

第五章 考察

5-1. 格子間隔制御実験における実験結果とシミュレーション結果の違いについて

5-1-1. 概要

本研究の第三章では、実験とシミュレーションの両面から、三角格子構造の格子作製条件を変化させた際、両者における格子間隔を変化が同じ傾向を示したことから、格子間隔の制御可能であることを示した。しかし、図 3.29 から 3.32 で示した実験結果と MD 法によるシミュレーション結果には、30%程度の差があり、この差は実験上の誤差では説明できない。図 5.1 には、一例として周囲の溶液濃度による構造制御における実験結果、およびシミュレーション結果を示す。ここで、エラーバーは誤差評価に基づく、実験操作によって生じる誤差（±9%程度）である。このグラフから

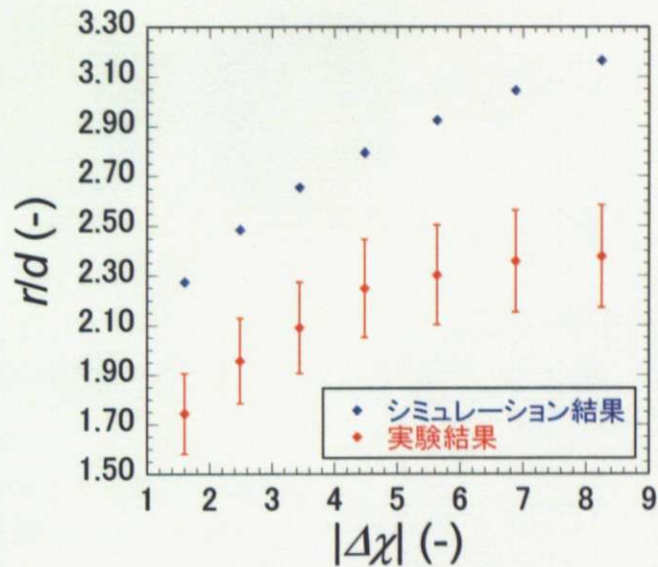


図 5.1 シミュレーション結果と誤差評価結果の比較

わかるように、シミュレーション結果と実験結果の違いは理論的に計算される実験誤差よりも大きく、これだけではこの差を説明することはできない。

一方、この二つのグラフは、これらの結果の違いが力のバランスに関する違い、たとえばシミュレーションにおいて考慮した磁気力が小さすぎる、または誘起磁気双極子間相互作用が大きすぎるといったことに起因していることを示唆している。

そこで、本考察では、第三章で用いたシミュレーションモデルについて再考察を試みた。

5-1-2. 粒子内の誘起磁気双極子の分布

第三章で用いたシミュレーションでは、簡単のため、図 5.2 の(a)に示すように、粒子の誘起磁気双極子モーメントが粒子の重心地点にあるものと仮定して計算を行った。そのため、誘起磁気双極子間相互作用は、式(1.30)に示したように、

$$F = \frac{3\mu_0 m^2}{4\pi r^4} \quad (\text{N}) \quad (5.1)$$

で表わされていた。しかし、実際の粒子が磁化した状態をより正確に再現するためには、図 5.2(b)に示すように、誘起される磁気双極子が粒子全体に分布している場合について計算を行う必要がある。以下では、1937年に発表された H.C.Hamaker による Van-Der-Vaals 力に関する計算¹⁵⁾を参考に、計算を行った。Hamaker は分子間に働く力を粒子の体積について積分することで二つの物体間に働く Van-Der-Vaals 力の計算を行っている。本考察では、これと同様に単位体積当たり平均磁気モーメント $\langle\mu\rangle$ を持つ粒子が N 個あると仮定し、各単位体積同士の

相互作用を粒子全体にわたって積分することで、粒子間に働く相互作用を見積もった。

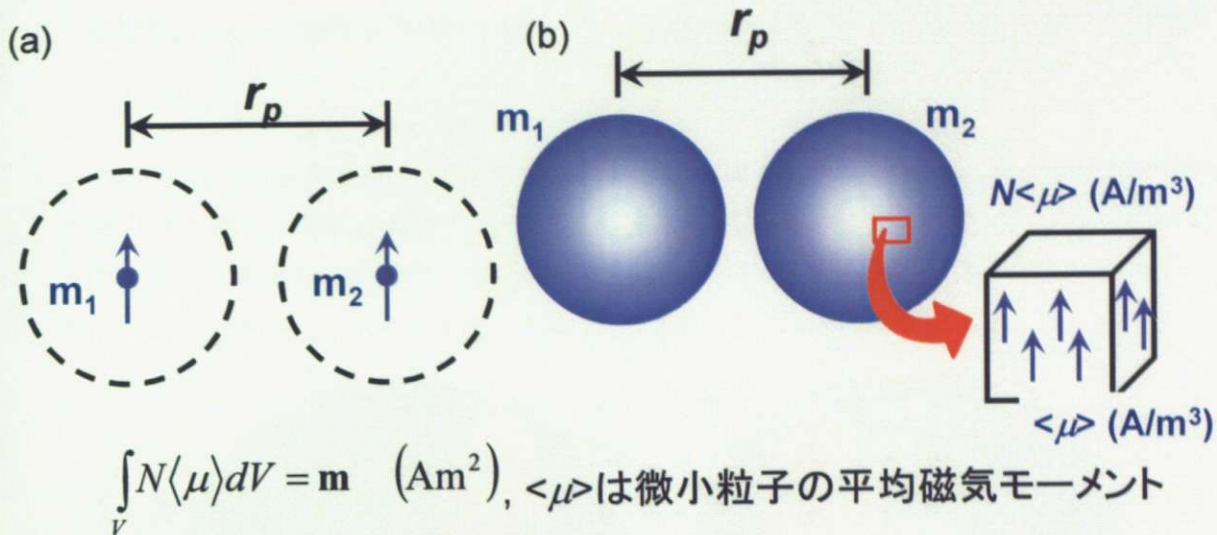


図 5.2 粒子内の誘起磁気双極子の分布

- (a) 磁気モーメントが重心に集中したと仮定した場合
- (b) 誘起磁気双極子が粒子全体に分布している場合

5-1-3. 計算

5-1-3-1. 磁化した粒子による、ある地点に生じるポテンシャルエネルギー

まず、図 5.3 に示すように、単位体積当たり N 個の磁気双極子を含む、半径 R_1 (m) の球 O によってが球の中心から R (m) 離れた点 P に生じるポテンシャルエネルギーを考える。

まず、磁気モーメント \mathbf{m} (A/m) によって r (m) 離れた地点に生じるポテンシャルエネルギーは、

$$E_p = \frac{\mu_0 \mathbf{m}}{4\pi r^3} \quad \text{ただし、} \mathbf{m} = \int_V N \langle \mu \rangle dV \quad (5.1)$$

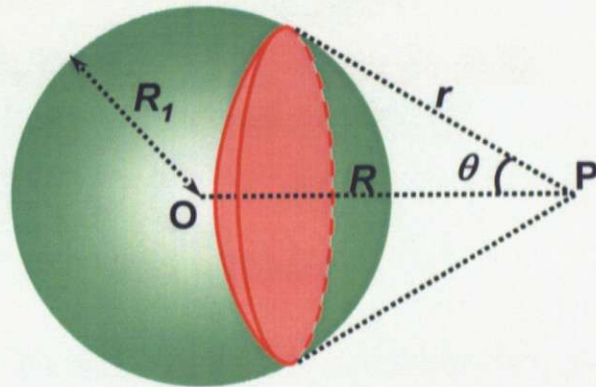


図 5.3 磁化した球による点 P におけるポテンシャルエネルギー計算

と表わされる。よって、ポテンシャルエネルギーは距離 r について、

$$E_p \propto \int_V \frac{1}{r^3} dV \quad (5.2)$$

の依存性を有することが分かる。以下では、この変数部分のみを考える。

この計算において、体積積分は、図 5.3 に示したように、点 P からの距離が r となる球核を $R + R_1 > r > R - R_1$ の範囲で積分することで得られる。よって、式(5.3)は

$$E_p \propto \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{1}{r^3} dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_0} r^2 \sin\theta d\theta \quad \text{ただし、} R_1^2 = R^2 + r^2 - 2rR \cos\theta_0 \quad (5.3)$$

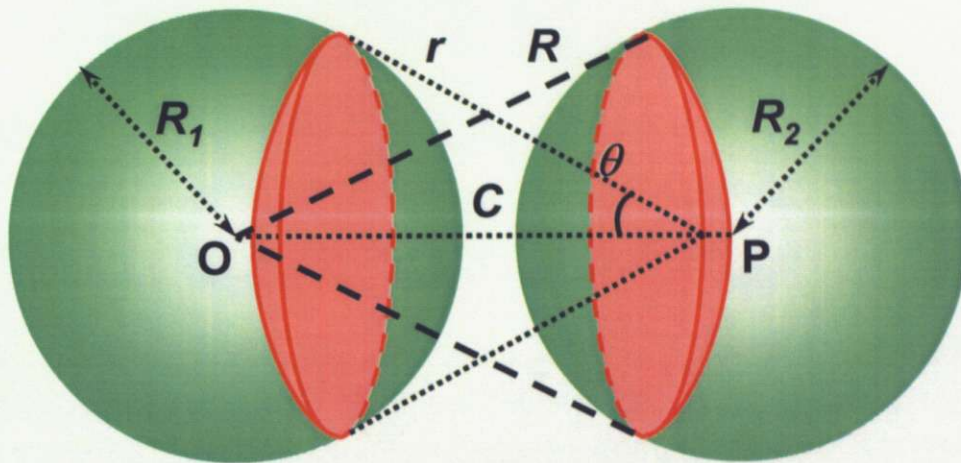
と表すことができ、これを計算すると

$$E_p \propto \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{1}{r^3} \pi \frac{r}{R} \{R_1^2 - (R-r)^2\} dr \quad (5.4)$$

となる。これが、磁化した粒子による、ある地点に生じるポテンシャルエネルギーである。

5-1-3-2. 磁化した二粒子間に働く力

次に、図 5.4 に示すように、単位体積当たり N 個の微小な磁気モーメントを含む半径 R_1 (m) の球 O と、同じく単位体積当たり N 個の磁気双極子を含む半径 R_2 (m) の球 P との間に働く力の大きさを考える。ここで、力はポテンシャルエネルギーの微分で表わされるので、ここでは、まずポテンシャルエネルギーの総和を求めたうえで、力を導出する。



r : 球 O 内のある点から球 P 内のある点までの距離
 R : 球 P 内のある点から球 O の中心までの距離
 C : 球 O 、 P の中心間距離

図 5.4 二粒子間の相互作用の概略図

前項の結果より、磁化した粒子による、ある地点に生じるポテンシャルエネルギーは粒子からの距離を r 、粒子半径 R_1 として、

$$E_p = \frac{\mu_0 N \langle \mu \rangle}{4\pi} \int \frac{1}{r^3} dV = \frac{\mu_0 N \langle \mu \rangle}{4\pi} \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{1}{r^3} \pi \frac{r}{R} \{R_1^2 - (R-r)^2\} dr \quad (5.5)$$

で表わされる。これをもとに、点 P を球 P に変えることを考えると、式(5.5)を球 P 内の全ての点について積算すればよいことになる。そこで、式(5.5)中の R について、点 O からの距離が R となる球核を考え、 R の値を $C+R_2 > R > C-R_2$ の範囲で変化させて積分すると、

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} N \langle \mu \rangle \cdot N \langle \mu \rangle \int_{V_p} \int_{V_o} \frac{1}{r^3} dV_o \quad (5.6)$$

$$\propto \int_{V_p} \int_{V_o} \frac{1}{r^3} dV_o = \int_{C-R_2}^{C+R_2} \pi \frac{R}{C} \{R_2^2 - (C-R)^2\} dR \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{1}{r^3} \pi \frac{r}{R} \{R_1^2 - (R-r)^2\} dr$$

となる。以下、式(5.6)の右辺を E_R として、この部分に関する計算を行う。まず、 E_R の式中にある二つ目の積分を展開すると、

$$E_R = \frac{\pi^2}{C} \int_{C-R_2}^{C+R_2} \left\{ R_2^2 - (C-R)^2 \right\} \left\{ 2R \ln \frac{R+R_1}{R-R_1} \right\} dR$$

$$= \frac{\pi^2}{C} \int_{C-R_2}^{C+R_2} \left[-2R^3 + 4CR^2 + 2(R_2^2 - C^2)R \right] \ln \frac{R+R_1}{R-R_1} + 4R_1R^2 - 8CR_1R + 4R_1(C^2 - R_2^2) \quad (5.7)$$

となる。ここで、部分積分により、

$$\int_{C-R_2}^{C+R_2} R \ln \frac{R+R_1}{R-R_1} dR = \left[\frac{1}{2} (R^2 - R_1^2) \ln \frac{R+R_1}{R-R_1} + R_1R \right]_{C-R_2}^{C+R_2}$$

$$\int_{C-R_2}^{C+R_2} R^2 \ln \frac{R+R_1}{R-R_1} dR = \frac{1}{3} \left[R^3 \ln \frac{R+R_1}{R-R_1} + R_1R^2 + R_1R_1^2 \ln(R_2 - R_1^2) \right]_{C-R_2}^{C+R_2} \quad (5.8)$$

$$\int_{C-R_2}^{C+R_2} R^3 \ln \frac{R+R_1}{R-R_1} dR = \left[\frac{1}{4} (R^4 - R_1^4) \ln \frac{R+R_1}{R-R_1} + \frac{1}{2} R_1R \left(\frac{1}{3} R^2 + R_1^2 \right) \right]_{C-R_2}^{C+R_2}$$

となることを用い、これらを式(5.7)に代入し、計算を行う。この計算は非常に煩雑になるため、結果のみを示す。ここで、本研究では、格子の作製にあたって、粒子径の整った粒子を用いているため、この計算においても、粒子の半径は等しいと考えることができる。そこで、展開した式に $R_1 = R_2 = R$ を代入してまとめると、

$$E_R = -\frac{1}{6} \frac{\pi^2}{C} \left\{ C^2 (C^2 - 12R^2) \ln \frac{C^2 - 4R^2}{C^2} - 16CR^3 \ln \frac{C+2R}{C-2R} + 4R^2 (C^2 + 6R^2) \right\} \quad (5.9)$$

となる。ここで、式(5.6)における係数を戻すと、

$$E = -\frac{\mu_0 N \langle \mu \rangle^2}{4\pi} \frac{1}{6} \frac{\pi^2}{C} \left\{ C^2 (C^2 - 12R^2) \ln \frac{C^2 - 4R^2}{C^2} - 16CR^3 \ln \frac{C+2R}{C-2R} + 4R^2 (C^2 + 6R^2) \right\} \quad (5.10)$$

となる。ここで、 $N\langle\mu\rangle$ は単位体積当たりの磁気モーメントである。以上より、二粒子間の相互作用は式(5.10)を粒子間の距離である C で微分することで得られ、

$$F = \frac{\mu_0 N \langle \mu \rangle^2}{4\pi} R^2 \pi^2 \left\{ \left(\frac{C^2}{2R^2} - 2 \right) \ln \frac{C^2 - 4R^2}{C^2} + 2 - \frac{4R^2}{C^2} \right\} \quad (5.11)$$

となる。ここで、実際の系では周囲媒体は真空でないことを考慮し、周囲媒体の透磁率を μ_r とした上で、これまでのシミュレーションで用いていた式(5.1)と比較しやすいように $2R = d$ 、 $C = r$ とすると、式(5.11)は

$$F = \frac{3\mu_f \mathbf{m}^2}{4\pi^4} 3 \left(\frac{N\langle\mu\rangle}{\Delta\chi H} \right)^2 \left(\frac{r}{d} \right)^4 \left[2 \left\{ \left(\frac{r}{d} \right)^2 - 1 \right\} \ln \frac{r^2 - d^2}{r^2} + 2 - \left(\frac{d}{r} \right)^2 \right] \quad (5.12)$$

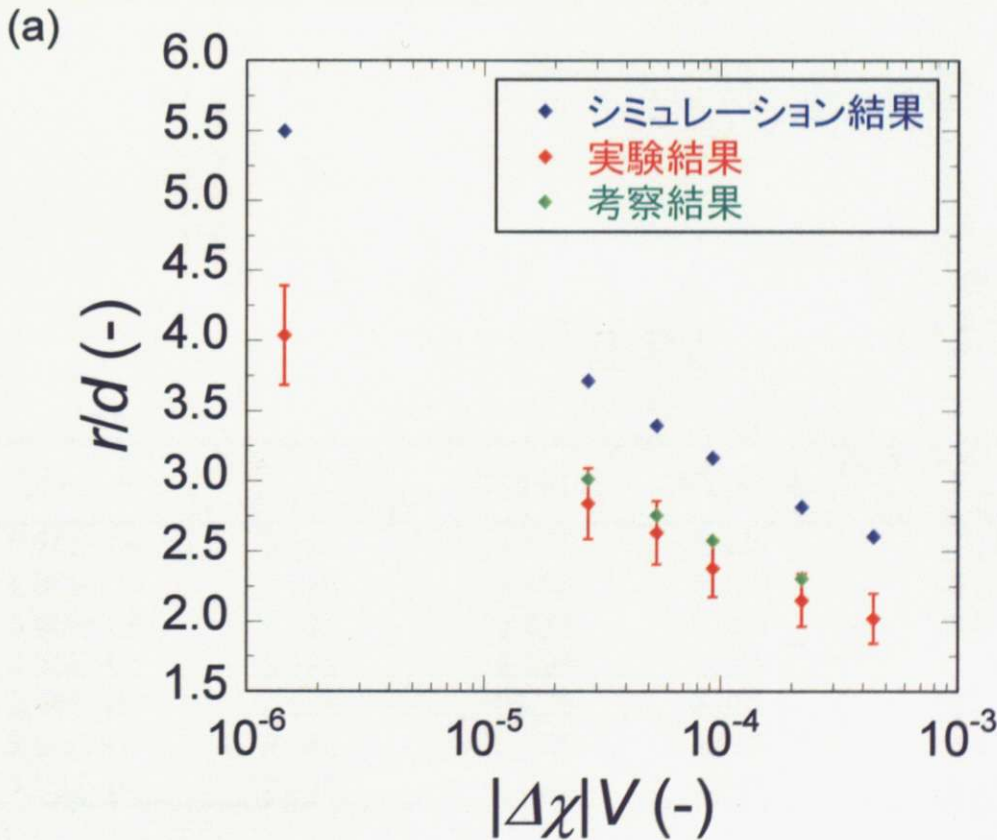
となる。ここで、未知の係数 N を含む項である $N\langle\mu\rangle/\Delta\chi H$ は、微視的に見た単位体積当たりの磁気モーメントの大きさ $N\langle\mu\rangle$ と巨視的に見た単位体積当たりの磁気モーメントの大きさ $\Delta\chi H$ との比になっており、これらの関係を表す係数であるとみなすことができる。

