

表面压诱导的外消旋双亲分子单层手征相分离的数学模型及其二维古典解

杨世

(厦门大学数学系, 厦门 361005)

(中国科学院理论物理研究所, 北京 100080)

(1998 年 3 月 4 日收到)

研究表面压诱导的外消旋双亲分子单层手征相分离问题, 通过视双亲分子单层为混合胆甾液晶薄膜、应用自由能极小化法所建立的数学模型, 进而求出手性分离序参数与分子排列图案所满足的平衡方程的几类二维古典解。

PACC: 6130; 6810; 6815; 0230

1 引 言

把外消旋的对映异构体混合物拆分为具单一手征相的手性化合物的方法极为重要且有广泛应用^[1]. 近二十年来, 手性分离的实验技术突飞猛进, 但理论上研究手性分离中的手征对称破缺机制等问题仍亟待深入. 例如, 为何地球上的生物分子具单手征性? 它是如何于史前时期自发地由外消旋相演变为单手征相的, 也即在史前“原汤”中手征相分离是缘何得以发生的^[2]?

三维情形手性分离问题研究的难度较大, 二维情形近些年则取得重大突破. 这是因为对映异构体之间互为实物和镜像关系, 而分子在三维空间中旋转不受限制, 因而体内的能量是等值的. 若把它限制在二维平面上, 考虑气液界面上外消旋双亲分子单层, 由于疏水界面的作用, 分子旋转受到限制, 上述困难将会稍加减弱. 基于这种想法, Lundquist 于 1960 年发现^[3], 当温度低于某一个临界值时, 二甲基-二十六烷酸甲酯外消旋分子单层的每一面压等温线上出现了一个压力平台, 显然它是由膨胀相至凝聚晶体相的二维相变区域. 1993 年, Eckhardt 等人凭借原子力显微镜才观察到此小区域上分子结构由原来的堆叠矩形点阵变为互为镜像双极菱形点阵, 从而呈现出了若干标识条纹. 这意味着此相变区域同时正是外消旋相至手征相的相变区域^[4,5]. 不久前, Selinger 等人提出一种理论^[6], 剖析了二维情形下由温度诱导的 Langmür 单层分子膜及自由悬浮的近晶相液晶薄膜手征对称破缺问题, 但它似乎无法直接适用我们感兴趣的表面压诱导的手性分离问题. 最近, 欧阳钟灿及其合作者通过外消旋相单层膜与混合胆甾液晶的相似性, 提出了表面压诱导的手征分离理论, 并求出一维的条纹解^[7]. 本文首先介绍他们的数学模型, 并进而求出手征分离序参数与分子排列图案所满足的平衡方程的几类二维古典解。

2 数学模型的建立

欧阳及其合作者在文献[7]中提出的理论的数学要点是:设气液界面上的外消旋双亲分子单层处在空间直角坐标系的 xoy 平面上, 仿照文献[8]处理倾斜手征类脂生物膜时采用的方法, 视此单分子层为胆甾液晶薄膜. 由于它是外消旋体, 因而具等量的左手征、右手征手性分子. 设 $d = \{\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta\}$ 为通常三维指向矢量, 其中 θ 为 d 与薄膜法线(即 z 轴方向)正向所夹的角. 由于在所考虑的相变区域, 此单分子层可以视同液晶^[3], 其体积不可压缩, 因而 θ 恒为常数且

$$\cos \theta = \frac{V_0}{lA_0}, \quad (1)$$

其中, l 为分子平均长度, V_0 为双亲分子的平均体积, 它们均为常数, A_0 则为分子的底面积.

为描述薄膜的分子排列自由能, 引进通常胆甾液晶的三维指向矢 d 的弹性自由能密度^[9]

$$g_{LC} = \frac{1}{2} \left[k_{11} (\nabla \cdot d)^2 + k_{22} \left(d \cdot \nabla \times d - \frac{k_2}{k_{22}} \right)^2 + k_{33} (d \times \nabla \times d)^2 \right], \quad (2)$$

其中 k_{11} , k_{22} , k_{33} 分别为展曲、扭曲和弯曲弹性常数. 为模型简单计, 不妨设 $k_{11} = k_{22} = k_{33} = k$, 因而有

$$g_{LC} = \frac{1}{2} \left[k \sin^2 \theta (\varphi_x^2 + \varphi_y^2) - k_2 \sin 2\theta (\varphi_x \cos \varphi + \varphi_y \sin \varphi) + \frac{k_2^2}{k} \right].$$

