2次粒子からなる太い鎖状クラスタのポテンシャル曲線と 磁気モーメントの配向分布に関する研究*

佐藤 明^{*1}, Roy W. CHANTRELL^{*2}
神山 新一^{*3}, Geoff N. COVERDALE^{*2}

Potential Curves and Orientational Distributions of Magnetic Moments of Chainlike Clusters Composed of Secondary Particles

Akira SATOH, Roy W. CHANTRELL,
Shin-ichi KAMIYAMA and Geoff N. COVERDALE

The present study investigates the potential curves of linear chainlike clusters which are composed of secondary magnetic particles. The orientational distributions of magnetic moments of primary particles within the secondary particles, are also clarified by means of the usual Monte Carlo method. The results obtained here are summarized as follows. For the parallel arrangement, in which one cluster is just beside the other, repulsive forces act between clusters and attractive forces do not arise for any cluster-cluster separation. On the other hand, for the staggered arrangement, in which one cluster is shifted relative to the other in saturating field direction by the radius of secondary particles, attractive forces do act between clusters at short range. These forces become stronger as the clusters become longer and as the size of secondary particles increases. Although there is a potential barrier for the staggered arrangement, the height of the barrier is almost constant irrespective of cluster length.

Key Words: Magnetic Fluid, Ferromagnetic Colloidal Dispersion, Potential Curve, Magnetic Moment, Chainlike Cluster, Monte Carlo Method

1. 緒言

磁性流体の流動特性が、磁場の印加によって生じる強磁性微粒子のクラスタ形成によって大きく左右されることは、実験的に明らかである⁽¹⁾。従って、クラスタ構造を考慮に入れた支配方程式を構築し、それを解くことによって、流れ場やレオロジー特性を求めることができれば理想的である。しかしながら、磁性流体の流体力学的研究はそこまで至っていないのが現状である。ゆえに、現段階では、凝集構造の流れ場中での変化・挙動やレオロジー特性に及ぼす凝集構造の影響といった、ミクロな視点からの研究が切に望まれるところである。このようなミクロな解析として、粒子が単純に直線状に凝集して形成した凝集モデルを用い、クラスタの単純せん断流中の配向分布を解析的に求めることにより、粘度を計算した研究例はある^(2,3)。しかしながら、磁場中で生じた鎖状クラスタが、そのような単純な凝集モデル

よりも、はるかに太いクラスタであることは、光学顕微鏡でも観察され得ることから明らかである^(4,5)。

このような太い鎖状クラスタ形成は、2次粒子の概念によって非常によく説明できる。すなわち、等方的な粒子間力によって形成された2次粒子が、磁場の作用下で磁化を有するようになり、その2次粒子同士が相互作用し合って磁場方向に太い鎖状クラスタを形成する、というものである。前報⁽⁶⁾においては、2次元系に対するモンテカルロ・シミュレーションより、太い鎖状クラスタの捕獲に成功している。この結果は2次粒子の概念が非常に有用であることを証明するものである。しかしながら、そこでのシミュレーションは、計算時間の都合上、2次粒子を1次粒子の集合体としてではなく、単なる単体の粒子とみなしたモデルを用いてなされたものである。また、太い鎖状クラスタ形成に際して、クラスタ間の相互作用が非常に支配的な要因となっていることを考慮に入れると⁽⁶⁾、実際に2次粒子から構成されるクラスタに関しての種々の検討が必要であることは明らかである。

このような背景により、本研究においては、2次粒

* 原稿受付 1994年12月9日。

^{*1} 正員、千葉大学工学部 (〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33)。

^{*2} Keele University (Keele, Staffordshire ST5 5BG, U. K.)。

^{*3} 正員、東北大学流体科学研究所 (〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)。

子から構成される直線状の鎖状クラスタのモデルを用い、クラスタの配置によってクラスタ間の相互作用のエネルギーがどのように変化するかを詳細に明らかにする。また、2次粒子を構成する1次粒子の磁気モーメントの配向分布が、クラスタの相互作用にどのような影響を及ぼすかについても明らかにする。

