

一般セッション(口頭講演) | 10 スピントロニクス・マグネティクス : 10.5 磁場応用

📅 2025年3月16日(日) 9:00 ~ 11:15 📍 K102 (講義棟)

[16a-K102-1~8] 10.5 磁場応用

高橋 弘紀(東北大)、久住 亮介(森林総研)

9:00 ~ 9:15

[16a-K102-1]

磁気浮上した水溶液からの塩化アンモニウムの再結晶

○内藤 友哉¹、戸枝 隼人¹、池添 泰弘¹ (1.日本工大院工)

9:15 ~ 9:30

[16a-K102-2]

電磁界シミュレーションによる90度・120度配置型三重極磁石の回転磁場の特性

○武内 裕香¹、佐藤 圭悟¹、浜崎 亜富²、川口 秀樹¹ (1.室蘭工大、2.信州大理)

9:30 ~ 9:45

[16a-K102-3]

Fe基アモルファス合金のナノ結晶化組織に対する磁場中低温焼鈍の効果

○小野寺 礼尚¹、喜多 英治²、高橋 弘紀³ (1.茨城高専、2.筑波大、3.東北大金研)

9:45 ~ 10:00

[16a-K102-4]

磁場中物理気相輸送法で作製した尿素結晶の評価と磁気力の影響

○高橋 弘紀¹、淡路 智¹ (1.東北大金研)

10:15 ~ 10:30

[16a-K102-5]

(Y_{1-x}Dy_x)₁₂₃のTwin結晶形成○木村 史子¹、福山 風人¹、カハガッラ パモーダピユマーリ¹、足立 伸太郎¹、堀井 滋¹ (1.京都先端科学大学・工)

◆ 奨励賞エントリー ◆ 英語発表

10:30 ~ 10:45

[16a-K102-6]

Chemical composition analysis of (Y_{1-x}Dy_x)Ba₂Cu₄O₈ single crystals via magnetic properties.○(M2)Pamoda Piyumali Kahagalla¹, Shintaro Adachi¹, Fumiko Kimura¹, Ataru Ichinose², Shigeru Horii¹ (1.KUAS, 2.CRIEPI)

10:45 ~ 11:00

[16a-K102-7]

磁場印加を活用したPLL/CaCO₃ハイブリッドフィルムの作製○河村 慶弥¹、古川 敦士¹、原 秀太²、高橋 弘紀³、府川 明宏¹、高瀬 浩一⁴、向後 光亨⁴、小嶋 芳行⁴、清水 繁⁴、伊掛 浩輝⁴ (1.日大院理工、2.神奈川大化学生命、3.東北大金研、4.日大理工)

11:00 ~ 11:15

[16a-K102-8]

強磁場仕様の三次元磁場配向NMRシステムの開発

○久住 亮介¹ (1.森林総研)

磁気浮上した水溶液からの塩化アンモニウムの再結晶

Recrystallization of Ammonium Chloride from a Magnetically Levitated Aqueous Solution

日本工大院工, °内藤 友哉、戸枝 隼人、池添 泰弘

Tomoya Naito, Hayato Toeda, and Yasuhiro Ikezoe

Graduate School of Engineering, Nippon Institute of Technology

°E-mail: y.ikezoe@nit.ac.jp

反磁性磁気浮上は、室温で物体の浮上状態を実現でき、容器を使わない材料合成プロセスや、球体の液体の流体力学の研究など、新規材料開発や基礎科学実験への応用が期待される。一般に、反磁性浮上の実現には、ハイブリッド型の超伝導磁石のような大型磁石で極めて強い磁場を発生させる必要があるが、そのような磁石を企業や大学等の研究者が使う機会はほとんどないので、本技術を他の実験に応用するのは難しい。最近、我々は精密な磁場分布のシミュレーションによって、市販の永久磁石4つを自身の磁力によって単純に整列させただけの新しい磁気浮上システムを発見し、反磁性物質の代表格である水の磁気浮上を報告した¹⁾。今回、この技術を利用して、塩化アンモニウム水溶液を磁気浮上させた状態で、塩化アンモニウムの再結晶実験を行った。その結果、通常の再結晶では見られないような特異な形状を持つ結晶が得られたので、再結晶プロセスの詳細な観察結果とともに報告する。

