

液晶分子的抗弯刚度与 分子间位致排斥势*

杨国琛 张志东 白晓平

(河北工学院应用数学物理研究所, 天津 300130)

(1993年10月25日收到)

定义了反映分子刚性的物理量,称为抗弯刚度 K ,给出了用具体的化学键结构和键的力常数计算 K 的方法. 计算得 PAA, anisaldehyde azine 和 BA 的 K 分别为 3.17×10^4 , 2.93×10^4 , $4.17 \times 10^4 \text{ nm} \cdot \text{kg/K}$. 导出了分子间位致弹性排斥势. 提出了处理弹性棒分子体系的统计物理方法. 对 PAA 作了具体的数值计算,并讨论了向列序形成的微观机制: 吸引势是主要的,但位致排斥势起十分重要的作用.

PACC: 1240E; 6470M

1 引言

分子间相互作用势是液晶分子理论的基础和出发点. 现今发现的液晶物质,其分子形状都有大的各向异性,多是长形分子(近年来发现盘状分子也能形成液晶态),而且长与宽之比近似大于4. 这一基本事实说明位致排斥势在形成液晶态中的重要性.

Onsager^[1]最早认识这一点,提出硬棒模型. 此后,不同作者开展了大量工作^[2]. 还用来讨论胆甾相^[3]、近晶相^[4],并用来研究如液晶的弹性常数^[5]、介电系数^[6]等物理量. 硬棒模型已深入到液晶理论的各个领域.

硬棒模型把液晶分子视作长圆柱棒. 长形分子对纵向对称轴(或惯量主轴)的转动惯量很小,通常温度下分子绕此轴转动的角速度很大(平均转动能为 kT 数量级). 所以直长圆柱棒是一个合理的物理模型. 问题是把它看成绝对不能弯曲的理想刚性棒,无限大排斥势的非解析性,给理论处理带来困难. 因此出现了位致排斥势的各种近似表示式,其中有的以硬棒模型为基础^[7],有的与分子长宽无直接联系^[8]. 更重要的是,硬棒模型(或以硬棒模型为基础)的理论结果,往往与实验值有很大偏离. 例如临界点向列序 S_c 远大于实验值^[11,12]. 实验还发现,长、宽相同的两种分子各自构成的液晶物质,其物理性质可以有很大差别^[9]. 还发现分子的刚性对液晶的物理性质有重要影响^[10-12]. 这些事实说明需要对液晶分子的物理模型重新考虑.

本文提出用弹性棒模型以代替硬棒模型.

* 国家自然科学基金和河北省自然科学基金资助的课题.

液晶分子的红外光谱和拉曼光谱说明分子内化学键长度和键间夹角可以因扰动而变化。这种变化可导致分子变形。长直分子最普通的形变是弯曲。两分子相遇而趋于交迭时,会发生弯曲。小形变下,弯曲是弹性的。分子可以看成弹性棒。

引入抗弯刚度 K 来反映分子的刚性,并描述弹性棒的力学性质。给出了由分子的化学键结构计算 K 的方法。还具体计算了对-氧化偶氮茴香醚 (PAA)、对乙氧基苯亚甲基吡啶 (anisaldehyde azine) 和苯亚甲基苯胺 (BA) 三种液晶分子的 K 值,分别为 4.37×10^{-28} , 4.04×10^{-28} 和 $5.75 \times 10^{-28} \text{J} \cdot \text{m}$ (或 3.17×10^4 , 2.93×10^4 和 $4.17 \times 10^4 \text{nmkg}_B \text{K}$ 。

两分子在空间相遇并趋于交迭时,会发生弯曲,形成弹性排斥势。导出了它的表示式。它是分子质心间位矢 $\mathbf{r}$ 和分子取向 $\mathbf{Q}, \mathbf{Q}_2$ 的函数。除了跟分子长、宽有关外,还通过 K 与分子的结构有关。这就是本文建议的位致排斥势。用来代替硬棒模型的无限大排斥势。

还给出了研究弹性棒系统的一种统计物理方法。因为位致排斥势是有限的,不会遇到硬棒模型所遇到的困难。可采用常规的统计方法研究定容相变。我们建议用格胞模型^[13-15]。先按理论要求对排斥势作数学处理,导出单分子有效势。以 PAA 作为典型例子,具体计算了它的热力学量,包括相变点的向列序参量 S_c 。结果与实验符合得很好。比同样考虑了吸引势的硬棒模型 (GVDW 理论)要好得多。

因为位致排斥势已作了重大改变,由硬棒模型的无限大排斥势改为弹性棒模型的有限势,可以重新讨论液晶分子理论中的一个基本问题。即关于液晶向列序形成的微观机制,主要由于位致排斥势决定,还是由各向异性吸引势决定。这个问题争论已有几十年^[1,2,16-21]。对计算过程的分析,认为向列序的形成,吸引势是主要的,但排斥势起十分重要的作用。

2 分子的抗弯刚度

把棒状分子看成为力学性质均匀的长圆柱体。力学性质均匀假定意味着下面定义的抗弯刚度含有平均的意义。它作纯弯曲时势能为^[22]

$$U = \frac{1}{2} Kl / \rho^2, \quad (1)$$

其中 l 为棒的长度, ρ 为弯曲的曲率半径。 K 称为抗弯刚度。(1)式可作为 K 的定义。

可以由分子的化学键结构和键的力常数计算 K 。分子的弯曲是由于化学键的键长和键间夹角变化的结果,增加的势能为^[23]

$$U = \frac{1}{2} \sum_{(ijk)} F_{\alpha ijk} (\Delta \Phi_{ijk})^2 + \frac{1}{2} \sum_{(ij)} F_{rij} (\Delta R_{ij})^2, \quad (2)$$

其中 $F_{\alpha ijk}$ 和 F_{rij} 分别为键的弯曲力常数和伸缩力常数,实验上可通过红外光谱或拉曼光谱确定; $\Delta \Phi_{ijk}$, ΔR_{ij} 分别为键角增量与键长增量,脚标 (i, j, k) 指构成键角的三个原子, (i, j) 指键两端的两原子,如图 1 所示。(2)式中求和分别对诸键夹角和诸键进行。