2. 2次粒子のモデル

2次粒子を構成する1次粒子のモデルとしては、磁気双極子を有する球状粒子を仮定する。粒子の有する磁気モーメントの大きさを m 、磁場の強さを H ($H=|H|$)とすれば、粒子 i と磁場との相互作用のエネルギー u_i 及び粒子 i と粒子 j との相互作用のエネルギー u_{ij} は、それぞれ次のように書ける。

$$\left. \begin{aligned} u_i &= -kT\xi n_i \cdot H/H \\ u_{ij} &= kT\lambda \frac{d^3}{r_{ji}^3} \{n_i \cdot n_j - 3(n_i \cdot t_{ji})(n_j \cdot t_{ji})\} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ただし、 ξ と λ はそれぞれ粒子と磁場、粒子と粒子の磁気的な相互作用の大きさを表す無次元パラメータで、次のとおりである。

$$\xi = \mu_0 m H / kT, \quad \lambda = \mu_0 m^2 / 4\pi d^3 kT \quad (2)$$

ここに、 k :ボルツマン定数、 μ_0 :真空の透磁率、 T :温度、 m_i :磁気モーメント ($m=|m_i|$)、 r_{ji} :粒子 i と j を結ぶベクトル r_{ji} の大きさ、 n_i は単位ベクトルで $n_i = m_i/m$ 、 $t_{ji} = r_{ji}/r_{ji}$ 、 d :粒子の直径、である。

2次粒子のモデルとしては、図5(a)のように、上記1次粒子が平面状に円形に近い状態で集合した粒子モデルを採用する。ただし、このような2次粒子を構成する凝集機構については、ここでは問題にしない⁽⁷⁾。2次粒子は本来1次粒子の3次元的な球形に近い集合体となることが推測できる。しかしながら、1次粒子の構成数がさほど多くない場合球形に近い状態に配置するのが困難であること、ならびに、2次粒子自体の構造が実験的に明らかにされていないことを考慮して、不確定要素の多い3次元的なモデルは現段階では用いないほうがよいと判断する次第である。従って、ここでは上記の平面的に配置した2次粒子モデルを用いて検討する。

いま、図5(a)に示したような N 個の1次粒子からなる2次粒子同士の相互作用のエネルギーを考える。2次粒子の輪郭に接するように描いた円の直径を2次粒子の直径と見なし D とすれば、2次粒子 a と b の相互作用のエネルギー u_{ab} は、式(1)を用いて次のように書け

る。

$$\begin{aligned} u_{ab} &= \sum_{i_a=1}^N \sum_{j_b=1}^N u_{ij_b} \\ &= kT\lambda \sum_{i_a=1}^N \sum_{j_b=1}^N \frac{d^3}{r_{j_b i_a}^3} \{n_{i_a} \cdot n_{j_b} - 3(n_{i_a} \cdot t_{j_b i_a})(n_{j_b} \cdot t_{j_b i_a})\} \\ &= kT\lambda \frac{1}{N^2} \sum_{i_a=1}^N \sum_{j_b=1}^N \frac{D^3}{r_{j_b i_a}^3} \{n_{i_a} \cdot n_{j_b} - 3(n_{i_a} \cdot t_{j_b i_a})(n_{j_b} \cdot t_{j_b i_a})\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、

$$\Lambda = \lambda(d/D)^3 N^2 = \frac{\mu_0(mN)^2}{4\pi D^3 kT} \quad (4)$$

である。式(1)と(3)の比較より、 Λ は2次粒子同士の磁気的な相互作用の大きさを表す無次元パラメータと見なせ、1次粒子同士に対する λ と類似の意味を有することがわかる。従って、式(3)は2次粒子が磁気モーメント mN を有する単一粒子同士の相互作用のエネルギーに相当することに注意されたい。 Λ と λ の数値的な関係は、例えば、 $N=7, 19, 37, 61$ に対して、 $\Lambda/\lambda=1.8, 2.9, 4.0, 5.1$ となる。ゆえに、磁場が十分強ければ、たとえ $\lambda=1$ というような1次粒子同士の相互作用が弱くても、構成粒子数が多くなるにしたがって、2次粒子同士が凝集するのに十分な大きさの磁気力が2次粒子間に生じ得ることが推測できる。

以上より、 N_{sp} 個の2次粒子からなるクラスタ同士の相互作用のエネルギー u は次のように書ける。

$$u = \sum_{a=1}^{N_{sp}} \sum_{b=1}^{N_{sp}} u_{ab} = \sum_{a=1}^{N_{sp}} \sum_{b=1}^{N_{sp}} \sum_{i_a=1}^N \sum_{j_b=1}^N u_{ij_b} \quad (5)$$

クラスタのモデルとしては、図5(d)のように、2次粒子が磁場方向に直線状に密着して形成される鎖状クラスタを採用する。

3. ポテンシャル曲線および磁気モーメントの配向分布に関してのモンテカルロ法による計算

前節で述べた鎖状クラスタのモデルを用い、同一の鎖状クラスタ同士の相互作用のエネルギーおよび粒子の磁気モーメントの配向分布を、通常のモンテカルロ法⁽⁸⁾により計算した。計算は、粒子間の相互作用を $\lambda=1$ 、磁場の強さを $\xi=1$ と5の2通りにとって、クラスタ間の距離を種々に変えて行った。なお、 $\lambda=1$ という値は、実際の磁性流体の値に近い値であることを指摘しておく。