使用した磁石は(Fig. 1)、奥行き 10 mm、幅 1.5 mm、高さ 8 mm の角型ネオジム磁石 1 対と、奥行き 5 mm、幅 2.6 mm、高さ 8 mm の角型ネオジム磁石 1 対で、前者を内側に、後者を外側に配置したような磁石配列となっている。それぞれ磁化方向は反平行になっていてお互いの磁力でひきつけ合う構造となっている。磁石は 5 cm 程の容器内に固定され、超音波噴霧器で発生させたマイクロメートルオーダーの 5 M NH_4Cl の微小液滴が容器内に導入されると、内側の磁石の隙間で球状の水溶液が浮上した。液滴形成過程および結晶化の様子は、CCD カメラで撮影した(Fig. 2)。通常、 NH_4Cl の結晶は樹状の突起物を持つ結晶が得られるが、浮上した状態から再結晶させると、液滴の表面で一気に結晶化が起こり、球状の外観を持つ結晶が得られた(Fig. 3)。また、結晶化に要した時間は 0.3 秒以下で、非常に速い結晶化であったが、得られた結晶の 2 次元 X 線回折像を取得したところ、表面がいくつかの単結晶ドメインで覆われていることもわかった。これらの結果から、磁気浮上状態での結晶化は、通常の結晶とは全く異なる結晶化プロセスを経ることがわかり、今後の新材料開発にも応用できると期待される。

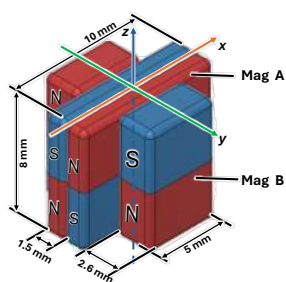


Fig. 1 Magnets arrangement.



Fig. 2 Schematic diagram of magnetic levitation device

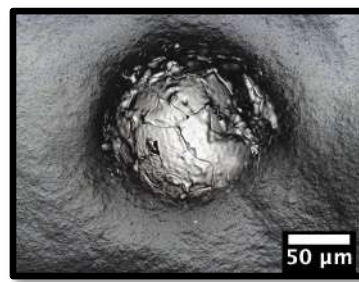


Fig. 3 NH_4Cl crystal obtained from an oversaturated aqueous solution

[1] T. Naito, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **125**, 264102 (2024)

電磁界シミュレーションによる 90度・120度配置型三重極磁石の回転磁場の特性

Electromagnetic Simulation of Rotating Magnetic Field in 90-degrees and 120-degrees Triple-Pole Magnet

室蘭工大¹, 信大理² ○武内裕香¹, 佐藤圭悟¹, 浜崎亜富², 川口秀樹¹

Muroran Inst. of Tech.¹, Shinshu Univ.²

○Yuka Takeuchi¹, Keigo Sato¹, Atom Hamasaki², Hideki Kawaguchi¹

E-mail: yuka0122@muroran-it.ac.jp

物質の高機能化において、回転磁場の利用が注目されている。特に反磁性物質は磁場を印加されると、磁化率異方性によりエネルギー的に安定な方向へ配向する「磁気配向現象」を示す。この現象は、炭素材料やセラミックスなどの機能性向上に寄与することが期待されている。例えば、先行研究では、黒鉛の調製過程において10テスラの強磁場を印加することで、エネルギー消費量を約10%削減できることが報告されている^[1]。しかし、静磁場を用いる場合、完全な配向を実現するのは困難である。完全配向を達成するためには、磁束を二次元平面内で回転させる回転磁場の印加が有効である。また、回転磁場を用いることで、より低い磁場強度でも同様の磁気配向効果を得られる可能性がある。我々は以前、四重極磁石を用いて回転磁場を発生させる方法を提案してきた^[2]。しかし、この方式では内部が四方の磁極に囲まれており、試料に対する冷却装置やヒーターなどを併設することが困難であった。これにより、回転磁場に加え、温度制御など複合的な環境下での測定が難しいという課題があった。

本研究では、より広いスペースを確保可能な三重極磁石に着目し、図1に示す(a)90度配置型、および(b)120度配置型の2種類の電磁石において、回転磁場を発生させることが可能かをシミュレーションにより検討した。解析には、有限要素法(FEM)を用いた電磁場解析ソフト Jmag Designer を使用し各磁石の回転磁場の発生条件および磁場の均一性について評価した。

まず、回転磁場の発生については、いずれの配置においても各コイルに流す電流の位相を適切に制御することで、回転する磁束を生成できることが確認された。次に、回転時における磁場の均一性に関しては、90度配置型と120度配置型の間で顕著な差が見られた。この詳細な結果については、当日の発表にて報告する。

