

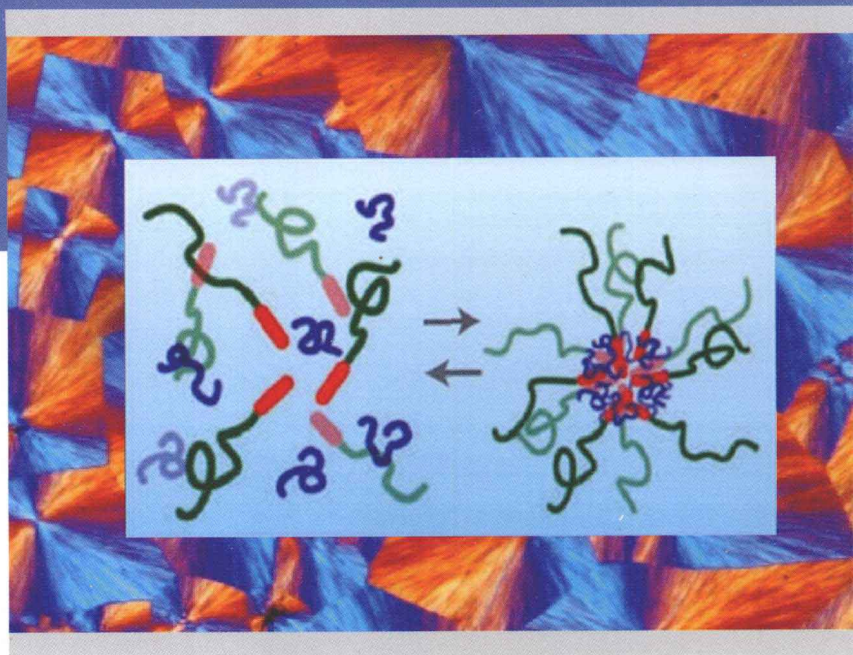
“十一五”国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 31

# 高分子凝聚态物理学

*Condensed Matter Physics of Polymers*

吴其晔 编著



科学出版社

十一五国家重点图书出版规划  
现代化学基础丛书 31

# 高分子凝聚态物理学

Condensed Matter Physics of Polymers

吴其晔 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书为国内首部系统介绍高分子凝聚态物理学的专著,构建了高分子凝聚态物理学的基本理论框架,详细论述了学科的基本概念、理论、模型和研究方法,详细讲解了大分子链发生凝聚的过程细节和本质,以及高分子材料发生相变的复杂性和特殊规律;提出了探究和总结高分子凝聚态物理学理论范式(paradigm)这一重要而迫切的任务。

本书主要用作高分子科学方向研究生教学用书,也可供相关专业的科学工作者和高年级本科生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

高分子凝聚态物理学/吴其晔编著. —北京:科学出版社,2012  
(现代化学基础丛书:31)

ISBN 978-7-03-035022-0

I. 高… II. 吴… III. 凝聚态-高聚物物理学 IV. O631.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第133239号

责任编辑:周巧龙 韩 赞 刘志巧 / 责任校对:陈玉凤  
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

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>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2012年6月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012年6月第一次印刷 印张: 31 1/2

字数: 615 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芑原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

## 《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长:知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在 21 世纪的发展起积极的推动作用。

生活+

## 序 言

高分子凝聚态物理学无疑是当代高分子科学最活跃的研究领域之一。高分子凝聚态物理将经典凝聚态物理学与现代高分子科学交叉融会,对于促进高分子科学的概念更新,加深对高分子物理若干基础问题的理解,乃至推进新型高分子材料研究开发均具有重要指导作用。我们高兴地看到,近十几年来,我国高分子科学工作者在该学科各个领域做出了出色的工作,取得了可喜的成果,一批中青年优秀人才迅速崛起,各大学和有关研究所相继招收和培养了高分子凝聚态物理方向的研究生,科研和教学工作蓬勃开展。在这种形势下,撰写和出版内容新颖、概念清晰、论述深刻系统的专著显然十分必要。

