



国家自然科学基金委员会理论物理专款资助

21世纪理论物理及其交叉学科前沿丛书

有机固体物理

(第二版)

解士杰 尹笋 高琨 著



科学出版社

(0-6880.31)

21世纪理论物理及其交叉学科前沿丛书

有机固体物理

(第二版)



扫描二维码阅读本书彩图

科学数理分社: (010) 64017957

E-mail: qianjun@mail.sciencep.com

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-053072-2



9 787030 530721 >

定价: 138.00元

21 世纪理论物理及其交叉学科前沿丛书

有机固体物理

(第二版)

解士杰 尹 笋 高 琨 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要阐述有机分子及其固体的结构、力学、电学、磁学、光学等物理性质,涉及当前有机固体物理中一些成熟的物理图像,并论述相关前沿研究现状。本书共九章。第1章概述固体物理一般概念和图像;第2章简述有机分子及其固体的结构;第3至第7章介绍有机固体中的元激发、导电、光学、磁学等特性;第8章为生物大分子物理简介;第9章则介绍全碳材料,如碳纳米管、富勒烯和石墨烯等材料的性质。

本书可供凝聚态物理及相关领域的研究人员参考,或作为高校及科研院所的高年级学生和研究生的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机固体物理/解士杰,尹笋,高琨著. —2版. —北京:科学出版社,2017
(21世纪理论物理及其交叉学科前沿丛书)

ISBN 978-7-03-053072-1

I. ①有… II. ①解… ②尹… ③高… III. ①固体物理学 IV. ①O48

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017) 第 111911 号

责任编辑:钱 俊/责任校对:张凤琴

责任印制:张 伟/封面设计:无极书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年6月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017年6月第一次印刷 印张:22 1/4

字数:423 000

定价:138.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《21 世纪理论物理及其交叉学科前沿丛书》

编 委 会

主 编：夏建白

编 委：（按姓氏拼音排序）

蔡荣根	陈润生	董国轩	黄 涛
汲培文	李树深	梁作堂	刘 杰
刘 伟	楼森岳	卢建新	罗民兴
孟庆国	倪培根	欧阳钟灿	蒲 钊
任中洲	孙昌璞	陶瑞宝	王玉鹏
吴岳良	谢心澄	邢志忠	张守著
张卫平	赵光达	郑 杭	庄鹏飞

《21 世纪理论物理及其交叉学科前沿丛书》

出版前言

物理学研究范畴很广，涉及从夸克到宇宙多层次的物质结构及其运动规律。物质结构从层次上讲，夸克-轻子-强子-原子核-原子-分子-团簇-凝聚态-生命物质-恒星-星系-宇宙，每个层次上都有自己的基本规律需要研究，而这些规律又是互相联系的。其分支学科涉及原子物理、分子物理、核物理、声、光、电、磁及其与物理学相关的跨学科的诸多方面内容。物理学又是许多学科（如化学、生物学、地球科学和工程学）的基础。因此，物理学是研究物质、能量、时间和空间以及其相互作用和运动规律的科学，也是最具基础性、前沿性、交叉性和综合性的学科。20 世纪科学发展历史证明，理论物理学的一些重大突破（如量子力学和相对论）不仅常会带来新方向，产生新领域，推动新的学科交叉及技术革命，甚至能导致人类时空观、自然观的革命性变革。物理学研究成果深入到社会发展和人们日常生活中，社会财富的增长、经济的全球化、生命的质量和生活的标准在很大程度上依赖于技术，技术进步又在很大程度上依赖于物理学的创新研究。因此，各国政府非常重视物理学的发展，在新世纪纷纷制订物理学的发展计划，并采取一系列创新举措。

