

1991年诺贝尔物理学奖获得者

皮埃尔-吉勒·德燃纳

一、德燃纳的简历及其在物理学中的贡献

皮埃尔-吉勒·德燃纳(Pierre Gilles de Gennes) 1932年生于法国巴黎。1955—1959年在原子能中心(Saclay)作研究工程师,从事中子散射和磁学方面的研究工作。随后在 Berkeley 完成博士后和进行高级研究或工作访问。1961年被聘为奥塞巴黎大学固体物理学助理教授,讲授金属与合金的超导理论。1968年他的研究方向转向液晶物理方面,1971年被聘为法兰西学院教授,在此期间他组建了一个思想非常活跃的液晶研究组,后来在液晶物理研究方面处于领先地位,并把研究内容扩展到聚合物液晶。自1976年以来就在巴黎物理和化学研究所任所长。从1980年起他的兴趣转移到界面问题,特别是在浸润动力学方面。最近他特别关注附着力的物理和化学问题。

德燃纳曾获过多种奖励,其中有: Holweek 奖(由法国和英国物理学会联合颁发的); Ampere 奖(法国科学院设置的);法国 CNRS 颁发的金质奖章; Lorentz (德国技术科学院设置的)和由 APS 及 ACS 颁发的聚合物奖等。他还是法国科学院、德国技术科学院和美国国立科学院的会员。

德燃纳在材料科学的四个方面(超导体、液晶、聚合物和界面)有如下重要发现:

1. 超导体方面:他预言第二类超导体在高场下的表面电导性(Phys. Lett. 1, 306, 1963);提出用中子散射观察涡流点阵的实验和计算(Rev. Mod. 36, 1964),六个月以后由 Cribier 等人完成。

2. 液晶方面:提出近晶相的弹性结构(J. Phys. 30, C4-65, 1969);首先指出近晶相和超导体之间有类似性(Solid State Comm. 10, 753, 1972),从而引起许多新的发现,如第二声和扭曲近晶 A 相(扭曲在第二类超导体中起着场的作用)。

3. 聚合物方面:发现“ $n = 0$ 理论”与链统计相变理论有关(Phys. Lett. 38A, 339, 1972);预言稀释聚合物在强流动下,“弯曲—伸直转变”有个突变行为(J. Chem. Phys. 60, 5030, 1974),晚些时候被 Keller 等观察到。

4. 界面方面:在他所著的被吸附的聚合物层标度理论中预言了一个自相似结构,现已被多方面实验(流体动力学、椭圆对称、中子)所证实(Adv. Colloid Interface Sci. 27, 189, 1987);在他所著的浸润时接触线的运动、原始膜的作用等的浸润动力学的解释(Rev. Mod. Phys. 57, 827, 1985)已被应用到许多方面:首先用“粘弹性喇叭形”一词来描述轻度交联橡胶的粘弹性线的断裂端口(C. R. Acad. Sci. Paris. 303, 1949, 1988)。

德燃纳已完成了三本巨著:金属与合金的超导性(Benjamin 1966);液晶物理学(Oxford 1974)和高分子聚合物物理的标度性概念(Cornell, Ithaca 1979)。特别是液晶物理学一书,像瑞典科学院在奖状中说,已经成为一部权威著作。此书的修订本,我国已有中译本(孙政民和王新久译,上海翻译出版公司,1990)。

瑞典科学院于1991年10月16日颁布把当年诺贝尔物理学奖授予德燃纳教授。选定德燃纳是由于他发展了“为研究简单系统中的有序现象而创造的方法,推广到更复杂的物质态,尤其是对液晶和聚合物”,“他已经表明了在此如此明显的很大差别的物理系统(诸如磁、超导体、液晶和聚合物溶液)中的相变,能够用具有惊人的广泛通用的数学术语来描述”,“在物理学中开创了新的领域,它将会促进许多理论和实验工作的发展”,“尽管这些是纯研究的,也意味着为材料(如液晶、聚合物等)的技术开发打下更为牢固的基础”。“有一些科学家在审定时将德燃纳誉称为当代的牛顿”。在奖状中还谈到德燃纳的一些其它重要贡献,本文下面重点介绍在液晶方面的研究成果。

二、德燃纳是怎样把在研究简单系统采用的相变理论推广到更复杂系统

1. 液晶的发现与理论的发展

自然界中许多物质,当温度或压力等外界条件变化时,可有三种状态存在,即物质的三态(固态、液态和气态),这是早已为人们所共知。然而,对某些物质还存在奇特的第四态——液晶态,在早年并不是人人都知道的。

