

向列相液晶 $n\text{CB}$ (4- n -alkyl-4'-cyanobiphenyls, $n = 5-8$) 的旋转黏度及其奇偶效应的分子动力学模拟^{*}

张 然^{1)†} 何 军^{1)‡} 彭增辉¹⁾ 宣 丽^{1)†}

1) 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100039)

(2008 年 10 月 20 日收到, 2008 年 12 月 26 日收到修改稿)

在全原子力场模型的基础上, 对向列相液晶 $n\text{CB}$ (4- n -alkyl-4'-cyanobiphenyls, $n = 5-8$) 进行了等压等温 NPT 系综下的分子动力学 (MD) 模拟. 对 MD 的轨迹分析得到了二阶和四阶序参数以及描述液晶分子翻转运动的取向时间相关函数 (TCF), 并通过一个近似的单指数函数对 TCF 拟合得到了相关时间. 在此基础上, 计算了 $n\text{CB}$ ($n = 5-8$) 的旋转扩散系数 (Rotational diffusion coefficient, RDC). 利用基于统计力学模型的 Nemtsov-Zakharov 方法和 Fialkowski 方法, 分别计算了它们的旋转黏度系数 (rotational viscosity coefficient, RVC), 进而分别讨论了 RVC, RDC 和相关时间的奇偶效应. 与文献中的实验结果比较表明, 该方法得到了合理的计算结果和一致的奇偶效应.

关键词: 旋转黏度, 奇偶效应, 分子动力学模拟, 向列相液晶

PACC: 6130B, 7115Q

1. 引 言

向列相液晶烷基氰基联苯 $n\text{CB}$ (4- n -alkyl-4'-cyanobiphenyls, $n = 5-8$) 具有非常好的光学和热稳定性, 而且在室温附近具有较宽的中间相和较低的旋转黏度, 这不仅使其在工业生产中得到了广泛的应用, 并且成为理论上研究向列相液晶的分子结构与其宏观特性之间联系的重要模型^[1-8]. 在这些特性中, 旋转黏度系数一直以来都是人们研究的焦点.

液晶的旋转黏度系数 (rotational viscosity coefficient, 简记为 RVC) γ_1 决定了其被外部电场驱动时的响应特性. 过慢的响应速度不仅影响了液晶显示器件的品质, 也影响着各种液晶光学器件 (如液晶空间光调制器、液晶光阀等) 的性能. 在液晶层厚度一定的情况下, 响应速度主要取决于液晶材料的旋转黏度^[9]

$$\tau_{\text{on}} = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K \left(\frac{V_{\text{on}}^2}{V_{\text{th}}^2} - 1 \right)},$$

$$\tau_{\text{off}} = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K}.$$

这里 d 代表液晶层的厚度, K 代表 Frank 弹性常数, V_{on} 和 V_{th} 分别为驱动电压和阈值电压.

虽然大量低黏度的液晶单体化合物的合成和混配方法的改进使得液晶黏度的改善取得了长足的进步, 但人们对于液晶的旋转黏度和分子结构关系的认识仍然十分有限^[10-16]. 近年来, 随着计算机技术的进步, 利用计算机模拟来计算液晶物理特性的方法得到了广泛的重视和应用^[15, 17-20]. 为了计算向列相液晶的旋转黏度, 人们提出了许多模型和方法来模拟液晶分子在与周围分子的相互作用下的重取向行为. 大量早期的研究都基于 Gay-Berne 模型, 即通过一个简单的 Lennard-Jones 势来代表每一个分子^[21-27]. 虽然这种单点作用势允许人们模拟更多的分子, 但分子结构上的过度简化也限制了其在研究分子结构与宏观特性关系方面的应用. 随着计算机速度的提高, 能够更加精确地描述分子及其结构的原子力场方法越来越受到人们欢迎, 尤其是在该模型的基础上进行分子动力学 (MD) 模拟. Sarman 等^[22, 24, 25, 28] 采用了平衡 Green-Kubo 型公式和非平衡

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 50703039, 60736042) 资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: arandy@tom.com

