

## 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

阪大理 植田千秋

### Magnetic Anisotropy Measurements with High Sensitivity using Rotational Oscillation of a Sample Floated in Microgravity or in a Horseshoe Magnet

Chiaki Uyeda

Institute of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka Japan 560-0043, E-mail: uyeda@ess.sci.osaka-u.ac.jp

Abstract: Magnetic alignment appears in important devices such as a compass, an electric generator or a memory disc; at present, only effects of spontaneous magnetic moments are used. Here we report that alignment occur for ordinary solid what do not contain spontaneous moment; alignment occurred by anisotropy of magnetic susceptibility  $\Delta\chi$ . Rotational oscillation of a magnetically stable axis with respect to static field was observed for biotite, calcite, forsterite, graphite, muscovite, talc and urea at a low field of 0.11 T produced by a horseshoe magnet.  $\Delta\chi$  above  $4 \times 10^{-8}$  emu/g are obtained from the period of oscillation  $\tau = 2\pi(I/M\Delta\chi)^{-1/2} B^{-1}$ ; this was realized because restoration torque of the fiber that suspended the crystal was negligible[reference 9]. Sensitivity for measuring  $\Delta\chi$  can be improved drastically by realizing the oscillation in microgravity, where the fiber itself is deleted; oscillations were achieved for KDP, gypsum, Rochelle salt and urea at  $B=1.3T$  [reference 7]. Higher sensitivity is necessary to obtain small  $\Delta\chi$  values; this can be done by increasing  $\tau$  according to the above equation, and is realized by a parabolic flight or in an orbital laboratory [reference 10]. Characteristics of spontaneous moment have long been conceived to the public by rotational oscillation of a compass caused by terrestrial field, which led to invention of the above mentioned devices. In a same sense, rotational motions of ordinary crystals reported here may induce new types of applications in various fields that are not related to magnetism at present. Magnetically active property may be recognized for almost all the solid materials when sensitivity of  $\Delta\chi$  reach the level of  $10^{-11}$  emu/g in an parabolic flight.

*Key words*; Diamagnetic Anisotropy, Magnetic Oscillation, Microgravity, Graphite, Gypsum, Calcite, Urea, Talc, Forsterite, Magnetic alignment, Parabolic flight,

#### 1. 研究の概要

大多数の固体は電子スピンなどによる自発磁化を有さず、その磁氣的効果が検討されることはあまりなかった。しかし一般に固体は、常磁性および反磁性磁化率の異方性  $\Delta\chi$  に起因して磁場配向(整列)する可能性をもつ。その配向過程はランジュバン&キュリーによって 20 世紀初頭に解析されたが、当時の磁場強度では整列度が  $10^{-6}$  のレベルに留まっていた。

1980 年代になって有機物の微粒子に関して、ほぼ完全な磁場配向が 10T 以上の強い磁場で報告されるようになった。<sup>1)</sup> 一方で粘土・ウンモ鉱物など種々のセラミック粒子の磁場配向が当グループにより観測され、磁場配向が温度 T, 単位質量当の異方性  $\Delta\chi$  および粒子の質量 M のみに依存することが初めて示された。<sup>2)</sup> 近年、この磁場配向特性を利用して機能性材料を創生する試みが、人工骨、光触媒あるいはカーボンナノチューブ凝集体などで進んでいる。<sup>3)</sup> しかし研究は材料として関心が持たれ

る一部の物質に限られ、磁場配向には十万ガウス程度の強磁場を要するとされている。これは反磁性異方性  $\Delta\chi_{DIA}$  が一般に微弱なため文献値が少なく、固体全般にわたって異方性についての認識が得られていないためである。

