研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

凝聚态物理学
(上卷)

Condensed Matter Physics
(Volume I)

冯　端　金国钧

高等教育出版社

研究生教学用书　教育部研究生工作办公室推荐

ISBN 7-04-012738-5
9 787040 127386 >
定价 56.00 元

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

凝聚态物理学

(上卷)

Condensed Matter Physics

(Volume I)

冯　端　金国钧

高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

凝聚态物理学(上卷)/冯端,金国钧.—北京:高等教育出版社,2003.9
ISBN 7-04-012738-5

Ⅰ.凝… Ⅱ.①冯…②金… Ⅲ.凝聚态-物理学
Ⅳ.O469

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第026008号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社　　址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网　　址	http://www.hep.edu.cn
总　　机	010-82028899		http://www.hep.com.cn
经　　销	新华书店北京发行所		
印　　刷	中国农业出版社印刷厂		
开　　本	787×960　1/16	版　　次	2003年9月第1版
印　　张	41.5	印　　次	2003年9月第1次印刷
字　　数	760 000	定　　价	56.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换.

版权所有　侵权必究

内 容 提 要

本书在把握从固体物理学到凝聚态物理学历史发展脉络的基础上, 为凝聚态物理学建立了一个逻辑上合理明晰的概念体系, 并对学科涵盖的丰富内容进行了全面系统的论述. 全书除一章综览外, 包括八编, 将分两卷出版.

上卷以综览开头, 接下来是前四编. 第一编凝聚物质的结构, 论述晶态物质的结构对称性和构筑原理, 并延伸至晶体之外, 涉及到合金、玻璃、液晶和聚合物等, 以及非均质物质; 第二编各种物质结构中波的行为, 从论述周期结构中波的传播出发, 分别加上准周期性、表面和杂质, 以及无序带来的影响, 特别强调了不同结构和条件下电子的动力学和输运性质; 第三编键、能带及其它, 围绕电子结构这一重要主题, 分别论述了在不同场合下键和能带途径的有效性, 以及在处理强关联电子系统时的局限性, 也指出了可能的改进方案, 进而对纳米结构的电子性质进行了论述; 第四编相变和有序相, 首先利用唯象的 Landau 理论, 突出对称性破缺这一核心概念, 为各种不同的相变类型建立了统一的理论框架, 进而分别论述了结构相变、磁有序相变和超导超流相变, 兼顾到宏观和微观的描述, 最后考察了与更广义的遍历性破缺有关的相变.

本书既是教育部研究生工作办公室推荐的研究生教学用书, 适合于凝聚态物理学和材料科学等专业的研究生作为教材, 也是普通高等教育“九五”国家级重点教材, 适合于作为高校物理类专业高年级大学生选修“凝聚态物理学”课程的教材; 当然, 亦可供从事相关领域研究的科学工作者参考.

序 言

凝聚态物理学已经成为当代物理学中最重要和最丰产的分支学科. 它的特征在于研究人员众多, 研究结果丰富多彩, 对技术发展影响广泛, 与其它学科相互渗透迅速. 从历史来看, 凝聚态物理学是由固体物理学逐渐演变而来的. 但是, 由于人们对两者的学科分野缺乏明晰的认识, 再加上不熟悉凝聚态物理学所引入的用以统一理论框架的新概念体系, 因而, 虽然已有不少优秀的固体物理学教科书, 对于凝聚态物理学的教材也有一些卓有特色的尝试, 但覆盖全面且条理清晰、便于理解的凝聚态物理学入门教科书尚付阙如. 这一令人遗憾的情况特别清楚地表现在传统的固体物理学教科书与当代凝聚态物理学研究前沿之间出现的巨大鸿沟. 很多学生, 学过固体物理学甚至固体理论, 在接触到这一领域中的前沿问题 (例如翻阅近期的 Physical Review Letters) 时, 却总感到困惑不解. 理解上困难的关键并不在于对公式的推导或实验的过程不明, 而在于思想准备不足, 不知为何挑选这些课题, 以及基本概念从何而来. 针对这一情况, 国际上有一些知名学者提出了建议: 应该有一本著作来填补传统固体物理学领域与当代凝聚态物理学研究前沿之间的鸿沟. 这一著作应该处于两个极端之间: 一方面是传统的专著或教科书, 其内容包括一些久已确立的题材, 诸如周期结构、能带论、晶格动力学等, 如不理解其意义、不掌握其语言将无从进行科学交流; 另一方面是当今的课题, 如高温超导电性、定域化、量子 Hall 效应、巨磁与庞磁电阻、量子点、Fuller 烯与纳米碳管、光子晶体等, 如不涉及这类课题则无从开展其科研工作. 我们这本书的目标即在于填补两者之间的空白, 将固体物理学开拓、延伸和深化为凝聚态物理学, 且仍然保持入门著作的特色: 既保持学科的整体性, 也容纳许多新近的进展, 并使得这些新进展不像是从天上掉下来似的, 而是学科本身概念体系延伸发展的必然后果. 虽则当代凝聚态物理学内容丰富, 显得纷纭复杂, 光怪陆离, 但由于物质结构在概念上的统一性, 凝聚态物理学还是可以被组织成自洽的逻辑结构, 因而撰写一本系统论述其理论框架和主要内容的教科书的时机业已成熟.

P.W.Anderson 在其专著《凝聚态物理学的基本概念》(Basic Notions of Condensed Matter Physics, 1984) 中对凝聚态物理学的许多基本概念做了精辟的分析. 我们从这本富有创见的书中得到许多启示. 但这本书是为行家里手而写的, 对于初学的研究生显得高不可攀. 我们的工作在于澄清固体物理学与凝聚态物理学在概念体系上的共同之点和差异之处, 并对它们作清晰的表述, 使得这些基本概念具体化, 再用实例阐述, 放到合适的上下文之间. 我们面对了极其艰巨的工作: 根据物质结构统一性的概念线索来建立循序渐进的理论框架, 再将从篇幅浩瀚的资料中提炼出来的内容充实其中, 组织成为具有系统性和可读性的文本. 如果读者已

经学过固体物理学, 当然驾轻就熟, 即使未学过的, 读来也无大碍; 这里我们假定读者已初通量子力学和统计物理. 由于凝聚态物理学与技术进展关系密切, 也与交叉学科渗透频繁, 我们希望这本书除了供从事凝聚态物理学研究的工作者参考外, 也对从事化学、材料科学、电子科学与技术等方面研究的人士有所助益.

本书将凝聚态物理学丰富的内容组织成为八编, 各编分别论述凝聚态物理学的某一侧面, 融贯汇总起来才能够凸现整体的面貌. 第一编到第三编乃是全方位地将传统的固体物理学进行开拓延伸, 从而使其面目焕然一新, 构成了凝聚态物理学的重要组成部分. 在第一编中, 从晶体出发, 走向晶体之外; 从硬物质出发, 延伸到软物质. 在第二编中, 一方面用新内容充实波在周期结构中传播这一传统固体物理学的主题, 然后再延伸到周期结构之外, 论述定域态及定域化等新问题. 第三编则紧扣物质电子结构这一主题, 在横向将键与能带对照起来探讨, 而在纵深方向则关注电子关联性的增强, 从单电子近似逐步逼近关联电子态这一凝聚态物理学尚未彻底解决的核心问题. 第四编到第七编的主题为对称破缺与有序化. 在第四编中根据 Landau 相变理论框架来理解不同类型的相变, 涉及晶体、准晶、液晶、颗粒物、铁电体、磁有序相及超流体与超导体, 再用遍历破缺来补充对称破缺, 涵盖了另外一些相变. 在第七编中则越出平均场理论的框架来处理临界现象和相关问题. 第五编和第六编则分别论述激发态问题, 显示了对称破缺相中存在恢复失去的对称性的倾向, 从而影响到一些物理性质, 论述分为元激发和拓扑缺陷两个层次来进行. 第八编讨论了非平衡态的众多现象, 与物理动理学和非线性科学交叉, 终而引导读者面向复杂性这一具有挑战性的科学领域.

全书分为上下两卷出版, 上卷包括前四编, 下卷包括后四编. 一般而言, 我们假定读者已初通量子力学和统计物理的基础部分, 但上述各编对基础的要求不尽相同. 例如阅读第一、七与八等编或第四编的前半部, 即使未学过量子力学亦无大碍. 尽管各编之间彼此呼应又相互联系, 但各编仍然可以单独阅读.

对如何使用本书作为研究生教材, 这里我们先对上卷作以下说明. 从我们在南京大学多年的教学实践来看, 上卷可用作一学期, 每周 4 学时, 共 72 学时的教学. 由于本书涉及的内容丰富, 对上卷要进行全部课堂讲授, 72 学时是不够的. 考虑到研究生应具有一定的自学能力, 故相当一部分内容, 特别是直接与固体物理学相衔接的那些章节可略讲或不讲. 另外, 各编有相对的独立性, 故如总课时有较大限制时, 也可选择第一、二、三编或第一、三、四编实施教学.

从 1983 年起, 作者之一 (冯端) 即开始关注凝聚态物理学的概念体系方面的问题, 并写出一些文章 (刊登在《物理》等杂志上) 加以阐述; 又于 1989 年在南京召开的全国凝聚态理论与统计物理学术会议的一次学术报告上, 根据提出的概念体系对凝聚态物理学的新近进展进行了总结概括. 随后, 另一作者 (金国钧) 参与整理、充实、增补与撰写等工作, 大部分文稿曾以《凝聚态物理学的新进展》为题

在《物理学进展》杂志上刊登 (1990 — 1991), 加以修订之后以专著形式出版, 即《凝聚态物理学新论》(上海科技出版社, 1992). 自 1990 年以来, 本书作者即在南京大学物理系为研究生开设“凝聚态物理学导论”课程, 后来这一课程由作者之一 (金国钧) 单独承担. 作者还先后在两次全国性的凝聚态物理学暑期讲习班 (1996 年由清华大学和北京大学联合在北京举办, 1998 年由南京大学在南京举办) 上讲授了和本书有关的内容. 本书的文稿是在历年的讲课笔记和讲义基础之上, 经过大量的补充和改写而成的.

在漫长的教学和撰写过程中, 作者要特别感谢南京大学物理系、研究生院和固体微结构物理国家重点实验室以及教务处和学生处所给予的支持. 作者也要感谢龚昌德、李正中、翟宏如、江元生、邢定钰、董锦明、胡安、章维益、李建新、叶维江等教授对本书文稿的部分篇章进行了审阅, 并提出了宝贵的修改意见. 当然本书中存在的任何错误或者不妥之处, 完全由本书的作者负责. 另外, 作者还要感谢赵忠贤、甘子钊、于渌、苏肇冰、李华钟、邹广田、欧阳钟灿、李振亚、田德诚、王仁卉、闻海虎、吕力、汪子丹、金晓峰、侯建国、朱劲松、王牧、王炜、马余强、施毅等教授. 他们有的曾经对本书的撰写作过有益的讨论, 有的则提供过有用的参考资料. 作者也要感谢南京大学物理系历届研究生和几位本科生在整理文稿中给予的协助. 赵玉达、杨晨为本书插图的绘制和文稿的编排付出了劳动. 金达飞在此二人之后做了设计、修改与完善工作. 程胜峰通读全书, 为统一使用 SI 制提供了帮助.

作者之一 (金国钧) 还要感谢胡皎瑜先生在本书草创时期提供了个人计算机; 感谢汪子丹教授两次邀请访问香港大学, 除开展合作研究外, 也提供了收集资料及部分写作的机会; 感谢鞠国兴教授在中文 LaTeX 使用上的帮助; 感谢彭茹雯博士近年来参与教学辅导工作.

本书在撰写过程中得到南京大学创建高水平大学教改项目和国家自然科学基金委员会的资助.

最后, 我们将此书奉献给南京大学的百年校庆 (1902 — 2002).

冯 端 金国钧

2002 年 7 月 5 日

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581698/58581879/58581877

传　　真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn 或 chenrong@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街 4 号
高等教育出版社法律事务部

邮　　编：100011

购书请拨打电话：(010)64014089　64054601　64054588

策　　划　杨　祥　陈小平　张思挚　胡凯飞

编　　辑　杨　祥　陈小平　张思挚　胡凯飞

封面设计　李卫青

责任绘图　朱　静

版式设计　胡志萍

责任校对　胡晓琪

责任印制　杨　明

目 录

综 览 **1**

§0.1 物质世界的层次化 1

§0.1.1 20 世纪的物理学 1

§0.1.2 简单性与复杂性 4

§0.1.3 层展现象 5

§0.2 凝聚态物理学的范围 8

§0.2.1 理论方法: 量子力学与经典物理 9

§0.2.2 凝聚现象 10

§0.2.3 有序化 11

§0.3 凝聚态物理学的历史透视与概念框架 13

§0.3.1 固体物理学的范式 14

§0.3.2 键与能带 —— 从单电子近似走向关联电子态 16

§0.3.3 合作现象及其它 18

§0.3.4 凝聚态物理学的范式 19

参考文献 24

第一编 凝聚物质的结构

第一章 结构的对称性 **29**

§1.1 关于对称性的基本概念 29

§1.1.1 对称及对称操作 29

§1.1.2 对称元素的组合定理 32

§1.1.3 对称群 34

§1.1.4 对称群的表示 35

§1.2 有限结构与点群 37

§1.2.1 对称轴的组合规则 37

§1.2.2 循环群与二面体群 37

§1.2.3 正多面体与立方点群 38

§1.3 周期结构和空间群 41

§1.3.1 周期结构和晶格 42

§1.3.2 Bravais 格 43

§1.3.3 空间群 45
§1.3.4 晶体结构的描述 47
§1.4 物质结构和其 Fourier 变换 47
§1.4.1 普遍情形 47
§1.4.2 倒格 49
§1.4.3 周期结构的 Fourier 变换 50
§1.5 广义对称性 51
§1.5.1 高维空间群 51
§1.5.2 色群 51
§1.5.3 倒空间的对称性 53
§1.5.4 对称性的其它推广 53
参考文献 54

第二章 晶态结构及其构筑原理 55
§2.1 堆积结构与相关问题 55
§2.1.1 二维空间的拼砌、堆积和覆盖 55
§2.1.2 三维空间的堆积和覆盖 57
§2.1.3 结构中的空隙和相关问题 58
§2.2 键连结构和相关问题 62
§2.2.1 键连结构 62
§2.2.2 氧化物的结构 63
§2.2.3 结构族 64
§2.3 曲面与曲率 66
§2.3.1 曲面的曲率 66
§2.3.2 Euler 公式与 Gauss-Bonnet 公式 67
§2.3.3 曲面概述 68
§2.3.4 Fuller 烯和相关的结构 70
§2.4 准周期结构 72
§2.4.1 无理数与准周期函数 73
§2.4.2 一维准周期结构 73
§2.4.3 二维周期结构的投影 75
§2.4.4 二维准周期结构 77
§2.4.5 三维准周期结构 80
§2.4.6 基本概念的讨论 80
参考文献 83

第三章 晶态之外 **85**
§3.1 合金与取代无序 85
§3.1.1 有序与无序的合金 85
§3.1.2 分布函数与关联函数 87
§3.2 液体与玻璃 88
§3.2.1 概述 88
§3.2.2 统计描述 90
§3.2.3 非晶态的结构模型 93
§3.3 液晶 96
§3.3.1 概述 96
§3.3.2 向列相和胆甾相 96
§3.3.3 近晶相和柱状相 99
§3.3.4 溶致液晶及其它 100
§3.4 聚合物 101
§3.4.1 结构和构型 101
§3.4.2 无规线团与溶胀线团 104
§3.4.3 单链的关联函数及其实验测定 106
§3.4.4 有序与部分有序结构 108
§3.5 生物聚合物 110
§3.5.1 核酸的结构 110
§3.5.2 蛋白质的结构 110
§3.5.3 信息与结构 113
参考文献 114

第四章 非均质结构 **115**
§4.1 复相结构 115
§4.1.1 结构层次与多层次结构 115
§4.1.2 非均质材料的微结构特征 118
§4.1.3 有效媒质近似: 二相合金微结构与物性关联问题处理实例 . 122
§4.2 结构的几何相变: 逾渗 123
§4.2.1 键逾渗与座逾渗 123
§4.2.2 逾渗理论概述 124
§4.2.3 逾渗的实例 126
§4.3 分形 127
§4.3.1 理想分形与分形维数 128

§4.3.2 实际的分形 129
§4.3.3 自仿射分形 131
§4.3.4 多重分形的基本概念 133
参考文献 135

第二编 各种物质结构中波的行为

第五章 周期和准周期结构中波的传播 139
§5.1 波传播概念的统一性 139
§5.1.1 波方程和周期势 139
§5.1.2 Bloch 波 140
§5.1.3 经典波研究的复兴 142
§5.2 晶体中的电子 143
§5.2.1 自由电子气模型 143
§5.2.2 近自由电子模型 144
§5.2.3 紧束缚电子模型 146
§5.2.4 超晶格的 Kronig-Penney 模型 148
§5.2.5 态密度和维度性 150
§5.3 格波与弹性波 151
§5.3.1 格波的色散关系 152
§5.3.2 格波的频谱 154
§5.3.3 周期复合介质中的弹性波 – 声子晶体 156
§5.4 周期结构中的电磁波 157
§5.4.1 层状周期介质中的光子带隙 157
§5.4.2 X 射线动力学衍射 159
§5.4.3 光子晶体的能隙 163
§5.4.4 非线性光学晶体的准相位匹配 166
§5.5 准周期结构中的波 169
§5.5.1 一维准晶的电子能谱和波函数 169
§5.5.2 人工 Fibonacci 结构中波的透射 171
§5.5.3 实际准晶的赝能隙 173
参考文献 175

第六章 Bloch 电子动力学 177
§6.1 能带电子的基本性质 177
§6.1.1 电子速度和有效质量 177
§6.1.2 金属和非金属 179
§6.1.3 空穴 181
§6.1.4 金属中电子的比热 182
§6.2 电场中电子的运动 183
§6.2.1 Bloch 振荡 183
§6.2.2 负微分电阻 185
§6.2.3 Wannier-Stark 梯 186
§6.3 磁场中电子的运动 189
§6.3.1 回旋共振 189
§6.3.2 Landau 量子化 191
§6.3.3 de Haas-van Alphen 效应 195
§6.3.4 传导电子磁化率 198
参考文献 201

第七章 表面和杂质效应 203
§7.1 表面电子态 203
§7.1.1 金属表面 203
§7.1.2 半导体表面态 207
§7.2 电子杂质态 209
§7.2.1 带电中心的屏蔽效应 210
§7.2.2 电子局域模 212
§7.2.3 电子自旋密度振荡 214
§7.3 与表面及杂质相关的振动 215
§7.3.1 表面振动 215
§7.3.2 杂质振动模 217
§7.4 光子晶体中的缺陷模 220
§7.4.1 层状周期性结构中的电磁表面模 220
§7.4.2 点缺陷 222
§7.4.3 线缺陷 224
参考文献 225

第八章　输运性质　227
§8.1　正常输运 227
§8.1.1　Boltzmann 方程 227
§8.1.2　直流和交流电导率 229
§8.1.3　金属电阻率的微观机制 231
§8.1.4　半导体中的电输运 234
§8.1.5　其它的输运系数 236
§8.2　磁场中的电荷输运与自旋输运 237
§8.2.1　经典 Hall 效应 238
§8.2.2　Shubnikov-de Haas 效应 239
§8.2.3　正常磁电阻及其各向异性 241
§8.2.4　自旋极化与自旋输运 247
§8.2.5　铁磁金属的电阻率与磁电阻 248
§8.3　隧穿现象 250
§8.3.1　势垒透射 250
§8.3.2　半导体超晶格的共振隧穿 253
§8.3.3　电击穿和磁击穿 255
§8.3.4　隧道磁电阻 258
§8.3.5　扫描隧道显微术 260
参考文献 263

第九章　无序系统中波的定域化　265
§9.1　定域化的物理图像 265
§9.1.1　波定域化的简单演示 265
§9.1.2　特征长度和特征时间 266
§9.1.3　粒子扩散和定域化 268
§9.2　弱定域化 269
§9.2.1　增强背散射 269
§9.2.2　依赖于尺寸的扩散系数 271
§9.2.3　电导的干涉修正 273
§9.3　强定域化 274
§9.3.1　连续渗流模型 275
§9.3.2　Anderson 模型 276
§9.3.3　迁移率边 279
§9.3.4　Edwards 模型 280

§9.3.5 跳跃电导 281
§9.3.6 光的强定域化 283
参考文献 285

第十章 介观量子输运 287
§10.1 介观系统的特点 287
§10.1.1 介观结构的界定 287
§10.1.2 不同的输运区 288
§10.1.3 量子通道 289
§10.2 Landauer-Büttiker 型电导 291
§10.2.1 Landauer 公式 291
§10.2.2 二端单通道电导 293
§10.2.3 两端多通道电导 295
§10.3 回路中的电导振荡 296
§10.3.1 电子波函数的规范变换 296
§10.3.2 金属环中的 Aharonov-Bohm 效应 297
§10.3.3 持续电流 300
§10.3.4 Altshuler-Aronov-Spivak 效应 303
§10.3.5 静电 Aharonov-Bohm 效应 303
§10.4 电导涨落 304
§10.4.1 电导的非局域性 305
§10.4.2 磁场反转的倒易性 306
§10.4.3 普适电导涨落 308
参考文献 311

第三编 键、能带及其它

第十一章 键途径 315
§11.1 原子与离子 315
§11.1.1 氢原子 315
§11.1.2 多电子原子中的单电子近似 317
§11.1.3 原子内的交换作用 318
§11.1.4 Hund 定则和离子磁矩 320
§11.2 双原子分子 323
§11.2.1 氢分子离子 H_2^+ 的精确解 323

§11.2.2 分子轨道法 325
§11.2.3 Heitler-London 法 329
§11.2.4 自旋 Hamilton 量和 Heisenberg 模型 331
§11.3 多原子分子 332
§11.3.1 多原子分子问题的分子轨道法 332
§11.3.2 价键轨道 333
§11.3.3 分子轨道方法的 Hückel 近似 335
§11.3.4 一些分子的电子结构 337
§11.4 各向异性环境中的离子 340
§11.4.1 三种晶体场 340
§11.4.2 过渡金属离子的晶场效应 340
§11.4.3 Jahn-Teller 效应 341
§11.4.4 配位场中的离子 342
参考文献 345

第十二章 能带途径 **347**
§12.1 能带计算的各种方法 347
§12.1.1 正交平面波 347
§12.1.2 赝势 349
§12.1.3 糕模势与缀加平面波 351
§12.1.4 能带的对称性和 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 方法 352
§12.2 从多粒子 Hamilton 量到自洽场方法 354
§12.2.1 多粒子 Hamilton 量 354
§12.2.2 价电子近似和绝热近似 355
§12.2.3 Hartree 近似 356
§12.2.4 Hartree-Fock 近似 358
§12.3 电子结构取径于密度泛函 360
§12.3.1 从波函数到密度泛函 360
§12.3.2 Hohenberg-Kohn 定理 361
§12.3.3 自洽 Kohn-Sham 方程 362
§12.3.4 局域密度近似及其它 363
§12.3.5 Car-Parinello 方法 365
§12.4 若干材料中的电子结构 367
§12.4.1 金属 367
§12.4.2 半导体 372

§12.4.3 半金属 375
§12.4.4 分子晶体 377
§12.4.5 表面和界面 380
参考文献 383

第十三章 关联电子态 **385**
§13.1 Mott 绝缘体 385
§13.1.1 理想化的 Mott 转变 385
§13.1.2 Hubbard 模型 387
§13.1.3 动态交换和超交换 389
§13.1.4 轨道序和自旋序 392
§13.1.5 Mott 绝缘体的分类 395
§13.2 掺杂 Mott 绝缘体 396
§13.2.1 Mott 绝缘体的掺杂 396
§13.2.2 铜氧化物 398
§13.2.3 锰氧化物与双交换作用 401
§13.2.4 电荷序和电子相分离 403
§13.3 磁性杂质、近藤效应及相关问题 406
§13.3.1 Anderson 模型与局域磁矩 407
§13.3.2 间接交换作用 409
§13.3.3 近藤效应 410
§13.3.4 重电子金属和相关材料 412
§13.4 展望 414
§13.4.1 一些经验规则 415
§13.4.2 理论方法 416
参考文献 418

第十四章 量子限制纳米结构 **419**
§14.1 半导体量子阱 419
§14.1.1 电子子能带 419
§14.1.2 空穴子能带 422
§14.1.3 光吸收 424
§14.1.4 耦合量子阱 426
§14.2 磁量子阱 427
§14.2.1 金属量子阱中的自旋极化 427

§14.2.2 振荡磁耦合 430
§14.2.3 巨磁电阻效应 433
§14.3 量子线 437
§14.3.1 半导体量子线 437
§14.3.2 碳纳米管 439
§14.3.3 金属台阶 441
§14.4 量子点 443
§14.4.1 金属团簇的幻数 443
§14.4.2 半导体量子点 446
§14.4.3 Fock-Darwin 能级 448
§14.4.4 Coulomb 阻塞效应 451
§14.4.5 近藤效应 454
§14.5 耦合量子点系统 456
§14.5.1 双量子点 456
§14.5.2 半导体量子点超晶格 459
§14.5.3 金属量子点列阵 461
参考文献 462

第四编 相变和有序相

第十五章 Landau 相变理论 **467**
§15.1 两个重要概念 467
§15.1.1 对称破缺 467
§15.1.2 序参量 469
§15.1.3 统计模型 471
§15.2 二级相变 474
§15.2.1 自由能的级数展开 474
§15.2.2 热力学量 475
§15.2.3 具有复序参量的系统 476
§15.3 弱一级相变 478
§15.3.1 外场影响 478
§15.3.2 Landau-Devonshire 模型 479
§15.3.3 Landau-de Gennes 模型 481
§15.3.4 序参量和应变的耦合 483
§15.4 结构相变中对称性的改变 484

§15.4.1 密度函数和表示理论 485
§15.4.2 自由能泛函 486
§15.4.3 Landau 判据 488
§15.4.4 Lifshitz 判据 489
参考文献 491

第十六章 晶体、准晶和液晶 **493**
§16.1 液 – 固相变 493
§16.1.1 基于密度波的自由能展开 493
§16.1.2 结晶 495
§16.1.3 准晶 497
§16.2 固体中的相变 499
§16.2.1 无序 – 有序转变 500
§16.2.2 顺电 – 铁电转变 502
§16.2.3 无公度 – 公度转变 505
§16.3 软物质中的相变 508
§16.3.1 液晶相变的 Maier-Saupe 理论 508
§16.3.2 液晶相变的 Onsager 理论 511
§16.3.3 硬球系统的相分离 513
参考文献 516

第十七章 铁磁体、反铁磁体和亚铁磁体 **517**
§17.1 磁性的基本特征 517
§17.1.1 磁性的主要类型 517
§17.1.2 磁结构的空间图像 520
§17.1.3 磁结构的能带图像 524
§17.1.4 具有时间反演对称性的 Hamilton 量 529
§17.2 局域磁矩理论 531
§17.2.1 Heisenberg Hamilton 量的平均场近似 532
§17.2.2 铁磁转变 534
§17.2.3 反铁磁转变 535
§17.2.4 亚铁磁转变 537
§17.2.5 铁磁和反铁磁基态 539
§17.3 巡游电子磁性理论 543
§17.3.1 Hubbard Hamilton 量的分子场近似 543

§17.3.2 铁磁性的 Stoner 理论 545
§17.3.3 弱巡游铁磁性 549
§17.3.4 自旋密度波与反铁磁性 551
参考文献 553

第十八章 超流体与超导体 **555**
§18.1 宏观量子现象 555
§18.1.1 Bose-Einstein 凝聚的基本概念 555
§18.1.2 稀薄气体的 Boes-Einstein 凝聚 558
§18.1.3 液氦的超流性 561
§18.1.4 各种物质的超导电性 564
§18.2 Ginzburg-Landau 的唯象理论 570
§18.2.1 Ginzburg-Landau 方程与对称破缺 571
§18.2.2 穿透深度和相干长度 573
§18.2.3 涡旋态的磁性质 575
§18.2.4 各向异性超导体 577
§18.3 配对态 579
§18.3.1 广义 Cooper 对 579
§18.3.2 自旋单态 s 波的常规配对 583
§18.3.3 自旋单态 d 波的非常规配对 585
§18.3.4 赝能隙及其对称性 586
§18.3.5 自旋三重态 p 波的非常规配对 589
§18.4 Josephson 效应 592
§18.4.1 Josephson 方程 592
§18.4.2 超导体中的 Josephson 效应 593
§18.4.3 配对对称性的相敏检验 596
§18.4.4 超流体中的 Josephson 效应 598
参考文献 599

第十九章 遍历性破缺 **601**
§19.1 遍历性的内涵 601
§19.1.1 遍历性假设 601
§19.1.2 时标的引入 603
§19.1.3 内部遍历性 606
§19.2 从气相到非晶固相 607

§19.2.1 气液相变 608
§19.2.2 浸润相变 610
§19.2.3 玻璃化转变 614
§19.3 自旋玻璃转变 617
§19.3.1 自旋玻璃态 617
§19.3.2 失措和序参量 620
§19.3.3 理论模型 622
§19.4 金属–非金属转变 626
§19.4.1 半经验判据 627
§19.4.2 Wigner 结晶 629
§19.4.3 Mott 相变的 Gutzwiller 变分法及唯象处理 632
§19.4.4 电子玻璃态 634
参考文献 639

综 览

只有通过精心组织，才能汇聚起如此浩瀚庞大又扎实有据的真理. 和表述才能一样，将杂乱无章整理得井然有序的才能是一种富有创造性的才能，也许简直就是同一才能的不同侧面. 从原先无数孤立现象的真理之中涌现出存在于它们之间关系的真理. 用这种方式一个世界就创造出来了.

—— Hugo von Hoffmannstahl

处在这日益专业化的时代之中，得以认识到基本物理概念可能应用于一大批看起来五花八门的问题，是令人欣慰的. 在理解某一区域所获得的进展常常可以应用于其它领域，这不仅对材料科学的众多领域是确实的，对广义而言的物质结构亦复如此. 作为阐述的例证，为理解磁性、超流性与超导电性所发展的概念也被推广和应用于多样的领域，如核物质、弱与电磁相互作用、高能物理学中的夸克结构与众多的液晶相.

—— John Bardeen

在综览之中我们将对本书的主题 —— 凝聚态物理学，作一简短的综述. 我们首先简述 20 世纪中物理学的发展，显示凝聚态物理学在物理学诸分支学科中所处的地位，以及物质世界层次化所带来的后果. 这些讨论将使我们认识到，为何凝聚态物理学一直是一门充满活力的学科，虽则构成凝聚态物质的粒子无非是原子核和电子，其相互作用的规律在量子力学形成之后已完全通晓. 接着我们概述凝聚态物理学的研究范围，涉及到采用量子力学和经典物理进行理论处理的界限，以及凝聚过程和有序化所带来的丰富的物理现象. 最后我们讨论固体物理学与凝聚态物理学之间的关系，注意到研究对象范围的扩大和主导概念体系的变化或转移.

§0.1 物质世界的层次化

§0.1.1 20 世纪的物理学

作为学科历史发展的一个透视，我们首先简述 20 世纪物理学的发展. 在上个世纪初，物理学出现了两大划时代的理论突破: 相对论与量子论. 相对论是经典物理学的压轴戏，狭义相对论消除了经典电磁学与经典力学之间的矛盾，修正了我们的时空概念并建立了新的质能关系; 而广义相对论则是引力的几何理论，对于近代天文学产生了深远的影响. 量子论则拉开了微观物理学的帷幕，登峰造极于

1925—1928 年间量子力学的建立. 量子力学一经确立, 原子系统微观动力学的疑谜就迎刃而解, 使物理学家欣慰异常. 下一步将如何呢?

一条途径乃是从原子物理向下, 物理学家致力于探测更加微观的领域, 深入到核物理学与亚核物理学的新世界. 为了追求难以捉摸的 “基本粒子”, 人们建造了好几代的高能加速器, 一大堆轻子、夸克、胶子与中间 Bose 子被先后发现或推断出来, 构成了物理学在微观方面的前沿.

显然存在另一前沿, 即对宇宙的探索. 广义相对论用弯曲时空来描述宇宙, 标志了近代宇宙论的开端. 近代天体物理学带来了目不暇接的观测数据, 提出了众多疑难问题向理论物理学家挑战.

令人惊讶的是物理学这两大前沿, 表面上南辕北辙, 分别面向极小尺度和极大尺度的世界, 却奇妙地汇合为一体, 但具有两张面孔分别朝向极小与极大这两大领域. 高能物理学提供了早期宇宙的考古信息, 而星球与宇宙则提供了巨大无比的实验室, 用以检验和甄别基本物理学的各种理论. 如今业已建立的两个标准模型, 其一用于粒子物理, 另一用于宇宙论, 成为标志 20 世纪后半叶微观物理学与宇宙物理学成就的里程碑.

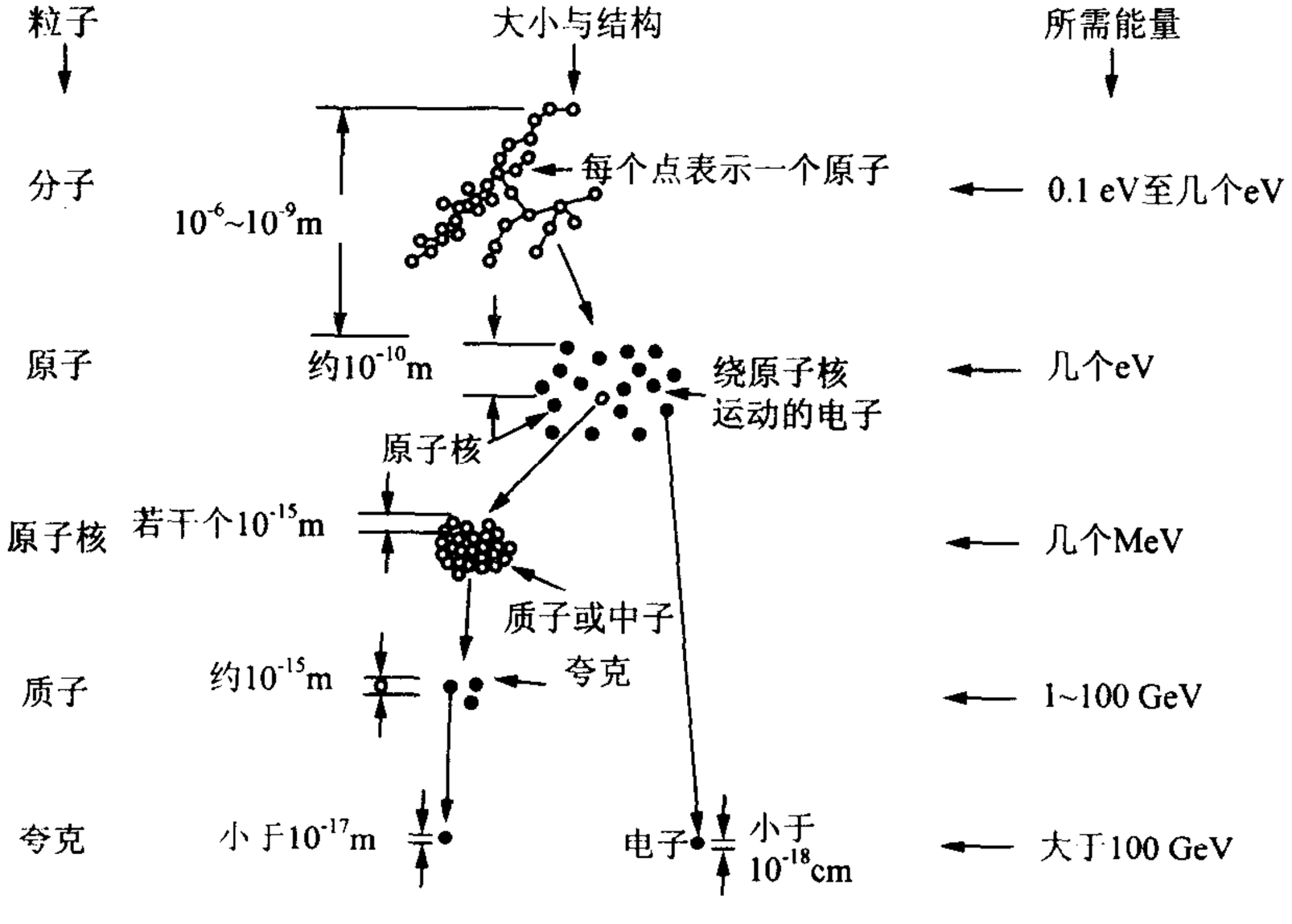


图 0.1.1 物质结构的不同层次

量子力学建立之后还有另一条发展途径. 从原子物理向上, 将量子力学应用于分子, 诞生了量子化学; 将量子力学连同统计物理应用于晶态固体, 奠定了固体物理学的基础. 随后面临各式各样的合作现象以及更加复杂的凝聚态物质, 使固体物理学的范围扩大, 基本概念被修正和深化, 从而逐渐转化为凝聚态物理学. 沟通

由量子力学描述的微观世界和复杂的宏观凝聚态物质并非轻而易举之事, 其中存在富于魅力的智力挑战, 也收获了未曾预期的实际报偿. 诸如近年来发现的高温超导体、介观系统中的量子输运、光子晶体、C_{60} 分子与固体、碳纳米管、巨磁电阻与庞磁电阻等, 可为例证. 这些重要发现表明, 在凝聚态物质中蕴藏着尚有待于探索和发掘的巨大宝库. 因而与复杂性为邻, 探索复杂凝聚态物质的物理学就自然地成为物理学另一发展前沿. 在世纪交替之际, 这一前沿特别活跃, 引人注目①. 图0.1.1显示了物质结构的不同层次, 而图0.1.2显示了按研究对象的尺度来划分的物理学诸分支学科.

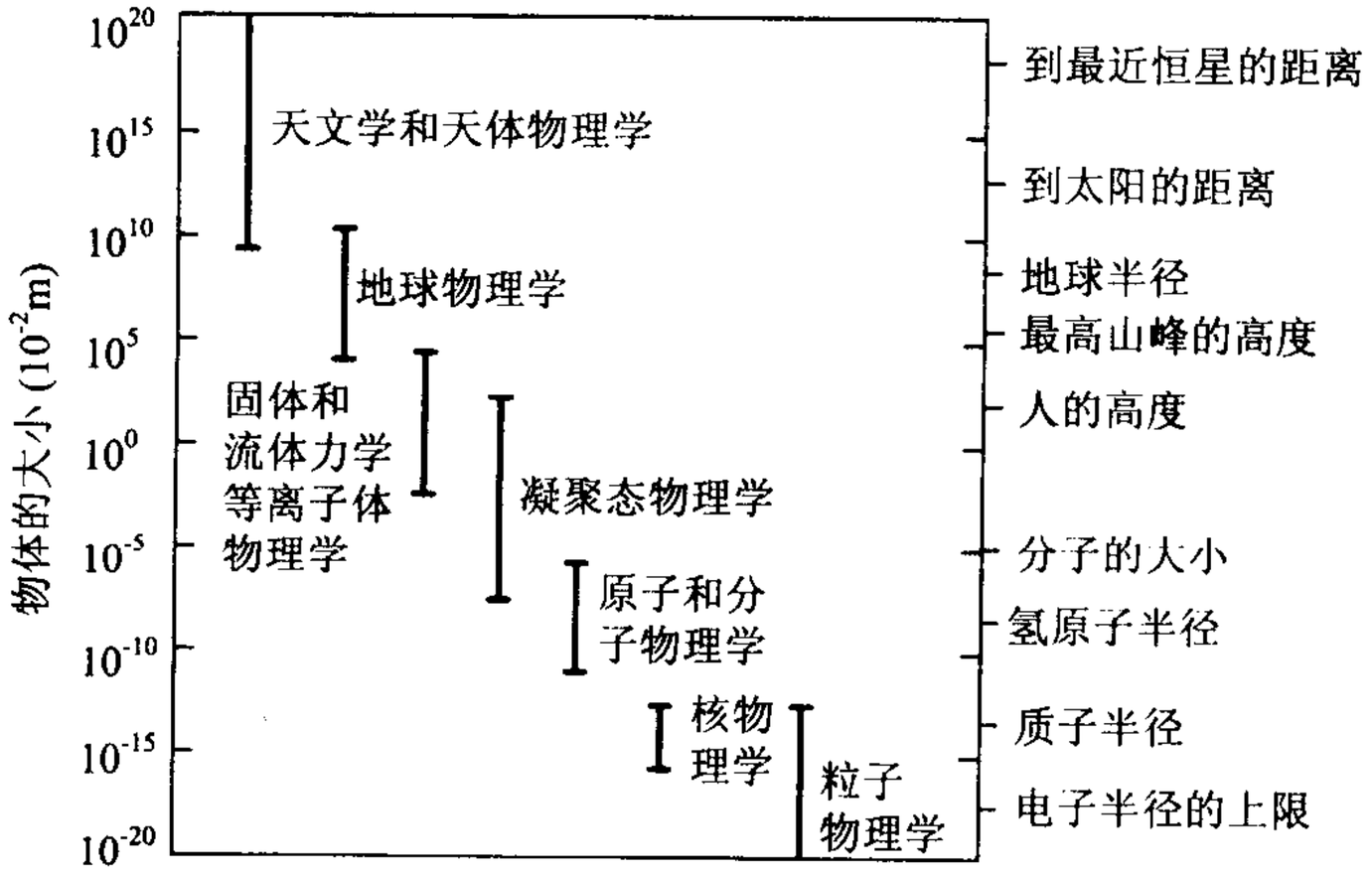


图 0.1.2 物理学的分支学科与研究对象的尺寸

原先物理学家习惯于处理简单物质. 早期固体物理学也是在简单固体 (诸如铜、硅等) 的领域中取得了成功. 但是当固体物理学转化为凝聚态物理学, 更多的复杂物质如强关联系统和软凝聚态物质进入凝聚态物理学家的视野. 由于研究合作现象所展现的对称破缺的概念成为揭示复杂物性的钥匙, 非线性科学的发展为处理复杂性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的手段, 化学家为合成和剪裁新材料设计了新的途径和方案, 这些汇合成凝聚态物理学发展的泉源. 由于研究风气已经改变, 当今凝聚态物理学家逐渐熟悉由人工微结构或纳米结构复杂化了的简单材料, 乃至于化学上本身就复杂的材料, 如复杂氧化物、有机材料、聚合物与生物聚合物. 在交叉学科领域中, 物理学家、材料科学家、化学家、生物学家与地学家交往频繁而富于成效. 这样, 联合了其它分支的物理学家, 以及材料科学家、化学家、生物学家与地学家等, 他们声势

①关于 20 世纪物理学发展的一些问题, 可参阅 L.M.Brown, A.Pais, and B.Pippard (eds.). Twentieth Century Physics: Vols. I, II, III. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publisbing Ltd, 1995.

浩大地向复杂性进军, 致力于开拓我们周围的物质世界, 去探索其中的奥秘, 并驾驭其巨大的潜力来为人类服务.

§0.1.2 简单性与复杂性

物理学家, 特别是理论物理学家, 习惯于所谓还原论的思维方法: 将复杂还原为简单, 然后再从简单重建复杂. Einstein 曾经将其简洁地总结为: "物理学家的无上考验在于达到那些普适性的基本规律, 再从它演绎出宇宙."

我们回顾学科的发展进程, 从原子物理学到原子核物理学, 最终进入粒子物理学, 处处可见还原论的踪迹. 气体、液体与固体都被分解为分子或原子的聚集体; 原子又被分解为原子核与电子; 原子核被分解为质子和中子; 这些再被分解为夸克、胶子. 在每个还原阶段中呈现为准稳态的粒子, 曾被误认为 "基本" 粒子. 在每一还原阶段, 长度的尺度迅速缩短而能量的尺度急剧上升 (见图 0.1.1). 在物质结构相邻层次间的耦合被证明是促进 20 世纪科学进步的重要驱动力. 原子结构的阐明导致了化学的革命, 核酸与蛋白质分子结构的测定也导致了生物学的革命. 在我们讨论的固体物理学或凝聚态物理学中也有类似的情况. 正是由于物质结构的微观研究才能揭示出凝聚态物质 (诸如半导体、铁磁体、铁电体、超导体、超流体等) 中蕴含着异乎寻常的物性的巨大可能性. 这些极其重大的成就表明了还原论在适当范围内可取得非凡的成功.

还原与统一相伴. 在 19 世纪中, 电力与磁力由 Maxwell 方程统一为电磁力. 光波被归并入电磁波谱, 其中还包括无线电波、微波、毫米波、红外及紫外波、X 射线与 γ 射线. 原子或分子间的各式各样的作用力可还原为电磁相互作用. 这样, 到了 20 世纪中叶, 被确认的基本相互作用只有四种, 即引力、电磁力、弱力与强力. 四者之中, 最弱的是引力, 但它是长程的, 按距离的平方而衰减, 没有屏蔽与中和的效应, 因而对于天文学中巨大尺度的现象就极其重要. 电磁力是处处都有的, 是对凝聚态物理学中众多现象负责的唯一基本作用力. 强力与弱力是极其短程的, 仅对于核子与亚核粒子间相互作用有重要性. 基本作用力的进一步统一成为 20 世纪理论物理学的一个重要部分. Einstein 晚年致力于引力与电磁力统一的探索而未获得成效. 后来其他科学家就在量子场论的基础上进行统一化的探索. 在 70 年代 Glashow、Weinberg 与 Salam 成功地将弱力与电磁力统一为电 - 弱力, 而大统一方案则尝试将统一扩大到包括强力. 更进一步统一的尝试也在进行中, 例如雄心勃勃的超弦理论, 不仅试图越出标准模型的框架对众多现象给予微观的理解, 并想最终将引力统一进来. 当今在粒子物理理论家的圈子里正热烈地讨论 "万事万物的理论"(theory of everything), 表明了物理学家追求最终统一的热烈愿望. 这类理论的难度极大, 而其致命伤是可备参照的实验数据难以获得, 而且称之为 "万事万物的理论" 这一名称并不恰当, 容易引起误解. 这类寻根问底的理论会对粒子物理学和

宇宙论产生深远的影响是毫无疑问的, 但对其它物理学科的价值究竟如何, 则甚属可疑. 其缘故是物质世界的诸层次之间, 除存在耦合外, 还存在脱耦, 而正是脱耦会切断高能物理学对其它层次 (其能量要小得多) 的影响.

为了理解为何出现层次间的脱耦, 不妨以临界现象的重正化群理论为例作一阐述. 重正化技术原先被用来消除量子场中的发散并取得巨大的成功, 它导致 20 世纪 40 年代末量子电动力学的繁荣昌盛. 60 年代 L.P.Kadanoff 在临界现象中归结出标度律与普适性. K.G.Wilson 察觉到重正化不仅是消除发散的一种技巧, 也表现了在不同尺度的现象上相互作用的效应也在变化. 由此他发展了重正化群理论, 从而得以顺理成章地忽略掉种种微观细节 (其能量远大于某特定截止值) 对问题的影响. 这正好解释为什么微观尺度和高能领域的物理学与临界现象毫无关系. 这也可说明为何近年来粒子物理学中的重大进展, 如顶夸克的发现, 对凝聚态物理学没有任何影响. 由此可见, 尽管还原论的方法取得了莫大的成功, 它也有其局限性, 只能适可而止, 不容过分延拓.

§0.1.3 层展现象

由于物质结构实际上可分划为一系列的层次, 各有其组成的 "基本" 粒子以及其特有的长度尺度和能量尺度, 而且诸多不同层次之间除了耦合之外, 还存在脱耦, 从而使得从简单构筑复杂并不像过去还原论者设想的那么容易. P.W.Anderson (1972) 对还原论方法是否能够成立提出了疑问: "将万事万物还原成简单的基本规律的能力, 并不蕴含着从这些规律重建宇宙的能力……当面对尺度与复杂性的双重困难时重建论的假设就崩溃了. 其结果是大量基本粒子的复杂聚集体的行为并不能依据少数粒子的性质作简单外推就能得到理解. 取而代之的是在每一复杂性的发展层次之中呈现了全新的性质, 从而我认为要理解这些新行为所需要作的研究, 就其基础性而言, 与其它相比也毫不逊色." 如此, 每一不同的聚集层次, 都会展现全新的性质, 这些性质已超出组成粒子的物理学的领域, 可以被称作层展性质. 于是, 还原论趋向逐渐为层展现象 (emergent phenomena) 的研究所取代.

为了给与还原论相对立的层展论观点作辩护, 我们在这里再引证一段 L.P.Kadanoff (1986) 雄辩的词句: "这里我愿意和还原论偏见开展辩论. 已经有足够的经验表明不同聚集层次自然地成为不同科学家群体的研究对象. 据此, 一组科学家研究夸克 (一族亚核粒子); 另一组, 原子核; 另一组, 原子; 另一组, 分子生物学; 另一组, 遗传学. 在这一序列中, 后面的部分是由前面层次的对象所构成. 可以认为, 基本性依次序而递减. 但是在每一层次中总有新的而且激动人心的有效普遍原则, 却并不能由更加 '基础' 的科学自然而然地推导出来. 从这一系列中最不基础的层次开始, 我们可以一一列出这些科学中的具有代表性和重要性的结论, 诸如 Mandel 遗传律、双螺旋、量子力学、原子核裂变, 谁最根本? 谁最基本? 谁推导

了谁? 从这些例子可以看出, 将科学知识区分等级是十分愚蠢的, 宁可说在每一层次的普遍原则中都会呈现宏伟的概念". 这些层展论的倡导者出自杰出的凝聚态物理理论家决非偶然, 缘于层展性质的研究在凝聚态物理学中占有突出的地位.

Dirac (1929) 紧接在量子力学取得巨大成功之后说过, "量子力学的普遍理论业已完成……作为大部分物理学和全部化学之基础的物理定律业已完全知晓, 而困难仅在于将这些定律确切应用时将导致方程式过于复杂而难于求解." 凝聚态物理学当然属于上述引文中大部分物理学之列, 虽则 Dirac 的陈述并不错, 但它无疑低估了层展现象研究的困难性, 乃至于它对智力的挑战性和它所提供的创新机会: 其中实验发现, 理论洞见和实际应用三者之间的微妙关联起重要作用. 应该注意, 用以反对还原论趋向作为哲学教条的论据是反对其滥用, 而决不是否认其合理应用的重要性和有效性. 否则, 我们将在相反方向陷入另一可疑的哲学教条, 即 Mach 等人所鼓吹的实证论趋向: 将科学研究限制于事物的唯象方面. 事实上层展现象的精髓就在于不同物质结构的不同层次间耦合与脱耦的微妙的相互影响. 遗传学植根于 DNA 的分子结构, 但无需顾及原子核的壳层结构; 半导体的电导植根于固体中电子的能带结构, 而无需顾及核子的夸克结构①.

此处我们即以超导电性为例来阐述凝聚态物质的层展性质研究的一些特征. 超导电性首先于 1911 年为 K.Onnes 所发现, 在此之前他业已将氦液化, 然后建立一所低温物性的实验室. 他发现汞在一确定的临界温度 T_c=4.5 K 以下将丧失其电阻, 随后发现了许多金属及合金在低温下是超导体. 但是几十年之内对物理学家而言超导性一直是一个难以解释的奇迹. 在 1928 年 Bloch 成功地应用量子力学来说明金属的正常导电性之后, 有名的理论物理学家 Pauli 认为对超导电性发动类似攻势的时机业已成熟. 他就建议当时的助教 Bloch 来做, 但 Bloch 并未完成这一使命, 颇使 Pauli 不悦, 显然 Pauli 并不理解这一问题的难度. 作为副产品, Bloch 证明了一条定理, 即载流态不可能是基态, 后来被认为是甄别错误超导电理论的判据. 到 1933 年 Meissner 效应被发现, 这表明超导体处于热力学平衡态, 而且是完全的抗磁体, 将体内的所有的磁通排斥在外. 这提供了构筑可靠理论的实验基础, 因而 1934 年 London 兄弟就发展了超导体电动力学性质的唯象理论. 对其本质首次直观的认识见于 F.London (1950) 的 《超流体》 这一专著之中. 他认为超导性体现了宏观量子现象, 可用宏观波函数来描述, 因而表明规范对称性 (波函数相位的任意性) 破缺了. 同一年 Ginzburg 与 Landau 将一类似于宏观波函数的复变量作为序参量构筑了基于有效场的一个内容广泛的超导唯象理论. 在此之前, 物理学家 (其中有许多杰出的理论家) 就致力于研究超导电性的微观理论. 这些尝试全部以失败告终. 第一个有成功希望的理论方案是 Fröhlich 于 1950 年提出的基于电子与晶格

①关于层展现象的论述, 可参阅 P.W.Anderson, Science, 1972, 177: 393; L.P.Kadanoff, From Order to Chaos. Singapore: World Scientific, 1993. 339.

振动相耦合的机制, 几乎同时实验上发现的 T_c 的同位素效应给予这一机制以可信性. 但 Fröhlich 所采用的微扰方法显然不合适, 这就要靠 Bardeen 及其合作者在这一方面坚持下去, 并借用量子场论的理论技巧来处理这一极其复杂的多体问题. 直到 1957 年 Bardeen, Cooper 与 Schrieffer 提出了著名的 BCS 理论, 得以说明超导体的许多关键性质, 特别是预言了能隙的量级, 并通过了多种实验的检验. 以后 Bogoliubov, Eliashberg, Nambu, Anderson 等改进了理论技巧, 使 BCS 理论的应用面更加宽广; 而 Gor'kov 从 BCS 理论导出了 Ginzburg-Landau 方程, 将超导电性的两个描述层次连结起来. 1962 年 Josephson 根据对称破缺的概念预言了成对电子通过绝缘势垒的隧穿效应, 随后为 Rowell 和 Anderson 在实验室中予以证实, 被称为 Josephson 效应. 根据此原理制作的 Josephson 结成为超导电子学这一新技术领域的关键器件. 这清楚地指出, 在研究层展现象中理论设想、实验证实和实际应用之间存在着紧密的联系.

从 20 世纪 70 年代中期以来, 一些非常规的超导体被陆续发现, 如重电子超导体和有机超导体. 突破性进展出现在 1986 年, Bednorz 与 Müller 发现了掺杂的镧系铜氧化物高温超导体, 一举突破保持长达 15 年之久的 23.2 K 的 T_c 壁垒, 随后钇系铜氧化物又突破了液氮沸点 (77 K) 的壁垒, 从而引发了史无前例的全球热潮. 在短短数年内, T_c 高升到 134 K (常压) 和 163 K (高压). 与实验上的进展对照, 经过长达 10 多年的高强度研究, 理论上关于其反常性质和配对机制尚未有定论. 这仍然是富有潜力的热门课题. 对有机分子型的超导体, 在 20 世纪 90 年代初, 碱金属元素掺杂的 C_{60} 的超导 T_c 突破了 30 K 的大关; 进入 21 世纪后, 常规超导合金也取得了可观的进展, MgB_2 的 T_c 达到了 39K, 显然具有实用价值. 在超导的物理机制方面, 也有一些新的突破, 如对 UGe_2 和 $ZrZn_2$ 都观测到超导电性与弱铁磁性共存的迹象; 而高温氧化物超导电性的研究中则肯定了 d 波配对并与反铁磁性密切相关; 钌氧化物中也观测到非常规配对机制的迹象. 这些工作显示了超导配对的对称性和机制具有丰富的物理内涵. 总而言之, 新的一轮超导研究热潮又已来到. 对超导电性的研究已经产生了 8 位 Nobel 奖得主, 可以预期还不止于此. 这充分表明, 对凝聚态物质的层展性质研究所具有的复杂性、不可预测性及丰饶性.

有关层展现象还有另外一方面值得注意, 即从非常简单的相互作用之中展示出复杂结构, 正如 Kadanoff (1991) 所指出, "在自然世界中观察到结构的丰富性并不是物理定律复杂性的结果, 而是极其简单的定律多次重复应用而产生的." 这里可用合作现象 Ising 模型为例来说明一个简单模型可在说明复杂性方面走得甚远.

Ising 模型作为铁磁性的简化模型是在 20 世纪 20 年代作为博士论文课题而提出的. 考虑在格座上的一组自旋, 自旋值都相同但只可能有两种指向, 即向上或向下. 这样在任意格座 i 上的自旋为 σ_i, 它是一个常数, 但有正负号. J_{ij} 为 i 与 j 自

旋的互作用能, 通常除最近邻外均为零, 因而这一模型的 Hamilton 量可表示为

$$\mathcal{H} = -\sum_{i<j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j. \tag{0.1.1}$$

它作为铁磁性的模型, 由于其过分的各向异性以及完全忽略了磁相互作用的量子本质而显然不够现实. 它还被用来描述二元合金的原子位形及格气. 虽则看来如此简单, 它却是二级相变理论极其有用的模型. 用平均场近似不难求解, 可求出临界温度 T_c. T_c 以上是无序相, T_c 以下是有序相, 规律与唯象的 Landau 二级相变理论相符合. 由于 Ising 模型极其简单, 因而容许比较解析地处理. 在 Ising 的原始论文中得出了一维的严格解, 一直到 $T = 0$ 系统都不存在相变; 二维解要困难得多, 在 1944 年 Onsager 发表了二维解析解, 被誉为 20 世纪统计物理的一个里程碑. Ising 模型的确切解表明, 它在临界区域的行为与 Landau 理论大相径庭, 例如, 在 T_c 处比热有对数奇异性, 临界指数的数值也有差别, 等等. 这就提出了一个问题: 孰是孰非? 虽则 Ising 模型的三维解析解一直未曾求出, 用级数展开可以求得较为精确的结果. 在 20 世纪 60 年代实验测定临界指数获得了可靠结果, 可在相互竞争理论之间作出甄别, 而判决对 Ising 模型有利. Kadanoff 检查 Ising 模型确切解的一些结果, 为近代临界现象理论表述了标度律与普适性的基本概念, 而在临界区域中观察到的畴滴的复杂结构可以理解为 Ising 模型的直接后果. 这样一来, Ising 模型的二维解析解引发了临界现象理论领域中的一场革命. 不仅如此, 还可以用这一框架来理解其它现象, 诸如自旋玻璃的复杂结构只是相互作用推广为长程型振荡式相互作用, 而自旋则分布于稀薄的格气座位上; 进而还可以在生物聚合物中螺旋–线团转变理论与神经网络模型中找到 Ising 模型的踪迹. 另一方面, 在横场中 Ising 模型又成为量子相变的典型范例.

§0.2 凝聚态物理学的范围

我们从物质世界的众多层次之中切出中间的一段, 从而将我们的注意力集中于凝聚态物质. 涉及的长度范围从几米到零点几纳米; 涉及的时间范围从几年到几飞秒; 涉及的能量范围 (以绝对温度来标志) 从几千开到纳开; 涉及的粒子数通常在 $10^{27} \sim 10^{21}$ (接近于热力学极限), 在有些特殊情况下也会遇到较少甚至很少的粒子数 ($10^3 \sim 10^1$). 这一物质世界层次的一部分是我们感官能够直接察觉到的, 而其中的许多结构细节则可以借助各种显微术来观察到. 因而毫不奇怪, 这一支物理学的一些后果会影响到我们的日常生活. 在本书中, 原子核和电子被视为 "基本" 粒子, 因为在我们所涉及的能量范围, 它们就不能再被分解了. 根据常识, 凝聚态物质就是固体和液体, 当然也包括两者之间的一些中介相. 下面我们将从更基本的观点来更仔细地考察凝聚态物质的范围和本质.

§0.2.1 理论方法: 量子力学与经典物理

众所周知, 量子力学的来临为凝聚态理论的发展起了关键性的作用; 但经典物理学在凝聚态理论之中仍然占有一定地位, 其作用也不容低估. 因而有必要来讨论一下区分这两种理论的应用范围的界限. 在这里考虑众多全同粒子所构成的系统. 根据量子力学, 所有粒子均具有二象性, 即粒子与波, 而粒子具有波动性乃是使量子力学有异于经典物理学的主要依据. 但是特定粒子的 de Broglie 波长 λ 是和其动量 $p = mv$ 成反比的, 即 $\lambda = h/mv$, 这里 h 为 Planck 常数, m 为粒子质量, v 为速度. 在热平衡态的粒子 $v \sim \sqrt{T}$, 因而其热 de Broglie 波长与所处温度的平方根成反比. 当粒子的波长能和粒子的平均间距 a 相比拟时, 波动性就会突出地呈现出来, 因而轻的粒子或较低的温度将有利于显示量子力学的效应. 设粒子系统处于热平衡态, 粒子的平均动能 $mv^2/2$ 将等于 $3k_{\mathrm{B}}T/2$ (k_{B} 为 Boltzmann 常数), 根据 $\lambda = a$, 可以粗略地估计出量子简并温度

$$T_0 = \frac{h^2}{3mk_{\mathrm{B}}a^2}, \tag{0.2.1}$$

即当 $T \gg T_0$ 时, 粒子系统中的波动性可以完全忽略不计, 因而可以心安理得地采用经典物理学来处理其中的问题; 反之, 当 $T < T_0$, 波动性将占据主导地位, 因而必须采用量子力学或量子统计的方法来处理问题. 当然, 我们也可以从其它的途径来推导 T_0 的值, 如从量子统计向经典统计的过渡, 结果也大体相同.

面对特定粒子系统, 估计量子简并温度的数值可以帮助我们判断应该采取哪一种理论方法 (量子还是经典) 来处理问题. 对于通常的固体和液体而言, 原子的平均间距约为 0.2 ~ 0.3 nm. 如果存在离域的价电子, 则可以分划为两个子系统, 其一为电子系统, 另一为离子系统. 两者电性中和, 从而可以保持平衡. 对于电子系统而言, 由于其质量轻, $m \sim 1.6 \times 10^{-30}$ kg, 故简并温度高, $T_0 \sim 10^5$ K, 因而在常温下总能满足量子简并条件. 对于离子 (或原子) 系统, 粒子质量为质子质量 $m \sim 1.6 \times 10^{-27}$ kg 乘以原子质量数 A, 因而粗略地$T_0 \sim (50/A)$ K, 需要冷却到低温方能呈现其波动性, 而且限于最轻的元素如氦或氢. 除了上述少数例外, 涉及原子或离子的问题, 一般可以采用经典图像来进行理论描述, 仅当处理微量能量转移时需要考虑量子化问题. 这样涉及凝聚态物质的理论通常采用两分法的办法, 对于原子 (或离子) 系统, 以经典处理为主 (包括一些半经典的量子处理); 对于电子系统, 则必须应用量子力学来处理. 对混合的系统, 这种两分法仍然有效, 经典粒子与量子力学的波的描述常并存不悖. 例如处理晶格中的电子系统, 晶格上离子可视为经典粒子, 具有确定的坐标和动量, 提供周期势场作为电子运动的背景, 而我们一定要用量子力学来描述电子的行为. 当然在粒子间的相互作用之中, 电子总扮演了主导角色. 因而有关这些相互作用认真而细致的处理还是离不开量子力学. 当

然在有些场合, 采用经验式或半经验式的势函数, 如 Lennard-Jones 势, Morse 势, Stillinger-Weber 势等经典近似, 也颇有用. 上述的两分法同样适用于分子这一电子和原子核 (或离子) 混合的系统.

粒子间距由于其平方反比关系也在 T_0 中起重要作用. 对气体而言, 由于原子间距 a 的数值较大, 因而 T_0 甚小, 要达到其 T_0 值, 实验上有相当难度, 此困难直到 20 世纪末方始被克服, 利用激光冷却的超冷原子呈现了 de Broglie 波的特征. 反之, 原子核中的质子与中子由于平均间距异常小 ($\sim 10^{-14}$ m), 而导致 T_0 特别高 ($\sim 10^{10}$ K), 高密度的中子星的情况是与此类似的.

§0.2.2 凝聚现象

凝聚现象是众所熟知的. 气体可凝结成液体或固体. 液体不同于固体主要在于它具有流动性, 就宏观而言, 其切变弹性模量为零, 就微观而言, 其原子是离域的, 可在体内漫游. 而液体区别于气体在于它具有明确的表面, 分开密度较高的液体和密度较低的气体; 在临界点, 两者趋同而界面消失. 有时对有机物质划分固体或液体会遇到困难, 实际上存在着一大堆介乎其间的中介相, 如液晶、复杂流体、凝胶、聚合物与生物聚合物等.

从统计物理的观点来看问题, 凝聚现象的本质在于相空间的分厢化 (compartmentalization). 首先考虑位形空间, 其分厢化体现在自由表面的出现, 将位形空间一分为二. 表面附近存在明确的势垒, 使得在热平衡状态下越过表面粒子流的净量为零, 从而保持了表面两侧的密度差. 当液体凝固之后, 位形空间的分厢化也进一步发展, 更细地划分为大量的元胞, 将粒子 (原子或离子) 囚禁于元胞之内.

相空间的分厢化既然能在位形空间中实现, 能否设想它也能在动量空间中实现呢? 答案是肯定的, 动量空间的分厢化对应于粒子在动量空间中的凝聚现象. 这种现象呈现于波动性为主导地位的量子系统中.

在量子力学中同种粒子具有不可分辨性. 这些粒子可以分划为两大类型: 具有整数 (包括零) 自旋的 Bose 子和具有半整数 (或其奇数倍) 自旋的 Fermi 子. 前者波函数是对称的, 容许不同粒子占据同一状态, 遵循 Bose-Einstein 统计; 后者波函数是反对称的, 不容许不同粒子占据同一状态 (Pauli 不相容原理), 遵循 Fermi-Dirac 统计. 电子、质子和中子为自旋等于 1/2 的 Fermi 子, 光子则为自旋为 1 的 Bose 子. 由多个粒子构成的复合粒子, 其自旋为各组成粒子自旋的总和. 以氦的两种同位素为例, ^{3}He 原子有 2 个质子、1 个中子和 2 个电子, 因而是 Fermi 子; ^{4}He 原子有 2 个质子、2 个中子和 2 个电子, 因而是 Bose 子.

在 Bose 子构成的系统中, 容许不止一个粒子占有同一量子态基态, 因而在 $T = 0$ 时, 所有粒子将趋向于占有最低动量态, 亦为最低能量态, 这样就形成了动量 (或波矢) 空间的凝聚体. 早在 1924 年 Einstein 从理论上预言, 理想 Bose 气

体在降温过程中达到一临界温度 T_{B} 时, 宏观数量的粒子将占有基态, 即发生 Bose-Einstein 凝聚. 1950 年 F.London 将液 ^{4}He 于 2.17K 转变成超流态解释为相互作用 Bose 子系统的 Bose-Einstein 凝聚. 1995 年 E.A.Cornell 与 C.F.Wieman 等采用激光冷却再加上蒸发冷却的技术首次将 ^{87}Rb 气体冷却到 100nK 的量级, 观测到了 Bose-Einstein 凝聚, 随后 W.Ketterle 等也报导了 Na 原子气体中的类似现象. 这些实验中原子间相互作用甚弱, 因而比较接近于 Einstein 理论预言的理想 Bose-Einstein 凝聚.

对于 Fermi 子系统, Pauli 不相容原理排除了一个以上的粒子占有同一量子态的可能性. 因而处于 T=0 K 的理想 Fermi 气体, 从能量为零的能级, 直到 Fermi 能级一一被占据, 在动量空间形成了一个 Fermi 球面, 区分被占的量子态和未被占的量子态. 这和位形空间中的液滴十分相似, 因而也可以比拟为一种动量空间的广义凝聚体, 例如金属中的公有电子和低温下 ^{3}He 原子所构成的 Fermi 液体, 虽则在 Fermi 子系统中并不存在类似于 Bose-Einstein 凝聚那样确切的临界温度. 如果 Fermi 子之间存在某种相互吸引的作用, 将使 Fermi 子配对成为 Bose 子, 再凝聚为宏观量子态, 这就是金属超导电体与 ^{3}He 超流体的情形. 至于在极低温下 Fermi 子构成的稀薄气体能否出现类似的现象, 正是当今科学家密切关注的问题.

§0.2.3 有序化

按照热力学, 每一平衡态应处于自由能 $F = U - TS$ 或 Gibbs 自由能 $G = U - TS + PV$ 极小的状态, 此处 U 为内能, T 为绝对温度, S 为熵, P 为压力, V 为容积. 在相图上会出现不同的物相, 一般而论, 通常是由于内能与熵竞争的结果. 在前一项中粒子间强的相互作用导致内能下降, 倾向于有序化, 而后一项中高温和高熵倾向于无序化①. 凝聚体与有序化过程密切相关, 不同的凝聚体往往是具有某种有序结构的物相.

大量原子所组成的经典粒子系统, 有序化最明显地表现为位置序, 这意味着不同处的原子位置存在关联. 如果关联的范围达到无限大, 系统即具有长程序; 如果关联的范围限于邻近的原子, 则系统具有短程序; 如果根本没有关联, 原子位置分布完全是无规的, 即系统处于完全无序态. 晶态固体和替代式有序合金为具有周期性长程序的例子; 玻璃与液体是没有周期性而具有短程序的例子; 而气体则为近于完全无序的物相. 至于由各向异性的分子所构成的物相, 取向序变得重要了, 例如液晶与塑性晶体. 位置序与取向序仅清楚地显示于位形空间, 因而可以认定为位形空间中的序, 简称位形序或粒子序. 应该注意, 具有位形空间序的系统并不

① 也有例外的情况, 如熵致有序化. 例如在硬棒或硬球组成的系统中, 当内能与温度保持恒定时, 熵的增大反而促进了有序化. 这一机制是 Onsager (1949) 首先在液晶相变理论中提出的, 近年来在内能变化可以忽略的软物质的自组装现象中得到广泛的应用.

限于经典粒子的系统, 简并的电子气体或液体亦可呈现位形序, 例如电荷密度波 (CDW)、自旋密度波 (SDW) 及 Wigner 晶体, 即电子在空间作周期排列.

在量子行为占主导地位 (即 $T < T_0$) 的粒子系统中, 重要的是动量空间的序, 简称动量序或波序, 它体现于动量空间中能态被占据的情况. 对 Bose 子的系统而言, 完全有序体现在所有粒子均占据基态或相同动量的状态, 对应于 Bose-Einstein 凝聚或激光腔中的激光束. 对 Fermi 子系统而言, 完全有序意味着在 Fermi 面以下所有状态均被占据, 情况和在位形空间具有明锐的自由表面的液体颇为相似. 这些是大系统 (即粒子数 $N \to \infty$) 呈现的波序. 对于有限系统, 例如处于中心力场中或球形陷阱中的有限数的 Fermi 子还存在另一种波序, 它体现为壳层结构, 就像在原子中的电子, 它为化学周期表提供科学依据; 又如原子核结构 (为混合的 Fermi 子系统) 中出现了幻数. Fermi 子系统中的波序是 Pauli 不相容原理的直接后果.

经典粒子系统中有序化的物理根源通常在于粒子间的相互作用 (而这种作用本身就是一个量子力学的问题). 但波序是一种纯粹的量子力学效应. 在粒子间根本不存在任何相互作用的系统如理想气体里, 也可能出现完全有序, 而相互作用往往会减小波序, 而不是增强波序, 例如 Bose 子存在相互作用反而导致 Bose-Einstein 凝聚温度的降低. Fermi 子系统也有类似的情况. 没有任何相互作用的 Fermi 气体可出现完全有序. 在绝热条件下将相互作用引入, Fermi 气体转变为 Fermi 液体, 其波序略有减小, 但仍保留明锐的 Fermi 面和与 Fermi 气体相对应的元激发. 进一步增强粒子间的相互作用, Fermi 液体将朝向强关联的 Fermi 子系统演变, 会呈现许多反常行为, 至今还不能解释清楚. 值得注意的是, 经典粒子系统中, 粒子密度的提高将使相互作用增强, 而在量子系统中情况就可能不同, 例如在电子系统中, 电子密度的降低反而造成相互作用效应的增强, 强关联电子系统通常是低电子密度的系统.

由于在量子力学中位置的不确定性和动量不确定性是由 Heisenberg 的不确定关系耦合在一起的, 因而可以预期量子系统中的位置序与动量序会显示出互不相容的情况; 例如晶态固体中将不会出现 Bose-Einstein 凝聚, 而 Wigner 结晶是以牺牲 Fermi 面为其代价的.

这里附带提一下, 动量序的概念并不完全局限于量子系统. 我们不妨将它引伸推广到非平衡态的经典粒子系统, 例如流体动力学系统. 在流体动力学系统中速度场具有明显的关联性, 因而可以比拟为动量空间存在有序. 这使我们可以理解为什么采用凝聚态物理学的观点和方法来研究若干流体动力学中的问题, 如对流与湍流等也颇具成效.

具有自旋的粒子系统也类似地出现有序化现象. 如果自旋都局限于格座上, 自旋的有序化体现于无序自旋态 (顺磁体) 通过交换相互作用转化为有序自旋态 (铁磁体或反铁磁体). 这和位形空间有序化的经典描述颇为相似. 而自旋玻璃转变则

类似于玻璃化转变. 对于巡游电子的自旋, 更恰当的是采用动量空间有序化的量子描述. 在自旋有序相, 具有向上自旋与向下自旋的电子数存在差异, 即呈现自旋极化. 具有相互作用的自旋 Fermi 子可能配对, 这是超导电体和 ^{3}He 超流体的物理基础. Fermi 子配对可能存在两种不同的情况: 在位形空间配对即所谓 Schafroth 对, 和在动量空间配对即所谓 Cooper 对.

根据上述内容, 我们可以总结一下: 凝聚态物质是相空间中凝聚体, 而相空间可分划为两个子空间, 即位形空间和动量空间. 显然我们进行探讨的凝聚态物质应该包括这两种子空间中的凝聚态, 因而具有极其丰富的内涵.

以上讨论的都是热力学相变. 相变温度总高于绝对零度. 尽管引起相变的相互作用本质上都是量子性的, 但相变的出现是经典热涨落所导致的. 另外还存在一种量子相变, 在绝对零度出现, 通过改变压力、组分或磁场而得到的. 在 0 K, 热涨落荡然无存, 相变只有通过由 Heisenberg 不确定关系所要求的量子涨落来实现, 因而与热力学相变判然有别. 显然 0 K 的条件是无从在实验室中实现的, 因而量子相变往往是由接近 0 K 的实验事实进行外推的结果, 但在理论上可以进行严格的处理. 它们的一些推论可以用接近 0 K 的实验进行检验, 其中有些结果甚至在相当宽广的温度范围内仍然有效. 量子相变的研究对理解凝聚态物质中的不少疑难问题, 例如涉及强关联电子态, 是颇为有益的①.

§0.3 凝聚态物理学的历史透视与概念框架

固体物理学奠基于 20 世纪 30 年代. 到了 1940 年, 固体物理学的主干业已建立, 有待于进行综合性总结. 其主要内容包括: 结构晶体学 (基于 X 射线衍射与电子衍射), 晶格动力学 (基于统计物理和量子论来研究固体的热性质), 固体能带理论 (基于量子力学与统计物理来研究固体导电性), 固体磁性理论 (基于用量子力学处理交换相互作用). Seitz 影响深远的专著《近代固体理论》于 1940 年问世标志了固体物理学进入成年期, 也为随后的固体物理学教科书树立了样板.

到 40 年代末, 伴随着晶体管的发明, 由于理论处理的框架业已确立和研究活动的实用效益得到演示, 固体物理学呈现出一片蓬勃兴旺的景象, 研究的课题大为扩张. 到了 50 年代中期 Seitz 与 Turnbull 认识到一本综览式的专著已经难以概括如此丰富的内容, 因而策划出版多卷本的《固体物理学 —— 研究与应用的进展》这套丛书, 收集各分支最新进展的综述. 从 1955 年开始, 几乎每年一卷, 持续至今. 表明了这领域的多样性与丰饶性. 这套丛书是关于 50 年代后众多课题的一套优秀的参考书 [28].

---

①可参阅 S.Sachdev. Quantum Phase Transitions. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

70 年代特别是 80 年代之后, "固体物理学" 这一名词常被 "凝聚态物理学" 所取代. 为何要更改? 这两个不同名称的差异究竟何在? 在本节中我们将回答这一问题. 根据我们分析, 更改的理由是双重的: 比较明显的是由于研究对象的扩大, 而更微妙的是涉及概念体系的变迁和转移. 一位有名的科学史家 T.S.Kuhn (1962) 在其《科学革命的结构》一书中强调了范式 (paradigm) 在科学发展过程中的重要性①. 在范式建立之前, 一门学科尚未成熟, 尽管已经累积了不少知识, 学说的观点可以彼此分歧, 缺乏一个协调的概念体系, 还处在所谓前科学的阶段. 当范式建立之后, 即进入正常的科学发展阶段, 学科迅速并稳定地成长. 这标志该门学科业已成熟, 有许多专著和教科书对它进行论述. 直到与范式不相容的不少反常现象一再出现, 终于导致一场科学革命, 用新的范式来取代旧的. 虽则科学的实际发展要复杂得多, 难于纳入如此简单的框架, 但是如果我们考查科学史, 无容置疑地发现范式的确扮演相当重要的角色. 在此我们试图揭示固体物理学以及随后凝聚态物理学所涉及的范式.

§0.3.1 固体物理学的范式

尽管固体物理学以主题纷纭庞杂, 理论处理花样繁多而著称, 我们仍然可以辨识一个概念体系将这门学科的大部分统一起来, 即建立一个按 Kuhn 意义的范式. 我们可以借用 L.Brillouin 的一本书的题目《周期结构中波的传播》, 作为固体物理学的范式. 在这本书中 Brillouin 用统一的观点对固体物理学的基本问题进行了阐述. 他首先讨论了滤波器及其通带和截止频率等问题作为一维周期结构中波传播的特征. 虽则这个问题的渊源可追溯到 19 世纪 Cauchy, Baden-Powell 与 Kelvin 所发展的光的色散机械模型, 甚至更早的 17 世纪中叶 Newton 采用晶格模型来推导声速公式, Brillouin 强调了不同类型的波, 不管是 de Broglie 波还是经典波, 弹性波还是电磁波, 横波还是纵波, 在波的传播问题上具有共性. 固体物理学主要是探讨具有周期结构特征的晶态物质的结构与性质的关系. 弹性波或晶格波在周期结构中的传播导致了晶格动力学, 它主要是由 Born 及其合作者建立起来的; 短波长电磁波在周期结构中的传播导致了晶体中 X 射线衍射问题, 其动力学理论系由 Ewald 与 Laue 所表述的; de Broglie 波 (电子) 在周期结构中的传播导致了固体电子结构的能带理论, 它是由 Bloch, A.C.Wilson, Brillouin 等所表述的. 这些理论有其共同的特征: 为了借助于平移对称 (周期性) 引入的简化, 都采用 Bloch 的表示方式, 也都强调了波矢 (或倒) 空间 (即实空间的 Fourier 变换) 的重要性. 继续对这些

---

①参阅 T.S.Kuhn. The Structure of Scientific Revolutions. 2nd ed. Chicago: The University of Chicago Press, 1970; 中译本, 李宝恒, 纪树立译. 科学革命的结构. 上海: 上海科学技术出版社, 1980. 这里我们引述 Kuhn 关于科学革命中范式的概念, 但这并不意味着我们全盘接受 Kuhn 的科学哲学的观点.

领域进行充实提高并开发应用成为固体物理学家的主要任务. 值得注意, 到 20 世纪 80 年代末及以后关于光子能带与声子能带的研究又为它注入了新的活力, 即使时至今日, 这一范式还存在生机.

范式一旦建立之后, 随着科学的发展, 又面临推广和修正的问题. 正是当能带理论与晶格动力学处理周期结构取得巨大成功之后, 非周期结构的挑战就显得迫切尖锐, 对于含有少量杂质的晶体, Bloch 波被单一座位上杂质原子的散射就非常重要. 这就导致 Friedel 振荡及其相关问题. 对于高浓度合金, 不同座位引起的多重散射变得相当重要, 引发了若干基于有效媒质近似框架的方案如 ATM (平均 t 矩阵近似), CPA (相干势近似) 等, 从而得到平均能带结构的图像, 这些方法也被推广到经典波的情形. 这些近似应用在弱无序系统中还相当成功. 针对强无序系统, 1958 年 P.W.Anderson 在其著名论文中引入了强无序导致 de Broglie 波定域化的概念. 10 年后 Mott 对 Anderson 定域化提出了物理的诠释, 用于解释无序半导体及无序导致的金属 - 绝缘体转变, 取得相当的成功. 这样无序导致电子定域化的物理图像遂为科学界所接受. 正如 Brillouin 所强调的各种类型的波具有共性, 如果 de Broglie 波显示了定域化, 那末经典波也应如此. 因而开展了对经典波定域化问题的理论和实验的研究. 准周期结构, 诸如无公度相与准晶, 处于周期结构与均匀无序结构之间, 波在其中传播问题也是一个值得注意的问题. 这类结构的能谱处于居间态, 即位于离域态和定域态之间, 呈现自相似的结构. 非均匀结构是另一种类型的无序结构. 传统处理多相结构的物性一般采用有效媒质近似, 在发展了逾渗理论之后, 我们得以越出其范围. 此外, 具有标度不变性的分形结构也从原先数学家的珍玩转化为物理学家研究的实际问题. 科学家在对其振动谱与电子谱的研究中提出了分形子的概念.

满足平移不变性的周期结构是无限广泛而且没有边界的. 但实际的晶体总有表面, 使原子列阵的周期性在此中断. 随着在超高真空条件下探测表面技术的发展, 表面物理学这一新领域得以确立, 主要研究表面的晶体学、晶格动力学与电子结构. 低维物理学是另一充满活力的领域. 虽则理论物理学家已严格地证明涨落会摧毁一维及二维结构中的长程周期结构, 但是由于链间和层间存在耦合及有限尺寸可使周期结构稳定地存在于准一维或准二维材料之中. 值得注意, 无序的效应在低维材料中特别显著, 定域化的标度理论表明在一维和二维金属中电子是定域化的. 不仅低维结构与无序有关, 高于三维的结构亦有类似的情况. 一维无公度调制结构对应于四维超空间中周期结构的投影; 三维准晶对应于六维超空间中周期结构的投影; 均匀的非晶结构可以模型化为四维弯曲空间中周期结构的投影. 分形结构可具有分数的维数. 这样, 对这些非周期及非三维结构的研究成为原始范式的重要推广, 也构成当代研究的活跃领域.

另一活跃领域是和 de Broglie 波的相干效应有关的. Anderson 定域化以及随

后电子的弱定域化的本质在于波的干涉效应. 人工纳米结构 (诸如超晶格、量子阱、量子线、量子点及微环等) 的制备使得涉及相干 de Broglie 波干涉效应的输运现象, 如弹道输运及隧穿输运等, 都在低温下被观测到, 诞生了一个激动人心的新领域, 即介观物理.

电子除有电荷外还有自旋. 要将自旋纳入这一范式之中却增加了复杂性. 如果将磁性离子定域在格座上, 可以设想自旋波在磁晶格中传播, 与格波在晶格中传播有相似之处, 但由于自旋系统遵循量子力学, 其基态问题更加复杂. 另一方面, 磁性金属中的电子是自旋极化了的, 其物理根源在于正负自旋的子能带可以相互错开. 自旋极化的电子可以和格波及缺陷产生自旋相关散射. 这构成了自旋电子学的物理基础.

§0.3.2 键与能带 —— 从单电子近似走向关联电子态

固体物理学中所涉及的电子系统, 是由大量的具有相互作用的电子所构成的, 本质上是量子力学中复杂的多体问题. 如果不加以大幅度简化, 简直就无从着手来解决具体问题. 植根于单电子近似的能带理论就是采用简化模型成功的范例.

正当能带理论提出之际, 出现了基于量子力学的氢分子的理论处理, 从此开创了量子化学新纪元. 这样在固体物理的范式旁边建立了量子化学的范式. 虽则能带理论和量子化学均基于量子力学, 出发点是相似的, 但也存在值得注意的差异之处. 能带理论和量子化学的主流分子轨道方法, 都强调了离域化的价电子, 虽然前者涉及的是价电子离域化而为整个晶体所公有. 两者基本上都采用单电子近似, 然后再适当地引入电子关联的修正. 但早先 Heitler 与 London 在他们对氢分子的价键理论中已经约略地考虑了电子在位的关联性, 随后推广成为 Heisenberg 处理定域自旋的铁磁性理论的基础. 后来 Pauling 引入杂化轨道理论, 采用了更加直观而且定域化的价键轨道, 将传统的化学键概念给予了现代化的诠释. 这样一来, 化学家比较强调定域性的观点, 如原子轨道的形状、实空间中化学键的形成和电荷在相邻原子间的转移; 而固体物理学家熟悉的能带理论强调离域化的价电子以及在波矢空间中的色散关系; 客观地讲, 两者各有其优缺点. 能带理论是处理输运问题最成功的理论, 但在处理键合能方面就不如量子化学那样直观性强. 量子化学当然也有其不足之处. 它的计算是将各个原子的贡献叠加起来, 随原子数的增大, 计算困难急剧上升, 而且其结果无法外推到 $N \to \infty$, 而这正是固体物理学家感兴趣的问题. 但无论如何, 既然每一理论都有其局限性, 能带与键可以是相互补充的概念, 单从一个观点来看问题并不明智. 过去物理学家过分偏好能带的观点, 而当今物理学家日益关注复杂氧化物与有机材料, 凝聚态物理学家确有熟悉量子化学语言的需要.

能带理论是建立在单 (或独立) 电子近似的基础上的, 即忽略了电子之间存在的相互作用 (交换与关联作用). 当电子之间存在适度的作用时, 这一近似是否

成立将受到质疑. 早期 Hartree-Fock 近似即为单电子近似和能带理论的有效性提供了依据, 问题在于需要引入表征电子间相互关联的修正项. 到 20 世纪 60 年代, Hohenberg, Kohn 与沈吕九提出了密度泛函理论, 为计算具有复杂结构的电子特征提供了方便, 也更加严密地处理了电子间的相互作用, 这也为能带理论和量子化学理论提供了更坚实的基础. 另一方面, 这一理论的局域密度近似, 又为计算固体和分子的电子结构提供了简捷可靠的方法, 成为当代进行从头起 (*ab initio*) 计算的标准方法.

从 70 年代起介于分子和大块固体之间的纳米结构 (特别是量子阱、量子线、量子点、超晶格等) 受到科学界的广泛关注, 它的许多性质正好介乎分子与晶体之间, 理论处理方法有些是从能带理论出发, 加上了量子限制效应; 也有一些理论借鉴于量子化学, 而加大系统尺寸, 实际上是殊途同归. 在世纪之交, 纳米科学已成为跨学科研究的热门课题.

即使在固体物理学蓬勃发展的时代, 能带理论的不足之处就已明显地呈现出来. 其一是 Wigner 从理论上来考虑: 当自由电子浓度减小时, 电子动能相对于 Coulomb 能的比重要下降, 因而设想电子密度稀薄到一定程度, Coulomb 能将占主导地位, 使得电子分布在空间有序的晶格座位上, 形成 Wigner 晶体. 另一方面得到实验结果的启发, 像 NiO, CoO, MnO 等过渡金属简单氧化物, 一个晶胞中具有奇数个价电子, 按照能带理论应是金属, 而实验表明却是透明的绝缘体. Peierls 与 Mott 认为问题在于电子之间相互作用引起的关联效应. 这些氧化物后来被称为 Mott 绝缘体. 以 CoO 为例, 当电流通过时依赖于形成可以移动的组态 Co^{3+} 与 Co^{+}, 而在位关联能则可以阻止其形成. 当离子间距甚远时, 可以定义在座关联能 U 为

$$U = I - E. \tag{0.3.1}$$

此处 I 为从 Co^{2+} 移去一个电子来形成 Co^{3+} 所需要的能量; 而 E 为自由电子添加到 Co^{+} 上所取得的能量. 用 U 的数值来区分金属与绝缘体比能带理论具有更加"化学的" 味道. 后来 Hubbard 将这一要领与能带理论结合起来形成了 Hubbard 模型, 用来处理 Mott 转变, 即由电子关联引起的金属 – 绝缘体转变.

在 20 世纪 50 年代, Anderson 表述了在反铁磁性或亚铁磁性氧化物中超交换作用的理论, 其中在座关联能也起着重要作用. 与此同时, Zener 发展了双交换作用理论来解释若干钙锰氧化物的铁磁金属态. 到 90 年代在这些氧化物研究中逐步明确了不仅可能存在自旋有序化, 还可能存在轨道有序化及电荷有序化, 各种有序化可能耦合在一起, 导致了丰富的物理内涵. 氧化物中轨道物理学的发展, 乃是固体化学家与固体物理学家相互合作的产物. 这些氧化物呈现庞磁电阻现象, 即加磁场后其电阻变化达到 $10^2\% \sim 10^6\%$.

在对正常非磁性金属中磁性杂质效应的研究中发现了一系列饶有兴趣的物理效应, 包括电阻与磁性的异常, 这些显然和 s 与 d(或 f) 电子间的混杂与相互作用有关. Anderson 在他的理论处理中考虑到在位关联能, 提出了一个简化的模型, 即 Anderson 模型. Anderson Hamilton 量可转换为近藤 (Kondo) Hamilton 量, 这被用来解释近藤效应, 即在含磁性杂质的贵金属合金出现电阻的极小值. Anderson 模型可推广为周期性 Anderson 模型, 正如近藤模型可推广为近藤晶格模型, 这些理论都被用来处理一些更加复杂的问题, 诸如重电子金属及近藤绝缘体. 1986 年后一系列高温超导体被发现. 这些超导氧化物的原型相几乎都是 Mott 绝缘体, 而超导相则是掺杂的 Mott 绝缘体. 具有庞磁电阻的锰氧化物的情况亦颇为相似. 因而人们预期, 电子之间强关联将在其正常态电阻的反常行为和超导配对机制方面起关键作用. 显然要搞清这些问题需要突破能带论和化学键理论的框框来发展强关联电子系统的理论, 这样我们就被引导至当今凝聚态物理的核心问题.

§0.3.3 合作现象及其它

合作现象譬如相变是多体物理学的重要内容, Heisenberg 铁磁性理论和 BCS 超导理论则成为合作现象量子理论的高峰. Néel 发现反铁磁性, Kapitza 与 Allen 发现 ^{4}He 超流性, Lee, Richardson 与 Osheroff 发现 ^{3}He 超流动性, 都为对称破缺的有序相的家族增加了新的成员. 由于一般地处理多体问题存在严重困难, 故平均场近似就成为首选方案. 在历史上平均场理论曾为不同的科学家就不同的物理系统不止一次重复地提出来过. 最早是 1873 年 van der Waals 关于气 – 液相变的理论, 然后是 1907 年 Weiss 的顺磁体 – 铁磁体相变的理论, 再后是 1943 年 Bragg 与 Williams 的合金有序 – 无序相变理论. 1937 年 Landau 表述了一个唯象的二级相变理论, 具有充分的普适性, 包含了所有这些平均场理论的要素. 人们对有序相的激发态也进行了研究. 首先是 Debye 的声子理论给出了元激发的初浅的概念; Bloch 引入自旋波或磁振子的概念; Bohm 与 Pines 的等离激元理论和 Landau 的 Fermi 液体理论都标志多体问题理论的重大进展.

1934 年, G.I.Taylor, E.Orowan 与 M.Polanyi 分别独立地提出了位错理论, 用来解释为何金属晶体容易发生范性形变. 几乎同时 Landau 与 Lifshitz 提出了铁磁体的磁畴理论. 后者立即得到实验的证实, 而前者却等待了约 20 年方有勿容置疑的实验证实. 1957 年 Abrikosov 预言了在 II 类超导体中存在磁通列阵, 这也等待多年后方始得到证实. 在 70 年代液晶中的缺陷 (包括向错) 被注意和研究. 1976 年 Toulouse 与 Kleman 提出了缺陷的拓扑分类方案, 首次给予缺陷以统一性的理论处理. 拓扑缺陷被认为是有序媒质中的奇异性场所, 而其拓扑稳定性则仅与媒质的空间维数及序参量分量数有关, 体现了普适性.

虽则早在 19 世纪 Andrews 就已观察到 T_c 附近的临界现象, 但 20 世纪 50 年

代到 60 年代对临界指数作精确实验测量的结果表明, Landau 理论在临界区域失效, 能够处理强烈而长程涨落的近代临界现象理论应运而生. 其基本概念和理论方法包含有标度律、普适性及重正化群技术等, 不仅干净地解决了临界现象问题, 在其它领域也有重要的应用.

在 70 年代以后, 这些关于合作现象的概念被 P.G.de Gennes, S.F.Edwards 等用来开拓新的领域且极有成效, 诸如液晶物理学、聚合物物理学等相继建立, 这类软物质的物理学已成为凝聚态物理学的组成部分.

从上述的许多工作来看, 和传统的固体物理学相比较, 凝聚态物理学已经显示了新的面貌, 而原先范式的不足之处在于对粒子之间相互作用不够重视也变得非常明显, 所以表述凝聚态物理学新范式的时机业已成熟.

§0.3.4 凝聚态物理学的范式

在固体物理学向凝聚态物理学转变的过程中, 两位杰出的科学家 Landau 与 Anderson 扮演了重要角色. 不仅由他们所作的创造性的理论贡献, 也在于提炼和澄清若干基本概念, 从而为凝聚态物理学奠定了基础. Landau 在其二级相变理论中表述了对称破缺的概念并将序参量加以普遍化, 在他的 ^{4}He 超流和 Fermi 液体的理论中引入了元激发的普遍概念. Anderson(1963) 在其《固体的概念》一书中强调了对称破缺与元激发的重要性, 而在其后出版的 "凝聚态物理学的基本概念"(1984) 一书中对许多基本概念, 诸如对称破缺、元激发、广义刚度、拓扑缺陷、绝热连续性、重正化群等, 给予了系统而富有洞见的论述.

基于 Landau, Anderson 等的贡献, 我们在这里试图明确地表述凝聚态物理学的新范式和原先的范式相比较, 这一新范式强调了多体效应而对称破缺占据了中心地位. 表 0.3.1 列出了物理学中对称性的主要类型. Landau 的对称破缺概念可简述如下: 在某特定的物态中, 某一对称元素的存在与否是不容模棱两可的. 在原对称性相中某一对称元素的突然丧失将对应于发生相变, 导致低对称性相的出现. 对称破缺意味着出现有序相, 其序参量值不等于零. 序参量为某一物理量的平均值, 可以是标量或矢量; 在高温相它为零, 在低温相为一有限值, 而临界温度 T_c 标志二级相变发生的温度. 序参量被用来定性地和定量地描述低对称相相对于原对称相的偏离.

我们知道, 在足够高的温度, 物质处于气态. 它是均匀的和各向同性的, 保持着完全的平移对称性和旋转对称性, 和统辖方程式的对称性相容. 气态的物质一般不显示突出的物理性质, 而固态的情况就截然不同. 固体具有刚度, 可以导电, 也能呈现各式各样饶有兴趣的性质. 这种差异可以追溯到气态和固态具有完全不同的对称性. 大量的固体是晶态物质, 完全的平移对称性和旋转对称性业已破缺, 仅存的对称性为格矢平移和对一组离散的旋转具有不变性. 这样一来, 对称破缺就与结构

表 0.3.1 物理学中的对称性

变换	不可观测量	守恒律及选择法则
空间中的平移	绝对空间中的位置	动量
时间中的平移	绝对时间	能量
旋转	空间的绝对方向	角动量
空间反演	绝对的左或右	宇称
时间反演	电荷的绝对符号	电荷共轭
粒子替换	全同粒子的可区别性	Bose 或 Fermi 统计
规范变换	不同电荷态间的相对相位	电荷守恒

的变化和新物理性质的呈现联系在一起了.

虽则 Landau 相变理论是针对二级相变提出的, 但它的一些基本概念也可以推广到若干一级相变. Landau 对称破缺理论的重要性应该充分肯定. 它给出了理解在凝聚态物质中发生重要事件的主要线索, 同时它的应用范围极其广泛, 处理非常灵便, 因而可以作为各式各样理论处理的新框架.

下面我们来讨论凝聚态物质中对称破缺的一些典型事例. 液态和晶态在平移对称性和旋转对称性方面均有差异. 前者包括在统计意义上的完全平移和旋转对称性, 而后者则为具有周期性的有序结构, 其对称性属于 230 个空间群中的一个. 这是平移和旋转对称性破缺的事例, 虽则液 – 固相变总是一级相变. 另一平移对称破缺的事例为准晶, 其对称性系由准周期空间群来描述. 向列相 (nematic) 液晶破缺了旋转对称性, 而近晶相 (smectic) 液晶附加了一维平移对称破缺. 时间反演对称破缺与铁磁体和反铁磁体的形成有关. 规范对称破缺则导致宏观波函数出现, 其相位属性可以保持到宏观的尺度. 可以毫不夸张地说, 凝聚态物质的千姿百态都体现了对称破缺.

各式各样的有序相的一个根本问题, 为什么是它的基态即 T=0 K 时的状态. 对 Fermi 子和 Bose 子的理想气体, 答案在前面业已给出. 此处要讨论的是一些实际系统的基态, 必须计及粒子间的相互作用, 因而一般而言, 是一个困难的量子力学多体问题. 可以用磁有序系统作为例子, 从 Heisenberg Hamilton 量

$$\mathcal{H} = -\sum_{i<j} J_{ij} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \tag{0.3.2}$$

出发, 对于 $J_{ij} > 0$, 不难证明, 最低能量态为所有自旋都是平行的, 即 $\boldsymbol{S}_i \parallel \boldsymbol{S}_j$, 这就是铁磁基态; 当 $J_{ij} < 0$, 直观的设想是所有相邻自旋应该反平行排列. 但实际情况不这么简单, 决定反铁磁基态被证明是相当困难的问题. 在一维情形, 这一问题的严格解由 Bethe 拟设得出, 基态并非完全有序状态. Anderson 处理了二维情形,

得到了共振价键态, 有些像自旋液体. 更进一步, 还涉及晶格序与反铁磁序是否相容的问题. 它们若不相容, 即导致失措 (frustration). Heisenberg Hamilton 量适用于描述局域自旋, 巡游电子的铁磁基态是一个更困难的问题.

电子间的微弱吸引相互作用可以导致形成 Cooper 对, 从而使 Fermi 液体进入超导基态, 破缺了规范对称性. 对于常规超导体, 配对机制来源于 BCS 理论描述的电子 – 声子相互作用. 对于不同类型的超导体, 序参量的对称性可能是 s 波、p 波与 d 波; 而配对机制则可能是电子 – 声子相互作用, 电子 – 电子相互作用等. 经过 10 多年的研究之后, 高温超导序参量具有 d 波对称性已成共识, 但配对机制尚未确定. 另外, ^{3}He 超流体中 p 波配对处于三重态, 具有磁效应.

寻找有序基态是相当复杂的多体问题, 相应的激发态理论似乎更加困难. 但是科学家设计了一种简化理论的方案, 被证明极其有效. 低能量的激发态是一些重要物理性质 (如比热容、磁化率、电导与热导等) 的根源. Landau 的元激发概念成为解决其理论问题的关键. 声子、磁振子、准电子、激子、极化子等理论得到了发展, 成为凝聚态理论的重要分支. 应用元激发的概念, 我们可以将有序相的低能激发态视为准粒子的集合, 它们之间相互作用在一般情况下可忽略不计. 这样就可以用理想气体统计学来推导相关的物理性质, 因而问题就大为简化.

Anderson 强调了对称破缺是和广义刚度的出现相关的. 正如晶体使平移对称性破缺, 将各个原子锁在特定的位置上, 从而获得了刚度, 可传递力而不产生耗散. 这一现象可以推广到其它对称破缺的情形, 例如在超导体中的刚度是电子对的相位相干性, 它可以传递持续电流而不产生耗散. 一般而言, 元激发不够强劲, 以至对广义刚度影响不大; 但是拓扑缺陷可以导致对称破缺相中广义刚度的部分丧失, 这正使得拓扑缺陷深深影响某些物理性质, 例如位错对晶体的范性、磁畴壁对矫顽力、磁通列阵对 II 类超导体的临界电流的影响.

元激发和拓扑缺陷都倾向于恢复破缺的对称性, 这样它们就很自然地对相变产生影响. 前者的影响表现在有些相变中模式变软, 而后者的影响体现于若干缺陷介入的相变. 在三维的情形元激发与拓扑缺陷之间界限分明, 但在低维情况下界限就趋于模糊.

前面已经讲过, 电子间的相互作用将 Fermi 气体变成液体. 电子 – 电子或声子 – 声子的相互作用也导致其它的基态. 一般而论, 电子之间存在 Coulomb 相互作用. 在高浓度的电子系统中, Coulomb 相互作用被强烈屏蔽, 基态就是 Fermi 液体; 反之, 处于低浓度的系统, Coulomb 斥力导致的势能起决定性作用, 将形成电子晶格, 被称为 Wigner 晶体. 对于低维系统, 相互作用的效应特别显著, 例如在一维或准一维金属中, 电子 – 晶格相互作用导致电荷密度波; 电子间的相互作用导致自旋密度波以及 Luttinger 液体. 对于这些一维系统, 在适当的近似下, 可以求得解析解. 科学家在居间的密度和维数的强关联电子系统中观察到许多有趣的现象. 这些

现象包括分数量子 Hall 效应、重电子系统的反常行为、高温超导体的反常输运性质及其非常规的超导态、庞磁电阻等. 这些系统中的基态、元激发及拓扑缺陷都构成了当今研究的热门课题. 要求对这些问题解释清楚是对当今凝聚态物理学界的严重挑战, 而其答案将是凝聚态物理学的重大突破.

在二级相变温度 T_c 附近存在呈现临界现象的临界区域. 在这些区域内平均场理论 (因之, Landau 理论) 失效了. 在临界区域内存在着诸如标度律与普适性这类经验关系, 表明涨落的关联长度趋于宏观尺度, 以致微观相互作用的细节不产生影响. K.G.Wilson 的重正化群理论很好地解释了临界现象, 也可被应用于其它与标度律有关的现象. 在 20 世纪末, 和量子相变相对应的量子临界现象的研究得到了重视, 其理论可以看作经典临界现象理论的延拓.

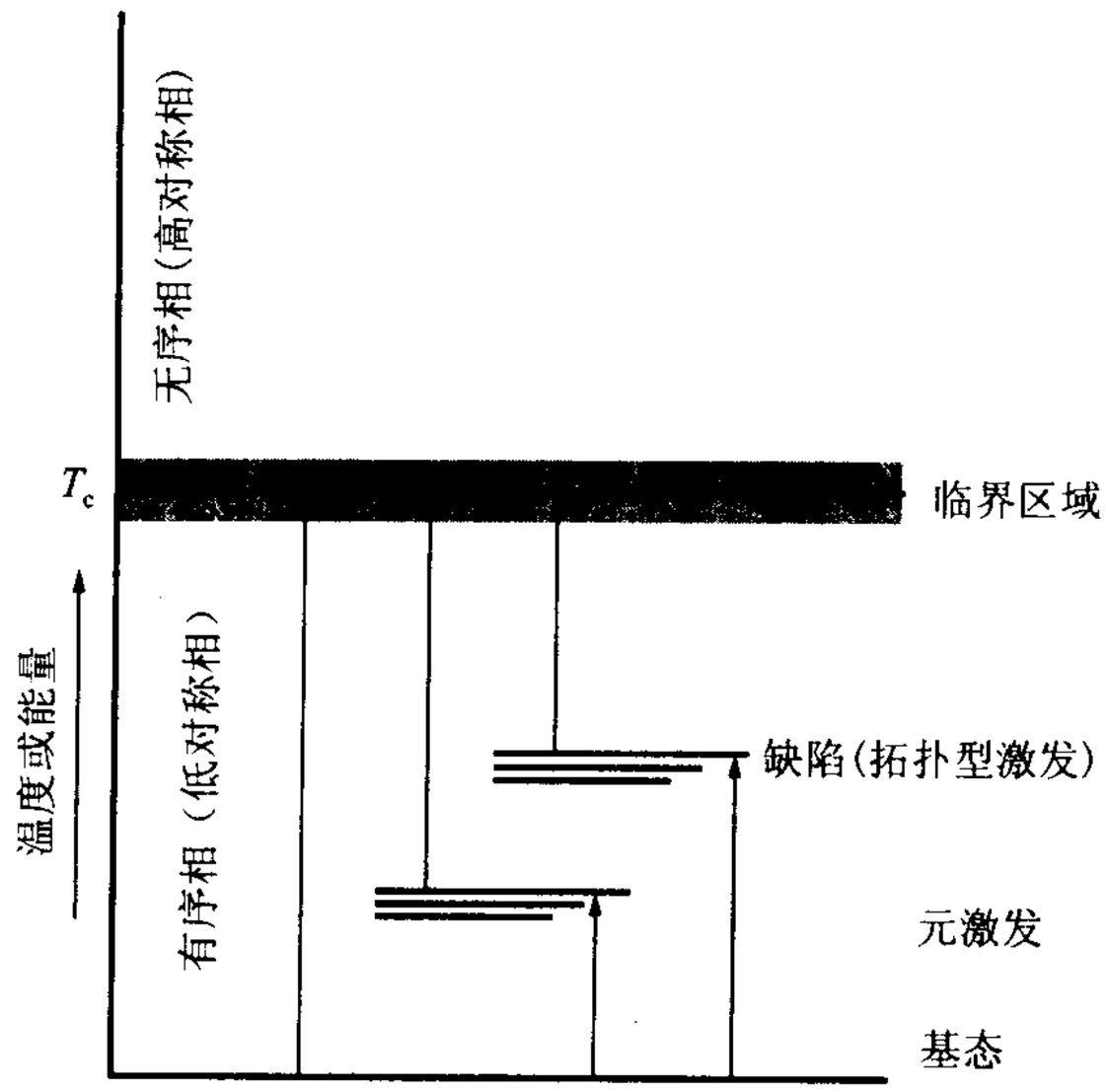


图 0.3.1 与对称破缺有关的多粒子系统的能态示意图

这里用图 0.3.1 来展示凝聚态物理学的范式: 对称破缺在此唱主角, 对称破缺导致有序相. 基态通常是充分有序态. 激发态显示恢复原本对称性的倾向, 因而出现各式各样的元激发与拓扑缺陷. 在临界区域涨落的关联长度达到宏观尺度, 直到 T_c, 有序相与无序相合二为一.

在表 0.3.2 中列出了凝聚态物理中显示对称破缺的典型系统. 但是值得注意, 有一些重要的相变并不直接和对称破缺有关, 例如气 – 液转变、金属 – 非金属转变, 以至液体 – 玻璃转变和顺磁体 – 自旋玻璃转变. 在 19 世纪, Boltzmann 引入了各态遍历假设作为统计力学的基础. 系统的遍历性可以由相空间 (包括位形空间和动量空间) 的分隔化而破缺, 造成粒子不能或难于进入相空间的某些部分. 液体、

表 0.3.2 显示对称破缺现象的凝聚态物质系统

现象	破缺对称性	有序相	序参量	元激发	拓扑缺陷
铁电性	空间反演	铁电体	$\boldsymbol{P}$	光学声子	畴壁
反铁电性		反铁电体	$\boldsymbol{P}_{\mathrm{sl}}$		
铁磁性	时间反演	铁磁性	$\boldsymbol{M}$	磁振子	畴壁
反铁磁性		反铁磁体	$\boldsymbol{M}_{\mathrm{sl}}$		
超导电性	规范不变性	超导电体	$\langle\psi\rangle = \rho^{1/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta}$	电子	涡旋线
^{4}He 超流动性	规范不变性	超流体	$\langle\psi\rangle = \rho^{1/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta}$	声子, 旋子	涡旋线, 旋错
^{3}He 超流动性	规范不变性	超流体	$d_{ij} = \langle\psi\psi\rangle_{M_L,M_S}$		
液晶	旋转	向列相	$\boldsymbol{n}$		向错 (线和点)
		胆甾相	$\boldsymbol{n}$		
	平移	近晶相	ρ		位错, 晶界
结晶	平移和旋转	晶体	$\rho_{\boldsymbol{G}}$	声子	位错
		准晶	$\rho_{\boldsymbol{G}'}$		相位子
电子结晶	平移	Wigner 晶体	$\rho_{\boldsymbol{G}}$	涟子	
		电荷密度波		相位子	公度错
		自旋密度波		振幅子	

玻璃或自旋玻璃是位形空间中遍历破缺的产物, 而金属 – 非金属转变则与动量空间中的遍历破缺有关. 虽则对称破缺总是伴有遍历破缺, 而反过来却不一定成立. 上面一些例子说明可以发生遍历破缺而对称性保持不变. 当然我们也可以将对称破缺的概念进行推广以包括遍历破缺, 即将遍历破缺理解为相空间内粒子的不对称分布. 在遍历破缺系统中研究最深入的要推自旋玻璃, 其理论被应用于诸多的问题如神经网络及蛋白质的折叠. 但和正规的对称破缺相比, 遍历破缺的研究尚处于初创的阶段.

在某些远离平衡态的系统中, 也可以观察到一些类似于相变的现象, 例如在 Rayleigh 数达到临界值时热对流启动, 将它类比于对称破缺可能有助于理解这些现象. Prigogine 的耗散结构理论和 Haken 的协同学都试图应用这种类比来说明多种学科中的各式各样的问题, Thom 的突变论则找到相变和这些非平衡态转变之间的数学联系. 应该注意, 这只是类比或相似性, 可以有其它的理解. 以对流态为例: 从静态到 Benard 胞的转变, 也可比拟为从非遍历的基态 (处处动量为零)向某些特定的激发态 (Benard 胞集体) 过渡. Benard 胞是激发态因而不具有刚度, 但受到边界条件的影响, 而且随着标志偏离平衡的参量 Rayleigh 数 (对应于温度) 的进一步增大, 系统经历一系列分岔, 最终出现时空混沌态或湍流, 因而从某种意义上来说恢复了遍历性. 由于动力学系统非线性科学的进展, 少自由度的系统业已分析得很

清楚, 混沌理论即是一例. 另外, 在生长或流体系统中各式各样的图样的形成与演化, 也是非线性科学所关注的问题. 但凝聚态物质在远离平衡态的非线性现象一般涉及大数量的自由度. 一些对耗散体系的简化动力学模型, 如 Bak 等提出的自组织临界性的沙堆模型, 已在不同科学领域有广泛的应用. 具有大数量自由度的湍流问题一直是困扰物理学的难题, 应该说还有大量的问题在向敢于面对复杂性的凝聚态物理学家挑战.

值得注意, 这一新范式中许多概念的有效性并不局限于凝聚态物理学范围之内, 而是可以推广到物理学的其它分支学科. 例如, 对称破缺已经在粒子物理学和宇宙论中起重要作用; 在中子星内部存在超流性和木星内部存在金属氢; 又如超壳层结构的设想原是在核物理学中提出的, 却在金属团簇中观察到. 这些事实体现了 Bardeen 所说的 "物质结构中概念的统一性"①.

参考文献

A. 凝聚态物理学的教科书与专著:

[1] Anderson P W. Basic Notions of Condensed Matter Physics. Menlo Park: Benjamin, 1984

[2] Chaikin P M, Lubensky T C. Principles of Condensed Matter Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 1995

[3] Committee on Condensed Matter and Materials Physics, National Research Council. Condensed Matter and Materials Physics. Washington D C: National Academic Press, 1999

[4] Isihara A. Condensed Matter Physics. Oxford: Oxford University Press, 1991

[5] Marder M P. Condensed Matter Physics. New York: John Wiley, 2000

[6] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理新论. 上海: 上海科学技术出版社, 1992

[7] 解大杰, 韩圣浩. 凝聚态物理. 济南: 山东教育出版社, 2001

B. 固体物理学和固体理论的教科书 (只举比较重要的):

[8] Seitz F. Modern Theory of Solids. New York: McGraw-Hill, 1940

[9] Wannier G H. Elements of Solid State Theory. Cambridge: Cambridge University Press, 1959

[10] Anderson P W. Concepts in Solids. New York: Benjamin, 1963

[11] Ashcroft N W, Mermin N D. Solid State Physics. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976

①见 J.Bardeen. Ann. Rev. Mat. Sci., 1980, 10: 1. 有关凝聚态物理学发展的扼要综述, 可参阅 W.Kohn. Rev. Mod. Phys., 1999, 71(2): S59. 有关学科历史的发展, 见 L.Hoddeson, E.Braun, J.Teichmann, and S.Weart. The History of Solid State Physics. Oxford: Oxford University Press, 1992.

[12] Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 7th ed. New York: John Wiley, 1995

[13] Callaway J. Quantum Theory of the Solid State. 2nd ed. New York: Academic Press, 1991

[14] Elliot S R. The Physics and Chemistry of Solids. New York: Wiley, 1998

[15] Madelung O. Solid State Theory. Berlin: Springer Verlag, 1986

[16] Ziman J M. Principles of Solid State Theory. Cambridge: Cambridge University Press, 1972

[17] 谢希德, 方俊鑫. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 1965

[18] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学.第二版. 北京: 高等教育出版社, 2002

[19] 李正中. 固体理论. 北京: 高等教育出版社, 1985

[20] 阎守胜. 固体物理基础. 北京: 北京大学出版社, 2000

C. 重要的专著与参考书:

[21] Mott N F, Jones H. The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford: Clarendon Press, 1936

[22] Born M, Huang K (黄昆). Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford: Clarendon Press, 1954

[23] London F. Superfluid: Vols. I, II. New York: Wiley, 1950, 1954. Revised 2nd ed. New York: Dover, 1961, 1964

[24] Brillouin L. Wave Propagation in Periodic Structures. New York: John Wiley, 1946

[25] White R M, Geballe T H. Long Range Order in Solids. New York: Academic Press, 1978

[26] Sheng P (沈平). Introduction to Wave Scattering, Localization and Mesoscopic Phenomena. New York: Academic Press, 1995

[27] Fazekas P. Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism. Singapore: World Scientific, 1999

[28] Seitz F, Turnbull D, Ehrenreich H, Sparpen F. Solid State Physics — Advances in Research and Applications: Vols.1∼56. New York: Academic Press, 1955—2002

第一编

凝聚物质的结构

第一章　结构的对称性

许多世纪以来, 自然界中有许多事物, 例如花朵、雪花、矿物晶体等, 它们惊人的对称性一直为人们所着迷. 于是人们将对称的概念引入到各种人造物品中, 譬如装饰图案、手工艺品、建筑物及纪念碑. 中国古籍《韩诗外传》(约公元前 200 年, 西汉时代) 中提到: "凡草木花多五出, 雪花独六出." 也许这是有史以来人们第一次有关一般花朵和雪花在对称性方面的一些微妙差别的记载. 1952 年, 一位数学家 Hermman Weyl 用明确的科学语言把它表达出来: "五重对称在生物界中相当常见, 但在晶体这一非生物界最完美的对称物体中却从未发现." 1611 年, J.Kepler 在他的小册子《六角雪花论》中推测, 雪花的六角对称性是其内部周期性结构的体现. 后来的研究证实了这一大胆的假设, 因此可以说, 它是科学史上第一次对凝聚态物质领域的探索.

有关矿物晶体外形对称性的科学研究盛行于 17 和 18 世纪, 它标志着晶体学的开端. 到 19 世纪, 随着 A.Bravais (1848) 的晶格理论, E.S.Fedorov (1890) 和 A.Schönflies (1891) 的空间群理论的发展, 使得晶体学和天文学一样成为一门精确而系统的学科; 同时它也构成了凝聚态物理学中第一个成功的理论, 到目前为止依然正确无误. 本章主要讨论这一主题, 且着重论述与当代科学进展相关的方面; 此外由于 C_{60} 分子和准晶的发现, 对点群的讨论, 除了晶体的点群之外, 还介绍了和周期结构不相容的二十面体群和其它点群; 对空间群的讨论也补充了有关高维空间群和倒空间复点群的内容.

§1.1　关于对称性的基本概念

对称性显然是物理学尤其是凝聚态物理学中最重要的概念之一. 物质的各种组态都有它们各自的对称性质, 相变大多与对称性的变化有关. 最初, 对称性是用来描述某些图形或花样的几何性质的, 从而在晶体学中得到了重要应用; 后来经过推广、加深, 用它表示各种物理性质、物理相互作用、物理定律在一定变换下的不变性. 对称性在 20 世纪的物理学中扮演了重要的角色. 这一章里我们主要关注的是对称性的最初的、狭义的意义, 也就是几何图形和结构 (不管有限还是无限) 的对称性.

§1.1.1　对称及对称操作

这里对称的意思是指某些图形或结构在坐标变换下的不变性. 设某些物理量, 例如密度 ρ 作为位矢 $\boldsymbol{r}$ 的函数, 即 $\rho(\boldsymbol{r})$. 我们可以定义一个引起坐标变换的操作 g,

满足

$$\boldsymbol{r} \to g\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}', \tag{1.1.1}$$

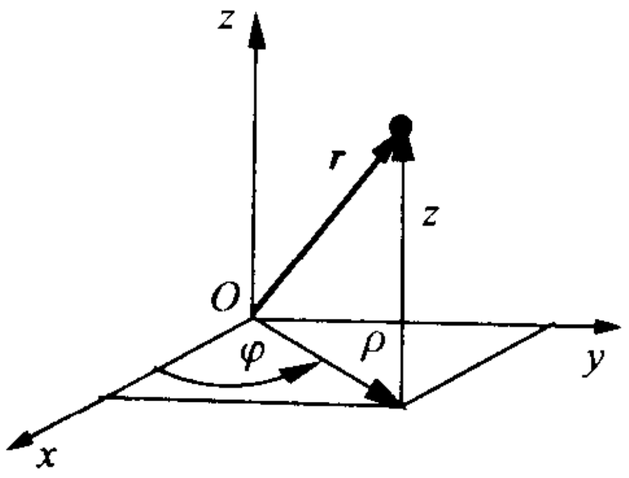


图 1.1.1 表示位置的直角坐标系 (x,y,z) 和圆柱坐标系 (ρ,φ,z)

如果这导致

$$\rho(\boldsymbol{r}') = \rho(g\boldsymbol{r}) = \rho(\boldsymbol{r}), \tag{1.1.2}$$

那么 g 是 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的一个对称操作. 这里对称的意思是对象在空间变换下的不变性, 相应的坐标变换就叫做这个对象的对称操作.

在三维直角坐标系中 (见图 1.1.1), 坐标变换可表示为

$$\boldsymbol{r}(x,y,z) \to \boldsymbol{r}'(x',y',z'). \tag{1.1.3}$$

坐标变换一般可分为两个部分, 若用矩阵 $\boldsymbol{M}$ 表示一个非平移操作 (例如定轴转动、镜面反射及中心反演), 再加一个平移操作 (用矢量 $\boldsymbol{t}$ 描述), 则

$$\boldsymbol{r}' = g\boldsymbol{r} = \boldsymbol{M}\boldsymbol{r} + \boldsymbol{t},\ \boldsymbol{M} = (a_{ij}) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}. \tag{1.1.4}$$

若把上式表示成分量形式, 有

$$x_i' = \sum_j a_{ij}x_j + t_i. \tag{1.1.5}$$

狭义的对称操作满足等距条件 (isometry), 也就是对象内任意两点的距离

$$|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}| = \sqrt{(x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2} \tag{1.1.6}$$

在对称操作下不变. 同样地, 直线之间的夹角与平面之间的夹角在变换下均保持不变. 在这一章里我们主要讲的是满足等距条件的对称操作, 而在这一章的结尾我们将讨论那些不符合这种条件的对称操作, 涉及到尺度的膨胀或收缩.

对于点对称, 变换行列式满足

$$|\boldsymbol{M}| = |a_{ij}| = \pm 1. \tag{1.1.7}$$

例如, 一个绕 z 轴的转动, 从 φ 转到 φ', 这里 $\theta = \varphi' - \varphi$, 变换矩阵为

$$\boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{1.1.8}$$

它显然满足 $|\boldsymbol{M}| = +1$. 另外以 xy 平面为镜面的镜面反射, 可以写出

$$\boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{1.1.9}$$

此时 $|\boldsymbol{M}| = -1$. 而相对于原点的中心反演, 则

$$\boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{1.1.10}$$

同样有 $|\boldsymbol{M}| = -1$.

于是我们把对称操作分为两种: g^{I} 和 g^{II}, 分别对应于变换行列式为 $+1$ 和 -1. 容易判定以下事实, 即

$$|\boldsymbol{M}(g_{\mathrm{T}})| = |\boldsymbol{M}(g_1^{\mathrm{I}} g_2^{\mathrm{I}} \cdots g_q^{\mathrm{I}})| = (+1)^q = +1. \tag{1.1.11}$$

这说明相继操作 g^{I} 的 q 次方等价于第一种对称操作, 但 g^{II} 操作的 q 次方的结果依赖于 q 是奇数还是偶数:

$$|\boldsymbol{M}(g_{\mathrm{T}})| = |\boldsymbol{M}(g_1^{\mathrm{II}} g_2^{\mathrm{II}} \cdots g_q^{\mathrm{II}})| = (-1)^q = \begin{cases} +1, & \text{当 } q = \text{偶数, 等价于} g^{\mathrm{I}}, \\ -1, & \text{当 } q = \text{奇数, 等价于} g^{\mathrm{II}}. \end{cases} \tag{1.1.12}$$

应当指出的是, 第一种对称变换可通过物体的实际运动来实现, 而第二种对称操作 (例如镜面反射和空间反演) 却不能通过物体的实际运动来实现, 就像镜面空间不能通过实空间的延伸而达到. 举个例子来说: 右手螺旋通过镜面反射到左手螺旋, 但是这种变换不能由任何固定物体在实空间的转动来实现, 因此左手螺旋和右手螺旋必须独立产生. 在图 1.1.2 中表示的手征分子就是这样. L.Pasteur 于 19 世纪就发现手征分子的溶液有旋光性 (平面偏振光偏振面的转动). 分子的手征性一直是生物学的一个重要主题, 因为大多数重要的生物分子都具有手征性, 例如蛋白质大多是左旋的, 而 DNA 几乎全是右旋的. 生物的产生与这些分子手征性的产生有密切的关系.

对第二种操作相继操作偶数次与第一种操作是等价的. 这让我们想起了 Lewis Carrol 的童话《镜中世界》中的一段情节: Alice 发现, 在镜子中, 书上有一些奇怪的镜面倒置的诗, 如图 1.1.3 所示. 她聪明地将它再从镜子里反射一下, 得到了这些“胡言”诗的原本内容. 这形象地描述了两次第二种对称操作相当于一个第一种对称操作.

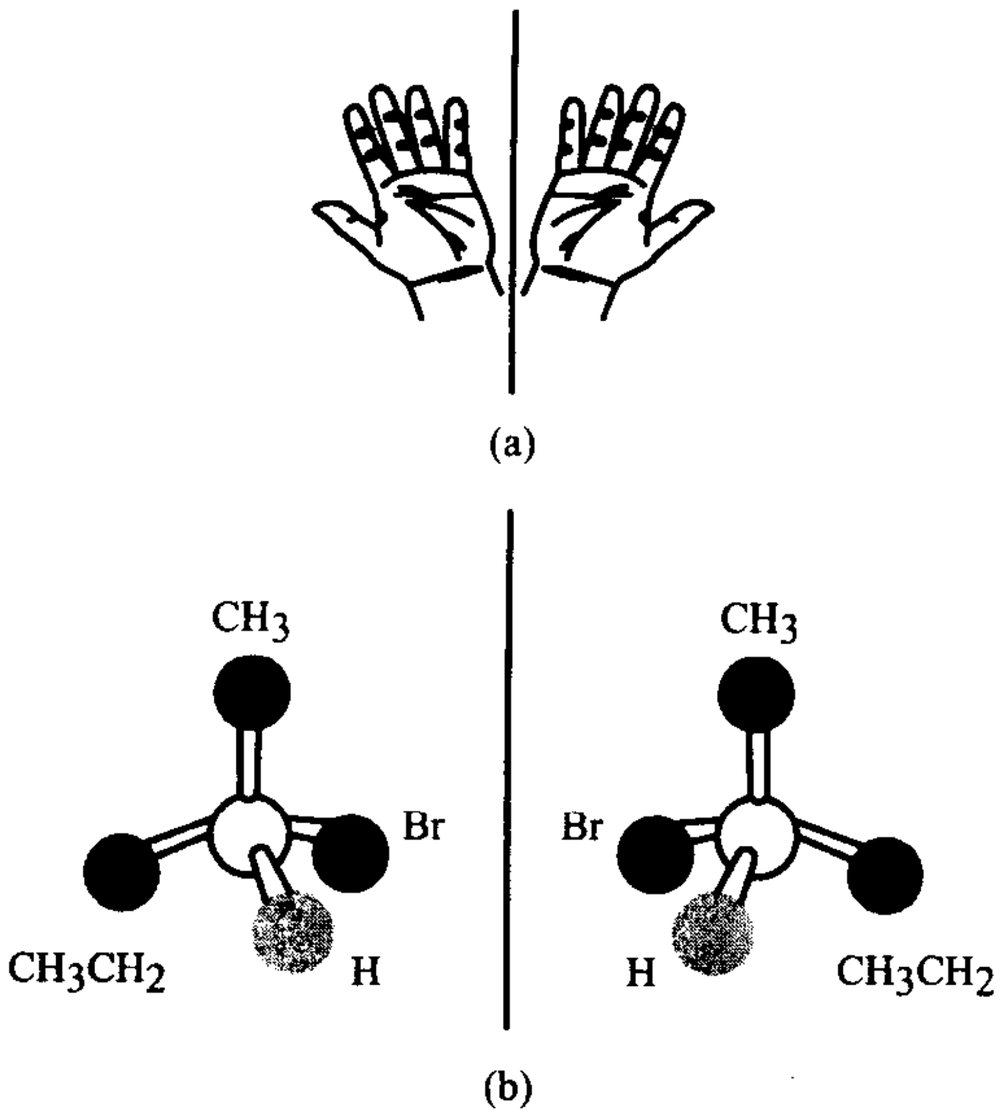


图 1.1.2 手征性示意图. (a) 左手和右手; (b) 一个手征分子的镜面反射

(a)

'Twas brillig, and the slithy toves
Did gyre and gimble in the wabe:
All mimsy were the borogoves,
And the mome raths outgrabe

JABBERWOCKY

(b)

'Twas brillig, and the slithy toves
Did gyre and gimble in the wabe:
All mimsy were the borogoves,
And the mome raths outgrabe

JABBERWOCKY

图 1.1.3 “胡言” 诗的镜面反射的内容以及经二次镜面反射后恢复的内容

§1.1.2 对称元素的组合定理

这里我们来讲几条关于对称元素组合的定理, 读者可以根据文中的图示自己证明这些定理.

1. 镜面旋转与反演旋转的等价性

镜面旋转 $\tilde{N}_\alpha$ 与反演旋转 $\bar{N}_\beta$(其中 $\beta = \alpha - \pi$) 等价, 即 $\tilde{N}_\alpha = \bar{N}_{\alpha-\pi}$, 见图 1.1.4.

2. 万花筒定理

两个夹角为 $\alpha/2$ 的镜面 m, m' 的交线相当于转轴 N_α, 见图 1.1.5. 这就是制造儿童玩具 —— 万花筒的理论基础. 当夹角为 $\alpha/2$(例如 30°) 的两片镜子之间充塞了无数个彩色玻璃碎屑, 通过两次镜面反射就可形成六重对称的多变花样.

3. Euler 定理

绕两条相交转轴 $N_{\alpha 1}$ 和 $N_{\alpha 2}$ 的先后相继旋转相当于绕第三条转轴 $N_{\alpha 3}$ 的旋转, 即

$$N_{\alpha 1} + N_{\alpha 2} = N_{\alpha 3}, \tag{1.1.13}$$

见图 1.1.6. 这些定理严格限定了对称元素的可能组合, 使得对称性的几何理论比人们想像的要简单.

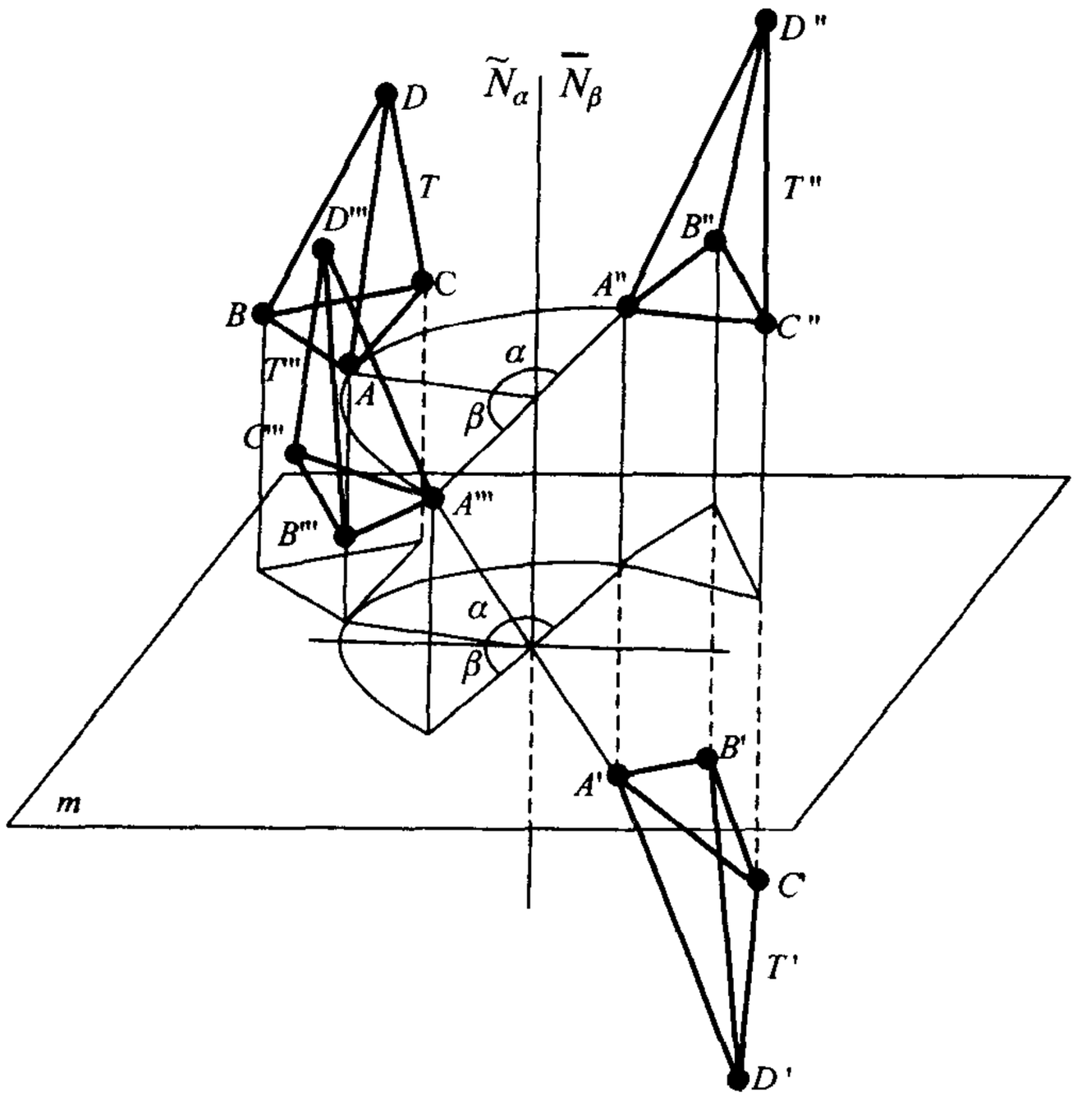


图 1.1.4 镜面旋转 $\tilde{N}_\alpha$ 与反演旋转 $\bar{N}_\beta$ (其中 $\beta = \alpha - \pi$) 等价

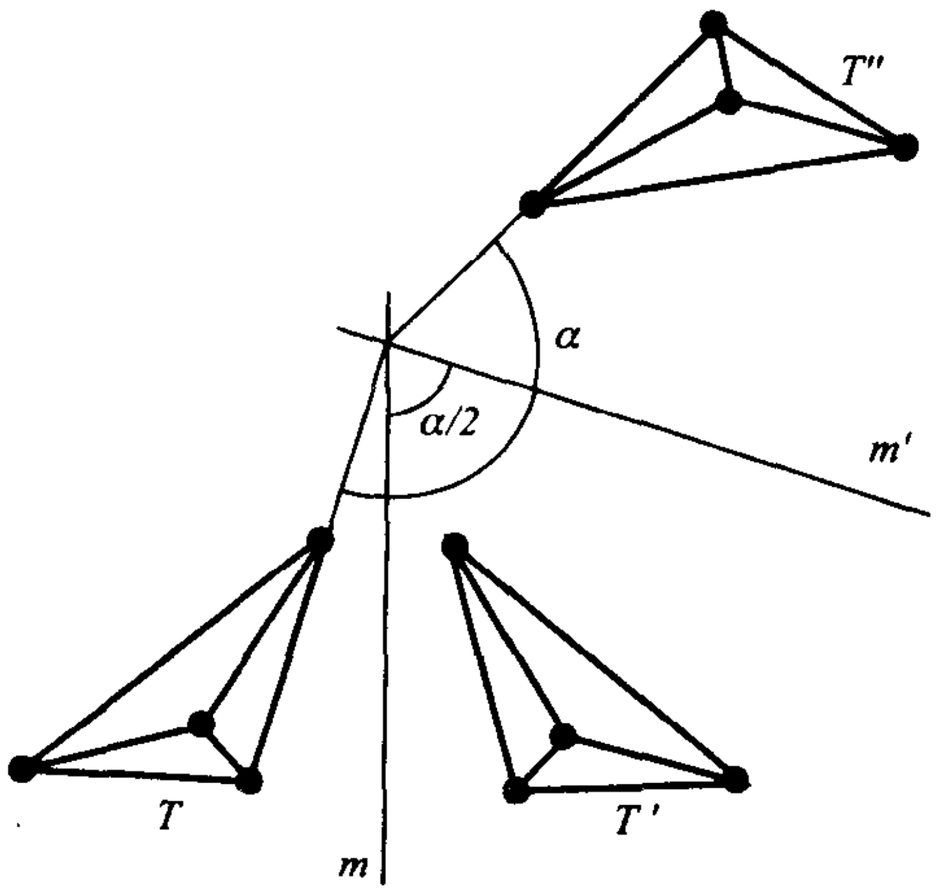


图 1.1.5 万花筒定理的演示

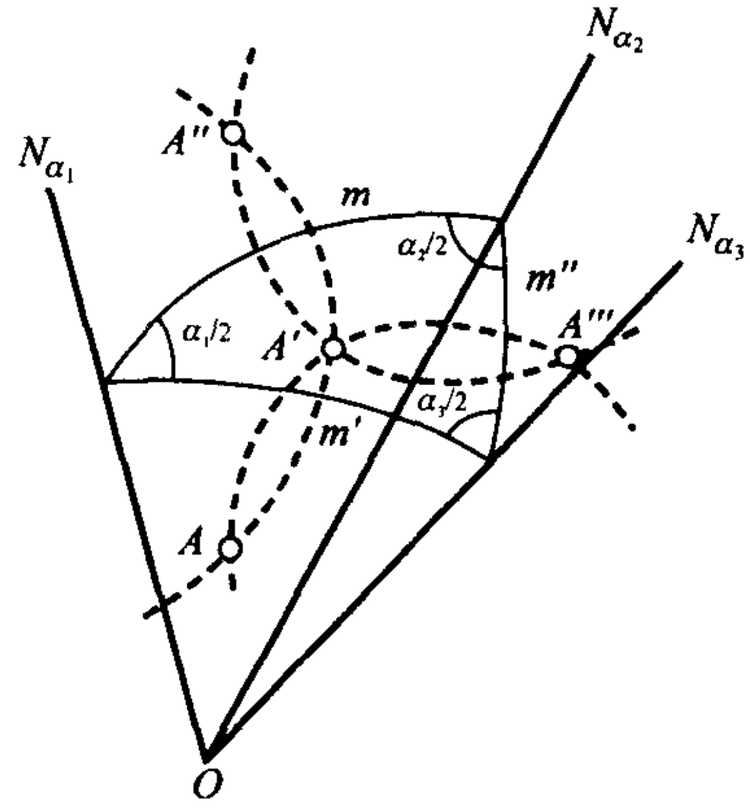


图 1.1.6 Euler 定理的演示

§1.1.3 对称群

群论对于清楚地了解晶体的对称性及其它与对称性相关的问题来讲都是必不可少的一种数学工具, 这里我们只能粗略地谈一谈群论里的几个基本概念. 一个确定物体的所有不同的对称操作构成了一个对称群的一组元素 $\mathcal{G}(g_1, g_2, \cdots)$. 从数学意义上讲, 构成群的这组元素 $(g_1, g_2, \cdots)$ 应满足如下四个条件, 即群的公理:

表 1.1.1 $C_{3v}(3m)$ 群的乘法表

$C_{3v}(3m)$	$E(1)$	$C_3^1(3^1)$	$C_3^2(3^2)$	$\sigma_a(m_a)$	$\sigma_b(m_b)$	$\sigma_c(m_c)$
$E(1)$	$E(1)$	$C_3^1(3^1)$	$C_3^2(3^2)$	$\sigma_a(m_a)$	$\sigma_b(m_b)$	$\sigma_c(m_c)$
$C_3^1(3^1)$	$C_3^1(3^1)$	$C_3^2(3^2)$	$E(1)$	$\sigma_c(m_c)$	$\sigma_a(m_a)$	$\sigma_b(m_b)$
$C_3^2(3^2)$	$C_3^2(3^2)$	$E(1)$	$C_3^1(3^1)$	$\sigma_b(m_b)$	$\sigma_c(m_c)$	$\sigma_a(m_a)$
$\sigma_a(m_a)$	$\sigma_a(m_a)$	$\sigma_b(m_b)$	$\sigma_c(m_c)$	$E(1)$	$C_3^1(3^1)$	$C_3^2(3^2)$
$\sigma_b(m_b)$	$\sigma_b(m_b)$	$\sigma_c(m_c)$	$\sigma_a(m_a)$	$C_3^2(3^2)$	$E(1)$	$C_3^1(3^1)$
$\sigma_c(m_c)$	$\sigma_c(m_c)$	$\sigma_a(m_a)$	$\sigma_b(m_b)$	$C_3^1(3^1)$	$C_3^2(3^2)$	$E(1)$

(1) 封闭性 群元素的乘积, 也就是 $\mathcal{G}$ 中的 g_i 和 g_j 的相继操作等效于 $\mathcal{G}$ 中的另一个元素, 即 $g_i g_j = g_l \in \mathcal{G}$, 这意味着对称群的元素组成了一个封闭的集合;

(2) 结合律 群乘满足结合律, 即 $g_i(g_j g_l) = (g_i g_j) g_l$;

(3) 存在恒等对称元素 有恒等元素 e, 使得对任何 $g_i \in \mathcal{G}$, 有 $e g_i = g_i$;

(4) 存在对称逆元素 对于 $\mathcal{G}$ 中的任何元素 g_i 存在逆元素 g_i^{-1}, 满足 $g_i g_i^{-1} = e$.

由上面的公理可以推出, 恒等元素和逆元素都是唯一的, $e g_i = g_i e$, $g_i g_i^{-1} = g_i^{-1} g_i$. 一般来说, $g_i g_j \neq g_j g_i$, 即群中的元素的次序不能互换; 只有在特殊的 Abel 群中, 每对群元素才是可以交换的, $g_i g_j = g_j g_i$. 群中不同元素的数目称为群的阶, 假如群的阶是有限的, 那它就是一个有限群或称为离散群; 假如群的阶是无限的, 则它是一个无限群或称为连续群. 我们可以很容易地证明, 一个图形的对称元素满足上面的群的定理. 因为绕着几个不同方向的轴的相继旋转是不可交换的, 所以对称群一般是非 Abel 群. 然而相继绕着同一个轴的旋转是可交换的, 也就是旋转的结果不依赖于旋转的顺序, 因此有些对称群可能是 Abel 群. 对于群 $\mathcal{G}$ 中的元素 $g_i (i = 1, 2, \cdots, n)$, 我们挑出一些元素 $g_k (k = 1, 2, \cdots, m; m < n)$ 组成子集合 $\mathcal{G}'$, 如果它也满足所有群的公理, 则称为群 $\mathcal{G}$ 的子群, 子群 $\mathcal{G}'$ 的阶显然要小于群 $\mathcal{G}$ 的阶.

现在我们举对称群的两个例子. 第一个例子是如图 1.1.7 所示的分子 NH_3. 它包括对称元素如下: 单位元 e; 3 重旋转 C_3^1, C_3^2, 转角分别为 $2\pi/3$, $4\pi/3$; 3 个镜面, σ_a, σ_b, σ_c, 通过转轴和氢原子. 由此可见, 群的阶为 6. 这些对称元素已全列在表 1.1.1 的群乘法表中. 通过群乘法表, 我们可以清楚地看到群的 4 个公理都被满

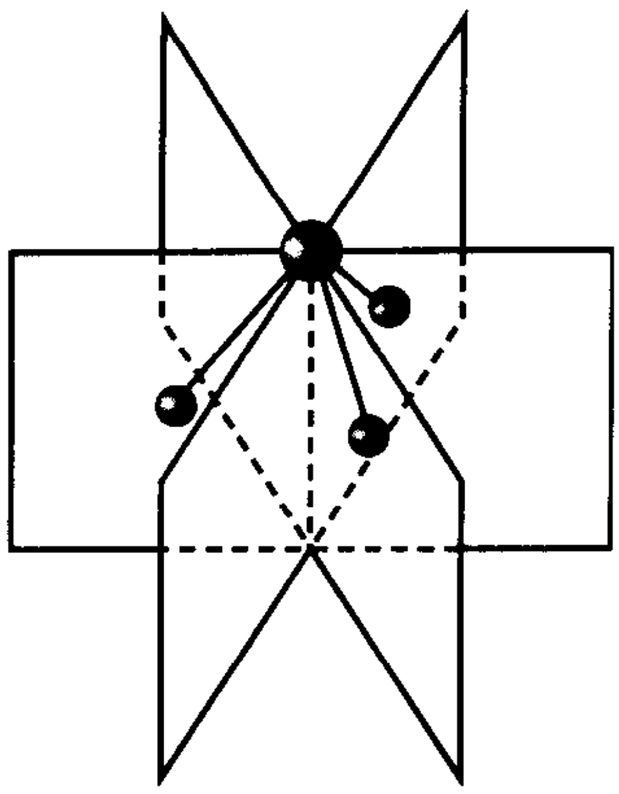


图 1.1.7 NH_3 分子以及它的旋转轴和镜面

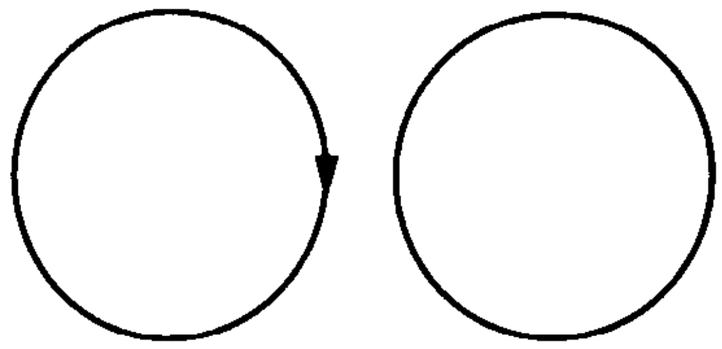


图 1.1.8 圆环的对称性. (a) 有箭号; (b) 无箭号

足, 这就是点群 $C_{3v}(3m)$. 假如所有的镜面对称元消失, 我们得到群阶为 3 的子群 $C_3(3)$. 第二个例子是一个简单的连续群, 二维旋转群 $O(2)$. 绕一个固定轴在平面内旋转任意角度是这个群中的一个元素. 显然这些元素也满足上面所讲的群的 4 个公理, 这个群可以用来描述带有箭头 (顺时针或者逆时针) 的圆环的对称性. 为了描述一个不带箭头的圆环的对称性, 除了对称元素任意旋转 R 以外, 还得加上中心对称 (或等价的一系列通过任意直径的镜面), 使得直径两端点等同 (见图 1.1.8).

§1.1.4 对称群的表示

每一个群都有其元素组成的特有的乘法表, 假设这些元素可以用一些数、符号和函数来表示. 在群 $\mathcal{G}$ 中, 子群 $\mathcal{G}'$ 的各个对称元素可表示为 $e, g_2, g_3, \cdots, g_{n'}$, 将它们和 $\mathcal{G}$ 中不属于 $\mathcal{G}'$ 的某一对称元素 g'_x 的乘积称为陪集 (coset), 如果右乘就得到右陪集, 左乘就得到左陪集, 即

$$\begin{aligned} &\mathcal{G}'g'_x = eg'_x, g_2g'_x, \cdots, g_{n'}g'_x, \quad \text{(右陪集)};\\ &g'_x\mathcal{G}' = g'_xe, g'_xg_2, \cdots, g'_xg_{n'}, \quad \text{(左陪集)}. \end{aligned}$$

根据陪集的概念, 组成相同的群乘表, 我们称之为原始群 $\mathcal{G}$ 的同构或同态表示.

通常我们用方矩阵

$$M(\mathcal{G}) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} = (a_{ij}) \tag{1.1.14}$$

代表对某一矢量的对称操作, 这个矢量就是表示的基矢. 我们可以把前面 §1.1.1 中定义的那些对称操作的矩阵作为群 $\mathcal{G}$ 的表示. 这里 a_{ij} 可以是实数也可以是复数. 我们可以用矩阵的乘积来表示群 $\mathcal{G}$ 的对称元素的乘积. 显然, 这些表示满足前面介绍的群的 4 个公理. 单位矩阵为 $a_{ij}=1\ (i=j)$, $a_{ij}=0\ (i\neq j)$. 任何方矩阵都可以表示成下面的形式:

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{M}_1(\boldsymbol{A}) & \boldsymbol{M}_2(\boldsymbol{B}) \\ \boldsymbol{M}_1(\boldsymbol{B}) & \boldsymbol{M}_2(\boldsymbol{A}) \end{pmatrix},$$

其中 $\boldsymbol{M}_1(\boldsymbol{A})$, $\boldsymbol{M}_1(\boldsymbol{B})$, $\cdots$ 都是子矩阵. 如果我们找到一种变换使得 $\boldsymbol{M}_1(\boldsymbol{B})$, $\boldsymbol{M}_2(\boldsymbol{B})=0$, 那么原来的矩阵可以约化成几个低维的方矩阵, 称为可约表示. 如果找不到一个变换使得 $\boldsymbol{M}_1(\boldsymbol{B})$, $\boldsymbol{M}_2(\boldsymbol{B})=0$, 则原始矩阵称为不可约表示. 一般情况下, 我们都尽量将群的表示约化到最简单的形式, 即不可约表示.

表 1.1.2 $C_{3v}(3m)$ 的不可约表示

C_{3v} $(3m)$	$E(1)$	$C_3^1(3^1)$	$C_3^2(3^2)$	$\sigma_a(m_a)$	$\sigma_b(m_b)$	$\sigma_c(m_c)$	基
Γ_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	z
Γ_2	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)	R_z
Γ_3	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	(x,y)

这个相当抽象的推理过程可以用几个具体的例子来说明. 以点群 C_{3v} $(3m)$ 为例, §1.1.1 所介绍的对称操作的三维矩阵组成了 C_{3v} 的三维表示, 这个表示的基矢是矢量 $\boldsymbol{r}(x,y,z)$. 我们应根据所感兴趣的问题或为化简成不可约表示而选择不同的基函数. 这里我们选择 z, (x,y) 和 R_z 作为基函数, R_z 是指关于 z 轴的右 (或左) 手螺旋. 这样我们有了两个 z 和 R_z 的一维表示, 1 个 (x,y) 的二维表示, 它们都是不可约的, 见表 1.1.2.

另一个例子是二维相继旋转群 $R(2)$. 旋转矩阵可以从三维约化到二维. 因此原始群可以由它的表示 $O(2)$ 群来替代, 即二维的行列式为 $+1$ 的正交变换矩阵群. 它可以进一步简化到一维的幺正 (unitary) 群 $U(1)$, 它的矩阵 $\boldsymbol{M}=\exp(\mathrm{i}\theta)=\cos\theta+\mathrm{i}\sin\theta$. 一个矩阵是幺正的, 当它的 Hermite 共轭 $\boldsymbol{M}^\dagger$ 等于它的逆矩阵, 即 $\boldsymbol{M}^\dagger=\boldsymbol{M}^{-1}$. 假如 $\boldsymbol{M}$ 是一维的矩阵 (就是只有一行一列), 那它就是一个数, 这个数必须是形式为 $\exp(\mathrm{i}\theta)$ 的复数, 它的复共轭是 $\exp(-\mathrm{i}\theta)$. 值得注意, 不可约表示在利用对称群处理分子或晶体的电子结构问题中扮演了重要角色.

§1.2 有限结构与点群

点群描述的是一个有限物体的对称性, 排除了平移对称操作. 因此点群所有的对称元素都通过一个固定的点, 大多数分子的对称性属于这一类.

§1.2.1 对称轴的组合规则

我们现在来讨论不同方向的对称轴的复合规则. 假如有两个轴 N_1、N_2, 则第三个轴 N_3 满足 Euler 定理. 三个轴与一个球面的交点形成一个球面三角形, 见图 1.2.1. 整个球面将被分成几个这样的三角形, 这些三角形的顶角记为 α_i, 等于相应的转轴的转角的一半, 即 $2\pi/2N_i$. 一个球面三角形的内角之和必定大于 π, 因此

$$\frac{1}{N_1}+\frac{1}{N_2}+\frac{1}{N_3}>1. \tag{1.2.1}$$

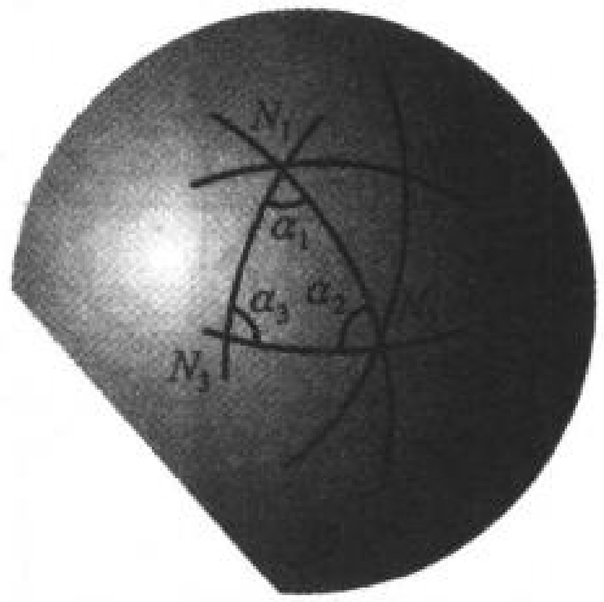


图 1.2.1 不同方向对称轴的组合 (对称轴在大圆的露头点构成球面三角形

从上面的不等式我们可以列举出旋转轴组合的所有可能情况: (1) 只有一个唯一的高阶转轴 $N_3=N\geqslant 3$, 以及 $N_1=N_2=2$, 所有组合 [$N22$] 是可能的, N 可以是任意整数; (2) 两个或两个以上高阶转轴, 可能的 $[N_1,N_2,N_3]$ 组合为 [233], [234], [235], 不存在其它的可能性. 这个看上去很难解决的晶体学问题 (包括准晶), 实际上只要用一点几何知识就可解决. N 次轴 ($N>5, N>6$) 虽然不属于经典晶体学, 但从点群的角度来看却是准晶体学的基本组成部分. 因此这些组合规则的结果可以帮助我们理解为什么三维准晶限于二十面体对称性 235, 而从对称性来考虑, 二维准晶却不限于某种特定的高对称轴.

§1.2.2 循环群与二面体群

我们已经掌握了足够的知识来对所有的点群进行推导. 点群大体上可分为两类, 第一类是只包含真旋转的对称元素, 第二类则是也包含有非真旋转的对称元素 (反映, 反演或旋反轴). 而且为了不使问题复杂化, 首先只考虑顶多只有一个高次轴的情形. 从最简单的情形出发, 考虑只含有一个 N 重旋转轴的点群 (用国际符号来标志为 N, 用 Schönflies 符号来标志为 C_n); 其次是涉及 [$N22$] 轴次组合的二面体群. 进一步就要考虑包含第二类元素的点群: 诸如只有单一的 $\overline{N}$ 轴 (S_n); 还有垂直于真转轴 N 加一镜面, N/m(或 C_{nh}); 以及中分两个二重轴加一系列镜面, 得到 Nm 或 $\overline{N}m$ (相应于 C_{nv}). 类似的操作可以对二面体群进行, 使 $D_n\to D_{nh}$ 或 $D_n\to D_{nd}$. 这些结果都总结在图 1.2.2 中, 有关不止一个高次轴的情形留在下节中讨论.

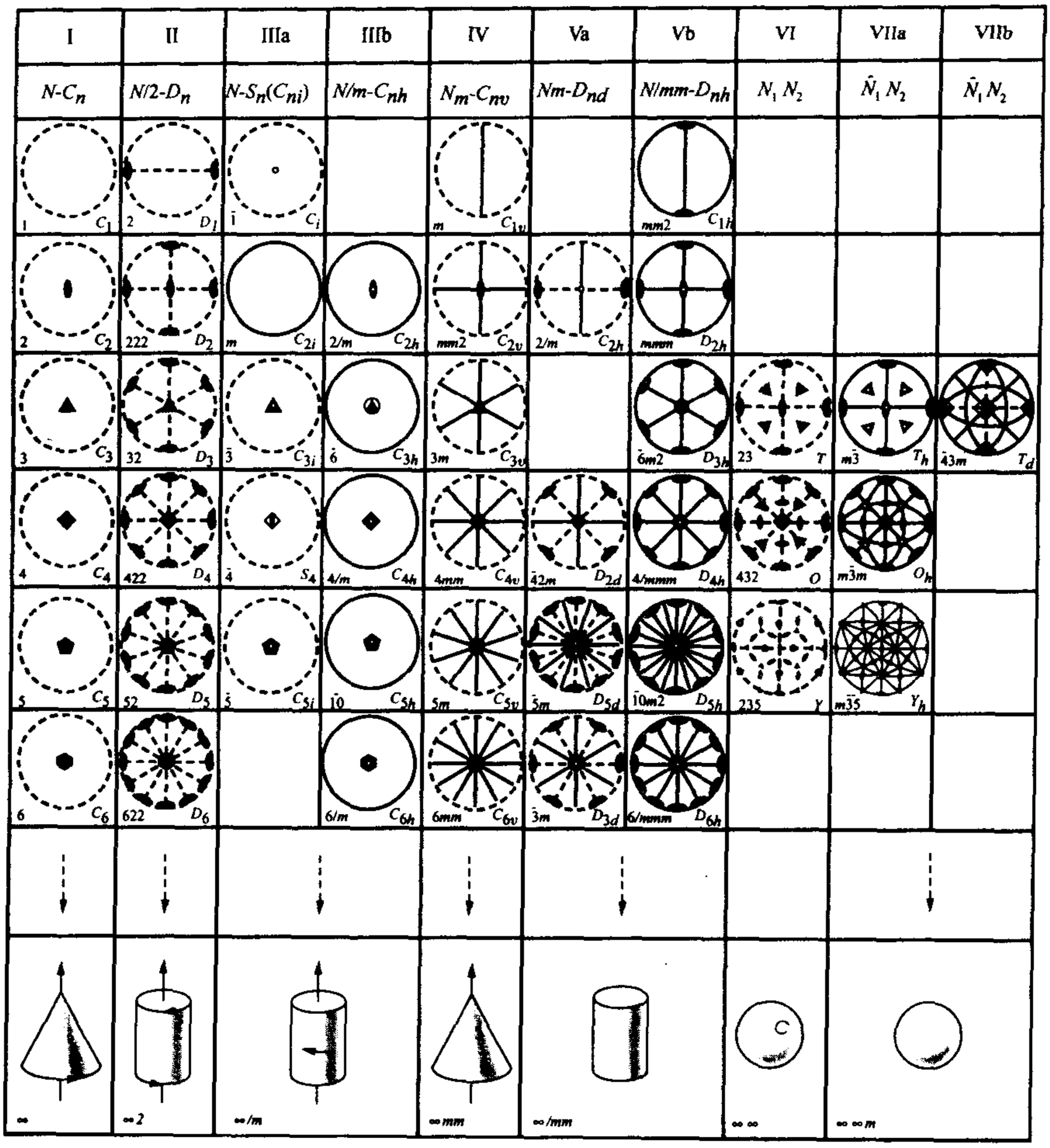


图 1.2.2 点群的示意图 (用极射赤面投影图画出了对称元素的空间配置)

§1.2.3 正多面体与立方点群

为了讨论不止一个高次轴的点群, 我们需要复习一些有关正多面体的立体几何问题. 在 Plato 的对话录中提到过叫做 Plato 体的 5 种正多面体. 在每个正多面体中, 所有的面是由 p 条边组成的正多边形, 每个顶点连接 q 个正多边形, 因此我们可以用 Schläfli 符号 $\{p,q\}$ 来标记一个正多面体. 这样, 5 个 Plato 体 (见图 1.2.3) 是正四面体 (4 个正三角形面), $\{3,3\}$; 立方体 (6 个正方形面), $\{4,3\}$; 正八面体 (8 个正三角形面), $\{3,4\}$; 正十二面体 (12 个正五边形面), $\{5,3\}$; 正二十面体 (20 个正三角形面), $\{3,5\}$. 值得一提的是, 不同形状的一对多面体 (例如八面体和立

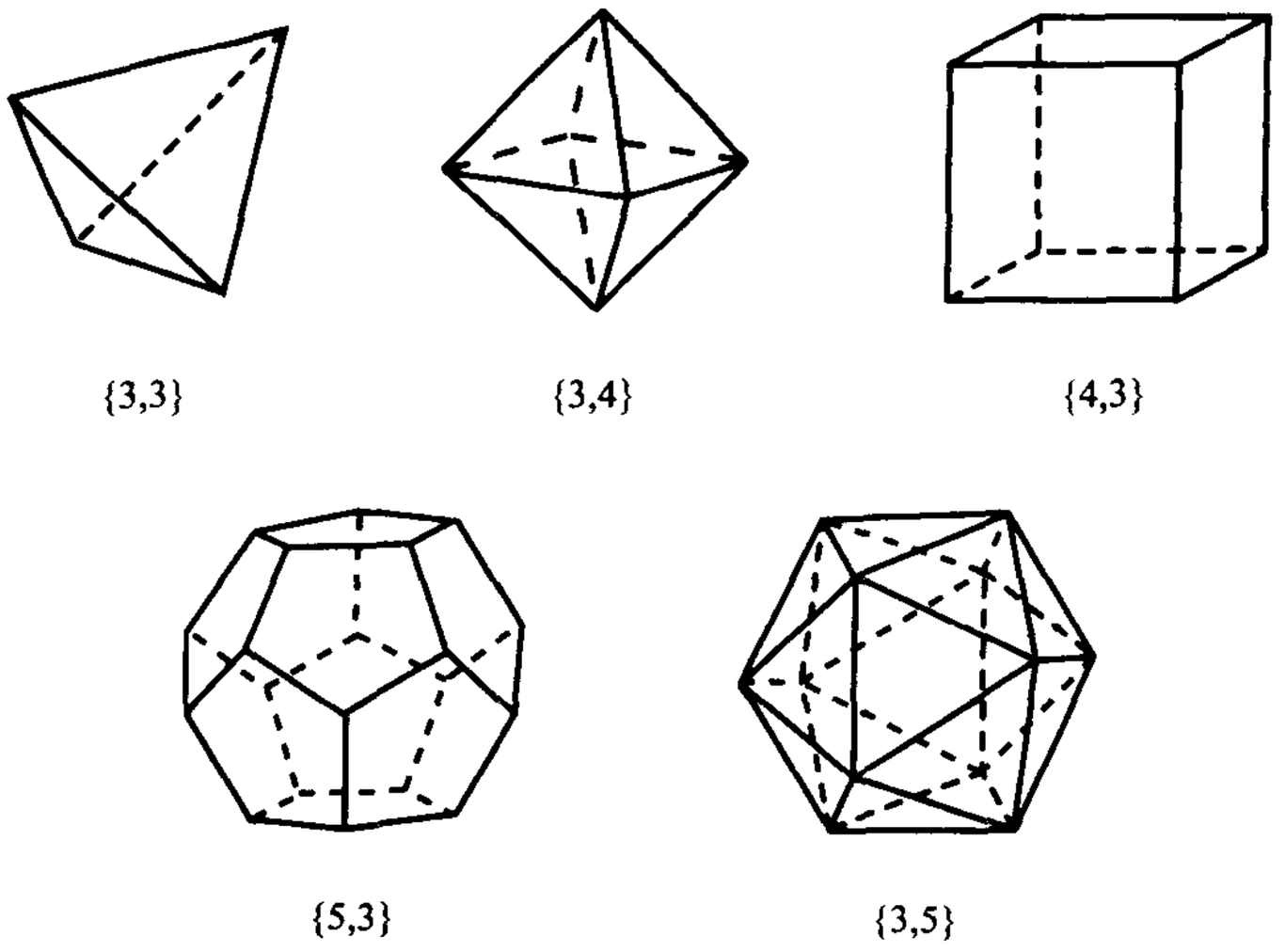


图 1.2.3 五种正多面体

方体或是正二十面体和正十二面体) 有相同的对称群. 这些多面体对是由对偶关系 (duality) 联系起来的, 即顶面互换, 相应于 p,q 值的交换; 即 $\{3,4\}$ 与 $\{4,3\}$ 或 $\{3,5\}$ 与 $\{5,3\}$. 古希腊的一位数学家 Theatatus 证明了只存在 5 种正多面体. 其证明可以简单地描述为: 将每个正多边形的边看作是顺序相连且总和为零的 p 个矢量, 两相邻矢量之间的夹角等于多边形相邻边的外角, 总和等于 2π. 这样多边形的每个外角等于 $2\pi/p$, 而内角则等于 $(1-2/p)\pi$. 现在考虑的是在正多边形的每个顶点, 相连多边形的 q 个内角之和必定小于 2π, 正多面体是凸的, 因此得到不等式

$$\frac{1}{p}+\frac{1}{q}>\frac{1}{2}, \tag{1.2.2}$$

或

$$(p-2)(q-2)<4. \tag{1.2.3}$$

容易看出, p 和 q 的可能之组合为 {3,3}, {3,4} 和 {3,5}. 这与 Plato 体 {3,3}, {4,3}, {3,4}, {3,5}, {5,3} 相对应. 这个早在 2000 多年前纯几何的结论预示了有关高次转轴组合的 Euler 定理.

有关 Plato 体的对称群可以从它们的旋转子群 $T(23)$, $O(432)$, $Y(235)$ 着手. 对于一个正四面体, 有 4 条连接中心到顶点的 3 重轴, 3 条连接中心到边的中心的 2 重轴; 对于一个正八面体, 有 3 条沿中心到顶点的 4 重轴, 4 条沿中心到三角形面心的 3 重轴, 6 条沿中心到边的中心的 2 重轴; 对于一个正二十面体, 有 6 条沿中心到顶点的 5 重轴, 10 条沿中心到三角形面心的 3 重轴, 15 条沿中心到边中点的 2 重轴. 这些旋转子群全部是由某一类对称元素所构成的. 我们可以进

一步引入一个第二类对称元素 —— 反映, 来获得阶数更高的对称群. 例如从 T 群出发, 可以垂直于其 3 个 2 重轴加镜面, 从而 $T(23) \to T_h(\frac{2}{m}\bar{3})$, 还可以中分正交的 2 重轴加镜面, 就得 $T(23) \to T_d(\bar{4}3\frac{2}{m})$; 从 $O(432)$ 出发, 对 3 个四重轴和 6 个 2 重轴都加上一个和它垂直的镜面, 就可以得到对称性更高的 $O_h(\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m})$, 即 $O(432) \to O_h(\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m})$; 从 $Y(235)$ 出发, 垂直于其 15 个 2 重轴加镜面, 得到对称中心 Y_h, 即 $Y(235) \to Y_h(\frac{2}{m}\bar{3}\bar{5})$. 一个正多面体的所有顶点都处在同一球面上, 因而它们的不同轴向 (或平面) 之间的夹角关系都可以从其极射赤面投影图导出 (参看图 1.2.4).

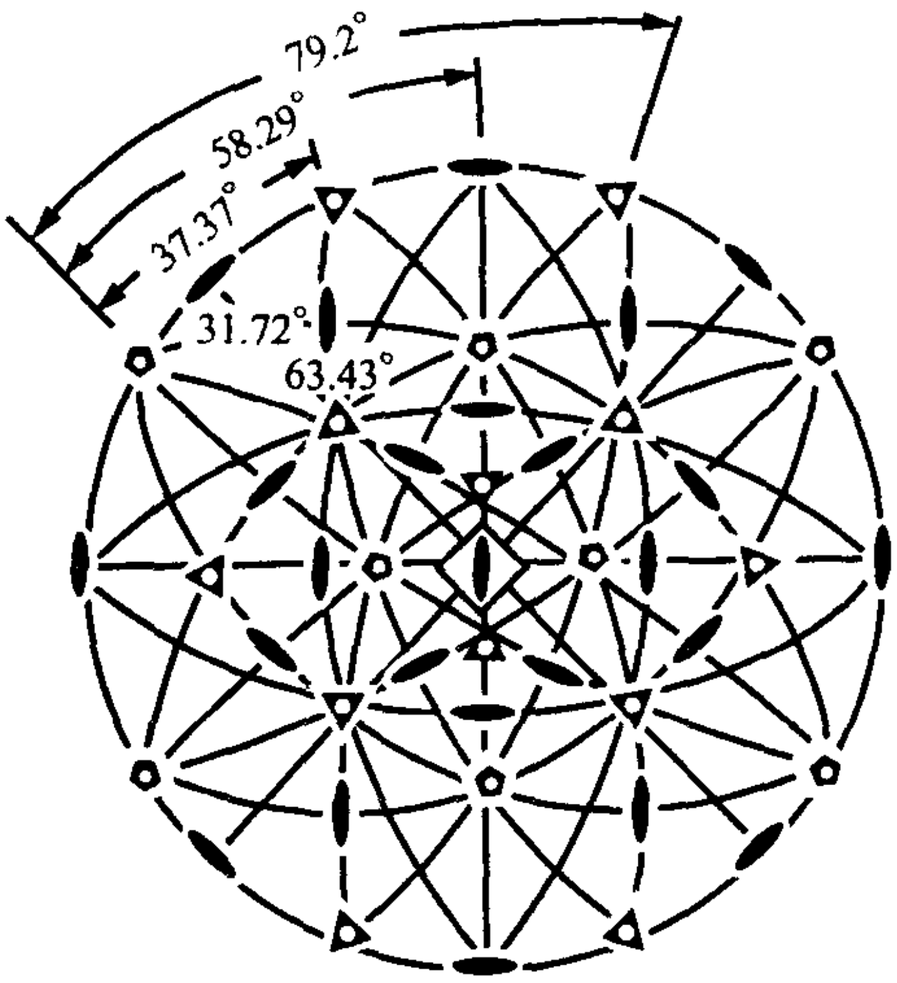


图 1.2.4 极射赤面投影图, 显示出立方与二十面体对称群的轴向 (平面) 间的夹角关系

在这里对于点群的符号作一简单说明: 有两种符号系统, 一是 Schönflies 符号, 一是国际符号①. Schönflies 符号用大写字母来表示, 例如 C 表示循环群, D 表示双面体群, 而 T, O 与 Y 代表四面体群、八面体群与二十面体群. 脚标表示主要轴次和增加的镜面方式, 如 D_{nd}, T_h, T_d, O_h, Y_h 等. 国际符号的次序颇有讲究, 它标志了对称轴 (反映面法线) 的空间安排. 理解某规律, 就可以大体上掌握对称群中对称元素在空间排列的情况. 如果只有一个突出高次轴, 这个轴次就放在首位, 例如 32, $\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$, 后面的位置代表和它垂直的一组或两组对称轴. 情况特殊的是立方 (以及二十面体) 对称性, 即不止一组高次轴. 在这种情形下, 第一位置标志了沿立方坐标系的轴次, 第二个位置标志了沿体对角线方向的轴次. 例如 23, 432, 235, $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$, $\frac{2}{m}\bar{3}\bar{5}$. 注意在这种情形下, 第二位置总会有 3 或 $\bar{3}$ 出现, 这是立方对称性的判据. 国际符号中往往采用简略写法, 例如将 $\frac{2}{m} \to m$, 在立方对称的点群中将 $\frac{4}{m} \to m$, 这样 $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m} \to 6/mmm$, $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m} \to m\bar{3}m$, $\frac{2}{m}\bar{3}\bar{5} \to m\bar{3}\bar{5}$. 在图 1.2.2 中都采用了简略符号.

正多面体的概念可以推广到半正 (semiregular) 多面体. 从正多面体出发, 通过截顶 (truncation)、钝顶 (snalling)、仿射 (affinity) 等方式可以获得 13 种等顶半正多面体 (所有的顶点都等同地外接于一个球面, 但正多边形不只一种), 这类多面体被称作 Archimeades 体. 例如: 将一个二十面体, 沿棱的 1/3 处, 截去所有的顶, 就得到一个截顶二十面体, 有 32 个面 (12 个正五边形和 20 个正六边形) 与 60 个顶点. 对这种等顶半正多面体进行对偶化, 即顶面互换, 外接球变为内切球, 可以得到

①目前的情况是两种符号系统都被应用. 在电子结构的理论 (不管是量子化学还是固体能带理论) 中通用的是 Schönflies 符号系统; 而在晶体结构测定及相关领域之中, 通用的是国际符号. 因而学习凝聚态物理学的读者, 对于这两种符号系统都要有一定程度的了解, 不可偏废.

对应的等面半正多面体, 例如与截顶二十面体相对偶的是相同等腰三角形组成的六十面体, 与二十 – 十二面体相对偶的是菱形 (锐角为 63.43°, 钝角为 116.57°) 三十面体. 上面提到的这几种多面体, 都保持了二十面体对称性, 参见图 1.2.5. 值得注意, 这里的两种等面半正多面体中多边形都不是正多边形, 但仍然保持了二十面体对称性.

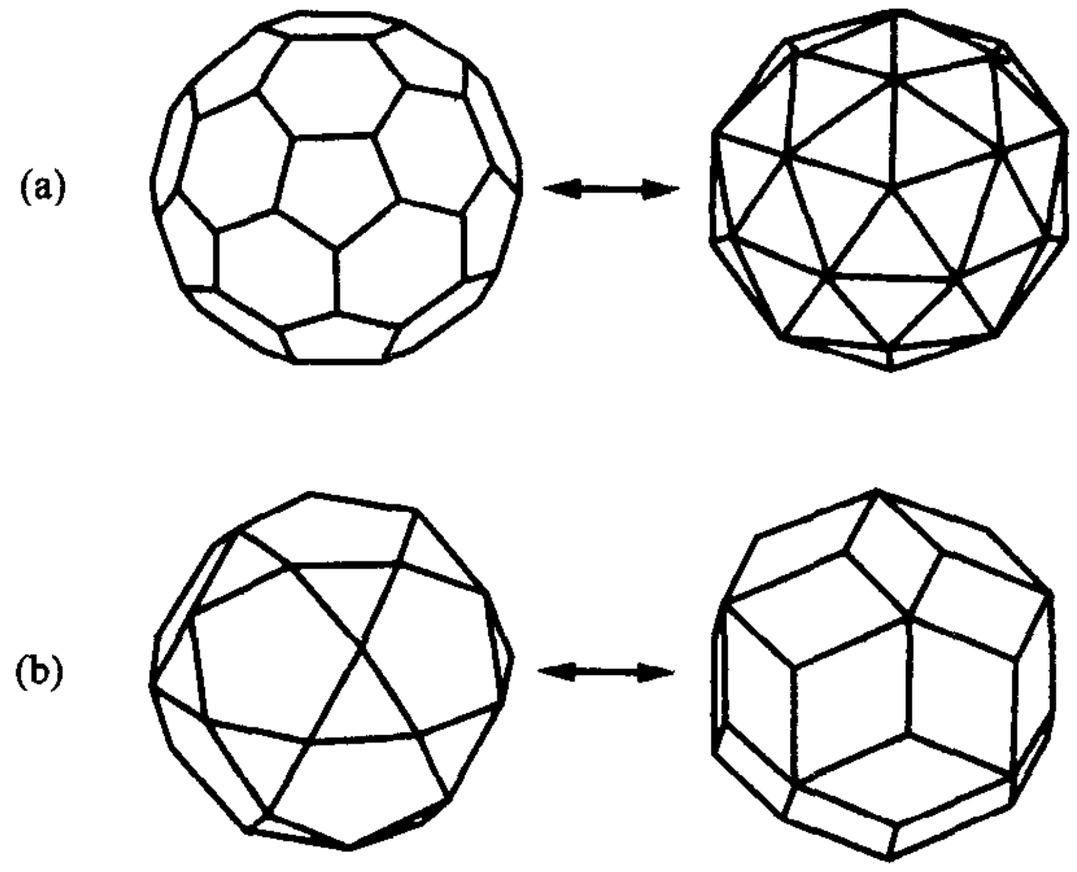


图 1.2.5 具有二十面体对称性的几种半正多面体. (a) 截顶二十面体与其对偶六十面体; (b) 二十 – 十二面体与其对偶菱形三十面体

二十面体对称性对于分子结构有其重要性. 十二面体烯 $C_{20}H_{20}$ 的 CH 基就处在正十二面体的 20 个顶点上. 20 个 H_2O 分子也采取了类似的结构. 特别是 Kroto、Smalley 和 Curl 等在 1985 年从激光蒸发碳原子团簇的质谱上发现, 于 60 个碳原子处丰度特别高, 推断出 C 原子处于截角二十面体 60 个顶上的 C_{60} 笼状分子的存在, 为此获得了 1996 年 Nobel 化学奖. C_{60} 分子化学名为 buckminsterfullerene, 其简称为 fullerene, 即 fuller 烯, 用来纪念建筑奇才 Buckminster Fuller 开创了二十面体式仿球形的穹顶结构, 从而启发了 Kroto 等的构想. 另一方面, Shechtman 等于 1984 年发现了急冷 Al-Mn 合金的电子衍射谱具有二十面体对称性, 发现了具有准周期结构的准晶, 从而扩大了晶体学的范围. 在准晶研究中菱形三十面体也发挥了作用. 我们将在第二章中讨论有关准晶 (quasicrystal) 结构的问题.

§1.3 周期结构和空间群

原子作周期性排列的晶体是固体物理学的主要对象, 在凝聚态物理学里也仍然是一个重要的方面.

§1.3.1　周期结构和晶格

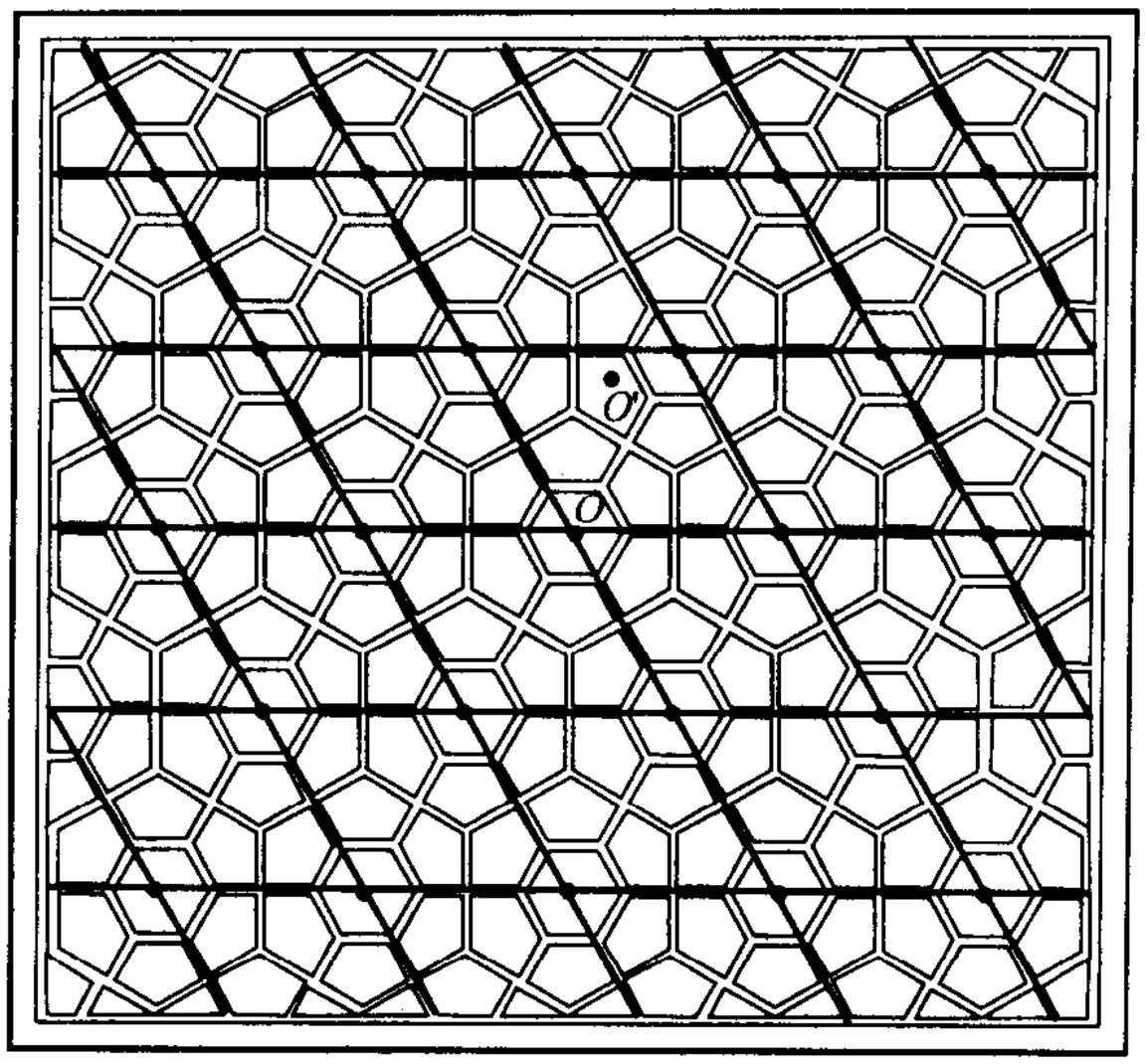


图 1.3.1　一个二维周期图案和它的晶格

我们从任何周期性结构, 例如墙纸图案或晶体 (见图 1.3.1), 可以推出一个晶格作为其周期性理想化的表征. 首先我们在结构中选择任意一点 O (或 O') 作为原点, 然后在该结构中就会发现有一系列的点, 这些点的周围环境与 O 点的完全一样. 至此, 所有这些点的集合就构成了晶格. 沿任一格矢的平移都使得图案完全相同. 从对称性的观点来看, 晶格体现了图像的平移对称性, 当然具有平移对称性的图像是没有边框的, 一直延伸到无限大. 三维空间结构的格矢, 可以表述为

$$\boldsymbol{t} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}, \tag{1.3.1}$$

其中 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 为基矢, u, v, w 为整数, 可以为 $0, \pm1, \pm2, \cdots, \pm\infty$.

要注意的是, 对于给定的晶格原点、基矢、单胞的选择都不是唯一的, 可以有多种选择. 初基单胞被定义为只含一个格点的单胞. 相应地, 非初基单胞含有多个格点 (图 1.3.2). 习惯用的单胞通常会选择高对称性的, 不一定是初基的. 还有一点值得注意, 抽象出来的晶格并不等于原来的周期性结构. 格点周围的图像或单胞所含的具体内容在抽象的过程中都被舍弃. 只有把简化掉的信息 (被称为基元) 叠加到晶格上才能恢复原先的晶体结构, 因此可以说

$$\text{晶体结构} = \text{晶格} + \text{基元}.$$

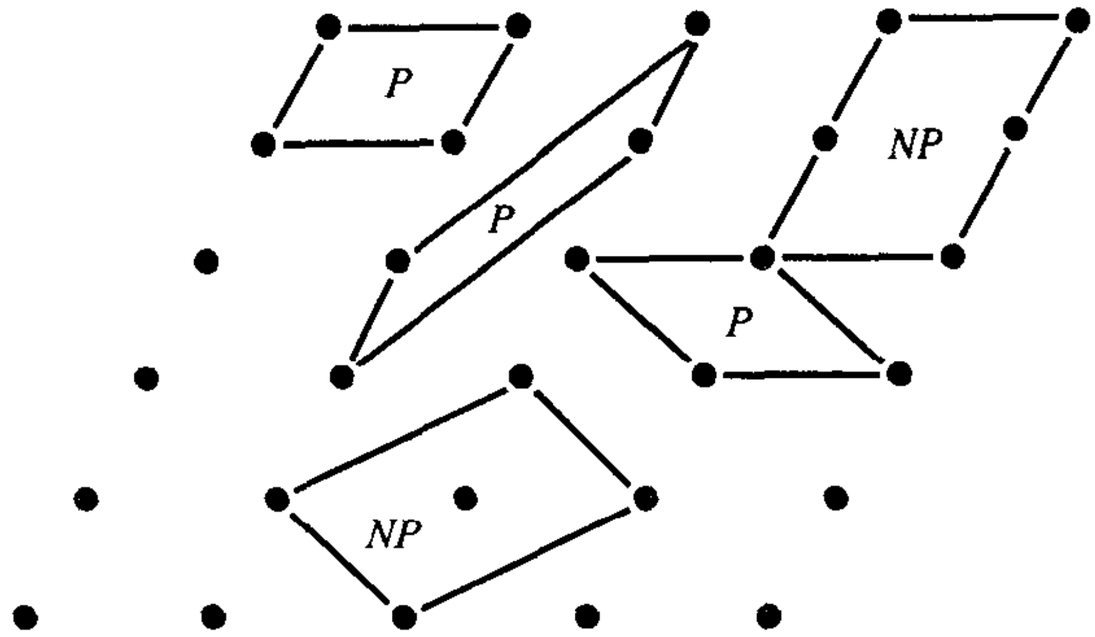


图 1.3.2 二维晶格中单胞的不同选择 (P 为初基, NP 为非初基)

实际上, 周期性对旋转对称性加上了严格的限制, 这可以简单地加以证明. 在晶格中选择一格点 A, 让一个 N 重旋转轴通过该点, 并且垂直于该晶格面. 在 N 格点的相邻格点中选一点记为 A', 以点 A 为矢量的端点, 点 A' 为矢量的顶点, 作一矢量 $\overrightarrow{AA'}$. 该矢量的模比其它平行于 $\overrightarrow{AA'}$ 的矢量的模都要小. 对矢量 $\overrightarrow{AA'}$ 作 N 重旋转操作, 使 A' 点转到 B' 点. 对点 A 作同样的操作, 使 A 点转到 B 点. 记 α 为旋转角度, 那么矢量 $\overrightarrow{BB'}$ 的模应是矢量 $\overrightarrow{AA'}$ 的模的整数倍 (参见图 1.3.3), 即

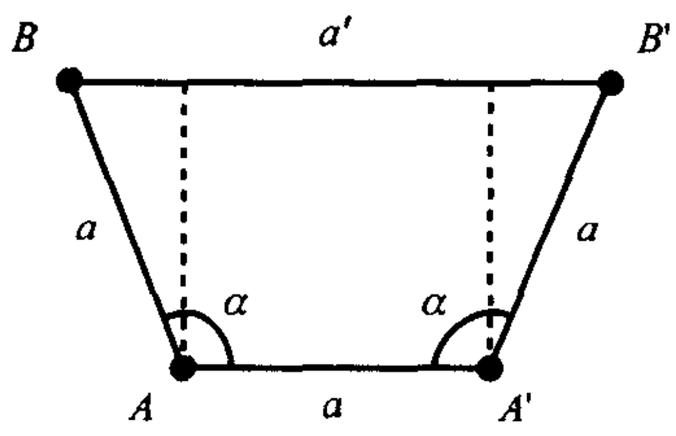


图 1.3.3 旋转轴次与周期结构相容性的论证

$$a + 2a\sin(\alpha - \pi/2) = a - 2a\cos\alpha = pa, \tag{1.3.2}$$

$$\cos\alpha = (1 - p)/2. \tag{1.3.3}$$

为了满足 $-1 \leqslant \cos\alpha \leqslant 1$, 有 p =3, 2, 1, 0, 于是 $\alpha = 2\pi/N$, 其中 N =2, 3, 4, 6. 很明显只有 1, 2, 3, 4, 6 次旋转轴 (包括真旋转和非真旋转) 不破坏周期性结构. 也就是说, 晶体点群只能包括上述 N 次旋转轴. 这样我们可以确定 10 个二维点群、32 个三维点群; 但二十面体点群和其它含有晶体学所没有的 5 重旋转轴或大于 6 重的旋转轴的晶格, 是和周期性结构不相容的. 这些构成了研究许多特殊分子的主题, 也将传统结晶学的研究扩展到准晶领域.

§1.3.2 Bravais 格

传统上把晶体学中的所有晶格称为 Bravais 格. 现在我们要列举所有已知种类的 Bravais 格: 斜方、长方、菱形、正方、六角型, 总共只有 5 种二维晶格, 14 种三维晶格. 应该注意, 对于周期性结构, 除了点对称操作以外, 还有一些相关对称操

作: 纯平移、滑移反映面与螺旋对称轴. 纯平移很容易被设想出来, 而滑移反映、螺旋轴 (包括真旋转和非真旋转) 操作是点对称性操作的进一步变化, 显得比较复杂. 与平移操作相关的变化通常是 $t/2, t/4$, 这里 t 是沿滑移面的晶格矢量; 与 N 次旋转轴操作相关的平移矢量为 pt/N, 其中 p 是小于 N 的整数, t 是沿旋转轴的平移矢量 (参见图 1.3.4 与 1.3.5).

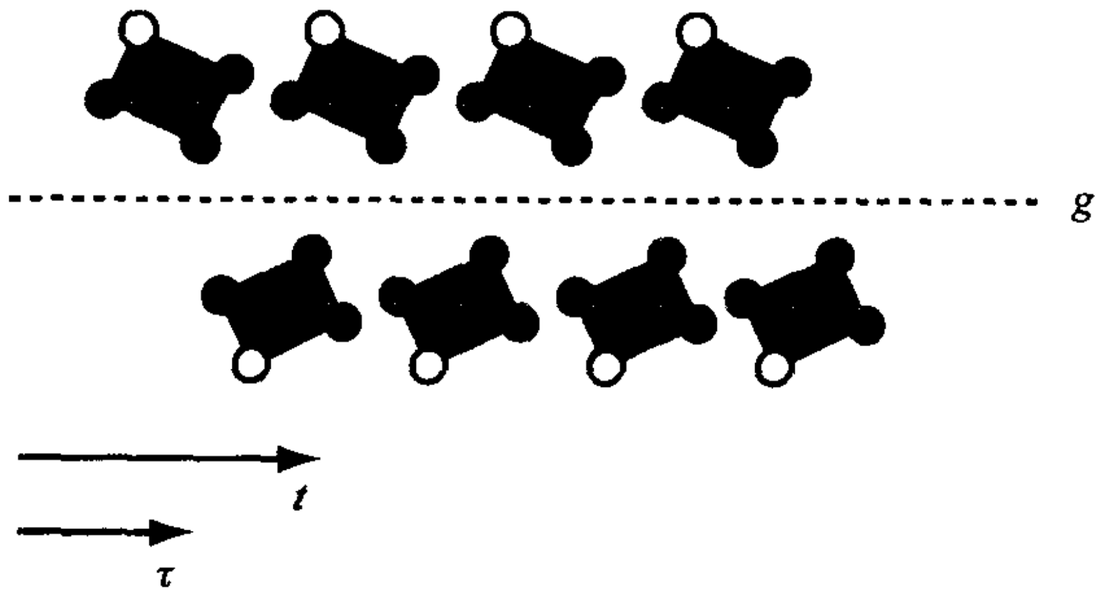


图 1.3.4 滑移反映面的示意图

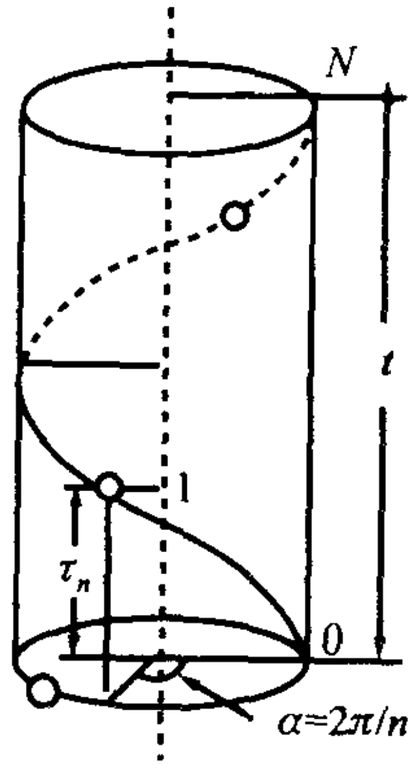


图 1.3.5 螺旋轴的示意图

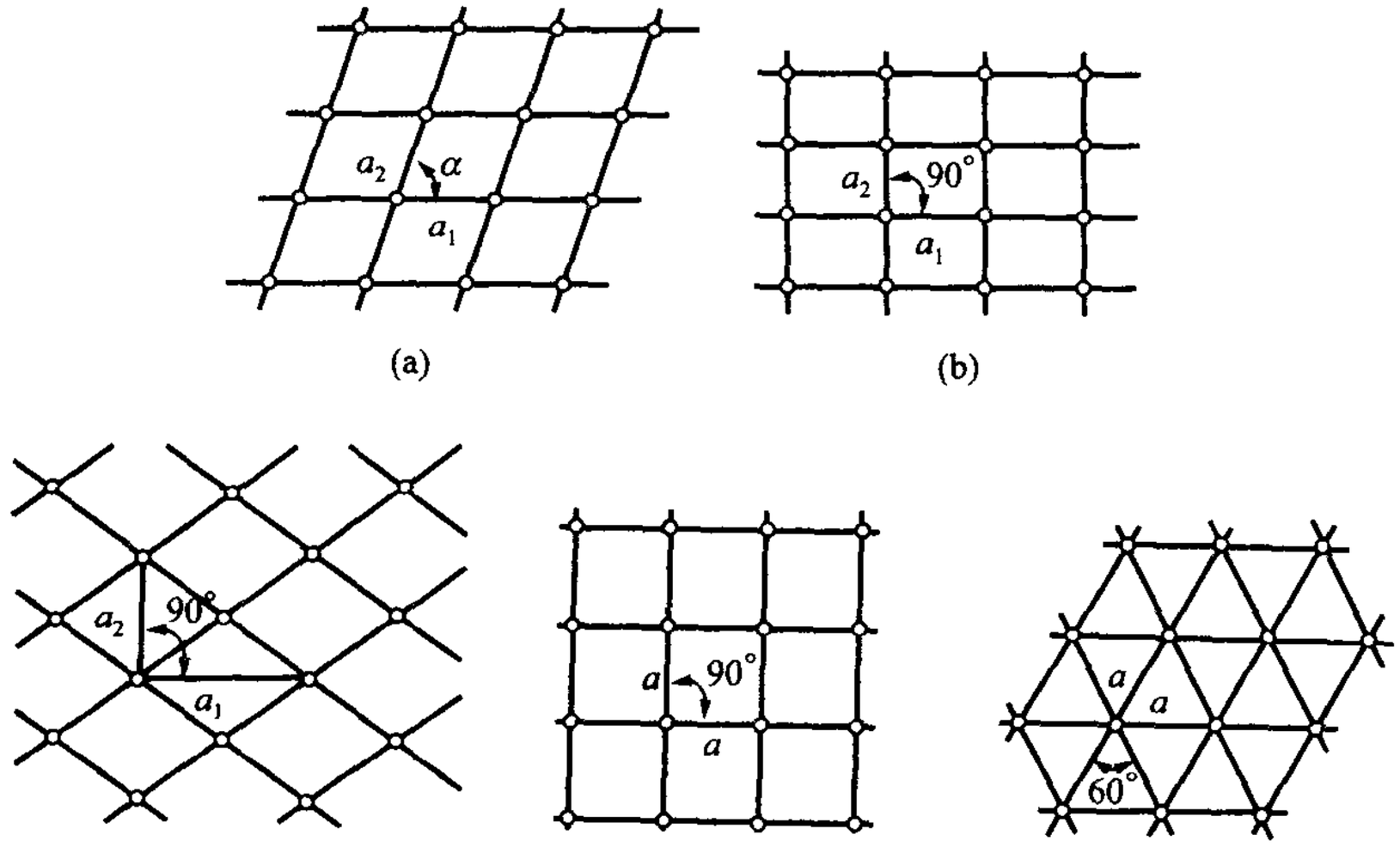


图 1.3.6 二维 Bravais 格. (a) 斜方; (b) 长方; (c) 菱形; (d) 正方; (e) 六角

有心晶格通常还有一些附加的对称性操作, 如滑移反映面、螺旋轴操作. 在二维空间里, 有心晶格的附加操作是很明显的, 而二维加心的长方晶格相比起未加心

的长方晶格, 增加了一组相互平行的滑移反映线 (在二维情况下, 平面退化为直线), 而平移矢量 t 等于 $a/2$, $b/2$, 所以它的对称性不同于非加心的晶格 (参见图 1.3.6). 虽然三维空间中晶格的对称性更为复杂, 但其情况类似. 14 个 Bravais 格被分为 7 个晶系: 三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、四方晶系、菱面体晶系、六角晶系、立方晶系. 菱面体点群可被认作加心的六角晶格的特殊类型. 如果我们采纳这种观点, 7 种晶系被减为 6 种 (参见图 1.3.7). 应该强调, 晶格的分类是按对称性的差异来进行的, 因而晶格的类型和平移群一一对应.

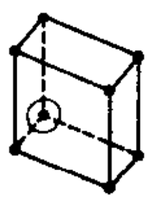
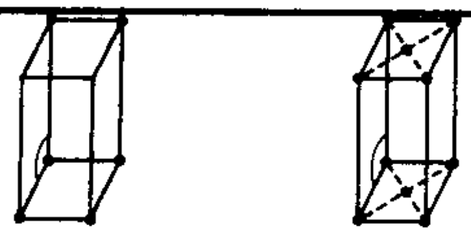
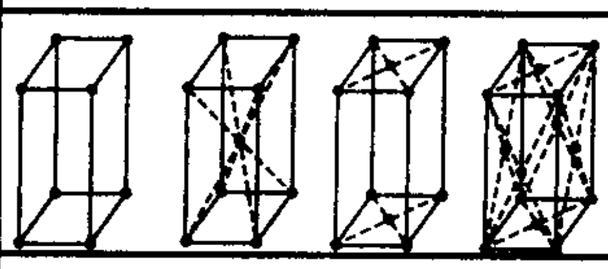
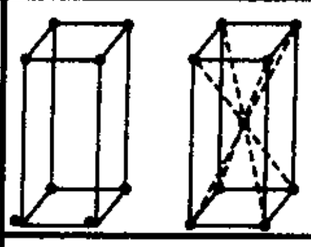
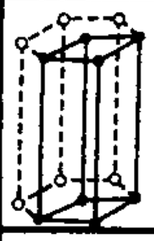
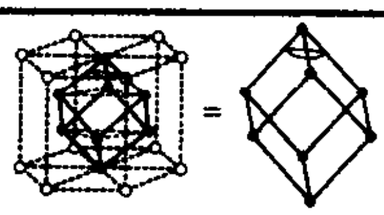
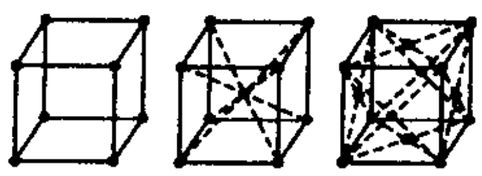
晶系	晶格类型 P (初基) I (体心) C (底心) F (面心) R (菱面体)	相关的点群
三斜(Triclinic) $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$		$1, \bar{1}$
单斜(Monoclinic) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 90°$		$2, m, \frac{2}{m}$
正交 (Orthorhombic) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$		$222, 2mm,$ $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}(mmm)$
四方(Tetragonal) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$		$4, \bar{4}, \frac{4}{m}$ 422, $4mm, \bar{4}2m,$ $\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}(4/mmm)$
六角(Hexagonal) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$		$6, \frac{3}{m}, \frac{6}{m}$,622, $6mm, \bar{6}2m,$ $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}(6/mmm)$
菱面体 (Rhombohedral) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$		$3, \bar{3}, 32, 3m,$ $\bar{3}\frac{2}{m}$ $(\bar{3}m)$
立方(Cubic) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$		$23, \frac{2}{m}\bar{3}(\bar{3}m),$ $432, \bar{4}3m,$ $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}(m\bar{3}m)$

图 1.3.7 14 种空间晶格

§1.3.3 空间群

18 世纪 90 年代, Fedorov 和 Schönflies 分别确定出 230 个空间群, 这是传统结

晶学的里程碑. Fedorov 采用的方法更几何、更直观一些, 而 Schönflies 的方法更具数学的严密性. 然而要得到具体结果, 两种方法都很繁琐. 这里我们将举一个较为简单的例子, 用二维空间群或平面群来做一个简明的讨论.

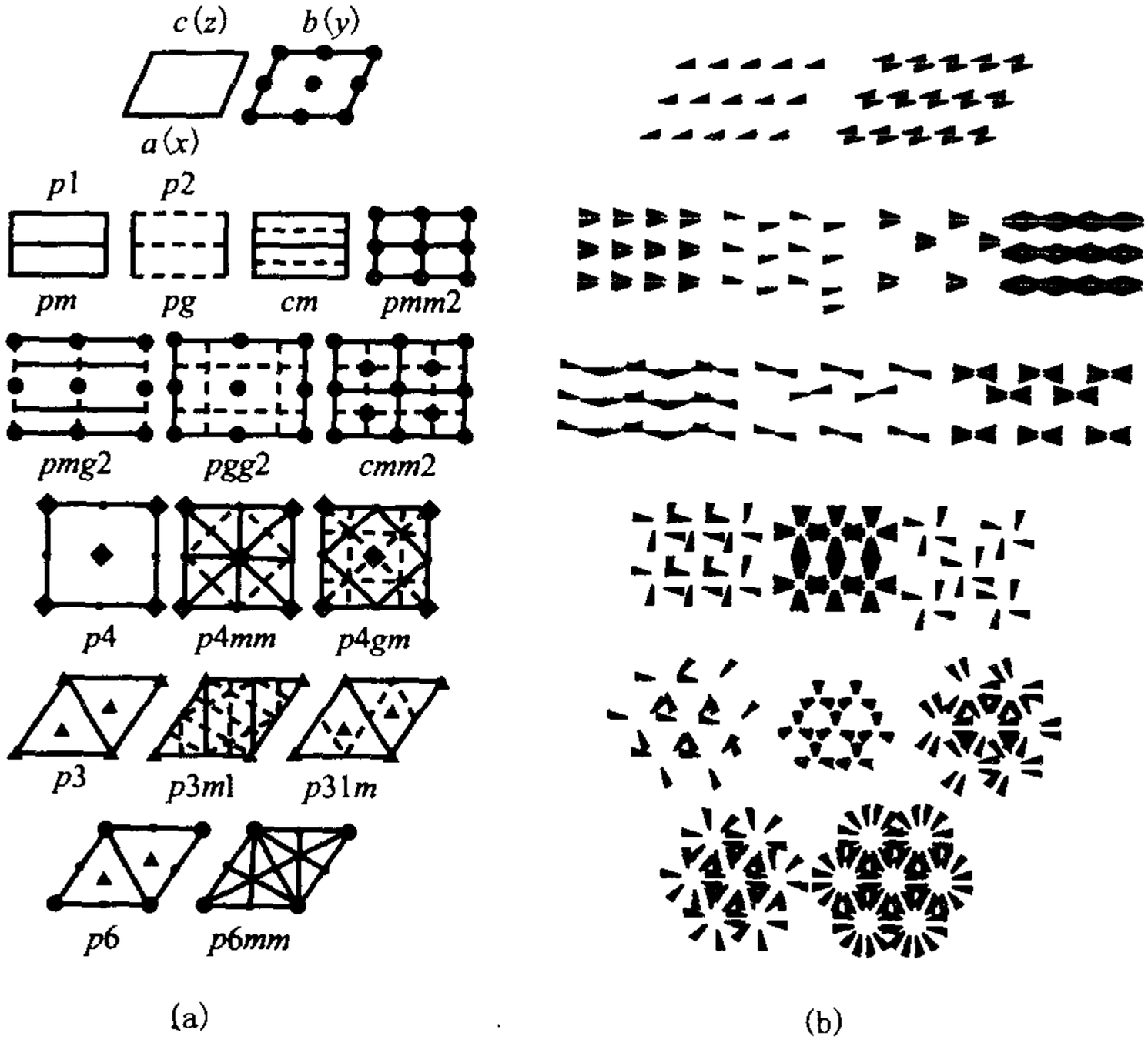


图 1.3.8 17 种二维空间群. (a) 对称元素的配置; (b) 典型图像

我们都知道有 5 种不同的 Bravais 格. 我们把二维 Bravais 格与相容的点群组合起来, 可以产生 13 个点式 symmorphic 平面群. 二维中容许的非点式操作是 ab 平面内的滑移反映线, 产生 4 个非点式 nonsymmorphic 平面群. 总计存在 17 个二维空间群, 可用来对表面结构进行分类 (参见图 1.3.8).

就三维空间来说, 虽然比较复杂, 但情况是类似的. 非点式操作包括滑移反映面和螺旋轴 (包括真旋转和非真旋转), 也都涉及适当的晶格平移的分数. 把 Bravais 格和相容的点群一起考虑可以产生 73 个点式空间群, 而进一步用非点式对称性操作可以产生 157 个非点式空间群. 事实上非点式对称性操作在三维空间中起着更重要的作用, 这是空间群变得复杂的原因. 在空间群中, 有 11 对是对映体 (enantimorphic) 空间群, 它们中的任何一个都可以用另一个作镜面操作得来, 这有点像左右手. 例如, $P6_222$, 右螺旋石英; $P6_422$, 左螺旋石英. 测定空间群是结构测定的第一步. 有心晶格和非点式的对称性操作元素可以通过 X 射线衍射图的系统消光来判断. 对称中心是否存在可以通过额外的物理实验测定, 例如激光的二次谐

波产生、压电效应、X 射线散射的异常色散. 最后一种方法是根据 X 射线衍射强度的 Friedel 法则被破坏, 即衍射强度 $I(h,k,l) \neq I(\bar{h},\bar{k},\bar{l})$ 来推断.

