

梳型高分子聚合物向列相液晶的相变

刘 红

南京师范大学物理系,南京,210024

1991年4月24日收到

本文根据 Freiser 关于向列相液晶分子相互作用模型,利用平均场理论,建立了梳型高分子聚合物向列相液晶分子的哈密顿量,导出序参数自洽方程,得到各向同性相至单轴向列相以及单轴至双轴向列相的相变.结果表明,当分子主、侧链耦合项中排斥作用及主、侧链中较强取向相场的场强增大时,单轴至双轴向列相相变温度升高,并从一级相变逐渐变为二级相变.

PACC: 6130;6140K

一、引 言

梳型高分子聚合物(以下简称高聚物)向列相液晶态可由带介晶基团的主链和侧链产生.刚性或半刚性主链以及通过间隔基团与主链相联的刚性棒状侧链均可由于自身所含的介晶基团而具有向列相的有序性. Engel^[1]称这类向列相为结合相.不同的实验^[2-4]表明这类结合相的存在.文献[5]研究了自各向同性相至此类结合相中三种基本单轴向列相 N_1, N_{11}, N_{111} 的相变,并给出相变温度 T_{N1} .进一步对处于 T_{N1} 以下温度的主、侧链取向考察表明,单轴向列相 N_1, N_{11} (见图1)可发生向双轴向列相的转变.以 N_{11} 相为例,主链序参数 S_B 随温度的降低而增加,主链结构单元更加趋向指向矢方向(如 x 轴方向),仍保持单轴取向有序.侧链则由于化学键角限制及位垒障碍,转向主链的运动受阻,而偏向与指向矢相垂直的平面,并趋于彼此平行排列(沿 x 轴或 y 轴),随着温度的继续降低,逐渐趋于沿 x 轴或 y 轴的单轴向列相.实验上^[6]观察到的具有刚性主链和半柔性侧链的高聚物中间相可能与由 N_{11} 相变而来的双轴向列相有关.本文从 Freiser^[7]的向列相液晶分子相互作用模型出发,利用平均场理论,得出各向同性相至单轴向列相、单轴至双轴向列相相变.结果表明,单轴至双轴向列相相变随着相变温度的升高逐渐由一级相变过渡到二级相变.

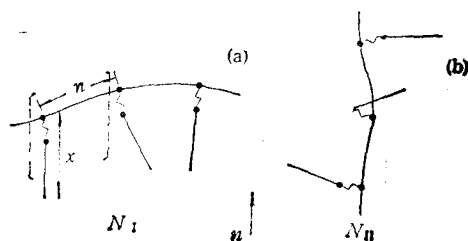


图1 两种梳型高聚物向列相液晶分子 (a)为 N_1 相,主链序参数 $S_B < 0$,侧链序参数 $S_A > 0$; (b)为 N_{11} 相, $S_A < 0, S_B > 0$;虚线方括号中为一重复单元; n, x 分别为重复单元中主、侧链单元长

二、梳型高聚物向列相液晶分子的哈密顿量

梳型高聚物液晶的分子构象依赖于组成分子的大量重复单元的相互作用, 若将这些重复单元中主、侧链单元等价于小分子, 则按照 Freiser^[7]理论, 各分子间相互作用势能可展开为

$$V_{ij} = \sum_l A_l \sum_{m=-l}^l Q_m^l(\bar{Q}_i) Q_m^l(\bar{Q}_j), \quad (1)$$

其中 A_l 依赖于被考察单元的特性, \bar{Q}_i 为固连于单元 i 的运动坐标轴在固定坐标系中的欧拉角, $Q_m^l(\bar{Q}_i)$ 为第 (lm) 多极矩, 可由运动坐标系中多极矩 Q_m^l 经转动变换得到, 即

$$Q_m^l(\bar{Q}_i) = \sum_n D_{nm}^{(l)}(\bar{Q}_i) Q_n^l, \quad (2)$$

其中 $D_{nm}^{(l)}(\bar{Q}_i)$ 为对球谐函数 Y_{lm} 进行变换的三维转动矩阵. 关于欧拉角和 $D_{nm}^{(l)}(\bar{Q})$, 本文采用 Edmonds^[8]规定. 考虑到单元沿长轴方向的反射对称性和轴对称性, 适当选择运动坐标轴, 可使 $Q_{\pm 1}^2, Q_{\pm 2}^2$ 和奇数阶 Q_m^l 为零. 再略去对势能起次要作用的 $l = 4$ 以上高阶项, V_{ij} 变为

$$V_{ij} = A_2 |Q_0^2|^2 \sum_{m=-2}^2 (-1)^m D_{m0}^{(2)}(Q_i) D_{m0}^{(2)}(Q_j) = A_2 |Q_0^2|^2 p_2(\cos \alpha_{ij}), \quad (3)$$

