

液晶胆甾相的形成机制*

毕亚军^{1)†} 杨国琛¹⁾ 关荣华³⁾

¹⁾ 河北工业大学物理研究所, 天津 300130)

²⁾ 北华航天工业学院电子工程系, 廊坊 065000)

³⁾ 华北电力大学应用物理系, 保定 071003)

(2004 年 1 月 7 日收到, 2004 年 6 月 11 日收到修改稿)

采用量子理论的方法研究了胆甾相液晶的形成机制. 证明了通常采用的手性作用势确实能够导致胆甾相的形成, 并给出螺距的表示式.

关键词: 液晶, 量子理论, 螺距

PACC: 6130E, 6740D

1. 引言

量子理论在凝聚态物理中有广泛的应用, 并且发展了很多成熟的方法. 然而对于液晶, 这种应用还很少, 这是由于液晶是一种经典流体, 至今还未在液晶中发现量子效应. 虽然我们曾经证明向列相液晶盒可以有多个分立的能级^[1], 但这还不是真正意义上的量子效应. 因此一般都用经典理论来处理与液晶相关的物理问题. 但是量子理论作为一种成熟的理论方法, 在液晶物理中还是可以找到应用的.

液晶的特点是分子的形状具有很强的各向异性, 例如可以把液晶分子模型化为长棒状分子. 定义沿分子长轴方向的单位矢量 Ω 为分子取向, 可认为 Ω 与分子绕长轴转动的角动量 L 的方向一致, 因此有

$$\Omega = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} L. \quad (1)$$

液晶分子间相互作用势与分子取向 Ω 密切相关, 从(1)式可知, 分子间相互作用势也与分子绕长轴转动的角动量 L 有关, 而在量子力学中角动量是用算符表示的, 即 L 可用量子理论来处理, 这样就可以在液晶中引入系统的哈密顿算符, 把量子理论应用于液晶中.

采用量子理论方法研究液晶有很多优点. 我们可以利用固体理论中的元激发方法计算微观量的统

计平均值, 例如我们曾计算了向列相的序参量, 对于一些基本问题我们也可以用量子理论方法进行分析和讨论. 本文将利用上述方法来研究液晶胆甾相的形成机制问题.

胆甾相的特点是其指向矢沿着螺旋轴作周期性变化. 分子间什么样的相互作用势导致这种螺旋结构? 这就是形成机制问题. 胆甾相液晶由手性分子构成, 与向列相比较, 胆甾相液晶分子之间的相互作用势增加了手性项. 正是由于手性项的出现才导致胆甾相具有螺旋性结构. 现在为人们所普遍接受的手性作用势的形式是^[2-4]

$$V_{\chi}(r_{ij}) \chi(\Omega_i \cdot \Omega_j) \chi(r_{ij} \cdot \Omega_i \times \Omega_j). \quad (2)$$

这种形式的作用势是否会导致胆甾相液晶具有螺旋性结构? 这是一个基础性问题. 关于这个问题曾经有定性的讨论, 但并没有很好的证明, 因此对于手性作用势的形式存有争论^[5]. 本文将采用量子理论加以证明, 并给出螺距与相互作用势强度之间的关系.

2. 胆甾相液晶的哈密顿量

胆甾相液晶中 i, j 两分子间的相互作用势可写成如下形式^[2-4, 6-9]:

$$V(i, j) = V_0(r_{ij}) + V_N(r_{ij}) P_2(\Omega_i \cdot \Omega_j) + V_{\chi}(r_{ij}) \chi(\Omega_i \cdot \Omega_j) \cdot (r_{ij} \cdot \Omega_i \times \Omega_j) \quad (3)$$

* 华北电力大学博士学位教师科研基金资助的课题.

