棒状ヘマタイト粒子からなる強磁性コロイド分散系の内部構造
発現現象に関する3次元モンテカルロ・シミュレーション*佐藤 明^{*1}, 尾崎 正孝^{*2}

Three-dimensional Monte Carlo Simulations of Internal Aggregate Structures in a Colloidal Dispersion Composed of Rod-like Particles with Magnetic Moment Normal to the Particle Axis

Akira SATOH^{*3} and Masataka OZAKI^{*3} Department of Machine Intelligence and System Engineering, Akita Prefectural University,
84-4 Ebinokuchi, Tsuchiya-aza, Yuri-Honjyo-shi, Akita, 015-0055 Japan

We have investigated aggregation phenomena of a colloidal dispersion composed of ferromagnetic rod-like particles with a magnetic moment normal to the particle axis, by means of three-dimensional cluster-moving Monte Carlo simulations. Concretely, we have treated a mono-dispersed model system in order to clarify the influences of the volumetric fraction of particles, magnetic interactions between particles, etc., on particle aggregation phenomena. Aggregate structures have been discussed qualitatively in terms of radial distribution, orientational pair correlation functions, etc. The main results obtained here are summarized as follows. Rod-like particles tend to aggregate to form raft-like clusters along the magnetic moment direction as magnetic particle-particle interactions increase. In such raft-like clusters, the direction of each particle axis has a tendency to align in parallel formation, but is not significantly parallel as expected. As the volumetric fraction increases, longer raft-like clusters are formed. However, such raft-like clusters do not aggregate further to form thicker clusters, which is in significantly contrast with dispersions of spherical or rod-like particles with a magnetic moment along the particle axis, where thicker chain-like clusters are observed under certain conditions.

Key Words: Ferromagnetic Colloidal Dispersion, Aggregation Phenomena, Rod-like Particle, Raft-like Cluster, Radial Distribution Function, Orientational Pair Correlation Function

1. 緒言

球状に限らず一般的な形状の磁性マイクロ・ナノ粒子の工学的な応用を考えた場合、流体工学的な観点からすると、磁場に反応するそのような機能性微粒子を懸濁したサスペンションの磁気粘性効果を応用しようとするのが機械工学の分野では一般的である⁽¹⁾。さらに、磁気工学やコロイド科学などの他分野との学際領域を考えると、FePt粒子を用いた次世代超高密度記録材料への応用^(2,3)、コロイドを結晶化することでの3次元フォトニック結晶としての光素子への応用⁽⁴⁻⁶⁾、さらにはレーザー発振への展開^(7,8)など、非常に大きな可能性のある応用が考えられる。これら種々の新しい材料創製に関して、分子動力学法やモンテカルロ法ならびにブラウン動力学法などで代表される分子マイクロ・シミュレーション法⁽⁹⁻¹¹⁾を駆使したマイクロ・ナノ流体工学分野

での研究展開が、強く望まれているところであり、機械工学のさらなる進化が期待できる。このような画期的な新材料創製におけるマイクロ・ナノ流体工学の領域からの研究としては、機能性マイクロ・ナノ粒子サスペンションにおける磁場もしくは電場中での自己組織化構造の制御、流れ場中での粒子の内部構造・配向制御、重力場中での粒子の沈降制御ならびに沈降後の材料表面での配向制御・コロイド結晶化など、従来の流体工学では取り扱っていなかった研究課題への挑戦が必要となる。

以上のような研究背景から、本研究グループでは、磁性を有するマイクロ・ナノ粒子を対象として、磁場および流れ場の環境下での内部構造発現現象を、モンテカルロ法や分子動力学法による分子シミュレーション法^(9,10)、ならびに、ストークス動力学法やブラウン動力学法によるマイクロ・シミュレーション法⁽¹¹⁾、さらには、散逸粒子動力学法によるメソスコピックな方法^(12,13)により、系統的な研究を推進してきた⁽¹⁴⁻¹⁷⁾。

