卷頭言	1
木吉 司先生追悼文	3
活動報告	
第11回磁気科学会研究会報告	4
第12回磁気科学会研究会報告	5
第7回磁気科学会年会報告	7
磁気学会との連携報告	8
開催案内	
第8回磁気科学会年会	9
第14回磁気科学会研究会	. 10
ICMS2013	. 11
MAP6	. 12
受賞者の声	
第2回優秀学術賞受賞 安田秀幸先生	. 13
第2回功労賞受賞 山口益弘先生	. 14
Robert F. Tournier 先生	. 16
会則等	
日本磁気科学会 会則	. 18
理事会運営規則	. 23
表彰制度	. 25
役員	. 27
第11回磁気科学会研究会講演予稿集	. 29
第13回磁気科学会研究会講演予稿集	. 39

卷頭言

~磁気科学の新しい局面~

会長 尾関寿美男

(信州大学理学部)

日本磁気科学会は2006年に発足しました。高温超伝導体の発見の余韻の中で磁気科学は 生まれ,黎明期の熱気の中で発展してきました。磁気関係のいくつかのプロジェクトを求 心力として1997年に新磁気科学研究会が歩み出し,やがて本会に至りました。それから7 年,本会の組織や業務,運営の体制はほぼ整備され,順調に運営されています。分科会長 や支部長には若い方々が就任し,内向けの交流と外向けの啓蒙・勧誘活動を展開しています が,組織上は委員がいませんのでお一人で奮闘中です。屋台骨を支える支部活動や分科会 活動を強化するためには委員の支援が欠かせません。多くはない正会員の中から委員への 就任を要請するとともに,関連する分野の方に協力要請することも、今後の発展を期する ためには必要なことのように思います。現在支部活動の柱は年会の開催ですので,年会担 当でない支部の活動は低調になりがちです。支部活動の支援方法を財政状況も含めて考え たいと思います。分科会の主活動は6分科会による年に数回開催される講演会です。乏し い財政支援の中分科会長にはご努力いただき、会員相互の交流とともに関連研究者を呼び 込む一助になっています。

若手の育成には分科会講演会の活用のほか,サマーセミナーのような教育イベントも必要かもしれません。褒賞制度(若手・学生対象の優秀講演賞・ポスター賞,若手・中堅対象の優秀学術賞,功労賞)が充実して,若手会員の研究活動の活性化に一役買っています。 このような若手の育成と同時に若手が活躍できる磁気科学関連の研究の場が必要です。そのためには新たに磁場を利用する他分野の研究者を増やすことが肝要です。

気鋭の若手によるプロジェクトに向けた取り組みがベールを脱ぎ,界面磁気科学シンポ ジウムが5月27日に開催されました。今後継続予定のシンポジウムの中でプロジェクトの 模索が続けられるものと思います。多くの磁気科学研究者が関わり,磁気科学の活性化の ためのプロジェクトが発足することを期待します。こうした取り組みを下支えするために は,磁気科学の科学的面白さや社会的有用性をアピールする必要があります。応用展開や 実装など見える形での磁気科学の提示や世界の動向の中での日本のプレゼンスを明確に示 さねばなりません。そのためにも世界をリードする研究を継続して行きたいものです。

2015年に本会設立10周年を迎えます。研究会時代を入れると20周年に当たります。これを祝う10周年記念事業は新しい局面を迎えるのにふさわしい取り組みのように思えます。諸先生方のご尽力による磁気科学の歴史を跡づけるとともに、今後を展望する機会にしたいと思います。

追悼文

"磁気科学を支え続けた研究者逝く"

長年の友であり、同僚であった木吉 司氏(日本磁気科学会磁場発生分科会長)が、去る平成25年1月 25日、53年の生涯を閉じられました。そのあまりに早すぎる別れに、彼を知る誰もが言葉を失いました。 木吉 司氏は1988年東京大学において工学博士の学位を取得したのち、科学技術庁金属材料技術研究所

(現物質・材料研究機構)で研究者としてのスタートを切りました。その当時、強磁場マグネット群を 開発する大型プロジェクトが開始されており、彼は、材料研究機関であるにもかかわらず、マグネット の専門家になることを要請されました。以来、世界最高級超伝導マグネットを次々と実現し、国際的に 名を知られたマグネット研究者に成長しました。最近は、世界の専門家に伍して、パリ近郊の脳研究セ ンターNeuroSpinにおいて開発中の11.7T (500MHz) whole-body MRI マグネットの技術評価委員を務 めていました。

彼が手懸けた世界的な超伝導マグネットとして知られているのが、920MHz と 930MHz の NMR マグネ ットです。これらは当時世界最高磁場の NMR マグネットであり、現在に至るまで、国内外の研究者に よりタンパク質の構造解析や固体 NMR の研究に利用されています。さらに、1GHz を超える超高磁場 NMR マグネットや高温超伝導体を用いた MRI マグネットなど、彼の挑戦は続くはずでした。

一方で、木吉氏は、強磁場共同利用施設(Tsukuba Magnet Laboratory)のマグネット技術責任者として、

国内外の多くの研究者をサポートしてきました。日本磁気科学 会の会員にもその恩恵を受けた方が多数おられると思います。 彼はまさに磁場と多様な分野の研究者との架け橋であり、磁場 発生分科会を通して、本学会へ多大な貢献をしてきました。 木吉氏は平成23年年度から2年間、物質・材料研究機構の研究 企画を担当していました。その務めを終えて本年4月から研究 現場に復帰しようとしていた、まさにそのとき、天は彼を召さ れました。研究の新たな扉を押し開き、絶頂へと向かう、まさ にその開花の園に足を踏み入れようとしていた彼を!

本学会諸兄もよくご存じのように、彼は自己を語ることの少な い人でした。そのような彼が、運動の才に恵まれた一人息子の 話をするとき、実に嬉しそうにしたのを思い出します。その成 長をどれほど楽しみにしていたかに想いを巡らすとき、この突 然の別れは彼を知る者にとっても無念の極みです。ここに心か らご冥福をお祈りいたします。



和田 仁 元物質・材料研究機構強磁場研究センター長 東京大学名誉教授

有機・バイオ分科会研究会報告

平成 24 年有機バイオ分科会長 千葉大 岩坂正和

有機・バイオ分科会では,第27回日本生体磁気学会大会との共催にて,去る日時:平成 24年6月1日(金)に東京電機大学千住キャンパスにて,下記のミニシンポジウムを開催した。

「生体エネルギー変換と磁気のかかわり」

- 1) 電磁誘導による生体内への電気エネルギー伝送 佐藤文博(東北大学)
- 2) 微生物系でのバイオエネルギー創製 田中 剛(東京農工大)
- 3) 磁歪材料による機械振動エネルギー変換 上野敏幸(金沢大)
- 4) バイオフォトニック結晶における光ゆらぎの磁気的変調効果 岩坂正和(千葉大)

本シンポジウムでは、電磁誘導、磁性材料のエネルギー変換機能、生物の光合成など、 電磁気プロセスと生体に関するトピックスに触れ、新しいエネルギー変換法の可能性を展 望することを目的とした。佐藤文博氏からは、アモルファス磁性薄膜とコイルを用いた電 磁誘導による生体内への電力エネルギー供給技術の展開が紹介され、人工心臓の体内埋め 込み電源への応用の例が述べられた。田中剛氏からは藻類によるバイオエネルギー(オイ ル)産生に関する最新の研究動向と照らし合わせ、磁性細菌がバイオミネラリゼーション でつくるマグネタイトとバイオエネルギーとの接点に関する議論がなされた。上野敏幸氏 からは環境中の微小な機械振動エネルギーを回収する方法(エネルギーハーベスティング) の一例として、磁歪材料と電磁誘導による電気エネルギー回収法が紹介された。また、岩 坂正和氏から魚類グアニン結晶による効率的な光反射制御の研究例も紹介された。

第12回研究会報告-----物理化学分科会-----応用物理学会・磁気科学研究会第1回講演会

「磁気科学の新展開」

東北大金研 茂木 巖

杉山 敦(早稲田大学)

高知工科大(現:京大) 堀井 滋

物理化学分科会では、応用物理学会・磁気科学研究会と共催で、平成24年11月19日と20日 の二日間、京都大学にある益川ホールで研究会を開催しました.「磁気科学の新展開」と題して、 今回は2部制の講演会とし、磁気科学の新しい潮流を詳細に理解できる機会となりました.第1 部「磁場配向・配列の基礎から新技術まで」では、この分野について網羅的且つ詳細に理解でき るよう講義形式の講演をお願いしました.第2部「新奇磁場効果の探索」では、磁気科学の新し い分野開拓を意図して中堅から若手の研究者に最前線の研究をお話いただきました.日本磁気科 学会年会(11月20日午後~)に日程・場所を合わせて開催したこともあって、参加者は約80名に のぼり、両日とも活発な議論が交わされました.

プログラム

第1部「磁場配向・配列の基礎から新技術まで」						
13:00~13:05	はじめに	堀井	滋	(高知工科	4大学,現	: 京都大学)
13:05~13:50	磁場配向の原理				木村恒久	(京都大学)
13 : 50~14 : 35	磁場配向:結晶はどのような挙動を示	すのか	?	是	計十一彦(北海道大学)
14:45~15:30	レアアース含有物質における結晶場相	互作用	と磁	気異方性	加藤宏朗	(山形大学)
15:30~16:15	絶縁物における反磁性異方性の発生体	幾構			植田千秋	(大阪大学)
16:15~17:00 強磁場下における物質間相互作用による自己組織的構造形成						
				,	廣田憲之	(物材機構)
17:00~17:15	斜方晶 FeSi2の三軸配向組織制御と焼網	詰体の作	乍製		中塚憲章	(大阪大学)
第2部「新奇磁場効果の探索」						
9:05~9:10					ᅷᆠᆠᇥ	(串北十学)
	まじめに				戊个 嚴	(泉北八子)
9:10~9:50	はじめに 磁気力場を利用したタンパク質結晶化				戊木 嚴	(果北八子)

10:40~11:20 磁性ソフトマテリアルの可変弾性とその応用 三俣 哲(山形大学)

9:50~10:30 電気化学反応に見られるイオン空孔の役割

11:20~12:00 Bi-Mn 系の平衡状態に対する強磁場効果 三井好古(東北大学)

第1部では,磁場配向・配列制御に焦点を当て,6人の講師より話題提供がありました.まず, 木村氏および岩井氏より磁場配向の原理について講義形式での講演があり、木村氏からは物質の 3次元的磁気異方性と磁化の関係や静磁場・回転磁場・回転変調磁場と物質の配向に関する動的 な効果について話題提供がありました.また,岩井氏からは,特に回転磁場下における物質の磁 化困難軸の配向挙動は回転磁場の周波数を変数として分類できることを実例を交えた講演があり ました、加藤氏の講演は、常磁性の中でも希土類イオンの磁気異方性に関するもので、弱いなが らも存在する結晶場の効果によって希土類の磁気異方性が特徴付けられることや Nd 系永久磁石 の保持力増強に向けた取り組みについて紹介がありました。植田氏からは、反磁性物質の磁気異 方性の定量化に関する講演があり、トルクを利用した磁気異方性決定に加えて回転振動の周期を 利用した決定法や、「室内落下」中の微小重力環境を利用したわずか数回の振動から決定する方法 についての話題提供がありました. さらに, 様々な反磁性物質の磁気異方性決定因子やそれらの 定量化された磁気異方性についての詳細な解説がありました.廣田氏からは、主に粒子系の配列 制御に関する話題提供がなされ、磁気力場を利用した反磁性物質としての複数の金粒子の配列に ついての詳細な解説やこれらのシミュレーションとの比較について紹介がありました. 中塚氏は 講演時点で博士後期課程の学生でしたが、三軸磁場配向を利用した三軸結晶配向バルク材の作製 に向けて先進的な取り組みをしていました. FeSi2を対象物質として「首振り」方式の回転変調磁 場による配向体作製およびその緻密化プロセスについて紹介がありました.

第2部ではまず,沼本氏が強磁気力場を利用すると高品位のタンパク質の結晶が得られること を示しました.この現象には磁場配向,結晶核生成の抑制,結晶成長速度の抑制,格子定数の変 化など多くの磁気科学的効果が含まれており,さらに宇宙実験と同等の高品位結晶の生成など, 今後の実用化が期待されます.杉山氏は電気化学反応におけるイオン空孔という新しい概念につ いて解説し,その検出に磁気電気化学的な手法のサイクロトロン電極が有効であることを示しま した.さらにイオン空孔が,磁気電析におけるキラリティ発現などにも重要な役割を果たす可能 性についても示唆しました.三俣氏は,磁場によって劇的に弾性を変える磁性ソフトマテリアル の開発について講演を行いました.多糖類を含むゲルにカルボニル鉄微粒子を分散させると弾性 率が 500 倍にもなることや,そのような系の物質開発と様々な応用例を提示しました.三井氏は 45T の定常強磁場まで測定できる示唆熱分析装置を開発し,強磁性体 BiMn の磁場中状態図の解 明に成功しました.この研究から高温磁場中での磁気測定,熱分析測定を行うことにより,磁場 中状態図を予想することができ,通常の条件では得られない組成の合金を析出できる可能性を示 唆しました.何れの研究も挑戦的であり,今後磁気科学の主要分野に発展することが期待されま す.

最後に、会場の手配をしていただいた木村恒久前会長に感謝いたします.

活動報告 第7回年会

京都大学大学大学院工学研究科材料工学専攻 安田秀幸

平成24年11月20、21、22日に京都大学北部総合教育研究棟益川ホールにて、第7回日 本磁気科学会年会を開催させていただきました。講演会には100名以上、懇親会(京都大 学カンフォーラ、21日)にも50名以上の参加をいただき、盛況のうちに終了することがで きました。多くの方々にご協力をいただき、誠にありがとうございました。

年会では、大阪大学の萩原政幸教授に「阪大強磁場を用いた科学研究-8年のあゆみ-」と 題してご講演をいただきました。また、功労賞の受賞講演として山口益弘先生、Robert F. Tournier 先生にも貴重かつ示唆に富むご講演をいただきました。一般学術講演では、26件 の口頭発表と58件のポスター発表があり、熱心な議論が交わされました。学術講演に対し て厳正な審査が行われ、研究奨励賞、学生ポスター賞が贈られました。受賞者の皆様、お めでとうございます。

■研究奨励賞

松本賢司(京都大学)「In-situ X 線回折測定を用いた二軸性微結晶の磁化率異方性測定」 坂口あゆみ(信州大学)「磁場下で合成したカーボンナノチューブの配向と構造の変化」 ■学生ポスター賞

田中達也(京都大学)「3次元拘束磁場下での二軸微結晶の配向ゆらぎに関する研究」 山本陽平(京都大学)「ねじれ変形する磁場応答性材料の作製」

開催地である京都大学の木村恒久先生、久住亮介先生、木村史子先生を始め、木村研究 室の院生・学生の皆様には、年会の準備から運営にわたりご尽力をいただきました。御礼 申し上げます。

第8回年会は、11月20日-22日に東北大学片平さくらホールで開催されます。ご参加 いただきますよう、お願い申し上げます。

日本磁気学会との連携についての報告

物質・材料研究機構 廣田 憲之

本会では、2008年以降、日本磁気学会(MSJ)との連携を行なっている。

2008年には MSJ の第 32 回学術講演会において国際シンポジウムを共催し、本会の第 3 回年次大会において共催セッションを実施した。2009年には草津温泉において本会第 5 回 研究会を MSJ 強磁場応用専門研究会と共催した。2010年には、MSJ 第 171 回研究会におい て本会メンバーを中心に生体磁気のトピックスを特集したほか、大阪大学において開催さ れた本会第 8 回研究会を共催、MSJ 第 34 回学術講演会における国際シンポジウムの 1 つを 本会メンバーによる講演で企画した。2012年には MSJ 第 184 回研究会を本会協賛の下で開 催し、本会会員を中心に磁気分離を特集したほか、アジア磁気学会連合(Asian Union of Magnetic Societies, AUMS)の国際会議 ICAUMS において、High Magnetic Field Application の セッションを設け、木村恒久先生と西嶋茂宏先生に Invite 講演を行なって頂いた。前回の報 告執筆から半年と短い期間であるため、目立った報告事項はないが、その間に開催された 2 回の MSJ 強磁場応用専門研究会では、本会会員である植田千秋先生、坂口あゆみさんにご 講演をいただくなど、継続的な連携を図っている。