§1.3.4 晶体结构的描述

为开展研究工作, 科学家往往需要对有关材料的晶体结构有完整的了解. 这就要掌握晶格参量, 以及单胞内每一个原子的品种与坐标. 许多常见的晶体结构有资料可查, 但是一些已测定的晶体结构的结果一般都用简略的语言 (例如 Wyckoff 符号) 来描述. 要使这些结果具体化, 往往需要查阅 International Table for Crystallography Vol. I 中有关空间群的图页. 现在就以 $LiNbO_3$ 晶体为例作一说明. 结构测定的资料表述如下:

化学式: $LiNbO_3$;

晶格: 菱面体, 如采用六角晶胞 a=0.5148nm, c=1.3863nm;

晶胞中化学式数: 6;

空间群: $R3c$ (No.161);

我们就根据国际表上 $R3c$ 空间群这一页选择六角坐标系, 查出等效位置.

格点位置: (0,0,0; $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{2}{3}$; $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$)

Wyckoff 符号:

(a) 6 个位置: 0,0, z; 0,0, $\frac{1}{2}+z$;

(b) 18 个位置: x,y,z; $\bar{y}$, $x-y$, z; $y-x$, $\bar{x}$, z; $\bar{y}$, $\bar{x}$, $\frac{1}{2}+z$; $x,x-y$, $\frac{1}{2}+z$; $y-x$, y, $\frac{1}{2}+z$.

有了这些资料, 原子坐标可被定出: Nb 处于 6(a) 位置: 0, 0, w_1, (w_1=0.0186); Li 处于另一组 6(a) 位置: 0, 0, $\frac{1}{3}-w_2$ ($w_2=-0.0318$); O 处于 18(b) 位置: x,y,z ($x=0.0492$, y=0.3446, z=0.0833).

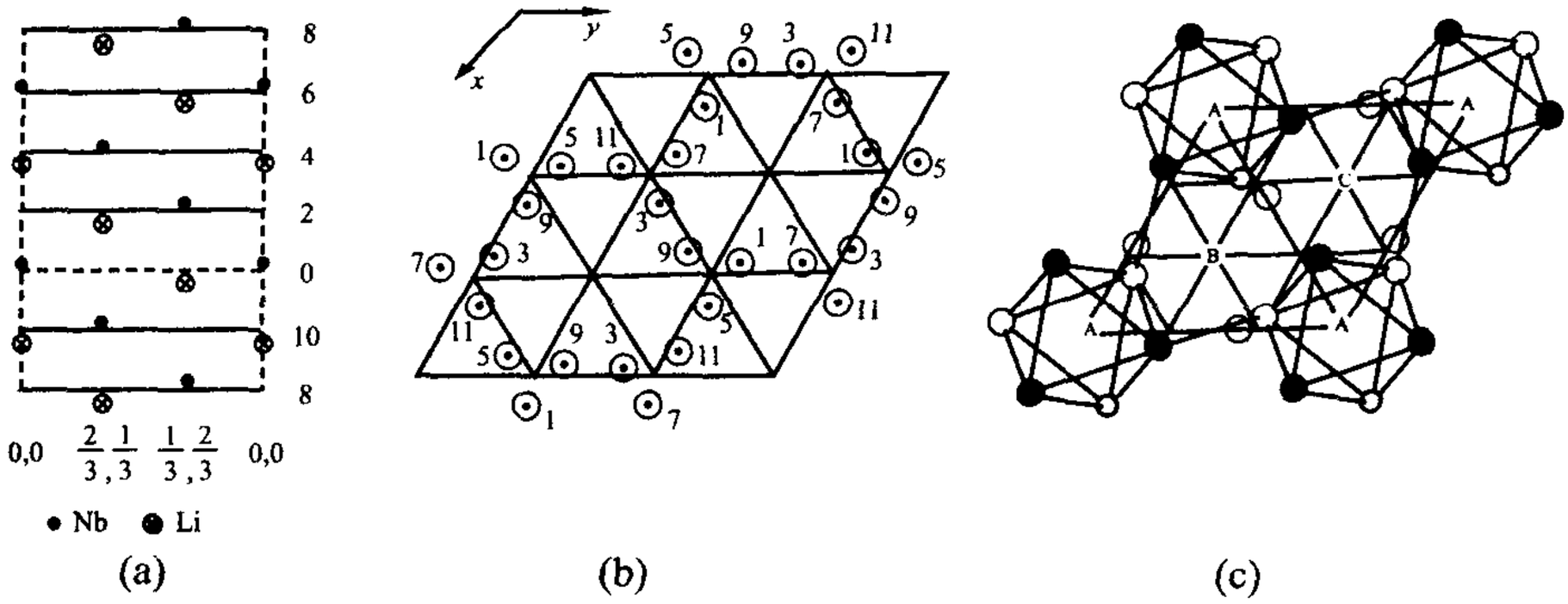
将这里的 (a), (b) 位置分别加上三种格点位置, 从而 Nb 与 Li (占 a 位置) 及 O (占 b 位置) 原子的全部位置一一得出, 结果如图 1.3.9 所示.

§1.4 物质结构和其 Fourier 变换

§1.4.1 普遍情形

物质结构可以通过 X 射线、电子、中子和可见光波的散射、衍射和成像来确定. 衍射图案和衍射强度的分布都与结构的 Fourier 变换有关. 最初 Fourier 变换仅仅是一种数学技巧. 对任何一个行为良好的函数 $f(x)$, 我们可以用如下的数学变换来定义它的 Fourier 变换, 即

$$\varphi(k)=\int f(x)\exp(\mathrm{i}kx)\mathrm{d}x, \tag{1.4.1}$$



(a) (b) (c)

图 1.3.9 $LiNbO_3$ 的结构 [2]. (a) Nb, Li 原子在 $(11\bar{2}0)$ 截面上; (b) O 原子在 (0001) 面上的投影, 数字以 $c/12$ 为单位; (c) 在 $z=0$ 面附近的氧八面体, 黑丸处 $z=c/12$, 白丸处 $z=-c/12$

也可作逆向 Fourier 变换, 使 Fourier 函数还原为原函数:

$$\varphi^{-1}[\varphi(k)]=\frac{1}{2\pi}\int\varphi(k)\exp(-\mathrm{i}kx)\mathrm{d}k=f(x). \tag{1.4.2}$$

对三维空间, Fourier 变换可以被广泛应用, 例如空间物质的散射振幅分布等于密度的 Fourier 变换:

$$\varphi(\boldsymbol{k})=\int\rho(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{1.4.3}$$

从它的逆变换, 我们重新得到原函数

$$\varphi^{-1}[\varphi(\boldsymbol{k})]=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\phi(\boldsymbol{k})\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{k}=\rho(\boldsymbol{r}), \tag{1.4.4}$$

这里 $\boldsymbol{k}$ 是在 Fourier 空间的任意矢量, 其量纲为长度的倒数, 它被称为倒矢量. 让矢量 $\boldsymbol{r}$ 和倒矢量 $\boldsymbol{k}$ 分解为直角坐标系分量 x,y,z 和 k_x,k_y,k_z, 二者的内积等于

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}=k_xx+k_yy+k_zz. \tag{1.4.5}$$

基于上述讨论, 每一种结构都有自己的映像, 也就是它的 Fourier 变换. 后者在原则上包含了原结构的全部信息. 如果某一结构的 Fourier 变换已完全通晓, 那么通过逆变换很容易得到原结构. 结构的 Fourier 变换是通过波的散射实验建立起来的. 我们定义入射波矢 $\boldsymbol{K}_0$ 和散射波矢 $\boldsymbol{K}$, 它们的方向分别沿着入射、散射方向, 它们的大小为相对应的波长的倒数, 即 λ^{-1}. 相互作用的波矢为

$$\boldsymbol{k}=\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}_0, \tag{1.4.6}$$

那么散射振幅与结构的 Fourier 分量成正比. 为了探测 $\boldsymbol{k}$ 空间, 入射、散射方向和入射波长都应有所改变. 所以结构的 Fourier 变换和相应的逆变换都与观测及结构

测定的实际物理过程有关. 然而, 我们并不是很彻底地知晓结构的 Fourier 变换, 因为所用的辐射波长是有限的, 在 $\boldsymbol{k}$ 空间中总有一些区域是不能被实验所检测到的, 而且测量到的仅仅是强度, 散射振幅的相位也不能测量到, 这些都是结构测定的基本困难所在.

§1.4.2 倒格

下一步我们将用晶格的 Fourier 变换给出倒格. 首先让我们考虑一个简单的例子, 将一维晶格定义为等间距 a 的 Dirac δ 函数 $\delta(x-ua)$, $u=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm\infty$, 满足

$$\delta(x-ua)=\begin{cases}\infty, & \text{如果 } x=ua,\\ 0, & \text{其它情况,}\end{cases} \tag{1.4.7}$$

且

$$\int\delta(x-ua)\mathrm{d}x=1. \tag{1.4.8}$$

δ 函数在 Fourier 变换下形式不变:

$$\int\delta(x-ua)\exp(\mathrm{i}kx)\mathrm{d}x=\delta\left(k-\frac{2\pi u}{a}\right), \tag{1.4.9}$$

该函数可被视为垂直于 x 轴的一系列平行面, 它们之间的间距为 $2\pi/a$ ($u=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm\infty$).

对于三维空间, 其基矢为 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$, 任意晶格矢可写作

$$\boldsymbol{R}=u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c};\ u,v,w=0,\pm1,\ \pm2,\cdots,\pm\infty. \tag{1.4.10}$$

它可表示为三维的 δ 函数 $\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})$, 相应的 Fourier 变换即可求出为

$$\varphi(\boldsymbol{G})=\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}). \tag{1.4.11}$$

这个三维 δ 函数可用于定义倒格, 它们由三组平面 (分别与 $\boldsymbol{bc}$ 面、$\boldsymbol{ca}$ 面、$\boldsymbol{ab}$ 面平行, 而间距为 $2\pi/a$, $2\pi/b$, $2\pi/c$) 的交点所构成. 从数学上可推导出倒格矢 $\boldsymbol{G}$ 为

$$\boldsymbol{G}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*, \tag{1.4.12}$$

其中 $h,k,l=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm\infty$, 且有

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}=2\pi,\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b}=2\pi,\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}=2\pi.$$

换一个写法, 得

$$\boldsymbol{a}^*=2\pi\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}/\Omega_0,\ \boldsymbol{b}^*=2\pi\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}/\Omega_0,\ \boldsymbol{c}^*=2\pi\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}/\Omega_0, \tag{1.4.13}$$

Ω_0 是单胞体积,

$$\Omega_0 = \boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}. \tag{1.4.14}$$

如果晶格基矢互相垂直, 那么它们的倒格基矢也同样相互垂直. 一般情况下 $\boldsymbol{a}$ 的倒格基矢的方向不同于矢量 $\boldsymbol{a}$, 但它总是垂直于矢量 $\boldsymbol{b} \times c$ 的平面. 在这里倒矢量的定义按固体物理学的惯例, 和晶体学的惯例不同. 后者用 1 来取代这里 (1.4.12) 及 (1.4.13) 式中的 2π.

下面讨论 Fourier 变换是否会使晶格的对称性发生改变. 我们知道有 14 种 Bravais 晶格, 除了简单晶格外, 还有有心晶格, 例如底心、体心、面心的晶格. 简单立方晶格的倒格仍保持它简单晶格的对称性; 有心的晶格就可能有差异, 譬如 fcc 晶格经过 Fourier 变换后成为 bcc 倒格, 反之亦然; 底心晶格经 Fourier 变换仍是底心倒格. 倒格矢是个重要的概念, 它在周期性结构衍射物理以及在固体电子结构理论中都起了很重要的作用.

§1.4.3 周期结构的 Fourier 变换

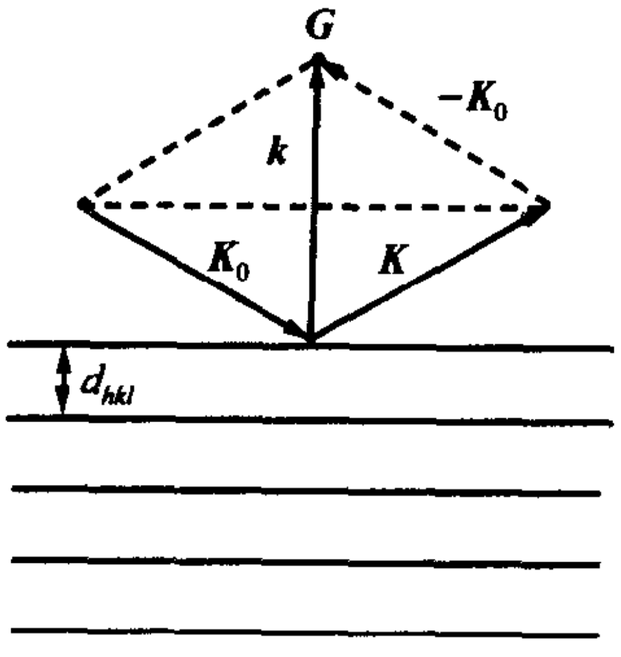


图 1.4.1 Bragg 方程与倒格矢

晶体结构可以理解为原胞按晶格排列, 也就是说每一格点代表一个单胞. 让我们用 $f(\boldsymbol{r})$ 表示一个单胞的密度分布函数, 而其它格点的密度分布函数与它一样, 用变换的语言来说这叫做卷积 (convolution), 表示为 $f(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})$. 依据卷积定理, 卷积函数的变换等于它各部分的变换函数的乘积, 即

$$\int f(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = F(\boldsymbol{k})\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}). \tag{1.4.15}$$

这里 $F(\boldsymbol{k})$ 是 $f(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换, 在衍射物理学中被称为结构因子, 在倒空间里它集中于倒格点. 函数 $F(\boldsymbol{G})$ 的绝对值可以取为该倒格点 $\boldsymbol{G}$ 的模. 取入射波矢为 $\boldsymbol{K}_0$, 散射波矢为 $\boldsymbol{K}(|\boldsymbol{K}| = |\boldsymbol{K}_0| = 2\pi\lambda^{-1}$, 这里的 λ 为射线的波长), 则

$$\boldsymbol{K} - \boldsymbol{K}_0 = \boldsymbol{k} = \boldsymbol{G}. \tag{1.4.16}$$

由于 $\boldsymbol{G} = 2\pi d_{hkl}^{-1}$, 因而这就是 Bragg 方程 ($2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$) 的普遍形式. 现在 $F(\boldsymbol{k})$ 可以用倒格矢指标 h, k, l 来标记, 写作 $F(h, k, l)$. 我们采用了衍射的运动学理论, 这里入射波和散射波的相互作用被忽略 (参见图 1.4.1). 至于衍射的动力学理论将在第五章讨论.

知道了 $F(h,k,l)$ 的振幅 (为复数), 就可以进行晶体结构的分析. 晶体单胞中电子密度的分布可以通过 $F(h,k,l)$ 的逆 Fourier 变换得到. 用 ξ、η 和 ζ 表示原胞中一个点的分数坐标, 即 $x=\xi a, y=\eta b, z=\zeta c$, 于是

$$\rho(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{\Omega_0}\sum_{hkl}F(h,k,l)\exp[2\pi\mathrm{i}(\xi h+\eta k+\zeta l)]. \tag{1.4.17}$$

问题被简化为 Fourier 级数的叠加问题, 这可以直接算出. 然而, 由于 $F(h,k,l)$ 的相位还不能通过实验得到, 所以相位问题在晶体分析中成为关键问题. 目前已发展了许多巧妙的方法去克服这个困难, 随着现代电子计算机的计算能力的提高, 相当复杂的晶体结构已可被解决. 关于晶体结构分析的问题, 读者可以查阅参考文献中相关著作.

§1.5 广义对称性

普通空间是三维的. 空间群给出了所有可能的周期性结构的对称性描述. 在这里我们所讨论的对称群不同于普通的空间群, 同时对称性概念也要改变.

§1.5.1 高维空间群

数学上不难把三维 Euclid 空间扩展到高于三维的 Euclid 空间, 而对 N 维物体的对称性进行探讨, 就可能得到 N 维的空间群. 当然, 研究高维空间群并不是单纯的数学练习, 而是有其物理学上的意义, 特别是将高维周期结构投影到低维空间, 就能得到准周期结构. 例如四维空间群被用来研究无公度结构, 六维空间群被用来研究准晶. 当高维的结构投影到低维时, 会产生某些问题, 这些将在第二章中论述.

§1.5.2 色群

色群用来研究物质结构具有的不同色度, 即内禀自由度. 当研究一些物理对象时, 除了普通的三个空间维度外, 还可能要考虑另一个具有不连续值的维度. 这些不连续的值被表示为不同色度, 这样该空间的对称群被称为色群. 最简单的色群是黑白色群. 黑白对称或反对称的概念可通过审视图 1.5.1 来获得. 一系列相互正交的对称面, 使黑色反转为白色, 反之亦然. 在真实的晶体结构中, 黑白颜色可以代表不同的物理意义, 例如上、下自旋, 正、负电荷, 乃至波函数的正负等, 因而黑白群等价于磁群. 磁空间群就是由磁性离子作空间有序排列所对应的对称群, 在物质的磁性研究中有重要意义. 黑白群显然要比常规的对称群更加复杂, 对称群的数量大为增加 (参见表 1.5.1). 黑白群只包含两种颜色, 如果涉及的颜色不只两种, 就可得到多种颜色的多色群. 简并的原子 (或离子) 轨道可以不只两种, 如果充分考虑不同简并轨道在晶体中的排列情况, 就涉及多色群的问题.

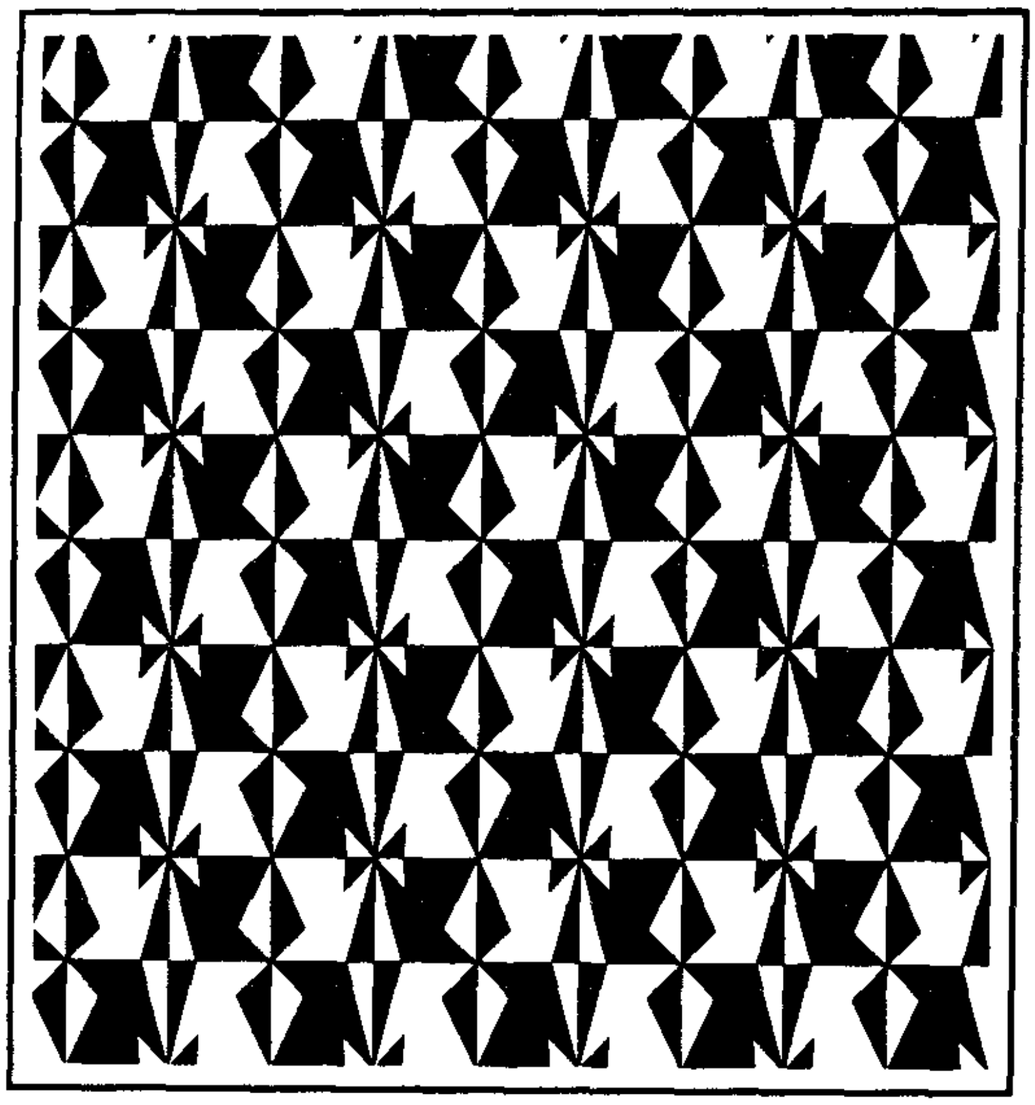


图 1.5.1　具有黑白对称性的周期图像

表 1.5.1　常规对称群与黑白对称群数目的对照

对称群类型	维数	常规	群的数目	灰色	双色	总数
平移群	1	1	1		1	2
	2	5	5		5	10
	3	14	14		22	36
点群	1	2	2	2	1	5
	2	10	10	10	11	31
	3	32	32	32	58	122
空间群	1	2	2	2	3	7
	2	17	17	17	46	80
	3	230	230	230	1191	1651

我们可以引入复对称元素来表达色群. 一个复对称元素 Σ 乃是通常的三维空间的对称元素 g 和与之相容的复平面上的对称元素 σ 的组合, 用符号来表达 $\Sigma=(g,\sigma)$. 如果将复对称元素作用于正空间的一点 $\boldsymbol{r}(x,y,z)$, 则使 $F(\boldsymbol{r})$ 乘上了包含相位因子的系数, 即

$$F(g\boldsymbol{r})=F(\boldsymbol{r})\exp[2\pi\mathrm{i}\xi(\boldsymbol{r})],$$

这里的 $\xi(\boldsymbol{r})$ 为相位因子, 是 $\boldsymbol{r}$ 的函数.

μ 种颜色的多色群就对应于沿复平面作 μ 重旋转, 即

$$\xi = \pm\frac{1}{\mu}.$$

当 $\mu = 2, \sigma = \pm 1$, 这就是特例黑白群; 当 $\mu = 1, \sigma = 1$, 就回到通常的空间群. 引入复对称元素, 就提供了推导色群的普遍途径.

§1.5.3 倒空间的对称性

复对称元素的引入对探讨倒空间的对称性是必不可少的. 如果正空间具有周期结构, 而它的 Fourier 系数即结构因子 $F(h,k,l) = |F(h,k,l)|\exp(2\pi i\xi)$, 则分处在指标为 (h,k,l) 的倒格点上. 正空间中物质的分布可视为连续的, 而倒空间则是以结构因子为权重的指标空间. 正因为有权重的存在, 使得倒空间丧失了周期性, 因而正空间的空间群是和指标空间的复点群相对应的. 从指标空间的复点群来导出 230 空间群提供了推导空间群的另一途径.

在这种情况下, 点群 $\mathcal{G}$ 中的对称操作将导致指标空间中 $\rho(\boldsymbol{k}) \to \rho(g\boldsymbol{k})$, 而

$$\rho(g\boldsymbol{k}) = \rho(\boldsymbol{k})\exp[2\pi i\varphi_g(\boldsymbol{k})],$$

这里的 $\exp[2\pi i\varphi_g(\boldsymbol{k})]$ 被称为点对称操作的相位函数. 由于引入了相位函数, 点群就具有更丰富的内涵. 而空间群的非点式对称元素泛含在相位函数之中, 诸如有心晶格的系统消光等现象. 过去惯用方法是将空间群对称元素的影响编列表格备查; 如今却反其道而行之, 利用指标空间复点群来推导晶体结构的空间群.

应该强调, 具有 δ 函数形式的 Fourier 变换并不局限于周期结构. 因而倒空间中对称性的探讨还可以延伸到推导准周期结构空间群的问题, 而无须引入非物理的高维空间①.

§1.5.4 对称性的其它推广

前面所述的对称性要求在对称操作之后, 结构与原来的全同. 如果放弃全同的要求, 而以统计意义上的相同来取代, 即

$$F(g\boldsymbol{r}) = F(\boldsymbol{r}') \approx F(\boldsymbol{r}).$$

这样可用于描述合金中不同品种的原子在晶格上的统计分布, 或是描述棒状分子沿某一特定方向的取向分布. 这些问题将在第三章中予以论述.

①引入复对称元素, 从倒空间来推导常规的空间群始于 A.Binenstock 和 P.P.Ewald, 见 A.Binenstock, P.P.Ewald. Acta. Cryst., 1962, 15: 1253. 随后 N.D.Mermin 等又用它来推导准周期结构的空间群, 可参阅 D.A.Rabson, N.D.Mermin, et al. Rev. Mod. Phys., 1991, 63: 699; N.D.Mermin. Rev. Mod. Phys., 1992, 64: 3.

前面所述的对称性都满足等距性的条件, 即长度、角度、面积、体积在对称操作中均保持不变. 但如果放弃等距性条件, 容许膨胀和收缩, 就可以引入另一类对称操作, 即对膨胀和收缩保持不变的对称性, 亦称为标度不变性 (scaling invariance), 我们将在第四章中予以论述.

参考文献

[1] Weyl H. Symmetry. Princeton: Princeton University Press, 1952

[2] 王仁卉, 郭可信. 晶体学的对称群. 北京: 科学出版社, 1990

[3] 唐有琪. 对称性原理: 卷一、卷二. 北京: 科学出版社, 1974, 1979

[4] Vainshtein B K. Modern Crystallography I. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 第一版有中译本. 吴自勤译. 合肥: 中国科技大学出版社, 1990

[5] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第二版. 北京: 北京大学出版社, 1995

[6] Burns G, Glasser A M. Space Groups for Solid States Scientists. 2nd ed. New York: Academic Press, 1990. 第一版有中译本. 俞文海, 周费恩译. 北京: 高等教育出版社, 1984

[7] Hahn A J, Cochran A J. International Tables for Crystallography: Vol. A, Space Group Symmetry. 3rd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992

[8] Lipson H, Cochran W. The Determination of Crystal Structures. 3rd ed. London: G. Bell and Sons, 1966

[9] Woolfson M M, Fan Hai-fu (范海福). Physical and Nonphysical Methods of Solving Crystal Structures. Cambridge: Cambridge University Press, 1995

第二章　晶态结构及其构筑原理

在前一章里我们简单地阐述了晶体和相关的结构对称性, 没有涉及不同晶体结构构筑的物理和化学原理. 从原理上可以认为, 它们由其电子结构决定. 对电子结构的从头计算法揭示了它们采取某个特定的结构而不是其它结构的奥秘 (参阅第十一章). 但是这个过程非常类似于为了得到正确答案进行的暗箱操作, 虽然不可否认这些计算非常有用. 然而, Kepler 早在 1611 年就首先对晶体的结构和空间中球体的密堆积进行了科学猜测. 这给出了一个非常直观明显的几何概念, 来阐明晶体结构. 在这一章中我们将沿着这条更为直观的几何途径: 采用最低能量要求来分析简单的球堆积或者共价连结, 以及这两种类型的混合. 利用一些晶体结构作为例证, 我们讨论拼砌、堆积、覆盖和配位的概念. 这里讲的晶态是广义的, 既指周期结构的晶体, 也包括准周期结构的准晶.

§2.1　堆积结构与相关问题

对金属、惰性元素的 van der Waals 晶体和一些纯离子晶体而言, 原子间的相互作用是各向同性的. 最小能量原理可以简化为高堆积密度, 所以它变成了构筑这类晶体结构的主导的几何原理. 本节讨论以下几个概念: 空间的拼砌, 也就是把空间分成多面体的可能途径; 球堆积, 也就是相同球体填充空间的有效途径; 然后是球体以最少的重叠度覆盖空间的相关问题; 同时介绍了一些典型的堆积结构的例子.

§2.1.1　二维空间的拼砌、堆积和覆盖

在 §1.3.1 中我们已经指出, 二维晶格与相同的平行四边形的拼砌有关. 这里我们将把注意力集中在高对称拼砌, 也就是规则多边形的拼砌上. 我们使用 Schlaffli 符号 $\{p,q\}$ 来描述, 这里 p 为正多边形的边数, q 为各顶点上连接的正多边形个数, 从而将 p, q 的不等式修正为等式:

$$(p-2)(q-2)=4. \tag{2.1.1}$$

这个方程决定了正多边形在一个平面中进行拼砌的可能方式. 正多边形被限制于 $\{3,6\}$, $\{4,4\}$ 和 $\{6,3\}$, 参看图 2.1.1. 正五边形以及边数大于 6 的正多边形不可能无缝隙地拼砌平面, 体现了这些旋转轴和周期结构不相容的特征. 可以发现, 拼砌存在对偶性, 也就是互换边和顶点的数目, 如 $\{3,6\}\leftrightarrow\{6,3\}$, 式 (2.1.1) 不变; 而自对偶存在于 $\{4,4\}$ 中.

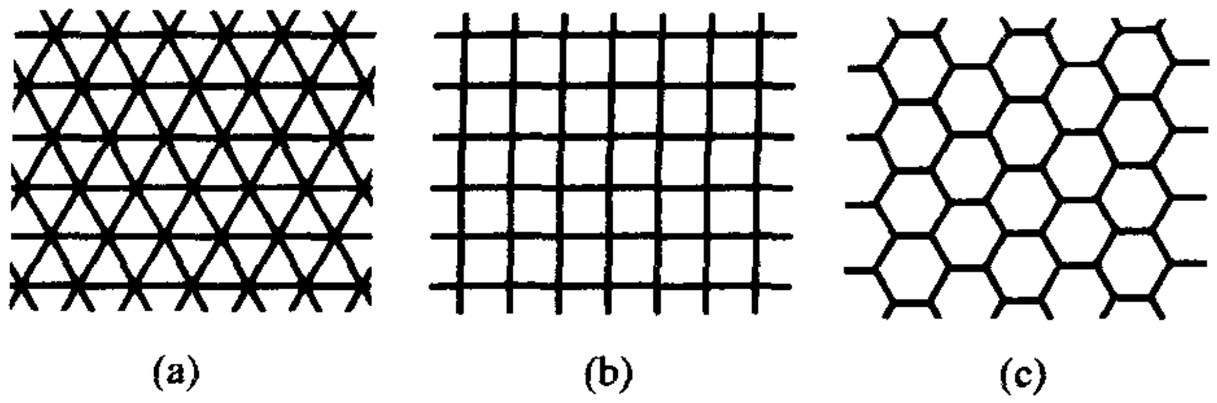


图 2.1.1 平面中正多边形的拼砌: (a) 正三角形; (b) 正方形; (c) 正六边形

下面讨论平面堆积问题. 对二维空间的情形, 球体展平为圆盘, 从而二维平面的硬球堆积就是相同圆盘的堆积. 圆盘被置于正多边形的顶点, 只和最近邻刚好相接触, 从而垂直中分多边形各边的平面形成 Wigner-Seitz 元胞或者 Voronoi 元胞. 在具有相应六角 Wigner-Seitz 元胞的三角晶格中放置圆盘就得到最密堆积 (参见图 2.1.2).

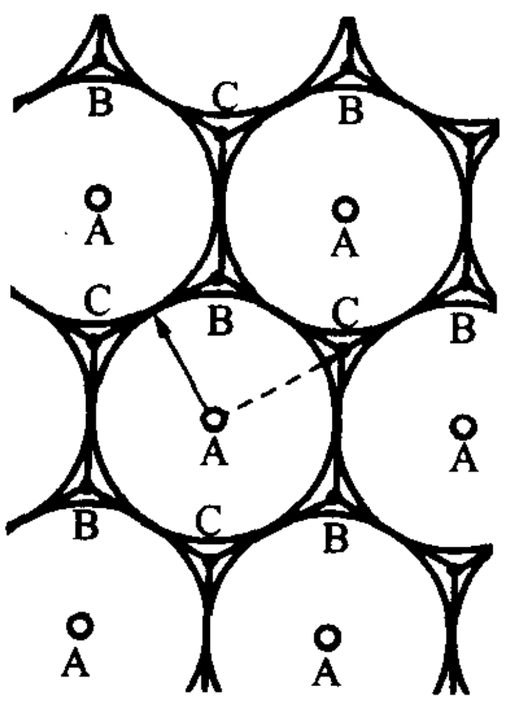


图 2.1.2 二维六角密排 (显示了 Wigner-Seitz 元胞)

定义堆积分数 f_{p} 为球体 (或圆盘) 的体积 (或面积) 占原胞或 Wigner-Seitz 元胞的比例. 容易证明, 在二维情形

$$f_{\mathrm{p}} = \frac{\pi}{\sqrt{12}} = 0.9069\cdots$$

就得到平面的最密堆积. 配位数定义为最近邻的数目, 在这种情形下, z=6, 它是二维堆积的最大配位数. 为了在最低程度重叠的前提下能够完全覆盖, 我们画出相同半径 R 的圆, R 是 Wigner-Seitz 元胞的中心到其顶点的距离 (参见图 2.1.3). 同样可以证明, 二维覆盖密度

$$f_{\mathrm{c}} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} = 1.2092\cdots$$

这就是二维空间覆盖的最低密度, 也是最低的圆盘间的重叠程度. 值得注意 $f_{\mathrm{c}} > 1 > f_{\mathrm{p}}$.

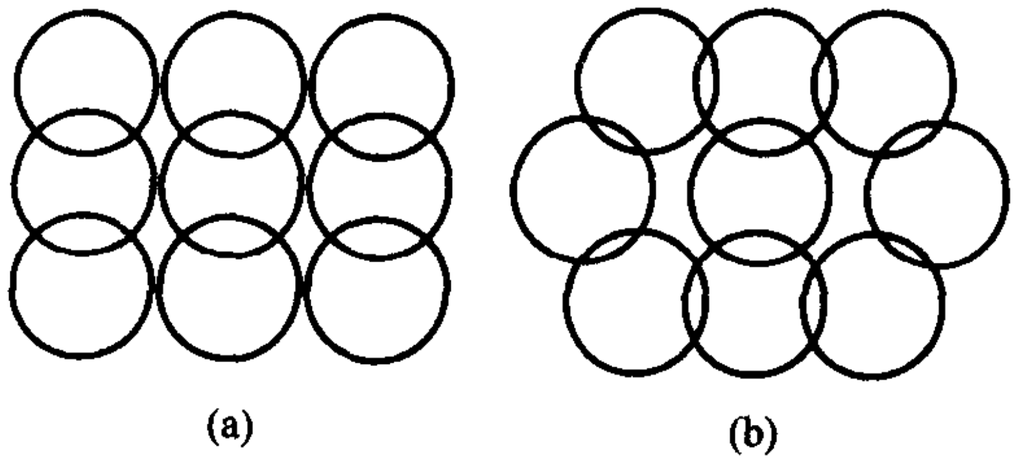


图 2.1.3 二维堆积的平面覆盖. (a) 正方; (b) 六角

我们也可以采用同样的程序来检查其它类型堆积, 圆盘位于其它多边形节点上, 例如正方形和正六边形; 对正方形堆积和覆盖, 结果总结于表 2.1.1 中.

表 2.1.1 二维空间中一些结构的配位数, 堆积和覆盖

结构	配位数	堆积密度	覆盖密度
六角密排	6	0.9069$\cdots$	1.2092$\cdots$
正方排列	4	0.7854$\cdots$	1.5708$\cdots$
蜂窝排列	3	0.6046$\cdots$	

必须注意的是在二维空间中有一个突出的堆积结构, 就是六角密排, 这种结构能够同时达到最高堆积密度、最高配位数和最低覆盖密度, 其中堆积密度超过 90%. 六角密排的对偶结构是蜂窝结构, 后者具有低堆积密度, 配位数为 3, 它对共价键在其中扮演重要角色的键连结构是非常典型的.

§2.1.2 三维空间的堆积和覆盖

考虑三维空间中球体的密堆积. 我们从已得到的平面上的六角密排层开始, 然后上面一层堆在下面一层上, 这样以至无穷, 可以形成两种主要的密堆结构的类型: (a) abcabc$\cdots$, 面心立方 (fcc) 结构; (b) ababab$\cdots$, 六角密堆 (hcp) 结构 [参阅图 2.1.4(a) 、 (c)].

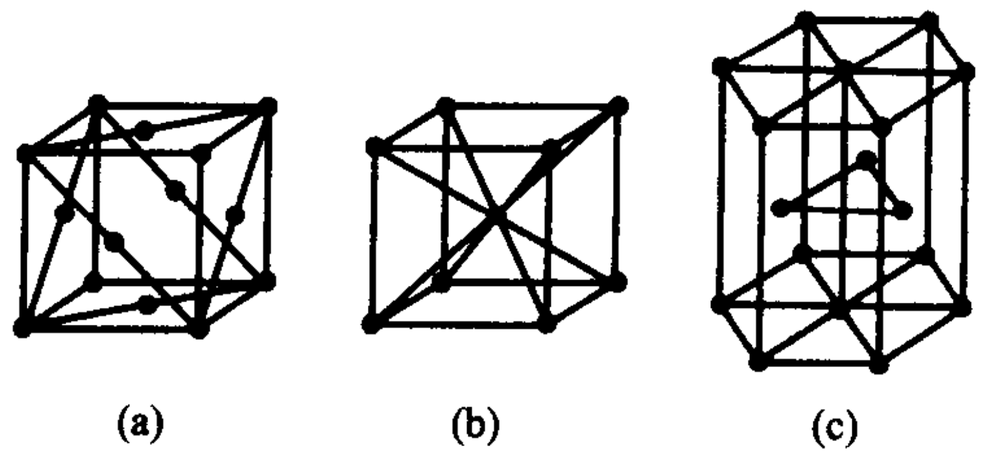


图 2.1.4 三种堆积结构的单胞. (a) 面心立方; (b) 体心立方; (c) 六角密堆

在面心立方结构中, 每个球体位于格点上, 形成周期堆积; 而六角密排结构也是周期结构, 但是只有一半的球体位于格点上, 因此它是一个非初基结构. 除了以上结构外, 还有无限多种堆积顺序可以满足密堆条件. 这些排列可以是周期的或非周期的. 所有这些密堆结构具有相同的堆积密度 $f = 0.74048\cdots$. 密堆结构的配位数 z=12; 面心立方结构的 Wigner-Seitz 胞是有两种顶点的菱形十二面体, 这些顶点分为两组: 8 个距离中心近一些, 6 个远一些, 其中距离远的顶点半径决定了覆盖密度 [参见图 2.1.5(a)、(c)].

虽然体心立方 (bcc) 结构的堆积密度低于面心立方, 它的最近邻配位数 z=8 也较低 [参见图 2.1.4(b)], 然而在距离稍微大点的地方又有 6 个配位体, 因此它的平均

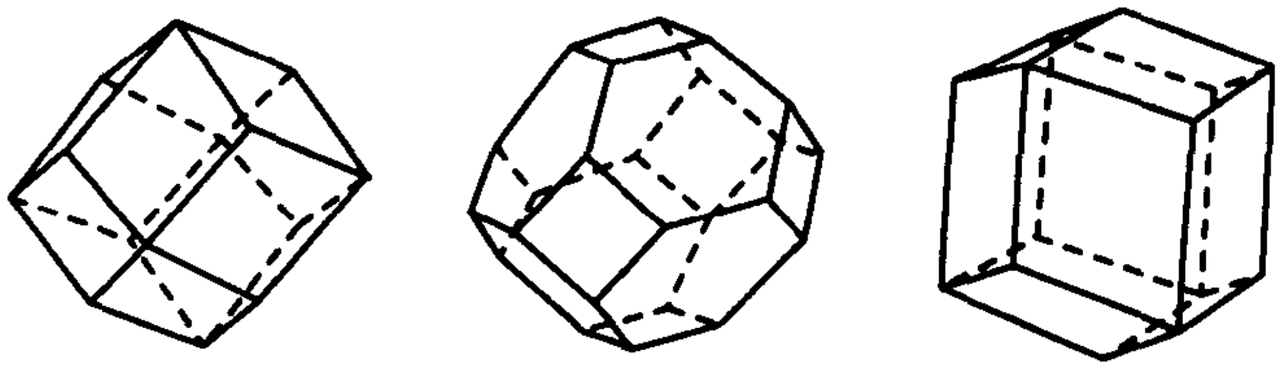


图 2.1.5 三种堆积结构的 Wigner-Seitz 胞. (a) 面心立方; (b) 体心立方; (c) 六角密堆

配位数可认为是 z=8+6=14. 它的 Wigner-Seitz 胞是一个被截的有 24 个相同顶点的正八面体 (Archimedes 半正多面体的一种), 并且由于体心立方的 Wigner-Seitz 胞更像球形, 它的覆盖密度低于面心立方. 既然面心立方的倒格是体心立方, 反过来同样成立. 因此, 面心立方的 Brillouin 区 (即倒格的 Wigner-Seitz 胞) 的形状是截角八面体, 而体心立方的 Brillouin 区则是菱形十二面体 [参见图 2.1.5(b)]. 表 2.1.2 列出了一些典型结构的配位数、堆积与覆盖密度的数据.

表 2.1.2 一些三维结构的配位数, 堆积和覆盖密度

结构	配位数	堆积密度	覆盖密度
面心立方	12	0.74048	2.0944
六角密排	12	0.74048	
体心立方	8	0.68017	1.4635
金刚石	4	0.3401	

现在我们讨论真实物理系统中球堆积和覆盖的方式. 对具有各向同性长程吸引相互作用的硬球组成的系统来说, 当球体相互接触时排斥能趋向无限大, 高堆积密度满足能量最低要求; 然而, 对一个由可压缩软球组成的系统, 情况有点不同, 低覆盖密度可能在能量上更为有利, 这可能是某些元素的晶体采用 bcc 结构的根源.

大部分惰性元素如 Ne, Ar, Kr, Xe 等的晶体结构是面心立方; 金属元素的晶体结构主要分为三种堆积结构:

fcc: Cu, Ag, Au, Al, Pd, Pt, Ir, Pb, $\cdots$;

hcp: Co, Ru, Os, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, $\cdots$;

bcc: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, $\cdots$.

也有例外, 如 Mn, U, $\cdots$ 的结构就很复杂.

§2.1.3 结构中的空隙和相关问题

和二维的高效堆积相比, 三维密堆效率相当低, 大约 1/4 的空间浪费了. 这

个事实使得科学家想方设法去寻找是否有可能实现三维球堆积的堆积密度大于0.7405. 从 Kepler 提出猜测以来, 这个问题困扰了许多数学家和物理学家, 长期成为悬案. 直到 1997 年一位数学家利用电子计算机解决了这个问题. 他证明了 Kepler 猜测的正确性, 即堆积密度不可能大于三维空间中面心立方的堆积密度①.

我们可以通过检查密堆结构的空隙发现它的密堆效率低的原因. 可以区分两种空隙: 一种是正四面体型, 上面一层的球正好位于下面一层三个球的中心所在的格位上; 另一种是正八面体型, 上面一层三个球的中心正好位于下面一层与之方向相反的三个球的中心之上, 如图 2.1.6. 四面体空隙比较小, 它刚好可以容纳一个半径 $r = 0.225R$ (R 是原来球体的半径) 的小球, 空隙的数目是原来球体的两倍; 八面体的空隙比较大, 对应于 $r = 0.415R$, 但是空隙的数目比较小, 仅等于原来球体的数目.

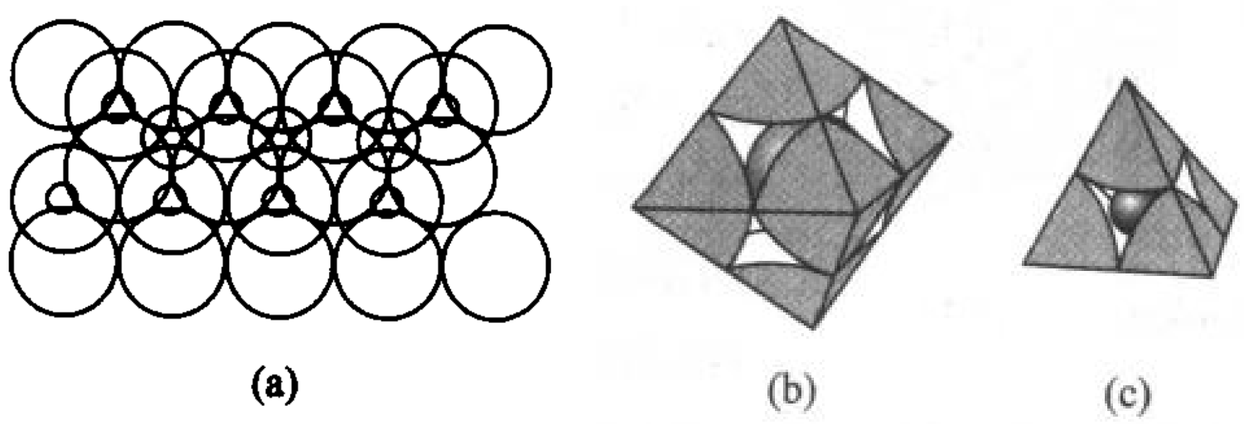


图 2.1.6 密堆结构中的两种间隙. (a) 显示两类间隙位置; (b) 八面体型间隙; (c) 四面体型间隙

一些离子晶体的结构可以认为是不相等的球体 (金属阳离子比非金属阴离子小) 的密堆: 对 NaCl 的结构, Cl^- 占据面心立方结构的原子位, Na^+ 占据八面体的空隙; CsI 的结构和体心立方结构相联系, 阳离子占据体心位, 晶格从体心立方退化为简单立方, I 占据立方角的原子位, Cs 占据立方中心的原子位.

由于四面体的空隙小于八面体的空隙, 从而可以推测, 如果能够消除所有的八面体空隙, 即整个结构仅仅由四面体的配位球组成, 那么堆积密度可以高于面心立方或六方密排. 这个概念激励科学家寻找另一种途径达到密堆积. 开始单元是相互接触的形成了正四面体的 4 个球体. 我们可以想象这些四面体的无限拼砌, 将会因为更大的八面体的空隙被全部消除, 而产生异常高堆积密度的理想的结构. 然而容易证明, 由于三维空间不可能仅用正四面体拼砌, 这个企图将导致失败的命运. 用相同的正多面体在三维空间中拼砌的可能途径是相当有限的. 使用 Schlaffli 符号 $\{p,q,r\}$, 这里的 r 是围绕边的多面体的数目, 二面角可以表示为 $2\arcsin[\cos(\pi/p)/\sin(\pi/p)]$, 对一个正多面体的拼砌它必定等于 $2\pi/r$, 即

$$\cos(\pi/p) = \sin(\pi/p)\sin(\pi/r). \tag{2.1.2}$$

①T.C.Hales. Discr. Compu. Geome., 1997, 17: 1. 此证明尚在审核之中.

整数集合 $\{p,q,r\}$ 的唯一解是 $\{4,3,4\}$, 即正立方体的拼砌. 因此完全由正四面体的拼砌被排除了. 只有四面体和八面体的混合拼砌才是可能的, 例如面心立方和正六角密排的密堆结构. 空间拼砌的另一种情形是利用对称性稍低的相同的多面体, 如被截的八面体或菱形的十二面体等等, 正如上面提到的面心立方和体心立方结构的 Wigner-Seitz 胞.

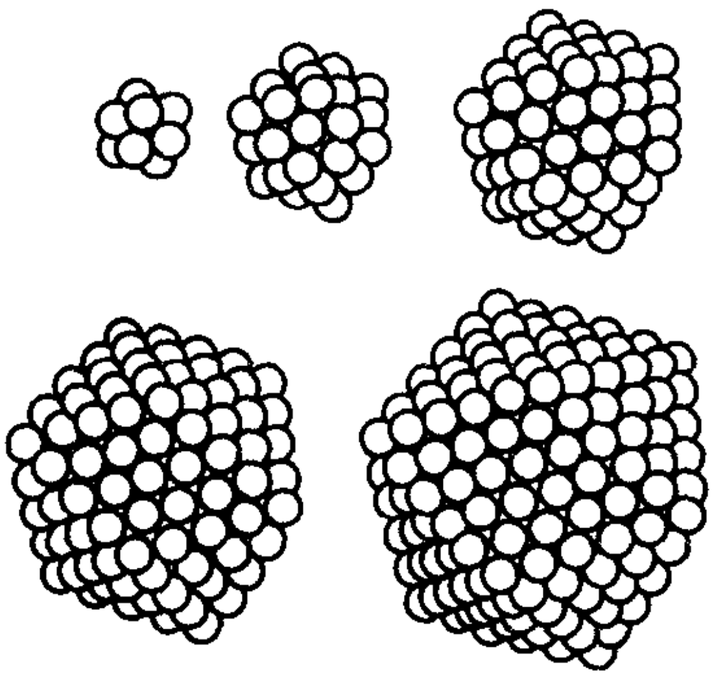


图 2.1.7 Mackay 二十面体

在密排结构中, 每个球体被 12 个与之相接触的球体所包围, 不难设想, 将形成面心立方和六角密堆结构. 值得注意的是, 外层上的球体的排列隐含了半八面体间隙. 可以想象, 12 个位于外层的球体可以稍微旋转到二十面体的顶点, 形成共享一个中心球的 20 个四面体, 其表面层上的球体之间有小空隙, 从而形成 Mackay 二十面体 (A.L.Mackay, 1962). 5 次对称的存在排除了仅仅基于 Mackay 二十面体的周期结构的形成, 然而, 这不能阻碍我们用轻微变形的四面体方式一层一层地构造更大的 Mackay 二十面体. 第 n 层的球体的数目是 $10n+2$ (参见图 2.1.7 和表 2.1.3).

设 d 是中心球到它近邻的距离, l 是壳层上的近邻之间的距离, 因此 $l/d = 1.05146\cdots$. 尽管 Mackay 二十面体的第 l 层的堆积密度稍低于面心立方结构, 但是对应的 Voronoi 胞是规则的十二面体, 此多面体当然比在面心立方情况下的菱形十二面体更像球体. 因此可以期望, Mackay 二十面体比面心立方结构有较低的覆盖密度值.

表 2.1.3 Mackay 二十面体的堆积密度 (A.L.Mackay. Acta. Cryst. 1962, 15: 916)

壳层数	壳层中原子数	满壳层的球数	堆积密度
0	1	1	
1	12	13	0.72585
2	42	55	0.69760
3	92	147	0.69237
4	162	309	0.69053
5	252	561	0.68969
6			
···			0.68818

使用 Lenard-Jones 势的计算机模拟确认了小尺寸的 Mackay 二十面体比面心立方或六角密排结构更稳定. 惰性元素团簇的实验数据也确认了这一点, 即 Mackay 二十面体可以保持超过 1000 个原子的簇. 实验上还发现一些和 Mackay 二十面体相关的幻数, 如 13, 55, 145 等①, 参见图 2.1.8.

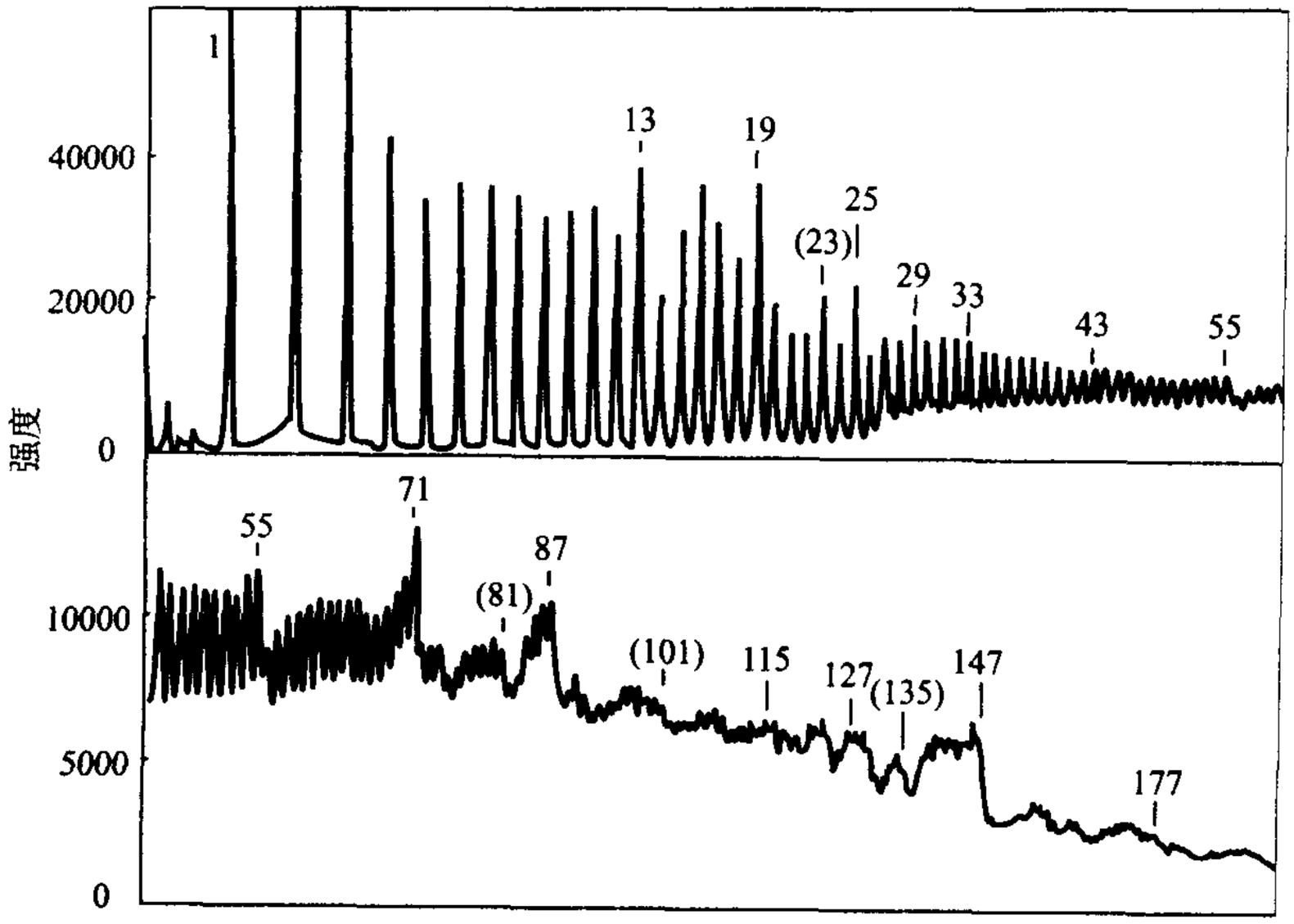


图 2.1.8 Xe 团簇的质谱 (显示了对应于不同层次的 Mackay 二十面体的突出丰度)

虽然不能用相同的规则四面体来填充空间使之形成周期结构, 然而如果允许四面体变形就可以绕过这个困难, 例如一类具有不同半径的原子的复杂合金, 它们具有被认为是四面体密排 (tcp) 的结构 (也称为 Frank-Kasper 相). 在这种结构中, 局域二十面体和四面体密排占优势的团簇, 扮演了一个重要角色. 这里列出这种类型的结构的主要特征: (1) 虽然有关的原子四面体有些变形, 但是所有的间隙都是四面体型的; (2) 配位类型被限制为 4 种, 即 P (z=14), Q (z=15), R (z=16), X (z=12), 相应的配位多面体列于表 2.1.4 中. 值得注意, 其中包含了与晶体对称性不相容的二十面体式的配位作为其局域结构. 这 4 种配位类型可以用不同的四面体密排结构的不同组合来表示. 我们可以用经验组合公式, 如 $X_xP_pQ_qR_r$ 或 $(PX_2)_i(R_2X_3)_j(R_3X)_k$ 来表示 tcp 结构, 这儿 x,p,q,r 是整数或者有理分数, 而 i,j,k 总是整数. 一些 tcp 结构列在表 2.1.4 中, 这些主要是原子半径不同的过渡金属的

①在特殊情况下 Mackay 二十面体的尺寸可以达到μm的量级, 例如在高温高压下制备的 B_6O, 参阅 H.Hubert, et al. Nature. 1998, 391: 376. 这种结构显然不是晶体, 亦非准晶, 而是类似于一种硕大无朋以堆垛方式形成的分子.

合金. 后面要指出的是有些 tcp 结构和准晶有很紧密的关系, 可视为准晶的近似晶相 (crystalline approximant).

表 2.1.4 tcp 结构的配位多面体

类型	理想点对称群	顶点数 (5 – 重轴)	顶点数 (6 – 重轴)	面数
P CN16	T_d ($\bar{4}$3m)	12	4	28
Q CN15	D_{3h} ($\bar{6}$m2)	12	3	26
R CN14	D_{6h} (6/mmm)	12	2	24
X CN12	Y_h (m$\bar{3}\bar{5}$)	12	0	20

§2.2 键连结构和相关问题

键连结构的主要特征是在每个原子和它的最近邻之间形成有限数目的共价键. 因此这里强调共价键的重要性. 共价键的量子化学理论在第十章中将有更完整的讨论. 然而, 它的核心概念可以总结为相邻原子之间的电子配对成键. 由于 Coulomb 排斥作用, 这些电子对将尽可能地互相远离. 这个条件决定了配位图式, 以及相应的局域对称性. 我们可以用术语键连结构来描述这种类型的晶体结构. 然而, 也有许多结构是混合类型的, 这种情况下堆积和键连起着同样的作用. 大部分氧化物属于这种离子键和共价键混在一起的混合类型.

§2.2.1 键连结构

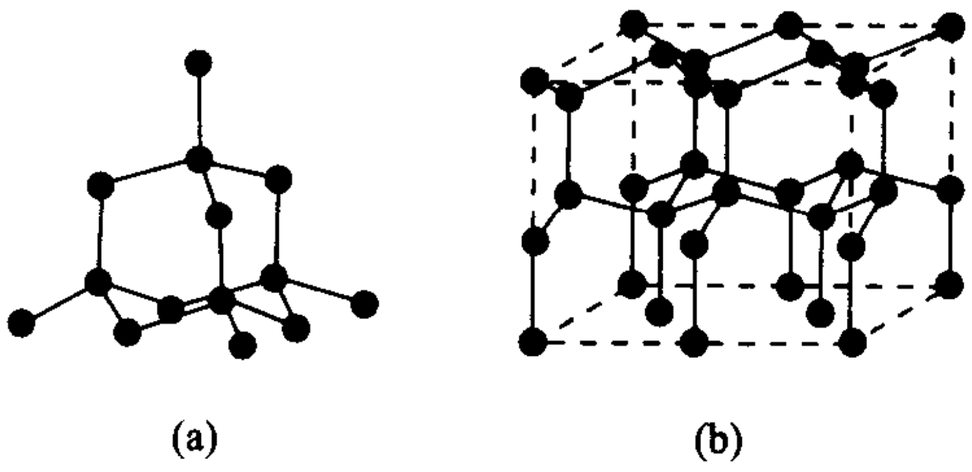


图 2.2.1 (a) 金刚石结构; (b) 六角金刚石结构

值得注意, 局域的理想堆积 (四面体间隙型) 和长程周期结构是不相容的; 但局域的理想键连 (四面体型配位) 却是和长程周期结构相容的. 换言之, 理想的堆积结构无法实现, 而理想的键连结构却是可以实现的. 金刚石结构可作为理想键连结构的典型例子, 其配位数 z=4, 所有原子具有成四面体型配位的化学键. 这种类型的化学键可以在三维空间中重复, 形成周期结构, 参见图 2.2.1. 我们可以通过用相同

的原子来填充 fcc 结构中四面体空隙的一半而得到这个结构, 从而原来的 fcc 密排结构必须放松, 使得原来的球体的半径等于插入的球体的半径. 因此, 实际的金刚石结构是带基的面心立方晶格. 它的元胞中有两个原子, 或在惯用的面心立方晶胞中有 8 个原子. 它的堆积分数非常低, 然而其中的每个原子由 4 个共价键形成完美的四面体型配位. 元素半导体, 如 Si 和 Ge, 是形成金刚石结构的, 而其名称来源于碳的亚稳相.

金刚石结构的变型是闪锌矿结构, 即金刚石结构的两种格位被不同原子所占据. 大部分化合物半导体, 如 GaAs, InP····· 形成这种类型的结构.

还有另一种可能的办法在一个晶体中实现四面体形的化学键, 就是在一半的六角密排结构的四面体空隙中插入原子, 正如我们在面心立方结构已经做过的一样. 结果是形成被称为六角金刚石 (lonsdaleite) 的结构 (参见图 2.2.1). 虽然它的对称性从立方变为六角, 但仍然保持每个原子被 4 个原子按四面体型配位. 六角金刚石的进一步变型是在六角碳结构中两种类型的原子格位被不同的原子所占据的纤维锌矿结构. 再进一步可以得到冰 I_h 的结构, 它是一种水分子 H_2O 由氢键补充共价键而形成的分子晶体 (参见图 2.2.2).

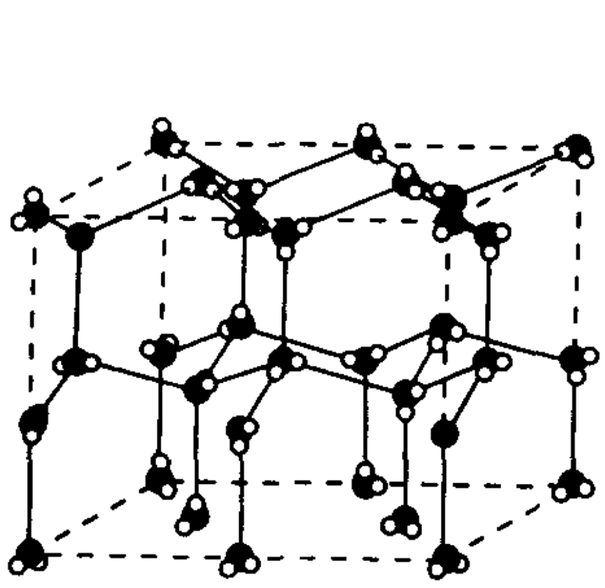


图 2.2.2 冰 I_h 的结构

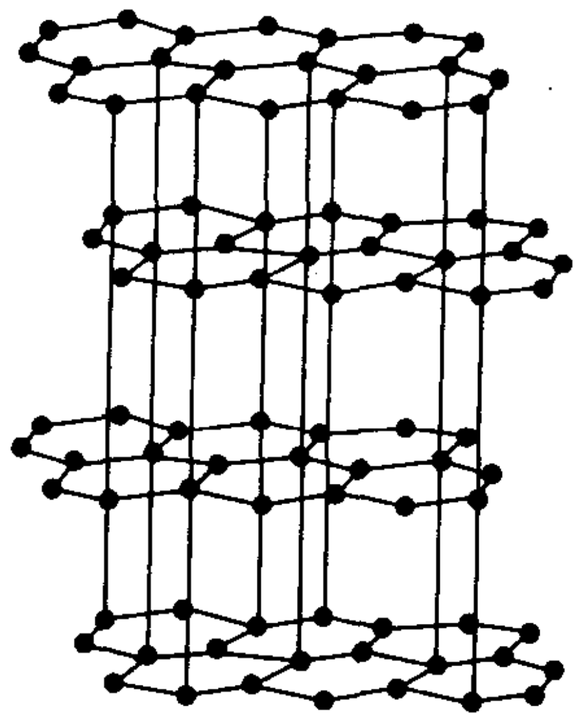


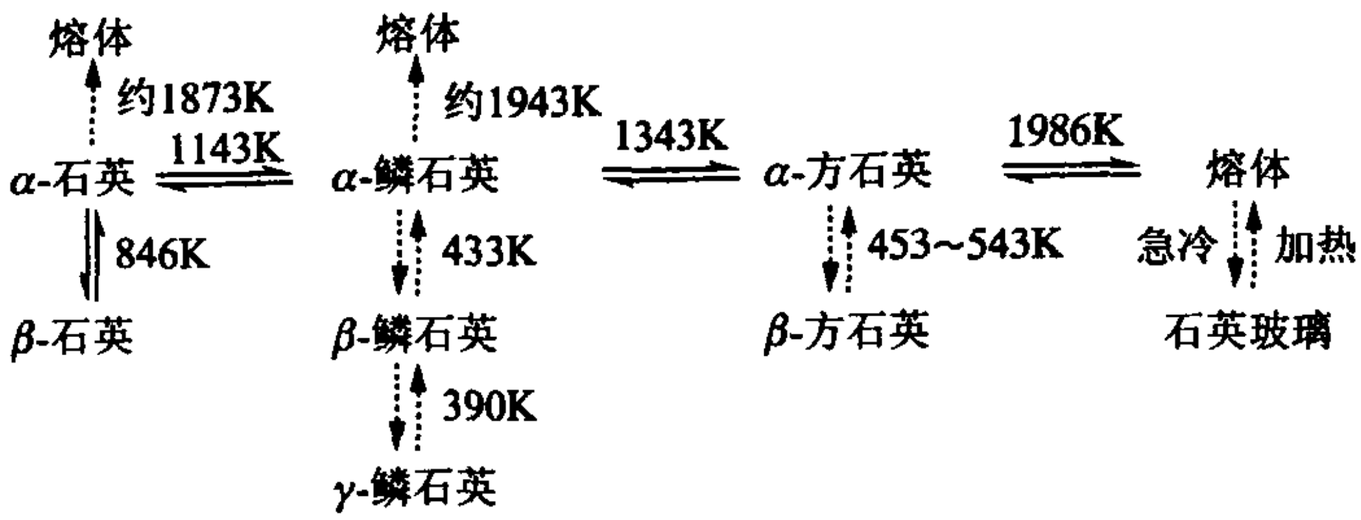
图 2.2.3 石墨的结构

石墨结构中的每一个六边形层上的所有原子的化学键呈三角形 (参见图2.2.3), 每个原子还贡献一个离域化的价电子给整个层; 同时在这些层之间有微弱的 van der Waals 键作用. 这是一个强键和弱键相混杂的例子, 这种特征形成了层状或链状结构, 并呈现出准低维的物理性质.

§2.2.2 氧化物的结构

纯离子晶体的结构, 如碱卤化合物, 可以理解为半径有大有小的球体的堆积结构. 对大多数氧化物来说, 离子性和共价性相混杂, 因此氧的四面体或八面体连结将扮演重要的角色. 我们从晶体二氧化硅 (SiO_2) 的结构开始讨论.

表 2.2.1 不同温区的石英



二氧化硅有三种不同的多态晶形式: 石英 (quartz)、鳞石英 (tridymite) 和方石英 (cristobalite), 详细的研究揭示了每一种类型还具有两种稍微不同的结构, α(低) 相和 β(高) 相. 我们先来看最高温度相方石英, 它的理想结构可以从金刚石结构得到. 将每个 Si 原子置于金刚石结构的原子位, 然后在它们中间放置氧原子. 从而这种结构的基本单元是氧的四面体, 其中一个 Si 的阳离子与四个成四面体形的 O 的阴离子相连接; 并且不同的四面体通过共享一个 O 顶点而相互连接. 高鳞石英的结构也可以通过同样的程序从六角金刚石得到. 对于石英, 其结构由于氧四面体倾斜和扭曲为螺旋结构而更为复杂. 不同形式的二氧化硅的理想结构和它们的温度范围列在表 2.2.1 中.

钙钛矿是基于氧的八面体连接的典型的 ABO_3 复合结构. 一般说来, A 是碱金属或碱土金属, 如 K, Ba, Sr, Ca 等, B 是某个过渡金属, 如 Ti, Nb 等. 现在我们只关心它们的具有最高对称性 (立方相) 的结构: 离子 B 位于氧八面体中心的立方的角上, 离子 A 位于单胞中心, 见图 2.2.4.

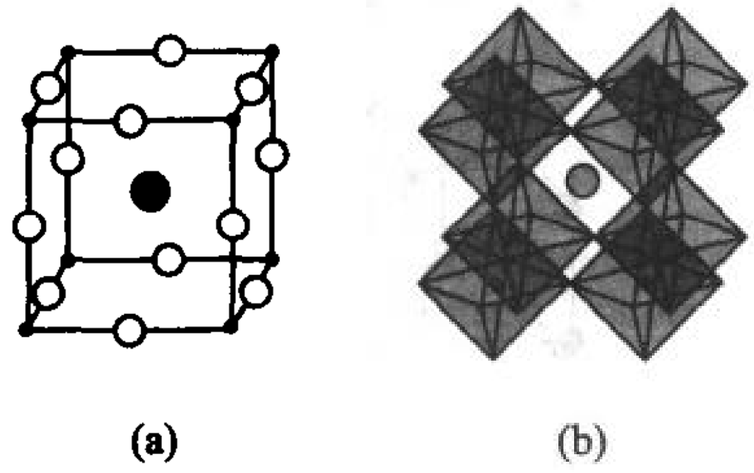


图 2.2.4 立方钙钛矿结构. (a) 小黑点为 A 离子, 空心圆为氧离子, 灰圆为 B 离子; (b) 显示了氧八面体

§2.2.3 结构族

我们已经讨论了一些代表性的晶体结构. 不同结构间的严格同构, 即结构相同, 要求有相同的对称性, 相同的占位集合和近似相同的参数. 实践中这些要求太严格了, 不是非常有用. 有许多结构即使不是严格同构, 但仍有非常类似的环境和连接, 因此它们的化学和物理性质非常类似. 从这个角度涌现了结构族 (family) 的概念. 结构族的概念是 H.Megaw 提出的, 可以参看其著作, 见参考文献 [2].

金刚石族包括闪锌矿, 但不包括纤维锌矿, 因为纤维锌矿的连接图样与其有差异. 因此, 结构族可以通过原子位的不同占据而形成. 进一步, 同一族的对称性、键

长和键角可以不同, 它是通过扭曲四面体或八面体, 同时保持基本的拓扑连接图样, 即伸长而不是打断化学键来实现的. 因此, 高和低方石英属于一族, 高和低石英属于另一族.

通常我们以族内对称性最高的结构为原型, 所有其他结构通过对它进行适当的变形或置换降低对称性而得到. 于是从这个原型可以得到一系列具有不同对称性的结构变型. 可以期望, 这种结构族的概念同样能适用于其它不同的晶体结构. 结构族可以定义为一系列对称性不同但拓扑结构相同的晶体结构 (参见图2.2.5). 所以在一个族内可以通过稍微变形从一个结构过渡到另一个结构.

一个非常丰富的结构族是钙钛矿型. 我们已经描述了具有高对称性 (立方) 的钙钛矿结构(参见图2.2.5), 现在以此作为例子来说明结构族概念的有用性. 对偏离理想的钙钛矿结构, 可以用容纳因子 (tolerance factor) t 来描述,

$$r_{\mathrm{A}} + r_{\mathrm{O}} = \sqrt{2}t(r_{\mathrm{B}} + r_{\mathrm{O}}),$$

这里的 $r_{\mathrm{A}}, r_{\mathrm{B}}, r_{\mathrm{O}}$ 分别为 A, B, O 的离子半径. 若 $t = 1$, 是理想结构; 若 $0.8 < t < 1$, 则得到不同变形程度的钙钛矿结构. 可以通过几种不同的途径实现变形: 正氧八面体的中轴可以伸长或缩短, 成为一个四面双锥体; 阳离子 B 可以从氧八面体的中心移开; 氧八面体相互之间可以通过减小阳离子 A 占据的空隙的尺寸而倾斜, 也可以改变重复距离等. 这些均引起晶体结构对称性的变化 (参见图 2.2.5).

八面体的较大变形主要是由于阳离子 B 的非八面体型的共价键, 或者是阳离子 A 的化学键明显的共价特征. 例如, 配位数为 6 的 Cu 趋向于形成顺着四次轴延长的四面双锥体. 当阳离子 B 对八面体配位来说太小时, B 的离心位移就会发生. 对理想结构的可利用空隙来说, 当阳离子 A 太小时, 八面体的倾斜就会发生, 例如当 A 是 Ca 或 Na 而不是 Sr 或 K 时. 由于这些效应, 钙钛矿的变型体数目非常大, 超过 100 种, 并且分布于四种晶系中: 立方、四方、菱面体和正交晶系.

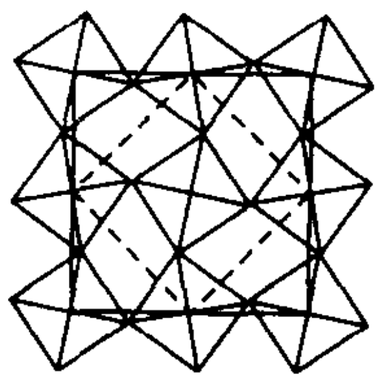


图 2.2.5 畸变的钙钛矿结构

因为理想的钙钛矿结构低对称变型数目非常大, 所以它变成了解释位移型结构相变 (如对于 $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $KNbO_3$) 的标准研究领域. 对 $SrTiO_3$, 改变相反方向的八面体的倾斜, 立方 – 四方结构相变发生在 103 K; 对 $BaTiO_3$ 和 $KNbO_3$, 立方 – 正方结构相变是伴随着分别在 393 K 和 683 K 发生的顺电 – 铁电相变而发生的, 进一步降低温度, 四方 – 正交相变发生在 273 K 和 480 K, 另外正交 – 菱面体相变分别发生在 183 K 和 233 K. $LaMnO_3$ 也是一个引人感兴趣的钙钛矿结构的材料, 掺杂后的 $LaMnO_3$ 表现出非常大的磁电阻, 它被称为庞磁电阻 (CMR) 材料. 高 T_{c} 氧化物超导体的发现也使钙钛矿结构受到广泛的重视. 首先发现的高 T_{c} 的超

导体的原型是具有 K_2NiF_4 结构的 La_2CuO_4, 可以理解为层状的钙钛矿结构. 这种情况是通过两个平行的 BO 平面间的两个 AO 平面来取代钙钛矿结构的单一 AO 平面而实现的. $YBa_2Cu_3O_7$ 可以理解为由三层组成的超结构, 这三层等价于钙钛矿的稍微不同的晶胞. 随着高 T_c 的出现, 钙钛矿族的范围进一步扩大为包括不同层状的钙钛矿结构, 必须强调这种结构中 CuO_2 层的重要性必须强调 (参阅 §12.2.2).

§2.3 曲面与曲率

凝聚态物质结构的研究涉及了与曲面有关的问题. 为了开拓思路, 这里对此作一简单的介绍. 要判断一个面是否容易弯曲, 关键在于沿着表面是否存在大量强键. 像石墨中的原子面是由大量强键支撑起来的, 一般情况下不容易弯曲, 使它弯曲必然导致结构上的变化. 如果强键都是跨越表面而不是沿着表面的情况就完全不同了. 因而表面弯曲的现象在软物质中非常突出, 但在硬物质中也有所体现.

§2.3.1 曲面的曲率

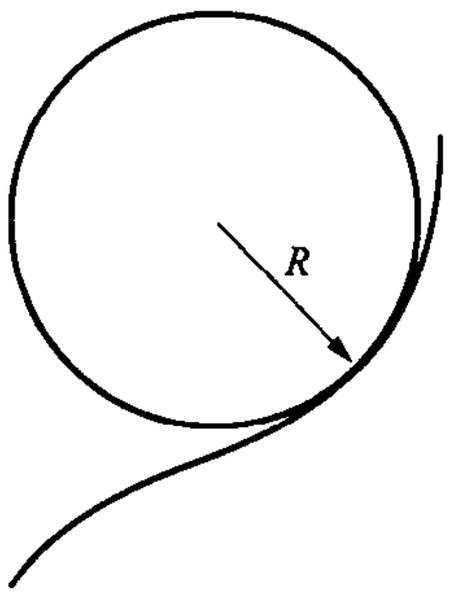


图 2.3.1 平面上曲线的曲率

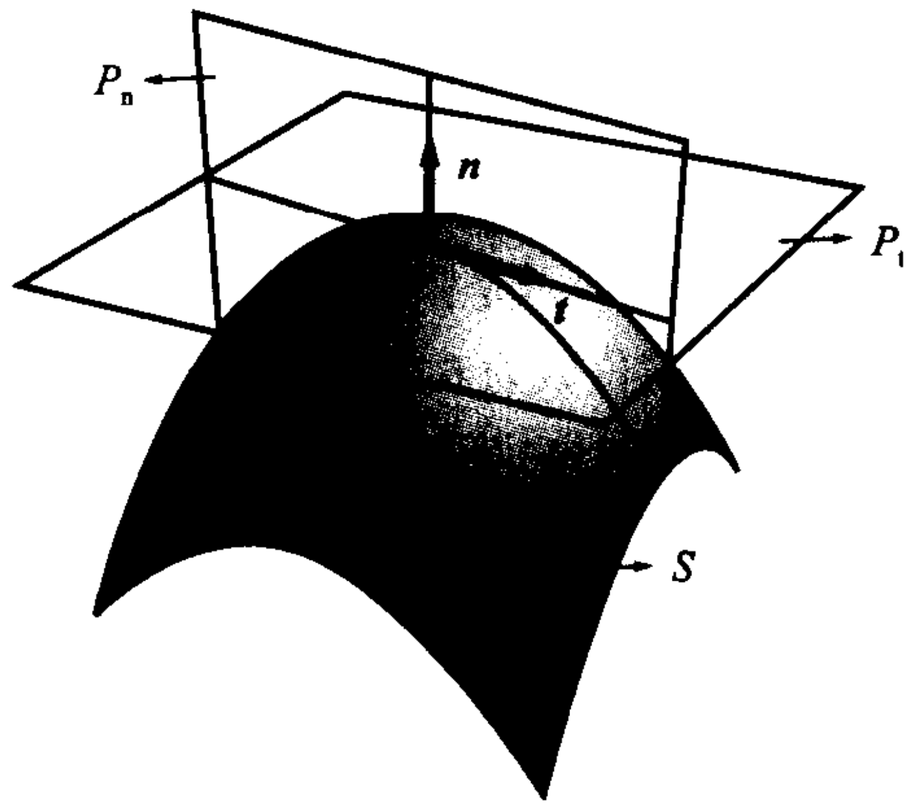


图 2.3.2 过曲面上一点 p 的法向平面 P_n 和切平面 P_t, 以及法向平面与曲面的截线

要定义曲率不妨从简单的情形开始. 平面上一根曲线的曲率就等于其密切圆半径的倒数, 即 $\kappa = R^{-1}$(参见图 2.3.1). 这一定义不难推广到曲面的情形. 考虑图 2.3.2 中曲面上任意一点 p, 其法线矢量为 $\boldsymbol{n}$. 设想通过法线的一个平面 P, 它和曲面交截成一曲线, 其曲率按上述定义为 κ_p. 如果将 P 平面沿法线矢量 $\boldsymbol{n}$ 作旋转, 相应的 κ_p 会有变化. 它的极大值 κ_1 和极小值 κ_2 所对应的曲率被称为主曲率, 与之对应的两个平面确定了曲面的主方向. 一般而言, 主方向是相互正交的. 我们可以

定义平均曲率 κ_{m} 与 Gauss 曲率 κ_{G} 分别为

$$\kappa_{\mathrm{m}} = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2), \kappa_{\mathrm{G}} = \kappa_1\kappa_2$$

κ_{m} 的量纲为 L^{-1},κ_{G} 的量纲为 L^{-2}. 图 2.3.3 显示了几种曲率不同的曲面: (a) 主曲率同号而 Gauss 曲率为正值; (b) 主曲率之一为零而 Gauss 曲率为零; (c) 主曲率异号而 Gauss 曲率为负值. 存在两个特例, 使主方向无法确定: 一是球面, 各方向截面上的曲率处处相等; 另一是局部平坦区域, 各方向曲率均为零.

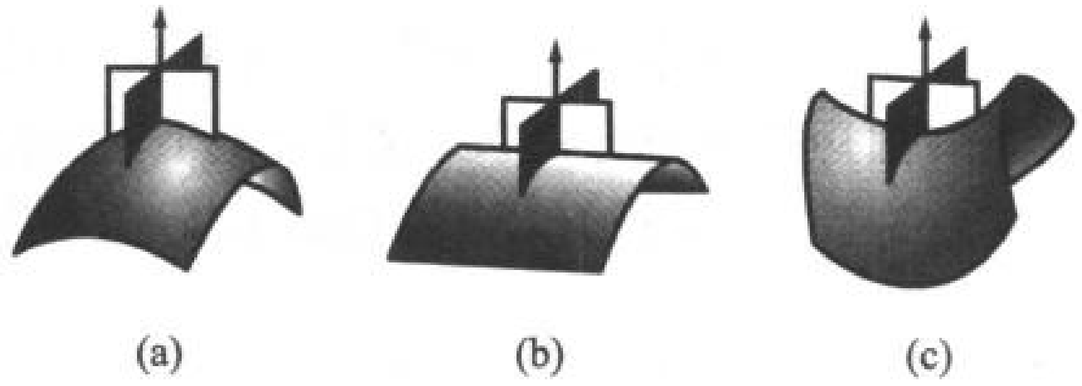


图 2.3.3 不同类型的曲面. (a) κ_1, κ_2 同号,$\kappa_{\mathrm{G}} > 0$; (b)$\kappa_1 = 0, \kappa_2 \neq 0, \kappa_{\mathrm{G}} = 0$; (c)$\kappa_1, \kappa_2$ 异号, $\kappa_{\mathrm{G}} < 0$

§2.3.2 Euler 公式与 Gauss-Bonnet 公式

一般的几何学 (包括微分几何学) 是定量的科学, 但几何形状还有定性的一面, 即其拓扑学的性质. 设想几何形状可以像橡皮一样随意畸变, 但经过畸变之后仍然有些特征可以保持不变, 因而在拓扑学上是等价的. 例如, 一个球体和一个椭球体, 乃至多面体, 都可以通过连续的弹性畸变来转换, 但它们和一个有圆环式柄的茶杯就不等价了. 它们的差异可以归结为连通性. 在球体 (或与之拓扑等价的物体) 之中的一个任意闭合回路总可以收缩为一点, 因而是单连通的; 而圆环就截然不同, 它内部总存在一些回路, 不能收缩为一点, 因而是多连通的. 两种情形的根本差异在于前者内部不存在空洞 (或柄). 定义空洞 (或柄) 数为该物体的亏格 (genus), 用 g 来表示. 若 g=0, 则该物体是单连通的; 若 $g \neq$0, 则物体是多连通的. g 也表示将多连通物体变为单连通所必需的切割次数 (参见图 2.3.4).

图 2.3.4 不同亏格的曲面. (a) $g = 0$; (b) $g = 1$; (c) $g = 4$

一个凸多面体, 有 N_2 个面、N_1 个边和 N_0 个顶, 满足下列 Euler 公式:

$$N_2 - N_1 + N_0 = 2. \tag{2.3.1}$$

这不是对任意的多面体都成立, 而只是对 $g = 0$ 的物体才成立, 因而这里的 2 是一个拓扑不变量. 可以用任意的多面体来演示 Euler 公式. 推广到 $g \neq 0$ 的情形, Euler 公式成为:

$$N_2 - N_1 + N_0 = 2\chi = 2(1 - g), \tag{2.3.2}$$

这里的 χ 是 Euler-Poincare 特征数.

微分几何给出了表面的局域描述, 而拓扑学则给出了全局的描述, 有必要将两种描述融合起来. 首先, 我们可以把积分曲率定义为对整个表面的 Gauss 曲率的加权积分, 即 $\int \kappa_{\mathrm{G}} \mathrm{d}S$. 定量关系可以概括为以下的 Gauss-Bonnet 公式:

$$2\pi\chi = \int_S \kappa_{\mathrm{G}} \mathrm{d}S. \tag{2.3.3}$$

这样一来, 整个表面的积分曲率就与亏格 g 直接联系起来了. 这表明亏格的值一经确定, 积分曲率就随之而定. 换言之, 无论我们如何对表面进行挤压、弯曲, 也无法改变其积分曲率的净值. 进而我们还可以引入 Gauss 曲率的平均值 $\langle \kappa_{\mathrm{G}} \rangle$, 它等于积分曲率为表面积 S 所除, 即

$$\langle \kappa_{\mathrm{G}} \rangle = \frac{\int \kappa_{\mathrm{G}} \mathrm{d}S}{\int \mathrm{d}S} = \frac{2\pi\chi}{S} = \frac{4\pi(1-g)}{S}. \tag{2.3.4}$$

如果表面无孔或柄, 则 g=0, χ >0, 从而 $\langle \kappa_{\mathrm{G}} \rangle > 0$, 属于椭圆型的; 若只有一个孔, g=1, $\chi = 0$, 则是 Euclid 型的; 若多于一个孔, g >1, $\chi < 0$, 则是双曲型的.

§2.3.3 曲面概述

显然, 我们不可能在此对各种曲面予以全面的综述. 我们所能做的, 是对于一些有助于理解凝聚态物质结构的曲面进行粗浅的介绍.

任何曲面是由其内禀的形状特征 (度规与曲率) 和其外赋的嵌入空间来表征的. 这里讨论的情况是二维的表面嵌入在三维空间里, 三维空间是 Euclid 型的, 而二维表面局域上可以是 Euclid 型 (抛物型)或非 Euclid 型, 如椭圆型或双曲型. 在椭圆点附近, 表面逼近于曲率与之相同的椭球面, 表面全处在切平面的一侧, 两个主曲率同号; 在抛物点附近, 表面逼近于一圆柱体, 其半径等于其惟一非零主曲率的倒数; 在双曲点附近, 表面逼近于一鞍面, 在有的方向凹入, 有的方向平坦, 有的方向凸出, 表面有些部分高于切平面, 而另外一些部分却低于切平面.

我们最熟悉的曲面是具有等同 Gauss 曲率的表面, 仅可能是椭圆型或抛物型, 如球面和圆柱面. 至于双曲型, 不可能形成等同负值曲率的表面而不引入奇异性的区域. 因而一般而言, 双曲型表面总会有正、负以至于零 Gauss 曲率的区域.

液体表面张力现象引起了在一定边框内具有最小面积曲面的研究. 张于两个圆环的肥皂液形成的悬索曲面 (catenoid) 即是一例. 这类最小曲面 (minimal surface) 的特征是两主曲率数值相同而符号相反, 因而其平均曲率处处为零, 而其 Gauss 曲率处处为负值, 因而是双曲曲面. 以后我们讨论最小曲面时强调的是其曲率的特征而非其面积特征, 因为面积只是对特定边界的有限区域方有意义. 对凝聚态物质结构研究特别有意义的是亏格为无限大的无限周期性最小曲面 (infinite periodic minimal surface), 简称 IPMS. 其中最简单的两种是 19 世纪数学家 H.A.Schwarz 发现的 P 面和 D 面 (参见图 2.3.5). 这两种曲面可以直观地设想出来: 将橡皮管连接成简立方晶格, 再将它们吹胀起来, 就形成了 P 面; 相应地连接成金刚石结构, 可形成 D 面. 每一单胞的亏格为 3, 就全局而言, $g = \infty$. 可以通过等距 (isometric) 变换将 P 面转变为 D 面, 乃至于其它的 IPMS. 值得注意, 这类 IPMS 将空间分割为两个区域即面内和面外, 从而形成了双连续 (bicontinuous) 的空间结构.

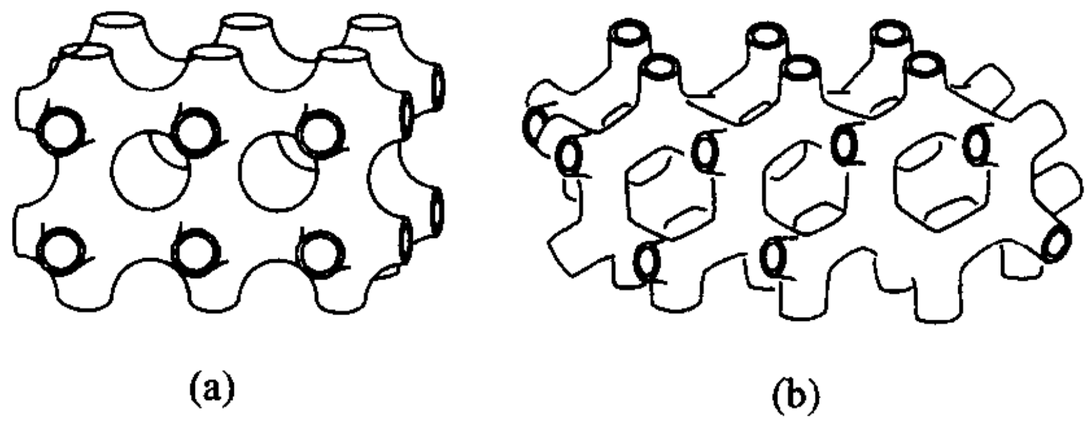


图 2.3.5 无限周期性最小曲面的示意图. (a) P 面; (b) D 面

在通常晶体学中习惯的几何图像是球体在三维空间中的分布. 如今 IPMS 提供了另一种理解某些特殊的多孔晶体结构的线索, 诸如以沸石 (zeolite) 为代表的分子筛参见图2.3.6. 天然的沸石, 铝硅酸盐矿石, 是由 $(Si,Al)O_2$ 共顶的四面体构成的三维网络, 中间有较大空洞. 氧四面体带有负电荷, 而与之平衡的金属正离子, 通常是 Na^+, 处于空洞之中. 通常的空洞宽度为 0.4~0.7 nm, 但大的空洞可高达 1.0~1.3 nm, 而且是相互连通的. 这一尺寸达到了有机小分子 (如苯) 的尺度, 因而可以起到筛选分子的作用, 获得了分子筛的称号. 大的空洞结构是沸石的特征, 1 g天然沸石之中空洞的表面积可高达 900 m^2, 即大量的表面包括在小的体积之内. 当然沸石结构可以用传统的晶体学的框架来描述; 但更有启发性的是从缀饰 IPMS 的观点来看问题: 它的原子集团都处在 P 面的一侧, 因此问题成为如何用氧四面体来拼砌 P 面.

为制备多孔材料 (porous materials)以获得高空洞表面积, 可作如下讨论. 令单胞体积为 V, 单胞内曲面的表面积为 S, 利用 Gauss-Bonnet 公式, 则表面积浓度可以表示为

$$d_S = \frac{S}{V} = \frac{2\pi\chi}{\langle\kappa_G\rangle V} = \frac{4\pi(1-g)}{\langle\kappa_G\rangle V}. \tag{2.3.5}$$

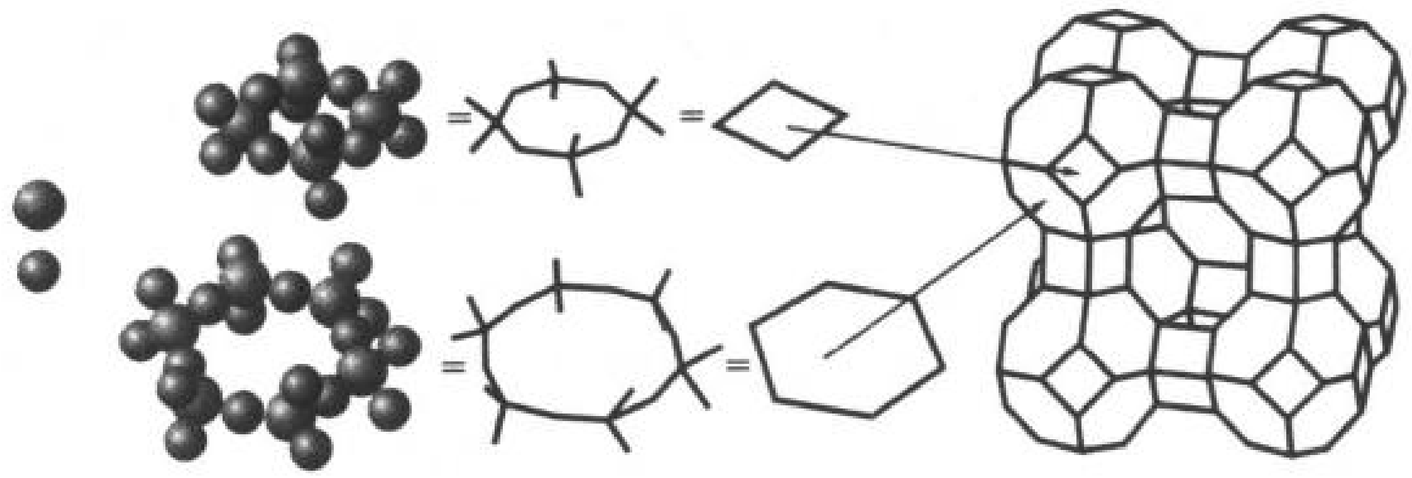


图 2.3.6 沸石 A 的晶体结构

设单胞内 $g=3$, 则 $|\langle\kappa_G\rangle|$ 值愈小, d_s 值就大, 这就指出了发展人工合成分子筛材料的可能途径.

另一方面, 在软物质材料中的 IMPS, 由于不受表面键连的限制, 在结构中可能发挥更重要的作用, 这方面的问题, 将在第三章加以讨论. 一个值得注意的动向是, 利用软物质的灵活性, 可以制出具有 IMPS 结构的模板 (template) 来实现合成介孔 (mesoporous) 材料. 这方面工作近况可参看文献 [6]. 非常有意思的是, 在倒空间也存在和 IMPS 有关的形态, 即金属中电子的 Fermi 面.

§2.3.4 Fuller 烯和相关的结构

软表面与硬表面弯曲时具有不同的行为. 对于软表面而言, 很容易通过以不等量的延伸而采取不同的弯曲形态. 对于硬表面而言, 共价化学键能够耐受的拉伸性不大, 要使它们弯曲, 必须改变其构形. 我们可以从石墨的单原子层 (graphene) 开始讨论, 这种硬表面被大量的三配位的共价键所制约. 我们要引入曲率, 就需要将一些正六边形用正 (6±1) 边形来取代; 如果用一些五边形来取代, 从而形成椭圆型, 正 Gauss 曲率的曲面 $\langle\kappa_G\rangle>0$; 同样, 用一些七边形来取代, 它将弯曲成双曲表面, $\langle\kappa_G\rangle<0$; 事实上只有卷起来比较容易, 无需用其它的多边形来取代, 它将采取 Euclid 型圆柱状形态, 这时, $\langle\kappa_G\rangle=0$.

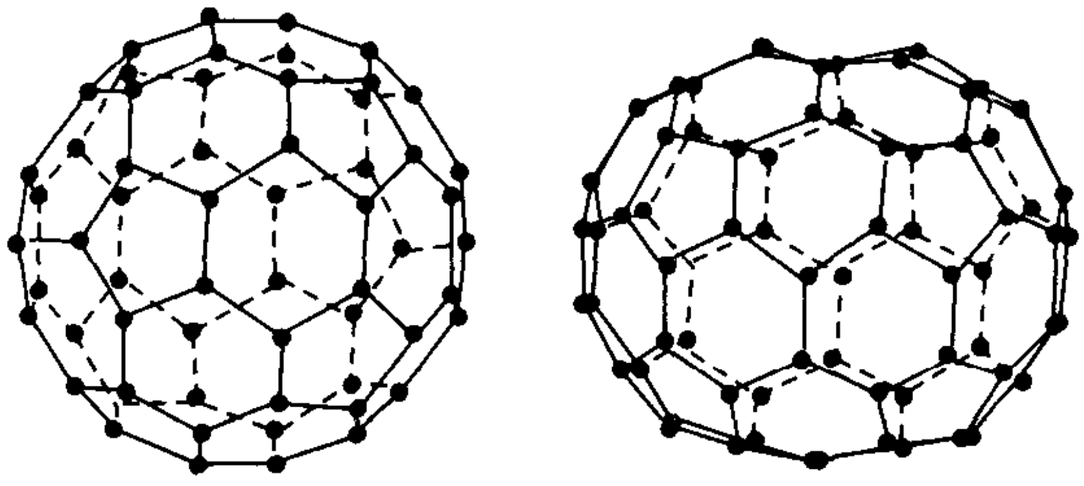
1. Fuller 烯的结构

Fuller 烯是由正六边形和正五边形组成的碳原子簇.分别令 N_0, N_1, N_2 作为顶点数、边数和面数, 根据 Euler 公式和每个顶点具有 3 个分支的事实, 我们可以得到

$$N_0-N_1+N_2=2N_0=2N_1 \tag{2.3.6}$$

令 n_x 作为 x 条边的多边形的个数, 那么

$$\sum_x xn_x=2N_1,\ \sum_x n_x=N_2. \tag{2.3.7}$$



(a) (b)

图 2.3.7 典型的 Fuller 烯. (a) C_{60}; (b) C_{70}

对于 $x = 5$ 及 6 的情况, 构成闭合的笼子, $n_5 = 12$. 由于 $5n_5+6n_6=2N_1$, 即 $N_1=30+3n_6$, 据此可以导出对一系列 Fuller 烯的 N_0 与 n_6 为

$$n_6 = 0, 1, 4, 6, 12, 15, 19, 20, 25, 28, 31, 32, 37, 110, 260, \cdots$$

$$N_0 = 20, 22, 28, 32, 44, 50, 58, 60, 70, 81, 82, 84, 240, 560, \cdots$$

实验观测结果证实了上述规律. 图 2.3.7 显示了最常见的两种 Fuller 烯即C_{60} 与 C_{70} 的结构.

2. 纳米碳管的结构

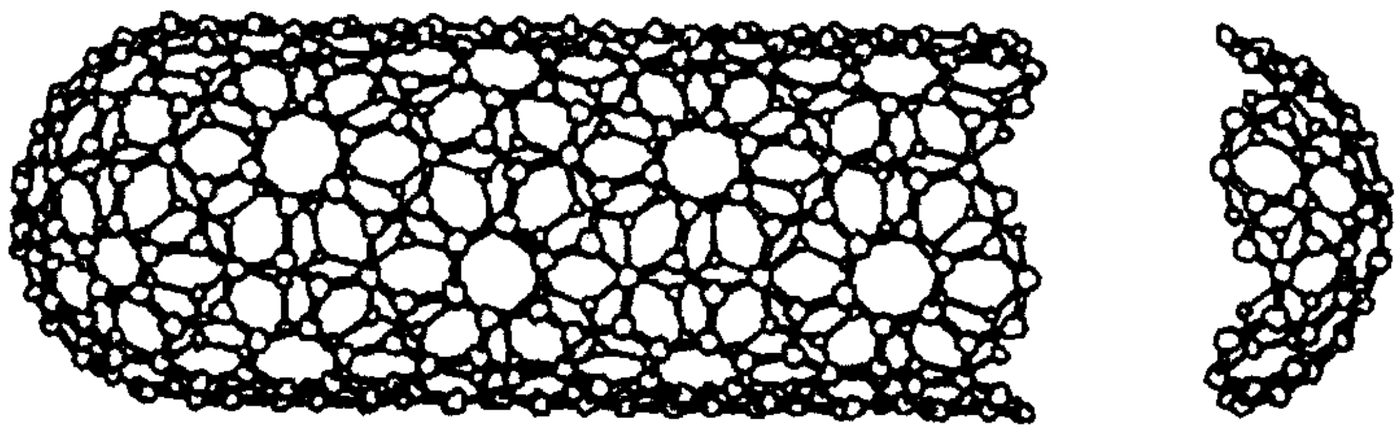


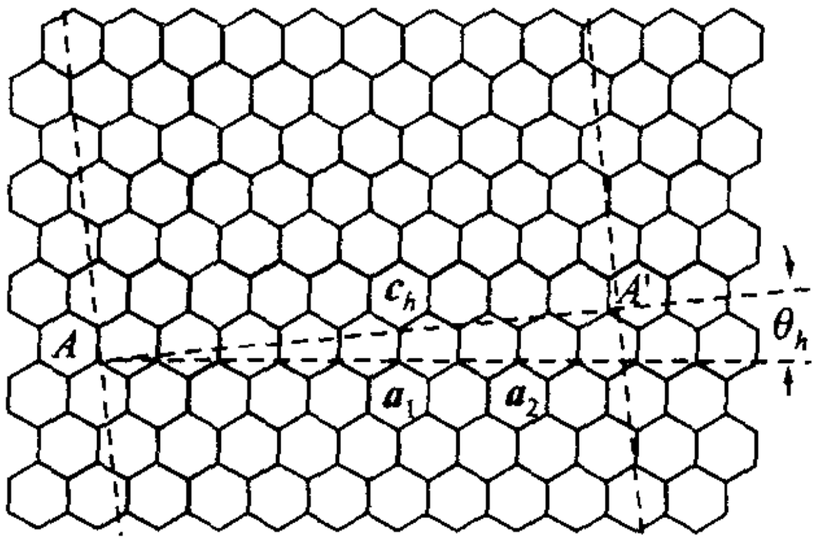
图 2.3.8 单层纳米碳管的示意图

石墨层可以弯曲成纳米碳管, 通常情况是多层的. 当然在特殊的情况下, 也可以是单层的. 为简单起见, 我们只考虑单层纳米管. 对于其主体而言, 它是圆柱形的, 而对于其封闭端而言, 却类似于半个 Fuller 烯 (参见图 2.3.8). 碳纳米管的结构可以用卷矢

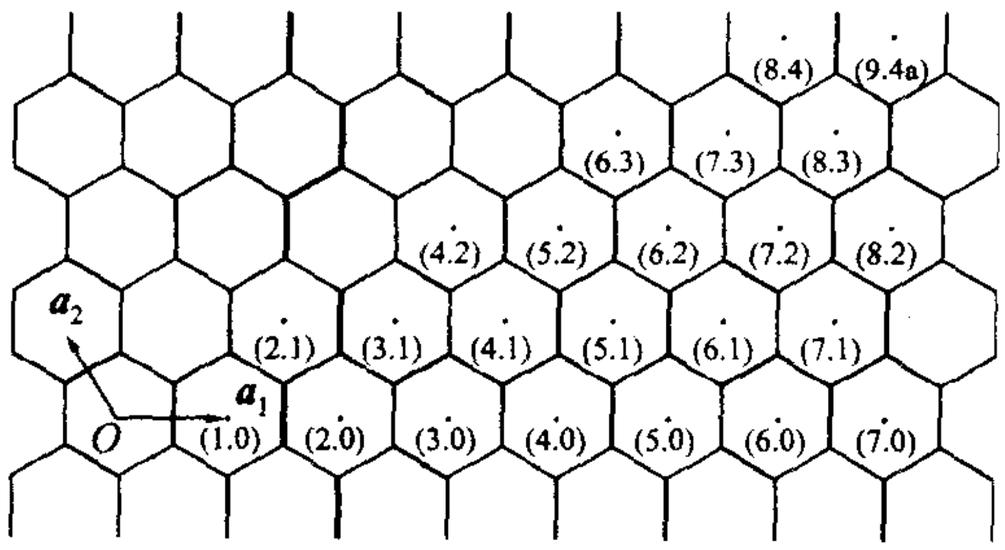
$$\boldsymbol{c}_h = m\boldsymbol{a}_1 + n\boldsymbol{a}_2$$

来表征, 其中 m, n 为整数, $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2$ 是石墨层的基矢. 石墨原子层沿图 2.3.9 的虚线 (与 $\boldsymbol{c}_h$ 正交) 卷起来形成小管. 如果 $m = 0$, 这种构型被称为锯齿形; 如果 $m = n$, 被称为扶手椅形; 如果 $m \neq n$, 那么它是螺旋角 θ_h 小于 30° 的手征构型, 有

$$\theta_h = \arctan[\sqrt{3}n/(2m + n)],$$



(a)



(b)

图 2.3.9 纳米碳管的卷矢与卷角. (a) 卷矢 $\boldsymbol{c}_h$ 与卷角 θ_h 和六角网格的基矢 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2$,(b) 卷矢与坐标 (h_1, h_2) 相对应

且有碳管直径

$$d_t = \sqrt{3}a_{c-c}(m^2 + mn + n^2)^{\frac{1}{2}}/\pi.$$

3. 周期结构

Fuller 烯作为构筑单元可以形成周期结构. Fuller 烯固体是由 C_{60} 分子组成的密堆结构, 它的结构与物性已被透彻地研究过了. 另外由碳原子组成的晶体物质还包括金刚石和石墨. 另有报道, 由 C_{70} 组成的 Fuller 烯固体已被发现. 除 Fuller 烯固体之外是否还有其它类型的周期结构尚在研究之中. 由碳原子组成的具有最小能量的双曲平面存在的可能性已被人们研究过. 石墨层的 Gauss 曲率可以通过嵌入一系列的七边形而变为负值, 从而形成具有 $\langle \kappa_G \rangle < 0$ 的周期性的能量最小表面, 至于这种结构是否实际存在, 还有待于实验的验证.

§2.4 准周期结构

Shechtman 等人在 1984 年发现的 Al–Mn 合金电子衍射图像显示, 存在晶体学上禁戒的二十面体对称性. 这一发现立刻由 Levine 和 Steinhardt 在同年给出解释. 他们认为这是一种新的物质形态即准晶态. 它介于周期晶体和非晶玻璃态之间. 这一发现引起了凝聚态物理学界的强烈反响. 经过十年的努力研究, 准晶体学作为广义晶体学的一个新分支已经成熟了. 在这一节中, 我们不再严格按照整个发现过程的历史顺序道来, 而是从最简单的一维结构的情况出发, 然后讲复杂一点的二维和三维的结构. 首先介绍数学上关于无理数与准周期函数的知识, 随后论述准晶的基本问题.

§2.4.1 无理数与准周期函数

实数分为二类, 有理数与无理数. 有理数可表示为 P/Q, 这里 P,Q 为整数. 无理数可表示为连分数

$$x = m_0 + \cfrac{1}{m_1 + \cfrac{1}{m_2 + \cfrac{1}{m_3 + \cdots}}} \tag{2.4.1}$$

的极限. 当分数在 m_n 截断, 那么我们就可以得到无理数 x 的 n 级近似, n 级近似对于真实值的偏离受到不等式

$$\left|\frac{P_n}{Q_n} - x\right| \leqslant \frac{1}{Q_n^2} \tag{2.4.2}$$

的限制, 按照 $m_0, m_1, m_2, \cdots$ 序列的性质, 如果 m_i 序列是周期性的, 则 x 为一个代数数, 它将是整系数多项式方程的解. 例如对应于一个特殊的序列 $m_i = (1,1,1,\cdots)$, 则

$$x^2 - x - 1 = 0, \tag{2.4.3}$$

其解 $x = (1+\sqrt{5})/2$, 称为黄金比值 τ.

下面我们介绍准周期函数的定义. 用 $f(x)$ 表示两个正弦函数之和

$$f(x) = A_1 \sin \frac{2\pi}{\lambda_1} x + A_2 \sin \frac{2\pi}{\lambda_2} x,$$

如果 λ_1, λ_2 之比是有理数即 λ_1, λ_2 是公度的, 那么 $f(x)$ 是周期函数; 反之, 如果 λ_1, λ_2 之比是无理数即 λ_1, λ_2 是无公度的, 那么 $f(x)$ 是准周期函数, 它的周期趋向无穷大. 这可以推广为 n 级周期函数的求和

$$f(x) = \sum_n A_n \exp(2\pi \mathrm{i} x/\lambda_n), \tag{2.4.4}$$

若 $\lambda_1/\lambda_2, \cdots, \lambda_{n-1}/\lambda_n, \cdots$ 都是无理数, 那么 $f(x)$ 就称为近周期函数. H.Bohr 在 1935 年从数学上证明, 近周期函数具有 δ 函数式的 Fourier 变换.

§2.4.2 一维准周期结构

我们可以用 Fibonacci 链为例来说明一维准周期结构. 早在 13 世纪, 意大利数学家 Fibonacci 考虑了兔子的繁殖问题. 一对大兔子对应 A, 一对小兔子对应 B, 一个月后, 一对大兔子生下一对小兔子, 而一对小兔子则长成大兔子. 根据迭代规律, 经过一代

$$\mathrm{A} \to \mathrm{AB},\ \mathrm{B} \to \mathrm{A}.$$

用矩阵表示

$$\boldsymbol{M}_{ij} = \begin{pmatrix} 1,1 \\ 1,0 \end{pmatrix}, \ \boldsymbol{M}_{ij} \begin{pmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathrm{A},\mathrm{B} \\ \mathrm{A}, \end{pmatrix} \rightarrow \mathrm{ABA}$$

再经过一代

$$\boldsymbol{M}_{ij} \begin{pmatrix} \mathrm{AB} \\ \mathrm{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathrm{AB},\mathrm{A} \\ \mathrm{AB} \end{pmatrix} \rightarrow \mathrm{ABAAB}$$

于是, 我们得到如下顺序

$$\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{AB} \rightarrow \mathrm{ABA} \rightarrow \mathrm{ABAAB} \rightarrow \mathrm{ABAABABA} \rightarrow \mathrm{ABAABABAABAAB}\ldots$$

各代 A、B 的总数构成 Fibonacci 数, 形成如下数列

$$1,1,2,3,5,8,13,21,34,\cdots$$

Fibonacci 数之间存在递推关系

$$u_{n+1} = u_n + u_{n-1}. \tag{2.4.5}$$

于是

$$\begin{aligned} \frac{u_{n+1}}{u_n} &= \frac{u_n + u_{n-1}}{u_n} = 1 + \frac{u_{n-1}}{u_n} = 1 + \frac{1}{\dfrac{u_n}{u_{n-1}}} \\ &= 1 + \frac{1}{1 + \dfrac{u_{n-2}}{u_{n-1}}} = 1 + \frac{1}{1 + \dfrac{1}{1 + \dfrac{1}{1+\cdots}}} \end{aligned} \tag{2.4.6}$$

其极限值为黄金比值

$$\tau = \lim_{n\to\infty} \frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1.618\cdots \tag{2.4.7}$$

无理数可以用有理数的一个无限序列表示. 在结构上, 我们可以利用 Fibonacci 序列来确定一系列原子的座位, 表示成

$$x_n = n + \frac{1}{\tau}\left\lfloor \frac{n+1}{\tau} \right\rfloor, \tag{2.4.8}$$

这里 $\lfloor y \rfloor$ 表示取 y 的整数部分. 相邻位置的间隔为

$$\Delta x \equiv x_n - x_{n-1}, \tag{2.4.9}$$

于是

$$\Delta x=\begin{cases}1, & \text{若}\left[\dfrac{n+1}{\tau}\right]-\left[\dfrac{n}{\tau}\right]=0,\\ 1+\dfrac{1}{\tau}, & \text{若}\left[\dfrac{n+1}{\tau}\right]-\left[\dfrac{n}{\tau}\right]=1.\end{cases}\tag{2.4.10}$$

所以在位置间有两种可能的间距, 长的用 L 表示, 短的用 S 表示. 在准晶序列中, 如果 $S=1$, 那么 $L=1+1/\tau$,τ 为 L 的总数与 S 的总数之比. 这就是 Fibonacci 链, 其中 τ 是关键值. Fibonacci 链表示自相似的结构. 自相似意味着用不同的比例 τ 从一个 Fibonacci 链变到另一个 Fibonacci 链时, 具有膨胀和收缩的规律. 要实现收缩, 我们可以作如下代换: $LS\to L$ 和 $L\to S$, 如图 2.4.1 所示.

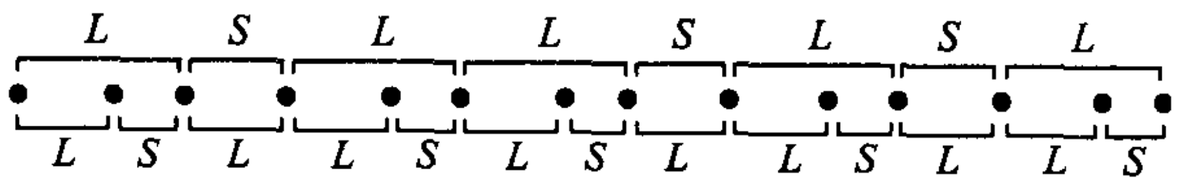


图 2.4.1 Fibonacci 链的自相似性

§2.4.3 二维周期结构的投影

我们可以从二维周期格中产生一维的准周期格. 如图 2.4.2, 定义晶格间距为 a 的二维晶格,

$$\rho(x,y)=\sum_{n,m}\delta(x-na)\,\delta(y-ma),\tag{2.4.11}$$

其中 n,m 是整数. 在这个二维方格中, 我们以原点为起点, 以一定的倾角 α 画一条直线 $R_{\parallel}$. 如果斜率是无理数, 那么这条线将不会通过方格的任何其它格点.

现在考虑这个二维方格上的格点向直线 $R_{\parallel}$ 的投影, 如果不加限制地将所有的格点都投影到 $R_{\parallel}$ 上, 在 $R_{\parallel}$ 上的投影点将密集分布, 因而必须将投影点限制在宽度为 Δ 的条带之中, 换言之, 将条带以外的格点全部切割掉. 经过了切割和投影的操作, 我们可以将二维晶格转化为一维准晶格, 即由长短线段组成的 Fibonacci 序列, 这样二维周期结构的投影产生一维准周期结构 (参见图 2.4.2).

我们考虑一个如下的特例: $R_{\parallel}$ 的斜率为 $\tan\alpha=1/\tau$, 而带宽 $\Delta=a(\cos\alpha+\sin\alpha)$. 在这种情况下, 相邻投影格点的间距是 $L=a\cos\alpha$ 或 $S=a\sin\alpha$, 从而产生了沿着 $R_{\parallel}$ 的 Fibonacci 格. 现在考虑 Fibonacci 格的 Fourier 变换. 对于由 (2.4.11) 式定义的二维晶格, Fourier 变换是一个 δ 函数, 即倒格也是一个二维周期结构的方格, 晶格常数为 $2\pi/a$, 而且基矢平行于正晶格, 其函数形式为

$$F_{h,h'}=\sum_{h,h'}\delta(Q-Q_{hh'}).\tag{2.4.12}$$

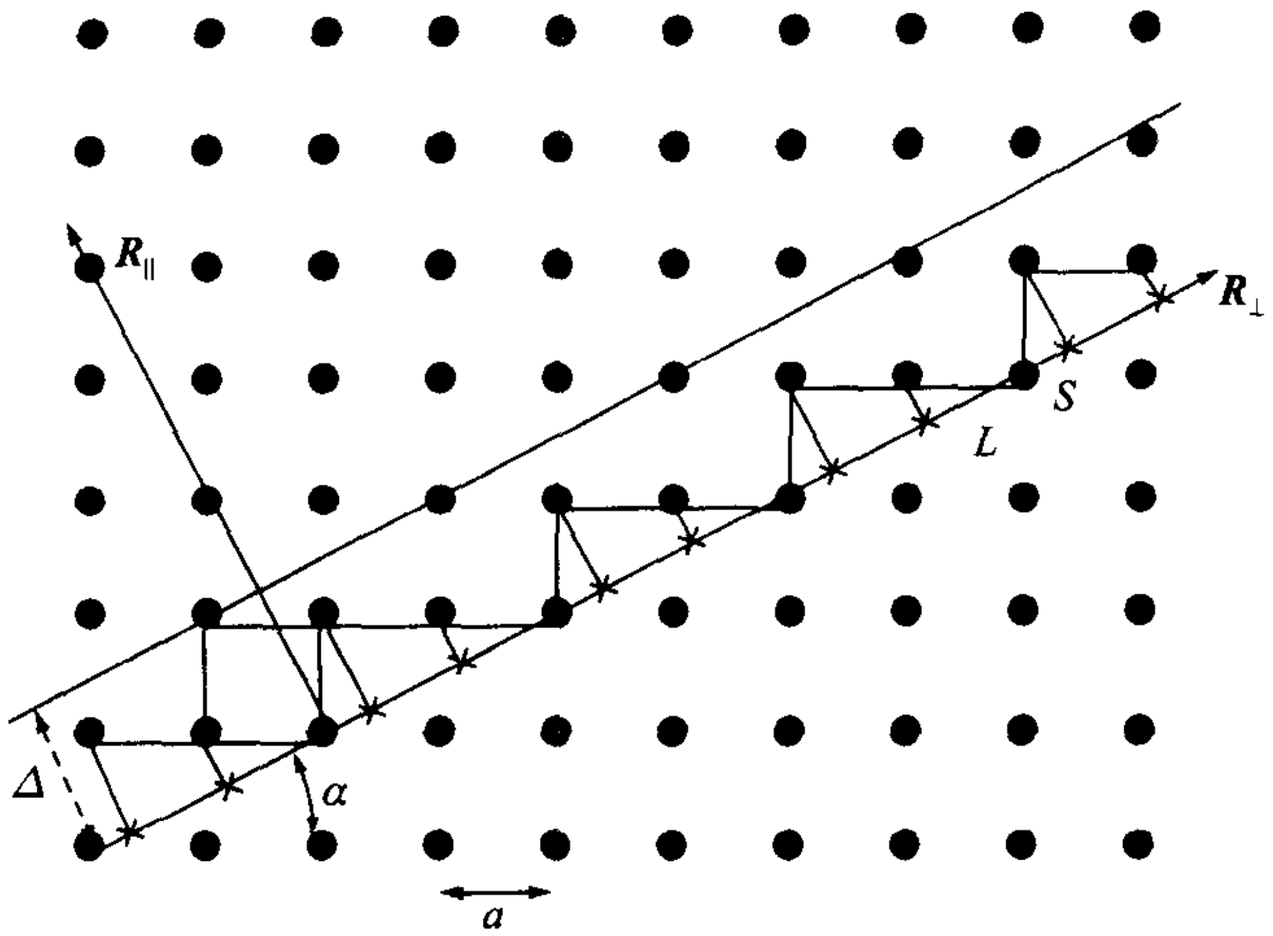


图 2.4.2 二维正方格的切割与投影 (投影线 $\tan\alpha = 1/\tau$, 条带宽度为 Δ)

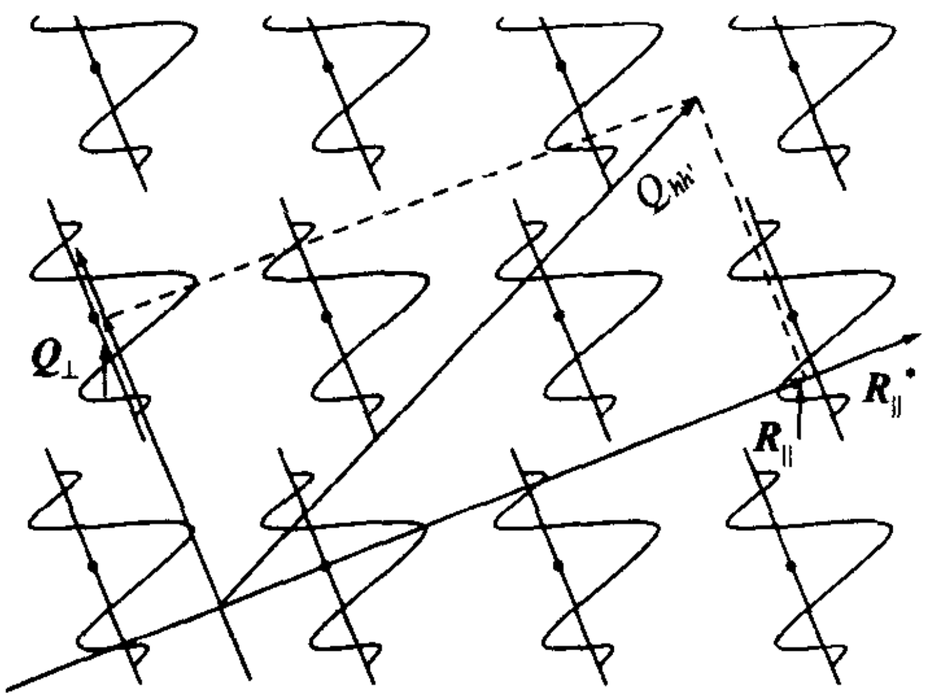


图 2.4.3 二维倒格的切割与投影 (显示了倒格上的衍射振幅分布)

事实上同正空间一样, 倒空间的二维倒格的投影也是 Fibonacci 格 (参见图 2.4.3). 现在我们也引入切割, 只考虑在二维空间中平行于 $\boldsymbol{R}_{\parallel}^{*}$ 的条带, 并引入这个条带的一个窗口函数 $W(x_{\perp})$, 即

$$W(x_{\perp}) = \begin{cases} 1, & x_{\perp} \leqslant \Delta, \\ 0, & x_{\perp} > \Delta. \end{cases} \tag{2.4.13}$$

条带的 Fourier 变换是在无限大二维方格中通过对窗口函数的 Fourier 变换卷积的结果, 可用如下式子

$$G(Q_{\perp}) \sim \Delta \left[\frac{\sin Q_{\perp}\Delta}{2}\right]\left[\frac{Q_{\perp}\Delta}{2}\right]^{-1} \tag{2.4.14}$$

表示, 其中

$$Q_{\perp} = \frac{2\pi}{a}\frac{h - h'\tau}{(2+\tau)^{1/2}}.$$

在二维倒空间里, 虽然所有的 Fourier 变换将集中在倒格点上, 但是只有那些和无理数斜率 $R_{\parallel}^{*}$ 相接触的点, 才能在衍射图案上观测到, 而且还取决于它们在 $R_{\parallel}^{*}$ 上的位置, 即必须满足下式

$$Q_{\parallel} = \frac{2\pi}{a}\frac{h + h'\tau}{(2+\tau)^{1/2}}.$$

图 2.4.4 中显示了人工 Fibonacci 超晶格的高分辨电子显微镜和相应的电子衍射图, 这样一维准周期结构的衍射斑点需用两个整数 (h,h') 来指标化.

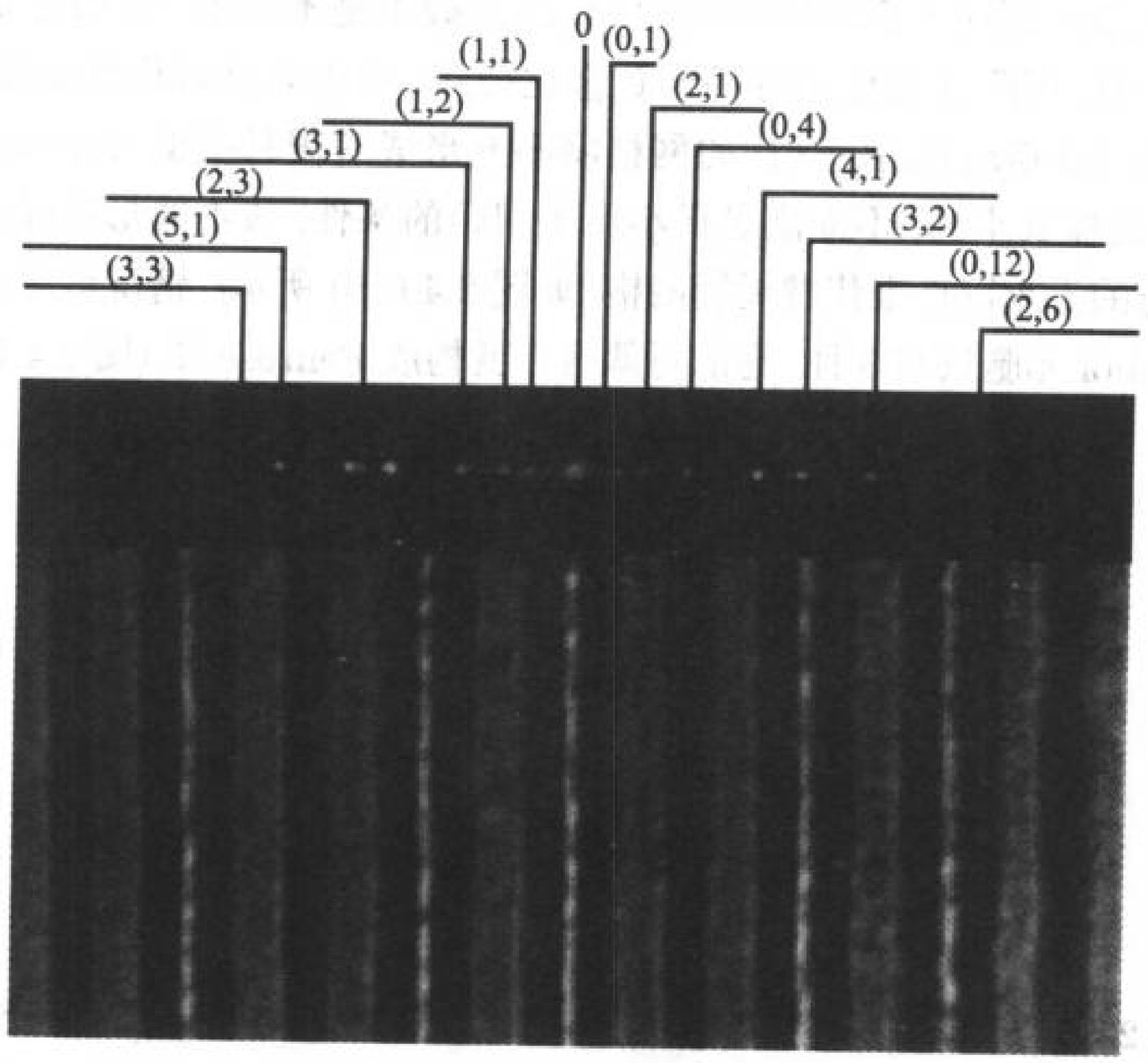


图 2.4.4 人工 Fibonacci 超晶格的电子显微镜与电子衍射图案. 引自 Kunji Chen(陈坤基), et al. J. Noncrys. Solid, 1987, 97 & 98: 341

§2.4.4 二维准周期结构

在前面我们已经阐述了旋转对称性和晶体学周期结构的兼容性, 结果是只允许 2, 3, 4, 6 重旋转对称, 而不允许 5 重和更多重 $(n > 6)$ 旋转对称. 事实上, 5 重对称和黄金中值 τ 的数值有关, 而 8 重对称和 $\sqrt{2}$ 有关.

我们来具体考察 5 重对称性与 6 重对称性的差异, 如图 2.4.5 所示. 垂直于一个正六边形或正五边形的对称轴建立一系列周期为 a 的平行线. 值得注意的是, 在

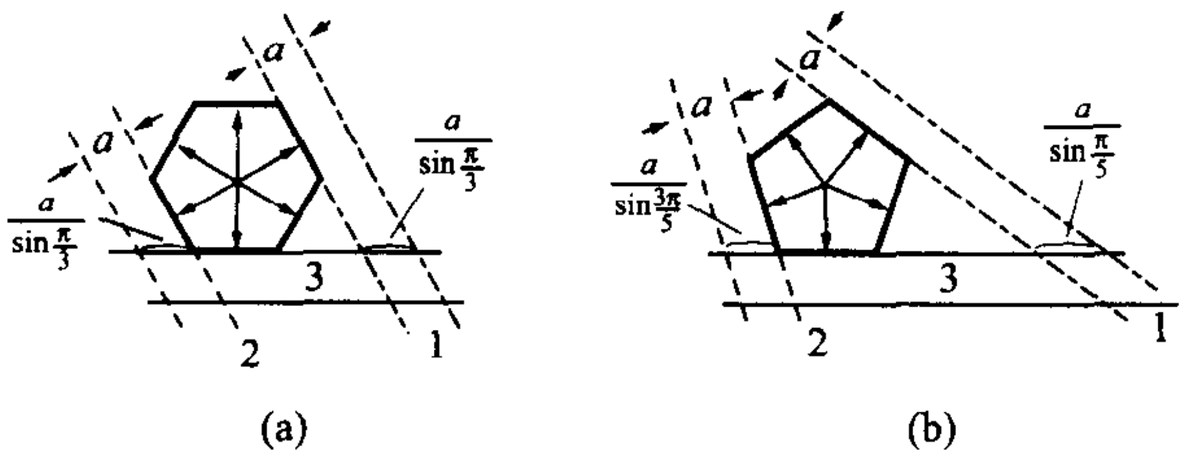


图 2.4.5 垂直于对称轴的两组等间距的平行线之间的截距. (a) 正六边形; (b) 正五边形

六重对称性的情形, 第一组与第二组平行线在第 3 组平行线上的截距是相等的, 都等于 $a/\sin(\pi/3)$; 而在五重对称性的情形, 两组截距是不同的, 分别是 $a/\sin(\pi/5)$ 和 $a/\sin(3\pi/5)$, 而两者之比正好等于黄金比值. 如果将五重对称性的情形全部画出来, 即如图 2.4.6(a) 所示, 这样的网格将不能形成有限种类的 Voronoi 元胞, 因为其中有些是极其小的, 不能满足最小原子间距的条件, 故不能形成晶体. 如果用 Fibonacci 链的五重网格来代替周期网格 [如图 2.4.6(b) 所示], 情况就不同了: 不同形状的 Voronoi 元胞只有 8 种, 它的对偶格点就构成 Penrose 图 (图 2.4.7).

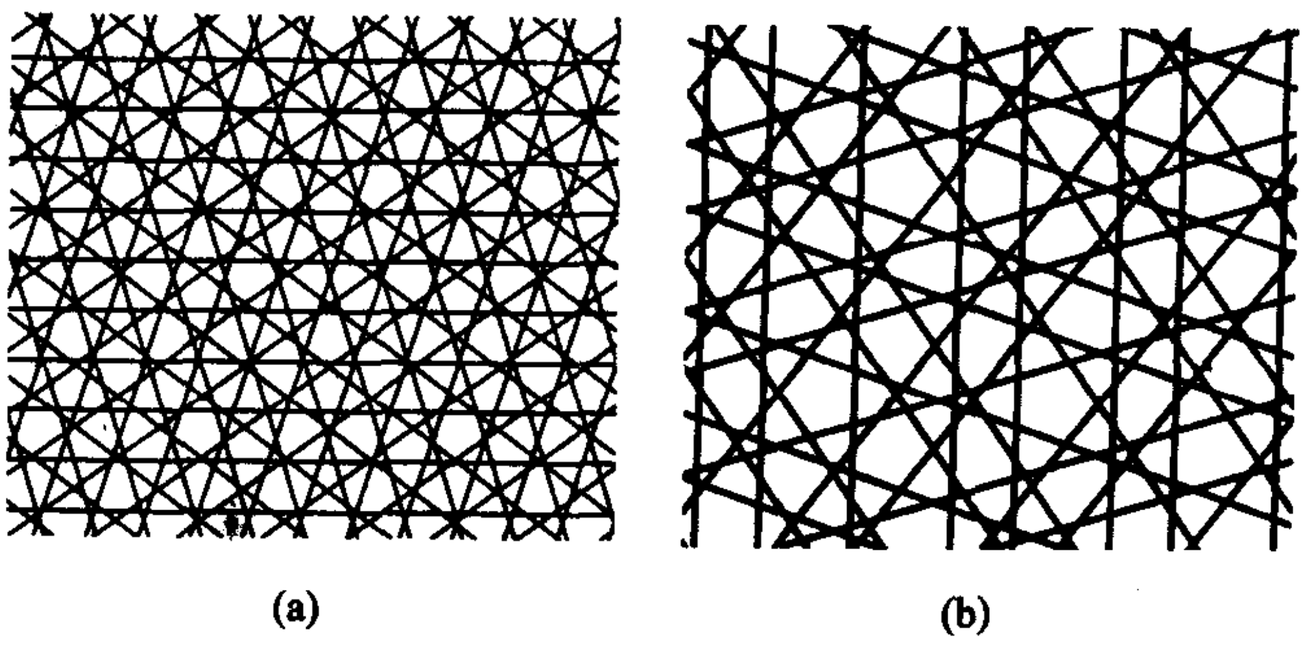
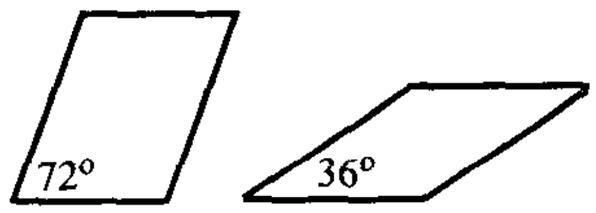


图 2.4.6 五重网格 (a) 按周期性分布; (b) 按 Fibonacci 格作准周期分布

一个无限大的平面可以用周期结构来拼砌, 于是有人设想是不是可以用非周期的结构来拼砌. 当然, 拼砌的单元不止一个. Penrose 在 20 世纪 70 年代就发现, 拼砌的单元可以是最简单的两个菱形, 一个菱形的内角是 72°, 另一个菱形的内角是 36°. 其结构由胖与瘦的两种菱形无缝隙拼砌而成. 在拼砌过程中, 要注意遵循一定的匹配定则 (matching rule), 即图中边上的单箭号和双箭号. 当然, 历史发展的过程是颠倒过来的, 先有 Penrose 图 (1974), 用两种胖瘦不同的菱形按匹配规则拼砌起来, 实现了准周期的平面拼砌. 后来 Ammann 对菱形缀饰了一些特殊线条, 从而勾画出五重准周期网格 (图 2.4.8). 值得注意, Penrose 图可以用胖瘦菱形按一定程序缩小或放大 (图 2.4.9), 一个胖菱形分割成 2 个胖块和 1 个瘦块, 而一个瘦菱



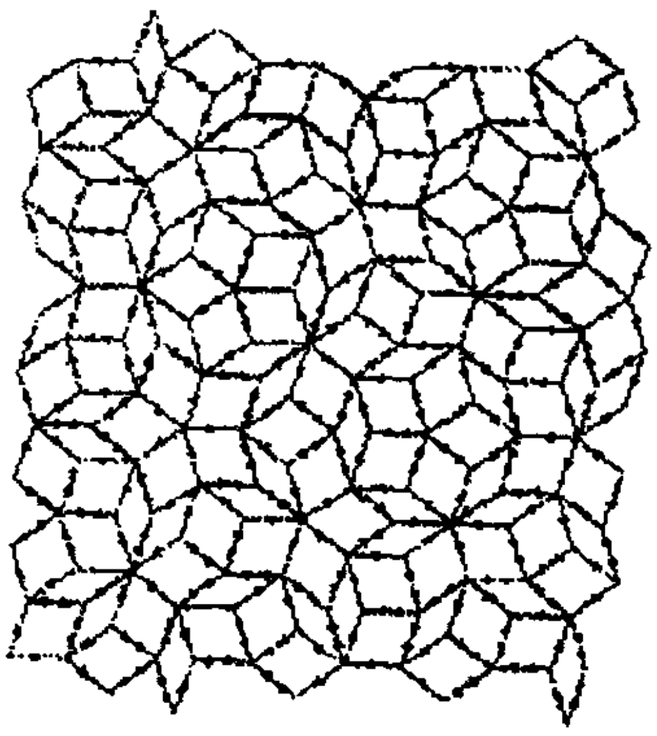
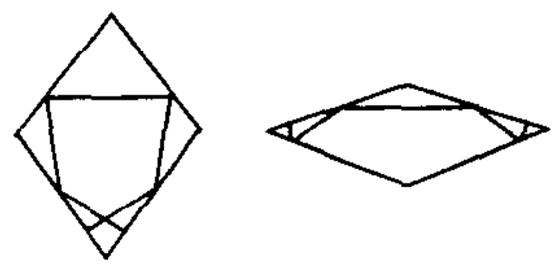


图 2.4.7 Penrose 拼砌



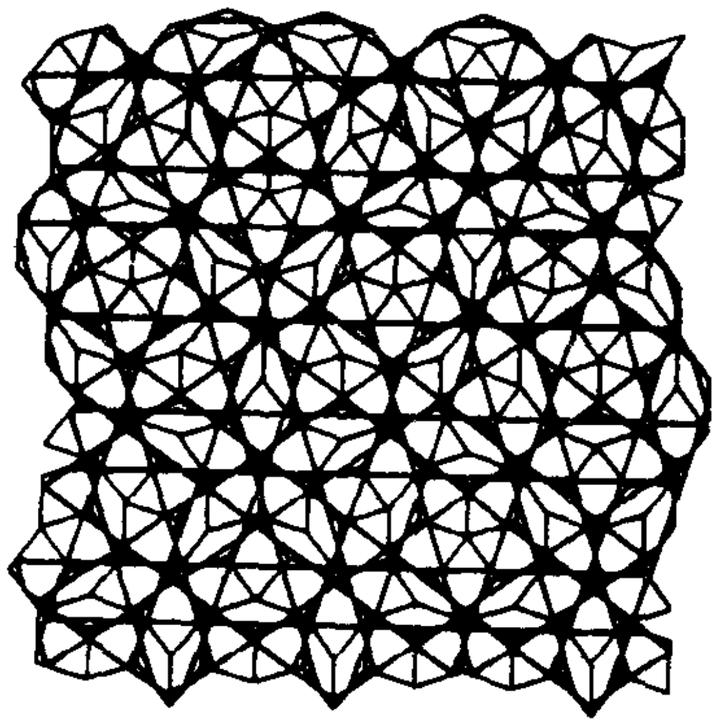


图 2.4.8 Penrose 拼砌加上 Ammann 缀饰形成五重准周期网格

形则分割为一个胖块和一个瘦块. 若依据这一规则不断分割, 那么从一胖块出发, 胖瘦块之比将为一级数: 2/1, 5/3, 13/8, 34/21, 正好等于 Fibonacci 数相邻项之比, 其极限就是 τ. 这也是自相似性的一种体现. Penrose 图虽然不具有周期性, 但存在局域同构性, 如某些局部区域存在五重对称性, 平移一段距离, 大体上重新出现, 但对应的平移距离不尽相同. 到 1982 年, Mackay 对 Penrose 拼砌进行光学衍射, 证实其 Fourier 变换确实具有明锐的衍射斑点. 在 1984 年三维准晶被发现后, 科学家又发现了一系列二维准晶相, 其中包括 8 重 (octagonal)、10 重 (decagonal)及 12 重 (dodecagonal) 准晶相, 其特征为具有准周期结构的平面, 而垂直于该平面方向具有周期结构.

对于十重准晶相, 其原子排列确实很像 Penrose 拼砌, 但是 Penrose 拼砌与其相应匹配定则总显得人为性太强. 数学家 Gummelt 将结构的基本单元分为黑白双色十边形覆盖整个平面, 覆盖允许重叠, 而且必须重叠, 但要求覆盖部分的结构相同. 图 2.4.10 给出了 Gummelt 证明的这种双色十边形覆盖与 Penrose 拼砌的等同性①. 高分辨率电子衍射对十重准晶研究证明了覆

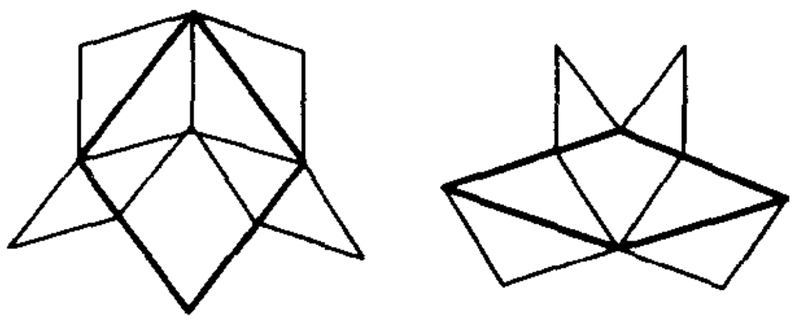


图 2.4.9 Penrose 拼砌块的缩放规则

①P.Gummelt. Geometric Dedicata, 1996, 62: 1; 有关拼砌覆盖理论的评述, 可参阅郭可信. 物理. 2000, 29: 708.

盖图像的正确性. Penrose 拼砌是一个纯几何理论, 而覆盖图像则可以将能量关系和生长过程联系起来, 如覆盖十边形密度最高, 重复原子集团越多, 可以导致结构的稳定性.

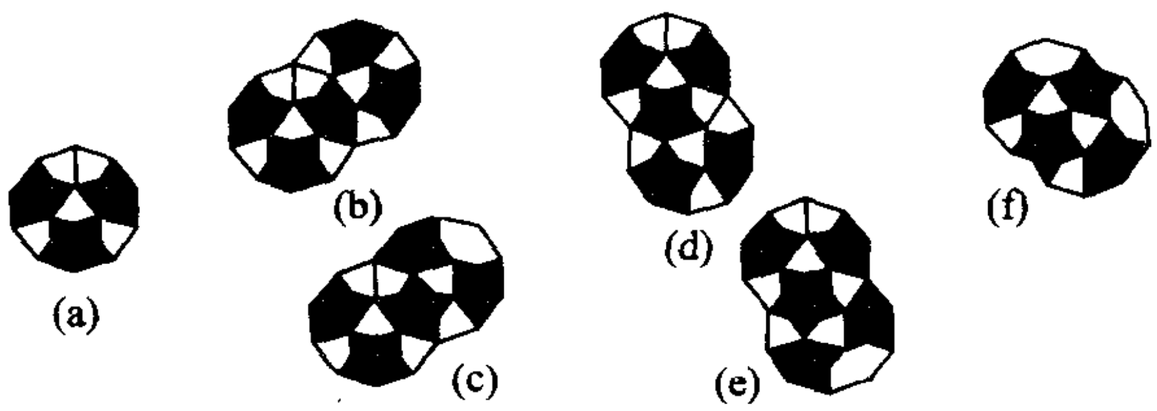


图 2.4.10 双色十边形覆盖的示意图

上面讨论的准周期性是和晶体学禁戒对称性相关的. 和五重对称性相联系的准周期序列就是以 τ 为基的准晶格, 而和八重对称性相联系的是以 $\sqrt{2}$ 为基的准晶格.

§2.4.5 三维准周期结构

1984 年 Shechtman 等发现, Al-Mn 合金准晶可以作为三维准周期结构的代表. 其电子衍射图明确地显示了二十面体的对称性, 如图 2.4.11 所示.至于体现这一衍射图的准晶格, 则可以从图 2.4.12 出发, 采用垂直于 6 个五重轴的一系列按 Fibonacci 链排列的平行平面构成三维准周期网格. 这样可以确定一系列 (但是有限的) 形状不同的 Voronoi 多面体, 这些多面体可以满足最小原子间距的要求. 和这些 Voronoi 多面体成对偶性, 可以确定三维 Penrose 拼砌的两种菱面体单胞有长扁之分, 如图 2.4.13 所示. 根据这两种菱面体可以拼砌出更大的菱形十二面体、菱形二十面体和菱形三十面体. 这三种复合结构单元也经常在准晶结构中出现, 其中菱形二十面体和菱形三十面体也都具有二十面体对称性. 正如一维 Fibanacci 链可以根据二维平方晶格来获得. 三维准周期网格, 也可以通过六维超空间周期晶格来获得. 类似于二维向一维的投影, 三维空间也可以划分成有物理意义的平行空间和比较抽象的垂直空间.

§2.4.6 基本概念的讨论

准晶发现之后, 有名的化学家和晶体学家 L.Pauling 对于准晶的存在持怀疑态度并提出了质疑①. 质疑之一认为准晶的五重对称性乃是晶体的五重孪晶的表象. 这一问题可以用高分辨电子显微照片来解决. 如果是五重孪晶体, 那么可以在这些照片上明确地显示出孪晶界来. 实际观测的结果表明, 在有些情况下的确是五重孪晶; 但更多情况下, 不存在孪晶界, 电子衍射呈现的五重对称轴的确是准周期结构

①L.Pauling. Nature. 1985, 317: 512; 反驳的意见 : J.W.Cahn, et al. Nature. 1986, 319: 102.

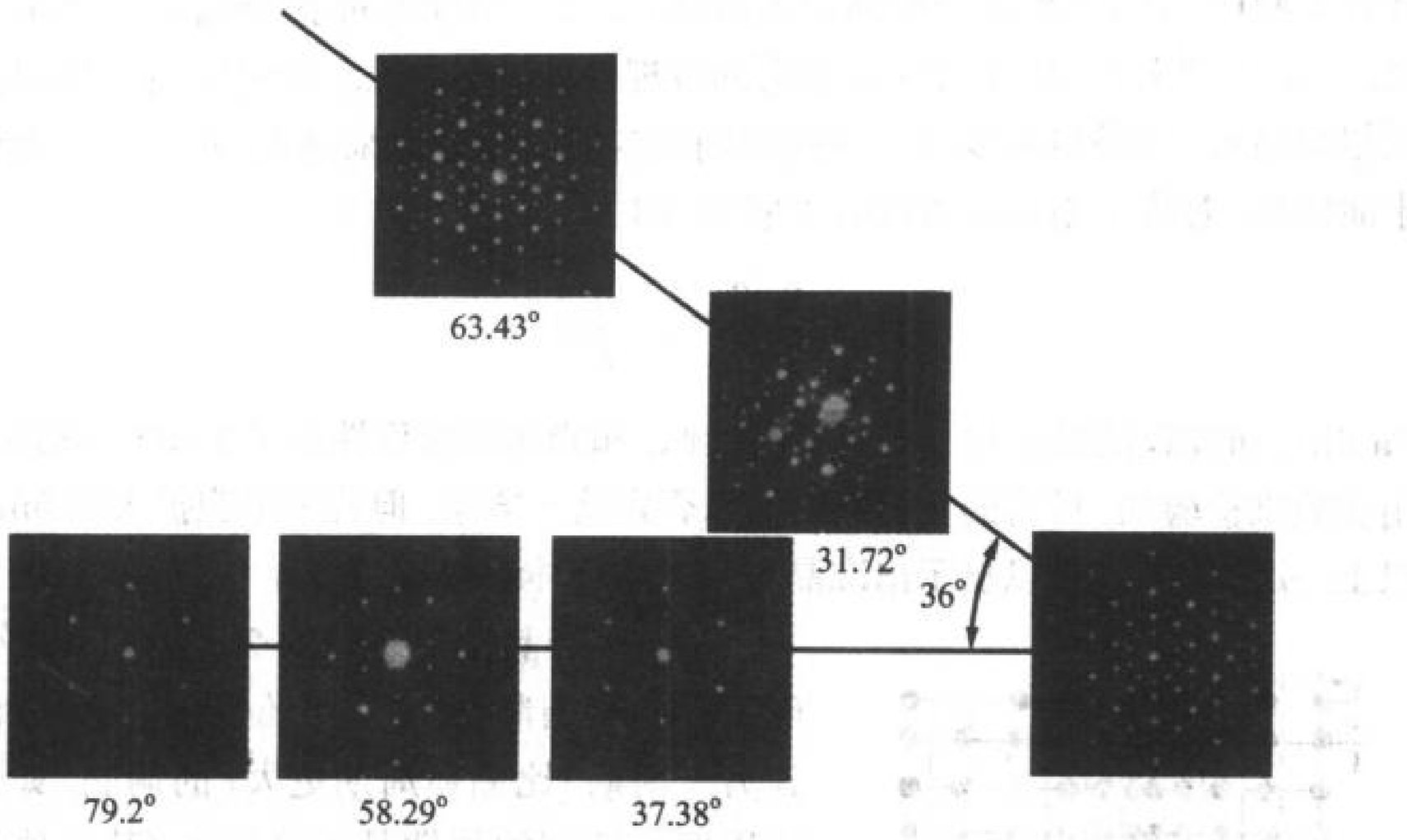


图 2.4.11 Al-Mn 准晶的电子衍射图, 显示了二十面体对称性 (引自 D.Shechtman et al, Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984))

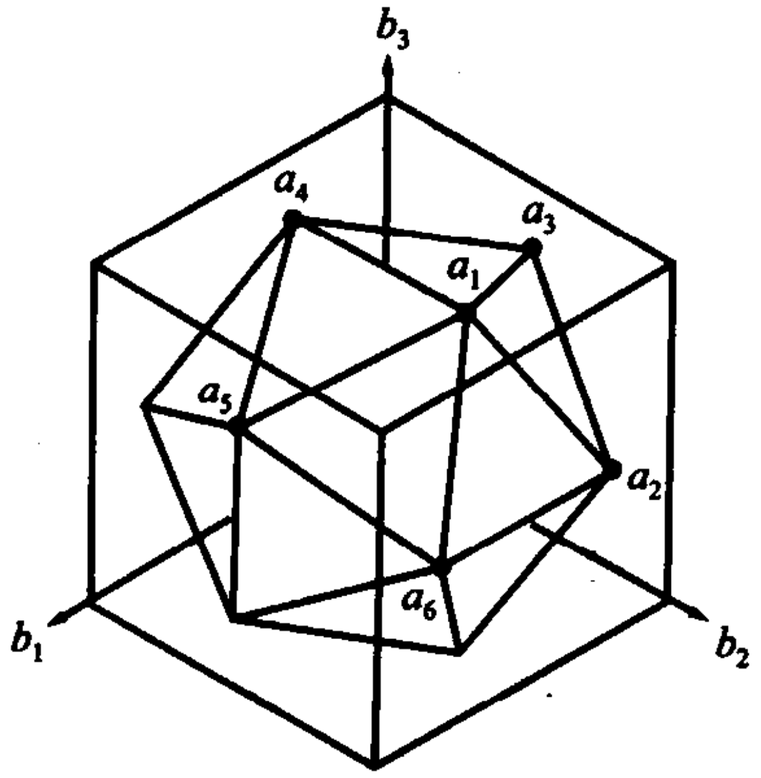
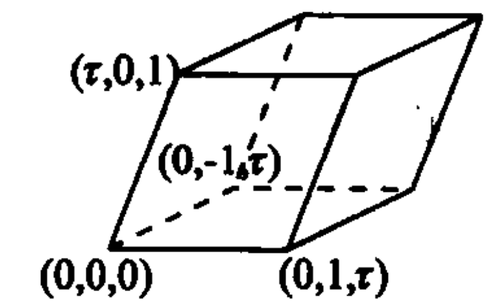
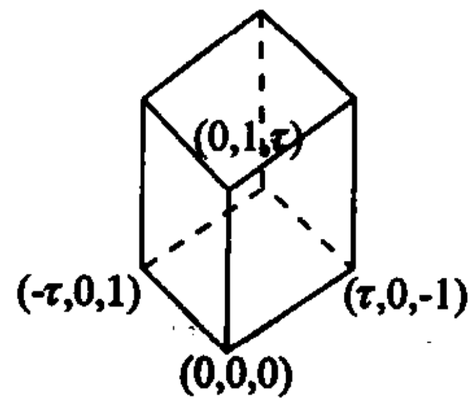


图 2.4.12 三维准晶倒空间的直角坐标系 (二重轴) 和 6 个五重轴空间取向



(a)



(b)

图 2.4.13 构成三维 Penrose 拼砌的两种菱面体单胞 (按直角坐标系标志)

的结果. Pauling 的另一质疑, 即可以构筑一个大晶胞 (晶格参数 a 为 2.674 nm, 包含有 2000 个原子) 来拟合准晶的衍射数据. 尽管 Pauling 拟合的细节存在一些问题, 但从原则来看, 这个异议是有它的合理性的. 正如无理数可以用一序列有理数近似来逼近, 准晶也可以用一序列周期结构的晶体近似来逼近. 对于二十面体相或十面体相, 若将 τ 用有理数近似来取代, 即

$$1, \frac{2}{1}, \frac{3}{2}, \cdots, \frac{611}{377}, \cdots,$$

Pauling 所建议的单胞相当于第 5 级近似, 和确切的对称性差了 1/400. 这还是可以用实验来检验的, 目前的实验精度足以否定这一方案. 但若将单胞扩大到 5nm 尺度以上, 实测的精度难以显示出准晶与大晶胞晶体近似相的差异.

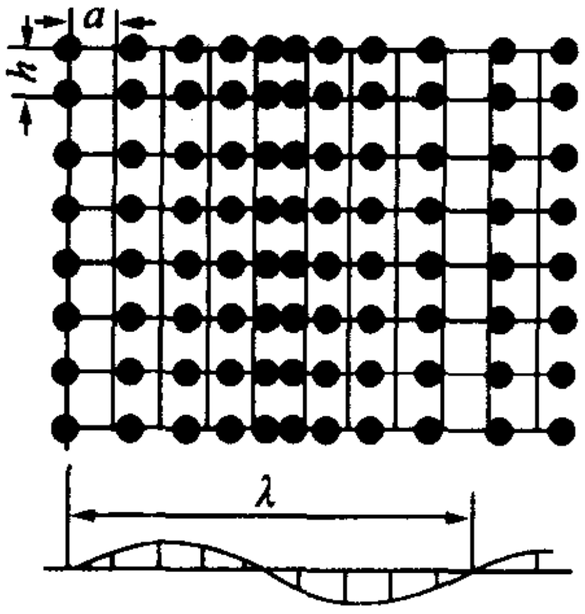


图 2.4.14 无公度调制结构的示意图 (位移调制波长为 λ)

人们在准晶发现之前的 20 世纪 60 年代就发现了无公度调制相. 原子的位置、种类或自旋受到另一周期 (比晶体周期更大) 的调制. 如果晶体的周期与调制的周期是无公度的 (其比值为无理数), 这样的结构就丧失了周期性而具有准周期性 (参见图 2.4.14). 调制以一维为主, 但也有二维和三维的调制. 一般而言, 调制深度和结构相比显得微弱, 因而其平均结构仍然保持其原有的对称性. 下面以二维周期结构受一维无公度调制为例作一说明. 如未调制时, 原来的原子位置由矢量 $\boldsymbol{r} = n_a\boldsymbol{a} + n_b\boldsymbol{b}$ 来确定, 此处的 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 为基矢, 沿 x 轴的调制使 $\boldsymbol{r}$ 变为 $\boldsymbol{r}'$, 即

$$\boldsymbol{r}' = (n_a + \varepsilon \sin qn_a)\boldsymbol{a} + n_b\boldsymbol{b},$$

其衍射峰出现于倒空间的 $\boldsymbol{Q}$ 处

$$\boldsymbol{Q} = h\boldsymbol{a}^* + m\boldsymbol{q},$$

此处的 $\boldsymbol{a}^*$ 为调制晶体的倒格基矢, 而 $\{h, m\}$ 为整数. 如 $\boldsymbol{q}$ 对 $\boldsymbol{a}^*$ 是无公度的, 那么就需要 3 个整数来将衍射谱指标化. 其中 $m = 0$ 的为主衍射斑点, 而 $m \neq 0$ 被称为 m 级卫星斑点. 这一结果可以推广到二维或三维的调制结构. 准晶与无公度调制结构的差异, 主要在于后者不具有经典晶体学禁戒的对称性. 但在一维的情况, 两者的界限就模糊了, 一维的 Fibonacci 链等同于周期为 a 的结构受到周期为 τa 的函数的调制.

参考文献

[1] Vainstein B K, Fridkin V M, Indenbom V L. Modern Crystallography, Vol II. Berlin: Spinger-Verlag, 1982. 中译本, 吴自勤译, 合肥: 中国科技大学出版社, 1992

[2] Megaw H. Crystal Structures: A Working Approach. Philadphia: Saunders, 1973

[3] 周公度, 郭可信. 晶体和准晶的衍射. 北京: 北京大学出版社, 1999

[4] Hyde S, Andersen S, Larsson K. et al. The Language of Shape. Amsterdam: Elvisier, 1997

[5] Ball P.Made to Measure-New Materials for the 21th Century. Princeton: Princeton University Press, 1997

[6] Dresslhaus M S , Dresslhaus G, Eklund P C. Science and Technology of Fullerenes and Nanotubes. New York: Academic Press, 1995

[7] Janot C Quasicristals: A Primer. Oxford: Clarendon Press, 1992

第三章　晶态之外

在晶体中, 原子的位置和取向均具有长程序; 而在合金中, 晶体的位置序被保留, 但不同品种原子在格位的占有上呈现出无序性. 至于在液体中, 位置序和取向序都已消失, 原子的位置具有无序性和非定域性. 如果再对液体进行快速冷却, 就有可能获得一种特殊的非晶态, 即玻璃态. 因此, 玻璃态实质上一种过冷液体, 其结构特征是短程有序, 长程无序. 另外, 液晶代表一类分子取向有序的物相; 聚合物与生物聚合物则具有更加复杂的超分子结构, 本章对这些问题一起进行讨论.

§3.1　合金与取代无序

最简单的无序系统, 在于保留格位的有序性, 但占有格位的原子可被其它品种的原子取代. 这样一来, 晶格原有的严格平移对称性已丧失. 这是通常合金的结构特征, 即存在取代无序 (substitutional disorder).

§3.1.1　有序与无序的合金

尽管取代无序在合金的结构中普遍存在, 但这一特征尤为鲜明地表现在一些发生有序 – 无序转变的合金之中. 例如 βCuZn 合金的 T_c=743K, 在 T_c 以下是有序相, 在 T_c 以上是无序的体心立方结构; 而 Cu_3Au 合金的 T_c=665K, 其高温相是无序的面心立方结构. 这一类转变的高低温相之间的基本差别可以用图 3.1.1 的棋盘

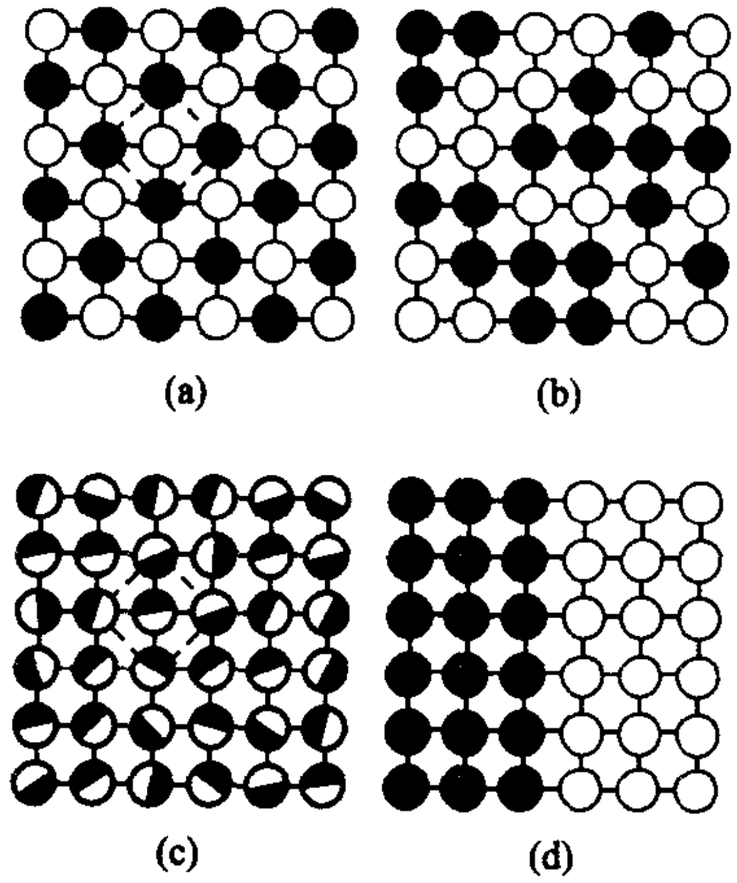


图 3.1.1　棋盘上黑白棋子排列的有序和无序相. (a) 有序排列; (b) 无序排列; (c) 无序排列的统计表征; (d) 另一种有序排列, 两相分离

上黑白棋子的排列来加以说明. 图中的黑子与白子分别代表两种不同的原子, 各占50%. 在图 (a) 中可以清晰地分辨出两种格位 a 与 b, a 位为白子所占, b 位为黑子所占, 这是完全有序态; 而图 (b) 中白子与黑子统计式地分布在格位上, a 位、b 位都可能为白子或黑子所占, 这是无序态. 在无序态平移对称性业已丧失, 但是如果放宽对称性的要求, 而采用统计对称性概念, 则可以看成无序的正方晶格, 如图 (c) 所示. 值得注意, 从 (a) 到 (c), 有序 – 无序转变也引起晶格类型的变化, 前者的单胞是斜置放大的正方形, 含有两个格位, 而后者只是初基的单胞, 只有一个格位. 当然还可能存在另外一种有序化 (或称反有序化) 排列的倾向, 如图 (d), 白子与黑子分离为两相 (白子相与黑子相).

当然图 3.1.1(a) 所表示的完全有序是理想的状态 (T=0 K), 实际上由于热涨落总会存在一些错占. 我们可以明确地区分两种格位 a 与 b: 如果 a 位由 A 原子所占, 就占对了, 而若由 B 原子所占, 就占错了; b 位的情况正好相反, 以 B 原子为占对, 否则占错. 定义 a 位占对的概率为 r_{a}, 占错的概率为 w_{a}; 类似地定义 r_{b} 与 w_{b}. 在完全无序态, 格位将无规地被占, 格位 a 上 A 原子占据的概率为 c_{A}, 在 b 位上 B 原子占据的概率为 c_{B}, 这里的 c_{A}, c_{B} 分别相当于 A, B 原子在总原子数中的比率. 我们可以定义序参量 η 为

$$\eta = r_{\mathrm{a}} - w_{\mathrm{b}} = r_{\mathrm{b}} - w_{\mathrm{a}} = r_{\mathrm{a}} + r_{\mathrm{b}} - 1, \tag{3.1.1}$$

考虑到 $c_{\mathrm{A}} + c_{\mathrm{B}} = 1$, η 还可以表示为

$$\eta = \frac{r_{\mathrm{a}} - c_{\mathrm{A}}}{1 - c_{\mathrm{A}}} = \frac{r_{\mathrm{b}} - c_{\mathrm{B}}}{1 - c_{\mathrm{B}}}. \tag{3.1.2}$$

如果 $r_{\mathrm{a}} = r_{\mathrm{b}} = 1$, η=1, 标志了完全有序: 如果 $r_{\mathrm{a}} = c_{\mathrm{A}}$, $r_{\mathrm{b}} = c_{\mathrm{B}}$, η=0, 表明完全无序. 这样定义的序参量可以说明是否存在有序晶格, 因而 $\eta \neq 0$ 为长程序存在的条件. X 射线或电子衍射的结构因子可以表示为

$$F = \sum_{\mathrm{a}} (r_{\mathrm{a}} f_{\mathrm{A}} + w_{\mathrm{a}} f_{\mathrm{B}}) \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}(hx_n + ky_n + lz_n)} + \sum_{\mathrm{b}} (r_{\mathrm{b}} f_{\mathrm{B}} + w_{\mathrm{b}} f_{\mathrm{A}}) \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}(hx_n + ky_n + lz_n)}, \tag{3.1.3}$$

这里 $\sum\limits_{\mathrm{a}}$ 和 $\sum\limits_{\mathrm{b}}$ 表示对 a 格位 和 b 格位求和, f_{A}, f_{B} 分别为 A, B 原子的散射因子, 而 x_n, y_n, z_n 为单胞第 n 个原子的坐标. 在 βCuZn 型的有序结构 (基于体心立方) 里: $\boldsymbol{b} = 000$; $\boldsymbol{a} = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{B}} = \frac{1}{2}$. 若 $h + k + l =$ 偶数, $F = 2(c_{\mathrm{B}} f_{\mathrm{B}} + c_{\mathrm{A}} f_{\mathrm{A}})$为主衍射, 无序相与有序相都出现此类衍射斑 (或线); 若 $h + k + l =$ 奇数, 则 $F = \eta(f_{\mathrm{B}} - f_{\mathrm{A}})$ 为超结构衍射, 只在有序相中出现. 在 $\mathrm{Cu_3Au}$ 型的有序结构 (基于面心立方): $\boldsymbol{b} = 000$; $\boldsymbol{a} = \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $c_{\mathrm{A}} = \frac{3}{4}$, $c_{\mathrm{B}} = \frac{1}{4}$; 若 hkl 中奇偶不混, $F = 4(c_{\mathrm{B}} f_{\mathrm{B}} + c_{\mathrm{A}} f_{\mathrm{A}})$ 为主衍射; 若 hkl 中奇偶相混, 则 $F = \eta(f_{\mathrm{B}} - f_{\mathrm{A}})$ 为超结构衍

射, 只在有序相中出现. 图 3.1.2 为 Cu_3Au 的衍射谱, 可以明确看出无序相与有序相的差异, 无序相的晶格类型为 fcc, 存在晶格类型所确定的系统消光, 而有序化后, 晶格类型转变为简立方 sc, fcc 晶格的系统消光就不复适用了.

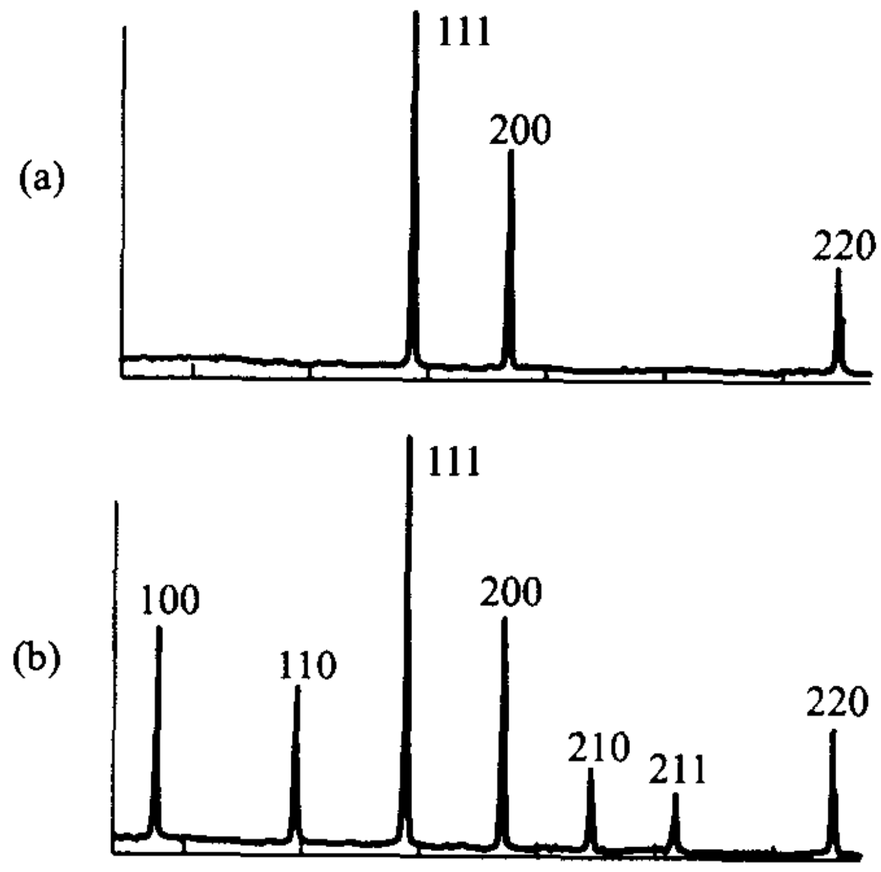


图 3.1.2 Cu_3Au 的粉末衍射谱. (a) 无序相; (b) 有序相

§3.1.2 分布函数与关联函数

我们业已知道, 在二元合金中可能存在两种极端情况: 一种是完全有序的情况, 另一种是完全混乱的情况, 实际情况可能处在两极之间. 如此, 就需要更加细致地来考虑座位上原子分布的统计规律. 例如在二元合金中, 如果同类原子作为最近邻在能量上有利, 将导致在同类原子近邻数比统计平均值大时短程序的出现.

要定量来描述这一现象, 我们不妨数一下系统中最近邻为 A–B 型的总数 N_{AB}, 当每一个原子座位有 z 个最近邻时, 在一个有 N 个原子的系统中最近邻对的总数应为 $(1/2)zN$, 这样最近邻对为 A–B 型的概率

$$P_{AB} = \lim \frac{N_{AB}}{(1/2)zN}. \tag{3.1.4}$$

如果每一座位独立被占的概率分别为 c_A 或 c_B, 那么这一概率应等于 $2c_Ac_B$, 于是可以定义表征最近邻关联性的近程序参量为

$$\Gamma_{AB} = \frac{1}{2}P_{AB} - c_Ac_B, \tag{3.1.5}$$

$\Gamma_{AB} \neq 0$ 就表示系统存在近程序, 虽则系统本身还可能处在无序状态.

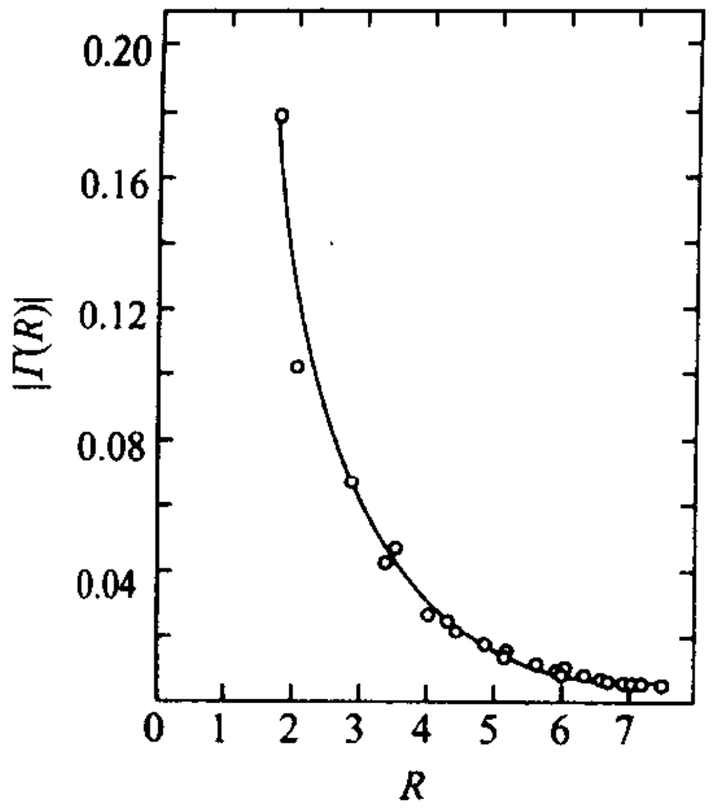


图 3.1.3 Cu_3Au 在 T_c 以上关联函数的实测值

当然, 近程序并不一定要限制于最近邻, 可以延伸到更远的座位之间. 设想两座位之间的距离为 R, 则 $\langle\alpha_{AB}^{ab}\rangle$ 表示相隔为 R 的格位间, a 和 b 格位分别为 A 与 B 原子所占的概率的平均值, 于是就得到更一般的关联函数

$$\Gamma_{AB}^{ab} = \langle\alpha_{AB}^{ab}\rangle - \langle\alpha_A\rangle\langle\alpha_B\rangle, \tag{3.1.6}$$

而 $\langle\alpha_A\rangle$ 为任意格位为 A 原子占据概率的平均值, 显然 $\langle\alpha_A\rangle = c_A$, 类似的 $\langle\alpha_B\rangle = c_B$. 一般而言, 原子分布的关联性与 a, b 间的距离 R_{AB} 有关. 在无序态, 原子关联将随 R_{AB} 的增大而迅速衰减, 因而从任意格位出发, 关联函数可表示为

$$\Gamma(R) \sim R^{-n}\exp(-R/\xi), \tag{3.1.7}$$

这里 ξ 为关联长度. 当 $R \gg \xi$ 处, $\Gamma(R) \to 0$. 到 T_c 附近 $\xi \to \infty$, 系统进入临界区域. 此外 n 为一由晶格维数和相互作用类型所决定的常数, 这一问题将在第七编详细讨论. 在 T_c 以下, 呈现了长程序. 由于 $\Gamma(R)$ 的符号随 R 的变化而正负交替, 定义序参量就要用 $\Gamma(R)$ 的绝对值, 因而长程序参量可以定义为

$$|\Gamma_\infty| = \lim_{R\to\infty}|\Gamma_R|.$$

这和上一节中长程序参量的定义是吻合的, 但是更具有普遍意义, 这样就将长程序参量和短程序参量统一在关联函数的框架之内. 在 T_c 以上, $|\Gamma_\infty| = 0$, 但 $\Gamma(R)$ 不为零, 我们就可以通过求出 $\Gamma(R)$ 的 Fourier 变换来求得漫散射强度的分布 (不集中在倒格点上), 并求出 $|\Gamma(R)|$. 图 3.1.3 显示了 Cu_3Au 合金的关联函数的实测结果, 表明即使在 T_c 以上, $|\Gamma(R)|$ 还可以延伸近 10 个原子层①.

§3.2 液体与玻璃

§3.2.1 概述

我们可以给出晶体熔化过程的基本物理图像: 从有序的晶格出发, 原子的挪动不仅使晶格座位上的原子发生重新排列, 而且导致了晶格的彻底瓦解. 这一过程可以用计算机来模拟, 如图 3.2.1 所示. 图 3.2.1(a) 对应于高温下的晶体, 虽然存在不规则的热运动, 但原子仍停留在晶格的座位附近. 图 3.2.1(b) 对应于液态, 晶格已

①有关二元合金有序相和无序相的 X 射线衍射和漫散射的实验方法与结果的介绍, 可参阅 B.E.Warren. X-Ray Diffraction. Reading: Addison-Wesley, 1969.

经不复存在, 原子的位置分布是无规的, 体现了位置无序性, 而且原子并不定域于某个特定的座位上. 图 3.2.1 充分揭示了晶态与液态在结构上的差异, 说明了液态结构中原子位置的无序性和非定域性.

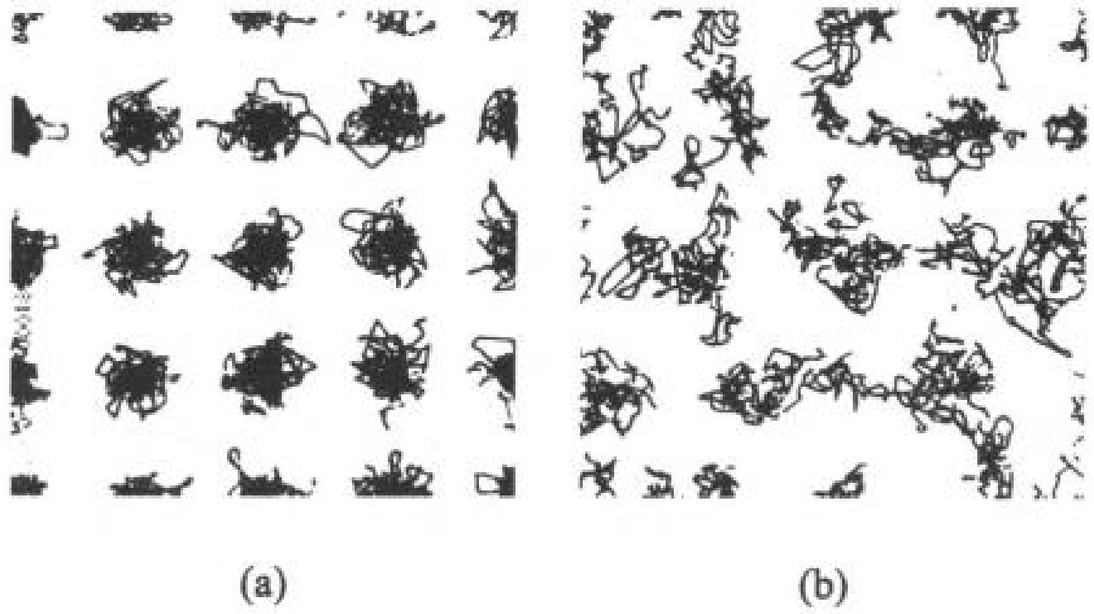


图 3.2.1 32 个硬球运动轨迹的计算机模拟 (采用周期性边界条件)

当液体冷却到熔点 T_{m} 时, 并不会立即凝固或结晶, 而是先以过冷液体的形式存在于熔点之下. 如果从液相冷却下来的速率足够快的话, 过冷液体就不会结晶, 而是形成玻璃态. 我们通常所说的玻璃, 一般是指以 SiO_2 为主要成分的氧化物玻璃. 这些氧化物玻璃具有相当复杂的晶体结构, 在液态时就有很强的粘滞性, 造成原子的扩散相当困难, 因此在冷却过程中晶核的形成和长大速率很低, 一般的冷却速率 ($10^{-4} \sim 10^{-1}$ K/s) 就足以使这些液态的氧化物避免结晶, 而形成玻璃.

对于金属或合金, 情况就完全不同了. 由于原子的扩散速率很大, 因此一般的冷却速率是无法形成玻璃的. 1959 年, P.Duwez 发明了一种泼溅淬火 (splat quenching) 技术, 将液滴泼溅在导热率极高的冷板上, 使冷却速率高达 10^6 K/s, 首次将 Au_3Si 合金制成了玻璃态, 开创了金属玻璃的新纪元. 后来人们又发展了熔态旋淬 (melt spinning), 使金属玻璃的生产工业化. 另外还发展了激光玻璃化的技术, 冷却速率可高达 $10^{10} \sim 10^{12}$ K/s, 甚至可以形成玻璃态的硅. 目前, 除了少数金属元素以外, 几乎所有元素和化合物都可以用熔态淬火的方法来制备玻璃态. 可以设想, 进一步提高冷却速率, 将可能导致所有的物质都可以制备成玻璃态, 计算机模拟淬火实验表明, 这一设想是完全可行的.

玻璃化转变的实质是什么呢? 前面我们已经讲过晶体与液体的区别. 晶体在结构上是有序的, 原子停留在晶格座位附近, 具有定域性; 而液体具有流动性, 在结构上是无序的, 原子是非定域的; 原子的定域性是固体的特征. 玻璃化转变对应于液体原子非定域性的丧失, 原子被冻结在无序结构中, 这就是玻璃化转变的实质, 即结构无序的液体变成了结构无序的固体. 这个过程和液态结晶过程是不同的. 在液态结晶过程中, 存在两种类型的转变: 结构无序向结构有序的转变以及原子非定域化向原子定域化的转变, 这两种转变是耦合在一起同时实现的. 而在玻璃化转变

过程中, 这两种转变却脱耦了, 只实现了原子非定域化向原子定域化的转变, 而结构无序却仍然保留着.

§3.2.2 统计描述

由于非晶态与液态的长程无序特征, 因此对非晶态与液态的结构, 一般都是用统计的方法来描述, 即用它的径向分布函数来描述.

从每个原子的中心作出引向近邻原子中心的连线, 这些连线的中分平面可以形成一系列无规的多面体, 称为 Voronoi 多面体 (见图 3.2.2). Voronoi 多面体的面数相当于原子的配位数 z. 在位置无序的原子系统中, z 值随原子的种类而异, 是有起伏的, 但 z 的平均值是描述系统结构的很有意义的一个参量.

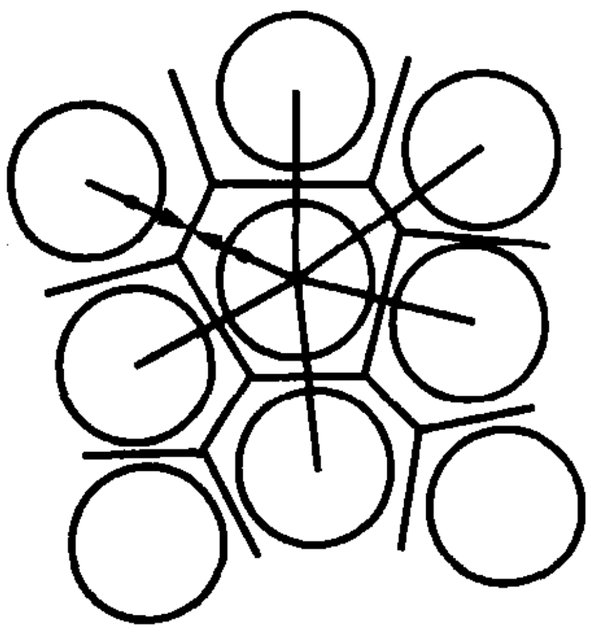


图 3.2.2 无序系统的 Voronoi 多面体的二维示意图

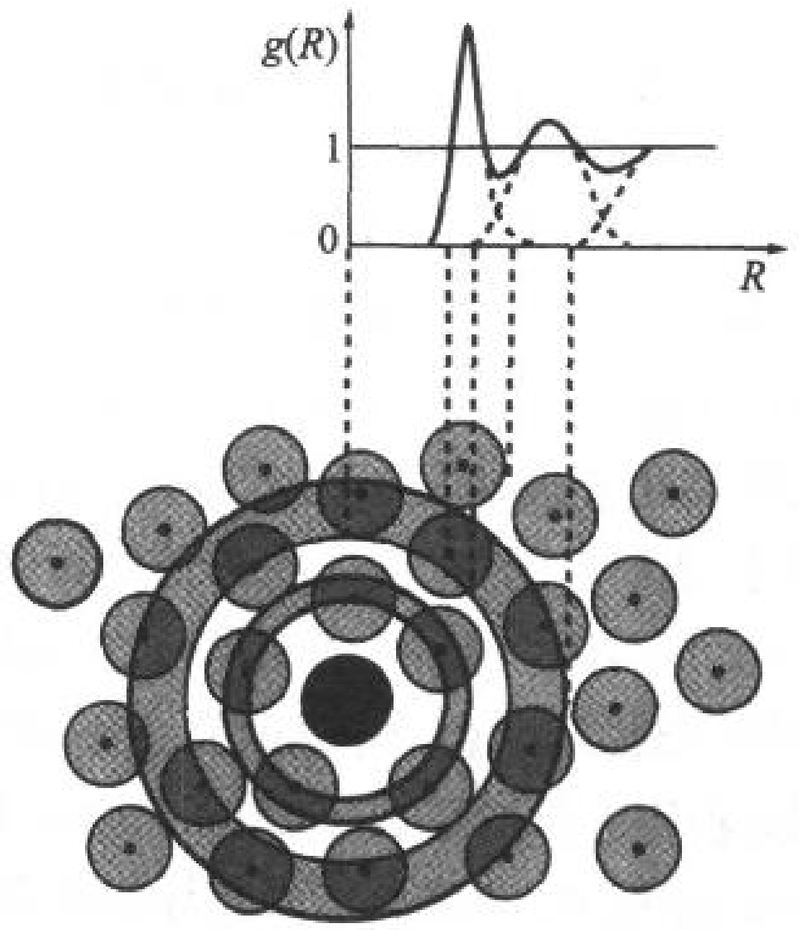


图 3.2.3 揭示径向分布函数含义的二维示意图

为了对位置无序结构进行定量描述, 我们引入原子分布函数. 定义 $n(\boldsymbol{r}_1)$, $n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$, $n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)$, $\cdots$, 作为一体、两体、三体等的概率密度, 并且

$$\mathrm{d}P(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_s)=n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_s)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_s \tag{3.2.1}$$

是在 $\boldsymbol{r}_1$ 点附近体积 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$ 点附近体积 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2,\cdots$ 找到原子的概率. 归一化的分布函数为

$$g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_s)=n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_s)/n^s, \tag{3.2.2}$$

s=2 为两体分布函数, s=3 为三体分布函数, $\cdots$, n 为平均密度. 一般用的是两体分布函数. 引入矢量 $\boldsymbol{R}_{12}$, 在矢量端点处微小区域的单位体积内一对原子的出现概率

为 $g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \equiv g(\boldsymbol{R}_{12})$. 由于液态和玻璃态均表现为各向同性, $\boldsymbol{R}_{12}$ 的方向可以任取, 因而可以完全忽略其方向性, 于是原子分布函数可以写成 $g(R)$ 的形式

$$g(R) = \frac{1}{\langle\rho\rangle} \frac{\mathrm{d}n(R, R+\mathrm{d}R)}{\mathrm{d}v(R, R+\mathrm{d}R)}. \tag{3.2.3}$$

这种形式的两体分布函数被称为径向分布函数 (RDF). $g(R)$ 的物理意义是什么呢? 我们不妨来看一个具体的例子. 从图 3.2.3 所示结构的中心原子出发, 在半径 R 和 $R+\mathrm{d}R$ 的球面壳层内的平均原子数就等于 $g(R)4\pi R^2\mathrm{d}R$. 很显然, 在 $R < R_0$ 处 (R_0 为一个原子的硬球直径), $g(R)$=0; 从 R_0 处起, $g(R)$ 开始上升, 到第一峰值 ($R = R_1$) 处, 又重新下降, $g(R)$ 的第一个峰对应于中心原子周围的第一个配位层, 第一峰下的面积就等于此结构的配位数 z. 由于结构存在无序, z 就不一定是整数. 类似地可以定出近邻的第二壳层, 但峰展宽了, 峰高也降低了, 并逐渐和其它的峰合并, 终于在 $R \to \infty$ 时, $g(R)$=1. 这里我们可以引入关联函数

$$\Gamma(R) = g(R) - 1, \tag{3.2.4}$$

它正好可以用来反映局域范围内偏离统计均匀性的情况. 我们也可以定义长程序的范围 L, 即当 $R > L$ 之后, $\Gamma(R) \approx 0$. 与具有长程序 $L \to \infty$ 的晶体结构不同, 液体和玻璃的结构都只有短程序, 即 L 为数个原子间隔. 为了和 X 射线 (电子或中子) 散射实验的结果相对照, 可以定义 $J(R) = 4\pi R^2 g(R)$ 为径向分布函数的另外一种表达形式, 通过实验测出散射强度 $I(\theta)$ 对散射角 2θ 的依赖关系, 进行 Fourier 变换, 求得 $J(R)$ 或 $g(R)$.

图 3.2.4 给出了晶体、液体、玻璃和气体典型的径向分布函数 RDF 图及相应的结构示意图. 可以看出, RDF 在结构描述方面的效用来自于 $J(R)$ 趋于 $4\pi R^2 g(R)$ 前振荡部分所包含的信息量. 通过测定 RDF, 我们可以获得表征液体和玻璃态结构的信息, 诸如有关短程序和化学键的性质, 同时也是检验不同结构模型从而进行甄别的关键. 对比一下液态和玻璃态的 $g(R)$ 的情形是颇有意义的. 液态的峰值明显降低, 峰宽也展宽了, 曲线更加平滑, 缺乏玻璃态的某些细节.

径向分布函数是对所有原子统计平均的结果, 仅仅描述固体中一个原子的周围环境的平均, 并不能给出非晶态原子分布的全貌, 即在统计过程中抹去了不少结构信息, 如对不同种原子组成的固体, 就漏掉了一些有关化学关联及原子键合性质的有价值的信息. 因此, 利用径向分布函数来描述非晶态结构存在一定的局限性. 要获得结构的细节, 还得求助于具体的构造模型. 下节我们将介绍几种著名的模型.

就液体而言, 原子的位置会随时间变化, 而热振动的晶体也与此类似, 虽则相对来说, 后者的原子位置的变化是局域的. 要更加全面地描写这类动态结构的统计

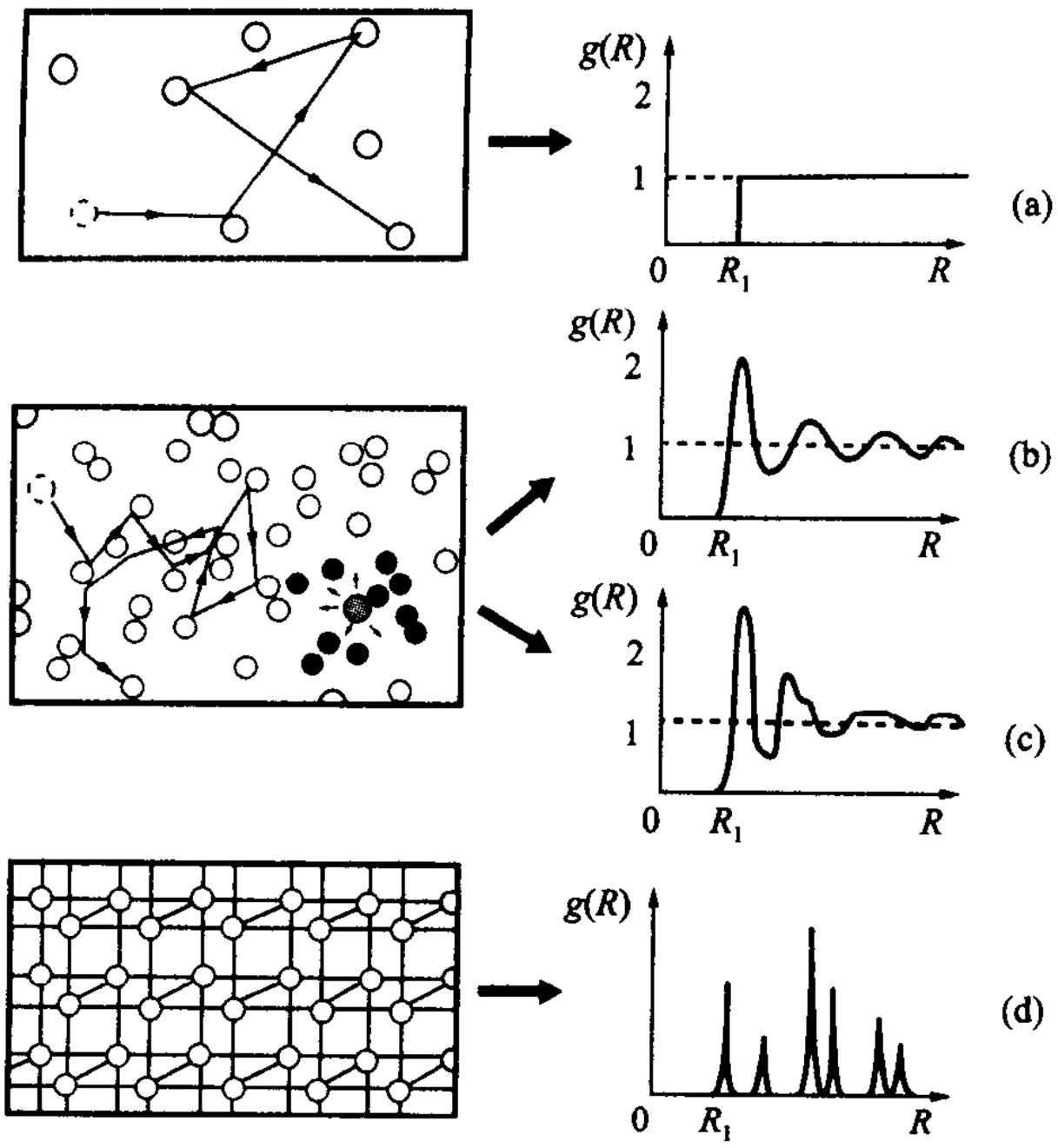


图 3.2.4 四种状态的物质: (a) 气体; (b) 液体; (c) 非晶; (d) 晶体的径向分布函数 $g(R)$ 以及它们对应于某时刻的原子分布状态

行为, 需要引入时间 t 这一参量. 我们定义含时的密度函数为

$$n(\boldsymbol{R},t)=\frac{1}{V}\sum_i \delta\{\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_i(t)\}, \tag{3.2.5}$$

此处 V 为体积, δ 为 Dirac δ 函数, 当原子处于 $\boldsymbol{R}_i(t)$ 为 1, 否则为 0. 进一步就可引入 van Hove 关联函数

$$\Gamma(\boldsymbol{R},t)=\langle n^*(\boldsymbol{R}',t')n(\boldsymbol{R}'+\boldsymbol{R},t'+t)\rangle. \tag{3.2.6}$$

原则上讲, van Hove 关联函数更为全面地反映出凝聚物质的动态结构. 中子非弹性散射是探测动态结构的主要实验方法, 而 van Hove 关联函数的 Fourier 变换就等于中子非弹性散射的动态结构因子 $S(\boldsymbol{k},\omega)$, 这里 $\boldsymbol{k}$ 为波矢, ω 为频率, 静态结构因子可以表示为

$$S(\boldsymbol{k})=\int_{-\infty}^{\infty} S(\boldsymbol{k},\omega)\mathrm{d}\omega. \tag{3.2.7}$$

当然, 要从中子非弹性散射的数据来确定动态结构, 也需要构筑适当的理论模型.

§3.2.3 非晶态的结构模型

无规密堆模型是英国晶体学家 J.D.Bernal 于 20 世纪 50 年代末期为阐述液态结构问题而提出的, 现在已经成为较成功地说明金属玻璃结构的模型. 这一模型的基本思路是: 将液体视为均匀的、相干的, 而且基本上是无规的分子集合, 其中并不包含晶态的区域, 在低温下也不存在大到足够容纳其它分子的空洞. 为了回避分子形状可能造成的复杂性, 只考虑球形原子的堆积问题. 对无规密堆模型具体化, Bernal 制备了多种模型系统进行研究, 如球杆、橡皮泥球体的压结、大量滚珠的集合. 他将许多表面粘有粉笔屑的橡皮泥球放在足球胎中, 抽去空气, 再将它们压紧, 然后取出来观察其几何形状. 他发现有少量十二面体存在, 但总的情况比较复杂, 而且并不规则, 占主导地位的是包含许多五边形的多面体. 于是 Bernal 进一步利用上千个滚珠进行密堆实验并设计出表示无规密堆的球杆模型, 通过计算机模拟获得了相应的 Voronoi 多面体. 在模型中球体的空间占有率为 (63.66±0.004)%, 显然低于晶体密堆的对应值 74.05%; 多面体的面数平均值为 14.251, 各个面的边数平均值为 5.158, 相当接近于五边形. 后来这一模型得到进一步发展, 变得更加精确, 并引入了球体的相互作用势 (即所谓的软球) 来取代原始的硬球, 如图 3.2.5 所示, 使模型进一步接近实际情况, 结构也得到了调整, 产生了类似于非晶体中观察到的结构弛豫.

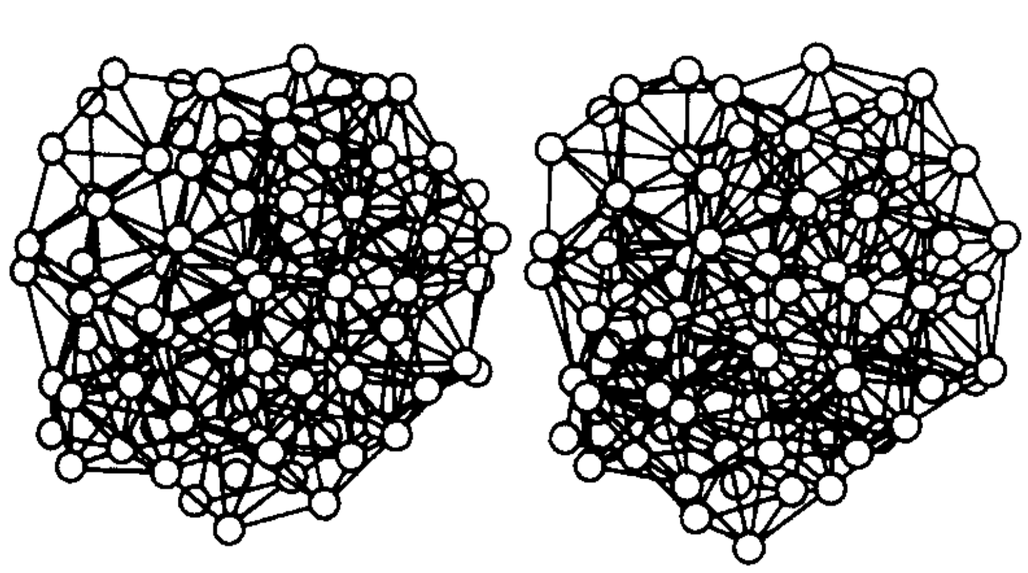


图 3.2.5 无规密堆的球杆模型 (100 原子). (a) 硬球; (b) 软球 (引入相互作用势)

无规密堆模型还可以从间隙多面体的分布情况来加以表征, 如图 3.2.6 所示. 在 Bernal 的原始工作之中, 孔隙的分布比较杂乱, 虽然以四面体间隙为主, 但还向八面体间隙连续延伸. 间隙的形状不太规整, 但在引入相互作用势后, 产生了结构弛豫, 间隙形状得到了调整, 主要只剩下四面体和八面体两种间隙.

金属玻璃的结构接近于 Bernal 的硬球无规密堆模型. 将根据 X 射线测定的径向分布函数的实验结果与理论计算结果进行对比, 发现两者基本吻合.

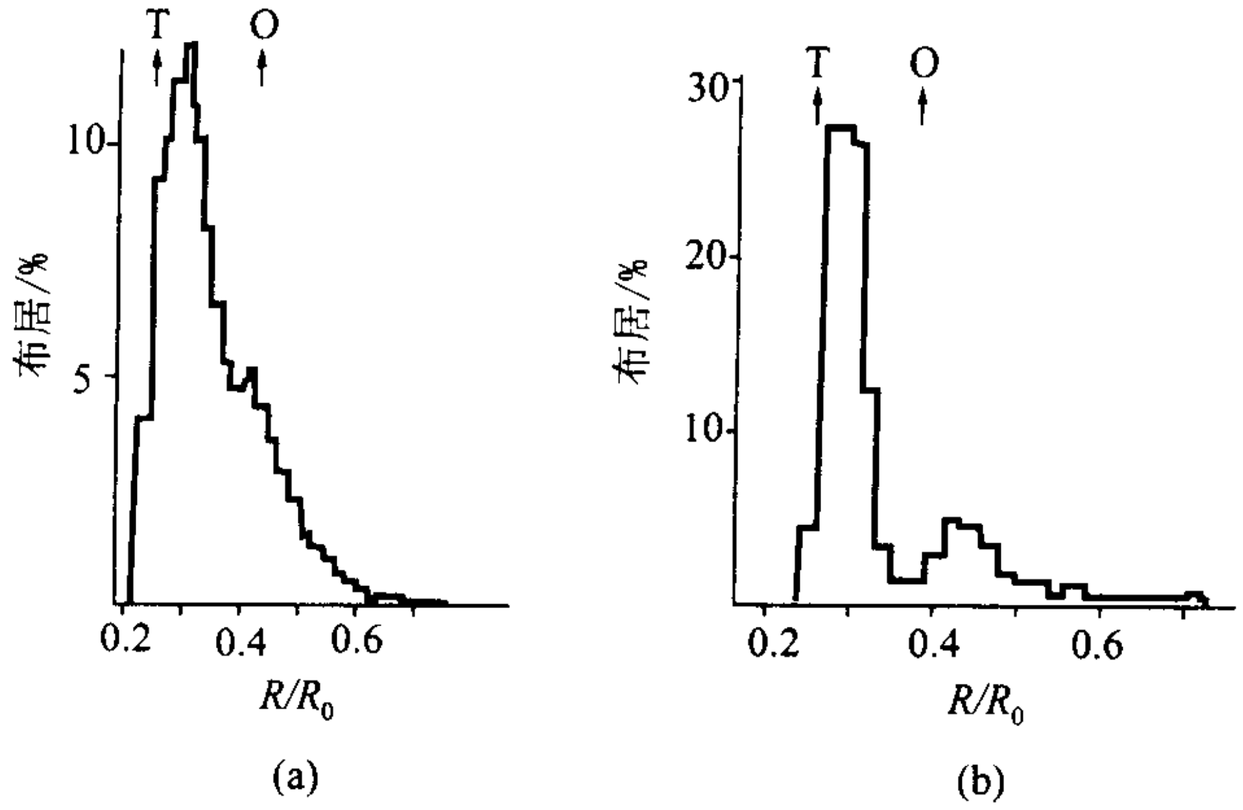


图 3.2.6 无规密堆模型的间隙分布: R_0 为球半径, T 为四面体间隙, O 为八面体间隙.(a) 硬球; (b) 软球 (引入相互作用势)

连续无规网络模型是美国物理学家 W.H.Zachariasen 于 1932 年在研究 SiO_2 玻璃的结构问题时提出的. 其基本思路是: 结构的基本单元为 4 个氧原子构成的四面体, 并与处于中心处的四价硅原子键合; 相邻的四面体是共顶点的, 因而无限结构形成后, 化学式保持为 SiO_2. 这样可以形成一个无规网络结构, 无规性的引入使 Si—O—Si 键角可以对平均值产生偏离, 键长也可以相应地予以伸缩, 还可以沿 Si—O 键来旋转四面体的方位, 如图 3.2.7 所示. 与无规密堆模型一样, 根据连续无规网络模型可以导出其原子坐标, 密度以及构成闭合圈的成员数目的统计数据. 图 3.2.8 显示了连续无规网络模型与 Ge 的实验结果对比, 大致还是令人满意的.

