

磁場配向粉末試料を用いたX線単結晶構造解析

木村 史子*, 木村 恒久*, 油家 一晃**, 前山 正孝***

1. はじめに

物質の機能は構造と密接に関連しているので、機能を理解、改良するためには構造を知ることが重要である。X線単結晶構造解析（単結晶法）は、物質の結晶状態での構造を決定するための最も有力な方法であり、その対象は無機物から有機物、高分子、生体物質と広範囲にわたる。単結晶法で必要とされる単結晶のサイズは放射光の利用により年々小さくなっているが、それでも通常は数十 μm 以上のサイズが必要である。しかしながら、この大きさのサイズまで結晶成長しない物質も多く、それらに対しては単結晶法は適用できない。そのような場合には、X線粉末構造解析（粉末法）が用いられる。粉末法は、未知試料の定性、あるいは温度、圧力、湿度、反応などによる構造変化の追跡などに広く用いられるが、最近では、放射光利用によるデータの質の向上や解析手法の進歩により、構造未知の化合物の結晶構造解析にも応用されている⁽¹⁾。

単結晶法では指数付け、強度測定、位相および初期構造の決定、精密化により構造が決定される。単結晶からの反射はスポット状で観測されるため、異なる指数からの反射が重なることは少なく、反射強度を正確に積分することが可能である。そのため、直接法による位相決定が可能で、回折データの逆フーリエ変換により直接電子分布を決定できる。他方、粉末法では3次元情報が1次元に縮退しており、異なる指数からの反射が重なりやすくなる。そのため、個々の反射強度を正確に求めることが難しく、直接法による位相決定は容易ではない⁽²⁾。その問題を解決するために、初期構造の生成に実空間法等の手法が開発されている。粉末法は本質的に最適化法に依存するので、シミュレーテッドアニーリングや遺伝的アルゴリズム等の最先端の最適化法が取り入れられているとはいえ、場合によってはローカルミニマムに落ち込む可能性がある。今後、ビッグデータ等を用いた最適化法を取り入れた

進展が期待される。

粉末試料に何らかの前処理を施すことにより、粉末から単結晶と同等のX線回折像が得られれば単結晶法が利用できて好都合である。通常、粉末法では配向は定量性に悪影響を与えるのを避けねばならないが、逆に、微結晶の結晶軸を正確に3次元的に配向できれば、単結晶と同等のX線回折像が得られるはずである。本稿では磁場配向によりそのようなことが実際に可能であることを紹介する。図1に本手法の概念を示す。粉末試料を液体に分散させた懸濁液に周期的に強度あるいは周波数が変化する磁場（変調磁場）を印加し、微結晶を3次元配向させた後（MOMS: magnetically oriented microcrystal suspension）、懸濁媒体を固化させ、固体マトリクス中に微結晶が3次元配向した試料（MOMA: magnetically oriented microcrystal array）を作製する。MOMAは単結晶と同等の回折像を与えるので、通常の単結晶構造解析の手法を用いて構造決定を行う。本稿ではまず磁場配向の原理を述べた後、MOMA作製方法、およびMOMAを用いた単結晶構造解析の例を紹介する。

2. 磁場配向

磁場配向というと、適用範囲が強磁性物質に限定されるのではないと思われる読者も多いかもしれないが、無機、有機化合物、高分子、タンパク質等、通常非磁性体と呼ばれる物質（正確には反磁性体あるいは常磁性体）も弱いながら磁場に応答するので、その性質を利用することで、非磁性微結晶も磁場配向が可能である。非磁性体に及ぼす磁場効果に関しては、配向のみならず、反磁性磁気浮上、磁場中での結晶化など様々な研究が報告されており⁽³⁾、現在この研究分野は「磁気科学」と呼ばれている⁽⁴⁾。本手法もそのような流れの一環として開発されたものである。

2.1. 結晶系と磁場配向形態

誘電率や屈折率と同様に、結晶の磁化率はテンソルで表現される⁽⁵⁾。磁化率テンソルの3つの主値（磁化率）、 χ_1, χ_2, χ_3 （ただし、 $\chi_3 < \chi_2 < \chi_1 < 0$ と定義；反磁性を仮定）のうち、一番大きい値 χ_1 に対応する主軸を容

* 京都大学大学院農学研究科

** 株式会社リガク X線機器事業部 SBU ROD

*** 株式会社リガク 営業本部

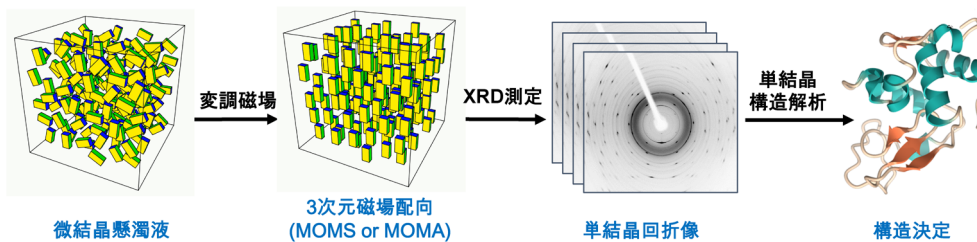


図1. 磁場配向微結晶を用いた単結晶構造解析の概念図.