理论物理学是对自然界各个层次的物质结构和运动基本规律进行理论探索和研究的学科。由此建立的基本理论不仅成为描述和解释自然界已知的各种物理现象和运动规律的理论基础，而且还是预言和发现自然界未知的物理现象和基本规律的理论依据。理论物理学乃至整个物理学的发展是一个在概念、思想方式上不断变革的历史。历史上，当牛顿力学在 19 世纪取得了辉煌的成果之际，那种认为物理学甚至整个自然界的运动都可以而且应当归结为力学运动的机械自然观应运而生。1900 年，普朗克在对黑体辐射能谱分布规律的研究中提出了“作用量子”的概念，这是从经典物理学迈进量子物理学的第一步。1905 年，爱因斯坦又在对光电效应等问题的研究中，把普朗克的量子化关系推广到光，认为光在与物质相互作用时，每次交换一个能量为频率乘以普朗克常数的“光量子”。1913 年，玻尔提出了原子的量子论，又称原子的玻尔模型。这项工作开创了微观物质系统量子理论的先河，并且为后来量子力学这门新的学科的兴起起到了不可缺少的桥梁作用。以后由于海森伯、玻恩、薛定谔、泡利、狄拉克等物理学家的奠基性工作，量子力学趋于成熟，得到了完善。戴森在评论量子力学发展历史时说：“在任何一门科学分支里，新概念难以掌握的原因常常是相同的；当时的科学家总要用先前已经存在的观念

去描绘新的概念。发现者本人更是由于这一困难而受尽折磨；他同旧的观念搏斗以得出新的概念，而在以后的一段长时间内，他思维的语言内仍然保留着旧的观念。”只是在放弃了旧观念之后，新的概念才变成“某种基本的和不可约简的东西。一种以它自己的权利存在着的物理客体，它不再需要用什么别的东西来解释了”。

按照费曼的意见，发现新的科学规律的过程是从猜想开始的，其中使用的是尝试和纠错的方法。他说：“猜想从何而来是完全不要紧的，重要的是要同实验相符合。”费曼还强调，理论是不可能由经验直接推出来的，因为“物理学定律常常同经验没有直接的关系，现实经验的细节常常同基本定律相距甚远”。

恩格斯说过：“随着自然科学领域中每一个划时代的发现，唯物主义必定要改变自己的形式。”在 20 世纪物理学革命中，相对论和量子力学的新理论运用了一些比以前更加不合乎常规经验的抽象思考方式，这充分证明了科学实验是检验科学理论正确与否的唯一标准，又充分发挥了人类精神的主观能动性，宣告同以往的经验主义彻底决裂。

新世纪开始，物理学面临了一次又一次新的挑战。巨大的“哈勃”太空望远镜观测到了迄今所发现的银河系中最古老的白矮星。这为确定宇宙年龄提供了一种全新的途径。WMAP 对微波背景辐射观测的结果告诉我们，宇宙中普通物质只占 4%，23% 的物质为非重子暗物质，73% 是暗能量，占宇宙成分的 95% 以上的暗物质和暗能量究竟是什么目前还不清楚。中微子是一种暗物质粒子，但它的质量非常小，在暗物质中只能占微小的比例，绝大部分应是所谓的冷或温的暗物质。对基本粒子标准模型的研究取得了很大的成功，然而它却无法解释暗物质和暗能量的本质，不能解答宇宙中正、反物质不对称的疑难。

天文学上的发现总是让物理学家激动不已。天文学家宣称可能已经发现两颗宇宙中最奇怪的星体——由夸克的亚原子粒子“浓汤”组成的星体，称为奇异星，又称夸克星。此类星体将给物理学家提供一个弄清中子的组成成分——夸克和奇异夸克的机会。

新年伊始又传来了振奋人心的消息，2016 年 2 月 11 日美国科学家宣布人类首次直接探测到引力波。引力波是爱因斯坦广义相对论所预言的一种以光速传播的时空波动。这次探测到的引力波是由 13 亿光年之外的两颗黑洞在合并的最后阶段产生的。两颗黑洞的初始质量分别为 29 倍太阳和 36 倍太阳，合并成了一颗 62 倍太阳质量高速旋转的黑洞，亏损的质量以强大引力波的形式释放到宇宙空间，被“激光干涉引力波天文台 (LIGO)”的两台孪生引力波探测器探测到。引力波的探测，不仅验证了广义相对论的预言，其意义远远超出了检验广义相对论本身。LIGO 打开了一扇探索宇宙的新窗口，人们将在未来探测到更多的未知的引力波源和原初引力波。引力波的发现是科学史上的里程碑，它将开创一个崭新的引力波天文学研究领域，揭示宇宙奥秘。

