

德燃纳对液晶基础研究的贡献

——1991 年诺贝尔物理奖获得者成就简介

欧阳钟灿

(中国科学院理论物理研究所, 北京 100080)

巴黎法兰西学院皮埃尔-吉勒·德燃纳 (Pierre Gilles de Gennes) 教授以其在液晶基础研究的杰出贡献荣获 1991 年诺贝尔物理奖。本文从历史的角度简介他的获奖成就。

Abstract

Pierre Gilles de Gennes at the College of France has been awarded the 1991 Nobel prize in physics for his outstanding contribution to fundamental research in liquid crystals. A brief introduction including a historic view point to his achievement is given.

一、

要评价德燃纳¹⁾的获奖成就,需从液晶研究的历史介绍起。液晶的发现可以追溯到 1888 年奥地利植物学家 F. Reinitzer 的实验观察。他把胆甾醇苯酸酯加热到 145.5°C, 发现该晶体熔融成一种混浊的液体,继续加热到 178.5°C, 液体突然变成透明。由此状态冷却,液体会发生从紫色、橙色直到绿色的颜色变化。出于好奇心, Reinitzer 把所看到的现象告知德国卡斯鲁尔大学的物理学家、把偏光显微镜应用于结晶光学的鼻祖 O. Lehmann, 希望他来研究这些化合物的物理性质。在偏光显微镜下观察, Lehmann 发现这种乳白色液体有与晶体相似的双折射现象,并首次把这种状态的液体命名为液晶(德文 Flüssige Kristalle)。由于发现液晶的业绩, Lehmann 曾数次被提名参加诺贝尔奖的竞争,但终未成正果。其中的原因之一可能与 Reinitzer 与 Lehmann 争夺液晶发明权的纠纷有关。在 20 年代就合成过 300 种以上液晶的 D. Vorländer 在一篇论文(1908)中曾写道:“有关液晶发明权问题,在 Reinitzer

和 Lehmann 之间是难以区别的”。事实上到底谁发现液晶,至今仍有疑义。第一个化学诺贝尔奖获得者 Van't Hoff 在 1887 年给 Lehmann 的一封信中就叙述了一些螺旋状液晶的光活性。这封信已被影印在某些液晶书籍上以证明 Reinitzer 并不是第一个发现液晶的。

液晶的发现未能获诺贝尔奖的另一个原因是当时一些大学者对是否真正存在液晶相的问题的争议不断。塔曼 (Tamman, 1901) 与能斯脱 (Nernst, 1906) 就认为液晶只不过是晶粒与液体的胶态体系。当然,对于权威人物的反对,早期液晶研究者表现了极有勇气的抗争。法国的 Friedel 在 20 年代完成的一篇长达 200 页左右的论文中论证了液晶绝对不同于结晶与液体,他并把液晶分成沿用至今的三大类:层状相 (smectic)、丝状相 (nematic) 和螺旋相 (cholesteric)²⁾。不过,在这期间,物质波粒二象

