

上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

BACHELOR'S THESIS



论文题目: 粗粒化模型模拟研究胆甾型液
晶相行为

学生姓名: 傅璟

学生学号: 515111910060

专 业: 应用化学

指导教师: 孙淮、吴量

学院(系): 化学化工学院

粗粒化模型模拟研究胆甾型液晶相行为

摘要

胆甾型液晶是一种具有宏观螺旋结构的液晶材料，可以形成以螺旋手性为特征的胆甾相态，胆甾液晶分子也大多具有手性结构。由于其特殊的相态特征，使得该液晶材料表现出独特的光电性质，因而在显示器、生物医学设备、分子电子器件等领域中得到广泛应用。胆甾型液晶材料的应用潜力和重要的科学研究价值推动了对胆甾液晶理论和模拟的研究，以期实现定量预测液晶相变行为。但目前的胆甾型液晶模型缺乏必要的分子结构细节，难以让模拟结果与实际分子体系之间建立直接的联系。在这篇论文中，我们介绍了一种具有螺旋相互作用的柔性颗粒链粗粒化分子模型，通过分子动力学模拟系统地研究了柔性颗粒链模型完整的热力学平衡相行为，重点研究了各向同性相到胆甾相的转变，并进一步分析了各类相态的结构和组装行为。模拟结果表明具有螺旋相互作用的模型分子沿体系取向的迁移率增加，促进了胆甾相的形成，还导致了位移式近晶相结构的出现，初步理解分子手性对于胆甾液晶相态形成的影响。本文为理性设计胆甾液晶材料以及预测胆甾液晶相态性质提供理论指导。

关键词：胆甾型液晶，分子手性，粗粒化模型，分子动力学模拟

SIMULATION OF CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL PHASE BEHAVIOR BY COARSE-GRAINED MODEL

ABSTRACT

Cholesteric liquid crystal (CLC) is a kind of liquid crystal material with macroscopic helical structure, which can form cholesteric phase characterized by helical chirality. Most CLC molecules also have chiral structure. Because of its special phase behavior, the CLC material exhibits unique optical and electrical properties, so it has been widely used in display devices, biomedical equipment, molecular electronic devices and many other fields. The huge application potential and important scientific research value of CLC materials have promoted the study of its theory and computational simulation, in order to achieve quantitative prediction of CLC phase transition behavior. However, current CLC models lack the necessary molecular structure details, which makes it difficult to establish a direct relationship between the simulation results and the actual molecular system. In this paper, we introduce a coarse-grained molecular model of flexible chain with helical interaction (FCh). The complete thermodynamic equilibrium phase behavior of FCh model is systematically studied by molecular dynamics simulation. The transition from isotropic phase to cholesteric phase is mainly studied, and the structure and assembly behavior of various phases are further analyzed. The simulation results show that the mobility of model molecules with helical interaction increases along the orientation of the system, which promotes the formation of cholesteric phase, and also leads to the appearance of shifted smectic phase. The effect of molecular chirality on the formation of CLC phases is preliminarily understood. This paper provides theoretical guidance for the rational design of cholesteric liquid crystal materials and the prediction of its phase properties.

Key words: cholesteric liquid crystals, molecular chirality, coarse-grained model, molecular dynamics simulation

目 录

第一章 绪论-----	1
1.1 液晶-----	1
1.2 分子动力学模拟方法-----	3
1.2.1 分子模拟简介-----	3
1.2.2 分子动力学原理-----	4
1.3 液晶的理论和分子模拟研究-----	9
1.4 本文研究目的-----	13
第二章 胆甾型液晶模型设计与分子模拟条件-----	14
2.1 胆甾型液晶的分子模型-----	14
2.2 模拟条件与相行为分析方法-----	17
2.2.1 分子模拟条件设置-----	17
2.2.2 模拟结果分析方法-----	18
第三章 胆甾型液晶结构和表面凝聚行为-----	21
3.1 引言-----	21
3.2 胆甾液晶模型低压相行为及结构-----	21
3.3 胆甾液晶模型高压相行为及结构-----	26
3.4 胆甾相的模拟-----	29
3.5 本章小结-----	32
第四章 结论-----	33
参考文献-----	34
谢辞-----	37

第一章 绪论

1.1 液晶

液晶是一种特殊的材料，它既有晶体的有序性又有液体的流动特征，这主要是由于液晶的液相和固相之间存在中间相态，从而显示了独特的宏观性质。液晶一般可依据成因分为两种，一类是热致型液晶，其对温度有依赖性，在特定温度范围会形成液晶态；另一类是溶致型液晶，受浓度条件控制，在特定浓度范围会形成液晶态，可归因于溶剂的溶解和分散作用。

根据分子排列形式与有序性的不同，常规的液晶的中间相态可主要分成两大类型^[1]，如图 1-1，其中图 a 代表了各向同性状态（isotropic）：

（1）向列相（nematic phase，图 b）。向列相是最简单的液晶相，分子之间平行排列，相态整体平行取向的方向一般用一个单位矢量来描述。其特点为长程取向有序但长程平动无序，重心排列也无序，与各向同性的液相类似，在外力作用下很容易沿着流动方向取向并在流动取向中相互穿越，具有很大的流动性。

（2）近晶相（smectic phase，图 c）。近晶相是最接近结晶结构的相态。其特点为分子长程取向有序，同时长程平动也表现出一维有序，棒状分子依靠所含官能团提供的垂直于分子的长轴方向的强有力的相互作用平行排列，形成层状结构。层内分子长轴互相平行并垂直于层面，保持了二维固体有序性。层内液晶分子质心随机分布，由于分子间的侧向相互作用强于层间相互作用，各层之间可以滑移，但分子不能在各层间移动，表现出一定黏度。

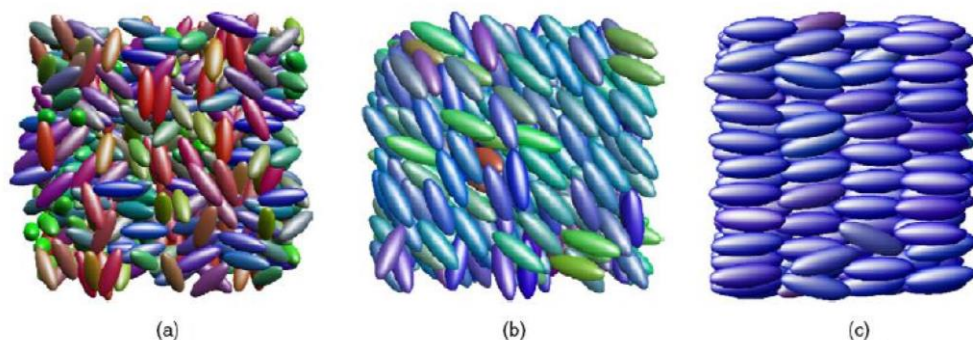


图 1-1 液晶中不同相态^[2]

（a）各向同性 （b）向列相 （c）近晶相

向列相中可以进一步细分出一种特殊的一种中间相态——胆甾相（cholesteric phase），又称为手性向列相（chiral nematic phase）。如图 1-2 液晶分子依靠侧基的相互作用排列成层状，长轴平行于层面，每层中分子像向列相一样平行排列。向列相中常用称为向列相指向矢的单位矢量描述取向，在胆甾相中相邻两层间，分子长轴的取向由于层外的基团的作用，沿着法线方向分子的指向矢连续地均匀扭转一定角度，即每一层的指向矢会有规则的扭转，呈现出螺旋状周期排列。取向方向经历 360° 的变化距离称之为螺距。形成胆甾相的液晶分子一般都含有手性碳原子，本身就具备手性螺旋结构。

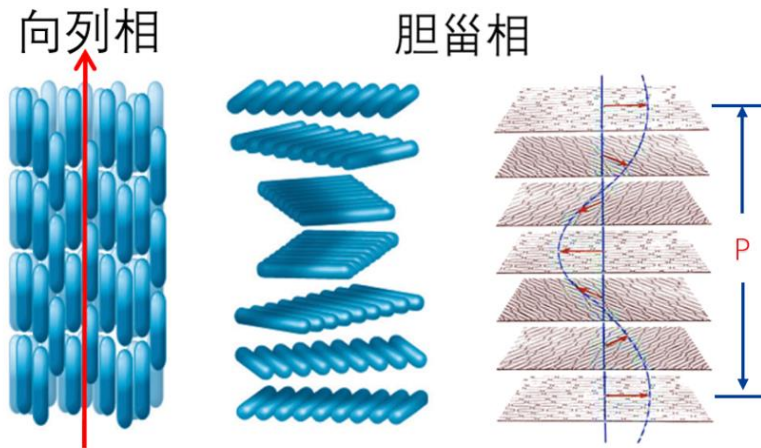


图 1-2 胆甾相结构

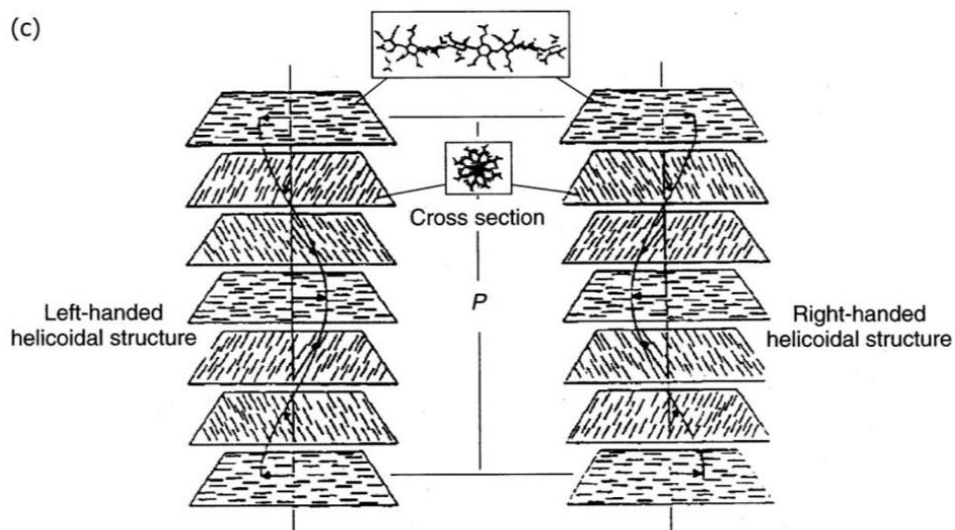
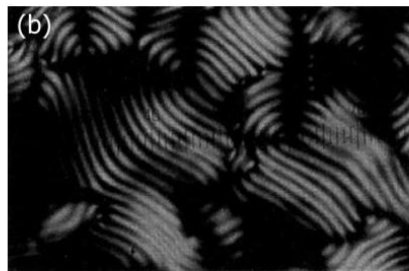
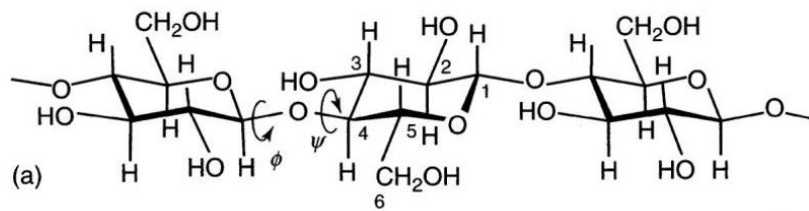


图 1-3 纤维素的手性微观结构和宏观表现^[3]

(a) 纤维素分子结构式 (2) 光学偏振镜观察到的胆甾相 (3) 宏观胆甾相示意图

能形成胆甾相的液晶分子称为胆甾型液晶, 最早在 19 世纪后期 Reinitzer F.^[4]在胆甾醇衍生物中发现。其独特的螺旋结构表现出与众不同的光学性质, 如旋光性、选择性反射、圆偏振二色性等, 在显示器件和光学元件中有广泛的应用前景。胆甾型液晶也存在于生物体内, 如 DNA 双链^[5]、病毒悬浮液^[6]、纤维素纳米晶^[7]和 α -螺旋二级多肽^[8], 都是具有螺旋手性的生物液晶, 在生理活动中有着重要的意义。在这些显示胆甾相的分子中, 分子手性起到了非常重要的作用。以纤维素为例, 纤维素及其衍生物由手性多糖组成, 主要存在于自然界中, 用作建筑材料或食品添加剂等应用。分子结构如图 1-3a 所示, 它们在溶液中最常表现为胆甾相, 通过等距离线图案的指纹纹理可以很容易地看到胆甾相的胆甾结构和螺旋性 (图 1-3b)。在纤维素中, 单个聚合物分子在分子尺度上是手性的, 在较大的超分子尺度上形成螺旋状聚合物。在溶液中, 这些超分子结构就像一个个手性棒状分子, 超分子结构的长轴在垂直于长轴的方向上不断变化, 形成胆甾螺旋 (图 1-3c)。对于具有右手性相互作用的分子, 显示了左手性胆甾相, 左手性的分子显示右手性胆甾相。

但微观分子手性和宏观手性之间的联系十分复杂, 这可能是由于分子层次的微小的区别经过有序排列之后放大到宏观尺度, 但具体的微观-宏观物理化学机制仍有待进一步研究。噬菌体病毒颗粒 (*fd-virus*) 由 RNA 和螺旋包裹 RNA 的外壳蛋白 (coat protein) 所构成, 因此 *fd-virus* 悬浮液在微观和宏观尺度上都表现出手性, 具有稳定的胆甾相^[9]。但是, 其他病毒颗粒, 如烟草花叶病毒 (TMV) 虽然与噬菌体病毒在微观上的结构具有类似的螺旋状的电荷分布, 但它只能形成单轴向列相, 无法形成胆甾相, 挑战了手性是宏观手性的保证这一观点^[10]。因此在液晶相变化中, 微观手性对宏观手性的形成作用机制尚不完全清楚影响, 分子刚柔性、分子间长程作用力、短程排斥力、溶剂效应、体系分散度等一系列因素的影响也有待深入研究。由于胆甾相液晶在光学和生物领域中应用广泛, 因此如何从分子水平上理解胆甾相变行为对于认识手性材料的物理化学规律有着重要学术价值, 以及胆甾液晶材料的分子设计有着理论指导意义。通过大量的实验工作^[5, 11-13], 目前已知胆甾相的形成和特性除了与分子结构有关, 诸如浓度、酸度、离子强度、压力和温度等外部条件也都有影响。基于实验所发现的现象和数据, 针对液晶相变行为迄今为止也进行了很多理论和计算研究, 期望理解并预测相行为, 帮助实验的合成以早日实现实际应用的目标。分子模拟是从理论计算化学角度出发研究液晶相变过程的一个重要理论方法。通过构建简化的胆甾液晶分子模型, 通过分子模拟计算胆甾液晶的结构和热力学, 从而将重要的分子结构信息与胆甾液晶的宏观性质相联系。下一节将简要概述分子模拟的理论方法。

1.2 分子动力学模拟方法

1.2.1 分子模拟简介

分子模拟是借助计算机的计算技术结合化学和物理理论来实现分子体系的模拟, 从而对其结构与理化性质进行研究与预测。分子模拟的理论基础可以分为两大类: 一是基于量子力学发展的量子化学计算方法, 包括从头算方法 (Ab initio method)、半经验方法 (semi-empirical molecular orbital method) 和密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 等; 二是以经典力学为主的非量化计算方法, 包括分子力学、蒙特卡罗方法 (Monte Carlo, MC)、分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 等。

量子化学方法是利用波函数来描述电子行为并通过薛定谔方程 (Schrödinger equation) 来求解的方法, 其理论基础是电子的非定域化作用 (delocalization)。海森伯格的测不准原理 (Uncertainty Principle) 表明量子力学只能得到原子的电子在区域内出现的概率, 这个概率与波函数绝对值的平方成正比, 求解的薛定谔方程的基本形式为^[14]:

$$H\Psi=E\Psi \quad (1-1)$$

式中 \hat{H} 为哈密顿算符, Ψ 为体系波函数, E 代表能量。

但求解薛定谔方程十分困难, 处理原子系统中的电子都很费时。基于分子轨道的从头计算方法被广泛用于多电子体系的处理。这种方法通过变分法处理, 将体系分子轨道波函数近似为原子轨道波函数的线性组合, 把多电子方程化为单电子方程求解。该方法准确度较高, 但随着体系电子数量的提升, 计算式中的积分数量呈指数增长, 使得适合的体系有限, 往往所含原子数量较少。为了提高计算效率, 科学家们提出了半经验方法, 将实验得到的经验参数取代积分项, 但该方法所能解的量子系统仍旧不超过 1000 个电子^[15]。因此科学家们又提出了密度泛函理论^[16], 将体系的能量用电子密度的函数表示, 相对减少了函数变量的同时还考虑了更多的电子相关作用, 增强了适用性和精确度。最普遍的 DFT 应用是 Kohn-Sham 方法, 核心是自洽场理论, 化为一个没有相互作用的电子在有效势场中运动的问题, 其中处理交换关联作用问题的交换相关泛函是 DFT 方法的求解难点。此外, 虽然该方法涵盖更多的电子相关能, 但这些涉及是过量的, 因此 DFT 方法不适于描述弱相互作用的体系。

由上可知, 量子化学方法一般适用于电子数较少的体系, 可对结构、势能面、振动光谱等性质高精度计算。但面对如聚合物等复杂分子体系, 不仅分子内有更多原子电子的运动, 分子间相互作用力也不可忽视, 通过量子化学计算从原子分子尺度上模拟分析大分子体系的宏观行为是非常困难的, 需要更优的计算平台和完善的理论^[17]。因此, 人们开始研究非量子计算的分子模拟方法, 这种方法建立于经典力学理论, 有着可靠的理论基础。

分子力学方法是基于牛顿经典力学来确定分子稳定构象和能量。其运用波恩-奥本海默近似理论 (Born-Oppenheimer approximation), 通过统计平均处理使得原子核的空间位置描述包含电子的运动, 从而只需计算原子的空间位置函数得到分子的能量。该势能函数也称为分子力场。此方法函数只涉及原子核坐标, 计算量显著减低, 可用于相对复杂分子体系结构的研究。但分子力场是分子的静态势函数, 仍旧不能了解体系演化的过程和性质, 需要进一步实现体系中原子的运动。提出的解决方法之一是建立在统计力学之上的蒙特卡罗算法^[18]。该方法首先构造概率过程, 即通过多次随机移动模拟体系中的粒子, 结合统计力学的概率分配原理判断粒子每一步移动是否合理实现体系的运动, 通过统计平均得到体系的平衡态热力学信息。但该方法的缺点也是显然的, 只有当采样量足够多时, 统计结果才越接近最优解, 有时计算速度上的优势无法体现, 而且随机抽样的方式使得模拟结果反映统计涨落规律, 过程无法用经典力学原理解释, 不能得到系统的动态信息。因此, 结合力场、统计热力学和牛顿运动力学原理发展的分子动力学方法, 一种有明确物理意义的确定性模拟方法被更广泛地应用和改进。以下详细介绍分子动力学相关原理和优缺点。

1.2.2 分子动力学原理

分子动力学模拟, 是一种模拟真实分子体系中原子运动规律的方法, 体系中每一原子被视为在其他所有原子提供的势能作用下按牛顿定律运动^[19]。如图 1-4 所示, 针对所需模拟的系统给定所有粒子的初始坐标和动量可以计算出系统的总能量, 通过对势能求导可以得到粒子的受力, 从而进一步用牛顿力学方程得到加速度。再通过给定很小的时间间隔, 结合初始位置和速度条件求解与时间有关的牛顿运动方程, 计算出下一时刻粒子所处的位置和速度, 如此循环迭代可以计算得到体系一段时间的运动轨迹。当模拟时间足够长, 体系会自动达到平衡状态, 通过统计平衡态时物理量的平均值得到最终计算结果。

