

物质相的朗道范式

陈童

March 16, 2026

Contents

1	引言	2
2	相与相变的基本概念	3
3	对称性自发破缺与序的扩张	5
3.1	相与对称性	5
3.2	对称性自发破缺的机制	6
3.3	相图的结构与子群格	9
4	连续对称性自发破缺	11
4.1	序参量的涨落	11
4.2	铁磁相变	13
4.3	拓扑缺陷	16
4.4	物质相的朗道范式	18
5	液晶的物理学	18
5.1	朗道-de Gennes 理论	20
5.2	取向轴的形变	23
6	结语：范式的辉煌与边界	24

Abstract

本文系统阐述了朗道关于物质相的理论范式，核心在于用对称性破缺与序参量统一描述物相与相变。文章首先提出序的扩张概念，进而引入对称性自发破缺机制：高温相具有最大对称群 G ，随温度降低，系统通过序参量获得非零期望值，对称性破缺至子群 H ，从而实现“序的扩张”。连续相变由序参量自由能展开的二次项系数变号刻画。文章进一步讨论连续对称性破缺导致的戈德斯通模、非线性西格玛模型及拓扑缺陷（如同伦群分类的刺猬缺陷），凝练出“物质相的朗道范式”。最后，以向列相液晶为例，引入 Q 张量序参量描述各向同性-向列相一级相变，展示朗道-de Gennes理论在软物质物理中的应用，并导出描述取向形变的Frank-Oseen自由能。

朗道立相变之论，以对称破缺为本，序参量为纲。高温相具至大之对称，低温相则自发性亏其群，由是序以扩张。相界分居里之线，相变有连续之殊。此范式统摄物态虽广，然于分数量子霍尔效应等奇相，犹未尽其妙也。———题记

1 引言

人们常说物质有三种状态(三种相)：固态、液态和气态。中国古代哲学则有五行学说，大致是说物质有五种状态：金、木、水、火、土，这在今天已经被认为是一种迷信。

稍微了解一点科普的人可能知道，至少还有一种“等离子体”态，它构成了恒星的大部分。最初的那三种状态，如今已演变成了众多类型。从重要且精确的意义上说，磁体是一种独特的物质形态。金属与绝缘体不同。超导体和超流体则是引人注目的新物质状态。你电脑的液晶屏幕是众多不同液晶物质状态中的一种（向列相、胆甾相、蓝相 I、蓝相 II 和蓝雾相、近晶相 A、B、C、C*、D、I 等）。存在超过 200 种具有质的差异的晶体类型，更不用说还有准晶体了。还有像自旋玻璃这样的无序物质状态，以及像分数量子霍尔效应这样具有电荷为 $e/3$ 的激发态(类似夸克)的物质状态。

总之，物质状态多种多样，因此，我们就必须建立一套体系，它要能一般性地分类物质的不同相，正确描述不同相的不同物理性质，甚至还要能

描述不同相之间的相变。这个理解物态的体系主要是由朗道建立起来的(L. D. Landau, On the theory of phase transitions, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 7, 19 (1937).)。介绍朗道关于物质相的这个范式就是本文的核心目标。

不过，朗道这个体系并不能解释诸如分数量子霍尔效应这样的新物态，这些新物态的发现曾经令人们大伤脑筋，虽然最终人们弄明白了它们为何会有那样的表现，并且由此拓展了我们理解物态的体系。不过，如果你想进一步理解这些新的拓展，那就需要在本文之外进一步去接触科研的前沿了。

2 相与相变的基本概念

相变不是组成物质的分子的微观改变，也不是少量分子的改变，而是宏观数量的分子宏观物理性质的改变。通常有不止一个变量可以影响物质的相。例如可以通过降低温度或者增加压强来使得蒸气凝结。我们使用相图来显示平衡相与温度和压强的关系，这就是所谓的 $T - p$ 相图。在 $T - p$ 图上的不同区域标示出物质相应的相，不同相之间的分界线，就是所谓的相界线。为了明晰起见，我们主要讨论 $T - p$ 相图，显然，这相应于等温等压的系统。

问题是，给定一个压强和温度，如何判断系统会处于哪个相呢？

为了回答这个问题，考虑某个和温度为 T 的热库接触，体积可变，但是压强与热库一样为 p 的系统。假设经过某个过程，系统的体积发生了改变，同时从热库中吸收了热量 Q ，由于热库很大，其放热过程可以看作是可逆的，因此热库的熵变为 $dS_R = -Q/T$ 。假设系统的熵变为 dS ，则系统和热库一起的总熵变就是 $dS + dS_R$ ，由于这两者一起构成了一个大的孤立系统，所以根据熵增加原理，必有

$$dS + dS_R \geq 0. \quad (1)$$

对系统应用热力学第一定律，即有 $Q = dE + pdV$ ， dE 是上述过程中系统的能量增加量， dV 是其体积增加量，从而即有

$$dS + dS_R = dS - \frac{1}{T}(dE + pdV) = -\frac{1}{T}(dE - TdS + pdV) = -\frac{1}{T}d\mathcal{G} \geq 0. \quad (2)$$

式中 $\mathcal{G} = E - TS + pV$ 为系统的吉布斯自由能。因此熵增加原理告诉我们，等温等压系统的任何自发过程都必然会导致吉布斯自由能减少，即

$$d\mathcal{G} \leq 0. \quad (3)$$

特别的，当系统达至热平衡时，吉布斯自由能取极小值。

将上述原理用到相变问题上，即有：在给定的温度和压强下，稳定的相永远是拥有更低吉布斯自由能的相！其自然推论是，在两相之间的相界线上，两个相的吉布斯自由能必定相等！

简单起见，这里只讨论液体和气体的相界线，类似的讨论当然也适用于任何相界线。我们考虑一定量的物质，比如1mol。我们已经知道，在相界线上，液体和气体的吉布斯自由能(分别记为 \mathcal{G}_l 和 \mathcal{G}_g)必定相等，即

$$\mathcal{G}_l = \mathcal{G}_g. \quad (\text{在相界线上}) \quad (4)$$

沿着相界线吉布斯自由能保持相等的结论也可以说成是：沿着相界线，两相的化学势相等。因为根据Gibbs-Duhem关系式有 $\mathcal{G} = \mu N$ ，而不管物质处于哪一相，其粒子数肯定是一样的，所以吉布斯自由能相等就等价于化学势相等，即

$$\mu_l = \mu_g. \quad (5)$$

通常称这个条件为**相平衡条件**，它也可以用另一种方法来得到，即考虑共存的两相，把它们看成一个孤立系统的两个子系统，两相热平衡的必然推论就是：**两相的温度相等；两相的压强相等；同时，两相的化学势也相等。**

由于相变前后，吉布斯自由能保持相等，也就是吉布斯自由能在相变前后是连续的。但是，如果相变前后熵和体积都发生了不连续的突变，而熵和体积都是吉布斯自由能的一阶偏导(分别对 T 和 p)，那这就说明，对于这种相变，相变前后吉布斯自由能的一阶偏导是不连续的！这样的相变就称之为**一级相变**，也就是吉布斯自由能连续但是其一阶偏导不连续的相变。

但是，还有一种相变，系统越过相界线从一种相进入另一种相时，相变潜热等于零，或者说熵和体积也同样没有突变。换言之，对于这种相变，不仅吉布斯自由能是连续的，熵也是连续的，类似的体积也是连续的。像

这样的，不仅吉布斯自由能连续，而且其一阶偏导也连续的相变就称作**连续相变**。值得注意的是，连续相变也会产生物理量的不连续或者无穷尖峰的奇异行为，但是这些物理量都是吉布斯自由能的二阶以上的偏导，是诸如压缩率、磁化率这样的物理量。