本研究では、ヘマタイト粒子に代表される、粒子軸に垂直な方向に磁化された棒状粒子からなる分散系を対象として、熱力学的平衡状態下での3次元モンテカル

* 原稿受付 2007年3月26日。

^{*1} 正員, 秋田県立大学システム科学技術学部(☎015-0055 由利本荘市土谷字海老ノ口84-4)。^{*2} 横浜市立大学大学院総合理学研究所(☎236-0027 横浜市金沢区瀬戸22-2)。

E-mail: asatoh@akita-pu.ac.jp

ロ・シミュレーションを行うことにより、粒子の内部構造発現現象を詳細に解明することを試みる。

2. cluster-moving モンテカルロ法

2-1 粒子モデル 実験的に観察されているヘマトイト粒子は回転楕円体粒子に近い針状の形状をしているが⁽¹⁸⁾、本研究ではシミュレーションの都合上、強磁性棒状粒子のモデルとして、図1に示すようなspherocylinder(球冠円柱)粒子を用いる。図1に示すように、直径 d で長さ l_0 の円柱状の固体部を有する球冠円柱粒子の表面が厚さ δ の界面活性剤層で覆われたモデルを採用する。各粒子の方向を規定する座標系として、図1に示すように、粒子の重心に原点を有する、固定した実験室の直交座標系に平行な粒子座標系を考え、粒子の方向は天頂角 θ と方位角 ϕ で規定される。粒子の方向と磁気モーメントの方向を表す単位ベクトルをそれぞれ $\mathbf{e}$ および $\mathbf{e}_m$ で表すことにする。粒子の磁気モーメント $\mathbf{m}$ は $\mathbf{m} = m\mathbf{e}_m$ で表される。なお、それぞれの粒子に対して以上のベクトルが定義できるので、例えば粒子 i に関する量は下付き添字 i を付して以下の議論においては区別する。以上の諸量を用いると、同一形状の棒状粒子 i, j 間の磁気的な相互作用のエネルギー $u_{ij}^{(m)}$ 、粒子 i と印加磁場 $\mathbf{H}$ ($H = |\mathbf{H}|$)との相互作用のエネルギー $u_i^{(H)}$ は、次のように表される⁽⁹⁾。

$$u_{ij}^{(m)*} = u_{ij}^{(m)} / (kT) = \lambda \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^3 \left\{ \mathbf{e}_{mi} \cdot \mathbf{e}_{mj} - 3(\mathbf{e}_{mi} \cdot \mathbf{t}_{ij})(\mathbf{e}_{mj} \cdot \mathbf{t}_{ij}) \right\} \quad (1)$$

$$u_i^{(H)*} = u_i^{(H)} / (kT) = -\xi \mathbf{e}_{mi} \cdot \mathbf{h} \quad (2)$$

ここに、 $\mathbf{t}_{ij}$ は粒子 i, j 間を結ぶベクトル $\mathbf{r}_{ij} (= \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ の単位ベクトル表現で、 $\mathbf{t}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / r_{ij}$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\mathbf{h} = \mathbf{H} / H$, k はボルツマン定数、 T は液温、上付き添字*は無次元量を表す。上

Fig.1 Particle model and system of coordinates

式に現れた無次元パラメータ λ, ξ は $\lambda = \mu_0 m^2 / (4\pi d^3 kT)$, $\xi = \mu_0 m H / (kT)$ であり、それぞれ粒子と粒子、粒子と磁場と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、 μ_0 は真空の透磁率である。

次に界面活性剤層の重なりによる相互作用のエネルギーについて論ずる。本研究では、球状粒子同士が重なる場合に導出された式を、球冠円柱粒子に拡張して用いる。まず、粒子直径 d の固体球表面上に厚さ δ の界面活性剤層が存在する粒子同士の相互作用のエネルギー $u_{ij}^{(v)}$ の式を示すと次のようになる⁽¹⁹⁾。

$$u_{ij}^{(v)*} = \frac{u_{ij}^{(v)}}{kT} = \lambda_v \left\{ 2 - \frac{2r_{ij}/d}{t_\delta} \ln \left(\frac{d+2\delta}{r_{ij}} \right) - 2 \frac{r_{ij}/d - 1}{t_\delta} \right\} \quad (3)$$

