# スメクティック液晶のせん断流れの 3 次元分子動力学シミュレーション

## Three-dimensional molecular dynamics simulations of shear flows of a smectic liquid crystal

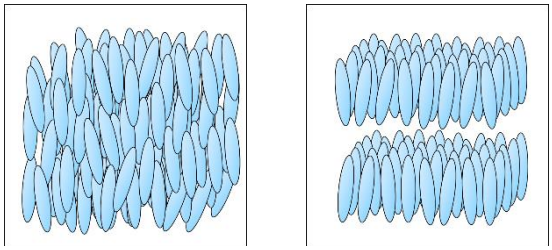
知能機械工学コース

流体工学研究室　　1245006　石本　真輝

### 1.　緒言

液晶とは，配向状態によって物理的性質が異なり，代表例として，ネマティック液晶とスメクティック液晶が挙げられる．図 1(a)はネマティック液晶の配向状態であり，図 1(b)はスメクティック液晶を表している．液晶分子の特徴として，棒のような形状をしており，図 1 中の楕円が液晶分子を表している．ネマティック液晶の特徴として，分子の向きが揃っているという特徴を持ち，ネマティック液晶を応用した代表例として,ディスプレイが挙げられる.また，スメクティック液晶の特徴として，ネマティック液晶の特徴である棒状分子の向きが揃っていることに加え，層構造をもつという特徴がある．スメクティック液晶特有の分子の向きが揃っていることと層構造を利用することで新たなデバイスの可能性に繋げる．スメクティック液晶の特徴である層構造を解析するためには，連続体力学では困難なため分子動力学法を用いる．また本研究では，層構造に直接影響を与えることができるせん断流れを印加して，層構造の影響を解析する．これまでに、2 次元空間において，せん断流れを印加した場合のスメクティック液晶の層構造ついての解析を行ったが，実現象とは大きく異なるため，3 次元空間での層構造の解析を行う必要がある．

本研究では，スメクティック液晶にせん断流れを印加した場合の 3 次元分子動力学シミュレーションを行い，スメクティック液晶の分子配向および層構造の解析を目的とする．



(a) Nematic liquid crystal　　(b) Smectic liquid crystal

Fig1. Schematics of molecular configurations in nematic liquid crystal and smectic liquid crystal

### 2.　基礎式および計算条件 (1)

本研究では，棒状分子間ポテンシャルを表す Gay-Berne モデルを用いて，棒状分子の並進挙動および回転挙動の計算を行う．棒状分子の運動方程式および角運動方程式は以下のように表される．

$$m_i \frac{d\boldsymbol{v}_i}{dt} = -\sum_j \frac{\partial U_{GB}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \tag{1}$$

$$I_i \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} = -\sum_j \boldsymbol{u}_i \times \frac{\partial U_{GB}}{\partial \boldsymbol{u}_i} \tag{2}$$

ここで，$m_i$ は $i$ 番目の分子の質量，$\boldsymbol{v}_i$ は速度ベクトル，$\boldsymbol{r}_i$ は位置ベクトル，$I_i$ は慣性モーメント，$\boldsymbol{\omega}_i$ は各速度ベクトル，$\boldsymbol{u}_i$は分子の長軸に平行な単位ベクトルである．また，$U_{GB}$ は Gay-Berne ポテンシャルであり，$i$ 番目と $j$ 番目の分子の位置と配向方向の関数として次式で与えられる．

$$\boldsymbol{U}_{GB}(\boldsymbol{u}_i,\boldsymbol{u}_j,\boldsymbol{r}_{ij}) = 4\varepsilon(\boldsymbol{u}_i,\boldsymbol{u}_j,\boldsymbol{r}_{ij})\left\{\left(\frac{\sigma_0}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{R}\right)^{6}\right\} \tag{3}$$

