一様磁場中における磁性流体の凝集現象*

神 山 新 一^{*1}, 佐 藤 明^{*2}Aggregation Phenomena in Magnetic Fluids
under a Uniform Magnetic Field

Shinichi KAMIYAMA and Akira SATOH

As a first step to explain non-ideal behaviour of magnetic fluids in a magnetic field, an analysis of particle aggregation of the magnetic fluid in a uniform magnetic field has been carried out. The average number of particles per cluster is obtained numerically by evaluation of the partition function using the Monte Carlo method. It is shown that there is no aggregation for water-based magnetic fluid in the range of magnetic field, $H \leq 10^5$ [A/m] if only the magnetic force between particles is taken into account and no interaction between clusters is assumed.

Key Words: Magnetic Fluid, Aggregation, Cluster, Statistical Mechanics, Partition Function

1. 結 言

磁性流体はベースとなる液体(母液)と内部に多量に分散している強磁性の微粒子(以後, 単に粒子と呼ぶ)とで構成される一種の固液混相流体である⁽¹⁾. この磁性流体に磁場を印加すると, 粒子の凝集現象が生じ, 磁場方向に粒子の配列が起こることが, ある種の磁性流体に関して実験的に観察されており⁽²⁾, 理論的にも二, 三の研究が行われているが⁽³⁾⁻⁽⁵⁾, まだ十分解明されるには至っていない.

流れ場中における水ベース磁性流体の異常な見掛け粘度の増加⁽⁶⁾が, 何に起因するかは現時点では, まだ明確ではないが, 現在その原因として確実性が高いと考えられる凝集現象によって, どれだけ実験データを説明し得るかを明らかにすることは工学的見地からも重要である.

本研究では, このような磁性流体の異常現象の解明の第1段階として, 静止流体中における凝集現象の問題を取り上げ, 不完全気体の統計力学の概念を参考にし分配関数を簡略化することにより, 結果的に解離平

衡の理論⁽⁴⁾と同様のクラスタを構成する平均粒子数を与える式を得た. さらに, 水ベース磁性流体を代表例にとり凝集現象の解明を試みている.

主 な 記 号

d_{eff} : 粒子の有効直径

n : 粒子の数密度

n_i : i 個の粒子から構成されるクラスタの数密度

q : クラスタ 1 個当たりの平均粒子数

r_c : クラスタを構成する粒子の粒子間の有効距離

r_{ji} : 粒子間距離

$u_i^{(H)}$: 磁気双極子と磁場との相互作用のエネルギー

$u_{ij}^{(m)}$: 磁気双極子間の相互作用のエネルギー

Z_N : N 粒子系の分配関数

θ_i, ϕ_i : 粒子同士の空間的位置関係を表す天頂角と方位角

λ : 粒子同士の相互作用の大きさを表す無次元パラメータ

λ_T : 熱的ド・ブローイ波長

ξ : 粒子と磁場との相互作用の大きさを表す無次元パラメータ

ω_i, γ_i : 磁気モーメントの方向を表す天頂角と方位角

* 昭和61年12月12日 第943回講演会において講演, 原稿受付 昭和62年4月1日.

*¹ 正員, 東北大学高速力学研究所 (〒980 仙台市片平2-1-1).

*² 准員, 東北大学大学院.

2. 分配関数

溶媒分子を無視して考えると、同一の強磁性粒子 N 個からなる系の分配関数 Z_N は、

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int \exp \left[-\frac{1}{kT} \left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_0} + u_i^{(H)} \right) + \sum_{i,j} u_{ij}^{(m)} \right\} \right] \prod_{i=1}^N dr_i dp_i \sin \omega_i d\omega_i d\gamma_i \quad (1)$$

