

解説

脱塩による 3 次元コロイド結晶形成過程の
Brown 動力学シミュレーション

宮原 稔・渡邊 哲

荷電安定コロイド粒子系の 3 次元規則配列構造の形成シミュレーションをブラウン動力学法を用いて行い、秩序構造形成条件について詳細に検討した。その結果、電気二重層を含む粒子の「有効半径」の概念を導入した上で剛体球系を参照することで、秩序化原理を、統一的に解釈することが可能であること、および、この原理に基づけば、粒子間のフォースカーブ（粒子間力と粒子表面間距離の関係）さえあれば、任意の塩濃度・温度・粒径に対する秩序化境界条件を、シミュレーションなしで先見的に予測できることを見出した。さらに、この概念は 2 次元の規則配列構造にも適用可能であり、規則構造の形成条件には系の次元を超えた Universality が存在することを示した。

1. はじめに

液中で形成されるソフトなコロイド結晶は特異な光学特性を有し、構造の周期性に応じて異なる発色を示すことから、塗料や特定のイオンに選択的に発色する化学センサー¹⁾、感温性ゲル粒子を用いることによる温度センサー²⁾などへの応用が期待されている。コロイド結晶の形成法は、古くから脱塩法³⁾が広く知られている。これは、イオン交換膜などにより分散液のイオン濃度を低下させ、電気二重層斥力の相互作用距離を広げることで、粒子を秩序配列させる方法である。しかし、脱塩法では結晶の形成に数週間から数ヶ月と、非常に長い時間を要するのが欠点である。これを克服すべく、これまでに様々な形成手法が提案されてきており⁴⁻⁷⁾、数分でコロイド結晶を形成することも可能になっている。こうした近年の手法に見られる非常に速いコロイド結晶形成過程に対しては、速度論的な影響の検討が必要であるように思われるが、これまでほとんど検討されていない。

一方で、平衡論的な検討に関しては、実験・シミュレーションによる検討は多く行われているものの⁸⁻¹¹⁾、コロイド結晶の秩序-未秩序相境界については、理論的な定式化はほとんどなされていない。Russel らは、1 個の粒子が周囲の粒子から受ける平均ポテンシャルエネルギーが $1 k_B T$ (k_B はボルツマン定数、 T は温度) を越えたとき結晶化が生じると考えて、相境界の体積分率を予測した¹²⁾。しかし、ポテンシャルエネルギーの閾値の根拠が不明確であるという問題があり、秩序構造化を記述するモデルの確立が強く望まれる現状にある。

本研究では、脱塩過程におけるコロイド粒子集団の挙動を、ブラウン動力学法を用いて追跡し、秩序構造の形成過

程や形成条件について微視的かつ詳細に検討を行なうことで、粒子集団の秩序化を決定づける因子を特定し、秩序構造形成メカニズムの解明を試みた。

2. シミュレーション手法

2.1 ブラウン動力学法

ブラウン動力学法は、溶媒分子を連続体と見なして陰に取扱い、ブラウン運動を引き起こす揺動力を確率的に取り扱うことによって、コロイド粒子の運動のみに着目するため、溶媒分子をあらわに取り扱う分子動力学法に比べれば計算時間ははるかに短く、メゾスケール粒子のコロイド分散系のシミュレーションに適している。

粒子 i の運動は次のランジュバン方程式で表される。

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i^P - \xi \mathbf{v}_i + \mathbf{F}_i^B \quad (1)$$

m_i , $\mathbf{v}_i$ は粒子 i の質量、速度ベクトルであり、左辺の慣性項が、粒子 i に作用する外力 $\mathbf{F}_i^P$ (粒子間および粒子-基板間相互作用力の和)、摩擦係数 ξ で粒子速度に比例する粘性抵抗 (ストークスの抵抗法則より $\xi = 6 \pi \eta a$)、およびブラウン運動を引き起こすランダム力 $\mathbf{F}_i^B$ (Gauss 分布をなす) の和として与えられる。なお、本研究で対象とする粒子半径 a は 50 nm であって溶媒分子に比べて非常に大きいので、時間刻みを適切に設定することで慣性項は無視小となり、(1) 式は「力の釣り合いで速度が決まる」という原理となるため単純な差分法が可能である。

