扁平粒子からなる強磁性コロイド分散系の凝集構造に関する 3次元モンテカルロ・シミュレーション*

早坂 良^{*1}, 佐藤 明^{*1}

Three-Dimensional Monte Carlo Simulations of Aggregate Structures in a Ferromagnetic Colloidal Dispersion Composed of Plate-Like Particles with Magnetic Moment Normal to the Particle Axis

Ryo HAYASAKA and Akira SATOH^{*2}

^{*2} Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University,
84-4 Ebinokuchi, Tsuchiya-aza, Yuri-honjo-shi, Akita, 015-0055 Japan

We have investigated aggregate structures of a colloidal dispersion composed of ferromagnetic plate-like particles with a magnetic moment normal to the particle axis at the particle center, by means of three-dimensional Monte Carlo simulations. Such plate-like particles have been modeled as disk-like particles with the side section shape of a spherocylinder. In concrete, we have attempted to clarify the influences of the magnetic field strength, magnetic interactions between particles and volumetric fraction of particles. In order to discuss quantitatively the aggregate structures of clusters, we have focused on the radial distribution and orientational pair correlation function, etc. For no applied magnetic field cases, long column-like clusters are formed as magnetic particle-particle interactions increase. Characteristics of these clusters are that particles incline in a certain direction and their magnetic moments alternate in direction between neighboring particles. For applied magnetic field cases, the particles incline in the magnetic field direction so that the column-like clusters are not formed easily. When the magnetic field has the same order of influence as the magnetic particle-particle interactions, the particles do not form the clusters. However, as the influence of the magnetic field and magnetic particle-particle interactions become significantly strong, thick chain-like clusters are formed along the magnetic field direction.

Key Words: Plate-Like Particle, Aggregation Phenomena, Magnetic Colloidal Dispersion, Monte Carlo Simulations, Radial Distribution Function, Orientational Pair Correlation Function

1. 緒 言

磁性を有するマイクロ・ナノオーダーの粒子は、機械工学の分野に限らず、あらゆる学際領域において、応用が期待されている。磁気工学の分野では、FePt粒子を用いた次世代超高密度記録材料への応用⁽¹⁻³⁾、コロイド科学の分野では、3次元フォトニック結晶としての光素子への応用⁽⁴⁻⁶⁾やレーザー発振技術への展開^(7,8)が考えられる。機械工学の分野では、強磁性微粒子を母液に懸濁し、外部磁場を印加することで、系全体のレオロジー特性を制御しようという試みが数多くなされている。このような観点から創成されたのが、磁性流体⁽⁹⁾やMRサスペンション⁽¹⁰⁾に代表される機能性流体である。

このような機能性流体の開発は、現代のコロイド科学における界面・分散技術や粒子の創成技術の進歩と相まって、急速に発展してきた。その結果、当初は強磁性微粒子の形状は球状に限られていたが、現在では粒子軸方向と垂直方向に磁化された棒状粒子⁽¹¹⁾やキューブ状粒子⁽¹²⁾、さらには、円盤型の扁平粒子に至るまで多種多様な粒子の創成が可能になった。

以上のような背景から、本研究グループでは、分子マイクロ・シミュレーション法⁽¹³⁻¹⁷⁾や理論解析^(18,19)を駆使して、強磁性微粒子分散系の凝集構造や粘度特性を詳細に検討し、対象とする粒子は球状⁽²⁰⁾から棒状⁽²¹⁾へと系統的に発展してきた。それらの研究によって、粒子形状が異なると凝集構造も変化し、非球状粒子を用いた方がより大きな磁気粘性効果が得られることがわかった。従って、粒子形状がより複雑な粒子を対象とした研究へと展開することが切望される。

そこで、次の研究段階として、円形状扁平磁性粒子からなる平衡凝集構造を調べることに着手した。球状や棒状粒子の場合と異なる点は、磁気モーメントの方

* 原稿受付 2009年5月25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)。
E-mail: asatoh@akita-pu.ac.jp

向が互いに逆方向となるような粒子配置が最も出現しやすいことがエネルギー的な観点から予想されることである。それゆえ、その凝集構造は従来の鎖状クラスターを基本とする構造とは違う、全く新しいものになることが期待できる。前報⁽²²⁾では、扁平磁性粒子からなる単層膜の構造解析を念頭に置き、粒子の一つの並進自由度を制限した擬2次元系において、密度・磁場が小さい限られた外部条件下における凝集構造の検討を行った。

