

体積力を用いた単一粒子の物性測定システム

植田千秋、久好圭治（阪大理）

Detection of Physical Coefficient of a Single Dust Particle Based on Free Motions Caused by Magnetic Orientation and Magnetic Ejection

Chiaki Uyeda and Keiji Hisayoshi

Institute of Earth and Space Science, Graduate school of Science,

Osaka University Toyonaka Osaka 560-0043

E-Mail: uyeda@ess.sci.osaka-u.ac.jp

Abstract:

The advantages of detecting diamagnetic susceptibility χ_{DIA} and its anisotropy $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ of a single crystal grain is discussed, which is based on their free motions induced in a low static field below 1 Tesla. The measurement is based on video images obtained in short term μG experiment performed in a chamber-type drop-shaft. Detection of $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ was realized on mm- and sub-mm sized crystals by observing the period of rotational oscillation of its magnetically stable axis with respect to direction of magnetic field. The obtained $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ values agreed well with the published values over 5 orders of magnitudes. Observation on free translation, caused by repulsive field-gradient force $m\chi_{\text{DIA}}B(dB/dx)$ in a monotonously decreasing field was reported for a number of diamagnetic crystals; m denote mass of sample. The above two motions are useful to detect χ_{DIA} and $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ of single small particle, because the measuring principle is free of both sample holder and mass measurement of sample. Mass measurement is unnecessary because χ_{DIA} and $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ derive from individual atom or molecule of the particle;. Magnetization can be hence measured on samples with limitlessly small size, provided that motion of the sample is observable. The mass independent property of the above two motion is examined in wide range of sample size; namely between 1.0 and 0.01cm in diameter. It is necessary to improve sensitivity of $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ to the level below 10^{-12}emu/g in order to examine the relationship between $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ and crystal structure, which was previously proposed for oxide materials. It is necessary to observed a long period at the level 10^3 seconds in order to achieve the above-mentioned sensitivity; such long duration of μG condition is obtained only in a space laboratory..

Key words; Magnetic Orientation, Magnetic Alignment, Magnetic Oscillation, Diamagnetic Anisotropy, Magnetic Ejection,

磁気配向、磁場配向、磁気整列、磁場整列、反磁性異方性、磁気放出、磁気回転振動

I はじめに

固体物質の大多数を占める反磁性体がもつ磁気活性は、基礎・応用を通じて長い間注目されてこなかった。近年、反磁性磁化率 χ_{DIA} に起因する勾配力を用いた磁気浮上が、一般の反磁性体で進められるようになったが¹⁾ この技術では、地上重力と勾配力をバランスさせるため大規模な超強磁場装置を前提とする。一方、反磁性の微結晶が磁化率異方性 $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ によって磁場配向する特性を利用して、人工骨の強度増加や TiO_2 光触媒面の機能向上あるいは分子性偏光子の生成など、材料機能の向上を目指す研究が進められつつある。¹⁾ 一般に、粒子結晶を凝集させて固形の素材を生成する際に、材料としての特性が強い結晶軸を磁場で一方向に揃える事で、バルク結晶に

準じた機能を付与できる。²⁾ しかしながら反磁性体の χ_{DIA} および $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ 値（単位質量当）が既存の磁性材料に比べて微弱であるため、上記の磁気効果には数万ガウス以上の強磁場が必要と考えられている。さらに対象となる材料の種類も現状では限られており、広範な実用化には至っていない。配向に要する磁場強度の減少は、強磁場発生装置を有さない一般の製造機関で、開発が普及する可能性を開く。また実用段階で、材料生成の過程を設計する場合、最小限の磁場で配向を実現することは、エネルギー負荷を抑制する観点からも重要である。

当グループでは、通常の反磁性物質が1テスラ以下の弱磁場でも、 χ_{DIA} に起因した並進運動や $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ に起因した磁気整列を引き起こす可能性を予測し