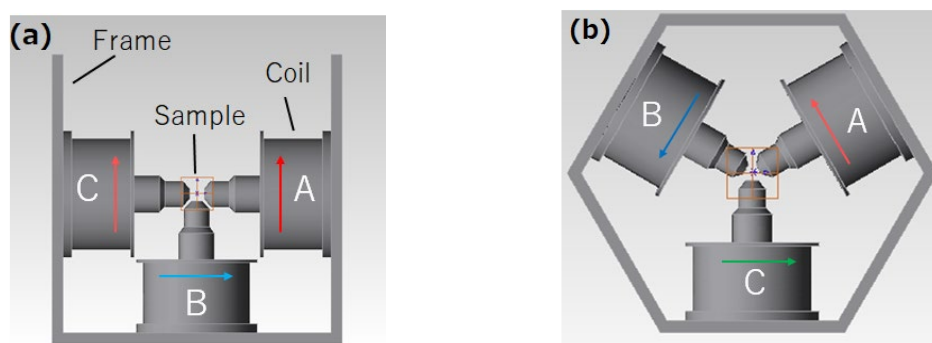


Fig. 1 Schematic drawing of a tri-pole electromagnet

(a) 90-degrees configuration (b) 120-degrees configuration

[1] A. Hamasaki, A. Furuse, Y. Sekinuma, K. Fujio, M. Iide, S. Ozeki, *Sci. Rep.* 9, 7489 (2019).

[2] Y. Takeuchi, H. Kawaguchi, M. Matsuda, A. Hamasaki, *Appl. Phys. Express* 14, 057002 (2021).

Fe 基アモルファス合金のナノ結晶化組織に対する磁場中低温焼鈍の効果 Effect of Low Temperature Annealing in a Magnetic Field on Nanocrystallized Structure of Iron-based Amorphous alloy

茨城高専¹, 筑波大数理², 東北大金研³ ○小野寺 礼尚¹, 喜多 英治², 高橋 弘紀³

NIT Ibaraki Coll.¹, Univ. of Tsukuba², IMR, Tohoku Univ.³

°Reisho Onodera¹, Eiji Kita², Kohki Takahashi³

E-mail: onodera@ibaraki-ct.ac.jp

NANOMET と呼ばれる Fe-Si-B-P-Cu 系のナノ結晶合金[1]はその優れた磁気特性から、近年パワーインダクタのコア材料として注目を集めている。しかしながら、NANOMET には、ナノ結晶化させる熱処理を 400°C/min という高速な昇温速度で行う必要がある、ナノ結晶化後は脆化し薄帯を加工できない、など課題も多い。薄帯をコアに成形後ナノ結晶化熱処理を行うためには、ナノ結晶化熱処理条件の緩和、あるいは新規結晶化制御プロセスの開発が必要となる。

Fe-Si-B 三元系アモルファス合金においては、その結晶化を磁場で誘起できることが明らかになっており[2]、この磁場効果はナノ結晶合金の結晶化制御にも有効であると考えられる。しかし、顕著な磁場効果の発現には 20 T 級の強磁場が必要であり産業応用できるプロセスではない。

本研究は磁場強度を 10 T 以下に抑制し、熱処理を多段階化することで、NANOMET 前駆アモルファスの結晶化に対して磁場効果を有効に活用する結晶化制御手法の開発を目的としている。現在、結晶化に至らない低温での熱処理(低温焼鈍)を無磁場、磁場中(10 T)でそれぞれ実施し、その後、ナノ結晶化熱処理を実施という 2 段階での結晶化制御を検討している。今回、2 段階熱処理を実施した NANOMET 薄帯に対して、X 線構造解析 (XRD)、メスbauer分光、交流 $M-H$ ループ測定をそれぞれ実施したため報告する。

Figure 1 には結晶化制御を行っていない NANOMET 結晶化組織の(a) XRD および(b) メスbauer分光の結果を示している。どちらのプロファイルも結晶化した α -Fe と残留アモルファスの存在を示している。XRD では明瞭ではないが、メスbauer分光から得られた内部磁場分布は Fe-Si など化合物の存在が示唆している。交流 $M-H$ ループ測定の結果については当日報告する。

[1] A. Makino, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue, A. Urata, H. Matsumoto, S. Yoshida, J. Appl. Phys. **109** (2011) 07A302.

[2] R. Onodera, S. Kimura, K. Watanabe, Y. Yokoyama, A. Makino, K. Koyama, J. Alloys Comp., **637** (2015) 213-218.

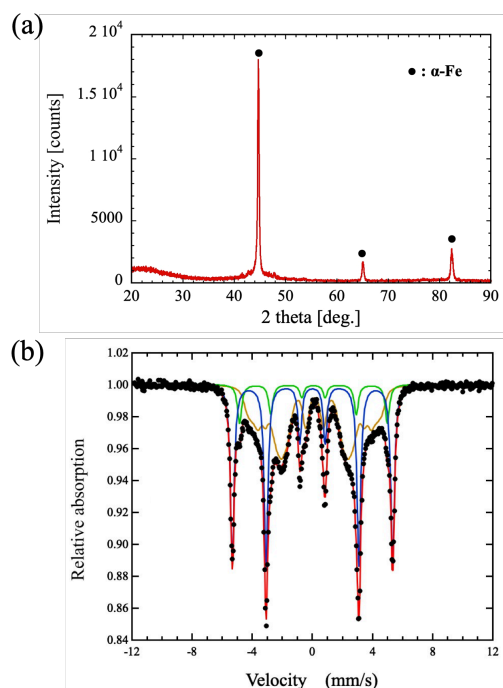


Fig. 1(a) XRD profiles and (b) Mossbauer spectra of NANOMET crystallized without crystallization control.