3 对称性自发破缺与序的扩张

在最初的固液气三相中，液相和气相之间的相变相对比较好理解。而液体与晶体的本质区别在于，液体是各向同性的，而晶体是各向异性的。从晶体到液体，或到具有不同对称性的晶体的每一次相变，都与某些对称元素的消失或出现相关联。但对称元素要么存在，要么不存在，不可能存在中间情况，所以与液气之间的区别不同，液体和晶体之间的区别更具本质性。

注意，液体与晶体之间或对称性不同的晶体之间的正常相变是有相变潜热的，其中物体的状态（特别是能量）要发生不连续变化，这种相变虽然重要，但并非本文的关注重点。我们主要感兴趣的是这样一种转变：即使对称性发生不连续变化，物体的状态（特别是能量）却是连续变化的，这就是前面说过的连续相变。注意，它们与液-气转变的连续性意义有所不同，这里在任何时刻，我们都能判断物体具有这种或那种对称性。

3.1 相与对称性

基础于对液体与晶体之间区别的观察，同时也基础于不同对称性的晶体之间的区别，朗道提出：物质的每一个相都对应一个对称群 H （请不要与哈密顿量混淆），不妨记这个相(Phase)为 P^H 。假设系统微观相互作用的对称群为 G ，那么 H 一定是 G 的子群， $H \subseteq G$ ，因为 H 反映的是物质宏观态的对称性，它当然是微观对称性在宏观上的反映，但只会比微观相互作用的对称性小。对称性 H 不同的相之间会被相界线相区隔，也就是会发生相变。

在高温时，组成物质的分子热运动的能量远远超过分子之间相互作用的能量，因此，这些分子各自为政，每个分子的运动状态都随机地改变，各种运动状态完全对称，整个系统是对称而且无序的。这时候系统的宏观状态具有微观允许的最大对称性 G ，相应的相 P^G 也是最无序的。换言之，高

温相的对称性是微观相互作用所能允许在宏观上表现出来的最大对称性。

随着温度的下降，分子之间的相互作用效应开始超过无规则热运动的效应，这时候会发生一件神奇的事情：这些分子开始自发且协调一致地行动，形成一种规律性的宏观模式。换言之，系统从无序的热运动中自发产生了有序。但是，这种规律性的宏观模式一般来说不能保持最大的对称性 G ，而只能保持它的一个子群 H 。朗道称这种由微观相互作用的对称性 G 到宏观状态的对称性 H 之间的转变为对称性自发破缺。例如晶体自发破缺了空间平移对称性，铁磁体自发破缺了自旋旋转对称性。随着对称性的自发破缺 $G \rightarrow H$ ，系统也就发生了相变 $P^G \rightarrow P^H$ 。由于高温相 P^G 是最无序的，对称性破缺以后的相 P^H 是在无序中产生了有序，所以我们也称 $P^G \rightarrow P^H$ 的相变为**序的扩张**，记作 $P^G \subset P^H$ ，这个符号的含义不是说 P^G 相包含在 P^H 相之中，而是说 P^H 相比 P^G 更有序，或者说序更大。注意，对称性的包含关系 $H \subset G$ 和序的包含关系 $P^H \supset P^G$ 是相反的。

事实上，在朗道之前，皮埃尔·居里在研究磁性时，已经强调了群论和对称性破缺的重要性(Curie, P., Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique, J. Phys. Theor. Appl. 3, 393 (1894))。问题是，对称性自发破缺的机制是什么呢？以及，从这个对称性的角度来看，连续相变和一阶相变有什么不同呢？

3.2 对称性自发破缺的机制

现在让我们来研究系统如何从具有最大对称性 G 的高温相自发破缺到具有对称性 H 的相 P^H 。设高温相 P^G 由取值为 ϕ_G 的宏观状态量描述，由于这时候 G 也是系统的宏观对称性，所以 G 作为系统微观相互作用的对称性作用在 ϕ_G 上时，应该要保持它不变，记作

$$g \cdot \phi_G = \phi_G, \quad g \in G \quad (6)$$

式中 $g \cdot \phi_G$ 表示群元 g 作用在 ϕ_G 上。在高温相时系统的吉布斯自由能当然是 ϕ_G 的函数，记作 $\mathcal{G}(\phi_G) \equiv \mathcal{G}_G$ ，当然 \mathcal{G}_G 同时是温度 T 和压强 p 的函数， $\mathcal{G}_G(T, p)$ 。

当系统对称性自发破缺到 H 时，相变发生了，系统的序也扩张了 $P^G \subset P^H$ 。为了描述 P^H 相中多出来的秩序，我们引入序参量 ϕ_i ，由于它是 P^G 相之外的秩序，所以 ϕ_i 当然不是 G 不变的，不妨假设它构成了群 G 的线性不可约表示，指标 i 表示的就是线性矢量的第 i 分量，记作

$$g \cdot \phi_i \equiv \sum_j R(g)_{ij} \phi_j, \quad g \in G, \quad (7)$$

式中 $R(g)$ 表示群元 g 的表示矩阵。同时，由于 ϕ_i 描述的是 P^H 相的序，所以它得具有 H 对称性，即在 H 的作用下保持不变，记作

$$h \cdot \phi_i = \phi_i, \quad h \in H. \quad (8)$$

不过， ϕ_i 我们是看作一个变量，它具体取何值待定，可以认为，正是 ϕ_i 最终的具体取值才通过上式确定了低温相的对称性 H 。我们需要解释的，正是 ϕ_i 是如何从高温相时取值为零，到穿过相界线以后取值非零，从而使得系统对称性自发破缺的。

为此，我们需要同时将自由能看作 ϕ_i 的函数，记作 $\mathcal{G}(\phi_G, \phi_i)$ ，然后通过自由能极小的条件来确定 ϕ_i 的具体取值。由于 G 是系统的微观对称性，所以我们还得假设，虽然 ϕ_i 构成 G 的表示，但自由能 \mathcal{G} 本身得是 G 不变的。另外，由于高温时 $\phi_i = 0$ ，所以为了研究相变如何发生，我们可以把 ϕ_i 当作小量，然后将自由能 $\mathcal{G}(\phi_G, \phi_i)$ 对 ϕ_i 进行级数展开。

展开的零阶当然就是 \mathcal{G}_G ，而由于由不可约表示无法构造一阶的 G 不变量，因此展开的一阶项是缺失的，由不可约表示构造的二阶 G 不变量就是二次型 $\sum_i \phi_i^2$ ，所以我们有

$$\mathcal{G}(\phi_G, \phi_i) = \mathcal{G}_G(T, p) + A(T, p) \sum_i \phi_i^2 + \dots \quad (9)$$

为了确保对于高温相 P^G ，自由能的极小值对应 $\phi_i = 0$ ，就必须要求在高温相 $A(T, p) > 0$ 。类似的，为了确保在 P^H 相，自由能的极小值对应非零的 ϕ_i ，就得要求在 P^H 相， $A(T, p) < 0$ 。所以， P^G 相和 P^H 相之间的相界线由下式定义

$$A(T, p) = 0. \quad (10)$$

但是，为了确保这条线上的点真的以 $\phi_i = 0$ 为自由能的极小值位置，还需要展开的三阶项等于零，否则这个三阶项就可以导致一个负的非零 ϕ_i 值。为此，我们假设对于我们所考虑的特定不可约表示 ϕ_i ，**不存在三阶 G 不变量**。虽然不是所有情况下这条假设均成立，但一方面假设成立的情况很常见(比如，如果在 G 的作用之下， ϕ_i 可以改变正负号，那所有奇数阶的 G 不变量都将不存在)，另一方面，这样假设有助于简化对朗道相变理论的分析。

