

卒業論文要旨

等方性-異方性分子混合液体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 1250036 岡野 晃大

1. 緒言

液晶分子が使用されている製品は、液晶ディスプレイを始め消防服や耐震補強材、手袋などが挙げられる。このような製品に使われている液晶分子は形状が棒状であること、電圧をかけるとかけた方向に沿って分子の長軸方向が向くといった特徴により利用されている。しかし、液晶分子を活用するには分子がどのような状態であるか知る必要がある。また、液晶ディスプレイなどで使用される分子は液晶分子 1 種類ではなく、複数の分子が組み合わされた物となっており、分子の挙動は複雑である。そこで、本研究では棒状分子と球状分子から成る系のせん断流れの分子動力学シミュレーションを行い、棒状分子のアスペクト比及びせん断速度の変化による内部構造の違いを明らかにすることを目的とする。

2. 計算式

液晶分子のような棒状の分子の運動は、並進運動と回転運動によって記述される。そこで、運動方程式及び回転の運動方程式は

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum_j \mathbf{F}_{ij} \quad (1)$$

$$I_i \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} = \sum_j \mathbf{T}_{ij} \quad (2)$$

である。

ここで、添え字 i, j は分子番号、 $\mathbf{F}_{ij}$ は i 分子が j 分子から受ける力、 m_i は i 分子の質量、 $\mathbf{v}_i$ は i 分子の速度、 t は時間、 $\boldsymbol{\omega}_i$ は i 分子の角速度、 I_i は i 分子の慣性モーメント、 $\mathbf{T}_{ij}$ は i 分子が j 分子から受けるトルクである。

分子にかかる力は、ポテンシャルエネルギーを分子間距離で微分することで求められる。そこで、球状分子間は Lennard-Jones ポテンシャル⁽¹⁾を、棒状分子間は Gay - Berne ポテンシャル⁽²⁾を、球状-棒状分子間は拡張 Gay - Berne ポテンシャル⁽³⁾を使用する。Lennard-Jones ポテンシャルは式(3)、Gay-Berne ポテンシャルは式(4)、拡張 Gay-Berne ポテンシャルは式(5)に示す。

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

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

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

ここで、 r_{ij} は分子間距離、 $\hat{\mathbf{r}}$ は分子重心間を結ぶ単位ベクトル、 ϵ_0^{LJ} 、 $\epsilon^{GB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}})$ 、 $\epsilon^{EGB}(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}})$ はポテンシャルの強度、 σ_0 は分子の大きさを与えるパラメータ、 $\sigma^{GB}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}})$ 、 $\sigma^{EGB}(\hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}})$ は分子間距離を与えるパラメータ、 $\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j$ は棒状分子の長軸方向の単位ベクトルである。

本研究では、球状分子 160 個、棒状分子 160 個、体積比 0.138 となる系を計算領域とし、無次元温度 $T^* = 1.0$ とする。初期配置は球状分子と棒状分子を均等にならべ、せん断流れを与えない時の定常状態とする。境界条件には周期境界条件を用いる。また、無次元せん断速度 $\dot{\gamma}^* = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$ 、アスペクト比(短軸直径分の長軸直径) $p = 3.0, 4.0, 5.0$ と変化させ、違いを観察する。せん断速度は、図 1, 2, 3 の緑線のように与えることとし、SLLOD 法を使用する。

3. 結果、考察

図 1, 2, 3 に $\dot{\gamma}^* = 2.0$ 、 $t^* = 990$ のときのアスペクト比 $p = 5.0, 4.0, 3.0$ の様子、図 4 にアスペクト比 p ごとの棒状分子の秩序度の時間変化を示す。秩序度とは、棒状分子の向きがどの程度揃っているかを数値化したもので、全ての分子が揃っていると $S = 1.0$ となり、全く揃っていないときは $S = 0.0$ となる。また、式(6)のように表される。

$$S = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (3 \cos^2 \theta_j - 1) / 2 \quad (6)$$

