

令和元年6月11日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05651

研究課題名(和文) 磁場による結晶核制御

研究課題名(英文) Trial Control of crystal nuclei by magnetic field

研究代表者

勝木 明夫 (KATSUKI, AKIO)

信州大学・学術研究院総合人間科学系・教授

研究者番号：70283223

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：芳香環をもつ有機分子の磁気配向について検討を行ってきた。多環芳香族化合物であるコロンは針状結晶をつくり、磁化率の異方性に従って磁場印加方向に対して垂直に磁場配向を示すことが報告されている。この針状結晶について、磁場配向の程度を様々な大きさの結晶について検討を行った。マイクロメートルオーダーの結晶を作成して偏光顕微鏡を用いた解析において、5 Tの磁場強度で、300マイクロメートル以上の長さを持つ針状結晶が配向を示していることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

晶析は物質の単離方法と基本的なもので、様々な分野で利用されているが、その原理については、まだ不明な点が多い。特に結晶成長の制御は、結晶核生成の段階について多形の結晶が生成する過程および原因、結晶配向が起こる過程等について不明な点が多かった。本研究では、有機化合物の結晶成長過程で磁場印加による結晶成長の制御を試みた。多環芳香族化合物の結晶について、磁場配向が起こり始める大きさ(臨界長)の見積もりを行った。

研究成果の概要(英文)：We have observed magnetic orientation of aromatic compounds. Coronene, which belongs to polyaromatic compound, shows needle crystals, and indicates magnetic orientation perpendicularly to the applying a magnetic field depending on with anisotropy of the susceptibility. We prepared various size of crystals in the magnetic field, and observed them using a polarization microscope. The needle crystals with more than 300 micrometers of length showed the magnetic orientation at 5 tesla.

研究分野：物理化学

キーワード：磁場効果 磁気配向

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、磁気科学ではヘリウムフリーの超伝導磁石の登場により比較的容易に強磁場が得られるようになったため、強磁場環境における新しい磁場効果が報告され、注目を集めている。強磁場を用いた磁場効果（化学反応制御、物性制御等）の研究は、現在、日本、欧米の複数の研究グループで主に行なわれているが、研究代表者らによって熱エネルギーと比較して小さな磁気エネルギーでも、非平衡状態や微小重力状態との相乗効果、特に表面、界面のような境界面で磁場効果が顕著に現れることがわかった。研究代表者らによって初めて見出された結果を以下に列挙する。

#### (1) 強磁場と非平衡状態との相乗効果

##### ① 有機結晶の磁場配向

磁場による反磁性種有機結晶の磁場配向の初めての報告。

##### ② 金属樹の配向と形状変化

反磁性種金属結晶の形状異方性による配向の初めての報告。

#### (2) 強磁場と微小重力状態との相乗効果

大面積の安定液膜の形成

磁場による微小重力下で通常の重力条件では安定に存在できない大きさの純水の液膜を初めて作成。

#### (3) 強磁場と界面との相乗効果

結晶成長界面における新規な磁気力

反磁性結晶の磁場によるモルフォロジー変化を界面で顕著に作用する新規な磁気力で説明。

これらの結果から、表面の影響が大きいナノマテリアルあるいは微結晶状態ではより顕著な磁場効果が期待される。

### 2. 研究の目的

背景でふれたように、結晶成長のような非平衡状態では、磁場効果を受けやすいと考えられる。そこで、本研究は「磁場による結晶核制御」を目指した。結晶核成長を固液界面と非平衡過程との相乗効果による磁場効果を用いて制御する。永久磁石程度の弱磁場による磁場制御を目指した。

弱磁場による無機結晶（金属樹）核成長、有機結晶核成長の磁場効果の顕微観測（弱磁場と非平衡過程の相乗効果による増強機構の解明）および実験条件の確立、および弱磁場による反磁性高分子の磁場配向薄膜作成および実験条件の確立を目指した。