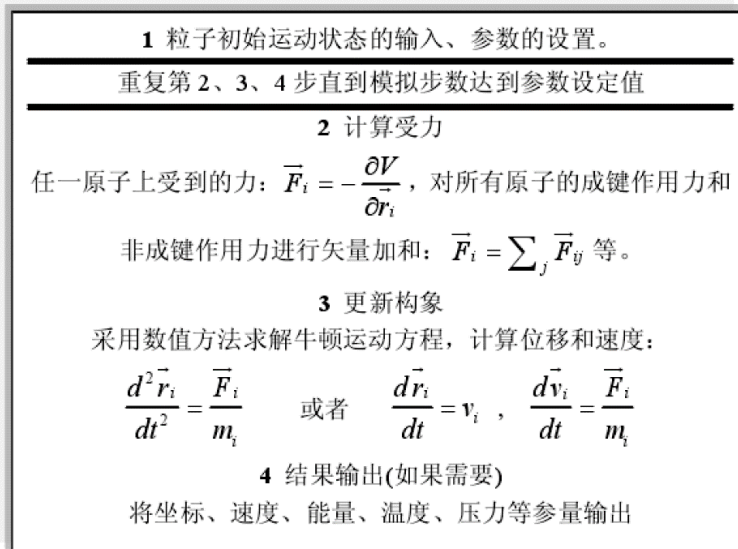


图 1-4 分子动力学算法^[20]

分子动力学模拟中初始条件的设定决定了模拟的最终效果:

(1) 边界条件。一般将研究体系分为孤立体系和无限连续体系。前者即是将孤立分子放入坐标系中, 而后者却不可能处于一个有限的坐标系中。因此模拟时常设定周期性边界条件, 即将无限连续体系视作周期性体系, 人为设定一个具有周期性边界的盒子作为研究对象, 作用力遵从镜像规则, 若有运动粒子受力移动到盒外, 则会从对应的另一边界处移动回到盒子里, 如图 1-5 箭头所示。周期性边界条件保证了模拟体系的粒子数恒定。

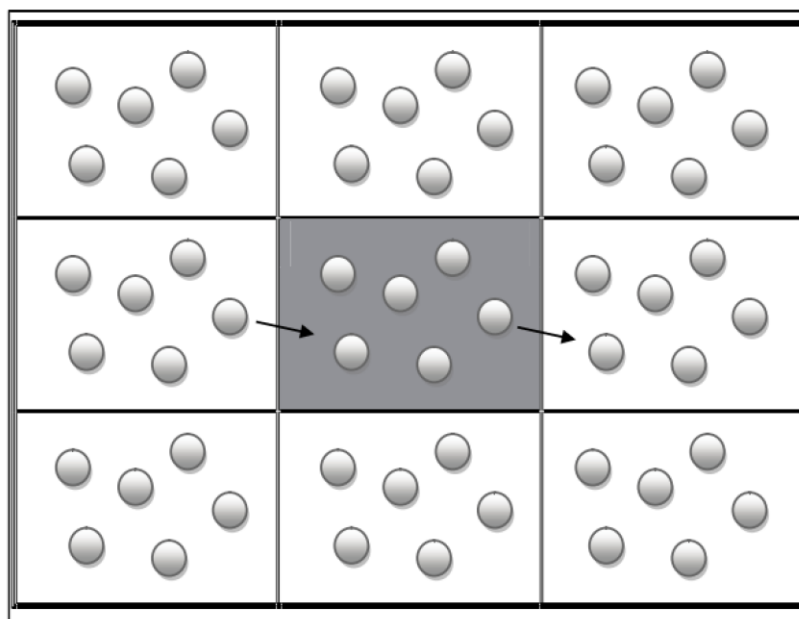


图 1-5 周期性边界条件示意图^[20]

(2) 系综选择。分子模拟是在统计热力学的系综理论基础上建立的。系综是指大量的处于相同宏观条件和性质但各处于某一微观运动状态的、各自独立的系统的集合。理论假设宏观力学量反应为微观力学量的统计平均值。因此, 在一定系综条件下产生各态遍历针对不同模拟目的, 往往限制不同系综条件实现想要获得的模拟结果。常用的系综有: 正则系综 (NVT 系综, 恒定粒子数 N 、体积 V 、温度 T)、微正则系综 (NVE 系综, 恒定 N 、 V 、总能量 E)、等温等压系综 (NPT 系综, 恒定 N 、 T 、压强 P) 等。

(3) 分子力场构建。力场用于准确描述原子以及分子之间的相互作用，主要由三大部分组成：坐标系统、函数形式和力场参数。各种不同力场的主要区别在于函数形式。根据模拟要求，作用项的势函数表达形式不同。分子的总势能由成键作用项和非成键作用项组成：

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} &= E_{\text{valence}} + E_{\text{nonbonded}} \\ &= (E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{impro}} + E_{\text{other}}) + (E_{\text{VDW}} + E_{\text{elec}}) \end{aligned} \quad (1-2)$$

成键作用项包括化学键伸缩振动项、化学键键角弯曲项、二面角扭转项、非正常二面角扭转项和其他成键作用项，非成键作用项包括范德华作用项和静电作用项：

(a) 键伸缩振动项 (Bond stretching)

原子之间通过化学键作用连接形成分子，如图 1-6 所示，原子间形成化学键不是固定不动的，会在平衡位置附近进行来回的伸缩振动，也因此这一类相互作用的势能函数被命名为键伸缩振动项：

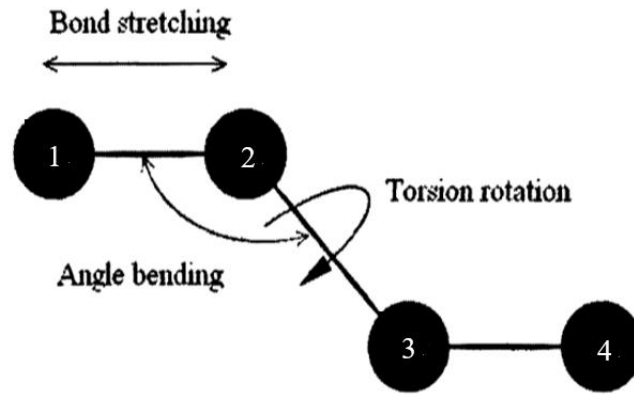


图 1-6 化学键伸缩、键角弯曲、二面角扭转示意图^[21]

描述键伸缩振动项的函数形式非常多样，在力场中应用比较广泛的有：二次谐波函数 (Harmonic function)、莫尔斯函数 (Morse function) 和四次函数。

$$E_{\text{bond}} = k_b (b - b_0)^2 \quad (1-3)$$

$$E_{\text{bond}} = E_0 \{ [1 - \exp[-\alpha(b - b_0)]]^2 - 1 \} \quad (1-4)$$

$$E_{\text{bond}} = k_b [(b - b_0)^2 - 2(b - b_0)^3 + \frac{7}{3}(b - b_0)^4] \quad (1-5)$$

上述公式中， k_b 为力常数， b 为瞬时键长， b_0 为平衡键长， E_0 是平衡时键能，为控制势阱宽度的参数。谐波函数用对称方式描述键伸缩振动，振动频率由力常数决定，表达形式简单。Morse 函数则适用于处理键长偏离平衡位置较远的情况，因其复杂的表达形式在模拟时会影响计算速度。四次函数是二次谐波函数通过泰勒展开得到的，适用范围更广。

(b) 键角弯曲项 (Angle bending)

当三个原子相连时，不仅会有两组键伸缩振动作用项，还形成了一组键角弯曲项。形成的键角也并非一个固定值，三个原子的相对位置会在平衡位置附近小幅度振荡，描述这种相互作用的势能项为键角弯曲项。常用的键角弯曲项的函数形式也有三种：Harmonic 函数、谐波余弦 (Harmonic cosine) 函数和四次函数。 k_θ 、 k_2 、 k_3 、 k_4 为力常数， θ 为瞬时键角， θ_0 为平衡键角。Harmonic 函数便于计算求解，Harmonic cosine 函数的描述更为准确，四次函数则还能对键角弯曲很弱的体系有较好的描述：

$$E_{\text{angle}} = k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (1-6)$$

$$E_{\text{angle}} = k_{\theta}[\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2 \quad (1-7)$$

$$E_{\text{angle}} = k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_3(\theta - \theta_0)^3 + k_4(\theta - \theta_0)^4 \quad (1-8)$$

(c) 二面角扭转项 (Torsion Rotation)

如图 1-6 所示, 当分子中有连续键结的四个原子时, 除了三组键伸缩振动作用项和两组键角弯曲项之外, 形成了一组二面角扭转项。原子 1、2、3 组成的平面和 2、3、4 组成的平面之间的二面角可通过 2 和 3 原子相连的化学键的转动产生一定的扭转势能, 故该势能项称为二面角扭转项。通常分子中的二面角都较为柔软灵活, 会发生周期性扭转, 所以最常用的势能描述形式为周期余弦函数。但在某些特定情况中, 也会用 Harmonic 函数或 Harmonic cosine 函数表示。下式中 k_{ϕ} 为二面角扭转力常数, ϕ 为瞬时二面角, ϕ_0 为平衡二面角, m 代表多重度, 即二面角旋转 360 度中出现局部极小值的次数, 可取 $m=1,2,3,\dots$ 。

$$E_{\text{dihedral}} = k_{\phi}[1 + \cos(m\phi - \phi_0)] \quad (1-9)$$

$$E_{\text{dihedral}} = k_{\phi}(\phi - \phi_0)^2 \quad (1-10)$$

$$E_{\text{dihedral}} = k_{\phi}[\cos(\phi) - \cos(\phi_0)]^2 \quad (1-11)$$

(d) 非正常二面角扭转项 (Improper Dihedral Angle Rotation)

若 1 原子是同 2、3、4 这三个原子直接成键的, 那这四个原子所形成的二面角称为非正常二面角, 亦称为面外键角振动项, 该势能表达项的函数形式与普通的二面角相同。

(e) 其他成键作用项

根据模拟需求有时还会引入交叉作用项(Cross Coupling Term)。这类作用项用于准确地计算分子内的各种性质, 比如键伸缩之间的交叉作用、邻近两键角弯曲之间的交叉作用、键伸缩与键角弯曲的交叉作用等等, 提高了力场的准确性和精度, 但也大大增加了参数量和计算量。

(f) 范德华作用项 (van der Waals (VDW) Interaction)

面对相隔三个或以上化学键的两个原子相互作用或者不同的分子间的相互作用, 则需要考虑范德华作用力。典型的 VDM 相互作用一般也有三种函数形式: 兰纳-琼斯 12-6 (Lennard-Jones 12-6) 势 (LJ 12-6 势, 式 1-12)、Buckingham 势函数 (式 1-13)、Morse 函数 (式 1-14)。

$$E_{\text{VDW}} = 4\epsilon_{ij}[(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^6] \quad (1-12)$$

$$E_{\text{VDW}} = A \exp(-\frac{r_{ij}}{\rho}) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (1-13)$$

$$E_{\text{VDW}} = E_0 \{ [1 - \exp[-\alpha(r_{ij} - r_0)]]^2 - 1 \} \quad (1-14)$$

LJ 12-6 势形式简单, 是较为广泛使用的范德华势函数, 式子中 r_{ij} 表示两原子间的距离, ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 表示相互作用的势阱以及势阱为零时的原子间距离, 各参数意义如图 1-7:

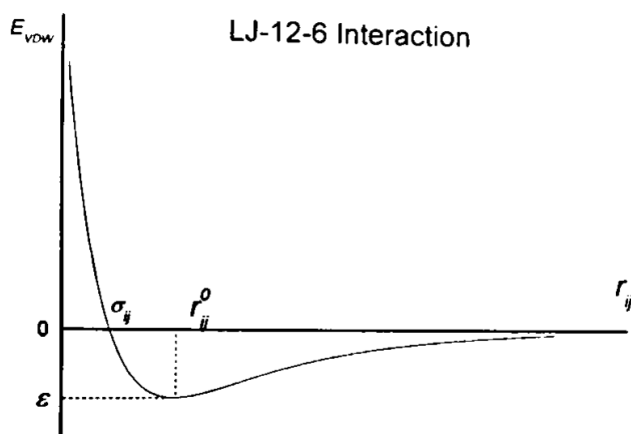


图 1-7 LJ 12-6 函数曲线图^[2]

而在理论上，Buckingham 函数则更为符合电子云排斥性质，故比 LJ 12-6 函数准确且有物理意义，式中 A 、 ρ 、 C 为参数，指数项表示分子间排斥作用项，也因此计算量较大。Morse 函数中 E_0 表示势阱深度， α 是控制势阱宽度的参数。该函数对于分子间的非键相互作用的描述更为精确，但其计算成本也明显更高。

(g) 静电作用项 (Electrostatic interaction)

静电作用项是描述原子间静电吸引或排斥作用的势能函数。通常采用点电荷模型近似方法，利用库仑定律计算分子间静电相互作用：

$$E_{\text{elec}} = \frac{q_i q_j}{D r_{ij}} \quad (1-15)$$

通过建立合适的分子模型进行动力学计算模拟，可以得到分子体系的结构性质、热力学和动力学信息，计算精确度又较高，为探索纳米尺度分子体系的演化规律和性质提供有力的手段。但分子动力学的计算受限于积分方法，无法精确模拟长时间的运动行为，间隔时间尺度在飞秒级别，同时这种全原子分子动力学因计算机运算能力和所耗时间的限制能够达到的空间尺度也有局限 ($<10\text{ns}$)。对于聚合物、生物自组装体系等由大量分子构成的体系，计算难度和代价都非常高。因此科学家继续改进和开发计算模拟方法，提出一些在有限的计算能力情况下对更大尺度体系的性质进行描述的方法，如布朗动力学模拟 (Brownian dynamics)^[22]、耗散动力学 (dissipative particle dynamics)^[23]、粗粒化分子动力学模拟 (Coarse-grained molecular dynamics)^[24-26] 等等。

其中，粗粒化方法是针对大分子体系建立的一种建模思路。其主要通过减小体系总粒子数目和简化相互作用势能来实现模拟时间和空间上的突破。粗粒化模型一般是把一些原子约化成一个团簇粒子，团簇粒子组成一个新的模型形状来描述分子，比较常见的是将团簇粒子模拟成球形便于计算。再通过选择合适的力场和经验参数描述分子间相互作用实现精确模拟。

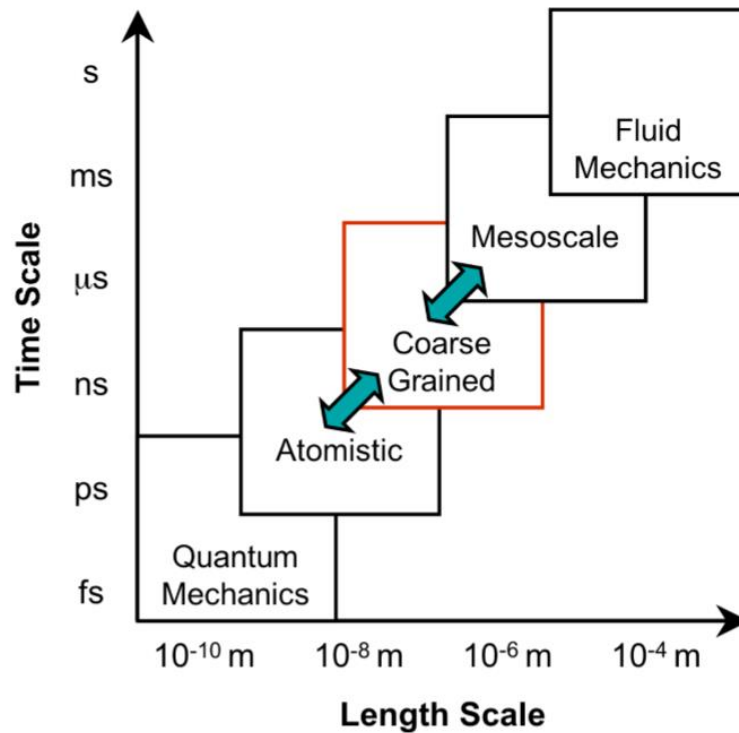


图 1-8 粗粒化模拟时间空间尺度^[27]

如图 1-8 所示，粗粒化模型已经被证实可以在时间和空间尺度上超过全原子模型将近 3 个数量级，可以达到微米微秒 (10^{-6}) 的尺度。因此，粗粒化方法应用范围十分广泛，在聚合物和生物大分子等复杂体系的模拟中都有应用，液晶相变模拟也是其重要的适用对象。

1.3 液晶的理论和分子模拟研究

液晶分子的模拟可以追溯到 Onsager 理论^[28]，该方法将液晶分子考虑成一个细长的钢棒，理论推导了分子间空间相互排斥体积效应对定向有序相的形成起主要作用，粒子的延伸率(aspect ratio) $k=L/D$ (长度 L 与直径 D 之比，反应结构变化) 对相态稳定也有影响。该理论在之后的实验和计算研究中被证实能解释液晶体系有一定的解释能力，早期基于该理论发展比较成熟的液晶模型是硬球柱模型 (hard spherocylinder model)。如图 1-9 (a) 所示，硬球柱模型由一个圆柱体和两个半球体拼接而成，模型分子长为 L ，直径为 D ，定义延伸率为 $k=L/D$ ，用于描述模型的形状变化。这种模型因为其作用函数可基于球对称势能函数积分求解，计算便捷而被广泛使用。McGrother 和 Bolhuis^[29]等人都基于该模型全面分析研究了从低密度到高密度 ($k=0\sim\infty$) 的液晶相图，可以模拟得到各向异性相、向列相、A 类近晶相和晶相。图 1-9 (b) 为密度-延伸率关系图，反应了模型模拟所得的液晶相图，可见延伸率代表的分子结构和密度代表的溶液浓度都会影响晶相的形成。在 $k > 4$ 时，液晶分子才可能形成向列相的中间相。图 1-9 (c) 展示了模拟所得四种相态的可视化图，用空间体积排斥理论和该简易模型可以得到典型的四种液晶相态。但是这对液晶相行为的完整描述是远远不够的，胆甾相态无法通过该方法模拟得到。因此，科学家们认为需要加入分子间吸引的相互作用来补充对液晶稳定性的影响，模型也值得进一步探索。

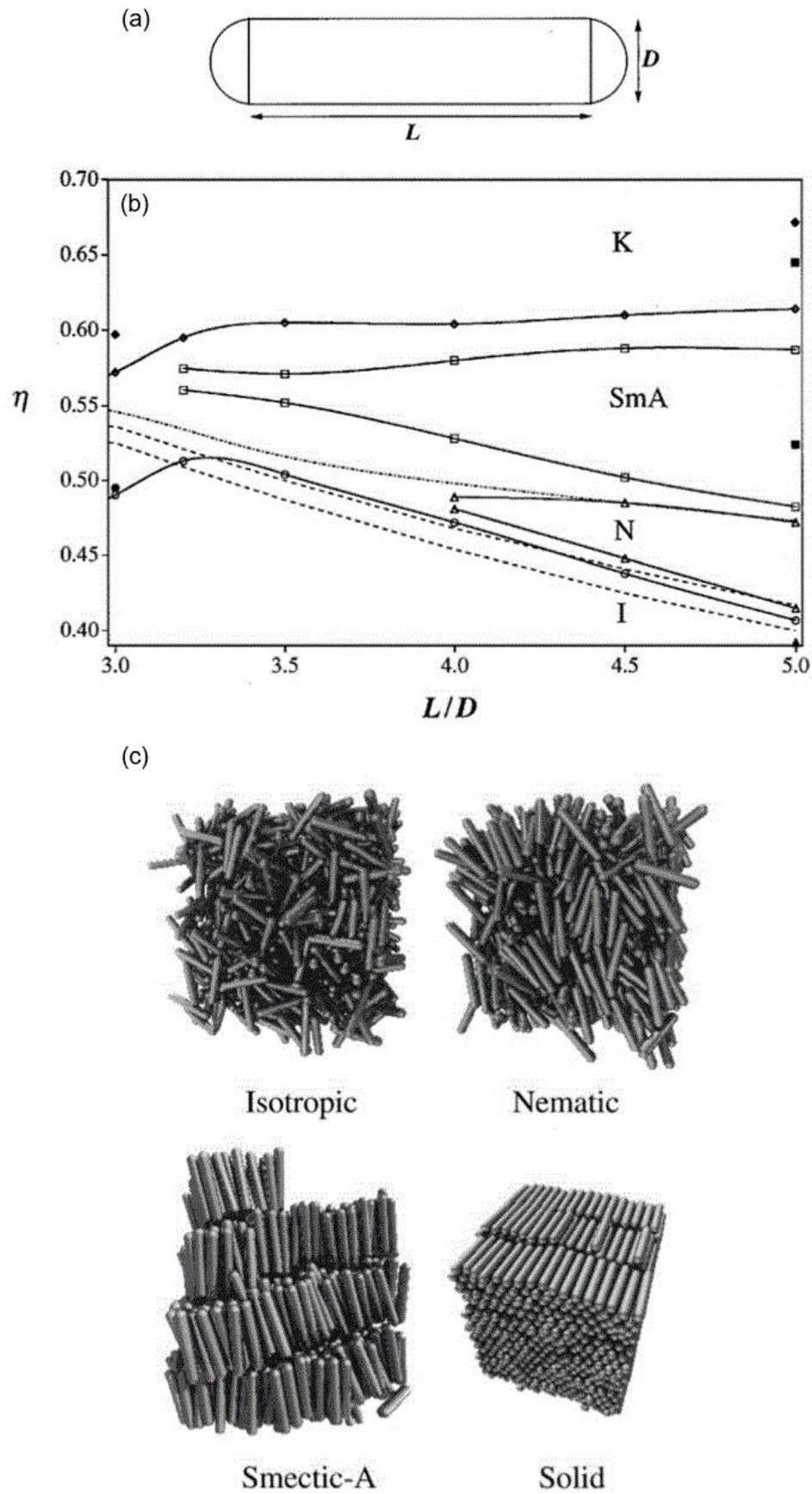


图 1-9 硬球柱模型及其模拟得到的液晶态^[30]