ここで、 N は分子数、 θ_j は系の平均配向方向と j 分子長軸のなす角である。

アスペクト比 $p = 5.0$ (図 1)では、棒状分子同士と球状分子同士はそれぞれ集まっており、分離構造を取っている。また図 4 より、秩序度 S は0.9程度で推移しており、棒状分子の向きがほとんど揃っていることが分かる。アスペクト比 $p = 4.0$ (図 2)では、同様に棒状分子同士と球状分子同士はそれぞれ集まっており、集団が分離構造を取っている。また、図 4 より秩序度 S は0.875程度を推移しており、アスペクト比 $p = 5.0$ のときより揃い具合は小さいことが分かる。アスペクト比 $p = 3.0$ (図 3)では、同様に棒状分子同士と球状分子同士はそれぞれ集まっており、集団は分離構造を取っている。また、図 4 より秩序度 S は0.825程度を推移しており、アスペクト比 $p = 4.0$ のときよりさらに揃い具合は小さいことが分かる。よって、アスペクト比 p が大きい程、棒状分子の向きは揃う傾向にあることが分かる。これは、アスペクト比 p が大きいほど棒状分子の回転が制限されるからだと考えられる。

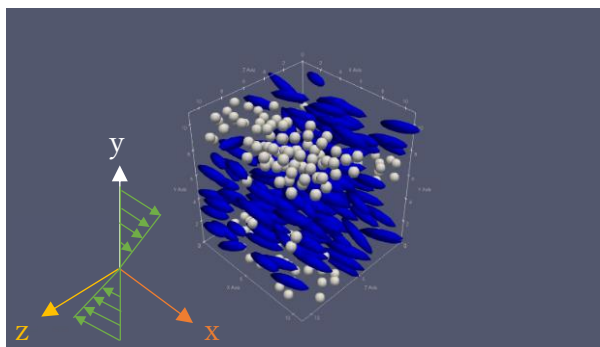


Fig1 Appearance of sphere and rod like molecules with an aspect ratio of 5.0

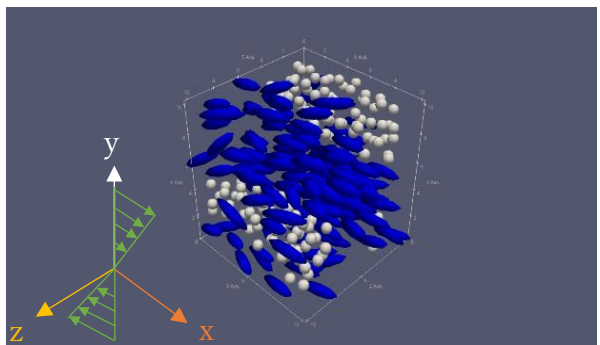


Fig2 Appearance of sphere and rod like molecules with an aspect ratio of 4.0

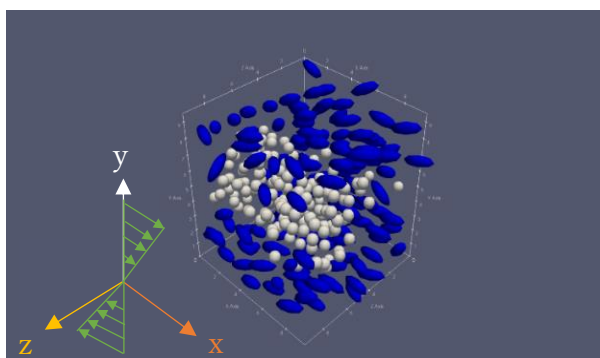


Fig3 Appearance of sphere and rod like molecules with an aspect ratio of 3.0

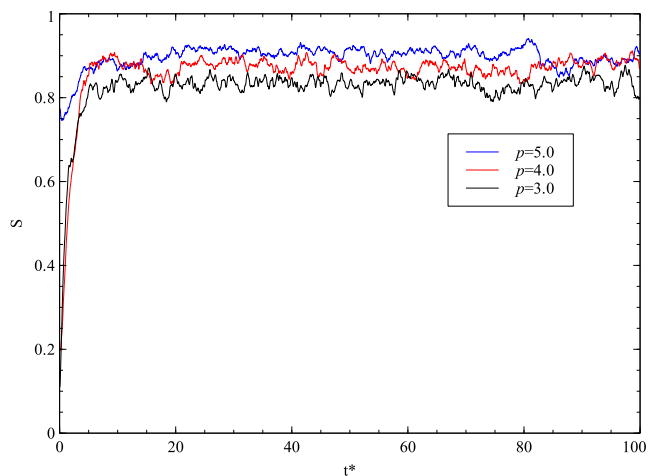


Fig4 Degree of order

次に、系内の混ざり具合を数値的に比較するために動径分布関数

$$g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (7)$$

を用いる。