2.2 DLVO ポテンシャル

粒子間および粒子-基板間相互作用は DLVO 理論に基づいて、Yukawa 型の静電相互作用と van der Waals 相互

作用の和によって与えた^{13, 14)}。静電相互作用の定式化は一般に、電解質濃度や粒子表面電位に関する近似ゆえに適用範囲が限られるものが多いが、ここで採用した式は、Poisson-Boltzmann方程式を $r > \kappa^{-1}$ (κ^{-1} はDebye長さ)の領域に対して漸近的に解いて得られた静電ポテンシャル関数をもとに、線型重畳近似¹⁵⁾によって相互作用を定式化したもので、任意の電解質濃度および200 mV程度という極めて高い表面電位に対しても適用可能である。粒子としてポリスチレンラテックスを、溶媒として水を想定して各種の物性値を設定した。粒子の表面電荷密度は 20.0 mC/m^2 とした。この設定条件下では、静電相互作用が支配的で、粒子間には斥力が働く。

2.3 シミュレーション方法

シミュレーションセルは立方体とし、全方向に周期境界条件を設定した。相互作用力のカットオフ距離 R_c は、電気二重層厚さ κ^{-1} に応じて次式で変化させた。

$$R_c = 10 \kappa^{-1} + 2a \quad (2)$$

粒子体積分率 ϕ は0.06から0.30までの間で変化し、粒子数が約10000個以上となるようにセルのサイズを決定した。粒子の初期配置は、それぞれ設定した粒子体積分率になるように粒子をランダムに配置した後、 $1.0 \times 10^5 \text{ step}$ のアイドリングを行って作成した。

シミュレーションは、一定の脱塩速度で塩濃度を低くしていき、それに伴う粒子集団構造の変化を解析した。電気二重層厚さ κ^{-1} と塩濃度 C の関係は次式を用いて計算した。

$$\kappa^{-1} = 0.304C^{-\frac{1}{2}} [\text{nm}] \quad (3)$$

脱塩速度 v_c は $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4} \text{ M/s}$ の範囲で変化させ、検討を行った。

2.4 解析方法

秩序化の判定には、次式の配向パラメータ Q_l ($l = 4, 6$)¹⁶⁾を用いた。

$$Q_l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}|^2} \quad (4)$$

ただし

$$\bar{Q}_{lm} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_b(i)} N_b(i) q_{lm}(\mathbf{r}_{ij})}{\sum_{i=1}^N N_b(i)} \quad (5)$$

ここで、 $q_{lm}(\mathbf{r}_{ij})$ は球面調和関数、 $\mathbf{r}_{ij}$ は粒子 i, j を結ぶ

ベクトル、 $N_b(i)$ は粒子 i の近接粒子数である。 Q_6 は、未秩序状態、つまり液体に相当する状態ではその構造の等方性から0付近の小さな値を取るが、秩序化した状態、つまり結晶構造に対しては0.5程度の値を取ることから、秩序化の有無を判別するのに有効である¹⁷⁾。一方で、 Q_4 はfcc構造で0.2、bcc構造で0.03、hcp構造に対しては0.1と結晶構造ごとに値が異なるため、構造の判別因子として用いた。

また、次式で表される配向相関関数を用いて、構造の配向を評価した。

$$G_l(r) = \frac{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \langle q_{lm}^*(\mathbf{r}) q_{lm}(0) \rangle}{4\pi \langle q_{00}^*(\mathbf{r}) q_{00}(0) \rangle} \quad (6)$$

配向の相関が大きいほど、 G_l は大きくなり、その配向相関に長距離秩序があれば、 G_l は減衰せず一定値を保つようになる。

結晶構造の全体的な秩序性の程度を表す Q_6 に対し、局所的な結晶構造を定義するために、次式のような局所配向秩序パラメータ w_l を用いた¹⁸⁾。

$$\hat{w}_l(i) = \frac{\sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1 + m_2 + m_3 = 0}} \left(\begin{matrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \right) \cdot \bar{q}_{lm_1}(i) \cdot \bar{q}_{lm_2}(i) \cdot \bar{q}_{lm_3}(i)}{\left(\sum_{m=-l}^l |\bar{q}_{lm}(i)|^2 \right)^{3/2}} \quad (7)$$

ここで()で表されるのはClebsch-Gordon係数と呼ばれ、 l, m_1, m_2, m_3 によって決まるスカラー量である。また、 $\bar{q}_{lm}(i)$ は粒子 i の全ての近接粒子に対して取った $q_{lm}(\mathbf{r}_{ij})$ の平均である。Ogataらによる結晶の定義¹⁹⁾に従い、近接粒子数 N_b 、 $\hat{w}_l$ ($l = 4, 6$)の値からbcc構造、hcp構造、fcc構造を定めた。