磁気異方性の大きな有機分子は微小サイズの段階（微結晶段階については不明）から、磁場による配向の可能性が高いため、微結晶段階での配向の観測を目指した。

### 3. 研究の方法

種々の金属結晶成長を磁場空間内で行い、顕微観測を行う。研究代表者らは超伝導磁石を用いた強磁場で種々の非平衡状態が関与する金属結晶成長を観測し、顕著な磁場効果を見出しているが、いまだに機構が未解明である点が数多くある。永久磁石の磁場強度でも金属樹の成長に影響を与えることがわかっている。このため、弱磁場を発生させ、磁場強度を変える装置として実験用電磁石を用いた。

観測方法としては、結晶成長初期段階を観測できるよう顕微観測を行う。このため、CCDカメラ、光学部品を組み合わせて顕微観測システムを構築する。また、比較実験として超伝導磁石のボア内でも使えるようにするため、磁石の形状に合わせて、システムを構築することを目指す。予備実験の段階であるが、反磁性種である $\pi$ 系化合物の会合体が強磁場で基板に対して垂直に立つように配向を示すことを見出した。また、電荷移動錯体が弱磁場で磁場配向を示すことも見出している。このため、金属樹、 $\pi$ 系化合物を中心に結晶成長の観測に適した試料を探索し、磁場の影響について検討した。

### 4. 研究成果

本研究において、実験装置について、磁場発生装置の方は、電磁石固定用の台車、電源用の台を作成および据え付けを行い、安定に磁場発生し、磁場内に結晶成長セルを設置できるようにした。

観測システムの方は、顕微鏡に接触式の変位計を組み合わせたものを作成し、分解能として0.5マイクロメートルオーダーで、結晶の奥行方向についても測定できるようにした。Fig. 1は $\pi$ 系化合物であるコロネンの結晶の顕微鏡写真である。ここでは

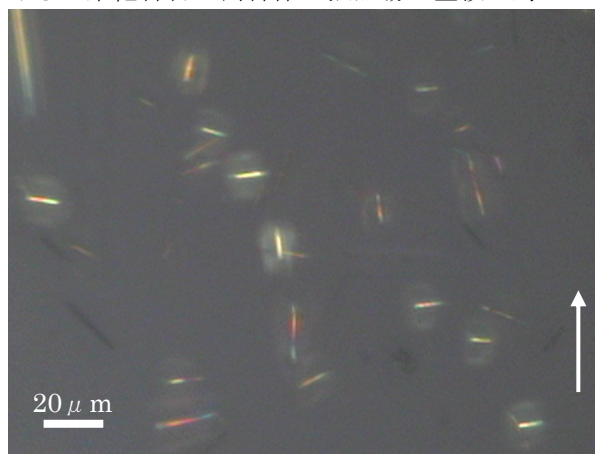


Fig. 1 A microscopic image of coronene crystal in 5 T. An arrow indicates the magnetic field direction.

クロスニコルで偏光観測を行ったものを示している。矢印が磁場の印加方向である。10 マイクロメートルオーダーのコロネンの針状結晶が磁場印加方向に対して様々な方向に向いていることがわかる。

金属銀樹の成長観測、ピレン誘導体（アルキル基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボン酸）、ペリレン、コロネン等、様々な物質について結晶成長の観測を行った。その中でもコロネンが針状結晶を形成し、観測の容易さから、コロネン系について重点的に観測を行った。マイクロメートルオーダーの結晶を作成して偏光顕微鏡を用いた解析において、1.2 テスラ程度の磁場でも配向していることがわかったが、解析は困難であった。このため、磁場強度が高い条件で測定を行った。

Fig. 2 は、磁場強度 5 テスラと零磁場で成長させたときのコロネン針状結晶の長さに対する角度分布をとったものである。零磁場では、結晶の長短にかかわらず、いずれの角度方向についてもほぼ均等に分布していることがわかった。これに対し、磁場を印加した試料については、ある長さ以上から配向し始めていることがわかった。本研究では、これを結晶の磁場配向が始まる大きさ（臨界長）とし、この実験条件では、300 マイクロメートルと見積もった（配向が決まった後の結晶成長分を過大に見積もっている）。

これは、長軸方向の長さが長くなるほど、反磁性種の磁場効果を受けやすいこと、結晶核が生成して数百  $\mu\text{m}$  程度の長さに成長するまでは、熱エネルギーによって、ランダムな回転運動を行っているが、成長してこの長さを超えると反磁性磁化率による磁気エネルギーが大きくなり、熱エネルギーに対して磁場配向を示すようになったことを示している。