5-1-4. シミュレーションへの適用

以上の計算によって新しい粒子間相互作用の式(5.14)を得ることができた。次に、式(5.12)において微視的に見た単位体積当たりの磁気モーメントの大きさと巨視的に見た単位体積当たりの磁気モーメントの大きさととの比を表していた項である $N\langle\mu\rangle/\Delta\chi H$ を α とおき、ここに値を代入して実験結果との比較を行った。

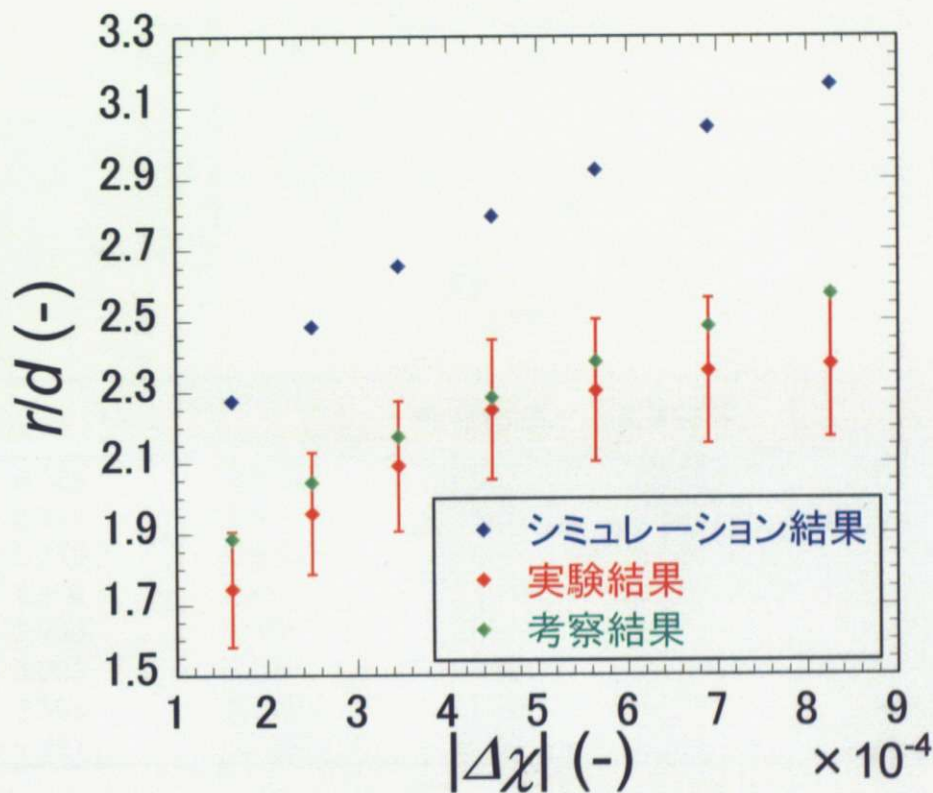
この結果、 $\alpha^2 = 1/3$ とした場合において、実験結果とシミュレーション結果に良い一致が見られた。このことは、粒子の磁気モーメントを微視的に考えることによる影響の大きさを示しており、今後、より詳細な検討を加えることでこれらの関係についての理解が深まると期待される。

以下では、 $\alpha^2 = 1/3$ を代入した際に得られた式(5.12)による計算結果、および実験結果の比較結果を示す。なお、粒子の体積で制御する手法(a)については、一部シミュレーションがうまくいかなかった条件があるため、データの欠損が生じている。

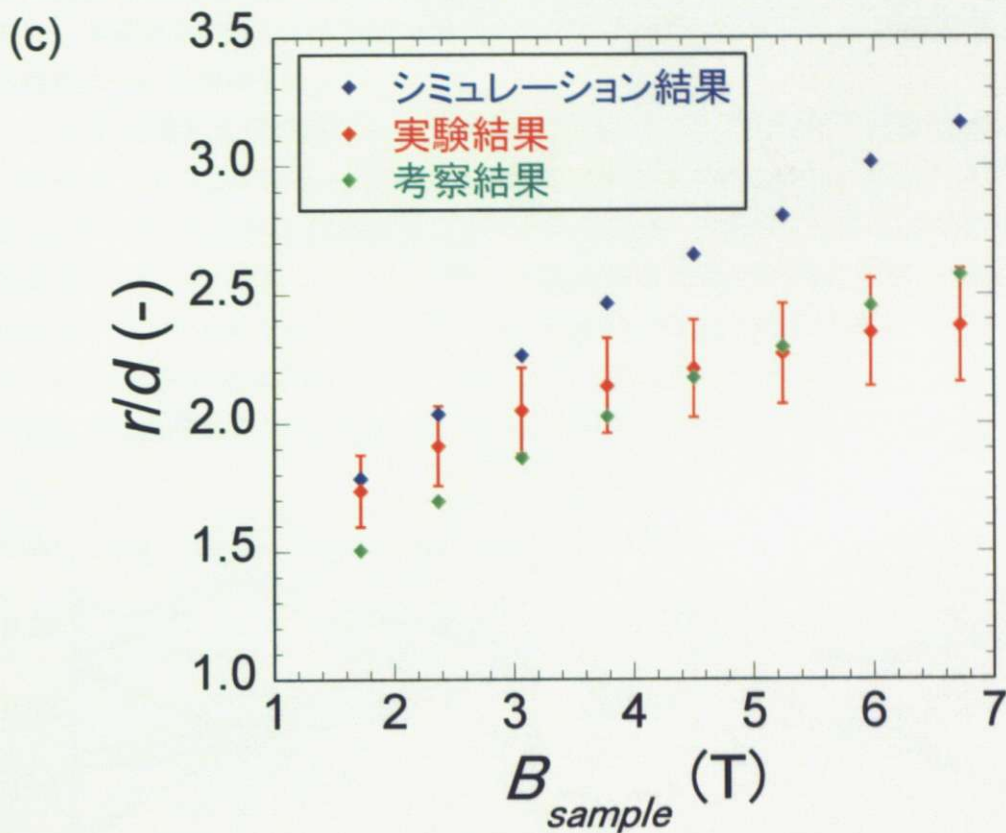


$ \Delta\chi V(m^3)$	前回のシミュレーション結果	考察結果	実験結果	誤差評価により予想される誤差範囲
4.42E-04	2.604		2.020	0.178
2.21E-04	2.815	2.305	2.151	0.188
9.34E-05	3.165	2.575	2.378	0.206
5.38E-05	3.395	2.755	2.634	0.227
2.77E-05	3.714	3.015	2.840	0.252
1.45E-06	5.495		4.038	0.353

(b)



$ \Delta\chi (-)$	前回のシミュレーション結果	考察結果	実験結果	誤差評価により予想される誤差範囲
8.26E-04	3.165	2.575	2.378	0.206
6.90E-04	3.045	2.485	2.359	0.205
5.65E-04	2.925	2.385	2.303	0.201
4.50E-04	2.795	2.285	2.249	0.197
3.46E-04	2.655	2.175	2.091	0.184
2.50E-04	2.485	2.045	1.957	0.172
1.62E-04	2.275	1.885	1.744	0.163



B_{sample} (T)	前回のシミュレーション結果	考察結果	実験結果	誤差評価により予想される誤差範囲
6.729	3.165	2.575	2.378	0.220
5.982	3.015	2.455	2.352	0.210
5.253	2.805	2.295	2.269	0.195
4.509	2.655	2.175	2.211	0.190
3.786	2.465	2.025	2.146	0.185
3.068	2.265	1.865	2.048	0.167
2.368	2.035	1.695	1.911	0.155
1.721	1.785	1.505	1.736	0.140

図 5.5 磁気双極子モーメントが粒子内に分散しているモデルを用いた

シミュレーション結果

- (a) 使用する粒子の体積を制御する方法
- (b) 粒子の周囲媒体に対する相対的な磁化率を制御する方法
- (c) 磁場強度と磁場の空間分布を制御する方法

以上の考察により、本研究で得られた結果における、シミュレーション結果と実験結果の違いを理論的に説明するための指針を得ることができた。

5-2. 本研究の結果をもとに作製されるフォトニック結晶に関する検討

次に、本研究で検討してきた三角格子配列構造をもとに作製されるフォトニック結晶が示しうる性質について検討する。

ここでは、代表的な計算例として、本研究で基準とした条件で作製した配列構造 ($z = 182 \text{ nm}$, $c = 40 \text{ wt\%}$, $B_{\text{center}} = 13 \text{ T}$, $\phi = 600 \text{ nm}$ ガラス粒子で $rd = 2.378$) に近い条件である、直径 600 nm のガラス円柱が 1.43 nm きざみ ($rd = 2.378$) で配列した二次元構造を考える。この配列構造におけるフォトニックバンドを、Plihal らによる計算手法と同様の平面波展開法を用いた解析ソフトである PH バンド 2.0 (copy right © Yoshiyuki Kokubo) を用いて計算したところ、図 7.8 に示す結果が得られた。なお、ここではガラスの比誘電率を 4 (石英ガラスの値)、周囲媒体の比誘電率を 80.4 (水の値) とし、下から 10 番目までのバンドについて計算を行った。

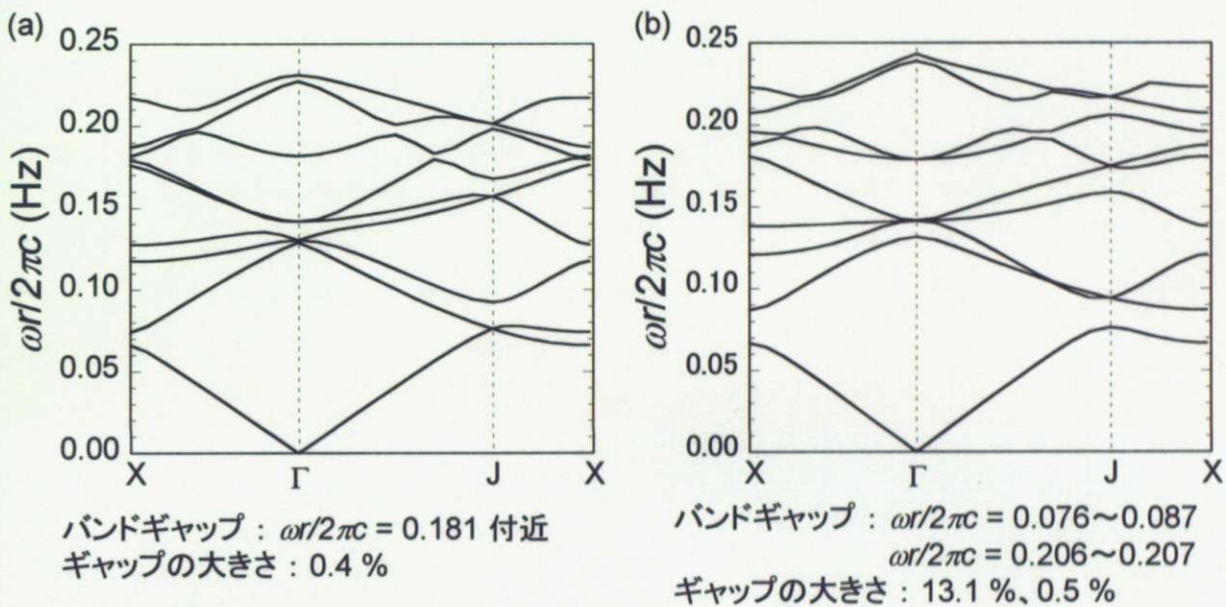


図 7.8 : 平面波展開法による二次元三角格子構造 (ガラス円柱) のフォトニックバンド計算

(a) E 偏光 : 電場と円柱の軸が平行な光 (b) H 偏光 : 磁界と円柱の軸が平行な光

これらのグラフは、二次元三角格子のブリルアンゾーン (図 7.9 に示すとおりであり、特異点は X、 Γ 、J 点の三点) 上の各点に対し、規格化した周波数 ($\omega a/2\pi c$) を示したものである。また、(a)は E 偏光 (電場成分と円柱の軸が平行な方向な入射光に対する応答)、(b)は H 偏光 (磁界成分と円柱の軸が平行な方向な入射光に対する応答) に関する計算結果を示している。ここで、フォトニックバンドギャップにより遮蔽される波長は、波長の式

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \quad (5.15)$$

より、E 偏光では約 1.66 nm 、H 偏光では約 3.95 nm 、および 1.46 nm となる。

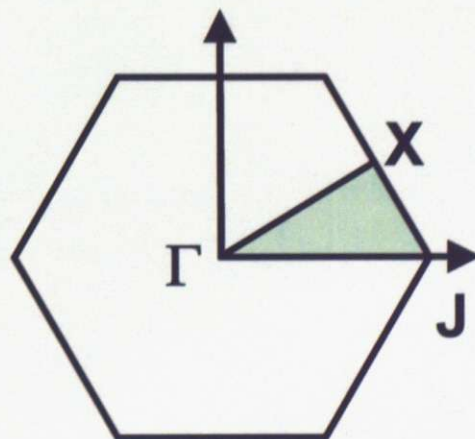


図 7.9 二次元三角格子構造のブリルアンゾーン

以上の考察により、本研究で作製してきた二次元三角格子構造を固定化することにより、ミリ波程度の光をフィルタリングできるようなデバイスを作製できることが予想される。

第六章 本研究の成果

以上の実験結果、および考察により、本研究では、

- ・ 構造形成条件を変化させることによって組織制御を行うことができることを確認した
- ・ 磁性体による磁場の空間分布の制御が組織制御に有用であることを示した
- ・ 組織制御の理論的解明に向け、より良い解析モデルを確立するための指針を得た

といった結果を得ることができた。これらの結果から、強磁場によって弱磁性粒子が形成する組織のひとつである二次元三角格子構造について、その組織制御手法を明らかにすることができた。

この組織制御は、構造を形成する粒子間の誘起磁気双極子間相互作用と印加磁場強度の空間分布に由来する磁気力との釣り合いを変化させることによって実現され、本研究では

- (i) 使用する粒子の体積で制御する方法
- (ii) 粒子の周囲媒体に対する相対的な磁化率で制御する方法
- (iii) 磁場強度と磁場の空間分布で制御する方法

によって格子間隔の制御が可能であることが、実験結果とシミュレーションによる理論的な計算結果との傾向が一致したことによって示された。

また、磁性体によって印加磁場の空間分布を変化させることにより、

- ・ 三角格子構造の組織制御に対し、より大きな自由度を与える
- ・ 多粒子を用いた構造形成において、作製される構造の格子間隔を均一化する

ことが可能になることが示された。

以上の結果から得られた組織制御の指針は、

- ・ 格子間隔を狭くするためには、
 - (i) 使用する粒子の体積を大きくする
 - (ii) 粒子と周囲媒体との磁化率を小さくする（周囲媒体の濃度を薄くする）
 - (iii) 印加する磁場強度を弱くする

といった手法が有効である

- ・ 格子間隔を広くするためには、逆に
 - (i) 使用する粒子の体積を小さくする
 - (ii) 粒子と周囲媒体との磁化率を大きくする（周囲媒体の濃度を濃くする）
 - (iii) 印加する磁場強度を強くする

の各手法に加え、

- (iv) 印加磁場中に磁性体を挿入する

ことも有効であることが示された。

- ・ 磁場中心付近への印加磁場中への磁性体の挿入は、格子間隔の均一性を向上させる効果も有している。

とまとめることができる。

なお、これらの手法にはそれぞれ、

- (i) 粒子の体積による制御は、制御できる格子間隔の範囲が広い
- (ii) 周囲媒体の濃度による制御は、濃度の制御による細かい制御に適する
- (iii) 印加磁場強度による制御は、外部の装置による制御であり、磁性体を挿入することにより制御範囲を拡張することが可能である

といった特徴を有しており、本研究ではこれらを組み合わせることにより、粒子径の 1.7 倍～4.0 倍程度の範囲で格子間隔の制御が可能であることを示すことができた。

さらに、考察において、微小体積当たりの磁気モーメントを考えることでより良い解析モデルを確立できることが示唆された。今後、考察を進めることで、任意の組織形成に必要な構造形成条件を論理的に求めることが可能になると期待される。

これらの結果は、この配列構造形成手法を材料作製プロセスに応用する際、格子作製条件を変化させることで多様な物性を有する材料を作り分けることが可能であることを示しており、本手法の材料作製プロセスへの有用性を示唆している。

第七章 期待される今後の展開

7-1、三角格子配列の固化

前章で述べたとおり、本研究は、強磁場下での誘起磁気双極子間相互作用を用いた二次元三角格子構造形成が配列材料作製プロセスにとって有用であることを示した。そこで、以下では今後の展開として、実際に材料を作製する場合に考えられる手法について考える。

本手法で作製される三角格子構造は、磁場によって誘起される力のバランスで構造を形成しているため、磁場の印加をやめれば構造が崩れてしまう。そのため、作製した格子配列を材料として無磁場下で使用するには、溶液を固化し、配列を固定化する必要がある。

この固定化にあたっては、

- ・ 格子を形成したまま固化を行う必要があるため、周囲媒体は常磁性を保つ必要がある。そのため、固化には水溶性の材料を用い、周囲媒体ごと固化する必要がある。
- ・ 配列の固定化にあたっては、溶液が固化する際に配列が歪まないよう注意する必要がある。そのため、化学ゲルのように固化の開始点が溶液全体に広がり、溶液が全体的に固化していく過程を用いることが望ましい
- ・ 固化を行うにあたっては、配列を含まない部分（配列の周縁部）も固化することになる。そのため、配列を含む部分を切り出せるよう、あまり硬くない材料を用いることが望ましい。
- ・ 固化した材料中の二次元配列を確認し、また三次元的な積層を行っていくためには、固化した試料が透明性を保っていることが望ましい。

といった条件を満たす材料を用いることが望ましい。

本研究では、この固化についても検討を行い、アクリルアミドゲルを用いることで溶液を固化できることを明らかにした。現時点では三角格子配列の固化には至っていないが、今後の検討が期待される。この検討については、補論3にて詳細に説明する。

7-2、フォトニック結晶の可能性

固化した試料は、単層の二次元構造でも、上下をガラス等の高い屈折率を有する材料で挟むことでフォトニック結晶としての機能を有する。規則配列構造中に光を導入した場合、図7.4に示すように、光は二次元平面の上下方向にも反射する。そのため、光を高い屈折率を有する材料を用いてこの反射光を全反射し、光を閉じ込める必要がある。このように作製された二次元フォトニック結晶は、規則配列構造中に欠陥を導入することによって特定波長の光について、その導波路をデザインできるという特性（規則配列構造中では特定波長の光を遮断できる特性と同義）を生かし、光ファイバや面発光レーザーへの応用が期待されている。

