

液晶胆甾相的统计理论*

杨国琛 张志东 赵同军

(河北工学院数理系, 天津 300130)

(1994年3月15日收到; 1994年7月6日收到修改稿)

胆甾相螺旋性结构的形成, 分子间位置关联起十分重要的作用. 采用格胞模型, 导出了指向矢满足的二阶微分方程. 有胆甾相解, 并确定了螺距. 位置关联可导致螺距随温度变化. 这一理论可推广用来讨论蓝相的分子理论.

PACC: 1240E; 6470M

1 引 言

胆甾相的指向矢有螺旋性结构. 统计物理学的任务, 首先是正确考虑形成这种结构的微观机制, 理论上导出指向矢随空间位置的周期性变化; 其次是给出螺距等宏观量作为微观量的统计平均值.

关于胆甾相的统计理论, 现在已有 Keating^[1], Böttcher^[2], Goossens^[3,4], Wulf^[5], Stegemeyer 和 Finkelmann^[6-8] 和 Lin-Liu^[9,10] 等工作. 最近 Varichon 等^[11]用 Lin-Liu 等^[10]理论具体讨论了螺旋性反转等问题. 我们认为现有理论存在以下缺点:

1. 螺旋性结构的形成是由于分子间作用导致分子间关联, 最后才形成分子取向沿某一方周期性变化. 现有理论中没有考虑由于分子间相互作用导致的分子间位置关联. 对胆甾相形成的微观机制的考虑至少是不完全的.

2. 分布函数采用 $\rho_j(\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \hat{Q})$ 的形式, 其中指向矢 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ 为宏观量, 定义在空间确定区域内, 区域内每一点位矢 \mathbf{r} 应当是宏观固定的, 不是随机变量, 不应参与统计平均. 而理论中分子作用势中出现的分子质心位矢 \mathbf{r} , 却是微观量, 是随机变量, 参与统计平均. 理论中却把两者视为同一. 这使得整个理论的出发点, 即分布函数的假定, 其物理意义和统计物理基础不清楚.

以上两点, 也在导出螺距公式^[10]时出现. 理论中要把指向矢的胆甾相解从外部输入, 并在短程(作用势的力程)作泰勒展开. 所得螺距公式中出现的 λ, μ_m ^[10,11] 实际上是某种统计平均, 只是作了平均场近似, 质心分布假定是均匀的. 因而有两个问题: 在短程内平均场近似是否仍然成立? 指向矢 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ 中的位矢 \mathbf{r} 是否为随机变量? 螺距公式的正确性是可疑的.

3. 手性分子构成的液晶物质, 不仅可以形成胆甾相, 而且还可以形成蓝相^[12]. 蓝相是

* 国家自然科学基金和河北省自然科学基金资助的课题.

一种奇异的凝聚态。其中 BPI 和 BPII 有物理性质的三维周期性和空间群 O 群对称性。要求关于手性物质的统计理论, 它得到的理论结果的数学形式, 不仅可以明确的给出胆甾相解, 而且可以推广于研究蓝相。而现有理论只是从自由能表示式说明胆甾相的存在, 很难推广。

我们提出关于胆甾相的新的统计理论。在统计方法上, 采用格胞模型理论^[3-12]。用这个理论, 一方面能考虑分子间短程关联(平均场理论关于螺距公式的推导过程, 实际上说明了短程关联的重要)。另一方面使分子取向分布函数的对称性有明确的意义, 指向矢的定义域自然的为由诸格胞中心构成的空间点集。克服了现有理论的困难。在理论形式上, 从自由能对指向矢求变分, 得到指向矢满足的微分方程。即理论的最终形式是关于指向矢的场方程。用场方程来研究解的周期性和对称性是方便的。可推广于蓝相。从所得的场方程可求得胆甾相解的明确结果。求出螺距公式。

2 物理模型与分布函数

采用格胞模型^[3-12]: N 个分子组成的液晶物质, 每一分子的质心都各自在一个空间小区域内分布, 这一小区域称为格胞, 体积为 V/N (V 为系统体积)。每一格胞内有一个分子。共 N 个格胞。假定在微小区域内格胞中心构成局域点阵结构。

设第 i 格胞内分子的位形为 $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \hat{Q}_i)$, 其中 \mathbf{r}_i 为分子质心位矢, 定义在第 i 格胞空间小区域内; \hat{Q}_i 为分子取向矢量, 定义在整个立体角。单分子分布函数表为 $P(\mathbf{x}_i)$, 满足

$$\int_{\tau_i} P(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i = \int_{\tau_i} d\mathbf{r}_i \int_{(\hat{Q})} d\hat{Q} P(\mathbf{r}_i, \hat{Q}_i) = 1 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N), \quad (1)$$

其中对 \mathbf{r}_i 积分的区域为第 i 格胞体积 τ_i 。设 i, j 两分子作用势为 $V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$, 在 Kirkwood 单体近似下, 自由能为

