

基于分子动力学模拟的主链型液晶聚合物的新模型^{*}

何 兰 沈允文[†]

(西北工业大学机电学院, 西安 710072)

容启亮 徐 雁

(香港理工大学工业系统工程系, 香港 九龙红)

(2005 年 11 月 29 日收到, 2006 年 1 月 16 日收到修改稿)

在传统的 Gay-Berne (GB) Lennard-Jones (LJ) 模型的基础上, 发展了一种用于模拟半刚性主链型液晶聚合物 (LCP) 的分子级模型, 命名为 Solo-LJ-SP-GB 模型. 单一的 LJ 联合体和非线性弹簧被用于描述 LCP 分子中的间隔体. 用分子动力学模拟半刚性主链型 LCP 系统 (该系统由 169 条分子链组成, 每两个刚性体之间的间隔体个数为 6) 时, 该模型所需的计算时间不到传统的 GB/LJ 模型所需时间的十分之一, 大大地提高了计算效率. 通过采用该模型模拟半刚性主链型 LCP 的相变问题, 观察到了与半刚性主链型 LCP 分子中间隔体个数相关的热力学的奇偶效应以及从等方相到向列相的相转变过程. 这些模拟结果与当前的试验结果相当符合, 从而表明了该模型可以较为准确地描述出半刚性主链型 LCP 的结构特性.

关键词: Solo-LJ-SP-GB 模型, 液晶聚合物, 分子动力学模拟

PACC: 0207N, 3620, 6470M

1. 引 言

随着人们对微型塑料器件需求的增加, 微流动的研究成为当前的一个热门课题, 目前已经存在一些关于微流体运动规律方面的研究报道^[1-10]. 分子动力学 (MD) 模拟方法作为一种非常有效的数值试验方法, 已经被广泛用于纳米尺度领域的研究^[11-20] 以及微流体研究^[1-10]. 在分子动力学模拟过程中, 被计算的分子数越多, 模拟结果就越能准确地反映出真实系统的情况. 半刚性主链型 LCP 在熔融状态黏度非常低, 而在固体状态机械强度非常高^[21-23], 因而成为当前最有潜力的加工微纳米器件的材料. 然而, 由于在大分子中参与计算的粒子数比简单分子 (如水分子) 要多得多, 因而对半刚性主链型 LCP 的微流体进行大规模的分子动力学模拟存在着巨大的计算量. 此外, 液晶相形成是一个自发缓慢的过程, 因此涉及的模拟时间跨度比较大, 从而进一步增加了计算量. 目前对微流动的研究主要以简单分子结构的流体为研究对象^[4-10], 而以大分子流体如 LCP 的熔融体为对象的微流体研究仍然非常少. 通过分

析发现, 现有的 LCP 的原子级模型^[24-25] 和传统的 GB/LJ 模型^[26-27] 尽管对 LCP 分子在原子水平的描述比较精确, 但不是研究半刚性主链型 LCP 在介观和宏观尺度上的行为规律的最有效的模型.

在半刚性主链型 LCP 中, 位于主链上的刚性体限制了 LCP 分子链的运动, 从而最终形成了液晶相态. 此外, 还有一些分布于刚性体之间的间隔体 (如亚甲基基团), 可在降低 LCP 的熔融温度及稳定液晶相态方面起着重要作用. 根据半刚性主链型 LCP 的结构特性, 一些粗造的模型, 如 Bead-Spring 模型、Dumbbell 模型被引入到 LCP 的研究中^[28-30]. 然而, 由于这些模型过于简单, 很难较为准确地描述出 LCP 分子结构的细节. 因此某些现象, 如奇偶效应, 利用这些粗造的模型无法模拟获得, 从而导致最终的模拟结果失去准确性. 传统的 GB/LJ 模型自 1997 年被应用于液晶分子的描述^[27] 以来, 已被科学家们证实为描述 LCP 的成功模型. 在这个模型中, 刚性体被模拟成椭圆体的粒子, 这些粒子之间通过 Gay-Berne (GB) 势能函数^[31] 来相互作用. 由于在 GB 势能函数中具有深度和长度方向上的各项异性参数, 因而可定义出不同形状的刚性体基团; 另外在椭圆