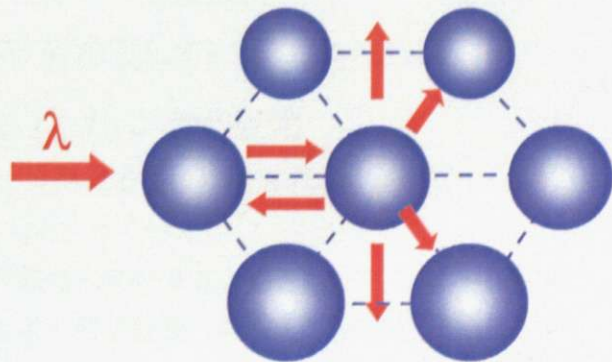


図7.4 三角格子構造での光の反射

しかし、この配列構造を積層し、三次元的な三角格子構造を形成することが可能になれば、三次元的に光の導波路を設計することが可能になり、その応用範囲を撮像素子や光ディスクといった範囲にも広げることができるようになる。そこで、次に本手法によって作製された二次元三角格子構造を積層する手法を考える。

二次元的に作製した三角格子構造を三次元的に積層するには、大きく分けて

- ・ 配列を一層作製するごとに磁場中から取り出し、後で積み重ねることで積層する
- ・ 二次元構造を一層ずつ固定化しながら連続的に配列を作製し、多層化を行う

の二つの手法が考えられる。

前者では一層の構造を作製するごとに磁場から取り出し、さらに後で必要な三次元構造になるように積層を行う必要があるという工程が必要になるものの、配列作成についてはこれまで研究してきた二次元構造形成と同一であり、技術的な障壁は比較的低いことが予想される。なお、このとき、一層あたりの厚さは、本研究における実験で基準とした条件における三角格子構造 ($z = 182 \text{ mm}$ 、 $c = 40 \text{ wt\%}$ 、 $B_{\text{center}} = 13 \text{ T}$ 、 $\phi = 600 \text{ mm}$ ガラス粒子で $r/d = 2.378$) の場合、715 mm 程度 (格子間隔の 1/2) となる。この値は粒子の直径より大きいので、一層ごとに二次元配列を作製する手法が実現可能であることがわかる。

これに対し、後者では格子間隔を一定にしながら連続的に構造作製と固定化を行うためには、配列構造を作製する空間での空間磁場分布を一定にする必要がある。そのため、配列作成を行うにあたり、図 7.5 に示すように、配列作製を行っている二次元空間の中心からの距離を一定に保つ必要があり、実験を進めるごとに実験のセッティングを変化させていく必要がある。

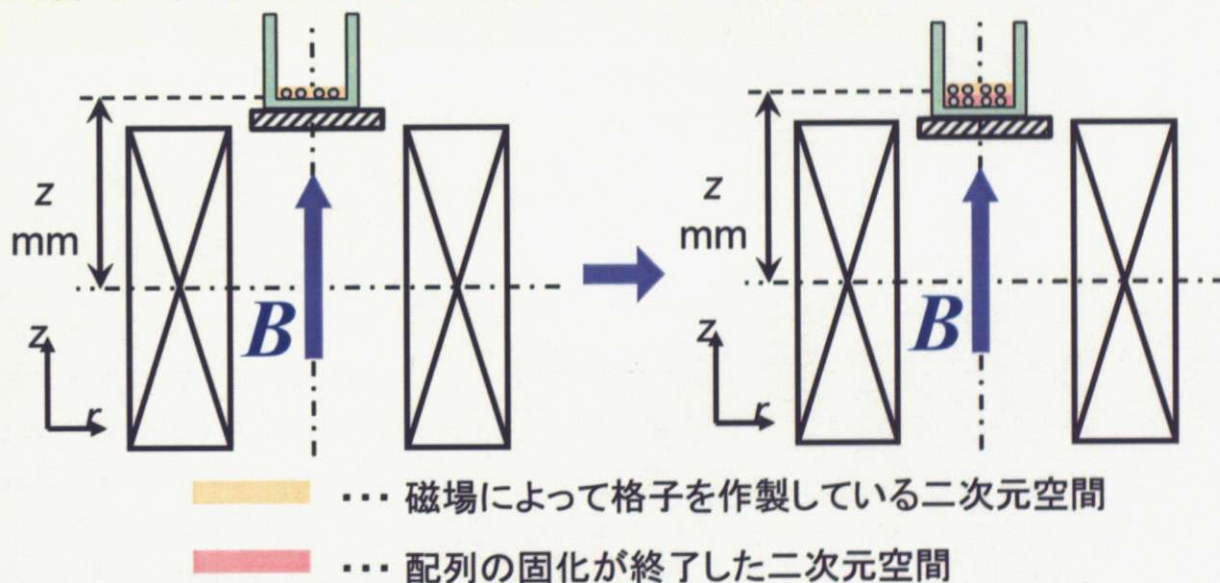


図 7.5 二次元配列を連続的に作製することによる三次元構造形成の概略図

さらに、二層目以降の実験では、下にある構造が磁化していることによるポテンシャル分布の影響を受けることになる。このとき、下層の粒子による格子作製への影響に対する考察として、図 7.6 に示す二つの場合の相互作用エネルギーについて検討する。ここで、(a)は上層の粒子が三角格子の中心に来る場合であり、(b)は三角格子を形成する粒子の直上に来る場合である。また、簡単化のため、ここでは上層と下層の間が粒子一個分、つまり(b)の条件では粒子同士が接してい

るような状況を考える。

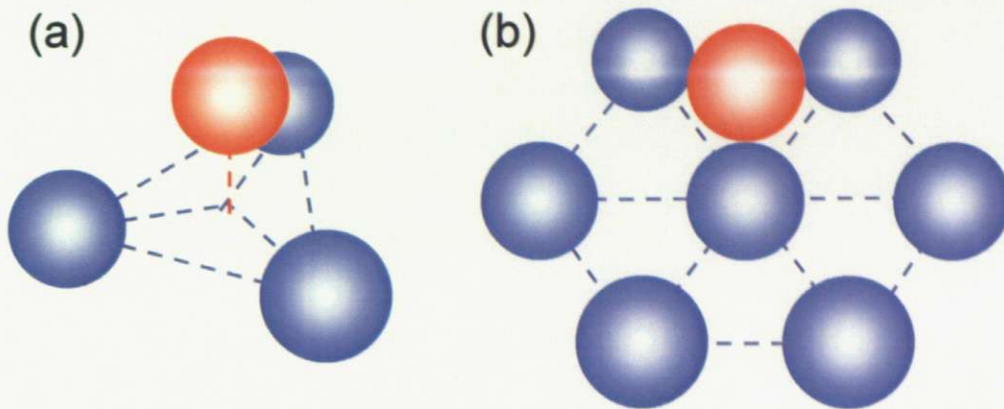


図 7.6 二層目にくる粒子の位置に関する考察

(a) 一層目の三角格子構造の中心に来る場合

(b) 一層目の三角格子構造の格子状に来る場合

このとき、粒子間相互作用のエネルギーはそれぞれ

$$(a) U \propto \frac{3}{\left(d^2 + \frac{a^2}{3}\right)^{\frac{3}{2}}} \left(1 - \frac{3d^2}{d^2 + \frac{a^2}{3}}\right) \quad (7.1)$$

$$(b) U \propto -\frac{2}{d^3} + \frac{6}{(a^2 + d^2)^{\frac{3}{2}}} \left(1 - \frac{3d^2}{a^2 + d^2}\right) \quad (7.2)$$

となる。ここで、 d は粒子の直径を、 a は下層の格子間隔を示す。粒子の直径が $600 \mu\text{m}$ の場合についてこれらの結果を a に対してプロットすると図 7.7 のようになる。このことから、上層の配置は (b)、つまり下層の粒子の直上に来る配置が安定であること

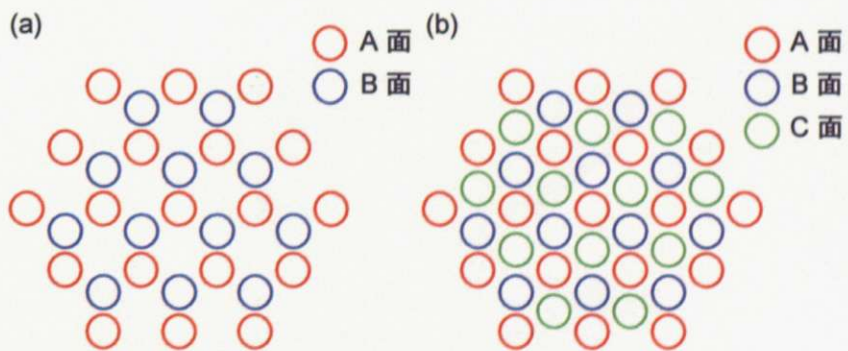


図 7.7 二次元三角格子構造の積層構造

がわかる。しかし、この配置では格子間隔が完全には均一にならず、三次元的な三角格子構造の形成が困難である。

以上の理由から、積層構造の形成には、配列を一層作製するごとに磁場中から取り出し、後で積み重ねることで積層する手法が有用であることが予想される。

なお、この手法で二次元三角格子構造を積層する場合、図 7.7 に示すように、積層の方法によ

って二通りの格子配列を作製することができる。これらは結晶格子における配列と同様に考えられ、(a)は六法最密格子と、(b)は面心立方格子と対応している。

今後、このような手法で三角格子構造を固定化、積層することが可能になることで、5-2で考察したようなフォトリック結晶を実際に作製できるようになると考えられる。本研究の成果を基盤とし、さらなる研究の進展により、これらの材料作成が実現し、新しい材料プロセス手法となっていくことが期待される。

補論 1、 誤差評価結果

まず、第三章において触れた、二次元三角格子構造の格子間隔制御実験に関する誤差評価に関する詳細を示す。

1-1. はじめに

1-1-1. 目的

本考察は、実験に使用する粒子径に許容されうる誤差の大きさを検討するため、

- ・ 完全に粒径がそろった粒子を実験に使用する場合でも実験操作によって生じうる誤差
 - ・ 粒子径に誤差を有する粒子を実験に使用する場合に実験操作を含めて生じうる誤差
- の二つの場合についてその最大誤差を見積もり、比較を行なう。これらの比較、およびこれまでに確認されている実験における誤差の大きさ（約 20 %程度）との比較から、粒子径に最大何%までの誤差を認めてよいかを検討する。特に、現在粒子選定の基準としている粒子径に対して±2%の誤差の許容の是非について検討する。

1-1-2. 手法

本考察では、実際の実験操作における手順ごとに考えられる誤差の大きさを見積もり、最終的に積算する手法で考察を行なう。実験操作は以下のようになっている。

- ・ 実験準備 : 粒子選定、溶液調製、サンプルのセッティング
- ・ 実験 : CCD カメラによる記録
- ・ 計測 : 画相処理ソフトウェアへの画像取り込み、ソフトウェアを用いた計測

また、実験と平行し、Fortran を用いたシミュレーションプログラムを用い、数値計算による検討を行なっている。本考察においても、実験準備の誤差が実験結果に及ぼす影響を考察するため、数値計算を用いる。

以上の実験操作において、以下に示す互いに独立な実験誤差が生じる可能性がある。

- ・ 実験準備 : 粒子選定 … 粒子径に対する誤差 (粒子径への許容誤差、粒子径測定時の基準の誤差)
溶液調製 … 調製した溶液の濃度に対する誤差 (電子天秤の計測誤差、調製操作における誤差)
セッティング … 実験位置 (中心からの高さ) に対する誤差 (高さ方向の位置決定時の誤差、試料ステージの傾きによる誤差)

※ なお、調整した溶液の濃度に対する誤差、および実験位置に対する誤差については、「実験結果に対する誤差」として、シミュレーションを用いて実験結果への影響を見積もる。

- ・ 実験 : CCD カメラによる記録 … 計測結果として得られる粒子間距離への誤差 (CCD カメラの 1 画素に満たない色情報が破棄されることによる誤差)
- ・ 解析 : 画相処理ソフトウェアへの画像取り込み … 計測結果として得られる粒子間距離への誤差 (D/A 変換時に 1 画素に満たない色情報が破棄され

ることによる誤差)

ソフトウェアを用いた計測…計測結果として得られる粒子間距離への誤差 (粒子の中心位置をソフトウェアが判断する際の誤差)

以下では、まず実験操作の順番に従い各項目に関する誤差を見積もる。その後、粒子径、および粒子間隔のそれぞれについて誤差を見積もった上、それらを積算することで最終的な誤差を見積もる。

1-1-3. 条件

本考察では、以下の条件を置く。

- ・ 使用する粒子は、ガラス (密度 $2.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、磁化率 -1.55×10^{-5})
- ・ 粒子の直径は $600 \mu\text{m}$ を基準とする
- ・ 塩化マンガン溶液濃度は 40 wt% (密度 $1.43 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、磁化率 8.103×10^{-4}) を基準とする
- ・ 各粒子は真球状であり、完全な三角格子を形成するものとする
- ・ 互いに独立な誤差の積算では、相対誤差 (誤差の割合) の足し合わせによってその最大誤差を見積もることができる (この条件については、補論にて後述)

1-2. 各項目に対する誤差評価

1-2-1. 粒子選定時の誤差

粒子選定時の誤差には、粒子径への許容誤差、および粒子径測定時の基準の誤差が考えられる。ここで、粒子径への許容誤差は恣意的に設定するものであるため、本項では粒子径測定時の基準の誤差のみを考察する。

粒子径の測定は、Nikon のデジタルカメラ用アプリケーション『ACT-2U』を用いて行った。同ソフトウェアは内部に長さ計測の基準を持たないため、外部の基準を用いて内部の基準 (1 pixel あたりの長さ) を設定する必要がある。そこで、較差 $\pm 2 \mu\text{m}$ のマイクロメーターの 1 mm を用い、ソフトウェア上の 1 mm がこれと一致するように内部の標準を設定し、以降の測定の基準とした。

測定は 1 pixel = $1.819 \mu\text{m}$ 、 $1.825 \mu\text{m}$ 、 $1.836 \mu\text{m}$ の 3 つの値で行なった。各結果は下に示したとおりであり、上から 1 pixel = 1.819 、 1.825 、および $1.836 \mu\text{m}$ となっている。この測定を 3 箇所で行なった結果、最も適切な倍率を 1 pixel = $1.825 \mu\text{m}$ と判断し、これをソフトウェアによる長さ計測の基準とした。



1000.00 μm

1000.00 μm

1000.00 μm

以上の操作においては、

- ・ マイクロメーターの 1 mm に関する誤差
- ・ 粒子を選択する際の誤差

の二点が誤差を含む可能性がある。

1-2-1-1. マイクロメーターの 1 mm に関する誤差

外部の基準としたマイクロメーターの 1 mm は、最小目盛り 10 μm 、許容差 2 μm のマイクロメーターを用い、目視で決定した。そのため、目盛りあわせの誤差、および許容差が誤差として考えられる。目盛り合わせが $\pm 2 \mu\text{m}$ の精度で可能であるとすると、

$$\text{目盛りあわせの誤差 } (\pm 2 \mu\text{m}) + \text{許容差 } (\pm 2 \mu\text{m}) = \pm 4 \mu\text{m} \quad (1)$$

の誤差が生じる。

1-2-1-2. 粒子を選択する際の誤差

粒子の選択は、許容誤差を含めた粒子径（例えば $600 \mu\text{m} \pm 2\%$ ならば $612 \mu\text{m}$ と $588 \mu\text{m}$ ）の同心円を描き、粒子の外周がその範囲に含まれる粒子を選択することで行なう。このとき、大小の同心円の半径がソフトウェアの内部基準（1 pixel = $1.825 \mu\text{m}$ ）で割り切れない値の場合、ソフトウェアが描く円には最大 ± 1 pixel 程度の誤差が生じる。これによる誤差は、内部基準である 1 pixel = $1.825 \mu\text{m}$ より

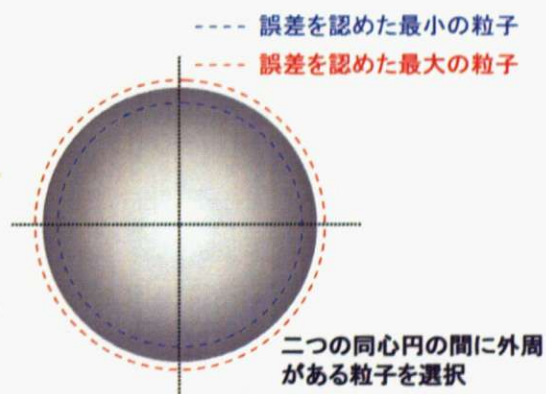
$$\pm 1 \text{ pixel} \times 1.825 \mu\text{m} = \pm 1.825 \mu\text{m} \quad (2)$$

となる。

よって、以上の(1)、(2)式の和より、

$$\pm 4 \mu\text{m} + \pm 1.825 \mu\text{m} = \pm 5.825 \mu\text{m} \quad (3)$$

が最大誤差になる。また、マイクロメーターの目盛りあわせの精度がせいぜい $0.1 \mu\text{m}$ のオ



オーダーであることを考えて値を丸めると、この誤差は

$$\pm 5.825 \mu m \approx \pm 6 \mu m \quad (4)$$

となる。これは、粒子径によらず一定であるため、全ての実験について同様の誤差を考慮することができる。

1-2-2. 溶液調製時の誤差

次に、実験に用いる溶液の濃度に関する誤差を考察する。溶液は以下の手順により、電子天秤を用いて調製した。

- ・ ビーカーを乗せた状態で電子天秤の表示を 0.0000g に合わせ、風袋を除去する
- ・ 薬さじを用いて塩化マンガンを量り取る
- ・ ビーカー中に純水を加え、適当な濃度に調製する

この過程では、

- ・ 電子天秤の計測誤差
- ・ 溶液調製時の操作による誤差

の二つの誤差が考えられる。

まず、天秤の測定精度については、本実験で使用している天秤の最小目盛りが 0.1 mg であることから、最小桁の一桁上程度、 ± 1 mg 程度の精度はあるものと考えられる。

これに対し、溶液調製時の操作による誤差としては、塩化マンガン、および純水のそれぞれを扱う精度が問題になる。右に理想的な溶液調製、およびこれまで調製した溶液の例を示した。この表からわかるように、塩化マンガンは \pm

No.	MnCl ₂ (g)	総量 (g)	濃度 (wt%)
参考	31.436	50	40.00
1	31.43	50.041	39.96
2	31.441	50.019	39.99
3	31.436	50.017	39.99
4	31.45	50.078	39.96
5	31.426	49.96	40.02

0.025 g、純水は ± 0.1 g 程度の精度で溶液調製が可能である。

40 wt%の塩化マンガン溶液 50 g は、塩化マンガン四水合物 31.436 g と水 18.564 g で調製されるので、調製される溶液の濃度は

$$(31.436 - 0.025) / 197.92 \times 125.92 / (50 + 0.1) \times 100 = 39.89 \text{ wt\%} \quad (\text{最低濃度})$$

$$(31.436 + 0.025) / 197.92 \times 125.92 / (50 - 0.1) \times 100 = 40.11 \text{ wt\%} \quad (\text{最高濃度})$$

の範囲になる。よって、

$$(40 \text{ wt\%} - 39.89 \text{ wt\%}) + 0.01 \text{ wt\%} = 0.12 \text{ wt\%} \quad (5)$$