MSJ の活動の柱の一つは、年1回開催される学術講演会であるが、この他に、年6回学 会本体が主催する研究会が開催される。本会はこの MSJ 主催の研究会を毎回協賛している ため、本会会員は MSJ 研究会に正会員扱いで参加できる。さらに、特定の専門分野につい て議論するために6つの専門研究会が組織されており、それぞれ年5回程度の専門研究会 を開催しているが、MSJ では、本会との交流のチャンネルとして、強磁場応用専門研究会 を設置しており、毎回、本会とも関連するトピックスを取り上げた企画を行なっている。 こちらは参加無料で、会員でなくても参加を歓迎している。これらの研究会に興味をお持 ちの方は、是非、積極的にこの連携を利用していただきたい。

詳しい情報は以下のサイトで入手することができる。

http://www.magnetics.jp/

両学会の連携開始以降、私は MSJ の企画委員として、本会との連携を担当していたが、 この度、任期満了により退任させていただくことになった。この間、両学会の連携に関し て、皆様に多大なるご支援を頂いたことに深く感謝したい。今後は、本会会員である早稲 田大学の杉山敦史先生が MSJ 企画委員として本会との連携をご担当されることとなった。

対象とする物質・取り扱う磁場の強度に違いはあれど、基本原理は共通する現象も多く、 相乗効果が見いだせる MSJ との連携は、双方にとってメリットがある。今後もこの連携が 発展的に継続し、お互いにさらなる研究進展・新たな展開がみられることを期待したい。

第8回日本磁気科学会年会 開催案内

第8回実行委員長

北海道大学 岩井一彦

日本磁気科学会の第8回年会が2013年11月20日~22日、東北大学の片平さくらホール で開催されます。詳細につきましてはホームページを通じて後日ご案内申し上げますが、 総会は20日午後(夕刻?)、引き続いて夜には懇親会を予定しております。また、前日の 11月19日夕方には理事会を開催予定です。ご関係各位、スケジュール確保のほど、お願い 申し上げます。

磁気科学会年会は、磁気科学に関係する研究者、技術者などが分野、年代を超えて一堂 に会します。情報収集や情報交換ばかりではなく、フェース to フェースで議論することで、 日頃の研究に関する思索や実験などとは違った新たなアイデアを得る良い機会です。また、 磁気科学会年会で筆頭著者として研究発表を行った若手の会員は研究奨励賞、あるいは学 生ポスター賞として表彰される可能性があります。各大学の先生方に置かれましては、学 生、大学院生に参加申し込みの勧誘を積極的に行っていただきますとともに、ご自身の日 頃の成果のご披露のほど、宜しくお願い申し上げます。

参加、講演申し込みに関する日程は以下の予定です(変更の場合はご容赦下さい)。

9月27日頃:講演申し込み締め切り
9月27日頃:事前参加登録の締め切り
10月4日頃:事前参加登録振り込み期限
10月4日頃:講演概要の締め切り
10月22日頃:講演プログラムのご案内

第8回は、渡辺先生、茂木先生、高橋先生のご尽力により仙台で開催させていただくこ ととなりました。仙台は新鮮な魚介類が豊富なばかりではなく、牛タン、ずんだ餅やキノ コ等、美食には事欠かず、周辺には秋保温泉、鳴子温泉などの温泉や、日本三景の一つで ある松島もすぐそばにあり、日頃の疲れを癒すにも最適です。皆様方にはご参加いただき ますよう、重ねてお願い申し上げます。

分離分析分科会 研究会 開催案内

広島大学 藤原昌夫

日本磁気科学会では、日本磁気科学会年会の最後に、特別セッションとして、研究会を 開催します。

日本磁気科学会の渡會先生,木村先生,山本先生に,教育的な内容のご講演を依頼して います。一見して難解と思われるテーマを,丁寧に噛み砕いて,学生の方にも分かり易く 説明していただけることと思います。

研究者の着眼点を聞き知ることのできる数少ない貴重な機会です。

特に、今後の進路をまだ決めかねている学生の方に、参加をお勧めします。

日本磁気科学会 第14回研究会 分離分析分科会

日程: 11月22日(金)午後

会場: 東北大学 片平キャンパス さくらホール (仙台市青葉区片平 2-1-1)

講演:

磁気泳動分析法と磁気光学分析法について	渡會仁	(大阪大学)
弱磁性体の三次元精密配向	木村史子	(京都大学)
DNA の電気磁気泳動分離	山本勲	(横浜国立大学)

参加申込 不要 参加費 無料

ICMS2013 (Bordeaux, France) 開催案内

物質・材料研究機構 廣田 憲之

International Conference on Magneto-Science が本年10月13日(日)から17日(木)までの日程で フランス・ボルドーにおいて開催されます。

多くの方がご存知と思いますが、2年に一度開催される磁気科学分野最大のこの国際会議 のルーツは日本にあります。2005年に横浜で開催されたInternational Symposium on Magneto-Scienceを起源とし、2007年に広島で開催された会議で現在の名称へ変更、この時に谷本能 文先生をチェアとするInternational Organizing Committee (現在は本会会長の尾関寿美男先生 がチェア)が組織されたことにより隔年で継続的に開催することになったものです。その後 は、2009年 Nijmegen、2011年 上海・西安と開催され、本年はヨーロッパで最も磁気科学研 究の盛んなフランスで開催されます。

本稿が皆様の目に触れる頃には、ロ頭講演の申し込みの期限は過ぎてしまっていますが、 本学会誌が7月下旬に発刊されるという情報を主催者のBeaugnonさんに伝えたところ、ポス ター講演は8月31日まで受け付ける、という連絡を頂きました。まだまだ参加は間に合いま す。ぜひ、この機会を生かして、フランスを代表する港湾・商業都市、化学研究の拠点と して大変有名であるとともに、高品質なワインでも知られるボルドーで世界の磁気科学研 究者と交流を深め、最新の情報を収集しませんか?

会議の詳細情報は以下のサイトでご覧いただけます。

http://magnetoscience.org/ICMS2013/index.html



MAP6(沖縄)開催案内-MAPが6年ぶりに日本で開催!

鹿児島大学大学院 小山 佳一

物質・材料研究機構 廣田 憲之

The 6th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (MAP6) が6年ぶりに日本で開催されることになりました。

本国際会議は、第1回が2004年に Tallahassee (FL, USA)で開催され、その後、2006年 Grenoble (France)、2008年 Tokyo (Japan)、2010年 Atlanta (GA, USA)、2012年 Autrans (France) と2年ごとに開催されているもので、同じく隔年で開催されている ICMS(International Conference on Magneto- Science)と比較すると、より材料科学や物性物理寄りのトピックスが 中心となります。今回の6年ぶりの日本開催にあたり、本会の国際会議担当理事である小 山と、日本開催とフランス開催の際には現地実行委員をしてきた廣田が共同でチェアを務 めさていていただきます。

本稿執筆時点では詳細が確定していませんが、開催地は沖縄、開催時期は2014年7月8日から11日が有力で、現在、会場等の選定を行なっています。アブストラクト投稿の締め切りは2014年3月頃を予定しており、会議の詳細は、順次、以下のホームページで告知してゆく予定です。

http://www.sci.kagoshima-u.ac.jp/~map6

磁気科学分野の2大国際会議の一つである MAP を磁気科学研究発祥の地(と自負している のですが)である日本で開催する機会です。会議の成功には、皆さんのご協力が必要です。 ぜひ、皆様の温かいご支援と、積極的なご参加・ご協力をお願い申し上げます。

受賞者の声 優秀学術賞

京都大学大学大学院工学研究科材料工学専攻

安田秀幸

このたびは、日本磁気科学会第2回(2012年)優秀学術賞を頂きまして、誠にありがと うございます。これまで、金属合金の凝固・結晶成長過程における磁気効果の顕在化とそ の応用を中心に研究を進めてきましたが、多くの方々の貴重なご意見やご援助がなければ 研究を進めることはできませんでした。この場をお借りして、深く感謝するとともに御礼 申し上げます。

金属材料やセラミックスを対象として、これらの組織制御とそのプロセスにおいて磁場 を使った研究を始めた当初は同じ分野の研究者間の交流にとどまっていましたが、新磁気 科学研究会・日本磁気科学会の活動を通して多くの分野の方と交流することができました。 磁場と物質・生命の相互作用は幅広く、従来は異分野であった研究者同士が磁気効果とい う地盤の上で「同じ分野」の研究者として議論できることは、多くの刺激を受け、研究へ の発展に貴重な機会になりました。まだ、磁気科学は若く、これからも大いに発展が期待 されます。微力ながら少しでも貢献できればと考えております。

今後も、この賞に恥じないように研究を進めていく所存ですので、ご指導をどうぞよろ しくお願い申し上げます。

磁気科学を楽しむ

山口益弘

今般,名誉ある第2回磁気科学会功労賞を頂きましてまことに喜びに堪えません.これ もひとえに会員諸氏のおかげと思っております.同時に Robert Tournier 先生も受賞され ましたが,先生は一線を退いた後も旺盛に御研究を続けられており,その気概には感服さ せられます.さて私は受賞記念講演において「磁気科学を逍遥する」という題目でこれま での研究を紹介し,その中で 80-90 年代に行った「心筋磁気刺激」にも触れました.講演 後に,今や本学会の中枢で活躍されている U氏とY氏から「その話は初めて聞きました」 と言われ,時代が過ぎるのは早いものだと思い知らされました.というわけで古かび臭い 話は避けて現在進行中の「回転拡散模型による磁気配向の機構」の研究について発端から の経過を紹介したいと思います.

弱磁性体においては異方性に関する磁気エネルギーは熱エネルギーと拮抗しているので 配向は熱平衡状態に落ち着きます.当然,配向の時間依存性にも熱擾乱の影響があるはず ですから「熱擾乱下における磁気配向の過程」を解明する必要があります.これは 10 年 以上前に思い浮かび,それ以来,毎年のように大学院生に課題として示したのですが,残 念ながら誰ひとりとして取り組んでくれませんでした.学生に興味を抱かせることができ なかった私の指導に問題があったのでしょう.私自身も他の仕事に追われてこれには手が 回りませんでした.時が過ぎて6年前に横浜国立大学を定年退職した後は某私大の講師を 勤めるだけで時間に余裕ができました.そこで本課題を自分自身で解決しようと思い立っ たのです.実装置による実験はできませんが「パソコンによる数値解析」は可能です.

当初の目標は最も簡単な設定である「静磁場による1軸磁性体の配向過程」を解析する ことに置きました.されど私にとってはかなりの挑戦でした.当時,非可逆過程理論の知 識は不十分であり、数値計算の技術も持っていなかったのですから. 非可逆過程理論のう ちでもっとも最も簡単な拡散模型を採用しました. 今の場合, 粒子の回転運動に対するも のですので回転拡散模型ということになります.同じような考え方が古くデバイ Debve の 誘電体理論にも使われています.実際の計算は「回転拡散方程式」から出発しますが、私 は演算子を駆使した高級な導き方が完全には理解できませんでした. そこでまず自分で納 得できるようにベクトル解析を使って回転拡散方程式を導出しました. この初等的な導出 法は多くの方に利用していただけると思っています.数値解析についは学生に行わせるだ けで自分自身では行ったことがありません。40数年前に FORTRAN を少しかじっただけ で、ほとんど白紙の状態からの出発です.道具は山本勲先生(横国大教授)に準備してい ただいたパソコン(32 bit, 主メモリ 2G)とプリンターです. ソフトはマイクロソフト社から 無償提供されている Visual C++としました. したがって経費は 10 万円程度で済んでいま す.「千ドル研究」と称しています. ともかく「習って慣れよ」の精神でC言語の基礎と 使い方を山本勲先生と小沢瞬君(横国大博士課程院生)に指導していただき、数値解析の 初歩を影井清一郎先生(横国大教授)に教えていただきました.

その結果,2年目に当初の目標であった「静磁場による1軸磁性体の配向過程」を解明 することができました.結論は「磁気トルクによる配列を進める作用と回転拡散による配 列を妨げる効果の競合で配向過程が決まる」という至極当たり前のものです.実際の計算 は時間変数と空間1変数の偏微分方程式を解くものですから,もし数値解析に慣れた方が 行えばプログラム作成に1日もかからないでしょう.それでも「0からの数値解析」の成 功に自分自身でも驚きました.これで必要な技能を手に入れたので次に「回転磁場による 1軸磁性体の配向過程」の解析に進みました.今度は空間2変数の偏微分方程式を解いて 翌年に結果を発表しました.この間,木村恒久先生(京都大教授)と岩井一彦先生(北海 道大教授)に回転磁場による磁気配向の実例をご教示いただいたことが大いに参考になり ました.これで1軸磁性体の問題はほぼ尽きたといえます.

数値解析は実験・理論と並ぶ第3の方法といわれています.しかしその用途は様々です. 私の数値解析は実験の代替物です.適当な模型を用い,適当に計算パラメータを設定しま す.ここでパラメータを全ての場合に尽くすことはできないので代表的な値を選びます. 得られた計算結果に対してときには裏付ける理論的考察も加えて現象の全体像を明確にし ます.模型を対象物,計算パラメータを実験条件,数値解を測定値と置き換えれば実験そ のものです.「実験屋」の体質が私から抜けないようです.実験では結果の妥当性や誤差の 程度の判断に悩みます.数値解析でも正しく計算できているか判断に悩みます.計算パラ メータを変化させたときに系統的・整合的に変わる結果が得られることを確認しますが, なかなか絶対的な確信が持てないのです.数値解析の専門家はどうやって結果の妥当性を 判断しているのでしょう.

さて、私は新しい研究を始めるときはいつも希望的な最終到達点を予想します、いや、 空想します.6年前の時点ですでに木村先生が「動的磁場による2軸磁性体の3次元配向」 を報告されていましたので、この配向過程を解明できるようになれば万々歳だと思ってい ました.今やこの問題に挑める段階になったのです.幸い木村先生の協力を仰いで共同研 究とすることができました.2 軸磁性体では磁化率軸の方位を指定するために空間変数が 3個ほど要ります.通常 Euler 角を使用します.実際に Euler 角を使う段になるとこれが まことに分かりづらいのです.私も一般力学の講義を担当しているときには剛体の回転運 動の章では Euler 角を教えていました.学生が暗い顔を見せるのも当然です.巷間,理工 系学生には「理解の壁」がいくつかあるといわれます.ε-δ論法・エントロピー・Stokes の定理・複素積分などです.これに Euler 角も含まれるでしょう.今度の問題では空間 3 変数の偏微分方程式を解く必要があり,難易度がさらに上がりました.計算が発散しない ように何やかやと工夫が要りましたが、たもかく3次元磁気配向の問題も解決しました. 嬉しいことに得られた結論は種々の3次元配向法に適用できる一般的なものとなりました. なお方程式1本を解くのに1週間以上の時間がかかりましたが、最近、64 bit、主メモリ 8G のパソコンに替えたところ2日以下の計算時間でした.技術の進歩を実感しています.

以上,私の「磁気科学を楽しむ」ことの顛末です.本研究は微力ながら磁気科学の側面 を補強する役割は果たしたと思います.しかし会員諸氏には磁気科学の側面ではなく未開 の前面を拓かれることを切にお願いいたします.

Speculations about Crystal Growth Nuclei and Vitreous Transition Origin

Robert F. Tournier

The Magneto-Science Society of Japan has recognized in 2012 the efforts I made with many collaborators to develop magneto-science since 1989 with a Lifetime Achievement Award. I was convinced since the departure that growth nuclei survive in melts above the melting temperature T_m and could be used to texture materials by solidification in a magnetic field. High-T_c superconductors have been successfully textured after overheating their melts above T_m and slowly cooling them in magnetic field between the liquidus and solidus temperatures where the growing crystals still have easy-magnetization axis and are free to align in magnetic field. Many metallic congruent compounds have been also textured. Permanent magnets of Sm_2Co_{17} type have been directly solidified with magnetization and coercitivity required for applications. These results show that intrinsic nuclei surviving in melts are very numerous if the applied overheating temperature stays smaller than a critical value of about $1.01 \times T_m$. Their critical radius is far from being infinite at the melting temperature. Their existence raises numerous questions about our current understanding of the crystallization process.

In principle, nuclei can survive in melts if they are protected against surface melting or if all their atoms belong to the same super-atom. The surviving nuclei could be super-clusters containing magic number of atoms only melted by homogeneous nucleation of liquid droplet inside them. The physics of nucleation could be on the border of a conceptual revolution because all materials could grow from unknown super-clusters.

