

分子動力学による荷電コロイド分散系の構造

Structure of

Charged Colloidal Dispersion by Molecular Dynamics

片岡 洋右

Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科

The ordered structure of charged colloidal dispersion is studied by molecular dynamics simulation. Sogami-Ise potential is assumed as the effective interaction between the colloidal particles. The volume fraction is fixed as 0.01. The initial configuration of the basic cell is face centered cubic (FCC). The final configurations are liquid, FCC or void structure according to the charge density on the surface of the colloidal particle.

Keywords : Charged Colloidal Dispersion, Molecular Dynamics, Sogami-Ise Potential, Ordered Structure, Charge Density

1. はじめに

荷電コロイド分散系はコロイド粒子表面の電荷とその周囲に配位するカウンターイオンにより、電気二重層を有するため、密度の高い系では秩序構造をとることが知られている^[1]。

この論文では体積分率 1% の低濃度におけるコロイド分散系の規則構造の現れ方を、表面電荷^[1]をパラメータとして調べる。方法は分子動力学シミュレーションである^[2]。分子動力学法で得られる量と構造の区別の仕方を中心に述べる。

2. モデル

荷電コロイド分散系はコロイド粒子、カウンターイオン、溶媒さらに塩が溶けている場合があるが、ここでは塩は除かれた系を扱う^[1]。これらの粒子を直接分子動力学シミュレーションで扱うには系が巨大すぎるのでコロイド粒子間の有効相互作用^[1]を用いてコロイド粒子だけを分子動力学法の対象とする。

有効相互作用としては次の Sogami-Ise Potential $U^G(R)$ を仮定した^[3,4]。

$$U^G(R) = \frac{Z^{*2}e^2}{\epsilon} \left[\frac{1 + \kappa a \coth(\kappa a)}{R} - \frac{1}{2} \kappa \right] e^{-\kappa R} \quad (1)$$

$$Z^* = Z \frac{\sinh(\kappa a)}{\kappa a} \quad (2)$$

$$\kappa^2 \equiv \frac{e^2}{\epsilon k_B T V} \sum_j z_j^2 N_j \quad (3)$$

ここで $U^G(R)$ が粒子間距離 R のときの相互作用エネルギーである。式で使われている記号は以下のとおりである。デバイの遮蔽因子は κ 、粒子の半径は a 、温度は T 体積は V である。コロイド粒子の電荷数は Z 、溶媒の誘電率は ϵ 、素電荷は e とした。また種 j の小イオンの電荷数を z_j とした。

3. 分子動力学

分子動力学シミュレーションで使用したパラメータは以下のとおりである。

境界条件 周期境界条件
 粒子数 $N = 864$
 粒子半径 $a = 65 \text{ nm}$
 粒子の分子量 $M = 222 \text{ g/mol}$
 積分法 Gear 法
 相互作用のカットオフ距離 セル長の半分
 運動を解く刻み幅 $dt = 25 \text{ fs}$
 総ステップ数 2×10^6
 アンサンブル NVT
 温度制御 速度スケージング法
 プログラム SCIGRESS ME^[5]
 溶媒の誘電率 水の誘電率
 初期分子配置 面心立方格子(FCC)
 表面電荷密度 $\sigma_n = 0 \sim 1 \mu\text{Ccm}^{-2}$
 体積分率 1%

4. 結果

分子動力学シミュレーションで得られた構造は次の3種類に分類できた。電荷密度 (σ_n) が低い領域では液体構造 (Fig.1)、中間領域で FCC(Fig.2)、電荷密度が高い領域では分子の存在しない領域を持つ void 構造(Fig.3)の3種である。代表的な構造あるいは分子運動の軌跡を図で示した。

