

物质的形态

曹则贤

一、导言

我们生活在一个丰富多彩的物质世界中，对物质现象的理解是物理学的根本目的。传统的物质状态指的是气体、液体和固体三种状态，因为人类，当然包括所有的生命，发生的基本前提是水的存在，水的三态早为人类所熟悉。大致说来，传统的固液气三态是依据物质中分子(对一些物质来说是原子)之间空间关系的不同来划分的。固体中的分子之间有固定的空间关系，固体有维持其体积和形状的能力；液体中的分子有一定的短程序，液体有固定的体积，却不能保持其形状；气体分子间作用力很弱，气体总是充满空间。换个角度思考，传统物质可以根据其中组成单元之间的特征距离 x_{ij} 同距离的变化 δ_{ij} 之间的比较来定义。对于气体，不管分子间距多大，分子的活动空间由限制它的容器的尺寸 L 决定， $\delta_{ij} \equiv L$ ；对于固体，则有 $\delta_{ij} \sim 0$ ，这也是研究固体的力学性质时可以当作弹性体处理的原因。物质第四态等离子体，虽然在自然界中大量存在，如太阳的一些部分、闪电引起的气体放电等，但人们并不知道。人类最早认识到的等离子体是在实验室人工实现的。其实，物质的形态远比这所谓的四态要复杂，宇宙形成初期的物质状态：一些星体内部的物质，烟、雾、泡沫与泥沙等胶体物质，反物质与暗物质等，都无法纳入固液气加等离子体式的物质状态划分，更不用说生命这种能够自修复、自复制的神奇物质体系。本文拟就物质的形态作一个尽可能全面的，因而难免是浮光掠影式的介绍，希望能带给读者关于物质形态的一个粗略轮廓，激发起读者研究物质形态的兴趣。物质世界比我们能想象的要复杂得多，有趣得多，认识物质的形态和形态间的转变为物理学的研究和学习提供了一个非常自然的角度。

据说宇宙起源于一个能量奇点的大爆炸，我们当前的宇宙是足够冷却了的世界。在我们的周围，我们容易观察到的物质，比如气态的空气，液态的水和油，固态的石头和玻璃，都是电中性的，并不总是让我们不舒服，因此也就容易为我们所认识。至于等离子体，不管是夏日的闪电，还是冬天撕开

毛衣看到的电火花，它们对生命常常意味着伤害，所以很晚才被科学家所认识，也不为人们所熟悉。接下来，笔者将按照原汤、等离子体、气体、液体到固体的顺序，即温度下降的顺序，介绍这些普通的物质状态。对于传统物质形态之间的相变和时常有人宣称的物质第五态，也是不可避免的问题，因此也给予了适度的关注。最后，笔者还将对处于边界上的和混合态的物质、奇异物质、反物质与暗物质等比较特别的概念作简短的介绍。

二、原汤

据说，我们的宇宙起源于一个 Big Bang，汉译大爆炸，但绝不是地雷或者鞭炮爆炸的那种爆炸。宇宙从一开始，除了量子涨落，什么都没有。从那时起到现在，宇宙是一个不断膨胀和冷却的过程。在大爆炸后约 10 微秒的时候，形成了夸克-胶子等离子体——可能还包括电子——的原汤(图 1)。然后，夸克、胶子组合成了质子和中子；这时的宇宙还是足够热的，中子和质子还没束缚到一起，是一团强子气。再进一步冷却，质子和中子通过强相互作用，形成了原子核(^1H 的原子核只有一个质子，是唯一的例外)；原子核通过电磁作用捕获了一些电子形成了原子或者离子。在宇宙诞生了 3 分钟的时候，世界进入了由氢等离子体，氦原子核加上电子构成的原子核时代，物质的世界便开始了。再经过 30 万年，宇宙进入了原子时代。进入了原子时代，我们就能谈论物质了。



图 1 关于原汤的想象。当然，人们不能指望用物质的手段描绘出物质出现之前的原汤

这个简短的关于物质起源的描述来自我们当前的宇宙学理论，其数学解常常导致“宇宙的所有存在在过去的某个时间完全集中在一个点上”的奇怪结论，从那个点开始了宇宙的时空。虽然，有人宣称有多少多少观测证据支持这样的理论，它对职业的宇宙学家以外的人群，包括绝大多数的职业物理学家，依然是个不太容易接受的猜测。不过，不管怎样，宇宙有了原子以及由原子组成的各种形态的物质，并且还从物质中演化出了人类。人类生活在实在的物质世界中，必然渴望通过理解物质来理解我们的世界及其历史。那么，人们在生活实践中获得了哪些关于物质形态的知识呢？

三、 等离子体

等离子体是物质最先采取的存在形态，却是人类最晚才认识到的。1879年8月22日，英国的克鲁克斯（William Crookes）爵士在研究电现象时发现了一种“辐射性物质”（不断往外发光的物质形态，radiant matter，不要同核物理中的放射性物质radioactive matter混淆了），将之命名为“物质第四态”（图2）；1928年朗缪尔首用plasma一词，可能是他那时想到了血浆（blood plasma）。

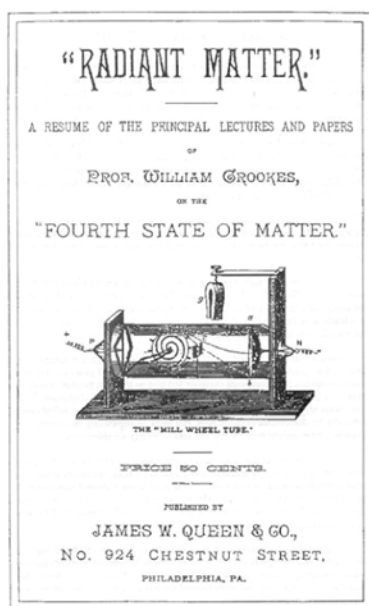


图2 第一本关于物质第四态的书。
那时还没用等离子体这个词

即使在今天的宇宙中，等离子体也是最普遍的正常物质，主要包括存在于恒星中的等离子体以及星系间的稀薄等离子体。所有的恒星都是由等离子

体构成的。我们的太阳就是一个炽热的由氢和氦的等离子体组成的大火球，其中心温度约为 $1.57 \times 10^7 \text{K}$ ，其光球对应的温度为 5778K 。因为太阳等离子体发出的光为地球源源不断地送来了能量，地球才如此生机勃勃，产生了生命直至能够理解物质形态的人类。