MD 的方法. Kuwajima 等^[29]提出了另外一种非平衡 MD 方法,同时采用了原子力场,通过一个虚构的“取向力”来使向列相液晶系统的指向矢发生旋转. Zakharov 等^[3,30]利用平衡 MD 模拟计算了 5CB 的 RVC. 该方法在统计力学的框架内把旋转黏度和旋转扩散系数(rotational diffusion coefficient, 简记为 RDC)联系在一起. Cheung 等^[31]对 PCH5 进行了全原子模型上的平衡 MD 模拟. 除采用 Zakharov 提出的方法外,他们还分别利用指向矢角速度相关函数和指向矢平均平方位移计算了 PCH5 的 RVC,该结果与实验值符合很好. Caper 等^[32,33]采用了与 Zakharov 相似的方法和联合原子力场(united-atoms force field),系统研究了 RVC 与温度及模拟系统中分子数的关系.

本文采用了一种能够精确地描述分子结构及其动力学行为的全原子力场 PCFF^[34]来对 $n\text{CB}$ ($n=5-8$) 进行平衡 MD 模拟,并利用基于统计力学的 Nemtsov-Zakharov (NZ) 方程和 Fialkowski 方程计算 RVC 和奇偶效应. 本文的主要目的是期望通过对 RVC 及其奇偶效应的 MD 模拟计算,能够有助于加深对液晶分子微观运动过程的理解,进而探索一种能够预测其宏观黏度特性的方法.

2. 旋转黏度的计算方法

许多模型与方法都可以用来计算向列相液晶的旋转黏度系数^[13,14,22,29,35],其中文献 13,14 提出的两种基于旋转扩散模型的统计力学方法得到了广泛的应用. 尽管这两种方法源自不同的物理模型,但最终得到的关于旋转黏度的表达式十分相似,它们都与温度 T 和分子数密度 ($\rho = N/V$) 成正比,与旋转扩散系数 D_{\perp} 成反比. 而且在高温极限条件下,两方法可以得到相同的结果,即 $\gamma_1 \propto \bar{P}_2^2$, 其中 \bar{P}_2 为二阶序参数.

NZ^[3,13]方法主要基于随机行走理论(random walk theory),并采取了一些 Zubarev 非平衡统计算子的方法^[36]. 该方法修正了早期的 OT(Osipov-Terentjev)近似所产生的误差,不仅考虑了文献[12]中的微观应力张量的自相关,而且应力张量与指向矢及序参数张量的通量的相关也被考虑在内. 最终 RVC 可以表示为

$$\gamma_1^{\text{NZ}} = \frac{\rho k_{\text{B}} T}{D_{\perp}} g_{\text{NZ}}(\bar{P}_2), \quad (1)$$

式中 $g_{\text{NZ}}(\bar{P}_2)$ 是一个有理函数,

$$g_{\text{NZ}}(\bar{P}_2) = 3\bar{P}_2^2 \frac{3.181 + 0.757\bar{P}_2}{2.181 + \bar{P}_2 + 12.56\bar{P}_2^2 + 4.69\bar{P}_2^3 - 0.743\bar{P}_2^4}. \quad (2)$$

Fialkowski^[14]提出了一种针对计算双轴液晶黏度系数的更一般方法(F 方法),它同样基于由剪切流动引起的 Helmholtz 自由能的变化. 其运动方程可以表示为在某一低速梯度场近似条件下,每一分子都具有一定的平均角速率. 在极限状况下,该体系的双轴特性消失,从而变为单轴系统,这时的 RVC 可以表示为

$$\gamma_1^{\text{F}} = \frac{\rho k_{\text{B}} T}{D_{\perp}} g_{\text{F}}(\bar{P}_2, \bar{P}_4). \quad (3)$$

这里 \bar{P}_4 代表四阶序参数,并且

$$g_{\text{F}}(\bar{P}_2, \bar{P}_4) = \frac{35\bar{P}_2^2}{16\bar{P}_4 + 5\bar{P}_2^2 + 14}. \quad (4)$$

