

修士論文要旨

球状分子および棒状分子のせん断流れの分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulation of mixtures of spherical and ellipsoidal molecules in shear flows

知能機械システム工学コース

流体工学研究室 1225028 末松 慶紀

1. 緒言

液晶製品を製造する際、その液晶材料は様々な材料を混合されることで要求された材料特性を実現させている。現在、液晶モニタへの応用を念頭に置いて、液晶材料は光学的、電磁気学的な特性が重視されている。しかし、液晶材料の用途拡大のためには、混合させる材料、混合比の選択による力学的特性の変化にも着目していく必要がある。また、この液晶混合材料においては、その内部構造の変化が材料の特性に大きな影響を及ぼすことが分かっている。そのため、液晶材料の、せん断、温度の条件の変化に伴う内部構造の変化を調べることは、混合材料を用いる上で重要であるといえる。

本研究では、分子動力学法を用いて、球状分子、棒状の液晶分子の混合系について分子スケールで計算を行い、条件の変化に伴う内部構造の変化を明らかにすることを目的とする。

2. 数値計算

本研究の計算では、分子間力の計算にポテンシャルエネルギーモデルを用いる。球状分子同士では Lennard-Jones ポテンシャルエネルギー^[1]を U_{ij}^{LJ} 、棒状分子同士では Gay-Berne ポテンシャルエネルギー^[2]を U_{ij}^{GB} 、球状分子と棒状分子では拡張 Gay-Berne ポテンシャルエネルギーを U_{ij}^{EGB} としてそれぞれ用いる。また、せん断速度を z 方向に、 x 方向に流れが生じる様に与える。これにより、球状分子の運動方程式は

$$m^{sphere} \frac{dv_i^{sphere}}{dt} = - \sum_j \frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial r} - \sum_k \frac{\partial U_{ik}^{EGB}}{\partial r} - \alpha_3 v_i^{sphere} - \dot{\gamma} v_i^{sphere} \hat{e}_z \quad (1)$$

と表され、棒状分子の運動方程式、角運動方程式はそれぞれ、

$$m^{ellipsoid} \frac{dv_i^{ellipsoid}}{dt} = - \sum_j \frac{\partial U_{ij}^{GB}}{\partial r} - \sum_k \frac{\partial U_{ik}^{EGB}}{\partial r} - \alpha_1 v_i^{ellipsoid} - \dot{\gamma} v_i^{ellipsoid} \hat{e}_z \quad (2)$$

$$I \frac{d\omega_i}{dt} = - \sum_j \hat{u}_i \times \frac{\partial U_{ij}^{GB}}{\partial \hat{u}_i} - \sum_k \hat{u}_i \times \frac{\partial U_{ik}^{EGB}}{\partial \hat{u}_i} - \alpha_2 \omega_i \quad (3)$$

と表される。ここで、 m は分子の質量、 I は慣性モーメントである。また、 v_i は速度ベクトル、 ω_i は角速度ベクトル、 r は位置ベクトル、 $\alpha_1 \sim \alpha_3$ はガウス熱浴法による未定乗数、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。各ポテンシャルエネルギーはそれぞれ、

$$U^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{LJ} \left\{ \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (4)$$

$$U^{GB}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij}) = 4\epsilon_{GB}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij}) \left[\frac{\left\{ \frac{\sigma_0}{r_{ij} - \sigma_{GB}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij}) + \sigma_0} \right\}^{12}}{\left\{ \frac{\sigma_0}{r_{ij} - \sigma_{GB}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij}) + \sigma_0} \right\}^6} \right] \quad (5)$$

$$U^{EGB}(\hat{u}_i, r_{ij}) = 4\epsilon_{EGB}(\hat{u}_i, r_{ij}) \left[\frac{\left\{ \frac{\sigma_0}{r_{ij} - \sigma_{EGB}(\hat{u}_i, r_{ij}) + \sigma_0} \right\}^{12}}{\left\{ \frac{\sigma_0}{r_{ij} - \sigma_{EGB}(\hat{u}_i, r_{ij}) + \sigma_0} \right\}^6} \right] \quad (6)$$

