

正八面体磁性粒子分散系を対象とした 擬2次元モンテカルロ・シミュレーション法の構築

岡田 和也

埼玉工業大学工学部機械工学科

kokada@sit.ac.jp

Development of a Quasi-Two-Dimensional Monte Carlo Simulation Method for a Magnetic Octahedral Particle Suspension

Kazuya OKADA

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology

Abstract

A magnetic particle suspension has a significant potential for application in a variety of engineering fields, and therefore many researchers have addressed a suspension composed of magnetic spherical particles. Nowadays, material scientists are able to synthesize magnetic particles with a variety of geometric shapes such as rod-like, disk-like, cube-like and octahedral particles, and therefore, it may be desirable to develop simulation methods to accommodate a suspension composed of non-spherical particles. From this background, we have developed a quasi-two-dimensional Monte Carlo simulation technique for a suspension composed of magnetic octahedral particles.

Key Words: Octahedral magnetic particle, Monte Carlo simulation, Aggregation phenomena, Internal structure, Cluster formation

1. 緒言

磁性を有する微粒子を母液に懸濁した分散系は、様々な工学分野への応用が期待されており現在までに数多くの研究が遂行されている。流体工学的な応用としては、強磁性微粒子を母液に懸濁し、外部磁場を用いて分散系のレオロジー特性を制御する磁気制御型流体デバイスが挙げられる^{1,2)}。環境工学分野では、河川・湖沼の透視度改善技術への応用観点から、磁性粒子が沈降している間に水中または廃水中に存在する金属イオンや汚濁物質を吸着する吸着粒子と

しての注目が集まっている³⁻⁵⁾。また、沈降後の磁性粒子を磁場勾配による磁気力を用いることにより回収する研究⁶⁻⁸⁾ についても遂行されている。医用工学分野への応用としては、高機能化した薬剤入りの磁性粒子を磁場を用いてがん細胞部に誘導し集中的に投薬する drug delivery system への応用⁹⁾ や、振動・回転磁場の作用下において磁気モーメントの緩和現象により発生する発熱効果を用いてがん細胞を死滅させる磁気温熱療法¹⁰⁾ が挙げられる。

従来から行われている研究では、球状磁性粒

子からなる分散系を対象とするものが主であった。しかしながら、微粒子調製技術の進展に伴い、現在では様々な幾何学的形状や磁気特性を有する磁性粒子が創製されるようになり、棒状粒子、扁平粒子、キューブ状粒子、正八面体粒子などの分散系の調製が可能となっている¹¹⁻¹³⁾。

非球状粒子分散系を対象とした実験的研究は幅広く行われている一方で、シミュレーション的研究は遅れを取っているのが現状である。非球状粒子を対象とした分子シミュレーションを行う際に問題となるのが粒子同士の重なり判定である。球状粒子の場合、並進運動による粒子同士の重なりのみに着目するため比較的簡単であるが、非球状粒子の場合、回転運動による粒子同士の重なりにも着目する必要があるため、あらゆる重なるの可能性を考慮する必要がある。

以上の研究背景により、本研究では、正八面体形状の磁性粒子分散系を対象としたモンテカルロ・シミュレーション法を開発し、凝集形態の内部構造を簡潔に調査する。

2. 正八面体磁性粒子モデル

正八面体磁性粒子分散系を対象としたモンテカルロ・シミュレーション法を構築するにあたり、図 1(a) に示すような粒子中心に対角線を向く磁気モーメント $\mathbf{m} (=mn)$ を有する一辺の長さが d の正八面体を採用する。正八面体磁性粒子の磁化容易軸は面方向にあると考えられているが¹⁴⁾、本研究の目的は正八面体磁性粒子分散系を対象としたモンテカルロ・シミュレーション法の構築であるため、エネルギー解析が比較的容易である対角線方向に磁化された粒子モデルを採用している。本研究では、図 1(b) に示すような正八面体粒子の中心が xy 平面に固定され 2 次元平面内でのみ並進運動を行い、さらには 3 次元的な回転が可能な擬 2 次元系を対象としている。なお、一様な印加磁場 $\mathbf{H} (=Hh)$ は、 y 軸方向に作用させる。

