

IIII Kikuchi-Kossel 実験—微小重力下でのコロイド結晶形成 IIIII
(原著論文)

荷電コロイド分散系の分子モデルによる分子動力学シミュレーション

片岡洋右

Molecular Dynamics Simulation on Molecular Model for the Charged Colloidal Dispersion

Yosuke KATAOKA

Abstract

A molecular model is proposed for the charged colloidal dispersion. This molecular system consists of 256 particles with the charge $25e$ and 6400 particles with charge $-e$, where e is the unit charge. Molecular dynamics simulations are performed by NVT ensemble on a wide area of (V, T) phase space, where T is the temperature and V is the volume of the system. The system has gas, liquid and solid phases and the charge $25e$ -particles have FCC structure in the liquid and solid phases.

Keyword(s): Molecular dynamics simulation, Molecular model, Charged colloidal dispersion, Critical point, FCC structure

Received 25 Dec. 2014, accepted 24 Mar. 2015, published 31 Apr. 2015

1. はじめに

荷電コロイド分散系では規則構造が見られる濃度領域が報告されている¹⁾。荷電コロイド粒子の周囲には小イオンが配位して遮蔽効果を示すが、荷電コロイド粒子間に共有される小イオン粒子も存在し、粒子間距離によっては引力的相互作用を示す¹⁾。この引力的相互作用は、斥力的相互作用となるコロイド粒子間距離が短い距離よりも長距離領域で有効となる¹⁾。この相互作用は中程度の密度領域に規則構造が現れることと、ボイド構造が観測されるから実験的に確かめられている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。モンテカルロシミュレーションによる研究でもこうした特徴が報告されている⁵⁾。同様に分子動力学シミュレーションでも確認された⁶⁾。

荷電コロイド分散系におけるコロイド粒子間の有効相互作用を得た理論的研究に、DLVO理論⁷⁾⁸⁾とSogami理論⁹⁾¹⁰⁾がある。これらの理論では小イオンの自由度について熱平均を行う際に低濃度の極限を仮定し、ボルツマン因子を濃度に関して線形化した。これ以上の項を考慮した理論は知られていない。そこで本研究は熱平均を古典的分子動力学シミュレーションで行う¹¹⁾¹²⁾。

2. 分子モデル

分子動力学シミュレーションを実行できるように、荷電コロイド分散系を分子モデルで表現する。荷電コロイド分散系を特徴づける最大のかつ最も本質的な系の特質は、非常に大きな電荷をもつ粒子と、小さなイオンの集合体であるという点である。コロイド粒子のサイズや質量は小イオンと比べともに大きい。これらの特徴は本質的ではないと考える。つまり、粒子のもつ電荷の非対称性が荷電コロイド分散系の本質であると考えられる。これは作業仮説であるので、本研究でその妥当性を調べる。

仮定する分子系は電気的中性条件を満たすものとする。ここでは“large particle”は電荷 $25e$ を、“small particle”は $-e$ を持つ。ここで e は素電荷である。溶媒分子は分子として顕わに扱わないで、単に誘電率 $\epsilon = 100\epsilon_0$ を与えるものとする。ここで ϵ_0 は真空の誘電率である。溶媒の誘電率は温度と密度に依存しないと仮定する。これらの仮定から実際の分子動力学計算においては、 $\sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$ で割った換算電荷 $2.5e$ と $-0.1e$ の電荷をもつ粒子の運動を解けばよいことになる。(Table 1)

法政大学生命科学部環境応用化学科 〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2
Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University, 3-7-2
Kajino-cho, Koganei, Tokyo 184-8584, Japan.
(E-mail: yosuke.kataoka.7t@stu.hosei.ac.jp)

粒子間に電荷に依存しない相互作用項としてレナード-ジョーンズ (LJ) 型の関数を仮定する¹³⁾. 粒子のサイズと質量については原子程度とする. 具体的には”large particle” はラドン原子と同じ質量とサイズを持つ粒子で表し, ”small particle” はクリプトン原子と同じ質量とサイズを持つ粒子で書く. これらの粒子間の相互作用エネルギーは UFF 関数¹⁴⁾で書けるとする. UFF 関数はレナード-ジョーンズ型の関数形を持っており, その相互作用パラメータは **Table 2** に示した.