^{*} 香港理工大学重点研究基金 (批准号: G-T676) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: lywshen@nwpu.edu.cn

体粒子之间还引入了能量的各向异性参数,因此该势能函数能够成功地模拟丰富的相态. GB 势能函数已经被证实在模拟中间相态系统时特别有效^[32-35]. 在传统的 GB/LJ 模型中,一系列的 Lennard-Jones (LJ) 粒子被用来描述灵活的亚甲基基团. 由于传统的 GB/LJ 模型在模拟半刚性主链型 LCP 时涉及的需计算的粒子数依然非常可观,故计算时间很长,计算效率较低. 为了改善计算效率,本文对传统的 GB/LJ 模型进行了有效的研究,从而发展了一个新的分子模型——Solo-LJ-SP-GB 模型.

2. Solo-LJ-SP-GB 模型的建立

通过分析 LJ 粒子之间的相互作用关系以及 LJ 粒子同 GB 粒子间的作用力,我们发现在传统 GB/LJ 模型中 LJ 粒子上的作用力相互迭代最终对 GB 粒子产生了影响:一方面改变了刚性体单元的中心位置;另一方面改变了刚性体的空间方位. 也就是说 LJ 粒子对 GB 粒子的作用力可以最终概括为平移力和转矩力. 而这两种力可以通过定义一个 LJ 联合体和两个非线性弹簧来实现(见图 1(b)). 在新模型中,单个 LJ 粒子被定义为传统 GB/LJ 模型中系列 LJ 粒子(见图 1(a))的联合体,这可通过设定与传统模型中 LJ 粒子个数 n_m 相关的质量补偿系数 f_m 和能量补偿系数 f_e 来实现,具体表达式如下:

$$f_m = (n_m^3 - n_m - 0.5) n_m^2, \quad (1)$$

$$f_e = 4 \cdot (n_m - 2) n_m. \quad (2)$$

质量补偿系数被运用到运动方程求解中,而能量补偿系数则被引入到 LJ 粒子间、LJ 粒子与 GB 粒子间的相互作用势能函数中(见(6),(7)式). 在弹簧的势能函数中也定义了和间隔体个数相关的系数:平衡长度系数 R_e 和能量系数 e_s (见(7)(8)式). 为了确定以上系数的表达式及弹簧势能函数中各参数值,我们分别编写了新模型和传统模型的分子动力学模拟程序,并通过一系列的分子动力学模拟过程使新模型中分子链的刚性体具有类似于传统模型中刚性体的运动轨迹. 具体地说,就是使得新模型中的刚性体具有传统模型中的刚性体相似的空间方位和质点中心位移(见图 2). 各系数表达式则是在综合了各种模拟情况而得出的最终优化结果(其中对出现某些偏差的模拟结果进行了折中). 在 Solo-LJ-SP-GB 模型中,采用单个 LJ 联合体和两个弹簧来代替传统 GB/LJ 模型中的几个 LJ 粒子来对间隔体进行

描述的方法,在半灵活主链型 LCP 分子中的间隔体个数大于 1 时(一般间隔体个数为 3—12(见文献[36]的表 5)),可以大大地提高计算效率.

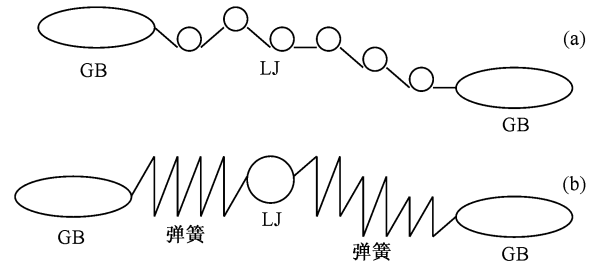


图 1 半灵活主链型 LCP 分子链中的一个单元的结构示意图 (a) 传统模型;(b) 本模型

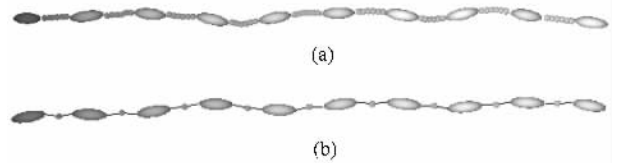


图 2 经过 80000 步的 MD 模拟后的一条 LCP 分子链的空间结构图(间隔体的个数为 6) (a) 传统模型;(b) 本模型

在 Solo-LJ-SP-GB 模型中,GB 粒子之间的相互作用通过 Gay 等人提出的修整的 Gay-Berne (GB) 势能函数^[31]来描述,其具体表达式如下:

