Osaka University Knowledge Archive

Title	Magnetophoretic Study of Magnetic Susceptibility of Single Micro-Particles in Liquid
Author(s)	諏訪, 雅頼
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45586
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏　　名　諏訪雅頼（すわ まさより）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　19204　号

学位授与年月日　平成17年3月25日

学位授与の要件　学位規則第4条第1項該当

理学研究科化学専攻

学位論文名　Magnetophoretic Study of Magnetic Susceptibility of Single Micro-Particles in Liquid
（磁気泳動法による液中単一微粒子の磁化率測定に関する研究）

論文審査委員　（主査）
教授　渡會　仁

（副査）
教授　海崎　純男　　教授　篠原　厚

論文内容の要旨

小さな分子やイオンの分離・キャラクタリゼーション法については、すでにHPLCや質量分析法等の種々の方法が開発されている。しかし、40 kbpを超える大きなDNAや複合タンパク質、環境中の粉塵や大きく成長しない単結晶等のようなsub-μm～μmの大きさを持つ微粒子に対する分析法は確立されておらず、材料化学、環境科学および生命科学等の広い分野において非常に重要なテーマとなっている。また、このような微粒子は、一つ一つが固有の役割を果たしているため、そのままの状態で、しかも個別に分析する必要がある。

本研究では、外場として磁場を用いた磁気泳動法により液中の単一微粒子の磁気分析を行う方法を開発し、種々の微粒子の磁気分析に適用し、本法の特徴を明らかにした。

1．超伝導磁石による高磁場勾配の作成と磁気泳動法による液滴中Mn(II)の定量

10Tの超伝導磁石の均一磁場中にポールピースとして二枚の鉄片を用いることで、μmサイズの微小な空間に大きな磁場勾配を作成した。磁束密度とその勾配の積、$B(\mathrm{d}B/\mathrm{d}x)$、は$MnCl_2$水溶液中のポリスチレン球の磁気泳動速度から決定した。その大きさは、4.0×10^{4} T^2m^{-1}と非常に大きい磁場勾配が得られた。この磁場勾配を用いれば2×10^{-18} Am^2の磁気モーメントの検出が可能であり、これはSQUIDやMFMなど従来の方法よりも優れている。次に、2-フルオロトルエン中に分散した半径4～10μmの$MnCl_2$水溶液滴の磁気泳動速度を調べると、$MnCl_2$濃度に比例している事が分かった。更にMnとして2-テノイルトリフルオロアセトンとトリ-*n*-オクチルフォスフィンオキシドを加えた2-フルオロトルエン液滴の$MnCl_2$水溶液中の磁気泳動速度を調べると、有機液滴中のMn(II)の化学種の定量が可能であり、その分配比を求める事が可能であった。

2．マイクロ有機液滴に吸着したDy(III)錯体の磁気泳動法による検出・定量

水相にDy(III)を加えた水相中に、Dy(III)の配位子としてラウリン酸を含んだ2-フルオロトルエンを分散させ、その磁気泳動速度を測定すると、磁気泳動速度から計算した磁化率にサイズ依存性が現れた。系にラウリン酸とDy(III)のどちらかが存在しない場合、この依存性は現れなかった。また、Dy(III)は有機液滴中に抽出されなかった事から、有機液滴と水相の界面に吸着したDy(III)-ラウリン酸錯体の磁化率が液滴全体の磁化率に寄与し、比界面積の違いによる磁化率のサイズ依存性が現れたと考えた。このサイズ依存性からDy(III)の界面濃度を求める事ができた。またラ

ウリン酸の代わりに、炭素鎖の短いカプリン酸と長いステアリン酸を用いて同様の実験を行うと、同じくサイズ依存性が確認でき、吸着濃度は炭素鎖が長いほうが大きくなる事が分かった。これは、短い炭素鎖では液滴中にカルボン酸が分配してしまい吸着量が少なくなるためであると考えられる。

本方法では、界面吸着量自体が磁気泳動速度に現れるので界面濃度の絶対値の測定が可能であることが言える。

3．Co-Fe プルシアンブルー類似体単一微結晶の光誘起スピン転移

Co-Fe プルシアンブルー類似体微結晶は光誘起磁性変化を示すため非常に注目されている分子磁性体である。この微結晶のパルスレーザー照射前後の磁化率変化を磁気泳動法により *in situ* で測定した。その結果、平均値は SQUID での測定値とほぼ一致したが、個々の微結晶を測定すると値にバラツキがあった。また、パルスレーザー依存性を調べると、スピン転移が起こるには閾エネルギーが存在し、その閾エネルギーは個々の微結晶により異なる事が分かった。比表面積の大きなサイズの小さい微結晶の閾エネルギーは小さくまた磁化率変化量も大きい傾向があった。従って表面は比較的容易にスピン転移が起こる事が示唆された。これは、単一微粒子を観測する本方法においてのみ観測可能である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、液体中の単一液滴および単一微結晶の磁気泳動速度の解析により、その磁化率を、従来法を凌ぐ高い感度で測定する方法を確立したものである。まず、10T の超伝導磁石を用いて微小領域に高磁場勾配を発生させる方法を開発し、その領域内のキャピラリー中を通る微粒子の磁気泳動速度を高精度に測定する方法を確立した。そして、磁気泳動速度より、単一液滴中の atto mol レベルの Mn(II)の定量が可能であることを実証し、また、直径数マイクロメータの単一有機液滴の界面に吸着した微量の Dy(III)-カルボン酸錯体の界面濃度の定量に成功した。さらに、パルスレーザー照射磁気泳動速度解析法により、単一の Co-Fe プルシアンブルー類似体微結晶の光誘起スピン転移の測定に成功した。本法は、原理の明快な新しい磁化率測定法であり、これまで困難であった液中単一微粒子の磁化率およびスピン状態の研究に新たな手法を提供するものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として優れて価値のあるものと認める。