

分子動力学シミュレーションによる荷電コロイド分散系における秩序構造の安定性

Stability of FCC Structure in the Charged Colloidal Dispersion by Molecular Dynamics Simulations

片岡 洋右
Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科
Department of Chemical Science and Technology, Hosei University

The stability of the FCC structure was compared with that of the liquid structure in the charged colloidal dispersion by molecular dynamics simulations. The effective potential of Sogami-Ise theory was assumed. In the case of the low volume fraction (3%), the FCC structure was more stable than the liquid structure for a typical charge distribution at room temperature. The melting point was estimated as about 880K.

Keywords : Charged Colloidal Dispersion, Stability of FCC, Molecular Dynamics Simulations, Sogami-Ise theory

1. はじめに

荷電コロイド分散系は条件により秩序構造をとる[1-6]。この現象はしばしば DLVO 理論[7,8]や曾我見-伊勢理論[9-12]によって議論される。B.V.R. Tata とその共著者はモンテカルロシミュレーションにより組織的に研究している[13-17]。この系の分子動力学シミュレーションは著者[18]によってなされている。

本研究では曾我見-伊勢理論を仮定し、代表的な低密度の条件の下で FCC 構造とランダムと液体構造と安定性を比較する。

2. 相互作用関数

本論文では球形の粒子間に曾我見-伊勢理論を仮定する。この理論では粒子間の有効ポテンシャル関数 $U^G(R)$ は粒子間距離 R の関数として次の式のようになる。

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

(1)

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

(2)

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

(3)

ここでは以下の記号を使用している。Debye 遮蔽定数 κ , 温度 T , 体積 V , 単位電荷 e , 真空の誘電率 ϵ_0 , Boltzmann 定数 k_B , コロイド粒子の半径 a , コロイド粒子の電荷数 Z , j 番目の小粒子の電荷数 z_j , j 番目の小粒子の個数 n_j である。

曾我見-伊勢理論の有効ポテンシャルエネルギーは R の関数として最小値を持つ。これから粒子間距離が小さければ斥力、中間的な領域では引力的な相互作用を持つ。一例を図 1 に示した。ここで使用したパラメータの値を表 1 に示す。図 1 における温度

T は298Kである。本論文では相互作用関数は温度に依存しないと仮定する。仮定した相互作用の元での固体構造の融解温度を求めるためである。

これに対しDLVO理論の有効ポテンシャルエネルギー $U^F(R)$ は次に示すように R の単調減少関数であるため、力としては斥力となる。

$$U^F(R) = \frac{Z^*e^2}{\epsilon} \frac{1}{R} e^{-\kappa R} \quad (4)$$

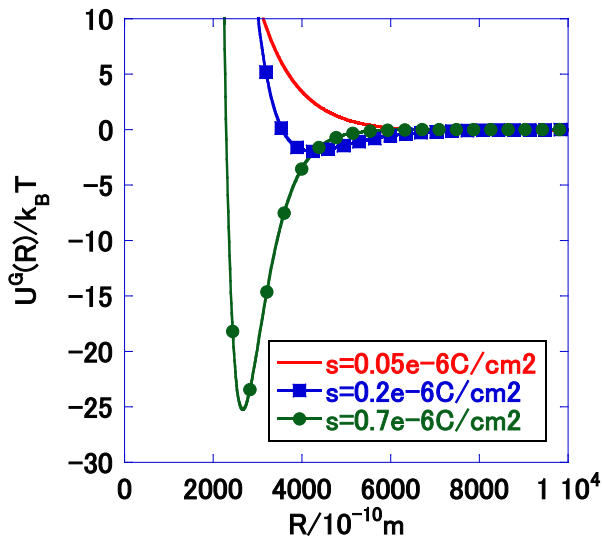


図.1 有効ポテンシャル関数 $U^G(R)$

Fig 1 Effective potential function $U^G(R)$.