此外,在近二三十年间物理学的其他领域也发展迅速,特别是与其他学科(如数学、化学、生物、信息、材料等)交叉的领域发展方兴未艾,具有巨大的发展前景。在凝聚态物理方面,有高温超导、量子 and 分数量子霍尔效应、自旋量子霍尔效应、电子隧道扫描显微镜、石墨烯和半导体微结构、巨磁阻效应和自旋电子学等。在原子、分子物理学方面有激光冷却和陷阱、原子玻色-爱因斯坦凝聚、超短光脉冲源以及量子光学、量子信息和量子计算机等。这些研究不仅具有重要的理论意义,而且具有重要的应用前景。量子信息技术是光学、原子物理、固体物理与计算机科学密切结合的交叉学科研究的极好例子。

当前国内正处于基础研究发展的最好时机,在国家自然科学基金委员会数理学部“理论物理专款”项目的支持下,我们编辑出版这套《21 世纪理论物理及其交叉学科前沿丛书》,目的是介绍现代理论物理及其交叉学科前沿领域的基本内容、最新进展和发展前景,以及中国科学家在这些领域中所取得的重大进展。希望本丛书能帮助大学生、研究生、博士后、青年教师和研究人员全面了解理论物理学研究进展,培养对物理学研究的兴趣,迅速进入有关的研究领域,同时吸引更多的年轻人投入和献身到理论物理学的研究中来,为发展我国的物理学研究并使之在国际上占有一席之地作出自己的贡献。

第二版前言

固体物理基于点阵结构、能带论和晶格振动理论对传统固体材料的物理性质给予了很好的阐释。过去几十年中, 固体材料在如下几个方向的发展使传统固体理论受到挑战: 一是向小处发展, 研究低维或纳米材料等, 如 C_{60} 、碳管和石墨烯等, 此时周期性晶格结构、布洛赫定理、能带论以及基于多粒子的统计理论将不再成立, 由此诞生了低维物理和纳米物理; 二是向复杂体系发展, 如重费米子体系、高温超导体和庞磁电阻材料等, 此时晶格结构不再唯一, 轨道结构重要性增加, 电子-电子、电子-声子、电子-轨道、自旋-轨道等相互作用共存, 固体物理中的绝热处理将失效, 由此诞生了强关联物理和自旋电子学; 三是向有机材料方向发展, 如有机半导体和生物大分子物理等, 此时, 电子-晶格的相互作用和纠缠很强, 出现较大的重整能, 小分子固体和高分子聚合物将呈现复杂而丰富的物理特性, 固体物理的基本理论在有机固体中需要重新考证和发展。

长期以来, 有机材料一直被认为是绝缘材料。1976 年 Heeger、MacDiarmid 和 Shirakawa 合成了第一个导电高分子材料——聚乙炔, 此后大量的功能有机小分子和高分子被成功合成, 人们开始认识有机分子或固体在电磁光等功能特性方面的庐山真面目。有机固体或有机半导体已成为固体物理研究的重要新领域。有机固体物理包含了物理学与化学甚至生命科学的交叉, 其理论体系的建立将是对传统固体物理的极大丰富。基于此, 我们在多年教学和研究积累的基础上, 顺应学科发展的要求, 于 2012 年编写出版了《有机固体物理》一书, 该书受到相关领域读者的广泛关注。近年来, 有机固体在自旋电子学、多铁、太阳能电池等方面又有了很多新发展。我们修订此书, 一方面对一版内容进行精炼, 另一方面补充有机固体与器件物理方面的最新进展, 使该书更加完善。