と表される。ここで、 σ_0 は、ポテンシャルエネルギーの谷の位置を決めるパラメータである。また、本研究においては、式(4)～式(6)中の ϵ_{LJ} 、 ϵ_{GB} 、 ϵ_{EGB} に着目し、その影響を議論する。 ϵ_{GB} 、 ϵ_{EGB} はそれぞれ、

$$\epsilon_{GB}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij}) = \epsilon_0^{GB} \epsilon_1^V(\hat{u}_i, \hat{u}_j) \epsilon_2^\mu(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij}) \quad (7)$$

$$\epsilon_{EGB}(\hat{u}_i, r_{ij}) = \epsilon_0^{EGB} [1 - \chi'(\hat{u}_i \cdot \hat{r}_{ij})]^\mu \quad (8)$$

となり、ポテンシャルエネルギーの谷の深さを表す。この中でも、 ϵ_{LJ} 、式(7)中の ϵ_0^{GB} 、式(8)中の ϵ_0^{EGB} は、それぞれの ϵ の大きさを何倍するかを定める項であり、これらを変化させることで、それぞれのポテンシャルエネルギーの谷の深さの大きさを変化させることができる。

また、式(5)～(6)中の σ 、そして式(7)の ϵ_1 はそれぞれ、

$$\sigma_{GB}(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij}) = \sigma_0 \left[1 - \frac{\chi}{2} \left\{ \frac{(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_i + \hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_j)^2}{1 + \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} + \frac{(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_i - \hat{r}_{ij} \cdot \hat{u}_j)^2}{1 - \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right\} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$\sigma_{EGB}(\hat{u}_i, r_{ij}) = \sigma_0 [1 - \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{r}_{ij})^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$\epsilon_1(\hat{u}_i, \hat{u}_j) = [1 - \chi^2(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

と表され、式(9)、式(11)の χ は、

$$\chi = \frac{(l/d)^2 - 1}{(l/d)^2 + 1} \quad (12)$$

となる。また、式(10)の χ は、

$$\chi = \frac{(l_i/d_i)^2 - 1}{(l_i/d_i)^2 + 1} \quad (13)$$

となり、式(12)の l/d 、そして式(1)の l_i/d_i は棒状分子のアスペクト比である。この棒状分子のアスペクト比を α とおく。

本研究では、分子は棒状、球状それぞれ160個を計算セルに入れ、計算セルの大きさは分子の無次元数密度 $\rho^* = 0.375$ となる様に設定する。また、無次元時間刻み幅は $\Delta t^* = 1.0 \times 10^{-4}$ とし、周期境界条件はLees-Edwards周期境界条件^[3]、数値積分にはLeap-Frog法を用いる。無次元温度 T^* 、SLLOD法により与えた無次元せん断速度 $\dot{\gamma}^*$ 、アスペクト比 α 、そして $\varepsilon_0^{GB}/\varepsilon_0^{EGB}$ 、 $\varepsilon_{LJ}/\varepsilon_0^{EGB}$ を変化させ、内部構造に与える影響を調べる。

3. 結果

図3.1に、 $\dot{\gamma}^* = 1.5$ 、 $T^* = 3.0$ 、 $\alpha = 3.0$ の条件下で行った計算の、無次元時間 $t^* = 400.0$ における計算セルの様子を示す。

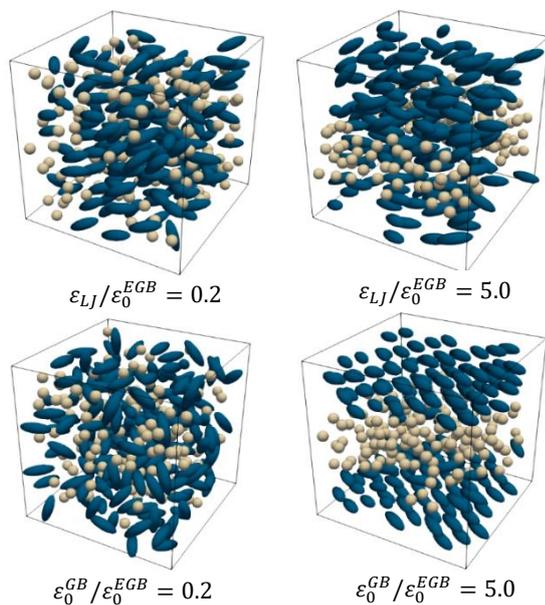


Fig.3.1 Snapshots for the calculations of each ε

また、球状分子と棒状分子がどれ程混合しているかを評価する手段として、式(14)に示す棒状分子-球状分子相関関数 G を用いる。

$$\rho G(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{4\pi r^2 dr} \quad (14)$$