3. 相互作用エネルギー

母液に懸濁された粒子は、通常、電気 2 重層や界面活性剤層などによる斥力層で被覆され、安定な分散系が得られるように調製されている。しかしながら、正八面体粒子間に作用する斥力の理論式は現段階では得られていない。そのため、本研究で取り扱う粒子は斥力層で被覆されていないと仮定する。このような近似は動力学的な問題を考慮しないモンテカルロ法を適用する際には非常に有効である。

本シミュレーションを実行するために、粒子 i と j との磁気的な相互作用エネルギー $u_{ij}^{(m)}$ および粒子 i と一様な印加磁場 H との相互作用エネルギー $u_i^{(H)}$ を取り扱う。

$$u_{ij}^{(m)} = kT\lambda/(r_{ij}/d)^3 \{ \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j - 3(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{t}_{ij})(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{t}_{ij}) \} \quad (1)$$

$$u_i^{(H)} = -kT\zeta \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{H}/H \quad (2)$$

ここに、 \mathbf{r}_{ij} は粒子 i と j の中心点を結ぶ相対位置ベクトル、 \mathbf{m}_i は粒子 i の磁気モーメント、 \mathbf{n}_i および \mathbf{t}_{ij} は単位ベクトルであり、 $\mathbf{n}_i = \mathbf{m}_i/m$ 、 $\mathbf{t}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ 、 $m = |\mathbf{m}_i|$ 、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ である。 λ は粒子間の磁気的な相互作用の大きさ、 ζ 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、 $\lambda = \mu_0 m^2 / (4\pi d^3 kT)$ 、 $\zeta = \mu_0 m H / (kT)$ である。ここに、 k はボルツマン定数、 T は液温であり、 μ_0 は真空の透磁率である。

なお、無次元化を行う際の距離およびエネルギーの代表値として、正八面体の一辺の長さ d および熱エネルギー kT を採用している。

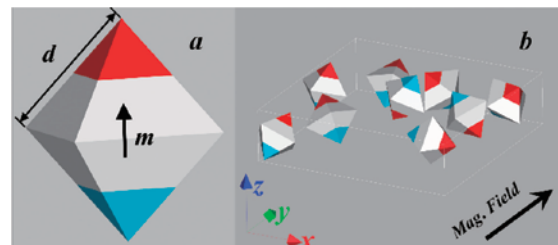


Fig. 1 Octahedral particle model and the coordinate system. Octahedral particles have a full three-dimensional rotational ability in a xy -plane.

4. モンテカルロ・シミュレーション

本研究では、斥力層の重畳により生じる相互作用エネルギーを考慮することなく物理的に妥当な結果を得ることが可能なモンテカルロ法を採用する。動力的なシミュレーション法を開発するような研究展開を計る上で、本研究は貴重な第1段階の基礎研究となる。

本モンテカルロ・シミュレーションでは、粒子数 N 、系の体積 V 、系の温度 T が一定である正準集団を取り扱い、粒子の並進および回転運動は通常のメトロポリス法に従う。メトロポリス法では、以下に示す系内のポテンシャル・エネルギー U を取り扱う。

$$U = \sum_{i=1}^N u_i^{(H)} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1(j>i)}^N u_{ij}^{(m)} \quad (3)$$

なお、正八面体粒子間の磁気的な相互作用エネルギー $u_{ij}^{(m)}$ が有利になる代表的な粒子配置を図2に示す。図2は、4個の粒子を対象とした場合にエネルギー的に有利になる粒子配置である。強磁場の状況下では、粒子の磁気モーメントが磁場方向に強く拘束されるため、図2(b)に示す粒子配置がよく系内に形成されることが予想される。これは、強磁場の状況下において系内のポテンシャル・エネルギー U が有利になるためである。