对于液晶分子的旋转运动,可以很方便地用归一化的取向时间相关函数(orientational time correlation function, 简记为 TCF)来表征,即

$$\Phi_{m_n}^L(t) = \frac{D_{m_n}^{L*}(\Omega(0)) D_{m_n}^L(\Omega(t))}{D_{m_n}^{L*}(\Omega(0)) D_{m_n}^L(\Omega(0))}. \quad (5)$$

这里 $D_{m_n}^L(\Omega)$ 为 L 阶 Wigner 旋转矩阵, $\Omega = (\phi, \theta, \psi)$ 为相对于指向矢方向用来确定分子长轴指向的一组欧拉角. 对处于向列相时具有对称结构的液晶分子,当 $m = n = 0$ 时,二阶($L=2$)TCF 正好对应于其翻转(tumbling)运动. 通常该相关函数都由一个单指数函数进行拟合^[37],

$$\Phi_{00}^2(t) = \Phi_{00}^2(\infty) + [\Phi_{00}^2(0) - \Phi_{00}^2(\infty)] \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{00}}\right), \quad (6)$$

从而得到相关时间 τ_{00} ,进而可以计算出 RDC,即

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

二阶和四阶序参数可以通过下面的公式对动力学系综取平均得到:

$$\bar{P}_2 = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}, \quad (8)$$

$$\bar{P}_4 = \frac{35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3}{8}. \quad (9)$$

这里 $\cos\theta = \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}$. \mathbf{u} 代表分子的长轴方向, 而 \mathbf{n} 表示指向矢方向.

3. MD 模拟

对 5CB, 6CB, 7CB 和 8CB 的 MD 模拟采用了全原子力场, 即分子中的每一个原子(包括 H 原子)都明确地包含在内. 其势能函数具有 PCFF 力场^[34]的形式,

$$\begin{aligned} E_{\text{ff}} = & \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 \\ & + K_4(b - b_0)^4] + \sum_{\theta} [H_2(\theta - \theta_0)^2 \\ & + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4] \\ & + \sum_{\phi} [V_1[1 - \cos(\phi - \phi_{10})] \\ & + V_2[1 - \cos(\phi - \phi_{20})] \\ & + V_3[1 - \cos(\phi - \phi_{30})]] \\ & + \sum_{\chi} K_{\chi}\chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) \\ & + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\ & + \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) \\ & + \sum_b \sum_{\phi} (b - b_0)[V_1 \cos\phi \\ & + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\ & + \sum_{b'} \sum_{\phi} (b' - b'_0)[V_1 \cos\phi \\ & + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\ & + \sum_{\theta} \sum_{\phi} (\theta - \theta_0)[V_1 \cos\phi \\ & + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\ & + \sum_{\phi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\theta\theta'} \cos\phi(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\ & + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]. \quad (10) \end{aligned}$$

这里 b , θ 和 ϕ 分别为键长、键角和二面角, 下标 0 表示它们在平衡位置的值. K 和 H 为对应于键长伸缩和键角弯曲时的力常数, V 为二面角扭转时的势垒(分别对应于第 1—第 3 项). 此外, 该力场还考虑了面外(out-of-plane)弯曲角(第 4 项)及各种交叉或耦合作用(第 5—第 11 项). 非共价作用由最后两项表示, 分别代表静电作用(库仑定律)和范德瓦耳斯作用(由 Lennard-Jones 9-6 势能公式表示).

我们首先构建了包含有 64 个分子、密度近似为

1 g/cm^3 的立方格子, 然后通过共轭梯度法进行能量的最小化. 为了确保 MD 运行过程中分子数 N 、压强 P 和温度 T 不变, 采用了等压等温的 NPT 系综. 温度和压强都通过 Berendsen 算法^[38]控制. 压强统一设定为一个大气压约为 10^5 Pa . 对于温度的设定稍有不同. 由于分子结构上的微小改变, 往往造成清亮点温度 T_{NI} 的显著变化, 实验中通常在稍低于 T_{NI} 处测定液晶的黏度, 如温度 $T = 0.98 T_{\text{NI}}$. 为了方便与文献中的实验数据比较, 对 $n\text{CB}$ ($n = 5-8$) 的 MD 模拟的温度设定采取了相同的策略, 如表 1 所列.

