

界面科学における磁場応答現象

信州大学理学部 尾関寿美男

0. 緒言

磁場は空間的、時間的に均一な場から不均一、変動する場まで多岐にわたる。たとえ均一磁場が系に加えられたとしても、実験系は各種磁場の重ね合されたものとなる。磁場は量子力学的・熱力学的効果、配向効果や物質移動による濃度効果・速度論的效果などを及ぼすから、系の磁場応答は極めて複雑な過程の結果として現われる。したがって、単純な磁場応答から、多種多様な成分を含み、多くの化学・物理過程からなる複雑な系の磁場応答メカニズムを推定することは困難である。われわれはできる限り単純で基本的な過程を含む不均一系を用いて、その磁場応答のメカニズムを追及してきた。一つは、気/固および液/固界面での分子およびイオン吸着、もう一つは、超分子系の構造と機能の磁場制御である。

I 磁気吸着

I-1. 気相吸着

磁場による吸着量の変化は圧力変化として検出した。石英セルに入れた吸着媒（粉末固体）を真空加熱処理した後吸着質（気体や蒸気）を導入し、圧力が一定（ p ）になったことを確かめ、静磁場を印加した。Fig.1 に示すように、圧力が（ $p + \Delta p$ ）に変化し、数分で一定あるいは最大変化値（ $p + \Delta p_m$ ）に達した。磁場によって圧力が減少（ $\Delta p < 0$ ）する磁気吸着は物理吸着（多分子層吸着、毛管凝縮およびマイクロポアーフiling）と化学吸着で、磁気脱着（ $\Delta p > 0$ ）は物理吸着で観測される。物理吸着の磁場応答は磁場印加後ただちに可逆的に、化学吸着のそれはゆっくりと不可逆的に起こった。

吸着平衡系の磁場応答を支配する要因は分子自体の磁性や固体のバルク磁性ではなく、分子/固体および分子/分子（表面上）相互作用であった。温度 TK で吸着平衡にある気体/固体系（ $p : H = 0$ での平衡圧）に磁場 H をかけたときの磁気吸着に伴う圧力変化が Δp 、磁場 H のもとで1モルの分子が吸着するときの磁化の変化を ΔM

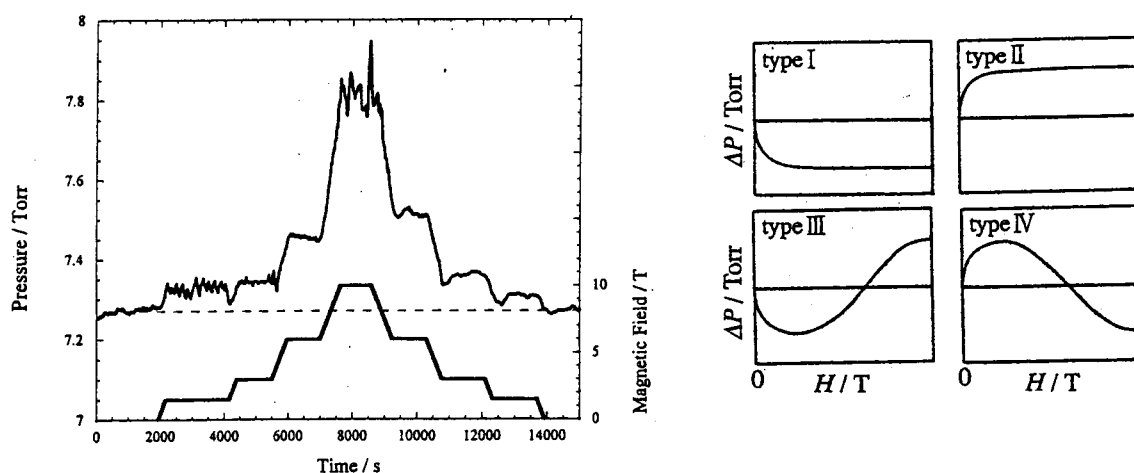


Fig.1 An example for magnetic field effect on O_2 adsorption on activated carbon fiber at 77 K.

Fig.2 Magnetic field dependence of magnetoadsorption.

