

# 微粒子形状制御のための 分子シミュレーション

門田和紀\*1, 白川善幸\*1  
下坂厚子\*1, 日高重助\*1

## Molecular Dynamics Simulation for Controlling on Particle Shape

Kazunori KADOTA, Yoshiyuki SHIRAKAWA,  
Atsuko SHIMOSAKA and Jusuke HIDAKA

The influence of surface structures and solution concentration on crystal morphology has been investigated by MD simulation. NaCl was selected as a sample in this study. First, four types of crystal surface shape were prepared to investigate the influence of a terrace, a step and a kink on crystal growth. The solute ions were hardly taken into the terrace, while they were easily taken into rough surface with some kinks and steps. This reason was because the solute ions were more stable at the kink than at the terrace. Therefore, the crystal growth rate of surface types with some kinks was faster.

Crystal growth process was dependent on the solution concentration or supersaturated ratio in the present simulated result. Some ions slotted on the crystal surface in the low supersaturation after they moved on the crystal surface for a while.

The crystal growth rate of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> was compared. The attractive force of Na<sup>+</sup> from the crystal surface was larger than that of Cl<sup>-</sup>. Moreover, the repulsive force of Na<sup>+</sup> from the crystal surface was smaller than that of Cl<sup>-</sup> approaching to the crystal surface. It turned out that the adsorption of Na<sup>+</sup> occurred before that of Cl<sup>-</sup>.

*Key Words* : Molecular Simulation, Crystal Surface, Solution, Crystal Shape, Crystal Growth Rate

### 1. 緒 論

粉体粒子の形は、粉体の溶解性や反応性などの化学特性と流動性や圧縮性などの力学特性を支配する重要な因子であり<sup>(1)</sup>、この粒子形状の制御により高度な機能を持つ機能性粒子や機能性材料を開発できる。例えば固体電解質などにおいても形状を制御した粒子を分散させることによって、その界面積を増大させ、イオン伝導度を大きくする効果が期待できる。つまり、固体電解質中において、高い伝導度を維持することを可能にするためには、微粒子の粒子径やその分布と共に、形状特性により発現されたものである。このように粒子設計を行う上で、形状制御は極めて重要である。

化学工業や医薬品などのファインケミカルの分野では、化学反応による粒子の析出あるいは晶析(Crystallization)操作の過程で、結晶の表面特性や粒子形状を精緻に制御している。しかし一方で、製造プ

ロセスにおいて結晶形状に起因する多くの問題が起きている。そのひとつである結晶多形は固体密度、溶解度、融点、晶癖、結晶状態での安定性などの基本的物性に影響を及ぼし、また結晶保存中の固化や固液分離性に差が生じる原因にもなり、医薬品ではバイオアベイラビリティが、食品では呈味性が異なるといった、実際の製品性能に影響を与える重要な問題となっている<sup>(2)</sup>。したがって結晶析出粒子の形態制御機構に関する基礎的検討に基づいた粒子形状制御技術の確立が強く望まれている。

溶液中で成長する結晶の形状は、結晶を取り巻く環境や、結晶の界面状態に依存する。つまり結晶成長は冷却温度、晶析温度、攪拌速度、不純物、その他過飽和度など、非常に多くのパラメータが複雑に交錯するプロセスである。そのため原子・分子レベルでは不明な点が多く、結晶析出過程の詳細な情報を得るまでには至っていない<sup>(3)</sup>。

\*1同志社大学 工学部

(〒610-0321 京田辺市多田羅都谷1-3)

そこで本研究では、最も構造が簡単な塩化ナトリウム結晶の析出機構について、結晶が形を作る上で重要である結晶析出粒子の表面特性と、結晶が析出する際の環境相である水溶液の過飽和度に着目し、それらに対する結晶析出機構の詳細を調べることにした。結晶の成長部位である表面を構成する要素であるテラス、ステップ、キंकを結晶界面に作成し、結晶と塩化ナトリウムの過飽和水溶液とが共存した系を、MD法を用いてシミュレーションした。このとき溶質イオンが結晶界面の各部位に組み込まれる様子を調べることで、結晶の表面特性を検討した。また水溶液濃度を変化させたときの溶液構造の違いとクラスターの発生を調べ、それが結晶成長に与える影響について検討を行った。