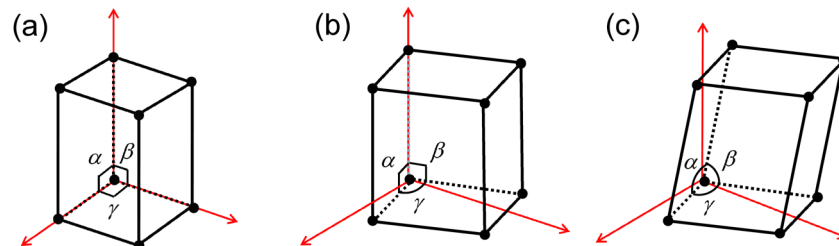


図2. 二軸結晶系の結晶軸と磁化軸の関係. 黒の枠は単位格子を赤の矢印は磁化軸を示す. (a) 直方晶, (b) 単斜晶, (c) 三斜晶.

易軸, 一番小さい値 χ_3 に対応する主軸を困難軸と呼ぶ. 二軸結晶系 (三斜晶, 単斜晶, 直方晶) では3つの主値の大きさが異なる. 三斜晶では, 主軸系と結晶軸の間に一般的な関係はない. 単斜晶では, 主軸の一つが, 二回軸または二回反軸に一致する. 直方晶では主軸系と結晶軸が一致する (図2). 一軸結晶系では, $\chi_1 = \chi_2$, あるいは $\chi_2 = \chi_3$ で, 主軸の一つが回転軸または反軸に対応する. 等方晶系では3つの主値は等しく, 特定の主軸方向は存在しない.

磁場を印加すると磁化軸が特定の方向に配向する. したがって, 等方晶は磁場配向しない. 一軸結晶系ではどのような磁場を印加しても一軸配向しか達成できない. 直方晶では, 結晶軸と磁化軸が一致するので, 磁化軸の3次元配向は結晶軸の3次元配向を意味する. 他方, 三斜晶, 単斜晶では結晶軸と磁化軸が完全には一致しないため, 磁化軸の配向と結晶軸の配向は所定の関係にはあるが, 一致はしない. このことは, 磁化軸のまわりに結晶を 180° 回転させると理解できる. 磁化軸のまわりに 180° 回転させて得られる配向はもとの配向と等しい磁気エネルギーを持つが, 結晶の配向は異なる. 磁場配向試料中ではこれら2つの結晶配向が等確率で存在する. 結晶点群の種類により, 2個または4個の結晶配向が共存する⁽⁶⁾.

2.2. 配向ゆらぎ

媒体に懸濁した微結晶に変調磁場を印加すると χ_1, χ_2, χ_3 軸が空間的に固定される⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾. 結晶サイズが小さい, あるいは磁場強度が弱い場合には, 熱運動により配向ゆらぎが無視できない. ゆらぎは結晶の磁化率異方性を反映して異方的である. 各磁化軸のまわりの角度のゆらぎ, $\langle \psi^2 \rangle^{1/2}, \langle \theta^2 \rangle^{1/2}, \langle \phi^2 \rangle^{1/2}$ を図3に示す. これらのゆらぎの二乗平均は次式で表される⁽¹²⁾.

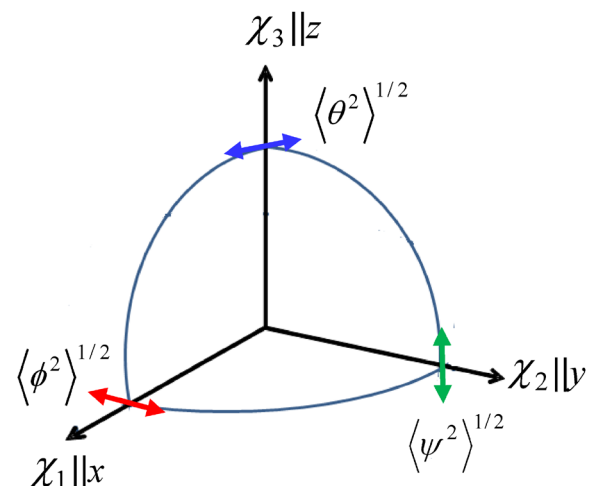


図3. 各磁化軸のまわりの配向ゆらぎ.

$$\begin{aligned} \langle \psi^2 \rangle &= \frac{k_B T \mu_0}{V B^2 K_1 (\chi_2 - \chi_3)}, \\ \langle \theta^2 \rangle &= \frac{k_B T \mu_0}{V B^2 K_2 (\chi_1 - \chi_3)}, \\ \langle \phi^2 \rangle &= \frac{k_B T \mu_0}{V B^2 K_3 (\chi_1 - \chi_2)} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで k_B, μ_0, T, V は, 各々, ボルツマン定数, 真空の透磁率, 絶対温度, 微結晶の体積である. K_1, K_2, K_3 は印加する変調磁場により決まる定数である. これらのゆらぎの大きさが, X線回折ピークの線幅 (モザシティ) に反映される.

