磁場中の物質合成および磁場を利用した 気体流・燃焼制御

若山 信子

物質工学工業技術研究所基礎部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 12 (1997), pp. 1272-1277

Synthesis of Materials under Magnetic Field and Magnetic Control of Gas Flow and Combustion

Nobuko I. Wakayama

National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba 305

Magnetohydrodynamic effects have been widely used in the area of electromagnetic processing of materials. However, there have been few studies about the phenomena caused by another kind of magnetic force: $F=1/2\chi \cdot \text{grad} \int H^2 dV$ (χ : volume magnetic susceptibility, H : magnetic strength). This review introduces the new kind of magnetic effects. Recently, magnetic attractive force acting on paramagnetic oxygen gas has been found to induce gas flows and combustion. This new research area "magnetoaerodynamics" is important to control air flows and combustion (II~IV). In space shuttle, bubbles cause many troublesome problems. The magnetic buoyancy force acting on a bubble was used to transport bubbles in liquid under microgravity environments (V). The magnetic force acting on a protein supersaturated solution upward was found to produce virtual low gravity in it and decrease the number of crystals (VI). Furthermore, magnetic orientation of protein crystals was used to study the initial process of crystallization of protein crystals, the mechanism of which has not been clarified (VII). Recently, helium free superconductive magnets have been developed, and it is easy for a scientist to use strong magnetic fields. Thus, strong magnetic field, specially the virtual gravity, will provide a new environment to synthesize new materials.

(Received June 16, 1997)

Keywords: magnetic force, magnetoaerodynamics, combustion, microgravity, virtual gravity, magnetic orientation, oxygen gas, protein crystals

I. 緒 論

移動する電荷に作用するローレンツ力(MHD 効果)は、材料の電磁プロセッシングに、ひろく利用されてきた。しかし MHD でない磁気力に関する研究は、強磁性体、磁性流体をのぞき殆どないのが現状である。本稿では、この新しいタイプの磁場効果について紹介する。

磁場が作用するのは鉄ばかりでなく、強弱はあるがすべての物質に作用する。Table 1 でこのタイプの磁気力と重力を比較した。我々にとって重力が下方向へ作用するのは常識であり、重力場に感じる物理量として密度がある。

同様に磁場では磁気力が作用し、一般に磁気力は次式で表される⁽¹⁾。

$$F=(1/2)\chi \cdot \text{grad} \int H^2 dV \quad (1)$$

ここで H は磁場強度、 χ は体積磁化率で重力の密度に相当するパラメータである。磁場強度が y 軸方向のみで変化する 1 次元の勾配磁場の場合、磁気力は磁場強度と磁場勾配の積

に比例し、 y 軸方向に作用する。

$$F=\chi \int H(dH/dy) dV \quad (2)$$

式(1)、(2)からも明らかのように、この磁気力は磁場勾配が存在する場合にのみ発生し、現在、NMR, ESR, MRI などでも広く使われている均一磁場下では磁気力は作用しない。

密度は物質の種類や状態によって大きく変化するが、体積磁化率も同様である。異なるのは磁化率には正、負の符号がある点である。鉄のような強磁性体や永久磁石を除くすべて

Table 1 Comparison between magnetic and gravitational forces.

	Magnetic field	Gravitational field
Force	$F=\chi \int H(dH/dy) dV$ χ : Volume magnetic susceptibility Direction of force : Along the steepest gradient.	$F=\rho \cdot V \cdot g$ ρ : Density Downward
Buoyancy	$F=(\chi_G-\chi_L) \int H(dH/dy) dV$	$F=(\rho_G-\rho_L) V \cdot g$

Table 2 Volume magnetic susceptibility (χ), weight magnetic susceptibility (χ_g) and density (ρ) of diamagnetic (D) and paramagnetic (P) materials at room temperature.