均匀棒作曲率半径为 ρ 的弯曲时,在弹性弯曲的条件下,(2)式中键长增量和键角增

量可表示为

$$(\Delta R_{ij})^2 = \frac{L_{ij}^2(L_{ij}^2 + 2d_i^2 + 2d_j^2 - r_{ij0}^2)}{8\rho^2 r_{ij0}^2}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} (\Delta \Phi_{ijk})^2 = & \frac{(d_i A + d_j B + d_k C)^2}{2\rho^2 r_{ij0}^2 r_{ik0}^2 (2r_{ij0}^2 r_{ik0}^2 + 2r_{ik0}^2 r_{jk0}^2 + 2r_{jk0}^2 r_{ij0}^2 - r_{ij0}^4 - r_{ik0}^4 - r_{jk0}^4)} \\ & + \frac{[(d_i - d_j)^2 + L_{ij}^2 - r_{ij0}^2]AB + [(d_i - d_k)^2 + L_{ik}^2 - r_{ik0}^2]BC + [(d_k - d_j)^2 + L_{jk}^2 - r_{jk0}^2]CA}{2\rho^2 r_{ij0}^2 r_{ik0}^2 (2r_{ij0}^2 r_{ik0}^2 + 2r_{ik0}^2 r_{jk0}^2 + 2r_{jk0}^2 r_{ij0}^2 - r_{ij0}^4 - r_{ik0}^4 - r_{jk0}^4)} \end{aligned} \quad (4)$$

其中

$$A = L_{ij}^2(r_{ij0}^2 - r_{ik0}^2 + r_{jk0}^2)r_{ik0}/(2r_{ij0}) - L_{ik}^2 r_{ij0} r_{jk0},$$

$$B = L_{ij}^2(r_{ij0}^2 - r_{ik0}^2 + r_{jk0}^2)r_{jk0}/(2r_{ij0}) + L_{ik}^2(-r_{ij0}^2 + r_{ik0}^2 + r_{jk0}^2)r_{ij0}/(2r_{ik0}),$$

$$C = L_{ik}^2(-r_{ij0}^2 + r_{ik0}^2 + r_{jk0}^2)r_{jk0}/(2r_{ik0}) - L_{ik}^2 r_{ij0} r_{jk0},$$

r_{ij0}, r_{ik0} 为 ij 键和 ik 键的原长, r_{ik0} 为 i 和 k 两原子的距离; L_{ij} 为 i 和 j 原子在轴上投影的间距; d_i 为 i 原子到轴线的距离, 如图 1。注意, 如其中一个化学键 ij 与惯量主轴共面, 则有

$$r_{ij0}^2 = L_{ij}^2 + (d_i - d_j)^2.$$

当 i, j 原子在轴线同侧时, d_i, d_j 取相同正负号, 否则取不同正负号。

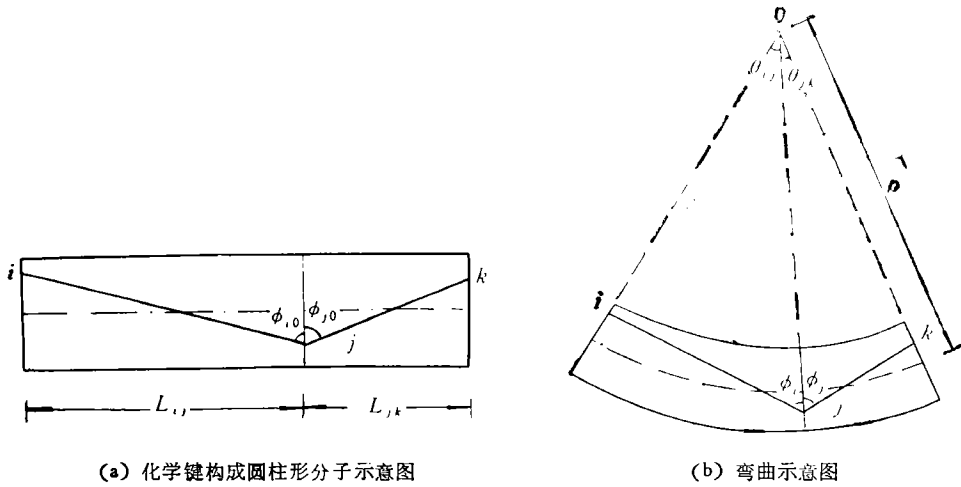


图 1

若对 K 作主要贡献的化学键与惯量主轴共面(不要求是平面分子), 则 k 可近似表示为

$$\begin{aligned} K = & \frac{1}{8l} \sum_{(ijk)} F_{aijk} \left\{ \frac{L_{ij}[2d_i(d_i - d_j) + L_{ij}^2]}{r_{ij0}^2} + \frac{L_{ik}[2d_k(d_k - d_i) + L_{ik}^2]}{r_{ik0}^2} \right\}^2 \\ & + \frac{1}{8l} \sum_{(ij)} F_{rij} \frac{(d_i + d_j)^2 L_{ij}^4}{r_{ij0}^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

液晶分子中苯环近似的可视作与轴共面。计算时可用(5)式进行; 对少数不共面化学键可

用(3),(4)式校正。附录 A 中给出(3),(4)式推导。

计算了 PAA, anisaldehyde azine 和 BA 三种液晶物质的 K 。PAA 的化学键结构见图 2^[24], 后两种分子的化学键结构分别见文献[24]和[25]。键的力常数如表 1 和表 2。结果列于表 3。

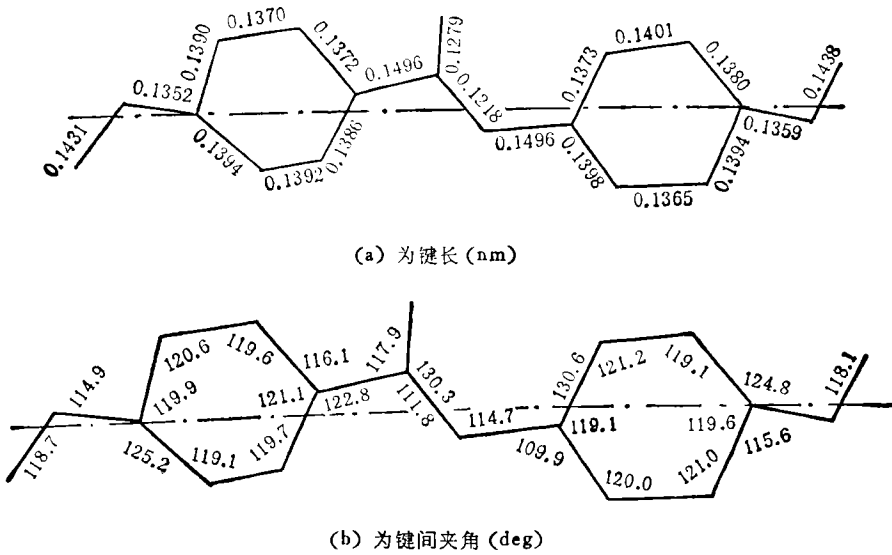


图 2 PAA 的化学键结构 点划线为轴线

表 1 各键角的弯曲力常数^[23,26]