であり、 $u_i^{(H)}$ 、 $u_{ij}^{(m)}$ は、それぞれ磁場と粒子 i の磁気双極子間の相互作用のエネルギー、粒子 i, j の磁気双極子間の相互作用のエネルギーで次式で与えられる⁽⁷⁾。

$$\left. \begin{aligned} u_i^{(H)} &= -\mu_0 \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H} \\ u_{ij}^{(m)} &= \frac{\mu_0}{4\pi r_{ji}^3} \left\{ \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j - \frac{3}{r_{ji}^2} (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ji})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ji}) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ただし、 h ：プランク定数、 k ：ボルツマン定数、 T ：液温、 p_i ：運動量、 m_0 ：粒子の質量、 $dr_i = dx_i dy_i dz_i$ 、 $dp_i = dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}$ 、 μ_0 ：真空の透磁率、 $\mathbf{m}_i$ ：磁気モーメント、 $\mathbf{H}$ ：磁場の強さ、 r_{ji} ：粒子 i と粒子 j を結ぶベクトル $\mathbf{r}_{ji}$ の大きさ、であり、下付添字 i, j は、それぞれ、 i 番め、 j 番めの粒子に関する量であることを意味する。また、 ω_i, γ_i は磁気モーメント $\mathbf{m}_i$ の磁場方向 (z 軸方向) に関する天頂角と x 軸に関する方位角であり、図 1 を参照されたい。なお、式 (1) においては、粒子の回転の運動エネルギーは無視し、粒子間力は磁気力のみとして考えている。

運動量について積分すると式 (1) は、

$$Z_N = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int \cdots \int \exp \left[-\frac{1}{kT} \left\{ \sum_{i=1}^N u_i^{(H)} + \sum_{i,j} u_{ij}^{(m)} \right\} \right] \prod_{i=1}^N dr_i \sin \omega_i d\omega_i d\gamma_i \quad (3)$$

ここに、 λ_T は熱的ド・ブロイ波長で $\lambda_T = h / \sqrt{2\pi m_0 kT}$ である。

今、粒子間の相互作用を考えるに当たり、

単独に存在する粒子 — N_1 個
2 個の粒子で構成さ — N_2 個
れるクラスター (粒子数は $2N_2$ 個)
.
.
.

として、系全体を単独の粒子も含めて多数のクラスターから構成されているとする。さらに、各クラスター間、単独に存在する粒子間、ならびに、クラスター-粒子間の相互作用を無視すれば、分配関数 (3) は次式のように書ける。

$$Z_N = \prod_{l=1}^N \frac{Z_l^{N_l}}{N_l!} \quad (4)$$

ここに、

$$Z_1 = \frac{1}{\lambda_T^3} \int \cdots \int \exp \left[-\frac{1}{kT} u_i^{(H)} \right] dr_i \sin \omega_i d\omega_i d\gamma_i \quad (5)$$

$$Z_l = \frac{1}{l! \lambda_T^{3l}} \int \cdots \int \exp \left[-\frac{1}{kT} \left\{ \sum_{i=1}^l u_i^{(H)} + \sum_{i,j} u_{ij}^{(m)} \right\} \right] \times \prod_{i=1}^l dr_i \sin \omega_i d\omega_i d\gamma_i \quad (l=2, 3, \cdots) \quad (6)$$

なお、式 (4) の導出に際しては、 N_l ($l=1, 2, \cdots$) の最も確からしい組は圧倒的に確からしくなるという統計力学的事実を使った。そこで、定石どおりに N_l の最も確からしい組、すなわち、自由エネルギー $F = -kT \ln Z_N$ を次の条件、

$$N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots = N \quad (7)$$

のもとで最小にする N_l の組を、Lagrange の未定乗数法を用いて求めると、 $n_l = N_l/V$ とすれば、

$$\frac{Z_l/V}{n_l} = \left[\frac{Z_1/V}{n_1} \right]^l \quad (l=2, 3, \cdots) \quad (8)$$

となる。ここに、 V は磁性流体の体積である。ただし、 $n_1, n_2, \cdots$ の拘束条件は次のようになる。

$$n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \cdots = n (=N/V) \quad (9)$$

式 (8) は Jordan の論文⁽⁴⁾ における式と同一であるが、解離平衡の理論⁽⁸⁾ の概念を考えれば、ある意味では当然の結果と考えられる。しかしながら、粒子の凝集現象を、

$$n\text{-mer} + \text{monomer} \rightleftharpoons (n+1)\text{-mer} \quad (10)$$

として、解離平衡の概念を導入するよりも、上で述べたように考えるほうが今後の理論展開、すなわち、クラスター間の相互作用を考慮した理論を構築する、という観点からしても好ましいと思われる。

さて次に分配関数の評価の問題であるが、Jordan⁽⁴⁾ は鎖状クラスターを想定し、各粒子の磁気モーメントの方向がクラスターの軸方向からあまりずれない場合、および粒子間の相互作用を二つ隣りまで考慮した場合を