什么是等离子体呢？不太严格地说，等离子体是与气体相似的物质状态，其中的气体原子、分子是部分甚至全部离化了的，因此等离子体包含大量的电子、正离子和一些负离子。实际上，一团气体哪怕只是有1%的原子、分子是电离的，它就具有了等离子体的特征。注意，英文的plasma的意义很开放，并不如中文“等离子体”那样给人错误的暗示，许多提到plasma的场合，正负电荷数目并不相等；而像质子-中子plasma，夸克-胶子plasma，干脆就没有气体、离子的事，也谈不上正负电荷数目相等的问题。

描述等离子体的特征参数是电子密度和温度。因为电子和离子质量差别很大，电子之间要比电子同离子之间更快地达到平衡，因此等离子体常常由两个温度表征：电子温度和离子温度。其实，这里提及的温度取决于一个分布函数，麦克斯韦分布，表示具有能量 E 的粒子数，其数目 $N(E) \propto \exp[-E/(kT)]$ 。可以想见，电子温度的数值比离子温度大。如果电子和离子可以用同一个分布函数描述，则等离子体只有一个温度，这样的等离子体被称为热等离子体（thermal plasma，相对应的是non-thermal plasma）。而冷等离子体（cold plasma）则指的是离子温度接近室温的等离子体，这样的等离子体可以用到脆弱的材料甚至生命活体上。

等离子体包含大量的自由电子和离子，因此是自带电场的良导体（危险！）。与中性气体不同，等离子体中的电荷之间有强烈的电磁相互作用，这决定了等离子体容易发生集体效应。各种集体行为是等离子体的独特特征。在等离子体中置入一个额外的电荷，异性电荷会被吸引而同性电荷被排斥，因此电荷整体分布上会发生振荡（谢天谢地，电荷只有两种性别），振荡角频率为 $\omega_p = \sqrt{ne^2 / (\epsilon_0 m_e)}$ ，这是等离子体的重要基本参数。

等离子体内存在两种电荷，易受电磁场的影响，因此可以用磁场作为器壁加以约束。在（电）磁场下，等离子体会表现出复杂的运动行为。研究等离

子体同磁场作用动力学的学问称为磁流体动力学。等离子体磁化的标准为：平均来说，粒子在遭遇下一次碰撞前至少绕磁场完成一圈旋转。

电离过程

原子带等量的正电荷（质子，在原子核内）和负电荷（电子，在原子外层）。电子被原子核束缚，从而形成了稳定的中性原子。电子被约束在不同的能级上。原子，以及原子的集合（分子、团簇直至大块体材料），其最外层电子只需获得一个最多不超过 25eV 的动能，就能逃离原子，造成离化。可以想象，处于极高温度（万度以上，取决于具体的原子）下，或者受高能粒子（光子、电子、其他离子甚至高激发态分子，强光场）的碰撞，都可能造成电离，从而形成等离子体。理解电离的过程和条件，就容易理解等离子体发生装置的工作原理。

产生等离子体的一个简便方法就是使用光照。地球大气层的电离层就是太阳光强烈照射的结果。激光的发明，使得利用光照产生人工等离子体成为可能。利用高强度的激光，可以将固体直接轰击成等离子体态。各种气体的人工等离子体一般是利用电场产生的。利用电场产生和维持等离子体需要气体中预先存在一些电子。初始时电子可能是外来的；因为宇宙射线的辐照，每立方厘米大气中每秒钟大约发生 10 起离化事件。此外，自电极的场发射，或者因为电极被离子轰击，或者因为气体的光电效应，都可能提供所需的初始电子。电子在电场下被加速，加速的电子若能最终获得足够大的动能实现原子或分子的离化，就会出现更多的电子作为种子，从而发生雪崩现象，出现持续强烈的放电。由于电子获得的最终动能取决于其自由程，因此稀薄的气体中电子容易获得足够离化原子的动能。这也是为什么一般的等离子体都需要真空和等离子体最开始是在真空管中被发现的原因。当然，大气压等离子体更容易方便地应用，因此，近些年得到了重视，取得了不少突破。

超冷等离子体

虽然等离子体一般和高温联系在一起。但是如果有办法对原子进行精确的电离，使得电子和离子的动能都非常小，这样就能实现超冷的等离子体。用磁光阱束缚，将原子冷却到 1 mK 甚至更低，然后用激光离化。如果光子的能量刚刚足以剥离电子，只给电子留下很少的动能，就能获得超冷等离子体。

23 卷第 4 期 (总 136 期)

电子温度可以降到 0.1K, 此时离子温度在 mK 量级。超冷等离子体的一个优点是其完全可以表征和可调，因此可以用来研究一些不常见的天体物理中涉及的等离子体，并用来检验理论模型。

四、气态

地球外面包裹着一层厚厚的大气层，是地球的保护层。大气层不仅很大程度上屏蔽了到达地面的紫外线和高能粒子，一些质量抑或速度不是很大的固体，如小行星、陨石以及火箭卫星的碎片，也不能穿过大气层，因此大气层的存在是生命存在的前提和保障。地球大气层从地表往外越来越稀薄，并没有明确的边界。一般认为 100km 处的卡门线是地球大气层和外太空之间的边界，不过飞行器在离地 120km 处就能感受到大气层的存在了。地球依靠引力束缚气体，但若气体分子具有足够的动能，是可以从地球逃逸的。氢气是最容易从地球逃逸的气体。每年自地球逃逸的氢气——多是通过阳光分解水产生的——相当于地球损失一个中等大小的湖的水量。

