

The top half of the cover features an abstract geometric design. It consists of several spheres of varying sizes, some of which are partially cut off by the edges of the frame. These spheres are arranged along a series of parallel, slightly curved lines that create a sense of depth and perspective, resembling a stylized architectural or scientific structure. The overall color palette is muted, with greys, blacks, and off-whites.

陈

敏

李景德

编著

宏观物质的 结构和性质

◎广东高等教育出版社

宏观物质的结构和性质

陈 敏 李景德 编著

广东高等教育出版社

· 广州 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

宏观物质的结构和性质/陈敏, 李景德编著. —广州: 广东高等教育出版社, 2008. 9

ISBN 978-7-5361-3217-7

I. 宏… II. ①陈… ②李… III. ①宏观-物质-结构 ②宏观-物质-性质 IV. O552.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 185812 号

广东高等教育出版社出版发行

地址: 广州市天河区林和西横路

邮政编码: 510500 电话: 87557232

广州怡升印刷有限公司印刷

787 毫米×960 毫米 16 开本 11 印张 200 千字

2008 年 9 月第 1 版 2008 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1~1 000 册

定价: 21.00 元

前 言

材料科学是现代科学技术发展前沿的重点之一，其中的基本问题是研究物质的宏观性质及其同微观结构的关系，从而发现和研制出合乎技术应用要求的新材料。这涉及的面很广，还有不少是正在发展中的新问题。如何选择其中的主要部分，构成一个系统的框架以满足不同专业读者的需要，是本书的目的之一。有关讨论免不了用到化学、物理和数学方面的许多艰深理论和抽象概念，要求读者在这么广泛的方面都有充分的基础是不实际的。如何在讨论物性和结构的同时，通过实例介绍有关的知识，这也是本书的目的之一。

结构和物性是传统的化学问题，但有关化学著作涉及的物性通常只限于化学性质⁽¹⁻⁴⁾。其实，宏观物质还包括物理性质和数学性质，从物理角度讨论物性和结构的专著则偏重于完全不同的内容⁽⁵⁾，一般侧重用量子场论方法论述凝聚态物理中的前沿问题。也有些专著从数学角度讨论结构和物性⁽⁶⁾。更大量的专著则从材料和应用的角度讨论结构和物性⁽⁷⁾。应用技术上重视的是材料在力、热、声、光、电磁等方面的效应以及不同效应之间的转换。本书明确分出了物质的数学性质，其实这个问题已广泛出现于材料科学中，例如对称、张量、维度和拓扑性质等。近年不仅出现了零维、一维、二维、三维和更高维物质的问题，还碰到了复合维和分数维问题。本书力图在化学、物理和数学方面作全面而简洁的论述。

对于大量在手册中可找到而大专以上程度的读者均能理解的资料，本书将不插入。化学方面侧重从分子轨道和化学键理论说明分子的组成。有些化学著作认为分子轨道理论已包括了化学键理论⁽⁸⁾，但近代应用拓扑学方法更新了化学键理论表明，它和分子轨道理论无非是量子力学处理方法在两个极端情况下的不同近似。书中将过去只出现于有机高聚物中的结构分级的概念推广到无机物和晶体，以便说明畴、晶粒间界和复合材料的理论方法特点。量子力学成功地解决了一级结构问题，而材料科学经常碰到的是更难的高级结构问题。相应地，作者由一级结构来讨论宏观物质的维度，因而将聚合物的玻璃态和结晶态改称为类玻璃态和类晶态。玻璃态和晶态的一级结构拓扑维度是三维的，而

高分子的拓扑维度在理想的一级结构中通常是一维的。维度的不同在说明能带图像的差别时有重要意义。区别于一般固体物理著作，本书从化学键理论来引入能带概念，使概念既适用于晶体，也适用于非晶态物质。此外，这样的能带图像在讨论非键的未满的d层或f层电子时，才能容许在满带或价带以下有空电子态，正是这些空态提供了物质的复杂的磁性^[9]。

书中用公理化方法引入量子力学，通过类氢近似、角动量、AO、LCAO MO、休克尔MO等具体问题逐步介绍希尔伯特空间和泛函的概念，从而为读者在理论方法上的提高作准备。通过分子图的具体问题介绍点集拓扑。还通过分子和晶体的对称介绍群论，以便于读者理解用抽象的空间型来标记体系的微观态。关于物质的宏观物理性质，将区分保守系、耗散系和开放系；用热力学方法严格定义物性参数，说明物性张量的意义；对于固体理论中关系到磁性、导电性和介电性的各种元激发的物理图像^[10]，本书作了综述性介绍。