表.1 パラメータの値
Table 1 Parameters values

quantity	symbol	numerical value	unit
charge number of colloidal particle	Z	662.76	
charge surface density	σ	0.2	$\mu\text{C}/\text{cm}^2$
radius of colloidal particle	a	6.50E-08	m
volume fraction of colloidal particle	ϕ	0.03	

図1から有効ポテンシャル関数の谷の深さは表面電荷密度に強く依存することが分る。以下の計算では表面電荷密度は表1に示したように $\sigma=0.2e-6$

C/cm^2 とした。

コロイド粒子の体積分率 ϕ は0.03と仮定した。そこで粒子1個あたりの立方体の辺の長さは $3372e-10$ mである。FCC格子を形成すると最近接粒子間距離は $3783e-10$ mとなる。これに対し、有効ポテンシャル $U^G(R)$ が最小となる距離 R は $3236e-10$ mである。またポテンシャルの谷の深さは室温の熱エネルギー $k_B T$ の1.9583倍の深さである。このように極めて浅いポテンシャルの谷でできるFCC構造は温度上昇とともに容易に融解する予測される。ポテンシャルが最小となる距離は基本セルのサイズに当てはまるFCC格子での最近接粒子間距離に近いがこれより少し短い距離である。またこの距離は粒子直径の3.258倍である。

3. 分子動力学シミュレーション

コロイド粒子の秩序構造としてFCC格子を仮定する。この構造とランダムな構造との熱力学的安定性の比較を行うために、図2と図3のような初期分子配置を使用し、温度を指定した分子動力学シミュレーションを行った。図2では液体構造(L)をFCC格子(S)で挟んだ構造になっている。アルゴンの場合は図2のようなSLS構造から出発して温度を指定した分子動力学シミュレーション行って、合理的な融解曲線を得ている[18]。荷電コロイド分散系の秩序構造は複雑な有効ポテンシャルで決まっているため初期構造依存性の有無を確認する必要があり、2種類の初期構造を用意した。

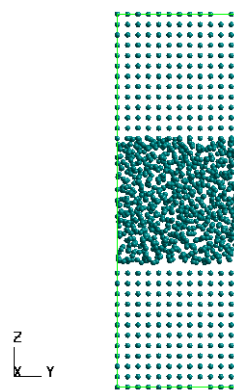


図.2 SLS 構造の初期配置

Fig 2 Initial configuration in SLS structure

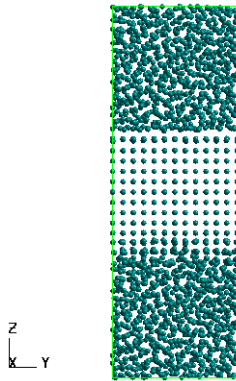


図.3 LSL 構造の初期配置

Fig 3 Initial configuration in LSL structure

分子動力学シミュレーションの条件は表 2 にまとめられた。

表 2 MD シミュレーションの条件

Table 2 MD conditions.

quantities	notation	value
number of molecules in basic cell	N	2592
total number of MD steps		10000000
time increment	dt/s	2.50E-14
molar mass	$M/(g/mol)$	2.22E+02
ensemble		NVT
initial configuration		Fig.2/Fig.3
boundary condition		periodic
cut off distance		half of short cell length
software		SCIGRESS-ME[21]

4. 結果

図 2 の LSL 初期構造から出発して、 $T = 880 \text{ K}$ で $1e7$ ステップの分子動力学シミュレーションによるポテンシャルエネルギー Ep の時間経過を図 4 に示す。2592 粒子系の相互作用エネルギーの値が示されている。図の途中から平衡状態にあると判断される。