1) de Gennes 的中文译名有若干种,如迪·根尼斯、德热纳是出现在新闻报道中,而中文书刊上有称为德金的,这里的译名遵从文献[7]。

2) 这里热致液晶三大类的命名取自文献[7]所引用的物理名词。在化学名词中,它们被分别译为近晶相、向列相和胆甾相。物理名词的优点在于更贴切地反映了各个相的结构。

性已被发现,量子力学带来科学史上的繁荣早已把液晶抛到被遗忘的角落。德燃纳此次获诺贝尔奖是液晶研究百年来的第一次“零的突破”。在液晶研究史上可谓意义重大。

二、

液晶的“生存权”是在1933年法拉第学会召开的液晶研讨会上始被确立。在此次会上, Freedericksz 报告了磁场对液晶分子排列的转交效应。为解释这种效应,人们从宏观与微观的两个角度开始筹建液晶自己的理论。宏观液晶的弹性连续体理论由 Ossen 与 Zocher 初创于30年代,于1958年在另一次法拉第学会液晶研讨会上由英国的 Frank 完成。这个理论的实质是在液晶介质中引入描述分子排列从优取向指向矢(director)场的概念。这样,液晶对外场的作用的不同响应(如光学各向异性的变化)完全由指向矢场的变化所描述。液晶的技术应用主要得益于宏观理论。该理论虽然前后经过30年始获完满,但其发展过程中还算一帆风顺。与此相反,液晶的微观理论则走了一段很长的弯路。液晶发现后,一大批当时有名的物理学家都投入这个领域的研究,如 Max Born 与 M. 德布罗意。后者是有名的X射线研究专家,层状相液晶的层间距约为分子的长度的结论是他从X射线研究中得出的,其弟 L. 德布罗意创立波粒二象性的量子学说据说是经他的X射线的研究经验而领悟的。早期的液晶分子群落(swarm)学说是由玻色(E. Bose)创导,而由 L. 洛伦兹的大弟子 L. S. Ornstein 与 Kast 正式将其上升到理论(1931)。该学说认为液晶是分子群落(群落一词来自动物学“虫群”现象)的混成体,由于群间相互作用极弱,分子群落排列杂乱无章,折射率不均而致混浊。在外场力的作用下,群因极化的扭转作用而趋于排列整齐,故呈透明状。该学说的“实验依据”就是有名的丝状液晶的反常光散射现象:混浊的液晶表明它比普通液体有强烈得多的光散射本领。Swarm 理论认为普通液体的散射本领

来自单个分子的布朗运动,而液晶则来自“群落”的热涨落。人们甚至根据液晶的光散射强度推算出散射截面的直径约为 $0.1 \mu\text{m}$,即每个分子群落约含 10^2 个分子。这个理论在物质的层次(原子、分子)上面又增加了一个“群落”的新层次。因此,证实它或否定它都是对物理学学科的基础性贡献。这项工作正是由德燃纳在1968年完成的^[1],正如瑞典科学院在奖状中说的:“德燃纳阐明了从丝状液晶散射出称为反常光的现象,从而对我们的液晶知识做出了他的重要的贡献”。

德燃纳1932年生于巴黎,1961年被任命为 Orsay 巴黎大学固态物理学教授。在1962—1963年期间他教授金属与合金的超导理论。他的教案被 D. Pines (当代固体物理的权威之一)选入《物理前沿》丛书出版^[2]。这套丛书的作者大多是当代凝聚态与基本粒子物理的学者或诺贝尔奖金获得者,如 P. W. Anderson, N. Bloembergen, M. Gell-Man, R. P. Feynman, Van Hove, J. R. Schrieffer, L. P. Kadanoff 等。德燃纳刚过而立之年就跻身其中,显示了他的理论造诣。这个期间,液晶研究正在出现革命性的转折。先是美国 RCA 公司的 R. Williams 与苏联的 A. P. Kapustin 发现了液晶的电场动态散射现象,紧接着 Heilmair 利用这种效应首次发明了液晶显示技术(1964—1968年)。Heilmair 的发明尽管受到 RCA 生产部门的冷落,但液晶的应用前景已破土而出(事实上,根据此发现,美日的其他公司于1970生产出液晶手表),在此形势的冲击下,德燃纳受命在 Orsay 组建立液晶研究小组。该小组在研究与显示有关的液晶电光效应上有许多卓越的工作。但与美日同行相比,法国这个小组更注重新于液晶的基础研究。德燃纳首先着手研究的工作中,光的反常散射是一项最具基础性项目。他完全抛弃 Swarm 学说,而抓住已被正确建立的连续体理论的指向矢概念。具体说来,他考虑了指向矢的热涨落来作为液晶反常光散射的物理基础。他把指向矢的空间运动进行傅立叶变换,从而把涨落转化为波矢空间的