全书分为五章。第一章概述物态和物相，用三级结构和维度说明各种无机物、聚合物和生物物质的特征；第二章从结构的方向对称性出发介绍群论中的空间型概念，介绍平移对称和常见晶体的结构型；第三章引入量子力学公理，通过分子轨道和晶体轨道介绍自洽场方法的远程集体近似本质，说明材料科学中计算物理方法的应用；第四章以量子力学中的近程近似为基础，将早期的化学键理论逐步发展为利用拓扑方法描述，说明 σ 键、 π 键和氢键的意义；第五章用热力学方法定义保守系热平衡态物性参数，介绍在耗散系和开放系中出现的情况和处理方法，说明固体的弹性、介电、压电和热释电效应。

1992年，我国国家教委提出要在物理专业和应用物理专业本科高年级开设关于结构和物性的必修课。本书成稿后作为该课程的讲义自1994年开始在中山大学物理系试用，每次讲授都会作部分修改，兄弟院校前来进修本课程以及外校讲授本课程的多位教师也为本书的修订提出了许多宝贵意见。1996年，广东省教育厅正式将此书列入广东省高等学校“九五”规划重点教材。

教委提出结构和物性课程教学为36学时。因兼顾到各方面读者的需要，本书在内容广度和深度方面均超过了教学大纲的要求。在以本书为教材实施教学时，建议注意本书的内容组织框架，侧重讲清楚所描绘的各种图像。书中有不少篇幅属于具体资料性质和新知识的介绍，可以不讲授，由学生自学（物理系高年级学生在教师指导下阅读这些部分应无问题）。本书提倡用数学语言来表达严格正确的图像，但是对一些繁琐的或很深的数学推导，建议只讲清楚前提假设、关键步骤和结果的应用。这些数学方法留待学生日后要用到时再去查阅有关文献和专著。根据不同班级的具体情况，估计大部分学生会感到困难的

前 言

个别问题可以不讲，这些问题的提出目的在于吸引少数优秀学生的兴趣，引导他们提高和发展。本书后面附有一些思考题和作业题，学生能完成其中的 $1/2\sim 1/3$ 就可以了，可以每周课后由教师选择其中适量题目布置作业。

编著者

2004年12月

5 固体的物性	(138)
5.1 固态物性参数	(138)
5.2 宏观作用的响应	(144)
5.3 聚合物的电学性质	(152)
5.4 耗散系	(158)
参考文献	(165)

宏观物质

1.1 结构的分级

近代科学技术的发展很大程度上决定于成功研制出来的各种材料所提供的特殊的应用。例如，半导体材料用于电子技术和计算机；非线性光学晶体和光纤用于激光技术；电介质材料用于传感和信息转换，等等。如何找寻和研制出具有特定功能的材料，正是当代物理学和化学面临的重要课题之一。本书侧重讨论有关的基础问题。

一般说来，技术上应用的材料都是宏观物质。所谓宏观，是指涉及的尺寸范围在 $10^{-7} \sim 10^3$ m。宏观物质由原子和分子组成，在讨论宏观物质的结构时，会涉及 10^{-10} m 的尺度范围，这已是微观问题。尺度更小或更大的物质，例如原子核和天体，也有结构和性质的问题，本书将不论及。

物质是存在于主观意识之外的客体，若对它施加确定的作用，将会观察到可以重现的响应。凭响应可以确证物质的存在。作用和响应的规律和关系称为物性，凭物性可以区别不同的物质并将其分类。随着科学技术的发展，人类可以施加于物质的作用不断地增加，可以观察到的响应也就变得更为复杂和更为精确。因此，“物质”的图像也随之变化。定量地描述作用和响应关系的参数称为物性参数。近年来发现，20世纪50年代以前对物性参数的认识是十分含糊的，因而必须根据力学基本原理来加以严格定义。