当グループでは磁場配向実験と平行して、単結晶を用いた  $\Delta\chi_{DIA}$  測定を進め、得られた  $\Delta\chi_{DIA}$  値に基づきその発生機構を考察した。その結果、個々の化学軌道に一定の  $\Delta\chi_{DIA}$  を仮定することで、その物質の  $\Delta\chi_{DIA}$  測定値が矛盾なく説明された。<sup>4)</sup> 言うまでもなくほぼ全ての固体は化学結合で構成されており、従ってそれらは有意の  $\Delta\chi_{DIA}$  をもち、磁場配向すると予想される。このモデルの一般性を検証するには、より多数の  $\Delta\chi_{DIA}$  値に基づく評価を進めなければならない。しかし現行の感度限界は  $1 \times 10^{-9}$  emu/g であり、これで未測定  $\Delta\chi_{DIA}$  値を集積するのは困難である。本稿では、平成 16-17 年度の日本宇宙フォーラム地上公募研究の採択を受けて実施した、浮遊試料の回転振動による高感度  $\Delta\chi$  測定法

の開発について報告する。

## 2. 測定原理

既存の  $\Delta\chi$  測定では、水平磁場中に吊した試料に磁気異方性トルクを発生させ、これと試料を吊るファイバーのネジレ復元トルクとをバランスさせる。当グループでは極細のファイバーを用いることで、復元トルクが無視できる条件を実現した。この時、磁氣的安定軸は磁場に対し調和振動し、周期  $\tau$  は下式に従った。

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

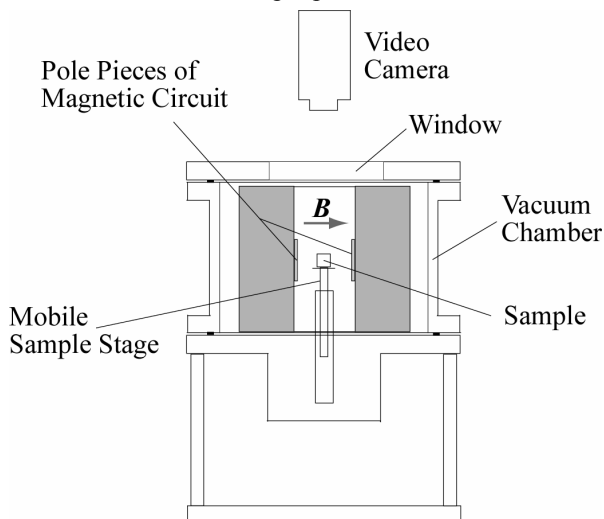
ただし結晶の慣性モーメントを  $I$ 、質量を  $m$  で表す。すなわち上記の復元トルクに制限されずに  $\Delta\chi$  が検出で、感度が数桁向上した。<sup>5)</sup>

上記の測定原理において感度をさらに向上させるには、ファイバー自体を完全に排除するのが最も直裁である。一辺  $r$ (cm) の立方体の試料に対し達成される感度は下式で表される。

$$\Delta\chi = (2/3)\pi^2(r/B\tau)^2(1+\theta_0^2/4) \quad \text{---(2)}$$

すなわち  $B$ 、 $\tau$  が大きく  $r$  が小さいほど、微弱な  $\Delta\chi$  が検出できる。ただし試料の運動を映像で正確に捉える目的で、振幅角  $\theta_0$  を 45 度とする。また回転軸は立方体の 4 辺に平行で重心を通るものとする。当グループでは先に平成 14 年度の地上公募研究において、微小重力環境での予備実験を実施し、浮遊試料の回転振動を初めて観測した。<sup>6)</sup> この実験ではグラファイト単結晶について、文献値の  $\Delta\chi =$

**Fig.1** Apparatus developed to measure small magnetic anisotropy  $\Delta\chi$  of diamagnetic crystals floated in microgravity. Mobile sample stage was removed from field center just after microgravity was achieved, which was effective to stabilize sample position at field center.<sup>7)</sup>

