# 法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-21

# 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

片岡, 洋右 / KATAOKA, Yosuke

(出版者 / Publisher)
法政大学情報メディア教育研究センター
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学情報メディア教育研究センター研究報告
(巻 / Volume)
32
(開始ページ / Start Page)
11
(終了ページ / End Page)
15
(発行年 / Year)
2018-06-01
(URL)
https://doi.org/10.15002/00014878

## 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。

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

(1)

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

$$\kappa^2 \equiv \frac{e^2}{\varepsilon k_B T V} \sum_j z_j^2 N_j \tag{3}$$

ここでは以下の記号を使用している。Debye 遮蔽 定数 $\kappa$ , 温度T, 体積V, 単位電荷e, 真空の誘電率e, 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。

曾我身-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 $U^{r}(R)$ 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。

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



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

Tuble 1 Furdificters values					
quantity	synbo l	numerical value	unit		
charge num ber of colloidal partic le	Z	662.76			
charge surface density	ь	0.2	$\mu \text{C}/\text{cm}^{2}$		
radius of co lloida l partic le	а	6.50E-08	m		
volum e fraction of colloidal particle	φ	0.03			

表.1 パラメータの値 Table 1 Parameters values

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σ=0.2e-6 C/cm<sup>2</sup>とした。 コロイド粒子の体積分率 $\phi$ 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かめる必要があり、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

Copyright © 2018 Hosei University



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 めた。

表	2 MD シミュレーションの条件	:
	Table 2 MD conditions.	

quantities	notation	value
num ber of molecules in basic cell	N	2592
totalnumberof MD steps		10000000
time increment	<i>dt</i> /s	2.50E-14
m o lar m ass	M / (g/m o D	2.22E+02
ensemble		NVT
in itia l configuration		Fig.2/Fig.3
boundary condition		periodic
cutoffdistance		halfofshort cell length
so ftw are		SCIGRESS- ME[21]

#### 4. 結果

図 2 の LSL 初期構造から出発して、*T* = 880 K で le7 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 tine 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 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一 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 一液体の共存状態は 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

- 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. Hashimoto1: 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] <u>http://www.fujitsu.com/jp/solutions/business-tec</u> <u>hnology/tc/sol/scigress/</u>
- [22] http://www.media.hosei.ac.jp/bulletin\_archives/vol
- 32\_03/LSL880K-1.avi