与此同时，如果自由能级数展开的四阶项恒正，则 P^G 相和 P^H 相之间的界线就由(10)式完全确定。不难看出，这定义的是 $T - p$ 相图上的一条曲线，通常称作**居里线**或者**临界线**。对称性自发破缺的机制正在于，穿过居里线之后， $A(T, p)$ 由正变成了负，导致 ϕ_i 自动获得了一个非零取值，这个非零取值当然不是 G 不变的，但根据序参量 ϕ_i 的定义，它一定是 H 不变的，从而使得系统宏观状态的对称性自发破缺到了 H 。

为了看得更清楚一点，不妨定义

$$\sum_i \phi_i^2 \equiv \phi^2, \quad \phi_i/\phi \equiv \gamma_i. \quad (11)$$

则自由能可以展开为

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_G + A\phi^2 + B\phi^4 + \dots, \quad (12)$$

其中所有的系数都是 T, p 的函数，且假设 $B > 0$ 恒成立。一般来说， B 还会依赖于 γ_i ，这时候求自由能的极小值就要求先求出 $B(\gamma_i)$ 对 γ_i 的极小值位置。不过，依然是为了简化分析(同时也是很常见的情况)，我们假设 B 与 γ_i 无关，这相当于说四阶的 G 不变量有且仅有 $(\sum_i \phi_i^2)^2 = \phi^4$ 这一个。

如此一来，在居里线以上(高温相)， $A > 0, B > 0$ ，自由能的极小值对应 $\phi = 0$ ，系统的宏观状态具有对称性 G 。而在居里线之下(穿过居里线)， $A < 0, B > 0$ ，从极小值条件 $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \phi} = 0$ 可以得到

$$A + 2B\phi^2 = 0 \Rightarrow \phi^2 = -A/(2B) \equiv \phi_H^2. \quad (13)$$

从而 ϕ 获得了一个非零取值 ϕ_H ，系统的对称性自发破缺到了子群 H 。进一步不难看出，这时候自由能的值为

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 - A^2/(4B). \quad (14)$$

由于在相界线上 $A = 0$ ，不难看出穿过相界线的时候，自由能是连续的，类似的，也不难看出自由能对 T, p 的一阶偏导也是连续的，从而，这样的相变为连续相变。所以，**对称性自发破缺对应的常常是连续相变。**

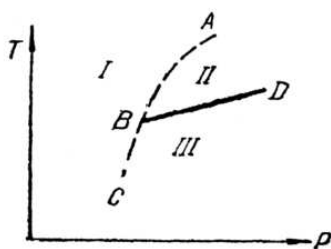
不难求出从下面的 P^H 相无限趋近于居里线时的定压热容 c_p ，为

$$c_p = -T \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial T^2} = c_G + \frac{T}{2B} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)^2, \quad (15)$$

式中 c_G 为 \mathcal{G}_G 项贡献的热容。注意，虽然在居里线上 $A = 0$ ，但是 $\frac{\partial A}{\partial T}$ 一般来说可不等于零，这就说明，从高对称性相 P^G 穿过居里线到达低对称性相 P^H 时，系统的热容发生了一个不连续的跳变，这正是相变在物理上的反映。

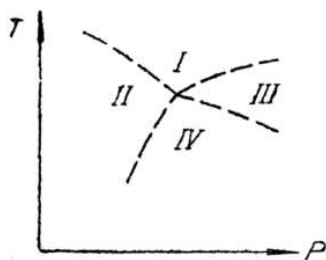
3.3 相图的结构与子群格

在更具一般性的情形中，四阶系数 B 可能依赖于 γ_i ，成为 $B(\gamma_i)$ ，这时候自由能的极小值要求同时确定 $B(\gamma_i)$ 关于 γ_i 的极小值位置。由于 H 是由 ϕ_i 的具体取值所保持的对称性所确定的，从而也就是由 γ_i 的这个取值(这个取值是依赖于 T, p 的)所保持的对称性来确定的。这时候就可能发生这样的事情，即居里线的不同部分确定了不同的低温对称性 H 。这种情况的相图将会类似于图(3.3)。



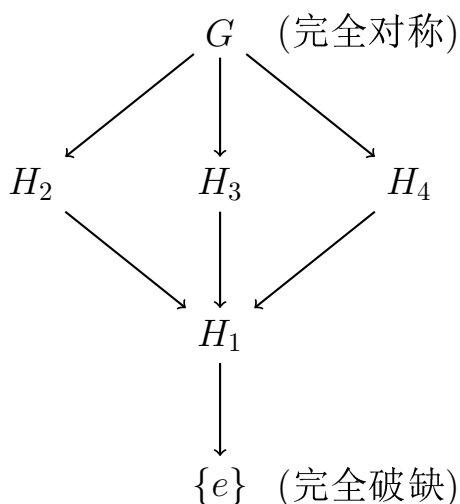
图(3.3)中的虚线就是居里线， I 区域就是高对称的 P^G 相($\phi_i = 0$)， II 、 III 两个区域是两个不同的低对称相，它们的 ϕ_i 非零取值所保持的对称性不同。假设 II 、 III 区域的对称群不是彼此的子群，从而在两者之间无法发生上述对称性自发破缺。那这两个区域之间的相界线，即图中的 BD 线，就不可能是居里线。从而，这两个区域之间的相变一般来说就不会是连续相变，而更可能是一阶相变。

当然，还可能发生这样的事情，即一次对称性自发破缺没有把高温对称性 G 破缺光，剩余的对称性可能再次发生对称性自发破缺。这时候就可能出现图(3.3)这样的居里线相交的情形。在这幅图中， I 区域是高对称

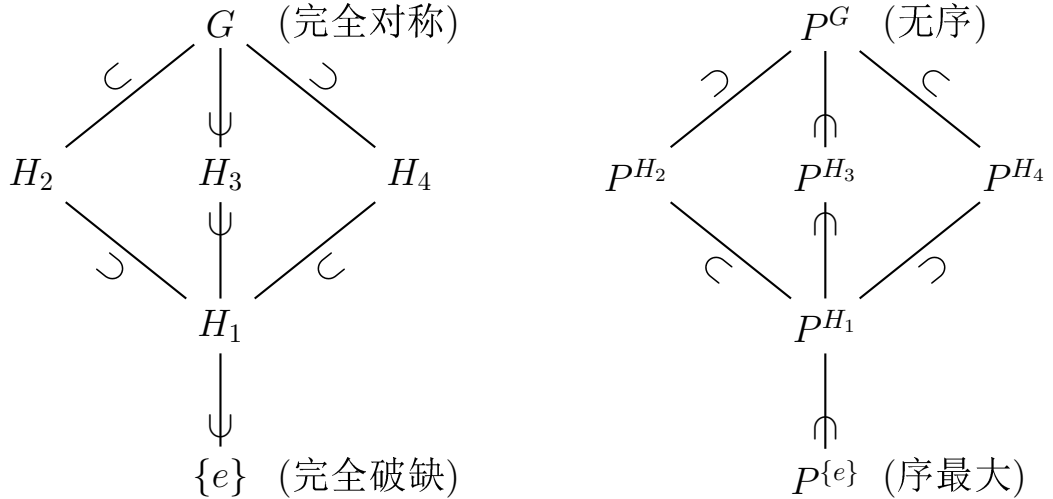


相， II 、 III 区域的对称性就低一些，它们的对称群分别是 I 区域对称群的子群。 IV 区域的对称性则再低一些，它的对称群既是 II 区域对称群的子群，也是 III 区域对称群的子群。从 I 区域穿过居里线到 II 区域会发生对称性自发破缺，系统的序扩张了，从 II 区域到 IV 区域再次发生对称性自发破缺，系统的序再次扩张。

