

4P013 カーボンナノチューブの磁気配向と温度変化

(広大院理) 藤原昌夫, 谷本能文

磁場下に分子集合体を置くと, 分子集合体は配向する。我々は, 磁場印加による配向 (磁気配向) が分子集合体の磁気異方性に起因し, 磁気エネルギーと熱エネルギーの優劣によって制御されると考えている。そこで, 磁気配向と熱の関係について検討した。試料にはカーボンナノチューブとカーボンファイバーを選んだ。これらの分子集合体は, 結晶のように秩序立った構造と分子として巨大なサイズを持つので, 磁気配向を観測して, 磁気異方性を配向割合から求めることができる。

結果として, (1) カーボンファイバーのような磁化率が温度依存しない分子集合体は, 温度の上昇とともに磁気配向が乱れる (ボルツマン分布に従う) ことと, (2) 多層カーボンナノチューブは高温で配向割合が増加して, 磁気異方性が温度依存する (高温で増加する) ことが明らかになった。多層カーボンナノチューブの特異な磁氣的性質は, チューブ層間の構造変化を反映すると考えられる。

カーボンナノチューブ (直径 20 nm, 長さ 1-2 μm) とカーボンファイバー (直径 6 μm , 長さ 0.5 mm) 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, 配向を走査電子顕微鏡 (ナノチューブ) と光学顕微鏡 (ファイバー) で観察して, 角度分布を求めた。

カーボンナノチューブとカーボンファイバーは, その軸 Z の回りに磁気対称と見なせる分子集合体で, 軸 Z に平行な方向のモル磁化率 χ_{\parallel} が, 垂直な方向のモル磁化率 χ_{\perp} より大きい ($0 < \chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$)。これらの分子集合体を磁場 H 内に置くと, 磁気異方性エネルギーは次式で表される。

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

θ は軸 Z と磁場 H のなす角度 ($0 \leq \theta < \pi$) で, n は分子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, 分子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あって, 軸 Z が 2 次元空間内を移動すると近似的に考える。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, カーボンファイバーの結果を考察する。高温では, 熱エネルギーが回転運動に供給されて, 分子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) に回転し, 配向が乱れる。すなわち, 分子集合体は熱運動によってランダムな方向を向き, 完全には配向しない。低温では, 熱エネルギーの供給が不十分で, 分子集合体は任意の方向 (θ) に回転できないため, 安定な方向 ($\theta = 0$) に配向して束縛される。これらの結果は, ファイバーの磁気配向がボルツマン則に従うことを示し, 磁化率の異方性 $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ として $6.1 \times$

$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (温度に無依存) が計算で求められる。

次に, 多層カーボンナノチューブの結果 (図1) 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する。高温で配向が促進されることは, ボルツマン則では説明できない。そこで, 高温で磁気異方性 $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ が増加する (図2) と考えなければならない。こうして, 磁気異方性は 313 K で $12.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と, その温度変化は $0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と計算で求められる。多層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。

C_{60} フラーレンの結晶は 259 K で相転移すると報告されている。同様に, 多層ナノチューブは室温付近で層間の重なりが安定化する構造へ転移すると予想できる。多層ナノチューブはその直径, 層数が不均一な分子集合体であるため, 転移温度が幅広くぼやけてしまうと考えられる。

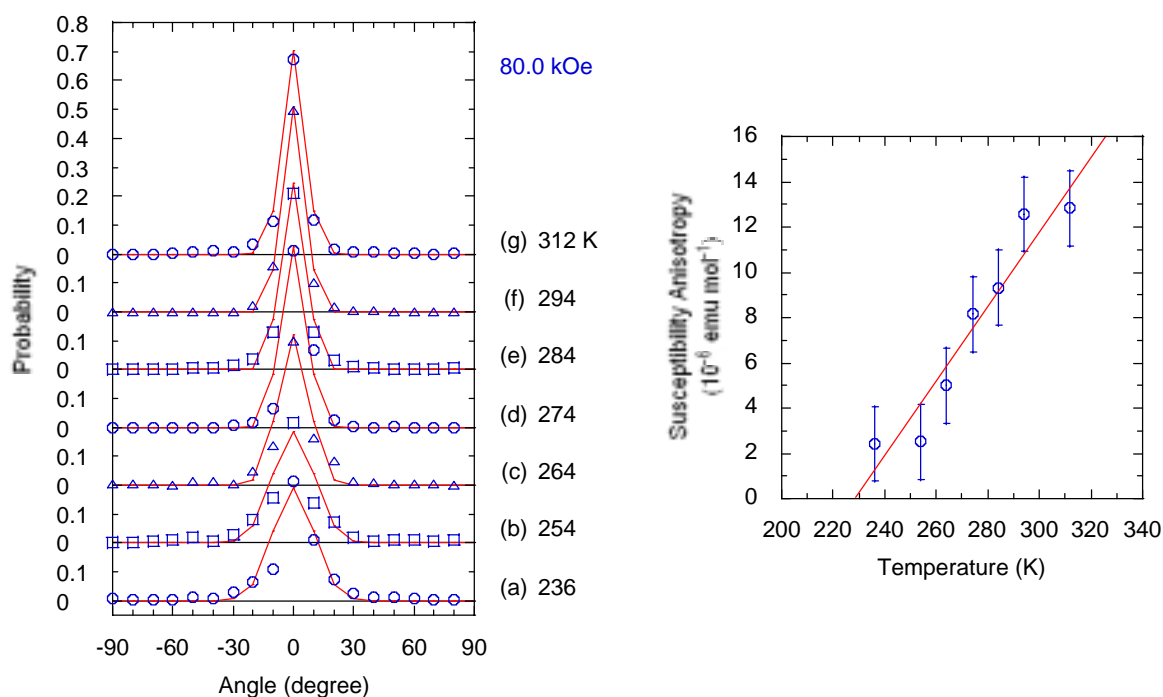


図1 (左図). 多層カーボンナノチューブの磁気配向の角度分布.

実験値 (印) と計算値 (折れ線).

図2 (右図). 多層カーボンナノチューブの磁気異方性の温度変化.

- (1) M. Fujiwara, E. Oki, M. Hamada, Y. Tanimoto, I. Mukouda, Y. Shimomura, J. Phys. Chem. A 105, 4383-4386 (2001).
- (2) M. Fujiwara, K. Kawakami, Y. Tanimoto, Mol. Phys. 100, 1085-1088 (2002).