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

式中 ϵ_0^{GB} , σ_0^{GB} 分别为能量和长度初始参数, r_{ij} 表示任意两个 GB 粒子间的质点中心距离, ϵ^{GB} 是能量函数,具体定义如下:

$$\begin{aligned} \epsilon^{GB} &= \epsilon'^{\mu} \cdot \epsilon''^{\nu}, \\ \epsilon'^{\mu} &= 1 - \frac{\chi'}{2} \left[\frac{(\mathbf{e}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \mathbf{e}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 + \chi' \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j} + \frac{(\mathbf{e}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \mathbf{e}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2}{1 - \chi' \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j} \right], \\ \epsilon''^{\nu} &= [1 - \chi^2 (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j)]^{-1/2}. \end{aligned} \quad (4)$$

上式中, $\chi' = (k'^{1/\mu} - 1)(k'^{1/\mu} + 1)$, k' 为能量各向异性系数; $\chi = (k^2 - 1)(k^2 + 1)$, k 为形状各向异性参数. 在这里, k' , k 分别给定为 5 和 3, 与传统模型中^[26] 给定值相同. 而参数 μ , ν 则分别给定为 2 和 1, 与初始定义^[31] 相同. $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ 为任意两个 GB 粒子质心距离的单位矢量, \mathbf{e}_i , \mathbf{e}_j 为 GB 粒子 i , j 的长

轴空间方向的单位矢量。(3)式中 σ^{GB} 是与 GB 粒子空间向量 $\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j$ 及位置向量 \mathbf{r}_{ij} 相关的长度函数, 其为

$$\sigma^{\text{GB}} = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left[\frac{(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})^2}{1 + \chi \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j} + \frac{(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_{ij} - \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})^2}{1 - \chi \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j} \right] \right\}^{-1/2}. \quad (5)$$

上式涉及的变量及参数定义同前。

GB 粒子与 LJ 联合体之间的相互作用关系通过 Cleaver 等人^[37]所提出的广义 GB/LJ 势能函数来描述, 在此基础上, 添加能量补偿系数作为乘子, 表达如下:

$$U_{\text{GB/LJ}} = 4 \cdot f_e \cdot \epsilon_0^{\text{GB/LJ}} [\epsilon^{\text{GB/LJ}}]^r \times \left[\left(\frac{\sigma_0^{\text{GB/LJ}}}{r_{ij} - \sigma^{\text{GB/LJ}} + \sigma_0^{\text{GB/LJ}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0^{\text{GB/LJ}}}{r_{ij} - \sigma^{\text{GB/LJ}} + \sigma_0^{\text{GB/LJ}}} \right)^6 \right]. \quad (6)$$

其中 $\epsilon_0^{\text{GB/LJ}} = 1.42 \text{ kJ/mol}$, $\sigma_0^{\text{GB/LJ}} = 0.4117 \text{ nm}$, 与传统模型的给定值^[26]相同; $\epsilon^{\text{GB/LJ}}$ 和 $\sigma^{\text{GB/LJ}}$ 的具体表达形式见文献^[37]中的(20)和(37)式; r_{ij} 为 GB 粒子与 LJ 粒子间的质点中心距离; f_e 的定义同前。

LJ 联合体之间的相互作用采用 LJ 截断势能函数^[38]并乘以能量补偿系数, 可表达为

$$U_{\text{LJ}} = f_e \cdot \left\{ 4\epsilon_0^{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma_0^{\text{LJ}}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0^{\text{LJ}}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon_0^{\text{LJ}} \right\}, \quad r_{ij} \leq r_c, r_c = 2^{1/6} \sigma_0^{\text{LJ}}. \quad (7)$$