在1888年,奥地利植物学家 Reinitzer 在合成胆醇酯时,观察到一种新奇现象。将这种物质的固体放在试管中加热,当温度徐徐升至 145.5°C 时,温度不再上升,固体开始融化,逐渐变成乳白色的粘稠的液体。当全部固体融化后,温度才又继续上升,而达到 178.5°C 时,又出现温度停顿现象。这时,试管中的乳白色的粘稠的液体开始呈透明态,温度才开始继续上升。Reinitzer 在他百思不得其解的时候,请教德国物理学家 Lehmann。Lehmann 将此材料置于偏光显微镜下,温度保持在 $145.5-178.5^{\circ}\text{C}$ 之间,观察到双折射现象,只有晶体才有这种性质。当温度升至 178.5°C 以上,样品变成透明态,双折射现象也随之消失了。这是一种奇特的物质态,既具有象液体那样的流动性,又具有晶体的某些光学性质。Lehmann 第一次把这种材料的状态称为液晶体。

直到20世纪20年代,在人们对液晶体的结构已作出了实验与理论分析的基础上,法国物理学家 Friedel 针对液晶体一词提出异议,因为在 X-射线衍射实验中没有发现象晶体那样的空间点阵结构,应属于一种新的态(或相),它是处于完全有序的周期性结构和完全无序结构之间的一种态,更恰当的名称应用中间态。由于习惯,人们至今仍称它为液晶体,中国把它简称为液晶。Friedel 又把中间态分为三类:近晶相、向列相和胆甾相(图1)。这种分类法至今仍然采用。

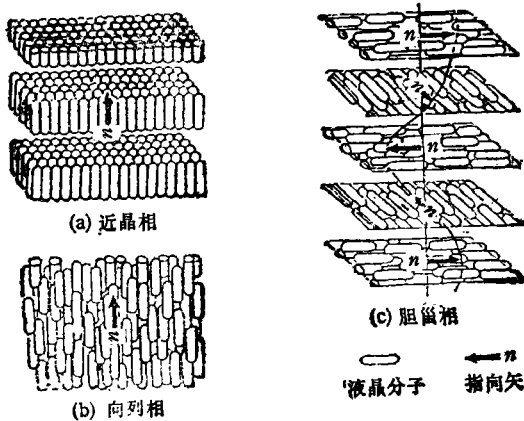


图1 液晶材料中的三种相的分子排列的示意图
 n 代表分子从优取向的单位矢量

到了30年代初期, Freedericksy 发现磁场对液晶分子排列的转变效应 (*Z. Kristallogr.*, 79, 225, 1931), 接着 Oseen 提出液晶的弹性连续体模型 (*Faraday Soc.*, 29, 883, 1933), 在建立宏观液晶物理方面取得一定的成功。随后在液晶物理的研究方面被冷落了30年。德燃纳对这一段很长时期内之所以停滞不前并不能仅仅归结于缺少明显的应用,更重要的原因是由于液晶本身的复杂性。差不多到60年代,

由于固体理论的发展和半导体的研究盛行,液晶的物理研究与应用蓬勃地发展起来了,直到今天其势头仍然未减。到70年代,作为一门学科已初步建立,第一部代表作就是德燃纳著的《液晶物理学》。当时液晶理论的主要任务是解决两大类问题:液晶的流体动力学和液晶的相变理论。前者用宏观弹性形变连续体理论来描述,解决得比较成功,然而由于液晶分子结构复杂,很难处理,同时相变理论又是组成液晶物理学最重要的部分,因为通过对相变现象的研究可以深入地了解分子的排列状态、物质的各种物理性质等。在当时描述液晶的相变有两个学派,一种是微观分子统计理论,另一种是以德燃纳为首的宏观相变理论。后者对液晶相变的描述更为成功,同时也把这套理论成功地推到其它复杂系统中。

2. 德燃纳是怎样在复杂系统中定义有序参数的

描述相变首先要选择用什么样的参数来描述。德燃纳早期研究相变是从铁磁体相变开始的,他指出:可以用有序参数来描述铁磁体的相变,这个有序参数可以是磁化强度,是个矢量,可以有三个独立分量。用它来表示铁磁体中分子磁矩的排列状况,有序参数越大,相同方向的分子磁矩越多,磁化强度越强。相反有序参数为零,分子磁矩排列便成为无序状态,磁化强度为零。若有序参数的变化是由温度化引起的,那么有序参数为零时的温度便是通常所谓的铁磁体的居里点温度或称相变温度、临界温度。

