

平成21年 6月 1日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760054  
 研究課題名(和文) 圧力・磁場制御型自己集合を用いた磁性ナノ粒子2次元配列膜の構造解析計算  
 研究課題名(英文) Structural Analysis Calculations of Two-Dimensional Monolayer composed of Magnetic Nanoparticles prepared by Surface Pressure and External Magnetic Field Assisted Self-Assembly Processes  
 研究代表者  
 青島 政之 (AOSHIMA MASAYUKI)  
 秋田県立大学・システム科学技術学部・助教  
 研究者番号：20315625

## 研究成果の概要：

垂直外部磁場および表面圧が単分散磁性粒子からなる単層膜の内部自己集合構造と磁化率・表面圧-面積等温線に及ぼす影響を、モンテカルロ・シミュレーションにより明らかにした。外部磁場が存在しない場合、比較的高密度では磁性粒子からなる鎖状クラスターが渦巻状の構造を形成する。ところが大きな垂直外部磁場を印加すると、六方格子構造が出現する。ここで界面活性剤層の厚さを増し、さらに大きな表面圧を加えると、系は正方格子構造へと相転移することが明らかになった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	0	1,600,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	150,000	2,250,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理・工学基礎

キーワード：シミュレーション工学・磁性ナノグラニューラー材料

## 1. 研究開始当初の背景

配列・配向がよく制御された磁性ナノ粒子単層膜の2次元格子構造を有する磁性ナノグラニューラー材料は、高密度磁気記録材料やスピン・エレクトロニクス材料としての応用が期待できる。従来のナノグラニューラー材料は絶縁体マトリックス中に分散した磁性ナノ粒子の粒径・配向・構造がランダムであるため、磁気記録密度の飛躍的な向上や巨大磁気抵抗・トンネル磁気抵抗効果といったマイクロ構造に基づく新しい性能を十分に発揮しているとは言えない状況にある。

ナノグラニューラー材料の新規機能の発現を促すには、粒子の規則配置や配向制御を行

うことが必要不可欠となる。そのためには、単分散磁性ナノ粒子の自己集合現象を効果的に利用した、ナノ粒子2次元単層膜作成技術の開発が有望視されている。

そこで本研究では、Langmuir-Brodgett (LB)法を用いたナノ粒子薄膜形成技術に注目した。この装置は水面に界面活性剤で疎水性保護したナノ粒子膜を展開し、膜を自在に圧縮することを可能にする。磁性を有さない金や銀ナノ粒子については、既にこの方法を用いた粒子膜の2次元格子の作製が成功しており、その膜圧力-面積等温線が測定されている。マグネタイトやコバルトなどの強磁性ナノ粒子に対しても、現在、実験的な研究が

なされようとしている。これらの磁性粒子に対してLB法を適用すれば、圧力に加えて外部磁場による構造の制御が可能となる。磁性ナノ粒子は双極子間引力相互作用のためネックレス状構造の出現が予想されるが、もし膜面内に対して垂直な磁場を作用すれば、粒子間には磁気的な斥力相互作用が働いて、ネックレス構造の崩壊をもたらすだろう。このような構造変化は膜圧力・面積等温線に反映されるので、実験的に測定可能である。モンテカルロ・シミュレーションを用いれば、その内部構造と膜圧力・磁場との関係についての定量的な理論予測が可能であり、その成果は2次元ナノグラニューラ薄膜作製技術に関する実験的な研究に対しても大きな意義がある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、外部磁場と膜の表面圧を制御することにより出現する2次元単層膜の内部構造を、モンテカルロ・シミュレーションによって予測し、磁化率や表面圧・面積等温線といった実験的に測定可能なマクロな物理量と関連付けることである。

特に、外部磁場を単層膜面に対して垂直方向とし、密度と外部磁場の作用により生じる構造相転移について詳細に調べる。さらに、垂直外部磁場が作用し、かつ高密度の領域では界面活性剤層の影響が無視できないため、粒子半径と界面活性剤層の厚さの比が内部構造と表面圧・面積等温線に与える影響を調べ、新しい構造相転移が生じるかどうかを確認する。

## 3. 研究の方法

(1) 初年度は擬2次元系を対象とした磁性ナノ粒子単層膜のモンテカルロ・シミュレーションプログラムの開発を行い、主に垂直外部磁場の大きさと密度が内部構造と磁化曲線に与える影響について動径分布関数による定量的な解析を行った。粒子モデルは界面活性剤層で被覆された単分散の球状粒子とし、粒子の中心には磁気モーメントを有すると仮定した。外部磁場は単層膜面に対して垂直方向とした。粒子の配向と内部構造を定量的に調べるため、粒子の配向分布関数および動径分布関数の解析を行った。さらに、ポテンシャルエネルギーの観点から、外部磁場に依存した鎖状クラスターの安定性を議論し、内部構造変化に関する詳細な議論を行った。

