

高配向分子クラスタ間相互作用と熱力学・動力学的性質との関連性

A relationship between thermodynamic and dynamic properties
for the highly oriented small clusters

佐藤 克彦 (SATOH Katsuhiko)

液晶をはじめとする分子間およびクラスタ間の比較的強い相互作用を持つ流動状態における熱力学量と動力学量との関係を明らかにするために、分子シミュレーションの手法を用いて熱力学スケールリングを行った。ここでは2種類の粒子モデルを用いて検証を行った。1つ目のモデルは高配向微小クラスタモデルで、もう1つは非球形の分子モデルである。これらのモデルを用いて求めた状態方程式(圧力—温度—体積の関係)から、2次の配向秩序度、回転緩和時間、回転拡散係数、粘性係数および並進拡散係数等の一定の条件での熱力学パラメータを算出した。この熱力学パラメータは温度の指数と体積(または密度)の指数の比であり、この値から分子間ポテンシャルの斥力と引力からの寄与を同時に知ることができる。またこれと統計理論との比較から相形成に与える異方的な分子間引力の寄与を検証することもできる。よってこのパラメータはマクロとミクロな量をつなぐ重要な指標となる。

クラスタモデルの場合には、調べた全熱力学領域において直線性が確認され、各量での熱力学パラメータ値は回転拡散係数を除いて誤差の範囲内で一致した。一方、分子モデルの場合には、配向秩序度、回転運動に関する動力学量、並進運動に関する動力学量の順で小さくなった。両モデルとも回転拡散係数のパラメータが配向秩序度のものより小さいことでは一致していた。

次にこれらの熱力学パラメータの値を基に熱力学スケールリングを行ったところ、ほとんどすべての動力学量(配向秩序度も含む)において、異なる熱力学状態における動力学量が1つのマスターカーブで示され、いずれの量もスケールできることが確認された。この結果から、熱力学量と多くの動力学量の間にはより一般化した関係式が成立する可能性を示唆していると考えられる。これまでの結果[1, 2]からの結論を裏付けるさらに多くの関連する動力学量においてもスケールリングが成立することが分かった。また既存の結果との矛盾はない。しかしながら、これまでの結論に対するより一般化した修正が必要になる。今後、分子および粒子形状が与える影響について調べることで、今回得られた結果をさらに検証する。

1. K.Satoh, *J. Chem. Phys.* **138**, 094903: 1-9, 2013.
2. K.Satoh, *J. Chem. Phys.* **139**, 084901: 1-11, 2013.