Y. Nagano and K. L. Ode, *Phys. Biol.* **11**, 046008 (2014).