とすると、 $p \gg \Delta p$ である実験条件下では、 Δp は

$$\Delta p / p = - \Delta M H / RT \quad (1)$$

と近似される。これによれば、 H と T とが一定のもとで Δp は p に比例し、反磁性の水のカーボンブラックや活性炭素繊維への磁気吸・脱着で確かめられた。また、(1)式は ΔM の正負および H 依存性によっていろいろな磁場強度依存性を示唆する。すなわち、吸着によって系の磁化が減少するとき、 $\Delta p > 0$ (磁気脱着；吸着量の減少)、吸着相が気相よりもより常磁性的であるならば、 $\Delta p < 0$ (磁気吸着) でありうる。これまでに得られた吸着量の磁場強度依存性は4種類(タイプI~IV)に便宜的に分けられる (Fig.2)。

活性炭素繊維に吸着した酸素 (77K、2Torr) は二次元気体 (常磁性)/クラスター (ランダム磁性) 混合系であるとの報告があり、大部分の吸着酸素は非磁性である。また、ゼオライト 5A に吸着した酸素 (77K、100Torr) は酸素ダイマー (直線状 O_2) を形成し反磁性となるので、(1)式によると磁気吸着には至らない。実際には両系とも磁気吸着する。また、強磁場側では脱着し、磁場強度によって吸着系 (の一部) の磁化が大きく変化していることが想定される。

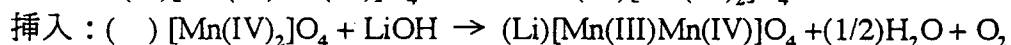
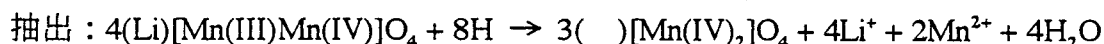
磁化以外の要因として、固体表面上および細孔中の吸着ドメインの配向がある。ベンゼン分子あるいは水素結合の一次元鎖や二次元ネットワークの磁気異方性に基づく吸着配向の協同的变化などである。

固体の吸着場内の勾配磁場は磁性分子に力を及ぼす。強磁性体であるマグネタイト (Fe_3O_4) に外部静磁場を印加すると、常磁性酸素は 77K で期待通り脱着した。また、勾配磁場をつくる能力がないゼオライト 5A に酸化物超伝導体 ($YBa_2Cu_3O_x$) を混合すると、77K で酸素は脱着し、3T 付近で最大の変化が得られた。おそらく、完全反磁性によって酸化物超伝導体からはじき出された磁束がゼオライトのマイクロポアに磁場勾配を形成したためと推察される。 $YBa_2Cu_3O_x$ 粒子の周りの勾配磁場が吸着酸素分子に及ぼす力がゼオライト細孔の吸着ポテンシャルによる力を上回るときに脱着するが、簡単な見積もりによると、細孔の直径が 0.56 nm 程度のとき細孔入り口でその条件が満たされる。この値はゼオライト 5A の実効細孔径 0.5 nm と矛盾しない。

酸化物半導体での光分子吸・脱着への磁場の影響は電子の励起、移動、スピン相互作用などを通して起こりうる。水/ TiO_2 系での光吸着は無磁場では起こらないが、磁場下で紫外線照射すると磁場強度に依存して大きな可逆的磁気脱着がみられた。酸素の ZnO や TiO_2 への磁気吸着は光照射によって不可逆的に促進された。また、マイクロ波照射下で磁場を印加した場合に同様の磁気化学吸着が観測された。水/ SiO_2 系に 1mW のマイクロ波 (9.1GHz) を照射して、磁場を掃引すると SiO_2 の常磁性共鳴領域で水が吸着した。

I-2. 液相吸着

スピネル型リチウムマンガン酸化物 $LiMn_2O_4$ による Li^+ 抽出/挿入反応はトポタクトニックにイオン交換および酸化還元反応によって起こる。



Li^+ 挿入反応の際のマンガンの不均化に伴う磁化の変化や電子移動に磁場が影響すれば、 Li^+ 挿入量が増加すると期待される。

Li^+ 挿入量は 10T で 29.3 から 30.5 mg/g に増加した。サイクリックボルタモグラムの電流ピークは、挿入量増加に対応して、磁場によって増大した (Fig.3)。これ