2.3. 種々の変調磁場

3次元配向を達成するために, 種々の変調磁場が考案されている⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾. 図4にその一例を示す. xy 面上で回転速度 ω が 90° ごとに ω_s と $\omega_f (> \omega_s)$ で切り替わる

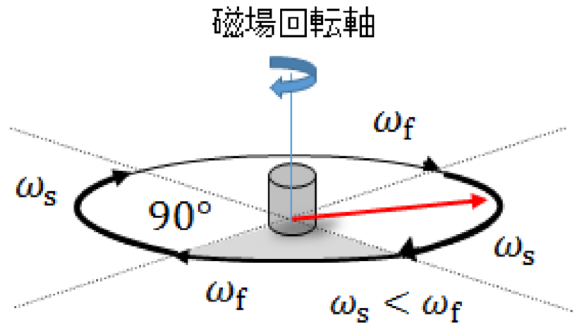


図4. 回転速度変調型の変調磁場。磁場の回転速度が90°ごとに ω_s と ω_f の間で変化する。赤い矢印は磁場方向を示す。

変調回転磁場を印加する。 ω_f は通常数十rpm程度の値に設定される。この変調回転磁場に対して、

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{2+\pi-2R+\pi R}{2\pi(1+R)}, \\ K_2 &= \frac{-2+\pi+2R+\pi R}{2\pi(1+R)}, \\ K_3 &= \frac{2(R-1)}{\pi(1+R)} \end{aligned} \quad (2)$$

である⁽¹³⁾。ただし、 $R=\omega_f/\omega_s$ である。式(1)、(2)より明らかのように、配向させたい結晶の磁化率 χ_1, χ_2, χ_3 が既知ならば、3つのゆらぎが最適となるよう R 値（実験的に制御可能）を設定できる。実際は磁化率の値は未知のことが多いので、試行錯誤で最適な R 値を定める。

図5には、 $\langle\phi^2\rangle^{1/2}$ 、 $\langle\theta^2\rangle^{1/2}$ 、 $\langle\psi^2\rangle^{1/2}$ を R の関数として示す。ただし $\chi_1=-1\times 10^{-6}$ 、 $\chi_2=-0.5\times 10^{-6}$ 、 $\chi_3=-2\times 10^{-6}$ 、 $T=300\text{ K}$ 、 $V=(5\text{ }\mu\text{m})^3$ 、 $B=1\text{ T}$ とおいた。定義から $\chi_1-\chi_3$ が最大であり、かつ $K_1+K_3=K_2$ なので、一般に、3つのゆらぎのうち $\langle\theta^2\rangle^{1/2}$ が最小となる。 $R=3$ では $\langle\theta^2\rangle^{1/2}\sim 0.45^\circ$ 、かつ $\langle\psi^2\rangle^{1/2}=\langle\phi^2\rangle^{1/2}$ となる。式(1)より明らかのように、ゆらぎの二乗平均は $1/(VB^2)$ に比例するので、強い磁場を用いれば、より小さな微結晶も配向できることがわかる。

式(1)が成り立つのは、変調回転磁場の回転速度 ω が

$$\omega\tau \gg \frac{1}{2}(\text{rad}) \quad (3)$$

を満たすという条件下においてである⁽¹⁴⁾。ここで τ は静磁場下で配向に要する時間で、次式で表される。

$$\tau = \frac{6\mu_0\eta}{B^2(\chi_1-\chi_3)} \quad (4)$$

ここで、 η は懸濁媒体の粘性係数であり、通常、 1 Pa s 程度に設定される。この条件は、変調回転磁場の回転速度が、結晶固有の配向速度より速くなくてはならないことを意味している。この条件を満たさないと、磁化軸が磁場の回転に追随してしまうため、配向が固定

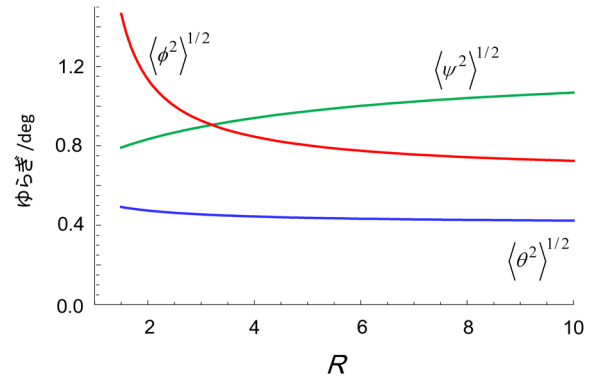


図5. 配向ゆらぎの回転比 R 依存性。 $\chi_1=-1\times 10^{-6}$ 、 $\chi_2=-0.5\times 10^{-6}$ 、 $\chi_3=-2\times 10^{-6}$ 、 $T=300\text{ K}$ 、 $V=(5\text{ }\mu\text{m})^3$ 、 $B=1\text{ T}$ 。磁場強度を 10 T とすれば、縦軸は $1/10$ となる。