5. 正八面体粒子同士の重なり判定

モンテカルロ法を正八面体磁性粒子分散系へ適用する場合、粒子同士の重なり判定法の構築が最も大きなハードルとなる。重なり判定法の構築は、球状、棒状、扁平状、キューブ状、正八面体形状のように幾何学形状が複雑になるほど難易度が増すようになる。ここでは、図3に示すような、近接する2つの正八面体粒子の1辺と1辺がねじれ状態にある一般的な位置関係の場合を取り上げ、重なり判定法を簡潔に記述する。粒子同士が重なっていない場合、図3(a)に示すように、2つの粒子を分離するような平面が必ず存在する。その平面に対して垂直な平面を投影平面とすることにより粒子同士の重なり

り判定法を構築している。すなわち、図3(b)に示すように投影平面に投影した各粒子の影の長さの半分の値 l_1 および l_2 の和が投影した粒子間距離の長さ l_3 より小さな値を示すとき、粒子同士は重なっていないと判定される。本重なり判定法によりシミュレーションは実行される。

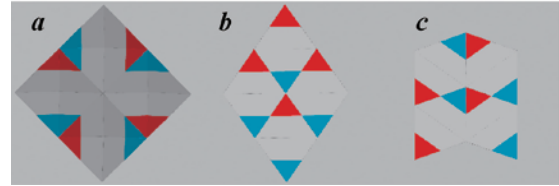


Fig. 2 Main configurations for a 4-particles system: (a) The cluster unit with an edge-to-edge configuration, (b) The cluster unit with a face-to-face configuration, (c) Another cluster unit with a face-to-face configuration.

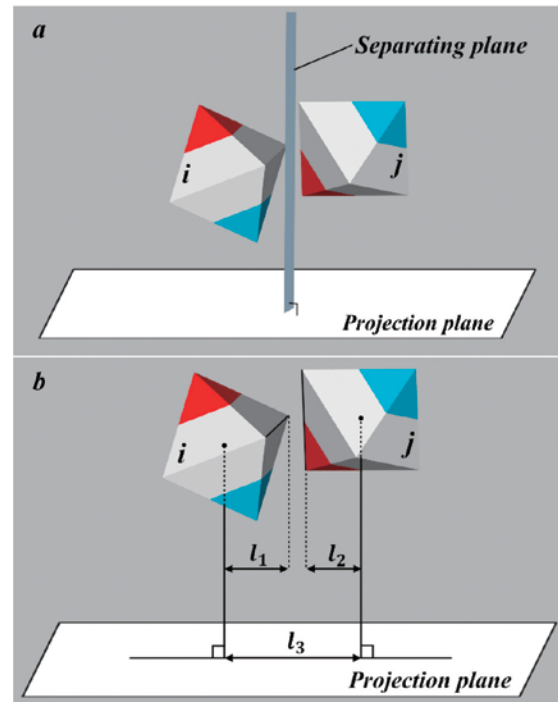


Fig. 3 Particle arrangement for the analysis of an overlap between two octahedral particles: (a) Separating and projection planes, (b) Typical regime for assessment for particle overlap between two octahedral particles.

6. モンテカルロ法の手順

非球状粒子系を対象としたモンテカルロ法実行手順の主たる項目を簡潔に示す。ただし、粒子の並進移動のみのプロセスであることに留意されたい。

- 1 全ての粒子の初期配置を与える。
- 2 式(3)から相互作用エネルギー U を計算する。
- 3 任意の粒子 a を選択する。
- 4 乱数を用いて粒子 a を並進移動させる。
- 5 重なり判定を行う。
 - 5.1 粒子が重なっていた場合は、2 から繰り返す。
 - 5.2 粒子が重なっていない場合は、次のステップへ進む。
- 6 式(3)から相互作用エネルギー U' を計算する。
- 7 $U' \leq U$ の場合、並進移動を採用する。
- 8 $U' > U$ の場合、0 から 1 の乱数 R を取得する。
 - 8.1 $R \leq \exp\{(U'-U)/kT\}$ である場合、並進移動を採用し、2 から繰り返す。
 - 8.2 $R > \exp\{(U'-U)/kT\}$ である場合、並進移動を採用せず、2 から繰り返す。