磁場中物理気相輸送法で作製した尿素結晶の評価と磁気力の影響

Evaluation of urea crystals prepared by physical vapor transport in high magnetic fields and the effect of magnetic forces on the crystals

東北大金研 °高橋 弘紀, 淡路 智

IMR, Tohoku Univ., °Kohki Takahashi, Satoshi Awaji

E-mail: kohki.takahashi.e5@tohoku.ac.jp

磁場や電場などの外場を用いた材料プロセスは、材料の高品質化、高機能化が期待できることから多くの研究が行われている。中でも磁場は非侵襲で物質に作用し、材料を構成する分子や微結晶の磁場配向や配列が期待できる。勾配磁場下で物質に働く磁気力は、強磁場マグネットを利用することで反磁性や常磁性などの弱磁性物質であっても重力に匹敵するほどの大きさになり、擬似的な微小重力環境や過重力環境を作り出すことができる。そのため、強磁場、高磁気力場は新しい材料プロセスの場として注目されている。我々はこれまで、有機材料などの磁場中溶融凝固過程のその場観察や、尿素の物理気相輸送法による結晶作製の試みとその結果について報告してきた[1-4]。磁場中物理気相輸送法による結晶作製は、透明ガラスヒーターと試験管などを組み合わせた自作の装置を使用し、CCDカメラによるその場観察も可能である。試験管は成長容器として用いており、その中に挿入した石英板上に結晶を晶出させることで磁場印加方向と結晶の向きを保ったまま結晶を取り出すことが可能である。このとき、結晶が晶出する位置が鉛直上向きあるいは下向きに印加した磁気力の方向に応じて上下に移動するのは既報の通りである。また、磁気力によって炉内の異なる温度領域で結晶成長させることで、晶出結晶の大きさに差異が分かってきた。今回は作製した試料に対して X 線極点測定を実施したので報告する。測定した試料の磁場および磁気力場の条件を Table 1 に示す。一方、正方晶である尿素結晶の質量磁化率は、 a , c 軸方向の磁化率を平均すると $\chi_{\text{avg}} = -7.021 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ である[5]。配向などの詳細については現在も解析中であるが、当日はこれまでに報告してきたマイクロ스코プによる結晶の観察結果と併せ、X 線による測定結果と磁場および磁気力の関係について議論を行う予定である。

本研究は JSPS 科研費 JP22K04944 の助成を受けたものである。

Table 1 Sample preparation conditions

#	B (T)	$B(\partial B/\partial z)$ (T^2/m)
1	0	0
2	10.5	0
3	15	0
4	10.5	-900
5	10.5	+900

- [1] 高橋ら, 第 82 回応用物理学会 秋季学術講演会 (2021) 12a-N324-3.
 [2] 高橋ら, 第 69 回応用物理学会 春季学術講演会 (2022) 22a-E205-2.
 [3] 高橋ら, 第 84 回応用物理学会 秋季学術講演会 (2023) 19a-C501-5.
 [4] 高橋ら, 第 71 回応用物理学会 春季学術講演会 (2024) 22a-1BJ-4.
 [5] K. Lonsdale, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A **177** (1941) 272.

(Y_{1-x}Dy_x)₁₂₃ の Twin 結晶形成**Formation of Twin Crystals in (Y_{1-x}Dy_x)₁₂₃**

京都先端科学大学 ○木村史子, 福山風人, カハガツラパモータピユマーリ, 足立伸太郎,
堀井滋

Kyoto Univ. Adv. Sci., °F. Kimura, F. Fukuyama, K. G. P. P. Kahagalla, S. Adachi, S. Horii