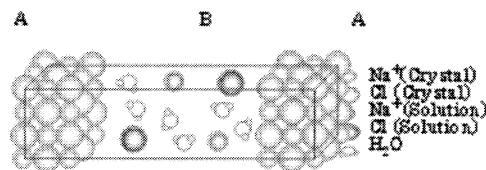


Fig. 1 Basic cell

## 2. シミュレーション方法

計算に用いた基本セルをFig. 1に示す。Aは(100)面がBに面するNaCl結晶であり、BはNaCl水溶液である。Bには6.25M, 7.29M, 9.20Mの各NaCl水溶液を配置した。このとき、片方の結晶表面はFig. 2に示す表面形状を適用させ、結晶成長計算を行った。ここで(a)は結晶表面がフラットであり、(b)は結晶表面にキंकのみが存在する。さらに(c), (d)はそれぞれキंकとステップが存在する結晶表面のモデルを表す。このとき(c)よりも(d)の方がキंकの数が多くなるような結晶表面とした。また扱う粒子数は1辺が1.692nmの立方体結晶であり、Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>をそれぞれ108個配置した。基本セルの1辺にはNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>を交互にそれぞれ3個ずつ配列させた。セルには周期境界条件を適用し、水は剛体回転子モデルであるSPC/Eモデルを採用した。水-イオンおよびイオン-イオン間の相互作用ポテンシャルには次式を用い、各パラメータにはKoneshanらの値を用いた<sup>(4)</sup>。

$$u(r_i, r_j) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

右辺第一項はLennard-Jonesポテンシャル、第二項はCoulombポテンシャルを示し、Ewald法により計算した。粒子の並進運動についてはNewtonの運動方程式をvelocity Verlet法で、回転運動についてはEulerの運動方程式を蛙飛び法により数値積分した。温度は298Kに設定、1stepあたりの時間間隔は0.5fsとした。まず水溶液の部分だけを熱平衡化の目的で計算し、その後系全体を計算した。

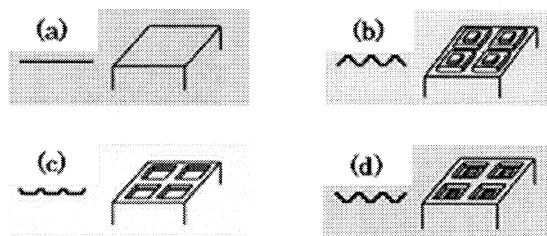


Fig. 2 Crystal surface model

## 3. 結果と考察

今回計算した結晶成長過程は、水溶液中の溶質イオンが結晶相に組み込まれる現象である。そこでこの溶質イオンの結晶相への組み込みについて定義する必要がある。NaClの結晶状態でのNa-Cl間結合距離は、Fig. 3に示した二体分布関数より0.282nmであることが確認できる。また、Na-Cl間距離がその結合距離内すなわち0.282nm以内である確率を求めると、結晶状態ですらほぼ50%であった。したがって、表面から結合距離内に50%以上存在する溶質イオンを、結晶相に組み込まれたイオンと定義した。

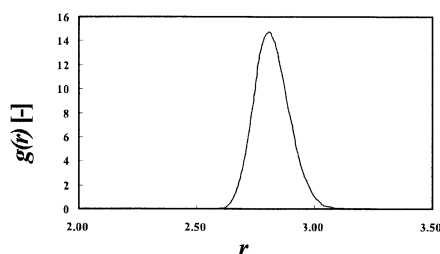


Fig. 3 Pair distribution function of NaCl crystal for Sodium ion-Chloride ion.

