

磁気浮上を利用して測定した n-alkane の反磁性磁化率温度変化 Temperature dependence of diamagnetic susceptibilities of n-alkane measured by a magnetic levitation technique

東北大・金研 高橋 弘紀, 茂木 巖, 淡路 智, 渡辺 和雄
K. Takahashi, I. Mogi, S. Awaji and K. Watanabe
Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

反磁性物質に働く磁気力と重力が釣り合った磁気浮上状態は、擬似的な微小重力環境と見なすことができ、磁気浮上を利用した無容器溶融凝固は強磁場を利用した新しい材料プロセスとして注目されている。物質が磁場から受ける磁気力はその物質の磁化率に依存することから、溶融凝固プロセスにおいて試料の浮上を維持し続けるためには磁化率の温度変化に合わせて磁場の強さを調整する必要がある。反磁性物質においては、通常、磁化率の温度変化は無視できるものとして扱われているが、磁気浮上を利用した無容器溶融過程において試料の浮上位置が変化するのがこれまでに観察されており、僅かな磁化率変化が浮上位置を変化させていると考えられる。逆にこのことは、磁気浮上を利用すれば、試料の溶融凝固過程における磁化率の温度変化を測定できることを示している。我々はこのことに着目し、これまでに磁気浮上を利用した反磁性磁化率の温度変化測定を試みてきた[1]。測定原理としては試料に働く磁気力から磁化率を求める点で Faraday 法に他ならないが、試料容器を必要としないこと、溶融凝固過程において試料の様子をその場観察しながら測定を行える点において、通常の Faraday 法による測定法には無いメリットがある。反磁性磁化率は絶対値が非常に小さいため、試料容器を使用した場合には、容器の磁化率が測定試料の磁化率と同程度になるため、大きなバックグラウンドとなって測定を難しくしているが、本測定法においてはそのバックグラウンドを排除することが可能となる。また、試料の大きさはモニターで観測できる大きさであればよく、1 mm 程度の大きさがあれば十分可能で、試料の密度にもよるが重さにして数 mg 程度あれば測定できる。

これまでのパラフィン（融点 48-50°C）の測定において、室温から昇温するにつれて磁化率が僅かに増加（0.18%）し、融点直下から減少するのが観測されていた。パラフィンを構成する n-alkane は融点直下で多段の固相-固相相転移を示す[2]ことから、相転移と磁化率が示す挙動との関係に興味を持たれていた。そこで、相転移と磁化率変化との関係をより明確に調べるため、炭素数の揃った単分散の n-alkane を試料とした測定を行ってきた。試料としては、パラフィンと融点に近い n-tricosane（融点 47°C, 炭素数 23; 東京化成工業）を用いた測定を行ってきた[3]。今回さらに n-docosane（融点 46°C, 炭素数 22）、n-heneicosane（融点 42°C, 炭素数 21）（東京化成工

業製）を試料とした測定を行った。

2. 実験方法

試料はホットプレート上で融点近傍まで加熱し、真鍮製の治具を用いて 2x2x2 mm³ の大きさに成形した。磁気浮上にはハイブリッドマグネット（28T-HM）を使用し、52 mm の室温ボア内に循環水式恒温槽を設置し、これを用いて温調を行った。装置の概略図を Fig. 1 に示す。試料セル、プリズム、マイクロ CCD カメラ、照明用の EL 素子、熱電対等を備えたインサートを恒温槽内にセットし、試料の温度は試料セル近傍に設置した熱電対（Type-T）で読み取った温度とした。試料セル内の雰囲気は窒素ガスとし、セルの開口部はシーロンフィルム（富士フィルム）で密封した。試料の様子はプリズムを介して CCD カメラで横方向から観察し、DVD レコーダーを用いて記録した。

測定手順は以下の通りである。まず試料を浮上させ、水冷マグネット（WM）の電流値を徐々に下げながらハイブリッドマグネットの磁場を弱くしていく。この時試料は徐々に降下し、やがて落下するが、