在研究液晶相变时,人们首先研究向列相(简称N)至各向同性相(简称I)之间的相转变,并采用简单的物理系统,分子是刚棒状。在N相中,温度变化 n 的

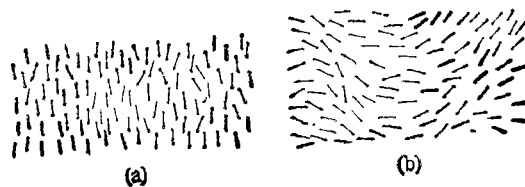


图2 (a) N相 (b) I相

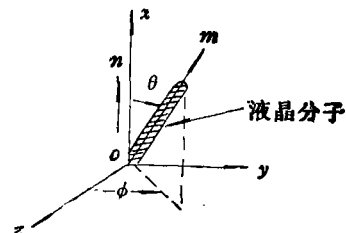


图3 单个分子取向 m 与 n 的坐标关系

方向不变,温度升高分子的取向就不象图1(b)那样整齐,而是象图2(a)那样。所以可采用单个分子取向 m

与 \mathbf{n} 的夹角 θ (图 3) 来描述有序参数, 并希望能得到完全有序排列的有序参数等于一, 完全无序为零, 因为 N 相具有 C_∞ 对称性, 单个分子对任何 ϕ 角都有相同的出现机率及 \mathbf{n} 与 $-\mathbf{n}$ 等价, 所以用大量分子的 $\langle \cos \theta \rangle$ 的平均值 $\langle \cos \theta \rangle$ 作为有序参数是不能达到前面提到的希望. 同样 $\langle \sin \theta \rangle$ 、 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 、 $\langle \sin^2 \theta \rangle$ 都不行. 而采用二阶勒让德多项式 $P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)$ 对所有分子的平均值为序参数 S , 即 $S = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2 \theta - 1 \rangle$, 就可得到我们希望的描述方法.

随后人们又把上式推广到任意形状的刚性分子系统上. 设 a 、 b 、 c 是固定在刚性分子上的三个正交轴的单位矢量. 其推广式为

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3i_{\alpha j} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \rangle.$$

式中, $\alpha, \beta = x, y, z$ 是实验室坐标系的分量, $i, j = a, b, c$, $\delta_{\alpha\beta}$ 或 δ_{ij} 为 Kronecker 符号.

但是, 通常所研究的液晶分子和聚合物液晶分子都具有较柔性部分, 有时必须考虑这些柔性链对它的物理性质的影响. 然而采用上述方法来计算有序参数, 就需求出 $S^{(1)}, \dots, S^{(n)}$, 这是一件非常麻烦的事. 在这里, 德燃纳提出 (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 12, 193, 1971) 宁可采用宏观的方法来定义有序参数. 例如 N 相和 I 相在磁场中各自的磁化强度的宏观表现不同, 我们可以写出在 N 相的磁化强度 \mathbf{M} 和磁场强度 \mathbf{H} 的关系为 $\mathbf{M}_\alpha = \chi_{\alpha\beta} \mathbf{H}_\beta$, 式中 $\chi_{\alpha\beta}$ 是个对称的 (即 $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$) 磁化率张量. 在 I 相中磁化率是一个常数, 可从写成为 $\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta}$. 令 \mathbf{n} 与 oz 轴互相平行, 液晶的磁化率张量将取对角化的形式

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \chi_\parallel & 0 & 0 \\ 0 & \chi_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\perp \end{pmatrix},$$

式中 χ_\parallel 和 χ_\perp 分别为平行和垂于 \mathbf{n} 的磁化率分量. 由于 $\chi_{\alpha\beta}$ 与 N 相和 I 相分子排列状态有关, 德燃纳对 N 相的有序参数 $Q_{\alpha\beta}$ 定义为

$$Q_{\alpha\beta} = G \left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right)$$

$Q_{\alpha\beta}$ 又称作张量有序参数. 上式中 G 是归一化系数, 通常选择 G 使分子取向一致时 $Q_{zz} = 1$. $Q_{\alpha\beta}$ 在 I 相中为零.

德燃纳指出, 用同样的方法也可以求出 N 相液晶的其它各向异性 (如极化率或介电常数) 的张量有序参数. 这样定义的优点是可以将有序参数容易与 N 相液晶

的物理参数的测量结果直接联系起来, 并能得到更精确的有序参数与温度的关系 (Phys. Rev. Lett. 25, 914, 1970). 这样的定义不仅适用 N 相, 还适用于其它种液晶相.