本研究では、サスペンション系の内部構造解析を念頭に置き、粒子の並進・回転自由度を全く制限しない3次元系の場合に生じる扁平磁性粒子の凝集構造を、幅広く、より一般的な外部条件において調べる。具体的には、印加磁場の強さ、粒子間の磁気的な相互作用の大きさ、ならびに粒子の体積分率の影響について幅広いパラメータ領域について議論し、扁平磁性粒子が形成する凝集構造の一般的特徴を明らかにする。

2. モンテカルロ法

2.1 粒子モデル 本研究では粒子モデルとして、図1に示すような、円柱まわりの側面部が半円状の断面形状を有する円形状の扁平粒子を採用する。これ以降、この粒子を円形ディスク状粒子(Plate-like Particles)と呼ぶことにする。円柱部の直径を d 、円柱部を囲むように配置された半円の端部を含めた直径を d_1 、ディスク状粒子の厚さを b_1 とする。また、このモデルでは粒子 i の中心に扁平方向(面方向)に磁気モーメント m_i を有しているとし、中心の位置ベクトル

Fig.1 Particle model and system of coordinates

ルを r_i 、面に垂直な粒子方向を表す単位ベクトルを e_i 、磁気モーメントの方向を表す単位ベクトルを n_i で規定する。ただし、本研究では粒子は界面活性剤層で被覆されていないとする。

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、実験室に固定した直交座標系を絶対座標系と呼ぶことにし、 xyz 座標系で表す。一方、粒子に固定した直交座標系を粒子座標系とよぶことにし、 XYZ 座標系で表す。この座標系では粒子軸方向と Z 軸方向が必ず一致する。また、粒子の磁気モーメントの方向 n_i は XYZ 座標系において、 X 軸方向からの反時計方向への角度 ψ で表す。

これらの定義に基づき、同じ形状の粒子 i, j 間の磁気的な相互作用エネルギー $u_{ij}^{(m)}$ と粒子 i と印加磁場 H ($H=|H|$) との相互作用エネルギー $u_i^{(H)}$ に対して、距離をディスク状粒子の厚さ b_1 、エネルギーを熱エネルギー kT の代表値により無次元化すると次のように表される^(13,17)。

$$u_{ij}^{(m)*} = \frac{u_{ij}^{(m)}}{kT} = \lambda \left(\frac{b_1}{r_{ij}} \right)^3 \{ n_i \cdot n_j - 3(n_i \cdot t_{ij})(n_j \cdot t_{ij}) \} \quad (1)$$

$$u_i^{(H)*} = \frac{u_i^{(H)}}{kT} = -\xi n_i \cdot h \quad (2)$$

ここに上付き添え字*は無次元量を表し、 k はボルツマン定数、 T は液温、 $r_{ij} (=|r_{ij}|=|r_i-r_j|)$ は粒子 i と j との中心間距離を表し、 $t_{ij}=r_{ij}/r_{ij}$ 、 $h=H/H$ である。また、 λ は粒子間の磁気的な相互作用の大きさ、 ξ は粒子と印加磁場との相互作用の大きさを表す無次元パラメータであり、それぞれ $\lambda=\mu_0 m^2/4\pi b_1^3 kT$ 、 $\xi=\mu_0 mH/kT$ と表される。

2.2 クラスター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、クラスターの数密度分布や動径分布関数 $g(r^*)$ 、および、粒子の配向2体相関関数 $f_{ori}^{(p)}(r^*)$ 、磁気モーメントの配向2体相関関数 $f_{ori}^{(m)}(r^*)$ を取り上げる。クラスター数密度は、クラスターのサイズとそのようなサイズを有するクラスターの個数との関係を示すもので、動径分布関数は通常の評価式どおりである^(13,17)。粒子の配向2体相関関数は、粒子 i, j 間の粒子方向のなす角度が $\psi_{ij}^{(p)}$ で定義されているとき、粒子間の無次元距離 $r^*(=r/b_1)$ の関数として次のように表される⁽²¹⁾。

$$f_{ori}^{(p)}(r^*) = \frac{1}{ng(r^*)} \cdot \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{P_2(\cos \psi_{ij}^{(p)})}{4\pi r^{*2} \Delta r^*} \right\rangle \quad (3)$$

