

## 分子動力学法による荷電コロイド分散系の構造

片岡洋右

法大生命

yosuke.kataoka.7t@stu.hosei.ac.jp

【緒言】 Yamanaka らは荷電コロイド分散系において表面電荷を増やしていくと、液体構造から、FCC 構造へ転移し、更に電荷を大きくすると、再び液体へと構造が変わる現象を報告している[1]。

荷電コロイド分散系においてはコロイド粒子近傍にカウンターイオンが配位し、電気 2 重層が形成されるため、コロイド粒子間には斥力が働く。この有効ポテンシャルを決めたのが DLVO 理論である[2,3]。コロイド粒子の濃度が低い領域ではこのほかに引力的相互作用が働くことを導いたのが Sogami ポテンシャルである[4,5]。ここでは体積分率が 1% 程度の低濃度を扱うので主に Sogami potential を使用するが DLVO ポテンシャルも考察する。

【方法】 次の式の Sogami ポテンシャル  $U^G(R)$  を仮定して、分子動力学シミュレーションにより、温度 300 K における安定構造を求める。低濃度であるためファンデルワールス項は扱わない。

$$U^G(R) = \frac{Z^{*2}e^2}{\epsilon} \left[ \frac{1 + \kappa a \coth(\kappa a)}{R} - \frac{1}{2} \kappa \right] e^{-\kappa R} \quad Z^* = Z \frac{\sinh(\kappa a)}{\kappa a} \quad \kappa^2 \equiv \frac{e^2}{\epsilon k_B T V} \sum_j z_j^2 N_j$$

ここで  $R$  は粒子間距離、 $Z$  がコロイド粒子の電荷数である。 $\kappa$  はデバイの遮蔽定数である。 $z_j$  は小イオンの電荷数である。またコロイド粒子の半径を  $a$  と記した。

基本セルに含まれる粒子数は 864、粒子の質量は 222 g/mol とした。アンサンブルは NVT である。使用したプログラムは SCIGRESS-ME (Fujitsu) である。

以下では体積分率  $\phi$  を固定して、表面電荷密度  $\sigma_n$  をパラメータとして構造の変化する電荷密度を求めた。

【結果】 分子配置や運動の軌跡の例を図 1 に示す。これは void 構造である。塩を含む場合について相図を図 8 に示した。Yamanaka らの実験結果とほぼ対応する結果となった。DLVO ポテンシャルを仮定すると、FCC 構造とランダム構造との境界の電荷密度はこの図から大きく右にはみ出すため、実験結果と食い違う。

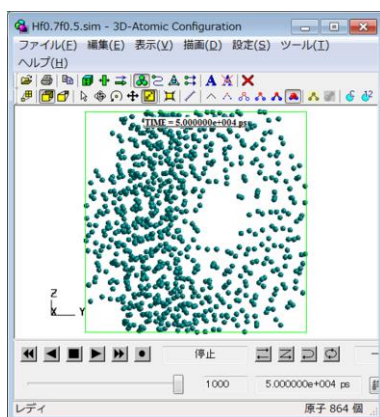


図 1 Void 構造

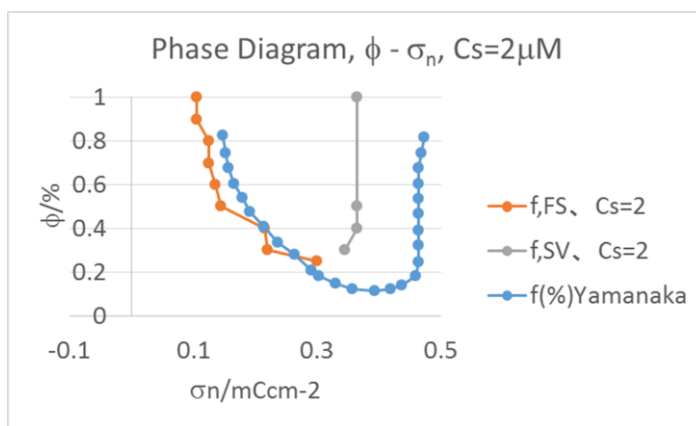


図 2 縦軸 体積分率 横軸 表面電荷密度 相図

## 参考文献

- [1] J. Yamanaka et al: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5806 (1998).
- [2] V. Derjaguin and L. Landau: *Acta Physicochim. USSR* **14** (1941) 633.
- [3] W. Verwey and Th. G. Overbeek: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, 1948.
- [4] I. Sogami, *Phys. Lett.*, **96A** (1983), 199.
- [5] I. Sogami and N. Ise: *J. Chem. Phys.* **81**, 6320, (1984)