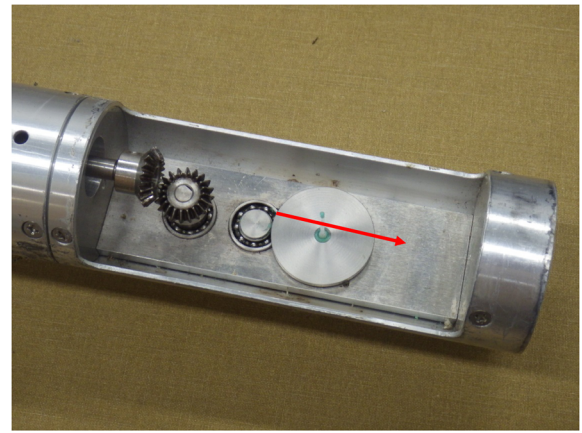


図6. 回転装置。赤矢印は磁場印加方向を示す。試料の回転軸は磁場と直交している。

されない。式(4)では微結晶が球形であると仮定している。針状や板状の場合には補正が必要である^{(15),(16)}。

3. 配向試料の作製

3.1. 試料回転部分

磁場を図4のように変調させるのは、実験的に難しいので、実際には試料を静磁場中で変調回転させる。図6に試料回転装置部分を示す。回転装置部分は変調回転を駆動するステッピングモーターと、サンプル回転台からなる。回転台上に微結晶懸濁液の入った容器あるいはキャピラリーを固定する。懸濁媒体を紫外線硬化させる場合には、回転台部分まで光ファイバーを導入する。試料回転部が丁度磁場中心に来るように回転装置を静磁場中に設置する。通常、回転装置の材料には非磁性のアルミが用いられる。磁場中で導電体を運動させると渦電流が生じる。回転により装置を貫く磁束密度が変化しないような設計としないと、回転部分に制動がかかるため、モーターに大きな負荷がかかる。

3.2. 磁場発生装置

使用する磁場発生装置を図7に示す。我々は主に、冷凍機冷却型の超伝導磁石を用いている（図7(a)）。

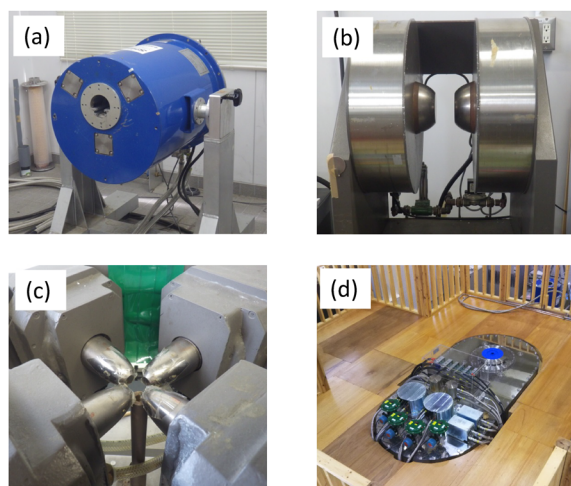


図7. 種々の磁石. (a) 冷凍機冷却型超伝導磁石 (～10 T), (b) 電磁石 (～2 T), (c) 四極磁石 (～0.3 T), (d) 東北大学研超伝導磁石 (24 T).

超伝導コイル中心部に貫通穴（ボア）があり，その中央部に強磁場が発生している。ボア（10 cm ϕ ）内は常温である。このタイプの磁石は冷凍機で超伝導コイルを冷却しているので，冷媒（液体ヘリウム，液体窒素）が不要である。永久電流モードではなく，外部から電流を供給するので，磁場強度を任意の値に設定できる（0 T～13 T）。また，コイルの向きを90°変えることができるので，鉛直磁場，水平磁場の両方を用いることができる。NMRに用いる超伝導磁石を用いることも可能である。あるいは電磁石を用いてもよい（図7(b)）。四極電磁石（図7(c)）を用いると，変調回転磁場あるいは強度変調型磁場を生成できるが（試料回転不要），強度は弱い（～0.3 T）。強磁場施設の超伝導磁石あるいはハイブリッド磁石（～24 T）を用いることも可能である（図7(d)）。MOMA作製では懸濁媒体の硬化過程で配向乱れが生じるので，強い磁場を用いて高配向度を達成しておくことが望ましい。