我们可以用类似于下图的子群格来刻画整个相图的总体结构。图中的箭头表示对称性自发破缺的方向，每个箭头都从一个更大的群指向其对称性自发破缺之后的子群。当然，比方说 H_2 也可能是 H_3 的子群，但图中没有从 H_3 指向 H_2 的箭头就说明没有发生从 H_3 到 H_2 的对称性自发破缺。



更明确的，我们也可以把对称性自发破缺导致的子群包含关系以及对称性自发破缺导致序的不断扩张画成如下图示。注意，在图中序的扩张方向和子群的包含关系刚好是相反的。



在 $T - p$ 相图上，能够通过对称性自发破缺联系起来的两个相之间的相界线是居里线，而像上图中 P^{H_2} 和 P^{H_3} 这样不能通过对称性自发破缺联系起来的两个相，它们之间的相界线就不是居里线，而往往是一阶相变线。

4 连续对称性自发破缺

如果高温对称性 G 和自发破缺以后剩余的对称性 H 都是连续对称性，那么还会有一些新的物理效应。为了讲清楚这个效应，我们限于考虑(3.2)小节中假设的情形，即假设四阶的 G 不变量有且仅有 $(\sum_i \phi_i^2)^2 = \phi^4$ 这一个。

4.1 序参量的涨落

根据(3.2)小节中的讨论，这时候在低温相，序参量的取值得满足下式

$$\sum_i \phi_i^2 = \phi^2 = \phi_H^2, \quad (16)$$

式中 ϕ_H 是给定的。但很显然，这个式子并不能唯一确定 ϕ_i ，任何一个满足上式的特定 ϕ_i 值相当于在整个系统的全空间选取一个特定的 ϕ —“方向”，从而把对称性从高温相的 G 自发破缺到低温相的 H 。由于每一个 ϕ_i 都是 H 不

变的，很显然所有满足(16)式的 ϕ_i 的集合刚好构成陪集空间

$$G/H. \quad (17)$$

但是，由于满足(16)式的 ϕ_i 有很多，所以也完全可能发生在空间不同区域 ϕ_i 取不同“方向”的事情，甚至不同空间局域上 ϕ_i 的取值在(16)式允许的所有可能性中随机选取，我们称之为**序参量的涨落**。它使得 ϕ_i 是空间点 \mathbf{x} 的函数，从而使得(16)式变成

$$\sum_i \phi_i^2(\mathbf{x}) = \phi_H^2. \quad (18)$$

因此，对称性自发破缺以后，如果考虑到序参量的“方向”可以在整个陪集空间 G/H 上涨落，对于连续对称性，那低温有序相的序参量实际上就是从三维空间到 G/H 上的连续映射，即

$$\mathbf{R}^3 \rightarrow G/H. \quad (19)$$

低温有序相的物理性质就取决于序参量的这种涨落。所以为了描述低温有序相，就需要写出低温时自由能作为满足(18)式的序参量场 $\phi_i(\mathbf{x})$ 的泛函。不过，由于序参量的“方向”作一个整体的改变结果在物理上完全等价，也即是说，序参量“方向”的整体改变完全没有物理效应，从而可以知道，自由能对序参量的级数展开中除了(3.2)小节中写出来的整体贡献部分之外，序参量涨落引起的额外贡献 \mathcal{G}_e 必定只依赖于序参量场随空间的变化情况，也就是序参量场的空间梯度。这里的一个推论是，序参量场涨落所贡献的自由能可以任意地小，只需要让序参量场足够平滑，随空间的变化足够缓慢。这个推论被称为戈德斯通定理。

另外， \mathcal{G}_e 当然不依赖于空间 G/H 的局部坐标选取。因此对 \mathcal{G}_e 最简单的贡献只能由陪集流形 G/H 上的 G 不变线元

$$ds^2 = \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha\beta}(\psi) d\psi^\alpha d\psi^\beta. \quad (20)$$

其中 ψ^α 为流形 G/H 上的局部坐标，指标 $\alpha = 1, 2, \dots, m$ ， m 为空间 G/H 的维数。因此，在此局部坐标下， $\psi^\alpha(\mathbf{x})$ 作为序参量场就定义了映射 $\mathbf{R}^3 \rightarrow$

G/H 。那么结合这两段的讨论，比如结合 \mathcal{G}_e 不依赖于 G/H 上局部坐标的具体选取的要求，可以知道 \mathcal{G}_e 的最低阶贡献必定可以写成

$$\mathcal{G}_e = \int d^3\mathbf{x}\rho_s \sum_{\alpha,\beta} g_{\alpha\beta}(\psi) \nabla\psi^\alpha \cdot \nabla\psi^\beta + \dots \quad (21)$$

其中我们已经考虑到了三维空间的旋转不变性，式中的 ρ_s 是某个比特常数。式中这一项是 $(\nabla\psi)^2$ 阶项，省略号表示诸如 $(\nabla\psi)^4$ 这样的具有更多个偏导的高阶修正项。这些更多偏导的项之所以能被忽略，是因为我们主要考察随空间变化比较平缓的序参量涨落，它的空间偏导是很小的，因此某项中包含的偏导个数越多就越能够被忽略，这个论证也适用于后文的相关地方，之后我们不再重复。

很显然， \mathcal{G}_e 是场变量 $\psi(\mathbf{x})$ 的泛函，而且不是平方类型的泛函，而是真正非线性的，所以它也称作非线性西格玛模型。注意，它描写的是低温有序相的序参量涨落。这样的非线性西格玛模型在离散对称性自发破缺中是不存在的，它是连续对称性自发破缺特有的物理。

利用低温时的这个 \mathcal{G}_e ，我们就可以计算低温时序参量涨落所贡献的配分函数，公式是

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\psi(\mathbf{x}) e^{-\beta\mathcal{G}_e[\psi(\mathbf{x})]}, \quad (22)$$

式中 $\psi(\mathbf{x})$ 示意性地指代所有 $\psi^\alpha(\mathbf{x})$ 。当然，计算这个泛函积分并不是一件简单的事情，感兴趣的读者请自行阅读统计场论的相关书籍。

4.2 铁磁相变

不妨举铁磁相变为例。铁磁体可以看作是由一些自旋组成的，在微观上具有作用在自旋上的三维空间旋转对称性，通常称之为 $O(3)$ 对称性。邻近的自旋之间存在相互作用，它使得当邻近自旋指向一致时，系统的能量取值比较低。高温时，热运动效应占据了上风，自旋间的相互作用相比不重要，这时候每个自旋都随机指向，整个系统在宏观上表现出各向同性，因此具有 $G = O(3)$ 的三维自旋旋转对称性。低温时，自旋间的相互作用占了上风，它使得所有自旋趋向于指向同一个空间方向，系统的对称性自发破缺到绕这个特定方向的旋转对称性，即 $H = O(2)$ 。这个低温相就是所谓的铁磁相。