ここに、 t_δ は粒子固体部の半径 $d/2$ と界面活性剤層の厚さ δ との比で、 $t_\delta = 2\delta/d$ である。 λ_v は界面活性剤層の重量に起因する斥力の大きさを表す無次元パラメータで、 $\lambda_v = \pi d^2 n_s / 2$, n_s は粒子表面の単位面積当たりの界面活性剤分子の数である。図1に示した球冠円柱粒子同士の界面活性剤層の重量に起因する相互作用のエネルギーを計算するに際して、球冠円柱が直径 d の球で連結され、それぞれの球まわりに厚さ δ の界面活性剤層が被覆された球連結モデルでモデル化する。二つの球冠円柱粒子の相互作用のエネルギーは、その構成球粒子同士の相互作用の和として求めるのが、本研究でのモデル化である。ただし、球冠円柱粒子を球連結粒子でモデル化する場合、例えば、二つの球冠円柱粒子の円柱部同士が重なる場合、粒子軸が最小距離となる位置に最初に球状粒子を配置し、それから両隣に球状粒子を配置するようにしてそれぞれの球冠円柱粒子の球連結モデルを構築する。

2-2 cluster-moving モンテカルロ・アルゴリズム

粒子同士が強く相互作用する系の場合、一度結合した粒子同士はほとんど解離しなくなるので、系の平衡状態への収束が非常に緩慢となり、物理的に妥当な結果を得ることができない。そこで、シミュレーションの進行過程で生じたクラスタをあたかも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で、収束を劇的に加速させる方法がcluster-moving モンテカルロ法である^(9,14)。この方法は強磁性球状粒子からなる分散系の凝集現象に対して非常に有効であることが証明されている⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。

2-3 クラスタの内部構造の定量的な評価法

系の凝集構造の定量的な解析を行うために、動径分布関数や配向2体相関関数などを取り上げる。この中で、動径分布関数は通常の評価式どおりなので⁽⁹⁾、ここでは配向2体相関関数の評価式を示す。

粒子 i, j 間の粒子方向のなす角度が $\psi_{ij}^{(p)}$ で表されるととき、粒子間距離 r の関数としての配向2体相関関数 $f_{oc}^{(p)}(r)$ は、棒状粒子の数 N および数密度を n とすれば、次のような評価式から計算できる。

$$f_{oc}^{(p)}(r) = \frac{1}{ng(r)} \cdot \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{P_2(\cos \psi_{ij}^{(p)})}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (4)$$

ここに、 $P_2(\cos \psi_{ij}^{(p)})$ はルジャンドル関数で $P_2(\cos \psi_{ij}^{(p)}) = (3\cos^2 \psi_{ij}^{(p)} - 1)/2$ 、 $\sum'$ は粒子間距離 r での微小体積要素 $4\pi r^2 \Delta r$ に存在する粒子を対象とする。なお、配向2体相関関数は粒子が同方向に向く場合には $f_{oc}^{(p)}(r) = 1$ となり、垂直になる場合には $f_{oc}^{(p)}(r) = -1/2$ 、配向の相関がない場合にはゼロの値を取る。磁気モーメントの方向の相関を表す配向2体相関関数 $f_{oc}^{(m)}(r)$ も、2粒子の磁気モーメントのなす角度 $\psi_{ij}^{(m)}$ を用いて、式(4)と同様の評価式で表すことができる。

