

## 2D15 銀樹成長の磁気配向の機構

(信州大教育<sup>1</sup>・広島大院理<sup>2</sup>)○勝木明夫<sup>1</sup>，上地一郎<sup>2</sup>，谷本能文<sup>2</sup>

【序】固液界面における酸化還元反応で生成する金属樹は，磁場による著しい形状変化を示すことが当研究室で明らかになった．特に，金属亜鉛 - 銀イオン系では反磁性種のみからなる系にもかかわらず，磁場に対して約 30 度傾いて配向する現象が観測された．これらの磁場効果の機構を検討するために，種々の反応条件における対流の影響および“その場”観測の実験を行ったので報告する．

【実験】超伝導磁石はジャパンスーパーコンダクタテクノロジー製 JMTD-LH15T40 (縦型ボア，最大磁場強度 15 T，最大磁場勾配  $\sim 1500 \text{ T}^2 / \text{m}$ ) を主に用いた．試料容器は容量 35 mL の円筒型ベッセルを用い， $0.0125 \sim 0.10 \text{ mol/dm}^3$  硝酸銀水溶液で満たした．厚さ  $0.025 \text{ mm} \sim 1.0 \text{ mm}$ ，大きさ  $5 \text{ mm} \times 19 \text{ mm}$  の金属亜鉛板をアクリル板ではさんだものを溶液に浸して銀樹を亜鉛板の上下に 2 次的に生成させた (図 1)．亜鉛板の厚さを変化させることによって，反応容量および対流の起こりやすさを変えることができる．試料容器をボア中の種々の場所に置き，銀樹生成における磁場強度 ( $0.2 \sim 15 \text{ T}$ ) および磁場勾配依存性 ( $0 \sim 1000 \text{ T}^2 / \text{m}$ ) を比較検討した．なお，磁場は亜鉛板の面と平行な方向に印加させた．“その場”観測はファイバースコープをボア中に設置し，CCD カメラによる撮影で行った．

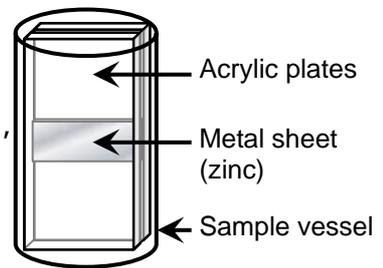


図 1 試料セルの概略図

【結果及び考察】図 2 に縦型ボア中で 60 分間生成させた金属亜鉛 - 銀イオン ( $\text{Zn}$  板厚:  $0.025 \text{ mm}$ ， $[\text{AgNO}_3] = 0.05 \text{ mol/dm}^3$ ) 系の結果を示す．この系で反応に関与する種は，いずれも反磁性種である．これまでの実験で得られた結果と同様に零磁場 (図 2 (a)) では亜鉛板の下部からは銀樹がほぼ均等に成長しており，亜鉛板上部では，銀樹が密集して生成した．これは拡散と重力の影響で説明できる．一方， $5.6 \text{ T}$ ， $-1000 \text{ T}^2 / \text{m}$  の磁場下 (図 2 (b) および (c)) では，亜鉛板の上下ともに磁場に対して約 30 度傾けて配向する現象が観測された． $15 \text{ T}$ ， $0 \text{ T}^2 / \text{m}$  および  $9.8 \text{ T}$ ， $+1000 \text{ T}^2 / \text{m}$  の条件下で成長させた銀樹も同様な配向が観測された．溶液の厚さが  $0.025 \text{ mm}$  と非常に薄い条件でもこれらの配向角度は磁場強度および磁場勾配にあまり依存しないことがわかった．