平均値の評価は、ポテンシャル曲線を求めるときには約30,000MCステップ、磁気モーメントの配向分布を求めるときには約300,000MCステップまでサンプリングを実行して計算している。

4. 結果と考察

4.1 鎖状クラスタ間のポテンシャル曲線 同一の鎖状クラスタ間のポテンシャル曲線の結果を図1から図3に示す。ただし、両方のクラスタは磁場方向を向いているとし、図2は一方のクラスタを磁場に垂直な方向にずらして配置した場合(平行配置)、図1は、図7(d)のように、さらに一方のクラスタを2次粒子の半径分磁場方向にずらして配置した場合(千鳥配置)、図3は両クラスタとも同一の直線上に配置した場合(直線配置)、の結果である。図中の太い実線は $N=1$ の場合すなわち1次粒子をそのまま2次粒子とみなした場合、点線・破線および一点鎖線は N 個の1次粒子で構成される2次粒子からなるクラスタ同士の場合であり、これらの結果はすべて磁場を $\xi=\infty$ と取って得られたものである。さらに、図1には丸印などの記号で表されたモンテカルロ法の結果も合わせて載せてある。ただし、この場合の結果は、図中に示された磁場の強さに対する結果であり、無限大の磁場の強さに対する結果ではないことに注意されたい。また、 r はクラスタの中心軸間の距離であるが、図3の直線配置の場合には、それぞれのクラスタの上端と下端の2次粒子の中心間の距離を意味する。なお、 $N=1$ の場合には、 Λ および D がそれぞれ λ と d に等しくなることは言うまでもない。

まず、図2の結果より、平行配置の場合には、中心軸間の全領域に渡ってクラスタ間には斥力が働くことになり、引力を生じるようなことはない。この斥力は N_{sp} の値が大きくなるほど、すなわち、クラスタ長が増すほど大きくなることがわかる。 N の値の相違すなわち2次粒子の大きさの相違によって曲線はほとんど変化しないが、しかしながら、第2節の最後の部分で見たように、 N の値の増加に対して Λ の値が大きくなるので、実際は大きな2次粒子で構成されるクラスタほど、より大きな斥力が生じるようになる。

図1の千鳥配置の結果から次のことがわかる。クラスタ長が $N_{sp}=1, 5, 10, 15$ のいずれの場合も、クラスタ同士が接近した位置においては、引力が作用するようになる。この引力はクラスタ長および2次粒子の大きさの増加とともに大きくなり、その作用域もクラスタ長とともに増大することがわかる。もう一つの特徴的なことは、エネルギー障壁を有するポテン

シャル曲線となっていることである。このエネルギー障壁の高さは、 $N_{sp}=1$ のような特に短いクラスタの場合を除けば、クラスタ長の増加に対してほぼ一定であり、約 ΛkT の値を与える。従って、クラスタの長短にかかわらず、1次粒子の磁気モーメントや2次粒子が十分大きくなると、クラスタ間には高いエネルギー障壁が生じることになるので、クラスタがそのようなエネルギー障壁を乗り越えて凝集し太い鎖状クラスタを形成することは不可能になることがわかる。

モンテカルロ法による計算結果は、磁場が弱いほど低いエネルギー障壁とより深いポテンシャルの谷を与えている。従って、一見磁場が弱いほど太い鎖状クラスタが形成しやすくなるように思えるが、しかしながら、このような状況下では直線的な鎖状クラスタよりもループ状のクラスタが好まれるので^{9, 10)}、図に示したポテンシャル曲線の結果は適用できなくなることに注意されたい。モンテカルロ法によるポテンシャル曲線については、磁気モーメントの配向分布との関係から、次項においてふたたび言及することにする。

図3の直線配置のポテンシャル曲線の結果は、 $N_{sp}=15$ の場合に対するものであるが、 $N_{sp}=5$ や10の結果と本質的に大きな相違はない。従って、クラスタ同士の磁場方向に沿った凝集は、本質的に2次粒子同士の結合力に依存し、クラスタ同士の相互作用は第2義的に作用することがわかる。