在室温和标准大气压（76 cm 高水银柱，图 3）的条件下，除了惰性气体元素氦（He）、氖（Ne）、氩（Ar）、氪（Kr）、氙（Xe）和氡（Rn）外，还有氢（H）、氮（N）、氧（O）、氟（F）和氯（Cl），共十一种元素可以气体的状态存在。地球表面的大气，即我们常说的空气的主要成分为 78.09% 的氮，20.95% 的氧，0.93% 的氩，0.039% 的二氧化碳，还有少量的其他气体。这说的是干燥的空气，实际的空气还包括不同含量的水蒸气。氟和氯由于其极端的化学活性，总是以化合物的形式出现，空气中并不含氟和氯。注意，光线能穿过大气到达地球表面，这是地球上生命出现的先决条件。笔者以为，由此进化而来的眼睛将空气当成无色的背景，应该是自然的选择。因此，空气，以及单独存在的氧气、氮气、氢气和惰性气体，都是无色的。相应地，像氟和氯这种在现代化学将它们制备出来之前可以说是不存在的气体，则是

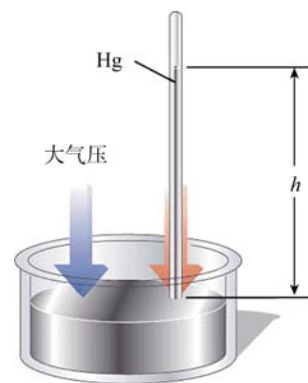


图 3 一个大气压等价于 76cm 高水银柱产生的压力

颜色的，氯的英文元素名 **chlorine** 就来自希腊语的淡绿色。臭氧是淡蓝色的。人类对有颜色的气体天然会有警觉，有颜色常常意味着毒性——即对我们生命来说它是陌生的。

虽然东西方古文明都把气当作组成世界的元素之一，但是确认空气是一种实在，依然是人类发展史上的大事件。将一个容器倒扣在水面上，往下压，会发现有一部分空间不能为水填充，这是空气是一种实在的直观证据。如果愿意用力压的话，会发现空气占据的部分会变小。体积越小，压力越大，实际上对应的是气体密度越大，压力越大。如果空间的一部分气体被排空，压力为零，则会受到临近区域气体的压力。一个大气压为 101.3 kPa。一平方米面积上的压力（如果另一侧压力为零的话）为 101.3 kN。人们通过计算发现大气压力有这么大，觉得难以置信，毕竟我们习惯于在空气中毫不费力地穿行。1654 年，德国科学家奥托·格里克（Otto von Guericke）将两个直径约半米的铜制的、边缘密合的半球用油脂密封，抽出其中气体。第一次演示是在雷根斯堡，30 匹马从两边没能将这两个半球拉开。1656 年，在马德堡演示，用的是 16 匹马；1663 年在柏林的演示，用的是 24 匹马。这个史称马德堡半球的演示实验，向人们展示了气压的存在和威力。

从能量角度考虑，气体是物质单个分子（电中性的）具有足够的动能而分子间的束缚能较小的一种状态。单个分子能够自由运动，则气体整体上会占据尽可能大的空间，除非是遭遇了某种约束。如果将某处的气体密度，或者气体分子的动能突然加大，则气体会寻求向外扩展到更大的空间中去。气体的这个性质是人类灾难的来源之一。普通炸药瞬间释放出大量的气体分子，核反应瞬间把气体温度提高到百万度，气体急速向外扩张，将扰动——意味着破坏和灾难——传到远方。在使用气体物质的时候，储存气体的气瓶或者储气罐既要没有大的缝隙（或阀门松动）以免造成爆炸，还要能避免气体分子扩散通过器壁造成损失和纯度降低。对于像氢气这样的小分子，它们可以轻易穿过一般质量的钢制器壁。气瓶、储气罐以及管路和阀门等物件的制作水平，反映一个国家的综合科技实力。

气体的压力和体积以及温度之间的关系得到了相当细致地研究，并得到了一些粗略的定律。阿伏伽德罗定律说，对于给定的温度和压力，气体的分

子数密度相同，与气体种类无关；玻义耳定律说，在特定温度下，气体的压力和体积成反比，或者说体积与压力的乘积为常数；盖-吕萨克定律则说，体积固定的一定量气体，压强同温度成正比。这些定律合在一起，就是理想气体——即分子间无相互作用的气体——的定律， $pV=nRT$ ，其中 n 为摩尔量，表示气体分子的多少， R 是一个普适的常数，后来的热力学研究表明它同熵 S ，即用体积、压强和温度描述气体热力学尚缺少的那个物理量（ RT ，或者 ST ，同 pV 的量纲相同）相联系的。所谓理想气体遵循这样的公式，说明早期研究者得到的数据同他们要表述的那种那样要么成正比、要么成反比的简单关系是偏离的。考虑到实际气体分子间的相互作用，状态函数 $f(p, V, T) = 0$ 可以取复杂且有趣的形式。此外，与其把 $pV=nRT$ 理解为理想气体的状态函数，毋宁说它给出了一个理想的绝对温标。当然，理想绝对温标是由黑体辐射公式定义的温度。如何将不同领域获得的粗糙的数据指向简单表述的公式，如何将不同领域内获得的相关联的知识达成自洽，是职业物理学家必修的课程。提醒读者在阅读物理学内容时，不妨思考一下相关的内容。

在绝对温度概念出现之前，实验测量的结果指出，若温度（用摄氏或华氏温标给的温度值）下降， pV 值也线性地下降。法国人阿蒙东（Amontons）认识到，温度的下降可能是有限的，到达某个数值（他推测是 -240°C ）时， $pV=0$ 。如果把这个点定为零度，它是绝对的零度。后来的热力学研究进展导致了绝对温度的确立，其单位为开尔文。绝对温标，是指理想热机的效率可以表述为 $\eta=1-T_1/T_2$ 形式的温标。当然，理想气体的状态方程、黑体辐射公式和理想热机的效率表达，它们所涉及的绝对温度是自洽的，但这一点绝不是想当然的。国内的热力学教科书对此鲜有介绍，提醒读者注意。