其中新欧拉角 $Q = (\varphi, \theta, 0)$ 中 φ, θ 分别为单元长轴在固定坐标系中的方位角和极角. p_2 为勒让德多项式, α_{ij} 为两单元长轴间夹角. $A_2 |Q_0^2|^2$ 与考察的单元有关, 对于主-主、侧-侧链相互作用, 若设主、侧链单元截面积相同, 则 $A_2 |Q_0^2|^2$ 应分别正比于其长度比的平方 $\left(\frac{n}{n+x}\right)^2, \left(\frac{x}{n+x}\right)^2$, 其中 n, x 见图 1. 而对于主-侧链相互作用, $A_2 |Q_0^2|^2$ 除应包括长度比的耦合项 $\frac{xn}{(x+n)^2}$, 还应考虑由于键角限制及位垒障碍产生的排斥项 $-v_f$.

由平均场理论, 单元 i 与其余单元的相互作用势能可近似用单元 i 在其余单元产生的平均场中的势能代替. 因此将(3)式中 $D_{m0}^{(2)}(Q_i)$ 分别对主、侧链单元求平均, 并利用 $D_{m0}^{(2)}$ 的表达式^[8]和序参数 S, X 的定义^[9], 将 $D_{m0}^{(2)}$ 的平均值 $\langle D_{m0}^{(2)} \rangle$ 表为

$$\begin{aligned} S_B &= \langle D_{00}^{(2)} \rangle_B, \quad X_B = \sqrt{\frac{3}{2}} \langle D_{20}^{(2)} + D_{-20}^{(2)} \rangle_B; \\ S_A &= \langle D_{00}^{(2)} \rangle_A, \quad X_A = \sqrt{\frac{3}{2}} \langle D_{20}^{(2)} + D_{-20}^{(2)} \rangle_A, \end{aligned} \quad (4)$$

其中脚标 B, A 分别表示主、侧链部分, 则可得到主、侧链单元势能分别为

$$\begin{aligned} U_B &= -\frac{n}{L_B} \int_0^{L_B} \left\{ (\bar{u}_B S_B + \bar{u}_C S_A) D_{00}^{(2)}(Q(s)) + \frac{1}{\sqrt{6}} (\bar{u}_B X_B + \bar{u}_C X_A) \right. \\ &\quad \left. \cdot [D_{20}^{(2)}(Q(s)) + D_{-20}^{(2)}(Q(s))] \right\} ds, \\ U_A &= -(\bar{u}_A S_A + \bar{u}_C S_B) D_{00}^{(2)}(Q) - \frac{1}{\sqrt{6}} (\bar{u}_A X_A + \bar{u}_C X_B) \\ &\quad \cdot [D_{20}^{(2)}(Q) + D_{-20}^{(2)}(Q)], \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $\bar{u}_A = \left(\frac{x}{n+x}\right)^2 u_A$, $\bar{u}_B = \left(\frac{n}{n+x}\right)^2 u_B$, $\bar{u}_C = \frac{xn}{(n+x)^2} = u_f$,

s 为链段所在处至链端距离, L_B 为主链长度. 当 $X_A = X_B = 0$ 时, (5) 式变为 Maier-Saups 形式. 对于一重复单元, 计及半刚性主链的弹性弯曲势能, 可得哈密顿量:

$$H = -(\bar{u}_A S_A + \bar{u}_C S_B) D_{00}^{(2)}(Q) - \frac{1}{\sqrt{6}}(\bar{u}_A X_A + \bar{u}_C X_B) [D_{20}^{(2)}(Q) + D_{-20}^{(2)}(Q)] \\ + \frac{n}{L_B} \int_0^{L_B} \left\{ \frac{1}{2} \varepsilon |\hat{u}'(s)|^2 - (\bar{u}_B S_B + \bar{u}_C S_A) D_{00}^{(2)}(Q(s)) \right. \\ \left. - \frac{1}{\sqrt{6}}(\bar{u}_B X_B + \bar{u}_C X_A) [D_{20}^{(2)}(Q(s)) + D_{-20}^{(2)}(Q(s))] \right\} ds, \quad (6)$$

其中 \hat{u} 为沿单元长轴的单位矢量, ε 为有效弹性系数, $\frac{1}{2} \varepsilon \int_0^{L_B} |\hat{u}'(s)|^2 ds$ 为主链总弹性能.