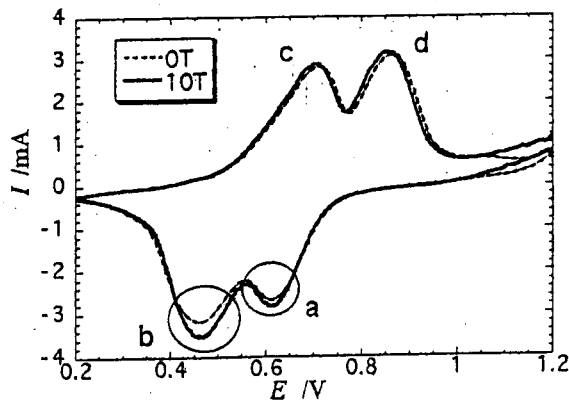


Fig. 3 Magnetic field effect on Cyclic voltammograms.

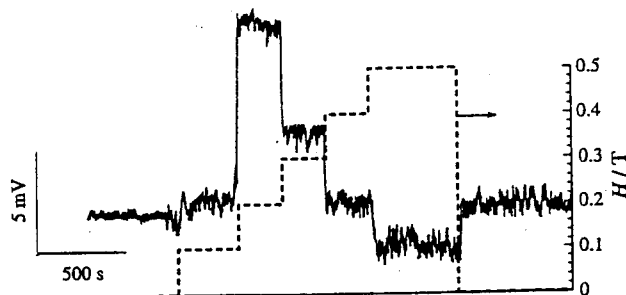


Fig. 4 Magnetic field effect on membrane potential.

は固体内の界面近傍での Li^+ 濃度の増大によると推定されたが、どのプロセスによってもたらされたかは不明である。

II. 超分子系の構造および機能の磁場制御

磁場は反磁性物質でさえ並べることが可能であるから、原理的にほとんどすべての物質を組織化できる。この能力は磁場の大きな魅力である。脂質膜は磁気異方性分子からなる協同的組織である。膜の電気化学や輸送現象といった機能は構造に規制される。また、ゲルの性質はゲルのネットワーク構造に依存する。分子集合体の配列や構造を磁場によって制御しその機能を引き出す、あるいはゲル化過程のラジカル種や高分子鎖を磁場によって制御し、ネットワーク化して物性の異方性を誘導・強化できる可能性について検討した。

II-1. 脂質膜構造と機能の磁場制御

A. 2分子膜（黒膜）

脂質分子の磁気異方性を $\Delta\chi$ とし、協同的に磁場に応答するドメインに含まれる分子数を N とすると、このドメインが磁場 H の中でもつ磁気エネルギー $[(1/2)H^2\Delta\chi N]$ は N が 1×10^8 で熱エネルギーと同程度となり、このようなドメインは磁場によって配向可能である。

ジパルミトイルホスファチジルコリン (DPPC) 脂質二分子膜の膜電位及び膜抵抗は磁場に鋭敏に応答して、その変化は 0.15T 付近で極大になる (Fig.4)。ローレンツ力が働かないように磁場は膜に対して垂直に印加したので、膜が磁場に応答して構造を変化させたと考えられる。膜電位から膜の実効固定電荷密度 ΦX を見積もると、膜電位の絶対値の変化とほぼ逆の変化をする。磁場強度の増加とともに脂質分子軸が磁場に対して垂直に配向することによる膜密度の増加と、それに伴う水/炭化水素鎖界面の不安定化による膜密度の減少がその原因と推定される。12T を超える強磁場では、膜の波打ちによると思われる膜電位の大きな変化が観測された (Fig.5)。

これらの磁場応答が膜分子の協同的な配向変化によって起こるとすると、膜に磁気異方性分子をプランテーションして膜電位を磁場制御できる。コレステロールは分子配向を促し、膜電位を低磁場から変化させる。磁場下でオリゴペプチドであるアラメシチンを水相に添加すると、膜によるアラメシチン分子の認識によって膜電位が大きく変化した。これは、ある種の磁場による感受性の増大 (磁場増感) と考えられる。