3. 結果及び考察

3.1 コロイド結晶の形成

体積分率 $\phi = 0.06$ 、脱塩速度 $v_c = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ における配向秩序パラメータ Q_6, Q_4 の変化を図1に示す。脱塩過程であるので時間とともに塩濃度は低下し、塩濃度が $0.15 \times 10^{-3} \text{ M}$ 付近で Q_6, Q_4 が急激な立ち上がりを見せ、その後はほぼ一定値を保っていることが分かる。これは、粒子集団構造が、未秩序から秩序構造へと相転移したことを示唆する結果である。この Q_6, Q_4 の立ち上がりが、相転移に対応するものであることを確認するため、図1中に示した(a) - (d)の塩濃度におけるスナップショットおよび配向相関関数 $G_6(r)$ をそれぞれ図2、図3に示す。(a)では、スナップショットが示す構造は乱雑で、 $G_6(r)$

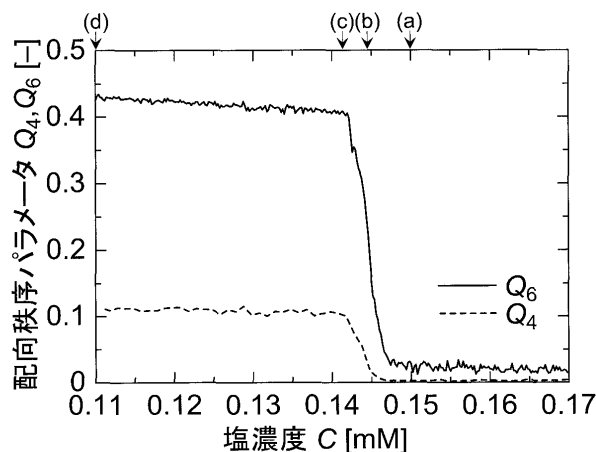


図1 体積分率 $\phi = 0.06$, 脱塩速度 $v_c = 2.0 \times 10^{-5}$ M/s における配向秩序パラメータ Q_6 , Q_4 の経時変化