The volume difference between liquid and solid states of metallic substances induces a Fermi energy difference of conduction electrons. A complementary Laplace pressure Δp depending on the nucleus radius is acting to equalize its Fermi energy with that of the melt instead of exchanging conduction electrons. An enthalpy saving $-\epsilon_{ls} \times \Delta H_m$ equal to $-V_m \times \Delta p$ per molar volume V_m has to be introduced in the classical Gibbs free energy change from melt to crystal with ΔH_m being the fusion enthalpy of bulk materials. New critical parameters are obtained depending on the numerical coefficient ϵ_{ls} varying from 0 to 2. In particular, the critical radius R* is no longer infinite at T_m and nuclei having radii smaller than R* are not spontaneously melted. In liquid elements, the coefficient ϵ_{ls} of nuclei is a function of θ^2 with $\theta = (T-T_m)/T_m$ which has a maximum value $\epsilon_{ls0} = 0.217$ at T_m when the radius R is equal to R*. The derivative $(d\epsilon_{ls}/dT)_{Tm}$ being equal to zero has for consequence that the fusion enthalpy of any nucleus could remain equal to ΔH_m . The nucleus surface atoms have the same fusion enthalpy than the core atoms; then, the surviving nuclei are melted by homogeneous nucleation of droplets and are not submitted to surface melting. The coefficient ϵ_{ls0} is quantified when the nucleus radius is smaller than 0.5 nm. It can be much larger than the critical value equal to 0.217 in liquid

elements. The critical barrier for crystal growth is reduced and equal to a smaller effective value when the energy barrier of 13-atom clusters homogeneously formed in the melt authorizes them to grow beyond their own size. The crystal nucleation effective temperature in liquid elements is much larger than the homogeneous nucleation temperature $T_m/3$. The role played by small super-clusters spontaneously formed in homogeneous liquids has to be clarified in the future to be able to predict the growth nucleation temperature which has to be homogeneous and heterogeneous at once and which is larger than the homogeneous nucleation temperature corresponding to the critical energy barrier.

Some speculations about the nature of the vitreous transition can be also made considering a possible liquid-to-liquid phase transition due to an instability of the liquid volume as a function of temperature in spite of the fact that all researchers are nearly unanimous to consider that the transition is a kinetic event associated with relaxation times rapidly growing with decreasing temperatures instead of a thermodynamic event. The debate is not closed and the conclusions are not still settled. The nucleation temperature T₁ defined by the following relation $(T_1-T_m)/T_m = (\epsilon_{1s}-2)/3$ in glass-forming melts is obtained minimizing the new surface energy for each value of ε_{ls} . This temperature T_1 exists above T_g and corresponds to a minimum value of ε_{ls0} associated with a welldefined free-volume disappearance temperature T_{0m} which has to be compared with the Vogel-Fulcher-Tammann temperature. In fragile glass-forming melts, the maximum coefficient ε_{1s0} is larger than 1 and smaller than 2. In strong glass-forming melts, ϵ_{ls0} is smaller than 1 and T_{0m} smaller than $T_m/3$. At the glass transition, changes of ε_{ls0} in ε_{lgs0} and T_{0m} in T_{0g} leads to a new minimum value of ϵ_{lgs0} lower than ϵ_{ls0} and a new crystal homogeneous nucleation temperature T₂ equal to T_g. The enthalpy change at the vitreous transition is equal to $(\epsilon_{ls} - \epsilon_{lgs}) \times \Delta H_m$ and can be attributed to a liquid-to-liquid phase transition because it depends on the liquid Gibbs free energy change at Tg. These simple ideas lead to a possible existence of an equilibrium thermodynamic transition hidden by irreversible contributions to the enthalpy and time-lags related to the transient and the steady-state nucleation times of the vitreous phase. The recent discovery of ultra-stable glasses with lower enthalpies obtained by vapor deposition on substrates at temperatures equal to their Kauzmann temperature T_K show the existence of new equilibrium states of undercooled liquids which return by heating to the initial equilibrium state at Tg with an endothermic enthalpy. The transition hysteresis could extend from T_K to T_g reflecting the time-temperature transformation diagram of an undercooled liquid to its vitreous phase.

All these speculations are made to encourage young researchers to realize that the future in materials science could be magnificent if they are determined to change our too-conservative explanations of matter transformations.

日本磁気科学会 会則

2006/11/16総会決定

第1章 総則・目的・事業

第1条 この団体は日本磁気科学会(以下本会)という。

2 本会の英文呼称はThe Magneto-Science Society of Japan とする。

第2条 本会は磁気科学を研究している、あるいは興味を持つ国内外の個人および諸団体の 相互の連絡を促進し、国内外の磁気科学の発展とその成果の普及に務め、学術・教育・産 業・環境・資源・医療・福祉などの各分野に寄与することを目的とする。

第3条 本会は、前条の目的を達成するために、次の事業を行う。

- (1) 磁気科学に関する研究集会を開催する。
- (2) 磁気科学に関する図書を発行する。
- (3) 磁気料学の研究を促進するための必要な事業を行う。
- (4) 磁気科学の成果を普及するための必要な事業を行う。

第4条 この会則の実行に必要な規則の制定・改廃は理事会が行う。

第5条 本会のすべての会議は議事録を作成し、事務局が保管する。

第2章 会員

種類

第6条 会員は、国籍または本拠の存在する国は問わず、次の4 種類とする。

- (1) 正会員
- (2) 学生会員
- (3) 賛助会員
- (4) 提携会員
- 2 正会員は本会の事業に参加する研究者・技術者・教育者およびその他の個人とする。
- 3 学生会員は本会の事業に参加する大学および大学院に在学中の者とする。
- 4 賛助会員は本会の事業に協力する営利団体とする。
- 5 提携会員は本会の事業に協力する非営利団体とする。

入会

第7条 本会に入会しようとするものは、別に定める規則によって事務局に申し込み、理事 会の承認を得なければならない。

2 会員は別に定める規則により入会金・会費を納めるものとする。納入した入会金・会費 は払い戻さない。

権利

第8条 会員は次に掲げる権利を有する。

- (1) 本会の催す研究集会での発表およびその他の行事への参加
- (2) 本会に対する希望を申し出てその審議を求めること

(3) 本会の発行する図書への寄稿

退会・除籍・除名

第9条 会員は別に定める規則により会長に届け出て退会することができる。

2 会員は死亡し、または失踪宣言を受け、または賛助会員または提携会員である団体が 解散したときはその資格を喪失し、除籍となる。

- 3 会員が次の事項に該当するときは、会長が除名することができる。
- (1) 正当な理由なく会費等を1ヵ年以上滞納したとき
- (2) 本会の名誉を傷つけ、理事会の承認後、総会において除名の決議が行われたとき

第3章 組織

役員

- 第10条 本会に次の役員を置く。
- (1) 理事(会長) 1名
- (2) 理事(副会長) 3名以内(うち事務局長1名)
- (3) 理事(上記(1)、(2)以外)理事全員で25名以内
- (4) 監事2名以内
- (5) 顧問 若干名
- 2 役員は無給とする。
- 3 理事および監事は総会において正会員中から選任する。

理事・監事の選任の方法は別に定める規則による。

理事会

第11条 理事会は理事および監事により構成される。

- 2 理事は互選により会長を選出する。
- 3 理事・監事の任期は1月1日から翌年の12月31日までの2年間とする。
- 4 理事・監事は再任ができる。ただし、連続して就任できる期間は3期6年までとする。

5 監事は理事を兼ねることができない。

第12条 会長は本会を代表し、会務を総理する。

2 会長は総会および理事会を招集してその議長となる。

3 会長は副会長を指名する。

4 副会長は会長を補佐し、会長の指示により、または会長に事故あるときは、その職務 を代行する。

5 事務局長は、会長の指示により、本会の事務及び事務局委員会を掌理する。

6 その他の理事は、会長の指示により会務を担当する。

7 監事は本会の会計と業務を監査する。

第13条 理事会は、この会則に定める総会の権限であるもの以外の次の事項を議決し執行 する。

- (1) 事業計画および収支予算
- (2) 事業報告および収支決算
- (3) 会員の入退会
- (4) 諸規則の制定および改廃
- (5) その他重要な事項

第14条 理事・監事が次の事項に該当するときは、総会の議決に基づいて解任・交代することができる。

(1) 一身上の都合により役員の任を続けられないとき

- (2) 心身の障害のために職務の執行に耐えないとき
- (3) 職務上の義務違反または役員たるにふさわしくない行為があるとき

2 任期の途中で新しく選任された役員の任期は前任者の残余の期間とする。

顧問

第15条 顧問は、会長が有識者の中からこれを委嘱する。

- 2 顧問の任期は、委嘱した会長の任期と同じとする。
- 3 顧問は再任ができる。
- 4 顧問は他の役員を兼ねることができない。

第16条 顧問は、会長の求めに応じて意見を述べることができる。 2 顧問は随時、会長に対して意見具申ができる。

事務局

第17条 本会は会長の下に事務局を置く。

2 事務局は事務局長(理事・副会長)が管理する。

3 事務局の運営は別に定める規則による。

支部

第18条 本会は理事会の下に支部を置き、各地域において本会の事業を促進する。

- 2 会長が理事のうちから支部長を指名する。
- 3 支部の設置・運営は別に定める規則による。
- 4 必要に応じて国外に支部をおくことができる。

分科会

第19条 本会は理事会の下に分科会を置き、各分科における研究を促進する。

- 2 会長が理事のうちから分科会長を指名する。
- 3 分科会の設置・運営は別に定める規則による。
- 4 必要に応じて時限的な分科会を設置することができる。

第4章 総会

- 第20条 総会は正会員によって構成される。
- 2 通常総会は毎年1回、会長が招集する。
- 3 臨時総会は次の場合に会長が招集する。
- (1) 会長がこれを必要と認めたとき
- (2) 正会員の5分の1以上からあらかじめ議事を示して請求されたとき

第21条 会長が総会の議長となる。

- 2 会長の指名により、会長以外の者が総会の議長となることができる。
- 3 総会は正会員の2分の1以上が出席しなければ議事を開き議決することはできない。
- 4 正会員は書面あるいは書面に替わるものをもって会議に出席することができる。
- 5 総会の議事は出席者の過半数をもって決し、可否同数のときは議長の決するところに よる。
- 6 総会は郵便・電子メール等による通信媒体を利用して開催することができる。

第22条 総会は、理事会から提出される次の事項を議決する。

- (1) 理事・監事の選任
- (2) 事業報告および収支決算
- (3) 事業計画および収支予算
- (4) その他理事会において必要と認めた事項
- 2 総会は、正会員の5分の1以上からあらかじめ請求された議事を審議する。

第5章 資産および会計

第23条 本会の会計年度は毎年1月1日にはじまり12月31日に終わる。

第24条 本会の資産は次のとおりである。

(1) 入会金および会費

- (2) 事業に伴う収入
- (3) 資産から生じる果実
- (4) 寄付金品
- (5) その他の収入

第25条 本会の資産は理事会の議決を経て会長の指示の下で事務局長が管理する。

第26条 本会の事業計画および収支予算は、毎会計年度の開始前に、会長の指示の下に
事務局長が起案し、理事会の議決を経て、総会にて承認を受けなければならない。
2 本会の収支決算は、毎会計年度の終了後に、会長の指示の下に事務局長が作成し、理
事会の議決を経て、総会にて承認を受けなければならない。

第6章 会則の改廃および解散

第27条 本会則を改廃するには理事会の提案により、総会で過半数の同意がなければならない。

第28条 本会を解散するには理事会の提案により、総会で4分の3以上の同意がなければ ならない。

補則

1 本会は2006 年 4 月 1 日に発足する。

2 発足時から2006 年度通常総会が開催されるまでの間は旧新磁気科学研究会の会則お よび人事を援用する。

3 本会則に関わらず、2007 年度の会費を事前に徴収するものとする。

以上

日本磁気科学会 理事会運営規則

2007/06/06理事会決定

総則

第1条 本規則は、日本磁気科学会会則に従い、日本磁気科学会理事会(以下、理事会という)の運営に関して制定するものである。

第2条 理事会に関わる事務は事務局が処理する。

会議の開催

第3条 理事会は会長が招集し、その議長となる。

2 会長の指名により、会長以外の者が理事会の議長となることができる。

3 議長は、原則として、年1回以上、理事会を開催しなければならない。

4 議長は、理事および監事の2分の1以上により請求されたときには理事会を開催しなければならない。

5 理事会の議決は、理事および監事の2分の1以上の出席があった場合のみ有効とする。

6 理事および監事は、議長ないし理事または監事の1に委任状を託して議決を委任する ことができる。

7 理事会は郵便・電子メール等による通信媒体を利用して開催することができる。

8 議長は、必要あるときは理事と監事以外の者を理事会に参加をさせ、意見を聴取する ことができる。

会議の議決

第4条 理事会の議事は出席者の過半数をもって決し、可否同数のときは議長の決すると ころによる。

2 第3条8項により参加した者は議決権を有しない。

理事の職務担当

第5条 理事の職務担当は次のとおりとする。

(1) 会長

(2) 副会長(①事務局長、②分科会総括、③会長が指示する職務)

(3) 支部長(①北海道・東北支部、②関東支部、③中部支部、④近畿支部、⑤中国・四国・ 九州支部)

(4) 分科会会長(①物理化学分科会、②高分子・材料プロセス分科会、③無機・金属分科 会、④有機・バイオ分科会、⑤分離・分析分科会、⑥磁場発生分科会)

(5) 特定事項担当(①産学官連携、②国際会議)

(6) 事務局委員会(①事務局長((2)の①に同じ)、②財務委員長、③広報委員長、④企画 委員長)

(7) その他、会長が指示する職務

2 理事は複数の職務を担当することができる。

支部

第6条 支部の事業は支部長が統括する。

- 2 支部長の下に支部組織を設け、その形態および運営は支部において決定する。
- 3 支部に関わる事務は支部組織が処理する。

4 支部における事業は次の事項とする。

- (1) 支部地域における磁気科学の振興
- (2) 支部地域における本会会員の増員
- (3) 本会年次大会の実行

第7条 支部の事業計画および予算収支は、毎会計年度の開始前に支部が起案し、理事会の承認を得なければならない。

2 前項に関りなく、緊急に必要とされる事業は、会長の承認の下に行うことができる。

3 支部の事業実績および収支決算は、毎会計年度の終了後に支部が作成し、理事会の承認を受けなければならない。

分科会

- 第8条 分科会の事業は分科会会長が統括する。
- 2 分科会に分科会組織を設ける。その形態および運営は分科会において決定する。
- 3 分科会に関わる事務は分科会が処理する。
- 4 分科会における事業は次の事項とする。
- (1) 磁気科学の各分科における学術の振興
- (2) 磁気科学の各分科における本会会員の増員
- (3) 学術集会の企画と実施

第9条 分科会の事業計画および予算収支は毎会計年度の開始前に分科会が起案し、理事 会の承認を得なければならない。

2 前項に関りなく、緊急に必要とされる事業は、会長の承認の下に行うことができる。

3 分科会の事業実績および収支決算は毎会計年度の終了後に分科会が作成し、理事会の 承認を受けなければならない。

年次大会

第10条 年次大会は理事会が決定した実行委員長の下に次の事項を実行する。

- (1) 年次大会の企画、準備、広報、実施
- (2) 年次大会のための実行委員会の構築
- (3) その他の年次大会実行に関わる諸事項

第11条 年次大会の事業計画および予算収支は、年次大会の開始前に実行委員長が起案 し、理事会の承認を得なければならない。

2 前項に関りなく、大会開催に関して緊急に必要とされる事業は,会長の承認の下に行う ことができる。

3 年次大会の事業実績および収支決算は、年次大会の終了後に実行委員長が作成し、理 事会の承認を受けなければならない。

特設の作業部会

第12条 理事会は、第5条(1)-(7)以外の職務について必要に応じて理事会の下に特別の 事項を担当する作業部会(以下、部会という)を設置することができる。

- 2 部会主査は、第5条(7)に基づき、会長が理事の中から指名する。
- 3 部会の運営に関する事項は別に定める規定による。

規則の改廃

第13条 本規則の改廃は理事会が行い、総会で報告する。

以上

日本磁気科学会 年会における優良若手研究発表に対する表彰制度

2007/06/06理事会決定

賞の名称 : 研究奨励賞 (35歳以下)、学生ポスター賞

- 受賞対象者 : 以下の条件すべてを満たすもの
 - 1) 日本磁気科学会 会員
 - 2) 日本磁気科学会 年会で筆頭著者として研究発表を行なった者
 - 3) 当該年会開催年度の4月2日時点で35歳以下の者(研究奨励賞)または、 博士課程以下に在学する学生(学生ポスター賞)
 - 4) 過去に該当する賞を受賞したことがないもの。

審査方法 : 講演発表申込時に、本人により審査希望の申請を受け付ける。その際、研究奨 励賞については、本人に自身の発表する研究に関するアピール文を記入させる。

> プログラム委員会が、1人の申請者につき、3名の審査員を日本磁気科学会会員 の中から指名する。ただし、発表の共著者、申請者と同一機関に所属するもの は、審査を行なうことができない。

各審査員は、提出された要旨、年会における申請者本人による講演について、 定められた様式に基づき、審査・採点する。 なお、採点結果の提出は、年会終了後1週間以内とする。