† E-mail: biyj@eyou.com

其中, $V_0(\mathbf{r}_{ij}), V_N(\mathbf{r}_{ij}), V_\chi(\mathbf{r}_{ij})$ 为势函数, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, P_2 为二阶勒让德函数. 如果采用格子模型, 则可认为 V_0, V_N, V_χ 为常量. 设分子取向为 $\boldsymbol{\Omega} = (\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3)$, 可定义序参量张量

$$Q_{\mu\nu} = \frac{3}{2} \Omega_\mu \Omega_\nu - \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu} \quad (\mu, \nu = 1, 2, 3). \quad (4)$$

对于 i, j 两分子,

$$\sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu}(i) Q_{\mu\nu}(j) = \frac{3}{2} P_2(\boldsymbol{\Omega}_i \cdot \boldsymbol{\Omega}_j),$$

所以有

$$P_2(\boldsymbol{\Omega}_i \cdot \boldsymbol{\Omega}_j) = \frac{2}{3} \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu}(i) Q_{\mu\nu}(j).$$

同理可得

$$\begin{aligned} & (\boldsymbol{\Omega}_i \cdot \boldsymbol{\Omega}_j) (\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\Omega}_i \times \boldsymbol{\Omega}_j) \\ &= \frac{4}{9} \sum_{\mu, \alpha\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} r_{ij, \alpha} Q_{\mu\beta}(i) Q_{\mu\gamma}(j), \end{aligned}$$

其中

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} 1 & (\alpha\beta\gamma) = (123)(231)(312), \\ -1 & (\alpha\beta\gamma) = (132)(213)(321), \\ 0 & \text{其他}. \end{cases}$$

于是, 分子间相互作用势可用序参量张量的微观量 $Q_{\mu\nu}$ 表示,

$$\begin{aligned} V(i, j) &= V_0 + V_N \frac{2}{3} \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu}(i) Q_{\mu\nu}(j) \\ &+ V_\chi \frac{4}{9} \sum_{\mu, \alpha\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} r_{ij, \alpha} Q_{\mu\beta}(i) Q_{\mu\gamma}(j). \quad (5) \end{aligned}$$

略去常数项 V_0 后, 系统的哈密顿量可表示为

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(i, j) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ V_N \frac{2}{3} \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu}(i) Q_{\mu\nu}(j) \right. \\ &\quad \left. + V_\chi \frac{4}{9} \sum_{\mu, \alpha\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} r_{ij, \alpha} Q_{\mu\beta}(i) Q_{\mu\gamma}(j) \right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

3. 用量子力学算符表示系统哈密顿量

在量子力学中, 力学量均用算符表示. 把(1)式中角动量 L 表示成算符 \hat{L} , 则 $\boldsymbol{\Omega}$ 也可表示为算符 $\hat{\Omega}$,

$$\hat{\Omega}_\mu = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \hat{L}_\mu \quad (\mu = 1, 2, 3). \quad (7)$$

这样可以把 $Q_{\mu\nu}$ 也表示为算符 $\hat{Q}_{\mu\nu}$. 考虑到张量 $Q_{\mu\nu}$ 是对称的, $\hat{Q}_{\mu\nu}$ 也应该是对称张量算符, 所以构造张量算符

$$\hat{Q}_{\mu\nu} = \frac{3}{4} \frac{1}{l(l+1)} (\hat{L}_\mu \hat{L}_\nu + \hat{L}_\nu \hat{L}_\mu) - \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu}. \quad (8)$$

根据量子力学, 刚体角动量算符的对易关系为^[10]:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= -i\hat{L}_z, \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= -i\hat{L}_x, \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= -i\hat{L}_y. \end{aligned} \quad (9)$$

令 $\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$, 显然有

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] &= \mp \hat{L}_\pm, \\ [\hat{L}_+, \hat{L}_-] &= -2\hat{L}_z. \end{aligned} \quad (10)$$

算符 $\hat{Q}_{\mu\nu}$ 有五个独立分量, 为了便于进行理论研究, 根据不可约张量理论, 可定义五个独立的新算符 $\hat{\tau}_k$ ($k=0, \pm 1, \pm 2$). 可得