这儿, $\varphi_x = \frac{\partial \varphi}{\partial x}$, $\varphi_y = \frac{\partial \varphi}{\partial y}$. 从而得单分子层中分子排列的自由能为

$$F_1 = \int g_{LC} dV = l \cos \theta \int g_{LC} dA. \quad (3)$$

与通常液晶理论^[9]不同的是, 手征弹性模量 k_2 不是常数而是定义为

$$k_2 = k_{20} (2\chi(r) - 1), \quad \chi(r) = \frac{N_L(r)}{[N_L(r) + N_R(r)]}, \quad (4)$$

这儿, 正常数 k_{20} 为纯左手征相的手征弹性常数, $N_L(r)$ 与 $N_R(r)$ 分别为左手征及右手征对映体的局部密度. 易见 $\chi(r)$ 为刻划手性分离的手性序参数: 当 $0 \leq \chi < \frac{1}{2}$ 时呈右手征相, $\chi = \frac{1}{2}$ 时为外消旋相, 而当 $\frac{1}{2} < \chi \leq 1$ 时为左手征相.

此外, 还应考虑对映体混合物混合效应的附加自由能. 由混合理想气体的理论^[10] 易推得

$$F_2 = -T\Delta S = \frac{K_B T}{A_0} \int [\chi \ln \chi + (1 - \chi) \ln(1 - \chi)] dA, \quad (5)$$

其中 ΔS 是混合时熵的增量, K_B 是 Boltzmann 常数.

由于薄膜压缩之前是外消旋的, 也即 $\int N_L dA = \int N_R dA$, 因而有约束条件

$$\int \left(\chi - \frac{1}{2} \right) dA = 0. \quad (6)$$

据薄膜连续体定理及极值问题的 Lagrange 乘数法知, 达到平衡态时, $\varphi(\mathbf{r})$ 与 $\chi(\mathbf{r})$ 应使混合胆甾液晶的下述自由能泛函

$$F = F_1 + F_2 + \lambda \int \left(\chi - \frac{1}{2} \right) dA \quad (7)$$

达到最小值, 其中 λ 为 Lagrange 常数. 因此, 当 F 分别对 φ 及 χ 求一阶变分时, 可得手征相序参数 χ 与排列图案 φ 应满足的二个 Euler-Lagrange 方程^[7]

$$\Delta \varphi = \frac{\cot \theta}{k} \left[\frac{\partial k_2}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial k_2}{\partial y} \sin \varphi \right], \quad (8)$$

$$\lambda + \frac{K_B T}{A_0} \ln \frac{\chi}{1 - \chi} + k_{20} l \cos \theta \left[\frac{2 k_2}{k} - \psi \sin 2\theta \right] = 0, \quad (9)$$

其中, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ 为二维 Laplace 算子, $\psi(x, y) = \varphi_x \cos \varphi + \varphi_y \sin \varphi$.

显然当 $T \rightarrow +\infty$ 时由(9)式应有 $\chi = \frac{1}{2}$, 也即呈纯外消旋相. 由此知, 当出现相变区域时, 温度 T 一般较低^[3], 故可略去方程(9)左边第二项而使方程简化为

$$k_{20}(2\chi - 1) = k_2 = \frac{k}{2} \left(\psi \sin 2\theta - \frac{\lambda}{l k_{20} \cos \theta} \right). \quad (10)$$

由(10)式计算出 $\frac{\partial k_2}{\partial x}$ 及 $\frac{\partial k_2}{\partial y}$, 代入方程(8), 得关于 φ 的二阶偏微分方程

$$\Delta \varphi = \cos^2 \theta (\varphi_x \cos \varphi + \varphi_y \sin \varphi). \quad (11)$$

方程组(6)(10)(11)即为所求的低温条件下的数学模型.

3 方程的二维古典解

在文献[7]中, 欧阳及其合作者已全面解决了方程(11)的一维解问题, 本文则着重解决二维古典解问题. 众所周知, 二阶偏微分方程(11)的非线性程度较高, 一般形式的古典解不易求得, 我们转而寻求以下几类形式的古典解.