より、溶液濃度は $40.00 \pm 0.12 \text{ wt\%}$ と見積もられる。これは、密度では

$$(1.4277 \pm 0.0017) \times 10^3 \text{ kg / m}^3 \quad (6)$$

であり、磁化率では

$$(8.1036 \pm 0.035) \times 10^{-4} \quad (7)$$

である。

なお、40 wt%以外の濃度についても誤差の大きさを見積もると、下の表のようになる。

濃度 (wt%)	MnCl ₂ (g)	総量 (g)	MnCl ₂ 誤差 (g)	純水誤差 (g)	最高濃度 (wt%)	最低濃度 (wt%)	誤差 (wt%)
40	31.436	50	±0.025	±0.1	39.89	40.11	0.12
35	27.506	50	±0.025	±0.1	34.90	35.10	0.11
30	23.577	50	±0.025	±0.1	29.91	30.09	0.10
25	19.647	50	±0.025	±0.1	24.92	25.08	0.09
20	15.718	50	±0.025	±0.1	19.93	20.07	0.08
15	11.788	50	±0.025	±0.1	14.94	15.06	0.07
10	7.859	50	±0.025	±0.1	9.95	10.05	0.06
5	3.929	50	±0.025	±0.1	4.96	5.04	0.05

1-2-3. セッティングに関する誤差

次に、試料容器のセッティングに関する誤差を考察する。試料容器は、ハンドル付の昇降機を用いて実験位置決定を行った。この装置はハンドルに歯車が連結されており、歯車の回転を介して次ページに示すような試料ステージを昇降させる仕組みになっている。実験位置の決定は、昇降機の台座上部と試料ステージ上部の高さがそろった位置を基準とし、ハンドルの回転数で高さを判断することで行なう。

本装置を用いた実験位置決定では、以下の二つの誤差が考えられる。

- ・ 歯車の回転による昇降の精度による誤差
- ・ 試料ステージの傾きによる誤差

まず、昇降の精度による誤差について考察する。この装置による昇降は、ハンドル1周につき2 mmである。本装置においてはハンドルの回転と連結された歯車には遊びがほとんどなく、また歯車が試料ステージを昇降させる際の遊びも非常に小さくなっている。そこで、本装置を用いた実験位置決定に関する誤差は、ハンドルを回転させる際の精度が主であるとみなし、誤差を評価した。

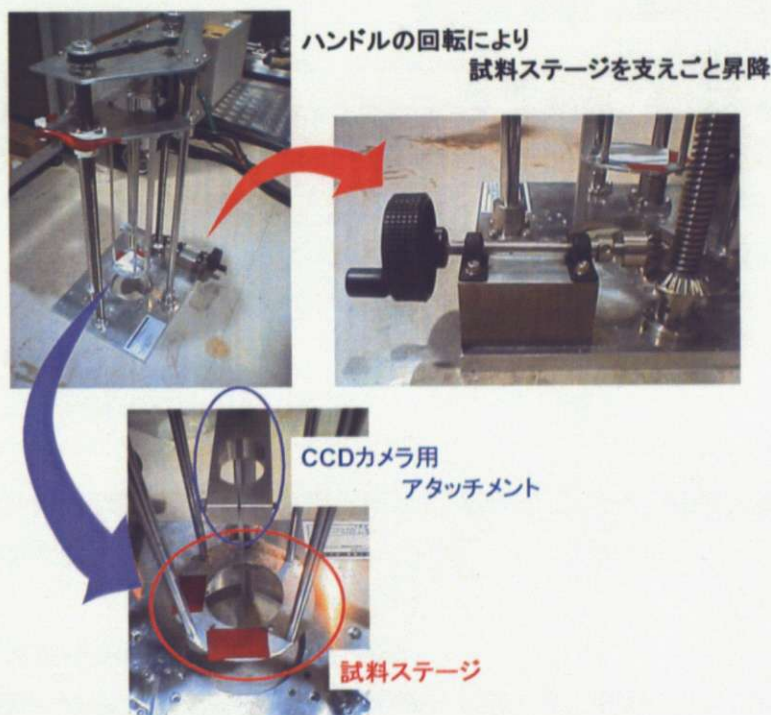
ここで、本装置は遊びが非常に小さく、また歯車同士のかみ

合いも比較的固くなっているため、実際の操作において±22.5°程度の精度では位置決定が可能であると考えられる。よって、誤差の大きさは

$$2 \text{ mm} \times \pm 22.5^\circ / 360^\circ = \pm 0.125 \text{ mm} \quad (8)$$

と見積もられる。

次に、ステージの傾きによる誤差について考察する。ステージの傾きは、試料をステージにおく前に、水平儀を用いて行なう。水平儀の感度は±0.5 mm / 1 mとなっている。ここで、三角格子の格子間隔は実験結果より1.9 mm (r/d = 3.125)程度と予想されるため、粒子は次ペ



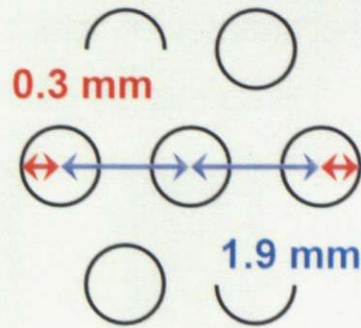
ージの図のように、ボア中心から半径 2.5 mm 程度の円内に存在すると考えられる。水平儀の精度より、この範囲での試料高さの誤差は、

$$\pm 0.5 \text{ mm} / 1 \text{ m} \times (0.0025 \times 2) \text{ m} = \pm 0.0025 \text{ mm}$$

(9)

程度となると予想される。この値は、他の誤差と比べて十分に小さく、無視してよいものと考えられる。

以上より、セッティングに関する誤差として、試料ステージの位置決定において $\pm 0.125 \text{ mm}$ の誤差が生じる可能性があると考えられる。これは、全ての実験について同じ大きさの誤差が考えられる。



1-2-4. CCD カメラによる記録時の誤差

実験結果は、エルモ社製の CCD カメラを用いて記録している。このカメラは有効画素数が水平 (768 画素) \times 垂直 (494 画素) = 38 万画素

となっている。また、有効撮像面積が

水平 (3.65 mm) \times 垂直 (2.74 mm)

であるため、1 : 1.8 ($\times 0.56$) 以上の倍率のレンズを用いて撮影した場合、1 画素あたりの撮影範囲は $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ よりも小さくなる。実験に用いるレンズは $\times 0.66 \sim \times 1.0$ の倍率を有しているため、1 画素あたりの撮影範囲は $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 未満として考えられる。実際には、直径 600 mm のガラス粒子が画面の 1 / 10 程度になるように撮影している (次項参照) ため、1 画素あたりの撮影範囲は一辺 $8 \mu\text{m}$ 程度になる。

CCD カメラによる撮像時には、最大 ± 0.5 画素分のデータが処理落ちにより色情報を失う可能性があるため、取り込まれた画像中では、半径あたり

$$8 \mu\text{m} / \text{pixel} \times 0.5 \text{ pixel} = \pm 4 \mu\text{m} \quad (10)$$

の誤差を含む可能性がある。これを直径に直すと、誤差は

$$\pm 4 \mu\text{m} \times 2 \text{ pixel} = \pm 8 \mu\text{m} \quad (11)$$

となる。これは、すべての実験について同じ大きさの誤差が考えられる。これは、全ての実験について同じ大きさの誤差が考えられる。

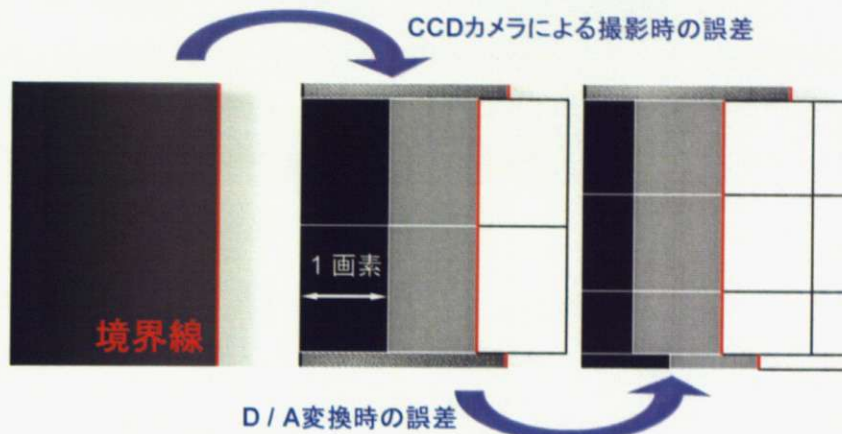
1-2-5. 画像処理ソフトウェアへの画像取り込み時の誤差

CCD カメラで撮影された情報からは、以下の手順で粒子間隔を見積もり、解析を行なう。

- ・ 撮影されたデータは D/A 変換され、DVD ディスクに保存される
- ・ 保存されたデータを再生し、静止画を取得する取得した
- ・ 静止画 (24 bit データ) を 8 bit データに変換する変換した
- ・ データを画像解析ソフトウェア (NI Vision Assistant) に取り込んだ
- ・ ソフトウェアを用い、表示されている各粒子の直径、および表示位置を読み取る読み取った
- ・ 直径の平均値が理想的な粒子径と同一であるとみなし、格子間隔を見積もった

本項では、撮影されたデータの D/A 変換時の誤差を考える。これは、データ変換時に生じる色情報の欠落に起因する。

実験において CCD カメラで撮影されたデータを D/A 変換する場合、CCD カメラの各画素が撮影する範囲とアナログデータの各画素が撮影する範囲のずれにより、再びデータの処理落ちによる色情報の欠損が起こる可能性がある



ある(右図)。このとき生じる誤差は、最大で±0.5画素分と考えられる。ここで、D/A変換後の画像は、1066×768 pixelの解像度で表示しており、粒子は直径105 μm程度で表示されている。よって、解析ソフトウェア上にて1画素あたり6 μm程度の分解能で表示されていると考えられる、よって、誤差は半径あたり

$$6 \mu\text{m} / \text{pixel} \times \pm 0.5 \text{ pixel} = \pm 3 \mu\text{m} \quad (12)$$

になると見積もられる。これを直径に直すと、誤差は

$$\pm 3 \mu\text{m} \times 2 \text{ pixel} = \pm 6 \mu\text{m} \quad (13)$$

となる。これは、すべての実験について同じ大きさの誤差が考えられる。

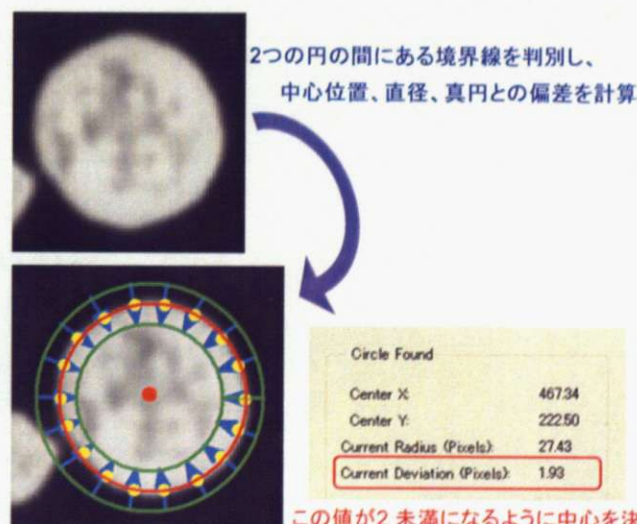
1-2-6. ソフトウェアを用いた計測時の誤差

次に、画像解析ソフトウェアに取り込んだ画像を用いて格子間隔を計測する際に生じる誤差を考える。これは、粒子の形状の歪みやソフトウェアの読み取り誤差に起因する。

計測は、画像解析ソフトウェア(NI Vision Assistant)を用いて行なった。本ソフトウェアは、以下の手順で粒子の外形を真円で近似することができる。(下の図を参照)

- 任意に与えた2つの同心円(図中の緑の円)の間に含まれる色(黒白)の境界を検出する
- 検出した境界上に一定数(図では20)の点をとる
- 各点からの距離の標準偏差が最小となる点を中心とし、そのときの距離を半径とする円を描き、境界の概形を真円で近似する

このように行なった真円による近似の情報より、右の図に示すように、以下の各データをピクセル表示で得ることができる。



この値が2未満になるように中心を決定

- 粒子の中心の x,y 座標

→ 中心位置に±2 pixel分の誤差がある可能性

- ・ 粒子の直径
- ・ 近似された円とソフトウェアが認識した境界線上の点との距離の標準偏差

実際の操作においては、近似された円と境界線上の点の距離の標準偏差が 2.00 pixel 未満になるように中心位置を決定し、計測に用いている。これは、本来の中心位置が提示された中心位置に対して、最大で±2 pixel 分ずれている可能性があることを示唆している。これは、長さに直すと

$$6 \mu\text{m} / \text{pixel} \times \pm 2 \text{ pixel} = \pm 12 \mu\text{m} \quad (14)$$

となる。さらに、この誤差が 1 粒子あたりに生じる誤差であることを考えると、これらの値を用いて計算した 2 粒子間の間隔は、最大で

$$\pm 12 \mu\text{m} \times 2 = \pm 24 \mu\text{m} \quad (15)$$

と見積もることができる。これは、粒子径によらず一定であるため、全ての実験について同様の誤差を考慮することができる。

1-2-7. まとめ

以上の結果をまとめると、以下のようになる。なお、これらの誤差が互いに独立であることは、実験操作全体での誤差評価における相対誤差の足し算の是非に関わるため、注意する必要がある。

- ・ 粒子選択時の誤差 (2-1)

実験で使用する粒子の直径に対し、

$$\pm 4 \mu\text{m} + \pm 1.825 \mu\text{m} = \pm 5.825 \mu\text{m} \text{ (丸めると} \pm 6 \mu\text{m)} \quad (3)$$

- ・ 溶液調製時の誤差 (2-2)

40 wt%の溶液調製において、濃度では

$$(40 \text{ wt}\% - 39.89 \text{ wt}\%) + 0.01 \text{ wt}\% = 0.12 \text{ wt}\% \quad (5)$$

密度では

$$(1.4276 \pm 0.0017) \times 10^3 \text{ kg} / \text{m}^3 \quad (6)$$

磁化率では

$$(8.1032 \pm 0.034) \times 10^{-4} \quad (7)$$

- ・ セッティングに関する誤差 (2-3)

実験位置に対して、

$$2 \text{ mm} \times \pm 22.5^\circ / 360^\circ = \pm 0.125 \text{ mm} \quad (8)$$

- ・ CCD カメラによる記録時の誤差 (2-4)

各粒子の粒子径の計測結果に対して

$$8 \mu\text{m} / \text{pixel} \times \pm 0.5 \text{ pixel} \times 2 = \pm 8 \mu\text{m} \quad (11)$$

- ・ 画像処理ソフトウェアへの画像取り込み時の誤差 (2-5)

各粒子の粒子径の計測結果に対して

$$6 \mu\text{m} / \text{pixel} \times \pm 0.5 \text{ pixel} \times 2 = \pm 6 \mu\text{m} \quad (13)$$

- ・ ソフトウェアを用いた計測時の誤差 (2-6)

格子間隔の計測結果に対して

$$\pm 12 \mu\text{m} \times 2 = \pm 24 \mu\text{m}$$

(15)

ここで、これらの誤差が実験結果にどのような影響を与えるかを考えてみる。得られた計測結果から最終的な実験結果である「粒子径で規格化した格子間隔」を求める際には、以下の式を用いている。

$$\frac{\text{ソフトウェアで得られた格子間隔の平均値(pixel)} \times \frac{\text{粒子径の平均値}(\mu\text{m})}{\text{ソフトウェアで得られた粒子径の平均値(pixel)}}}{\text{粒子径の平均値}(\mu\text{m})} \quad (16)$$

ここで、実際の操作においては、「粒子径の平均値」としては、誤差を含まない粒子径を用いているので、この部分には誤差は影響しない。上で挙げた各誤差は、「ソフトウェアで得られた格子間隔の平均値」(以下格子間隔)、および「ソフトウェアで得られた粒子径の平均値」(以下粒子径)のどちらか、もしくは両方に影響を及ぼすことになる。そこで、各項目の誤差がどちらに影響するかを分類すると、以下のようになる。

- ・ 粒子径に関する誤差

- 粒子選択時の誤差 (±許容誤差 + 6 wt%)

- CCD カメラによる記録時の誤差 (±8 μm)

- 画像処理ソフトウェアへの画像取り込み時の誤差 (±6 μm)

- ・ 格子間隔に関する誤差

- 溶液調整時の誤差 (40 wt%では±0.12 wt%)

- セッティングに関する誤差 (±0.125 mm)

※以上の誤差は、「実験結果に対する誤差」として、その格子間隔に与えるシミュレーションを用いて見積もる。

- ・ ソフトウェアを用いた径即時の誤差 (±24 μm)

以上の個別の見積もり、および誤差の種類に関する整理をもとに、次節では具体的な実験結果について誤差評価を行う。

1-3. 具体的な数値を用いた誤差評価

1-3-1. 概要

以下では、1-3の条件に基づき、具体的な数値を用いて誤差評価を行う。

まず、直径に誤差がなく、実験に用いる全ての粒子の直径が 600 μm ちょうどであるとわかっていると仮定した場合の誤差評価を行うことで、粒子に関する一切の誤差がない場合でも実験操作で生じる誤差の大きさを見積もる。

次に、実際の実験同様、直径が一定の誤差範囲に収まる粒子を選択して実験を行う場合の誤差評価を行い、粒子径に誤差を認めることによる結果への影響の大きさを見積もる。ここで、一定の誤差範囲としては、実際に実験に用いる予定である±2%の場合を考える。

誤差評価は、以下の手順で行う。

- ・ 粒子径に関する個別の誤差を見積もり、相対誤差を計算する
- ・ 格子間隔に関する個別の誤差を見積もり、相対誤差を計算する
- ・ それぞれの誤差についての相対誤差を積算する
- ・ 具体的な数値を用いて計算を行い、上の積算の妥当性を検討する

なお、格子間隔に関する誤差における溶液調製時の誤差、およびセッティングに関する誤差は、それらを用いた実験で得られる結果に影響を与えるものである。そこで、以下の考察では、これらは「実験結果に関する誤差」として、Fortran によるシミュレーションプログラムを用い、実験結果として得られる格子間隔が

- ・ 最大（粒子径が最小、溶液濃度が最高、および実験位置が磁場中心から最も遠い場合）
- ・ 最小（粒子径が最大、溶液濃度が最低、および実験位置が磁場中心から最も近い場合）

になる場合の結果を計算によって予測し、誤差を見積もる。シミュレーション結果は粒子径で規格化した格子間隔で示されるが、以下では分かりやすいように、結果に粒子径を乗じ、 μm 単位に直した値を示す。シミュレーションでは、格子間隔を $6 \mu\text{m}$ 刻みに計算するが、この刻み幅は実験結果（約 $1900 \mu\text{m}$ ）や格子間隔に影響する他の誤差（少なくとも $\pm 10 \mu\text{m}$ ）に比べて十分に小さいと考えられる。

