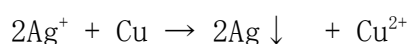


1P141

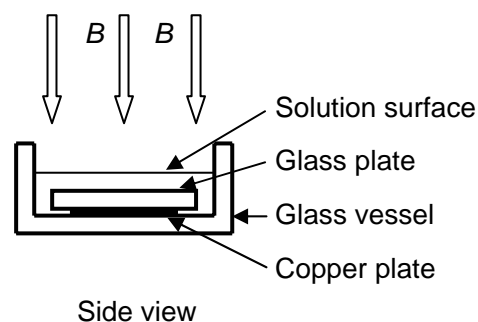
擬2次元銀デンドライト成長に対する強磁場効果

(広大院理*・信州大全学教育**) 唐 富智*, 勝木明夫**, ○谷本能文*

【序】我々は典型的な液相／固相反応のひとつである銀樹生成反応について、磁場効果の研究を行ってきた。サンプル管瓶中の硝酸銀水溶液に上から銅棒を挿入した3次元銀樹生成反応では、ゼロ磁場で金属光沢の樹枝状の銀樹が生成したのに対し、垂直磁場中では真っ黒な球状の銀樹が生成した。^{1), 2)}そこで、そのメカニズムを解明すべく、垂直磁場に平行な2次元平面内での銀樹の成長パターンの研究を行い、磁気力の影響・ローレンツ力の影響について明らかにした。^{3), 4)}今回は、垂直磁場に垂直な2次元平面内での銀樹生成反応について研究を行った。⁵⁾



【実験】図1に反応容器を示す。0.020Mの硝酸銀水溶液の入った容器に、外径18mm内径12mm厚さ0.25mmのドーナツ状銅板を入れ、銅板の外周・内周で反応が起こるように銅板の上にガラス円板を置いた。図1の反応容器を、室温ボア径40mm、最大磁場15T、 $1500\text{T}^2/\text{m}$ の垂直型超伝導磁石中の種々の位置に置き、1時間銀樹を成長させ、そのパターンを写真撮影した。



【結果と考察】図2に生成した銀樹のパターンを 図1 示す。ゼロ磁場のとき銀樹は銅板の外周と内周に樹枝状に成長しており、このパターンからゼロ磁場では拡散律速で反応していることが分かる。ところが、そのパターンは磁場の印加により大きく変化する。すなわち、低磁場(4Tと6T)では、銀樹は外周に沿って上から見て右巻きに少し傾いて整然と成長し、内周では左に傾いて成長した。更に高い磁場(12Tと15T)では、複雑に密集した構造となり、低磁場で見られた整然と傾いた構造は失われている。

低磁場で形態の変化は、水溶液中の銀イオンに対するローレンツ力で説明される。

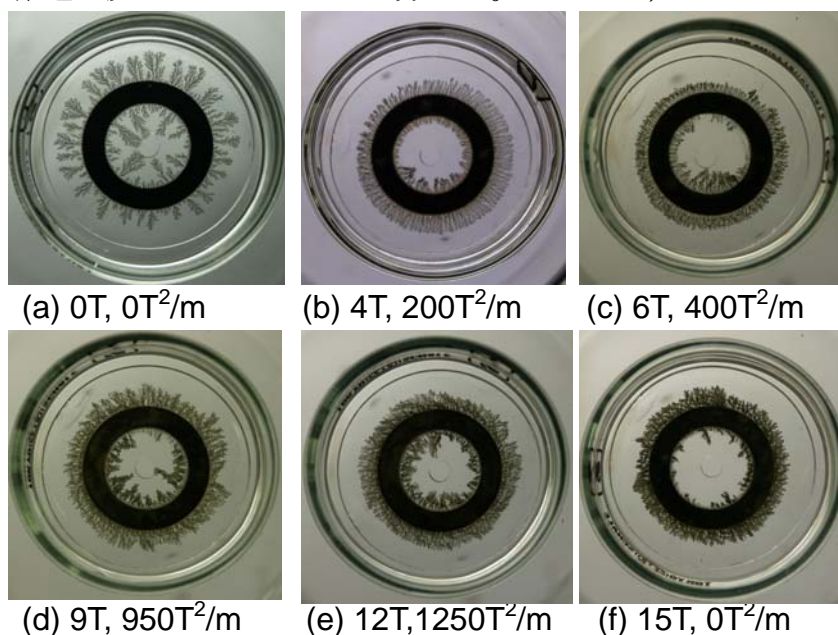


図2

すなわち、銅板の外周・内周の金属表面で銀イオンは金属に変わる。このため銅板の外周・内周付近の溶液に濃度勾配が生じ銀イオンは拡散と対流により金属と溶液の界面に移動してゆく。このイオンの運動にローレンツ力 F_L が作用し、銀樹は傾いて成長する。

$$F_L = ev \times B \quad (1)$$

では、なぜ高磁場で銀樹のパターンは変化するのであろうか。この問題を検討するために、ローレンツ力以外の磁場による力について考察してみた。磁化率 χ の物質を磁場 B 中に置いたときの磁気エネルギー E は、(2) で与えられる。

$$E = -(1/2 \mu_0) \chi B^2 \quad (2)$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率である。このとき磁気エネルギーによる力 F は、 $F = -\text{grad } E$ で与えられる。

$$F = (1/\mu_0) \chi B (\partial B / \partial i) + (1/2 \mu_0) (\partial \chi / \partial i) B^2 \quad (3)$$

ここで、 i は空間のある方向 ($i=x, y, z$) を示す。(3) の右辺第一項は磁場勾配による力—磁気力 F_{mag} —である。第二項は、通常は考慮されることのない項であるが、磁化率の勾配による力なのでここでは磁化率力 F_{sus} と呼ぶことにする。磁気力と磁化率力の差異は、前者が空間的な磁場勾配により駆動される力であるのに対し、後者は物体の磁化率の勾配 (溶液の場合は濃度勾配) により駆動される力で、磁場の方向に依存せず均一な磁場でも作用するところにその特徴がある。

そこで、磁気力 F_{mag} が垂直方向 z に作用し、水平面内ではローレンツ力 F_L と磁化率力 F_{sus} が作用するものと仮定し、幾つかの仮定の下にそれぞれの力を求めた。結果を表 1 に示す。ローレンツ力 F_L と磁化率力 F_{sus} の間には

$$F_L / F_{\text{sus}} \propto 1/B \quad (5)$$

の関係があり、低磁場ではローレンツ力が主に作用するが、高磁場では磁化率力が主に作用することが分かった。すなわち、磁場の強度によるパターンの変化は溶液に作用する磁気的な力のソースの変化によることが解明された。

表 1

参考文献	B / T	Field gradient / $T^2 m^{-1}$	$F_{\text{mag}} / \text{Nmol}^{-1}$		F_L / Nm^{-3}	$F_{\text{sus}} / \text{Nm}^{-3}$
			Copper ion	Silver ion	Silver ion	Silver ion
1) A. Katsuki et al, <i>Chem. Lett.</i> , 2002 , 1186.	~0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0
	4	200	3.14	-0.093	159	-934
	6	400	6.28	-0.187	238	-2100
2) A. Katsuki et al., <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 77 , 275 (2004).	9	950	14.9	-0.444	358	-4730
	12	1250	19.6	-0.584	477	-8400
	15	0	0	0	596	-13100

3) A. Katsuki et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1251 (2005).

4) A. Katsuki and Y. Tanimoto, *Chem. Lett.*, **34**, 726 (2005).

5) F. Tang et al., *Mol. Phys.*, **104**, 1667 (2006).