粒子間距離が r である 2 粒子間の相互作用エネルギー $u(r)$ は次の式で書かれる. ここで q_1, q_2 は換算電荷である.

$$u(r) = D_0 \left[\left(\frac{R_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

3. 分子動力学法

分子動力学法では熱力学的アンサンブルに相当する条件のもとで分子系における分子運動を解くことにより熱力学量や分子レベルの分子系の構造さらには動的な性質を求めるものである¹¹⁾¹²⁾. 今回はアプリケーションソフトウェアとして Fujitsu の SCIGRESS-ME を使用した¹⁵⁾. 使用したアンサンブルは NTV で温度の制御は速度をスケールして行った. 基本セルの中には比較的少数個の分子を配置するが立方体的周期境界条件を課すので, 分子系の物性値は安定する. 時間刻みは 1fs とし, 200, 000 ステップ運動を解いて平均値を求めた.

Table 1 Reduced charges

“large particle”	“small particle”
2.5e	-0.1e

Table 2 LJ parameters

$$u(r) = D_0 * [(R_0/r)^{12} - 2 * (R_0/r)^6]$$

	D_0 /(kcal/mol)	$R_0/\text{\AA}$
Rn-Rn	0.248	4.765
Rn-Kr	0.234	4.453
Kr-Kr	0.220	4.141

Table 3 Simulation Cells

name of cell	number of “large particle”	number of “small particle”
“2-molecule”	2	50
“256-molecule”	256	6400

分子動力学シミュレーションは **Table 3** に示した 2 種類のセルについて行った. ”2-molecule” のセル (2 分子系) は 2 個の ”large particle” の間の有効相互作用を見積もるために使用した. また ”256-molecule” セルは, ”large particle” が作る構造や分子系全体の熱力学量を求めるために使用した. その計算結果は以下の節で順次述べる.

4. 2 分子系

2 分子系では初期分子配置は **Fig. 1** のように選んだ. この配置では分子系の質量密度は 0.03 g/cm^3 である. Rn-Rn ペアの LJ ポテンシャルが 0 となる距離の半分を ”large particle” の半径とすると ”large particle” の体積分率 ϕ は 0.00031 である. このように極めて低密度で計算する理由は, 周期境界条件で隣のセルの効果を小さくするためである. このときの ”large particle” 間の距離は 6.35 \AA である. この粒子間距離を変更するために系の密度を変えてシミュレーションを行った. シミュレーションを開始すると **Fig. 2** のような中間状態を経て, 最終配置 **Fig. 3** を得る. 最終配置に配位の様子を球で表したのが **Fig. 4** である. 2 個の配位球が互いに重なっていることが分かる. **Fig. 3** において ”small particle” が全て ”large particle” 周囲に集まっているのは極めて低い密度 ($\phi = 0.00031$) の低温 ($T = 1 \text{ K}$) での構造を求めたためである. 1K という低温を選んだ理由は熱運動の影響を抑えた相互作用エネルギーを見積もるのが目的だからである. **Fig. 3** と **Fig. 4** はコロイド分散系における対イオン凝縮現象に相当する⁴⁾.

分子系のポテンシャルエネルギー PE_{JJ} , 体積 $V/\text{\AA}^3$, 圧力 p/atm , 温度 T/K の時間変化/ps を **Fig. 5** に示した.

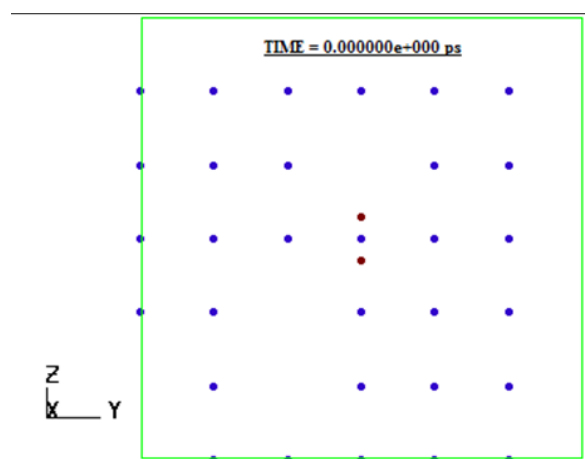


Fig. 1 Initial configuration of 2-molecule system. Red points are “large particles”. Blue ones are “small particles”.