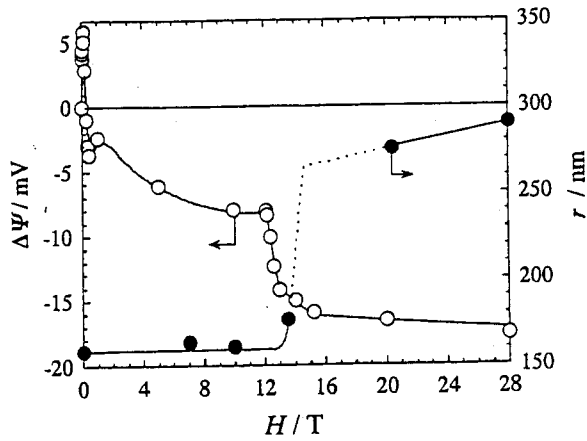


Fig. 5 Variations of the DPPC liposome radius (●) and membrane potential (○) of a DPPC black membrane.

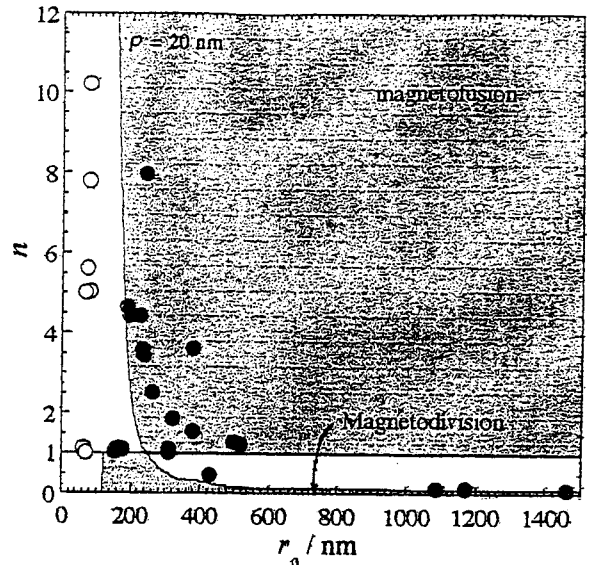


Fig. 6 Comparison between experimental and theoretical association number (n)

く変化した。これは、ある種の磁場による感受性の増大（磁場増感）と考えられる。同様の例は、シストランス光異性化反応を利用したアゾ色素を含む脂質二分子膜での光磁場応答にもみられた。

B. リポソーム

脂質膜の中空球であるリポソームは強磁場で変形して楕円になるといわれている。この膜の変形はさらに進んでリポソームの磁場融合や磁場分裂を引き起こすことがわかった。Fig.5にはDPPCリポソームが磁場強度12T以上で急激に成長する（融合する）様子を示した。この成長は膜電位の大きな変化とよく対応している。

磁場中での膜の状態は膜の磁気エネルギーと膜変形に伴う弾性エネルギーとのバランスによって決定される。 n 個のリポソームが融合して半径が r_0 から r になる条件を示すと、Fig.6のようになる。 $n > 1$ のとき融合、 $n < 1$ のとき分裂、 $n = 1$ のときリポソームは磁場に対して安定である。Fig.6には10Tの磁場を318KでDPPCリポソームに印加したときの粒径の変化もプロットした。膜の曲率半径20nmの膜に対する安定領域（陰をつけた部分）に多くの実験点が含まれた。この特徴は同じ r_0 に対して、融合も分裂も起こりうることである。磁気異方性の大きなアントラセンやピレンは低磁場からリポソームの粒径変化をもたらした。

II-2. 界面活性剤/シリケート系の構造と機能の磁場制御

メソポーラスシリカは均一細孔をもち、吸着、触媒、物性研究の分野で注目を集めている。この物質群は、界面活性剤が形成するメソフェーズをテンプレートとした有機分子/無機イオンハイブリッドを経由して合成される。界面活性剤の棒状ミセルがシリケートイオンを挟んで平行に並んだヘキサゴナル構造体から界面活性剤を除去すると、シリカ壁からなるハニカム状に配列した均一な細孔（2~5nm）が得られる。棒状ミセルはその中心軸が磁場方向に一致するとき最も安定になるから、磁場印加によって無機構造体も付随して配向することになる。細孔の伸びる方向への成長を選択的に促進すれば、細孔径の均一度と細孔長を増すことができる。