		χ	$\chi_g/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Pure water	D	-0.72×10^{-6}	-0.72×10^{-6}	1.0
Acetone	D	-0.463×10^{-6}	-0.585×10^{-6}	0.7853
Benzene	D	-0.518×10^{-6}	-0.702×10^{-6}	0.874
Ethanol	D	-0.617×10^{-6}	-0.718×10^{-6}	0.786
N ₂ gas	D	-5.4×10^{-10}	-0.43×10^{-6}	1.25×10^{-3}
O ₂ gas	P	$+1.52 \times 10^{-7}$	$+106.2 \times 10^{-6}$	1.43×10^{-3}

の物質は常磁性(P)と反磁性(D)に分類される(Table 2 参照). Table には種々の物質の室温における体積磁化率, 質量磁化率, 密度を列記した⁽²⁾. 一般に体積磁化率は, 密度 ρ と質量磁化率 χ_g の積で表される.

$$\chi = \rho \cdot \chi_g \quad (3)$$

常磁性の物質は希土類イオン, 酸素ガスなど少数で, 質量磁化率が正で大きく, 磁石に引きつけられる性質がある. 殆どの物質は反磁性で, その質量磁化率の絶対値は小さく, 符号が負で磁石に反発する. これら磁気力は磁化率の測定に利用される. その他の利用としては, 例外的に常磁性酸素ガスに作用する磁気力を利用した Pauling の磁気酸素計の仕事⁽³⁾があるくらいで, 式(1), (2)で表される磁気力の効果に関する研究はこれまで殆どなかった.

II. 磁気力により発生する気体流

酸素ガスは燃焼, 酸化還元反応, 呼吸などに関与する重要な物質である. Table 2 で明らかなように酸素ガスは常磁性で, 弱いながらも磁石に引きつけられる性質がある. 酸素ガスの常磁性は, その分子の希土類イオンのような電子配置に由来し⁽⁴⁾, その室温の体積磁化率 χ_{O_2} は cgs 単位で 1.5×10^{-7} である.

磁場強度が 1 T, 磁場勾配が 30 T/m の勾配磁場下では, 式(2)から, 酸素ガス 1 cm³ あたり約 4.5 dyne の磁気力が作用すると見積もられる. 酸素ガスの密度は 1.4×10^{-3} g/cm³ 程度で小さいため, この程度の磁気力でも大きな影響を与える⁽⁵⁾⁽⁶⁾.

酸素ガスの体積磁化率の絶対値は窒素ガスなどの反磁性ガスの約300倍と大きいので, 一般に酸素ガスを含む気体の体積磁化率は酸素ガスの分圧と酸素ガスの体積磁化率の積で近似できる.

$$\chi \approx P_{\text{O}_2} \cdot \chi_{\text{O}_2} \quad (4)$$

例えば空気は酸素ガスを21%含むので, その体積磁化率は酸素ガスの値に0.21をかけた値になる. 空気も酸素ガスと同様に磁石に引きつけられて, 一種の磁性流体のように振る舞う. 速度が0の空気が磁石に引きつけられ, 磁場強度, H の点に到達した場合, その速度, V は次のエネルギー保存式で近似的に求められる.

$$(1/2)\chi_{\text{AIR}} \cdot H^2 = (1/2)\rho_{\text{AIR}} \cdot V^2 \quad (5)$$

磁場強度が 0.6, 1.0 T の場合, 空気の流速は各々約 0.3, 0.5 m/s まで加速されると見積もられる. このように磁気力を利用して, 空気流の制御が可能である.

III. 勾配磁場下の反磁性ガスの挙動⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾

勾配磁場下の反磁性ガスの挙動について, 窒素ガスを用いた実験を行ったので, 紹介する. Fig. 1(a)は, 可視化のために霧状の水(0.2 g/min)を混ぜた窒素ガス(700 cm³/min)を, 空気中で磁場強度が減少する方向へ流した場合, Fig. 1(b)は磁場をかけない場合である. Fig. 2 では実験配置と磁場強度の縦方向の分布を示す. P が電磁石の磁極, Q はガラス管で, 磁場の極大値は 1.5 T である. 磁場をかけない場合と比べ, 磁場により窒素ガス流がジェット流になることが発見された⁽⁷⁾. Fig. 1(a)では可視化のため霧を混合したが, 窒素ガスのみでも磁場で加速されることが熱線流速計を用いた計測で明らかになった⁽⁸⁾. この現象は, 窒素ガスに作用する次式のような磁気浮力で定性的に説明できる.

$$F = (\chi_{\text{N}_2} - \chi_{\text{AIR}}) \int H(dH/dy) dV \approx -\chi_{\text{AIR}} \int H(dH/dy) dV \quad (6)$$

Fig. 2 の斜線の領域について, ナビエ・ストークスの流体方程式の外力項に, 酸素ガスを含む気体に作用する磁気力をいれて定量的な解析を行った. 計算結果が Fig. 1(a)の右図で, 気体流の流線を示す⁽⁹⁾. 中央にジェット状になった窒素ガス流が存在し, その両脇に磁石に引きつけられ流れ込んできた渦状の空気流が存在することが明らかになった. 比較のために, 磁場が存在しない場合の計算結果を Fig. 1(b)にも示した. 窒素ガス流はジェット化しないし, 空気の渦状の流れも存在しない.