しかしながら，強磁場を用いると，式（3）の条件を満たすための回転速度 ω を大きくする必要が生じる。式（3），（4）より，次式が得られる：

$$\frac{\omega\eta}{B^2} \gg \frac{(\chi_1 - \chi_3)}{12\mu_0} \quad (5)$$

単位は ω [rad/s]， η [Pa s]， B [T] であり，磁化率は無次元である。高速回転下での回転速度変調は機械的に困難であること，また，遠心力により懸濁液中の微結晶が移動する問題を生むことから， ω を無制限に大きくすることはできない。しかし式（5）より懸濁媒体に高粘性の液体を用いることが，強磁場を用いる際の解決策となることが理解される。

磁化率の異方性が大きい常磁性化合物では，磁場強度（0.3～1 T）でも十分な配向度が得られる。そのよ

うな試料については，永久磁石（ネオジム磁石）で十分である。この場合には回転装置も簡単になる。例えば，粉末試料を回転させるためのアタッチメントを変調回転できるように改造した回転装置を永久磁石と組み合わせることができる。

3.3. 懸濁媒体

MOMA作製では懸濁媒体には紫外線（UV）硬化モノマー，エポキシ系接着剤，ゾル（アガロース，ゼラチン）等が用いられる。配向後に，紫外線照射，化学反応，冷却により固化させる。水系懸濁媒体を用いて配向後，液体窒素で急冷固化させる方法も検討されている。固化した配向試料は通常の単結晶X線構造解析の手法で解析が行われる。懸濁媒体は微結晶を溶解，変性させず，かつ微結晶を良好に分散させねばならない。粘性係数は式（5）を満たす必要がある。ただし，あまり粘性係数が小さいと，微結晶の沈降や，遠心力による移動が起こってしまい，不都合である。またあまり粘性係数が大きいと，式（4）に従い，配向に長時間かかってしまう。これらの状況を総合的に考えて，適切な懸濁媒体を選択する。

懸濁液と微結晶はどのくらい必要であるかを概算してみる。微結晶懸濁液を1 mm ϕ のキャピラリーに1 mmの詰めると，懸濁液は約1 μ L必要である。微結晶の体積濃度は20%程度が望ましいので，結晶の密度を2 g/cm³とすると0.4 mg程度必要である。実際の懸濁液作製には歩留まりがあるので，微結晶は数mg程度あれば十分である。

4. MOMAによるX線単結晶構造解析

これまでに，手法の検証として，有機結晶（クエン酸亜鉛一水和物⁽¹⁷⁾，スクロース⁽¹⁸⁾，アラニン⁽¹⁹⁾，トリフェニルベンゼン⁽¹⁹⁾，セロピオース⁽¹⁹⁾），無機結晶（LiCoPO₄⁽²⁰⁾，タンパク質結晶（リゾチーム）^{(21),(22)}）のMOMAを用いて，単結晶構造解析を行った。以下にそのいくつかを紹介する。

4.1. 懸濁媒体にUV硬化モノマーを用いた例

4.1.1. クエン酸亜鉛一水和物MOMAの例⁽¹⁷⁾

クエン酸亜鉛一水和物の微結晶をUV硬化モノマーに懸濁させて容器に入れ変調回転磁場を印加した後UV光を照射して微結晶の配向を固定してMOMAを作製した。図8(a)に示すように微結晶の分散状態は良好であった。図8(b)，(c)，(d)には3つの異なる磁化軸方向から測定した回折像を示す。3つの回折像が異なることよりMOMAは3次元配向していることがわかる。実際の構造解析の方法は以下の通りであった。RAPID AUTOを用いてtwin indexingを行い，強度積分，スケールリングを行った。ツインの一方の積分データを用いて，CrystalStructureのソフト上で直接法（SIR92）により初期位相を決定し，SHELXL2014で精

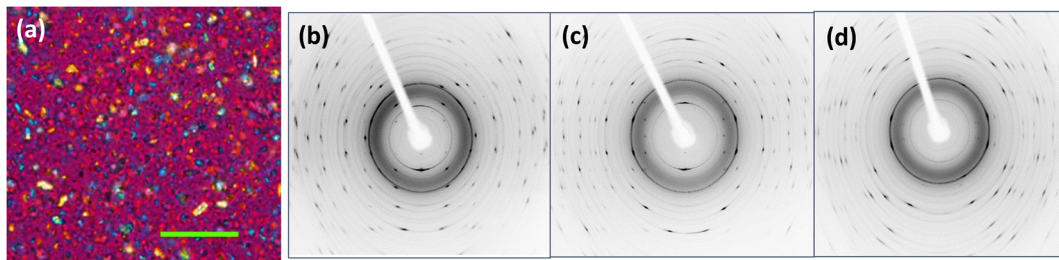


図 8. (a) クエン酸亜鉛一水和物の微結晶を UV 硬化モノマーに懸濁させた懸濁液の偏光顕微鏡画像。スケールバー, 50 μm 。 (b, c, d) MOMA (印加磁場 8 T) の 3 つの異なる磁化軸方向から X 線を照射して得た回折像⁽¹⁷⁾。