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \int_{\tau_i} \int_{\tau_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_i) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j + kT \sum_{i=1}^N \int_{\tau_i} P(\mathbf{x}_i) \ln P(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i. \quad (2)$$

它在条件(1)式下求变分, 得到

$$\sum_j' \int_{\tau_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j + kT \ln P(\mathbf{x}_i) - \lambda = 0, \quad (3)$$

其中 \sum_j' 表示对第 j 格胞求和时, $j \neq i$ 。一般假定近邻作用。 j 限于为 i 的近邻。以下作此理解。

设第 i 格胞的中心的位矢为 \mathbf{R}_i , 则

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\rho}_i,$$

$\boldsymbol{\rho}_i$ 为分子质心相对于格胞中心的位矢, 它只在格胞小区域内变化。对于指定的第 i 格胞而言, \mathbf{R}_i 为固定的, $d\mathbf{r}_i = d\boldsymbol{\rho}_i$ 。分布函数 $P(\mathbf{x}_i)$ 只是 $\boldsymbol{\rho}_i$ 和 \hat{Q}_i 的函数, \mathbf{R}_i 为参量, 可表示为

$$P(\mathbf{x}_i) = P(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i, \hat{\mathcal{Q}}_i). \quad (4)$$

设可分离变量^[10], 可表示为

$$P(\mathbf{x}_i) = f(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i)g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i), \quad (5)$$

其中 $f(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i)$ 为质心分布函数, $g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i)$ 为取向分布函数. 它们分别归一化. 将(5)式代入(3)式, 可求出分布函数的形式解为

$$f(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i) = \frac{1}{Z_r(\mathbf{R}_i)} \exp \left\{ -\beta \int_{(\mathbf{x}_i)} g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i) d\hat{\mathcal{Q}}_i \sum_j' \int^{\tau_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right\}, \quad (6)$$

$$g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i) = \frac{1}{Z_o(\mathbf{R}_i)} \exp \left\{ -\beta \int_{\tau_i} f(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i) d\boldsymbol{\rho}_i \sum_j' \int^{\tau_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right\}, \quad (7)$$

其中

$$Z_r(\mathbf{R}_i) = \int_{\tau_i} d\boldsymbol{\rho}_i \exp \left\{ -\beta \int_{(\mathbf{x}_i)} g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i) d\hat{\mathcal{Q}}_i \sum_j' \int^{\tau_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right\}, \quad (8)$$

$$Z_o(\mathbf{R}_i) = \int_{(\mathbf{x}_i)} d\hat{\mathcal{Q}}_i \exp \left\{ -\beta \int_{\tau_i} f(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i) d\boldsymbol{\rho}_i \sum_j' \int^{\tau_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right\}. \quad (9)$$

(6)–(9)诸式中对 \mathbf{x}_j 积分理解为

$$\int^{\tau_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j = \int_{(\mathbf{x}_j)} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) f(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i) g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i) d\boldsymbol{\rho}_i d\hat{\mathcal{Q}}_i. \quad (10)$$

在微小区域内胆甾相等同于向列相. 向列相分子取向的分布对于平行于指向矢 \mathbf{n} 方向的某直线有轴对称性. 格胞的空间区域很小, 故 $g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i)$ 有轴对称性. 对称轴的自然选择是过格胞中心 \mathbf{R}_i 的直线. 对称轴指向就是 \mathbf{n} 的方向. 这意味着采用格胞模型, 指向矢定义在 \mathbf{R}_i 上, 即定义在集合 $\{\mathbf{R}_i\}$ 所表示的离散空间上. 第 i 格胞的指向矢表为 $\mathbf{n}(\mathbf{R}_i)$. 作为 \mathbf{R} 的函数, 表为 $\mathbf{n}(\mathbf{R})$.

定义序参量张量. 按文献[17], 第 i 格胞取向分布的序参量张量值为

$$\langle Q_{\alpha\beta}^{(i)} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} (3Q_{\alpha}^{(i)} Q_{\beta}^{(i)} - \delta_{\alpha\beta}) \right\rangle = \int_{(\mathbf{x}_i)} \frac{1}{2} (3Q_{\alpha}^{(i)} Q_{\beta}^{(i)} - \delta_{\alpha\beta}) g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i) d\hat{\mathcal{Q}}_i, \quad (11)$$

其中 $Q_{\alpha}^{(i)}$ 为 \mathcal{Q}_i 的笛卡儿分量 ($\alpha = x, y, z$). 如不考虑相诱导双轴性(一般只有 10^{-2} 数量级),

$$\langle Q_{\alpha\beta}^{(i)} \rangle = \frac{1}{2} [3n_{\alpha}(\mathbf{R}_i)n_{\beta}(\mathbf{R}_i) - \delta_{\alpha\beta}] S_2, \quad (12)$$

其中 n_{α} 为 \mathbf{n} 的笛卡儿分量. S_2 为向列序参量. 序参量张量为 \mathbf{R}_i 的函数.