键角组成	OCC	C—CC	C=CC	C—CN	C=CN	CNO	CN=N	ON=N
$F_s/\text{mdyn} \cdot \text{nm}$	0.131	0.090	0.111	0.093	0.119	0.131	0.140	0.076

表 2 各键的伸缩力常数^[23,26]

键组成	C—O	C—C	C=C	C=N	N=N	N=O
$F_s/\text{mdyn} \cdot \text{nm}^{-1}$	70.3	41.6	97.0	52.5	13.3	11.5

表 3 分子抗弯刚度的计算结果

液晶物质	PAA	Anisaldehyde azine	BA
$K/10^4 \text{nm} \cdot \text{K}$	3.17	2.93	4.17
$K/10^{-28} \text{J} \cdot \text{m}$	4.37	4.04	5.75

3 位致弹性排斥势

分子视为长 l 、半径 a 的长直圆柱体。设两个分子 1 和 2，它们质心在空间的位置分别为 O_1, O_2 两点，则相对位矢为 $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{O}_1 \mathbf{O}_2$ ， $\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2$ 分别为沿分子轴线的单位矢量。现推导这两分子间弹性排斥势作为 r_{12} 和 $\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2$ 的函数。

先讨论两分子在空间交迭的条件。如图 3 所示。设 $\overline{PQ}$ 为两分子轴线的公垂线， $P,$

Q 分别在 1,2 分子轴线上。显然,发生图 3 所示情况,必须

$$\overline{O_1P} \leq l/2, \quad \overline{O_2Q} \leq l/2, \quad PQ \leq 2a.$$

这些条件可重新表述。引入参量 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$,

$$\begin{aligned} \overline{O_1P} &= \gamma_1 \frac{l}{2} \Omega_1, & \overline{O_2Q} &= \gamma_2 \frac{l}{2} \Omega_2, \\ PQ &= \gamma_3 2a \frac{\Omega_1 \times \Omega_2}{|\Omega_1 \times \Omega_2|}, \end{aligned} \quad (6)$$

分子交迭条件为

$$|\gamma_i| \leq 1 \quad (i = 1, 2, 3). \quad (7)$$

当两分子要发生如图 3 所示的空间交迭,由不可入性,两分子会分别发生弹性弯曲。如质心位置 O_1, O_2 固定(确定), P 将往下移至 P' , Q 将往上移至 Q' 。设 $\widehat{O_1P'}$ 和 $\widehat{O_2Q'}$ 曲率半径分别为 ρ_1, ρ_2 , 则两分子体系的势能按(1)式为

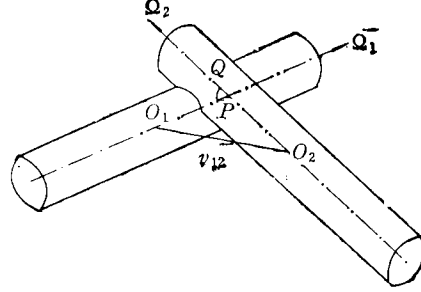


图 3

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} K \frac{\overline{O_1P}}{\rho_1^2} + \frac{1}{2} K \frac{\overline{O_2Q}}{\rho_2^2} \\ &= \frac{1}{2} K \left[\frac{(\overline{PP'})^2}{(\overline{O_1P})^3} + \frac{(\overline{QQ'})^2}{(\overline{O_2Q})^3} \right]. \end{aligned}$$

利用(6)式并考虑牛顿第三定律,得

$$V_e(1,2) = 16K \frac{a^2 (1 - |\gamma_3|)^2}{l^3 |\gamma_1|^3 + |\gamma_2|^3}. \quad (8)$$

上式中 γ_i 可用 r_{12} 和 Ω_1, Ω_2 表出,因而 V_e 是这些量的函数。由

$$\begin{aligned} r_{12} &= O_1O_2 \\ &= O_1P - O_2Q + PQ \\ &= \frac{l}{2} \gamma_1 \Omega_1 - \frac{l}{2} \gamma_2 \Omega_2 + 2a \gamma_3 \frac{\Omega_1 \times \Omega_2}{|\Omega_1 \times \Omega_2|}, \end{aligned} \quad (9)$$

易得

$$\gamma_1 = \frac{2}{l} \frac{r_{12} \cdot \Omega_1 - (r_{12} \cdot \Omega_2)(\Omega_1 \cdot \Omega_2)}{1 - (\Omega_1 \cdot \Omega_2)^2}, \quad (10)$$

$$\gamma_2 = -\frac{2}{l} \frac{r_{12} \cdot \Omega_2 - (r_{12} \cdot \Omega_1)(\Omega_1 \cdot \Omega_2)}{1 - (\Omega_1 \cdot \Omega_2)^2}, \quad (11)$$

$$\gamma_3 = \frac{r_{12} \cdot \Omega_1 \times \Omega_2}{2a |\Omega_1 \times \Omega_2|}. \quad (12)$$

4 格胞模型单分子势

用格胞模型的统计方法。用它来研究液晶的向列相文献[14], 以下直接引用其结果。设单分子分布函数

$$P(\mathbf{r}_1) = f(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{Q}_1), \quad (13)$$