Fig. 3 はジェット流速の極大値と磁場の極大値との関係である. 流速は磁場強度の自乗にほぼ比例して増加し, 磁場により窒素ガス流が加速される様子が明らかになった. 流速の測定値も計算値とはほぼ一致した. このように磁気力は気体の流れに大きく作用し, 磁場は気体流の新しい制御手段を提供すると考えられる.

IV. 勾配磁場下の燃焼反応⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾

ろうそくのような拡散燃焼炎では, 炎の表面で反応は進行し, 酸素ガスは周囲の空気から供給される. ちなみに地上では重力による対流のため, 酸素ガスの供給, 燃焼生成物の排除がスムーズに進行し, 燃焼は継続される. 最近のスペースシャトルの実験では, 無重力で対流の存在しない宇宙環境では, ろうそく炎は 1 min と燃焼を継続できないことが明らかになった⁽¹¹⁾.

このように拡散燃焼では, 燃焼に関与する気体の流れが決定的な役割をする. III. の窒素ガス流の代わりにメタン拡散炎を配置すると, 磁場をかけない場合に比べ, 炎は明るく輝

(a)

(b)

Fig. 1 (a) Flow visualization of a N_2 gas flow injected into air. The mixture of N_2 gas and water mists flowed toward a weaker magnetic field. Calculated stream function is also shown. (b) N_2 gas flow in the absence of a field.

き、短くなった。Fig. 4は炎の温度とメタンを流出させたガラス管先端部の磁場強度と勾配の積の関係で、磁場をかけると炎の温度は上昇した。この場合の炎の近辺の気体流はFig. 1(a)の窒素ガス流の場合と同様で、一種の磁性流体である空気が磁石に引きつけられ、炎への空気の供給は増加する。さらに酸素ガスを消費し、温度上昇を伴う燃焼反応は、

Fig. 2 Experimental setup to obtain a N_2 gas jet.

Fig. 3 Maximum velocity of N_2 gas jet as a function of H_{max} .

Fig. 4 Relation between the flame temperature and $H(dH/dy)$.

式(7)からも明らかなように, 体積磁化率 χ の減少を伴う。 T は気体の温度, T_{RT} は室温である。

$$\chi = P_{O_2} \cdot \chi_{O_2} (T_{RT}/T)^2 \quad (7)$$

このため磁場が弱くなる上方方向に磁気対流が発生する。これらの磁場によって生じた空気流により, 酸素の供給, 燃焼生成物の除去が促進され, 燃焼が促進されることになる。磁場による空気流制御の応用として, 拡散火炎の燃焼の継続が困難な無重力環境で, 強力な永久磁石 (Fe-Nd-B 系, 磁場の極大値 0.6 T) で空気流を制御して, 地上のように燃焼させることに成功した⁽¹²⁾。

V. 磁気浮力による気泡の輸送⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾

微小重力環境の宇宙空間は, 対流が発生しない, 密度差による沈降がない, 容器を必要としないなどの理由で, 格子欠陥のない単結晶や機能性材料創製の間として期待されてきた。しかし地上のような浮力がないため, 一旦試料中に気泡が混ざると, ゼリー中の泡のように取り除くことが極めて困難である⁽¹⁶⁾。

磁場でも重力場と同様に, 気泡に気体と液体の体積磁化率の差に起因する式(8)で表される浮力が作用する。殆どの物質は反磁性で, その質量磁化率は同じオーダーであるため, 体積磁化率は, ほぼ密度に比例し, 液体の値は気体にくらべ約 3 桁大きい (Table 2 参照)。

$$F = (\chi_G - \chi_L) \int H(dH/dy) dV \approx -\chi_L \int H(dH/dy) dV \quad (8)$$

反磁性の液体中では, 気泡は磁石に引きつけられるように振る舞い, 反対に常磁性の液体中では気泡は磁石に反発する。実際に微小重力環境下の実験で, 永久磁石を利用した気泡輸送に成功した⁽¹³⁾。Fig. 5 は純水中の 2 個の窒素ガス気泡が, 磁場の極大点 M まで移動した様子である。本方法を利用すると, 殆どすべての液体で気泡輸送が可能である。

Fig. 5 Transient behavior of magnetic transport of N_2 gas bubbles in pure water under microgravity.