以上の手順を系内のエネルギーが収束するまで実行する。

7. シミュレーションのための諸量の設定

粒子の体積分率 ϕ_V を $\phi_V=0.1$ 、粒子数 N を $N=625$ 、無次元パラメータは、 $\lambda=0\sim 10$ 、 $\xi=0\sim 20$ の範囲に設定した。シミュレーション領域の z 軸方向の長さを正八面体の対角線の長さとし、 x 軸方向と y 軸方向の長さは比率が 1:1 となるように設定した。粒子の初期条件としては、乱数を用いて初期配置を決定した。境界条件としては、 x 軸および y 軸方向に周期境界条件を採用した。本シミュレーションでは、粒子の中心が xy 平面に固定され 2 次元平面内での並進運動を取り扱うため、 z 軸方向には特別な境界条件を適用する必要はない。モンテカル

ロ法における最大ランダム並進距離 Δr_{MC} および回転角 $\Delta\theta_{MC}$ は、それぞれ、 $\Delta r_{MC}=0.1d$ および $\Delta\theta_{MC}=(2^\circ/180^\circ)\pi$ で設定した。総モンテカルロ・ステップを $N_{smpmx}=1,000,000$ と設定し、最後の 50% のデータを用いて平均値を評価した。

8. 結果と考察

ここでは、粒子間の磁気的な相互作用が大きい $\lambda=10$ の場合のみ取り上げる。外部磁場が作用していない図 4(a) の $\xi=0$ 場合、図 2 に示すような主要なクラスタが互いに連結して系内に大きな凝集体として系内に広がっていることがわかる。図 4(b) に示される凝集体の内部構造を注意深く観察すると、図 2(a) の辺接触により形成されるクラスタよりも、図 2(b) および図 2(c) に示した面接触を有する粒子配置により凝集体が大きく成長していることがわかる。強磁場の状況下である図 4(b) の $\xi=10$ の場合、構成粒子の磁気モーメントが磁場方向に強く拘束されるため、磁場方向に伸びた凝集体を形成していることがわかる。強磁場の状況下では、図 2(c) の粒子配置によりクラスタ同士が結合することなく、図 2(b) に示したクラスタが磁場方向に成長していることを確認することができる。これらの凝集体の内部構造は、図 5 に示す動径分布関数により定量的に評価される。

図 5 に示す動径分布関数の結果について論じる。図 5 の曲線はどちらも複数のピーク値を有していることがわかる。これは、粒子が凝集し特定の動径距離付近に粒子が存在していることを定量的に示唆している。ピークが生じる動径距離は、粒子形状が正八面体形状であることから容易に計算することが可能である。ここでは、動径分布関数の第 1 および第 2 ピークのみに着目して議論を行う。図 2(b) に示すような粒子配置を起点とし系内に大きく広がる場合、隣接する粒子は正八面体の面、辺、対角線方向に存在する。すなわち、ある 1 つの粒子を起点とすると $r^* \approx 0.866, 1, 1.41$ の動径距離に隣接する粒子が存在することになる。一方、図 2(c) に示すような粒子配置により凝集体が大きく成長

する場合には, $r^* \approx 0.816, 0.866, 1.19$ の動径距離に隣接する粒子が存在するようになる. $\xi=0$ の曲線の第2ピークは $r^* \approx 1.19$ で鋭いピーク値を示しているのに対して, $\xi=10$ の第2ピークは $r^* \approx 1.41$ では鋭いピーク値を生み出していることがわかる. この第2ピークの特徴から, 図2(b)および図2(c)のどちらの粒子配置により凝集形態の内部構造が形成されているのかについて定量的に判断することができる.

以上のように, $\xi=0$ と $\xi=10$ の曲線が異なる動径距離でピーク値を示していることから, 外部磁場の影響により凝集形態の内部構造が変化していることを示した.