则

$$f(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{Z_r} \exp \left\{ -\beta \sum_{j=2}^{z_0+1} \int_{(\Delta)} \left[\int_{\Delta}^{\Delta} V(1, j) f(\mathbf{r}_j) g(\mathbf{Q}_j) d\mathbf{r}_j d\mathbf{Q}_j \right] g(\mathbf{Q}_1) d\mathbf{Q}_1 \right\},$$

$$g(\mathbf{Q}_1) = \frac{1}{Z_Q} \exp \left\{ -\beta \sum_{j=2}^{z_0+1} \int_{\Delta} \left[\int_{\Delta}^{\Delta} V(1, j) f(\mathbf{r}_j) g(\mathbf{Q}_j) d\mathbf{r}_j d\mathbf{Q}_j \right] f(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right\}, \quad (14)$$

其中 Z_r 和 Z_Q 为相应配分函数; $V(1, j)$ 为第 1 分子与第 j 分子间相互作用, j 为 1 的近邻; z_0 为配位数; $\beta = 1/kT$. 令

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{Q}_1) = \sum_{j=2}^{z_0+1} \int_{\Delta}^{\Delta} V(1, j) f(\mathbf{r}_j) g(\mathbf{Q}_j) d\mathbf{r}_j d\mathbf{Q}_j, \quad (15)$$

称为格胞模型单分子有效势, 相当于某种平均场. 从(14)式可看出求出了 $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{Q}_1)$, 几乎给出了分布函数.

分子间作用势 $V(i, j)$ 可以包括通常的吸引势 V_a , 以及本文提出的位致弹性排斥势 V_e ,

$$V(i, j) = V_a(i, j) + V_e(i, j). \quad (16)$$

相应的单分子有效势

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{Q}_1) = U_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{Q}_1) + U_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{Q}_1).$$

对 $V_a(i, j)$ 的处理, 文献[14]已做过. 只须讨论关于 V_e ; 讨论由此引起的单分子有效势.

可先计算如(15)式中对 $\mathbf{r}_j$ 积分, 设

$$\phi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2) = \sum_{j=2}^{z_0+1} \int_{\Delta} V_e(1, j) f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j. \quad (17)$$

假定体系中分子质心分布是均匀的, 各向同性的, $f(\mathbf{r}_j) = f(r_j)$. 则按液体理论的做法^[27], 可采用铺展平均近似: 近邻分子质心等概率地分布在以格胞 1 的中心 O 为球心, 以相邻格胞中心间距离 R 为半径的球面上,

$$\phi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2) = \frac{z_0}{4\pi R^2} \iint_{(\text{球面})} V_e(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2) dS_{2_0}. \quad (18)$$

这个积分十分复杂, 其中一个原因是只当 $|\gamma_i| \leq 1$ ($i = 1, 2, 3$), 被积函数才不为零. 在分子不太长 ($R > l/2$), 分子主要分布在离格胞中心不太远的条件下, (18)式近似为

$$\phi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2) \approx \phi_e|_0 + \frac{1}{6} \mathbf{r}_1^2 \left\{ \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial x_1^2} \Big|_0 + \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial y_1^2} \Big|_0 + \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial z_1^2} \Big|_0 \right\}, \quad (19)$$

其中 x_1, y_1, z_1 为 $\mathbf{r}_1$ 的三个分量, (19)式推导见附录 B,

$$\begin{aligned} \phi_e|_0 &= \frac{8A}{3 \sin \theta_{12} \cos(\theta_{12}/2)} \left[\frac{2a}{R} (2R - \sqrt{R^2 - 4a^2}) - R \arcsin(2a/R) \right] \\ &\times \left\{ \sqrt{\frac{M}{1-M}} \arctan \left[\sqrt{\frac{M}{1-M}} \sin(\Phi_A - \theta_{12}/2) \right] \right. \\ &\left. + \ln \tan(\pi/4 + \Phi_A/2 - \theta_{12}/4) \right\}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial x_1^2} \right|_0 = \frac{16A}{3 \sin \theta_{12} \cos(\theta_{12}/2)} \left[\frac{1}{\sqrt{R^2 - 4a^2}} - 2a/R \right] \\ \times \left\{ \sqrt{\frac{M}{1-M}} \arctan \left[\sqrt{\frac{M}{1-M}} \sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2) \right] \right. \\ \left. + \ln \tan(\pi/4 + \Phi_A^0/2 - \theta_{12}/4) \right\}, \quad (21)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial y_1^2} \right|_0 = \frac{32AaQ}{3R^3} (R - \sqrt{R^2 - 4a^2}) + \frac{4AHC \sin^2 \theta_{12}}{\sin^3(\theta_{12} - \Phi_A^0) + \sin^3 \Phi_A^0} \\ - \frac{6APC^2 \sin^2 \theta_{12} [\sin^2(\theta_{12} - \Phi_A^0) \cos(\theta_{12} - \Phi_A^0) - \sin^2 \Phi_A^0 \cos \Phi_A^0]}{R^2 \sqrt{R^2 - C^2} [\sin^3(\theta_{12} - \Phi_A^0) + \sin^3 \Phi_A^0]^2}, \quad (22)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial z_1^2} \right|_0 = \frac{32AaW}{3R^3} (R - \sqrt{R^2 - 4a^2}) + \frac{4AHC(1 + \cos^2 \theta_{12})}{\sin^3(\theta_{12} - \Phi_A^0) + \sin^3 \Phi_A^0} \\ - \frac{6APC^2(1 + \cos^2 \theta_{12}) [\sin^2(\theta_{12} - \Phi_A^0) \cos(\theta_{12} - \Phi_A^0) - \sin^2 \Phi_A^0 \cos \Phi_A^0]}{R^2 \sqrt{R^2 - C^2} [\sin^3(\theta_{12} - \Phi_A^0) + \sin^3 \Phi_A^0]^2} \quad (23)$$

其中 θ_{12} 为 $\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2$ 夹角,

$$\Phi_A^0 = \arcsin \left(\frac{l}{2R} \sin \theta_{12} \right), \quad (24)$$

$$M = 1 - \frac{1}{3} \tan^2 \frac{\theta_{12}}{2}, \quad (25)$$

$$A = K \frac{z_0 \sin^3 \theta_{12}}{8\pi R^2}, \quad (26)$$

$$C = \frac{l}{2} \sin \theta_{12}, \quad (27)$$

其它 H, P, Q, W 的意义及结果见附录 C. $\phi_e(r_1, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2)$ 对角量而言只是 θ_{12} 的函数.

