

強磁場による重力制御環境における ポルフィリンナノロッドの合成

(広島大院・理^{*}, 広島大・理^{**}) ○藤原好恒^{*}, 高木 望^{**}, 谷本能文^{*}

【序】磁束密度が10 Tを超えるような強磁場をもつ超伝導磁石は、空間的に磁場強度の勾配がある部分において強力な磁気力を生み出す。そこでは、化学反応の溶媒として普通に用いる水や有機溶媒などの反磁性物質は、磁石から強力な反発力を受ける。それを重力方向と反対もしくは同じ方向に作用させると、地上においてそれぞれ微小重力もしくは過重力の環境場をつくることができる。これら見かけの重力制御環境場は、地球周回軌道上の宇宙船で得ることができる微小重力場あるいは遠心力で得ることができる過重力場とは異なり、強磁場も併せ持った複合環境場である。微小重力環境場においては、懸濁液の沈殿抑制、物質浮遊、不均一密度分布が引き起こす対流の抑制、反応容器が不要などの効果がある。また、強磁場においては、磁気配向、磁気力による泳動や移動などの効果がある。したがって、たとえば強磁石を使った微小重力環境場では、微小重力による懸濁液中の固体の沈降の抑制が、強磁場によるその磁気配向の程度を増加させる効果をうむ。¹⁾ ところで、磁石の中心では空間的に磁場強度が均一なために磁気力が生じず、重力は通常1 Gがかかる。しかし、そのような均一強磁場でさえ、実は対流を抑制する効果が知られている。²⁾ 当然その効果は磁気配向を向上させる方向に働くものであるが、実は懸濁液の場合は、固体が重力によって沈降する際に近傍で生じる溶媒の局所的な流れが磁気配向を攪乱する原因ともなるため、微小重力によって固体の沈降を抑制することはよりいっそう磁気配向を向上させることに通じる。他方、均一な強磁場には結晶成長速度の抑制効果も知られている。³⁾ 結晶表面近傍における溶質分子の濃度勾配を元にする反磁性磁気力が、溶質分子の結晶表面への接近を妨げることが理由と考えられている。

本研究で取り上げるポルフィリンナノロッドは、酸性水溶液中で図1の構造を持つメタルフリーのポルフィリン分子が、会合反応によって形成するJ会合体といわれている。^{4, 5)} ナノロッド(図2)はその酸性水溶液には溶解しないため、会合反応終末期においては会合に関わらずに単分子として水溶液中に溶解しているポルフィリン分子との会合平衡を維持した懸濁液となる。したがって、この反応系は上に記した強磁場による微小重力環境における効果である、沈降の抑制、磁気配向、対流の抑制、成長速度の抑制の効果が化学平衡に及ぼす影響を研究するの

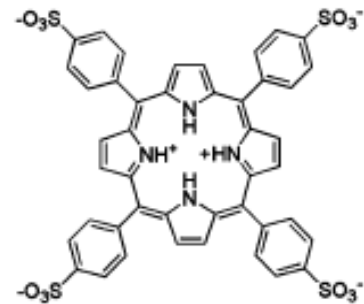


図1 酸性水溶液中のポルフィリンの構造。

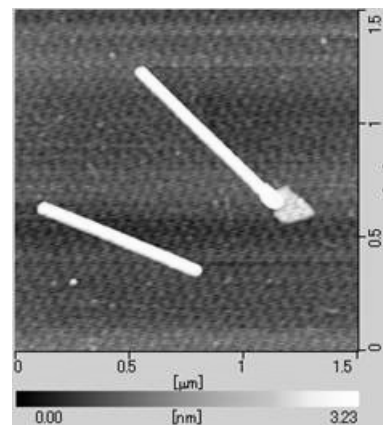


図2 典型的なナノロッドの原子間力顕微鏡像(白色棒状部分)。

に適していると考えられる。ロッドの収量，形状，そして反応初期から平衡状態に達するまでの反応速度の観点から研究を行うことができる。一般の化学反応は反応物質と生成物質がともに反応溶媒に溶解可能な場合が多く，そういった場合は溶液の均一性の点から重力制御環境の影響は起こりにくいと想像される。しかし，生成物質が固体として析出する反応系の場合は，上記の理由により強磁場による重力制御環境の影響が現れ易いことが期待される。本研究では，ポルフィリンナノロッドの生成反応を研究対象として用いることで，強磁場による微小重力環境，反対の過重力環境が不均一系の化学反応に及ぼす影響を調べることを目的とする。尚，ナノロッドは，ナノ構造を構築可能なサイズと形状をしていること，有機分子からできていること，光伝導性があるなどの特徴を持つため，それらはより本研究の重要性を増すものとなる。実際，ロッドの強磁場による基板表面でのナノ秩序化は既に報告済みである。⁶⁾