青岛科技大学吴其晔教授多年来致力于高分子凝聚态物理学的教学与研究,收集整理了大量资料,梳理成章,撰写了这本新版《高分子凝聚态物理学》。我阅读书稿后,对书稿内容和吴老师的学术作风留下深刻印象。一个印象是这是一项浩繁的工作。要从海量的研究资料中整理出一门学科的基本线索和主要内容,需要耗费大量时间和精力。这在当前一些学者心态浮躁、急功近利的环境中显得难能可贵。其次,这是一项很有深度的理论工作。没有扎实的数理根底,没有对近年来高分子科学中不断出现的新思想、新概念、新理论的充分理解和把握,是很难写出有这样水平的专著的。恰好吴其晔教授同时具备了这两个条件。吴老师是从理论物理专业转到高分子物理学科的,他坚实的物理和数学基础使其能准确、深刻地将经典凝聚态物理的知识与高分子科学知识相结合,整理出高分子凝聚态物理学的基本理论框架和知识系统,这正是该书的一大特点。书中明确提出要理解大分子链的凝聚态特点和本质,需要从高分子溶液出发,高分子溶液从稀到亚浓、浓溶液的演变过程,实质上就是从孤立分子链演变到多链聚集体的“溶致凝聚”过程,这是一个新颖的观点。另外书中在详细介绍了大分子链的凝聚过程和高分子相变特点后,向我们大家提出探究和总结高分子凝聚态物理学的理论范式这一重要而迫切的任务,也是非常有意义的。我个人认为,完成这一具有重大科学价值的工作尚需我们全体高分子科学工作者长期艰苦卓绝的努力和集中众人的智慧,我衷心希望有更多杰出的中青年科学家能投身于这一具有历史意义的工作。

书中当然还有其他一些出彩之处(特点),恕不一一列举。我受青岛科技大学

和科学出版社委托,有幸为该书作序,非常高兴。我愿意向国内从事高分子科学研究的中青年学者郑重推荐此书,并希望大家认真研读,举一反三,开拓创新,不断攀登科学高峰,推进我国高分子科学事业再上新台阶。

颜德岳

中国科学院院士

2012年3月

## 前 言

自我们最早收集资料草成讲义,为研究生开设高分子凝聚态物理课程以来已经十余年过去了。十多年来高分子科学飞速发展,在科研、教学实践中,大家对高分子凝聚态物理的理解逐日加深。2006年,我们曾出版《高分子凝聚态物理及其进展》作为材料科学与工程专业研究生教材。尽管当时也曾付出努力,搭建高分子凝聚态物理学的理论框架,梳理该领域的新概念、新理论、新思想、新成果,并且此书也曾赢得海内外读者尤其是青年读者的青睐,在帮助研究生学习方面起到抛砖引玉的作用,然而平心而论书中缺陷还是不少,有些概念不够准确,论述不够系统深刻,书稿付梓之时已有重新拾笔的念头。

多年来萦绕于心头念念不忘的一个心愿是竭个人菲薄之能,根据重新学习、思考和研究的心得,严格审慎地论述高分子凝聚态物理学的基本概念和理论,构思学科的基本框架,重新编撰新稿以弥补疏漏。为此,学术界诸多友人,如复旦大学江明院士、上海交通大学颜德岳院士、中国科学院理化技术研究所吴世康教授、厦门大学许元泽教授、中国科学院长春应用化学研究所殷敬华教授、中国科学院化学研究所何稼松教授等在不同场合给予作者热心鼓舞,使拙著得以面世,作者谨致真挚谢意。

与旧稿相比,本书的一个特点是明确提出在凝聚态物理学中,需要首先明悉两个根本问题:一是分子是如何凝聚的,二是相变是如何发生的。两个问题紧密相关。而在高分子凝聚态物理学中,就需要阐明大分子从孤立分子链凝聚成多链聚集体的过程细节和本质,以及因分子结构和分子运动的特殊性而造成的高分子相变的复杂性和特殊规律。