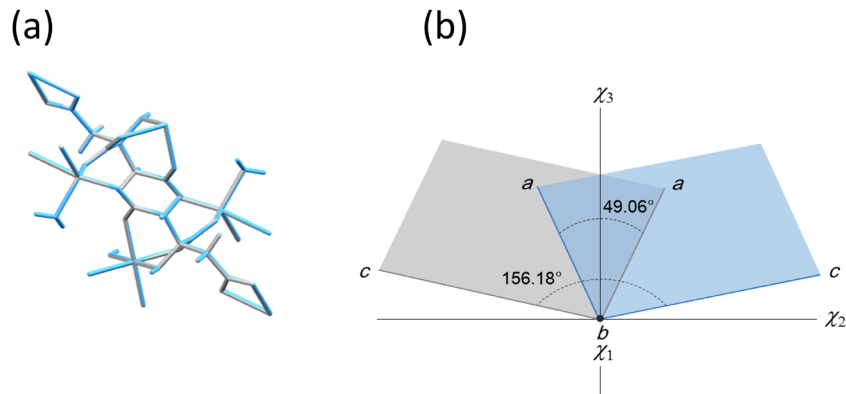


図 9. (a) クエン酸亜鉛一水和物の MOMA から構造解析した結果 (白) と単結晶から得られた結果 (青)⁽²³⁾。 (b) MOMA 中のツイン構造。2 回軸 (b -axis) は磁化容易軸 χ_1 と一致し、紙面垂直に表されている。他の磁化軸は ac 軸面内にあり a -軸と磁化困難軸 χ_3 とは 24.53° をなす⁽¹⁷⁾。

表 1. MOMA および単結晶⁽²³⁾ から得られたクエン酸亜鉛一水和物の結晶パラメータと統計値。

Sample	MOMA	単結晶 ⁽²³⁾
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Temperature (K)	296	293 (2)
a ($\text{\AA}$)	6.1643 (9)	6.1552 (13)
b ($\text{\AA}$)	14.573 (2)	14.546 (3)
c ($\text{\AA}$)	9.5677 (13)	9.581 (4)
β ($^\circ$)	102.619 (7)	102.66 (2)
V ($\text{\AA}^3$)	838.7 (2)	836.9 (4)
Z	2	2
Density (g/cm^3)	2.417	2.417
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0936	0.0311
wR_2 (all data)	0.2460	0.0830
GOF	1.071	0.986
CCDC no.	1529319	215496

密化を行った。表 1 に MOMA から得られたクエン酸亜鉛一水和物の微結晶の結晶データと統計値を単結晶から得られた文献値と一緒に示した。図 9(a) には MOMA を用いて決定した構造 (白) と単結晶から決定された構造 (青)⁽²³⁾ を比較した。両者はよく一致していた ($\text{RMSD} = 0.0222 \text{ \AA}$)。また、MOMA 中のツイン構造を図 9(b) に示した。構造解析の結果より、 b 軸が χ_1 軸と一致し、 χ_2 軸と χ_3 軸面内に a 軸と c 軸があ

り、 χ_3 軸と a 軸のなす角が 24.53° であると決定された。

4.1.2. LiCoPO_4 の MOMA の例⁽²⁰⁾

LiCoPO_4 はリチウムイオン電池の正極材料としての可能性がある物質で、常磁性体である。図 10(a) には、微結晶の顕微鏡写真を示す。強度変調型の磁場 (0.3 T, 図 10(b)) と変調回転型の磁場 (0.3 T, 図 10(c)) を印加して作製した MOMA の X 線回折像を示す。また、参考までに磁場を印加していない回折像 (図 10(d)) も示す。どちらの磁場でも LiCoPO_4 が 3 次元配向していることがわかる。強度変調磁場で作製した MOMA の回折像から、回折点の半値幅より配向ゆらぎは 1.5° 程度であり、常磁性の微結晶では、0.3 T という弱い磁場でも 3 次元配向が可能であった。変調回転型の磁場を用いて作製した MOMA の回折測定を行い構造解析を行った。直接法 (SIR97) で位相と初期構造を決定し、SHELXL97 で精密化を行った。MOMA で得られた構造と単結晶⁽²⁴⁾ から得られた結果を図 11 に示した。

4.2. 懸濁媒体にゲル化剤を用いた例⁽²⁵⁾

タンパク質はできるだけ結晶化を試みた媒体を用いて MOMA を作製した方が結晶の質を落とさない。そこで、結晶化媒体にゼラチンを加えてタンパク質微結晶懸濁液の配向を固定した例を示す。用いたタンパク質はリゾチームである。リゾチーム微結晶を約 35°C に保ったゼラチン入り結晶化溶液中 (ゾル) に入れ懸濁