また、芳香族蛍光性物質としてピレンを用いたベシクル構造の評価、多くの芳香族化合物を含む石炭ピッチの磁場効果の研究も行った。ベシクル内に取り込まれているピレンの蛍光寿命が磁場によって変化することがわかった。これは、ベシクルを構成している分子が磁場によって配向することにより、ベシクルの変形が起こったためと考えられる。石炭ピッチ中に含まれる金属塩によって細孔分布が変わることを見出した。

本研究では、結晶核までには至らなかったが、反磁性種の磁場配向について、具体的に配向が始まる大きさの見積もりを行った点について価値があると思われる。今後他の系について展開することにより、結晶構造による配向のしやすさ、さらには結晶核への磁場の影響について検討できるものと思われる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

① Jun-ichi Fujimori, Akio Katsuki, Fuyuki Ito, Fluorescence Enhancement of a Dicyanostilbene Derivative Film Casted from an Alcoholic Solution Triggered by UV light Irradiation, *Chem. Lett.*, **45**, 421-423 (2016).

DOI: 10.1246/cl.151195

〔学会発表〕（計 3 件）

① 勝木明夫, 浜崎亜富, 尾崎寿美男, 結晶の磁場配向が起こる臨界長の見積もりの試み, 第 13 回日本磁気科学学会年会, 2018 年 11 月, 東北大学金属材料研究所講堂

② 飯出雅史, 浜崎亜富, 勝木明夫, 尾関寿美男, 磁場中炭素化した石炭ピッチへの細孔形成法の確立および金属添加と磁場効果の関係, 第 13 回日本磁気科学学会年会, 2018 年 11 月, 東北大学金属材料研究所講堂

③ 久保圭, 浜崎亜富, 坂野友基, 勝木明夫, 尾関寿美男, パルス磁場が DODAC ベシクルに与える影響と蛍光寿命の関係, 第 13 回日本磁気科学学会年会, 2018 年 11 月, 東北大学金属材料

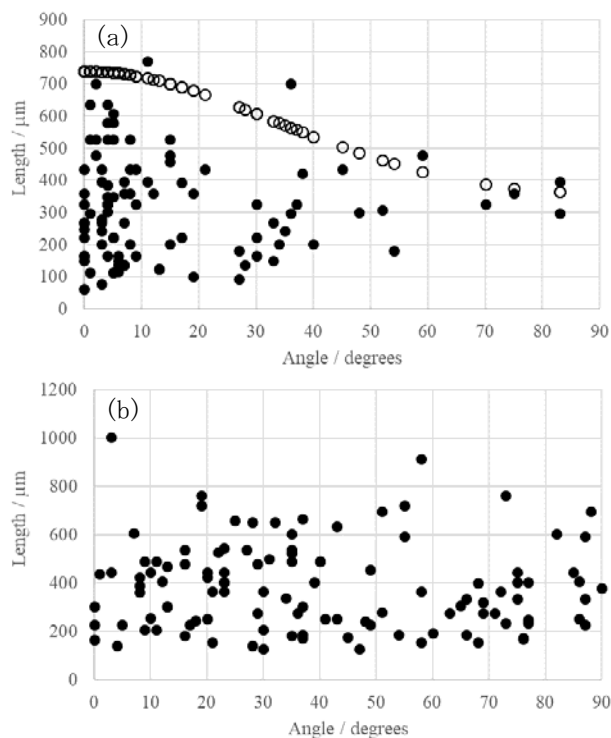


Fig. 2 Angle distribution of the axial length of coronene crystals. (a) 5 T. Open Circles denote square of sine curve for a guide to the eye, (b) 0 T.

## 研究所講堂

〔図書〕(計1件)

勝木明夫, 伊藤冬樹, 手老省三, 基礎物理化学, 三共出版, 2017, 240 ページ (担当分 66 ページ), 978-4-7827-0764-7 C3043.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

① 勝木 明夫, 土曜市民教養教室講師, 「光と色の世界にふれよう」, 2016年4月~7月, 信州大学全学教育機構. (磁場効果の紹介).

<https://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/general/event/2016/02/28.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号 (8桁):

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。