上式中 $\epsilon_0^{\text{LJ}} = 0.6 \text{ kJ/mol}$, $\sigma_0^{\text{LJ}} = 0.3923 \text{ nm}$, 也与传统模型设定值^[26]相同; r_{ij} 为两 LJ 粒子间的质心距离; r_c 为截断半径。

在新模型中, 用来连接 GB 粒子和 LJ 粒子的非线性弹簧本文则采用以下的势能函数(8)式, 该势能函数综合考虑了 GB/LJ 模型中 LJ 粒子间的共价键力, 包括键—键力, 键角变形力和二面键角扭转力。

$$U_{\text{sp}} = -0.5 \cdot L_s \cdot (R_i - R_e)^2 + 0.5 \cdot L_a \cdot e_s \cdot (\alpha_i - \alpha_0)^2 + 0.5 \cdot L_t \cdot (\alpha_{ijk} - \alpha_0)^2. \quad (8)$$

其中, R_i 为 LJ 粒子质心与 GB 粒子长轴末端的靠近端之间的距离; α_i 是 GB 粒子长轴方向与 GB 粒子同 LJ 粒子间的质心距离所成的夹角; α_{ijk} 表示 LJ 粒子与两个 GB 粒子间的质心距离所成的夹角; L_s, L_a, L_t 均为能量参数, 其值分别假定为 $3.6129 \times 10^{-20} \text{ J}$,

$8.654 \times 10^{-19} \text{ J}$, $8.654 \times 10^{-19} \text{ J}$; α_0 为平衡角, 设定为 180° ; R_e 为与间隔体个数相关的平衡长度函数, 可表示为

$$R_e = 0.5 \cdot (3 \cdot n_m - 5.0) / 2.0. \quad (9)$$

e_s 是能量系数, 也与间隔体个数相关, 其为

$$e_s = 2 \cdot (n_h + 1.0) / n_m. \quad (10)$$

其中 n_h 被设定为 $n_m/2.0$ 的整数部分。

这样, 在分子动力学模拟中, 系统的总势能可以表达成

$$V_P = U_{\text{GB}} + U_{\text{GB/LJ}} + U_{\text{LJ}} + U_{\text{sp}}. \quad (11)$$

系统的总能量则可以表述为

$$E_t = V_P + V_K, \quad (12)$$

其中 V_K 为系统的总动能。

3. 模拟细节

在本文所编制的用新模型和传统模型分别模拟半刚性主链型 LCP 的分子动力学程序中, 分子动力学模拟方法被用来研究 LCP 的相转变过程, 即在系统压力一定的情况下, 让 LCP 系统的温度从较高温度 ($T = 500 \text{ K}$) 逐渐冷却到较低温度 ($T = 350 \text{ K}$)。本文分别以含有不同间隔体个数 (5—8)、聚合度 (即每条链含有的 GB 刚性粒子数) 为 10 的半刚性主链型 LCP 为研究对象, 并对不同规模的 LCP 系统进行了模拟计算, 以验证本模型的计算效率。

为了实现这个物理过程的模拟, 首先把 64 条分子链以低密度排列方式置于一个模拟盒中, 每条链的空间取向假定平行于模拟盒坐标系中的 z 轴, 分子链中粒子初始速度的给定遵循 Maxwell-Boltzmann 分布, 牛顿运动方程的求解通过标准的用于各向异性系统的蛙跳算法^[39]来实现, 模拟的时间步长设定为 2fs, 然后采用扩展系统法^[40]使模拟盒置于等温等压 (NPT) 系综下, 并设定系统环境压强为 0, 而系统温度则从 500K 逐渐降到 350K。在不同温度下, 让系统持续运动, 直到一个动态平衡状态出现。在 NPT 系综下, 保存不同环境温度所对应的平衡状态点, 最后分别以这些平衡状态点的各种状态参数及物理量作为下一轮计算的初始参量, 把模拟盒置于微正则 (NVE) 系综下进行宏观物理量的统计计算。