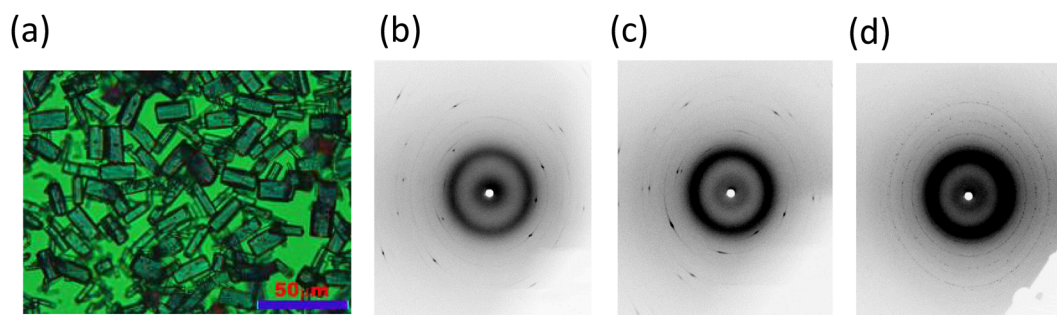


図 10. (a) LiCoPO₄ 微結晶の光学顕微鏡写真⁽²⁰⁾. (b, c) : MOMA からの X 線回折像. (b) 強度変調回転磁場を印加 (0.3 T, 0.075 T, 2 Hz), (c) 変調回転磁場を印加 (0.3 T, 10 rpm, 60 rpm), (d) 無配向試料の X 線回折像.

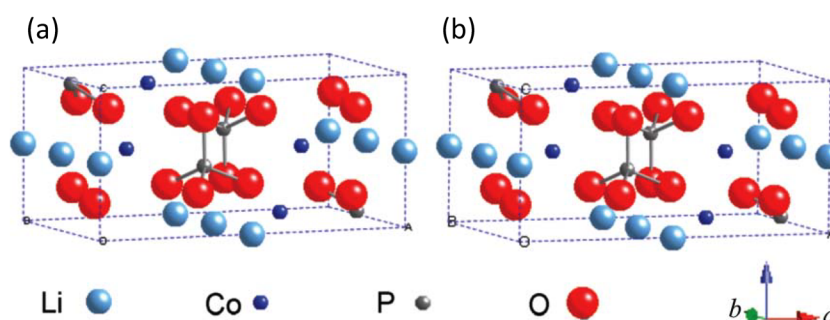


図 11. LiCoPO₄ の構造. (a) MOMA から決定した構造及び (b) 単結晶⁽²⁴⁾ から決定した構造⁽²⁰⁾.

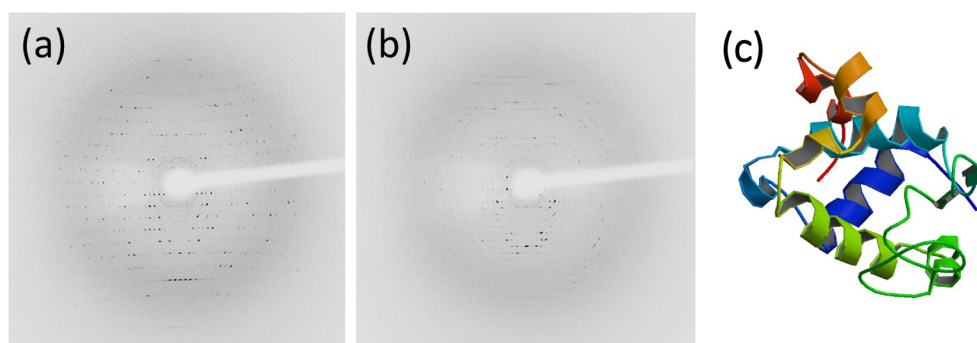


図 12. リゾチーム MOMA の X 線回折像. (a) 0°~0.5° のオシレーション, (b) 90°~95.5° のオシレーション. X 線照射時間 180 秒. (c) 構造解析結果 (PDB code 5HNL)⁽²⁵⁾.

液を調整した. その試料を回転装置にセットし, 8 T の磁場中で 35°C に試料を保ち変調回転磁場を印加した. その後, 温度を 20°C に下げ懸濁媒体をゲル化させ配向を固定した. 図 12 (a), (b) に, Rigaku RAXIS-VII で得られた回折像を, 図 12 (c) には構造解析の結果を示した. Rigaku RAXIS-VII では, 微結晶 1 個ではほとんど回折点が得られなかったが, ゲル MOMA にすることにより, 回折像が得られ, 構造解析を行うことができた.

5. おわりに

本稿では, 粉末試料を磁場により 3 次元配向させる方法について解説し, 配向した試料の X 線回折データから, 単結晶構造解析の手法を用いて, 結晶構造が決定できることをいくつかの例をあげて示した. 材料や

創薬分野においては結晶構造の決定は研究開発において重要なステップである. 現在, 30 ~ 50 μm 程度の単結晶が入手できれば, 単結晶法を用いて容易かつ迅速に結晶構造が決定できる. 放射光施設を利用すれば, 10 ~ 20 μm 程度の結晶でも構造解析が可能であるが, 日常的に放射光施設を利用するわけにはいかない. 年々測定可能な結晶サイズは小さくなっているが, 数 μm 程度以下になるとルーティーンで行えるという状況ではない. そのような場合, 粉末法による構造決定も魅力的であるが, 単結晶法ほどにはルーティーン化されておらず, また, 得られた結果も他の測定法や計算により検証する必要がある場合もある.