(a) 硬球柱模型示意图 (b) η - L/D 相行为关系图 (c) 模拟所得相态

在 20 世纪早期, Born 则将液晶行为完全归因于各向异性间静电吸引相互作用产生的长程分子间力的影响^[31]。根据这个观点, Maier 和 Saupe^[32]发展了一种分子取向有序转变理论, 可以描述液晶分子间色散力的影响使从各向同性的液相转变为向列相液晶相。Maier - Saupe (MS) 理论框架的建立首次提供了一种能够在分子水平上描述液晶向列相取向的温度依赖性的方法, 在热致液晶实验研究中被广泛使用。但由于分子形状在该理论中被忽视, 不适合描述溶致系统, 且分子形状产生的排斥相互作用可以体现各向异性, 是稳定液晶结构的一个重要特征。因此许多研究尝试将长程力引入到刚性粒子模型中, 以期将模拟结果更加符合实际情况。早期 Kimura^[33]首先将 Onsager 的模型与色散力相结合, 通过平均化场势将密度和温度依赖的向列序参量描述液晶向列相-各向同性相变行为。偶极作用也逐渐被引入, McGrother^[34]利用等温等压系综蒙特卡罗方法对带有端点偶极子的硬球柱体模拟研究了偶极相互作用对液晶相的影响, 发现在理想化的棒状分子具有中心点偶极子的情况下, 近晶相被发现相比向列相更容易稳定形成, 而对于具有端点偶极子的粒子, 近晶相反而受到阻碍。

上述的理论研究证实液晶丰富且多变的相变行为与分子间吸引力相互作用的具体类型密切相关, 选择合适的模型体系附加特定的相互作用(比如色散力、极化或多极化作用、芳环间相互作用、电荷转移相互作用等)能有对相变情况预测和解释有比较好的效果。因此, 长程的吸引相互作用和分子间排斥作用是影响各液晶中间相的稳定性等方面的重要因素。可稳定胆甾相的长程相互作用也在胆甾相液晶相变的分析研究中被广泛关注。许多实验研究显示了静电作用力是胆甾型液晶形成手性向列相的重要因素之一, 比如丝状病毒^[35], 肌动蛋白^[36], 纤维素衍生物^[37], 超酸性环境下的单壁碳纳米管^[38]等。但在长程作用力在具体描述形式理论研究中仍未有定论, 比如通过第二维利定理结合弱静电和强静电相互作用^[39], 只能验证电荷可使模型之间产生旋转从而破坏了向列相的稳定性, 但模拟仍旧不能产生稳定的胆甾相。因此一些复杂的手性相互作用或螺旋静电分布被提出表示胆甾型液晶分子之间的长程相互作用, 来修饰手性硬核粒子, 如 Gossens 模型^[40]、补丁棒(patchy rod)模型^[41]、手性硬高斯流体模型^[42]等等, 这些模型模拟得到了胆甾相, 可用于更精确地定性描述胆甾型液晶相行为。但这些模型在形状设计上过于简单, 很难实现实际分子和模型参数之间进行精确的映射。

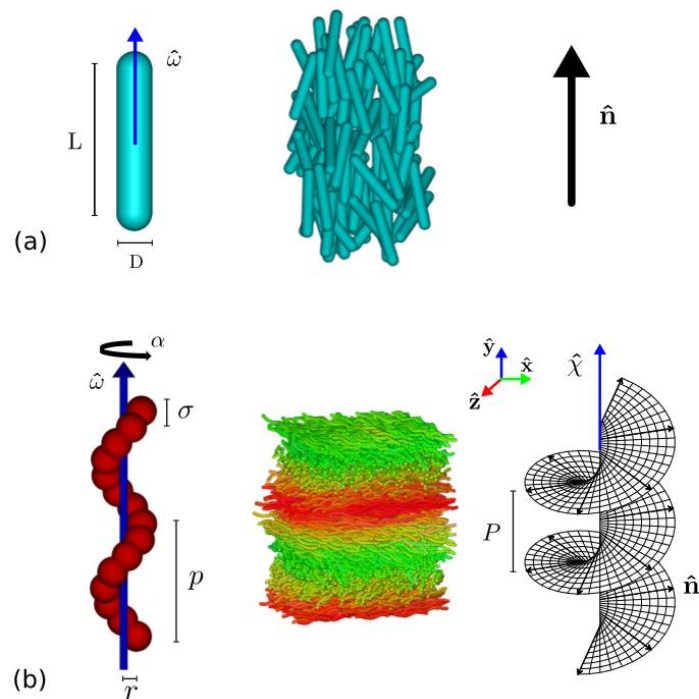


图 1-10 硬螺旋颗粒模型 (b) 与硬球柱模型 (a) 对比^[10]

针对如 DNA、 α -螺旋多肽等具有微观螺旋结构的胆甾型液晶分子，分子结构对于其宏观手性的产生十分重要。在 DNA 系统中，胆甾相的手性对分子细节的依赖性更为明显^[5]。基于 Onsager 发展的普适化的硬球柱模型理论无法描述分子手性结构的影响，因此难以得到稳定的胆甾相的模拟结果。现已报道了多种改进的粗粒化模型。比如 Dussi^[10]等人建立发展了一种硬螺旋颗粒模型，他们通过蒙特卡罗方法模拟研究可以形成胆甾相的液晶相态变化，同时探究了分子长度对相态变化的影响。如图 1-10 所示，最左侧为微观粒子模型，将传统的 (a) 类硬球柱模型优化为 (b) 图的硬颗粒螺旋模型，由直径为 σ 的硬颗粒组合在一起形成具有螺距为 P 和半径为 r 的螺旋结构，其中手性通过内角 α 体现，螺旋轴取向用 $\hat{\omega}$ 向量表示。中间为模拟显示的宏观液晶相，最右图是其对应的取向示意图，可以看到相比硬球柱模型只能得到平行取向的向列相，新模型模拟结果中向列相指向矢沿着螺旋轴发生了 360° 的旋转，可以模拟得到了胆甾相结构。但是这种硬螺旋颗粒模型的模拟表明，由于平动和旋转自由度之间的复杂耦合，硬螺旋系统计算时达到平衡态非常缓慢，甚至其中的螺旋结构会相互扣住，与实际分子体系行为仍旧有差别。此外，模拟结果表明，只有手性形状参数范围很窄，也就是内扭转角比较小的时候，螺旋链才会表现出在模拟中形成完整的胆甾相螺距，这种模型得到的胆甾相的稳定密度范围非常窄，使得很难对胆甾相螺距对的密度依赖性问题进行深入的研究。

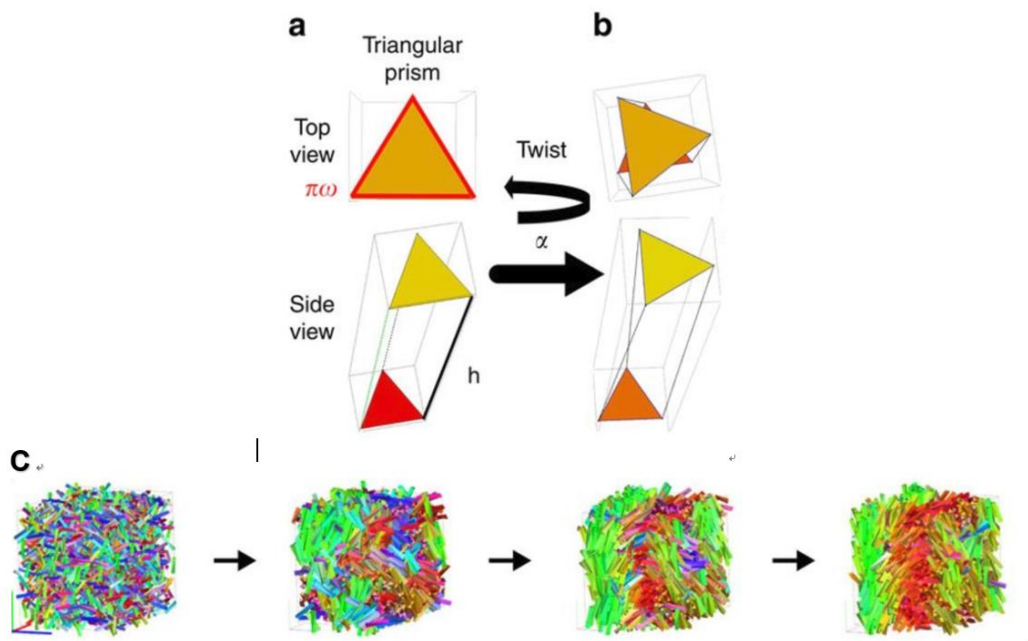


图 1-12 扭曲三棱柱模型及其模拟结果^[43]

为了缓解螺旋形粒子中粒子纠缠导致的缓慢平衡问题，同时也是避免模拟得到超出计算极限的胆甾相螺距，一种硬扭曲多面体模型^[43]被提出，多面体形状的优点在于这些模型分子倾向于将其平面对齐，从而加快平衡态计算速度。如图 1-12 所示，被采用的是扭曲三角棱柱模型，其由一个以等腰三角形为底高度可变的棱柱构成的，为了引入手性，将一个三角形的基部相对于另一个基部通过扭曲角 α 旋转并构造造成扭曲多面体。结合扭转角、形状参数和微观螺距的值来决定手性。该方法的模拟实现了一定范围内胆甾相的形成，并对胆甾相形成的驱动因素进行分析，其研究发现手性不是驱动硬粒子系统中的相分离的唯一因素，熵的损耗也是相变的一个重要动力，对于手性如何影响胆甾相的生成和螺距大小问题仍需要深入研究。此外，这类多面体结构虽可在模拟效果中提出一定结果的改善，但和大部分实际分子的形状差别比较大，也难以直接解释实际胆甾液晶分子体系的行为。

1.4 本文研究目的

其他的研究模型还有卷曲棒状模型^[44]、新月形弯曲颗粒模型^[44]等等。然而，这些模型大多仍是对于胆甾相变行为的定性描述，通过改进整体的模拟形状和势能描述方法试图提高对实际相行为的一致性。但对于与真实分子结构细节的相关性，如链柔性 and 代表手性结构的螺旋相互作用等缺乏深入研究，难以实现定量预测胆甾相液晶的相变。在本课题中，我们开发一种普遍的胆甾型液晶分子模型，即以具有螺旋手性作用的柔性颗粒链为代表的粗粒化分子模型，研究手性因素在宏观相行为的作用。通过分子动力学模拟方法实现胆甾型液晶各向同性-胆甾相-近晶相热力学相变行为，分析体相结构和分子组装行为。根据模拟的结果初步揭示分子手性相互作用对于分子体系液晶相变行为的影响，探究不同液晶相中的分子有序结构与分子间相互作用的联系。同时该模型可以进一步参数化来表示真正的胆甾型液晶分子，可为胆甾液晶体系研究提供理论指导和依据。

第二章 胆甾型液晶模型设计与分子模拟条件

2.1 胆甾液晶的分子模型

随着近年来实验和理论计算的发展,胆甾型液晶系统的认知和模拟方法已经取得了相当大的进展。Onsager的开创性工作为建立液晶的物理模型开辟了广阔的领域,阐明了分子各向异性形状是驱使各向同性变为向列相的决定性因素,发展了棒状液晶模型。胆甾液晶的分子模型的探索则起源于Straley^[45]提出的螺旋杆模型,螺旋螺旋缠绕在杆上形成了短程的手性立体相互作用,前文所提及的硬螺旋粒子模型、扭曲三棱柱等模型在手性形状上进一步优化,从而可以定性模拟胆甾液晶相。引入各向异性液晶模型的手性吸引相互作用也是比较理论描述和实验结果的关键步骤。目前一种方法是用一个单一的赝标量参数表示手性相互作用来修饰硬颗粒模型,例如高斯势的应用获得了理论模型和实验之间相变行为的定性一致^[46];另一种方法则是在棒状模型周围建立螺旋分布的静电相互作用^[47],通常适用于DNA分子模型。虽然上述这些过于简化的分子模型可以定性模拟胆甾型液晶的宏观手性表现,但缺乏必要的分子结构细节,从而无法对胆甾相的形成进行理论分析,使得模拟结果与实际分子体系之间很难建立直接联系,利用物理模型定量预测液晶相变行为仍是本领域的重要研究前沿。目前还没有一个普适的胆甾系统物理模型可以描述胆甾型液晶典型的分子特征和细节。因此,在本章节中,我们建立一个可代表一般手性分子的粗粒化分子模型——螺旋相互作用的粗粒化分子模型(flexible chain with helical interaction, FCh),利用分子动力学模拟对分子手性为 30° 的FCh模型的相行为进行系统地研究,理解分子手性对胆甾相结构和分子组装行为的影响,探索构建微观分子特征和宏观相行为之间的联系。

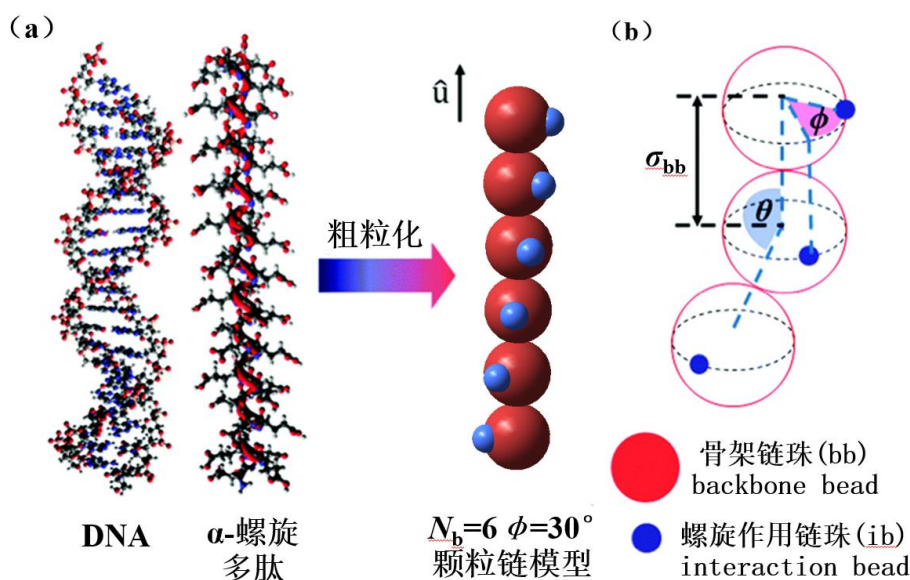


图 2-1 具有螺旋相互作用的粗粒化分子模型 (FCh 模型)

我们建立一个可代表一般手性分子的 FCh 模型,该模型是基于分子内和分子间势能设计的,这使得我们能够在单一分子模型中关注分子的特征(手性形状和相互作用)和宏观相

行为之间的联系。图 2-1a 展示了 FCh 分子模型，模型中的每一个链颗粒可代表一个真正的分子片段。如图中所示的 DNA 双螺旋链和 α -螺旋多肽，有相似结构的手性大分子都可以定向粗粒化成该模型。我们所构建的模型分子以具有螺旋相互作用的链颗粒为代表，一个完整的链颗粒由两类链珠组成，在图 2-1b 中分别用红色和蓝色区分：一个大的骨架主链珠 (bb)，代表分子骨架结构，链珠相互紧靠串联成分子链段；一个小的侧链珠 (ib) 用于模拟沿骨架链的螺旋相互作用，可表示分子的内手性特征。骨架主链珠和螺旋作用侧珠的直径是相对于约化尺寸参数 σ 定义的，研究时参照 DNA 分子中糖-磷酸链和碱基对的比例设计。骨架主链珠直径定义为 $\sigma_{bb}=2^{1/6}\sigma$ ，而表示螺旋相互作用的侧链珠对模型的空间效应贡献较小，直径定义为 $\sigma_{ib}=0.1\sigma_{bb}$ 。分子链由骨架链珠串联而成，因此链长 L 可用骨架链珠的数量 N_b 和直径描述，即 $L=N_b\cdot\sigma_{bb}$ 。所以，粗粒化模型分子的体积 V_{mol} 可定义为：

$$V_{mol} = L\pi(\sigma_{bb}^3 + \sigma_{ib}^3)/6 \quad (2-1)$$

FCh 模型分子的结构参数如图 2-1b 所示，相邻两骨架链珠间的键角参数 θ 可用于描述链的柔性，即通过键角弯曲的力常数来体现主链的刚柔程度，可适用于不同柔性手性分子的模拟；相邻两骨架链珠上的侧珠之间的二面角参数 ϕ 用于描述分子内部手性，反映了螺旋相互作用。模型分子中键结相互作用，即键长伸缩 ($u_{b,i}$)、键角弯曲 ($u_{a,j}$) 和二面角扭转 (u_d) 选择经典的简谐振动二次函数描述：

$$u_{b,i} = K_{b,i}(l_i - l_{0,i})^2 \quad (2-2)$$

$$u_{a,j} = K_{a,j}(\theta_j - \theta_{0,j})^2 \quad (2-3)$$

$$u_d = K_d(\phi - \phi_0)^2 \quad (2-4)$$

上式中， l_i 和 θ_j 为构建的分子模型键长和键角， $l_{0,i}$ 和 $\theta_{0,j}$ 为相应的平衡值，下标 i, j 为相互作用类型，其中 i 表示两个链珠相互作用，分为骨架珠之间的作用 (bb-bb) 以及骨架珠和侧链珠之间的作用 (bb-ib)， j 表示三个链珠间的相互作用，也可分为骨架珠之间 (bb-bb-bb) 及骨架珠和侧链珠之间的作用 (ib-bb-bb)。

骨架链珠之间 ($i=bb-bb, j=bb-bb-bb$) 的平衡键长设定为 $l_{0,bb-bb} = 1.0\sigma$ ，平衡键角 $\theta_{0,bb-bb-bb} = \pi$ 。骨架珠和侧链珠之间 ($i=bb-ib, j=ib-bb-bb$) 的键长定义为 $l_{0,bb-ib} = (\sigma_{bb} + \sigma_{ib})/2 = 0.616\sigma$ ，是二者直径之和的一半，且固定螺旋侧链珠与骨架链之间的键角是 $\theta_{0,ib-bb-bb} = \pi/2$ ，即 bb-ib 键垂直于骨架链的长轴。为了简化分析，我们将键长伸缩和键角弯曲力常数固定为 $K_{b,i} = 100 \text{ } \epsilon \cdot \sigma^{-2}$ 和 $K_{a,j} = 100 \text{ } \epsilon \cdot \text{rad}^{-2}$ ，保证粗粒化分子链的刚柔性。由两个侧链珠和两个骨架珠 (ib-bb-bb-ib) 形成的二面角相互作用 u_d 是量化 FCh 模型分子手性的关键，扭转势常数固定为 $K_d = 100 \text{ } \epsilon \cdot \text{rad}^{-2}$ ， $\phi_0 = 30^\circ$ 为二面角平衡值。键结相互作用的描述保证了 FCh 模型分子的棒状形态，从而有各向异性的特点，螺旋侧链珠的引入使得粗粒化模型分子形状具备手性，与实际手性胆甾型液晶分子构建结构上的联系。表 2-1 至 2-3 总结了本研究中的具有螺旋侧基的柔性链颗粒粗粒化分子模型的键合参数：