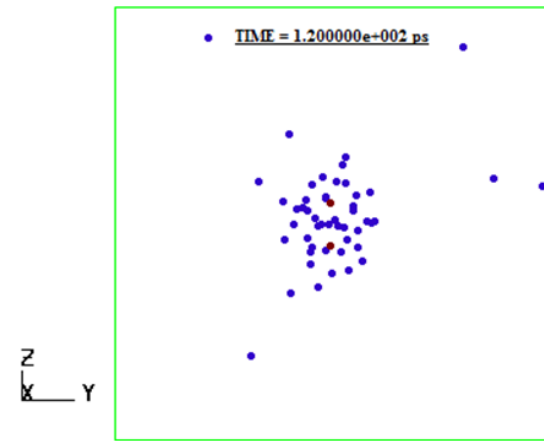


Fig. 2 Intermediate state.

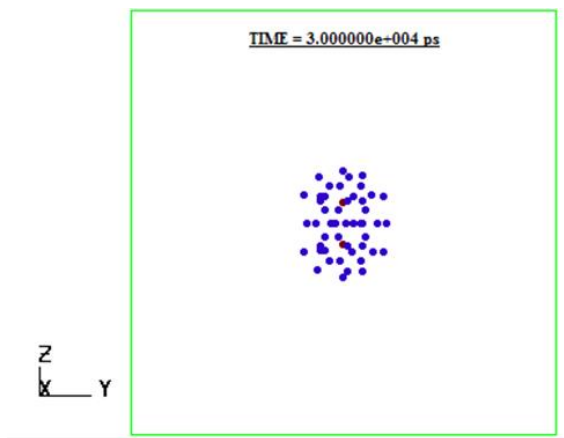


Fig. 3 Final state.

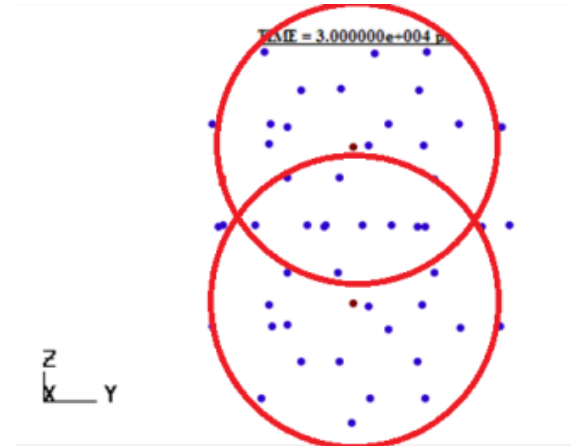


Fig. 4 Enlarged final state with red coordinated spheres.

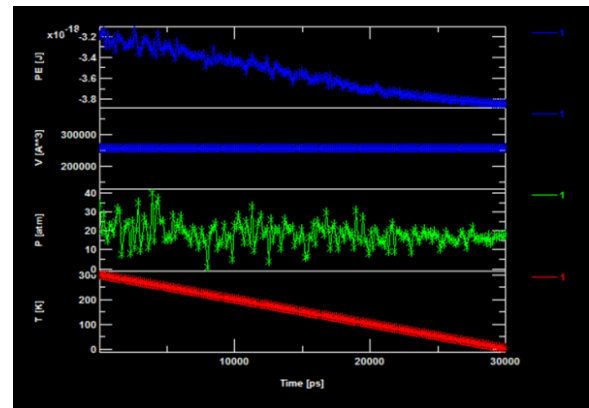


Fig. 5 Monitor of variables as function of time.

温度の変化はこのようにスケジュールしたためである。室温から 1K まで徐々に下げた。ポテンシャルエネルギーが温度の低下に伴い低下することが分かる。分子系の体積は一定であり、圧力は比較的高いことが分かる。以上の方法で得た 1K におけるポテンシャルエネルギーの”large particle”間の距離依存性を Fig. 6 に示した。図の縦軸はポテンシャルエネルギーの平均値である。図から距離が 11Å 付近に 7×10^{-20} J 程度の谷があることが分かる。つまり、この距離より近づけば、斥力的な力が”large particle”間に作用すると期待される。またこの距離より離れると引力的な相互作用が働くことになる。ただし、こうした相互作用は密度に依存するので具体的な効果は、それぞれの密度において調べる必要がある。Table 2 に示した LJ 関数は $r = R_0$ において最小となる。Fig. 6 において最小エネルギーとなる距離は Table 2 にある Rn-Rn の原子ペアが最小となる距離の約 2.3 倍である。このように電荷の無い系での最小エネルギーとなる距離では説明できない。