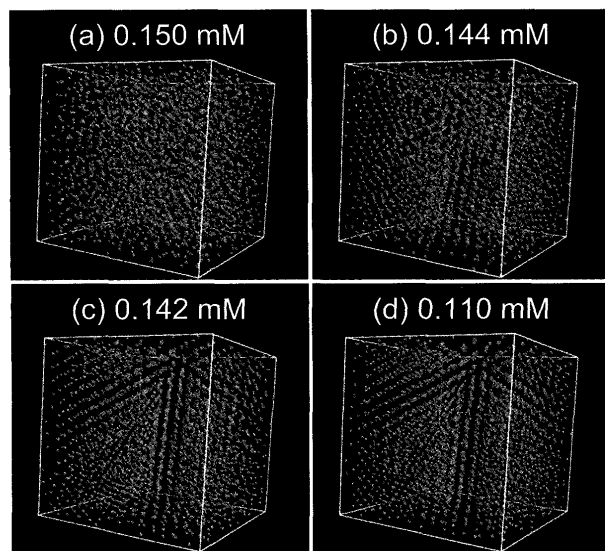


図2 脱塩過程におけるコロイド結晶形成過程

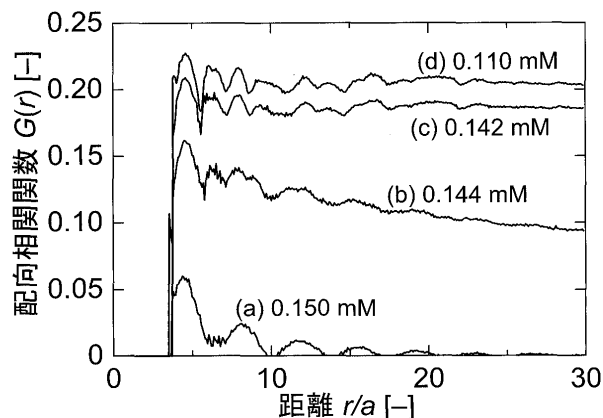


図3 4種の塩濃度における配向相関関数

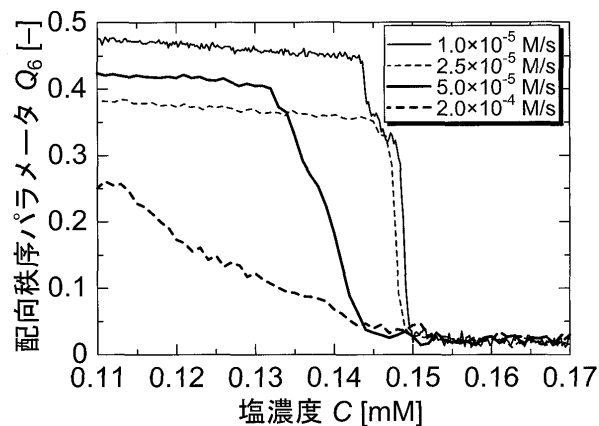


図4 4種の脱塩速度に対する配向秩序パラメータ Q_6 の経時変化

値に、先に示した fcc 結晶の値とのずれが見られるのは、そういった結晶構造の欠陥に由来するものであると考えられる。

図4には、 $\phi = 0.06$ における Q_6 の変化を、種々の脱塩速度について示した。脱塩速度が遅いときには、図1で見られたような鋭い立ち上がりを示すのに対し、脱塩速度が 2.5×10^{-5} M/s よりも速くなると立ち上がりは鈍くなり、 2.0×10^{-4} M/s まで速くなると、明確な転移は見られなくなった。結晶構造について調べると、脱塩速度が遅い 1.0×10^{-5} M/s のときには fcc 結晶が形成しているが、 8.0×10^{-5} M/s では配向相関が小さい多結晶構造を形成し、 2.0×10^{-4} M/s になると秩序性が低いアモルファス構造が形成していた。特徴的なのは 2.5×10^{-5} M/s の条件で、bcc 結晶の形成が確認された。これは脱塩過程で、結晶構造が準安定状態である bcc 構造にトラップされたためであると考えられ、従って、脱塩を 2.5×10^{-5} M/s よりも遅く行えば、最安定構造である fcc 構造が形成されることが考えられる。すなわち、構造の再配列を許す程度に脱塩速度が遅ければ、形成されるのは fcc 構造ということであり、結局、最終的に形成する構造は、粒子のブラウン運動の激し

さと脱塩速度とのバランスで決定されと考えられる。

3.2 秩序化決定因子

fcc 構造が形成する脱塩速度の条件下で、体積分率を変化させて、コロイド結晶の相境界を検討した。シミュレーションにより得られた境界値を塩濃度と体積分率に対してプロットし、「相図」として示したのが図5である。塩濃度が大きくなるほど、秩序構造を形成するために大きな体積分率が必要となっているが、これは定性的には、電気二重層を含む粒子の有効半径 a_{eff} が小さくなっているためと解釈できる。有効半径 a_{eff} と境界の粒子体積分率 ϕ^c との間には次式の関係がある。

$$\phi^c = \phi^{\max} \left(\frac{a}{a_{\text{eff}}} \right)^3 \quad (8)$$

ここで $\phi^{\max}$ は最密充填構造の体積分率で 0.74 である。従って、任意の塩濃度における有効半径 a_{eff} の定式化が、秩序-未秩序の相境界を予測する上で非常に重要となる。

Russel らは、粒子間の相互作用ポテンシャルが $1k_B T$ となるとき、相転移が起こるとして a_{eff} を計算した¹²⁾。しかし、本系での秩序化境界における平均ポテンシャルを調べたところ、その境界値は $1k_B T$ よりも大きく、しかも塩濃度により異なる値を示すことを確認した。従って、 a_{eff} を定式化する上で平均ポテンシャルを用いるのは適切ではない。相境界における無次元圧力 $P^c V / N k_B T$ についても検討したが、塩濃度が大きくなるにつれて転移圧は小さくなるという Takano らの実験結果⁹⁾と同様の結果が得られ、秩序化を決定づける因子ではないことが分かった。

我々は最終的に、個々の粒子が周囲の粒子から受ける「力」に着目し、粒子が一方方向に受ける力の平均値 F_{av} について検討した。周囲から受ける力は等方的と想定し、平均力 F_{av} を次式で定義した。

$$F_{\text{av}} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{|F_{x+}^i| + |F_{x-}^i| + |F_{y+}^i| + |F_{y-}^i| + |F_{z+}^i| + |F_{z-}^i|}{6} \right) \right\rangle \quad (11)$$

