

卒業論文要旨

棒状球状分子混合系のせん断流れの分子動力学シミュレーション

システム工学群

流体工学研究室 1200140 益倉 悠太

1. 緒言

液晶とは結晶と液体の中間の状態のことで、液体の性質である流動性と結晶の持つ異方性を持っている。液晶分子にはさまざまな種類があり、液晶ディスプレイで使われている液晶は分子レベルで見ると棒のような形状をしており、その分子の配向を制御し透過光を絞り映像を映している。このように、日常の様々な製品で使われている液晶分子の挙動を調べることは重要であり、また、新たな液晶製品の開発においても有用である。分子レベルの現象を実験で観測することは現在、不可能である。計算機を用いて分子の状態や運動を分子動学的に観察することは実験で観察することと比べて比較的容易である。本研究では分子形状に基づいてモデル化されたポテンシャルを用いて、分子間力を計算し分子の複雑な動きをシミュレートする。ライオトロピック液晶と呼ばれる液晶は一成分系の物質を溶媒に溶解させたときにできる液晶で、球状だけでなく様々な形の分子で構成されており、ライオトロピック液晶を模して今回シミュレートする分子は棒状分子 160 個、球状分子 160 個の混合系を考え、温度やせん断速度ごとの挙動の違いを観察する。

2. 数値計算

異方性分子の運動は、並進運動と回転運動の方程式で表される。N 個の分子からなる系を考えたとき、i 番目の分子の並進運動方程式は、

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i \quad (1)$$

となる。ここで m は質量、 v は速度ベクトル、 F は分子 i に働く力、 t は時間を表す。

また、i 番目の分子の回転運動方程式は、

$$I_i \frac{d\omega_i}{dt} = T_i \quad (2)$$

となる。ここで I は慣性モーメント、 ω は角速度ベクトル、 T は分子 i に働くトルクを表す。

本研究では球状分子間ポテンシャルを表す Lennard-Jones ポテンシャル⁽¹⁾、棒状分子間ポテンシャルを表す Gay-Berne ポテンシャル⁽²⁾、球状棒状分子間ポテンシャルを表す拡張 Gay-Berne ポテンシャル⁽³⁾を用いて分子シミュレーションを行う。

球状分子同士のポテンシャルをあらわす Lennard-Jones ポテンシャル U_{ij}^{LJ} は以下のように表される。

$$U_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_0^{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_0^{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0^{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

ここで添え字 ij は分子番号、 r_{ij} は分子間距離、 ϵ_0^{LJ} はポテンシャルの井戸の深さ、 σ_0^{LJ} は分子間距離を表す。

棒状分子同士のポテンシャルをあらわす Gay-Berne ポテンシャル U_{ij}^{GB} は

$$U_{ij}^{GB} = 4\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) \left[\left(\frac{\sigma_0^{GB}}{r_{ij} - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0^{GB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0^{GB}}{r_{ij} - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0^{GB}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

で表される。ここで添え字 ij は分子番号、 r_{ij} は分子の中心間の位置ベクトル、 \hat{u}_i, \hat{u}_j は分子方向を示す単位ベクトル、 σ_0^{GB} は分子の大きさを与えるパラメータである。

球状分子と棒状分子間のポテンシャルを表す拡張 Gay-Berne ポテンシャル U_{ij}^{EGB} は、

$$U_{ij}^{EGB} = 4\epsilon(\hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) \left[\left(\frac{\sigma_0^{EGB}}{r_{ij} - \sigma(\hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0^{EGB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0^{EGB}}{r_{ij} - \sigma(\hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_0^{EGB}} \right)^6 \right] \quad (5)$$

となる。ここで添え字 i は球状分子、 j は棒状分子の分子番号、 r_{ij} は分子の中心間の位置ベクトル、 \hat{u}_j は棒状分子の単位方向ベクトル、 σ_0^{EGB} は分子の大きさを与えるパラメータである。