この定義を用いて実際に溶質イオンが結晶相に組み込まれた場所を調べた。Figure 4にある時間における各結晶表面の様子を示す。表面が平坦な部分であるテラスのみで構成されるタイプaでは溶質イオ

ンの組み込みが見られない。時間が経過しても溶質イオンはほとんど吸着せず、フラットな結晶表面には溶質イオンは吸着しづらいことが分かる。一方、ステップやキックを持つ他の形状の場合、溶質イオンはそのステップやキックに組み込まれていることがFig. 4から観察できる。つまり結晶成長は、ステップやキックで起こりやすいということを示しており、これは荒れた界面は結晶成長が起こりやすい<sup>9)</sup>という実験結果を反映しており、本シミュレーションの妥当であることが分かる。

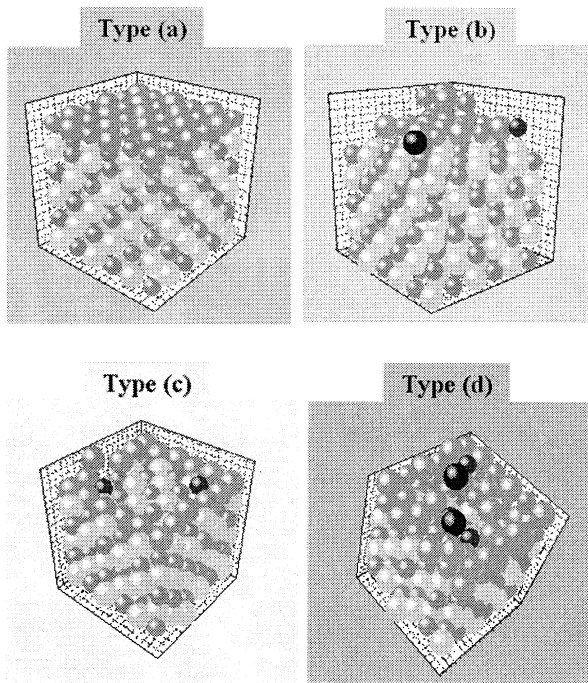


Fig. 4 The position of solutes slotted on the crystal surface

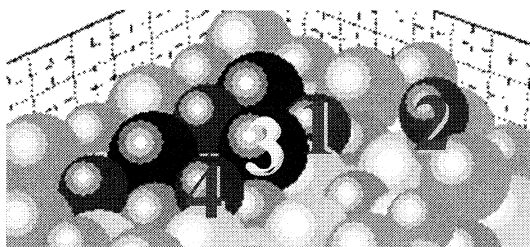


Fig. 5 The order of crystal growth at crystal surface of type (c) in 6.25mol/l solution

そこで 6.25Mでの成長過程について検討した。Figure 5にタイプcの結晶相に組み込まれると予想される溶質イオンの順序を時間に対する存在確率から求めた結果を示す。存在確率は1,2,3,4の順で大きく

なることから、溶質イオンはステップが前進するように成長しており、成長が規則的である。6.25Mの場合では結晶面上に存在する溶質イオンがマイグレーションすることで成長する沿面成長が起こっていることが分かる。通常結晶成長は低過飽和においては、沿面成長が起こるといわれており<sup>9)</sup>、本シミュレーションにおいても、6.25Mのような低過飽和度の場合、塩化ナトリウムが沿面成長で成長するために立方晶となる様子を確認することができた。

さらに7.29Mの成長過程について、表面での存在確率から、Fig. 6に結晶相に組み込まれると予想される溶質イオンの順序を示す。7.29Mでは溶質イオンは、キックやステップだけではなく、テラスさえ組み込まれようとしていることが分かる。つまり7.29Mのような高過飽和溶液になると溶質イオンはマイグレーションせず、結晶面上に到達したイオンが、到達した時点で結晶相に組み込まれる付着成長が起こる。そのため高過飽和度では付着成長で形状変化が起こりやすく、構造が簡単である塩化ナトリウムにおいても樹枝状といった形状が生成されると考えられる。