(11)和(12)式给出 $Q_{\alpha\beta}^{(i)}$ 二次式统计平均值与指向矢间之关系. 利用它们可进一步讨论分布函数. 由(6)和(7)式结合(10)式可看出分布函数 $f(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i)$, $g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i)$ 表式中均出现关于 $\hat{\mathcal{Q}}_i$ (及 $\hat{\mathcal{Q}}_i$) 的统计平均. 可证明^[17]

$$g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i) \doteq g(\mathbf{n}(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\mathcal{Q}}_i), \quad (13)$$

$$f(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i) \doteq f(\boldsymbol{\rho}_i). \quad (14)$$

证明方法如下一节所采用. 也可从物理意义上考虑: $g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i)$ 等同于指向矢为 $\mathbf{n}(\mathbf{R}_i)$ 的向列相分布函数, 故有(13)式. 在分离变量近似下, $f(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i)$ 有球对称性, 不同格胞内分子质心的分布是相同的, 故有(14)式(但须注意, (6)式表示的 $f(\mathbf{R}_i; \boldsymbol{\rho}_i)$ 中, 分子和分母 $Z_r(\mathbf{R}_i)$ 都与 \mathbf{R}_i 有关. 最后结果才有(14)式).

应当指出。以上表述的格胞模型,因为作了单体近似,只要求微小区域内格胞中心有点阵结构,具体说只要求近邻格胞间有这种结构。实际上相当于 Bethe 模型^[6]。

3 自由能

本节将把系统的自由能表为指向矢 $\mathbf{n}(\mathbf{R})$ 的泛函。自由能表式(2)等号右端中有两项。第一项为内能 U ,第二项即 $-TS$, S 为熵。先看内能。在只考虑近邻作用的近似下,可表为

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_j' \int^{r_i} \int^{r_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_i) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &= \frac{1}{2} D \int_{\mathbf{v}} d^3\mathbf{R} \sum_j' \int^{r_i} \int^{r_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_i) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j, \end{aligned} \quad (15)$$

其中对 $\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j$ 积分的理解如(10)式。对两者积分后,为 $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$ 的函数;对 j 求和后,为 \mathbf{R}_i 的函数。然后把对 \mathbf{R}_j 求和化为积分(积分前把 \mathbf{R}_j 改为 \mathbf{R})。 D 为单位体积内分子数(也是格胞数)。再看第二项。由(5)–(7)式,

$$\begin{aligned} \ln P(\mathbf{x}_i) &= \ln f(\mathbf{R}_i; \rho_i) + \ln g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i) \\ &= -\beta \int_{(\mathbf{x}_i)} g(\mathbf{R}_i; \hat{\mathcal{Q}}_i) d\hat{\mathcal{Q}}_i \sum_j' \int^{r_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \\ &\quad - \beta \int_{r_i} f(\mathbf{R}_i; \rho_i) d\rho_i \sum_j' \int^{r_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \\ &\quad - \ln Z_r(\mathbf{R}_i) - \ln Z_o(\mathbf{R}_i). \end{aligned}$$

考虑到分布函数 f 和 g 都是归一化的,

$$\begin{aligned} &\int^{r_i} P(\mathbf{x}_i) \ln P(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i \\ &= -2\beta \sum_j' \int^{r_i} \int^{r_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_i) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &\quad - \ln Z_r(\mathbf{R}_i) - \ln Z_o(\mathbf{R}_i). \end{aligned}$$

对第二项作以上说明后,易知系统自由能为

$$F = -3U - kTD \int_{\mathbf{v}} d^3\mathbf{R} (\ln Z_r + \ln Z_o). \quad (16)$$

其中 Z_r, Z_o 都是 \mathbf{R} 的函数。对格胞 i 求和已化为积分。

分子间作用势已有人讨论过^[7]。我们采用一般常用的简单形式^[8]

$$V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = V_o(r_{ij}) + V_N(r_{ij}) P_2(\hat{\mathcal{Q}}_i \cdot \hat{\mathcal{Q}}_j) + V_x(r_{ij})(\hat{\mathcal{Q}}_i \cdot \hat{\mathcal{Q}}_j)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathcal{Q}}_i \times \hat{\mathcal{Q}}_j), \quad (17)$$

其中 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, r_{ij}$ 为它的长度; $V_o(r_{ij})$ 为各向同性势。

确定了 $V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$ 就可具体的讨论自由能。先讨论内能。记(15)式中

$$\int^{r_i} \int^{r_j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) P(\mathbf{x}_i) P(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j = \langle V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \rangle$$

(以下统计平均都用 $\langle \dots \rangle$ 表示)。把(17)式代入,共有三项。第一项 $\langle V_o(r_{ij}) \rangle$ 与指向矢 $\mathbf{n}(\mathbf{R}_i), \mathbf{n}(\mathbf{R}_j)$ 无关。第二项利用(5)和(12)式,得到^[7]

$$\langle N_N(r_{ij})P_2(\hat{Q}_i \cdot \hat{Q}_j) \rangle = \langle V_N \rangle \left\{ \frac{3}{2} [\mathbf{n}(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{R}_j)]^2 - \frac{1}{2} \right\} S_2^2. \quad (18)$$