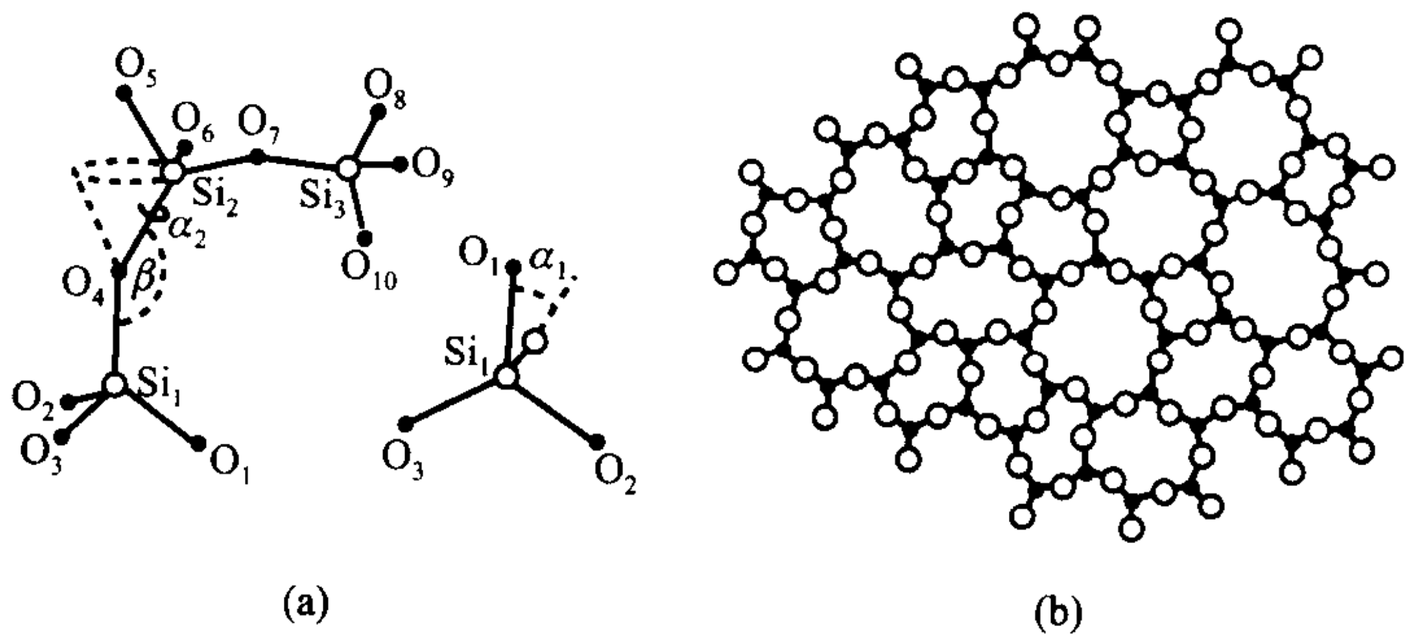


图 3.2.7 (a) Si—O 四面体由共顶点氧原子所联结; (b) Zachariasen 提出的无规网络模型的二维示意图

这一模型不仅可用以阐明玻璃的结构, 也可以定性地用来说明四面体配位的液态结构, 如液态的 Ge, Si 等, 乃至于水的结构. 在第一章中我们曾经讨论过冰的

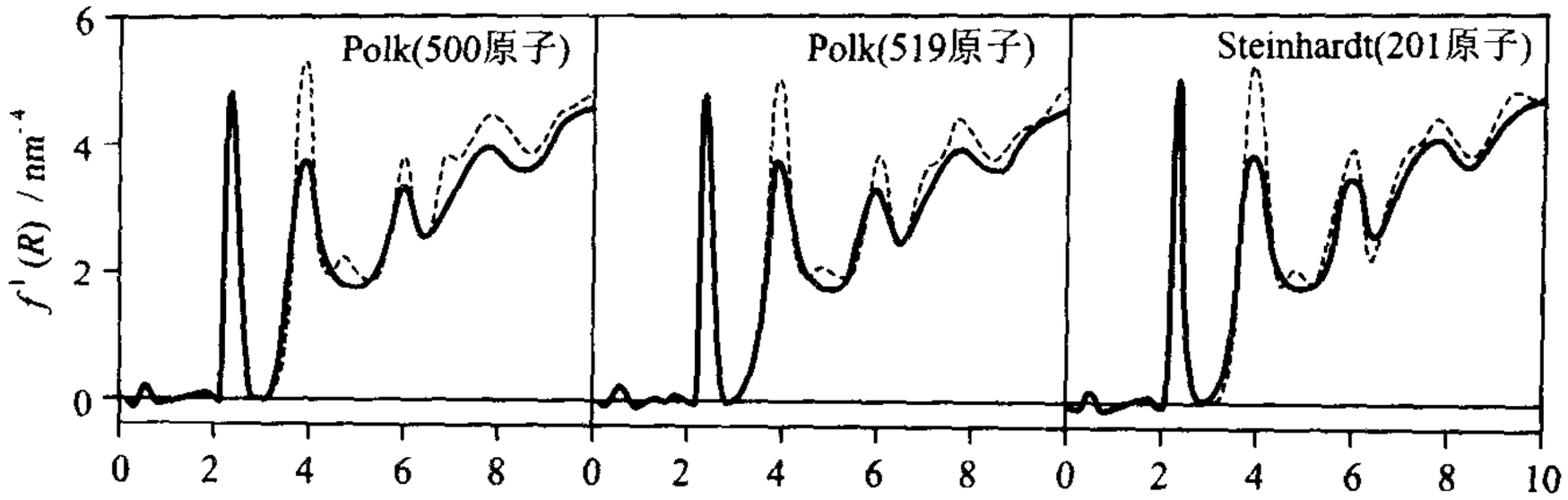


图 3.2.8 Ge 的径向分布函数: 实线为实验结果, 虚线为根据连续无规网络模型的计算曲线

晶体结构, 也具有四面体配位. 由水定出的氧一氧径向分布函数如图 3.2.9 所示, 对其第一壳层进行积分可得

$$z = 4\pi\rho \int g_{\mathrm{OO}}(r) r^2 \mathrm{d}r = 4.$$

当然, 在第二壳层之后, 径向分布函数就迅速趋于常数.

统计蜂窝模型 (statistical honeycomb) 是数学家 H.S.M.Coxeter 于 1958 年提出的. Voronoi 多面体用 Schlafli 符号 $\{p, q, r\}$ 表示, 其中 p 表示多边形边数, q 表示共顶点的面数, r 表示边连接的多面体数. 对于无规密堆模型, 统计分布表明 $q = r = 3$, $5 \leqslant p \leqslant 6$. 我们知道在三维空间中正多面体的拼砌应满足条件 (见 §2.1.3)

$$\cos\frac{\pi}{q} = \sin\frac{\pi}{p}\sin\frac{\pi}{r}. \qquad (3.2.8)$$

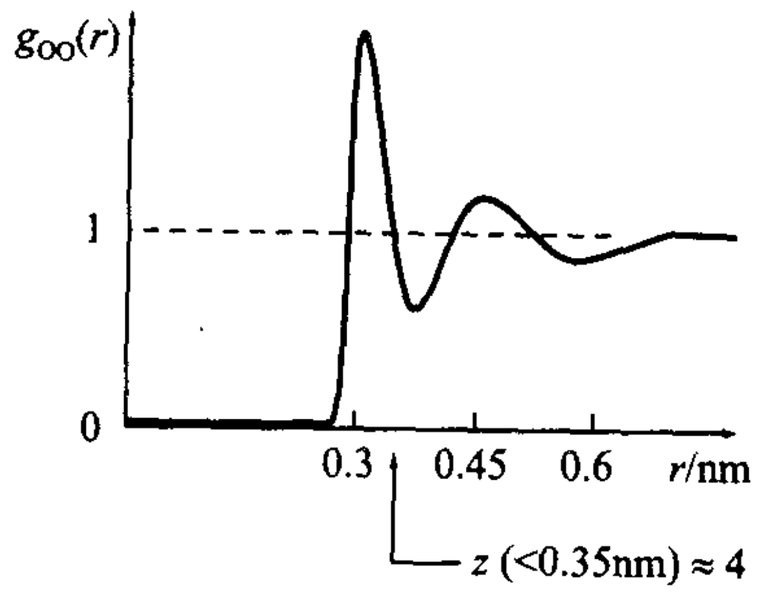


图 3.2.9 水中氧一氧径向分布函数

在式 (3.2.8) 中, 没有整数 p 适合于 $q = r$=3. 在 $\{p$,3,3$\}$ 中 p 取分数值意味着这里蜂窝模型只在统计意义上存在. Voronoi 多面体中原子在顶点上, 由于原子形成四面体的二面角是 arccos(1/3), 所以

$$\bar{p} = \frac{2\pi}{\arccos(1/3)} = 5.1043\cdots$$

则配位数平均值 $\bar{z} = 12/(6 - \bar{p}) = 13.398\cdots$, 顶点数平均值 $N_0 = 4/[(6/\bar{p}) - 1] = 22.796\cdots$, 用这个模型计算出的堆积密度约为 0.7071, 介于晶体密堆模型和无规密堆模型之间.

§3.3 液晶

§3.3.1 概述

一些晶态结构的物质受热熔融或被溶剂溶解之后, 变成具有流动性的液体, 其分子位置无序, 但结构上仍然保持某种有序排列, 即分子取向仍具有长程序, 从而在物理性质上呈现各向异性, 这类物质形成一种兼有部分晶体和液体性质的过渡状态, 这种中间状态称为液晶态, 具有这种状态的物质称为液晶. 形成液晶的有机分子通常是具有刚性结构的分子, 分子量一般在 0.2~0.5 kg/mol, 长度达几个纳米, 长宽比约在 4~8 之间.

液晶态的获得一般有两种方法. 一种是采用降温的方法, 即将熔融的液体降温, 当降温到一定程度后分子的取向有序化, 从而获得液晶态, 这种液晶被称为热致液晶; 另一种方法是将有机分子溶解在溶剂中, 使溶液中溶质的浓度增加, 溶剂的浓度减小, 也可以使有机分子的排列有序, 从而获得液晶态, 这种液晶被称为溶致液晶. 构成液晶态的结构单元大体上可分为四类: (a) 棒状分子; (b) 盘状分子; (c) 由棒状或盘状分子连接而成的 (柔性) 长链聚合物; (d) 由双亲分子自组装而形成的膜. 各种结构单元的形态和典型结构如图 3.3.1 所示.

按照液晶的对称性和有序性, 热致液晶可以分为三类, 即向列相、胆甾相和近晶相, 如图 3.3.2 所示. 下面将分别介绍这三种液晶.

§3.3.2 向列相和胆甾相

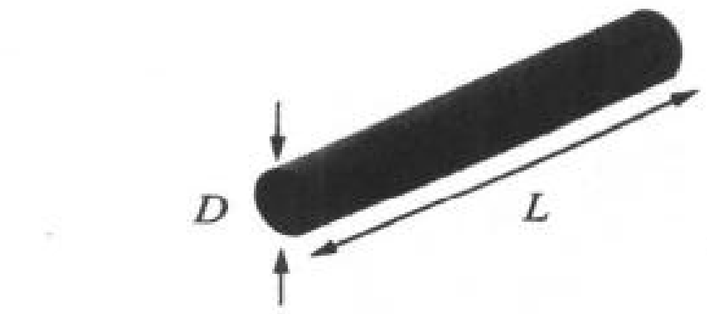
向列相液晶是一类典型的液晶, 具有相当大的流动性. 向列相液晶的基本特征在于一方面存在长程的方向序, 分子倾向于沿特定的方向 $\bar{n}$(指向矢) 排列起来, 而另一方面分子的质心的位置分布却是杂乱无章的, 不存在长程的位置序, 表现出液体的特征; 而且, 即使就分子的取向而言, 也存在偏离, 对于一个杆状分子的空间取向, 可以引入三个 Euler 角 θ, ϕ 与 ψ 描述向列相液晶 (参见图 3.3.3), 关键仅在环绕指向矢 $\bar{n}$ 的 θ 角的分布. 为此引入分布函数

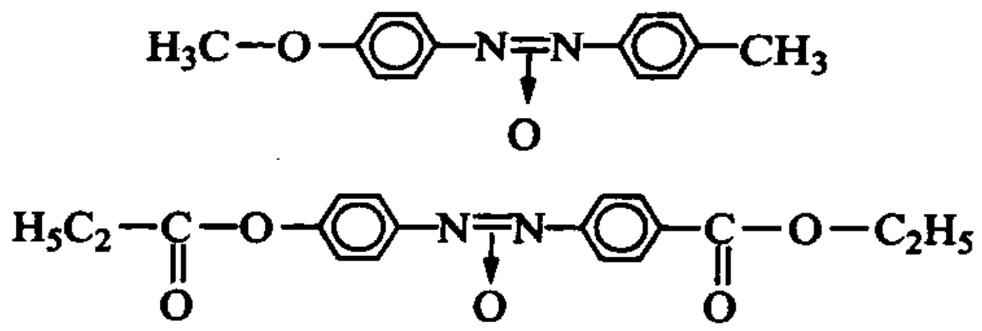
$$f(\cos\theta) = \sum_{l=0,\ \text{偶数}} \frac{2l+1}{2} \langle \mathrm{P}_l(\cos\theta)\rangle \, \mathrm{P}_l(\cos\theta), \tag{3.3.1}$$

其中 $\mathrm{P}_l(\cos\theta)$ 是第 l 项 Legendre 多项式, 因此 $f(\theta)$ 是 $\cos\theta$ 的函数. 利用 (3.3.1) 式可以求平均, 得

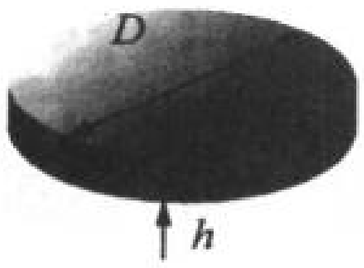
$$\langle \mathrm{P}_l(\cos\theta)\rangle = \int_{-1}^{1} \mathrm{P}_l(\cos\theta) f(\cos\theta) \mathrm{d}(\cos\theta),$$

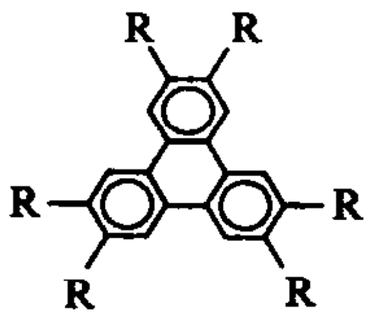
$$\langle \mathrm{P}_0(\cos\theta)\rangle = 1, \quad \langle \mathrm{P}_2(\cos\theta)\rangle = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2\theta\rangle - 1),$$

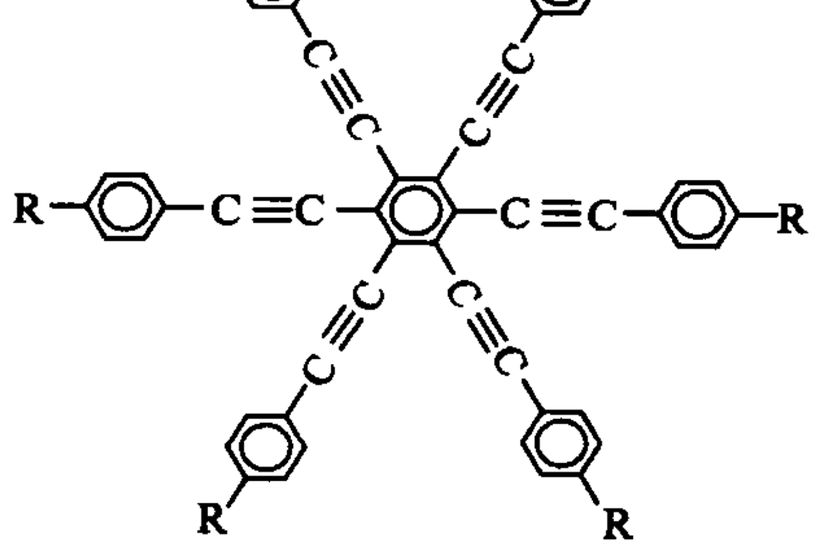




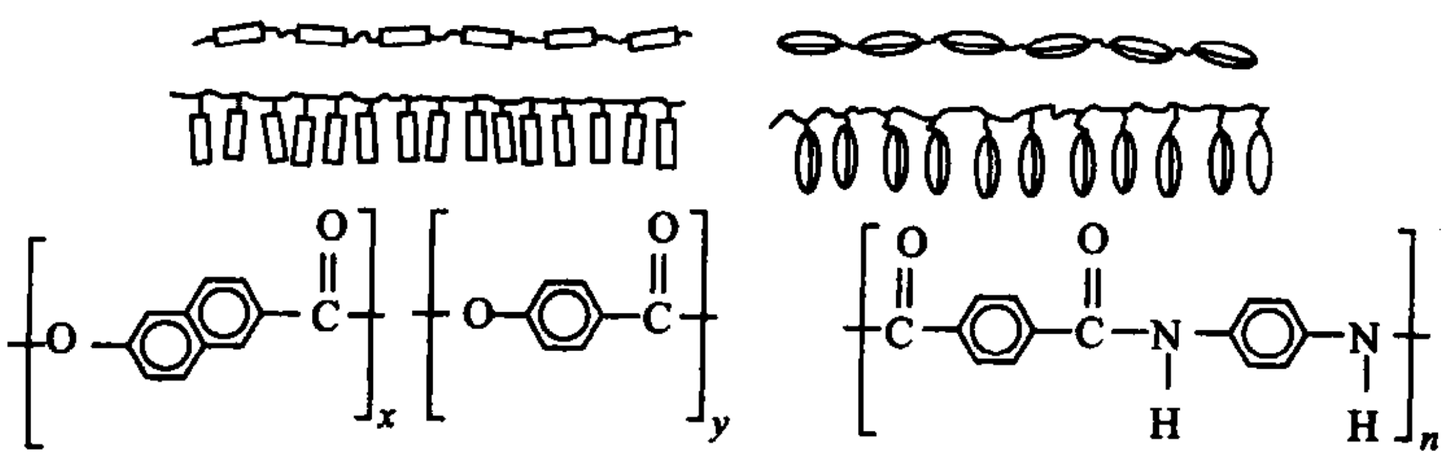
(a)

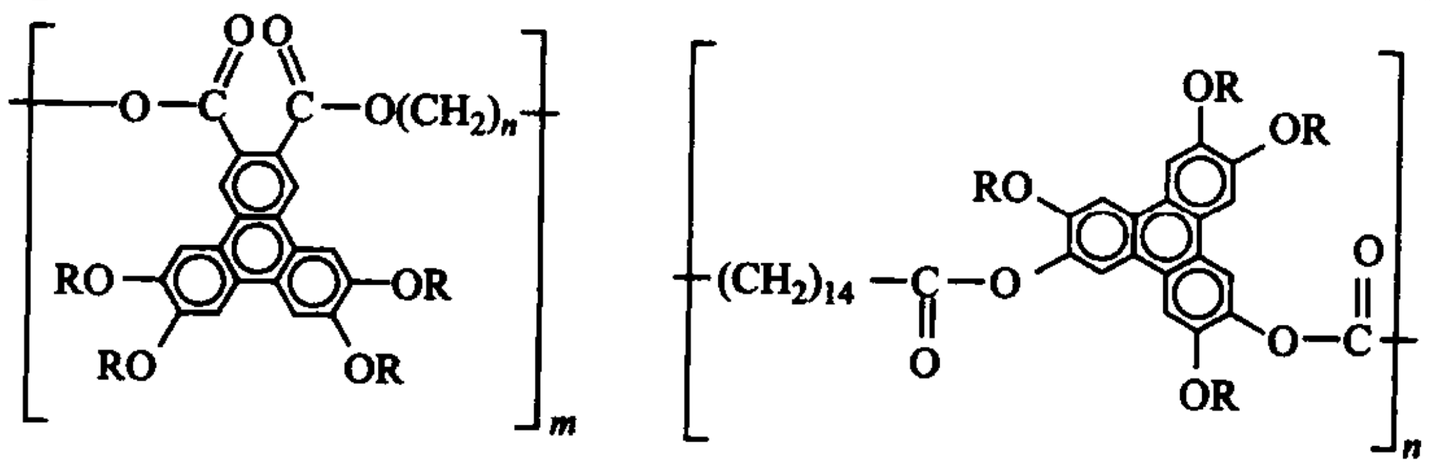




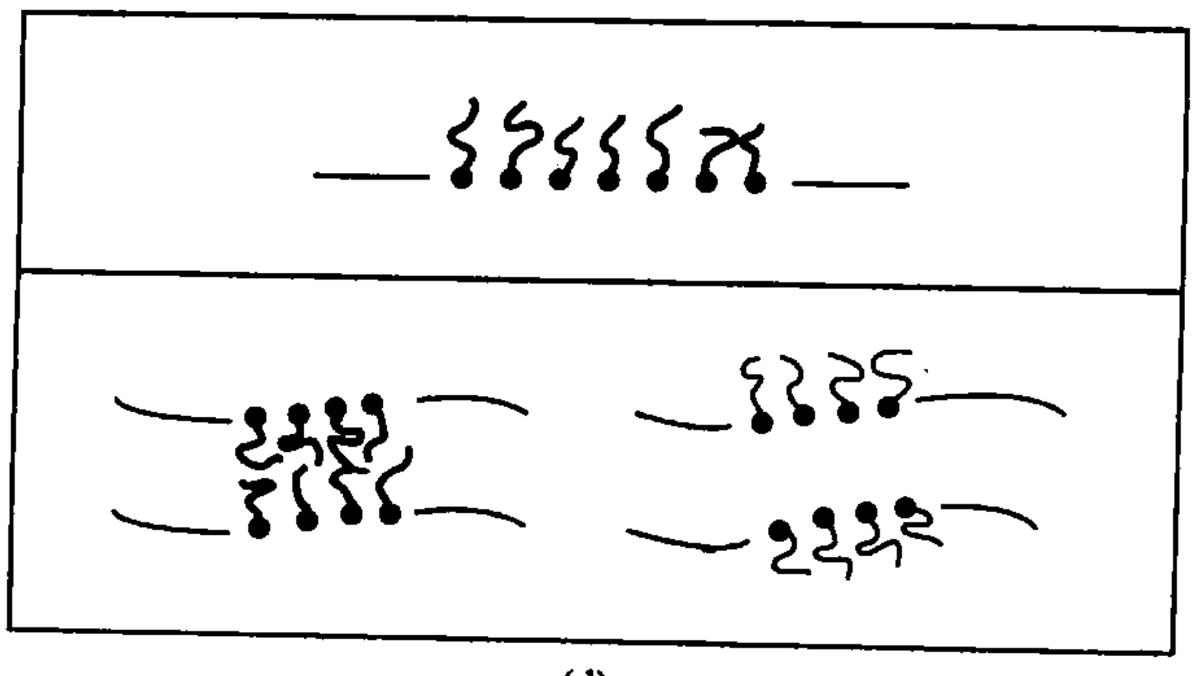


(b)





(c)



(d)

图 3.3.1 构成液晶态的四类结构单元: (a) 棒状分子; (b) 盘状分子; (c) 由棒状或盘状分子连接而成的 (柔性) 长链聚合物; (d) 双亲分子膜

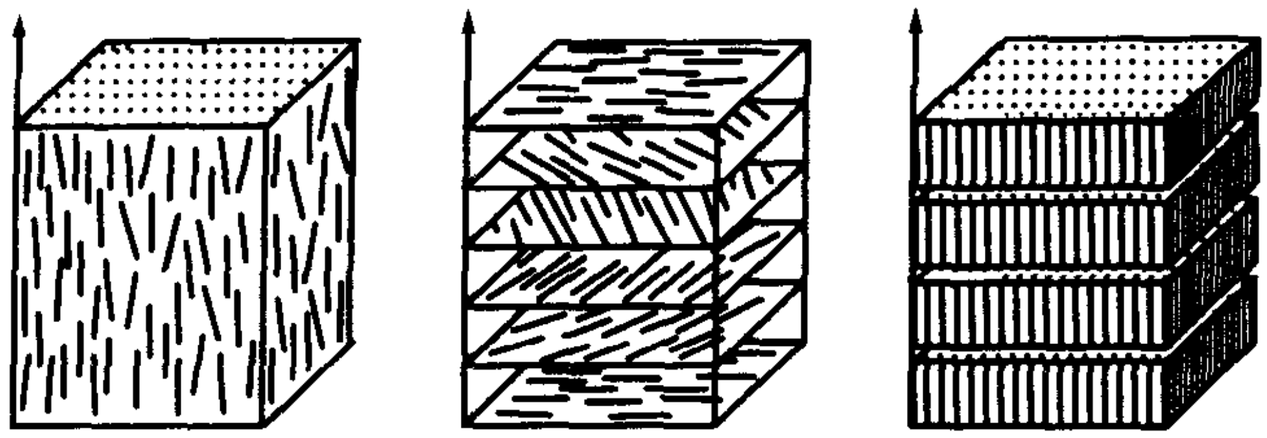


图 3.3.2 液晶分子的排列结构示意图. (a) 向列相; (b) 胆甾相; (c) 近晶相

$$\langle \mathrm{P}_4(\cos\theta)\rangle = \frac{1}{8}(35\langle\cos^4\theta\rangle - 30\langle\cos^2\theta\rangle + 3),$$

这里的 $\langle\cdots\rangle$ 符号表示取平均值. 指向矢 $\boldsymbol{n}$ 不区分正反方向和通常的矢量有所不同.

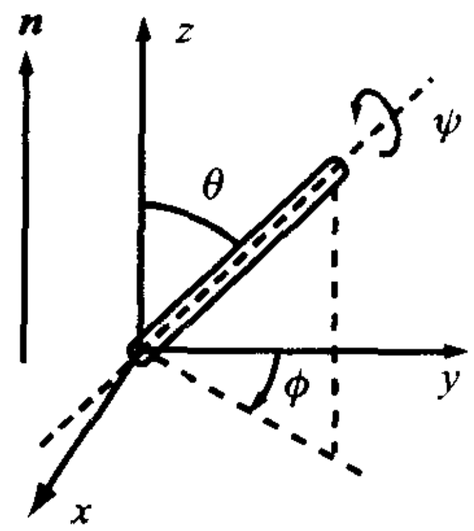


图 3.3.3 描述向列相液晶的 Euler 角

引入长程取向序参量 η 满足

$$\eta = \frac{1}{2}\left(3\langle\cos^2\theta\rangle - 1\right), \tag{3.3.2}$$

如果处于完全有序态, $\langle\cos^2\theta\rangle = 1$, 即 η=1; 如果处于完全无序态, $\langle\cos^2\theta\rangle = \frac{1}{3}$, 则 η=0.

胆甾相液晶和向列相相似, 缺乏长程平移序, 故胆甾相也具有流动性. 在胆甾相中, 长型分子基本上是扁平的, 依靠端基的相互作用, 彼此平行排列成层状. 但它们的长轴位于层内平面上, 层内分子的排列与向列相相似. 由于分子结构的左右不对称性, 相邻两层间分子长轴的取向规则地扭转在一起, 角度的变化呈螺旋型. 因此, 胆甾相的分子具有手征性, 如图 3.3.2(b) 所示.

螺旋轴沿指向矢 $\bar{\boldsymbol{n}}$ 方向, 可以写出

$$n_x = \cos(q_c z + \phi),\ n_y = \sin(q_c z + \phi),\ n_z = 0$$

而周期为

$$L = \pi/\left|q_c\right|. \tag{3.3.3}$$

当 $L = \infty$ 或者 q_c=0 时, 得到向列相. 因此, 向列相只是胆甾相的一个特例.

另外一个很有意思的胆甾相液晶称为蓝相液晶, 具有更加复杂的结构, 可参阅有关文献①.

①有关蓝相的评述见 D.C.Wright, N.D.Mermin.Rev.Mod.Phys.,1989, 61: 385; 及T.Seideman. Rep. Prog. Phys., 1990, 53: 657.

§3.3.3 近晶相和柱状相

在近晶相中, 棒状分子相互平行地排列成层状结构, 分子的长轴垂直于层面. 在层内, 分子的排列方向具有二维有序性, 分子的质心位置排列则是无序的. 分子只能在本层内活动, 而在层间具有一维平移序, 层间可以相互滑移. 近晶相分为两类: 一类是近晶 A 相, 分子的取向与层面垂直, 如图 3.3.2(c) 所示; 另一类是近晶 C 相, 分子的取向按照特定角度与层面倾斜.

近晶相比上节所述的两种液晶具有更高的有序性, 它既有层内的二维取向序, 又有层间的一维平移序, 其分布函数可表示为

$$f(\cos\theta, z) = \sum_{l=0,\ \text{偶数}} \sum_{n=0} A_{ln} \mathrm{P}_l(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right), \tag{3.3.4}$$

满足归一化条件:

$$\int_{-1}^{1}\int_{0}^{d} f(\cos\theta, z)\mathrm{d}z\mathrm{d}(\cos\theta) = 1.$$

用 $\mathrm{P}_l(\cos\theta)\cos(2\pi m z/d)$ 乘等式 (3.3.4) 两边并积分, 可得系数 A_{ln}. 定义平均值

$$\langle x\rangle \equiv \int_{-1}^{1}\int_{0}^{d} x f(\cos\theta, z)\mathrm{d}z\mathrm{d}(\cos\theta), \tag{3.3.5}$$

则结果如下:

$$A_{00} = \frac{1}{2d},$$

$$A_{0n} = \frac{1}{d}\left\langle \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right)\right\rangle \quad (n \neq 0),$$

$$A_{l0} = \frac{2l+1}{2d}\left\langle \mathrm{P}_l(\cos\theta)\right\rangle \quad (l \neq 0),$$

$$A_{ln} = \frac{2l+1}{2d}\left\langle \mathrm{P}_l(\cos\theta)\cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right)\right\rangle \quad (l, n \neq 0).$$

可以定义序参量:

$$\eta = \left\langle \mathrm{P}_2(\cos\theta)\right\rangle,\ \tau = \left\langle \cos(2\pi z/d)\right\rangle,\ \sigma = \left\langle \mathrm{P}_2(\cos\theta)\cos(2\pi z/d)\right\rangle, \tag{3.3.6}$$

则容易确认, 液相 $\eta = \tau = \sigma = 0$, 向列相 $\eta \neq 0, \tau = \sigma = 0$, 近晶相 $\eta \neq 0, \tau \neq 0, \sigma \neq 0$. 因此, 描述近晶相除了要用取向序参量 η 之外, 还要引入平移序参量 τ, (3.3.6) 式中 z 为分子重心的坐标. 如果所有分子的重心均在 z=0 处, 则 τ=1; 如果分子的重心均匀分布, 则 τ=0. 柱状相液晶中, 盘状分子叠成一个个柱体, 具有六角形结构, 并具有二维的平移序, 如图 3.3.4 所示.

柱状相液晶在升温的过程中, 平移序首先消失, 接着取向序消失. 近晶相的平移序消失后就变成了一般的向列相, 然后再变成各向同性的液体.

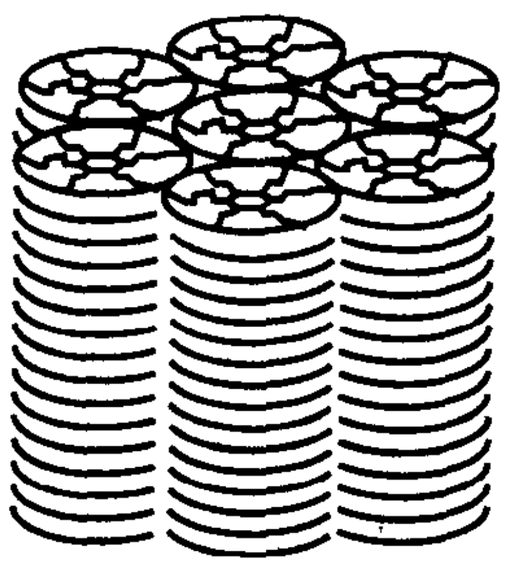


图 3.3.4 柱状相液晶

§3.3.4 溶致液晶及其它

溶致液晶也是具有分子序的液相, 这和热致液晶是一样的, 但就导致液晶形成的相互作用机制以及液晶相的结构而言, 两者的差别是十分明显的.

肥皂液是一种典型的溶致液晶, 它呈现双折射现象. 但这类液晶组分比较复杂, 相互作用更迂回曲折. 肥皂 (学名为月桂酸) 分子是一种典型的双亲分子, 它的头尾两端的亲和性截然不同, 其分子头部是极性基团 —CO_2—K^+, 易溶于水, 具有亲水性; 而其尾部的碳氢链 $CH_3(CH_2)_7$ 则很不容易溶于水, 具有疏水性或亲油性. 双亲分子可以构成表面活性剂, 在水溶液中, 它们倾向于群集于界面上, 亲水性集团使疏水性链不和水接触. 这样双亲分子群构成了液体内的界面 —— 液膜.

通常晶体的构造单元是零维的原子或离子, 热致液晶的构造单元是一维的棒状分子, 而溶致液晶的构造单元则是二维的液膜. 液膜本身的结构并不具有长程序, 但以液膜为构造单元的溶致液晶却可能有明确的长程序. 图 3.3.5 显示了肥皂液的相图, 可以看出, 随着肥皂液浓度的增大, 将出现一系列不同结构的溶致液晶相.

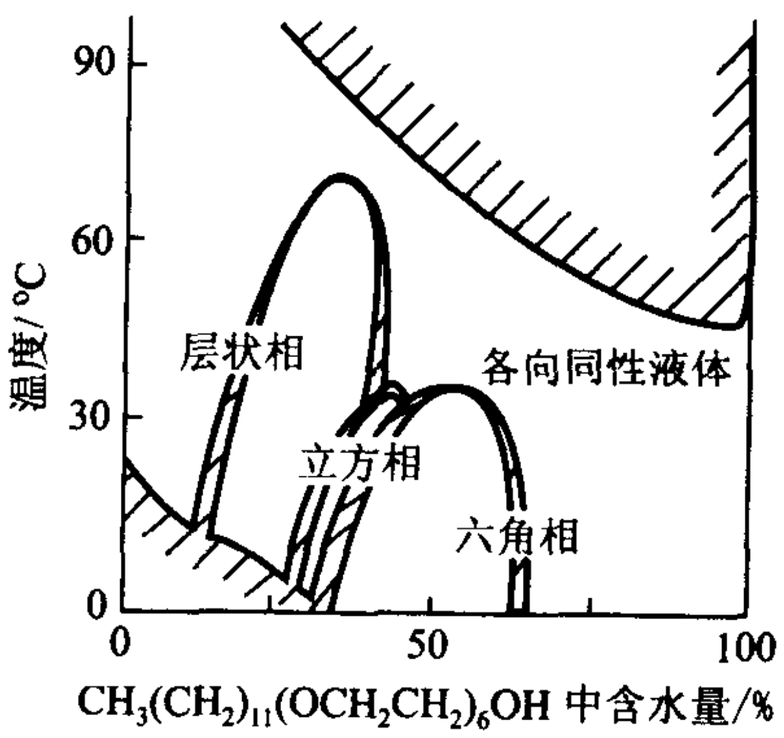


图 3.3.5 肥皂液的相图

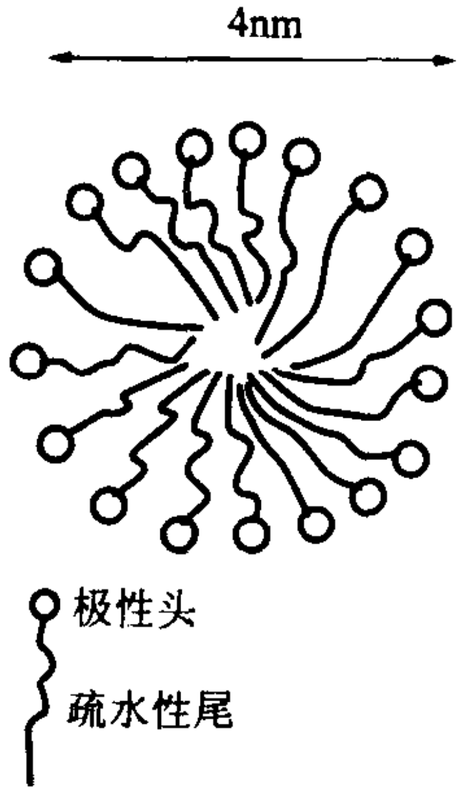


图 3.3.6 胶束的示意图

在低浓度肥皂液中, 液相呈现出各向同性, 双亲分子无规分布在其中并构成胶束, 从而在液膜中形成闭合的球面, 如图 3.3.6 所示. 胶束的大小和形状一般不定, 只和周围液体中杂散的双亲分子保持统计的平衡. 如果加水稀释, 胶束就会迅速消

解; 反之, 增加溶液浓度, 则会形成更加广泛的胶束, 按照肥皂浓度的次序, 最终导致一系列溶致液晶相的出现.

图 3.3.7 所示的三种类型的溶致液晶相是根据 X 射线衍射实验结果获得的. 在小角度区域显示明锐的衍射线, 表明在几 nm 的范围具有明确的周期结构; 但在较大的角度区域却是模糊的, 表明液膜本身 (在零点几 nm 范围内) 并无长程序. 六角相和层状相都比较简单, 复杂的是立方相. 它是两组不相通的液膜管道, 每根管道又按一定规范来分叉, 像迷宫一样呈现出特殊的拓扑结构, 但总体上具有立方对称性, 界面具有负值的 Gauss 曲率 κ_G, 而亏格 g 为无穷大.

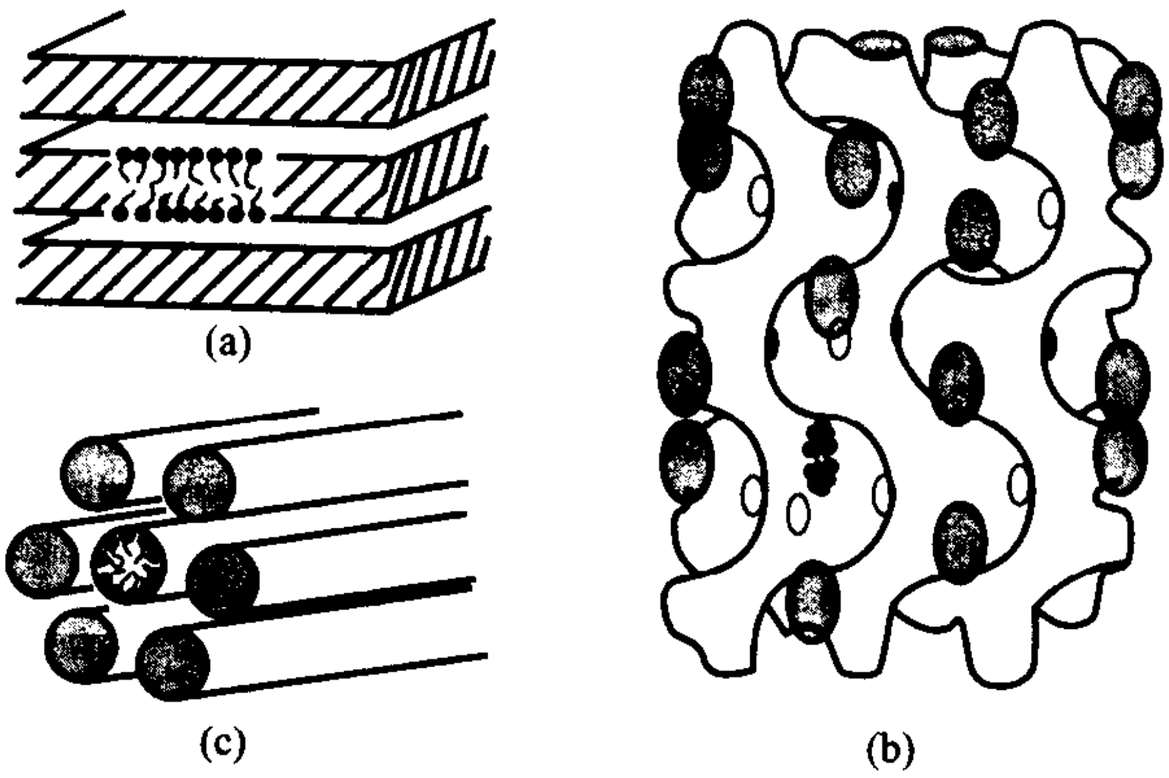


图 3.3.7 不同的溶致液晶结构. (a) 层状相; (b)"双连续" 立方相; (c) 六角相

溶致液晶的研究领域属于当前研究中比较热门的软物质的自组装范畴. 这种自组装过程的研究对材料的发展十分有益. 构成这类物质的结构单元尺寸一般介于宏观与微观之间, 在微观上分子的位置和排列是无序的, 但在宏观上却可以构成稳定的双亲界面和液膜, 这类结构在生物膜中经常可以看到. 因此, 溶致液晶的研究不但有助于我们理解表面活性剂中的物理现象, 在食品与制药工业、化妆品工业、石油回收、选矿等多种领域中获得广泛应用, 而且还可以促进诸如生物膜等相关结构的研究.

§3.4 聚合物

§3.4.1 结构和构型

聚合物是由长链大分子, 又称高分子, 所构成的. 构造高分子的结构单元是单体, 高分子中单体的数目一般在 $10^2 \sim 10^5$ 之间. 图 3.4.1 给出了若干高分子单体的结构式. 图 3.4.2(a) 给出了聚乙烯中的 —CH_2— 的空间结构, 图 3.4.2(b) 给出了聚乙烯中一连串 C—C 链的连接情况.

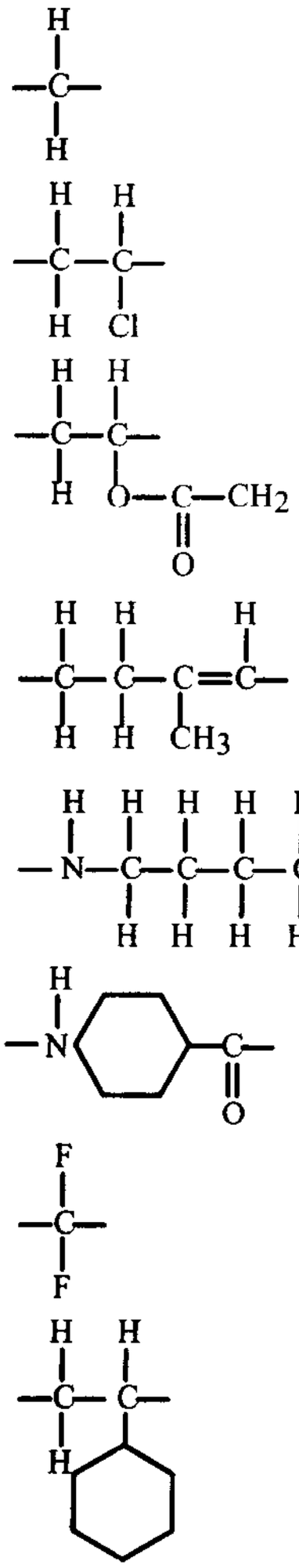


图 3.4.1 若干聚合物的单体结构式

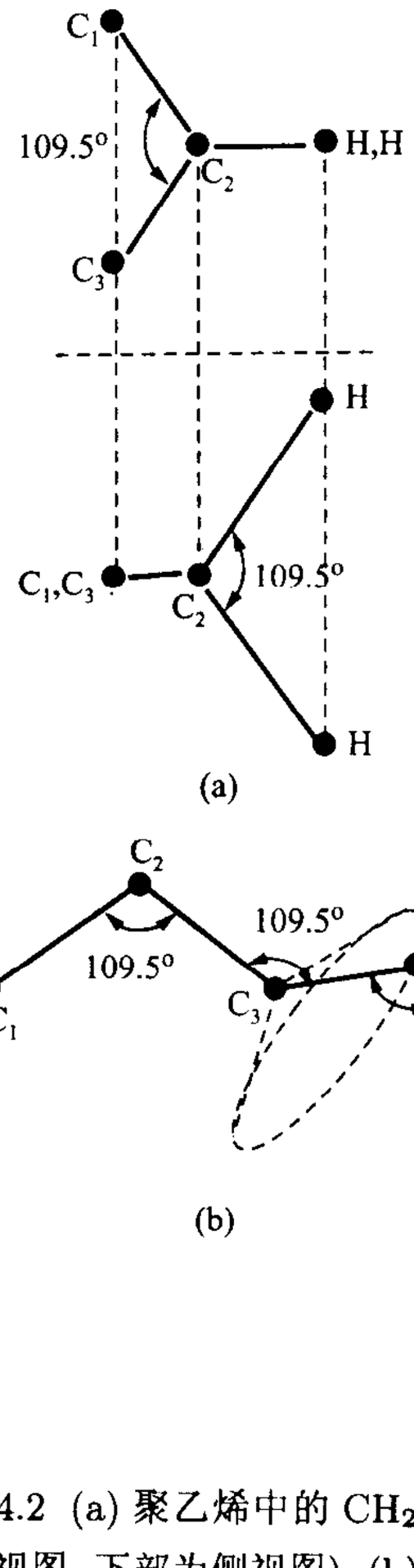


图 3.4.2 (a) 聚乙烯中的 CH_2 (上部为俯视图, 下部为侧视图); (b)5 个碳原子的键链

单体可以被简单地重复来构成高分子. 例如用 A 代表重复单元, 则有

$$X—A—A—A—A\cdots\cdots A—A—A—Y,$$

其中 X、Y 代表单体终端单元, 在聚乙烯中, X = Y = H. 长链中单体的结构和类型不一定完全相同, 往往会出现许多种不同的变型, 单体的排列方式也可以千变万化. 例如

$$—A—B—B—A—B—A—A—A—B—A—,$$

其中的 A 和 B 就是两种不同的单体.

共聚物 (copolymer) 是由两种或多种不同的单体按照一定的排列方式构成的. 共聚物有多种类型. 按照单体的不同排列方式, 共聚物一般可以分为无规共聚物 (random copolymer)、嵌段共聚物 (block copolymer) 等类型, 如图 3.4.3 所示. 而在生物体聚合物中, 各个单体几乎都不一样, 形成更加复杂的非周期聚合物. 但不管高分子链的具体结构如何, 聚合物的构象是十分复杂的.

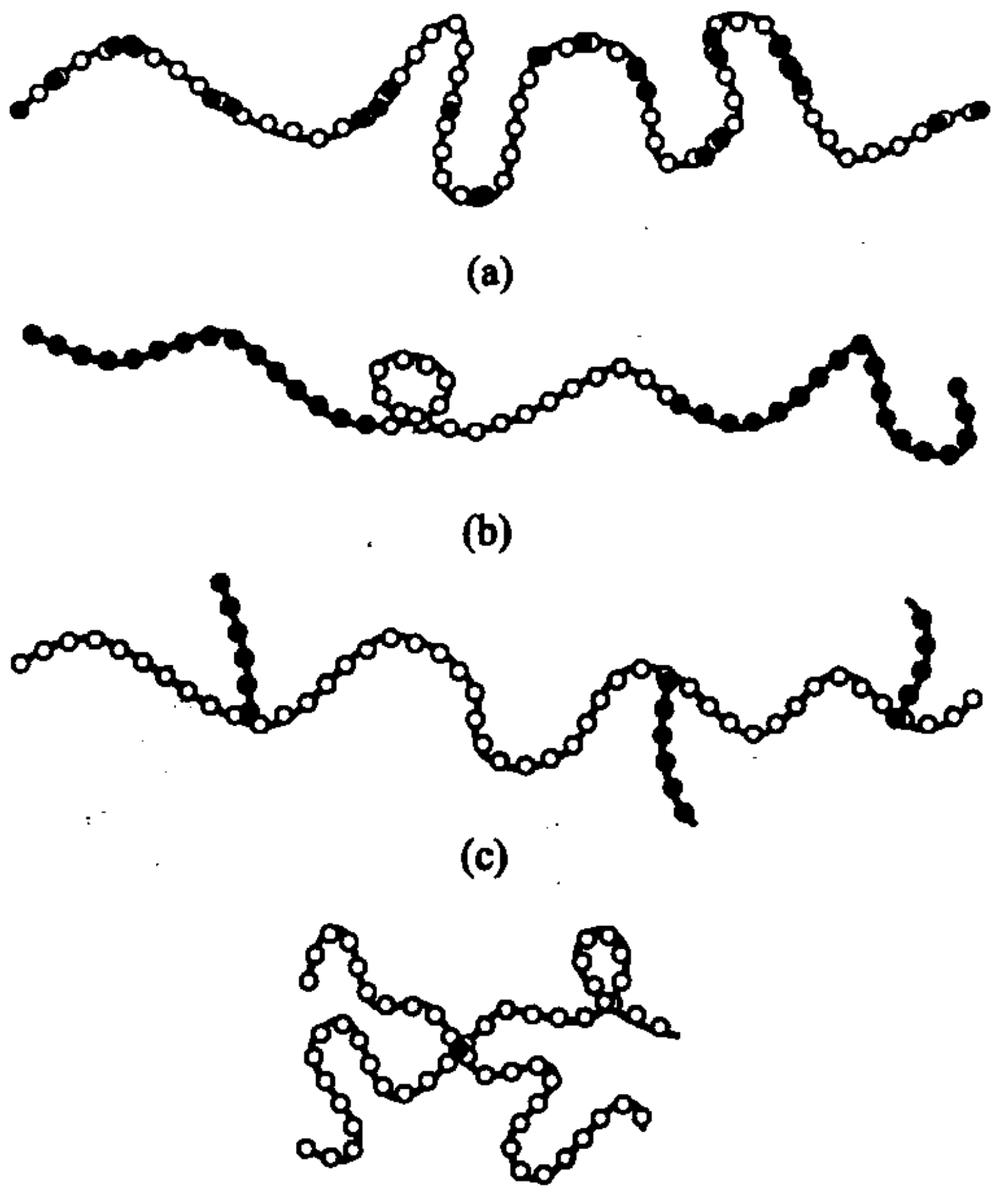


图 3.4.3 各种不同类型的共聚物. (a) 无规共聚物; (b) 三嵌段共聚物; (c) 接枝共聚物; (d) 四臂星型均链聚合物

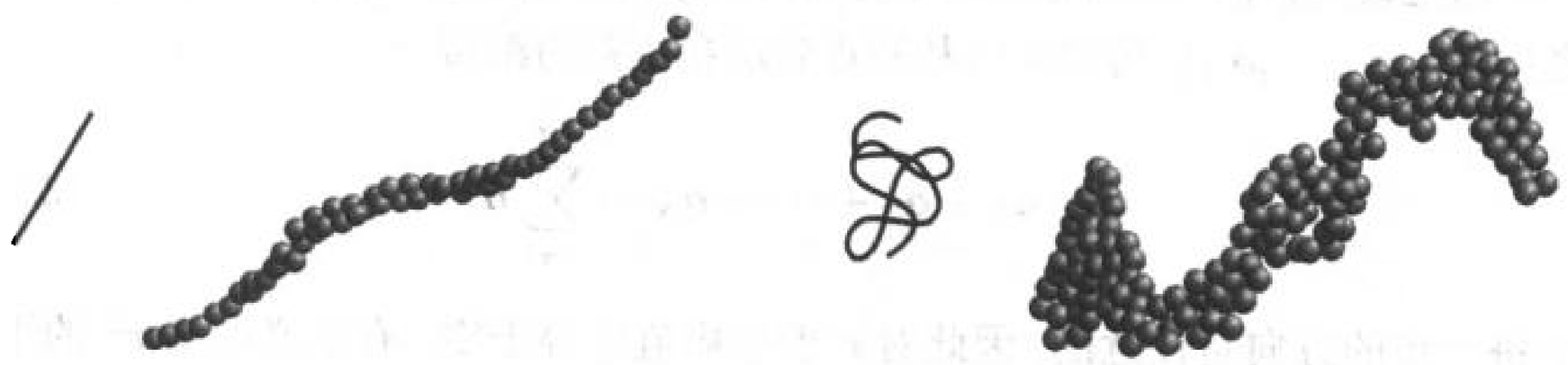


图 3.4.4 两种典型的聚合物长链结构. (a) 刚性链; (b) 柔性链

高分子链大体上可以分为三类: 柔性链、刚性链和螺旋链. 在主链中含有苯环

或杂环的高分子一般是刚性链, 呈棒状, 如图 3.4.4(a) 所示. 而像聚乙烯这样的高分子, 主链是由 C—C 链所构成, 由于能量相差不多的几种基本构象之间可以通过键内旋转来实现, 从而使分子链看起来千姿百态, 像一团团无规的线团, 这就是柔性链, 如图 3.4.4(b) 所示. 还有一种本质上是柔性链, 即主链的链内旋转势垒并不太高, 再加上分子内的相互作用, 可以形成较稳定的螺旋构象. 蛋白质中的 α 螺旋及核酸中的 DNA 等就属于这一类.

§3.4.2 无规线团与溶胀线团

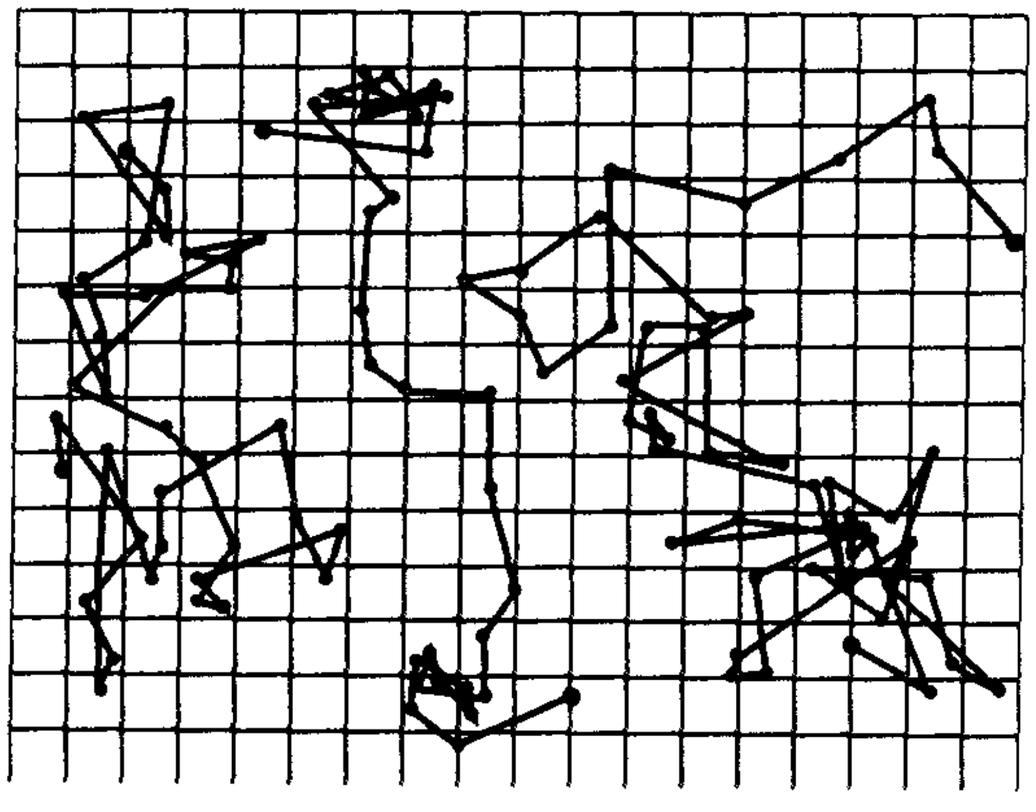


图 3.4.5 Brown 运动粒子的轨迹 (Perrin 的实验结果)

在本节中我们将介绍以柔性的长链分子为构造基元的无序高聚物的结构模型——无规行走的线团模型. 这个模型是 P.T.Flory 于 1949 年在 Brown 运动粒子轨迹的启发下首先提出的. 图 3.4.5 是 J.Perrin 于 1909 年对 Brown 运动粒子轨迹的观测结果. 仿照液体中粒子的无规运动, Flory 将柔性的高分子长链分为等长 a 的若干段, 每段对应于一个 Brown 运动粒子的运动轨迹. 这样聚合物在空间任意地、不断地改变方向, 按照无规行走的方式从原点开始进行无规行走. 在行走了 N 步之后 $(\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\cdots,\boldsymbol{a}_N)$, 可以求出从原点到所在位置的距离

$$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\cdots+\boldsymbol{a}_N=\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{a}_i. \tag{3.4.1}$$

由于每一步的方向是任意的, 因此对 r 求平均值总等于零. 有意义的是 r^2 的平均值

$$\langle r^2\rangle=\langle\sum_{i=1}^{N}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\cdots+\boldsymbol{a}_N)^2\rangle=\langle\sum_{i=j}\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{a}_j\rangle+\langle\sum_{i\neq j}\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{a}_j\rangle=Na^2+0=R_0^2. \tag{3.4.2}$$

上式中有两类项: 一类是脚标相同的 $\boldsymbol{a}_i$ 与 $\boldsymbol{a}_i$ 的乘积, 由于夹角为零就等于 a^2; 另一类, 脚标不同的 $\boldsymbol{a}_i$ 与 $\boldsymbol{a}_j$ 的乘积, 应等于 $a^2\cos\theta_{ij}$, 这里 θ_{ij} 表示 $\boldsymbol{a}_i$ 与 $\boldsymbol{a}_j$ 的夹角. 由于 $\boldsymbol{a}_i$ 与 $\boldsymbol{a}_j$ 的方向都是任意的, $\langle\sum_{i,j} a^2\cos\theta_{ij}\rangle = 0$, 这样就得出

$$R_0 = N^{1/2}a. \tag{3.4.3}$$

从 (3.4.3) 式可以看出, 无规线团的尺寸 R_0 与 $N^{1/2}$ 成正比. 这一结果与维数无关, 对于一维、二维、三维甚至更高的维数都能成立.

定义线团头尾距离为 R 的概率为 $P(R)$, 对于液态相, N 很大时, Gauss 分布是很好的近似, 即

$$P(R) \doteq A\exp(-BR^2), \tag{3.4.4}$$

其中

$$A = (2\pi/3)^{-3/2}R_0^{-3},\ B = (3/2)R_0^{-2}.$$

用无规行走的轨迹来模拟高分子的构型是一个最简单的模型. 但是无规行走轨迹可以相交, 而高分子构型是无法与自己相交的, 即应该自相回避. 这样自回避行走 (self-avoiding walk, 简称 SAW) 模型就应运而生. 它建立在一根高分子链的不同部分相互回避的基础上, 体现了所谓不可入性, 如图 3.4.6 所示, 圆圈部分体现了分子单体间存在相互排斥的效应.

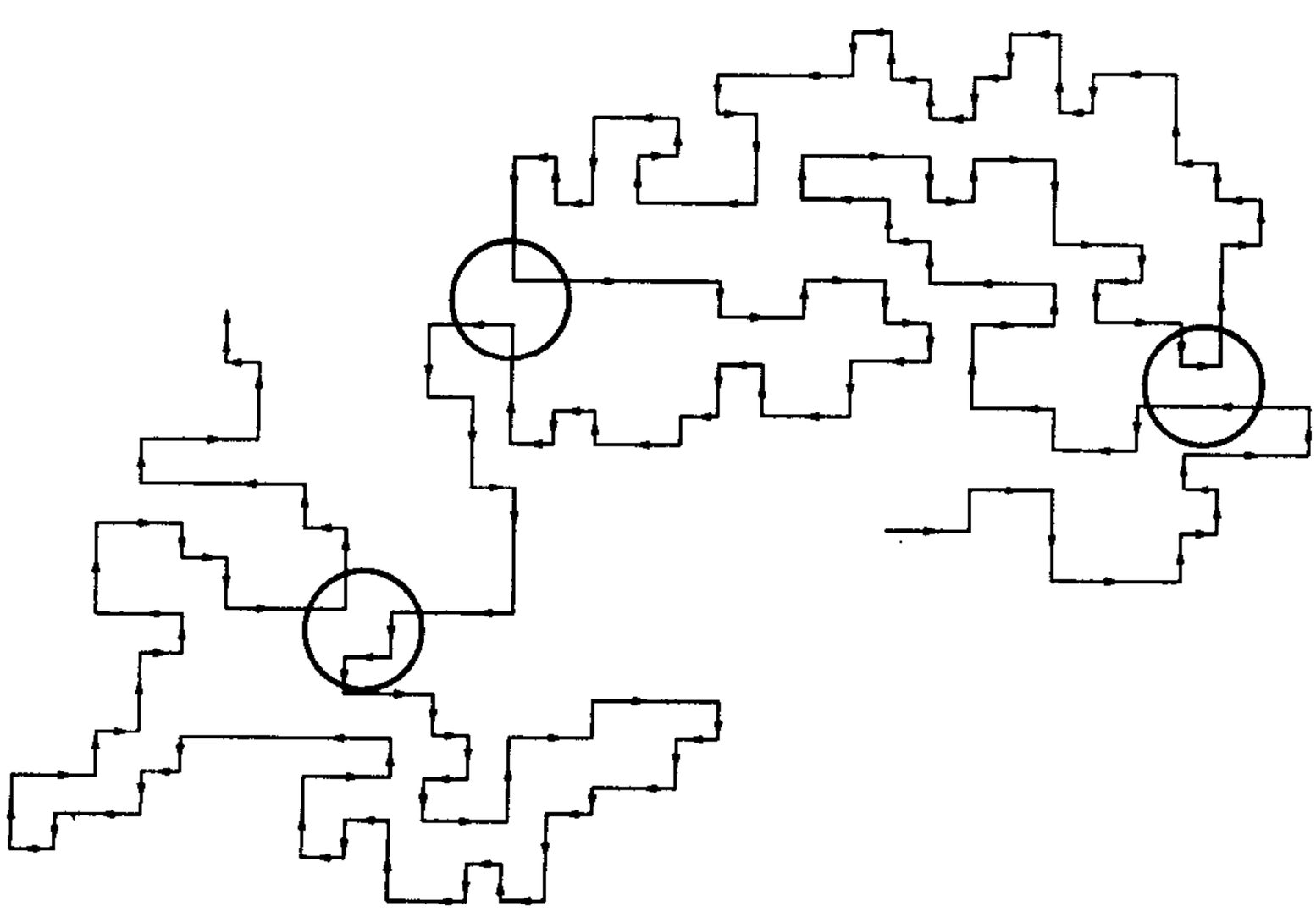


图 3.4.6 二维正方点阵上的自回避行走 (圆圈处表明了自回避)

求解自回避行走模型是一个复杂的数学问题, 比较困难, 至今尚未求得其解析解. 当然, 可以采用计算机模拟的方法, 生成许多不同的构型, 然后进行统计平均.

如果将 R_0 与 N 的关系表示为

$$R_0 = aN^{\nu}. \tag{3.4.5}$$

定义

$$\mu_N = \langle R_{N+1}^2 \rangle / \langle R_N^2 \rangle, N = 1, 2, \cdots$$

当 $N \to \infty$ 时, $\mu_N \to 1$,

$$\lim_{N\to\infty} Nt(\mu_N - 1) = \lim_{N\to\infty} N\left[\left(1 + \frac{1}{N}\right)^{2\nu} - 1\right] = 2\nu.$$

对 d 维的自回避行走, 计算机模拟的结果为

$$\nu = \frac{3}{d+2}. \tag{3.4.6}$$

上式表明, ν 与维数 d 有关, 对 d =1, 既然长链分子不能与自身相交, 只能直线向前, 因而 ν=1; 对于三维空间中的高分子链, ν=3/5. 这一结果也是由 Flory 最早以唯象的近似方法导出的. 由于 3/5>1/2, 因此对同样 N 个单体, 自回避行走算出的线团尺寸要比无规行走的大, 可以说线团胀大了.

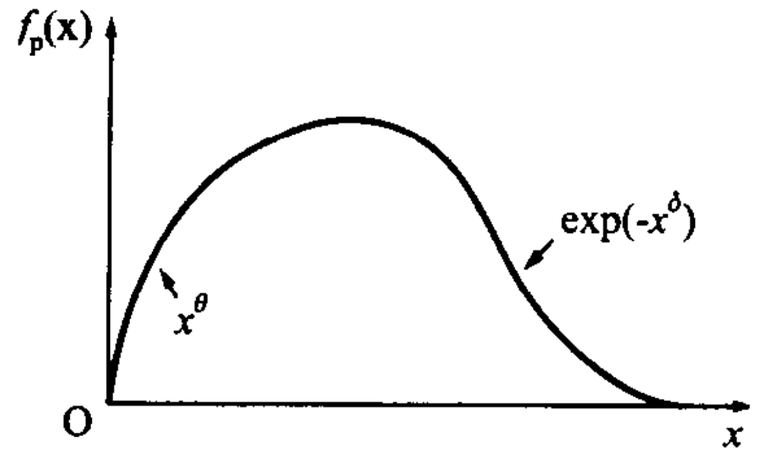


图 3.4.7 自回避链首尾距离的分布 ($x = R/R_0$)

自回避链的首尾距离 R 的概率分布可表示为

$$P(R) = R_0^{-d} f_{\mathrm{p}}\left(\frac{R}{R_0}\right) = R_0^{-d} f_{\mathrm{p}}(x). \tag{3.4.7}$$

具体计算结果可用图 3.4.7 来表示, 对于 d=3 的情形, 当 x 甚大时, $f_{\mathrm{p}}(x)$ 值迅速下降, 可表示为

$$\lim_{x\to\infty} f_{\mathrm{p}}(x) = x^k \exp(-x^{\delta}).$$

另一方面, 当 x 值甚小时, 随 x 减小, f_p 迅速趋于零, 这大大减少了自回避行走回到原点的可能性. 此时, 近似地有

$$\lim_{x\to 0} f_{\mathrm{p}}(x) = C_0 \exp(-x^{\theta}),$$

这里 C_0 为一常数, 而这两式中指数 k, δ, θ 都是与空间维数 d 有关的常数.

§3.4.3 单链的关联函数及其实验测定

我们引入关联函数 $\Gamma(R)$ 来表示键链分布的空间相关性. 从键链中任取一单体位置作为原点 O, 设距离原点为 R 处的单体浓度为 $c(R)$, 则

$$\Gamma(R) = \langle c(R)c(O)\rangle - \langle c(R)\rangle\langle c(O)\rangle. \tag{3.4.8}$$

$\Gamma(R)$ 代表距离为 R 的两点之间局部密度涨落的关联. 一般而言, $\Gamma(R)$ 随距离 R 的增大而衰减. 下面我们就无规线团与自回避线团这两种情况来估量 $\Gamma(R)$ 的具体形式.

显而易见, 对 $\Gamma(R)$ 求整个空间的积分正好等于一个键链中单体的总数 N, 即

$$\int \Gamma(R)\mathrm{d}^3R = N. \tag{3.4.9}$$

$\Gamma(R)$ 的幂次关系可以由无规行走及自回避行走模型分别导出. 设想半径为 R 的球体中单体数为 n, 若利用无规行走的关系 $R^2 = na^2$, 可求出相应的

$$\Gamma_{\mathrm{r}}(R) \sim \frac{n}{R^3} = \frac{1}{a^2R}.$$

若利用自回避行走的关系 $R \sim an^{\nu}$, 且在三维情况下有 $\nu = 3/5$, 则

$$\Gamma_{\mathrm{s}}(R) \sim \frac{n}{R^3} = \frac{1}{R^{4/3}a^{5/3}}.$$

具体测定 $\Gamma(R)$ 可借助于 X 射线、中子或光散射, 此时需要求出 $\Gamma(R)$ 的 Fourier 变换

$$\varphi(k) = \int \Gamma(R)\exp(\mathrm{i}kR)\mathrm{d}^3R. \tag{3.4.10}$$

无规线团和自回避线团的关联函数的 Fourier 变换分别为

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathrm{r}}(k) &\sim 1/a^2k^2 \qquad (kR_0 \gg 1), \\ \varphi_{\mathrm{s}}(k) &\sim 1/(ka)^{5/3} \quad (kR_0 \gg 1). \end{aligned}$$

可以将氘化的长链分子引入试样, 从而用中子散射来测量键链线团的关联函数. 实验结果表明, 对聚合物的稀溶液而言, 实验结果符合自回避行走的结果; 而对于浓溶液, 乃至于熔体, 实验结果反而和无规行走的计算结果吻合. 自回避行走导致线团胀大, 乃是由于自回避排斥力的作用, 使线团胀大后会降低系统的能量. 在长链分子浓度甚高的熔体中, 长链分子不仅受自身其它部分单体的排斥, 也受到别的长链分子中单体对它的排斥. 这样一来, 排斥力被抹平了, 线团胀大并不使它在能量上有利, 因而此时的实验结果与无规行走线团模型的计算结果吻合.

总的说来, 高分子的稀溶液和浓溶液 (包括熔体) 这两种极端情形下无规线团的构形问题, 可以用上述两种模型来描述. 但对居间的情形, 如亚浓溶液, 情况则要复杂得多. P.G.de Gennes 考虑到长链分子的线团相当于一种具有长程关联的无序系统, 和相变临界点附近的涨落颇为相似, 就借用处理临界现象的理论方法来解决这一问题, 具体的过程在此就不详细描述了.

上述的一些具有柔性长链分子的高分子材料, 通称为热塑性聚合物 (polymer thermoplastic), 是日常生活中经常碰到的材料, 一般需要升温到其玻璃化转变温度 T_{g} 或熔点温度 T_{m}(对半晶态材料而言) 以上来加工成形.

§3.4.4 有序与部分有序结构

很多高分子材料具有取向结构. 聚合物的取向结构是指在某种外部条件作用下, 分子链或其它结构单元沿着一定方向择优排列的结构. 取向过程是一种分子的有序化过程, 一般高聚物的取向有利于它的结晶. 分子链的折叠就是高分子链的一种择优取向方式, 图 3.4.8 显示了高分子薄片晶体的链折叠模型, 这类单晶薄膜的厚度可达几个 μm. 在大块聚合物中, 总是晶化区和无规线团区共存, 结晶的区域一般不会超过 40%, 如图 3.4.9 所示.

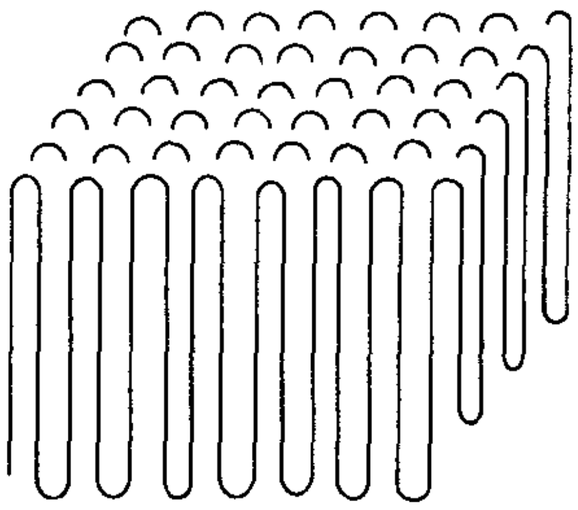


图 3.4.8 高分子薄片晶体的链折叠模型

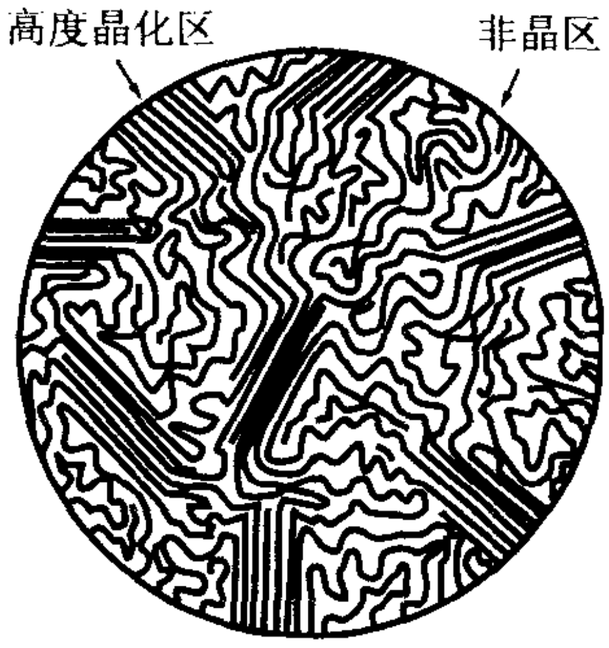


图 3.4.9 部分晶化的聚乙烯的结构示意图

施加外力也可以使高分子择优取向, 如定向结晶、定向加工、高分子溶液脱溶等. 在外力作用下, 无规的高分子线团将择优取向, 沿着其长轴方向定向排列成一束束纤维并部分结晶, 如图 3.4.10 所示. 经过这种方式处理后, 高分子材料可以表现出优异的力学和物理性质.

图 3.4.10 定向结晶的示意图

另外一种方法是形成聚合物液晶. 聚合物液晶化是制备高强度聚合物材料的有效途径. 在液晶态下, 高分子链基本上都沿一定方向定向排列. 由于高分子中的 C—C 键是强键, 如果使这些 C—C 键定向排列, 则在特定方向上将具有很高的强度. 如聚酰胺分子在浓硫酸中形成液晶态, 从硫酸中脱溶出来后形成纤维 (俗称 Kevlar 纤维), 其强度极高, 甚至超过了金属钢琴弦, 其强度密度之比则比钢丝高八倍, 是目前制造防弹背心的理想材料.

§3.4.1 节中已经提到了嵌段共聚物, 即聚合物的长链分子是由性质不同的几段所构成的. 现在考虑最简单的情况, 即由 A, B 两段所构成的二嵌段共聚物. 由同类分子构成的链段形成了介观尺度上的有序结构, 如图 3.4.11 所示. 这些结构和前述的溶致液晶结构很相似, 这里 A, B 嵌段间的界面起了双亲分子界面的作用, 而控制这些有序结构的基本参量为 A, B 两段的相对长度. 如果镶嵌的段数更多一些, 形成的有序结构会更丰富多彩. 这样, 嵌段共聚物为材料科学家制备各种尺度 (从微米到纳米) 的有序结构提供了新手段.

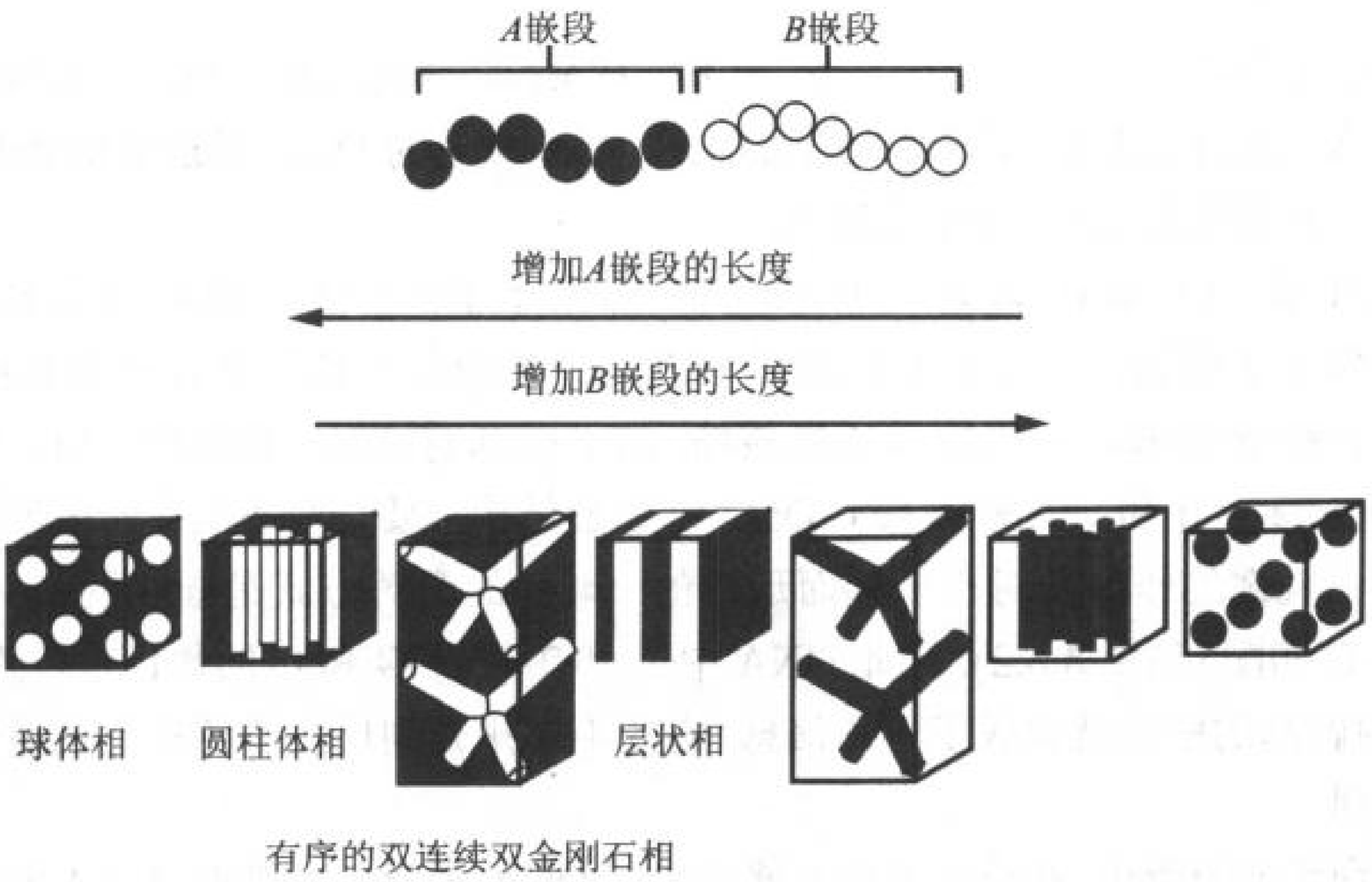


图 3.4.11 二嵌段共聚物的各种类型的有序结构

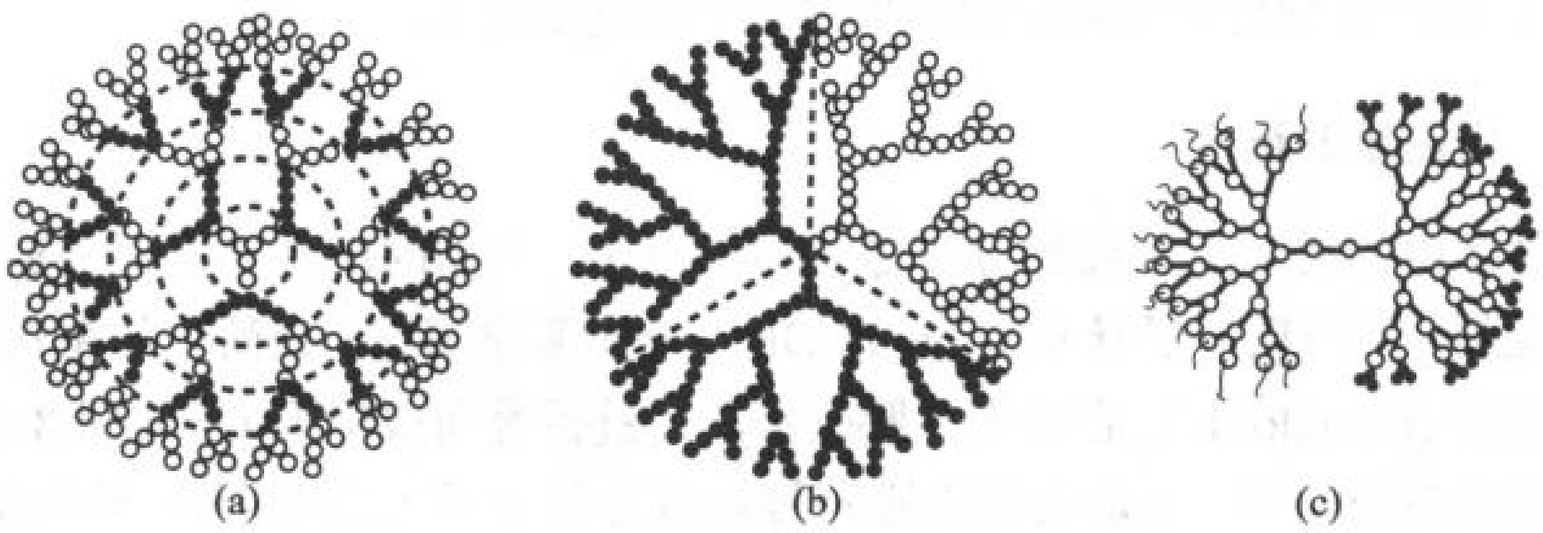


图 3.4.12 枝状聚合物的几种类型. (a) 多层圈 (圈内分子结构相同); (b) 多块体 (块内分子结构相同); (c) 双亲性 (两个半球分别具有亲水性和疏水性)

§3.4.1 节中还提到接枝共聚物和星形聚合物, 近年来这一方面进一步发展了枝状聚合物 (dendrimer), 如图 3.4.12 所示; 从一定的中心出发, 形成了多种多重分枝的结构. 这类枝状聚合物的合成与应用也是一个尚待开拓的领域.

高分子材料虽然已经获得了广泛的应用, 但近年来对嵌段共聚物、枝状聚合物的研究表明, 通过对高分子材料的介观结构的剪裁, 可以设计和制备出性能优异的新型高分子材料, 因此这个领域蕴藏着巨大的研究和应用价值, 尚有待于人们进一步地发掘.

§3.5 生物聚合物

§3.5.1 核酸的结构

生物聚合物中最重要的有两类, 一类是核酸, 另一类是蛋白质. 控制生物遗传基因的物质载体正是脱氧核糖核酸 (DNA). 细胞核内的 DNA 是遗传的物质基础, 遗传信息就蕴藏在 DNA 分子结构里.

1953 年, J.D.Watson 和 F.H.C.Crick 确立了 DNA 分子的双螺旋结构 (图 3.5.1), 揭示了遗传信息及其复制规律. DNA 分子的基本结构单位是脱氧核苷酸. 脱氧核苷酸含有碱基、磷酸和脱氧核糖, 其中碱基有四种: 腺嘌呤 (A)、鸟嘌呤 (G)、胞嘧啶 (C) 和胸腺嘧啶 (T). DNA 双螺旋结构主要是两条互补的多聚脱糖核苷酸链由氢键的作用配对在一起而形成的. 碱基的配对方式是固定的: A—T 相配, G—C 相配 (如图 3.5.2), 因此 DNA 中 A 和 T 以及 G 和 C 的数目是一致的, 而 DNA 的碱基的序列就构成了遗传信息, 它的不同排列则反映了各种生物遗传性的千差万别.

生物特征的遗传, 在分子水平上就是通过 DNA 复制来实现的: DNA 双链松解开来, 每一条链再与一条新链按碱基配对关系连接, 结果相当于原来的双链衍生为两条等同的双链. 由于碱基的顺序与原来的相同, 实现了生物体中信息的复制 (见图 3.5.3). 这一过程说明信息序列在生物学中的重要意义.

§3.5.2 蛋白质的结构

生物体内的另一种重要的分子是蛋白质分子. 生物的所有功能都是通过蛋白质来实现的. 蛋白质分子异常复杂, 比 DNA 分子复杂得多. 最简单的蛋白质分子是肌红蛋白 (myoglobin), 它由许多股氨基酸的链折叠而成球形 (参看图 3.5.4). 这是蛋白质的三级结构. 它是由链状的 α 螺旋或片状 β 片 (二级结构) 所构成的. 当然这些二级结构还是由许多分子 (一级结构) 连接而成的. 不同的氨基酸序列导致蛋白质分子的不同的折叠形态, 从而得到不同的蛋白质功能.

蛋白质有 20 种氨基酸, 而 DNA 有 4 种核苷酸. DNA 既然要对蛋白质的氨基酸序列编程, 必须找到用 4 种字的序列来表达 20 种氨基酸的方法 —— 编码. 用一个核苷酸作密码, 则 4 种核苷酸显然只能对 4 个氨基酸编码. 用两个核苷酸组成密码, 则 4 种核苷酸可以构成 16 个密码子 (coden), 仍然不足以编码蛋白质中的

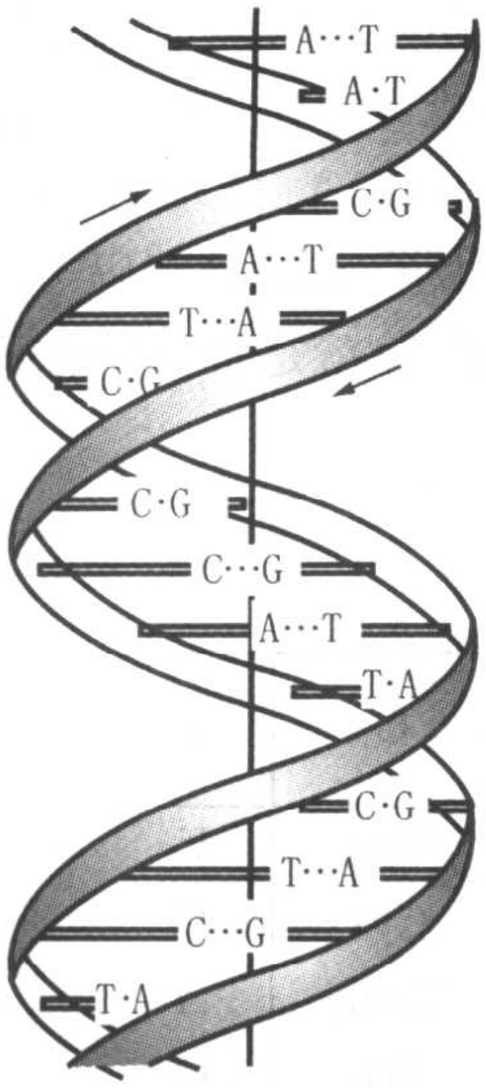


图 3.5.1 DNA 的双螺旋结构示意图

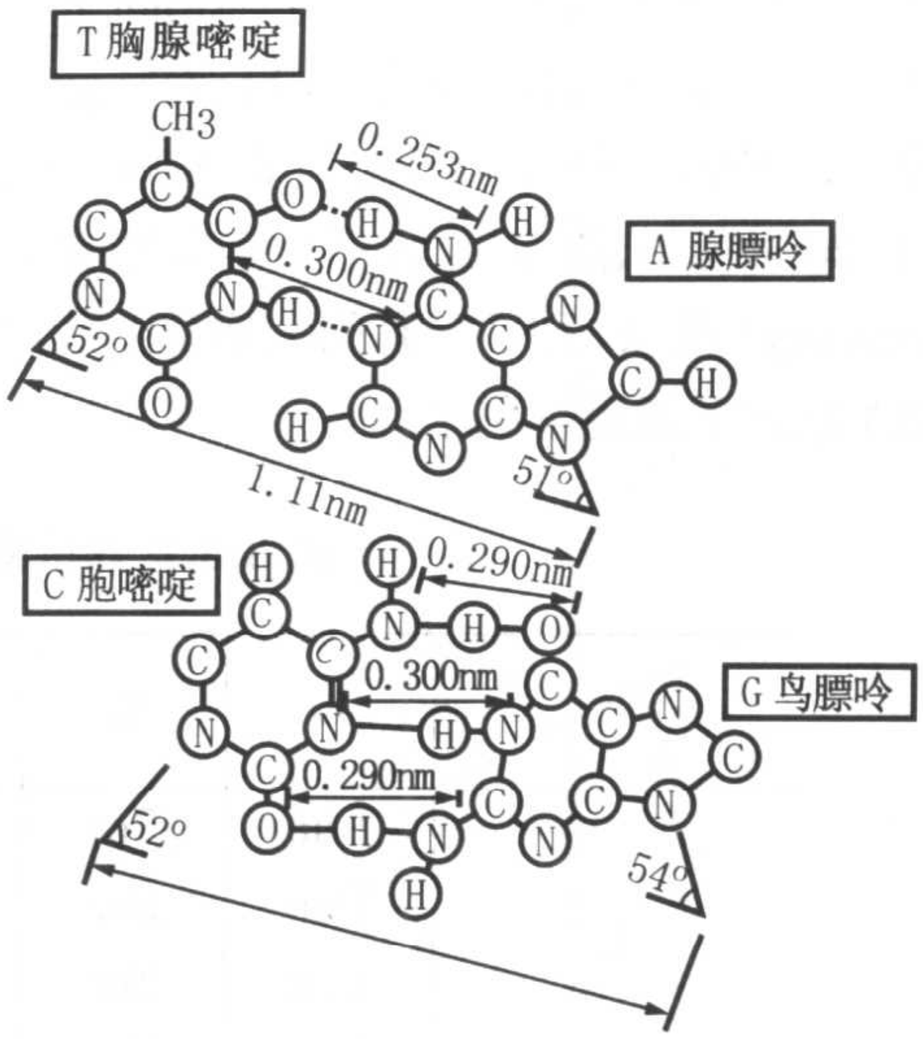


图 3.5.2 DNA 的四种碱基配对 (虚线为氢键)

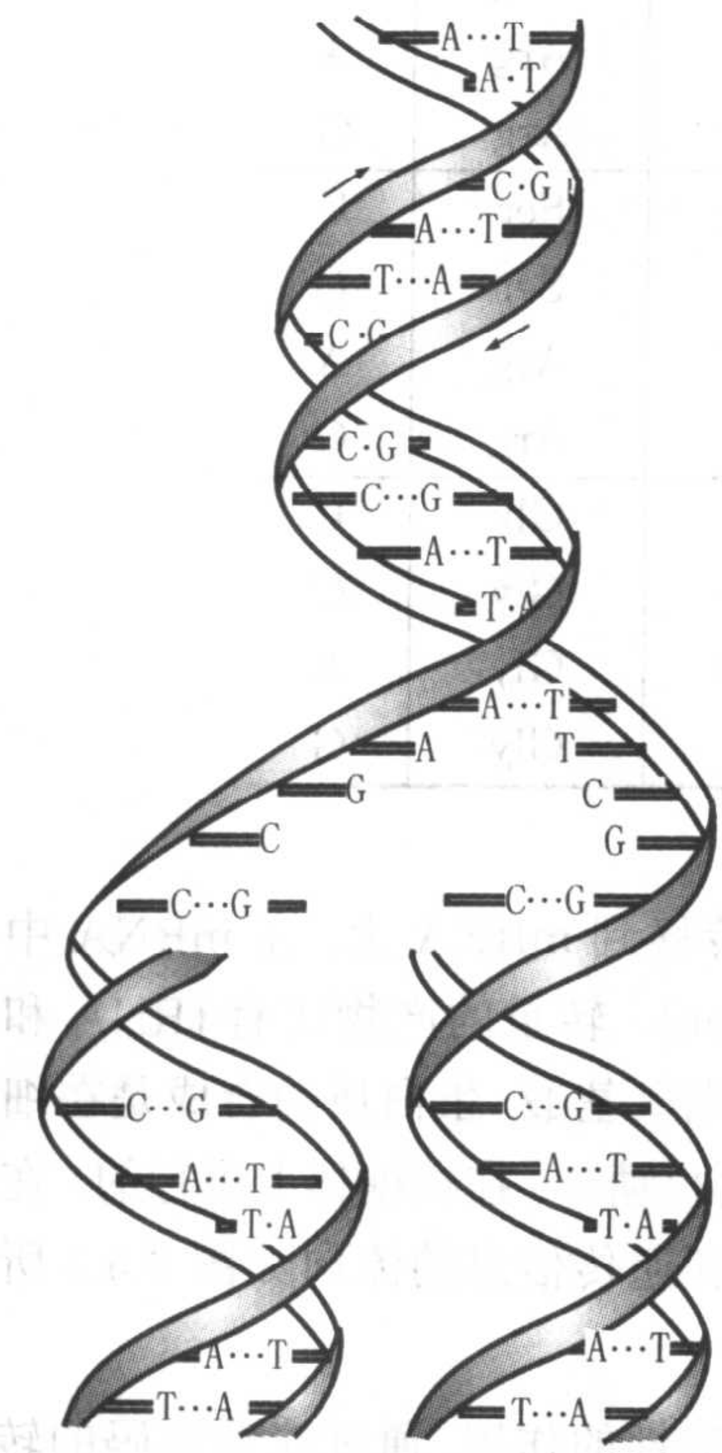


图 3.5.3 链上的碱基顺序具有互补性质为前提的 DNA 复制方式示意图

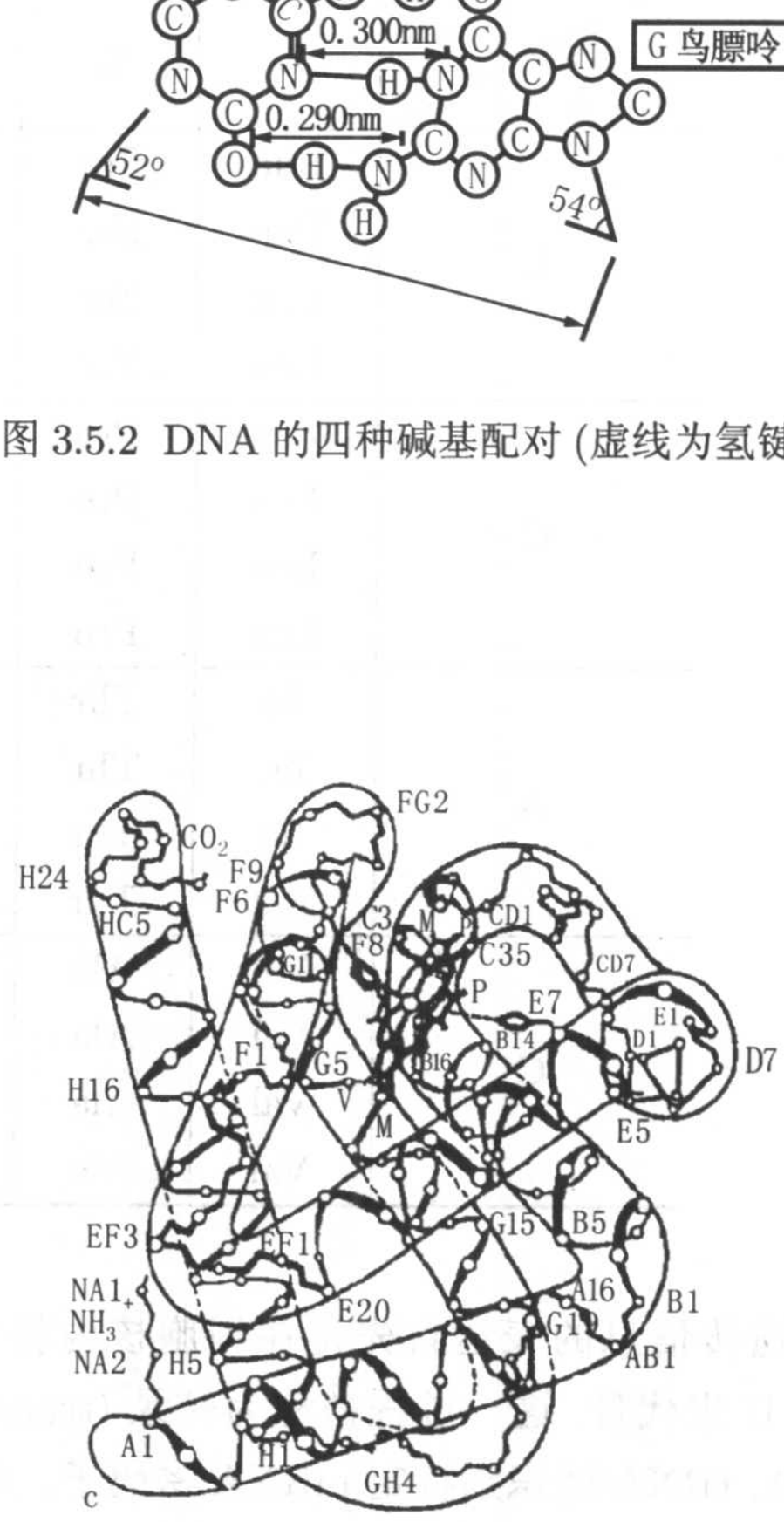


图 3.5.4 肌红蛋白分子的结构

20 种氨基酸. 如果用所谓三联码 (triplet code) 则可以有 64 个密码子, 超过了 20. 在 DNA 的双螺旋结构被发现以后, Gamov 等物理学家立即提出了这样一种三联码: 在 64 个密码子中, 有 3 个终止密码子 (termination coden), 另外 61 个密码子代表了 20 种氨基酸. 因此大多数氨基酸有不止一个密码子, 这就是密码子的简并 (degeneracy) 现象. 几乎所有的生物都使用相同的密码子, 这就是密码子的通用性. 表 3.5.1 给出了通用密码子.

表 3.5.1 通用密码子表

x \ y	U	C	A	G	z
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	Term	Term	A
	Leu	Ser	Term	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gln	Arg	A
	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

遗传信息的表达首先是在细胞核内将它们转移到 mRNA 上, 在 mRNA 中 T 由 U 来代替, 这一过程被称为转录 (transcription). 转录的产物还有 tRNA 和 rRNA. tRNA 能识别特定 mRNA 密码子, 又能识别氨基酸. 蛋白质的合成是在细胞质内由 mRNA 作模板, tRNA 负责运送氨基酸到核糖体, 在核糖体上进行的. 在核糖体中还发现了 rRNA. DNA 的两种催化功能和遗传信息的流向如图 3.5.5 所示.

携带信息的分子在生命的演绎过程中起了关键性的作用, 通过遗传密码的转录最后得到功能性的蛋白质分子, 可见信息可以转换成功能, 现代的仿生学就是建立于这个基础之上的.

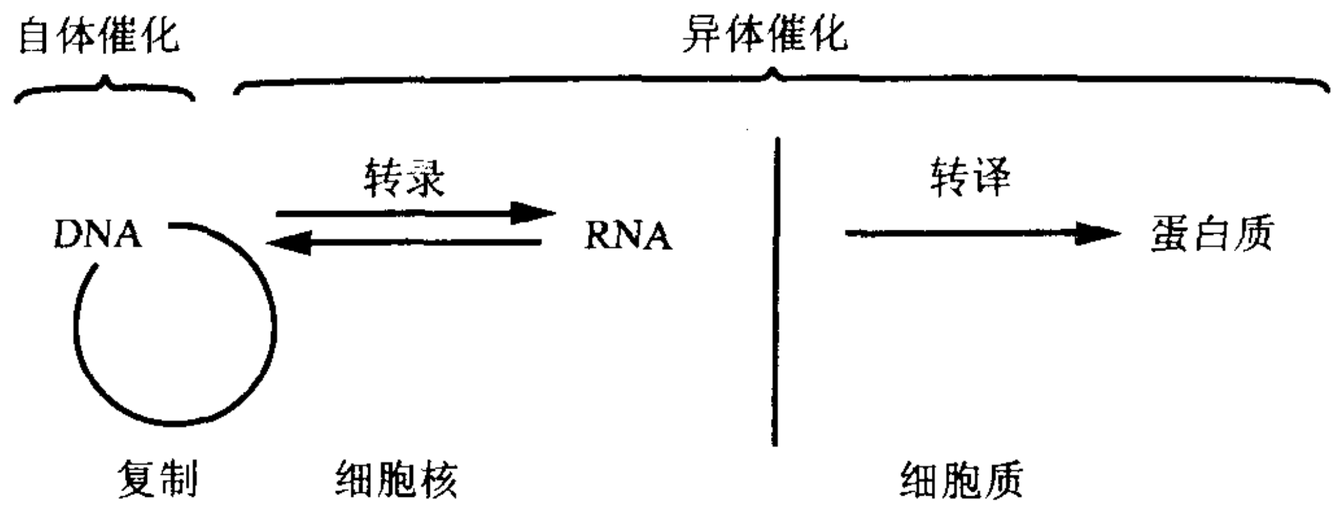


图 3.5.5 DNA 的两种催化功能和遗传信息的流向图

§3.5.3 信息与结构

物质结构的各个层次上都蕴含了信息, 在原子层次上, 在分子层次上, 乃至于尺度更大的层次上, 无不如此. 上节我们讨论了有序与无序的问题, 在有序态中只要有一小组数字就可以明确地表明有关原子位置的所有信息, 而在无序态则无法一一标定原子的位置, 因为标记每一个原子处在哪一个格位上需庞大无比的数字 ($\sim 10^{24}$), 因而只好采取统计的方法来应付. 早在 1943 年著名物理学家 Schrödinger 就在《生命是什么？》的报告中指出生命的奥秘在于非周期晶体中存在遗传密码, 只有认真对待这一非周期性的信息, 简单的统计理论方能脱颖而出.

如何科学地定义信息, 1948 年 C.Shannon 提出了信息的统计理论: 首先考虑存在 P 种可能性, 其概率是相等的. 例如, Morse 电码 $P = 2$; 拉丁字母的 $P = 27$ (26 个字母加上一个空白). 一旦在 P 种可能性之中选定其一, 我们就取得了信息.P 愈大, 相应地作出了选择之后的信息量也愈大, 于是, 信息 I 被定义为

$$I = K \log_{\mathrm{e}} P, \tag{3.5.1}$$

这里的 K 为比例常数.

由于相互独立的选择可能性 (或概率) 满足乘法原理, 对应的信息量按此定义就具有相加性. 考虑一个信息量是一连串几个相互独立的选择的结果, 其中每一个选择都是在 0 或 1 之间作出, 因为总的 P 值应为 $P = 2^n$, 于是

$$I = K \log_{\mathrm{e}} P = nK \log_{\mathrm{e}} 2,$$

如果令 I 与 n 等同, 则

$$K = \frac{1}{\log_{\mathrm{e}} 2} = \log_2 \mathrm{e}. \tag{3.5.2}$$

这样定出的信息量的单位, 就是计算机科学中普遍使用的比特 (bit). 如果令 K 等于玻耳兹曼常数 k_{B}, 那么信息量就用熵的单位来度量. 在 Brillouin 的理论中, 信息与负熵是等同的.

DNA 结构中存在 A,T,G,C 四种碱基的序列. 如果在这四种碱基中任选两种来排列, 共有 4^2=16 种不同的排列; 任选三种, 则有 4^3=64 种排列. 如果一条多核苷酸链上有 100 个碱基, 那么就有 4^{100} 种不同排列顺序, 这个数目十分庞大, 不仅远远超过了历史上存在过的所有物种的总数 (约 4×10^9), 而且也超过了太阳系中原子的总数. 人体的所有碱基顺序数约为 2.9×10^9. 为了识别它们, 科学界完成了一项庞大的人类基因组国际合作研究计划 (1991—2001). 值得注意的是由于核酸和蛋白质结构中都储存了丰富的信息, 从而获得了许多突出的功能. 对这类负载信息的聚合物结构的研究尚处于起步的阶段, 进一步阐明其信息与功能的相互关系将是令人刮目相看的课题.

参考文献

[1] Allen S M, Thomas E L. The Structure of Materials. New York: Wiley, 1998

[2] 冯端, 冯步云. 放眼晶态之外. 长沙: 湖南教育出版社, 1993

[3] Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. New York: Wiley-Interscience, 1983; 中译本, 非晶态固体物理学. 黄昀等译. 北京: 北京大学出版社, 1988

[4] 王震西等. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984

[5] Ziman J M. Models of Disorder. Cambridge: Cambridge University Press, 1978

[6] de Gennes P G,Prost J. The Physics of Liquid Crystals. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1993; 第一版有中译本, 液晶物理学. 孙振民, 王新久译. 上海: 上海翻译出版公司, 1980

[7] Chandrasekhar S. Liquid Crystals. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 1992

[8] 谢毓章. 液晶物理学. 北京: 科学出版社, 1981

[9] de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell University Press, 1979

[10] 吴大诚, Hsu S L. 高分子的标度和蛇行理论. 成都: 四川教育出版社, 1989

[11] Strobl G. The Physics of Polymer. Berlin: Springer-Verlag, 1996

[12] Ball P. Made to Measure: New Materials for 21 Century. Princeton: Princeton University Press, 1997

[13] Hyde S, Anderson S, Larsson K, et al. The Language of Shape. Amsterdam: Elsevier, 1997

[14] Venkataraman G, Soho D, Balakrishnan V. Beyond the Crystalline State. Berlin: Springer-Verlag, 1989

[15] Brillouin L. Science and Information Theory. 2nd ed. New York: Academic Press, *1962*

第四章　非均质结构

凝聚态物质具有众多的结构层次, 它们之间的相互作用造就了丰富多彩、复杂异常的世界. 本章主要介绍非均匀复相系统, 以及逾渗和分形这两个在非均匀系统中起重要作用的基本概念 [1-4].

§4.1　复相结构

§4.1.1　结构层次与多层次结构

在物理学中, 将原子的尺度, 约为 0.1nm, 乃至更小的尺度称为微观 (microscopic) 尺度; 日常生活所接触的尺度, 约为 mm 到 m 乃至于更大一些的, 称为宏观 (macroscopic) 尺度; 而介于两者之间还存在着所谓的介观 (mesoscopic) 尺度, 其尺寸约从 μm 到 nm 量级. 当然这里的介观尺度是广义的, 意味着处于宏观与微观之间的任何尺度. 凝聚态物质的物性和这三个尺度层次上的结构特征都有联系. 图 4.1.1 给出了结构尺度示意图.

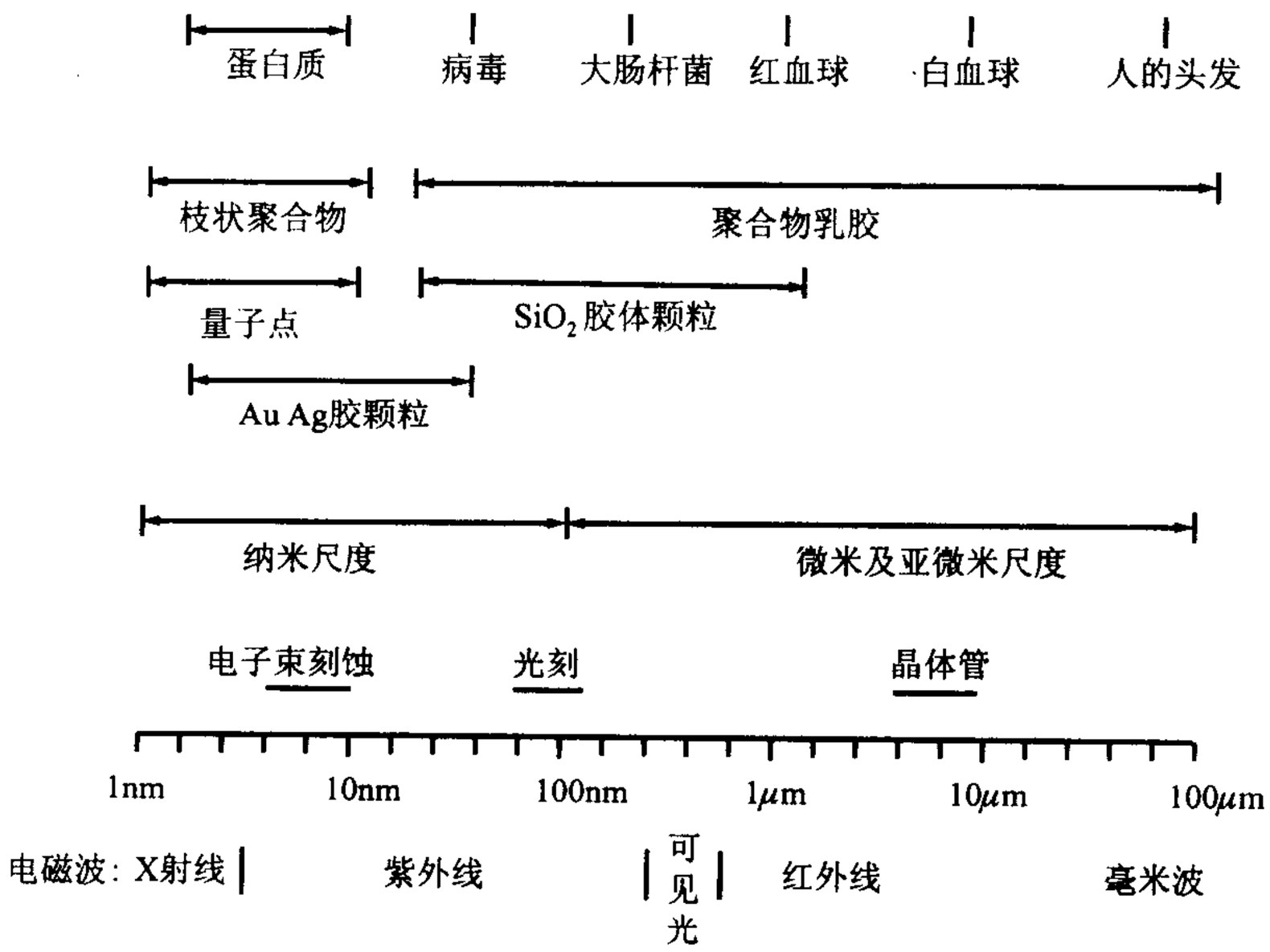


图 4.1.1　结构尺度示意图

前面几章所讨论的材料从宏观尺度上看, 都显得均匀. 但是光学显微镜乃至于更现代的透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (STEM) 等技术已经揭示了在

介观尺度乃至微观尺度内, 常见的材料如晶体、陶瓷、玻璃、金属和高聚物等总是存在或多或少的不均匀性, 材料的不均匀性大体上可分为以下三类:

1. 宏观不均匀性 这类材料包括如不同相的混合物, 也包括一部分人工复合材料.

2. 介观不均匀性 在大于晶格常数的尺度内, 晶粒生长、失稳分解 (spinodal decomposition) 和共析 (coprecipitation) 现象常造成这类静态的不均匀性. 多晶陶瓷、玻璃 – 陶瓷等复合材料中常具有结构不均匀性, 这类不均匀性也常被称为微结构 (microstructure)、超微结构 (super-microstructure) 和纳米结构 (nanostructure). 在无机复相材料中, 微结构不均匀性司空见惯, 它们在很大程度上直接决定了这些材料的物性. 我们知道, 构成复相材料的各单一相按一定的统计规律分布在材料中. 如果单一相的浓度、结构或分布改变了, 则复相材料的宏观物性将相应改变. 当前材料科学尤其是纳米材料科学的首要着眼点在于人工设计、制备和组装各类非均质材料, 通过人为引入两类不均匀性而获得具有独特性质的材料.

3. 微观不均匀性 不同品种的原子在晶格上不均匀分布可能造成微观上的不均匀性. 例如二元合金中不同品种的原子在格位上的偏聚或形成短程序的现象.

下面我们将讨论的重点放在介观这一层次. 当然, 自然界存在着介观尺度的结构, 而凝聚态物理学的进展, 又引入大量人工制备的介观结构. 如果复相结构的尺寸 (或周期) 和凝聚态物理学的某一特征长度相当时, 会产生令人惊叹的物理效应, 这已成为 20 世纪后期发展人工介观结构的重要驱动力. 下面分别就微米尺度和纳米尺度作一简介.

1. 微米尺度结构

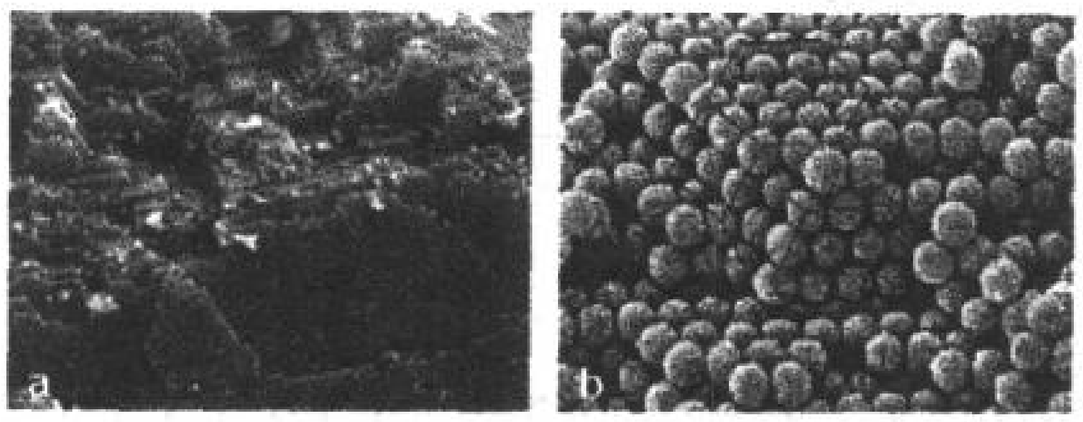


图 4.1.2 人工合成蛋白石晶体的SEM 照片. 近于等径的 SiO_2 胶体球自组装构成 3D 密堆结构 (fcc 结构). 球体平均直径 300nm, 尺寸偏离度为 5%. 引自 B.Y.Cheng, et al. Opt. Commun., 1999, 170: 41

自然界存在一种绚丽多彩的宝石, 即蛋白石 (opal).X 射线结构分析只认定它是由非晶态的 SiO_2 所构成的, 而无从解释为何具有绚丽多彩、变化莫测的颜色. 在 20 世纪 70 年代科学家用扫描电镜发现, 如图 4.1.2 所示, 它是由几乎等径的

SiO_2 胶体微球周期排列而成的, 周期正好是亚微米的尺度, 可以和可见光波长相匹配, 造成对光波的衍射现象, 从而解释了蛋白石多彩的缘故. 它的结构在 0.1 nm 尺度上是无序胶体, 而在 0.1μm 的尺度上却是三维的周期结构, 和晶体相类似, 但其晶格参数比通常的晶体大一千倍. 天然蛋白石的奥秘被揭示之后不久, 用偏离度甚小的 SiO_2 胶体球来自组装人工蛋白石即获得成功.

到 20 世纪末, 光子晶体 (参阅第五章) 进入光波频段, 用光波在周期结构上衍射产生能隙要求介质与空气折射率 (或介电常数) 的对比度要高, 因而需要引入高折射率的材料, 如 C, Si, TiO_2 等来取代蛋白石的 SiO_2, 或以它为模板, 将高折射率材料充塞于间隙区域, 再将 SiO_2 胶球侵蚀掉, 形成反蛋白石 (inverted opal) 结构, 见图 4.1.3. 而另外一种光子晶体则采用图 4.1.4 所示的柴堆结构 (woodpile structure).

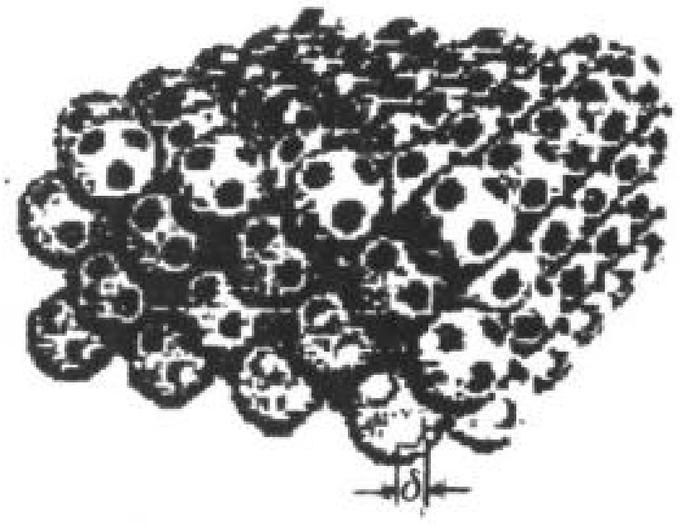


图 4.1.3 反蛋白石型材料

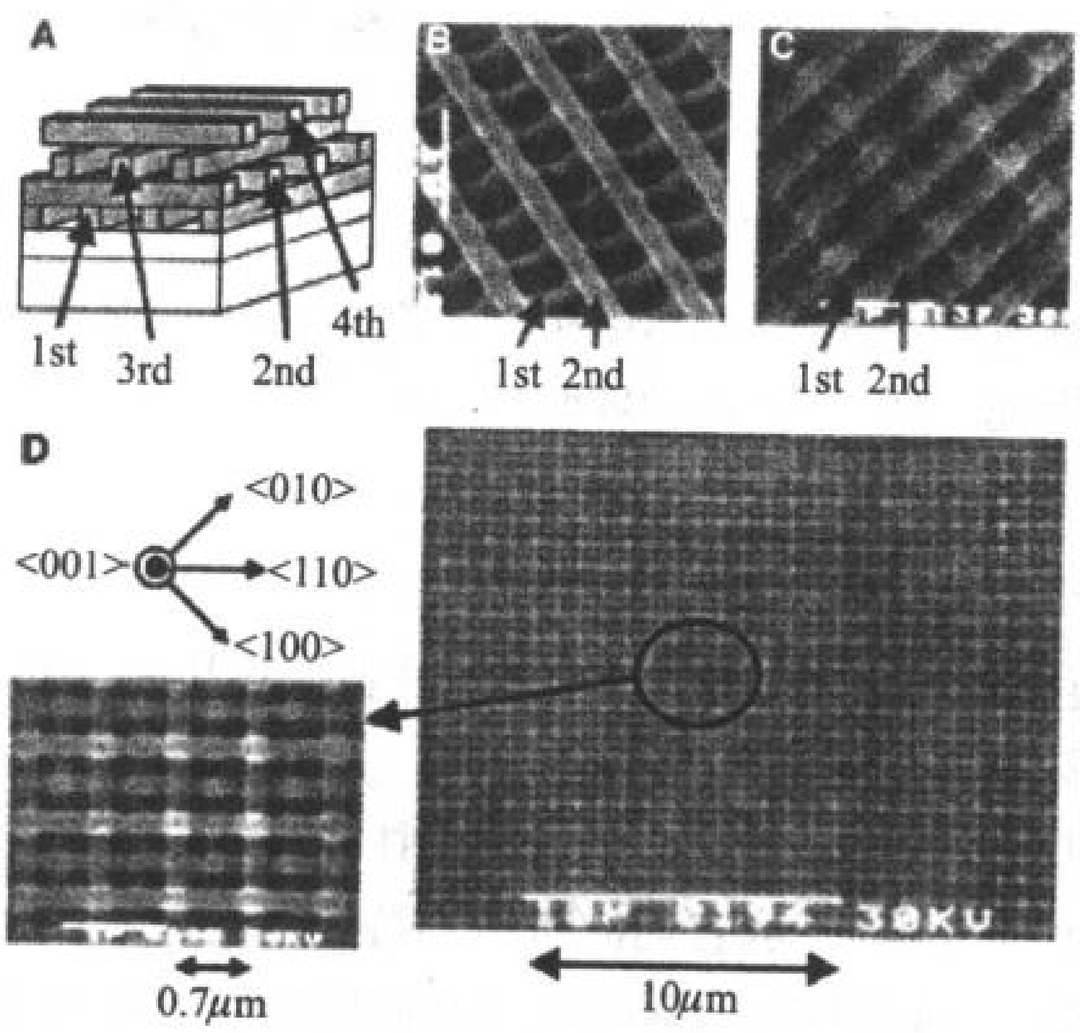


图 4.1.4 柴堆结构

当然, 微米结构也可以用等径圆柱作两维周期排列, 或以多层膜的形式作一维周期排列, 来取得相应的物理效应.

2. 纳米尺度结构

人工介观结构研究的另一重要方面是纳米 (几 nm 或几十 nm) 尺度的结构. 这是微电子学技术向更小尺度的延伸. 在 Fermi 能级上电子的 de Broglie 波长在纳米的量级, 因此在纳米尺度 (1~100 nm) 结构中, 会呈现量子尺寸效应, 引起许多新的

物理现象 (参阅第五章及第十四章). 特别是当代微电子技术已逐步逼近其物理极限, 而取而代之的新技术必然是纳米技术.

在半导体中, 电子在 Fermi 能级处的波长约几十 nm, 因而量子点、量子阱与超晶格的尺度就是这一尺度, 而在金属中相应的波长约 1 nm, 因而这是呈现巨磁电阻效应的金属多层膜的尺度.

金属、半导体和氧化物型的自组装纳米晶体超晶格结构 (self-assembling nanocrystal superlattices, 图 4.1.5), 具有长程平移序甚至取向序. 其中自组装的结构单元为纳米尺寸的球形氧化物颗粒或具有规则对称外型的纳米正多面体晶粒, 纳米颗粒间通过钝化硫醇盐 (thiolate) 表面活性剂耦合 (区别于原子间的化学键耦合), 颗粒间距 (即结构周期) 可调. 纳米晶粒的外形对纳米超晶格的影响很大.

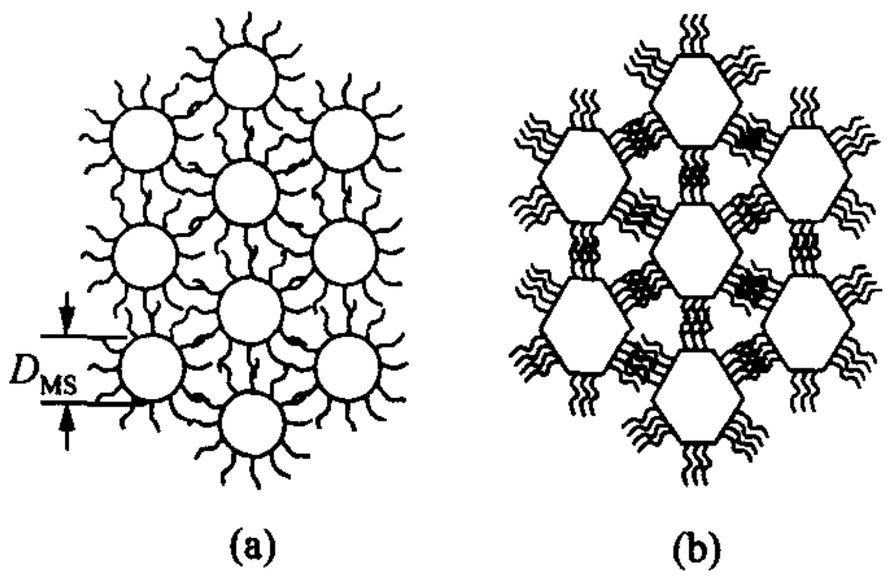


图 4.1.5 (a) 正多面体纳米晶粒; (b) 纳米晶粒的自组装. 引自 Z.L.Wang, Adv. Mater., 1998, 10: 13

§4.1.2 非均质材料的微结构特征

以上讨论的复相结构多半是规则的, 很容易表征其几何特征, 如果要考虑一下不那么规则的情形, 就需要更深入的讨论.

多晶陶瓷和复相复合材料等非均质材料中往往具有许多均匀的单相微晶颗粒, 它们有不同的尺寸和性质. 了解它们的微结构特征对定量解决微结构与宏观物性的关联问题很重要. 对微结构与宏观物性关联问题的研究可从零维、一维和二维的分析着手. 对复相非均质材料而言, 通常我们感兴趣的微结构特征有以下两个方面: (1) 确定材料中所有存在的相, 以及每相的含量和性质特征; (2) 确定各相的结构形貌特征, 如尺寸、形状、晶粒取向和分布.

复相非均质材料中的某一材料相可以是晶态 (各向同性或各向异性)、非晶态或玻璃态, 或为孔隙 (把孔隙视为第二相). 每一相的相对含量可以表示为摩尔分数、质量分数或体积分数.

晶粒大小是表征复相非均质材料微结构特征的一个最重要的参量. 晶粒形状和取向与原材料和制备方法有关. 我们通常用有效半径 R 来表征球形、近球形或

方形晶粒. 晶粒半径 R 通常被表示为对数正态分布:

$$n(R)=\frac{1}{R\sqrt{2\pi}\delta}\exp\left\{-\left[\frac{\ln(R/R_0)}{\sqrt{2}\delta}\right]^2\right\}, \tag{4.1.1}$$

其中 R_0 是晶粒的几何平均半径, δ 是偏差. 对不同的材料, R_0 可在几纳米至数十微米范围内变化. 对非球形 (椭球形) 晶粒, 可用其主轴的半径 (a,b,c) 作为其大小的量度; 其形状可用偏心率 $e_{\mathrm{p}(0)}$, 以及三个几何参量 —— 退极化因子 (depolarization factors) L_x, L_y, L_z 来表征, 且有 $L_x+L_y+L_z=1$.

对长球形晶粒 (prolate spheroid), $a>b=c$, 退极化因子为

$$L_x=\frac{1-e_{\mathrm{p}}^2}{2e_{\mathrm{p}}^3}\left(\ln\frac{1+e_{\mathrm{p}}}{1-e_{\mathrm{p}}}-2e_{\mathrm{p}}\right),\ L_y=L_z=\frac{1}{2}(1-L_x), \tag{4.1.2}$$

而

$$e_{\mathrm{p}}=\sqrt{1-(b/a)^2}.$$

如果晶粒接近于球形, 即 $e_{\mathrm{p}}\ll 1$, 则近似地

$$L_x=\frac{1}{3}-\frac{2}{15}e_{\mathrm{p}}^2,\ L_y=L_z=\frac{1}{3}+\frac{1}{15}e_{\mathrm{p}}^2.$$

对扁圆球形晶粒 (oblate spheroid), $a=b>c$, 则

$$L_x=L_y,\ L_z=\frac{1-e_0^2}{e_0^3}(e_0-\arctan e_0), \tag{4.1.3}$$

而

$$e_0=\sqrt{(a/b)^2-1}.$$

如果 $e_0^2\ll 1$, 则近似地

$$L_z=\frac{1}{3}+\frac{2}{15}e_0^2,\ L_x=L_y=\frac{1}{3}-\frac{1}{15}e_0^2.$$

上述的微结构特征参量如晶粒尺寸、尺寸分布、形状因子和体积分数, 可从对一实际为二维的样品定量测量来获得①.

非均质材料的另一个微结构特征是单相晶粒的分布状态 (相分布). 复相材料的微结构将随着各相的体积分数的变化而变化, 所以相分布主要有三种几何形貌 —— 分散晶粒结构、聚集晶粒结构和逾渗型晶粒团聚簇网络结构. 考虑较为简单的两相系统, 它可以代表实际问题中的两相合金、复合陶瓷及多孔媒质 (将孔隙视

①退极化因子表明几何形状对处于电场中电介质极化或磁场中的磁介质磁化的影响. 这里给出的退极化因子的具体计算系针对最简单的情形, 即静电场中导电椭球体, 可参阅 L.D.Landau, E.I.Lifshitz. Electrodynamics of Continuous Media. 2nd ed. Pergamon Press, 1984. §4.

为第二相). 按照第二相的百分比逐步增加顺序, 图 4.1.6(a)—(d) 为其微结构的变化示意图.

1. 分散晶粒结构 (dispersed grain structure) 当二相合金材料中含量小的相 (弱相, minor phase) 的体积分数较小时, 此相晶粒将随机分散在主相 (体积分数大的第二相, matrix phase) 中 [图 4.1.6(a)]; 如果弱相的体积分数不太低, 则弱相的晶粒均匀地分散在主相中 [图 4.1.6(b)], 某些金属颗粒膜和玻璃 - 陶瓷材料就对应这种情况.

2. 聚集晶粒结构 (aggregated grain structure) 当弱相的体积分数增大, 弱相晶粒将可能聚集而形成一定大小的晶粒团聚簇 [图 4.1.6(c)].

3. 逾渗型晶粒团聚簇网络结构 (percolation-like cluster structure) 当弱相的体积分数增大到一临界值, 即逾渗阈值, 除了少数的晶粒团聚簇, 大多数的弱相晶粒将连接成一连续的随机走向的链状网络 [图 4.1.6(d)].

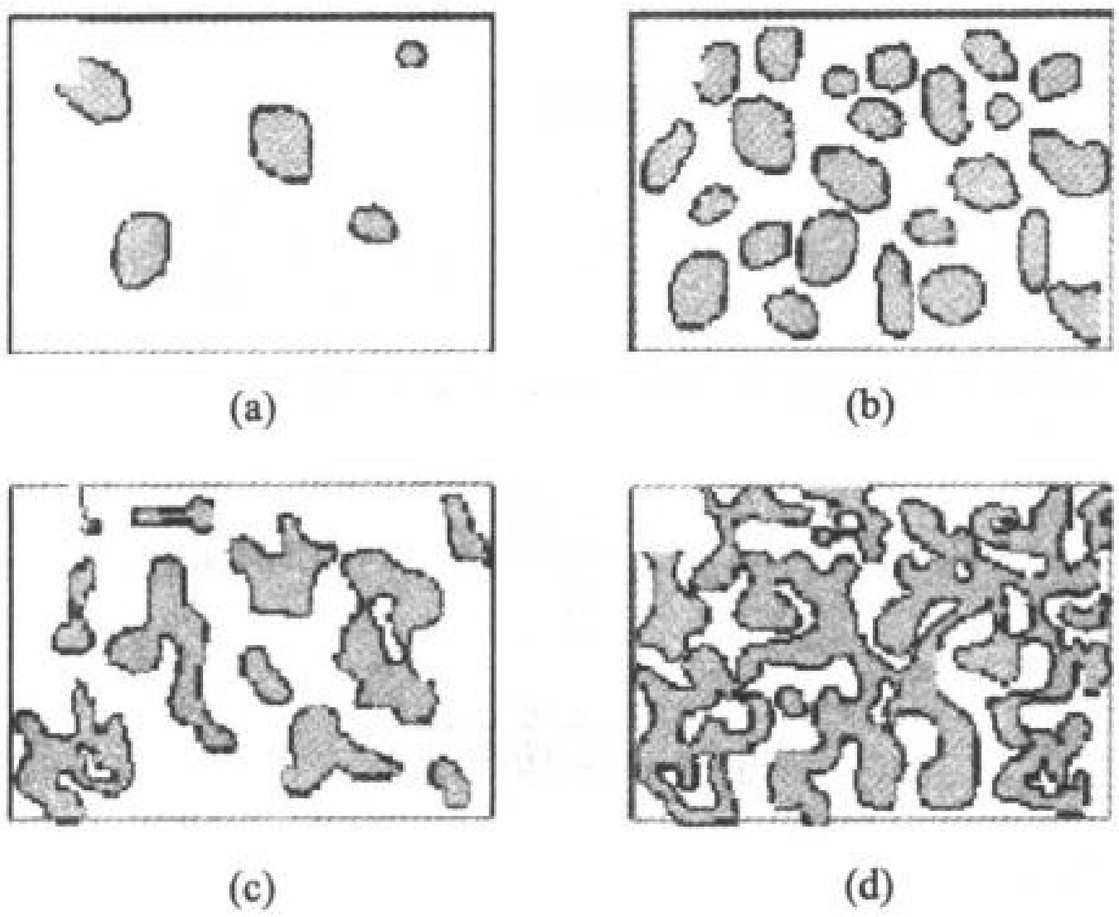


图 4.1.6 两相合金的微结构示意图. 从 (a)—(d) 第二相的体积分数逐渐增大

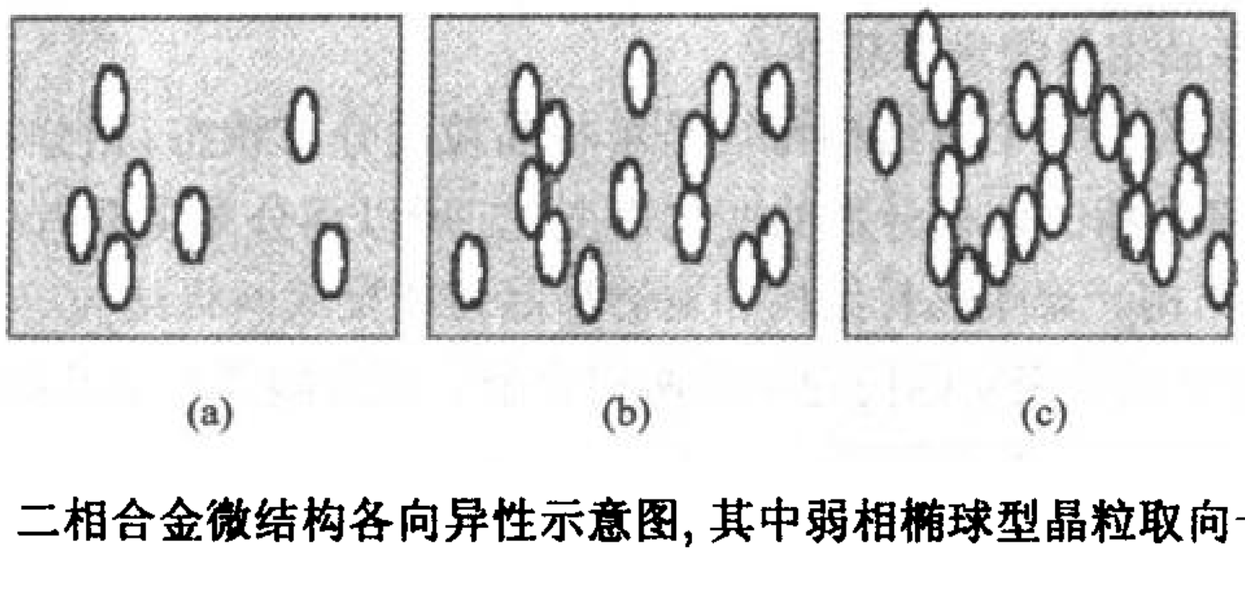


图 4.1.7 二相合金微结构各向异性示意图, 其中弱相椭球型晶粒取向一致分布

图 4.1.6 所示的微结构基本上是各向同性的, 即材料中弱相晶粒的形状为球形或近球形, 并且弱相晶粒取向随机、均匀地分布在主相中. 进一步还可以将问题复杂化, 考虑弱相晶粒的形状具有明显的各向异性, 例如棒状、片状或扁球状的, 这更接近于纤维增强复合材料、共晶及共析合金等的实际情况, 并且这些弱相晶粒的取向分布有一定程度的一致性, 那么这将造成材料微结构的各向异性 (图 4.1.7).

下面着重讨论复相结构中各个晶粒间的连通性 (connectivity) 的问题, 我们不妨采用立方晶粒 (cubic grain) 作为复相合金的缔合单元, 而不像图 4.1.6 和图 4.1.7 那样采用球形或近球形的晶粒, 那么我们将得到许多不同的晶粒连接方式. 对于二相合金, 有十种晶粒连接方式: 0 – 0, 0 – 1, 0 – 2, 0 – 3, 1 – 1, 1 – 2, 1 – 3, 2 – 2, 2 – 3 和 3 – 3, 如图 4.1.8 所示. 下面给予简要说明.

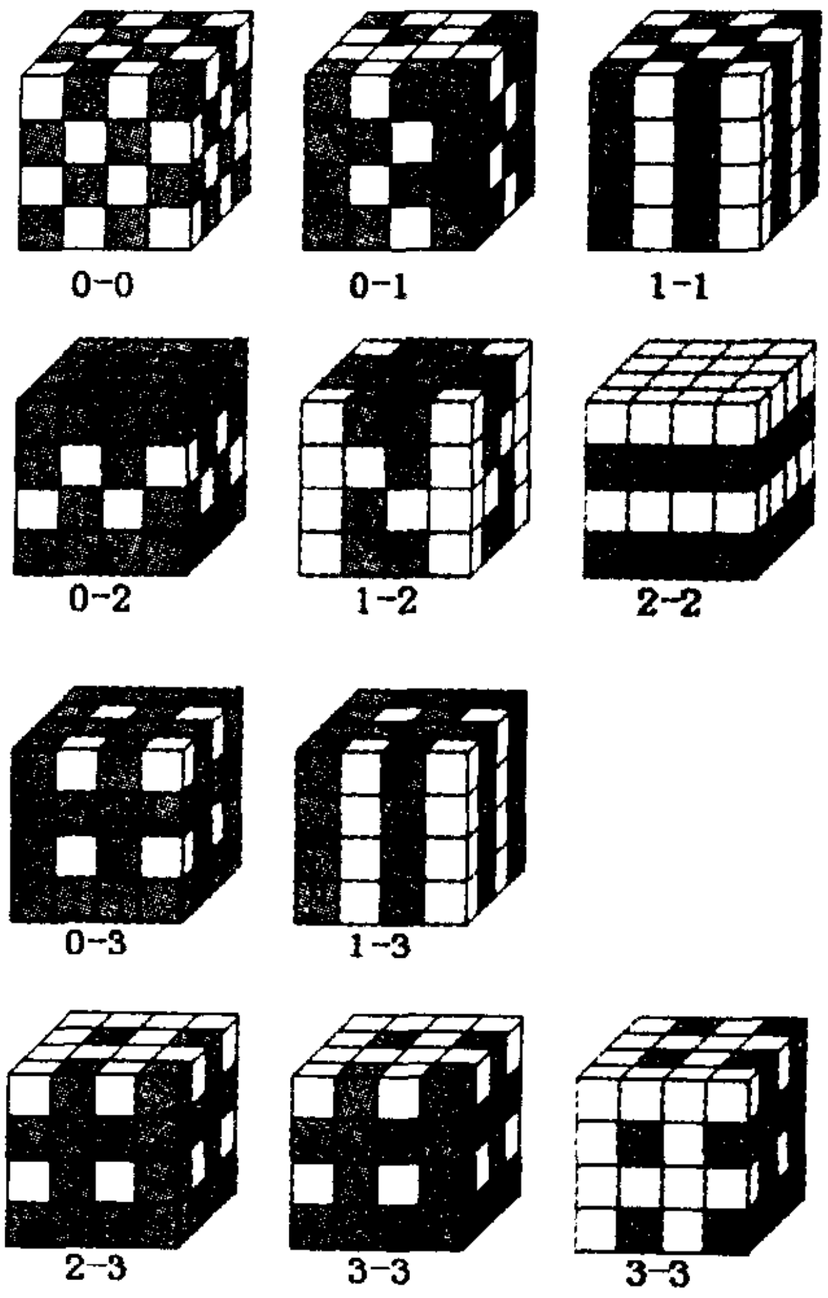


图 4.1.8 二相合金的十种晶粒连接方式. 最后两个为 3 – 3 型连接的两个方向视图. 引自 R.E.Newnham, D.P.Skinner, L.E.Cross. Mater. Res. Bull., 1978, 13: 525

(1) 0 – 0, 0 – 1, 0 – 2 和 0 – 3 型对应于分散晶粒结构, 其中 0 – 0 型连接与图 4.1.6(b) 所示的分散晶粒结构等价, 而 0 – 1, 0 – 2 和 0 – 3 型对应于图 4.1.6(a) 和图 4.1.7(a);

(2) 1 – 2, 2 – 3 和 1 – 3 型对应于图 4.1.6(c) 的聚集晶粒结构, 其中 1 – 3 型中弱相晶粒聚集成单链状, 而 1 – 2 和 2 – 3 型中弱相晶粒成密堆聚集;

(3) 1 – 1 和 2 – 2 型是晶粒聚集结构的特殊情况, 其中弱相晶粒按一定的方向聚集而成片状结构;

(4) 3 – 3 型对应于图 4.1.6(d) 和图 4.1.7(c) 的逾渗集团网络结构, 其中两相材料构成相互穿透的三维网络, 即形成逾渗集团 (percolation cluster).

从图 4.1.6—4.1.8 可以看到, 非均质材料的相分布是非常复杂的. 搞清相分布的情况对建立微结构和物性的关联至关重要. 对于完全分散晶粒结构 [图 4.1.6(a) 和 (b), 图 4.1.7(a), 图 4.1.8 所示 0 – 0, 0 – 1, 0 – 2 和 0 – 3 型] 和片状聚集结构 (图 4.1.8 所示 1 – 1 和 2 – 2 型) 的问题已经很好地获得解决. 但是对于大多数晶粒聚集结构 [图 4.1.6(c) 和 (d), 图 4.1.7(b) 和 (c), 图 4.1.8 所示 1 – 2, 1 – 3, 2 – 3 和 3

– 3 型] 来说, 除非知道所有晶粒 (所有尺寸) 的 s 点晶粒关联函数 (s-point grain correlation function), 否则解决这一问题几乎不可能. 然而对于高度有序的情况, s 点晶粒关联函数可以容易得到. 实验测量的相分布对关联函数 (pair-correlation function) 可以表示为

$$g_2(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2} P_2(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}), \tag{4.1.4}$$

其中 $g_2(\boldsymbol{r})$ 是在位置 $\boldsymbol{r}$ 处发现一个晶粒的概率. $P_s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_s)$ 是在同一晶粒团聚簇中发现 s 粒位于位置 $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_s$ 的概率. $g_2(\boldsymbol{r})$ 可以通过光散射、小角中子散射和 X 射线衍射直接测量. 一般而言, 常用的是对关联函数 $g_2(\boldsymbol{r})$, 而对高阶关联函数 $g_s(s>2)$ 知之甚少, 除非通过构筑模型来加以讨论.

§4.1.3 有效媒质近似: 二相合金微结构与物性关联问题处理实例

图 4.1.9 显示了一张复相合金的显微图片. 人们为材料在显微结构上如此复杂而感触甚深, 甚至于有些手足无措. 过去, 物理学家习惯于处理一些简单的体系, 但对凝聚态物质的深入研究需要和复杂体系打交道. 虽然如此, 利用传统的构筑模型来将问题简化在这里依然起着关键性的作用 [2].

图 4.1.9 复相合金的显微照片

回到原来弱相基本是各向同性的情况 (见图 4.1.6). 如果知道了两相各自的基本物理参量, 那么这两相混合物的物理性质将如何呢? 19 世纪的 J.C.Maxwell 给出了部分答案. 我们来看他是怎样解决这一问题的.

假设两相的体积百分比分别为 c 和 $(1-c)$, 而它们的介电常数分别为 ϵ_1 和 ϵ_2, 将弱相的一块区域理想化为一个球体嵌在具有有效介电常数为 ϵ_{m} 的均匀介质 (主相, 被称为有效媒质) 之中. 如果再加一外场使有效媒质中的电场强度为 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{m}}$, 根据静电学, 可求出嵌入球体的偶极矩与 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{m}}(\epsilon_1-\epsilon_{\mathrm{m}})/(\epsilon_1+2\epsilon_{\mathrm{m}})$ 成正比. 然后对原始结构的每一区域作类似的处理, 因而可以求出单位体积的总偶极矩 (即极化强度 $\boldsymbol{P}$)

$$\boldsymbol{P} \propto c\boldsymbol{E}_{\mathrm{m}}\frac{\epsilon_1-\epsilon_{\mathrm{m}}}{\epsilon_1+2\epsilon_{\mathrm{m}}} + (1-c)\boldsymbol{E}_{\mathrm{m}}\frac{\epsilon_2-\epsilon_{\mathrm{m}}}{\epsilon_2+2\epsilon_{\mathrm{m}}}. \tag{4.1.5}$$

这就等于设想将混合物球体嵌入在只有场强为 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{m}}$ 的有效媒质之中的结果.

我们已经设想, 有效媒质应与嵌入的混合物球体在静电学上毫无区分, 即 $\boldsymbol{P}=0$. 根据这一条件, 即可求出有效媒质的介电常数 ϵ_{m}. 由于稳态电流场与静电场形

式上完全相似 (图形上电流 i 线与电位移线 $\boldsymbol{D}$ 完全吻合), 所以对于导电率分别为 σ_1 及 σ_2 的两相媒质, 类似地可以求出有效媒质的电导率

$$\sigma_{\mathrm{m}}=\frac{1}{4}\left\{(3c-1)\sigma_1-(3c-2)\sigma_2+\sqrt{[(3c-1)\sigma_1-(3c-2)\sigma_2]^2+8\sigma_1\sigma_2}\right\}. \tag{4.1.6}$$

如果涉及金属和绝缘体的混合物, 可令 $\sigma_2=0$, 则

$$\sigma_{\mathrm{m}}=\left(\frac{3}{2}c-\frac{1}{2}\right)\sigma_1,\ c>\frac{1}{3}. \tag{4.1.7}$$

上述结果表明, σ_{m} 与 c 成线性关系. 若 $c\leqslant 1/3$, 则 $\sigma_{\mathrm{m}}=0$. 这也是可以理解的, 导电相 (弱相) 如果成分太少, 将无法构成连通的区域来导电. 这也就预示了下节要讨论的逾渗阈值问题. 当然这里给出的只是有效媒质近似的粗糙的轮廓. 在许多细节上, 后人已经作了不少改进, 这里不去细说, 可参阅文献 [1]. 但这种近似虽然在一定范围给出了有用的结果, 也存在很多问题. 在非均匀区域非常小, 两相导电率差异相当大的情况下, 这一讨论就会失效. 当然, 有关导通阈值附近的许多推论的有效性也是值得怀疑的. 总之, 有效媒质近似是对复相材料的物性求平均的结果, 在抹平过程之中, 难免将无序系统的某些特征也一同抹掉了, 这是方法本身的缺陷.

§4.2 结构的几何相变: 逾渗

§4.2.1 键逾渗与座逾渗

凝聚态物理中的逾渗问题是从对金属颗粒和绝缘体粉末混合物的导电性的研究中提出的. 这种混合物的导电性随金属所占比例的变化而变化, 只有当金属体积在 30% 以上才开始具有导电性. 在这点导电性可快速升高. 这表明无序固体的金属 – 绝缘体转变中逾渗是很复杂的. 聚集或密度升高会导致导电性突然改变, 长程连通性突然出现. 这个过程是一个几何相变. 晶格上的逾渗过程主要有两种类型: 键逾渗和座逾渗.

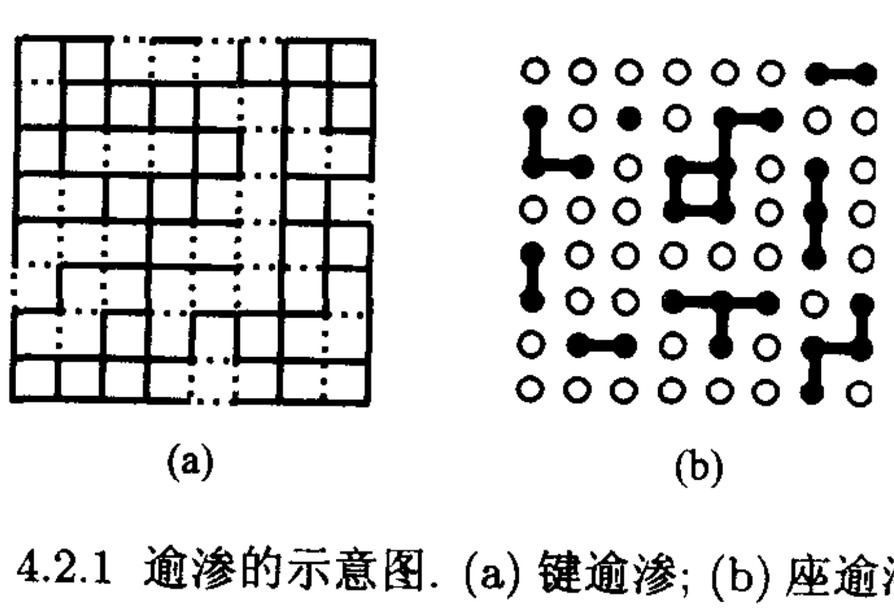


图 4.2.1 逾渗的示意图. (a) 键逾渗; (b) 座逾渗

考虑图 4.2.1(a) 所示的键逾渗问题, 在通道网络中, 黑线表示通道, 虚线表示阻塞. 设每一通道被封锁的概率为 p; 我们希望了解流体在什么条件下可以穿过网络? 基本条件显然就是存在无限长的能对穿的通道, 出现这一通道的临界组分为 p_c, 即逾渗阈值.

也可以将无规性从点阵的键上转移到座位上, 图 4.2.1(b) 显示了白子和黑子构成的混合物, 其占有概率分别为 q 与 p, 而 $q+p=1$. 同色的任意一对最近邻被认为是连通的, 而黑子出现无限大集团的临界组分也被定义为逾渗阈值 p_c.

每一键逾渗过程总可以转化为另一晶格 (称为覆盖格) 上的座逾渗. 具体构筑法在于将一格座放在原来键格的键上, 再画出连结近邻格座上的连线. 二维正方格的覆盖格显示于图 4.2.2 中, 其中牵涉到相互定义的键; 而蜂窝键格却导致了覆盖格为笼目 (Kagome) 格. 我们总可以从任何键格来构成覆盖格, 因而键逾渗总可转化为座逾渗, 但反过来不一定能成立, 可能有些座逾渗不能转化为键逾渗. 因而座逾渗是更加基本的过程, 下面着重讨论的是座逾渗问题.

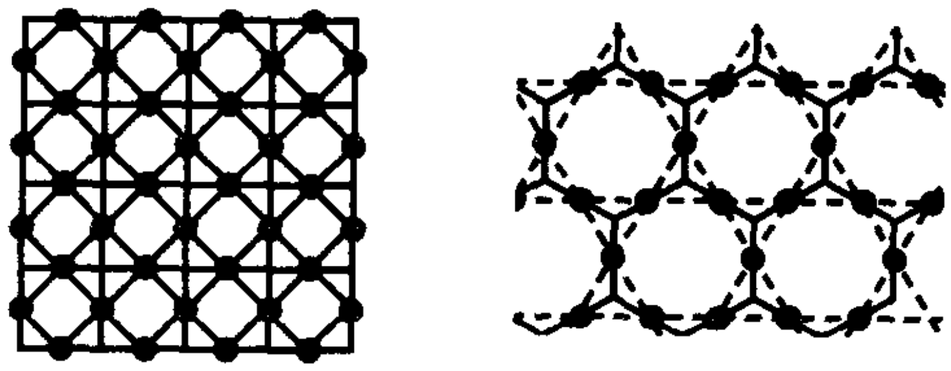


图 4.2.2 键逾渗向座逾渗的转化. (a) 正方格及其覆盖格;
(b) 蜂窝格及其覆盖格 (笼目格)

§4.2.2 逾渗理论概述

逾渗理论的基本任务在于计算无限大集团出现的临界概率 p_∞ 以及每一格座 (或通道) 属于无限大集团的概率 P; 两者都是 p 的函数, 即 $p_\infty(p)$ 和 $P(p)$. $P(p)$ 的精确计算十分困难, 往往只能求近似解, 而逾渗阈值 p_∞ 却可以有一些精确的结果.

首先考虑方格上的座逾渗 (参看图 4.2.2), 令 p 代表格位上出现黑子的概率, 相应地出现白子的概率为 $q=1-p$, 格位总数 $N\to\infty$. 下面来探讨晶格上出现单、双连和三连黑子的概率 $n_1(p)$, $n_2(p)$, $n_3(p)$. 单黑子的出现, 其周围一定有 4 个白子, 所以

$$n_1(p)=pq^4; \tag{4.2.1}$$

而双连黑子周围必须有 6 个白子环绕, 而且双连有横竖两种取向, 因而要求权重为 2, 即

$$n_2(p)=2p^2q^6; \tag{4.2.2}$$

三连集团可以连为一线, 或按直角转折, 相应权重数为 2 与 4, 即

$$n_3(p) = 2p^3q^8 + 4p^3q^7. \tag{4.2.3}$$

推广到 s 连座, 被称为 s 集团格点动物 (lattice animal). 关键参量为使它与其它集团隔绝的邻位数 t, 以及可以放在晶格上的独立方式数 $g(s,t)$, 则

$$n_s(p) = \sum_t g(s,t)p^sq^t = p^sD_s(q), \tag{4.2.4}$$

这里的 $D_s(q) = \sum_t g(s,t)p^sq^t$, 被称为边界多项式 (perimeter polynomial).

对于低 p 值的情形, 无穷大集团不存在, 根据 s 集团概率 n_s 的定义, 显然有

$$\sum sn_s(p) = p. \tag{4.2.5}$$

对于 p 值大的情形, 有可能存在无穷大集团, (4.2.5) 式就可改写为

$$\sum_s sn_s + p_\infty = p, \tag{4.2.6}$$

这里 Np_∞ 为无穷大集团中的格位数. 从上式可以导出

$$p_\infty = 1 - q - q^4 + q^5 - 4q^6 - 4q^7 \cdots \tag{4.2.7}$$

一个黑子属于无穷大集团的概率 $P(p)$ 可以定义为

$$P(p) = \frac{p_\infty}{p} = 1 - \frac{1}{p}\sum_s sn_s(p), \tag{4.2.8}$$

我们即可求得

$$P(p) = 1 - q^4 - 4q^6 \cdots \tag{4.2.9}$$

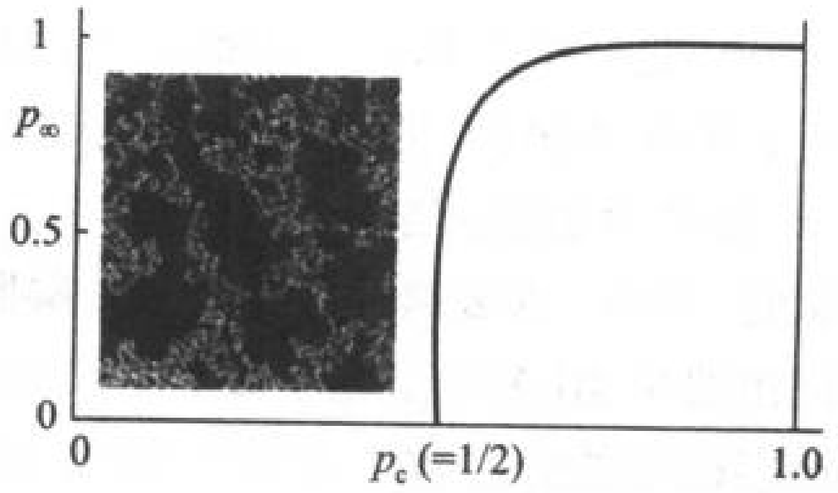


图 4.2.3 无限大集团的计算机模拟图 (三角格座逾渗计算结果)

如果我们从低浓度情形出发, 逐渐增大 p 值, 集团的大小逐渐增大, 到 p_c 处趋于发散.

按照 Domb 与 Sykes 的理论处理[①], 定义平均集团大小为

$$S(p) = \frac{1}{p}\sum_s s^2n_s(p). \tag{4.2.10}$$

从前面一些多项式可以导出下列的级数展开:

$$\begin{aligned} S(p) \quad = \quad & 1 + 4p + 12p^2 + 24p^3 + 52p^4 + 108p^5 + \\ & 224p^6 + 412p^7 + 844p^8 + 1528p^9 + \cdots \end{aligned} \tag{4.2.11}$$

[①] C.Domb, M.F.Sykes. Phys. Rev., 1961, 22: 77.

Domb 与 Sykes 将这一级数的收敛半径定为逾渗阈值 p_c. 这表明当 $s \to \infty$, $n_s(p)$ 将出现戏剧性的突变: 当 $p < p_c, p_\infty = 0$, 然后从 p_c 开始陡然上升, 如图 4.2.3 所示.

不同晶格的逾渗阈值如表 4.2.1 所示. 值得注意, 二维与三维晶格的逾渗阈值有明显差异, 但若将阈值乘以配位数 z 或堆积分数 f_p, 则对于不同的二维 (或三维) 晶格, 几乎有相同的阈值. 这样就可以将晶格模型的结果推广到连续系统的情形.

表 4.2.1 不同晶格的逾渗阈值

维数	点阵	键阈值 p_c^b	座阈值 p_c^s	配位数 z	堆积分数 f_p	zp_c^b	$f_p p_c^s$
2	三角	0.3473	0.5000	6	0.9069	2.08	0.45
2	正方	0.5000	0.593	4	0.7854	2.00	0.47
3	蜂窝	0.6527	0.698	3	0.6046	1.96	0.42
3	面心立方	0.119	0.198	12	0.7405	1.43	0.147
3	体心立方	0.179	0.245	8	0.6802	1.43	0.167
3	简立方	0.247	0.311	6	0.5236	1.48	0.164
3	金刚石	0.388	0.428	4	0.3401	1.55	0.146

§4.2.3 逾渗的实例

有些分子单体溶在溶剂之中, 发生聚合反应, 结果表现为有巨分子出现. 若有 s 个单体聚合, 即形成一个 s 聚体的大分子. 当 $s \to \infty$ 时, 即形成无限大的分子, 被称为凝胶; 当 s 为有限值时, s 聚体被称为溶胶. 亚硅酸纳 (Na_2SiO_3) 溶于水时, 形成 "水玻璃", 就是溶胶 – 凝胶转变的一个实例. 早在 1941 年 (比逾渗模型提出要早 10 多年), 化学家 P.T.Flory 就提出了凝胶化的理论. 他利用 s 聚体的键连接确定的分岔数 z 来进行分析, 而且假设分叉总是树枝状的, 不会形成闭合回路, 数学上称之为 Cayley 树. 我们可以从图 4.2.4 中某一交叉点出发, 到达相邻的分叉点, 然后就有 $z-1$ 个分支可作继续的选择. 如果通道的概率为 p, 那么只有满足 $p(z-1) \geqslant 1$, 这些树枝方始有延续到无限远处的可能性, 而凝胶化的阈值为 $p_c = 1/(z-1)$. 这实际上就是 Bethe 格 (即无限大的 Cayley 树) 的键逾渗阈值. 这个事例说明采用简单直观的数学方法来解决问题, 所得的结果往往可以和更普遍化的理论方法吻合.

图 4.2.5 所示的是一个位置无序结构中逾渗的实验, 烧杯中放有塑料球和金属球的混合堆积. 用铝箔在顶底两处作为电极和线路接通, 通过改变金属球的百分数, 观测电流的出现来确定逾渗的阈值. 由于拓扑无规密堆结构不具有点阵的性质, 起控制作用的临界阈值实质上是空间百分比 (等于 p 乘上填充因子 v) 的临界值 ϕ_c. 进一步还可以将逾渗问题推广到连续统 (continum) 无序的情况.

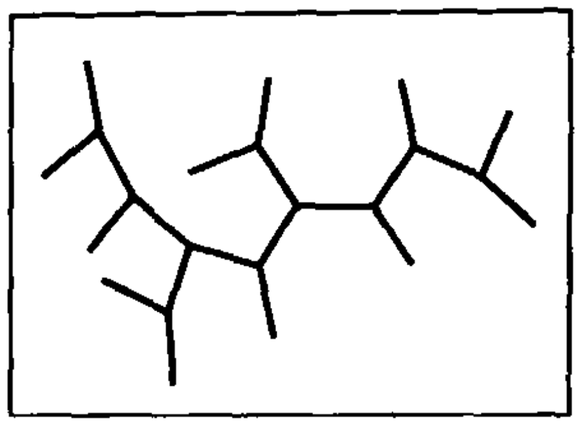


图 4.2.4 凝胶化的示意图 (Flory 论文中的原图)

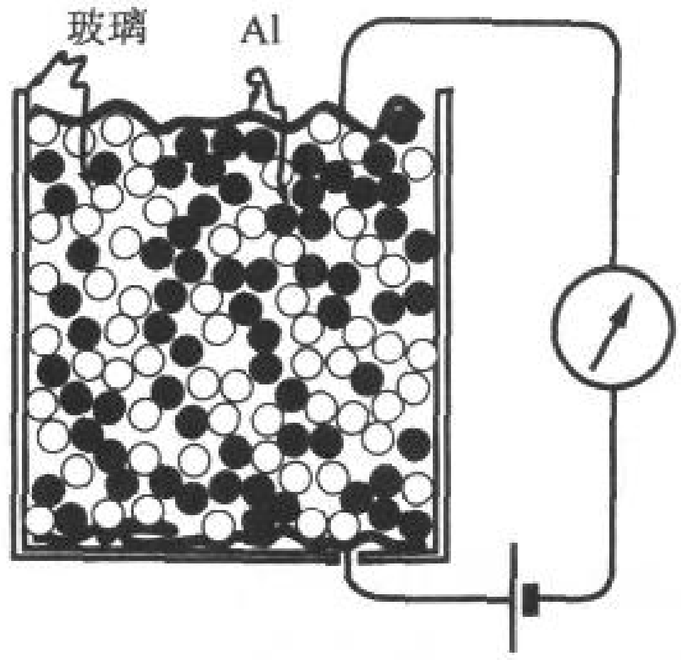


图 4.2.5 无规密堆两相球体的逾渗. 黑球为导电的铝球, 白球为玻璃球. 引自 R.Zallen. 见参考文献 [3]

图 4.2.6 画出一些轮廓线相当于等高线, 白的区域对应于水面以上, 阴影区域对应于水面之下. 图(a), (b), (c) 分别对应于水库建成前后的情况: (a) 相当于建水库之前, 大地是连通的, 有许多山, 存在有分散的池塘; (b) 相当于部分放水之后, 水道业已贯通; (c) 为水库建成之后, 变成了千岛湖的图像, 原来的陆地大部分被淹, 只剩一些高的山峰, 成为一个个孤立的岛屿. 逾渗阈值在 (b) 的附近, 由于等高线

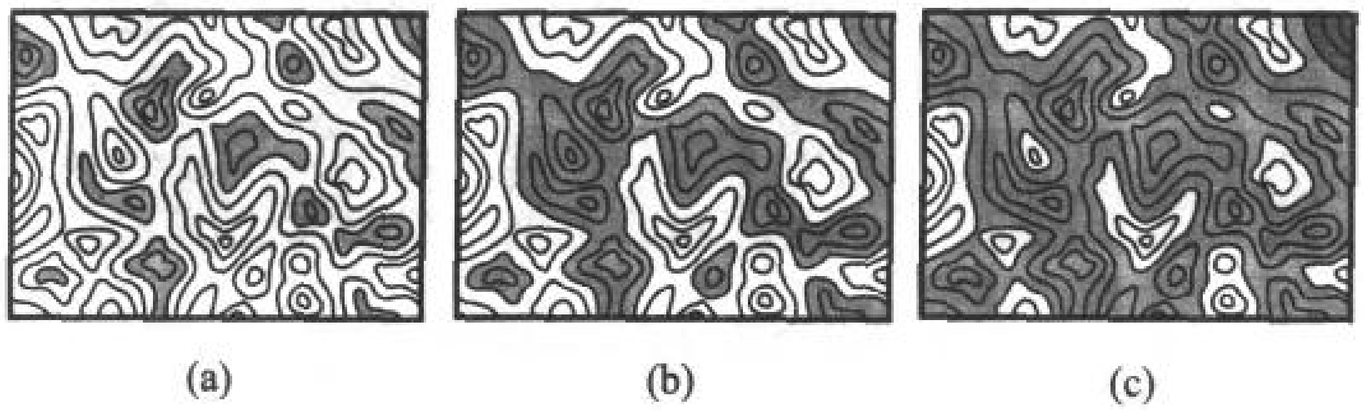


图 4.2.6 连续统的逾渗. 引自 R.Zallen., 见参考文献 [3].

所表示的高度分布是就高度的平均值而言的, 是统计性的分布, 图 (c) 看来就像是图 (a) 的逆转, 因而可以推断阈值处所对应面积 $\phi_c = l/2$. 这一模型可用以模拟粒子系统在无规势场中的行为, 逾渗阈值则对应于定域化到非定域化的转变 (参看 §9.3.1).

§4.3 分形

Mandelbrot 提出了分形这一几何概念, 用以描述自然界的物质分布. 后来这一概念在凝聚态物理学中得到了广泛的应用.

§4.3.1 理想分形与分形维数

1883 年德国数学家 G.Cantor 设想将一根杆分为三段, 将中段舍弃, 再对剩下的两段进行类似的处理. 这一过程无穷尽地持续下去, 其想象中的极限图形, 被称为 Cantor 杆 (图 4.3.1).Cantor 之所以设想这种古怪的集合, 无非是要举实例来说明存在一些传统数学方法难以处理的函数, 一方面可无限分割, 而另一方面又是不连续的 [2,3,7].

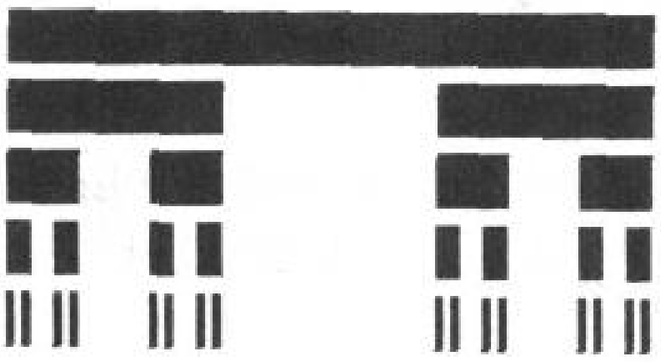


图 4.3.1 Cantor 杆的构筑

Cantor 杆以外还有 Sierpinski 毯 (图 4.3.2). 这些图形都具有自相似性, 以及错综复杂的精细结构, 其几何性质很难用传统的几何术语来描述, 因而获得了 "病态图形" 的称呼.

理解这些 "病态图形" 特殊含义的线索来自维数的考虑. 空间或图像具有维数, 其含义也来自数学家. 按照 Euclid 理论, 有一维的直线, 二维的平面, 三维的空间, 推广出去, 还可以有 $n(n>3)$ 维的超空间, 这是人所共知的常识. 这里我们将 Euclid 维数用 d 来表示. 按照拓扑学, 任何一个图形作橡皮

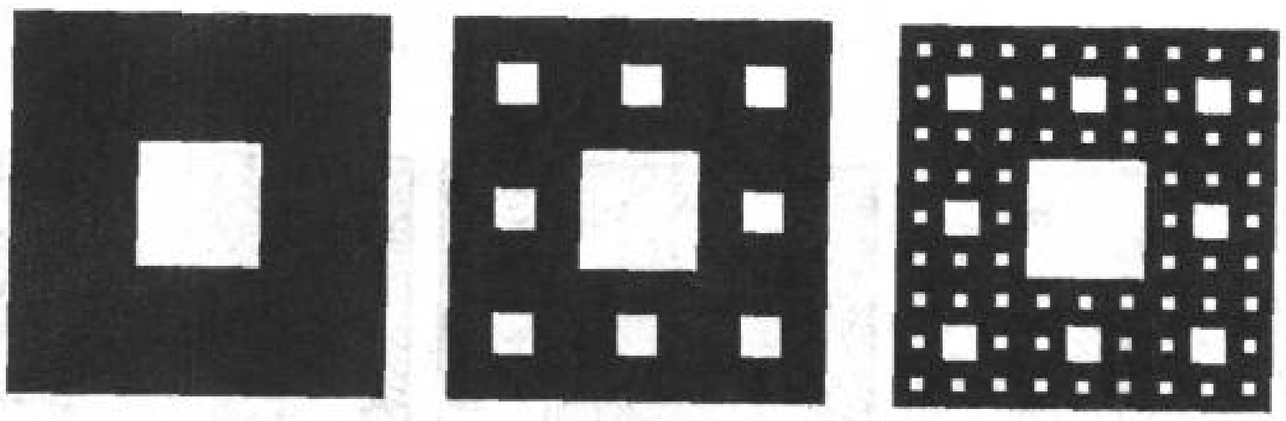


图 4.3.2 Sierpinski 毯的构筑

式的形变而不撕裂的话, 其拓扑性质保持不变, 故而就引入了拓扑维数 d_{T}. 例如一条线, 不管人们如何将它形变成千奇百怪的曲线或折线, 其拓扑维数为 $d_{\mathrm{T}}=1$ 保持不变; 类似地, 任何的曲面具有 d_{T}=2, 这也不难理解. 此外尚有一种维数, 是从自相似性出发来定义的图形的维数. 如果将任一图形的线度放大 L 倍, 对于 D 维的几何对象将能获得 K 个原来的几何对象, 这样就有

$$K=L^D \tag{4.3.1}$$

对于正方形, 当 L=3, K=9, 则 D=2; 对于立方体, 当 L=3, K=27, 则 D=3. 这些和直观的 Euclid 维数正好吻合.

1919 年数学家 F.Hausdorff 采用

$$D=\frac{\ln K}{\ln L} \tag{4.3.2}$$

来定义几何对象的维数, 被称为 Hausdorff 维数 D. 从另一观点来看, 对 D 维的单元对象, 分割为体积为 r^D 的 N 个小单元, 就有 $r^D N = 1$. 如此又可以得到和上式等效的维数表示式, 即

$$D = \frac{\ln N}{\ln \frac{1}{r}} \tag{4.3.3}$$

D 并不限于整数. 例如图 4.3.1 所示 Cantor 杆, 尺度增加 3 倍, 单元数只为原来的 2 倍, 这样

$$D = \frac{\ln 2}{\ln 3} \approx 0.6309. \tag{4.3.4}$$

再看图 4.3.2 所示 Sierpinski 毯, 尺度增加 3 倍, 单元数增加到 8 倍, 即

$$D = \frac{\ln 8}{\ln 3} \approx 1.8628. \tag{4.3.5}$$

B.Mandelbrot 提出了分形 (fractal) 概念 [4], 据此, Hausdorff 维数 D 也常被称为分形维数. 值得提醒的是, 虽然具有分数 D 值的几何对象是分形, 但也有一些具有整数 D 值的几何对象也具有分形特征, 只需 $D > d_{\mathrm{T}}$, 而 D 一般不大于 d, 即 $D \leqslant d$.

上面例举的分形结构一方面具有无序性, 支离破碎, 转折多端, 出现明显的不连续性; 但另一方面, 它又是有序的, 具有特殊的对称性, 即自相似性或标度不变性, 表现为对于缩小和放大, 图像保持不变. 这种无穷嵌套的自相似结构对我们来说并不陌生, 如相变的临界现象中出现的畴结构就具有这种特征; 后来在聚合物的构型问题、逾渗阈值附近的无限大集团的结构问题中, 都可看到满足自相似条件的几何图形. 但自然界出现的这些实际的分形结构还是和这里介绍的规则分形有差异, 具体将放在下一小节中进行讨论.

§4.3.2 实际的分形

前面所讨论的规则分形, 是使用一个理想化的图形的无穷迭代过程来描述的, 但是自然界实际存在的分形结构就不可能完全满足上述的条件. 首先, 这一过程不可能无穷地递推下去. 到了一定的微小尺度 ξ_1, 物质结构的不连续性 (可能是原子或胶体晶粒构成的颗粒) 会呈现出来, 构成了分形结构的下限, 而另一方面, 图形的最大长度 ξ_2, 又构成了分形结构的上限. 因而自相似性, 只能在上下限的范围之内 ($\xi_1 < L < \xi_2$) 才会呈现出来. 其次, 干扰存在于任何物理过程之中, 因而会导致随机性和不规则性, 使得自相似性只能以统计性的形式来出现.

我们可以引入密度关联函数 (对关联函数)

$$g(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{r}'} \rho(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{r}')\rho(\boldsymbol{r}') \tag{4.3.6}$$

来更有效地描述分形结构. 对关联函数 $g(\boldsymbol{r})$ 给出了在 $\boldsymbol{r}$ 点有一个粒子时, 在 $(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}')$ 点发现粒子的概率. 在等式 (4.3.6) 中 ρ 代表局域密度, 如果点 $\boldsymbol{r}$ 在物体内, 则 $\rho(\boldsymbol{r})=1$, 否则 $\rho(\boldsymbol{r})=0$. 普通的分形是各向同性的, 即关联只取决于距离 r, 而与方向无关, 所以 $\mathrm{g}(\boldsymbol{r})=g(r)$. 如果物体的关联函数在标度变换下仍然满足 (4.3.6) 式, 只是相差一常数, 即对任意因子 b 满足

$$g(br)\sim b^{-\alpha}g(r), \tag{4.3.7}$$

则物体具有至少一变量不为零的标度不变性, 其中 α 是一个大于零小于 d 的数. 可见只有 $g(r)$ 是 r 的幂函数时才能满足 (4.3.7) 式, 即

$$g(r)\sim r^{-\alpha}, \tag{4.3.8}$$

通过指数 α 可以求得分形维度. 利用密度分布函数可以计算半径为 L 的球内粒子数

$$N(L)\sim\int_0^L g(r)\mathrm{d}^d r\sim L^{d-\alpha}. \tag{4.3.9}$$

比较 (4.3.1) 式和 (4.3.9) 式可得到关系式

$$D=d-\alpha. \tag{4.3.10}$$

这一等式被广泛地应用于从无规结构的密度关联来决定 D. 具体做法是从散射实验来测定关联函数的 Fourier 变换, 然后定出这些量.

我们考虑无规行走的 Brown 运动粒子的轨迹. Brown 运动粒子的轨迹虽然非常复杂, 但总是一条线, 所以其拓扑维数为 d_{T}=l, 但分形维数 D=2, 表明其轨迹最终将充满一个平面. 这一结果同样适用于聚合物熔体中的分子构型问题. 至于聚合物稀溶液, 自回避行走提供了一个更真实的模型. 当 $d=3$ 时, $R^{5/3}\propto N$, D=5/3, 而 d_{T}=l (参阅 §3.4.2).

分形几何也为描述多孔物质的结构提供了有效方法, 凝胶结构的测定就是一个实例. 我们来看硅气凝胶 (silica aerogel) 的情况 (图 4.3.3). 在这种凝胶中, 溶液为空气所取代, 形成孔隙百分比甚大的固体材料. 其玻璃态的 SiO_2 占 1%, 空气占 99%, 因而重量极轻, 密度低达 0.02 $\mathrm{g/cm^3}$. 就纳米尺度来看, 系统由玻璃态 SiO_2 粒子所构成. 在纳米到微米这一尺度范围内, 这些 SiO_2 粒子汇集成多孔性的聚集体, 孔隙具有分形结构的特征. 在微米尺度以上观察, 就显示为连续的固体. 用 X 射线小角散射方法可以测定散射强度与波长的关系, 从而定出分形维数为 $D=1.8$.

由固态物质和空隙组成的多孔物质的分形维度经常在 2 和 3 之间, 像岩石和煤; 在化学触媒作用中起重要作用的粗糙表面的分形维度总大于 2; 许多蛋白质分子的主干的分形维度介于 1.2 和 1.8 之间.

在逾渗晶格模型中, 逾渗阈值处形成的无限大的跨越集团也具有分形结构. 要在逾渗模型的背景上认识分形维度概念, 还必须引入另一指数 τ. 它描述在 $p = p_c$ 时, 集团大小分布 $n_s(p)$ 在大集团的渐近极限下的行为, 即

$$n_s(p_c) \sim s^{-\tau}. \tag{4.3.11}$$

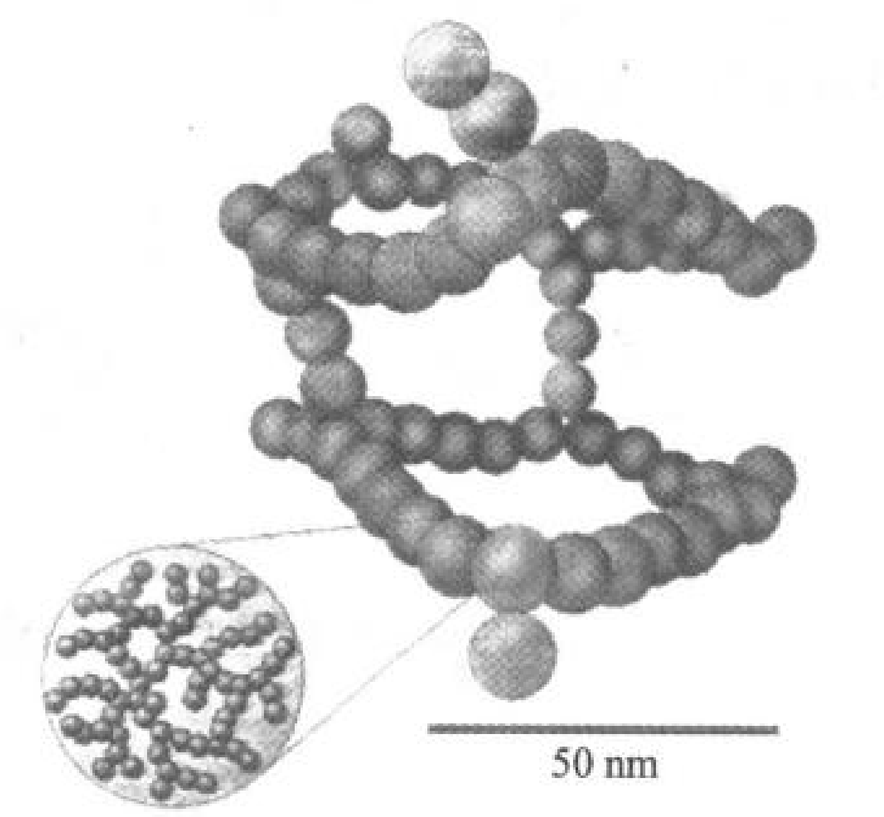


图 4.3.3 硅气凝胶分形结构示意图. 引自 Philip Ball. Made to Measure. Princeton: Princeton University Press, 1997

从 (4.3.11) 式可以证明, 指数 τ 必须是介于 2 和 3 之间的一个数. 这从表 4.2.1 列出的数据可看出. 对大集团, 计算机实验表明

$$s(p_c) \sim L^D(p_c). \tag{4.3.12}$$

在关系式 (4.3.12) 中, 用分形维度 D 把测量容积 S 与长度 L 联系起来了. 在二维空间 $D \approx 1.9$, 在三维空间 $D \approx 2.6$.

§4.3.3 自仿射分形

前面所讨论的自相似性所体现的标度不变性是各向同性的, 可以只用一个分维来描述各个方向的标度变换. 标度不变性也可以是各向异性的, 我们来比较图 4.3.4 中两个圆 (用虚线画出) 的缩放规律, 按图 (a) 的方式缩放, 构成一系列的自相似性的圆; 若按图 (b) 的方式缩放, 在垂直方向和水平方向按不同的比例缩放, 就从圆转变成一系列椭圆. 后一方式的变换被称为自仿射变换. 与自仿射变换相对应的分形称为自仿射分形.

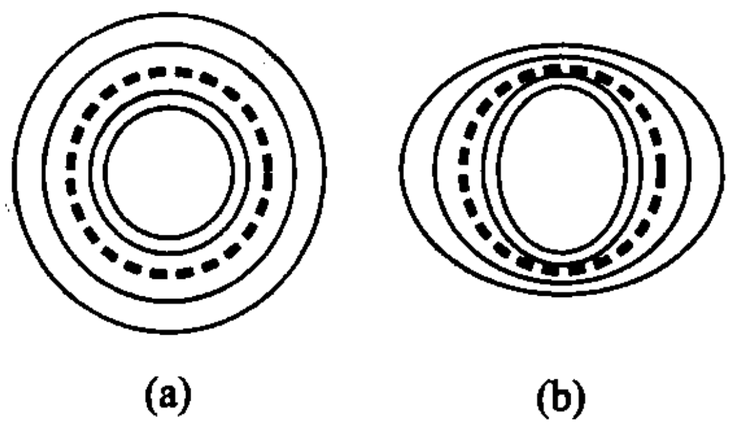


图 4.3.4 对一个圆作缩放变换. (a) 自相似变换 (b) 自仿射变换

规则自仿射分形可以用图 4.3.5 的例子来说明. 4 个等长的线段, 构成两短一长 (其中长线段为 2 个线段叠加拼成) 的线段, 如图中 (a) 所示. 以此为模板, 随后生成了 (b) 和 (c), 经过 n 代, 自仿射分形的水平方向扩大到 4^n 倍, 而高度增大到 2^n

倍. 注意这里为画图方便, 图 (b) 和图 (c) 没有按实际大小画出, 而是为示意改变了纵轴和横轴的尺度标记.

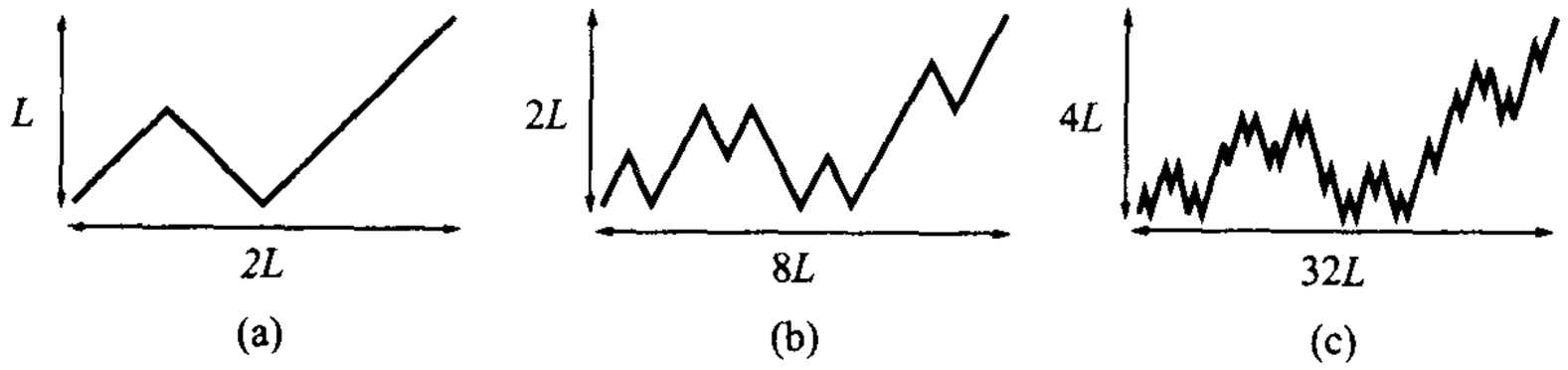


图 4.3.5 具有 Hurst 指数 $H = 1/2$ 的规则自仿射分形

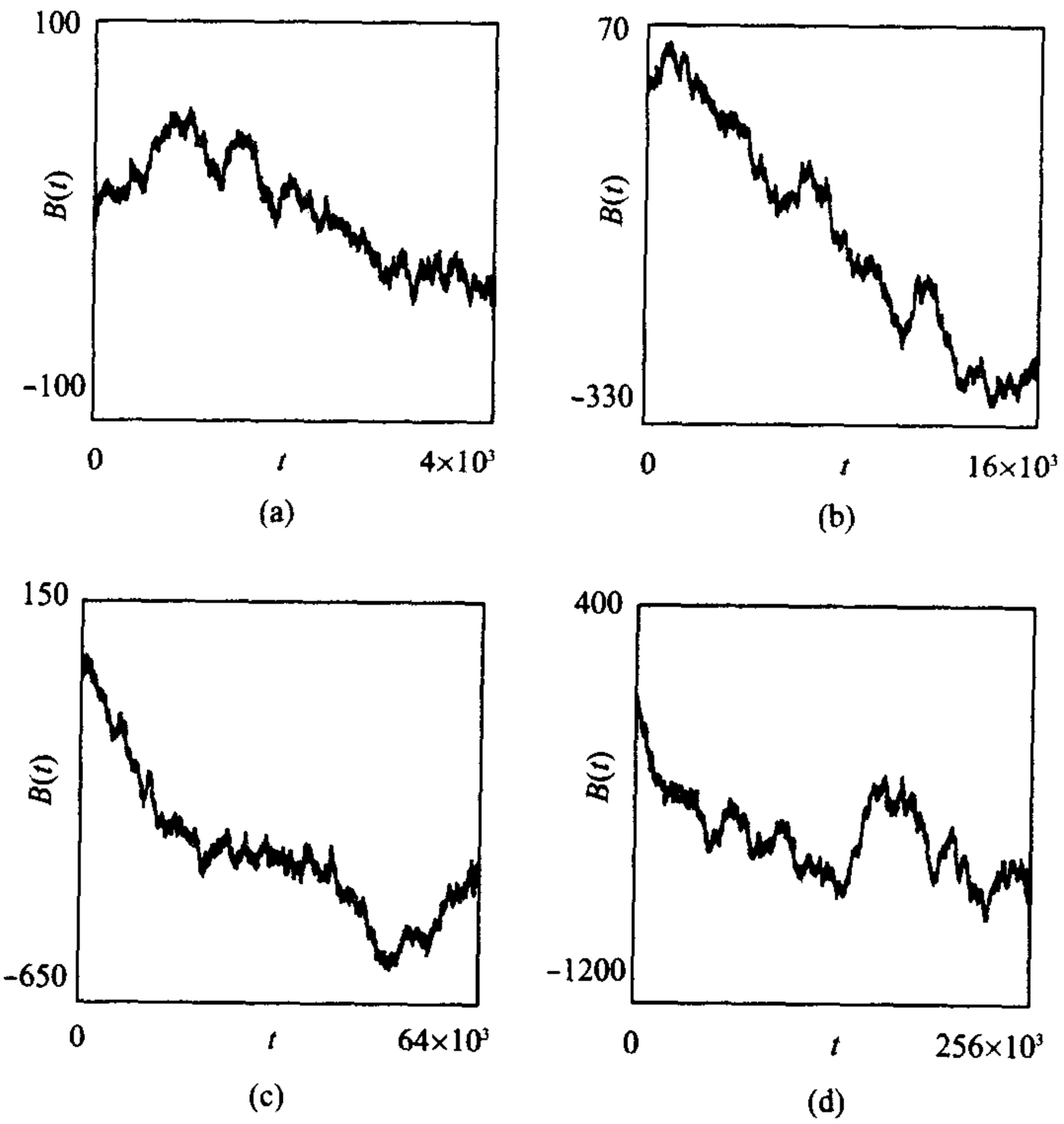


图 4.3.6 对 Brown 运动轨迹在不同尺度的作图. 垂直尺度为水平尺度的 1/2 次方. 引自 Meakin P. 见参考文献 [7].

和自相似分形一样, 实际上更重要的事物属于无规自仿射分形. 这就需要进行统计性的重新标度, 水平坐标的变换因子为 b, 而垂直坐标的变换因子为 b^H, 这里的 H 被称为 Hurst 指数. 结果是典型的自仿射分形可用函数 $F(x)$ 来表示, 它满足

关系式

$$F(x) \approx b^{-H} F(bx). \tag{4.3.13}$$

一个重要的无规自仿射分形的实例是 Brown 运动的粒子在 t 时间内走的距离 $B(t)$, 由于

$$\langle B(t) \rangle \approx t^{1/2},$$

$$b^{1/2} B(t) \approx B(bt), \ \langle B(t) \rangle \approx b^{-1/2} B(bt), \tag{4.3.14}$$

该情形可以用图 4.3.6 来表示.

自仿射分形对表面生长形貌研究也有其重要性, 将在以后的章节加以论述.

§4.3.4 多重分形的基本概念

多重分形的概念是 Mandelbrot 于 1972 年研究湍流时首先提出的, 这涉及物理量在几何支撑上的分布. 以前我们讨论分形是纯粹从几何角度来看问题, 如今要引入物理量在分形 (也包括非分形) 结构上的分布.

为了说明多重分形的概念, 我们不妨从最简单的 Cantor 杆出发. 可以设想形成 Cantor 杆的物理过程: 将单位长度和单位质量的杆一分为二, 质量分别为 $\mu_1 = 1/2$, 再将它们分别锤打成长度为 1/3, 显然杆的密度将增大. 重复这样的操作 n 次, 得到 $N = 2^n$ 根短杆, 长度为 $l_n = (1/3)^n$, 质量为 $\mu_n = (1/2)^n$, 由于整个过程中质量守恒

$$\sum_{i=1}^{n} \mu_i = 1, \tag{4.3.15}$$

这样, 存在关系式

$$\mu_i = l_i^{\alpha}. \tag{4.3.16}$$

此处的标度变换指数 α 由下式确定:

$$\alpha = \frac{\ln 2}{\ln 3}, \tag{4.3.17}$$

相应的密度为

$$\rho_i = \frac{\mu_i}{l_i} = l_i^{\alpha - 1}. \tag{4.3.18}$$

由于 $\alpha < 1$, 当 $l_i \to 0$ 时, $\rho_i \to \infty$, 这一标度指数 α 被称为 Hölder 指数. 它标志了物理量 (此处为密度) 的奇异性. 图 4.3.7 画出了 Cantor 杆集合的质量 (用杆的厚度来表征) 的变化, 用以说明 α 的物理意义.

从上面 Cantor 杆的结果, 我们可以求出它在 $[0, x]$ 区间的总质量

$$M(x) = \int_0^x \rho(x') \mathrm{d}x' = \int_0^x \mathrm{d}\mu(x'). \tag{4.3.19}$$

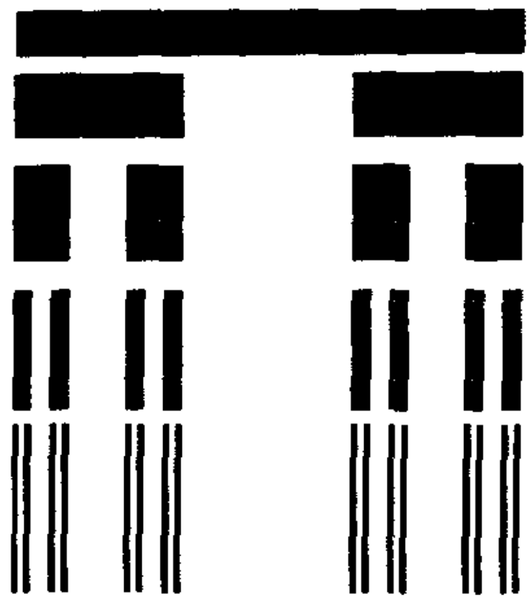


图 4.3.7 Cantor 杆集合的密度变化

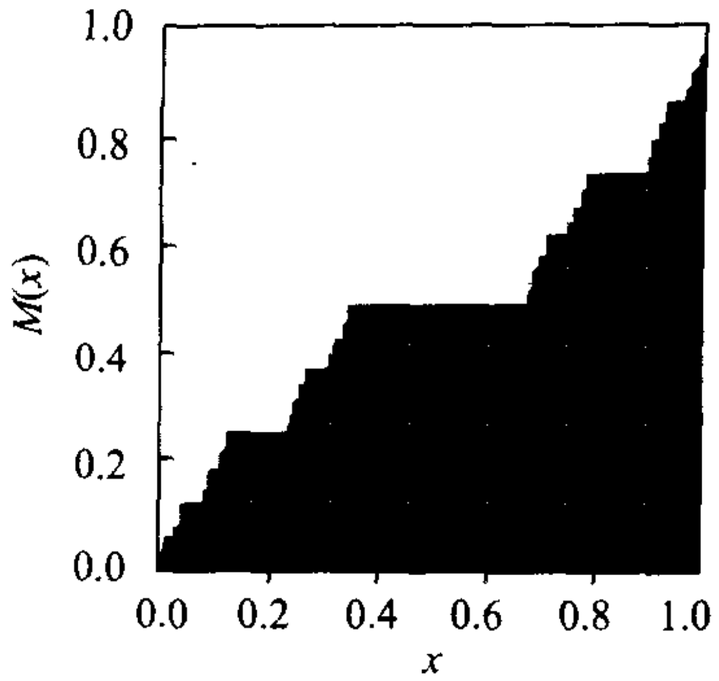


图 4.3.8 Cantor 杆集合的 $M(x) \sim x$ 图 (表明了魔梯)

在位于 Cantor 杆上所有无穷个点, $\rho(x') = \infty$. 总质量在对应于间隙的一段距离内应保持恒定, 因而无穷次递推之后, 间隙总长度为 1[用数学语言, Cantor 集的 Lesbeque 测度 (measure) 为零], 间隙的总和正好等于原长. 这些部分 $M(x)$ 的值恒定, 而通过 Cantor 集的每一点均产生一次跳跃. 总质量最后升为 $M(1) = 1$. 图 4.3.8 显示了质量 M 作为 x 的函数关系, 图形呈梯形, 被称为魔梯 (devil staircase). 在凝聚态物理学研究中, 科学家也观测到不少呈现魔梯的现象, 往往是空间中不同周期之间 (或时域中不同频率之间) 相互竞争的结果①.

测度理论可以给出多重分形更完整的描述. 设一个包含了 N 个点的集合 S, 分为许多胞, 第 i 个胞中有 N_i 个点, 这些点构成了测度的样点. 令 $\mu_i = N_i/N$ 表示 i 个胞中质量份额或概率, 我们可以构筑具有 q 次矩的测度

$$M_\delta(q,l) = \sum_{i=1}^{n} \mu_i^q l^\delta = N(q,l) l^\delta \xrightarrow{l\to 0} \begin{cases} 0, & \delta > \tau(q), \\ \infty, & \delta < \tau(q). \end{cases} \tag{4.3.20}$$

质量指数 $\delta = \tau(q)$ 相当于当 $l \to 0$ 时, 测度既不为零, 又不发散. 测度由整个序列的 $\tau(q)$ 来表征. 加权重的盒数 $N(q,l)$ 可表示为

$$N(q,l) = \sum_i {\mu_i}^q \sim l^{-\tau(q)}, \tag{4.3.21}$$

而质量指数为

$$\tau(q) = -\lim_{l\to 0} \frac{\ln N(q,l)}{\ln l}. \tag{4.3.22}$$

如果我们取 $q = 0$, 则 $N(q = 0, l) = N(l)$, 即等于覆盖集合所需的盒数, 而 $\tau(0) = D$, 即为此集合的分维. 因为质量 (或概率) 是归一化的, 即 $\sum_i \mu_i = 1$, 故根据 (4.3.2) 式即得 $\tau(1) = 0$.

① 可参阅冯端, 金国钧. 凝聚态物理学新论. 上海: 上海科学技术出版社, 1992. 第六章.

Hölder 指数描述了局域的奇异性. 不难设想可以有不少的盒 μ_i 带有同样的指数 α, 散布在集合 S 之中, 分形是不均匀的. 这样集合 S 包含有许多分形次集合 S_α, 而 α 的数值散布在 $[\alpha_{+\infty}, \alpha_{-\infty}]$ 之间, 即

$$S = \bigcup_{\alpha} S_\alpha. \tag{4.3.23}$$

通常以 $f(\alpha)$ 指单驼峰的函数, 其极大值为 $f_{\max}(\alpha) = D$. 如果 S 集合具有分维 D, 则次集合的分维 $f(\alpha) \leqslant D$. 对于具有分维 $f(\alpha) \leqslant D$ 的分形次集合, 则覆盖 S_α 所需的盒数为 $N(\alpha, l) = l^{-f(\alpha)}$, l 为边长. 对这些集合, 在尺度 l 的胞内测度可表为 $\mu_\alpha = l^\alpha$, 因而 S 集合的测度可写为

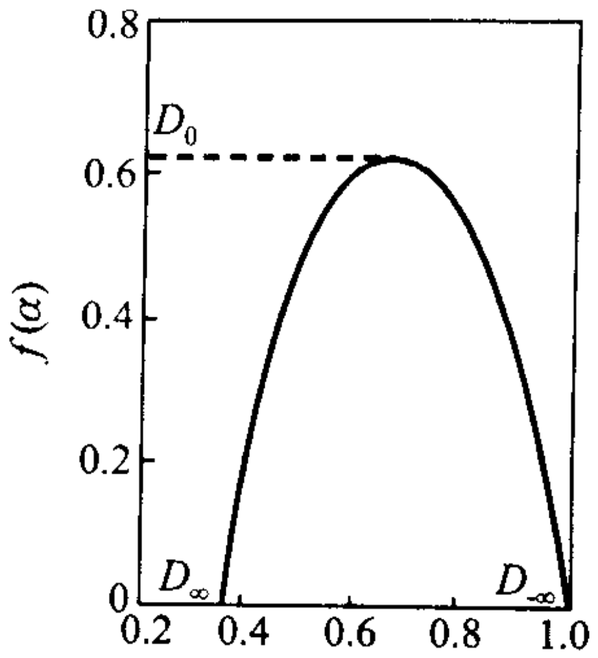


图 4.3.9 $f[\alpha(q)]$–$\alpha(q)$

$$M_\delta(q, l) = \int \rho(\alpha) l^{-f(\alpha)} l^{\alpha q} l^\delta \mathrm{d}\alpha = \int \rho(\alpha) l^{q\alpha - f(\alpha) + \delta} \mathrm{d}\alpha, \tag{4.3.24}$$

这里的 $\rho(\alpha)d\alpha$ 为从 S_α 到 $S_{\alpha+\mathrm{d}\alpha}$ 之间的集合数. 上式中的积分由被积函数的极大值所主宰, 因而

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}(q\alpha - f(\alpha) + \delta) = 0, \tag{4.3.25}$$

换言之

$$\frac{\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\Big|_{\alpha=\alpha(q)} = q. \tag{4.3.26}$$

(4.3.25) 式中积分的渐近表达式可由下式

$$M_\delta(q, l) \sim l^{q\alpha(q) - f(\alpha) + \delta} \tag{4.3.27}$$

给出. 取极限 $l \to 0$, 如 δ 等于质量指数 $\tau(q)$, M_δ 将为有限值, 故有

$$\tau(q) = f(\alpha(q)) - q\alpha(q), \tag{4.3.28}$$

这里 $\alpha(q)$ 是 (4.3.26) 式的解. 质量指数可用质量的 Hölder 指数 $\alpha(q)$ 及支撑体指数的集合的分维 $f(\alpha(q))$ 所共同给出, 它们存在图 4.3.9 所示的关系.

参考文献

[1] Nan Ce-Wen (南策文). Physics of inhomogeneous inorganic materials. Progr. Mat. Sci., 1993, 37: 1

[2] Deutcher G, Zallen R, Adler J. (eds.) Percolation Structures and Processes. Bristol: Adam Hilger, 1983

[3] Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. New York: Wiley-Interscience, 1988; 中译本, 非晶态物理学. 黄昀等译. 北京: 北京大学出版社, 1988

[4] Mandelbrot B B. Fractal Geometry of Nature. New York: Freeman, 1983

[5] Vicsek T. Fractal Growth Phenomena. Singapore: World Scientific, 1989

[6] Bunde A, Haolin S. (eds.) Fractals and Disordered Systems. Berlin: Springer-Verlag, 1991

[7] 杨展如. 分形物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 1995

[8] 冯端, 冯步云. 放眼晶态之外. 长沙: 湖南教育出版社, 1993

[9] 龙期威. 金属中的分形与复杂性. 上海: 上海科学技术出版社, 1999

第二编

各种物质结构中波的行为

第五章　周期和准周期结构中波的传播

自从 Newton 利用一维晶格模型推导声速以来, 周期结构中波的传播逐渐成为物理学家们长期关注的课题. 在 19 世纪, Kelvin 等以此来探讨光的色散问题, 到 20 世纪初, Campbell 考虑 LC 电路构成的周期结构, 发展了电波滤波器理论, 提出了截止频率、导通频段和截止频段等重要概念. 周期结构中电子和晶格振动的行为是固体物理学的基础, 而近年来对于周期结构中包括电磁波和弹性波在内的经典波的研究拓宽了固体物理学的对象. 20 世纪 80 年代中期准晶发现之后, 准周期结构中波的传播问题又引起了人们的关注, 也体现了波传播概念上的统一性.

§5.1　波传播概念的统一性

在这一节里我们将讨论周期结构中波传播的统一图像, 着重讨论三种波, 即电子、格波和电磁波在形式上的可类比性及相似性.

§5.1.1　波方程和周期势

我们可以写出三种波方程: 与 de Broglie 波对应的 Schrödinger 方程, 与格波对应的 Newton 方程, 与电磁波对应的 Maxwell 方程, 其中包括了对这三种波的传播进行限制的相应的周期势场.

作为晶体中的标量波, 电子具有 de Broglie 波长 $\lambda = 2\pi/k$, 因此可以定义动量 $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$. 这个动量实际上是晶体动量, 或准动量, $\boldsymbol{k}$ 是波矢. 描述电子状态的 Schrödinger 方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\psi, \tag{5.1.1}$$

右边第一项是动能, 第二项是周期原子列阵产生的势, 可写成

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}) = V(\boldsymbol{r}), \tag{5.1.2}$$

$\boldsymbol{l}$ 是任意正格矢.

上述电子被假定在严格周期性的原子晶格中运动. 实际上由于零点涨落和有限温度, 原子会在平衡位置附近振动. 这里我们忽略前者, 只考虑热运动, 它会在周期结构中产生格波. 在各向同性和长波极限条件下, 格波的每个波矢有一个纵向分支和两个横向分支. 令 $\boldsymbol{u}$ 为原子偏离平衡位置的位移, Φ 为整个晶体的势能, 它是所有原子的位置函数, 取简谐近似, 可得 Newton 方程

$$M_s\frac{\partial^2}{\partial t^2}u_{ls\alpha} = -\sum_{l's'\beta}\Phi_{ls\alpha,l's'\beta}u_{l's'\beta}, \tag{5.1.3}$$

这里 $\alpha,\beta = x,y,z$; l 和 s 分别表示单胞和单胞中的原子. $\Phi_{ls\alpha,l's'\beta} \equiv \partial^2\Phi/\partial u_{ls\alpha}\partial u_{l's'\beta}|_0$ 定义为原子平衡位置的力常数. 力常数具有周期性

$$\Phi_{ls\alpha,l's'\beta} = \Phi_{0s\alpha,\bar{l}s'\beta}, \tag{5.1.4}$$

而 $\bar{l} = l' - l$.

电磁波传播的理论被完美地总结在 Maxwell 方程组

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t},\ \nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0,$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} + \boldsymbol{j},\ \nabla \cdot \boldsymbol{D} = \rho$$

之中, 这里的 $\boldsymbol{E}$ 与 $\boldsymbol{H}$ 分别为电场与磁场强度, $\boldsymbol{D}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 分别为电位移矢量与磁感应强度, ρ 为电荷密度. 除此以外, 还有描述介质电磁性质的本构方程

$$\boldsymbol{D} = \epsilon\epsilon_0\boldsymbol{E} = \epsilon_0\boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} = \epsilon_0(1+\chi)\boldsymbol{E},$$

$$\boldsymbol{B} = \mu\mu_0\boldsymbol{H} = \mu_0(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M}) = \mu_0(1+\chi_{\mathrm{m}})\boldsymbol{H},$$

这里的 ϵ_0,μ_0 分别为真空中介电常数与磁导率, 它们与真空中的光速 c 满足关系式 $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$; ϵ 与 μ 为介质的相对介电常数与相对磁导率; χ 与 χ_{m} 分别表示介质的极化率与磁化率. 一般而言, ϵ, μ, χ 和 χ_{m} 都是二阶张量. 在强场下, 还会有非线性极化率, 而非线性极化率是高阶张量. 在本章中考虑非均匀介质, 而 ϵ 与 μ 均可表示为位置的函数.

电磁波通过固体时使介质极化, 例如入射电磁波引起晶体中负电荷相对于原子核的位移, 而电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 满足由 Maxwell 方程组导出的波方程

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{D}}{\partial t^2} + \nabla \times \left(\frac{1}{\mu(\boldsymbol{r})}\nabla \times \frac{\boldsymbol{D}}{\epsilon(\boldsymbol{r})}\right) = 0, \tag{5.1.5}$$

其中 $\mu(\boldsymbol{r})$ 和 $\epsilon(\boldsymbol{r})$ 可以当作标量. 在具有正格矢 $\boldsymbol{l}$ 的周期复合物中

$$\mu(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}) = \mu(\boldsymbol{r}),\ \epsilon(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}) = \epsilon(\boldsymbol{r}), \tag{5.1.6}$$

即 μ 和 ϵ 具有晶格周期性. 实际上对于其它三个场参量 $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{H}$, 都可以写出等效的波方程.

§5.1.2 Bloch 波

虽然电子是标量波, 而晶格振动和电磁波是矢量波, 但是在周期结构中传播的波有一些共同性质. 在讨论这些共同性质之前, 注意到周期势与行波波长之间的调

谐条件是很重要的. 如果选取恰当的本征能量, 就可以从 $\lambda = (h^2/2mE)^{1/2}$ 中得到电子的 de Broglie 波长, 其范围在晶格间距与块体尺寸之间. 晶格振动包括声学支和光学支. 一般来讲, 它们的波长范围也从晶格间距到体尺寸. 只有行波的波长调谐到接近物质结构的周期尺寸时, 波行为的显著效应才有望被观察到. 讨论周期结构中波的传播时, 必须考虑调谐条件. 实际上, 固体物理中许多问题隐含地满足调谐条件. 另一方面电磁波的波长变化范围比较大, 从 γ 射线 (< 0.04 nm)、X 射线 (0.04~5 nm)、紫外线 (5~400 nm)、可见光 (0.4~0.76 μm)、红外线 (0.76~600 μm), 一直到微波和无线电波 ($\geqslant 0.1$ mm), 因而与电磁波相对应的周期复合物的晶格间距必须有所选择.

波在周期结构中的传播并不完全自由, 它们受约束而形成 Bloch 波. 以晶体中的一个电子为例, 含时方程 (5.1.1) 可改写为定态方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}). \tag{5.1.7}$$

电子处于 (5.1.2) 式定义的周期势中. (5.1.7) 式决定的波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 和能量 E 将反映出周期势的特性.

可以设想, (5.1.7) 式的解用波矢 $\boldsymbol{k}$ 来表征, 而且总能采取如下形式

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})f_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \tag{5.1.8}$$

这里函数 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 具有与晶格相同的平移对称性, 也就是

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}) = u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{5.1.9}$$

现在我们必须确定函数 $f_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$. 由于周期势的存在, 我们要求 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 也必须是周期性的, 它给出电子的概率分布. 这就使 $f_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 满足如下的附加条件

$$|f_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l})|^2 = |f_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2.$$

实际上, 只有指数形式 $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ 是满足所有 $\boldsymbol{l}$ 的最佳选择, 所以我们可以写出 (5.1.7) 式的具有周期形式的解

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{5.1.10}$$

这就是 Bloch 方程, 由此可以建立 Bloch 定理

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}) = \psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l}}. \tag{5.1.11}$$

Bloch 定理的物理意义是, 在位置 $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}$ 和 $\boldsymbol{r}$ 处的电子波函数除差一个相位因子 $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l})$ 外, 是一样的.