于是弹性排斥势相应的单分子有效势可表为

$$U_e(r_1, \mathbf{Q}_1) = \int_{(\mathbf{Q}_2)} \phi_e(r_1, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2) g(\mathbf{Q}_2) d\mathbf{Q}_2. \quad (28)$$

5 PAA 的热力学量

作为例子, 本节研究 PAA 的热力学性质. 设两体势中吸引势采用 McMillan 势^[28]

$$V_s(1, 2) = V_s(r_{12}) P_2(\cos \theta_{12}), \quad (29)$$

$$V_s(r_{12}) = -\varepsilon \exp(-r_{12}^2/\sigma^2). \quad (30)$$

吸引势相应的单分子有效势仍采用铺展平均近似. 不难求得

$$U_s = -\frac{z_0 \varepsilon \sigma^2}{4Rr_1} e^{-\frac{R^2 + r_1^2}{\sigma^2}} \left(e^{\frac{2Rr_1}{\sigma^2}} - e^{-\frac{2Rr_1}{\sigma^2}} \right) \int_{(\mathbf{Q}_2)} P_2(\cos \theta_{12}) g(\mathbf{Q}_2) d\mathbf{Q}_2 \\ = \phi_s(r_1) \int_{(\mathbf{Q}_2)} P_2(\cos \theta_{12}) g(\mathbf{Q}_2) d\mathbf{Q}_2, \quad (31)$$

其中

$$\psi_s(r_1) = -\frac{z_0 \epsilon \sigma^2}{4Rr_1} e^{-\frac{R^2+r_1^2}{\sigma^2}} \left(e^{\frac{2Rr_1}{\sigma^2}} - e^{-\frac{2Rr_1}{\sigma^2}} \right). \quad (32)$$

对于排斥势,也可表为(31)式相似的形式. 将(19)式中 ψ_s 作勒让德展开

$$\psi_s(r_1, \Omega_1, \Omega_2) = \sum_l \psi_s^{(l)}(r_1) P_l(\cos \theta_{12}), \quad (33)$$

$$\psi_s^{(l)}(r_1) = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} \psi_s(r_1, \Omega_1, \Omega_2) P_l(\cos \theta_{12}) d \cos \theta_{12}, \quad (34)$$

则

$$U_s = \sum_l \psi_s^{(l)}(r_1) \int_{(\Omega)} P_l(\cos \theta_{12}) g(\Omega_2) d\Omega_2. \quad (35)$$

写出单分子有效势后,可求分布函数. 注意到通常向列相分布函数 $g(\Omega)$ 只是 $\cos^2 \theta$ 的函数, θ 为 Ω 与优先取向方向夹角. 序参量 $S_l (l=2, 4, 6, \dots)$ 定义为

$$S_l = \int_{(\Omega)} P_l(\cos \theta) g(\Omega) d\Omega. \quad (36)$$

把(31),(35)式代入分布函数式,得

$$g(\Omega) = \frac{1}{Z_\Omega} \exp \left\{ -\beta \left[\psi_s S_2 P_2(\cos \theta_1) + \sum_{l=2}' \bar{\psi}_s^{(l)} S_l P_l(\cos \theta_1) \right] \right\}, \quad (37)$$

$$f(r_1) = \frac{1}{Z_r} \exp \left\{ -\beta \left[\psi_s(r_1) S_2^2 + \sum_{l=0}' \psi_s^{(l)}(r_1) S_l^2 \right] \right\}, \quad (38)$$

其中 Z_Ω, Z_r 为相应配分函数;求和 Σ' 表示只对偶数 l 求和;而

$$\bar{\psi}_s = \int_{\Delta} \psi_s(r_1) f(r_1) dr_1, \quad (39)$$

$$\bar{\psi}_s^{(l)} = \int_{\Delta} \psi_s^{(l)}(r_1) f(r_1) dr_1. \quad (40)$$

系统的自由能为^[14,15]

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} N \int_{\Delta} \int_{\Delta} \{ z_0 V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + kT \ln P(\mathbf{x}_1) P(\mathbf{x}_2) \} P(\mathbf{x}_1) P(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= -\frac{1}{2} N \bar{\psi}_s^{(0)} - \frac{3}{2} N \bar{\psi}_s S_2^2 - \frac{3}{2} N \sum_{l=2}' \bar{\psi}_s^{(l)} S_l^2 - N kT \ln(Z_s Z_r). \end{aligned} \quad (41)$$

可以对 PAA 的热力学量进行数值计算. PAA 的分子长度为 $l \approx 1.33 \text{ nm}$, 宽度为 $a \approx 0.15 \text{ nm}$, 抗弯刚度 K 见表 3. N-I 相变温度和密度分别为 $T_c = 408 \text{ K}$, $\rho_c = 2.667 \text{ nm}^{-3}$. 采用简单立方晶格^[14], 配位数 $z_0 = 6$. 计算时(33)式勒让德级数到 $l = 10$ 截断. 吸引势参数取

表 4

物理量	$S_2^{(N1)}$	$S_4^{(N1)}$	$\Delta S / Nk$	$\Delta V / V$	Γ
实验值 ^[20]	0.36	0.07	0.17	0.0035	4.0
理论值	0.360	0.062	0.245	0.013	3.87
GVD W 理论值 ^[20]	0.476	...	0.599	0.012	3.53

$$\varepsilon = 1.105 \times 10^5 k_B K, \quad \sigma = 0.304013 \text{ nm}.$$

计算结果列于表 4。其中 $S_i^{(N)}$ 即通常指的相变点序参量 S_e 。为了比较,同时列出 GVDW 理论的结果。可以看出,理论结果有重大改进。理论值与实验值相符,令人满意。从另一角度说明弹性排斥势(8)式是合理的。

表 5 相变点 $A_s^{(2)}, A_e^{(l)}$ 的值

$A_s^{(2)}$	$A_e^{(2)}$	$A_e^{(4)}$	$A_e^{(6)}$	$A_e^{(8)}$	$A_e^{(10)}$
2.691	-0.9901	-0.1754	-4.114×10^{-3}	1.500×10^{-3}	1.337×10^{-4}

6 位致排斥势与向列序

PAA 的取向分布函数(37)式可改写为

$$g(\Omega_1) = \frac{1}{Z_\Omega} \exp \left\{ A_s^{(2)} P_2(\cos \theta) + \sum_{l=2}^{10} A_e^{(l)} P_l(\cos \theta) \right\}, \quad (42)$$