$$\begin{aligned} \hat{\tau}_0 &= \sqrt{\frac{3}{2}} \hat{Q}_{33} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{l(l+1)} \left[\frac{3}{2} \hat{L}_z^2 - \frac{1}{2} l(l+1) \right], \\ \hat{\tau}_{+1} &= \hat{Q}_{31} + i\hat{Q}_{23} = \frac{3}{4} \frac{1}{l(l+1)} [\hat{L}_z \hat{L}_+ + \hat{L}_+ \hat{L}_z], \\ \hat{\tau}_{-1} &= \hat{Q}_{31} - i\hat{Q}_{23} = \frac{3}{4} \frac{1}{l(l+1)} [\hat{L}_z \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_z], \\ \hat{\tau}_{+2} &= \frac{1}{2} (\hat{Q}_{11} - \hat{Q}_{22}) + i\hat{Q}_{12} = \frac{3}{4} \frac{1}{l(l+1)} \hat{L}_+^2, \\ \hat{\tau}_{-2} &= \frac{1}{2} (\hat{Q}_{11} - \hat{Q}_{22}) - i\hat{Q}_{12} = \frac{3}{4} \frac{1}{l(l+1)} \hat{L}_-^2. \end{aligned} \quad (11)$$

显然有 $\hat{\tau}_0 = \hat{\tau}_0^+; \hat{\tau}_{+1} = \hat{\tau}_{-1}^+, \hat{\tau}_{+2} = \hat{\tau}_{-2}^+$. 可写成五维矢量形式,

$$\hat{\boldsymbol{\tau}} = \begin{pmatrix} \hat{\tau}_{-2} \\ \hat{\tau}_{-1} \\ \hat{\tau}_0 \\ \hat{\tau}_{+1} \\ \hat{\tau}_{+2} \end{pmatrix},$$

则

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{\tau}}^+ &= (\hat{\tau}_{-2}^+, \hat{\tau}_{-1}^+, \hat{\tau}_0^+, \hat{\tau}_{+1}^+, \hat{\tau}_{+2}^+) \\ &= (\hat{\tau}_{+2}, \hat{\tau}_{+1}, \hat{\tau}_0, \hat{\tau}_{-1}, \hat{\tau}_{-2}). \end{aligned}$$

$\hat{Q}_{\mu\nu}$ 可以用 $\hat{\tau}_k$ ($k=0, \pm 1, \pm 2$) 表示. 哈密顿算符可写为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \frac{2}{3} V_N \hat{\boldsymbol{\tau}}^+(i) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}(j) \right. \\ &\quad - \frac{2i}{9} V_\chi [r_{ij,1} \hat{\boldsymbol{\tau}}^+(i) B_1 \hat{\boldsymbol{\tau}}(j) \\ &\quad + r_{ij,2} \hat{\boldsymbol{\tau}}^+(i) B_2 \hat{\boldsymbol{\tau}}(j) \\ &\quad \left. + r_{ij,3} \hat{\boldsymbol{\tau}}^+(i) B_3 \hat{\boldsymbol{\tau}}(j) \right\}, \quad (12) \end{aligned}$$

其中 B_1, B_2, B_3 为 5×5 矩阵

$$\begin{aligned}
 B_1 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & -\sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \end{pmatrix}, \\
 B_2 &= \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \end{pmatrix}, \\
 B_3 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -4 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{13}$$

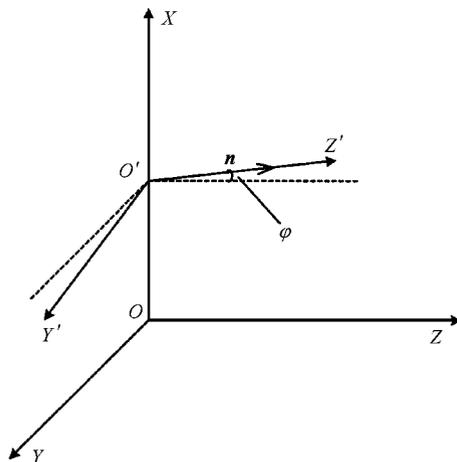


图 1 局域坐标系相对于实验室坐标系 OX 轴转过角度 φ

4. 局域坐标系

先考虑胆甾相的结构.胆甾相液晶分子长轴的优先取向方向(即指向矢)沿着一条螺旋轴螺旋式地变换方向,但在局域范围内分子长轴的取向同向列相一样^[11].设螺旋轴为 OX,暂设为右手螺旋(如图 1),则指向矢 n 随 x 的变化均匀地改变方向. n 可表示为

$$n(x) = (\cos \varphi) \hat{z} - (\sin \varphi) \hat{y}, \tag{14}$$

其中 $\varphi = qx$, \hat{z} 和 \hat{y} 为沿 OZ 轴和 OY 轴的单位矢量.而螺距 d 为

$$d = \frac{2\pi}{q}. \tag{15}$$

我们在 x 点定义一个新的坐标系 $O'X'Y'Z'$, $O'X'$ 轴与 OX 轴重合,但 $Y'Z'$ 平面绕 OX 轴转过 $\varphi = qx$ 角度.我们把这个新的坐标系称为局域坐标系.它有以下特点(1)在局域坐标系中,指向矢 n 始终沿 $O'Z'$ 方向.(2)局域坐标系沿 X 轴是逐点不同的.