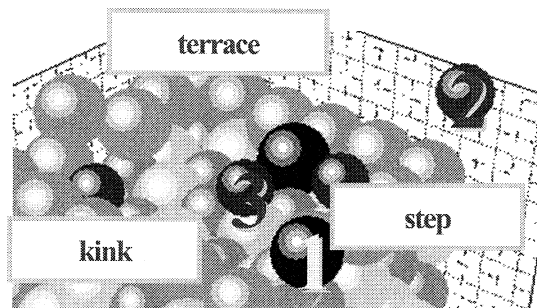


Fig. 6 The order of crystal growth at crystal surface of type (c) in 7.29mol/l solution

続いて結晶表面のイオンからNa-Cl結合距離以内の2.83nmに溶質イオンが存在する確率を求めた。

Figure 7に溶液濃度が6.25Mにおいて結晶表面のタイプがb, cの時に最も大きな存在確率を示すNa溶質イオンを示す。さらにFig. 7で矢印で示した位置に存在するNa<sup>+</sup>の、時間に対する存在確率をFig. 8に示す。

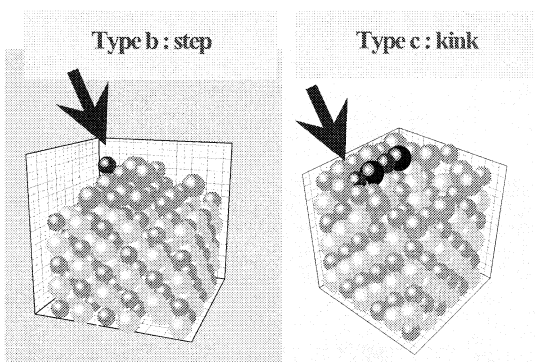


Fig. 7 Comparison of growing the solute ions on the step or the kink

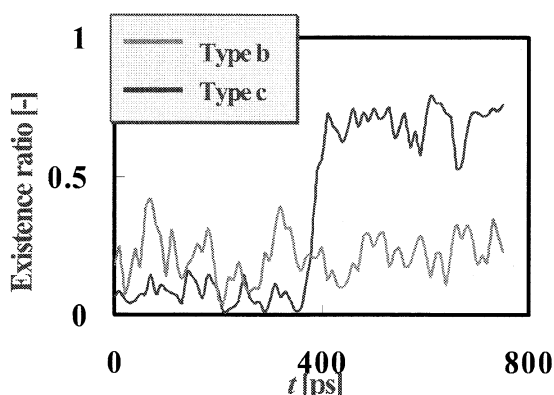


Fig. 8 Existence ratio of each ion at the surface

Figure 8からも分かるように、タイプbでステップに存在するNa<sup>+</sup>よりも、タイプcでキンクに存在するNa<sup>+</sup>の方が存在確率は高く、表面に安定に存在していることが分かる。さらにFig. 8において、タイプcにおいてキンクへの組み込みで400ps付近で存在確率が急激に上昇する。これは溶質イオンがキンクに近づいた場合、すぐに組み込まれるということを示しており、ステップよりキンクで結晶成長が起りやすいことが分かる。つまり、キンクでは溶質イオンと結合するサイトが3個存在し、ステップでは2個しか存在しておらず、結晶成長はテラス、ステップ、キンクの順に起りやすいことが分かる。

さらにそのときの溶液中のイオンが結晶表面から感じる力Fig. 9に示す。こちらは溶液中のNa<sup>+</sup>が結晶表面から受けた力で正が引力、負が斥力を表している。表面の種類によっても溶液中に存在するイオンが感じる力は異なっており、タイプbのステップのみの結晶表面から受ける力はタイプc、dよりも早くに斥力を感じ成長しづらいことが分かる。

つまりこれらのことを考慮すると結晶成長速度は通常タイプa<タイプb<タイプc<タイプdの順で大きくなると考えられる。6.25Mの溶液について実

際に求めた結晶成長速度を Fig. 10 に示す。ここで求める成長速度とは結晶表面から Na-Cl 結合距離内に存在する溶質粒子数を全溶質粒子数で割ったものと定義し、各濃度について計算した結果である。予想した結晶成長速度のしやすさとは異なり、6.25Mではタイプdよりもタイプcの方が成長速度は大きくなっていることが分かる。