其中

$$A_s^{(2)} = -\beta \phi_s S_2, \quad A_e^{(l)} = -\beta \phi_e^{(l)} S_l. \quad (43)$$

在相变点这些量的计算值列于表 5。

由表 5 可以看出, $A_e^{(l)}$ 随 l 增大而迅速减小。说明勒让德展开(35)式在 $l=10$ 作截断近似是合理的。其次从 $A_s^{(2)}, A_e^{(2)}$ 两个值看, $A_s^{(2)}$ 是正的, $A_e^{(2)}$ 是负的, $|A_s^{(2)}| \approx 2.7 |A_e^{(2)}|$, 说明就形成向列序而言, 吸引势的作用是主要的, 但是排斥势的影响是十分重要的。从具体的计算过程, 还发现排斥势的存在, 不仅通过 $A_e^{(2)}$ 影响 S_2 , 而且 $A_e^{(4)}, A_e^{(6)}$ 等的值对 S_2 也有明显的影响。

这一结论与硬棒模型的结论明显不同。原因是两个分子只有接触并趋于交迭才发生作用, 作用空间小。硬棒模型假定作用势无限大, 就把排斥作用的影响过分夸大。如果改为弹性棒模型, 作用势是有限的。由于作用空间小, 作用势的“空间积累”就小, 它所起的影响就大为减弱。

这一结论很重要, 因为向列序形成的微观机制一直是液晶分子理论发展中一个长期争论的基本问题。

附 录 A

均匀棒作弹性弯曲, 轴线在中性面内。作坐标系 $OXYZ$, Y 轴沿未弯曲时轴线方向。弯曲后轴线的曲率中心为 C , 曲率半径为 ρ 。令 Z 轴过 C 点, 与 Y 轴交点为原点 O (OZ 与该点曲率矢量一致)。 OX 轴与 OY, OZ 垂直。则任一点 p , 弯曲前坐标为 (x_p^0, y_p^0, z_p^0) , 弯曲后坐标为

$$x_p = x_p^0, \quad y_p = (\rho - z_p^0) \sin(y_p^0/\rho), \quad z_p = \rho - (\rho - z_p^0) \cos(y_p^0/\rho).$$

现考虑圆柱内任意两原子 i, j 构成的化学键。键长在弯曲后为

$$\begin{aligned} r_{ij} &= \{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2\}^{1/2} \\ &= \left\{ (x_i^0 - x_j^0)^2 + (z_i^0 - z_j^0)^2 + 2(\rho - z_i^0)(\rho - z_j^0) \left(1 - \cos \frac{y_i^0 - y_j^0}{\rho} \right) \right\}^{1/2}. \end{aligned}$$

令 $L_{ij} = (y_i^0 - y_j^0)$, $\theta_{ij} = L_{ij}/\rho$ 。则键长为 θ_{ij} 的函数。当 θ_{ij} 趋于零时, r_{ij} 趋于键的原长,

$$r_{ij0} = \{(x_i^0 - x_j^0)^2 + (z_i^0 - z_j^0)^2 + L_{ij}^2\}^{1/2}.$$

再考虑由 ij, jk 两化学键构成的键间夹角 Φ_{ijk} , 易得

$$\Phi_{ijk} = \arccos \left\{ \frac{r_{ji}^2 + r_{jk}^2 - r_{ik}^2}{2r_{ji}r_{jk}} \right\},$$

它是 $\theta_{ij}, \theta_{ik}, \theta_{jk}$ 的函数。当这三者趋于零时, Φ_{ijk} 趋于弯曲前键角 Φ_{ijk}^0 ,

$$\Phi_{ijk}^0 = \arccos \left\{ \frac{r_{ji0}^2 + r_{jk0}^2 - r_{ik0}^2}{2r_{ji0}r_{jk0}} \right\}.$$

因为 θ_{ij} 等都是小量, 可将 r_{ij}, Φ_{ijk} 对此作泰展开。保留到一次项, 得键长增量

$$\Delta R_{ij} \approx \left. \frac{\partial r_{ij}}{\partial \theta_{ij}} \right|_0 \theta_{ij} = - \frac{L_{ij}(z_i^0 + z_j^0)}{2\rho r_{ij0}}$$

和键角增量

$$\begin{aligned} \Delta \Phi_{ijk} &\approx \left. \frac{\partial \Phi_{ijk}}{\partial \theta_{ij}} \right|_0 \theta_{ij} + \left. \frac{\partial \Phi_{ijk}}{\partial \theta_{ik}} \right|_0 \theta_{ik} + \left. \frac{\partial \Phi_{ijk}}{\partial \theta_{jk}} \right|_0 \theta_{jk} \\ &= - \frac{\Delta R_{ji}r_{ik0}(r_{ji0}^2 - r_{jk0}^2 + r_{ik0}^2) + \Delta R_{jk}r_{ij0}(r_{jk0}^2 - r_{ji0}^2 + r_{ik0}^2) - 2\Delta R_{ik}r_{ij0}r_{jk0}r_{ik0}}{r_{ij0}r_{ik0}[2r_{ji0}^2r_{ik0}^2 + 2r_{ji0}^2r_{jk0}^2 + 2r_{jk0}^2r_{ik0}^2 - r_{ji0}^4 - r_{jk0}^4 - r_{ik0}^4]^{1/2}}. \end{aligned}$$

采用极坐标 (d, β, γ) ,

$$x = d \sin \beta, \quad z = d \cos \beta, \quad y = \gamma,$$

则 $\Delta R_{ij}, \Delta \Phi_{ijk}$ 为 $\cos \beta_i$ 等的函数。把 $(\Delta R_{ij})^2 (\Delta \Phi_{ijk})^2$ 代入(2)式, U 为 $\cos \beta_i$ 等的函数。因为分子绕长轴作快速转动, 故 U 应重新理解为对转角作统计平均后的结果。等价于 $(\Delta R_{ij})^2, (\Delta \Phi_{ijk})^2$ 作统计平均, 即(2)式中 $(\Delta R_{ij})^2, (\Delta \Phi_{ijk})^2$ 可理解为对 β_i 等作统计平均后的结果。注意到

$$\begin{aligned} \langle (x_i^0)^2 \rangle &= \frac{1}{2} d_i^2, \\ \langle x_i^0 x_j^0 \rangle &= \frac{1}{2} d_i d_j \cos(\beta_i - \beta_j) \\ &= \frac{1}{4} (L_{ij}^2 + d_i^2 + d_j^2 - r_{ij0}^2), \end{aligned}$$