以上基于讨论电子得出的 Bloch 定理可以推广到其它带有周期势的波方程场合. 正如第一章提到的, 如果在正格矢中存在周期性, 通过 Fourier 变换可以得到倒格矢. 现在每个状态可用与本征能量或本征频率相关的波矢来表征. 我们将在后面看到, 周期性的显著后果是存在能量和频率的一定范围, 称之为带隙, 波在其中不能传播, 于是色散关系就分成分立的能带. 一个有用的概念是 Brillouin 区 (BZ), 即倒格中的 Wigner-Seitz 元胞, 第一章也作过介绍. 一个 BZ 可以当作 $\boldsymbol{k}$ 空间的元胞, 它包括波传播的所有模式. 所有真实固体的尺寸是有限的, 但是如果固体足够大, Born-von Karman 边界条件可以用来使固体扩展到无限大, 从而简化理论处理.

§5.1.3 经典波研究的复兴

经典波, 包括弹性波和电磁波, 在介质中的传播, 是一个科学上的老问题. 历史上, 晶体中的 X 射线衍射, 同时证明了 X 射线波的特性与晶体的周期结构. Bragg 定律

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{5.1.12}$$

结合了衍射问题的两个参量, 波长 λ 和晶格间距 d, 是晶体中 X 射线, 也是电子及中子衍射的基础. X 射线衍射的初级理论, 即运动学理论, 采用单重散射近似, 在一定范围的衍射实验中是非常有用的和合理有效的. 当考虑到波的多重散射时, 则需要更为完善的理论, 即动力学衍射理论. 该理论可通过解 Maxwell 方程组来进行处理, 从而给出衍射现象更为真实的图像, 尤其是对大的和近乎完整的晶体.

为了研究周期结构中电磁波的频率 – 波矢关系, 我们可以把 (5.1.5) 式转变为电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 的定态方程

$$-\nabla^2\boldsymbol{D} - \nabla\times\nabla\times[\chi(\boldsymbol{r})\boldsymbol{D}] = \frac{\omega^2}{c^2}\boldsymbol{D}, \tag{5.1.13}$$

其中

$$\chi(\boldsymbol{r}) = 1 - \frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r})} \tag{5.1.14}$$

是电极化率, 也是位置的周期函数. 这里只考虑构成周期结构的材料是非磁性的, 故取 $\mu = 1$. 对应于实空间的周期结构 $\rho(\boldsymbol{r}) = \rho(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l})$, 显然也可以求出 Bloch 函数形式的解.

根据周期结构中波传播的一般特性, 我们希望电磁波能像电子一样表现出能带和能隙. 这就是现在大家知道的光子带隙问题. 光子带隙是一个具有有限宽度的频率窗口, 处在这个频率窗口里的电磁波不能在周期结构中传播. 根据这个观点, 我们希望晶体中的 X 射线出现带隙. 虽然 X 射线的衍射在揭示晶态固体结构方面起着可观的作用, 但不幸的是晶格对 X 射线的散射非常小, 能隙太窄而不容易观察

到. 另一方面, 在人工结构如光栅上, 对光波的衍射已有很长的研究历史. 但在大多数情况下同样由于调制深度浅, 也不能看到清晰的能隙.

形成光子带隙的关键步骤在于获得介电性质差异足够大的不同介质. 这首先由三维介电结构中的微波所证明, 光子晶体的名称也由此采用. 光子晶体的特征尺寸随后又向光波的频段发展. 可以预期, 具有光子带隙的光子晶体对光子学技术的重要性将不亚于具有电子能隙的半导体对固体电子学的重要性.

在 20 世纪 80 年代和 90 年代, 人们对周期结构和非周期结构中经典波传播的研究兴趣再次兴起. 这里应该指出的是, 虽然电子和光子都具有波的特性, 但在能带结构的特征上存在根本性的差别. 事实上, 电子的色散关系是抛物线形的, 而光子的则是线性的; 电子是 Fermi 子, 自旋角动量为 1/2, 标量波处理就足够了, 而光子是 Bose 子, 自旋角动量为 1, 矢量波特性起主要作用; 由于电子与电子间的相互作用, 基于单电子模型的能带理论只是一种近似, 而光子间的相互作用可忽略, 所以光子的能带理论是精确的.

§5.2 晶体中的电子

固体中存在大量运动的电子. 如果电子间的相互作用可以忽略, 我们就得到独立电子模型. 在此模型中电子只感受到周期性的离子势.

§5.2.1 自由电子气模型

如果周期势很弱, 我们可以取 $V(\boldsymbol{r})=0$, 那么 (5.1.7)式 有平面波解

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\Omega^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{5.2.1}$$

Ω 是晶体的体积. 这时色散关系采取最简单的形式

$$E(\boldsymbol{k})=\hbar^2k^2/2m. \tag{5.2.2}$$

对于一个具有 N 个电子的系统, 可以用波矢 $\boldsymbol{k}$ 来表征其状态. 我们引入 Fermi 面的概念, 它是 $\boldsymbol{k}$ 空间中这样一个表面, 位于该表面以内的所有状态都被填满, 而在它之外的所有状态都是空的. Fermi 面的能量定义为 Fermi 能

$$E_{\mathrm{F}}=E(\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}}), \tag{5.2.3}$$

这里 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}}$ 是 Fermi 波矢. 只有当 $T=0$ K, $\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}}$ 才严格确定; 但 Fermi 面的有限温度效应很小, 即使在室温下它仍很明锐. 具有体心立方结构的碱金属如 Li, Na 和 K, 其倒晶格是面心立方结构, Brillouin 区是菱形十二面体, 因而 Fermi 面几乎是球形的; 具有面心立方结构的贵金属 Cu, Ag 和 Au, 其倒晶格是体心立方结构, Brillouin 区

是截角八面体, 因而 Fermi 面基本上也是球形, 但沿 ⟨111⟩ 方向畸变. 对于这些固体, 自由电子气模型是不错的出发点.

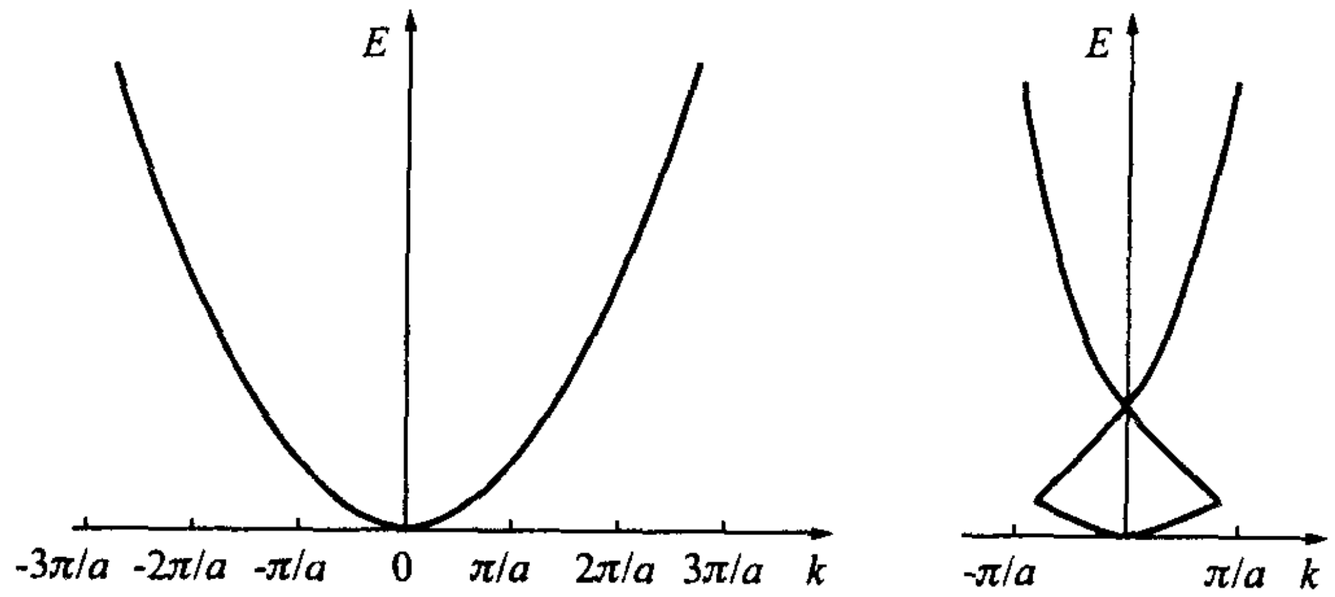


图 5.2.1 一维自由电子气的色散曲线. (a) 扩展区方案; (b) 简约区方案

从自由电子近似可以很容易求出 Fermi 波矢和 Fermi 能. 我们首先写出

$$N = \sum_{\boldsymbol{k}} = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}, \tag{5.2.4}$$

因子 2 来源于电子的自旋简并度. 接着注意到 $\int \mathrm{d}\boldsymbol{k} = 4\pi k_{\mathrm{F}}^3/3$, 我们得到

$$k_{\mathrm{F}} = \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega}\right)^{1/3}, \tag{5.2.5}$$

和

$$E_{\mathrm{F}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega}\right)^{2/3}. \tag{5.2.6}$$

方程 (5.2.2) 告诉我们, 电子能量依赖于波矢 $\boldsymbol{k}$. 事实上, 由于周期势的存在, 任何态都可以用简约波矢来表征. 采用空晶格方案, 图 5.2.1 显示出一维自由电子气在扩展区和简约区内能量与波矢的函数关系. 很明显在扩展区图上每个态是用真实的波矢 $\boldsymbol{k}$ 来表示的, 但在简约区图上不同能量的许多态对应于相同的波矢. 为解决这个问题, 引入能带标记 n 表示电子能量 $E_n(\boldsymbol{k})$ 和波函数 $\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$. 可以证明, 第一 Brillouin 区 $-(\pi/a) < k \leqslant (\pi/a)$ 中每个带内的状态数等于晶体中的元胞数.

§5.2.2 近自由电子模型

严格地说, 晶体势 $V(\boldsymbol{r})$ 不能忽略. 可是, 当其比较弱时就可以当作微扰来处理, 这样我们可以用近自由电子模型取代自由电子模型. 该模型非常适合于简单金属如 Na, K 和 Al, 及窄带隙半导体. 近自由电子模型的出发点是自由电子模型的波函数 $\psi_{n\boldsymbol{k}}^{(0)}$ 和本征能量 $E_n^{(0)}(\boldsymbol{k})$. 使用微扰方法后, 其色散关系和波函数可以写成

$$E_n(\boldsymbol{k}) = E_n^{(0)}(\boldsymbol{k}) + \left\langle \psi_{n\boldsymbol{k}}^{(0)} \middle| V \middle| \psi_{n\boldsymbol{k}}^{(0)} \right\rangle + \sum_{n'\boldsymbol{k}'}{}' \frac{\left| \left\langle \psi_{n'\boldsymbol{k}'}^{(0)} \middle| V \middle| \psi_{n\boldsymbol{k}}^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)}(\boldsymbol{k}) - E_{n'}^{(0)}(\boldsymbol{k}')}, \tag{5.2.7}$$

和

$$\psi_{nk}=\psi_{nk}^{(0)}+\sum_{n'k'}{}'\frac{\left\langle\psi_{n'k'}^{(0)}\left|V\right|\psi_{nk}^{(0)}\right\rangle}{E_n^{(0)}(\boldsymbol{k})-E_{n'}^{(0)}(\boldsymbol{k}')}\psi_{n'k'}^{(0)}. \tag{5.2.8}$$

为了简化理论处理而不失一般性, 我们举一维的情况作为例子. 在 (5.2.7) 中, 右边的第二项是常数, 对应于能量零级的偏移, 可以略去. 考虑到最低能带为 $n=1$, 能量差 $E_1^{(0)}(\boldsymbol{k})-E_{n'}^{(0)}(\boldsymbol{k}')$ 在 $n'\geqslant 3$ 时急剧增加, 因此在 (5.2.7) 中我们只考虑 $n'=2$, 于是

$$E_1(k)\approx E_1^{(0)}(k)+\frac{|V_{-2\pi/a}|^2}{E_1^{(0)}(k)-E_2^{(0)}(k)}, \tag{5.2.9}$$

其中

$$V_{-2\pi/a}=\frac{1}{L}\int V(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi x/a}\mathrm{d}x.$$

如果 $\boldsymbol{k}$ 不在 Brillouin 区边界附近, 从图 5.2.1 的抛物形色散曲线可看出 (5.2.9) 式中的本征能量相对于 $E_1^0(k)$ 只有微小的修正. 但是在靠近边界处, 即当 $k\approx\pi/a$, 由于 $E_1^{(0)}=\hbar^2k^2/2m$, $E_2^{(0)}=\hbar^2(k-2\pi/a)^2/2m$, 于是 $E_1^{(0)}\approx E_2^{(0)}$, 因而需要引入简并微扰论, 结果是

$$E_{\pm}(k)=\frac{1}{2}\left\{E_1^{(0)}(k)+E_2^{(0)}(k)\pm\left[\left(E_2^{(0)}(k)-E_1^{(0)}(k)\right)^2+4|V_{-2\pi/a}|^2\right]^{1/2}\right\}, \tag{5.2.10}$$

从上式可知, 有一个大小为

$$E_{\mathrm{g}}=E_+(k)-E_-(k)=2|V_{-2\pi/a}| \tag{5.2.11}$$

的能隙位于 Brillouin 区的边界上. 用相同的过程可以得到一维近自由电子模型的全部能谱如图 5.2.2 所示. 这是周期势导致的能带和带隙. 应该指出, 微扰势的存在对于 BZ 边界上带隙的出现是非常关键的.

能隙的出现与电子波的 Bragg 散射有关. 对 $-(\pi/a)<k<(\pi/a)$ 区间的第一能带的一级修正波函数是

$$\psi_{1k}=\psi_{1k}^{(0)}+\frac{V_{-2\pi/a}}{E_1^{(0)}(k)-E_2^{(0)}(k)}\psi_{2k}^{(0)}, \tag{5.2.12}$$

求和只包含到第二能带的零级波函数. $\psi_{1k}^{(0)}=L^{-1/2}\exp(\mathrm{i}kx)$ 表示右行波, 而 $\psi_{2k}^{(0)}=L^{-1/2}\exp[\mathrm{i}(k-2\pi/a)x]$ 为左行波. 求边界附近的波函数仍需要用简并微扰论. 同等地对待波函数 $\psi_{1k}^{(0)}$ 和 $\psi_{2k}^{(0)}$, 则边界上的波函数为

$$\psi_{\pm}(x)=\frac{1}{\sqrt{2L}}\left[\psi_{1,\pi/a}^{(0)}(x)\pm\psi_{2,\pi/a}^{(0)}(x)\right]=\frac{1}{\sqrt{2L}}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi x/a}\pm\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi x/a}\right). \tag{5.2.13}$$

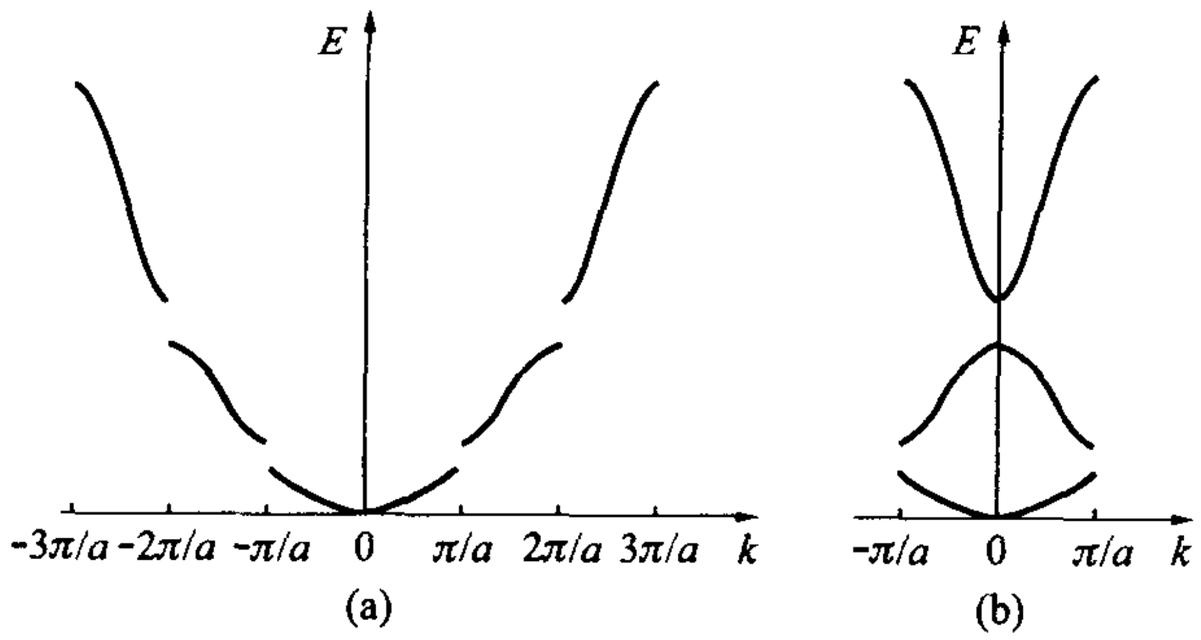


图 5.2.2 一维近自由电子模型的能带和带隙. (a) 扩展区方案; (b) 简约区方案

这两个波函数 $\psi_+ = (2/L)^{1/2}\cos(\pi x/a)$ 和 $\psi_- = (2/L)^{1/2}\sin(\pi x/a)$ 代表驻波. 它们的模的平方是电子的分布概率, 如图 5.2.3 所示. 从散射的角度看, 在边界 $k = \pi/a$ 处, 散射过程很强, 反射波与入射波具有相同的幅度, 从而导致 $\lambda = 2\pi/k = 2a$ 时的 Bragg 散射. 引起强烈散射的原因是周期势, Brillouin 区边界上的 Bragg 散射引起波的相消干涉, 从而使能谱中出现了禁带.

很明显, 图 5.2.2 是在加入晶体势后由图 5.2.1 修改后得到的, 因此自由空间中连续波矢的色散关系特性发生了根本变化. BZ 边界上能隙的产生并不局限于一维情况, 对于高维周期晶格, BZ 边界上的 Bragg 条件也满足, 所以能隙在这些边界上也会产生. 电子能带结构的定量描述依赖于周期势的特定形式, 因此不同类型的晶体可能有完全不同的电子能带结构.

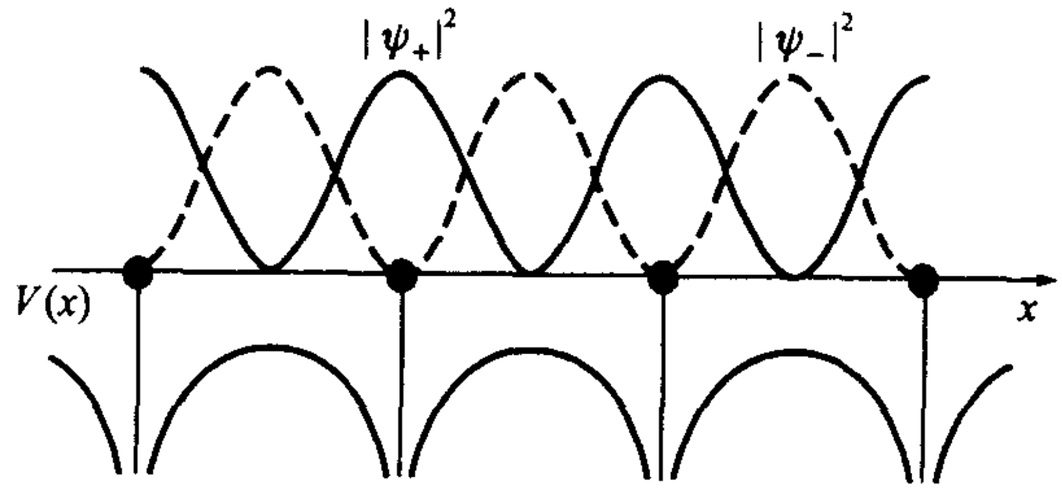


图 5.2.3 周期结构中电子的 Bragg 反射

§5.2.3 紧束缚电子模型

与近自由电子模型相比, 当离子势很强时, 电子基本上围绕单个原子运动, 能运动到邻近格点的机会很小, 因而紧束缚电子模型更有效. 这个模型是内层窄带的粗略近似, 如过渡金属的 3d 带. 我们可以从 Wannier 函数出发, 它是 Bloch 函数的

Fourier 展开式:

$$w_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{l})=N^{-1/2}\sum_{\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l}}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \tag{5.2.14}$$

反过来则有

$$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=N^{-1/2}\sum_{\boldsymbol{l}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l}}w_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{l}). \tag{5.2.15}$$

对于不同的 n 和 $\boldsymbol{l}$, Wannier 函数具有正交性, 所以 $w_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{l})$ 是定域化函数.

为了理解 Wannier 函数的定域性, 我们写出 Bloch 函数

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=N^{-1/2}u(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{5.2.16}$$

而假设调幅函数 $u(\boldsymbol{r})$ 与波矢 $\boldsymbol{k}$ 无关. 把 (5.2.16) 带入 (5.2.14), 对晶格常数为 a 的立方晶格, 原点处的 Wannier 函数为

$$w(\boldsymbol{r})=\frac{\sin(\pi x/a)\sin(\pi y/a)\sin(\pi z/a)}{(\pi x/a)(\pi y/a)(\pi z/a)}u(\boldsymbol{r}). \tag{5.2.17}$$

该函数看起来像元胞中心的 $u(\boldsymbol{r})$, 但随着它向远处伸展而振荡衰减.

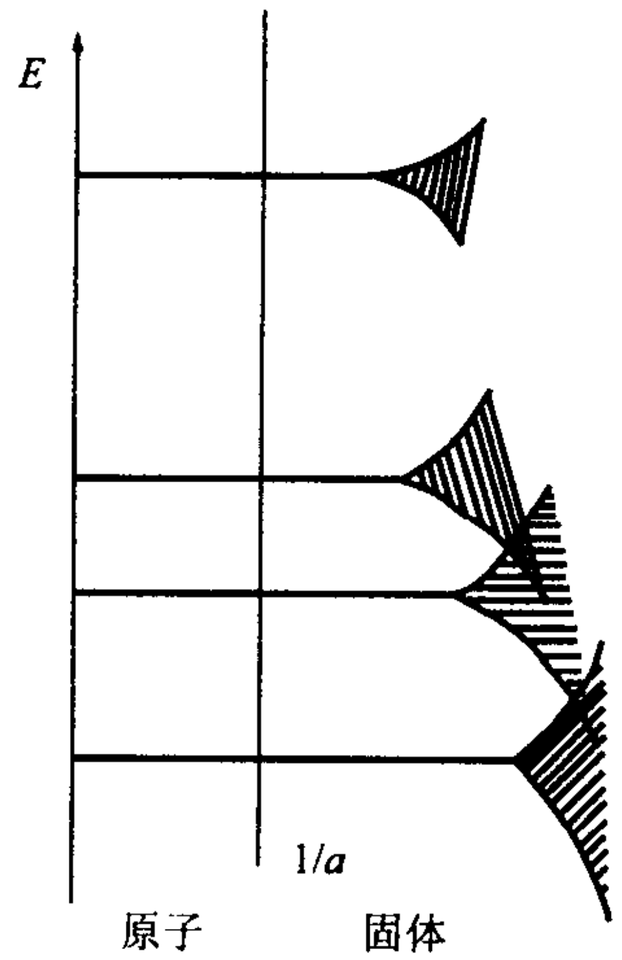


图 5.2.4 晶格间距减小时, 原子能级扩展成为能带

当固体中原子间距 a 不是很小时, 用原子波函数 $\phi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{l})$ 代替 Wannier 函数 $w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{l})$ 来描述电子的行为是合理的, 即

$$w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{l})\approx\phi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{l}).$$

$\phi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r})$ 是强定域化原子波函数, 可用以构筑 Bloch 函数

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=N^{-1/2}\sum_{\boldsymbol{l}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l}}\phi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{l}). \tag{5.2.18}$$

该函数是由一系列定域化原子波函数乘上相因子 $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ 组成的. 能量期望值由波函数算出为

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\int\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi_{\boldsymbol{k}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\int\psi_{\boldsymbol{k}}^{*}\psi_{\boldsymbol{k}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}}\approx\sum_{\boldsymbol{h}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}E_{\boldsymbol{R}}, \tag{5.2.19}$$

而

$$E_{\boldsymbol{R}}=\frac{1}{\Omega_{\mathrm{c}}}\int\phi_a^{*}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\phi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \tag{5.2.20}$$

这里 Ω_{c} 是元胞的体积, $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{l}-\boldsymbol{l}'$ 是轨道中心的相对位置. 原子波函数 ϕ_{a} 可由解 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r})\right]\phi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r})=E_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}) \tag{5.2.21}$$

求得, $V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r})$ 是独立原子势. 对于简立方晶格, $\boldsymbol{R}=(a,0,0),(0,a,0)$ 和 $(0,0,a)$ 时, 其色散关系可以确定为

$$E(\boldsymbol{k})\approx E_{\mathrm{a}}+2E_{100}(\cos ak_x+\cos ak_y+\cos ak_z). \tag{5.2.22}$$

这种情况下 BZ 也是立方体, 带宽为 $12|E_{100}|$, 最低能量为 $E_{\mathrm{a}}+6E_{100}$.

紧束缚模型证明了一条重要的原理: 如果晶格间距 a 较大, 则N 个原子相互之间离得较远, 每个原子能级具有 n 重简并; 当 a 减小时, 波函数的重叠导致离域化的能带, 如图 5.2.4 所示.

§5.2.4 超晶格的 Kronig-Penney 模型

周期势场若用一系列等间距的 δ 函数势垒或长方势垒来表示, 就相应于 Kronig-Penney 模型. 我们可以具体考虑 GaAs – Ga $_{1-x}$ Al $_x$ As 半导体超晶格中电子的传播来阐明这一模型. 沿超晶格方向电子的运动可以简化为在具有较大晶格间距 $d=d_1+d_2$ 的一维周期方势阱中的运动. 如图 5.2.5 所示, 一个势阱和高为 V_0 的势垒相间排列, Kronig-Penney 模型给出的能量解在基质材料的导带和价带中形成一系列微带.

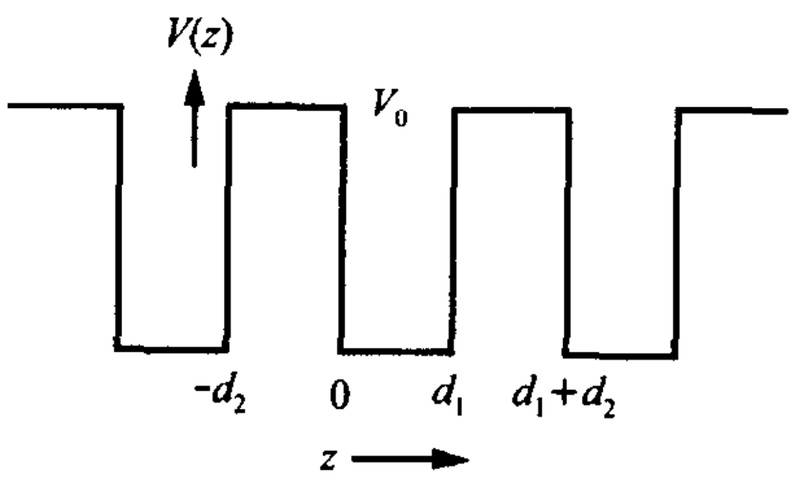


图 5.2.5 简化的一维超晶格势

电子的运动方程可写成

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}\psi+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi=0,\ \text{当}\ 0<z<d_1, \tag{5.2.23}$$

和

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}\psi+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi=0,\ \text{当}\ -d_2<z<0. \tag{5.2.24}$$

我们只考虑束缚态, 即 $E<V_0$, 可定义

$$\alpha^2=\frac{2mE}{\hbar^2},\ \beta^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2},$$

α、β 都是实数. 现在方程 (5.2.23) 式和 (5.2.24) 式可以写成

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}\psi+\alpha^2\psi=0,\ \text{当}\ 0<z<d_1, \tag{5.2.25}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}\psi-\beta^2\psi=0,\ \text{当}\ -d_2<z<0. \tag{5.2.26}$$

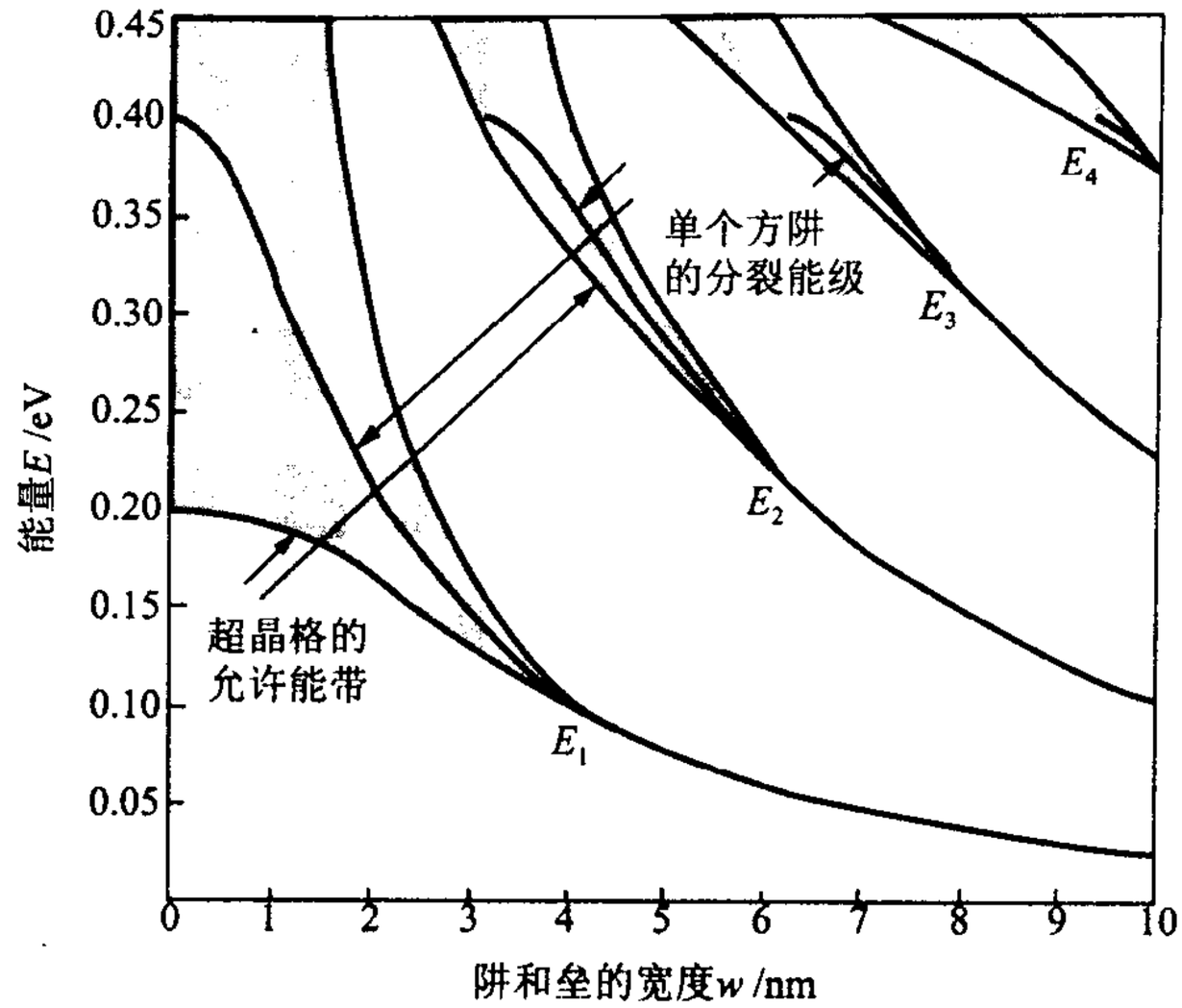


图 5.2.6 GaAs–$Ga_{1-x}Al_xAs$ 的子带

周期性的超晶格势提示我们用 Bloch 定理

$$\psi(z) = u_k(z)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} \tag{5.2.27}$$

来解 (5.2.25) 式和 (5.2.26) 式, 其中 $u_k(z)$ 是周期为 $d = d_1 + d_2$ 的沿 z 方向的周期函数. 将 (5.2.27) 式代入 (5.2.25) 式和 (5.2.26) 式得

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}u_k + 2\mathrm{i}k\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}u_k + (\alpha^2 - k^2)u_k = 0, \text{ 当 } 0 < z < d_1, \tag{5.2.28}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}u_k + 2\mathrm{i}k\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}u_k - (\beta^2 + k^2)u_k = 0, \text{ 当 } -d_2 < z < 0. \tag{5.2.29}$$

设 $u_k(z) = \exp(mz)$ 为特解, 我们得到一般解

$$u_1 = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\alpha-k)z} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\alpha+k)z}, \tag{5.2.30}$$

$$u_2 = C\mathrm{e}^{(\beta-\mathrm{i}k)z} + D\mathrm{e}^{-(\beta+\mathrm{i}k)z}, \tag{5.2.31}$$

这里 A, B, C, D 是常数. 它们的选择必须满足波函数的边界连续条件, 即

$$u_1(z)|_0 = u_2(z)|_0, \quad \left.\frac{\mathrm{d}u_1(z)}{\mathrm{d}z}\right|_0 = \left.\frac{\mathrm{d}u_2(z)}{\mathrm{d}z}\right|_0,$$

$$u_1(z)|_{d_1} = u_2(z)|_{-d_2}, \quad \left.\frac{d_1(z)}{\mathrm{d}z}\right|_{\mathrm{d}u_1} = \left.\frac{\mathrm{d}u_2(z)}{\mathrm{d}z}\right|_{-d_2}.$$

由它们得到 4×4 的行列式, 给出了能量 – 波矢和特定参数的关系

$$\frac{\beta^2-\alpha^2}{2\alpha\beta}\sinh\beta d_2\sin\alpha d_1+\cosh\beta d_2\cos\alpha d_1=\cos k(d_1+d_2). \tag{5.2.32}$$

超晶格内允许的能带可以从如下表达式来计算:

$$-1\leqslant\left(\frac{V_0}{2E}-1\right)\left(\frac{V_0}{E}-1\right)^{-1/2}\sin\left(\frac{d_1(2mE)^{1/2}}{\hbar}\right)\sinh\left(\frac{d_2[2m(V_0-E)]^{1/2}}{\hbar}\right)+$$

$$\cos\left(\frac{d_1(2mE)^{1/2}}{\hbar}\right)\cosh\left(\frac{d_2[2m(V_0-E)]^{1/2}}{\hbar}\right)\leqslant 1, \tag{5.2.33}$$

其中 E 是沿超晶格方向的电子能量. 就 GaAs–$Ga_{1-x}Al_xAs$ 来说, $V_0=0.4$ eV, $m^*=0.1m_0$. 设 $d_1=d_2$, 最低的 4 个允许能带可作为宽度的函数计算出来, 如图 5.2.6[①].

超晶格的周期通常比原来的晶格常数大. 超晶格势对基质材料的带结构产生扰动, 导致原来的 Brillouin 区分离成一系列微区. 禁戒区把基质晶体的导带分裂成很窄的子带. 对于周期为 d 的超晶格势, 我们将发现有 d/a 个子带, 如图 5.2.7, 可以说 Brillouin 区发生了折叠.

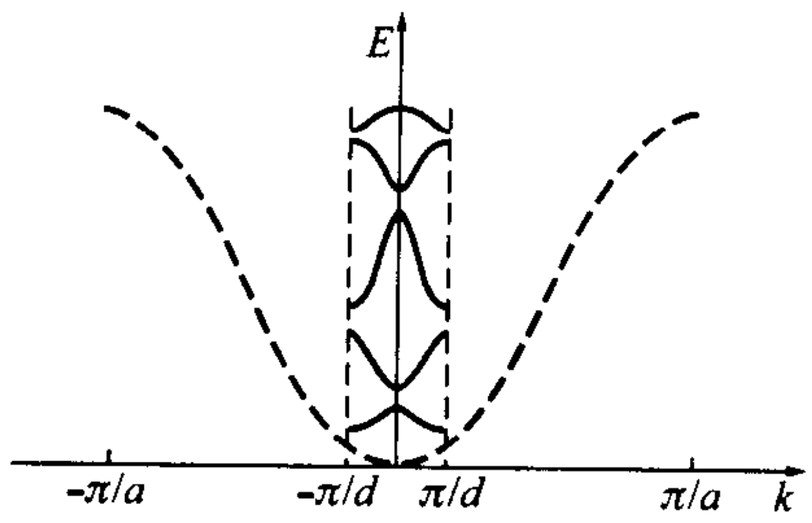


图 5.2.7 超晶格的 Brillouin 区折叠

§5.2.5 态密度和维度性

态密度就是单位体积和单位能量间隔内态的数目. 考虑一个长度为 L 的 d 维盒子, 在周期边界条件下, 每个波矢占据的倒空间体积为

$$\Delta\boldsymbol{k}=\left(\frac{2\pi}{L}\right)^d. \tag{5.2.34}$$

在倒空间中, 位于 k 到 $k+\mathrm{d}k$ 壳层内态的数目就是

$$\mathrm{d}N=2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^d\int_k^{k+\mathrm{d}k}\mathrm{d}\boldsymbol{k}. \tag{5.2.35}$$

从抛物型色散关系 $E(\boldsymbol{k})=\hbar^2k^2/2m$, 我们可以得到态密度

$$g(E)=\frac{1}{L^d}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E}=\begin{cases}\dfrac{1}{2\pi^2}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}E^{1/2}, & \text{当 } d=3;\\ \dfrac{m}{\pi\hbar^2}, & \text{当 } d=2;\\ \left(\dfrac{m}{2\pi^2\hbar^2}\right)^{1/2}E^{-1/2}, & \text{当 } d=1.\end{cases} \tag{5.2.36}$$

[①]L.Esaki. in Synthetic Modulated Structures. (eds. L.G.Chang (张立纲). B.C.Giessen.) Orlando: Academic Press. 1985.

其结果如图 5.2.8 所示. 显然态密度与维数密切相关, 而且不同维数的态密度的差别将极大地影响系统的行为.

我们看到二维电子气的态密度是常数 $g(E_{xy}) = m/\pi\hbar^2$, 然而实际的系统经常是准二维的. 结合 xy 平面和受限制的 z 方向的运动, 我们可以考虑对第 n 个能态, 电子可以填充到第 n 个子带, 这样

$$g(E) = nm/\pi\hbar^2. \tag{5.2.37}$$

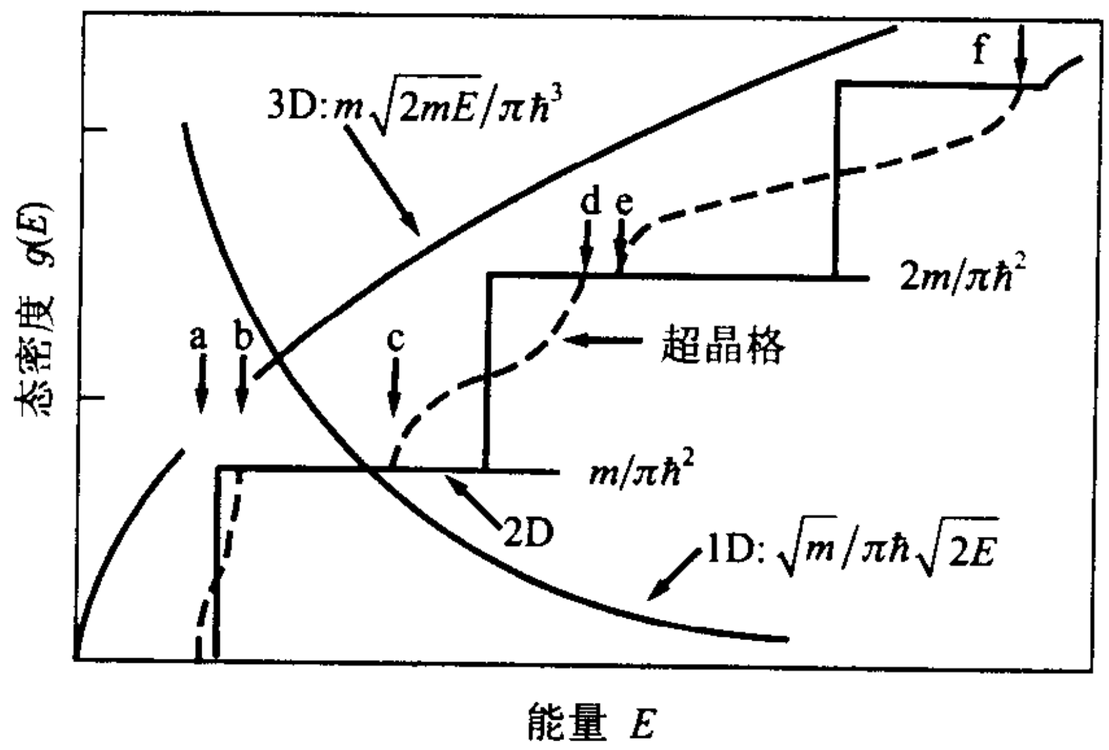


图 5.2.8 一维、二维和三维电子系统的态密度, 以及一个超晶格的态密度. 超晶格的态密度包括最初的三个子带, 如 (a) 与 (b) 之间的 E_1, (c) 与 (d) 之间的 E_2, 及 (e) 与 (f) 之间的 E_3

相对于三维晶体的抛物型能带和二维电子气的台阶曲线, 超晶格的态密度是双重效应的结果. 从图 5.2.8 可见, 在垂直方向电子的能量不再是分立的能态, 而是扩展为窄带. 来自不同势阱中的电子波函数发生交叠. 于是我们可以写出

$$g(E) = \left(\frac{m}{\pi\hbar^2}\right)\frac{1}{2\pi}k_z(E) \times 2, \tag{5.2.38}$$

其中 $k_z(E)$ 来自色散曲线的微带, 而因子 2 来源于对每个能量 E_z 存在简并的两个 k_z 值.

§5.3 格波与弹性波

在周期结构中, 由热运动引起的原子在平衡位置附近的振动将形成格波. 晶体的许多热力学性质都涉及到格波. 当振动的波长很长时, 结构的原子细节对波动没有多少影响, 那么介质可以看作弹性连续介质. 近几年来, 人工周期复合介质中弹性波的传播也吸引了很多人的研究兴趣.

§5.3.1 格波的色散关系

从含时方程 (5.1.3)式, 我们得到一个描述晶格振动的定态方程

$$M_s\omega^2 u_{ls\alpha} = \sum_{l's'\beta} \Phi_{ls\alpha,l's'\beta} u_{l's'\beta}. \tag{5.3.1}$$

从这个方程可以得到格波的色散关系.

现在我们考虑 (5.3.1) 式的解. 周期性表明该解应该是这样的, 即不同晶胞中的等价原子的位移满足 Bloch 定理. 因而, 我们写出特解

$$u_{ls\alpha} = M_s^{-1/2} U_{s\alpha}(\boldsymbol{k}) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l}}, \tag{5.3.2}$$

$\boldsymbol{k}$ 代表波矢, $s = 1, \cdots, n$, 代表一个单胞中有 n 个原子. 将 (5.3.2) 式代入 (5.3.1) 式, 得到波幅 $U_{s\alpha}(\boldsymbol{k})$ 满足的 $3n$ 个联立方程

$$\omega^2(\boldsymbol{k}) U_{s\alpha}(\boldsymbol{k}) = \sum_{s'\beta} D_{s\alpha,s'\beta}(\boldsymbol{k}) U_{s'\beta}(\boldsymbol{k}), \tag{5.3.3}$$

这里

$$D_{s\alpha,s'\beta}(\boldsymbol{k}) = (M_s M_{s'})^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{l}} \Phi_{0s\alpha,l's'\beta} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l}}. \tag{5.3.4}$$

(5.3.3) 式可以写成矩阵形式

$$\omega^2(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{U}(\boldsymbol{k}) = D(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{U}(\boldsymbol{k}), \tag{5.3.5}$$

$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k})$ 是 $3n \times 3n$ 的方阵, 称为动力学矩阵; $\boldsymbol{U}(k)$ 是 $3n \times 1$ 的列矩阵, 表示振动状态的本征矢量. 通常 (5.3.5) 式中的特征频率由久期方程决定, 即

$$|\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k}) - \omega^2(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{I}| = 0, \tag{5.3.6}$$

其中 $\boldsymbol{I}$ 是 $3n \times 3n$ 的单位矩阵. 对于 $j = 1, \cdots, 3n$, 有 $3n$ 个本征频率 $\omega_j^2(\boldsymbol{k})$. 由于动力学矩阵 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k})$ 是 Hermite 的, 即

$$\boldsymbol{D}_{s\alpha,s'\beta}(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{D}^*_{s'\beta,s\alpha}(\boldsymbol{k}),$$

且具有一些对称性, 比如 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{D}(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G})$, $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{D}(-\boldsymbol{k})$, $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{D}(g\boldsymbol{k})$, 其中 g 是实空间中晶体点群的一个元素, 所有的频率是实的并满足相应的对称性质. 知道本征频率 $\omega_j^2(\boldsymbol{k})$ 后, 相应的本征矢量 $\boldsymbol{U}_{s\alpha,j}(\boldsymbol{k})$ 可由 (5.3.3) 式求出.

此外, 考虑到每个 $\boldsymbol{k}$ 均有 $3n$ 个波动解, 故总共有 $3nN$ 个独立解. 我们可以将原子位移的通解写成独立特解的叠加

$$\boldsymbol{U}_{ls\alpha} = (NM_s)^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{k}j} \boldsymbol{U}_{s\alpha,j}(\boldsymbol{k}) \exp\{\mathrm{i}[\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l} - \omega_j(\boldsymbol{k})t]\}, \tag{5.3.7}$$

这是关于位移的 Fourier 展开, 含时因子 $\exp[-\mathrm{i}\omega_j(\boldsymbol{k})t]$ 是为解的完整性而添加的. 一般地, N 是个大数目, (5.3.1) 式实际上代表无限多个耦合方程, 但可通过周期性约化至 $3n$ 个 (5.3.3) 式. $3nN$ 个本征频率形成了关于 $\boldsymbol{k}$ 的函数的连续曲线. $\omega=\omega_j(\boldsymbol{k})$ $(j=1,\cdots,3n)$ 有 $3n\times 3n$ 支色散曲线.

要了解格波的物理性质, 研究简单的线性双原子链模型是方便的. 设两种质量分别为 M_1 和 M_2 的原子被交替放置形成一维周期晶格, 原子间距为 a. 每个元胞里有两个原子, 元胞的大小为 $2a$. 假设原子间仅有力常数为 f 的最近邻力的作用, 则势能有如下形式:

$$\Phi=\frac{1}{2}\sum_m f(u_m-u_{m+1})^2. \tag{5.3.8}$$

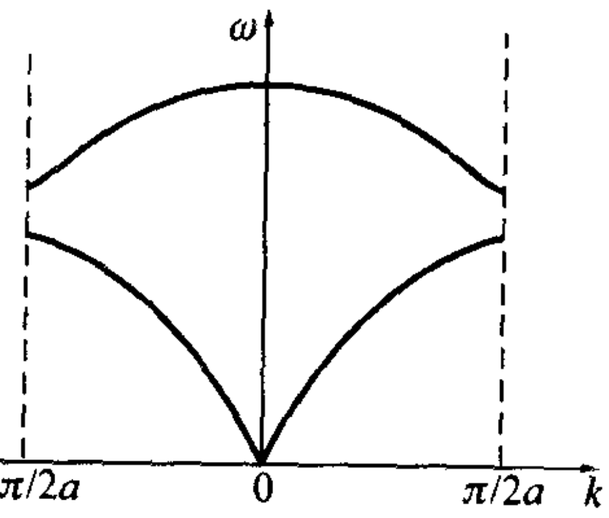


图 5.3.1 线性双原子晶格的通带和禁带

这个一维双原子链的运动方程为

$$M_1\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}u_{2m+1}=-f(2u_{2m+1}-u_{2m}-u_{2m+2}),$$

$$M_2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}u_{2m+2}=-f(2u_{2m+2}-u_{2m+1}-u_{2m+3}). \tag{5.3.9}$$

我们将一组试探解

$$u_{2m+1}=U_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}[k(2m+1)a-\omega t]},\ u_{2m+2}=U_2\mathrm{e}^{\mathrm{i}[k(2m+2)a-\omega t]} \tag{5.3.10}$$

代入 (5.3.9) 式, 得到久期方程

$$-\omega^2M_1U_1=-2fU_1+2f\cos(ka)U_2,$$

$$-\omega^2M_2U_2=-2fU_2+2f\cos(ka)U_1. \tag{5.3.11}$$

本征频率可从行列式

$$\begin{vmatrix} 2f-M_1\omega^2 & -2f\cos(ka) \\ -2f\cos(ka) & 2f-M_2\omega^2 \end{vmatrix}=0. \tag{5.3.12}$$

解得, 有两个本征频率, 它们均是波矢的函数, 即

$$\omega_\pm^2=f\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\pm f\left[\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)^2-\frac{4\sin^2(ka)}{M_1M_2}\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{5.3.13}$$

(5.3.13) 式的结果示于图 5.3.1 中. 从图上可见存在两个频率分支, 一支叫声学支, 一支叫光学支. 这是两个通带, 还存在两个禁带, 一个在两个分支中间, 一个在光学

支上方. 在通带中 k 是实的, 格波无衰减地传播; 在禁带中, $k=\alpha+\mathrm{i}\beta$ 是复数, 它的虚部导致衰减. 声学和光学模式之间的频隙是由 M_1 和 M_2 的质量差异引起的. 当这一差异减少时, 隙宽也降低, 直至 $M_1=M_2$ 时, 间隙消失. 然而, 当单胞中包含一个以上处在不同位置的同种原子时, 光学支仍可以存在. 高频截止来源于晶格的分立结构.

§5.3.2 格波的频谱

为了讨论与晶格振动相关的物理性质, 有必要知道频率分布函数. 频率分布函数被定义为单位频率间隔内的振动频率数. 形式上它可表示为

$$g(\omega)=\lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{1}{\Delta\omega}\sum_{j}\sum_{\boldsymbol{k}}^{\omega\leqslant\omega_j(\boldsymbol{k})\leqslant\omega+\Delta\omega}=\sum_{j}\sum_{\boldsymbol{k}}\delta(\omega-\omega_j(\boldsymbol{k})). \tag{5.3.14}$$

由于总共有 $3nN$ 个本征频率, 所以 $g(\omega)$ 满足以下条件:

$$\int_0^\infty g(\omega)\mathrm{d}\omega=3nN. \tag{5.3.15}$$

当允许的波矢 $\boldsymbol{k}$ 密集分布时, (5.3.14) 式中对 $\boldsymbol{k}$ 的求和可用熟知的积分关系式代替, 即

$$\sum_{\boldsymbol{k}}\to\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int_{\mathrm{BZ}}\mathrm{d}\boldsymbol{k}, \tag{5.3.16}$$

那么

$$g(\omega)=\lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{1}{\Delta\omega}\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\sum_{j}\int_{\omega\leqslant\omega_j(\boldsymbol{k})\leqslant\omega+\Delta\omega}\mathrm{d}\boldsymbol{k}. \tag{5.3.17}$$

对 $\boldsymbol{k}$ 的体积分可转变为面积分. 设 $\mathrm{d}S$ 为与频率 ω 相对应的等频率面的元面积, 考虑到 $\nabla_{\boldsymbol{k}}\omega_j(\boldsymbol{k})$ 是 $\boldsymbol{k}$ 空间的频率函数的梯度, 我们可以写出

$$\Delta k=\Delta\omega/|\nabla\omega_j(\boldsymbol{k})|,$$

因而

$$\int_{\omega\leqslant\omega_j(\boldsymbol{k})\leqslant\omega+\Delta\omega}\mathrm{d}\boldsymbol{k}=\int_S\mathrm{d}S\Delta k=\Delta\omega\int_S\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla\omega_j(\boldsymbol{k})|}. \tag{5.3.18}$$

利用这一结果, (5.3.17) 式变成

$$g(\omega)=\sum_j g_j(\omega)=\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\sum_j\int_S\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla\omega_j(\boldsymbol{k})|}. \tag{5.3.19}$$

这个公式在晶格模式谱以及电子态的理论中都是非常有用的. 在 $\nabla\omega_j(\boldsymbol{k})=0$ 处, 被积函数发散, $g(\omega)$ 在这点是奇异的, 被称为 van Hove 奇异点.

频率分布函数 $g(\omega)$ 是个重要的物理量, 特别是与几个热力学性质相联系. 然而, 频率分布函数的通式很难得到. 实际上, 许多结果都是基于数值计算的方法, 选择适当的 $\boldsymbol{k}$ 值网格, 然后解 (5.3.5) 式, 从而找出对每个 $\Delta\omega$ 的范围有多少个 $\omega(\boldsymbol{k})$.

在一些情况下, 有两个近似方法被证明是有效的. 一个是 Einstein 模型. 在晶格动力学理论出现之前, 讨论固体中原子运动的最基本的想法之一就是 Einstein 模型. 在这个模型中, 每个原子都在其近邻原子的力场形成的势阱中振动, 像一个简单的谐振子. 于是晶体的激发谱包含了间距为 $\hbar\omega_{\mathrm{E}}$ 的能级, 而 ω_{E} 是 Einstein 频率, 即每个原子在其势阱中的振动频率. 它的频谱为

$$g(\omega) = 3nN\delta(\omega - \omega_{\mathrm{E}}). \tag{5.3.20}$$

这个模型在不少情况下有用, 特别是当温度相对较高时, 不同原子独立振动的假设是合理的.

第二个模型是 Debye 模型. 现在我们将从分立的晶格过渡到连续介质. 可以注意到, 在色散曲线的 $3n$ 个分支中, 当 $\boldsymbol{k}$ 接近 0 时, 3 个声学支趋近零频率, 这对应着长波长的情况, 原子的细节可以不予考虑, 固体就被当作各向同性的连续介质, 这样的振动相当于弹性波, 而弹性波的色散关系为

$$\omega_{\mathrm{l}} = v_{\mathrm{l}}k,\ \omega_{\mathrm{t}} = v_{\mathrm{t}}k, \tag{5.3.21}$$

下标 l 和 t 分别代表纵波和横波模式. 从 (5.3.16) 式, 对每个模式, 我们可以写出

$$g(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}4\pi k^2\mathrm{d}k = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}4\pi\left(\frac{\omega}{v}\right)^2\frac{\mathrm{d}\omega}{v},$$

故频率分布函数为

$$g(\omega) = \frac{\Omega}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v^3}. \tag{5.3.22}$$

由于同时存在三个不同模式, 即一个纵波和两个横波, (5.3.22) 式就可修正为

$$g(\omega) = \frac{\Omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_{\mathrm{l}}^3} + \frac{2}{v_{\mathrm{t}}^3}\right)\omega^2. \tag{5.3.23}$$

Debye 模型成功地用于解释低温下固体的热力学性质, 特别是对固体的低温比热 T^3 的温度依赖关系. 在模型计算中, 我们需要知道频率的范围. 很显然下限是 $\omega = 0$, 上限截止频率可通过要求总模式数等于固体的总自由度数来确定, 即

$$\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} g(\omega)\mathrm{d}\omega = 3nN. \tag{5.3.24}$$

上限截止频率 ω_{D} 被称为 Debye 频率. 将 (5.3.23) 式代入 (5.3.24) 式, 结果为

$$\omega_{\mathrm{D}} = \left(\frac{6\pi^2 nN}{\Omega}\right)^{1/3} v_{\mathrm{a}}, \tag{5.3.25}$$

其中 v_{a} 由 $3/v_{\mathrm{a}}^3 = (1/v_{\mathrm{l}}^3 + 2/v_{\mathrm{t}}^3)$ 来定义. 和 Debye 频率相对应的 Debye 特征温度 θ_{D}, 由关系式 $\theta_{\mathrm{D}} = \hbar\omega_{\mathrm{D}}/k_{\mathrm{B}}$ 确定. 从概念上来看, 可以认为在 $T > \theta_{\mathrm{D}}$ 时, 所有的格波都被激发了; 而在 $T < \theta_{\mathrm{D}}$ 时, 仅有部分低频率的格波被激发. 这就是固体低温比热 T^3 定律的物理根源.

§5.3.3 周期复合介质中的弹性波 – 声子晶体

弹性波或声波在不均匀介质中的传播是地质学和固体物理学中的重要课题. 我们的注意力集中在周期介质中弹性波传播出现带隙的可能性. 对于弹性波来说, 在不均匀介质中产生带隙是困难的, 因为既有横模又有纵模, 且每一个都必须产生彼此交叠的禁带以利于总谱隙的出现. 这种不同特征的禁带间的交叠会因纵波和横波的速度不同而变得复杂. 因而, 寻找弹性波的谱隙成为富有挑战性的难题.

我们考虑局部各向同性介质中的弹性波方程

$$\rho(\boldsymbol{r})\frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left[\lambda(\boldsymbol{r})\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\beta}\right] + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left[\mu(\boldsymbol{r})\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha}\right)\right],\ \alpha,\beta = 1,2,3, \tag{5.3.26}$$

u_α 和 x_α 是位移矢量 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 和位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 的直角坐标分量, $\lambda(\boldsymbol{r})$ 和 $\mu(\boldsymbol{r})$ 是 Lamé 系数, $\rho(\boldsymbol{r})$ 是密度, 重复性指标相当于求和. Lamé 系数和密度是 $\boldsymbol{r}$ 的周期函数, 即

$$\lambda(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}) = \lambda(\boldsymbol{r}),\ \mu(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}) = \mu(\boldsymbol{r}),\ \rho(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}) = \rho(\boldsymbol{r}), \tag{5.3.27}$$

故能够按 Fourier 级数展开. 由于 (5.3.26) 式中所有系数的共同周期性, 按照 Bloch 定理, 其本征解应满足关系 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{U}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$, 其中 $\boldsymbol{k}$ 被限制在第一 Brillouin 区, 而 $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$ 也是 $\boldsymbol{r}$ 的周期函数, 所以也可以按 Fourier 级数展开. 于是, 我们得到

$$\begin{aligned}\omega^2 c u_{\alpha,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}} = \sum_{\boldsymbol{G}'}\Bigg\{&\sum_{\beta,\boldsymbol{G}''}\rho^{-1}_{\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}''}\left[\lambda_{\boldsymbol{G}''-\boldsymbol{G}'}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}')_\beta(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'')_\alpha + \right.\\ &\left.\mu_{\boldsymbol{G}''-\boldsymbol{G}'}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}')_\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'')_\beta\right]u_{\beta,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'} + \\ &\sum_{\boldsymbol{G}''}\left[\rho^{-1}_{\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}''}\mu_{\boldsymbol{G}''-\boldsymbol{G}'}\sum_\beta(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}')_\beta(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'')_\beta\right]u_{\alpha,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'}\Bigg\},\end{aligned} \tag{5.3.28}$$

这里 c 是声速, $\boldsymbol{G}$ 是倒格矢. 如果 (5.3.28) 式中的无穷级数用 N 个倒格矢截断, 则 (5.3.28) 式可以约化成一个 $3N\times 3$ 阶的矩阵本征方程, 包括 $3N$ 个未知系数 $u_{\alpha,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}$. 具体计算中可以增加倒格矢数 N 直至得到所期望的收敛性.

图 5.3.2 从理论计算上显示了弹性波在周期复合介质中传播时出现能隙; 而图 5.3.3 则从实验上证实了能隙的存在. 这类对超声波传播具有能隙的人工结构, 被称为声子晶体.

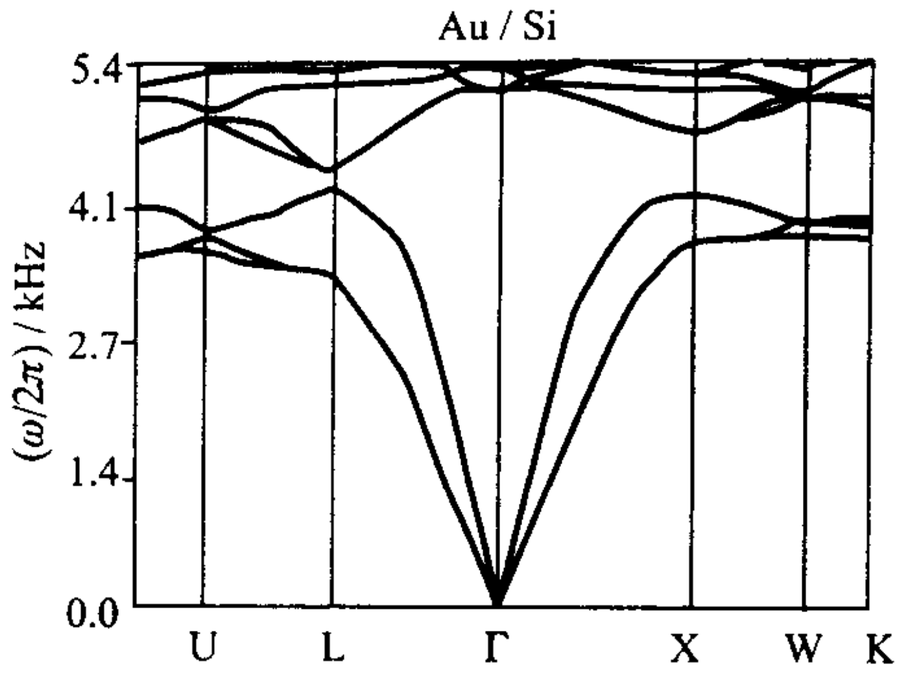


图 5.3.2 周期复合介质的色散关系. 引自 E.N.Economou, M.Sigalas. J Acous. Soc. Am., 1994, 95: 1734

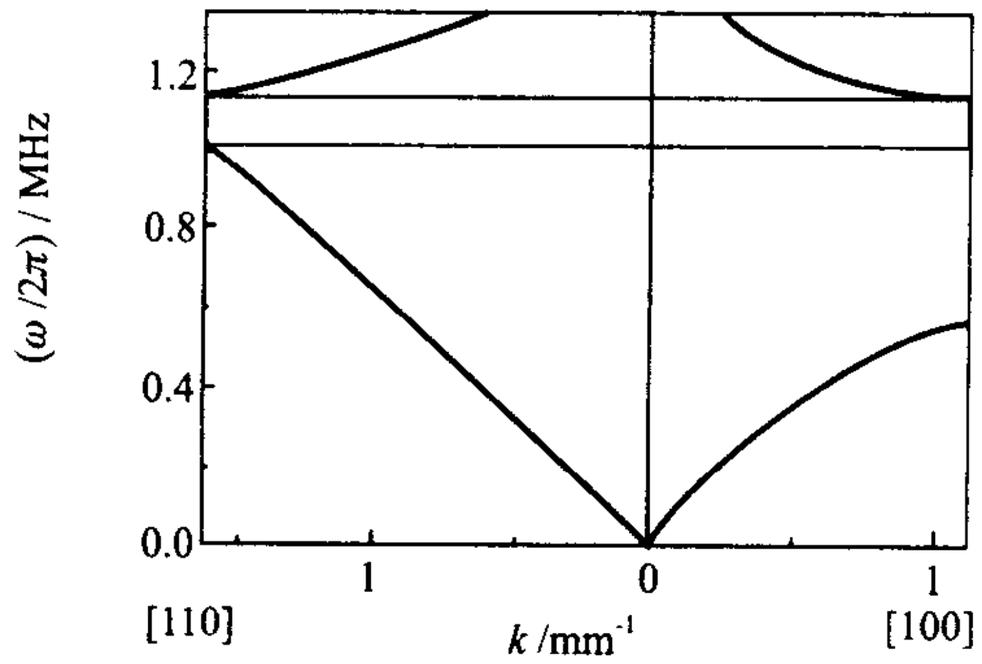


图 5.3.3 二维周期结构中超声波色散关系的实验结果. 引自 F.R.Montero de Espinosa, E.Jimenez, M.Torres. Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 1208

§5.4 周期结构中的电磁波

一般情况下, 我们可以研究在介电常数和磁导率随空间变化的介质中电磁波的传播. 为简单起见, $\epsilon(\boldsymbol{r})$ 和 $\mu(\boldsymbol{r})$ 被假设为位置的标量函数. 这里我们只关心非磁性介质, 所以 μ 是常数, 可取为 $\mu = 1$. 满足 (5.1.6) 式的介电常数具有周期性.

§5.4.1 层状周期介质中的光子带隙

在考虑更复杂的人工周期介电结构之前, 先考察一下层状周期介质是有益的. 如图 5.4.1(a), 两种厚度为 d_1 和 d_2 的薄层交替放置, 其介电常数分别为 ϵ_1 和 ϵ_2. 假定堆积方向为 z, 而 xy 平面无限大且均匀. 则该系统中电磁波的传播可简化为

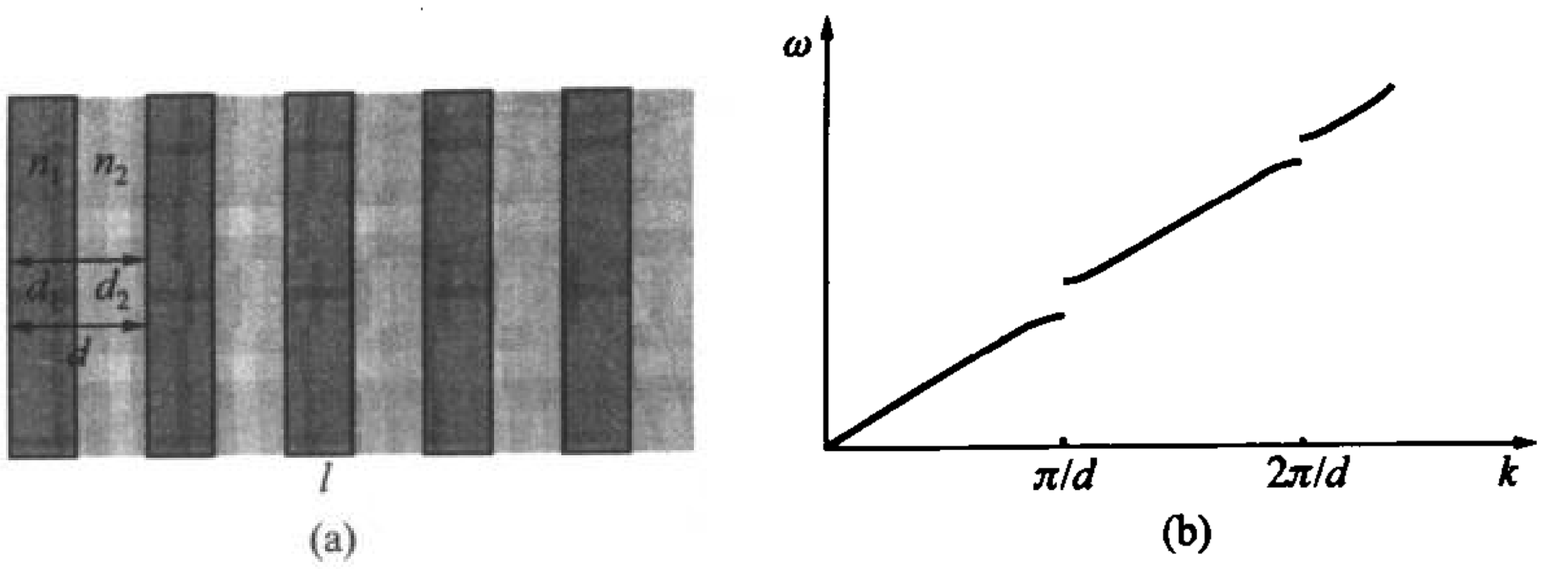


图 5.4.1 (a) 包含两种厚度分别为 d_1 和 d_2 的薄层的层状周期介质; (b) 一维周期介电结构的色散关系

一维问题, 即只考虑沿 z 方向传播的问题. 现在 (5.1.13) 式简化为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}E(z)+\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(z)E(z)=0. \tag{5.4.1}$$

单胞由薄层 1 和 2 组成, 晶格间距为 $d=d_1+d_2$, 故介电常数的周期性可表示为

$$\epsilon(z+d)=\epsilon(z), \tag{5.4.2}$$

这使 (5.4.1) 式的解具有 Bloch 波形式

$$E(z+d)=E(z)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kd}. \tag{5.4.3}$$

我们可以进一步写出第 l 个单胞的薄层 1 和 2 中以及第 $(l+1)$ 个单胞的薄层 1 中的解:

$$\begin{aligned} E_l^{(1)}(z) &= A_l\mathrm{e}^{\mathrm{i}q_1z}+B_l\mathrm{e}^{-\mathrm{i}q_1z}, \\ E_l^{(2)}(z) &= C_l\mathrm{e}^{\mathrm{i}q_2z}+D_l\mathrm{e}^{-\mathrm{i}q_2z}, \\ E_{l+1}^{(1)}(z) &= A_{l+1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}q_1z}+B_{l+1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}q_1z}, \end{aligned} \tag{5.4.4}$$

在此我们定义 $q_1=\sqrt{\epsilon_1}\omega/c=n_1\omega/c$, $q_2=\sqrt{\epsilon_2}\omega/c=n_2\omega/c$, n_1 和 n_2 是折射率. A_l, B_l, C_l 和 D_l 是电场的振幅. 为方便起见, 取每个薄层的左面为坐标原点, 那么利用边界上 E 和 $\mathrm{d}E/\mathrm{d}z$ 的连续性, 可以得到

$$\begin{pmatrix} A_{l+1} \\ B_{l+1} \end{pmatrix}=\boldsymbol{T}\begin{pmatrix} A_l \\ B_l \end{pmatrix}, \tag{5.4.5}$$

$\boldsymbol{T}$ 是 2×2 阶的幺模传递矩阵, 其矩阵元为

$$\begin{aligned} T_{11} &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}q_1 d_1}\left[\cos(q_2 d_2)+\frac{\mathrm{i}}{2}\left(\frac{n_1}{n_2}+\frac{n_2}{n_1}\right)\sin(q_2 d_2)\right], \\ T_{12} &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}q_1 d_1}\frac{\mathrm{i}}{2}\left(\frac{n_1}{n_2}-\frac{n_2}{n_1}\right)\sin(q_2 d_2), \\ T_{21} &= T_{12}^{*},\ T_{22}=T_{11}^{*}. \end{aligned} \tag{5.4.6}$$

(5.4.3) 式相当于

$$\begin{pmatrix} A_{l+1} \\ B_{l+1} \end{pmatrix} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kd}\begin{pmatrix} A_l \\ B_l \end{pmatrix}. \tag{5.4.7}$$

将其代入 (5.4.5) 式, 可得

$$(\boldsymbol{T}-\mathrm{e}^{\mathrm{i}kd}\boldsymbol{I})\begin{pmatrix} A_l \\ B_l \end{pmatrix} = 0. \tag{5.4.8}$$

如果考虑从 A_l, B_l, 到 A_{l-1}, B_{l-1} 的逆过程, 则得到

$$(\boldsymbol{T}^{-1}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kd}\boldsymbol{I}) = \begin{pmatrix} A_l \\ B_l \end{pmatrix}. \tag{5.4.9}$$

结合两个表达式, 可得

$$\cos kd = \frac{1}{2}(T+T^{-1}) = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\ T. \tag{5.4.10}$$

最后我们得到一个超越方程:

$$\cos k(d_1+d_2) = \cos\frac{n_1\omega d_1}{c}\cos\frac{n_2\omega d_2}{c} - \frac{1}{2}\left(\frac{n_1}{n_2}+\frac{n_2}{n_1}\right)\sin\frac{n_1\omega d_1}{c}\sin\frac{n_2\omega d_2}{c}. \tag{5.4.11}$$

由此可确定一维周期结构中电磁波传播的色散关系. 数值结果显示在图 5.4.1(b) 中. 显然, 对于频率 ω 有通带和禁带之分. 禁带出现在 Brillouin 区的边界上, 而能隙宽度显然与 n_1/n_2 或 ϵ_1/ϵ_2 的比值有关. 以 GaAs/GaAlAs 多层结构为例, $\epsilon_1/\epsilon_2 = 13/12$ 时能隙就很小. 如将 GaAlAs 层换为空气层, $\epsilon_1/\epsilon_2 = 13$, 这时能隙就明显增大. 为了获得介电常数的高对比度, 经常用介电常数大的材料与空气的组合来构成光子晶体.

§5.4.2 X 射线动力学衍射

正如我们在 §5.1.3 节中所谈到的, 对周期结构中电磁波传播的相当早的系统观察就是三维晶体中的 X 射线衍射. 一个简单的理论, 即运动学 X 射线衍射理论时常被用到. 对小的或者有缺陷的晶体, 该理论是正确的. 对于大而完整的晶体, 多

重散射不能被忽略, 入射波和散射波的相互作用增强. 这种相互作用的结果主要依赖于最终 X 射线波场和晶体内散射原子分布的动力学平衡. 因而, X 射线衍射的动力学理论被拓展去更精确地说明衍射机制, 即晶体中波场的形成. 相反, 运动学理论仅考虑反射功率.

为了描述晶体中的波场, 可将 (5.1.13) 式用通常衍射物理学的形式表示为

$$\nabla^2 \boldsymbol{D} + K^2 \boldsymbol{D} + \nabla \times \nabla \times [\chi(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{D}] = 0, \tag{5.4.12}$$

这里 ω 和 K 分别是真空中电磁波的频率和波矢, 满足 $K = |\boldsymbol{K}| = \omega/c$. 需注意的是, $\chi(\boldsymbol{r})$ 在确定晶体中电磁波的行为时是最重要的. 现在晶体被看作是在原子位置周围电子的连续分布. 由于原子核的质量较大, 它对入射电磁波的散射可以忽略不计. 故只有来自电子分布的散射才对射线波场有贡献. 用一个简单的模型可以得到

$$\chi(\boldsymbol{r}) = -\frac{e^2}{m\omega^2} \rho(\boldsymbol{r}), \tag{5.4.13}$$

这里 $\rho(\boldsymbol{r})$ 是电子密度, 大约为 $10^{23} \sim 10^{25}\ \mathrm{cm}^{-3}$. 根据上式可以发现, 在 X 射线范围内 $\chi \approx 10^{-6} \sim 10^{-4}$, 于是介电常数 ≈ 1. 对于如此小的 χ 或空间均匀的介电常数, 要清楚地显示频隙是困难的. 但我们仍期待有一些来自 $\chi(\boldsymbol{r})$ 周期性的结果.

参量 $\chi(\boldsymbol{r})$ 是与晶体的晶格具有相同周期的三维周期函数, 故可以表示为 Fourier 级数

$$\chi(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} \chi_{\boldsymbol{G}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{5.4.14}$$

其中

$$\chi_{\boldsymbol{G}} = \Omega_{\mathrm{c}}^{-1} \int_{\Omega_{\mathrm{c}}} \chi(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} = -\frac{4\pi e^2}{m\omega^2 \Omega_{\mathrm{c}}} F_{\boldsymbol{G}}, \tag{5.4.15}$$

这里 Ω_{c} 是单胞体积, 而结构因子定义为

$$F_{\boldsymbol{G}} = \sum_j f_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}_j}, \tag{5.4.16}$$

其中 f_j 是 $\boldsymbol{r}_j$ 处的原子散射因子.

(5.4.12) 式的解也具有 Bloch 函数的形式, 可以表示为平面波的叠加

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} \boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{5.4.17}$$

这里 $\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}$ 是满足 Bragg 定理的按倒格矢 $\boldsymbol{G}$ 反射的波矢, 即

$$\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}} = \boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{G}, \tag{5.4.18}$$

而 $\boldsymbol{k}_0$ 是晶体中的入射波矢, 系数 $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}}$ 是复矢量. 在这种情况下, Bloch 波描述了一个由无穷个波矢为 $\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}$ 的平面波构成的波场. $\boldsymbol{D}_0$ 是入射光束的电位移矢量, 而 $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}}$ 代表衍射光束的电位移矢量. 将 (5.4.14) 式和 (5.4.17) 式代入 (5.4.12) 式中, 可得到基本方程

$$\left(K^2-\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}^2\right)\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}}-\sum_{\boldsymbol{G}'}\chi_{\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}'}\left[\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}\times\left(\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}\times\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}'}\right)\right]=0. \tag{5.4.19}$$

由于 $\boldsymbol{G}$ 可取为无穷多个倒格矢, (5.4.19) 式代表了无穷多个方程.

通常的处理是双波近似. 因为只有在 $k_{\boldsymbol{G}}$ 非常接近 K 的情况下, 振幅 $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}}$ 才有较大贡献, 所以除了入射波 $\boldsymbol{D}_0$ 外, 只需考虑一个衍射波 $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}}$, 于是

$$\begin{aligned}(k_0^2-K^2)\boldsymbol{D}_0 &= k_0^2(\chi_0\boldsymbol{D}_0+\chi_{-\boldsymbol{G}}\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}}),\\ (k_{\boldsymbol{G}}^2-K^2)\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}} &= k_{\boldsymbol{G}}^2(\chi_{\boldsymbol{G}}\boldsymbol{D}_0+\chi_0\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}}).\end{aligned} \tag{5.4.20}$$

值得注意的是 $\chi_{-\boldsymbol{G}}$ 也出现在上式中, 这是不难理解的. 因为动力学衍射理论要考虑晶体中入射光束和衍射光束之间的相互作用, 必然涉及格面 $-\boldsymbol{G}$ 的衍射效应. 一般地入射波与衍射波存在两种偏振态: σ 偏振, 即 $\boldsymbol{D}$ 垂直于反射面 ($\boldsymbol{k}_0$ 与 $\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}$ 所确定的平面); 以及 π 偏振, 即 $\boldsymbol{D}$ 平行于反射面. 这样一来, 引入偏振因子 C 的 (5.4.20) 式可以简化为一组标量方程式

$$\begin{aligned}(k_0^2-K^2)D_0 &= k_0^2(\chi_0D_0+C\chi_{-\boldsymbol{G}}D_{\boldsymbol{G}}),\\ (k_{\boldsymbol{G}}^2-K^2)D_{\boldsymbol{G}} &= k_{\boldsymbol{G}}^2(C\chi_{\boldsymbol{G}}D_0+\chi_0D_{\boldsymbol{G}}).\end{aligned} \tag{5.4.21}$$

这里的 $C=1$ 为 σ 偏振态; $C=\cos 2\theta$ 为 π 偏振态, 而 2θ 为 $\boldsymbol{D}_0$ 与 $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}}$ 之间的夹角.

引入折射率 n, 它等于晶体中的平均波数 k 与真空中 K 的比值,

$$n=\frac{k}{K}=1+\frac{1}{2}\chi_0=\left(1-\frac{e^2\langle\rho(\boldsymbol{r})\rangle}{m\omega^2}\right)<1. \tag{5.4.22}$$

再引入近似

$$\begin{aligned}&k_0^2-K^2-k_0^2\chi_0\approx k_0^2-K^2\left(1+\frac{1}{2}\chi_0\right)^2=k_0^2-k^2,\\ &k_{\boldsymbol{G}}^2-K^2-k_{\boldsymbol{G}}^2\chi_0\approx k_{\boldsymbol{G}}^2-k^2,\\ &k_0+k\approx k_{\boldsymbol{G}}+k\approx 2K.\end{aligned} \tag{5.4.23}$$

(5.4.21) 式有非零解的条件是系数行列式为零, 即

$$\begin{vmatrix} k_0-k & -\frac{1}{2}CK\chi_{-\boldsymbol{G}}\\ -\frac{1}{2}CK\chi_{\boldsymbol{G}} & k_{\boldsymbol{G}}-k\end{vmatrix}=0. \tag{5.4.24}$$

于是得到

$$(k_0 - k)(k_G - k) - \frac{1}{4}C^2K^2\chi_{-G}\chi_G = 0. \tag{5.4.25}$$

这就是 X 射线动力学衍射理论的色散关系. 如果波矢都是实的 (即忽略波被介质的吸收), 色散关系可以形象地用倒空间的色散面 (等能量面) 来表示. 在倒空间中倒格矢从 O 点指向 G 点, 显然 O 与 G 分别为 $\boldsymbol{k}_0$ 与 $\boldsymbol{k}_G$ 的终端. 但由于 $\boldsymbol{k}_G = \boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{G}$ 条件的制约, $\boldsymbol{k}_0$ 与 $\boldsymbol{k}_G$ 的始端必然联结在一起, 被称为联结点 (tie point). 联结点的轨迹构成一组曲面 $S^{(1)}$ 与 $S^{(2)}$, 即色散面 (参看图 5.4.2, 图中 P 为联结点). 它是分为两支的旋转双曲柱面 (以 $\boldsymbol{G}$ 矢量为旋转轴), 在接近满足 Bragg 条件的区域可以放大用图 5.4.2(b) 来表示. 由于偏振因子 C 的差异, 色散面再分为两支, 在图上

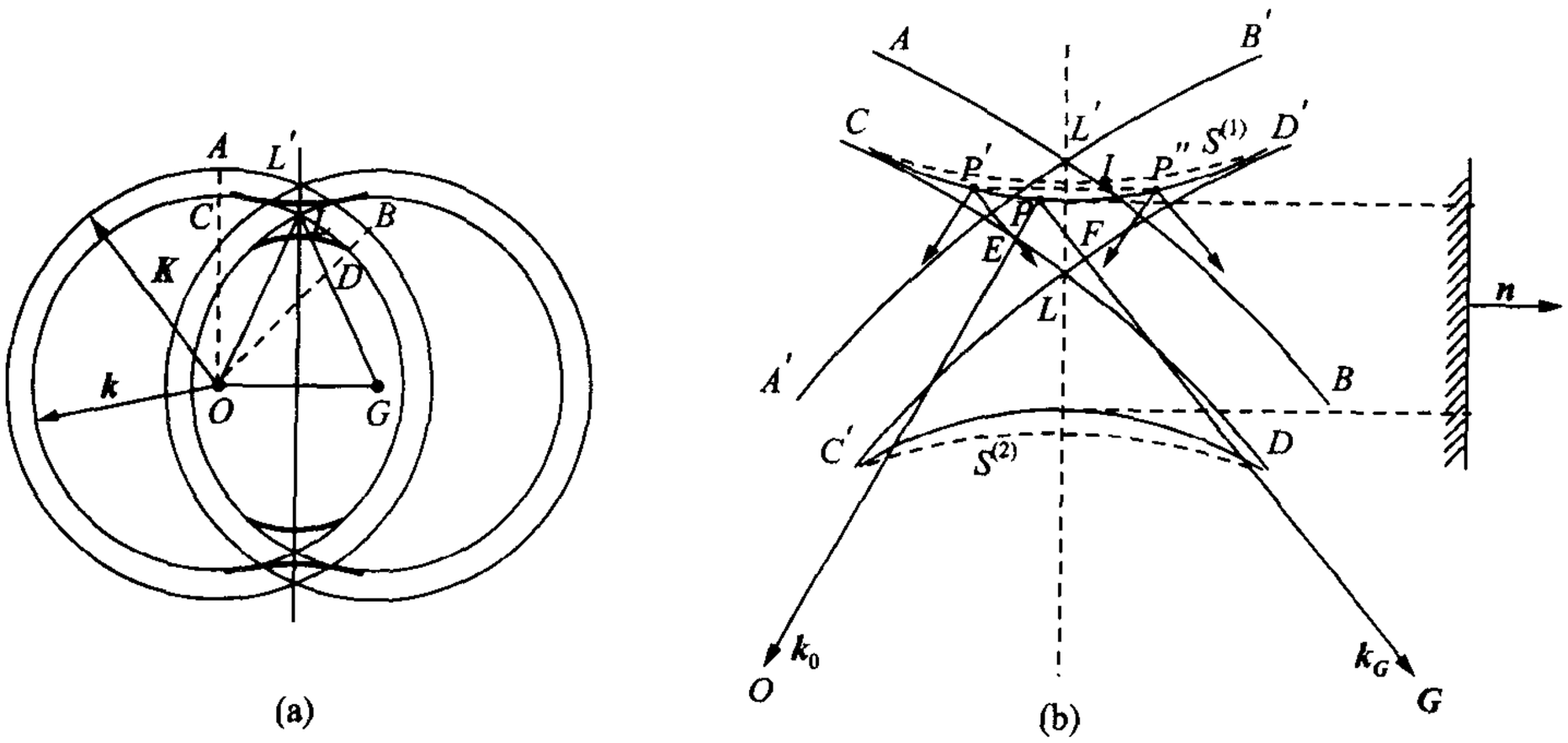


图 5.4.2 双波近似下倒空间色散面. (a) 全局图 $\left(K - k = \left|\frac{1}{2}x_0\right|\right)$; (b) 动力学衍射区的局部放大图

分别用虚线 (σ 偏振) 和实线 (π 偏振) 来表示. 知道了联结点 P 在色散面上的位置, 就可以确定动力学衍射条件下 $\boldsymbol{k}_0$ 与 $\boldsymbol{k}_G$ 的方向与振幅的比值. 应该强调指出, 在动力学衍射条件下晶体中传播的波不再是平面波, 而是受 Bragg 原子面周期调制的 Bloch 波, 并且入射波与衍射波的波矢方向也可以稍微偏离 Bragg 方程所规定的条件. 值得注意的是, 色散面在 $\boldsymbol{k}$ 空间中分为上下两叶, 两叶之间的间隙和能带理论中的能隙相当.

关键问题在于能否从实验中检测出能隙的存在. 由于晶体的 X 射线衍射实验总是在晶体之外进行检测的, 因而晶体表面上的条件必然影响到实验的结果. 我们将在第七章中专门讨论与表面有关的问题. 这里只涉及波穿过表面的连续性条件, 着重讨论波矢的连续性问题. 如果 $\boldsymbol{\tau}$ 为界面上的任意单位矢量, 则每个界面两侧的

波的连续性条件可以表示为

$$\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{\tau})=\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{\tau})=\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}\cdot\boldsymbol{\tau}), \tag{5.4.26}$$

即要求波矢的切向分量是连续的, 而法向分量容许有差异, 即

$$\boldsymbol{K}-\boldsymbol{k}_0=\boldsymbol{K}-\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}=\delta k\boldsymbol{n}, \tag{5.4.27}$$

$\boldsymbol{n}$ 为界面法向的单位矢量. 晶体内外表面波矢之差仅为 $\delta k\boldsymbol{n}$, 即沿表面法向的一个矢量.

如果晶体表面法向与倒格矢 $\boldsymbol{G}$ 平行, 在衍射物理中这一配置称为对称 Bragg 情形. 我们可以设想真空中入射波矢 $\boldsymbol{K}$ 的始端沿图 5.4.2(b) 中的 AB 曲线滑行 (相当于入射角变化), 当进入动力学衍射区, 从 $\boldsymbol{K}$ 矢量始端在 AB 上某一点 (例如 I) 作平行于表面法线 $\boldsymbol{n}$ 的一横线, 将和色散面的一叶相交于 P' 与 P'' 两点, 这两点就确定了晶体内 $\boldsymbol{k}_0$ 与 $\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}$ 始端的两个联结点 (IP' 与 IP'' 线段代表了满足 (5.4.27) 式的两个不同的 $\delta k\boldsymbol{n}$ 的数值). 值得注意, 在接近 Bragg 条件时, 这一横线可能落在能隙之内, 不和任一支色散面相交, 这样在晶体内无从激发 $\boldsymbol{k}_0$ 与 $\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{G}}$, 就表明出现了全反射. 在 Bragg 情况下全反射的出现验证了能隙的存在. 虽然这一能隙只有在特定的条件下且甚小的角度范围内方能显示出来.

§5.4.3 光子晶体的能隙

正如 §5.4.2 所述, 对于 X 射线而言, 要在真实晶体中产生带隙是非常困难的. 关键就在于 X 射线的介电常数在所有材料中起伏甚小. 然而, 一些三维人工周期结构能够明显地呈现出电磁波的带隙. 由于波的共同特征, 对于在这些周期结构中电磁波的传播而言, 也许有些频率范围内存在一些不允许的模式. 电磁波传播的频率 – 波矢关系涉及到光子能带结构. 光子能带结构依赖于晶体结构、晶格常数、所嵌入的介电物体的形状、组成材料的介电常数、以及填充分数, 即晶体总体积中被任何一种材料占有的百分数. 真实的光子带隙应该是两种偏振在 $\boldsymbol{k}$ 空间的任何方向都是禁戒的.

先从实验上来看, 人工三维面心立方介电结构可以用高介电常数材料有规律地排列空洞来获得. 该结构显示出在微波范围内光子态密度中产生频隙. 电磁波穿过光子晶体时的相位和振幅测量反映出频率 – 波矢关系, 如图 5.4.3 所示.

理论上, 光子的色散关系可以用电位移矢量 $\boldsymbol{D}$, 或电场强度 $\boldsymbol{E}$, 或磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 建立波动方程来计算. 理论处理和数值结果是一样的. 为了保持与 X 射线动力学衍射理论的一致性, 我们仍然从 $\boldsymbol{D}$ 开始. 在 (5.1.13) 式中, 按照 Bloch 定理, 电位移矢量 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$ 可写成 Bloch 函数的形式

$$\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{5.4.28}$$

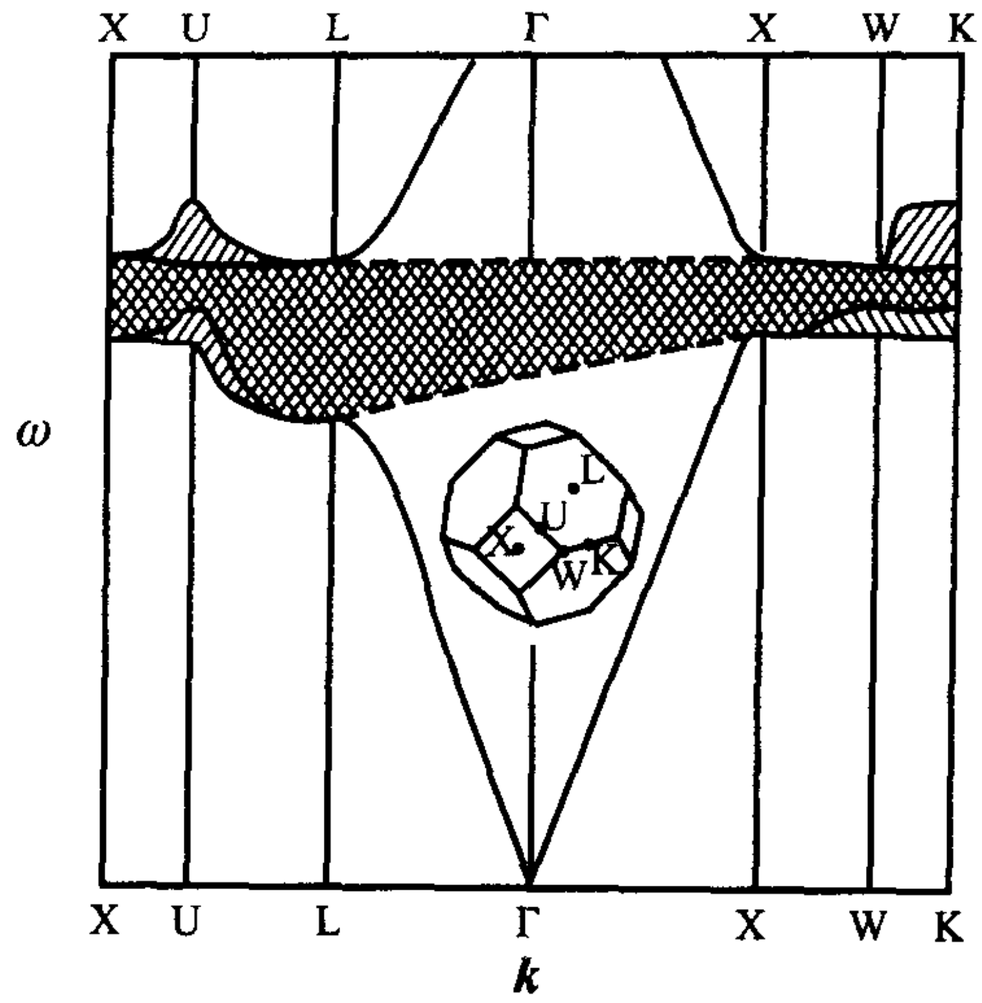


图 5.4.3 在球 – 空气组成的人工介电晶体的倒空间中, 被实验观察到的光子能带结构. 引自 E.Yablonovitch, T.J.Gmitter. Phys. Rev. Lett., 1989, 63: 1950

函数 $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 是 $\boldsymbol{r}$ 的周期函数, 并与 $\chi(\boldsymbol{r})$ 具有相同的周期. 相应的本征值 $\omega^2(\boldsymbol{k})$ 给出频带的色散关系. Bloch 函数形成了晶体动量表象的基集. 由于 $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 是周期性的, 它可以用倒格矢 $\boldsymbol{G}$ 按平面波展开, 故 $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 可写成

$$\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} \boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{5.4.29}$$

这里 $\boldsymbol{k}$ 是 Bloch 动量, 存在于第一 Brillouin 区内. 由于 $\nabla \cdot \boldsymbol{D} = 0$, 故 (5.4.27) 式给出

$$\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}} \cdot (\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}) = 0. \tag{5.4.30}$$

将 (5.4.29) 式代入 (5.1.13) 式中, 就得到 Fourier 系数 $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}}$ 满足的方程

$$Q_{\boldsymbol{G}} \boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}} + \sum_{\boldsymbol{G}'} \chi_{\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}'} \left[(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) \cdot \boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}'}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) - |\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|^2 \boldsymbol{D}_{\boldsymbol{G}'} \right] = 0, \tag{5.4.31}$$

这里

$$Q_{\boldsymbol{G}} = |\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|^2 - \omega^2/c^2. \tag{5.4.32}$$

用直角坐标分量表示, 我们得到久期行列式

$$\left| Q_{\boldsymbol{G}} \delta_{\boldsymbol{G},\boldsymbol{G}'} \delta_{\alpha,\beta} \chi_{\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G}} \left[(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}')_\alpha (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}')_\beta - |\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'|^2 \delta_{\alpha,\beta} \right] \right| = 0, \tag{5.4.33}$$

$\alpha, \beta = x, y, z.$

如果我们规定球内介电常数 ϵ_{a} 和背景介电常数 ϵ_{b}, 则 (5.4.31) 式可从数值上解出. 取 N 个平面波, $N \geqslant 300$ 时有较好的收敛性. 这导致 $3N \times 3N$ 阶行列式, 从而给出 $3N$ 个本征模式. 由于电磁波是横波, 对于每个平面波都有两种不同的偏振, 故共有 $2N$ 个允许模式, 而另外 N 个非物理解就应该舍弃.

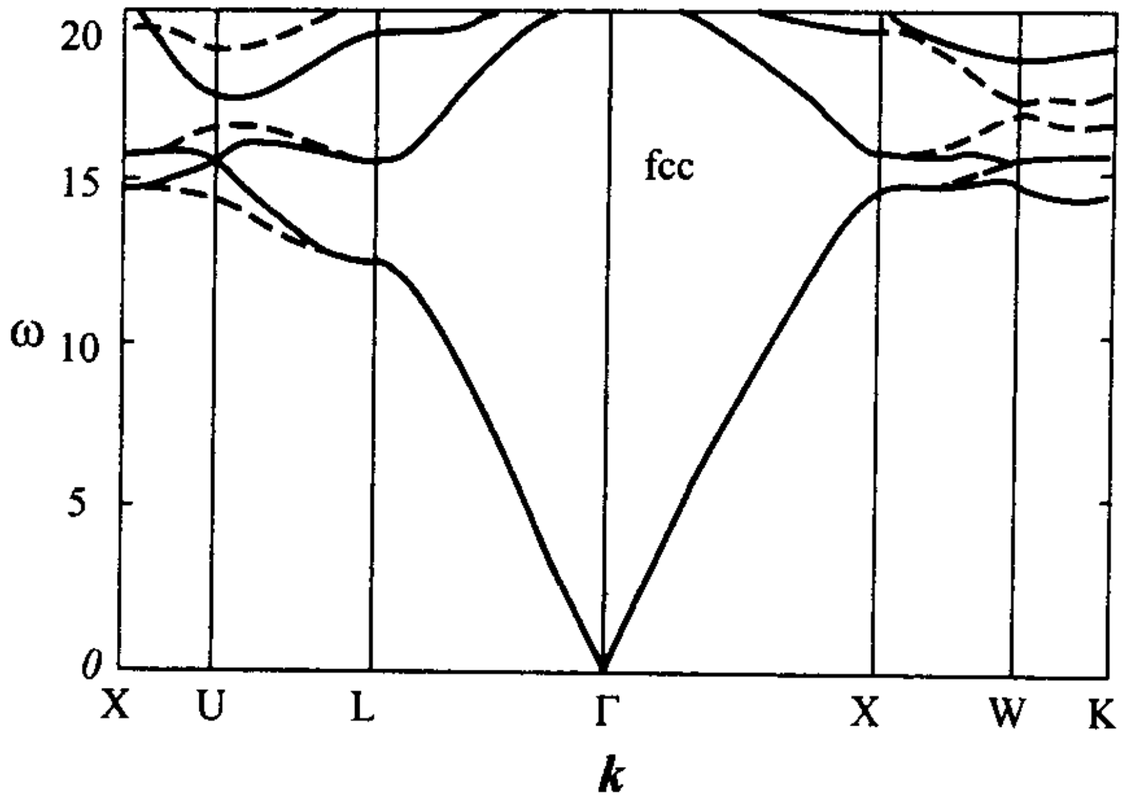


图 5.4.4 面心立方介电结构的理论光子能带结构. 引自 K.M.Leung, Y.E.Liu. Phys. Rev. Lett., 1990, 65: 2646

图 5.4.4 显示了 Brillouin 区中沿对称性方向的 $\boldsymbol{k}$ 的光子能带结构的数值结果. 计算时取 $\epsilon_{\mathrm{b}} = 1, \epsilon_{\mathrm{a}} = 12.25$. 与图 5.4.3 比较, 两者非常相似. 但在图 5.4.4 中, 我们不能找到一个真正贯穿 Brillouin 区所有方向的频隙. 在对称点 W 和 U 附近存在一些不协调处. 在 W 点, 第二、三频带是简并的; 在 U 点, 发生了第二、三频带结构的交叉. 所以理论计算仅表现出一个赝频隙, 它覆盖了 Brillouin 区的绝大部分但不是全部的区域. 对这个不协调有一个简单的解释, 即理论计算采用的元胞具有较高的对称性, 导致了本征频率在 W 和 U 处的简并. 基于这种考虑, 可以设法通过改变面心立方晶体中元胞的对称性来消除简并度. 如所期待的, 一个完整的, 具有足够频率宽度的光子带隙在实验上被观测到. 值得指出, 对金刚石介电结构, 即使用球形介质来构筑元胞, 完整的光子带隙也容易得到.

前面我们沿用了 $\boldsymbol{D}$ 矢量场来处理光子晶体中的电磁波的传播问题. 如果采用磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 来处理这类问题, 则有其特殊方便之处. $\boldsymbol{H}$ 场的波动方程可以表达为

$$\nabla \times \left[\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r})} \nabla \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})\right] = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}). \tag{5.4.34}$$

引入算子 Θ,

$$\Theta \equiv \nabla \times \left[\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r})} \nabla \times\right],$$

则

$$\Theta \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}). \tag{5.4.35}$$

可以证明, 算子 Θ 是 Hermite 型的, 这样一来, (5.4.35) 式就是方程 $\boldsymbol{H}$ 的本征值问题: 对 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$ 进行一系列运算 (如算子 Θ), 如果 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$ 确实是允许的电磁模, 它就等于原来的 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$ 乘上一常数. 如果采用 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$ 场, 问题就不像这样单纯. 因而在光子晶体理论中常用的方案是先计算出 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$, 然后再用关系式

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{\mathrm{i}c}{\omega\epsilon(\boldsymbol{r})}\right] \nabla \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}), \tag{5.4.36}$$

求出 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$. 若 $\epsilon(\boldsymbol{r})$ 作周期性分布, 相应地可以求出 Bloch 型 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$ 场,

$$\boldsymbol{H}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{H}_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})}, \tag{5.4.37}$$

随即可相应地求出 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$ 场或 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$ 场. 作为求解本征值问题, 光子晶体和能带理论有其相似之处. 不过量子力学中的 Hermite 算子将被 Θ 所取代, 即

$$\mathcal{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) \to \Theta \equiv \nabla \times \left[\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r})}\nabla\times\right].$$

光子晶体的研究始于微波频段, 因为按照 §5.1.3 中所阐述的调谐条件, 微波波长较长, 故对应的光子晶体的元胞尺寸较大, 因而容易制作. 到 20 世纪 90 年代中后期, 研究工作就集中于红外和可见光频段. 这显然是由于光子晶体可用于操纵光的传播, 因此在激光技术特别是光通信方面有很大的应用潜力. 从理论上来看, Maxwell 方程中并不具有根本性的特征长度, 因而光子晶体的行为就具有标度不变性: 从微波频段的厘米尺寸缩小到光波频段的微米或亚微米尺寸不引起任何本质性的变化, 尽管电磁波在介质中传播的色散关系是有差异的. 研究光子晶体的难点在于实验制备方面. 目前制备技术尚未定型, 下述两种方法采用的较多: 其一是平面工艺的微蚀刻方法; 另一是等径微球的自组装方法. 前者偏于二维结构; 而后者则在二维和三维结构中都可应用. 自然界早就存在一种色彩变幻的宝石 – 蛋白石 (opal), 是亚微米尺寸的无定形 SiO_2 等径微球排列成的三维周期结构, 如 §4.1.1 所介绍. 目前用自组装方法制备的光子晶体, 有的是采用蛋白石结构 (微球为具有高折射率介质), 也有的采用反蛋白石结构, 微球被浸蚀为空洞而间隙位置则充满了高折射率的介质.

§5.4.4 非线性光学晶体的准相位匹配

前面所述的光子晶体是对折射率进行人工调制, 属线性光学的范畴. 自从激光问世之后, 光学中开辟了一个新的领域, 即非线性光学. 在激光的强电场作用下, 晶

体中的电极化矢量 $\boldsymbol{P}$ 除了线性项外, 还有非线性项, 即

$$\boldsymbol{P}/\epsilon_0 = \chi \boldsymbol{E} + \chi^{(2)} \boldsymbol{E}\boldsymbol{E} + \chi^{(3)} \boldsymbol{E}\boldsymbol{E}\boldsymbol{E} + \cdots \tag{5.4.38}$$

这里的 $\chi^{(2)}$ 为二阶非线性极化率 (是 3 阶张量), $\chi^{(3)}$ 为三阶非线性极化率 (是 4 阶张量). 由于 $\chi^{(3)}$ 的数值比 $\chi^{(2)}$ 约小 5 个数量级, 以下的讨论就略去了含 $\chi^{(3)}$ 的项.

非线性极化项的存在导致了激光的频率转换, 如倍频、和频与差频. 下面只具体讨论激光的倍频, 即频率为 ω 的光波产生频率为 2ω 的光波的过程. 当然不难将对倍频的讨论推广到和频与差频.

设想在一非线性光学晶体中沿 x 方向传播的一束单色平面波

$$E = E_0 \sin(\omega_1 t - k_1 x),$$

这里 $k_1 = n_1\omega_1/c = 2\pi n_1/\lambda_1$, 而 k_1 与 n_1 分别代表频率为 ω_1 的光波的波数与折射率. 这样的光波会在晶体中诱发倍频的非线性极化波

$$P(2\omega_1) = -\frac{1}{2}\chi^{(2)} E^2 \cos(2\omega_1 t - 2k_1 x).$$

偶极子的极化传播速度为

$$v_P = 2\omega_1/2k_1 = \omega_1/k_1 = v_1$$

与入射的基波相同. 这些以频率 2ω 振荡的偶极子群的辐射即构成了二次谐波, 其强度正比于 $\chi^{(2)}$ 的平方根和基波强度乘积的平方.

二次谐波事实上是两个波叠加的结果: 其一是与非线性极化波同步的受迫波

$$E'_{2\omega} = E' \cos(2\omega_1 t - 2k_1 x),$$

而另一则是自由传播的

$$E_{2\omega} = E'' \cos(2\omega_1 t - 2k_2 x),$$

这里 $k_2 = 2\omega_1 n_2/c$, 而 n_2 是频率为 $\omega_2 = 2\omega_1$ 的光波在晶体中的折射率. 由于介质存在色散关系 (即 $n_2 \neq n_1$), 因而就造成同频率的受迫波与自由波以不同的波速传播, 产生相位失配 $\Delta = k_2 - 2k_1$, 由于干涉的结果产生了空间的拍频效应. 使得波的振幅经过一段距离之后回归于零, 拍频的空间周期为 $2l_c = 2\pi/\Delta k$. 这样一来二次谐波的输出不会随晶体增大而增强. 由此可见, 要想获得高强度的倍频光输出, 就需要解决相位失配的问题. 一种常用的办法是利用双折射晶体非常光与正常光之间存在折射率的差异来抵消色散效应, 从而实现相位匹配 (phase matching), 即 $\Delta k = 0$. 另一种办法是 Bloembergen 于 1962 年就提出的利用非线性极化率正负交

替的人工周期结构来实现准位相匹配 (quasi-phase matching), 简称 QPM, 即令周期结构的倒格矢 G 来补偿相位失配 Δk, 即

$$\Delta k = k_2 - 2k_1 = G = \frac{\pi}{l_c}.$$

更一般地, 可以写作矢量的形式

$$\Delta \boldsymbol{k} = \boldsymbol{G}.$$

这里的 $2l_c$ 为非线性极化率正负交替的空间周期, l_c 被称为相干长度,

$$l_{\mathrm{c}} = \frac{\lambda}{4(n_2 - n_1)},$$

对于通常的非线性光学晶体而言, 约在微米的量级.

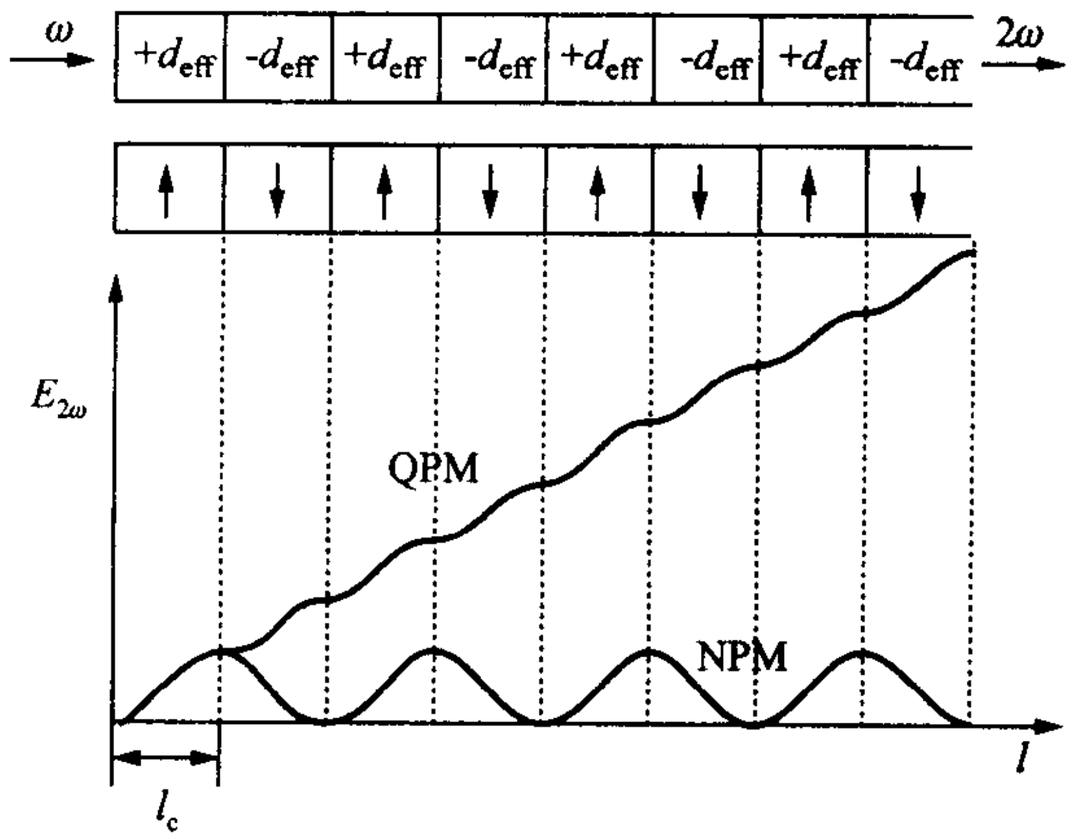


图 5.4.5 准相位匹配中激光二次谐波的振幅随光程的增长

图 5.4.5 显示出实现 QPM 与相位失配 (NPM) 的非线性光学晶体中倍频光振幅随光程的变化. 后者显示了空间拍频效应, 而前者则随长度的增加单调地增长. 准相位匹配的二次谐波输出可以达到相位匹配情况下相同的量级. 有时甚至还可以更强一些, 因为利用双折射来实现相位匹配限制了某些非线性光学系数的利用. 实现准相位匹配的方法在于制备出正负交替周期性铁电畴结构的晶体, 而畴的厚度正好调整为 l_{c}, 具体制备的方法有利用晶体生长中杂质条纹 (striation) 来诱发正负交替的畴结构或利用具有图样的电极来使晶体极化①.

①非线性光学晶体准相位匹配的理论设想见 J.A.Armstrong, N.Bloembergen et al. Phys. Rev., 1962, 127: 1918; 实验证实见 D.Feng (冯端), N.B.Ming (闵乃本) et al. Appl. Phys. Lett., 1980, 37: 609; 近年来的新进展见 N.B.Ming (闵乃本). Adv. Mater., 1999, 11: 1079.

§5.5 准周期结构中的波

正如前面所讨论的, 电子波、格波和电磁波在周期结构中都是 Bloch 波, 表现出扩展态的特征. 另外, 在第九章我们将看到, 在无序结构中波具有指数衰减的定域行为. 本节将讨论准周期结构中波的传播. 我们知道, 系统的结构特点影响其物理性质. 准周期性介于周期和无序之间, 因此带来了研究上的困难. 平移不变性的丧失意味着不能采用 Bloch 理论, 同时也说明非扩展态存在的可能性; 另一方面, 准周期的长程序使得波也不是严格定域化的.

§5.5.1 一维准晶的电子能谱和波函数

作为比较简单的情况, 我们研究在一维准晶的原型即 Fibonacci 格上运动的电子[①]. 研究一维准晶的电子性质一般采用紧束缚近似, 其基本方程是

$$t_i\psi_{i-1} + \varepsilon_i\psi_i + t_{i+1}\psi_{i+1} = E\psi_i, \tag{5.5.1}$$

这里 ψ_i 是电子在格点 i 上的概率幅, ε_i 是格点能量, t_i 是描述电子在格点 $i-1$ 和 i 之间的交叠积分. 通常让 ε_i 或 t_i 中的一个取两个不同值, 并且按准周期序列进行排列, 而把另一个取为与 i 无关的常数. 在这里我们考虑所谓传递模型, 即让 ε_i 等于零, 而让 t_i 取 t_{A} 和 t_{B} 两个值, 按 Fibonacci 格排列.

为了求解方程 (5.1.1), 我们采用周期性的边界条件. 于是整个结构变成以第 l 代 Fibonacci 格为元胞的周期晶格, 每个元胞包含 F_l 个格点. 当 l 趋近于无穷大时, 这个结构就趋于理想的 Fibonacci 格. 为简化电子问题, 令 $\varepsilon_i = 0$, 我们可以定义传递矩阵

$$\boldsymbol{M}(t_{i+1}, t_i) = \begin{pmatrix} E/t_{i+1} & -t_i/t_{i+1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{5.5.2}$$

和列矢量

$$\boldsymbol{\Psi}_i = \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_{i-1} \end{pmatrix}. \tag{5.5.3}$$

从 (5.5.1) 式可知, 列矢量之间由传递矩阵连接, 即

$$\boldsymbol{\Psi}_{i+1} = \boldsymbol{M}(t_{i+1}, t_i)\boldsymbol{\Psi}_i. \tag{5.5.4}$$

从全局来看, 由 (5.5.4) 式有

$$\boldsymbol{\Psi}_{i+1} = \boldsymbol{M}(i)\boldsymbol{\Psi}_1, \tag{5.5.5}$$

[①] M.Kohmoto, B.Sutherland, C.Tang. Phys. Rev. B, 1987, 35: 1020.

其中

$$\boldsymbol{M}(i)=\prod_{j=1}^{i}\boldsymbol{M}(t_{j+1},t_j). \tag{5.5.6}$$

解决问题的关键就是计算传递矩阵 $\boldsymbol{M}(i)$, 而对于 Fibonacci 格可以采用非常有效的方法来达到目的. 当 i 是 Fibonacci 数时, $\boldsymbol{M}(i)$ 可以用递推的方法得到, 定义 $\boldsymbol{M}_l=\boldsymbol{M}(F_l)$, 则有

$$\boldsymbol{M}_{l+1}=\boldsymbol{M}_{l-1}\boldsymbol{M}_l, \tag{5.5.7}$$

其中 $\boldsymbol{M}_1=\boldsymbol{M}(t_{\mathrm{A}},t_{\mathrm{A}})$,$\boldsymbol{M}_2=\boldsymbol{M}(t_{\mathrm{A}},t_{\mathrm{B}})\boldsymbol{M}(t_{\mathrm{B}},t_{\mathrm{A}})$. 对于一般的 i 则有

$$\boldsymbol{M}(i)=\boldsymbol{M}_{l_j}\cdots\boldsymbol{M}_{l_2}\boldsymbol{M}_{l_1}, \tag{5.5.8}$$

其中 $i=F_{l_1}+F_{l_2}+\cdots+F_{l_j}$, 且 $l_1>l_2>\cdots>l_j$.

递推关系式 (5.5.7) 式给出了一个有效的计算传递矩阵的方案, 然而更为重要的是它导致以下关系

$$\chi_{l+1}=2\chi_l\chi_{l-1}-\chi_{l-2}, \tag{5.5.9}$$

这里 $\chi_l=(1/2)\mathrm{Tr}\boldsymbol{M}_l$ 是矩阵的迹, 故 (5.5.9) 式称为迹映射. 事实上, 能谱的计算和主要特征都已经包含在这个非线性的动力学映射里. 从上面的式子可以导出一个不变量

$$I=\chi_{l+1}^2+\chi_l^2+\chi_{l-1}^2-2\chi_{l+1}\chi_l\chi_{l-1}-1. \tag{5.5.10}$$

其大小反映了准周期性的强弱.

一维准晶的电子能谱一般具有三分叉的 Cantor 集的特征, 而波函数往往表现出自相似的振幅分布. 图 5.5.1(a) 给出了 Fibonacci 链的积分态密度, 图中的平台部分对应于能隙. 图 5.5.1(b) 显示了对应于能谱中心一个能量的自相似波函数. 这个波函数既不是扩展态, 也不是定域态, 而是临界态 (critical state).

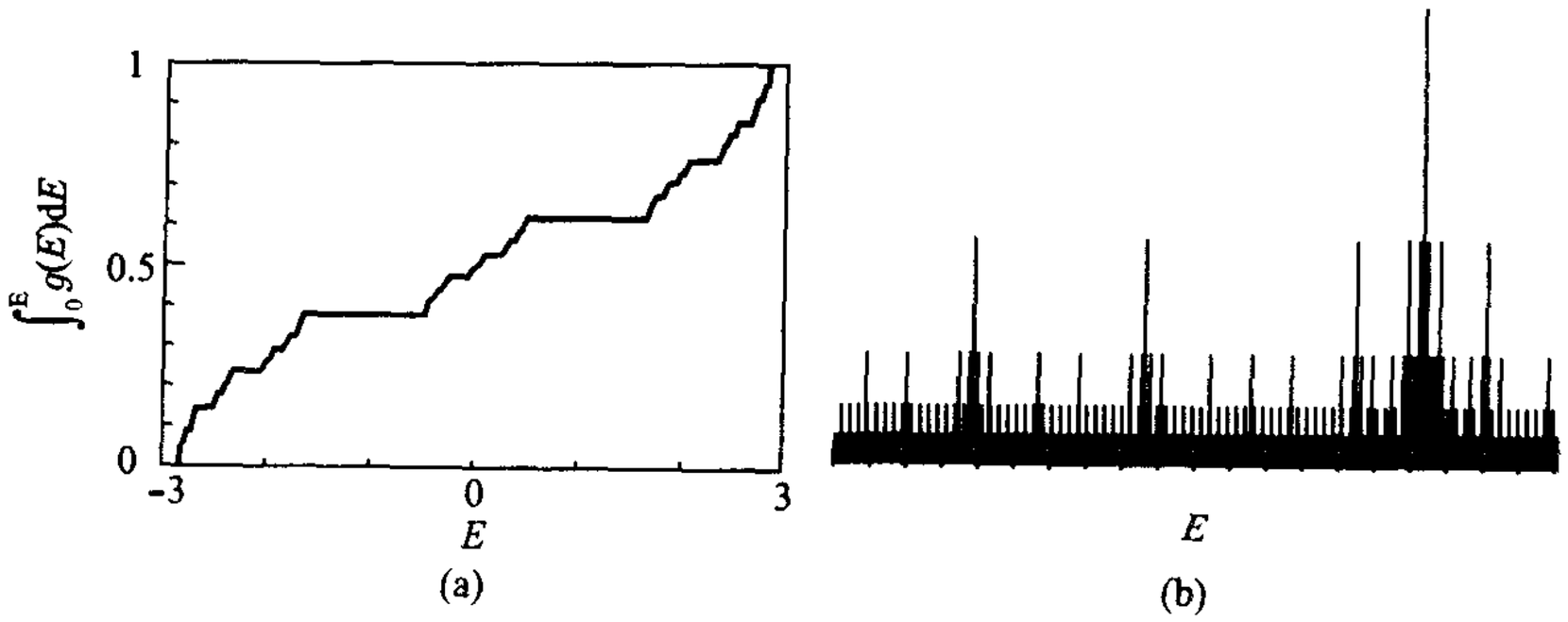


图 5.5.1 一维 Fibonacci 格的能谱: (a) 积分态密度; (b) 自相似波函数(能谱中段)

我们可以区分三种不同类型的能谱: 周期结构的绝对连续谱、无序结构的点状谱和准周期结构的奇异连续谱 (即连续而不可微的). 它们分别对应于三种不同的波函数: 扩展态、定域态和临界态. 考虑 d 维空间中波函数的远距离行为, 即 $L > |\boldsymbol{r}|$. 一个扩展态的波函数具有渐近均匀的振幅, 故

$$\int_{|\boldsymbol{r}|<L} |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} \sim L^d;$$

定域态的波函数是平方可积的, 可以写出

$$\int_{|\boldsymbol{r}|<L} |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} \sim L^0;$$

而临界态的波函数介于扩展态与定域态之间, 乃是按距离幂次方递减的, 即 $\psi(\boldsymbol{r}) \sim |\boldsymbol{r}|^{-\nu}$, 这里 $\nu \leqslant d/2$, 所以有

$$\int_{|\boldsymbol{r}|<L} |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} \sim L^{-2\nu+d}.$$

上述的传递矩阵方法不仅对处理电子结构问题有效, 也可以用来研究一维准周期结构中的晶格振动.

§5.5.2 人工 Fibonacci 结构中波的透射

随着分子束外延、磁控溅射和微刻线技术的发展, 人们已经能够制作人工准周期结构, 这些有限结构可以在波的透射上反映出准周期导致的物理特征①.

现在我们考虑电磁波在介电 Fibonacci 超晶格中的传播问题②. 超晶格的基本组元 A 和 B 有不同的介电常数. 考虑 A 层和 B 层之间的一个界面. 光在 A 层中的电场表达式为

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{A}} = \boldsymbol{E}_{\mathrm{A}}^{(1)} \exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}^{(1)} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)] + \boldsymbol{E}_{\mathrm{A}}^{(2)} \exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{A}}^{(2)} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)]. \tag{5.5.11}$$

①实验上利用分子束外延技术可以制作一维半导体准周期超晶格. 由 GaAs/AlAs 构成的两种不同组元 A 和 B 按照 Fibonacci 序列进行排列, X 射线谱和 Raman 散射谱揭示出这种准周期多层膜结构的一些特殊性质, 见 R.Merlin, et al. Phys. Rev. Lett., 1985, 55: 1768; 利用溅射技术可以制备准周期的金属超晶格, 并进行研究, 还可推广到 k 个分量的准周期超晶格, 参看 A.Hu (胡安), S.S.Jiang (蒋树声), et al. SPIE., 1994, 2364: 22.

②对一维 Fibonacci 结构的波透射, 理论上有许多研究, 如电磁波的透射见 M.Kohmoto, B.Sutherland, K.Iguchi. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2436; 声子的透射见 S.Tamura, J.P.Wolfe. Phys. Rev. B 1987, 36: 3491; 电子的透射见 G.J.Jin (金国钧), Z.D.Wang (汪子丹), et al. J Phys. Soc. Jpn., 1998, 67: 49.

将上式中的 A 换成 B 即可得到 B 层中的电场表达式. 对偏振方向垂直于超晶格表面的 TE 波, 界面处的边界条件为

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{A}}^{(1)} + E_{\mathrm{A}}^{(2)} &= E_{\mathrm{B}}^{(1)} + E_{\mathrm{B}}^{(2)}, \\ n_{\mathrm{A}} \cos\theta_{\mathrm{A}} \left(E_{\mathrm{A}}^{(1)} - E_{\mathrm{A}}^{(2)} \right) &= n_{\mathrm{B}} \cos\theta_{\mathrm{B}} \left(E_{\mathrm{B}}^{(1)} - E_{\mathrm{B}}^{(2)} \right), \end{aligned} \tag{5.5.12}$$

n_{A} 和 n_{B} 分别是 A 层和 B 层的折射率, θ_{A} 和 θ_{B} 分别是入射角和反射角. 如果进行电场振幅的变换

$$E_+ = E^{(1)} + E^{(2)},\ E_- = (E^{(1)} - E^{(2)})/\mathrm{i}, \tag{5.5.13}$$

则 (5.5.12) 式可以写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} E_+ \\ E_- \end{pmatrix}_{\mathrm{B}} = \boldsymbol{T}_{\mathrm{BA}} \begin{pmatrix} E_+ \\ E_- \end{pmatrix}_{\mathrm{A}}, \tag{5.5.14}$$

其中

$$\boldsymbol{T}_{\mathrm{BA}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & n_{\mathrm{A}} \cos\theta_{\mathrm{A}} / n_{\mathrm{B}} \cos\theta_{\mathrm{B}} \end{pmatrix}. \tag{5.5.15}$$

容易证明, $\boldsymbol{T}_{\mathrm{AB}} = \boldsymbol{T}_{\mathrm{BA}}^{-1}$.

矩阵 $\boldsymbol{T}_{\mathrm{BA}}$ 和 $\boldsymbol{T}_{\mathrm{AB}}$ 包含了光从 A→B 和从 B→A 的界面透射这一过程的物理信息. 光在 A 层中的传播由

$$\boldsymbol{T}_{\mathrm{A}} = \begin{pmatrix} \cos\delta_{\mathrm{A}} & -\sin\delta_{\mathrm{A}} \\ \sin\delta_{\mathrm{A}} & \cos\delta_{\mathrm{A}} \end{pmatrix} \tag{5.5.16}$$

描述. 将 δ_{A} 换成 δ_{B} 就可得到 $\boldsymbol{T}_{\mathrm{B}}$. 光学相位由

$$\delta_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{A}} k d_{\mathrm{A}} / \cos\theta_{\mathrm{A}},\ \delta_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B}} k d_{\mathrm{B}} / \cos\theta_{\mathrm{B}} \tag{5.5.17}$$

给出, 这里 k 为真空中的波数, d_{A} 和 d_{B} 分别为 A 层和 B 层的厚度.

对于单层 A 和双层 AB, 光波的传递矩阵为

$$\boldsymbol{M}_1 = \boldsymbol{T}_{\mathrm{A}},\ \boldsymbol{M}_2 = \boldsymbol{T}_{\mathrm{AB}} \boldsymbol{T}_{\mathrm{B}} \boldsymbol{T}_{\mathrm{BA}} \boldsymbol{T}_{\mathrm{A}}. \tag{5.5.18}$$

递推关系 (5.5.7) 式依然成立. 我们还可推得如下形式的不变量

$$I = \frac{1}{4} \sin^2\delta_{\mathrm{A}} \sin^2\delta_{\mathrm{B}} \left(\frac{n_{\mathrm{A}} \cos\theta_{\mathrm{A}}}{n_{\mathrm{B}} \cos\theta_{\mathrm{B}}} - \frac{n_{\mathrm{B}} \cos\theta_{\mathrm{B}}}{n_{\mathrm{A}} \cos\theta_{\mathrm{A}}} \right)^2. \tag{5.5.19}$$

当 $n_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{B}}$ 时准周期性消失, 同时 $I = 0$, 这正是所预期的.

透射系数 T 将由全局传递矩阵 $\boldsymbol{M}_l$ 来确定, 即

$$T = 4/(|M_l|^2 + 2), \tag{5.5.20}$$

这里 $|M_l|^2$ 是矩阵 $\boldsymbol{M}_l$ 的四个矩阵元的平方和. T 是实验上可以测量的量. 考虑一个最简单的实验安排, 设入射垂直于表面, 即 $\theta_{\rm A} = \theta_{\rm B} = 0$, 同时选择 $\delta_{\rm A} = \delta_{\rm B} = \delta$, 则 $n_{\rm A}d_{\rm A} = n_{\rm B}d_{\rm B}$. $\delta = m\pi(m$ 是整数) 的情形相当于半波片, 此时有 $I = 0$, 发生完全透射; $\delta = (m + 1/2)\pi$ 的情形则对应于 1/4 波片, I 取最大值, 准周期性的影响最为显著. 透射谱的整体行为具有三分叉的特征, 由图 5.5.2 给出, 并已被后来的实验所完全证实①.

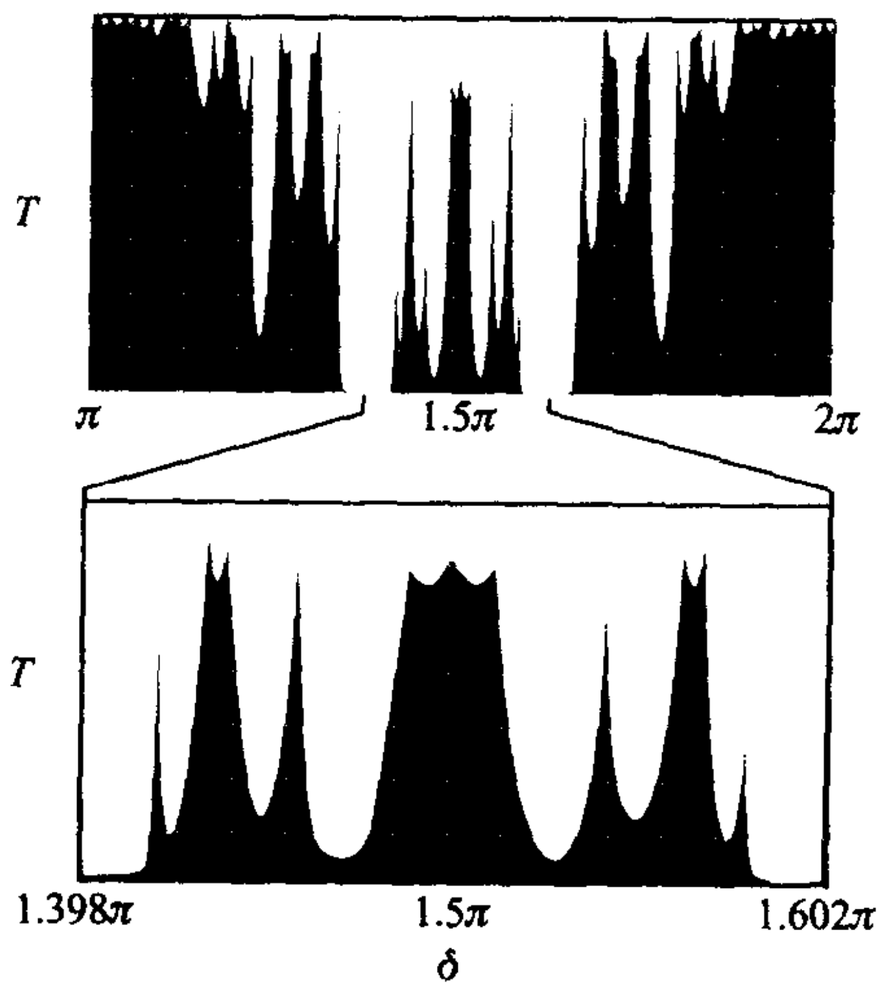


图 5.5.2 $F_9 = 55$ 层的 Fibonacci 多层结构的透射系数 T 与单层光学相位长度 δ 的关系. 折射率分别为 $n_{\rm A} = 2$ 和 $n_{\rm B} = 3$

值得注意, 利用按 Fibonacci 序列构造的正负铁电畴结构具有不同的准倒格矢, 可以使非线性光学晶体的准相位匹配推广到不止一个倒格矢, 来补偿两个非线性光学过程的相位失配, 实现多波长的倍频, 以及高效的三次谐波产生②.

§5.5.3 实际准晶的赝能隙

在 §5.5.1 中我们根据紧束缚近似和递推方法对一维准晶的能谱与波函数的特征进行了讨论. 这种途径可以推广到人工制备的层状准周期材料, 得到的理论预期和实验结果相当吻合. 但遗憾的是, 这种对一维准周期结构非常有效的途径却无法

①W.Gellermann, M.Kohmoto, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 633.

②S.N.Zhu (祝世宁), Y.Y.Zhu (朱永元), et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2752; S.N.Zhu (祝世宁), et al. Science., 1997, 278: 843.

应用于解释具有复杂结构的实际三维或二维准晶的电子结构与性质, 虽然紧束缚近似也可以用于处理二维或三维的 Penrose 格模型, 但要采用合适的晶体近似作为周期边界条件, 并用数值计算去求解波动方程. 注意到实际准晶都是合金, 如果我们采用另一条途径, 即近自由电子模型, 反而可以得到一些直观上具有洞见性, 而且对阐明准晶的电子结构与性质颇为有用的结果.

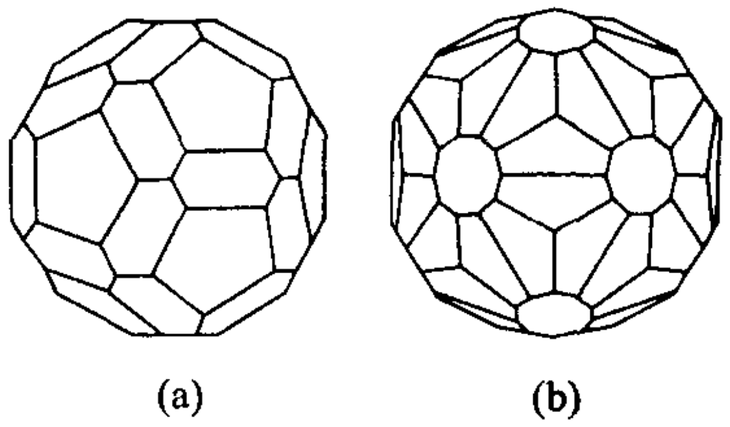


图 5.5.3 两种 i 相的准 BZ. (a)Al–Mn 合金; (b)Al–Cu–Li 合金

首先我们知道, 在周期晶体中波长满足匹配条件的波在 BZ 边界上会产生强烈的 Bragg 衍射. 这导致了能隙的出现和态密度曲线上的谷与峰. 在准晶中不存在严格意义上的倒格, 因而也没有通常意义上的 BZ. 但是实验上确认, 在准晶的衍射谱中存在明锐的衍射斑点. 由一系列具有二十面体对称性的强衍射斑点所对应的倒矢量的中分平面, 也形成了近乎球状的多面体, 被称为准 Brillouin 区, 简称准 BZ. 图 5.5.3 显示了两种不同结构 i 相的准 BZ. 如采用 NFE 模型, 设想 Al 原子处在 i 相准晶的原子位置上, 可以计算出这一假想准晶的态密度曲线, 如图 5.5.4 所示. 在此图上也对照地画出了 fcc 结构 Al 晶体态密度曲线. 可以看出, 在原先光滑的部分, 出现了许多峰和谷, 而原先存在峰谷的部分, 峰谷都有明显的加强. 这一模型计算体现了准晶电子结构的一些特征.

对应于 BZ 边界的态密度曲线的低谷构成了准晶的赝能隙. 电子的 Fermi 面与准 BZ 边界相切, 赝能隙使能量下降, 从而使这一结构得到稳定. 图 5.5.5 显示了 i–Al–Cu–Li 相中的这一情况. 在图中, 虚线为 3/2 晶态近似, 实线为 8/5 晶态近似 (包含 51752 个原子). 值得注意, 各种近似差别不大. 这可用来说明为何准晶的稳定区对应于特定的电子浓度. 这种以 Fermi 面与 BZ 边界相切条件来确定对应于稳定相的电子浓度, 始于 H.Jones 对于晶态合金中 Hume-Rothery 相的理论解释, 被称为 Hume-Rothery 定则①.

赝能隙来自准晶格引起的强电子散射. Fermi 面与有效 Brillouin 区边界接触, 如果出现赝能隙, 则将导致内聚能的增加. 二十面体准晶的有效 Brillouin 区是接近于球面的多面体而使得这种机制变得更为显著. 赝能隙是准晶的一个相当普遍的性质, 但却不能说是一个区别周期与非周期相的特殊性质. 晶相、准晶相、非晶相甚至液相都可由于存在不同深度的赝能隙而使结构得到稳定.

有序二十面体相是最早被发现的典型的三维准晶, 随后几种二维准晶相继被发现, 包括十次对称的 d 相准晶. 对于二维准晶, 沿准晶平面具有二维的准周期结

①在晶体中准 BZ 可以取自不同的 BZ, 亦被称为 Jones 区. 可参阅 H.Jones. The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals. Amsterdam: North Holland. 1960.

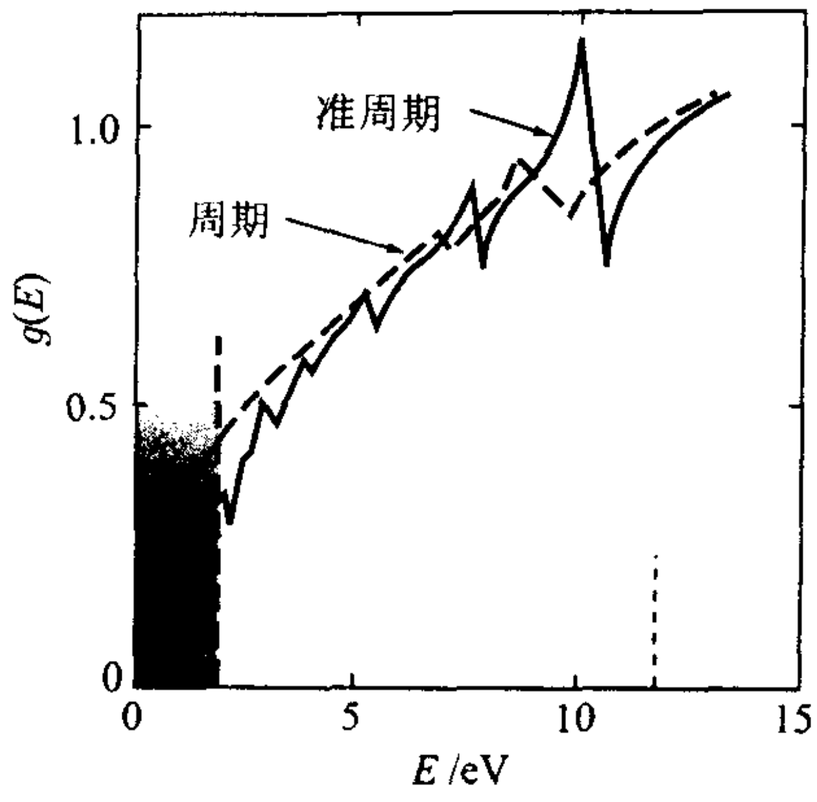


图 5.5.4 用 NFE 模型计算出的 Al 的 i 相准晶与晶相的态密度曲线 (实线为准晶, 虚线为晶体). 引自 A.P.Smith, N.M.Ashcroft. Phys Rev Lett., 1987, 59: 1365

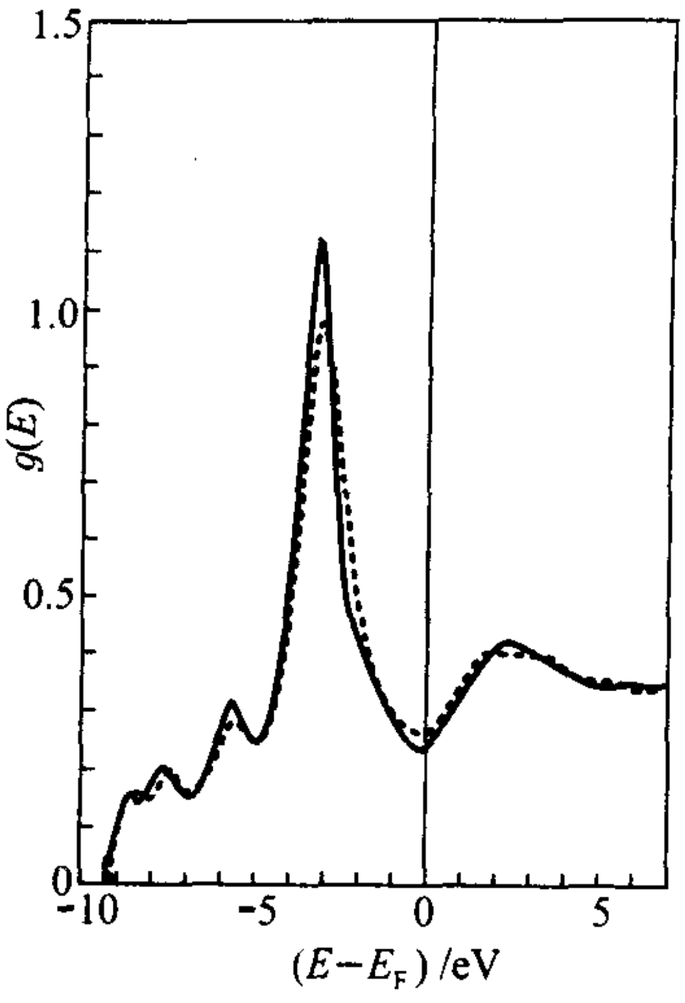


图 5.5.5 显示赝能隙的 i–Al–Cu–Li 相态密度曲线的计算值. 引自 M.Windish, et al. J Phys: Condens. Matter., 1994, 6: 6977

构, 而垂直于此平面则是周期结构. 显然仍可以采用强衍射斑点对应的波矢来构筑准 BZ, 并用 Hume-Rothery 定则来解释 d 相准晶的稳定性.

另一个与准晶电子性质有关的问题是解释它们的不平常的输运性质. 比较完整的准晶具有半金属的输运性质, 如电阻率高且有负的温度系数. 二维 d 相准晶的一些电子性质, 如电阻率、Hall 系数和温差电势等, 表现出强烈的各向异性. 这也可以溯源于准周期结构与周期结构之间的差异①.

参考文献

[1] Brillouin L. Wave Propagation in Periodic Structures. New York: Wiley, 1946.

[2] Ziman J M. Principles of the Theory of Solids. Cambridge: Cambridge University Press, 1972

[3] Pinsker Z G. Dynamical Scattering of X-Ray in Crystals. Berlin: Springer-Verlag, 1978

①关于二维准晶 Al–Ni–Co 的角分辨光电子谱的测量结果也证实了近自由电子的理论图像. 关于电子性质的各向异性可参阅 D.L.Zhang (张殿琳), Y.P.Wang. Mater. Sci. Forum., 1994, 150~151: 445; S.Y.Lin, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 1998; 角分辨光电子谱测量可参阅 E.Rotenberg et al. Nature., 2000, 406: 602.

[4] Joannopoulos J D, Mead R D, Winn J N. Photonic Crystals. Princeton: Princeton University Press, 1995

[5] Hui P M, Johnson H F. Photonic Band-Gap Materials. Solid Statc Physics., 1996, 49: 151

[6] Yeh P. Optical Waves in Layered Madia. New York: John Wiley & Sons, 1990

[7] Fujiwara T, Tsunetsugu H. in Quasicrystals: the State of the Art. Singapore: World Scientific, 1991

[8] Quilichini M, Janssen T. Phonon excitations in quasicrystals. Rev. Mod. Phys., 1997, 69: 277

[9] Stadnik Z M. (ed.) Physical Properties of Quasicrystals. Berlin: Springer-Verlag, 1999

[10] Poon S J. Electronic properties of quasicrystals: An experimental review. Adv. Phys., 1992, 41: 303

第六章　Bloch 电子动力学

在周期结构中 Bloch 电子的运动是传统固体物理学的一个重要课题, 尤其在有电场、磁场或者二者同时存在时更是如此. 这个过程属于动力学问题, 它已经带来了许多实际的技术应用. 对这个问题的研究, 应强调波粒二象性, 而半经典近似在许多场合也被证实行之有效.

§6.1　能带电子的基本性质

电子有能量、动量和质量, 它们反映了粒子的特性. 然而, 电子在晶体中表现为 Bloch 波, 其色散关系形成能带结构; 动量成为晶格动量, 或准动量; 而质量相应地变成有效质量.

§6.1.1　电子速度和有效质量

处于 Bloch 态 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 的电子用波矢 $\boldsymbol{k}$ 来标识, 可以期望, 电子在周期结构中运动的速度是 $\boldsymbol{k}$ 的一个函数. 为了得到这个函数, 有效的做法是把电子看作处在 Bloch 态的一个波包. 波包的群速度由 $\boldsymbol{v} = \nabla_{\boldsymbol{k}}\omega(\boldsymbol{k})$ 给出, 这里 ω 是频率. 利用 de Broglie 关系 $\omega = E/\hbar$, 可得到 Bloch 电子的速度为

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k}). \tag{6.1.1}$$

这表明电子在 $\boldsymbol{k}$ 态的速度与 $\boldsymbol{k}$ 空间中能量的梯度成正比. 于是电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间任意点的速度垂直于经过该点的等能面. 一般说来, 等能面并非球面, 所以速度不一定和波矢 $\boldsymbol{k}$ 平行. 只有在自由电子的情形, 联立 (5.2.2) 式和 (6.1.1) 式得到 $\boldsymbol{v} = \hbar\boldsymbol{k}/m$, 这个速度正比且平行于波矢 $\boldsymbol{k}$.

众所周知, 许多情形下在靠近 Brillouin 区中心处, 抛物型色散关系 $E = \hbar^2k^2/2m^*$ 基本成立, 这样 Bloch 电子的速度就为

$$\boldsymbol{v} = \frac{\hbar\boldsymbol{k}}{m^*}, \tag{6.1.2}$$

除了用有效质量 m^* 代替自由电子质量 m 外, 在形式上与自由电子的速度表达式相同, 这个近似通常很有效. 它指出在靠近 Brillouin 区中心处 $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{k}$ 平行, 且都沿着半径指向外部. 然而在 Brillouin 区边界上随着能隙的出现, 等能面变形, $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{k}$ 之间的这个简单关系不再成立, 此时必须回到一般结果 (6.1.1) 式, 它很不同于自由电子的情形.

当一个力 $\boldsymbol{F}$ 加到晶体中的一个 Bloch 电子上时, 电子能量改变的速率为

$$\frac{\mathrm{d}E(\boldsymbol{k})}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}, \tag{6.1.3}$$

其中右边部分明显地是一个运动物体吸收功率的表达式. (6.1.3) 式的左边可以写成

$$\frac{\mathrm{d}E(\boldsymbol{k})}{\mathrm{d}t} = \nabla_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = \hbar\boldsymbol{v}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t},$$

然后可以得到一个简单的关系

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{F}, \tag{6.1.4}$$

这里矢量 $\hbar\boldsymbol{k}$ 表现得就像 Bloch 电子的动量. (6.1.4) 式简单地表明, 动量变化率等于力, 这正是 Newton 第二定律.

当波矢 $\boldsymbol{k}$ 按 (6.1.4) 式变化时, 电子有如下的加速度

$$\boldsymbol{a} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}, \tag{6.1.5}$$

将 (6.1.1) 式代入可得

$$\boldsymbol{a} = \nabla_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{v}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar^2}\nabla_{\boldsymbol{k}}\nabla_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{F}. \tag{6.1.6}$$

在直角坐标系里把它写出来, 就会发现它的分量为

$$a_i = \sum_j \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_i\partial k_j}F_j,\ i,j = x,y,z, \tag{6.1.7}$$

这就可以定义动力学有效质量

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{i,j} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_i\partial k_j},\ i,j = x,y,z. \tag{6.1.8}$$

有效质量现在是一个二阶张量, 共有九个分量. 有效质量的概念非常有用, 利用它常常使我们能用与自由电子相似的办法处理 Bloch 电子. 然而, Bloch 电子还是有许多不寻常的、和自由电子非常不一样的性质.

在半导体中, 比如硅和锗, 色散关系经常可以写为

$$E(\boldsymbol{k}) = \alpha_1 k_x^2 + \alpha_2 k_y^2 + \alpha_3 k_z^2, \tag{6.1.9}$$

对应一个椭球形的等能面. 此时有效质量有三个分量: $m_{xx}^* = \hbar^2/2\alpha_1$, $m_{yy}^* = \hbar^2/2\alpha_2$,$m_{zz}^* = \hbar^2/2\alpha_3$. 在这种情形下电子有效质量是各向异性的, 依赖于外力的方向. 比如, 当力沿着 k_x 轴时, 电子具有质量 m_{xx}^*. 只有当 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ 时, (6.1.9) 式才还原为抛物型色散关系, 类似于自由电子的行为重新出现.

正如已经讨论过的, 二次型色散关系在靠近能带底处得到满足, 但是当 $\boldsymbol{k}$ 增大时它不再成立. 严格地说, m^* 不是一个常数, 而是 $\boldsymbol{k}$ 的一个函数. 因此, 波矢 $\boldsymbol{k}$ 可能存在一个转折点 $\boldsymbol{k}_c$, 超过它有效质量就会变成负的, 因为现在 $\boldsymbol{k}$ 所处的区间靠近带顶. 负的质量意味着负的加速度, 也就是说当 $\boldsymbol{k}$ 经过 $\boldsymbol{k}_c$ 时, 速度随 $\boldsymbol{k}$ 增大而减小. 此效应来源于这样一个事实, 那就是在 $\boldsymbol{k}$ 空间的这个区域中晶格对电子施加了如此大的阻力以至于它超过电子所受的外力, 从而产生一个负加速度. 这个图像与自由电子情形相比有很大差别, 它将带来一个非常显著的效应, 即在 6.2.1 节中要讲到的 Bloch 振荡.

§6.1.2 金属和非金属

能带理论最成功的应用就是阐明了物质的不同导电行为. 固体被分为两大类: 金属和非金属, 后者包括绝缘体和半导体. 金属或者导体是指在外电场作用下可以有电流通过的固体. 相反地, 外电场不能使绝缘体中产生电流. 基于能带理论, 可以用一个简单的判据来区分两类物质. 这个判据可表述如下: 填满载流子的能带对电流没有贡献, 即使存在外电场时也是如此; 只有当某些处在 Fermi 面附近的能带是部分占据时固体才会表现出金属行为.

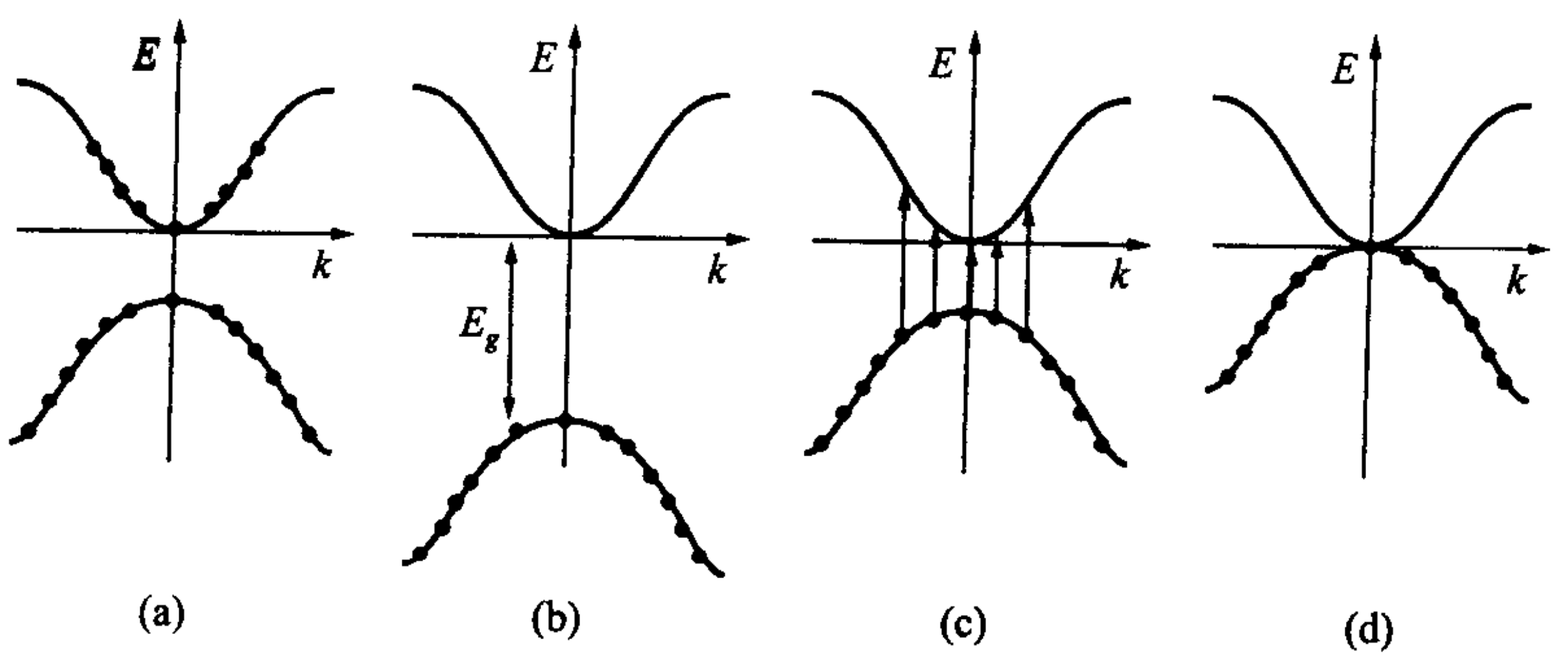


图 6.1.1 不同导电性质材料的能带中电子的分布. (a) 金属; (b) 绝缘体; (c) 半导体; (d) 半金属

用 Na 作为例子. 每个 Na 原子有 11 个电子. 在一个孤立原子中这些电子的组态为 $[1s^2 2s^2 2p^6]3s^1$. 10 个内层电子组成孤立原子内的封闭壳层, 从而在固体中形成非常窄的能带. 因为内层 1s, 2s, 2p 带被全填满, 它们对电流不作贡献. 因此, 我们可以只关心最高的填充能带, 即 3s 带. 这个带可以容纳 $2N$ 个电子, 其中 N 是元胞总数. Na 的晶体结构为体心立方 (bcc), 每个元胞有一个原子, 这个原子贡献一个价电子, 即 3s 电子, 因而价电子总数是 N. 当这些电子填充能带时, 能带只有一半被填满, 如图 6.1.1(a) 所示, 于是 Na 表现为金属. 通过类似的讨论, 我们得到一个结论, 即其它碱金属 Li, K 等, 也是金属, 因为它们的价带, 即 2s 带、4s 带等, 也

都只是部分被填充. 贵金属如 Cu, Ag, Au, 由于同样的原因而成为与之类似的导体.

作为绝缘体的一个典型例子, 我们提一下金刚石. 它是碳元素的固态单质之一 (另一种是石墨), 孤立碳原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$. 对于金刚石结构, 由于 2s 和 2p 原子轨道的杂化, 导致两个能带被一个能隙劈裂开来, 如图 6.1.1(b). 因为这些带来源于 2s 和 2p 轨道, 又由于每个元胞包含两个原子, 所以这些带可以容纳 $8N$ 个电子. 如今在金刚石中每个原子贡献 4 个电子, 每个元胞有 8 个价电子, 于是价带全被填满, 金刚石成为绝缘体.

有些材料介于金属和绝缘体之间. 假如价带和导带之间的能量差很小, 如图 6.1.1(c) 所示, 那么电子就容易受到热激发而从价带跃迁到导带. 两个带都变成部分填充, 从而对电导都有贡献. 这种材料就叫做半导体. 典型的例子为硅和锗, 它们都能和碳一样形成金刚石结构, 但是带隙很窄, 分别为大约 1eV 和 0.7eV (金刚石的带隙有 7eV). 粗略地讲, 只要一种材料在室温时带隙小于 2eV, 那么它就表现为半导体. 另外一些材料在 $\boldsymbol{k}$ 空间的某些方向两个能带发生交叠导致带隙完全消失, 它们被称为半金属, 如图 6.1.1(d) 所示. 最著名的例子是 Bi, 另外 As, Sb, 石墨等也属于这一类物质.

涉及到二价元素如 Be, Mg, Ca, Zn 等时, 会出现一个有趣的问题. 比如镁原子的电子组态为 $[1s^2, 2s^2, 2p^6]3s^2$. 镁晶体具有六角密堆 (hcp) 结构, 每个元胞有一个原子. 由于每个元胞有 2 个价电子, 所以 3s 带应被填满, 镁晶体应为绝缘体. 但实际上, 镁是金属. 这个明显佯缪的起因是镁的 3s 和 3p 轨道有一定的交叠, 所以有一部分电子从 3s 带转移到 3p 带, 使得两个能带都是不满的, 因而镁是金属. Be, Ca, Zn 以及其它二价元素的金属性都是由于相同的原因而产生的. 基于以上分析, 我们可以得出结论, 一种材料, 如果它每个元胞里的价电子数为奇数, 那么它必然为金属, 因为填满一个能带需要偶数个电子; 但是当电子数为偶数时, 物质既可能是绝缘体也可能是金属, 这取决于能带是否存在交叠.

金属和非金属将在输运过程中显示出各自的特性. 这里我们可以进一步阐明能带的一个基本性质: 满带不传导电流, 而不满能带对电流输运有贡献. 依照 (6.1.1) 式可知, 分别与 Bloch 波矢 $\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 相对应的速度满足

$$\boldsymbol{v}(-\boldsymbol{k}) = -\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}). \tag{6.1.10}$$

这个方程来自于对称关系 $E(-\boldsymbol{k}) = E(\boldsymbol{k})$. 能带中所有电子产生的电流密度为

$$\boldsymbol{j} = \frac{-e}{\Omega} \sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}), \tag{6.1.11}$$

其中 Ω 是体积, $-e$ 是电子电荷, 求和要对带中所有的态进行. 由 (6.1.11) 式结合 (6.1.10) 式可推知, 对于任何满占据能带, 对整个带的求和结果将为零, 也就是

$\boldsymbol{j}=0$, 因为电子速度成对地相互抵消; 但是对于一个部分填充的能带, 当加上外电场后, 波矢 $\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 原来的一一对应关系被破坏, 所以电子速度不能彼此抵消, 对整个带的求和将给出一个有限值, 于是 $\boldsymbol{j}\neq 0$. 金属或半导体导电的根本原因是由于驰豫效应的存在, 导致在 $+\boldsymbol{v}$ 方向的电子分布稍稍变大, 而在 $-\boldsymbol{v}$ 方向的电子分布则稍稍减少, 最终结果是产生了净电流. 另一方面, 在绝缘体中无法给散射提供空的终态, 即使加了外电场, 实际上电子还是平衡分布, 这样就没有真正的电流.

§6.1.3 空穴

对于半导体, 在价带和导带 (也就是最高满带和最低不满带) 之间的禁带比较窄, 所以热激发将使得价带中的一部分电子跃迁到导带中去. 这个热过程导致了价带中空态的出现, 后面就称它为空穴. 本征半导体内部的情形就是导带中的电子和价带中相同数目的空穴导电, 价带和导带之间的能量差正是本征带隙. 如果温度太低使得本征的电子—空穴激发不够明显时, 那些与缺陷和杂质相联系的处在禁带中的局域电子态也可以被热电离, 从而产生自由电子或自由空穴, 参见 §7.2.2. 这种第二类半导体行为被称为非本征的, 因为它依赖于介质的非本征性质.

为进一步的讨论可以认为, 若能带除一个空态外都被填满, 带中就存在一个空穴. 图 6.1.2 显示了一个空穴. 当考虑空穴在外场中的动力学行为时我们发现, 观察空穴位置的运动远比观察填充能带的大量电子的运动要容易. 空穴概念在能带理论中十分重要. 假设空穴位于波矢 $\boldsymbol{k}_1$ 处, 如图 6.1.2 所示. 则整个系统的电流密度为

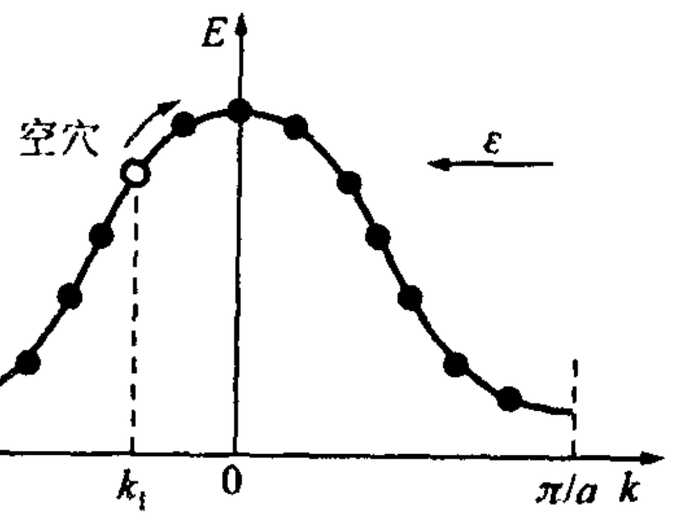


图 6.1.2 存在外加电场时价带中的空穴和它的运动

$$\boldsymbol{j}_{\mathrm{h}}=\frac{-e}{\Omega}{\sum_{\boldsymbol{k}}}'\boldsymbol{v}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{k}), \tag{6.1.12}$$

这里求和是对能带中所有电子进行, 求和符号上的撇号表示态 $\boldsymbol{k}_1$ 被排除在外, 因为那个态空着. 如果在空穴处填上一个电子, 就使能带填满. 我们知道, 对满带的求和电流为零, 所以电流密度等于

$$\boldsymbol{j}_{\mathrm{h}}=0-\left[-\frac{e}{\Omega}\boldsymbol{v}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{k}_1)\right]=\frac{e}{\Omega}\boldsymbol{v}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{k}_1). \tag{6.1.13}$$

也就是说, 此时的电流与能带中除了有一个带正电荷 $+e$ 的电子位于 $\boldsymbol{k}_1$ 外, 其它与全空能带的情形完全相似. 实际上一个带包含的不只是单个空穴而是大量空穴, 当没有电场时这些空穴的总电流为零, 因为不同空穴对电流的贡献彼此抵消. 然而加上电场以后, 非零的感应电流就会产生.

假设在图 6.1.2 中电场方向向左, 空穴电流在时间间隔 δt 内的变化是

$$\delta j_{\mathrm{h}} = \frac{e}{\Omega}\left(\frac{\mathrm{d}v_e}{\mathrm{d}k}\right)_{k_1}\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t}\delta t = \frac{e}{\Omega}\frac{1}{m^*(k_1)}F\delta t = \frac{-e^2}{\Omega}\frac{1}{m^*(k_1)}\mathcal{E}\delta t, \tag{6.1.14}$$

这里 $m^*(k_1)$ 是占据 k_1 态的电子的有效质量. 为了简化, 我们把 $m^*(k_1)$ 当作一个标量. 这个方程给出了由电场感应的空穴电流. 由于是电子受到热激发跃迁到邻近的高能带, 所以空穴通常产生于带顶, 这里的 $m^*(k_1)$ 是负的, 为了讨论问题的方便, 定义空穴质量为

$$m_{\mathrm{h}}^* = -m^*(k_1), \tag{6.1.15}$$

它是一个正的量, (6.1.14) 式现在可以写成

$$\delta j_{\mathrm{h}} = \frac{1}{\Omega}\frac{e^2}{m_{\mathrm{h}}^*}\mathcal{E}\delta t. \tag{6.1.16}$$

注意到空穴电流不像电子电流, 它的方向与电场方向相同.

通过检查 (6.1.13) 式和 (6.1.16) 式我们可以看到, 空穴的运动无论是在有电场还是没有电场的情况下, 都和一个有着正质量 m_{h}^* 和正电荷 e 的粒子是一样的. 以这种方式看待导电性质会给问题带来很大的简化, 此时价带中所有电子的运动被简化为一个单 “粒子”(即空穴) 的运动.

§6.1.4 金属中电子的比热

金属中电子的能量是量子化的. 电子在金属中遵守 Pauli 不相容原理, 每个量子化能级上最多占据两个电子, 一个自旋向上, 一个自旋向下. 金属中所有电子从低到高逐级填充量子化能级, 直至 Fermi 能级. 电子在能级上的分布通常用分布函数 $f(E)$ 描述, 其定义是能级 E 被单个电子占据的概率. 一般来说, $f(E)$ 的值在 0 和 1 之间. $T = 0$ K 时电子的分布函数为如下形式

$$f(E) = \begin{cases} 1, & E < E_{\mathrm{F}}, \\ 0, & E > E_{\mathrm{F}}. \end{cases} \tag{6.1.17}$$

这个函数绘制在图 6.1.3 中, 它在 Fermi 能级处显示出不连续性.

当系统处于 0 K 以上的温度时, 热运动能量会把一些电子激发到较高能态. 但是这个能量不是像在经典处理中那样被所有电子平分, 原因在于不相容原理, 一个电子通过热激发吸收的能量为 $k_{\mathrm{B}}T$ 量级, 在室温下为 0.025 eV, 它比 E_{F} 小得多, 后者为 5 eV 的量级. 用 $E_{\mathrm{F}} = k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{F}}$ 可以定义一个 Fermi 温度, 对于电子, $T_{\mathrm{F}} \approx 60000$ K. 只有那些靠近 Fermi 能级的电子才能被热激发, 因为在 E_{F} 以上的能级是空的, 所以当这些电子被激发到更高能级上的时候并不违反不相容原理. 这些可以被热激发的电子只占总电子数的一小部分, 这就能够解释电子比热为何如此之低, 且不满足能量均分定理.

温度 $T \neq 0$ K 时的分布函数 $f(E)$ 为

$$f(E) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_\mathrm{F})/k_\mathrm{B}T} + 1}. \tag{6.1.18}$$

这就是 Fermi-Dirac 分布, 在图 6.1.3 中也已经把它画了出来. 和 $T = 0$ K 时相比, 分布函数大体显得相同, 除了非常靠近 Fermi 能级的区域, 那里的一些电子可以从 E_F 以下被热激发到 E_F 以上.

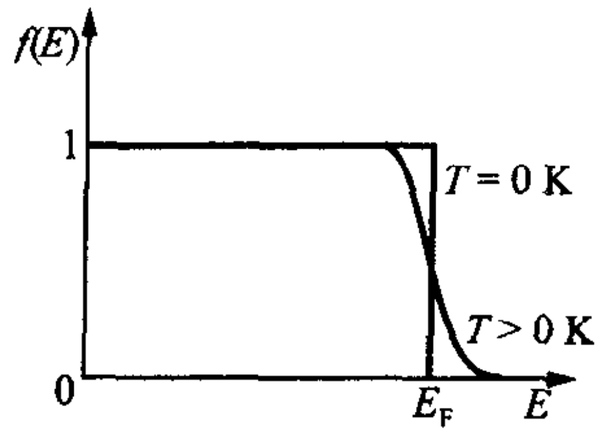


图 6.1.3 Fermi 分布函数

用分布函数可以计算热运动能, 因此可以得到电子的热容. 这是一个略嫌繁琐的计算, 我们可以寻找一种数学上尽量简单的近似方法. 由于只有在 Fermi 能级附近 $k_\mathrm{B}T$ 范围内的电子能被激发, 所以我们认为只有比例为 $k_\mathrm{B}T/E_\mathrm{F}$ 的一部分电子受到影响. 因此, 被激发的电子数目大约为 $N(k_\mathrm{B}T/E_\mathrm{F})$, 每个被激发电子吸收的能量为 $k_\mathrm{B}T$. 平均说来, 总的热运动能近似为

$$U = \frac{N(k_\mathrm{B}T)^2}{E_\mathrm{F}}, \tag{6.1.19}$$

故热容量

$$C_\mathrm{e} = \partial U/\partial T = 2R\frac{k_\mathrm{B}T}{E_\mathrm{F}}, \tag{6.1.20}$$

其中 $R = Nk_\mathrm{B}$. 容易看出, 这里得到的热容量与经典值 (为 R 的量级) 的比值大约为 $k_\mathrm{B}T/E_\mathrm{F}$. 对于 $E_\mathrm{F} = 5$ eV, $T = 300$ K, 上述比值大约等于 $1/200$. 电子比热相对于经典值的剧烈减小与实验结果相吻合. 更精确的计算给出的电子比热为

$$C_\mathrm{e} = \frac{\pi^2}{2}R\frac{k_\mathrm{B}T}{E_\mathrm{F}}, \tag{6.1.21}$$

很明显它与近似表达式 (6.1.20) 在大小上有相同的量级. 此外两个结果都显示出电子比热与温度成线性关系.

§6.2 电场中电子的运动

电子的运动状态在加上电场或磁场以后会发生变化, 这些变化在动量空间和位置空间都会发生. 杂质或缺陷会从本质上影响周期结构中电子的输运性质. 下面的讨论建立在单带模型的基础之上.

§6.2.1 Bloch 振荡

图 6.2.1(a) 和 (b) 分别描述了一个典型的一维能带结构和相应的速度. 如前所述, 色散曲线在 Brillouin 区中心附近几乎为抛物线, 但是在边界上发生明显弯曲.

现在 (6.1.1) 式被写为

$$v = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}, \tag{6.2.1}$$

这说明速度与能量曲线的斜率成正比. 我们看到, 当 k 从 Brillouin 区中心变化到边界时, 速度先是增大到一个最大值, 之后减小并在边界上变为零, 所以在色散曲线上存在一个与速度最大值对应的拐点.

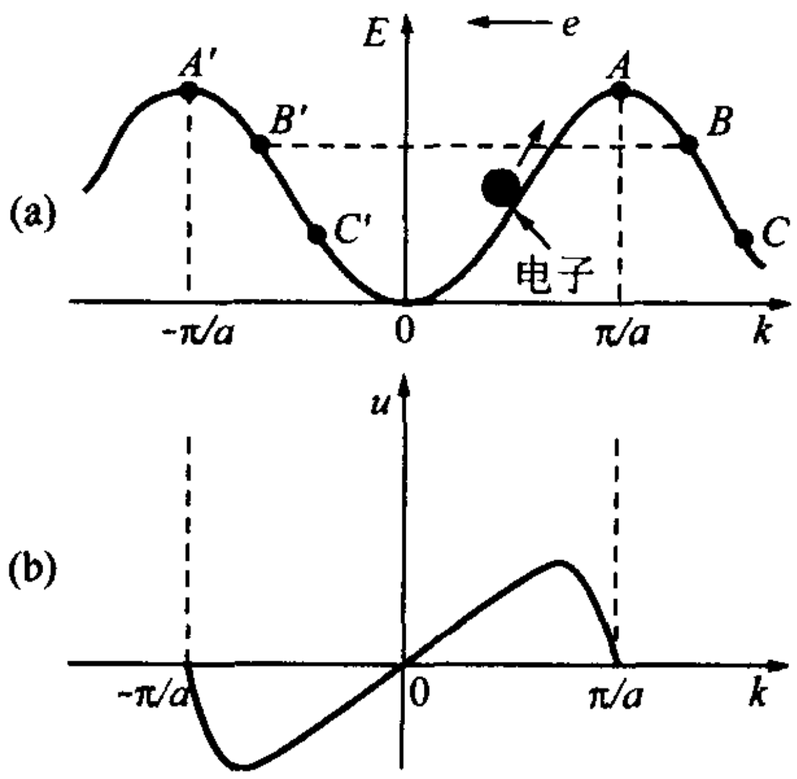


图 6.2.1 有静电场存在时电子的运动. (a) 能量 - 波矢关系; (b) 相应的速度 – 波矢关系

给晶体加上一个静电场 $\boldsymbol{\mathcal{E}}$, 固体中的电子就会被加速. 在完整周期结构中由于不存在散射, 电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间的运动可以用下式

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{F} = -e\boldsymbol{\mathcal{E}} \tag{6.2.2}$$

描述. 它表示 $\boldsymbol{k}$ 的变化率与电场力 $\boldsymbol{F}$ 成正比且方向相同, 也就是与电场 $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ 的方向相反. 现在我们可以考虑一维情况下电子被加速的结果. (6.2.2) 说明波矢 $\boldsymbol{k}$ 随着时间一直增加. 于是当 t 增加时, 电子扫过 $\boldsymbol{k}$ 空间, 如图 6.2.1(a) 所示. 例如从 $\boldsymbol{k} = 0$ 出发的电子顺着能带运动直到顶点 A, 一旦电子通过在 A 处的 Brillouin 区边界, 它就马上在等价点 A' 处重新出现, 然后沿着路径 $A'B'C'$ 下降. 注意电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间中的运动, 从简约 Brillouin 区方案看来是周期性的, 因为电子每穿过这个区域一次, 就马上重复原来的运动. 这个过程就叫做 Bloch 振荡. 基于 (6.2.2) 式可以很容易地得到运动的周期为

$$\tau_{\mathrm{B}} = \frac{2\pi\hbar}{e\mathcal{E}d}, \tag{6.2.3}$$

它对应频率为

$$\omega_{\mathrm{B}} = e\mathcal{E}d/\hbar \tag{6.2.4}$$

的振荡.

图 6.2.1(b) 显示了电子横越 k 轴时的速度. 电子由 $k = 0$ 出发, 其速度随着时间的流逝而增大, 达到最大值以后, 速度开始减小并在 Brillouin 区边界上变为零. 于是电子反向运动并获得一个负速度, 然后以此类推. 我们所讨论的速度是在实空间的速度, 也就是一般物理意义上的速度. 这表明在有静电场存在的情况下, Bloch 电子在实空间也作振荡的周期运动. Bloch 电子的波包的净位移可用速度对时间求积分得到:

$$z = \int_0^t v(t)\mathrm{d}t = \frac{1}{\hbar}\int_0^t \frac{\partial E}{\partial k}\mathrm{d}t = \frac{1}{\hbar}\int_0^t \frac{\partial E}{\partial k}\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}k}\mathrm{d}k = -\frac{1}{e\mathcal{E}}\left\{E[k(t)] - E(0)\right\}. \tag{6.2.5}$$

从这里可以明显地看出, 在 z 方向上的最大位移是 $z_{\max} = B/e\mathcal{E}$, 其中 B 是带宽. 经过一个周期 $t = \tau_{\mathrm{B}}$ 后, 净位移为 $z = 0$. 这样在每个周期之后电子又回到最初的位置.

尽管上面的描述对于电子的动力学机制来说是合理的, 但在实际的晶体里电子的振荡运动是很难被观测到的. 原因很简单, 因为不能期望晶体是非常完整的. (6.2.3) 中的周期 τ_{B} 对于通常的参数大约为 10^{-5}s, 然而在室温下典型的电子散射时间是 $\tau = 10^{-14}$s. 这样在相当于一个振荡周期的时间内电子经历了高达 10^9 次的散射, 振荡运动不可能有效地完成. 半导体超晶格发展起来以后, 通过生长高纯度的超晶格, 才可以达到 $\tau_{\mathrm{B}} \leqslant \tau$ 的阶段.

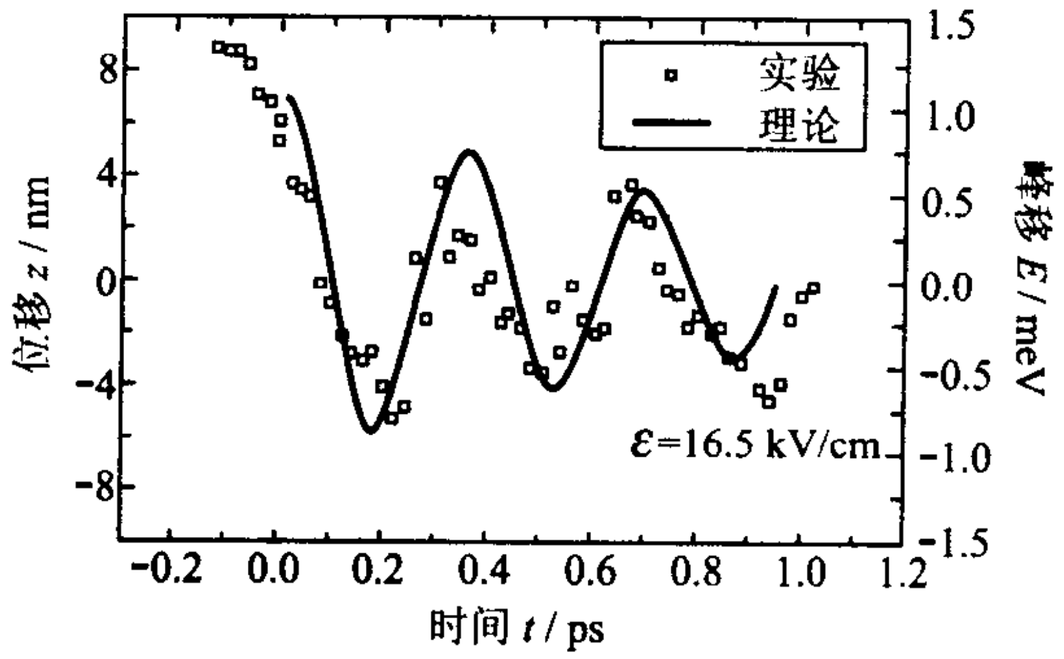


图 6.2.2 空间中的电子振荡. 引自 V.G.Lyssenko, et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 301

实际上, 对于十分完善的超晶格, 而且在低温下, 只要散射时间 τ 足够长, Bloch 振荡就能够被观测到. 实验上, 近年来已经用四波混合的方法在时间域里观测到了 Bloch 振荡. 图 6.2.2 右边的刻度显示了在外加电场下四波混合峰位移动和重空穴迁移的延迟时间之间的函数关系. 而峰位移动与位移的关系如左边的刻度所示. 电子波包在作幅度大约为 14 nm 的正弦振荡. 实验结果与模型计算的结果相吻合.

§6.2.2 负微分电阻

讲到超晶格, 它早期的成功应用是用来研究负微分电阻, 这是一个与散射时间 τ 密切相关的有趣的电流输运现象. 如图 6.2.1 所示, 在一个外部电场 $\mathcal{E}$ 的作用下, 根据 (6.1.6) 式可以算出电子在时间间隔 $\mathrm{d}t$ 内的速度增量为

$$\mathrm{d}v = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\mathrm{d}t. \tag{6.2.6}$$

计入散射时间 τ, 平均漂移速度可写为

$$v_{\mathrm{d}} = \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-t/\tau} \mathrm{d}v = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \mathrm{e}^{-t/\tau} \mathrm{d}t. \tag{6.2.7}$$

因子 $\exp(-t/\tau)$ 代表了在电场作用下自由加速时间 t 的概率. 如果对 E-k 关系作一个近似, 比如 $E = \alpha - 2\beta \cos kd$, 那么

$$v_{\mathrm{d}} = \frac{e\mathcal{E}\tau}{m^*(0)} \left[1 + \left(\frac{e\mathcal{E}\tau d}{\hbar} \right)^2 \right]^{-1}, \tag{6.2.8}$$

电流与电场的关系由式

$$j = env_{\mathrm{d}} \tag{6.2.9}$$

给出, 其中 $m^*(0)$ 由曲线 $E(k)$ 在 $k = 0$ 处的曲率和电子浓度 n 决定. 电流 j 作为电场 $\mathcal{E}$ 的函数可用图 6.2.3 来表示. 它在 $e\mathcal{E}\tau d/\hbar = 1$ 处有一个最大值, 然后降低, 给出一个负微分电阻. 这个结果表明, 在外电场作用下传导电子能够获得足够的能量到达并越过图 6.2.1 中的拐点, 然后被电场减速而不是加速.

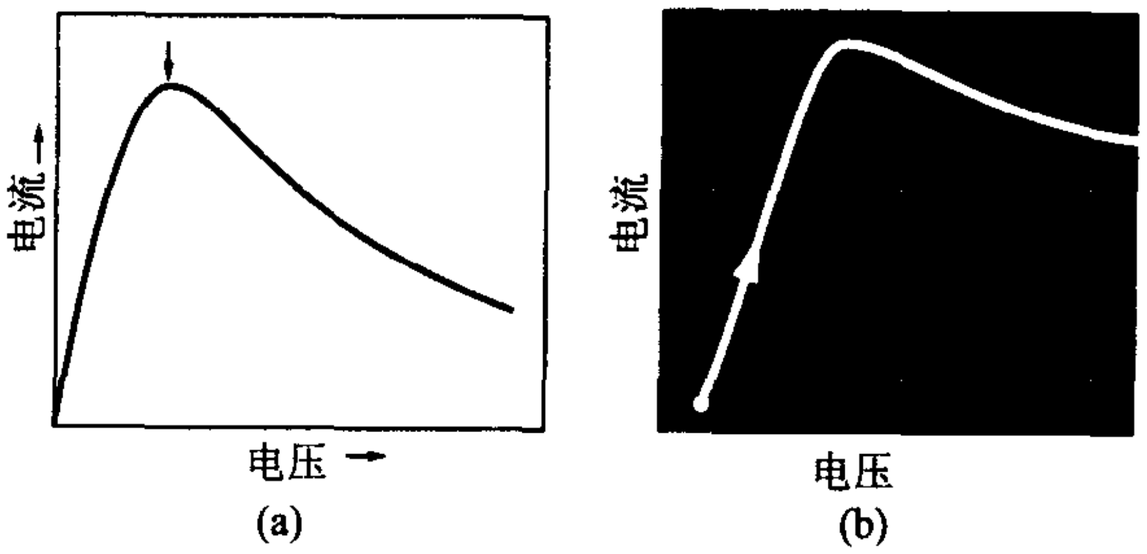


图 6.2.3 负微分电阻的电流 – 电压特性. (a) 理论曲线; (b) 实验结果

在晶体中测量负微分电阻的困难也在于 $\tau \ll \tau_{\mathrm{B}}$, 即电子没有机会越过速度的极大点. 然而, Esaki 等人在 1972 年发现, 超晶格可以用来展示其输运性质的负微分电阻效应. 图 6.2.2(b) 显示了一个 100 周期的超晶格在室温时的电压 - 电流特性, 每个周期由厚 6 nm 的 GaAs 势阱和厚 1 nm 的 $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ 势垒所组成.

§6.2.3 Wannier-Stark 梯

除了 Bloch 振荡, 还存在着另一种途径描述存在外电场时电子在周期结构中的运动. 很明显, 周期结构实际上已被外电场所破坏, 所以电子态不再是 Bloch 形式的解, 而是由局域在几个晶格周期的空间内的能级给出. 这时电子移动一个元胞尺寸 d, 其波函数依然满足相同的波动方程, 但是能级发生移动 $e\mathcal{E}d$, 所以能谱是分立

的, 能级间距为 $e\mathcal{E}d$. 这个图像要求散射所导致的能级展宽 $(\hbar/\tau)$ 比能级间距 $e\mathcal{E}d$ 小. 这些等间距的能级叫做 Wannier-Stark 梯.

实际上, 这个效应在大块晶体中也无法观测到, 但在超晶格中则有可能看到, 因为较大的晶格调制周期导致较大的能级劈裂. 比如, 处在 $\mathcal{E} \sim 10^4\mathrm{V/cm}$ 的电场中, 对一个晶格常数为 $d \sim 0.2$ nm 的半导体有 $e\mathcal{E}d \sim 0.2\mathrm{meV}$, 这个劈裂非常小; 然而对于一个调制周期为 $d \approx 10$ nm 的超晶格, 则有 $e\mathcal{E}d = 10\mathrm{meV}$, 这使得在超晶格中更容易检测到 Wannier-Stark 能级. Mendez 等人通过一个光学实验证实了超晶格中的 Bloch 扩展态的微带分裂为分立的 Wannier-Stark 能级①.

这里我们对超晶格里的 Wannier-Stark 梯作一说明②. 从超晶格的能谱入手, 考虑紧束缚图像, 认为波函数透过势垒发生交叠, 从而使得势阱中的局域态相互耦合在一起. 每两个相邻势阱的波函数透过势垒的耦合都会导致微带的出现, 微带由微能隙隔开. 假设超晶格是由 $2N$ 个势垒隔开的 $2N+1$ 个势阱所组成. 每个孤立量子阱的能级和波函数为 E_0 和 $\phi(z)$, 两个相邻量子阱的相互作用为 $-\lambda$. 没有外场时, 超晶格的波函数为

$$\psi_k(z) = \sum_{l=-N}^{N} c_k(l)\phi(z-ld),\ c_k(l) = \frac{1}{\sqrt{2N+1}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kld}, \tag{6.2.10}$$

这里 l 标记量子阱, k 是沿 z 方向的波矢. 色散关系是

$$E(k) = E_0 - 2\lambda\cos kd. \tag{6.2.11}$$

这些表达式描述了扩展态和能带. 图 6.2.4(a) 表示了没有外电场时的微带.

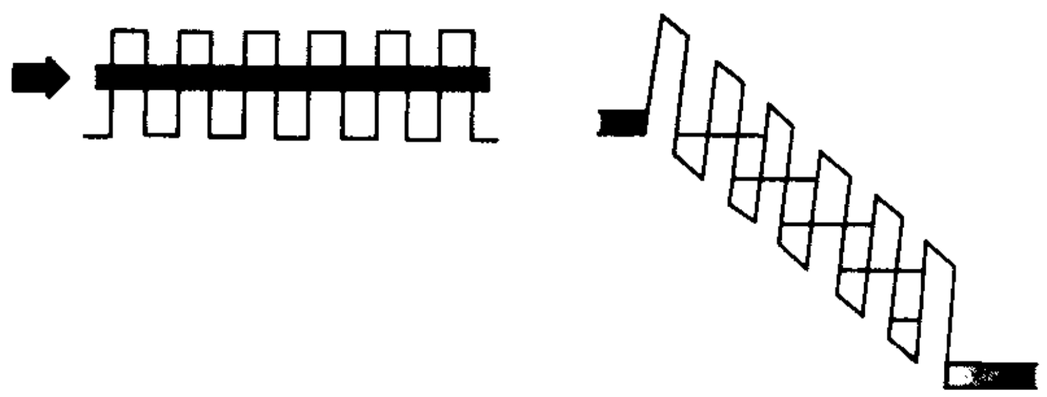


图 6.2.4 超晶格里的 Wannier-Stark 梯. (a) 与共振隧穿相对应的微带; (b) 外加一个大的电场后微带分裂为分立的 Wannier-Stark 梯

当沿着超晶格的生长方向加上外电场后, 静电能为 $-e\mathcal{E}z$, 所以第 l 个量子阱的能级改变为 $-e\mathcal{E}ld$. 如果相邻势阱的能级移动 $e\mathcal{E}d$ 比微带的半宽 λ 大, 那么超晶格的能级就由所有量子阱的能级

$$E_l = E_0 - e\mathcal{E}ld \tag{6.2.12}$$

①E.E.Mendez, et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 60: 2426.

②G.Bastard, et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 60: 220; Superl & Micros., 1989, 6: 77.

决定. 图 6.2.4(b) 中画出了一个 Wannier-Stark 梯. 为了获得系统的波函数和能级, 在紧束缚近似中, 可以把系数方程递推地写为

$$-\lambda c(l-1)+(E_0-e\mathcal{E}ld-E)c(l)-\lambda c(l+1)=0, \tag{6.2.13}$$

边界条件设为

$$c(-N-1)=c(N+1)=0.$$

若 $e\mathcal{E}d>\lambda$, 则在零级近似中能量可写为

$$E=E_0-\nu e\mathcal{E}d,\ -N\leqslant\nu<N. \tag{6.2.14}$$

对于任意一个本征能量, (6.2.13) 式可以改写成

$$c(l-1)+c(l+1)=\frac{2(l-\nu)}{(2\lambda/e\mathcal{E}d)}c(l). \tag{6.2.15}$$

这是 Bessel 方程的迭代关系, 故

$$c_\nu(l)=\mathrm{J}_{l-\nu}\left(\frac{2\lambda}{e\mathcal{E}d}\right). \tag{6.2.16}$$

为了探讨波函数的性质, 我们取 $e\mathcal{E}d=2\lambda$, 于是对于 $l-\nu=-3,-2,-1,0,1,2,3$, $\mathrm{J}_{l-\nu}(1)=-0.0199,\ 0.1150,\ -0.4401,\ 0.7652,\ 0.1150,\ 0.0199$. 很明显, 在中心 $(l-\nu=0)$ 处振幅最大, 离开中心后逐渐降低, Wannier-Stark 态基本上是局域化的. 与中心相邻处的波函数的绝对值呈对称衰减, 沿正方向波函数总是正的, 而在负方向, 则为振荡衰减. 图 6.2.5 给出一个概率密度分布的示意图.

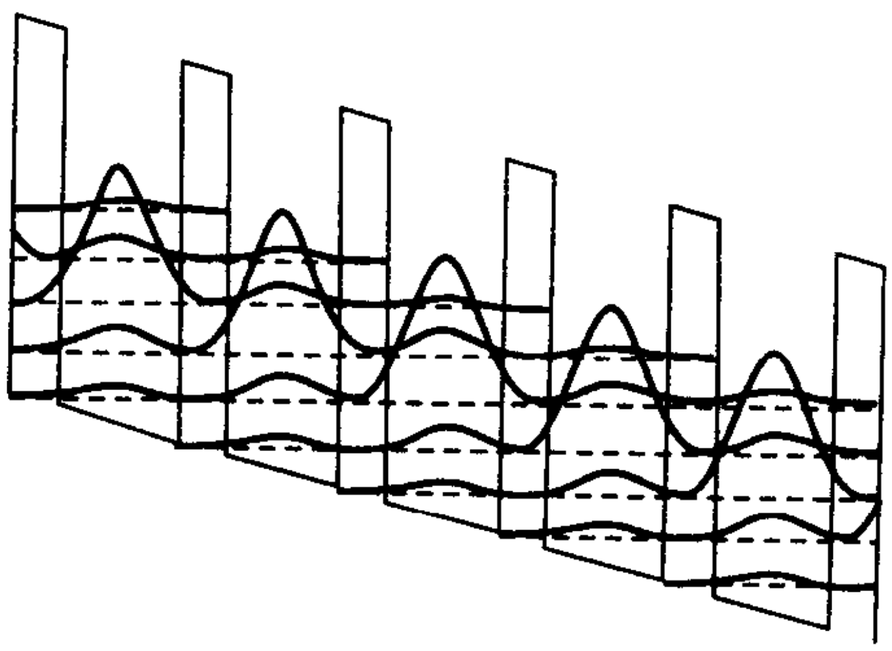


图 6.2.5 Wannier-Stark 梯态的电子概率密度

从物质波的角度考虑, 除了晶体中的电子, 在对加速光学晶格 (accelerating optical lattice) 中超冷原子的量子运动所作的理论和实验研究中揭示出和电子相同的量子行为, 诸如 Bloch 振荡和 Wannier-Stark 梯. 由于光学势呈现出空间周期

性, 从而产生原子 Bloch 带形式的能谱. 加速提供了运动坐标系中的惯性力, 就如同加在 Bloch 电子上的电场力一样①.

§6.3 磁场中电子的运动

磁场的效应为我们提供大量关于 Brillouin 区电子态的对称性质、能带边缘的载流子质量以及晶体中 Fermi 面的形状.

§6.3.1 回旋共振

在存在磁场 $\boldsymbol{B}$ 的情形下, 假定电子能带结构的图像保持不变, 电子用波矢 $\boldsymbol{k}$ 描述. 对于非磁固体, 在半经典处理下, 描述磁场中电子运动的基本方程为

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = -e\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}, \tag{6.3.1}$$

上式左边是晶体动量对时间的导数, 右边是由于磁场而产生的 Lorentz 力. 根据这个方程, 波矢 $\boldsymbol{k}$ 在时间间隔 dt 内的变化为

$$\mathrm{d}\boldsymbol{k} = -\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\mathrm{d}t. \tag{6.3.2}$$

这表明电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间做这样一种运动, 即波矢的位移 $\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 垂直于由 $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 定义的平面. $\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 垂直于 $\boldsymbol{B}$ 表明, 电子轨道处在与磁场方向垂直的平面内. 此外, $\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 也垂直于 (6.1.1) 中的速度 $\boldsymbol{v}$. 由于在 $\boldsymbol{k}$ 空间中 $\boldsymbol{v}$ 垂直于等能面, 这意味着 $\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 位于等能面内. 结合以上两点我们得出一个结论, 即电子在垂直于磁场的等能面内沿着逆时针方向旋转, 如图 6.3.1 所示.

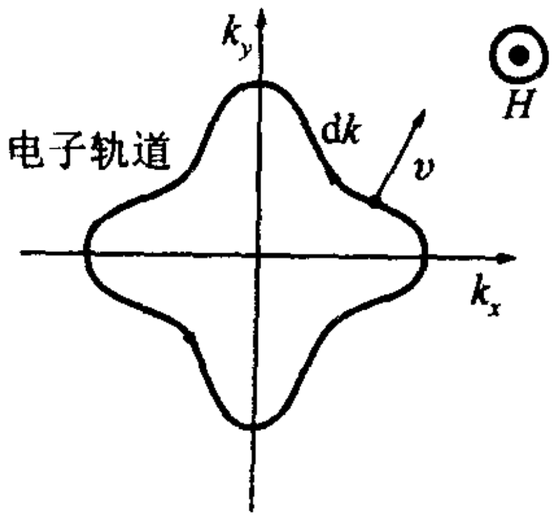


图 6.3.1 存在磁场 $\boldsymbol{B}$ 时 $\boldsymbol{k}$ 空间中电子的轨迹

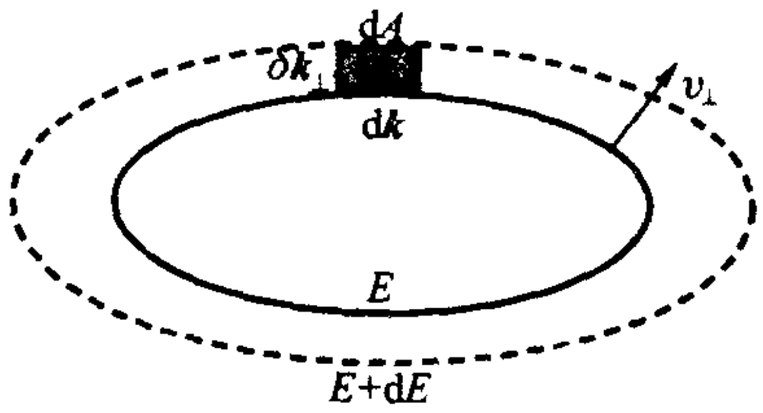


图 6.3.2 磁场中能量为 E 和 $E+\mathrm{d}E$ 的两个电子轨道

①关于光学势中超冷原子的 Bloch 振荡和 Wannier-Stark 梯的理论研究见 Q.Niu (牛谦), X.G.Zhao, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 4504; 而实验结果见 M.Ben Daham, E.Peik, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 4508, 以及 S.R.Wilkinson, C.F.Bharucha, et al. ibid., 4512.

于是磁场是沿着等能面和垂直于磁场的平面的交线在改变 $\boldsymbol{k}$. 对于直接带隙半导体的导带, 等能面相当简单, 而对于价带则十分复杂. 设 $\boldsymbol{k}_\perp$ 和 $\boldsymbol{v}_\perp$ 是在交截平面内垂直于 $\boldsymbol{B}$ 的两个分矢量, 则有

$$\mathrm{d}\boldsymbol{k}_\perp = -\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{v}_\perp \times \boldsymbol{B}\mathrm{d}t, \tag{6.3.3}$$

即 $\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 只有一个垂直于 $\boldsymbol{B}$ 的分量 $\mathrm{d}\boldsymbol{k}_\perp$. 另一方面, 若 $\boldsymbol{v}_\parallel$ 非零的话, 它只能是一个常数, 故电子在磁场作用下沿着螺旋线运动.

现在我们来考察电子环绕等能面的频率. 考虑如图 6.3.2 所示的同一个 $\boldsymbol{k}_\perp$ 空间中能量为 E 和 $E+\mathrm{d}E$ 的两个轨道. 轨道在 $\boldsymbol{k}_\perp$ 空间中的间距为

$$\delta\boldsymbol{k}_\perp = \frac{\mathrm{d}E}{|\nabla_{\boldsymbol{k}_\perp} E|} = \frac{\mathrm{d}E}{\hbar|\boldsymbol{v}_\perp|}. \tag{6.3.4}$$

沿其中一个轨道运动的电子扫过环形区域的速率为

$$\left|\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}_\perp}{\mathrm{d}t}\right| \delta\boldsymbol{k}_\perp = \frac{e}{\hbar^2}|\boldsymbol{v}_\perp \times \boldsymbol{B}| \frac{\mathrm{d}E}{|\boldsymbol{v}_\perp|} = \frac{e\boldsymbol{B}}{\hbar^2}\mathrm{d}E. \tag{6.3.5}$$

$\mathrm{d}E$ 不变时这个速度不变. 定义 T_c 为轨道周期, 则环的面积为

$$\mathrm{d}S = T_\mathrm{c} \cdot \frac{eB}{\hbar^2}\mathrm{d}E, \tag{6.3.6}$$

其中 S 表示 $\boldsymbol{k}$ 空间中能量小于 E 的电子轨道的面积, 于是

$$T_\mathrm{c} = \frac{\hbar^2}{eB}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E}. \tag{6.3.7}$$

引入回旋共振频率

$$\omega_\mathrm{c} = \frac{2\pi}{T_\mathrm{c}} = \frac{2\pi eB}{\hbar^2}\frac{1}{\mathrm{d}S/\mathrm{d}E} = \frac{eB}{m_\mathrm{c}}, \tag{6.3.8}$$

其中

$$m_\mathrm{c} = \frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} \tag{6.3.9}$$

定义为回旋共振质量, 它与整个轨道有关, 且有别于通常意义上的有效质量, 仅对抛物型能带 $E = \hbar^2k^2/2m^*$, 由于 $S = \pi k^2 = 2\pi m^*E/\hbar^2$, 才有 $m_\mathrm{c} = m^*$.

对于较复杂的能带, 这个关系会有适当的修正. 举个例子, 对间接带隙半导体如 Ge 和 Si 的导带, 从 (6.1.9) 式可知, 具有回转椭球形等能面

$$E(\boldsymbol{k}) = \hbar^2\left(\frac{k_x^2+k_y^2}{2m_\mathrm{t}} + \frac{k_z^2}{2m_\mathrm{l}}\right), \tag{6.3.10}$$

其中 m_t 和 m_l 分别为横向和纵向的有效质量. 速度分量为

$$v_x = \frac{\hbar^2k_x}{m_\mathrm{t}},\ v_y = \frac{\hbar^2k_y}{m_\mathrm{t}},\ v_z = \frac{\hbar^2k_z}{m_\mathrm{l}}. \tag{6.3.11}$$

若假设磁场位于回转椭球的赤道平面内, 并且平行于 k_x 轴, 则由运动方程可得

$$\frac{\mathrm{d}k_x}{\mathrm{d}t}=0,\ \frac{\mathrm{d}k_y}{\mathrm{d}t}=-\omega_{\mathrm{l}}k_z,\ \frac{\mathrm{d}k_z}{\mathrm{d}t}=\omega_{\mathrm{t}}k_y, \tag{6.3.12}$$

其中 $\omega_{\mathrm{l}}=eB/m_{\mathrm{l}}$, $\omega_{\mathrm{t}}=eB/m_{\mathrm{t}}$. 于是

$$\frac{\mathrm{d}^2k_y}{\mathrm{d}t^2}+\omega_{\mathrm{l}}\omega_{\mathrm{t}}k_y=0. \tag{6.3.13}$$

这是频率为

$$\omega_{\mathrm{c}}=(\omega_{\mathrm{l}}\omega_{\mathrm{t}})^{1/2}=\frac{eB}{\sqrt{m_{\mathrm{l}}m_{\mathrm{t}}}} \tag{6.3.14}$$

的经典谐振子的运动方程.

可以证明, 若 $\boldsymbol{B}$ 平行于 $\boldsymbol{k}_z$, 则频率简单的为

$$\omega_{\mathrm{c}}=\omega_{\mathrm{t}}=\frac{eB}{m_{\mathrm{t}}}. \tag{6.3.15}$$

一般地, 如果磁场与 $\boldsymbol{k}_z$ 方向有夹角 θ, 则回旋共振质量为

$$\left(\frac{1}{m_{\mathrm{c}}}\right)^2=\frac{\cos^2\theta}{m_{\mathrm{t}}^2}+\frac{\sin^2\theta}{m_{\mathrm{t}}m_{\mathrm{l}}}. \tag{6.3.16}$$

因此, 通过改变磁场方向, 可以探测各种 m_{l} 和 m_{t} 的组合. 在回旋共振实验中, 回旋频率可以直接测量, 因此可以获得载流子有效质量.

在以上讨论回旋运动时, 我们忽略了碰撞效应. 当然, 如果这种回旋运动能够被观测到, 那么电子在两次碰撞之间必须完成相当次数的回旋运动, 也就是要求 $\omega_{\mathrm{c}}\tau\geqslant 1$. 这个必要条件使得实验必须在低温强磁场下用非常纯的样品来做.

§6.3.2 Landau 量子化

对磁场中的电子采用量子力学描述时, 系统的 Hamilton 量为

$$\mathcal{H}=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}+e\boldsymbol{A})^2+V(\boldsymbol{r}), \tag{6.3.17}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 是矢量势, $V(\boldsymbol{r})$ 是晶格周期势. 下面我们把晶格势的效应吸收到有效质量中去. 这种方法相当于在 §7.2.2 中的浅能级杂质问题, 在磁场足够强, 周期势比较弱时是合理的. 现在对于有效质量为 m^* 的能带, (6.3.17) 式可以改写为有效质量方程. 结果 Schrödinger 方程为

$$\frac{1}{2m^*}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla+e\boldsymbol{A}\right)^2\psi=E\psi, \tag{6.3.18}$$

其中 $\psi(\boldsymbol{r})$ 被看成一个包络函数, 它反映了磁场对电子作用的主要方面. 注意此处电子自旋与磁场之间的相互作用是个小量而被忽略了. 这一作用可以用 $g\mu_{\mathrm{B}}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}$

表示, 其中 $\boldsymbol{\sigma}$ 表示自旋算符, $\mu_{\mathrm{B}} = e\hbar/2m$ 为 Bohr 磁子, g 因子与态的细节有关, 对于自由电子 $g = 2$.

我们将矢量势表示为 $\boldsymbol{A} = (0, Bx, 0)$, 也就是磁场沿 z 轴方向, 即 $\boldsymbol{B} = B\boldsymbol{z}$. 于是方程可改写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\mathrm{i}eBx}{\hbar}\right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi = E\psi, \tag{6.3.19}$$

能量都是从带边开始算起的. 由于 Hamilton 量中不显含 y 和 z, 所以波函数可以写成

$$\psi(x, y, z) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_y y + k_z z)}\phi(x). \tag{6.3.20}$$

定义

$$E' = E - \frac{\hbar^2}{2m^*}k_z^2, \tag{6.3.21}$$

我们得到关于 $\phi(x)$ 的方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m^*\omega_{\mathrm{c}}^2(x + l_{\mathrm{c}}^2 k_y)^2\right]\phi(x) = E'\phi(x). \tag{6.3.22}$$

由 (6.3.20) 式和 (6.3.22) 式可以看出, 电子沿磁场方向的运动未受影响, 而在 xy 平面中的运动由频率为 $\omega_{\mathrm{c}} = eB/m^*$ 的一维谐振子方程给出, 其中心位于

$$x_0 = -l_{\mathrm{c}}^2 k_y, \tag{6.3.23}$$

其中

$$l_{\mathrm{c}} = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}, \tag{6.3.24}$$

称作回旋半径或磁长度, 如 $B = 10$ T, l_{c} 大约为 10 nm. (6.3.22) 式的本征函数为

$$\phi(x) \propto H_\nu(x - x_0)\mathrm{e}^{-(x-x_0)^2/2l_{\mathrm{c}}^2}, \tag{6.3.25}$$

其中 $H_\nu(x)$ 为 Hermite 多项式; 而本征值为

$$E'_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{\mathrm{c}},\ \nu = 0, 1, \cdots \tag{6.3.26}$$

这些用 ν 标记的分立能级称作 Landau 能级. 显然 ψ 在 y 方向和 z 方向是扩展的, 而在 x 方向是局域的. 总能量为

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{\mathrm{c}} + \frac{\hbar^2}{2m^*}k_z^2. \tag{6.3.27}$$

电子能量在 xy 平面内是量子化的, 而在磁场方向上电子具有连续的能量. 在 (6.3.27) 式中, 只计入由磁场导致的轨道量子化. 如果考虑电子的自旋, 则每个 Landau 能级将分裂成附加能量为 $\pm g\mu_{\mathrm{B}}\sigma B$ 的两个子能级. 对于半导体, 若磁场不是太强, 则 $g\mu_{\mathrm{B}}\sigma B$ 的贡献很小.