図 1 一様磁場中 (z 方向) における強磁性粒子の凝集現象

解析的に解くことを試みている。この近似が本研究で問題にしている水ベース磁性流体のように、クラスタ内の粒子間の相互作用が比較的小さい場合、どの程度の精度を与えるかは明確ではない。本研究ではそのような制約を設けず、式(6)を数値的に解くことにより、より一般的な結果を得ることを考える。

最後にクラスタ1個当たりの平均粒子数 q を次式で定義する⁽⁴⁾。

$$q = n / \sum_i n_i \quad (11)$$

3. 分配関数の計算方法

式(5)は簡単に計算できて、次式のように与えられる。

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} 4\pi \frac{\sinh \xi}{\xi} \quad (12)$$

ここに、 $\xi = \mu_0 m H / kT$ で粒子と磁場の相互作用の大きさを表す無次元パラメータである。 Z_1 の式(6)が多重積分であることを考慮すると、準乱数を用いたモンテカルロ法を用いることが、シンプソン公式などを多重積分に応用することよりも優れていることがわかる。ゆえに、この準乱数を用いた方法で数値計算をする。以下、数値計算のしやすい形に分配関数 Z_l の変形を行う。

さて、式(6)の積分を考えると、まず任意の1個の粒子の位置に関する積分を先に実行し、粒子の位置が z 軸方向に行くに従って粒子1, 粒子2, …と順番付けすることで、粒子の配列を1とおりに規定すると、

$$Z_l = \frac{V}{\lambda^{3l}} \int \cdots \int \exp \left[-\frac{1}{kT} \left\{ \sum_{i=1}^l u_i^{(H)} + \sum_{i,j=1}^l u_{ij}^{(m)} \right\} \right] \times \prod_{i=1}^l \sin \omega_i d\omega_i d\gamma_i \prod_{i=1}^{l-1} r_{i+1,i}^2 \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i dr_{i+1,i} \quad (13)$$

ここで、積分域は、 $0 \leq \omega_i \leq \pi$, $0 \leq \theta_i \leq \pi/2$, $0 \leq \gamma_i$, $\phi_i \leq 2\pi$, $d_{eff} \leq r_{i+1,i} \leq r_c$ であるが、

$$r_{ji} < d_{eff} \text{ のとき } u_{ij}^{(m)} = \infty \quad (14)$$

として粒子の重なりを除く。なお、 d_{eff} は粒子の有効直径(図2を参照)、 r_c はクラスタを構成する粒子の粒子間の有効距離で、隣り同士の粒子は最大 r_c の距離だけ離れ得ることを意味する。また θ_i , ϕ_i は粒子間を結ぶ直線方向を表す天頂角と方位角で図1を参照されたい。

数値計算のために積分域をすべての変数について0~1になるように変数変換すると、変換後の量に上付添字*を付けて表せば、

$$Z_l = \frac{V}{\lambda^{3l}} \pi^l (2\pi)^l \left(\frac{\pi}{2} \right)^{l-1} (2\pi)^{l-1} \{ r_c^2 (r_c - d_{eff}) \}^{l-1} I_l \quad (15)$$

ここに、 $l=2, 3, \dots$ の値をとり、 I_l は、

$$I_l = \int_0^1 \cdots \int_0^1 \prod_{i=1}^l \sin \pi \omega_i^* \prod_{i=1}^{l-1} \sin \frac{\pi}{2} \theta_i^* \left\{ \left(1 - \frac{d_{eff}}{r_c} \right) r_{i+1,i}^* + \frac{d_{eff}}{r_c} \right\}^2 \exp \left[\xi \sum_{i=1}^l \cos \pi \omega_i^* - \lambda \sum_{i,j=1}^l \frac{d_{eff}^3}{r_{ji}^3} \{ n_i \cdot n_j - 3(n_i \cdot t_{ji})(n_j \cdot t_{ji}) \} \right] \times \prod_{i=1}^l d\omega_i^* d\gamma_i^* \prod_{i=1}^{l-1} d\theta_i^* d\phi_i^* dr_{i+1,i}^* \quad (16)$$