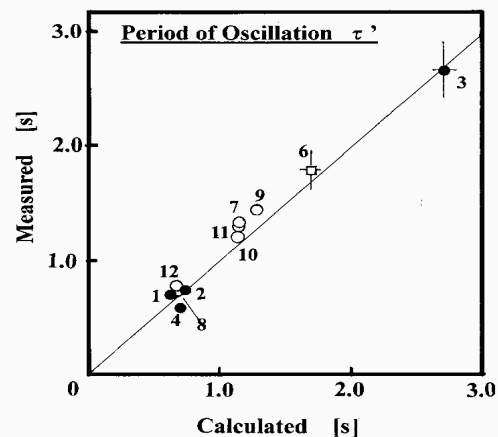


$2 \times 10^{-5} \text{ emu/g}$  の検出に成功している。この予備実験の準備段階において、微小重力中に浮遊させた試料は大きな併進運動をすると予想された。そこで直径 200mm の大きな均一磁場空間をヘルムホルツコイルで発生させ、試料 ( $r \sim 0.5 \text{ cm}$ ) が併進運動したとしても、均一磁場中に滞在するようにした。このため発生できる磁場強度は 0.05 T 以下の低い値に限定されていた。しかし実際の測定では、試料台を微小重力の達成直後に高速で引き抜く事で、併進運動が 0.5 cm 以下に抑えられた。すなわちこれ以後の実験で均一磁場空間を大幅に縮小でき、その分、磁場の増加できることが分かった。(2)式によると  $B$  を 1 T まで増加させれば、感度を  $10^{-12} \text{ emu/g}$  まで向上できる。ただし  $r$  は、CCD カメラで観測できる試料サイズの制限から  $r > 0.1 \text{ cm}$  とする。

## 3. 本研究で得られた結果

**3.1 微小重力実験** 本研究では上記の感度向上の可能性を検証するため、磁場発生部として  $B = 1.3 \text{ T}$  の希土類磁気回路 (Neomax X1443) を導入した。この磁石を用いた装置 (Fig.1 参照) を、日本無重量総合研究所 (MGLAB) および産業技術総研究所・北海道センター (AIST) の落下カプセルに搭載し、微小重力実験を進めた。<sup>7)</sup> (2)式によると回転振動の周期  $\tau$  は  $B$ 、 $\Delta\chi$  および  $I$  に依存する。そこで Fig.2 に示すように、これらのパラメータを変えた時の測定値  $\tau_{\text{meas}}$  を、(2)式による計算値  $\tau_{\text{cal}}$  と比較することで原理の有効性を検証した。 $I$  と  $B$  の依存性は、異なるサイズのグラファイトで検証した [図中 1-4]。一方  $\Delta\chi$  の寄与については、黒ウンモ [6]、魚眼石 [7]、方解石 [8]、生セッコウ [9]、KDP [10]、酒石酸 [11]、尿素 [12] など、 $\Delta\chi$  の異なる様々な反磁性結晶を測定した。 $\tau_{\text{meas}}$  と  $\tau_{\text{cal}}$  は概ねよい一致を示しており、

**Fig.2** Comparison between measured and calculated period of oscillation that is caused by  $\Delta\chi$  of sample floated in microgravity.<sup>7)</sup> Notations of the numbers in the figure is described in Reference 7).



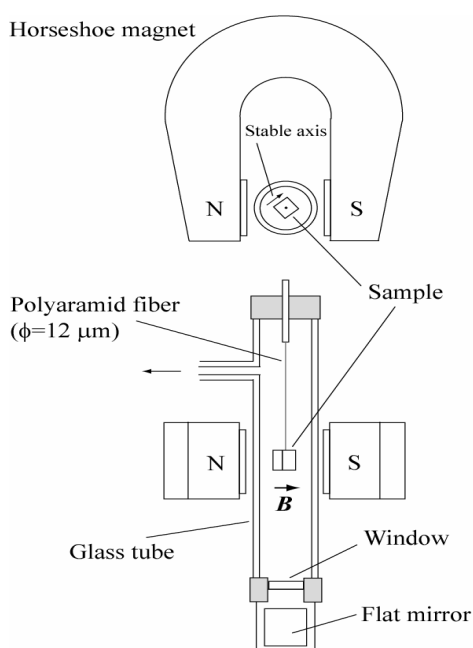
回転振動がほぼ  $\Delta\chi$  の磁氣的トルクだけで駆動している事が確認される。即ち微小重力環境で、 $10^{-5}$ - $10^{-9}$ emu/g の範囲で測定が可能であることが確認された。