由于高分子无气态,因此研究分子链的凝聚从溶液考虑比较适宜。高分子溶液从稀溶液到亚浓溶液、浓溶液的转变实质就是大分子从孤链态凝聚成多链聚集态的过程,我们称此为“溶致凝聚过程”(lyotropic condensation)。研究该过程中分子链构象的变化、结构单元的相互作用和复杂关联效应,以及溶液性质随浓度的变化,对阐明和理解分子链的凝聚本质是有利的。书中一方面对溶致凝聚中的概念、模型及其物理意义尽可能准确论述,另一方面在可能条件下多采用数学公式来表达物理规律。作者深信,此举除有助于使论述更加清晰和严密外,还将有利于读者加深理解。这一特点集中体现在本书第2章和第3章中。同时,为方便非高分子专业人士学习,书中还补充介绍大分子链的化学结构及高分子材料的典型力学状态特征,以体现知识的完整性。



此外,本书再次强调,探究和总结高分子凝聚态物理学的理论范式(paradigm)已是当前摆在高分子物理界面前重要而迫切的任务。由于科学的传承,高分子凝聚态物理学是经典凝聚态物理学的组成部分和最新发展,因此经典凝聚态物理学的范式“多体效应”、“对称破缺”在高分子凝聚态物理学中仍应体现。但高分子凝聚态物理学又有自身的现象、规律、特点,是经典理论不能涵盖的,需要用新的范式予以概括。关于高分子凝聚态及其相变的独特现象和规律,书中特别重视以下几点:高分子的软物质特性,在分子链相变中复杂关联效应和熵致相变占据重要地位;分子链具有自相似性和分形性,因而遵循独特的标度律,标度律不仅是一种数学工具,还具有方法论和认识论方面的重要意义;高分子有特殊的液-固相变形式——含成键反应的相变(如缩聚、固化、硫化等),在相变临界区许多行为是平均场方法无法描述的;分子链有特殊的运动学规律——孤立链的运动不同于质点运动,缠结链的运动采用管模型和蠕虫模型处理;高分子激发态有特殊载流子——孤子和极化子等。对于上述内容,书中均以较大篇幅展开论述,以体现高分子凝聚态物理学的特色。然而更重要的是通过论述,理清在这些特殊的凝聚态特征和相转变规律中哪些概念和理论是最本质、最核心和最具概括性的。一言以蔽之,即用简明的语言完整表达高分子凝聚态物理学的理论范式,这项工作尚待国内外同仁共同努力,以求突破。

在撰写过程中,作者对于各章节内容尽个人所能精心筛选、反复斟酌、细致推敲,力求新著以缜密、系统的面目问世。但鉴于作者水平所限,书中疏漏和不妥之处在所难免,敬请各位师长学友不吝斧正。需要声明的是,论述中选取了部分国内外学者专著及论文中的数据图表,未曾一一面询允肯,敬请海涵。本书第7章由王存国博士主笔,其余章节由吴其晔教授撰写,全书由吴其晔教授统稿。本书撰写过程中得到国内许多高分子物理学界前辈和同行的支持,得到国家自然科学基金委员会<sup>①</sup>、科学出版社及青岛科技大学教务处和高分子科学与工程学院的关心与帮助,作者一并表示衷心感谢。

吴其晔

2011年12月于青岛高科园石老人国家旅游度假区科大花园

E-mail: qywu@public. qd. sd. cn

Web: <http://polymer. qust. edu. cn>

---

<sup>①</sup> 作者承担的国家自然科学基金项目有: 59373116、59973010、50273016、50573037、50973050、50390090。

# 目 录

序言

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 凝聚态物理学基本概念	1
1.2 高分子凝聚态及其特点	5
参考文献	13
第 2 章 单链构象和单链凝聚态	15
2.1 大分子链的化学结构和拓扑构造	15
2.1.1 结构单元的化学组成	15
2.1.2 结构单元的键接异构	16
2.1.3 构型和高分子立体异构	17
2.1.4 分子链的拓扑构造	19
2.2 理想单分子链的构象	21
2.2.1 分子链柔性的本质	21
2.2.2 理想链的构象和理想链模型	24
2.2.3 分子链构象的分形本质	34
2.2.4 理想链的自由能	38
2.2.5 链拉伸的标度理论	40
2.2.6 理想链的对偶关联函数	44
2.2.7 理想链性质小结	46
2.3 真实单分子链的构象	47
2.3.1 单元间的相互作用和排除体积	48
2.3.2 聚合物良(稀)溶液经典理论	53
2.3.3 真实链的标度模型	55
2.3.4 温度对构象的影响	57
2.3.5 溶胀链的对偶关联函数	57
2.3.6 真实链性质小结	58
2.4 高分子极稀溶液和单链凝聚态	59
2.4.1 高分子极稀溶液	59
2.4.2 单链凝聚态——单链高分子试样的制备	61