3. シミュレーションのための諸量の設定

本研究では、粒子のアスペクト比 $r_p (=l/d)$ を $r_p = 5$ に限定したシミュレーションを行ったが、この場合の粒子の初期配置は次のように行っている。球冠円柱粒子を x 軸に沿って直線的に2個配置する。このような粒子対を z 軸方向に10組配置すると、粒子軸を x 軸方向に向けて xz 平面に平行な正方形の平面上に20個配置することができる。さらにそのような平面状に配置された粒子を、 y 軸方向に20層積み重ねて配置すると、計400個の粒子で構成される最密充填に近い粒子の配置が得られる。これらの配置を所望の体積分率が得られるように各軸方向に等倍して粒子間隔を広げれば、求める初期配置が得られる。体積分率 ϕ_v は界面活性剤層を除いた固体部で定義しており、 $\phi_v = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ の4通りに設定してシミュレーションを行った。界面活性剤層の厚さは $t_s = 0.3$ 、界面活性剤層の相互作用を大きさを表す無次元パラメータ λ_v は従来の球状粒子系に合わせて $\lambda_v = 150$ と取っている。クラスタ形成の判定は粒子間距離を基準に行う方法を採用しており、動径分布関数の結果から、粒子間距離が $(1+t_s)d$ の1.05倍の距離以内であればクラスタを形成していると見なしている。

4. 結果と考察

4.1 磁場が作用しない場合

4.1.1 凝集構造のスナップショット まず、磁場が作用しない場合の結果について議論する。図2は体積分率を $\phi_v = 0.05$ と取った場合の凝集構造のスナップショットであり、図2(a)は粒子間の磁気的な相互作用の大きさを

$\lambda = 15$ とした場合、図2(b)は $\lambda = 5$ の場合の結果である。同様の結果が体積分率を $\phi_v = 0.2$ と取った場合に対して図3に示してある。

図2(b)の $\lambda = 5$ の場合、明らかに顕著な凝集体は形成されず、粒子はほぼ不規則な方向を向いている。一方、図2(a)のように粒子間磁気力が回転ブラウン運動よりも十分支配的な場合には、磁気モーメント方向にいかだ状の長い凝集体を形成していることが見て取れる。このようないかだ状クラスタの特徴は、直線的なクラスタを形成するものもあれば、湾曲してループ状のクラスタを形成しているものもある。さらに、そのようないかだ状クラスタの内部構造は、粒子軸を平行にして凝集するものもあれば、粒子方向を互い違いにしながらいかだ状クラスタを形成するなど様々である。特に注意すべき点は、粒子軸が平行でないにもかかわらずループ状のクラスタを形成することが可能であることである。もし、粒子同士を平行に揃えるメカニズムを粒子に付加することができれば、実験的に指摘されているチューブ状クラスタの自己組織化が可能であることを示唆している。

粒子の体積分率を $\phi_v = 0.2$ と大きくした図3の場合、 $\lambda = 5$ のように粒子間相互作用があまり大きくないと、図2(b)と同様に、顕著な凝集体は形成されない。一方、図3(a)のように粒子間相互作用が大きい $\lambda = 15$ の場合は、粒子全体がある特定方向に配向していることがわかる。これは図2と異なり、粒子がかなり密な状態で分散しているために、形成したいかだ状クラスタが任意の方向に回転する空間的余地があまりないために、初期状態として設定した xz 平面のある方向に指向性を持った内部構造になったものである。

4.1.2 クラスタの数密度分布 体積分率を $\phi_v = 0.05$ に取り、粒子間の磁気的な相互作用の大きさを4通りに取った場合の、クラスタのサイズとそのようなサイズを有するクラスタの個数との関係を図4(a)に示す。同様の結果を、体積分率が $\phi_v = 0.2$ に対して図4(b)に示す。横軸がクラスタの構成粒子数であり、縦軸がそのようなクラスタの個数を集団平均した値を表している。従って、系の粒子数が $N = 400$ なので、すべて単独の粒子で存在するならば、 $N_1 = 400$ でそれ以外のクラスタの個数は $N_s = 0$ ($s = 2, 3, \dots$) となる。