表2-1 FCh模型键伸缩势能参数

作用类型	键连方式	l_0	$K_{b,i} (\epsilon^{-1}\sigma^{-2})$
键长伸缩 ($u_{b,i}$)	bb-bb	1.0	100
	bb-ib	0.616	100

表2-2 FCh模型键弯曲势能参数

作用类型	键连方式	$\theta_0(\text{deg})$	$K_{a,j}(\epsilon^{-1} \text{ rad}^{-2})$
键角弯曲 ($u_{a,j}$)	bb-bb-bb	180	100
	ib-bb-bb	90	100

表2-3 FCh模型二面角势能参数

作用类型	键连方式	$\phi_0(\text{deg})$	$K_d(\epsilon^{-1} \text{ rad}^{-2})$
二面角扭转 (u_d)	ib-bb-bb-ib	30	100

模型中的非键相互作用模拟了胆甾型液晶系统的分子间相互作用,其中手性大分子骨架间的相互作用主要是排斥的,螺旋侧链珠之间的相互作用是短程的。我们通过 Week-Chandler-Andersen (WCA)势函数^[48]描述骨架链珠之间的软排斥相互作用,该函数基于流体平衡统计力学将硬球模型与更符合实际的软球排斥势建立联系,在 Lennard-Jones 12-6 势的形式上提供一种更精确的排斥力理论计算方法,如式 2-5,其中 $r_{\text{bb-bb}}$ 是两个骨架珠之间的距离, ϵ 表示相互作用的势阱深度。侧链珠和骨架链珠以及侧链珠之间还存在短程吸引相互作用,用移位的 LJ 12-6 势函数表示,其中十二次项描述排斥作用项,六次项描述吸引作用项。由于 LJ 势只有在两原子距离趋近于无限大时势能为零,这一特点在模拟中积分计算过程中十分费时,因此通常选取一定的距离来截断势能,满足计算体系的精度需求即可,式 2-6 和 2-7 中取截断半径 $r_c=2.5\sigma$ 。产生相互作用的链珠之间利用 Lorentz - Berthelot 组合规则^[49]导出势参数。FCh 模型非键相互作用势能函数曲线如图 2-2 所示。

$$U_{\text{WCA}}(r_{\text{bb-bb}}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{\text{bb-bb}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{\text{bb-bb}}} \right)^6 \right] + \epsilon & r_{\text{bb-bb}} < \sigma_{\text{bb}} \\ 0 & r_{\text{bb-bb}} \geq \sigma_{\text{bb}} \end{cases} \quad (2-5)$$

$$U_{\text{LJ}}(r_{\text{ib-ib}}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{\text{ib}}}{r_{\text{ib-ib}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{ib}}}{r_{\text{ib-ib}}} \right)^6 \right] - U_{\text{LJ}}(r_c) & r_{\text{ib-ib}} < 2.5\sigma \\ 0 & r_{\text{ib-ib}} \geq 2.5\sigma \end{cases} \quad (2-6)$$

$$U_{\text{LJ}}(r_{\text{ib-bb}}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{\text{ib}}}{r_{\text{ib-bb}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{ib}}}{r_{\text{ib-bb}}} \right)^6 \right] - U_{\text{LJ}}(r_c) & r_{\text{ib-bb}} < 2.5\sigma \\ 0 & r_{\text{ib-bb}} \geq 2.5\sigma \end{cases} \quad (2-7)$$

以上力场的构建将 FCh 模型链上侧珠表示的螺旋相互作用与短程的吸引相互作用力相结合,使得在两个模型粒子足够靠近的情况下,产生手性空间位阻作用和分子间吸引作用之间的竞争。上述构建的分子间的相互作用势能是分子间有效相互作用的粗粒度描述,其中可包括对胆甾相形成有影响的色散作用、静电作用和溶剂效应。在整个模拟研究中,为了简化分析, WCA 势和 LJ 势中的能量强度为 $\epsilon/k_bT = 1.0$ 。

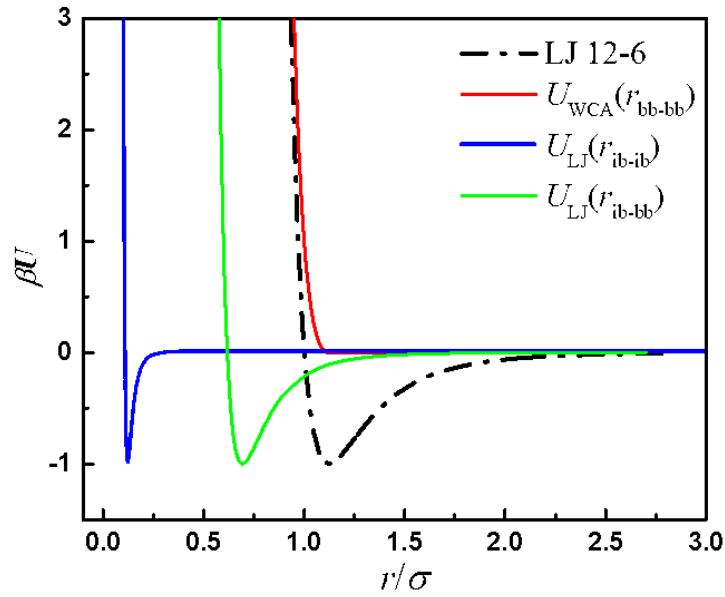


图 2-2 FCh 模型非键相互作用势能图

通过柔性颗粒链粗粒化模型，分子细节条件被有效地考虑到胆甾型液晶材料的分子模拟之中。其中模型的链长可以表示体系聚合度，平衡二面角 ϕ_0 用于描述分子手性特征。在本研究中主要参照短链的 DNA 分子，我们关注链长 $L=6\sigma_{bb}$ 的粗粒化颗粒链，分子手性为 $\phi_0=30^\circ$ 的胆甾型液晶分子，探究分子手性和及螺旋相互作用对胆甾相液晶相行为的影响，初步建立分子手性与宏观胆甾相有序性的关系。

2.2 模拟条件与相行为分析方法

2.2.1 分子模拟条件设置

本文研究过程中，含有螺旋侧基的粗粒化模型分子动力学模拟过程分为两个阶段。第一阶段用于研究模型体系完整的相变行为和相态结构，第二阶段用于模拟得到 FCh 模型的完整胆甾相。模拟中计算统一用无量纲的 LJ 体系单位，即以能量 ϵ 、长度 σ 等单位作为基本单位，把压力、密度、温度等约化成无因次量。本文中用上标*来表示无因次量：压力 $P^*=P\sigma^3/\epsilon$ ，密度 $\rho^*=\rho\sigma^3$ ，温度 $T^*=k_B T/\epsilon$ 。在分子模拟中，无因次化物理量主要有两个目的，一是当所有物理量都无因次时，物理量同一数值对应同一模拟状态，可以研究不同体系的共性；二是显著提高计算的速度和准确性，如果使用真实单位，原子分子级别的单位数量级之间差别很大，比如一般分子直径的数量级为 10^{-10}m ，质量数量级为 10^{-26}kg ，在整个计算流程中不断进行浮点数乘除会导致计算出错并使得计算成本增加，使用无量纲的物理量则可有效避免这类问题，研究实际分子体系时可根据需要将其转换为真实单位。

第一阶段中我们构建包含 1020 个 FCh 模型分子的模拟盒进行分子动力学计算，用于定性研究模型液晶分子的相转变情况。每次模拟将初始系统建立为各向同性状态，模拟势箱的初始尺寸固定为 $L_x=L_y\approx 25.0\sigma$ ， $L_z=28.9\sigma$ ，利用标准周期性边界条件，模拟 FCh 模型连续体系行为，具体尺寸通过在 xyz 三个坐标方向上施加压力模拟时确定。图 2-3 是初始状态的模拟盒可视化结果，FCh 模型分子在初始状态中无序排列，左下角标注了模拟盒的 xyz 轴取向，便于模拟完成后可视化结果展示面的统一。本文主要研究讨论恒温下胆甾型液晶的随压力变化的相变过程，因此在等温等压系综（NPT 系综）下开展了一系列模拟。模拟从 $P^*=P\sigma^3/\epsilon=0.03$ 的各向同性状态开始，然后逐渐增加压强进行 NPT 模拟，每次 NPT 模拟运行 2.4×10^7 步，使得系统达到热力学平衡状态，并取最后的 10^7 步进行分析，确定系统的平衡热力

学状态和流体结构。

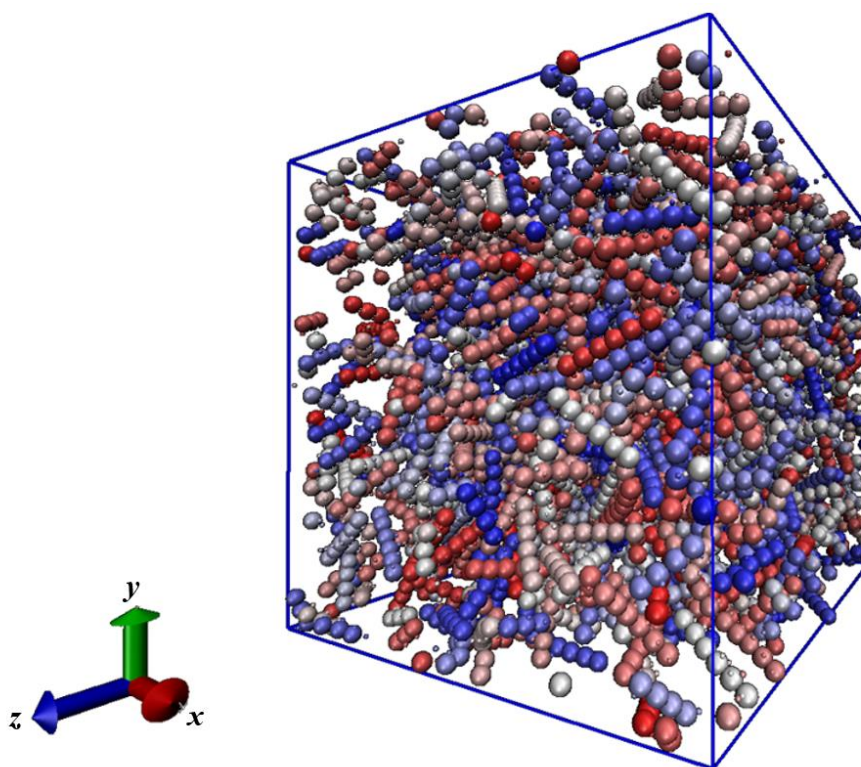


图 2-3 模拟初始各向同性态

由于胆甾液晶的螺距在纳米和微米的尺度，直接进行模拟计算胆甾相螺距十分困难。因此，我们在第二阶段的模拟中使用了包含 6120 个 FCh 分子模型的模拟盒进行分子动力学模拟。将模拟势箱的尺寸固定为 $L_x=27.7\sigma$, $L_y=28.4\sigma$, z 方向上设置为可变尺寸，通过在 z 轴方向上施加法向压力模拟时确定 L_z 的最终尺寸，初值设为 $L_z=349.2\sigma$ 。初始系统仍旧建立为各向同性状态，选取第一阶段中具有代表性的数据点压力，利用标准周期性边界条件在等温等压系综 (NP_zT 系综) 中沿 z 轴施加法向压力模拟至平衡态。为了得到与实验环境接近的模拟条件，同时也为了在有限空间范围内计算胆甾相的手性螺距，需沿着手性导向方向 (z 轴) 移除标准周期性边界条件进一步模拟。改用壁面限制^[50]，让体系在等体积等温的正则系综 (NVT) 中进行分子动力学模拟。每个 NP_zT 模拟运行 4×10^7 步，然后使用 NP_zT 所得的模拟数据继续进行壁面限制的 NVT 模拟，每次 NVT 模拟运行 2×10^8 步。

每次采用 Nose - Hoover^[51]恒压算法控制压力， NVT 模拟时 $P^* = P\sigma^3/\varepsilon = 0.1$ ，同时也采用 Nose - Hoover 恒温方法控制系统温度，所有模拟都在恒定温度 $T^* = k_B T/\varepsilon = 1$ 下进行。分子动力学模拟使用 LAMMPS 软件包^[52]，时间步长取 $\Delta t = 0.0002 \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$ 。最终根据最后 4×10^7 步距计算获得的模拟数据，计算密度及分布、全局有序参量、扭转角等热力学和结构参数，每次统计间隔 2000 个时间步距。

2.2.2 模拟结果分析方法

分子动力学模拟完成后，我们通过计算体系平衡密度和向列相序参数来分析模拟的胆甾液晶随压力变化的相态转变情况。模拟系统的平衡密度定义为： $\rho = N_{\text{mol}}/V$ ，其中 N_{mol} 是分子总数，系统体积 $V = L_x L_y L_z$ 。液晶系统常用堆积密度表示，即进一步处理为 $\eta = \rho V_m$ ， V_m 表示模型分子的等效体积。通过压力-密度关系体系全局取向的特征则可使用取向序参量 S_2 体现，该参数是通过对角化向列相二阶张量计算求得，如 2-8 式所示：

$$Q = \left\langle \frac{1}{2N_{\text{mol}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{mol}}} 3\hat{u}_i \otimes \hat{u}_i - I \right\rangle \quad (2-8)$$

其中 \hat{u}_i 代表沿主轴方向第 i 个 FCh 模型分子的单位矢量（见图 2-1），即模型的取向矢量， \otimes 表示二元叉乘， I 是单位矩阵， $\langle A \rangle$ 表示物理量 A 的系综平均值。向列相张量 Q 通过对角化求解产生三个本征值 S_2 、 S_x 、 S_y ，且可令 $S_2 > S_x > S_y$ 。 Q 的最大本征值定义为向取向序参量 S_2 ，用于量化全局取向情况， $S_2 > 0$ 代表系统全局具有取向有序性，越接近 1 代表有序程度越高， $S_2 \sim 0$ 表示系统整体呈现各向同性状态，分子排列无序。张量 Q 的其他两个较小特征值（ S_x ， S_y ）不是本文研究的关注点，其差值 $\Delta b = S_x - S_y$ 可用于表示双轴阶的程度。我们基于这些参数和可视化结果初步观察 FCh 模型得到的相变行为。

第二阶段模拟中，对于 NP_zT 模拟结果我们需要关注的是 z 轴方向上的变化情况。为了计算体系沿 z 方向的密度分布，将模拟盒沿着 z 轴均匀分成 250 个宽度为 δ_z 的小盒子，统计 z 方向上每一小段的密度，如式 2-9， $N_{\text{mol}}(z)$ 是切分的模拟盒中分子数，从而得到系统的密度分布：

$$\rho(z) = \frac{\langle N_{\text{mol}}(z) \rangle}{L_x L_y \delta_z} \quad (2-9)$$

沿 z 方向的取向序参量 $S_2(z)$ 在 z 方向的分布也是先通过沿着 z 轴切分模拟箱处理，再利用对角化向列相二阶张量 $Q(z)$ 计算求解（式 2-10）。为了减小标准偏差，将模拟盒均分数量减小到 75 个，使每个小模拟盒包含 $6120/75=81.6$ 个分子，从而计算出的取向序参数 $S_2(z)$ 的误差约为 0.10。

$$Q(z) = \left\langle \frac{1}{2N_{\text{mol}}(z)} \sum_{i=1}^{N_{\text{mol}}(z)} 3\hat{u}_i \otimes \hat{u}_i - I \right\rangle \quad (2-10)$$

为了探究 FCh 模型在压力驱动下形成胆甾相的分子组装行为和排列结构，通过三种结构分析方法进一步处理模拟数据：

（1）径向分布函数（radical distribution function） $g(r)$ 可以用于研究模拟盒中分子的分布情况，通过选定任意一个 FCh 模型分子的质心，计算其他分子质心与该分子的距离，统计在一定距离 r 中出现另一模型分子的概率，得到空间的分布几率。当 r 比较小的时候可以准确反映周围分子的堆积状况，而 r 较大时显然找到其他分子的概率趋于一致，接近于整体分布概率，因此函数曲线随着距离的增大而变得平缓，最终趋于归一化的定值 1。液晶模拟中，FCh 模型各向异性是形成不同相态的重要因素。因此，在计算径向分布函数时，可将两个 FCh 模型分子之间的距离向量 \mathbf{r}_{ij} 向两个方向投影拆分，如下式所示：

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_\perp + \mathbf{r}_\parallel = (\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{n}}) + (\mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{n}})\hat{\mathbf{n}} \quad (2-11)$$

其中， $\hat{\mathbf{n}}$ 是体系取向矢量， \mathbf{r}_\perp 和 \mathbf{r}_\parallel 是 \mathbf{r}_{ij} 沿着 $\hat{\mathbf{n}}$ 向量垂直和平行方向上的投影。如式 2-12 和 2-13，可进一步求得沿着与 $\hat{\mathbf{n}}$ 垂直和平行两方向上以及总体的径向分布函数，提供柔性颗粒链模型相态结构的详细情况。计算时假定 $\hat{\mathbf{n}}$ 取向倾向于与 z 轴对齐， $g_\perp(r_\perp)$ 和 $g_\parallel(r_\parallel)$ 是 $g(r)$ 沿着与 $\hat{\mathbf{n}}$ 垂直和平行两方向上的投影。

$$g_\perp(r_\perp) = \frac{1}{2\pi N_{\text{mol}} r_\perp} \left\langle (\rho L_z)^{-1} \sum_{i=1}^{N_{\text{mol}}} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{mol}}} \delta(r_\perp - |\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{n}}|) \right\rangle \quad (2-12)$$

$$g_{\parallel}(r_{\parallel}) = \frac{1}{N_{\text{mol}}} \left\langle (\rho L_x L_y)^{-1} \sum_{i=1}^{N_{\text{mol}}} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{mol}}} \delta(r_{\parallel} - \mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \right\rangle \quad (2-13)$$

(2) 取向关联函数 (orientation correlation function) 可以衡量模拟的胆甾液晶体系中分子取向之间的长程相关性。如 2-14 至 2-16 所示, 通过二阶勒让德多项式 (Legendre polynomial) $P_2(x)$ 计算出模型分子间的取向关联函数 $g_2(r)$, 通过统计任意两个相距为 r 的分子间夹角变化以确定相态中旋转排列方式, 夹角越相近取值越接近于 1, 表明分子之间取向越一致, 一般函数曲线整体大于 0.5 时表明体系有长程的取向相关性。其中 θ_{ij} 为两模型分子主轴之间的夹角。

$$\theta_{ij} = \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j \quad (2-14)$$

$$P_2(x) = (3x^2 - 1) / 2 \quad (2-15)$$

$$g_2(r) = \left\langle P_2(\cos \theta_{ij}(r)) \right\rangle \quad (2-16)$$

(3) 在胆甾相中, 局部向列相取向矢量绕着体系的螺旋轴发生扭转。模拟时得到 z 轴为螺旋轴, 因此可以根据局部向列相取向矢量 $\hat{\mathbf{n}}(z)$ 计算得到扭转角来研究体系的扭转情况。如式 2-17, $\cos \alpha_0(z)$ 用于描述沿螺旋轴的取向矢量相对于第一个模拟盒中取向矢量 $\hat{\mathbf{n}}(z=0)$ 的扭转程度, 其中 $\alpha_0(z)$ 表示任一小模拟盒中统计得到的局部取向矢量 $\hat{\mathbf{n}}(z)$ 和第一个小盒中取向矢量 $\hat{\mathbf{n}}(z=0)$ 之间的夹角。根据 $\cos \alpha_0(z)$ 求得 $\alpha_0(z)$ 的均值 $\alpha_{\text{ave}}(z)$ 可以进一步得到胆甾相的螺距 $P = 2\pi\Delta_z/\alpha_{\text{ave}}(z)$ 。

$$\cos \alpha_0(z) = |\hat{\mathbf{n}}(z) \cdot \hat{\mathbf{n}}(z=0)| \quad (2-17)$$