2.4.3	大分子单链单晶 .....	66
2.4.4	单链玻璃态颗粒和单链高分子的高弹拉伸行为 .....	73
2.5	单分子链运动学——孤立分子链的黏弹性理论 .....	77
2.5.1	涨落-耗散定理 .....	78
2.5.2	Debey 珠-链模型讨论孤立分子链的黏性流动 .....	81
2.5.3	Rouse-Zimm 模型讨论孤立分子链的黏弹运动 .....	83
2.5.4	Rouse-Zimm 模型的显式本构方程 .....	87
2.5.5	流体动力学相互作用和 Zimm 修正 .....	89
	物理量符号一览表 .....	91
	参考文献 .....	93
<b>第3章</b>	<b>高分子浓厚体系和多链凝聚态</b> .....	<b>95</b>
3.1	大分子链的溶致凝聚过程 .....	95
3.2	高分子亚浓溶液 .....	99
3.2.1	亚浓溶液的渗透压 .....	100
3.2.2	亚浓溶液中的关联效应 .....	106
3.2.3	亚浓溶液的对偶关联函数 .....	113
3.2.4	亚浓溶液中的屏蔽效应 .....	115
3.3	高分子浓溶液和极浓溶液 .....	116
3.3.1	缠结浓度 $c_e$ 和全高斯链浓度 $c^{**}$ .....	116
3.3.2	浓厚体系中分子链的相互穿越交叠 .....	119
3.3.3	浓厚体系中的屏蔽效应 .....	121
3.3.4	全高斯链浓度 $c^{**}$ 的意义 .....	121
3.3.5	分子链聚集状态随溶液浓度的变化 .....	125
3.4	非晶(无定形)聚合物 .....	127
3.4.1	非晶聚合物的力学状态及转变 .....	127
3.4.2	经典的非晶聚合物结构模型及关于分子链缠结的讨论 .....	131
3.4.3	分子链串滴模型和长程缠结的概念 .....	134
3.5	结晶(半晶)聚合物 .....	135
3.5.1	高分子结晶的特点 .....	136
3.5.2	高分子晶体形态和结构模型 .....	138
3.5.3	结晶与熔融动力学 .....	142
3.5.4	晶体厚度与结晶温度和熔点的关系 .....	148
3.6	交联聚合物(网络) .....	150
3.6.1	交联网络结构及高弹性的特点 .....	150
3.6.2	平衡态高弹形变的热力学分析 .....	152

3.6.3	高弹形变的分子理论	155
3.6.4	高弹形变的唯象理论	160
3.6.5	交联聚合物的平衡溶胀	162
3.7	缠结分子链的运动学	165
3.7.1	浓厚体系的流变性	165
3.7.2	管模型和蠕动模型	167
3.7.3	熔体中分子链的缠结	170
3.7.4	熔体中分子链的蠕动	171
3.7.5	Doi-Edwards 模型	173
	物理量符号一览表	178
	参考文献	180
<b>第 4 章</b>	<b>相态、相变及聚合物相变的特征</b>	<b>182</b>
4.1	物质状态的描述	182
4.1.1	物质状态的微观描述与宏观描述	182
4.1.2	微观描述与宏观描述的联系	185
4.1.3	对称性及对称操作	186
4.1.4	对称群	190
4.1.5	物质结构函数及其 Fourier 变换	190
4.2	相变的定义	192
4.2.1	相变的热力学分类	192
4.2.2	对称破缺及序参量	194
4.2.3	二级相变理论	198
4.2.4	平均场方法及其局限性	201
4.3	软物质概念和软物质中的相变	204
4.3.1	软物质概念	204
4.3.2	熵致相变	207
4.3.3	玻璃化转变	211
4.3.4	溶胶-凝胶转变, Flory-Stockmayer 硫化理论	215
4.4	相变中的亚稳定态	226
4.4.1	亚稳定性与亚稳定态	226
4.4.2	高分子相变中亚稳定态的复杂性	229
4.5	高分子结晶中的亚稳定态现象	231
4.5.1	晶体生长的动力学控制	231
4.5.2	整数折叠链和非整数折叠链	236
4.5.3	晶体尺寸对晶体稳定性的影响	240