三、序参数自洽方程

采用文献[10]中方法, 导出重复单元的自由能及序参数自洽方程. 为此作试探哈密顿量

$$H_0 = -h_A D_{00}^{(2)}(Q) - i_A \sqrt{\frac{3}{2}} [D_{20}^{(2)}(Q) + D_{-20}^{(2)}(Q)] + \frac{n}{L_B} \int_0^{L_B} \left\{ \frac{1}{2} \varepsilon |\hat{u}'(s)|^2 \right. \\ \left. - h_B D_{00}^{(2)}(Q(s)) - i_B \sqrt{\frac{3}{2}} [D_{20}^{(2)}(Q(s)) + D_{-20}^{(2)}(Q(s))] \right\} ds, \quad (7)$$

其中 h_A, i_A, h_B, i_B 为待定试探场. 利用不等式:

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \quad (8)$$

其中 F_0, F 分别为由 H_0, H 计算得出的自由能, $\langle \dots \rangle_0$ 表示在 H_0 态下求平均. 对主、侧链单元, 分别定义其配分函数 Z_B, Z_A 为

$$Z_B = \exp(-\lambda_{00} n / D^{-1}), \\ Z_A = \int dQ \exp \left\{ \beta h_A D_{00}^{(2)}(Q) + \beta i_A \sqrt{\frac{3}{2}} [D_{20}^{(2)}(Q) + D_{-20}^{(2)}(Q)] \right\}, \quad (9)$$

其中 $\int dQ = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta$, $\beta = 1/kT$, 而 Z_B 的形式将由下节导出.

将(7)和(9)式代入(8)式, 可得

$$F \leq -\frac{1}{\beta} \ln Z_A(\beta h_A, \beta i_A) + h_A S_A + i_A X_A - \frac{1}{2} \left(\bar{u}_A S_A^2 + \bar{u}_C S_A S_B \right. \\ \left. + \frac{1}{3} \bar{u}_A X_A^2 + \frac{1}{3} \bar{u}_C X_A X_B \right) - \frac{1}{\beta} \ln Z_B(\beta h_B, \beta i_B) + h_B S_B + i_B X_B \\ - \frac{1}{2} \left(\bar{u}_B S_B^2 + \bar{u}_C S_B S_A + \frac{1}{3} \bar{u}_B X_B^2 + \frac{1}{3} \bar{u}_C X_B X_A \right). \quad (10)$$

这里 $\frac{1}{2}$ 因子是为了避免重复求和.

将 F 对 h_A, i_A, h_B, i_B 求偏导可得 F 的上限, 再注意到 F 的上限对 S_A, X_A, S_B, X_B 取极值为出现稳定相的必要条件, 可得

$$\begin{aligned} S_A &= \frac{\partial \ln Z_A(\beta h_A, \beta i_A)}{\partial(\beta h_A)}, \\ X_A &= \frac{\partial \ln Z_A(\beta h_A, \beta i_A)}{\partial(\beta i_A)}, \\ S_B &= \frac{\partial \ln Z_B(\beta h_B, \beta i_B)}{\partial(\beta h_B)}, \\ X_B &= \frac{\partial \ln Z_B(\beta h_B, \beta i_B)}{\partial(\beta i_B)}, \end{aligned} \quad (11)$$

其中 $h_A = \bar{u}_A S_A + \bar{u}_C S_B$, $i_A = \bar{u}_A X_A + \bar{u}_C X_B$, $h_B = \bar{u}_B S_B + \bar{u}_C S_A$, $i_B = \bar{u}_B X_B + \bar{u}_C X_A$. 此即序参数自洽方程. 当 $X_A = X_B = 0$, 上式给出与文献[10]相同的单轴向列相序参数自洽方程. 将满足(11)式的试探场和序参数代入(10)式中的等式, 可得稳定相自由能 F . 对(11)式求数值解并计及 F 的取值可得稳定相序参数.