E-mail: kimura.fumiko@kuas.ac.jp

【緒言】1987年に93Kという高い臨界温度(T_c)を有するYBa₂Cu₃O₇(Y123)が発見されて以来、超伝導特性を改良するための研究が多くなされている。Y123は安価な冷媒である液体窒素下で超伝導特性が発現できるため、非常に有望な材料である。しかし、実用化にはY123の2軸配向制御が必要である。そのため、我々は結晶軸の磁化率異方性による磁場配向法を用いている。Y123の磁化軸が結晶軸と同じであり、磁気モーメントがより大きいDyをドーピングすることにより磁化率をコントロールできる。これにより、より良い2軸配向試料を作製できる。しかし、Y123などのRE123(REは希土類原子)は(110)面を共有したtwin結晶を形成するため、a、b軸面の磁化率異方性が小さくなる。したがって、望ましい2軸配向が達成されないことがある。本研究では、twin構造形成量とDyドーピング比の関係について検討したので、報告する。

【実験】Y123、(Y_{0.98}Dy_{0.02})₁₂₃、Y_{0.95}Dy_{0.05})₁₂₃、と(Y_{0.90}Dy_{0.10})₁₂₃のポリ結晶を950°Cで40時間焼結し、次に40時間かけて300°Cまで冷却し、300°C酸素雰囲気下で40時間アニールした。得られた結晶を粉砕して試料とした。

試料を高粘度媒体に分散させ、約10 mass%の懸濁液を得た。ガラスキャピラリーに詰めた試料をin-situ X線回折測定(Mo線源)に供した。また、試料の粉末XRD測定も行った(Cu線源)。

【結果と考察】

Fig. 1は、in-situ X線回折測定で得られた2θ=15°付近の方位角プロットを示している。β=270°およびβ=180°のピークは、斜方晶の(103)面および正方晶の(110)面に帰属できる[1]。Fig. 2は、Dyドーピング比xに対してβ=270°とβ=180°のピーク比をプロットしたものである。正方晶が現れるのは、双晶の割合がほぼ等しいときである。したがって、xの割合が増えるにつれて、双晶構造の形成が抑制されると考えられる。

【文献】[1]F. Kimura et al., *CrystEngComm*, 2022, 24, 3807–3811.

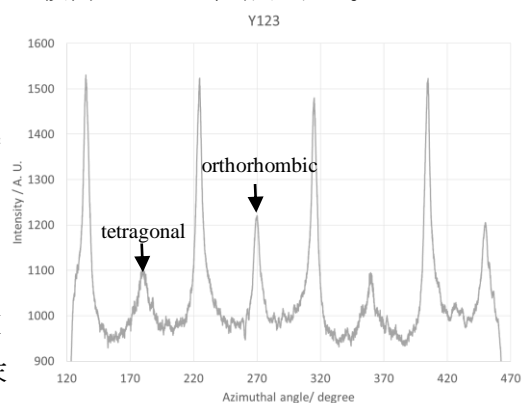


Fig. 1 Azimuthal β scans taken for the 2θ range which includes the (013), (103), and (110) diffraction planes of the tetragonal and orthorhombic forms.

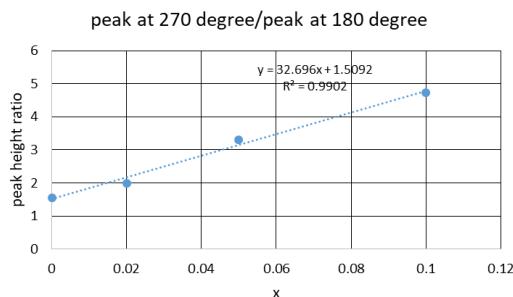


Fig. 2 The peak ratio of $\beta=270^\circ$ to $\beta=180^\circ$ is plotted against x, where x corresponds to the value in (Y_{1-x}Dy_x)₁₂₃.

磁気的特性を利用した $(Y_{1-x}Dy_x)Ba_2Cu_4O_8$ 単結晶の化学組成分析 Chemical composition analysis of $(Y_{1-x}Dy_x)Ba_2Cu_4O_8$ single crystals via magnetic properties