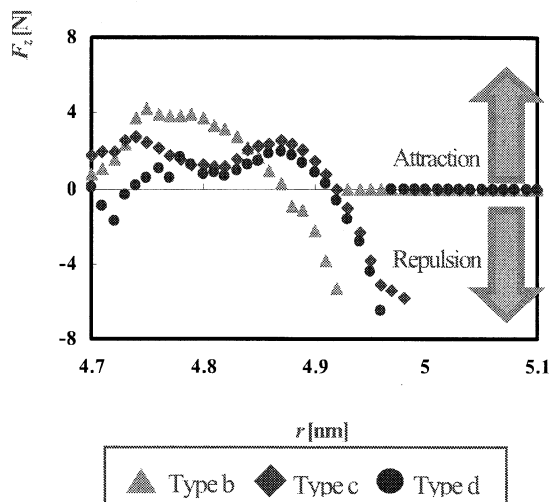


Fig. 9 Influence of crystal surface on Na<sup>+</sup> force

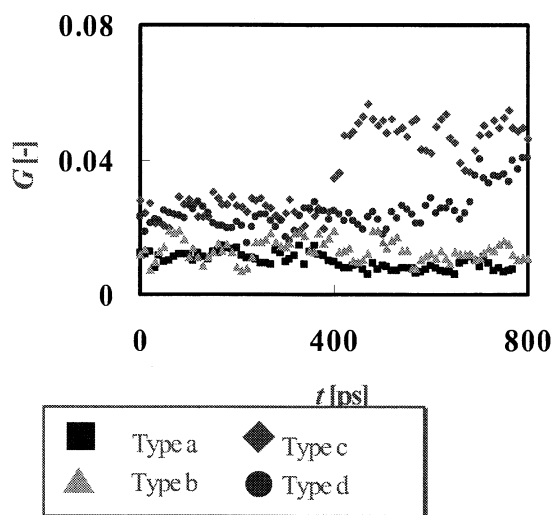


Fig. 10 Crystal growth rate at 6.25M

そこで特に予想と反したタイプ c, d における結晶表面の様子を Fig. 11 に示す。ここで示す溶質イオンは結晶相に組み込まれようとしている溶質イオンであり、結晶表面からの距離を 2.93nm 以内に設定した溶質イオンについて示す。タイプ c では黒丸

で囲まれたキクの部分に溶質イオンが組み込まれようとしているのに対して、タイプ d ではそのキクの部分に組み込みが見られない。通常はこのキクの部分はエネルギー的に最も不安定なために溶液中に存在する溶質イオンが組み込まれると考えられる。