式(1)と Table 1 から原子のコア直径は次の式で定義できる。

$$R_{core} = R_0/2^{1/6} \quad (2)$$

これを使って Rn-Kr-Kr-Rn の配置における Rn-Rn の間の距離を求めると $R_{core}(RnKr)+R_{core}(KrKr)+R_{core}(KrRn)=11.624 \text{ \AA}$ となる。クーロン相互作用によって Rn の周囲には Kr が配位した構造が安定化するので、LJ 相互作用のコアを用いたこの距離にある Rn-Kr-Kr-Rn の配置はエネルギー的に安定と考えられる。この距離はポテンシャルエネルギーが最小となる距離に近い。

Figure 6 は誘電率が $100 \epsilon_0$ の溶媒の中で $25e$ の電荷を持つ Rn1 個当たり電荷 $-e$ を持つ Kr が 25 個配位して起こる現象である。今回の計算はコロイド粒子に相当する粒子の電荷は $25e$ とさほど大きくないが、荷電コロイド粒子の周囲には小イオンが配位して遮蔽効果を示し、荷電コロイド粒子間に共有される小イオン粒子も存在し、粒子間距離によっては引力的相互作用を示す ρ とする理論的予測と合致した。またこうした現象は実験的にも確認されている ⁴⁾。

ポテンシャルエネルギーが最小となるときの分子配置を Fig. 7 に示した。

この図において配位球は互いに接する。これ以上に”large particle”の距離を大きくすると、配位球は離れ、ポテンシャルエネルギーは増大する。Fig. 6 から十分離れるとポテンシャルエネルギーは一定になると見られる。

5. 256 分子系

256 分子系の初期配置は、”small particle” はランダムに選び、”large particle” は FCC 格子とした。(Fig. 8 参照) この系ではいずれの粒子も自然な分子運動をさせてその平均的構造、熱力学量さらに動的性質を観察する。

Figure 9 に低密度 ($d = 0.01 \text{ g/cm}^3$) の場合の ”large particle” の運動の軌跡を示した。温度は 300 K である。また、分子配置の例を Fig. 10 に示した。この図では”large particle” は配位イオンの配位球に囲まれているため、表示上見えない。

密度を上げて中間的な値 ($d = 1 \text{ g/cm}^3$) とした分子配置図

を Fig. 11 に示した。また Fig. 12 には密度 $d = 1.5 \text{ g/cm}^3$ における”large particle”の運動の軌跡を示した。この図からは”large particle”は液体的な運動をしていることが分かる。さらに密度を上げると ($d = 1.9 \text{ g/cm}^3$), ”large particle”の並進運動は格子点近傍の固体的な運動へと変化する。この時の体積分率は 0.020 である。体積分率がコ

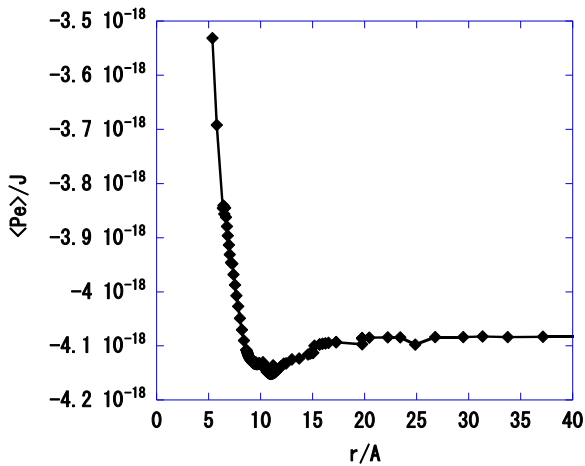


Fig. 6 Average potential energy $\langle Pe \rangle$ as function of molecular distance $r/\text{\AA}$.

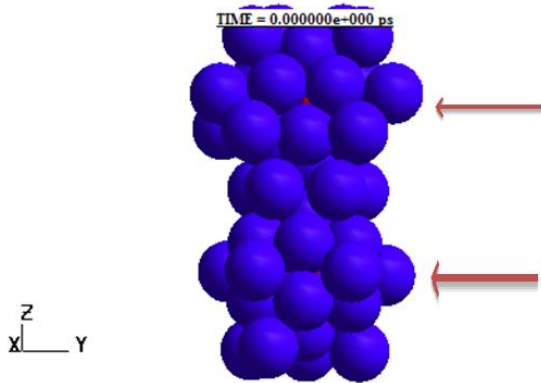


Fig. 7 Enlarged final most stable state with red arrows which show the positions of ”large particles”.