因为在局域坐标系中,指向矢 n 始终与 $O'Z'$ 轴平行,为进行相关理论处理带来了方便.而有关角量(即与分子取向 Ω 有关的量)可采用局域坐标系来表示.

以上所述的 $\hat{\tau}_k$ 是在实验室坐标系引入的.设在局域坐标系中该算符变换为 $\hat{\tau}_k^0$,下面求 $\hat{\tau}_k$ 与 $\hat{\tau}_k^0$ 之间的关系.根据量子力学^[12],设一坐标系中角动量本征态为 $|l, m\rangle$,若此坐标系绕 OX 轴转过 φ 角($\varphi = qx$),得到新的坐标系,则在新的坐标系中角动量

本征态为 $e^{i\varphi L_x} |l, m\rangle$,而算符 \hat{A} 变换为

$$\begin{aligned}
 \hat{A} &= e^{i\varphi L_x} \hat{A}^0 e^{-i\varphi L_x} \\
 &= \left[1 + i\varphi \hat{L}_x + \frac{1}{2}(i\varphi)^2 \hat{L}_x^2 + \frac{1}{3!}(i\varphi)^3 \hat{L}_x^3 + \dots \right] \hat{A}^0 \\
 &\quad \times \left[1 - i\varphi \hat{L}_x + \frac{1}{2}(-i\varphi)^2 \hat{L}_x^2 + \frac{1}{3!}(-i\varphi)^3 \hat{L}_x^3 + \dots \right] \\
 &= \hat{A}^0 + i\varphi [\hat{L}_x, \hat{A}^0] + \frac{1}{2}(i\varphi)^2 [\hat{L}_x, [\hat{L}_x, \hat{A}^0]] \\
 &\quad + \frac{1}{3!}(i\varphi)^3 [\hat{L}_x, [\hat{L}_x, [\hat{L}_x, \hat{A}^0]]] + \dots,
 \end{aligned} \tag{16}$$

其中

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_x, \hat{A}^0] &= [\hat{L}_x, \hat{A}^0], \\
 [\hat{L}_x, [\hat{L}_x, \hat{A}^0]] &= [\hat{L}_x, [\hat{L}_x, \hat{A}^0]], \\
 [\hat{L}_x, [\hat{L}_x, [\hat{L}_x, \hat{A}^0]]] &= [\hat{L}_x, [\hat{L}_x, [\hat{L}_x, \hat{A}^0]]], \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

根据(9)–(11)式易得以下对易关系:

$$[\hat{L}_x, \hat{\tau}_{+2}] = \hat{\tau}_{+1}, \tag{17a}$$

$$[\hat{L}_x, \hat{\tau}_{+1}] = \hat{\tau}_{+2} + \sqrt{\frac{3}{2}} \hat{\tau}_0, \tag{17b}$$

$$[\hat{L}_x, \hat{\tau}_0] = \sqrt{\frac{3}{2}} (\hat{\tau}_{+1} - \hat{\tau}_{-1}), \tag{17c}$$

$$[\hat{L}_x, \hat{\tau}_{-1}] = -(\hat{\tau}_{-2} + \sqrt{\frac{3}{2}} \hat{\tau}_0), \tag{17d}$$

$$[\hat{L}_x, \hat{\tau}_{-2}] = -\hat{\tau}_{-1}. \tag{17e}$$

由(17c)式,可得

$$[\hat{L}_x, \hat{\tau}_0]^{(n)} = 4[\hat{L}_x, \hat{\tau}_0]^{(n-2)},$$

$$\left[\frac{1}{2} \hat{L}_x, \hat{\tau}_0 \right]^{(n)} = \left[\frac{1}{2} \hat{L}_x, \hat{\tau}_0 \right]^{(n-2)}.$$