(2) 次年度は前年度のプログラムに対して大幅な改造を施し、界面活性剤層に起因する粒子間のポテンシャルが内部構造と表面圧・面積等温線に与える影響を詳細に解析した。系は高密度領域において、外部磁場や磁気的相互作用よりも界面活性剤層の影響が支配的となる。そこで、斥力のみを考慮した

解析的ポテンシャルと斥力に引力項を付与した現象論的ポテンシャルの2種類の界面活性剤層ポテンシャルが内部構造、特に表面圧変化にともなう構造相転移現象に及ぼす影響に焦点を絞った解析を行った。

## 4. 研究成果

(1) 初年度は、初年度は垂直磁場と密度をパラメータとした磁性ナノ粒子からなる単層膜の内部構造を詳細に解析した。密度が比較的小さい場合、単層膜のマイクロ構造は垂直外部磁場の作用によりネットワーク構造から孤立粒子分散構造へと変化する。中間的な密度の場合、比較的強い磁場を印加した場合にネットワーク構造がアモルファス構造になる。ポテンシャルエネルギーの観点から鎖状構造の安定性を議論することにより、粒子間の磁気的相互作用がマイクロ構造の変化に対して支配的であることが示された。対照的に、高密度の場合は外部磁場の作用により渦巻構造が六方細密充填構造へと変化する(Fig. 1)。この変化は、異方的だった粒子間の磁気的引力相互作用が、非常に強い外部磁場の印加によって等方的な磁気的斥力相互作用に変化することにより、粒子表面を覆う界面活性剤層に起因する斥力相互作用の寄与が促進されることに起因する。これらのマイクロ構造は外部磁場と粒子間相互作用のバランスによって支配される粒子の配向に大きく依存している。

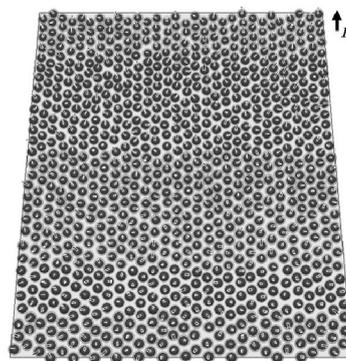


Fig. 1 垂直外部磁場の影響下における磁性ナノ粒子単層膜が示す六方格子構造のスナップショット

最後に、磁性ナノ粒子からなる単層膜の磁気的性質を調べるため、実験的に測定可能な磁化率を膜に対して垂直方向に対して計算し(Fig. 2)、上記のマイクロ構造解析結果と関連づけた。以上の結果を要約すると、以下のとおりである。

鎖状構造の形成によって磁場による磁気モーメントの配向が妨げられる。しかしながら、面積分率が小さい場合は、比較的小さな磁場の作用によって粒子間相互作用は斥力

が支配的となり、粒子は気体的な振る舞いを示す。それゆえ系の磁化は磁場の作用が大きい領域で Langevin 関数に従う。

面積分率が大きい場合、磁場の影響が比較的大きくても鎖状構造が保持される。その結果、系の磁化は Langevin 関数を大きく下まわる。非常に強い磁場を作用させると、鎖状構造は消滅して液体に類似したマイクロ構造を示す。

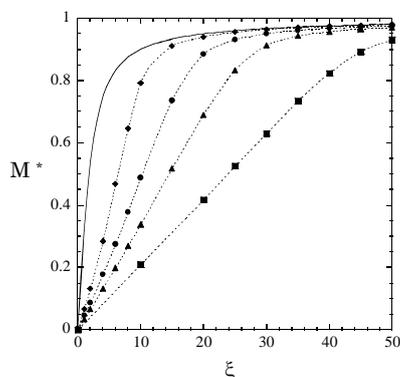


Fig. 2 単層膜に対して垂直方向の磁化率特性の計算結果。横軸は磁場の強さ $H$ 、縦軸は磁化 $M^*$ を表す無次元パラメータである。シンボルは単層膜の面積分率をそれぞれ 0.1, 0.2, 0.3, 0.48 とした場合の磁化率曲線を表す。比較のため、粒子間相互作用が無視できる場合の理論曲線(Langevin 関数)を実線で示した。

(2) 次年度は、高密度・垂直外部磁場の影響下において、磁氣的相互作用よりも支配的となる界面活性剤層のポテンシャルが単層膜の内部構造と表面圧 - 面積等温線に与える影響を調べた。従来の解析的ポテンシャルモデルを用いた計算では、界面活性剤層が厚くなると等温線に単層膜の構造相転移を示すショルダーが生じる。エネルギー解析の結果、ショルダーにおける面積の前後で六方格子構造と正方格子構造のエネルギーの逆転が起きることがわかった。

より現実的な現象論的ポテンシャルモデルを用いた計算では、表面圧( $\Pi^*$ )-面積( $a^*$ )等温線は徐々に増加した後、ある面積で急激な圧力増加を示す(Fig. 3)。次に、スナップショットと動径分布関数を用いた単層膜マイクロ構造の詳細な解析を行った。現象論的ポテンシャルの極小値の影響により、粒子間距離は一定に保たれる傾向にある。それゆえ、密度の減少とともに、系はまず六方格子構造を形成する。ただし、シミュレーション領域と六方単位格子形状の違いによるエネルギー増加は、格子欠陥の形成となって現れる(Fig. 4)。