今回の測定では文献値： $1 \times 10^{-9}$ emu/g のコランダム  $\tau$  が 1 秒程度だった。(2)式に従うなら MGLAB の微小重力時間と同等の  $\tau = 4.5$  秒の測定が実現すれば  $10^{-10}$  emu/g レベルの  $\Delta\chi$  が検出可能となる。

### 3.2 反磁粒子の磁場配向に必要な最低限の磁場

$\Delta\chi_{DIA}$  の起源に関する前述の考察の結果、無機結晶を構成する主要な化学結合である水素結合、酸素 4 配位結合および 6 配位結合について、結合一本当たりの  $\Delta\chi_{DIA}$  値が推定された。ある物質の異方性が未測定である時、これを構成する結合の方向余弦を求め、これに上記の  $\Delta\chi_{DIA}$  値を代入することで、この物質の反磁性異方性が計算できる。それによると、無機物質の大多数は  $10^{-9}$ emu/g 以上の  $\Delta\chi_{DIA}$  を有することが予想される。<sup>8)</sup> 前述のランジュバン & キュリーの解析に従うと、液体に分散した粒子結晶の磁場配向は粒子の磁気異方性エネルギー  $(1/2)\Delta\chi B^2$  がブラウン運動  $(1/2)k_B T$  を 1 桁回った時にほぼ実現する。これに従うなら半径  $1 \mu\text{m}$  の反磁性結晶の配向はその  $\Delta\chi_{DIA}$  値が  $10^{-8}$  emu/g レベルにある時には、 $B = 1 \text{ T}$  以下でほぼ完了する。この検証を  $\Delta\chi_{DIA}$  既知のコランダム、KDP、生セッコウ、水酸化アルミニウムについて実施し、理論通りの低磁場で配向を観測した。<sup>8)</sup>

Fig.3 A simple and low costing setup composed of a horseshoe-magnet designed to measure  $\Delta\chi$ .<sup>9)</sup> Observed magnetic oscillations are shown in Fig.4



一方、上記の計算によると結晶対称性の高い物質の  $\Delta\chi_{DIA}$  は  $10^{-11}$ emu/g レベルの微弱な値しか有さない。その検出には、4. に述べる宇宙環境での高感度化が不可欠となる。