根据变换关系(16)式可得

$$\begin{aligned}
 \hat{\tau}_0 &= e^{i\phi_x} \hat{\tau}_0^0 e^{-i\phi_x} \\
 &= \hat{\tau}_0^0 + i(2\phi) \left[\frac{1}{2} \hat{L}_x, \hat{\tau}_0^0 \right]^{(1)} \\
 &\quad + \frac{1}{2} (2i\phi)^2 \left[\frac{1}{2} \hat{L}_x, \hat{\tau}_0^0 \right]^{(2)} \\
 &\quad + \frac{1}{3} (2i\phi)^3 \left[\frac{1}{2} \hat{L}_x, \hat{\tau}_0^0 \right]^{(3)} + \dots \\
 &= \hat{\tau}_0^0 + i \left[\frac{1}{2} \hat{L}_x, \hat{\tau}_0^0 \right] \left\{ 2\phi - \frac{1}{3} (2\phi)^3 \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{5} (2\phi)^5 - \dots \right\} + \left[\frac{1}{2} \hat{L}_x, \hat{\tau}_0^0 \right]^{(2)} \\
 &\quad \times \left\{ 1 - \frac{1}{2} (2\phi)^2 + \frac{1}{4} (2\phi)^4 - \dots \right\} - \left[\frac{1}{2} \hat{L}_x, \hat{\tau}_0^0 \right]^{(2)} \\
 &= \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{\frac{3}{2}} (\hat{\tau}_{+2}^0 - \hat{\tau}_{-2}^0) + 3\hat{\tau}_0^0 \right\} \cos 2\phi \\
 &\quad + i \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (\hat{\tau}_{+1}^0 - \hat{\tau}_{-1}^0) \sin 2\phi \\
 &\quad + \frac{1}{4} \left\{ \hat{\tau}_0^0 - \sqrt{\frac{3}{2}} (\hat{\tau}_{+2}^0 - \hat{\tau}_{-2}^0) \right\}. \tag{18}
 \end{aligned}$$

同理可得

$$\begin{aligned}
 \hat{\tau}_{+1} + \hat{\tau}_{-1} &= (\hat{\tau}_{+1}^0 + \hat{\tau}_{-1}^0) \cos \phi \\
 &\quad + i (\hat{\tau}_{+2}^0 - \hat{\tau}_{-2}^0) \sin \phi, \tag{19}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{\tau}_{+2} - \hat{\tau}_{-2} &= (\hat{\tau}_{+2}^0 - \hat{\tau}_{-2}^0) \cos \phi \\
 &\quad + i (\hat{\tau}_{+1}^0 + \hat{\tau}_{-1}^0) \sin \phi, \tag{20}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{\tau}_{+1} - \hat{\tau}_{-1} &= (\hat{\tau}_{+1}^0 - \hat{\tau}_{-1}^0) \cos 2\phi \\
 &\quad + \frac{i}{2} (\hat{\tau}_{+2}^0 + \hat{\tau}_{-2}^0) \sin 2\phi \\
 &\quad + \sqrt{\frac{3}{2}} i \sin 2\phi \hat{\tau}_0^0, \tag{21}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{\tau}_{+2} + \hat{\tau}_{-2} &= \frac{1}{4} (\hat{\tau}_{+2}^0 - \hat{\tau}_{-2}^0) i \cos 2\phi + 3 \\
 &\quad + \frac{i}{2} (\hat{\tau}_{+1}^0 - \hat{\tau}_{-1}^0) \sin 2\phi \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (\cos 2\phi - 1) \hat{\tau}_0^0. \tag{22}
 \end{aligned}$$