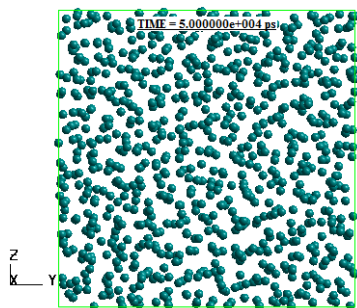


図.1 液体構造の例、 $\sigma_n = 0.06 \mu\text{Ccm}^{-2}$

Fig.1 Example of liquid structure, $\sigma_n = 0.06 \mu\text{Ccm}^{-2}$

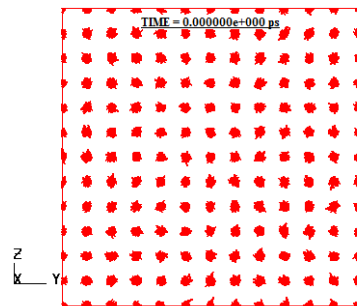


図.2 FCCにおける運動の軌跡、 $\sigma_n = 0.4 \mu\text{Ccm}^{-2}$

Fig.2 Trajectory in FCC, $\sigma_n = 0.4 \mu\text{Ccm}^{-2}$

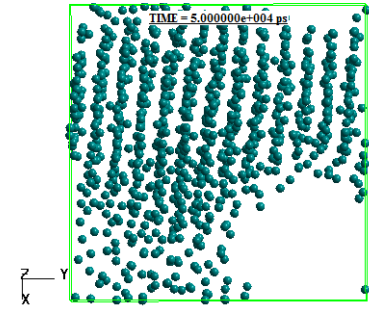


図.3 Void 構造の例、 $\sigma_n = 0.5 \mu\text{Ccm}^{-2}$

Fig.3 Void structure, $\sigma_n = 0.5 \mu\text{Ccm}^{-2}$

これらの3つの状態での系の圧力 p のモニター図を Fig.4 で比較した。

Fig.4 から液体と FCC 構造では緩和時間は極めて短い、void 構造では 10 ns に近い緩和時間が読み取れる。圧力は atm 単位で示されている。この時の圧力の数値の絶対値が 1×10^{-5} のオーダーで極めて小さいことは注目に値する。これは得られた圧力はコロイド粒子間の有効相互作用によるものであり、この時の圧力はコロイド粒子系に対する浸透圧の意味を持つためである^[6]。

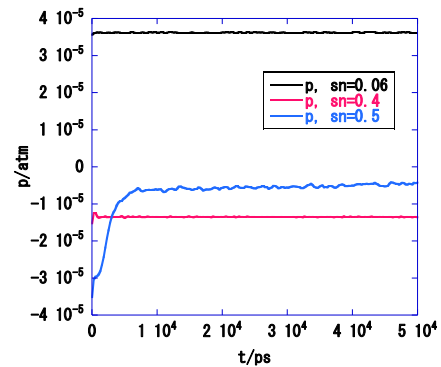


図.4 圧力の緩和

Fig.4 Relaxation of pressure

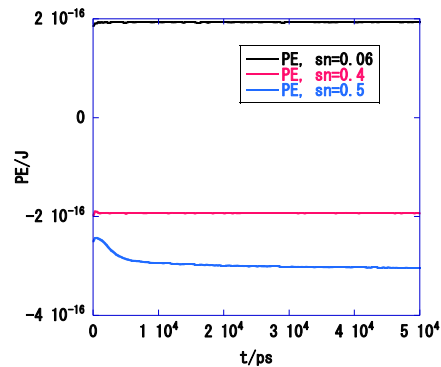


図.5 864 分子系のポテンシャルエネルギー(PE)の緩和

Fig.5 Relaxation of potential energy PE of the 864-molecule system

液体、FCC、void 構造の順に安定になっているのは、電荷密度がこの順に大きくなっているためである。Fig.5 におけるポテンシャルエネルギーの大きさについての検討は後述する。

次に Fig.6 において 3 相における 2 体相関関数 $g(R)$ を比較する。

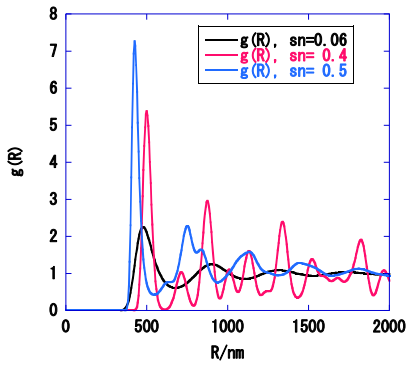


図.6 2 体相関関数 $g(R)$
Fig.6 Pair correlation function $g(R)$

Fig.6 の第一ピークは凡その平均分子間距離を示している。3 相で第一ピークの距離が違うのは電荷密度に応じて相互作用エネルギーの距離依存性が変わるためである。この点はのちほど再度議論する。