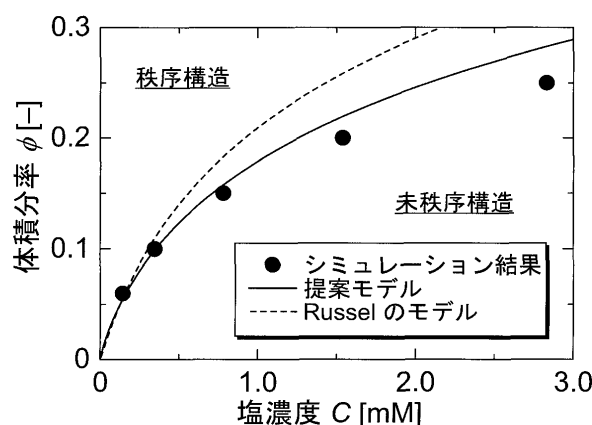


図5 コロイド結晶の相境界

ここで $|F_{x+}^i|$ は粒子 i が x 軸の正の方向に存在する粒子から受ける力の和の絶対値を表し、 $|F_{x-}^i|$, $|F_{y+}^i|$, $|F_{z+}^i|$, $|F_{y-}^i|$, $|F_{z-}^i|$, についても同様にそれぞれ x 軸の負の方向, y , z 軸の正方向, 負方向に存在する粒子から受ける力の和の絶対値である。図6に、秩序化境界における平均力と塩濃度の関係を、種々の体積分率についてプロットしたものを示した。図6から分かるように、平均力 F_{av} の秩序化境界値はそれぞれの体積分率で、ほぼ一定値 ($F^c \approx 0.76$ pN) を示し、平均力こそが秩序化境界を規定する決定因子であることが明らかとなった。この秩序化境界値 F^c は、構造を乱そうとするブラウン運動を抑え、粒子を局在化させるのに最低限必要な力であると解釈できる。

平均力の秩序化境界値 F^c を用いて、 a_{eff} の定式化を次のように試みた。秩序構造として fcc 構造を仮定し、一つの粒子が周囲の第一配位粒子から受ける平均力が F^c となる時の、粒子間距離の半分を a_{eff} とした。求めた a_{eff} をもとに式(8)より相境界の体積分率 ϕ^c を計算し、図5でシミュレーション結果と比較した。図5では、上述した Russel らのモデルによる推算値も併せて示した。2つのモデル共に塩濃度が高い領域では、 ϕ^c を過大評価する傾向にあるものの、提案モデルによる推算値は、Russel らのモデルによる推算値と比較して、大幅に改善されていることが分かる。以上の結果より、本モデルの妥当性が示され、 F^c が既知であれば秩序-未秩序の相境界を予測可能であることが明らかとなった。

3.3 秩序化決定因子の Universality

それでは秩序化境界の平均力 F^c の予測は可能であろうか。平均力とは、その定義から「圧力」に非常に近い概念を持つことが分かる。圧力との違いは長さで規格化しているか否かである。そこで、我々は F^c の起源を探るべく、コロイド系の秩序化と剛体球系の固液転移 (Alder 転移) との関係を、「圧力」に着目し調査した。剛体球系の結果では、 $(\phi^c, P_{\text{HD}} V_{\text{HD}} / N k_B T) = (0.55, 11.6)$ で固液転移が起こることが報告されている²⁰⁾。一方でコロイド系では、3.2で述べたように、秩序化境界の無次元圧力 $P^c V / N k_B T$