第三项同样可表为

$$\begin{aligned} & \langle V_X(r_{ij})(\hat{Q}_i \cdot \hat{Q}_j)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{Q}_i \times \hat{Q}_j) \rangle \\ & = \langle V_X \rangle [\mathbf{n}(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{R}_j)] [\mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{R}_i) \times \mathbf{n}(\mathbf{R}_j)] S_2^2, \end{aligned} \quad (19)$$

其中 $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$. 得到(19)式时考虑到

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{ij} &= \mathbf{R}_{ij} + \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_i, \\ \langle \cdots \boldsymbol{\rho}_j \cdots \rangle &= \langle \cdots \boldsymbol{\rho}_i \cdots \rangle. \end{aligned}$$

(18)和(19)两式中 $\langle V_N \rangle, \langle V_X \rangle$ 及势(17)式等号右端第一项 $\langle V_0 \rangle$,

$$\langle V_\mu \rangle = \int_{\mathbf{r}_i} \int_{\mathbf{r}_j} V_\mu(r_{ij}) f(\boldsymbol{\rho}_i) f(\boldsymbol{\rho}_j) d\boldsymbol{\rho}_i d\boldsymbol{\rho}_j \quad (\mu = N, X \text{ 或 } 0) \quad (20)$$

只跟 $|\mathbf{R}_{ij}|$ 有关. 设相邻格胞中心间距离都为 a , 则 $\langle V_\mu \rangle$ 与 i, j 无关. (18)–(20)式代入内能表式(15)中, 得到

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} NZ_0 \langle V_0 \rangle + \frac{1}{2} D \langle V_N \rangle S_2^2 \int_V d\mathbf{R} \sum_i' \left\{ \frac{3}{2} [\mathbf{n}(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{R}_i)]^2 - \frac{1}{2} \right\} \\ &+ \frac{1}{2} D \langle V_X \rangle S_2^2 \int_V d\mathbf{R} \sum_i' [\mathbf{n}(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{R}_i)] [\mathbf{R}_{ii} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{R}_i) \times \mathbf{n}(\mathbf{R}_i)]. \end{aligned} \quad (21)$$

上式等号右端第一项用了 $DV = N; Z_0$ 为配位数.

内能 U 的表式(21)中还出现对近邻格胞 j 求和 \sum_j' . 因 i, j 格胞中心间距离 a 很小. 从宏观看, 可认为由 $\{\mathbf{R}_i\}$ 所表示的空间是连续的. 可以把 $\mathbf{n}(\mathbf{R}_i)$ 在 \mathbf{R}_i 点作泰勒展开

$$n_\alpha(\mathbf{R}_i) = n_\alpha(\mathbf{R}_i) + \sum_\beta R_{ij\beta} \frac{\partial n_\alpha(\mathbf{R}_i)}{\partial x_\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma} R_{ij\beta} R_{ij\gamma} \frac{\partial^2 n_\alpha(\mathbf{R}_i)}{\partial x_\beta \partial x_\gamma} + \cdots, \quad (22)$$

其中 n_α 表示 \mathbf{n} 的 α 分量, $R_{ij\beta}$ 表示 \mathbf{R}_{ij} 的 β 分量, x_β 表示 \mathbf{R} 的 β 分量. 而

$$\frac{\partial}{\partial x_\beta} n_\alpha(\mathbf{R}_i) = \frac{\partial}{\partial x_\beta} n_\alpha(\mathbf{R})|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_i},$$

等等. 把(22)式代入(21)式, 保留到 a^2 项. 这样会出现 $R_{ij\alpha}$ 对 j 的求和及 $R_{ij\alpha}$ 二次式对 j 的求和. 假定 i 格胞中心与它的近邻 j 格胞的中心, 构成局域点阵结构, 它可以是简单立方, 或体心立方, 或面心立方等. 易证

$$\sum_j' R_{ij\alpha} = 0,$$

$$\sum_j' R_{ij\alpha} R_{ij\beta} = \frac{1}{3} Z_0 a^2 \delta_{\alpha\beta}.$$

上两式不要求点阵主轴与坐标轴平行. 利用上面两式, 最后得到内能为

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} NZ_0 (\langle V_0 \rangle + \langle V_N \rangle S_2^2) \\ &+ \frac{1}{2} D Z_0 a^2 S_2^2 \int_V d\mathbf{R} \left\{ -\frac{1}{2} \langle V_N \rangle \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial n_\beta}{\partial x_\alpha} \frac{\partial n_\beta}{\partial x_\alpha} \right. \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{3} \langle V_x \rangle \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\alpha \frac{\partial n_\beta}{\partial x_\gamma} \Bigg\}, \quad (23)$$

其中 n_α 及其导数都是 \mathbf{R} 的函数; 对 α, β, γ 求和都从 1 到 3.