第三章 胆甾液晶分子模型的液晶相行为和结构

3.1 引言

在第二章中我们构建了链长 $L=6\sigma_{bb}$ 且内手性参数为 $\phi=30^\circ$ 的具有螺旋相互作用的柔性颗粒链模型。FCh 模型中侧链珠表示的螺旋相互作用与短程的 LJ 吸引相互作用力相结合,使得在两个模型粒子可以同时产生手性空间位阻作用和分子间吸引作用,进而通过分子动力学模拟探究手性因素对胆甾型液晶相行为的影响。本章节分成三部分对模拟结果进行分析。3.2 和 3.3 小节将分别从低压部分 ($P^*=0.03$ -1.23) 和高压部分 ($P^*=1.23$ -2.19) 利用平衡密度和取向有序参量随压力变化的情况分析 FCh 模型 NPT 模拟所得相态变化,并通过相关函数对相应的排列结构进行探究,3.4 小节对 NP_T 和 NVT 模拟得到的胆甾相作进一步分析,初步理解手性分子结构对液晶相行为和结构的关系。

3.2 胆甾液晶模型低压相行为及结构

分子模拟从低密度的各向同性状态开始,每次增加压力并计算得到相应平衡状态的模拟结果。图 3-1a 是通过模拟计算得到低压区域的堆积密度-压力关系图。随着体系压力逐渐增大, FCh 分子受力趋向于紧密堆积,密度随之增大图 3-1b 是模拟所得的低压部分反应全局有序程度的序参量 S_2 随压力变化的关系,起点 $P^*=0.03$ 时 S_2 趋近于 0,表明加压平衡后模拟呈现各向同性相。随着压力的增长 S_2 值缓慢增长至 $S_2=0.14$,达到各向同性态的最高密度为 $\eta=0.39$,对应于 $P^*=0.69$ 。从下一压力点 ($P^*=0.75$, $\eta=0.40$) 开始,随着模拟压力的增大可以观察到 S_2 曲线从 0.18 开始陡增至 0.72 ($P^*=0.93$, $\eta=0.44$),整体取向从无序转变为部分有序,表明了在该曲线区间应为相变前状态(Pretransitional state)。在相变前状态中,我们可以发现系统中 FCh 分子在局部已经形成了有序排列,但从整个系统来看全局仍是无序的,发生了从各向同性相到向列相的过渡和转变。过渡状态的形成是由于相变过程的动力学过程非常缓慢,普通的分子模拟难以达到这样的时间尺度。精确的相变点涉及自由能的模拟计算,这超出了本文研究的范围。下一压力点 S_2 增大至 0.77 ($P^*=0.99$, $\eta=0.45$),之后随着压力的改变 S_2 的涨幅有所变小,但仍旧继续增长至 $S_2=0.86$ ($P^*=1.23$, $\eta=0.86$),推测 $P^*=0.99$ 之后相态变为向列相。

为了进一步验证判断,我们在图 3-1(c)中示出了具有代表性的四个热力学状态的平衡构型的截图。将处于各向同性范围的 $P^*=0.51$ 规定为状态一,处于过渡态范围的 $P^*=0.79$ 和 $P^*=0.90$ 分别用状态二、状态三指代,处于向列相范围的 $P^*=1.11$ 为状态四。我们对模拟盒中所有 FCh 分子根据其取向上色,用颜色差别衡量取向差别,颜色色系越接近表明模型分子的取向方向越相同。可以发现状态一 ($P^*=0.51$) 时模拟盒中颜色混乱多样,说明模型分子取向各不相同,符合各向同性无序的特点;状态二 ($P^*=0.79$) 出现相似色系的团聚现象,表明了局部区域出现了向列相团簇,该状态处于初步从各向同性相变化为向列相的情况;状态三 ($P^*=0.90$) 处于过渡后期状态,整体色调趋于统一,红色系和紫色系交杂,仅有很少的蓝绿色,说明体系中分子取向有序程度大大提高,出现大片向列相团簇的特征;状态四中,颜色基本属于同一色系,同时也可以清晰的观察到 FCh 模型分子的平行排列,整体有序度显著提升。模拟盒截图结果与之前的分析相吻合,可证明所设计的具有侧基的颗粒链模型实现了各向同性-向列相的相变模拟,接下来将进一步分析这四个状态点代表的相态结构。

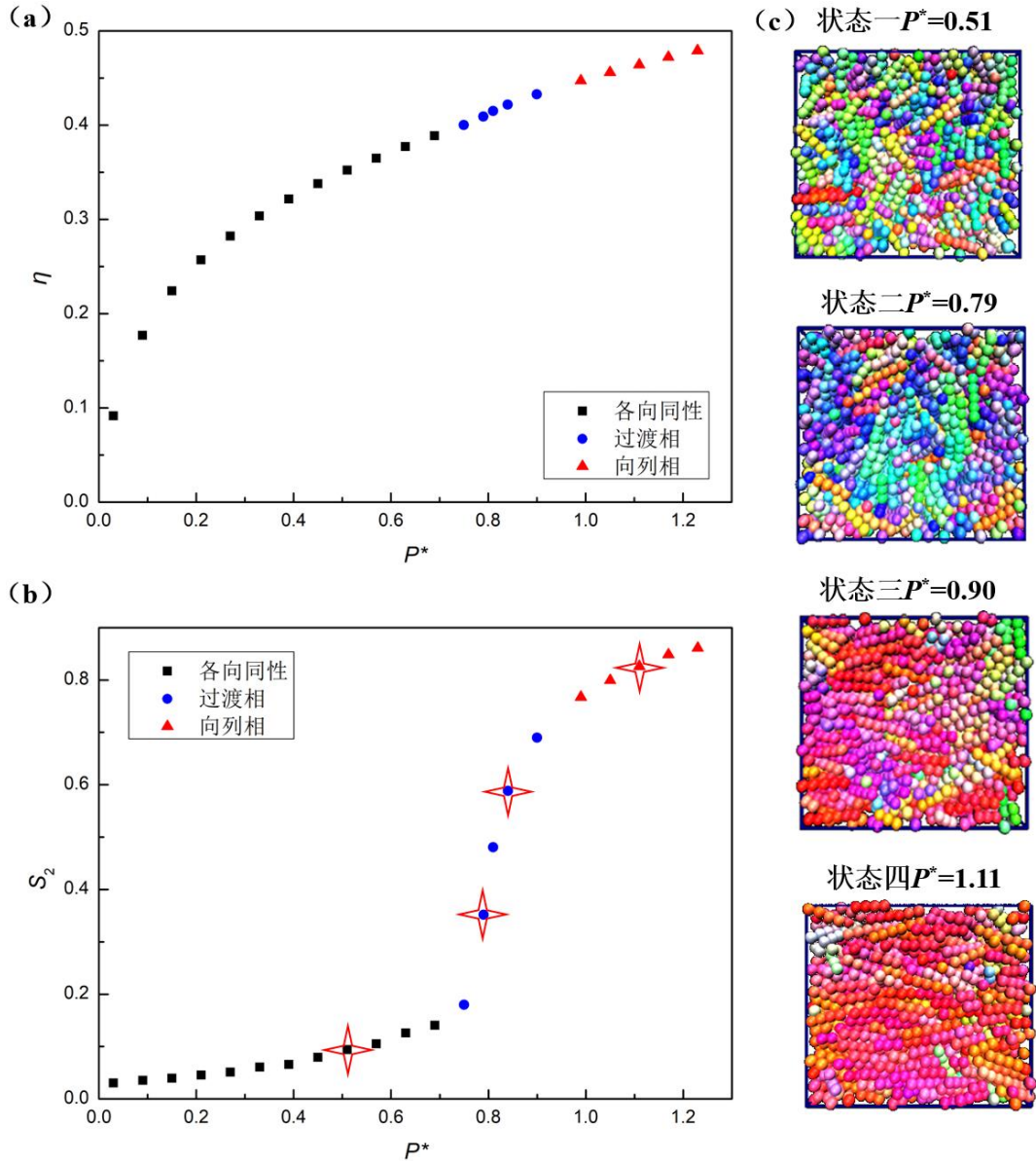


图 3-1 低压部分胆甾液晶模拟相变行为及对应的平衡构型的截图

(a) η - P^* 关系图 (b) S_2 - P^* 关系图

(c) 四个压力点的热力学平衡构型的截图。FCh 粒子的颜色对应于分子的取向。

图 3-2 展示了状态一到状态四这四个压力点下 $L=6\sigma_{bb}$ 且 $\phi_0=30^\circ$ 的 FCh 模型在 $1 < r < 3$ 范围的总径向分布函数图 $g(r)$ ，完整的函数曲线在小图层中显示。横坐标 r 表示任意两模型分子的质心之间的距离，纵坐标函数值表示间隔 r 距离存在另一模型分子相比整体分布的概率，值较 1 越大表明对于任一模型分子距离 r 处排列着另一分子的概率越大。如图所示，系统在 $r \approx 1.2\sigma$ 处存在一个高峰，说明对于一个 FCh 模型分子，间隔一对链珠直径长度 ($1.1\sigma_{bb} \approx 1.2\sigma$) 的距离处较整体的分子分布有很高概率存在第二个模型分子，表明了各相态都有强短程有序特征。总的径向分布函数图可体现大致的分子排列分布情况，可以发现随着压力的增加， $r \approx 1.2\sigma_{bb}$ 处的短程峰逐渐增高， $1.5 < r < 3$ 处也会逐渐产生一定的震荡峰，对应了各向同性相过渡至向列相时体系有序性的增强。

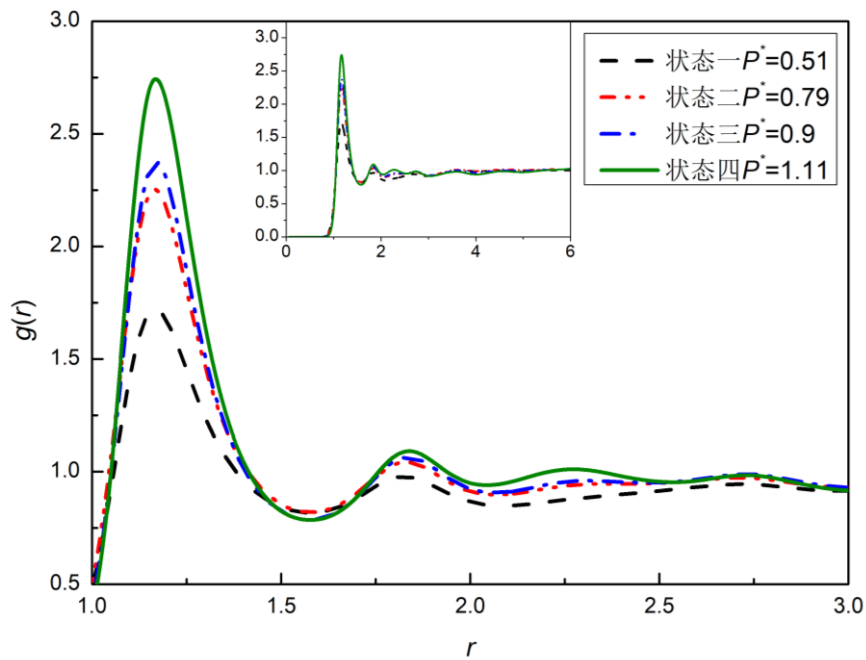


图 3-2 四种状态的总径向分布函数图

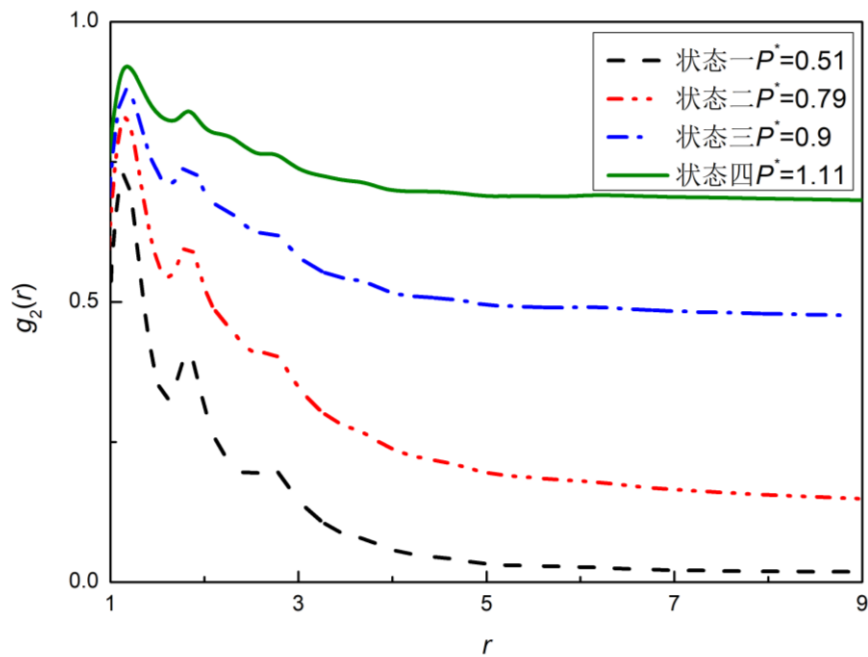


图 3-3 四种状态的取向关联函数图

图 3-3 是 FCh 模型在四个压力点的取向关联函数图。横坐标 r 也表示任意两模型分子的质心之间的距离，纵坐标函数值表示两个相距为 r 的分子间取向区别，即 \hat{u}_i 与 \hat{u}_j 之间的夹角 θ_{ij} 的变化（图 3-4a）。函数值范围从 0 至 1，取值越接近于 1 则 θ_{ij} 越小说明体系中模型分子间排列取向越一致，越接近 0 则模型之间取向各不相同。 $g_2(r)$ 函数曲线清楚地反应了不同压力下的取向关联程度，在各向同性相 ($P^*=0.51$) 的 $g_2(r)$ 曲线在 $r > 3\sigma$ 的远距离处曲线迅速衰减为零，表明在 FCh 分子的各向同性相中只存在非常短程的取向有序结构。状态二之后 ($P^* > 0.75$) 的 $g_2(r)$ 则都收敛到一定值，反应了从各向同性逐步过渡为向列相时体系长程的取向相关性增强，有序度增大。此外，还可以观察到状态一开始曲线中 $g_2(r < 1.5) > 0.5$ ，

表明模型分子与其相邻的分子模型取向对齐,整体取向保持各向同性的同时局部也存在类似向列相的同向小团簇。

$L=6\sigma_{bb}$ 且 $\phi_0=30^\circ$ 的 FCh 模型在各相态中的排列组装行为可通过投影的垂直和平行方向上的径向分布函数 $g_\perp(r_\perp)$ 和 $g_\parallel(r_\parallel)$ 函数深入研究。由于 FCh 模型分子的形状是各向异性的,且在向列相中分子主轴取向 \hat{u} 与体系取向 \hat{n} 一致,因此如图 3-4b 所示, $g_\perp(r_\perp)$ 和 $g_\parallel(r_\parallel)$ 可以有效反应沿与模型主轴垂直和平行方向上的平均粒子分布。图 3-5a 是四种状态的 $g_\perp(r_\perp)$ 函数曲线图,整体趋势与 $g(r)$ 一致。略有不同的是,状态一的曲线十分平缓,表明在垂直分子主轴的方向上呈现无序排列,而其他状态在 $r_\perp \approx 1.1\sigma, 2.2\sigma, 3.3\sigma$ 处都出现峰值并随着压力的增大峰高上升,说明沿垂直于主轴方向上的模型分子间短程相关,任意两 FCh 模型分子之间间隔 1.1σ 的距离,即相邻的分子之间会紧密的排列,但随着距离的增大有序排列程度降低。图 3-5b 为四类状态的 $g_\parallel(r_\parallel)$ 函数曲线图,不同于 $g_2(r)$ 和 $g_\perp(r_\perp)$ 的变化趋势,曲线呈对称的形态。由图可见,状态一 ($P^*=0.51$) 的函数曲线整体趋势依旧十分平缓,仅在 $r_\parallel \approx 0$ 附近存在小峰,而从过渡态变化至向列相 ($P^*>0.79$) 时除了峰值变大,还会在 $r_\parallel \approx \pm 3\sigma$ 处逐渐出现两个峰值,整体呈现微弱的周期性表现。