Fig.6 の電荷密度が $\sigma_n = 0.06 \mu\text{Ccm}^{-2}$ の曲線は典型的な液体構造と対応しており、 $\sigma_n = 0.4 \mu\text{Ccm}^{-2}$ の曲線は FCC 構造を示している。 $\sigma_n = 0.5 \mu\text{Ccm}^{-2}$ の曲線は複雑な構造を持つことが分かる。

次に運動を見るために Fig.7 に平均 2 乗変位 (MSD)を示す。

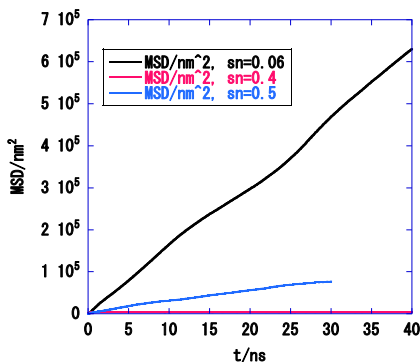


図.7 平均 2 乗変位
Fig.7 Mean square displacement (MSD)

Fig.7 から液体では粒子は大きく変位しており、FCC では殆ど変位していないことが分かる。void 構

造における変位は固体的な構造に液体的構造が混在していると考えると理解できる。Fig.3 の分子配置からも分かる。

Fig.8 に系の圧力 p の電荷密度依存性を示した。

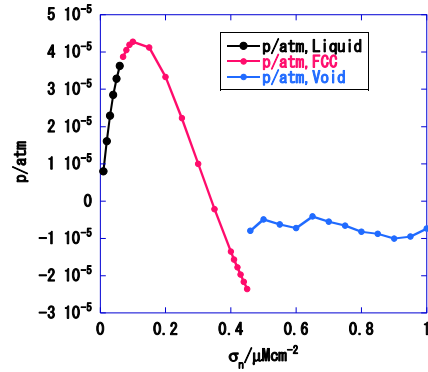


図.8 圧力の電荷密度依存性
Fig.8 Pressure vs. charge density

Fig.8 から、液相から FCC へ構造が変化した個所では圧力の大きな変化は無いが、FCC から void 構造へ変化した個所では圧力の値がジャンプしていることが分かる。また FCC 構造と void 構造では圧力が負の領域がある。これはこの領域では引力的相互作用が優勢なことを示している。

つぎにポテンシャルエネルギーの平均値 $\langle U^G \rangle$ を熱運動のエネルギー $Nk_B T$ で規格化して Fig.9 に示した。

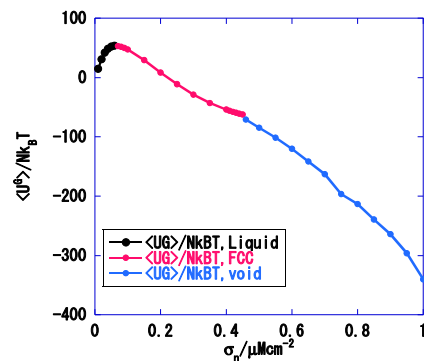


図.9 規格化されたポテンシャルエネルギーの平均値 $\langle U^G \rangle$
Fig.9 Normalized potential energy vs charge density

ポテンシャルエネルギーの平均値については液体から FCC への転移では大きな変化は無い。FCC から void 構造への転移ではポテンシャルエネルギーのジャンプがあるがその値は大きくないことが分かる。