宏观物质的性质可分为两大方面：化学性质和物理性质。化学性质包括：

- (1) 合成、分解、置换、催化等；
- (2) 聚合、交联、解聚等；
- (3) 溶解、离解、渗透等。

化学性质在不同程度上是定性的。根据大量的经验，已经将各种物质的化学性质分类编成了许多手册，以供必要时查阅。本书侧重讨论的化学性质为原子如何组成分子和宏观物质。“结构和物性”是传统的化学专业课程，因此往

往误以为化学是研究物质性质的科学。其实，宏观物质的力、热、声、光、电磁等方面还有复杂得多的物理性质，将在本书的最后一章专门介绍，届时碰到的将是严格定量的问题。

物质的宏观性质决定于它的微观结构。因为宏观尺度和微观尺度相差许多数量级，结构是个复杂问题。为了便于描述，常将宏观物质的结构分级讨论。一级结构是由原子组成理想的小分子或大分子，一个理想的单晶体实际上也是一个大分子。所谓化学性质主要地出现于一级结构问题中。一个理想的链式高分子可描述成一条长度比直径大 $10^2 \sim 10^6$ 倍的直的细杆。由于热运动及环境的影响，它的真实图像并非如此，而是像一个卷曲的“线团”。大分子的表现图像属于二级结构。有些单晶体在冷却时会变成铁电体，其中的铁电畴结构也可作为二级结构。多个大分子彼此之间如何聚集，属于三级结构的问题。在生物物质中还有更高级的结构，例如组成器官和生命个体。在无机物质中，许多铁电晶粒组成陶瓷，属三级结构。一些复合材料还有更高级的结构。

宏观物质的物理性质和一至三级结构有关。除了化学性质和物理性质外，许多宏观物质还可以出现智能性质，它决定于更高级的结构。本书只限于讨论较低级的结构。

为了深入地描述结构和物性，要用到一些抽象的数学知识，例如群论、拓扑学、泛函等。本书并不要求读者先要具有这些数学基础，而是力图通过结构和物性方面的具体问题，向读者介绍必要的入门知识，以便提高。一般著作往往强调阐明物理意义，其实许多所谓的物理意义，无非是将各民族均通用的数学语言译成汉语。如果将数学意义说清楚了，读者的翻译技巧不一定比作者差。因此，本书将把物质的化学性质、物理性质和数学性质三者并列，分别描述。例如对称性、维度等，都是数学性质。一个物性参数，常可分出一个几何因子，余下的才是物理因子，几何因子纯粹是一种数学性质。在本书中常将几何因子和物理因子分开来讨论，前者往往可以在理论上给出绝对精确的值，后者只能得到近似值。

1.2 物态和物相

在热力学中将物质宏观上均匀的部分称为一个相。古代认为物质有固态、液态和气态三个相，称为物质的三态。当外界环境条件变化时，物质可以由一个相过渡到另一个相，称为相变。近代对物质的认识深刻了，有必要将物态和物相的概念分开。物态的分类比物相的定义要宽得多。宏观物质常见于两种形

态：弥散态和凝聚态，每种物态中还可分为许多不同的相。本书侧重讨论凝聚态物质。

1.2.1 弥散态

宏观物质由结构粒子组成，后者可以是原子、分子或离子等等。当物质中结构粒子之间的平均距离甚大于其平均直径时，称为处于弥散态；当平均距离减小至接近于平均直径时，称为凝聚态。常见的弥散态物质有两个不同的相：气相和等离子体相。

气体由中性原子或中性分子组成，是结构最简单的相。惰性气体的结构粒子就是原子，原子之外没有结构。分子性气体只有一级结构。气相物质的研究归结为自由原子或自由分子问题，它们在热运动中偶然出现的碰撞问题可用热力学和统计力学处理得令人满意。小分子中的电子结构问题和其中的原子的相对微小振动问题也已经得到了很好的解决。

理想的等离子体是完全电离的气体，由原子实和远离核的自由电子所组成。日光灯中发光的气体由荷正电的原子实和自由电子组成，也可视为等离子体。宇宙空间的物质常以等离子体形式出现。热核反应中的物质属于等离子体。从结构来看，等离子体要比中性原子或分子组成的气体简单，但等离子体的性质却比普通气体复杂得多。因为等离子体中的结构粒子都荷正电或负电，而物质存在的空间总免不了出现非零的磁场，这使得其中的热运动复杂化。