分子の動きを観察するため、球状分子と棒状分子の2種類の分子の混合系を均等に並べ、十分に時間が経過し、定常状態になった後にせん断速度を印加する。また、分子の影響を相対的に考えるため単位を距離を分子の大きさを割り、ポテンシャルをエネルギーで割り無次元化する。本実験では $L^* = 9.48$ の立方体を計算領域とし、時間ステップ $\Delta t^* = 10^{-4}$ とする。 T^* 、 $\dot{\gamma}^*$ 共に 0.5 刻みで 2.5 までの値と $\dot{\gamma}^*$ を 1.0 刻みで 5.0 までの値を用いる。

3. 計算結果および考察

図 1 の (a) から (e) に順に十分時間が経過した $T^* = 0.5$ の時の、 $\dot{\gamma}^* = 0.5$ 刻みのスナップショットを示す。

図 1 から $T^* = 0.5$ の時 $\dot{\gamma}^*$ の値が大きくなるにつれ棒状分子が同じ方向を向いて並んでいる様子が確認できる。

また、図 1 全体をとおして球状分子が棒状分子と分離して配置していることが観察できる。

より具体的に分子同士の作用を調べるために相関関数を導入する。相関関数とは任意の分子から任意の半径のうちにとりださる分子が存在するかを示す関数である。式を以下に示す。

$$g(r) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dV} \quad (6)$$

N は全分子数、 dV は任意の分子を中心とした球の体積、 dN はその球の内部に存在する分子の数を表している。

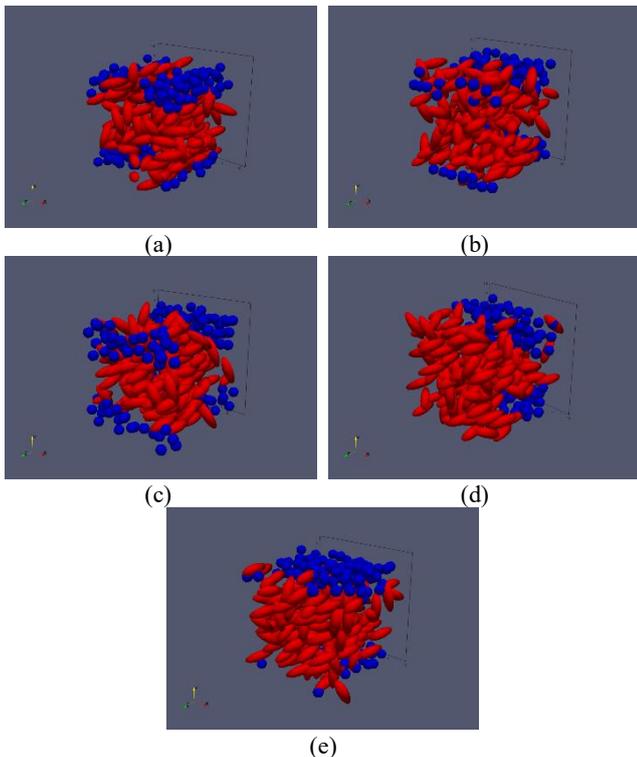


Fig1.snapshots in $T^*=0.5$

図2から図4までに $\dot{\gamma}^*=2.5$ の時の球状分子同士, 球状棒状分子間, 棒状分子間の相関関数の温度比較を示す.

図2, 図3, 図4どれも $1 \leq r^* \leq 1.5$ の範囲で相関関数 g が最も高くなっている. 温度ごとの比較を見ると温度が低いほどピークの値が小さいことが確認できる. また, 棒状分子と球状分子間の相関関数を表している図3では温度ごとの相関関数の違いが図2, 図4よりも特に顕著に確認できることから同じ形状同士のポテンシャルよりも異なる形状同士のポテンシャルの方が分子の偏りがより大きいと考える.

