

液晶分子模拟理论及其应用

张江涛¹ 何军^{2,3} 尹少辉^{2,3}

(1. 大庆石油学院华瑞学院 哈尔滨 150027; 2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室 长春 130033; 3. 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要: 本文回顾了液晶的分子模拟理论, 以及这些理论在粘度系数研究中的应用。介绍了应用于液晶模拟的分子力学。着重介绍了分子动力学的基本原理, 在此基础上, 列举了应用此方法对液晶旋转粘滞系数进行模拟计算的两个实例, 并对结果进行了对比分析。最后我们讨论了当前工作的一些局限性, 并指出了今后可能的发展方向。

关键词: 分子力学 分子动力学 旋转粘滞系数

中图分类号: 056

文献标识码: A

文章编号: 1674-098X(2008)12(c)-0020-01

1 引言

随着液晶的广泛应用, 对液晶材料性质的研究也就变得更加深入和细致。研究人员已经不再只关注由实验获得的宏观现象和结论, 而是开始关注更深层次的、微观的结构对液晶体系的影响。当进入微观层面, 传统的实验和理论已经不能满足研究需要, 人们迫切需要新的理论与研究方法。同时, 在新材料合成过程中, 为节省成本、提高效率, 如何使用新理论、新方法在合成前有效预测材料性质便成为研究人员开始考虑的问题。因此, 分子模拟理论开始发挥出它在液晶材料研制中的作用。

2 分子模拟理论的一般原理

自 20 世纪量子力学的快速发展后, 几乎有关分子的一切性质, 如结构、构象、偶极矩、电离能、电子亲和力、电子密度等, 都可以由量子力学计算获得。计算与实验的结果往往相当吻合, 并且可以通过分析计算的结果得到一些实验无法获得的资料, 有助于对实际问题的了解。

然而, 量子力学的方法适用于简单的分子或电子数量较少的体系。但自然界与工业上的许多体系, 不但需要了解单一分子的性质及了解分子间的交互作用, 最重要的是了解整个体系的宏观特性、动态行为与热力学性质。对于这样复杂的体系, 因其电子数目过多, 迄今仍不可能完全仰赖量子力学计算。为了解决这个问题, 科学家们从 1960 年左右开始着手研究各种可行的非量子力学计算方法, 并取得了很丰富的成果。利用这些非量子力学的计算方法可以解决许多复杂体系的问题, 并往往得到相当精确的结果。这些方法主要包括分子力学、蒙特卡罗及分子动力学理论。

分子力学方法(molecular mechanics)起源于 1970 年左右, 是根据经典力学(classical mechanics)的计算方法。该方法主要根据分子的力场(force field)计算分子的各种特性。依照玻恩 - 奥本海默近似(Born-Oppenheimer approximation)原理, 由于原子核的质量要比电子大很多, 一般要大 3-4 个数量级, 因而在同样的相互作用下, 原子核的动能比电子也小得多, 可以忽略不计。计算中将原子核的运动忽略, 而将系统的能量视为原子核位置的函数。利用分子力学方法可计算庞大与复杂分子的稳定构象、热力学特性及振动光谱等资料。与量子力学相较, 此方法简便的多; 而且, 往往可快速

得到分子的各种性质。

3 分子动力学在研究液晶旋转粘滞系数的应用

随着液晶在各种器件中日益广泛的应用, 对液晶响应速度的要求也越来越高。由液晶响应时间公式

$$\tau_{on} = \frac{\gamma_1 d^2}{\epsilon_0 K_1 \left(\frac{V_{on}^2}{V_{th}^2} - 1 \right)}, \quad \tau_{off} = \frac{\gamma d^2}{\pi^2 K_1}$$

可知, 响应速度与旋转粘滞系数 (γ_1) 成正比, 所以低粘滞系数的液晶材料很受欢迎。因此, 确定液晶粘滞系数的工作就变得越来越重要。

作为研究液晶相的强有力工具之一的分子动力学, 正越来越多的用于确定液晶旋转粘滞系数研究中。研究液晶模型体系的粘滞系数有两个基本方法: 平衡分子动力学和非平衡分子动力学。Sarman^[5,6]及其同事使用了平衡 Green - Kubo 方法, 而大多数的研究人员使用的是非平衡分子动力学。