电子在 xy 平面内运动所具有的能量受到磁场的强烈影响, 所以有必要搞清楚系统的态密度发生了什么变化. 考虑一个边长分别为 L_x, L_y 和 L_z 的盒子, 由 (6.3.20) 式给出的波函数形式容易明白, k_z 和 k_y 分别以 $2\pi/L_z$ 和 $2\pi/L_y$ 为单位量子化. 此外 (6.3.23) 式定义的中心 x_0 应位于盒子内部, 即

$$0 \leqslant x_0 \leqslant L_x. \tag{6.3.28}$$

由 $\Delta k_y = 2\pi/L_y$, 得

$$\Delta x_0 = 2\pi l_{\mathrm{c}}^2/L_y, \tag{6.3.29}$$

以及二维的能级简并度为

$$D = \frac{L_x}{\Delta x_0} = \frac{L_x L_y}{2\pi l_{\mathrm{c}}^2}. \tag{6.3.30}$$

这种简并度来自能量相同但中心位置不同的线性振动. 注意到 xy 平面内的总磁通量为 $\Phi = BL_xL_y$, 磁通量子为 $\phi_0 = h/e$, (6.3.30) 式可以等价地表示为 $D = \Phi/\phi_0$, 表明状态数等于磁通量子的数目.

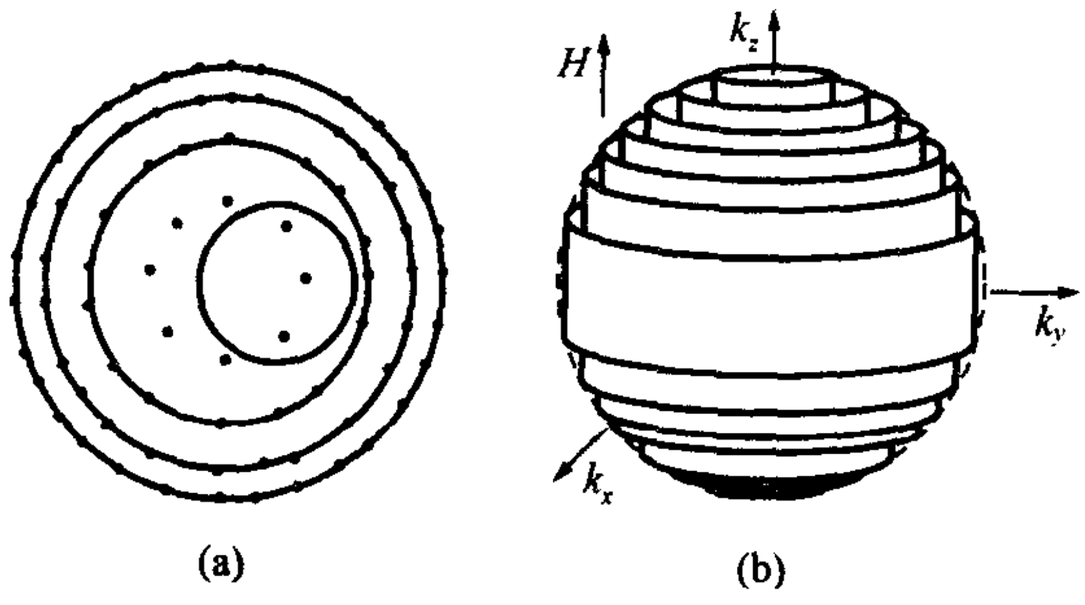


图 6.3.3 加上磁场后电子能级的量子化图像. (a) 在 k_x–k_y 平面内; (b) 在整个 $\boldsymbol{k}$ 空间

一个从物理上探讨磁场效应的途径是检查 $\boldsymbol{k}$ 空间中态的分布, 这已在图 6.3.3 中示意地表示出来. 首先只考虑 k_x–k_y 平面, 没有磁场时, k_x 和 k_y 是好量子数, 允许态所对应的点均匀分布. 当加上磁场后, 不同的 (k_x,k_y) 点凝聚到一系列的圆上, 代表能量为 $\hbar\omega_{\mathrm{c}}/2,3\hbar\omega_{\mathrm{c}}/2,\cdots$ 的等能面, 如图 6.3.3(a) 所示. 态的重新排列并不会改变宏观体积内的总状态数. 这一点可以这样理解, 在不考虑电子自旋的情况下,

计算有磁场时单位体积单位能量的状态数, 得

$$g_{2D}(E) = \frac{1}{L_x L_y}\frac{D}{\hbar\omega_c} = \frac{m^*}{2\pi\hbar^2} \tag{6.3.31}$$

结果与无磁场时 xy 平面内的二维态密度一样. 计及连续分量 k_z, 扩展到三维情形, 则图 6.3.3(a) 中的每个圆都变成了图 6.3.3(b) 中的圆柱面.

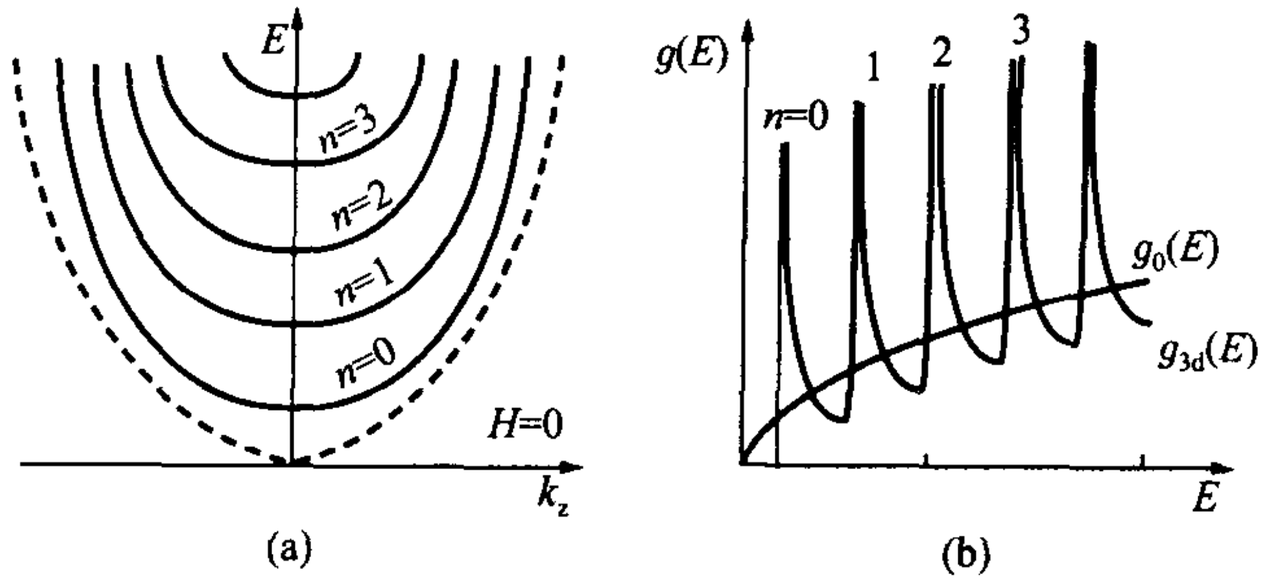


图 6.3.4 三维电子系统中磁场的效应. (a) 能带结构; (b) 态密度

三维系统的态密度基本上由一维态密度乘上简并因子 D 给出. 因为 k_z 仍是好量子数, 所以 E–k_z 关系给出能带结构, 称作 Landau 子能带. 各种 Landau 能级如图 6.3.4(a) 所示. 在一维的 k_z 空间中, 能量为 E_ν 的 Landau 能级的态密度为

$$g_{1D}(E) = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{1/2}(E - E_\nu)^{-1/2}. \tag{6.3.32}$$

结合 (6.3.31) 中的二维态密度, 计及所有起始能量小于 E 的 Landau 能级, 则总态密度为

$$g_{3D}(E) = \frac{1}{(4\pi)^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\hbar\omega_c\sum_\nu\left[E - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c\right]^{-1/2}, \tag{6.3.33}$$

如图 6.3.4(b) 所示. 从态的量子化可以看到 van Hove 奇异性. 在实际系统中, 由于杂质和热扰动所造成的能级展宽将把态密度的发散抹平, 但是磁场中态密度的周期变化仍然保留着. 这个变化对于系统的物理性质有重要影响. 很明显, 若磁场变化, 则 Landau 能级的间隔和态密度都会改变. Fermi 面将会逐次经过态密度的不同尖峰. 这将导致非常有趣的效应, 例如 de Hass-van Alphen 效应和 Shubnikov-de Hass 效应.

处理三维电子系统的方法可以方便地延伸到二维系统, 在那里磁场的效果变得更加有趣. 假定一个在 z 方向上被束缚的二维电子气, 磁场沿 z 轴. 现在 k_z 不是好量子数, 因此不仅 xy 平面内的能量, 而且 z 方向上的能量都是量子化的. 由此导

致的一个重要结果就是态密度变成一系列的 δ 函数, 而电子的运动可以用一系列覆盖平面的回旋半径为 l_c 的圆描述, 如图 6.3.5 所示. 更进一步, 如果沿 x 方向加上一个电场, Landau 量子化依然存在, 而一个更有趣的效应, 即量子 Hall 效应将会在强磁场和低温条件下出现.

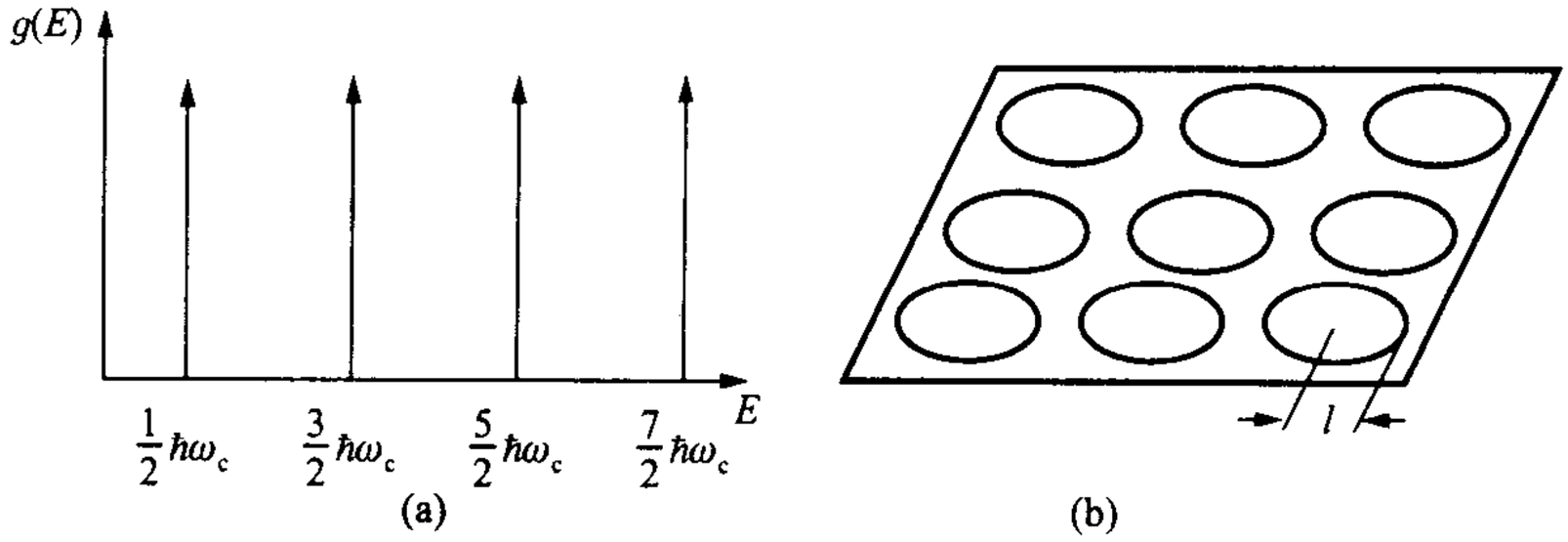


图 6.3.5 磁场垂直于一个二维电子系统带来的效应. (a) 态密度; (b) 电子回旋运动的轨道示意图

§6.3.3 de Haas-van Alphen 效应

有许多和 Landau 量子化有关的磁振荡行为. 关键就是 Landau 能级相对于 Fermi 能级的位置. 对于三维电子气, 没有外磁场时 Fermi 能级 E_{F} 以下的占据态包含在一个半径为 $k_{\mathrm{F}} = (3E_{\mathrm{F}}/4\pi)^{1/3}$ 的球内. 当存在磁场时, 占据态位于球面内的允许柱面上. 当 B 增加时, 能级间距也增加, 因此最高被填充的 Landau 能级的能量上升. 一旦这个能级超过了 Fermi 能级, 它上面的电子就开始被清空到能量较低的能级上去. 只要条件

$$E'_{\mathrm{F}}/\hbar\omega_{\mathrm{c}} = m^* E'_{\mathrm{F}}/e\hbar B = \nu + 1/2 \tag{6.3.34}$$

被满足, 这个过程就重复一次. 其中 $E'_{\mathrm{F}} = E_{\mathrm{F}} - \hbar^2 k_z^2/2m^*$. 于是, 任何受其影响的物理量都有一个以 B^{-1} 为单位的相同周期

$$\Delta(B^{-1}) = \frac{e\hbar}{m^* E'_{\mathrm{F}}} \tag{6.3.35}$$

的振荡. 在金属和半导体的很多磁和电磁性质中可以看到这种周期振荡效应.

所谓 de Haas-van Alphen 效应主要是指作为静磁场强度函数的固体磁矩的振荡现象. 这种现象在低温下置于强磁场中的纯净样品中可以观测到, 磁场应满足 $\hbar\omega_{\mathrm{c}} > k_{\mathrm{B}}T$ 和 $\omega_{\mathrm{c}}\tau > 1$. 包含温度的热力学计算相当复杂. 下面为清楚起见, 我们考察零温下的行为, 此时 Fermi 能级 E_{F} 以下的能级全满, 以上的能级全空. 可以合理地假设, 加上平行 z 方向的磁场后, Fermi 能级不变. 为简化问题, 电子自旋仍然被忽略.

我们设想, 在 $\boldsymbol{k}$ 空间中垂直 $\boldsymbol{k}_z$ 切下一厚度为 δk_z 的平面. 参照图 6.3.4(a) 所示. 因为在 k_z 空间中有 $L_z\delta k_z/2\pi$ 个态, 对一个特定的 Landau 能级, 薄片中的电子状态数为

$$\delta N = D\frac{L_z\delta k_z}{2\pi} = \Omega\beta B, \tag{6.3.36}$$

其中 $\Omega = L_xL_yL_z$, 而 $\beta = e\delta k_z/4\pi^2\hbar$ 定义为单位体积单位磁场中的简并度.

薄片中所有能量小于 $E'_{\mathrm{F}} = E_{\mathrm{F}} - \hbar^2k_z^2/2m^*$ 的 Landau 能级都是满的, 反之全空. 设最高填充能级是 ν, 则薄片里单位体积内允许的电子总数 δn 为

$$\delta n = (\nu+1)\beta B. \tag{6.3.37}$$

只要 ν 是一个常数, δn 就与 B 成正比. 当 B 增加时, δn 也随之增加, 直到能级 ν 越过 Fermi 面 E'_{F}, 并被立即清空. 因此, 磁场无限小的变化都会把能级 ν 中的电子挤压出去, 并把它们转移到 Fermi 面上其它区域. 这个过程可见图 6.3.6 和图 6.3.7 的上部. 后者表示 δn 随 B 的变化, 但磁场由量子数 $\nu + 1/2 = E'_{\mathrm{F}}/\hbar\omega_{\mathrm{c}} = m^*E'_{\mathrm{F}}/e\hbar B$ 标记, 这和 Fermi 能级是一致的. 这等价于按照 B^{-1} 绘图, 所以锯齿线不应很直; 但在实验条件下大多数金属的 ν 大约为 1000, 差别不明显. 电子数变化 δn 围绕 δn_0 振荡, δn_0 是零场中薄片内电子的容量.

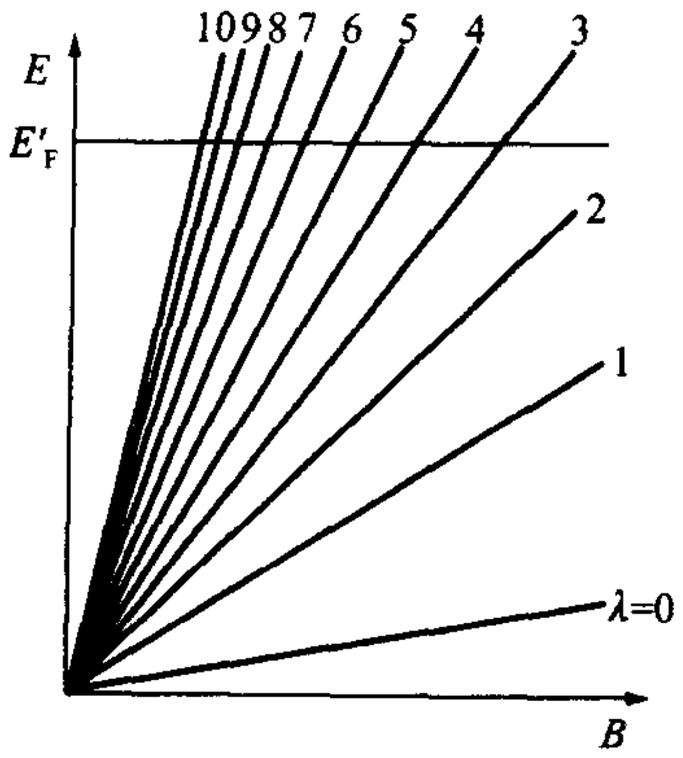


图 6.3.6 作为磁场 B 函数的 Landau 能级谱

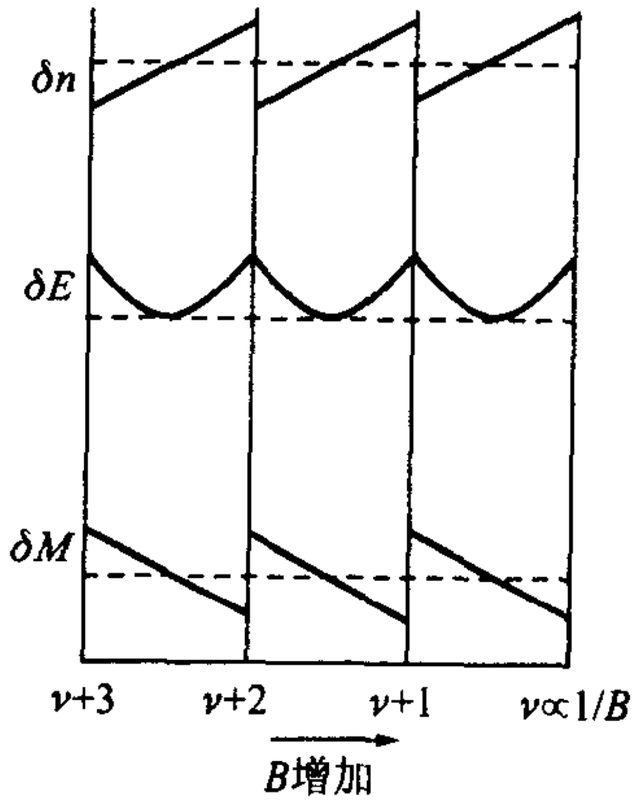


图 6.3.7 当磁场增加时, 薄片 δk_z 中电子的过剩电子数目 δn, 过剩能量 δE, 和过剩磁矩 δM 的变化

作为 δn 变化的结果, 薄片中电子能量也在变. 这里过剩数目 $\delta n - \delta n_0$ 应由 Fermi 面上其余部分的电子提供. 过剩数目将占据宽度为 $\delta k'$ 的环面, 即

$$\delta n - \delta n_0 = 2\pi k'_{\mathrm{F}}\delta k'\delta k_z/(2\pi)^3, \tag{6.3.38}$$

其中 k'_{F} 为薄片中 Fermi 面的半径, 于是平均过剩能量为 $\hbar^2 k'_{\mathrm{F}} \delta k'/2m^*$. 薄片总的过剩能量为

$$\delta E = \frac{\mu}{\beta}(\delta n - \delta n_0)^2, \tag{6.3.39}$$

其中 $\mu \equiv e\hbar/2m^*$ 是有效 Bohr 磁子. 显然 δE 是正的, 并且当允许的轨道穿过 Fermi 面时取得最大值, 如图 6.3.7 的中部所示.

由以上结果, 容易通过 $M = -\mathrm{d}E/\mathrm{d}B$ 得到在零温时薄片对磁矩的贡献. 因此, 由 (6.3.39) 和 (6.3.37) 式有

$$\delta M = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dB}}\left[\frac{\mu}{\beta}(\delta n - \delta n_0)^2\right] = -\frac{E'_{\mathrm{F}}}{B}(\delta n - \delta n_0). \tag{6.3.40}$$

因为 $(\delta n - \delta n_0)$ 在 $\pm\beta B/2$ 之间振荡, 所以 δM 在 $\mp\beta E'_{\mathrm{F}}/2$ 之间振荡, 如图 6.3.7 的下部所示.

为了确定整个系统对磁场 B 的响应 M, 必须把电子分布的所有薄片的贡献 δM 累加起来. 每个薄片有不同的 E'_{F} 和 δn. 因为 δM 是 $1/B$ 的锯齿形周期函数, 其周期为 (6.3.35) 式, 振幅为 $\beta E'_{\mathrm{F}}$, 因此可以把它展为 Fourier 级数

$$\delta M = \beta \sum_{p=1}^{\infty} A_p \sin px, \tag{6.3.41}$$

其中

$$x = \frac{\pi E'_{\mathrm{F}}}{\mu B}. \tag{6.3.42}$$

由于对 $-\pi < x < \pi$,

$$\delta M = -\frac{\beta E'_{\mathrm{F}}}{2\pi} x, \tag{6.3.43}$$

所以

$$A_p = (-1)^p \frac{E'_{\mathrm{F}}}{p\pi}. \tag{6.3.44}$$

对所有薄片求和, 由 $E'_{\mathrm{F}} = E_{\mathrm{F}} - \hbar^2 k_z^2/2m^*$ 和 $\beta = e\delta k_z/4\pi^2\hbar$, 可求得总磁化为

$$M = \frac{e}{4\pi^3\hbar} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p} \int_{-k_{\mathrm{F}}}^{k_{\mathrm{F}}} E'_{\mathrm{F}} \sin\left[\frac{p\pi}{\mu B}\left(E_{\mathrm{F}} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}\right)\right] \mathrm{d}k_z. \tag{6.3.45}$$

对于简并电子气, 一般来说 $E_{\mathrm{F}} \gg \mu B$, 作为 k_z 的函数的上述积分振荡很快, 除了在 $k_z \approx 0$ 这一固定点外其它点的贡献都为零. 于是我们用 E_{F} 替代 E'_{F} 并把它提到积分号外. 然后用三角函数公式, 把正弦函数展开, 完成对 k_z 的积分, 最终在 $k_{\mathrm{F}} \to \infty$ 的近似下得到

$$M = \frac{eE_{\mathrm{F}}(2m\mu B)^{1/2}}{4\pi^3\hbar} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{3/2}} \sin\left(\frac{p\pi E_{\mathrm{F}}}{\mu B} - \frac{\pi}{4}\right). \tag{6.3.46}$$

在 (6.3.46) 式中, $p = 1$ 的项起决定作用. 于是很明显地得到 M 随 $1/B$ 做周期变化. 这种磁矩随磁场的振荡就是 de Haas-van Alphen 效应. 实际上, 许多其它物理性质, 例如与电子态密度有关的比热和热电子功率, 也会表现出 de Haas-van Alphen 效应. (6.3.46) 式中的振动周期与垂直磁场的平面上的 Fermi 能级 E_{F} 有关, 因此测量周期的大小可以确定 Fermi 能级. 然而, 若 Fermi 面并非球形, 就会有许多不同的周期, 通过改变晶体和外场的夹角, 测定这些周期, 可以获得复杂 Fermi 面的拓扑结构.

§6.3.4 传导电子磁化率

传导电子的自旋对材料的磁性有贡献, 像简单金属中弱的顺磁磁化率, 及 Coulomb 电子气中可能的铁磁性等. 很多金属, 如 Li, Na, K, Rb 和 Cs 这些碱金属, 它们的原子没有不满的内壳层, 所以是弱顺磁的, 并且磁化率几乎不随温度改变. 我们可以基于自由电子模型, 给一个简单的说明.

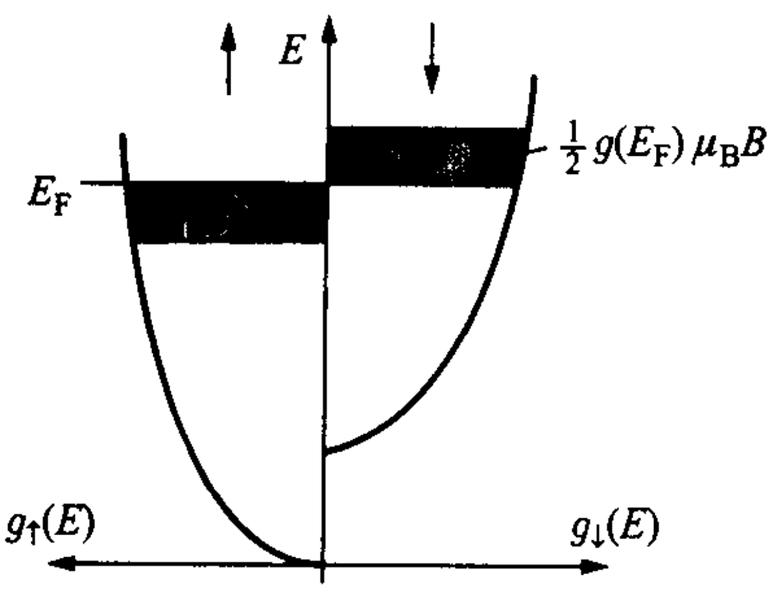


图 6.3.8 存在磁场时电子的能量图

在 $T = 0$ K 且无外磁场时, 从能量最低态到 Fermi 能 E_{F} 的每个态上各有两个电子. 当加上均匀外磁场 B 时, 自旋平行于外场的电子能量降低 $\mu_{\mathrm{B}}B$, 自旋反平行于外场的电子能量升高 $\mu_{\mathrm{B}}B$. 于是, 如图 6.3.8 所示, Fermi 面附近数量为 $g(E_{\mathrm{F}})\mu_{\mathrm{B}}B$ 的自旋反平行电子将转移到自旋平行态, 其中 μ_{B} 是 Bohr 磁子, $g(E_{\mathrm{F}})$ 是 Fermi 面上一种自旋的电子的态密度. 这种电子转移造成自旋平行和反平行的传导电子数目的平衡被破坏, 故传导电子系统发生自旋极化, 而宏观上出现磁化强度. 磁化强度为

$$M = \mu_{\mathrm{B}} \int_0^{E_{\mathrm{F}}} [g(E + \mu_{\mathrm{B}}B) - g(E - \mu_{\mathrm{B}}B)]\mathrm{d}E = \mu_{\mathrm{B}} \int_{E_{\mathrm{F}} - \mu_{\mathrm{B}}B}^{E_{\mathrm{F}} + \mu_{\mathrm{B}}B} g(E)\mathrm{d}E. \quad (6.3.47)$$

即使在强场中, $\mu_{\mathrm{B}}B/E_{\mathrm{F}}$ 也只是 10^{-3} 的量级, 磁化强度可写成

$$M = 2\mu_{\mathrm{B}}^2 g(E_{\mathrm{F}})B. \quad (6.3.48)$$

磁化率为 Pauli 顺磁磁化率, 即

$$\chi_{\mathrm{P}}(0) = 2\mu_{\mathrm{B}}^2 \mu_0 g(E_{\mathrm{F}}). \quad (6.3.49)$$

容易看出, 磁化率可以用来量度 Fermi 面上的电子态密度.

当温度高于 0 K 时, 电子满足 Fermi 分布 $f(E_{k\sigma})$, 磁化强度为

$$M(T) = \mu_{\mathrm{B}} \sum_{k} [f(E_{k\uparrow}) - f(E_{k\downarrow})], \tag{6.3.50}$$

这里 $E_{k\pm} = E_{\mathrm{F}} \pm \mu_{\mathrm{B}} B$. 将上式在弱磁场中展开, 可得

$$M(T) = 2\mu_{\mathrm{B}}^2 B \int_0^{\infty} \left[-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right] g(E) \mathrm{d}E, \tag{6.3.51}$$

这时有限温度下的 Pauli 磁化率为

$$\chi_{\mathrm{P}}(T) = 2\mu_{\mathrm{B}}^2 \mu_0 \int_0^{\infty} \left[-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right] g(E) \mathrm{d}E. \tag{6.3.52}$$

进一步, 自由电子气的磁化率是

$$\chi_{\mathrm{P}}(T) = \chi_{\mathrm{P}}(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_{\mathrm{B}} T}{E_{\mathrm{F}}} \right)^2 + \cdots \right]. \tag{6.3.53}$$

因为 $k_{\mathrm{B}}T$ 总是远小于 E_{F}, 故随着温度的上升, 磁化率降低很小. 当 $T = 0$ K 时, $-\partial f/\partial E = \delta(E - E_{\mathrm{F}})$,(6.3.52) 式也给出 Pauli 磁化率 (6.3.49)式.

除了与电子自旋磁矩有关的 Pauli 磁化率, 传导电子还有抗磁磁化率. 抗磁磁化率起源于外场导致的轨道状态的变化. 这部分通常叫做 Landau 抗磁磁化率. 对自由电子系统, Landau 抗磁磁化率由 (6.3.52) 式乘以 $(-1/3)$ 得到. 对于一般的 Bloch 电子, 因为 Fermi 面形状并非球形以及带间跃迁, 抗磁磁化率变得复杂.

值得指出的是, 图 6.3.8 中电子自旋的极化及 (6.3.48) 和 (6.3.51) 两式中磁化强度的出现都依赖于外场的存在. 如果外场被撤除, 则自旋极化及磁化强度将消失. 我们可以设想, 不同自旋的电子之间如果存在相互作用, 则这种相互作用等效于一个内场, 而每个电子的自旋将受到内场的作用. 于是即使不加任何外场, 系统中也将出现自旋极化和磁化强度. 铁、钴、镍等磁性材料中宏观磁化的成因就在于这种内场的存在. 详细的讨论将在第十七章给出.

现在考虑处在随空间变化的磁场 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$ 中的电子气, 把外场用 Fourier 展开

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{B}_{\boldsymbol{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{6.3.54}$$

这里 $\boldsymbol{B}_{\boldsymbol{q}} = \boldsymbol{B}^*_{-\boldsymbol{q}}$. 对应于分量 $\boldsymbol{B}_{\boldsymbol{q}} \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})$, 我们定义磁化率为 $\chi(\boldsymbol{q})$, 则磁化强度为

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\Omega\mu_0} \sum_{\boldsymbol{q}} \chi_{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{B}_{\boldsymbol{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{6.3.55}$$

现在的关键是求出磁化率 $\chi_{\boldsymbol{q}}$. 为简化, 假定磁场平行于 z 轴, s_{iz} 是第 i 个电子的自旋的 z 分量, 于是 Zeeman 能为

$$\mathcal{H}' = -\mu_{\mathrm{B}} \sum_i s_{iz}(B_{\boldsymbol{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i} + B_{\boldsymbol{q}}^* \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i}), \tag{6.3.56}$$

可把它作为微扰处理. 具有波矢 $\boldsymbol{k}$、自旋为 $+$ 或 $-$ 的平面波描述的电子态可以写成

$$\psi_{\boldsymbol{k}q\pm} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \left[1 \pm \frac{1}{2}\mu_{\mathrm{B}} \left(\frac{B_{\boldsymbol{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}} + \frac{B_{\boldsymbol{q}}^* \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}} \right) \right]. \tag{6.3.57}$$

它的绝对值的平方给出具有波矢 $\boldsymbol{k}$ 自旋为 $+$ 或 $-$ 的电子数密度

$$\rho_{\boldsymbol{k}q\pm} = \frac{1}{V} \left[1 \pm \frac{1}{2}\mu_{\mathrm{B}} \left(\frac{f_{\boldsymbol{k}}(1-f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}})}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}} + \frac{f_{\boldsymbol{k}}(1-f_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}})}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}} \right) (B_{\boldsymbol{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} + B_{\boldsymbol{q}}^* \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}) \right], \tag{6.3.58}$$

这里为了可用于有限温度而加上了 Fermi 分布函数. 将 (6.3.58) 式乘以 $\pm\mu_{\mathrm{B}}$, 接着对 $+$ 和 $-$ 自旋求和, 并对 Fermi 球上波矢 $\boldsymbol{k}$ 求和, 可得到自旋磁矩的空间密度

$$M_{\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r}) = \chi_{\boldsymbol{q}} \frac{1}{2\mu_0} (B_{\boldsymbol{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} + B_{\boldsymbol{q}}^* \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}), \tag{6.3.59}$$

这里

$$\chi_{\boldsymbol{q}} = \mu_{\mathrm{B}}^2 \mu_0 \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{f_{\boldsymbol{k}} - f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}}. \tag{6.3.60}$$

为了反映 Fermi 面的作用, 通常定义一个重要的函数

$$F(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{f_{\boldsymbol{k}} - f_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}}, \tag{6.3.61}$$

它与维度有关. 将自由电子气的能谱代入 (6.3.61)式, 利用积分完成对 $\boldsymbol{k}$ 的求和, 可以得到一维和三维的表达式

$$F_1(q) = \frac{2m}{\pi\hbar^2 q} \ln \left| \frac{2k_{\mathrm{F}} + q}{2k_{\mathrm{F}} - q} \right|, \tag{6.3.62}$$

$$F_3(q) = \frac{3N}{4\varepsilon_{\mathrm{F}}} \left[1 + \frac{4k_{\mathrm{F}}^2 - q^2}{4k_{\mathrm{F}} q} \ln \left| \frac{2k_{\mathrm{F}} + q}{2k_{\mathrm{F}} - q} \right| \right]. \tag{6.3.63}$$

在二维情况下, 表达式分为两部分

$$F_2(q) = \begin{cases} m/\pi\hbar^2, & \text{当 } q < 2k_{\mathrm{F}}, \\ (m/\pi\hbar^2)\{1 - [1 - (2k_{\mathrm{F}}/q)^2]^{1/2}\}, & \text{当 } q > 2k_{\mathrm{F}}. \end{cases} \tag{6.3.64}$$

这两部分在 $q = 2k_{\mathrm{F}}$ 处连接.

在任何维数下, $F(\boldsymbol{q})$ 或者 $\chi_{\boldsymbol{q}}$ 只是标量 q 的函数, 下面我们写 $\chi_{\boldsymbol{q}}$ 为 $\chi(q)$. 在一、二和三维情况下 $\chi(q)$ 与 q 之间的关系显示在图 6.3.9 中. 可以看出, 在 $q = 2k_{\mathrm{F}}$ 处 $\chi(q)$ 的奇异性对一、二和三维是不同的. 这些奇异性反应了 Fermi 面的存在, 因为 $2k_{\mathrm{F}}$ 是 Fermi 面的直径. 奇异性将导致电子气的特殊行为, 特别是对低维系统.

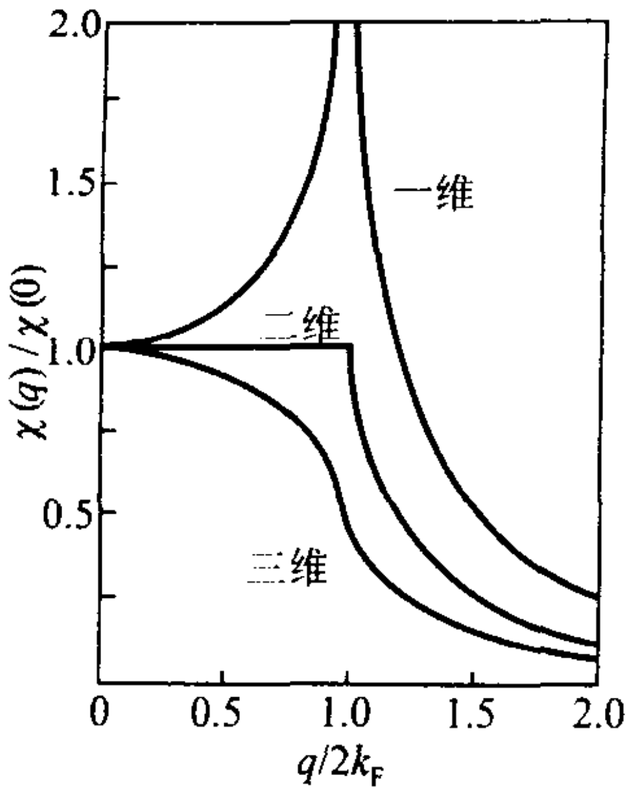


图 6.3.9 一、二和三维情况下归一化的 $\chi_(q)$ 与 q 的关系. $\chi(0)$ 是 $q=0$ 的 Pauli 顺磁磁化率

参考文献

[1] Kittel C. Quantum Theory of Solids. New York: John Wiley & Sons, 1963

[2] Ziman J M.Principles of the Theory of Solids. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1972

[3] Ziman J M. Electrons in Metals. London: Taylor & Francis, 1963

[4] Omar M A. Elementary Solid State Physics: Principles and Applications. Reading: Addison-Wesley, 1975

[5] Callaway J. Quantum Theory of the Solid State. New York: Academic Press, 1976

[6] Chang L L(张立纲), Giessen B C. (eds.) Synthetic Modulated Structures. New York: Academic Press, 1985

[7] Abrikosov A A. Fundamentals of the Theory of Metals. Amsterdam: North-Holland, 1988

[8] Chambers R G. Electrons in Metals and Semiconductors. London: Chapman and Hall, 1990

[9] Shoenberg D. Magnetic Oscillations in Metals. Cambridge: Cambridge University Press, 1984

[10] Weisbuch C, Vinter B. Quantum Semiconductor Structures. New York: Academic Press, 1991

[11] Singh J. Physics of Semiconductors and Their Heterostructures. New York: McGraw, 1993

[12] Ogawa T, Kanemitsu Y. (eds.) Optical Properties of Low-Dimensional Materials. Singapore: World Scientific, 1995

[13] Grahn H T. (ed.) Semiconductor Superlattices. Singapore: World Scientific, 1995

[14] Davis J H. The Physics of Low-Dimensional Semiconductors. Cambridge: Cambridge University Press, 1998

第七章　表面和杂质效应

完整的晶格周期性使得我们很容易研究三种不同波的传播行为. 但是实际晶体总是非完整的, 比如存在表面和杂质, 在处理实际晶体问题时必须考虑到这些因素. 对于微弱的不完整性, 能带模型仍然有效; 只是由于偏离了完整的晶格周期性, 要做一些细微的修正. 在这一章中, 我们将在能带模型下讨论表面和杂质的影响.

§7.1　表面电子态

固体的表面很明显地是对完整晶体的偏离. 在垂直于表面的方向上 Born-von-Karman 周期条件被破坏, 实际的电子行为将出现一些与第五章不同的特性, 因为表面的出现必然导致一些对于无限大晶体电子结构的修正. 一般地, 固体表面的实际结构是比较复杂的, 包括原子结构的重构以及化学成分的偏析等. 作为简单的讨论, 我们将采用一个理想的表面, 去说明表面将带来什么样的显著效应.

§7.1.1　金属表面

表征金属表面的两个基本物理参量是脱出功与表面能. 脱出功可以理解为电子处于表面外的真空能级与处于金属内部的 Fermi 能级上的能量差, 也相当于将电子从金属内部移出表面到无穷远处 (实际上移出 10 nm 之外就足够了) 所需作的功. 表面能为产生单位面积表面所需的能量, 相应于沿表面截断 (这意味这将所有跨越表面的键全部切割) 所对应的金属时, 电子能量的上升. 两者都涉及与表面有关的电子态问题.

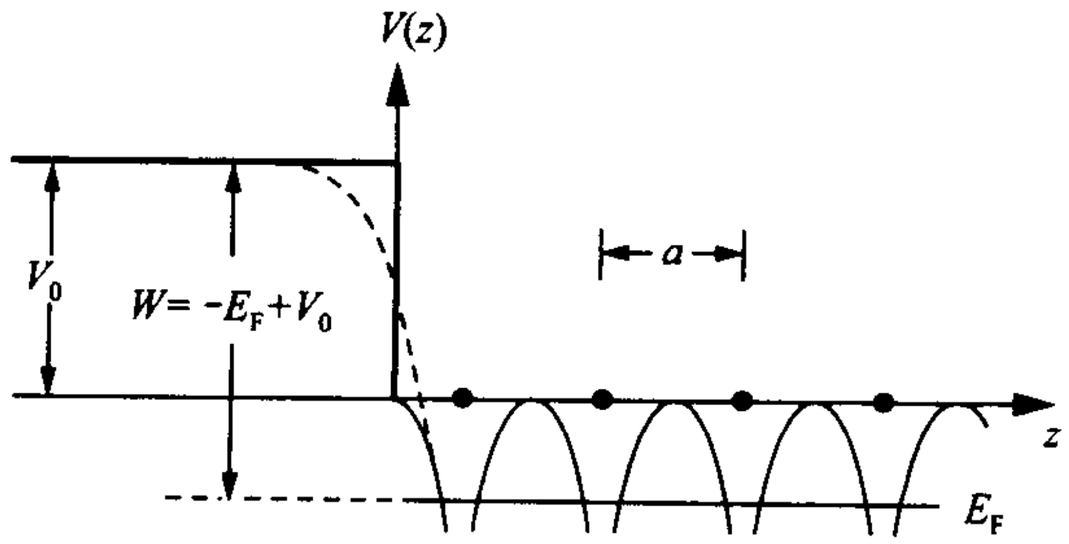


图 7.1.1　一维半无限晶格中电子势能的示意图

在这里我们采用近自由电子近似来处理理想化表面的电子态问题. 假设 $z<0$ 的半空间为真空, 有一个恒定值的势 V_0, 而在 $z>0$ 的半空间充满晶体, 具有周期势, 表面处于 $z=0$ 平面 (见图 7.1.1). 现在问题简化为解截断的一维周期链的

Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}+V(z)\right]\psi(z)=E\psi(z), \tag{7.1.1}$$

其中势场

$$V(z)=\begin{cases} V_0, & \text{当 } z<0, \\ V(z+la), & \text{当 } z>0, \end{cases}$$

这里的 a 是晶格常数, l 为正整数. 求出的解可以分为两部分: 对于真空部分 ($z<0$), 波函数随着 z 的减小而作指数式的衰减 (穿越势垒的隧道效应); 而在晶体内部, 波函数为沿 $\pm z$ 方向传播的行波解. 当然, 晶体中垂直于 z 方向传播的行波不受表面影响. 这样

$$\psi(z)=\begin{cases} A\exp\left[\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)}z\right], & \text{当 } z<0, \\ Bu_k\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}+Cu_{-k}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz}, & \text{当 } z>0, \end{cases} \tag{7.1.2}$$

这里 A, B, C 为常数. 在 $z=0$ 处, 波函数及其导数需满足连续性条件.

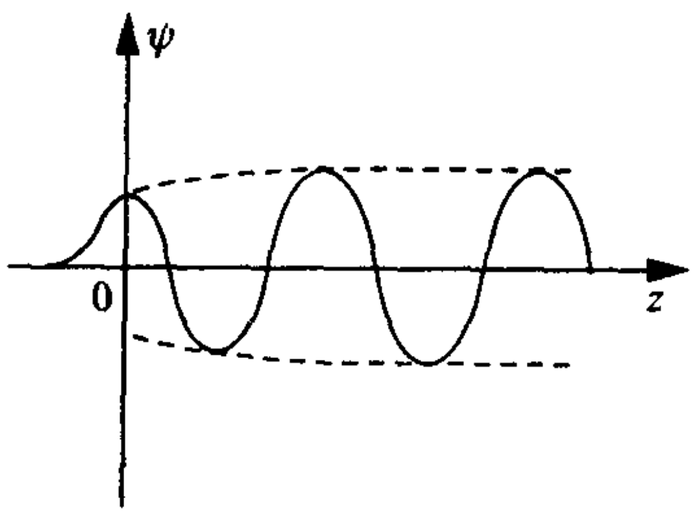


图 7.1.2 金属表面附近的扩展态波函数的示意图

对有关金属表面的问题, 我们的注意力集中在未填满能带中的扩展态. 解出的波函数, 在晶体内部为 Bloch 波, 而在表面以外, 是按指数方式衰减. 这一事实表明, 扩展态的波函数并未中止在表面处, 而会溢出表面势垒, 拖了一个尾巴, 相应于靠近表面的定域态 (参看图 7.1.2). 这样一来, 靠近表面的一、二个单胞的薄层内, 会由于溢出电子造成的电子匮乏而带正电荷, 而在表面外的薄层内则带有负电荷, 从而形成了跨越表面的偶极层 (double layer). 偶极层的存在会影响晶体表面的势能轮廓, 使原先在表面处的势能跃变 (从 0 到 V_0) 调整为较为平滑的曲线, 如图 7.1.1 中的虚线. 金属中的 Fermi 能级 E_F 具有化学势的物理意义, 因而金属表面电子的脱出功应等于

$$W=V(-\infty)-V(0)-E_\mathrm{F}\approx V_0-E_\mathrm{F}.$$

电子脱出功的数值影响到金属的热电子发射和场致发射, 在技术上有其重要性.

为了计算表面能以及表面附近电子密度的起伏, 不妨将近自由电子近似进一步简化为凝胶 (jellium) 模型: 即认为晶体中产生周期势的离子芯的正电荷均匀地散布在晶体空间之中, 因而在晶体内部, 正负电荷密度 $\rho^+ + \rho^- = 0$, 正好完全抵消; 而在表面附近则可能存在差异, 诸如产生偶极层乃至于电荷密度的振荡式

起伏. 这样一来 (7.1.1) 式中的周期势项就消失了, 简化为解宽度为 L 的势阱中的 Schrödinger 方程的问题, 取 $L \to \infty$ 就可得出表面电子态的情况.

首先来看势垒为无限高的一维势阱. 势垒无限高, 电子无从 "溢出" 表面, 在约束系统中的本征波函数就可以解出为

$$\psi_k(z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin kz, k = \frac{n\pi}{L}, n = 1, 2, \cdots, n_{\mathrm{F}}. \tag{7.1.3}$$

与之相对应的是 L 满足周期边界条件的通常晶体 (无表面约束),

$$\psi_k'(z) = \left(\frac{1}{L}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}, k = \frac{2n\pi}{L}, n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm n_{\mathrm{F}}. \tag{7.1.4}$$

将两种情况进行对照比较, 可以得出下面一些结论: $k = 0$ 的能级只出现在无约束情况, 而在约束情况就不存在; 在约束情况下, k 的间隔 $\Delta k = \pi/L$, 而在无约束情况, 则 $\Delta k = 2\pi/L$, 为前者的两倍; 在约束情况, k 总是正的, 而在无约束情况则可正可负, 对应于方向相反的行波; 因而在一定 $|k|$ 值的能级上, 有约束情况只能填入一对正负自旋的电子, 而在无约束情况容许填入两对电子; 由于在无约束情况下同一 $|k|$ 态上容纳的电子数目加倍, 以一定的电子数 $2N$ 来填充, 两者的最高填充能级 n_{F} 与 n_{F}' 值相差甚小, 即 $n_{\mathrm{F}} - n_{\mathrm{F}}' = 1$ 或 0, 平均为 1/2, 对应于 $k_{\mathrm{F}} - k_{\mathrm{F}}' = \Delta k_{\mathrm{F}} = \pi/2L$, 参看图 7.1.3.

这样, 我们就得到了有表面束缚和无表面束缚条件下的能量本征值的序列

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2, \ n = 1, 2, \cdots, n_{\mathrm{F}};$$

$$E_n' = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2n\pi}{L}\right)^2, \ n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm n_{\mathrm{F}}'. \tag{7.1.5}$$

如果用 N(暂设为偶数) 个电子来填充这两个系统, 将存在能量差

$$\Delta E = \sum_{n=1}^{n_{\mathrm{F}}} E_n - \sum_{|n|=0}^{n_{\mathrm{F}}'} E_n', \tag{7.1.6}$$

这能量差来源于表面约束. 相对于无表面束缚的系统, 表面约束使其半数 $(1/2)(N/2)$ 能级提高能量 $(\hbar^2/2m)(\pi/L)^2$ (参看图 7.1.3), 从而产生的能量增值为

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k_{\mathrm{F}}^2}{2m}. \tag{7.1.7}$$

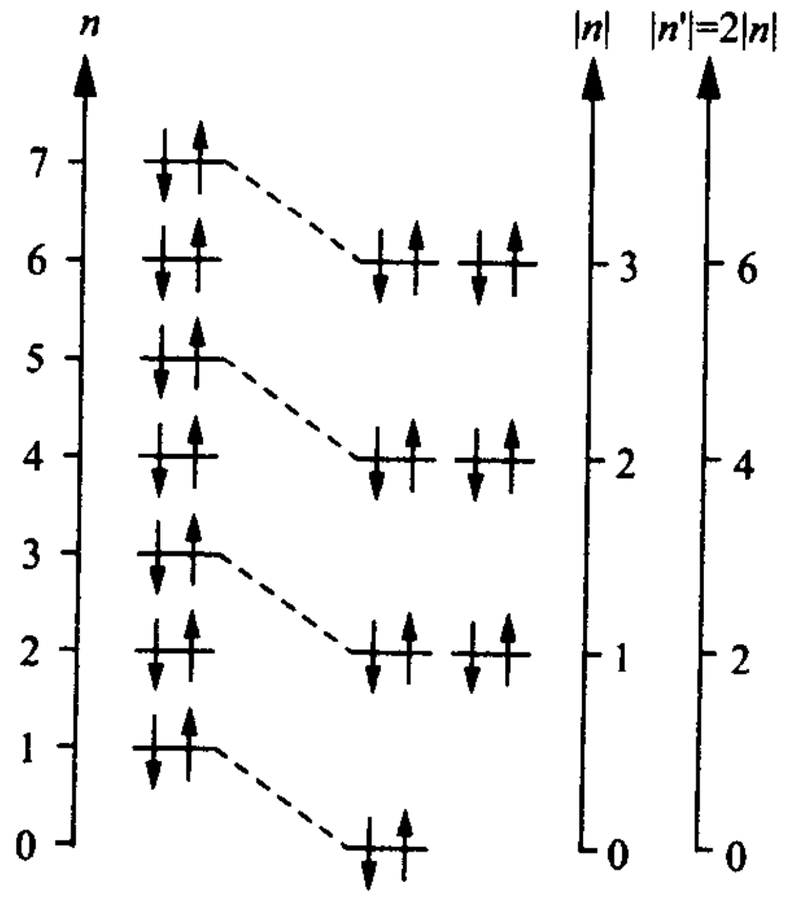


图 7.1.3 对应有表面束缚和无表面束缚的一维势阱中能级的填充

如果将 $L \to \infty$, 奇偶数电子填充的差异就消失了, 故这一结论与 N 是否奇偶无关. ΔE 实质上就是将 $k = 0$ 处的一个电子提升到 $k = k_{\mathrm{F}}$ 处所需的能量. 这构成了金属表面能的主要部分.

更加确切的表面能计算应采用三维固体表面的凝胶模型. 此时设表面能为 $\Delta E_{\mathrm{s}}^{\infty}$, 则将键切断将形成两个表面, 故

$$2L^2\Delta E_{\mathrm{s}}^{\infty} = \int\limits_{k\leqslant k_{\mathrm{F}}+\delta k_{\mathrm{F}},k_z\geqslant\pi/2L} E(\boldsymbol{k})4\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \mathrm{d}\boldsymbol{k} - \int\limits_{k\leqslant k_{\mathrm{F}}} E(\boldsymbol{k})2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \mathrm{d}\boldsymbol{k}, \quad (7.1.8)$$

这里的 $\delta k_{\mathrm{F}} = \pi/4L$ 为三维凝胶模型中表面导致的 Fermi 面的上升. 引入平行于 $z = 0$ 平面的 $\boldsymbol{k}$ 的分量 $k_{\parallel}$, 则可得到

$$\begin{aligned} 2L^2\Delta E_s^{\infty} &= \int\limits_{k\leqslant k_{\mathrm{F}}+\delta k_{\mathrm{F}}} E(\boldsymbol{k})4\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \mathrm{d}\boldsymbol{k} - \\ &\quad \int\limits_{k_{\parallel}\leqslant k_{\mathrm{F}}+\delta k_{\mathrm{F}},k_z\geqslant 0} \mathrm{d}^2k_{\parallel} \int\limits_0^{\pi/2L} E(\boldsymbol{k})4\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \mathrm{d}k_z - \\ &\quad 2\times \int\limits_{k\leqslant k_{\mathrm{F}},k_z\geqslant 0} E(\boldsymbol{k})2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \mathrm{d}\boldsymbol{k} \\ &= E_{\mathrm{F}}\frac{L^3}{2\pi^3}2\pi k_{\mathrm{F}}^2\delta k_{\mathrm{F}} - \int\limits_0^{k_{\mathrm{F}}} \frac{\hbar^2k_{\parallel}^2L^3}{2m}k_{\parallel}\mathrm{d}k_{\parallel} \\ &= \int\limits_0^{k_{\mathrm{F}}} \left(E_{\mathrm{F}} - \frac{\hbar^2k_{\parallel}}{2m}\right)^2 \frac{L^2}{4\pi^2}2\pi k_{\parallel}\mathrm{d}k_{\parallel}. \end{aligned} \quad (7.1.9)$$

上式的最后一项表明, 出现表面能的物理依据在于将 $k = 0$ 处的半数电子移到 Fermi 面上从而导致的能量增加. 求出积分即得

$$E_{\mathrm{s}}^{\infty} = \frac{\hbar^2k_{\mathrm{F}}^4}{32\pi m}. \quad (7.1.10)$$

我们还可以写出有表面约束的一维凝胶模型的电子密度为

$$\rho(z) = \sum_{n=1}^{N}\psi_n^*(z)\psi_n(z) = \frac{2}{L}\sum_{n=1}^{N}\sin^2\frac{n\pi z}{L}. \quad (7.1.11)$$

考虑有限的 L, 利用 (7.1.4) 式来完成 (7.1.11) 式中的求和, 其结果是

$$\rho(z) = \frac{N+1/2}{L} - \frac{\sin[2\pi(N+1/2)z/L]}{2L\sin(\pi z/L)}. \quad (7.1.12)$$

为了检查靠近 $z=0$ 处表面对电子密度的影响, 让 L 趋于无限大, 并用积分代替求和, 则有

$$\rho(z)=\frac{2}{L}\int_0^N \sin^2\frac{n\pi z}{L}\mathrm{d}n, \tag{7.1.13}$$

可以发现,

$$\rho(z)=\rho_0-\rho_0\frac{\sin(2k_{\mathrm{F}}z)}{2k_{\mathrm{F}}z}, \tag{7.1.14}$$

这里 $\rho_0=N/L$ 是平均密度, 而 k_{F} 是 Fermi 动量. 图 7.1.4(a) 显示了这种分布的特征, 即电荷密度以波长 π/k_{F} 振荡衰减进入金属内部. 这和单个杂质在金属中引起的电子密度振荡相类似 (见 §7.2.1), 也被称为 Friedel 振荡, 来自于自由电子气在 $z=0$ 位置处受到一个不可透入壁的定域化扰动. 跨过距离 $\pi/2k_{\mathrm{F}}$, 即电子在 Fermi 面上的波长的一半时, $\sin(2k_{\mathrm{F}}z)=0$, 电荷密度便由表面的 0 上升到 ρ_0. 必须指出, 用一维系统来进行计算, 和实际情况有相当大的差距, 应该采用被表面切断的三维凝胶模型; 而且假设势垒为无限高也不符合实际情况, 应该采用有限高势垒. 图 7.1.4(b) 显示了一些更准确的计算结果. 表面电子的 "溢出" 和密度的振荡使表面能的数值会降低一些. 当然, 更确切的计算必须考虑电子相互作用的多体效应所带来的修正①.

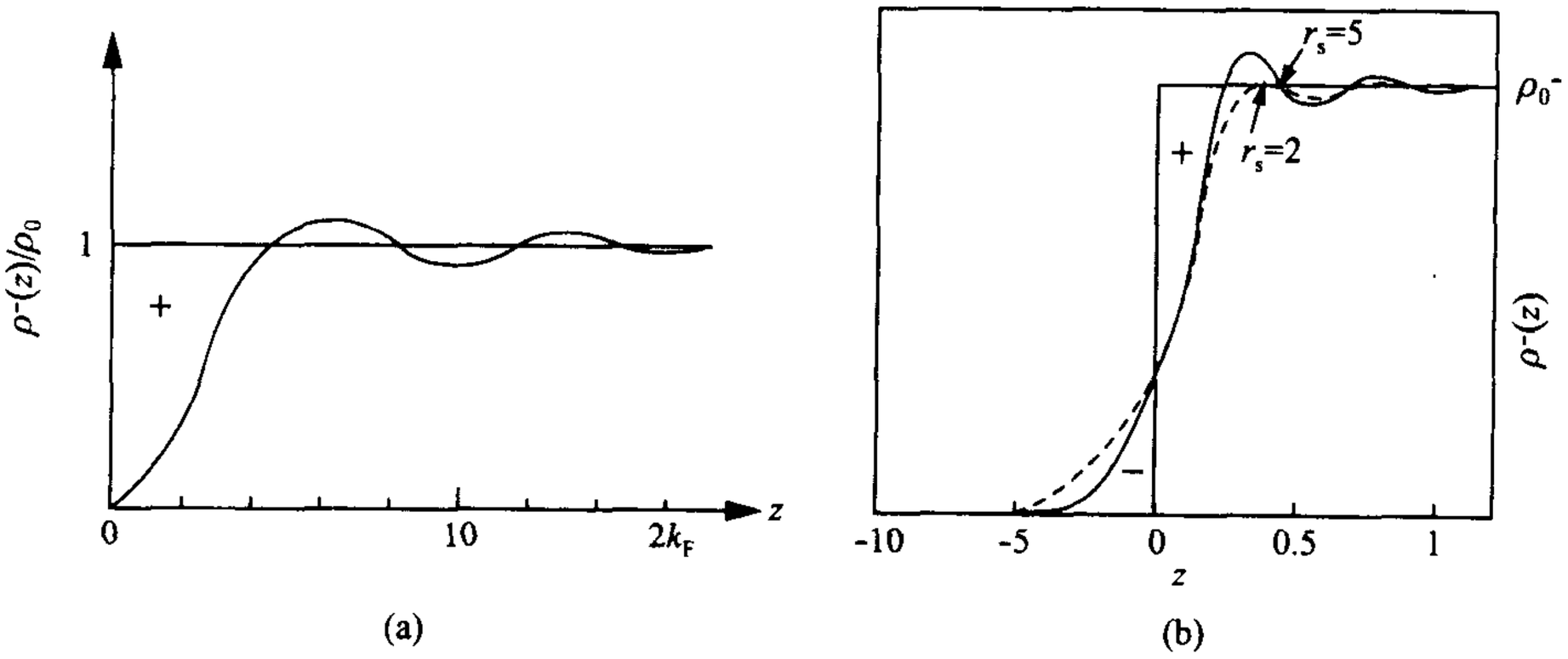


图 7.1.4 靠近金属表面的电子密度振荡. (a)无限高的表面势垒; (b)有限的表面势垒

§7.1.2 半导体表面态

在这里我们回到上一节所讨论的近自由电子近似, 关注在能隙内的情况. 假设能带结构仍然和图 5.2.2 中的一样. 第一 Brillouin 区从 $k=-\pi/a$ 延伸到 $+\pi/a$, 自

①实验上检测材料体内的 Friedel 振荡的方法是比较间接的, 近年来人们用扫描隧穿显微术 (STM) 对 Be 表面由台阶和缺陷引起的 Friedel 振荡进行了直接观察. 参见 P.H.Hofmann, et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 265; P.T.Sprunger, et al. Science, 1997, 275: 1764.

由电子的 $E(k)$ 抛物线在 Brillouin 区边界处畸变, 能隙出现, 靠近 $k = \pm\pi/a$ 处的解更有趣, 当 k 接近 $+\pi/a$ 时, (7.1.1) 式的行波解可以写为

$$\psi_k(z) = \alpha \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + \beta \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k-2\pi/a)z}, \tag{7.1.15}$$

常数 α 和 β 可以从以下两式

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}k^2 - E(k)\right]\alpha + V_1\beta = 0, \tag{7.1.16}$$

$$V_1^*\alpha + \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(k - \frac{2\pi}{a}\right)^2 - E(k)\right]\beta = 0 \tag{7.1.17}$$

中求出, 这里 $V_1 = V_{-2\pi/a}$ 是周期势的 Fourier 系数.

定义 $k = \pi/a + \varepsilon$ 和 $\gamma = (\hbar^2\pi/ma|V_1|)\varepsilon$, 则对于实的 ε, 能量和波函数分别为

$$E_\pm = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a} + \varepsilon\right)^2 + |V_1|\left(-\gamma \pm \sqrt{1+\gamma^2}\right), \tag{7.1.18}$$

和

$$\psi_\pm(z) = B\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi z/a} + \frac{|V_1|}{V_1}\left(-\gamma \pm \sqrt{1+\gamma^2}\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi z/a}\right]\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varepsilon z}, \text{ 当 } z > 0, \tag{7.1.19}$$

其中 B 是另一个常数. 方程 (7.1.18) 式给出了图 7.1.5(a) 中的能带, 相对于无限大周期结构的能带只是作了稍微的修正. 两个自由参数, A 和 B由波函数及其一阶导数在 $z = 0$ 处的连续性条件给出. 为了这样做, 我们必须线性组合两个解 $\psi_k(z)$ 和 $\psi_{-k}(z)$, 结果是如图 7.1.2 所示的扩展态.

另一方面, 如果 $\varepsilon = \mathrm{i}\mu$, μ 为一个正实数, 其解将按幂指数向晶体中衰减, 即定域在表面. 其能谱如图 7.1.5(b) 所示. 如令 $\gamma = \mathrm{i}\sin(2\delta) = \mathrm{i}(\hbar^2\pi/ma|V_1|)\mu$, 则能量为

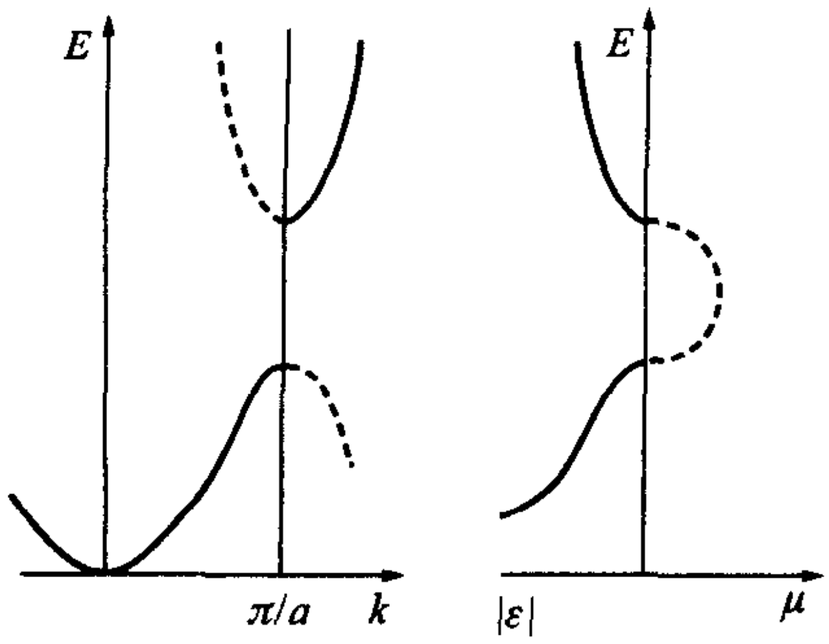
$$E_\pm = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \mu^2\right] \pm |V_1|\left[1 - \left(\frac{\hbar^2\pi\mu}{ma|V_1|}\right)^2\right]^{1/2}, \tag{7.1.20}$$

而相应的解为

$$\psi_\pm(z) = C\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\pi z/a \pm \delta)} \pm \frac{|V_1|}{V_1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\pi z/a \pm \delta)}\right]\mathrm{e}^{-\mu z}, \tag{7.1.21}$$

C 是另一个常数. 这代表一个表面态. 当 $0 \leqslant \mu \leqslant \mu_{\max} = ma|V_1|/\hbar^2\pi$ 时, (7.1.20) 式中的能量总是实的. 当 $\mu = 0$ 时, (7.1.21) 式回到带边共振态 (5.2.13) 式.

上面的解告诉我们, Schrödinger 方程 (7.1.1) 式有两个解: 一个具有实数 k, 对应于通常的能带解加上一点小修正; 另一个具有虚波矢 k, 其波函数随着进入表面



(a) (b)

图 7.1.5 存在表面时的色散关系: (a) 略有修正的近自由电子能谱; (b) 出现于两带间能隙里具有虚波矢的解

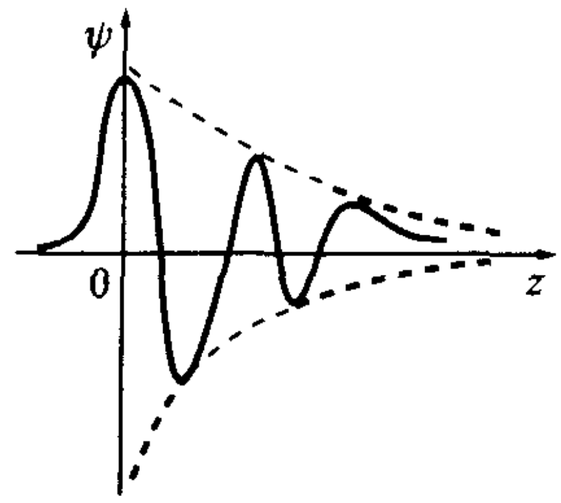


图 7.1.6 半导体表面定域态波函数

的距离的增大而衰减. 根据 (7.1.20) 式, 能量值随着复波矢的变化落在能带之间的能隙中. 这个解表示电子定域在表面的窄区域内, 这就是所求的表面态, 如图 7.1.6.

在一维模型下, 对应于能隙中一个固定的 μ, 表面态有一个分立的能级, 用 E_0 来标志. 将这个模型推广到三维, 我们把结果看成 k 垂直于表面的分量的特征. 由于晶体在平行于表面方向仍被假定有周期性, 波沿这一平面传播的过程中, Bloch 定理依然有效, 所以表面态只是在一个维度上定域化, 而在另外两个维度上仍保持离域化, 正如下式

$$\psi_k = \psi_0(z)u(x,y)\exp[\mathrm{i}(k_x x + k_y y)] \tag{7.1.22}$$

所描述, 这里 $u(x,y)$ 是晶格的周期函数, 而 k_x 和 k_y 是沿表面方向的波矢. 假如沿表面方向取自由电子近似, 我们将得到电子能量为

$$E(\boldsymbol{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2). \tag{7.1.23}$$

对照 §5.2.3, 对于过渡金属和共价半导体, 如 Si, Ge, C, 用紧束缚电子模型去研究它们的表面态更加合适. 我们仍可假设原子形成一维半无限周期链, 电子在图 7.1.1 所示的势场中运动, 从而满足 (7.1.1) 式, 但其波函数现在应采用位于每个格点的原子波函数的线性组合来表示. 简单的数学处理可以证明, 当跃迁矩阵元满足某些条件时, 电子存在指数衰减或指数振荡衰减的表面态.

§7.2 电子杂质态

固体中的杂质同样导致对完整周期性的偏离. 对于稀杂质的情况, 我们可以把

问题简化为金属或半导体中的单个杂质. 基本的问题是采用什么样的势和相互作用来解释杂质中心对电子态和能带结构带来的效应.

§7.2.1 带电中心的屏蔽效应

这里我们处理一个简单的例子, 即一个带电荷 Ze 的静止杂质嵌在一个由自由电子气描述的金属中. 原始的自由电子气具有 (5.2.1) 式的平面波解, $\Omega^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$, Ω 是晶体的体积. 杂质电荷产生一个球形对称的散射势 $U(\boldsymbol{r})$, 于是传导电子的波函数畸变成 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$, 它与平面波不同. 波矢 $\boldsymbol{k}$ 标记的仍为自由电子态.

现在 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\boldsymbol{k}}+U(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}}=E_{\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}}, \tag{7.2.1}$$

这里 $E_{\boldsymbol{k}}=\hbar^2k^2/2m$. 为了获得畸变的波函数, 将 (7.2.1) 式写作

$$\nabla^2\psi_{\boldsymbol{k}}+k^2\psi_{\boldsymbol{k}}=\frac{2m}{\hbar^2}U(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}}. \tag{7.2.2}$$

为了解这个方程, 我们引入 Green 函数 $G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')$, 它满足

$$\nabla^2G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')+k^2G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')=-4\pi\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'), \tag{7.2.3}$$

那么 (7.2.2) 式的形式解可以写为

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\Omega^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')U(\boldsymbol{r}')\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}'). \tag{7.2.4}$$

值得注意, Green 函数无论在经典物理还是量子物理中都有十分广泛的应用①. 从物理意义上来看, 我们这里使用的 Green 函数$G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')$ 代表熟知的传播子, 即电子在 $\boldsymbol{r}'$ 处受到的势作用及其波函数将影响 $\boldsymbol{r}$ 处的波函数; 而在数学处理上它提供一种简化的求解 Schrödinger 方程的方法. (7.2.3) 式中的 $G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')$ 是所谓的预解式, 只要 (7.2.3) 式满足, 容易直接验证, (7.2.4) 式就是 (7.2.2) 式的解. 现在问题变成首先求出 (7.2.3) 式的解. 实际上, (7.2.3) 式的解可以通过两边作 Fourier 变换, 然后进行一些代数运算, 最后完成积分来简单地得到, 其结果是

$$G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')=\frac{\mathrm{e}^{-k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}. \tag{7.2.5}$$

因为 Green 函数已经求得, 所以 (7.2.4) 式是关于波函数的明确的积分方程, 可以用迭代的方法来逐级求解. 在一级 Born 近似下, 我们得到

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\Omega^{-1/2}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')U(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}\right]. \tag{7.2.6}$$

① 参见 F.W.Byron, R.W.Fuller. Mathematics of Classical and Quantum Physics. Addison-Wesley, 1969; 中译本, 蔡纬译. 北京: 科学出版社, 1982.

电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 可以由 $\psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 对不同的波矢 $\boldsymbol{k}$ 求和直至 Fermi 面来得到, 即

$$\begin{aligned}\rho(\boldsymbol{r}) &= \sum_{|\boldsymbol{k}|<k_{\mathrm{F}}} \psi_{\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \Omega^{-1}\left\{\sum_{|\boldsymbol{k}|<k_{\mathrm{F}}} - \sum_{|\boldsymbol{k}|<k_{\mathrm{F}}} \frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' U(\boldsymbol{r}') \times \right. \\ &\left. \left[G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} + G^*(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\right]\right\}, \end{aligned} \tag{7.2.7}$$

其中略去了二次项. 用 (5.2.4) 式把对 $\boldsymbol{k}$ 的求和转化为积分, 于是

$$\begin{aligned}\rho(\boldsymbol{r}) &= \rho_0 - \frac{2m}{(2\pi)^4\hbar^2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' U(\boldsymbol{r}') \int_{|\boldsymbol{k}|<k_{\mathrm{F}}} \mathrm{d}\boldsymbol{k}\left[G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} + \right. \\ &\left. G^*(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\right], \end{aligned} \tag{7.2.8}$$

这里 $\rho_0 = N/\Omega$ 是平均密度. 将 (7.2.5) 式代入 (7.2.8) 式, 完成对 $\boldsymbol{k}$ 的角度积分, 则有

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_0 - \frac{2m}{(2\pi)^4\hbar^2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' U(\boldsymbol{r}') \int_0^{k_{\mathrm{F}}} \mathrm{d}k 4\pi k^2 \left[\frac{\sin k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}{k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\cdot\frac{2\cos k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\right]. \tag{7.2.9}$$

再对 k 进行积分, 上式可写成

$$\rho(\boldsymbol{r}) - \rho_0 = -\frac{mk_{\mathrm{F}}^2}{2\pi^3\hbar^2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' U(\boldsymbol{r}')\frac{\mathrm{j}_1(2k_{\mathrm{F}}|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}, \tag{7.2.10}$$

这里 $\mathrm{j}_1(x) = (\sin x - x\cos x)/x^2$ 是一阶球 Bessel 函数.

从 (7.2.10) 可以看出, 密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的最终形式取决于杂质势的选取. 然而, 由于被积函数包含了一阶球 Bessel 函数, 它随空间振荡衰减, 因此我们可以期望密度也具有这样的特性. 作为一个简单的但非自洽的例子, 取 $U(\boldsymbol{r}) = U_0\delta(\boldsymbol{r})$, 相应于一个外来的短程势, 完成积分, 就可得到

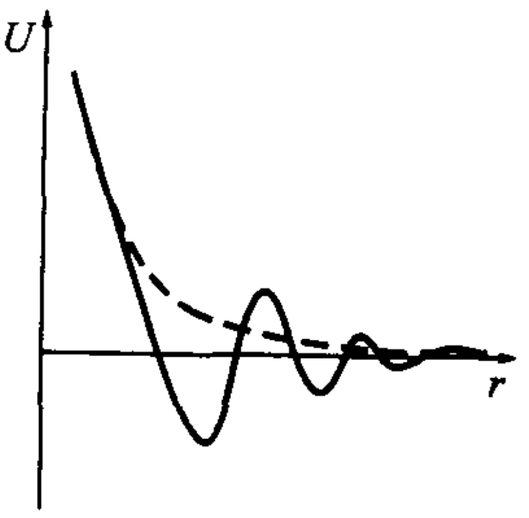


图 7.2.1 自由电子气中围绕一个点电荷的屏蔽势

$$\rho(\boldsymbol{r}) - \rho_0 = -\frac{mk_{\mathrm{F}}^2U_0}{2\pi^3\hbar^2}\cdot\frac{\mathrm{j}_1(2k_{\mathrm{F}}r)}{r^2} \propto \frac{\sin 2k_{\mathrm{F}}r - 2k_{\mathrm{F}}r\cos 2k_{\mathrm{F}}r}{r^4}. \tag{7.2.11}$$

在远距离处

$$\rho(\boldsymbol{r}) - \rho_0 \propto \frac{\cos 2k_{\mathrm{F}}r}{r^3}. \tag{7.2.12}$$

这就是当金属中存在杂质原子时电子密度的 Friedel 振荡.

反过来, 我们也可以求出势的 Friedel 振荡. 利用 Poisson 方程, (7.2.10) 式给出

$$\nabla^2 U = \frac{2me^2k_{\mathrm{F}}^2}{\pi^2\hbar^2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' U(\boldsymbol{r}')\frac{\mathrm{j}_1(2k_{\mathrm{F}}|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}. \tag{7.2.13}$$

这是一个自洽方程, 从它可得势的渐近行为

$$U(\boldsymbol{r}) \sim \frac{\cos 2k_{\mathrm{F}} r}{r^3}, \tag{7.2.14}$$

如图 7.2.1. 这种屏蔽势的振荡可以由稀合金中的 Knight 移动来验证. 电子密度在这一自洽的振荡屏蔽势的作用下仍保持 (7.2.12) 式中的特征.

§7.2.2 电子局域模

对于半导体中的单个杂质电荷, 可以使用近自由电子模型. 我们只需相应地考虑杂质对电子能带结构的影响. 具有 Bloch 解 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 和能量本征值 $E(\boldsymbol{k})$ 的周期势场 $V(\boldsymbol{r})$ 下的 Schrödinger 方程 (5.1.7) 式现在变成

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) + U(\boldsymbol{r})\right]\psi = E\psi, \tag{7.2.15}$$

这里 $U(\boldsymbol{r})$ 是杂质电荷提供的外来势, 可正可负. 电子因此可以被杂质吸引或排斥.

为进一步讨论, 考虑由 Z 价原子组成的一个共价结合的元素半导体, 其中一个原子被一个 $(Z+1)$ 价的原子置换. 这个施主杂质将提供一个具有简单形式的杂质势. 施主原子引入一个额外电子, 相应的原子核多带一个正电荷. 这个电子不需要与最近邻的原子形成共价键. 这种情况下 $U(\boldsymbol{r})$ 是额外正电荷所产生的势, 额外电子在其中运动. 对于电子与正电荷分离很远的情形, 晶格将屏蔽 Coulomb 势, 就好像一个具有相对介电常数 ϵ 的大块均匀介质那样, 所以 (7.2.15) 式中的势为

$$U(\boldsymbol{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}. \tag{7.2.16}$$

这样我们把微扰势简化为在一个相对介电常数为 ϵ 的介质中的氢原子的情形.

对于传导电子在势场 $U(\boldsymbol{r})$ 中的运动, 波函数可以按 Bloch 函数展开

$$\psi = \sum_{\boldsymbol{k}} c(\boldsymbol{k})\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{7.2.17}$$

把它代入 (7.2.15) 式, 可以得到

$$[E(-\mathrm{i}\nabla) + U(\boldsymbol{r})]\psi = E\psi, \tag{7.2.18}$$

这里 $E(\boldsymbol{k})$ 形式上用 $E(-\mathrm{i}\nabla)$ 替换. 因为 $E(\boldsymbol{k})$ 在 $\boldsymbol{k}$ 空间是一个周期函数, 它可以被展开成 Fourier 级数 $E(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{l}} E_{\boldsymbol{l}} \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{k})$, 于是

$$E(-\mathrm{i}\nabla) = \sum_{\boldsymbol{l}} E_{\boldsymbol{l}} \mathrm{e}^{\boldsymbol{l}\cdot\nabla}, \tag{7.2.19}$$

其中 $\boldsymbol{l}$ 是点阵矢量, $\exp(\boldsymbol{l}\cdot\nabla)$ 是一个平移算符, 其作用是使空间函数 $f(\boldsymbol{r})$ 变为 $f(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l})$.

下面我们考虑浅杂质, 它对电子只有一个比较弱的束缚势. 大多数施主杂质满足该条件. 在这种情况下, 电子的轨道束缚于杂质, 但跨越许多晶格元胞. 所以波包的空间范围比晶格常数要大, 相应地其在波矢空间中的范围就比 Brillouin 区的尺寸小得多. 因而, 只有处于能带极小附近很小的范围里的波矢 $\boldsymbol{k}$ 才对 (7.2.17) 有贡献. 对于最简单的情形, 在 $\boldsymbol{k}=0$ 处取各向同性的抛物线形极小, (7.2.17) 中求和只对 $\boldsymbol{k}$ 值很小的量计算. 由于 Bloch 函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ 中晶格周期部分 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 只随 $\boldsymbol{k}$ 有很小的变化, 可以直接用 $u_0(\boldsymbol{r})=\psi_0(\boldsymbol{r})$ 取代 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$, 于是得到

$$\psi=u_0(\boldsymbol{r})\sum_{\boldsymbol{k}}c(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=\psi_0(\boldsymbol{r})F(\boldsymbol{r}), \tag{7.2.20}$$

这里 $F(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{k}}c(\boldsymbol{k})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$.

如果将 (7.2.20) 式代入 (7.2.18) 式, 并注意到函数 $E(-\mathrm{i}\nabla)$ 类似于一个平移算符, 即

$$E(-\mathrm{i}\nabla)\psi_0(\boldsymbol{r})F(\boldsymbol{r})=\psi_0(\boldsymbol{r})E(-\mathrm{i}\nabla)F(\boldsymbol{r}), \tag{7.2.21}$$

那么

$$[E(-\mathrm{i}\nabla)+U(\boldsymbol{r})]F(\boldsymbol{r})=EF(\boldsymbol{r}). \tag{7.2.22}$$

(7.2.22) 式不同于 (7.2.18) 式之处在于快变函数 ψ 被慢变的包络函数 $F(\boldsymbol{r})$ 所替代. 进一步, 算符 $E(-\mathrm{i}\nabla)$ 可以被展开至二阶项

$$E(-\mathrm{i}\nabla)=E_{\mathrm{c}}-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2, \tag{7.2.23}$$

这里 E_{c} 是导带底的能量, m^* 是有效质量, 从而得到

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}\right)F(\boldsymbol{r})=(E-E_{\mathrm{c}})F(\boldsymbol{r}), \tag{7.2.24}$$

这里我们已经把 $U(r)$ 用 (7.2.16) 式的明确形式代入.

方程 (7.2.24) 是一个有效质量为 m^* 的电子在一个介电常数为 ϵ 的正电荷势场中的 Schrödinger 方程. 我们知道, 该方程的解可以类比于氢原子方程而得到. 能量本征值为

$$E_n=E_{\mathrm{c}}-\frac{e^4m^*}{32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2\epsilon^2n^2},\quad n=1,2,\cdots \tag{7.2.25}$$

如图 7.2.2 一样, 它给出了位于导带底以下的分裂能级. 基态的包络函数为

$$F(r)=\frac{1}{(\pi a_0^{*3})^{1/2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0^*}\right),a_0^*=\frac{\hbar^2}{me^2}\frac{m}{m^*}\epsilon, \tag{7.2.26}$$

它表征一个束缚态.

对以上所讨论的具有各向同性抛物线型导带极小的半导体中的一个施主原子, 应该首先注意到电子的束缚态形成一个类似氢原子的能谱, 位于导带的底部. 基态轨道的 Bohr 半径相对于自由氢原子 (0.053 nm) 增加了一个因子 $\epsilon m/m^*$. 对于 Si 和 Ge, a_0^* 的值位于 $2 \sim 5\,nm$ 之间.

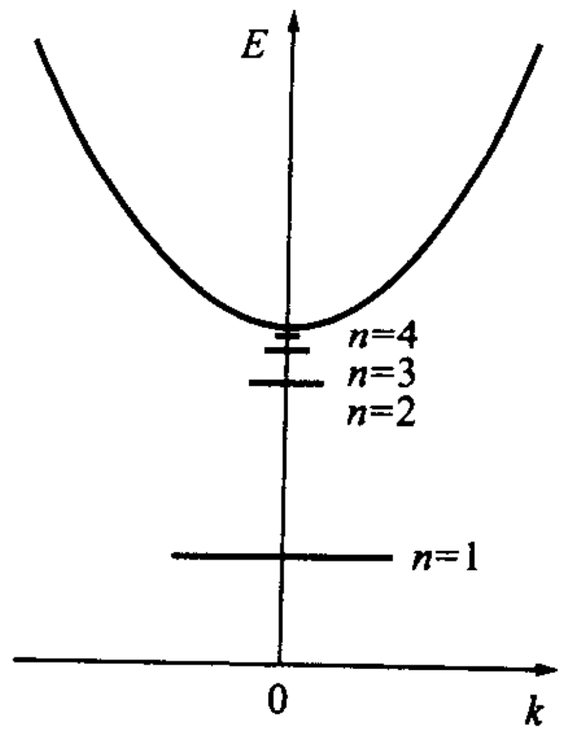


图 7.2.2 位于导带极小以下局域杂质能级的 E–k 图

§7.2.3 电子自旋密度振荡

如果在一个金属中有一些磁性杂质, 传导电子被杂质磁矩的散射就与自旋有关了. 在自由电子近似下考虑自旋, 传导电子的本征态为

$$\psi_{\boldsymbol{k}\sigma}(\boldsymbol{r}) = \Omega^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}|\sigma\rangle, \tag{7.2.27}$$

这里 $|\sigma\rangle$ 是自旋波函数, 自旋指标由 $\sigma =\uparrow$ 或 $\downarrow$ 给出. 考虑一个位于 $\boldsymbol{R}$ 的局域磁矩具有自旋 $\boldsymbol{S}$, 它对传导电子自旋 $\boldsymbol{s}_j$ 的影响可以描述为接触互作用

$$\mathcal{H}' = -J\sum_j \boldsymbol{s}_j \cdot \boldsymbol{S}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}). \tag{7.2.28}$$

于是, 每个传导电子感受到一个来自杂质磁矩的有效场

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{r}) = -\frac{J}{g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0}\boldsymbol{S}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}), \tag{7.2.29}$$

这里 g 和 μ_{B} 分别为 Lande 因子和 Bohr 磁子.

电子气对这个场的响应取决于磁化系数 $\chi(\boldsymbol{q})$. 因为有效场 (7.2.29) 式的 Fourier 变换是

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{q}) = -\frac{J}{g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0}\boldsymbol{S}, \tag{7.2.30}$$

在 $\boldsymbol{r}$ 处的自旋密度就是

$$\boldsymbol{s}(\boldsymbol{r}) = \frac{J}{g^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0\Omega}\sum_{\boldsymbol{q}}\chi(\boldsymbol{q})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{S}, \tag{7.2.31}$$

这里已经取 $\boldsymbol{R}=0$.

我们已在 §6.3.4 中推导出自由电子气的磁化率, 其结果是

$$\chi(\boldsymbol{q}) = \frac{3g^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0}{16E_{\mathrm{F}}}\frac{N}{\Omega}\left[1+\frac{k_{\mathrm{F}}}{q}\left(1-\frac{q^2}{4k_{\mathrm{F}}^2}\right)\ln\left|\frac{2k_{\mathrm{F}}+q}{2k_{\mathrm{F}}-q}\right|\right]. \tag{7.2.32}$$

(7.2.31) 式中的求和可以被转化为积分, 结果为

$$\frac{1}{\Omega}\sum_{\boldsymbol{q}}\chi(\boldsymbol{q})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} = \frac{3g^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0 k_{\mathrm{F}}}{128\pi E_{\mathrm{F}}}\frac{N}{V}\frac{\sin 2k_{\mathrm{F}}r - 2k_{\mathrm{F}}r\cos 2k_{\mathrm{F}}r}{(k_{\mathrm{F}}r)^4}. \tag{7.2.33}$$

将这个表达式代入 (7.2.31) 式, 最后可得 $k_{\mathrm{F}}r \gg 1$ 处的自旋密度为

$$\boldsymbol{s}(\boldsymbol{r}) = -\frac{3\pi n^2}{64E_{\mathrm{F}}} J\boldsymbol{S}\frac{\cos 2k_{\mathrm{F}}r}{(k_{\mathrm{F}}r)^3}. \tag{7.2.34}$$

现在已十分清楚, 当金属中引入一个杂质磁矩后, 传导电子的自旋将在这个杂质磁矩的附近形成如图 7.2.3 所示的振荡极化.

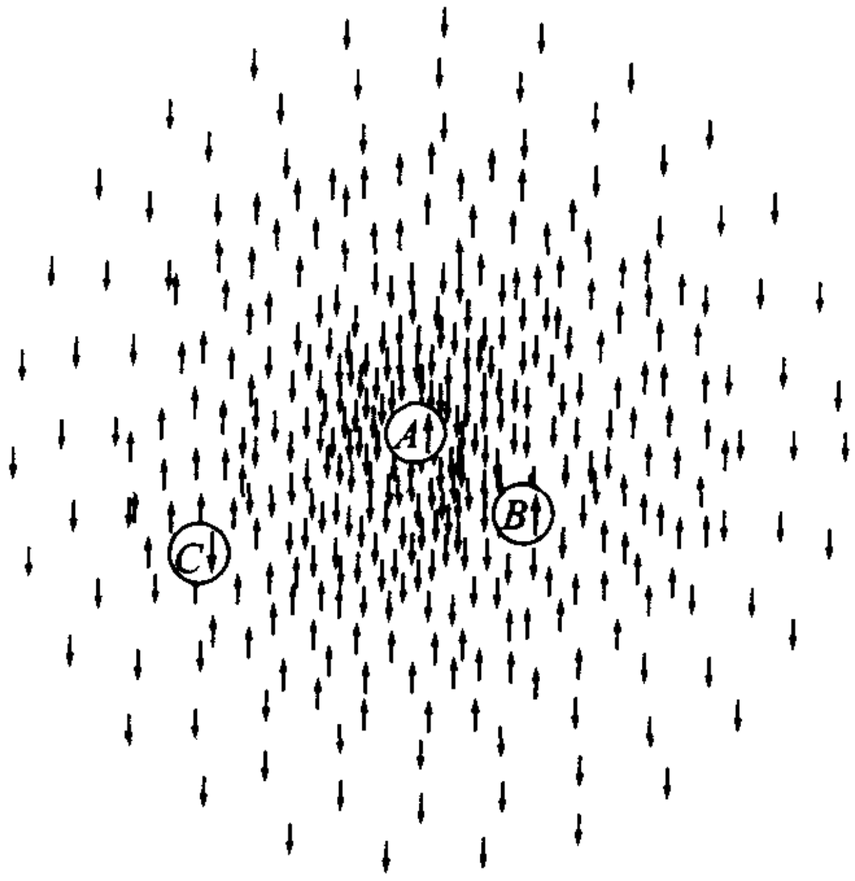


图 7.2.3 来自杂质磁矩的电子自旋密度振荡

§7.3 与表面及杂质相关的振动

正如电子的情况那样, 当实际晶体存在一个表面或杂质, 而不满足完整周期性条件时, 与格波和弹性波有关的状态需要作稍微的修改; 此外有表征这些不完整性的局域模出现.

§7.3.1 表面振动

考虑在 $z > 0$ 的半空间中存在一个半无限的晶体, 在 $z = 0$ 处有一个表面将它与 $z < 0$ 的真空分离开来. 如在 xy 方向有二维周期性, 那么 Bloch 定理仍然适用. 晶格振动的问题形式上可以归结为决定在 z 方向上半无限线性链的模式. 由运动方程我们可以容易地找出两类解: 一类是体模, 可以沿 z 延伸到无限; 另一类为表面模, 当 z 增加时迅速消失.

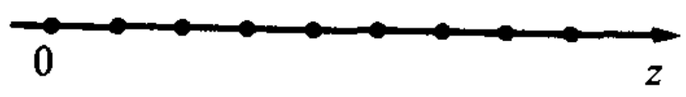


图 7.3.1 用于表面振动的半无限原子链

图 7.3.1 显示了一个由质量为 M, 间距为 a 的全同原子组成的半无限线性链, 其最近邻耦合常数为 β, 而开始时两个原子间的耦合常数为 β_0, 这种偏差来自表面效应, 其运动方程如下

$$M\ddot{u}_0 = -\beta_0(u_0 - u_1), \tag{7.3.1}$$

$$M\ddot{u}_1 = -\beta_0(u_1 - u_0) - \beta(u_1 - u_2), \tag{7.3.2}$$

$$M\ddot{u}_l = -\beta(u_l - u_{l-1}) - \beta(u_l - u_{l+1}), \text{ 当 } l \geqslant 2. \tag{7.3.3}$$

由于有两个边界条件 (7.3.1) 式和 (7.3.2) 式, 上述方程的解应该写为

$$u_0 = U_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}, \tag{7.3.4}$$

和

$$u_l = U\mathrm{e}^{\mathrm{i}kla - \mathrm{i}\omega t}, \text{ 当 } l \geqslant 1, \tag{7.3.5}$$

其中 U_0 及 U 为两个振幅变量.

将 (7.3.5) 式代入 (7.3.3) 式可以发现, 对于无限周期链体模满足下列色散关系

$$\omega_{\mathrm{b}} = \left(\frac{4\beta}{M}\right)^{1/2} \left|\sin\frac{ka}{2}\right|, \tag{7.3.6}$$

其中 ka 为实数. 然而由于表面的存在, ka 有可能为复数, 这代表一个表面模. 为了得到表面模, 将 (7.3.4) 式, (7.3.5) 式代入 (7.3.1) 式, (7.3.2) 式, 并由 (7.3.6) 式, 我们得到

$$\begin{aligned}
&[\beta_0 - 2\beta(1 - \cos ka)]U_0 - \beta_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}U = 0,\\
&-\beta_0\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka}U_0 + [\beta_0 - \beta(1 - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka})]U = 0.
\end{aligned}$$

当系数行列式为 0 时, 这两个方程有非平凡解, 从而有

$$[\beta_0 - 2\beta(1 - \cos ka)]\left[\beta_0 - \beta\left(1 - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka}\right)\right] - \beta_0^2 = 0, \tag{7.3.7}$$

由此可得一个解为 $\exp(\mathrm{i}ka) = 1$, 它相当于链的刚性平移, 只是一个平庸的结果. 另两个解为

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} = 1 \pm \sqrt{1 + \frac{1}{\varepsilon}}, \tag{7.3.8}$$

其中已定义

$$\varepsilon = \frac{\beta_0 - \beta}{\beta}. \tag{7.3.9}$$

我们讨论 (7.3.8) 式中的解. 由于 β_0 和 β 为正, 故 $\varepsilon > -1$. 于是有两种可能性: (1) $\beta_0 < \beta$, 即 $-1 < \varepsilon < 0$, $(1 + 1/\varepsilon)$ 为负, 于是

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} = 1 \pm \mathrm{i}\sqrt{-1 - \frac{1}{\varepsilon}},$$

这不是指数衰减的解; (2) $\beta_0 > \beta$, 即 $\varepsilon > 0$, 此时必须把 (7.3.8) 式的两个解分开来讨论. 易知正解大于 1, 对应于一个负虚数 k, 将使得 (7.3.5) 式失去物理意义. 负解对应于 $ka = \pi + \mathrm{i}\mu$, 其中

$$\mu = \ln(\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + \varepsilon}).$$

在该表达式中, 若 μ 为正, 则

$$\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + \varepsilon} > 1,$$

由 (7.3.9) 式可得

$$\frac{\beta_0}{\beta} > \frac{4}{3}, \tag{7.3.10}$$

也就是说, 当 $\beta_0 > 4\beta/3$ 时, 存在局域模, 其频率为

$$\omega_{\mathrm{s}} = \left(\frac{2\beta}{M}\right)^{1/2} (1 + \cosh\mu), \tag{7.3.11}$$

在体模之上. 对应于这个局域模, 第 l 个原子的位移为

$$u_l = U(-1)^l \mathrm{e}^{-l\mu}, \text{ 当 } l \geqslant 1, \tag{7.3.12}$$

这显然是一个在 z 方向的振荡阻尼解. U_0 可由 (7.3.1) 式和 (7.3.11) 式通过 U 表示. 然而, 如果不满足条件 (7.3.10) 式, 表面模就不存在, 因为 μ 不是正实数.

另一种情况是, 如果不仅耦合常数有偏离, 而且在格点 $l = 0$ 处的原子质量为 M_0, 即对 $l > 0$ 处的原子质量 M 有偏离, 则表面模存在的条件可以推得为

$$\frac{\beta_0}{\beta} > \frac{4M_0}{2M_0 + M}. \tag{7.3.13}$$

§7.3.2 杂质振动模

正如在表面振动中所讨论的, 可能存在两种因素影响晶格振动: 一是由于少数原子稍轻或稍重所引起的质量缺陷, 另一个是由于原子间的力常数发生改变而引起的力常数缺陷. 实际上, 这两种缺陷通常是联系在一起的, 它们的具体形式也很难获得. 我们只考虑最简单的情况来给予说明. 重要的结果可预期为: 缺陷对声子谱分支状态的小的修正, 以及在声学支和光学支之间和光学支之上出现局域模.

对于每个元胞里只有一个原子的完整晶体, 描述振动的运动方程 (5.3.1) 式可简化为

$$\omega^2 \boldsymbol{u}_l - \frac{1}{M}\sum_{l'} \boldsymbol{\Phi}_{ll'} \cdot \boldsymbol{u}_{l'} = 0. \tag{7.3.14}$$

这是位移 $\boldsymbol{u}_l$ 的矢量形式, 而 $\boldsymbol{\Phi}_{ll'}$ 为力常数. 相应地, (5.3.2) 式可改写为

$$\boldsymbol{u}_l = \boldsymbol{U}_{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l}}, \tag{7.3.15}$$

其中 $U_{\boldsymbol{k}}$ 是归一化的. 由于 l 从 1 到 N, (7.3.14) 式给出了一组 N 个矢量方程. 我们可以定义一个 $3N \times 3N$ 的矩阵

$$\boldsymbol{\mathcal{D}}(\omega^2) = \omega^2 \boldsymbol{I} - (1/M)\tilde{\boldsymbol{\Phi}}, \tag{7.3.16}$$

其中 $\tilde{\boldsymbol{\Phi}}$ 是一个 $3N \times 3N$ 的力常数矩阵. 于是, (7.3.14) 式可写为

$$\boldsymbol{\mathcal{D}}(\omega^2)\boldsymbol{u} = 0, \tag{7.3.17}$$

其中 $\boldsymbol{u}$ 是一个 $3N \times 1$ 的列矩阵, 代表一组位移 $\boldsymbol{u}_l$.

为简单起见, 我们只研究单个原子具有质量缺陷的情形, 而忽略力常数可能的变化. 假定在位置 $\boldsymbol{l} = 0$ 处的原子质量变为 M_0. 定义质量差 $\delta M = M_0 - M$, 动力学方程 (7.3.14) 式应改写为

$$\omega^2 \boldsymbol{u}_l - \frac{1}{M}\sum_{l'} \boldsymbol{\Phi}_{ll'} \cdot \boldsymbol{u}_{l'} + \frac{\delta M}{M}\omega^2 \boldsymbol{u}_0 \delta_{l0} = 0. \tag{7.3.18}$$

该方程可形式上记为

$$\boldsymbol{\mathcal{D}}(\omega^2)\boldsymbol{u} + \delta\boldsymbol{\mathcal{D}}(\omega^2)\boldsymbol{u} = 0. \tag{7.3.19}$$

质量缺陷导致了对原先完整晶格的动力学矩阵的扰动.

采用经典 Green 函数方法, 可将 (7.3.19) 式改写为代数上等价的形式

$$(1 + \boldsymbol{\mathcal{G}}\delta\boldsymbol{\mathcal{D}})\boldsymbol{u} = 0, \tag{7.3.20}$$

其中 Green 函数 $\boldsymbol{\mathcal{G}}$ 是动力学矩阵 $\boldsymbol{\mathcal{D}}$ 的逆矩阵, 满足

$$\boldsymbol{\mathcal{G}}(\omega^2)\boldsymbol{\mathcal{D}}(\omega^2) = 1. \tag{7.3.21}$$

我们先对周期情况解出 (7.3.17) 式, 则本征频率 $\omega_{\boldsymbol{k}}$ 及本征矢量 $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}$ 都可求得, 它们满足以下表达式

$$\omega_{\boldsymbol{k}}^2 \boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}} - \frac{1}{M}\tilde{\Phi}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}} = 0, \tag{7.3.22}$$

这相当于可以写出表达式

$$\mathcal{G}^{-1}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}} = \mathcal{D}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}} = (\omega^2 - \omega_{\boldsymbol{k}}^2)\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}, \tag{7.3.23}$$

或

$$\mathcal{G}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\omega^2 - \omega_{\boldsymbol{k}}^2}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}. \tag{7.3.24}$$

两边同乘以 $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}^*$, 并对所有振动模的波矢 $\boldsymbol{k}$ 求和, 则

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \mathcal{G}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}^* = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}^*}{\omega^2 - \omega_{\boldsymbol{k}}^2}. \tag{7.3.25}$$

注意 $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}}$ 的正交性, 矩阵 $\mathcal{G}(\omega^2)$ 的形式可简化为

$$\mathcal{G}_{ll'}(\omega^2) = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\boldsymbol{U}_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{U}_{\boldsymbol{k}}^*}{\omega^2 - \omega_{\boldsymbol{k}}^2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{l}-\boldsymbol{l}')}. \tag{7.3.26}$$

假定在点 $\boldsymbol{l} = 0$ 处的质量缺陷只导致一个高度局域的扰动, 将 (7.3.26) 式代入 (7.3.20) 式可得一个只涉及 $\boldsymbol{u}_0$ 的方程, 即该点的矢量位移. 我们只需要考虑 $\mathcal{G}_{00}(\omega^2)$, 即

$$\frac{\delta M}{NM}\sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{U}_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{U}_{\boldsymbol{k}}^* \frac{\omega^2}{\omega_{\boldsymbol{k}}^2 - \omega^2} = \boldsymbol{I}. \tag{7.3.27}$$

这是一个 3×3 的矩阵表示形式, 这里采用矢量标记方法. $\boldsymbol{U}_{\boldsymbol{k}}$ 为模式 $\boldsymbol{k}$ 在偏振方向上的单位矢量, $U_{\boldsymbol{k}\alpha}$ 是 $\boldsymbol{U}_{\boldsymbol{k}}$ 在 α 方向的分量. $\boldsymbol{U}_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{U}_{\boldsymbol{k}}^*$ 是由直角坐标分量 $U_{\boldsymbol{k}\alpha}U_{\boldsymbol{k}\beta}^*$ 作为矩阵元所组成的矩阵. 写成分量形式, (7.3.27) 式成为

$$\frac{\delta M}{NM}\sum_{\boldsymbol{k}} U_{\boldsymbol{k}\alpha}U_{\boldsymbol{k}\beta}^* \frac{\omega^2}{\omega_{\boldsymbol{k}}^2 - \omega^2} = \delta_{\alpha\beta}. \tag{7.3.28}$$

假定完整晶体的每一种简正模式的频率和偏振都已知道, 那么带有缺陷的晶体的简正模式的所有频率都能由 (7.3.28) 式得到.

如果在立方晶体中有一个立方对称的缺陷, 那么对于所有 ω, 都能得到一个简单的关系式 $U_{\boldsymbol{k}\alpha}U_{\boldsymbol{k}\beta}^* = (1/3)\delta_{\alpha\beta}$, 因而 (7.3.28) 式可简化为

$$\frac{\delta M}{3NM}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\omega^2}{\omega_{\boldsymbol{k}}^2 - \omega^2} = 1. \tag{7.3.29}$$

该方程的根就是简正模频率, 如图 7.3.2 所示, 用图解的方式可以将它们求出, 于是问题转化为寻找函数

$$f(\omega^2) = \frac{1}{3N}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{\boldsymbol{k}}^2} \tag{7.3.30}$$

与水平线 $(-M/\delta M)$ 的交点. 如 δM 为正, 即杂质较重, (7.3.29) 式的每个根都位于 $f(\omega^2)$ 的极点 ω_k^2 以下. 受扰动系统的简正模夹杂在那些完整晶体的频率之中. 由于 ω_k 的值形成一个致密的带, 间距按 $1/N$ 形式趋于 0, 所有的新解与旧解都无法区分. 另一方面, 对于轻杂质 δM 是负的, (7.3.29) 式的每个根都必须位于 $f(\omega^2)$ 的极点 ω_k^2 之上, 受扰动系统的几乎所有简正模同样也夹杂于完整晶体的频率中, 并形成一个致密的带. 然而我们注意到在图 7.3.2 中代表最高频率的那个根不受约束, 能离开能带的顶端 $\omega_{\max}$ 一个有限量. 定域模的频率可由 (7.3.29) 式具体得到, 局域模的平方振幅也能求出, 它们随距离增大而指数衰减. 定域的晶格振动通常是红外活性的, 因而在晶体的红外吸收谱中能被检测到.

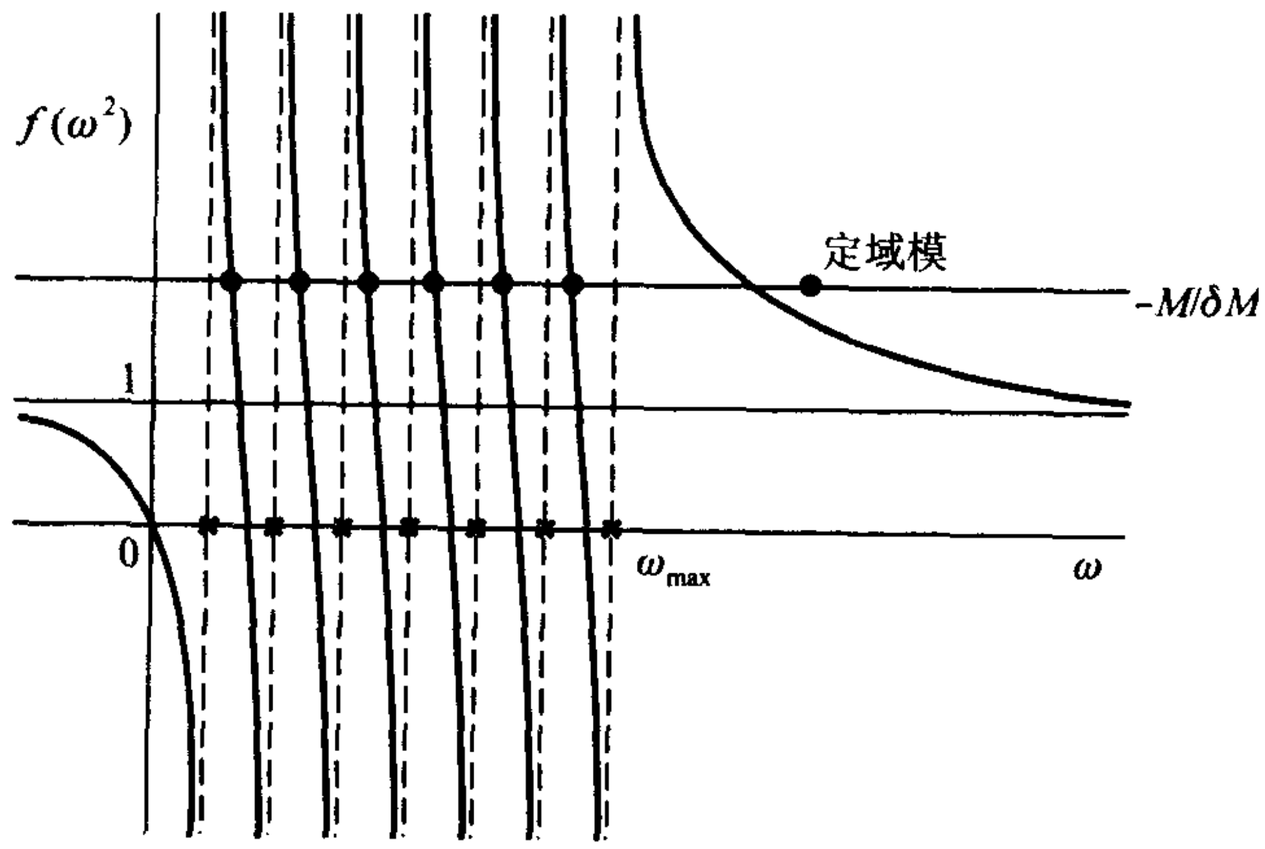


图 7.3.2 具有单个质量缺陷的晶格振动模式的图解法

§7.4 光子晶体中的缺陷模

在第五章里, 我们已介绍了人工周期结构, 称之为光子晶体. 这些光子晶体具有带隙, 处在带隙中的电磁波沿空间各个方向的传播是禁戒的. 作为波传播统一图像的结果, 我们同样可以研究光子晶体中的表面模与杂质模.

§7.4.1 层状周期性结构中的电磁表面模

在 §5.4.1 中, 我们已经得到了层状周期介电结构中电磁波的色散关系和能带结构. 为了研究这类系统中的表面模, 考虑一个在 $z \geqslant 0$ 的半空间中, 由两种不同折射率 n_1 和 n_2 的薄层交替排列构成的一个半无限周期介电结构, 在 $z < 0$ 的另一半空间中充满了折射率为 n_0 的均匀介质, 如图 7.4.1(a) 所示. 在这种半无限周期介电结构中将出现由边界引导的衰逝的 Bloch 表面波. 这些电磁波是由两个半无限系

统间界面引起的, 并被限制在界面附近的传播模式. 一个表面波将在理想光子晶体的禁带中产生一个本征频率.

为明确起见, 我们考虑沿正 y 方向传播的波, 且为横电 (TE) 模式, 即其电场的偏振在 x 方向. 对于 TE 模式, 电场的分布遵循以下方程

$$\frac{\mathrm{d}^2E(y,z)}{\mathrm{d}y^2}+\frac{\mathrm{d}^2E(y,z)}{\mathrm{d}z^2}+\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(z)E(y,z)=0. \tag{7.4.1}$$

其解为

$$E(y,z)=E(z)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_y y},$$

将它代入 (7.4.1) 式, 有

$$\frac{\mathrm{d}^2E(z)}{\mathrm{d}z^2}+\left(\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(z)-k_y^2\right)E(z)=0. \tag{7.4.2}$$

该方程的解可以分为两部分

$$E(z)=\begin{cases} C\mathrm{e}^{k_0 z}, & z\leqslant 0,\\ A_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}q_1 z}+B_1\mathrm{e}^{-\mathrm{i}q_1 z}, & 0\leqslant z<d_1, \end{cases} \tag{7.4.3}$$

其中 C, A_1, B_1 都是常数, 且 $q_1=n_1\omega/c$, 而波矢 k_0 为

$$k_0=\left[k_y^2-\left(\frac{n_0\omega}{c}\right)^2\right]^{1/2}. \tag{7.4.4}$$

事实上, 正如在 §5.4.1 中所研究的周期情况, 对于这里 $z>0$ 部分的解仍可以近似为 Bloch 波 $E(z)\exp(\mathrm{i}kz)$.

一个定域模存在的条件是波矢 k 必须为复数, 所以电场随 z 趋于无限而衰减. 利用 $E(z)$ 和 $\mathrm{d}E(z)/\mathrm{d}t$ 在界面上的连续性条件, 有

$$C=A_1+B_1,$$

$$k_0C=\mathrm{i}q_1(A_1-B_1). \tag{7.4.5}$$

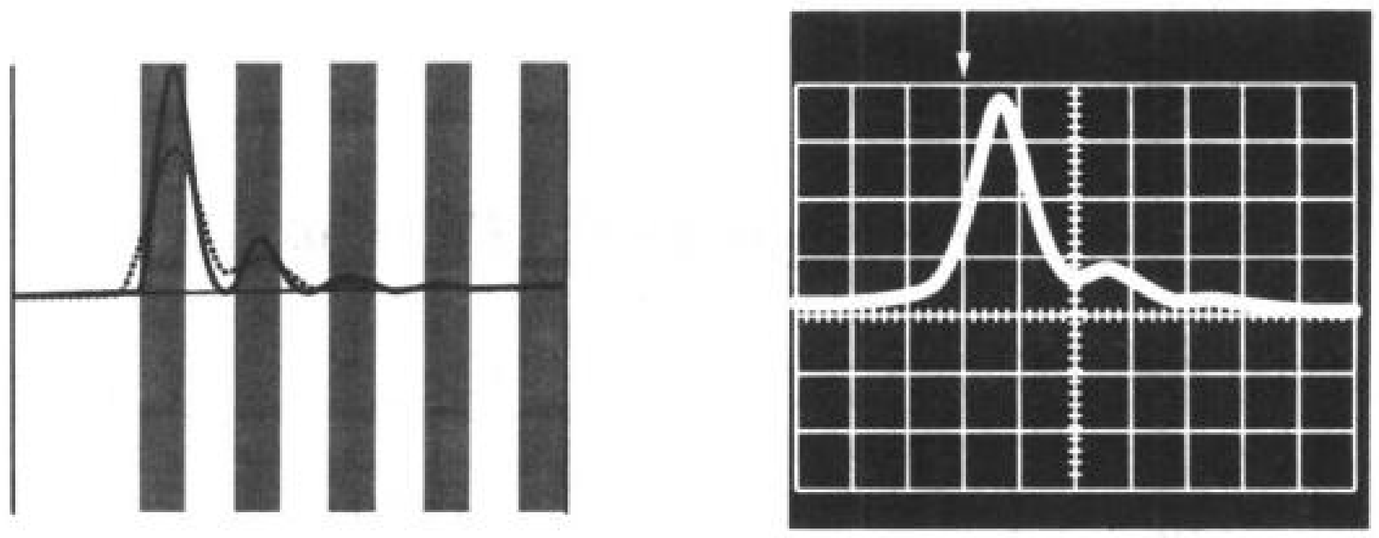
从 (7.4.5) 式中消去 C, 并用 (5.4.6) 式中的矩阵元代替比率 A_1/B_1, 表面波的模式条件为

$$k_0=\mathrm{i}q_1\frac{T_{11}+T_{12}-\mathrm{e}^{\mathrm{i}kd}}{T_{11}-T_{12}-\mathrm{e}^{\mathrm{i}kd}}. \tag{7.4.6}$$

结合 (7.4.4) 式, 这是一个用以决定色散关系 $\omega(k_y,k)$ 的复杂的超越方程, 对 $z<0$ 或 $z>0$ 的半空间, 此方程有很多行波解. 为寻找一个表面模, 我们必须取 $k_y>n_0\omega/c$, 以确保 k_0 为正实数. 由于表面的存在, k 有可能为复数且带有正的虚

部, 因而电场振幅随 z 的增长呈指数衰减. 对于满足 (7.4.6) 式的 k_y 值, 若 k 为复数, $k=\eta+\mathrm{i}\mu$, 相当于表面波.

一个典型的表面波的横场分布计算结果如图 7.4.1(a) 所示. 很显然, 能量或多或少地集中在半无限周期介质的开始几个周期中. 容易证明, 第一个周期的能量与整个半无限周期结构的能量之比为 $1-\exp(-2\mu d)$. 电磁表面波可通过实验的方法即测量它的强度分布观察到, 结果显示在图 7.4.1(b) 中. 一般而言, 表面基波具有最高的 μ, 因而有最高的局域性. 此外表面基波可能刚好处于第零或第一个禁带中, 这取决于折射率 n_0 的大小.



(a) (b)

图 7.4.1 一个周期层状介质中的表面模的横场强度分布

§7.4.2 点缺陷

带有缺陷的介电结构可由位置依赖的介电函数 $\epsilon(\boldsymbol{r})$ 来描述, 写为

$$\epsilon(\boldsymbol{r})=\epsilon^0(\boldsymbol{r})+\delta\epsilon(\boldsymbol{r}) \tag{7.4.7}$$

其中 $\epsilon^0(\boldsymbol{r})$ 在实空间是周期性的, 而 $\delta\epsilon(\boldsymbol{r})$ 表示每一点上与 $\epsilon^0(\boldsymbol{r})$ 的偏离, 当然实际上这些偏离集中在一定的区域, 诸如一个单胞区域, 对应为点缺陷; 或一连串单胞所构成的管道, 对应为线缺陷. 这样一来, 采用包含缺陷的介电函数分布 (7.4.7) 式, 代入式

$$\nabla\times\left[\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r})}\nabla\times\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})\right]=\frac{\omega^2}{c^2}\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}) \tag{7.4.8}$$

中来求 $\boldsymbol{H}$ 的本征值, 就可以得出和周期结构相偏离的定域本征态. 通常的解决问题的方法为对有限的超元胞进行数值计算.

下面以二维光子晶体中的点缺陷为例作一说明. 设想等径介电圆杆 (介电常数为 ϵ, 半径为 R) 构成的周期结构 (晶格参数为 a). 选择 7×7 的超元胞. 最简单的点缺陷可由中间一根介电杆的半径收缩或放大而形成 (当然实际的缺陷可以有更复杂的情况, 例如不同 ϵ 值材料的填入, 另外涉及到的也许不止一个单胞等). 先来

看 R 值从 $0.2a$ 逐渐缩小的情形. 开始时, 扰动不够大, 还不足以形成定域态. 缩小到 $R=0.15a$ 时, 定域态 (离价带顶不远处) 开始出现, 随后它扫过能隙, 一直到杆完全消失 $R=0$, $\omega=0.38c/a$ 为止. 反过来, 让杆的半径逐渐扩大, 当 R 达到 $0.25a$ 时, 在接近导带底处会出现一对双重简并的局域态 (偶极态, 平面上存在节点), 然后它向下扫过能隙; 继续增大杆径, 又会有对称性不同的定域态相继出现, 并扫过能隙 (参考图 7.4.2). 这类点缺陷引起的定域态和半导体中杂质受主与施主能级相对应.

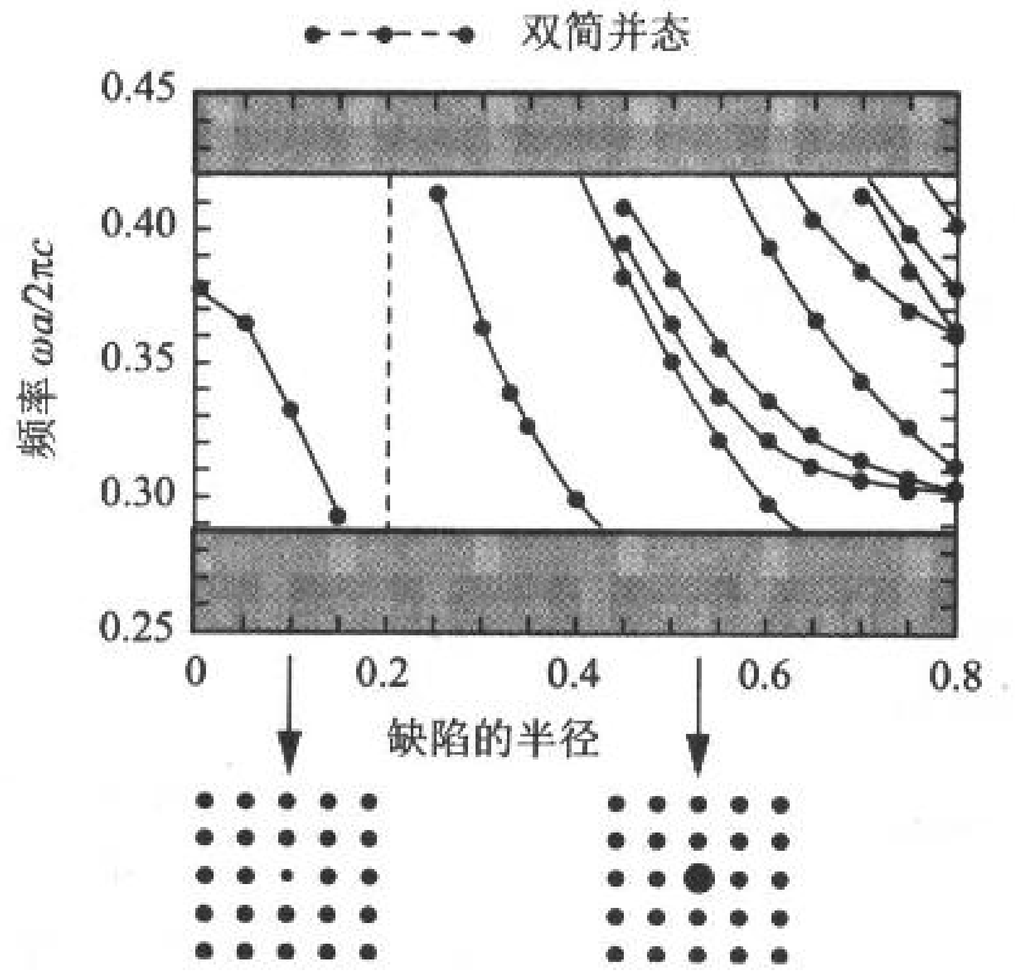


图 7.4.2 二维光子晶体中定域态的频率与杆径的关系 (周期结构的杆径为 $R=0.2a$). 引自 P.R.Villeneuve, et al. Phys. Rev. B, 1996, 54: 7837

如果在完整的光子晶体间隙中安放一个原子, 若其辐射跃迁频率正好处在能隙之中, 那么, 其自发辐射 (spontaneous radiation) 跃迁就会受到抑制. 如果将这一原子安放在光子晶体的点缺陷之中, 情形就完全两样. 只要原子的辐射跃迁频率与点缺陷的局域态的能级相匹配, 则原子的自发辐射的概率会得到增强. 这样一来, 在接近光频段的光子晶体空位 ($R=0$) 类似于一个受完全反射壁所包围的谐振腔, 即微腔 (microcavity). 微腔的谐振频率对应于点缺陷的定域态.

通常采用品质因子 (quality factor) Q 来表征谐振损耗的高低, 即

$$Q=\frac{\omega_0 E}{\mathrm{d}E/\mathrm{d}t}\approx\frac{\omega_0}{\Delta\omega}, \tag{7.4.9}$$

这里的 E 为谐振腔储存的能量, ω_0 为谐振腔的本征频率, $\Delta\omega$ 为该谱线的 Lorentz 轮廓的半宽度.Q 的物理意义为谐振腔能量衰减到 $\mathrm{e}^{-2\pi}$(约 0.2%) 所经历的振荡周期数. 显然 Q 值和光子晶体的实际大小有关, 单胞数量愈多, Q 值愈大, 例如当二维光杆系统的单胞数为 9×9 时, $Q\approx10^4$.

设想原子与光场存在耦合. 表征自由空间中原子自发辐射概率的 Einstein 系数 A_f 正比于单位体积的光子的态密度

$$A_f \approx \frac{1}{\omega_0 \lambda^3}, \tag{7.4.10}$$

而在微腔之内的对应系数为

$$A_c = \frac{1}{\Delta\omega \Omega}, \tag{7.4.11}$$

这里 Ω 为微腔体积, 因而自发辐射在微腔中的增强因子约为

$$\frac{A_c}{A_f} \approx \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \frac{\lambda^3}{\Omega} = \frac{Q}{(\Omega/\lambda^3)}. \tag{7.4.12}$$

由于微腔的 $\Omega \sim \lambda^3$, 因此微腔的增强因子大致和 Q 值相当. 高的自发辐射概率对于制备高效发光管和激光器极为有利, 因而光子晶体的点缺陷作为微腔的应用潜力相当大.

§7.4.3 线缺陷

光子晶体的点缺陷, 可以将电磁波限制在局部的区域, 而其线缺陷则对电磁波起了波导的作用, 即将电磁波从一处引向另一处.

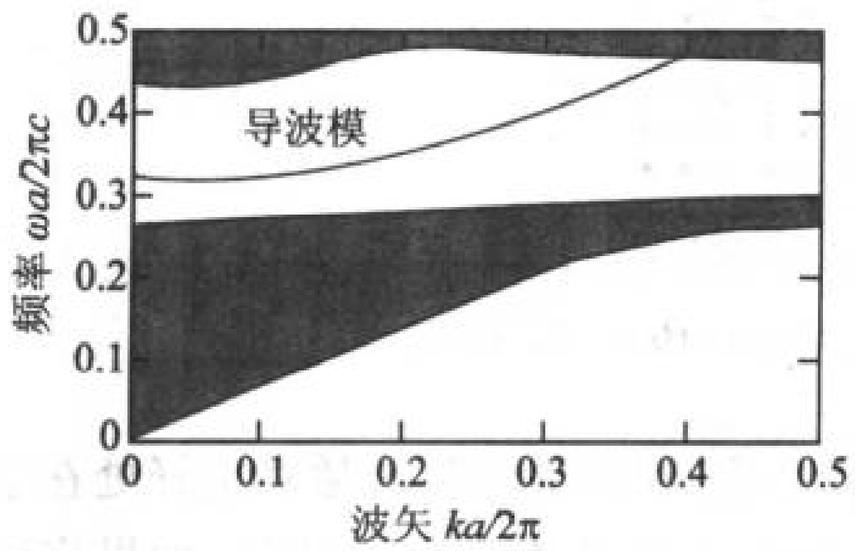


图 7.4.3 二维光子晶体线缺陷 (介电杆阵列去掉一排杆子) 的能带结构. 引自文献 [10]

为了说明这一问题, 我们可以仍然沿用上一节的正方介电杆的阵列. 如果将其中一排去掉, 就可以形成光子晶体的线缺陷. 对应的缺陷模式形成在能隙中的导波模带 (见图 7.4.3), 类似于半导体中杂质能带. 这个导波模带使电磁波沿着狭隘的波导沟道自由传播. 由于电磁波导壁不容能隙中的波穿透, 因而这些波导即使作 90° 的弯折, 也不会将电磁波漏出. 这一点已被理论计算所证实.

在传统的电磁波技术中, 微波频段使用了金属壁的波导和同轴电缆来引导电磁波; 而在光波频段则应用了电介质光波导和导光纤维, 利用折射的梯度和媒质内的全反射现象. 从应用的角度来看, 光纤波导或者介电光波导, 都存在一些问题: 例如折射率存在色散现象, 即不同频率的光的传播速度有差异. 原先是甚短光脉冲 (按不确定关系, 在时域内甚短就意味着在频域中甚宽), 在色散媒质中传播, 就会导致脉冲在时域内的增宽而使传播的信息量受到限制. 另一方面若将光纤作大角度的弯折, 会引起较大的损耗. 这些问题的存在为光子晶体的线缺陷作为光波导在信息技术的应用提供了机会①.

①光子晶体线缺陷作为光波导, 可参见 R.F.Cregan, et al. Science, 1999, 285: 1537.

参考文献

[1] Friedel J. Metallic alloys. Nuovo Cimento., 1958, 7: Suppl, 287

[2] Ziman J M. Principles of the Theory of Solids. Cambridge: Cambridge University Press, 1972

[3] 谢希德, 陆栋. 固体能带理论. 上海: 复旦大学出版社, 1998

[4] 解士杰, 韩圣浩. 凝聚态物理. 济南: 山东教育出版社, 2001

[5] Harrison W A. Solid State Theory. New York: McGraw Hill, 1970

[6] Desjonqueres M C, Spanjaard D. Concepts in Surface Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1993, 1996

[7] Joannopoulos J D, Mead R D, Winn J N. Photonic Crystals. Princeton: Princeton University Press, 1995

[8] Hui P M, Johnson N F. Photonic Band-Gap Materials. Solid State Physics., 1996, 49: 151

[9] Yeh P. Optical Waves in Layered Madia. New York: John Wiley & Sons, 1990

[10] Joannopoulos J D, Willeneuve P R, Fan S. Photonic crystals: putting a new twist on light. Nature., 1997, 386: 143

[11] Parker G, Charlton M. Photonic crystals. Phys. World., 2000, Aug., 29

[12] Davison S G, Steslicka M. Basic Theory of Surface States. Oxford: Clarendon Press, 1996

第八章　输运性质

金属和半导体中的载流子在外电场和温度梯度的驱动下会发生定向运动; 但它们同时也受到杂质、缺陷和晶格振动的散射. 两种因素相互竞争, 最终达到平衡, 从而形成稳态的输运现象. 本章将首先采用半经典的 Boltzmann 方程及其弛豫时间近似作为处理固体输运性质的基础, 并以金属与半导体的电导率等问题作为阐述的例证; 进而讨论磁场中的电子输运, 除电荷输运外, 还将介绍自旋输运; 最后讨论基于隧道效应的电输运, 其中包括巨磁隧道电阻效应和扫描隧穿显微术的物理基础.

§8.1　正常输运

本节从处理固体输运性质的理论基础 (包括 Boltzmann 方程及其弛豫时间近似) 出发, 讨论正常 (无磁场) 输运的一些问题, 其中包括金属与半导体中的电输运以及存在温度梯度时的输运问题.

§8.1.1　Boltzmann 方程

在实际的固体材料中, 电子受到晶格缺陷和晶格振动的散射, 波矢 $\boldsymbol{k}$ 态的电子将会被散射到另一个波矢 $\boldsymbol{k}'$ 态. 假定系统在宏观尺度上不均匀, 但散射很弱, 那么我们可以用半经典分布函数 $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$ 来描述电子的运动. f 不仅依赖于波矢 $\boldsymbol{k}$, 而且也是位置 $\boldsymbol{r}$ 和时间 t 的函数.

现在考虑在有外场的情况下, 分布函数随时间的变化. 对某个特定状态 $(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$, 它可能被占据, 即 $f=1$, 也可能不被占据, 即 $f=0$. 如果没有任何散射, 那么这个态将在相空间中运动并满足输运方程 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}t=0$. 如果有散射, 电子的动量将会有不连续的变化, 因此在相空间中有不连续的跳跃. 于是输运方程变为 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}t=\partial f/\partial t|_{\mathrm{coll}}$, 等式右边的项是由于碰撞造成的分布函数的改变. 结果我们有

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\nabla_{\boldsymbol{k}}f\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t}+\nabla f\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t}=\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{coll}},\tag{8.1.1}$$

其中 $\mathrm{d}\boldsymbol{k}/\mathrm{d}t$ 是动量变化率, 它与 (6.1.4) 式中的外加力 $\boldsymbol{F}$ 成正比; $\mathrm{d}\boldsymbol{r}/\mathrm{d}t$ 是位置变化率也就是速度 $\boldsymbol{v}$, 因此输运方程变为

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{F}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}f+\boldsymbol{v}\cdot\nabla f=\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{coll}}.\tag{8.1.2}$$

分布函数的变化率包括三部分: 加速度项, 表示电子受外力影响变到不同的动量状态; 漂移项, 它表明如果分布函数随位置而变, 那么电子将会以速度 $\boldsymbol{v}$ 离开空间的那个区域; 碰撞项, 代表缺陷或杂质造成的散射率.

在输运计算中, 对碰撞项作弛豫时间近似是常用手段. 考虑分布函数与平衡态分布函数 f_0 相比有偏移, 而且这个偏移随着时间指数衰减, 则有

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{coll}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \tag{8.1.3}$$

其中 τ 为弛豫时间, f_0 为平衡态分布函数. 利用弛豫时间近似, Boltzmann 方程变为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{\hbar}\boldsymbol{F}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f + \boldsymbol{v}\cdot\nabla f = -\frac{f - f_0}{\tau}. \tag{8.1.4}$$

我们通常感兴趣的是把外场加到系统上后, 寻找系统的线性响应, 也就是可以将分布函数写作 $f = f_0 + f_1$, 这里 f_1 表示相对于平衡分布函数 f_0 的偏离量. 代入碰撞近似下的 Boltzmann 方程, 结果只有外场的一阶项被保留. 于是线性 Boltzmann 方程为

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{1}{\hbar}\boldsymbol{F}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f_0 + \boldsymbol{v}\cdot\nabla f_0 = -\frac{f_1}{\tau}. \tag{8.1.5}$$

线性 Boltzmann 方程既能用于电子输运, 也能用于热传输, 外场包括电场、磁场或温度梯度.

应该注意, 运用 Boltzmann 方程于输运问题时采用了半经典的理论框架来处理本质上是量子力学多粒子系统的行为. 这显然是有其局限性的, 因而需要更彻底的量子多体理论来处理这类问题. 比如久保 (R.Kubo) 等的量子输运理论. 这些理论的出发点在于将外场当作对处于平衡态多粒子系统的微扰, 从而产生了线性响应 (linear response), 其数值决定了相应的输运系数. 正如久保给出的电导率公式, 将电导率张量 $\sigma_{\mu\nu}$ 表示为电流算子分量之间的时间关联函数

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{1}{k_{\text{B}}T}\int_0^\infty \langle j_\mu(t) j_\nu(0)\rangle \mathrm{d}t, \tag{8.1.6}$$

这里的 $j_\nu(0)$ 为 $t = 0$ 时的电流算符分量, 而 $j_\mu(t)$ 为时间间隔 t 以后的另一分量. (8.1.6) 是对平衡态系统中它们之积的期望值进行全时积分. 虽然 $j(t)$ 的平均值为零, 但电流涨落的关联却取决于散射过程, 一般并不为零, 且决定了对外场的响应. 这类线性响应理论顺理成章地成为联系各种输运系数的基本定理 (例如不可逆过程中的 Onsager 互易关系) 的理论基础. 这类理论的具体计算比较复杂, 要采用多体 Green 函数, 且只有在少数典型情况下取得了实用的结果. 而这些结果大体上验证了更加直观的 Boltzmann 方法①.

① 久保的输运理论可参阅有关量子多体理论的专著, 如 G.D.Mahan. Many-Particle Physics. 3rd ed. New York: Plenum Press. 1995.

§8.1.2 直流和交流电导率

作为一个简单处理, 我们考虑等温条件下的电导率. 在均匀的静电场中, 空穴和电子所承受的外力分别为 $\boldsymbol{F}=-e\boldsymbol{\mathcal{E}}$ 和 $+e\boldsymbol{\mathcal{E}}$, 这里的 $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ 是电场强度. 在稳恒情况下, 我们有 $\partial f_1/\partial t=0$, 因此可以很方便地把方程 (8.1.5) 左边重写为

$$\frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}} f_0=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial f_0}{\partial E}\nabla_{\boldsymbol{k}} E=\boldsymbol{v}\frac{\partial f_0}{\partial E},$$

和

$$\nabla f_0=\frac{\partial f_0}{\partial E}\nabla E_{\mathrm{F}}.$$

于是分布函数的一阶项为

$$f_1=e\tau\frac{\partial f_0}{\partial E}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}', \tag{8.1.7}$$

这里 $\boldsymbol{\mathcal{E}}'=\boldsymbol{\mathcal{E}}-(1/e)\nabla E_{\mathrm{F}}$ 是电动势.

因为平衡态分布函数 f_0 对电流没有贡献, 所以可简单地采用一阶项, 把所有被占据的态加起来, 结果为

$$\boldsymbol{j}=-\frac{2e}{(2\pi)^3}\int\boldsymbol{v}f_1\mathrm{d}\boldsymbol{k}=\sigma\boldsymbol{\mathcal{E}}', \tag{8.1.8}$$

其中

$$\boldsymbol{\sigma}=-\frac{2e^2\tau}{(2\pi)^3}\int\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}\frac{\partial f_0}{\partial E}\mathrm{d}\boldsymbol{k}. \tag{8.1.9}$$

原则上晶体中的 $\boldsymbol{\sigma}$ 是个张量. 为了方便, 我们假定一个各向同性的能带, 且让 $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ 沿着 z 方向. 对角度进行积分, 电流剩下的唯一分量将位于 z 方向. 因此, 可以用 v_z 代替 $\boldsymbol{v}$, 然后对角度平均得 $\langle v_z^2\rangle=v^2/3$. 于是标量形式的电导率为

$$\sigma=-\frac{2e^2\tau}{3(2\pi)^3}\int\mathrm{d}\boldsymbol{k}v^2\frac{\partial f_0}{\partial E}. \tag{8.1.10}$$

对于最简单的情形, 我们考虑抛物型能带 $E=\hbar^2k^2/2m^*$ 和 $v(-\partial f_0/\partial E)=-(1/\hbar)\partial f_0/\partial k$. 现在可以对 (8.1.9) 式作部分积分

$$\sigma=-\frac{2e^2\tau}{3(2\pi)^3m^*}\int_0^\infty\mathrm{d}k4\pi k^3\frac{\partial f_0}{\partial k}=\frac{2e^2\tau}{3(2\pi)^3m^*}\left(-4\pi k^3f_0\big|_0^\infty+3\int_0^\infty\mathrm{d}k4\pi k^2f_0\right).$$

在下限 ($k=0$) 和上限 ($f_0=0$) 时, 第一项都为零, 因此立刻得到电导率为

$$\sigma=\frac{ne^2\tau}{m^*}, \tag{8.1.11}$$

其中 $n=[2/(2\pi)^3]\int f_0\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 为电子数密度. 这个方程可以直觉地加以理解. $e\boldsymbol{\mathcal{E}}/m^*$ 是质量为 m^*, 电量为 e 的粒子的加速度, 在散射时间 τ 内它将获得速度 $e\tau\boldsymbol{\mathcal{E}}/m^*$,

因此将携带电流 $e^2\tau\boldsymbol{\mathcal{E}}/m^*$, 最后乘上单位体积的电子数, 就得到单位体积的总电流.

在 (8.1.8) 式中,

$$\boldsymbol{j} = \sigma\boldsymbol{\mathcal{E}} - \frac{1}{e}\sigma\nabla E_{\mathrm{F}},$$

其中第一项是由于电场存在造成的电流密度, 第二项被看作由于扩散造成的电流密度 $-eD\nabla n$, 通过 $\nabla n = \nabla E_{\mathrm{F}}(\mathrm{d}n/\mathrm{d}E_{\mathrm{F}})$, 得到 Einstein 关系

$$\sigma = e^2 D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E_{\mathrm{F}}} = e^2 Dg(E_{\mathrm{F}}), \tag{8.1.12}$$

这里 $g(E_{\mathrm{F}}) = \mathrm{d}n/\mathrm{d}E_{\mathrm{F}}$ 是 Fermi 面上的态密度.

现在我们将前述的弛豫时间近似下 Ohm 定律的计算推广到交变电场, 把电场强度 $\mathcal{E}$ 表示为复数形式

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}. \tag{8.1.13}$$

准自由电子的振动方程为

$$m^*\dot{v} = -e\mathcal{E} - m^*\frac{v}{\tau}, \tag{8.1.14}$$

v 与 $\mathcal{E}$ 有相同的交变频率, 则

$$-\mathrm{i}\omega m^* v = -e\mathcal{E} - m^*\frac{v}{\tau}, \tag{8.1.15}$$

因而电流密度与电导率均可求出, 结果是

$$j = -nev = \frac{ne^2\tau}{m^*(1-\mathrm{i}\omega\tau)}\mathcal{E}, \tag{8.1.16}$$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*(1-\mathrm{i}\omega\tau)} = \frac{ne^2\tau(1+\mathrm{i}\omega\tau)}{m^*(1+\omega^2\tau^2)}. \tag{8.1.17}$$

上述公式表明, 在交变电场下电导率成为复量, 包括实部和虚部: 其实部与场强变化同步, 而其虚部则并不同步, 有 $\pi/2$ 的相差. 从数值上来看, 电导率将随频率增大而减小. 当 $\omega\tau \gg 1$ 时, τ 的作用将趋于消失. τ 约为 10^{-12}s 秒的量级, 可知这一极限出现在红外频段. 由于在较低频段, 有电抗率与趋肤效应的干扰, 这一电导率表达式在光频段内得到验证.

我们也可以对 (8.1.14) 式求解位移, 从而得到电极化率 P 的表达式

$$P = -nex = -\frac{\omega_{\mathrm{p}}^2}{\omega^2 + \mathrm{i}\omega/\tau}\mathcal{E}. \tag{8.1.18}$$

这里表达的是有阻尼的等离子体振荡, 即媒质中有等浓度的正负电荷分布, 而其中之一是可以运动的. 在金属中传导电子浓度与离子芯的正电荷浓度刚好好相等. ω_{p}

代表无阻尼的等离子体振荡频率

$$\omega_{\mathrm{p}}^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}. \tag{8.1.19}$$

于是得到介电常数的表达式为

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\mathrm{p}}^2}{\omega(\omega + \mathrm{i}/\tau)} = 1 - \frac{\omega_{\mathrm{p}}^2(\omega - \mathrm{i}/\tau)}{\omega(\omega^2 + 1/\tau^2)}. \tag{8.1.20}$$

但它的实部与虚部, 和电导率的情况正好颠倒过来. 电抗对介电常数的虚部有贡献.

频率依赖的介电函数 (8.1.20) 式蕴含着特殊的物理意义. 在 ω 足够大但小于 ω_{p} 时, 介电常数的实部具有负值, 因而在光频段金属具有负的介电常数. 负的介电常数影响金属的光学性质, 使它们对光波产生强烈的反射而不透明. 这也表明金属作为光子晶体的基质将和介电材料明显有别. 我们知道媒质中电磁波的传播速度为 $c = (\epsilon\mu\epsilon_0\mu_0)^{-1/2}$, 而媒质的折射率 $n = (\epsilon\mu)^{1/2}$. 对于通常电介质 $\epsilon > 0$, 但在金属的光频段 $\epsilon < 0$. 至于媒质的磁导率 μ, 情况就有所不同. 尽管存在抗磁性物质 (磁化率为负的), 但其负值甚小, 尚不足以将 μ 从正转为负, 因而天然材料的 μ 总是正的. 近年来科学家制备了一类新型人工周期结构的材料, 其基本单元为许多小尺寸的开口线圈, 从而在微波频段实现了人工负磁导率的材料. 我们知道当频率接近于等离子体振荡频率 ω_{p} 时, 材料的介电常数具有负值. 如果通过人工材料设计, 将媒质的等离子体振荡频率也移到微波频率, 就有可能出现对于同频的电磁波 ϵ 与 μ 都为负值的材料. 这类材料的特征是折射率成为负值, 即等于 $-\sqrt{\epsilon\mu}$, 从而表现出异乎寻常的电磁波传导特性. 这已经得到实验的证实①.

§8.1.3 金属电阻率的微观机制

根据上节所述我们知道, 电子被散射的具体情况决定了物质的电导率 (或电阻率). 首先应该明确, 完整晶体 Schrödinger 方程的 Bloch 解对应于稳态的运动, 从而对弛豫机制没有任何贡献. 只有当晶格偏离完整性时. 才会导致电子态之间的跃迁.

存在两种晶格的不规则性: 其一是杂质和缺陷所引起的, 其跃迁概率与温度无关; 另一类不规则性是晶格振动引起的. 它导致了依赖于温度的跃迁概率. 这两类跃迁概率分别对应于杂质和缺陷的弛豫时间 $\tau_r(\boldsymbol{k})$ 和晶格振动引起的弛豫时间

①早在 1968 年, Vesalago 就对 ϵ 与 μ 的不同正负组合的材料的电磁波传播特征进行了理论分析, 指出通常的材料 ϵ 与 μ 都是正值, 被称为右手材料, 能流矢量与波矢同向; 若 ϵ 与 μ 都是负值, 被称为左手材料, 能流矢量与波矢反向, 因而折射率应取负值, 可参阅 V.G.Vesalago. Sov. Phys. Uspeshi., 1968, 10: 509. 左手材料的折射特征的实验证实, 见 R.A.Shelby, et al. Science, 2001, 292: 77. 这一问题的综述见 J.Pendry . Phys. World, 2001, 9: 47

$\tau_L(\boldsymbol{k})$, 如果这两种跃迁是相互独立的, 那么它们之和为总跃迁概率 $\tau(\boldsymbol{k})$, 因而计算电导率的公式中 $\tau(\boldsymbol{k})$ 应满足关系式

$$\tau(\boldsymbol{k})^{-1} = \tau_r(\boldsymbol{k})^{-1} + \tau_L(\boldsymbol{k})^{-1}.$$

如果 $\tau_r(\boldsymbol{k})$ 与 $\tau_L(\boldsymbol{k})$ 都是各向同性的, 则由于 $\rho = \sigma^{-1}$, 将导致电阻率的 Matthiesen 定则

$$\rho = \rho_r + \rho_L.$$

这表明杂质与缺陷所引起的电阻率 (与温度无关) 和晶格振动所引起的电阻率 (与温度有关) 可以简单的叠加起来. 当 $T \to 0\mathrm{K}$, $\rho_L \to 0$时, 只剩下 ρ_r, 即剩余电阻率. 稀固溶体的电阻率的计算可以基于 §7.2 中所述的单个杂质对电子的散射.

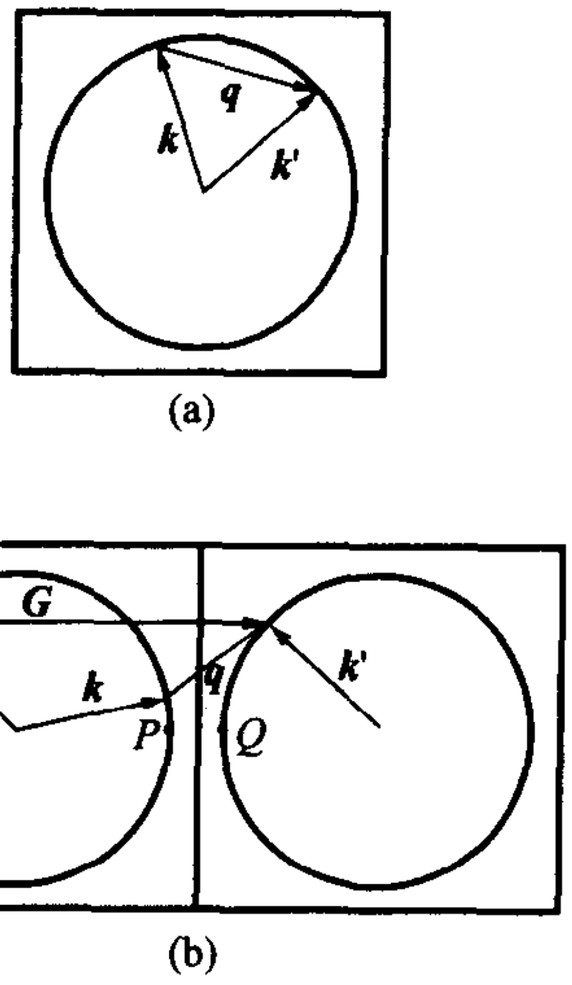


图 8.1.1 电子与声子的散射. (a) 正常过程 $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}'$; (b) 倒逆过程 $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}' + \boldsymbol{G}$

下面着重探讨晶体中离子热振动对电阻率的影响. 如 §5.3 所述, 晶格振动可以分解为一组简正模 $\omega_i(\boldsymbol{q})$, ω_i 为圆频率, $\boldsymbol{q}$ 为波矢, i 表征偏振. 由于其能量是量子化的, 可表示为 $\hbar\omega_i(\boldsymbol{q})$, 故晶格振动的简正模就对应于具有确定能量和动量的准粒子, 即声子. 声子在波矢空间中具有和电子相类似的能带结构. 如果采用 Debye 模型, 则存在 Debye 截止频率 ω_D和 Debye 温度 θ_D 相对应, 即 $\hbar\omega_\mathrm{D} = k_\mathrm{B}\theta_\mathrm{D}$, 这里的 k_B 为 Boltzmann 常数. 当 $T \gg \theta_\mathrm{D}$ 时, 所有振动模均被激发; 当 $T < \theta_\mathrm{D}$ 时, 只有长波 (低频) 振动模被激发.

电子被振动模 $\boldsymbol{q}$ 所散射, 导致电子从 $\boldsymbol{k}$ 态跃迁到 $\boldsymbol{k}'$ 态, 即

$$\boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}',$$

能量守恒要求

$$E(\boldsymbol{k}) + E(\boldsymbol{q}) = E(\boldsymbol{k}').$$

这就是正常散射过程, 简称 N 过程; 由于在晶格中 $\boldsymbol{k}'$ 与 $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}$ ($\boldsymbol{G}$ 为倒格矢) 等价, 也可能存在对应于

$$\boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}' + \boldsymbol{G}$$

的倒逆 (Umklapp) 散射过程, 简称 U 过程, 分别如图 8.1.1 所示. 由于声子的最大能量约为 $k_\mathrm{B}\theta_\mathrm{D}$ 的量级, 所以电子 – 声子散射引起的电子能量变化 (对应于声子的

发射或吸收) 不大, 因而在图中将 $E(\boldsymbol{q})$ 忽略不计. 从图中可以看出电子与声子碰撞的效果主要在于改变电子 $\boldsymbol{k}$ 的方向, 这在 U 过程中尤为突出. 但是由于声子波矢 $\boldsymbol{q}$ 总小于 $(1/2)\boldsymbol{G}$, 因此只有当 $\boldsymbol{q}$ 值大于图中的 PQ 时, U 过程才能实现. 在低温下 $\boldsymbol{q}$ 值甚小, U 过程几乎不起作用.

在散射前后, 电子波矢由 $\boldsymbol{k}$ 变为 $\boldsymbol{k}'$, 它们之间的夹角为 θ. 假定散射的跃迁概率为 $P(\theta)$, 对 Fermi 面进行积分即可求出总散射概率, 它应等于弛豫时间 τ 的倒数, 即

$$\tau^{-1} = 2\pi k^2 \int P(\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta \mathrm{d}\theta, \tag{8.1.21}$$

这里的 $(1-\cos\theta)$ 因子表示了大角度散射的额外权重. 对 $P(\theta)$ 求平均值并移至积分式之外, 按照 Debye 模型

$$\langle P(\theta)\rangle \propto \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\theta_{\mathrm{D}}^2}, \tag{8.1.22}$$

而积分式可转化为

$$\int_0^x (1-\cos\theta)\sin\theta \mathrm{d}\theta = \int_0^x 8\sin^3\frac{\theta}{2}\mathrm{d}\left(\sin\frac{\theta}{2}\right). \tag{8.1.23}$$

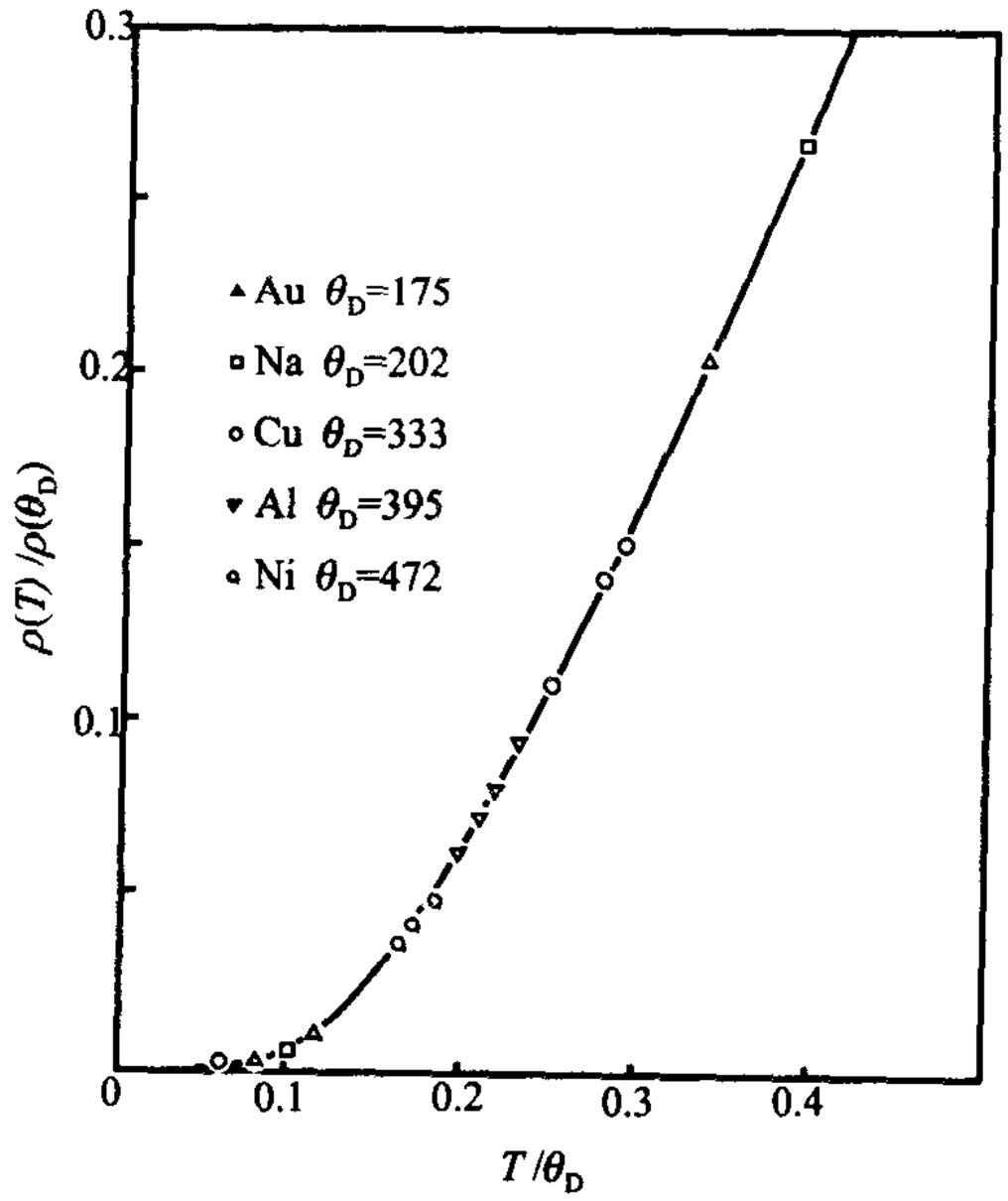


图 8.1.2 若干金属的约化电阻率 $\rho(T)/\rho(\theta_{\mathrm{D}})$ 和约化温度 T/θ_{D} 的关系. 图中曲线为理论计算值

在高温区 ($T \gg \theta_{\mathrm{D}}$), 所有的格波均被激发, 如按 Einstein 模型, (8.1.23) 式中积分上限 $x = \pi$; 如按 Debye 模型, x 值取决于 Debye 截止波数 q_{D}, 即

$x = q_{\mathrm{D}}/2k_{\mathrm{F}} \approx 79°$. 两种情况下, x 都是与 T 无关的常数, 因而得出

$$\rho \propto \tau^{-1} \propto T \tag{8.1.24}$$

的关系, 即电阻率与 T 成正比. 在低温区 ($T < \theta_{\mathrm{D}}$), 只有低频格波被激发 (q_{D} 为截止波数), 而电子散射角甚小, 截止角近似地为 $x = (q_{\mathrm{D}}/2k_{\mathrm{F}})(T/\theta_{\mathrm{D}})$, 因而得出

$$\rho_{\mathrm{L}} \propto \tau^{-1} \propto T^5,$$

即电阻率与温度的 5 次方成正比. 综合高低温区的金属电阻率与温度的关系, 就是 Bloch-Grüneisen 定律, 参见图 8.1.2.

上述的估算没有计及电子散射中的能量变化, 和实际情况有一定差距. 如果计及非弹性散射导致的能量损耗与增益, 进行更加繁琐的理论分析可以得出更为精确的关系式 (参阅文献 [5] 和 [6])

$$\rho_{\mathrm{L}} = 4.225 \left(\frac{T}{\theta_{\mathrm{D}}}\right)^5 \mathrm{J}_5\left(\frac{\theta_{\mathrm{D}}}{T}\right) \rho(\theta_{\mathrm{D}}), \tag{8.1.25}$$

这里的 $\rho(\theta_{\mathrm{D}})$ 为 $T = \theta_{\mathrm{D}}$ 时的电阻率, 而

$$\mathrm{J}_5(x) = \int_0^x \frac{z^5 \mathrm{d}z}{(\mathrm{e}^z - 1)(1 - \mathrm{e}^{-z})}.$$

对于 $T \to 0, \mathrm{J}_5(x) \to$ 常数; 而对于 T 很大, $\mathrm{J}_5 \to (\theta_{\mathrm{D}}/T)^4/4$, 和 Bloch-Grüneisen 定律吻合.

应该指出, 这些理论并不是无懈可击的: 例如 U 过程未被计及, 也没有考虑非球形 Fermi 面的影响. 但对碱金属而言, 这些因素影响不大, 实验的结果也相当好地证实了 Bloch-Grüneisen 定律①.

§8.1.4 半导体中的电输运

在半导体中, 如图 8.1.3 所示, Fermi 能级处于带隙之内, 它到导带底 E_{c} 或价带顶 E_{v} 的距离往往比 $k_{\mathrm{B}}T$ 大得多, 即

$$E_{\mathrm{c}} - E_{\mathrm{F}} \gg k_{\mathrm{B}}T, \ E_{\mathrm{F}} - E_{\mathrm{v}} \gg k_{\mathrm{B}}T.$$

尽管导带中电子在能级上的分布仍然遵循 Fermi-Dirac 统计, 即

$$f(E) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_{\mathrm{F}})/k_{\mathrm{B}}T} + 1},$$

①有关碱金属实验结果的总结, 可参看 J.Bass, W.P.Pratt, P.A.Schroeder. Rev. Mod. Phys., 1990, 62: 645. 但在甚低的温度下 ($T < 2$ K), 实验结果显示了 $\rho \propto T^2$ 的关系, 这是电子间散射的结果, 我们在以后讨论这一问题.

但由于

$$E - E_{\mathrm{F}} > E_{\mathrm{c}} - E_{\mathrm{F}} \gg k_{\mathrm{B}}T,$$

导致分布函数的分母中的指数项远大于 1, 因而导带中的电子分布满足

$$f(E) \approx \mathrm{e}^{-(E-E_{\mathrm{F}})/k_{\mathrm{B}}T}.$$

类似地可求出价带中的空穴分布

$$1 - f(E) \approx \mathrm{e}^{-(E_{\mathrm{F}}-E)/k_{\mathrm{B}}T}.$$

两者都近似地呈现为经典的 Boltzmann 分布, 与金属中简并电子气的情况明显不同.

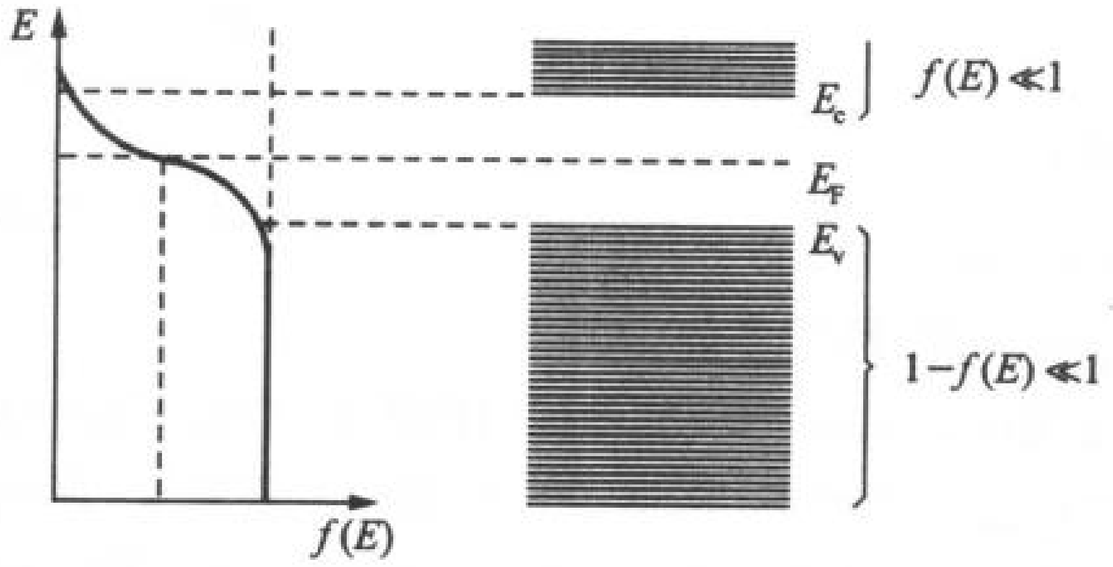


图 8.1.3 半导体中导带和价带中的能级分布

对于本征半导体, 从价带到导带的的电子热激发使电子数 n_{e} 与空穴数 n_{h} 相等. 但是通常的半导体是利用掺杂来获得载流子, 在 n 型半导体 (施主掺杂, 杂质能级靠近导带), 载流子以电子为主; 而在 p 型半导体 (受主掺杂, 杂质能级靠近价带), 载流子以空穴为主. 因而, 一般情况下, 半导体的电导率可以表示为

$$\sigma = n|e|\mu = n_{\mathrm{e}}|e|\mu_{\mathrm{e}} + n_{\mathrm{h}}|e|\mu_{\mathrm{h}},$$

这里的 μ 为迁移率 (mobility), μ_{e} 和 μ_{h} 分别代表电子和空穴的迁移率.

半导体的迁移率主要决定于电离杂质的散射和晶格散射, 其弛豫时间分别为 τ_{I} 与 τ_{L}, 它们都与温度有关,

$$\tau_{\mathrm{I}} \propto T^{3/2}, \tau_{\mathrm{L}} \propto T^{-3/2},$$

因而

$$\tau^{-1} = aT^{-3/2} + bT^{3/2}.$$

这一结果已为实验所证实 (见图 8.1.4).

在两个电极间输运电流的载流子会由于激发声子而产生 Joule 热. 金属中电子 – 声子过程的平均自由程甚短, 偏离这一机制, 样品就会迅速汽化. 而在半导体中不太大的电场 (≤1000V/cm) 就可以由于能量输运过载而使电子能量分布和晶格温度不再平衡. 相应的电子输运被称为热电子 (hot electron) 输运. 总的效应是偏离 Ohm 定律, 而使载流子的电流趋向于与电场强度无关的饱和值. 热电子输运是相当复杂的现象, 这里不作细述①.

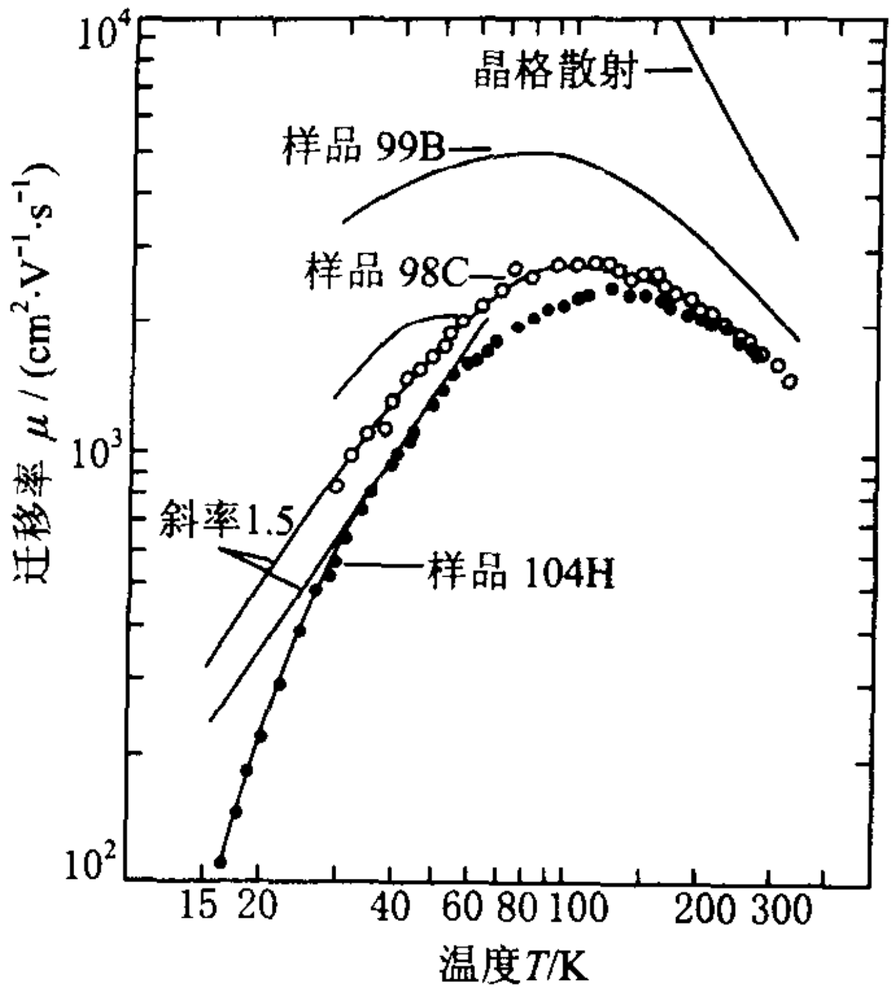


图 8.1.4 GaAs 电子迁移率与温度的关系

§8.1.5 其它的输运系数

现在我们来探讨除电导率以外的输运系数, 例如温差电系数, 热导率等. 理论的出发点仍然是 Boltzmann 方程的弛豫时间近似, 但外场除电场外, 还要加上温度梯度 ∇T. 因而在这种情况下, 金属中不仅存在电流密度, 还应该存在热流密度 j_Q. 根据热力学关系, 自由能 $F = E - TS$ (E 为内能, S 为熵), 因而传输的热量可以表示为

$$\mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S = \mathrm{d}E - \mu \mathrm{d}N, \tag{8.1.26}$$

这里 μ 为化学势, N 为粒子数. 温度梯度也将导致化学势梯度 $\nabla\mu$, 因而作用于电子的电场 $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ 将为有效场 $\boldsymbol{\mathcal{E}}' = \boldsymbol{\mathcal{E}} + \frac{\nabla\mu}{e}$ 所取代, 从而使式 (8.1.7) 所表示的 Fermi 分布函数的变化应改写为

$$f_1 = -\tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \boldsymbol{v} \left[-e\left(\boldsymbol{\mathcal{E}} + \frac{\nabla\mu}{e}\right) + \frac{E(\boldsymbol{k}) - \mu}{T}(-\nabla T) \right]. \tag{8.1.27}$$

这样, 从 f_1 就可以分别导出电流密度和热流密度

$$\boldsymbol{j} = K_{11}\left(\boldsymbol{\mathcal{E}} + \frac{\nabla\mu}{e}\right) + K_{12}(-\nabla T);$$

$$\boldsymbol{j}_Q = K_{21}\left(\boldsymbol{\mathcal{E}} + \frac{\nabla\mu}{e}\right) + K_{22}(-\nabla T). \tag{8.1.28}$$

这里的系数 K_{ij} 可由下述的关系式求出, 即

$$K_\alpha = e^2 \int \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{4\pi} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \tau\, E(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \left[E(\boldsymbol{k}) - \mu\right]^\alpha, \tag{8.1.29}$$

而 $K_{11} = K_0$, $K_{21} = TK_{12} = -(1/e)K_1$, $K_{22} = (1/e^2T)K_2$.

①半导体热电子输运理论可参阅 C.S.Ting(丁秦生) (ed.) Physics of Hot Electron Transport. Singapore: World Scientific, 1992; 雷啸霖. 半导体输运的平衡方程方法. 上海: 上海科学技术出版社, 2000.

根据 (8.1.9) 式, 我们可以将 K_α 与电导率联系起来, 即

$$K_\alpha = \int \mathrm{d}E \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)(E-\mu)^\alpha \sigma(E), \tag{8.1.30}$$

可求出近似的关系, 即 $K_{11} \sim \sigma(E_\mathrm{F}) \sim \sigma$, $K_{21} = TK_{12} \sim -(\pi^2/3e)(k_\mathrm{B}T)^2\sigma'$, $K_{22} \sim (\pi k_\mathrm{B}T/3e^2)\sigma$, 这里的 $\sigma' = \partial\sigma(E)/\partial E|_{E=E_\mathrm{F}}$. 上述的关系式表明了电场与温度梯度对于电子输运和热输运的影响, 构成了理解金属中温差电效应和热输运现象的物理基础.

一般而论, 热导率的测定是在电流为零时进行的, 令 (8.1.28) 式中的 $\boldsymbol{j}$ 等于零, 则

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} + \frac{\nabla\mu}{e} = \frac{K_{12}}{K_{11}}\nabla T, \tag{8.1.31}$$

再代入 (??) 式中的第二式, 可求出

$$\boldsymbol{j}_Q = \kappa(-\nabla T), \tag{8.1.32}$$

这里的 κ 是热导率,

$$\kappa = K_{22} - \frac{K_{21}K_{12}}{K_{11}}. \tag{8.1.33}$$

由于 $\sigma' \sim \sigma/E_\mathrm{F}$, 因而上式中的第二项约为第一项乘上 $(k_\mathrm{B}T/E_\mathrm{F})^2$, 即

$$\kappa = K_{22} + O(k_\mathrm{B}T/E_\mathrm{F})^2. \tag{8.1.34}$$

这样可以求出

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_\mathrm{B}}{e}\right)^2 T\sigma. \tag{8.1.35}$$

这就是金属中热导率和电导率的 Wiedermann-Franz 定律, 而比例关系的系数 $L = \kappa/\sigma T = (1/3)(\pi k_\mathrm{B}/e)^2 \approx 2.45 \times 10^{-8}(\mathrm{V/K})^2$ 是一个普适常数. 当然晶格热振动的影响使得这一关系仅在 $T > \theta_\mathrm{D}$ 时方能成立.

至于非金属中的热导率的物理机制就完全不同. 由于不存在可自由流动的电子, 温度差会造成区域之间声子浓度的差异, 从而形成声子输运的现象, 这类纯粹由晶格振动引起的热输运这里就不详加讨论了.

§8.2 磁场中的电荷输运与自旋输运

前面 §6.2 讨论了电子在磁场中作回旋运动, 这里就进一步讨论这种回旋运动对电子输运性质的影响, 涉及到经典的 Hall 效应, Shubnikov-de Haas 效应以及正常磁电阻. 但是电子不仅有电荷, 还有自旋, 自旋输运现象的重要性正逐渐为学术界所关注, 因而我们对自旋极化与自旋输运作了概括性的介绍, 并论述了铁磁金属的电阻率与磁电阻.

§8.2.1 经典 Hall 效应

在讨论电子输运的量子理论之前, 看一下经典图像还是很有意义的. 考虑含杂质的固体, 在电场 $\boldsymbol{E}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$ 中, 利用弛豫时间近似, 电子的运动可用 Langevin 方程

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = -\frac{e}{m^*}(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) - \frac{\boldsymbol{v}}{\tau} \tag{8.2.1}$$

来描述, 这里 $\boldsymbol{v}$ 是平均速度、τ 为弛豫时间. 电流密度 $\boldsymbol{j} = -ne\boldsymbol{v}$, 其中 n 是电子浓度. 假设磁场总是沿 z 方向, 即 $B = B_z$, 而电场可以为任意方向. 先考虑两个简单例子: 第一个是电场平行于磁场的情形, 即 $E = E_z$, 电子的轨迹是螺旋线, 如图 8.2.1(a). 电子被电场加速, 但受到杂质的散射, 这限制电子的速度趋于无穷大. 电子在 xy 平面内的横向运动归因于 Lorentz 力. 第二种情况是电场垂直于磁场, 例如 $E = E_x$, 此时电子运动轨迹是一系列的弧线, 如图 8.2.1(b). 如果没有碰撞, 电子运动沿垂直 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 的方向运动, 因此在电场方向上的净电流为零. 相反地, 与杂质的碰撞将会引起电场方向的漂移电流. 注意到弛豫项所扮演的角色是很重要的.

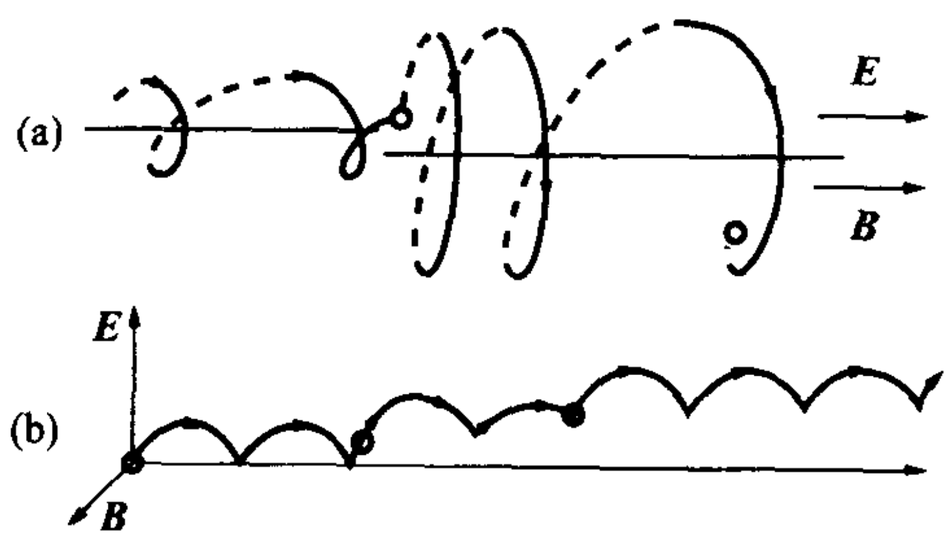


图 8.2.1 电磁场中电子的经典运动: (a) $\boldsymbol{E} \parallel \boldsymbol{B}$; (b) $\boldsymbol{E} \perp \boldsymbol{B}$

通常情况下 $\boldsymbol{E} = (E_x, E_y, E_z)$, 可以定义电导率张量 σ 和电阻率张量 ρ 满足

$$\boldsymbol{j} = \sigma \cdot \boldsymbol{E}, \tag{8.2.2}$$

及反过来

$$\boldsymbol{E} = \rho \cdot \boldsymbol{j}. \tag{8.2.3}$$

稳态时, $\mathrm{d}\boldsymbol{v}/\mathrm{d}t = 0$, 与 (8.2.1) 联立, 则 (8.2.2) 可写成分量形式为

$$\sigma_0 E_x = j_x + \omega_\mathrm{c}\tau j_y,\ \sigma_0 E_y = -\omega_\mathrm{c}\tau j_x + j_y,\ \sigma_0 E_z = j_z, \tag{8.2.4}$$

这里 σ_0 为 Drude 电导率, 由 (8.1.11) 式给出, $\omega_\mathrm{c} = eB/m^*$ 是与 (6.3.8) 式相似的回旋共振频率. 由于 (8.2.4) 的第三式是一个平凡的结果, 所以我们只考虑 x 和 y 方向, 那么 $\boldsymbol{\sigma}$ 和 $\boldsymbol{\rho}$ 变为二阶张量

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix},\ \boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix}, \tag{8.2.5}$$

其中 σ_{xx} 和 σ_{xy} 分别为电导率张量的纵向和横向分量. 于是电导率的公式为

$$\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=\frac{\sigma_0}{1+(\omega_{\rm c}\tau)^2},\ \sigma_{xy}=-\sigma_{yx}=-\frac{\sigma_0\omega_{\rm c}\tau}{1+(\omega_{\rm c}\tau)^2}, \tag{8.2.6}$$

电阻率公式为

$$\rho_{xx}=\rho_{yy}=\frac{1}{\sigma_0},\ \rho_{xy}=-\rho_{yx}=\frac{\omega_{\rm c}\tau}{\sigma_0}. \tag{8.2.7}$$

用电导率和电阻率描述电子输运实际上是等价的. 理论上的研究倾向于使用前者, 而实验测量则更喜欢采用后者. 从 (8.2.2) 式和 (8.2.3) 式得出一个普适方程

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\rho}=\boldsymbol{I}, \tag{8.2.8}$$

这里 $\boldsymbol{I}$ 为 2×2 单位矩阵, 所以我们得到电导率和电阻率的关系为

$$\rho_{xx}=\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2+\sigma_{xy}^2},\ \rho_{xy}=-\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2+\sigma_{xy}^2}. \tag{8.2.9}$$

(8.2.9) 式的第一个方程告诉我们, $\sigma_{xx}=0$ 意味着同时 $\rho_{xx}=0$, 这看起来有些奇怪, 但却是事实, 只要 $\sigma_{xy}\neq 0$ 即可. 另一方程意味着当 σ_{xx} 和 ρ_{xx} 为零时, $\rho_{xy}=-1/\sigma_{xy}$. 实际上横向电导率分量可以写为

$$\sigma_{xy}=-\frac{\sigma_0}{\omega_{\rm c}\tau}+\frac{1}{\omega_{\rm c}\tau}\sigma_{xx}, \tag{8.2.10}$$

此式常用来与实验比较, 而且通常是一个很好的近似. 当磁场很强或者温度很低时, 相应地 $\omega_{\rm c}\tau\gg 1$, 于是纵向电导率趋近 $\sigma_{xx}=0$ 的极限, 此时 Hall 电导率成为

$$\sigma_{\rm H}=\sigma_{xy}=-\frac{ne}{B}, \tag{8.2.11}$$

或者 Hall 电阻率

$$\rho_{\rm H}=\rho_{xy}=-\frac{B}{ne}, \tag{8.2.12}$$

其中 $-1/ne=R$ 被称为 Hall 系数. 当磁场和载流子密度变化时, Hall 电阻率连续地改变, 这纯粹是经典结果. 事实上, 在极低温和极强磁场条件下, Hall 效应表现出量子性, 这将在第五编讨论.

§8.2.2 Shubnikov-de Haas 效应

Shubnikov-de Haas (SdH) 效应是指如果条件 $\hbar\omega_{\rm c}>k_{\rm B}T$ 和 $\omega_{\rm c}\tau>1$ 被满足, 纵向电阻率和电导率将随磁场的变化而振荡. 就像 de Haas-van Alphen 效应一样, SdH 效应也来源于磁场中的 Landau 量子化. 这个效应在金属中已被发现多年, 现在仍然是描述异质结构中电子输运的有力工具, 所以我们仅限于讨论后面这种情形.

考虑一个垂直于二维电子气的磁场, 它将促使分立量子轨道的形成, 如图 6.3.5 所示. 由于回旋共振频率 $\omega_c = eB/m^*$, 所以 Landau 能级的能量随磁场线性增加. 随着磁场的增大, 这些能级将相继通过 Fermi 面. 我们知道, 电导率由载流子密度和散射概率决定. Fermi 面上的态密度对二者都有影响. Fermi 面上态密度随磁场的周期性变化将引起电导率的振荡. 由 (6.3.31) 式和 (6.3.34) 式, 可以从两个相邻 Landau 能级之间的 SdH 振荡周期推得载流子浓度为

$$n = \frac{e/h}{\Delta(1/B)}. \tag{8.2.13}$$

这些测量值通常与 Hall 测量所得的结果相符合.

换一种做法, 振荡也可以通过在恒定磁场里改变载流子浓度来实现. 我们可以通过在 (6.3.34) 式中取 $E'_F = E_F$ 来理解这一点, 因为 Fermi 能级 E_F 与电子浓度密切相关. 在硅反型层 (MOSFET) 中已经发现, 改变栅极电压时, 观测到的随电子数目变化的振荡具有恒定的周期, 这证明在二维情形下每个 Landau 能级拥有相同数目的态. 在三维情况由于 k_z 的运动, 这个结论不再成立, 因此上面的事实可以作为电子系统二维特征的信号.

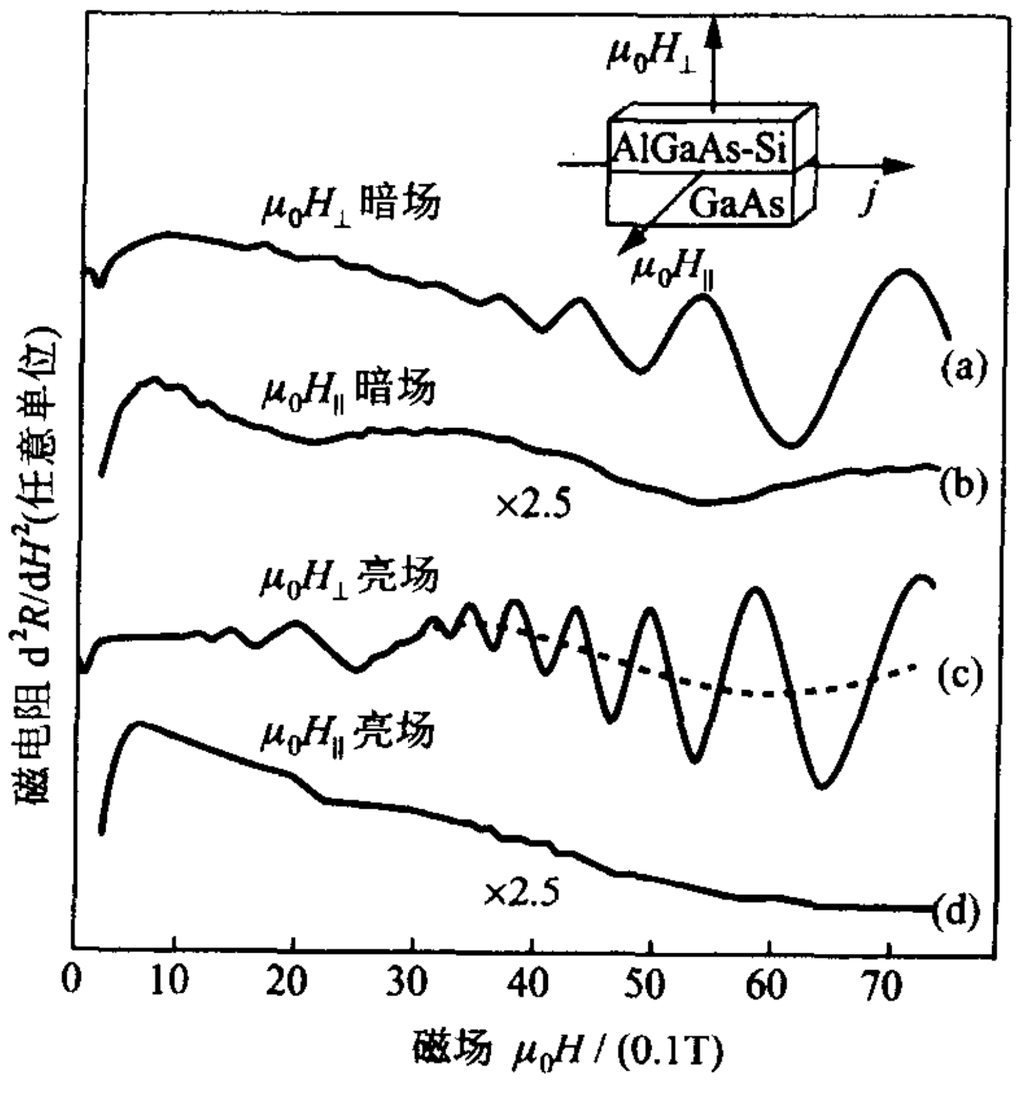


图 8.2.2 Shubnikov-de Haas 振荡对角度的依赖性. 引自 H.Stömer, R.Dingle , et al. Solid State Commun., 1979, 29:, 705

另一个有趣的特性是 SdH 效应的方向依赖性. 已经证明, 对于沿任何方向的磁场, 只有场的垂直分量限制载流子在 xy 平面内的运动, 从而决定电导率的振荡

周期. 对位于 GaAs-AlGaAs:Si 界面的二维电子气的一个实验测量验证了理论上预期的磁电阻的方向依赖性的. 图 8.2.2 中给出了垂直磁场中磁电阻的振荡效应, 其中一个是在样品暴露于光照之前的结果, 另一个则是之后的测量结果. 但是对于平行的场, 在两种情形下都没有振荡.

Shubnikov-de Haas 效应的理论处理涉及各种因素. 在有限温时, 磁致电导率的典型解析表达式为

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \frac{ne^2\tau}{m^*}\frac{1}{1+(\omega_c\tau)^2}\left[1-\frac{2(\omega_c\tau_c)^2}{1+(\omega_c\tau_c)^2}\frac{2\pi^2k_BT/\hbar\omega_c}{\sinh(2\pi^2k_BT/\hbar\omega_c)}\times\right.\\ &\left.\exp\left(-\frac{\pi}{\omega_c\tau_c}\right)\cos\left(\frac{2\pi E_F}{\hbar\omega_c}\right)\right],\end{aligned}\tag{8.2.14}$$

其中 τ_c 是与 Landau 态的退相 (dephase) 对应的回旋弛豫时间, 它很不同于弛豫时间 τ. τ_c 可以比 τ 大上一个数量级. 理论公式 (8.2.14) 式给出了电导率, 然而实验测量的量是电阻率, 它可以在适当近似下由 (8.2.14) 式变换得到,

$$\begin{aligned}\rho_{xx} &= \frac{\rho_{xx}(B=0)ne^2\tau}{m^*}\left[1-\frac{2(\omega_c\tau_c)^2}{1+(\omega_c\tau_c)^2}\frac{2\pi^2k_BT/\hbar\omega_c}{\sinh(2\pi^2k_BT/\hbar\omega_c)}\times\right.\\ &\left.\exp\left(-\frac{\pi}{\omega_c\tau_c}\right)\cos\left(\frac{2\pi E_F}{\hbar\omega_c}\right)\right].\end{aligned}\tag{8.2.15}$$

很明显振荡效应由余弦函数给出, 其中 $E_F/\hbar\omega_c$ 决定了在 (6.3.34) 式中描述的振荡周期. 从振荡幅度对温度和磁场的依赖关系, 就能算出 m^* 和 τ_c.

利用粒子有效质量和散射率的典型数值, 可以推出 $\omega_c\tau_c \leqslant 10000$. 因此, 对于实验上普遍采用的磁场, 一般为 0.3T, 可以相当准确地估计出磁电阻的振荡部分为

$$\rho_{xx} \propto \frac{2\pi^2m^*k_BT/\hbar eB}{\sinh(2\pi^2m^*k_BT/\hbar eB)}\exp\left(-\frac{\pi}{\omega_c\tau_c}\right)\cos\left(\frac{2\pi^2\hbar n}{eB}\right),\tag{8.2.16}$$

其中代入了 $E_F=\hbar^2\pi n/m^*$ 和 $\omega_c=eB/m^*$. 从这个方程可以看出第一个因子类似振幅, 它随磁场的增加而增大, 随温度和有效质量的增加而减小; 第二个因子代表了散射的影响; 最后一项是一个余弦波, 其频率由载流子浓度和磁场强度决定. 图 8.2.3 表示了作为有效质量函数的电阻的振荡部分, 分别是在六个介于 1.7K 到 3.2K 的温度下测得的. 从中可以看出随着温度的增加, 振荡的幅度减小. 于是 (8.2.16) 式中 ρ_{xx} 的表达式可以被用来获得有效质量, 只需通过检查它在固定磁场中随温度的变化即可.

§8.2.3 正常磁电阻及其各向异性

正常磁电阻 (简称 OMR) 为磁场中电子回旋效应所引起的磁电阻. 所有金属都表现出正的正常磁电阻, 即 $\rho_B > \rho_0$. 磁场 $\boldsymbol{B}$ 与电流 $\boldsymbol{j}$ 平行的纵磁电阻随磁场的

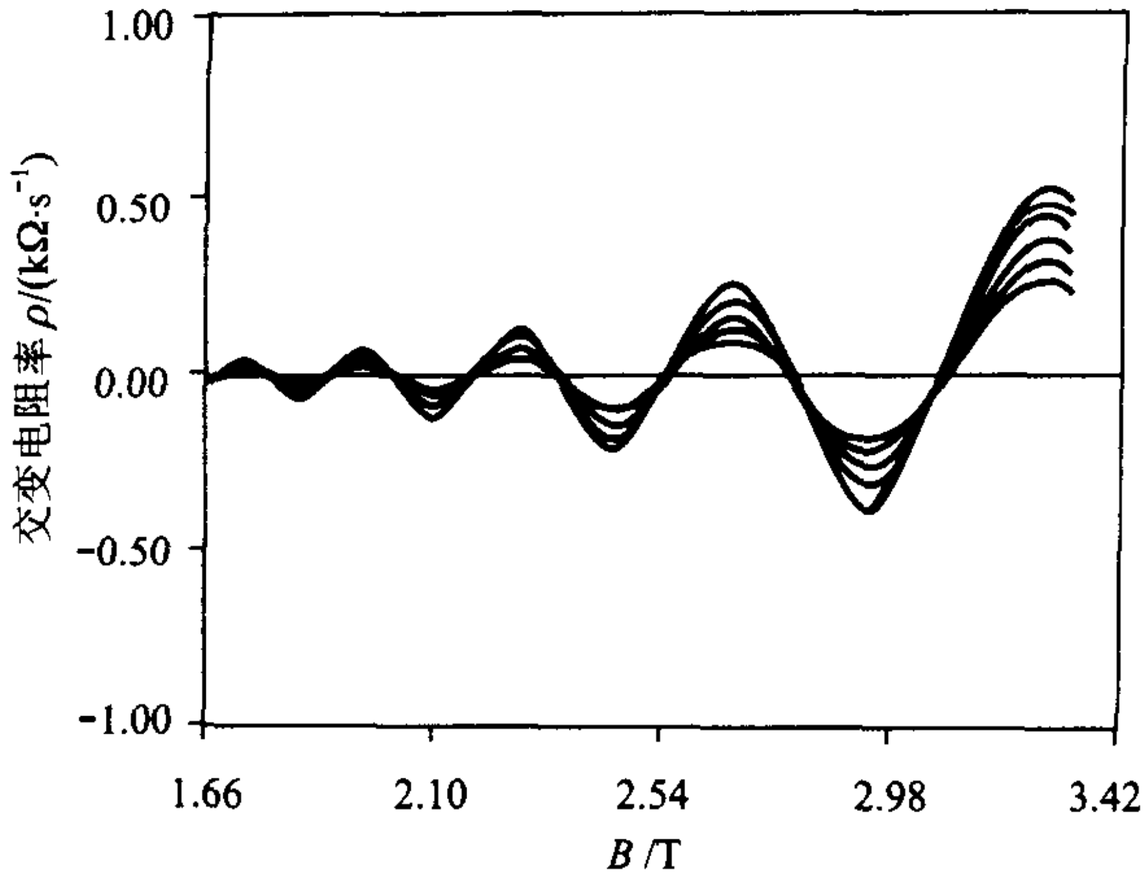


图 8.2.3　在六个介于 1.7K 到 3.2K 的温度下测得的量子阱磁电阻的振荡部分. 随着温度的增加, 振荡的幅度减小. 转引自 J.Singh. Physics of Semiconductors and Their Heterostructures. New York: McGraw-Hill, 1993

变化不明显; 而 $\boldsymbol{B}$ 与 $\boldsymbol{j}$ 垂直的横磁电阻就有显著变化, 但规律不是唯一的, 下面主要讨论横磁电阻. Kohler 曾指出, 磁电阻存在一个定则, 即相对于零场电阻率 ρ_0 的偏离 $\Delta\rho = \rho_B - \rho_0$ 服从以下关系

$$\Delta\rho/\rho_0 = F(B/\rho_0), \tag{8.2.17}$$

这里 F 表示一个函数. 它与金属的性质有关, 也依赖于电流、磁场以及晶轴的相对取向, 但 B/ρ_0 却是作为组合变量出现的. 实验上证明, Kohler 定则被许多金属所满足. 其物理原因可以按如下所述来定性理解. 磁场使得电子绕圆的或螺旋轨道运动. 磁场对电阻的效应依赖于电子在两次碰撞间可以围绕轨道多少次. 这个次数大致为电子平均自由程 l 与轨道半径 r 之比. 对自由电子

$$l = mv/e^2 n\rho_0, \tag{8.2.18}$$

以及

$$r = mv/eB, \tag{8.2.19}$$

于是

$$\frac{l}{r} = \frac{B}{\rho_0}\frac{1}{ne}. \tag{8.2.20}$$

很明显, 在 Kohler 定则中的 B/ρ_0 实际上代表 l/r 的量度. 必须注意, Kohler 定则有其局限性.

晶体的横磁电阻一般表现为三种类型之一. (1) 加磁场后, 电阻饱和, 其值可能为零场时的几倍, 且相对于晶轴取向的所有测量方向都出现饱和; (2) 对所有晶轴取向电阻持续增加; (3) 电阻在某些晶轴方向饱和, 而在另外的方向不饱和, 也就是说, 存在显著的各向异性. 已知的晶体都属于这三种类型之一. 第一类包括具有闭合 Fermi 面的晶体, 如 In, Al, Na 和 Li; 第二类包含具有同样数目电子和空穴的晶体, 如 Bi, Sb, W 和 Mo; 第三类主要涉及 Fermi 面上具有开轨道的晶体, 如 Cu, Ag, Au, Mg, Zn, Sn, Pb 和 Pt. 对于一个 Sn 样品的最小和最大磁电阻方向的 $\Delta\rho/\rho_0$ 的磁场依赖性显示在图 8.2.4 中. 在高场下, 极小方向的 $\Delta\rho/\rho_0$ 趋于饱和, 而极大方向的 $\Delta\rho/\rho_0$ 按 B^2 变化. 磁电阻可以作为一个工具去考察 Fermi 面是闭合的, 还是包含开轨道, 以及开轨道在哪些方向.

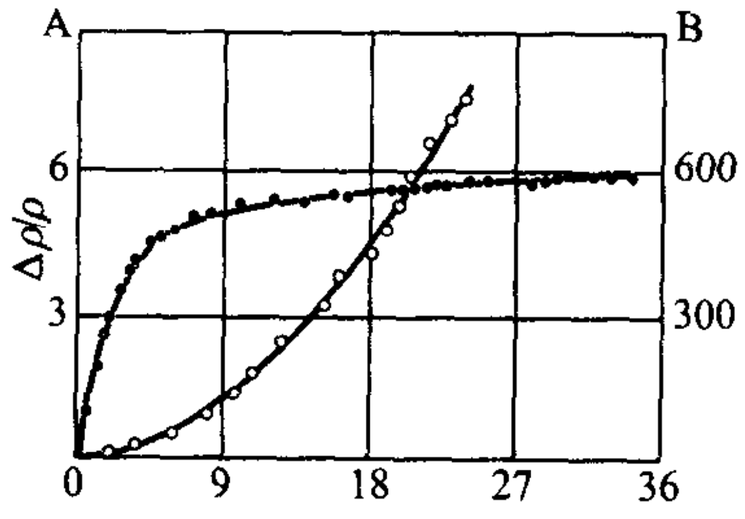


图 8.2.4 Sn 单晶在两个固定磁场方向的电阻率变化. 曲线 A 和 B 分别对应极小和极大电阻率变化. 转引自 J.L.Olsen. Electron Transport in Metals. New York: John Wiley & Sons., 1962

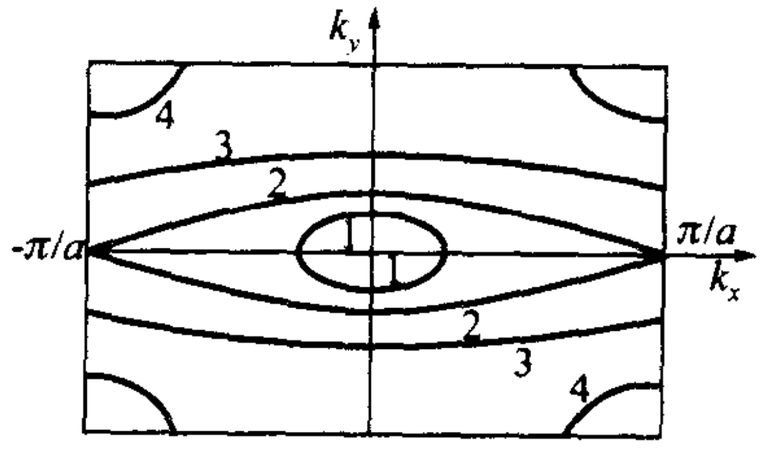


图 8.2.5 二维 Brillouin 区里几种可能 Fermi 面的示意图: 1. 闭轨道; 2. 自交截轨道; 3. 开轨道; 4. 空穴轨道

在 §6.3.1 中讨论回旋共振时, 只考虑了 Fermi 面上运动路径形成封闭曲线的情况. 我们把这种封闭曲线称作闭轨道. 但实际的 Fermi 面往往具有多连通性, 对其作一个截面, 则获得的边界可以不是一个封闭曲线. 这就是所谓开轨道. 图 8.2.5 给出几种不同二维 Fermi 面的示意图. 当 Fermi 面不与 Brillouin 区边界接触时, 电子沿闭轨道运动, 磁电阻在高场下饱和. 但当 Fermi 面与 Brillouin 区边界接触时, 情况就不一样. 在某些磁场方向, 电子运动的轨道会跨越第一 Brillouin 区, 甚至趋于无限. 对这些开轨道, 不论磁场取何值, 回旋频率 ω_c 都是零. 当给定磁场方向而存在开轨道时, 饱和不会出现, 电阻将随外场的平方增加. 于是, 高场下单晶中磁电阻的研究无疑将为 Fermi 面的拓扑结构的确定提供信息.

当在垂直方向加一磁场来确定直流电导率时, 必须考虑 Fermi 面的所有贡献. 这意味着我们必须注意垂直于场方向的所有截面, 很可能其中某些截面上存在开

轨道. 在低场下区分闭轨道和开轨道是不重要的. 对于一个闭轨道 $\omega_c\tau \ll 1$, 电子还没有完成一个回旋就发生了散射. 于是磁电阻只是整个 Fermi 面上的局部曲率, 也就是电子速度的平均, 不管电子在散射前运动范围是属于闭轨道还是开轨道. 当加上高磁场时, 应该注意到闭轨道和开轨道的重要差别. 对闭轨道, 当 $\omega_c\tau \gg 1$, 电子在被散射前作了多次回旋, 计算其电导率时, 电子速度应是围绕整个轨道的平均速度. 可以看出, 当 B 增加时, 垂直于 $\boldsymbol{B}$ 的平均速度分量趋于零. 当存在开轨道时, 尽管对小的 B, $\Delta\rho/\rho_0$ 对磁场方向的依赖性非常弱, 但在足够高的 B 下, 单晶的各向异性十分显著.

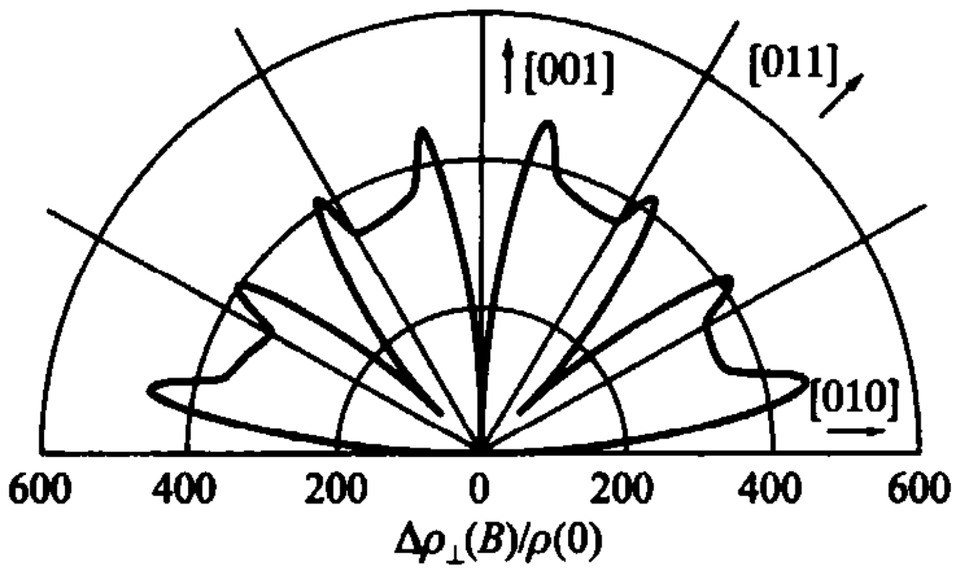
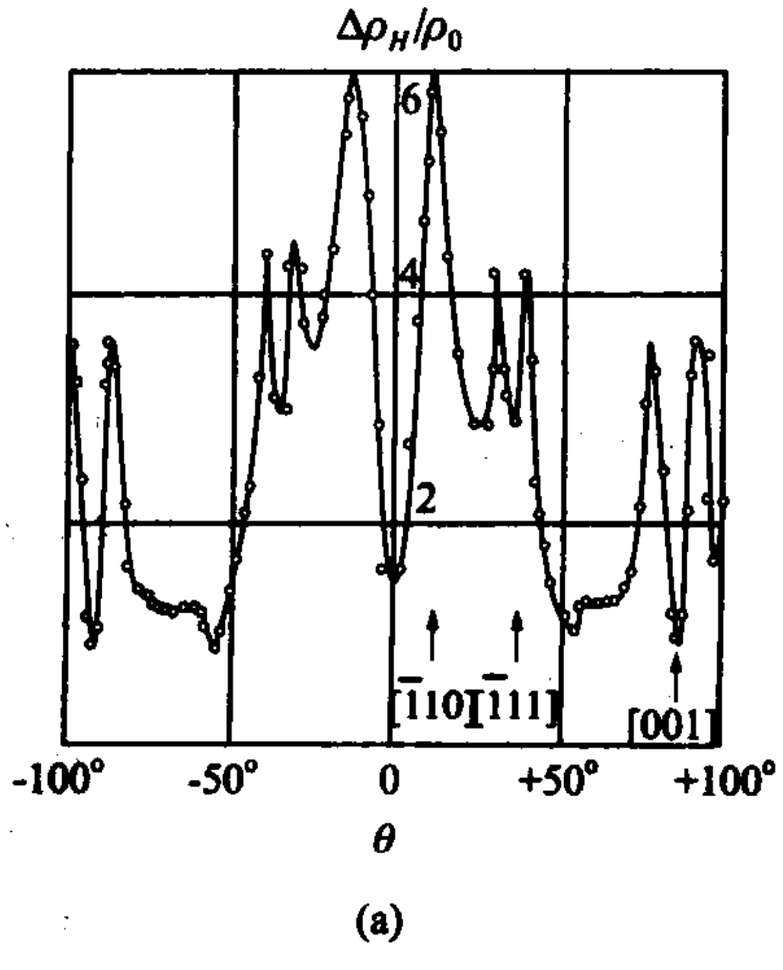
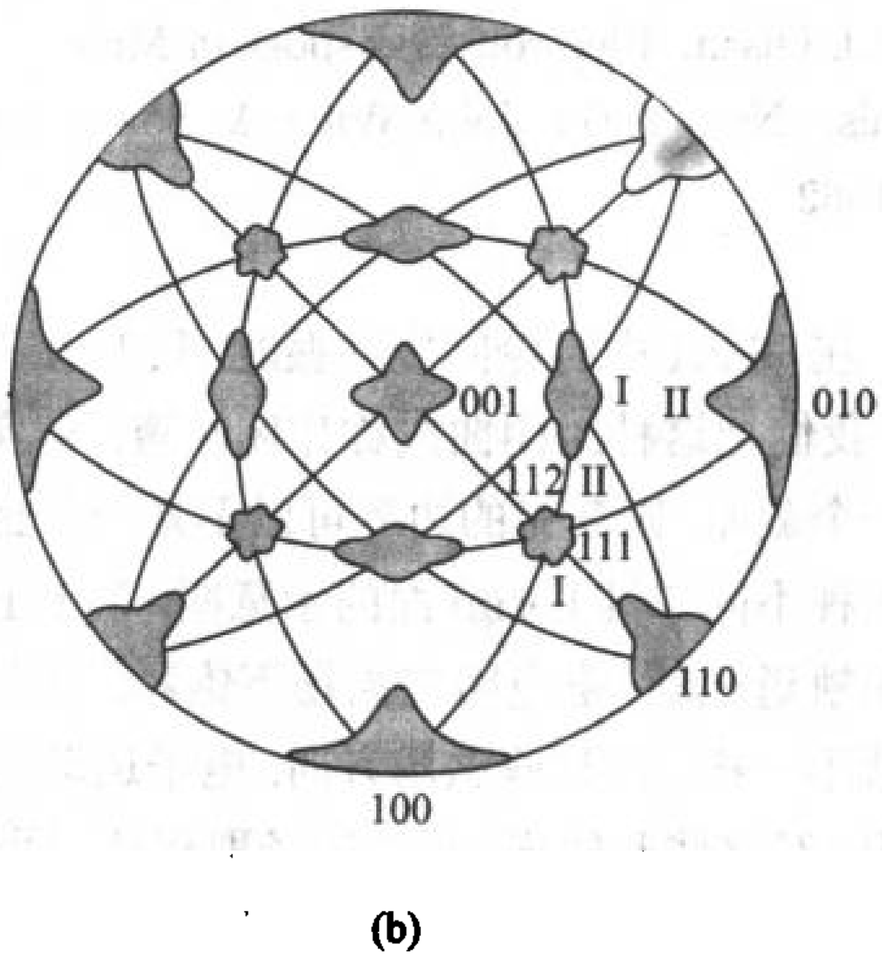


图 8.2.6 Cu 单晶的各向异性磁电阻. 转引自 R.G.Chambers. Electrons in Metals and Semiconductors. London: Chapman and Hall, 1990.



(a)



(b)

图 8.2.7 Au 单晶的高场磁电阻. (a) 改变磁场取向时磁电阻与角度的关系; (b) 横磁电阻随磁场 B^2 变化的磁场方向分布的立体图. 转引自 J.M.Ziman. Electron in the Metals. London: Taylor & Francis. 1963

磁电阻各向异性的一般特征可以从晶体的对称性考虑来理解. 对于立方晶体, 取 n 为整数, 围绕 [100] 轴转动 $n\pi/2$, 围绕 [111] 轴转动 $2n\pi/3$, 以及围绕 [110] 轴转动 $n\pi$ 都具有不变性. 图 8.2.6 给出的是 Cu 单晶的各向异性磁电阻, 外场 $B = 1.8\mathrm{T}$, 温度 $T = 4.2$ K. 测量时, $\boldsymbol{B}$ 在垂直于 $\boldsymbol{j}$ 的平面内转动. 在大多数方向, $\Delta\rho/\rho_0$ 按平方规律表现出很大的值, 但有些方向在很低的场下就已饱和.