まず、図4(a)の結果を考察する。 $\lambda = 5$ の場合、粒子間の磁気的な相互作用の大きさがそれほど大きくないので、ほとんど単独かもしくは2個程度のクラスタで系が構成されていることがわかる。これは、図2(b)のスナップショットにおいて、各粒子がほぼランダムな方向を向いていることと符合する。 λ の値が大きくなるほ

Fig.2 Aggregate structures for volumetric fraction $\phi_v=0.05$ ((a) $\lambda=15$; (b) $\lambda=5$) Fig.3 Aggregate structures for volumetric fraction $\phi_v=0.2$ ((a) $\lambda=15$; (b) $\lambda=5$)

ど、小さなクラスタの数は減少し、図2(a)のスナップショットで見たように、 $\lambda=20$ の場合非常に大きなクラスタを形成するようになる。体積分率が $\phi_v=0.2$ のようになりに濃厚な状態の場合、 $\lambda=15$ や $\lambda=20$ のように粒子間の磁気的な相互作用が非常に大きくなると、系の粒子数に近い数で構成されるクラスタが顕著に形成されるようになる。

4.1.3 動径分布関数と配向2体相関関数 図5は動径分布関数の結果であり、図5(a)は体積分率が $\phi_v=0.05$ の場合、図5(b)が $\phi_v=0.2$ の場合の結果である。図5(a)より、 $\lambda=5$ の場合は曲線が振動的な特徴を有さず急激に $g(r)=1$ に漸近することから気体的な特徴を有しており、図2(b)のランダムな方向を示すスナップショットの結果を定量的に裏付けている。 λ の値が大きくなり、 $\lambda=15$ のように粒子間相互作用が大きくなると、図2(a)のいか

Fig.4 Number distribution of clusters for each size cluster ((a) $\phi_v=0.05$; (b) $\phi_v=0.2$) Fig.5 Radial distribution function ((a) $\phi_v=0.05$; (b) $\phi_v=0.2$)

Fig.6 Orientational pair correlation function
(a) $\phi_r=0.05$; (b) $\phi_r=0.2$

Fig.7 Orientational pair correlation function of magnetic moments
(a) $\phi_r=0.05$; (b) $\phi_r=0.2$

だ状クラスタの形成からわかるように、円柱部直径 $(1+t_b)d$ の整数倍のところ(厳密にはそれより若干短い距離)に鋭いピークを有する固体的な特徴を有するようになる。このように、図2(a)に示すいかだ状クラスタは非常に安定した内部構造を有していることが、この動径分布関数の結果から理解できる。興味深い点は、図5(b)の $\phi_r=0.2$ の場合、 $\lambda=15$ の曲線が図5(a)のそれと比較して、固体的な特徴が減少していることである。これは粒子の体積分率が大きい場合、磁気力によって形成されたクラスタ同士が互いに接近して存在するため、それらの空間的干渉により内部構造の安定性が減少するか、もしくは、空間的制約のため、 $\phi_r=0.05$ の場合のように安定な長いクラスタを形成できないことに起因するものである。

次に粒子の方向と磁気モーメントの方向に関する配向2体相関関数の結果について論ずる。図6は粒子方向に関する配向2体相関関数の結果であり、図6(a)は体積分率が $\phi_r=0.05$ の場合、図6(b)は $\phi_r=0.2$ の場合の結果である。磁気モーメントの方向に関する同様の結果が図7に示してある。まず、粒子方向に関する配向2体相関関数に関して論ずる。体積分率が $\phi_r=0.05$ の場合、 $\lambda=15$ の