由(18)–(22)式可得

$$\hat{\tau} = D\hat{\tau}^0, \tag{23}$$

其中

$$D = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \cos 2\phi + \cos \phi + \frac{3}{4} & -\frac{i}{2} (\sin 2\phi + 2\sin \phi) & \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (\cos 2\phi - 1) & \frac{i}{2} (\sin 2\phi - 2\sin \phi) & \frac{1}{4} \cos 2\phi - \cos \phi + \frac{3}{4} \\ -\frac{i}{2} (\sin 2\phi + 2\sin \phi) & \cos 2\phi + \cos \phi & -i \sqrt{\frac{3}{2}} \sin 2\phi & -\cos 2\phi + \cos \phi & -\frac{i}{2} (\sin 2\phi - 2\sin \phi) \\ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (\cos 2\phi - 1) & -i \sqrt{\frac{3}{2}} \sin 2\phi & \frac{1}{2} (3\cos 2\phi + 1) & i \sqrt{\frac{3}{2}} \sin 2\phi & \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (\cos 2\phi - 1) \\ \frac{i}{2} (\sin 2\phi - 2\sin \phi) & -\cos 2\phi + \cos \phi & i \sqrt{\frac{3}{2}} \sin 2\phi & \cos 2\phi + \cos \phi & \frac{i}{2} (\sin 2\phi + 2\sin \phi) \\ \frac{1}{4} \cos 2\phi - \cos \phi + \frac{3}{4} & -\frac{i}{2} (\sin 2\phi - 2\sin \phi) & \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (\cos 2\phi - 1) & \frac{i}{2} (\sin 2\phi + 2\sin \phi) & \frac{1}{4} \cos 2\phi + \cos \phi + \frac{3}{4} \end{pmatrix}. \tag{24}$$

5×5 矩阵 D 有以下性质 (1) D 是对称矩阵, $D = \tilde{D}$ 故 $D^+ = D^*$. (2) D 是么正矩阵, $D^+ D = I$.

5. 胆甾相的形成机制及螺距表达式

胆甾相液晶在垂直于螺旋轴的薄层这样一个局部区域内表现为向列相, 一般而言, 这种向列相有双轴性.

现在考虑一薄层的哈密顿量. 为简单起见, 液晶分子的质心分布采用格子模型^[7-9], 并设点阵为简单立方, 晶格常数为 a . 我们考察一个在 x 处垂直

于螺旋轴 OX 轴的厚度为 $2a$ 的分子薄层, 薄层上平面位于 $x + a$ 处, 下平面位于 $x - a$ 处. 此两平面就是薄层的界面, 它们代表外界对薄层内分子有作用势. 薄层实际上只包含位于 x 的一层分子. 考虑近邻相互作用(如图 2), 薄层的哈密顿量 $\hat{h}(x)$ 可表示为

$$\begin{aligned}
 \hat{h}(x) &= \frac{1}{2} \sum_i' \sum_{j=1}^2 \mathcal{V}(i, j) + \frac{1}{2} \sum_i' \sum_{j=3}^6 \mathcal{V}(i, j) \\
 &= h^{(1)}(x) + h^{(2)}(x), \tag{25}
 \end{aligned}$$

式中求和 \sum_i' 表示 i 限制在薄层内. $\mathcal{V}(i, j)$ 即为(3)

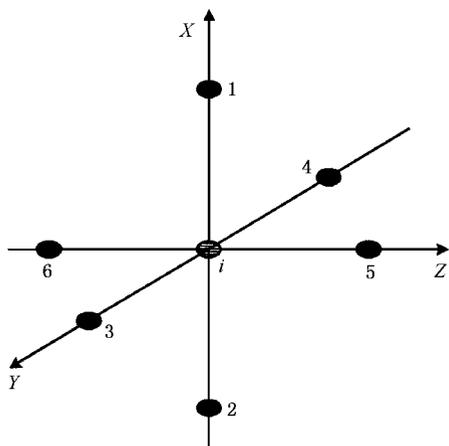


图2 薄层内分子近邻示意图

式所表示的作用势。(25)式等号右端第一项 $h^{(1)}(x)$ 表示薄层外部,即该薄层内分子和与其相邻的上、下层内分子间的相互作用势,这种相互作用势导致螺旋结构;第二项 $h^{(2)}(x)$ 表示薄层内部分子间相互作用势,它导致分子取向有序并会导致双轴性^[81]。

手性作用势(2)式导致胆甾相的形成,意味着如果 $h^{(1)}(x)$ 在实验室坐标系可表示为

$$\hat{h}^{(1)}(x) = \frac{1}{2} \sum_i' \sum_{j=1,2} \left\{ \frac{2}{3} V_N \hat{\tau}^+(i) \cdot \hat{\tau}(j) - \frac{2i}{9} V_\chi r_{ij,1} \hat{\tau}^+(i) B_1 \hat{\tau}(j) \right\}, \quad (26)$$