谐振子运动(这种操作是量子力学建立以来最常见的理论手法),然后仅仅根据经典统计力学的能量均分定理,他便得到十分简洁的结论:液晶光散射截面与普通液体的光散射截面(主要由密度涨落而来)的比值是由光波长与分子尺度的比值的平方所表达,亦即 10^5-10^6 倍。后者正是 Swarm 理论从光散射强度推断出每个 Swarm 的分子个数。德燃纳结论中最有说服力的是证明了液晶散射光表现出强烈的退极化。这正是 Chatelain 于 1951 年从实验中观察到的而不能为 Swarm 理论所说明的关键所在。德燃纳的理论发现终使权倾数十年的液晶群落说寿终正寝。瑞典皇家科学院选中这项成果为其诺贝尔获奖成就的一部分是十分有道理的。

三、

在液晶分子群落理论逐渐衰亡的过程中,历史上曾涌现出各有特色的液晶分子统计理论。从液晶分子形状各向异性出发,因 Ising 模型二维严格解而闻名于世(诺贝尔奖得主)的 L. Onsager 建立过“硬柱”模型的丝状液晶相变理论(1949),因高分子聚合物物理的贡献而获诺贝尔化学奖的 P. J. Flory 也建立过类似的理论(1956)。也有从平均场出发的 Maier-Saupe 理论(1961)。这些理论从理论物理的角度来看都略有“抓住一点不及其余”之嫌。事实上,在不可能知道分子之间的具体相互作用而用某种假设的作用势来建立体系的自由能密度函数都是失之偏颇的。克服这个困难的聪明做法是由朗道在 1937 年所建立的二级相变理论,朗道理论的核心在于系统的自由能密度在相变点附近可展开为序参数及其空间微分的幂级数。朗道理论胜于平均场论的表现在于:数学上更简单(只是序参数的多项式)以及可给出平场论未能发现的新维数,而且容易推广应用于一阶相变。德燃纳是第一个把朗道理论应用于液晶一级相变(丝状-各向同性相变)^[1]的成功者。这是构成他获诺贝尔奖成就的最重要的部分。瑞典科学院在奖状中就说,选定德燃

纳是由于他的发现,“为研究简单系统中的有序现象而创造的方法能推广到比较复杂的物质形式,特别是推广到液晶和聚合物”。

德燃纳的成功是与他研究液晶之前研究磁相变^[2]的经验分不开的。众所周知,铁磁体相变的朗道理论正确描述了从无序转变到有序能够在在一个界限分明的温度,居里温度,发生跳跃的规律。但是,德燃纳在液晶相变理论的成功还在于他正确选择液晶的有序参数的创造性贡献。根据液晶的 $D_{\infty h}$ 对称性(这是应用朗道理论的关键),他选择只有一个独立序参数的零迹二阶张量作为自由能密度的展开变量。据此,他不仅描述了序参数在相变中的变化,而且首次给出液晶弹性系数的序参数表示(主要来自序参数张量的空间微分的贡献),因为他的序参数张量是仅仅由指向矢构造的。这点经验当然是来自他处理光散射问题时就牢牢掌握的。德燃纳的处理方法现在已被命名为朗道-德燃纳理论。

利用同样的思路,德燃纳最先构造了用于阐明丝状相与层状相的液晶相变理论。在这个理论中,他考虑了层状相分子分层排列的周期性,而增加了一个复有序参数用于描述分子的密度函数,结果他发现根据对称性写出的自由能密度与描述电荷超流体朗道-金兹堡自由能密度完全相似,其中指向矢与超导体的电磁矢势相对应。因此他指出,发生在超导体的许多效应应该在层状相液晶中找到对应的现象。他的著名论文的题目就是《超导体和层状相液晶的相似性》。这也是瑞典科学院特别表扬他的:“他表明了:在诸如磁体、超导体,液晶和聚合物溶液等明显地不相同的物理系统中的相变,能够以惊人广泛的普适性的数学词句来说明。”