5. 考察

仮定した Sogami-Ise ポテンシャル関数 $U^G(R)$ を粒子間距離 R に対して描いたのが Fig.10 である。

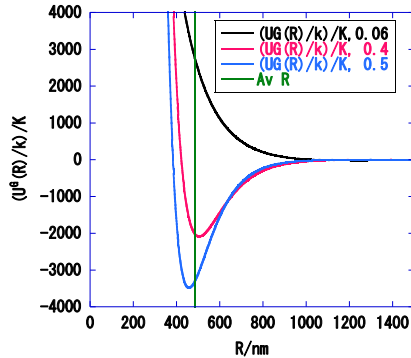


図.10 ポテンシャル関数 $U^G(R)$
Fig.10 Potential function $U^G(R)$

Fig.10 から、ポテンシャル関数の谷は表面電荷の増加に伴い深くなり、その距離は減少することが分かる。

レナードジョーンズ関数のような相互作用のもとでは、固体はポテンシャル関数の谷付近で構造を作るが、Sogami-Ise ポテンシャルでは谷の距離との一致度は低い。

電荷密度の値が変化した際のポテンシャルが最小となる距離 R_m と平均分子間距離を比較したのが Fig.11 である。

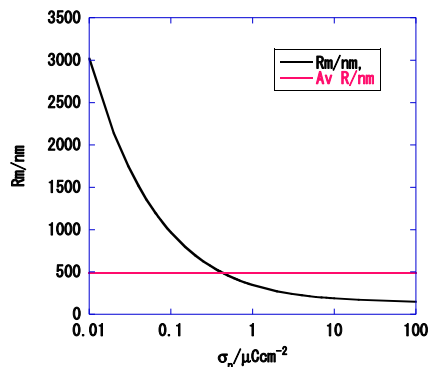


図 11 ポテンシャル最小となる距離 R_m
Fig.11 Distance of potential minimum R_m

Fig.11 で曲線が交差するときの電荷分布の大きさが FCC から void 構造へ転移する値である。

この値より電荷分布が大きくなると、2分子間の相互作用エネルギーが平均距離より小さな距離で最少となるため、こうした分子配置をとることとなり、

結果として void 構造となる。

ポテンシャル関数の最小値 U_m は電荷密度の単調な関数であるがその絶対値は激しく変化する。負の値をとるため、マイナス符号をつけて正の数とし、熱運動のエネルギーで規格化して Fig.12 に示した。

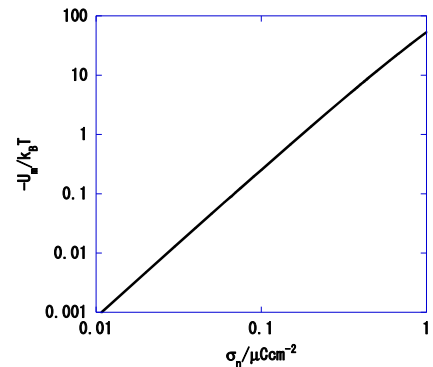


図.12 規格化されたポテンシャルエネルギーの最小値 $-U_m/k_B T$
Fig.12 Normalized minimum value of the potential energy $-U_m/k_B T$

Fig.12 から、液体から FCC へ転移する領域ではポテンシャルの深さは熱運動のエネルギーの 0.1 程度と非常に浅いことが分かる。

得られた相境界は実験結果と概ね一致する^[7]。

謝辞

本研究は本センターのプロジェクトの一環として行われた。

参考文献

- [1]伊勢典夫, 曾我見郁夫, "高分子物理学: 巨大イオン系の構造形成", 朝倉書店, 2004年12月.
- [2] 片岡洋右, "分子動力学法とモンテカルロ法", 講談社, 1994年5月
- [3] I. Sogami, Phys. Lett., **96A** (1983) 199
- [4] I. Sogami and N. Ise: J. Chem. Phys., **81**(1984) 6320
- [5] <http://www.scigress.com/> (accessed 2015)
- [6] I. S. Sogami, Martin V. Smalley and T. Shinohara, Prog. Theor Phys, **113** (2005) 235
- [7] J. Yamanaka, H. Yoshida, T. Koga, N. Ise, and T. Hashimoto: Phys. Rev. Lett., **80**, (1998) 5806