其中考虑了 $r_{ij,2} = r_{ij,3} = 0$ 。则在局域坐标系 $h^{(1)}(x)$ 中应为

$$\hat{h}^{(1)}(x) = \frac{1}{2} \sum_i' \sum_{j=1,2} \frac{2}{3} V_N \hat{\tau}^{(0)+}(i) \cdot \hat{\tau}^{(0)}(j), \quad (27)$$

如证明了(27)式,也就证明了(2)式导致胆甾相的形成。下面给出证明。

证 以分子薄层位于 $x=0$ 处为例,在局域坐标系中, $\hat{\tau}$ 算符记为 $\hat{\tau}^0$ 。 D 是 x 的函数,如果 $x = \pm a$ 因为 a 很小,可把 D 在 $x=0$ 处作泰勒展开,

$$D(\pm a) = D(0) \pm a \left. \frac{\partial D}{\partial x} \right|_{x=0} + \frac{1}{2!} a^2 \left. \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} \right|_{x=0} + \dots \quad (28)$$

由(24)式可求得

$$D(0) = I \quad (I \text{ 为单位矩阵}),$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial D}{\partial x} \right|_{x=0} &= -\frac{1}{2} i q \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & -\sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \end{pmatrix} \\ &= -i q B_1, \\ \left. \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} \right|_{x=0} &= -\frac{1}{2} q^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 & -3 & 0 \\ \sqrt{6} & 0 & 6 & 0 & \sqrt{6} \\ 0 & -3 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & 2 \end{pmatrix} \\ &= -2q^2 B_1^2, \\ &\dots \end{aligned} \quad (29)$$

把(29)式代入(28)式可得

$$D(\pm a) = I \mp i a q B_1 - a^2 q^2 B_1^2 + \dots \quad (30)$$

把(30)式代入(26)式,利用(23)式作变换可得

$$\begin{aligned} \hat{h}^{(1)}(x) &= \frac{1}{2} \sum_i' \sum_{j=1,2} \left\{ \frac{2}{3} V_N \hat{\tau}^+(0) \cdot \hat{\tau}(j) - \frac{2i}{9} V_\chi r_{ij,1} \hat{\tau}^+(0) B_1 \hat{\tau}(j) \right\} \\ &= \frac{2}{3} V_N \hat{\tau}^{(0)+}(0) D(a) \hat{\tau}^{(0)}(a) \\ &\quad + \frac{2}{3} V_N \hat{\tau}^{(0)+}(0) D(-a) \hat{\tau}^{(0)}(-a) \\ &\quad - \frac{2i}{9} V_\chi a \hat{\tau}^{(0)+}(0) B_1 D(a) \hat{\tau}^{(0)}(a) \\ &\quad + \frac{2i}{9} V_\chi a \hat{\tau}^{(0)+}(0) B_1 D(-a) \hat{\tau}^{(0)}(-a) \\ &= \frac{2}{3} V_N \hat{\tau}^{(0)+}(0) \hat{\tau}^{(0)}(a) \\ &\quad + \frac{2}{3} V_N \hat{\tau}^{(0)+}(0) \hat{\tau}^{(0)}(-a) \\ &\quad - \frac{2}{3} V_N i a q \hat{\tau}^{(0)+}(0) B_1 \hat{\tau}^{(0)}(a) \\ &\quad + \frac{2}{3} V_N i a q \hat{\tau}^{(0)+}(0) B_1 \hat{\tau}^{(0)}(-a) \\ &\quad - \frac{2}{3} V_N a^2 q^2 \hat{\tau}^{(0)+}(0) B_1^2 \hat{\tau}^{(0)}(a) \\ &\quad - \frac{2}{3} V_N a^2 q^2 \hat{\tau}^{(0)+}(0) B_1^2 \hat{\tau}^{(0)}(-a) \\ &\quad - \frac{2}{9} V_\chi i a \hat{\tau}^{(0)+}(0) B_1 \hat{\tau}^{(0)}(a) \\ &\quad + \frac{2}{9} V_\chi i a \hat{\tau}^{(0)+}(0) B_1 \hat{\tau}^{(0)}(-a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{2}{9} V_x a^2 q \hat{t}^{(0)+}(0) B_1^2 \hat{t}^{(0)}(a) \\
 & -\frac{2}{9} V_x a^2 q \hat{t}^{(0)+}(0) B_1^2 \hat{t}^{(0)}(-a) + \dots \quad (31)
 \end{aligned}$$