1-3-2. 直径に誤差のない粒子を用いた場合の誤差評価

以下、全ての粒子が直径 $600 \mu\text{m}$ であると分かっている場合について、誤差評価を行う。

1-3-2-1. 粒子径に関する誤差

- ・ 粒子選択時の誤差

実験に使用する粒子については、全ての粒子の直径が誤差を含まないことが既知であるため、誤差はない。

- ・ CCD カメラによる記録時の誤差

(11)式より、誤差は表示される粒子径に対して $\pm 5 \mu\text{m}$ である。よって、相対誤差は

$$\pm 8 \mu\text{m} / 600 \mu\text{m} = \pm 1.3 \%$$

(17)

となる。

- ・ 画像処理ソフトウェアへの画像取り込み時の誤差

(13)式より、誤差は表示される粒子径に対して $\pm 6 \mu\text{m}$ である。よって、相対誤差は

$$\pm 6 \mu\text{m} / 600 \mu\text{m} = \pm 1.0 \%$$

(18)

となる。

1-3-2-2. 格子間隔に関する誤差

a. 実験結果に関する誤差

(5)、(6)式より、塩化マンガン溶液の濃度は、 $40.00 \pm 0.12 \text{ wt}\%$ である。

(8)式より、高さに関する誤差、および傾きに関する誤差より試料位置は磁場中心の上方

182 mm ±0.125 mm である。

以上より、格子間隔が最大となる条件で行ったシミュレーションは

- ・ 塩化マンガン濃度 : 40.12 wt%
- ・ 実験位置 : 磁場中心の上方 182.125 mm
- ・ 格子間隔 : 1929 μm (600 μm × 3.215)

であり、最小となる条件は

- ・ 塩化マンガン濃度 : 39.88 wt%
- ・ 実験位置 : 磁場中心の上方 181.875 mm
- ・ 格子間隔 : 1869 μm (600 μm × 3.115)

である。なお、前者の結果については、シミュレーション上で計算がうまくいかなかったため、後者の値と誤差がない場合との差と同程度の誤差を見積もった。

c (wt%)	ρ (kg / m ³)	χ (-)	z (mm)	r / d (-)	r (μm)	備考
39.88	1426.036	0.000807	181.875	3.115	1869	
40	1427.696	0.00081	182	3.165	1899	
40.12	1429.358	0.000814	182.125	3.215	1929	予想値

以上の結果より、上の表から分かるように、誤差がない場合の格子間隔に対し、
1899 μm ± 30 μm (19)

の誤差を有している。よって、実験結果に対する相対誤差は、
±30 μm / 1899 μm = ±1.6 % (20)

b. ソフトウェアを用いた径即時の誤差 (±40 μm)

(15)式より、誤差は表示される格子間隔に対して±40 μmである。よって、相対誤差は
±24 μm / 1899 μm = ±1.3 % (21)
となる。

1-3-2-2. 積算

・ 相対誤差の積算

(14)式より、以上の各項目で示された誤差は、結果の導出において乗除計算で結ばれている。よって、これらの誤差に関する積算は、相対誤差を加算することで見積もることができる。

よって、格子間隔に関する誤差は(17) ~ (21)式より、

$$A(a(0\%) + b(\pm 1.3\%) + c(\pm 1.0\%)) + B(a(1.6\%) + b(\pm 1.3\%)) = \pm 5.2\% \quad (22)$$

となる。これは、格子間隔に直すと

$$1899 \mu\text{m} \times \pm 5.2\% = \pm 99 \mu\text{m} \quad (23)$$

となる。

・ 具体的な数値計算

一方、具体的な数値を用いた計算では、格子間隔が最大となるのは

$$\frac{(1899+30+24) \times \frac{600}{600-8-6}}{600} = 2000 \mu\text{m} \quad (24)$$

であり、上記の範囲に含まれない。しかし、この相違は格子間隔で $2 \mu\text{m}$ にすぎず、(23)式の妥当性を否定するほどのものではないと考えられる。

次に、格子間隔が最小となるのは

$$\frac{(1899-30-24) \times \frac{600}{600+8+6}}{600} = 1803 \mu\text{m} \quad (25)$$

であり、上記の範囲に含まれている。よって、(23)式の妥当性が示された。

1-3-2-3. 結果

以上より、直径に誤差がない粒子を用いた実験結果は、

$$1899 \mu\text{m} \pm 99 \mu\text{m} (\pm 5.2\%) \quad (26)$$

となる。

1-3-4. 粒子径に $\pm 2\%$ 以内の誤差を有する粒子を用いる場合の誤差評価

次に、使用する粒子の直径に $\pm 2\%$ の誤差を認めて粒子を選択し、実験に使用する場合を考える。

1-3-4-1. 粒子径に関する誤差

a. 粒子径に誤差を認めることにより、使用する粒子には $\pm 2\%$ の誤差が生じる。これは、直径 $600 \mu\text{m}$ の粒子に対して

$$600 \mu\text{m} \times \pm 2\% = 12 \mu\text{m} \quad (27)$$

にあたる。

さらに、(3)式より、粒子選択時の誤差として、 $\pm 6 \mu\text{m}$ の誤差が生じる。これにより、直径 $600 \mu\text{m}$ の粒子に対する相対誤差は

$$\pm 6 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m} = 1\% \quad (28)$$

となる。

b. および c. については、前節と同じであるため、省略する。

1-3-4-2. 格子間隔に関する誤差

a. 実験結果に関する誤差

格子間隔が最大となる条件で行ったシミュレーションは

- ・ 粒子径 : $612 \mu\text{m}$
- ・ 塩化マンガン濃度 : $40.12 \text{ wt}\%$

- ・ 実験位置 : 磁場中心の上方 182.125 mm
- ・ 格子間隔 : 1943 μm (612 $\mu\text{m} \times 3.175$)

であり、最小となる条件は

- ・ 粒子径 : 588 μm
- ・ 塩化マンガン濃度 : 38.88 wt%
- ・ 実験位置 : 磁場中心の上方 181.875 mm
- ・ 格子間隔 : 1849 μm (588 $\mu\text{m} \times 3.145$)

である。以下にシミュレーションで得られたデータを記載するが、よって、実験結果に関する誤差は、格子間隔が最大となる条件は、前節同様に計算ができなかったため、推定値となっている。

$\phi = 588 \mu\text{m}$

c (wt%)	ρ (kg / m^3)	χ (-)	z (mm)	r / d (-)	r (μm)
39.88	1426.036	0.000807	181.875	3.145	1849.26
40	1427.696	0.00081	182	3.185	1872.78
40.12	1429.358	0.000814	182.125	3.235	1902.18

$\phi = 612 \mu\text{m}$

c (wt%)	ρ (kg / m^3)	χ (-)	z (mm)	r / d (-)	r (μm)	備考
39.88	1426.036	0.000807	181.875	3.095	1894.14	
40	1427.696	0.00081	182	3.135	1918.62	
40.12	1429.358	0.000814	182.125	3.175	1943.1	予想値

以上の結果より、誤差がない場合の格子間隔に対し、

$$1899 \mu\text{m} - 1849 \mu\text{m} = 50 \mu\text{m} \quad (29)$$

より、 $\pm 50 \mu\text{m}$ 以内に収まる。これは、相対誤差に直すと

$$\pm 50 \mu\text{m} / 1875 \mu\text{m} = \pm 2.6 \% \quad (30)$$

となる。

b. については、前項と同じであるため、省略する。

1-3-4-3. 積算

- ・ 相対誤差の積算

以上の各項目の相対誤差を積算すると、格子間隔に関する誤差は(15) ~ (17)式、および(27) ~ (30)式より、

$$A(a (3 \%) + b (\pm 1.3 \%) + c (\pm 1.0 \%)) + B(a (2.6 \%) + b (\pm 1.3 \%)) = \pm 9.2 \% \quad (31)$$

となる。これは、格子間隔に直すと

$$1899 \mu\text{m} \times \pm 9.2 \% = \pm 175 \mu\text{m} \quad (32)$$

となる。

・ 具体的な数値計算

一方、具体的な数値を用いた計算では、格子間隔が最大となるのは

$$\frac{(1899+50+24) \times \frac{600}{600-18-8-6}}{600} = 2084 \mu\text{m} \quad (33)$$

であり、上記の範囲に含まれない。これは、(32)式の計算は格子間隔が最小となった場合のシミュレーション結果をもとに計算された結果であるため、微妙な相違が生じたものであると考えられる。しかし、この相違は格子間隔の1%未満に過ぎず、(32)式の妥当性を否定するほどのものではないと考えられる。

次に、格子間隔が最小となるのは

$$\frac{(1899-50-24) \times \frac{600}{600+18+8+6}}{600} = 1733 \mu\text{m} \quad (34)$$

である。これらは、(32)式で示した範囲に含まれており、同式の妥当性を示している。

1-3-4-4. 結果

以上より、直径に誤差がない粒子を用いた実験結果は、

$$1899 \mu\text{m} \pm 175 \mu\text{m} (\pm 9.2\%) \quad (35)$$

程度となる。

1-4. 結論

以上の結果から示されるように、粒子径の誤差を±2%とした場合、最大誤差は±9.2%となる。

これは決して小さくない値ではあるが、実際の実験結果と計算結果のずれである約20%という誤差が実験操作に起因するものではないことを示すには十分に小さな値であり、実験結果を評価・考察する上で大きな障害になるものではないと考えられる。

1-5. 参考資料¹⁷⁾

1-5-1. 独立な二変数の商に関する誤差を相対誤差の和で見積もる証明

以下、互いに独立な誤差の積算では、相対誤差（誤差の割合）の足し合わせによってその最大誤差を見積もることができることを示す。

$$X = x \pm \delta x \quad (36)$$

$$Y = y \pm \delta y \quad (37)$$

なるX、Yの測定値について、その商

$$Q = q \pm \delta q = X/Y \quad (38)$$

に関する誤差の大きさを見積もる。(36)、(38)式の両辺をx、およびyで割ると、それぞれの相対誤差は、

$$X \text{ の相対誤差} = 1 \pm \delta x / |x|$$

Yの相対誤差 = $1 \pm \delta y / |y|$

となる。ここで、両式の右辺第二項の分母は、各測定値が負の値をとる場合も相対誤差を正にするため、絶対値をとっている。このとき、Qの値は、

$$Q = \frac{x \ 1 \pm \delta x / |x|}{y \ 1 \pm \delta y / |y|} \quad (39)$$

となる。このとき、Qの取りうる最大値は

$$Q \text{の最大値} = \frac{x \ 1 + \delta x / |x|}{y \ 1 - \delta y / |y|} \quad (40)$$

となる。ここで、 $\delta y / |y|$ は1に対して十分に小さいため、二項定理より

$$\frac{1}{1 - \delta y / |y|} = 1 + \delta y / |y| \quad (41)$$

が成立する。

よって、(40)、(41)式より、

$$\frac{x \ 1 + \delta x / |x|}{y \ 1 - \delta y / |y|} = \frac{x}{y} (1 + \delta x / |x|)(1 + \delta y / |y|) \quad (42)$$

となる。相対誤差の二乗は微小値の二乗であるから無視できるとして、

$$\frac{x}{y} (1 + \delta x / |x|)(1 + \delta y / |y|) = \frac{x}{y} (1 + \delta x / |x| + \delta y / |y|) \quad (43)$$

となる。Qが取りうる最小値についても同様に計算できるので、(39)式より、

$$Q = \frac{x}{y} (1 \pm (\delta x / |x| + \delta y / |y|)) \quad (44)$$

となる。これより、Qの相対誤差は、(38)式をQ本来の値である x/y で割った

$$Q = q \pm \delta q \quad (45)$$

と比較すると、

$$Q \text{の相対誤差} = \frac{\delta x}{|x|} \pm \frac{\delta y}{|y|} \quad (46)$$

となる。

以上より、二つの測定値の商の相対誤差は、測定値ごとの相対誤差の和で計算することができることが示された。

補論 2、 二次元三角格子の格子間隔制御に関するデータ


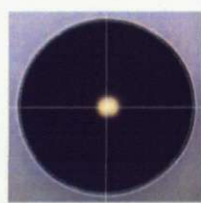
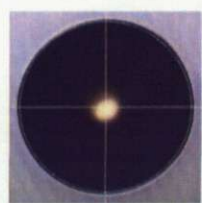
次に、第三章で行った二次元三角格子の格子間隔制御に関する結果について、詳細なデータを示す。

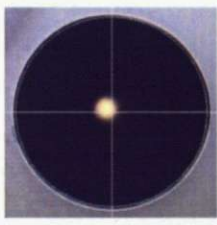
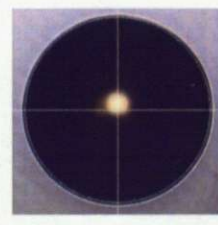
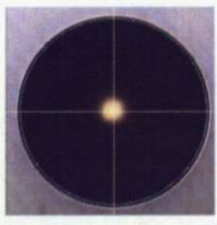
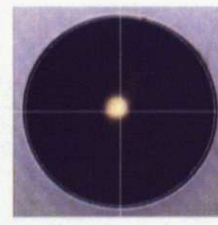
2-1、 粒子選定結果

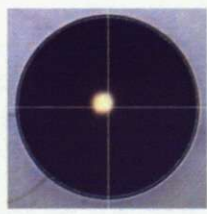
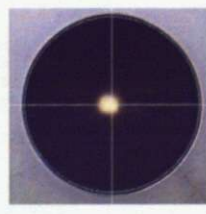
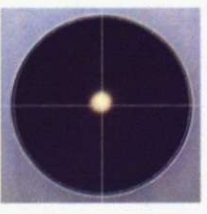
まず、三角格子構造の格子間隔制御実験に用いた各粒子の画像データを掲載する。ここで、各粒子の画像に付した同心円は、粒子の基準となる直径に対して 2 % の誤差を含む円（直径 1 mm の粒子では 980 μm 、および 1020 μm ）である。本研究では、前節に示したように、粒子の直径に $\pm 2\%$ の誤差を認めているので、粒子の外周がこれらの同心円の間に入るような粒子を選択し、実験に使用した。

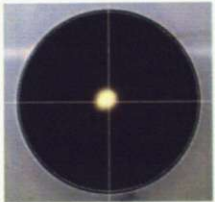

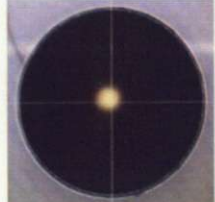

なお、粒子は 14 粒子を選択し、試行ごとに No.1~7、および 8~14 を使い分けた。

2-1-1、 $\phi = 1 \text{ mm}$ 金粒子

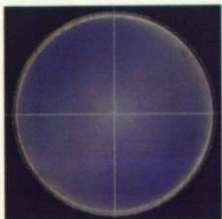
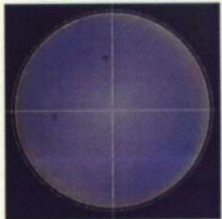
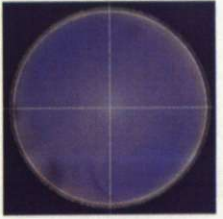
No.	1 (102 mg)	2 (101 mg)	3 (100 mg)
画像			

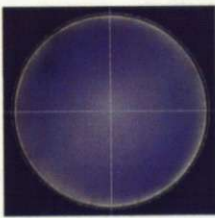
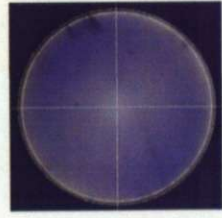
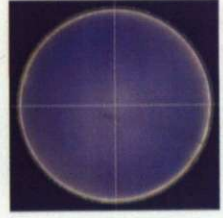
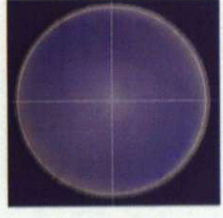
No.	4 (102 mg)	5 (102 mg)	6 (102 mg)	7 (104 mg)
画像				

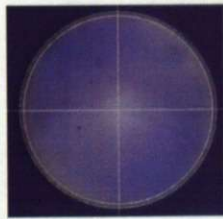
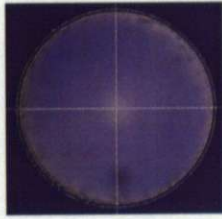
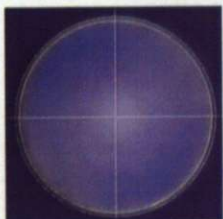
No.	8 (100 mg)	9 (96 mg)	10 (95 mg)
画像			

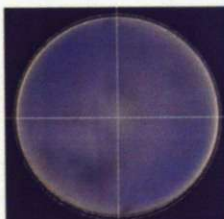
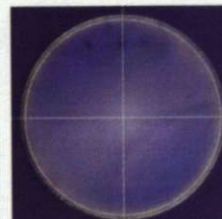
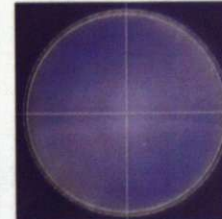
No.	11 (97 mg)	12 (98 mg)	13 (99 mg)	14 (97 mg)
画像				

2-1-2、 $\phi=800\ \mu\text{m}$ ガラス粒子

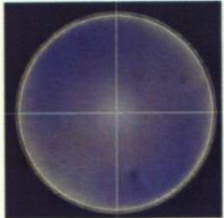
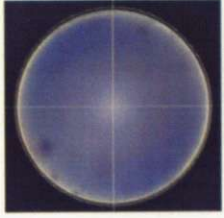
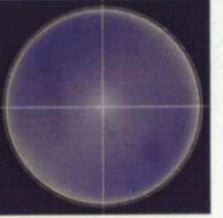
No.	1	2	3
画像			

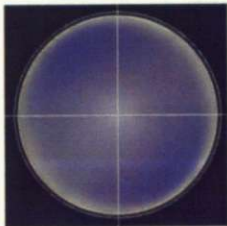
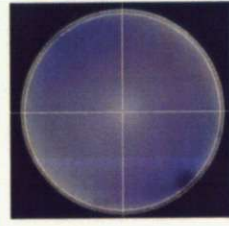
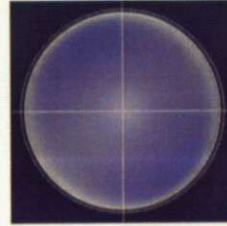
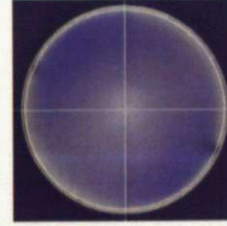
No.	4	5	6	7
画像				

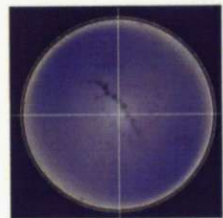
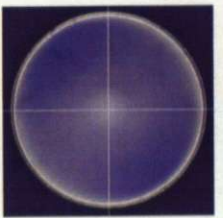
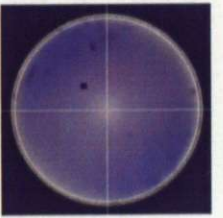
No.	8	9	10
画像			