四、主链单元配分函数 Z_B

利用(7)式, 试探场 h_B, i_B 中一分子主链配分函数 Z_C 为

$$\begin{aligned} Z_C(\beta h_B, \beta i_B) &= \int \delta \hat{u}(s) \exp \left\{ \int_0^{L_B} \left[-\frac{1}{2} \beta \epsilon |\hat{u}'(s)|^2 + \beta h_B D_{00}^{(2)}(Q(s)) \right] \right. \\ &\quad \left. + \beta i_B \sqrt{\frac{3}{2}} [D_{20}^{(2)}(Q(s)) + D_{-20}^{(2)}(Q(s))] ds \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

以上路径积分表示一处于势阱 $-h_B D_{00}^{(2)} - i_B \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot (D_{20}^{(2)} + D_{-20}^{(2)})$ 中, 扩散系数为 $D = \frac{1}{2\beta^2 \epsilon}$ 的单位矢量 \hat{u} 在单位球面上的扩散过程, 坐标 s 等价于扩散“时间”, $\hat{u}(0)$, $\hat{u}(L_B)$ 分别表示扩散的起始位置和终了位置. 因此求解配分函数 Z_C 可以转化为对扩散方程的求解. 若将 s 以无向列相场的扩散时间间距 D^{-1} 来量度, 即令 $l = \frac{s}{D^{-1}}$, 则扩散初值问题为

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial}{\partial l} - \nabla_{\hat{u}}^2 - 2\beta^2 \epsilon \left[h_B D_{00}^{(2)} + i_B \sqrt{\frac{3}{2}} (D_{20}^{(2)} + D_{-20}^{(2)}) \right] \right\} G(Q, Q'; l, l') \\ = \delta(Q - Q') \delta(l - l') (G(Q, Q'; l, l')|_{l=l'+0} = \delta(Q - Q')), \end{aligned} \quad (13)$$

其中 $\nabla_{\hat{u}}^2$ 用脚标 \hat{u} 明确写出表示拉普拉斯算符的角度部分, Q, Q' 分别表示在 l, l' 处 \hat{u} 的取向.

利用分离变数法, 设格林函数 G 与 l 的依赖关系为 $\exp(-\lambda_{nm} l)$, 将 G 按本征函数 $Sp_n^m(Q)$ 展开, 再由初始条件可得

$$G(Q, Q'; l, l') = \sum_{n,m} Sp_n^m(Q) Sp_n^{m*}(Q') \exp[-\lambda_{nm}(l - l')], \quad (14)$$

其中 Sp_n^m 为 Schrödinger 类型方程的正交归一本征函数, 满足

$$\left[\lambda_{nm} + \nabla_{\hat{a}}^2 + 2\beta^2 \varepsilon \left(h_B D_{00}^{(2)} + i_B \sqrt{\frac{3}{2}} (D_{20}^{(2)} + D_{20}^{(2)}) \right) \right] S p_n^m(\Omega) = 0. \quad (15)$$

注意到两链端处 \hat{a} 的各种可能取向, Z_C 应由(14)式对 Ω, Ω' 积分, 得到

$$Z_C = \iint d\Omega d\Omega' G(\Omega, \Omega', L, 0), \quad (16)$$

其中 $L = L_B/D^{-1}$, 对于单轴向列相 $i_B = 0$, Z_C 变成 Jahnig 形式 $\sum_Z \int dZ |S p_n^0(Z)|^2 \times \exp(-\lambda_{n0}L)$, 其中 $Z = \cos\theta$.

对含有很大数目(10^3-10^5 数量级)重复单元的高聚物分子, 可采用长链近似 ($L \rightarrow \infty$), 附录给出长链近似下主链配分函数

$$Z_C = |b_{00}^{(0)}|^2 \exp(-\lambda_{00}L), \quad (17)$$

其中 $b_{00}^{(0)}$ 为常数. 考虑到主链单元自由能 F_B 与主链自由能 F_C 相差 n/L_B 倍, 可得主链单元配分函数

$$Z_B = \exp(-\lambda_{00}n/D^{-1}). \quad (18)$$

此即(9)式中 Z_B 的表达式.