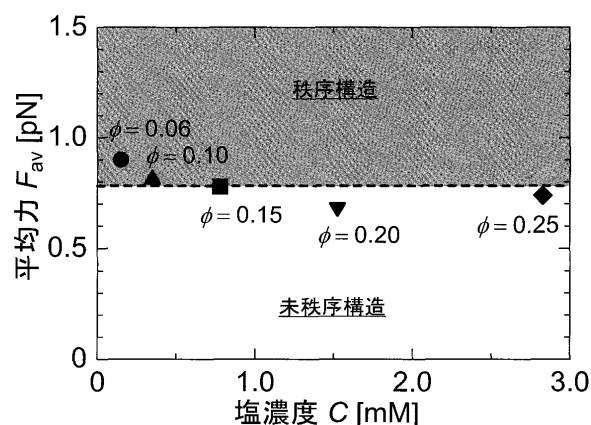


図6 異なる体積分率条件に対する秩序化境界の平均力

は塩濃度に依存して異なった境界値を示すことを確認した。我々はこの原因を、コロイド粒子の有効半径 a_{eff} が粒子半径と異なることを考慮できていないためだと考えた。そこで、 a_{eff} と剛体球系の有効半径 a_{HD} との比を無次元圧力に掛けた $P^c V / N k_B T \times (a_{\text{HD}} / a_{\text{eff}})$ という因子を求めた。ここで前述の通り、有効半径 a_{eff} は調節パラメータなどではなく、予測可能な物理量であることを強調しておく。その結果、この因子は塩濃度によらずほぼ等しい秩序化境界値を示し、しかもその値は剛体球系の無次元転移圧で近似可能という次式で表される関係を見出した。

$$\frac{P^c V}{N k_B T} \left(\frac{a_{\text{HD}}}{a_{\text{eff}}} \right) \approx \frac{P_{\text{HD}} V_{\text{HD}}}{N k_B T} = 11.6 \quad (10)$$

つまり、コロイド系の秩序構造形成条件は、剛体球系の無次元転移圧を用いることによって、統一的に記述できるということになる。この式を、剛体球系とコロイド系で相転移する有効体積分率は等しいとして、さらに展開すると次式が得られる。

$$4a_{\text{eff}}^2 P^c = 4a_{\text{HD}}^2 P_{\text{HD}} \quad (11)$$

この式は、粒子1個が持つ“有効表面積”に渡って受ける圧力の総和が一定であることを示しており、これがまさに平均力の秩序化境界値 F^c の起源であることが明らかとなった。従って、式(10)は F^c を用いた秩序化条件の、より一般的な表現とも言え、結局、 F^c は次式から予測することができる。

$$F^c = 4a_{\text{HD}}^2 P_{\text{HD}} \quad (12)$$

例えば、本系の $T = 298 \text{ K}$, $a = 50 \text{ nm}$ に対して計算すると、 0.61 pN となり図6で示した平均力の秩序化境界値 F^c とおおよそ近い値となる。式(12)と3.2で述べたモデルを組み合わせることで、原理的には斥力系粒子間のフォースカーブさえあれば、任意の塩濃度・温度・粒径における秩序構造の体積分率を、シミュレーションなしで事前に予測が可能となる。ここで、平均力は塩濃度に対して、特に秩序化境界付近で急激に立ち上がる性質を持つため、式(12)より得られた値 (0.61 pN) とシミュレーションにより得られた 0.76 pN との若干のずれは、秩序構造の予測において有意な差を生み出すものではない。実際に、それぞれの F^c を用いてモデルより計算した秩序化境界の体積分率を比較すると、両者の間のずれは1%以下であることを確認した。

以上の検討は、実は我々の過去の成果に立脚している。それは、基板上に吸着した粒子が形成する2次元秩序配列についてのこれまでの検討²¹⁾であって、この2次元系において、(予測可能な物理量として)有効半径の概念を

導入すれば、秩序-未秩序の境界が剛体円板系の境界圧力²²⁾に立脚して記述可能であることを見出していたのである。今回、この理解に立って、3次元系で同様の概念が成立し得るかを検討したわけだが、これは上記の通り極めて良好に成立し得た。これが意味するのは、ソフトな斥力を持つコロイド粒子系での秩序構造形成は、2次元配列でも3次元結晶でも、有効半径の概念に基づいて剛体球系を参照することで、統一的に解釈と予測が可能という事実である。すなわち、斥力コロイド系の秩序構造形成条件には、系の次元を超えて適用可能な **Universality** が存在することを明らかとできたことが、本研究での重要な成果と考えている。

4. ま と め

コロイド粒子分散液の脱塩過程における3次元コロイド結晶形成過程を、種々の脱塩速度、体積分率について、ブラウン動力学法によりシミュレートした結果、以下の結論を得た。