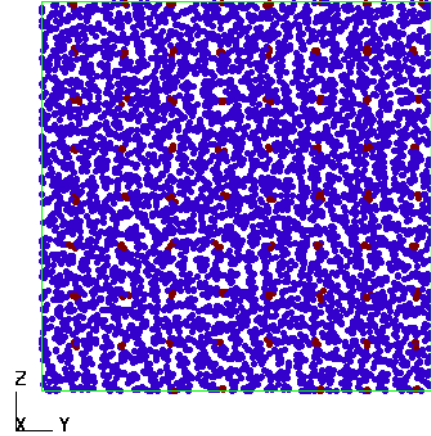


Fig. 8 Initial configuration of 256-molecule system.

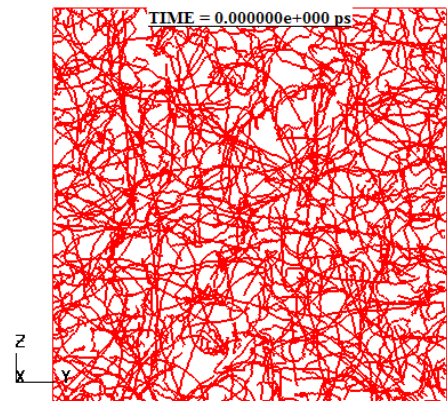


Fig. 9 Trajectories of ”large particles” in 256-molecule system at low density.

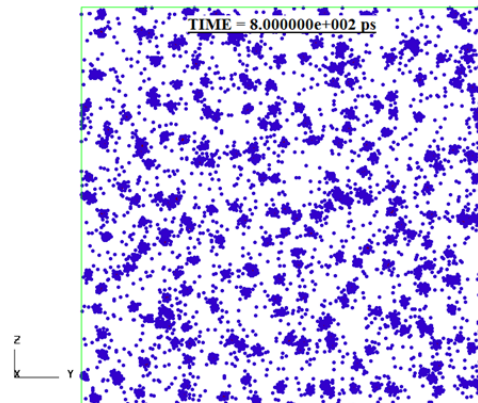


Fig. 10 Configuration of 256-molecule system at low density 0.01 g/cm^3 , $T = 300 \text{ K}$.

ロイド系と比べ小さい理由は "large particle" のサイズが大きくないモデルだからである. その例を Fig. 13 に示した. この図では振幅が大きいのが特徴的である. この状態でも "small particle" は液体的な分子運動をしている. そ

の運動の軌跡は大きすぎるので, 平均 2 乗変位を調べると, Fig. 14 および Fig. 15 のようになる.

平均 2 乗変位が時間に比例して増加するのは液体の特徴である. 変位の大きさが飽和する場合は固体的な分子運動の場合である.

2 体相関関数で分子系の構造を調べると, Fig. 16 と Fig. 17 のようになる. Fig. 16 の緑のプロットは "small particle" の 2 体相関関数である. このグラフから "small particle" は液体構造をとっていることが分かる. これに対し, 赤のプロットは "large particle" も液体構造をとっていることを示している. "large particle" 同士の最近接距離は約 13Å である. 一方 Fig. 17 の赤のプロットは "large particle" が FCC 構造をとっていることを示している. また緑のプロットはこの時の積算配位数であり, 第一配位数は約 12 であることが分かる. この構造の最近接距離は約 13Å である.

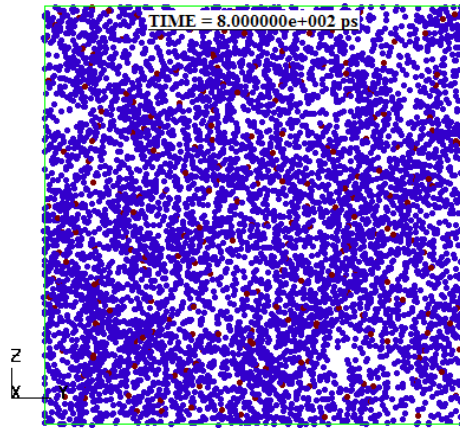


Fig. 11 Configuration of 256-molecule system at density 1 g/cm³, T = 300 K.