採点結果は、表彰選考委員会にて集計し、授賞者を選考する。 表彰選考委員会メンバーは当該年会のプログラム委員長が指名する。

授賞者数は、発表申込件数に依存して、その最大数を決定する。 研究奨励賞、学生ポスター賞ともに、年会における全体の発表数50件につき1 件の割合を最大数の目安として選考する。ただし、基準を満たすのもが少ない 場合には、その数を減じ、基準を満たすものがない場合は、授賞なしとする。

- 審査内容
 : 要旨、プレゼンテーション、本人の寄与、研究の新規性、意義、質疑応答、総合評価。総合評価以外の各項目は5段階、総合評価は10段階で評価し、さらに コメントをつける。
- 受賞者の発表: 表彰選考委員会で受賞が決定したものについては、学会発行のニューズレター に掲載することで発表し、賞状と副賞を郵送にて授与する。
- その他 : 学生の発表であっても、特に優秀と認められる場合は、研究奨励賞の授与対象 となる。

日本磁気科学会 学会表彰規定

(平成 23 年 5 月 30 日理事会決定)

第1条(総則)日本磁気科学会は、本会の賞を設け、本規定によって授与する。

第2条 次の3種の賞とし、毎年1回表彰する。

- 1. 優秀学術賞 賞状並びに記念品
- 2. 若手奨励賞 賞状並びに記念品
- 3. 功労賞 賞状並びに記念品

第3条 (優秀学術賞) 磁気科学分野において独創的かつ優れた研究業績を挙げた研究者に授与する。

第4条(若手奨励賞) 年会において優秀な発表を行った若手に授与する。従来の、講演奨励賞・ポスター 賞を引き継ぎ、その規定に従う。

第5条(功労賞) 学会活動および磁気科学分野の普及に貢献した、あるいは当該分野で顕著な業績をあ げた研究者に授与する。

第6条(表彰の件数、人数) 授賞件数は毎年原則1件以内(受賞者は1件につき複数名も可とするが、 最大3名以内)、功労賞は毎年原則1名とする。

第7条 (選考委員会)受賞候補者選考のため、選考委員会を設ける。委員は理事会の承認を得て、会長が 委嘱する。

第8条(受賞候補者の推薦)会員(賛助会員を含む)は、優秀学術賞、功労賞の受賞候補者として適当と 思う者を、選考委員会に推薦することができる。この場合は、自薦も認められる。

第9条 (受賞の決定)選考委員会は、受賞候補者を選考し、会長に報告する。会長は理事会の議決により 受賞を決定する。

第10条 (本規定の変更)本規定の変更は理事会の議を経て行う。

附 則 この規定は 2011 年 5 月 30 日より実施する。

2013-2014 年 日本磁気科学会役員

尾関寿美男 (信州大理)	会長
宮越順二 (京大生存研)	副会長 (分科会統括)
掛下知行 (大阪大院工)	副会長(事務局長)
岩井一彦(北大院工)	支部長(北海道・東北)
岩坂正和 (千葉大院工)	支部長 (関東)
勝木明夫 (信州大全学教育)	支部長(中部)
安田秀幸 (京大院工)	支部長(近畿)
米村弘明(九大院工)	支部長(中国・四国・九州)
茂木 巌(東北大金研)	分科会長(物理化学)
山登正文(首都大都市環境)	分科会長 (高分子・材料プロセス)
植田千秋(大阪大院理)	分科会長 (無機・金属)
藤原好恒 (広島大院理)	分科会長(有機・バイオ)
藤原昌夫 (広島大院理)	分科会長 (分離・分析)
大塚秀幸(物材機構)	分科会長(磁場発生)
若狭雅信(埼玉大院理工)	特定事項 (国際会議)
秋山庸子 (大阪大院工)	特定事項 (国際会議)
小山佳一 (鹿児島大院理工)	特定事項 (国際会議)
横井裕之 (熊本大院工)	特定事項 (国際会議)
櫻井伸一 (京都工繊大)	特定事項 (国際会議)
堀井 滋 (京大院エネ科)	特定事項 (産学連携)
武田真一(磁気制御技術研究会)	特定事項 (産学連携)
広瀬量一(JASTEC)	特定事項 (産学連携)
浜崎亜富 (信州大理)	事務局委員会(財務)
高橋弘紀(東北大金研)	事務局委員会(広報)
櫻井智徳(岐阜医療科学大放射線)	事務局委員会(企画)
渡辺恒雄(首都大東京)	監事
飯野正昭(千葉工大)	監事

----- MEMO ------

第11回日本磁気科学会研究会 第27回日本生体磁気学会大会 シンポジウム

「生体エネルギー変換と磁気のかかわり」

予稿集

2012年6月1日

於:東京電機大学 千住キャンパス

主催:日本磁気科学会 有機・バイオ分科会

共催:日本生体磁気学会大会

プログラム

6月1日(金) 14:20-15:50

1.「電磁界を用いた体内埋込医療機器へのエネルギー供給」 東北大・佐藤文博

2. 「微生物によるバイオミネラル/バイオ燃料の創成」 農工大・田中 剛

3.「生体応用のための磁歪式振動発電デバイス」 金沢大・上野敏幸

4.「生体系のブラウン運動エネルギーの高効率光ゆらぎ変換」 千葉大・岩坂正和

電磁界を用いた体内埋込医療機器へのエネルギー供給 Electric Energy Transmission to Implant Medical Device Using Electromagnetic Field

佐藤文博⁽¹⁾,田倉哲也⁽¹⁾,松木英敏⁽²⁾ (1)東北大学大学院工学研究科 (2)東北大学大学院医工学研究科 Fumihiro Sato (1), Tetsuya Takura (1), and Hidetoshi Matsuki (2) (1) Graduate school of Engineering, Tohoku University (2) Graduate school of Biomedical Engineering, Tohoku University

Abstract We propose the Contactless Electric Energy Transmission System for implant medical device. The system is using a electromagnetic field which is able to buildup of high density Electric power in space. We show a few typical examples of medical device.

1. はじめに

電気エネルギーを非接触で供給する方式として は種々の手法が検討されており、中間周波数帯に よる電磁界をはじめマイクロ波や超音波等様々な 方式が存在する. ここでは生体内部への電気エネ ルギー入射を想定し、電磁界を用いた手法につい て紹介する、生体へのエネルギー入射とは、体内 埋込医療機器等に対するワイヤレス電力伝送技術 を指しており、非侵襲、無侵襲、低侵襲といった 言葉で代表される様に、体内埋め込み機器へのエ ネルギー供給方法としては必要不可欠な技術であ る.一般的な工業用途や産業用途,もしくは家庭 用電気機器を対象にした非接触電力伝送技術は, 主に蓄電池を介して動作を行う機器アプリケーシ ョンが主要であるが、生体を想定した場合、若し くは医療機器を対象に考えると、多少趣の異なっ たものとして捉える事ができる.体外から何らか の媒体を介して行われる体内でのエネルギー変換 構成を考えると、体外から伝送された電気エネル ギーを機械的出力として使用するもの(いわゆる アクチュエータの動力源、電力源として使用する もの)、電圧、電流として直接生体へ作用を行うも の、そして熱的な出力として利用するものに大別 できる. また医療機器といってもその一部はいわ ば民生用機器に含まれるものもあり、一方では高 度な生命維持、身体機能代替としての装置、その 他介護機器や計測機器までを範疇に考えるとその 取り扱いは多岐に亘る.これに関連して使用され る周波数も kHz オーダから数十 MHz オーダに渡 り,扱う電力量も mW オーダから数 kW オーダま でとその取り扱い範囲は非常に広い.この事から 医療機器におけるワイヤレス電力伝送技術は,電 気的にもその用途的にも幅広い領域を持ち,個々 の最終的なアプリケーションによってその形態は 大きく変わる事となる.以降,人工臓器を始めと して,治療機器,計測機器の一例について述べる.

2. 体内埋込医療機器へのエネルギー伝送

・人工臓器へのワイヤレス電力伝送

現在研究開発中、臨床応用手続き中のものを含 めて、人工臓器と言われるデバイスには人工心臓 を始めとして種々のものが挙げられ、その研究開 発背景には様々な医学的意味や歴史上の成り立ち がある.特に移植代替の議論として大きな意味を 持つ人工心臓を考えた場合、体内に非常に長期に 留置される事が想定されるため、医学的側面のみ ならず、機器としての工学的視点からも、人工臓 器として成立する要件は制約が多く非常にシビア である.従ってこれら機器に適用を考える場合の ワイヤレス電力伝送システムも同様に厳しい条件 が課される事になり、民生電気機器、産業用途機 器への構成とは別のアプローチが必要となる. 温 度,湿度,大きさ,重さ,生体適合性,安全性等, 直接生命に関わるデバイスであり厳しい要求がな される.一例として挙げる人工心臓へのワイヤレ ス電力伝送は、とりわけ TETS (Transcutaneouse Energy Transmission System: 経皮的電力伝送)と 称される事が多く,古くは1970年代頃に体外から

体内への電気エネルギー供給方法として学術論文 に掲載されている.



図1経皮伝送システムの構成例

図1は代表的な TETS の一例である。完全埋め 込み式人工心臓システムは、体内側では、埋め込 まれる血液ポンプ,そのポンプを駆動するモータ、 モータ制御ドライバ、体内通信回路、緊急時バッ クアップ用2次電池が装備され、体外側は電池、 直流電源、通信回路から構成されるが、その体外 から皮膚を貫通することなく電力を供給するため のシステムがこの TETS である. このシステムは 皮膚上に置かれた体外コイルと皮下に埋め込まれ た体内コイルを相対させ、高周波電磁界により電 カを伝送するものである. 同時に体内外での通信 システムを備えた例もある. しかしながらこの TETS には課題が残されている。皮下に埋め込ま れるために電機部品からの発熱に対して、血流に よる放熱効果は期待できず、温度上昇に対して設 定される条件が厳しい. 発熱量が大きければそれ だけ放熱のために面積を必要とするから、都度デ バイスは大型化する.特に人工心臓は世界的にみ てもオーダーメードの感が強く、これに伴う TETS も同時に個別の機器として最適化されてお り、現在の所ノウハウ的な要素が多い、コイルの 形状、材質によっては生体に対して圧迫壊死を起 こす事から幾何的な工夫も必要であり、形状等は 使用する患者にとってストレスとならないような コスメティックへの配慮も重要である.

・治療デバイス、計測機器へのエネルギー伝送
 機能的電気刺激(FES: Functional Electrical

Stimulation)と称して、生体埋め込みデバイスヘワ イヤレス電力伝送を行い、その発生刺激パルスに より運動機能再建を図る治療方法がある.事故等 により脊髄に損傷を負い肢体不自由になる場合が あるが、このような患者への治療法として期待さ れているのが FES である.完全埋め込み型 FES の代表的な刺激方式として、刺激精度の高さや管 理の容易さから、直接給電法が挙げられるが.こ れは、体内(皮下 20 mm)に埋め込まれた小型刺激 素子へ、高周波電磁界を用いて体外から効率的に ワイヤレス電力伝送および刺激命令信号を送信し て四肢の筋肉・神経を刺激させる方式である.

また,計測機器へのワイヤレス電力伝送として, 放射線治療時にリアルタイムで体内の腫瘍付近の 線量を測定するリアルタイム体内線量測定システ ムが挙げられる.これは体内埋め込み可能な線量 計を腫瘍付近に留置し,線量計に含まれるX線検 出器を用いて照射線量を測定する.得られた線量 データをワイヤレスでリアルタイムに体外へ伝送 する.この体外で受信したデータを用いることで, 過剰照射することなく正確な放射線照射が可能と なるものである.

3. 今後の展望

以上,電磁界を用いた体内埋込医療機器へのエ ネルギー供給の一例について述べた.医療現場に 於いては今後様々な機器に対してエネルギー源を 担う役割は続いて行くものと思われる.また昨今, 従来より実現されている電磁誘導方式に加え,電 界等を用いた方式も検討されている事から,使用 形態と消費電力によって電力伝送手法も更なる最 適化が為されるものと考えられる.

参考文献

[1]Examination of circuit parameters for stable high efficiency TETS for artificial hearts, Miura, H., Sato, F., Matsuki, H., et. Al, IEEE Trans. Magn., vol. 41, 10 pp. 4170-4172, 2005

[2]Bidirectional Communication System for Magnetic Direct Feeding FES, K. Kato, F. Sato, H. Matsuki, Y. Handa, et. al., IEEE Trans. Magn. , vol. 47, 10, pp. 3056-3059, 2011

[3]F. Sato, H. Kotake, T. Takura, H. Matsuki, et. al., Feeding System with Rotating Magnetic Field for System of Measuring Real-time Internal Radiation Doses, J. Magn. Soc. Jpn, Vol. 35, 404 – 407, 2011

微生物によるバイオミネラル/バイオ燃料の創製 Productions of biomineral and bioenergy using microorganisms

田中 剛

東京農工大学大学院工学研究院

Tsuyoshi Tanaka

Institute of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

Abstract Biomineralization is the bioprocess by which living organism including microorganisms produce minerals, often shown the highly regulated morphologies and/or properties. Magnetotactic bacteria synthesize intracellular magnetosomes that are comprised of membrane enveloped magnetic crystals. The nano-sized (50 to 100 nm) bacterial magnetic particles are morphologically regulated using biological molecules under ambient conditions and are applicable for various technologies based on the genetic engineering techniques. On the other hand, microalgae have a potential to solve the energy problem because of the ability of various energy source productions. Here the potential of microorganism for the productions of magnetic biomaterial and bioenergy is introduced.

1. まえがき

多くの生物は環境中のイオンを利用し、それを 鉱物化できることが知られる。骨、歯、貝、真珠 などがそれに代表される。このようなバイオプロ セスは、バイオミネラリゼーションと呼ばれ、穏 やかな条件で、緻密な制御機構が発揮されている ことから、エネルギー消費を抑えた材料生産技術 に繋がると期待されている。我々の研究グループ は、マグネタイトから成る磁気微粒子を生成する 磁性細菌に注目し研究を行っている。この微生物 は、体内に生成する結晶のサイズ及び形態を生体 分子によって制御していると考えられている。近 年の我々の研究から、タンパク質による磁気微粒 子の形態制御機構が明らかにされつつある。

一方、石油価格の高騰及び地球温暖化問題を受けて、再生可能エネルギーに関心が集まっている。



図 1. Fistulifera sp.による オイル蓄積(矢印部)

ている。我々の研究グループは、海洋微細藻類の カルチャーコレクションからバイオディーゼル燃料として利用可能なトリグリセリドを細胞重量当 たり 60% 含有する海洋珪藻 Fistulifera JPCC DA0580 株を獲得している¹。そこでこの株の中性 脂質生産性の更なる向上に向け、次世代シーケン サーを用いた全ゲノム解析を始めとするオミクス 解析を推進している。

2. 磁性細菌が生成する磁気微粒子の形態制御因 子 mms6 遺伝子を欠損した磁性細菌の解析

磁性細菌 Magnetospirillum magneticum AMB-1 は、切頂八面体から成る磁気微粒子を生成する(図 2)。しかしながらその粒子の形態を発現する制御 機構は明らかにされていない。これまでに磁性細 菌が生成する磁気微粒子上に強固に結合するタン パク質として、Mms6 が同定されている²。磁気微 粒子に対して直接相互作用すると考えられるこの タンパク質が粒子の形態制御に関与していると期 待されたため、mms6 遺伝子を欠失した変異株を 作製し Mms6 タンパク質の直接的な機能評価を行 った。その後、得られた変異株が生成する磁気微 粒子を高分解能 TEM で観察し、野生株が生成す る磁気微粒子との比較解析を行った。 その結果、mms6 遺伝子欠損株においては、結 晶サイズが小さくなり、得られる結晶表面の面構 造に差異が見られた。このことから Mms6 タンパ ク質は、磁気微粒子合成における結晶の成長とそ の形態制御に関与していることが示唆された³。 今後このタンパク質を利用することで、温和な条 件で、サイズ及び形態の制御された(磁性)ナノ材 料を創出できる技術に繋がると期待される(図 2)。



図 2. mms6 遺伝子欠損株による磁気微粒子合成 と生体分子による磁気微粒子の形態制御

3. 次世代シーケンサーを用いた Fistulifera 属 JPCC DA0580 株の全ゲノム解析

微細藻類による中性脂質生産性向上に向けて、 中性脂質合成の誘導並びに蓄積メカニズムを体系 的に理解することが極めて重要であり、全ゲノム 解析を始めとするオミクス解析が有効な手法とし て考えられる。そこで当研究グループにおいては 次世代シークエンサーを用いて、トリグリセリド 高蓄積株である海洋珪藻 Fistulifera 属 JPCC DA0580株のゲノム解析に取り組んでいる(図 3)。

その結果、トリグリセリドに利用される脂肪酸の 合成経路が明らかとなった。核ゲノム配列の解読 に加え、葉緑体ゲノムの全長を決定しており、進 化の過程で水平伝播により獲得したと考えられる 新規遺伝子領域が同定された⁴。今後、既に全ゲ ノム配列が解読された他の珪藻株、*Phaeodactylum* tricornutum 及び Thalassiosira pseudonana との比較 ゲノム解析により、トリグリセリド高蓄積に関わ る生物学的因子が見出されるものと期待される。

Nuclear genome	
Size (Mbp)	49.9
Chromosome number	>28
G + C content (%)	46
Gene number	19,859
<u>Chloroplast genome</u>	
Size (Kbp)	135
G + C content (%)	32
Gene number	132

図 3. Fistulifera 属 JPCC DA0580 株の全ゲノム 解析

4. まとめ

磁性細菌は、細菌にとって最適な酸素濃度の環 境へ遊走するためのコンパスとして、磁気微粒子 を利用していると考えられている。しかしながら この説明は、生体にとって必須な鉄を高濃度に消 費してまで、この機構を磁性細菌が進化上保存し てきた理由としては疑問が残る。一方魚や鳥など も磁性粒子を利用している可能性が示唆されてい るが、その機構など不明な点が多い。今後の磁性 細菌を用いた研究から生体と磁気のつながり、そ して生物学的な意義がより明瞭に説明される一助 となることが期待される。

また、微細藻類を用いた液体バイオ燃料生産は 液体燃料の確保に緊急性を有する場合には、有用 な生産手段と成り得る。しかしながらコスト、CO2 収支、エネルギー収支、エネルギーペイバックタ イムの観点から、常時利用可能なエネルギー供給 源として用いるためにはいくつかのブレークスル ーを必要とすることも事実である。今回紹介した ゲノム解析もその一端となり得るが、今後の研究 の進展が期待される。

5. 参考文献

- Matsumoto, M.et al. Appl Biochem Biotech 2010, 161, 483.
- (2) Arakaki, A. et al. J. Biol. Chem. 2003, 278, 8745.
- (3) Tanaka, M. et al. J. Biol. Chem. 2011, 286, 6386.
- (4) Tanaka, T. et al. Photosynth. Res. 2011, 109, 223.