本稿で紹介した方法は, いわば試料の前処理方法と位置づけられる. 磁場であらかじめ 3 次元配向・固化

した試料 (MOMA) の回折測定を, in-houseあるいは放射光施設で行う。得られたデータは標準的な単結晶構造解析ソフトウェアで解析ができる。MOMAはX線回折のみならず, 本稿では触れなかったが, 中性子線回折や, 単結晶固体NMR測定にも供することができる。

超伝導磁石や電磁石が身近になくても, 試料によっては, 永久磁石によって必要な回折データを取るのに十分な配向試料が作製できる。変調回転装置自体も簡単な構造である。MOMAと汎用の単結晶法を組み合わせることにより, 未知構造物質の結晶構造解析がなされることを期待したい。

参考文献

- (1) K. D. M. Harris and P. A. Williams: in ‘*Advances in Organic Crystal Chemistry*’ ed. by R. Tamura and M. Miyata, 2015, chapt. 8, Springer, Tokyo.
- (2) 植草秀裕, 藤井孝太郎: 日本結晶学会誌, **53** (2011), 163–169.
- (3) 北澤宏一監修, 尾関寿美男, 谷本能文, 山口益弘編: 磁気科学 (2002), アイピーシー.
- (4) 日本磁気科学会 <http://www.magneto-science.jp/>
- (5) J. F. Nye: *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Clarendon Press Oxford, (1985), Section 5 in Chapter 1, 20–24.
- (6) T. Kimura, F. Kimura, K. Matsumoto and N. Metoki: in ‘*Neutron Diffraction*’ ed. by I. Khidirov, (2012), chapt. 9, InTech, Croatia.
- (7) M. Staines: 1995 *New Zealand Patent* 28163.
- (8) J.-Y. Genoud, M. Staines, A. Mawdsley, V. Manojlovic and W. Quinton: *Supercond. Sci. Technol.* **12** (1999), 663–671.
- (9) T. Kimura and M. Yoshino: *Langmuir*, **21** (2005), 4805–4808.
- (10) N. Nakatsuka, H. Yasuda, T. Nagira and M. Yoshiya: *J. Phys.: Conference Series*, **165** (2009), 012021.
- (11) T. Fukushima, S. Horii, T. Uchikoshi, H. Ogino, A. Ishihara, T. S. Suzuki, Y. Sakka, J.-i. Shimoyama and K. Kishio: *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **19** (2009), 2961.
- (12) T. Kimura, T. Tanaka, G. Song, K. Matsumoto, K. Fujita and F. Kimura: *Cryst. Growth Des.*, **13** (2013), 1815–1819.
- (13) 田中達也: 京都大学学士論文, 2013 年.
- (14) T. Kimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009), 020217.
- (15) T. Kimura, M. Yamato, W. Koshimizu, M. Koike and T. Kawai: *Langmuir*, **16** (2000), 858–861.
- (16) C. Tsuboi, C. Tsuboi, F. Kimura, T. Tanaka and T. Kimura: *Cryst. Growth Des.*, **16** (2016), 2810–2813.
- (17) S. Teranishi, R. Kusumi, F. Kimura, T. Kimura and K. Aburaya, M. Maeyama: *Chem. Lett.*, **46** (2017), 830–832.
- (18) F. Kimura, T. Kimura, W. Oshima, M. Maeyama and K. Aburaya: *J. Appl. Cryst.*, **43** (2010), 151–153.
- (19) F. Kimura, W. Oshima, H. Matsumoto, H. Uekusa, K. Aburaya, M. Maeyama and T. Kimura: *CrystEngComm*, **16** (2014), 6630–6634.
- (20) T. Kimura, C. Chang, F. Kimura and M. Maeyama: *J. Appl. Cryst.*, **42** (2009), 535–537.
- (21) F. Kimura, K. Mizutani, B. Mikami and T. Kimura: *Cryst. Growth Des.*, **11** (2011), 12–15.
- (22) S. Tsukui, F. Kimura, E. F. Garman, S. Baba, N. Mizuno, B. Mikami and T. Kimura: *J. Appl. Cryst.*, **49** (2016), 457–461.
- (23) P. Che, D. Fang, D. Zhang, J. Feng, J. Wang, N. Hu, J. Meng: *J. Coord. Chem.*, **58** (2005), 1581–1588.
- (24) F. Z. Kubel: *Z. Kristallogr.*, **209** (1994), 755.
- (25) S. Tsukui, F. Kimura, K. Kusaka, S. Baba, N. Mizuno and T. Kimura: *Acta Cryst.*, **D72** (2016), 823–829.