強磁性微粒子の太い鎖状クラスタ形成に関する 3次元モンテカルロ・シミュレーション*

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

Three Dimensional Monte Carlo Simulations of Thick Chainlike Clusters Composed of Ferromagnetic Fine Particles

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

Three-dimensional Monte Carlo simulations have been carried out in order to investigate the thick chainlike cluster formation of ferromagnetic fine particles in an applied magnetic field. The results of the aggregate structures are summarized as follows. If a magnetic field is sufficiently strong and magnetic particle-particle interactions are relatively strong, thick chainlike clusters are formed along a field direction. The thick chainlike clusters obtained by the simulations agree well with those observed experimentally. For the increased particle-particle interactions, high potential barriers arise between thin chainlike clusters, so that it is impossible for the thin chainlike clusters to aggregate to form thick chainlike clusters. In small magnetic fields, thick chainlike clusters are not observed, since looplike clusters are preferred to linear clusters in this situation, whereby strong attractive forces do not act between clusters, due to flux closure.

Key Words: Magnetic Fluid, Ferromagnetic Colloidal Dispersion, Aggregation Phenomena, Monte Carlo Simulation, Thick Chainlike Cluster

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影響を受けることは、実験的に明らかである⁽¹⁾。従って、磁性流体の応用的な観点からしても、凝集構造自体のミクロな解明が必要不可欠である。

母液に懸濁された強磁性微粒子の大きさが、通常10nm程度の大きさであることを考慮に入れると、光学顕微鏡で観察される鎖状クラスタ^(2,3)が、磁場方向に沿って結合した単純な強磁性微粒子の凝集体というよりも、はるかに太いクラスタであることは明らかである。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、それらが磁場方向に凝集して鎖状クラスタを形成し、さらに、それらの鎖状クラスタが凝集してより太い鎖

状クラスタを形成する、というものである。鎖状クラスタ間に大きな引力が作用することは、2次粒子が直線状に結合して形成された鎖状クラスタ間のポテンシャル曲線の検討⁽⁴⁾から明らかになっている。

前報⁽⁵⁾においては、cluster-movingモンテカルロ法を用いて、2次元系に対するシミュレーションを行うことにより、太い鎖状クラスタの捕獲に成功している。

本研究では、3次元系に対して、cluster-movingモンテカルロ法を用いた同様の検討を行うことにより、凝集構造の粒子間力および磁場の強さへの依存性を明らかにするとともに、2体相関関数を用いてクラスタの内部構造自体をも明らかにすることを試みる。

2. モンテカルロ・シミュレーション

2・1 粒子モデル 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

* 原稿受付 1994年12月14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)。

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。

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

(a) $N_{sp}=5$

(b) $N_{sp}=15$

図1 2次粒子からなる直線状クラスタのポテンシャル曲線(千鳥配置)

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 :単位ベクトルで $n_i=m_i/m$ 、 $t_{ji}=r_{ji}/r_{ji}$ 、 d :粒子の直径(界面活性剤は無視)、である。

2・2 鎖状クラスタのポテンシャル曲線 2次粒子からなるクラスタ間のポテンシャル曲線の結果⁽⁴⁾を簡単に述べる。2次粒子のモデルとしては、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⁽⁴⁾。いま、 N_{sp} 個の2次粒子が直線状に密着して形成されるクラスタ間の相互作用のエネルギーを考える。ただし、2次粒子は N 個の1次粒子からなるとする。このような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。

$$\begin{aligned} u &= \sum_{a=1}^{N_{sp}} \sum_{b=1}^{N_{sp}} u_{ab} = \sum_{a=1}^{N_{sp}} \sum_{b=1}^{N_{sp}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u_{ij} \\ &= \sum_{a=1}^{N_{sp}} \sum_{b=1}^{N_{sp}} kT\lambda \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{D^3}{r_{jij_a}^3} \\ &\quad \times \{n_{i_a} \cdot n_{j_b} - 3(n_{i_a} \cdot t_{jij_a})(n_{j_b} \cdot t_{jij_a})\} \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、