我们看到, 一个单晶的横磁电阻可能对 $\boldsymbol{B}$ 的某些方向饱和, 而在其它方向上似乎随 B 无限增加. 十分明显, 饱和方向一定相应于 Fermi 面上的闭轨道部分, 而 B^2 方向对应于某些包括开轨道的截面的方向. 这种情况的 Fermi 面一定是多连通的. 最有意义的实验是在低温和强场下对非常纯的样品进行的, 这时回旋频率和弛豫时间的乘积 $\omega\tau \gg 1$. 在这种条件下, 碰撞过程受到抑制, 而 Fermi 面的细节被增强. 如图 8.2.7(a), 当改变磁场的方向时, Au 的磁电阻行为非常复杂. 一种比较简单直观的方法是把磁电阻不饱和方向的所有取向画在一张立体图上, 见图 8.2.7(b). 研究这种磁电阻不饱和区域立体图的形状和尺寸, 可以定性地得到 Fermi 面的特征. 故高场磁电阻是十分有用的, 能够用于检测和分析多连通 Fermi 面的拓扑结构.

磁电阻的计算比 Hall 效应的处理要困难一些, 因为利用具有同样有效质量、速度和弛豫时间的电子的简单模型给出的磁电阻为零. 从 §8.2.1 中可以看到, 自由电子近似下金属没有磁电阻, 即 ρ_{xx} 与 B 无关, 其原因是 Hall 电场 E_y 抵销了磁场的 Lorentz 力. 为使抵销不致发生, 我们不能指望用一个漂移速度来描述所有载流子的运动. 一个简单而重要的漂移速度模型就是引入两种载流子. 两种载流子可以是电子和空穴; s 电子和 d 电子; 开轨道和闭轨道等. 这就是解释磁电阻的两带模型. 这个模型给出的纵场下的电阻为零, 但在横场下电阻率变化可写成

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1\sigma_2(\sigma_1/n_1 + \sigma_2/n_2)^2(B/e)^2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2 + \sigma_1^2\sigma_2^2(1/n_1 - 1/n_2)^2(B/e)^2}, \tag{8.2.21}$$

这里 σ_1 和 σ_2 是零磁场下每个带的电导率, n_1 和 n_2 是每个带的载流子数密度. 一般情况下, 这个公式与 Kohler 定则并不一致, 但当 $\sigma_1 = \lambda\sigma_2$, 而 λ 为一个常数时, 上式约化为

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{A(B/\rho_0)^2}{1 + C(B/\rho_0)^2}. \tag{8.2.22}$$

这属于 Kohler 定则的一个特例. 可以看出, 在低场下电阻改变按 B^2 变化; 对于非常高的场, 除非 $n_1 = n_2$, $\Delta\rho/\rho_0$ 趋于饱和值, (8.2.22) 式给出的曲线形状与一些金属如 In 的实验所得曲线相当吻合; 当 $n_1 = n_2$ 时, C 为零. 电阻将随 B^2 连续增加而无限制. 这个现象也在某些金属中被观察到. 另一方面, 在高场下多晶的 Cu, Ag, Au, 以及许多其它金属中观察到 $\Delta\rho/\rho_0$ 与场 B 成线性关系. 因为高场下单晶的 $\Delta\rho/\rho_0$ 随外场变化只有两种可能性, 即趋于饱和或按 B^2 变化. 这两种可能性的适当组合可以解释在多晶样品中磁电阻大致按 B 线性变化的行为.

两带模型的一个缺点是不能解释单晶中观察到的磁电阻的各向异性. 对磁电阻各向异性的理论计算要考虑 Fermi 面的实际形状, 以及弛豫时间可能的各向异性.

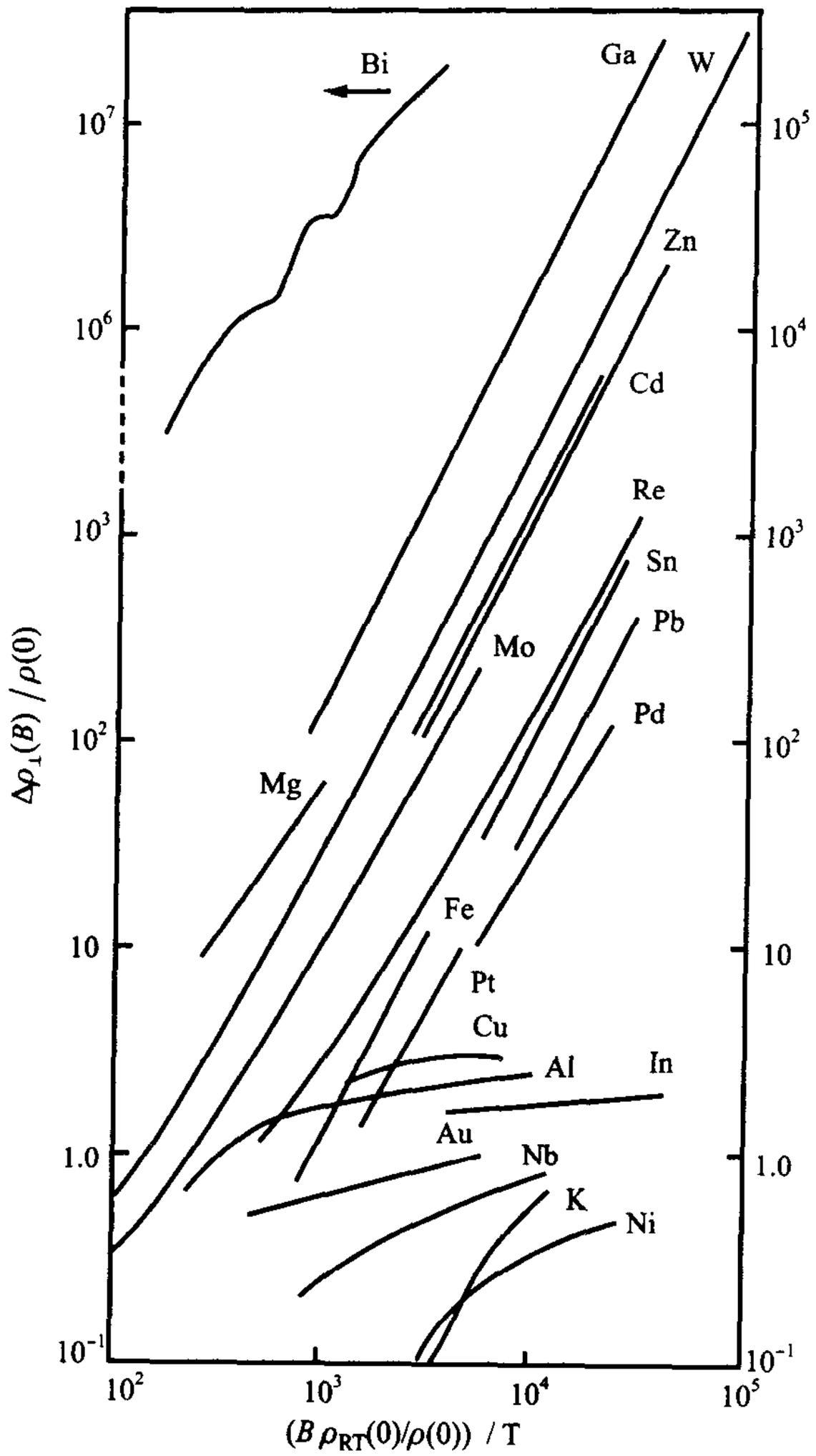


图 8.2.8 高磁场下一些金属的横磁电阻. 引自 E.Fawcett. Adv. Phys., 1964, 13: 139.

图 8.2.8 显示了若干多晶材料的横磁电阻对磁场的实验数据. 可以看出, 半金属 Bi 等材料具有高的正常磁电阻值, 而且 Bi 单晶在低温及 1.2T 磁场下, OMR 可高达 $10^2\%\sim 10^3\%$. 另外许多半导体也具有较大的 OMR, 如 InSb-NiSb 在磁场为 0.3T, 室温 OMR≈200%.

§8.2.4 自旋极化与自旋输运

电子不仅具有电荷, 同时也具有自旋. 很明显自旋也应在电子输运中扮演重要的角色, 问题的首次提及在于对铁磁合金输运现象的研究. 到 20 世纪 80 年代之后, 由于巨磁电阻效应的发现, 自旋电子的输运问题也成为新兴学科自旋电子学的基础.

铁磁金属和合金中的 s 带和 d 带电子均参与导电, 并涉及多种散射过程. 图 8.2.9 为铁磁金属 Fe, Co, Ni 电子自旋子带的能态密度曲线的示意图. s 带为宽带, d 带为窄带, 其中 d 带的交换劈裂是自发磁化的主要来源 (简单地说, 可以认为内磁场 $\mu_0 M_{\rm s}$ 是自旋子带劈裂的根源), 并使 $g_\uparrow(E_{\rm F})$ 与 $g_\downarrow(E_{\rm F})$ 有很大的差异. 由于 d 带很窄, 具有大的有效质量, 而 s 带则相反, 故通常假设导电性主要是 s 电子的贡献. 自旋极化表示 $n_\uparrow \neq n_\downarrow$, 即自旋极化率 $(n_\uparrow - n_\downarrow)/(n_\uparrow + n_\downarrow)$ 不等于零. 通常称 $\uparrow$ 为多数自旋, $\downarrow$ 为少数自旋.

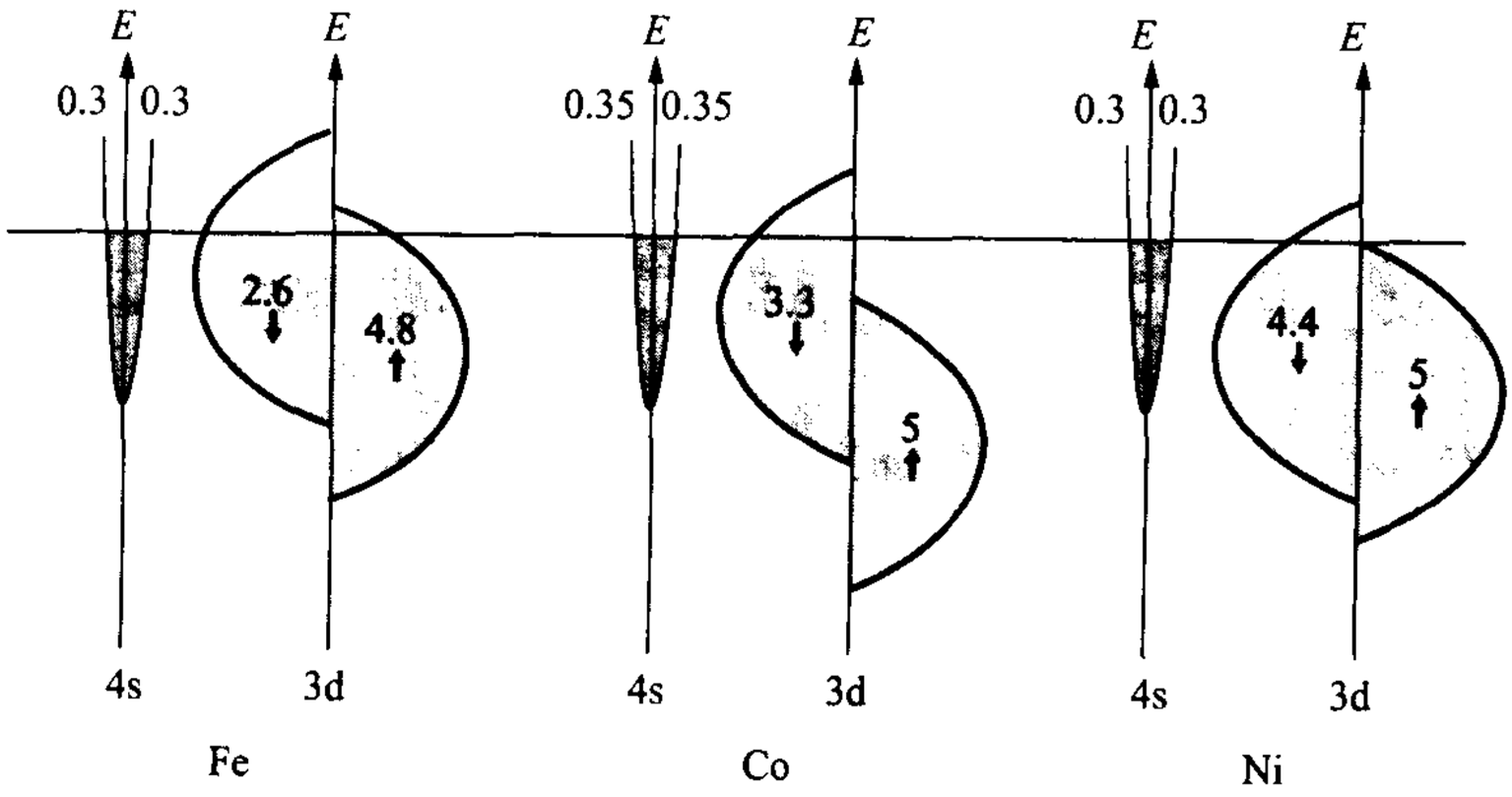


图 8.2.9 铁磁金属电子能态密度曲线的示意图

为了解释铁磁金属的电阻问题, N.F.Mott 于 1936 年提出了双电流模型, 即不同自旋的电子对电阻的贡献, 相当于并联的两个通道. 这一模型的基本假定是不同自旋电子具有不同分布函数与弛豫时间, 如果再考虑存在自旋反转散射和电子间的碰撞过程, 则可能有另一弛豫时间 $\tau_{\uparrow\downarrow}$. 因而两种自旋电子系统的 Boltzmann 方程为

$$eE \cdot v\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{f_\uparrow - f_0}{\tau_\uparrow} - \frac{f_\uparrow - f_\downarrow}{\tau_{\uparrow\downarrow}},\ eE \cdot v\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{f_\downarrow - f_0}{\tau_\downarrow} - \frac{f_\downarrow - f_\uparrow}{\tau_{\uparrow\downarrow}}. \tag{8.2.23}$$

Campbell 与 Fert 解此耦合方程, 求出了总电阻的表达式

$$\rho = \frac{\rho_\uparrow\rho_\downarrow + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow + 4\rho_{\uparrow\downarrow}}, \tag{8.2.24}$$

这里的

$$\rho_\uparrow = \frac{m*}{ne^2\tau_\uparrow}, \rho_\downarrow = \frac{m*}{ne^2\tau_\downarrow}, \rho_{\uparrow\downarrow} = \frac{m*}{ne^2\tau_{\uparrow\downarrow}}.$$

如果忽略自旋反转散射的效应, 即可简化为 Mott 原先提出的双电流模型

$$\rho = \frac{\rho_\uparrow \rho_\downarrow}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow}. \tag{8.2.25}$$

正负自旋构成并联的电流通道, 具有小的电阻率的通道相当于短路电阻. 20 世纪 90 年代中对于自旋电子的平均自由程 (与弛豫时间成正比) 的实测值分别为, 钴: $\lambda_\uparrow$=5.5 nm, $\lambda_\downarrow$=0.6 nm; 坡莫合金: $\lambda_\uparrow$=4.6 nm, $\lambda_\downarrow$=0.6 nm.

我们知道, 即使在 s 金属中电子的平均自由程也不大, 仅为 10nm 的量级. 这表明金属中电子经历的碰撞极其频繁, 动量的弛豫决定了其电阻率的数值. 但是否由于这种频繁的碰撞就会忘记原先的自旋取向? 其实不然, 自旋反转只有通过存在交换作用或轨道 – 自旋耦合的杂质或缺陷的散射才能实现. 在非磁金属中, 自旋电子即使经历多次散射之后, 仍然保持原先的自旋取向. 如此大范围内自旋记忆效应可以用热力学语言来描述. 如果在非磁金属中注入自旋极化的电子, 在输运过程中保持原先自旋取向所经历的平均时间 (或行走的平均距离) 为自旋平均时间 $\tau_{\rm s}$(或自旋扩散长度 $L_{\rm s} = \sqrt{2D\tau_{\rm s}}$, D 为扩散系数). 事实上对于非磁金属自旋反转散射的概率仅占散射事件的百分之几甚至千分之几, 因而自旋扩散长度是电子平均自由程的数百倍. 在室温下 Ag, Au, Cu 的 $L_{\rm s}$ 的量级为 $1 \sim 10\mu$m, 在低温 (40K) 下, Al 的 $L_{\rm s}$ 甚至达到 0.1 mm, 因而可以设想自旋极化的电子输运在非磁金属中也会引起重要的作用, 当然先决的条件是从铁磁材料注入自旋电子. 而且可以设想, 一旦注入自旋极化的电子, 可以在自旋扩散长度范围内产生自旋的积聚, 而且自旋积聚会导致非磁金属中的非平衡磁化. 在非磁半导体中也会出现类似的情况. 非磁物质中长的自旋扩散长度为自旋电子学的发展提供了基础.

§8.2.5 铁磁金属的电阻率与磁电阻

我们回过来探讨铁磁金属的电阻与磁电阻的问题, 铁磁金属的电阻率有三种来源

$$\rho(T) = \rho_{\rm r} + \rho_{\rm L}(T) + \rho_{\rm M}(T), \tag{8.2.26}$$

这里的 $\rho_{\rm r}$ 为杂质与缺陷的散射所引起的剩余电阻, 即 $T = 0$ K 的电阻率; $\rho_{\rm L}$ 为晶格振动 (或声子) 对电子的散射, 随温度上升而增大; $\rho_{\rm M}$ 为与磁序有关的散射所导致的电阻率, 也与温度有关, 这一项为铁磁金属所特有. 以 Ni 为例, 其 ρ–T 关系如图 8.2.10 所示, 在 $T \gg T_{\rm c}$ 区由于自旋已完全无序, $\rho_{\rm M}$ 趋于一与温度无关的饱和值 $\rho_{\rm M}^{\rm s}$. 但在 $T \leqslant T_{\rm c}$ 区, 自旋有序使磁化强度 M 上升, 在这个区域内, 电阻率的变化可以分为低温和高温两个区域来解释.

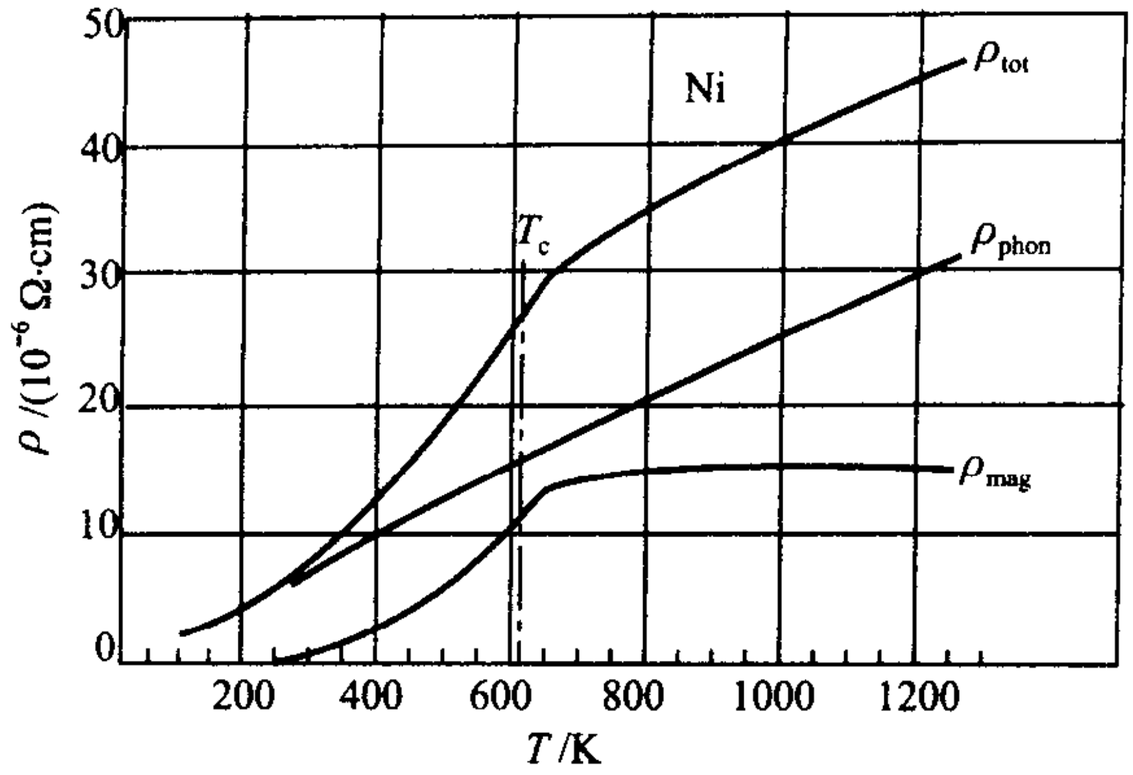


图 8.2.10 Ni 的电阻率 – 温度曲线的分解图

在低温区, 由于 $\rho_\uparrow < \rho_\downarrow$, 而 $\rho_{\uparrow\downarrow}$ 可以忽略, 按照双两流模型, 可以解释为什么 ρ_M 甚小, 即由于 $\rho_\uparrow$ 起了短路电阻的作用; 当温度上升时, 自旋反转散射引起自旋混合效应, 使低电阻的短路效应减小, 因而 ρ_M 上升, 按双电流模型的修正式. 在高温区 $\rho_\uparrow\rho_\downarrow \gg \rho_\uparrow$(或 $\rho_\downarrow$), ρ_M 趋于饱和值

$$\rho_M^s = (\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)/4$$

除此之外, 在 T_c 以下的铁磁金属的电阻出现明显的各向异性效应, 即随电流与自发磁化 M_s 的相对取向而变化, 可以夸张地示意于图 8.2.11 中, 即

$$\rho_\parallel(\boldsymbol{I} \parallel \boldsymbol{M}_s) \neq \rho_\perp(\boldsymbol{I} \perp \boldsymbol{M}_s)$$

多数材料中 $\rho_\parallel > \rho_\perp$, 情况正好与 §8.2.1 中所述的 OMR 相反. 这表明铁磁金属电阻率的各向异性的主要机制不能归结为内场 $\mu_0 M_s$ 所引起的 OMR. 通常在退磁状态的铁磁金属是多畴结构, 因而各个畴的 M_s 与电流 I 的夹角有一定的分布. 若 ρ_0 为各磁畴电阻率的平均值, 则对于 $\rho_\parallel > \rho_\perp$ 的材料, $\rho_\parallel > \rho_0 > \rho_\perp$, 当然 ρ_0 中还包括畴壁对电子散射的贡献.

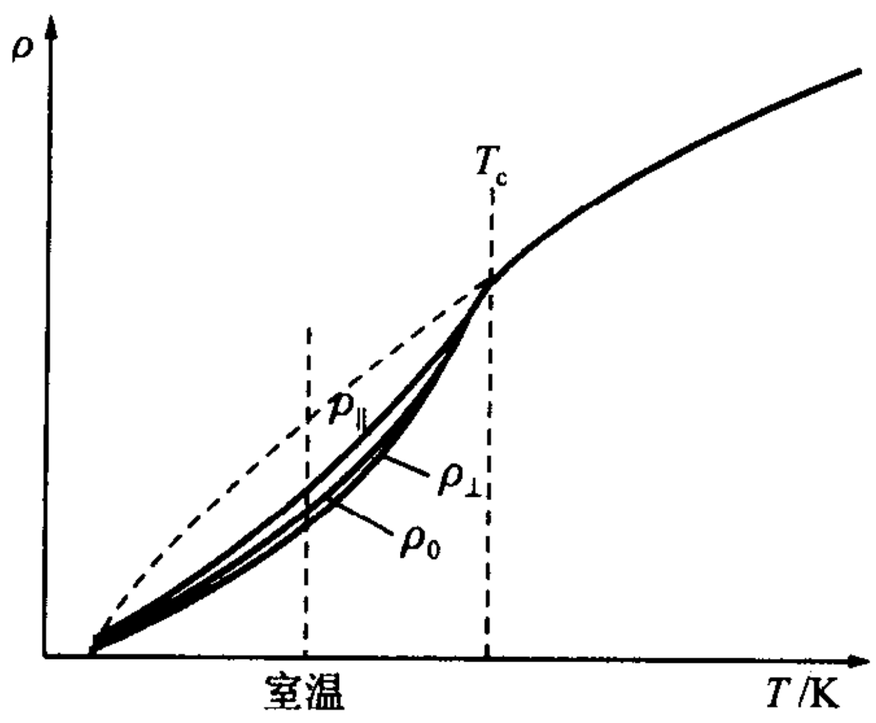


图 8.2.11 铁磁体电阻率各向异性的示意图

铁磁金属的总磁电阻 (MR) 既包含磁场直接引起的 OMR, 还包含了磁场引起磁化状态变化的各向异性磁电阻 (AMR) 及顺行过程引起的顺行磁电阻 (PMR). 我们可以用图 8.2.12 中从 $A \to B$ 相对应. 若退磁状态磁畴分布为各向同性, 略去畴壁散射变化对磁电阻的少量贡献, 可以视 ρ_0 为其平均值, 即多数材料 $\rho_\parallel > \rho_\perp$,

AMR 定义为

$$\mathrm{AMR} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_0}{\rho_0}, \text{ 或 } \frac{\rho_{\perp} - \rho_0}{\rho_0}. \tag{8.2.27}$$

外加磁场使畴中的 $H + M$ 超过了 M_{s} 的过程称为顺行过程. 当 $H + M > M_{\mathrm{s}}$, 使电阻率进一步下降, 图 8.2.12(a) 中处于超过B点线上的区域中电阻趋向平行地下降为 PMR 的效应, OMR 基本上被掩盖了, 在低温的情形, 温度下降导致电阻率下降, 故 OMR 增大, 在图 8.2.12(b) 中以 OMR 为主, PMR 被掩盖了, $\rho_{\parallel}$ 与 $\rho_{\perp}$ 均随 B 而上升. 坡莫合金在几个 10^{-4}T 的弱磁场下, AMR 数值可高达 3%~5%, 而且可能为负值, 在技术中曾用为存储器读出磁头.

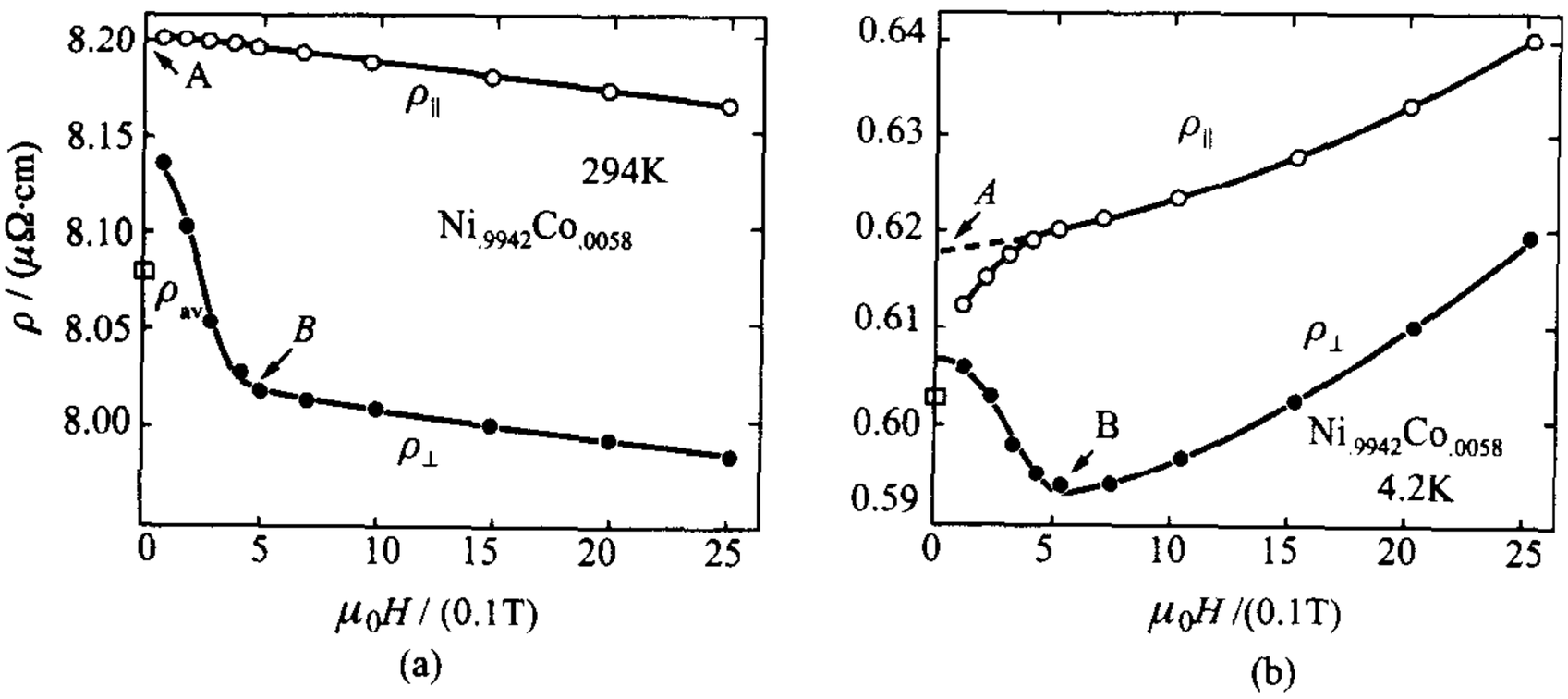


图 8.2.12 柱状 Co–Ni 合金的电阻率对磁场的依赖关系. (a) 室温; (b) 低温 (4.2K)

§8.3 隧穿现象

隧穿现象基于量子粒子的波动性. 对它的研究始于量子力学的初创时期. 与经典概念不同, 束缚在某个区域的粒子能够隧穿一个能量势垒进入另一区域. 在两种相同或不同的材料中间存在一个势垒层时就组成了基本的隧道结. 由于构成隧道结的材料可以是金属、半导体或超导体, 可以是磁性的或非磁性的, 故隧穿现象丰富多彩, 在实际应用中也具有重要性.

§8.3.1 势垒透射

考虑如图 8.3.1 的一个典型的隧道结构, 在区域 z_1 和 z_2 之间有一个势垒 $V(z)$, 而在这个区域之外势场为零. 于是在势垒以外, 能量为 $E = \hbar^2 k^2/2m$ 的电子波函数可以写作前行波和背向波的线性组合

$$\psi_1(z) = A_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + B_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz}, \ \psi_2(z) = A_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + B_2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz}, \tag{8.3.1}$$

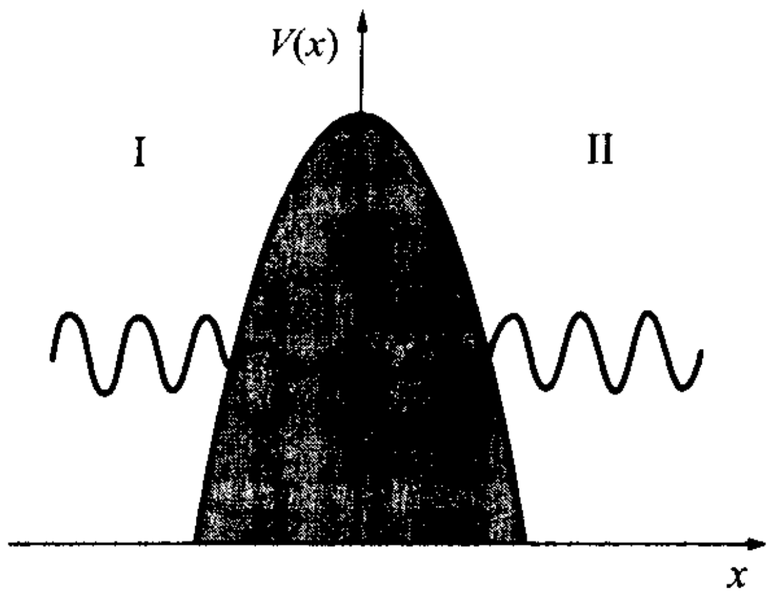


图 8.3.1 一个能量为 E 具有波动性的粒子从左边隧穿一个势垒到达右边

两者的差别只是系数不同. 我们也可以写出在势垒区之内电子的波函数. 然后在两个边界处, 利用波函数及其微商连续的条件, 可以得到传递矩阵 $\boldsymbol{T}$

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \boldsymbol{T} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}, \tag{8.3.2}$$

或者散射矩阵 $\boldsymbol{S}$

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_1 \end{pmatrix} = \boldsymbol{S} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_1 & r_2 \\ r_1 & t_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_2 \end{pmatrix}, \tag{8.3.3}$$

其中 $T = |t_1|^2$ 代表粒子从势垒左边到右边的透射概率, 而 $R = |r_1|^2$ 是粒子被势垒的反射概率.

从 Schrödinger 方程的一个解 ψ 的复共轭 ψ^* 也是其一个解的事实出发容易证明, 对于 $\boldsymbol{T}$ 矩阵存在关系

$$T_{11} = T_{22}^*, T_{12} = T_{21}^*, \tag{8.3.4}$$

而对于 $\boldsymbol{S}$ 矩阵

$$t_1 t_2^* = 1 - |r_1|^2,\ |r_1|^2 = |r_2|^2 = |r|^2,\ t_1 r_2^* = -r_1 t_2^*,\ t_2 r_1^* = -r_2 t_1^*. \tag{8.3.5}$$

现在传递矩阵可以写成

$$\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} t_2^{*-1} & r_2 t_2^{-1} \\ r_2^* t^{*-1} & t_2^{-1} \end{pmatrix}, \tag{8.3.6}$$

其行列式 $\det\boldsymbol{T} = t_1/t_2 = t_1^*/t_2^*$, 最后利用概率流守恒条件

$$|t_1|^2 + |r|^2 = |t_2|^2 + |r|^2 = 1, \tag{8.3.7}$$

可得 $t_1 = t_2 = t$, 于是 $\det\boldsymbol{T} = 1$.

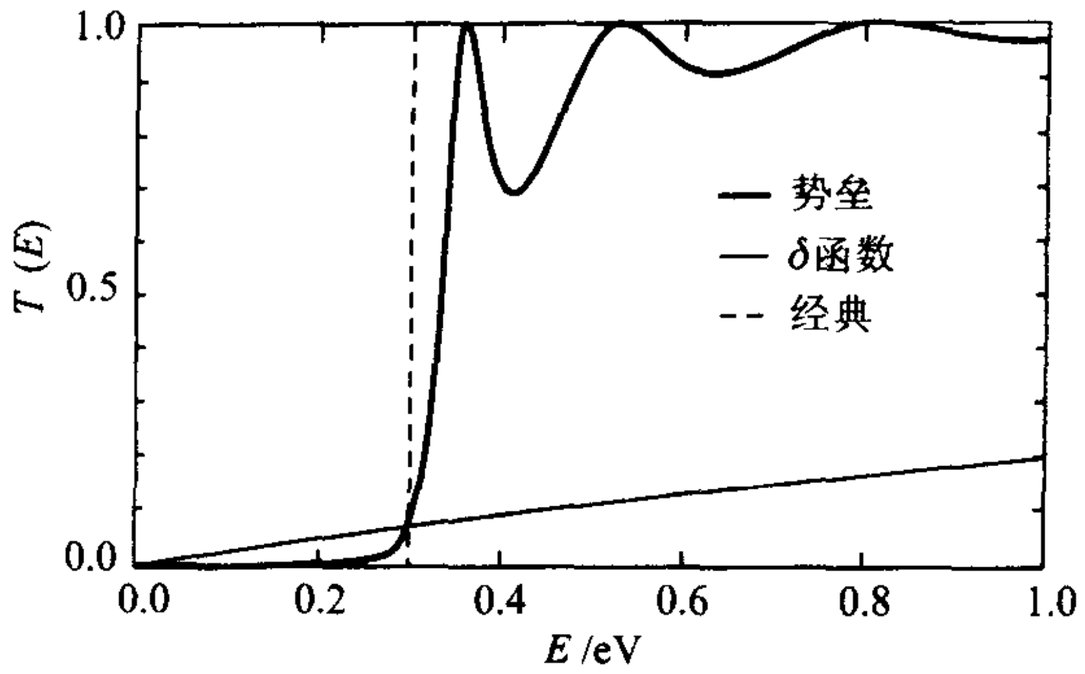


图 8.3.2 一个方势垒的透射系数与粒子能量的关系. 引自 J.H.Davis. The Physics of Low-Dimensional Semiconductors. Cambridge: Cambridge University Press, 1998

对一个位于 $z_1 = -a/2$ 到 $z_2 = a/2$ 之间高度为 V_0 的方势垒, 可以证明, 能量 $E < V_0$ 的粒子的透射振幅为

$$t = |t|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}, \tag{8.3.8}$$

其中 ϕ 满足

$$\tan(\phi + ka) = \frac{1}{2}\left(\frac{k}{\kappa} - \frac{\kappa}{k}\right)\tanh \kappa a, \tag{8.3.9}$$

其中 $E = \hbar^2 k^2/2m$, $V_0 - E = \hbar^2\kappa^2/2m$. 于是透射系数为

$$T = |t|^2 = \frac{4k^2\kappa^2}{4k^2\kappa^2 + (k^2+\kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa a} = \left[1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)}\sinh^2 \kappa a\right]^{-1}, \tag{8.3.10}$$

图 8.3.2 显示的是方势垒的透射系数与能量的关系, 取 $V_0 = 0.3$ eV, $a = 10$ nm. 从经典图像上, 当 $E < V_0$ 时, $T = 0$; 当 $E > V_0$ 时, $T = 1$. 但量子力学允许当 $E < V_0$ 时, 粒子有一定概率穿过势垒. 当 κa 很大时, (8.3.10) 简化为

$$T = \frac{16E}{V_0}\exp(-2\kappa a). \tag{8.3.11}$$

这时隧穿概率主要由指数项决定, 而 $\exp(-2\kappa a)$ 经常作为隧穿概率的一个简单估计.

在 (8.3.1) 中用 $z - d$ 替代 z 可以验证, 当势垒位移 d 时, $\boldsymbol{T}$ 矩阵应为

$$\boldsymbol{T}_d = \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kd} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{\mathrm{i}kd} \end{pmatrix} \boldsymbol{T} \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kd} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kd} \end{pmatrix}. \tag{8.3.12}$$

对于 $z = 0$ 和 $z = d$ 处各有一个势垒的双势垒结构, 总的 $\boldsymbol{T}$ 矩阵为

$$\tilde{\boldsymbol{T}} = \boldsymbol{T}_d \boldsymbol{T}. \tag{8.3.13}$$

容易算出其四个矩阵元, 而第四个矩阵元的倒数即为总的透射振幅, 其表达式为

$$\tilde{t} = \frac{t^2}{1 + |r|^2 \mathrm{e}^{2\mathrm{i}(kd+\phi)}}. \tag{8.3.14}$$

总的透射概率为

$$\tilde{T} = |\tilde{t}|^2 = \frac{T^2}{|1 + |r|^2 \mathrm{e}^{2\mathrm{i}(kd+\phi)}|^2} = \frac{(1-|r|^2)^2}{|1 + |r|^2 \mathrm{e}^{2\mathrm{i}(kd+\phi)}|^2}. \tag{8.3.15}$$

有意义的结果是, 对大多数能量总的透射概率约为单势垒透射概率平方的量级, 但对一些特殊值, 即满足 $2(kd+\phi) = (2n+1)\pi$ 时, 双势垒是透明的, 相当于一个过滤器, 仅允许能量靠近共振值的电子透过这个双势垒. 利用这个效应可以做成双势垒二极管.

用势垒作为中间层, 而两极是相同或不同的材料就构成了各种隧道结. 在不加电压时, 两电极的 Fermi 面相等, 故没有电流通过隧道结. 加上偏置电压后, 两电极的 Fermi 面将发生相对位移. 利用 Fermi 黄金定则可以计算流经隧道结的具有一定能量的电子数目, 它正比于给定能量下一个电极的电子占据态的态密度与另一个电极的空态的态密度以及隧穿概率 (跃迁矩阵元的平方) 的乘积, 总的隧穿电流是对流经隧道结的各种不同能量电子贡献的求和, 即

$$\begin{aligned} J(V) \quad \propto \quad & \int |M|^2 g_1(E-eV) g_2(E) \{ f(E-eV)[1-f(E)] + \\ & [1-f(E-eV)] f(E) \} \mathrm{d}E \\ \propto \quad & \int |M|^2 g_1(E-eV) g_2(E) [f(E-eV) - f(E)] \mathrm{d}E, \end{aligned} \tag{8.3.16}$$

这里 g_1 和 g_2 为 Fermi 面处的态密度, $f(E)$ 为 Fermi 分布函数.

§8.3.2 半导体超晶格的共振隧穿

上述从单势垒到双势垒的做法可以进一步推广到多势垒乃至于超晶格的情形. 类似于 (8.3.13) 式, 我们可以算出这种级联势垒结构的透射振幅和透射系数. 在两端加上电压之后, 就会有电流流过这种多势垒结构.

现在考虑半导体超晶格的共振隧穿[①]. 实际上, 超晶格的重复周期总是有限的, 因此电子输运与电子在多个势阱和势垒中的运动有关, 如图 8.3.3. 入射电子的能量包括两部分

$$E = E_{\mathrm{l}} + \hbar^2 k_{\mathrm{t}}^2 / 2m^*, \tag{8.3.17}$$

其中 E_{l} 和 $\hbar^2 k_{\mathrm{t}}^2/2m^*$ 分别是纵向和横向能量, 而波函数是两部分的乘积

$$\psi = \psi_{\mathrm{l}} \psi_{\mathrm{t}}. \tag{8.3.18}$$

[①]参见 R.Tsu, L.Esaki. Appl. Phys. Lett., 1973, 22: 562.

在左右端点处, 波函数分别为

$$\psi_{\mathrm{l}} = \psi_{\mathrm{t}} \cdot (\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_{\mathrm{l}}z} + r\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_{\mathrm{l}}z}), \tag{8.3.19}$$

和

$$\psi_N = \psi_{\mathrm{t}} \cdot t\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_N z}, \tag{8.3.20}$$

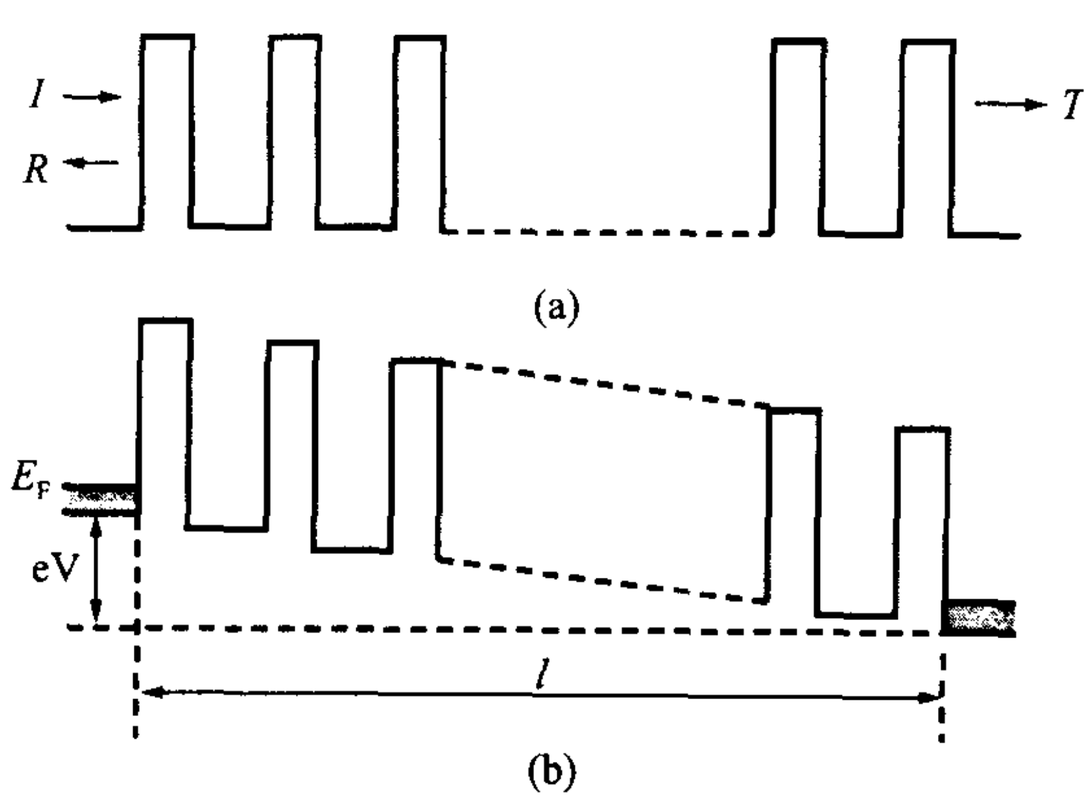


图 8.3.3 长度为 L 的有限超晶格. (a) 在平衡态下有入射, 反射和透射幅度; (b) 外加电压后形成从高电位到低电位的电流流动

通过使波函数和它的一阶导数在每个界面处分别匹配, 可以导出反射振幅 r 和透射振幅 t. 透射系数为则 $|t|^2$. 在图 8.3.4 中画出的是透射系数的对数 $\ln t^*t$ 作为双势垒、三势垒和五势垒结构中的电子能量的函数, 参数分别取为有效质量 $m^* = 0.067m_{\mathrm{e}}$, 势垒高度 $V_0 = 0.5$ eV, 势垒宽度 $d_1 = 2$ nm, 及势阱宽度 $d_2 = 5$ nm. 注意到共振劈裂的发生, 有 N 个重复周期的系统的每个共振峰都劈裂为 $(N-1)$ 个小峰. 共振峰代表了电子能量的位置. 当入射电子能量为这些能量之一时, 就会有最大透射率. 毫无疑问, 随着 N 的增大, 隧穿模型逐渐演变为能带模型.

可以如下计算净隧穿电流 J. 首先, 需要定义两个能量, 一个是入射电子能量 E, 另一个是透射电子能量 E'. 于是

$$J = \frac{e}{4\pi^3\hbar}\int_0^\infty \mathrm{d}k_{\mathrm{l}}\int_0^\infty \mathrm{d}k_{\mathrm{t}}[f(E) - f(E')]t^*t\frac{\partial E}{\partial k_{\mathrm{l}}}. \tag{8.3.21}$$

由于变量可分离, 透射系数 t^*t 只是纵向能量的函数. 利用 Fermi 分布函数, 将表达式在横向上积分得到

$$J = \frac{em^*k_{\mathrm{B}}T}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty t^*t\ln\left(\frac{1+\exp[(E_{\mathrm{F}}-E_{\mathrm{l}})/k_{\mathrm{B}}T]}{1+\exp[(E_{\mathrm{F}}-E_{\mathrm{l}}-eV)/k_{\mathrm{B}}T]}\right)\mathrm{d}E_{\mathrm{l}}. \tag{8.3.22}$$

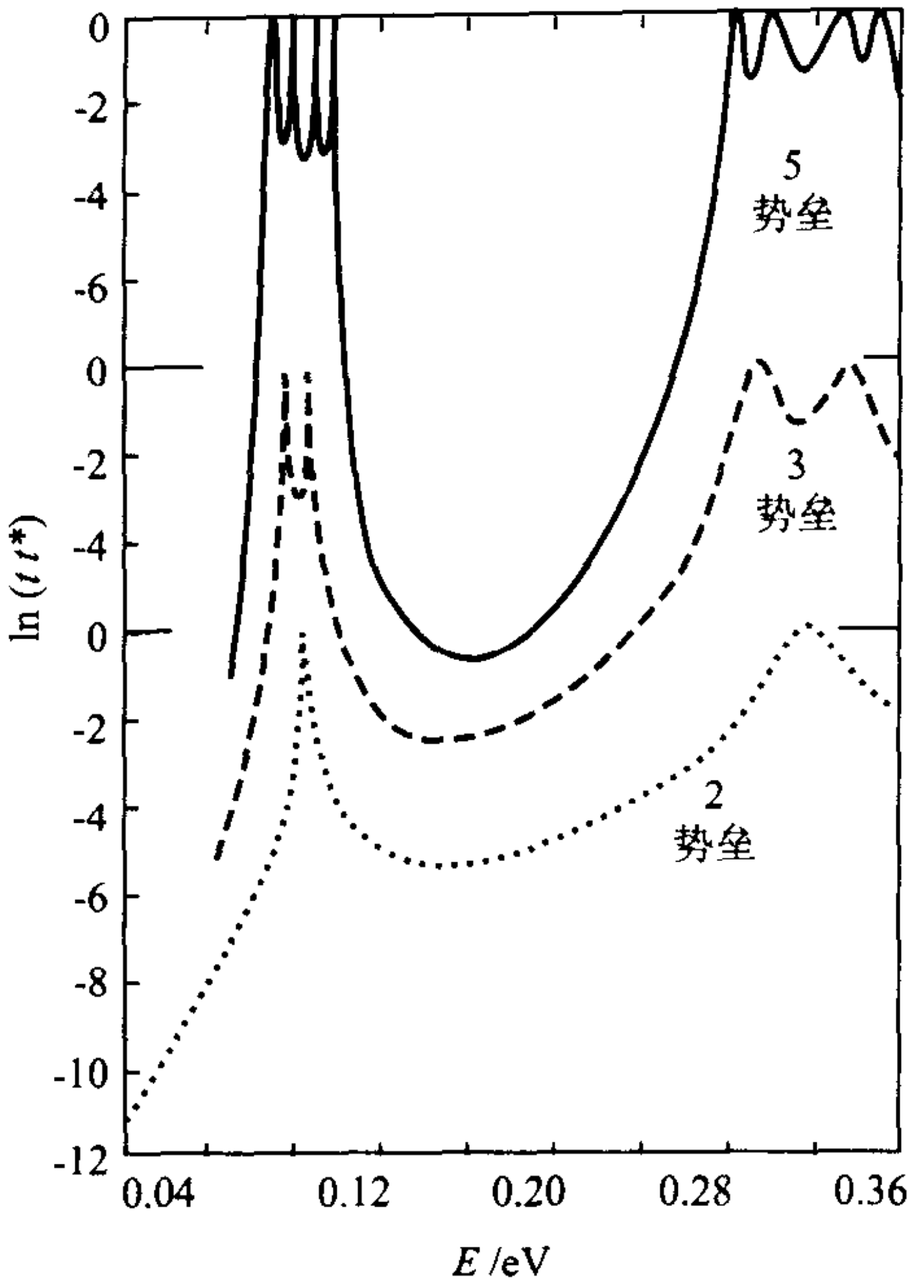


图 8.3.4 透射系数 $\ln t^*t$ 与电子能量的关系图

在低温极限 $T \to 0$ 时, 对 $eV \geqslant E_{\mathrm{F}}$, 有

$$J = \frac{em^*}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{E_{\mathrm{F}}}(E_{\mathrm{F}} - E_{\mathrm{l}})t^*t\mathrm{d}E_{\mathrm{l}}, \tag{8.3.23}$$

对 $eV < E_{\mathrm{F}}$, 有

$$J = \frac{em^*}{2\pi^2\hbar^3}\left[V\int_0^{E_{\mathrm{F}}-V} t^*t\mathrm{d}E_{\mathrm{l}} + \int_{E_{\mathrm{F}}-V}^{E_{\mathrm{F}}}(E_{\mathrm{F}} - E_{\mathrm{l}})t^*t\mathrm{d}E_{\mathrm{l}}\right]. \tag{8.3.24}$$

从图 8.3.5 可以看到GaAs-$Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 双势垒的共振隧穿特征. 测量样品中 GaAs 的势阱宽度为 5 nm, 两个 $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ 势垒的宽度为 8 nm.

§8.3.3 电击穿和磁击穿

在 §6.2.1 中讨论 Bloch 振荡时, 只考虑电子在单个能带中的运动, 这在电场不太强时总是合理的. 参考图 6.2.1, 按照对 Bloch 振荡的描述, 在电场作用下电子从 O 点移动到 A 点. A 点与差一个倒格矢的 A' 是等价的, 所以电子回到 A' 点继续运动. 这是一个在倒空间与实空间都作加速与减速的重复过程.

当电场增加到很大时, 这种单带的图像有可能需要修正. 与图 6.2.1 不同, 在图 8.3.6 的色散关系中增加了第二条能带曲线, 其最低点 A'' 与 A 点之间有能隙 E_{g}.

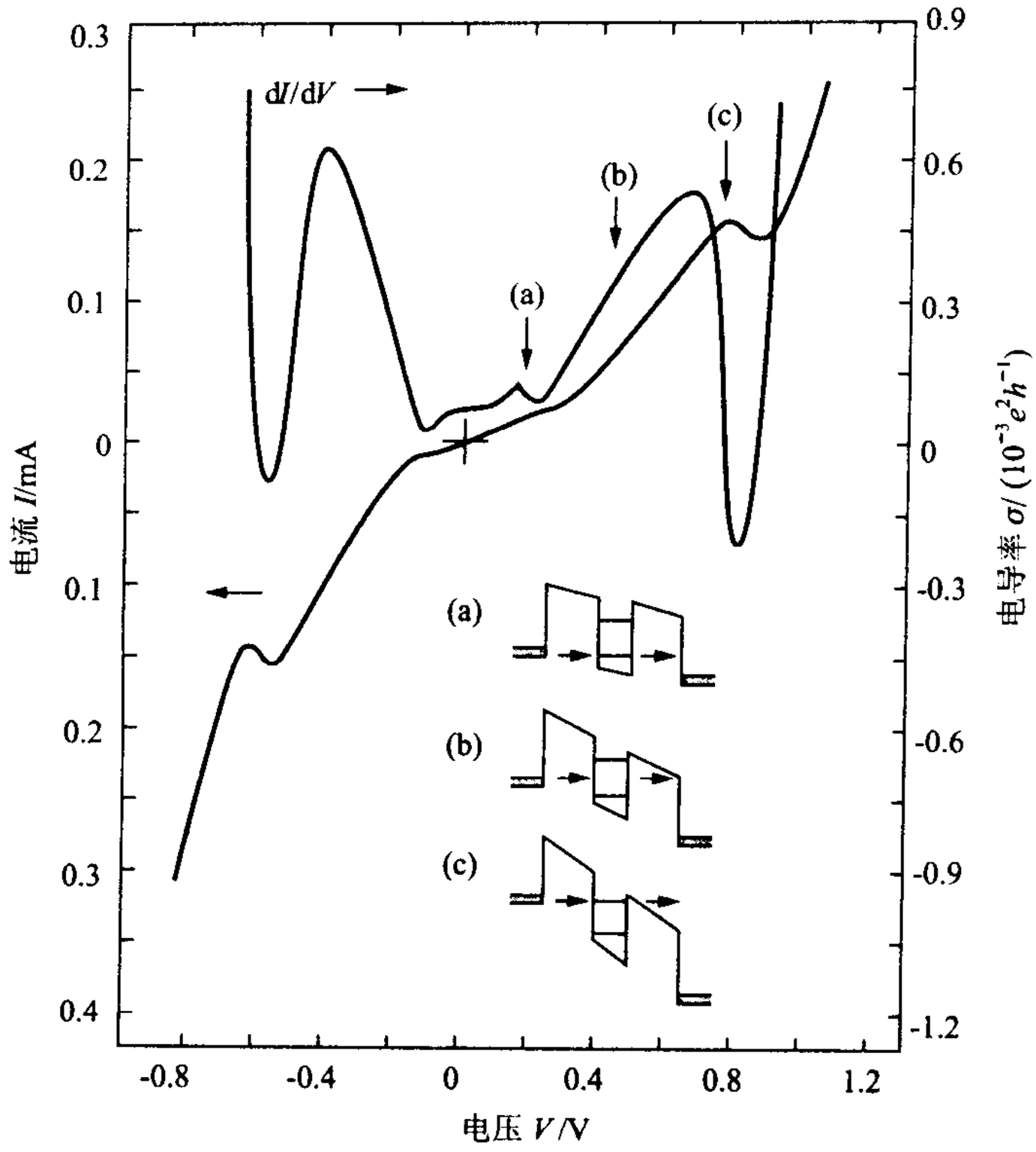


图 8.3.5 77K 时双势垒的电流 – 电压和电导 – 电压特性. 发生共振 (a) 与 (c) 和远离共振 (b) 的条件已标明

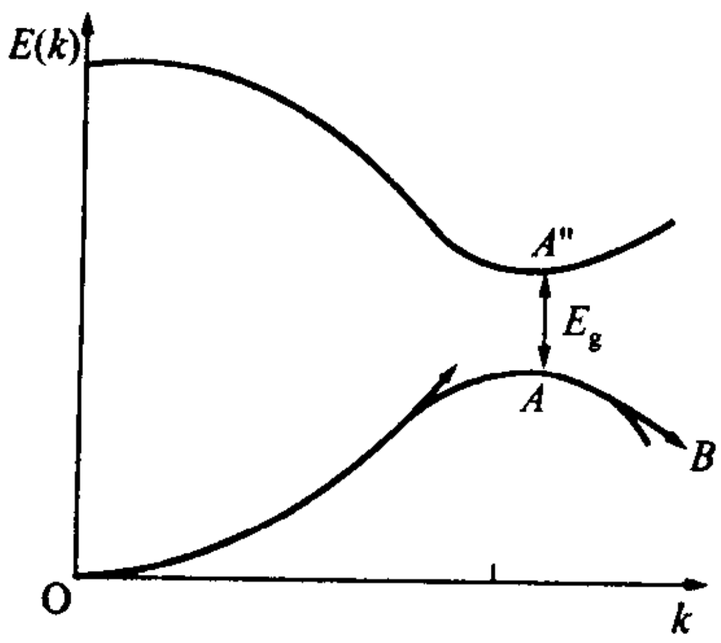


图 8.3.6 电子受电场作用在 Brillouin 区中运动时可能发生的能带之间的跃迁

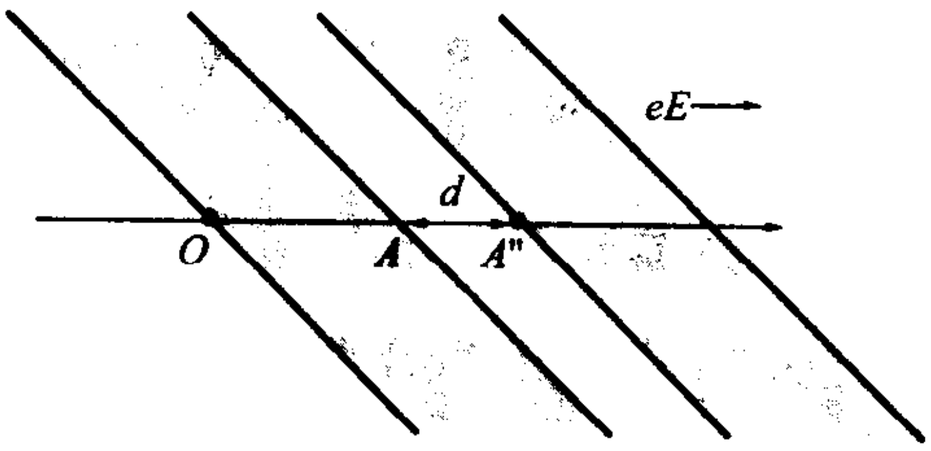


图 8.3.7 强电场下实空间中倾斜的能带

存在一种可能性, 即电子从电场中获得足够的能量, 发生从 A 到 A'' 的能带之间的跃迁. 这种跃迁被称作 Zener 效应. 对照图 8.3.7 的实空间能量图, 电子在电场作用下获得的电场能量为 $e\mathcal{E}z$. 在 A' 点通常它会被反射回去, 但如能进一步移动一段距离 $d = E_{\mathrm{g}}/e\mathcal{E}$ 到达 A'', 则它将获得足够的能量跨越能隙.

这本质上是一个隧穿问题, 因为电子必须穿透能量的禁戒区. 结合近自由电子的能带理论和 §8.3.1 中的隧穿理论可以得到电击穿的概率为

$$T = \exp\left[-\frac{\pi^2}{4}\frac{E_{\mathrm{g}}^2}{E_0 e\mathcal{E}a}\right], \tag{8.3.25}$$

这里 a 为晶格常数, $E_0 = (\hbar^2/2m)(G/2)^2$ 是电子在能隙处的动能, 大致相当于 Fermi 能, 而 $(G/2) = \pi/a$. 对能隙 E_{g} 出现隧穿的电场 $\mathcal{E}$ 应满足

$$\frac{e\mathcal{E}aE_0}{E_{\mathrm{g}}^2} > 1. \tag{8.3.26}$$

与电击穿相类似, 足够强的磁场也能引起电子在不同能带之间的跃迁, 即发生磁击穿. 这当然也属于隧穿问题. 根据 §6.3.2, 我们考虑强磁场沿 z 方向. 这时自由电子在二维平面上作圆周运动. 现在引入晶体周期势

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} V_{\boldsymbol{G}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{8.3.27}$$

作为微扰. 当电子轨道通过 Brillouin 区的边界, 即其 x 方向的有效波矢 k_x 等于 $\pm G/2$ 时, 就会发生 Bragg 衍射. 如图 8.3.8, 这时电子轨道可能从 AB 转到 AC 方向上去.

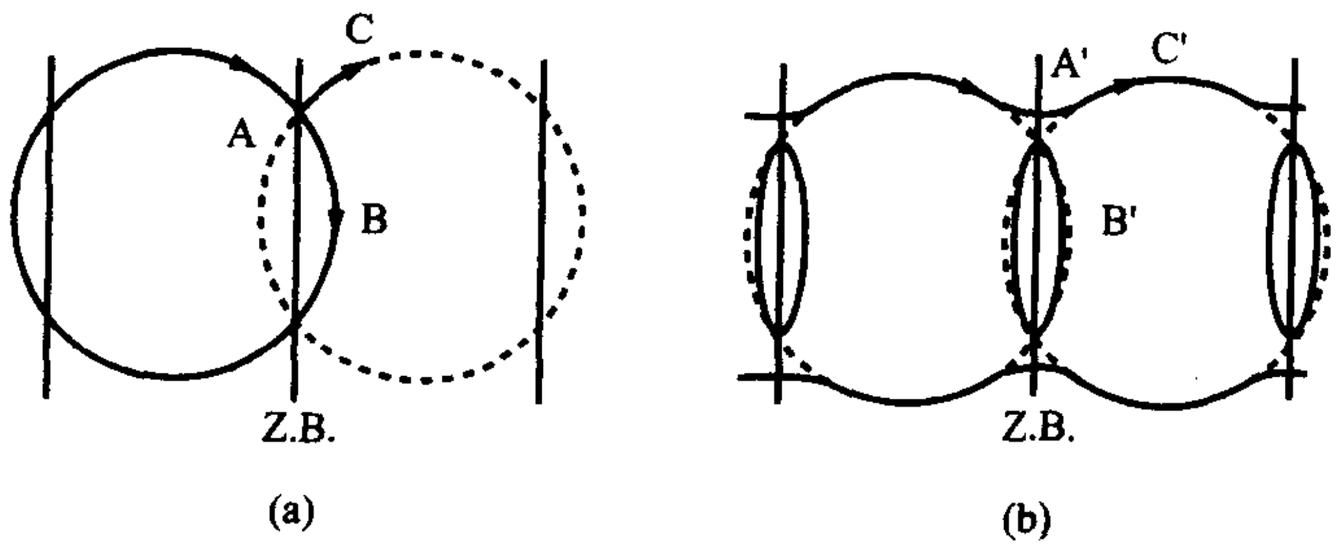


图 8.3.8 磁击穿示意图. (a) 磁场中的自由电子轨道; (b) 存在周期势时, 轨道之间在 Brillouin 区边界发生连接

如果增加微扰的强度, A 点轨迹在能量上将发生分裂, 路径 AC 将成为优先的. 电子现在按常规的重复区方案下的开轨道运动, 而原来图 8.2.8(a) 中环上的部分 B 连接成为 Fermi 面的一个分离的分支. 增加磁场, 电子将返回到圆轨道运动形式.

电子不是按常规沿 AC 运动, 而是能隙发生击穿, 或者说倒空间中分离两个轨道的区域之间发生隧穿, 使得电子围绕 B 运动.

理论上可以简单地采用电击穿公式 (8.3.25) 来估算磁击穿的跃迁概率. 在重复区方案下, 电子逼近 A 点时的速度约为 $v \approx \hbar k_{\mathrm{F}}/m$. 具有这个速度的电子穿过磁场运动时将受到一个 Lorentz 力, 这等价于一个电场力, 其强度为 $\mathcal{E} \approx vB$. 利用 (8.3.25)式, 这个等价电场将引发隧穿过程, 如果参数之间满足不等式

$$\frac{e\hbar B}{m}\frac{k_{\mathrm{F}}aE_0}{E_{\mathrm{g}}^2} > 1. \tag{8.3.28}$$

注意到 $k_{\mathrm{F}}a$ 是一个大致为 1 的数, 而 eB/m 是回旋共振频率 ω_{c}, 以及 $E_0 \approx E_{\mathrm{F}}$, 磁击穿条件可以简化为

$$\frac{\hbar\omega_{\mathrm{c}}E_{\mathrm{F}}}{E_{\mathrm{g}}^2} > 1. \tag{8.3.29}$$

§8.3.4 隧道磁电阻

考虑两个磁性金属被一个非磁绝缘薄层隔开. 电子的输运一方面依赖于对绝缘薄层构成的势垒的隧穿过程; 另一方面又与两个磁性金属的磁化相对取向有关, 主要涉及到平行排列和反平行排列. 金属中的磁化取决于传导电子自旋的分布, 故现在讨论的是一种自旋极化输运①.

从物理图像上来说, 靠近 Fermi 能级的电子参与输运过程, 特别是以处在扩展态的 s 和 p 电子为主. 多数自旋态电子的密度 $n_{\uparrow}$ 高于少数自旋态电子的密度 $n_{\downarrow}$. 如果两个铁磁金属电极的磁化方向平行, 则一个电极中多数自旋子带的电子将进入另一个电极中的多数自旋子带的空态, 而少数自旋子带的电子也从这个电极进入另一个电极的少数自旋子带的空态; 但如果两个电极的磁化方向反平行, 则一个电极中的多数自旋子带电子的自旋与另一个电极的少数自旋子带电子的自旋平行, 于是在隧穿过程中, 一个电极的多数自旋子带的电子必然进入另一个电极少数自旋子带的空态; 反之亦然. 可以理解, 当磁化取向平行排列时, 发射进结中的多数自旋电子与一个高密度的空态相遇, 因此磁电阻低, 反过来, 则电阻高. 也就是说, 磁化平行排列电阻小, 而反平行排列电阻高.

1975 年, Julliere 研究了 Fe–Ge–Co 隧道结的输运性质, 在实验上证实了电导与两个铁磁层磁化的相对取向有关②. 如果定义 G_{P} 和 G_{A} 分别为两个铁磁层的

①电子自旋极化最早期的直接实验验证是由 Tedrow 和 Meservery 对超导体 – 非磁绝缘层 – 铁磁金属 (S–I–FM) 隧道结在外磁场下测量隧穿电流时得到的, 他们测得了铁、钴、镍等磁性金属在电场作用下的电流是自旋极化的, 见 P.M.Tedrow. R.Meservery. Phys. Rev. Lett., 1971, 26: 192. 随后 Slonczewski 在其一个未发表的工作 (1975) 中提出, 隧道结中的超导体可以用另一个铁磁金属来代替, 从而构成磁性金属 – 非磁绝缘层 – 铁磁金属 (FM-I-FM) 隧道结. 1989 年 Slonczewski, 曾提出一个隧道磁电阻的理论模型, 见 J.C.Slonczewski. Phys. Rev. B, 1989, 39:, 6995.

②M.Julliere. Phys. Lett., 1975, 54 A: 225.

磁化为平行和反平行时的电导, 而 $\Delta G = G_{\mathrm{A}} - G_{\mathrm{P}}$, 则 $\Delta G/G_{\mathrm{A}}$ 在 4.2 K 时大约为 14%. 为了解释实验结果, Julliere 提出了一个简单的模型. 这个模型忽略了隧穿过程中自旋取向的反转, 同时假设总的电导率 $\sigma \propto 1/R$ 为两种组态电导率之和, 其中 $\sigma_{\uparrow\uparrow} \sim n_{\uparrow}n_{\uparrow} + n_{\downarrow}n_{\downarrow}$ 代表平行取向的电导率, 而 $\sigma_{\uparrow\downarrow} \propto n_{\uparrow}n_{\downarrow} + n_{\downarrow}n_{\uparrow}$ 代表反平行取向的电导率. 定义自旋极化度为

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}. \tag{8.3.30}$$

对于具有不同自旋极化度 P_1 和 P_2 的两个电极, 可以得到约化的隧道磁电阻 $\Delta R/R_{\mathrm{A}}$. 在这里我们应该说明, 文献中存在两种 $\Delta R/R$ 的定义, 一个是 "保守的"

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\mathrm{c}} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\downarrow}}, \tag{8.3.31}$$

它总是小于 100%, 另一个是 "放大的"

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\mathrm{i}} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}}, \tag{8.3.32}$$

它可以大到无限. 这两种定义之间的关系是

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\mathrm{i}} = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\mathrm{c}} \Big/ \left[1 - \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\mathrm{c}}\right]. \tag{8.3.33}$$

隧道磁电阻分别是

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\mathrm{c}} = \frac{2P_1P_2}{1 + P_1P_2}, \tag{8.3.34}$$

和

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\mathrm{i}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}. \tag{8.3.35}$$

从上两式易见, 当两个自旋极化度 P_1 和 P_2 都不为零时, 隧道结中存在磁电阻效应, 而且 P_1 和 P_2 越大, 隧道磁电阻也越大. 事实上, Fe 和 Co 的自旋极化度分别为 0.44 和 0.34, 算出 $\Delta G/G_{\mathrm{A}} = 26\%$, 故 Fe-Ge-Co 隧道结的实验结果与理论值有一定距离.

1995 年 Miyazaki 等研究 Fe–Al_2O_3–Fe 隧道结①, 获得室温时 18% 和 4.2 K 时 30% 的巨磁电阻, 重新唤起人们对隧道磁电阻的兴趣. Moodera 等也在 CoFe–Al_2O_3-Co 隧道结上② 得到隧道磁电阻在室温下为 11.8%, 低温 4.2 K 时高达 24%. 由于 CoFe 的自旋极化度可确定为 0.47, 而 Co 的自旋极化度已知为 0.34, 故根据 Julliere 模型算得 CoFe-Al_2O_3-Co 的隧道磁电阻为 27.6%. 这个理论值与实验结果十分接近.

① T.Miyazaki , N.Tezuka. J Mag. Mag. Mat., 1995, 139: L231.
② J.S.Moodera, L.R.Kinder, et al. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 3273.

磁性隧道结有很好的应用价值. 注意取有不同矫顽力的两个铁磁层, 如果开始时两个铁磁层取反平行组态, 隧道结处在高阻态, 加上磁场使其转为平行组态, 隧道结转至低阻态; 再将磁场减少直至负的, 则矫顽力小的铁磁层的磁化先反转, 于是两个磁层又成反平行排布, 电阻又成极大, 如此重复. 很明显, 磁场作为开关控制了电阻从高到低或从低到高的改变. 图 8.3.9 给出了在温度为 295 K 并受到外磁场作用的 CoFe–Al_2O_3–Co 的隧道磁电阻, 同时也给出了 CoFe 和 Co 层的电阻.

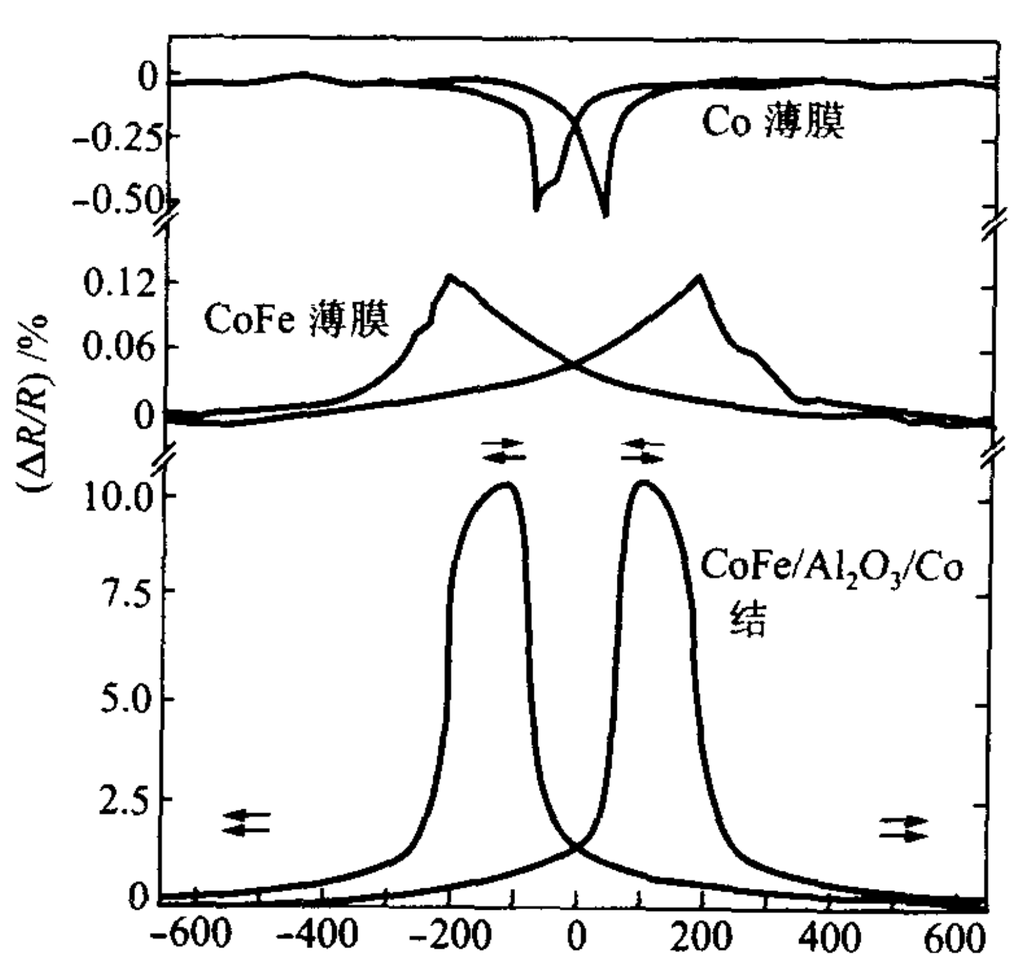


图 8.3.9 CoFe–Al_2O_3–Co 三层结构的隧道磁电阻与磁场的关系, 图中的箭头分别代表两个铁磁层的磁化方向, 引自 J.S.Moodera, L.R.Kinder, T.M.Wong. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 3273

§8.3.5 扫描隧道显微术

从 §8.3.1 已知, 一个质量为 m, 动能为 E 的粒子可以借助隧穿效应穿透一个势垒. 如果势垒是一个高度为 U、宽度为 a 的矩形势垒, 则 (8.3.11) 给出的穿透概率为

$$T \propto \exp(-2\kappa a), \tag{8.3.36}$$

其中 $\kappa = \sqrt{2m(U-E)/\hbar^2}$. 具体而言, 这种势垒结构可以考虑成两块金属被一个薄的绝缘层隔开, 绝缘层对电子而言就是势垒.

当绝缘层非常薄时, 两块金属之间就可以出现隧道电流. 当偏压加到图 8.3.10 所示的金属 – 绝缘体 – 金属结构上时, 电流的贡献涉及到能量大于 Fermi 能的传导

电子的隧穿概率, 在自由电子模型下, 电流密度 j 可以写为

$$j = \frac{2e}{h}\sum_{k_z}\int_{E_z} T(E_z)[f(E) - f(E+eV)]\mathrm{d}E_z, \tag{8.3.37}$$

其中隧穿概率 T 与电子的总能量 E、垂直于势垒运动的动能 E_z 以及所加的偏压 V 有关. 对 k_z 求和是取那些具有相同 E_z 的电子的总贡献. 完成对 $\boldsymbol{k}$ 空间的积分, $T = 0$ K 时的总电流密度为

$$j(V) = \frac{4\pi me^2V}{h^3}\int_0^{E_\mathrm{F}-eV} T(E_z,V)\mathrm{d}E_z + \frac{4\pi me}{h^3}\int_{E_\mathrm{F}-eV}^{E_\mathrm{F}} (E_\mathrm{F}-E_z)T(E_z,V)\mathrm{d}E_z. \tag{8.3.38}$$

当所加偏压很小时, 上式给出了 I–V 的线性关系, 其中 T 实际上为常数; 如果偏压增加到可与势垒高度 U 比拟时, I–V 之间按指数增长. 这些理论上的预言得到了大量实验的充分证实.

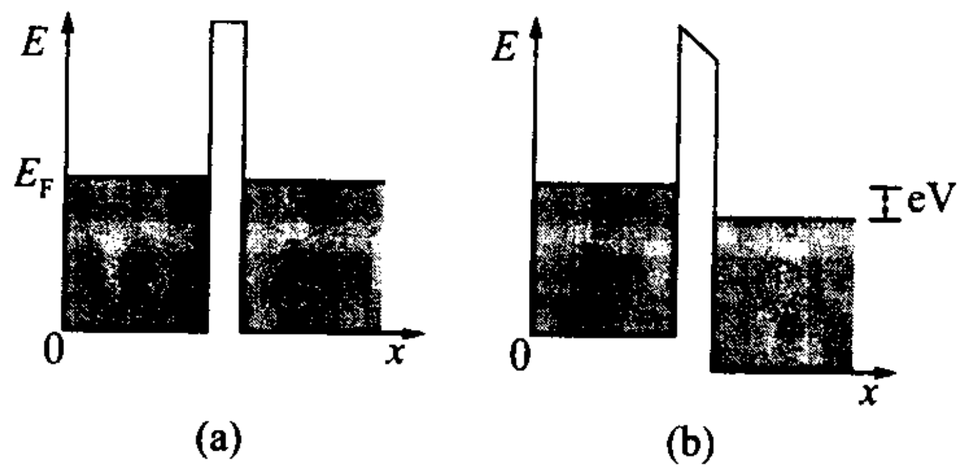


图 8.3.10 金属 – 绝缘层 – 金属隧道结中电势与位置的关系: (a) 平衡态情形; (b) 有外加电压的情形

金属 – 绝缘层 – 金属三层结构中的隧穿效应在现代实验技术中得到一个重要应用, 即扫描隧穿显微镜 (STM) ①. 其核心是一个具有原子线度的探测针尖, 通常由 W 或 Pt–Ir 合金做成. 如图 8.3.11 所显示, 这个探测针尖由三个相互垂直的压电元件控制其位置, x 和 y 压电元件使针尖在 xy 平面内扫描, 而 z 压电元件可以调节针尖和样品的距离至 1nm 以下. 这时针尖中的电子波函数与样品表面的电子波函数交叠. 当针尖与样品表面作为两个电极, 加上偏压, 则隧穿效应将导致两者之间有电流通过.

图 8.3.11(a) 表示的是恒高度模式, 这时针尖在被测样品的表面作平面扫描, 其高度不变. 样品表面同一种原子的分布即使只有原子尺度的涨落, 但其隧道电流确有量级以上的变化. 这种工作模式的缺点是, 样品表面的涨落如果达到纳米量级

①扫描隧穿显微镜是由 Binnig 和 Rohrer (1982) 构思, 并由 Binnig, Rohrer, Gerber 和 Weibel (1982) 完成的. 原始论文见 G.Binnig, H.Rohrer. Helv. Phys. Acta., 1982, 55: 726; G.Binnig, H.Rohrer , et al. Appl. Phys. Lett., 1982, 40: 178; Phys. Rev. Lett. 1982, 49: 57.

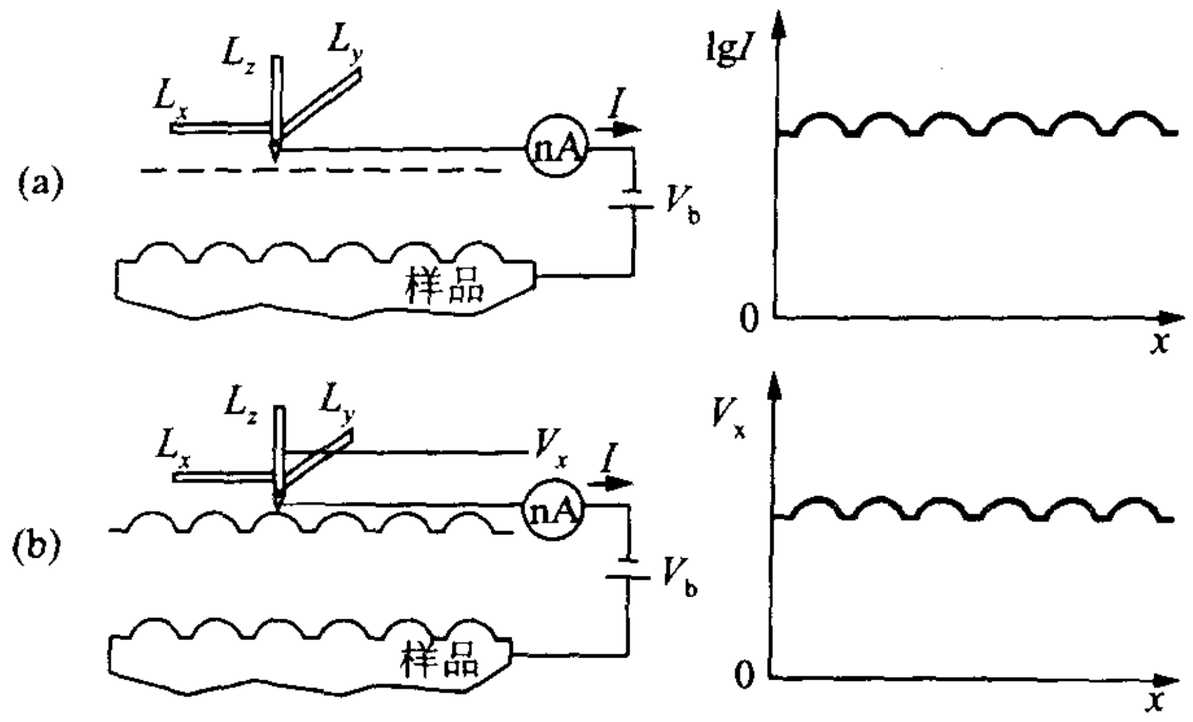


图 8.3.11 扫描隧穿显微镜的两种工作模式

时, 针尖可能撞击样品表面, 从而造成针尖损坏. 图 8.3.11(b) 所示的恒电流模式可以避免这种缺点. 在扫描过程中, 针尖由 z 压电元件控制随表面涨落上下移动, 以保持间距不变, 也就是隧道电流不变. 由高度变化换算得到的电压变化反映了表面的涨落. 这种工作模式被广泛采用.

穿过真空的隧道电流密度 j 是电子波函数重叠的量度. 它与针尖和样品的功函数 ϕ_1, ϕ_2, 以及两者之间距离 a 有关, 一个近似的表达式为

$$j = \frac{2e^2}{h}\left(\frac{\kappa}{4\pi^2 a}\right) V \exp(-2\kappa a), \tag{8.3.39}$$

其中 $\kappa = \hbar^{-1}[m(\phi_1 + \phi_2)]^{1/2}$. 隧道电流对针尖和样品之间距离 a 非常敏感, 如果 a 减少 1nm, 隧道电流将增加一个数量级. 这种敏感性使得 STM 可以灵敏地检测样品表面的起伏.

更为详细的 STM 理论大多建立在 Bardeen 的隧道电流理论的基础上, 其隧道电流公式为

$$J = \frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{\mu\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)]|M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu), \tag{8.3.40}$$

其中 $f(E)$ 是 Fermi 分布函数, V 是所加电压, $M_{\mu\nu}$ 是探针的 ψ_μ 与表面的 ψ_ν 态之间的隧穿矩阵元, E_μ 是无隧穿情况下 ψ_μ 的能量, Bardeen 给出了计算矩阵元 $M_{\mu\nu}$ 的表达式

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}\boldsymbol{S}\cdot(\psi_\mu^*\nabla\psi_\nu - \psi_\nu\nabla\psi_\mu^*), \tag{8.3.41}$$

其中积分遍及那些完全处于真空势垒区域中的电极表面. 求解以上两式的关键在于确定探针和样品各自单独存在时的本征态 ψ_μ 和 ψ_ν, 并且假设合理的隧道结势垒, 以及考虑温度和偏压的影响.

STM 对于凝聚态物理学、化学和生物学都是极为有用的工具. STM 可以真正确定导电固体表面在原子尺度上的局域电子结构, 因而可以揭示其局域原子结构. STM 的一种推广, 即原子力显微镜 (AFM), 甚至可以使绝缘体表面的局域原子结构成像. STM 和 AFM 在不同环境下的成像能力, 以及对样品无损伤、无干扰的特点, 大大地拓展了它们的应用范围. 一个典型的演示 STM 成功的例子就是在 Si (111) 表面上 7×7 结构的确定. 在有机分子结构的研究中, 高分辨率的 STM 三维直观成像方法已成功地观察到苯在 Rh(111) 表面上的单层吸附, 并清晰地显示 Kekule 环状结构. 在生物学领域, STM 已被用来直接观察 DNA、重组 DNA 及 HPI 蛋白质等在载体表面吸附后的外形结构.

在 STM 原理的基础上, 又有一系列新型显微镜问世, 它们包括原子力显微镜 (AFM)、激光力显微镜 (LFM)、静电力显微镜、扫描热显微镜、弹道电子发射显微镜、扫描离子电导显微镜和光子扫描隧穿显微镜等. 这些新型显微镜的发明为探索物质表面或界面的磁、电、力、热等性质提供了有力的工具①.

参考文献

[1] Mott N F, Jones H. The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford: Oxford University Press, 1936

[2] Ziman J M. Principles of the Theory of Solids. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1972

[3] Ziman J M. Electrons in Metals. London: Taylor & Francis, 1963

[4] Ziman J M. Electrons and Phonons. Oxford: Oxford University Press, 1960

[5] Wilson A H. The Theory of Metals. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1958

[6] Callaway J. Quantum Theory of the Solid State. 2nd ed. New York: Academic Press, 1991

[7] Abrikosov A A. Fundamentals of the Theory of Metals. Amsterdam: North-Holland, 1988

[8] 夏建白. 现代半导体物理. 北京: 北京大学出版社, 2000

[9] Olsen J L. Electron Transport in Metals. New York: Interscience, 1962

[10] 蔡建旺等. 磁电子学中的若干问题. 物理学进展, 1997, 17: 119

[11] 翟宏如等. 多层膜的巨磁电阻. 物理学进展, 1997, 17: 159

[12] Davis J H. The Physics of Low-Dimensional Semiconductors. Cambridge: Cambridge University Press, 1998

[13] Wolf S A, et al. Spintronics: Spin-based electronics vision for the future. Science, 2001, 294: 1488

① 参见白春礼、田芳、罗克. 扫描力显微术. 北京: 科学出版社, 2000.

[14] Duke C B. Tunneling in Solids. New York: Academic Press, 1968

[15] Wolf E L. Principles of Electron Tunneling Spectroscopy. New York: Oxford University Press, 1985

[16] Chen C J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. New York: Oxford University Press, 1993; 中译本, 扫描隧道显微学引论. 华中一, 朱昂如, 金晓峰译. 北京: 科学出版社, 1996

[17] Magonov S N, Whangbo M H. Surface Analysis with STM and AFM. Weinheim: VCH, 1996

[18] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1992

第九章　无序系统中波的定域化

在第五章和第七章中我们已经给出了在完整或近完整周期结构中波传播的形式上的类比. 我们处理了 de Broglie 波和经典波, 后者包括电磁波和格波及弹性波. 在完整周期结构中, 波的行为满足能带理论, 所有允许的模式都属于扩展态; 而对于那些具有微小不完整性 (例如杂质或表面) 的结构, 能带理论需要少许的修正, 几乎全部的态仍是扩展态, 但会产生一些局域模. 现在我们来研究无序系统, 这时能带图像已被破坏, 波将被局域在有限的空间区域内. 即使如此, 三种类型的波形式上依然存在可类比性.

§9.1　定域化的物理图像

在一篇题为 "某些无规格中扩散的缺席" 的开创性论文中①, Anderson (1958) 提出了由于无序导致的电子定域化的概念, 为进一步研究无序系统中波的行为奠定了基础. 事实上, 正如 John(1983, 1984) 对弹性波和光波的推广所表明②, 这个概念同样可应用于经典波.

§9.1.1　波定域化的简单演示

在第五章里, 我们平行地引入了 de Broglie 波、电磁波和格波及弹性波的波动方程, 并且强调波的行为决定于空间依赖型的势函数. 可以期望, 在无序结构中势函数的无规分布将起到重要作用. 如果无序度足够强, 波将被定域化. 强无序系统的本征模可被描述为指数型空间定域化函数 $\exp(-|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0|/\xi)$, 这里 $\boldsymbol{r}_0$ 为一指定的中心位置, ξ 为定域化长度.

作为理解波定域化的第一步, 这里先讨论一个类似于教学上的例子. 对于波的一般图像, 如果忽略电磁波或弹性波的矢量特征, 则电子、弹性振动和电磁辐射的波动方程就可全部表示为同样的标量形式:

$$\nabla^2\psi+[k^2-V(\boldsymbol{r})]\psi=0, \tag{9.1.1}$$

这里

$$k^2=\begin{cases}2mE/\hbar^2, & \text{对电子;}\\ \omega^2/c^2, & \text{对经典波,}\end{cases}$$

其中势函数 $V(\boldsymbol{r})$ 已经归一化, 对于电子用 $2m/\hbar^2$, 对弹性波用劲度系数和质量密度的组合, 而对电磁波就用介电常数.

① P.W.Anderson. Phys. Rev., 1958, 109: 1492.

② S.John, et al. Phys. Rev. B, 1983, 27: 5592; 28: 6358; Phys. Rev. Lett., 1984, 53: 2169.

(9.1.1) 式的优点是明显的. 人们一直非常关心电子定域化问题, 但很难观察到明晰的证据, 因为电子间的 Coulomb 相互作用以及电子的其它非弹性散射过程将抹掉本征态的干涉效应. 相比之下, 经典波是比较干净的系统, 比较容易显示波的定域化, 因而采用经典波的实验可以给出一个波定域化的直观图像, 比如用声波作为例子.

考虑一个用一根长钢丝制作的一维声学系统, 钢丝中的张力为 K, 通过沿钢丝方向等距离或不等距离地放置小铅块为钢丝提供一个周期或无序的势场 V. 铅块质量足够小, 因而势可以近似看成强度为 $m\omega^2/K$ 的一系列 δ 函数. 波场 ψ 由位于钢丝一端的电动激励器产生的横波组成. 图 9.1.1(a) 和 (b) 给出了周期和无序系统两者的频率响应. 对于图 9.1.1(a) 的周期情形, 频率响应显示了明显的边界, 它们把导带及其两边的透射隙分隔开来. 图 9.1.1(b) 中的静态无序构型的频率响应明显偏离图 9.1.1(a) 中的 Bloch 型的响应. 另外, 图 9.1.2 给出了一些沿钢丝方向的本征态幅度分布的例子, 前两个对应于 Bloch 波的本征态, 另外两个对应于定域化本征态.

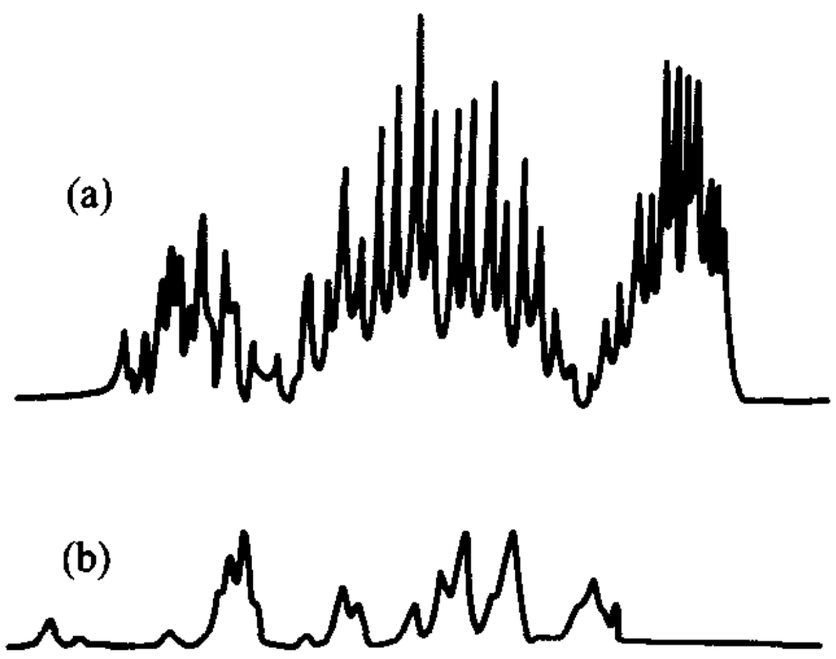


图 9.1.1 作为一维声学系统的频率响应. (a) 周期势; (b) 无规势. 引自 S.He, J.D.Maynard. Phys. Rev. Lett., 1987, 57: 3171

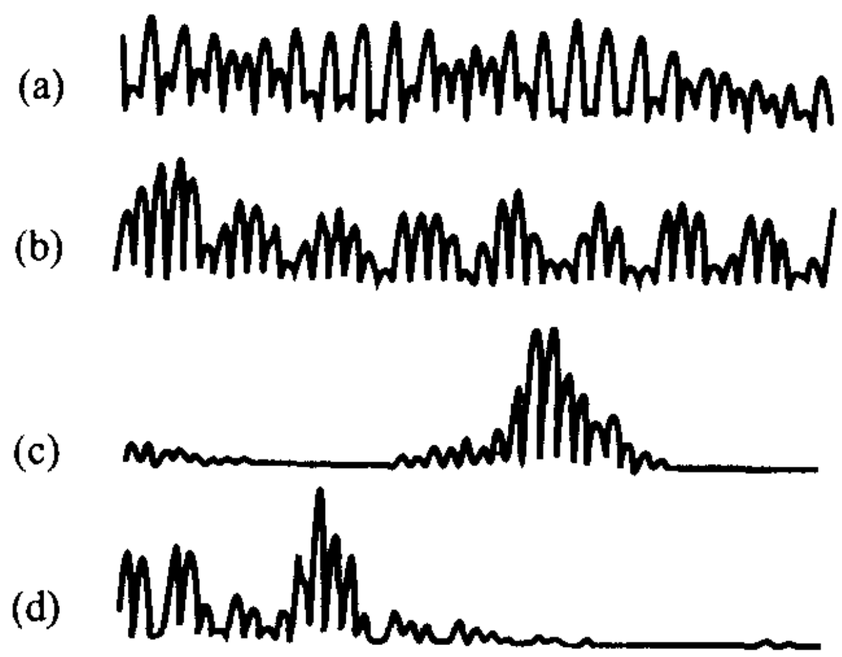


图 9.1.2 沿钢丝位置变化的本征态振幅. (a) 和 (b) 对应于图 9.1.1(a) 的两个本征频率的 Bloch 态; (c) 和 (d) 是频率对应于图 9.1.1(b) 中的两个弱峰的无序系统的本征态. 引自 S.He, J.D.Maynard. Phys. Rev. Lett., 1987, 57: 3171

确认了经典波和 de Broglie 波的相似性, 我们可以从声学模拟中得出两个主要结论, 即当系统引入足够的无序以后, 带隙消失, 波函数发生定域化. 下面我们将主要关心电子波和电磁波, 尽管对于弹性波的研究还可以进一步深入.

§9.1.2 特征长度和特征时间

通过上面的讨论, 我们已经认识到强无序将会导致波从扩展态向定域态的转变. 定域化来源于散射过程. 实际上, 在无序系统中, 波在无规分布的散射体中会经

历多重无规散射.

为了研究非损耗无序介质中的光的传播, 应该定义三个特征长度: 第一个是波长 λ, 通常与本征波矢和能量有关; 第二个是弹性平均自由程 l, 可用于表征无序, 大约估计为 $(n\sigma^*)^{-1}$, 这里 σ^* 是一个散射体的典型弹性散射截面, n 是每单位体积中散射体的数目; 第三个是样品的尺寸 L. 这三个特征长度的相对值在波定域化的研究中非常重要. 可以规定三个区域如下: (1) $l > L$, 该介质表现为均匀的. 可以证明, 除了入射波, 就只有一个反射波, 因而这是传播情形; (2) $\lambda < l < L$, 存在足够多的散射, 使得波丧失了对其初始方向的记忆, 因而这是扩散情形, 可用多重散射来描述. 但是仍存在附加的相干效应, 即起源于背散射波干涉效应的弱定域化; (3) $l \leqslant \lambda < L$, 系统满足 Ioffe-Regel 条件 $l \leqslant \lambda$, 因而是强无序的, 相干效应变得如此重要, 从而导致扩散过程的消失. 对最后一种情况, 当样品尺寸 L 足够大时, 波将不会透过该系统, 所有的能量都被反射回去. 这就形成被称之为 Anderson 定域化的情形.

在这三个特征长度中, 平均自由程 l 值得进一步讨论. 严格地讲, 只有在零温下才能实现无损耗媒质. 可以用

$$l = v\tau \tag{9.1.2}$$

来定义一个碰撞时间 τ. 这里 v 是特征速度, 对电子而言即 Fermi 速度 v_{F}. τ 表示两个连续弹性散射的平均时间间隔, 这两个散射属于能量简并但动量不同的本征态间的跃迁.

随着温度的增加, 介质将受到热激发, 因而非弹性散射增多. 非弹性散射导致了不同能量本征态间的跃迁. 这里引入另一个特征时间 τ_{in} 来描述两个连续的非弹性散射的平均时间间隔. 通常, $\tau_{\mathrm{in}} > \tau$, 这意味着在两个连续的非弹性散射之间会发生多次弹性散射.

必须注意, 弹性散射保持相位相干性, 而非弹性散射则破坏这种相干性. 一个非常重要的量是非弹性散射长度, 可以定义为 $l_{\mathrm{in}} \equiv v\tau_{\mathrm{in}}$. 实际上, 非弹性散射率 $1/\tau_{\mathrm{in}}$ 会随着温度 T 的增加以指数律 T^p 的形式增加, 这里 p 是一个常数. 作为例子, 我们给出对电子的估计. 在室温下, 电子以很高的速率, $1/\tau_{\mathrm{in}} \sim k_{\mathrm{B}}T/\hbar \sim 10^{13}\mathrm{s}^{-1}$, 受到声子的非弹性散射, 故 $\tau_{\mathrm{in}} \approx 10^{-13}\mathrm{s}$. 对于宏观样品, 相位信息通常被破坏, 因为 $v_{\mathrm{F}} \sim 10^8\mathrm{cm/s}$ 及 $l_{\mathrm{in}} = v_{\mathrm{F}}\tau_{\mathrm{in}} \approx 100\,\mathrm{nm}$, 而电子保持相位相干的典型距离约为 10 nm, 即弹性平均自由程. 所以此时电子可被处理为半经典粒子, 其波动性不很显著. 但是, 仍有两种方式可以显示源于电子相位相干性的效应. 其一是减小样品的尺寸和温度, 于是就得到了介观电子系统, 这将在第十章中讨论. 其二是分析宏观样品中来源于小尺寸内多重散射的物理效应, 例如 §9.2.3 要讨论的电导率修正.

§9.1.3 粒子扩散和定域化

扩散的概念在定域化理论中占有极重要的地位. 为简单起见, 我们首先考虑在 d 维无序系统中一个粒子的经典扩散行为. 假设 $t=0$ 时粒子处于原点并开始无规行走, 经过一段时间 $t=\tau$ 后, 在某个位置上它经历了一次弹性散射, 改变了其运动方向. 随着这种过程的继续, 它将在无序介质中从一个杂质处扩散到另一个杂质处. 定域化的概念可由这一经典扩散来定义.

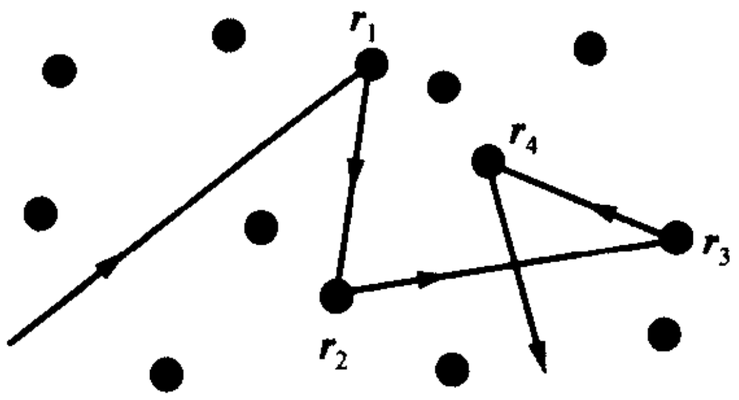


图 9.1.3 在无序系统中运动粒子的扩散路径

如果随着时间趋于无限大, 其在出发点附近的概率不为零, 我们就可以说这个粒子是定域化的. 否则, 就是离定域化的. d 维概率密度分布 $p(\boldsymbol{r},t)$ 的经典扩散方程是

$$\frac{\partial p}{\partial t}-D\nabla^2 p=0, \tag{9.1.3}$$

这里 D 是扩散系数. 其解给出了粒子 t 时刻处于 $\boldsymbol{r}$ 位置的概率

$$p(\boldsymbol{r},t)=(4\pi Dt)^{-d/2}\exp(-r^2/4\pi Dt), \tag{9.1.4}$$

从中可以定义一个扩散体积 V_{d}. 因为只有对 $r^2<4\pi Dt$, $p(\boldsymbol{r},t)$ 才是比较大的, 于是

$$V_{\mathrm{d}}\approx(Dt)^{d/2}. \tag{9.1.5}$$

由 (9.1.4) 式, 在时刻 t 粒子返回原点的概率由下式

$$p(0,t)=(4\pi Dt)^{-d/2} \tag{9.1.6}$$

给出. 在图 9.1.3 中画出了一个扩散粒子返回原点的可能路径.

计算扩散粒子从第一次散射起的较长一段时间 t 内又回到原点的积分概率是很重要的. 它可以这样得到

$$P(0,t)=\left(\frac{1}{4\pi D}\right)^{d/2}\int_{\tau}^{t}\frac{\mathrm{d}t}{t^{d/2}}\propto\begin{cases}(t/\tau)^{1/2}, & d=1:\\ \ln(t/\tau), & d=2;\\ (t/\tau)^{-1/2}, & d=3.\end{cases} \tag{9.1.7}$$

从这个表达式中可以看出, 积分概率与维度紧密相关. 在一维系统中, 粒子回访出发点的概率随时间的增加而增加, 但在三维系统中却是下降的. 有趣的是, 对于一维情形, 任何无序将导致定域化, 但在三维中却是离域化的. 二维系统介于两者之间, 因为它显示了对时间的对数依赖性, 在 $t\to\infty$ 时, 粒子成为定域化的. 对定域化与维度之间的关系进行更可靠的讨论要利用标度理论. 另外, 必须注意, 散射波的干涉可能会修正扩散的经典图像, 因而在下一节, 我们要处理增强的背散射和依赖于尺度的扩散系数.

§9.2 弱定域化

这一节将考虑弱无序效应, 它介于来自单一杂质的散射和源于大量无规杂质相干散射这两种情形之间. 弱无序意味着平均自由程 l 比特征波长 λ 大得多却小于样品尺寸 L. 这里依然存在着大量处于扩展态的能量本征态, 虽然并非周期性的. 然而, 我们将发现作为强定域化前兆的弱定域化效应.

§9.2.1 增强背散射

对于经典扩散, 一个粒子在同一路径的相反方向上传播的概率是一样的. 这两个概率相加贡献于总概率. 事实上, 像电子这样的微观粒子具有波的特征, 代替经典无规行走过程的是, 两个粒子波可以在同一条路径上沿相反的方向传播. 回到出发点后是波幅而非强度叠加在一起, 因而总概率, 或者说强度, 是 (9.1.6) 式所表示的经典扩散情形的两倍. 另外, 经典波在无序介质中传播的行为是比较有启发意义的, 因而我们必须仔细地考察无序系统的波扩散.

为了理解波的扩散行为, 我们必须看一下波从原点 O 到某一点 O' 的扩散路径, 如图 9.2.1 所示. 因为从 O 到 O' 的输运可以沿着不同的轨迹, 故对每一个轨迹 i 可以定义一个概率幅 A_i. 于是从 O 点到 O' 点的总强度就由全部概率幅之和的绝对值的平方给出

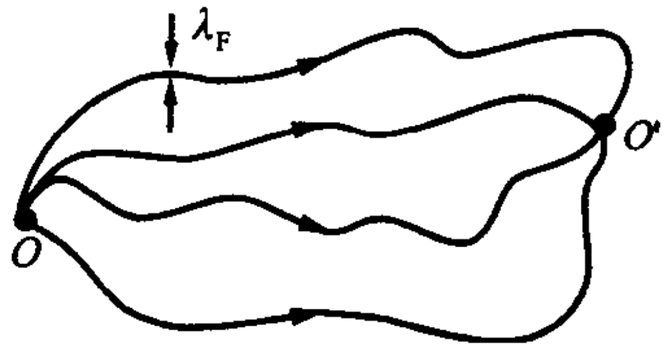


图 9.2.1 从 O 到 O' 波扩散的各种可能路径

$$I = |\sum_i A_i|^2 = \sum_i |A_i|^2 + \sum_{i \neq j} A_i A_j^*. \quad (9.2.1)$$

(9.2.1) 式右边的第一项描述了对应于经典情形的非干涉项的贡献, 而第二项描述了源于路径间干涉的贡献, 这来自于粒子的波动特性. 在传统的 Boltzmann 电子输运理论中, 干涉项是忽略不计的. 在许多情况下, 这是正确的, 因为各轨迹有不同的长度, 振幅 A_i 有不同的相位, 平均来讲, 这导致相消干涉. 因而, 图 9.2.1 所提到的量子力学干涉通常并不重要.

但是, 对上述结论有一个特殊的例外, 也就是当点 O 和 O' 像图 9.2.2 中那样是同一点时, 即该路径发生自交叉. 在这种情况下, 起点和终点一致, 那么两者之间的中间路径就有两个不同的方向: 前向和反向. 由于图 9.2.2 中的路径 1 和 2 是全同的, 振幅 A_1 和 A_2 在相位上是相干的. 这将导致相长干涉, 因而波动性的贡献就变得很重要. (9.2.1) 式告诉我们, 对于 $A_1 = A_2 = A$, 经典返回概率由 $2|A|^2$ 给出, 而波动性却给出 $2|A|^2 + 2A_1A_2^* = 4|A|^2$. 于是可以看到, 一个波返回某个起始点的概率是经典波的两倍. 由此可以说, "波扩散" 比经典扩散慢, 因为前者存在着更加有效的背散射效应. 换种说法, 无序介质中的波比经典粒子的活动性要差.

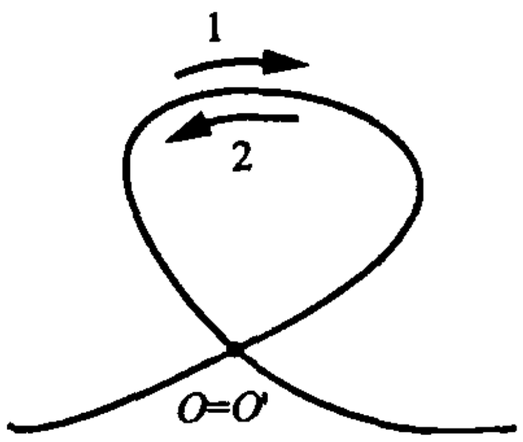


图 9.2.2 一个扩散粒子的自交叉路径

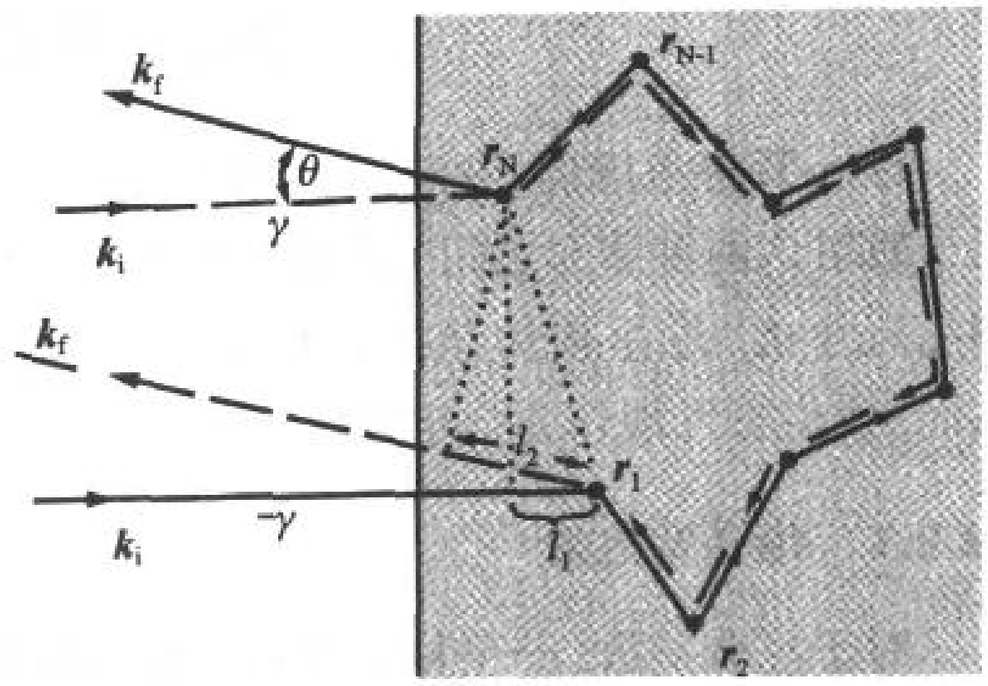


图 9.2.3 光背散射示意图

在光波情形, 背散射的干涉效应已经明显地在无序介质中体现出来. 在一些演示实验中, 让频率为 ω 的单色激光进入无序电介质半空间或平板; 随后测量背散射强度的角度依赖性. 我们考虑波矢为 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} = \boldsymbol{k}_0$ 的入射光进入图 9.2.3 所示的介电半空间内. 随后光波在点 $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2, \cdots$, $\boldsymbol{r}_N$ 处被散射到波矢为 $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$, $\cdots$, $\boldsymbol{k}_{N-1}$ 的中间态上, 最后进入态 $\boldsymbol{k}_N = \boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}$. 对于标量波, 在点 $\boldsymbol{r}_1$, $\cdots$, $\boldsymbol{r}_N$ 的散射振幅对路径 γ 和时间反演路径 $-\gamma$ 是一致的. 两条路径的干涉性质将由它们的相对光程长度来决定. 最终的相对相因子由下式给出

$$A \sim \exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} + \boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}) \cdot (\boldsymbol{r}_N - \boldsymbol{r}_1)]. \tag{9.2.2}$$

在精确的背散射方向,

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} + \boldsymbol{k}_{\mathrm{f}} = 0,$$

存在着相长干涉, 并导致对非相干情况下的强度加倍.

如果 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}$ 与 $-\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$ 间的夹角为 θ, 则对于小的 θ, 相干条件为

$$\boldsymbol{q} \cdot (\boldsymbol{r}_N - \boldsymbol{r}_1) = 2\pi\theta|\boldsymbol{r}_N - \boldsymbol{r}_1|/\lambda < 1. \tag{9.2.3}$$

在扩散极限下,

$$|\boldsymbol{r}_N - \boldsymbol{r}_1|^2 \approx D(t_N - t_1) \approx lL^*/3,$$

这里 $D = lv_{\mathrm{eff}}/3$ 是光子扩散系数, l 是弹性平均自由程, v_{eff} 是有效速度, L^* 是路径 γ 的总长度. 因而长度为 L^* 的路径对相干强度有贡献的角度小于

$$\theta_m = \lambda/(2\pi\sqrt{lL^*/3}). \tag{9.2.4}$$

光波受到无规分布散射体的多重散射将影响到背散射锥区光强的宽度和增强因子. 实验上发现, 光强的宽度和增强因子都是样品深度的函数. 使用差分技术

后, 实验结果绘于图 9.2.4(a). 图中所示的就是透入到介电板较深部分的光的分布. 随着样品厚度的增加, 可以合理地假设 $L^* \propto L$, 则角度 θ 的减小与理论分析 $\theta \sim L^{-1/2}$ 相一致. 从扩散理论算得的理论强度轮廓示于图 9.2.4(b). 计算得到的锥区和实验得到的锥区形状、宽度和相对强度均符合得很好. 值得注意, 细微粒子对光波的多重散射可使光波陷在一个有限区域来回运转. 这在某种程度上和光波在激光腔体中来回反射相似, 如介质具有光增益的性质, 就可以用来制造无规激光器 (random laser)①.

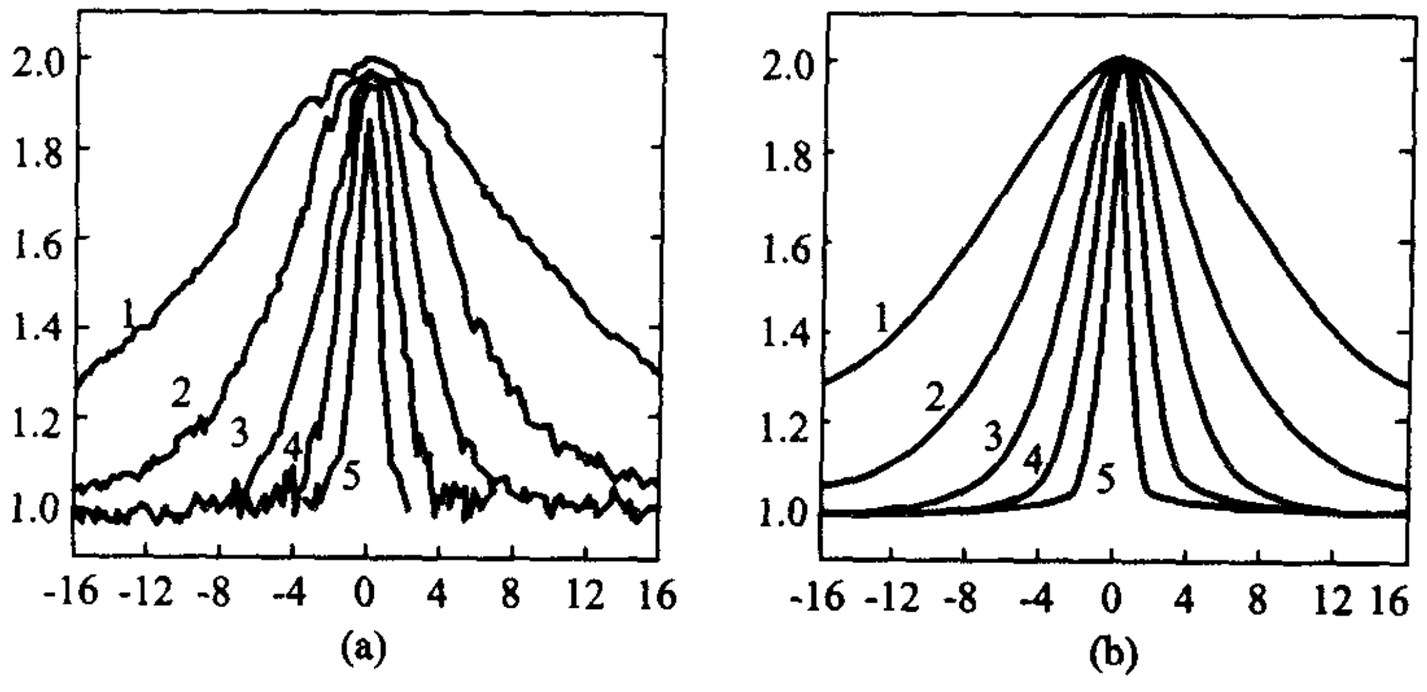


图 9.2.4 光背散射图样. (a) 实验结果; (b) 计算结果. 引自 M.B.van der Mark, et al., Phys. Rev. B, 1988, 37: 3575

§9.2.2 依赖于尺寸的扩散系数

我们已经强调, 在无序系统中扩散过程可用来描述电子及光子的运动. 如果所考虑的长度尺寸比弹性自由程 l 大, 则可方便地认为粒子在作无规行走, 其中扩散系数由 $D = vl/3$ 给出, 这里 v 是粒子的有效速度. 但是经典无规行走是不完善的, 因为电子和光子存在波动性, 故它们的扩散过程必须用振幅而不是用概率来描述. 各种可能路径之间的干涉才是在计算波输运时必须考虑的. 在这种情况下, 有必要对波传播的扩散系数作出明确的定义.

这个新的定义不再把扩散系数看成一个局部变量, 而应由通过整个无序介质的相干波干涉来确定. 当散射非常微弱时, 它就退化为由介质中有效的传播速度 v_{eff} 和平均自由程 l 的乘积. 它给出我们熟知的扩散系数. 开始出现定域化时的扩散系数 D 将依赖于整个样品的尺寸 L. 为清楚而不失一般性起见, 下面我们以电磁波作为例子.

---

①无规激光器的理论建议见 V.S.Letokhov. Sov. Phys: J Exp. Theore.t Phys., 1968, 26: 835 (1968); 实验的实践可参阅 C.Couedard, et al. J Opt. Soc. Am. B, 1993, 10: 2358;N.M.Lawandy, et al.. Nature, 1994, 368: 436; D.S.Wiersma, A.Lagendijk. Phys. Rev. E, 1996, 54: 4256.

当把波的干涉尤其是相干背散射纳入波的扩散理论时, 导致了如图 9.2.5 所示的输运的重正化图像. 在波的干涉对输运起重要作用的场合, 从光子作经典无规行走的意义上说, 波能量的散布根本就不是扩散的. 幸运的是, 有一个可以在这里应用经典扩散概念的途径. 在一个无规介质中, 有理由期望相隔很远的散射体平均上并不给经典图像带来大的干涉修正. 因为涨落是显著的, 所以就存一个有限的相干长度 $\xi_c \geqslant l$, 它表示这样一个尺度, 在这个尺度确定的相干体积内考虑任意点的有效扩散系数时必须计及干涉效应. 也就是说, 在相干体积 ξ_c^d 内波从 O 点扩散到 O' 的概率幅一定互相干涉. 根据光子射入介质的点 O 和检测点 O' 的距离, 光子的有效扩散系数被波的干涉强烈地重正化. 作为一个特殊的例子, 考虑一个线性尺寸为 L 的有限大的样品. 改变样品的尺寸, 可以相干的扩散路径数随之改变, 导致样品内任意一点的有效扩散系数 $D(L)$ 依赖于样品的宏观尺寸 L.

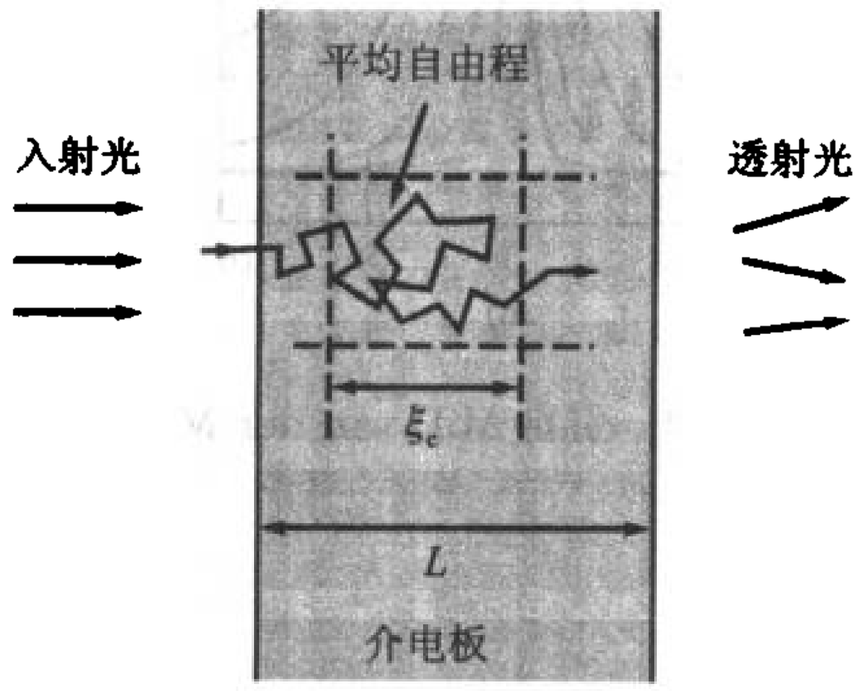


图 9.2.5 初始定域化时光输运的物理图像

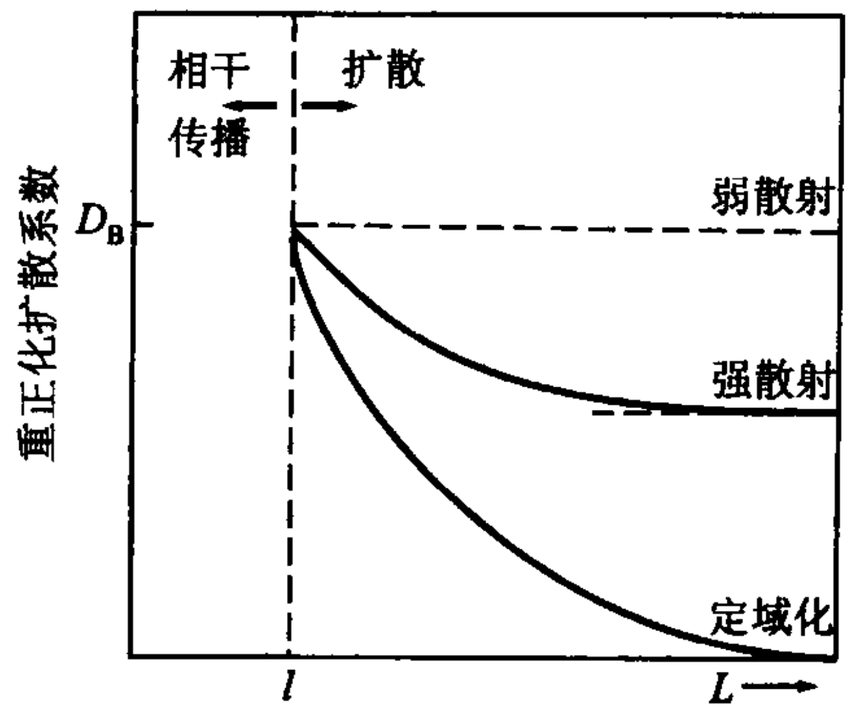


图 9.2.6 当样品尺寸大于平均自由程时重正化的扩散系数随样品尺寸变化的示意图

有许多描述这种物理图像的数学形式. 在开始定域化时, 出现一个新的相干长度 $\xi_c \geqslant l$, 这样在 $l < L < \xi_c$ 的尺度 L 上, 波的传播由于存在相干背散射而本质上是亚扩散的, 干涉对经典扩散的修正是显著的. 在这个范围内, 波能量的传播可用尺度依赖的扩散系数来解释, 其行为可粗略地用 $D(L) \approx (vl/3)(l/L)$ 来表示. 在比 ξ_c 长的尺度上, 光子恢复扩散运动, 只不过扩散系数重整为较低的值 $(vl/3)(l/\xi_c)$. 最后, 我们可以把它们组合成

$$D(L) \approx \frac{vl}{3}\left(\frac{l}{\xi_c} + \frac{l}{L}\right). \tag{9.2.5}$$

图 9.2.6 示意地给出了弱散射、强散射和定域化三种情形下作为样品尺寸函数的重正化扩散系数. D_B 表示扩散系数的经典 Boltzmann 值. 在弱散射极限下, 扩散系数和样品尺寸无关, 这正是经典情形所预期的. 当散射增强后, 扩散系数被重正化为样品尺寸的下降函数, 其渐近值明显地比经典值小, 但在小样品尺度下仍然是可

观察的. 当重正化扩散系数趋于零时, 根据定义就产生了定域态. 在此描绘的物理图像与电子定域化的标度理论是一致的, 这将在后面讨论.

§9.2.3 电导的干涉修正

众所周知, 电导率 σ 与扩散系数 D 满足 §8.1.2 中得到的 Einstein 关系式

$$\sigma = e^2 D g(E_{\mathrm{F}}), \tag{9.2.6}$$

这里 e 是电子电荷, $g(E_{\mathrm{F}})$ 是在 Fermi 面处的态密度. 我们已经知道, 粒子在弱无序介质中的散射导致电子的扩散运动, 于是可以应用半经典方法. 在传统的 Boltzmann 输运理论中, 电子的相继碰撞被认为是互不相关的. 这意味着来自一个特定散射中心的电子多重散射并没有被考虑进去. 但是, 如果存在重复发生这种多重散射的有限概率, 则这种独立散射的基本假设就失效了, 并且关于 σ 的 (9.2.6) 式的正确性也成了问题.

实际上, 与传统的 Boltzmann 理论相反, 我们必须考虑散射波之间的干涉, 于是就产生了增强背散射, 这是一种特殊的散射波的相干迭加. 这种背散射源于量子力学效应, 即电子为 de Broglie 波, 并导致导电性的下降. 如图 9.2.7 所示, 可以考虑在 $t = 0$ 时动量为 $\boldsymbol{k}$, 波函数为 $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ 的电子射入介质, 并被散射体 $1,\cdots,N$ 所散射, 动量从 $\boldsymbol{k}$ 改变到 $\boldsymbol{k}'_1$, $\boldsymbol{k}'_2,\cdots$, 最后变化到 $\boldsymbol{k}'_N = -\boldsymbol{k}$, 动量的转移为 $\boldsymbol{g}_1,\cdots,\boldsymbol{g}_N$; 电子还可以从相反路径发生散射, 即从 $\boldsymbol{k}$ 到 $\boldsymbol{k}''_1$, $\boldsymbol{k}''_2,\cdots$, $\boldsymbol{k}''_N = -\boldsymbol{k}$ 的过程, 动量转移为 $\boldsymbol{g}_N,\cdots,\boldsymbol{g}_1$. 这两个互补过程是时间反演对称的, 即依赖于时间的相位改变 $Et/\hbar$ 是不变的, 因而 A' 和 A'' 的最终振幅是相位相干并且等模的, 即 $|A'| = |A''| = A$. 于是, 与 §9.2.1 中经典波相似, 作为 de Broglie 波的电子的背散射强度为

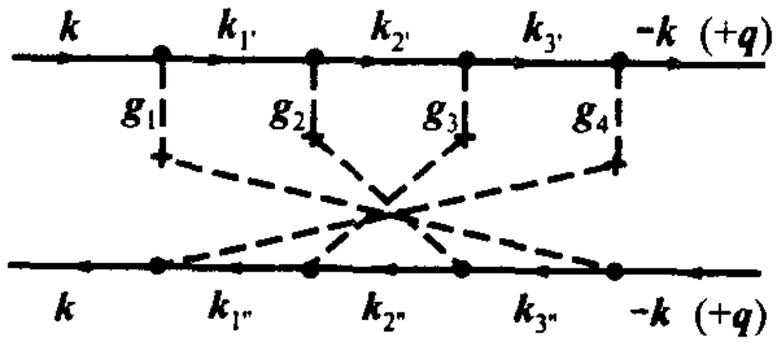


图 9.2.7 传导电子的扩散路径

$$I = |A' + A''|^2 = |A'|^2 + |A''|^2 + A'^{*}A'' + A'A''^{*} = 4|A|^2 = 2\times 2|A|^2. \tag{9.2.7}$$

这将使得电导率 σ 下降.

电子的特征波长为 Fermi 波长 $\lambda_{\mathrm{F}} = 2\pi/k_{\mathrm{F}}$. 弱无序意味着平均自由程 l 满足 $l \gg \lambda_{\mathrm{F}}$. 我们从金属区开始, 检查定域化的前兆效应, 即背散射怎样产生对金属电导率 σ 的修正 $\delta\sigma$. 鉴于预期电导率会减弱, $\delta\sigma$ 的符号应该是负的. 这种变化正比于扩散期间出现一条闭合回路的概率. 考虑一个 d 维的管子, 其直径为 λ_{F}, 截面为 $\lambda_{\mathrm{F}}^{d-1}$, 如图 9.2.8 所示. 在时间间隔 $\mathrm{d}t$ 内, 粒子移动一个距离 $v_{\mathrm{F}}\mathrm{d}t$. 另一方面, 扩散粒子最大的可能体积由 (9.1.5) 式的 V_{d} 给出. 于是, 一个粒子处于一个封闭管子的

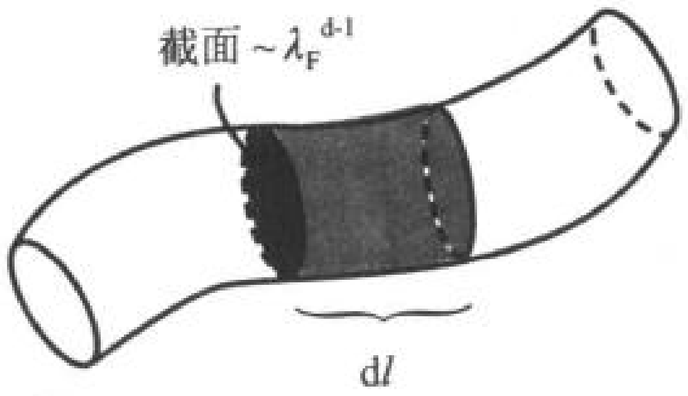


图 9.2.8 直径为 $\lambda_F = h/mv_F$ 的 d 维量子力学轨迹的放大截面图

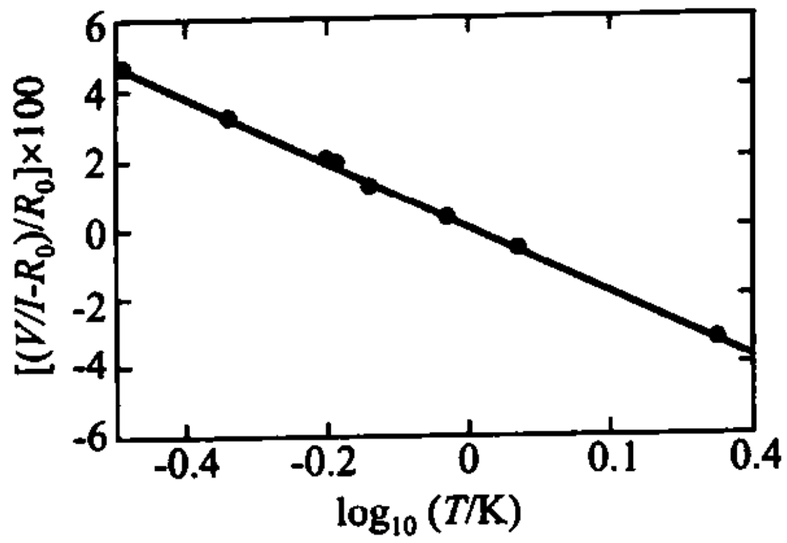


图 9.2.9 无序 Au-Pd 薄膜的电阻与温度的依赖关系. 引自 G.J.Dolan, D.D.Osheroff. Phys. Rev. Lett., 1979, 43: 721

概率由积分这两个体积的比给出:

$$P = \int_{\tau}^{\tau_{\rm in}} \frac{\mathrm{dV}}{V_{\rm d}} = v_{\rm F}\lambda_{\rm F}^{d-1} \int_{\tau}^{\tau_{\rm in}} \frac{\mathrm{d}t}{(Dt)^{d/2}}. \tag{9.2.8}$$

这个由唯象图像给出的表达式与 §9.1.3 中利用经典扩散方程得到的结果是一致的. (9.2.8) 式中积分所取的时间范围是 $\tau < t < \tau_{\rm in}$, 这里 τ 是一次弹性碰撞的时间, $\tau_{\rm in}$ 为系统中非弹性弛豫时间. 后者确定了路径上可能发生振幅相干干涉的最大时间. 于是, 电导率修正可以表示为

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} \propto -\kappa \times \begin{cases} (\tau_{\rm in}/\tau)^{1/2}, & d = 1; \\ \hbar \ln(\tau_{\rm in}/\tau), & d = 2; \\ \hbar^2(\tau_{\rm in}/\tau)^{-1/2}, & d = 3. \end{cases} \tag{9.2.9}$$

这里 κ 是无序参量. 假设当温度 $T \to 0$ 时, 非弹性弛豫速率随 T 按某一幂律趋于零, 即 $1/\tau_{\rm in} \propto T^p$, 这里 p 是一个正常数, 于是 (9.2.9) 式变成

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} \propto -\kappa \times \begin{cases} T^{-p/2}, & d = 1; \\ \hbar p \ln(1/T), & d = 2; \\ \hbar^2 T^{p/2}, & d = 3. \end{cases} \tag{9.2.10}$$

这个表达式给出了电导率的温度依赖性. 显然对于 $d = 2$ 和 $d = 3$ 的情形, 修正来源于量子力学效应, 当 $\hbar \to 0$ 时, 修正将消失. 但 $d = 1$ 的情形与经典一致, 因为只允许正向和背向散射, 所有路径一定是闭合的. 图 9.2.9 给出了实验测量上得到的无序合金薄膜的电阻 – 温度关系, 验证了上式中二维的结果.

§9.3 强定域化

我们已经在第七章处理了单个杂质引起的电子局域模, 又在上一节讨论了弱

无序导致的增强背散射. 这里将主要考虑强无序系统的单电子定域化, 及其带来的一些物理效应, 同时也将简略地讨论光子的强定域化.

§9.3.1 连续渗流模型

阐明无序对电子影响的一个非常简单的方法是渗流模型. 在第四章中我们介绍了渗流的概念. 这里替代格点或键的渗流, 我们考虑连续渗流, 它模拟了一个电子在导体与绝缘体的无规混合物中运动的情况.

现在问题可以看作是一个能量为 E 的经典粒子在空间中的运动. 该空间可以根据无规势 $V(\boldsymbol{r})$ 而分成两部分, 一个是 $E > V(\boldsymbol{r})$ 的允许区, 另一个是 $E < V(\boldsymbol{r})$ 的禁止区. 在图 9.3.1 中给出了一个粒子在水面上运动的示意图, 该水面就相当于一个高度为 E 的能量面. 水位较低时只有湖泊存在, 所以粒子是定域化的; 随着水位的升高, 出现了连结湖泊的运河, 粒子开始退定域化; 再升高水位, 运河延伸到无限, 出现了大洋, 这时粒子就离域化了. 突出水面的山尖依然存在, 作为扩展态的散射中心.

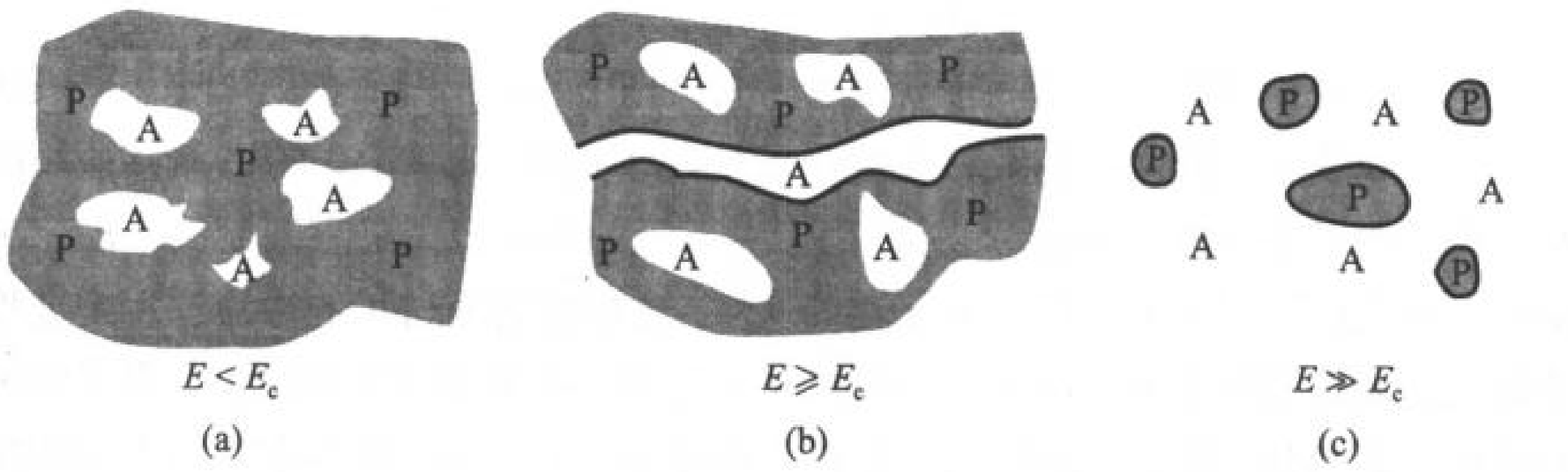


图 9.3.1 经典粒子在无规势中的运动

正像格点渗流中的占有概率 p, 连续渗流模型中也存在一个量 $p(E)$. 这个量给出了对能量为 E 的粒子的允许区的空间分量, 故

$$p(E) \equiv \int_{E>V(\boldsymbol{r})} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \Big/ \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{9.3.1}$$

显然, $p(E) \leqslant 1$, 且随 E 单调增加. 可以期望, 存在一个逾渗阈值 p_c, 当依赖于能量的空间允许区的比例 $p(E)$ 超过 p_c 时将出现无限扩展的允许区. 相应于 p_c, 可以找到能量阈值 E_c, 它满足如下关系

$$p(E_c) = p_c. \tag{9.3.2}$$

对二维系统中的很大一部分无规势, $p_c = 1/2$. 这是因为湖泊 – 大洋转变是大陆 – 岛屿转变的拓扑镜像. 对于一维情形由于不能像在高维情况下那样绕过势垒

$E < V(\boldsymbol{r})$, 显然有 $p_c = 1$. 对于三维情形, 还没有精确的结果, 但是对很多情形下的一个合理的估计是 $p_c \approx 0.16$.

严格地说, 电子并不是经典粒子, 而是服从量子力学规律的, 因此处在 $E < V(\boldsymbol{r})$ 区域时仍有一定的隧穿概率逃逸到邻近区域. 我们可以来分析一下经典连续渗流模型和量子力学方法的一些不同. 第一个是关于 $E > E_c$ 的态的本质. 在经典情形下, 湖泊可以和大洋共存. 这就意味着在同样的能量下存在扩展态时定域态仍然可以存在. 这与量子力学相抵触. 一个定域态波函数不可避免地要和同能量的扩展态波包相混合. 这样正如后面在图 9.3.3 中所示的那样, 在能谱上定域态和扩展态将被阈值能量截然分开. 第二个是关于这两种图像的维度依赖性. 一维情形下, 经典渗流模型和量子力学结果一样, 无序使得所有的态都是局域的. 逾渗转变出现在二维或更高的维度, 而量子的局域 – 离域转变只有在高于二维时出现, $d = 2$ 是临界维数. 这个问题将在后面讨论. 除了以上两点差别之外, 还有一个周期结构中的 Bloch 态和渗流模型中的扩展态的差别. 在晶体中 Bloch 态是电子在等价的格点上出现概率相同的扩展态. 在无序系统中渗流模型意义下的扩展态波函数可以趋于无限, 但 $|\psi|^2$ 在空间有很大的涨落.

连续渗流模型给了我们关于无序系统中的扩展态、定域态、局域 – 离域转变的一些直观认识. 但这种途径只在特定的情况下适用, 即 $V(\boldsymbol{r})$ 的拓扑特征长度远大于典型的电子的 de Broglie 波长, 因而对电子的适用范围是有限制的. 另一方面, 我们也可以把经典渗流推广到量子渗流去①. 这时在前面讨论的渗流过程中要增加考虑波的弱定域化效应. 容易从物理图像上得到一个有意义的结论, 即量子渗流阈值应高于经典值. 理论研究特别是数值计算证实了这一点. 近年来实验上发现的金属颗粒膜中的巨 Hall 效应可以用量子渗流模型来给出比较合理的解释②.

§9.3.2 Anderson 模型

现在我们转到量子模型上来作进一步的讨论. 1958 年 Anderson 首先研究了在无规势场中电子的扩散, 发现无规势足够强时电子波发生定域化. Anderson 建立的电子在无序固体中运动的量子理论是一个单电子的紧束缚模型. 这个模型从 Hamilton 量

$$\mathcal{H} = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i \neq j} t_{ij} |i\rangle\langle j| \tag{9.3.3}$$

出发, 式中 $|i\rangle$ 是用 Dirac 符号表示的第 i 个格点的态矢量, ε_i 是第 i 格点的电子能级, 而 t_{ij} 是 i 格点和 j 格点间的转移积分. 在 Anderson 模型中, 考虑到一般无序固体里邻近格点的距离大致相等, 故假定所有的 t_{ij} 都是相等的, 即 $t_{ij} = t$; 然而 ε_i

①C.M.Soukoulis, et al. Phys. Rev. B, 1987, 36: 8649.
②X.X.Zhang, et al. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 5562.

是从宽度为 W 的能量分布中随机选取的, 如图 9.3.2 所示, $-W/2 \leqslant \varepsilon_i \leqslant W/2$. 该模型被称为对角无序模型, 因为无序出现在对角元素上. 要作进一步的处理就要知道能量的概率分布. 为了数学上的方便, 这里选取均匀分布

$$p(E) = \frac{1}{W}. \tag{9.3.4}$$

当然也可以采用其它的一些能量分布, 如 Lorentz 分布, 但是基本的物理结果是一样的.

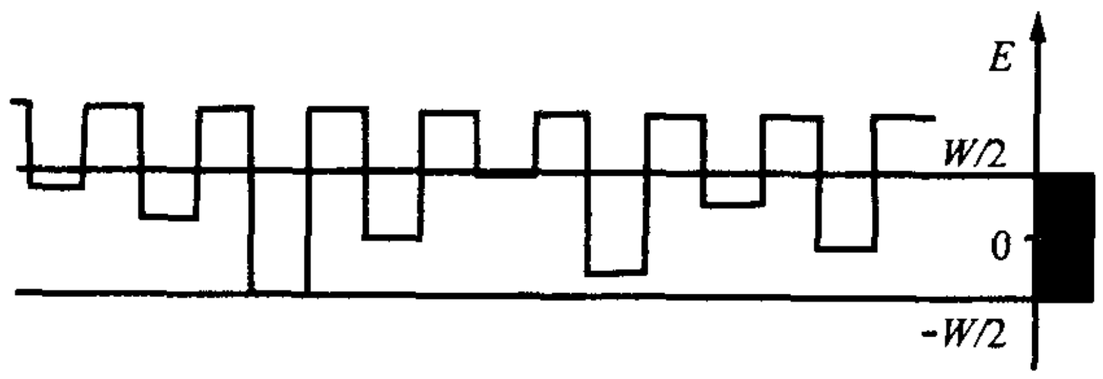


图 9.3.2 Anderson 模型里能量的无序分布

讨论这个模型的最简单的方法是波函数的紧束缚展开

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |i\rangle, \tag{9.3.5}$$

式中 $|i\rangle$ 就是以格点 i 为中心的原子轨道. 如果 $|\psi\rangle$ 是满足 $\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ 的本征态, 我们就可以得到关于概率幅 a_i 的矩阵方程

$$Ea_i = \varepsilon_i a_i + \sum_j t_{ij} a_j, \tag{9.3.6}$$

由此得出定态解. 如果考虑含时运动方程

$$\frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t} = E_i a_i + \sum_j t_{ij} a_j, \tag{9.3.7}$$

就可以给出定域态的定义. 假定在 $t = 0$ 时刻一个电子位于 i 格点上, 则初始条件为 $a_i(t = 0) = 1$, 而对于其余 $j \neq i$ 有 $a_j = 0$. 原则上这些初始条件通过 (9.3.7) 式确定了系统以后的演化. 我们可以检验 t 趋于无穷时的 $a_i(t)$ 值. 如果 $a_i(t \to \infty) = 0$, 则电子处于扩展态; 但如果 $a_i(t \to \infty) = 0$ 是一个有限值的话, 电子只能处在 i 格点周围的区域里, 因而处于定域态.

进一步地简化, 采用最近邻近似, (9.3.6) 式可以改写为

$$Ea_i = \varepsilon_i a_i + t \sum_{\alpha=1}^{z} a_{i+\alpha}, \tag{9.3.8}$$

这里 t 是最近邻之间的转移积分, 求和遍及 i 格点的 z 个最近邻格点. 考察一些极限情况是有意义的. 一个极限情况是 $W=0$, 对应于所有的格点具有相同的能量, 即没有无序. 晶体紧束缚近似的能带宽度为

$$B = 2zt. \tag{9.3.9}$$

另一个相反的极端情况是让 W 取有限值而保留 (9.3.4) 式中 ε_i 的分布形式, 但把 t 设为 0. 去掉了格点间的耦合后, 能带宽度 $B=0$, 这时的解就是每个格点的原子轨道函数, 初始状态保持不变, 就是 $a_i=1$ 和 $j\neq i$ 时有 $a_j=0$.

介于两种极限情况之间时, W 和 B 都是有限值, 显然两者的比值

$$\delta = W/B \tag{9.3.10}$$

表示了无序和有序之间的竞争. 可以期望, 存在一个临界值 δ_{c}, 它决定了当无序增加时离域化向定域化的转变, 或是相反. 要得到无序参数 δ 的这一临界值, Anderson 采用了完整的基于微扰论的 Green 函数方法, 但是比较复杂. 这里我们从强无序 $W\gg B$ 的极限出发给出一个定性的讨论①.

我们可以从定域化极限 $B=0$ 开始, 然后加上小量 t, 并把参数 $t/(\varepsilon_i-\varepsilon_j)$ 看作微扰. 首先考虑 $a_i=1$, $a_j=0$ $(j\neq i)$. 一级微扰以 $t/(\varepsilon_i-\varepsilon_j)$ 的幅度把该态和邻近格点的态混合起来, 更高阶的微扰加入这个量的高次幂. 于是, 可以写出

$$|\psi\rangle = |i\rangle + \frac{t}{\varepsilon_i-\varepsilon_j}|j\rangle + \cdots \tag{9.3.11}$$

问题是定域化被破坏而扩展态出现之前, $t/(\varepsilon_i-\varepsilon_j)$ 可以为多大. 格点能量 ε_i 和 ε_j 是从宽度为 W 的分布取得的. 假设 ε_i 处于能量分布的中心, 而 z 个近邻格点的 ε_j 以 W/z 均匀分布. 微扰参数 $t/(\varepsilon_i-\varepsilon_j)$ 中最小的分母值为 $|\varepsilon_i-\varepsilon_j|=W/2z$, 因此最大的微扰参数是

$$\frac{t}{\varepsilon_i-\varepsilon_j} = \frac{2zt}{W} = \frac{B}{W}. \tag{9.3.12}$$

如果微扰展开收敛, 则要求 $(B/W)<1$ 是合理的. 当不收敛时就出现了离域化. 定域化和离域化转变在 $B=W$ 时出现. 当 $W>B$ 时在带中心出现定域化, 因此得到 Anderson 定域化判据

$$\delta_{\mathrm{c}} = 1. \tag{9.3.13}$$

这个值小于 Anderson 最初得到的值, 但是和计算机模拟得出的二维和三维结果大致吻合.

① D.J.Thouless. Phys. Rep., 1974, 13: 93.

§9.3.3 迁移率边

基于 Anderson 模型, Mott 提出了迁移率边的设想, 图 9.3.3 是其示意图. 迁移率边是区分定域态和离域态的临界能量 E_{c}. 其经典对应则是渗流模型的阈值. 迁移率边的概念可用于研究发生金属 – 绝缘体转变的掺杂半导体的杂质电导. 通过改变无序度, 特别是掺杂半导体的杂质浓度, Fermi 能级附近的离域态可以被定域化. 这一过程可以改变电导, 从而使材料出现金属 – 绝缘体转变. 这就是 Anderson 转变.

对于小的无序度, 只有带尾的态是局域的. 定域态的能量对应于价带顶或导带底的尾巴. 这些尾巴伸入能隙是因为无序势的存在使得相应的附加态成为合理的. 在每个能带的主要部分内, 态都是扩展的. 对小于临界值的中间无序度, 像图 9.3.3 显示的那样, 有两个能量把定域态从扩展态里分离开来. 这种能量分界线称之为迁移率边. 在无序绝缘体或半导体能隙的两边, 定域态的尾巴延伸至能隙中, 它们可以交叠或不交叠. 两个迁移率边之间的能量间距叫做迁移率隙. 这是晶态半导体能隙概念的直接延伸.

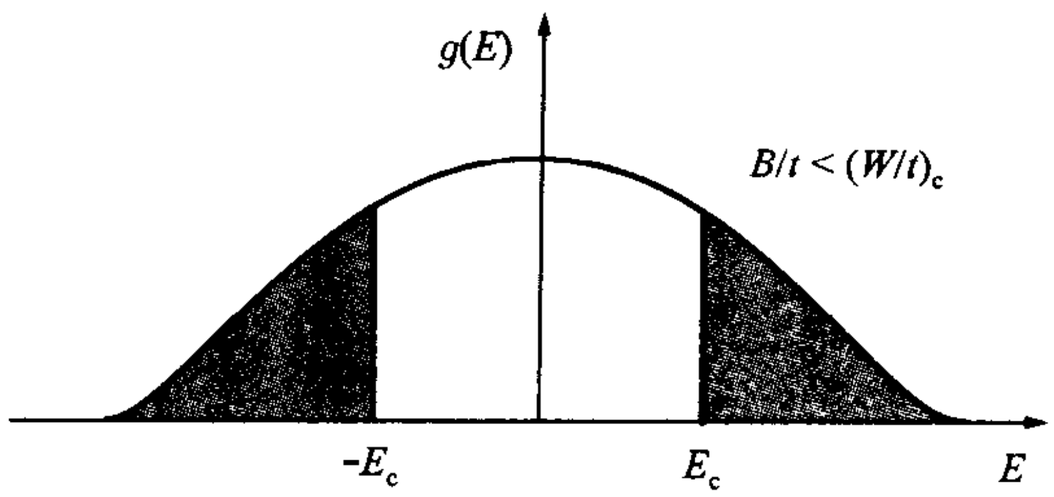


图 9.3.3 迁移率边

Mott (1974) 也强调了采用某些方法如掺杂、加压力或电场来改变无序度, 使得 Fermi 能级 E_{F} 穿越迁移率边, 从而存在使材料发生金属 – 非金属转变即 Anderson 转变的可能性. 这个过程导致电传导的差别, 金属 – 绝缘体转变可能发生. 例如在图 9.3.3 中, 当 $-E_{\mathrm{c}} < E_{\mathrm{F}} < E_{\mathrm{c}}$时, 材料是金属, 在 $T = 0$ 时可以导电; 如果 $E_{\mathrm{F}} < -E_{\mathrm{c}}$ 或 $E_{\mathrm{F}} > E_{\mathrm{c}}$, 则材料不导电, 除非 $T > 0$, 使得电子可以通过热激活从一个定域态到另一个定域态或扩展态. 如果对简并电子气, $g(E_{\mathrm{F}})$ 足够高, 而且位于迁移率隙中, 则材料称之为 Fermi 玻璃.

当单个原子态的能量无规变化的范围大于由相邻原子轨道交叠引起的能带宽度时, 能带中心的态都是定域化的. 图 9.3.4 显示了无序在原始带边产生定域态的效应, 当无序增加时, 带尾变长, 直至最终迁移率边向中心移动并在中央连接起来, 所有态都变为定域化的.

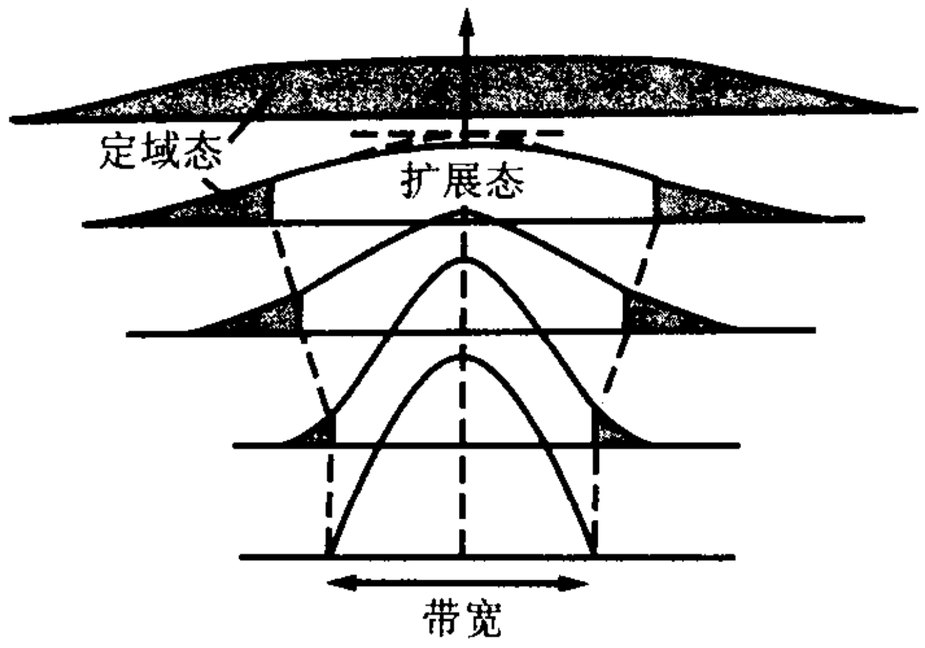


图 9.3.4 在 Anderson 模型里, 无序参数 δ 增加时, 定域态增加

尾态对定域化特别敏感. Thouless 利用渗流提供了一个解释①. 我们可以期望无序格点间量子输运的一个特征. 只要一个格点和邻近格点之间的能量之差小于带宽的某个小分量如 B/z, 则电子在这两个格点间的移动比较容易. 格点间能量差大时, 它们之间等效于脱耦的. 假定以宽度 B/z 来分划能量分布 W 为分立的能量细条, 而以具有相同的能量作为同一类来标记每个格点, 不同类的格点之间不发生交流. 现在问题就转变为一个多色渗流过程. 相应于态密度中心丰厚部分能量细条, 有大量格点, 它们的空间浓度高, 渗流容易发生. 但是对取自带尾的能量细条, 格点数稀疏且空间散布较远, 渗流通道消失, 定域化出现. 这说明在态密度的边缘无序最容易导致定域化.

§9.3.4 Edwards 模型

具有典型金属行为的无序材料中的电子, 就不能很好地用紧束缚近似的波函数来描述. 因此对金属来说, 就不能像 (9.3.5) 式那样把它的本征波函数写成少量原子轨道波函数的线性组合. 与 Anderson 模型相对比, Edwards (1958) 考虑近自由电子模型中散射体的无序分布②. 为此我们需要回到单电子 Schrödinger 方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi \tag{9.3.14}$$

来描述无序固体中导带上的一个电子, $V(\boldsymbol{r})$ 是无规势. 这就是 Edwards 模型.

在 Edwards 模型中, 无规势 $V(\boldsymbol{r})$ 可以这样选取, 使它的平均值为零, 即

$$\langle V(\boldsymbol{r})\rangle = 0, \tag{9.3.15}$$

而空间关联函数满足

$$\langle V(\boldsymbol{r})V(0)\rangle = V_{\mathrm{rms}}^2 e^{-r^2/\xi^2}, \tag{9.3.16}$$

①D.J.Thouless. 见前引文.

②S.F.Edwards. Phil. Mag., 1958, 3: 1020.

这里 $\langle\cdots\rangle$ 代表对系综求平均, $V_{\rm rms}$ 是均方根幅度, 而 ξ 是势阱中无规涨落的尺度. 无序的相干长度定义了一个能量尺度 $\varepsilon_\xi = \hbar^2/2m\xi^2$.

Edwards 模型下的三维的单电子态密度示于图 9.3.5. 弱无序对应于 $V_{rms} \ll \varepsilon_\xi$ 的情形. 对弱无序情形下的电子态, 存在一个强定域态的尾巴, 被称为 Urbach 尾, 当 $E < 0$ 时它被迁移率边 $E_{\rm c} \approx -V_{\rm rms}^2/\varepsilon_\xi$ 所分隔. 连续的隧穿事件允许能量大于 $E_{\rm c}$ 的电子经过缓慢的扩散过程跨越整个固体, 从而传导电流. 而能量低于 $E_{\rm c}$ 的电子被囚禁, 因而不能导电. 然而就现在的考虑来说, 值得注意的是, 只有在强无序 $V_{\rm rms} \gg \varepsilon_\xi$ 的极限情形下, $E > 0$ 的态才可能定域化, 而具有相当负能量的电子容易被囚禁于无规势阱中. 随着无序参量 $V_{\rm rms}$ 的增大, 迁移率边最终进入正的连续区, 如图 9.3.5 上的 E_c'. 电子隧穿出深势阱的概率取决于被囚禁的电子在邻近找到可以隧穿过去的势阱的涨落. 该概率随电子能量的增加而增大. 如能量远大于 $E_{\rm c}'$, 发生散射的尺度变得比电子的 de Broglie 波长要长得多, 电子穿过固体就相对容易.

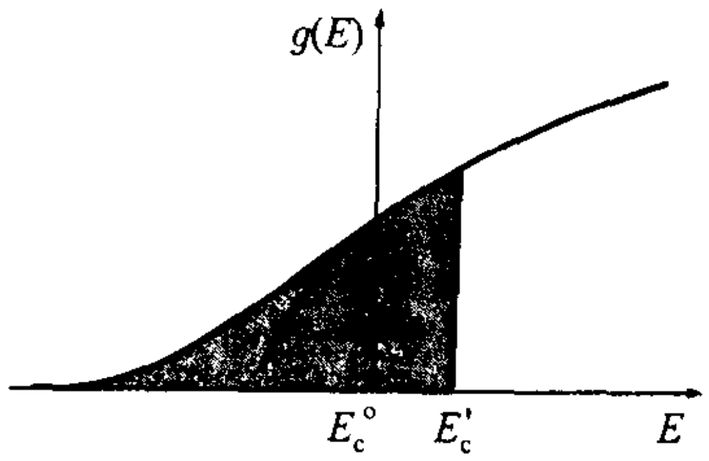


图 9.3.5 在 Gauss 无规势中的电子态密度

§9.3.5 跳跃电导

虽然我们能够利用 Edwards 模型来讨论无序金属的定域化和迁移率边, 但对实际的金属, 无论是晶态, 还是玻璃态, 最可能的特征却表现出相类似的性质. 实验上至今尚缺乏强定域化和金属 – 非金属转变的证据. 事实上, 无论是晶态金属还是玻璃金属, 电子传导都是通过扩展态实现的. 当然金属玻璃和其对应的晶体相比, 其电学性质仍有两个显著的差别, 一是高的电阻率, 另一是对温度不敏感. 两者的来由是存在于金属玻璃中的静态无序, 而附加的热声子引入的动力学无序对电阻率只有很小的影响. 故对金属玻璃电阻率是高且平直的.

我们现在转向半导体和绝缘体的更为有意思的导电性质, 这些材料在零温下电导率为零. 回到图 9.3.3 里电子态密度的示意图, Fermi 能 $E_{\rm F}$ 降至导带和价带之间, 位于晶体的能隙或玻璃的迁移率隙里. 对晶体, $E_{\rm F}$ 处在没有状态的能量; 对玻璃, 它处在定域态的区域. 在两种情况下, 电导率都为零, 因为电子不能运动, 除非加上热运动能.

一个局域电子在零温时不能提供直流电导. 在有限温区, 电子可以被热激发到扩展态, 或者到一个空的定域态. 对后者一个外场将产生一个沿场方向的电流运动, 这被称作跳跃电导. 这意味着一个电子借助于声子进行量子力学隧穿过程, 从一个定域态跳跃到另一个定域态. 利用某些温度依赖性, 我们可以确认定域态的存

在. 依赖温度的跳跃可能不止一种机制. 一个例子是电子跳跃最短距离 r, 被称为最近邻跳跃. 这时假定温度足够高, 克服能量差 $(\varepsilon_j - \varepsilon_i)$ 跳至最近邻是最可能事件. 下面讨论在低温下的另一个例子.

温度 T 足够低时, 跳至空间距离更远但能量靠近 ε_i 的格点 j 的概率更大. 这个想法是 Mott 于 1968 年首先提出来的①, 这个过程被称为变程跳跃. Mott 考虑跃迁概率 p 作为跳跃距离 r、初态和终态能量间距 W 和温度 T 的函数, 给出了对变程跳跃的一个直观的讨论. 对于能量向上的跳跃, 可以写出

$$p \sim \exp(-2\alpha r - W/k_{\mathrm{B}}T). \tag{9.3.17}$$

这个表达式是两个指数因子的乘积. 第一个因子 $\exp(-2\alpha r)$ 代表了距离初始格点 r 地方找到电子的概率, α 是描述大距离上电子波函数指数衰减的定域化长度的倒数. 从多重散射的观点来看, 一个能量为 E 的电子将受到无序分布散射中心的充分散射. 在大于一个特征长度 ξ 的距离上散射子波相消地干涉, 总体上使振幅 $\psi_E(\boldsymbol{r})$ 降低到包络函数以下. 第二个因子 $\exp(-W/k_{\mathrm{B}}T)$ 标志了在克服能量失配 W 上声子数的贡献. 在低温限, 能量为 W 的声子数由 Boltzmann 因子 $\exp(-W/k_{\mathrm{B}}T)$ 给出.

Mott 所强调的要点是存在跳跃距离 r 和失配能量 W 之间的竞争, 意味着占主导地位的跳跃本质上随温度变化. 在较大邻域中包含更多不同能量的格点, 就有更大的概率找到更小的 W. 一个围绕初始格点半径为 r 的球可以表达为

$$(4\pi/3)r^3 W(r) g(E_{\mathrm{F}}) = 1. \tag{9.3.18}$$

非常清楚, $W(r)$ 与 r^{-3} 成正比, 因而是对距离 r 的一次跳跃的最小失配的合理度量. 把这个表达式和 (9.3.17) 式相结合, 对最可能的跳跃距离求最大的 p, 可以得到

$$r = [\alpha k_{\mathrm{B}} T g(E_{\mathrm{F}})]^{-1/4}. \tag{9.3.19}$$

假定最可能的跃迁速率决定了跳跃电导率, 我们得到

$$\sigma \sim \exp(-A/T^{1/4}), \tag{9.3.20}$$

这里

$$A = [\alpha^3/k_{\mathrm{B}} g(E_{\mathrm{F}})]^{1/4}. \tag{9.3.21}$$

这个 $T^{1/4}$ 律是变程跳跃的特征, 它也可以从渗流模型来论证②. 推广到 d 维空间, 1/4 将用 $1/(d+1)$ 来替代. Mott 关于变程跳跃电导的预言在大量非晶半导体的实验中得到了验证.

①N.F.Mott. Phil. Mag., 1968, 17: 1259.

②V.Ambegaokar, B.I.Halperin, J.S.Langer. Phys. Rev., 1974, 4: 2612.

§9.3.6 光的强定域化

电子定域化现象是 Anderson 在 1958 年首先讨论的, 但是它令人信服地被完全接受还是在 20 世纪 80 年代, 因为那时发现了光子的散射和干涉与电子情形的相似性. 光可以在适当组合的无序介电微结构中被定域化.

研究电子的定域化十分困难, 因为不可避免地要涉及到电子 – 电子, 电子 – 声子的互作用. 然而光的定域化完全是由于相干多重散射和干涉导致的, 可以简单地从经典电磁学的角度来理解. 但值得注意, 光的定域化只有在相干多重散射的尺度降至它本身的波长时才有可能发生.

考虑在无序非损耗介电微结构中传播的频率为 ω 的单色电磁波. 从 Maxwell 方程组出发来处理电磁波的传播, 其中电场矢量 E 的波动方程可以写为

$$-\nabla^2 \boldsymbol{E} + \nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{E}) - \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{E} = \epsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2}\boldsymbol{E}, \tag{9.3.22}$$

这里介电常数

$$\epsilon(\boldsymbol{r}) = \epsilon_0 + \epsilon_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{r}), \tag{9.3.23}$$

包括两部分, 常数部分 ϵ_0 和无规涨落部分 $\epsilon_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{r})$, 后者满足

$$\langle \epsilon_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{r}) \rangle = 0. \tag{9.3.24}$$

在非损耗材料中, 介电常数 $\epsilon(\boldsymbol{r})$ 处处都是正实数.

对照 Schrödinger 方程和 Maxwell 方程组, 可以发现, $\epsilon_0\omega^2/c^2$ 总是正的, 这排除了在负深势阱中出现电磁波束缚态的可能性. 值得注意的是, 不像在电子系统中降低电子的能量可以增强定域化, 降低光子能量, 即令 $\omega \to 0$, 反而导致散射的完全消失; 相反的极限情况是 ω 趋于高频, 此时属于几何光学范围, 对光学输运的干涉修正变得很小. 在这两种极限下, 电磁波都是扩展的而非定域化的. 因而与熟悉的电子定域化的图像略有不同, 定域化的光波必须处于连续正能谱的中间频段. 因为电磁波的频率从 γ 射线到无线电波, 所以定域化只出现在中间频段, 同时依赖于散射体的尺寸、不同电介质的比率和分布状况.

经典弹性平均自由程 l 以及波长 λ 在定域化中是极为重要的. 波的相干性导致在无序媒质中光强的空间涨落很大. 如果 $l \gg \lambda$, 涨落的平均效应给出这样的物理图像, 即电磁波通过非干涉的多重散射的输运途径, 导致了波能量的输运从大尺度来看本质上是扩散的, 所有的态都是扩展态.

在 $\lambda \sim l$ 的强无序媒质中, 多重散射路径之间的干涉对平均输运性质有强烈的修正, 发生了从扩展态到定域化简正模的转化. 定域化条件可以写为 Ioffe-Regel 定则:

$$2\pi l/\lambda \approx 1. \tag{9.3.25}$$

图 9.3.6 给出了弹性平均自由程 l 随波长 λ 的变化行为. 由图可知, 在高频和低频段都可以有扩展态, 而在强无序媒质中, 可能存在 $2\pi l/\lambda \approx 1$ 的波长范围, 在此范围内波发生定域化, 这对应于一个很窄的频段. 关于光的定域化问题我们感兴趣的就是这一中间频率范围.

以上讨论的是关于自由光子对独立散射体的多重散射. 但从单体散射或是微观共振的角度看, 定域化的自由光子判据很难被满足.

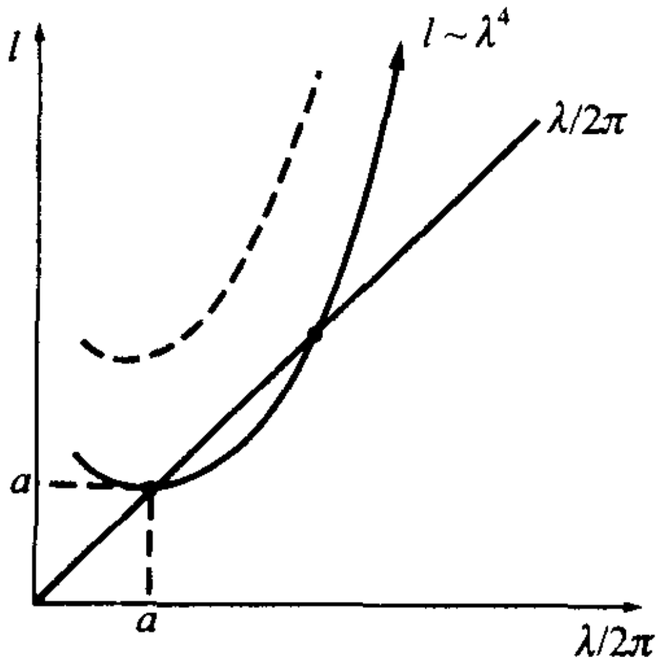


图 9.3.6 弹性平均自由程 l 作为波长 λ 的函数的行为. 虚线代表的稀疏散射体不会导致定域化. 引自 S.John. Phys. Rev. Lett., 1984, 53: 2169

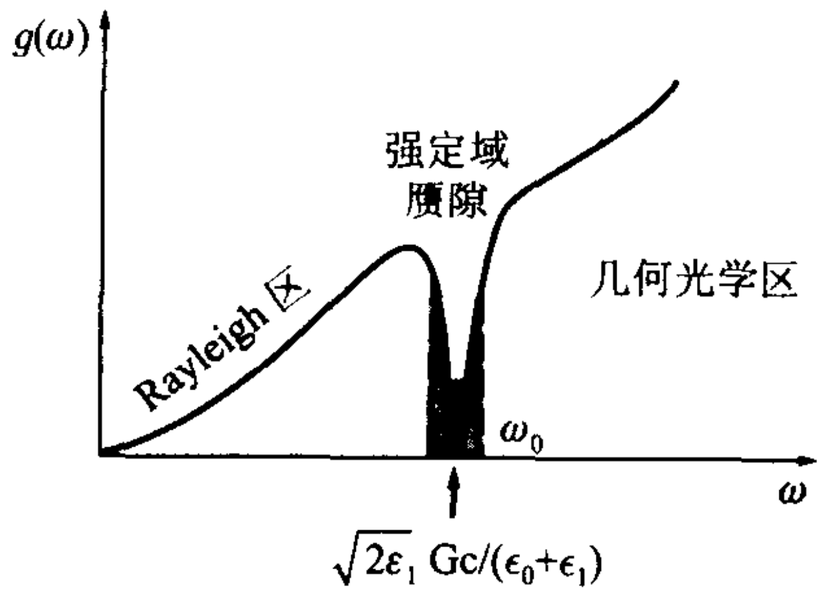


图 9.3.7 无序相干结构的电子态密度, 在低频 Rayleigh 散射区和高频几何光学区之间存在强定域化的赝隙. 引自 S.John. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2468

还有一种讨论光定域化的方法, 那就是从散射体被相干地放在列阵上着手. 最熟悉的例子就是第五章介绍的光子晶体. 现在考虑 (9.3.23) 式中的 $\epsilon_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{r})$ 包含两部分,

$$\epsilon_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{r}) = \epsilon_1(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r}), \tag{9.3.26}$$

这里 $\epsilon_1(\boldsymbol{r})$ 像 (7.1.6) 式一样是空间周期函数, 因此可以 Fourier 展开为

$$\epsilon_1(\boldsymbol{r}) = \epsilon_1 \sum_{\boldsymbol{G}} U_{\boldsymbol{G}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{9.3.27}$$

而 $V(\boldsymbol{r})$ 是对原始周期介电常数的微扰. 上式中对 $\boldsymbol{G}$ 求和遍及相应的倒格点, 其对应于主要 Fourier 分量 $U_{\boldsymbol{G}}$ 的值使具有波矢 $\boldsymbol{k}$ 的光子满足 Bragg 条件 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{G} = (1/2)G$. 若假设 $V(\boldsymbol{r}) = 0$, 则得到周期介电结构, 从而给出光子的能带和能隙.

光子态密度中能隙的存在, 对确定光的输运性质和定域化至关重要. 上面讨论的自由光子的 Ioffe-Regle 条件使用了自由光子态密度的假定, 而完全忽略了能隙存在的可能性以及能隙对传播态相应的修正. 能量刚好低于禁带的行波的电场幅

度可以用波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的自由光子以及它的 Bragg 反射波 $(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G})$ 的线性叠加来很好地近似. 作为微扰引入的无序 $V(\boldsymbol{r})$ 在带隙中引起了定域化, 如图 9.3.7 所示. 带隙的存在保证了强定域化, 并使得在某些频率范围内存在光子能带尾态, 类似于电子系统中的 Urbach 尾态. 这里的物理图像和 Ioffe-Regel 的自由光子情形是完全不同的.

上面已经讨论了两种极端情况, 但在实际的无序系统中, 能带图像和单体散射方法可能是互补的. 在稀疏非相干极限的散射体中, 用微观共振图像就足够了, 而在高密度强相关极限的散射体中, 宏观共振是主要的. 为了研究中间频段的经典波的定域化问题, 把这两种不同的概念同时考虑可能更合适一些.

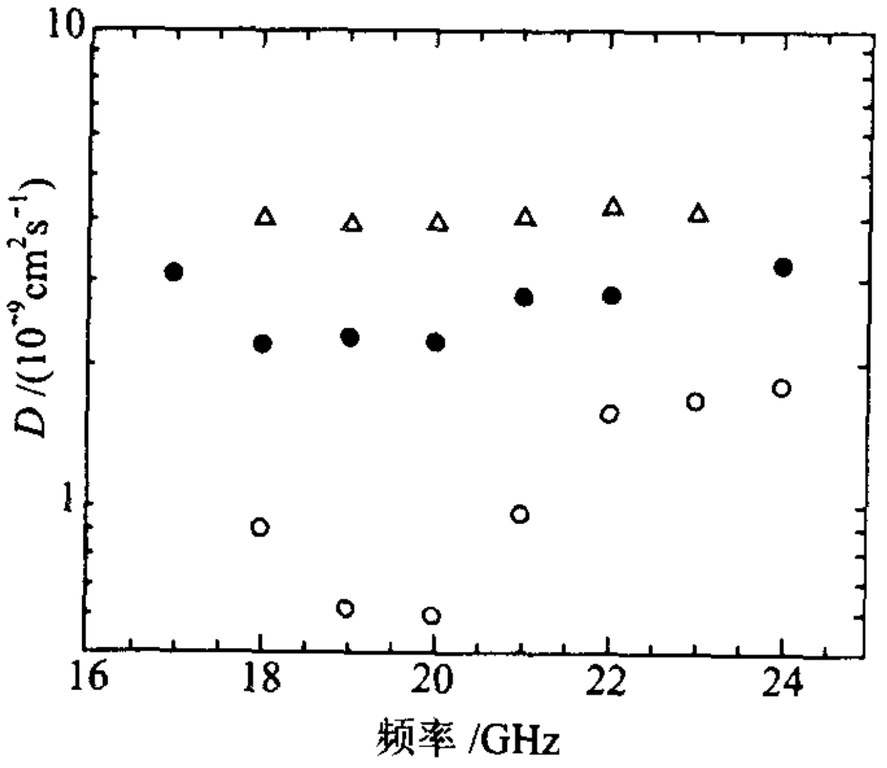


图 9.3.8 扩散系数 D 与频率关系的实验结果, 其中三角、点和圆圈分别代表填充因子 $f=0.20,\ 0.25,\ 0.35$. 引自 A.Z.Genack, N. Garcia. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 2064

实验上人们对光子定域化的研究已经做了很多努力, 而且有了一些观察结果的报道. Genack 和 Garcia 于 1991 年在三维无规样品中进行了实验. 他们的样品是金属铝和电介质聚四氟乙烯球的无规混和. 结果在一个很窄的频段发现了微波的定域化. 图 9.3.8 给出了他们的实验结果, 从扩散系数 D 随填充比例和频率的变化可以看出, 最强的散射出现在金属的填充分量 $f=0.35$ 和频率 $\nu=19\,\mathrm{GHz}$ 附近. 其中 f 是样品中电磁波由于金属表面反射而不能进入的那一部分的比例. 在实验中, 填充分量和样品长度相关. 实验结果和理论得到的定域化公式 (9.2.5) 相符合.

参考文献

[1] Ziman J M. Models of Disorder. Cambridge: Cambridge University Press, 1979

[2] Edwards S F. Localization via the Edwards model. Int. J Mod. Phys. B, 1992, 6:, 1583

[3] Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. New York: John Wiley & Sons, 1983

[4] John S. The localization of light and other classical waves in disordered media. Comments Cond. Mat. Phys., 1988, 14: 193

[5] Mott N F. Metal-Insulator Transitions. London: Taylor and Francis, 1974; 2nd ed. 1990

[6] Sheng P (沈平). Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena. San Diego: Academic Press, 1995

[7] Lee P A, Ramakrishnan T V. Disordered electron systems. Rev. Mod. Phys., 1985, 57: 287

[8] Vollhardt D, Wolfle P. Self-consistent theory of Anderson localization. in Electronic Phase transition. (Hanke W, Kopaev Yu V. eds.) Amsterdam: Elsevier Science Publisher B V, 1992

[9] Cusack N E. The Physics of Structurally Disordered Matter. Bristol: Adam Hilger, 1987

第十章　介观量子输运

大量微观粒子组成的大块物质的电子动力学性质可通过计算许多微观组态的平均值得到. 尽管宏观物体的各个组元的量子行为在一定空间尺度范围内是重要的, 特别是在几个晶格间距的尺度中, 但这种量子行为在整个物体内通常却是不相关联的. 相反, 波动性在介观系统的电子输运中占支配地位. 在这里半经典方法将不再适用. 与波的相干性有关的量子现象很多, 下面将在几个主要方面予以介绍.

§10.1　介观系统的特点

可以说, 介观系统在空间尺寸上介于宏观和微观之间, 但这种说法有点笼统. 介观系统电子行为的主要特征是电子通过样品之后仍能保持自己波函数的相位相干性. 这就对样品的尺寸和温度加上了严格的限制.

§10.1.1　介观结构的界定

一方面, 在微观尺寸范围的系统里, 例如 0.1 nm 左右尺度的一个原子或一个小分子, 所有的能级都是分立的. 因而, 系统的物理性质主要由量子行为控制. 另一方面, 对于一个尺寸大于 1 mm 的宏观样品, 通常经典的或半经典的处理方法是适用的. 例如, 电导率是由平均散射率决定的. 在各向同性近似中, Boltzmann 输运理论给出的电导率是 $\sigma_0 = ne^2\tau(E_{\rm F})/m^*$, 这一结果已在 §8.1.1 中给出. 室温下, 由于晶格振动导致的电子非弹性散射的速率非常高, 非弹性散射时间 $\tau_{\rm in}$ 满足 $1/\tau_{\rm in} \approx k_{\rm B}T/\hbar \approx 10^{13}\ {\rm s}^{-1}$, 因此有 $\tau_{\rm in} \approx 10^{-13}$ s. 相位信息总是被破坏掉的, 因为 Fermi 速度 $v_{\rm F} \approx 10^8$ cm/s, 非弹性散射平均自由程为 $l_{\rm in} = v_{\rm F}\tau_{\rm in} \approx 100$ nm, 而电子保持相位相干性的典型距离只有 $l \sim 10$ nm, 这一距离就是弹性散射自由程. 因此, 这种情况下电子可作为半经典粒子处理, 波动特征可被忽略, 只有电导率的局域干涉修正需要计及, 这已在 §9.2.3 中讨论过.

随着微加工技术 (诸如分子束外延及光学和电子束蚀刻) 得到发展之后, 尺寸 L 小于 1 μm 的金属或半导体样品已经可以制备. 所谓纳米结构, 例如某一方向上有纳米尺寸的半导体超晶格等, 在前面已有所讨论; 接下来, 我们所涉及到的样品的尺寸将在不止一个方向上很小. 对于这些样品, 如果温度低到 $T < 1$K, 波的相干长度将大于样品尺寸, Boltzmann 方程将不再适用于描述电子的输运. 它们的物理行为介于熟悉的宏观半经典图像和原子或分子的描述方法之间. 因此, 很明显, 存在一个介于微观尺度和宏观尺度之间的尺寸, 低温时, 量子相干性对于具有此尺寸的系统极为重要, 并在其许多物理性质上表现出来. 这就界定了介观结构.

低温下电子的有效相干长度可达到微观特征长度的 100~10000 倍, 而关联作用牵涉到多于 10^{11} 个粒子. 最重要的量是相位相干长度, 被定义为 $L_\phi \equiv \sqrt{D\tau_{\rm in}}$, 这里 D 是扩散系数. 非弹性散射率 $1/\tau_{\rm in}$ 随温度 T 下降. 对于一个尺寸约为 1μm 的样品, 当温度 $T < 1$K 时, 已达到介观区. 这种情况下, 只存在弹性杂质散射. 弹性杂质散射是保持电子相位相干性的. 于是, 很多的量子现象, 包括量子化电导、Aharanov-Bohm 效应、弱定域化、磁指纹等, 在小尺度的金属或半导体样品中被观察到. 事实上, 在各种宏观无序系统中, 除了有电子的强定域化, 还有由相干效应引起的弱定域化. 弱定域化可以看作是体材料中的介观效应. 另一方面, 经典波在无序材料中的传播, 波动的相干性在通常的宏观样品中也很容易达到, 体现了与介观结构电子行为类似的效应.

§10.1.2 不同的输运区

对于电子输运, 有两种描述方式. 其一是局部性的 $\boldsymbol{j} = \sigma \boldsymbol{E}$, 电导率 σ 把局部电流密度 $\boldsymbol{j}$ 和电场 $\boldsymbol{E}$ 联系起来; 另一是全局性的, $I = GV$, 总电流 I 通过电导 G 和电压降 V 相联系. 对于大块的均匀导体, 两者之间并没有本质的差别, 我们可以得到以下的关系

$$G = \sigma L^{d-2}, \tag{10.1.1}$$

这里 d 是样品的维度. 电导 G 和电导率 σ 在二维情况下有相同的单位. 然而, 对于介观结构, 局部值失去了它的意义, 因而, 通常讨论电导而不是电导率. 为表征介观性质, 可以采用几个特征长度, 如弹性平均自由程 l、样品的长度 L 和宽度 W、定域化长度 ξ 与第八章的讨论一样, 我们可以定义在介观结构中的几种电子输运机制.

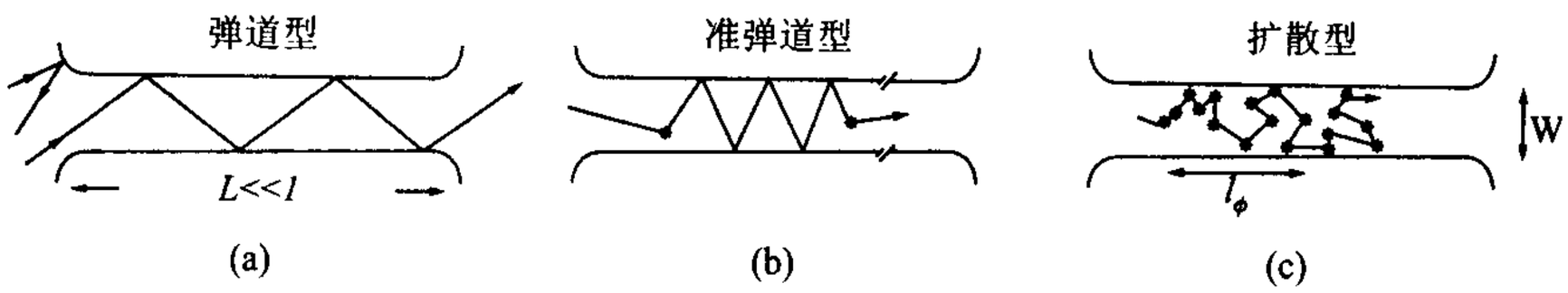


图 10.1.1 宽度为 W、长度为 L 的二维电子气中的缩颈

首先是弹道式的情况, $W, L < l < \xi$, 如图 10.1.1(a) 所示. 典型的例子是点接触, 这时杂质散射可被忽略, 电子散射只在边界处发生. 注意局部值失去了它的意义, 因此, 现在只有电导起作用, 而非电导率.

第二种情况, $W < l < L < \xi$, 边界和内部杂质散射同样重要, 这种输运被称为准弹道式的, 见图 10.1.1(b).

第三种情况是扩散的, $l < W, L < \xi$, 见图 10.1.1(c). 导电样品中含有相当数目的杂质原子或无序结构. 杂质的浓度和散射强度导致 $l \sim 10$ nm, 其弹性散

射长度与温度无关, 简化的电输运图像是无规行走. 对于三维情况, 扩散系数为 $D = v_{\mathrm{F}} l/3$, 二维情况下为 $D = v_{\mathrm{F}} l/2$.

最后将遇到强定域化情况 $L > \xi$, 但我们不在此讨论它.

§10.1.3 量子通道

Van Wees 等人在 1988 年通过联接两个半平面的小缩颈来研究二维电子气. 正如在图 10.1.2 中给出的那样, 他们发现, 当缩颈的宽度在栅极电压作用下在 0~360 nm 范围内连续变化时, 电导形成了间距为 $2e^2/h$ 的阶梯. 当 $T < 1\mathrm{K}$, $l \geqslant 10\ \mu\mathrm{m}$ 时输运是弹道式的, 一旦当缩颈的宽度增加 $\Delta W = \lambda_{\mathrm{F}}/2$, 电子就有一个新的通道通过接触点.

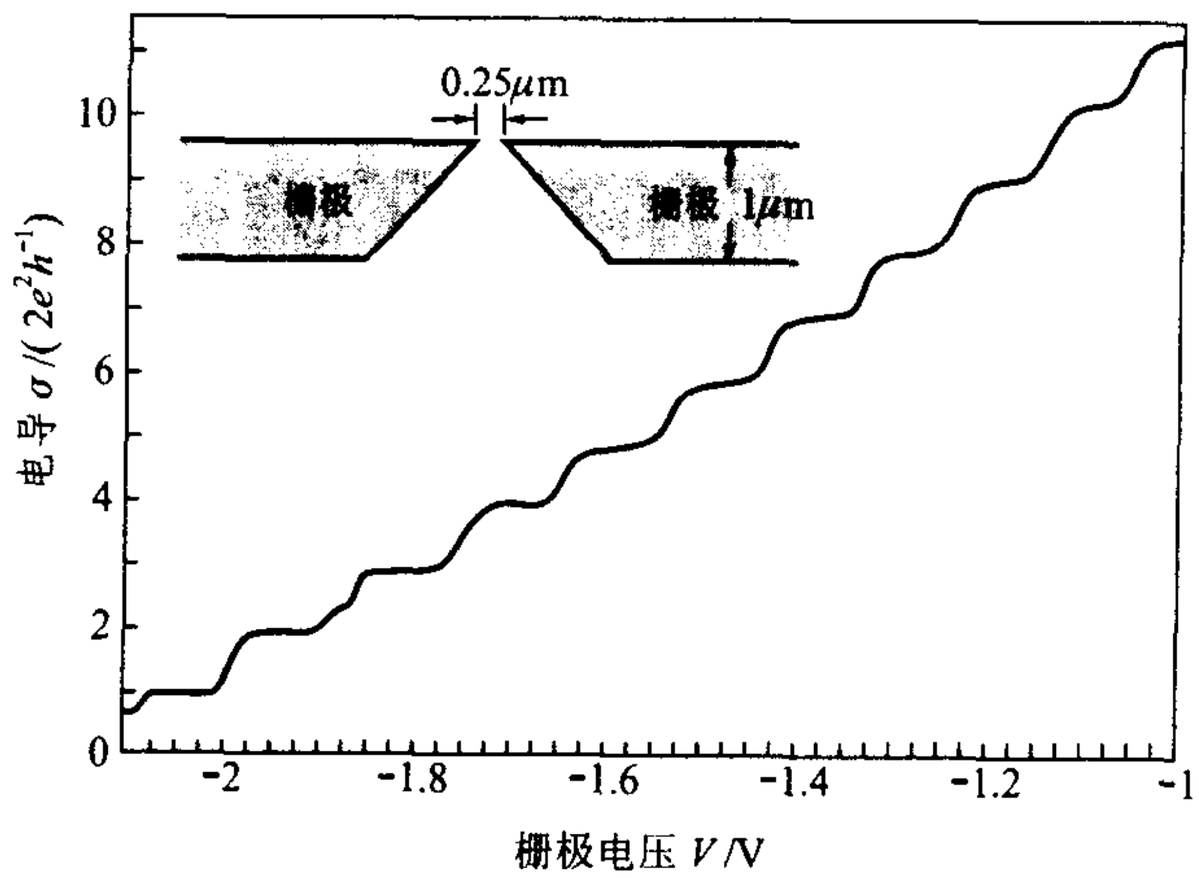


图 10.1.2 作为栅极电压函数的量子化电导的实验结果, 小插图是点接触布置. 引自 B.J.van Wees, et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 60: 848

这里可以根据参考文献 [4] 对量子电道的基本概念作如下的解释. 两个金属被带有一个小孔的绝缘势垒隔开. $T = 0$ K 时, 电子填满 Fermi 面以下的能带. 对照图 10.1.3, 借用经典热力学的结果可以得到, 粒子每秒钟碰撞到面积为 W^2 的小孔的数目是

$$Q = nvW^2/4, \tag{10.1.2}$$

其中 n 是数密度. 压力的差异能引起 n 的差异, 粒子流能从小孔中流过. 平衡时, 两边的 Fermi 能相等, $E_{\mathrm{F}}^0(\mathrm{L}) = E_{\mathrm{F}}^0(\mathrm{R})$, 所以没有净的流动. 如果加在左边的电势为 $-V$, 右边为 0, 那么

$$E_{\mathrm{F}}(\mathrm{L}) = E_{\mathrm{F}}^0(\mathrm{L}) + eV,\ E_{\mathrm{F}}(\mathrm{R}) = E_{\mathrm{F}}^0(\mathrm{R}). \tag{10.1.3}$$

这种不平衡导致能量接近 Fermi 能的电子从左边运动到右边. 对于 $eV \ll E_{\rm F}$, 数密度为 $n = g(E_{\rm F})eV$, 每秒钟通过小孔的电子总数 Q 为

$$Q = g(E_{\rm F})eV v_{\rm F} W^2/4. \tag{10.1.4}$$

在自由电子近似下, Fermi 能为 $E_{\rm F} = \hbar^2 k_{\rm F}^2/2m$, Fermi 面的态密度为 $g(E_{\rm F}) = 4mk_{\rm F}/h^2$, 那么电导是

$$G = I/V = eQ/V = \frac{2e^2}{h}\frac{W^2}{4}k_{\rm F}^2. \tag{10.1.5}$$

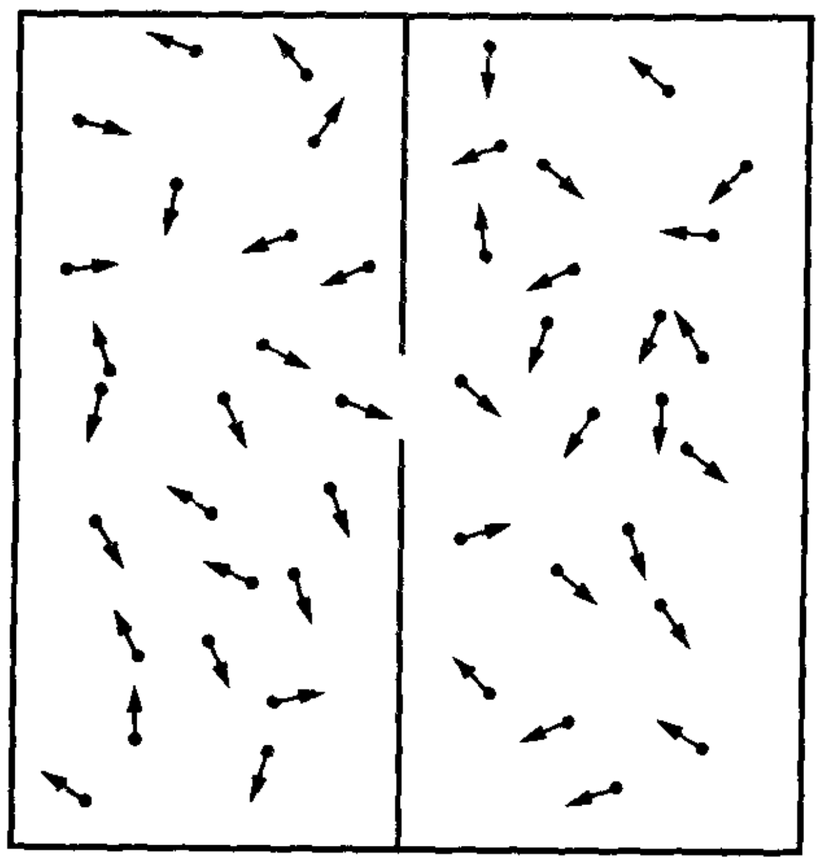


图 10.1.3 由带有小孔的绝缘势垒分隔的电子气

为了简化起见, 我们把小孔看成一个具有宽度 W 的二维无限正方势阱, 描述电子运动的 Schrödinger 方程的解是

$$\psi(x,y) = \sqrt{\frac{4}{W^2}}\sin\left(\frac{n_x\pi}{W}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{W}y\right), \tag{10.1.6}$$

横向量子能量为

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{W}\right)^2(n_x^2 + n_y^2), \tag{10.1.7}$$

这里 n_x 和 n_y 是量子数.

在二维简并电子气中, 量子态由 (n_x, n_y) 标记, 从(0,0)开始直至 Fermi 波数 $k_{\rm F}$ 的被电子占据的量子态总数为

$$N = \frac{W^2}{(2\pi)^2}\int {\rm d}\boldsymbol{k} = \frac{W^2}{4\pi}k_{\rm F}^2. \tag{10.1.8}$$

比较 (10.1.5) 式和 (10.1.8)式, 有

$$G = \frac{2e^2}{h}N, \tag{10.1.9}$$

这里 N 是通道数, 因子 2 来自于电子自旋, e^2/h 可以看作单通道的电导. $e^2/h \approx (25.8{\rm k}\Omega)^{-1}$ 可作为所有量子输运过程中电导的自然尺度. (10.1.9) 式解释了 van Wees 等人的实验结果. N 增加 1, 电导增加 $2e^2/h$, 这与栅极电压控制的小孔尺寸变化相一致.

前面的讨论把缩颈看成一个纵向没有长度的二维小孔. 如果缩颈的长度不为零, 那么它像一条隧道, 正如图 10.1.4 示意的那样. 有两种可能性, 其一, 小孔的直径是均匀的, 在小孔内没有散射体, 先前的讨论仍然适用; 其二, 小孔是用真实的小

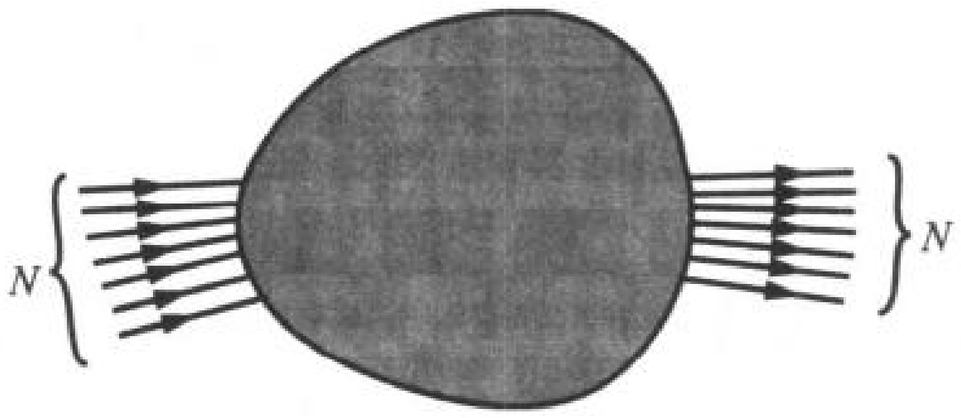


图 10.1.4 电子通过有限长度的通道. (a) 均匀通道; (b) 不均匀通道

金属做成的, 直径可能不均匀, 存在散射体, 比如缺陷, 杂质等. 通道的一一对应被打破, 故通道发生混杂, 于是需要定义有效通道数 N_{eff}, 而此时的电导为

$$G = \frac{2e^2}{h} N_{\text{eff}}. \tag{10.1.10}$$

明显地有 $N_{\text{eff}} \leqslant N$.

§10.2 Landauer-Büttiker 型电导

介观系统显示出许多有趣的导电性质. 由于这些系统的组态可能是复杂的, 往往不能通过解 Schrödinger 方程来处理问题. Landauer 及其他人提出的唯象方法被证明是很有效的, 可用于研究两端单通道、两端多通道、多端单通道和多端多通道的情况. 作为示例, 这里限于讨论前两种情况.

§10.2.1 Landauer 公式

在介观物理学出现以前很久, Landauer 就建议研究一维无序导体的电导①. 在他的模型里, 电子受到的散射等效于一个势垒的作用, 见图 10.2.1. 于是一方面, 可以用势垒的隧穿图像来处理这个问题. 假定流入样品的电流的速度为 v, 密度为 n. 线性输运下的净电流密度 j 满足

$$j = nevT = nev(1 - R), \tag{10.2.1}$$

①R.Landauer. IBM J Res. Dev., 1957, 1: 223; Phil. Mag., 1970, 21: 863.

这里 T 和 R 分别是透射系数和反射系数. 另一方面, 也可使用扩散图像, 此时电流密度为

$$j = -eD\nabla n, \tag{10.2.2}$$

其中D是扩散系数. 假如电流从左向右流动, 势垒左边和右边的相对粒子数密度是 $(1+R)$ 和 $(1-R)$, 两边的密度是 $n(0) = (1+R)n$, $n(L) = Tn = (1-R)n$, 平均密度梯度为

$$\nabla n = -2Rn/L. \tag{10.2.3}$$

从 (10.2.1) 式和 (10.2.2) 式, 可得到扩散系数

$$D = \frac{vL}{2}\frac{1-R}{R}. \tag{10.2.4}$$

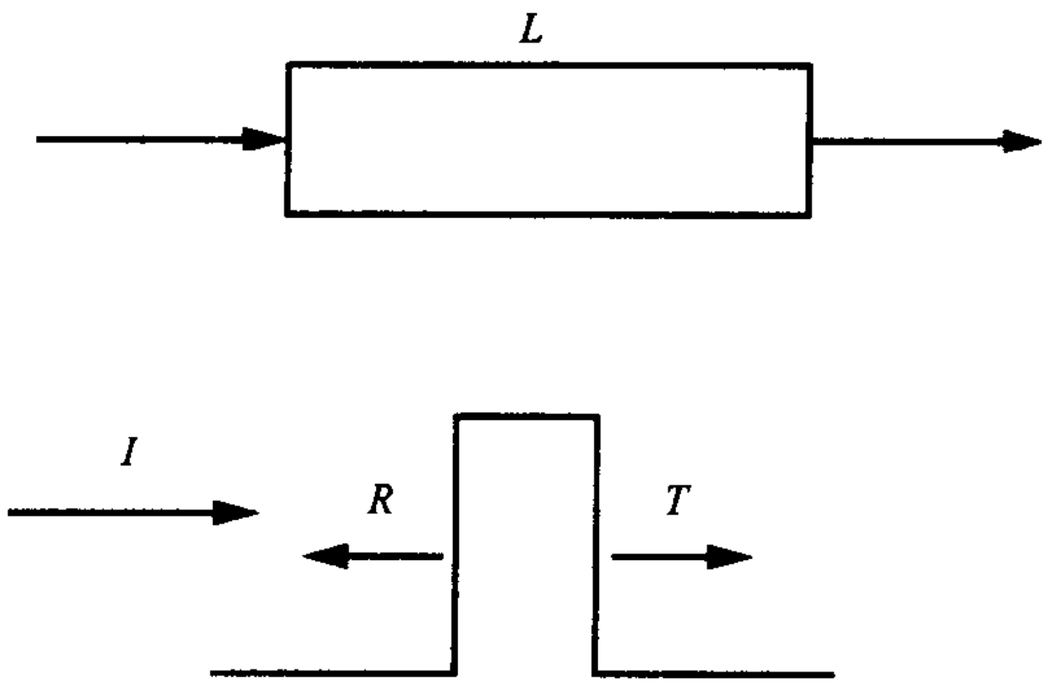


图 10.2.1 一维导体及其等价的势垒模型

我们知道, 电导率与扩散系数满足 Einstein 关系

$$\sigma = e^2 D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E}, \tag{10.2.5}$$

这里 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}E$ 是 Fermi 面的态密度, 对于一维自由电子系统

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E} = \frac{2}{\pi\hbar v}, \tag{10.2.6}$$

所以有

$$\sigma = \frac{2e^2}{h}L\frac{1-R}{R}. \tag{10.2.7}$$

结合 (10.1.1)式, 就得到电导公式

$$G = \frac{2e^2}{h}\frac{T}{R}. \tag{10.2.8}$$

这就是著名的 Landauer 公式. 当 $T = 1$ 时, $R = 0$, $G \to \infty$, 这相当于理想电导.

§10.2.2 二端单通道电导

Landauer 公式 (10.2.8) 有点不实际. 通过一个系统传输电流的普遍方式是将其两端联接理想导线至化学势为 μ_1 和 μ_2 的电子库. 为了方便起见, 假定 $\mu_1 > \mu_2$, 如图 10.2.2. 量子点接触是具有在 0 和几百 nm 之间可控宽度的短线的例子. 在半导体中, 这样的宽度与电子波长可相比拟, 使得导线有效地是一维的. 对于单通道系统, 我们在下面将证明, 代替 Landauer 公式, 可测量的电导应是[①]

$$G_{\mathrm{c}} = \frac{eI}{\mu_1 - \mu_2} = \frac{2e^2}{h}T. \tag{10.2.9}$$

很自然, 即使 $T = 1$, G_{c} 仍是一个有限值.