五、结果与讨论

由序参数矩阵的定义^[9], 主、侧链序参数矩阵 Q_B, Q_A 可用 S_L, X_B, S_A, X_A 表为

$$Q_B = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S_B - X_B) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S_B + X_B) & 0 \\ 0 & 0 & S_B \end{pmatrix},$$

$$Q_A = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S_A - X_A) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S_A + X_A) & 0 \\ 0 & 0 & S_A \end{pmatrix},$$

则对(11)式求数值解可得到不同温度下稳定相的序参数矩阵元, 从而得到各向同性相至单轴向列相, 单轴至双轴向列相的相变. 图 2 给出在 $\bar{u}_C < 0$ 即排斥项 $u_l > \frac{xn}{(x+n)^2}$ 时,

主、侧链序参数矩阵元随有效温度 $\tilde{T} = \frac{kT}{\sqrt{\varepsilon u_B}}$ 的变化. 各向同性相 $Q_A = Q_B = 0$ 为所有温度的解, 当有效温度降至 0.268 与 0.391 之间, 出现两非零解 ($S_A < 0, S_B > 0, X_A = X_B = 0$), $Q_{Bxx} > 0, Q_{Bxx} = Q_{Byy}$, 意味着主链试图沿 z 轴排列, 而 $Q_{Axx} < 0, Q_{Axx} = Q_{Ayy}$ 则表示所有侧链都趋向于垂直 z 轴的平面, 且关于 φ 角无序. 容易证明该结合相比无序相稳定. 因此梳型分子在相变温度 $\tilde{T}_{01} = 0.391$ 进入单轴向列相 N_{II} . 在 $\tilde{T} = 0.268$ 以下, 侧链序参数矩阵元 Q_{Axx} 与 Q_{Ayy} 曲线开始分岔, 而 Q_{Bxx} 与 Q_{Bxx} 逐渐逼近. 在 \tilde{T}

趋向于零时趋于 $-\frac{1}{2}$ 。这表明在垂直于指向矢的平面(oxy)上,侧链试图沿 y (或 x)轴排列,这对应 $X_A < 0$ (或 $X_A > 0$)。主链仍保持单轴向列相。 F 的计算表明,梳型分子在 $\tilde{T}_{UB} = 0.268$ 以下已进入双轴向列相 N_{1B} ,且为二级相变。 \tilde{T}_{UB} 为相变温度。

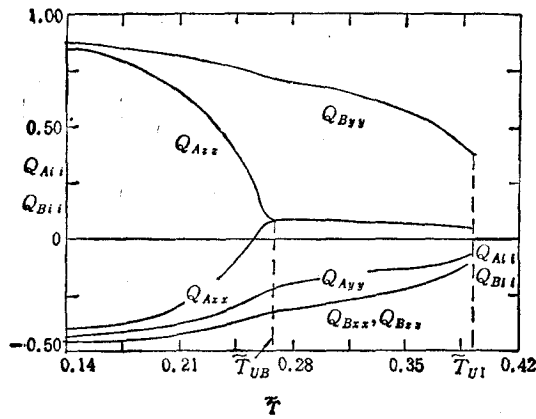


图2 当 $\bar{u}_C:\bar{u}_B:\bar{u}_A = -0.2:0.5:2:1$ 时稳定相主、侧链序参数矩阵元 Q_{Bii}, Q_{Aii} 随有效温度 \tilde{T} 的变化曲线

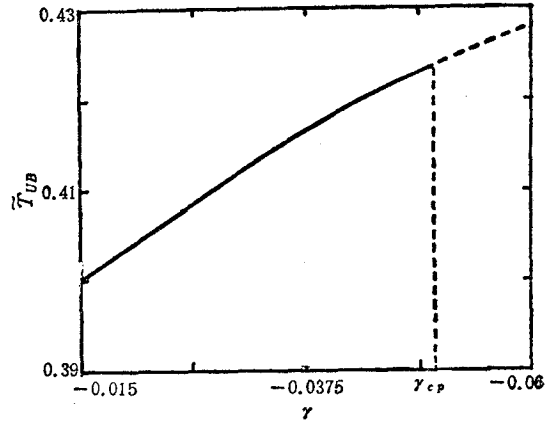


图3 单轴向列相 N_1 至双轴向列相 N_{1B} 的相变温度随 γ 的变化 实、虚线分别表示一、二级相变温度;曲线上方为 N_1 相区域,下方为 N_{1B} 相区域