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

ここに、 u_{ab} は2次粒子 a と b の相互作用のエネルギー、 D は2次粒子の実質的な直径、 Δ は2次粒子同

図2 2次粒子からなる直線状クラスタのポテンシャル曲線(平行配置)

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、である。なお、 $N=1$ すなわち1次粒子をそのまま2次粒子とみなした場合には、 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。

前報⁽⁴⁾で得られたポテンシャル曲線の結果の一例を図1と図2に示す。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、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)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。また、 r はクラスタの中心軸間の距離である。

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わかる。一方、図1から千鳥配置の場合、クラスタ長が $N_{sp}=5, 15$ 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る。また、この場合、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が、この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り、約 ΛkT の値を与える。

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がわかる。従って、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がわかる。

2・3 cluster-movingモンテカルロ・アルゴリズム

cluster-movingモンテカルロ・アルゴリズムとは、通常のMetropolis法⁽⁶⁾に、シミュレーションの進行過程で生じたクラスタを単一の粒子のごとく移動させるステップを導入することにより、より迅速に初期状態から平衡状態へと収束させる計算アルゴリズムである⁽⁷⁾。この方法を用いると、粒子が強く凝集する系に対しても、その凝集構造を物理的に妥当

な形で捕らえることができる。

2・4 2体相関関数 2体相関関数を用いて、クラスタの内部構造を検討する。2体相関関数 $g^{(2)}(r)$ の定義式は次のとおりである⁽⁵⁾。

$$g^{(2)}(r) = \frac{V}{N_{sys}^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \atop (i \neq j)}^{N_{sys}} \delta(r - r_{ji}) \right\rangle \quad (5)$$

ここに、 V は系の体積、 N_{sys} は系の粒子数、 $\delta(*)$ はDiracの δ 関数、 $\langle * \rangle$ は集団平均を意味し、 $r_{ji} = r_j - r_i$ 、 r_i は粒子 i の位置ベクトルである。

実際のシミュレーションにおいては、次のように2体相関関数を求める。磁場方向を角度 θ の基準に取り、粒子 i からの距離を r と取れば、 $(r - \delta r/2) \sim (r + \delta r/2)$ 及び $(\theta - \delta \theta/2) \sim (\theta + \delta \theta/2)$ の微小体積要素 δV 内に位置する粒子の数 $N_i(r, \theta)$ を求めることにより、 $g^{(2)}(r)$ は次式より求まる。

$$g^{(2)}(r) = g^{(2)}(r, \theta) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{N_i(r, \theta)}{\delta V} \right\rangle \quad (6)$$

3. シミュレーションのための設定条件

3次元系に対して行ったモンテカルロ・シミュレーションに際しての設定条件および諸量の設定値は次のとおりである。多数の1次粒子からなる2次粒子を対象としたシミュレーションは、スーパーコンピュータをもってしても非常に困難であるので、2・2項の結果を考慮し、ここでは1次粒子が2次粒子そのものであるとするモデルを用いる。系は N_{sys} 個のそのような粒子から構成される分散系であるとする。ただし、溶媒分子は無視して考える。シミュレーション領域は立方体とし、粒子数 N_{sys} および無次元数密度 $n^*(=nd^3)$ は、 $N_{sys}=1000$ と $n^*=0.1$ に取っている。磁場の強さは $\xi=1, 5, 30$ の3通りに取り、粒子間力は $\lambda=3, 4, 15$ の3通りの場合を取り上げる。シミュレーションにおいて、粒子がクラスタを形成しているとみなす粒子間距離 r_c は、ここでは $r_c=1.2d$ と取り、粒子間相互作用のカットオフ半径 r_{cutoff} は、前報⁽⁴⁾の結果を参考にし、 $r_{cutoff}=8d$ とする。粒子およびクラスタの一回の試行で移動し得る最大距離は $0.5d$ とし、磁気モーメントの変化し得る最大角は 10° である。クラスタの移動の試行は70MC(Monte Carlo)ステップごとに実施し、この操作を最後のステップまで行う。