表 1 $n\text{CB}$ ($n = 5-8$) 的 MD 模拟时的温度设定 ($T = 0.98 T_{\text{NI}}$)

向列相液晶	T/K
5CB	303.0
6CB	296.5
7CB	310.0
8CB	307.0

对于非共价的范德瓦耳斯力和静电作用力, 通常截断算法是一种简单而有效的算法, 这里采用的截断半径为 0.95 nm . 为了克服边界效应的影响, 还采用了周期性边界条件. 动力学平衡时间总计为 1.5 ns , 步长为 1 fs , 并对最后 500 ps 的动力学轨迹进行了分析.

4. 结果与讨论

如表 1 所示, 我们分别计算了 5CB, 6CB, 7CB 和 8CB 在相应温度下 ($T = 0.98 T_{\text{NI}}$) 的二阶 TCF. 例如, 图 1 给出了 6CB 在 296.5 K 时的 TCF. 通过方程 (6) 对 TCF 的拟合, 分别得到了 $n\text{CB}$ ($n = 5-8$) 的相关时间. 对 MD 轨迹的分析还分别获得了它们的二阶

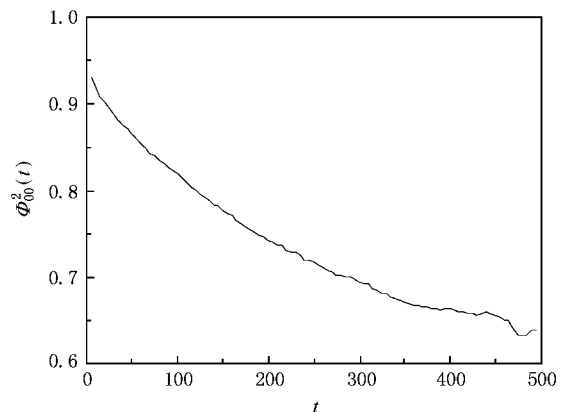


图 1 6CB 的归一化 TCF $\Phi_{00}^2(t)$ 温度 $T = 296.5 \text{ K}$

和四阶序参数,并通过(7)式进一步计算了其 RDC. 进而,通过方程(1)和(3)分别得到了 NZ 和 F 方法的 RVC. 所有的模拟和计算结果列于表 2. Siedler 等^[39]曾利用 Zvetkow Twist 方法测定了 $n\text{CB}$ 系列液晶的黏度,其结果也被列于表 2 当中.

利用 NZ 和 F 方法计算 $n\text{CB}$ ($n=5-8$) 的 RVC, 得到了彼此一致的结果(表 2). 我们知道 NZ 和 F 方法基于完全不同的物理模型,但计算结果却非常接近. 与文献[39]中的实际测量值相比,利用 NZ 和 F 方法计算得到的 RVC 与之处于相同的量级,但存在一定程度的低估. 相似的情形在其他文献中也有报道,如文献[30]中计算得到的 5CB 的旋转黏度为 $\gamma_1^{\text{NZ}} = 18 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\gamma_1^{\text{F}} = 22 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. 这与我们的计算结果相近. 此外, Cheung 等^[31]也指出, NZ 和 F 方法在计

算 PCH5 的 RVC 时其结果也明显低于实验值. 这一结果的产生是可以理解的,因为在我们的动力学模拟系统里只包含了 64 个分子,而实际上处于向列相时的液晶每立方微米的空间内包含的分子数超过几百万个. 想要更精确地模拟液晶的宏观特性,需要大量增加模拟系统中的分子数,但这通常会使得计算机的运行时间急剧增加. 另外,目前计算 RVC 进行的 MD 模拟通常不超过 2 ns,而近期的研究表明,向列相系统达到最终的稳定状态时所需的 MD 平衡时间通常需要几十到 100 ns^[40-43]. (1)-(4) 和 (7) 式还表明, γ_1^{NZ} 和 γ_1^{F} 都与二阶和四阶序参数有直接和间接的关系. 从表 2 可以看到, MD 模拟得到的 5CB 的序参数 $P_2 = 0.52$ 与文献[44]中测得的有序度 $S = 0.36$ 存在一定的偏差.