即得(3), (4)两式。

附 录 B

(8)式代入(18)式, 并在基矢为 $e_1 = \Omega_1 \times \Omega_2 / |\Omega_1 \times \Omega_2|, e_2 = \Omega_1, e_3 = e_1 \times e_2$ 的直角坐标系(可以证明: 最后结果与坐标系选择无关)中表出

$$\psi_c(r_1, \Omega_1, \Omega_2) = A \int \int_{\text{球面}} \frac{(2a - |X|)^2 dS_2}{|Y \sin \theta_{12} - Z \cos \theta_{12}|^2 + |Z|^2}, \quad (\text{A1})$$

其中 X, Y, Z 为 r_{12} 的分量, A 由(26)式给出。

为了计算球面上的曲面积分, 引入柱坐标系

$$\begin{aligned} y_1 &= \rho \cos \Phi, \quad z_1 = \rho \sin \Phi, \quad x_1 = z_1, \\ dS_1 &= R d\Phi dx_1, \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

其中

$$\rho^2 = y_1^2 + z_1^2 = R^2 - x_1^2. \quad (\text{A3})$$

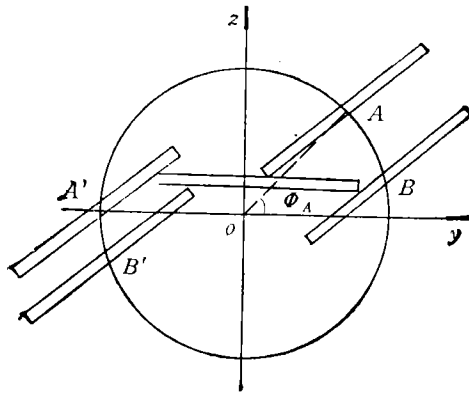
在附录图 1 中, 绘出 $|r_1| \leq 1, |r_2| \leq 1$ 的物理意义。由附录图 1 可见, 只有分子 2 的质心处于 $\widehat{AB}$ 和 $\widehat{A'B'}$ 弧段内时, 分子才交迭, 并可求得

$$\begin{aligned} \sin \Phi_A &= \frac{1}{\rho} \left(z_1 + \frac{l}{2} \sin \theta_{12} \right), \\ \sin \Phi_B &= - \frac{u}{\rho} \cos \theta_{12} + \frac{\sqrt{\rho^2 - u^2}}{\rho} \sin \theta_{12}, \\ \sin \Phi_{A'} &= \frac{1}{\rho} \left(z_1 - \frac{l}{2} \sin \theta_{12} \right), \end{aligned}$$

$$\sin \Phi_{B'} = -\frac{v}{\rho} \cos \theta_{12} - \frac{\sqrt{\rho^2 - v^2}}{\rho} \sin \theta_{12}, \quad (\text{A4})$$

其中

$$\begin{aligned} u &= (y_1 + l/2) \sin \theta_{12} - z_1 \cos \theta_{12}, \\ v &= (y_1 - l/2) \sin \theta_{12} - z_1 \cos \theta_{12}. \end{aligned}$$



附录图 1

将(A1)式的曲面积分按 $\widehat{AB}$ 和 $\widehat{A'B'}$ 弧分为两个积分区域,并代入(A2)式引入的柱坐标,得

$$\begin{aligned} \psi_e(r_1, Q_1, Q_2) &= A \int_{-1a+x_1}^{1a+x_1} \frac{R(2a - |x_2 - x_1|)^2 dx_2}{\rho^3} \\ &\times \left\{ \int_{\Phi_B}^{\Phi_A} f(y_1, z_1, \Phi) d\Phi - \int_{\Phi_B}^{\Phi_{B'}} f(y_1, z_1, \Phi) d\Phi \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

其中

$$f(y_1, z_1, \Phi) = \{ [\sin \theta_{12} (\cos \Phi - y_1/\rho) - \cos \theta_{12} (\sin \Phi - z_1/\rho)]^2 + (\sin \Phi - z_1/\rho)^2 \}^{-1}, \quad (\text{A6})$$

将(A5)式对 r_1 作泰勒展开保留到二次项,并对 r_1 的方向求平均,即得到(19)式。

附录 C

$$\begin{aligned} H &= \int_0^{1a} \frac{R(2a - x_2)^2 dx_2}{\rho^3 (\rho^2 - C^2)^{3/2}} \\ &= \frac{a}{4R^3} \left\{ \frac{3a}{R} \ln \frac{R+2a}{R-2a} + \frac{4(R^2 - 3a^2)}{R^2 - 4a^2} + \frac{C^3}{3} \left[\frac{15a}{4R^3} \ln \frac{R+2a}{R-2a} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{4R^2 - 15a^2}{R^2(R^2 - 4a^2)} + \frac{a^2}{2(R^2 - 4a^2)^2} \right] \right\}, \\ P &= \int_0^{1a} \frac{R(2a - x_2)^2 x_2^2 dx_2}{\rho^3 (\rho^2 - C^2)^{3/2}} \\ &= -\frac{a^2(4R^2 - 3C^2)}{16R^4} \ln \frac{R+2a}{R-2a} + \frac{a^3 C^2}{8R(R^2 - 4a^2)^2} \\ &\quad + \frac{a(R^2 - 3a^2)(4R^2 - C^2) - aR^2 C^2}{4R^3(R^2 - 4a^2)} - a/R; \end{aligned}$$