普通气体的结构粒子为电中性。它的热运动按惯性作等速直线位移，直至和另一粒子碰撞。这种整体运动不易受外加电磁场的影响。如果结构粒子荷电量为 q ，它的整体平移热运动速度为 v ，则在磁感应强度为 B 的磁场中受作用力

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (1.1)$$

取 B 的方向为 z 轴， v 沿 z 方向的分量为 v_{\parallel} ，沿与 z 轴垂直方向的分量为 v_{\perp} 。因为总有 F 垂直于 v ，当 $v_{\parallel} = 0$ 时，结构粒子将在固定的圆周上运动；若 $v_{\parallel} \neq 0$ ，粒子将做螺旋运动。这种特殊的热运动方式使等离子体的性质完全不同于气体。当出现交变电场时，等离子体中的正、负粒子朝反方向运动，其间的静电相互作用还可以引起振荡，出现等离子体共振。在金属固体中，自由电子运动于正离子框架中，类似于等离子体中的情况，也可以观察到这种等离子体集体振荡的讯号。

地球上到处都有磁场，宇宙空间也有磁场。等离子体最易和磁场相耦合而出现特殊的性质，故常称等离子体为磁流体。关于等离子体的讨论，已超出本

书范围。

1.2.2 凝聚态

凝聚态物质可以出现许多不同的相，例如：液相、超流相、晶相、玻璃相、无定形相和高分子聚合物等。高分子聚合物还可以出现不同的相，将在后面另加介绍。此外，凝聚物质在超高压作用下，其结构和性质出现了根本的变化，从而成为弥散态和凝聚态以外的第三种物质形态。这时，原子的电子壳层结构受到完全破坏，原子核和电子被紧密地挤在一起。目前，对这种超高压下的非常态物质还所知甚少，但已观察到它在宇宙中的存在。

在结晶相物质中，构成宏观物质的各种原子规则地排列于三维空间。图 1.1 a 是晶体的二维模型。若令晶体中邻近原子之间的键长和键角做微小的畸变，便得到玻璃相物质，参见图 1.1 b。气体、液体、晶体通常都是热平衡态物质。前两者都是非晶态，但通常习惯地用“非晶态物质”这个名词来专指非晶固体，例如玻璃相固体。非晶态物质只是热力学的亚稳态，它一般难以达到热平衡态。根据后面将要说明的理由，非晶物质可以分为玻璃相和高分子聚合物两大类。一个宏观的单晶体实际上是一个特大的分子。

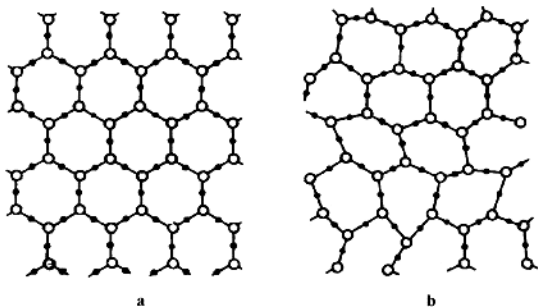


图 1.1 物质的二维模型

a. 结晶相; b. 玻璃相

虽然早就知道玻璃和熔融石英是非晶固体并被广泛地应用，但直至最近一二十年成功地研制出非晶金属、非晶半导体和非晶磁性材料，并发现许多特殊性质可提供重要的技术用途之后，玻璃相物质才开始引起注意。目前，非晶态物理作为凝聚态物理的一个新兴分支学科还处于形成阶段，许多实验手段和基本

的理论方法还很不成熟，甚至有关的一些新概念和物理图像也还在争议之中^(11,12)。

玻璃相物质可视为过冷液体。它保留了液体中的许多近程特征而失去了液体的流动性，因此很大程度上可以说是液体中的结构被冻结了下来。由于化学键的强烈作用，液体和玻璃体的微观结构保持近程有序而远程无序。在液体中，远程无序的原子配置构象因热运动而随时间变化。但在玻璃相中，原子的远程配置构象大致不变。液体冷却至凝固点（固相的熔点）时，结晶过渡到另一个热平衡态，涉及原子的重新排列而必须经历一定的时间。若令液体急冷，原子来不及重排就降温至远离熔点以下，则物质中的原子将失去克服位垒进行重排的动能，从而停止在原来的位置上，保存了液体时的远程无序构象。技术上许多玻璃相物质正是利用这一原理研制出来的。