在这里顺便介绍一下瑞典科学院提到的“德燃纳阐明了从 N 相液晶散射出的称为反常光的现象, 从而使我们对液晶的认识做出了重大贡献”, 从人们对这个反常现象的认识过程和德燃纳的令人信服的系统理论分析, 可以看出德燃纳的贡献确实重大.

早先人们怀疑液晶相是否真正存在, 其原因之一就是 N 相液晶散射出来的光像牛奶的散射光一样呈乳白色, 然而当温度升至一定高度时反而又呈现透明态. 有人认为这强烈的散射光是来自悬浮在液体中的微小晶粒, 这些微小晶粒的尺寸与光波长差不多. 还有人认为在液晶中存在着大量有边界的微小区域, 在这些微小区域中的分子取向基本一致, 但各个小区域中的 \mathbf{n} 方向不同. 这种观点在液晶领域中曾流行了 30 年.

德燃纳根据 Chatelain (Acta Crystallogr. 1, 315, 1970) 的光散射实验和液晶宏观弹性形变连续体理论认为, 液晶的 \mathbf{n} 在微米数量级的区域内保持不变, 而且能在边界处 \mathbf{n} 的方向突然改变, 这是不可能的, 因为这个突变所对应的能量是非常大的. 并指出这个散射光是由 \mathbf{n} 的小涨落引起的, 它的扰动引起形变范围是短程的. 这里 \mathbf{n} 的涨落是用与光有直接联系的极化率 (或折射率) 张量 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 来描述. 后来, Akiyama 等人 (Jpn. J. Appl. Phys., 20, 2019, 1981) 利用德燃纳的 N 相液晶的光散射理论, 对散射光强与散射角的关系进行了计算 (见图 4(a)), 与他们的实验结果 (见图 4(b)) 符合的非常好.

这种散射光不仅在 N 相中存在, 而且在 I 相中存在, 不过 I 相中的散射光强要比 N 相中小 10^6 倍, 所以我们常把 N 相- I 相的相转变点称清亮点. I 相液晶材料的光散射原理也是德燃纳首先建立起来的.

3. 德燃纳是怎样建立复杂系统相变理论的

人们很容易想到, 相变是个大量分子的运动行为, 要用分子统计理论来解决. 然而德燃纳指出, 一般液体的模型已是非常简单的了, 但是液体的分子统计理

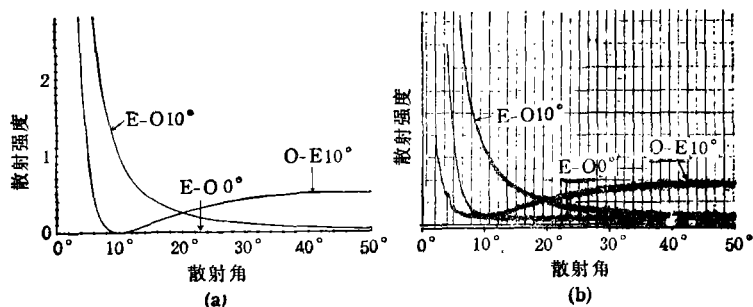


图 4 E 为非常光, O 为寻常光, $E-O10^\circ$ 表示两种偏振光的夹角为 10°

论仍是困难的课题。N相的分子统计理论则更加复杂，即使采用最简单的物理模型，也没有得出严格的解。德燃纳在这里仍然采用宏观理论来描述，不考虑系统中分子相互作用的细节，假定在相变点附近的有序参数 $Q_{\alpha\beta}$ 是个微量，利用朗道二级相变理论，将自由能 F 用有序参数 $Q_{\alpha\beta}$ 的幂级数展至四阶项。因为N相具有 C_{∞} 对称性，张量有序参数 $Q_{\alpha\beta}$ 可以用标量有序参数 S 表示。经过演算，自由能 $F(S)$ 由下列各项组成：

$$F(S) = F_0 + \frac{1}{2}AS^2 - \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4.$$

式中 A, B, C 分别为 S^2, S^3, S^4 的系数。从式中可以分析得到一些重要的相变行为，如式中各项绕坐标轴 x, y, z 旋转操作不变， $F(S)$ 中没有 S 的一次方项，这就保证了 F 的极小值与 $S = 0$ 对应，即 I 相； S^3 项的出现可说明这个相变是一级的；用 F 的最小值来分析系统的稳定状态时发现 N 相和 I 相在相变点附近都有可能是一个亚稳态，所以德燃纳指出这个相变是弱一级的。这与观测结果是一致的 (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 27, 1971, Handbook Liquid Crystal, Verlag Chemic, 1974)，然而所用的系统是完整的计算是繁琐的分子平均场理论给出的却是二级相变。