生体応用のための磁歪式振動発電デバイス Magnetostrictive Vibrational Energy Harvesting Device For Biomedical Applications

上野 敏幸 金沢大学 Toshiyuki Ueno Kanazawa University

Abstract We propose vibrational energy harvesting technology using iron-based magnetostrictive material (Galfenol) for battery-fee electronics. The simple and rigid device based on large inverse magnetostrictive effect of Galfenol and parallel beam structure can generate electric energy efficiently from human motion and ambient vibration. This paper describes configuration and principle of power generation switch consists of two devices and its feasibility for biomedical applications.

1. はじめに

筆者は、磁歪材料を用いた振動発電技術の開発 を行っている^[1]。提案する発電デバイスは,鉄系 磁歪材料 (Galfenol^[2])の逆磁歪効果と平行梁構造 を基本に、身近な動きや振動から高効率にて電気 エネルギーを生成する。このデバイスは、シンプ ルで堅牢性が高いことも特徴で、小型化も可能で ある。この技術の医療・生体応用として、二つの 方向性を検討している。一つは小型化して体内に 埋め込むこと,もう一つは歩行や腕振りなど,身 近な動きからエネルギーを取り出すことである。 例えば、前者では電池交換を不要にするペースメ ーカの永久電源、後者では人や動物の動作や位置 情報をモニタするシステムの電源としての利用を 想定している。本研究では、生体のゆっくりとし た動きから電力を取り出す方法として、発電スイ ッチの適用を検討している。本稿では、デバイス の構造と原理、試作の評価結果を踏まえ、振動発 電の医療・生体応用への可能性と課題を述べる。

2. 発電スイッチ

発電スイッチの技術について解説する。図1に

示すデバイスは主に発電体(2本の発電素子)と スイッチ板で構成される。発電素子はコイルを巻 いた板状の磁歪素子(Galfenol)の両端をヨークに 固定した平行梁である。発電体は、2本の素子を、 磁石を挟み平行に並べ連結した構造である。挟み 込んだ磁石は磁歪素子にバイアス磁界を付与する 役割を担う。更に、発電体の下部には適当な隙間 を空けて、ゴム製のボタンが付いたスイッチ板 (鉄)が配置され、発電体とスイッチ板の片端は 片持ち梁として湾曲するように治具にしっかりと 固定されている。またスイッチ板の先端上面には スイッチ用磁石が固定されており、定常時にはこ れが発生する磁力でスイッチ板に発電体が吸着し ている。



図1. デバイスの構造

発電の原理を説明する。磁歪素子には磁石によ り適度なバイアス磁束が通っている。ここで図 2 (a)のようにボタンを押し込むとスイッチ用磁石 に吸着した発電体はスイッチ板と共に湾曲する。 この時,平行梁構造で磁歪素子の長手方向には大 きな圧縮応力が加わり,逆磁歪効果で磁束が大き く減少する。(Galfenol は圧縮力で磁力線が大きく 変化する性質を有する。)更に図 2 (b) のように 押し込み力を増加し、これが磁石の吸着力を超え ると発電体はスイッチ板から脱着し、自由振動が 励振される。この振動中、磁歪素子の長手方向の 応力は圧縮・引張りと交番状に変化し、同時に磁 束も交番状に変化する。この時、電磁誘導で、コ イルには鎖交磁束の時間変化に比例した起電力が 発生する。



図2. 発電の原理

図3の写真の試作で性能を評価した。スイッチ は、2×0.5×22 mmの磁歪素子、線径50 μ m、1630 ターン、95 Ω のコイル、断面積12 mm2×厚さ2 mm のバイアス磁石(Nd-B-Fe)で構成した。またス イッチ板磁石として、6 Nの吸着力を発生する断 面積24 mm²×厚さ1 mmをNd-B-Fe 磁石を用いた。 この場合の開放電圧と発電体先端の変位の時間応 答を図4に示す。おおよそ6Nの押し込み力で脱 着し、初期変位1.3 mmとした自由振動にて瞬間 電圧15 V が発生した。これに300 Ω の抵抗負荷を 繋いだとき7.5 Vの負荷電圧、0.58 mJのエネルギ - (ジュール損)が得られ、電気/機械エネルギー 変換効率として25%を確認した。



図3. 試作したデバイスの写真



図4. 振動変位と発生電圧の時間応答

3. 生体応用への可能性と課題

以上,発電スイッチにより,ゆっくりとした動 きから高効率にて電気エネルギーをつくりだせる ことを実証した。このデバイスの生体応用におけ るポイントは、人の動きとデバイスを結びつける 機械的なインターフェースにある。つまり歩行や 腕振りなどの運動を押しつけ力に変換しスイッチ を動作させるメカニズムで、これはアイディア次 第である。メカニズムによっては、心臓の拍動か ら電力を取り出すことも可能かと思われる。例え ばペースメーカに必要な電力は1 μW 程度といわ れ,現状の0.58 mW(毎秒1回の動作を仮定した 平均電力)を出力するデバイスを小型化しても十 分な発電量を確保できると考えられる。実用にお いて考慮すべきはデバイスの耐久性(経年劣化) や生体適合性(体内), MRI など強磁場環境下で の利用の制限である。以上の課題を克服し、電池 交換を不要にする医療用振動発電デバイスの実用 化を目指し、研究開発を進める予定である。

謝辞

本研究は平成 23 年度文部科学省科学研究費補 助金基盤 B の研究助成を受けて行われた。

参考文献

[1] 上野敏幸,山田外史,2011. Fe-Ga 合金を用いたマイクロ振動発電素子の基礎的検討,磁気学会誌,日本磁気学会誌.35:88-91.

[2] A.E. Clark et.al, 2000. Magnetostrictive Properties of Body-Centered Cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al Alloy, *IEEE, Trans. Mag.* 37: 3238-3240.

生体系のブラウン運動エネルギーの高効率光ゆらぎ変換

Magnetically transformed light oscillation from Brownian motion in living systems

岩坂正和⁽¹⁾⁽²⁾ (1)千葉大学 (2)科学技術振興機構さきがけ Masakazu Iwasaka (1) (2) (1) Chiba University (2) JST, PRESTO

Abstract This paper supplements the presented studies on the new aspect of biomagnetics, which is concerned with energy transformations in living systems. Also it summarizes the next plan to explore the other way to achieve undiscovered electromagnetic energy transfer in our ambient fields. An example of utilizing biogenic photonic crystals, guanine crystals, for magnetically transformed light oscillation from Brownian motion in living system is discussed.

はじめに—本シンポジウム "生体エネルギー 変換と磁気のかかわり"のまとめにかえて—

昨今の技術社会情勢のなかでエネルギー供給の 新しい手段を求める動きは強いと思われ、"エネル ギー・ハーベスティング"と呼ばれる草の根的な 日常的生活環境におけるエネルギー回収技術への 期待も大きく高まってきているといえる.特に, 環境中の電磁場,機械振動をエネルギー変換し再 利用可能なものとして再評価する考え方は、太陽 エネルギー利用を補完する技術として重要な位置 を占めるといえる. 電磁場の一種である太陽光を 光合成により二酸化炭素固定しエネルギー利用可 能とするシステムが自然界で構築されたのに対し, 現代文明での電気エネルギー供給源の多くは電磁 誘導によるエネルギー変換を通して獲得されてい る. さらに、熱磁気効果など新たなエネルギー変 換手法が電磁気分野で提案されていることも注目 される.

本シンポジウムでの最初の演題では,生体内へ の電気エネルギー伝送が電磁誘導および磁性体を 用いた積極的な取り組みで実現されていることが 紹介され,電磁誘導の応用範囲が生体,特に人体 を対象として広がり始めている最先端を紹介頂いた.

次の演題では、微生物系での太陽光あるいは地 磁気に対する応答機構に関し、バイオ燃料生産と 地磁気利用の合目的性の観点から議論し、生命が 地上で進化する上での電磁エネルギー利用の必要 性を論じて頂いた.

さらに、マテリアル・サイエンスの分野で脚光 を集めている、新規に人工的に作成された電磁材 料である一磁歪材料—を例にとり、身近な機械振 動エネルギーをマクロに抽出する技術の動向と具 体的な電力獲得への道筋を紹介頂いた.

本稿で述べる水系におけるブラウン運動による バイオ・フォトニック結晶の光ゆらぎの磁気的変 調効果は萌芽的なエネルギー変換手法候補のひと つにすぎないが,生体磁気学的にみて著しく奇妙 な現象であるため,本シンポジウムの余談として 補足説明させて頂く.

2. 水中のブラウン運動に非常に敏感なフォトニック結晶について

フォトニック結晶は周期的構造が層状に重なっ た際に構造色を呈する物質であり、すでにシリコ ン結晶などにおいて光制御を可能とする報告も多 いが、生体由来のフォトニック結晶の研究は昆虫 や鳥類等の体表・翅の構造色に関する研究が主で ある.水圏生物である藻類や魚類も無機・あるい は有機結晶を細胞外殻近傍に有し、特に魚類の鱗 内に存在する色素胞細胞(irridophore, choromatophore, etc.)は、グアニンと呼ばれる核 酸塩基の結晶(図 1-2 に示す6角形の平板)を産 生し、魚類の銀色のきらめきの原因であることが 結晶構造解析も含めて明らかになったのは、つい 最近(~2008 年)のことである.本研究の開始時 においては、金魚の鱗内部の細胞に対する磁場効 果を測定する際に偶然、このグアニン結晶がブラ ウン運動による光散乱の交流成分の磁気消光を起 こすことが明らかとなった^{[1][2]}.

3. グアニン結晶の光磁気応答性

金魚に限らず,魚類全般において鱗近傍に存在 する色素胞が産生するグアニン結晶は似通った6 角形の平板であり,図1に示すような数100mTレベ ルの磁場下において,(i)磁場配向および(ii)光反 射・放出の磁力線方向依存性を示すことが明らか となった.

グアニン結晶中に強磁性・常磁性物質が含まれ る徴候はなく、反磁性による磁気応答を示すとみ られるが、数100mTレベルで磁場配向する反磁性 物質例は他にみられないため、かなり大きな反磁 性磁化率異方性を有すると考えられる.

4. 今後の課題

これまで観察した数種類の魚類のグアニン結晶 板の厚みは数十ナノメートルの薄い平板であるこ とが多い.これらのフォトニック薄膜は,周囲環 境のブラウン運動に敏感に応答し,非常に顕著な キラキラした光反射の原因となっているようであ る.



図1 グアニン結晶の光磁気応答性

しかし、未だ不可思議であるのは数百ミリテス ラの磁場下でこのグアニン結晶薄層板のブラウン 運動が見かけ上抑制されて観察され、さらに磁場 OFF時の光反射復活が顕著に増強されることであ る、考え方によっては、反磁性磁場配向によって 蓄積されたブラウン運動エネルギーが磁場OFF時 に光散乱ゆらぎの増大として現れているようにも 捉えられる、今後、反磁性エネルギーとブラウン 運動のエネルギー収支の問題を解明しつつ、この 謎に取り組んでいく必要がある.

謝辞

本研究は,JST 戦略的創造研究推進事業さきが け「藻類・水圏微生物の機能解明と制御によるバ イオエネルギー創成のための基盤技術の創出」の 一環として行われたものである.研究遂行に貢献 頂いた水川友里女史に謝意を表す.

参考文献

[1] Effects of static magnetic fields on light scattering in red chromatophore of goldfish scal, M. Iwasaka, Journal of Applied Physics, **107**(9), 09B314 (1-3) (2010)

[2] Effect of 10-T magnetic fields on structural colors in guanine crystals of fish scales, M. Iwasaka, Y. Miyashita, M. Kudo, S. Kurita, and N. Owada, J. Appl. Phys. **111**, 07B316(1-3) (2012)



図2 グアニン結晶におけるブラウン運動に依 存した光散乱ゆらぎの数100ミリテスラ磁場に よる変調

第13回日本磁気科学会研究会

第2回界面磁気科学シンポジウム

「機能発現・向上に向けた物質異方性制御」

予稿集

2013年7月22日

於:首都大学東京南大沢キャンパス 国際交流会館内大会議室

主催:日本磁気科学会 高分子・材料プロセス分科会 共催:日本磁気科学会 界面磁気科学シンポジウム実行委員会 協賛:応用物理学会,高分子学会,日本化学会 第13回日本磁気科学会研究会 ----第4回高分子・材料プロセス分科会----第2回界面磁気科学シンポジウム

「機能発現・向上に向けた物質異方性制御」

- 主催 日本磁気科学会 高分子・材料プロセス分科会
- 共催 日本磁気科学会 界面磁気科学シンポジウム実行委員会
- 協賛 応用物理学会, 高分子学会, 日本化学会
- 日時 平成 25 年 7 月 22 日(月)13:00~
- 開催場所 首都大学東京南大沢キャンパス 国際交流会館内大会議室
- 住所 八王子市南大沢1-1
- 交通 京王相模原線 南大沢駅下車徒歩約 15 分

プログラム

- 13:00-13:05 あいさつ 首都大学東京 山登正文
- 13:05-13:55 「層状化合物-色素複合体の異方性と光機能」

首都大学東京 高木慎介

- 14:00-14:50 「液晶性ポリエステルを一成分とするブロック共重合体のミクロ相分離構造」 東京工業大学 戸木田雅利
- 15:10-16:00 「液晶の異方的構造の活用による機能材料構築」 東京大学 加藤隆史
- 16:05-16:55 「磁場による高分子ゲルの異方性発現と制御」 横浜国立大学 山本勲

参加費 無料

問い合わせ先 首都大学東京大学院都市環境科学研究科分子応用化学域 山登正文(首都大学東京) TEL:042-677-1111(内線 4835) e-mail:yamato-masafumi@tmu.ac.jp

層状化合物-色素複合体の異方性と光機能

Anisotropy and Photo-functionality of the Complex Composed of Layered Materials and Dye

高木慎介(首都大院都市環境、人工光合成研究セ)
 Shinsuke Takagi (Tokyo Metropolitan University)
 E-mail: takagi-shinsuke@ tmu.ac.jp

1. はじめに

次世代のエネルギー源を考える時、太陽光の有効利用は極めて重大な課題である。天然の光合成反応では、 色素分子の最適な空間配置を行い、極めて高効率な光化学過程を実現している。分子を配列させるために、 様々なホスト材料が精力的に検討されている。その中でも、ナノシート材料は興味深い特性を有する二次元平 面化学反応場を提供する。粘土鉱物は原子レベルで平滑な負電荷を帯びた表面を持つナノシート型無機ホス ト材料である。化学合成粘土鉱物は組成が明らかであり、かつ、可視域において透明であることから、光機能 材料に用いるホスト材料として大変興味深い[1,2]。我々はこれまでに、特定のカチオン性ポルフィリン分子が粘 土鉱物表面に高密度に複合化しながら会合しない興味深い構造を有することを見い出し、その原理を Size-Matching Rule として報告している。本講演では、粘土鉱物上における特異なポルフィリン分子集合構造