用同样方法可以证明自由能表式(16)中 $\ln Z_r + \ln Z_\rho$ 为 n_α 及其导数的函数. 因此系统的自由能是指向矢 $\mathbf{n}(\mathbf{R})$ 的泛函.

4 指向矢满足的方程

自由能对指向矢 $\mathbf{n}(\mathbf{R})$ 求变分, 可得到关于指向矢满足的方程. 自由能 F 的表式(16)等号右端有两项, 对于第二项, 由配分函数表式(8)和(9)知

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta n_\alpha} \ln Z_r(\mathbf{R}_i) &= -\beta \frac{\delta}{\delta n_\alpha} \sum_i \langle V(x_i, x_i) \rangle, \\ \frac{\delta}{\delta n_\alpha} \ln Z_\rho(\mathbf{R}_i) &= -\beta \frac{\delta}{\delta n_\alpha} \sum_i \langle V(x_i, x_i) \rangle, \end{aligned}$$

等等. 因此, 对 F 求变分和对 U 求变分, 得到的关于指向矢的方程是相同的.

下面讨论内能 U 对 $\mathbf{n}(\mathbf{R})$ 求变分. 设(23)式中被积函数为 G ,

$$G = -\frac{1}{2} \langle V_N \rangle \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial n_\beta}{\partial x_\alpha} \frac{\partial n_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{1}{3} \langle V_x \rangle \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\alpha \frac{\partial n_\beta}{\partial x_\gamma}. \quad (24)$$

先暂设 n_x, n_y, n_z 互相独立, 令

$$\begin{aligned} A_\alpha &= \frac{\partial G}{\partial n_\alpha} - \sum_\beta \frac{\partial}{\partial x_\beta} \frac{\partial G}{\partial \left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial x_\beta} \right)} \\ &= \langle V_N \rangle \sum_\beta \frac{\partial^2 n_\alpha}{\partial x_\beta^2} + \frac{2}{3} \langle V_x \rangle \sum_{\beta, \gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial n_\beta}{\partial x_\gamma}. \end{aligned} \quad (25)$$

U 对 $\mathbf{n}(\mathbf{R})$ 求变分时须考虑 \mathbf{n} 为单位矢量, 它的三个分量中只有两个是独立的. 设分量脚标 (α, β, γ) 为脚标 (x, y, z) 的轮换, 有

$$n_\alpha^2 + n_\beta^2 + n_\gamma^2 = 1. \quad (26)$$

如选 n_α, n_β 作为独立函数, $n_\gamma^2 = 1 - n_\alpha^2 - n_\beta^2$. U 对 n_α, n_β 求变分, 由拉格朗日-欧拉方程得到

$$A_\alpha - \frac{n_\alpha}{n_\gamma} A_\gamma = 0, \quad (27)$$

$$A_\beta - \frac{n_\beta}{n_\gamma} A_\gamma = 0. \quad (28)$$

上两式结合(25)式, 写成矢量形式为

$$\mathbf{n} \times \left\{ \langle V_N \rangle \nabla^2 \mathbf{n} - \frac{2}{3} \langle V_x \rangle \nabla \times \mathbf{n} \right\} = 0. \quad (29)$$

由此得到

$$\langle V_N \rangle \nabla^2 \mathbf{n} - \frac{2}{3} \langle V_x \rangle \nabla \times \mathbf{n} = \eta \mathbf{n}, \quad (30)$$

其中 η 可以是标量函数。要由其它物理条件确定(见下节)。

(30)式是我们所求的指向矢满足的方程。为了看出它有确定的对称性,可改写形式。令

$$\phi(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} n(\mathbf{R})_x \\ n(\mathbf{R})_y \\ n(\mathbf{R})_z \end{pmatrix}. \quad (31)$$

引入^[14]

$$\begin{aligned} I_1 - I_{33} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \\ I_2 - I_{31} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ I_3 - I_{12} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (32)$$

它们分别是绕 x 轴, y 轴, z 轴转动的无穹小算子。(30)式可改写为

$$\langle V_N \rangle \nabla^2 \phi + \frac{2}{3} \langle V_x \rangle \sum_{\alpha=1}^3 I_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \phi = \eta \phi. \quad (33)$$

可看出它可以有三维周期性解。并可证明: 在 C_4, C_3, C_2 操作下是不变的, 即在点群 O 群操作下是不变的。因此以上理论推广后可研究蓝相。当然, 对于蓝相须考虑双轴性问题。

5 胆 甾 相

胆甾相指向矢 \mathbf{n} 沿螺旋轴方向有一维周期性。现求方程(33)一维情形的解。设螺旋轴方向为 z 轴方向。(33)式简化为

$$\langle V_N \rangle \frac{d^2}{dz^2} \phi + \frac{2}{3} \langle V_x \rangle I_3 \frac{d}{dz} \phi = \eta \phi. \quad (34)$$