理想气体中，气体分子之间没有相互作用，气体分子沿直线匀速运动，直到和其他分子或者器壁发生弹性碰撞才改变运动方向。不过，即使分子整体上是电中性的，但由于电荷在分子上的动态分布，分子之间还是有电磁相互作用的，尤其是极性分子和易形成氢键的分子（不一定是极性的），其中的相互作用更强。实际气体的状态方程当然取决于具体分子的性质，但其形式基本上是对理想气体方程的某种改造，如范德瓦尔斯模型， $(P+a/V^2)(V$

$-b) = RT$; 克劳修斯模型, $\left[P + \frac{a}{T(V+c)^2} \right] (V-b)$

$= RT$; 其中的 a, b, c 都是常数, 由实验数值来确定。这些改造的模型在某些区间确实能描述特定气体的行为, 但有很大的局限性。至于 virial (力的)

定律给出的状态方程, $pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right)$ 或

者 $pV = RT \left(1 + \frac{B'}{p} + \frac{C'}{p^2} + \dots \right)$, 如果有无穷多项, 可以

看作是精确的状态方程, 但它更多的是形式上的意义。

随着温度的降低, pV 值减小, 如果保持压力恒定甚至加压, 体积会迅速减小。在某个时刻, 体积会突然减到一个很小的值, 气体发生了液化。空气是通过林德过程 (压缩、冷却、膨胀) 液化的。氧气在 90.19 K 被液化; 液氮出现在 77K, 是 1883 年实现的。最难液化的是氦, 因此氦也是最后一个被液化的气体 (1908 年)。在大气压下, 液氮的沸点是 4.22K。低温液体可以作为冷却剂, 将其他物质维持在一个很低的温度, 为研究物质的性质开辟了新天地。1911 年, 昂内斯利用液氮研究低温下金属的电导因而发现了超导电性。1937 年卡皮查等发现了液氮的超流现象。

五、液态

液体是比气体温度低的状态。常见的液体有水 (溶液)、酒精、菜油和矿物油、水银等。液体中的分子运动仍然很快, 分子间的相对位置不断改变。向热水中滴一滴染料, 会发现颜色迅速散开, 即染料分子间的相对构型发生了快速的变化。液体中的分子没有长程序, 但是分子之间却是有关联的。对任意一个分子来说, 分子的分布是各项同性的, 但是在径向方向上的分布 (任意方向上由近到远的分布) 却会有明显的起伏, 由径向分布函数来表述。简单来说, 径向分布函数会提供分子的第一壳层和第二壳层的配位数。对于水 (稀) 溶液中的离子来说, 离子的第一层和第二层的水分子配位数是理解水溶液性质的关键。

与气体不同的是, 液体虽然没有固定的形状, 但有确定的体积。液体的密度, 或者体积, 随着温度的改变有明显的、适度的变化, 因此可以用来作为温度计。常见的酒精温度计和水银温度计, 就是将 0.1°C 大小的温度变化所引起的体积改变表现为

其柱状部分高度的毫米量级的改变, 从而可以为肉眼直接读取。既能保持体积, 又不坚持其形状, 液体的这个性质才使得液体具有能够传输物质的能力, 才能保证生命这样高级复杂的物质过程的出现。由此观之, 笔者以为对生命来说最重要的恰恰是液体, 包括各种体液。有无骨骼的生命, 但绝无无体液的生命。溶解了固体和气体, 液体经过流动带来了水循环、碳循环、矿物沉积等过程。地球有生命之前, 因为有水以及由此带来的物质的循环, 就比其他星球显得有生机!

和气体一样, 受到力学扰动的液体会将扰动向远方传播, 但是液体的波动比气体的波动容易观察, 因此对物理学的形成具有更加深刻的影响。往水塘中投入一颗石子, 会激起水波, 以圆对称的方式向远方传播。人们关于光波的概念, 就是来自水波的类比。时至今日, 人们描述波所用函数仍不过是实变量或者复变量的指数函数, 前者对应的是孤立波的概念。指数函数虽然我们提供了关于波的比较直观的图像, 但是把实变量或者复变量的指数函数当作波本身去构造物理学, 难免会带来一些荒唐的结果, 比如关于衍射的讨论。具体内容不在这里详谈, 提醒读者注意而已。

如果不是为一个容器所包裹, 液体总有一个表面, 或者液体同空气的界面。由于表面上的分子配位数比体内的要少, 因此产生表面需要打破一些分子间的键合, 即产生表面需要能量。产生单位面积的表面所需要的能量即是液体的表面能, 或表面张力。表面张力是个有趣的性质, 一些小动物, 如水黽, 能够轻易浮在水面上, 就是拜表面张力所赐。表面张力的存在, 使得液体总要寻求表面积最小的形态, 一个后果是, 液体容易断裂成液滴。不考虑重力的影响, 一个水滴的形状为球形。氦 II (^4He 的温度降到 2.17K 以下时, 会成为具有一系列极不寻常性质的超流体) 会不断追求更大的表面积, 在任何表面上形成不断扩展的约 30nm 厚的膜。如果容器没有盖的话, 它自己会爬出去。

液体如果不是密封在容器中, 则必须同环境维持一定的、平衡的物质交换才是一个稳定的体系, 即液体分子从液体蒸发的速度同液体分子从环境中重新融入液体的速度平衡时, 才是稳定的。维持液体稳定的环境气压为其饱和蒸气压。可以想见, 饱和蒸气压同温度以及环境大气的成分有关。将环境中的气体

