

異方流体のダイナミックスケーリング

Dynamics Scaling for anisotropic fluids

佐藤 克彦 (Sato Katsuhiko)

ガラスを形成する単純液体や液晶、高分子などの流動的な相の実験研究において、異なる圧力・体積・温度 (PVT) 下での回転緩和時間や粘性率などの動的諸量を、1 つのパラメータ γ を用いて熱力学量 ($1/TV^\gamma$) でスケールすると、マスター曲線が得られることが知られている。

これは、もし先験的にマスター曲線を予測できれば、物質の構造や熱力学量から動的量を求めること、その逆に、静的・動的性質から構造や熱力学量を知ることができ、物質の持つ最も高い性質が予測可能となることを意味する。

本研究の最終的な目標は、物質の普遍的な性質を導き出す方法論を確立することである。ここでは、古典力学に基づいて運動方程式を数値的に解く分子動力学法の手法を用いたコンピュータシミュレーションから得られた結果をスケールリングすることで、物質の動的・静的諸量、相互作用の関係性を検証している。

これまで、スケールリングの適応性を調べるために低振動領域の分子の短軸まわりの回転運動である Flip-flap 運動の緩和時間の熱力学スケールリング、および、熱力学的パラメータの同値性の検証を行ってきた。今回はこれに続き、高い配向状態での小クラスタモデルを用いて、回転拡散係数と 2 種類の粘性係数、Leslie および Miesowicz の拡散係数について検証を行った。さらにモデルの活性化エネルギーと活性化エンタルピーの比について算出し、実験データとの比較を行って熱力学的な観点でもこのモデルが現実的なふるまいをすることを確認した後、スケールリングパラメータと構造との関係についても調べた。

その結果、このクラスタモデルでは回転緩和時間だけでなく、回転拡散係数、Leslie 粘性係数 γ_1, γ_2 、および、Miesowicz 粘性係数 $\eta_n, n=1-3$ においても、熱力学スケールリングによって同一値の指数パラメータでマスター曲線が得られることが分かった。さらにこの異方性モデルでは、緩和時間だけでなく、回転拡散係数と粘性係数、つまり回転緩和時間と互いに関連する動的量においても熱力学スケールリングパラメータは同一値であった。これは既往の 1 軸対称分子モデルによる検証結果と一致しているだけでなく、実測されている nPCH 系の結果とも一致する。さらに、一定温度条件下と一定圧力下での活性化エンタルピーの比や動的量のアレニウスの挙動は実験データをよく再現していた。より一般的な傾向を知るには、今後、更なる実験的および理論的な検証が必要であるが、本結果からはネマティック相で無次元化した動的量の熱力学スケールリングパラメータは同一値となることが示された。

解析に用いた理論は非球形の形状を持つ分子に対する理論であるため、ここで用いたクラスタモデルは緩和時間と拡散係数および緩和時間・拡散係数と粘性係数、特に γ_1 においてはネマティック等方相転移点近傍においては相関が良くない傾向が見られた。その一方で、分子の統計理論であるにもかかわらず、それらを用いて算出した値はスケールリングができることから、分子だけでなく高配向な分子クラスタにも適用できることが示された。

今後、静電相互作用などを考慮したモデルや、他の分子・クラスタモデルを用いて、さらなる検証を行う予定である。