3.1 分子动力学模拟计算向列相液晶旋转粘滞系数

Satoru Kuwajima 与 Atsutaka Manabe 曾采用一种非平衡分子动力学方法对液晶的粘滞系数进行模拟计算。此他们的模拟过程中, 向列相体系的指向矢在模拟力的作用下旋转。

为了检验此方法, 文中选择 CCH4 作为测试分子进行分子动力学模拟。这种分子的力场参数在文献中已有研究, 此模拟完全采用其中结果, 未作任何修改。模拟体系由 128 个 CCH5 组成, 共有 3888 个原子。所使用的动力学常温与常压是使用 Nose-Hoover 和 Andersen 中的形式。

可以看出, 模拟计算所得的 γ_1 与实验值的符合程度比较理想。需要指出的是所计算出的 S 与实验 S 有一定的差别, 但这样的差别是不可避免的, 这是由于模拟取向力增强了向列相有序性。

3.2 分子动力学对与温度相关的旋转粘滞系数的模拟

在 Ericksen-Leslie 理论中, 液晶的流动特性可以由粘滞系数来描述。这六个系数 $\alpha_1, \dots, \alpha_6$ 满足关系 $\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$ 。系数 $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ 和 $\gamma_2 = \alpha_2 + \alpha_3$ 称为旋转粘滞系数^[8]。这两个系数在液晶应用中有着重要的作用。有很多种方法对 γ_1 进行模拟计算, 这里介绍基于物理近似的 Nemtsov-

Zakharov 模型和 Fialkowski 模型。

Nemtsov-Zakharov 使用的是一种统计力学方法, 此方法是基于随机行走理论和 Zubarev 非平衡统计算符。根据 NZ 方法, 由单轴分子组成的单轴液晶系统, 旋转粘滞系数 γ_1 由二阶有序参数 \bar{P}_2 和旋转自扩散系数 D_{\perp} 决定。

$$\gamma_1^{NZ} = \frac{\rho k_B T}{D_{\perp}} \left(\frac{\bar{P}_2^2 (9.54 + 2.77 \bar{P}_2)}{2.88 + \bar{P}_2 + 12.56 \bar{P}_2^2 + 4.69 \bar{P}_2^3 - 0.74 \bar{P}_2^4} \right) \quad (6)$$

此处 ρ 是分子密度数, T 是温度, k_B 是玻尔兹曼常数。

Fialkowski 对双轴向列液晶中的旋转粘滞系数进行了计算。他的基本原理是基于由剪切流引起的亥姆霍兹(Helmholtz)自由能变化。单轴分子组成的单轴液晶系统的旋转粘滞系数 γ_1 可写为

$$\gamma_1^F = \frac{\rho k_B T}{D_{\perp}} \left(\frac{70 \bar{P}_2^2}{16 \bar{P}_4^4 + 5 \bar{P}_2^2 + 14} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

此处 \bar{P}_4 是四阶有序参数。

对于单轴液晶相中的对称分子, 时间自相关函数 Φ_{00}^2 写成一个简单的指数形式

$$\Phi_{00}^2(t) = \Phi_{00}^2(\infty) + [\Phi_{00}^2(0) - \Phi_{00}^2(\infty)] \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}}\right) \quad (8)$$

这样, 相关时间 τ_{00}^2 就可以得出。由此可以获得描述分子旋转的自扩散系数 D_{\perp}

$$D_{\perp} = \left(6 \tau_{00} \frac{7 + 5 \bar{P}_2 - 12 \bar{P}_4}{7 + 10 \bar{P}_2 + 18 \bar{P}_4 - 35 \bar{P}_2^2} \right)^{-1} \quad (9)$$

最终将 D_{\perp} 带入 (6) (7) 两式, 即可得到 NZ 和 F 旋转粘滞系数。

4 结语

对于诸多已经使用的实验与理论方法, 分子模拟相对较新, 但它的作用是不可替代的。对于一个早已通过多种途径获得其特性的液晶体系, 对其进行模拟也会获得更多深层次的信息。这就是说, 液晶分子模拟会以不同的视角对液晶分子与液晶相进行研究, 并且预示新理论或新实验的进展。

随着计算机能力的持续提高, 分子动力学将会在预测液晶相、相转变温度及许多其他的重要材料特性如扩散系数、弹性常数、粘滞系数等方面发挥更大的用途。