VI. 磁気力を利用した仮想的低重力環境⁽¹⁷⁾

V.でも紹介したように, 微小重力環境は, 格子欠陥のない完全結晶などを作成する新しい場を提供する。例えばタンパク質などの生体物質の構造に関する詳細な情報は, 新薬の開発や生化学の発展に不可欠である⁽¹⁸⁾。そのために X 線構造解析に必要な良質の単結晶を, スペースシャトルで作成することを請け負う会社まで存在する。しかし物質合成, 結晶作成の間としてのスペースシャトルの使用は非常に高価で, 微小重力効果の有無を地上で前もってチェックできることが望まれる。

これまでも磁気力で, フランスのグループのグラファイトや水, 有機溶媒等が空中で浮遊したという報告例があるが⁽¹⁹⁾, 垂直方向の磁気力を利用して, 重力を制御しようという発想はこれまでに存在しないものである。スペースシャトル中では重力と遠心力が釣り合っており, 微小重力環境が実現する。本方法では遠心力の代わりに磁気力を利用した。重力の密度に相当するパラメータの体積磁化率は密度 ρ と質量磁化率 χ_g の積である (式(3)参照)。反磁性の物質 (殆どの物質は反磁性) の χ_g は, ほぼ一定であるため (Table 2 参照), 磁場強度と勾配の積, $H(dH/dy)$ が均一の空間では, 磁気力は大体密度に比例する。

Fig. 6 は磁気力を利用した重力制御装置の説明図である⁽¹⁷⁾。S はタンパク質の過飽和水溶液が入ったガラス容器で, 右側図に垂直方向の磁場強度分布を示す。Fig. 6(a) のような勾配磁場下では磁気力 F_H は反磁性の溶液や結晶に上向きに作用し, 溶液中では次式のような見かけ上の低重力環境が実現する。

$$F = F_G - F_H \quad (9)$$

反対に Fig. 6(b) では, 磁気力は下向きに作用し, 溶液中は仮想的に 1 G より大きい仮想的過重力環境になる。

$$F = F_G + F_H \quad (10)$$

Fig. 6(c) のような均一磁場中では, 勾配が 0 で磁気力は作用しない。

Fig. 6 Experimental setup to obtain a virtual gravity.

まず仮想的な低重力環境を上向きに磁気力を作用させて作り、気泡の挙動を観察した。溶液は常磁性塩の水溶液(CoCl_2 8 mass%)を利用した。勾配磁場の発生は超電導マグネットを用いた(HF10-100VT, 住友重機械工業㈱)。溶液を透明なセル(1 cm×2 cm×10 cm)に入れ、テフロンチューブ(内径 0.1 cm)から毎秒 3 cm³ の窒素ガスを上向きに流し、気泡を発生させた。気泡の離脱はチューブへの付着力を浮力が越えた時に起こるので、一種の重力のモニターになる。

通常重力場では毎分約56個の気泡が離脱したが、上向きの磁気力を大きくするにつれ気泡数は減少し、気泡は球形に近くなり、サイズは大きくなった。160 T²/m を越えたあたりで気泡数は3個にまで減少し、それ以上ではチューブに付着したままであった。この付着現象は微小重力実験でも観察されている。

実際に Fig. 6 の(a), (b), (c)のような磁場下でタンパク質のリゾチーム結晶(密度 1200 kg/m³)を過飽和水溶液(密度 1020 kg/m³)から析出させた。今回の実験では永久磁石を利用し、 $H(dH/dy)$ は 64 T²/m である。磁気力は重力の約5%に相当し、みかけ上の重力は(a)では 0.95 G, (b)では 1.05 G になった。析出した結晶数は、磁場をかけない場合に比べ、(a)では減少、(b)では増加し、(c)の均一磁場下(0.3~10 T)では効果が見られなかった。これらの結果は、仮想的な重力の増減が溶液内の結晶成長の初期過程に影響を及ぼしたためと考えられる。

磁気浮遊は物質に作用する垂直方向の磁気力の積分値(式(2))が重力と釣り合った時に実現する⁽¹⁹⁾。しかし、例えば磁気浮遊している水滴の内部で $H(dH/dy)$ が一樣でない場合、微小重力環境が実現していないことは明らかである。純水中で微小重力環境を出現するためには、空間的に $H(dH/dy)$ が一樣な勾配磁場(約 1400 T²/m)が必要である。