利用拓扑学概念来描述图 1.1 a 和 b 的关系最为方便。拓扑学是一种抽象几何学。一个由结点和连线组成的图形，经历刚性运动前后图形在几何上是等价的。拓扑形变还允许图形在运动中作任意弹性形变。若两图形拓扑形变后能互相重合，则称它们为拓扑等价。从图 1.1 a 和 b 可以看出，晶相物质和同成分的玻璃相物质在结构上是拓扑等价的。虽然玻璃相中的缺陷要比晶相中的多，但讨论物质的一级结构时，空位和杂质等缺陷可忽略不计。

设有 N 个同种原子组成体积为 V 的宏观物质，若物质是各向同性和均匀的，则在 r_1 附近相对于微观尺度为充分大的体积 dV_1 中找到一个原子的几率为

$$\rho_1(r_1)dV_1 = (N/V)dV_1 \quad (1.2)$$

在这里，按照晶体理论的习惯略去了边界效应，即认为 r_1 的矢端在物质体内。若既在 (r_1, dV_1) 内找到一个原子，同时又在 (r_2, dV_2) 内找到另一个原子，则几率密度函数可记为

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho_2(|r_2 - r_1|) = \rho_2(r) \quad (1.3)$$

其中 r 为两原子间的距离。设原子为没有体积的几何点，则当 N 很大时，由统计物理得到

$$\begin{aligned} \rho_2(r) = \rho_2(r_1, r_2) &= (N/V) \cdot (N-1)/V \\ \rho_2(r) &= N^2/V^2 \end{aligned} \quad (1.4)$$

上面假设了原子没有体积和原子之间没有相互作用，故 $\rho_2(0) > 0$ ，这表示在同一点位置上容许同时找到两个原子。除去这一不合理假设，可将式 1.4 修正为

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho_2(r) = (N^2/V^2)g(r) \quad (1.5)$$

称 $g(r)$ 为双体相关函数。原则上，只要知道原子之间的相互作用位能函数，就可计算出 $g(r)$ 。而由 $g(r)$ 就可得到物质的各种热力学函数和状态方程，从而确定物质的宏观性质。

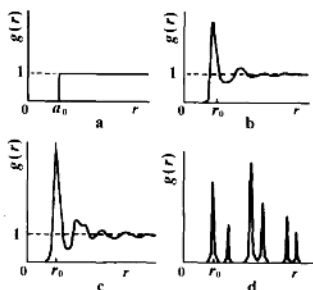


图 1.2 物质的双体相关函数

图 1.2 给出物质在不同状态下 $g(r)$ 的大致情况，其中 r_0 为晶相最近邻距， $a_0 > r_0$ 。图中 a 为气相，b 为液相，c 为玻璃相，d 为晶相。玻璃相的 $g(r)$ 和液相的很相似，但第一个峰更高，峰的数目更多，且第二个峰常分裂为两个小峰。由 X 射线相干散射强度可以测出 $g(r)$ ，对 Ni 和其他许多材料得到的 $g(r)$ 彼此很相似。

玻璃相物质可用急冷方法制造并加工成一定形状和尺寸的固体，也可用溅射方法制成薄膜。玻璃相金属具有比一般金属高得多的强度，例如玻璃相 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的断裂强度为一般结构钢的 7 倍。在保持高强度的同时，玻璃相金属还具有特别优良的弹性和韧性。玻璃相金属的硬度、耐磨性、抗腐蚀性都比过去认为最好的合金优良，已成功地应用于高强度耐磨磁头。玻璃相金属的电阻率一般很高，约为 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可以降低涡流损耗，在电子和电力工业方面有重要应用。非晶硅半导体太阳能电池的转换率已达 6.5%，已大批生产并用于电子手表、计算器等产品中。

后面讨论晶体时将介绍有用的点群理论方法。对于玻璃相固体，正在出现模糊点群的新概念和理论。

在低于 4.35 K 的温度下，大气压力中的氦将成为液体；当温度再低至 2.17 K 以下时，液氦还会出现超流相。超流相的氦的黏滞系数等于 0，出现许多有趣的力学性质。

1. 宏观物质

有些棍状分子可出现液晶相聚集态。液晶是介于液相和晶相之间的物质，它保持液体的流动性但黏滞系数很大。其中的棍状分子按某种规则排列，从而出现特殊的各向异性光学性质。液晶在图形和符号显示技术上有重要应用。