4. 结果及讨论

Solo-LJ-SP-GB 模型和传统 GB/LJ 模型的计算效

率是在模拟具有 6 个间隔体、聚合度为 10 的半灵活主链型 LCP 过程中被统计获得的(见表 1)。其中 M_c 代表分子链的个数, P_t 表示为在传统模型中被计算的粒子总数, P_n 则为本模型中被计算的粒子总数, T_t^* 代表在传统模型中每计算 50 个时间步长所需的平均 CPU 运行时间, T_n^* 则为采用本模型时每计算 50 个时间步长所需的平均 CPU 运行时间。由表 1 可以看出,采用本模型所需的计算量远远小于传统模型,当分子链个数比较少时(M_c 等于 64)本模型的计算量为传统模型的 14.6%;当分子链个数比较多时(M_c 等于 169),本模型的计算量小于传统模型的 10%。随着分子链数的增加,本模型相对于传统模型的计算量越来越小。这表明本模型的计算效率比传统模型高得多,从而为在大尺度下研究半刚性主链型 LCP 的结构特性及动态行为提供了一条更为有效的途径。

表 1 Solo-LJ-SP-GB 模型与传统 GB/LJ 模型的计算效率比较

M_c	36	64	100	144	169
P_t	2304	4096	6400	9216	10816
P_n	684	1216	1900	2736	3211
T_t^*/s	28	82	177	340	453
T_n^*/s	5	12	24	41	45

* 以上数据的统计均在 IBM T42 PM 1.6G. HZ 的计算平台上完成。

为了检测 Solo-LJ-SP-GB 模型能否较为准确地描述出半刚性主链型 LCP 的结构特性,本文对含有 64 条分子链、间隔体个数分别为 5, 6, 7, 8 的半刚性主链型 LCP 系统进行了相变过程的研究。研究中,通过统计计算序参数(具体表达见文献[27][8]式)及二阶空间方位分布函数 $g_2(r)^{[41]}$, GB 粒子的空间方位被监控。如图 3 所示, LCP 系统(间隔体个数 $n_m = 6$)随着系统温度的降低出现了不同相态,呈现了相转变过程。在较高温度时($T = 500K$) LCP 分子链相互缠绕、卷曲,呈现出无序的空间排列方式(如图 3(a)所示),这说明此时的 LCP 系统展现出了典型的等方相态。当系统温度从 500K 下降到 350K 时, LCP 系统自发地形成了一个空间有序的状态(图 3(b))。由分子链空间排布的可视图表明,在系统温度为 350K 时, LCP 系统呈现出了向列相态,而没有任何迹象表明有近晶相态的形成。

LCP 系统的相转变现象还可以通过分析空间分布函数进一步得到证实。图 4 给出了不同温度下 LCP 系统中(间隔体个数 $n_m = 6$) GB 粒子的空间方位分布函数。在系统温度为 500K 时, $g_2(r)$ 函数曲

线从 $r/\sigma_0 \approx 2.0$ 处开始衰减,延伸到较大位置处,其函数值逐渐接近 0,这表明此时的 LCP 系统没有形成一定规律的排列,呈现出无序的状态,即为等方相态。这与图 5 中统计计算所得的序参数值 $S_2 = 0.13$ 相一致。在系统温度为 350K 时, $g_2(r)$ 函数在较大位置处趋近于一个常值 0.22,而这个值恰好约等于在此温度下的序参数值 $S_2 = 0.49$ (如图 5 所示)的平方。这个事实与文献[26, 27]的模拟结果完全一致,这说明在 $T = 350K$ 时, LCP 系统处于液晶状态;又由于在对应的空间结构图中没有出现分层排列的现象,所以此时的液晶状态应该为向列相态。对 $T = 350K$ 时的 $g_2(r)$ 函数进一步分析发现,在较小位置处曲线出现了两个波峰,较大的波峰出现在 $r/\sigma_0 \approx 2.5$ 处,这表明不同分子链上的 GB 粒子在粒子间距离比较小的范围内出现了边边相对的空间方位取向序列,而较小的波峰则出现在 $r/\sigma_0 \approx 4.5$ 处,这显示出了在同一条分子链上的 GB 粒子也出现了空间方位的相关性,即具有一定方位的取向排列。用本模型研究的半刚性主链型 LCP 系统随着系统温度从 500K 下降到 350K 的过程出现了由等方相态到向列相态转变的过程,这与传统模型[26]研究结果完全符合,从而表明本模型可以描述出 LCP 的结构特性。

