

剛体棒－剛体球 2 成分系の状態方程式

山形大学 工学部 香田智則¹, 松田浩充, 西岡昭博, 池田 進

1 はじめに

剛体冠球円柱は、図 1 が示すように、円柱の両側に半球を被せたもので、低分子の液晶から、タバコモザイクウイルスや fd ヴィールスまで、幅広い分子量に渡る棒状分子系の構造形成を理解するための分子モデルとして、シミュレーションや理論によって研究されてきている。

ここでは、剛体球と、長軸の揺らぎを無視し平行に並べた剛体冠球円柱の 2 成分系を考える。この 2 成分系の状態方程式の近似について述べる。

2 理論

図 1 に示されるような、長さ L 直径 D_c の剛体冠球円柱と、直径 D_s の剛体球の 2 成分系を考える。剛体冠球円柱の長軸は、平行に並べてあり、方位の揺らぎを無視する。このとき、系全体の体積中で分子が占める割合を示す体積分率 η は、 $\eta = (N_c v_c + N_s v_s)/V$ で表される。ただし、 N_c , v_c , N_s , v_s は、それぞれ、剛体冠球円柱の数、剛体冠球円柱の体積、剛体球の数、剛体球の体積である。

スケールドパーティクル法により、剛体冠球円柱と剛体球それぞれのケミカルポテンシャルの、理想気体のケミカルポテンシャルからの増分 μ_c^{ex} , μ_s^{ex} は、 $y = \eta/(1 - \eta)$ によって、

$$\beta\mu_c^{\text{ex}} = -\ln(1 - \eta) + Y_1 y + Y_2 y^2 + \beta p v_c, \quad (1)$$

$$\beta\mu_s^{\text{ex}} = -\ln(1 - \eta) + Z_1 y + Z_2 y^2 + \beta p v_s, \quad (2)$$

と近似できる。ただし、 v_s は球の体積、 p は圧力である。また、 β はボルツマン定数 k_B と温度 T により $\beta = (k_B T)^{-1}$ で定義される。

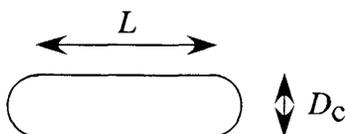


図 1: 冠球円柱

¹ E-mail: koda@yz.yamagata-u.ac.jp

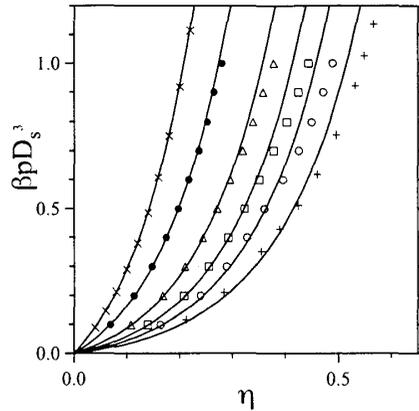


図 2: シミュレーションとの比較

式 (1), (2) の Y_1, Y_2, Z_1, Z_2 は, スケールドパーティクル法により, 球の分率 $x = N_s v_s / (N_s v_s + N_c v_c)$ の関数として次のように表される.

$$Y_1 = \frac{\pi}{2} \left[(2D_c^3 + 3D_c^2 L) v_c^{-1} (1-x) + \left(\frac{1}{2} D_s^2 L + D_s D_c L + D_s^2 D_c + D_s D_c^2 \right) v_s^{-1} x \right], \quad (3)$$

$$Y_2 = \frac{\pi^2}{8} \left[(D_c^2 L + D_c^3 + D_c^2 L) v_c^{-1} (1-x) + (D_s^2 L + D_s^2 D_c) v_s^{-1} x \right] \\ \times \left[(D_c^3 + D_c^2 L) v_c^{-1} (1-x) + D_s^2 D_c v_s^{-1} x \right], \quad (4)$$

$$Z_1 = \frac{\pi}{2} \left[(1-x)(D_c^2 D_s + D_c D_s^2) + \frac{1}{2} D_s^2 L + D_c D_s L \right] v_c^{-1} + 2x D_c^3 v_s^{-1}, \quad (5)$$

$$Z_2 = \frac{\pi^2}{8} \left[(1-x)(D_c^2 D_s + D_c D_s L) v_c^{-1} + x D_s^3 v_s^{-1} \right]^2, \quad (6)$$

Y_2 は本来のスケールドパーティクル理論では式 (4) で与えられるが, 剛体冠球円柱の 1 成分系のコンピューターシミュレーションと比較すると, L/D_c が大きいときには, $Y_2 = 0$ とした方がネマチック相の結果を良く近似することが分かっている. ギブス-デュエムの関係式と, 式 (1), (2) から, $Y_2 = 0$ の場合の状態方程式として,

$$\beta v_c p = (1-x + \frac{v_c}{v_s} x) y + \frac{1}{2} \left[(1-x) Y_1 + \frac{v_c}{v_s} x Z_1 \right] y^2 + \frac{2}{3} \frac{v_c}{v_s} x Z_2 y^3, \quad (7)$$

を得る.

3 結果・考察

式 (7) について, $L/D_c = 5, D_c = D_s$ の場合のシミュレーションとの比較を, 図 2 に示す. 図では, 実線で式 (7) による近似を示す. データ点はシミュレーション, および剛体球系の良い近似である Carnahan-Starling 方程式によるものである. 一番左側の実線およびデータ点が $x = 1$ すなわち剛体球系のもの, 右側へ行くにつれ x が減少し, 一番右側のものが $x = 0$ すなわち剛体冠球円柱の 1 成分系のものである. 状態方程式 (7) が, この 2 成分系の液体状態の圧力と密度の関係を広い範囲で良く近似していることが確認できる.