4.6 共混聚合物相分离中的亚稳定态现象 .....	241
4.6.1 聚合物共混热力学 .....	242
4.6.2 关于吸热共混过程中相容性的讨论 .....	245
4.6.3 相图与相分离 .....	249
物理量符号一览表 .....	255
参考文献 .....	257
<b>第5章 分子间相互作用和超分子组装</b> .....	<b>259</b>
5.1 分子间相互作用 .....	259
5.1.1 分子间相互作用的重要性 .....	259
5.1.2 常见的分子间相互作用 .....	261
5.1.3 内聚能密度和溶解度参数 .....	268
5.2 超分子化学及超分子组装 .....	272
5.2.1 超分子化学概念 .....	272
5.2.2 主客体化学和高分子包含化合物 .....	274
5.2.3 两亲化合物及其有序聚集体 .....	282
5.2.4 分子组装和超分子组装 .....	285
5.2.5 分子器件和超分子器件 .....	291
5.2.6 超分子热力学 .....	296
5.3 大分子自组装 .....	298
5.3.1 嵌段共聚物的自组装 .....	299
5.3.2 非嵌段共聚物的胶束化 .....	304
5.3.3 含纳米粒子的高分子组装体系 .....	306
5.4 关于高分子凝聚态物理学理论范式的讨论 .....	308
5.4.1 理论范式的重要性 .....	308
5.4.2 关于高分子凝聚态物理学理论范式的思考 .....	309
物理量符号一览表 .....	312
参考文献 .....	312
<b>第6章 高分子液晶态</b> .....	<b>314</b>
6.1 液晶的分类与凝聚态性质 .....	315
6.1.1 液晶的分类 .....	315
6.1.2 液晶的凝聚态特征 .....	321
6.2 高分子液晶的结构及性能特点 .....	326
6.2.1 高分子液晶的主要类型 .....	326
6.2.2 高分子液晶的化学结构及其与性能的关系 .....	334
6.2.3 高分子液晶的织态结构 .....	344

6.3 高分子液晶的主要性能及应用 .....	350
6.3.1 高分子液晶的主要特性 .....	350
6.3.2 高分子液晶的主要应用 .....	353
6.3.3 生物高分子液晶 .....	357
物理量符号一览表 .....	359
参考文献 .....	360
<b>第7章 有机高分子的激发态——导电高分子</b> .....	<b>361</b>
7.1 引言 .....	361
7.2 导电高分子的基本特征 .....	362
7.2.1 电导率 .....	362
7.2.2 电导率与掺杂的关系 .....	362
7.2.3 聚乙炔的本征态 .....	365
7.2.4 固体中电子运动的基本性质 .....	366
7.2.5 Peierls 相变 .....	372
7.2.6 电荷密度波与自旋密度波 .....	375
7.3 导电高分子的激发态 .....	376
7.3.1 高分子的基态和简并态 .....	376
7.3.2 一维固体的元激发——孤子态 .....	379
7.3.3 反式聚乙炔的孤子态 .....	381
7.3.4 导电高分子的极化子态 .....	383
7.3.5 导电高分子的双极化子态 .....	388
7.3.6 掺杂对能带结构的影响 .....	390
7.4 高分子链间导电机理 .....	392
7.4.1 孤子间跃迁机理 .....	392
7.4.2 掺杂剂振动辅助孤子间的电子跃迁模型 .....	393
7.4.3 可变范围跳跃机理 .....	393
7.4.4 掺杂高分子的双向导电机理 .....	394
7.5 导电聚苯胺薄膜及其应用 .....	397
7.5.1 聚苯胺的合成及掺杂机理 .....	397
7.5.2 聚苯胺水基分散胶体的制备 .....	399
7.5.3 原位沉积聚合法制备导电聚苯胺膜制品 .....	401
7.6 导电聚合物在二次电池中的应用 .....	409
7.6.1 电池的定义及构造 .....	409
7.6.2 锂离子电池的概念及特点 .....	410
7.6.3 锂离子电池的充放电原理 .....	412