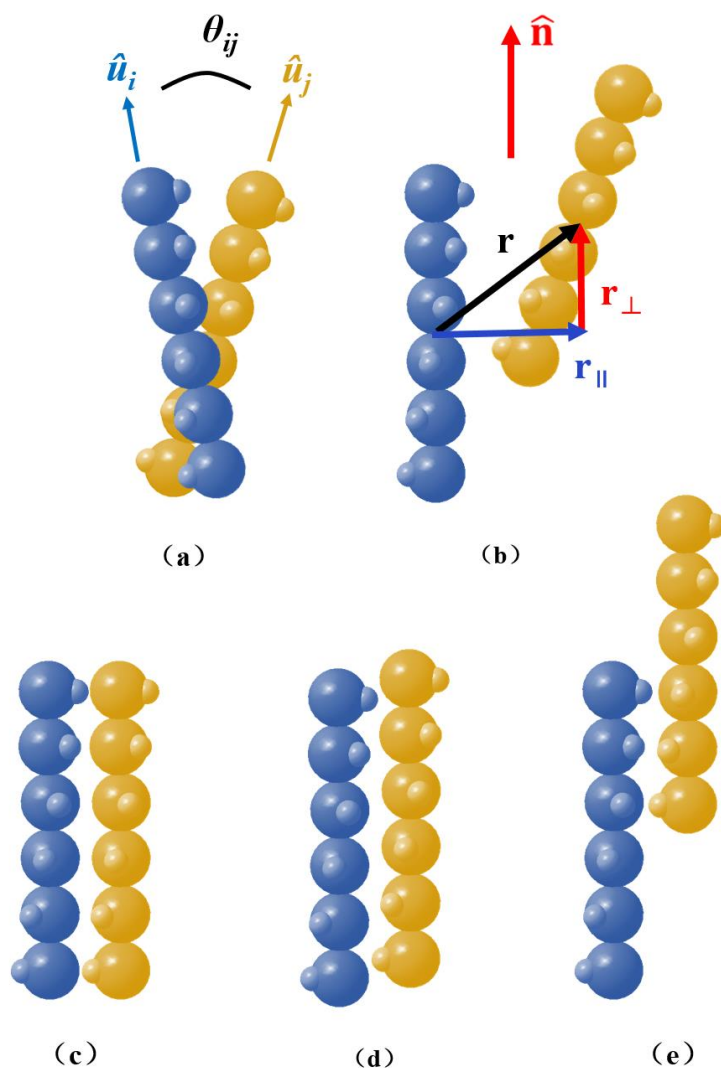


图 3-4 FCh 模型分子示意图

(a) 模型分子主轴取向夹角 (b) 垂直和平行方向上模型间距离矢量投影
(c) 完全对齐排列 (d) 平行式不完全对齐排列 (e) 位移式对齐排列

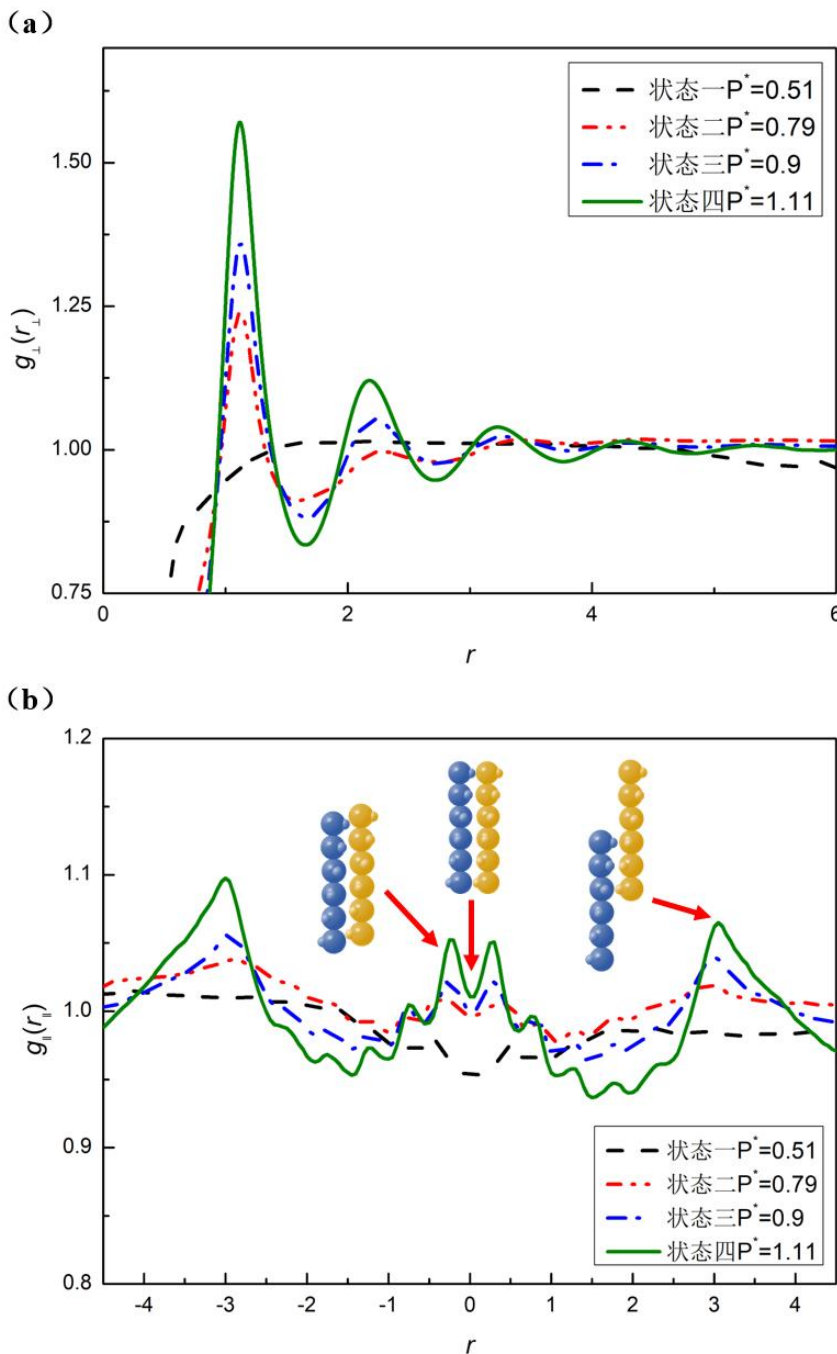


图 3-5 垂直 (a) 和平行 (b) 于分子主轴方向的径向分布函数图

结合图 3-5a 和 3-5b 分析, $g_{\parallel}(r_{\parallel} = 0)$ 和 $g_{\perp}(r_{\perp} \approx 1.1\sigma)$ 的高峰表明了主轴垂直方向上两模型质心之间间隔约为主链珠的直径长度, 而在平行方向质心没有发生位移, 可以证明短程范围内模型分子之间存在完全对齐的排列方式 (如图 3-4c 所示)。发生平行式完全对齐现象应是由于模型分子之间存在 LJ 势能的吸引作用, 在密度较高的情况下容易稳定存在。图中还可以观察到状态一在 $r_{\parallel} \approx \pm 0.5\sigma$ 处有一组对称的小峰, 随着压力的增大状态二至状态四在 $r_{\parallel} \approx 0$ 附近出现连续波动的对称峰, 最接近 $r_{\parallel} = 0$ 的峰峰值最大。这一变化表明了平行方向上质心发生了微小的偏移, 但偏移不超过 $\pm 0.8\sigma$, 当 $r_{\parallel} = \pm 1\sigma$ 时明显 $g_{\parallel} < 1$, 在本工作中将这一类排列方式称之为平行式不完全对齐 (图 3-4d)。相比其他三种状态可以发现, 在状态四向列相中更倾向于平行式不完全对齐排列。平行式不完全对齐应与 FCh 模型的手性形状有关, 体系处于高密度时空间排斥相互作用占主导地位, 手性模型分子因侧链珠的存在容易产生一

定位移。

$g_{\parallel}(r_{\parallel})$ 在 $r_{\parallel} \approx \pm 3\sigma$ 处的峰值表明了对任一模型分子而言, 紧邻排列的另一模型分子沿主轴平行方向上质心向上或向下移动了 3σ , 约为是模型粒子长度的一半 ($L=6\sigma_{bb}$)。这种质心发生了较大距离位移的排列情况称之为位移式对齐(图 3-4e)。自状态二 ($P^*=0.79$) 过渡态开始, 分子之间的组装形式开始倾向形成这一类对齐方式, 结合垂直方向径向分布函数中 $r_{\perp} \approx 1.1\sigma, 2.2\sigma, 3.3\sigma$ 存在曲线峰的现象, 可知 FCh 分子的排列会倾向于形成一个面, 在面上以位移的方式相互作用排列, 也保证了取向有序的层层传播, 符合图 3-3 中体现的取向长程相关性。位移式对齐应与模型的螺旋手性设计密切相关, 在以往的胆甾液晶模型中都没有出现这种排列方式。

3.3 胆甾液晶模型高压相行为及对应结构

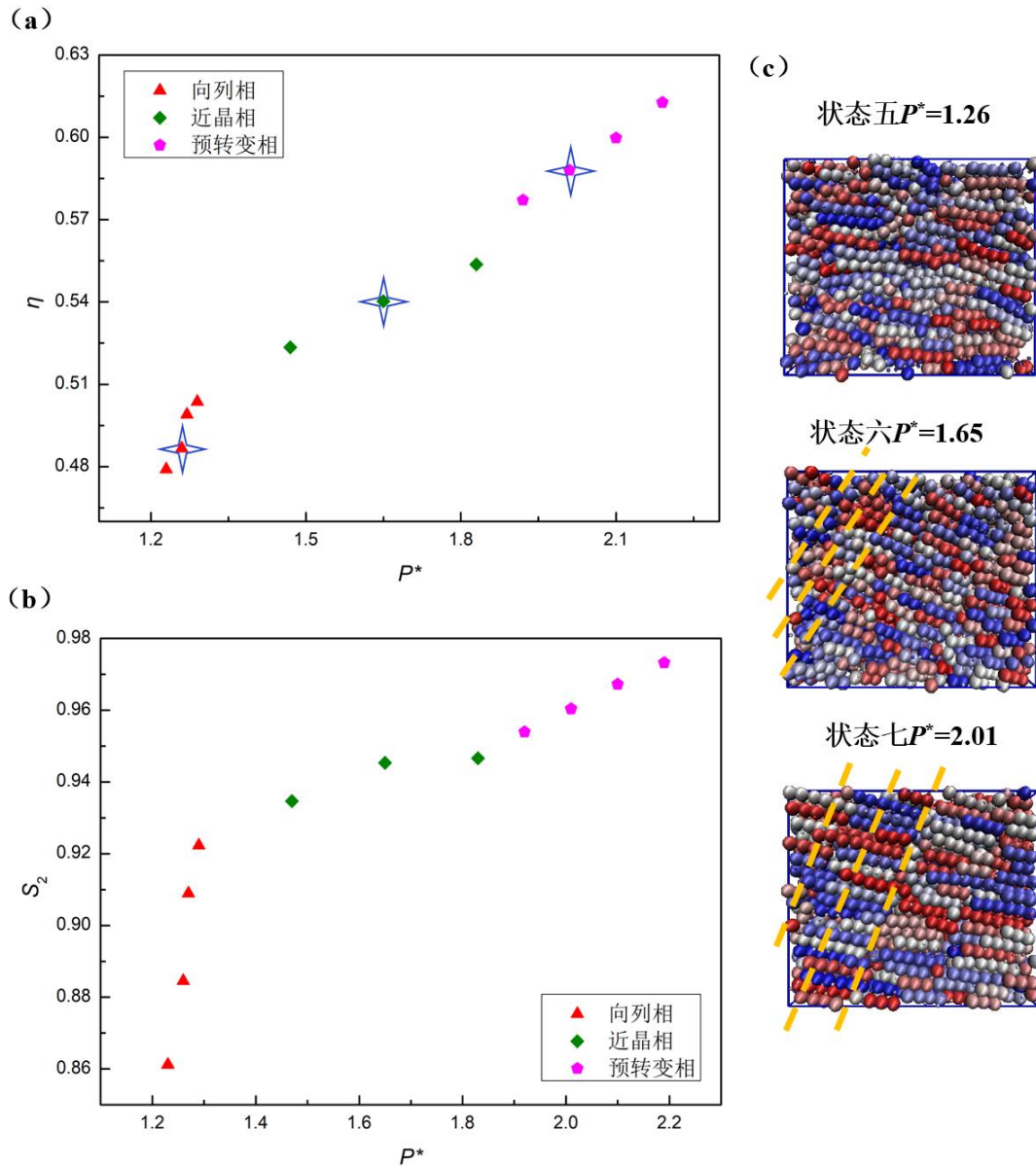


图 3-6 高压部分胆甾液晶模拟相变行为及对应的热力学平衡构型截图

(a) η - P^* 关系图 (b) S_2 - P^* 关系图 (c) 三个压力点的热力学平衡构型截图图

图 3-6 展示了高压部分 ($P^*=1.23$ - 2.19) 的模拟结果, 起点与低压部分连续。3-6a 是堆

积密度-压力关系图, 随着压力逐渐增大, 体系密度随之增大。图 3-6b 序参量 S_2 -压力关系图, 随着压力的增长参数值从 $S_2=0.86$ 逐渐增长至 $S_2=0.92$, 达到向列相相态的最高密度 $\eta=0.50$, 对应于 $P^*=1.29$ 。从下一压力点 ($P^*=1.47, \eta=0.52$) 开始, 随着模拟压力的增大 S_2 曲线变化变缓, $\Delta P^*=0.36$ 时 $\Delta S_2=0.01$ 。之后, 点 ($P^*=1.92, \eta=0.58$) 至 ($P^*=2.19, \eta=0.61$) 压力变化 $\Delta P^*=0.27$, S_2 从 0.95 增长至 0.97。在这两段过程中, 体系都处于高度有序状态。为了确定相态, 我们选取具有代表性的三个数据点给出模拟的平衡状态截图, 如图 3-6c 所示, 处于向列相范围的 $P^*=1.26$ 规定为状态五, $P^*=1.65$ 用状态六指代, $P^*=2.01$ 为状态七。可以观察到三种状态模型分子主轴呈横向有序排列。有所不同的是, 状态六和七相较于状态五出现了一定倾角的周期性斜面, 图中黄色虚线对层次作了简单的分割示意, 说明后两种状态呈现二维有序, 属于近晶相。状态七比状态六的有序程度更高, 推测可能是接近于晶相的预转变状态。

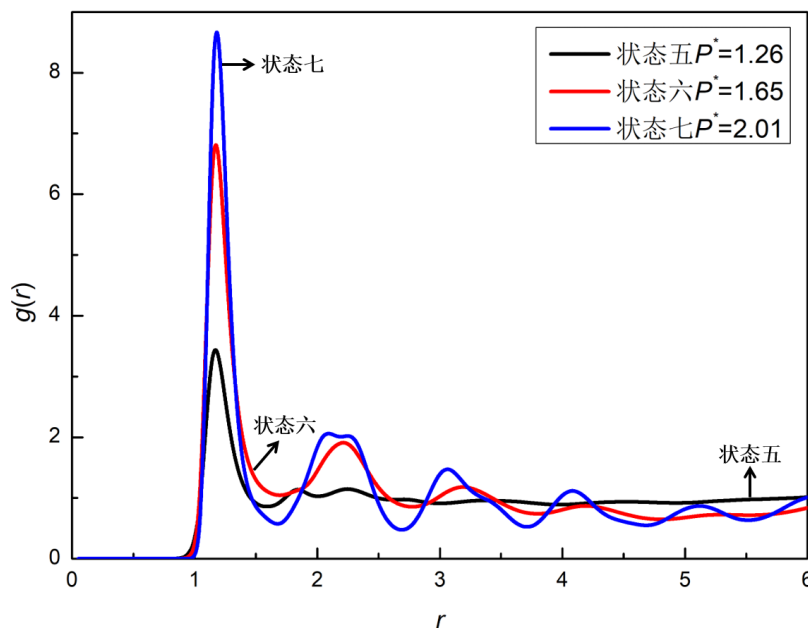


图 3-7 四种状态的总径向分布函数图

图 3-7 展示了状态五到状态七这三个压力点下 $\phi_0=30^\circ$ 柔性颗粒链粗粒化模型的总径向分布函数图 $g(r)$ 。状态五 ($P^*=1.26$) 和低压部分的状态四 ($P^*=1.11$) 同处于向列相, 函数曲线走势和强度大致相同, 因此在图 3-7 中也可以直观的比较低压和高压相态之间的差别。如图所示, 体系在 $r \approx 1.2\sigma$ 处都存在一个强峰, 而状态六七在 $r \approx 2.2\sigma$ 和 3.2σ 处还存在较高的峰, 整个函数曲线呈周期性波动走势。说明在近晶相中模型分子之间相互紧靠排列, 体现了长程的有序性。在长程的表现中, 可以发现状态七的关联性更强, 同时峰值较状态六有所偏移, 峰对应的分子距离 r 略有变小, 说明状态七应是处于往晶相转变的状态, 高压下分子排列更加紧密, 局部产生了质心距离小于 FCh 模型链珠直径的紧密结构。

图 3-8a 是高压三种状态的 $g_\perp(r_\perp)$ 函数曲线图, 整体趋势仍旧与 $g(r)$ 相似, 自 $r_\perp \approx 1.1\sigma$ 出现周期性振荡且随着 r 的增大振荡衰弱, 函数曲线的振幅随压力的增大而增大。图 3-8b 是 $g_\parallel(r_\parallel)$ 函数图, 高压相态中曲线呈显著的周期性波动, 例外的是, 状态七的振幅反而比状态六小, 结合 $g(r)$ 中的变化, 很可能是由于近晶态变化为晶态的过程中系统密度变大, 径向分布函数的不均匀性有所降低。这可以从曲线的细节中得到证实, 仅在状态七的函数图像中 $r_\parallel \approx 2.1\sigma$ 出现一个双重宽峰 (这在图 3-6 中也有所体现), $r_\perp \approx 0$ 处出现三重峰, 说明在近晶相至晶相的过渡态中, 相邻的三个 FCh 分子容易出现如图 3-9a 所示的紧密错位排列, 水平方向上发生 $\pm 0.1\sigma$ 左右的位移的同时垂直方向上相互紧靠, 使得垂直方向距离缩短至 2.0σ 左

右。这种错位排列为晶相结构的转变做出了贡献。FCh 模型分子的晶体结构的分子模拟需要使用其他模拟方法进行计算，有待下一步工作进行探究。

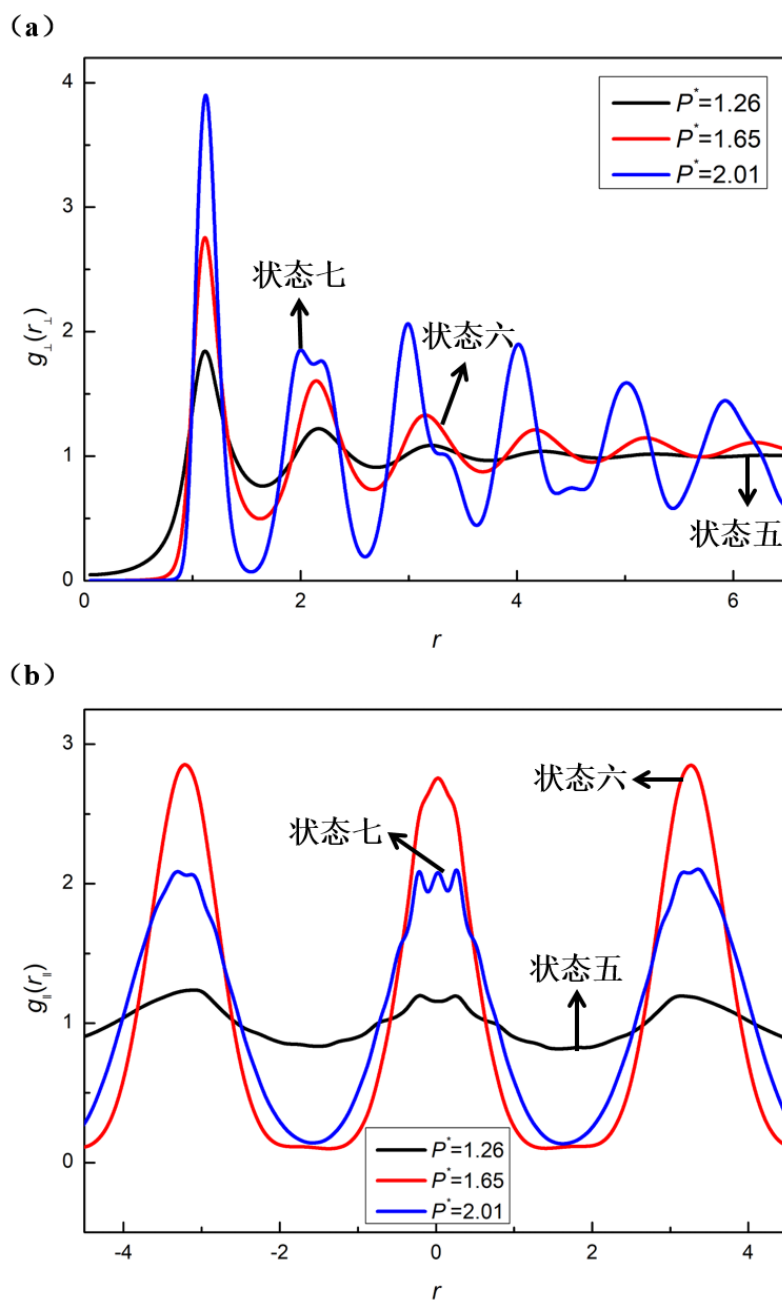


图 3-8 高压部分垂直和 (a) 平行 (b) 于分子主轴方向的径向分布函数图

图 3-8 中可以比较向列相和近晶相之间的差别。在 $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ 曲线中三种状态在 $r_{\parallel}=0$ 和 $\pm 3\sigma$ 位置形成周期性的峰形。状态六和七的函数图中, $r_{\parallel}=0$ 联系 $r_{\perp} \approx 1.1\sigma$ 对应了 3.2 章节提到的平行式完全对齐结构, 说明层与层之间对齐排列; $r_{\parallel} \pm 3\sigma$ 结合 $r_{\perp} \approx 1.1\sigma, 2.2\sigma, 3.2\sigma$ 对应了长程的位移式排列, 如图 3-9b 所示形成了平行于体系取向 \hat{n} 的位移式排列面, 垂直该面的方向上则对齐排列形成二维有序的近晶相, 在本工作中我们称之为位移式近晶相(shifted smectic)。它不同于传统的棒状模型得到的近晶相排列 (图 3-9c), 这种位移方式在水平方向上产生了双层的有序排列, 说明在螺旋相互作用的影响下, 体系在高压时以二分之一链长的位移保持稳定结构, 也证明了手性结构的引入对液晶相态结构有很大的影响。

