

Title	Magnetophoretic and Magneto-Optical Measurements of Interfacial Aggregates
Author(s)	江上, 茂樹
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49739
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	江上茂樹
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 22677 号
学位授与年月日	平成21年3月24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 and Magneto-Optical Measurements of Interfacial Aggregates (界面集合体の磁気泳動および磁気光学分析法に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 渡會 仁 (副査) 教授 篠原 厚 教授 奥村 光隆

論文内容の要旨

自然界に分布する多様な元素は、メソスコピックな集合体や微粒子・界面(例:生物細胞、環境コロイド粒子、界面吸着物、無機結晶など)を形成し、機能している。自然界における化学反応や分子の機能を理解するには、界面や微粒子の分子の分布と反応を非破壊・非侵襲で分析・計測する手法が必要である。一方、すべての物質はその物質固有の磁性(磁化率: χ)を有しており、自然界に存在する物質のほとんどが常磁性体($\chi > 0$)や反磁性体($\chi < 0$)として機能している。しかし、これらの物質の磁気分析法はその磁化の弱さから、未だ十分に開拓されていない。本研究では、界面集合体やマイクロメートルオーダーの常磁性・反磁性物質に適用できる2種類の磁性測定法を開発し、それぞれの装置の特徴を明らかにした。

1. 磁気回路を用いる液滴界面の磁化率測定法の開発

磁気泳動法に磁気回路を適用することで、シンプルな磁化率測定システムを構築し、プルシアンブルー吸着マイクロ液滴の界面磁化率・界面濃度測定を実現した。プルシアンブルーは、鉄(III)のフェロセンによる還元反応から形成させた。磁気回路は永久磁石によって構成されており、安価で、小型であることから超電導磁石や電磁石に比べ、顕微鏡などの装置に組み込みやすい。また、磁石の性能としても最大2.8 T, 3900 T² m⁻¹と、強い磁束密度と磁気勾配を得ることできる。実験結果として、フェロセンを含んだトルエン液滴の磁気泳動速度は液滴のサイズ依存性を示した。これは、界面におけるプルシアンブルーの形成を示しており、磁気泳動速度からプルシアンブルーの界面磁化率と界面濃度を求めることができた。単一液滴や生体細胞の界面における錯形成やスピントランスferは既存の電気化学で検出することは難しく、非接触・非侵襲な本手法はそれらの反応の検出に適用できる可能性を示唆した。

2.1. パルス磁場を用いる顕微ファラデー測定装置の開発

室温における反磁性物質のマイクロファラデー効果測定はその磁化の弱さから高感度測定が困難であった。本研究では、ファラデー効果にパルス磁場と顕微システムを導入し、顕微ファラデー測定装置を開発した。パルス磁場はコンデンサーバンクと自作の小型コイルによって高磁場(最大12 T)を室温で発生させることができ

るため、安価で容易に装置に組み込むことができる。マイクロ領域における液体、ガラス、ポリスチレンのヴェルデ定数を測定した結果、それぞれの値は文献値と一致した。また、本装置における微小領域の測定感度は従来の方法に比べ、約3300倍の感度を得た。さらに、ヴェルデ定数は λ^2 でフィッティングを行い、磁化率との相関をプロットした結果、化合物の分子構造による相関性を観測することができ、磁気光学効果による磁化率測定の可能性を示唆した。

2.2. 顕微パルスファラデー装置を用いたフェロセン集合体のファラデー回転測定

マイクロメートルサイズのフェロセン集合体のファラデー回転角測定を行った。フェロセンは反磁性化合物であるが、室温で大きなMCDを示し、シクロペンタジエン環が芳香族6 π 電子系であることから、トルエンなどと同様にヴェルデ定数が大きいと考えられる。結果として、フェロセン集合体のファラデー回転は偏光吸収(180°1周期)とは違い180°で2周期の偏光依存性を示し、遷移角 ϕ_T に対して角度差 $\Delta\phi (= |\phi_T - \phi_M|)$ が観測された。フェロセンはファラデーA,B項に関連していることから ϕ_T と磁気光学遷移角 ϕ_M を用いてフィッティングを行い、A,B項の寄与を求めた結果、ガラス上のフェロセンに比べ、水面上のフェロセンではA項の寄与が大きかった。さらに平均のモルヴェルデ定数も水面上のフェロセンはガラス上に比べ約2倍の強度を示し、これは印加磁場方向のフェロセンの配向の違いがガラスと水面上で生じていることがわかった。本手法を用いることにより、偏光吸収では観測することが不可能な磁気光学遷移を観測することができ、常磁性や反磁性物質の新しい分光分析法への開発につながることを示唆した。

論文審査の結果の要旨

江上茂樹君は、「界面集合体の磁気泳動および磁気光学分析法に関する研究」のタイトルのもとで研究を行い、以下の成果を挙げた。

- 1) 磁気泳動法は、微粒子の磁化率測定および磁気分離に広く利用が期待される新しい方法である。江上君は、小型でも約3 Tの磁束密度が得られる磁気回路を利用した顕微磁気泳動測定装置を製作した。その装置を用いて、プルシアンブルーの吸着した、水溶液中の微小な有機液滴の磁気泳動速度を測定し、単一液滴の磁化率を測定した。さらに、液滴の磁化率のサイズ依存性から液滴界面の磁化率とプルシアンブルーの界面濃度を決定した。
- 2) ファラデー効果は、磁気光学効果の一つで、常磁性固体表面の磁区の検出などに利用されているが、これを微小な反磁性分子集合体の磁気光学測定に適用するために、12 Tまでの、約1 msのパルス磁場を用いる顕微ファラデー効果測定装置を製作した。液体、ガラスおよびポリスチレン微粒子のヴェルデ定数を測定して、装置の妥当性を示すとともに、従来の交流磁場法より約3000倍の高感度化を確認した。
- 3) 本研究で開発した顕微パルスファラデー装置を用いて、ガラス基板上および水面上に生成したフェロセンの分子集合体のファラデー効果スペクトルを測定した。さらに、磁場印加時の偏光角度依存性が非印加時と異なり、2倍の角度周期を示すことを見出した。これはファラデー効果測定では、磁場印加方向に垂直な二つの直交する遷移モーメントを測定しているためであると結論した。すなわち、微小領域のファラデー偏光角依存性により、磁化と遷移の空間情報を同時に取得できることを示した。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。