7.6.4	聚合物热解碳电极材料	413
7.6.5	锂硫电池与硫/聚合物裂解碳复合电极材料	418
	物理量符号一览表	420
	参考文献	421
<b>第8章</b>	<b>凝聚态物质的非均质性</b>	<b>423</b>
8.1	高分子材料的非均质结构	423
8.1.1	共聚物的非均质性	424
8.1.2	高分子共混物的非均质性	428
8.1.3	高分子填充材料的非均质性	429
8.1.4	非均质材料微结构特征的描述	432
8.2	逾渗模型,基本物理量和主要逾渗函数	435
8.2.1	典型例子	435
8.2.2	基本概念和主要物理量	438
8.2.3	主要逾渗函数	445
8.2.4	逾渗模型应用举例——溶胶-凝胶转变	448
8.3	逾渗阈值的邻域——临界区的性质	450
8.3.1	临界指数	450
8.3.2	分形维数和标度指数方程	452
8.3.3	凝胶化的临界逾渗模型	456
8.3.4	凝胶的弹性模量	459
8.4	无规密堆积及连续区上的逾渗过程	460
8.4.1	临界键数和临界体积分数	460
8.4.2	无规密堆积结构上的逾渗过程	461
8.4.3	逾渗阈值与微观连接性的关系	463
8.4.4	无规则连续区上的逾渗过程	464
8.5	逾渗过程的几种推广	467
8.5.1	座-键逾渗过程	467
8.5.2	多色逾渗过程和扩程逾渗过程	468
8.6	逾渗模型在高分子研究中的应用举例	471
8.6.1	橡胶增韧塑料中的逾渗现象	471
8.6.2	复合型导电高分子的逾渗现象	475
	物理量符号一览表	479
	参考文献	480
	<b>重要物理常数</b>	<b>482</b>
	<b>索引</b>	<b>484</b>

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 凝聚态物理学基本概念

2006 年国务院颁布的《国家中长期科学和技术发展规划纲要》中,列出“生命过程的定量研究和系统整合”、“凝聚态物质与新效应”、“新物质创造与转化的化学过程”等 8 方面科学前沿问题。在介绍“凝聚态物质与新效应”的主要研究内容中,列举了“强关联体系”、“软凝聚态物质”、“新量子特性凝聚态物质与新效应”、“自相似协同生长”、“巨开放系统和复杂系统问题”、“玻色-爱因斯坦凝聚”、“超流超导机制”、“极端条件下凝聚态物质的结构相变”、“电子结构和多种原激发过程”等研究方向。可以看出,关于凝聚态物质的研究,特别是关于强关联体系、软凝聚态物质,自相似协同生长等问题的研究已成为国家重点关注和长期支持的研究方向。

看起来上述有些名词似乎比较陌生,但如果指出高分子材料、液晶、生物大分子等属于软凝聚态物质,高分子浓厚体系属于强关联体系,纳米材料具有新量子特性,大分子链具有自相似特性,导电、发光高分子中存在多种原激发过程,等等,我们就知道上述研究内容实际与当今迅速发展的材料科学,特别是高分子材料科学紧密相关。

凝聚态是人们熟悉的概念,其更广义的名称是“相态”。所谓物质的相态,是指由大量原子或分子以某种方式(强或弱结合力)聚集在一起,能够在自然界相对稳定存在的物质形态,如常见的固、液、气三态及等离子态、中子态等。而凝聚态物质主要指液态和固态物质,它们是由大量原子、分子、离子通过强内聚力凝聚在一起,具有确定的密度、微观结构、微观运动状态和宏观物理性质的物质体系。然而当代凝聚态物理学涉及的范畴远比人们的常识要复杂和深刻得多,除常规的小分子固体(晶体)和液体外,还有非晶固体、稠密气体、液晶、准晶、复杂氧化物(如陶瓷)、掺杂体、胶体、有机高分子材料、生命物质等,以及物质在低温下的超流态、超导态、玻色-爱因斯坦凝聚态、磁介质中的铁磁态、反铁磁态、关联电子态等。