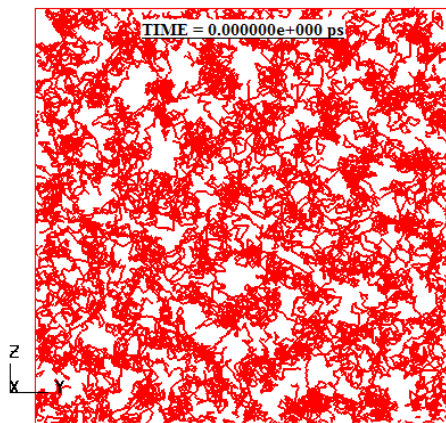


Fig. 12 Trajectories of "large particles" in 256-molecule system at density 1.5 g/cm³, T = 300 K.

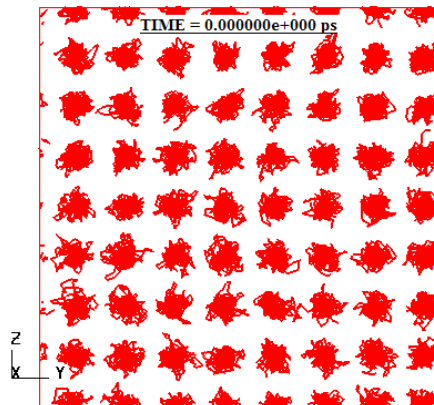


Fig. 13 Trajectories of "large particles" in 256-molecule system at density $d = 1.9$ g/cm³, T = 300 K.

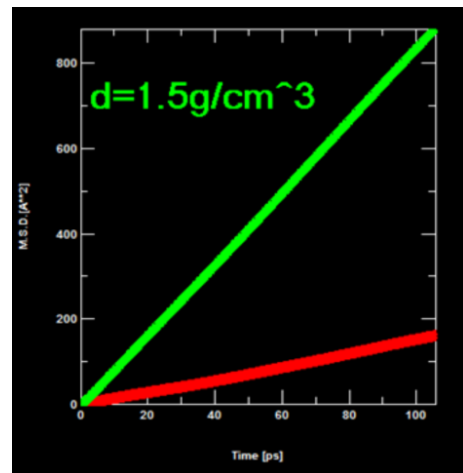


Fig. 14 Mean square displacement at density $d = 1.5$ g/cm³, T = 300 K green: "small particle", red: "large particle".

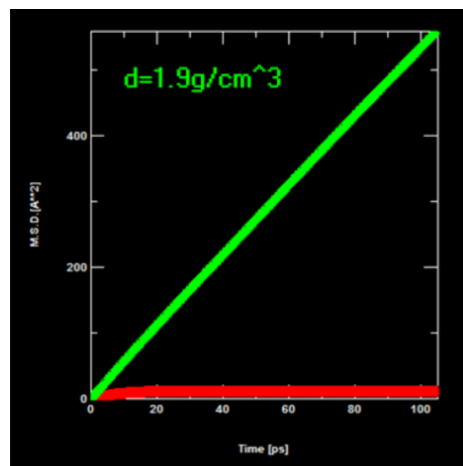


Fig. 15 Mean square displacement at density $d = 1.9$ g/cm³, T = 300 K green: "small particle", red: "large particle".

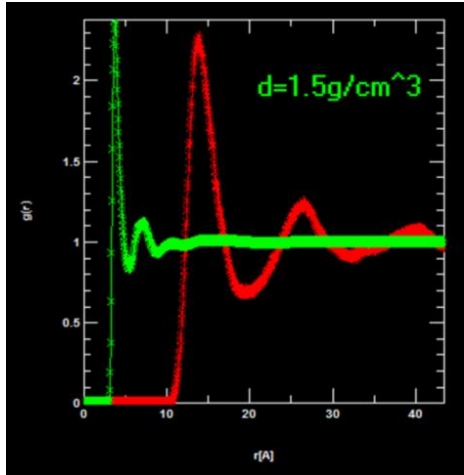


Fig. 16 Pair correlation function at density $d = 1.5 \text{ g/cm}^3$, $T = 300 \text{ K}$ green: "small particle", red: "large particle".

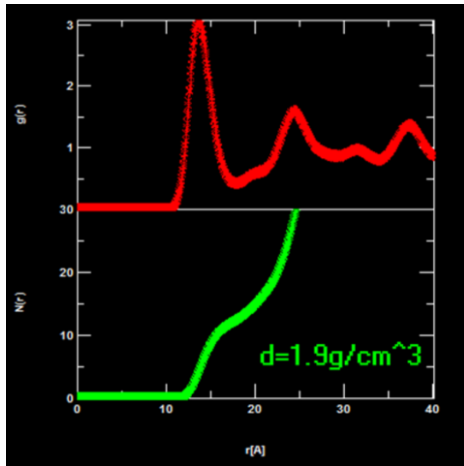


Fig. 17 Pair correlation function for "large particle" (red) at density $d = 1.9 \text{ g/cm}^3$, $T = 300 \text{ K}$. Running coordination number of "large particle" in green.