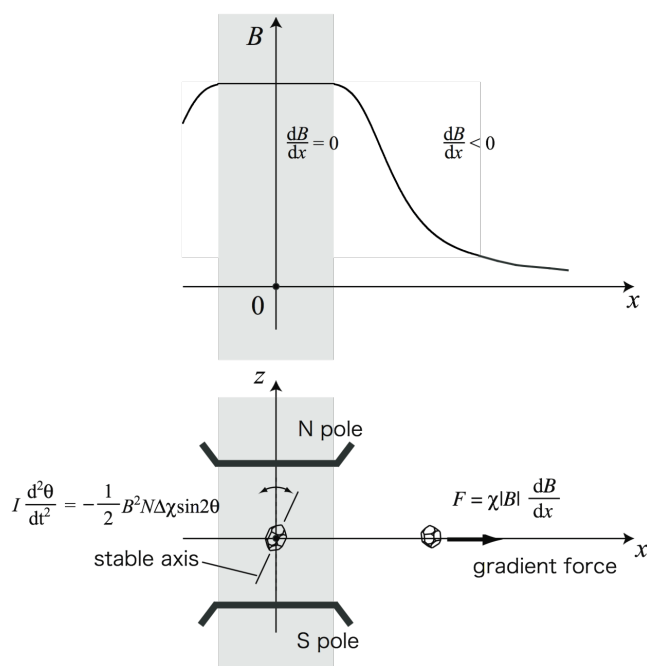


Fig.1 Two types of magnetically induced motions expected for a diamagnetic crystal released in microgravity.⁴⁾ Firstly, a crystal that is released in an area of monotonously decreasing field is ejected from field by field gradient force. Secondly, magnetically stable axis of crystal show rotational oscillation with respect to homogeneous field by diamagnetic anisotropy energy.

その検証を μ G 空間で進めてきた (Fig. 1 参照)。²⁾⁻⁴⁾ それらの運動に基づいて、これまで困難だった単一粒子の χ_{DIA} および $\Delta\chi_{DIA}$ 値の検出を実現するあらたな原理を提案した。

本稿では mm から sub-mm サイズの結晶で新たに得た観測結果について報告し、その成果に基づいて μ m サイズ結晶で磁化測定を実現するための課題を検討する。なお測定に関しては、本稿では $\Delta\chi_{DIA}$ の結果を中心に報告する。 χ_{DIA} の結果については、本予稿集の「探査機搭載に向けた単一粒子の非破壊同定システムの開発」(以後「別稿」と記載)を参照されたい。

2. 反磁性結晶粒子の整列機構

流体の中に分散させた反磁性粒子が外磁場によって僅かに配向する現象は、Langevin & Curie が 1910 年に提案した機構に基づいて解析されてきた。1980 年代に強磁場での有機物の配向が Malet & Dansfeld によって実施され、物体に誘導される磁気異方性エネルギー $[m\Delta\chi B^2/2]$ が、回転のブラウン運動のエネルギー $[k_B T/2]$ を上回った時、磁氣的安定軸の整列が大きく進行することが示された。⁶⁾ ただし m は粒子の

質量、 B は磁場強度、 T は系の温度を表す。

当グループではタルク、カオリン、白ウンモなど典型的な無機結晶について、系統的な磁場整列実験を行い、これらの結晶粒子が 1 テスラ程度の実用的な磁場強度でほぼ整列することを初めて報告した (Uyeda et al 1991)³⁾ さらに Fig.2 に示すように測定結果を上記の Langevin 過程との対照させた結果、整列に要する磁場強度は T 、 m および $\Delta\chi$ により自由にコントロールできることを示した。²⁾ さらに、上記のセラミック粒子に 1 % 程度の Fe イオンをドーピングして常磁性化することで、整列に要する磁場が 0.1 T レベルにまで減少する事を初めて示した。⁷⁾ ただし、この技術は常磁性イオンが粒子物質の結晶 (あるいは分子) の構造内に置換可能な場合に限られる。

このように粒子の磁場配向過程を理解するには、(常磁性、反磁性のいずれの場合にも) その物質の $\Delta\chi$ 値が鍵となる。特に整列を低磁場で実現して機能性材料の実用化を進めるには、高感度の $\Delta\chi$ 測定法を開発し、配向に必要な最小磁場強度を明確に示すことが重要である。微小結晶の実効的な $\Delta\chi$ 値は、そのサイズの減少と共にバルク結晶の文献値から逸脱する事例が報告されている。このため磁場による配向過程の設計には、実際の粒子サイズでの $\Delta\chi$ 値を用いることが望ましい。さらに材料物質の中には、 μ m サイズの粒子でしか存在しないものが多く存在する。しかし既存の計測法では mm サイズより小さい試料で弱磁性の $\Delta\chi$ を検出することは困難である。