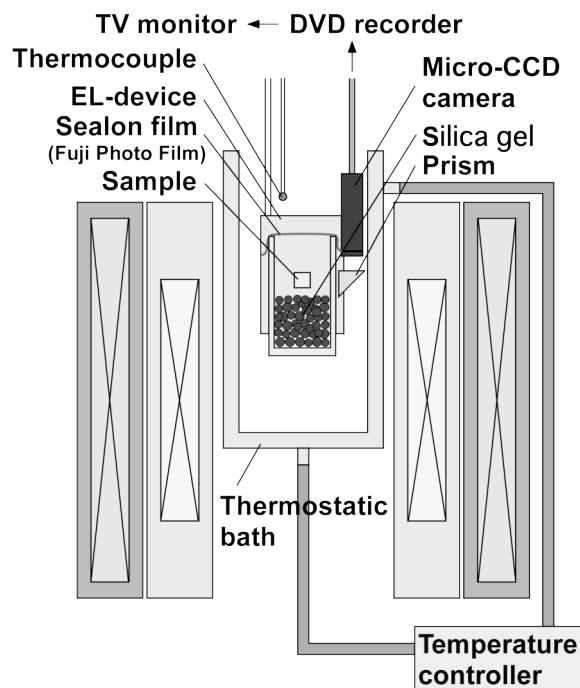


Fig. 1 Schematic illustration of an experimental setup.

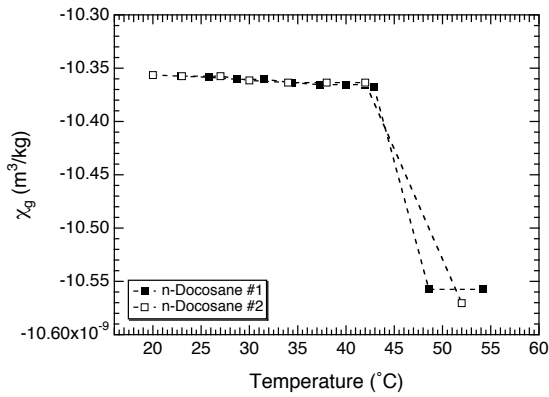


Fig. 2 Temperature dependence of magnetic susceptibility per unit mass of *n*-docosane.

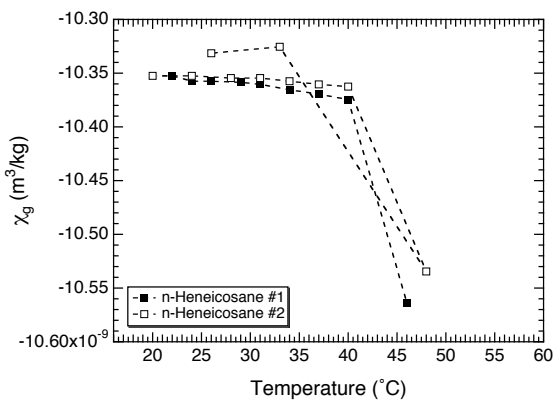


Fig. 3 Temperature dependence of magnetic susceptibility per unit mass of *n*-heneicosane.

落下する直前の電流値から試料が浮上する限界の磁場の値を求める。その後再度試料を浮上させ、浮上限界の磁場から WM の電流値として 5 A 高い磁場で浮上を保持し、初期位置とした。これは、磁化率の急激な変化によって試料が落下するのを防ぐためである。温度変化によって試料の浮上位置が変化した場合には、再度 WM の電流値を変化させ、試料が初期位置に戻るよう制御した。この時、試料の挙動が安定するまで十分待つことで試料の温度が安定したと判断した。磁化率の値は、磁気浮上における力の釣り合いの式、

$$(\chi_g / \mu_0) B(\partial B / \partial z) = g \quad (1)$$

から質量磁化率 χ_g を求めた。ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 $B(\partial B / \partial z)$ は試料位置での磁気力場、 g は重力加速度である。 $B(\partial B / \partial z)$ は磁場分布の実測値に基づく計算値から求めた。