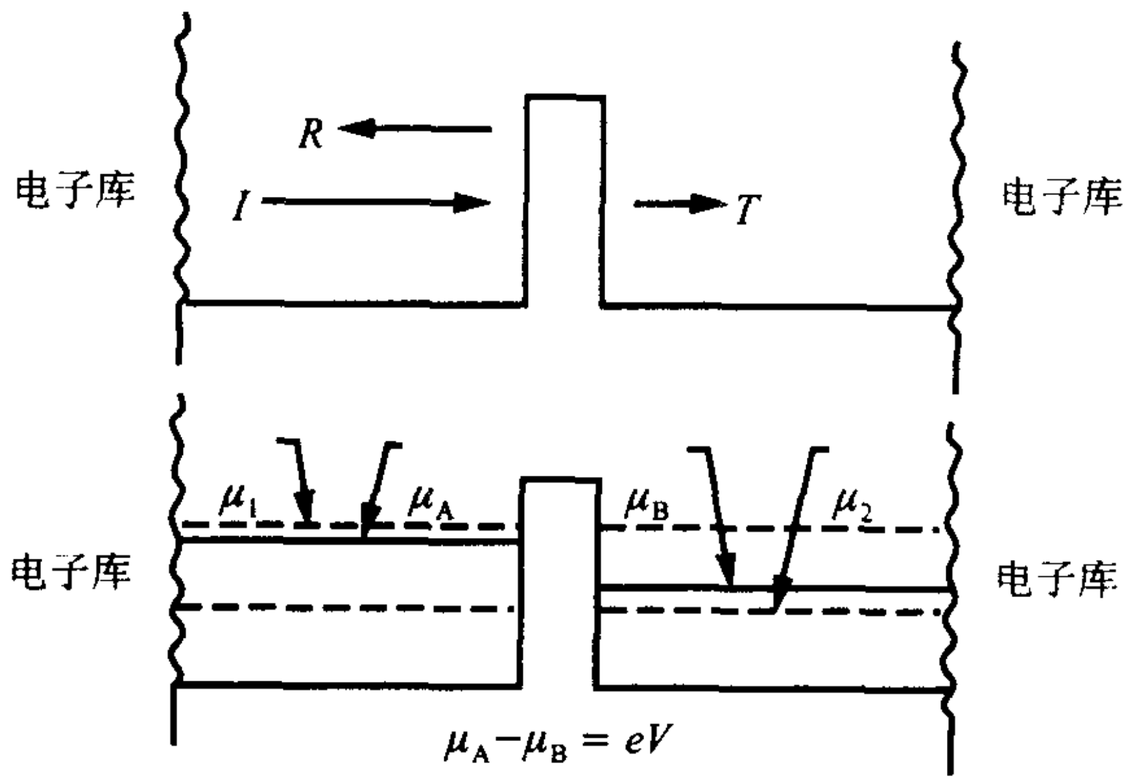


图 10.2.2 两种类型的电导

对于两端单通道的第 i $(i = 1, 2)$ 个端点与电极相联接的情形, 则入射电流为

$$I_i = \frac{2}{2\pi}e\int \mathrm{d}k f(k, \mu_i)v = \frac{2e}{h}\int_0^{\mu_i} \mathrm{d}E f(E, \mu_i), \tag{10.2.10}$$

这里 $v = \hbar^{-1}\mathrm{d}E/\mathrm{d}k$ 是电子速度, f 是 Fermi 分布函数. 在 $T = 0$ K 时, (10.2.10) 式给出

$$I_i = \frac{2e}{h}\mu_i. \tag{10.2.11}$$

如果两端电极的化学势之差 $(\mu_1 - \mu_2)$ 非常小, 则线性输运得到满足, 故

$$I = (I_1 - I_2)T = \frac{2e}{h}T(\mu_1 - \mu_2), \tag{10.2.12}$$

因此 (10.2.9) 式得证.

[①] M.Büttiker, et al. Phys. Rev. B, 1985, 31: 6207.

现在已经清楚, 原先在 (10.2.8) 式中定义的 G 是样品本身的电导, 由下式

$$G = \frac{eI}{\mu_{\rm A} - \mu_{\rm B}} \tag{10.2.13}$$

给出, 这里 $\mu_{\rm A}$ 和 $\mu_{\rm B}$ 是在势垒左边和右边的化学势. 两者在系统连到化学势为 μ_1 和 μ_2 的电子库后由电子对引线上空态的填充状况来决定. 注意在能量 μ_2 以下所有的态都已被填满, 所以只要考虑从 μ_2 到 μ_1 的能量范围. 基于上述讨论, 我们可得

$$T\left(\frac{\partial n}{\partial E}\right)(\mu_1 - \mu_2) = 2\left(\frac{\partial n}{\partial E}\right)(\mu_{\rm B} - \mu_2), \tag{10.2.14}$$

和

$$T\left(\frac{\partial n}{\partial E}\right)(\mu_1 - \mu_2) = 2\left(\frac{\partial n}{\partial E}\right)(\mu_1 - \mu_{\rm A}). \tag{10.2.15}$$

结合上面两式, 有

$$\mu_{\rm A} - \mu_{\rm B} = R(\mu_1 - \mu_2). \tag{10.2.16}$$

实际上, 从 (10.2.8) 式和 (10.2.9) 式可得

$$G_{\rm c}^{-1} = G^{-1} + \pi\hbar/e^2. \tag{10.2.17}$$

这里的 $\pi\hbar/e^2$ 可以被看作是两个接触电阻, 每个接触电阻是 $\pi\hbar/2e^2$. 电子库间总电阻是势垒电阻和两接触电阻之和.

在温度不为零时, 若仍假定 $(\mu_1 - \mu_2)$ 很小, 那么

$$I = \frac{2e}{h}\int {\rm d}E T(E)[f(E-\mu_1) - f(E-\mu_2)] = \frac{2e}{h}\left[\int {\rm d}E T(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)\right](\mu_1 - \mu_2), \tag{10.2.18}$$

所以有

$$G_{\rm c} = \frac{2e^2}{h}\int {\rm d}E T(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right). \tag{10.2.19}$$

同样地, 可以确定化学势差 $(\mu_{\rm A} - \mu_{\rm B})$. 通过对 (10.2.14) 式和 (10.2.15) 式乘以 $-\partial f/\partial E$, 并对它们进行能量积分, 得到

$$\mu_{\rm A} - \mu_{\rm B} = \frac{\int {\rm d}E(-\partial f/\partial E)R(E)(\partial n/\partial E)}{\int {\rm d}E(-\partial f/\partial E)(\partial n/\partial E)}(\mu_1 - \mu_2), \tag{10.2.20}$$

从而样品的电导为

$$G = \frac{2e^2}{h}\left[\int {\rm d}E T(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)\right]\frac{\int {\rm d}E(-\partial f/\partial E)v^{-1}(E)}{\int {\rm d}E(-\partial f/\partial E)R(E)v^{-1}(E)}. \tag{10.2.21}$$

§10.2.3 两端多通道电导

若样品有一个有限的截面 A, 那么上面的 Landauer-Büttiker 理论必须推广到多通道情况, 如图 10.2.3 所示. 由于横向量子化, 出现分立能级 E_i, 在 Fermi 能 $E_{\rm F}$ 以下有 $N_\perp$ 导电通道, 在零温时每个由一个纵向波矢 k_i 标志, 因此

$$E_i + \hbar^2 k_i^2/2m = E_{\rm F},\ i = 1, \cdots, N_\perp, \tag{10.2.22}$$

这里 $N_\perp$ 约为 $Ak_{\rm F}^{d-1}$ 的大小.

我们可构造一个 $2N_\perp \times 2N_\perp$ 的 $\boldsymbol{S}$ 矩阵

$$\boldsymbol{S} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{r} & \boldsymbol{t}' \\ \boldsymbol{t} & \boldsymbol{r}' \end{pmatrix} \tag{10.2.23}$$

来描述这 $N_\perp$ 个通道的出射波和入射波之间的关系. 定义 T_{ij} 和 R_{ij} 分别代表入射波从左边的 j 通道透射进右侧的 i 通道的概率和反射进左侧的 i 通道的概率. 同样地, 也可定义 T'_{ij} 和 R'_{ij} 代表从右侧而来的入射波概率. 故对于第 i 通道的总发射和反射概率为

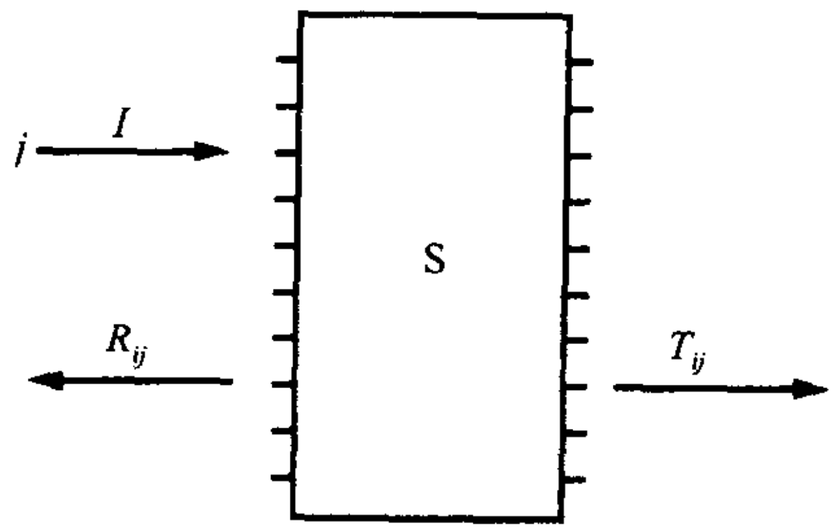


图 10.2.3 通过一个两端多通道系统的透射和反射

$$\begin{aligned} T_i &= \sum_j T_{ij}, \quad R_i = \sum_j R_{ij}, \\ T_i' &= \sum_j T_{ij}', \quad R_i' = \sum_j R_{ij}'. \end{aligned} \tag{10.2.24}$$

电流守恒条件要求

$$\begin{aligned} \sum_i T_i &= \sum_i (1 - R_i) = N_\perp - \sum_i R_i, \\ \sum_i T_i' &= \sum_i (1 - R_i') = N_\perp - \sum_i R_i'. \end{aligned} \tag{10.2.25}$$

如果势垒两侧所有的入射通道满占据, 所有的出射道也满占据, 那么有更细致的等式

$$R_i' + T_i = 1,\ R_i + T_i' = 1. \tag{10.2.26}$$

两电子库间总电流是

$$I = \frac{2e}{h} \sum_i \int {\rm d}E \left[f_1(E) T_i(E)(E) + f_2(E) R_i'(E) \right], \tag{10.2.27}$$

这是 (10.2.12) 式的延伸. 考虑到 $(\mu_1-\mu_2)$ 很小, 在 $\mu=\mu_2$ 点展开 $f_1(E)$ 得

$$I=(\mu_1-\mu_2)\frac{2e}{h}\int \mathrm{d}E(-\partial f/\partial E)\sum_i T_i(E), \tag{10.2.28}$$

于是有电子库间的电导

$$G_{\mathrm{c}}=\frac{eI}{\mu_1-\mu_2}=\begin{cases}(2e^2/h)\int \mathrm{d}E(-\partial f/\partial E)\sum_i T_i(E), & \text{当 } T\neq 0\,\mathrm{K}\\ (2e^2/h)\sum_i T_i(E_{\mathrm{F}}), & \text{当 } T=0\,\mathrm{K}.\end{cases} \tag{10.2.29}$$

我们也可研究样品本身的电导, 其定义为 $eI/(\mu_{\mathrm{A}}-\mu_{\mathrm{B}})$, 作为单通道情况 (10.2.20) 式的推广,

$$\mu_{\mathrm{A}}-\mu_{\mathrm{B}}=\frac{\int \mathrm{d}E(-\partial f/\partial E)\sum_i(1+R_i-T_i)v_i^{-1}}{2\int \mathrm{d}E(-\partial f/\partial E)\sum_i v_i^{-1}}(\mu_1-\mu_2). \tag{10.2.30}$$

最后, 利用 (12.2.28) 式和 (12.2.30) 式, 求得样品电导为

$$G=\frac{eI}{\mu_{\mathrm{A}}-\mu_{\mathrm{B}}}=\begin{cases}\dfrac{4e^2}{h}\dfrac{\left[\int \mathrm{d}E(-\partial f/\partial E)\sum_i T_i\right]\left[\int \mathrm{d}E(-\partial f/\partial E)\sum_i v_i^{-1}\right]}{\int \mathrm{d}E(-\partial f/\partial E)\sum_i(1+R_i-T_i)v_i^{-1}}, & \text{当 } T\neq 0\,\mathrm{K},\\ \dfrac{4e^2}{h}\dfrac{\sum_i T_i\sum_i v_i^{-1}}{\sum_i(1+R_i-T_i)v_i^{-1}}, & \text{当 } T=0\,\mathrm{K}.\end{cases} \tag{10.2.31}$$

当所有的 $T_i\ll 1$, 则 $1+R_i\approx 2$, $G\approx G_{\mathrm{c}}$, 即散射很强时, 接触电阻可忽略. 这适用于 $N_\perp$ 很大或样品长度 $L\gg l$ 的情形.

§10.3 回路中的电导振荡

作为第八章中曾经讨论过的磁场中电子输运的延伸和推广, 我们考虑电磁势加在介观环形结构上的情形. 这时在电子输运过程中将产生一些重要的效应, 这些效应的主要特点是电导振荡.

§10.3.1 电子波函数的规范变换

与电子波函数有关的一种对称性, 称为规范不变性, 一般它与电子在电磁场中的运动有关. 描述电磁场有两种等价的形式, 磁场 $\boldsymbol{B}$ 和电场 $\boldsymbol{E}$ 或者矢势 $\boldsymbol{A}$ 和标势 φ, 这两种表示由以下两式

$$\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{E}=-\nabla\varphi-\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{10.3.1}$$

联系. 但是, 这种联系并不是一一对应的. 如果一个任意的标量函数 $\Lambda(\boldsymbol{r},t)$ 满足

$$\boldsymbol{A}'=\boldsymbol{A}+\nabla\Lambda,\ \varphi'=\varphi-\frac{\partial\Lambda}{\partial t}, \tag{10.3.2}$$

那么新的矢势 $\boldsymbol{A}'$ 和标势 φ' 对应于同样的磁场 $\boldsymbol{B}$ 和电场 $\boldsymbol{E}$. (10.3.2) 式称为规范变换, 在规范变换下, 任何物理量都是不变的.

在经典电动力学里, 带电粒子的基本运动方程可以直接用场来表示. 引入矢势 $\boldsymbol{A}$ 和标势 φ 只是为数学上便于得到正则形式. 对于相同的 $\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{E}$, 四维势 $(\boldsymbol{A},\varphi)$ 并不唯一, 因此必须对其加以限制. 这种限制称为规范条件. 常用的有 Coulomb 规范 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$ 和 Lorentz 规范 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}+(1/c^2)\partial\varphi/\partial t=0$.

在量子理论中, 正如研究 Landau 能级时所看到的那样, 矢势和标势对给出运动方程的正则形式起着更加重要的作用. 这里可以进一步讨论电磁势的深层含义. 单电子的 Hamilton 量可以表示成 $\boldsymbol{A}$ 和 φ 的形式

$$\mathcal{H}=\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla+e\boldsymbol{A}\right)^2-e\varphi+V(\boldsymbol{r}), \tag{10.3.3}$$

其中 $V(\boldsymbol{r})$ 表示除了电磁势之外的其它散射势. 规范不变性源于表征系统状态的波函数, 包括振幅和相位两部分. 在外部电磁势作用下的单电子的 Schrödinger 方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=\left[\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla+e\boldsymbol{A}\right)^2-e\varphi+V(\boldsymbol{r})\right]\psi. \tag{10.3.4}$$

当电磁势变换满足 (10.3.2) 式时, 可以发现, 波函数如相应地作如下变换

$$\psi'=\psi\mathrm{e}^{-\mathrm{i}e\Lambda(\boldsymbol{r},t)/\hbar}, \tag{10.3.5}$$

则 Schrödinger 方程 (10.3.4) 形式上保持不变, 变换后的波函数有一个附加的相位因子

$$\frac{e}{\hbar}\Lambda(\boldsymbol{r},t)=\frac{e}{\hbar}\int(\varphi\mathrm{d}t-\boldsymbol{A}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r}). \tag{10.3.6}$$

当 Λ 是变量时, (10.3.2) 式称为第二类或局部规范变换, 当 Λ 是常量时, 称为第一类或全局规范变换. 电磁势 $(\boldsymbol{A},\varphi)$ 是一种规范场.

§10.3.2 金属环中的 Aharonov-Bohm 效应

先讨论只有矢势 $\boldsymbol{A}$ 的情形, 即设 $\varphi=V(\boldsymbol{r})=0$. 这时 (10.3.4) 式的波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 与 $\boldsymbol{A}=0$ 时的波函数 $\psi_0(\boldsymbol{r})$ 之间由下式联系:

$$\psi(\boldsymbol{r})=\psi_0(\boldsymbol{r})\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}e}{\hbar}\int\boldsymbol{A}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right\}. \tag{10.3.7}$$

可以看出, 即使电子运动的实际路径上没有物理场 $\boldsymbol{B}$, 矢势 $\boldsymbol{A}$ 也将直接影响电子的行为. 这就是有名的 Aharonov-Bohm (AB) 效应[①].

为检验这个设想, Aharonov 和 Bohm 提出了一个实验方案. 图 10.3.1 是电子束双缝实验的几何布置, 但在双缝的后面加上一个螺线管. 通过路径 γ_1 和 γ_2 的波函数分别为

$$\psi_1(\boldsymbol{r}) = \psi_0(\boldsymbol{r}) \exp\left\{\frac{\mathrm{i}e}{\hbar}\int_{\gamma_1} \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r}\right\},\ \psi_2(\boldsymbol{r}) = \psi_0(\boldsymbol{r}) \exp\left\{\frac{\mathrm{i}e}{\hbar}\int_{\gamma_2} \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r}\right\}. \tag{10.3.8}$$

接收屏上的电子密度为

$$|\psi_1+\psi_2|^2 = 2|\psi_0|^2 + 2|\psi_0|^2 \cos\frac{2\pi\Phi}{\phi_0}, \tag{10.3.9}$$

其中

$$\Phi = \int_{\gamma_1-\gamma_2} \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \oint \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \int\int \boldsymbol{B}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S}$$

为通过螺线管的磁通量, 而 $\phi_0 = h/e$ 定义为磁通量子. 当无外磁场时, $\Phi = 0$, (10.3.9) 给出干涉图样, 证明了电子的波动性. 现在增加磁通量, 干涉条纹将周期性地移动, 其周期是磁通量子 ϕ_0. 这种量子效应来源于矢势 $\boldsymbol{A}$ 对波函数相位的调制. AB 效应证明了, 在量子水平上矢势 $\boldsymbol{A}$ 是一个物理实在, 在描述外磁场中运动的电子时必须考虑它的作用. 从量子力学的基本观点来看, AB 效应是演示微观粒子绝热循环演化导致的几何相位的最佳例证[②]. AB 效应可以用来检验超导中空圆柱体中的冻结磁通, 但由于 Cooper 对的存在, 基本磁通量子为 $h/2e$.

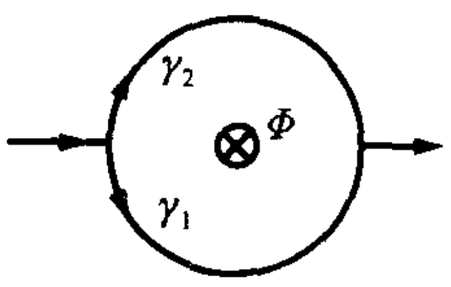


图 10.3.1 Aharonov-Bohm 效应的测量示意图

在验证 AB 效应的早期实验中, 电子波只在自由空间中传播[③]. 至于在金属中是否可以实现 AB 效应, 许多人认为这时电子在样品中的扩散运动将使得相位相干性丧失, 故没有 AB 效应. 然而, 正如我们前面讨论的, 弹性散射并不破坏相位相干性, 只有非弹性散射才会破坏相位相干性. 因此, 对于小块材料, 例如介观金属环, 仍有可能观察到 AB 效应.

考虑一个金属环. 经典力学认为, 粒子进入金属环可以选择两种可能的路径之一通过. 但电子的量子特性允许它同时通过两条路径, 并在环的末端产生干涉效应. 环电阻的高低来自相长或相消干涉的结果.

我们可以对这个问题给出更详细的讨论. 仍如图 10.3.1 所示, 现在两相干电子束在介质中经过多重散射. 一开始, 在原点入射束的波函数为

$$\psi_1 = \psi_2 = \psi_0 \exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right\}, \tag{10.3.10}$$

---

①Y.Aharonov, D.Bohm. Phys. Rev., 1959, 115: 485.

②M.V.Berry. Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 1984, 392: 45.

③R.G.Chambers. Phys. Rev. Lett., 1960, 5: 3; A.Tonomura, et al. Phys. Rev. Lett., 1982, 48: 1443.

这里 E 为本征能量. 在弹性散射中, E 保持不变, 但出现碰撞相移 α_1 和 α_2, 故接收屏上的波函数为

$$\psi_1(\boldsymbol{r},t)=\psi_0(\boldsymbol{r})\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et+\mathrm{i}\alpha_1\right\},\ \psi_2(\boldsymbol{r},t)=\psi_0(\boldsymbol{r})\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et+\mathrm{i}\alpha_2\right\}. \tag{10.3.11}$$

于是干涉项变成

$$\psi_1^*\psi_2+\psi_1\psi_2^*=2|\psi_0|^2\cos(\alpha_1-\alpha_2), \tag{10.3.12}$$

其中 $(\alpha_1-\alpha_2)$ 与弹性散射体的分布有关. 在介观系统中, 虽然存在这些散射体, 但仍将给出固定的干涉条纹分布.

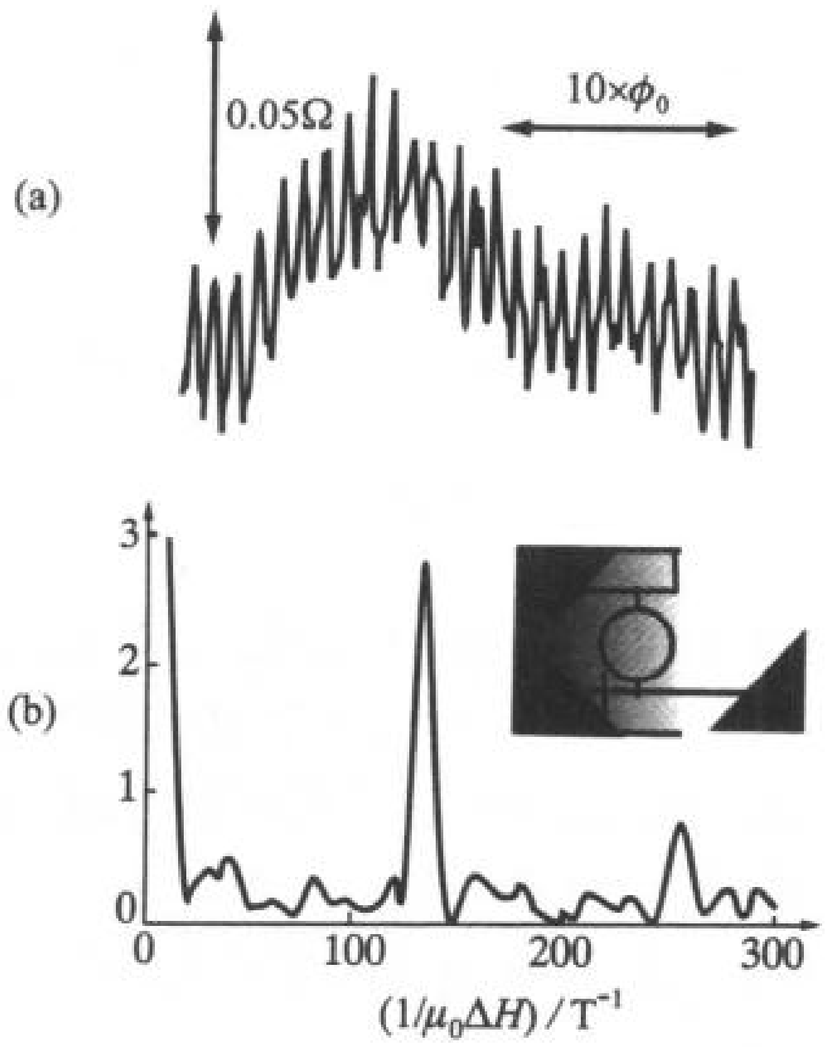


图 10.3.2 金环中的 Aharonov-Bohm 效应. (a) 随磁场变化的磁电阻振荡; (b) 磁电阻振荡数据的 Fourier 变换. 引自 R.A.Webb, et al. Phys. Rev. Lett., 1985, 54: 2696

然而, 如存在非弹性散射, E 就会改变, 波函数可以写成

$$\psi_1(\boldsymbol{r},t)=\psi_0(\boldsymbol{r})\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_1t+\mathrm{i}\alpha_1\right\},\ \psi_2(\boldsymbol{r},t)=\psi_0(\boldsymbol{r})\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_2t+\mathrm{i}\alpha_2\right\}, \tag{10.3.13}$$

干涉项相应地转化为

$$\psi_1^*\psi_2+\psi_1\psi_2^*=2|\psi_0|^2\cos\left(\alpha_1-\alpha_2+\frac{E_1-E_2}{\hbar}t\right). \tag{10.3.14}$$

因为对金属样品的测量所用时间一般是宏观短但微观长的, 所以对时间的平均将使得 (10.3.13) 的贡献为零.

现在已经明确, 只有弹性散射保持相位相干性. 因此, 在这种情况下, 对小的金属样品, 若在环中有磁通 Φ, 则 (10.3.12) 式成为

$$\psi_1^*\psi_2 + \psi_1\psi_2^* = 2|\psi_0|^2 \cos\left(\frac{2\pi\Phi}{\phi_0} + \alpha_1 - \alpha_2\right). \tag{10.3.15}$$

也就是说电子在传输过程中保持相位记忆, 这就是金属环中的 AB 效应.

在 1 K 温度下, 金属环中的非弹性散射时间大约是 $\tau_{\text{in}} = 10^{-11}$ s, 又由 $v_{\text{F}} = 10^8\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 则非弹性散射长度 $l_{\text{in}} = v_{\text{F}} \cdot \tau_{\text{in}} \approx 10^4$ nm, 这是电子不会丢失相位记忆的长度. 因此, 为观察金属环中的干涉效应, 样品的线度必须比 10 μm 的相位相干的长度要短. 随着微制作技术的提高, 金属环中的周期性的磁电阻振荡已被观察到, 如图 10.3.2 所示, 其中小插图是直径约为 800 nm 而宽度约为 40 nm 的金环的透射电子照片.

§10.3.3 持续电流

值得注意, (10.3.9) 式中由磁通引起的相位改变可以写成

$$\Delta\theta = 2\pi\Delta\Phi/\phi_0, \tag{10.3.16}$$

当 n 为任意整数时, 磁通量 Φ 和 $\Phi + n\phi_0$ 不可区分. 对此, 我们用一维无序圆环的简单模型加以讨论. 设环的周长为 L, 则 (10.3.7) 式的循环边界条件和元胞尺寸为 L 的周期势作用下的 Bloch 函数 ψ_k 相似. 从而可知, $2\pi\Phi/\phi_0$ 和 kL 在两个问题中建立了一一对应的关系. 绕环一周相当于跨过一个元胞.

可以考察在低温下系统总能量 E 对磁通量的依赖性. 由 (10.3.3) 式当 $\varphi = 0$ 时, 定态 Schrödinger 方程为

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + eA_x\right)^2\psi + V(x)\psi = E\psi, \tag{10.3.17}$$

这里定义 x 沿环的方向, 磁场沿垂直于环面的 z 方向. 因为 $\oint A_x \mathrm{d}x = \int\int \boldsymbol{B}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} = \Phi$, 所以可求得 $A_x = \Phi/L$. $V(x)$ 为环中的散射势, 其周期为 L. 对于理想环 $V(x) = 0$, Schrödinger 方程简化成

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + \frac{e\Phi}{L}\right)^2\psi = E\psi. \tag{10.3.18}$$

将平面波解 $\psi(x) = C\exp(\mathrm{i}kx)$ 代入上式, 结合周期性的边界条件 $\psi(x+L) = \psi(x)$, 波数可定出为 $k = 2\pi n/L$, n 是整数. (10.3.18) 式中的本征能量为

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2\left(n + \frac{\Phi}{\phi_0}\right)^2. \tag{10.3.19}$$

由环的几何形状可知, E 为 Φ 的周期函数. 当考虑 $V(x)$ 为弱散射势时, 正如近自由电子近似, 可以得到具有能隙的一维能带结构. 第一 Brillouin 区满足 $(-\phi_0/2) < \Phi < \phi_0/2$. 在图 10.3.3 中, 虚线代表 $V(x) = 0$ 而实线代表 $V(x) \neq 0$ 的情况. 散射势导致在 Brillouin 区的边界和中心处能隙的出现.

由于量子相干性, 在介观环中存在持续电流, 其磁通依赖的形式为

$$I(\Phi) = -\frac{e}{L}\sum_n v_n(\Phi) = -\sum_n \frac{\partial E_n(\Phi)}{\partial \Phi}. \tag{10.3.20}$$

求和是对 Fermi 能以下同一 Φ 值的所有能带进行. 因为 n 越大 $\partial E_n/\partial\Phi$ 越大, 所以电流主要决定于 Fermi 能附近的能带. 强散射导致平直的能带, 对应于小的电流. $I(\Phi)$ 也是 Φ 的周期函数, 周期为 ϕ_0.

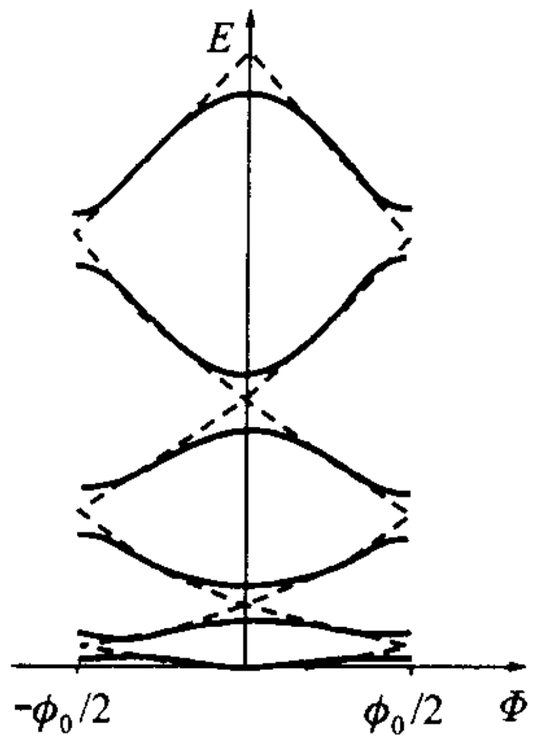


图 10.3.3 金属环中能量的磁通依赖性. 引自 M.Büttiker, et al. Phys. Lett. A, 1983, 96: 365

当 $T = 0$ K 时, 总电流是通过对所有能量低于 Fermi 能的能带上的贡献求和得到的. 对于有确定电子数 N 的孤立圆环, Fermi 能为

$$E_{\mathrm{F}} = \hbar^2(N\pi)^2/2mL^2.$$

总持续电流的大小随电子数 N 的奇偶性而不同. 当 N 为奇数时, 其结果为

$$I(\Phi) = -I_0\frac{2\Phi}{\phi_0},\ -0.5 \leqslant \frac{\Phi}{\phi_0} < 0.5; \tag{10.3.21}$$

而当 N 为偶数时, 可以得到

$$I(\Phi) = \begin{cases} -I_0\left(1+\dfrac{2\Phi}{\phi_0}\right), & -0.5 \leqslant \dfrac{\Phi}{\phi_0} < 0, \\ I_0\left(1-\dfrac{2\Phi}{\phi_0}\right), & 0 \leqslant \dfrac{\Phi}{\phi_0} < 0.5, \end{cases} \tag{10.3.22}$$

这里 $I_0 = heN/2mL^2$. 两种情况都已表示在图 10.3.4 中.

杂质散射会影响持续电流. 为简化起见, 在 (10.3.17) 式中我们考虑自由电子模型下杂质的作用, 这里杂质势是 δ 型的, 即 $V(x) = \gamma\delta(x)$. 可以定义一个约化参数

$$\gamma^* = \frac{\hbar v_{\mathrm{F}}}{\pi} = \frac{\hbar^2 N}{mL}, \tag{10.3.23}$$

则 $\gamma \ll \gamma^*$ 和 $\gamma \gg \gamma^*$ 分别代表弱和强的散射情形. 图 10.3.5 给出了零温时, N 为奇数的系统里杂质势对持续电流影响的 I–Φ 图像.

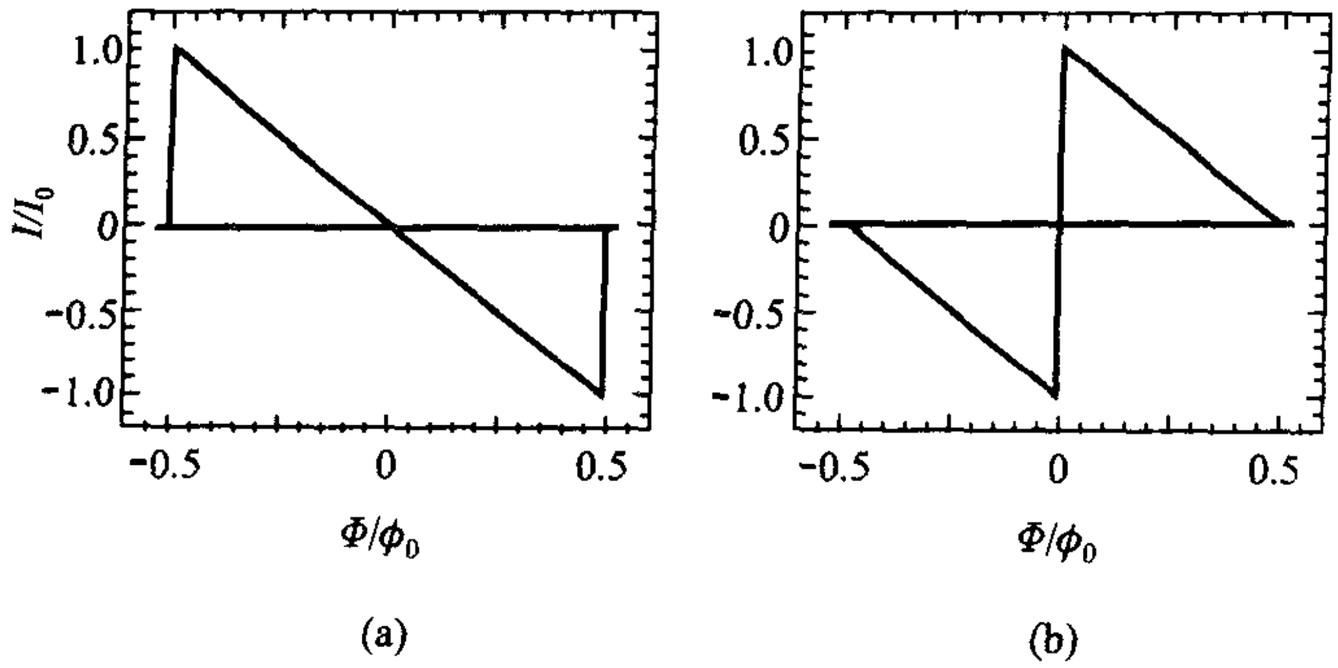


图 10.3.4 在一个磁通周期范围内金属环的持续电流. (a) 总电子数为奇数; (b) 总电子数为偶数. 引自 H.F.Cheung, et al. Phys. Rev. B, 1988, 50: 6050

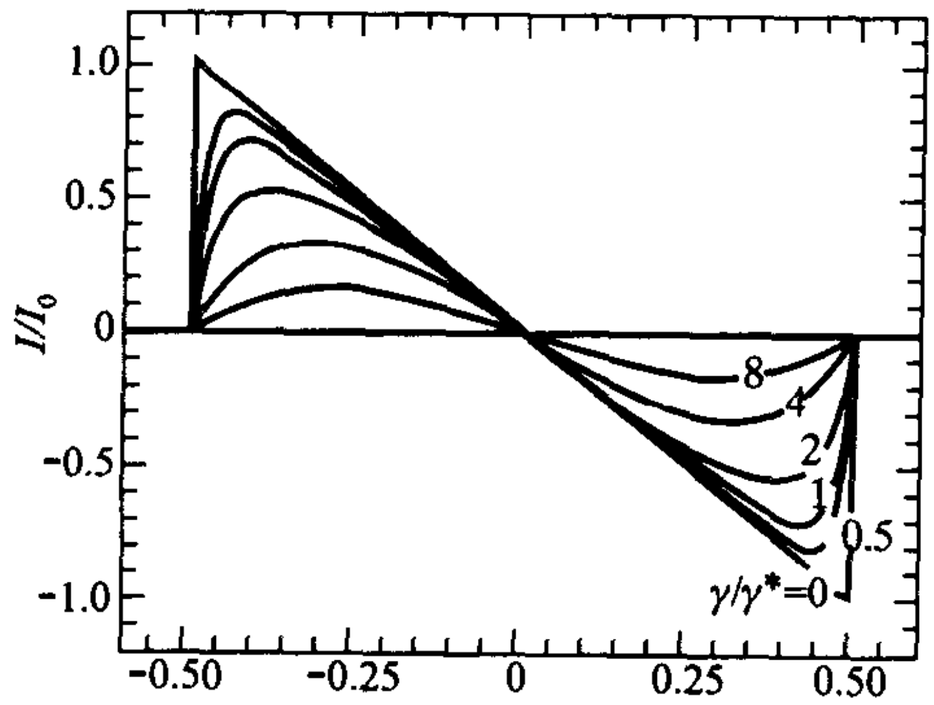


图 10.3.5 强度为 $\gamma/\gamma^* = 0, 0.5, 1, 2, 4,$ 和 8 的单个 δ 函数杂质对奇数电子金属环的持续电流的影响. 引自 H.F.Cheung, et al. Phys. Rev. B, 1988, 50:, 6050

为与周期结构中电子行为作进一步的类比, 考虑外加的磁通量 Φ 是与时间有关的. 于是, 环中将产生对电子的感生电动势, 大小为

$$U = -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t}. \tag{10.3.24}$$

如果 U 是纯直流的, 其作用力将引起占据图 10.3.3 中能带的电子的 Bloch 振荡. 电子穿过第一 Brillouin 区的方程为

$$-\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t} = U, \tag{10.3.25}$$

而振荡频率为

$$\omega = \frac{2\pi}{\phi_0}\left|\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t}\right| = \frac{eU}{\hbar}. \tag{10.3.26}$$

§10.3.4 Altshuler-Aronov-Spivak 效应

在图 10.3.2(b) 的 Fourier 谱中, 除了第一峰值代表 AB 振荡之外, 还存在另一个周期和磁通 $h/2e$ 相应的振荡. 这就是 Altshuler-Aronov-Spivak (AAS) 效应产生的结果①. AAS 效应是证明弱定域化理论的典型实例. 在 §8.2.3 中, 我们已经接触过弱定域化问题, 并且知道弱定域化大大地降低了材料的导电性. 弱定域化是电子波干涉的结果, 这里的物理图像也非常简单. 当磁通量 Φ 被包围在一个回线中, 由于矢势的存在, 电子波函数的相位沿路径的正方向增加 $\Delta\phi_1$, 然而沿同一路径的负方向相位改变 $\Delta\phi_2$. 两个分波的相位差 $\Delta\phi_1 - \Delta\phi_2$. 当路径绕回线两次后, 电子波函数在同一点相遇. 这时的相位差 $\Delta\phi_1 - \Delta\phi_2 = 2\Phi$, 于是干涉项为

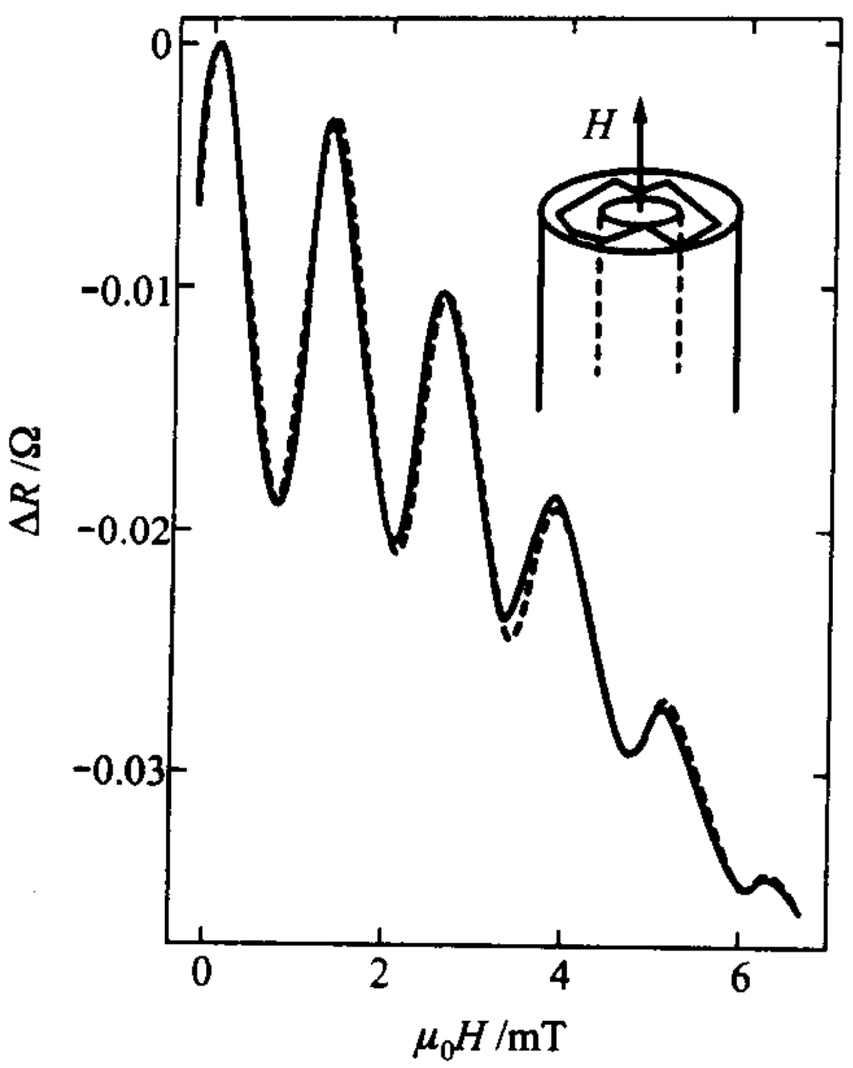


图 10.3.6 在 Li 圆筒上测量的电阻 – 磁场关系. 引自 Yu.V.Sharvin. Physica B. 1984, 126: 288.

$$\psi_1^*\psi_2 + \psi_1\psi_2^* = 2|\psi_0|^2 \cos\frac{4\pi\Phi}{\phi_0}. \tag{10.3.27}$$

这就是周期为 $h/2e$ 而不是 h/e 的干涉效应.

AAS 效应先从理论上预言, 后又为实验所证实②. 实验方法是给中空的薄壁金属圆筒加上沿轴线方向的磁场, 再测量其电阻值. 典型的结果由图 10.3.6 给出.

一般来讲, 穿过磁通 Φ 的两引线小回圈的磁场依赖的电阻 $R(B)$ 可表示成如下形式

$$R(B) = R_c + R_0 + R_1\cos\left(\frac{2\pi\Phi}{\phi_0} + \alpha_1\right) + R_2\cos\left(\frac{4\pi\Phi}{\phi_0} + \alpha_2\right) + \cdots \tag{10.3.28}$$

R_c 是包括与 B^2 成正比的磁电阻在内的经典电阻, 而 R_n 和 α_n 往往是 B 的随机函数.

§10.3.5 静电 Aharonov-Bohm 效应

至此我们还没有讨论标势 φ 对电子波函数相位的贡献. 当给电子波加一个静电势时, 波函数将累积一个相因子. 这就是所谓的静电 Aharonov-Bohm 效应. 在这

①B.L.Altshuler, A.G.Aronov, B.Z.Spivak. JETP Lett., 1981, 33: 94.
②D.Yu Sharvin and Yu V.Sharvin. JETP Lett., 1981, 34: 272

种情况下, 电子相位与电势 φ 成比例, 可以写出两者的关系为

$$\Delta\theta = (e/\hbar)\int \varphi \mathrm{d}t. \tag{10.3.29}$$

电子相位改变 2π 所相应的势差为 $\Delta\varphi = h/e\tau$. 在这里 τ 是积分上限, 应为电子穿过器件的时间和相位相干时间 τ_{in} 中较小的那个值.

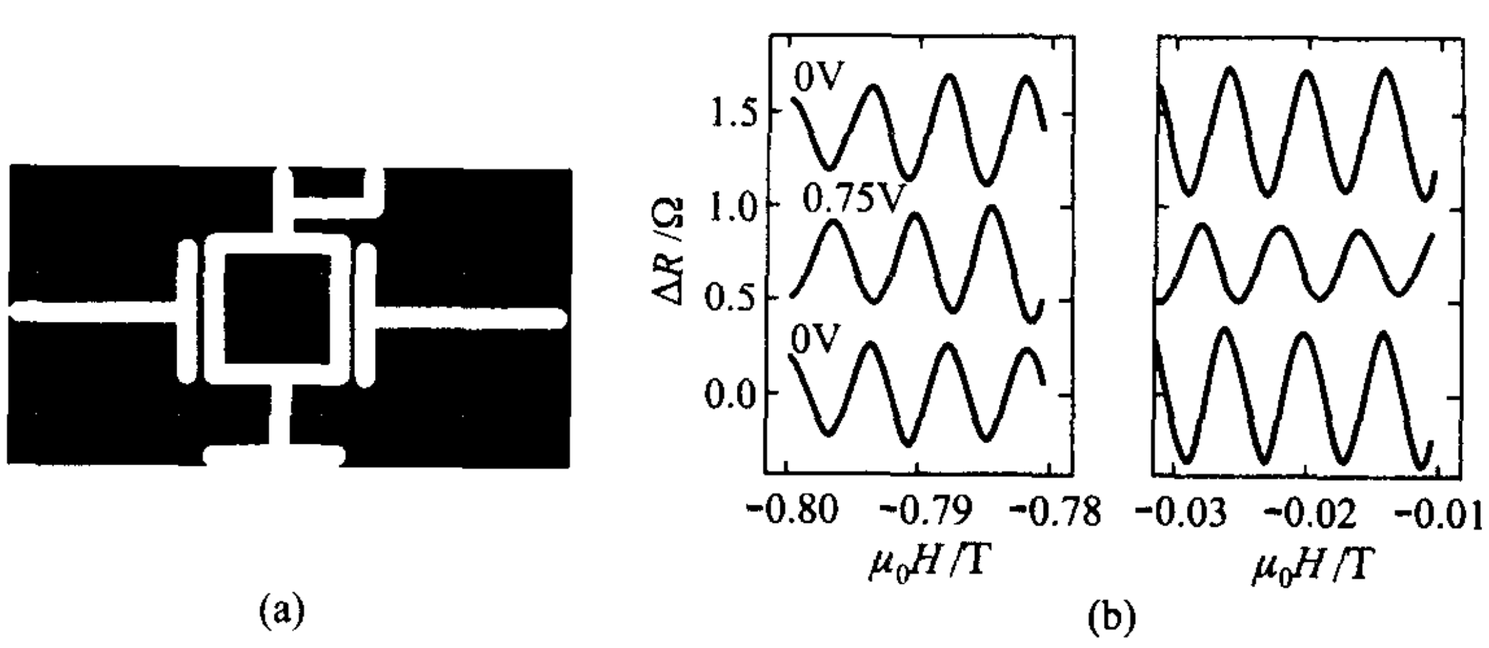


图 10.3.7 静电 Aharonov-Bohm 效应. (a) 一个放在两个金属电极之间的方形 Sb 回圈; (b) 磁电阻振荡受电场作用后改变相位 180°. 引自 S.Washburn, et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 59: 1791

研究金属环中静电 AB 效应的途径通常是考察电势和磁势对电子波的组合影响, 比如考察横向电场对磁 AB 振荡的效应. 图 10.3.7(a) 显示了固定在平行板电容器两电极之间的金属 SB 回圈. 回圈的磁电阻存在 AB 振荡, 而当加偏压 0.75V 到电容器上时, 磁电阻相位改变 180°, 见图 10.3.7(b). 其原因看来是电容器两极板之间的电场改变了干涉电子的相位. 但金属具有高导电性, 故对实验结果的理解上尚有一些不确定性. 后来对金属回圈作了一些处理, 即在上面建立了两个势垒, 得到了更为令人信服的实验证据①. 在测量输运性质时, 可以辨认出两个周期. 一个是磁 AB 效应的周期, 由穿过环的总磁通量与磁通量子的比值给出. 另一个周期和静电 AB 效应有关. 它由所谓静电通量 VL^2/D 和 h/e 的比值给出. 这里 V 是电势差, L 是两个势垒的距离, 而 D 是扩散系数.

§10.4 电导涨落

这一节讨论包含大量杂质原子的无序介观金属系统. 理论和实验都已证实, 介观电导对杂质异常敏感, 在低温下, 出现由电子波跨越整个系统的相干性导致的有趣的电导涨落现象.

① A.van Oudenaarden, et al. Nature, 1998, 391: 768.

§10.4.1 电导的非局域性

Ohm 定律虽然在任何经典电阻体中成功地描述了线性的电流 - 电压曲线, 但在相位相干的输运中却失效了. 假定一个具有无规杂质势的小导体放在两个具有不同化学势的电子库间, 由于偏置存在, 使得无规势分布倾斜, 如图 10.4.1 所示. 这样一个偏置杂质势的有效电阻是偏置电压的无规函数. 当 $L < L_\phi$ 时, 电子波函数扩展到整个样品, 在某个点的任何扰动将调整整个波函数, 特别是样品里其它点的电子相位. 所以, 局域电导率失去了意义, Ohm 定律不再适用, I 和 V 之间的关系是非线性的. 当 I 改变时, 电导涨落十分强烈. 如果定义 ΔG 作为电导的测量值和经典值之差, 则其涨落振幅的量级为 e^2/h.

一个值得指出的现象是, 交换电池的两极, 测得的电阻并不对称. 也就是说, 作为电流的函数, $R(I)$ 并不等于 $R(-I)$, . 这可以从图 10.4.1 得到说明, 正偏压和负偏压没有内禀的对称性, 因为电势在一个真实的金属线中不再具有中心反演对称.

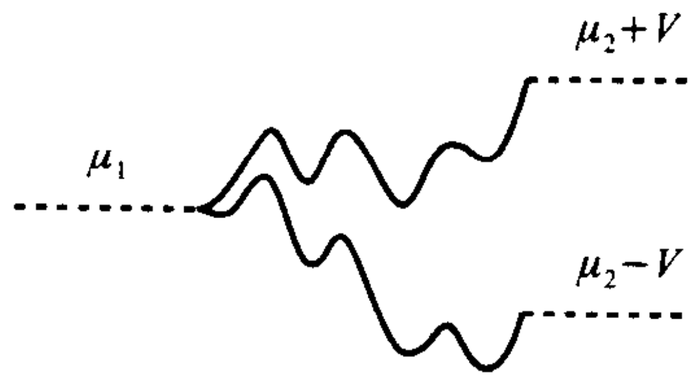


图 10.4.1 相位相干的金属线中非线性响应的物理解释

I–V 曲线的非线性已经在实验上被测量到. 在低温下 Sb 金属线中发现的非 Ohm 行为显示在图 10.4.2 中. 可以看出, 对 Ohm 定律的偏离是很显著的. 量子干涉引起电导在所研究的电流范围内无规但重复地涨落, 靠近零电流时, 涨落十分尖锐, 均方根振幅为 e^2/h.

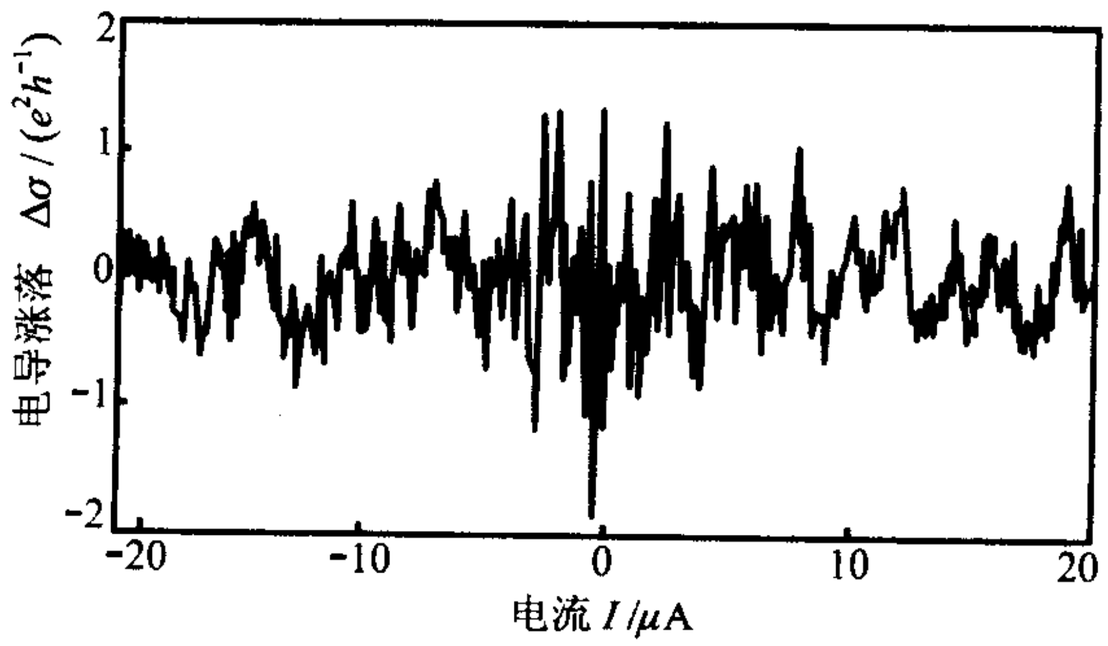


图 10.4.2 在一个 0.6μm 长的 Sb 金属线里电导涨落作为电流的函数. 引自 R.A.Webb, S.Washburn. Phys. Today, 1988, Dec.: 46

一个有趣的实验结果来自用四端方法测量的样品. 当测量电压的端口间的长度 L 小于 L_ϕ 时, 电压涨落的均方根振幅与长度 L 无关. 图 10.4.3 中小插图示意地画出一个四端装置, 用来测量电导. 电流在端口 1 注入, 在端口 4 引出; 电压差在

端口 2 和 3 之间测量. 经典情况下, 平均电阻 V_{23}/I_{14} 线性地依赖于 L. 实际上, 端口 2 和 3 之间的距离 L 小于 L_ϕ 时, ΔV 与 L 无关. 正如从图 10.4.3 上可见, 对于 $L > L_\phi$, ΔV 和 $(L/L_\phi)^{1/2}$ 成比例, 这在意料之中; 而当 $L < L_\phi$ 时, ΔV 是个常数; 即使 $L \to 0$, 电压涨落 ΔV 也不消失. 这种长度无关性的原因是, 在介观系统里, ΔV 并不简单地依赖于样品尺寸, 而是决定于关联长度. 当 $L < L_\phi$ 时, 2 和 3 间的电压不仅由 2 和 3 间的电子路径决定, 而且也与 1 和 3 及 2 和 4 之间的路径有关, 这就是非局域效应.

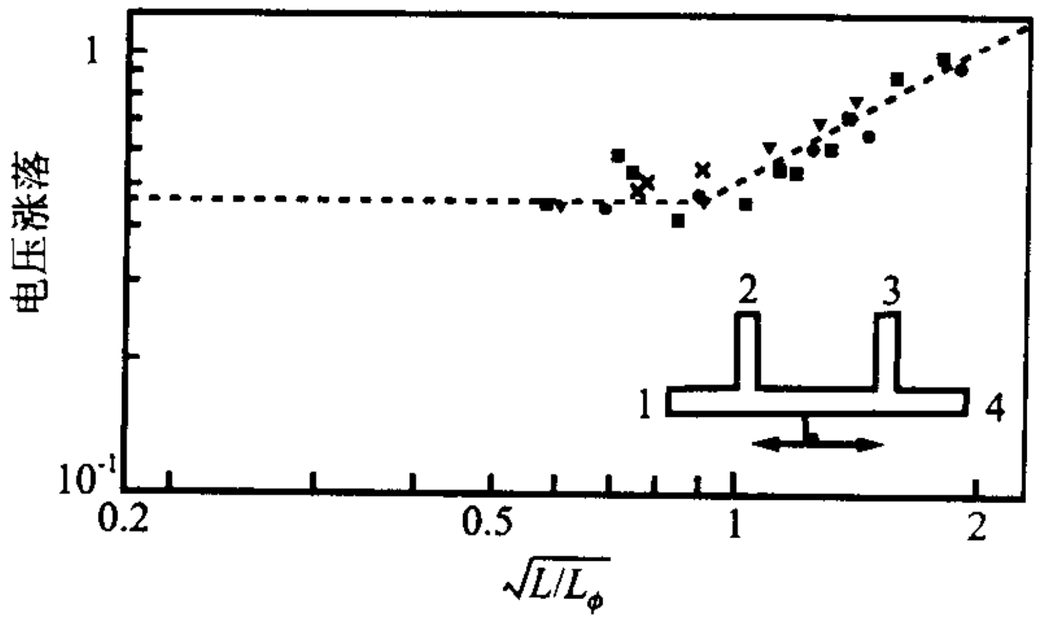


图 10.4.3 电压涨落振幅的长度依赖关系. 引自 A.Benoit, et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2343

因为通过改变电压探针的位置来观察电流的非局域性非常困难, 那么图 10.4.4 中上部所示的两个装置对实验测量可能是很合适的. 图上有两个相同的四探针金属线, 但第二个样品上连接一个小环. 观察显示, 在 1 和 4 之间存在电流时, 2 和 3 之间的电压降依赖于垂直于样品的外加磁场. 两金属线的电导显示出随磁场的无规涨落, 但第二个样品显示额外的高频噪音. Fourier 变换表明, 这种高频噪音实际上是一个 h/e 的振荡. 这是一个发生在小环上的 AB 效应. 尽管在经典电导中, 这是不可能的, 但在现在的介观样品中测量电导时, 作为一个穿过环的磁通量的函数, 有 Fourier 成分对应于周期 h/e, 这说明电子可以相干地绕环运动.

§10.4.2 磁场反转的倒易性

介观输运中另一个反直觉的现象是, 在任何四端安排的小金属线中测量磁电阻 $R(B)$, 当磁场翻转时, 并不保持相等. 经典情况下, $R(B)$ 当然应该等于 $R(-B)$. 图 10.4.5 清楚地显示了在小金环中发现的反对称行为. 这种行为在小金属线和环上的四探针测量中是很典型的. $R(B)$ 和 $R(-B)$ 很不相同. 在图 10.4.5(a) 中第二个曲线是通过交换电流和电压引线而得到的磁电阻. 初看时, 它与上面的曲线很少类似. 但更仔细地观察可以发现, 第二个曲线的正半场非常类似于第一个曲线的负半场. 引线的所有其它置换都给出磁电阻的不对称图样.

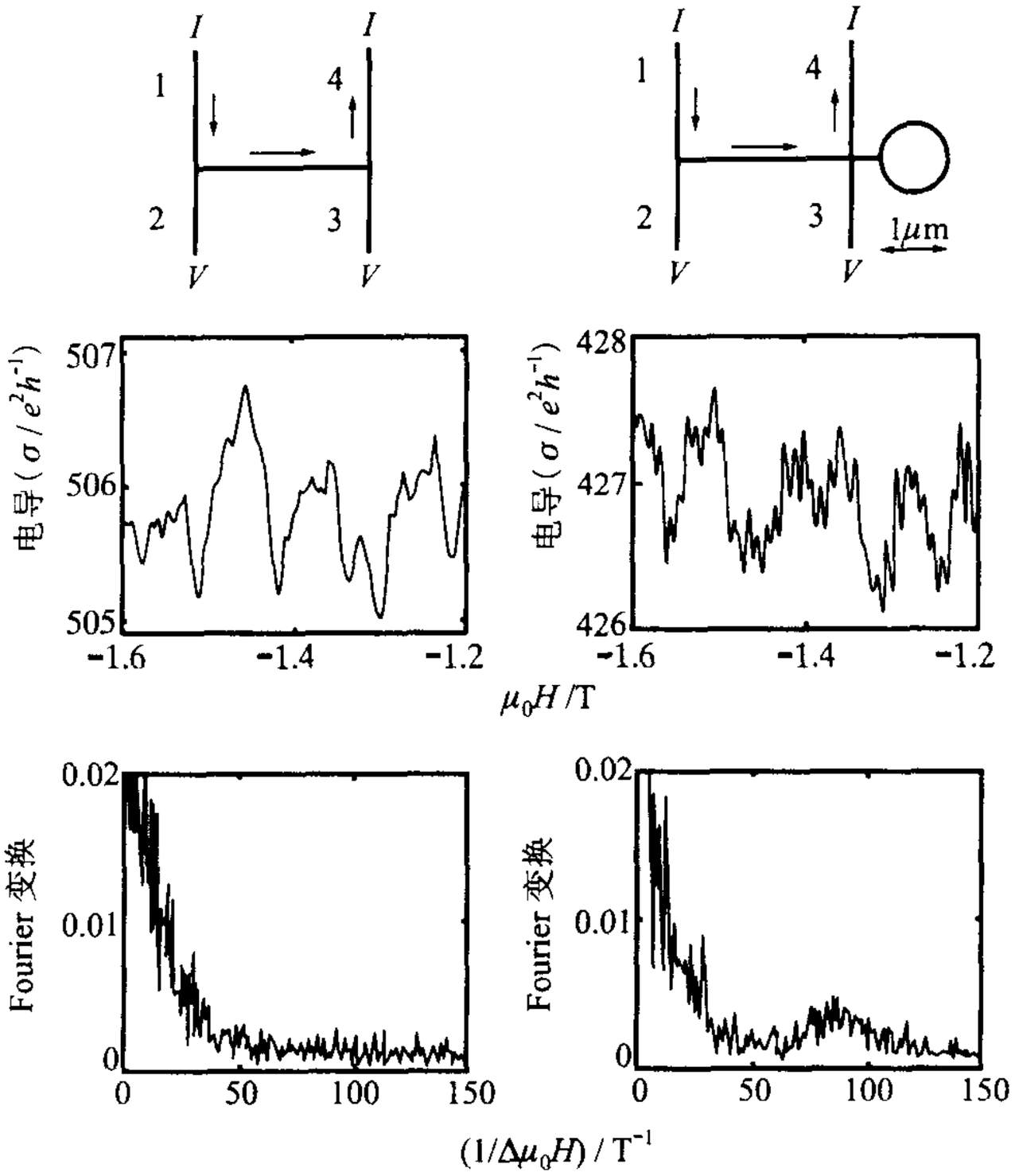


图 10.4.4 磁电阻. 上部: 两个相似的金属线, 其中一根外面连接一个圆环; 中部: 电导涨落图样; 底部: 电导曲线的 Fourier 变换, 其中一个显示出环中 AB 振荡导致的附加峰. 引自 R.A.Webb, S.Washburn. Phys. Today 1988, Dec.: 46

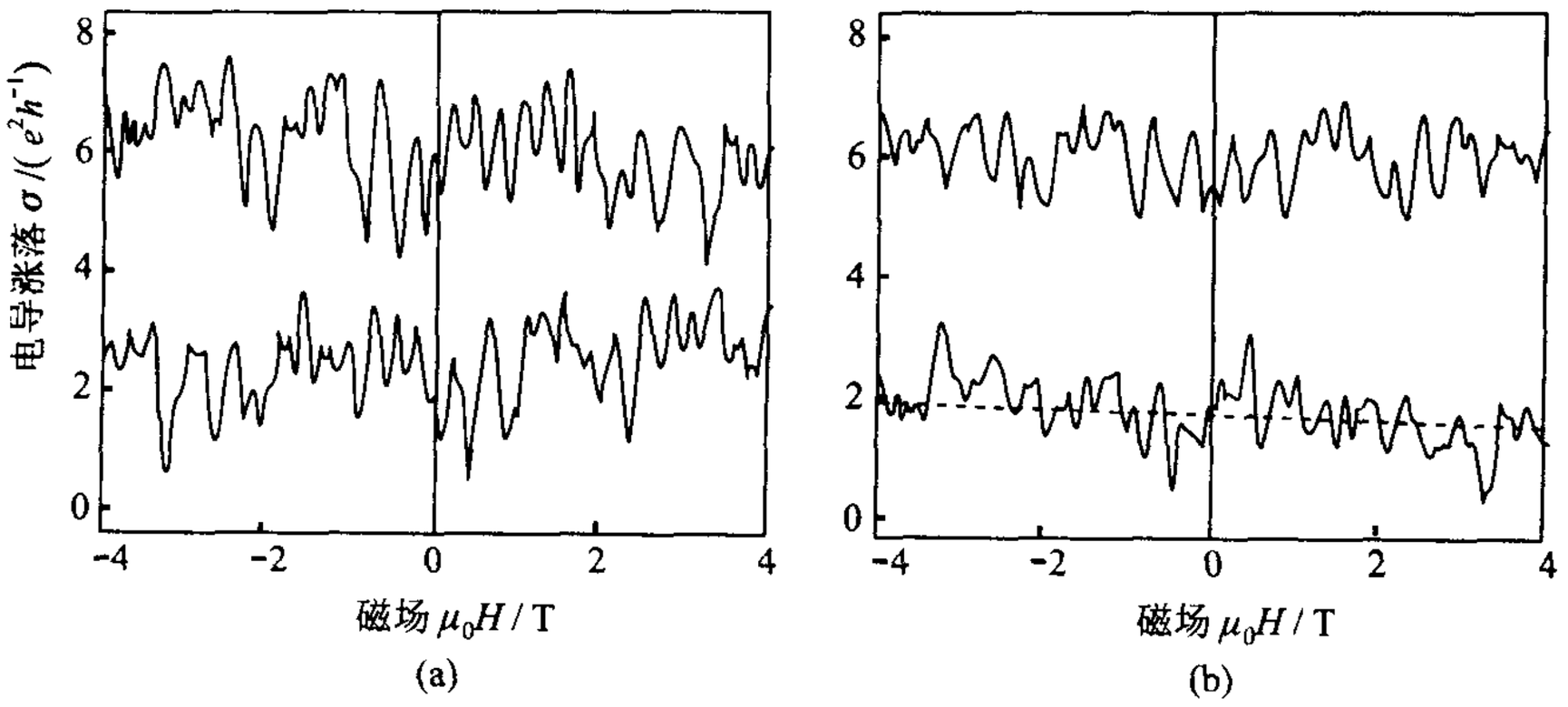


图 10.4.5 小金线的不对称电导涨落. (a) 在磁场反转下测量的电导涨落; (b) 分解测量结果为对称和反对称部分. 引自 R.A.Webb, S.Washburn. Phys. Today, 1988, Dec.: 46

事实上, 这些观测都不会破坏任何基本对称性. 可以论证, 在图 10.4.5(a) 中显示的一般性质与反演原理是一致的. 这就要求在一给定的测量安排和磁场 B 中的电阻, 与在磁场为 $-B$ 且电流和电压引线互换下的测量结果相等, 即

$$R_{14,23}(B) = R_{23,14}(-B), \tag{10.4.1}$$

这里 $R_{ij,kl} = V_{kl}/I_{ij}$. 这个表达式与局域电导率张量的 Onsager 对称关系相似, 但如我们所知, 在介观系统中电导是非局域量, 因此, 适当的对称性应与总电阻 R 相联系.

为了证明测量数据的倒易性, 可确定电阻涨落的对称和反对称部分为

$$R_{\rm S}(B) = \frac{1}{2}[R_{14,23}(B) + R_{23,14}(B)],\ R_{\rm A}(B) = \frac{1}{2}[R_{14,23}(B) - R_{23,14}(B)]. \tag{10.4.2}$$

图 10.4.5(b) 显示了这种数据的分解. 在实验测量的噪声水准内, $R_{\rm S}$ 对磁场方向是完全对称的, 而 $R_{\rm A}$ 是完全反对称的. 把这个过程应用到 $R_{13,24}$ 和 $R_{24,13}$, 导致一个相似的 $R_{\rm S}$, 但不同的 $R_{\rm A}$. $R_{\rm A}$ 并不是简单的经典 Hall 电阻. 反对称部分无规地涨落, 其振幅相同于对称涨落, 约为 e^2/h 的量级.

§10.4.3 普适电导涨落

在介观系统中, 量子相干性导致样品特殊并可重复的电导涨落. 对于长度 $L \leqslant L_\phi$ 的介观导体, 电导涨落因样品的不同而不同, 但它的均方根值

$$\Delta G \equiv \sqrt{\langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle}, \tag{10.4.3}$$

粗略地可由 e^2/h 给出, 且几乎与杂质组态、样品尺寸和空间维度无关, 因此被叫做普适电导涨落. 这里 $\langle \cdots \rangle$ 是指对一组具有不同杂质位置布局的相似的介观导体的平均. 正如前文所述, e^2/h 是量子输运过程的基本电导单位, 因此它作为介观导体中电导涨落的基本尺度并不令人意外.

从半经典输运理论的观点来看, 这些普适电导涨落超乎寻常地大. 在半经典输运的 Boltzmann 理论中, 平均电导归因于无序散射. 在具有 N 个散射体的宏观样品中, N 是个大数, 故改变一个散射体, 很难看出效果. 但对于一个介观样品, 散射体数目相对较小, 带电载流子将访问到每个杂质, 而路径的相移将是所有散射体贡献的相移总和, 因此改变一个杂质的效应不能忽略.

理论上对普适电导涨落可以作一个启发式的讨论[①]. 从两端多通道 Landauer 公式

$$G = \frac{e^2}{h}\sum_{\alpha\beta}|t_{\alpha\beta}|^2 \tag{10.4.4}$$

[①] P.A.Lee. Physica A, 1986, 140: 169.

出发, 这里 $t_{\alpha\beta}$ 是从左边的入射通道 β 到右边的出射通道 α 的透射振幅. 量子力学中透射振幅可以写为

$$t_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{M} A_{\alpha\beta}(i), \tag{10.4.5}$$

这里 $A_{\alpha\beta}(i)$ 代表联接 β 到 α 通道的第 i 个 Feynman 路径的概率幅. 我们可以半经典地认为, 第 i 个 Feynman 路径是从样品的左边到右边的经典无规行走路径. 参照图 9.2.8, Feynman 路径被看成限制于连接两端点的半径为 λ_{F} 的窄管. 无序的存在意味着电子是扩散的, Feynman 路径是覆盖样品大部分区域的无规行走, 故 M 是很大的. 假定 $A_{\alpha\beta}(i)$ 是独立的无规复变量, 由此我们能计算 $|t_{\alpha\beta}|^2$ 的涨落, 由 $\Delta\langle|t_{\alpha\beta}|^2\rangle = [\langle|t_{\alpha\beta}|^4\rangle - \langle|t_{\alpha\beta}|^2\rangle^2]^{1/2}$ 定义. 在适当近似下, 有

$$\langle|t_{\alpha\beta}|^4\rangle = \sum_{ijkl}\langle A^*_{\alpha\beta}(i)A_{\alpha\beta}(j)A^*_{\alpha\beta}(k)A_{\alpha\beta}(l)\rangle = 2\langle\sum_i |A_{\alpha\beta}(i)|^2\rangle^2 = 2\langle|t_{\alpha\beta}|^2\rangle^2, \tag{10.4.6}$$

于是马上得到

$$\Delta\langle|t_{\alpha\beta}|^2\rangle = \langle|t_{\alpha\beta}|^2\rangle, \tag{10.4.7}$$

这表示每个透射概率的相对涨落的数量级为 1.

我们试图从 (10.4.4) 式和 (10.4.7) 式来估计电导 G 的涨落. 最简单的假设是不同的通道是不关联的, 即 $|t_{\alpha\beta}|^2$ 与 $|t_{\alpha'\beta'}|^2$ 之间不存在联系. 但这样算出的结果与实验相比过小. 注意到为了穿越样品, $t_{\alpha\beta}$ 应包括多重散射, 所以在输运通道之间存在很强的关联, 然而反射振幅可能只由少数几次散射事件决定. 实际上, 正确的答案应该从反射振幅 $r_{\alpha\beta}$ 而不是透射振幅 $t_{\alpha\beta}$ 得到. 引入

$$R = \frac{e^2}{h}\sum_{\alpha\beta}|r_{\alpha\beta}|^2, \tag{10.4.8}$$

通过条件 $G + R = (e^2/h)N$, 可以确认 R 的涨落与 G 的涨落是一样的. 用与得到 (10.4.7) 式同样的推理方法, 我们得到

$$\Delta\langle|r_{\alpha\beta}|^2\rangle = \langle|r_{\alpha\beta}|^2\rangle. \tag{10.4.9}$$

如果假定 $|r_{\alpha\beta}|^2$ 在输运通道之间是不关联的, 则有

$$\Delta R \approx \frac{e^2}{h}N\langle|r_{\alpha\beta}|^2\rangle. \tag{10.4.10}$$

容易论证, $G \approx (e^2/h)Nl/L$, 这里 L 是样品尺寸, l 是平均自由程. 于是,

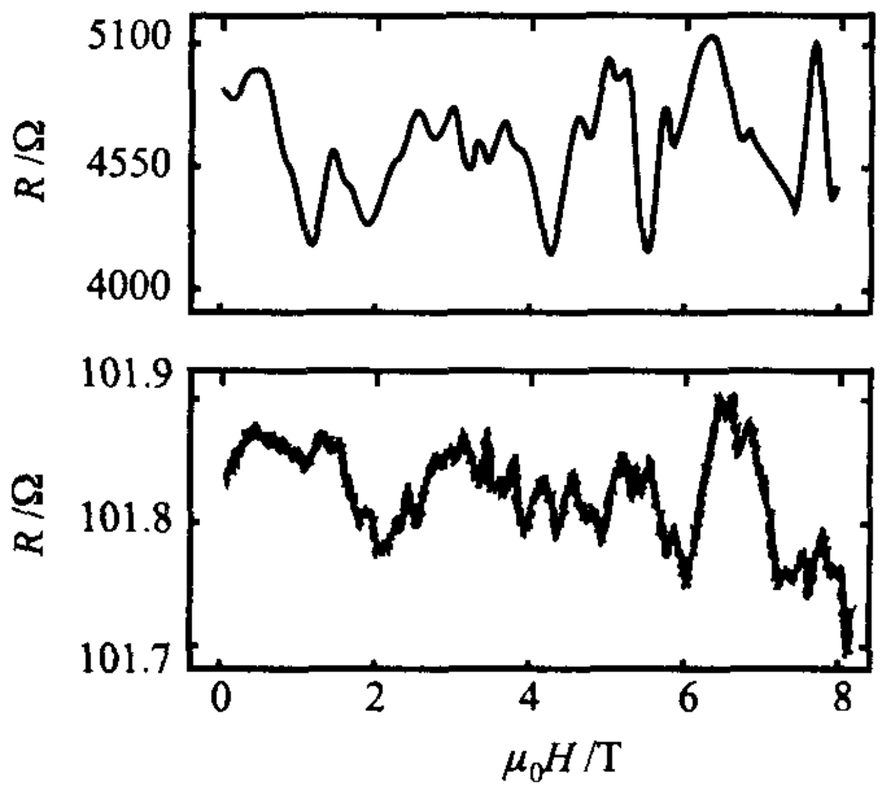
$$\langle|t_{\alpha\beta}|^2\rangle \approx \frac{l}{NL}, \tag{10.4.11}$$

并由此得到

$$\langle |r_{\alpha\beta}|^2 \rangle \approx \frac{1}{N}\left(1-\frac{l}{L}\right). \tag{10.4.12}$$

这说明只要 $l \ll L$, 大多数入射电子束被反射到 N 个通道. 结合 (10.4.10) 式和 (10.4.12) 式, 就得到普适电导涨落

$$\Delta G = \Delta R \approx \frac{e^2}{h}. \tag{10.4.13}$$



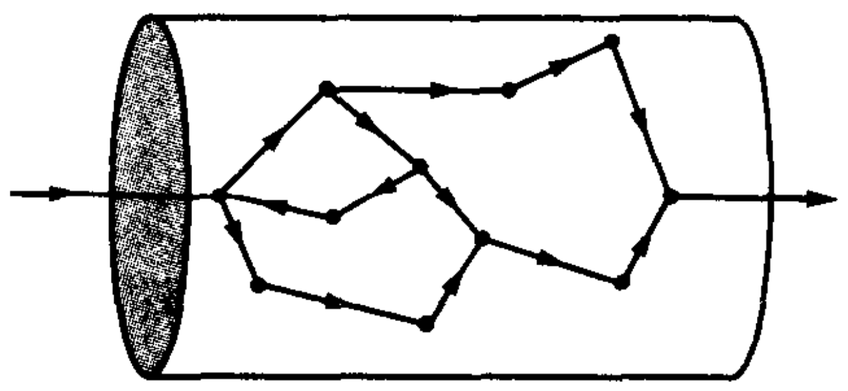


图 10.4.6 一根 AuPd 细线的磁电阻涨落的实验结果及与数值模拟的比较. 引自 A.D.Stone. Phys Rev Lett., 1985, 54: 2692

图 10.4.7 在外磁场下, 多通道中电子运动的一个路径

实验上, 从一个样品到另一个样品的电导涨落的观察是用一个放在变化的外磁场中的样品获得的. 在各种无规散射事件中, 磁场给电子分波增加了相因子, 这与样品中杂质位置的变化有同样的效果. 所以可以测量磁电阻来验证介观系统中的普适电导涨落. 对于大块金属样品, 电导随外场平滑地变化. 大块样品的物理性质取决于材料, 但同一材料的各种样品有相同的物理性质. 低温下, 金属线的磁电阻见图 10.4.6. 涨落图样是样品特殊的, 即对于由同一材料组成的另一样品, 磁电阻图样将不同, 因为两个样品中的散射体的数目和分布不一样, 这叫作磁指纹. 而对于给定样品, 图样是可以重复的. 图 10.4.6 中的数值模拟与实验结果是吻合的.

介观样品中的磁电阻与 AB 效应紧密相关. 考虑如图 10.4.7 所示的一个进入由各种散射体组成的导体的电子的路径. 这个路径代表这些所有可能路径中的一个, 路径由各种回圈组成. 当加上磁场时, 按 AB 效应, 在回圈的每段有一个与场有关的相移. 在下一个节点干涉图样随磁场振荡. 振荡的幅度在每个路径中为 e^2/h 的数量级. 其周期是 $\phi_0 = h/e$ 除以回圈的面积 A. 因为面积 A 可以取从零至样品横

截面积的任何值, 故样品的电导是这些与回圈周期和相位有关的振荡的叠加, 最后导致一个非周期涨落. 这样, 在图 10.4.6 显示的实验结果以这种方式得到解释.

参考文献

[1] Imry Y. Physics of Mesoscopic System. Singapore: World Scientific, 1986; Introduction to Mesoscopic Physics. New York: Oxford University Press, 1997

[2] Washburn S, Webb R A. Aharonov-Bohm effect in normal metal, quantum coherence and transport. Adv. Phys., 1986, 35: 375; Quantum transport in small disordered samples from the diffusive to the ballistic regime. Rep. Prog. Phys., 1992, 55: 1311

[3] Sheng P(沈平). Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena. San Diego: Academic Press, 1995

[4] Kobayashi S, Physics of mesoscopic system, interference of electron waves in small metals. Asia-Pacific News, 1989, 4: 10

[5] 郑厚植. 超微结构中的 Landauer-Büttiker 输运理论. 物理学进展. 12: 249

[6] 周义昌, 李华钟. 介观尺度上的物理. 物理学进展, 1993, 13: 423

[7] 李华钟, 周义昌. 正常态介观环上的持续电流. 物理学进展, 1995, 15: 391

[8] 朱建新, 汪子丹. 介观系统中的几何相位和持续流. 物理学进展, 1996, 16: 203

[9] 朱建新, 汪子丹, 蒋祺, 龚昌德. 弹道区的电子输运. 物理学进展, 1997, 17: 233

[10] 阎守胜, 甘子钊 (主编). 介观物理. 北京: 北京大学出版社, 1995

[11] Thornton T J. Mesoscopic devices. Rep.Prog. Phys., 1994, 58: 311

第三编

键、能带及其它

第十一章　键途径

这一编主要涉及物质中电子结构的问题. 我们首先从原子和离子开始, 然后过渡到分子, 最后重点阐述固体晶格中的这类问题. 我们既要介绍价键理论的方法, 也要介绍能带论的方法, 然后把它们进行对比, 有时单独、有时并排地加以应用. 单电子近似的方法, 如分子轨道法、能带论等仍然是我们讨论的主要方面, 占了很大的篇幅, 我们也给予其适当的评价, 指出了一些无法回避的不足之处. 另一方面, 我们从一开始就给予多体效应以足够的重视, 又用专门的章节讨论超出键与能带之外的关联电子态. 最后, 为了与目前的科研实践相结合, 我们用单独的一章讨论介于键与能带之间的纳米结构中的电子性质.

本章将讨论有浓厚化学色彩的关于键的问题. 毫无疑问, 学习凝聚态物理的人应该了解一些量子化学的基本概念, 这一点对关注于比较复杂结构的物质的人们就显得尤为重要.

§11.1　原子与离子

原子是构成分子以及大块凝聚态物质的基石, 所以这里我们首先对一些与量子化学和凝聚态物理紧密相关的原子物理的基本概念进行简要的回顾.

§11.1.1　氢原子

我们从最简单的原子即氢原子 H 开始, 这一问题被当作静止质子产生的 Coulomb 场中单个电子的运动来解决. 采用球坐标系, 如图 11.1.1, 质量为 m 的电子的 Schrödinger 方程可表述如下

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}+E\right)\right]\psi=0. \tag{11.1.1}$$

在这样选择的坐标系中上述方程有解析解, 每个解分别被称为一个波函数或者一个原子轨道. 分离变量后波函数的形式如下

$$\psi_{nlm_l}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)\mathrm{Y}_{lm_l}(\theta,\phi), \tag{11.1.2}$$

这里 $R_{nl}(r)$ 是径向波函数, $\mathrm{Y}_{lm_l}(\theta,\phi)$ 是球谐函数, 显示了波函数对角度的依赖关系. 波函数由一套量子数来表征: n 为主量子数, l 为角量子数, m_l 是磁量子数. 对应于一个给定的主量子数 n 的本征能量为

$$E_n=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2},\ n=1,2,\cdots \tag{11.1.3}$$

有 n^2 个波函数, 由下式算出

$$\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m_l=-l}^{l}1=\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2. \tag{11.1.4}$$

这些态对应相同的能量, 称作 n^2 度简并.

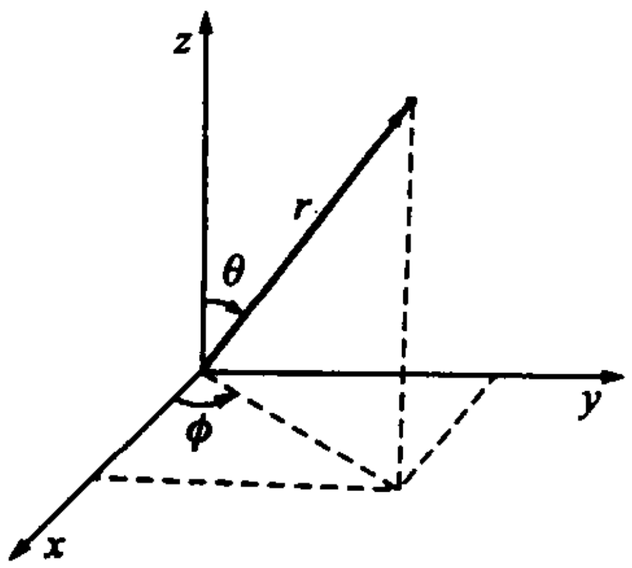


图 11.1.1 球坐标系

在多电子原子中, 简并度会部分消除, 而在非球形势场中简并度还会进一步降低. 研究不同原子轨道中电子的空间分布是一个很有趣的话题 (如图 11.1.2). 只有在 s 轨道 ($l=0$) 上电子分布是各向同性的, 其它轨道都是各向异性的, 而且有节点、节线或节面, 比如 p($l=1$), d($l=2$), f($l=3$) 轨道. 这些空间分布决定了电子云的形状, 也最终决定了物质的物理和化学性质. 我们建议读者对这些轨道形状建立一些感性认识.

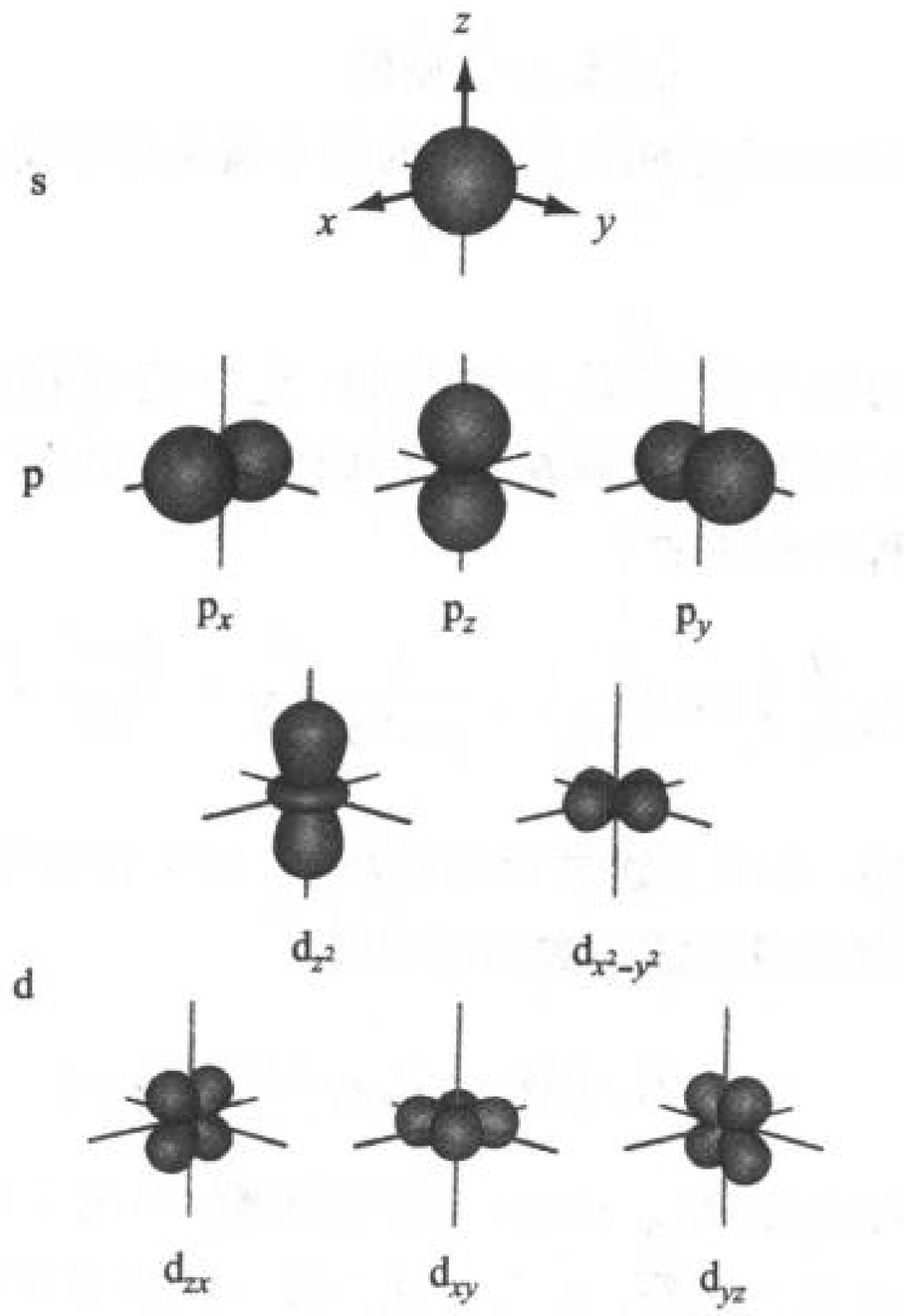


图 11.1.2 s, p, d 电子轨道的空间分布

§11.1.2 多电子原子中的单电子近似

现在我们考虑一个具有 Z 个电子的原子. 这个系统的 Hamilton 量有三项: 第一项为动能项, 第二项是各个电子与核之间的吸引势, 第三项为电子与电子之间的排斥作用势. 多电子原子的 Schrödinger 方程如下

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{Z}\nabla_i^2-\sum_{i=1}^{Z}\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}\right)\Psi=E\Psi. \tag{11.1.5}$$

上述方程的求解极为困难, 所以我们在这里必须引入近似. 应用最广的就是 Hartree-Fock 自洽场近似, 其中每个电子都可用一个单电子的 Schrödinger 方程来描述

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi=\varepsilon\psi, \tag{11.1.6}$$

其中 $V(\boldsymbol{r})$ 不仅代表离子势, 也包括其它电子的平均互作用势.

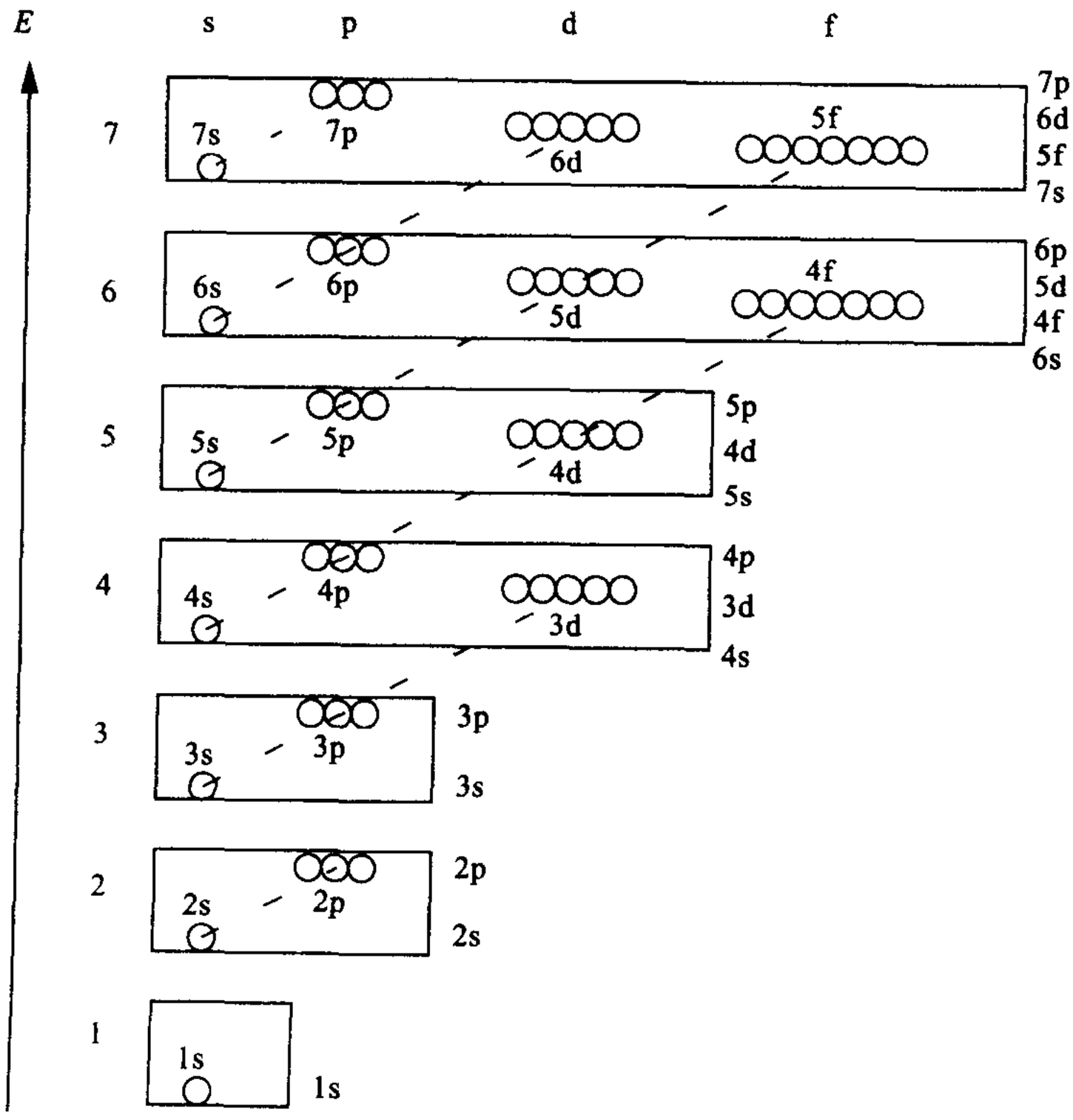


图 11.1.3 多电子原子电子层的能级图

我们有充分的理由相信, 将上述方程中的势场选择为球形势是足够精确的, 由此这些方程的解也与 H 原子相似, 原子轨道仍用 s, p, d, f 来表征. 但是我们还应该考虑电子自旋和 Pauli 不相容原理, 即一个轨道最多只能容纳一对自旋相反的电子, 所以必须引入一个自旋量子数 $m_s = \pm 1/2$ 来与 n, l, m_l 共同描述原子轨道. 结合 Pauli 原理, Z 个电子由低到高逐个占领不同的轨道, 组成原子的壳层结构, 这样也就解释了元素周期表的梗概. 利用单电子近似, 可以得到不同原子的基态电子排布, 比如说, He ($1s^2$), Li ($1s^2 2s^1$), C ($1s^2 2s^2 2p^2$), O ($1s^2 2s^2 2p^4$)$\cdots\cdots$ 理论计算和光谱分析的结果都表明, 同一主量子数下多电子原子的能级简并度消除, 这样一般情况下电子填充顺序如图 11.1.3 所示. 但实际上电子的填充顺序也与原子序数有关 (图 11.1.4), 比如轻元素中先填 4s 后填 3d, 而重元素则恰恰相反, 在过渡元素区 ($Z = 20 \sim 28$, 从 Ca 到 Ni), 由于电子的多体效应, 情况就更加复杂, 见图 11.1.5. 虽然如此, 幸运的是原子轨道的形状却都大体相似, 所以我们还是可以比较放心地采用图 11.1.2 中的图形.

§11.1.3 原子内的交换作用

尽管单电子近似取得了巨大的成功, 但是在处理核与电子较为复杂的相互作用时还存在着很多问题. 我们考虑最简单的情况, 比如一对电子的情况, 激发态的 He 原子中两个电子, 一个处于 1s, 另一个处于 2s; 或者过渡金属中未满的 3d 壳层中的两个电子, 而忽略其它电子的存在. 每个电子的态可描述如下

$$\psi(x, y, z, s_z) = \phi(x, y, z)\chi(s_z), \tag{11.1.7}$$

$\phi(x, y, z)$ 是空间部分, $\chi(s_z)$ 是自旋部分. 两个电子的自旋耦合可以采取对称形式 (自旋三重态 $S = 1$), 也可以采取反对称形式 (自旋单态 $S = 0$). 自旋对称波函数 $\Psi_{\rm ss}$ 和自旋反对称波函数 $\Psi_{\rm sa}$ 如下

$$\Psi_{\rm ss} = \begin{cases} \chi_{11} = \alpha(1)\alpha(2), \\ \chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)], \\ \chi_{1-1} = \beta(1)\beta(2), \end{cases} \tag{11.1.8}$$

$$\Psi_{\rm sa} = \chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha\left(1\right)\beta\left(2\right) - \alpha\left(2\right)\beta\left(1\right)\right]. \tag{11.1.9}$$

根据 Fermi-Dirac 统计, 一对电子的总波函数具有反对称性, 如果自旋是反对称的, 则空间部分波函数就是对称的, 反之亦然. 于是可以写出反对称的总波函数有通式如下

$$\Psi = [\phi_0(\boldsymbol{r}_1)\phi_{nl}(\boldsymbol{r}_2) - \phi_0(\boldsymbol{r}_2)\phi_{nl}(\boldsymbol{r}_1)] \begin{pmatrix} \chi_{11} \\ \chi_{10} \\ \chi_{1-1} \end{pmatrix}, \tag{11.1.10}$$

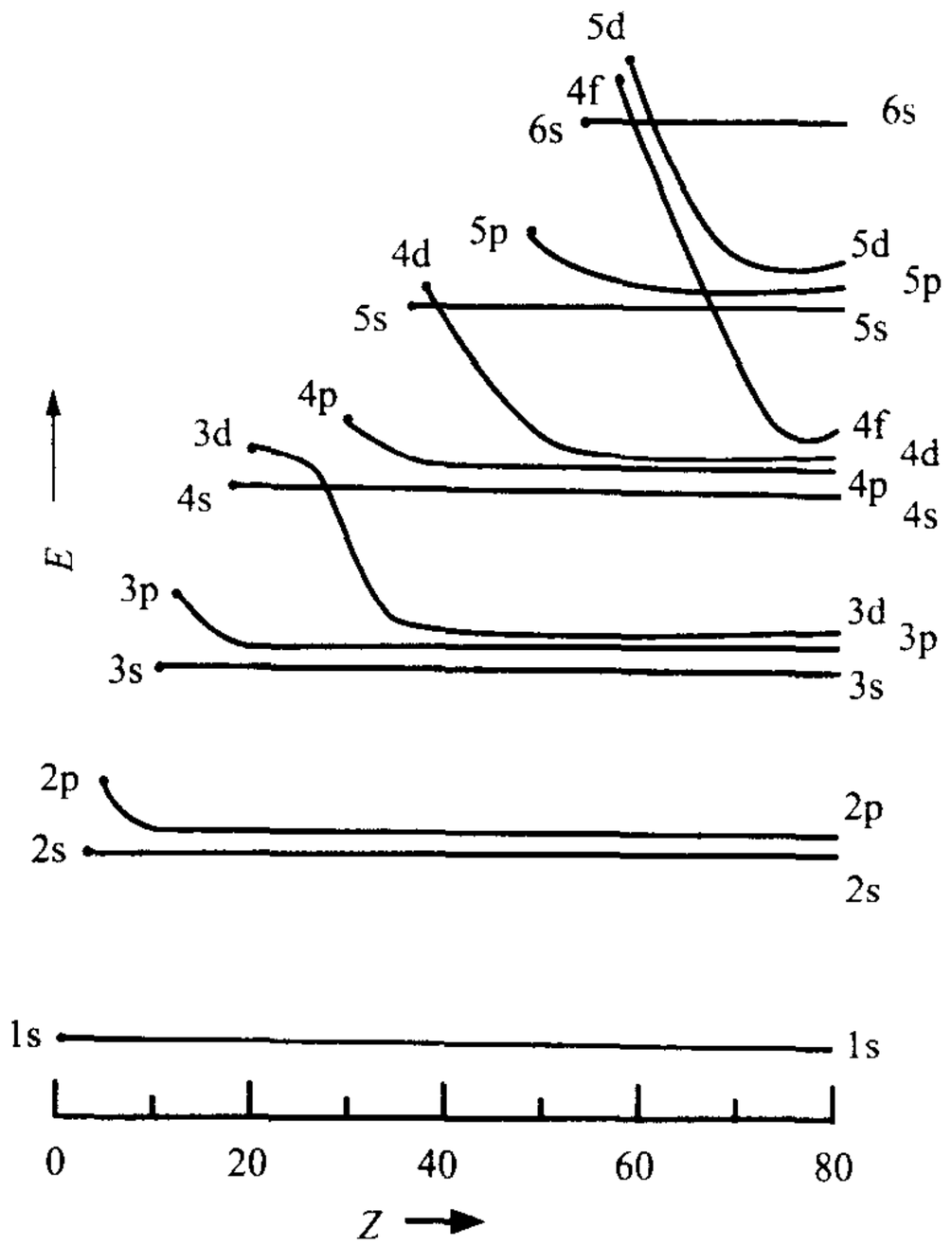


图 11.1.4 各个亚壳层能量随原子序数的变化. 引自参考文献 [1]

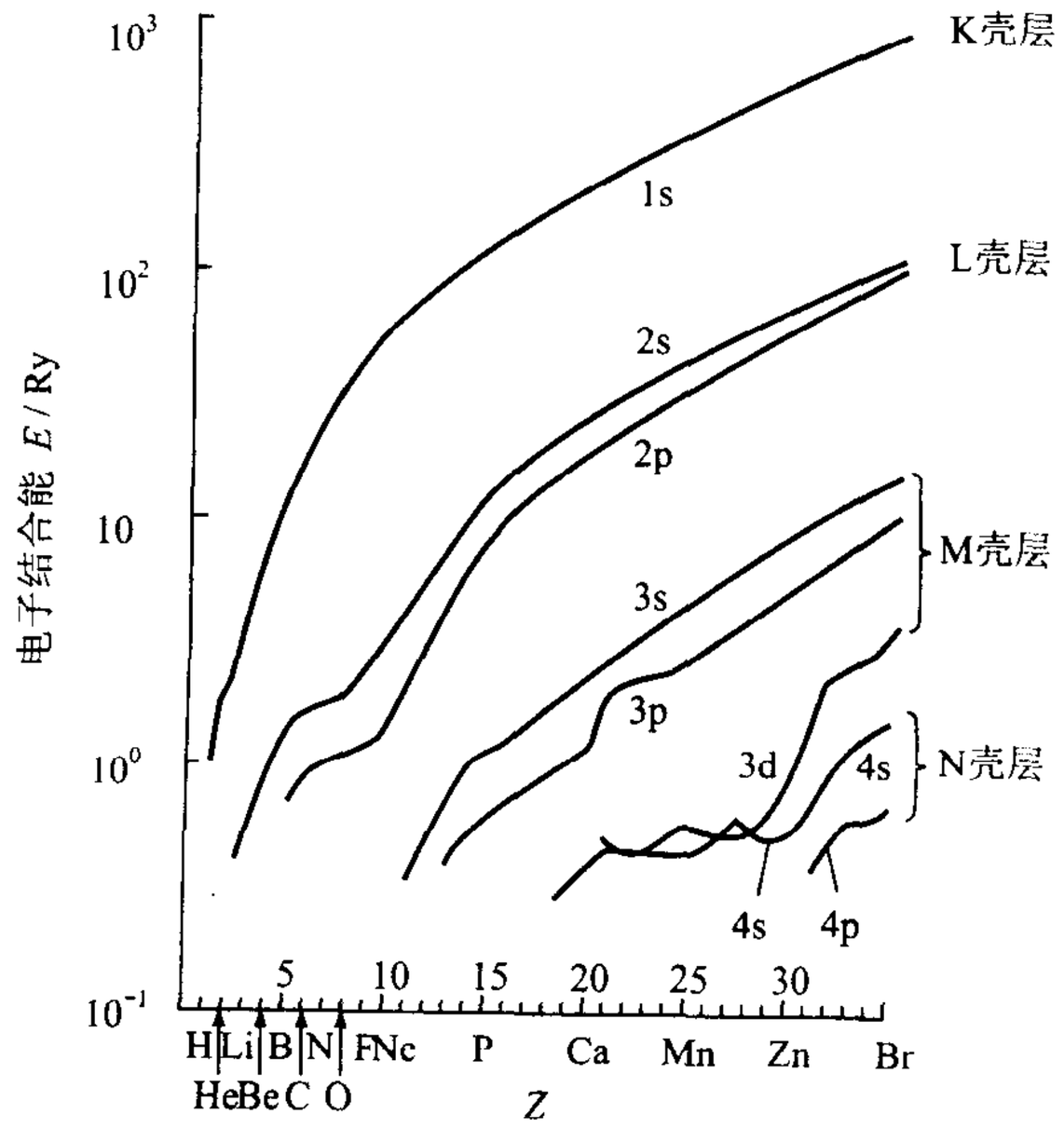


图 11.1.5 电子结合能随原子序数的变化. 引自参考文献 [1]

或者

$$\Psi = [\phi_0(\boldsymbol{r}_1)\phi_{nl}(\boldsymbol{r}_2) + \phi_0(\boldsymbol{r}_2)\phi_{nl}(\boldsymbol{r}_1)]\chi_{00}. \tag{11.1.11}$$

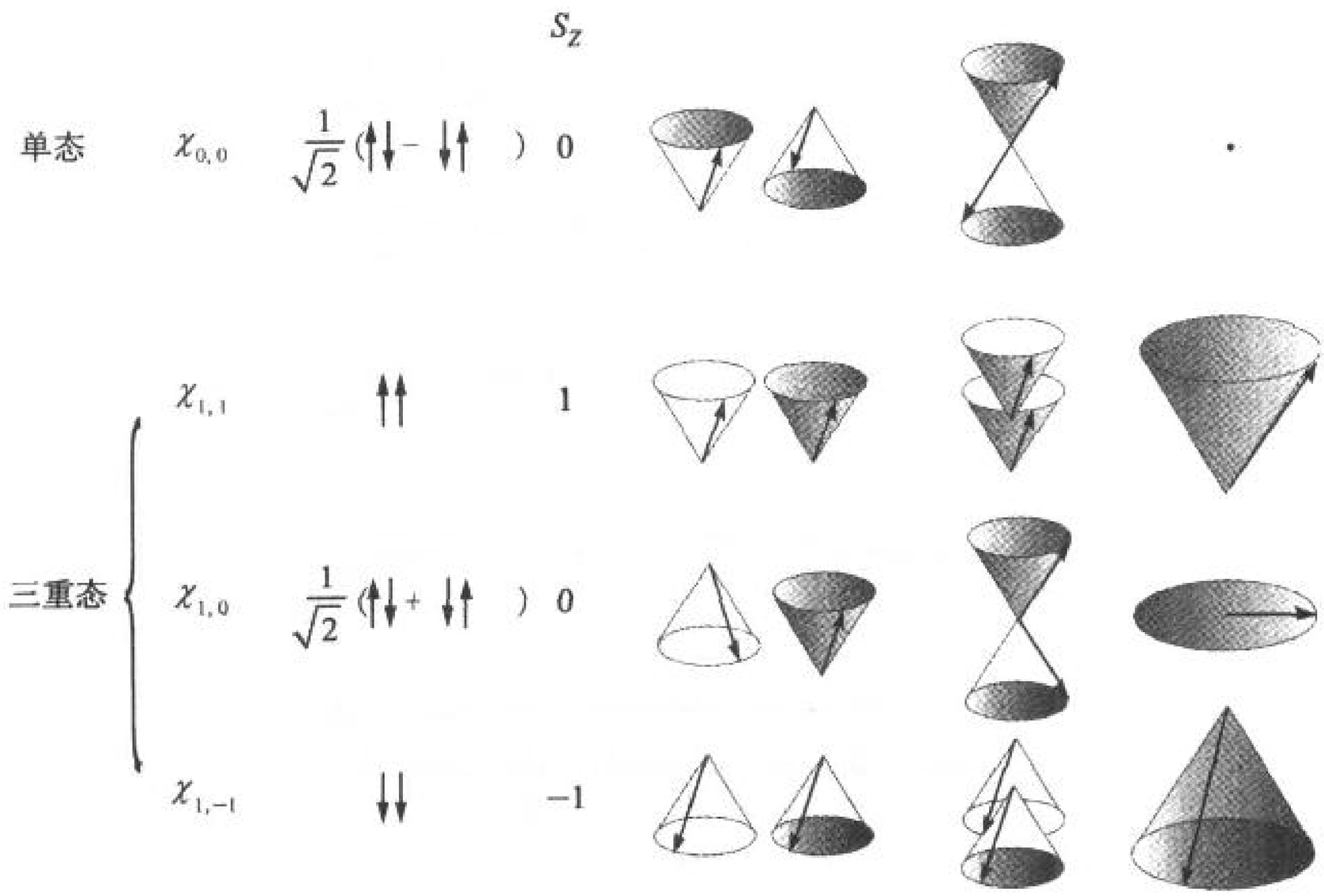


图 11.1.6 双电子自旋的复合波函数

现在关键的问题是, 自旋平行的自旋三重态与自旋反平行的自旋单态能量孰高孰低? 其答案的基本依据是: 根据 Pauli 原理, 自旋平行的两个电子不可能处于空间同一位置, 所以为了使 Coulomb 排斥能最低, 两个电子在实空间的距离将会尽量远. 而自旋反平行的两个电子, 空间位置可以不受限制, 这样就会使自旋单态中的 Coulomb 能相对较高. 从上面的叙述可以看出, 自旋三重态对于能量有利. 这一结论是考虑同一原子中处于相互正交的两个轨道上的一对电子而得到的. 这种 Coulomb 作用导致自旋平行取向, 这正是原子或离子具有磁矩的物理本质. 以后我们还会看到, 处于不同原子中的电子之间的交换作用和能带中非局域电子之间的交换作用, 在分子和大块固体的铁磁性和反铁磁性问题中发挥重要作用. 而且从以上的讨论, 我们可以清楚地知道, 在量子力学条件下, 正是电子间的 Coulomb 力产生了所谓的交换作用.

§11.1.4 Hund 定则和离子磁矩

F.Hund 从光谱数据中总结出了关于电子壳层未填满的原子或离子基态的三个经验规律, 也就是 Hund 定则: (1) 孤立原子或离子的基态为各个电子总自旋 S 具有最大值; (2) 在满足上一条件的情况下, 基态总的轨道角动量 L 为最大值; (3) 对于未半满的壳层, 总角动量 $J = |L - S|$, 而超过半满的壳层, 总角动量 $J = L + S$.

表 11.1.1 具有未填满 f 壳层离子的电子态 (按 Hund 定则) 及实测出的有效 Bohr 磁子数 (与计算值相对照)

元素	按 Hund 法则的电子态							p 的计算值	p 的实测值
	f 壳层 $(l=3)n_d=d$ 电子数		S	$L=\|\Sigma\|$	J		基态项	$p=g\sqrt{J(J+1)}$	
	n	$m_l=-3,\ -2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2,\ 3$							
Ce^{3+}	1	↑	1/2	3	5/2	$J=\|L-S\|$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.4
Pr^{3+}	2	↑↑	1	5	4		$^2H_4$	3.58	3.4
Nd^{3+}	3	↑↑↑	3/2	6	9/2		$^4I_{9/2}$	3.62	3.5
Pm^{3+}	4	↑↑↑↑	2	6	4		$^5I_4$	2.68	—
Sm^{3+}	5	↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2		$^6H_{5/2}$	0.84	1.6
Eu^{3+}	6	↑↑↑↑↑↑	3	3	0		$^7F_0$	0.00	3.4
Gd^{3+}	7	↑↑↑↑↑↑↑	7/2	0	7/2		$^8S_{7/2}$	7.94	7.9
Tb^{3+}	8	↓↑↑↑↑↑↑↑	3	3	6		$^7F_6$	9.72	9.5
Dy^{3+}	9	↓↑↓↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2		$^6H_{15/2}$	11.63	11.4
Ho^{3+}	10	↓↑↓↑↓↑↑↑↑	2	6	8	$J=L+S$	$^5I_8$	11.60	11.4
Er^{3+}	11	↓↑↓↑↓↑↓↑↑	3/2	6	15/2		$^4I_{15/2}$	9.59	9.4
Tm^{3+}	12	↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑	1	5	6		$^3H_6$	7.57	7.1
Yb^{3+}	13	↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑	1/2	3	7/2		$^2F_{7/2}$	4.54	4.9

表 11.1.2 具有未填满 d 层离子的电子态 (按 Hund 定则) 及实测出的有效 Bohr 磁子数 (与计算值相对照)

元素	按 Hund 定则的电子态							p 的计算值		p 的实测值
	d 壳层 $(l=2)n_d=d$ 电子		S	$L=\|\Sigma\|$	J		基态项	$J=S$	$J=\|L\pm S\|$	
	n	$m_l=-2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2$								
Ti^{3+}	1	↑	1/2	2	3/2	$J=\|L-S\|$	$^2D_{3/2}$	1.73	1.55	—
V^{4+}							$^2D_{3/2}$	1.73	1.55	1.8
V^{3+}	2	↑ ↑	1	3	2		$^3F_2$	2.83	1.63	2.7
V^{2+}	3	↑ ↑ ↑	3/2	3	3/2		$^4F_{3/2}$	3.87	0.77	3.8
Cr^{3+}							$^4F_{3/2}$	3.87	0.77	3.7
Mn^{4+}							$^4F_{3/2}$	3.87	0.77	4.0
Cr^{2+}	4	↑ ↑ ↑ ↑	2	2	0		$^5D_0$	4.90	0	4.8
Mn^{3+}							$^5D_0$	4.90	0	4.9
Mn^{2+}	5	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	0	5/2		$^6S_{5/2}$	5.92	5.92	5.9
Fe^{3+}							$^6S_{5/2}$	5.92	5.92	5.9
Fe^{2+}	6	↓↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2	2	4	$J=L+S$	$^5D_4$	4.90	6.70	5.3
Co^{2+}	7	↓↑ ↓↑ ↑ ↑ ↑	3/2	3	9/2		$^4F_{9/2}$	3.87	6.54	4.0
Ni^{2+}	8	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↑ ↑	1	3	4		$^3F_4$	2.83	5.59	2.9~3.5
Cu^{2+}	9	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↑	1/2	2	5/2		$^2D_{3/2}$	1.73	3.55	1.7~1.9

第一定则是上一节中所讨论的交换作用中具有较低能量的自旋平行态的直接结果, 第三定则考虑了自旋轨道耦合. 从 Hund 定则, 我们可以推导出一个原子或离子的有效磁矩为

$$\mu_{\text{eff}} = g\left[J\left(J+1\right)\right]^{1/2}\mu_{\text{B}} = p\mu_{\text{B}}, \tag{11.1.12}$$

其中 g 是 Lande 因子、J 是总角动量、μ_{B} 是 Bohr 磁子、p 是有效 Bohr 磁子数. μ_{B} 是原子或离子磁矩的自然单位, 其定义是

$$\mu_{\text{B}} = \frac{e\hbar}{2m}, \tag{11.1.13}$$

其值约为 $\mu_{\text{B}} = 9.27 \times 10^{-24}$ J/T.

表 11.1.1 及 11.1.2 中列出了未填满的 f 与 d 壳层电子态与壳层 Bohr 磁子的实验值与计算值. 对于稀土元素 (除了 Sm, Eu), 有效磁矩的实验值与上述理论的结果大致吻合 (见表 11.1.1); 对于 3d 过渡金属元素, 根据 Hund 第一定则, 我们可以得到与实验符合的自旋角动量 (见表 11.1.2), 但是轨道角动量却几乎没有贡献, 这被认为是轨道角动量受到晶场影响而发生猝灭, 具体情况我们将在 § 11.4 中讨论.

§11.2 双原子分子

§11.2.1 氢分子离子 H_2^+ 的精确解

H_2^+ 是最简单的分子, 我们只需要把它简单地看作一个电子在两个固定质子的 Coulomb 场中运动就可以了. 设两质子 A、B 之间的距离为 R, 该电子与两固定质子之间的距离分别为 r_{A} 和 r_{B}(如图 11.2.1), 该电子的 Schrödinger 方程有如下形式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{e^2}{r_{\text{A}}} + \frac{e^2}{r_{\text{B}}}\right)\psi = E(R)\psi. \tag{11.2.1}$$

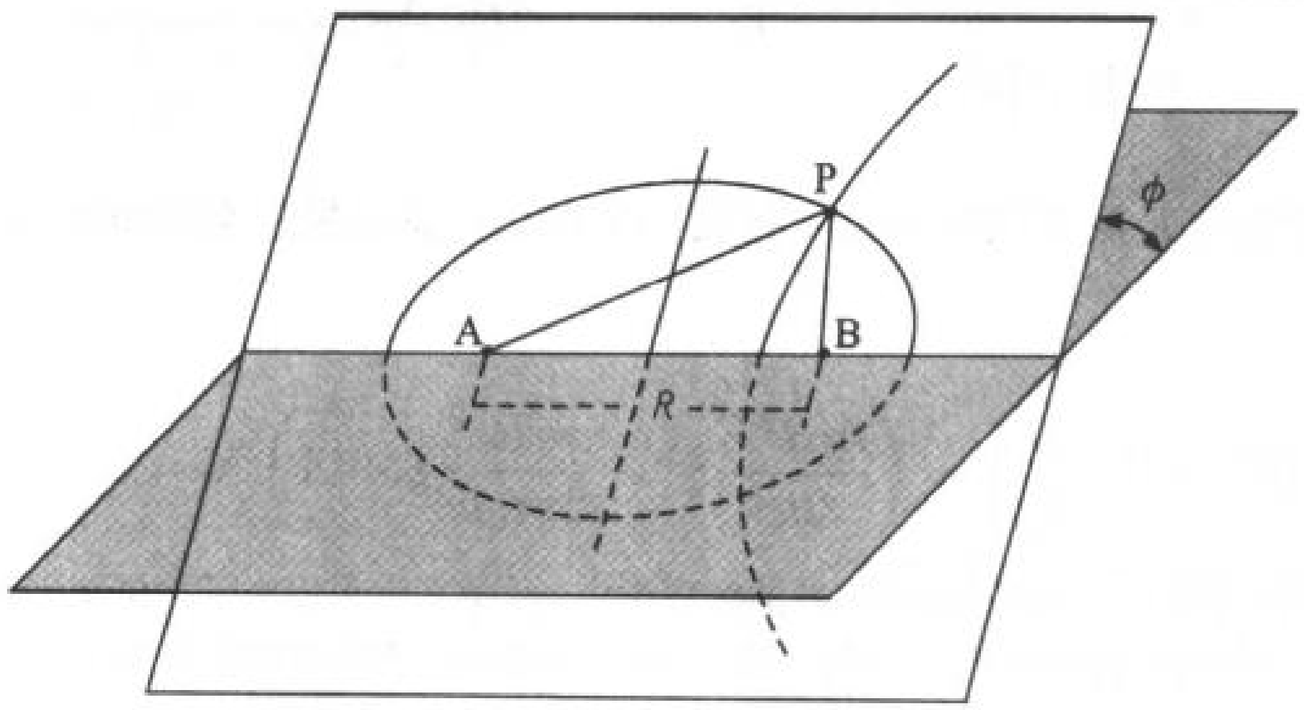


图 11.2.1 H_2^+ 的坐标系选择

把两个质子看作是椭圆的两个焦点, 则采用共焦椭圆坐标系便于求解这个问题. 引入两个新坐标变量

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{r_{\mathrm{A}}+r_{\mathrm{B}}}{R}\ (1\leqslant\xi<\infty), \\ \eta &= \frac{r_{\mathrm{A}}-r_{\mathrm{B}}}{R}\ (-1\leqslant\eta\leqslant+1), \end{aligned} \tag{11.2.2}$$

而第三个坐标变量是 ϕ, 则 Schrödinger 方程取以下形式

$$-\frac{2\hbar^2}{mR^2}\left\{\frac{1}{\xi^2-\eta^2}\frac{\partial}{\partial\xi}\left[\left(\xi^2-1\right)\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right]+\frac{1}{\xi^2-\eta^2}\frac{\partial}{\partial\eta}\left[\left(1-\eta^2\right)\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right]+\right.$$
$$\left.\frac{1}{\left(\xi^2-1\right)\left(1-\eta^2\right)}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right\}-\frac{e^2\xi}{\pi\epsilon_0R\left(\xi^2-\eta^2\right)}\psi=E\left(R\right)\psi. \tag{11.2.3}$$

将波函数分离变量为

$$\psi\left(\xi,\eta\right)=X\left(\xi\right)\cdot Y\left(\eta\right), \tag{11.2.4}$$

并代入 (11.2.3) 式, 我们得到一对常微分方程

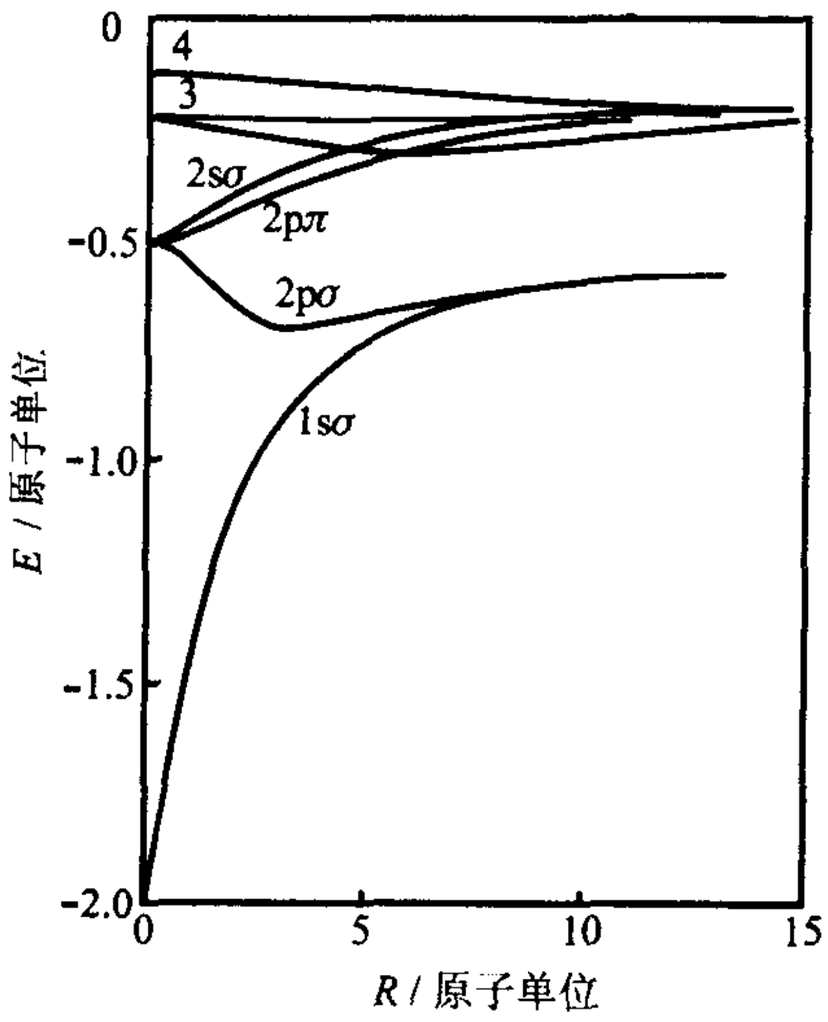


图 11.2.2 电子能量 E 随核间距 R 的变化曲线[①]

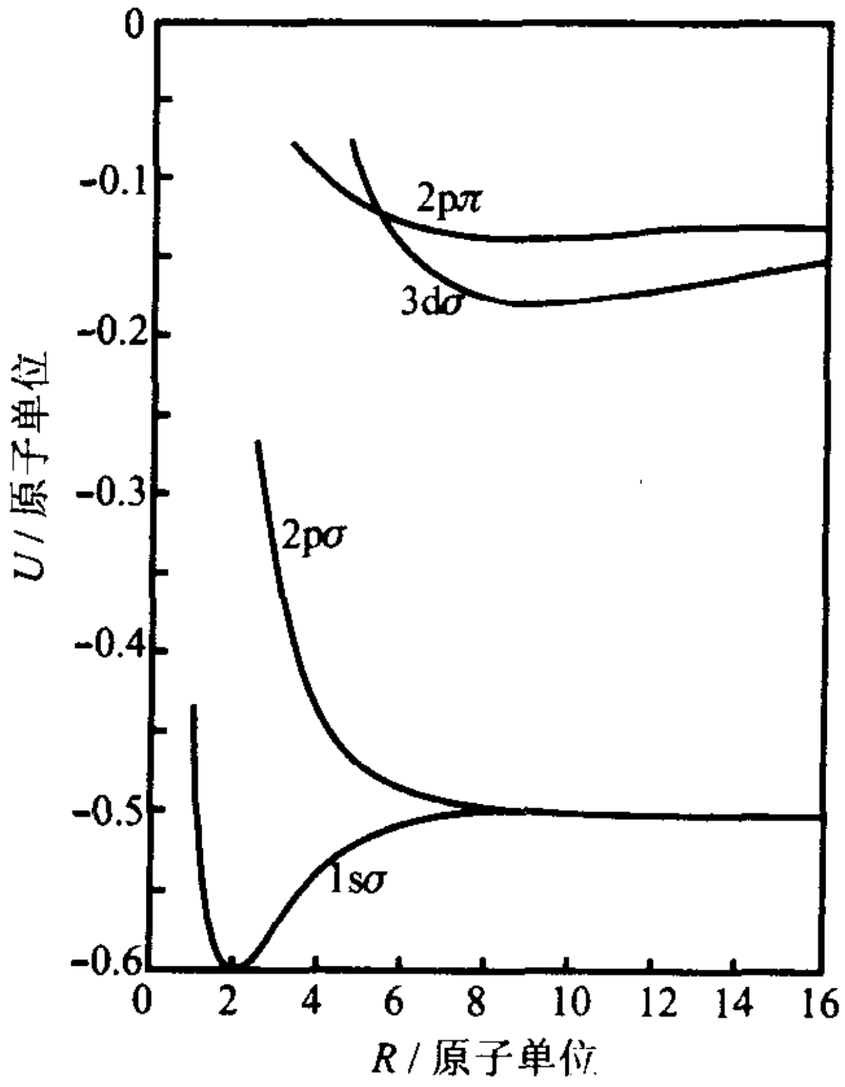


图 11.2.3 总能量 U 随核间距 R 的变化曲线

或

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left\{\left(\xi^2-1\right)\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}\xi}\right\}+\left(\frac{mR^2E}{2\hbar^2}\xi^2+\frac{mRe^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}\xi+A\right)X=0, \tag{11.2.5}$$

[①]图中用到了原子单位, 在涉及原子问题的物理学中, 科学家常采用原子单位制来简化公式. 其基本出发点在于令一些基本物理参量, 如电子电荷 e, 电子质量 m, 普朗克常数 $\hbar$ 与光速 c, 均等于 1. 在此单位制中长度单位为氢的 Bohr 半径 $a_0=5.292\times10^{-11}\mathrm{m}$, 而能量单位为 $e^2/a_0=27.21\ \mathrm{eV}$ 或 $4.060\times10^{-18}\mathrm{J}$, 而此值之半成为 Rydberg.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left\{(\eta^2-1)\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}\eta}\right\}+\left(\frac{mR^2E}{2\hbar^2}\eta^2+A\right)Y=0. \tag{11.2.6}$$

对应于各个 R 的能量本征值 E 和分离变量常数 A 由边界条件决定. 这组方程可以数值求解, 也可以在一定限制条件下求得解析解①, 所得的 E 对 R 的曲线如图 11.2.2 所示. 为了求出两质子之间的平衡间距, 必须考虑 Coulomb 排斥势

$$U(R)=E(R)+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \tag{11.2.7}$$

图 11.2.3 给出了 $U(R)$ 的曲线, 保持稳定的极小情况是, 间距 R=0.106 nm, 能量 $U=-16.3$ eV.

可以算出 H_2^+ 的离解能是 2.8 eV. 这一精确的结果给了 H_2^+ 分子轨道一个量子力学的图像: 运动的电子就像 "胶水" 一样将两个质子结合在一起, 构成分子. 虽然就定性而言, 从经典物理的角度来理解, 一个负电荷在两个正电荷中间, 由于相互吸引, 成键好象是一件很自然的事情. 然而, 只有通过量子力学的精确计算, 这个问题才能确切无疑地得以解决, 并给出定量描述, 从而正确地理解其物理本质. 这一精确解就跟实验数据吻合得很好.

§11.2.2 分子轨道法

在上一节中, 电子是处于扩展态的, 它不属于任何一个原子. 这有点固体中能带理论的味道, 也正是分子轨道方法的核心所在. 不过, 在含两个或两个以上电子的分子中, 电子之间的 Coulomb 作用使得问题更加复杂, 所以必须采取一些近似. 分子轨道方法就是基于单电子的一种近似方法. 这里 Coulomb 相互作用被忽略或者被计入一个分子的自洽场中.

多电子的双原子分子可以通过在满足 Pauli 原理和能量最小的条件下用电子填充 H_2^+ 的能级构造得到. 想构造 H_2 分子, 根据前几节中讲到的, 很明显, 我们只要把第二个电子填入 1s 轨道构成一对反平行电子就可以了. 实验结果表明, 加入第二个电子, 能量提高了 15.4 eV, 离解能也上升到 4.7 eV. 分子比原来更加稳定了. 这验证了久已存在的那种化学直觉, 即电子对构成化学键是最普遍存在的方式. 进一步从图 11.2.2 和图 11.2.3 可以看出, 如果引入第三个电子就不会构成束缚态.

在 H_2 分子中, 以两个 H 离子连线的中点为对称中心, 可以构造图 11.2.3 中的两种组合, 一种为偶宇称, 反演后恢复原样; 一种为奇宇称, 反演后符号相反, 于是

$$\psi(-x,-y,-z)=\pm\psi(x,y,z). \tag{11.2.8}$$

①最早的数值解见 O.Burrau, Kgl. Denske. Selskab. Mat. Fys. Medd. 1927, 7: 1; 20 世纪 40 年代之后方有解析解, 可参阅 D.Bates, K.Ledsham, A.L.Stewart. Phil. Trans. Roy. Soc. A 1953, 246: 215.

原子轨道线性组合法 LCAO(linear combination of atomic orbitals, 简称为 LCAO) 是目前最多采用的一种近似, 可以写出

$$\psi(\boldsymbol{r}_i) = \psi_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}_i) \pm \psi_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r}_i). \tag{11.2.9}$$

为了验证这种近似是不是能够足够精确地解决分子问题, 我们首先将它应用于已有精确解的 H_2^+. 图 11.2.4 画出了沿中线的波函数, 图 11.2.5 给出了能量 U 对于分子中原子间距变化的曲线. 可以看出, 偶宇称的情况可以成键, 而奇宇称则不可以. 这一对比表明, 原子轨道线性组合法由于其鲜明的直观性再加上它与原子实体有

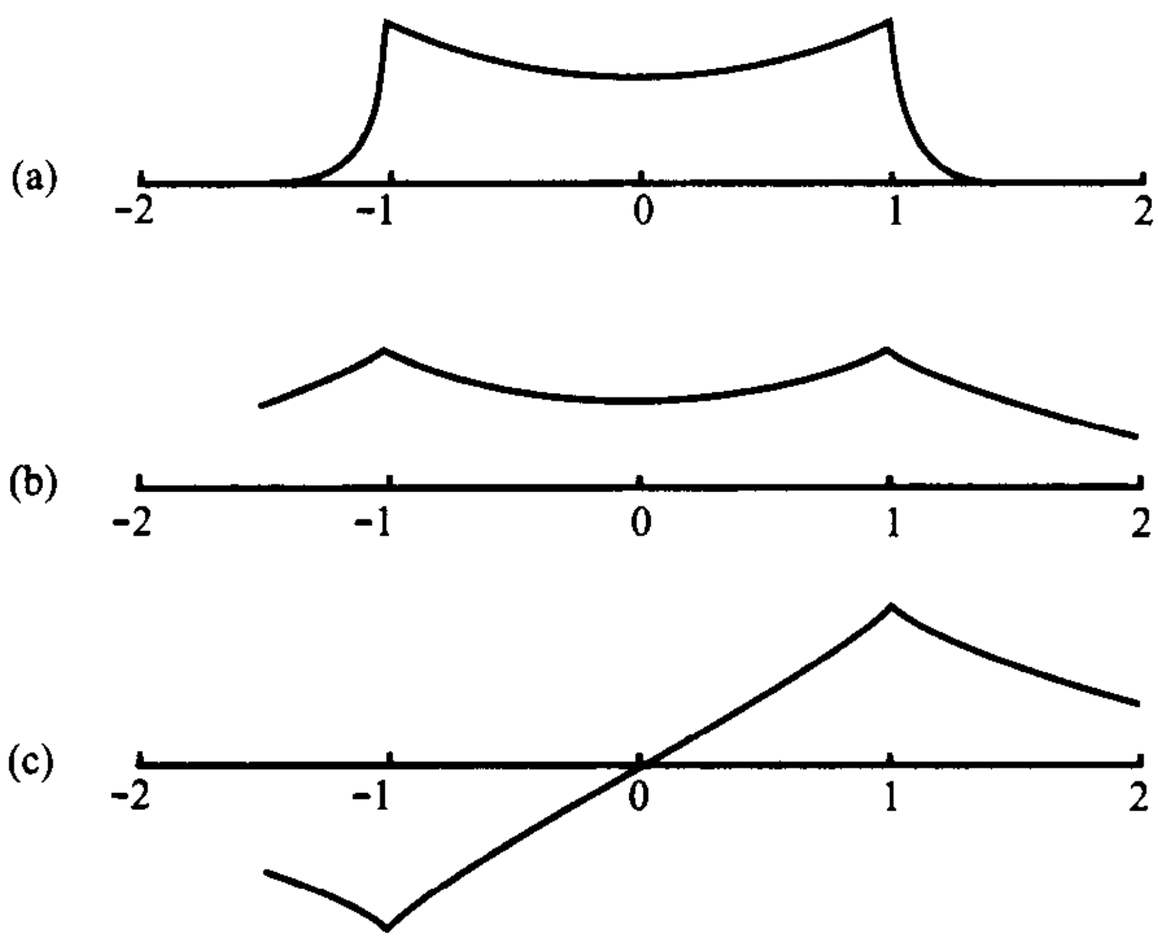


图 11.2.4 H_2^+ 沿中心连线的基态波函数. (a) 精确结果; (b) 成键 LCAO; (c) 反键 LCAO

密切的联系, 因而作为化学键的半定量图像是相当令人满意的. 这两种原子轨道 (AO) 的组合方式分别被称为成键态和反键态. 这是根据在构成化学键时电子的位置不同, 电子在两核之间的叫做成键态, 反之为反键态. 这是由于前者使两个核之间电子密度得到增强, 而后者却相应地使之减弱.

H.Hund 和 R.S.Mulliken 首先提出了分子轨道方法, 他们当时把 (11.2.9) 式当作单电子波函数, 代入单电子 Schrödinger 方程

$$\mathcal{H}_i\psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_{\mathrm{A}i}} + \frac{1}{r_{\mathrm{B}i}}\right)\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i. \tag{11.2.10}$$

分子轨道 (MO) 也满足反演对称, 也有奇宇称和偶宇称. 现在我们介绍利用 LCAO 获得 MO 的方法. 将试探波函数乘以归一化因子 N_i, 得到如下形式

$$\psi_i = N_i[C_{\mathrm{A}}\psi_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}_i) + C_{\mathrm{B}}\psi_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r}_i)], \tag{11.2.11}$$

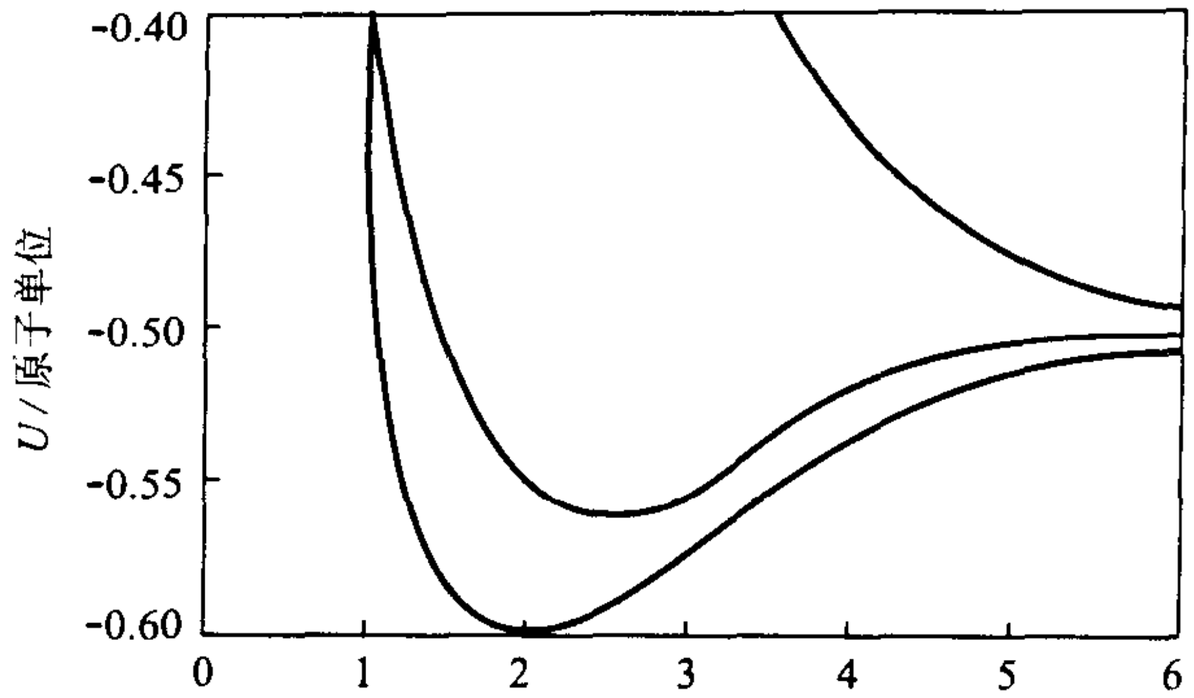


图 11.2.5 H_2^+ 的势能曲线 (横坐标为原子间距)

能量本征值是

$$E(\psi)=\frac{\int \psi^* \mathcal{H}\psi \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i}{\int \psi^*\psi \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i}. \tag{11.2.12}$$

为了保持能量最小, 有

$$\frac{\partial E}{\partial C_i}=0,\ (i=\mathrm{A},\mathrm{B}), \tag{11.2.13}$$

我们得到久期方程

$$(\mathcal{H}_{\mathrm{AA}}-ES_{\mathrm{AA}})C_{\mathrm{A}}+(\mathcal{H}_{\mathrm{AB}}-ES_{\mathrm{AB}})C_{\mathrm{B}}=0, \tag{11.2.14}$$

$$(\mathcal{H}_{\mathrm{BA}}-ES_{\mathrm{BA}})C_{\mathrm{A}}+(\mathcal{H}_{\mathrm{BB}}-ES_{\mathrm{BB}})C_{\mathrm{B}}=0. \tag{11.2.15}$$

其具有非平凡解的条件为

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{\mathrm{AA}}-ES_{\mathrm{AA}} & \mathcal{H}_{\mathrm{AB}}-ES_{\mathrm{AB}} \\ \mathcal{H}_{\mathrm{AB}}-ES_{\mathrm{AB}} & \mathcal{H}_{\mathrm{BB}}-ES_{\mathrm{BB}} \end{vmatrix}=0, \tag{11.2.16}$$

这里 $\mathcal{H}_{\mathrm{AA}},\mathcal{H}_{\mathrm{BB}},\cdots$ 是 Hamilton 量的矩阵元. 如果 A, B 在化学上相同, 则可以令 $\mathcal{H}_{\mathrm{AA}}=\mathcal{H}_{\mathrm{BB}}=\alpha$,

$$\alpha=\int \psi_{\mathrm{A}}\mathcal{H}_i\psi_{\mathrm{A}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i=\int \psi_{\mathrm{B}}\mathcal{H}_i\psi_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i. \tag{11.2.17}$$

这就是 Coulomb 积分. 令 $\mathcal{H}_{\mathrm{AB}}=\mathcal{H}_{\mathrm{BA}}=\beta$, 其中

$$\beta=\int \psi_{\mathrm{B}}\mathcal{H}_i\psi_{\mathrm{A}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i=\int \psi_{\mathrm{A}}\mathcal{H}_i\psi_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i. \tag{11.2.18}$$

因为这项对分子成键起主要作用, 所以被称为键 (或共振) 常数. 还有交叠积分, 显然有 $S_{\mathrm{AA}}=S_{\mathrm{BB}}=1$, 而

$$S_{\mathrm{AB}}=S_{\mathrm{BA}}=\int \psi_{\mathrm{A}}\psi_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i. \tag{11.2.19}$$

求解久期方程, 得到两个分子轨道

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{[2(1 \pm S_{\mathrm{AB}})]^{1/2}}(\psi_{\mathrm{A}} \pm \psi_{\mathrm{B}}). \tag{11.2.20}$$

对应的能量是

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S_{\mathrm{AB}}}. \tag{11.2.21}$$

H_2 分子轨道法得到的解和我们上面的推测吻合. 很明显现在最可能的就是将两个电子构成反平行电子对填到成键轨道, 将反键轨道空着. 这种基态的处理方法与能带论里的做法十分相似, 先求解单电子问题, 然后用多个电子由低到高地填充单电子轨道. 反键态是 H_2 的第一激发态.

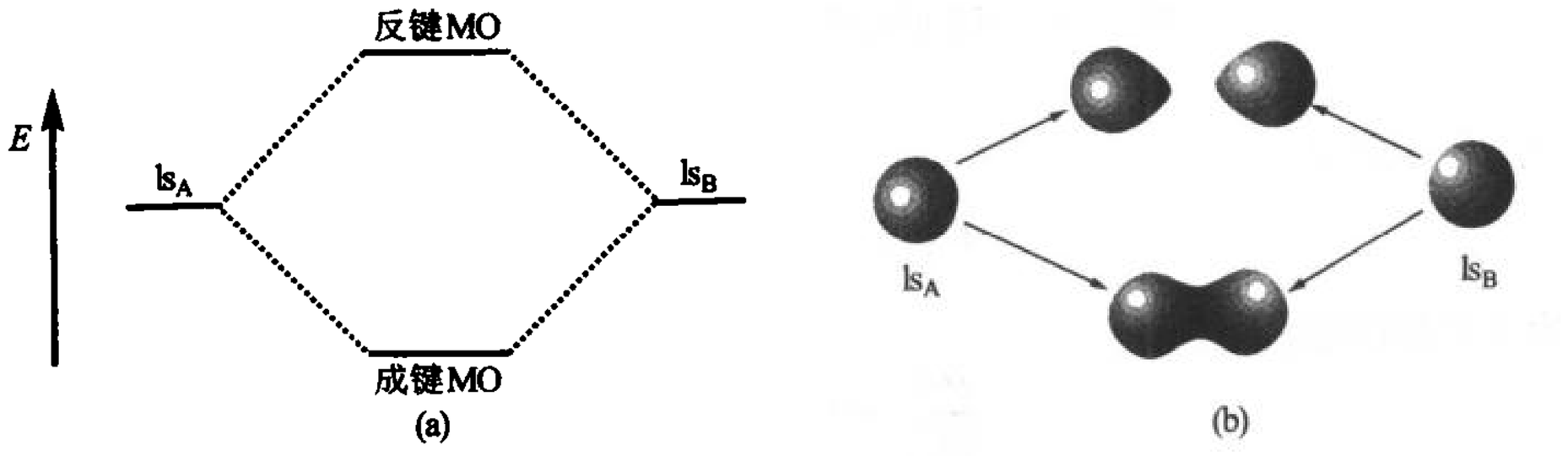


图 11.2.6 (a) 形成 MO 的能级图; (b) 对应的轨道图像

说实在的, 这种处理对 H_2 来说, 并不精确. 然而单电子波函数十分灵便, 易于采用多种改进的方法推广开来, 去解决更复杂的问题. 目前分子轨道方法正被广泛地应用到各个方面, 而且人们想了很多办法去提高其精确度, 因而被认为是量子化学的主流.

跟原子轨道一样, 分子轨道也能在实空间中演示图像, 显示出沿着两原子的连线轴各自的对称性. 具有轴对称性的分子轨道与原子轨道法的球对称相对应, 这些轨道称作 σ 轨道. 偶宇称的成键态用下标 g(德文中 gerade) 来表示, 反键态用下标 u(德文 ungerade) 来表示. (11.2.20) 式和 (11.2.21) 式中显示的两个分子轨道通常分别记作 σ_{g} 和 σ_{u}.

可以根据对称性来对分子轨道进行分类. 我们在图 11.2.7 中显示出了几种常见的价键态. 观察的视线是沿原子核的连线. σ 键具有沿轴旋转对称性; π 键有一节面; 而 δ 有两个节面. 注意原子轨道与分子轨道之间的对应关系

AO: s, p ,d, f, $\cdots$

MO: $\sigma, \pi, \delta, \phi, \cdots$

正像我们利用氢原子轨道去理解多电子原子一样, 一些较高能量的分子轨道也可以帮助我们理解更多的复杂的双原子分子. 值得注意的是: 反键轨道与成键轨

道一样, 在能级图上有适当位置, 也应该由反平行的电子对来填充, 填充的法则也一样: Pauli 原理, Hund 定则, 能量极小. 比如 O_2, 根据 Hund 定则将会在 $1\pi_g$ 能级出现未成对的电子 (S=1), 由此 O_2 应呈顺磁性 (参见图 11.2.8) ①.

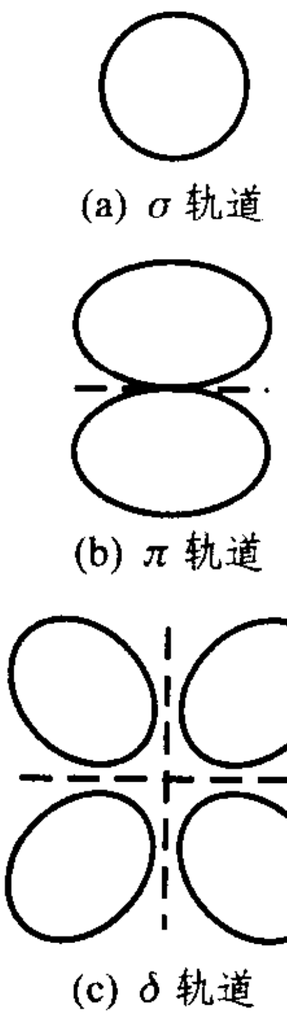


图 11.2.7 垂直键轴的 σ、π 和 δ 轨道的对称性

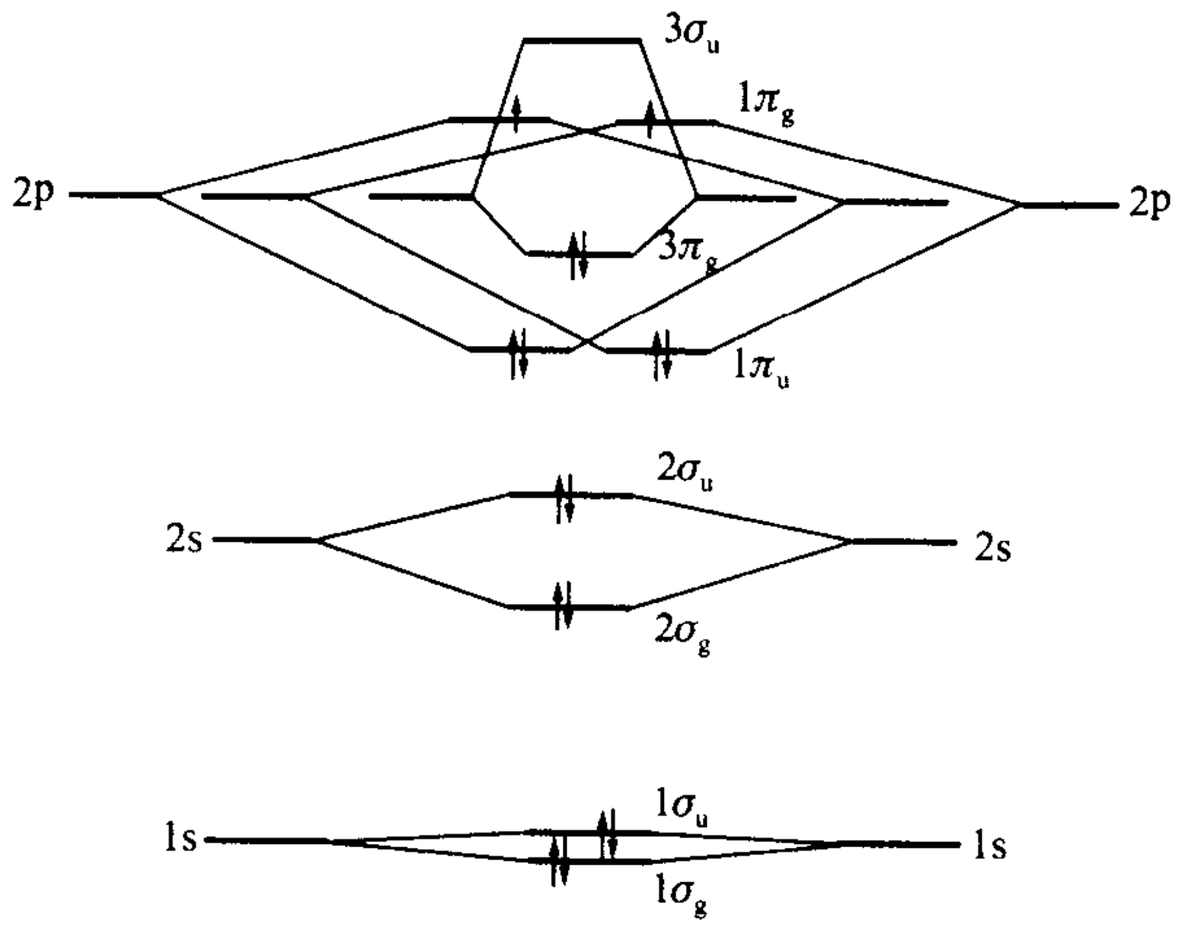


图 11.2.8 O_2 中的分子轨道占据情况

§11.2.3 Heitler-London 法

氢分子的 Heitler-London 方法的起点与分子轨道中的单电子近似不同, 是一个最基本的两电子问题. 它也是历史上首次对化学键的理论进行量子力学处理的, 而且还给出了 H_2 较准确的键合能近似值. 但是这种方法很难推广到复杂分子, 所以在量子化学中已经被分子轨道法所取代. 但是另一方面它深刻地影响了凝聚态物理学的发展, Heisenberg 就是由此提出了固体中磁交换作用的第一个形式上很简单的表达式. 读者也可以把它当作我们从原子物理走向固体物理过程中处理多电子关联的一个过渡阶段.

这是一个在两个质子 Coulomb 场中的一对电子的问题, Hamilton 量有以下几项

$$\mathcal{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{e^2}{r_{\mathrm{A}1}}+\frac{e^2}{r_{\mathrm{A}2}}+\frac{e^2}{r_{\mathrm{B}1}}+\frac{e^2}{r_{\mathrm{B}2}}-\frac{e^2}{r_{12}}-\frac{e^2}{r_{\mathrm{AB}}}\right), \quad (11.2.22)$$

① 已经有实验证明, 低温下固态氧分子晶体 β-O_2 具有反铁磁性. 见 A.P.J.Jansen. Phys. Rev. B 1986, 33: 6352.

前两项是每个质子的单个 Hamilton 量, 接着四项是分别描述电子与质子之间的相互作用, 最后两项描述电子 – 电子间的相互作用和质子 – 质子间的相互作用.

我们首先考虑两个 1s 氢原子, 从远处逐渐靠近. 两个带自旋的电子处于各自的轨道, 按照 Heitler-London 方法, 它们仍处于不同的原子, 构成了三个自旋三重态和一个自旋单态.

三重态波函数如下 ($S=1$):

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\left(1-S_{\mathrm{AB}}^2\right)}}\alpha\left(s_1\right)\alpha\left(s_2\right)\left[\psi_{\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}_1\right)\psi_{\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}_2\right)-\psi_{\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}_2\right)\psi_{\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}_1\right)\right], S^z=-1, \tag{11.2.23}$$

$$\begin{aligned}|\Psi_2\rangle \quad = \quad & \frac{1}{\sqrt{2\left(1-S_{\mathrm{AB}}^2\right)}}\left[\alpha\left(s_1\right)\beta\left(s_2\right)+\beta\left(s_1\right)\alpha\left(s_2\right)\right]\times \\ & \left[\psi_{\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}_1\right)\psi_{\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}_2\right)-\psi_{\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}_2\right)\psi_{\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}_1\right)\right], S^z=0,\end{aligned} \tag{11.2.24}$$

$$|\Psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\left(1-S_{\mathrm{AB}}^2\right)}}\beta\left(s_1\right)\beta\left(s_2\right)\left[\psi_{\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}_1\right)\psi_{\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}_2\right)-\psi_{\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}_2\right)\psi_{\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}_1\right)\right], S^z=1. \tag{11.2.25}$$

单态波函数如下 ($S=0$):

$$\begin{aligned}|\Psi_4\rangle \quad = \quad & \frac{1}{\sqrt{2\left(1-S_{\mathrm{AB}}^2\right)}}\left[\alpha\left(s_1\right)\beta\left(s_2\right)-\beta\left(s_1\right)\alpha\left(s_2\right)\right]\times \\ & \left[\psi_{\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}_1\right)\psi_{\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}_2\right)+\psi_{\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}_2\right)\psi_{\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}_1\right)\right],\ S^z=0.\end{aligned} \tag{11.2.26}$$

这种情况有点类似于 §11.1.3, 不同的是两个电子不处于正交轨道. 因为, 现在两电子的波函数有交叠, 交叠积分

$$S_{\mathrm{AB}}=\int \psi_{\mathrm{A}}^*(\boldsymbol{r})\psi_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{11.2.27}$$

自旋三重态与单态的能量分别如下

$$E_{\mathrm{t}}=\langle\Psi_1|H|\Psi_1\rangle=2E_{\mathrm{at}}+\frac{C_{\mathrm{AB}}-I_{\mathrm{AB}}}{1-S_{\mathrm{AB}}^2}, \tag{11.2.28}$$

$$E_{\mathrm{s}}=\langle\Psi_4|H|\Psi_4\rangle=2E_{\mathrm{at}}+\frac{C_{\mathrm{AB}}+I_{\mathrm{AB}}}{1+S_{\mathrm{AB}}^2}. \tag{11.2.29}$$

上式中 Coulomb 积分 C_{AB} 和交换积分 I_{AB} 分别为

$$\begin{aligned}C_{\mathrm{AB}} \quad = \quad & \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left\{\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\left|\psi_{\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}_1\right)\right|^2\frac{e^2}{\left|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2\right|}\left|\psi_{\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}_2\right)\right|^2-\right. \\ & \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\frac{e^2}{\left|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_{\mathrm{B}}\right|}\left|\psi_{\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}_1\right)\right|^2- \\ & \left.\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\frac{e^2}{\left|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_{\mathrm{A}}\right|}\left|\psi_{\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}_2\right)\right|^2\right\},\end{aligned} \tag{11.2.30}$$

$$I_{\mathrm{AB}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left\{\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \psi_{\mathrm{A}}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\psi_{\mathrm{B}}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}_2) - S_{\mathrm{AB}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_{\mathrm{B}}|}\psi_{\mathrm{A}}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{r}_1) - S_{\mathrm{AB}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_{\mathrm{A}}|}\psi_{\mathrm{B}}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r}_2)\right\}. \tag{11.2.31}$$

单态和三重态之间能量差为

$$J_{12} = E_{\mathrm{s}} - E_{\mathrm{t}} = -2\frac{S_{\mathrm{AB}}^2 C_{\mathrm{AB}} - I_{\mathrm{AB}}}{1 - S_{\mathrm{AB}}^4}. \tag{11.2.32}$$

在 Heitler-London 方法的原始计算中, 能量差 J_{12} 是负的, 波函数交叠较大, 两电子的自旋反平行. 这与分子轨道法得到的结果相同, 也得到了实验的证明. 当两个原子无限远时, J_{12} 趋于 0. 至于是否存在当原子间距适中的时候, J_{12} 有正值, 这引起了理论界的广泛关注. 更精确的计算表明, 对两个氢原子, 不论它们距离远近, J_{12} 都是负值. 这是 C.Herring 在 1963 年仔细检查了这个问题之后得出的结论①. 在 (11.2.32) 式中令 S_{AB}=0, 轨道就成为正交的, J_{12} 就是正的. 这进一步验证了我们在 §11.1.3 中所做的由 Hund 定则出发的原子内交换作用的结论.

§11.2.4 自旋 Hamilton 量和 Heisenberg 模型

上面利用 Heitler-London 方法对氢分子的讨论给出的分子能态有四种, 三个三重态和一个单态. 在许多问题的处理中, 更高的分子态被忽略了, 仅仅用一个四态系统来代表分子. 我们可以引入一个等效的自旋 Hamilton 算符 (与 Hamilton 量本征能量相同, 而本征波函数给出后者对应的自旋波函数). 为了构造自旋 Hamilton 量, 我们先来回顾自旋算符的一些基本性质. 每个电子的自旋算符满足以下关系

$$\boldsymbol{S}_i^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{3}{4}, \tag{11.2.33}$$

总自旋满足

$$\boldsymbol{S}^2 = (\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2. \tag{11.2.34}$$

由于总自旋 $\boldsymbol{S}^2$ 有本征值 $S(S+1)$, 我们可以知道 $\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2$ 在自旋三重态 ($S=1$) 有本征值 $+1/4$, 在自旋单态 ($S=0$) 有本征值 $-3/4$, 所以自旋算符可以写成

$$\mathcal{H}_{\mathrm{s}} = \frac{1}{4}(E_{\mathrm{s}}+3E_{\mathrm{t}}) - (E_{\mathrm{s}}-E_{\mathrm{t}})\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2. \tag{11.2.35}$$

①关于 Heitler-London 方法及随后的改进, C.Herring 曾作过详尽的评述, 表明用这些方法计算出来的 J_{ij} 都是负值, 只能获得反铁磁性耦合, 见 C.Herring. Direct exchange between well-seperated atoms, in Magnetism, Vol. IIB (eds. G.T.Rado and H.Suhl). New York: Academic Press, 1963. 20 世纪 90 年代中科学家研究了分子磁性, 多半都呈现反铁磁耦合, 与理论的结果吻合, 见 D.Gatteschi et al. Science. 1994, 265: 1054. 但如果考虑相邻原子含有简并而形状不同的 d 电子轨道, 轨道间的相互作用会影响到自旋的相互作用, 有可能出现铁磁耦合. 我们将在 §13.1.4 中予以论述.

对每个自旋三重态它的本征值是 E_{t}, 而对于自旋单态其本征值是 E_{s}, 与我们的设想完全吻合. 修改能量零点, 略掉常数项 $(E_{\mathrm{s}}+3E_{\mathrm{t}})$, 自旋 Hamilton 量成为

$$\mathcal{H}_{\mathrm{s}}=-J_{12}\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2. \tag{11.2.36}$$

可以看出当 $J_{12}<0$ 自旋平行有利, 而当 $J_{12}>0$ 自旋反平行有利.

自旋 Hamilton 这样选取可以很方便地推广到 N 原子的系统, 甚至 N 为无穷大, 就像在晶格中的原子. 于是我们写出

$$\mathcal{H}_{\mathrm{s}}=-\sum_{i<j}J_{ij}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j, \tag{11.2.37}$$

其中对所有原子对的求和就是两原子分子系统中 (11.2.36) 式的直接推广. 这就是著名的 Heisenberg Hamilton 量, J_{ij} 就是耦合常数. 最初 Heisenberg 设计这个 Hamilton 量是为了从量子力学的角度来理解铁磁性. 但情况远没有想象的那么简单. 这个由局域情况推出的 Hamilton 量仅适合于绝缘体. 一般较重要的铁磁体都是电子处于扩展态的金属或者合金, 而多数的绝缘体都是反铁磁的. 现在我们已经知道, 简单的直接交换并不是铁磁性的真正来源. 铁磁性的物理本质必须从别处, 比如超交换、双交换、间接交换或者巡游电子的交换作用得到. 但是这并不损害 Heisenberg Hamilton 量在研究物质磁性中的重要性. 因为这个直观、简单的模型能够在处理许多与磁性有关的问题时提供一个有效的框架, 包括基态的问题和激发态的许多问题.

§11.3 多原子分子

§11.3.1 多原子分子问题的分子轨道法

对于多原子分子来说, 利用分子轨道法求解的主要任务是找出单电子近似的波函数, 作为多原子分子的波函数, 也就是分子轨道, 最终构造其能级图. 主要的思路就是 LCAO 求解 MO. 当然, 计算就从最初的计算单个原子轨道开始. 首先我们假定内层电子不动, 只考虑外层电子的作用, 这样进一步简化问题, 最后我们利用原子轨道的线性组合构造出单电子分子轨道, 通过下面的办法构造出整个分子 $(1,2,\cdots,N)$ 的分子轨道

$$\boldsymbol{\Psi}=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N)\\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N)\end{vmatrix}. \tag{11.3.1}$$

这些波函数用四个量子数来标志, 波函数是反对称的, 用于构造分子轨道的原子轨道越多, 结果就越准确, 当然计算就越复杂. 从头算起, 要考虑系统的所有电子, 然后还要结合能量最小的原则定出核的位置. 即使对于比较简单的分子, 如 CO_2 或 H_2O 也要引入数十个波函数. 为了计算方便往往引入简化的原子波函数, 例如 Slater 函数 $r^{n-1}\exp(-\beta r)\mathrm{Y}_{lm}$, 或者 Gauss 函数 $r^{n-1}\exp(-\alpha^2 r^2)\mathrm{Y}_{lm}$, 而积分的数目更是达到 $10^5 \sim 10^6$ 的量级, 相当地耗时间. 当 N 达到几十或更多, 如果没有对称性来简化这个问题, 即使有现代的大型计算机, 精确的计算也显得难以实现①.

一旦分子轨道的能级确定, 就像在原子物理中所遇到的那样, 我们就可按照填充法则由低到高填充能级, 由此确定分子的基态及激发态. 电子离域在分子中, 所以很难将特定的分子轨道对应于某一个键轨道. 只有当整个波函数确定之后, 分子中的电子分布才变得了如指掌.

§11.3.2 价键轨道

尽管如此, 但化学键的局域行为已经被实验所广泛地证实. 对于某一化学键, 键角、键能、键取向和极化度是其主要参数, 在不同的分子间这些参数几乎完全相同, 而且可以从一个分子转用到另一个分子. N.G.Lewis 据此提出了电子对成键的概念, 对此概念加以现代化后就成为 L.Pauling 由原子轨道杂化理论发展起来的价键理论.

我们可以利用相近能量的各种原子轨道 (同种原子或者不同种) 的杂化建立价键轨道. 首先我们考虑同种原子 sp 杂化的情况. 在一个孤立原子中, s 轨道是各向同性的, 而 p 轨道沿 x,y,z 轴有不同的角分布, 其键形在 sp 杂化中则可能会变得更尖锐而具有方向性. 比如, 一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化形成了沿四面体方向的 4 个 (sp^3 杂化) 轨道

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\mathrm{s}+\mathrm{p}_x+\mathrm{p}_y+\mathrm{p}_z),\ \psi_2 = \frac{1}{2}(\mathrm{s}+\mathrm{p}_x-\mathrm{p}_y-\mathrm{p}_z),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\mathrm{s}-\mathrm{p}_x+\mathrm{p}_y-\mathrm{p}_z),\ \psi_4 = \frac{1}{2}(\mathrm{s}-\mathrm{p}_x-\mathrm{p}_y+\mathrm{p}_z). \tag{11.3.2}$$

每个杂化轨道都可以从别的原子中得到电子构成电子对, 从而形成自旋单态. C、Si 和 Ge 就是这样, 它们最外层有 4 个电子, 以四面体形成键正好使其周围有 8 个电子, 构成满壳层. 甲烷分子, 金刚石, 硅和锗的晶体结构也是这样构成的. 一个 s 轨道也可以和两个 p 轨道发生杂化, 构成三角形的 sp^2 杂化 (图 11.3.1(b)), 这就是一个 C 原子和另外两个 C 原子还有一个 H 之间在构成苯环骨架时的情况; 石

①这就是 Kohn 在他的 Nobel 奖演讲中所提到的 "指数垒", 随着原子数目的增加, 分子轨道计算的复杂性将按指数式增长, 因而需要另寻途径, 这就是密度泛函方法提出的契机. 见 W.Kohn. Rev. Mod. Phys. 1999, 71: 1253.

墨中也是如此. 一个 s 轨道和一个 p 轨道的 sp 杂化就形成链状结构 (图 11.3.1(a)). 一般来说, 单个原子中杂化会使纯 s 轨道上的一些电子上升到杂化轨道, 这样会付出一些能量; 另一方面当它与其它相邻原子成键的时候会再把能量回收而有余, 这样一来原先的能量投资是有利可图的, 从而保证杂化形成相邻原子的价键电子对.

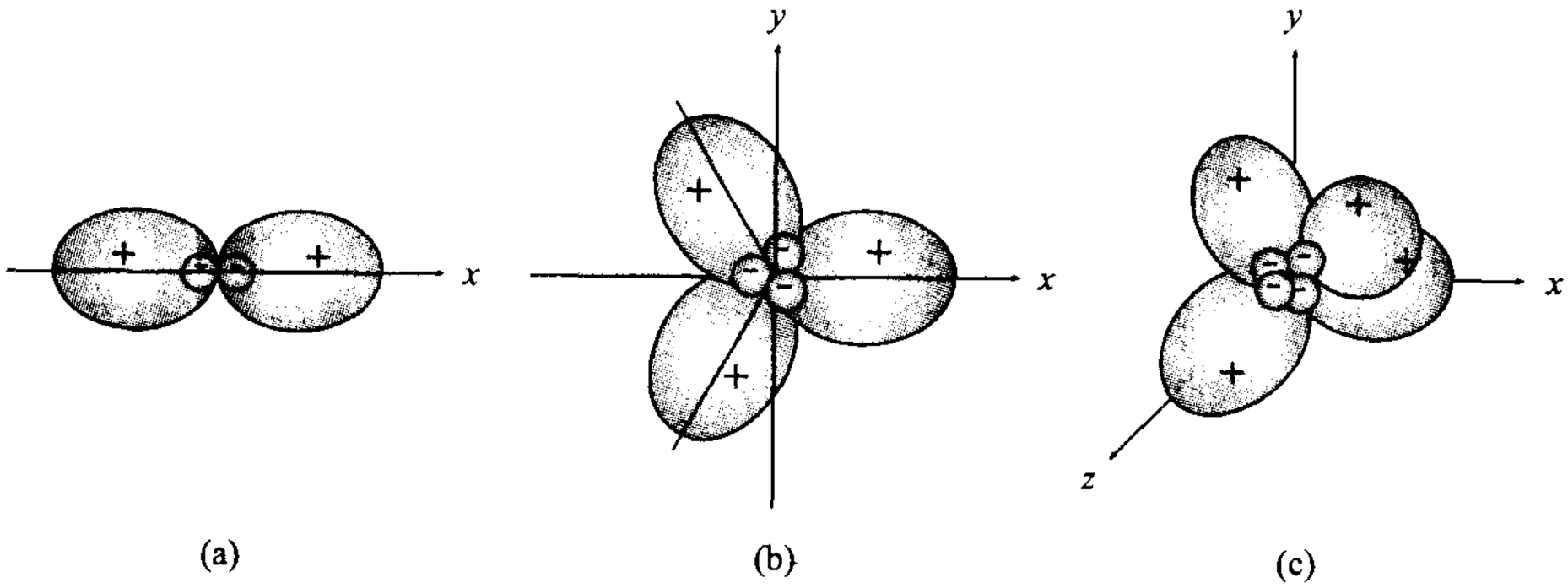


图 11.3.1 s 和 p 电子的杂化轨道. (a) sp 杂化轨道; (b) sp^2 杂化轨道; (c) sp^3 杂化轨道

d 电子有时也参加杂化, 会形成以下的一些的杂化轨道 d^3s (四面体形), d^2sp^3 (八面体形), dsp^2 (三角双锥形), 还有半面四方形的 dsp^2. 这也许就能解释在钙钛矿等过渡金属氧化物晶体中广泛存在的氧八面体结构.

在价键轨道方法中, 我们引入相邻原子中电子配对形成自旋的单态波函数, 对局域键描绘了一幅清楚的图像. 这些价键轨道仍然服从最大交叠以及正交性的准则. 这样, 我们就把分子中的电子分成了若干相互独立的部分: 内壳层电子对、孤电子对和成键电子对 (用 A, B, C 来表示). 总能量可写成各项的和

$$E = E_{\mathrm{A}} + E_{\mathrm{B}} + E_{\mathrm{C}} + \cdots + G_{\mathrm{AB}} + G_{\mathrm{AC}} + G_{\mathrm{BC}} + \cdots \tag{11.3.3}$$

其中 E_{A}, $E_{\mathrm{B}}\cdots$ 代表 A, B 等电子在核与其它电子的 Coulomb 场中的能量, G_{AB}, $G_{\mathrm{AC}}\cdots$ 代表 AB, AC 和 BC 等之间的 Coulomb 排斥能. 一般来说, 调整各个键长就可以得到能量的极小值. 但是如果电子对没有交叠部分, 则

$$G_{\mathrm{AB}} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{\rho_{\mathrm{A}}(1)\rho_{\mathrm{B}}(2)}{r_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2. \tag{11.3.4}$$

这就是电子密度分布为 $e\rho_{\mathrm{A}}$ 和 $e\rho_{\mathrm{B}}$ 下的电荷之间的 Coulomb 排斥能. 可以看出, 要使总能量最小, 就要使各个电子对相距尽量远. 这一点也决定了与各个成键原子相邻的球型价电子层中电子对的位置分布. 最合适的办法就是把电子对放在该球的内接 (正) 多面体的顶点上. 对于三维的成键情况, 四对电子成键的键形是四面体, 六对电子成键的键形是八面体, 五对电子, 没有规则的多面体与之对应, 代之以对称性较低的三角双锥.

对于二维成键的情况, 三对电子成键的键形是三角形, 四对电子成键的键形是正方形, 两对的话就构成直线. 同一原子相邻的两个电子可以构成孤对. 如果有孤对参与, 那么情况有点复杂, 因为孤电子对的 Coulomb 排斥能比成键电子对的排斥能稍大, 所以当价电子层中含有孤对的时候, 就只得采取对称性相对较低的形式.

电子对成键的概念是由 G.N.Lewis 提出的, 八电子结构稳定的说法是由 I.Langmuir 提出的, 而且这些都在量子力学产生以前. 这些概念后来综合成基于量子力学的壳层电子对排斥的理论. 十分有意义的是: 古老化学智慧的奥秘竟然就是电子的多体关联.

§11.3.3 分子轨道方法的 Hückel 近似

简单的分子轨道方法在解决有机大分子的时候遇到了很大的困难. 我们可以利用 Hückel 近似对问题进行简化, 使解决这个问题成为可能. 这里 C 原子剥去价电子的部分被称作 C 离子, Hückel 近似的出发点就是把 C 离子和局域的 σ 键电子当作电子运动的骨架, 每一个 π 电子在该骨架和其它电子构成的有效场中运动. 单个 π 电子的 Schrödinger 方程可以写成

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_i\frac{e^2}{r_i}\right)\psi=E\psi, \tag{11.3.5}$$

其中 ψ 是 π 分子轨道, E 是本征能量. 对所有 C 原子的 p_z 轨道进行 LCAO

$$\psi=\sum_{i=1}^{N}c_i\phi_i, \tag{11.3.6}$$

得到一组久期方程

$$\begin{gathered}(\mathcal{H}_{11}-E)c_1+(\mathcal{H}_{12}-ES_{12})c_2+\cdots+(\mathcal{H}_{1N}-ES_{1N})c_N=0,\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\\ (\mathcal{H}_{N1}-ES_{N1})c_1+(\mathcal{H}_{N2}-ES_{N2})c_2+\cdots+(\mathcal{H}_{NN}-ES_{NN})c_N=0.\end{gathered} \tag{11.3.7}$$

其中原子轨道 $\phi_1,\phi_2,\cdots,\phi_N$ 未归一化,$\mathcal{H}_{rs}$ 和 S_{rs} 分别代表能量积分和交叠积分.

进一步假定 Coulomb 积分等于 $\mathcal{H}_{rr}=\alpha$. 如果 r 原子与 s 原子相邻, 共振积分等于 $\mathcal{H}_{rs}=\beta$; 否则, $\mathcal{H}_{rs}=0$; 当 $r\neq s$, 相邻原子的交叠忽略不计. 于是

$$\frac{\alpha-E}{\beta}=-\varepsilon,$$

或

$$E=\alpha+\beta\varepsilon, \tag{11.3.8}$$

所以久期方程就被大大简化了.

Hückel 近似给解决复杂有机分子的电子结构问题提供了强有力的方法. 以苯为例, C_6H_6 是个六元环. 当 N 为整数时问题很容易解决. 简化的久期方程如下

$$-\varepsilon c_1 + c_2 + c_N = 0,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$c_{m-1} - \varepsilon c_m + c_{m+1} = 0, \tag{11.3.9}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$c_1 + c_{N-1} - \varepsilon c_N = 0.$$

实际上, 我们仅需要考虑 (11.3.9) 式中的通式

$$c_{m-1} - \varepsilon c_m + c_{m+1} = 0,$$

其中有三个相邻参数. 对于环状有机分子, 就像图 11.3.2 中那样, 结合 (11.3.7)式,

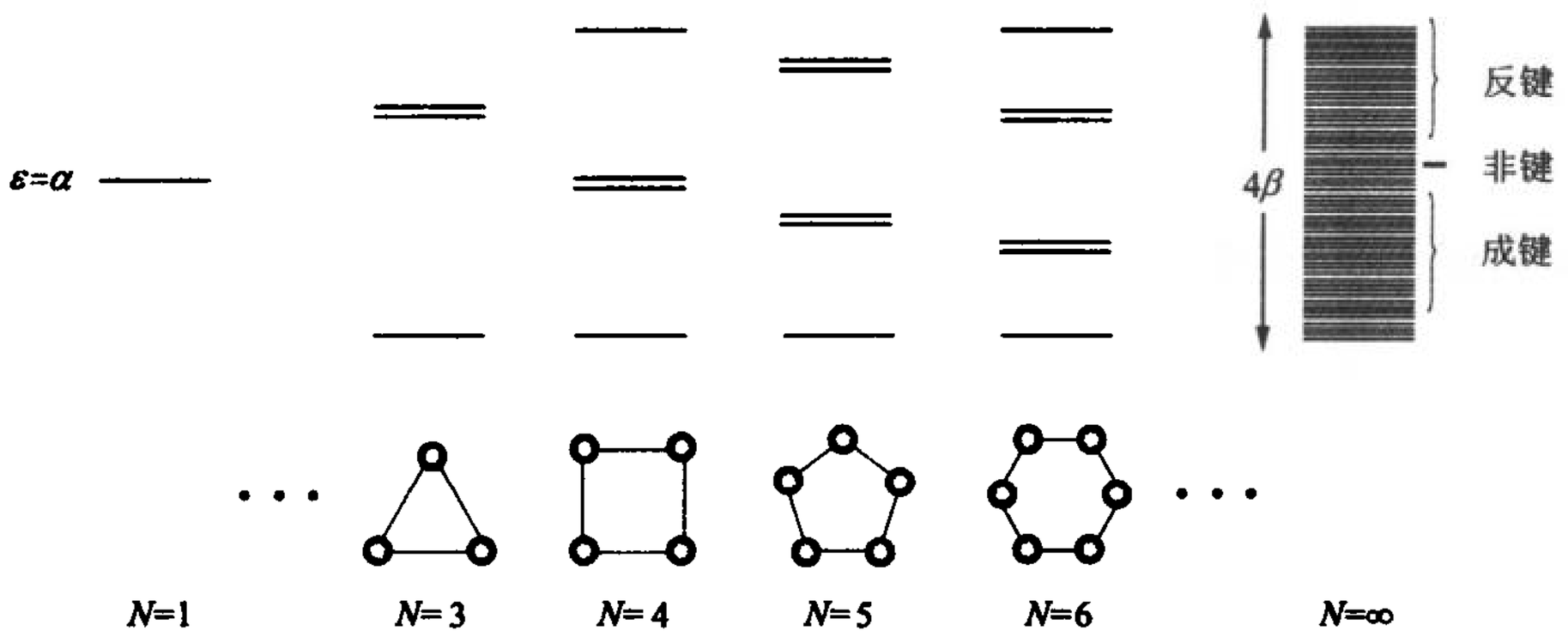


图 11.3.2 共轭环及其能级图. 看出当 $N \to \infty$, 分立的能级会成为连续的能带

采用周期性边界条件

$$c_0 = c_N,\ c_{N+1} = c_1, \tag{11.3.10}$$

可以知道

$$c_m^k = c_k \exp\left(\frac{2\pi i m k}{N}\right), \tag{11.3.11}$$

相应地

$$\varepsilon_k = 2\cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right), \tag{11.3.12}$$

本征能量就是

$$E_k = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right), \tag{11.3.13}$$

其中

$$k=0,\pm1,\cdots\begin{cases}\pm(N-1)/2, & N=\text{奇数};\\ \pm(N/2-1),N/2, & N=\text{偶数}.\end{cases}\tag{11.3.14}$$

一个能量对应数值相同符号相反的一对 k, 即两组解. 所以除了第一个分子轨道 ($k=0$) 和偶数环的最后一个轨道 ($k=N/2$), 其它的解都是行波. 当 k 为正的时候, 电子沿着环做正向运动, k 为负时反向运动.

我们可以进一步看出, N 为偶数时, 能级以 $E=\alpha$ 为中心对称分布; N 为奇数时不对称. 能量的范围处于 $\pm2\beta$ 之间. 当 N 趋向于无穷大, 上下限之间形成一个 4β 宽的一维连续能带. 以上的计算也可以帮我们展示能级向能带的演化过程. 对于链较长的 $(CH)_n$,$(Pt(CN)_4^{2-})_n$ 等, 如果 N 足够大, 两端的作用就可以忽略. 对照着以上的过程也就可用 N 趋向无穷大来模拟其电子能谱结构: 一维的连续能带 (考虑到化学结构, 也会稍显复杂).

§11.3.4 一些分子的电子结构

这一节中我们以一些分子为例看一下量子化学计算电子结构的结果.

1. 水 (H_2O) 无论是在生命科学中还是在物质科学中, 水都是一种最重要的物质. 水有很多反常的物理化学性质, 所以水的电子结构是个相当有趣的研究课题. 分子轨道法算出了 H_2O 的能级图 (图 11.3.3).

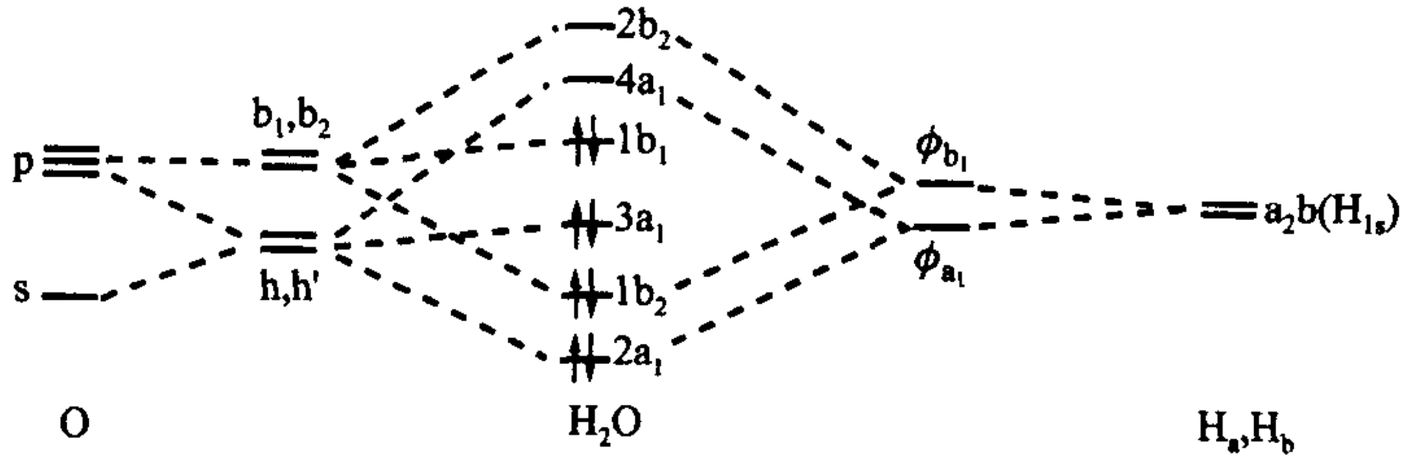


图 11.3.3 水分子能级图

基态的电子结构是 (1a) (2a) (1b) (3a) (1b): 这里 (1a) 代表氧原子的内壳层电子对; (2a) 和 (1b) 对应两对成键电子对, 就是两个 O—H 键; (3a) 和 (1b) 代表两对未参与成键的氧原子电子, 记作孤电子对. 在 H_2O 分子中, 外层有 8 个电子, 所以 H_2O 是稳定的. 根据壳层价电子排斥的原则, 电子对 (成键电子对和孤电子对) 的空间分布应为近四面体形, 考虑到孤电子对的相互排斥比成键电子对的略大, 所以两个键的夹角为 104.5°, 比正四面体配位的键角 109.5° 要稍小. 在这个共价键中, H 和 O 原子吸引电子对的作用并不相等, 结果就造成了极性共价键. H_2O 是强极性分子, 在接近质子 (H 原子) 的区域显正电, 而在氧原子和孤电子对附近显负电. 孤电子对可能吸引周围的别的分子的 H 原子构成氢键. 氢键尽管很弱, 同时也像共

价键一样具有方向性, 但是由于它来源于不同种电荷的吸引, 又有点像离子键. 这解释了大量 H_2O 分子为什么显示一种缔合态 (the associated state). 当食盐在水中溶解时, 每个 Na^+ 和 Cl^- 离子都被一群有静电引力的极性分子所包围, 这个过程叫做水化作用 (hydration). 这就是水为什么是一些盐类和许多其它物质的良好溶剂的主要原因. 在一些生化过程, 比如说溶液通过带小孔的薄膜, 离子和周围的水层应该被当作一个整体来考虑. 当水结成冰时, 结晶为类似于金刚石六角晶体结构, 呈现四面体配位, 而氢键和共价键相互补充. 当冰融化的时候, 这种结构破坏了, 一部分氢键断裂, 分子结合得都更加紧密, 这就解释了水的密度比冰的大.

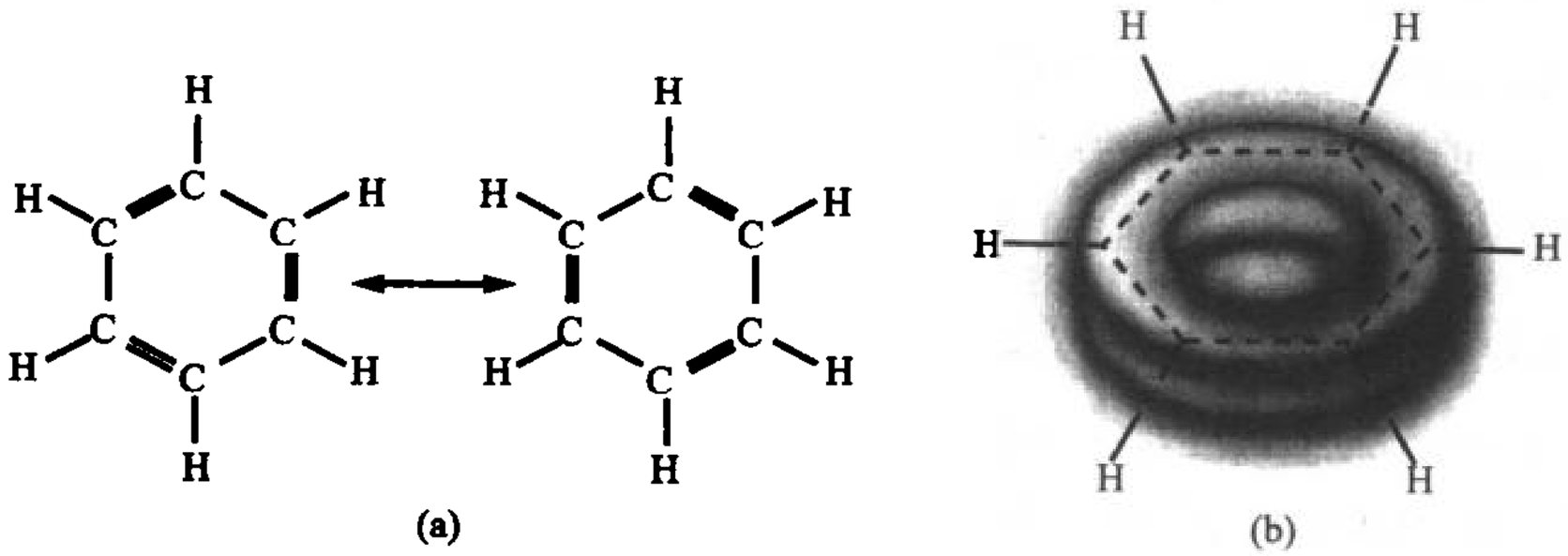


图 11.3.4 苯的结构. (a) 等效的 Kekulé 结构; (b) 苯的离域化 π 电子的密度分布

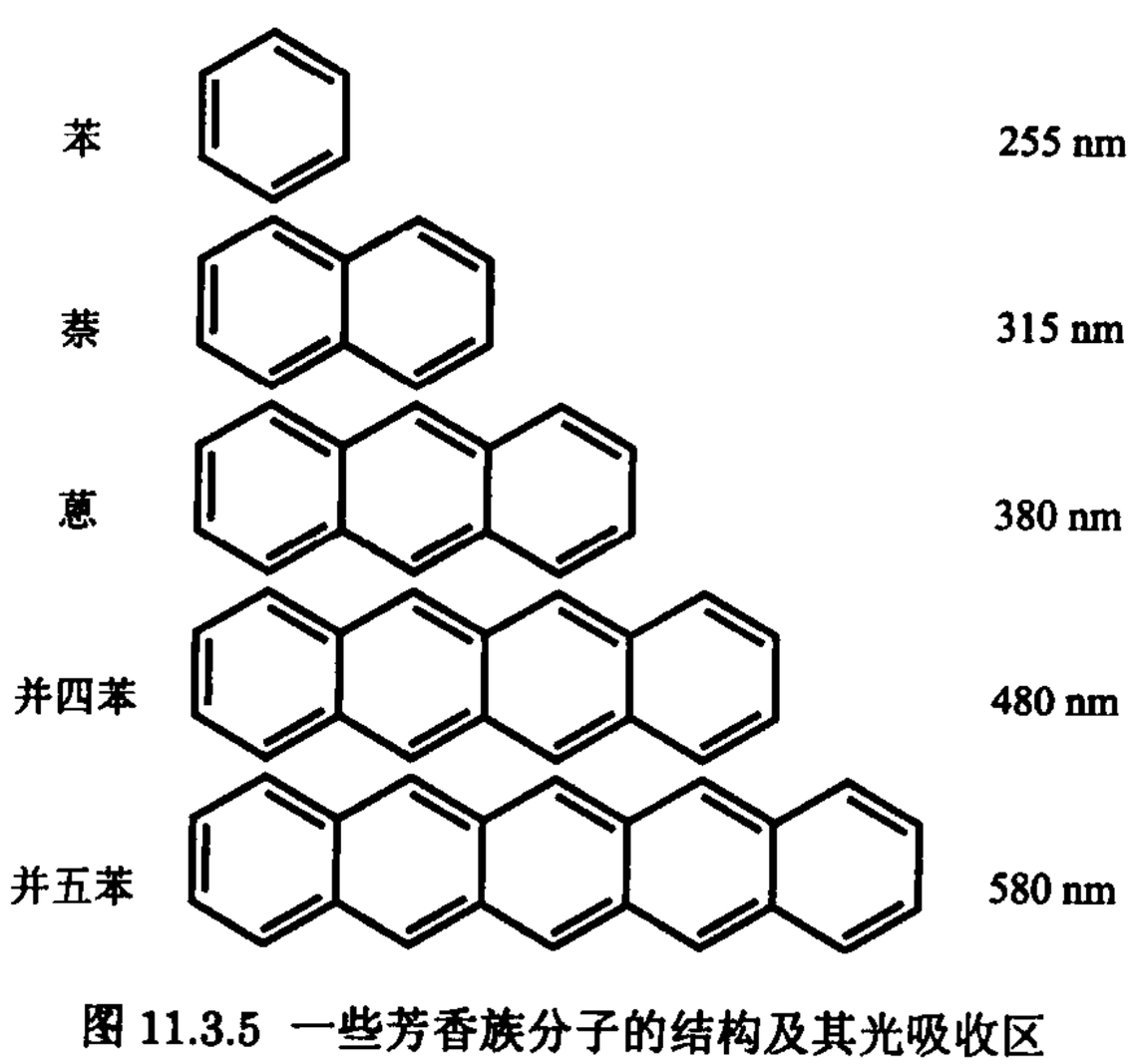


图 11.3.5 一些芳香族分子的结构及其光吸收区

2. *芳香族分子* 关于苯环结构的经典认识就是所谓的 Kekulé 结构, 如图 11.3.4, 单键和双键交替排布. 而事实上实验结果表明, 六个 C 原子完全等价. 这几个键无论从长度还是键能上讲都是等价的. 根据分子轨道理论, π 键是离域化的, 由各个

C 原子共享, Pauling 把它叫作两个等价 Kekulé 结构之间的共振. 核磁共振实验显示存在环形电流, 这是由磁场感应导致的离域化的 π 电子所产生的电流. 苯环之间可以共享若干 "边", 由此产生了萘, 蒽等其它分子, 如图 11.3.5. 图 11.3.6 给出了根据 Hückel 近似和考虑到原子轨道交叠后计算出的萘的能级图. 在 $\varepsilon = \alpha$ 附近我们发现能级对称性发生了变化, 由对称分布变成了非对称分布. 还应注意在 LUMO (最低未占分子轨道) 和 HOMO(最高已占分子轨道) 之间存在能隙, 这一点和晶体中的带隙有点类似, 在光跃迁中有重要作用. 所以无论是电学性质还是光学性质, 这些分子都令人兴趣非凡, 目前正被科技界所注意研究.

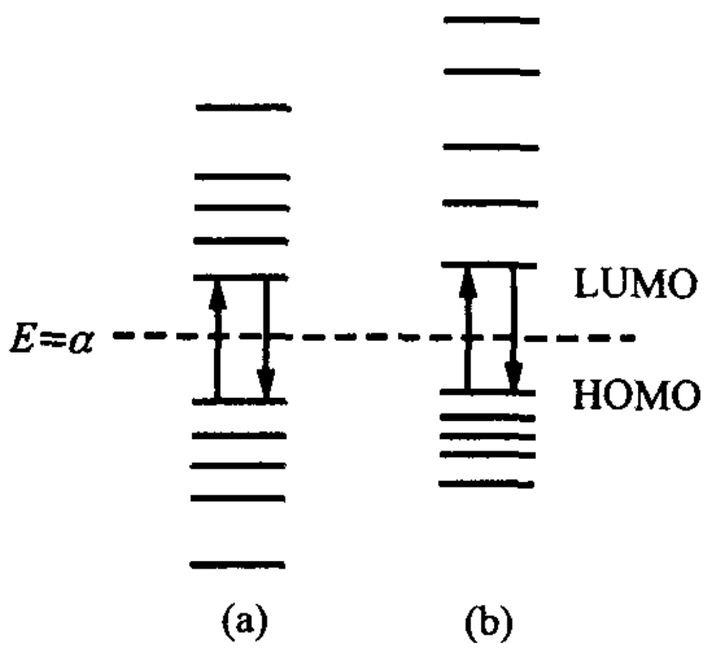


图 11.3.6 萘的分子轨道能量.(a)Hückel 近似的结果; (b) 考虑交叠修正的 Hückel 近似的结果

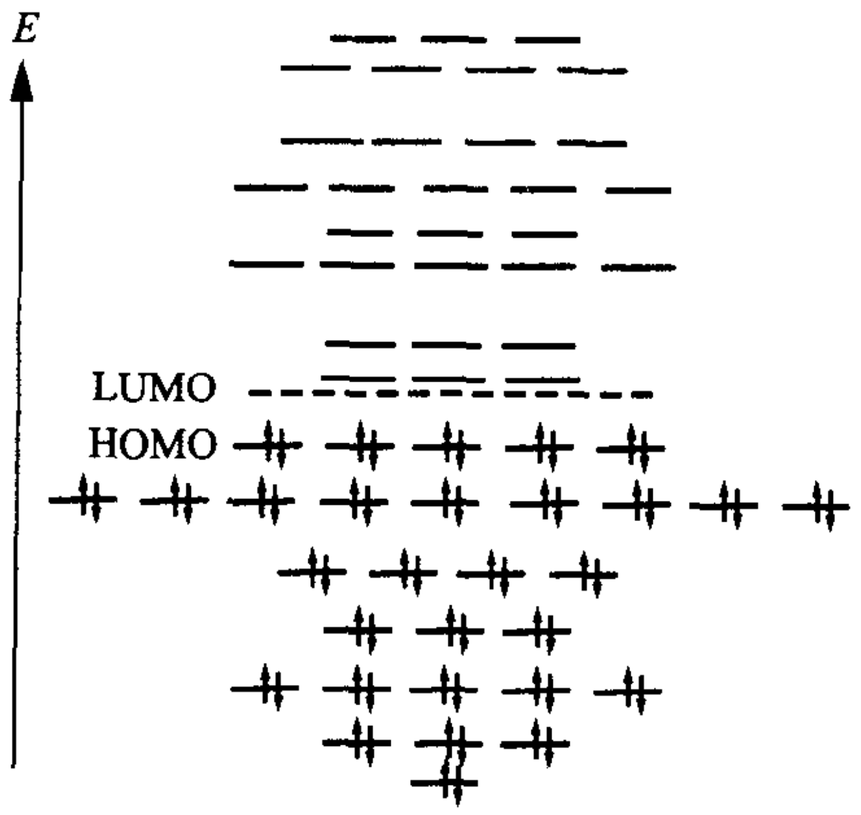


图 11.3.7 C_{60} 由 HMO 计算的能级示意图

3. Fuller 烯 C_{60} 具有自然界分子中最高的对称性 —— 二十面体对称. 它有 60 个碳原子, 形成近球形笼状结构, 故也被称球形碳, 或足球烯. 早在 Kroto, Smalley 和 Curl 发现 C_{60} 之前, 就有学者预言了球形碳的存在并且还发表了其 Hückel 分子轨道 (HMO) 和能级图, 如图 11.3.7 表明了量子化学家的洞见性①. 很容易看出, 60 个 C 原子占据了 30 个成键分子轨道, 在 LUMO 和 HOMO 之间存在大的能隙, 从而保证了稳定性的要求. 在 C_{60} 发现之后紧接着就合成了其它 Fuller 烯及 C 纳米管, 从这些物质中发现了很多奇妙的性质. 这些都是化学、凝聚态物理学和材料科学共同发展的结晶.

①早在 1971 年, 大泽 (E.Osawa) 在其日文著作《芳香族》一书中, 就有 C_{60} 具有足球状结构的描述; 随后前苏联学者 Bochvar 等就讨论了足球状结构 C_{60} 的 Hückel 近似的计算, 见 V.I.Stamkevich et al. Russ. Chem. Rev. 1984, 53: 640; 后来 R.A.Davidson. 发表了他的计算, 见 R.A.Davidson. Theor. Chem. Acta. 1981, 58: 193.

§11.4 各向异性环境中的离子

§11.4.1 三种晶体场

在 §11.1 中, 我们主要讨论了自由原子和离子的情况. 我们已经知道, 在氢原子中主量子数为 n 的轨道具有 n^2 度简并, 而在多电子原子中, 简并度就可能由亚壳层的角动量量子数来决定. 很自然地, 如果原子处在晶体的某格点上, 能级就可能进一步分裂. 这也就是说在各向异性的环境下, 原子 (或离子) 的能级肯定会受到影响: 在晶场中能级会发生劈裂. 前面在 §11.1.4 中讲到 3d 过渡金属离子的轨道部分对于磁矩几乎没有影响 (参看表 11.1.2). 这属于晶场效应. 研究晶场效应也就是在各向异性环境中进行原子物理的工作. 根据晶场的强弱, 我们把晶场效应划分为三类.

1. 弱晶场 (交换劈裂 > 自旋轨道耦合 > 晶场)

稀土元素就是这种情况. 4f 轨道距核心太近, 以致于其电子层几乎不受近邻原子的影响, 这种情况与自由离子基本相同, Hund 三定则优先适用, 之后才考虑晶场效应.

2. 中等晶场 (交换劈裂 > 晶场 > 自旋轨道耦合)

这就是过渡金属的情况, 尤其对于 3d 金属. 由于晶场效应比自旋轨道耦合更强, Hund 第三定则就不再适用, J 就不再是好量子数, 轨道磁矩之所以猝灭就是这个原因.

3. 强晶场 (晶场 > 交换劈裂 > 自旋轨道耦合)

现在晶场已经大到可以与交换劈裂相比拟, 或者更大, 甚至会导致 Hund 第一与第二定则失效, 也就引起了属于不同谱项的态互相混合. 这就是 4d 或 5d 金属化合物的情况, 其中必须考虑中心阳离子的 d 轨道与周围阴离子 p 轨道的混合, 形成部分的共价键. 这些就是配位场 (ligand field) 理论的主要内容.

§11.4.2 过渡金属离子的晶场效应

首先我们从中等晶场的情况开始考虑. 在图 11.4.1 里, 氧八面体中心含一个未填满 d 壳层的过渡金属离子, 例如典型钙钛矿结构 $LaTiO_3$ 中的 Ti 离子. $LaTiO_3$ 的离子态是 La^{3+}, Ti^{3+} 和 O^{2-}, 其中 La^{3+} 和 O^{2-} 的电子壳层闭合, 所以磁矩主要由 Ti^{3+} 的单个 d 电子来决定. 其行为不仅取决于 Ti 核心的 Coulomb 势, 而且也受周围六个氧原子的影响, Hamilton 量可表示为

$$\mathcal{H}_{3d}(\boldsymbol{r}) = \mathcal{H}^{(\mathrm{Ti})}(\boldsymbol{r}) + \sum_{j=1}^{6} V^{(\mathrm{O})}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j). \tag{11.4.1}$$

其实, 八面体晶场中的晶场效应也可以由对称性分析来定性得到 (参见图 11.4.2). 自由离子的 3d 轨道有 5 重简并. 在晶场中 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道的波瓣直接指向氧阴离子点电荷, 这个作用比较强. 由于 Coulomb 排斥, 能级都会上升, 但是 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 轨道的波瓣指向氧离子对角线方向而避开了氧离子, 这些能级却会下降. 所以由此 5 重简并分成了两组, 一组是能量较低的三重态 t_{2g}, 一组是能量较高的二重态 e_g. 对 La_2CuO_4 这种高温超导原型相来讲, Cu 由 O 八面体结构包围, 其中的离子也有未填满 d 轨道, 价态是 $La^{3+}Cu^{2+}O^{2-}$. 解决的情况与上述解决 Ti^{3+} 问题的过程类似, 唯一不同的是对 Ti^{3+} 我们考虑 d 轨道的占据态; 而对 Cu^{2+}, 我们考虑的则是 d 轨道上的空穴.

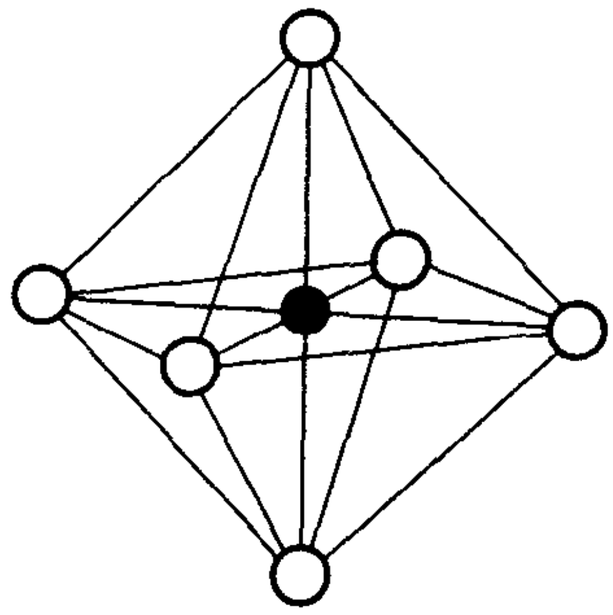


图 11.4.1 Ti 原子在氧八面体的中心

对于立方晶场和四方晶场 Hückel 处理也有相似的过程, 仅仅是两个态 t_{2g} 和 e_g 能量顺序不同. 更仔细的晶场的点群对称性分析也得到了完全相同的处理结果. 而且利用 (11.4.1) 式给出的 Hamilton 量, 我们也可以算出 t_{2g} 和 e_g 之间的能量劈裂值 Δ.

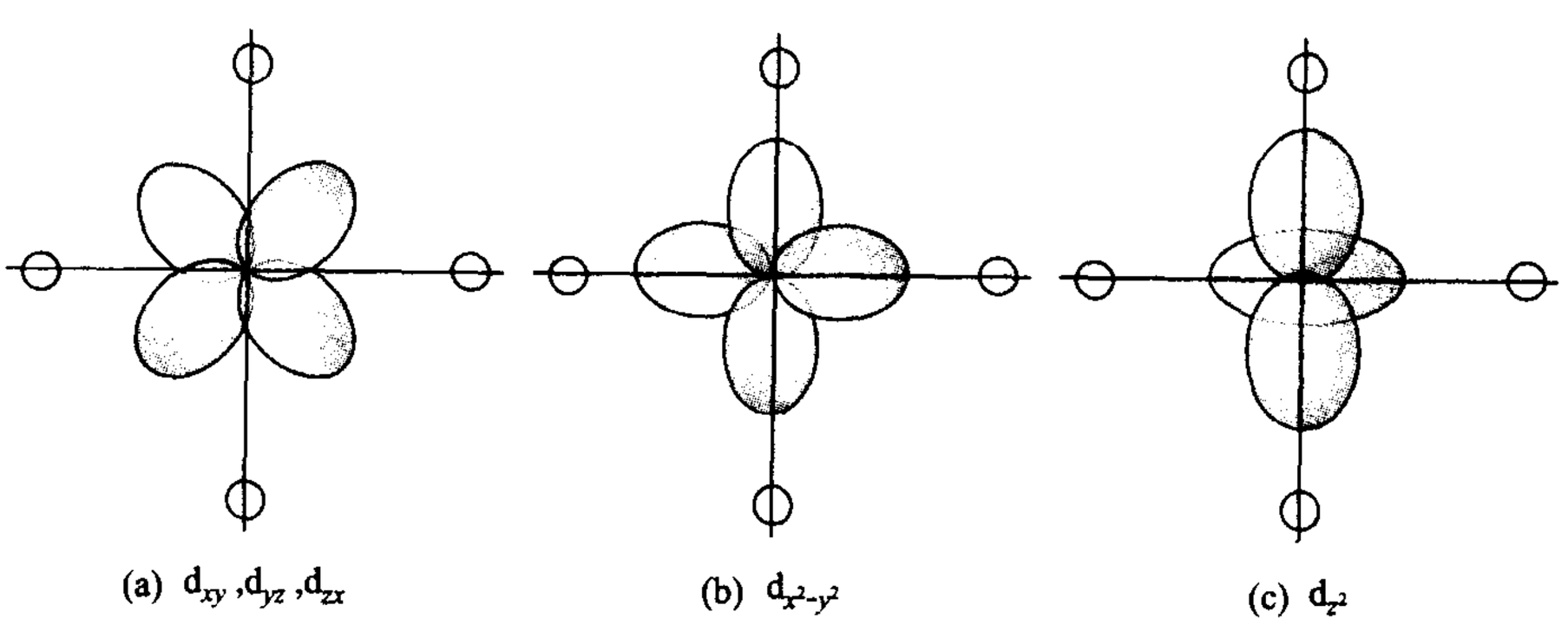


图 11.4.2 氧八面体中心离子的 d 轨道

§11.4.3 Jahn-Teller 效应

Jahn-Teller 定理指出, 在对称的非线形分子中, 如果一个体系的基态有多个简并能级, 就会发生自发畸变而使简并消除. 我们在 §11.4.2 中考虑的问题中, Ti^{3+} 处在氧原子构成的八面体的中心. 根据理论推测离子的基态可能有简并, e_g 和 t_{2g} 可能会处在同一能量上. 由上述定理, 现在我们假定八面体沿 z 轴拉长 δ_z, 如图 11.4.3. 这样 z 轴两个离子的间距就变得比相应 x, y 轴的间距大. 这种沿各轴

Coulomb 排斥势的不同就会使能级分裂, 简并度降低, 见图 11.4.4.