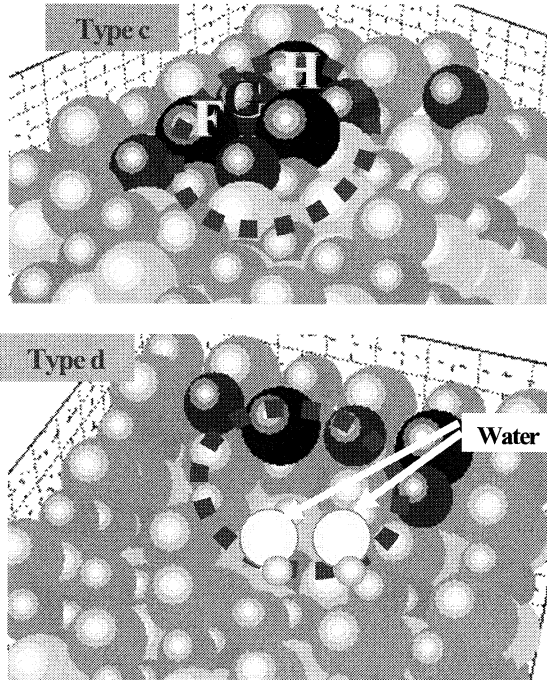


Fig. 11 Crystal surface at 6.25M

そこで基本セルの z 軸に対する水の密度分布を求め、Fig. 12 に示す。タイプ d の矢印で示した部分から、タイプ d では表面から 2 層目の部分に水分子が存在していることが確認できる。つまり Fig. 11 に示すようにキクの間に入り込み過飽和度が比較的小さな 6.25M の濃度では、2 層目のキクで有効に結晶成長が起らないのだと考えられる。つまり同じ沿面成長でもその表面の荒れ方すなわち、表面特性の違いによって、溶質イオンのマイグレーション挙動が異なり、成長速度に影響を与えたと考えられる。沿面成長では結晶の成長過程が表面特性の影響を強く受けることが分かる。

さらにタイプ c において結晶成長速度が 400ps 手前で急激に増加していることが分かる。そこで Fig. 13 に Fig. 11 で示した表面に組み込まれている溶質イオン F, G, H の存在確率を示す。400ps 付近で存在確率が 50% を超えていることから、この時間で表面に組み込まれたことが分かる。400ps 付近の時間で存在確率が急激に上昇していることから、溶質イオンが成長場所に到達してから組み込まれるまでの

時間であり、その時間はおよそ 20ps であることが分かる。それ以前の時間は存在確率が 40% 付近で推移していることから、溶質イオンがマイグレーションしている時間であると考えられる。つまり沿面成長ではマイグレーション律速であり、結晶相への組み込みは非常に短時間で起こることが分かる。