为了描写铁磁相变的这种对称性自发破缺，我们可以将自旋磁矩在物理小的局部区域上取平均，进而定义磁化强度，现在它同样是三维矢量，记作 $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ 。 $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ 是空间上的矢量场，可以想象成是每个空间点上放上一个小箭头(表示 \mathbf{m} 的方向和大小)，只不过，每一点上的小箭头方向都可以进行任意的三维旋转。在那个高温的具有 $O(3)$ 对称性的相，由于每一个自旋都随机取向，因此 \mathbf{m} 的取值为零，没有哪个方向特殊。

在临界温度以下，每一个空间点附近的物理小区域内的自旋就会因为相互作用而协调起来，进而都指向某一个特定的方向，产生了宏观上的秩序，这种秩序就表现为磁化强度 $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ 不再是零了，系统出现了自发磁化！因此 $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ 从取值为零变成非零就标志着系统从高温无序相转变成了低温铁磁相，因此 $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ 就是序参量。

人们完全可以仿照朗道的办法，将自由能对序参量进行泰勒展开，进行建立上述铁磁相变的物理模型。很显然，在高温相，自由能的极小要求 $\mathbf{m} = 0$ 。类似于前文的讨论，在低温相，自由能的极小要求 $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ 为常矢量，且

$$|\mathbf{m}(\mathbf{x})| = m_H, \quad (23)$$

式中 $m_H > 0$ 是常数。也即是说，在居里线之下，相互作用会协调空间每一点上的小箭头，使得它们长度都为 m_H ，且方向都一样。

我们已经看到，如果不考虑序参量的涨落，那么居里线以下，空间点上这些长度一样的小箭头就会同步地选取一个特定的空间指向 \mathbf{n} (这里 \mathbf{n} 是一个不依赖于空间点 \mathbf{x} 的单位矢量，满足 $|\mathbf{n}| = 1$)，进而破缺掉三维旋转对称性。换言之，居里线之下，序参量可以写成 $\mathbf{m}(\mathbf{x}) = m_H \mathbf{n}$ 。当然，小箭头们具体选哪个指向是随机的，任何一个方向都同样可能。因此在居里线之下， $O(3)$ 对称性自发破缺了！不过，破缺之后其实还剩余一种对称性，那就是，选定了空间指向的小箭头们还可以绕着各自的轴线旋转任意一个角度，通常称这为 $O(2)$ 对称性，也就是两维平面绕着某个竖直轴的旋转对称性。所以，在居里线之下，铁磁体的 $O(3)$ 对称性自发破缺到了 $O(2)$ 对称性。

所有不同指向但是地位平等的单位向量 \mathbf{n} 的集合构成了三维空间中的两维单位球面 S^2 。在绕 \mathbf{n} 自身轴旋转的 $O(2)$ 对称性的作用下，这个 S^2 上的点是保持不动的，但在模去 $O(2)$ 的 $O(3)$ 旋转作用下， \mathbf{n} 会改变方向，从而会

把 S^2 上的一点变换到另一点。正是在这个意义上，我们说这个 S^2 可以等同于破缺前的对称性 $O(3)$ 模去破缺后剩余的对称性 $O(2)$ ，记作

$$S^2 = O(3)/O(2). \quad (24)$$

依然假定在居里线之下。不过，如果考虑到序参量的涨落，那方向 \mathbf{n} 就可以依赖于空间点 \mathbf{x} ，也即是说不同点的小箭头可以指向不同的方向了。这时候的序参量就是一个不均匀的场分布 $\mathbf{m}(\mathbf{x}) = m_H \mathbf{n}(\mathbf{x})$, $|\mathbf{n}(\mathbf{x})| = 1$ 。很显然， $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ 定义了一个三维空间到 S^2 的连续映射，

$$\mathbf{n}(\mathbf{x}) : \mathbf{R}^3 \rightarrow S^2, \quad (25)$$

这个映射决定了低温铁磁相序参量场 $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ 的空间分布。低温铁磁相的物理性质显然由这些序参量的涨落决定。

我们可以设所有的小箭头都同步指向某个特定方向时，序参量涨落额外贡献的自由能 $\mathcal{G}_e = 0$ 。但是，由于所有的方向都是等价的，所以如果把一些指向某个特定方向的小箭头同步地转过一个任意的方向，结果自由能的额外贡献将依然为零，即依然有 $\mathcal{G}_e = 0$ 。由此我们可以推断， \mathcal{G}_e 的非零贡献只能来自于 $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ 随不同空间点的变化(因为同步的方向变化不贡献能量)，也就是依赖于 $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ 的空间梯度，进而也就是依赖于 $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ 的空间梯度。

由于 $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ 就是一个 $\mathbf{R}^3 \rightarrow S^2$ 的连续映射，如果想把这个映射写得更清楚的话，就需要在 S^2 上引入局部坐标系，比如球坐标。这里的要点是， S^2 上的局部坐标完全是人为的，因此不止可以取球坐标，实际上是可以有无数多种局部坐标，但是，自由能泛函 $\mathcal{G}_e[\mathbf{m}(\mathbf{x})]$ 当然不依赖于 S^2 上局部坐标的选取方式。因此，为了写出自由能泛函，我们首先得问， S^2 上什么东西是不依赖于局部坐标的，回答可能很多，但最简单的一定是，两个无限靠近的点在 S^2 上的距离平方不依赖于局部坐标的选取！这个距离平方很显然是 $ds^2 = (dn_x)^2 + (dn_y)^2 + (dn_z)^2$ ，其中 $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ ，且满足约束 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$ 。

出于一些纯数学上的方便，可以在 S^2 上引入复的局部坐标 $(\psi, \bar{\psi})$ ($\bar{\psi}$ 表示 ψ 的复数共轭)，其定义如下

$$n_x + in_y = \frac{2\psi}{1 + |\psi|^2}, \quad n_x - in_y = \frac{2\bar{\psi}}{1 + |\psi|^2}, \quad n_z = \frac{1 - |\psi|^2}{1 + |\psi|^2}. \quad (26)$$

利用这个局部坐标，经过一番计算即可以将 S^2 上的 ds^2 写成

$$ds^2 = \frac{4d\psi d\bar{\psi}}{(1 + |\psi|^2)^2}. \quad (27)$$

注意这个式子虽然是在特定局部坐标下写出来的，但 ds^2 本身实际上并不依赖于局部坐标的选取。

$\mathbf{R}^3 \rightarrow S^2$ 的连续映射当然也可以看作是由 $\psi(\mathbf{x})$ 和 $\bar{\psi}(\mathbf{x})$ 决定。而自由能泛函 \mathcal{G}_e 只依赖于 $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ 的空间梯度也就是只依赖于 $\psi(\mathbf{x})$ 和 $\bar{\psi}(\mathbf{x})$ 的空间梯度。结合 \mathcal{G}_e 不依赖于 S^2 上局部坐标的具体选取的要求(因此由 S^2 上的 ds^2 决定)，可知，对 \mathcal{G}_e 的最简单贡献必定可以写成

$$\mathcal{G}_e = \int d^3\mathbf{x} \rho_s \frac{4\nabla\psi \cdot \nabla\bar{\psi}}{(1 + |\psi|^2)^2} + \dots \quad (28)$$

4.3 拓扑缺陷

在铁磁相，序参量是 $\mathbf{R}^3 \rightarrow S^2$ 的映射。通常这个映射可能就如水面上小涟漪。但是，有时候也可以出现更奇特的映射。比如如图(1)所示的那样，磁化强度从一点向四周发散出去，形成类似于刺猬那样的序参量场位形。这样的场位形是所谓拓扑缺陷的一种。所谓**拓扑缺陷**，是指在某些物理系统中，由于整体结构的“拓扑性质”限制，而无法通过平滑连续的微小变化消除的、稳定的不规则性或者“瑕疵”。