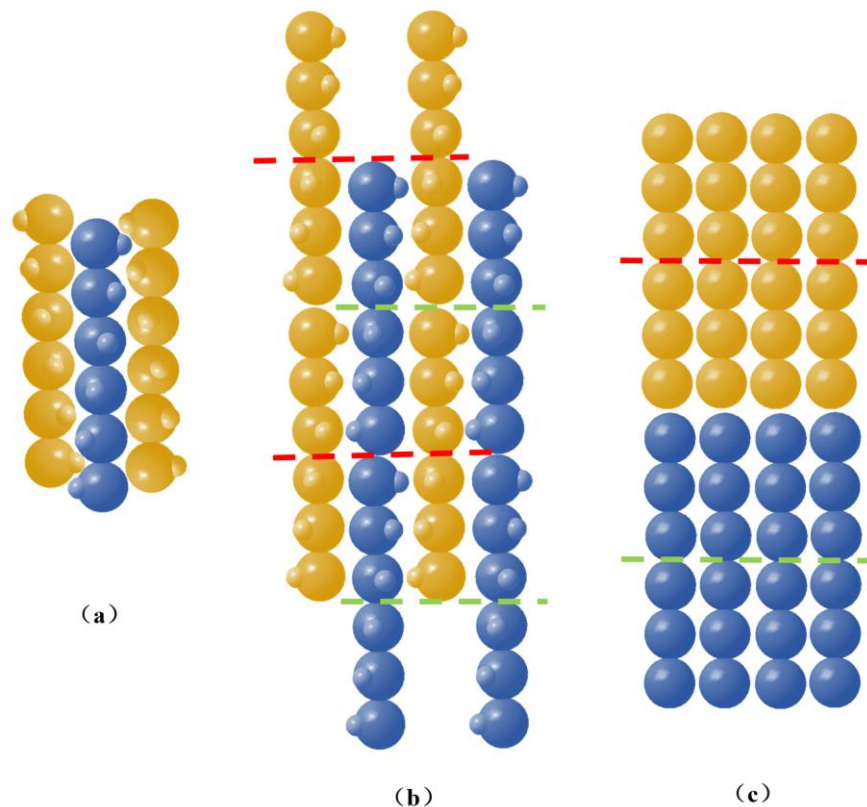


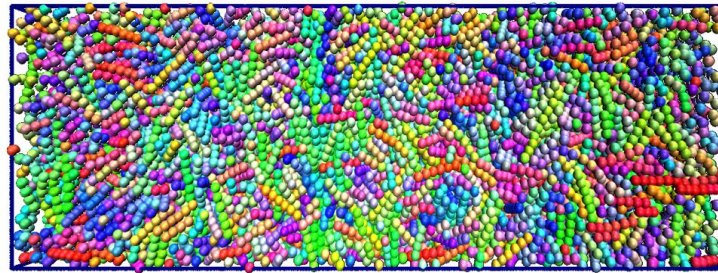
图 3-9 FCh 模型分子排列示意图

(a) 紧密错位排列 (b) 位移式近晶相排列 (c) 常规近晶相排列

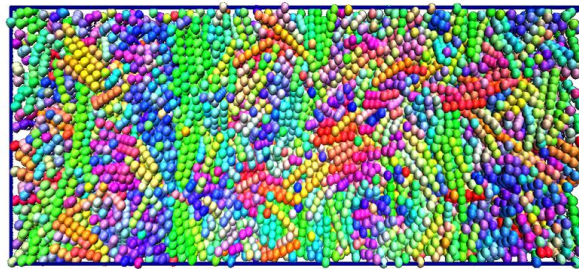
3.4 胆甾相的模拟

我们观察了链长 $N_b=6$ 且内手性为 $\phi=30^\circ$ 的FCh模型在压力驱动下的相行为及相关相态结构,从 $P^*=0.03$ 至 $P^*=2.19$ 的NPT模拟中得到了各向同性-向列相的相态转变。在分析过程中,我们并没有观察到期望得到的胆甾相。这主要是由于一个典型的胆甾液晶所形成的完整胆甾相螺距长大约为几百纳米,甚至可以达到微米的尺度,相比构建的分子模拟的尺寸大得多,而在周期性边界条件下模拟的是无限连续体系,模拟结果的截图中显示的是周期性单元结构,因此在模拟盒中很难观察到明显的胆甾相,仅能观察到局部的向列相特征。胆甾相在各向同性相-向列相之间形成。因此,我们选取3.2章节中各向同性态至向列相中三个有代表性的压力进行了第二阶段的模拟,将体系FCh分子数量扩大至6120,使得有限体系中包含足够可以形成宏观胆甾相的分子数,通过壁面限制条件模拟得到胆甾相。

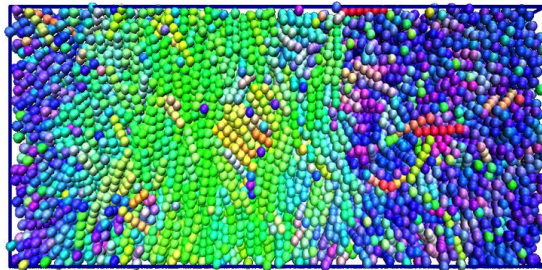
图3-10是第二阶段最终模拟结果截图,依旧用模型颜色差别来体现取向差别,其中最长边为 z 轴方向。由3-10可见, $P_z^*=0.51$ 的截图中颜色多样,分子排列自由无序,是典型的各向同性态; $P_z^*=0.90$ 时体系中红紫色减少,局部出现相同色块,甚至垂直于 z 轴形成蓝绿色排列层,说明体系中存在大量相近取向的团簇并开始趋向有序排列,处于过渡后期阶段。这两个压力点的相态表现与第一阶段的模拟结果一致。 $P_z^*=0.90$ 的截图中蓝绿色成片交替出现,清晰的展示了胆甾相态的宏观特征,体系层内有序排列,层与层之间沿着 z 轴方向取向发生周期性旋转,同时也表明了第一阶段中具有向列相特征的状态四($P^*=0.90$)实际应处于胆甾相阶段,只是由于模拟体系较小而没有形成胆甾相。图3-10c可以有力证明我们所设计的 $\phi_0=30^\circ$ 柔性颗粒链粗粒化模型实现了各向同性-胆甾相的模拟,为胆甾型液晶体系的模拟研究提供了一个新的思路。



(a) $P_z^*=0.51$



(b) $P_z^*=0.90$



(c) $P_z^*=1.11$

图 3-10 模型第二阶段模拟结果截图

(a) 各向同性相 $P^*=0.51$ (b) 过渡相 $P^*=0.90$ (c) 胆甾相 $P^*=1.11$

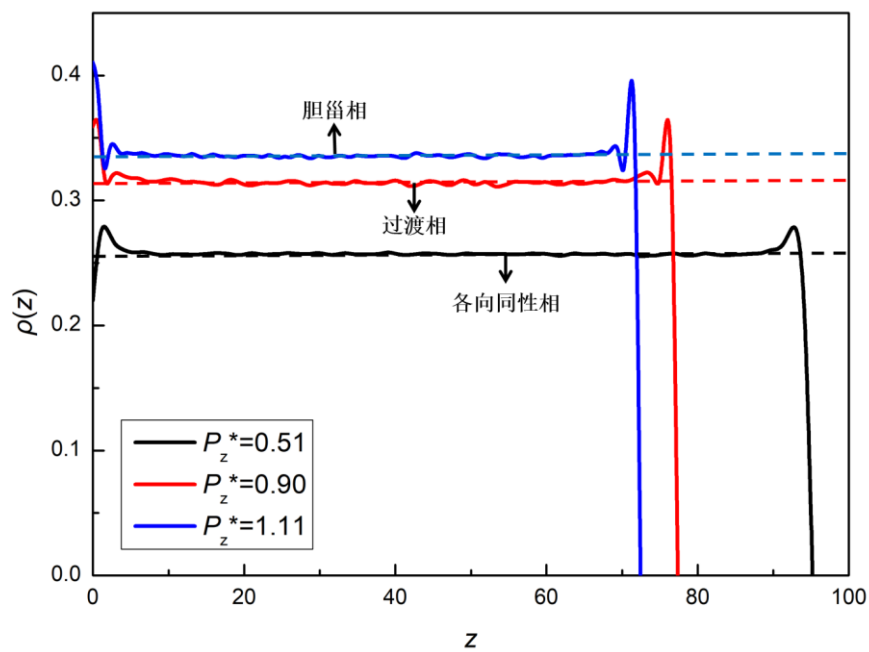


图 3-11 三种压力下体系密度分布图

本文工作中，胆甾相与各向同性相之间结构的差异通过螺旋轴方向上的密度分布 $\rho(z)$ 、有序参数 $S_2(z)$ 和扭转角 $\cos \alpha_0(z)$ 三种方法分析。

图 3-11 是三个压力点下 z 轴方向上的密度分布图，虚线表示体相密度平均值，密度分布呈现轻微波动，表明体系已经达到平衡状态。可以看到，沿着 z 轴方向体系分布均匀，随着压力的增大，体系密度增大，此外，还会观察到在图线的起点和末端，也就是临近设置的两 xy 壁面的地方，密度都会出现一定程度上升，反应了体系的表面凝聚行为。这主要是由于壁面效应导致的，模型分子容易沿着壁面方向有序排列，呈现高密度的特点。通常认为，壁面高密度的部分属于表面行为，只要模拟的尺寸足够大就能在模拟盒的中心区域形成不受影响的体相结构。图中，表面行为只占 z 轴的 10% 左右，且随着相态有序程度的提高壁面作用影响变小，可以认为对模拟的相态结构影响可以忽略不计。

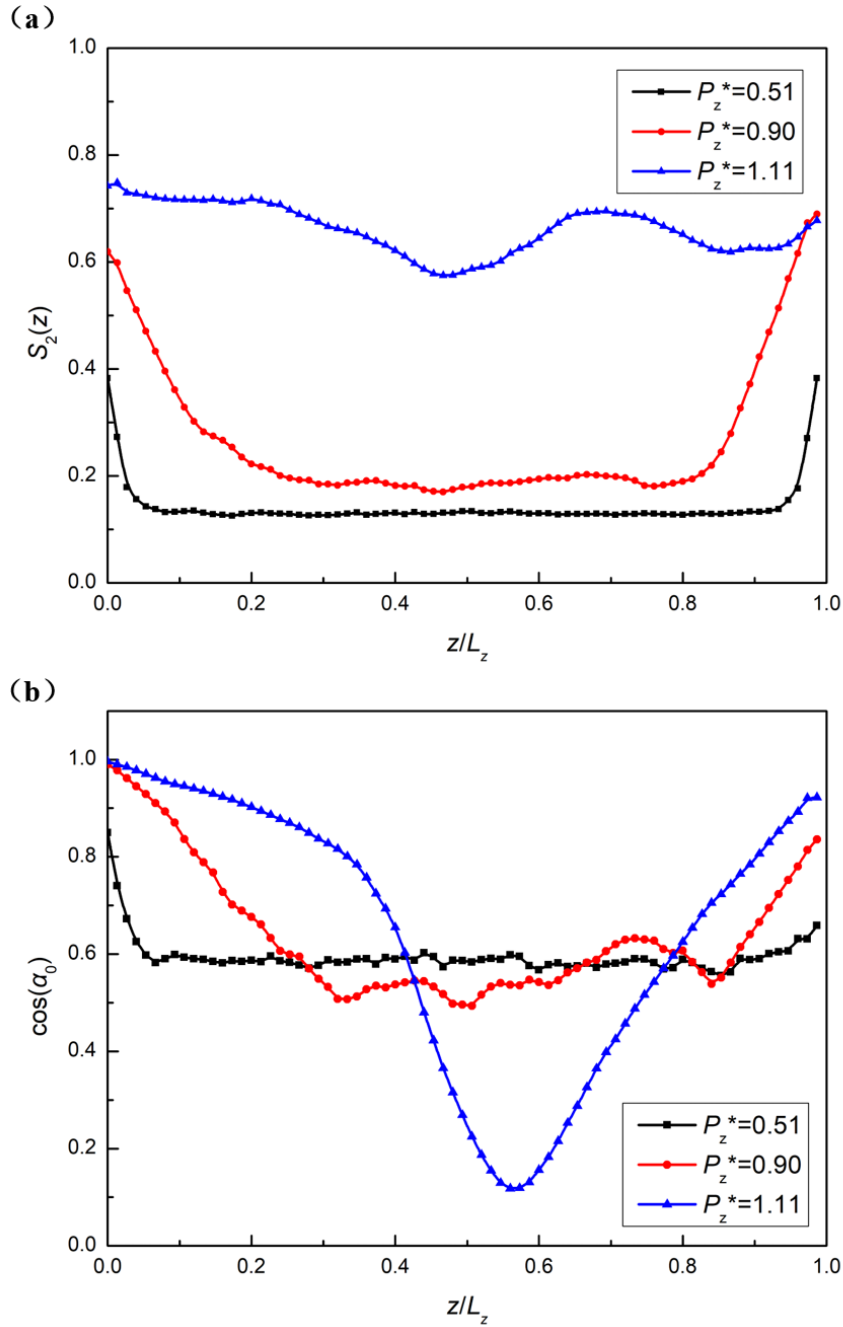


图 3-12 沿 z 方向有序参数 (a) 和扭转角 (b) 变化关系图

图 3-12 给出了不同压力下序参数 $S_2(z)$ 和扭转角 $\cos \alpha_0(z)$ 分布的比较, 显示了各向同性相和胆甾相的不同特点。对于 $P_z^*=0.51$ 的各向同性状态, 两边的表面凝聚行为也在图中体现, 对于体相部分体系计算出了 $S_2(z) \approx 0.13$ 的低值, 每个 δ_z 宽度的模拟盒中取向都无序, $\cos \alpha_0(z) \approx 0.58$ 说明 FCh 模型分子间夹角多变, 夹角的余弦值接近均值 $1/2$, 体现了各向同性相的特点。 $P_z^*=0.90$ 过渡态时 $S_2(z)$ 和 $\cos \alpha_0(z)$ 都出现两边高中间低的走势, 说明体系整体倾向变为有序的同时受两边壁面的排列引导, 局部取向 $\hat{n}(z)$ 从两边传递至中间, 中间部分 $S_2(z) \approx 0.19$ 说明体系大部分还处于无序状态, 但可看到 $\cos \alpha_0(z)$ 图中取值出现一定波动, 说明体系的局部取向之间开始相互影响。胆甾相 $P_z^*=1.11$ 的曲线特征明显不同于各向同性态, $S_2(z)$ 均值 $=0.67$, 取向有序程度显著提升, $\cos \alpha_0(z)$ 曲线则出现了一个几近对称的波形, 表明局部取向矢量 $\hat{n}(z)$ 从一边开始层层扭转将近 90° 至中间, 再层层扭转将近 180° 到另一壁面, 模拟得到了胆甾相半个螺距的行为。此外可能注意到在胆甾相体系中 $S_2(z)$ 出现不均匀分布, 表明沿螺旋轴的分子取向受到相邻的取向分布的干扰, 产生 $\Delta S_2=0.13$ 的振荡。基于 Onsager-Straley 方法的经典离散傅立叶变换详细分析了密度梯度对手性扭转的影响, 发现在外场作用下, 弱密度梯度下的胆甾相出现密度-取向耦合导致的扭曲不均匀^[53]。我们推测, 在 $S_2(z)$ 中的振荡是由于这种局部密度波动引起局部排列扭曲。

利用扭转角曲线数据进一步求算得到平衡胆甾相螺距 $P = \frac{2\pi}{\alpha_{ave}(z)} \Delta z = 63.4\sigma$, 大约对应

一百纳米尺度的螺距, 基本符合胆甾液晶螺距的尺度范围。胆甾型液晶周期性手性结构的螺距 P 通常为 $300-600 \text{ nm}$ (相当于光的波长), 并可导致可见光谱中的布拉格散射。由于本文研究工作关注模型的研究, 模型及 LJ 势参数的选取基于模拟的高效性, 因此所得螺距与真实体系有所差别。在以后的工作中, 该模型可以通过分子力场进行参数化从而表示真正的胆甾型液晶分子, 从而探究 FCh 模型模拟所得胆甾相螺距与实验值之间的误差。

3.5 本章小结

在本章节, 我们观察了链长 $L=6\sigma_{bb}$ 且手性结构参数为 $\phi=30^\circ$ Fch 模型的组装行为, 在不同压力下形成不同的分子排列结构。其主要特征反映在径向分布函数的平行投影 $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, 平行 r_{\parallel} 和垂直 r_{\perp} 方向的定义如图 3-4b 所示。在低密度状态 ($P^*<0.90$), 系统显示 $r_{\parallel} \approx 0$ 附近的峰值, 形成向列相之后 ($P^*>1.11$), $r_{\parallel} \approx \pm 3\sigma$ 处的两个峰值逐渐出现。根据图 3-4 c-e 给出的定义, $r_{\parallel}=0$ 处的峰归因于平行式完全对齐, 随着压力的增大会转变为平行式不完全对齐结构。 $r_{\parallel} \approx \pm 3\sigma$ 处的峰是位移式对齐排列的标志, 沿着与分子主轴平行方向发生位移, 位移距离正好是 FCh 分子长度的一半左右。在低密度各向同性状态下, 两个 FCh 分子由于 LJ 势吸引作用, 平行式完全对齐是首选的排列方式。自低压部分的向列相(胆甾相)开始, 两个 FCh 分子倾向于平行式不完全对齐, 这是在高密度下 Fch 模型中侧珠间空间相互排斥作用导致的, 同时位移排列结构也开始出现, 一个 FCh 分子同时与两个高取向的分子相互作用, 保证了取向有序的长程相关。在高压下, 因位移式对齐排列形成了独特的位移式近晶相, 产生了双层的有序排列, 在螺旋相互作用的影响下体系以二分之一链长的位移保持稳定结构。我们在更高密度状态下还发现了紧密错位排列, 为位移式近晶相转变为晶相提供了可能性。这些不同于常规的相态结构证明了手性结构的引入对液晶相的形成有很大的影响, FCh 分子沿体系取向的迁移率增加, 促使了胆甾相的形成。我们通过壁面限制条件进一步模拟观察到半个螺距大小的胆甾相, 局部取向 $\hat{n}(z)$ 层层扭转产生 $0 \sim 180^\circ$ 的取向变化, 螺距 $P=63.4\sigma$ 。

第四章 结论

本论文中,介绍了具有螺旋相互作用的柔性颗粒链(FCh)模型分子作为胆甾型液晶的粗粒化表示,用于探究分子手性对胆甾型液晶相行为的影响。在该模型分子中,骨架链珠串联构成细长形的分子具有各向异性,代表螺旋相互作用的侧链珠以LJ势相互作用,并通过侧珠之间的二面角来描述分子的内手性。我们对具有螺旋相互作用的粗粒化模型进行了分子动力学模拟,研究了不同密度下柔性颗粒链模型分子的完整相行为。

模拟结果表明,链长 $L=6\sigma_{bb}$ 且内手性参数为 $\phi=30^\circ$ 的柔性颗粒链模型在低密度区呈现各向同性-胆甾相/向列相转变,在高密度区呈现向列相-近晶相转变。通过对径向分布函数和取向关联函数的计算,定量分析了分子在各向同性、向列相和近晶相中模型体系的组装行为和流体结构。各向同性状态下,体系显示 $r<2\sigma$ 的强短程有序,这与两个模型分子侧珠之间相互吸引形成的平行式对齐结构有关,在高密度的胆甾相和向列相中,平行式不完全对齐和位移式排列更为有利,分子手性会扭曲立体分子几何结构,从而降低两个模型分子的螺旋侧珠之间的整体吸引力。螺旋相互作用的引入还展现了不同于常规的相态结构,高压部分的近晶相显示了 $\sigma<r<4\sigma$ 的长程有序性,且在体系整体取向的垂直方向上,层与层之间产生二分之一链长的位移,得到了位移式近晶相。随着压力进一步增大,近晶相局部出现紧密错位排列,为晶相结构的转变做出了贡献。对于胆甾相,我们进一步通过壁面限制条件模拟,得到了半个螺距的胆甾相表现,局部取向 $\hat{n}(z)$ 层层扭转产生 $0\sim 180^\circ$ 的取向变化,同时向列相序参数 $S_2(z)$ 的分布显示一定波动,体系存在局部取向分布的空间不均匀性,这被认为与局部密度波动有关。