当侧链的向列相场较强时,自洽方程可给出各向同性相至 N_1 , N_1 至双轴向列相 N_{1B} 的相变。在 N_{1B} 中,侧链保持单轴向列相($X_A = 0$),而主链具有双轴向列相的取向有序性($X_B \neq 0$)。定性上,耦合项 \bar{u}_C 中排斥项越强,主、侧链向列相场中较强,即侧链场越强,则主链单轴至双轴向列相相变温度 \tilde{T}_{UB} 越高。这是由于较强向列相场抵消了热运动引起的取向混乱。考虑到在 \tilde{T}_{UB} 附近 S_A 的缓慢变化并令 $X_A = 0$,可由自洽方程得到 \tilde{T}_{UB} 与 $\gamma = S_A \bar{u}_C / \bar{u}_B$ 的关系(见图3)。 $S_A \bar{u}_C / \bar{u}_B$ 表示耦合项与侧链向列相场的共同作用, γ 项相当于处于外电场中普通液晶分子的极化能。Gramsberg^[11]等应用朗道理论研究了具有负各向异性极化率的普通液晶在外电场中的相变问题,结果显示,普通液晶可产生单轴至双轴向列相相变,且随着极化能绝对值的增加相变温度升高,在临界点由一级相变进入二级相变。图3中相变温度随 γ 的变化曲线表明, \tilde{T}_{UB} 随 γ 的绝对值增加而升高,当 γ 等于临界值 γ_{cp} ,一级相变消失进入二级相变。

本文指出,应用Freiser模型,梳型高聚物在保持分子主、侧链单元轴对称情况下,可发生单轴-双轴向列相的相变。这产生于分子主、侧链相互耦合中排斥作用($\bar{u}_C < 0$)导致的重复单元轴对称性破缺。文献[12]报道,由轴对称分子间耦合形成的盘状分子团可产生双轴向列相。对于本文讨论的问题,由于高聚物主链的内旋转自由度限制,使问题较为复杂。

附 录

分子主链配分函数 Z_C 的长链近似

第四节给出的 $S_{P_n^m}(\Omega)$ 所满足的本征方程为

$$\left\{ \lambda_{nm} + \nabla_{\Omega}^2 + 2\beta^2 \varepsilon \left[h_B D_{00}^{(2)} + i_B \sqrt{\frac{3}{2}} (D_{10}^{(2)} + D_{-10}^{(2)}) \right] \right\} S_{P_n^m}(\Omega) = 0. \quad (\text{A.1})$$

设方程具有如下形式的解:

$$S_{P_n^m}(\Omega) = \sum_{ik} b_{ik}^{(nm)} \sqrt{2j+1} D_{k0}^{(j)}(\Omega), \quad (\text{A.2})$$

其中 $b_{ik}^{(nm)}$ 为待定常数, 且必须满足归一化条件

$$\int S_{P_n^m}^*(\Omega) S_{P_n^m}(\Omega) d\Omega = \sum_{ik} b_{ik}^{(nm)*} b_{ik}^{(nm)} = 1. \quad (\text{A.3})$$

将(A.2)式代入(A.1)式中, 注意到 $\nabla_{\Omega}^2 D_{k0}^{(j)} = -j(j+1)D_{k0}^{(j)}$, 可得

$$\sum_{ik} \left\{ \lambda_{nm} - j(j+1) + 2\beta^2 \varepsilon \left[h_B D_{00}^{(2)} + i_B \sqrt{\frac{3}{2}} (D_{10}^{(2)} + D_{-10}^{(2)}) \right] \right\} \sqrt{2j+1} b_{ik}^{(nm)} D_{k0}^{(j)} = 0. \quad (\text{A.4})$$

将等式两边同乘 $\sqrt{2j'+1} D_{k'0}^{(j')*}$, 并对 Ω 积分, 再利用 $D_{k0}^{(j)}$ 的正交归一性 $\int D_{k'0}^{(j')*} D_{k0}^{(j)} d\Omega = \frac{1}{2j+1} \delta_{jj'} \delta_{kk'}$, 可得

$$\lambda_{nm} b_{ik}^{(nm)} - j'(j'+1) b_{ik}^{(nm)} + 2\beta^2 \varepsilon \sum_{i'k'} V_{i'k', ik} b_{i'k'}^{(nm)} = 0, \quad (\text{A.5})$$