另有附加条件

$$\phi^+ \phi = 1. \quad (35)$$

为考虑这个条件,可设

$$\phi(z) = e^{\theta(z)I_3} \phi_0, \quad (36)$$

其中 $\theta(z)$ 为 z 的实函数。因为 $-iI_3$ 为厄密算符,故 $\exp[\theta(z)I_3]$ 为么正算符。 ϕ_0 为常矢量,可视为边界条件,它是归一的,

$$\phi_0^+ \phi_0 = 1, \quad (37)$$

因而 $\phi(z)$ 也是归一的,即满足(35)式。将(36)式代入(34)式,得到

$$\langle V_N \rangle \left\{ \frac{d^2 \theta}{dz^2} I_3 + \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 I_3^2 \right\} \phi + \frac{2}{3} \langle V_x \rangle \frac{d\theta}{dz} I_3 \phi = \eta \phi. \quad (38)$$

由此得到

$$\frac{d^2\theta}{dz^2} = 0, \quad (39)$$

$$\langle V_N \rangle \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + \frac{2}{3} \langle V_x \rangle \frac{d\theta}{dz} + \eta = 0. \quad (40)$$

由这两式不难解出 $\theta(x)$ 。由(39)式知 $d\theta/dz$ 为常量, 设为 q , 代入(40)式, 得到

$$\langle V_N \rangle q^2 + \frac{2}{3} \langle V_x \rangle q + \eta = 0. \quad (41)$$

故

$$q = \left\{ -\frac{2}{3} \langle V_x \rangle \pm \sqrt{\frac{4}{9} \langle V_x \rangle^2 - 4 \langle V_N \rangle \eta} \right\} / 2 \langle V_N \rangle, \quad (42)$$

其中出现 η , 因此要求 η 与坐标无关。而

$$\theta = qz + C.$$

不失一般性, 令 $C = 0$, 并设

$$\psi_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

则由(36)式

$$\psi(x) = \begin{pmatrix} \cos qz \\ -\sin qz \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (43)$$

因此一维情形有胆甾相解。

以上证明了胆甾相解的存在。剩下一个问题是方程(30)和(33)中出现的 η 的确定。 η 还出现在 q 值的(42)式中。可进一步要求 q 值使自由能 F 极小。将(43)式代入(16)式, 对 q 求极小, 得到

$$q = -\frac{1}{3} \frac{\langle V_x \rangle}{\langle V_N \rangle}. \quad (44)$$

由此知

$$\eta = \frac{1}{9} \frac{\langle V_x \rangle^2}{\langle V_N \rangle}. \quad (45)$$

6 螺 距

胆甾相的螺距 p 不难从上节(44)式得到

$$p = \frac{2\pi}{|q|} = 6\pi \frac{\langle V_N \rangle}{\langle V_x \rangle}. \quad (46)$$

先与平均场理论得到的螺距公式比较。在同样的势(17)式的前提下, 文献[10, 11]的结果为

$$p = 6\pi \frac{\lambda_2}{\mu_1}, \quad (47)$$

其中 λ_2 和 μ_1 分别相应于 $\langle V_N \rangle$ 和 $\langle V_X \rangle$ 。从文献[10, 11]中 λ_2, μ_1 的表示式, 可以看出:

1. 平均场理论中, 分布函数采用 $\rho f(\hat{n}(\mathbf{r}) \cdot \hat{Q})$ 的形式。即使在分子作用势力程范围内, 也假定了分子质心分布仍是均匀的。 λ_2 和 μ_1 实际上是牵涉到 V_N 和 V_X 的统计平均值。相当于本文中令 $f(\rho) = \text{常量}$;

2. 文献[10]和[11]中, 指向矢表为 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, \mathbf{r} 又是分子质心的位矢, 参与统计平均。这使得 λ_2 和 μ_1 表示式中作统计平均的微观量, 与本文的 $\langle V_N \rangle$ 和 $\langle V_X \rangle$ 有差别。

因此, 在同样的势(17)式的前提下, 平均场理论中 p 为常量, 不随温度变化。导致这一结果的原因, 是假定了即使在作用势的力程这样的短程内, 平均场近似仍然成立。这是没有考虑短程关联的结果。

现在讨论螺距随温度的变化。物理上而言, 分子间短程关联导致分子质心在格胞内(短程内)有确定的分布, 分布函数与作用势(17)式中每一项有关, 并且是温度的函数。为看出螺距 p 跟分子质心位置分布的关系, 先把(46)式表成另一形式。为此, 将 $V_\mu(r_{ij})$ ($\mu = N$ 或 X) 对 ρ_i, ρ_j 作泰勒展开, 统计平均后得到

$$\begin{aligned} \langle V_\mu \rangle = & V_\mu(R_{ij}) + \left[\frac{2}{3} \frac{1}{R_{ij}} V'_\mu(R_{ij}) + \frac{1}{3} V''_\mu(R_{ij}) \right] \langle \rho^2 \rangle \\ & + \left[\frac{1}{15} \frac{1}{R_{ij}} V_\mu^{(3)}(R_{ij}) + \frac{1}{60} V_\mu^{(4)}(R_{ij}) \right] \langle \rho^4 \rangle \\ & + \left[\frac{1}{9} \frac{1}{R_{ij}} V_\mu^{(3)}(R_{ij}) + \frac{1}{36} V_\mu^{(4)}(R_{ij}) \right] \langle \rho^2 \rangle^2 + \dots, \end{aligned} \quad (48)$$