ここで、 r は分子間距離、 $\langle n(r) \rangle$ は分子数の時間平均、 ρ は密度である。動径分布関数とは、分子同士がどれくらいの距離関係を取って存在しているかを数値的に表したもので、動径分布関数が1.0より大きいとその距離関係を分子はよく取っており、1.0より小さいとその距離関係を分子はあまり取らないことを意味している。そこで、図5に $\dot{\gamma}^* = 2.0$ 時の棒状-球状分子間の動径分布関数を示す。図5より、 $r^* = 1$ 付近において全アスペクト比 p で第1ピークを示していることが分かる。また、第1ピークは動径分布関数 $g^{\text{rod-sphere}} = 1.0$ を下回っており、その後 $g^{\text{rod-sphere}} = 1.0$ に収束していくので、球状分子と棒状分子は比較的遠い距離関係を保っており、図1, 2, 3のように分離構造を取ることが分かる。また、第1ピークの $g^{\text{rod-sphere}}$ は、アスペクト比 p が大きくなるほど値が大きいため、アスペクト比 p が小さいほど分離構造を取りやすいことを表している。

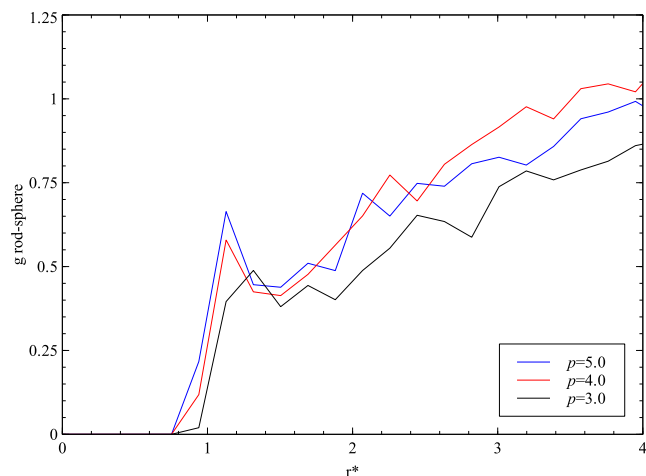


Fig5 Correlation function between rod-like and sphere molecules

4. 結言

せん断速度 $\dot{\gamma}^* = 2.0$ を与えた時、全アスペクト比 p で秩序度 S は0.8以上まで上昇した。また、アスペクト比 p が大きいく程、秩序度 S は大きくなった。これは、棒状分子が長くなる程、回転が制限されるからだと考えられる。

動径分布関数 $g^{\text{rod-sphere}}$ は、せん断速度 $\dot{\gamma}^* = 2.0$ を与えた時全アスペクト比 p において、第1ピークが $r^* = 1$ 付近にあり、 $g^{\text{rod-sphere}} = 1.0$ を下回っているため、棒状分子同士と球状分子同士はそれぞれ集団を形成し、分離構造を取ることが示されている。

文献

- (1) 渡邊孝信, “分子動力学法と原子間ポテンシャル”, (2023), pp25
- (2) 森 教安, 森本 敦, 中村 喜代次, “液晶分子の定常せん断流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, 62 巻 596 号 (1996), pp8-13
- (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, No1 (1996), pp.559-567