ここに、 n は数密度、 N は粒子数、 $P_2(\cos\psi_{ij}^{(p)})$ はルジャンドル関数で $P_2(\cos\psi_{ij}^{(p)}) = (3\cos^2\psi_{ij}^{(p)} - 1)/2$ 、 Σ 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。この関数は、粒子が同方向を向く場合には $f_{ori}^{(p)}(r^*) = 1$ となり、垂直になる場合には $f_{ori}^{(p)}(r^*) = -1/2$ 、配向の相関がない場合にはゼロの値を取るという性質を持つ。これと同様に、粒子 i, j 間の磁気モーメントのなす角度を $\psi_{ij}^{(m)}$ とすれば、磁気モーメントの方向の相関を表す $f_{ori}^{(m)}(r^*)$ が定義できる。

3. シミュレーションのための結量の設定

本研究では、粒子のアスペクト比 $r_p (= d_1/b_1)$ を $r_p = 3$ に設定し、初期配置は以下に行った。粒子軸方向は全て y 軸方向に向け、 x 軸方向に4個、 y 軸方向に12個並べ、計48個の粒子を x, y 平面上に配置し、それを z 軸方向に6層積みかさねて、計288個の粒子を設定する。このときの暫定的なシミュレーション領域の大きさは $(L_x, L_y, L_z) = (4r_p b_1, 12b_1, 6r_p b_1)$ となる。この状態から、所望の体積分率が得られるように、粒子の間隔を α 倍して最終的なシミュレーション領域を決定する。その際、体積分率 ϕ_v と倍率 α の関係は次の式で表すことができる。

$$\alpha = \left[\frac{\pi}{24r_p^2\phi_v} \{6(r_p - 1)^2 + 3\pi(r_p - 1) + 4\} \right]^{1/3} \quad (4)$$

ただし、モンテカルロ法の場合、完全に周期的な粒子配置にすると、粒子間磁気力がゼロになりシミュレーションが進行しないことがあるので微量移動させる。また、カットオフ距離を $r_{cutoff} = 10r_p$ とした。

体積分率 ϕ_v は $\phi_v = 0.1, 0.3$ の2通りに設定し、回転ブラウン運動に対する粒子間の磁気的な相互作用の大きさを表すパラメータ λ は $\lambda = 10, 15, 20, 30, 60$ の5通り、回転ブラウン運動に対する印加磁場の強さを表すパラメータ ξ は $\xi = 0, 10, 30$ の3通りに取ってシミュレーションを行った。

λ と ξ の値は熱エネルギーに対する粒子と磁場の磁気的相互作用エネルギーの大きさの比を表しているため、対象とする実験系の温度と粒子の材質および体積の具体的な値に著しく依存する。例えば、温度 $T = 300\text{K}$ とし、扁平ヘマタイト粒子の飽和磁化を $0.22\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{Kg}$ ⁽²³⁾ とすれば、直径 $d_1 = 600\text{nm}$ 、厚さ $b_1 = 200\text{nm}$ の大きさの粒子が $\lambda \approx 9.5$ に相当し、 $\xi = 10, 30$ はそれぞれ $0.7, 2.2\text{mT}$ の磁場を意味する。また、もし粒子のアスペクト比を固定したまま粒子の大きさを変

え、例えば直径 $d_1 = 900\text{nm}$ 、厚さ $b_1 = 300\text{nm}$ とすれば、 $\lambda \approx 32.2$ となり、 $\xi = 10, 30$ はそれぞれ $0.2, 0.7\text{mT}$ の磁場を意味するようになる。さらに別な例として、扁平ニッケル粒子（飽和磁化 $45.31\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{Kg}$ ⁽²⁴⁾）を考えた場合、直径 $d_1 = 31\text{nm}$ 、厚さ $b_1 = 10\text{nm}$ の大きさの粒子が $\lambda \approx 59.5$ に相当する。このとき $\xi = 10, 30$ はそれぞれ $26, 79\text{mT}$ の磁場を意味する。このように、幅広く値を取ることで、個々の実験系に依存しない普遍的な凝集構造の特徴を捕獲することが可能である。