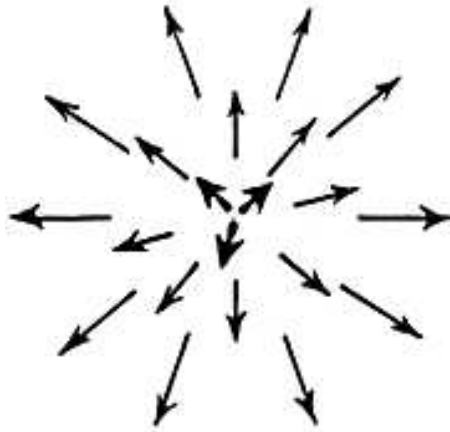


Figure 1: 铁磁相刺猬形的拓扑缺陷

那么限制如图(1)所示刺猬形拓扑缺陷的整体结构是什么呢？为了回答这个问题，不妨设想取一个两维球面包围刺猬中心的那一个点，因为刺猬的每一根刺都对应序参量空间 S^2 上的一个点，因此这球面上的那些“刺”就定义了一个 $S^2 \rightarrow S^2$ 的连续映射，后一个 S^2 表示的是序参量空间，也就是 $O(3)/O(2)$ 。而且，具体对于图(1)中画的刺猬，很显然，这个映射正好是用前一个 S^2 包裹后一个 S^2 一次。这种包裹当然无法通过连续的微小变化消除，因此是限制刺猬形拓扑缺陷的整体结构。

然而，人们也可以想象映射 $S^2 \rightarrow S^2$ 不止包裹后者一次，而是可以包裹任意整数次，其中负整数表示内外翻转的包裹。很显然，不同的包裹次数之间不能连续地过渡，因此包裹次数的不同就表示不同的拓扑缺陷，包裹次数分类了铁磁相的刺猬形拓扑缺陷。包裹次数只能是整数，称作刺猬形拓扑缺陷的**拓扑量子数**。所有不同次数的包裹集合在一起就构成整数集 \mathbf{Z} ，数学家通常称之为序参量空间 $O(3)/O(2)$ 的第二同伦群，记作

$$\pi_2(O(3)/O(2)) = \pi_2(S^2) = \mathbf{Z}. \quad (29)$$

也即是说，铁磁相的刺猬形拓扑缺陷由 $\pi_2(O(3)/O(2))$ 分类。

假设把两个拓扑量子数分别为 n_1 和 n_2 的刺猬形拓扑缺陷相互靠近，最终它们就可能结合成一个“更大”的刺猬形拓扑缺陷，这个“更大”的刺猬形拓扑缺陷的拓扑量子数必定是 $n_1 + n_2$ 。也即是说，在拓扑缺陷的结合过程前后，其拓扑量子数是守恒的。同样，一个“大”的刺猬形拓扑缺陷也可能分裂成两个“小”的拓扑缺陷，分裂前后拓扑量子数也是守恒的。特别的，假设取一个拓扑量子数为 n 的拓扑缺陷，和一个拓扑量子数为 $-n$ 的拓扑缺陷，让它们结合，结果就会得到拓扑量子数0，也就是不存在拓扑缺陷了，也即是说，这样的两个拓扑缺陷相互湮灭了！这就和正反粒子对会相互湮灭一样。

值得注意的是，拓扑缺陷的自由能一定是有限的，不能任意小。因此，你必须耗费一定的有限的能量才能激发出拓扑缺陷。

推广到(4.1)小节讨论的一般情况，可知，如果输入的能量足够，那么就有可能在低温有序相中激发起拓扑缺陷，比方说类似于铁磁体情形的那种刺猬状拓扑缺陷，类比于铁磁体情形的相关讨论可以知道，这种拓扑缺陷

由 G/H 的二阶同伦群分类，也即由下式分类

$$\pi_2(G/H). \quad (30)$$

不过，在有些例子中，由于对称性 G 和 H 不够凑巧，导致 $\pi_2(G/H) = 0$ ，那就说明在这些例子中不存在这种刺猬状拓扑缺陷。

4.4 物质相的朗道范式

下面我们可以概括一下主要物质相的朗道范式：

对于相互作用保持某种对称性（构成一个群 G ）的系统，相由对称性如何自发破缺来区分，不同的相由未被破缺的对称性子群 H 标记，由不同 H 标记的相总是被相变分隔开，具有兼容对称性 $H_1 \subset H_2$ 的相之间可以存在连续相变。这种连续相变导致系统序的扩张，它由序参量的涨落驱动，该序参量在 H_1 下变换平凡，但在 H_2 下变换非平凡。对于连续对称性情形，序参量的每一种涨落对应一个 $\mathbf{R}^3 \rightarrow H_2/H_1$ 的连续映射。

而对于相互作用不保持任何对称性的系统，相图中不同部分之间没有尖锐的区分，只存在一个相。

5 液晶的物理学

不少棒状或扁盘状分子在一定温度区间会处于某种非液非固的中间相——液晶态。它们不是固体，其分子质心位置完全无序，表现为液体；但它们也不是通常的液体。其分子取向有明显的各向异性，能产生光的双折射等晶体中特有的现象。虽然早在一百多年前就发现了液晶，但系统的物理研究还是近几十年的事。

液晶物理学是一个跨越基础科学与应用技术的典范领域：在理论层面，它提供了研究对称性破缺、拓扑缺陷和非平衡统计物理的理想平台；在应用层面，它支撑了价值千亿的显示屏产业，并持续向软体机器人、生物医学等新兴领域拓展。液晶屏的普及更是一个关乎中国制造业崛起的传奇故事，一代又一代中国工程师通过工艺简化、材料创新和规模扩张的三重奏，将曾经昂贵得堪比“液体黄金”的液晶面板，一步步送进了寻常百姓家。

液晶有很多相，比如向列相、胆甾相、蓝相 I、蓝相 II 和蓝雾相、近晶相 A、B、C、C*、D、I 等。在向列相的液晶中，棒状分子有一个平均取向，用指向矢 \mathbf{n} 代表（见图(2)），而质心位置完全无序，表现为液体。向列相液晶具有单轴各向异性，没有外场时， \mathbf{n} 轴的取向是任意的。本节我们就以向列相液晶为例，讨论一下液晶的物理学。

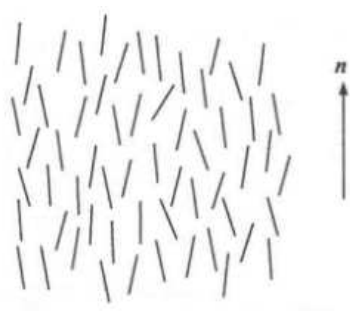


Figure 2: 向列相液晶

开始理论讨论之前，不妨提一个技术应用上的大难题：液晶是液体，里面的分子像一群懒散的学生，东倒西歪。要让它们整齐排列才能显示图像，传统方法是在玻璃上刻很多“小沟槽”，逼分子排队。但刻沟槽很费事，而且一旦刻不好，屏幕就会出现“水波纹”，颜色不均匀。

华星的工程师想了个聪明办法：在液晶里掺入一种特殊“胶水”（聚合物），然后用紫外线一照，这胶水就在分子两头形成了看不见的“小钉子”，把液晶分子固定成预想的倾斜角度。这就好比不用在地上画白线，而是给每个学生脚上绑个隐形支架，让他们自然站成整齐的军姿。好处立竿见影：1. 不用刻复杂的沟槽，工艺简单了。2. 液晶排列更整齐，透光率提高了15%，意味着同样亮度需要的灯泡更少，省电又省成本。3. 屏幕按压时不会出现难看的水波纹。