ここで，

$$R = \boldsymbol{r}_{ij} - \sigma(\boldsymbol{u}_i,\boldsymbol{u}_j,\boldsymbol{r}_{ij}) + \sigma_0 \tag{4}$$

$$\varepsilon(\boldsymbol{u}_i,\boldsymbol{u}_j,\boldsymbol{r}_{ij}) = \varepsilon_0 \varepsilon_1^{\nu}(\boldsymbol{u}_i,\boldsymbol{u}_j)\varepsilon_2^{\mu}(\boldsymbol{u}_i,\boldsymbol{u}_j,\boldsymbol{r}_{ij}) \tag{5}$$

$$\varepsilon_1(\boldsymbol{u}_i,\boldsymbol{u}_j) = \left[1-\chi^2(\boldsymbol{u}_i,\boldsymbol{u}_j)^2\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{6}$$

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{\chi'}{2}\left\{\frac{(\boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{u}_i + \boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{u}_j)^2}{1+\chi'(\boldsymbol{u}_i\cdot\boldsymbol{u}_j)} + \frac{(\boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{u}_i - \boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{u}_j)^2}{1-\chi'(\boldsymbol{u}_i\cdot\boldsymbol{u}_j)}\right\} \tag{7}$$

$$\sigma(\boldsymbol{u}_i,\boldsymbol{u}_j,\boldsymbol{r}_{ij}) = \sigma_0\left[1-\frac{\chi}{2}\left\{\frac{(\boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{u}_i + \boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{u}_j)^2}{1+\chi(\boldsymbol{u}_i\cdot\boldsymbol{u}_j)} + \frac{(\boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{u}_i + \boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{u}_j)^2}{1+\chi(\boldsymbol{u}_i\cdot\boldsymbol{u}_j)}\right\}\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{8}$$

$$\chi = \frac{(l/d)^2 - 1}{(l/d)^2 + 1} \tag{9}$$

$$\chi' = \frac{1-(\varepsilon_E/\varepsilon_S)^{\frac{1}{\mu}}}{1+(\varepsilon_E/\varepsilon_S)^{\frac{1}{\mu}}} \tag{10}$$

である．$\boldsymbol{r}_{ij}$は $i$ 番目と $j$ 番目の分子の重心を結ぶ単位ベクトル，$\sigma_0$は分子の短軸直径，$\varepsilon_E/\varepsilon_S$はポテンシャル強度，$l/d$は棒状分子のアスペクト比，$\mu$，$\nu$ は分子の形状に関するパラメータを表す．

上述の基礎式を以下に示すように無次元化した後，数値シミュレーションを行う．

$$r = \sigma_0 r^*, t = \sqrt{\frac{m{\sigma_0}^2}{\varepsilon_0}}t^*, T = \frac{\varepsilon_0}{k_B}T^* \tag{11}$$

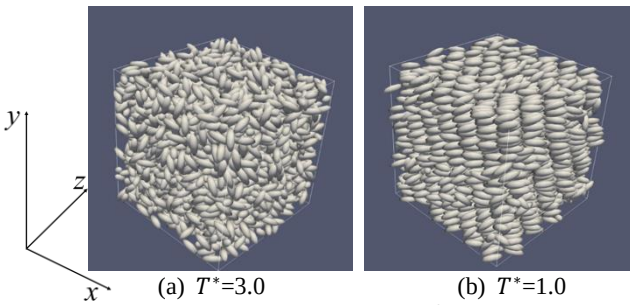
ここで，$k_B$はボルツマン定数である．

時間積分には Leap-frog 法(2)を，せん断流れの印加には Lees-Edwards 境界条件(3)および SLLOD 法(3)を用いた．また，速度スケーリング法を用いて，温度補正を行う．

図 2(a)は分子の長軸の向きを $z$ 軸方向に向け，棒状分子同士が重ならないよう位置を z 軸対称に配置した初期配置から計算を開始し，定常に至った後（$t^*$=2000）の分子配向状態を表す．計算条件は，棒状分子 2744 個，セルの幅および高さ $L^* = 20.9$，温度$T^*$=3.0，分子のアスペクト比 $l/d$=3.0，$dt^* = 2.0\times10^{-3}$である．図 2(a)は棒状分子の配向状態がランダムになっていることから等方相であると考えられる．