不断抽走,则液体会持续蒸发。风大的地方容易干旱,真空脱水,都可以从饱和蒸气压的概念加以理解。

由于分子间相互作用不同,有些液体容易均匀地混合在一起,比如水和酒精;有些液体则不会混合,如水和菜油。两种不混溶的液体混合到一起,会分层。如果一种液体能分散到另一种液体里,则会形成乳浊液。因为分散的液滴(大小有一定的分布)略约1微米,造成乳浊液对光产生类似牛奶那样的散射,一般呈乳白色,故而得名。由于分散相有大量的界面,乳浊液形成需要能量输入,比方通过搅拌,或者引入活性剂降低界面能。

液体的表面张力,可以理解为界面能,即形成单位面积的液体-空气界面所需的能量。液体同其他液体或固体之间也有界面能。如果固体同液体间的界面能 γ_{SL} 较小,比固体同大气间的界面能 γ_{SG} 还小,液体会倾向于浸润固体表面。液滴同固体之间的接触角(图4),由杨式方程确定,

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta,$$

其中 γ_{LG} 是液体同大气间的界面能。

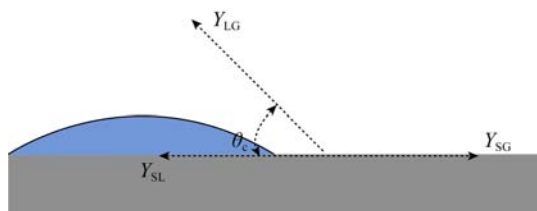


图4 液体的接触角同界面能的关系

在地球表面,重力在液体的诸多行为中都是重要的因素。即使水能浸润水龙头的表面,但在重力的作用下水仍然会往下流淌。如果没有重力,处理液体将是非常困难的,液体将贴在固体的表面上。外太空中基本处于微重力状态,如何在微重力条件下管理液体,是一个欲从事外太空探索的国家的必修课。表面张力是温度的函数,一般随温度降低,这样在不均匀的温度场中,表面张力的差别会驱动液体的流动。对溶液来说,表面张力还是浓度的函数。

液体是气体和固体中间的状态。从流动性的角度来说,气体和液体统归流体物理研究的对象;从形态上来说,液体、固体同属凝聚态物理研究的对象。(特别纯净的)液体甚至能冷却到低于凝固点的温度,形成所谓的过冷液体。过冷液体中的分子还是无序状态的,但其黏滞系数剧烈地增加。这时的液体是一种黏弹性介质,既能表现出固体的弹性,

也能表现出液体的流动性。

前文提到,氦是最后被液化的气体,因为它需要极低的温度(^4He , 4.2K; ^3He , 3.2K 以下)。利用液氦,可以把其他物质冷却到极低温度,研究其在低温下的性质。目前利用稀释制冷,液氦能够达到几 mK 的极低温度。可以说,因为有了液氦,才有低温物理这门学科,才让人们能够揭示许多新奇的量子现象。此外,液氦自身表现出的超流性(^4He),本身就是奇异的量子现象。液氦自然是最后被固化的气体,在加压的条件下 ^4He 在 1.65K 变成固体, ^3He 则需要 0.65 K。

由于液体研究本身的困难,整体来说,人类对液体的知识要远比关于气体和固体的来得少和浅。

六、固态

什么是固体?按照安德森的定义,就是你脚踢上去会引起痛感的物体。这个定义切中的是固体的重要性质,即结构刚性(rigidity)。理论力学中学到的刚体运动,对象就是固体。与气体和液体不同,固体有相当的保持形状的能力。当施加的外力不是很大时,固体的形变同外力成正比;去除外力后,固体能恢复其形状,这说的是固体的弹性。当然如果外力足够大,形变不再能恢复,这是塑性形变。固体受到的拉力大到一定程度时,固体会断裂;而在固体受到的压力足够大时,情形会变得很复杂,稍候再讨论。

固体的刚性表现在原子层面上,则是原子有相当稳定的相对构型。不考虑可能的扩散,则我们可以说固体中原子的近邻关系是固定的:编号 A_0 的硅原子其近邻的四个原子为 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 ,构成四面体的顶角,过两年再看,邻居还是它们。原子的空间位置具有平移对称性的固体称为晶体^①,实际上我们所谓的固体物理(solid-state physics),研究的就是晶体。晶体可以理解为用全同的结构单元(可以是一个原子、一个分子或者一个团簇,等等),有序地铺满整个空间得到的,因此晶体的性质具有平移对称

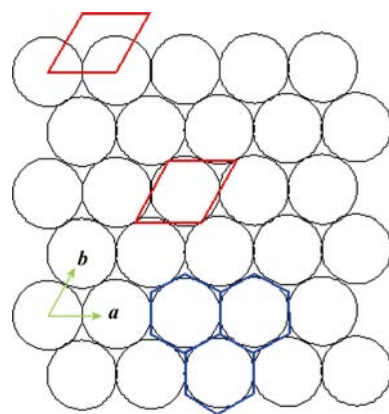


图5 平移对称性。图中为圆盘的密堆积结构,沿着 a 、 b 方向上平移单位长度,结构不变

性(图5)。对三维晶体,有 $f(r) = f(r+n_1R_1+n_2R_2+n_3R_3)$ 。平移对称对结构单元自身的对称性也提出了要求,对于三维的结构单元,其允许的关于一个固定点的对称性只有32种,称为32种点群。描述整个晶体对称性的群为空间群,有230种。对于像碳单层那样的二维晶体,其点群有10种,空间群为17种。由于晶体中的原子排列具有高度的对称性,其性质也会表现出相应的对称性来。理解对称性的数学工具是群论,因此,群论是理解固体的钥匙;当然,对理解自然的各个层次来说,群论都是钥匙。