从某种意义上来说,凝聚态物质就是材料,凝聚态物理学就是材料物理学。凝聚态物理学的前身为固体物理学,因为固体是人类最先使用的材料。固体物理学产生于 20 世纪 30 年代,到 1940 年前后,固体物理学的主要理论体系已经建立。其主要内容包括:基于 X 射线衍射与电子衍射研究而建立的结构晶体学;基于用统计物理和量子论研究固体热性质而建立的晶格动力学;基于用量子力学与统计



物理研究固体导电性质而建立的固体能带理论；基于用量子力学处理交换相互作用而建立的固体磁性理论。

20世纪40~60年代,固体物理学得到蓬勃发展。相应地,材料科学的研究领域也有了很大扩展,从晶态固体扩展到非晶态固体(如玻璃体、复杂氧化物、有机大分子聚合物),又扩展到与非晶固体结构相似的液体、稠密气体,还有液态晶体(液晶)、氦超流体等。此时,固体物理学这一名称已不能涵盖材料科学的研究领域,研究对象已非仅限于古典的“固体”范畴。20世纪70~80年代之后,“凝聚态物理学”这一名词被越来越多地采用。因此“凝聚态物理学”是从“固体物理学”发展出来,但所包含的内容和研究方法已不同于固体物理学的一门新型科学。

用凝聚态物理学来涵盖和取代固体物理学,原因是多方面的。一是科学技术的发展,特别是大规模材料工业(除金属材料外,还包括大规模的无机非金属材料 and 有机合成材料工业)的迅速发展,使人们注重研究材料对象大大扩展,许多复杂物质(非晶结构材料、非均质结构材料、无序结构材料、纳米结构材料等),如合金、液晶、复杂氧化物、聚合物、生物大分子、超导体、超流体等强关联系统和软凝聚态物质进入物理学家、化学家和材料科学家的视野。二是在材料的制备和应用实践中,呈现出更多、更有趣的物质相变过程及现象,如固体中的相变(晶相固-固转变、无序-有序转变、顺电-铁电转变、无公度-公度转变)、软物质中的相变(熵致相变、溶胶-凝胶转变、聚合物中的玻璃化转变、橡胶的硫化、液晶的相转变等)及各种形式的临界现象、关联现象,以及大量出现的中介相和远离平衡态的亚稳定态现象已经超出了固体物理学的研究范围,需要人们以新的实验手段和理论体系对其进行深入研究。三是科学技术的积累和进步,为凝聚态物理学的孕育、诞生创造了条件。20世纪下半叶,非线性科学取得巨大进步,为处理复杂体系和复杂现象提供了新的理论工具;材料科学与技术的发展为制备和表征复杂物质提供了众多手段;化学家为合成、组装、剪裁新材料设计了新的途径和方案,所有这些的综合促成了凝聚态物理学的诞生和发展。

凝聚态物理学涵盖的范围很广,按材料种类来分,有金属物理学、半导体物理学、电介质物理学、稀土物理学、有机固体和高分子物理学、晶体学、液晶学、矿物物理学等;按外场和物理性质来分,有低温物理学、高压物理学、磁学、发光学、红外线物理学、缺陷与相变物理学等;按物质结构的空间尺度来分,有纳米材料和准晶、薄膜物理学、表面与界面物理学、微结构物理学等。凝聚态物理学研究对象的尺寸分布如图1-1所示。

这个尺度介于大宇宙和小宇宙之间。从长度范围看,介于几纳米到几米( $10^{-9} \sim 10^0 \text{ m}$ );从时间尺度看,介于几飞秒到几年( $10^{-12} \sim 10^6 \text{ s}$ );从能量尺度看,介于几纳开到几千开(以绝对温度计算,  $10^{-9} \sim 10^3 \text{ K}$ );从研究体系包含的粒子数看,介于  $10^{21} \sim 10^{27}$ ,接近于热力学统计的极限,特殊情况下也会遇到很少粒子( $10^1 \sim 10^3$ )