となる。さらに、 $\lambda = \mu_0 m^2 / 4\pi d_{eff}^3 kT$ で粒子間の相互作用の大きさを表す無次元パラメータ、また、 $n_i = m_i / m$, $t_{ji} = r_{ji} / r_{ji}$ である。実際に数値積分するときには指数部によるオーバーフロー対策もかねて次式の $\tilde{I}_l$ を求めることになる。

$$\tilde{I}_l = I_l / \left(\frac{2 \sinh \xi}{\pi \xi} \right)^l \quad (17)$$

ここに、分母の値は粒子間の相互作用がない場合の I_l の磁気モーメントの方向に関する積分値、すなわち変数 ω_i , γ_i における積分値である。したがって、 $\tilde{n}_1 = \pi^2 r_c^2 n_1 (r_c - d_{eff})$ とすれば、 $\tilde{n}_1$ を決定する方程式は式(8), (9), (15), (17)より次のように得られる。

$$\tilde{n}_1 + 2\tilde{I}_2 \tilde{n}_1^2 + 3\tilde{I}_3 \tilde{n}_1^3 + \cdots = n \pi^2 r_c^2 (r_c - d_{eff}) \quad (18)$$

ゆえに、 $\tilde{I}_2$, $\tilde{I}_3$, … を数値的に計算すれば、上式より $\tilde{n}_1$ が求まり、次式から各クラスタの数密度が得られる。

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= \frac{\tilde{n}_1}{\pi^2 r_c^2 (r_c - d_{eff})} \\ n_l &= \frac{\tilde{n}_l \tilde{I}_l}{\pi^2 r_c^2 (r_c - d_{eff})} \quad (l=2, 3, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

よって、クラスタ1個当たりの平均粒子数 q が式(11)より求まる。

4. 計算結果と考察

計算に際しての磁性流体の代表値として、20 wt. %, 15°C の水ベース磁性流体の値、すなわち粒子直径: $d = 1.1 \times 10^{-8}$ [m], 粒子数密度: $n = 6.6 \times 10^{22}$ [個/m³] 磁気モーメントの大きさ: $m = 2.0 \times 10^{-19}$ [A・m²] を用いると、 $H = 5 \times 10^4$ [A/m] の磁場に対し、 $\lambda = 0.755$, $\xi = 3.159$ の値を得る。計算に際してはこの値を基準として、粒子の有効直径を $d_{eff} = d$ とみなし、すなわち

図2 強磁性粒子のモデル

界面活性剤が被覆されていないとして、磁気モーメントの大きさおよび磁場の大きさを種々に変えて行った。なお、数値積分において、 q を有効数字3~4けたまで収束させるには、ほとんどの場合多くてもサンプル数100 000で十分であった。なお、数値積分における精度の問題については、本章の最後に論じている。

図3は磁場が作用していない場合について、クラスタを構成する平均粒子数に対する磁気モーメントの大きさの影響、すなわち、粒子間相互作用の大きさのパラメータ λ の影響を調べたものである。図3から、 m の値を2倍としても(すなわち $\lambda=3.02$)、また、クラスタ形成の条件としての粒子間の有効距離を $r_c=1.75d_{eff}$ と大きくとっても、凝集は生じていないことがわかる。粒子間の有効距離 r_c が大きい場合ほど q は大きな値を示しているが、これはクラスタが形成されているかいないかを判断する粒子間距離を大きくとることに相当するので妥当な結果である。

図4は平均粒子数に対する磁場の大きさの影響を $\lambda=0.755$ の値に対して調べたものである。図4より、磁場の強さが $0 \leq H \leq 1 \times 10^5$ [A/m]の範囲では、 q はほとんど磁場に依存せず凝集現象は生じていない。磁場

図3 平均粒子数に及ぼす粒子間相互作用の大きさ λ の影響(磁場なし)

図4 平均粒子数に及ぼす磁場の大きさ ξ の影響($\lambda=0.755$ の場合)

が $H \geq 1 \times 10^5$ [A/m]の場合には精度的に問題が生じようになるので、数値積分の収束性を増す工夫が必要である。

図5は平均粒子数に及ぼす強磁性粒子の数密度の影響を調べたもので、 $\lambda=0.755$ に関して磁場が作用している場合と作用していない場合、および、 $\lambda=0, \xi=0$ の場合の値が示してある。なお、計算を行った数密度の下限値と上限値は、それぞれ重量濃度約5%および50%の水ベース磁性流体に相当する。図5より、基準となる $\lambda=0, \xi=0$ における q の値も、数密度を増すと同様に増加していることを考慮すると、平均粒子数 q に与える数密度の影響は小さく凝集は生じないことがわかる。