現在市販されているヘリウムフリーのマグネットでは高々 400 T²/m くらいである。 $H(dH/dy)$ が空間的に一樣で、しかも大きな値をもつマグネットはこれまで需要がなかったため、市販も試作もされてこなかったが、今後、十分実現可能であると思われる。本方法は、地上で低重力環境を手軽に実現するもので、今後、タンパク質結晶のみならず、機能性物質作成の場として可変重力環境という新しい場を提供するものと期待される。

VII. タンパク質結晶の磁場配向⁽²⁰⁾

ベンゼン分子では、 π 電子のためベンゼン環に平行方向の磁化率は、垂直方向に比べ小さくなることが知られている。そのため、磁場中では、ベンゼン環を磁力線に垂直方向になるように磁場配向する⁽²¹⁾。タンパク質の分子構造では多くのペプチド基が規則的に配列し、その結果として結晶に磁化率の異方性が出現すること多い⁽²²⁾。例えばリゾチームの正方晶では、 c 軸が磁力線に平行に磁場配向することが知られている⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾。1 片のリゾチーム結晶(単位格子あたり 8

個の分子が存在)の磁場配向のエネルギーは次式で与えられる⁽²³⁾。

$$\Delta E = (1/2)\Delta\chi \cdot H^2 = (1/2)\Delta K \cdot (N/8)H^2 \quad (11)$$

$\Delta\chi$ は 1 個の結晶の磁気異方性、 ΔK は単位格子の磁気異方性、 N は結晶を構成する分子数である。結晶が成長し、 N と H の関数である ΔE が熱的擾乱のエネルギー、 kT を越えると、溶液中に浮遊した結晶は磁場配向する。磁場配向は前節までの磁気力とは異なり、均一磁場中でも出現する。

X 線構造解析に不可欠な良質の結晶を作成するためには、目下ブラックボックスである、巨大分子で複雑な分子構造のタンパク質の結晶が溶液から析出し、成長する過程に関する情報が重要である⁽¹⁸⁾。磁場配向を利用した、リゾチーム結晶の成長過程に関する研究を紹介する。

Fig. 7 は溶液作成後、約 1 d 後の円筒型ガラス容器中の溶液(体積 1 cm³, 深さ 1 cm)から析出した結晶の偏光顕微鏡写真で、真上から観察したものである。(a)では溶液作成直後から 0.6 T の均一磁場中(磁力線は水平方向で矢印で示す)で結晶を析出させ、(b)では磁場をかけないで結晶を析出させた。磁場がない場合、結晶の向きはランダムであるが、磁場をかけた場合、殆どの結晶は c 軸が磁力線の方に配向している。

Fig. 7 Photomicrographs of segregated lysozyme crystals (0.94×0.66 mm²) 1 d after solution preparation. (a) Crystals grew in the presence of a homogeneous magnetic field (0.6 T), (b) Crystal grew in the absence of a field.

Fig. 8 Ratio of magnetic orientation of lysozyme crystals as a function of H .

Fig. 7(a)は、溶液作成直後から磁場をかけて結晶を析出させた結果であるが、溶液作成後 8 h のみ磁場を印加した場合は、同じ 1 d 後の観察で、比較的大きい結晶のみが磁場配向した。反対に溶液作成後、8 h 経過してから磁場をかけた場合、小さい結晶のみに磁場配向が観察された。

これらの事実から、①溶液中でタンパク質分子が集まり、式(11)により磁場配向するまでに成長した結晶は、配向したまま、やがて沈降する。②一旦、容器の底に沈降した結晶は、後から磁場をかけても、摩擦のため磁場配向しない。③沈降した結晶は、容器の底で観察可能なサイズにまで成長する。ことが判明した。

次に結晶を Fig. 7(a)と同様に磁場下で析出させて、1 d 後、磁場強度と結晶の磁場配向の割合の関係を測定した (Fig. 8)。磁場強度が 0.6 T 以上では、配向率は 95% に近いが、0.3 T あたりで配向率は顕著に減少した。このことから $H=0.3$ T あたりでは、磁場配向のエネルギー ΔE が熱擾乱 kT と同程度になると考えられる。式(11)から結晶を構成する分子数 N が 10^8 個 ($1\sim 2\ \mu\text{m}$ のサイズ)を越えると、リゾチーム結晶が効果的に沈降することが明らかになった。この実験結果は、結晶の沈降のシミュレーションの結果とも一致した。以上、磁場配向を利用して、タンパク質結晶の初期成長過程における重力効果、特に沈降過程が明らかになった。