に基づく高効率なエネルギー移動反応について述べる。色素分子の会合、及び、異種色素の偏在現象を 抑制することにより、粘土鉱物表面におけるほぼ 100%の高効率なエネルギー移動反応を実現した。本 系は太陽光を効率よく捕集する人工光捕集系モデル として機能することが期待される。



図1 粘土鉱物上におけるポルフィリン色素の高密度 無会合吸着構造

2. 実験、結果、および、考察

2.1. 粘土鉱物

本研究では、負電荷を帯びた粘土鉱物とカチオン性ポルフィリン色素を用い、その複合体形成挙動、および、 エネルギー移動反応について検討した。一般的な粘土鉱物であるサポナイト(図2)の組成式は、 [(Si_{7.20}Al_{0.80})(Mg_{5.97}Al_{0.03})O₂₀(OH)₄]^{-0.77}0.77Y⁺(Y⁺はカウンターカチオン)であり、粘土表面上での平均電荷間距離 は 1.2 nm と計算される(図3)。カチオン交換容量(CEC)は、1.00 meq. g⁻¹である。



図2 サポナイトの骨格構造(左)と表面負電荷配列のイメージ(右)



図3 粘土粒子(左)とその拡大 AFM 像(右)。

2.2. 粘土ナノシート/ポルフィリン複合体における分子間距離制御

無機固体表面上において、有機色素は一般的にそのゲストどうしの相互作用により会合挙動を示しやすい。 ここでは、会合とは分子どうしが互いに相互作用を起こすまでに近づき(約1~2 nm 以下)、例えば、吸収スペク トルが単分子状態から変化することをいう。会合が起きやすいことは、有機色素の集合構造、すなわち、有機 色素間の距離・相対配向を制御することが困難であることを示している。ここでは負電荷を有するホスト材料と 正電荷を有するゲスト色素の複合体について考えるが、そのような場合にもゲスト分子どうしの相互作用によ り極めて容易に会合が起こる。しかし、カチオン性有機色素がある特定の構造を有するとき、高密度な吸着条 件にも関わらず会合挙動が観測されないという特異な現象が発現する[1,2]。 例えば四価カチオン性ポルフィリ ン([p-H,TMPyP]4+(図4))は、その飽和吸着点まで全く会合挙動を示さない。ポルフィリン化合物は紫外可視 域に強い吸収を持つ特性があり、植物の光合成に用いられているクロロフィルもその類縁体にあたる。この [p-H,TMPyP]⁴⁺は粘土ナノシートのカチオン交換容量に対して 100% vs. CEC という高密度な条件(平均分子間 距離= 2.4 nm)においても無会合吸着を達成する。この特異な高密度無会合吸着構造を達成する支配因子の 解明を、様々なカチオン性ポルフィリン分子を用いて試みた。その結果、ポルフィリン分子内のカチオン電荷間 距離と粘土ナノシート表面の平均アニオン電荷間距離が程よく一致する場合に、高密度無会合吸着が達成さ れることが明らかとなった。この学理を "Size-Matching Effect"として提唱している(図4)。この原理を用いて、 電荷密度の異なるナノシートをホスト材料として用いることで、ポルフィリン平均分子間距離を、2.3[~]3.0 nm の範 囲で、Aレベルで制御することにも成功している[3]。



図4 "Size-Matching Effect"の概略

2.3. 粘土ナノシート/ポルフィリン複合体における分子配向制御

前節では分子間距離の制御について述べたが、さらに高度な分子レベル構造制御として、分子配向制御に ついて検討を行った。水中に分散した粘土ナノシート/有機色素複合体はガラス基板上に粘土膜として成形す ることが可能である。この粘土膜において、ゲスト分子は積層したナノシート間に挟まれた状態にある。カチオ ン性ポルフィリンの吸着した粘土膜を様々な有機溶媒にさらすと、その有機溶媒の種類によって色が変化する という現象(ソルバトクロミズム)が見られる[4,5]。Snを中心金属とするポルフィリンである[Sn^{IV}(TMPyP)(Cl)₂]⁴⁺ は色の変化が特に大きい。これらの現象はナノシート上でのポルフィリン分子の吸着配向が溶媒の種類によっ て変化していることに起因する[6]。これまでに、熱力学的な検討により、色素と粘土表面との間の疎水性相互 作用が重要な役割を果たすことを明らかとしている。一方、配向変化のしやすさはポルフィリンの構造により異 なることが分かっている(図5)。このことを用いれば、一枚のナノシート上に、平行吸着のポルフィリン、立って いるポルフィリンを混在させることも可能である。

以上のように、粘土ナノシート/ポルフィリン複合体においては、条件を様々にコントロールすることで、分子構造、分子間距離、分子配向、分子間構造といった様々なナノレベル構造制御が可能である。これらの分子集合構造制御技術は、時間と距離に鋭敏に左右される光化学反応を行う際に大変効果的、かつ、有用である。



図5 様々な溶媒雰囲気下におけるポルフィリンの配向状態

2.4. ゲスト分子間の高効率エネルギー移動反応 -人工光捕集モデルの構築-

粘土ナノシートには、1 つのゲストに限らず複数のゲスト分子を同時に吸着、混在させることが可能である。 我々はこれまでに、前述の分子配列技術を利用することで、2 種のゲスト分子間の高効率なエネルギー移動反応を見出してきた[7-12]。ここでは例として、互いに異なる吸収スペクトルを有する[m-H₂TMPyP]⁴⁺と [p-H₂TMPyP]⁴⁺の間のエネルギー移動について述べる(図6上)。粘土ナノシートに共吸着した 2 種類の分子のうち、[m-H₂TMPyP]⁴⁺を選択的に励起したにもかかわらず、[p-H₂TMPyP]⁴⁺の発光が主に観測された。これは [m-H₂TMPyP]⁴⁺から[p-H₂TMPyP]⁴⁺へ励起エネルギーが移動したことによるものである。エネルギー移動効率は2 分子間の距離が近い程有利であり、2 種色素の吸着量を増大させれば、ナノシート上のゲスト分子間距離が小さくなるためエネルギー移動効率は増大する(図6下)。[m-H₂TMPyP]⁴⁺と[p-H₂TMPyP]⁴⁺が1:3 の比で共吸着した系においてはエネルギー移動効率 100%を達成しており[7]、本系は人工光捕集系モデルとして有望である。



図6 $[m-H_2TMPyP]^{4+}$ から $[p-H_2TMPyP]^{4+}$ へのエネルギー移動反応(上)とエネルギー移動効率 η_{ET} (下)

2種の色素分子を共吸着させる方法は主に3種類あり、2種の色素の混合溶液を用いて同時に吸着させる方 法(CA法)、片方の色素を先に吸着させ後から別の色素を吸着させる方法(SA法)、それぞれのゲストの粘土 複合体を別々に調製してから混合する方法がある(IA 法)[11]。これらの試料作製方法の違いだけで共吸着の 様式が変化する。ここでは、[*m*−H,TMPyP]⁴⁺と[*p*−H,TMPyP]⁴⁺が1:1で共吸着した際の事象について述べる。 [m-H₂TMPyP]⁴⁺から[p-H₂TMPyP]⁴⁺へのエネルギー移動反応の効率から、試料作製方法による共吸着状態の 違いを議論することができる。CA 法においては、二種の色素が有効に分散することから、理論上もっとも高効 率にエネルギー移動反応が進行する。一方、SA 法による粘土複合体ではエネルギー移動効率がその約半分 程度であり、IA 法においてはエネルギー移動効率が 0 と算出された。SA 法におけるエネルギー移動効率の低 下は、2種のゲスト分子が偏析して吸着していることに由来するものである。偏析とは、2種のゲスト分子がそ れぞれ別々に寄り集まって吸着した状態を指し、2種のゲスト分子の平均分子間距離が大きくなることからエネ ルギー移動効率が低下する(図7)。また IA 法における結果からは、[m-H,TMPyP]4-と[p-H,TMPyP]4-を用いた 場合、異なるナノシート間での色素の入れ替わりがないことが分かる。また、CA 法においてはエネルギー移動 効率に経時変化がないことから、この色素の組み合わせにおいては、非偏析状態が熱力学的に安定である。 他の色素の組み合わせでは偏析状態が安定なことが多いことがわかっており、このような異種色素の集合状 態制御は重要な課題である。また、粘土鉱物と複合化することで、色素の吸収波長の調節が出来たり、顕著な 発光効率の増大が見られる場合が多い[13-16]。最近では、このような原理に基づき適切な色素を選択するこ とで、例えば励起エネルギーを周囲の 20 分子以上から1 分子に集める人工光捕集系モデルの構築に成功し ている[9]。



図7 試料作製法による共吸着状態(上)とエネルギー移動効率 η_{ET}(下)の違い

3. おわりに

粘土ナノシートをホスト材料とした有機色素複合体の特徴として、その安定性の高さや、応用展開を行いやす いことが挙げられる。分子配列・配向制御法や、その構造を利用したエネルギー移動反応などについて述べて きたが、この技術を利用して太陽光を集めることができれば、有効な人工光捕集系を構築することが期待でき る。従来、多くの優れた人工光捕集系が報告されてきたが、天然の光合成のように電子移動等の後続反応と 組み合わせた例は少ない。本系の分子配列技術を応用することで、粘土ナノシート/有機色素複合体中に、光 捕集系だけでなく有用な光物質変換系を組み込むという構想のもと、光エネルギー捕集後の後続反応への連 結も視野に入りつつある(図8左)。また、アスペクト比が高いというナノシートの特徴を活かし、三次元的に異 方性を持ったエネルギー移動系の構築にも取り組んでいる(図8右)。すべての化学現象において、反応場の 役割は極めて重要である。ホスト材料としての無機材料は優れた反応場となりうるが、その中でも独特な特徴 を有するナノシート材料は、分子レベルでの構造制御を行いうるユニークな反応場である。今後、分子レベルで 構造が制御された無機有機複合体の更なる機能発現が期待される。



図8 粘土鉱物上における色素の集合構造制御による光反応系構築

参考文献

- [1] S. Takagi, M. Eguchi, D. A. Tryk, H. Inoue, J. Photochem. Photobiol. C, Photochem. Rev., 7, 104 (2006).
- [2] S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue, *Langmuir* (*Invited Feature Article*), **29**, 2108 (2013).
- [3] T. Egawa, H. Watanabe, T. Fujimura, Y. Ishida, M. Yamato, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Yoshida, H. Inoue, S. Takagi, *Langmuir*, **27**, 10722 (2011).
- [4] S. Takagi, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, Y. Ishida, D. A. Tryk, H. Inoue, *Langmuir*, 26, 4639 (2010)
- [5] T. Fujimura, T. Shimada, S. Hamatani, S. Onodera, R. Sasai, H. Inoue, S. Takagi, *Langmuir*, 29, 5060 (2013).
- [6] M. Eguchi, T. Shimada, D.A. Tryk, H. Inoue, S. Takagi, J. Phys. Chem. C, 117, 9245 (2013).
- [7] Y. Ishida, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, J. Am. Chem. Soc., 133, 14280 (2011)
- [8] Y. Ishida, R. Kulasekharan, T. Shimada, S. Takagi, V. Ramamurthy, *Langmuir*, 29, 1748–1753 (2013)
- [9] Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, J. Phys. Chem. C, 117, 9154 (2013).
- [10] Y. Ishida, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, J. Phys. Chem. A, 116, 12065 (2012).
- [11] Y. Ishida, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, T. Shimada, S. Takagi, ACS Applied Materials & Interfaces, 4, 811-816 (2012).
- [12] S. Hagiwara, Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, Tetrahedron Lett., 53, 5800 (2012).
- [13] T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, J. Phys. Chem. C, 117, 2774–2779 (2013)
- [14] T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *色材協会誌*, 6月号 (2013)
- [15] 塚本孝政,嶋田哲也,高木慎介,日本化学会 低次元系光機能材料研究会ニュースレター, No. 3 (2013).
- [16] Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, J. Phys. Chem. C, 116, 7879 (2012).

【謝辞】This work was supported by PRESTO from the Japan Science and Technology Agency.

液晶性ポリエステルを一成分とするブロック共重合体のミクロ相分離構造 Microdomain Structures Formed by Block Copolymers Having a Main-Chain Liquid Crystalline Polyester Segment

°戸木田雅利,渡辺順次(東京工業大学) °Masatoshi Tokita and Junji Watanabe (Tokyo Institute of Technology)

E-mail: mtokita@polymer.titech.ac.jp

1. はじめに

ブロック共重合体が形成する数十ナノメートル・スケールのミクロドメ イン構造を配向する1つの手法として、電場や磁場中で高度に配向する 液晶高分子をセグメントに有する液晶性ブロック共重合体が注目され ている.非晶ブロック共重合体と同様、明確なミクロドメイン構造を形 成するには、各セグメントの分子量分散が小さいことが必要とされる. そのため、液晶性セグメントにはリビング重合可能な側鎖型液晶性高分 子が用いられてきた.

液晶配向とミクロドメイン配向との相関を決定するのは,界面での液 晶メソゲンの配向(アンカリング)である.一般に,ミクロドメイン構 造内で各セグメントは界面から垂直方向にやや引き伸ばされた形態を とる.側鎖型液晶性高分子のメソゲンは主鎖から櫛歯状にのびた側鎖に ある.このメソゲンが界面に平行に配向(ホモジニアス・アンカリング) することは容易に想像できる(Fig. 1a).手元にあった 40 報ほどの論文 を調べても,2報の例外を除けば界面に対してホモジニアス・アンカリ ングしている.

では、界面に垂直にメソゲンを配向(ホメオトロピック・アンカリン グ)させるにはどうすればよいのだろうか?私たちは、ミクロドメイン 界面から垂直に伸びようとする主鎖に対してメソゲンを平行におけば





Fig. 1. Two types of the anchoring of mesogens at microdomain interface in liquid crystalline block copolymers.

(a)homogeneous anchoring(b) homeotropic anchoring.

よい(Fig. lb)と考え,主鎖方向とメソゲンの配向方向が密接に相関する主鎖型液晶性高分子に着目した.しかし,主鎖型液晶性高分子は重縮合で合成されるポリエステルで,分子量分布指数は2になる,つまり分子鎖の長さに広い分布がある.それでもミクロドメイン構造を形成するのだろうか?

2. ブロック共重合体の合成

ビフェニルジカルボン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールからなる BB-5(3-Me)ポリエステルを,末端 が水酸基になるようにメルト重縮合した.この BB-5(3-Me)ポリエステルに 2-ブロモイソブチレートブ ロマイドを反応させ,ポリエステル両末端に原子移動ラジカル重合(ATRP)の開始端をつけた.これ を開始剤としてポリメチルメタクリレート(PMMA)あるいはポリエチルメタクリレート(PEMA)を 重合し,ABA 三元ブロック共重合体を得た(Table 1).

Table 1. Characterization of Polymers							
			R 7				
		$R = CH_3 \text{ or } CH_2CH_3$					
Sample	$M_{n LC}^{a}$	$M_{n am}^{a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}^{\ b}$				
OH-terminated-BB-5(3-Me)	10,000		2.03				
50E	10,000	10,000	1.99				
41M	10,000	6,800	1.74				
39E	10,000	6,500	1.76				
30M	10,000	4,300	1.88				
26M	10,000	3,500	1.74				
19E	10,000	2,300	1.85				

^{*a*} determined from ¹H NMR. ^{*b*} determined from GPC.

3. 液晶構造とミクロドメイン構造[1]

各ブロック共重合体の DSC サーモグラムには, BB-5(3-Me)セグメントのガラス転移による熱容量の増 加と液晶-液体相転移に伴う吸熱ピークがそれぞれ 30℃付近,140℃付近に現れた.これらに加えて PMMA または PEMA セグメントのガラス転移(70℃および 100℃)に伴う熱容量の増加も現れた.

液晶構造とミクロドメイン構造を X 線散乱で確認した. 液晶セグメントが液体状態の温度においた試 料をピンセットでつまみ上げた繊維試料を液晶温度で熱処理して調製した. Fig. 2 に広角及び小角 X 線 散乱プロファイルを示す. 広角パターンにはスメクチック CA 液晶に特徴的な2 つの反射, すなわち, スメクチック層反射が繊維軸方向の子午線上に、広角側には赤道線の上下方向に広がったハローがみら れる.一方,小角パターンには繊維軸方向に 7 つの反射が散乱ベクトル q が整数比の位置に位置する. スメクチック層、ミクロドメインラメラともに繊維軸に垂直にあることがわかる.