A. ハイブリッドとメソポーラスシリカの磁場制御

磁場中での界面活性剤の配向は可逆的であるので、磁場を除去すればその配向は失われる。したがって、磁場中での配向の記憶を固定するために、ゾルーゲル法を利用

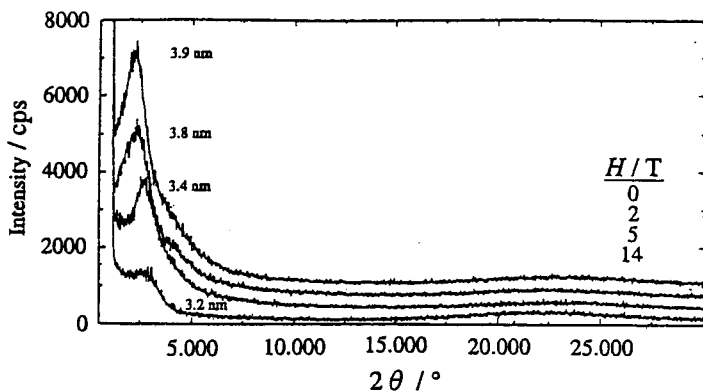


Fig. 7 XRD patterns of hybrids prepared from acidic mixtures, TEOS:H₂O:HCl:EtOH:CTAB=1:20:0.3:0.3, under steady magnetic fields at 298K. The hexagonal structure in the bottom phase of a two phase system was depressed with increasing magnetic field.

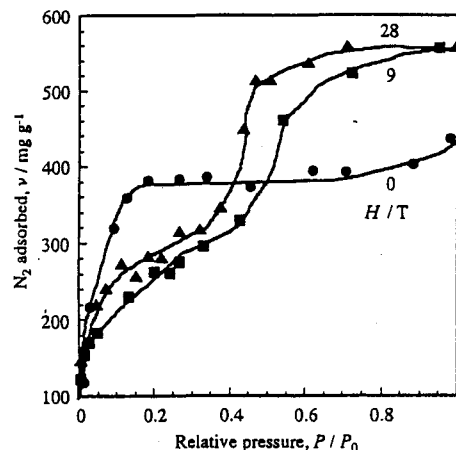


Fig. 8 Magnetic field effects on N₂ adsorption isotherms for mesoporous silicas at 77 K.

した。テトラエトキシオルトシラン (TEOS) のエタノール (EtOH) 溶液と臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) の HCl あるいは NH₃ 水溶液とを所定のモル比で混合すると、これらの系は 1 相系 (アモルファス (A)、ヘキサゴナル (H)、ラメラ (L)) あるいは 2 相系 (L (下相) と H (上相)) を形成した。このゾル溶液を均一磁場領域に置き、303K でゲル化を待って凍結乾燥した。得られたハイブリッドをろ紙に移し、823K で空气中で 5 時間処理しメソ孔体とした。

磁場印加によってハイブリッドの構造 (面間隔)、XRD 強度、H と L との共存比率、組成 (CTA/SiO₂) が変化した。Fig. 7 は組成が TEOS : H₂O : HCl : EtOH : CTAB = 1 : 20 : 0.3 : 0.9 : 0.3 のゾルに 14T までの磁場を印加して合成したハイブリッドの XRD パターンの例を示した。磁場によって 1 相系では H および L 構造はともに成長するが、H 構造の成長は顕著ではない。2 相系では下相の H 構造は 1 相系と同様に成長するが、上相の L 構造は抑制された。また、いずれの構造の面間隔も磁場によって広がった。

メソポーラスシリカの細孔構造は、77K での窒素吸着等温線 (Fig. 8) に見られるように、磁場下での合成によって著しく変化した。H 構造物質の細孔径は、1 相系では面間隔と同様に磁場強度の増大とともに小さくなり、細孔容量は大きくなった。2 相系でも磁場の増大とともに細孔径は小さくなるが、細孔容積は、1 相系とは逆に、磁場の増大によって急激に減少した。