有趣的是由德燃纳首先提出的近晶 A 相的分子层位移模型和宏观相变自由能表示式与描述超导体 (用 n 替代配对的角动量) 的相似。另外，在近晶 A 相中声的传播有两支，一支与密度的起伏有关的第一声和另一支与层间距变有关的第二声，这与超流氦相似。还有，在近晶 A 相—近晶 C 相之间的相变点与氦的 λ 点之间也存在一些相似之处。

更有意义的是德燃纳把他的宏观相变理论推广到聚合物这个更复杂的物理系统，于1975年他首先予测 (C. R. Acad. Sci., Paris, B281, 101, 1975) 在聚合物熔融态或溶液中，具有刚性侧链与主链通过柔性铰链的梳状结构 (见图5) 存在 N 相。现在普遍认为了解聚合物相变行为要采用临界有序参数的朗道-德燃纳宏观相变理论来描述。

三、结束语

综上所述，德燃纳的重要贡献不仅仅是成功地描述了液晶的相变行为，更重要的是德燃纳把为简单系统中的有序现象的描述方法推广到复杂的物质形式，特别是推广到液晶和聚合物。而且加表明在诸如铁磁体、超导体、液晶以及聚合物等，有着极大差别的物理系统中，它们的相变可以用普遍性的数学术语来描述。并将为今后的材料科学的发展和应用程序的开发打下了更为牢固的基础。德燃纳的贡献是有深远意义的。

从德燃纳的研究经历和成果中，我们还能看到他在科学研究中的极可贵的务实作风。在选课题方面无

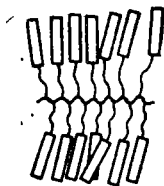


图5 梳状结构

一例外地从实际应用出发，用他自己的话(1991年诺贝尔奖颁发的第二天，在巴黎的记者招待会上)来说：“我的全部研究，虽然是基础的，但都是从实践启发而来的”。在研究方面他重视实验，并亲自动手。他在早年曾谦虚地讲过(在他著的《液晶物理学》的序言中)：“我或许算半个物理学家，但是在技术(指在化学、光学、力学等等的一些专门的实验技术)领域却缺乏很好的训练”，他以此为憾事。在他的研究方法方面，我们还可以发现他的务实作风。他对相变的描述所以能适用于具有极大差别的物理系统，除了他要对这些具有复杂系统的物质性质进行客观地不是主观地了解外，更重要的是他从实际出发，摒弃了一些人惯用的既简单而又完整的模型，采用不完整的系统，运用通常的而不是令人费解的术语，目的是为了解决实际问题。这一点在他的全部研究中也明显的。

德燃纳打算(指研究课题和计划)在今后(指获奖以后)两三年里将对有特殊工业应用的“超粘剂”进行研究。他对这个课题非常感兴趣，因为这种粘剂可以在飞机、汽车工业中替代铆钉将物体连接起来，当前人们还不知道这种粘剂在它所粘接的材料上起着怎样的作用。他还说：“这是个基础研究，但可能直接并且立刻得到应用。”从他过人的聪敏和才干以及他务实的科学作风，我相信他会像在宏观相变研究那样得到巨大的成功。

• 高校物理系基础课介绍 •

《光 学》

光学是物理学中发展较早的一门学科。主要研究光的本性、光的发射、传播与接收的基本规律，光和其他物质间相互作用所遵循的规律及其应用。通常将光学分为几何光学和物理光学。几何光学以光直线传播的基本特性和光的反射与折射规律为基础的学科，研究一般光学仪器成像的规律和消除像差的方法及特殊光学仪器的设计原理等。物理光学包括波动光学和量子光学。波动光学是以光的波动性为基础，研究光的传播及其规律，主要内容有光的干涉、衍射及偏振现象；量子光学以光和物质间相互作用的粒子性为基础，研究诸如光电效应、康普顿散射、原子和分子特征光谱发射的一般规律等。目前，光学为了适应研究对象和实际需要，已经建立了许多不同分支，如光谱学、光度学、发光学、分子光学、大气光学、生理光学、傅里叶光学、统计光学、电子光学、电光学、相干光学、强光光学、非线性光学、集成光学、薄膜光学、纤维光学、信息光学、光学全息术等。

(德云)