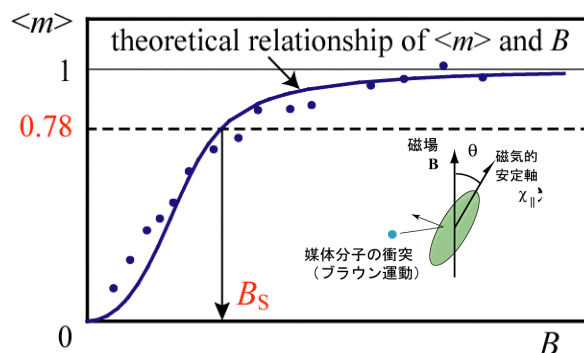


Fig.2 Relationship between degree of alignment $\langle m \rangle$ vs field intensity B , which is measured for an ensemble of diamagnetic micron-sized crystal dispersed in fluid. Here $\langle m \rangle$ is defined as $\langle m \rangle = \langle 3\cos^2 \theta - 1 \rangle$. Parameter B_s is introduced to quantitatively describe the field intensity to achieve partial alignment of the crystals.^{2,3)} It is deduced from a process proposed by Langevin⁵⁾ that B_s is uniquely determined by 3 parameters, temperature, mass of particle and intrinsic $\Delta\chi$ of material.

3. μ G 環境を利用した高感度 $\Delta\chi$ 測定

磁気異方性を計測する既存のトルク法では、試料を水平磁場 B の中にファイバーで吊し、試料中に発生した磁気異方性トルクとファイバーのネジレ復元トルクをバランスさせることで $\Delta\chi$ 値を検出する。従って測定感度はネジレ復元トルクで限定されてしまう。当グループでは、希薄な μ G 空間では様々な反磁性結晶が反磁性異方性エネルギーのために 1 テスラ程度の低磁場で磁場方向に回転することを、はじめて見出した。⁸⁾ さらに Fig.3 に示すように、 B に対する磁氣的安定軸の振動周期 τ から、微弱な $\Delta\chi_{DIA}$ 値を検出する新たな原理を提案し、コランダム、方解石、生セッコウ、タルク、酒石酸、尿素など多数の物質の $\Delta\chi_{DIA}$ 値を新たに得た[宇宙利用シンポジウム 2006 & 2007]。周期 τ は「別稿」の(2)式から、

$$\tau = 2\pi(I/m\Delta\chi)^{1/2} B^{-1} \quad (1)$$

と表される（但し試料の慣性モーメントを I 、質量を m 、単位質量当りの異方性磁化率を $\Delta\chi$ とする）。上式に観測で得た τ 、 (I/m) および B を代入することで、ネジレ復元力の影響なしに $\Delta\chi$ が検出される。本研究では τ を浮遊する試料の映像から測定するが、その際に I/m 値も同じ画像から得られる。即ち「別稿」における χ 測定と同様、試料の質量計測なしに $\Delta\chi$ が得られる。得られた $\Delta\chi_{DIA}$ 値は、Fig.5 に示すように、5 桁にわたって文献値とよく一致した。

前述のように、単一微小結晶の $\Delta\chi$ 値を実現する事は機能性材料を効率的に生成する上でも、微小

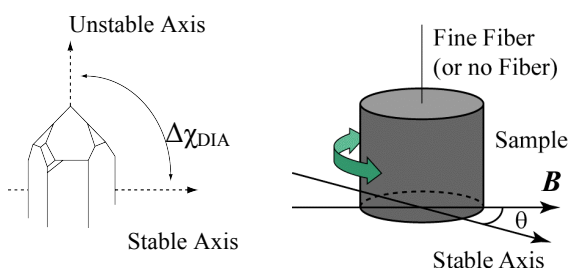


Fig.3 A method to detect diamagnetic anisotropy $\Delta\chi_{DIA}$ of a small crystal which is based on period of rotational oscillation of magnetically stable axis with respect to B ; crystal is released in a diffused area of μ G.^{4,8)} When oscillation of sample is observable, $\Delta\chi_{DIA}$ can be measured for a limitlessly small crystal grain by observing period of oscillation $\tau = 2\pi(I/m\Delta\chi)^{1/2} B^{-1}$; I/m is obtained from video image. The method is hence free of m measurement. In a conventional method to detect $\Delta\chi_{DIA}$, existence of a sample holder and difficulty of m measurement had prevented the studies on small samples.