さてスペースシャトルのような微少重力環境では、結晶の沈降も溶液の対流も発生しないため、タンパク質結晶がゆっくりと成長し、欠陥のない単結晶が作られるのではと期待されている。しかし重力が結晶成長におよぼす影響については殆ど、解明されていない。Ⅵ.の仮想的重力環境でのタンパク質結晶の数の増減も、結晶の沈降効果が関係するとも考えられる。ここでは磁場配向を結晶成長過程を解明する手段として利用したが、磁気異方性がある材料を配向させる手段としても、もちろん有効である。

VII. 結 言

以上、主に MHD 効果でない磁気力に起因する磁場効果について、最近の研究成果を紹介した。これらの研究は、すべて電磁石または強力な永久磁石 (Fe-Nd-B 系) を利用して行われた。これ位の磁場 (0~1.5 T) でも、従来、磁気力が小さく、その効果が殆どないと考えられていた反磁性物質で、大きな磁場効果が観察された (Ⅴ.~Ⅶ.)。

近年、液体ヘリウムを必要としない超伝導マグネットが開発され、強磁場の専門家だけでなく、誰でも手軽に強磁場が利用できる環境になってきた。これからは機能性材料を合成する場として強磁場の利用が発展すると期待される。例えばⅥ.の仮想的な低重力環境のような新しい利用分野が拓けるのではないかと考えられる。さらに永久磁石はエネルギー源を必要とせず、手軽に強磁場を利用できるという特徴がある。今後、こうした特性を生かした新しい利用法も期待される。

文 献

- (1) McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, 7th ed., McGraw-Hill, New York, Vol. 10, (1992), p. 315.
- (2) 日本化学会編：化学便覧，基礎編 2 巻，改訂 2 版，丸善，(1975)，p. 1236.
- (3) L. Pauling, R. E. Wood and J. H. Sturdivant: J. Am. Chem. Soc., **68**(1946), 795.
- (4) G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules, New York, Van Nostrand Reinhold Co., (1939), p. 362.
- (5) N. I. Wakayama: J. Appl. Phys., **69**(1990), 2734.
- (6) N. I. Wakayama: IEEE Transactions on Magnetics, **31**(1995), 897.
- (7) N. I. Wakayama: Chem. Phys. Lett., **185**(1991), 449.
- (8) N. I. Wakayama: Combustion and Flame, **93**(1993), 207.
- (9) 白基基格，矢部 彰，若山信子：日本機械学会論文集，**63**(1997-3)，887.
- (10) N. I. Wakayama: Chem. Phys. Lett., **188**(1992), 279.
- (11) H. D. Ross and R. G. Sotos: Combust. Sci. & Tech., **75**(1993), 155.
- (12) N. I. Wakayama, H. Ito, Y. Kuroda, O. Fujita and K. Ito: Combustion and Flame, **107**(1996), 187.
- (13) N. I. Wakayama: J. Appl. Phys., **81**(1997), 2980.
- (14) 若山信子：電気化学および工業物理化学，**65**(1997), 179.
- (15) 若山信子：日本マイクログラフィティ応用学会誌，**13**(1996), 113.
- (16) 日本マイクログラフィティ応用学会編：宇宙実験最前線，講談社，ブルーバックス，(1996)，p. 161.
- (17) N. I. Wakayama, M. Ataka and H. Abe: J. Cryst. Growth, **178**(1997), 653.
- (18) A. McPherson: Eur. J. Biochem., **189**(1990), 1.
- (19) E. Beaunon and R. Tournier: Nature, **349**(1991), 470.
- (20) M. Ataka, E. Katoh and N. I. Wakayama: J. Cryst. Growth, **173**(1997), 592.
- (21) A. Yamagishi: J. Magnetism Magnetics Materials, **90/91**(1990), 43.
- (22) D. L. Worcester: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **75**(1990), 43.
- (23) 黒田竜磨：タンパク質の結晶成長の研究，(1992年 2 月)，東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻修士論文。
- (24) 今枝尚史，大野剛男：蛋白質結晶の磁気異方性の研究，(1992年 2 月)，東京大学工学部物理工学科卒業論文。
- (25) G. Sasaki, E. Yoshida, H. Komatsu, T. Nakada, S. Miyashita and K. Watanabe: J. Cryst. Growth, **174**(1997), 231.