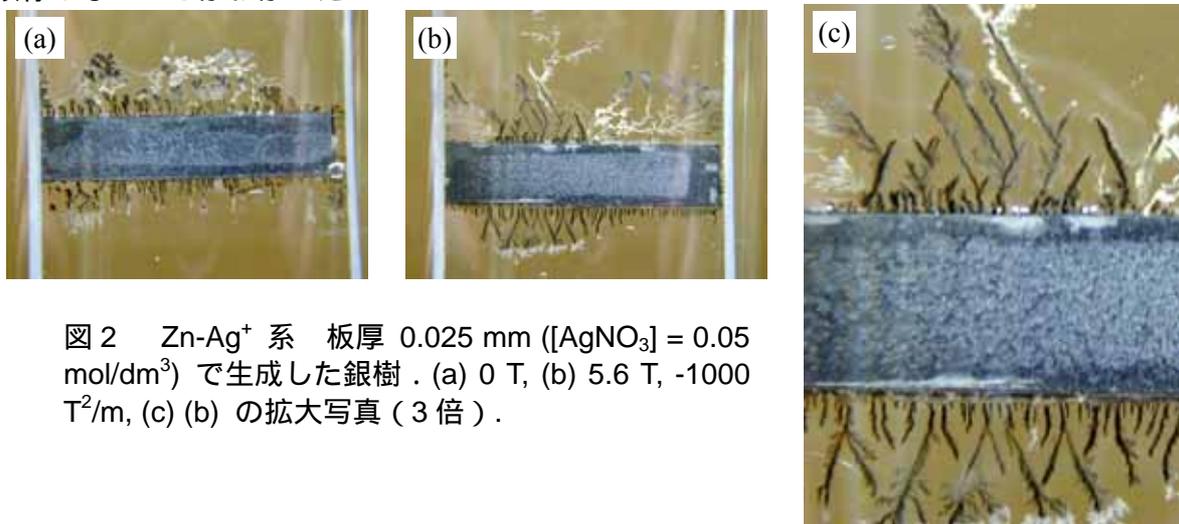


図 2 Zn- $\text{Ag}^+$  系 板厚  $0.025 \text{ mm}$  ( $[\text{AgNO}_3] = 0.05 \text{ mol/dm}^3$ ) で生成した銀樹．(a)  $0 \text{ T}$ ，(b)  $5.6 \text{ T}$ ， $-1000 \text{ T}^2 / \text{m}$ ，(c) (b) の拡大写真 (3 倍)．

“その場”観測は、亜鉛板の厚さが 0.4 mm および 1.0 mm の系について行った。特に 1.0 mm の系で銀樹の成長初期段階（約 5 分間）で歳差運動のような回転現象が観測された。詳細な観測を行った結果、回転の方向はいずれの銀樹についても亜鉛板上部では亜鉛板側から見て左回り、亜鉛板下部では亜鉛板側から見て右回りであることがわかった。また、磁場強度が大きいほど、回転速度は大きくなる傾向が見られた（図 3）。

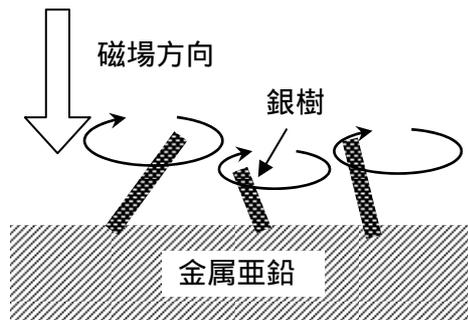


図 3 “その場”観測による結果（概略図）。反応初期（約 5 分）では銀樹は歳差運動のように回転した。回転の向きは図のように亜鉛板側から見ていずれも左回りであった。

一般に樹枝状結晶の成長は拡散および対流に影響されることが知られている。“その場”観測の結果は、磁気力がない磁場中心部で回転が観測されたこと、銀樹の回転がいずれも同じ方向であることから、溶液中の陽イオン種（主に銀イオン）の面外方向の運動を考えると、ローレンツ力（マイクロ MHD 機構）で説明することができる。銀イオンの運動方向は、銀樹の近傍の濃度勾配のために銀樹方向への一方向になる。このため、ローレンツ力の異方性が生ずると考えられる。このことは磁場中では速い対流が生じていることを示唆される。これは、SEM 写真の結果で、磁場中で生成させた銀樹はほとんどマイクロメートルオーダーの結晶面が見られず、樹枝状結晶しか観測されなかったこととも符合する。“その場”観測によると、銀樹の回転が一定ではなく、不定期に停止したり、再び、回転しだす現象が見られた。これは、反応による濃度勾配の増減で回転が制御されているものと推測される。

反応溶液の厚さが 0.025 mm の条件では、対流の大部分が抑制されると推測されるため、図 3 に示したようなローレンツ力または磁気力による対流の寄与は無視できると考えられる。このことは、亜鉛板の上下に重力の影響をほとんど受けずに同様に銀樹が生成したことから示唆される。この条件でも銀樹の約 30 度の配向が観測されたことから、これらの配向は Lorentz 力や磁気力による対流によるものではないといえる。銀結晶自身は等方的な結晶であることから、配向は、銀結晶の形状磁気異方性によって起こったと考えられる。これは SEM 写真で観測される零磁場で生成した結晶の形状が理想的な結晶形状からずれていることから、可能な機構と考えられる。図 4 に銀樹の配向の角度分布について詳細に検討した結果を示す。

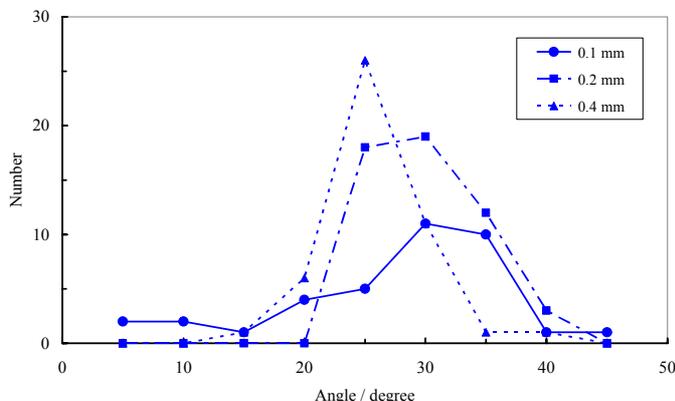


図 4 銀樹の配向角度の板厚依存性 (金属亜鉛 - 銀イオン系, 15 T, 0 T<sup>2</sup>/m)

示す。板厚が増加するにつれて銀樹の磁場方向に対する配向角度が小さくなり、分布も鋭くなっていることがわかる。これは、Lorentz 力による対流の起こりやすさを反映していると考えられる。以上の結果から、銀樹の配向は基本的には形状磁気異方性によって配向が起こり、Lorentz 力による対流で配向の角度の変化あるいは乱れが若干生じているものと思われる。