(1) 设 $\psi(x, y) = g(\varphi)$, g 为待定的可微函数. 则 $\varphi_x \cos \varphi + \varphi_y \sin \varphi = g(\varphi) g'(\varphi)$, 方程(11)化为以下方程组,

$$\begin{cases} \Delta \varphi = \cos^2 \theta \cdot g(\varphi) g'(\varphi), \\ \varphi_x \cos \varphi + \varphi_y \sin \varphi = g(\varphi). \end{cases} \quad (12)$$

$$\quad (13)$$

方程(13)是拟线性一阶偏微分方程, 其相应的特征方程为

$$\frac{dx}{\cos \varphi} = \frac{dy}{\sin \varphi} = \frac{d\varphi}{g(\varphi)}. \quad (14)$$

(i) 若 $g(\varphi) \neq 0$, 设 $m_1(\varphi)$, $m_2(\varphi)$ 分别为 $\frac{\cos \varphi}{g(\varphi)}$ 与 $\frac{\sin \varphi}{g(\varphi)}$ 的任一原函数, 则特征方程(14)的两个首次积分为

$$h_1 \equiv m_1(\varphi) - x = c_1, \quad h_2 \equiv m_2(\varphi) - y = c_2,$$

且因矩阵 $\begin{bmatrix} \frac{\partial h_1}{\partial x} & \frac{\partial h_1}{\partial y} & \frac{\partial h_1}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial h_2}{\partial x} & \frac{\partial h_2}{\partial y} & \frac{\partial h_2}{\partial \varphi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & \frac{\cos \varphi}{g(\varphi)} \\ 0 & -1 & \frac{\sin \varphi}{g(\varphi)} \end{bmatrix}$ 的秩等于 2, 故 $h_1 = c_1$ 与 $h_2 = c_2$ 是彼此独立的. 因此方程(13)的通解为

$$H(m_1(\varphi) - x, m_2(\varphi) - y) = 0, \quad (15)$$

这儿, $H(u, v)$ 为 u, v 的任意连续可微函数且能从(15)式确定出函数 $\varphi = \varphi(x, y)$ 来.

为使由(15)式确定的隐函数 $\varphi(x, y)$ 能满足方程(12), 就必须适当选取 $H(u, v)$. 最简单的, 可令 $H(u, v) = au + bv + d$. 此时(15)式化为

$$a(m_1(\varphi) - x) + b(m_2(\varphi) - y) + d = 0, \quad (16)$$

其中 a, b, d 为常数, 且 $a^2 + b^2 \neq 0$.

方程(16)两边分别对 x, y 求偏导, 得

$$\varphi_x = \frac{ag(\varphi)}{a\cos\varphi + b\sin\varphi}, \quad \varphi_y = \frac{bg(\varphi)}{a\cos\varphi + b\sin\varphi}. \quad (17)$$

方程(12)化为

$$\begin{aligned} & (a^2 + b^2)[g'(\varphi)(a\cos\varphi + b\sin\varphi) - g(\varphi)(b\cos\varphi - a\sin\varphi)] \\ & = \cos^2\theta g'(\varphi)(a\cos\varphi + b\sin\varphi)^3. \end{aligned}$$

分离变量解得

$$g(\varphi) = \frac{\widetilde{C} \sin(\varphi + \alpha_0)}{\sqrt{1 - \cos^2\theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)}}, \quad (18)$$

其中, $\widetilde{C}$ 为任意常数, $\alpha_0 = \arcsin \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}}$.

记 $C = \widetilde{C}^{-1}$, 有

$$\begin{aligned} \int \frac{\cos\varphi}{g(\varphi)} d\varphi &= C \left[\cos\alpha_0 \left(\sqrt{1 - \cos^2\theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)} + \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \cos^2\theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)}}{|\cos\theta \sin(\varphi + \alpha_0)|} \right) \right. \\ &\quad \left. + \sin\alpha_0 \int \sqrt{1 - \cos^2\theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)} d\varphi \right], \\ \int \frac{\sin\varphi}{g(\varphi)} d\varphi &= C \left[\cos\alpha_0 \int \sqrt{1 - \cos^2\theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)} d\varphi - \sin\alpha_0 \cdot \right. \\ &\quad \left. \left(\sqrt{1 - \cos^2\theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)} + \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \cos^2\theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)}}{|\cos\theta \sin(\varphi + \alpha_0)|} \right) \right]. \end{aligned}$$

因此, 可取

$$\begin{aligned} m_1(\varphi) &= C \left[\cos\alpha_0 \left(\sqrt{1 - \cos^2\theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)} + \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \cos^2\theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)}}{|\cos\theta \sin(\varphi + \alpha_0)|} \right) \right. \\ &\quad \left. + \sin\alpha_0 E(\varphi + \alpha_0, \cos\theta) \right], \\ m_2(\varphi) &= C \left[\cos\alpha_0 E(\varphi + \alpha_0, \cos\theta) - \sin\alpha_0 \left(\sqrt{1 - \cos^2\theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)} \right) \right] \end{aligned}$$

$$+ \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \cos^2 \theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)}}{|\cos \theta \sin(\varphi + \alpha_0)|} \Bigg], \quad (19)$$

其中 $E(\varphi, k) = \int_0^\varphi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \alpha} d\alpha$ 是第二类椭圆积分.