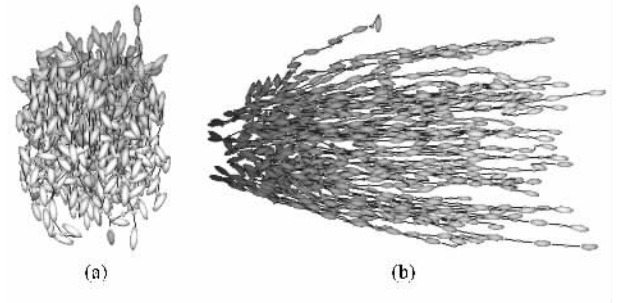


图 3 不同温度下 LCP 分子的空间结构图 (a) $T = 500K$; (b) $T = 350K$

用粗造的模型(如 Bead-Spring 模型和 Dumbbell 模型)模拟半刚性主链型 LCP 系统时,无法像传统模型那样可以观察到热力学奇偶效应,而在本文所提出的新模型中则可以清晰地观察到这一效应(见图 5)。对具有不同间隔体个数($n_m = 5-8$)的 LCP 系统在不同温度下的空间方位序参数值 S_2 的测量表明,间隔体个数为 7 的 LCP 系统的序参数值随温度的降低变化较小,系统呈现无序的状态,没有液晶相态的出现,而间隔体个数为 5 和 8 时的 LCP 系统的序参数值随着温度的降低出现了与间隔体个数为

6 时的 LCP 系统相类似的变化,即出现了两个相态转化的过程.在同一温度下,含有奇数个间隔体的 LCP 系统的序数值明显小于含有偶数个间隔体的 LCP 系统的序数值,展现出奇偶效应.这种奇偶效应在很多研究半灵活主链型 LCP 的实验中^[36, 42-45]均可观察到.它不仅体现在热力学温度和序参数方面,而且也体现在系统密度及活化能方面,如文献^[42]的图 3 A 5 7 8,文献^[43]的图 3 5,文献^[36]的图 3 A 16, 17 所示.由此可见,间隔体个数的奇偶特性对 LCP 的结构特性及热力学特性产生了较大的影响.这种影响在半刚性主链型 LCP 分子中不容忽视,是这种类型的 LCP 的重要结构特征.而本文所提出的 Solo-LJ-SP-GB 模型可以较好地反映出这一特征,因此该模型不仅可以如传统模型一样比较准确地描述出半刚性主链型 LCP 分子的结构特性,而且计算效率比传统模型大为提高.

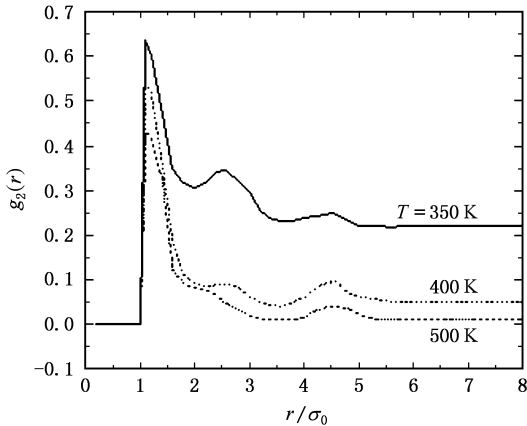


图 4 GB 粒子的二阶空间方位分布函数

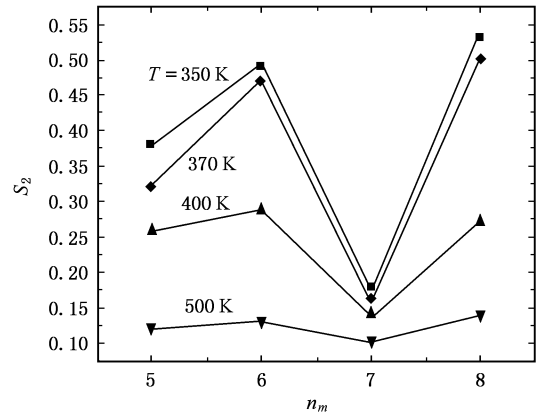


图 5 不同温度下的空间方位序参数 S_2 与间隔体个数 n_m 的关系(正方块为 $T = 350\text{K}$;圆点为 $T = 370\text{K}$;上三角为 $T = 400\text{K}$;下三角为 $T = 500\text{K}$)