次にポテンシャル曲線に及ぼすカットオフ半径の影響を調べた結果を $N_{sp}=15$ に対して図4に示す。モンテカルロ・シミュレーションにおいては、通常カットオフ半径を導入し、カットオフ距離以上に離れた粒子同士の相互作用は計算しないという工夫をすることにより、計算時間の大幅な短縮化を計る。従って、モンテカルロ・シミュレーションという観点から、ポテンシャル曲線がカットオフ半径の大小にどのように依存するかを明らかにすることは重要なことである。図4は千鳥配置に対するものであるが、図4(a)は $N=1$ の場合、図4(b)は $N=19$ の場合の結果である。図中の r_{cutoff} は2次粒子の直径 D で規格化されたカットオフ半径を意味する。図4から、明らかにカットオフ半径が小さくなるほどエネルギー障壁が高くなることがわかる。 $r_{cutoff}=3$ とした場合には、 $r_{cutoff}=\infty$ の場合の値のおおよそ3倍くらいの高さのエネルギー障壁になってしまう。また、 $r_{cutoff}=5$ の場合でも、かなりの誤差が生じる。従って、モンテカルロ・シミュレーションによって、与えられた λ の値に対する正

(a) $N_{sp}=1$ (b) $N_{sp}=5$ (c) $N_{sp}=10$ (d) $N_{sp}=15$

図1 2次粒子からなる直線状クラスターのポテンシャル曲線 (千鳥配置)

図2 2次粒子からなる直線状クラスターのポテンシャル曲線 (平行配置)

図3 2次粒子からなる直線状クラスターのポテンシャル曲線 (直線配置)

しい凝集構造を得るためには、少なくとも $r_{\text{cutoff}}=8$ 以上の大きなカットオフ半径を用いなければならない。

以上、鎖状クラスタ間のポテンシャル曲線を検討したが、最後に次の点を強調したい。すなわち、2次粒子が1次粒子そのものとした場合の結果は、多数の1次粒子からなる2次粒子で構成されるクラスタのポテンシャル曲線の特徴を、第ゼロ近似として非常によく捕らえていることである。このことは、実際にモンテカルロ・シミュレーションによって鎖状クラスタをシミュレートしようとした場合に、そのような単純な2次粒子のモデルの適用が不適切ではないということを示している。

4.2 粒子の磁気モーメントの配向分布 2次粒子を構成する1次粒子の磁気モーメントの集団平均を計算して得られた配向分布の結果を図5から図8に示す。ただし、図5と図6はクラスタ単体を磁場中においての場合であり、図5は磁場の強さを $\xi=1$ とした場合、図6は $\xi=5$ とした場合の結果である。一方、図7と図8は、二つのクラスタを千鳥配置で磁場中に配置し、磁気モーメントの配向分布を調べたものである。図7は磁場の強さが $\xi=1$ の場合、図8は $\xi=5$ の場合である。なお、図7と図8においては、左側に配置した結果はクラスタの中心軸間の距離が $r^*=0.866$ の場合、右側の結果は $r^*=1.066$ の場合の結果であ

(a) $N=1$ (b) $N=19$ 図4 ポテンシャル曲線に及ぼすカットオフ半径の影響($N_{sp}=15$) 図5 磁気モーメントの配向分布($\xi=1$) 図6 磁気モーメントの配向分布($\xi=5$)

(a) $N_s=1$ (b) $N_s=2$ (c) $N_s=3$ (d) $N_s=4$

図7 磁気モーメントの配向分布($\xi=1$)
(左図: $r^*=0.866$,右図: $r^*=1.066$)

(a) $N_s=1$ (b) $N_s=2$ (c) $N_s=3$ (d) $N_s=4$

図8 磁気モーメントの配向分布($\xi=5$)
(左図: $r^*=0.866$,右図: $r^*=1.066$)

る。また、矢印の長さで磁気モーメントの平均値の大きさが比較できるように、長さが規格化されていることに注意されたい。

図5(a)と図6(a)より、2次粒子単体での1次粒子の磁気モーメントの配向分布は、明らかに一様ではなく、その傾向は図5(a)の $\xi=1$ のように磁場が弱いほど顕著に現れる。粒子間の相互作用に対して粒子と磁場との相互作用が大きい場合、1次粒子の磁気モーメントが磁場方向に拘束される割合が大きくなるので、 $\xi=5$ の結果は磁気モーメントの平均値の大きさがほとんど m に等しくなっている。ところが、 $\xi=1$ の結果は、磁気モーメントの平均値が m よりもかなり小さく、磁気モーメントが平均方向のまわりをかなり振れ回っていることがわかる。図5(a),(b),(c),(d)の比較から、2次粒子の数が2個以上になると、異なる2次粒子に属する1次粒子同士の相互作用により、磁気モーメントの平均方向からの振れ回りが抑制されることがわかる。この結果、磁気モーメントの平均値がより m に近い値を与えている。また、2次粒子同士の接触付近の粒子の磁気モーメントの方向も、かなり変化することがわかる。図6の結果の場合、磁場が強いため、前述の特徴はそれほど顕著には現れていない。