事实上,应用相似性是德燃纳的一贯作风,这种思维方法使他获得多次的成功。如在说明扭曲液晶盒的向错回线,他就是应用电流线的磁势与指向矢方位角的相似性。在研究螺旋状液晶的位错时,他再次发现位错线与平板电容器线电荷的相似,从而可以用镜像电荷的方法来简化位错周围指向矢场的复杂计算。在 60

年代,德燃纳之所以能够写出那么多有关液晶基础的杰出论文,很多是得益于他对经典物理理论的丰富知识以及运用自然规律的相似性。

当液晶显示技术在 Schadt 与 Helfrich 发明扭曲丝状液晶场效应^[5]原理而突然实现工业化后,德燃纳于 1973 年出版了世界上第一本《液晶物理》^[6]来作为他即将告别液晶研究的总结。这本书把近百年来人类对液晶知识探讨的宝贵经验升华为系统的理论。这 20 年来,几乎所有有关液晶的研究论文都要引用这本书作为最重要的参考文献。这正如瑞典科学院指出的,这本书已成为一部“权威”著作。值得高兴的是,在这本书的影响下,在纪念液晶发现一百年之际,我国出版了自己的第一部液晶物理专著^[7],德燃纳的原著也在最近以中文翻译出版^[8]。

四、

70 年代末,液晶研究的热潮已流向技术应用领域,液晶作为物质存在的第四态已开始写人中学教科书,液晶手表也已从早期每只上百美元降至几美元而进入千家万户,彩色液晶平板电视也走上试制的途中。这时的德燃纳已被升任为巴黎物理和化学学院院长,他的兴趣也从液晶转到化学与物理交叉的一门新学科——高分子聚合物物理。虽然其时高分子聚合物化学与物理的经典理论已由 Flory 等学者所创立^[9]。但是,德燃纳敏锐地注意到,70 年代发展起来的新实验手段(如中子衍射与激光非弹性散射)与新的理论工具(密度泛函,费因曼图、重整化群等)将再次带来高分子聚合物物理的新进展。对高分子长链在大尺度范围的构形的研究已成为可能;借助于临界现象理论发展起来的重整化技术,人们已能够从高分子链的排列的统计力学与相变联系起来从而发掘出传统理论(主要是平均场理论)未能发现的许多新标度规律。德燃纳运用他处理液晶相变积累起来简捷的数学技巧对这个方向做了不少创造性的工作。为使不熟悉场论与量子理论的实验工作

者迅速掌握这方面的概念,以便迅速用自己的实验特长去探索这些新的标度规律与相关的特征指数,德燃纳在 1979 年出版了他的第三本传世之作——《高分子聚合物物理的标度概念》^[10]。这部书也已成为近代高分子聚合物研究领域的经典著作被各国翻译。

近年来,德燃纳把研究兴趣的一部分转移到固液相相互作用的浸润相变。这个领域的理论成果在石油开采及机械现代润滑诸多方面有很大的应用意义。虽然他进入这门新学科的时间不长,但由于他对物理基础的透彻与对相变理论的深刻理解,他很快就成了该学科有影响的人物,在权威的《现代物理评论》(1985)上发表一篇近 40 页的专论。在文中有不少他自己的独到见解。1985 年以来,德燃纳的研究领域中开始包括对生物膜的探索。他进入这个领域并不是兴趣所至,而是敏锐洞察力使他判断到生物膜与高分子聚合物一样,又是一种新的“液晶”。例如,他曾把 1984 年由日本两个实验室同时发现的人工合成手征生物膜的螺旋构形解释为铁电极化电荷效应的产物^[11]。这无疑是从铁电液晶的类比得来的概念。1988 年他所写的有关生物膜(在物理分类中被归为复杂流体)的一本书的书评中对 Helfrich 创立液晶生物膜理论的贡献特别予以高度评价。Helfrich 在 60 年代中是他在液晶研究期间的一位同一战线的战友。现在他们又走到一起来了,起联系纽带的是液晶。因此评价德燃纳的诺贝尔物理奖的成就,中心仍然是液晶。这正是本文题目的来由。