本书共分九章, 第 1 章简要介绍传统固体物理的基本知识, 其中的一些概念和图像在有机固体中会被发展和丰富。第 2 章介绍有机固体的结构, 对小分子和高分子聚合物结构分别给予介绍。第 3 章和第 4 章分别介绍了有机固体中的极化子和激子等元激发, 极化子是有机固体中的载流子, 区别于传统无机固体中的电子和空穴。这两章通过分析有机材料的相互作用特点, 引入物理模型, 详细介绍了极化子理论和激子理论。第 5 章至第 7 章介绍有机固体及器件的电磁光特性, 是有机固体或薄膜的重要功能, 丰富了有机光伏方面的内容, 增加了有机自旋电子学和有机多铁方面的知识。作为特殊的有机分子材料, 第 8 章介绍了生物大分子, 侧重于对当前 DNA 物理性质研究的概述。最后第 9 章介绍了全碳家族, 对富勒烯和石

墨烯以及最新二维碳结构材料研究进展进行了简述。

编写过程中,我们查阅了大量相关文献,尽可能将一些精华的内容吸收到本书之中。鉴于我们水平有限,可能挂一漏万,书中也难免有疏漏和不妥之处,恳请大家批评指正。

再版过程中,山东大学梅良模教授以及颜世申、王春雷、郝晓涛、康仕寿、萧淑琴、秦伟等教授为本书提出了很多有益的建议,山东大学物理学院有机固体研究组的研究生们也参与了本书的修订,在此一并表示感谢。

本书的出版,得到了国家自然科学基金、基金委理论物理专款、国家理科基地教材基金、山东大学晶体材料国家重点实验室等的资助。

本书面对的主要读者为凝聚态物理学、材料科学及有机化学工作者、研究生及高年级本科生等。

作 者

2017 年 4 月于山东大学

第一版前言

固体物理基于点阵结构、能带论和晶格振动理论,对传统固体材料的物理性质给予了很好的阐释。过去几十年中,固体材料在如下几个方向的发展使传统固体理论受到挑战:一是向微观发展,低维、纳米等,如 C_{60} 、碳管和石墨烯等,此时周期性晶格结构、布洛赫定理、能带论以及基于多粒子的统计理论将不再成立,由此诞生了低维物理和纳米物理;二是向复杂体系发展,如重费米子体系、高温超导体和 CMR 材料等,此时晶格结构不再唯一,轨道结构可能重要,电子-电子、电子-声子、电子-轨道、自旋-轨道等相互作用共存,固体物理中的绝热处理将失效,由此诞生了强关联物理和自旋电子学;三是向有机材料方向发展,如有机半导体和生物大分子物理等,此时,电子-晶格的相互作用和纠缠很强,出现较大的重整能,小分子固体和高分子聚合物将呈现复杂而丰富的物理特性,固体物理中的基本理论在有机固体物理中需要重新考证和发展。

长期以来,有机材料一直被认为是绝缘材料。1976 年 Heeger、MacDiarmid 和 Shirakawa 合成了第一个导电高分子材料——聚乙炔,此后大量的有机小分子和高分子被成功合成,人们开始逐渐认识有机分子或固体在电磁光等功能特性方面的庐山真面目。有机固体或有机半导体已成为固体物理研究的重要新领域。有机固体物理包含了物理学与化学甚至生命科学的交叉,其理论体系的建立将是对传统固体物理的极大丰富。基于此,我们在多年教学和研究积累的基础上,编写了这本《有机固体物理》。本书将比较系统地论述有机固体的结构和物理特性,丰富固体物理的内容。

本书共九章。第 1 章简要介绍传统固体物理的基本知识,其中的一些概念和图像会在有机固体中得到发展和丰富。第 2 章介绍有机固体的结构,对小分子和高分子聚合物分别给予了介绍;第 3 章和第 4 章分别介绍了有机固体中的极化子和激子,极化子是有机固体中的载流子,区别于传统固体中的电子和空穴。这两章通过分析有机材料的相互作用特点,引入物理模型,详细介绍了极化子理论和激子理论。第 5 章至第 7 章介绍有机固体及器件的电磁光特性,是有机固体或薄膜的重要功能。第 8 章介绍了作为特殊的有机分子材料的生物大分子,侧重于对当前 DNA 物理性质研究的概述。最后第 9 章介绍了全碳家族,对富勒烯和石墨单层的性质和研究进展进行了简述。