其中 $V_{i'k', ik} = \int \sqrt{2j'+1} \sqrt{2j+1} D_{k'0}^{(j')*} \left[h_B D_{00}^{(2)} + i_B \sqrt{\frac{3}{2}} (D_{10}^{(2)} + D_{-10}^{(2)}) \right] \cdot D_{k0}^{(j)} d\Omega$.
根据角动量理论, $V_{i'k', ik}$ 可由 Clebsh-Gordan 系数表示.

另外, 将 $S_{P_n^m}$ 代入(16)式中的 $G(\Omega, \Omega'; L, 0)$, 得

$$Z_C = \iint d\Omega d\Omega' \sum_{nm} S_{P_n^m}(\Omega) S_{P_n^m}^*(\Omega') \exp(-\lambda_{nm} L). \quad (\text{A.6})$$

方程(A.5)本征值 λ_{nm} 的数值计算表明, 基态本征值 $\lambda_{00} < 0$, 而激发态 $\lambda_{nm} > 0$. 在长链近似下, 即 $L \rightarrow \infty$ 时, (A.6)式中只有 λ_{00} 有贡献, 其余项均随 $L \rightarrow \infty$ 而趋于零. 因此在(A.6)式中只保留 $n=m=0$ 项, 得

$$\begin{aligned} Z_C &= \iint d\Omega d\Omega' S_{P_0^0}(\Omega) S_{P_0^0}^*(\Omega') \exp(-\lambda_{00} L) \\ &= \sum_{i'k'} \sum_{ik} b_{i'k'}^{(00)*} b_{ik}^{(00)} \sqrt{2j'+1} \sqrt{2j+1} \exp(-\lambda_{00} L) \int d\Omega D_{k'0}^{(j')}(\Omega) \\ &\quad \cdot \int d\Omega D_{k0}^{(j)*}(\Omega) \\ &= |b_{00}^{(00)}|^2 \exp(-\lambda_{00} L). \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

- [1] M. Engel, B. Hsigen, R. Keller, W. Kreuder, B. Beck, H. Ringdorf, H. -W. Schmidt and P. Tschirner, *Pure Appl. Chem.*, 57(1985), 1009.
[2] R. G. Kirste and H. G. Ohm, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 6(1985), 179.
[3] C. Boeffel, H. W. Spiess, B. Hsigen, H. Ringdorf, H. Ohm and R. G. Kirste, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 7(1986), 777.
[4] R. Zentel and M. Benalia, *Makromol. Chem.*, 188(1987), 665.
[5] X. -J. Wang and M. Warner, *J. Phys. A*, 20(1987), 713.
[6] M. Ballauf and G. F. Schmidt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 8(1987), 93.

- [7] M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.*, 24(1970), 1041.
[8] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton Univ. Princeton, N. J., (1957).
[9] P. G. de Gennes, 孙政民、王新久编译, *液晶物理学*, 上海翻译公司, (1990).
[10] W. Renz and W. Warner, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A417(1988), 213.
[11] E. F. Gramsbergen, I. Longa, W. H. de Jeu, *Phys. Rep.* (Netherlands), 135(1986), 195.
[12] B. M. Mulder, Th. W. Ruigrok, *Physica* 113A(1982), 145.

PHASE TRANSITION OF COMB POLYMER NEMATIC LIQUID CRYSTAL

LIU HONG

Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing, 210024

(Received 24 April 1991)

ABSTRACT

The Hamiltonian of comb polymer nematic liquid crystal molecule is constructed by using the interaction model of nematic liquid crystal molecule proposed by Freiser and the mean field theory. The self-consistency equations of order parameters are derived and the phase transitions from isotropics to uniaxial nematics, uniaxial to biaxial nematics are obtained. The results show that when the repulsion in coupling term of backbone and side chain getting greater, the nematic field of the stronger one between those of backbone and side chain getting stronger, the uniaxial-biaxial phase transition temperature will rise and the phase transition will gradually change from first order to second order phase transition.

PACC: 6130; 6140K