5. 结 论

本文提出了一个新的用于描述半刚性主链型 LCP 系统的分子级模型,即 Solo-LJ-SP-GB 模型.该模型已经被证明具有比传统 GB/LJ 模型高得多的计算效率.通过采用该模型来研究半刚性主链型 LCP 系统的相变过程,并把模拟结果与传统模型模拟结果及真实的实验结果相比较,表明该模型可以较为准确地描述出半刚性主链型 LCP 系统的结构特性,从而为液晶材料的微流动及界面接触问题的研究提供了一种有效的方法.

[1] Jabbarzadeh A , Atkinson J D , Tanner R I 1998 *J. Non-Newton Fluid Mech.* **77** 53
 [2] Jabbarzadeh A , Atkinson J D , Tanner R I 2000 *Phys. Rev. E* **61** 690
 [3] Priezjev Nikolai V , Troian Sandra M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 018302-1
 [4] Evans Denis J 1981 *Phys. Rev. A* **23** 23
 [5] Levesque D , Verlet L , K urkijarvi Juhani 1973 *Phys. Rev. A* **7** 7
 [6] Thompson Peter A , Troian Sandra M 1997 *Nature* **389** 360
 [7] Barrat Jean-Louis 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4671
 [8] Nagayama Gyoko , Cheng Ping 2004 *International Journal of Heat and Mass Transfer* **47** 501
 [9] Yamanishi Nobuhiro , Nobuhiko Seki , Shu Takagi , Yoichiro Matsymoto 2001 *JSME international journal* **44** 552
 [10] Galea T. M , Attard Phil 2004 *Langmuir* **20** 3477

[11] Yang Q W , Zhu R Z , Wen Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 89 (in Chinese) [杨全文、朱如曾、文玉华 2005 物理学报 **54** 89]
 [12] Yuan Z , He C L , Wang X L , Liu H T , Li J M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 628 (in Chinese) [袁 何春龙、王晓路、刘海涛、李家明 2005 物理学报 **54** 628]
 [13] Hu G Q , Zhang X S , Bao D S , Tang X W 2005 *Acta Phys. Sin.* **53** 4277 (in Chinese) [胡国琦、张训生、鲍德松、唐孝威 2005 物理学报 **53** 4277]
 [14] Zhang L , Wang S Q , Ye H Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2497 (in Chinese) [张 林、王绍青、叶恒强 2004 物理学报 **53** 2497]
 [15] Liu Y Z , Luo C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 592 (in Chinese) [刘玉真、罗成林 2004 物理学报 **53** 592]
 [16] Luo J , Zhu W J , Lin L B , Huo H L , Jing F Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2791 (in Chinese) [罗 晋、祝文军、林理彬、贺红亮、经福谦 2005 物理学报 **54** 2791]