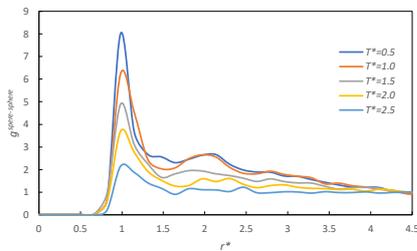


Fig2.Correlation function between spherical and spherical molecules in $\dot{\gamma}^*=2.5$

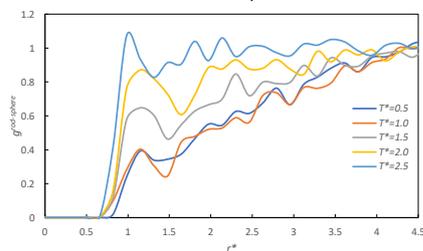


Fig3.Correlation function between spherical and rod-like molecules in $\dot{\gamma}^*=2.5$

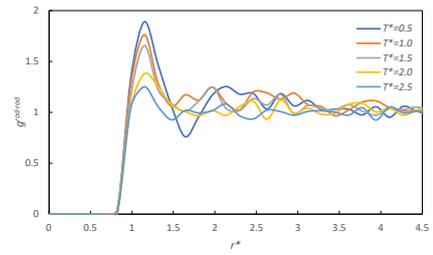


Fig4.Correlation function between rod-like and rod-like molecules in $\dot{\gamma}^*=2.5$

図5から図7までに $T^*=2.0$ の時の球状分子同士, 球状棒状分子間, 棒状分子間の相関関数のせん断速度毎の比較を示す. 図5から球状分子同士の相関関数は $r^*=1.0$ あたりで第一ピークを迎え, その値は $\dot{\gamma}^*=4.0$ の時最も大きくなる. 図6から球状棒状分子間は $1 \leq r^* \leq 1.5$ の範囲の時に相関関数が1を超え $\dot{\gamma}^*=3.0$ の時最も大きい値となる. 図7からも同様に棒状分子間同士の相関関数は $1 \leq r^* \leq 1.5$ の範囲の時に最も大きくなり $\dot{\gamma}^*=1.0$ の値が最大となる. 以上のことより分子の形状ごとに相関関数 g の値が最大となるせん断速度の値は異なることが分かる.

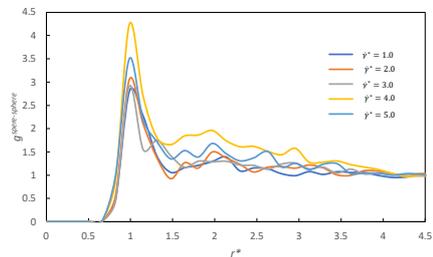


Fig5.Correlation function between spherical and spherical molecules in $T^*=2.0$

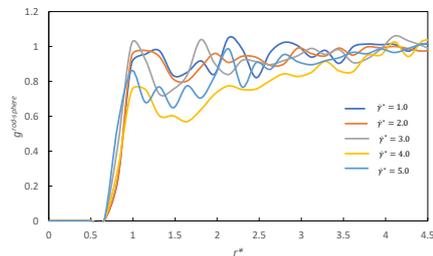


Fig6.Correlation function between spherical and rod-like molecules in $T^*=2.0$

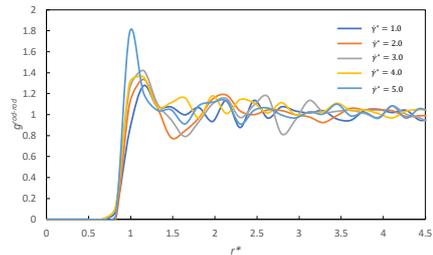


Fig7.Correlation function between rod-like and rod-like molecules in $T^*=2.0$

文献

- (1) 小竹進, “熱流体の分子動力学”, 丸善株式会社(1998)
- (2) J.G.Gay and B.J.Berne.”Modification of the overlap potential to mimic linear sit-to site potential”,J,Chem.Phys., Vol.74,No.6(1981),pp.3316-3319
- (3) D.J.Cleaver,C.M.Care,M.P.Allen and M.P.Neal,”Extention and Generalization of the Gay-Berne Potential”,Phys.Rev.E,Vol.54,No.1(1996),pp.559-567.