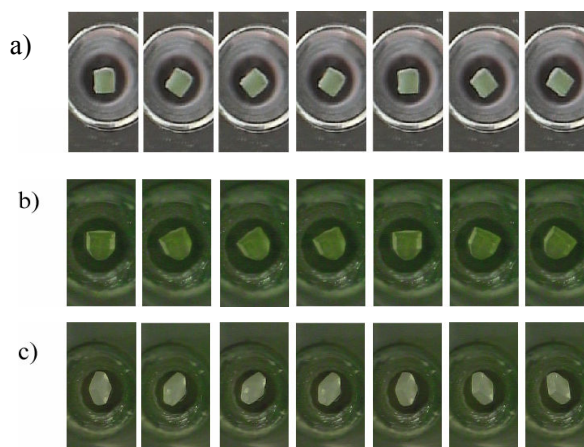
### 3.3 馬蹄形磁石を用いた簡易型 $\Delta\chi$ 測定装置

異方性の起源に関する前述のモデルによると、未測定 of 固体の多くは  $10^{-8}$ emu/g のレベルの値を持つことが予想される。そこで 3.2 のシステムと並行して馬蹄形磁石を用いた簡易型の  $\Delta\chi$  測定装置を地上重力条件下で開発した (Fig. 4 参照)。<sup>9)</sup> 試料の  $\Delta\chi$  が  $10^{-8}$  emu/g を上回っており、さらに磁場中に試料を吊るすためのファイバーとして直径 12 ミクロンのポリアラミド細線を用いた場合、磁場強度が 0.01T の弱磁場であってもファイバーのねじれ復元力は無視でき、浮遊試料と同等の  $\Delta\chi$  測定が実現する。この測定原理を検証する目的で、カンラン石、キ石、白雲母など 8 個の基本的な結晶の測定を実施した。その結果 Fig.4 のような回転振動が観測され、 $10^{-5}$  -  $10^{-8}$ emu/g の広範囲で  $\Delta\chi$  が検出可能であることが確認された。このシステムは通常の永久磁石さえあれば容易に導入可能であり、今後  $\Delta\chi$  を効率的に集積する上で有効である。なお 3.2 の計算によると、未測定 of 物質の多くが  $10^{-8}$ emu/g 以上の  $\Delta\chi$  値を有すると予想される。

### 4. 想定される宇宙実験と課題

前述のように、 $\Delta\chi$  の感度は周期  $\tau$  の長さと共に増大する。従って本研究でめざす感度向上は、無制限に長い  $\tau$  測定が許される宇宙実験において最

Fig. 4 Oscillations of a) talc, b) forsrerite and c) calcite, induced by field of horseshoe magnet (Fig.3) applied in up/down direction. <sup>9)</sup> Images are in order of time from left to right. Time interval between images are 1.26, 0.30 and 0.16s for a), b) and c), respectively.



大限に達成される。宇宙での実験者の時間的負担などを考慮して、仮に  $\tau=200$  秒とし、他のパラメータを  $B = 2.0$  T,  $r = 0.1$  cm とすると  $\Delta \chi = 10^{-15}$  emu/g レベルの感度が達成される。

これを達成するため解決すべき課題として、磁場勾配による反磁性試料の併進運動の抑制が挙げられる。3.1 の測定では微小重力持続時間の 4.5sec が経過しないうちに、試料が均一磁場空間の外へ移動する現象が、全落下実験中約半分の割合で発生したため  $\tau \sim 4.5$  sec の測定が実現しなかった。実験で用いた永久磁石の磁場分布を測定すると、磁場中心からの距離とともに強度が僅かに単純減少する（ただし磁場変化は磁場中心における直径 15mm の球内で 0.1%以下）。このため試料は中心から外方向へ磁場勾配力を受ける。試料が実際に受けた磁場勾配力は、画像解析から得た加速度運動から推定されるが、その大きさは、磁場分布および試料の磁化率から計算される勾配力と矛盾しない。勾配力とは別に試料台の高速移動による力積のため、試料が初速度を得る事例も観測された。

磁場勾配の問題は、現行より均一な磁場分布を持つ磁石を開発製作することで、改善される見通しが高い。一方、試料台の移動による力積に関しては、静電浮遊システムによる試料位置の安定化が有力な手段として期待される。上記2項目の開発を、平成18-21年度・JSF 公募研究[次期宇宙利用区分]の採択課題として進める予定である。これにより浮遊試料を、限定された狭い実験空間内に長時間滞在させる手法の確立をめざす。

## 5. まとめと展望

1) 現存する膨大な種類の物質について、反磁性異方性  $\Delta \chi_{\text{DIA}}$  はほとんど未測定であり、その測定値の集積が急務である。その大多数は  $10^{-8}$ - $10^{-11}$  emu/g の範囲の値を持つことが 3.2 の考察から予想される。<sup>8)</sup> 本研究では、 $\Delta \chi$  の感度向上を微小重力環境で進める一方、<sup>7)</sup> 簡便な測定システムによりデータを効率的に集積する見通しを得た。<sup>9)</sup> 今後は2つの測定法を併用することにより、無機物質における反磁性異方性の全体像が明確となる。

2) Fig. 4 に見られるような磁場に対する固体の回転振動は、自発磁化のない物質については過去に報告例がない。<sup>7,9,10)</sup> 今後、微小重力環境では、全ての固体について同様の現象が観測されるようになると思われる。永久磁石の性質は、コンパスが地磁気の方に回転整列するという直感的な現象によって、難解な磁性物理とは無関係に、一般社会に受け入れられてきた。これが羅針盤、発電機、発動機から記憶素子にいたる数々のデバイスを発明する端緒となった。今回観測された回転振動は、固体