表 2 $n\text{CB}$ ($n=5-8$) 的二阶和四阶序参数、RDC D_{\perp} 、相关时间 τ_{00} 和 RVC γ_1

向列相液晶	P_2	P_4	τ_{00}/ps	$D_{\perp}/10^8 \text{ s}^{-1}$	$\gamma_1^{\text{NZ}}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\gamma_1^{\text{F}}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\gamma_1^{\text{exp}}/\text{mPa}\cdot\text{s}$
5CB	0.52	0.15	296.8	3.914	9.17	12.42	53.5
6CB	0.57	0.20	306.6	3.596	10.41	13.95	66.4
7CB	0.60	0.21	110.8	8.406	4.40	6.18	48.9
8CB	0.53	0.16	396.6	2.577	11.39	14.68	70.4

注: γ_1^{NZ} 和 γ_1^{F} 分别为 Nemtsov-Zakharov 和 F 方法计算得到的 RVC, γ_1^{exp} 为文献[39]中的实际测量结果.

除了 NZ 和 F 方法外, Cheung 等^[31]还分别利用角速度相关函数和指向矢平均平方位移对 PCH5 进行了模拟计算. 这两种方法显示了与实验结果更好的相关性,不仅数值上接近实验值,随温度的变化特性也与实验相符. 另外, Kuwajima 等^[29]利用非平衡 MD 对 CCH4 的测试结果也与实验值符合. 然而,这些方法都只是针对单一液晶化合物的模拟计算,对于其他液晶的适用性还没有得到证明. 目前,这方面的研究工作正在进行.

Siedler 等^[39]的测量结果显示 5—8CB 的 RVC 的变化存在明显的奇偶效应. 由表 2 可以看出,当液晶分子中的烷基链中的 C 原子数为偶数时,其黏度系数大于相邻的烷基链为奇数的液晶的 RVC. 近期, Caper 等^[33]也对 $n\text{CB}$ 液晶进行了 MD 模拟,计算得到的 $n\text{CB}$ ($n=5-8$) 的 RVC 比这里得到的结果略高,但仍低于实验值. 文献[33]中的结果不存在明显的奇偶效应. 尤其是 8CB, 其 γ_1^{NZ} 和 γ_1^{F} 较其他三种分子严重偏离了奇偶效应的变化规律. 另外,其结果显示 7CB 的 RVC 高于 5CB 的 RVC, 这与实验结果也不相符. 对于液晶这样的柔性分子在各向异性介质中的动力学过程的理论模拟是一项相当困难的工

作^[45-47]. 尤其是对于 $n\text{CB}$, 其分子的结构十分近似(随着 n 的增加, 相邻两分子间仅相差一个 CH_2), 但宏观特性却有很大的不同. 这就要求所采用的模型能够精确地描述分子的结构. Caper 等^[32, 33]采用了联合原子力场来表示分子的结构,即分子中脂肪链上的 CH_3 , CH_2 和苯环上的 CH 都被当作一个单位原子来处理. 该方法的一个主要的优点是减少了分子中的自由度,大大提高了计算的效率^[47]. 但是,这种简化在某种程度上也严重限制了该力场的精度^[48]. 原则上,只有全原子力场才有可能精确地重现分子系统的全部特性. 因此,我们采用了一种全原子力场——PCFF, 来进行 MD 模拟,该力场包含了所有原子(包括 H 原子)间的相互作用势.

本文通过全原子 MD 模拟计算得到的 γ_1^{NZ} 和 γ_1^{F} 具有和实验结果相似的变化规律,即 6CB 和 8CB 具有比 5CB 和 7CB 更高的 RVC. 如图 2 所示,随着烷基链中 C 原子数的增加,通过 NZ 和 F 方法计算得到的 RVC 都显示了与实验结果一致的奇偶效应. 这表明虽然通过 MD 模拟和 NZ 和 F 方法的计算还不能精确地获得它们的 RVC,但对于比较它们的相对

大小却十分有效.