Fig. 2. (a) WAXD and (b) SAXS patterns of the fiber sample of 39E. The fiber sample was spun from the isotropic melt at 160 °C and annealed at 120 °C of the LC phase for 12 h. The fiber axis lies in the vertical direction. (c) LC and microdomain structures elucidated based on the WAXD and SAXS patterns.

X線散乱パターンから描かれる分子の充填を Fig. 2c に描いた. 主鎖型液晶性高分子をセグメントに有す るブロック共重合体で、①メソゲンがラメラ界面にホメオトロピックアンカリングしていること、②主 液晶性セグメントの分子量分布が2と広いにもかかわらず、ブロック共重合体は7次反射までも示す明 確なラメラ状ミクロドメインを形成すること を明らかにした.

4. ミクロドメイン構造の組成依存性[2]

これらブロック共重合体は, 非晶セグメントの分率が 50 wt%以下であれば組成が非対称でも, ラメラ状 ミクロドメイン構造を形成する(たとえば Table 1の 19Eは PEMA セグメントの重量分率が 19 wt%).2 相ラメラの場合,小角反射の強度比は,2種のラメラの厚さの比にのみ依存するので,強度プロファイ ルを理論計算と比較することでラメラ間隔(d₀)のみならず、液晶および非晶のラメラ厚(d_{LC}, d_{am})を 求めることができた(Table 2).液晶セグメントの分子量 M_{LC}を一定に非晶鎖の分子量 M_{am}を増加させ ると、damは増加する一方、dLCは減少し、それらの足し合わせである doは微増した.数平均重合度から 計算される液晶セグメント長は 50 nm であり、d_{LC}の 4~5 倍である.非晶鎖の広がりに合わせるように 液晶セグメントは折りたたみの数を増加させてラメラを形成していることを示している.

Table 2. Structural Parameters Determined by the Simulation Method									
	Sample	d_0 /nm	$d_{ m LC}$ /nm	$d_{\rm am}$ /nm	σ_{LC} /nm	σ_{am} /nm	$d_{\rm am}/d_0$	$\phi_{v am}$	
	50E	22.4	10.2	12.2	1.5	1.0	0.54	0.52	
	41M	21.9	12.1	9.8	1.0	0.8	0.45	0.41	
	39 E	22.8	13.0	9.8	0.6	0.7	0.43	0.42	
	30M	19.4	12.6	6.8	1.0	0.5	0.35	0.31	
	26M	22.4	15.7	6.7	0.9	0.5	0.30	0.26	
	19E	18.0	13.5	4.5	1.3	0.4	0.25	0.20	

非晶セグメントの分率を 50 wt%以上にしたり,より剛直な液晶セグメントにしたりするとミクロドメイ ン構造が変化する[3,4]. また, ネマチック液晶性セグメントを有する共重合体では, 温度変化に伴う液 晶鎖のコンフォメーション変化が可逆なラメラ間隔の増減を誘起する[5].これら最近得てきた知見から、 主鎖型液晶性セグメントを有するブロック共重合体は、液晶構造とより密接に相関したミクロドメイン 構造を形成する興味深い系であると考えている.

参考文献 [1] R. Ishige, T. Ishii, M. Tokita, M. Koga, S. Kang, J. Watanabe, Macromolecules 2011, 44, 4586. [2] M. Koga, R. Ishige, K. Sato, T. Ishii, S. Kang, K. Sakajiri, J. Watanabe, M. Tokita, Macromolecules 2012, 45, 9383. [3, 4] M. Koga, J. Watanabe, M. Tokita, in preparation. [5] K. Sato, M. Koga, S. Kang, K. Sakajiri, J. Watanabe, M. Tokita, Macromol. Chem. Phys. 2013, 214, 1089.

液晶の異方的構造の活用による機能材料構築

(東大院工) 加藤隆史

Development of Functional Materials Using Anisotropic Structures of Liquid Crystals

Takashi Kato

Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

One of key subjects in materials science and nanotechnology is the control of molecular self-assembled structures. Among the approaches to the fabrication of functional materials, self-assembly of liquid crystals is useful for the development of dynamically functional soft materials. Liquid crystal combines ordered and fluid states. Anisotropic and enhanced dynamic functions can be induced by the incorporation of electro-, ion-, and photo-active moieties into supramolecular liquid-crystalline (LC) assemblies. Nanosegregation behavior and controlled phase transitions lead to the formation of dynamically functional materials.

1. 緒言

持続可能な社会のための材料科学・ナノテクノロジーにおいて、分子を精密に組織化して、 高度な機能、たとえば刺激・環境応答機能あるいは電子・イオン・光などの機能を発揮させ ることは、重要な目標の一つとなっている。液晶の自己組織的な構造形成能や動的特性を機 能材料として用いていくことは重要と考えられる。我々は1980年代後半から、液晶材料や高 分子材料の構築において、分子間相互作用およびナノ相分離構造形成に着目し、先駆的に活 用することにより、この課題に取り組んできた¹⁻¹⁰。本講演では、液晶の特性を活用する新し い機能化へのアプローチについて述べる。

2. 液晶の超分子化および刺激応答性材料への展開

異種の分子が水素結合を形成することによる可逆的 な構造・機能を変化させる超分子液晶¹⁰⁻¹²⁾の構築を行っ てきた。このように非共有結合により分子が集合した超 分子液晶は、環境や刺激に応答しやすい機能を有してい る。たとえば、イオンの存在により分子集合状態を層状 構造からカラムナー構造に変化させる液晶^{3,13)}が構築で きた。



Figure 1. Stimuli-responsive luminescent 最近は、このような分子設計をさらに発展させて、せ liquid crystals. ん断などの機械的刺激によって発光色を大きく変化させる新しい発光性液晶材料を開発した¹⁴⁻¹⁶。 たとえば、分子1は液晶状態におけるせん断の印加により、キュービック構造がカラムナー 構造に相転移して、それにともないπ共役部位の相互作用の変化により、発光色が黄から青 緑に変化する¹⁴⁾。分子の水素結合構造の変化が鍵である。最近、分子設計をさらに進めるこ とにより、異なる刺激応答により、同一の液晶材料から、赤・緑・黄の三色の発光を実現し た¹⁶⁾。

ロタキサンやカテナンなどの インターロック構造を有する超 分子液晶の構築も行った¹⁷⁻¹⁹。 双安定性ロタキサン分子に液晶 性発現及びストッパー構造のた めのメソゲン構造を導入した分 子 2(図2)は、電子活性なロ タキサン部位が層状に並んだス メクチック液晶相を10~150 ℃ において形成した¹⁷⁾。さらに、 レドックス刺激を利用して、液 晶状態にある分子2のリング部(



Figure 2. Self-assembly of redox-active rotaxane into a smectic LC phase and mechanical movement of the ring molecule along the dumbbell using redox stimuli.

晶状態にある分子2のリング部位をダンベル軸に沿って可逆的に移動することができた¹⁸⁾。

3. 階層構造・相分離構造の制御による機能性液晶への展開

互いに混ざり合わない二つ以上の分子コンポーネントから構成されるブロック的な構造を 有する分子は、ナノスケールの相分離構造を形成する²⁾。液晶分子が形成するナノ相分離構造

には、スメクチック液晶・カラム ナー構造・キュービック液晶など がある。我々は、これらのナノ相 分離構造を活用したイオン伝導性 液晶^{1,20-29)}や電子伝導性液晶³⁰⁻³³⁾の 開発を進めてきている。

イオンの高効率の輸送は、リチ ウムイオン電池をはじめとするイ オニクスデバイスの高性能化にお いて極めて重要である。配向した ナノスケールのイオン輸送パスを 構築できれば、構造のランダムな



Figure 3. Preparation of nanostructured ion-transporting polymer films using columnar and bicontinuous cubic ionic liquid crystals.

従来の電解質よりも効率的にイオンを輸送することが できるのではないかと期待して、オリゴオキシエチレン 部位²⁰⁻²³⁾およびイオン液体²⁴⁻²⁸⁾を組み込んだ様々な液晶 を構築した。これらは、1次元、2次元および3次元の イオン伝導チャンネルを有する新しいイオン伝導体と なった。さらに、図3に示すように、重合基を導入した イオン性液晶分子^{27,28)}を配向制御して、光重合によりカ ラムナー相²⁷⁾や三次元構造の双連続キュービック相²⁸⁾ を固定化することにより、新しいフィルム電解質材料 (図3)を構築することができた。イミダゾリウム塩や アンモニウム塩部位を有する分子 **3**,4 は、ナノ相分離と 静電相互作用を駆動力に自己組織化して、ナノイオンチ

電場を用いてイオン伝導性カラムナー液晶を一軸配向することにも成功した(図4)²⁹。 プロピレンカーボネートは、リチウム塩を溶解する溶媒として有用である。これに芳香族ア ルキル鎖を導入した化合物 5 は、室温でカラムナー液晶性を示した。カーボネート部位の双 極子モーメントにより、電場応答性が発現した。化合物 5 とリチウム塩の複合体も電場に応 答し、カラムの配向度に応じてイオン伝導性が変化することを見出した。

液晶分子配向・ナノ相分離構造形成を、電子伝導 性材料の構築にも展開した。オリゴチオフェンなど を適切に修飾することにより、カラムナー液晶性や スメクチック液晶性を発現させることができた^{30,31)}。 一次元および二次元に集積化されたπ共役構造は、 低次元の電子輸送パスとして機能した(図5)。

ャンネル構造を形成している。

さらに、π 共役液晶分子にイオン輸送部位を導入 することにより(図6)、新しいタイプのエレクト ロクロミック機能を示す液晶材料を構築すること に成功した^{32,33)}。イオン部位とπ 共役部位がナノ相 分離することにより、電子伝導パスとイオン伝導パ スが形成され、両者が協調的に働くことにより、エ レクトロクロミズムが発現した。従来のエレクトロ クロミック表示素子では電解質溶媒が不可欠であ ったが、本研究によりバルク材料での表示が可能と



Figure 4. Electric field alignment of columnar LC propylene carbonate.



Figure 5. Self-assembly of polycatenar oligothiophenes into columnar LC phases.



Figure 6. Electric field alignment of columnar LC propylene carbonate.

なった。

自己組織化ファイバーと液晶を複合化し、様々な機能性液晶ゲルを構築してきた⁷。最近では、安定に応答する光散乱液晶ゲル素子³⁴⁾および光導電性液晶ゲル³⁵⁾などを作製した。

以上のように、分子の形・分子間相互作用・ナノ相分離構造を制御することにより、刺激・ 環境応答機能あるいは電子・イオン・光機能性を発現するユニークな液晶材料を構築するこ とができた。ディスプレイ材料として応用にとどまらない、液晶の新しい機能性材料として の今後のさらなる発展が期待される。

4. 参考文献

1) Angew. Chem. Int. Ed., 49, 7847 (2010). 2) Angew. Chem. Int. Ed., 45, 38 (2006). 3) Science, 295, 2414 (2002). 4) Chem. Commun., 2009, 729. 5) Nature Chem., 1, 605 (2009). 6) 液晶, 4, 4 (2000). 7) Chem. Soc. Rev., 36, 1857 (2007); Adv. Mater., 10, 606 (1998); J. Am. Chem. Soc., 127, 14769 (2005). 8) Struct. Bond., 96, 95 (2000). 9) Nature, 419, 702 (2002). 10) J. Am. Chem. Soc., 111, 8533 (1989). 11) Macromolecules, 22, 3818 (1989). 12) Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 1644 (1994). 13) Angew. Chem. Int. Ed., 43, 1969 (2004). 14) Angew. Chem. Int. Ed., 47, 5175 (2008). 15) Adv. Funct. Mater., 19, 1869 (2009). 16) Angew. Chem. Int. Ed., 2011, DOI: 10.1002/anie.201100914. 17) Angew. Chem. Int. Ed., 46, 4675 (2007). 18) Chem. Commun., 46, 1224 (2010). 19) Angew. Chem. Int. Ed., 46, 4680 (2007). 20) Polym. J., 31, 1155 (1999). 21) Chem. Mater., 12, 782 (2000). 22) J. Am. Chem. Soc., 125, 3196 (2003). 23) J. Am. Chem. Soc., 127, 15618 (2005). 24) Adv. Mater., 14, 351 (2002). 25) J. Am. Chem. Soc., 126, 994 (2004); J. Am. Chem. Soc., 130, 1759 (2008). 26) J. Am. Chem. Soc., 129, 10662 (2007). 27) J. Am. Chem. Soc., 128, 5570 (2006). 28) J. Am. Chem. Soc., 133, 2163 (2011). 29) Adv. Mater., 21, 1591 (2009). 30) Chem. Commun., 2006, 3399. 31) Adv. Funct. Mater., 19, 411 (2009). 32) J. Am. Chem. Soc., 130, 13206 (2008). 33) J. Am. Chem. Soc., 132, 7702 (2010). 34) Langmuir, 25, 8423 (2009). 35) Adv. Funct. Mater., 18, 1668 (2008).

磁場による高分子ゲルの異方性発現と制御 Anisotropic properties of the gel formed under magnetic fields

 °山本勲、佐藤弘行、仲丸武宏、小澤瞬(横国大院工)
 °Isao Yamamoto, Hiroyuki Sato, Takehiro Nakamaru and Shun Ozawa (Department of Physics, Yokohama National University)
 E-mail: isaoy@ynu.ac.jp

1. はじめに

磁場を用いて新しい機能を発現させることや新しい物質を生み出すといった試みが数多くなされて いる。これまでに著者らは強磁性物質、特に強磁性金属水素化物の化学平衡や化学反応について顕著な 磁場効果を見出してきた。[1,2] 磁場効果の理解を深めるに従い、常磁性や反磁性の物質においても条 件さえ整えば様々な磁場効果が出現することを実感しながら研究を進めている。本研究では実験対象の 選択にあたり、弱い分子結合と相転移が関与する物質として物理ゲルに分類される高分子ゲルを選んだ。 磁場中でゲルを作製した場合、力学的磁場効果の一つとして、磁気異方性に起因する分子の磁場配向が 期待される。分子が配向したゲルを得ることができれば、ゲル内部の分子間あるいは分子内の架橋構造 が変化し、熱力学的性質や様々な異方性が出現する可能性があると考えてスタートした研究である。本 稿では、アガロースゲルを中心に磁場との関わりを述べる。光学的な測定から複屈折率、力学的な粘弾性、 さらに電気泳動速度や体積相転移にもあらわれる異方性等について概説する。

2. アガロースゲル

多くの方が口にしたことがあろう食品ゲルの代表は冷菓のゼラチンゼリーや寒天菓子である。ゼラチンはコラーゲンを熱分解して得られる動物性の、寒天(トコロテン)は植物性の天然高分子ゲルである。 この2つのゲルは再加熱すると溶けるが、冷却すると再びゲルになる。逆に、メチルセルロース水溶液 は加熱するとゲルになる物質である。これらはゾル-ゲル相転移に関して熱可逆性をもつ。一方、コン ニャク、豆腐、卵白なども身の回りに存在するゲルであるが、加熱や冷却をしても液体には戻らない。 このように、水を溶媒としたゲルは多数存在するが、ゲル化やゾル化のメカニズムは多様である。

よく食されている寒天は、古来の製法ではテングサやオゴノリといった海藻を煮出し、酢を加えて粘 質成分を溶出させること3時間、これを濾過して冷やし固めたゲルである。ヒトの消化酵素で分解でき ないため、低カロリーのダイエット食品とされる。主成分は多糖類のアガロペクチンとアガロースであ る。後者のアガロースは寒天を精製して得られ、高純度アガロースのゲルは DNA 電気泳動分離の支持 体として広く用いられている。これは DNA がゲル中を泳動するときに、アガロース分子の網目に引っかかり ながら進むので、DNA の大きさによって進む速さが異なることを利用した分離方法である。

アガロースは冷水に濃度 5 wt.%程度まで溶解し、水溶液を加熱してから室温まで冷却することで比較 的脆い弾性体のゲルを形成する。ゲル化温度より溶解(ゾル化)温度の方が高く、ゾル-ゲル相転移温 度にはヒステリシスがある。冷却してゲル化したばかりの温度でゲルは透明であるが、さらに低温にす るとスピノダル分解によって白濁する。白濁化する温度を曇点、加熱時に透明化する温度を晴点と呼び、 例えばアガロースLの3.0 wt.%水溶液では、それぞれの温度は Fig. 1 のように異なる。アガロースゲル は高濃度アセトン中で収縮することも特徴の一つである。アガロース分子は、2 種類のガラクトース(1→3 結合β-D-ガラクトースと1→4 結合 3,6-アンヒドロ-α-L-ガラクトース)の交代鎖からなり、分子量約 10 万の直鎖状 の高分子である。[3] アガロースとその水溶液は反磁性物質である。