B. 液液相分離の磁場誘起

上に示したように、1 相系と 2 相系への磁場効果は全く異なる。液液 2 相分離系では磁場によって上層の L 構造の CTA イオンは減少し、下層の H 構造のそれは増加していることがわかった。ポリ-L-グルタミン酸ナトリウム (α -ヘリックス) を含む場合にはゼロ磁場では 1 相であるが、14T の磁場の印加によって 2 相分離した。棒状高分子は配向性相互作用によって液々 2 相分離することが知られているから、この系でも磁場によって協同的配向が促進されたものと思われる。

II-3. 有機ゲルの体積相転移の磁場制御

N-イソプロピルアクリルアミドゲルを磁場中で調製すると、その体積相転移温度はほとんど変化しないものの、膨潤率はゼロ磁場での 0.41 から磁場に垂直な方向では 0.22 に、平行な方向では 0.32 に大きく変化した (Fig. 9)。ゲルは基本的に等方的と

考えられるから、磁場によってはじめて異方性を導入できた。重合過程で高分子配向が大きなドメイン形成を促進し、協同的な体積相転移に導いたものと思われる。

III 展望

磁気吸・脱着現象は各吸着系に特有な問題を含み、そのメカニズムを理解するには至っていないが、反磁性有機分子や物理吸着分子の磁気吸・脱着は現象論的には明らかである。吸着量変化は極めて小さいものの、比較的弱い磁場によって界面での吸着や反応（触媒）を制御する可能性が示された。磁気吸・脱着は固体と分子との組み合わせや磁場強度の選択によって、原理的には混合気体（例えば、空気）からの選択的濃縮・分離、閉じ込め、輸送が可能である。また、混合原子価酸化物による Li^+ の磁気挿入の例は、磁場によるイオン選択吸着、 Li^+ の同位体分離の可能性を示唆している。

脂質二分子膜の例では、磁場効果としては異例の大きな変化が見い出された。膜に積極的に分子認識部位や電気および光応答部位をプランテーションすれば、磁場増感センサーとしての磁場の利用が可能となる。また、これらの分子素子を分子磁気異方性を利用して磁場によって自己組織化させることができれば、磁場の応用はさらに魅力あるものとなる。リポソームの磁場融合や分裂、ゲルやハイブリッドの磁場による構造や物性の変化は、この素朴な例とも言える。見方を変えれば、目的物が磁場に感応しない場合に、磁場敏感な助剤あるいは複合体形成を介して、新奇な物質や構造を構築する方法論の例でもある。磁場のエネルギー効率は極端に悪いから、弱い磁場で感応しうる磁場敏感系が望ましい。これは、物質合成に限らず、多機能連結系など、複雑な組成と機能を有する物質系を磁場によって遠隔制御できる方法論を提供すると思われる。

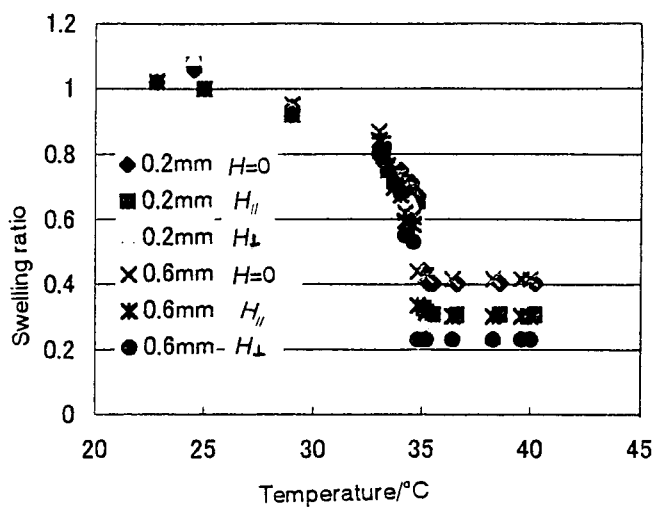


Fig. 9 Magnetic field effects on swelling ratio of NIPA gels.