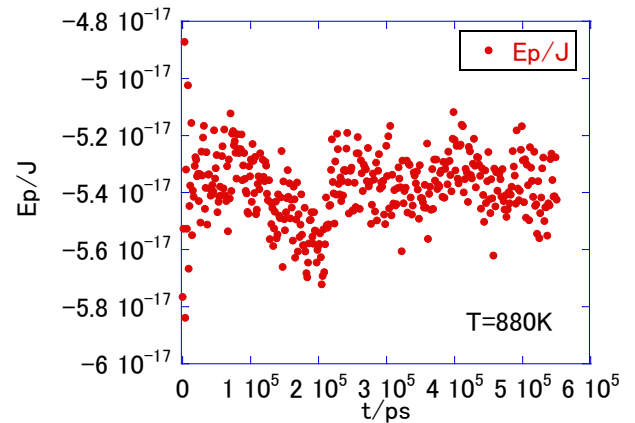


図.4 SLS 構造の初期配置から出発した場合のポテンシャルエネルギーの時間経過

Fig 4 Potential energy vs time plot started from the SLS structure

この判定は図 5 に示した同じ系の圧力 p の時間経過の様子からも支持される。

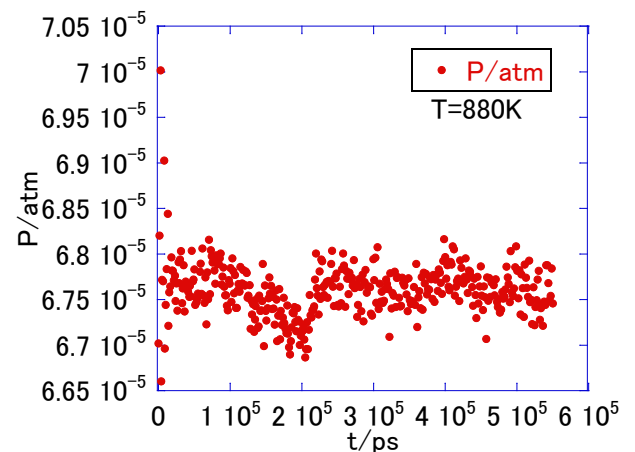


図.5 SLS 構造の初期配置から出発した場合の圧力の時間経過

Fig 5 Pressure vs time plot started from SLS structure

LSL 構造から出発して得られたポテンシャルエネルギーの平均値の温度依存性を図 6 に示す。

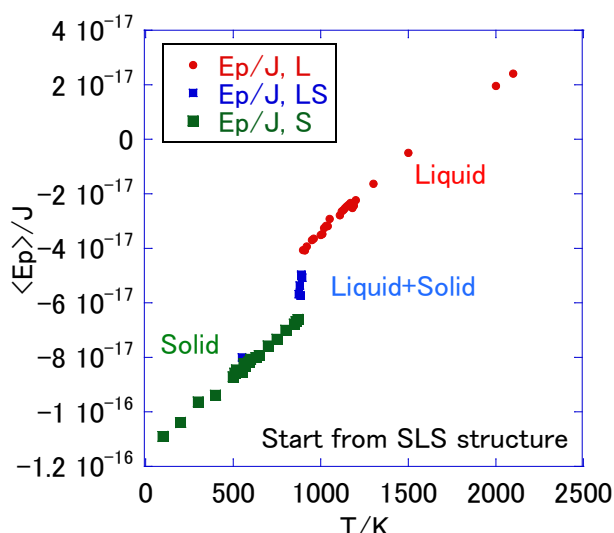


図.6 SLS 構造の初期配置から出発して得られたポテンシャルエネルギーの平均値の温度依存性

Fig 6 Average potential energy vs T started from SLS structure

図 6 から 870K 以下の温度では固体が安定であることが分る。875K から 895K までの温度では固体—液体が共存する。900K 以上では液体が安定である。

同じように LSL 構造から出発して得られたポテンシャルエネルギーの平均値を図 7 に示した。このときは 860K 以下の温度では固体が安定である。固体—液体の共存状態は 870K から 885K までにおいて得られた。890K 以上では液体が安定である。