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 本項では、磁場が作用しない場合 ($\xi = 0$) の結果について考察する。図2は体積分率を $\phi_v = 0.1$ に取った場合のスナップショットで、図2(a)は粒子間の磁気的な相互作用の大きさを $\lambda = 20$ としたとき、図2(b)は $\lambda = 10$ のときの結果である。

図2(b)の $\lambda = 10$ の場合、粒子の配向特性に特徴がなく不規則な方向を向き、顕著な凝集体は確認されない。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支配的な $\lambda = 20$ の場合には、粒子の短軸方向に多数の扁平粒子が重なって形成された長いコラム状クラスタが観察できる。クラスタ内の粒子は、隣同士の粒子の磁気モーメントの方向はお互いにほぼ正反対の方向を向いているのが確認できるが、これはそのような構造が、磁気モーメント間の磁気的な相互作用エネルギーを最小にするためである。また、初期配置では粒子はすべて y 軸方向を向くように設定したにもかかわらず、スナップショットではほとんどの粒子の軸方向が z 軸方向になっている。これはより長いクラスタを形成した方がエネルギー的に安定になるため、シミュレーション領域の長い方向にクラスタが成長したものと考えられる。

図3(a),(b)は体積分率を $\phi_v = 0.3$ に取った場合のスナップショットであり、 λ の値は図2(a),(b)と同じように設定している。図3(b)のときは $\lambda = 10$ であるため、図2(b)と同様に顕著な凝集体は確認されない。一方、図3(a)のように粒子間磁気力を大きくすると、シミュレーション領域の両端に至るような長いコラム状クラスタを形成し、図2(a)では単独で存在する粒子も確認されるが、図3(a)ではほとんどの粒子がクラスタを形成している。

4.1.2 クラスタの数密度分布 ここでは、クラスタの数密度分布の結果を用いて、クラスタのサイ

Fig.2 Aggregate structures for the volumetric fraction $\phi_v = 0.1$
((a) $\lambda = 20$; (b) $\lambda = 10$)

Fig.3 Aggregate structures for the volumetric fraction $\phi_v = 0.3$
((a) $\lambda = 20$; (b) $\lambda = 10$)

ズを詳細に議論する。図 4(a)は体積分率を $\phi_v = 0.1$ に取り、粒子間の磁気的な相互作用を図に示したように、4 通りに取った場合の結果である。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である。 $\lambda=10$ の場合、ほとんどの粒子が単独で存在し、まれに2,3個の粒子からなるクラスタが形成される程度である。これは、図 2(b)のスナップショットにおいて、粒子が不規則な方向を向き、顕著な凝集体が形成されなかった結果を定量的に示すものである。 $\lambda=15$ の場合も、単独で存在する粒子が多く、複数の粒子で構成されるクラスタは少量に限られる。粒子間の磁気的な相互作用をさらに大きくすると、 $\lambda=20$ から、図 2(a)のスナップショットで見たように状況が変化し、大きなクラスタを形成するようになることがデータからも読み取れる。

図 4(b)は体積分率を $\phi_v = 0.3$ に取り、粒子間の磁気的な相互作用の設定に関しては、図中に示したとおり

Fig.4 Number distribution of clusters for each size cluster((a) $\phi_v = 0.1$; (b) $\phi_v = 0.3$)

Fig.5 Radial distribution function
((a) $\phi_v = 0.1$; (b) $\phi_v = 0.3$)

Fig.6 Orientational pair correlation function
((a) $\phi_v = 0.1$; (b) $\phi_v = 0.3$)

である。この場合も、 $\lambda = 20$ から顕著な凝集体が形成されるのが、図より読み取れる。ただし、粒子が密な状態で存在するため、粒子間の磁気的な相互作用が比較的小さい $\lambda = 10$ や $\lambda = 15$ のときは、少量ではあるが $\phi_v = 0.1$ のときよりもクラスタを形成するのがわかる。また、 $\lambda = 20$ において、クラスタの構成粒子数が 24 個から急激に減少している。これは $\phi_v = 0.3$ におけるシミュレーション領域の z 方向の長さが $L_z = 23.66b_l$ であることに起因し、それ以上長いクラスタは形成されにくいことを示している。