9. 結 言

本研究では, 正八面体形状の磁性粒子分散系を対象とした擬2次元モンテカルロ・シミュレーション法を開発した. 開発したモンテカルロ・シミュレーション法を用いて得られた結果は, 粒子同士が接触することなく, 数個からなるクラスターを対象としたエネルギー解析により予測された粒子配置と非常によく一致しており, 物理的に妥当なシミュレーションが行えていると考えられる. なお, 本研究では, 擬2次元系という制限された系を対象としたシミュレーションを実行した. このような系でのシミュレーション結果は, 3次元系を対象とした場合に形成される非常に複雑な凝集形態の内部構造を解明する際に有用となる. また, 正八面体磁性粒子分散系を対象とした動力的なシミュレーション法は, 現在に至るまで構築されるに至っていない. そのため, 新たに動力的なシミュレーション法を構築し, そのシミュレーション結果の妥当性を検討する際には, 本モンテカルロ・シミュレーション結果を理論解として適用することが可能となる.

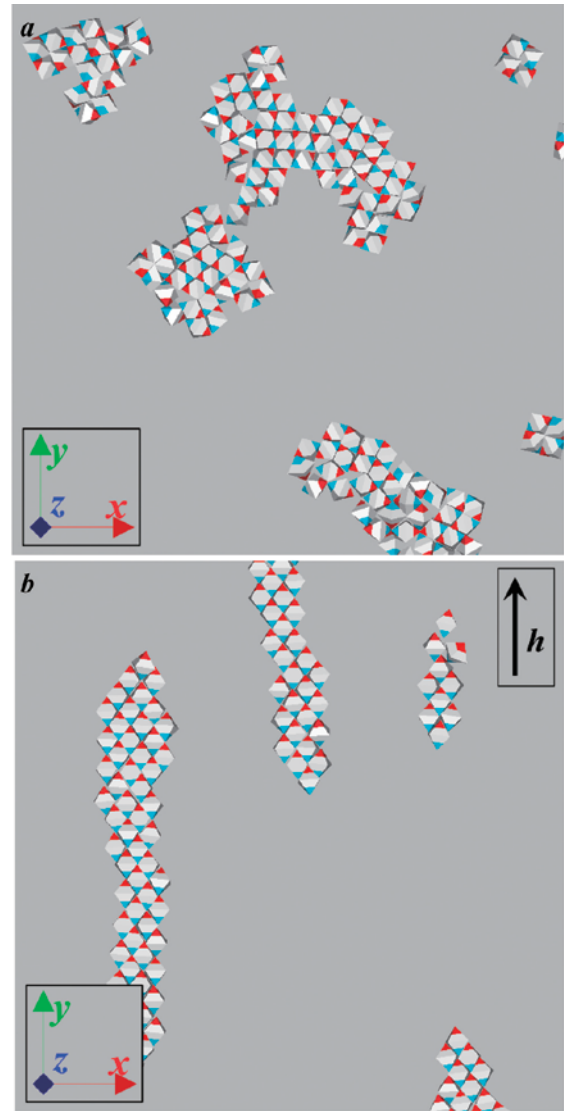


Fig. 4 Aggregate structures for a strong magnetic particle-particle interaction strength $\lambda=10$: (a) $\xi=0$ and (b) $\xi=10$.

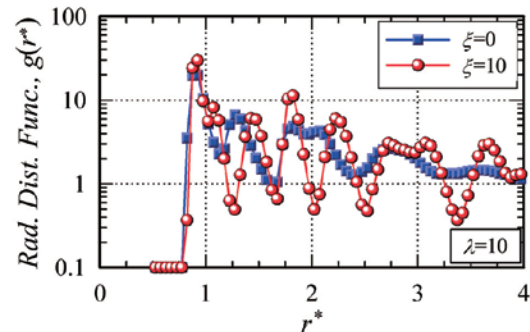


Fig. 5 Radial distribution function for a strong magnetic particle-particle interaction strength $\lambda=10$.