本书的主要读者对象为凝聚态物理学、材料科学及有机化学工作者、研究生及高年级本科生。

编写过程中,我们查阅了大量相关文献,尽可能将一些精华的内容吸收到本书之中。鉴于我们水平有限,只能挂一漏万,书中也难免有疏漏和不妥之处,恳请大家批评指正。

编写过程中,山东大学梅良模教授为本书提供了很多有益的建议。渠朕博士,研究生侯栋、董宪锋、秦伟、杨福江、李晓雪等参与了具体的编写过程,给予了很大帮助,在此一并表示感谢。

本书的出版得到了国家自然科学基金、国家理科基地教材基金、山东大学晶体材料国家重点实验室等的资助。

作 者

2012 年 8 月

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 固体物理概述	1
1.1 固体结构	1
1.1.1 固体的点阵结构	1
1.1.2 固体的结合	3
1.2 晶格振动	8
1.2.1 晶格振动理论	9
1.2.2 声子	10
1.2.3 固体比热	12
1.3 固体电子论	16
1.3.1 自由电子近似	16
1.3.2 布洛赫定理	18
1.3.3 近自由电子近似	19
1.3.4 紧束缚近似	21
1.4 固体导电理论	23
1.4.1 玻尔兹曼输运方程	23
1.4.2 金属导电理论	24
1.4.3 半导体导电理论	25
1.4.4 跃迁电导	27
1.5 固体的磁性	28
1.5.1 抗磁性	28
1.5.2 顺磁性	29
1.5.3 铁磁性	30
1.5.4 反铁磁性	30
1.5.5 亚铁磁性	31
1.5.6 巡游电子的磁性, 斯通纳判据	31
1.6 固体的维度效应	33
参考文献	37

第 2 章 有机固体结构	38
2.1 碳原子成键理论	39
2.2 分子间的相互作用	42
2.3 有机小分子	43
2.3.1 小分子的合成	45
2.3.2 小分子的基本化学性质	46
2.4 导电高分子	47
2.4.1 高分子的合成	48
2.4.2 聚乙炔的合成	49
2.4.3 高分子的基本化学性质	51
2.4.4 共聚物	52
2.5 有机固体结构	53
2.5.1 小分子点阵结构	53
2.5.2 高分子的取向性	55
2.5.3 有机薄膜	56
2.6 有机固体的各向异性	58
参考文献	61
第 3 章 有机固体中的极化子	63
3.1 有机小分子中的极化子	63
3.1.1 极化子的一般图像	63
3.1.2 有机小分子中的极化子	65
3.2 有机分子的晶体模型	67
3.3 有机高分子模型	69
3.3.1 高分子链的紧束缚模型 (SSH 模型)	70
3.3.2 连续介质模型 (TLM 模型)	73
3.3.3 PPP 模型	74
3.3.4 实坐标空间模型	75
3.3.5 声子化模型	77
3.4 高分子的二聚化	78
3.4.1 一维体系的 Peierls 不稳定性	78
3.4.2 高分子的基态	79
3.5 电荷密度波与自旋密度波	83
3.6 孤子、极化子和双极化子	86
3.6.1 孤子	86
3.6.2 极化子和双极化子	90