固体中结构单元间的相互作用虽然本质上都是电磁相互作用,但仍可按照相互作用的性质分成离子键、共价键、金属键、氢键、范德瓦尔斯键晶体。共价键、离子键因为有强的方向性,因此共价键晶体如金刚石,离子键晶体如食盐等,易碎;金属键无方向性,因此金属有延展性。晶体可以看成其中一个原子都相互关联的大分子,原子外层的部分电子属于整个晶体而不再被具体的某个原子核所束缚。通过利用量子力学对固体电子行为的研究,人们提出了能带论。固体中低能态的电子,其可能采取的能量成带状分布。将电子按照从低到高的顺序放入能带中,如果最后的结果是某个能带半空,则电子整体容易在电场下获得净的动量增加,晶体为金属;如果最后的结果是某个能带全满,下一个能带全空,定义全满能带(价带)顶到全空能带(导带)底之间的距离为能隙,则能隙较小的材料为半导体,能隙大的材料为绝缘体(图6)。当然,实际固体的能级结构比这个图像要复杂。能带理论为理解晶体的电导、热导以及光学性质开辟了途径。

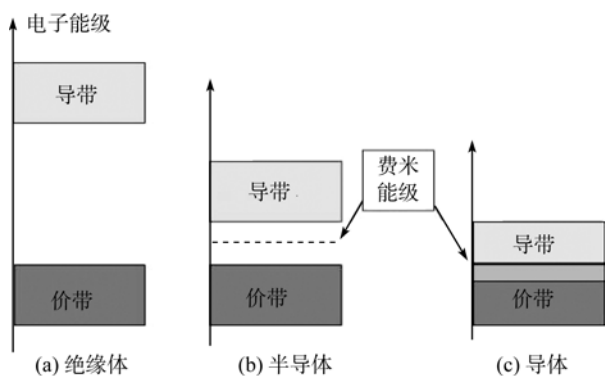


图6 依据能带结构区分材料:(a)绝缘体,导带全空,电子占据价带,且导带-价带间的带隙较大;(b)半导体,电子占据态同(a),但带隙较小;(c)导体,价带和导带交叠在一起,整体效果为一个部分占据的能带。如果交叠非常少,则是半金属(semimetal)。

固体的性质强烈地依赖于其中原子的排列方式。同是由碳原子组成,金刚石和石墨的性质有天壤之别。读者可以想象,当17世纪意大利人证明了黑乎乎的石墨和晶莹高贵的金刚石同是炭的时候,那对人们的意识该是怎样的冲击。具有同样原子构成的不同固体称为异构体(allotrope, polytype)。关于异构体,最有名的要数SiC,目前已经确定的有200多种异构体。确定固体中原子的种类和原子的排列方式就能很大程度上理解固体的其他物理性质了,前者属于材料的化学分析,后者属于结构分析。对于晶体,研究其结构既可以通过电子显微镜直接观察,也可以利用衍射的方法,包括电子衍射、中子衍射、X射线衍射等间接地得到。

固体中的原子也在运动着,但可以理解为在一个平衡态位置附近的微小振动,因此可从简谐振动出发描述固体的热运动。一种晶体所有的简谐振动频率与波矢的关系,构成了该晶体的声子谱。能带论加声子谱提供了描述固体行为的基本工具,著名的关于常规超导机理的BCS理论就可以这样理解。

固体中原子也会逃逸到环境中去,因此对于固体也有饱和蒸气压的概念,只是固体的饱和蒸气压远高于液体,在大气环境下不太受关注而已。如要为制造真空设备或者航天设备选材料,就要考虑饱和蒸气压了。外太空中的真空度据说可达 10^{-22}Pa ,几乎所有的金属都会挥发。

绝大部分固体没有晶体那样的平移对称性。平移对称性可以在不同程度上加以去除。将铜晶体晶格上的部分铜原子用锌原子替代,虽然原来的面心立方的晶格没变,但因为铜原子和锌原子不同,也算引入一定的无序。将一块晶体熔化后快速冷却,由于无序的原子没有时间找到有序结构的位置,被冻结了,就形成了非晶材料或者玻璃态物质,后一个概念就来自日常用的玻璃。玻璃态固体中的原子排列在近距离上有序,但缺乏长程序。金属欲冷却成非晶态要求很高的冷却速率。非晶态金属的性质同常规金属有很大的差别,甚至会颠覆我们关于金属的常识。有一种铈金属合金,常温下是很硬的固体,但在开水中就能变软。

七、边界态与混合态

上面讨论了一些典型的经典物质形态。其实,物质形态的划分没有确切的定义,不同状态之间也没有明显的界限。存在着一些有趣的物质形态,可

以看成是处于两种形态的边界上或是两种状态的混合物。现择取几个有趣的例子作简单的介绍。

准分子态气体，以笔者的观点，可以看作是等离子态和气体之间的一种状态。准分子态中的分子的外层电子没有电离，整体上是电中性的，它不是等离子体。但是，它也同普通的气体不同，因为准分子态中的气体处于激发态，退激发过程中会发射光子，且准分子态的碰撞会导致电离。准分子态这些行为都和普通的气体完全不同，应该当作独特的物质状态处理。

对液体加温会导致液体蒸发成为气体，如果压力和温度都足够高的话，则物质会进入临界状态。这一点，熟悉水的相图（见下节图 8）的读者都知道。临界状态的水和二氧化碳对矿物的溶解度会变得非常高，因此超临界液体现在成了化学合成的重要手段。

一些有机化合物，如果是由相当刚性的大分子组成的，会形成一种叫做液晶的状态。液晶是流体，但是其分子会像晶体中那样有序地取向。液晶现象最初是在一种胆固醇基物质中发现的，在确定其熔点的研究中，莱尼泽（Friedrich Reinitzer）发现该物质有两个熔点：在 145.5℃ 时固体熔化成一种浑浊的液体，在 178.5℃ 时变成了一种透明的液体。液晶是各向异性的液体，结构的各向异性会引起光学性质的各向异性，因此液晶常用于制作各种显示器。