Kyoto Univ. Adv. Sci.¹, CRIEPI²

◦ K.G.P.P Kahagalla¹, S. Adachi¹, F. Kimura¹, A. Ichinose², and S. Horii¹

E-mail: 2023mm10@kuas.ac.jp

1. Introduction

The Y-Ba-Cu-O family of high- T_c superconductors, including $YBa_2Cu_3O_7$ (Y123), $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ (Y247), and $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124), shows great potential for second-generation coated conductors. Among these, Y124 stands out for its stoichiometric composition, twin-free microstructure, and thermal stability. Although Y124's T_c is ~ 81 K, slightly lower than Y123, it can be increased to ~ 90 K through Ca doping at the Y site. Misorientation between grains significantly limits inter grain critical current density (J_c) in high- T_c cuprates, making tri-axial grain alignment essential for optimizing transport properties. Magnetic grain orientation using modulated rotational magnetic fields (MRFs) offers an efficient alternative to epitaxial growth methods, especially for materials with tri-axial magnetic anisotropy [1]. Precise control of magnetic anisotropy is critical for effective alignment in low-viscosity (η) colloidal solutions and can be achieved with mixing rare-earth (RE) ions to balance anisotropy. Absence of the twin microstructure in Y124 removes complications associated with in-plane magnetic anisotropy, offering clearer insights into the mechanisms driving grain alignment. In this study, $(Y_{1-x}Dy_x)Ba_2Cu_4O_8$ single crystals were synthesized using the KOH flux method under ambient pressure. However, the uniform distribution of the two RE ions within the material remains unclear. To overcome limitations of localized techniques like TEM-EDX, magnetic measurements were used to determine Dy concentration (x) through variations in average magnetic susceptibility (χ), critical temperature (T_c), and effective magnetic moment (μ_{eff}) at RE site.

2. Experimental Details

Single crystals of $(Y_{1-x}Dy_x)Ba_2Cu_4O_8$ with nominal x values of 0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, and 1 were synthesized via the flux method under ambient pressure. Y_2O_3 , Dy_2O_3 , $BaCO_3$, and CuO were mixed in precise stoichiometric ratios, subjected to a solid-state reaction at 900°C in air. The resulting powder was mixed with KOH (5:6 weight ratio) and heat-treated at 700°C in an Al_2O_3 crucible. Crystal growth occurred for 2 hours, followed by controlled cooling from 700°C to 600°C at 1°C/h [2]. Grown crystals were washed with distilled water to remove residual flux and pulverized into fine powders. XRD (Rigaku UltimaIV, $Cu\ K\alpha$) confirmed the crystal phase, while SEM observed morphology and TEM-EDX analyzed Y and Dy elemental distributions. Magnetic measurements were conducted using a Quantum Design PPMS to determine T_c , χ and μ_{eff} of $(Y_{1-x}Dy_x)124$.

3. Results and discussion

The XRD patterns of pulverized $(Y_{1-x}Dy_x)124$ powders with varying x confirm the successful formation of the 124 phase. TEM-EDX elemental mapping of microcrystals

demonstrated a uniform distribution of Y and Dy ions, with a stoichiometric ratio of $(Y + Dy):Ba:Cu \sim 1:2:4$, highlighting the precise control of x achieved through the KOH flux method. Magnetic hysteresis ($M-H$) curves at 300 K exhibited paramagnetic behavior, with a systematic increase in χ as x increased. This increase is attributed to the substitution of Y^{3+} with highly magnetic Dy^{3+} ions. Temperature dependent χ under an external magnetic field (H_{ex}) of 10 Oe showed a systematic decrease in the onset T_c from 80.8 K ($x=0$) to 77.1 K ($x=1$), reflecting the influence of Dy substitution. The x was accurately determined using the μ_{eff} method based on the Curie-Weiss law, utilizing the $\chi-T$ curves under $H_{\text{ex}}=10000$ Oe. Moreover, x values were experimentally determined using the obtained average χ values and T_c for Y124 ($x=0$) and Dy124 ($x=1$) and, were compared with x values derived from μ_{eff} and TEM-EDX data. Figure 1 shows the comparison of nominal x compared to observed x , calculated using μ_{eff} , TEM-EDX, T_c , and average χ . Good agreement among these methods, confirming not only the successful formation of $(Y_{1-x}Dy_x)Ba_2Cu_4O_8$ but also the homogeneous distribution of Dy ions throughout the lattice. Furthermore, this approach provides valuable insights into the overall doping concentration across the sample, overcoming the limitations of localized microcrystal analysis. Using the magnetic measurement analysis technique, we can easily evaluate the x in bulk samples without relying on expensive and complicated methods like TEM-EDX analysis.

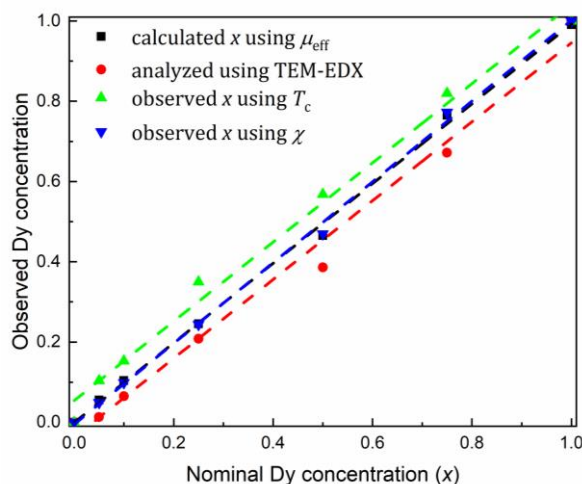


Figure 1. Comparison of nominal x compared to observed x , calculated using μ_{eff} , TEM-EDX, T_c , and average χ .