ように粒子間相互作用が大きいときには、先の動径分布関数で見たように、円柱部直径のほぼ整数倍のところに大きなピークを有している。ただし、近接する位置では、ピークを与える粒子間距離は必ずしもそのようにはなっていない。さらに、粒子間相互作用が大きい $\lambda=15$ の場合には、どちらの体積分率の場合でも、粒子固体部が接触するような状態に近くなると、隣同士の粒子は互いに垂直な方向に向いて凝集するようになることがわかる。このような状態が生じるのは、界面活性剤層の重畳に起因する相互作用のエネルギーを減少させるような状態を実現していることによるが、このことに関しては、磁場が作用する場合の結果で再び考察する。次に、磁気モーメントの方向に関する配向2体相関関数の結果を考察する。この曲線も、粒子間相互作用が大きい場合、先の動径分布関数と同様に、円柱部直径のほぼ整数倍のところに大きなピークを有している。ただし、近接する位置では、ピークを与える粒子間距離が円柱部直径 $(1+t_b)d$ より近距離の方にずれていることがわかる。これは粒子配向とは異なり、粒子間相互作用は磁気モーメント同士が近い距離に位置するほど大きくなり同方向を向く傾向が顕著になるこ

とに起因するものである。図7(b)の体積分率が $\phi_v=0.2$ と大きい場合、ピークの生じる位置はほぼ図7(a)と同じであるが、先の粒子方向に関する配向2体相関関数と同様に、その相関関係は $\phi_v=0.05$ の場合と比較して減少していることがわかる。この原因は図5のところで述べた推論がそのまま図7の結果に当てはまる。

4・2 磁場が作用する場合

4・2・1 凝集構造のスナップショット 本項では、磁場が作用する場合の結果について論じる。図8は体積分率が $\phi_v=0.05$ 、粒子間の磁気的な相互作用の大きさを $\lambda=20$ と取った場合の凝集構造のスナップショットであり、図8(a)は磁場の強さを $\xi=1$ 、図8(b)は $\xi=10$ とした場合の結果である。同様の結果が $\phi_v=0.05$ 、 $\lambda=10$ に対して図9に示してある。

図8(a)のように、磁場が熱エネルギー程度の場合でも、磁場方向(y軸方向)に非常に長いいかだ状クラスタを形成していることがわかる。しかも、粒子軸をかなり一軸方向に揃えて整然と配向したいかだ状クラスタであることが観察できる。一方、図8(b)の磁場を強くした $\xi=10$ の場合には、いかだ状クラスタを構成する粒子同士は互い違いな方向を向きながら凝集し、隣同士の粒子の平行性はかなり悪い。 $\lambda=20$ のように粒子間の磁気的な相互作用が非常に大きい場合、大きなクラスタを形成することは、前述の磁場が作用しない場合の結果から理解できる。しかしながら、 $\xi=1$ のように熱エネルギー程度の印加磁場の場合でさえ、磁場方向にほぼ直線状のクラスタを形成するのは非常に興味深い。

図9の粒子間の磁気的な相互作用を $\lambda=10$ のように小さくすると、 $\xi=1$ の場合、いかだ状クラスタの平行性や直線性が著しく損なわれ、隣同士の粒子の磁気モーメントの方向は揃えつつも、かなり湾曲したクラスタを形成していることが見て取れる。従って、印加磁場の影響は、図8(a)の場合ほど顕著に表れていない。一方、図9(b)のように、磁場を強くすると、図8(b)と同様に、隣同士の粒子が互い違いな方向を向いた状態でいかだ状クラスタを形成する。

さて、なぜ $\xi=10$ のように磁場を強くすると、隣同士の粒子が互い違いな方向を向くのであろうか。図2(a)や図3(a)の結果から、磁場がない場合には隣同士の粒子は向きを平行にする傾向があることがわかる。平行に近い向きで形成したいかだ状クラスタに強い磁場を印加すると、いかだ状クラスタは磁場方向に向き、しかも磁場により磁気モーメントはより磁場方向に拘束されるようになる。このような環境下では、より近接した状態で粒子同士が凝集するので、界面活性剤同士の相