综合(16)(19)式即得所求方程(11)的一类二维古典解.

(ii) 若 $g(\varphi) \equiv 0$, 此时方程组(12)(13)化为

$$\Delta \varphi = 0, \quad (12)'$$

$$\varphi_x \cos \varphi + \varphi_y \sin \varphi = 0, \quad (13)'$$

它对应于外消旋相的情形. 易知 $\varphi = c_3$ 与 $x \operatorname{tg} \varphi - y = c_4$ 是一阶偏微分方程(13)'相应的

特征方程 $\frac{dx}{\cos \varphi} = \frac{dy}{\sin \varphi} = \frac{d\varphi}{0}$ 的两个彼此独立的首次积分. 因此方程(13)'的通解为

$$L(\varphi, x \operatorname{tg} \varphi - y) = 0, \quad (20)$$

其中, $L(u, v)$ 为 u, v 的任意可微函数且能由(20)式确定函数 $\varphi = \varphi(x, y)$ 来.

现在我们要选取 $L(u, v)$, 使由(20)式确定的隐函数 $\varphi(x, y)$ 满足方程(12)'. 令

$$L(u, v) = F(u) + G(v), \quad (21)$$

$F(u), G(v)$ 为待定的可微函数, 故(20)式化为

$$F(\varphi) + G(x \operatorname{tg} \varphi - y) = 0. \quad (22)$$

由(20)式可求得

$$\varphi_x = \frac{-\operatorname{tg} \varphi G'(v)}{F'(u) + x \sec^2 \varphi G'(v)}, \quad \varphi_y = \frac{G'(v)}{F'(u) + x \sec^2 \varphi G'(v)},$$

其中 $u = \varphi, v = x \operatorname{tg} \varphi - y$. 从而有

$$\begin{aligned} (F'(u) + x \sec^2 \varphi G'(v))^2 \varphi_{xx} &= \operatorname{tg} \varphi \sec^2 \varphi (G'(v))^2 - \operatorname{tg}^2 \varphi F'(u) G''(v) \\ &\quad - [x \operatorname{tg} \varphi \sec^2 \varphi F'(u) G''(v) - \operatorname{tg} \varphi F''(u) G'(v) \\ &\quad + x(1 - \operatorname{tg}^2 \varphi) \sec^2 \varphi (G'(v))^2 + \sec^2 \varphi F'(u) G'(v)] \varphi_x, \\ (F'(u) + x \sec^2 \varphi G'(v))^2 \varphi_{yy} &= -F'(u) G''(v) + [x \sec^2 \varphi F'(u) G''(v) - G'(v)(F''(u) \\ &\quad + 2x \sec^2 \varphi \operatorname{tg} \varphi (G'(v))) \cdot \frac{G'(v)}{F'(u) + x \sec^2 \varphi G'(v)}. \end{aligned}$$

代入(12)'式, 整理得

$$[2 \operatorname{tg} \varphi F'(u) - F''(u)](G'(v))^2 = (F'(u))^2 G''(v). \quad (23)$$

显然当 $F'(u) \equiv 0$ 或 $G'(v) \equiv 0$ 时(23)式成立. 此时 $L(u, v)$ 不包含 u 或 v . 由(22)式及 F, G 的任意性知

$$\varphi(x, y) \equiv \text{const} \quad \text{与} \quad x \operatorname{tg} \varphi - y \equiv \text{const} \quad (24)$$

均为所求方程(11)的解.