結晶の構造変化を解明する上でも、重要な意義を持つ。本研究では(1)式に基づく $\Delta\chi$ 値検出が、sub-mm サイズでも実現することを目指して、水晶[SiO₂]を用いた回転振動の実験を進めた。装置は「別稿」の Fig. 3 で示した室内型 μ G システムを、回転振動用に改造して用いた。観測で得た連続写真の例を Fig 5 (a) に示す。このサイズの試料では、バルク結晶に対する $\Delta\chi_{DIA}$ 値の逸脱は観測されず、(1)式から期待される質量非依存の特性が確認される結果となった。

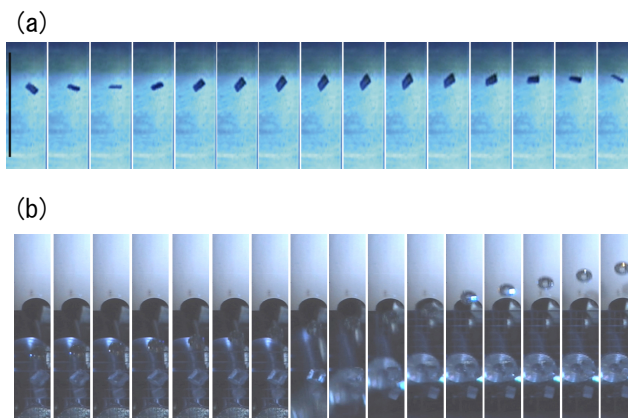


Fig 4 (a) Time variation of magnetic oscillation of a sub-mm sized quartz-crystal measured in a chamber type drop shaft^{4,8)} Static field ($B=0.8T$) is applied in horizontal direction. The compact μ G drop shaft was adopted in an educational program which was performed at a senior high school. A 2 fold capsule was added to the system.¹²⁾ (b) Time variation of magnetic ejection observed for a mm-sized diamond released in a μ G area.⁸⁾ Images are arranged in sequence of time from left to right; time interval 0.033s. Sample is set on a sample holder in the first frame; then it was released in an area of static field monotonously decreasing in the vertical direction.

4. 磁気放出に基づく χ 検出法の開発

単一粒子の χ_{DIA} の検出には、上述のように反磁性粒子が、磁場勾配力のために磁場空間から放出される並進運動を利用する。一般に単調減少する磁場中に浮遊する質量 m の反磁性体はエネルギー保存則 $\frac{1}{2}m\chi_{DIA}B_0^2 = \frac{1}{2}mv_T^2$ に従って磁場の外へ放出される (Fig.1 参照)。ただし試料の初速度はゼロで、初期位置での場強度を B_0 とする。一方、磁場の外における終端速度を v_T とする。上記のエネルギー保存則からは (同じ磁場分布の中で) 粒子の v_T が物質固有の χ_{DIA} のみに依存し、質量非依存である特性が予想さ

れる。これを検証する実験を代表的な反磁性結晶について進め、mmから sub-mm サイズの結晶で、それらの特性が確認された¹¹⁾ (質量非依存の結果については別稿の Fig. 5 を参照)。

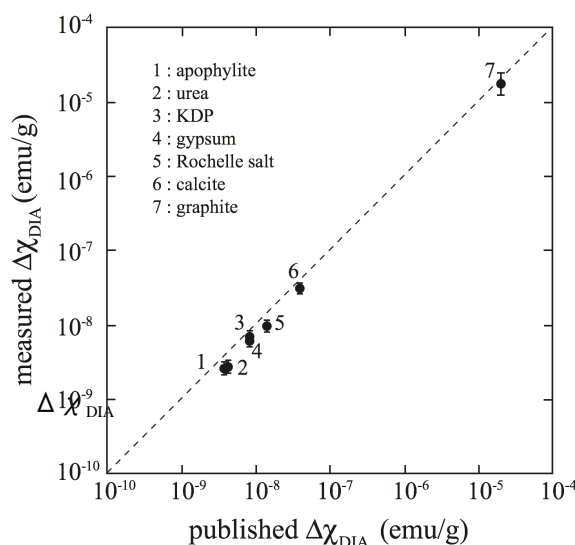


Fig.5 Comparison between published and measured $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ values detected by the method of field-induced oscillation^{4,8)}.