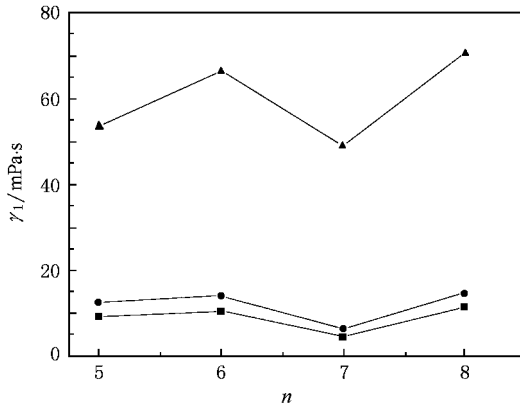


图2 n CB ($n=5-8$)的RVC γ_1 ■为NZ方法的计算结果 ●为F方法的计算结果 ▲为文献[35]的测量结果

MD模拟得到的 n CB的旋转扩散系数 D_{\perp} 的取值在 $(2-9) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 之间,随着 n ($n=5-8$) 的不同略有差异.实验上,许多方法都可以用来测量液晶的RDC,其中核磁共振(NMR)是一种重要和常用的方法.利用C-13 NMR测定出的5CB的RDC为^[49] $3.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.这里,我们通过MD模拟计算得到的5CB的RDC约为 $3.914 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$,与上述实验结果符合很好.我们知道,液晶的RVC与 D_{\perp} 成反比.7CB具有最小的黏度系数,所以其RDC最大 ($8.406 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$);与之相反,8CB的黏度系数最高,所以其RDC最小 ($2.577 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$).根据(7)式,相关时间又与 D_{\perp} 成反比,所以应该具有和RVC相似的变化规律.图3和图4分别显示了RDC和相关时间随尾链上C原子数 n 的变化情况,可以看到它们也分别表

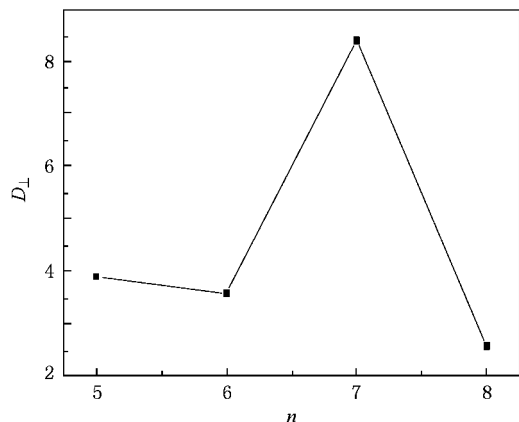


图3 由MD模拟计算得到的 n CB ($n=5-8$)的旋转扩散系数 D_{\perp}

现出奇偶不同的变化特征.与之不同的是,序参数 P_2 和 P_4 的变化没有明显的规律.由此可见,RDC(或相关时间)应该是决定向列液晶的旋转黏度及其奇偶效应的主要因素.

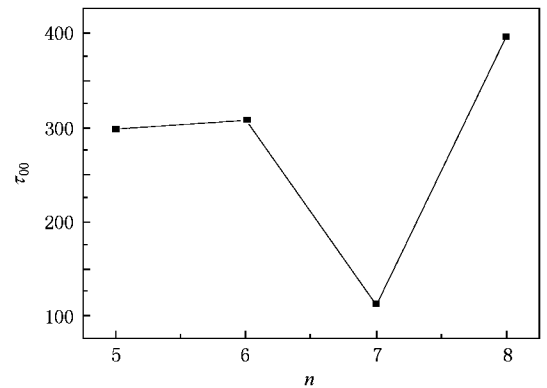


图4 通过单指函数对TCF拟合得到的 n CB ($n=5-8$)的相关时间 τ_{00}

5. 结 论

本文通过基于全原子模型的MD模拟,计算了向列相液晶5CB,6CB,7CB和8CB的RDC和相关时间,进而根据NZ和F方法分别计算了它们的RVC.尽管NZ和F方法基于不同的物理模型,但计算结果十分接近.与文献中的测量值相比,计算得到的RVC虽然有明显的低估,但仍然处于同一量级,而且存在明显的与实验结果一致的奇偶效应.另外,5CB的RDC与C-13 NMR的测量结果符合很好.RDC和相关时间也显示了一定的奇偶效应.