また、球状粒子や棒状粒子を取り扱った従来の研究⁽²¹⁻²³⁾では、 $\lambda = 10$ 以上であれば顕著な凝集体が確認され、磁気モーメントの方向を同じにして形成された。しかしながら、本研究で取り扱った円形ディスク状粒子では、 $\lambda = 20$ 以上にならないと顕著なクラスタは形成されない。これは、粒子の中心に磁気双極子モーメントを有する粒子モデルを採用していることに起因する。詳しく述べると、図 2(a)で示したように、コラム状クラスタは磁気モーメントの方向はお互いにほぼ正反対の方向を向いているので、この場合、最近接粒子から作用する磁気的なエネルギーは、従来の研究で扱った球状粒子が鎖状クラスタを形成した場合の半分に

Fig.7 Orientational pair correlation function of magnetic moments ((a) $\phi_v = 0.1$; (b) $\phi_v = 0.3$)

なるためである。また、隣同士の粒子の磁気モーメントの方向が同一になるクラスタを形成しない点については、磁場が作用する場合で考察する。

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を示したものであり、図 5(a)は体積分率が $\phi_v = 0.1$ の場合で、図 5(b)は $\phi_v = 0.3$ の場合の結果である。設定した粒子間の磁気的な相互作用 λ は図に記載してあるとおりである。 $\phi_v = 0.1$ において、 $\lambda = 10$ や $\lambda = 15$ の場合は曲線が振動せず $g(r^*) = 1$ に収束していることから気体的な特徴を示しており、クラスタを形成していないスナップショットの結果を定量的に裏付けている。 $\lambda = 20$ のように粒子間相互作用が大きくなると、コラム状クラスタを形成していることからわかるように、ディスク状粒子の厚さ b_l の整数倍のところに鋭いピークを有する固体的な特徴を持つようになる。ピーク値のオーダーから、コラム状クラスタの内部構造ははかかなり安定していることが理解できる。 $\phi_v = 0.3$ の場合には、粒子が密な状態で存在するため、 $\lambda = 10$ や $\lambda = 15$ でも多少振動しながら $g(r^*) = 1$ に収束しており、クラスタを構成する粒子数が増加したクラスタ数密度分布の結果と符合する。

Fig.8 Aggregate structures for the volumetric fraction $\phi_v = 0.1$ and $\lambda = 30$ ((a) $\xi = 30$; (b) $\xi = 10$)

Fig.9 Aggregate structures for the volumetric fraction $\phi_v = 0.1$ and $\lambda = 60$ ((a) $\xi = 60$; (b) $\xi = 30$)

Fig.10 Aggregate structures for the volumetric fraction $\phi_v = 0.3$ and $\xi = 10$ ((a) $\lambda = 30$; (b) $\lambda = 10$)

Fig.11 Orientational pair correlation function for $\phi_v = 0.1$ ((a) $\lambda = 30$; (b) $\lambda = 60$)

Fig.12 Orientational pair correlation function of magnetic moments for $\phi_v = 0.1$ ((a) $\lambda = 30$; (b) $\lambda = 60$)

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検討する。図6(a)は $\phi_v = 0.1$ の場合、図6(b)は $\phi_v = 0.3$ の場合の結果である。図7は磁気モーメントの方向に関する結果でパラメータは図6と同様に設定している。

図6(a)の $\phi_v = 0.1$ の場合、動径分布関数と同様にディスク状粒子の厚さの整数倍のところに大きなピークを有する。さらにそのピーク値が $f_{ori}^{(p)}(r^*) = 1$ であり長距離領域においてもゼロに漸近しないことから、粒子は軸方向を一致させて、長いコラム状クラスタを形成していることがわかる。一方、磁気モーメントの方向に関する配向2体相関関数を示した、図7(a)でも、粒子間相互作用が大きい場合、動径分布関数と同様にディスク状粒子の厚さの整数倍のところに大きなピークを有している。ただし、遠距離領域においては、粒子の方向に関する結果よりも小さな値になっていることから、磁気モーメントの方向は隣の粒子とはほぼ正反対の方向を向いているが、粒子が離れると徐々にその配向関係が失われていくことがわかる。