2体相関関数の評価に際しては、磁場に平行な方向

図3 粒子間力による凝集構造の変化($\xi=30$)

図4 磁場の強さによる凝集構造の変化($\lambda=4$)

の相関関数 $g_{\parallel}^{(2)}(r)$ 及び磁場に垂直な方向の相関関数 $g_{\perp}^{(2)}(r)$ の2通りの方向に対する相関関数を求める。この場合、式(6)の微小体積要素 δV はそれぞれ $\delta V = \pi r^2 (\delta \theta)^2 \delta r / 4$ と $2\pi r^2 \delta \theta \delta r$ になる。ここで用いた値は $\delta r = d/20$ および $\delta \theta = \pi/18$ である。

シミュレーションは約150,000MCステップまで実行し、凝集構造のスナップショットの結果を得ている。その後さらに約270,000MCステップ実行し、2体相関関数の評価を行っている。なお、一つの結果を得るまでの計算時間は、通常のワークステーション(HP9000/715)にて約1ヶ月程度である。

4. 結果と考察

4・1 凝集構造の粒子間力への依存性 凝集構造

の粒子間力への依存性を、磁場を $\xi=30$ とした場合に対して図3に示す。ただし、結果は粒子間の相互作用の大きさが $\lambda=3, 4, 15$ の3通りの場合に対するものである。図中左側に配置された図は斜め方向から、右側の図は z 軸方向から見たスナップショットの結果である。

図3(b)の $\lambda=4$ の結果は、磁場方向に沿って数本の太い鎖状クラスタが形成していることをはっきりと示している。図1の結果よりこの場合のポテンシャル障壁の高さは約 $4kT$ であることがわかるので、鎖状クラスタ同士はこのようなポテンシャル障壁を容易に乗り越え、太い鎖状クラスタを形成することが可能であったものと推察できる。粒子間力が非常に強い図3(c)の $\lambda=15$ の場合は、明らかに $\lambda=4$ の場合の凝集構造と大きく異なっている。すなわち、磁場方向に

長い鎖状クラスタの形成は見られるけれども、図3(b)と比べるとかなり細かいクラスタ構造になっている。図1から $\lambda=15$ の場合には約 $15kT$ の高さのポテンシャル障壁が存在するので、細い鎖状クラスタ同士はこのような高いポテンシャル障壁を越えて結合することは不可能である。従って、図3(c)のような細い鎖状クラスタのままにとどまり、 $\lambda=4$ の場合のような太い鎖状クラスタに成長することはない。図3(a)のような粒子間力が弱い場合、多数の短いクラスタは形成されるが、図3(b)や(c)のような長い鎖状クラスタに成長することはない。例えば、 $N_{sp}=5$ の図1(a)のポテンシャル曲線を見ると、ポテンシャルの谷が十分深くないので、太い鎖状クラスタ形成に必要な強い引力が働かないことを意味している。図3(a)の凝集構造はこのような状況を反映している。

以上、凝集構造が粒子間力によってどのように変化するかを見たが、次項に移る前に次の点を強調したい。もし図3(b)に示した粒子が多数の1次粒子からなる2次粒子と見るならば、図3(b)で示した太い鎖状クラスタは、光学顕微鏡で観察可能なほどの太さのクラスタになることは明らかである。従って、本研究で得た凝集構造の結果は実験による観察結果と非常によく一致する、とすることができる。