其中

$$V_\mu^{(k)} = \left(\frac{d}{dr_{ij}} \right)^k V_\mu(r_{ij}) \Big|_{r_{ij}=R_{ij}},$$

$$\langle \rho^k \rangle = \int_{r_i} \rho_i^k f(\rho_i) d\rho_i.$$

因 $R_{ij} = a, \langle \rho^2 \rangle / a^2$ 为小量, 保留到它的平方项; 将(48)式代入(46)式中得到

$$p = 6\pi \frac{A_N + B_N \langle \rho^2 \rangle + C_N \langle \rho^4 \rangle + D_N \langle \rho^2 \rangle^2}{A_X + B_X \langle \rho^2 \rangle + C_X \langle \rho^4 \rangle + D_X \langle \rho^2 \rangle^2}, \quad (49)$$

其中

$$A_\mu = V_\mu(a),$$

$$B_\mu = \frac{2}{3} \frac{1}{a} V'_\mu(a) + \frac{1}{3} V''_\mu(a),$$

$$C_\mu = \frac{1}{15} \frac{1}{a} V_\mu^{(3)}(a) + \frac{1}{60} V_\mu^{(4)}(a),$$

$$D_\mu = \frac{1}{9} \frac{1}{a} V_\mu^{(3)}(a) + \frac{1}{36} V_\mu^{(4)}(a). \quad (50)$$

现在质心位置的分布用 $\langle \rho^2 \rangle, \langle \rho^4 \rangle$ 等反映。(49)式明显表达了螺距跟质心分布的关系, 即跟分子短程关联之间的关系。 $\langle \rho^2 \rangle, \langle \rho^4 \rangle$ 等随温度变化, 导致了 p 随温度变化。

下面作具体的数值计算, 并跟实验测定值比较。注意到两个事实, 一是胆甾相物质很多, 因而螺距实验测定值很多; 二是理论上还不能确定作用势的具体形式, $V_{\mu}(r)$ ($\mu=0, N, X$) 的形式及参数是可调的。因此, 采用通常文献中做法, 对多数胆甾相物质共有的典型的 p 随温度变化进行比较。

势的选择为

$$V_0(r) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (51)$$

$$V_N(r) = -\varepsilon_N \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12}, \quad (52)$$

$$V_X(r) = -\varepsilon_X \frac{1}{r} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7, \quad (53)$$

其中 $\varepsilon_0, \varepsilon_N, \varepsilon_X$ 均为常量, 称势参量。(51)和(53)式是文献中常用的^[13-21], (52)式是文献[22]和[23]建议的。

给定了作用势, 可用(6)–(9)等式确定分布函数, 并计算 $\langle \rho^2 \rangle, \langle \rho^4 \rangle$ 。具体做法见文献[14]。再由(46)式计算 p 。计算中发现, p 的计算值跟势中 $V_0(r)$ 有关: p 随温度变化对 $\varepsilon_0/\varepsilon_N$ 是敏感的。关于这一点, 平均场理论是无法理解的。反映了考虑短程关联后的特点。

数值计算结果如图 1 所示。其中 $\sigma/a = 1.0$ 。图中分别画出 $\varepsilon_0/\varepsilon_N = 1.0, 1.1, 1.2$ 的曲线。

上述数值计算结果, 可以跟实验测定相比拟。如同文献[24]。理论结果可以跟实验拟合。

应当指出: 螺距随温度的变化, 除了以上较一般的情况以外, 还有其它各种特殊情况, 甚至出现螺旋性反转^[25]。这是因为分子结构不同, 分子间作用势也不同, 导致螺距随温度变化也不同。各种特殊情况的发生, 起源于分子结构的某些特殊性。原则上(46)式可以给出螺距随温度变化的各种可能情况。例如手性作用势有两项, 一项导致右旋, 另一项导致左旋。致使在某一温度范围内, p 随温度升高而增大, 在另一温度范围内, p 随温度升高而减小。甚至出现螺旋性反转。手性作用有两项, 相应于分子结构中有两个等效手征中心(分子中有很多手性碳原子)。这牵涉到分子作用势与分子结构的关系。有关螺距随温度变化的各种特殊情况, 包括螺旋性反转, 将另文讨论。

螺距随温度变化是胆甾相理论所讨论的一个重要问题。现有理论, 如文献[10, 11], 虽然在作用势中增加 $V_4(r_{12}), V_3(r_{12})$ 项以后, 能做到与实验拟合, 但如我们前面分析, 理论本身存在一定困难。应当从胆甾相形成的微观机制和分子结构的具体特征来认真研究。我们认为分子间短程关联是导致螺距随温度变化的基本原因。 V_4, V_3 项引入对螺距当然有