図6(b)は $\phi_v = 0.3$ の場合の結果である。この場合も、粒子間の相互作用が大きい $\lambda = 20$ のときは長距離領域まではほぼ1の値を推移していることから、粒子は軸方向を一致させていることがわかる。また、 $\phi_v = 0.3$ の場合は $\lambda = 15$ でもある程度振動性を有したピークを有し、動径分布関数の結果と一致する。しかしながら、 $\phi_v = 0.1$ では $\lambda = 20$ のとき、 $r^* \approx 7$ 程度まで振動が確認できるのに対して、 $\phi_v = 0.3$ では $r^* \approx 3$ 以降はほぼ同じ値で推移している。これは、体積分率が大きくなったことにより、他のクラスタとの距離が狭くなったため、他のクラスタとの配向関係も検出したためであると考えられる。図7(b)は磁気モーメントに関する配向2体相関関数の結果である。 $\lambda = 20$ の場合、ピークの生じる位置は図7(a)とほぼ一致している。ただし、 $\lambda = 15$ においては先の動径分布と同様に振動が見られるようになる。

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検討する。図8は体積分率を $\phi_v = 0.1$ 、粒子間の磁気的な相互作用の大きさを $\lambda = 30$ にして、印加磁場の強さを変化させた時の結果である。

図8(a)は印加磁場の強さを $\xi = 30$ に取った場合の結果では、磁場が作用しない場合に見られたコラム状クラスタは形成されず、粒子の磁気モーメントは磁場方向である z 軸方向を向いているのがわかる。これは、

磁場の影響が支配的になったため、粒子の磁気モーメントは磁場方向を向かざるを得なくなり、コラム状クラスタの特徴である、磁気モーメントの方向が正反対になるという状況になりにくくなったためである。また、このような状況ならば、磁場方向に沿った鎖状クラスタの形成が予想されるが、スナップショットを見ると、顕著なクラスタを形成していないのが確認できる。これは、粒子の磁気双極子モーメントが粒子の中心に存在するため、仮に鎖状クラスタを形成しても、隣の粒子との磁気モーメント間の距離は粒子のアスペクト比 $r_p (= 3)$ になるため、粒子間の磁気的な相互作用のエネルギーが大きな値を取らないためである。これが、磁気モーメントが同じ方向になるクラスタが形成しにくい理由である。図8(b)は $\xi = 10$ に取った結果で、(a)よりも磁場の影響が小さくなったので、コラム状クラスタが形成されているのがわかる。しかしながら、磁場が作用しない場合よりクラスタが明らかに短くなっており、特に短いクラスタの場合はクラスタを構成している粒子は必ずしも軸方向が z 方向に向いているとは限らない。

図9は体積分率を $\phi_v = 0.1$ 、粒子間の磁気的な相互作用の大きさを $\lambda = 60$ に取ったときの結果で、図9(a)は印加磁場の強さが $\xi = 60$ の場合、図9(b)は $\xi = 30$ の場合である。 $\xi = 60$ の場合は、印加磁場が非常に支配的であるため、粒子の磁気モーメントは磁場方向を向いている。さらに、粒子間の磁気的な相互作用も $\lambda = 60$ と非常に支配的であるため、粒子の中心に磁気モーメントを有していても、磁場方向に沿った長い鎖状クラスタが形成されているのがわかる。このような構造は擬2次元系を対象とした前報⁽²⁴⁾では見られなかった。図9(b)のように磁場の影響を小さくすると、粒子間の磁気的な相互作用が顕著になるので、コラム状のクラスタが形成されるようになる。

図10は体積分率を $\phi_v = 0.3$ 、印加磁場の強さを $\xi = 10$ に固定し、図10(a)は粒子間の磁気的な相互作用の大きさを $\lambda = 30$ に取ったときの結果で、図10(b)は $\lambda = 10$ に取ったときの結果である。図10(a)の場合は、印加磁場より粒子間の磁気的な相互作用が支配的になるため、コラム状のクラスタを形成しているが、図9(b)と同様に短いクラスタの軸方向は必ずしも、 z 軸方向を向いていない。図10(b)の場合は、 $\lambda = 10$ に設定したため、粒子間磁気力が小さくなりクラスタが解離しているのがわかる。以上のように、粒子の凝集構造は、ブラウン運動に対して粒子間の磁気的な相互作用が支配的か、印加磁場が支配的かによって大きく変化する。

4・2・2 配向2体相関関数 図11は体積分率を $\phi_p = 0.1$ とした場合の配向2体相関関数であり、図11(a)は $\lambda = 30$ 、図11(b)は $\lambda = 60$ の場合の結果である。同様に、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。