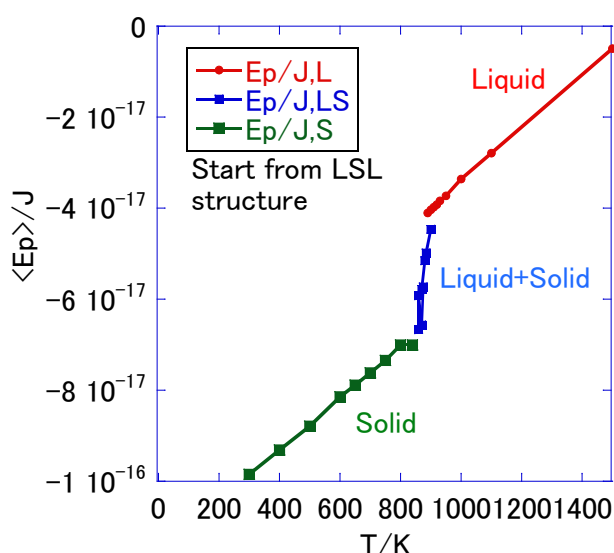
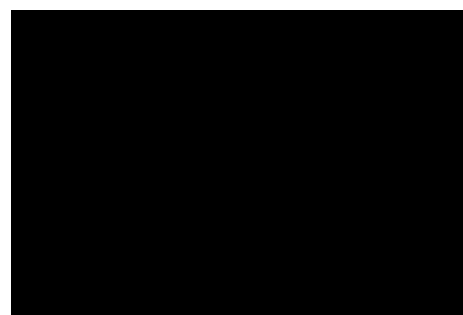


図.7 LSL 構造の初期配置から出発して得られたポテンシャルエネルギーの平均値の温度依存性

Fig 7 Average potential energy vs T started from LSL structure



動画 1 T880K[22]

Animation 1 T880K[22]

動画 1 から液体と固体が共存している様子が分る。

5. まとめ

曾我見-伊勢理論による体積分率 3% の荷電コロイド分散系の FCC 構造の安定性を液体と比較した。固体と液体を含む分子配置から出発した分子動力学シミュレーションから、 $T=860K$ 以下の温度においては固体が液体より安定であることが確認された。

計算の一部は法政大学情報メディア教育研究センターの資源を用いて行われた。

参考文献

- [1] S. Hachisu, Y. Kobayashi and A. Kose: *J. Colloid Interface Sci.*, **42** 342 (1973).
- [2] A. K. Arora and B. V. R. Tata: *Ordering and Phase Transitions in Charged Colloids*, (VCH, New York, 1996).
- [3] Y. Monovoukas and A. P. Gast: *J. Colloid Interface Sci.* **128**, 553 (1989).
- [4] T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, and T. Bellini: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4555 (1995).
- [5] J. Yamanaka, T. Koga, N. Ise, and T. Hashimoto: *Phys. Rev. E* **53**, R4317 (1996).
- [6] J. Yamanaka, H. Yoshida, T. Koga, N. Ise, and T. Hashimoto: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5806 (1998).
- [7] V. Derjaguin and L. Landau: *Acta Physicochim. USSR* **14**, 633 (1941).
- [8] E. J. W. Verwey and Th. G. Overbeek: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, 1948.
- [9] I. Sogami: *Phys. Lett.*, **96A** 199 (1983).

- [10] I. Sogami and N. Ise: J. Chem. Phys., **81** 6320 (1984).
- [11] N. Ise and I. S. Sogami: *Structure Formation in Solution*, Springer, 2005.
- [12] 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.
- [13] B. V. R. Tata and N. Ise, Phys. Rev. B, **54**, 6050 (1996).
- [14] B. V. R. Tata, E. Yamahara, P. V. Rajamani and N. Ise, Phys. Rev. Lett. , **78**, 2660 (1997).
- [15] B. V. R. Tata and N. Ise, Phys. Rev. E, **58**, 2237 (1998).
- [16] N. Ise, T. Konishi and B.V. R. Tata, Langmuir, **15**, 4176 (1999).
- [17] Y. Kataoka, Int. J. Microgravity Sci. Appl. **33**, 330308 (2016).
- [18] 片岡洋右, “分子動力学法によるアルゴンの融解と秩序変数”, 法政大学計算科学研究センター研究報告第32巻 (投稿中), 2018年.
- [19] 田中實, 山本良一, “計算物理学と計算化学”, 海文堂, 1988年.
- [20] 上田顕, “コンピュータシミュレーション”, 朝倉書店, 1990年.
- [21] <http://www.fujitsu.com/jp/solutions/business-technology/tc/sol/scigress/>
- [22] http://www.media.hosei.ac.jp/bulletin_archives/vol32_03/LSL880K-1.avi