参考文献

- 1) W.A. Bullough, (ed.), *Electro-Rheological Fluids, Magneto-Rheological Suspensions and Associated Technology* (World Scientific, Singapore, 1996).
- 2) N.M. Wereley, (ed.), *Magnetorheology: Advances and Applications* (Royal Society of Chemistry, London, 2013).
- 3) M.A. Ahmed, S.M. Ali, S.I. El-Dek and A. Galal, Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water, *Mater. Sci. Eng. B*, Vol.178 (2013) pp.744–751.
- 4) P.I. Girginova, A.L. Daniel-da-Silva, C.B. Lopes, P. Figueira, M. Otero, V.S. Amaral, E. Pereira and T. Trindade, Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg^{2+} from water, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 345 (2010) pp.234–240.
- 5) K. Lia, Z. Zenga, J. Xionga, L. Yana, H. Guoa, S. Liua, Y. Daia and T. Chen, Fabrication of mesoporous $Fe_3O_4 @ SiO_2 @ CTAB - SiO_2$ magnetic microspheres with a core/shell structure and their efficient adsorption performance for the removal of trace PFOS from water, *Colloids Surf. A*, Vol.465 (2015) pp.113–123.
- 6) S. Kalia, S. Kango, A. Kumar, Y. Haldorai, B. Kumari and R. Kumar, Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications, *Colloid Polym. Sci.*, Vol.292 (2014) pp.2025–2052.
- 7) H. Yang, H. Zhang, J. Peng, Y. Zhang, G. Du and Y. Fang, Smart magnetic ionic liquid-based Pickering emulsions stabilized by amphiphilic Fe_3O_4 nanoparticles: Highly efficient extraction systems for water purification, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.485 (2017) pp.213–222.
- 8) K. Dashtian and R. Zare-Dorabei, Synthesis and characterization of functionalized mesoporous SBA-15 decorated with Fe_3O_4 nanoparticles for removal of Ce(III) ions from aqueous solution: ICP–OES detection and central composite design optimization, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.494 (2015) pp.114–123.
- 9) S. Patra, E. Roy, P. Karfa, S. Kumar, R. Madhuri and P. K. Sharma, Dual-responsive polymer coated superparamagnetic nanoparticle for targeted drug delivery and hyperthermia treatment, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol.7 (2015) pp.9235–9246.
- 10) Y.L. Golovin, S.L. Gribanovsky, D.Y. Golovin, N.L. Klyachko, A.G. Majouga, A.M. Master, S. Marina and A.V. Kabanov, Towards nanomedicines of the future: Remote magneto-mechanical actuation of nanomedicines by alternating magnetic fields, *J. Controlled Release*, Vol.219 (2015) pp.43–60.
- 11) D. Lisjak and S. Ovtar, The alignment of barium ferrite nanoparticles from their suspensions in electric and magnetic fields, *J. Phys. Chem. B*, Vol.177 (2013) pp.1644–1650.
- 12) J.W.J. de Folter, E.M. Hutter, S.I.R. Castillo, K.E. Klop, A.P. Philipse and W.K. Kegel, Particle shape anisotropy in Pickering emulsions: cubes and peanuts, *Langmuir*, Vol.30 (2014) pp.955–964.
- 13) A.V. Anupama, V.B. Khopkar, V. Kumaran and B. Sahoo, Magnetic field dependent steady-state shear response of Fe_3O_4 microoctahedron based magnetorheological fluids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.20 (2018) pp.20247–20256.
- 14) A. Demortiere, C. Phatak, A. Kovacs, J. Caron, N. Repnin, M. Duchamp, J.N. Zaluzec, P. Kral, S.I. Aranson, R. Dunin-Borkowski, A. Snezhko and D. Miller, Zig-zag Self-assembly of Magnetic Octahedral Fe_3O_4 Nanocrystals using in situ Liquid Transmission Electron Microscopy, *Microsc. Microanal.*, Vol.22 (2016) pp.36–37.