

(分子研,¹ 広大院理²) ○藤原昌夫,¹ 榊原悠也,² 田丸美雪,² 谷本能文¹

[序] 磁場内における分子集合体の挙動のひとつとして、磁気トルクによる配向を研究してきた。分子の並び方に秩序立った構造を持つ分子集合体は、磁場内でその方向を揃えて整列する。これを磁気配向と呼び、反磁性結晶や炭素材料において一般に観測される現象である。現在までに明らかになったことは、磁気配向が分子集合体の磁気異方性に起因すること、磁気配向が熱攪乱に逆らって起こるために分子集合体がある大きさ以上のサイズを備える必要があること、分子集合体の角度分布が一定温度下で磁気エネルギーに対してボルツマン則に従うことである。今回は、カーボンファイバーとカーボンナノチューブを対象として磁気配向の温度変化を調べ、角度分布の熱エネルギーに対する依存から分子集合体の配向エネルギーと熱エネルギーの関係を議論したい。

[実験] カーボンファイバー（直径 6 μm ，長さ 0.5 mm）とカーボンナノチューブ（直径 20 nm，長さ 1-2 μm ）は超音波照射によってジクロロメタン媒体に懸濁した。液体窒素を媒体に用いることも試みた。懸濁液を水平型超伝導磁石内に一定温度で静置し、媒体の蒸発後、配向を光学顕微鏡（ファイバー）と走査電子顕微鏡（ナノチューブ）で観察して、角度分布を求めた。

[結果と考察] カーボンファイバーとカーボンナノチューブはその軸 Z の回りに磁気対称な分子集合体で、軸 Z に平行な方向のモル磁化率 $\chi_{\parallel}$ が垂直な方向のモル磁化率 $\chi_{\perp}$ より大きい ($\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$)。これらの集合体を磁場 H 内に置くと、磁気異方性エネルギーは次式で表される。

$$E(\theta, H) = -(n/2) [\chi_{\perp} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \cos^2\theta] H^2$$

θ は軸 Z と磁場 H のなす角度 ($0 \leq \theta < \pi$) で、 n は集合体を構成する炭素原子のモル数である。軸 Z が磁場 H と平行な方向 ($\theta = 0$) を向くとき、磁気エネルギーが極小値を取るため、集合体はこの方向で安定化する。

今回の実験では、軸 Z と磁場 H がともに水平面内に束縛され、軸 Z が 2 次元空間内を移動する。この条件で、軸 Z が磁場 H と角度 θ から角度 $\theta + d\theta$ までの間に存在する確率は、ボルツマン則によって次式で与えられる。

$$P(\theta, H) d\theta = \exp[-E(\theta, H)/kT] d\theta / \int_0^{\pi} \exp[-E(\theta, H)/kT] d\theta$$

T は温度で、 k はボルツマン定数である。

まず、磁気異方性が温度に依存しない場合を考える。これはカーボンファイバーの結果（図 1）に対応する。高温では、熱エネルギーが回転運動に供給されるため、集合体は磁場と平行の安定な方向 ($\theta = 0$) から磁気エネルギーの不利な任意の方向 (θ) に移動し、配向が乱れる。すなわち、集合体は熱運動のためにランダムな方向を向き、

完全には配向しない。そのため、角度分布が磁場と平行な方向の付近 ($\theta \sim 0$) で広い幅を持つ。低温では、熱エネルギーの供給が不十分で、集合体は任意の方向 (θ) に移動しないで、安定な方向 ($\theta = 0$) に配向し、角度分布の幅が狭まる。磁化率の異方性 $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ を $6.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ とおいて、実験結果は計算で再現できる。

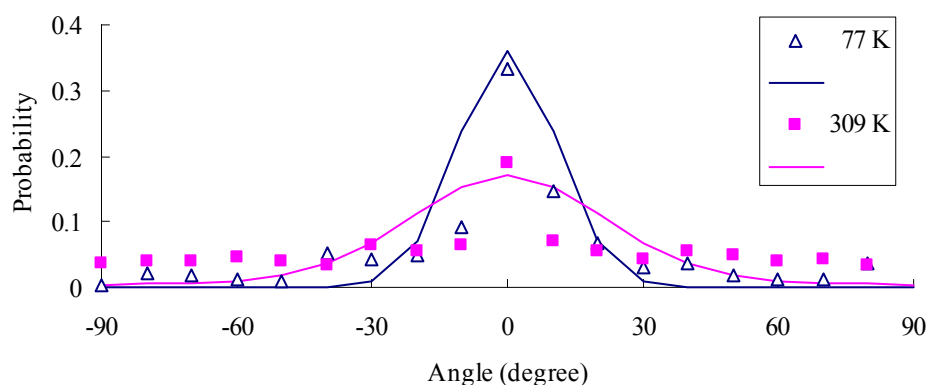


図 1. 5 kOe の磁場内におけるカーボンファイバーの配向の角度分布. 実験値 (印) と計算値 (折れ線) .

次に、カーボンナノチューブの結果 (図 2) を考察する。温度の上昇とともに磁場と平行の方向 ($\theta = 0$) に配向する確率が増加している。配向が高温で促進されることは、ボルツマン則では説明できない。そこで、磁化率の異方性 $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ が高温で増加すると考えなければならない。実験結果を計算で再現することによって、磁化率の異方性は 313 K で $12.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と、その温度変化は $0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と求められる。ナノチューブは一般の反磁性体と違い、磁気異方性が温度に依存することがわかる。

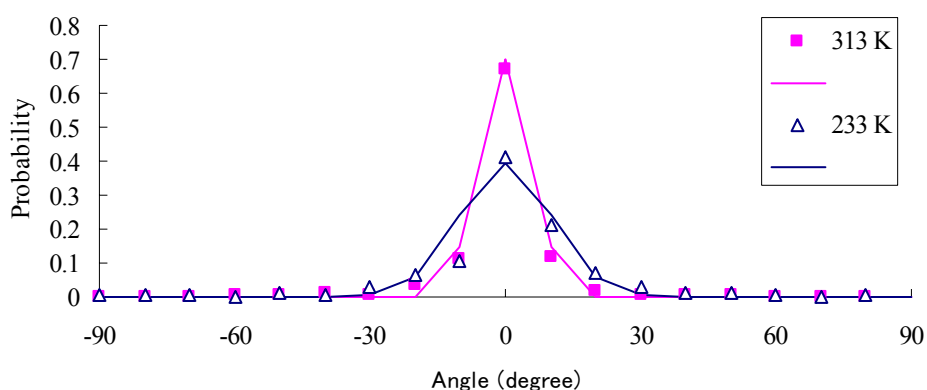


図 2. 80 kOe の磁場内におけるカーボンナノチューブの配向の角度分布. 実験値 (印) と計算値 (折れ線) .