其中 C, ρ 分别由(27)和(A3)式给出。

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{\rho} \int_{\Phi_B}^{\Phi_A} \frac{\partial f(y_1, z_1, \Phi)}{\partial y_1} \Big|_0 d\Phi \\ &= \frac{\sqrt{3}}{9} \frac{22 \tan^4(\theta_{12}/2) - 36 \tan^2(\theta_{12}/2) - 27}{\sin(\theta_{12}/2) \tan(\theta_{12}/2) M} \arctan \left[\sqrt{\frac{M}{1-M}} \sin(\Phi_A - \theta_{12}/2) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{(26 \tan^2 \theta_{12}/2 - 15) \sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)}{9 \sin \theta_{12}/2 [1 - M + M \sin^2(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)]} + \frac{\sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)}{3 \sin \theta_{12}/2 [1 - \sin^2(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)]} \\
& + \frac{14}{9} \frac{\sin \theta_{12}/2 \sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)}{\cos^2 \theta_{12}/2 [1 - M + M \sin^2(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)]^2} \\
& + \frac{\sin^2 \theta_{12}/2 - 1}{\sin \theta_{12} \cos \theta_{12}/2} \ln \frac{1 + \sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)}{1 - \sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)}, \\
W = & \frac{1}{\rho} \int_{\Phi_A^0}^{\Phi_A} \frac{\partial f(y_{12}, z_{12}, \Phi)}{\partial z_1} \Big|_0 d\Phi \\
= & \frac{\sqrt{3}}{9\sqrt{M}} \left(\frac{22 \sin^2 \theta_{12}/2 + 1}{\cos^3 \theta_{12}/2} - \frac{34 \sin^2 \theta_{12}/2 - 25}{\sin^2 \theta_{12}/2 \cos \theta_{12}/2} - \frac{27}{\sin^4 \theta_{12}/2} - \frac{2 \sin^2 \theta_{12}/2}{\cos^3 \theta_{12}/2} \right) \\
& \times \arctan \left[\sqrt{\frac{M}{1-M}} \sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2) \right] \\
& + \frac{1}{9} \left(\frac{1 - 41 \cos^2 \theta_{12}/2}{\sin \theta_{12}/2 \cos^3 \theta_{12}/2} + \frac{4 \sin \theta_{12}/2}{\cos^4 \theta_{12}/2} + \frac{21}{\sin^3 \theta_{12}/2} \right) \frac{\sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)}{1 - M + M \sin^2(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)} \\
& - \frac{2}{9} \frac{7 \sin^4 \theta_{12}/2 - 5 \sin^2 \theta_{12}/2 - 1}{\sin \theta_{12}/2 \cos^4 \theta_{12}/2} \cdot \frac{\sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)}{[1 - M + M \sin^2(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)]^2} \\
& - \frac{\sin^6 \theta_{12}/2 + 22 \sin^4 \theta_{12}/2 - 19 \sin^2 \theta_{12}/2 + 4}{2 \sin^3 \theta_{12}/2 \cos^4 \theta_{12}/2} \ln \frac{1 + \sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)}{1 - \sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)} \\
& - \frac{\sin^4 \theta_{12}/2 - 3 \sin^2 \theta_{12}/2 + 1}{3 \sin^3 \theta_{12}/2 \cos^3 \theta_{12}/2} \cdot \frac{\sin(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)}{1 - \sin^2(\Phi_A^0 - \theta_{12}/2)},
\end{aligned}$$

其中 $f(y_{12}, z_{12}, \Phi)$ 由 (A6) 式给出; Φ_A^0 , M 分别由 (24), (25) 式给出.

- [1] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**(1949), 627.
- [2] M. A. Cotter, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A309**(1983), 127.
- [3] G. T. Evans, *Molec. Phys.*, **77**(1992), 969.
- [4] A. Poniewierski and R. Holyst, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2441.
- [5] W. M. Gelbart and A. Ben-Shaul, *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 916.
- [6] D. A. Dunmur and P. Palfy-Muhoray, *Molec. Phys.*, **76**(1992), 1015.
- [7] J. G. Gay and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **74**(1981), 3316.
- [8] J. Shen, L. Lin, L. Yu and C.-W. Woo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **70** (1981), 301.
- [9] W. H. DeJeu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **40**(1977), 1.
- [10] M. Nakagawa and T. Akahane, *J. Phys. Soc. Japan.*, **54**(1985), 4133.
- [11] N. J. Heaton and G. R. Luckhurst, *Molec. Phys.*, **66**(1989), 65.
- [12] H. T. Peterson and D. E. Martire, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **25** (1974), 89.
- [13] 吴杭生、杨国琛, *物理学报*, **16**(1960), 143.
- [14] 杨国琛、张志东, *物理学报*, **37**(1988), 638.
- [15] 杨国琛、钱祥忠, *物理学报*, **42**(1993), 551.
- [16] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **14a** (1959), 882.
- [17] P. Sheng, *J. Chem. Phys.*, **59**(1973), 1942.
- [18] G. R. Luckhurst and C. Zannoni, *Nature*, **267**(1977), 412.
- [19] 沈平, *物理学进展*, **1**(1981), 154.
- [20] M. A. Cotter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **97**(1983), 29.
- [21] Y. Singh, *Phys. Rev.*, **A30**(1984), 583.
- [22] S. Timoshenko, *Strength of Materials, Part 1, Elementary Theory and Problems* (New York, Reinhold, 1955), Chap. 11.
- [23] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (Dover, 1980), Chap. 8.
- [24] H. Kelker and R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals* (Verlag Chemie, 1980), p. 45.
- [25] U. Norinder, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **149**(1987), 195.
- [26] J. R. Durig, *Vibrational Spectra and Structure, A Series of Advances, Vol. 4* (Elsevier, (1975), p. 159.
- [27] T. L. Hill, *Statistical Mechanics* (McGray-Hill, 1956), Chap. 8.
- [28] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **A4**(1971), 1238; **6**(1972), 936.

BENDING STRENGTH OF MOLECULE AND THE STERIC REPULSIVE POTENTIAL BETWEEN MOLECULES OF LIQUID CRYSTALS

YANG GUO-CHEN ZHANG ZHI-DONG BAI XIAO-PING

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

(Received 25 October 1993)

ABSTRACT

A new concept called the bending strength K of molecule is introduced, which can be calculated from the concret structure of molecular chemical bonds and the force constants of the bonds, and the method of calculation is given. For example for PAA, anisaldehyde azine and BA, K is 3.17×10^4 , 2.93×10^4 , $4.17 \times 10^4 \text{ nm } k_B K$, respectively, from calculations. The elastic repulsive potential between two molecules is deduced and the statistical method for the system of elastic rod-like molecules is presented by means of cell model. A detailed calculation is made for PAA. The microscopic mechanism for forming nematic order is discussed and it is concluded that the attractive potential is aomininant, but the effect of steric repulsive potential is also important.

PACC: 1240E; 6470M