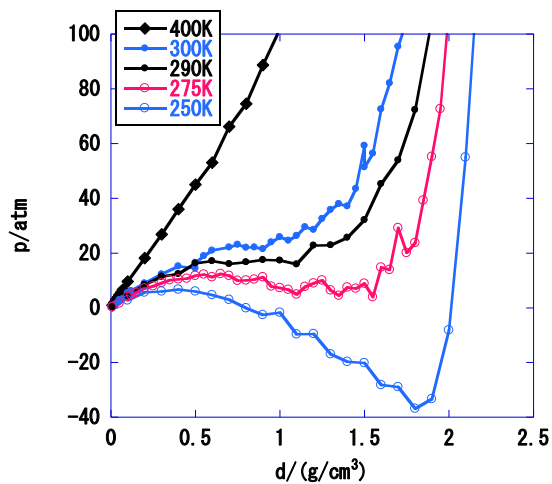


Fig. 18 Pressure p/atm vs. density $d/(\text{g/cm}^3)$ plot at several temperatures.

圧力等温線を $T = 250 \text{ K}$, 275 K , 290 K , 300 K と 400 K で描いたのが **Fig. 18** である. この圧力の密度変化から, $T = 290 \text{ K}$ が気・液臨界点に近いことが分かる. つまりこの温度以下では臨界密度以上において引力的相互作用が十分効果的に作用している. このため, 圧力が密度の減少関数になる領域が存在している. 臨界密度以上で圧力が密度の増加関数になっている領域は液体的構造を予想できる.

なお先に調べた $T = 300 \text{ K}$ は臨界温度より高温であるので気体的構造から液体的構造へと連続的な構造変化が許される.

7. 固相

系の密度を極端に大きくすると, 固相が現れる. この相は液相より圧力もポテンシャルエネルギーの平均値も低く, 高密度で安定な相である. **Fig. 19** と **Fig. 20** に $T = 300 \text{ K}$ における圧力とポテンシャルエネルギーの密度変化を広い範囲にわたって示した. これらの図で高密度領域に飛びが存在するのはこの密度で液相から固相へ変化したことを示している.

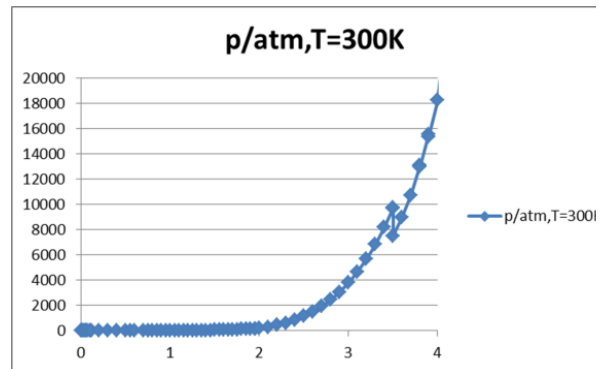


Fig. 19 Pressure p/atm vs. density $d/(\text{g/cm}^3)$ plot at $T = 300 \text{ K}$.

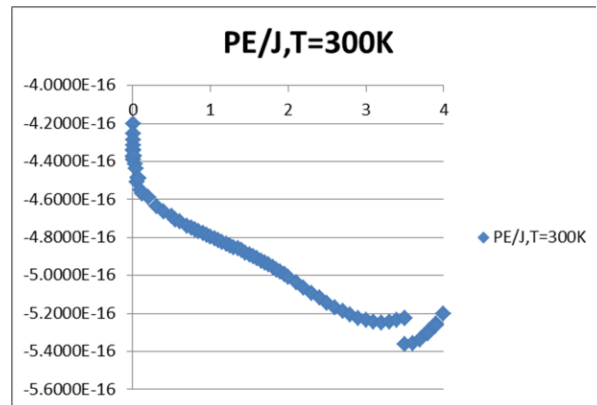


Fig. 20 Average of potential energy PE/J vs. density $d/(\text{g/cm}^3)$ plot at $T = 300 \text{ K}$.