本文工作着重于从物理模型角度理解胆甾相行为,有助于理解分子手性在胆甾型液晶行为和分子组装中的作用,初步建立分子手性与甾型液晶宏观性质之间的关系,为控制胆甾型液晶材料的相行为提供新的思路。值得一提的是,在FCh模型中的LJ势能仅仅是粗粒化描述分子相互作用,可以作为热致和溶致胆甾型液晶的基础物理模型。当需要考虑其它相互作用时,比如库仑力和偶极相互作用,我们可以将相应的势能函数(如Yukawa势)考虑到FCh模型中,从而研究更为复杂的分子间相互作用与液晶相的关系。进一步的研究工作,可以通过粗粒化力场参数化^[54, 55]将柔性颗粒链模型映射到真实分子系统上(比如已有较好实验基础的DNA^[11]),模拟胆甾型液晶的相行为。还可以在密度泛函理论框架^[10, 40]下建立柔性颗粒链模型进行理论描述,以探索分子参数和相关液晶相图的广阔空间。

参考文献

- [1]. 周其凤, 王新久. 液晶高分子[M]. 北京: 科学出版社, 1994; 1-50.
- [2]. 谢桂龙. 基于 Gay-Berne 势能模型的粗粒化分子动力学模拟研究有机分子体系的各向异性相态[D]. 北京: 北京化工大学 2012.
- [3]. Dierking, I. Chiral liquid crystals: Structures, phases, effects[J]. Symmetry, 2014, 6 (2): 444-472.
- [4]. Reinitzer, F. Beiträge zur kenntniss des cholesterins[J]. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1888, 9 (1): 421-441.
- [5]. Nakata, M., Zanchetta, G., Chapman, B. D., etc. End-to-end stacking and liquid crystal condensation of 6-to 20-base pair DNA duplexes[J]. Science, Nov 23, 2007, 318 (5854): 1276-1279.
- [6]. Barry, E., Beller, D., Dogic, Z. A model liquid crystalline system based on rodlike viruses with variable chirality and persistence length[J]. Soft Matter, 2009, 5 (13): 2563-2570.
- [7]. RD, G. Cellulose and cellulose derivatives as liquid crystals[J]. Progress in Polymer Science, 1983, 9 (2): 115-131.
- [8]. Miller, W. G., Chia Chuan, W. U., Wee, E. L., etc. Thermodynamics and dynamics of polypeptide liquid crystals[J]. Pure and Applied Chemistry, 1974, 38 (1-2): 37-58.
- [9]. Grelet, E., Fraden, S. What is the origin of chirality in the cholesteric phase of virus suspensions?[J]. Physical review letters, 2003, 90 (19): 198302.
- [10]. Dussi, S., Belli, S., van Roij, R., etc. Cholesterics of colloidal helices: Predicting the macroscopic pitch from the particle shape and thermodynamic state[J]. The Journal of chemical physics, 2015, 142 (7): 074905.
- [11]. Zanchetta, G., Giavazzi, F., Nakata, M., etc. Right-handed double-helix ultrashort DNA yields chiral nematic phases with both right-and left-handed director twist[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107 (41): 17497-17502.
- [12]. De Michele, C., Zanchetta, G., Bellini, T., etc. Hierarchical propagation of chirality through reversible polymerization: the cholesteric phase of DNA oligomers[J]. ACS Macro Letters, 2016, 5 (2): 208-212.
- [13]. Nyström, G., Arcari, M., Mezzenga, R. Confinement-induced liquid crystalline transitions in amyloid fibril cholesteric tactoids[J]. Nature nanotechnology, 2018, 13 (4): 330.
- [14]. 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2008.
- [15]. 陈正隆、徐为人、汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [16]. Engel, E., Dreizler, R. M. Density functional theory[M]. Springer, 2013.
- [17]. Allen, M. P., Tildesley, D. J. Computer simulation of liquids. In Clarendon Press, Oxford: New York, 1987; 286.
- [18]. Binder K, B. A. The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics[M]. New York: Springer, 1995; 4-26.
- [19]. 文玉华, 朱如曾, 周富信, etc. 分子动力学模拟的主要技术[J]. 力学进展, 2003, 33 (1): 65-73.
- [20]. 王子璐. 粗粒化分子动力学—力场开发与应用[D]. 天津: 天津大学 2009.
- [21]. 李晓峰. 分子力场方法及热力学性质的预测[D]. 上海交通大学 2009.
- [22]. Ermak, D. L., McCammon, J. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions[J]. The Journal

of chemical physics, 1978, 69 (4): 1352-1360.

[23]. Hoogerbrugge, P., Koelman, J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics[J]. Europhysics Letters, 1992, 19 (3): 155.

[24]. McCammon, J. A., Gelin, B. R., Karplus, M. Dynamics of folded proteins[J]. Nature, 1977, 267 (5612): 585.

[25]. Hamley, I. W. Introduction to soft matter: synthetic and biological self-assembling materials[M]. New York: John Wiley & Sons, 2013; 135-289.

[26]. Chakrabarty, A., Cagin, T. Coarse grain modeling of polyimide copolymers[J]. Polymer, 2010, 51 (12): 2786-2794.

[27]. Crane, A. J. Coarse-grained simulations of the self-assembly and mesophase behaviour of polyphilic liquid crystals[D]. London: Imperial College London 2010.

[28]. Onsager, L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1949, 51 (4): 627-659.

[29]. Bolhuis, P., Frenkel, D. Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders[J]. Journal of Chemical Physics, 1997, 106 (2): 666-687.

[30]. McGrother, S. C., Williamson, D. C., Jackson, G. A re - examination of the phase diagram of hard spherocylinders[J]. The Journal of chemical physics, 1996, 104 (17): 6755-6771.

[31]. Born, M. On anisotropic fluids. The test of a theory of fluid crystals and of electrical Kerr effects in fluids[J]. Sitz. d. Phys. Math, 1916, 25 614.

[32]. Maier, W., Saupe, A. A simple molecular theory of the nematic crystalline-liquid state[J]. Z. Naturforsch. A, 1958, 13 564.

[33]. Kimura, H. Nematic ordering of rod-like molecules interacting via anisotropic dispersion forces as well as rigid-body repulsions[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1974, 36 (5): 1280-1287.

[34]. McGrother, S. C., Gil-Villegas, A., Jackson, G. The liquid-crystalline phase behaviour of hard spherocylinders with terminal point dipoles[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1996, 8 (47): 9649.

[35]. Dogic, Z., Fraden, S. Ordered phases of filamentous viruses[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2006, 11 (1): 47-55.

[36]. Furukawa, R., Kundra, R., Fechheimer, M. Formation of liquid crystals from actin filaments[J]. Biochemistry, 1993, 32 (46): 12346.

[37]. Werbowyj, R. S., Gray, D. G. Ordered Phase Formation in Concentrated Hydroxypropylcellulose Solutions[J]. Macromolecules, 1980, 13 (1): 69-73.

[38]. Rai, P. K., Parra-Vasquez, A. N., Chattopadhyay, J., etc. Dispersions of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes in Strong Acids: Solubility and Rheology[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007, 7 (10): 3378-3385.

[39]. Drwenski, T., Dussi, S., Hermes, M., etc. Phase diagrams of charged colloidal rods: Can a uniaxial charge distribution break chiral symmetry?[J]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 144 (9): 627.

[40]. Schoen, M., Haslam, A. J., Jackson, G. Perturbation Theory versus Thermodynamic Integration. Beyond a Mean-Field Treatment of Pair Correlations in a Nematic Model Liquid Crystal[J]. Langmuir, 2017, 33 (42): 11345-11365.

[41]. Varga, S., Jackson, G. Study of the pitch of fluids of electrostatically chiral anisotropic molecules: mean-field theory and simulation[J]. 2006, 104 (22-24): 3681-3691.

[42]. Kuhnhold, A., Schilling, T. Isotropic-nematic transition and cholesteric phases of helical Yukawa rods[J]. The Journal of chemical physics, 2016, 145 (19): 194904.

[43]. Dussi, S., Dijkstra, M. Entropy-driven formation of chiral nematic phases by computer

- simulations[J]. Nature Communications, 2016, 7 11175.
- [44]. Wensink, H. H., Morales-Anda, L. Chiral assembly of weakly curled hard rods: Effect of steric chirality and polarity[J]. Journal of Chemical Physics, 2015, 143 (14): 65.
- [45]. Straley, J. P. L. C. The gas of long rods as a model for lyotropic liquid crystals[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1973, 22 (3-4): 333-357.
- [46]. Wensink, H. H., Jackson, G. Generalized van der Waals theory for the twist elastic modulus and helical pitch of cholesterics[J]. The Journal of chemical physics, 2009, 130 (23): 234911.
- [47]. Cherstvy, A. G. DNA Cholesteric Phases: The Role of DNA Molecular Chirality and DNA–DNA Electrostatic Interactions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112 (40): 12585-12595.
- [48]. Andersen, H. C., Weeks, J. D., Chandler, D. Relationship between the Hard-Sphere Fluid and Fluids with Realistic Repulsive Forces[J]. Physical Review A, 10/01/, 1971, 4 (4): 1597-1607.
- [49]. Smith Jr, K. J. Derivation of the Orientation Correlation Function in Semicrystalline Polymers[J]. Journal of Applied Physics, 1964, 35 (8): 2488-2488.
- [50]. Varga, S., Jackson, G. Simulation of the macroscopic pitch of a chiral nematic phase of a model chiral mesogen[J]. Chemical physics letters, 2003, 377 (1-2): 6-12.
- [51]. Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. Physical review A, 1985, 31 (3): 1695.
- [52]. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995/03/01/, 1995, 117 (1): 1-19.
- [53]. Wensink, H. H., Ferreiro-Córdova, C. Twisting with a twist: supramolecular helix fluctuations in chiral nematics[J]. Soft matter, 2017, 13 (21): 3885-3893.
- [54]. Huang, H., Wu, L., Xiong, H., etc. A Transferrable Coarse-Grained Force Field for Simulations of Polyethers and Polyether Blends[J]. Macromolecules, 2018, 52 (1): 249-261.
- [55]. Ouldridge, T. E., Louis, A. A., Doye, J. P. Structural, mechanical, and thermodynamic properties of a coarse-grained DNA model[J]. The Journal of chemical physics, 2011, 134 (8): 02B627.

谢辞

谨以此文，致敬本科四年。

感谢毕业设计导师孙淮教授和吴量老师，给予我在计算化学领域学习研究的机会，本论文的选题、方案设计及论文撰写都离不开二位的悉心关怀和耐心教导，论文中所取得的研究成果离不开他们的智慧和心血，感恩他们在整个研究中对我的启发和指导。感谢 Eva Charvat、龚正等同门师兄师姐在最后一年中学习和生活上的帮助和支持。也感谢化学化工学院的其他老师们四年里的谆谆教诲与培养，尤其感谢王久林教授，是我学术道路上的领路人。谨向辛勤培养我的导师及师兄师姐们致以最崇高的敬意和最衷心的感谢，他们渊博的学识、严谨的工作态度以及对科研的热爱和执着都给了我深刻的教诲和启迪，将令我受益终生。

感谢我的挚友娄嘉馨、叶诗懿、陈镒在大学四年和毕设期间对我的关心和鼓励，哪怕相隔千里，情谊不断。也感谢室友林雪琴、姜美丹、肖紫月在日常学习生活中对我的热心帮助，一起奋斗过每一场考试，与你们的相处温馨欢乐，一切都将成为我最美好的回忆。

感谢我的爸爸妈妈对我无私的爱与奉献，永远支持我做出的每一个决定，大学里收获的点点滴滴都离不开他们背后的关爱和照顾。欲将轻骑逐，大雪满弓刀。我会继续勤学求真、砥砺前行，不负自己，不负你们的期望。

最后，衷心感谢各位评审专家和教授在百忙之中对本论文的评审指正。

傅璟

2019 年 6 月于上海交通大学

SIMULATION OF CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL PHASE BEHAVIOR BY COARSE-GRAINED MODEL

The liquid crystals are a special kind of materials which can form several intermediate phases between crystal and liquid phase. According to the difference of molecular arrangement and ordering, the intermediate phases of conventional liquid crystals can be divided into two main types, nematic phase and smectic phase. However, for some chiral liquid crystal molecules, a unique liquid crystal phase will be formed, showing fascinating helical organization with long-range ordering and fluidity. As early as 1888, Reinitzer and Lehmann first observed this phase in cholesterol compounds, which was later named as cholesteric phase, also known as chiral nematic phase. The orientation of nematic phase is usually described by a unit vector called nematic director. In the cholesteric phase, cholesteric liquid crystals (CLC) molecules align along a preferential orientation (local nematic director) like nematic phase in every layer, and the local nematic director of each layer twists a certain angle continuously along the helical axis, which shows a spiral periodic arrangement. The cholesteric pitch is defined as the distance of twisted angle from 0 to 360°. The chiral pitch of CLC varies from several nanometers to micron scale. Because of its special phase behavior, CLC exhibits special optical and electrical properties so that has been widely used in display devices, biomedical equipment, molecular electronic devices and many other fields.

CLC also has highly biological importance. Cholesteric phase formed by chiral molecules is ubiquitous in systems like DNA, polypeptide, cellulose, virus suspension, and amyloid protein. CLC phase is stabilized by hierarchical self-assembly of chiral molecules through intermolecular interactions. Thus understanding the relationship between molecular chirality and macroscopic helical structure is a still key challenge in physical chemistry of liquid crystals. Because the formation of cholesteric ordering is determined by both molecular structure and external conditions (pressure, temperature, solvent, etc.), it is of great scientific significance and has huge application potential to regulate CLC phase behavior by engineering design at the molecular level. However, the molecular origin of chirality in cholesteric phase is still under heat discussion. Dogic and his co-workers report that cholesteric phase in the suspension of *fd* virus. It is likely that chiral steric interaction and surface electrostatic repulsions of *fd* virus lead to the formation of cholesteric phase. But other viral systems with similar helical charge distribution, such as tobacco mosaic virus (TMV) and Pf1 virus only show nematic phase. While in DNA system, the dependence of cholesteric phase on molecular details is more evident. Experimental studies show that the phase behavior of DNA oligomers is different from that of long DNA duplex and sensitive to nucleotide sequence in short DNA chains. Cholesteric phases with different pitch were observed by the change of nucleotide sequence. This indicates that any subtle changes in the molecular structure are amplified, leading to significant differences in phase behavior and macroscopic chirality.

With the development of experimental and theoretical simulation in recent years, considerable progress has been made towards understanding and simulating cholesteric systems. Onsager's seminal work opened a wide field for the physical models of liquid crystals. He illustrated that the

anisotropic shape of molecules is the determining factor driving isotropy to nematic phase and developed a hard spherocylinder model for liquid crystals. The exploration of CLC models originated from the threaded rod model proposed by Straley. The threads helically wind round the inner rod to form the short-ranged chiral steric interaction. In recent years, the hard helices model and twisted triangular prisms model are further optimized in the chiral shape, so that the CLC's phase behavior can be qualitatively simulated. The introduction of chiral attraction interaction in anisotropic liquid crystal model is also a key step towards comparison between experimental results and theoretical descriptions. One method is using a single pseudoscalar parameter to represent chiral interaction on hard particle model. For example, the application of Gauss potential obtains qualitative agreement between the theoretical model and the experimental phase transition behavior. Another method is to establish a helical electrostatic interaction around the rod-like model, which is usually adopted for DNA models. These simplified molecular models can qualitatively simulate the macroscopic chiral behavior of CLC. However, they lack the necessary details of molecular structure, which makes it difficult to theoretically analyze the formation of cholesteric phase and making it difficult to establish accurate mappings between the simulation results and the actual molecular system. Quantitative prediction of phase transition behavior of liquid crystals through molecular simulation(MD) is still a key topic in this field.

At present, a comprehensive physical model which can describe the typical molecular features and details for cholesteric system is still lacking. Therefore, in this paper, we establish a coarse-grained flexible chain with helical interactions (FCh) molecular model representing the general chiral molecules. The phase behavior of the FCh model is systematically studied by molecular dynamics simulation, so as to understand the influence of molecular chirality on cholesteric phase structure and molecular assembly behavior, and to explore the connection between molecular details and macroscopic structure.

The model is devised using intra- and inter-molecular potentials, which allows us to focus on the relationship between molecular features (chiral shape and interaction) and macroscopic CLC phase behavior in a unified molecular model. The CLC model we constructed is represented by chain particles with helical interaction. Each particle in the chain model can represent a chiral macromolecule. A complete chain particle consists of two types of beads. The large backbone bead (bb) with diameter σ_{bb} is the coarse-grained representation of molecular chain. The beads are in series to ensure the slender anisotropy of FCh model. A small side interaction bead (ib) with diameter of $\sigma_{ib}=0.1\sigma_{bb}$ mimics the helical side interaction along the backbone chain. The bonded stretching and bond angle bending potentials in FCh model are described by harmonic function. The dihedral angle between side interaction beads describes the internal chirality of FCh molecules. The chain length L is described by the number of chain particles and the diameter of beads, $L=N_b \cdot \sigma_{bb}$. The helical distribution of side beads along the backbone of an FCh model is combined with LJ attraction, so that the chiral steric interactions and intermolecular attraction can be produced simultaneously in two FCh molecules. The attractions of side interaction beads are coarse-grained descriptions of effective intermolecular interactions, including dispersion, screen electrostatic and solvent contribution. In this work, we focus on FCh model with chain length $L=6\sigma_{bb}$ and molecular chirality $\phi_0=30^\circ$, study the complete phase behavior of FCh through MD and analyze associated phase structure.

The simulation results show that the FCh model with chain length $L=6\sigma_{bb}$ and molecular chirality $\phi_0=30^\circ$ presents isotropic to cholesteric/nematic phase transition in low density region

and nematic to smectic phase transition in high density region. By measuring the radial distribution function and orientation correlation function, the assembly behavior and fluid structure of FCh model system in isotropic, nematic and smectic phases are quantitatively analyzed. In isotropic state, the systems show high short-ranged order for $r < 2\sigma$, which is associated with the complete parallel alignment structure formed by the attractions between the side beads of two FCh molecules. In the high density cholesteric and nematic phases, the incomplete parallel alignment and parallel-shifted alignment are more favored. The chirality of molecules distorts the steric geometrical structure of molecules, thus weakening the attraction of two FCh molecules. The smectic phase in high pressure shows a long-ranged order of $\sigma < r < 4\sigma$. In the vertical direction of the overall system orientation, the shifted smectic phase is obtained with the movement of half chain length between layers. As the pressure increases further, the closed dislocation structure appears in the pretransition state, which contributes to the transformation to the crystal phase. These phase structures different from the conventional one proves that chiral structure has a significant influence on the formation of liquid crystal phase, and the increasing mobility of FCh molecules along the system orientation director promotes the formation of cholesteric phase. We further simulated FCh system using the wall confinement conditions, and observed a half-pitch cholesteric phase. Local orientation director twisted between layers results in the orientation torsion from 0 to 180° . Besides, the bulk cholesteric phase of FCh molecules shows the inhomogeneous distribution of the orientation ordering parameter profile $S_2(z)$, which is thought to be related to local density fluctuations.

In this study, the FCh model and the simulation focus on understanding the behavior of cholesteric phase from the molecular level, which can be helpful to build a preliminary relationship between molecular chirality and macroscopic properties of CLC, providing new idea for a feasible route towards manipulating the phase behavior of CLC materials. It is worth noting that the LJ potential in the FCh model is only a coarse-grained description for molecular interactions, so it can be applied into a basic physical model for both thermotropic and lyotropic CLC. When other interactions, such as columbic forces and dipolar interactions, are taken into consideration, the corresponding potential function (such as Yukawa potential) can be used in the FCh model to study the relationship between more complex intermolecular interactions and liquid crystal phase. Further research may put emphasize on mapping FCh model onto real molecular systems by coarse-graining force-field parameterization to simulate CLC phase behavior of macromolecular systems like DNA which has a good experimental basis. The FCh model can also be further studied in the framework of density functional theory to explore the wide space of model parameters and associated liquid crystal phase diagrams.