互作用による斥力のエネルギーを減少させるため、隣同士が平行よりも互い違いな方向を向くことによって、エネルギーの減少を計っているものである。

図10は粒子間の相互作用の大きさによって、クラスタ構造がどのように変化するかを、 $\phi_v=0.2$ 、 $\xi=10$ と取って調べた結果であり、図10(a)は $\lambda=5$ とした場合、図10(b)は $\lambda=20$ の場合の結果である。これらの結果の定量的な検討は図11と図12で行うので、スナップショットから観察できる定性的な特徴を議論する。粒子はかなり濃厚な状態で分散されているので、初期状態のx軸方向に配向していることがわかる。磁場が熱エネルギーより非常に支配的な場合なので、ほとんどの磁気モーメントは磁場方向(y軸方向)に向いている。特に図10(a)の場合はこの傾向が強い。図10(b)の場合は磁気的な粒子間相互作用が大きいので、粒子の磁気モーメントがクラスタ方向に揃う傾向がある。しかもクラスタまわりのスペースが不十分なため、かなり粒子方向を平行に揃えながら、いかだ状クラスタを形成して磁場方向に凝集していることが見て取れる。

4・2・2 配向2体相関関数 図11は体積分率が $\phi_v=0.05$ とした場合の配向2体相関関数であり、図11(a)は $\lambda=20$ 、図11(b)は $\lambda=10$ の場合の結果である。それぞれにおいて磁場を $\xi=10, 5$ と2通りに取って得た曲線が示してある。同様の場合の磁気モーメントの方向に関する配向2体相関関数が図12に示してある。

$\xi=5$ のように磁場があまり大きくない場合の結果は、磁場が強い $\xi=10$ の場合と比較して、粒子の配向2体相関関数が大きな値を示しており、隣同士の粒子の平行性は大きくなる。ただし、粒子の界面活性剤層が過度に重なるような粒子間距離では、強磁場の場合、隣同士の粒子はお互い垂直に近い向きで凝集するようになることがわかる。これらのデータは、まさしく図8(b)で示した、互い違いに配向したいかだ状クラスタの形成をよく表している。ただし、磁場を $\xi=5, 10$ のように変えても、磁気モーメントの配向2体相関関数はほとんど変化がなく、大きな値を示している。これは磁場方向にいかだ状クラスタの形成する場合、磁気モーメントを磁場方向にほぼ揃えて直線的に結合していることをよく表している。図11(b)の曲線は ξ のどちらの場合も、図11(a)と比較して、近接する粒子同士の配向の相関は大きく減少していることがわかる。これは粒子間磁気力が小さくなると、安定な長い直線状のいかだ状クラスタの形成が困難になることとよく符合する。一方、磁気モーメントの配向の相関に関しては、大きな差は見られず、ほぼ直線状に磁気モーメントが配向したクラスタを形成していることを裏付けている。

Fig.8 Aggregate structures for volumetric fraction $\phi_r=0.05$ and $\lambda=20$
(a) $\xi=1$; (b) $\xi=10$

Fig.9 Aggregate structures for volumetric fraction $\phi_r=0.05$ and $\lambda=10$
(a) $\xi=1$; (b) $\xi=10$

Fig.10 Aggregate structures for volumetric fraction $\phi_r=0.2$ and $\xi=10$
(a) $\lambda=5$; (b) $\lambda=20$

Fig.11 Orientational pair correlation function
for $\phi_r=0.05$ (a) $\lambda=20$; (b) $\lambda=10$

Fig.12 Orientational pair correlation function of magnetic
moments for $\phi_r=0.05$ (a) $\lambda=20$; (b) $\lambda=10$