図11(a)において、 $\xi = 10$ の場合粒子の厚さの整数倍のところにピークが見られる。これは粒子がクラスター軸方向に粒子軸を揃えて、クラスターを形成していることを定量的に示している。しかしながら、磁場が作用しない場合は、遠距離領域でもある程度相関が見られたのに対して、 $\xi = 10$ ではゼロに漸近していることから、クラスターが短くなりクラスターによって軸方向が異なっているスナップショットの結果と符合する。図12(a)の磁気モーメントの方向に関する配向2体相関関数においても、 $\xi = 10$ の場合では、粒子軸方向に関する結果のピークがほぼ一致している。ただし、 $\xi = 30$ では、図11(a)と比較すると遠距離領域で漸近する値が明らかに異なっている。これは、粒子軸方向は相関を持たないが、磁気モーメントの方向は一致し、磁場方向を向いていることを、定量的に示したものである。

次に、 $\lambda = 60$ の場合の結果について議論する。図11(b)は粒子軸方向に関する結果であり、 $\xi = 60$ の場合は、図9(a)で示したとおり、粒子がアスペクト比の半分だけずれた千鳥状の鎖状クラスターが形成されるため、粒子の厚さの整数倍以外の箇所にもピークが存在しているのがわかる。図12(b)は磁気モーメントに関する結果であり、 $\xi = 60$ の場合は、磁場が支配的になるため磁気モーメントが磁場方向に強く配向するので、 $r^* = 1$ 以降はほぼ $f_{\text{ori}}^{(m)}(r^*) = 1$ で推移している。 $\xi = 30$ の場合はスナップショットで見られる3,4個の粒子で構成されるクラスターの存在を定量的に示すようなピークを有している。

5. 結 言

本研究では、粒子軸に垂直な方向に磁化された扁平粒子からなる分散系を対象とし、熱力学的平衡状態下での3次元モンテカルロ・シミュレーションを行うことにより、粒子の凝集構造を検討した。具体的には、印加磁場の強さ、粒子間の磁気的な相互作用の大きさ、ならびに粒子の体積分率の影響を詳細に議論した。粒子の内部構造を定量的に把握するため、クラスター数密度分布や動径分布関数、ならびに、配向2対相関関数を用いて評価した。得られた結果を要約すると次のようになる。磁場が作用しない場合は、粒子間の磁気的な相互作用が小さい場合、ほとんどの粒子が単独で存

在するが、粒子間の磁気的な相互作用が大きくなるに従って、より長いコラム状クラスターを形成するようになる。体積分率が大きい場合は、シミュレーション領域の両端に至るような長いクラスターを形成するようになる。コラム状クラスターは粒子軸方向を一致させ、隣同士の粒子の磁気モーメントの方向はお互いにほぼ正反対の方向を向けて凝集する。一方、磁場を印加した場合、粒子の磁気モーメントが磁場方向を向くようになるため、コラム状クラスターが徐々に短くなり、印加磁場と粒子間磁気力の影響が同程度になると、クラスターが形成されなくなる。しかしながら、印加磁場と粒子間磁気力の影響が非常に支配的になると、粒子は磁場方向に沿った、互い違いの構造を有した太い鎖状クラスターを形成するようになる。