胶体物质是典型的混合物，是由一种物质在微米尺度上分散到另一种物质中而形成的，其行为不同于单纯的气态、液态或固态，因此其作为一种单独的物质形态较易为人们接受。液体分散到气体中的胶体有雾（fog），固态分散到气体中的胶体有烟（smoke），当然它们凑到一起能够形成烟雾（smog）。气体分散到液体中的胶体有泡沫（bubble），液体分散到液体中的胶体有乳浊液，如牛奶，固体分散到液体中的胶体有污泥和流变液；气体分散到固体中的胶体有泡沫塑料，液体分散到固体中的胶体有果冻，固体分散到固体中的胶体有某些玻璃（不知道含另一种金属颗粒的金属矿算不算胶体）。泡沫是气体和液体的混合物。因为泡沫在生活中常见，因此它早就引起了人们的注意。泡沫的研究涉及数学、物理学、化学和材料学的多个领域，是重要的学术研究领域。关于泡沫的开尔文猜想、普拉图（比利时物理学家）猜想是科学史不

可绕过的重要成就。发泡技术在食品工业、洗涤剂、消防产品以及许多工业制备过程中都有重要的用途。笔者有个大胆的观点，一个没有对泡沫进行过深入科学研究的国家，其啤酒的质量不会好到哪里去，至少不会理解好啤酒何以是好啤酒的道理（图 7）。固体也可以有泡状结构（foam），如泡沫塑料、金属泡沫等。泡沫塑料生产技术为包装，尤其是具有防撞和保温功能的包装带来了革新。泡沫金属的开发目前是材料科学的研究热点。值得介绍的固-液胶体有流变液，即将微纳米的磁性颗粒或者介电颗粒分散到液体形成的流体。这种流体无外场时具有很好的流动性，但在加上足够强的电磁场时会变成固体。流变液是实现力学性能的电磁控制的绝佳材料。



图 7 泡沫（气体与液体的混合物）是啤酒的关键品质

八、相变

物质的形态依赖于其所处的条件（强度量），包括温度、强度、外加的电场、磁场等。当外在条件变化到某个值时，物质的形态会发生改变，即发生相变（相变的含意比物质的形态变化要广得多）。水的相变在地球表面环境下一直在发生，冰的融化、升华，水的结冰、蒸发，水蒸气的凝结和结霜，都是可以直接观察到的物态相变的过程（图 8）。有些相变发生时，物质的广延量会发生突变，如气体加压或冷却变成液体时，其体积会突然变小（相对于气体状态下的体积，液体体积甚至可忽略），这

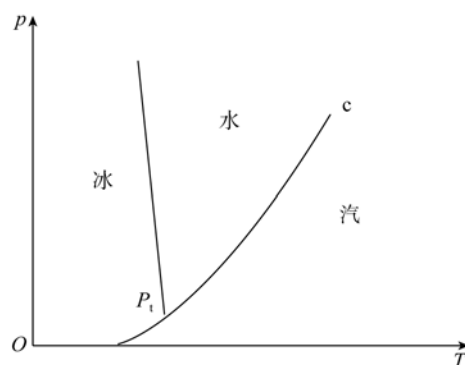


图 8 水的相图，c 为临界点

样的相变是一级相变。更高级别的相变包含丰富的物理，因此相变一直是物理研究的内容。相变研究甚至是判断物理理论是否正确的依据。就形态相变来说，液-气（蒸发）、液-固（凝固）、固-气（升华）、固-液（固-液相变一般都是用熔化，melt；冰因为常见，所以比较特殊，叫融化，thaw）、气-固（沉积）、气-液（凝结）相变都比较简单，复杂的是固-固相变。设想对一固体加压，同时配合温度的改变，许多固体都会发生固-固相变。比如固体氢，3~8Mpa 压力下是六方结构；随着压力的增加，会变成面心立方结构。最丰富的固-固相变发生在冰中，据说冰能够表现出 7 种晶系中所有晶体结构。

值得一提的是熔化。我们有些中学物理课本中把晶体定义为熔化时温度不变的固体，是错误的、不严肃的。晶体自有其严格定义（见上文），就熔化来说，实际研究的固体总是有限大小的，固体的熔化行为同加热方式和导热能力有关。比如，可以让一块铜的局部熔化，对铝就很难做到这一点。就算是对物体均匀加热，熔化也是从表面上开始的。固体的表面熔化温度低于熔点。可以粗略地认为晶体有固定的熔点，但不可以把固定熔点当作晶体的定义。

九、物质第五态

气液固是人们熟知的物质三态，等离子体被确立为物质第四态是人类认识的一大步，自然很多人愿意再往前迈一大步。于是，科学史上出现了一个有趣的现象：不时会冒出一个新的物质第五态。

被称为物质第五态之一的是玻色-爱因斯坦凝聚体，即在极低的温度下组成该体系的所有玻色子（遵循玻色-爱因斯坦统计的粒子，即自旋为整数的粒子如光子，铷原子）都处于基态上，可以用一个波函数来描述。1995 年人类在 170nK 下第一次实现了铷原子的凝聚，2010 年实现了光子的凝聚。2004 年，利用钾（ ^{40}K ）原子，费米子体系（遵循费米-狄拉克统计的粒子）也在 1 μK 下实现了凝聚（所有的费米子占据体系的最低能态，使得整个体系处于能量最低状态），被称为第六态。不过，这些凝聚态包含的粒子数多不过百万，少才只有数千。

被称为物质第五态之二的是太阳暗条（filament，丝状物）。其实，太阳暗条就是另一个角度（背景为太阳，因而是暗条）看到的日珥，喷发物质的速度可达 1000km/s，甚至更高，是由太阳

磁场约束的向同一方向运动的稍冷一些的等离子体。其特殊之处是所有粒子具有相同的方向，也被一些人当作物质的第五态。

被称为物质第五态之三的是颗粒物质，特别是沙子。每一粒沙子都是固体，但沙子却是流体，在下落的沙流中还会形成“液滴”。颗粒物质是常见的物质形态，会表现出不易理解的行为，温度、湿度以及表面状态的些微改变都会引起其行为的变化。知道这一点，对于颗粒物质生产的过程，以及在月球、火星表面颗粒环境中使用的探测器的设计具有重要的意义。