ここで、 $n(r)$ はある棒状分子から r から dr の範囲にある球状分子の数、 ρ は計算セルの球状分子の数密度を表している。よって、この関数は棒状分子より r 離れた、 dr の厚みがある空間内の球状分子の数密度と、計算セルの球状分子の数密度の比を、全ての棒状分子について平均をとったものとなる。例として、図3.2に $\dot{\gamma}^* = 1.5$ 、 $T^* = 3.0$ 、 $\alpha = 3.0$ 、 $\varepsilon_{LJ}/\varepsilon_0^{EGB} = 1.0$ 、 $\varepsilon_0^{GB}/\varepsilon_0^{EGB} = 1.0$ 、の条件下での、 $t^* = 400.0$ における相関関数を示す。この関数の第一ピークの値の大きさを混合度を判断することができる。この第一ピークの値は大きくなるに従い混合した構造を示し、小さくなるに従い分離した構造を示す。

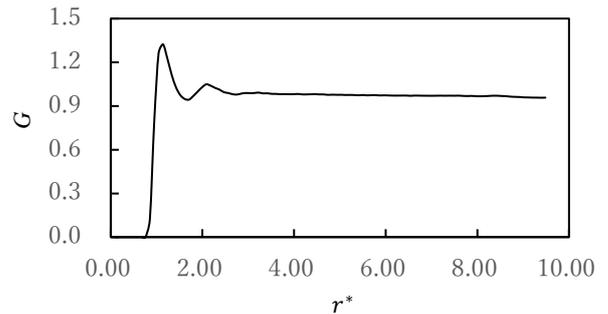


Fig.3.2 Correlation function

図3.3に $\varepsilon_0^{GB}/\varepsilon_0^{EGB}$ 、 $\varepsilon_{LJ}/\varepsilon_0^{EGB}$ を横軸に、縦軸に混合度を表す相関関数 G の第一ピークをとった散布図の結果を、図3.4に横軸に時間、縦軸に棒状分子の方向の秩序度をとったものを示す。また、計算時間 $t^* = 400.0$ の計算セルの様子を図3.3に示す。

相関関数 G の第一ピークは、その値が大きいかほど混合した構造を、小さいほど分離している構造を示す。図3.1、図3.3より、 $\varepsilon_0^{GB}/\varepsilon_0^{EGB}$ 、 $\varepsilon_{LJ}/\varepsilon_0^{EGB}$ の値が大きくなるほど、 G の第一ピークの値が小さくなっており、分離した構造をとっている。すなわち、同種の分子同士の ε の影響が異種の分子間における ε よりも大きくなるに従って、より分離した構造をとることが分かった。それぞれのモデルにおける ε は、その値が大きくなるに従って、それに伴い分子が近づいた時の斥力、分子が離れた時の引力が大きくなる。よって、そのモデルの ε が大きいときには引力項が、小さいときには斥力項が強くなる。また、図3.4に示した秩序度は、棒状分子がどれほど揃っているのかを示す関数である、この値は0から1の範囲で値を取り、0に近いほど棒状分子の方向は揃っておらず、1に近い程棒状分子の方向が揃っていると言える。図3.1、3.4より、 $\varepsilon_0^{GB}/\varepsilon_0^{EGB}$ 、 $\varepsilon_{LJ}/\varepsilon_0^{EGB}$ の値が大きくなるほど秩序度の値が増しており、その増え方は $\varepsilon_0^{GB}/\varepsilon_0^{EGB}$ の方が大きいことが分かる。これは、同種のポテンシャルエネルギーにおける ε の影響が大きくなることで分子が分離し、そのことにより棒状分子の間に球状分子が入りにくくなったため、棒状分子の方向が揃いやすくなったからであると考えられる。これらの傾向は棒状分子のアスペクト比、与えたせん断速度、温度を変化させた場合についても同様であった。以上より、同種のポテンシャルエネルギーの ε の影響が大きくなるに従い異種分子は分離、棒状分子の向きは揃いやすくなり、異種のポテンシャルエネルギーの ε の影響が大きくなるに従い、異種分子は混合、棒状分子は揃いやすくなることわかった。