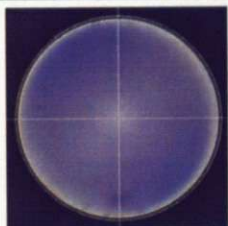
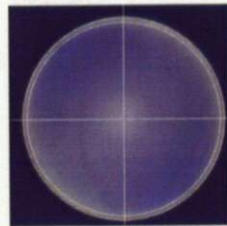
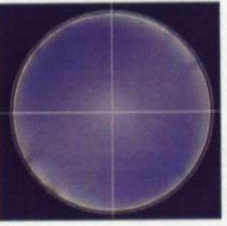
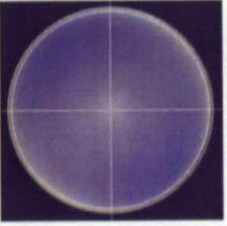
No.	11	12	13	14
画像				

2-1-3、 $\phi = 600 \mu\text{m}$ ガラス粒子


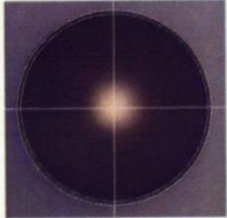

No.	1	2	3
画像			



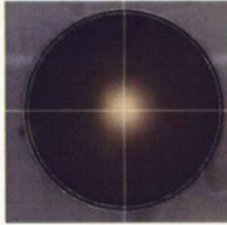
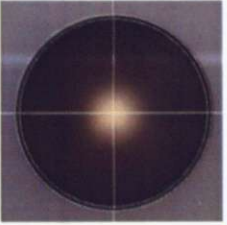
No.	4	5	6	7
画像				



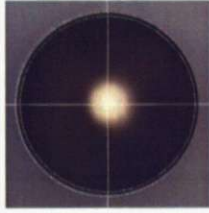
No.	8	9	10
画像			



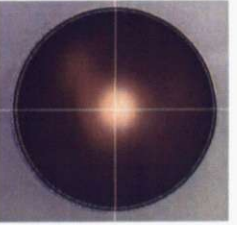

No.	11	12	13	14
画像				

2-1-4、 $\phi = 500 \mu\text{m}$ 青銅粒子

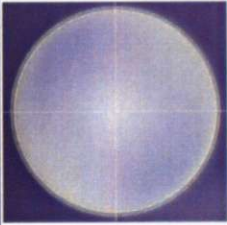
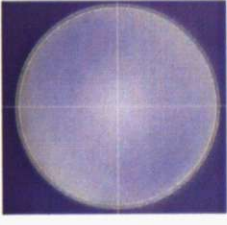
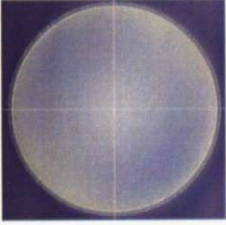
No.	1	2	3
画像			

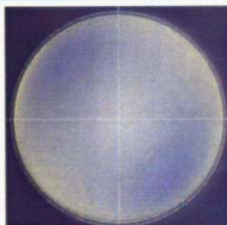
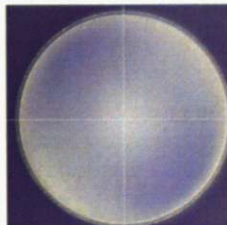
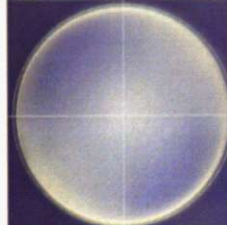
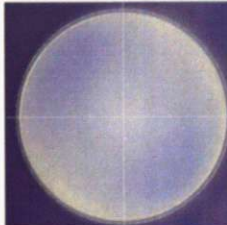
No.	4	5	6	7
画像				

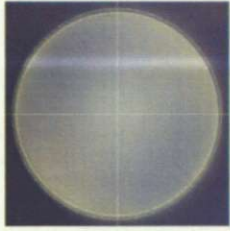
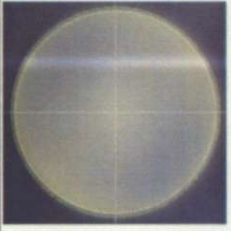
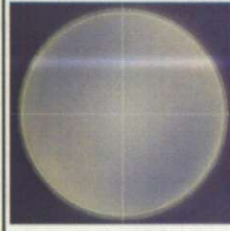
No.	8	9	10
画像			

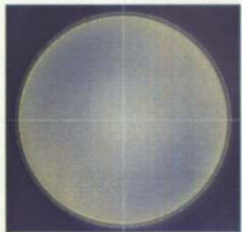
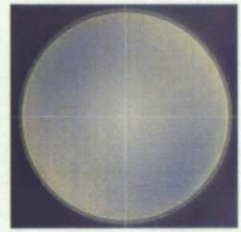
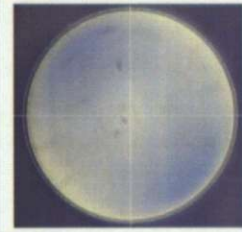
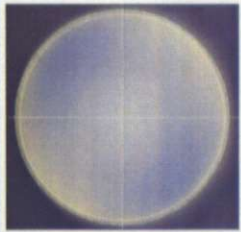
No.	11	12	13	14
画像				

2-1-5、 $\phi = 400 \mu\text{m}$ ガラス粒子

No.	1	2	3
画像			

No.	4	5	6	7
画像				

No.	8	9	10
画像			

No.	11	12	13	14
画像				

2-2、密度測定結果

以下では、3-1-3で触れた、塩化マンガン水溶液の密度測定について説明する。

密度測定は、10、20、30、および40 wt%の各濃度の塩化マンガン水溶液について行った。これは、塩化マンガン水溶液の飽和濃度が42.5 wt%であることから、飽和濃度までの全域にわたってデータを取得し、密度に関する近似式を求めるためである。このとき、密度測定に用いた溶液は表1~4に示した通りであった。表からわかるとおり、全ての溶液は0.01 wt%未満の誤差で調整されており、非常に高い精度を得ている。

表1: 10 wt%溶液調製結果

NO.	MnCl ₂ (g)	Total (g)	c (wt%)
1	15.715	100.067	9.991
2	7.863	50.003	10.005
3	7.855	50.011	9.993

表2: 20 wt%溶液調製結果

NO.	MnCl ₂ (g)	Total (g)	c (wt%)
1	31.434	100.004	19.998
2	15.717	49.989	20.003
3	15.718	50.000	20.000

表3: 30 wt%溶液調製結果

NO.	MnCl ₂ (g)	Total (g)	c (wt%)
1	47.153	100.019	29.994
2	47.153	99.999	30.000
3	23.577	50.001	30.000

表4: 40 wt%溶液調製結果

NO.	MnCl ₂ (g)	Total (g)	c (wt%)
1	62.876	100.004	40.001
2	62.876	99.990	40.007
3	31.438	50.017	39.989

密度測定の手法は、以下のとおりであった。まず、ビーカー中に少量の溶液を入れて電子天秤中に置き、測定する溶液を滴下する間に水の蒸発量が変化しないようにした。次に、20℃に設定した恒温槽中に測定する溶液を数分浸け、溶液の温度を20℃にした。測定する溶液の量は1回10 mlとし、滴下は1分以内に行うようにした。重量測定は、溶液の滴下前、滴下開始から1分後、および2分後に行い、水の蒸発量を補正した滴下溶液の重量を求め、密度を計算した。このとき、溶液の採取は精度を高めるためホールピペットを用い、ピペットの使用前には3回ずつとも洗いを行っている。また、測定時には溶液調製時の誤差を排除するため、各濃度につき3種類の溶液を用意し、溶液を変えながら合計10回の密度測定を行った。

得られた結果を表5~8に示す。ここで、表の各列は、先に説明した手順に基づき、溶液を滴下する前、滴下開始から1分後、および2分後に電子天秤が示した重量と、溶液作製時に加えた塩化マンガンの量から求めた溶液の密度を示している。また、溶液の番号は表1~4の各表における番号に対応している。

表 5 : 10 wt%溶液を用いた密度測定結果

No.	0 min (g)	1 min (g)	2 min (g)	MnCl ₂ (g)	MnCl ₂ (ml)	密度 (kg / m ³)	溶液No.
1	10.683	21.478	21.476	10.793	10	1079.30	1
2	21.474	32.310	32.308	10.834	10	1083.39	1
3	32.306	43.134	43.132	10.827	10	1082.66	1
4	43.130	53.960	53.958	10.828	10	1082.82	1
5	53.953	64.785	64.783	10.831	10	1083.08	2
6	64.782	75.606	75.604	10.823	10	1082.26	2
7	75.602	86.440	86.438	10.836	10	1083.58	2
8	86.432	97.264	97.262	10.830	10	1083.03	3
9	97.261	108.099	108.097	10.836	10	1083.64	3
10	108.095	118.922	118.919	10.824	10	1082.43	3

表 6 : 20 wt%溶液を用いた密度測定結果

No.	0 min (g)	1 min (g)	2 min (g)	MnCl ₂ (g)	MnCl ₂ (ml)	密度 (kg / m ³)	溶液No.
1	11.166	22.987	22.985	11.819	10	1181.93	1
2	22.984	34.795	34.793	11.810	10	1180.96	1
3	34.792	46.617	46.616	11.824	10	1182.39	1
4	46.613	58.425	58.424	11.810	10	1181.03	1
5	58.418	70.217	70.216	11.798	10	1179.81	2
6	70.213	82.028	82.026	11.813	10	1181.26	2
7	82.024	93.846	93.844	11.821	10	1182.05	2
8	93.842	105.684	105.682	11.840	10	1184.03	3
9	53.151	64.971	64.968	11.817	10	1181.69	3
10	64.965	76.786	76.783	11.817	10	1181.73	3

表 7 : 30 wt%溶液を用いた密度測定結果

No.	0 min (g)	1 min (g)	2 min (g)	MnCl ₂ (g)	MnCl ₂ (ml)	密度 (kg / m ³)	溶液No.
1	12.964	25.942	25.941	12.978	10	1297.77	1
2	25.929	38.901	38.900	12.971	10	1297.10	1
3	38.898	51.873	51.873	12.975	10	1297.47	1
4	51.871	64.849	64.848	12.977	10	1297.69	1
5	64.846	77.821	77.820	12.974	10	1297.41	2
6	35.900	48.871	48.870	12.969	10	1296.92	2
7	48.863	61.835	61.834	12.971	10	1297.12	2
8	61.830	74.800	74.799	12.969	10	1296.86	2
9	74.795	87.761	87.760	12.965	10	1296.50	3
10	87.757	100.722	100.721	12.965	10	1296.47	3

表 8 : 40 wt%溶液を用いた密度測定結果

No.	0 min (g)	1 min (g)	2 min (g)	MnCl ₂ (g)	MnCl ₂ (ml)	密度 (kg / m ³)	溶液No.
1	14.431	28.717	28.717	14.285	10	1428.54	1
2	28.716	42.987	42.987	14.271	10	1427.07	1
3	42.987	57.253	57.253	14.266	10	1426.60	1
4	57.252	71.541	71.541	14.289	10	1428.86	1
5	71.541	85.808	85.808	14.267	10	1426.74	2
6	85.808	100.071	100.071	14.263	10	1426.29	2
7	100.070	114.366	114.366	14.296	10	1429.57	2
8	114.365	128.657	128.657	14.291	10	1429.11	2
9	128.656	142.926	142.925	14.270	10	1426.98	3
10	71.941	86.221	86.221	14.280	10	1428.03	3

このとき、全ての実験結果においてその標準偏差は 1.3 kg/m^3 未満となっており、誤差 0.1% 程度の高い精度で測定できたことが示された。ここで取得したデータをもとに密度と濃度の関係をプロットすると図 1 のようになり、多項式近似により、密度 $\rho \text{ kg/m}^3$ は濃度 $c \text{ wt\%}$ の関数として

$$\rho = 0.0777 \times c^2 + 7.6269 \times c + 998.3 \quad (\text{kg/m}^3) \quad (3.5)$$

と表わされることがわかった。なお、 998.3 kg/m^3 は、 0°C における水の密度である。

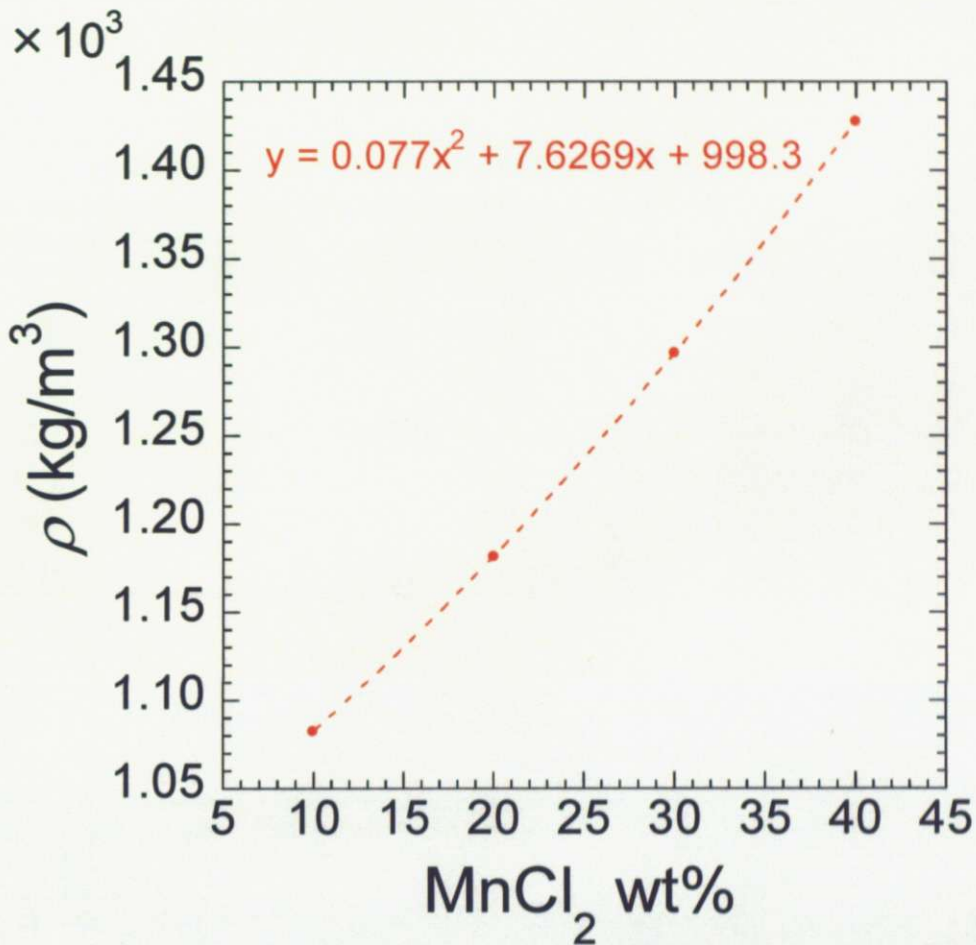


図 1：密度測定結果

2-3、 三角格子作製実験結果

2-2-1、 使用する粒子の体積を制御する方法

<条件>

塩化マンガン水溶液濃度：40 wt%

印加磁場強度：6.73 T ($z=0$ mm で 13 T)

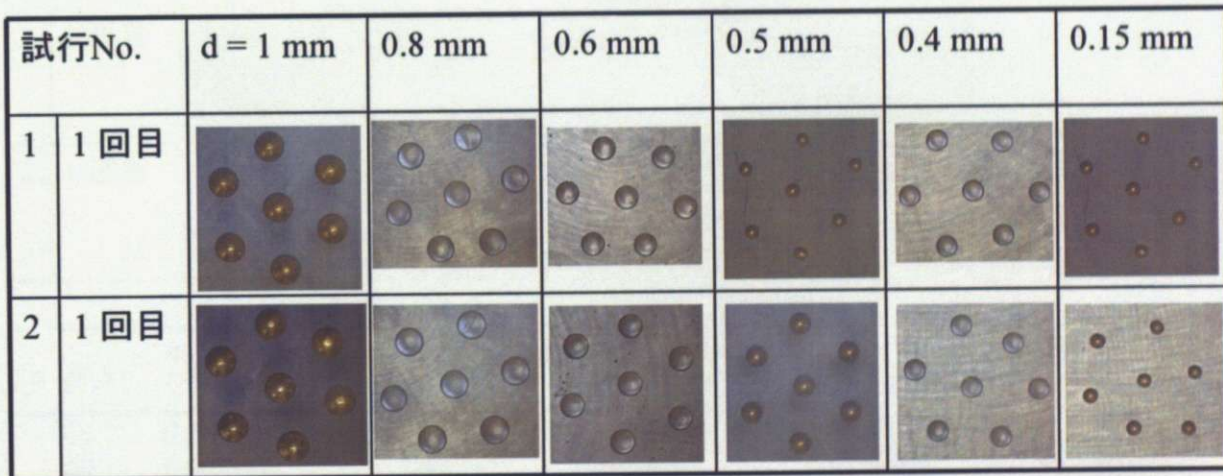
実験位置： $z=182$ mm

実験に用いた粒子：表 1 参照

表 1：粒子の体積による構造制御実験条件

d (mm)	error (μm)	materials	ρ [kg/m^3]	$\chi_{particle}$ [-]
1	± 20	Au	1.93E+04	-3.45E-05
0.8	± 16	SiO ₂	2.50E+03	-1.55E-05
0.6	± 12	SiO ₂	2.50E+03	-1.55E-05
0.5	± 10	Cu 90.1 % - Sn 9.9 %	8.61E+03	-1.15E-05
0.4	± 8	SiO ₂	2.50E+03	-1.55E-05
0.2		SiO ₂	2.50E+03	-1.55E-05
0.15		Cu 90.1 % - Sn 9.9 %	8.61E+03	-1.15E-05

<結果>



r (mm)	$\Delta\chi$ (-)	$ \Delta\chi /V$ (-)	results of simulations(-)	expected error by operation (-)	results of experiments (-)	standard division of results (-)
1	-8.45E-04	4.42E-04	2.604	0.178	2.020	0.085
0.8	-8.26E-04	2.21E-04	2.815	0.188	2.151	0.107
0.6	-8.26E-04	9.34E-05	3.165	0.206	2.378	0.101
0.5	-8.22E-04	5.38E-05	3.395	0.227	2.634	0.096
0.4	-8.26E-04	2.77E-05	3.714	0.252	2.840	0.197
0.15	-8.22E-04	1.45E-06	5.495	0.353	4.038	0.354

2-2-2、 粒子の周囲媒体に対する相対的な磁化率を制御する方法

<条件>

塩化マンガン水溶液濃度：表 2 参照

印加磁場強度：6.73 T ($z=0$ mm で 13 T)