図 2(b)は，図 2(a)を初期配置として温度を$T^*$=1.0 に下げ，定常に至った後（$t^*$=5000）の分子配向状態である．

図 2(b)より，スメクティック液晶特有の層構造が再現できている．したがって，以降の計算では，図 2(b)の分子配向状態を初期配置として，せん断速度印加後の分子挙動を調べる．




(a) $T^*$=3.0 (b) $T^*$=1.0

Fig2. Equilibrium molecular configuration

## 3. 計算結果

図 3 は，図 2(b)に示した初期状態に対して，せん断速度 $\dot{\gamma}^*$=0.1,5.0 を印加した場合の$t^*$=10000 における分子の配向状態を表している．ここで，温度$T^*$=1.0, 時間刻み幅$dt^* = 1.0 \times 10^{-3}$である．図 3(a)の $\dot{\gamma}^*$=0.1 の場合，分子の配向方向は流れ方向（x 軸方向）に向いている．また，図 3(b)の$\dot{\gamma}^*$=5.0 の場合，$\dot{\gamma}^*$=0.1 と比較して，分子の配向方向は流れ方向に対して傾きが大きくなる．また，スメクティック液晶の特徴である層構造は，せん断流れの大小に関わらず時間経過後は見られない．上記の結果について，パラメータを用いて解析する．

本研究で用いるパラメータとして，液晶分子の異方性を考慮した動径分布関数$G(r,\theta)$と配向秩序度 $S$ を用いる．式(12)に示す動径分布関数$G(r,\theta)$とは，①液晶分子 $i$ からの距離$r$と $r$+dr の間に他の分子 $j$ の重心位置が存在すること，②液晶分子 $i$ の長軸方向からの角度$\theta$と$\theta + d\theta$の間に他の分子 $j$ の重心位置が存在することの二つの条件を満たす相関関数を表している．式(12)から系の内部構造を解析することができる．ただし，$0 \le r \le 20, 0° \le \theta \le 90°$,$n(r,\theta)$は①②の条件を満たす分子の数,$\rho$は数密度を表す．また，$\theta$の方向は図の横軸から縦軸方向である．

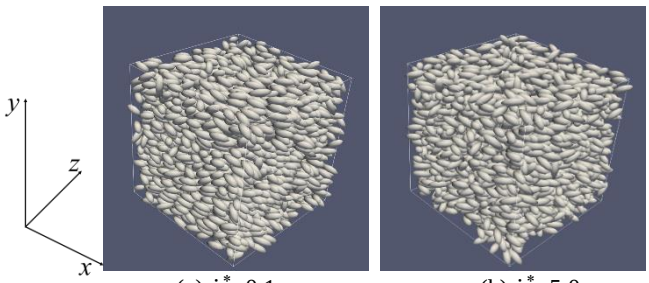
$$\mathrm{G}(r,\theta) = \frac{1}{\rho}\sum \frac{n(r,\theta)}{\int_r^{r+dr}\int_{\theta-d\theta/2}^{\theta+d\theta/2} 4\pi r|\sin\theta| r d\theta dr} \qquad (12)$$

図 4 は図 2(b)の分子配向状態を初期配置として，せん断速度$\dot{\gamma}^*$=0.1 を印加した場合の$t^*$=0,50,100,10000 における分子の配向状態において，動径分布関数を用いたときの図である．$t^*$=0 では，横軸方向($\theta = 0°$)付近で，$r$がある一定の間隔で$G(r,\theta) \ge 1.0$の値を示す．このことより，分子の長軸方向に一定間隔のスメクティック層構造が形成されていることが分かる．さらに，$G(r,\theta)$の横軸方向のピーク間距離が層間隔に一致する．縦軸方向($\theta = 90°$)付近で横軸方向より$r$が小さい間隔で，$G(r,\theta) \ge 1.0$の値を示す．このことから，分子の短軸方向のピーク間距離は分子間距離を示していることがわかる．次に$t^*$=50 において，平衡状態と比較して横軸方向($\theta = 0°$)付近の$G(r,\theta)$の値が小さくなっていることから，層構造がわずかに崩れていることがわかる．さらに時間経過後($t^*$=100)，横軸方向($\theta = 0°$)付近での$G(r,\theta)$は$r$の値が大きい領域では確認されない．したがって，同時層内の規則性は失われている。言い換えると，スメクティック構造の分子配向はネマティック構造に近い分子配向状態を取る．