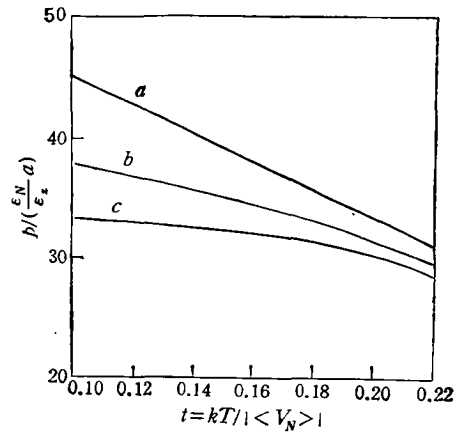


图 1 螺距 p 随温度的变化 $\sigma/a = 1.0$; 三条曲线分别相应于 a 为 $\varepsilon_0/\varepsilon_N = 1.0$; b 为 $\varepsilon_0/\varepsilon_N = 1.1$; c 为 $\varepsilon_0/\varepsilon_N = 1.2$

影响,但不是本质的。

7 结 论

1. 手性分子构成的液晶物质,可以形成胆甾相和蓝相。建立胆甾相的统计理论时,要全面考虑形成胆甾相的微观机制;应当考虑分子间短程关联。

2. 为了研究指向矢(或序参量张量)对空间位置的周期性和对称性,理论形式上有必要采用场方程的形式。

当然,以上理论还需要进一步发展。一是研究分子间作用势,其中包括作用势和分子结构间之关系。分子间作用势的具体形式还可能影响方程的形式。二是进一步考虑分子取向、位置及相互间关联。

- [1] P.N. Keating, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **8**(1969), 315.
- [2] B. Böttcher, *Chem. Zeitung*, **96**(1972), 214.
- [3] W.J.A. Goossens, *Phys. Lett.*, **31A**(1970), 413.
- [4] W.J.A. Goossens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**(1971), 237.
- [5] A. Wulf, *J. Chem. Phys.*, **59**(1973), 1487.
- [6] H. Stegemeyer and Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **78**(1974), 860.
- [7] H. Stegemeyer, H. Finkelmann, *Naturwissenschaften*, **62**(1975), 436.
- [8] H. Finkelmann, H. Stegemeyer and Ber. Bunsenges, *J. Chem. Phys.*, **82**(1978), 1302.
- [9] Y.R. Lin-Liu, Y.M. Shih, C.W. Woo and H.T. Tan, *Phys. Rev.*, **A14**(1976), 445.
- [10] Y.R. Lin-Liu, Y.M. Shih and C.W. Woo, *Phys. Rev.*, **A15**(1977), 2550.
- [11] L. Varichon, A.T. Bosch and P. Sixou, *Liq. Crystals*, **9**(1991), 701.
- [12] D.C. Wright and N.D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.*, **61**(1989), 385.
- [13] 吴抗生、杨国琛, *物理学报*, **16**(1960), 143.
- [14] 杨国琛、张志东, *物理学报*, **37**(1988), 635.
- [15] 杨国琛、钱祥忠, *物理学报*, **42**(1993), 551.
- [16] H.A. Bethe, *Proc. Roy. Soc.*, **149**(1935), 1; S. Chandrasekhar, and *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, 1977), Chap. 2 and 6.
- [17] C. Zannoni, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, edited by G.R. Luckhurst and G.W. Gray (Academic Press, 1979), Chap. 3.
- [18] P. Roman, *Theory of Elementary Particles* (North-Holland Publishing Co., 1960).
- [19] V. T. Rajan and C.W. Woo, *Phys. Rev.*, **A17**(1978), 382.
- [20] M. Nakagawa and T. Akahane, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **90**(1982), 53.
- [21] B.W. van der Meer, G. Votogen, A.J. Dekker and J.G.J. Yama, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 3935.
- [22] G.R. Luckhurst and C. Zannoni, *Nature (London)*, **267**(1977), 412.
- [23] R.Tao, P. Sheng and Z.F. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 1271.
- [24] G.S. Chilaya and L.N. Lisetski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **140**(1986), 243.
- [25] T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Migamoto, T. Ichizuka and J. Watanabe, *Liq. Crystals*, **7**(1990), 155.

A STATISTICAL THEORY OF CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

YANG GUO-CHEN ZHANG ZHI-DONG ZHAO TONG-JUN

(*Department of Mathematics and Physics, Hebei Institute of Technology, Tianjin 300130*)

(Received 15 March 1994; revised manuscript received 6 July 1994)

ABSTRACT

The spatial correlations between molecules play an important role in forming the helical structure of the cholesteric phase. A set of differential equations is derived based on the cell model. The solution for the cholesteric phase is then obtained and the cholesteric pitch is determined. The pitch can vary with temperature due to the spatial correlations. This theory can be generalized to discuss the molecular theory of the blue phases.

PACC: 1240E; 6470M