3.7 有机分子的振动理论	92
3.7.1 有机分子的光谱结构	92
3.7.2 振动理论	95
参考文献	97
第 4 章 有机固体中的激子	99
4.1 激子的一般图像	99
4.2 高分子中的激子和双激子	101
4.3 高分子中的激子产生动力学	104
4.3.1 光激发能量对激子产生的影响	107
4.3.2 光激发强度对激子产生的影响	110
4.3.3 极化子复合动力学	113
4.4 高分子中激子受激辐射量子动力学	113
4.4.1 激子的受激辐射	114
4.4.2 双激子的受激辐射	115
4.5 匀强电场下的激子	117
4.5.1 激子极化	117
4.5.2 激子解离	121
4.6 激子的输运	122
4.6.1 Forster 及 Dexter 扩散机制	123
4.6.2 非均匀场诱导输运机制	126
4.6.3 载流子的散射机制	132
4.7 D/A 界面的激子行为	134
参考文献	136
第 5 章 有机固体的导电性	138
5.1 有机固体电荷输运的一般理论	139
5.2 有机小分子固体的导电性	143
5.3 有机固体导电理论	146
5.3.1 隧穿理论	147
5.3.2 跃迁理论	149
5.3.3 扩散理论	151
5.4 有机高分子的极化子动力学理论	154
5.5 极化子的形成与解离	156
5.5.1 有机半导体的电荷注入	157
5.5.2 极化子的形成动力学	158
5.5.3 极化子的解离	160

5.5.4 极化子的链间运动	163
5.6 有机场效应晶体管	165
5.7 有机超导体	167
参考文献	169
第 6 章 有机固体的光学特性	171
6.1 有机固体的红外与拉曼特性	171
6.1.1 红外光谱及拉曼光谱	171
6.1.2 聚乙炔的光谱性质	173
6.2 有机固体的发光特性	175
6.2.1 有机固体发光	175
6.2.2 有机固体发光的基本图像	178
6.3 有机发光器件	179
6.3.1 OLED 的结构	180
6.3.2 OLED 发光的基本原理	183
6.3.3 OLED 的发光效率	184
6.3.4 OLED 的应用前景	188
6.3.5 有机发光的研究进展	189
6.4 有机太阳能电池	192
6.4.1 固体中的光伏特性	192
6.4.2 有机光伏器件	194
6.4.3 有机光伏器件的应用前景	199
6.4.4 有机-无机杂化钙钛矿光伏器件	199
6.5 有机半导体激光器	203
参考文献	207
第 7 章 有机自旋电子学	210
7.1 电荷-自旋-磁场相互作用	212
7.2 有机磁性分子	215
7.3 有机磁性分子理论	217
7.4 有机磁性分子器件	220
7.5 有机自旋器件	225
7.5.1 实验概述	225
7.5.2 有机自旋阀隧穿理论	228
7.6 有机器件自旋极化的扩散理论	231
7.7 有机器件自旋极化的量子理论	235
7.7.1 自旋极化电流注入	235

7.7.2 极化子自旋动力学	237
7.8 有机磁场效应	240
7.8.1 有机磁场效应	240
7.8.2 有机磁电阻	244
7.9 有机磁场效应机理	246
7.9.1 极化子对机制	247
7.9.2 激子与极化子淬灭机制	248
7.9.3 双极化子机制	249
7.9.4 磁致跃迁理论	249
7.9.5 有机磁电阻理论	251
7.10 有机多铁	255
7.11 有机自旋泵浦与自旋流	260
参考文献	264
第 8 章 生物大分子物理	267
8.1 生物大分子简介	267
8.1.1 蛋白质分子	267
8.1.2 DNA 分子	269
8.2 生物分子的稳定性	272
8.2.1 蛋白质分子动力学模型	272
8.2.2 蛋白质折叠	273
8.2.3 DNA 分子力学特性	274
8.3 DNA 分子的电荷输运性质	275
8.3.1 实验研究进展	275
8.3.2 理论研究进展	279
8.3.3 DNA 分子模型	280
8.4 DNA 输运的变电子数模型	282
8.5 DNA 分子的极化子理论	285
8.5.1 一维紧束缚模型下的极化子图像	285
8.5.2 三维紧束缚模型下的极化子图像	286
8.5.3 Peyrard-Bishop-Holstein 模型下的极化子图像	288
8.5.4 双极化子图像	289
8.5.5 螺旋结构对极化子动力学的影响	291
8.6 DNA 分子器件的磁场效应	294
8.7 DNA 的光激发	298
参考文献	300