曾被称为第五态的物质还有一些，甚至包括酯膜结构，不再一一介绍。但是，因为这样或那样的原因，现在没有一种物质被确立为物质的第五态。

十、非常规物质

前面提过，如果物质受到大的压力，其形态会发生匪夷所思的变化。巨大的压力发生在星体的内部，来自大量物质所引起的引力作用。随着温度的降低，引力引起的巨大压力能够造成星体的引力坍缩。质量在 1.44 个太阳质量之下的紧致星体已不是常规的物质，其中电子的简并态抵抗着引力。这样的星体不断地将积聚在一起的热能以光的形式辐射出去，因此被称为白矮星。质量在 1.35~2.0 个太阳质量的紧致星体，电子简并已不足以抵抗引力，电子和质子合而成中子，这样的星体被称为中子星，其密度可达 10^{17}kg/m^3 。中子星依靠中子简并态抗衡其大质量引起的巨大引力。中子星不停地以脉冲的方式向外辐射 X 射线。10~25 个太阳质量的星体坍缩会形成黑洞。黑洞的引力是如此巨大，以至于光也不能从黑洞逃逸。黑洞到底是怎样的一种物质形式，目前尚不清楚。

其他奇异的物质体系还有介子凝聚体，夸克-胶子等离子体，等等，笔者完全不懂，故此处不作介绍。

十一、反物质与暗物质

在粒子世界中，具有相同质量、相反电荷的一组粒子互为反粒子，如电子的反粒子是正电子（带一个单位的正电荷），质子的反粒子是反质子（带一个单位的负电荷）。电荷为零的粒子，可以是自身的反粒子，也可能不是。中子是电中性的，反中子和中子就不同，这是由构成它们的夸克的不同所决定的。粒子和反粒子接触会湮灭成光子，如正负电子

对会湮灭为一对 511keV 的光子。大自然中的粒子（电子、质子、中子等）要比反粒子多得多，这种不对称理论上的解释源于宇宙的电-宇称对称性的破缺。

反物质是比照反粒子得来的概念。一个质子加一个电子构成氢原子，则一个反质子加一个正电子就构成了反氢原子。通过将高能的反质子减速、同正电子约束在一起，1995 年人们宣称反氢原子已经被合成出来了。氢原子和反氢原子有相同的性质。物质和反物质混在一起也会湮灭成光子，因此在物质环伺的世界里，反物质存活的时间很短。利用磁约束，2011 年科学家宣称已经能将 309 个反氢原子约束在一起，寿命可达 17 分钟。除了反氢原子外，另外被合成出来的可算作反物质的还有反氦原子核。

暗物质是个来自天文学和宇宙学的概念，来自对引力现象的推断，于 1934 年被首次提出。所谓暗，是指这种物质既不发射也不散射电磁波。暗物质是和星星、气体、尘埃这些可见的、发光的物质相对的一个概念，据说暗物质可以解释可观测宇宙的质量-能量密度的 23%。到目前为止，尚没有暗物质存在的任何证据。如果引力定律不是当前的引力理论的话，暗物质或许不是个必须的概念。真相如何，可能要很久以后才会尘埃落定。

十二、生命

文章即将结束时，笔者想阐述一个观点，即生命也是一种物质现象。生命来自物质世界，说到底也不过是物质世界中的一种形态而已。生命正好包含着气体、液体、固体和 plasma（不过这时 plasma 的含义是各种体液，尤其是血浆）这几种物质形式，并且只有和谐地同周围的物质建立起适当的交换关系，才能生存下去。从这个意义上说，生命从来都不过是一般的物质过程。当然，生命是神奇的。生命的演化过程，恰恰是最迷人的物质变化的形式。一个生命体中进行的物质过程，包括物质的合成、自组装、自组织、自复制和自修复，以及其个体的无性和有性生殖，其神奇不是外面那个冰冷的世界所能比拟的。尤其重要的是，这一切的进行都端赖信息的编码、存储和传输。薛定谔，这位给出了量子力学基本方程的物理学家，正是基于对生命的自物理学角度的考察，才写出了影响深远的名著《什么是生命》。遗传物质 DNA（图 9）的发现，证实了薛定谔基于物理学所作的关于生命的思考

是正确的。

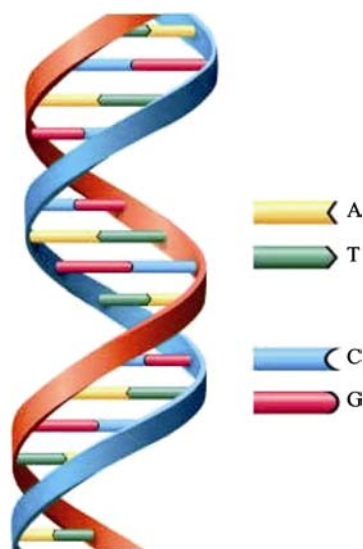


图 9 DNA 的双螺旋结构

十三、结语

这是一个关于物质形态的浅显的、挂一漏万的介绍。真实的物质世界是丰富多彩、千变万化的，它有许多我们难以预料的，也不知道如何理解的性质和表现。笔者在撰稿时，不得不极力地约束涉及的范围和深度。物质世界内在的深邃而又简约的美与和谐，深深地吸引了无数科学家投入到物理学的研究中。从物质世界出发来理解物理学，是最自然的出发点，也是最本分的视角，而且能够避免臆症式的为理论而理论。如果能够学会从身边的物质形态入手思考物理学的使命与真谛，无疑是一个有趣的、方向正确的开始。

（中国科学院物理研究所 100190）

①准晶中的原子不具有平移对称性。准晶被发现后，晶体的定义变为衍射花样为点状的固体。

