

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月14日現在

機関番号：13601  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23750010  
 研究課題名（和文）パルスマグネット中顕微分光による強磁場中での分子拡散およびスピン挙動の解明  
 研究課題名（英文）Elucidation of the molecular diffusion and the spin dynamics in high magnetic fields due to the microscopic spectroscopy in a pulsed magnet.  
 研究代表者  
 浜崎 亜富（HAMASAKI ATOM）  
 信州大学・理学部・助教  
 研究者番号：60510120

研究成果の概要（和文）：パルス磁場中高速顕微画像観察装置を構築し、磁場下でのリポソーム形状等を観察したところ、磁場印加の前後での形や層の状態が変化した。しかし、磁場印加時に対物レンズが振動するため、瞬間の変化の観測に成功できなかった。この対応のため、パルス磁場中での、数ナノ秒以上の蛍光寿命測定を可能にした。磁場中でピレンのエキシマー形成速度を観測し、リポソームの変形挙動の解明するため、最適濃度の決定等の検討を行った。

研究成果の概要（英文）：A optical microscope system with using high speed camera under a pulsed magnetic was constructed. Using this apparatus, change of liposome shape could be observed, however, dynamics was not able to detect cause by shudder of apparatus. In order to observe change of liposome shape by photo luminescence, I have also constructed a fluorescence spectrometer in a pulsed magnet. This apparatus could observe life time of fluorescence under pulsed magnetic field up to 20 T. Life time of Pyrene, it used for mediator of the transformation of the liposome, has already been observed by constructed system.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面

## 1. 研究開始当初の背景

一般に、物質を電場に曝した際の物理的現象はよく議論される。近年注目を集めるフォトニック結晶やプラズモン共鳴も、これらの一部である。一方、磁場は電場と表裏一体と言われるが、磁場が誘起するエネルギーは、電場はおろか、熱エネルギーにも及ばず、特に化学分野で議論されるようなマクロ的現

象には影響を与えないと考えられてきた。しかし1990年以降に超電導磁石が開発され、10Tを超える磁場強度が手軽に使用できるようになってから、コロイド物質や分子集合体などのメゾスケールの物質に対して、磁場が磁気配向という現象により影響を与えることが知られるようになってきた。磁気配向では自己組織化した分子集団の秩序を乱す効

果を与えることから、構造体制御の手法として有用である可能性がある。しかし、実際には磁場印加の際の分子挙動など、マイクロスケールの知見は、これまでに報告されておらず、構造を『制御』することはできていない。

## 2. 研究の目的

強磁場下での構造体の性質を具体的に把握するため、本課題において強磁場下での分子や電子の動きを捉えることに挑戦する。測定装置は研究代表者が独自に開発したパルスマグネットシステムを用い、*in situ*での顕微像測定および分光測定を行う。これにより、分子磁性と磁場の相互作用を分子レベル、スピレベルの双方から理解し、分子集合体の形態や化学反応を磁気エネルギー的に制御できるようにする。

## 3. 研究の方法

研究代表者が若手研究（スタートアップ）で開発した 20 T 超小型パルスマグネットは磁場中心からコイル端まで 10 mm 強で、漏れ磁場が極めて小さくなるように設計しており、各種分析機器などと組み合わせて使用することができる。本課題ではまず、このパルスマグネット内で顕微画像観察、および顕微蛍光分光測定が可能のように光学系を組み立てた。

顕微画像観察は Figure 1 のようにコイル内で合焦するよう、コイルボアの長さは 20 mm（中心からフランジが 10 mm）とし、それ以上の作動距離を持つ長作動型の対物レンズと組み合わせて使用できるようにした。

蛍光分光用の測定装置では、パルス磁場中で時間分解蛍光が測定できるよう、励起光としてナノ秒パルス Nd:YAG レーザーを用い、光ファイバーでマグネット中にあるセル内に入射した。蛍光は 180 度の位置から光ファイバーでピックアップした。この際、励起光が同時に入ってしまうため、フィルターと分光器で厳密に分光して、蛍光のみを光電子増倍管（PMT）で光強度の変化を検出し、オシロスコープとパーソナルコンピューターを

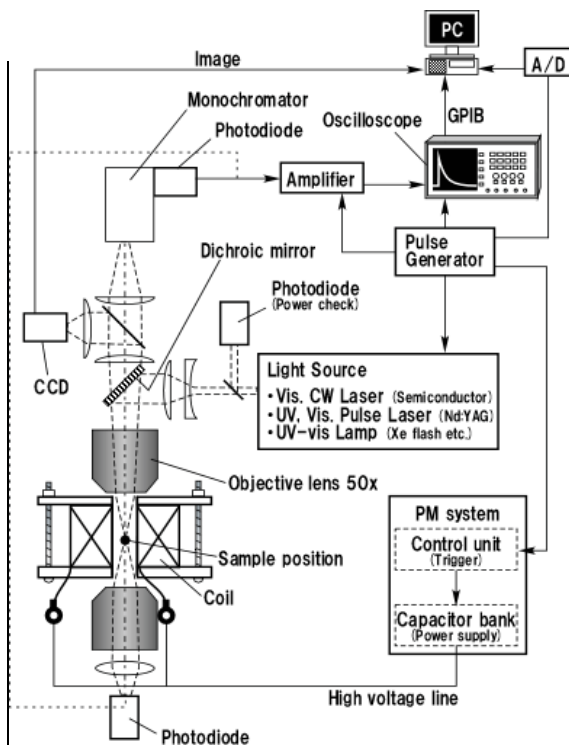


Figure 1. Schematic drawing of an optical system of microscopic transient absorption spectroscopy with a pulsed magnet.