次に数値積分の精度を吟味した結果を図6および図7に示すが、図中の N_{samp} はサンプル数を表し、 $\bar{I}_i$ は次式で定義される。

$$\bar{I}_i = \frac{i(i-1)}{2} \sqrt{I_i/I_{10}} \quad \left\{ I_{10} = \left(\frac{2 \sinh \xi}{\pi \xi} \right)^i \left[\frac{2}{3\pi} \left\{ 1 + \frac{d_{eff}}{r_c} + \left(\frac{d_{eff}}{r_c} \right)^2 \right\} \right]^{i-1} \right\} \quad (20)$$

ここに、 $\bar{I}_i$ は粒子間相互作用がある場合とない場合の I_i の比、すなわち I_i/I_{10} の値を粒子対一組当りに分配した量である。なお、 I_{10} は式(16)において $\lambda=0$ として計算した値であるが、粒子の重なりを許して解析的に計算した。

図6はサンプル数による $\bar{I}_2, \bar{I}_3, \bar{I}_4$ の収束性を $\lambda=0.755, \xi=0, r_c=1.5d_{eff}$ の場合について調べた結果である。なお、図6中の実線と破線は、積分値を求めるための走査法が異なることを意味する。すなわち、2とおりの準乱数の組を用いて計算した積分値を比較して

図5 平均粒子数に及ぼす強磁性粒子の数密度の影響

図6 サンプル数による収束性の吟味

いる。図6より、サンプル数10 000においてすでに十分収束しており、走査法による大きな相違は見られない。しかしながら、 λ の値が大きくなるにつれて、すなわち粒子間の相互作用が大きくなるに従って、十分なサンプル数を確保しなければならないことに注意しなければならない。

図7はサンプル数100 000, $\lambda=0.755$, $\xi=0$, $r_c=1.5 d_{\text{eff}}$ の場合について、クラスタを構成する粒子数 l と $\bar{I}_l$ との関係を調べた結果である。図7中において、実線は関数 $\bar{I}_l = a + b/l + c/l^2$ を仮定して最小二乗法により描いた曲線であり、 $l=2, 3, \dots$ での値が意味を持つ。計算値は上記の曲線の値とよく一致しており、走査法による相違はほぼ見られない。なお、 l と $\bar{I}_l$ との関係が前述の最小二乗法による曲線によく表すことができるという事実は、 l を大きくした場合の外挿手段を考える場合有用な示唆を与え得る可能性がある。

5. 結 言

磁性流体中の粒子の凝集現象を解明するための第1段階として、粒子間力として磁気力のみが作用し、さらにクラスタ間の相互作用を無視した場合に展開し得る一解析法を提示した。本解析法は、従来の解析法よ

図7 クラスタを構成する粒子数 l と $\bar{I}_l$ との関係

りも精度の高い結果が得られることを明らかにするとともに、数値計算例として20 wt.%の水ベース磁性流体の凝集現象について調べた結果、磁場の強さが $H \leq 1 \times 10^5$ [A/m] (磁束密度に換算すると0.13 T) の範囲では、粒子の顕著な凝集は生じないことを明らかにした。さらに、磁場の強さが増した場合、クラスタを形成するようになるかどうかを解明することが残されているが、この場合には、クラスタ間の相互作用も考慮に入れた解析を行うことが必要である。

文 献

- (1) Rosensweig, R. E., *Ferrohydrodynamics*, (1985), Cambridge Univ. Press.
- (2) Hayes, C. F., *J. Coll. Interface Sci.*, **52** (1975), 239.
- (3) de Gennes, P. G. and Pincus, P. A., *Phys. Kondens. Mater.*, **11** (1970), 189.
- (4) Jordan, P. C., *Molec. Phys.*, **38** (1979), 769.
- (5) Sano, K. and Doi, M., *J. Phys. Soc. Japan*, **52** (1983), 2810.
- (6) 神山・ほか2名, 機論, 52-484, B (昭61), 3947.
- (7) 太田, 磁気工学の基礎 I, (昭48), 25, 共立出版.
- (8) Rushbrooke, G. S., *Introduction to Statistical Mechanics*, (1951), 194, Oxford(邦訳有り).