一般もまた同様の特性を有する、という認識を形成する上で有効と考えられる。

3) 反磁性粒子の磁場配向を実用化する試みは、 $\Delta \chi$  が不明のため、強磁場で整列の有無のみを調べる研究が主流を占めており、対象となる物質も限られていた。<sup>3)</sup> 今回確立した測定法により必要最低限の磁場強度を評価した上で配向を設計することが可能となる。その配向は大多数の物質について超伝導磁石を要しない 1 T 程度の低磁場で達成される。<sup>8)</sup>

4) 宇宙実験で高感度の  $\Delta \chi$  検出が実現すれば、これまで磁場配向しないとされてきた材料の  $\Delta \chi$  測定が、宇宙環境で進められる可能性が大きい。宇宙実験で得られる磁気異方性の測定感度は、これまで達成されたことのない一種の未知領域であり、従来検討されなかった物性実験の分野を開拓する端緒にもなると期待される。

謝辞 本研究は平成 16-17 年度の日本宇宙フォーラム地上公募研究の採択を受けて進められた。

## References

- 1) for example, Maret.G. & Dransfeld.K.: Topics Appl. Phys. **57** 143, (1985);
- 2) Uyeda C et al: Diamagnetic Anisotropy of Clay Minerals, **60**, 3234, (1991)
- 3) various papers appearing in "Magneto-Science", Yamaguchi et al. eds, Kodansha-Springer (2006); Sazaki et al., *J. Cryst. Growth* **173** 231 (1997); [http://www.cir.tohoku.ac.jp/sazaki-p/Web\\_pages/Magnetic\\_field\\_effects.html](http://www.cir.tohoku.ac.jp/sazaki-p/Web_pages/Magnetic_field_effects.html) Kaneko Y et al: Adv. Mater. **17**, 160 (2005); [http://www.aist.go.jp/aist/aistinfo/aist\\_today/vol05\\_04/vol05\\_04\\_topics/vol05\\_04\\_topics.html](http://www.aist.go.jp/aist/aistinfo/aist_today/vol05_04/vol05_04_topics/vol05_04_topics.html); [http://medes.m.u-tokyo.ac.jp/research/biological\\_effect\\_j.html](http://medes.m.u-tokyo.ac.jp/research/biological_effect_j.html); <http://www.jsps.go.jp/j-rftf/projectpdf/i/99i00804.pdf>
- 4) Uyeda C: Diamagnetic Anisotropy of Oxide Minerals, Phys. Chem. Minerals, **20**, 77, (1993).
- 5) Uyeda C., Jpn. J. Appl.Phys. **32**, L268, (1993).
- 6) Uyeda C et al.: Stabilization of the Position of a Solid Body isolated in Micro-Gravity Jpn.J.Appl.Phys., **42**, L1236 (2003).
- 7) Uyeda C,et al: Diamagnetic anisotropy detected by a magnetic oscillation in a drop capsule without suspending crystals with fiber, Jpn. J. Appl. Phys. **45** L124 (2006)
- 8) Uyeda C et al.: Magneto-rotation of Nonmagnetic Micro-crystals Caused by Diamagnetic Anisotropy, Appl. Phys. Lett. **86** 094103-1-3 (2005).
- 9) Uyeda C et al.:Magnetic anisotropy of ordinary crystals without spontaneous magnetic moments detected by rotational oscillations in a reduced field produced by a horseshoe magnet, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 1397 (2006).
- 10) Uyeda C : Space Utiliz. Res. **22**,118 (2006); [http://surc.isas.jaxa.jp/SpaceUtilizRes/SUR22\\_Proceedings/040Ueda.pdf](http://surc.isas.jaxa.jp/SpaceUtilizRes/SUR22_Proceedings/040Ueda.pdf)