反磁性物質の磁化率異方性に関する研究

Study on Magnetic Susceptibility Anisotropy of Diamagnetic Crystals

京都先端科学大工[1], 京大院エネ科[2], ボローニャ大学[3], 京大院農[4], 福井工大[5]:
○木村史子[1,2], 堀井滋[1,2], 土井俊哉[2], Lucia Maini[3], Chiara Cappuccino[3], 和田昌久[4], 木村恒久[4,5]
KUAS[1], Grad. Schl. Energy Sci., KU[2], UNIBO[3], Grad. Schl. Agri., KU[4], FUT[5]
°F. Kimura[1,2], S. Horii[1,2], T. Doi[2], L. Maini[3], C. Cappuccino[3], M. Wada[4], T. Kimura[4,5]
E-mail: kimura.fumiko.@kuas.ac.jp

1. はじめに

磁場による2軸性微結晶の3次元配向試料は3次元的異方性を有するので、複合材料の高性能化、粉末試料からの単結晶X線構造解析等、いろいろな分野への応用が期待される。3次元磁場配向試料の作製には、結晶の磁化率異方性にもとづき、印加する磁場を最適化する事が望まれる。我々は、X 線回折法により、磁化率異方性を決定する手法を常磁性結晶（高温超伝導体）で検討してきた。今回我々は、この手法を反磁性物質であるL-alanineに適用し磁化率異方性比を決定した。また、その値の妥当性を検討するため、分子の異方性にもとづき結晶の磁化率を決定し、実験値と比較したので、報告する。

2. 実験方法

○懸濁液の調製　市販の L-alanine 結晶（和光純薬㈱社製）をそのまま用いた。乳鉢を用いて微結晶を粉砕し、協立化学産業㈱社製ワールドロック XVL14（主成分：変性アクリレート、粘度 12 pa s）に重量比で約 10%になるように懸濁させた。その懸濁液をガラスキャピラリーに詰めて両端を封じて測定用試料とした。
○磁場配向と X 線回折実験　変調回転磁場印加装置（永久磁石1T＋試料回転装置）間にキャリラリーをセットし、90°毎の変調回転を行った。この際低速回転ω_sは 15 rpm に固定し、高速回転ω_f を 22.5 から 60 rpm まで変化させた。また、変調回転磁場印加装置と X 線のコリメータの間に、円盤状のシャッター（0°と 180°に幅 10°の溝がある）を置き、試料の回転と同期させて回転させた。配向完了後 *in-situ*X 線回折実験を行った。
○データ整理　得られた回折像を2DP ソフトウエア(リガク社製)を用いて、方位角βに対する回折強度を得た。方位角プロットのピークを IgorPro ソフトウエアを用いてフィッティングによりピーク半価幅を得た。得られた半価幅からフィッティングにより磁化率異方性を求めた。
○L-alanine の CIF ファイル（No. 278464）と、L-alanine の 1 個のメチル基が水素原子に置き換わった Glycine の分子磁化率異方性 [1] の値を用いて、L-alanine の結晶の体積磁化率を計算した。

3. 結果と考察

L-alanine は直方晶でχ_1、χ_2、χ_3軸（$\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$）は結晶の c、a、b 軸に対応する。変調回転磁場を印加した場合、キャリピラリー方向（回転軸方向）にχ_3軸が配向し、χ_1、χ_2軸はキャピラリーの回転速度で回っている。180°毎に{002}の回折点は観測される。ところで、磁気エネルギーE は式(1)で表される。

$E = C_\theta\theta^2 + C_\phi\phi^2 + C_\psi\psi^2$-------(1)

ここで、θ、ϕ、ψ はχ_2軸、χ_3軸、χ_1軸回りのオイラー角を表している（Fig. 1）。また、C_θ、C_ϕ、C_ψは磁場強度、磁化率異方性、体積、及びω_f/ω_s（回転速度比 r）で表される。エネルギーミニマムからの揺らぎは、ボルツマン分布を用いて次式で表される [2]。

$\langle\psi^2\rangle = 8k_B\pi(1+r)T\mu_0/(B^2(2+\pi-2r+\pi r)V(\chi_2-\chi_3))$　-------(2)
$\langle\theta^2\rangle = 8k_B\pi(1+r)T\mu_0/(B^2(-2+\pi+2r+\pi r)V(\chi_1-\chi_3))$　-------(3)
$\langle\phi^2\rangle = 4k_B\pi(1+r)T\mu_0/(B^2(2+\pi)(-1+r)V(\chi_1-\chi_2))$　-------(4)

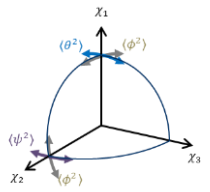

Fig.1 Mean square fluctuations $\langle\psi^2\rangle$, $\langle\theta^2\rangle$, and $\langle\phi^2\rangle$ about the χ_2, χ_1, and χ_3 axes, respectively.[2]

ここで、k_B はボルツマン定数、Tは絶対温度、μ_0は真空の透磁率、Bは磁場強度、V は粒子の体積である。{002}の揺らぎは$\langle\theta^2\rangle$に、{200}の揺らぎは$\langle\psi^2\rangle$に対応するが、{200}の回折の強度が非常に弱いため{120}を用いた。それぞれの回折点のアジムスプロットよりその半価幅を求め、r に対してプロットし、式(2)及び(3)を用いてフィッティングすることにより、磁化率の異方性$(\chi_2-\chi_3)$及び$(\chi_1-\chi_3)$を求めた。これらの値は各々4.04×10^{-7} 及び1.03×10^{-6}となった。ここで得られた異方性$(\chi_2-\chi_3)$及び$(\chi_1-\chi_3)$は結晶の体積に依存しているので、その体積の項を消去するため異方性比を取ると$(\chi_2-\chi_3)/(\chi_1-\chi_3) = 0.392$となった。ところで、グリシンとアラニンは$\alpha$-アミノ酸の側鎖がそれぞれ H と CH_3 である。Dorfman[3]によるとメチル基中の C-H 結合の異方性はほぼないとしてるので、アラニン分子の異方性がほぼグリシン分子 [3] の異方性と同じと考え、直方晶アラニン結晶の磁化率を計算した。計算の際にアラニンの平均磁化率 [4]も用いた。その結果、アラニン結晶の磁化率は、$\chi_1 = -0.954\times10^{-5}$、$\chi_2 = -1.03\times10^{-5}$、$\chi_3 = -1.06\times10^{-5}$となった。これらの値からの異方性比は$(\chi_2-\chi_3)/(\chi_1-\chi_3) = 0.352$となった。この値と実測した磁化率異方性比とはかなり良く一致した。

謝辞　本研究の一部は、科学研究費助成事業(17H03235)の助成によって行われたものである。

References　1) M. A. Lasheen, *Acta Cryst*., (1968), A24, 289.　2) F. Kimura et al., *CrystEngComm*, (2018), 20, 861–872.　3) Ya. G. Dorfman, in Diamagnetism and the Chemical Bond, Edward Arnold LTD. London, U.K., 1961.　4) R. Havemann, Z. Chem., (1964), 4, 121.