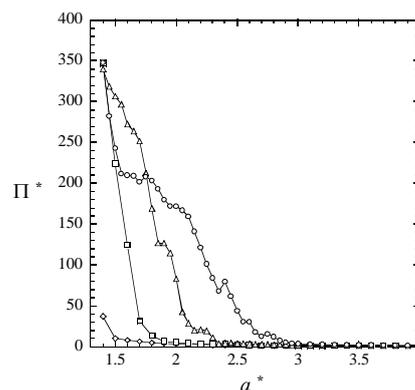


Fig. 3 現象論的ポテンシャルモデルから得られた表面圧( $\Pi^*$ )-面積( $a^*$ )等温線。シンボルは界面活性剤層の厚さと粒子径との比をそれぞれ 0.4, 0.67, 1.0, 1.33 にとった場合の等温線を示している。

さらに高密度の領域になると、第2隣接粒子間距離がポテンシャルの極小値に相当するように粒子の再配列が生じる結果、エネルギーの小さい正方格子構造が出現する(Fig. 5)。以上の結果は、高密度磁気記録材料の開発にとって重要な構造である正方格子構造の出現条件を、実験的に測定可能な表面圧-面積等温線と関連付けて明らかにした点に大きな意義がある。

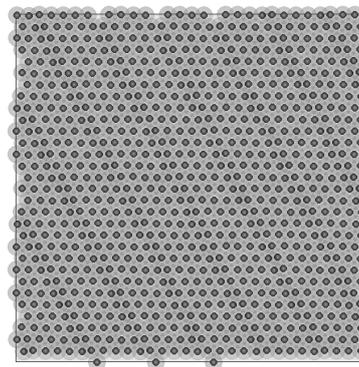


Fig. 4 界面活性剤層の厚さが比較的大きい場合の単層膜が示す、低密度領域における六方格子構造のスナップショット。

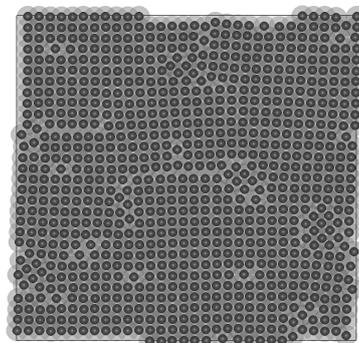


Fig. 5 界面活性剤層の厚さが比較的大きい場合の単層膜が示す、高密度領域における正方格子構造のスナップショット。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① M. Aoshima, A. Satoh, R.W. Chantrell, Journal of Colloid and Interface Science “Influence of Perpendicular External Magnetic Field on Microstructures of Monolayer Composed of Ferromagnetic Particles: Analysis by Means of Quasi-Two-Dimensional Monte Carlo Simulation,” Vol.323, p.p. 158-168, 2008. 査読有

② 青島政之, 佐藤明, Roy W. Chantrell, “強磁性ナノ粒子からなる単層膜のミクロ構造に対する垂直外部磁場の影響 —擬2次元モンテカルロ・シミュレーションを用いた解析—,” 化学工学論文集, 33巻, 5号, 383-390頁, 2007年. 査読有

[学会発表] (計4件)

① M. Aoshima, A. Satoh and Roy W. Chantrell, “Hexagonal-Square Lattice Phase Transition in 2D Colloidal Monolayer Induced by Steric Layer Potentials: Analysis by Means of Monte Carlo Simulations,” Australian Colloid and Interface Symposium, Aderade, Australia, 2009 2/1-2/5

② 青島政之, 佐藤明, Roy W. Chantrell, “界面活性剤層ポテンシャルに起因する2次元コロイド粒子単層膜の六方-正方格子構造相転移が圧力-面積等温線に与える影響: モンテカルロ・シミュレーションによる解析,” 第61回コロイドおよび界面化学討論会(福岡), 2008年9月

③ M. Aoshima, A. Satoh and Roy W. Chantrell, “Influence of a Longitudinal External Magnetic Field on Microstructures of a Monolayer composed of Ferromagnetic Nanoparticles: Analysis by Means of Monte Carlo Simulations,” 52nd Magnetism and Magnetic Materials Conference, Tampa, FL, USA, 2007 11/5-11/9

④ 青島政之, 佐藤明, Roy W. Chantrell, “強磁性ナノ粒子からなる単層膜のミクロ構造に対する垂直外部磁場の影響 —擬2次元モンテカルロ・シミュレーションを用いた解析—,” 第60回コロイドおよび界面化学討論会(松本), 2007年9月

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

青島政之 (AOSHIMA MASAYUKI)

秋田県立大学・システム科学技術学部 助教

研究者番号: 20315625