3. 実験結果

Fig. 2 に *n*-docosane, Fig. 3 に *n*-heneicosane の測定結果を示す。*n*-docosane においては、2つの試料の

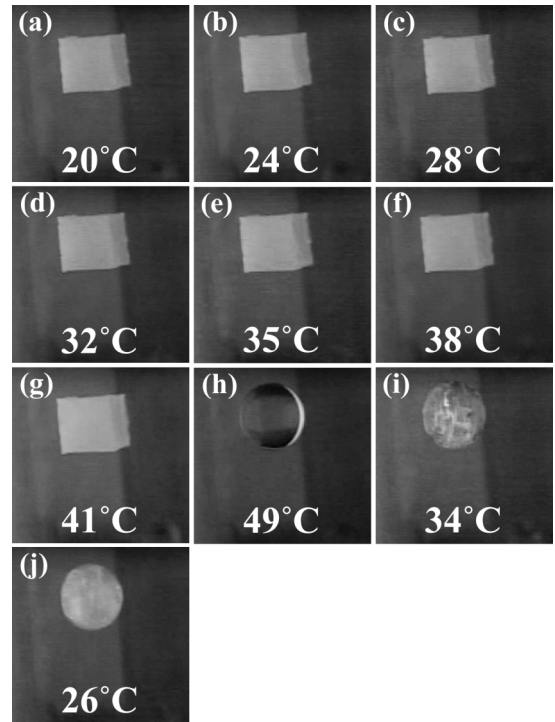


Fig. 4 Snap shots of a levitating *n*-heneicosane (#2) in heating and cooling process.

測定データを 23°C の値で平均値を取り、その値 $-10.358 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ に規格化 (平行移動) したものである。このとき、試料間の絶対値のバラつきは 0.40% であった。また、*n*-heneicosane においては 20°C の値で平均値 $-10.353 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ に規格化し、バラつきは 0.24% であった。いずれの試料も融点以上まで昇温し、溶融状態までの磁化率を測定した。*n*-heneicosane においては、溶融後の再凝固過程での磁化率測定も行った。*n*-heneicosane の溶融凝固過程での試料の様子を Fig. 4 に示す。観測された磁化率の温度変化はいずれの試料においてもパラフィンの場合と異なり、室温からの昇温直後の磁化率の増加は見られなかった。この点においては *n*-tricosane と同様であったが、*n*-docosane, *n*-heneicosane においては、融点に向かって僅かに減少している傾向が見られた。また、*n*-heneicosane の再凝固過程においては、凝固後の磁化率が測定開始時の磁化率より増加しており、パラフィンの場合と同様、凝固過程において磁場による *n*-alkane 分子の配向が起こっていると考えられる。これは、C-C 単結合に存在する僅かな磁気異方性により、直鎖状の *n*-alkane 分子が磁場と垂直方向に配向するためである[4]。

4. まとめ

パラフィンで見られた磁化率の温度依存性と固相-固相相転移との関係をより詳細に調べるため、炭素数の揃った *n*-alkane である *n*-docosane,

n-heneicosane の磁化率温度変化を磁気浮上を利用して測定した。その結果、*n*-docosane, *n*-heneicosane においては、*n*-tricosane の場合と同様、融点以下においては磁化率の温度変化はほとんど観測されなかった。そのため、パラフィンで観測された磁化率の増加は、相転移における磁場配向による可能性は低く、軟化し始めた低融点の *n*-alkane の中で融点の高い *n*-alkane ドメインが磁場配向した可能性が高いと考えられる。

参考文献

- [1] K. Takahashi, et al.: J. Phys.: Conf. Ser. **156** (2009) 012020.
- [2] E. B. Sirota, et al.: J. Chem. Phys. **98** (1992) 5809.
- [3] 高橋, 他: 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成 20 年度年次報告 (2009) 171.
- [4] T. Kimura, et al.: Chem. Lett. **10** (1999) 1057.