アガロース水溶液のゲル化モデルは分子の親水性と疎水性の温度依存性で説明される。[4] 高温でランダ ムコイル状の親水性分子は冷却に伴って疎水性が勝ち、水を排除するように a ヘリックスを巻き、さらにダブル ヘリックスを形成する。さらに冷却すると、特定の温度領域で結晶化し、最終的に結晶領域間の架橋が発達して ゲル化する。

3. 相転移温度と磁場配向

高分子の固体が結晶領域と非結晶領域からなるように、アガロースゲルも多数のダブルへリックスが方向をそろえて集合した結晶領域と、それ以外の非結晶領域からなるとされる。結晶領域ではアガロースのダブルへリックスの長軸に沿った方向と、これに垂直な方向で磁化率に差があると考えられる。従って、磁場中で結晶領域が配向すれば、誘電率の異方性による屈折率の異方性、すなわち複屈折率を生じるはずである。

濃度 4.0 wt.%ゲルを 5T までの磁場中で、-0.3K/min の速度で冷却して作製した。磁場外に取り出し、光学的 異方性として屈折率の異方性をセナルモン法で測定し た。セナルモン法とは、レーザーを用い、直線偏光をゲ ルに入射し、複屈折媒体を透過すると楕円偏光になる。 これを 1/4 波長板で直線偏光に変換し、偏光板を用い て消光角度を検出することによって複屈折率を求める 方法である。

複屈折率の磁束密度依存性の結果を Fig. 2(a)に示 した[5]。磁場中で作製したゲルには 10⁻⁷ オーダーの 複屈折率Δnが出現した。複屈折率は2-3Tまで増加し、 それ以降は緩やかになった。これは、ゲルの結晶領域 の磁場配向に起因すると考えられる。磁場中作製ゲル の複屈折率にはゲル濃度依存性も存在し、ほぼ濃度に 比例した。この比例関係は、結晶領域の分布がフラクタ ル的であることを示唆するものである。

5 T までの磁場中で作製した0.5 wt.%アガロースゲル の溶解温度を落球法により測定した。[5] 密閉ガラス管 に 30 mg のステンレス小球を沈めてゲルを作製した後、 磁場外で倒立させた状態で加熱した。小球の挙動から 決定した溶解温度を Fig. 2(b)に示した。作製した磁束 密度の増加に伴いゲルの溶解温度が上昇した。2~3 T の磁場中で作製したゲルで溶解温度は飽和する傾向 を示した。この溶解温度の変化は低濃度のゲルほど顕 著であるが、2.0 wt.%以上のゲルでは観測されなかった。 無磁場中で作製したゲルは、急冷して作製したゲルほ ど溶解温度が低下することが知られており、これは結晶 領域が成長できないためだと考えられている。従って、 磁場中で作製したゲルは結晶化が促進された結果、溶 解温度が上昇したと考えられる。

濃度が異なるため Fig. 2(a), (b)を直接比較することは いささか乱暴であるが、共通項として磁場効果は 2~3T で飽和した。冷却とともにある程度の大きさに成長した 結晶領域が、磁場によって同じ方向を向くので結晶化 が促進され、その結果大きな結晶領域ができ、溶解温 度が増加したと考えられる。さらに、分子が配向した状 態とランダムな無配向状態ではエントロピーが異なった ので、配向ゲルとランダムゲルで相転移温度に差が出 たと考えられる。

アガロース水溶液のゲル化モデルではダブルヘリッ クスが特定の温度領域で集合して結晶化し、その領域 が成長した後、最終的に結晶領域間の架橋によってゲ ル化が起こる。このモデルに従うと高温のみ、あるいは 低温のみでの磁場暴露は磁場効果を発現しないと考え られる。従って、磁場暴露による結晶成長促進と配向が 複屈折率増加や溶解温度増加の原因であるならば、冷 却ゲル化中に温度範囲を限定して磁場に暴露すると、 特定の温度領域に限って磁場効果が観測されるに違 いない。

実際に、温度範囲を変えて 5T の磁場に暴露したゲルを作製し、溶解温度を落球法で測定した結果を Fig. 3 に示した。[6] 磁場に暴露し続けて作製したゲルの溶解温度 81.8℃(破線)が、無磁場で作製したゲルの溶解



Fig. 1. Transition temperatures of 3.0 wt.% agarose-L.



Fig. 2. (a) Birefringence of agarose gel (C = 4.0 wt.%) prepared under magnetic fields up to 5T, (b) Melting temperature of agarose gel (C = 0.5 wt.%) under the various magnetic fields.



Fig. 3. Melting temperature of agarose gel (C = 0.5 wt.%) exposed partially to magnetic field of 5T. The broken line and allows indicate the melting temperature and the range of the temperature exposed to the magnetic field. The dotted line indicates $T_{\rm m} = 81.8$ °C for the gel exposed to 5T for all the temperature range.

温度 80.8℃(点線)より約1 K 高かったことは Fig. 2(b) ですでに述べた通りである。50〜45℃で磁場に暴露し ても溶解温度の上昇は観測されなかった。45℃以上で は結晶領域間の架橋がなく結晶領域は自由に回転で きるので、結晶領域が磁場配向しても磁場を取り除くと 熱擾乱によって配向は乱されてしまうだろう。その場合 でも、結晶領域成長はエピタキシャル成長的に促進さ れるはずなので、むしろ結晶領域が未成長で小さかっ たために磁場配向できなかったと考える方がもっともら しい。35℃以下で磁場暴露しても溶解温度は変化しな かった。この温度領域では、結晶領域が回転できない ほどに結晶領域間の架橋が発達していたと考えられる。 全温度領域で磁場暴露して作製したゲルの溶解温度 に匹敵した試料は、40℃近傍でのみ磁場暴露したゲル であった。40℃近傍では、結晶領域はある程度自由な 回転と成長ができ、かつ、ボルツマンエネルギーに打ち 勝つ磁気エネルギーを獲得できるような磁気異方性を 有する結晶領域が存在すると考えられる。

さて、磁場中で作製したアガロースゲルの結晶領域 は磁力線に対してどの方向(例えば平行か垂直か)を 向いているかは興味深い。しかしながら、磁力線に垂直 な面は回転に対して異方性は等価であり、平行な面は 2回対称性を持つので、決定は難しい。そこで、複屈折 率の絶対値から配向方向を決定する方法を採用した。 溶液を回転させながら磁場中で冷却して、作製したゲ ルの複屈折率は 1.5 倍程度に増大した。面配向から一 軸配向へ変化すると複屈折率はπ/2 倍に増加するの で、アガロース分子の結晶領域は磁力線に対して垂直 に配向することが分かった。

4. 架橋構造と隙間構造

アガロースゲルは前述の通り、DNA 電気泳動の支持 体として用いられている。DNA がゲル網目の隙間を泳 動することを利用し、磁場中作製ゲルの網目構造の変 化とその異方性を確認した。よく知られているように DNA はダブルヘリックス構造であり、直径2nm、長さは 様々である。例えば 1000bp (base pair、ベースペアは塩 基対数を示し、長さの指標となる。1 bp 間は 0.34 nm)の DNA の長さは 0.34 µm である。ゲル網目の隙間はアガ ロースの種類と濃度で異なるが SEM 観察によれば概ね 隙間サイズ1 µm 程度である。10 Tの磁場中で作製した 2.5 wt.%の配向ゲルを2つに切断し、さらに無磁場中で 作製した無配向のゲルとで DNA の電気泳動速度を比 較した。[7] 500, 700, 1000 bp の3種のサイズの DNAを 泳動させた。Fig. 4 に示したように DNA は磁場中作製 ゲル中で1割から2割も速い速度で泳動することが明ら かになった。また、大きなサイズの DNA ほど泳動速度 の増加が顕著であることが判明した。ゲル網目の隙間 サイズの変化が泳動速度に影響を及ぼすと考えれば、 磁場中作製ゲルは隙間がわずかに大きくなったと考え られる。さらに興味深いことは、DNA 電気泳動速度の 異方性である。ゲルを作製した磁力線の向きをFig.4中 に縦方向に示した。これに垂直な方向(▲)の泳動速度



Fig. 4. Increase of fractional change in velocity of DNAs. The open circle and closed triangle denote the increase of the velocity parallel and perpendicular to the magnetic flux exposed. Agalose L, C = 2.5 wt.%, E = 70 V, t = 60 min)



Fig. 5. Gel concentration dependence of elasticity of gel formed in the magnetic field of 13T. Open square denotes the storage modulus of the random gel. The closed triangle and open circle denote the storage modulus perpendicular and parallel to the magnetic flux exposed.



Fig. 6. Magnetic field dependence of shear modulus of the gel formed in magnetic field up to 10T. The direction is the same as the case of Fig. 5.

は、平行方向(〇)に比較して、DNA が泳動する速度はどのサイズでも2倍程度に速くなった。このことより磁場 中作製ゲルは隙間の大きい構造となり、その隙間は異方的であると考えられる。

5. 粘弹性

架橋構造が異方的に変化しているとすれば、粘弾性の変化が捕らえるはずである。ゲルの粘弾性モデルは、 弾性要素であるバネと粘性要素であるダッシュポットが並列につながった所謂 Kelvin-Voigt モデルが適合する とされ、多くの報告がある。ここでは、2 つの方法でゲルの弾性を測定した。1 つは 3.2 MHz の超音波を用いた 体積弾性率の測定であり[7-9]、もう 1 つは 200 Hz の表面弾性波測定[10]である。超音波伝搬法ではゲル中を 伝搬する音波の音速と減衰率を測定することにより、ゲルネットワークの弾性率(貯蔵弾性率)と溶媒である水の 粘性率(損失弾性率)に関する情報が得られる。超音波反射法による弾性率 m'の測定結果を Fig. 5 に示した。 右肩上がりのカーブは、高濃度ゲルほど硬いという当然の結果を示した。高濃度 4.0 wt.%ゲルで弾性率が直線 から外れて下がるのは、架橋密度が濃度に比例し切れないことを示している。この測定の誤差は小さく、再現性 が良い。予想通り、弾性率にも明白な異方性が確認された。磁力線に平行な方向(〇)には柔らかくなり、逆に 垂直な方向(▲)には固くなり、磁場によって異方的な弾性体が作製されたという実験事実を示した。ゲル弾性は 高分子一本一本の弾性特性に加え、分子内と分子間の架橋密度によるもので決定される。共有結合の高分子 一本の特性に磁場が影響するとは考えにくい。従って、ランダムゲルの弾性率が、この 2 つの異方的な弾性率 に挟まれた値に位置するということは、体積当たりの弾性を支配する架橋密度は配向ゲルとランダムゲルとで差 がないということを示している。当然のことながら、磁場中で作製した配向ゲルと無磁場で作製したランダムゲル を食べ比べてみたところ、硬さの差をはっきりと感じることはできなかった。

磁場中で作製したゲルのずり弾性率を測定した。10 T までの磁場中でゲルを作製し、磁場外でゲル表面に接触させたピエゾ素子に 200 Hz の交流信号を与えることで弾性波を励起し、表面の変形を光学的に捉えることによって表面波伝搬速度を計測した。磁場中で作製したゲルのずり弾性率は増加し、4T 以上でずり弾性率変化が飽和するという体積弾性率と同様の傾向を示した。磁力線に平行な方向よりも、垂直方向が硬いという異方的な実験結果も体積弾性率の変化に一致した。ずり弾性率の増加はエントロピー弾性で説明することができる。磁力線に対する結晶領域の垂直配向は、面の力学的な引き延ばしに相当する。これにより、結晶領域の磁力線に垂直な面への射影はランダムであるが、平行な面への射影は配向があり、エントロピーが低い状態である。測定面の状態数の差が、ずり弾性の磁束密度依存性、磁力線方向依存性などにあらわれたと考えられる。

6. 異方的収縮

アガロースゲルは可逆的にゲル-ゲル体積相転移を示す物質でもある。アクリルアミドゲルのように2桁も体積 が変化する物質ではないが、アセトン中では体積が2割程度減少する。無磁場および10Tの磁場中で、内径 1.0 mmのガラスキャピラリー内にゲルを作製した。

キャピラリーから取り出した後、磁場外で濃度の異なるアセトン水溶液に漬け置いて、光学顕微鏡で長さを測定し、収縮率をFig.7に示した。[7] アセトン濃度70%以上で収縮し、ランダムゲルと配向ゲルに相転移濃度の明確な差異はなかった。無磁場中で作製したゲルは等方的に相似形に収縮した。一方、配向ゲルの体積は相転移前後でランダムゲルと等しかった。配向ゲルの収縮は異方的であり、磁力線に垂直な方向(▲)より、平行方向(○)でより収縮した。濃度80%以上のアセトン水溶液中では収縮率比が異なり、太短く収縮することが明らかになった。

磁力線と平行方向に大きく収縮するということは、 この方向に伸び縮みする余地が大きいことである。 前項の弾性率の測定結果も磁力線方向の方が柔 らかいという結果であり、一致する。両者を結晶領 域を測定した結果と見なせば、アガロース分子は 磁力線と垂直方向に配向するので、アガロースの ダブルへリックスは長鎖方向に柔らかく伸び縮みす ると結論することができる。



Fig. 7. Anisotropic shrinkage of 4.0 wt.% agarose gel in Acetone–water system at 293K. The open circle and closed triangle denote the normalized length of the gel formed parallel and perpendicular to the magnetic flux of 10 T, respectively.

7. おわりに

本稿では紙面の都合上、アガロースゲルに話題を絞り、磁場によってどのような異方性が発現するかを紹介した。紹介したアガロースゲルの他にも多くのゲルを扱ってきたが、アガロースに関する実験としては、他にも大型 放射光施設 SPring-8 でコンプトン散乱測定を用いゾル-ゲル転移の際の電子運動量密度の変化の測定や、中 性子線回折による結晶構造の異方性も探ってみたが、すぐに役立つ結果は得られなかった。現在までに得られ た結果としては、磁場中でゲルを作製すると、結晶領域が配向することで結晶領域の成長を促進し、非結晶領 域からなるネットワークの隙間が異方的に拡大する。結晶領域の異方性が力学的な異方性として弾性異方性を 発現し、弾性異方性はゲルの収縮異方性を説明するという知見を得た。ゲルは食品、衛生関連の物資など身の 回りにありふれた物質であるが、その特性と用途は様々である。これはゲルが多種であり、その機能が多様であ るためである。

ここでは紹介しなかったが、アガロースに関連する話題として、磁場中で DNA 電気泳動を行うと泳動速度が 大幅に変化する。この変化は DNA の配向と DNA が受けるローレンツカやファラデー力による磁場効果であり、 新しい DNA の分析手法に磁場を応用できると考えて研究を進めている。[11] 磁気科学に携わる研究者は皆、 磁場を用いて新たな機能を付与すること、あるいは磁場を用いた新しい材料や新しい手法を開発したいと常に 考えていることだろう。例えば、常磁性物質や反磁性物質の配向にはボルツマンエネルギーという壁が立ちはだ かり、強磁場中でさえ獲得する磁気エネルギーも小さい。しかしながら、対象や条件を選ぶことで配向による新 たな磁場効果を見出すことができる系は数多く存在するはずである。また磁場効果が様々な応用に結び付くこと でこの分野がさらに発展することを願う。

参考文献

- [17] I. Yamamoto, K. Ishikawa, S. Mizusaki, Y. Shimazu, M. Yamaguchi, F. Ishikawa, T. Goto and T. Takamasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 416-424 (2002).
- [18] I. Yamamoto, M. Yamaguchi, M. Fujino, F. Ishikawa, T. Goto, S. Miura, *Physica B* 216, 399-402. (1996).
- [19] A. S. Medin, PhD Thesis. Uppsala University (1995).
- [20] A. Hayashi, K. Kinoshita and M. Kuwano, Polymer Journal 9, 219-225 (1977).
- [21] I. Yamamoto, Y. Matsumoto, M. Yamaguchi, Y. Shimazu and F. Ishikawa, *Physica B* 246-247, 408-411 (1998).
- [22] K. Takeuchi, Y. Matsumoto, K. Sasaki, I. Yamamoto and M. Yamaguchi, Proc. 1st. Int. Symp. New Magneto-science, 518-522 (1999).
- [23] I. Yamamoto, S. Saito, T. Makino, M. Yamaguchi and T. Takamasu, Sci. Technol. Adv. Mater. 7, 322-326 (2006).
- [24] I. Yamamoto, S. Ozawa, T. Makino, M. Yamaguchi and T. Takamasu, Sci. Technol. Adv. Mater. 9, 024214 (2008).
- [25] 山本勲:化学と教育 54/1, 16-19 (2006).
- [26] 佐藤弘行、村島拓郎、小澤瞬、山本勲:日本磁気科学会第7回年会講演要旨集,73 (2012).
- [27] S. Ozawa, D. Kurosaka, I. Yamamoto, T. Takamasu, Jpn. J. Appl. Phys. 50, 100238 (2011).