- 形成する構造は脱塩速度に依存し、脱塩が遅いと fcc 構造が形成するのに対し、脱塩速度が速くなると bcc 構造となり、さらに速くなるとアモルファス構造が形成することを明らかにした。
- 任意の κa に共通する秩序化決定因子は、粒子間ポテンシャルでも、圧力でもなく、個々の粒子に働く「一方向平均力」であることを見出した。
- 秩序化境界の平均力を用いることにより、秩序-未秩序相境界を、粒子間相互作用力のみから予測し得るモデルの構築に成功した。
- 秩序化境界平均力の起源が、2次元系であれば剛体円板系、3次元系であれば剛体球系における固液の相転移圧力にあることを見出した。すなわち、規則配列構造の形成条件は、有効半径の概念を導入した上で剛体円板/剛体球系を参照すれば統一的に記述できるということであり、その形成条件には系の次元を超えた **Universality** が存在することを示した。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究 (B) [課題番号: 18360372]、ならびに独立行政法人 科学技術振興機構 (JST) による京都府地域結集型共同研究事業、「機能性微粒子材料創製のための基盤技術開発」プロジェクトの支援を受けて行なわれた。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) J. H. Holtz and S. A. Asher: *Nature*, **389** (1997) 829
- 2) T. Okubo, H. Hase, H. Kimura, and E. Kokufuta: *Langmuir*, **18** (2002) 6783
- 3) A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi, and S. Hachisu: *J. Colloid Interface Sci.*, **44** (1974) 330

- 4) M. Sullivan, K. Zhao, C. Harrison, R. H. Austin, M. Megens, A. Hollingsworth, W. B. Russel, Z. Cheng, T. Mason, and P. M. Chaikin: J. Phys.: Condens. Matter, **15** (2003) S11
- 5) A. Stipp, R. Biehl, T. Preis, J. Liu, A. B. Fontecha, H. J. Schöpe, and T. Palberg: J. Phys.: Condens. Matter, **16** (2004) S3885
- 6) T. Kanai, T. Sawada, A. Toyotama, and K. Kitamura: Adv. Funct. Mater., **15** (2005) 25
- 7) A. Toyotama, J. Yamanaka, M. Yonese, T. Sawada, and F. Uchida: J. Am. Chem. Soc., **129** (2007) 3044
- 8) S. Hachisu, Y. Kobayashi, and A. Kose: J. Colloid Interface Sci., **42** (1973) 342
- 9) K. Takano and S. Hachisu: J. Chem. Phys., **67** (1977) 2604
- 10) T. Kanai, T. Sawada, J. Yamanaka, and K. Kitamura: Langmuir, **21** (2005) 7633
- 11) M. J. Stevens and M. O. Robbins: J. Chem. Phys., **98** (1993) 2319
- 12) W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter: *Colloidal Dispersions*, (Cambridge University Press, 1989)
- 13) M. R. Oberholzer, J. M. Stankovich, S. L. Carnie, D. Y. C. Chan, and A. M. Lenhoff: J. Colloid Interface Sci., **194** (1997) 138
- 14) J. E. Sader: J. Colloid Interface Sci., **188** (1997) 508
- 15) G. M. Bell, S. Levine, and L. N. McCartney: J. Colloid Interface Sci., **33** (1970) 335
- 16) P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti: Phys. Rev. B, **28** (1983) 784
- 17) J. S. van Duijneveldt and D. Frenkel: J. Chem. Phys., **96** (1992) 4655
- 18) P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, and D. Frenkel: J. Chem. Phys., **104** (1996) 9932
- 19) S. Ogata and S. Ichimaru: Phys. Rev. A, **39** (1989) 1333
- 20) B. J. Alder, W. G. Hoover, and D. A. Young: J. Chem. Phys., **49** (1968) 3688
- 21) M. Miyahara, S. Watanabe, Y. Gotoh, and K. Higashitani: J. Chem. Phys., **120** (2004) 1524
- 22) B. J. Alder and T. E. Wainwright: Phys. Rev., **127** (1962) 359

(2009年4月27日受理)

Review

Brownian Dynamics Simulation of 3D Colloidal Crystal Formation Induced by Desalination

Minoru Miyahara and Satoshi Watanabe

We conducted Brownian dynamics simulations of the order formation of electrostatically stabilized colloidal particles induced by desalination of the suspension. We obtained the following results: (1) A three dimensional colloidal crystal is found to form only if a controlling factor, the “average force” acting between particles, exceeds a limiting value that is common to various ionic strengths; (2) A general concept extended from the Alder transition is proposed to give a comprehensive understanding of the characteristics of the “average force,” with which the controlling factor and resultant ordered structure can be predicted *a priori* for any combination of temperature, ionic strength, and particle size, as long as the interaction potential between particles is known.

Faculty of Engineering, Kyoto University (Katsura, Nishikyo, Kyoto 615-8510)