5. 結 言

粒子軸に垂直な方向に磁化された棒状ヘマタイト粒子からなる強磁性コロイド分散系を対象に、粒子の内部構造発現現象をcluster-movingモンテカルロ法を用いた3次元シミュレーションを行うことにより、詳細に検討した。具体的には、粒子の凝集現象に及ぼす粒子の体積分率や、粒子間の磁気的な相互作用の大きさ、ならびに、印加磁場の強さの影響を詳細に検討した。内部構造の定量的な把握を行うために、動径分布関数や配向2体相関関数、ならびに、クラスタの数密度分布を用いて評価を行った。主な結果の要約は以下の通りである。まず磁場が作用しない場合、粒子間磁気力が大きくなるほど、磁気モーメント方向に凝集するいかだ状のクラスタを顕著に形成するようになる。そのようないかだ状クラスタは、粒子軸を互いに平行に揃えて凝集する傾向はあるが、2次元系とは異なり、必ずしも粒子軸を互いに平行に整然と揃えて凝集することはない。粒子の体積分率が大きくなるほど、より長いいかだ状クラスタを形成しやすくなる。粒子間磁気力が大きい場合には、熱エネルギー程度の磁場と粒子の相互作用の大きさ程度でも、磁場方向に非常に長いいかだ状のクラスタを形成する。ただし、そのようなクラスタの内部構造は、磁場が作用しない場合と同様に、粒子方向が必ずしも整然と平行に揃った状態とはならない。

文 献

- (1) W.A. Bullough (Ed.), *Electro-Rheological Fluids, Magneto-Rheological Suspensions and Associated Technology*, (1996), World Scientific.
- (2) J.W. Harrell, S. Kang, Z. Jia, D.E. Nikles, R.W. Chantrell and A. Satoh, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87 (2005), p.202508.
- (3) C. Verdes, R.W. Chantrell, A. Satoh, J.W. Harrell and D.Nikles, *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. 304 (2006), pp. 27-31.
- (4) Y. Iwayama, J. Yamanaka, Y. Takiguchi, M. Takasaka, K. Ito, T. Shinohara, T. Sawada and M. Yonese, *Langmuir*, Vol. 19, No. 4 (2003), pp. 977-980.
- (5) C. E. Reese, C. D. Guerrero, J. M. Weissman, K. Lee and S. A. Asher, *J. Colloid Inter. Sci.*, Vol. 232, No. 1 (2000), pp. 76-80.
- (6) E. Mine, M. Hirose, D. Nagao, Y. Kobayashi and M. Konno, *J. Colloid Inter. Sci.*, Vol. 291, No. 1 (2005), pp. 162-168.
- (7) S. Furumi and Y. Sakka, *Adv. Mater.*, Vol. 18 (2006), 775.
- (8) S. Furumi and Y. Sakka, *J. Nanosci. Nanotech.*, Vol. 6 (2006), 1819.
- (9) S. Kamiyama and A. Satoh, *Monte Carlo Simulations*, (1997), Asakura Shoten, Tokyo. (in Japanese)
- (10) S. Kamiyama and A. Satoh, *Molecular Dynamics Simulations*, (1997), Asakura Shoten, Tokyo. (in Japanese)
- (11) S. Kamiyama and A. Satoh, *Microsimulation of Colloidal Dispersions*, (1997), Asakura Shoten, Tokyo. (in Japanese)
- (12) A. Satoh and T. Majima, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 70, No. 694 (2004), pp. 1473-1480.
- (13) A. Satoh and T. Majima, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 70, No. 695 (2004), pp. 1657-1664.
- (14) A. Satoh, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 57, No. 540 (1991), pp.2690-2695.
- (15) A. Satoh, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 61, No. 581 (1995), pp.76-82.
- (16) A. Satoh, R.W. Chantrell, S. Kamiyama and G.N. Coverdale, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 61, No. 588 (1995), pp.2961-2967.
- (17) A. Satoh, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 71, No. 702 (2005), pp.487-495.
- (18) T. Ishikawa and M. Ozaki, in *Proc. 57th Meeting of Colloid and Interface Chemistry*, (2004), p.105, Japan. (in Japanese)
- (19) R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, (1985), Cambridge University Press, Cambridge.