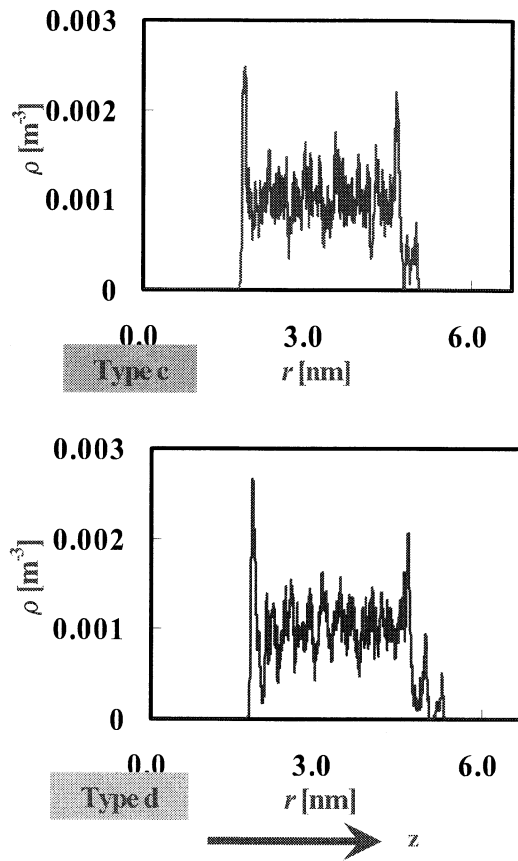


Fig. 12 Density profile of water

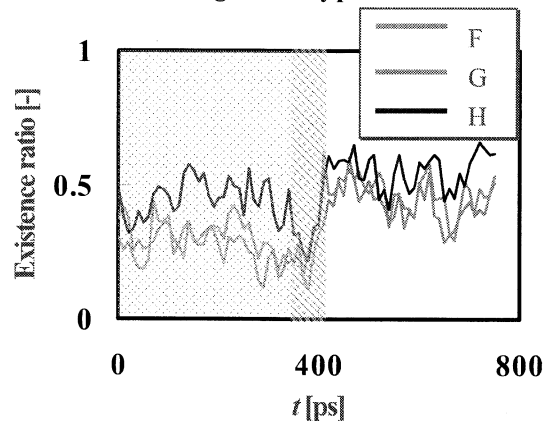


Fig. 13 Probability of existence on the crystal surface

またそれぞれのイオンについての結晶成長速度について Fig. 14 で比較する。結晶表面の種類に限らず

Na<sup>+</sup>の方がCl<sup>-</sup>に比べて、本シミュレーション時間では成長速度が全体的に大きくなっていることが分かる。

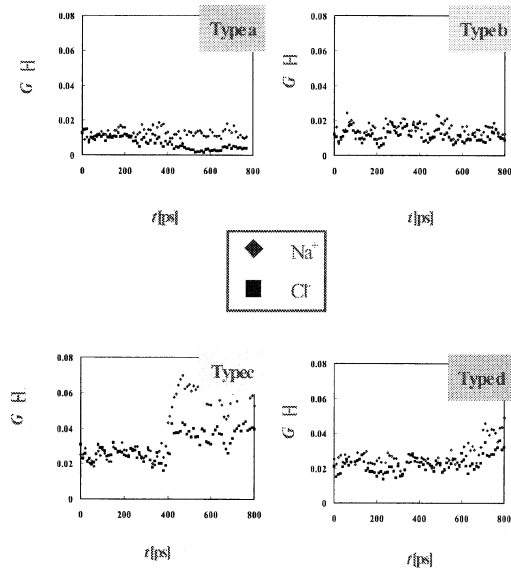


Fig. 14 Comparison of growth rate for Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup>

そこでそれぞれのイオンが結晶表面から受ける力について計算した結果をFig. 15に示す。ラインが結晶表面を表しており、正が引力、負が斥力を表している。Na<sup>+</sup>の方が遠距離では引力が大きく結晶表面に近づいてくると、斥力の大きさはCl<sup>-</sup>のほうが大きくなっていることが分かる。したがって、本シミュレーション時間内では結晶成長ではナトリウムイオンの方が塩化物イオンよりも成長速度が速くなるのだと考えられる。

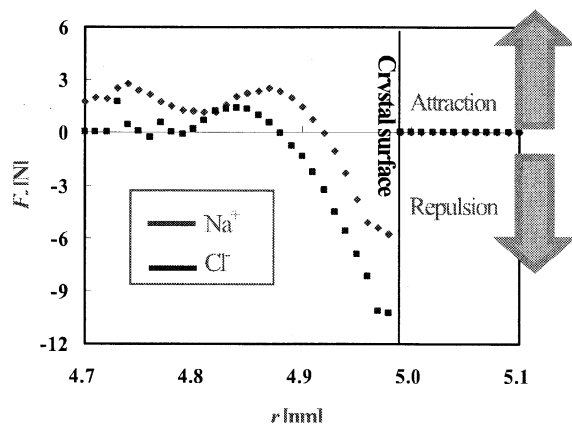


Fig. 15 Force of type c at 6.25M.

#### 4. 結言

分子動力学法シミュレーションによって溶液中でのNaClの結晶成長過程を扱うことが可能となり、そのシミュレーションによってまず、結晶成長の起こりやすい位置を存在確率から明らかとし、キルク近傍にきたイオンは即座に取りこまれることが明らかとなった。さらに結晶表面から作用する力を計算したところNa<sup>+</sup>の方がCl<sup>-</sup>よりも成長しやすいことが分かり、これより結晶表面特性を考慮し、過飽和度を制御することによって粒子設計が可能であると考えられる。

#### 文 献

- (1) Gotoh, K., H. Masuda, K. Higashitani; Powder Technology Handbook, Marcel Dekker Inc. (1997).
- (2) Allan, S. M; Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann (2001).
- (3) Kadota, K., K. Takase, A. Shimosaka, Y. Shirakawa and J. Hidaka; J. Soc. Powder Technology, Japan 41 (2004) 431
- (4) Koneshan, S., Jayendren, C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell and S. H. Lee; J. Chem. Phys. 102 (1998) 4193
- (5) Mullin, J. W. ; Crystallization, Butterworth-Heinemann (1993)