晶态物质也可进一步分为更多的相。不同的晶相中原子排列的方式不同，因而宏观性质也各异。图 1.3 为水的示意相图，冰在高压下可出现多种晶相。一些晶体中还可以出现铁磁相、反铁磁相、铁电相、反铁电相、超导相等等。

无定形相凝聚物质常以粉状出现。

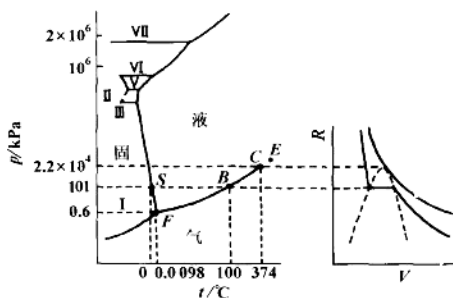


图 1.3 水的示意相图

1.3 高分子聚合物^[13]

1.3.1 聚合反应

一些有机小分子的相邻两个 C 之间有双键或三键，例如乙烯 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) 和乙炔 ($\text{HC}\equiv\text{CH}$)。n 个这种小分子的双键或三键可以被打开一个键而互相联结成为高分子，例如聚乙烯 ($-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$)。和聚乙炔 ($-\text{HC}=\text{CH}-$)_n。称由 $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ 之类高分子组成的物质为聚合物，n 为聚合度，组成高分子的基元称为单体。聚合反应的种类很多，n 个单体 M 聚合的开始必须有引发剂 R 打开单体中的一个键。常用的引发剂为自由基，它是一个原子团，其中有一个未成对的价电子，故容易引起化学反应。

常在原子团的记号的一边加一黑点（例如 $R\cdot$ ）来代表存在未偶电子以说明它是自由基。聚合反应的开始可描述为



其结果得到的 $RM\cdot$ 仍是自由基，它可以打开第二个单体的一个键而成为 $RMM\cdot$ ，如此下去，直至遇到另一个自由基（ $\cdot R'$ ）：



于是聚合反应终止。在反应式的右边， R 和 R' 称为端基，它们可以是相同或不同的原子团。这里只画出了 7 个单体 M ，即 $n=7$ 。实际上 n 值可以是大到 10^6 的整数，因此相对地说可略去端基的组分而将高分子式写为 $(M)_n$ 。

图 1.4 为聚乙烯分子的理想结构（一级结构）。其中，白点为 R ；大黑点为 C ，所有的 C 排列在一个平面上，键角约为 $109^\circ 28'$ ；小黑点为 H ，分布在平面的两侧，和同一个 C 相连的两个 H 之间的距离约为 0.25 nm 。当 $n=10^6$ 时，左边第一个 C 至右边最后一个 C 的距离（分子的长度）为 $2.53 \times 10^5 \text{ nm}$ 。

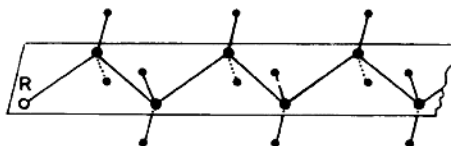


图 1.4 聚乙烯分子

聚乙烯高分子是一个长链，成锯齿状， C 在主链上，其中的 H 称为侧基。其他原子或原子团可以取代 H 而成为侧基。例如：聚氯乙烯 $(CH_2CHCl)_n$ 、聚苯乙烯 $(CH_2CHC_6H_5)_n$ 、聚甲基丙烯酸甲酯 [有机玻璃， $(CH_2-C(CH_3)(COOCH_3))_n$] 等等。取代的侧基在原来的 H 位上的分布可以是有规则的，也可以无规则。

一个小分子的热运动方式包括：质心的平移、相对于质心的刚体旋转和其中各原子相对地在平衡位置附近作小振动。所有这些运动都保持了小分子的构型几何等价，故小分子没有二级结构。高分子的热运动要复杂得多，下面将作具体介绍。由于高分子链很长，只要主链上各键角有微小畸变，积累起来就可以完全改变锯齿链朝某固定方向延伸的理想构型。而由于长链的惯性很大，即使是自由的高分子，在它改变了定向延伸构型后，很难回复到原来在图 1.4 中描述的理想平衡态，故高分子常处于亚稳态。