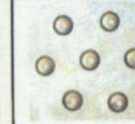
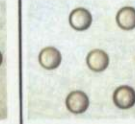
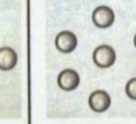
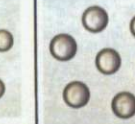


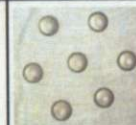
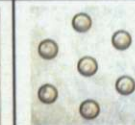
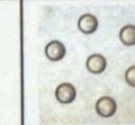
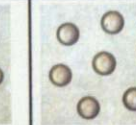
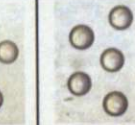
実験位置： $z=182$ mm

実験に用いた粒子： $\phi=600$ nm ガラス粒子

表 2：相対的な磁化率差による構造制御実験

c_{ideal} (wt%)	MnCl ₂ の重量(g)	合計重量 (g)	実際の濃度 (wt%)	密度 (kg/m ³)	$\Delta\chi$ [-]
40	47.154	75.013	39.993	1.428E+03	8.104E-04
40	31.436	49.994	40.005	1.428E+03	8.104E-04
35	41.258	75.015	34.992	1.360E+03	6.741E-04
30	35.367	75.02	29.993	1.297E+03	5.492E-04
25	29.470	74.994	25.001	1.238E+03	4.348E-04
20	15.718	49.982	20.007	1.182E+03	3.301E-04
15	11.789	50.008	14.998	1.130E+03	2.342E-04
10	7.858	49.986	10.002	1.082E+03	1.462E-04
5	3.929	49.998	5.000	1.038E+03	6.545E-05

<結果>

試行No.	40 wt%	35 wt%	30 wt%	25 wt%	20 wt%	15 wt%	10 wt%
1 1回目							
2 1回目							

c (wt%)	$ \Delta\chi $ (-)	results of simulations(-)	expected error by operation (-)	results of experiments (-)	standard division of results (-)
40	8.26E-04	3.165	0.206	2.378	0.101
35	6.90E-04	3.045	0.205	2.359	0.089
30	5.65E-04	2.925	0.201	2.303	0.107
25	4.50E-04	2.795	0.197	2.249	0.088
20	3.46E-04	2.655	0.184	2.091	0.085
15	2.50E-04	2.485	0.172	1.957	0.141
10	1.62E-04	2.275	0.163	1.744	0.118

2-2-3、 磁場強度と磁場の空間分布を制御する方法

<条件>

塩化マンガン水溶液濃度：40 wt%

印加磁場強度：表 3 参照

実験位置：表 3 参照

実験に用いた粒子： $\phi = 600 \text{ nm}$ ガラス粒子

表 3：印加磁場強度による構造制御実験条件

中心磁場 強度 (T)	磁場中心からの 高さ (mm)	実験位置での 磁場強度 (T)	中心から 3 mm の地 点での磁気力 (N)
13.0	182.0	6.73	1.25E-12
11.5	181.5	5.98	1.25E-12
10.0	180.5	5.25	1.25E-12
8.50	179.5	4.51	1.25E-12
7.00	177.5	3.79	1.25E-12
5.50	174.3	3.07	1.25E-12
4.00	197.8	2.37	1.25E-12
2.50	149.3	1.72	1.25E-12

<結果>

試行No.	6.729 T	5.982 T	5.253 T	4.509 T	3.786 T	3.068 T	2.368 T	1.721 T
1 1回目								
2 1回目								

B_{center} (T)	z (mm)	B_{sample} (T)	results of simulations(-)	expected error by operation (-)	results of experiments (-)	standard division of results (-)
13	182	6.729	3.165	0.220	2.378	0.101
11.5	181.5	5.982	3.015	0.210	2.352	0.096
10	180.5	5.253	2.805	0.195	2.269	0.084
8.5	179.5	4.509	2.655	0.190	2.211	0.091
7	177.5	3.786	2.465	0.185	2.146	0.092
5.5	174.25	3.068	2.265	0.167	2.048	0.072
4	197.75	2.368	2.035	0.155	1.911	0.090
2.5	149.3	1.721	1.785	0.140	1.736	0.072

補論 3、 ゲル材料を用いた溶液の固化・取り出しに関する検討

3-1. 概要

第3章、および4章では、強磁場による誘起磁気双極子間相互作用を用いた二次元三角格子構造形成の特徴である、実験条件による自在な格子間隔制御の可能性を示すとともに、磁性体を用いることでさらに幅広い制御の可能性を検討した。これにより、本手法の材料作製プロセスへの応用が有用であることが示されてきた。

本章では、材料作製に向けた検討として、作製した三角格子構造を超伝導マグネットの外に取り出す手法を検討した。本研究において対象としている三角格子構造は、印加磁場による相互作用で形成されている。そのため、磁場外に取り出すためには、何らかの手法で配列を固定化することが必要である。そこで、本研究では、固化の手法として各種のゲルと周囲媒体の組み合わせを検討した。

3-2. 検討条件

3-2-1. 固化材料を変化させた検討

3-2-1-1. 紫外線硬化樹脂

本研究では、疎水性の紫外線硬化樹脂を三種類用いて溶液の固化を試みた。これらの樹脂は、すべて樹脂であり、物質材料研究機構（現在は京都大学にご所属）の木村 史子様よりご提供いただいた試料である。この場をお借りして御礼申し上げます。なお、これらの樹脂は、水溶液中に溶解しないため、常磁性の固体を樹脂中に溶解させることを試みた。

3-2-1-2. エポキシ系、およびアクリル系接着剤

本研究では、上記以外の疎水性重視として、二液系のエポキシ樹脂としてシステムスリー社製のクリアーコートエポキシを、また一液系のアクリル樹脂としてアクリルサンデー株式会社製のアクリルサンデーを用いて固化を試みた。これらの樹脂は、水溶液中に溶解しないため、常磁性の固体を樹脂中に溶解させることを試みた。

3-2-1-3. アガロースゲル

アガロースゲルは、温度によってゾルーゲル反応を起こし、高分子となる。このゲルは、生物分野においては電気泳動用のゲルとして一般的に用いられている材料であり、水系溶媒の固化に適すると期待される。

表 3.1 アガロースの物性値

項目	アガロースHS	アガロースXP
ゲル強度	$\geq 1,600 \text{ g/cm}^2 (1.5 \%)$	$\geq 700 \text{ g/cm}^2 (3 \%)$
融点	$\leq 93 \text{ }^\circ\text{C} (1.5 \%)$	$\leq 70 \text{ }^\circ\text{C} (3 \%)$
ゲル化温度	$37 \sim 39 \text{ }^\circ\text{C} (1.5 \%)$	$\leq 35 \text{ }^\circ\text{C} (3 \%)$
硫酸含量(SO ₄)	$\leq 0.1 \%$	$\leq 0.1 \%$
水分含量	$\leq 10 \%$	$\leq 10 \%$

本研究では、ニッポンジーン社製のアガロース HS、およびアガロース XP を用いた。それぞれの溶解温度、およびゲル化温度を表 3.1 に示す。

ここでは、アガロースゲルの濃度を 1.5、3、6、および 8 wt% として実験を行った。

3-2-1-4. アクリルアミドゲル

アクリルアミドは図 3.1 に示すような構造を有しており、架橋剤 (NN'-メチレンビスアクリルアミド)、および重合開始剤 (過硫酸アンモニウム) を添加することで、ラジカル反応によって重合し、高分子となる。また、この反応は触媒として NNN'N'-テトラメチルエチレンジアミンを添加すると反応速度を向上させることができる。

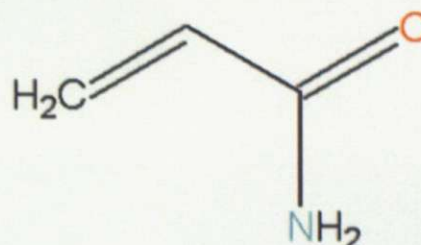


図 3.1 アクリルアミドの単量体

なお、アクリルアミドは 25°C で 204 g/100 ml という高い溶解度を有しており、媒体とする水溶液への溶解が容易であるという利点がある。

本実験では、アクリルアミド濃度を 7 g/50 ml とし、実験を行った。

3-2-2. 周囲媒体を変化させた検討

また、固化材料と同時に、周囲媒体についても検討を行った。本研究では、これまで用いていた塩化マンガン溶液に加え、硫酸マンガン、塩化鉄(II)、および(III)および塩化コバルトについても、固化の実験を行った。なお、これらの実験については、固化材料をアクリルアミドに固定して行った。

3-3. 実験結果

3-3-1. 疎水性樹脂、および接着剤による固化

疎水性樹脂やエポキシ系、およびアクリル系の接着剤を用いた固化は、固化に用いるモノマー (単量体) が塩化マンガン水溶液中に多量には溶解しないため、

- ・ 樹脂中に塩化マンガンを溶解させ、常磁性の周囲媒体とする
- ・ 塩化マンガン水溶液中に樹脂を溶解させ、希薄溶液として使用する

という二つの手法で固化を試みた。しかし、塩化マンガンはモノマー中にはほとんど溶解せず、またモノマーを塩化マンガン水溶液中に分散した場合には、モノマー濃度が薄くなりすぎ、固化が進行しないという結果が得られた。

以上の結果により、本研究で検討した範囲では、疎水性の材料を用いた溶液の固化は実現しなかった。

3-3-2. アガロースゲルによる固化

アガロースゲルを用いた固化は、表 3.2 に示すような濃度の塩化マンガン溶液、および

アガロースの組み合わせて実験を行った。代表的な結果として、15 wt%の塩化マンガン水溶液をアガロース XP

表 3.2 アガロースを用いた実験条件

mnCl ₂ 濃度 (wt%)	アガロース濃度 (wt%)	備考
15	1.5、3、6、8	
22	1.5、3、6、8	
30	1.5、3、6、8	1.5 wt%固化せず
40	1.5、3、6、8	1.5 wt%固化せず

を用いて固化させた場合の結果を図 3.2 に示す。この結果からわかるように、アガロースゲルを用いることで、塩化マンガン水溶液を透明度を有するゲルとして固化することができた。

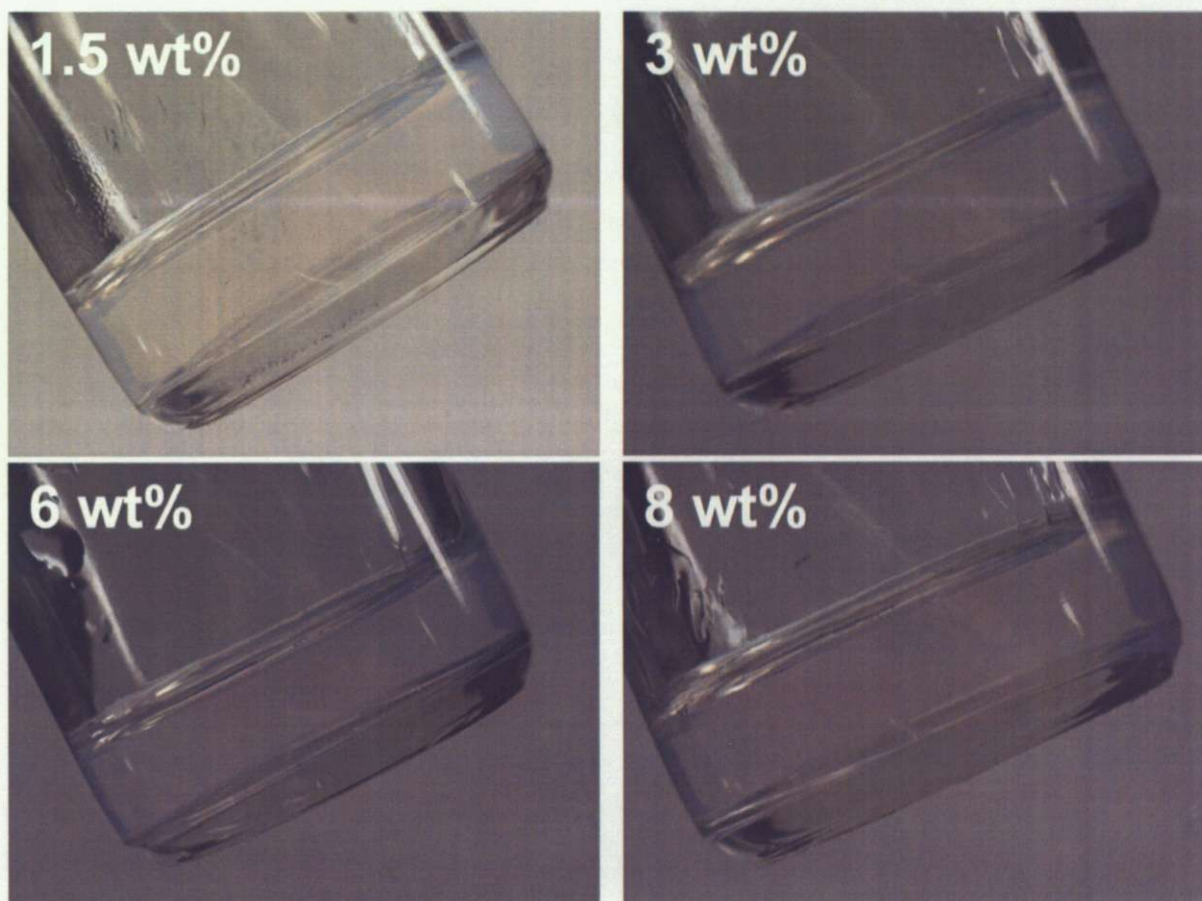


図3.2 : アガロースゲルを用いた15 wt%塩化マンガン水溶液の固化

これらの結果は、

- ・ 表 3.2 からわかるとおり、塩化マンガン水溶液の濃度が濃くなると、アガロースのモノマー濃度が薄い場合に固化しない条件が表れてくる。このことは、塩化マンガン水溶液中のイオンが固化を阻害していることを示唆している。
- ・ 表や写真からはわかりづらいが、アガロース濃度を 1.5 wt%とした場合、モノマーの濃度が低いため、固化したサンプルにおいても寒天状の固体は得られず、ぼろぼろとしたペースト状の固形物になってしまった。

- ・ 一方、アガロース濃度を 8 wt% とすると、作製されるゲルが硬くなりすぎ、取り出し時に割れてしまうという問題があった。
- ・ アガロースを用いた固化は、モノマーの溶解のため、溶液の温度をいったん 75 °C 程度の高温にする必要がある。このとき、湯栓をするなど均一に加熱する工夫をし、また温度を上げすぎないように注意しないと、モノマーが焦げてしまう。
- ・ また、加熱時に気泡がサンプル内に混じってしまうため、低圧にし、脱気を行う必要がある。
- ・ 固化にかかる時間は約 15 分であり、二次元セルの作製に十分な時間的余裕があるとは言えない。また、溶液が溶解温度以下になると急激に粘度が高くなるため、粒子の移動が困難であると予想される。
- ・ アガロースは物理ゲルであり、温度を加えることで何度でもゾル-ゲル転移を起こす。そのため、単一の材料の格子間隔をさまざまに変えるなどの役には立つが、連続的な積層は不可能である。(一層ごとに積層し、磁場の外に取り出す手法は可能) といった特徴を持っていた。これらの特徴から、材料作製に向けた固化のためには、より良い材料を探索する必要があると考えられた。

3-3-3. アクリルアミドゲルによる固化

3-3-3-1. 塩化マンガン水溶液を用いた実験結果

アクリルアミドゲルを用いた塩化マンガン水溶液の固化は、表 3.3 に示す各条件で行った。

得られた結果の一例として、15 wt% の塩化マンガン水溶液を

- ・ アクリルアミド (モノマー) : 7.4 g / 50 g
- ・ NN'-メチレンビスアクリルアミド : 0.2 g / 50 g
- ・ 過硫酸アンモニウム (APS) : 1 g / 7 ml

を用いて固化した場合の、30 分刻みに撮影した実験結果を図 3.3 に示す。なお、触媒である NNN'N'テトラメチルエチレンジアミンは、塩化マンガン水溶液と反応して沈殿を生じるため、本実験では使用しなかった。

表 3.3 アクリルアミドを用いた実験条件

MnCl ₂ 濃度	アクリルアミド濃度	架橋剤濃度	過硫酸アンモニウム濃度	結果
5 wt%	7.4 g/50 g	0.2 mg/50 g	1 g/7 ml	
15 wt%	7.4 g/50 g	0.2 mg/50 g	1 g/7 ml	
	3.7 g/50 g	0.2 mg/50 g	1 g/7 ml	×
	5.5 g/50 g	0.2 mg/50 g	1 g/7 ml	
		0.1 mg/50 g	1 g/7 ml	×
20 wt%	7.4 g/50 g	0.2 mg/50 g	0.2 g/7 ml	×
			0.5 g/7 ml	×
			1 g/7 ml	
	11.1 g/50 g	0.2 mg/50 g	1 g/7 ml	
30 wt%	7.4 g/50 g	0.2 mg/50 g	1 g/7 ml	
40 wt%	7.4 g/50 g	0.2 mg/50 g	1 g/7 ml	

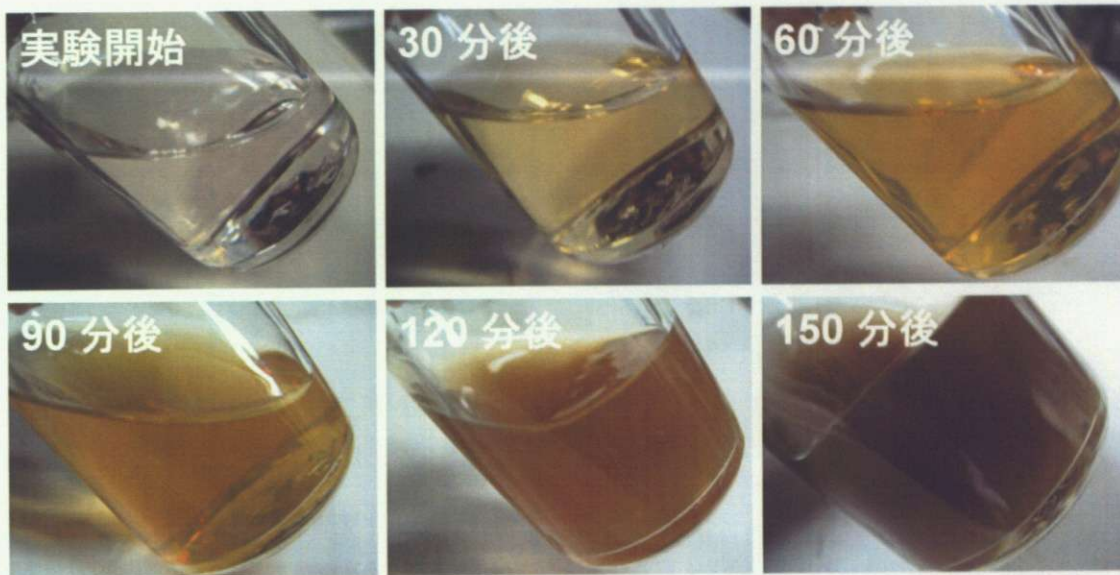


図3.3 : アクリルアミドゲルによる15 wt%塩化マンガン水溶液の固化

以上の結果は、

- ・ 通常のアクリルアミドゲル作製では、触媒としてNNN'N'テトラメチルエチレンジアミンを添加するが、塩化マンガン溶液中では白色の沈殿を生じてしまうため、触媒を使用できない。
- ・ 触媒を用いないことに伴い、固化のためには、モノマー、架橋剤、および重合開始剤のそれぞれを2倍、2倍、および7倍程度添加して固化している。これらを合計すると、溶液全体の30 wt%程度となっており、溶液調整の時点でこの影響を考慮しておく必要がある。
- ・ 反応時間は比較的長く、20℃程度で反応を進めた場合、3～4時間程度で固化することも多かった（図3.3は夏季の結果）。
- ・ 反応は、加熱、および加振で大きく促進され、30℃程度に加熱しながら超音波洗浄機を用いて反応を促進すると、30分程度で固化したケースもあった。
- ・ 図からわかるとおり、塩化マンガン水溶液を固化した実験結果においては、全ての場合において黒色の沈殿物が生じてしまい、不透明なゲルになった。