用いて記録した。顕微分光を行う際は、セルを専用のものに変え、光路に対物レンズを設置して光学系を構築した。

## 4. 研究成果

ハイスピードカメラで観測した顕微画像を解析したところ、Figure 2 に示すように、磁場の印加後 100 ms 後にはリポソームが変形、あるいは層構造が変化している形跡が見られた。しかし、磁場印加時の瞬間は振動が発生してダイナミクスの測定が不可能であった。その原因は、対物レンズに発生した渦電流とみられる。対物レンズは非磁性の真鍮でできており、超電導磁石などの静磁場中では全く問題なく使用できる。しかし、パルスマグネットの場合、磁場強度の時間変化が強烈で、想像以上に影響を与えたものと考えた。すでに、時間が 0.1 秒以下、振れ幅 10um 程度まで振動を低減出来ており、近く振れ幅をリポソームのサイズ以下（目標 5um）まで低下させられる見込みである。振動の問題が解決すれば、その時間経過を直接観測して、磁場下での膜の

安定性に言及することが可能となる。

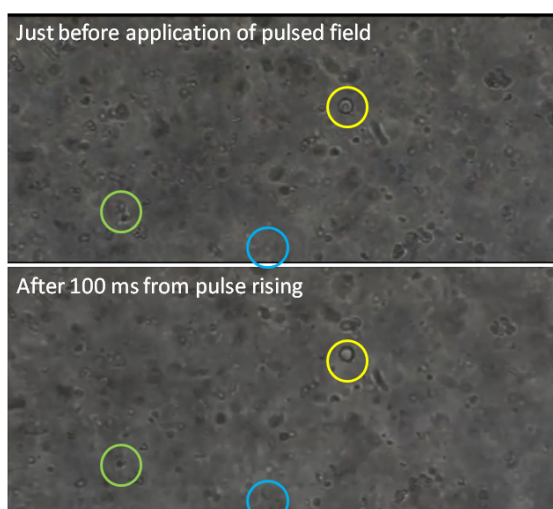


Figure 2. Capture shot of microscopic image of liposomes just before application of pulsed magnet (top) and after 100 ms applied (bottom).

上記のトラブルの後、代替策の一つでもあった蛍光分光測定について検討を行った。光強度の時間変化は、PMTによる光電変換で行うことが良く知られるが、ナノ秒レベルの変化は、PMT回路の中のブリーダ回路を低抵抗にして大電流を流さなければならぬので、今回の研究では最適な抵抗を見つけながら開発を行った。その結果、一般的な装置に搭載されるPMTの10分の1程度の抵抗値にすると、ナノ秒程度の光強度変化に対応することがわかった。

ピレンを光励起すると単量体（モノマー）と励起状態での二量体（エキシマー）の二種類の蛍光を発生する。拡散係数の変化によるモノマーとエキシマーの平衡定数の違いを測定すれば、膜の安定性が予測できるようになる。現在までにピレンの蛍光寿命測定が可能となり、球状二分子膜（リポソーム）内外での蛍光寿命の違いを測定した。今後、レーザーとパルスマグネットの同期シーケンスを調整の上、磁場中における膜内での蛍光寿命測定を行い、分子拡散についての知見を得る。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計2件）

1. Ayumi Sakaguchi, Atom Hamasaki, and Sumio Ozeki, "Colloid and Interface Chemistry under Magnetic Fields" *Chemistry Letter*, Chemical Society of Japan, 41, pp.342-348, 2012, 査読有  
DOI:10.1246/cl.2012.342
2. 尾関寿美男, 飯山拓, 浜崎亜富, 「ソフトマターの構造と機能の磁場による制御」 *オレオサイエンス* 11, pp.491-493, 2011, 査読なし  
<http://www.jocs-office.or.jp/mokuji/oleo11-12.html>

〔学会発表〕（計4件）

1. 浜崎亜富 「強磁場下における実験環境の構築と利用の実際」 日本磁気学会 19th 強磁場応用専門研究会 2012年3月19日（依頼講演）大阪
2. Atom Hamasaki and Sumio Ozeki, "Dynamic Behavior of Lipid Membranes of Vesicles Formed by Application of a Pulsed Magnetic Field" 4th International Conference on Magneto-Science, October 9th, 2011, Shanghai, China
3. 浜崎亜富・尾関寿美男 「移動式パルスマグネットの構築と化学・生物系研究へのパルス強磁場の適用」 日本磁気科学会 無機金属分科会 2011年9月26日（依頼講演）東京
4. 小林勇太, 山口英, 浜崎亜富, 尾関寿美男, 「ジアザクラウン界面活性剤の黒膜の膜電位と抵抗への磁場効果」 第63回コロイドおよび界面化学討論会(DMCIC), 2011年9月9日, 京都

〔その他〕

ホームページ等

<http://dione.shinshu-u.ac.jp/hamasaki/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

浜崎 亜富 (HAMASAKI ATOM)

信州大学・理学部・助教

研究者番号：60510120