Reference

- [1] Horii, S. *et al.*, *SuST*, **28**, 105003 (2015).
[2] Yamaki, M. *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 0101007 (2012).

磁場印加を活用した PLLA/CaCO₃ ハイブリッドフィルムの作製

Preparation of PLLA/CaCO₃ hybrid film using magnetic field application

日大院理工¹, 神奈川大化学生命², 東北大金研³, 日大理工⁴ ○河村 慶弥¹, 古川 敦士¹,
原 秀太², 高橋 弘紀³, 府川 明宏¹, 高瀬 浩一⁴, 向後 光亨⁴, 小嶋 芳行⁴, 清水 繁⁴, 伊掛 浩輝⁴
Grad. Nihon Univ.¹, Kanagawa Univ.², IMR, Tohoku Univ.³, Nihon Univ.⁴ ○Keiya Kawamura¹,
Atsushi Furukawa¹, Shuta Hara², Kohki Takahashi³, Akihiro Fukawa¹, Koichi Takase⁴,
Mitsuaki Kogo⁴, Yoshiyuki Kojima⁴, Shigeru Shimizu⁴, Hiroki Ikake⁴

E-mail: cske24013@g.nihon-u.ac.jp

ポリ-L-乳酸 (PLLA) は、バイオマス由来であることから環境に優しい高分子素材として着目されるが、耐熱性や材料強度が低く、実用材料として課題もある。我々はこれまでに、非晶性ポリ乳酸 (PDLLA) に無機粒子を添加し、この粒子を架橋点とした PDLLA 母材のネットワーク化を図り、先の課題の改善に向けて研究を進めてきた¹⁻³。複合材料の特性は、粒子の分散および配向状態に影響されるために、本研究では、我々が開発した分散剤 (TPA) を用いて、分散剤で被覆した Fe₂O₃ 粒子と柱状 CaCO₃ からなる CaCO₃@Fe₂O₃ 複合粒子を調製し、PLLA との複合化を試みた。

メタノール (MeOH) を分散媒に、Fe₂O₃ 粒子に対して 20 wt% の TPA を添加し、湿式ビーズミルに入れ、TPA 被覆 Fe₂O₃ 粒子を調製した。既報⁴) により調製した柱状 CaCO₃ 粒子に対して、TPA 被覆 Fe₂O₃ が 30 wt% となるように、MeOH を分散媒に、ミルに仕込み、CaCO₃@Fe₂O₃ 複合粒子を得た。ここで、分散媒を MeOH からクロロホルムに置換し、PLLA クロロホルム溶液に所定量の複合粒子溶液を仕込み、シャーレに展開し、0 および 1.5 T の磁場下でハイブリッドを作製した。

Fig. 1 に、ハイブリッド膜の偏光顕微鏡 (POM) 像を示す。図中の ➡ は磁場の印加方向である。添字 a と b は磁場印加の有無を意味し、a は 0, b は 1.5 T である。POM 像の青や橙色の箇所は PLLA 微結晶部と考えられる。異方性を調べるために試料を磁場印加方向に対して 90° 回転させた。像 a-1 と a-2 では、回転前後で色調に変化が無いことから、試料はランダム配向であることが示唆される。一方、像 b-1 と b-2 では、回転に対して色調が著しく変化し、異方性が強く示される。複合粒子中の Fe₂O₃ 部位が磁場を受けるアンテナのような役割を担い、超常磁性体である Fe₂O₃ 粒子によって、柱状 CaCO₃ 粒子が配列し、配向化が促進したと考えられる。磁性を示さない粒子でも、Fe₂O₃ との複合粒子化で磁場の影響、さらには、複合体の配向制御が可能となった。

参考文献 1) Kawamura K. et. al., *Polym. Prepr. Jpn.*, 2024, **73**(1), 2Pa075. / 2) Kawamura K. et. al., *Polym. Prepr. Jpn.*, 2024, **73**(2), 2S15. / 3) Kawamura K. et. al., *CSJ*, 2024, P7-110. / 4) Kogo, M. et. al., *J. Cryst. Growth* **2021**, 559, 125964.