1.3.2 内旋转和异构

下面介绍分子中的内旋转运动。有些小分子除整体旋转外，也可以出现内旋转。图 1.5 画出了乙烷分子的内旋转，两个原子团 CH_3 可以绕 $\text{C}-\text{C}$ 键轴旋转角度 θ 。因为两原子团的 H 之间有相互作用，故分子的能量 E 与 θ 有关。 $\theta=0$ 时能量为极小，是平衡态稳定位置。 $\theta=60^\circ$ 时 E 达到极大。当热运动能量足够大时，分子可以越过高为 U 的位垒旋转 120° ，由一个 E 极小位置到达另一个极小位置。这是一种越障运动。乙烷的内旋转位垒高度为 $12.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

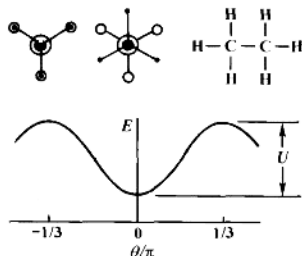


图 1.5 乙烷的内旋转

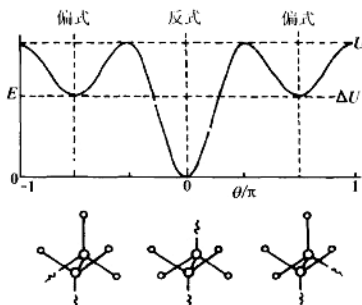


图 1.6 聚乙烯的内旋转

图 1.6 给出聚乙烯高分子以某个 $\text{C}-\text{C}$ 键为轴作内旋转时的能量曲线

$E(\theta)$ 。 $\theta=0$ 给出的反式结构能量最低，为稳定态；图 1.4 画出的正是反式结构。 $\theta=\pm 120^\circ$ 时的偏式结构能量出现极小值，为亚稳态。乙烯类高分子的内旋转位垒高度均为 $10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 数量级。因为位垒不高（约 0.1 eV ，室温热运动每自由度平均能量约 0.013 eV ），室温热运动起伏能量即足以激发越障运动，故自由高分子链的构型经常在各稳定态和亚稳态之间变化。若主链上有 m 个 C—C 键，每个键有 Z 种稳定态和亚稳态角度，则高分子有 Z^m 种可能的不同构象。自由高分子不同构象之间每秒约转换 10^{10} 次。

注意图 1.6 画出的 C—C 键中每个 C 的外侧，一般地还都连着很长的一段链。因此，上述的内旋转比图 1.5 所示乙烷的情况要累赘得多。当高分子物质处于凝聚态时，因为分子周围还有其他分子，这种内旋转更为困难。故高分子聚合物只能永远处于某个亚稳态。

图 1.7 给出另一种可能的内旋转方式，称为曲轴旋转。当图 1.7 中的 A 键和 B 键在空间近似地共线时，其间的小部分链段即可以 AB 为轴旋转，而 AB 以外的部分不动。曲轴旋转的转动惯量较小，受分子周围其他分子的阻碍也不太大。

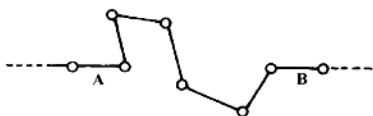


图 1.7 高分子中的曲轴旋转

同一成分高分子还可以出现各种异构。在 $(\text{CH}_2-\text{CXY})_n$ 中，称取代基团 CXY 为头， CH_2 为尾。可出现以下不同方式连接的异构：

头对头： $-\text{CH}_2-\text{CXY}-\text{CXY}-\text{CH}_2-$

尾对尾： $-\text{CXY}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CXY}-$

头对尾： $-\text{CH}_2-\text{CXY}-\text{CH}_2-\text{CXY}-$

一般地以头对尾连接方式为多。聚合反应温度较高时亦会出现少数头对头或尾对尾的情况。

在 $(\text{CH}_2\text{CHX})_n$ 类型的高分子中，因取代基 X 的位置不同可以出现全同立构、间同立构和无规立构等三种立体异构，参见图 1.8 a 至 c。由单体为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CX}=\text{CH}_2$ 组成的二烯类聚合物还可以出现顺式和反式两种几何异构，参见图 1.8 d 和 e。通常反式链节占主要比例，聚合反应温度较低时更是如此。反式结构更为稳定。若要改变构型，须破坏化学键并重新组合。