といった結果を示した。これにより、塩化マンガン水溶液とアクリルアミドゲルを組み合わせることで、溶液の固化が可能であることがわかったが、黒色の沈殿が生じてしまい、積層時にゲル中の粒子の分布状況を観察するには適しないため、透明なゲルの作製手法が必要になる。

ここで、ゲル中に生成した黒色の沈殿は、図3.4に示すように、一カ月程度で透明になり、さらに1カ月程度で黄色の沈殿を示した。これらは、マンガンが何らかの反応を示したために乗じたものであると考えられる。



図 3.4 実験結果の時間推移

そこで、この黒色沈殿を再反応させ、短時間で沈殿を解消することを試みた。ここでは、生じた黒色沈殿に対して

- ・ 加熱 (60 °C、40 °C)
- ・ 冷却 (5 °C)
- ・ 加振 (超音波洗浄機により断続的に 10 時間程度)
- ・ 紫外線照射 (出力 8 W のブラックライトにより 60 時間)

の処理をし、影響を調べた。その結果、

- ・ 加熱処理を行った場合、図 3.5 に示すように、ゲルが変成してしまった。これは、60 °C でも 40 °C でも同じであり、前者の方が変成に要する時間は短かった (数日で変成)。
- ・ 冷却を行った場合、一週間程度の冷却で図 3.6 に示すように透明な状態に近づいた。
- ・ 振動を加えた場合、ゲルには変化が見られなかった。
- ・ 紫外線の照射によっても、図 3.7 に示すように、ゲルには変化が見られなかった。

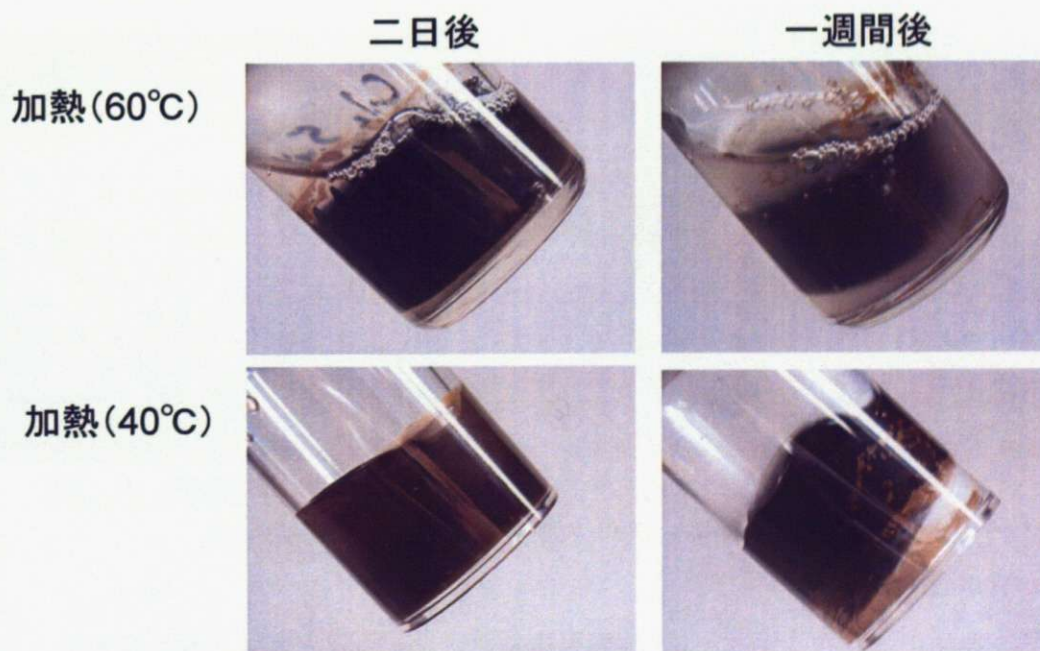


図 3.5 加熱処理によるゲルの変成



図 3.6 冷却処理（一週間）後のゲル

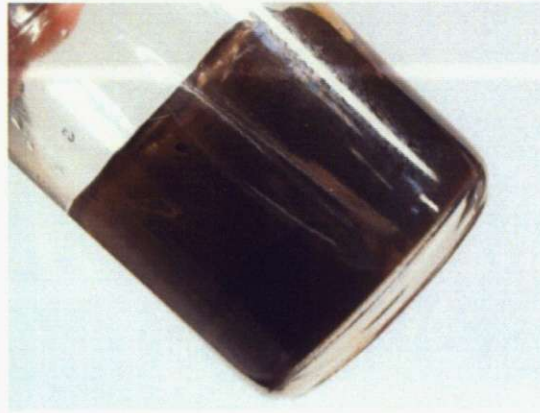


図 3.7 紫外線照射（60 時間）後

といった結果を得た。これらの結果は、黒色の沈殿を生じる反応が熱力学的に安定な反応であり、透明になっていく反応がエネルギー的に安定な反応であることを示唆していると考えられる。

これらの反応機構の解明のため、溶液の pH 測定を行ったところ、過硫酸アンモニウムを添加した直後（1 分以内）に pH が 1 程度になってしまい、反応の進行状況を見ることはできなかった。

なお、以上のような黒色沈殿以外の問題として、図 3.8 に示すように、同一の条件（20 wt%の塩化マンガン水溶液をアクリルアミド（モノマー）：7.4 g/50 g、NN'-メチレンビスアクリルアミド：0.2 g/50 g、および過硫酸アンモニウム（APS）：1 g/7 ml を用いて固化した場合）でも、異なる結果が得られている場合があり、再現性が不十分である点がある。

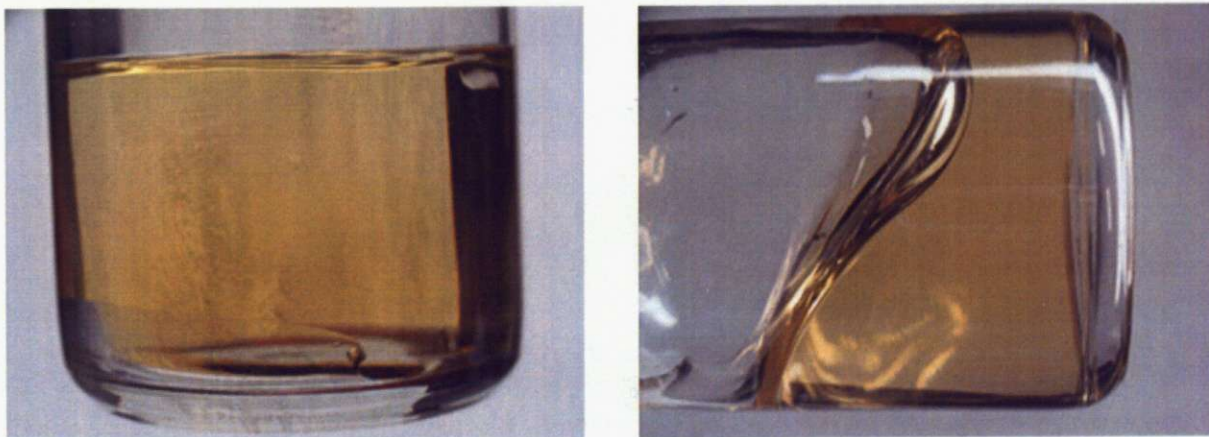


図3.8：同条件で固化したアクリルアミドゲル
左：固形のゲルを形成 右：流動性のあるゲルを形成

3-3-3-2. 溶液を変化させた場合の実験結果

次に、溶媒を塩化マンガン水溶液から変化させ、黒色の沈殿が生成しない反応条件を検討した。検討は、

- ・ 硫酸マンガン水溶液
- ・ 塩化鉄 (II、III) 水溶液
- ・ 塩化コバルト水溶液

のそれぞれについて行った。

実験は、それぞれの 15 wt%溶液中に

- ・ アクリルアミド (モノマー) : 7.4 g / 50 g
- ・ NN'-メチレンビスアクリルアミド : 0.2 g / 50 g
- ・ 過硫酸アンモニウム (APS) : 1 g / 7 ml

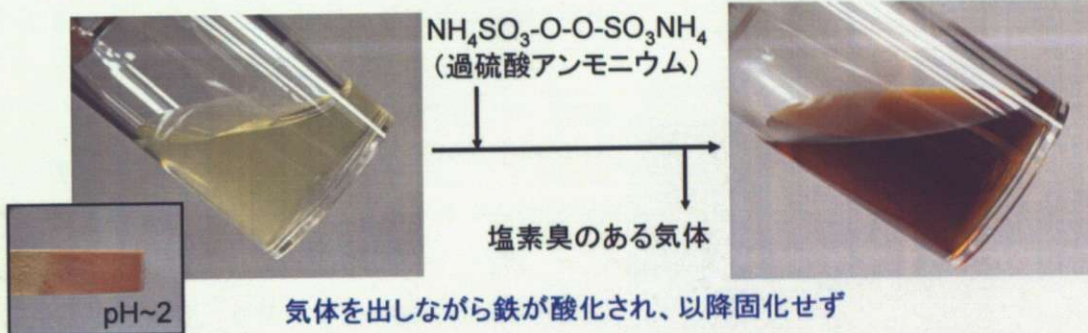
を添加し、溶液が固化できるかどうかを調べた。得られた結果

を、図 3.9~11 に示す。



図 3.9 硫酸マンガン水溶液の固化

塩化鉄 (II) : FeCl_2



塩化鉄 (II) : FeCl_2

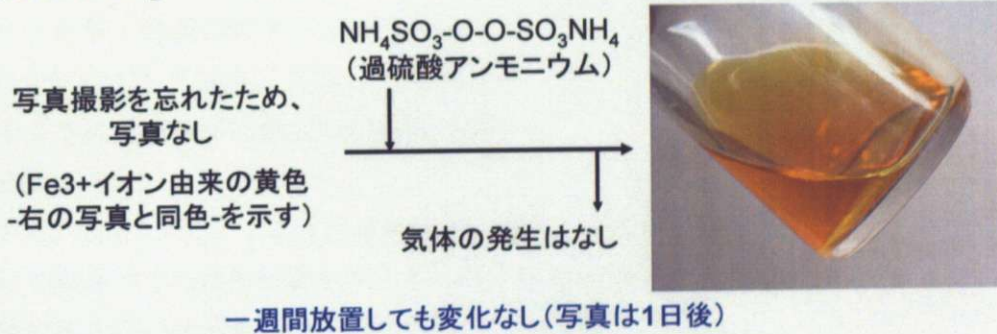


図 3.10 塩化鉄水溶液を用いた固化実験結果

塩化コバルト六水和物 : $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



図 3.11 塩化コバルト水溶液を用いた固化実験結果

これらの結果から、

- ・ 硫酸マンガン水溶液を用いた場合には、図 3.9 に示すように、塩化マンガン水溶液を用いた場合と同様の結果が得られた。これは、黒色沈殿の原因がマンガン化合物であることを示唆している。
- ・ 塩化鉄水溶液を用いた場合には、図 3.10 に示すように、鉄の価数によらず、溶液が固化しなかった。なお、Ⅱ価の水溶液を用いた場合には、APS を添加した際、即座にⅢ価に還元された、褐色の溶液に変化した。
- ・ 塩化コバルト水溶液を用いた場合には、図 3.11 に示すように透明な赤色のゲルが得られた。

といった結果が得られた。これにより、塩化コバルト水溶液とアクリルアミドゲルを組み合わせることで、透明度の高いゲルを得られることがわかった。

そこで、この組み合わせについて、溶液中に各種の粒子を入れた場合についても検討を加えた。検討した粒子と溶液濃度の組み合わせは、表 3.4 のとおりである。

この結果、ガラスと金の粒子については、塩化コバルト溶液を粒子ごと固化することができたが、青銅の粒子を用いた場合、青銅が化学反応して緑色に変色し、図 3.12 に示すように、溶液が固化しない結果が得られた。

また、図 3.13 に示すような試料空間を用意し、直径 600 mm のガラス粒子を 7 粒子用いて磁場中での固化実験を試みた。得られた結果は図 3.14 に示すとおりであり、現段階ではきれいな三角格子構造の固化には成功していない。

表 3.4 粒子を入れた溶液の固化条件

粒子の種類	塩化コバルト濃度 (wt%)
ガラス	6 wt%
青銅	25 wt%
金	40 wt%



表 3.12 青銅を入れた実験結果

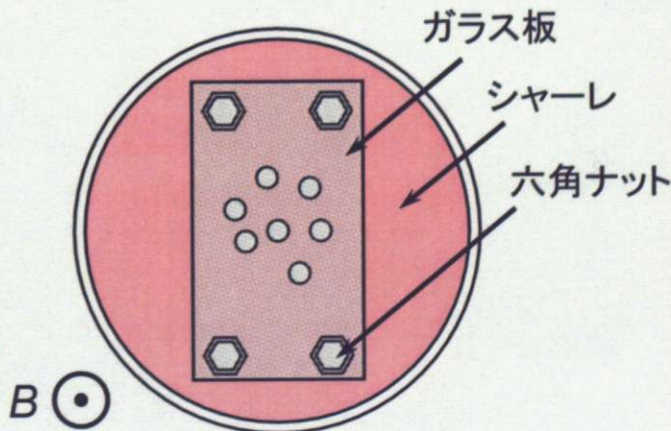


表 3.13 配列固化の実験概要

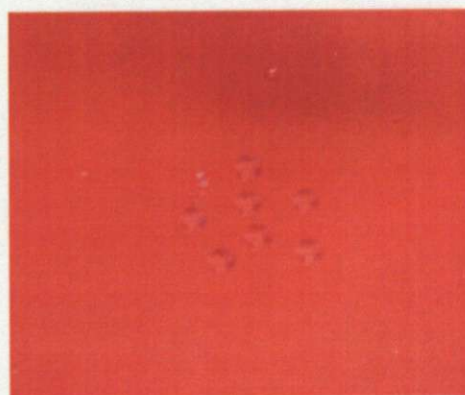


表 3.14 配列固化の実験結果

以上の結果により、本研究では、材料作製に向けた次のステップである配列の固化について、指針を示すことができた。今後、実際に磁場中において三角格子配列の固化を試みることが期待される。

第八章 参考文献

- 1) 例えば 北澤 宏一 監修磁気化学 IPC 出版 など
- 2) N.Hirota et al. *Jpn.J.Appl.Phys.* 34 (1996) L991
- 3) E.Beaugnon and R Toumier *Nature* 349 (1991) 470
- 4) M.V.Berry and A.K.Geim *Eur.J.Phys.* 18 (1997) 307
- 5) Yoshio Sakka et al. *J.Ceram.Soc.Japan* 113(2005)
- 6) 原 双馬 修士論文 東京大学
- 7) Weijia Wen et al. *Phys. Rev. Lett.* 85(2000) 5464
- 8) Y.Saado et al. *Optical Materials* 17(2001) 1
- 9) T. Takayama et al. *Appl. Phys. Lett.* 86(2005) 234103
- 10) 吉野 勝美、武田 寛之 著 フォトニック結晶の基礎と応用 コロナ社
- 11) E.Yablonovitch et al. *Phys.Rev.Lett.* 67(1991) 2295
- 12) E.Ozbay et al. *Phys. Rev. B* 50(1994) 1945
- 13) T.Ando et al. *J.Magn.Magn.Mater.* 303(2006) 39
- 14) T.Ando et al *Jpn. Appl. Phys.*
- 15) H.C.HAMAKER *Physical* IV 10(1937)1058
- 16) M.Plihal and A.A.Maradudin *Phys.Rev.B* 44(1991)8565
- 17) JOHN R. TAYLOR 著 計測における誤差解析入門 東京化学同人

第九章 謝辞

大学院入学から二年間、学生生活、研究活動のなかで多くの方々にお世話になりました。ここに感謝の意を表したいと思います。

指導教官の和田 仁教授には、研究を行うにあたり、最終的な方向性を見据えることの重要性を繰り返しご指導いただきました。また、就職活動にあたっては、進路について何度も相談に乗っていただき、進む方向を考える上で大きな助けをいただきました。

助手の安藤 努博士には、実際に研究を進め、またまとめる上で、多くのご助言、ご指導をいただきました。特に、格子間隔制御のシミュレーションに関するプログラムを使わせていただいたり、実験の進め方についてのアドバイスをいただいたりと、研究を円滑に進めることができました。

独立行政法人 物質・材料研究機構の廣田 憲之博士には、研究を行ううえで多大なご指導、ご助力をいただきました。目的意識を持って効率のよい実験を行うこと、また聞き手が理解できる発表を行うことについて繰り返しご指導をいただき、研究を進めるための心構えを教えてくださいことができました。また、研究を進めるにあたっては実験方針や解釈など、多くのご助言をいただき、研究を進めてくることができました。

独立行政法人 物質・材料研究機構の木吉 司博士には磁場解析ソフトウェアを用いた数値計算をご指導いただき、また度々解析結果に関するご相談にのっていただきました。

秘書の波多野さんには、事務や研究室生活でいろいろとお世話になりました。居室には消臭剤や飲み物を補給してくださり、また時折お菓子の差し入れなどもいただき、研究生活に潤いを与えていただきました。

同僚の宮副君には、たびたび徹夜で実験している姿から、自分もがんばらねばとがんばる勢いを与えてもらいました。また、実験結果について議論を交わす機会もあり、自分の理解を深めるきっかけを与えてもらいました。

修士1年の千葉君には、同じグループのメンバーとして、楽しい研究生活を送らせてもらうとともに、磁気科学について自ら勉強しなおす機会をもらいました。

また、学部4年の斉藤君は、実験などで一緒に活動することは多くありませんでしたが、昨年TAとして接したとき以来、ここぞというときのがんばりには気合の入る思いでした。

最後になりましたが、この二年間ともに笑いあい、支えてくれた友人たち、そして誰よりも私を気遣ってくれる家族に対して心より感謝の意を表したいと思います。