本文提出了一种理论、计算机模拟和实验相结合的方法来研究液晶的旋转黏度特性.该方法把宏观的黏度系数与分子参数(如扩散系数)联系在一起,不仅有利于我们更好地理解分子的微观动力学过程与其宏观特性之间的关系,也为我们进行理性的分子设计提供了一种有力的工具.另外在MD模拟过程中,力场类型、系综中的分子数以及动力学平衡时间都可能对模拟结果产生影响.目前,还没有专门针对于液晶化合物的原子力场^[18,50].随着计算机性能的提高和相关研究工作的开展,包含有更多分子的MD模拟将成为可能,用MD模拟材料宏观物理性质的方法也将随之改进.

- [1] Gray G W , Harrison K J 1974 *Chem. Abstr.* **81** 96988
- [2] Gray G W , Harrison K J , Nash J A 1973 *Electron. Lett.* **9** 130
- [3] Zakharov A V , Komolkin A V , Maliniak A 1999 *Phys. Rev. E* **59** 6802
- [4] Yailoyan S M , Sarkisyan A T , Bezhanova L S , Bagdasaryan Z V , Vardanyan K K , Abramyan E B 1999 *J. Struct. Chem.* **40** 412
- [5] Cacelli I , De Gaetani L , Prampolini G , Tani A 2007 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **465** 175
- [6] Sun R P , Huang X M , Shao X B , Ma K , Jing H 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 2035 (in Chinese) [孙睿鹏、黄锡珉、邵喜斌、马凯、荆海 1996 物理学报 **45** 2035]
- [7] Lin Z Y , Xiang Y , Zhang J L , Ma S Y , Xu Z D 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1898 (in Chinese) [林子扬、项颖、张介立、马仕永、徐则达 1999 物理学报 **48** 1898]
- [8] Yin J L , Huang X G , Liu S H , Hu S J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5268 (in Chinese) [殷建玲、黄旭光、刘颂豪、胡社军 2006 物理学报 **55** 5268]
- [9] Wu S T 1994 *Handbook of Optics* Volume 2 (New York : McGraw-Hill) Chap 14
- [10] de Jeu W H 1980 *Physical Properties of Liquid Crystal Materials* (New York : Gordon and Breach)
- [11] Hess S 1975 *Z. Naturforsch. A* **30** 1224
- [12] Osipov M A , Terentjev E M 1989 *Phys. Lett. A* **134** 301
- [13] Zakharov A V 1994 *Phys. Lett. A* **193** 471
- [14] Fialkowski M 1998 *Phys. Rev. E* **58** 1955
- [15] Kirsch P , Bremer M 2000 *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** 4216
- [16] Matsushita T , Koseki S 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13493
- [17] Care C M , Cleaver D J 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 2665
- [18] Wilson M R 2005 *Int. Rev. Phys. Chem.* **24** 421
- [19] Wilson M R 2007 *Chem. Soc. Rev.* **36** 1881
- [20] He L , Sheng Y W , Rong Q L , Xu Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4407 (in Chinese) [何兰、沈允文、容启亮、徐雁 2006 物理学报 **55** 4407]
- [21] Gay J G , Berne B J 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 3316
- [22] Sarman S , Evans D 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 9021
- [23] Smondyrev A M , Loriot G B , Pelcovits R A 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2340
- [24] Sarman S 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 3144
- [25] Sarman S 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 7909
- [26] Cuetos A , Ilnytskyi J M , Wilson M R 2002 *Mol. Phys.* **100** 3839
- [27] Li M L , Zhang D , Sun H N , Fu X Y , Yao X W , Li C , Duan Y P , Yan Y , Mou H C , Sun M H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7157 (in Chinese) [李美丽、张迪、孙宏宁、付兴烨、姚秀伟、李丛、段永平、阎元、牟洪臣、孙民华 2008 物理学报 **57** 7157]
- [28] Sarman S 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 10378
- [29] Kuwajima S , Manabe A 2000 *Chem. Phys. Lett.* **332** 105
- [30] Zakharov A V , Maliniak A 2001 *Euro. Phys. J. E* **4** 435
- [31] Cheung D L , Clark S J , Wilson M R 2002 *Chem. Phys. Lett.* **356** 140
- [32] Capar M I , Cebe E 2005 *Chem. Phys. Lett.* **407** 454
- [33] Capar M I , Cebe E 2006 *Phys. Rev. E* **73** 061711
- [34] Sun H , Mumby S J , Maple J R , Hagler A T 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 2978
- [35] Sarman S 1997 *Physica A* **240** 160
- [36] Zubarev D N 1974 *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (New York : Consultants Bureau)
- [37] Luckhurst G R , Veracini C A 1994 *Molecular Dynamics of Liquid Crystals* (Dordrecht : Kluwer Academic)
- [38] Berendsen H J C , Postma J P M , van Gunsteren W F , Dinola A , Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [39] Siedler L T S , Hyde A J , Petrick R A , Leslie F M 1983 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **90** 255
- [40] McBride C , Wilson M R , Howard J A K 1998 *Mol. Phys.* **93** 955
- [41] Berardi R , Muccioli L , Zannoni C 2004 *Chem Phys Chem* **5** 104
- [42] McDonald A J , Hanna S 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 164906
- [43] Pelaez J , Wilson M 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 2968
- [44] Karat P P , Madhusudana N V 1976 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36** 51
- [45] Beckmann P A , Emsley J W , Luckhurst G R , Turner D L 1986 *Mol. Phys.* **59** 97
- [46] Dong R Y 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 3962
- [47] Wang Y , Zhang L X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3281 (in Chinese) [王禹、章林溪 2008 物理学报 **57** 3281]
- [48] Wilson M R 1999 *Liquid Crystals I* (Structure and Bonding **94**) (Berlin : Springer)
- [49] Lewis J S , Tomchuk E , Bock E 1993 *Liq. Cryst.* **14** 1507
- [50] Cheung D L , Clark S J , Wilson M R 2002 *Phys. Rev. E* **65** 051709