若 $G'(v) \neq 0$ 且 $F'(u) \neq 0$, 把(23)式变量分离, 并注意到 $u = \varphi$, 得

$$\frac{2 \operatorname{tg} u F'(u) - F''(u)}{(F'(u))^2} = \frac{G''(v)}{(G'(v))^2} \triangleq \lambda, \quad (25)$$

取 λ 为常数, 得方程组

$$\begin{cases} F''(u) = 2 \operatorname{tg} u F'(u) - \lambda (F'(u))^2, \\ G''(v) = \lambda (G'(v))^2. \end{cases}$$

当 $\lambda \neq 0$ 时解得

$$\begin{cases} F(u) = \frac{1}{\lambda} \ln |d_1 + \lambda \operatorname{tg} u| + d_2, \\ G(v) = d_3 e^{\lambda v} + d_4. \end{cases} \quad (26)$$

当 $\lambda = 0$ 时, 有

$$\begin{cases} F(u) = d_1(2u + \sin 2u) + d_2, \\ G(v) = d_3 v + d_4. \end{cases} \quad (27)$$

其中 $\lambda, d_i (i=1, 2, 3, 4)$ 为任意常数.

综合(22)(26)(27)式得到方程(11)的另一类二维古典解.

特别的, 取 $L(u, v) = au + bv + d, (a^2 + b^2 \neq 0)$ 时, 由(23)式知必有 $a=0$ 或 $b=0$, 即 $F'(u) \equiv 0$ 或 $G'(v) \equiv 0$. 因此, 所求的解即为(24)式的形式.

(2) 若设 $\varphi(x, y) = \varphi(ax + by), a^2 + b^2 \neq 0$, 并记 $t = ax + by$, 则方程(11)变形为

$$\begin{aligned} & [(a^2 + b^2) - \cos^2 \theta (a \cos \varphi + b \sin \varphi)^2] \varphi''(t) \\ &= \cos^2 \theta \cdot \varphi'^2(t) (b \cos \varphi - a \sin \varphi) (a \cos \varphi + b \sin \varphi). \end{aligned}$$

分离变量, 解得

$$\varphi'(t) = \frac{C_1}{\sqrt{1 - \cos^2 \theta \sin^2(\varphi + \alpha_0)}}.$$

从而得

$$E(\varphi(t) + \alpha_0, \cos \theta) = c_1 t + c_2,$$

即

$$E(\varphi(ax + by) + \alpha_0, \cos \theta) = c_1(ax + by) + c_2, \quad (28)$$

其中 c_1, c_2 为任意常数, α_0 及 $E(\varphi, k)$ 同前.

这是方程(11)的另一类二维古典解. 特别的, 当 $a=0$ 或 $b=0$ 时, 由(20)式确定的隐式解 φ 为方程(11)的一维通解, 此即文献[7]求得的结果.

4 结 论

本文给出几类手征分离序参数与分子排列图案的二维平衡解. 这些解所对应的复杂图案将是本领域实验研究的有趣课题, 在双亲分子单层膜的物理化学研究上有重大的意义.

感谢欧阳钟灿院士提供文献[7]并进行有益的讨论; 感谢中科院理论物理所的课题支持.

- [1] A. Collet, M. J. Brienne and J. Jacques, *Chem. Rev.*, **80**(1980), 215.
- [2] S. F. Masson, *Chem. Soc. Rev.*, **17**(1988), 347; *Chemical Evolution* (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- [3] M. Lundquist, *Arkiv. Kem.*, **17**(1960), 183; **21**(1962), 395.
- [4] C. J. Eckhardt, *et al.*, *Nature*, **362**(1993), 614.
- [5] D. K. Schwartz, *Nature*, **362**(1993), 593.

- [6] J. V. Selinger, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 1139.
- [7] M. Iwamoto, C. X. Wu and Ou-Yang Zhong-can, *Chem. Phys. Lett.*, (1998)(in press).
- [8] Ou-Yang Zhong-can and Liu Ji-xing, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 1679.
- [9] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- [10] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3rd Ed. Part 1, Vol. 5 of Course of Theoretical Physics (Pergamon, Oxford, 1980).

A MATHEMATICAL MODEL OF SURFACE-PRESSURE-INDUCED SEPARATION OF CHIRAL PHASES IN MONOLAYER OF RACEMIC AMPHIPHILES AND ITS CLASSICAL SOLUTIONS IN TWO-DIMENSIONAL CASE

YANG SHI-XIN

(Department of Mathematics, Xiamen University, Xiamen 361005)

(Institute of Theoretical Physics Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 3 March 1998)

ABSTRACT

The problem of the surface-pressure-induced separation of chiral phases in monolayer of racemic amphiphiles is studied. Following the work of Ou-Yang and his co-workers published in "Chem. Phys. Lett. (1998)", we give several classes of classical solutions in the two-dimensional case for the equilibrium equations for the chiral phases separation order parameter and the molecular orientation pattern.

PACC: 6130; 6810; 6815; 0230