综观德燃纳的各项成就,人们不难看到,像他这样能在如此众多明显不同的凝聚态物理各学科中自由驰骋,左右开弓,在近代物理史上是不多见的。这有点像文艺复兴期间的科学家的风度——一人身兼多门学科的专家。例如,牛顿就是这样的杰出人物,他对哲学、力学、数学、光学等都堪称为大专家。德燃纳正是以他在多门学科所做出的创造性工作而被诺贝尔奖评委会不同寻常地加上“当代牛顿”的最高桂冠。读过德燃纳科学论文的人都会感觉到,复杂的数

学手段在他的著作中极为少见。他的成功主要得力于他清晰透彻的物理思想与对自然界规律的普适性的认同。作为一个理论物理工作者，他的成就不在于理论的高深与解决数学难度，而在于实地解决面临的问题。这些问题有不少从复杂程度看来只是“普通物理”的问题。这种务实的科学作风是值得学习的。这或许是1991年诺贝尔物理奖带给人们的一点启示。

本文写作中曾得到日本大阪产业大学液晶研究室 Akihiko Sugimura 教授的有益讨论与帮助，特此感谢。

[1] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. B*, **266**(1968), 15; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**(1969), 1361.

- [2] P. G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, Benjamin, (1969).
- [3] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**(1971), 193; *Phys. Lett. A* **30**(1969), 454.
- [4] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **21**(1973), 49.
- [5] M. Schadt and W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.*, **18**(1971), 127.
- [6] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford, (1973).
- [7] 谢毓章, 液晶物理学, 科学出版社, (1988).
- [8] P. G. de Gennes, 孙政民, 王新久译, 液晶物理, 上海科学技术出版社, (1990).
- [9] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, Ithaca (1971).
- [10] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell, Ithaca, (1979).
- [11] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.*, **S2, 304** (1987), 259.

C₆₀ 原子团簇与 C₆₀ 团簇固体

臧文成 都有为

(南京大学固体微结构物理实验室, 南京 210008)

本文回顾了碳的原子团簇研究的历程; 综述了 C₆₀ 原子团簇的结构、光吸收, C₆₀ 团簇固体的结构、方向有序相变及掺杂后的电导、超导电性等物理性质; 介绍了样品的制备、分离和掺杂等技术问题; 指出了在这一领域开展研究的科学意义。

Abstract

The recent studies on buckminsterfullerene (C₆₀) are reviewed. Its physical properties such as the structure, the optics of fullerene, the orientational ordering transition of fullerite and the conductivity and superconductivity after alkali-metal doping are described. The significance of fullerene research on biology and chemistry is also pointed out.

一、历史回顾

早在1942年, O. Hahn 等就研究过最多为15个碳原子的团簇质谱^[1]. 1984年, E. A. Rohlfing 等制出了高达由近200个碳原子构成的原子团簇 C_{2n} (20 ≤ n ≤ 90)^[2]. 在此之前, 人们最多只做到了由33个碳原子构成的原子团簇^[3].

物理

1985年, H. W. Kroto 等在企图研究星际空间中长链状碳分子的时候, 获得了异常高的由60个碳原子构成的原子团簇 (C₆₀) 的丰度, 表明 C₆₀ 原子团簇具有特别稳定的结构. H. W. Kroto 猜测, 这60个碳原子构成了足球状的截角20面体[图1(a)]^[4]. 随后, 对另一个次高丰度的 C₇₀ 原子团簇, 其结构也被推导出来[图1(b)]^[5].

1990年9月, W. Kratschmer 等报道了