- [17] Wang Y , Li P , Ning X J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2847 (in Chinese)[王 音、李 鹏、宁西京 2005 物理学报 **54** 2847]
- [18] Cui S X , Cai L C , Hu H Q , Guo Y X , Xiang S K , Jing F Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2826 (in Chinese)[崔守鑫、蔡灵仓、胡海泉、郭永新、向士凯、经福谦 2005 物理学报 **54** 2826]
- [19] Li Z J , Pan Z Y , Zhu J , Wei Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2233 (in Chinese)[李之杰、潘正瑛、朱 靖、魏 启 2005 物理学报 **54** 2233]
- [20] Geng C Y , Wang C Y , Zhu T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1320 (in Chinese)[耿翠玉、王崇愚、朱 2005 物理学报 **54** 1320]
- [21] Wang Y L , Yue C Y , Tam K C , Hu X 2003 *Journal of Applied Polymer Science* **88** 1713
- [22] Lekakou C 1997 *Polymer Engineering and Science* **37** 529
- [23] Donald A M , Windle A H 1992 *Liquid Crystalline Polymer* (Cambridge University Press) p 235
- [24] Cross C W , Fung B M 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6839
- [25] McBride Carl , Wilson Mark R , Howard Judith A K 1998 *Mol. Phys.* **93** 955
- [26] Lyulin Alexey V , Al-Barwani Muataz S , Allen Michael P 1998 *Macromolecules* **31** 4626
- [27] Wilson Mark R 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 8654
- [28] Darinskii A , Lyulin A , Neelov I 1993 *Markromol. Chem. Theor. Sim.* **2** 523
- [29] Darinskii A , Lyulin A , Neelov I 1993 *Progr Colloid Polym Sci.* **91** 13
- [30] Melker Alexander I , Efliev Alexander N 1999 *J. Macromol. Sci-Phys.* **B 38** 769
- [31] Gay J G , Berne B J 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 3316
- [32] Berardi Roberto , Micheletti Davide , Muccioli Luca , Ricci Matteo , Zannoni Claudio 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 9123
- [33] Zannoni Claudio 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 26
- [34] Allen M P , Warren Mark A , Wilson Mark R 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 2850
- [35] Bates M A , Luckhurst G R 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 6696
- [36] Chang Sukky , Chang Dae Han 1997 *Macromolecules* **30** 1670
- [37] Cleaver D J , Care C M , Allen M P , Neal M P 1996 *Phys. Rev. E* **53** 559
- [38] Lyulin Alexey V , Al-Barwani Muataz S , Allen Michael P 1998 *Macromolecules* **31** 4626
- [39] Wilson M R , Allen M P , Warren M A 1997 *J. Comput. Chem.* **18** 478
- [40] Iinytskyi Jaroslav M , Wilson Mark R 2002 *Comput. Phys. Comm.* **148** 43
- [41] Allen M P , Tildesley D J 1987 *Computer simulation of liquids* (Oxford : Clarendon Press) p57
- [42] Ricardo Pardey , Shen D , Gabori P A , Harris F W 1993 *Macromolecules* **26** 3687
- [43] Motohiro Mizuno , Atsuki Hirai , Hidekazu Matsuzawa , Kazunaka Endo 2002 *Macromolecules* **35** 2595
- [44] Alexandre Blumstein , Oomman Thomas 1982 *Macromolecules* **15** 1264
- [45] Krigbaum W R , Watanabe J , Ishikawa T 1983 *Macromolecules* **16** 1271

A new molecular model for main-chain liquid crystalline polymers based on molecular dynamics simulations^{*}

He Lan Shen Yun-Wen[†]

(*Northwestern Polytechnical University, Xi 'An 710072, China*)

K. L. Yung Xu Yan

(*Department of Industry System and Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom Kowloon, Hong Kong, China*)

(Received 19 November 2005 ; revised manuscript received 16 January 2006)

Abstract

This paper has derived a new molecular model for simulating semi-rigid main-chain LCPs (liquid crystalline polymers) based on the traditional GB (Gay-Berne) / LJ (Lennard-Jones) model , named Solo-LJ-SP-GB model . A single LJ unit and two nonlinear springs have been firstly used to describe the flexible spacers between GB units in the LCPs . Using the current model , the simulation time is less than 10 % of that spent by using the traditional GB/LJ model , when simulating the semi-flexible main-chain LCP of 169 molecular chains with 6 flexible spacers between neighboring GB units , which greatly enhances the computational efficiency . Through using the current model to study the phase behaviors of semi-flexible main-chain LCPs , the odd-even effects of thermodynamic properties depending on the number of flexible spacers and the phase transition from isotropic to liquid crystalline have been observed , which agrees well with the existing experimental data and the simulation results of the traditional model . It is shown that the new model enables to describe the structural properties of semi-rigid main-chain LCPs accurately .

Keywords : Solo-LJ-SP-GB model , liquid crystalline polymers , molecular dynamics simulations

PACC : 0207N , 3620 , 6470M

^{*} Project supported by the Hong Kong Polytechnic University Central Research (Grant No. G-T676).

[†] E-mail : ywshen@nwpu.edu.cn