【実験】磁石は最大磁場強度 8 T 及び 15 T の超伝導磁石（それぞれ，Oxford Instruments 製 SM-1000-11，JASTEC 製 LH15T40）を用いた。8 T は水平磁場，15 T は鉛直磁場を供する。本研究で使用する反応系はメタルフリーのポルフィリン，塩酸，リン酸バッファとすべて反磁性物質であるため，微小重力と過重力環境場は 15 T 磁石の磁場中心からそれぞれ上方と下方へ試料設置位置をずらすことで得た。試料は恒温槽を用いてその温度を制御した。ナノロッドの収量における影響はロッドに帰属される可視吸収スペクトルとその吸光度変化によって，ロッドの形状における影響は原子間力顕微鏡（SII 製 SPI3800N & SPA-400）によって測定した。

【結果】初めに，仮に磁気力が生じていてもそれは重力方向（鉛直）と垂直になる水平磁場を使い，重力に関しては磁場の有無とは関係なしに同一となる条件で実験を行った。実際は 8 T の水平磁場内の中心に試料を置き，水平方向の磁気力の影響も現れないようにした。図 3 はポルフィリン反応溶液の吸収スペクトルの時間変化を表す。ナノロッド特有の吸収帯である 491 と 707.5 nm における吸光度を使って 8 T 水平磁場の影響を調べたところ，磁場内放置時間が 60～100 分ではナノロッドの収量は 10% 程度増加する傾向が見られた。メカニズムは，【序】で述べた磁気配向（本研究のポルフィリンナノロッドは磁場と平行に磁気配向することがわかっている。^{1, 7)}），対流の抑制，成長速度の抑制をもとに検討中である。

- 【文献】1) Y. Fujiwara, N. Shibata, Y. Tanimoto, in: J. Torbet, S. Rivoirard, E. Beaunon (Eds.), *Proceeding of the 2nd International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields*, Grenoble, 13-17 (2006).
 2) G. Sazaki, S. D. Durbin, S. Miyashita, T. Ujihara, K. Nakajima, and M. Motokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L842 (1999).
 3) M. Sueda, A. Katsuki, Y. Fujiwara, and Y. Tanimoto, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **7**, 380 (2006).
 4) O. Ohno, Y. Kaizu, and H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4128 (1993).
 5) A. D. Schwab, D. E. Smith, C. S. Rich, E. R. Young, W. F. Smith, and J. C. de Paula, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11339 (2003).
 6) Y. Fujiwara, N. Shibata, Y. Matsumoto, and Y. Tanimoto, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 2859 (2007).
 7) Y. Kitahama, Y. Kimura, and K. Takazawa, *Langmuir*, **22**, 7600 (2006).

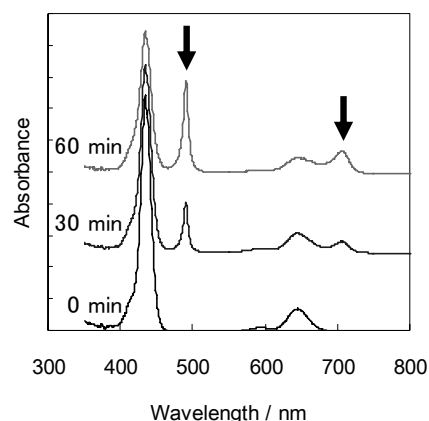


図 3 ポルフィリン反応溶液の吸収スペクトルの時間変化：下から順に 0, 30, 60 分経過時。矢印はナノロッドに帰属される吸収帯 (491nm と 707.5nm) を示す。