我们看到, 当

$$q = -\frac{1}{3} \frac{V_x}{V_N} \quad (32)$$

时, $h^{(1)}(x)$ 即表示为(27)式. 由此可以知道, 螺距 d

$$= -6\pi \frac{V_N}{V_x}. \text{ 此结论推广至分子薄层位于任意 } x \text{ 处}$$

亦成立. (32) 式中, 若 $\frac{V_N}{V_x} < 0$, 表示分子为右旋, 若 $\frac{V_N}{V_x} > 0$, 表示分子为左旋. 上述结果与文献 [7] 中用统计理论所得到的结果一致.

以上结果中得到的螺距 d 是一个常量, 这是因为以上讨论中采用了十分简单的模型. 若要研究螺距随温度的变化, 需作 Holstein-Primakoff 变换, 用元激发方法求统计平均值, 只有用统计的方法才能引入温度. 这部分内容将另文讨论.

6. 结 论

手性作用势(2)式确实能导致胆甾相的形成. 手性作用势的其他形式同样可以用本文的方法检验能否导致胆甾相的形成. 而在液晶理论中引入量子理论的方法是十分有效的, 特别是对某些基础问题的讨论更是如此.

- | | |
|---|--|
| [1] Yang G C, Guan R H, Huai J X 2003 <i>Liq. Cryst.</i> 30 1225 | [9] Yang G C, Cui Y M, Liu J J <i>et al</i> 2004 <i>Chin. Phys.</i> 13 212 |
| [2] Lin-Liu Y R, Shin Y M, Woo C W 1977 <i>Phys. Rev. A</i> 15 2550 | [10] Zeng J Y 2001 <i>Quantum Mechanics</i> (II) Beijing: Science Press) p319 (in Chinese) 曾谨言 2001 量子力学(卷 II)北京: 科学出版社)p319] |
| [3] Krutzen B C H, Vertogen G 1989 <i>Liq. Cryst.</i> 6 211 | [11] Xie Y Z 1998 <i>The Physics of Liquid Crystals</i> (Beijing: Science Press) p7 (in Chinese) 谢毓章 1998 液晶物理学(北京: 科学出版社)p7] |
| [4] van der Meer B W, Vertong G 1976 <i>J. Chem. Phys.</i> 85 3935 | [12] Rose M E 1957 <i>Elementary Theory of Angular Momentum</i> (New York: John Wiley & Sons)p48 |
| [5] Luckhurst G R, Gray G W 1979 <i>The Molecular Physics of Liquid Crystals</i> (London: Academic) p121 | |
| [6] Lin-Liu Y R, Michael A L 1983 <i>Phys. Rev. A</i> 28 2580 | |
| [7] Yang G C, Zhang Z D, Zhao T J 1995 <i>Acta Phys. Sin.</i> 44 512 (in Chinese) 杨国琛, 张志东, 赵同军 1995 物理学报 44 512] | |
| [8] Han B, Yang G C 2000 <i>Acta Phys. Sin.</i> 49 38 [韩冰, 杨国琛 2000 物理学报 49 38] | |

The microscopic mechanism of cholesteric liquid crystals *

Bi Ya-Jun^{1,2)} Yang Guo-Chen¹⁾ Guan Rong-Hua³⁾

¹⁾ *Institute of Physics, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*

²⁾ *Department of Electronic Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, China*

³⁾ *Department of Applied Physics, North China Electric Power University, Baoding 071003, China*

(Received 7 January 2004; revised manuscript received 11 June 2004)

Abstract

In this paper, the quantum theory is used to study the microscopic mechanism of cholesteric liquid crystals. It is proven that the form of the chiral potential can induce the cholesteric phase exactly. The expression of pitch is derived also.

Keywords: liquid crystals, quantum theory, pitch

PACC: 6130E, 6740D

* Project supported by the Doctoral Foundation of North China Electric Power University, China.