文 献

- (1) Harrell, J.W., Kang, S., Jia, Z., Nikles, D.E., Chantrell, R.W. and Satoh, A., Model for the Easy-axis Alignment of Chemically Synthesized $L1_0$ FePt Nanoparticles, *Applied Physics Letters*, Vol.87, (2005), p.202508.
- (2) Verdes, C., Chantrell, R.W., Satoh, A., Harrell, J.W. and Nikles, D.E., Self-organisation, Orientation and Magnetic Properties of FePt Nanoparticle Arrays, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.304, (2006), pp.27-31.
- (3) Zu, R.D., Shouheng, S., Zhong, L.W., Shapes, multiple twins and surface structures of monodisperse FePt magnetic nanocrystals, *Surface Science*, Vol. 505 (2002), pp.325-335.
- (4) Iwayama, Y., Yamanaka, J., Takiguchi, Y., Takasaka, M., Ito, K., Shinohara, T., Sawada, T. and Yonese, M., Optically Tunable gelled Photonic Crystal covering almost the Entire Visible Light Wavelength Region, *Langmuir*, Vol.19, No.4 (2003), pp.977-980.
- (5) Reese, C.E., Guerrero, C.D., Weissman, J.M., Lee, K. and Asher, S.A., Synthesis of Highly Charged, Monodisperse Polystyrene Colloidal Particles for the Fabrication of Photonic Crystals, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.232, (2000), pp.76-80.
- (6) Mine, E., Hirose, M., Nagao, D., Kobayashi, Y. and Konno, M., Synthesis of submicrometer-sized titania spherical particles with a sol-gel method and their application to colloidal photonic crystals, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 291, No. 1 (2005), pp. 162-168.
- (7) Furumi, S., and Sakka, Y., Chiroptical properties induced in chiral photonic-bandgap liquid crystals leading to a highly efficient laser-feedback effect, *Advanced Materials*, Vol. 18 (2006), pp.775-780.
- (8) Furumi, S. and Sakka, Y., Circularly Polarized Laser Emission Induced by Supramolecular Chirality in Cholesteric Liquid Crystals, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 6 (2006), pp.1819-1822.
- (9) Rosensweig, R.E., *Ferrohydrodynamics*, (1985), Cambridge University Press, Cambridge.
- (10) Bullough, W.A. (Ed.), *Electro-Rheological Fluids, Magneto-Rheological Suspensions and Associated Technology*, (1996), World Scientific.
- (11) T. Ishikawa and M. Ozaki, *Proc. of 57th Meeting of Colloid and Interface Chemistry*, (2004), p.105, Japan. (in Japanese)

- (12) Ahniyaz, A., Sakamoto, Y. and Bergström, L., , *Proc. of the National Aca. of Sci. of the USA*, Vol. 104, no. 45, (2007), pp. 17570-17574.
- (13) Kamiyama, S. and Satoh, A., *Monte Carlo Simulations*, (1997), Asakura Shoten, Tokyo. (in Japanese)
- (14) Kamiyama, S. and Satoh, A., *Molecular Dynamics Simulations*, (1997), Asakura Shoten, Tokyo. (in Japanese)
- (15) Kamiyama, S. and Satoh, A., *Microsimulation of Colloidal Dispersions*, (1997), Asakura Shoten, Tokyo. (in Japanese)
- (16) Satoh, A., *Introduction to Molecular Simulation with Sample Simulation Programs*, (2004) Kyoritsu Syuppan, Tokyo. (in Japanese)
- (17) Satoh, A., *Introduction to Molecular-Microsimulation of Colloidal Dispersions*, (2003), Elsevier Science.
- (18) Satoh, A., Rheological Properties and Particle Behaviors of a Non-dilute Colloidal Distribution composed of Ferromagnetic Spherocylinder Particles subjected to a Simple Shear Flow (Analysis by Means of Mean Field Approximation), *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 262, (2003), pp. 263-273.
- (19) Watanabe, T., Aoshima, M., and Satoh, A., Rheological Properties and Particle Behaviors of a Nondilute Colloidal Dispersion composed of Ferromagnetic Spherocylinder Particles subjected to a Simple Shear Flow (Analysis by Means of Mean-field Approximation for the Two Typical External Magnetic Field Directions), *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 302, (2006), pp. 347-355.
- (20) Satoh, A., Chantrell, R.W., Kamiyama, S., and Coverdale, G.N., Three Dimensional Monte Carlo Simulations of Thick Chainlike Clusters Composed of Ferromagnetic Particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 181, (1996), pp. 422-428.
- (21) Satoh, A., 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, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 318, (2008), pp. 68-81.
- (22) Sakuda, Y., and Satoh, A., Quasi-2D Monte Carlo Simulations of a Colloidal Dispersion composed of Magnetic Plate-like Particles with Magnetic Moment normal to the Particle Axis, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.75, No.754, (2009), pp.1247-1252.
- (23) Ozaki, M., Ookoshi, N., and Matijevic, E., Preparation and Magnetic Properties of Uniform Hematite Platelets, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 137, (1989), pp. 546-549.
- (24) Li, J., Qin, Y., Kou, X., and Huang, J., The microstructure and magnetic properties of Ni nanoplatelets, *Nanotechnology*, Vol. 15, (2004), pp. 982-986.