ダイヤモンドで得た磁気放出の連続写真を Fig.4-(b)に示す。このような測定で得た終端速度 v_T を上記の式に代入することで、単一粒子の χ_{DIA} を得る。それらの値は、「別稿」Fig. 4に示すように、2桁の範囲で文献値と一致した。すなわち現存する物質の磁化率 (Table 2 参照) の範囲で磁気放出による χ_{DIA} 測定の有効性が確認された。

物質名	$\Delta\chi$ ($\times 10^{-9}$ emu/g)
graphite (C)	20000
α -quartz (SiO_2)	2.0 ± 0.2
muscovite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$)	11 ± 2
orthoclase (KAlSi_3O_8)	2.1 ± 2
alumina (Al_2O_3)	0.7 ± 0.1
forsterite (Mg_2SiO_4)	9.6 ± 0.2
calcite (CaCO_3)	8.3 ± 0.3
gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	9.6 ± 0.2
KDP (KH_2PO_4)	8.3 ± 0.3
ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	11 ± 0.5
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1.4 ± 0.2
$\text{Al}(\text{OH})_3$	2.6 ± 0.2
AlOOH	4.2 ± 0.3

Table 1 $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ values of popular oxide crystals detected by the method of field-induced oscillation.

5. 反磁性磁化 (χ_{DIA} , $\Delta\chi_{\text{DIA}}$) の発生機構

当グループでは3.で述べた方法を用いて、無機酸化物を中心とした $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ 値の集積を進めた (Table 1)。これら値を基盤として異方性の発生機構に関する考察を行なった。その結果、結晶を構成する個々の結合軌道に一定の磁気異方性を割り当てることで、Table 1 の測定値が矛盾なく説明された。⁹⁾ 固体は化学結合で構成されているため、(上記機構に従うなら) 未測定のものほぼ全ての物質が有意の $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ をもつと予想される。しかし現行の感度では、それらの $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ 値をすべて検証することはできない。

ナノ領域の粒子では bulk 結晶からの構造の逸脱で物性に変化する事例が報告されており、その応用が材料開発の分野でも検討されつつある。その変化は粒子の χ_{DIA} および $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ 値に直接反映すると予想される。 μG 条件下の磁気放出および回転運動から、単一粒子の χ_{DIA} , $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ が決定できれば、サイズ減少に伴う構造変化を直接観察する手段となり得る。

6. 宇宙実験の必要性

1) χ 測定: 「別稿」Fig. 4に見られるように、磁場放出による測定法は、現存する物質の磁化率の範囲をほぼカバーしている (Table 2 参照)。一方、精度は、2桁のレベルに留まっており、これは既存の測定法に比べて1桁低い。これを改善するには宇宙実験によって v_F, B_0 を3桁以上の精度で計測する必要がある。詳細は「別稿」の5.を参照されたい。

物質名	反磁性磁化率 $\times 10^{-7}$ emu/g	
セルロース	4.2	有機物
ナフタレン	7.08	
アントラセン	7.35	
炭化ケイ素	3.19	presolar 粒子
コランダム	3.63	
グラファイト	52	
ダイヤモンド	5.88	
水晶	3.7 - 4.7	シリケート
方解石	3.55	
カンラン石	3.3	
輝石	4.0	
マグネシア	2.56	金属
金	1.42	
銀	1.92	
白金	9.8	
鉛	1.11	
ビスマス	13.4	

Table 2 Published χ_{DIA} values of popular materials [Guputa,R., “Landort Bornstein” II 445, 1983].

2) $\Delta\chi$ 測定: 微小重力を用いた $\Delta\chi$ の測定感度は、使用可能な μG 時間の増加と共に向上してきた。¹³⁾ 即ち、既存の測定法におけるネジレ復元トルクのような限界は、地上実験の結果からは見だせない。地上での μG 時間の上限は 10 秒程度であり、これでは mm サイズの結晶での感度は 10^{-10} emu/g レベルを超えることができない。これに対し「きぼう」で観測可能な周期 τ は、(試料が均一磁場空間内に滞在できる時間を考慮して) 1000 秒程度が期待されるので、 $\Delta\chi$ の感度は 10^{-13} emu/g レベルが達成できる。¹⁰⁾ ただし $B_0 < 0.5\text{ T}$ とする。この感度により、現行感度では検出できない微弱な $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ の集積が進むと期待される (5. 参照)。