京东方则走了另一条路，开发了一种叫“ADS”的硬屏技术。原理类似，也是通过优化电极设计，让液晶听话排列。结果是，屏幕更耐用，颜色更鲜艳，成本更低。

5.1 朗道-de Gennes 理论

本节我们讨论液晶材料如何由高温时的各向同性液体转变为低温时的向列相(Nematic Phase)的相变，也就是所谓的IN转变(Isotropic-Nematic转变)。假设液晶材料由棒状分子组成，每个分子的长轴(沿着棒)沿着单位矢量 \vec{v} ，由于在所考虑的情况下棒状分子没有极性，其头尾是等价的，因此 \vec{v} 和 $-\vec{v}$ 等价。高温时，每个分子的方向 \vec{v} 是随机的，整个材料在宏观上表现出各向同性，也就是具有对称性 $G = O(3)$ 。低温时，棒状分子有一个平均取向 \mathbf{n} (当然它也要满足 \mathbf{n} 和 $-\mathbf{n}$ 等价)，原来的对称性自发破缺了，整个材料相变到向列相。

为了描述这种IN相变，我们需要定义一个合适的序参量，它在高温时取值为零，低温时非零。一个自然的想法是取 \vec{v} 在一个宏观看很小微观看很大的区域内的平均值 $\langle \vec{v} \rangle$ (即将这个区域内每个分子的 \vec{v} 相加再除以这个区域的总分子数)为序参量，但这样无法处理 \vec{v} 和 $-\vec{v}$ 的等价。一个解决办法是引入如下二阶对称无迹张量 Q_{ij}

$$Q_{ij} = \langle \nu_i \nu_j \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ij}, \quad (31)$$

式中的平均依然是在一个宏观看很小微观看很大的区域内进行， ν_i , $i = 1, 2, 3$ 是单位矢量 \vec{v} 的三个空间分量。由于 $\langle 1 \rangle = 1$ ，很显然 Q_{ij} 是对称无迹的。很显然， Q_{ij} 在等价关系 $\nu_i \rightarrow -\nu_i$ 的作用下是不变的。高温时，由于每个分子的方向 \vec{v} 随机，所以很显然 $\langle \nu_i \nu_j \rangle = \langle \vec{v}^2 \rangle \frac{1}{3} \delta_{ij} = \frac{1}{3} \delta_{ij}$ ，所以 $Q_{ij} = 0$ 。而且 Q_{ij} 构成了旋转群 $O(3)$ 的一个不可约张量表示。所以 Q_{ij} 作为序参量是合理的。

作为对称张量， Q_{ij} (相应的 3×3 矩阵记作 \mathbf{Q})可以在一个合适的三维正交坐标轴中对角化，对角元是它的三个本征值，不过，无迹条件告诉我们，这三个本征值中只有两个是独立的，通常可以作如下选取

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}S_1 + S_2 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}S_1 - S_2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}S_1 \end{pmatrix}. \quad (32)$$

把三个正交轴的方向一般化，则有

$$\mathbf{Q} = S_1(\mathbf{nn} - \frac{1}{3}\mathbf{I}) + S_2(\mathbf{mm} - \mathbf{ll}) \quad (33)$$

式中 I 为 3×3 单位矩阵， $\mathbf{n}, \mathbf{m}, \mathbf{l}$ 分别为三个正交轴的单位矢量 $\mathbf{l} = \mathbf{n} \times \mathbf{m}$ ，不难看出其中 $S_1 = \frac{3}{2}\langle(\vec{\nu} \cdot \mathbf{n})^2\rangle - \frac{1}{2}$ 。如果 $S_2 = 0$ ，就称系统为单轴的，因为这时候只需要主排列轴 \mathbf{n} 就能完全确定 \mathbf{Q} 。

根据朗道的理论，为了构造自由能展开，我们需要利用 \mathbf{Q} 来构造 $G = O(3)$ 的不变量，很显然这种不变量必定具有如下形式

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^n). \quad (34)$$

但是， 3×3 对称无迹矩阵有一个数学性质，即它的任何一个 $\text{Tr}(\mathbf{Q}^n)$ 都可以表示成 $\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)$ 以及 $\text{Tr}(\mathbf{Q}^3)$ 的多项式。所以，真正独立的 $O(3)$ 不变量只有下面两个

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^2), \quad \text{Tr}(\mathbf{Q}^3). \quad (35)$$

注意，这个例子存在三阶不变量。因此，系统的自由能可以展开成

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_G + \frac{1}{2}A\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) + \frac{1}{3}B\text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{1}{4}C[\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)]^2 + \dots \quad (36)$$

式中系数 A, B, C 均是 T, p 的函数。

注意，(36)式允许存在三阶项，正如我们将要看到的，这导致向列相-各向同性相转变成为一级相变。各向同性相-向列相转变发生在 $A = 0$ 附近。 $A = 0$ 确定了 $T - p$ 相图上的一条曲线 $T^*(p)$ ，给定压强 p ，我们可以把 A 在 T^* 附近展开为 $A = a(T - T^*)$ ，其中 a 是一个正常数。由于 IN 转变发生在 T^* 附近，因此为了考察这种转变，我们可以合理的假设 B, C 两个系数均为常数(给定压强)。

利用 \mathbf{Q} 的对角形式，不难算出

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) = \frac{2}{3}S_1^2 + 2S_2^2, \quad \text{Tr}(\mathbf{Q}^3) = \frac{2}{9}S_1^3 - 2S_1S_2^2. \quad (37)$$

代入自由能的展开式(36)，即得

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_G + \frac{1}{3}AS_1^2 + \frac{2}{27}BS_1^3 + \frac{1}{9}CS_1^4 + S_2^2[A - \frac{2}{3}BS_1 + \frac{2}{3}CS_1^2] + CS_2^4 + \dots$$

为了找到稳定的相，原则上我们必须求出 \mathcal{G} 同时关于 S_1, S_2 的极小值。不过，这里我们只关心 $S_2 = 0$ 的**单轴相**，记这时候的 $\mathcal{G} = \mathcal{G}_G + \mathcal{G}_1$

$$\mathcal{G}_1 = \frac{1}{3}AS_1^2 + \frac{2}{27}BS_1^3 + \frac{1}{9}CS_1^4 + \dots \quad (38)$$

要使最小值在有限的 $S_1 = S^*$ 处， C 必须为正。根据后面给出的计算可知， B 的符号与 S^* 的符号相反。因此，对于传统的棒状分子向列相液晶($S^* > 0$)， $B < 0$ ；而对于盘状向列相液晶， $B > 0$ 。如果 $T > T^*$ (注意， T^* 并不是相变温度)，从而 $A > 0$ ，则 $S_1 = S^*$ 的这个值将确保原来的自由能展开中 S_2^2 项的系数为正，从而保证了这时候 $S_2 = 0$ 的确是 \mathcal{G} 关于 S_2 的极小值位置。这也正是我们关心的单轴情形。

S^* 可以由 $\frac{\partial \mathcal{G}_1}{\partial S_1} = 0$ 给出，

$$S^* = \begin{cases} 0 \\ \frac{1}{4C} [-B \pm \sqrt{B^2 - 24AC}]. \end{cases} \quad (39)$$

真正的 S^* 当然是这三个值中使得 \mathcal{G}_1 的值最低的那个。为了找到相变的临界温度，我们改变温度(从而改变 A)，进而改变 S^* ，使得当 $S^* = S_{IN}$ 时，自由能 $\mathcal{G}_1 = 0$ ，此时系统发生一阶相变进入向列相，相应的相变温度记作 T_{IN} 。通过繁琐的代数计算可以得到

$$S_{IN} = -\frac{B}{6C}, \quad T_{IN} - T^* = \frac{B^2}{27aC} > 0. \quad (40)$$