Molecular dynamics simulation of the rotational viscosity and its odd-even effect of nematic liquid crystals $n\text{CB}$ (4- n -alkyl-4'-cyanobiphenyls, $n = 5-8$)^{*}

Zhang Ran¹⁾²⁾ He Jun¹⁾²⁾ Peng Zeng-Hui¹⁾ Xuan Li^{1)†}

¹⁾ Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

²⁾ Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

(Received 20 October 2008; revised manuscript received 26 December 2008)

Abstract

Based on a full-atomic force field model, molecular dynamics (MD) studies of $n\text{CB}$ series (4- n -alkyl-4'-cyanobiphenyls, $n = 5-8$) were performed under the isothermal-isobaric NPT ensemble. The second and fourth rank order parameters and the orientational time correlation function (TCF) were obtained by analyzing the trajectory of MD simulation. Then the correlation time was obtained from the fitting of TCF by a single exponential approximation and the rotational diffusion coefficient (RDC) was computed. The rotational viscosity coefficients (RVC) of $n\text{CB}$ ($n = 5-8$) were calculated by Nemtsov-Zakharov and Fialkowski equations, which are based on the statistical-mechanical approach. The odd-even effect of RVC, RDC and the correlation time were discussed separately. Reasonable agreement between the calculated results and the measured data published in literature is obtained, including identical odd-even effect.

Keywords: rotational viscosity, odd-even effect, molecular dynamics simulation, nematic liquid crystal

PACC: 6130B, 7115Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50703039, 60736042).

[†] Corresponding author. E-mail: arandy@tom.com