図 5 は図 2(b)に示した初期状態から，せん断速度 $\dot{\gamma}^*$=0.1,0.2,0.5,1,2,3,4,5 を印加した場合の配向秩序度 $S$ の $t^*$=4000～10000 において，せん断速度$\dot{\gamma}^*$が時間平均$\bar{S}$に及ぼす影響を表している．図 5 は$\dot{\gamma}^* \geqq 1.0$ の領域において，せん断速度の増加に伴い，$\bar{S}$は減少する．

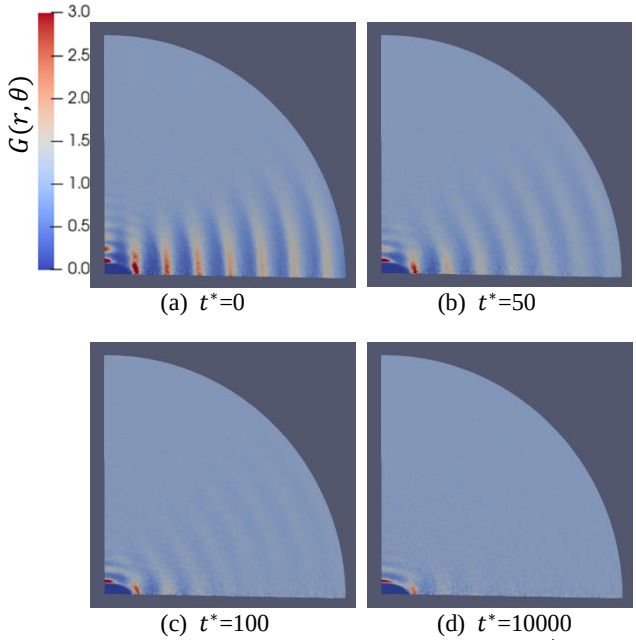
## 4. 結言

本研究では，スメクティック液晶にせん断流れを印加し，せん断流れがスメクティック液晶特有の分子配向場の層構造に及ぼす影響を調べた．




(a) $\dot{\gamma}^*$=0.1 (b) $\dot{\gamma}^*$=5.0

Fig3. Molecular configurations under shear flows




(a) $t^*$=0 (b) $t^*$=50

(c) $t^*$=100 (d) $t^*$=10000

Fig4. Radial distribution function under shear flows $\dot{\gamma}^*$=0.1

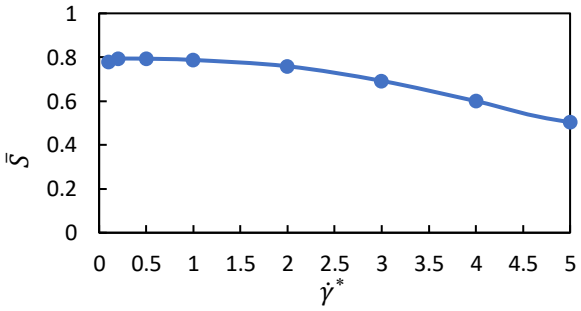



Fig5. Molecular orientation order parameters as a function of time

・せん断流れによって，スメクティック構造からネマティック構造へ分子配向状態を取る．
・せん断領域では，分子配向は流れ方向に向く．
・低せん断領域では，層は崩れるが配向秩序度は変わらない．
・高せん断領域では，層は崩れ配向秩序度は減少する．

## 文献

(1) 森教安，森本淳，中村喜代次，“液晶性分子の定常せん断流れに対する分子動力学シミュレーション”，日本機械学会論文集 B 編，Vol. 62, No. 596 (1996), pp. 1288-1293.
(2) 徳増崇，小原拓，“熱流体工学における分子動力学法（第 2 回）”，日本数値流体力学会誌，vol.9,No.4(2001),pp.122-127
(3) 森下徹也，”非平衡分子動力学シミュレーション”，The Molecular Simulation Society of Japan, pp.102-106