注意 $S_{IN} \neq 0$ ，通过公式 $S_1 = \frac{3}{2} \langle (\vec{v} \cdot \mathbf{n})^2 \rangle - \frac{1}{2}$ ，这就在三维空间给出了一个取向轴 \mathbf{n} ，显然它也满足 \mathbf{n} 与 $-\mathbf{n}$ 等价。

类似的考虑可以确定另一个温度 $T^I > T_{IN}$ 。(1) $T > T^I$ 时，自由能最小值对应各向同性相， $S_1 = S^* = 0$ ；(2) $T_{IN} < T < T^I$ 时，最小值对应各向同性相，此外存在一个局部最小值，对应可能存在的过热向列态；(3) $T^* < T < T_{IN}$ ，最小值对应向列相，同时存在一个局部最小值，对应可能存在的过冷各向同性态；(4)当 $T < T^*$ 时，最小值对应向列相。

在单轴向列相中，系统有绕取向轴 \mathbf{n} 旋转任意角度的对称性，有空间反演对称性，有关于垂直于取向轴 \mathbf{n} 的水平镜面的镜像对称性 σ_h ，还有关于过取向轴的任意垂直镜面的镜像对称性 σ_v ，这些剩余对称性构成群 $D_{\infty h}$ 。当然，它是高温 $O(3)$ 对称性的子群， $D_{\infty h} \subset O(3)$ 。

后来人们还发现，单轴向列相可以进一步发生对称性自发破缺，破缺掉镜像对称 σ_h 和空间反演，进而得到一个极性向列相，这时候取向轴是有方向的，不能头尾等价，因为系统有一个非零的沿着取向轴的极化矢量。极性向列相的对称性是 $C_{\infty v}$ ，当然也有 $C_{\infty v} \subset D_{\infty h}$ 。

极性向列相的对称性还可以进一步破缺，进入层状相，比如近晶C相，它的对称性是 C_{2v} 。所以，从高温时的各向同性液体开始，可以发生一系列的对称性破缺，它们由子群链 $O(3) \supset D_{\infty h} \supset C_{\infty v} \supset C_{2v}$ 刻画。更多的讨论留给读者自行查阅相关文献。

5.2 取向轴的形变

单轴向列相完全由取向矢 \mathbf{n} 刻画，并且它满足等价关系 $\mathbf{n} \equiv -\mathbf{n}$ 。但是取向矢本身也可以涨落，或者取向轴可以在外力作用下发生形变，从而在液晶中引入了一个取向场 $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ 。取向轴的形变当然对自由能有额外贡献，记这个贡献为 \mathcal{G}_e 。很明显， \mathcal{G}_e 的展开式只可能含有矢量 \mathbf{n} 的分量及其导数的标量组合。总共只存在两种关于一阶导数的线性标量组合：真标量 $\nabla \cdot \mathbf{n}$ 和赝标量 $\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})$ 。其中前者在对体积积分时变为对物体表面的积分，因此，在考虑材料的体性质时并不重要。另外，空间反演对称或者镜像对称又否定了赝标量项的贡献。

呈一阶导数二次的真标量可以通过写下四阶张量

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_l}{\partial x_m} \quad (41)$$

并由它缩并一对指标或者与矢量 n_i 进行合适缩并的方法来得到。这时还应该考虑到 \mathbf{n} 为单位矢量，从而

$$0 = \frac{\partial \mathbf{n}^2}{\partial x_i} = 2n_k \frac{\partial n_k}{\partial x_i}, \quad (42)$$

式中我们已经默认了求和约定，即对表达式中的重复指标默认求和(下同)。

用这种方法可以求得如下标量

$$[(\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2, \quad \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_i}, \quad (\nabla \cdot \mathbf{n})^2, \quad \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_i}{\partial x_k}. \quad (43)$$

但是，最后两式彼此只差一个散度

$$\frac{\partial n_i}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_k} - \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_i}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(n_i \frac{\partial n_k}{\partial x_k} - n_k \frac{\partial n_i}{\partial x_k} \right), \quad (44)$$

所以它们对 \mathcal{G}_e 的贡献只相差意义不大的表面积分项。又由于

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} = [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + (\nabla \cdot \mathbf{n})^2. \quad (45)$$

所以这样构造出来的独立项只有下面三个

$$[(\mathbf{n} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2, \quad [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2, \quad (\nabla \cdot \mathbf{n})^2. \quad (46)$$

而且这三项均在 $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$ 的等价变换下保持不变。所以，单轴向列相液晶取向轴的形变(或者涨落)贡献的自由能可以写成

$$\mathcal{G}_e = \int d^3\mathbf{x} \left[\frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_3[(\mathbf{n} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 \right] \quad (47)$$

这称作Frank-Oseen自由能，式中 K_1 称作展曲(Splay)弹性常数， K_2 称作扭曲(Twist)弹性常数， K_3 称作弯曲(Bend)弹性常数。

6 结语：范式的辉煌与边界

朗道范式以对称性破缺为魂，以序参量为骨，为纷繁复杂的物质相世界绘制了一幅统一而优美的图景。从磁性到超导，从液晶到超流，这一范式不仅成功分类了数以千计的物相，更深刻揭示了相变本质——序的扩张与对称性的隐匿。朗道理论的深邃洞见在于，它将相变这一宏观现象与微观对称性结构精妙联结，为凝聚态物理学奠定了坚实的概念基石。

具体到朗道范式在液晶物理学上的应用。从莱尼茨尔试管中的浑浊液体，到万亿级市场的显示帝国，液晶的百年历程见证了科学发现如何经由技术创新，最终惠泽人类生活。朗道-de Gennes理论在其中扮演了不可替代的角色：它不仅是理解液晶物理的概念框架，更是指导材料设计与工艺优化的实用工具。今天，当人们透过高清屏幕观看世界时，或许未曾想到，那变幻的光影背后，凝聚着一代代物理学家、工程师和产业工人对自然秩序的深刻洞察与不懈求索。

然而，任何伟大的理论都有其边界。朗道范式在临界点附近遭遇了深刻的挑战。作为一种平均场理论，它忽略了临界涨落的长程关联，导致对临界指数的预言与实验及严格解存在系统偏离。这一失效的根源在于，当趋近临界点时，关联长度发散，涨落的幅度与尺度使得平均场近似崩溃。正是这一困境，催生了重整化群理论的诞生——威尔逊的工作不仅拯救了临界现象理论，更深刻重塑了我们对标度律与普适类的理解。

更根本的局限来自拓扑序的发现。分数量子霍尔效应、自旋液体等新奇物态揭示了一个朗道范式无法触及的隐秘世界：这些体系没有局域序参

量，没有对称性自发破缺，其宏观简并与非局域激发由拓扑量子场论刻画，基态的爱因斯坦-玻色统计被任意子统计取代。朗道的对称性破缺范式在此失效，取而代之的是更抽象的拓扑量子场论与张量范畴理论。

正是这些边界与失效，非但没有减损朗道范式的光辉，反而彰显了科学范式的演进之道：伟大的理论不仅因其解释世界的广度而被铭记，更因其留下的问题为后人开辟了新的疆域。朗道的遗产，既是一座辉煌的丰碑，也是一扇通向未知的门——在那里，对称性的语言依然回响，但更深刻的秩序正等待被诉说。