4. 結言

本研究は、液晶混合材料について、材料の分子の物性値、与える条件の変化が内部構造に与える影響について、分子動力学を用いて明らかにすることを目的とした。得られた結果を以下に示す。

- 同種のポテンシャルエネルギーの ε の影響が大きくなるに従い異種分子は分離しやすくなり、異種のポテンシャルエネルギーの ε の影響が大きくなるに従い異種分子は混合しやすくなることわかった。
- 同種のポテンシャルエネルギーの ε の影響が大きくなるに従い棒状分子の向きは揃いやすくなり、異種のポテンシャルエネルギーの ε の影響が大きくなるに従い棒状分子は揃いやすくなることわかった。

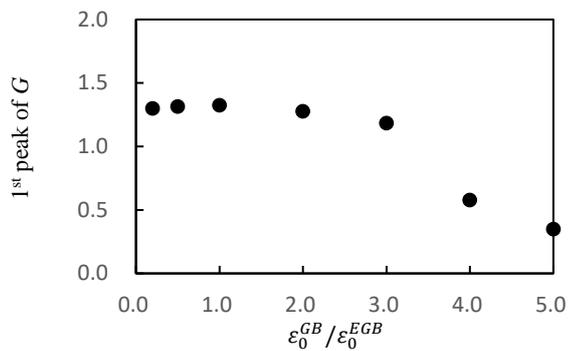
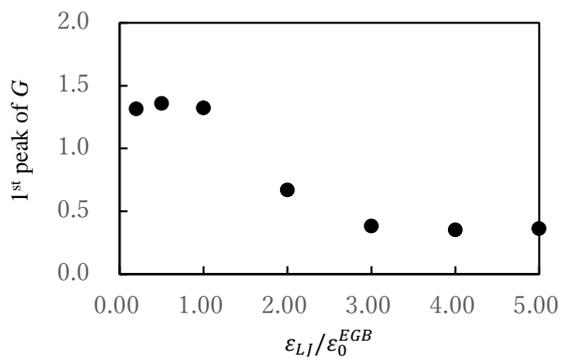


Fig.3.3 Reference of ϵ and 1st peak of G

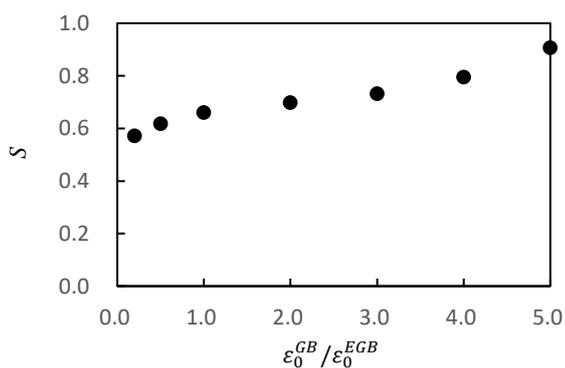
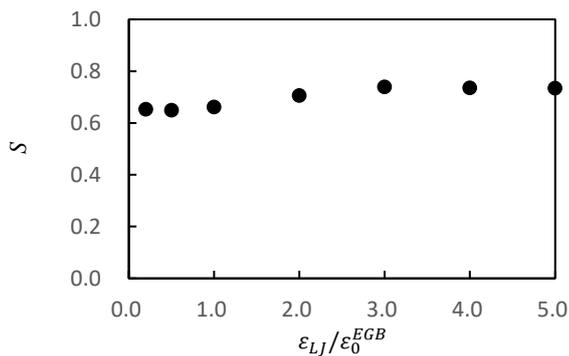


Fig.3.4 Reference of ϵ and order function

文献

- (1) 泉聡志, 増田裕寿, “機械・材料設計に生かす実践分子動力学シミュレーション”
- (2) Cleaver, Douglas J., et al. "Extension and generalization of the Gay-Berne potential" *Physical Review*, vol.54, 559-567 (1996)-
- (3) 森下徹也, “拡張系 MD 手法のアドバンスなレビューと最近の発展【第6回: 番外編】—非平衡分子動力学シミュレーション—”