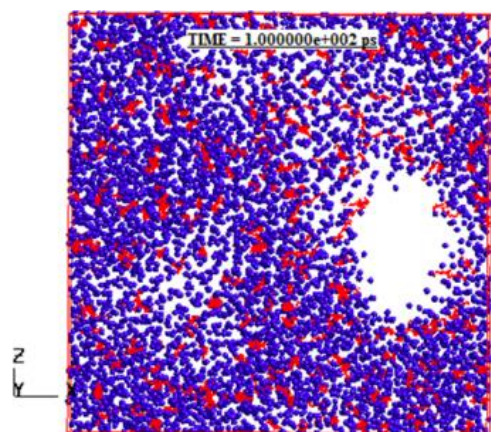


Fig. 21 Molecular configuration of “small particles” (blue) and the trajectory of “large particles” (red) at density $d=1.5 \text{ g/cm}^3$ and $T=125 \text{ K}$.

8. ボイド構造

“large particle”がFCC構造をとり始める密度より低い密度でありかつ比較的低温領域でボイド構造が見られる。その例を **Fig. 21** に示した。ボイド中心部分に“small particle”が見当たらないのは、計算の都合上セル内の粒子の総数が6656と現実系と比べ圧倒的に少ないことが第一の理由である。次に“large particle”の電荷が25eときわめて小さく電荷が-eの“small particle”の数が少ないためである。にもかかわらずボイド構造が見られることはコロイド分散系における観測結果と定性的に合致する²³⁾。またモンテカルロシミュレーション⁵⁾や分子動力学シミュレーション⁶⁾でもこうした構造が得られている。純粋に斥力のみが作用する系ではこのようなボイド構造は得られない。

9. まとめ

粒子の持つ電荷の大きさの比が25:-1となる非対称的な分子系では“large particle”の周囲に“small particle”が配位する。対イオン凝縮現象に相当する現象が得られた。“large particle”2個の系でポテンシャルエネルギーが分子間距離の関数として谷が得られた。つまり長距離にお

いて引力的相互作用が導かれた。これは定性的に理論的予測¹⁾と一致する。気液固相転移や気液臨界点が、線形近似に頼らずに得られた。“large particle”256個の系での液体的な密度領域から固体的範囲までに“large particle”のFCC構造が見られた。この特徴は荷電コロイド分散系の特徴と定性的に一致している。ゆえに今回の作業仮説は定性的な比較では荷電コロイド分散系と似た性質を導く点において成功している。今後電荷の大きさの比をより大きい系を同様に調べることにより、分子モデルを荷電コロイド分散系に近いものに改良できると期待される。

謝辞

法政大学情報メディア教育研究センターの研究プロジェクトとして計算を行った。同センターに感謝する。

参考文献

- 1) I. Sogami: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. **28** (2011) 1. (in Japanese)
- 2) A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi and S. Hachisu: J. Coll. Interface Sci., **44** (1973) 330.
- 3) N. Ise, H. Matsuoka and K. Ito: Ordering and Organization in Ionic Solutions (ed. by N. Ise and I. Sogami, World Scientific, 1988) 397.
- 4) J. Yamanaka, Y. Hayashi, N. Ise and T. Yamaguchi: Phys. Rev., E **55** (1997) 3025.
- 5) B.V.R. Tata and N. Ise: Phys. Rev., E **58** (1998) 2237.
- 6) Y. Kataoka: Int. J. Microgravity Sci. Appl., **32** (2015) 320208. (in preparation)
- 7) V. Derjaguin and L. Landau: Acta Physicochim. USSR, **14** (1941) 633.
- 8) E.J.W. Verwey and Th.G. Overbeek: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, 1948.
- 9) I. Sogami: Phys. Lett., **96A** (1983) 199.
- 10) I. Sogami and N. Ise: J. Chem. Phys., **81**(1984) 6320.
- 11) M.P. Allen and D.J. Tildesley: Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1992.
- 12) R.J. Sadus: Molecular Simulation of Fluids, Theory, Algorithms and Objective-Orientation, Elsevier, Amsterdam, 1999.
- 13) P.W. Atkins: Physical Chemistry, Oxford Univ. Press, Oxford, 1998.
- 14) A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard and W. M. Skiff: J. Am. Chem. Soc., **114** (1992) 10024.
- 15) <http://www.scigress.com/> (accessed 2013).