4・2 凝集構造の磁場の強さへの依存性 凝集構造の磁場の強さへの依存性を、 $\lambda=4$ に対して図4に示す。ただし、結果は磁場の強さが $\xi=1,5$ の2通りに対するものである。図4(a)と(b)および図3(b)との比較から次のことがわかる。図4(b)の $\xi=5$ の場合、磁場方向の鎖状クラスタの形成は見られるが、図3(b)と比較するとかなりばらけた凝集構造となっている。図4(b)の場合、粒子と磁場との相互作用の大きさが、粒子同士の相互作用の大きさとほぼ同程度であることから、必ずしも磁場に沿った鎖状クラスタの凝集構造を取るとは限らない。図4(b)における鎖状クラスタはかなり曲がりくねっており、このようなクラスタ間には密な太い鎖状クラスタを形成するのに十分な大きさの引力が働かないと推測できる。図4(a)のように、磁場と粒子との相互作用が粒子間の相互作用よりもかなり小さい場合には、非直線的なクラスタ構造を取ることで、太い鎖状クラスタの形成は見られない。この場合、凝集構造の全体的な異方性は少なく、 z 軸方向から見た凝集構造と x 軸方向から見たものとはほとんど相違がない。

4・3 2体相関関数 2体相関関数の粒子間力への依存性を調べた結果を、 $\xi=30$ に対して図5に示す。ただし、図5(a)は磁場に平行な方向、図5(b)は磁場に

垂直な方向の相関を示しており、どちらの結果も $\lambda=3,4,15$ と取って得られたものである。図5(a)の磁場に平行な方向の相関関数の場合、明らかに粒子直径の整数倍のところに鋭いピークが見られ、固体的な特徴を示している。この傾向は λ の値が増すほど顕著になる。 $\xi=30$ という非常に強い磁場の場合、各粒子の磁気モーメントはほとんど磁場方向に拘束される。このような状況下において粒子間力が大きくなる場合、磁気モーメントが一直線状になる粒子配置がより好まれることが式(1)よりわかる。以上の理由により、 λ の値が大きくなると、粒子直径の整数倍のところでより強い相関を示すようになる。

図5(b)の磁場に垂直な方向の結果から次のことがわかる。 $\lambda=3$ の場合には気体的な相関を示しており、これは図3(a)に示した、顕著な凝集構造を有さない結果と一致する。一方、 $\lambda=4$ や 15 の場合には液体的な相関の特徴を示しており、特に $\lambda=4$ の場合近距離での相関が非常に強いことを示している。 $\lambda=15$ のときよりも非常に太い鎖状クラスタを形成していることを考慮すると、妥当な結果である。 $\lambda=15$ の場合、 $\lambda=4$ の場合ほどではないが、相関関数は1よりも大きな値を示しており、粒子同士が単に磁場方向に沿って凝集したクラスタ以上の太い鎖状クラスタの形成を示している。これは図3(c)の結果と一致する。ただし、この場合、相関関数が周期的な特徴を有する曲線となっているが、これに関してはさらなる検討が必要であり、ここではその原因について言及できない。

5. 結 言

強磁性微粒子の磁場中での凝集構造を明らかにするために、3次元のモデル分散系を対象に、cluster-moving法を用いたモンテカルロ・シミュレーションを行った。得られた凝集構造の結果は次のとおりである。磁場が十分強ければ、粒子間の相互作用がある程度大きくなると、磁場方向に沿って太い鎖状クラスタを形成する。この太い鎖状クラスタ形成は、実験的に得られた凝集構造を非常によく説明するものである。粒子間の相互作用がさらに十分大きくなると、細い鎖状クラスタ間に越え難いポテンシャル障壁が生じるようになり、太い鎖状クラスタの形成には至らなくなる。磁場が弱くなるにしたがって、磁場方向の直線的な凝集構造が好まれなくなるため、鎖状クラスタ間には十分な強さの引力が作用しなくなる。このような状況下では太い鎖状クラスタは形成されない。

(a) 磁場に平行な方向の相関

(b) 磁場に垂直な方向の相関

図5 2体相関関数の粒子間力への依存性($\xi=30$)

なお、本研究の主要な部分は、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) Hayes,C.F.,*J.Coll.Interface Sci.*,52(1975), 239.
- (3) 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.
- (4) 佐藤・ほか3名,機論,投稿中.
- (5) 佐藤,機論,B(1995),掲載予定.
- (6) Metropolis,N.・ほか4名,*J.Chem.Phys.*,21(1953),1087.
- (7) Satoh,A.,*J.Coll.Interface Sci.*,150(1992),461.