図7や図8のように千鳥配置で接触した状態($r^*=0.866$)では、磁気モーメントの配向分布は、クラスタ単体のときに比べて非常に変化することがわかる。特に磁場が弱い図7の場合には、その影響域は2次粒子を構成する1次粒子のほぼ全体に及んでいることが図5との比較からわかる。図7(b),(c),(d)の場合、配向分布は、対応する粒子同士を比較すると、それほど大きな相違はない。一方、磁場が $\xi=5$ の場合の図8に関しては、クラスタ同士の相互作用によって大きく影響を受けるのは、主にクラスタ同士が接触した付近の1次粒子の配向分布である。図7と図8ともに、クラスタ間の距離が $r^*=1.066$ の場合には、磁気モーメントの配向分布は単独のときの図5や図6の結果と大きな相違はない。

図1で述べたように、 $\xi=1$ というような磁場が弱い場合に深いポテンシャルの谷を与えるのは、図7の $r^*=0.866$ のときの配向分布が示すように、多くの1次粒子の磁気モーメントが磁場方向から大きくずれることに起因している。 $\xi=5$ に対する結果よりも $\xi=1$ の結果のほうが、より低いポテンシャル・エネルギーを与えるのは、図7と図8との比較から明らかのように、それだけ1次粒子同士が影響し合って、磁気モーメントの配向分布が単独でいたときの分布から

大きく変化することを意味している。従って、このような状況下では、粒子と磁場との相互作用よりも粒子と粒子の相互作用が非常に重要となるので、クラスタは磁場方向に沿った鎖状クラスタの凝集形態を取らない^(9,10)。ゆえに、このような場合には、太い鎖状クラスタの形成には至らないということになる。

5. 結 言

2次粒子から構成される直線状の鎖状クラスタのモデルを用い、クラスタの配置によってクラスタ間の相互作用のエネルギーがどのように変化するかを明らかにした。また、2次粒子を構成する1次粒子の磁気モーメントの配向分布を、モンテカルロ法により明らかにした。主な結果を述べると次のようになる。平行配置の場合には、中心軸間の全領域に渡ってクラスタ間には斥力が働くことになり、引力が生じることはない。この斥力は、クラスタ長が増すほど、ならびに、大きな2次粒子で構成されるクラスタほど大きくなる。一方、千鳥配置の場合は、クラスタ同士が接近した位置において引力が作用するようになる。この引力はクラスタ長および2次粒子の大きさの増大とともに大きくなり、その作用域もクラスタ長とともに増大する。また、千鳥配置の場合、ポテンシャル曲線はエネルギー障壁を有し、エネルギー障壁の高さは、クラスタ長の増加に対してほぼ一定である。

なお、本研究の主な部分は、日英の国際学術研究「磁性流体の磁場制御とその応用に関する研究」(代表神山新一)の一環として、佐藤が3ヶ月間のKeele大学滞在中になされたものである。滞在費を援助して頂いた British Council には、ここに付記して謝意を表する次第である。

文 献

- (1) 神山・ほか2名, 機論, **52**-484, B(1986), 3947.
- (2) 神山・佐藤, 機論, **54**-506, B(1988), 2768.
- (3) 神山・佐藤, 機論, **54**-506, B(1988), 2778.
- (4) Hayes, C.F., *J. Coll. Interface Sci.*, **52**(1975), 239.
- (5) Wells, S.・ほか3名, *Characterization of Magnetic Fluids in which Aggregation of Particles is Extensive*, Proceedings of the International Symposium on Aerospace and Fluid Science (Tohoku Univ.), (1993), 621.
- (6) 佐藤, 機論, B(1995), 掲載予定.
- (7) Satoh, A. and Kamiyama, S., *Analysis of Particles' Aggregation Phenomena in Magnetic Fluids (Consideration of Hydrophobic Bonds)*, Continuum Mechanics and Its Applications (Hemisphere Publishers), (1989), 731.
- (8) Metropolis, N.・ほか4名, *J. Chem. Phys.*, **21**(1953), 1087.
- (9) Chantrell, R.W.・ほか3名, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **13**(1980), L119.
- (10) Chantrell, R.W.・ほか3名, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 2742.