$\Delta\chi$ の感度は、(1) 式に従って、 μG 持時間の増加とともに順次向上してきた。現時点でその性能は、地上の μG 施設の規格で望みえる上限に達している。宇宙での長時間の良質な μG 環境を導入することで、地上で得た上限をさらに向上させることが可能である。その結果は、5. で述べたように、反磁性の発生機構の解明に直接寄与する。同時に得られたデータは、(2. で記したように) 粒子磁場整列を用いた機能性材料の開発を進展させるため基盤となる。

微小試料の磁化測定の性能を向上させる試みは、磁気科学の諸分野を通じて必ずしも進展していない。 χ 測定としては、パルス強磁場を用いて得た 10^{-11} emu /試料が、現行の最高感度である。しかしこの方法は大規模な磁場発生装置を前提としており、手順が効率的であるべき磁化測定には適さない。

今後、磁化測定に関して他の測定原理が提案される可能性もあるが、感度を無制限に向上させる方法としては、「別稿」(1) (2) 式のように、磁気項と慣性項のみの方程式の運動を計測するのが最もシンプルである。また上記のように感度向上を阻む深刻な要素も、地上実験では見出されていない。将来、さらに高い精度や感度が必要となった場合にも、(1) (2) 式は性能向上の出発点になる可能性が高い。

7. まとめ

1. 静磁場以外の寄与が無視できる μG 空間では、永久磁石レベルの低い磁場強度で、一般の反磁性固体に並進および回転運動が誘導される。それらの運動は磁気体積力に由来するため、同一磁場条件では、物体の質量に依存しない。

2. 上記の運動から単一微小試料の χ 値および $\Delta\chi$ 値を検出することができる。この方法では、試料ホルダーおよび質量計測を必要としないため、運動が観測可能であれば、無制限に小さな試料の測定が可能である。
3. 宇宙環境において上記の磁気運動を長時間にわたって観測することで、 χ_{DIA} 値の精度および $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ の感度が格段に向上する。
4. χ_{DIA} および $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ 値は物質中の個々の原子・分子の半径に起因する。従って単一微小粒子の測定値から、微小領域における構造の特異性に関する情報を得ることができる。

参考文献

- 1) Various papers that appear in “Magneto-science”(eds. M. Yamaguchi, M. Tanimoto, and K. Ozeki, Kodansha-Springer, Tokyo, 2006).
- 2) C. Uyeda, K. Tanaka, and R. Takashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L1226-L1228.
- 3) Uyeda C, T Takeuchi, A Yamagishi and M Date (1991). *J Phys Soc Jpn.*, 60, 3234-3237.
- 4) C. Uyeda K. Hisayoshi, and S. Kanou: *Jpn. Phys. Soc. Jpn.* 79, 064709 (2010).
- 5) Langevin P and P Curie, (1910) *CP Acad Sci Paris* 151, 331-368, 1910.
- 6) Maret G. and K Dransfield, (1985) *Topics Appl Phys* 57, 144-204.
- 7) C. Uyeda R. Takashima, and K. Hiraoka: *Jpn. J. Appl. Phys. Soc. Jpn.* 45, 1371 (2005).
- 8) C. Uyeda, M. Mamiya, R. Takashima, T. Abe, H. Nagai, and T. Okutani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L124.
- 9) C. Uyeda: *Phys. Chem. Miner.* **20** (1993) 77.
- 10) (1) 式によると回転振動で検出される $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ 値は、振動周期が試料の回転半径に比例して減少することが、振動周期の式から予想される。目標とする感度下限の $\Delta\chi_{\text{DIA}} = 5 \times 10^{-10}\text{ emu/g}$ を検出する場合、 $\phi 50\text{ }\mu\text{m}$ の試料の周期は約 0.6 秒と計算され、室内型 μG 装置でも 1 周期分の振動が観測できる。しかし前述のように $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ に関しては、結晶のサイズ減少に伴うバルク結晶値からの逸脱が見られる場合がある。このため mm サイズの結晶でバルク $\Delta\chi_{\text{DIA}}$ 値の検出を進める必要がある。
- 11) Hisayoshi, K., Kanou, S. and Uyeda, C.: *Phys.: Conf. Ser.*, 156 (2009) 012021.
- 12) 日本地球惑星科学連合 2011 年大会「public session 高校生ポスター発表、『実験室内で使用方法可能な簡易型微小重力実験装置の製作』大阪府立春日丘高等学校 (定)
- 13) 第 22 回、宇宙利用シンポジウム予稿集(2007)「浮遊試料の磁気回転振動を用いた高感度での磁場配向特性の検出」植田千秋 他