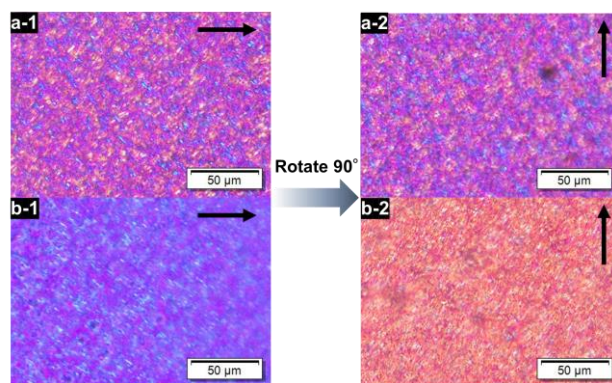


Fig. 1. Polarized microscope image of PLLA CaCO₃@Fe₂O₃ hybrid films. (a) 0 T, (b) 1.5 T

強磁場仕様の三次元磁場配向 NMR システムの開発

Application of magnetically oriented microcrystal suspension to high field NMR

森林総研 久住 亮介

Forestry and Forest Research Products Institute, Ryosuke Kusumi

E-mail: rkusumi@ffpri.affrc.go.jp

核磁気共鳴 (NMR) 分光法は、有機・無機化合物、医薬品、タンパク質・生体化合物など幅広い物質に有効な構造解析・組成分析法である。そして現在においてなおハードウェア・方法論・応用の各面において進化を続け、単なる計測法の枠に留まらない様相を呈している。そのような NMR に残る課題の一つとして、核スピン相互作用の異方性の解析手法の確立がある。特に化学シフトの異方性、すなわち化学シフト (CS) テンソルは核周りの電子環境を鋭敏に反映することから、原子レベルの立体構造情報を提供する重要パラメーターとして大きな可能性を秘めている。しかしながら、汎用の溶液 NMR や固体高分解能 NMR では異方性の情報と引き換えにスペクトルの高分解能化を達成しており、同テンソルの解析は困難である。そこで我々は、CS テンソルへの新たなアプローチ手法として、三次元磁場配向した微結晶の懸濁体 (Magnetically Oriented Microcrystal Suspension, MOMS) の *in situ* NMR (MOMS-NMR)¹⁾ を提案してきた。MOMS-NMR は対象の CS テンソルの情報を液体中で非破壊的・透過的に抽出できるため、再結晶化溶液や生理環境下にあるタンパク質・生体化合物、さらには生きた微生物などへの応用が期待される。例えば、バイオマスの代表格たるセルロースの合成酵素は生体内にて複数のサブユニットからなる複合体 (Cellulose Synthase Complex, CSC) として細胞膜に埋め込まれており、その全体像は未だ不明瞭である。ここに MOMS-NMR を適用すれば、天然セルロースの紡糸機構の解明につながる貴重な知見が得られる可能性がある。

そこで本研究では、既往の 300 MHz MOMS-NMR システムでは適用が困難であった nm 次元の微粒子の三次元磁気拘束とその *in situ* NMR を目標として、強磁場 (800 MHz, 18.8 T) NMR に接続可能な MOMS プロブを新たに開発した (Fig. 1)。プロブの礎となる筐体や電気信号回路には 1 GHz 用二重共鳴 MAS プロブを使用した。300 MHz 用の MOMS プロブと同じく、外部磁場と直交する軸周りで試料管を変調回転でき、これにより対象試料を三次元配向させる。さらに、試料管を NMR 測定時にのみ磁場直交方向から一時傾斜できる機構も有しており、この動作を通じて汎用 NMR ではアクセス不可能な CS テンソルの情報を取得できる。試料管の変調回転とその一時傾斜は磁石外部のモーターと動作プログラムにより制御され、駆動シャフト上に設置したフォトセンサーを通じ試料管の一時傾斜に同期して NMR を測定できる。その他の構成パーツは非磁性金属の切削加工と 3D プリンターによる樹脂造形を駆使して自作した。現在、nm サイズの微結晶・微粒子での CS テンソル決定、さらには CSC 関連タンパク質の実測による *in situ* 立体構造解析を目指し、800 MHz 分光計との接続と種々の調整を鋭意進めている。

1), R. Kusumi et al., *J. Magn. Reson.* **309**, 106618 (2019).

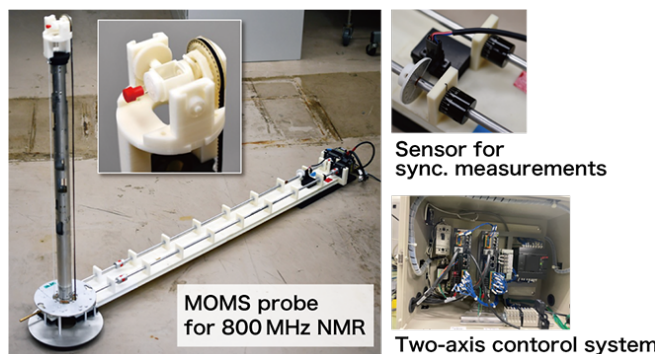


Fig. 1 Photographs of the whole and the head of the developed probe. The photosensor and controller for rotation-synchronous NMR measurements are also shown.