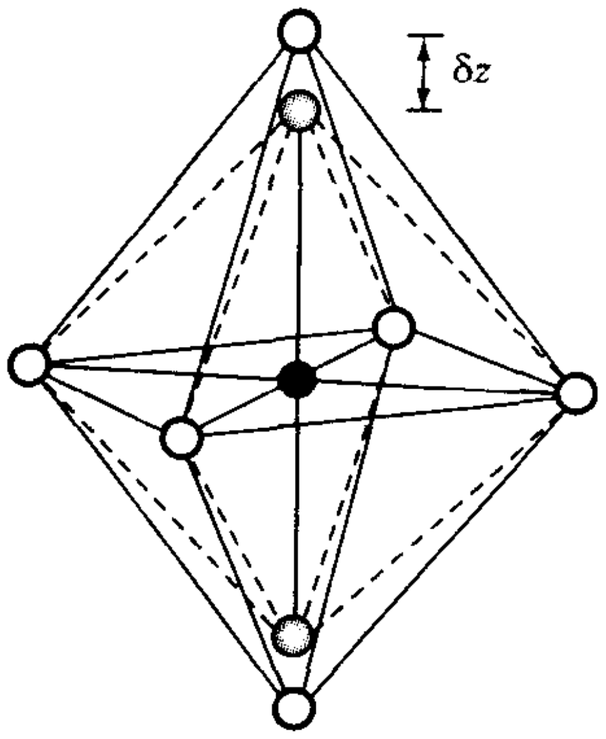


图 11.4.3 氧八面体的 Jahn-Teller 畸变

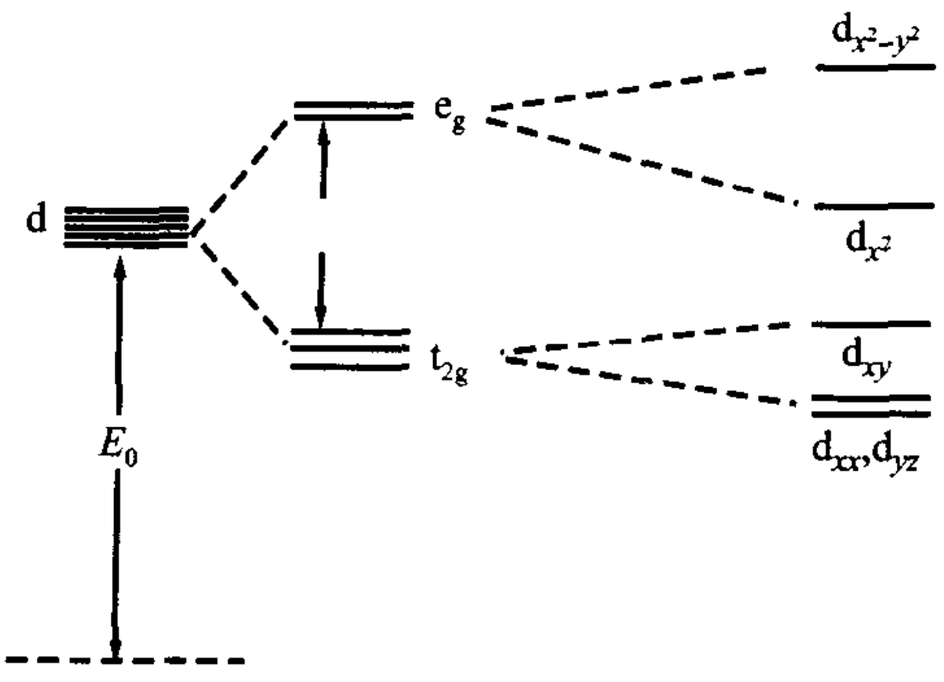


图 11.4.4 过渡金属八面体 Jahn-Teller 转变能级图

我们来看一下上述过程的能量变化: 畸变本身使弹性能升高 $\alpha\delta_z^2$; 电子能级的分裂能量与 δ_z 成正比; 两个电子能量下降, 能量变化为 $-2\beta\delta_z$; 一个电子能量上升, 能量变化为 $\beta\delta_z$ 因而能量变化净值成为 $-\beta\delta_z$; 使整个过程能量增益为 $\alpha\delta_z^2-\beta\delta_z$, 取极小值, 就得到 $\delta_z=\beta/2\alpha$. 这就说明了为什么 Jahn-Teller 效应可以自发进行. 但是一定要注意: 线形分子, 如 CO_2, 不会发生 Jahn-Teller 畸变.

Jahn-Teller 效应在研究分子中的现象时被发现, 很快就被推广到晶体中来. 在晶体中 Jahn-Teller 效应变得相当复杂, 例如, 不同的分子可以沿不同的轴发生畸变, 叫做随机态; 各个分子之间可以以不同方式（平行或反平行）耦合, 就成为铁畸变或反铁畸变. 这些态之间的相变就是合作 Jahn-Teller 效应. 我们很有兴趣地注意到, 轨道的有序化也伴随着 Jahn-Teller 配位体的有序化. 但是有些情况下轨道有序也可以与 Jahn-Teller 效应脱耦, 具有纯电子性质, 或与磁有序相耦合. 不过最后需要提醒的是, 这节我们以 z 轴畸变为例说明 Jahn-Teller 效应, 仅仅是因为它的简单, 实际上的 Jahn-Teller 畸变会比它复杂得多, 考虑起来也难得多.

§11.4.4 配位场中的离子

现在我们考虑强晶场的情况, 这时中心离子和近邻原子可能通过配位方式形成共价键. 在过渡金属化合物和配合物中会出现这种情况. 配位基一般是非金属的原子或分子, 比如 TiF_6^{3-}, $Fe(CN)_6^{4-}$ 等. 这时的情况比普通晶场中更加复杂, 在处理中心离子和配位基形成共价键时, 我们必须另外引入分子轨道法来进行考虑, 当然晶场的对称性分析也会给我们一些定性的结论.

在八面体结构的化合物中, 取 M 为直角坐标系的原点, 6 个 L 在与原点等距的位置. 分子轨道可以分成两类, σ 型, s, p_x, p_y, p_z, $d_{x^2-y^2}$; π 型, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}.

相对应的配位基和 σ 形成各自的分子轨道, 由图 11.4.2 可以看到, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 的轨道波瓣与 L 的不同, 所以这些轨道不成键. 6 个 M 的轨道和 6 个 L 的轨道组成 12 个非局域的分子轨道, 其中一半是成键态, 一半是反键态. 能级图在图 11.4.5 中给出.

这里反键双重态 e_g^* 和不成键三重态 t_{2g} 与晶体中离子的 e_g 和 t_{2g} 相互对应, 所以原来用过的点群对称性分析在此仍然适用, 不过劈裂能量 Δ 需要做一些改动. 为了避免直接计算 Δ 值的困难, 既然绝大部分的化合物在可见光区有吸收峰, 我们就可以通过光学吸收谱来获取这方面的信息. 一个很简单的例子就是 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, 它的吸收峰位于 20000 cm^{-1}, 正好与 t_{2g} 到 e_g^* 的跃迁一致, 由此可以算出 Δ 值大概是 20000cm^{-1}=2.4eV. 大多数化合物的该参量一般在 1~4eV 之间.

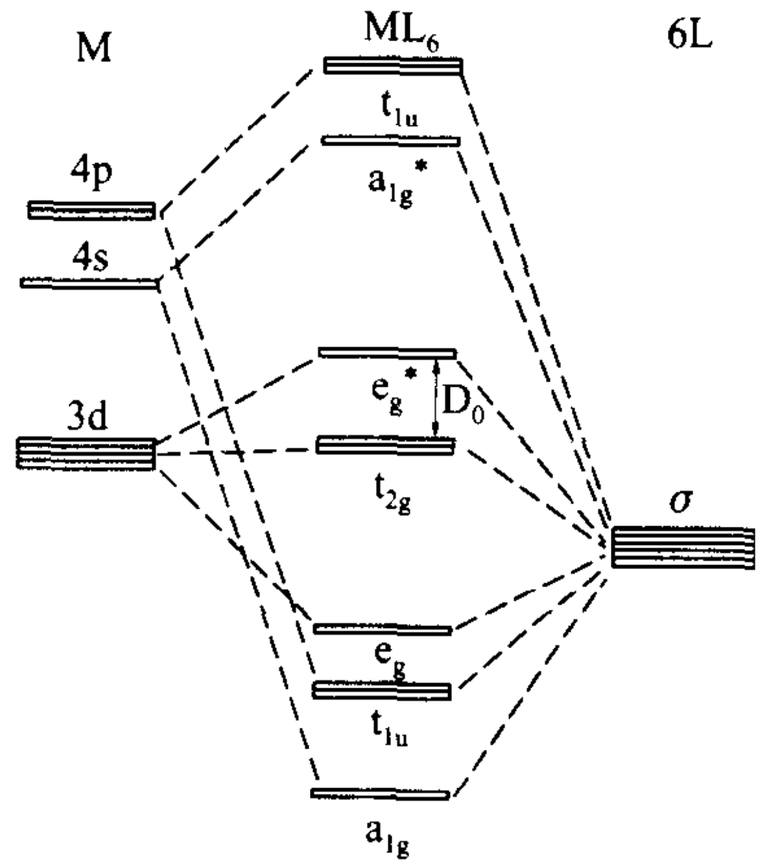


图 11.4.5 在八面体型配合物中 MO 能级图

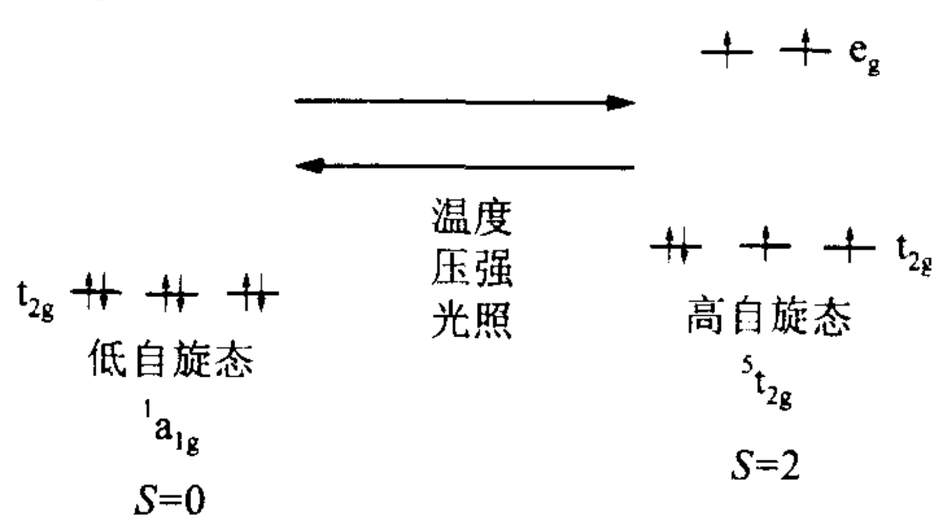


图 11.4.6 在八面体型络合物中 Fe^{2+} 离子的自旋渡越示意图

配位场中离子的磁学特性更加令人感兴趣, 以 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 为例. 它的中心离子 V^{3+} 有两个价电子. 根据 Hund 定则, 这两个价电子排在能量最低的三重态 t_{2g}, 它们自旋平行地占据两个不同的能级.

由前面的理论可以得到, Cr 的配合物 $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ 的三个 t_{2g} 能级上应该填充自旋平行的电子. 而 $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ 有四个价电子, 所以可能有两种选择: 要么以自旋反平行的方式填在 t_{2g} 能级; 要么填入 e_g, 这样会增大 Coulomb 能. 到底选择哪种方式主要取决于 Δ 的值: Δ 的值小有利于高自旋态, 而大则有利于低自旋态, 从表 11.4.1 中可以看到, 数 $n_d \leqslant 3$ 或 $n_d \geqslant 8$ 时, 情况很明确, 配合物处于高

表 11.4.1 八面体结构配位化合物的高自旋态与低自旋态 (p 为有效 Bohr 磁子数)

n_d(d 电子数)	高自旋态				低自旋态			
	t_{2g}	e_g	n	p	t_{2g}	e_g	n	p
1	↑ — —	— —	1	1.73				
2	↑ ↑ —	— —	2	2.83				
3	↑ ↑ ↑	— —	3	3.87				
4	↑ ↑ ↑	↑ —	4	4.90	↑↓ ↑ ↑	— —	2	2.83
5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	5	5.92	↑↓ ↑↓ ↑	— —	1	1.73
6	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	4	4.90	↑↓ ↑↓ ↑↓	— —	0	0
7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	3	3.87	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ —	1	1.73
8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	2	2.83				
9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	1	1.73				

自旋态. 当价电子数处于 4~7 之间, 具有两种可能性: 既可能为高自旋态, 也可能为低自旋态. 在 0 K 的平衡态, 取决于能量 (或焓). 很有意义的是, 在某些情况下, 可以通过变温、变压或光照, 促使配合物从低能自旋态到高温自旋态的渡越 (crossover). 例如图 11.4.6 中处于八面体中心的 Fe^{2+} 离子, 其低自旋态的能量 (或焓) 略小于高自旋态. 在低温态为低自旋态. 若升温超过 $T_{1/2}$, 则高自旋态成为热力学的稳态, 这是由于高自旋态的熵 ΔS 的影响超过了能量 (或焓) 项. $T_{1/2}$ 为高低自旋态各占 1/2 的温度. 这种自旋渡越已成为当代迅速发展中的分子电子学新型磁存储器件的物理基础①. 注意, 这种高低自旋态差异及竞争也存在于晶体场内的离子中, 氧八面体中 $3d^6$ 态的离子 (如 Fe^{2+} 和 Co^{3+}) 就是很好的例子.

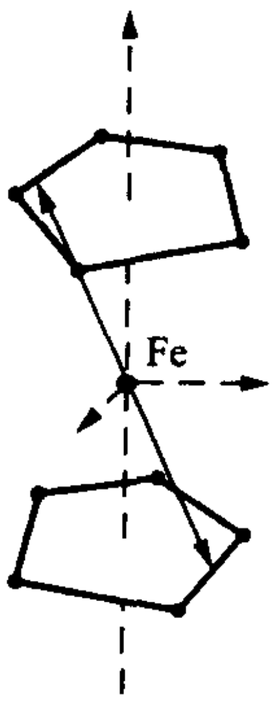


图 11.4.7 二丁茂的结构

前面所述的是 σ 电子起作用的配合物. 事实上还存在 π 电子起作用的配合物. 我们不妨以金属有机夹心配合物二丁茂 (ferrocene)$Fe(C_5H_5)_2$ 作一简介. 二丁茂的分子结构略如图 11.4.7 所示. Fe 原子处于两个平行而方向交错的 C_5H_5 环之间. 如今的问题在于将两个 C_5H_5 的 π 分子轨道和铁原子轨道相互结合起来. 量子化学计算给出了图 11.4.8 的能级图: 其中有 6 个成键 MO, 3 个非键 MO 和能量更高的反键 MO. 9 个低能轨道正好为 18 个电子 (两个 C_5H_5 环提供了 10 个 π 电子, 而铁原子组态为 d^6s^2, 提供了 8 个电子) 所占据, 构成了和惰性元素 Kr 的 $d^{10}s^2p^6$ 组态相似的闭合的电子壳层. 我们也可以从图 11.4.8 上来理解二丁茂的磁性. 由于它由 9 个 MO 被双占, 应具有抗磁性. 如果用 Co 来取代 Fe, 应有一个额外电子处于第一反键 MO, 则应为顺磁性, 但不太

①这些工作总结在 O.Hahn, C.J.Martinez. Science. 1998, 279: 44.

稳定; 如果用 Ni 来取代 Fe, 则应有两个额外电子, 按 Hund 定则, 自旋平行地占据一对反键 MO, 也应是顺磁性的. 上述对二丁茂的论述可以推广到不同环的金属配合物. 这类金属有机配合物为分子磁体研究提供了新的对象.

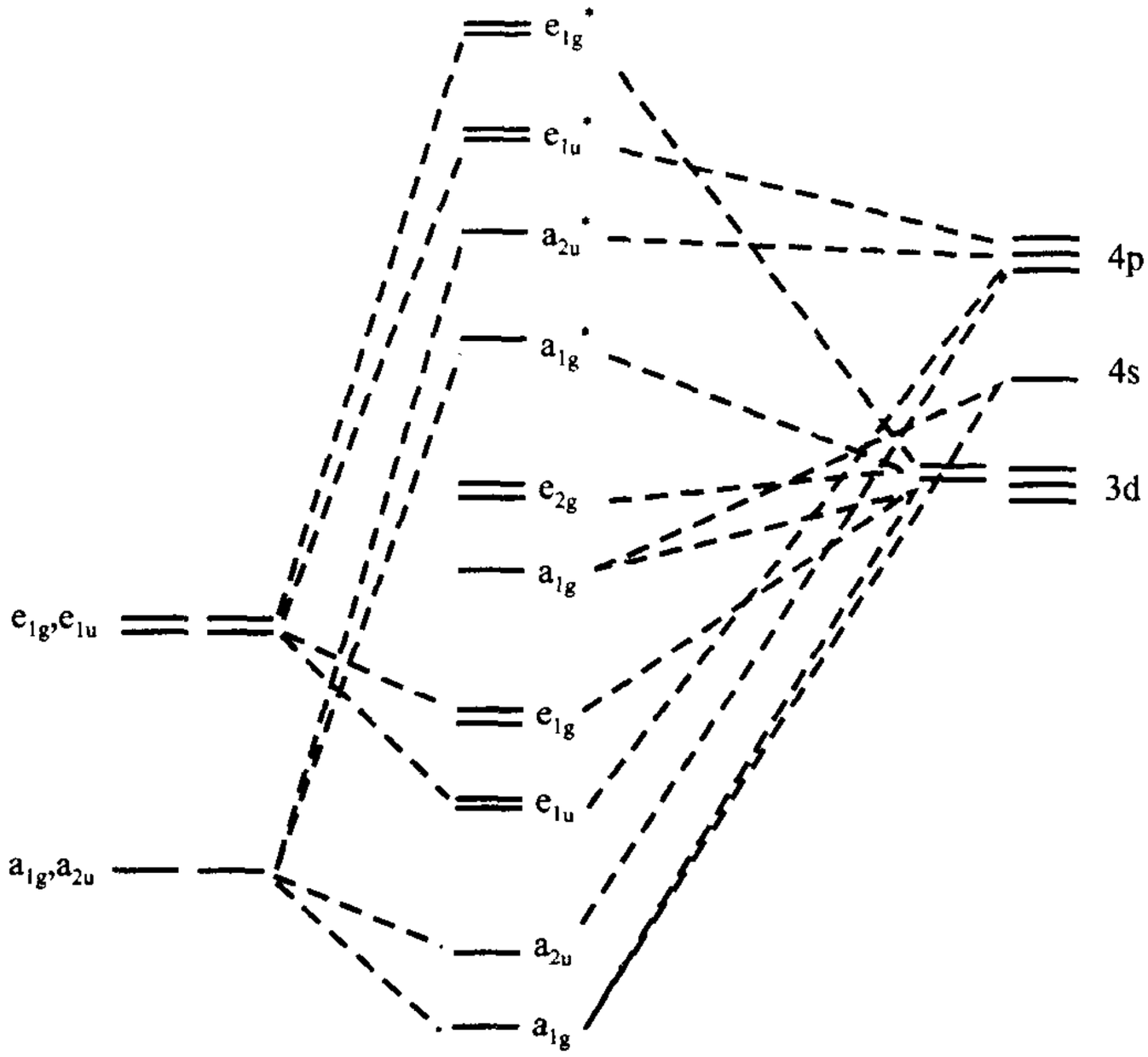


图 11.4.8 二丁茂的能级图

参考文献

[1] 杨福家. 原子物理学, 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2000. 第三、四、五章

[2] Haken H, Wolf H C. The Physics of Atom and Quanta, 4th ed. Berlin: Springer, 1994

[3] 江元生. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1997

[4] Haken H, Wolf H C. (tr Brewer W D). Molecluar Physics and Elements of Quantum Chemistry. Berlin: Spinger, 1994

[5] McWeeny R, Coulson S. Valence, 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 1979

[6] 游效曾. 分子材料: 光电功能化合物. 上海: 上海科学技术出版社, 2001

[7] Wannier G H. Elements of Solid State Theory. Chapter 8. Cambridge: Cambridge University Press, 1959

[8] Ashcroft N W, Mermin N D. Solid State Physics. Chapters 31 & 32. New York: Rinehart and Winston, 1976

[9] Fazekas P. Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism. Chapters 2 & 3. Singapore: World Scientific, 1999

[10] Marder M P. Condensed Matter Physics. Chapters 25 & 26. New York: Wiley, 2000

第十二章　能带途径

凝聚态物理学的一个核心问题乃是关于多粒子系统的电子性质. 基于单电子近似的能带理论为理解固体中电子的绝大部分性质提供了一个概念框架. 正如在第五、六两章中已经讨论过的, 能带理论为晶体按电学性质分为金属、半导体、绝缘体等几类提供了基础. 除了解释导电性质, 该理论也能解释晶体的光学、磁学和热学性质. 本章将先讨论能带理论的几种基本的计算方法; 接下来介绍多粒子 Hamilton 量, 以及各种近似方法, 这些近似方法为单电子方法提供了依据, 同时也显示了其局限性; 进一步将引入密度泛函代替波函数来计算电子结构, 这种方法被证明是卓有成效而且计算效率甚高; 最后讨论一些能带计算的结果, 并将这些结果和各种类型材料的性质进行比较.

§12.1　能带计算的各种方法

在 §5.2 中我们讨论过, 在单电子近似下, 包括晶体中的近自由电子模型和紧束缚电子模型, 周期势场中大量独立电子的运动导致了能带图像. 但是和实验结果比较, 近自由电子模型和紧束缚电子模型在计算实际能带时显得太粗糙; 有许多更可靠的能带计算方法, 如正交平面波法 (OPW)、赝势法、元胞法、缀加平面波法 (APW) 等. 这一节我们介绍在能带计算中比较常用的方法. 这些方法的差别主要在于两个方面: 一个是选择一组合理的函数集来展开电子波函数, 另一个是采用有效势来近似地代表实际晶体中的势场.

§12.1.1　正交平面波

最简单的一组正交而且完备的函数集是平面波

$$|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}\rangle = \Omega^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}},$$

其中 Ω 是晶体体积, $\boldsymbol{G}$ 是倒格矢. 理论上, 晶体中电子波函数可以用平面波展开成

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \Omega^{-1/2}\sum_{\boldsymbol{G}} c(\boldsymbol{G})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{12.1.1}$$

将上式代入 Schrödinger 方程, 可以得到久期方程

$$\sum_{\boldsymbol{G}'}\left\{\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})^2 - E(\boldsymbol{k})\right]\delta_{\boldsymbol{G}\boldsymbol{G}'} + V(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}')\right\}c(\boldsymbol{G}') = 0, \tag{12.1.2}$$

其中势场的 Fourier 系数为

$$V(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}') = \frac{1}{\Omega}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}V(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}')\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{12.1.3}$$

(12.1.2) 式有非平凡解的条件给出下面的行列式为零

$$\left|\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})^2 - E(\boldsymbol{k})\right]\delta_{\boldsymbol{G}\boldsymbol{G}'} + V(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}')\right| = 0. \tag{12.1.4}$$

对角化这个行列式, 就能得出能量本征值 $E(\boldsymbol{k})$ 和系数 $c(\boldsymbol{G})$.

在推导久期方程时, 我们不需要假定 $V(\boldsymbol{r})$ 是小量. 理论上, 这组方程可以解出电子在任一周期势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中运动的波函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 和能量本征值 $E(\boldsymbol{k})$. 但实际上, 只有当大部分系数 $V(\boldsymbol{G})$ 是小量 (和 Fermi 能 E_{F} 比较) 时, 方程才易解出. 在近自由电子近似中, 我们假定它们都很小, 则波函数中只有一小部分 Fourier 系数 $c(\boldsymbol{G})$ 非零. 但实际上并非如此, $V(\boldsymbol{r})$ 在核周围随 $\boldsymbol{r}$ 变化很快, 导致系数 $V(\boldsymbol{G})$ 很大, 随着 $|\boldsymbol{G}|$ 的增大, 其数值减小缓慢. 这些方程就构成了一组庞大的耦合方程. 解出的波函数包括了很多 Fourier 项, 并且至少在离子芯区, 它们和平面波完全不同. 从物理上看, 这是很自然的. 在芯区, 波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 应该和原子的波函数一样, 需要有很多的 Fourier 项才能恰当表述. 近自由电子近似能够很好地描述简单金属中的能带, 但仍有许多不足之处. 因为简单金属中的能带是源于 s 电子和 p 电子的, 而这些态必须和按短波长振荡的 s 及 p 电子波函数正交.

Herring 提出了这样一个修正: 在平面波上加上一个 Bloch 函数, 使得基函数不仅包括小动量 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$ 的平面波, 还包括具有较大动量的孤立原子中的波函数, 则对应于 $\boldsymbol{k}$ 的正交平面波 (orthogonalized plane wave, OPW) 为

$$\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \Omega^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} - \sum_j \mu_{j\boldsymbol{k}}\phi_{j\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \tag{12.1.5}$$

其中 $\phi_{j\boldsymbol{k}}$ 是从原子轨道 $\chi_j(\boldsymbol{r})$ 来的 Bloch 函数, 它描述了芯态

$$\phi_{j\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_l \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\chi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l). \tag{12.1.6}$$

例如计算从钾到锌的能带, 包含在 OPW 中的 Bloch 函数是由原子中的 1s, 2s, 2p, 3s, 3p 原子轨道组成的. 传导电子的波函数应和芯态正交, 其系数 $\mu_{j\boldsymbol{k}}$ 取决于 $\mu_{j\boldsymbol{k}} = \Omega^{-1/2}\int \phi^*_{j\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}$. 它使得 (12.1.5) 式中的波函数和所有的芯态 $\phi_{j\boldsymbol{k}}$ 正交. OPW (12.1.5) 式具有一些优点: 在离子芯内, $\phi_{j\boldsymbol{k}}$ 项很大; 在芯外, $\phi_{j\boldsymbol{k}}$ 项很小, 类似于平面波, 如图 12.1.1 所示.

接下来我们用一组 OPW 构成 Bloch 波

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} c_{\boldsymbol{G}}\phi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r}). \tag{12.1.7}$$

这一方法导致了本征值的久期行列式与近自由电子 (NFE) 近似下的行列式有相似的形式. 然而进一步的分析发现, 除了晶体势 $V(\boldsymbol{G})$ 的 Fourier 分量外, 还存在

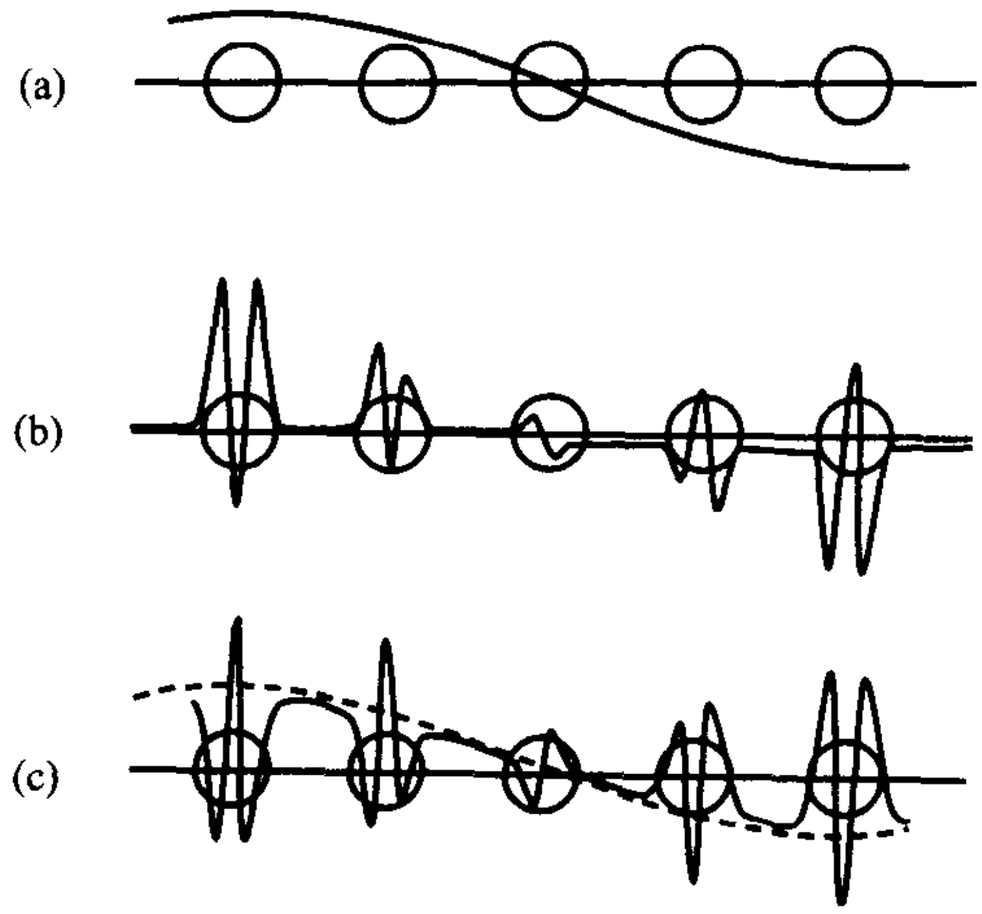


图 12.1.1 (a) 平面波; (b) 芯态; (c) 正交平面波

离子芯的正交性所提供的斥力的贡献, 这倾向于抵消芯区 Coulomb 引力势, 使得 Fourier 分量变小, 从而使得简单金属的能带结构有类似近自由电子的行为.

§12.1.2 赝势

由 OPW 方法自然地导出了赝势的概念, 亦即实际的晶体场 $V(\boldsymbol{r})$ 可用比它弱得多的势场 $V^{\mathrm{ps}}(\boldsymbol{r})$(其中保留了原来的本征能量 $E(\boldsymbol{k})$) 来代替. 假设 Schrödinger 方程的本征函数为

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \psi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{ps}} - \sum_j \mu_j \phi_j, \tag{12.1.8}$$

此处 $\psi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{ps}}$ 是类似平面波的一个波函数, ϕ_j 为原子的波函数. 对 j 求和包括所有被占的原子壳层. 例如在 Na 中, 求和包括了 1s, 2s 和 2p 壳层. 系数 μ_j 的选择使得代表 3s 电子的波函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 和芯态 ϕ_j 正交. 这个正交性使得原子核周围的 3s 电子不会占据其它已被占的原子轨道. 波函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}$ 有我们所需要的性质: 远离核时, 原子波函数 ϕ_i 可以忽略, $\psi_{\boldsymbol{k}} = \psi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{ps}}$, 类似平面波函数; 在芯内, 原子波函数就相当可观, 导致波函数急剧振荡, 如图 12.1.2 所示.

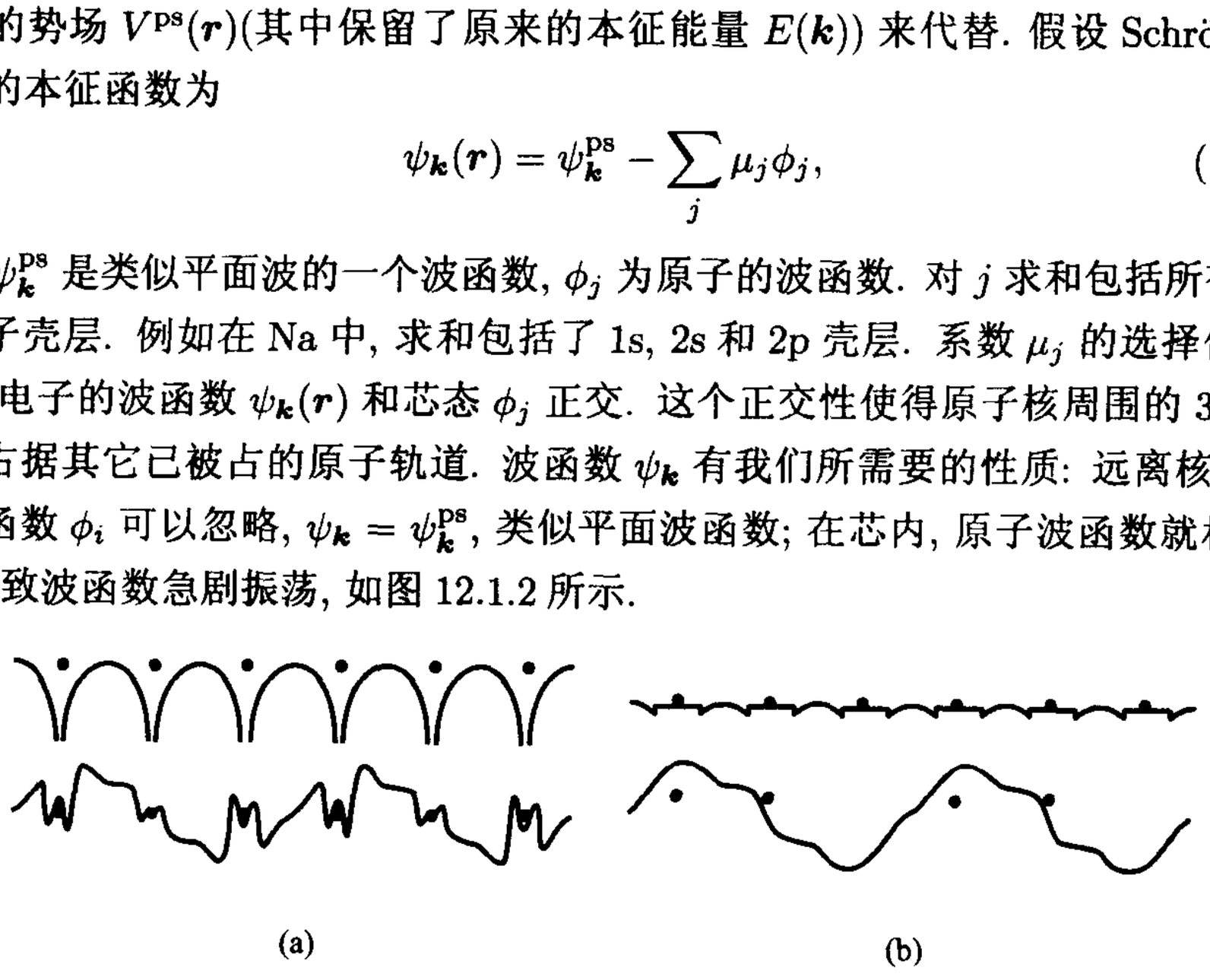


图 12.1.2 赝势的概念. (a) 实际的势和相应的波函数; (b) 赝势和相应的赝波函数

现在我们把 $\psi_{\boldsymbol{k}}$ 代入 Schrödinger 方程, 可以得到

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi_{\boldsymbol{k}}=E(\boldsymbol{k})\psi_{\boldsymbol{k}}, \tag{12.1.9}$$

另外近似还有

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\phi_j=E_j\phi_j. \tag{12.1.10}$$

整理后, 方程可写作如下形式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V^{\mathrm{ps}}\right)\psi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{ps}}=E(\boldsymbol{k})\psi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{ps}}, \tag{12.1.11}$$

其中

$$V^{\mathrm{ps}}=V+\sum_j(E(\boldsymbol{k})-E_j)|\phi_j\rangle\langle\phi_j|. \tag{12.1.12}$$

这些结果非常有意义. 由 (12.1.11) 式可以看出, 有效势由 V^{ps} 给出, 而从 (12.1.12) 式可知, V^{ps} 比 V 弱得多, 因为 (12.1.12) 式右边第二项趋于抵消第一项. 这种由原子波函数造成的对晶体势场的削弱通常相当可观, 导致了一个甚弱的势场, 被称为赝势. 既然 V^{ps} 是如此地弱, (12.1.11) 式所示的波函数就几乎是平面波, 因而 $\psi_{\boldsymbol{k}}^{\mathrm{ps}}$ 被称为赝波函数. 赝波函数和赝势如图 12.1.2(b) 所示. 注意到势场非常弱, 使得芯区的奇点完全消除, 相应地波函数的急剧振荡也被抹平, 成为平滑而类似于平面波的波函数.

现在我们可以理解, 为什么像 Na 等简单金属中的价电子能够像自由电子一样在具有离子芯的非常强的晶体势场中运动. 实际上, 恰当地考虑不相容原理后有效势确实非常弱. 近自由电子的行为长久以来只被认为是经验事实, 在这里却被量子力学计算所证实. 对这个基本佯谬的解决是赝势方法的主要成就之一. 这种方法也经常用于计算金属和半导体的能带结构, 如 Be, Na, K, Ge, Si 等, 并取得了相当的成功.

已经知道, 除了具有未满的 d 或 f 壳层的过渡金属或稀土金属之外, NFE 模型都相当成功. 只要在展开式中适当选取某些项的系数 $V(\boldsymbol{G})$, 而将其它项的系数置为 0, 能带结构和 Fermi 面就能非常逼近地再现出来. 这些 $V(\boldsymbol{G})$ 实际上是一个很弱的、缓慢变化的平滑赝势 $V^{\mathrm{ps}}(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 系数. 而在 $V^{\mathrm{ps}}(\boldsymbol{r})$ 中的传导电子的能带结构 $E(\boldsymbol{k})$ 和在强得多的势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中的能带结构刚好一样, 相应的波函数为

$$\psi^{\mathrm{ps}}(\boldsymbol{r})=\sum c(\boldsymbol{G})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{12.1.13}$$

其在单个元胞间的变化非常小. 不幸的是, 赝势方法和 OPW 方法一样, 不适用于过渡金属和稀土金属. 因为这些金属中没有明显界限区分紧束缚的芯电子和束缚松散的价电子. 相应地, NFE 近似对理解这些金属的能带结构也缺乏指导意义, 尽管它在处理简单金属如 Na, K, Al 等中的电子时非常合适.

§12.1.3 糕模势与缀加平面波

在第五章中我们就强调了有两种方法可以得到具有周期结构的固体的能带: 一种方法是 NFE 模型, 赝势是其改进形式; 另一种方法是 TBE 模型, 在其中普遍采用了 LCAO 近似. 怎样结合两者的优势, 避免两者的缺点是能带计算的一个关键问题. 1937 年, J.C.Slater 提出了糕模势的概念来解决这个问题. 周期势场的能带被明显地分为两部分: 一个是芯内的球对称原子势, 另一个是离子芯间区域的常数势 (通常被选为 0). 这样糕模势可被表示为

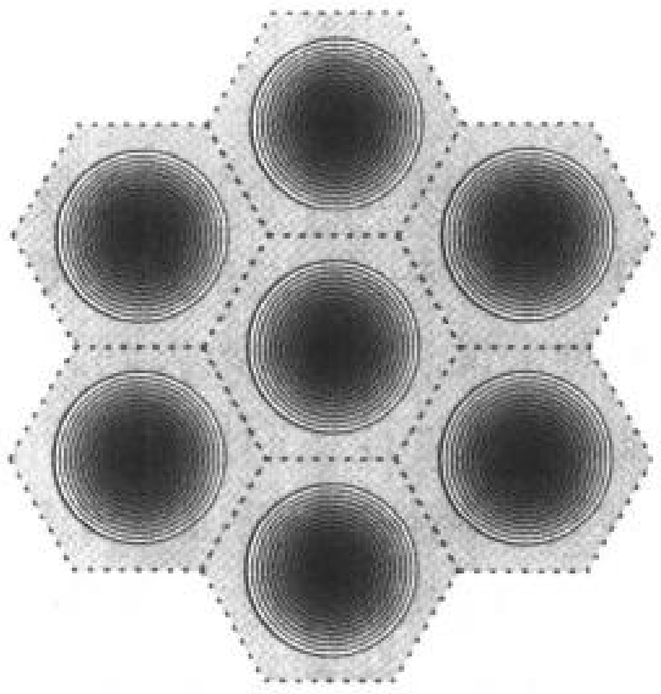


图 12.1.3 糕模势示意图

$$V(\boldsymbol{r})=\begin{cases} V_a(\boldsymbol{r}), & r<r_{\mathrm{c}};\\ 0, & r\geqslant r_{\mathrm{c}}, \end{cases} \tag{12.1.14}$$

这里 r_{c} 是离子芯的半径, 它显然要比 Wigner-Seitz 半径要小, 这样芯态之间不会发生连接或交迭 (如图 12.1.3 所示). 糕模势很容易被推广到元胞内不只一个原子的情形, 这时可以对离子芯选择不同的半径.

采用糕模势计算能带结构有许多种方法, 下面我们将以缀加平面波 (APW) 法为例来说明. 与波矢 $\boldsymbol{k}$ 对应的波函数现在通常被认为是

$$w_{\boldsymbol{k}}=\begin{cases} \text{原子波函数}, & r<r_{\mathrm{c}};\\ \Omega^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, & r\geqslant r_{\mathrm{c}}. \end{cases} \tag{12.1.15}$$

在芯区内部, 波函数和原子波函数类似, 可由适当的自由原子 Schrödinger 方程解出. 在芯区外面, 波函数是一个平面波, 因为那里的势场是一个常数. 边界条件是 (12.1.15) 式中的原子波函数的选择要使得其和离子的球形表面上的平面波函数光滑连接. 函数 $w_{\boldsymbol{k}}$ 并不具有 Bloch 函数的形式, 但可以通过线性组合来补救, 使组合的函数具有合适的形式

$$\phi_{\boldsymbol{k}}=\sum_{\boldsymbol{G}} a(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})w_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}, \tag{12.1.16}$$

其中求和是对倒格矢进行的, 而 $a(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})$ 为待定的系数, 取决于使能量为极值. 缀加平面波由球间区域的一个平面波 $\Omega^{-1/2}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ 和球内满足球对称势场的类原子波函数的线性组合组成. 线性组合的选择要使其和平面波在球表面相匹配, 即使得 APW 波函数 $\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 在球表面处连续. APW 方法融合了 NFE 方法和 TBE 方法. 用这个组合的波函数, 似乎达到了最初的目标.

现在 Bloch 函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 可写成 APW 波函数的和

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} c(\boldsymbol{G})\phi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r}), \tag{12.1.17}$$

系数 $c(\boldsymbol{G})$ 可以用变分方法来得到最优解. 决定这些系数的方程和 (12.1.2) 式在形式上几乎完全相同. 但系数 $V(\boldsymbol{G})$ 不再只是 $V(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 系数, 而是变得更为复杂. 相对来说, 这些系数大到具有重要性的不多, 所以一系列的耦合方程的数目不大, 因而不难处理, 在计算机上花费一定功夫可以解出. 实际上 (12.1.17) 式中的级数收敛得相当快, 只要 4 到 7 项或更少就足够给出期望的精度. 由此可见, APW 方法在计算金属中的能带结构时是很有效的. 还有很多其它使用糕模势的能带计算方法, 例如: KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) 方法, 糕模轨道方法 (MTO), 线性 APW (LAPW) 方法, 线性 MTO (LMTO) 方法等. 这里我们不打算详细讨论, 有兴趣者可以参考章末文献中关于能带理论的专著.

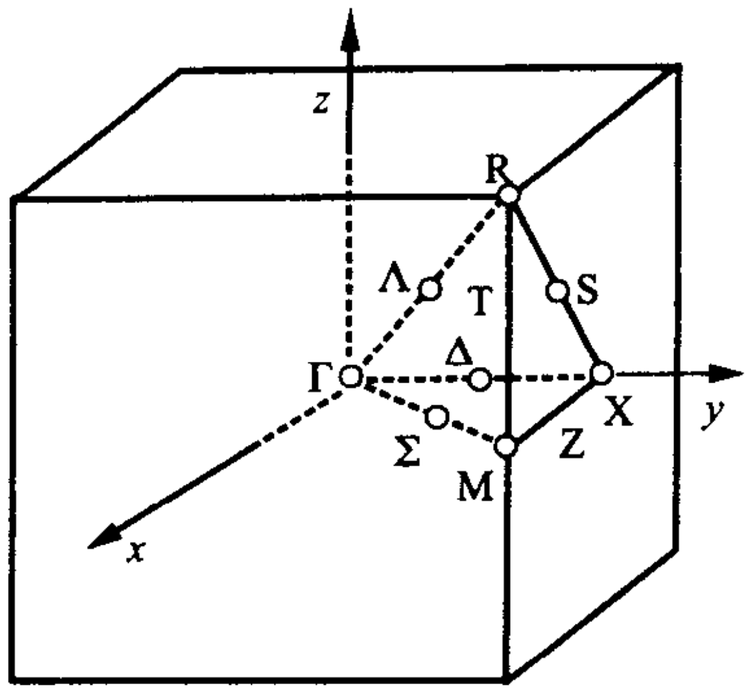
§12.1.4 能带的对称性和 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 方法

利用晶体结构的对称性可以极大地简化能带计算. 其基本原理为: Brillouin 区的能量函数具有全部晶体点群的对称性. 任一对称操作, 例如使晶体绕其不变轴的旋转, 同时也使得波矢 $\boldsymbol{k}$ 回复原样. 而且基于单电子 Schrödinger 方程的 Hamilton 量是实数, 所以有 $E(\boldsymbol{k}) = E(-\boldsymbol{k})$. 对具有任意对称性的晶体, 即使没有空间反演对称性, 只要时间反演对称性不被破坏, 上述关系也是成立的.

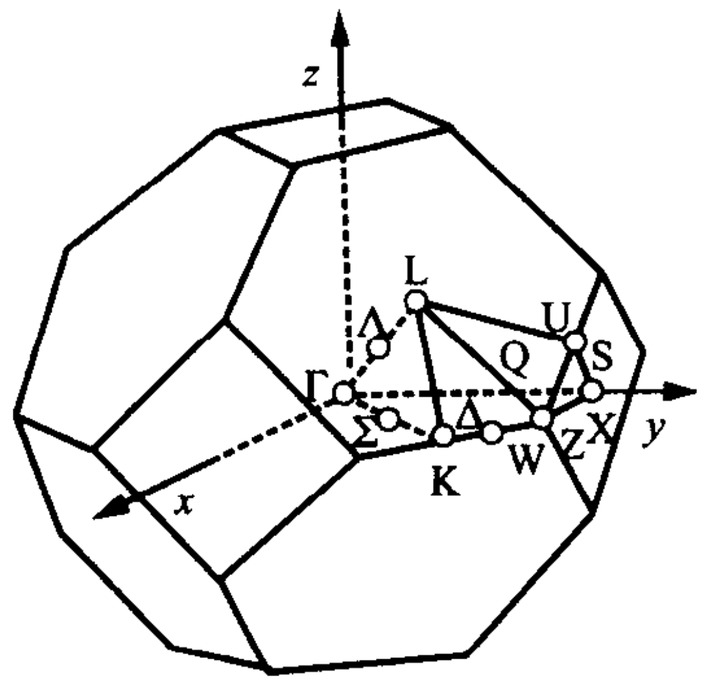
fcc 等结构的 Brillouin 区的对称点和对称轴如图 12.1.4 所示, 注意对称点和对称轴的符号. 我们将通过模拟晶体场中的原子能级分裂来得到有关晶体能带结构更为深入的信息. 我们可以选择 Brillouin 区中一些特殊的对称点, 例如, 可以选择位于中心的 Γ 点, 该点 $\boldsymbol{k} = 0$, 考虑与该点相对应的波矢的状态. 根据群论来划分这些状态, 当波矢离开该对称点时波矢群减小了, 一些简并将被解除. 有关能带的不少信息可以单独从对称性得到. 但是要得到能带本身则需要详细的能带计算. 总的来说, Brillouin 区中某点的对称性越高的话, 需要的计算量越少. 因此, 群论是实际计算能带时必不可少的工具.

在上述能带计算的框架下, 原则上我们可以得到整个 Brillouin 区的能带. 然而在一些研究中, 例如半导体的导电性, 载流子 (电子和空穴) 分布在导带底和价带顶附近一个小的区间. 室温下, $k_{\mathrm{B}}T = 26\ \mathrm{meV}$, 只有靠近导带底和价带顶的能带才会影响导电性. 尽管传统的能带计算能够给出这些区域中能带结构的一些信息, 但是不够精确而且不能得出能量 E 和波矢 $\boldsymbol{k}$ 之间的定量关系, 从而难于有效地分析问题. 为满足这种需要, $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰方法就发展起来了.

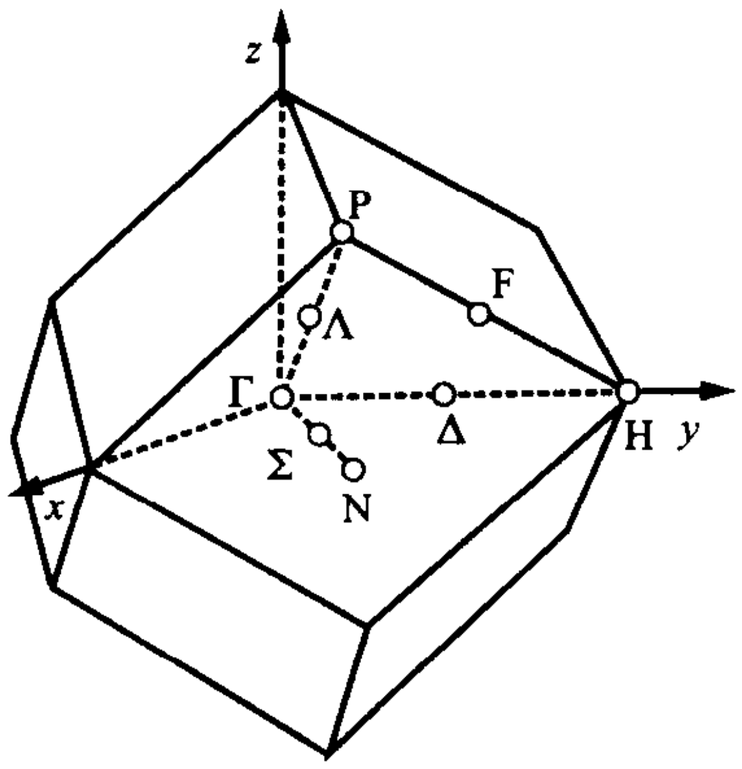
$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 方法将 $\boldsymbol{k} = 0$ 处的能量和波函数取作零级近似, 将 Hamilton 量中与 $\boldsymbol{k}$ 有关的项取作微扰项, 通过一级微扰和二级微扰得到 $\boldsymbol{k} = 0$ 处的能带结构. 假设导带



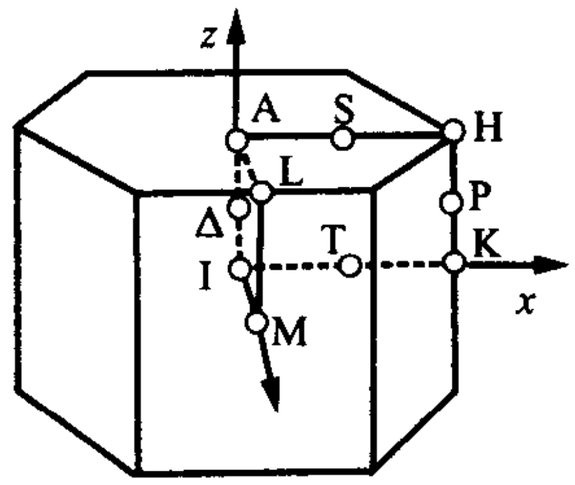
(a)



(b)



(c)



(d)

图 12.1.4 不同类型晶格中位于 Brillouin 区的对称点和对称轴. (a) sc; (b) fcc; (c) bcc; (d) sh. 对称轴的符号标在圆括号中

和价带的极值在 $\boldsymbol{k}=0$ 处, 则将晶体波函数 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 代入单电子 Schrödinger 方程有

$$\left[\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+\frac{\hbar}{m}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}+\frac{\hbar^2k^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})\right]u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=E(\boldsymbol{k})u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{12.1.18}$$

将 $u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 在 $k=0$ 处按不同能带的波函数展开

$$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\sum_{n'}C_{n'n}u_{n'0}(\boldsymbol{r}), \tag{12.1.19}$$

则可得到系数 $C_{n'n}$ 的方程

$$\sum_{n'}\left\{\left[E_n(0)+\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right]\delta_{n'n}+\frac{\hbar}{m}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}_{n'n}\right\}C_{n'n}=E_n(\boldsymbol{k})C_{n'n}, \tag{12.1.20}$$

这里

$$\boldsymbol{p}_{n'n}=\int_{\Omega}u_{n0}^{*}(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{p}u_{n'0}(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{12.1.21}$$

(12.1.20) 式中左边的第二项就是 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰项; $E_n(\boldsymbol{k})$ 可通过严格对角化 Hamilton 量或微扰法求得.

§12.2 从多粒子 Hamilton 量到自洽场方法

尽管能带理论在解释固体的电子结构中取得了巨大成功, 但能带理论的核心仍是单电子近似方法, 并在多电子原子和多原子分子理论中相当成功地得到应用. 现在的问题是要将单电子方法放在更为基本的多粒子理论框架中来寻找其依据, 并发现其不足之处, 从而发展可能的改进方法.

§12.2.1 多粒子 Hamilton 量

多体粒子系统的 Schrödinger 方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\mathcal{H}\Psi, \tag{12.2.1}$$

其中 $\mathcal{H}$ 和 Ψ 分别对应于多体系统的 Hamilton 量和波函数. 对一个不考虑互作用的多体粒子系统, 其 Hamilton 量可写成

$$\mathcal{H}=\sum_i\mathcal{H}_i=\sum_i\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+v(\boldsymbol{r}_i)\right]. \tag{12.2.2}$$

每一个 $\mathcal{H}_i$ 所对应的自由粒子解 ψ_n 满足

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+v(\boldsymbol{r})\right]\psi_n=\varepsilon_n\psi_n \tag{12.2.3}$$

这些波函数可以根据一定的定则组合起来, 构成整个系统的波函数. 如果我们考虑到互作用项, 由于一块凝聚态物质中存在大量相互作用的粒子 (原子核与电子), 其数目高达 10^{24} 量级, 而正负电荷正好中和, 每一个粒子的运动都和所有其它粒子的运动相关联. 这样的互作用粒子系统的 Hamilton 量可表示为

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\ =\ &\sum_i\frac{p_i^2}{2m}+\sum_\alpha\frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha}+\frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}+\\&\frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{R}_\beta|}-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{R}_\alpha|},\end{aligned} \tag{12.2.4}$$

其中 $\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{p}_i$, m 和 $-e$ 分别代表电子的坐标、动量、质量和电荷; $\boldsymbol{R}_\alpha$, $\boldsymbol{P}_\alpha$, M_α 和 $Z_\alpha e$ 代表原子核的相应量. 在坐标表象下进行量子力学处理时, 通常可以令 $\boldsymbol{p}_\mathrm{i}\to-\mathrm{i}\hbar\nabla_i$, $\boldsymbol{P}_\alpha\to-\mathrm{i}\hbar\nabla_\alpha$. 为简便计, 这里暂且忽略了电子的自旋. 在某些情况下, 我们还应该考虑电子的自旋, 从而得以处理系统的磁学性质.

§12.2.2 价电子近似和绝热近似

原则上, 凝聚态的所有物理性质都已包括在 (12.2.4) 式中. 但是, 要从与之相应的 Schrödinger 方程中得出所有的信息是不可能的. 既然直接求解是行不通的, 人们提出了一些近似和模型来简化这个问题. 我们考虑一个具有 N 个全同粒子的固体的简单模型, 其中一定数量的近核电子可认为被紧紧束缚在核的周围. 这些束缚电子是定域的, 因而对固体性质的贡献很小. 然而, 外层轨道的电子可以是离域的, 实际上, 当原子结合在一起形成固体时, 这些价电子的组态变化很大, 而近核电子却比较稳定, 因此固体的电学和光学性质主要由价电子决定, 这样, 我们就引入了价电子近似. 在这个模型中, 每个核和它的束缚电子可看作一个整体, 称为离子芯, 固体可看成是由价电子和离子芯组合而成的. 价电子近似适用于碱金属、贵金属以及其它很多金属. 但这也不是普遍成立的, 例如在过渡金属和稀土金属中存在着混合价的现象 (将在第十三章中讨论), 以至于价电子的概念就模糊了. 当然在多数情况下, 价电子近似是非常有效的. 如果我们进一步假设在全同粒子系统中平均每个离子周围只有一个价电子, 则系统的 Hamilton 量可以写为

$$\begin{aligned}\mathcal{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} + \\ & \sum_{i\alpha} v(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} v(\boldsymbol{R}_\alpha,\boldsymbol{R}_\beta),\end{aligned} \tag{12.2.5}$$

其中 $v(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)$ 是屏蔽 Coulomb 势, 而 $v(\boldsymbol{R}_\alpha,\boldsymbol{R}_\beta)$ 是短程势.

绝热近似的概念来自热力学. 当一个热力学系统处于平衡态, 与外界之间没有热传导发生并且熵保持恒定时, 我们称这个系统为绝热系统. Born 与 Oppenheimer 发展了这种系统的量子力学理论, 因此绝热近似常被称为 Born-Oppenheimer 近似. 对于固体中的电子系统, 总体的电子波函数取决于作热振动的离子的瞬时相对位置. 电子运动得很快, 以至于绝热地来适应缓慢运动着的离子的影响. 另一方面, 就离子的缓慢运动而言, 快速运动的电子可以看成一个均匀的背景, 因此我们可以把电子和振动的离子看成两个独立的子系统. 像绝热近似所显示的那样, 可将整个系统的波函数写成电子部分的波函数和离子部分的波函数的乘积. 这个波函数是整个系统 Hamilton 量的近似解, 这个近似解的误差与小量 $(m/M)^{1/4}$ 有关 (m/M 是电子和离子的质量比).

在绝热近似下, 若忽略 (12.2.5) 式中电子和离子的耦合, 则我们只要分别研究两个独立的子系统. 一个子系统是离子间互作用的系统, 可写作

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} v(\boldsymbol{R}_\alpha,\boldsymbol{R}_\beta) + \sum_\alpha v_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{R}_\alpha), \tag{12.2.6}$$

其中 $v_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{R}_\alpha)$ 是电子对离子的平均作用. 另一个子系统是电子间互作用的系统, 其中包括一个静态势场

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} + \sum_i v(\boldsymbol{r}_i), \tag{12.2.7}$$

$v(\boldsymbol{r}_i)$ 是所有离子对第 i 个电子所产生的平均势场. 对一个周期结构或均匀结构来讲, 可以认为对所有的电子, $v(\boldsymbol{r}_i)$ 都具有相同的形式. 正如我们所知的, 虽然电子和离子振动脱耦, 但是强大的离子势场依然存在, 并可以看成对电子的一个平均外场.

必须注意到的是, 在某些特殊情况下这种脱耦可能会有例外, 例如 §11.4.3 中的 Jahn-Teller 效应. 我们还会在以后的章节中讨论其它的例子. 一般地, 一个电子系统的波函数可以认为是所有电子的坐标的函数, 即 $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$. 为得到这个波函数的所有信息就必须求解标准的 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v(\boldsymbol{r}_i) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}\right]\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = E\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N). \tag{12.2.8}$$

上式与 (12.2.4) 式相比, 尽管问题已经简化, 但仍不能直接求解. 这种复杂性来源于电子之间的 Coulomb 相互作用, 我们必须采用进一步的近似来简化这种相互作用.

§12.2.3 Hartree 近似

具有外部势场 $v(\boldsymbol{r})$ 的单电子 Schrödinger 方程为 (12.2.3)式, 这里 $v(\boldsymbol{r})$ 可以是周期势, 或分子里来自其它不同原子的势, 也可以是由原子结构决定的中心势. 我们必须提供依据说明, 为什么在一些情况下 (12.2.3) 式与 (12.2.8) 式近似等价, 因为事实上电子彼此之间是存在相互作用的. 作进一步的近似, 我们可以把多电子系统中的相互作用简化为有效势场下的单电子的运动. 这个势场可以由系统中所有电子的贡献自洽地决定.

首先不考虑反对称的要求. 具有 N 个电子的系统的总波函数可以写成单电子波函数的乘积

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \prod_{i=1}^{N}\psi_i(\boldsymbol{r}_i), \tag{12.2.9}$$

对每一个单电子波函数, Hartree 作了一个变分计算来使得能量

$$E = \frac{\langle\Psi|\mathcal{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \tag{12.2.10}$$

最低. 如果 Ψ 正是系统基态的波函数, 那么 E 就是系统的基态能量. 变分原理保证随着 Ψ 的变化, E 是稳定的, 并且是基态能量的上限. 从 (12.2.9) 式可得到一组 Hartree 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+v(\boldsymbol{r})+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_j{}'\int\frac{\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_j(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\right]\psi_i(\boldsymbol{r})=\varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}),\quad(12.2.11)$$

其中求和符号右上角的撇号是为了排除 $j=i$ 的情况, ε_i 为变分常数. 上式看起来像是单电子的能量本征值方程. 我们可将有效场定义为

$$v_{\mathrm{eff}}=v(\boldsymbol{r})+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_j{}'\int\frac{\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_j(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|},\quad(12.2.12)$$

于是 (12.2.11) 式等价于 (12.2.3)式. 现在每个电子的势场可以看成是由所有其它电子的平均贡献 $\sum_j\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_j(\boldsymbol{r}')$ 所决定的. 必须注意到, ε_i 并非真正的单电子能量, 从下式

$$E=\frac{\langle\Psi|\mathcal{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}=\sum_i\varepsilon_i-\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq j}e^2\int\frac{\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_j(\boldsymbol{r}')\psi_i^*(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\quad(12.2.13)$$

可以很清楚地看出这一点. Hartree 方程 (12.2.11) 式可以通过迭代自洽求解. 当我们采用自洽场近似时, 它包括一系列项的和, 每项取决于单个电子的坐标. 自洽的计算是必要的, 因为计算互作用势必须知道状态本身, 反过来计算状态又需要知道互作用势. 首先, 我们假设电子处于一组特殊的本征态, 先计算有效势场, 再重新计算本征态; 反复地进行这个过程, 直到状态与有效势场自洽.

现在我们将 Hartree 近似应用到凝胶固体中去, 亦即使带正电的离子芯弥散开来形成连续分布的正电荷背景以中和带负电的价电子. 既然都是均匀的, 那么我们可以采用一组平面波态

$$\psi_i(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\quad(12.2.14)$$

作为基态的一级近似, 上式已对系统的体积进行了归一化. 每个波矢 $\boldsymbol{k}$, 直到 Fermi 波矢, 均被双重占据. 现在 Hartree 势可以写作

$$V(\boldsymbol{r})=\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0\Omega}\sum_{\boldsymbol{k}=0}^{\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}}}\int\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\Omega}\int\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|},\quad(12.2.15)$$

其中第一项被正电荷背景抵消掉了, 因为系统是电中性的; 第二项是自相互作用项, 令 $\boldsymbol{r}$ 取在原点, 则有

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\Omega}\int\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}'|}=\frac{e^2}{\epsilon_0\Omega}\int r'\mathrm{d}r',$$

这个积分与整个系统面积成正比, 当系统体积足够大时, 这一项趋于零, 于是凝胶状固体中的 Hartree 方程可以简化为

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E(\boldsymbol{k})\right]\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = 0. \tag{12.2.16}$$

上式有平面波解, 并可以用单粒子波函数的一组完备集精确表示, 就像没有互作用的电子气一样. 这就是借助于自洽场方法得到的固体中自由电子的 Sommerfeld 模型. 将原始的电子 – 离子势代之以自洽得到的新的单电子势, 则 Hartree 近似亦能应用到真实固体中去. 然而要得到更为实际的互作用效应, 我们必须把它推广到 Hartree-Fock 近似.

§12.2.4 Hartree-Fock 近似

因为电子是 Fermi 子, 需要考虑 Pauli 原理, 多粒子波函数可以进行线性组合以满足反对称条件. 这可以表示为 Slater 行列式

$$\Psi(\{\boldsymbol{r}\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}_1) & \cdots & \psi_1(\boldsymbol{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\boldsymbol{r}_1) & \cdots & \psi_N(\boldsymbol{r}_N) \end{vmatrix}. \tag{12.2.17}$$

这就是 Hartree-Fock 近似. 将 (12.2.17) 式代入 (12.2.10) 式作变分计算, 可得到一组 Hartree-Fock 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\boldsymbol{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_j{}' \int \frac{\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_j(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) - \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_j{}' \int \frac{\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_i(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\right]\psi_j(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}). \tag{12.2.18}$$

不难求出如 (12.2.12) 式所示的有效势, 但问题是这些方程必须自洽地求解. 在 Hartree-Fock 近似下我们可以得到总能量的值, 其中还包含一个简单的对参数 ε_i 求和的修正. 这个额外项就是交换互作用

$$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq j}\int \frac{\psi_i^*(\boldsymbol{r})\psi_j(\boldsymbol{r})\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_i(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}', \tag{12.2.19}$$

它与 Hartree 近似中也存在的直接互作用不同, 交换互作用来源于每一对自旋平行电子对. 在采用 HF 方程时, 通常假定自旋向上和自旋向下的电子的波函数的空间部分是相同的, 亦即每个轨道被双重占据, 并且由 Slater 行列式决定的波函数是自旋单态. 这就是所谓的约束 HF 方法, 此方法可以在很多没有涉及磁性的问题中合

理使用. 但在有磁性的系统中情况就大不一样了, 这时自旋向上和自旋向下的两组波函数不需要是全同的, 也不需要是正交的, 这就是无约束 HF 方法. 显然求解无约束 HF 方程比求解约束 HF 方程要复杂.

下面我们对凝胶固体采用 HF 近似. 仍可假设初始波函数是平面波, 与 (12.2.14) 式相同, 但它的能量本征值就包括了交换互作用项的贡献. 如果体积 Ω 甚大, 则对 k 的求和可以变为对 Fermi 球的积分, 即 $(1/\Omega)\sum_{\boldsymbol{k}} = \int g(k)\mathrm{d}\boldsymbol{r}$. 再利用 $1/r$ 的 Fourier 变换

$$\int \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}}{|\boldsymbol{r}|}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{4\pi}{k^2},$$

因为与 $\boldsymbol{k}$ 对应的动能是 $\hbar k^2/2m$, 则可由计算得到交换互作用项. 于是我们有

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\int_0^{k_\mathrm{F}} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{(k'-k)^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_\mathrm{F}}{4\pi^2\epsilon_0}\left\{1 + \frac{(k_\mathrm{F}^2 - k^2)}{2k_\mathrm{F}k}\ln\left|\frac{k_\mathrm{F}+k}{k_\mathrm{F}-k}\right|\right\}. \tag{12.2.20}$$

由于在交换积分中含有 $1/r$ 因子, 整个能量正比于 $\sim n^{1/3}$(n 为电子密度). 这意味着如果电子密度在空间缓慢变化, 交换能可以通过对 $n^{1/3}$ 求体积分得到. 这样, Hartree-Fock 方程中的交换项被一个正比于 $n^{1/3}(\boldsymbol{r})$ 的势场代替.

图 12.2.1 所示为凝胶固体的交换能与波矢及态密度与能量的变化关系, 这可以被看成是将 Fermi 分布弥散开来的结果. 在 Fermi 面上交换能急剧下降, 因而斜率是无穷大, 即 $(\partial E/\partial k)_{E_\mathrm{F}} = \infty$, 与之相应, $g(E_\mathrm{F}) = (\partial E/\partial k)^{-1}_{E_\mathrm{F}} = 0$. 这一来问题就严重了. 必须注意的是, HF 近似并没有改进固体的 Sommerfeld 模型: Fermi 能级处的态密度为 0; 从而使依赖于 Fermi 能级处态密度的金属特性, 因为引入了交换互作用项, 产生了灾难性的后果, 破坏了原先 Sommerfeld 模型的成功之处, 即定性地和物性的实验测量相符. 产生这些非物理结果的根源在于使用了 Coulomb 相互作用 ($\sim 1/r$), 它是长程的. 其 Fourier 变换就等于 e^2/k^2, 在 $k=0$ 处发散. 如果用屏蔽 Coulomb 势 $e^2\mathrm{e}^{-k_0 r}/4\pi\epsilon_0 r$ 来替代, 其相应的 Fourier 变换为 $e^2/\epsilon_0(k^2+k_0^2)$, 就可以消除 $k=0$ 处的发散. 利用电子屏蔽效应的计算结果形式上与 (12.2.20) 式很相似, 但原来的 k_F 均用 $2k_\mathrm{F}$ 来取代. 这样也就消除了在 Fermi 面上的非物理的结果. 当然将 HF 近似运用到分子或固体的电子结构计算上, 势场

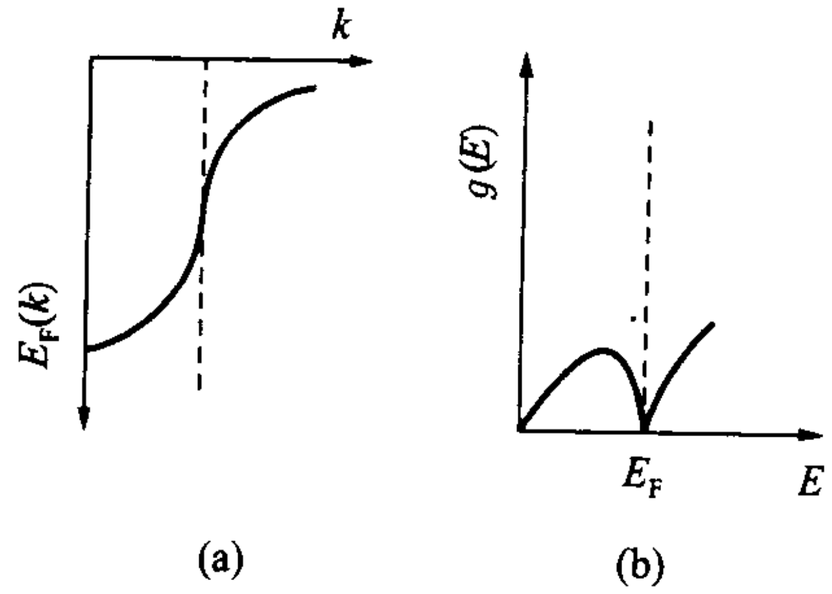


图 12.2.1 HF 近似下凝胶固体的电子结构. (a) 交换能 E_χ 随 k 的关系, (b) 态密度 $g(E)$ 随 E 的变化

往往仅涉及分子或元胞的尺度, 上述困难也就不存在了. 但是, 关联效应的修正还是应该引入的.

HF 近似不仅在量子化学中的 MO 方法, 而且在基于周期结构的固体的能带计算中都得到广泛应用. 为了使单电子方程与 (12.2.3) 式一致, 我们需要知道参数 ε_i 与晶体中的能量更为直接的关系. 当假定系统的总粒子数改变一个, 但独立单电子波函数没有变化, 则通过 Slater 行列式可以得到总能量 $E(N)$ 和 $E(N-1)$. Koopman 证明了, 两个总能量之差 $\Delta E = E(N) - E(N-1)$ 就是变分参数 ε_i. 结论是, 对于晶体中与给定电子态有关的电离能就是 Hartree-Fock 参数 ε_i. 因此 Koopman 定理使得我们可以将计算得到的能量视为单电子的能量本征值. 这种单电子图像可以应用于金属, 但在某些情况如过渡金属和稀土金属中就不再适用.

§12.3 电子结构取径于密度泛函

§12.3.1 从波函数到密度泛函

到目前为止, 我们一直将波函数看作是满足 Schrödinger 方程的一个基本变量, 尤其是在自洽场中的 Hartree-Fock 近似下. 引入这种近似是为了从计算中得到分子和固体的电子结构. 从波函数 Ψ, 我们可以得到分子和固体中的电子密度 $n(\boldsymbol{r})$ 的分布. 那么反过来, 在计算分子和固体中的电子结构时, 是否可将 $n(\boldsymbol{r})$ 看作基本变量呢? 答案是肯定的. 这里我们基本上遵循了 W.Kohn 在其 Nobel 获奖演说词中一段精彩的陈述中的一系列推理顺序. 1927 年, Thomas-Fermi (TF) 的理论实际上就已经运用了这个概念, 从而可以给出固体中电子结构的一个简化处理方法, 它假设电子在 $v(\boldsymbol{r})$ 的外部势场中运动, 我们可以建立有效势 $v_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})$ 和电子数密度 $n(\boldsymbol{r})$ 之间对应的内禀联系

$$n(\boldsymbol{r}) = \gamma\left[\mu - v_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})\right]^{3/2}, \gamma = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}, \tag{12.3.1}$$

$$v_{\text{eff}}(\boldsymbol{r}) = v(\boldsymbol{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'. \tag{12.3.2}$$

其中 μ 是化学势, 与 $\boldsymbol{r}$ 无关. (12.3.1) 式是

$$n = \gamma(\mu - v)^{3/2} \tag{12.3.3}$$

的推广, (12.3.2) 式中第二项相当于经典静电势, 由电子密度分布 $n(\boldsymbol{r})$ 决定. TF 理论只在描述一些定性的趋势如总能量时才是有用的, 而且它太粗糙, 无从计算化学键, 因此它在计算固体的电子结构时的应用非常有限. 但是 TF 理论中所显示的 $v(\boldsymbol{r})$ 和 $n(\boldsymbol{r})$ 的密切关系表明, 对任一电子系统而言, 基态电子密度 $n(\boldsymbol{r})$ 的分布唯

一地决定了电子系统的情况, 并且无论有无相互作用均应如此. 如果我们能够证明上述这一点, 则基于 $n(\boldsymbol{r})$ 的一个计算电子结构的新的理论框架就可建立起来, 这就是表述密度泛函理论 (density functional theory, 简记为 DFT) 的出发点.

§12.3.2 Hohenberg-Kohn 定理

由 Hohenberg 和 Kohn 证明过的两条基本定理奠定了密度泛函理论的基础.

定理 1 在外部势场 $v(\boldsymbol{r})$ 中相互作用着的束缚电子系统的基态电子密度 $n(\boldsymbol{r})$ 唯一地决定了这一势场. 这里 "唯一" 指的是: 可以附加一个无关紧要的常数.

证明: 设 $n(\boldsymbol{r})$ 是势场 $v_1(\boldsymbol{r})$ 中的由 N 个电子组成的系统的非简并基态密度, 基态波函数为 Ψ_1, 基态能量为 E_1, 于是有

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \mathcal{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \int v_1(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} + \langle \Psi_1 | (T+U) | \Psi_1 \rangle,$$

其中 $\mathcal{H}_1$ 是与 v_1 对应的总的 Hamilton 量, T 和 U 分别是动能和互作用势能算符. 现在我们假设存在另一个 $v_2(\boldsymbol{r})$, 它不等于 $v_1(\boldsymbol{r})+$ 常数, 其基态波函数为 Ψ_2, 也不等于 Ψ_1, 但有相同的 $n(\boldsymbol{r})$. 现在

$$E_2 = \int v_2(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} + \langle \Psi_2 | T+U | \Psi_2 \rangle.$$

既然 E 是非简并的, 则根据 Rayleigh-Ritz 变分原理可给出两个不等式

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \Psi_2 | \mathcal{H}_1 | \Psi_2 \rangle &= \int v_1(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} + \langle \Psi_2 | (T+U) \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int [v_1(\boldsymbol{r}) - v_2(\boldsymbol{r})]\, n(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r}, \end{aligned}$$

和

$$E_2 < \langle \Psi_1 | \mathcal{H}_2 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int [v_2(\boldsymbol{r}) - v_1(\boldsymbol{r})]\, n(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r}.$$

将这两个不等式两边相加则得到一个自相矛盾的结果

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \tag{12.3.4}$$

由此得到结论: 原来所作的假设, 即存在第二个势场 $v_2(\boldsymbol{r})$ 满足 $v_2(\boldsymbol{r}) \neq v_1(\boldsymbol{r})+$ 常数, 但有相同的 $n(\boldsymbol{r})$, 是错误的. 因此可以肯定, $n(\boldsymbol{r})$ 唯一地决定了 $v(\boldsymbol{r})$. DFT 同时还能通过含时或不含时 Schrödinger 方程 (包括多体效应) 隐性地决定其它所有从 Hamilton 量推出的性质.

定理 2 基态能量可以通过对试探密度 $\tilde{n}(\boldsymbol{r})$ 的变分来求极小值而得.

这被称为 Hohenberg-Kohn 变分原理, 它能够从 Rayleigh-Ritz 变分原理

$$E = \min_{\tilde{\Psi}} \left\langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \right\rangle \tag{12.3.5}$$

推出. 这里我们遵循一些基于 Levy 所做的有约束试探所得到的一些简单推论[①]. 每一个试探波函数 $\tilde{\Psi}$ 对应一个试探电子密度 $\tilde{n}(\boldsymbol{r})$, 可以通过对除去第一个变量的所有变量求积分, 再乘以 N 而得到. 方程 (12.3.5) 式的最小值可通过下述两步求得. 首先选定一个试探 $\tilde{n}(\boldsymbol{r})$, 用试探波函数 $\tilde{\Psi}^{\alpha}_{\tilde{n}(\boldsymbol{r})}$ 表示. 在选定的 $\tilde{n}(\boldsymbol{r})$ 下, 受约束的能量的极值被定义为

$$E_v\left[\tilde{n}(\boldsymbol{r})\right] = \min_{\alpha}\left\langle \tilde{\Psi}^{\alpha}_{\tilde{n}}|\mathcal{H}|\tilde{\Psi}^{\alpha}_{\tilde{n}}\right\rangle = \int v(\boldsymbol{r})\tilde{n}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} + F\left[\tilde{n}(\boldsymbol{r})\right], \tag{12.3.6}$$

其中

$$F\left[\tilde{n}(\boldsymbol{r})\right] = \min_{\alpha}\left[\tilde{\Psi}^{\alpha}_{\tilde{n}(\boldsymbol{r})}, (T+U)\,\tilde{\Psi}^{\alpha}_{\tilde{n}(\boldsymbol{r})}\right], \tag{12.3.7}$$

$F\left[\tilde{n}(\boldsymbol{r})\right]$ 是密度 $\tilde{n}(\boldsymbol{r})$ 的普适函数, 无需明确知道 $v(\boldsymbol{r})$. 其次, 将方程对所有 n 求极小

$$E = \min_{\tilde{n}(\boldsymbol{r})} E_v\left[\tilde{n}(\boldsymbol{r})\right] = \min_{\tilde{n}(\boldsymbol{r})}\left\{\int v(\boldsymbol{r})\tilde{n}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} + F\left[\tilde{n}(\boldsymbol{r})\right]\right\}. \tag{12.3.8}$$

对非简并的基态, 最小值对应基态密度 $\tilde{n}(\boldsymbol{r})$; 对简并的基态, 则对应其基态密度之一. 正如 Kohn 所指出的, Hohenberg-Kohn 最小值原理可以看成是 Thomas-Fermi 理论形式上的确切化. 这样, 繁复的对 $3N$ 维试探波函数 $\tilde{\Psi}$ 求 $\langle\Psi|\mathcal{H}|\Psi\rangle$ 的极小值问题就转化为简单得多的对三维试探密度 $\tilde{n}(\boldsymbol{r})$ 求 $E_v\left[\tilde{n}(\boldsymbol{r})\right]$ 的极小值问题.

§12.3.3 自洽 Kohn-Sham 方程

Hohenberg-Kohn 理论导致一组有效的单粒子 Schrödinger 方程. $F[n]$ 可以分成三部分

$$F[n] = \mathcal{T}[n] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\int\frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' + E_{\mathrm{xc}}[n], \tag{12.3.9}$$

其中第一部分代表动能, 第二部分代表一般的 Coulomb 能, 第三部分是交换和关联能. 我们并不知道精确的 $\mathcal{T}[n]$ 和 $E_{\mathrm{xc}}[n]$, 不过可以暂时把这个问题放在一边. 通过对总能量求变分, 并增加电子数守恒的条件, 即 $\int\delta n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0$, 从而有

$$\int\delta n(\boldsymbol{r})\left[\frac{\delta\mathcal{T}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} + v(\boldsymbol{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' + \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} - \mu\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0, \tag{12.3.10}$$

其中 μ 来源于 Lagrange 乘子, 相对于化学势来说是恒定的. (12.3.10) 式给出

$$\frac{\delta\mathcal{T}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} + v(\boldsymbol{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' + \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} = \mu. \tag{12.3.11}$$

我们可以定义一个有效势场

$$v_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{r}) = v(\boldsymbol{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' + v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}), \tag{12.3.12}$$

[①] M.Levy. Phys. Rev. A, 1982, 26: 1200.

其中交换 – 关联势应为

$$v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) = \delta E_{\mathrm{xc}}[n]/\delta n(\boldsymbol{r}). \tag{12.3.13}$$

现在我们再考虑一组无互作用的电子来获得动能项, 同时假设这个 N 电子的系统有 N 个单电子函数, 则

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2. \tag{12.3.14}$$

因此动能可以写为

$$\mathcal{T}_s[n] = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\int \nabla\psi_i^*(\boldsymbol{r})\cdot\nabla\psi_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\int \psi_i^*(\boldsymbol{r})\cdot(-\nabla^2)\psi_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{12.3.15}$$

我们相信 (12.3.15) 式是一个恰当的近似, 尽管没有严格证明 $\mathcal{T}_s[n]$ 等于 $\mathcal{T}[n]$. 形式上, 这种复杂性可以被忽略, $\mathcal{T}_s[n]$ 和 $\mathcal{T}[n]$ 的不同可以被吸收到 $E_{\mathrm{xc}}[n]$ 中去, 结果得到一个本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}), \tag{12.3.16}$$

其中的有效势场如 (12.3.12) 式中的定义. (12.3.16) 式是类似 Hartree 方程的单电子方程, 其中有效势 $v_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{r})$ 和数密度 $n(\boldsymbol{r})$ 由 (12.3.12) 式和 (12.3.14) 式给出. 这些自洽方程首先由 Kohn 和沈吕九所导出, 现在被称为 Kohn-Sham(沈)(KS) 方程.

基态能可以从 (12.3.16) 式的解中得到

$$E_{\mathrm{G}} = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\int\frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' + E_{\mathrm{xc}}[n] - \int n(\boldsymbol{r})v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{12.3.17}$$

正如 Kohn 所指出的, KS 理论可被看作是 Hartree 理论形式上的确切化. 原则上, 所有的多体效应都可包含进待定的 E_{xc} 和 v_{xc} 中. DFT 理论的特殊用途完全依赖于对函数 $E_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})]$ 的近似是否能足够简单地给出, 同时保证其准确性. 另一方面, 如果实际的密度 $n(\boldsymbol{r})$ 是单独给出的 (或直接从实验中得到, 或理论上从小系统中基于波函数的准确计算得到), 则 $v_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{r})$, 因而 $v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})$ 都能得到[①].

§12.3.4 局域密度近似及其它

现在我们已经从形式上建立了 DFT 的理论框架, 下一步的问题是怎样用它来解决实际的问题. 对 $E_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})]$ 必须采用一些近似, 在这里 "近视" 的观点很重

[①]W.Wang, B.G.Parr. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford University Press, 1989.

要. 1996 年, Kohn 证明了下述原理[①]: 多电子系统在 $\boldsymbol{r}$ 附近的定域静态物理特征依赖于 $\boldsymbol{r}$ 邻域附近的粒子, 例如, 在半径为 $\lambda_{\mathrm{F}}(\boldsymbol{r})$ 的球形区域 (这里 Fermi 波长 $\lambda_{\mathrm{F}}(\boldsymbol{r}) \equiv \left[3\pi^2 n(\boldsymbol{r})\right]^{-1/3}$) 内, 而对这个区域以外的势场变化不敏感. 这样, 近似必须是局域或准局域的, 这可以说明为何由 Kohn 和沈吕九引入的局域密度近似 (LDA) 非常成功.

考虑一个电子密度缓变的系统, 把 $E_{\mathrm{xc}}[n]$ 写成局域量 $e_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})]$ 的积分的形式

$$E_{\mathrm{xc}}[n] \approx \int e_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})]\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{12.3.18}$$

将是一个很好的近似. 这种近似导致了

$$v_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})] \approx \frac{\mathrm{d}e_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})]}{\mathrm{d}n(\boldsymbol{r})} \equiv \mu_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})], \tag{12.3.19}$$

其中 $\mu_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})]$ 是密度为局域密度 $n(\boldsymbol{r})$ 的均匀电子气的交换－关联化学势. $e_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})]$ 的一个特别简单的形式 (虽然不是很准确) 可以通过忽略均匀电子气内的关联来得到. 正如下节将要讨论的一样, 这产生了交换能

$$e_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})] \approx -\frac{3e^2}{2\pi}(3\pi^2 n(\boldsymbol{r}))^{1/3} n(\boldsymbol{r}) \tag{12.3.20}$$

和如下的势场

$$v_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})] \approx -2e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}(\boldsymbol{r}). \tag{12.3.21}$$

进一步在这个问题中引入关联就大有改进.

LDA 显然是对均匀电子气的, 并且密度只在与局域 Fermi 波长尺度上作缓变的情况才有用. 在原子系统中, 这种情况很少被满足. 然而, LDA 被发现对固态尤其是具有复杂结构的固态极为有用. 它还可以被推广为局域自旋密度近似, 从而可以用来求解磁学系统中的未配对自旋的问题.

基于 DFT(及利用 LDA) 并结合能带计算方法如赝势、APW、LMTO 等, 从头开始 (ab initio) 的能带计算已取得了巨大成功. 相对于那些基于波函数的方法如 HF 近似, DFT 的优越性十分明显. 在没有对称性的基本单元中, 计算量与原子数 N 密切相关. 采用 HF 方法时, 计算量与 N 成指数关系, 粗略的估计是与 p^{3N} 成比例 (p约为3~10); 采用标准 DFT 方法时, 计算量与 N^3 成正比; 如采用在 DFT 框架之内提出的新方法如 O(N)(即 order-N) 算法时, 计算量与 N 只成线性关系, 目前对这些方法的研究和发展很活跃. 由于它在能带计算中获得的巨大成功, 曾被认为是固体电子结构的标准模型, 而它在复杂分子计算中的作用也与日俱增. 当然 DFT 最初是被设计用来计算基态的, 用来处理激发态时必须做出修正. 基于此产

[①]W.Kohn. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 3168.

生了 QP(准粒子) 近似方法, 进一步地有 GW 方法 (单粒子格林函数 G 和 Coulomb 动态屏蔽互作用 W).

尽管 DFT 在许多领域的应用取得了巨大成功, 但是它的构造没有深入考虑电子关联问题, 例如可以用电子对关联函数

$$g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\frac{1}{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}\langle\Phi|\sum_{i\neq j}\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)|\Phi\rangle \tag{12.3.22}$$

来描述, 这里 $|\Phi\rangle$ 是系统的基态波函数, $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{r}'$ 是电子的坐标, $n(\boldsymbol{r})$ 和 $n(\boldsymbol{r}')$ 是相应的电子密度. 这个函数描述了由于 $\boldsymbol{r}$ 点处存在电子所引起的在 $\boldsymbol{r}'$ 点处找到电子的概率的变化, 并给出了 Coulomb 排斥作用引起的每个电子周围的关联空穴. 在 DFT 方法中, 电子对关联函数被部分地融入了交换 – 关联能 $E_{\mathrm{xc}}(n)$ 中, 亦即

$$E_{\mathrm{xc}}(n)=\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'n(\boldsymbol{r})\frac{\tilde{\mathrm{g}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')-1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}n(\boldsymbol{r}'), \tag{12.3.23}$$

这里 $\tilde{g}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 与 $g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 有关, 它们由下式联系起来

$$\tilde{g}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\int_0^1 \mathrm{d}\lambda g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\lambda) \tag{12.3.24}$$

其中参数 λ $(0\leqslant\lambda\leqslant 1)$ 将 Coulomb 互作用修正为一个虚构的量

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\rightarrow\frac{\lambda e^2}{4\pi\epsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|},\quad v(\boldsymbol{r})\rightarrow v_\lambda(\boldsymbol{r}). \tag{12.3.25}$$

LDA 方法或与之类似的方法之所以简单, 是对 $g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 作了合理设定的结果, 而回避了从第一性原理来对它进行计算. 尽管在理论上 DFT 中考虑了多体效应, 而实际上 DFT 只在电子是弱关联或中等关联度的系统中才是合适的. 对于强关联的电子系统, 如 Mott 绝缘体, 掺杂 Mott 绝缘体和重电子金属, 用 DFT 处理的结果还是不对. 我们在下一章将讨论强关联电子系统, 从引入一些模型 Hamilton 量来开始我们的理论研究. 怎样将由模型 Hamilton 量取得的成果和适当修改了的 DFT 结合起来对今天的理论研究来说, 仍然是一个关键的问题. 我们将在第十三章中继续讨论这个问题.

§12.3.5 Car-Parinello 方法

基于经典力学的牛顿运动方程之上的分子动力学 (molecular dynamics, 简称为 MD) 在原子尺度上用计算机来模拟平衡或非平衡结构非常有效. 一般而言, 这种计算使用了原子势, 原子势或是从经验中得来, 或是从理论上推算出来. 对惰性原子系统, 可采用 Lennard-Jones 势; 对金属系统, 可采用嵌入原子的凝胶势; 对共价晶体, 可采用 Stillinger-Weber 势. 这些经典的计算方法可在相当大的系统中采

用, 因此它们在计算机模拟团簇或晶格中 (包括晶格动力学) 发生的不同物理过程时有非常重要的应用. 然而, 一些精细的量子力学效应可能在这种模拟中被忽略. DFT 在计算固体的电子结构中取得了巨大成功, 但在具体计算中面临的一个重要问题是将 MD 方法与 DFT 方法结合起来. 这个目标随着 Car-Parinello 方法的发展而实现了[①].

现在我们回到电子和离子的混合系统的多体 Hamilton 量的问题上来. 采用 Born-Oppenheimer 近似, 既然离子质量较大, 但运动缓慢, 可将它们近似看作遵守牛顿力学的经典粒子; 而电子的状态可由 KS 方程描述.

按照 DFT 方法, 对有确定构成的粒子系 $\{\boldsymbol{R}_i\}$, 互作用电子系统的基态总能量 $E(\{\boldsymbol{R}_i\})$ 是电子密度 $n(\boldsymbol{r})$ 的函数. 如果离子系的组成结构正在变化, 则 $E(\{\boldsymbol{R}_i\})$ 成为势能, 称为 Born-Oppenheimer 势能, 其基态能量 E 可通过将能量函数对电子的自由度 φ_i 取最小值而求得. Car-Parinello 方法的关键之处是在我们感兴趣的物理问题中引入了基于平衡态电子结构的虚构的电子动力学参量. 一个电子态可由一组被占据的轨道, φ_i $(i = 1, \cdots, n)$ 表示, 这个系统的普适经典 Lagrange 量可表示成

$$L = T - V. \tag{12.3.26}$$

其中 T 是动能, V 是势能. 动能由下式给出

$$T = \frac{1}{2}\sum M_l \dot{R}_l^2 + \frac{1}{2}\mu_i \sum_i |\dot{\varphi}_i|^2, \tag{12.3.27}$$

其右边第一项表示真实离子的动能 ($\dot{R} = \mathrm{d}R/\mathrm{d}t$); 第二项是虚构的动能项, 与由下式定义的电子轨道的速度有关

$$\dot{\varphi}_i = \frac{\mathrm{d}\varphi_i}{\mathrm{d}t}.$$

动能表示式 (12.3.27) 中 μ_i 是虚拟的惯性质量, 涉及 φ_i 轨道在 Born-Oppenheimer 势表面上的运动. 势能 V 包括电子的能量和纯离子的贡献. 这样 V 就是离子位置和电子轨道的函数, $V = V(\{R_l\}, \{\varphi_i\})$. Lagrange 运动方程为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi_i}^*} - \frac{\partial L}{\partial \varphi_i{}^*} = 0. \tag{12.3.28}$$

电子轨道必须满足正交归一性, 亦即

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} \varphi_i^*(\boldsymbol{r})\,\varphi_j(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} - \delta_{ij} = 0, \tag{12.3.29}$$

[①] R.Car , M.Parinello. Phys. Rev. Lett., 1985, 55: 2471.

其中 Ω 是体积, $\delta_{ij}=1\ (i=j)$ 或 $0\ (i\neq j)$, 这种束缚导致了额外的束缚“力”, 因而需要引入 Lagrange 乘子, 所以 Car 和 Parinello 将 Lagrange 量写成如下形式

$$L=2\sum_i \mu_i\left|\dot{\varphi}_i\left(\boldsymbol{r}\right)\right|^2+\frac{1}{2}\sum_l M_l\dot{R_l}^2-V\left[\left(\varphi_i\right),R\right]+2\sum_{ij}\lambda_{ij}\left(\int \varphi_i^*\varphi_j\left(\boldsymbol{r}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}-\delta_{ij}\right). \tag{12.3.30}$$

从 Lagrange 方程可以导出两个耦合的运动方程, 其中一个是虚构的轨道运动方程, 与 KS 方程等价,

$$\mu\ddot{\varphi}_i=-\frac{\partial V}{\partial\varphi_i}-\sum_i\lambda_{ij}\varphi_k; \tag{12.3.31}$$

另一个是离子的经典运动方程

$$M_l\ddot{R}_l=-\frac{\partial V}{\partial R_l}. \tag{12.3.32}$$

在这个框架中, 电子参量的动力学过程是虚构的, 但是可被用来实现动态模拟退火: 当 $\ddot{R}_l$,$\ddot{\varphi}_i$ 很小时, 这与降低系统的温度是等效的, 到 $T=0$ 时, 可达到能量最小的平衡态. 在平衡态下, 这个方程简化为 KS 方程. 在研究原子尺度的平衡或非平衡结构, 或研究原子系统的动理学特性和有限温度下的电子、离子系统的性质等问题时, 这种方法是非常有效的.

§12.4 若干材料中的电子结构

§12.4.1 金属

1. 简单金属 简单金属是价电子来自 s 和 p 壳层的金属, 它们的共同特征是都可用 NFE 模型来处理. 其中最简单的是碱金属, 如 Na, K, Rb 和 Cs. 它们都具有 bcc 结构; 已测量的 Fermi 面近乎球形, 偏差只有 0.1%. 其输运性质类似自由电子. 三价 Al 具有 fcc 晶体结构, 其 Fermi 面也是类似自由电子的, 其中两个电子占满第一 Brillouin 区, 另外一个占据第二和第三 Brillouin 区, 净效果就像在第二 Brillouin 区留下了一个带 $+e$ 的空穴一样. 这解释了 Al 的高场 Hall 系数的实验结果 (每个原子有一个空穴).

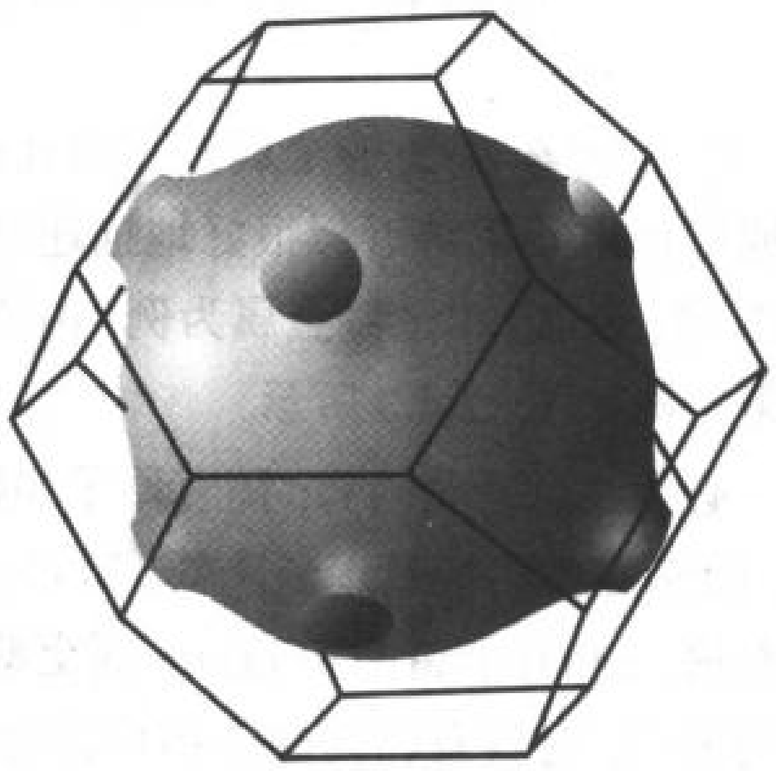


图 12.4.1 Cu 的 Fermi 面

2. 贵金属 诸如 Cu、Ag 和 Au 一类的贵金属像碱金属一样, 也只有一个价电子, 但和碱金属的区别是: 比如 K 在 He 核结构外, 只有一个半满的 4s 带; 而对 Cu, 除此之外, 在满壳层离子芯和半满的 4s 带电子之间还有填充了 10 个电子的 d 壳层, 3d 带和 4s 带之间的交叠使得 Cu 的情况变得复杂. 贵金属是 fcc 结构, 而具有 bcc 的倒格. 实验结果显示, 尽管 Cu 的 Fermi 面仍是球形的 (如图 12.4.1), 但 Brillouin 区表面有 8 个颈状区域沿 ⟨111⟩ 方向凸出. 这导致了贵金属中复杂的输运现象, 特别是在 $\boldsymbol{k}$ 空间中载流子沿开轨道运动引起 Cu 中的未饱和高场磁阻等. 然而像碱金属一样, 贵金属的 Fermi 面仍然只有一个分支, 因此在分析输运现象时, 贵金属可被看作单能带金属. Cu 的能带结构如图 12.4.2 所示, 其中一些能带是由 NFE 模型推出, 如图中虚线所示; 但仍有五条几乎水平的能带在 Fermi 能级 E_{F} 下面, 这些是 d 能带, 不能由 NFE 模型来解释. 贵金属中靠近 Fermi 面的全满的 d 带可能会影响到它们的物理性质, 例如光学吸收特性, 这可以解释它为何具有金属光泽.

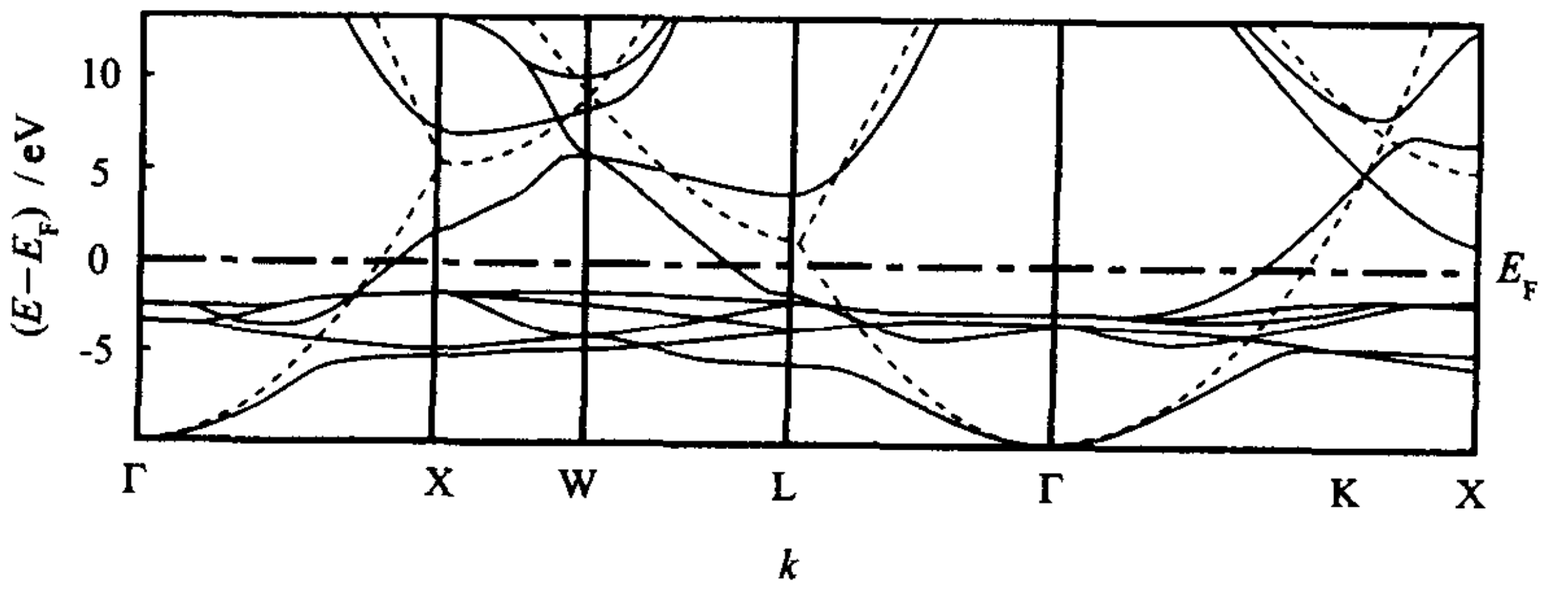


图 12.4.2 Cu 的能带结构 (实线) 与 NFE 近似下的对比 (虚线)

3. 过渡金属 过渡金属是那些 d 带部分填充的金属, 这使得事情更为复杂. 我们期望可用紧束缚近似很好地描述窄的能带. 另一方面, s 和 p 电子能够继续给出 NFE 带. 以 3d 族过渡金属为例, 由 APW 方法计算出来的第一行过渡金属的部分能带结构如图 12.4.3 所示.

必须注意一些趋势: 随着原子序数的增加, d 壳层逐渐被填满, d 带变得更为紧凑, 因而 d 带的能量逐渐降低, 到 Cu 时 d 带全满, d 能级比 Fermi 面都要低. 对过渡金属, s 和 d 能带都和 Fermi 面交截, 从而使得输运现象更为复杂. 从图 12.4.3 上还可看出, 对具有相同晶体结构的金属, 除了 Fermi 面的位置不同外, 能带曲线几乎完全相同, 故对相同的晶体结构, 可以得出一条主状态密度曲线. fcc 结构的情况如图 12.4.4 所示, d 带的态密度比 s 带的高很多. 这种现象可在降低温度时测量电子对比热的贡献中观察到.

随着 d 带的逐渐填充, 金属的内聚能有规律地变化, 在 d 带半满时达到最大值,

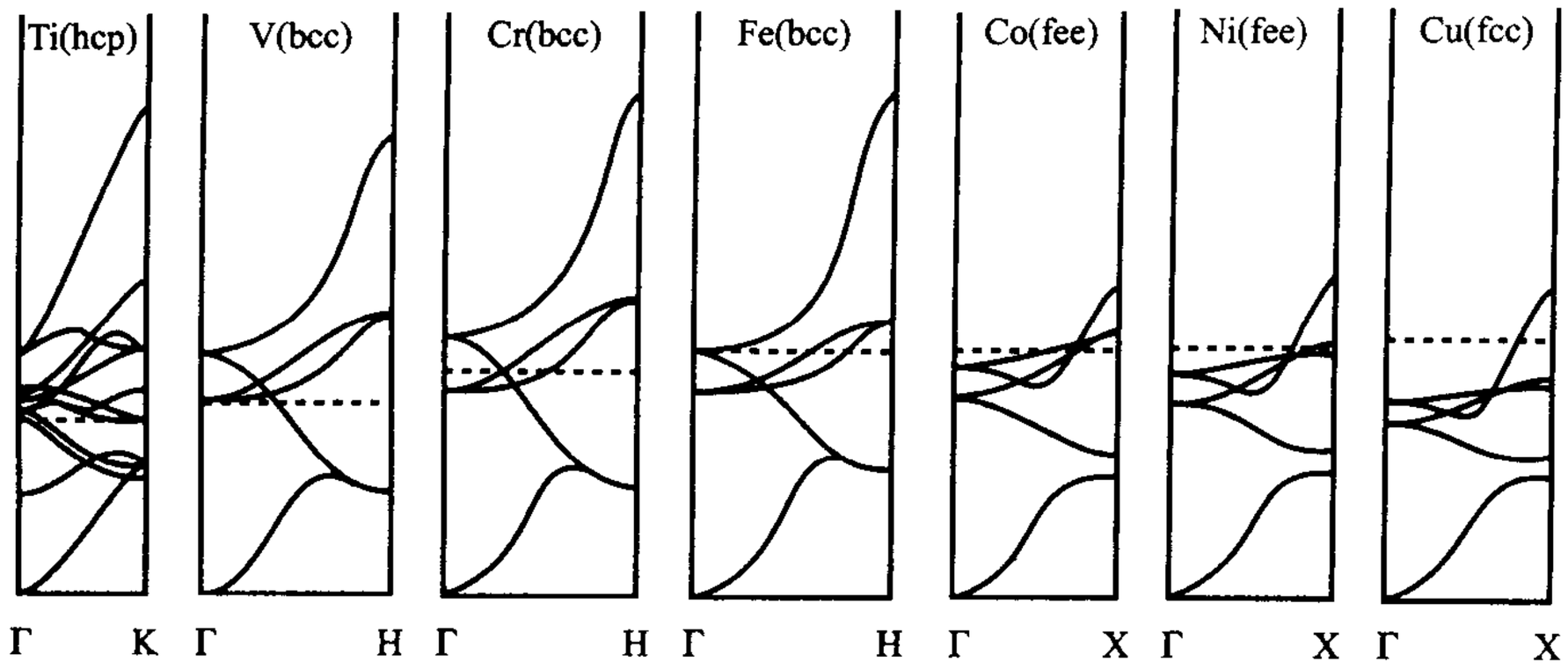


图 12.4.3 过渡金属的部分能带结构

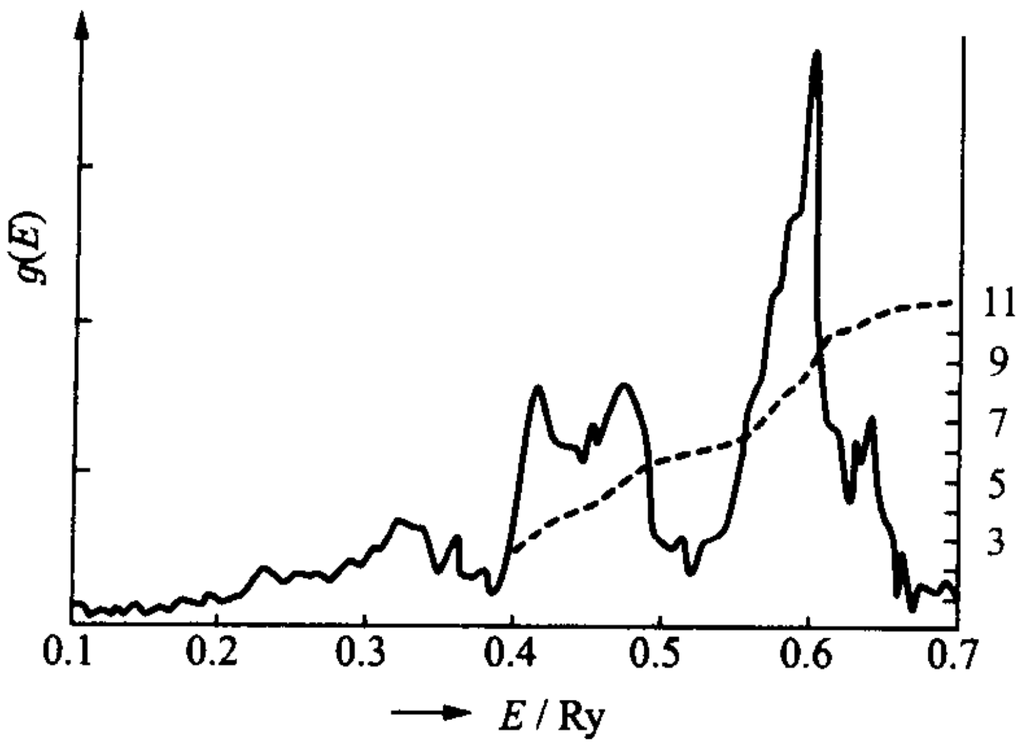


图 12.4.4 具有 fcc 结构的过渡金属的态密度

这对应于众所周知的难熔金属, 如图 12.4.5 所示. 在不具有磁性的周期表中的第二和第三行的过渡金属, 这种情况更为明显. 用 LDA 方法计算得到的过渡金属的 Wigner-Seitz 半径和总能量与实验数据符合得很好, 总的趋势可由基于 Friedel 提出的观点简单地解释: 采用一个类似 Hartree 近似的图像, 其中总的能量可由对所有占据的单电子态的能量求和得到. 平均每个原子的内聚能 E_{s} 可由下式简单地给出

$$E_{\mathrm{s}} = -\frac{2}{N}\sum_{k} E_k + n_d E_0 = 2\int_0^{E_{\mathrm{F}}} (E_0 - E) n\,(E)\,\mathrm{d}E,$$

其中 n_{d} 是平均每个原子的 d 电子数. 基于量子化学的认识, 在一个被填充的 d 带, 更多的成键态而不是反键态被占据. 当所有的成键态被占据而没有反键态占据时, 这种效果达到最大值, 即 Fermi 能级等于孤立原子能级, 且有

$$\rho = 2\int_0^{E_{\mathrm{F}}} g\,(E)\,\mathrm{d}E.$$

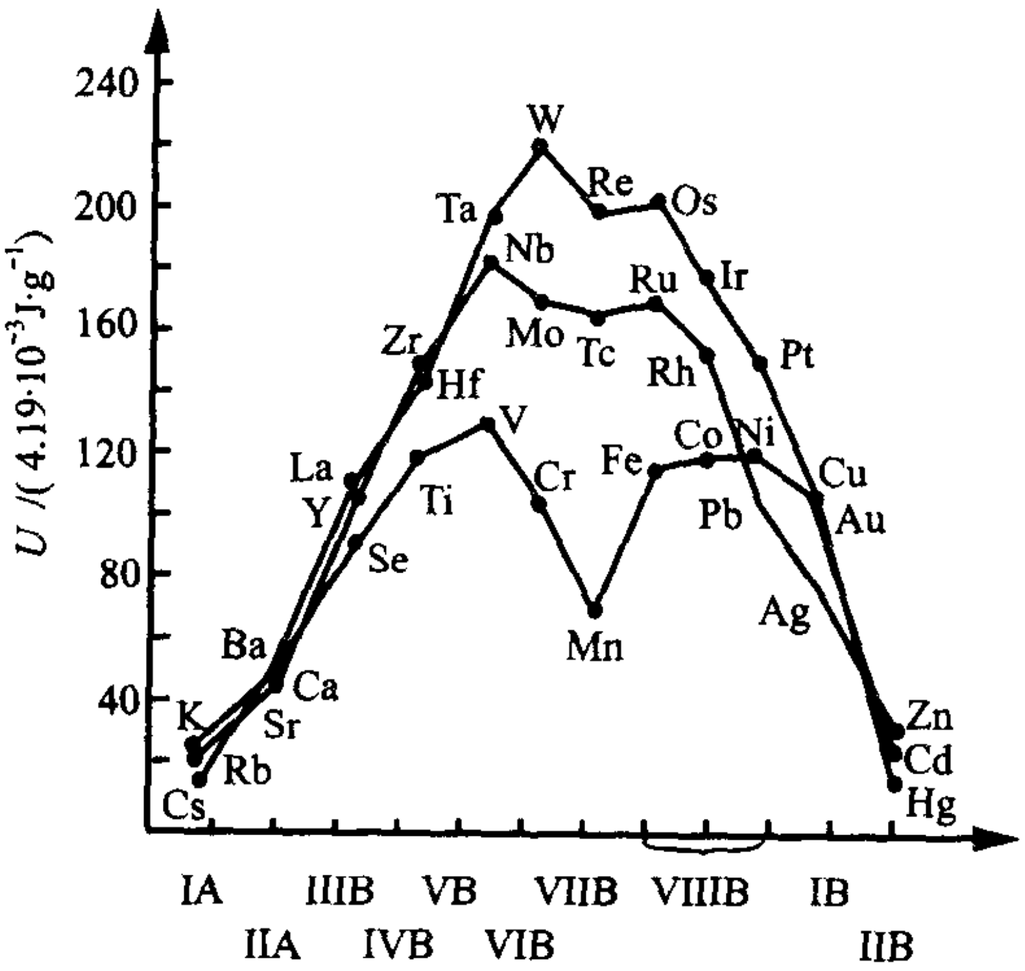


图 12.4.5 过渡金属的内聚能

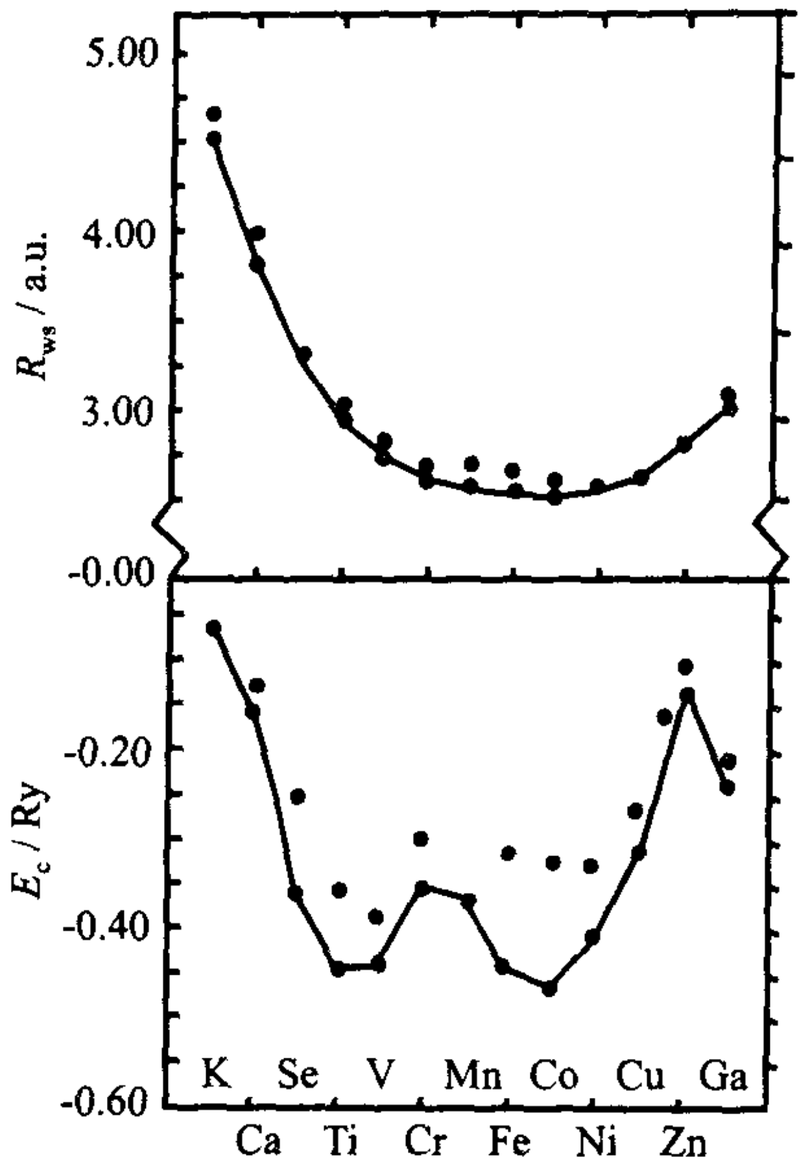


图 12.4.6 Wigner-Seitz 半径和过渡金属的内聚能. 图中曲线是用 LDA 模型计算得到的, 点表示实验值

实验数据大致与一个偏离原点的抛物线

$$|E_{\mathrm{s}}(n_{\mathrm{d}})| = |A(10 - n_{\mathrm{d}})n_{\mathrm{d}} + Bn_{\mathrm{d}}| \tag{12.4.1}$$

相符, 其中 A, B 为常数. 具有有序磁结构的铁磁金属如 Fe, Ni 和 Co 以及反铁磁金属如 Cr 和 Mn 例外 (见图 12.4.6). 内聚能会受到电子间 Coulomb 关联的干扰, 而 Fe, Ni 和 Co 中的铁磁性及 Cr 和 Mn 中的反铁磁性就是这种关联的结果. 在处理金属中的自旋极化电子的能带结构时, 可采用 LSDA 方法, 使自旋向上和向下的能带分别计算, Ni 的计算结果如图 12.4.7 所示. 注意, 其中在 Fermi 面以下的自旋极化态是铁磁态. 尽管从头算起的计算能够显示 Fe, Ni 和 Co 中存在铁磁性, 但其形成机制没有清楚地显现出来, 而是被大量的计算掩盖了. 我们将在第十三章中继续讨论这个问题.

4. *镧系和锕系* 在周期表中有两个系列的元素具有未满的 f 壳层, 分别是逐渐填充 4f 层的从 Ce 到 Lu 的镧系中的稀土元素, 和逐渐填充 5f 层的从 Th 到 Lw 的锕系中的部分元素. 从稀土原子的原子轨道的径向分布, 可知 4f 轨道的半径只占原子半径的 1/5~1/4, 而原子半径主要是由 5d 和 6s 轨道决定的 (见图 12.4.8). 这样在晶体中的 3 个 5d 和 6s 电子离域化而形成未填满的导带, 显示出金属性, 而 f 电子仍留在离子芯中. 一般而言, 未满 f 层中的定域电子没有参与固体的键合, 但它

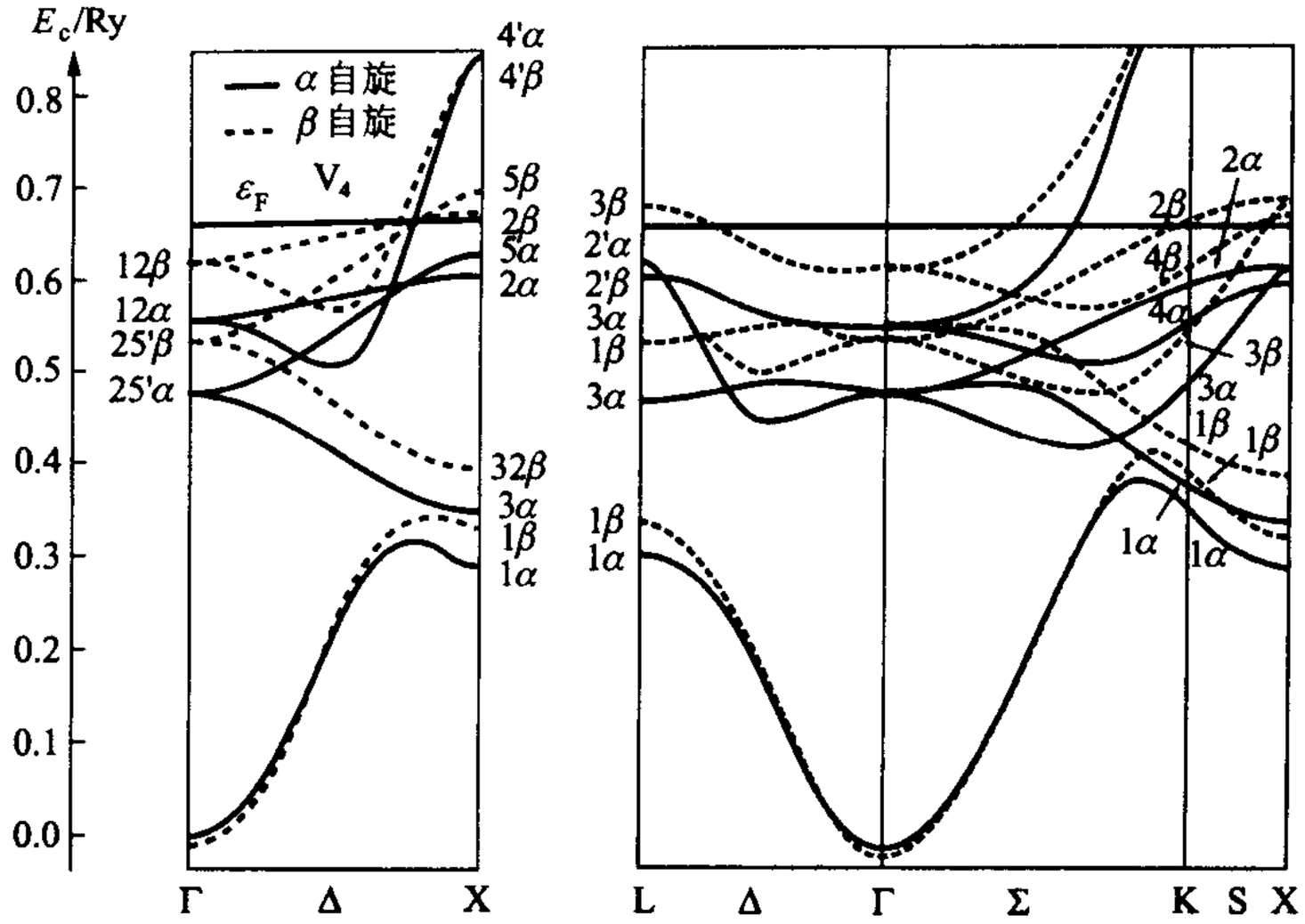


图 12.4.7 Wigner-Seitz 半径和过渡金属的内聚能. 图中曲线是用 LDA 模型计算得到的, 点表示实验值

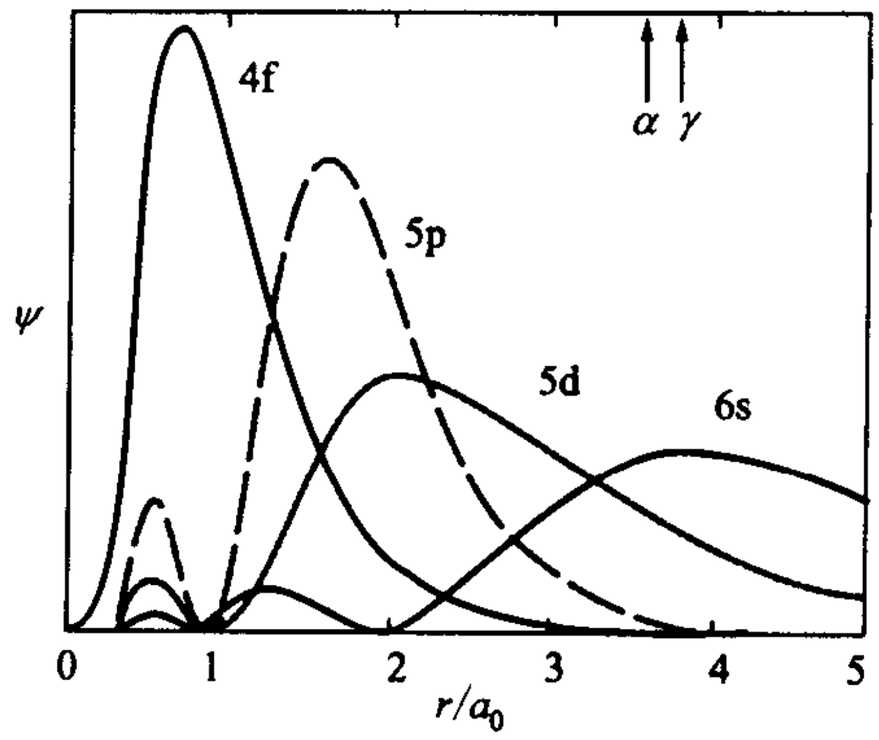


图 12.4.8 Ce 原子轨道的径向分布. 箭号分别代表 α 相与 γ 相的 Wigner-Seitz 半径

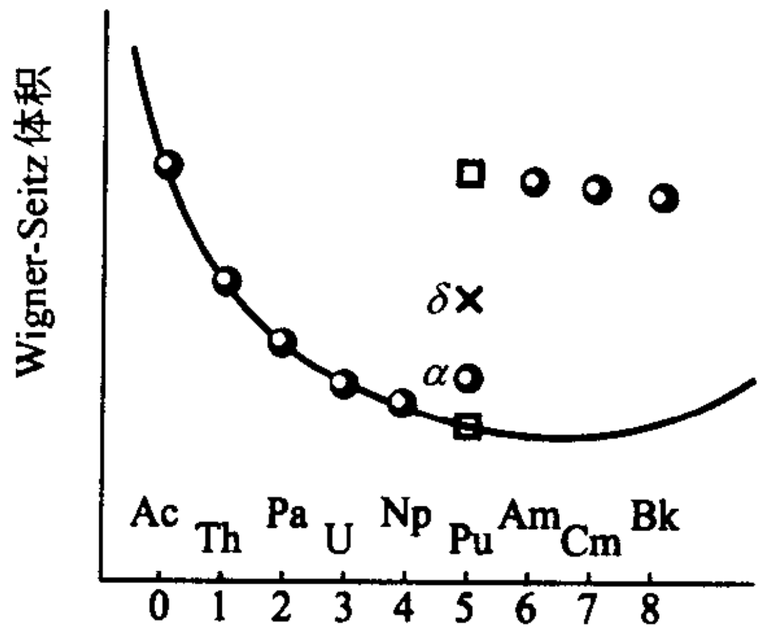


图 12.4.9 固态锕系的 Wigner-Seitz 体积随 f 电子个数的变化. 图中显示了 Pu 的 α 相和 δ 相的数据

们的自旋排列显示出磁矩, 唯一例外的是 Ce 的低温或高压下的α相. 对锕系而言, 正好处在 3d 过渡金属和稀土元素之间. 从图 12.4.9 可以看出, 对于原子序数排在前面的锕系元素, 从 Ac 到 Pu, 随着 5f 层的逐渐填充, 引起原子体积的变化, 即遵循 Friedel 法则呈抛物线下降, 因此对锕系金属而言, 成键态首先被填充. 实验表明, 这些金属中的 f 层电子是离域化的, 并参与了键合. 然而在达到最佳成键态之前, 转折处在 Pu, 它从低温相 α 到高温相 δ, 原子体积突增, 开始了 f 电子的部分定域化. 接着原子体积在 Am 处又显著地增加, 表明 f 电子已完全定域化. 随后曲线趋于平坦. 这样排在后面的锕系元素的行为类似稀土元素, 在这种情况下, f 电子定域在离子芯内, 不再参与成键. 要描述这种不连续的变化, 显然超出了 LDA 理论, 需要引入一个考虑了多体效应的理论.

§12.4.2 半导体

能带理论取得的主要成就在于阐明了半导体的物理性质和建立半导体电子学. 理论上, 半导体和绝缘体之间没有本质区别, 只是半导体的带隙较窄. 事实上, Si 和金刚石的能带结构的图像是相似的, 都可用 NFE 模型来描述.

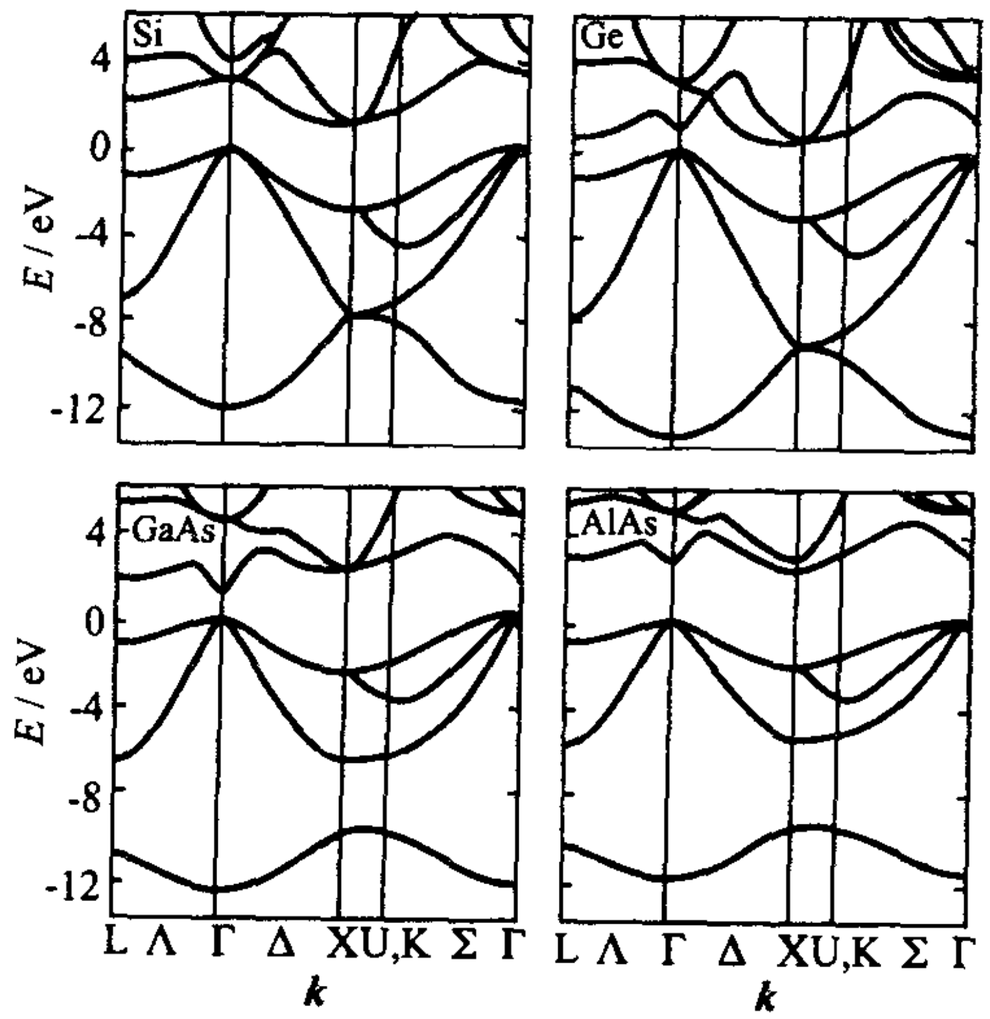


图 12.4.10 四种常见的半导体 Si, Ge, GaAs 和 AlAs 的能带结构, 计算的结果没有考虑自旋—轨道相互作用

1. 直接带隙和间接带隙 一些常见半导体的能带结构的计算结果如图 12.4.10 所示, 其共同的特征是价带在 Fermi 能级 E_F(图中的零点) 之下, 而导带在 Fermi 能级之上. 必须注意的是这里有一个重要差别: 对于化合物半导体, 价带顶和导带底排列在 k 值相同的一条线上, 价带顶和导带底之间的光跃迁可通过单光子的吸收

或发射来完成, 因此这种半导体被称为直接带隙半导体. 而对于元素半导体 (Si 和 Ge), 情况就不一样. 价带顶和导带底不在 k 值相同的一条线上, 其价带顶和导带底之间的光跃迁必伴随一个对 k 的补偿过程, 即发射或吸收声子, 因此这种半导体被称为间接带隙半导体. 显然, 光跃迁效率在直接带隙材料中要高得多. 所以在电子学方面应用最广泛的半导体是 Si, 而在光电子学方面应用广泛的就要数化合物半导体了.

表 12.4.1 半导体中的带隙: 实验数据和理论数据的比较

晶体	能隙类型 *	E_g(eV)(实验值)		E_g(eV)(理论值)	
		300 K	0 K	LDA*	QP*
金刚石	i		5.4	3.9	5.6
Si	i	1.11	1.17	0.5	1.29
Ge	i	0.66	0.744	< 0	0.75
αSn	d	0.00	0.00		
InSb	d	0.17	0.23		
InAs	d	0.36	0.43		
InP	d	1.27	1.42		
GaP	i	2.25	2.32		
GaAs	d	1.43	1.52	0.37	1.29
GaSb	d	0.68	0.81		
AlSb	i	1.6	1.65		
Sic(hex)	i	–	3.0		
GaN(W)*	d		3.5	2.3	3.5
GaN(ZB)*	d		3.3	2.1	3.1

注 1: i= 间接能隙 (indirect gap), d= 直接能隙 (direct gap).

注 2: LDA 为密度泛函理论中的局域密度近似, QP 为准粒子近似.

注 3: (W)* 表示纤锌矿 (wurtzite) 结构, (ZB)* 表示闪锌矿 (zincblende) 结构.

2. 带隙 必须注意到能带计算的结果就定性而言, 已被证实无误, 被认为是指导实践的一个有用工具. 但是就定量而言, 计算得出的能隙比实验数据小得多. 这意味着即使是半导体, 在 LDA 模型中激发态电子之间的关联被低估了. 更为准确的 QP 计算已修正了这一点 (如表 12.4.1 所示). 半导体被广泛地用作发光二极管和激光二极管材料. 在做这些用途时, 带隙是一个选择材料的重要指标. 适用于发近红外光的 GaAs, 适用于发红光的 GaP, 以及发蓝光和紫光的 GaN, 其中 GaN 的 LED 和 LD 的发展是 20 世纪 90 年代技术上取得的一个巨大的成功. 1991 年 Canham 在多孔硅中发现了强的可见光发射, 这表明在硅的纳米结构中不仅带隙被展宽, 而且光发射效率也提高了, 因而纳米结构的 Si 可望成为具有潜力的光电子材

料.

3. 有效质量 半导体的电子特性完全由数量很少的导带激发电子和价带空穴决定, 这样电子和空穴的有效质量对半导体而言, 是一个相当重要的参数. 基于 §6.1 中所定义的有效质量, 对 $E(\boldsymbol{k})$ 可作 Taylor 展开

$$E(\boldsymbol{k}_0) = E(k_0) + \frac{\hbar^2 (k_x - k_{0x})^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 (k_y - k_{0y})^2}{2m_y^*} + \frac{\hbar^2 (k_z - k_{0z})^2}{2m_z^*}, \tag{12.4.2}$$

这可以用 §12.1.4 中介绍过的 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰方法计算. 在直接带隙材料中, 导带边界是球形的, 具有有效质量 m^*, 则

$$E_{\mathrm{c}} = E_{\mathrm{g}} + \hbar^2 k^2 / 2m^*, \tag{12.4.3}$$

这里能量零点取在价带边. 在价带边处, 价带是简并的; 在中心处除了轻重空穴简并外, 还有由 Δ' 点处的自旋轨道耦合分裂所引起的能带. 有效质量可从半导体的回旋共振实验中推出 (参看图 12.4.11).

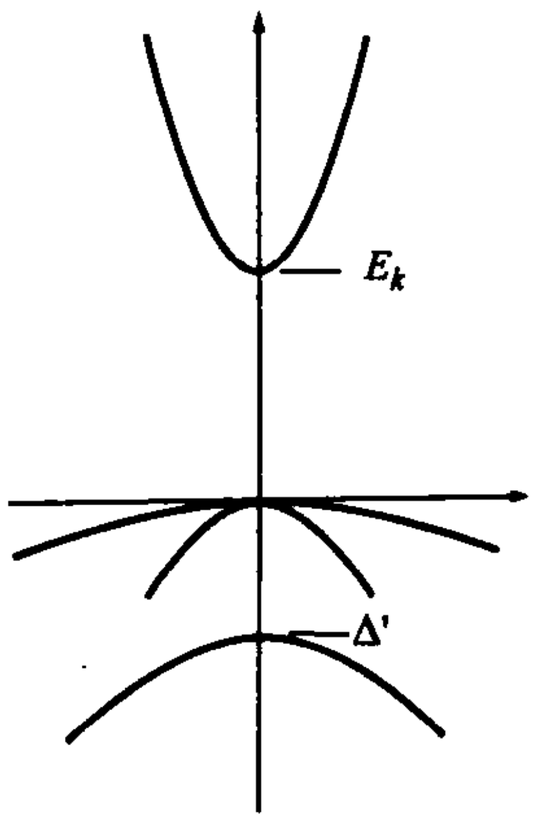


图 12.4.11 直接带隙半导体中能带边结构的示意图

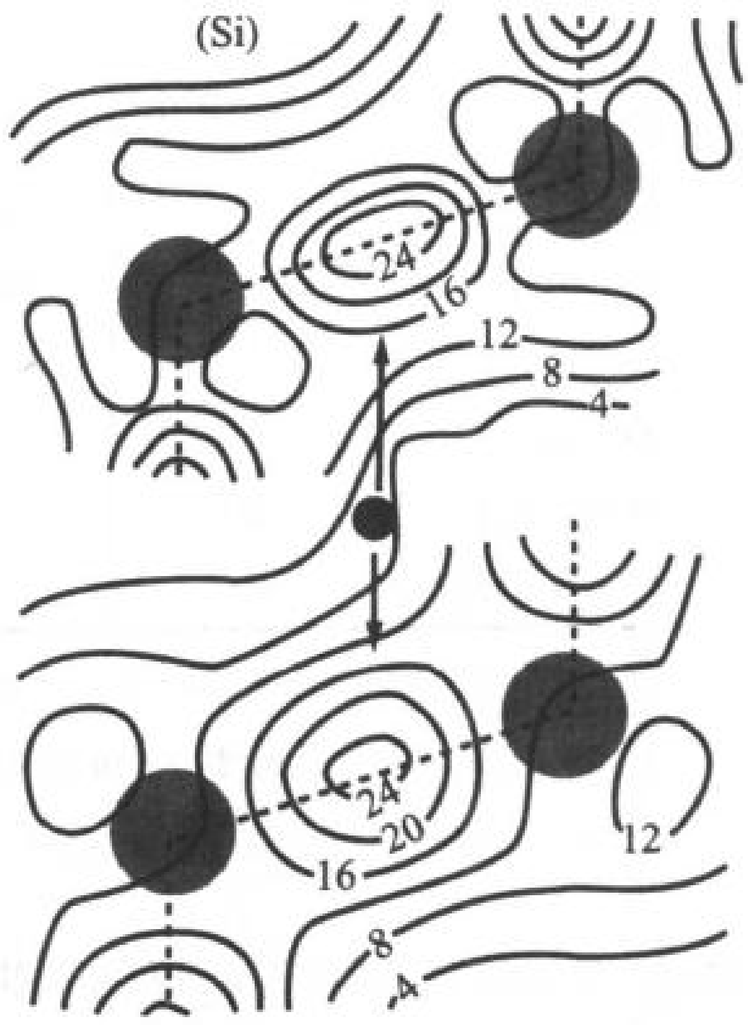


图 12.4.12 Si 中的价电子密度分布

在间接带隙半导体中情况要复杂一些. Si 和 Ge 的价带边界在 $k = 0$ 处, 具有轻重空穴带和由于自旋轨道相互作用引起的分裂. 但是能量面不是球形而是有扭曲的, 使得有效质量的表征更为繁复. Si 和 Ge 的导带边界不在 $k = 0$ 处, 对 Ge 是在 L 点, 在偏离边界点 X 处标记为 Δ 的对称轴上. 那儿的能量面是球形的, 因而有效质量是椭球形的.

4. 实空间的电子密度分布 从有关能带的计算中, 我们可求出实空间中的电子密度分布; 另一方面, 这种分布亦能直接从精确的 X 射线衍射数据中得到. 图 12.4.12 显示了 Si 的结果, 理论与实验符合得很好. 而且价电子密度在连接两个相邻原子的轴线中点附近的区域发生增强, 给出形成化学键的明显证据. 在 GaAs 的电子密度分布中, 价电子也在同一条轴线上增强, 但是增强的中心偏向 As 原子, 显示出在共价键中含有离子键的成分. 这种趋势在 ZnSe 中更为明显 (见图 12.4.13).

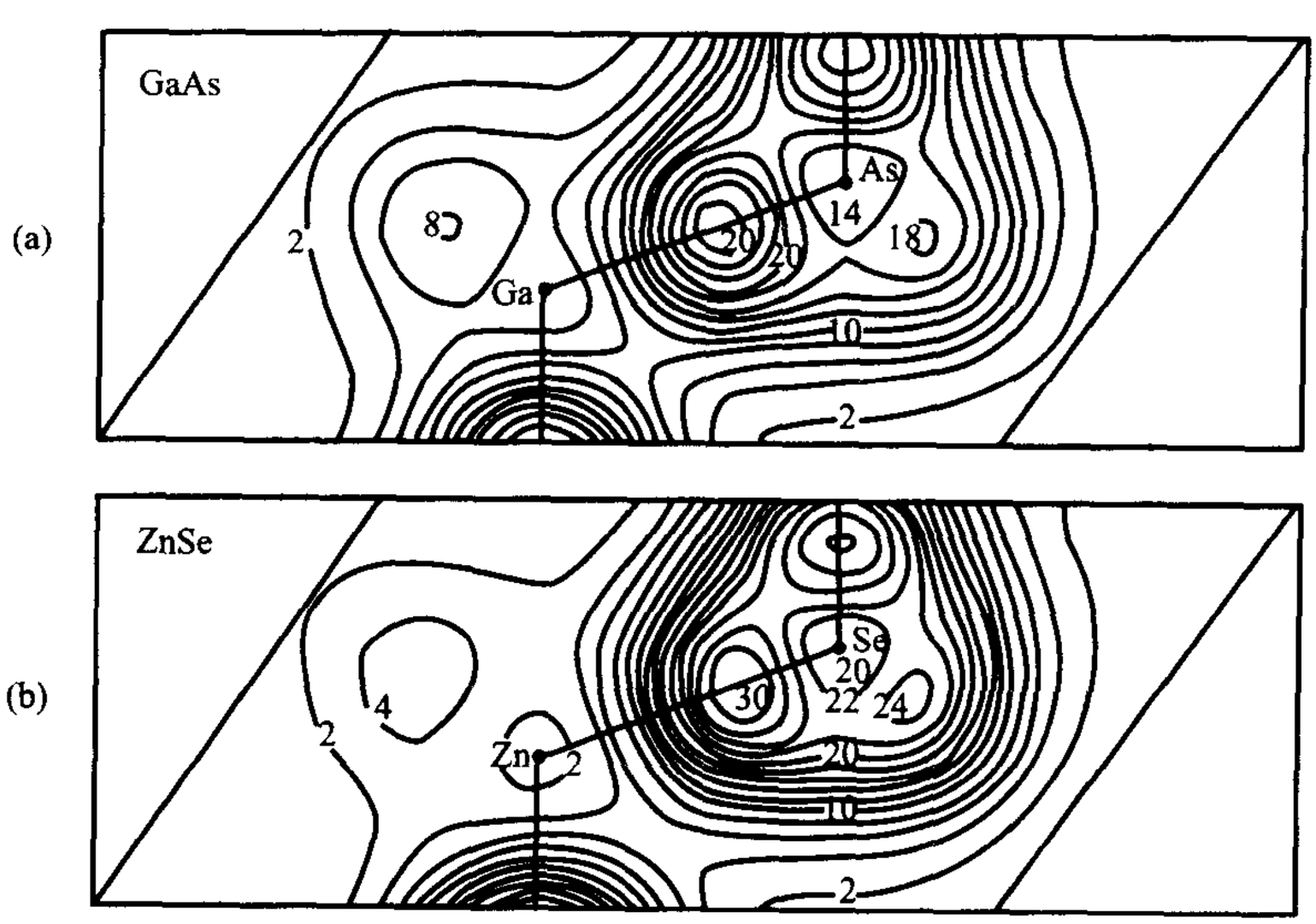


图 12.4.13 价电子密度分布. (a)GaAs; (b)ZeSe

§12.4.3 半金属

石墨、As、Sb 和 Bi 都是半金属 (semimetal), 在 $\boldsymbol{k}$ 空间某些方向价带与导带交迭, 呈金属性; 而在另一些方向, 两者不交迭, 呈绝缘性, 如图 12.4.14 所示. 它们的载流子浓度比普通金属中的要小几个数量级 (以 $1/\mathrm{cm}^3$ 为单位), 例如石墨中为 $n_\mathrm{e} = n_\mathrm{h} = 3\times10^{18}/\mathrm{cm}^3$, 而 As、Sb 和 Bi 中分别是 $2\times10^{20}/\mathrm{cm}^3$、$5\times10^{19}/\mathrm{cm}^3$ 和 $3\times10^{17}/\mathrm{cm}^3$. 半金属的能带结构在 Brillouin 区的某个特定区域会发生交迭 (如图 12.4.14 所示), 当这种交迭很小时, 仍称之为半金属, 显出金属性. Bi 的高纯单晶易于制备, 在早期测量 Fermi 面的实验中用得很多, 所以对它的 Fermi 面了解得很清楚, 但它的电子性

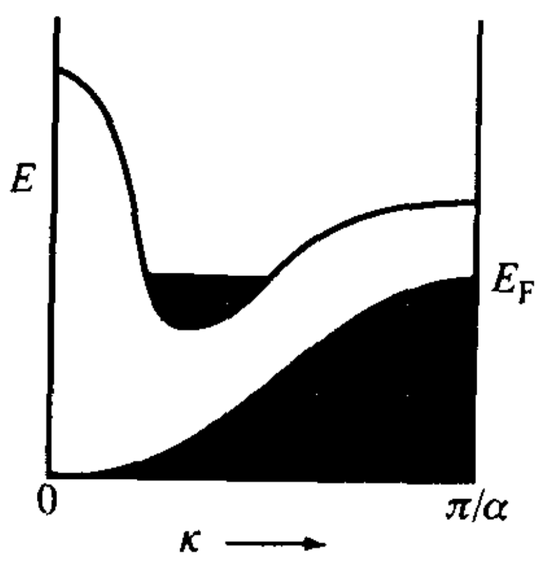


图 12.4.14 半金属的能带结构示意图

质仍有出奇之处, 例如在其中发现了非常高的磁电阻①.

石墨是一种电子性质非常有意思的材料, 它的层内键合主要是由 sp^2 杂化轨道提供, 具有六角蜂窝状的二维晶格. 此外, p_z 轨道上的 π 电子是离域化的, 在整个层内运动. 石墨的相邻单原子层由很弱的 van der Waals 相互作用结合在一起. 现在我们考虑石墨单原子层的能带结构: 它有深埋的 sp^2-σ 键带, 紧接着是处于价带顶的 p_z-π 键带 (这些能带是全满的), 以及在这些能带之上的全空的导带, 由 π^* 与 σ^* 反键带组成. Brillouin 区是六角柱体的, 相对于真实格子旋转了 60°(如图 12.4.15

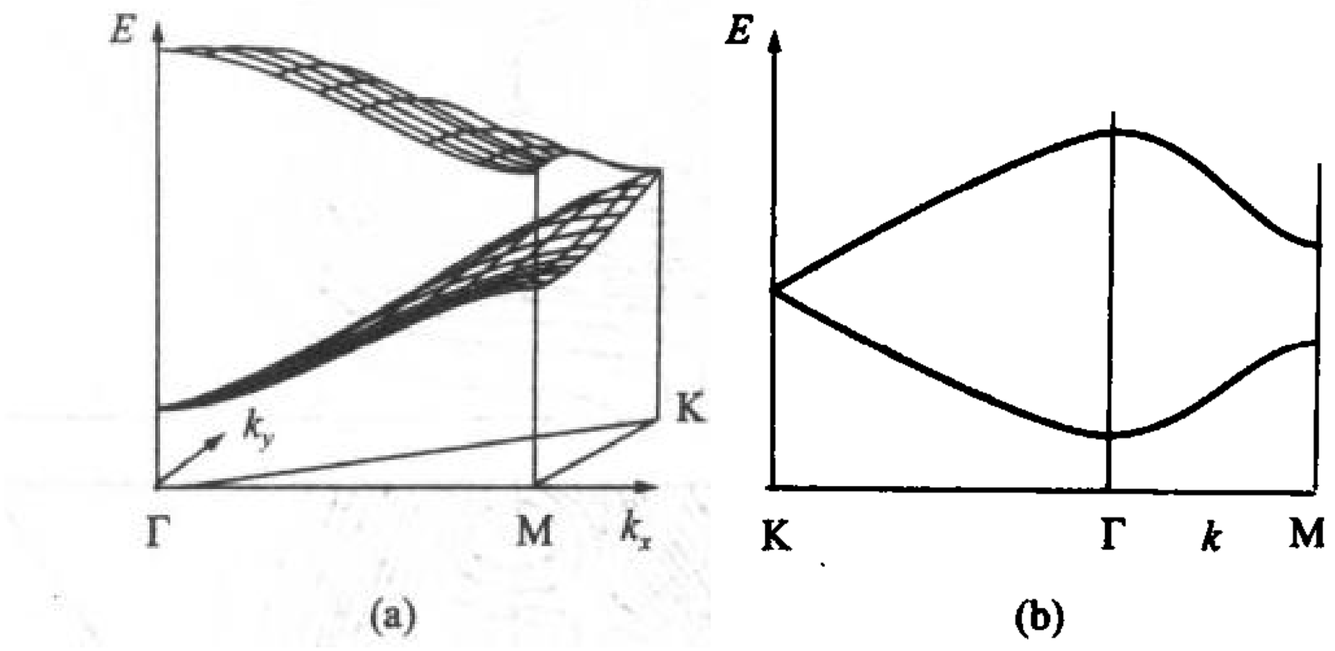


图 12.4.15 石墨单原子层的能带结构: (a) 三维表示的能带结构 (MKΓ 区域); (b) 两维表示的能带结构 (MK 线)

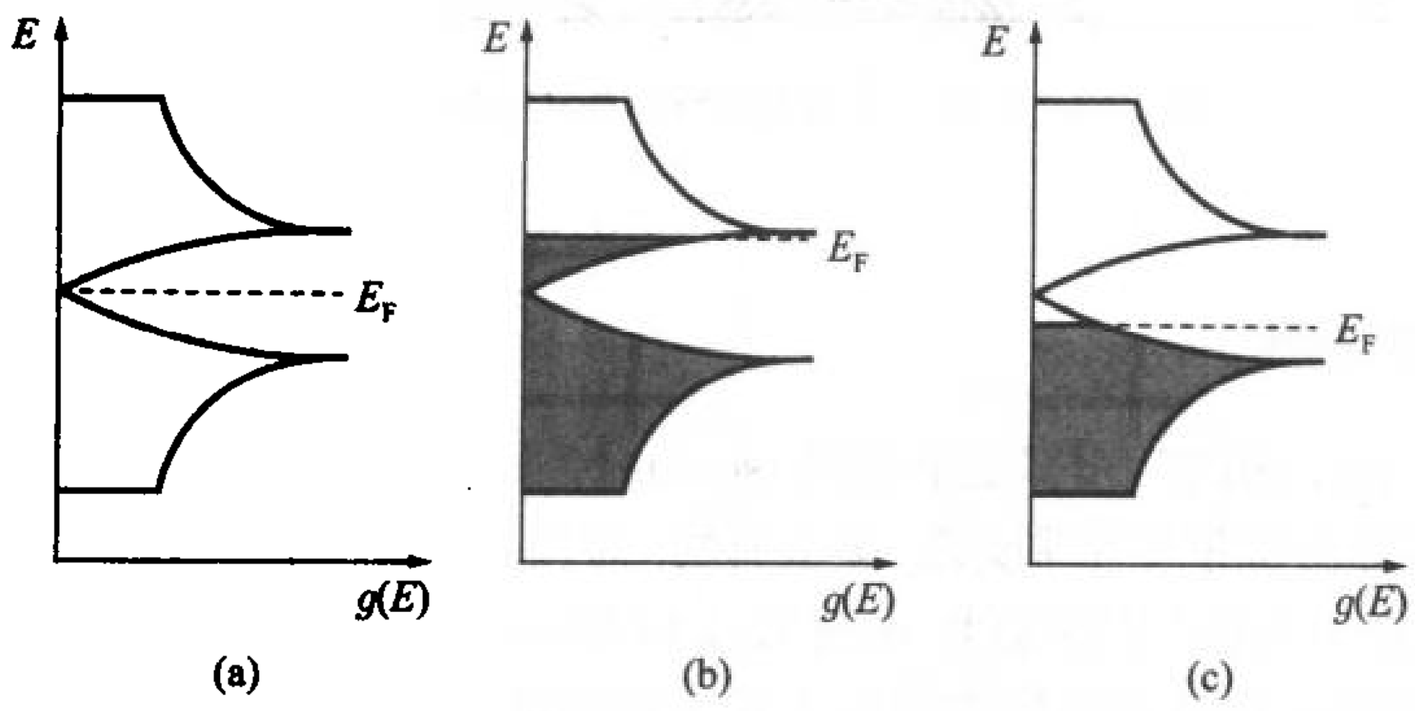


图 12.4.16 (a) 理想状况; (b) 态密度随石墨单原子层能量的变化; (c) 引入插层后的修正

所示). 其带隙在 Γ 点最大, 在 M 点就小很多了, 在 K 点完全消失, 此时价带和导带的状态在 Fermi 能级处发生了简并. 在理想情况下, 状态密度在 Fermi 能级处为

①Bi 中的磁电阻是常规的 OMR, 由于载流子在磁场中回旋运动引起的. 由于 Bi 的载流子浓度甚低, 从而导致 $\omega_c\tau \gg 1$ (这里 ω_c 为回旋半径, τ 为载流子散射时间), 因而在 Bi 单晶薄膜中可观测到 300% 的室温磁电阻. 参看 C.L.Chien(钱嘉陵) et al. J Appl. Phys., 2000, 87: 4659.

0, 如图 12.4.16 所示; 剩余的层间相互作用使得态密度很小但仍为有限值, 这是石墨具有金属性的原因. 石墨的这种结构很容易形成插层化合物, 即层间插入外来原子或分子. 插层可能会引起被嵌入层和基质之间的电荷转移, 或者施予电子给石墨 (当插入的是碱金属原子层时), 或者施予空穴给石墨 (当插入的是 Br、AsF_5 或 PtF_6 时), 在两种情况下, 插层都使得化合物呈现金属性.

§12.4.4 分子晶体

分子晶体是由具有饱和化学键的分子组成的. 一般而言, 分子晶体是绝缘体, 因为其中所有的电子都定域在分子内, 它们参与的是分子内的键合. 形成晶体的内聚力来自分子间的弱相互作用, 如 van der Waals 力. 因此, 分子晶体在室温下通常是气态或液态, 即使是固态, 其熔点也很低.

1. 单原子晶体 惰性元素如 He、Ne、Ar、Kr 和 Xe 等具有满壳层电子结构的元素的原子, 在低温下容易形成稳定的单原子分子晶体 (要使 He 结晶, 必须另外再加大约几十个 MPa 的压强). 描述这些分子晶体的最简单的模型是使用经典 Lennard-Jones 势

$$u(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right] \tag{12.4.4}$$

来表示原子间的相互作用, 式中 ε 和 σ 为其参量.

惰性元素固体都是绝缘体. 只有 Xe 固体在 50GPa 发生了金属化的转变[①]. 对普通的晶体而言, 平衡位置附近的振动是由热运动引起的, 所以它们是经典晶体. 但是对轻元素如 He, 由量子效应引起的零点运动的振幅比原子间距要大, 使得这些晶体的行为与经典晶体完全不同, 故这些晶体被称为量子晶体.

量子效应的大小可以用一个如下式定义的无量纲参数 Λ

$$\Lambda = \frac{h}{\sigma\sqrt{m\varepsilon}} \tag{12.4.5}$$

来描述, 其中 σ 和 ε 是在 Lennard-Jones 势 (12.4.4) 式中出现过的参数, m 是原子质量, h 是 Planck 常数. Λ 是用来测量原子零点运动的动能和原子相互作用能的相对大小的一个参数. 惰性元素除了 He, Λ 的值都比 1 小, 因此表现出经典行为. 但是对 He 的同位素, Λ 的值比 1 大, 因此表现出来的是量子行为. He 是唯一的在标准大气压下、在 0 K 附近仍保持液态的元素, 即量子液体. 我们可以说, 即使是在没有热运动的情况下, 原子的量子波动就能使晶体熔化. 量子晶体所独有的特点必须考虑. 举个例子来说, He 晶体中的 ^{3}He 杂质 (自旋为 1/2 的 Fermi 子) 像波一样在 0 K 附近的 He 晶格形成的周期势场中传播, 就像普通金属中的电子一样. 这里

[①] R.Reichlin et al. Phys. Rev. Lett., 1989, 62: 669.

k 是一个好量子数, 并且本征能量形成能带. 在 0 K 附近, ^{3}He 杂质的扩散系数趋于无穷大.

2. 双原子分子晶体 下面我们将讨论由双原子如 N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2, H_2 和 D_2 及稍微复杂一些的 CO, HCl, HBr 和 HI 等组成的分子晶体. 对 N_2 而言, 其低温相是 fcc 结构的, 分子轴是规则排列的. 随着温度的升高, 由于热运动, 排列变得不规则, fcc 相逐渐变得不稳定, 在 T_c 处转变为 hcp 相. 在高温 hcp 相, 所有的分子都作几乎是完全自由的转动, 看起来像一个个球致密地堆积在 hcp 格里. 这种分子轴由有序向自由组态的转变被称为旋转相变, 是一般的分子晶体所共有的特征.

对异种原子形成的双原子分子, 会形成一个电偶极子, 产生偶极子 – 偶极子相互作用, 从而对内聚能有所贡献; 而且有时会使得旋转相变点处的介电常数反常. 一些晶体 (如 DCl 等) 中的偶极子平行排列时还会显示出铁电性.

双原子分子晶体的键合也是靠 van der Waals 键, 一般都是绝缘体. 在高压下, 一些晶体会发生绝缘体 – 金属的转变: 例如 I_2 在 16~18 GPa 下, 能隙消失, 呈金属特性; Br_2 在 80 GPa, 从双原子晶体变为单原子晶体, 同时出现绝缘体 – 金属转变; 又如 O_2, 在 95GPa, 出现绝缘体 – 金属转变①.

3. H_2 晶体和金属氢 现在我们讨论一些与 H_2 晶体有关的细节问题和一些更为广泛的问题. 设想在每个格点上放一个 H_2 分子, 然后用 Lennard-Jones 势来求其互作用能和平衡间距. 然而, 量子效应使得 H_2 晶体中最小分子间距为 0.375 nm, 比经典情况下的 0.32 nm 要大. 实际的晶体由于质子的零点振动而膨胀了很多, 所以 H_2 晶体也是一种量子晶体. 由于晶体中的分子间距比一个分子中质子的间距大 5 倍, 因此相邻分子的波函数很少有交叠, 它的能带结构是宽能隙 (能隙 $E_g = 15$eV) 的绝缘体. 然而氢原子在周期表中与碱金属处在同一列, 可以设想在高压下, 质子按晶格排列起来, 而离域化的电子可用 NFE 模型来描述, 这样就形成了固态的金属氢, 一种非常特殊的类碱金属. 寻找金属氢就成为某些凝聚态物理学家长期孜孜以求的奋斗目标. 下面概括地叙述一下这方面研究工作所取得的一些成果.

早在 1935 年, Wigner 和 Huntington 就预言了在高压下氢分子晶体将离解为单原子固体氢, 产生转变的压强的估计值为 25 GPa; 随后有人修正为 200 GPa. 氢分子晶体也可以通过能带交叠而进入金属相, 估计其转变压强将低于单原子相, 但与晶体结构有关. 目前对在 0 K 温度下产生金属化转变的晶体的确切结构尚不知道. 若用一直到 20 GPa 的 hcp 结构的压强 – 体积数据进行外推, 得到离解转变压强为 620 GPa. Ashcroft 等根据理论计算预言了单原子及双原子金属氢都是高温超导体.

---

①有关分子晶体的绝缘体 – 金属转变的文献可参考: I_2, B.M.Riggleman, H.G.Dnickmer. J.Chem. Phys., 1963, 51: 1117, K.Kasai et al. J Phys. Soc. Jap., 1982, 51: 1811; Br_2, Y.Fujii et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 63: 2998; O_2, K.Shimizu et al. Nature, 1998, 393: 767.

由于金刚石顶砧技术的发展, 实验室中产生的静高压已高达 260 GPa. 虽然已发现了两种取向有序的氢分子晶体 (II 相与 III 相), 但迄今为止, 尚未观测到固态的金属氢①.

正当固态的金属氢研究遭到困难之际, 异军突起, 科学家发现了液态的金属氢. 1996 年, 美国 Livermore 实验室的 Nellis 等利用动态高压技术观测到液态氢在 140GPa 和 3000K 的高压高温条件下, 其直流电阻随压强增大而明显下降到 $2000(\Omega\text{cm})^{-1}$, 和相对照的液态 (单原子) Cs 和 Rb 在 2000K 温度下发生金属化转变的数值相近似. 这就提供了液态金属氢存在的直接证据. 图 12.4.17 示意性地给出了氢的相图, 可以看出, 液态氢的绝缘体 – 金属转变所需的压强明显低于固态氢中相应的转变所需的压强. 液态氢在木星、土星中大量存在, 并处于高温高压状态. 因而液态金属氢的存在将对行星科学有重要意义.

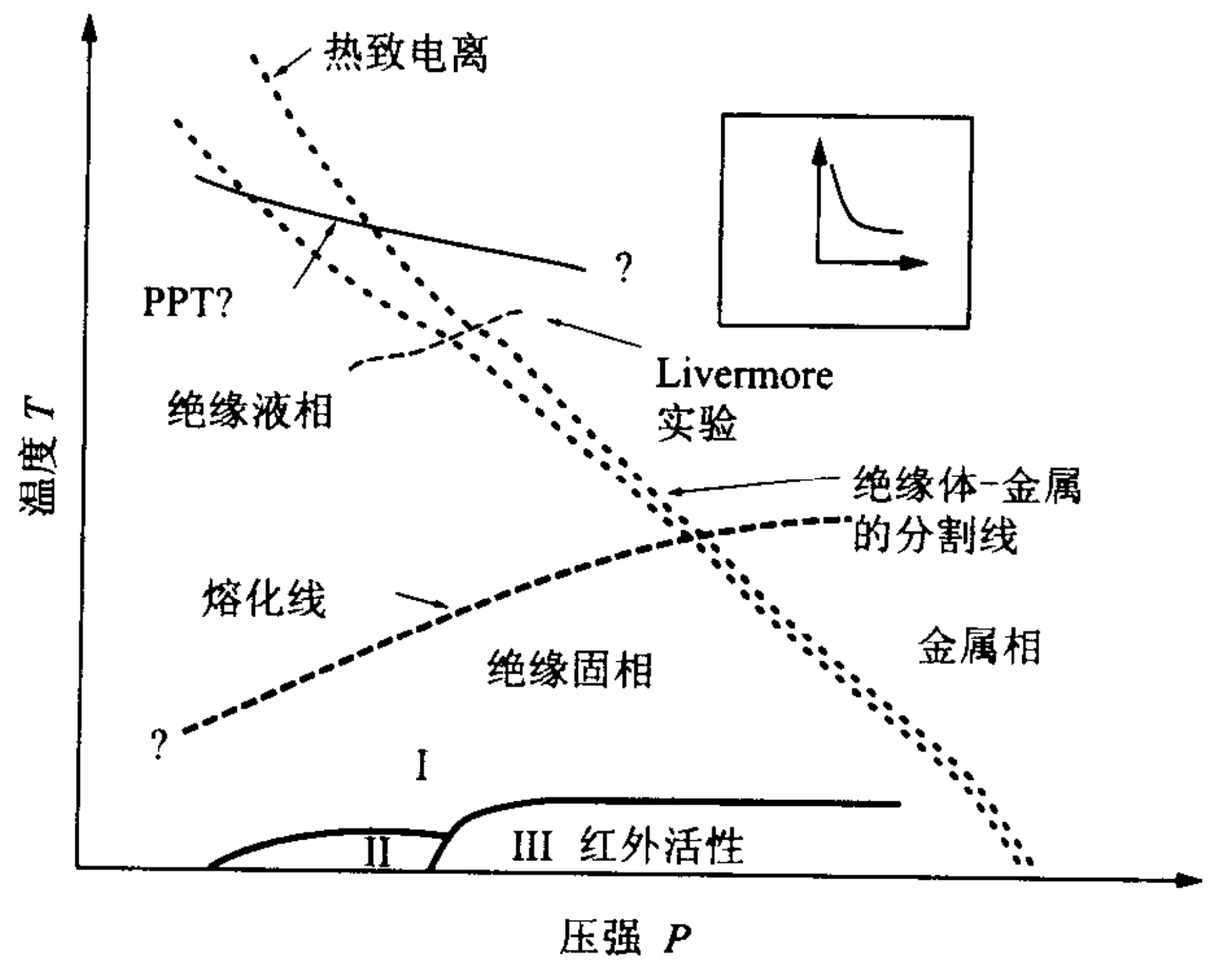


图 12.4.17 氢的示意性的相图. 在固态区, I 为取向无序相, II、III 为取向有序相. 前者是量子型的, 而后者是经典型的. 高温区的实线为理论预言的向等离子相转变 (PPT) 的曲线. 图中小插图给出了液态氢发生金属化转变的电阻与压强的关系

4. C_{60} 固体 在室温下, C_{60} 分子密排在一起, 形成 fcc 晶格, C_{60} 分子之间由很弱的 van der Waals 相互作用结合在一起, 分子中心间距为 1nm, 最小间距为 0.3nm. C_{60} 固体的部分能带结构如图 12.4.18(a) 所示. 图中所显示的能带由图

①有关固态氢研究的评述, 可参阅 H.K.Mao(毛河光), R.J.Hemley. Rev. Mod. Phys., 1994, 66: 671; 不同取向序相的解释见 I.I.Mazin et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: ; 关于液态金属氢研究的评述可参阅 W.J.Nellis, A.A.Louis, N.W.Ashcroft. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A, 1998, 356: 119.

11.3.7 所示的分子能级图展开而成的. 纯 C_{60} 晶体是能带宽度为 0.5eV, 带隙为 1.5eV 的窄带半导体. 既然 C_{60} 固体中的间隙孔洞很大, 因此杂质原子如碱金属原子能够通过扩散占据孔洞. 和插层相似, 这种过程也伴随着碱金属原子 (以 M 表示) 和基质 C_{60} 之间的电荷转移. 施主电子占据导带中最低的能级. 这样对 M_3C_{60}, 其 fcc 结构中所有的间隙 (每个格点上有一个八面体空洞, 两个四面体空洞) 都填充了碱金属原子. 如果每个碱金属原子施予一个电子, 则导带的最低能带是半满的, 从而 M_3C_{60} 显示出金属性. 若掺入更多的碱金属原子, 其结构转变为 bcc 结构, 极限成分为 M_6C_{60}. 若导带全部填满, 则 C_{60} 又变为半导体. 其中 M_3C_{60} 是超导体, 其转变温度比普通的金属和合金超导体要高, 但是比氧化物超导体要低.

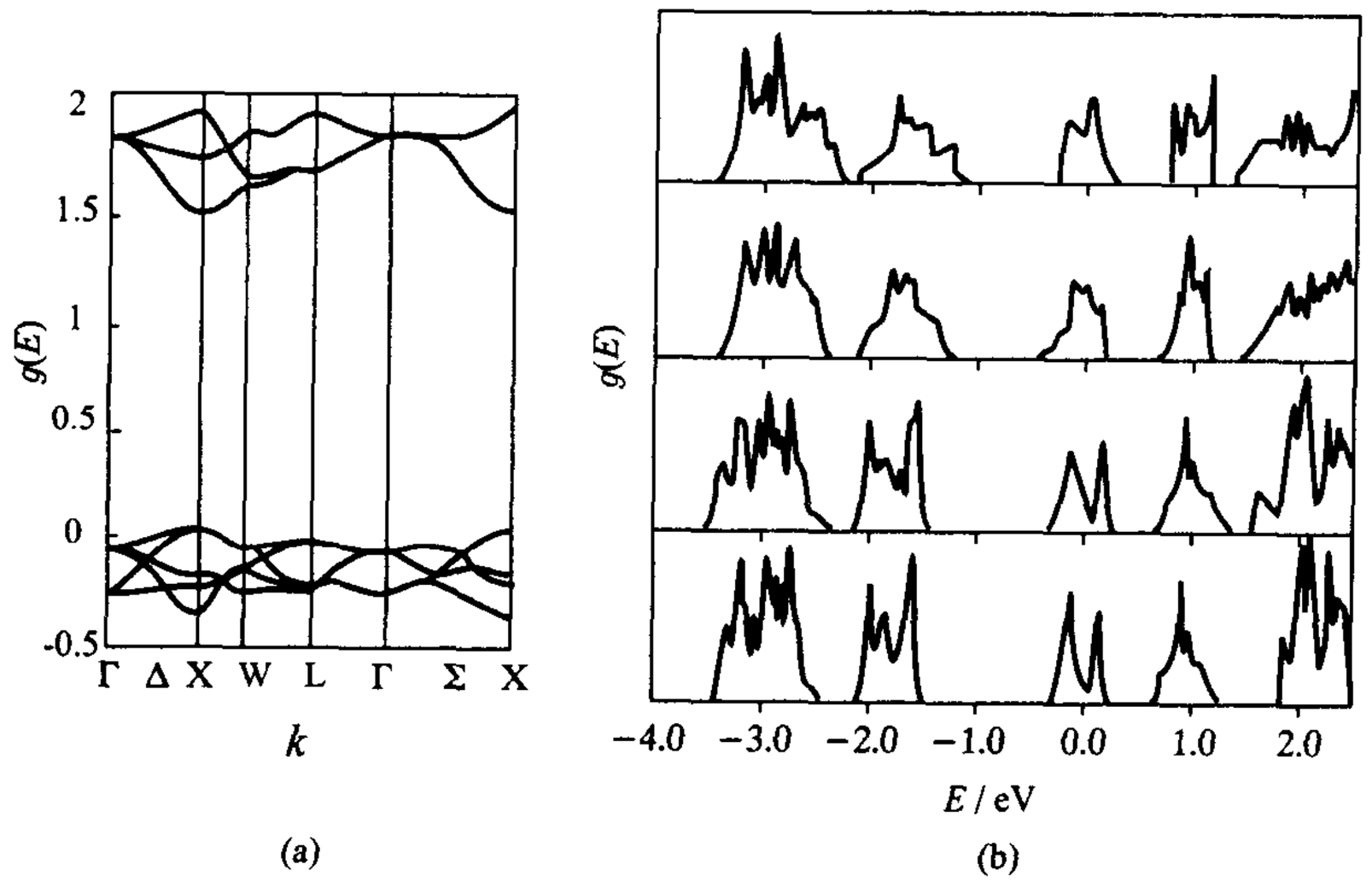


图 12.4.18 (a) 固体 C_{60} 能带结构中的价带顶和导带底; (b) 固体 C_{60} 和含钾的 Fuller 体的态密度

§12.4.5 表面和界面

在第七章中, 我们已讨论过理想半导体的表面电子态. 实际的表面和界面十分复杂, 读者可参考这方面的专著. 这里我们举例解释一些实际中观测到的现象及其与理论计算的关系.

1. 硅的 (111) 重构表面的 7×7 单胞 由现代表面研究技术揭示的最令人惊讶的事实之一就是硅的 (111) 表面重构. 刚切割开的 (111) 面是重构的, 具有一个放大了的 2×1 元胞. 经过高温退火后, 将出现一个重构的 7×7 单胞, 其重构表面的 STM 照片如图 12.4.19 所示. 一个非常复杂的 DAS 模型(二聚化吸附原子层错模型) 被提出来解释这种图像 (图 12.4.20). 可运用电子结构从头计算的 DFT 方法来

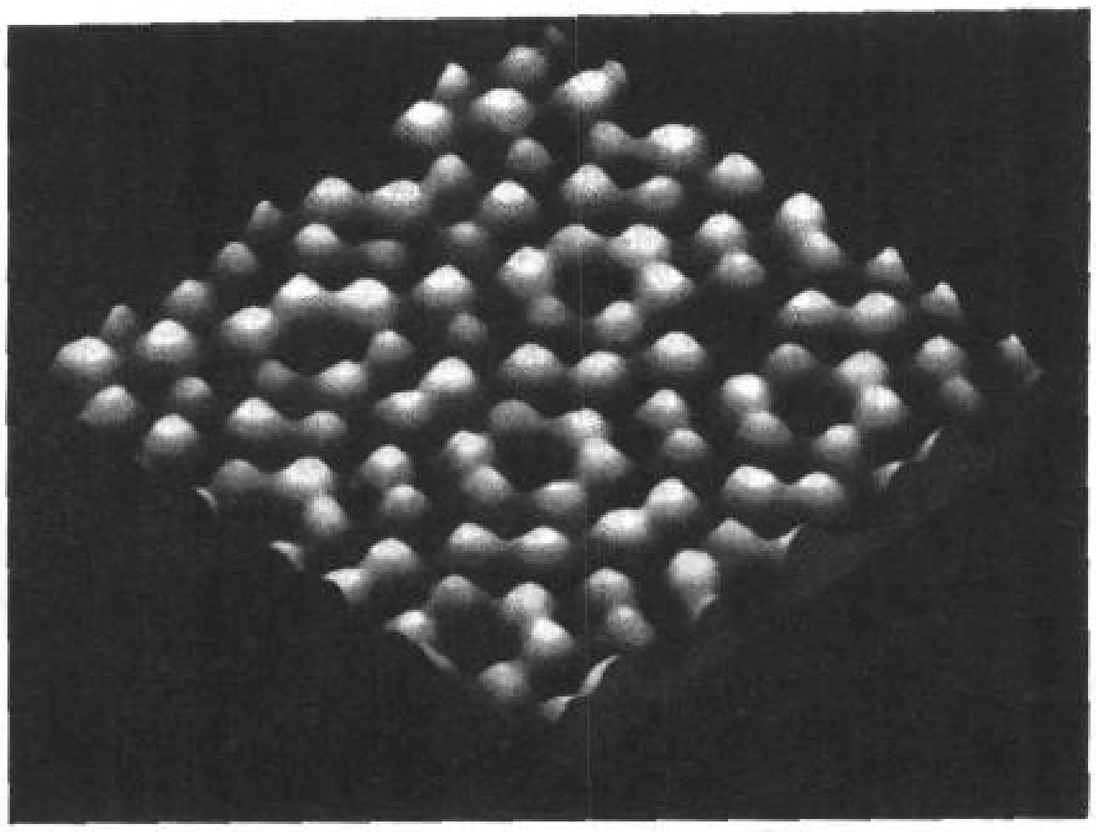


图 12.4.19 Si(111) 表面重构的 7×7 单胞的 STM 像 (侯建国教授提供)

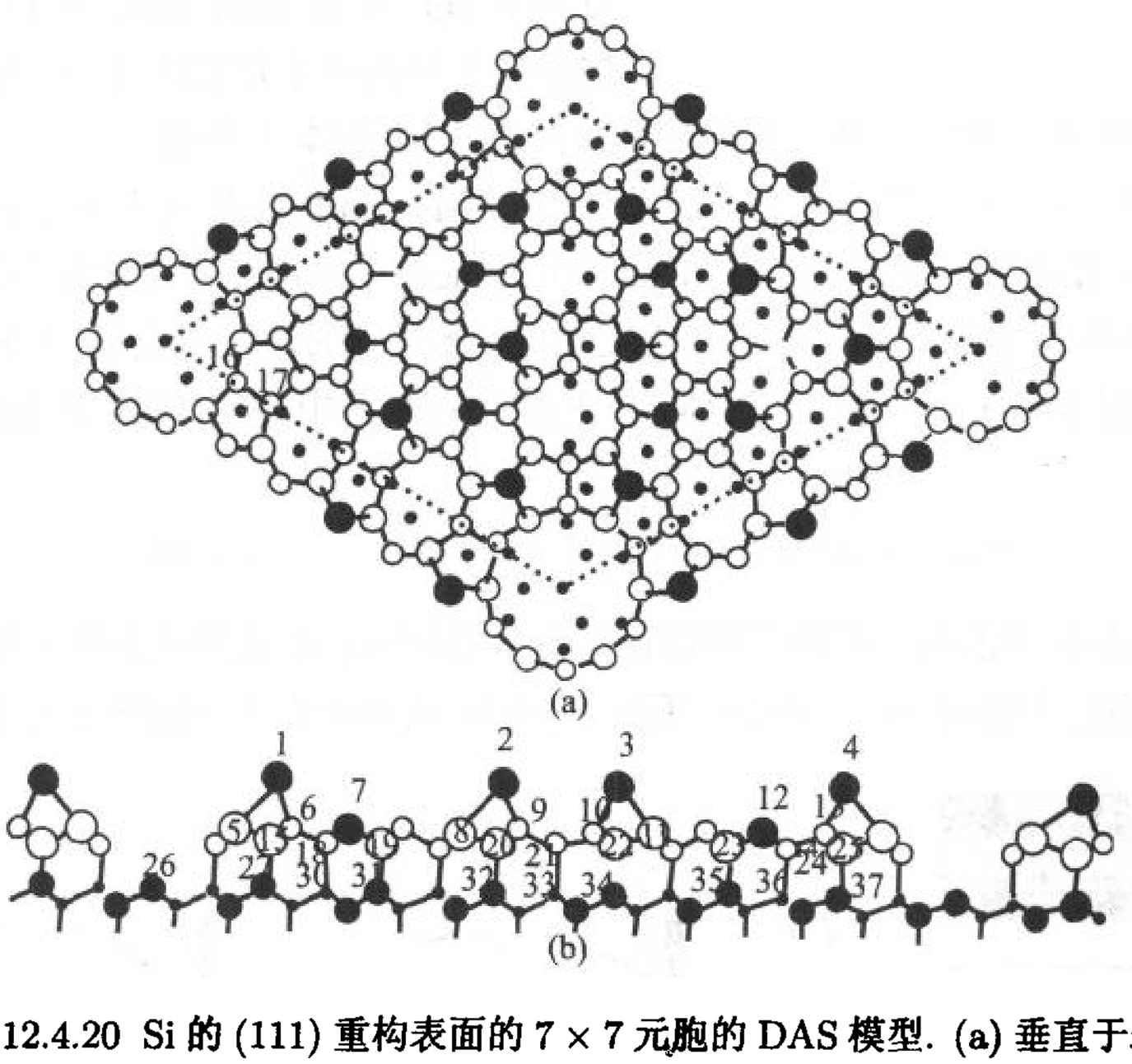


图 12.4.20 Si 的 (111) 重构表面的 7×7 元胞的 DAS 模型. (a) 垂直于表面的视图; (b) 过长对角线的横截面的视图. 大的实圈表示顶上的原子; 中等大小的实圈表示其它原子; 中空的圆圈是二聚物

复现这一模型. 与此同时, Car-Parinello 方法也可用来研究其动力学特征.

2. 金属 – 半导体界面 金属 – 半导体界面的 Schottky 势垒是半导体二极管整流效应的物理根源, 这种势垒能阻塞一个方向的电流而使另一个方向的电流能通过. 半导体中能带在界面附近会发生弯曲, 因为载流子要从一个地方流到另一个地方来建立一个电场以平衡半导体和金属的化学势 (即表面的 Fermi 能级). 在 n 型半导体和金属接触的情况, 电子从半导体流向金属, 使得自身带正电, 产生一个厚度为 d 的耗尽层, 相应地其能带向上弯曲.

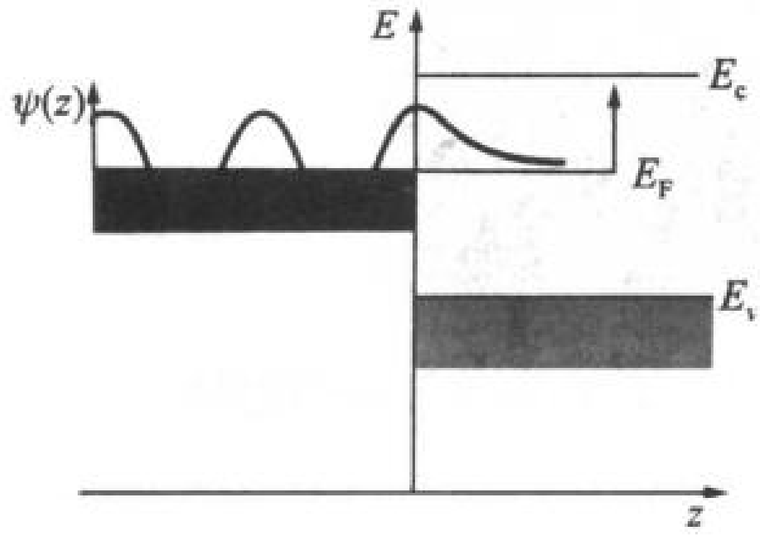


图 12.4.21 金属诱生能隙态 (MIGS) 的示意图

1939 年, Schottky 和 Mott 提出了一个模型, 将 Schottky 势垒的高度解释为金属的功函数 W_m 和半导体的功函数 Φ_s(导带底和真空能级的差值) 的差, 即

$$E_s = W_m - \Phi_s.$$

按照这个模型, 对特定的半导体, Schottky 势垒应和金属的功函数成正比. 实验表明, 这种关系只在如 ZnS, AlN, ZnO 等离子性较强的半导体中才是正确的, 而在如 Si, Ge, GaAs, InP 等普通的半导体中这种关系就很弱, 甚至根本不存在.

1947 年, Bardeen 提出了另一模型, 就是将 Fermi 能级钉扎在界面态处. 基于此, V.Heine 提出了金属诱生能隙态 (metal-induced gap state, 简称为 MIGS) 的概念. 当金属中的导带与半导体的能级交迭时, 金属中的波函数会穿过界面并呈指数衰减 (参阅 §7.1.1), 从而在半导体一侧形成处在带隙中的界面态 (即 MIGS, 如图 12.4.21).

$$\psi(z) = A\exp(-qz)\cos\left(\frac{\pi z}{a} + \varphi\right), \qquad (z > 0). \tag{12.4.6}$$

更多关于 Al/Si 结的电子结构的详细计算结果 (其中对 Si 使用经验赝势模型, 对 Al 使用凝胶模型) 精确给出了 MIGS. 而后来 STM 观测证实了 MIGS 的存在.

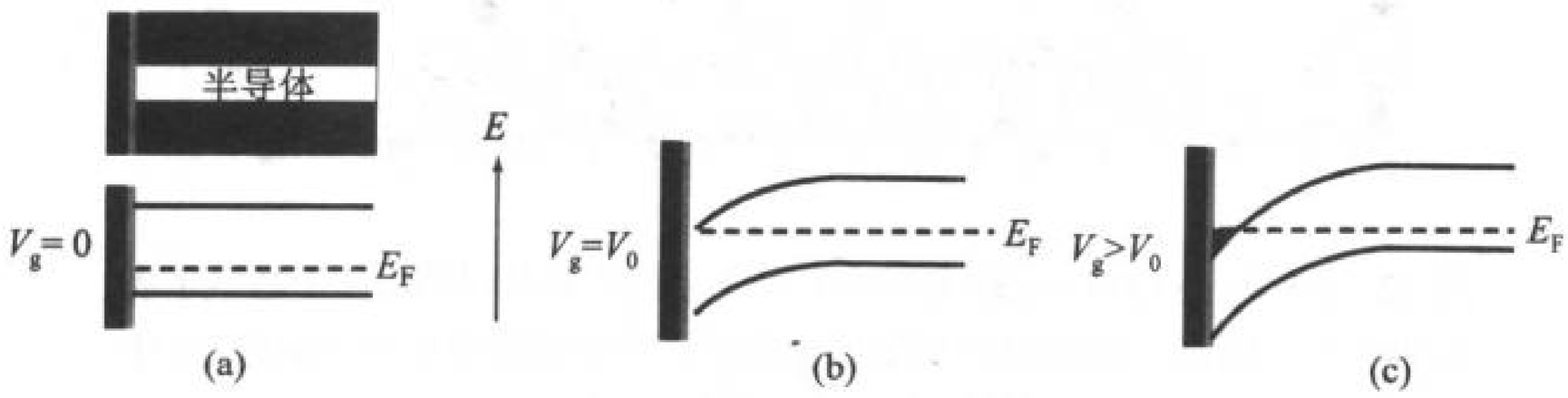


图 12.4.22 MOS 器件中的金属一绝缘体一半导体界面: (a)$V_g = 0$; (b)$V_g = V_0$(耗尽层→反型层); (c)$V_g > V_0$ 时, 三角势阱中的简并电子

3. 绝缘体 – 半导体界面 MOS 器件是现在应用得最广泛的半导体器件, 它由平面工艺制成, 是将 Al 层淀积在通过热扩散生长在 p 型 Si 衬底上的 SiO_2 层上. 其中 Al 层作为栅极, 在栅极上加上正向偏压将使得半导体的能带在绝缘体 – 半导体界面处向下弯曲, 如图 12.4.22 所示. 多数载流子即空穴从界面被驱赶出来, 随之形成一个厚度大约为 100 nm 的耗尽层. 当栅压增加至临界值 V_c 时, 导带底将弯曲至 Fermi 面以下, 形成约 1~10 nm 的反型层, 其中简并电子被容纳在形如 $V(z) = e\mathcal{E}_{\text{eff}} z$ $(z > 0)$ 的近似为三角的势阱中 (参阅 §14.1.1). 基于 MOS 的场效应器件不仅是信息技术中最重要的器件, 而且为这方面的基础研究提供了有力的手段. 举个例子来说, 它导致了整数与分数量子 Hall 效应的发现.

参考文献

[1] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1988. 第四、七章

[2] 谢希德, 陆栋. 固体能带理论. 上海: 复旦大学出版社, 1998

[3] 阎守胜. 固体物理基础. 北京: 北京大学出版社, 2000. 第三、四章

[4] 夏建白. 现代半导体物理. 北京: 北京大学出版社, 2000. 第一、二章

[5] Ziman J M. Principles of the Theory of Solid. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1972. Chapter 3

[6] Callaway J. Quantum Theory of the Solid State. New York: Academic Press, 1999. Chapter 2; 中译本, 王以铭译. 固体量子理论. 第一版上册. 北京: 科学出版社, 1984

[7] Harrison W A. Solid State Theory. New York: McGraw-Hill, 1970

[8] Ashcroft N W, Mermin N D. Solid State Physics. Holt: Rinehart and Winston, 1976. Chapters 15 & 28

[9] Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 7th ed. New York: Wiley, 1996. Chaps. 8 & 19

[10] Matsubara T. (ed.) The Structure and Propertisies of Matter. Berlin: Springer, 1992. Chapters 5, 6 & 7

[11] Marder M P. Condensed Matter Physics. Part II. New York: Wiley, 2000

[12] Inkson J C. Many-Body Theory of Solids: A Introduction. New York: Plenum Press, 1984. Chapters 1 & 12

[13] Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. Rev. Mod. Phys. 1999, 71: 1253

[14] 黄美纯. 密度泛函理论的若干进展. 物理学进展. 2000, 20: 199

[15] Elliot S R. The Physics and Chemistry of Solids. New York: Wiley, 1998

[16] 吴自勤, 王兵. 薄膜生长. 北京: 科学出版社, 2001. 第四章

第十三章　关联电子态

本章关注的是能带理论不能完全适用的关联电子态. 我们首先讲述 Mott 绝缘体, 它们按照能带理论应为金属, 但实际上却是绝缘体, 为描述这类材料需要引入 Hubbard 模型. 接着我们介绍 Mott 绝缘体通过掺杂而成为性质奇异的金属, 例如高温超导的铜氧化物及有庞磁阻现象的锰氧化物. 之后我们探讨由于磁杂质的效应引起的另一类强关联电子现象, 通过引入 Anderson 模型, 解释近藤问题, 也涉及重电子金属及相关问题的简单描述. 最后我们从经验关系及理论方法两个方面给出对这个领域的展望. 应该指出, 还存在一些其它的强关联电子现象, 如 Wigner 结晶化, 分数量子 Hall 效应等, 将在以后的章节中加以论述.

§13.1　Mott 绝缘体

§13.1.1　理想化的 Mott 转变

通过前面一些章节的论述, 我们已经认识到, 能带理论在如下方面取得了巨大成功, 如阐明固体的电子结构; 解释为什么物质可分成金属、绝缘体和半导体; 以及建立了定量理解半导体和金属输运特性的理论框架. 然而在 1937 年, 对于金属单氧化物如 CoO、MnO 及 NiO, 由于给出了错误的基态, 能带理论遭受了重大挫折. 我们以 CoO 为例说明这一点. 该物质在包含一个 Co 原子及一个 O 原子的基元内表现为存在轻微畸变的岩盐 NaCl 结构. Co 原子外壳层的电子组态为 $3d^74s^2$,O 原子的为 $2s^22p^4$, 每个晶胞的满壳层粒子芯外部的电子数为 9+6=15, 为奇数. 根据能带理论, 包含奇数个电子的晶体是金属, 所以可预测 CoO 的基态为金属态. 但是实验工作者发现这个结论是错的, 实际上 CoO 是有很大能隙的绝缘体. 能带理论出了什么问题? Mott 的判断是, 不管它的理论计算多么精巧, 但忽略了电子之间的关联, 所以在处理强关联电子系统时遭到失败. 于是这类过渡金属氧化物被称为 Mott 绝缘体.

很多年来, 大多数固体物理的教科书都不讲 Mott 绝缘体, 仅有少数专门研究金属 - 绝缘体相变的科学家关注这一问题. 铜氧化物中高温超导电性的发现, 及锰氧化物中庞磁阻现象的重新发现, 改变了这一情况. 这些材料被证实为掺杂 Mott 绝缘体. 因此, 在当代凝聚态物理的研究中, 关于 Mott 绝缘体、掺杂 Mott 绝缘体及其它强关联电子系统的物理学, 得到了空前的重视. 关于 Mott 绝缘体和其它相关材料的中心问题, 是找出电子的关联能量. 若同一格座的同一轨道被两个电子双占据, 则相对于各自单占据所需增加的能量为 Hubbard 能 U.

Mott 考虑改变原子间距时 Na 晶体的理想化的金属 – 绝缘体转变. 他预言, 零温时, 在临界原子间距 a_c, 电阻将突然从零跳至有限值. 这是一种一级相变, 被称为 Mott 转变 (图 13.1.1), 相变时晶体中所有的价电子同时成为自由化的.

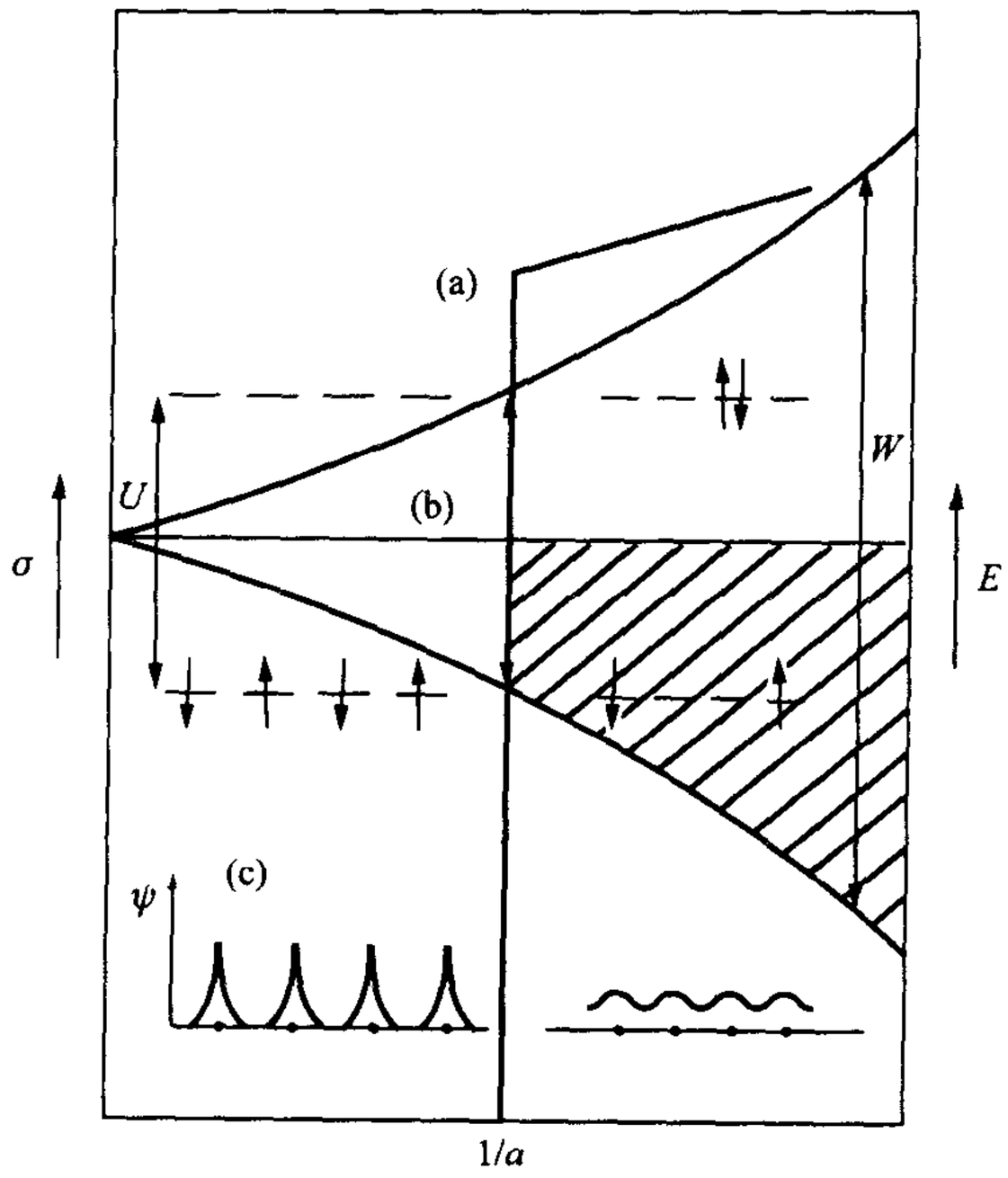


图 13.1.1 理想化 Mott 转变的图解. (a) 电导与原子间距倒数的关系;(b) 能带宽度与原子间距倒数的关系, 阴影区为 Na 的半满 3s 带, 同时显示了 Mott 转变两侧的 Hubbard 能 U 和格座占据;(c) 转变两侧的轨道分布

从能带理论的紧束缚近似可知, 原子间距降低时, 由于相邻原子波函数的交迭增加, 能带宽度 W 也增加. 另一方面, 电子导电性要求电子可从一个原子跳至另一个, 这个过程可表述为一种反应, 包括了相邻原子间的电荷涨落. 以晶体 Na 为例, 我们考虑电子转移过程

$$\mathrm{Na} + \mathrm{Na} \rightarrow \mathrm{Na}^+ + \mathrm{Na}^-.$$

这时在 Na^- 格座, 发生了同一格座上轨道的双占据. 因为在该格座上已经有一个电子, 第二个电子若占据同一格座, 必须克服巨大的 Coulomb 排斥力. 因而, 双占据同一格座的同一轨道所需的能量称为 Hubbard 能 U. 在孤立原子的极限下, U 等于

$$U = I - A. \tag{13.1.1}$$

此处 I 为电离能, A 为亲和能. 对于金属元素, U 值约为 8~10 eV, 或更低一些, 而非金属元素则更高一些.

现在, 我们已经可以对 Mott 转变作近似的估计, 由于能带是半满的, 则在 N 个格座上, 宽度为 W 的能带中, 电子的平均能量为 $(1/4)\,NW$. 半满带的基态是均匀的: 格座被自旋向上或向下的电子占据的概率相等, 为 1/2; 所以双占据 (如构型 Na^-) 的概率为 1/4; 未占据 (如构型 Na^+) 的概率也为 1/4. 所以形成导电的电荷涨落需要的能量约为 $(1/4)NU$. 因而, 结论是 Mott 转变发生在

$$U = W. \tag{13.1.2}$$

$U < W$ 对应于金属态;$U > W$ 对应于绝缘态. 因为能带宽度 W 依赖于原子间距, 但 Hubbard 能 U 却对原子间距不敏感, 所以改变原子间距时, 会引起从金属态到绝缘态的渡越. 也就是说, Mott 转变是一种电子关联导致的所有自由电子的集体定域化, 如图 13.1.1 所示.

现在我们可以回到 CoO. 它的晶格常数很大, 处于远离 Mott 转变区的绝缘体一侧, 是一种典型的 Mott 绝缘体, 处于强关联绝缘态, 此时, 电子倾向于单独留在每一格座上, 以减小 Coulomb 相互作用. 通常大多数 Mott 绝缘体的基态为反铁磁的, 但是并非磁相互作用使材料成为绝缘体, 即使在顺磁态 Coulomb 相互排斥仍在起作用, 使之为绝缘体. 我们将在 §13.1.3 回到这一话题. 对于一些物质如 V_2O_3, 在室温常压下, 虽然在绝缘体一侧, 但非常接近 Mott 转变点, 温度压力的变化可非常容易地使它产生 Mott 转变. 我们将在十九章中进一步讨论这个问题.

§13.1.2 Hubbard 模型

Hubbard 引入一个模型 Hamilton 量, 包含相互竞争的两项, 其一是由于成带引起的动能的降低; 另一是定域化引起的 Coulomb 关联能的降低. Hubbard 认为, 对于像窄带系统的紧束缚现象, 取最低阶近似时, Coulomb 相互作用可用格座能 U 代替, 对于 s 带, 可得出如下的已被广泛研究的 Hamilton 量

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} + U \sum_{i} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}, \tag{13.1.3}$$

此处 $n_{i\sigma} = c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i\sigma}$ 为粒子数算符, 其中 $c^{\dagger}_{i\sigma}$ 及 $c_{i\sigma}$ 为原子 i 中电子的产生与淹没算符, σ 标记自旋. 如果忽略最近邻以外的跃迁积分, 该 Hamilton 量包含三个参数:$t_0 = t_{ii}$, $t = t_{ij}$(若 i,j 为最近邻), 及 U. 容易看出, t_0 为能带的最低能量, t 对应于能带半宽度, 即当 z 为配位数时, 带宽为 $W = 2zt$.

如果 (13.1.3) 式中 $U = 0$, 问题变得非常简单. 利用如下的 Bloch 态的产生和

淹没算符

$$c_{j\sigma}^{\dagger}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}c_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger},\ c_{j\sigma}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}c_{\boldsymbol{k}\sigma}, \tag{13.1.4}$$

(13.1.3) 式的第一项变为

$$\sum_{\boldsymbol{k}\sigma}E_{\boldsymbol{k}}c_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger}c_{\boldsymbol{k}\sigma},\ E_{\boldsymbol{k}}=\sum_{i,j}t_{ij}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)}, \tag{13.1.5}$$

式中 $E_{\boldsymbol{k}}$ 是波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的 Bloch 态的能量.

参量 U 的含义来源于晶格常数为无限大这一极限. 很明显, 当 $t=0$ 时 Hamilton 量对角化, 能量变为

$$E=\sum_i\left[t_0\left(n_{i\sigma}+n_{i\bar{\sigma}}\right)+Un_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}}\right]=N_1t_0+N_2\left(2t_0+U\right) \tag{13.1.6}$$

其中 N_1 是被一个电子单占的格座数, N_2 是被两个电子双占的格座数. t_0 因而是束缚一个电子在一个孤立原子中的能量. t_0+U 如图 13.1.2 所示, 是加入另一个自旋相反的电子的能量. 因此, U 是位于同一格座 $\boldsymbol{R}_j$ 上的同一轨道上的两个电子的 Coulomb 互作用能量

$$U=\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\left|\psi\left(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_j\right)\right|^2\frac{e^2}{\left|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2\right|}\left|\psi\left(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_j\right)\right|^2. \tag{13.1.7}$$

这是在固体中 U 值更确切的定义.

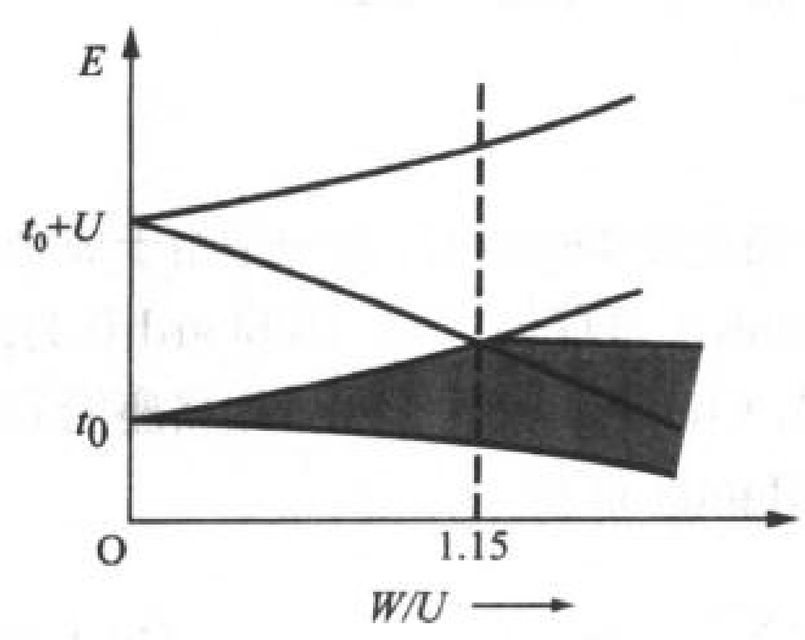


图 13.1.2 Hubbard 模型半满能带中, 从定域态到扩展态的转变. t_0 是一个电子附着于自由离子的能量, t_0+U 是第二个电子附着于同一离子的能量

处于基态时, 所有的电子具有相同的能量 t_0, 即每一个电子都占据一个格座, 所以 $N_1=N$, $N_2=0$. 在这种极限下可得到电子的严格的定域化. Hubbard 近似描述了从能带模型到定域化的过渡.

Hubbard 模型的 Hamilton 量的基态, 在 $W\gg U$ 时是巡游态; 在 $W\ll U$ 时是定域态. 现在我们考虑一个具有有限晶格常数的系统, 并且每个格座上只有一个电子. 自旋取向在相邻格座间变化 (反铁磁基态). 如对这个系统额外地引入一个给定自旋的电子, 它可以进入自旋相反的 $N/2$ 个原子中的任何一个, 而 Pauli 原理禁止它处于另外 $N/2$ 个原子中. 在孤立的原子中, 该电子的能量为 t_0+U. 但由于可容纳电子的 $N/2$ 个态之间的相互作用, 该能量分裂为中心在 t_0+U 的能带 (当 $t\neq0$).

同样的理由, 能量 t_0 也分裂成相应的能带. 只要两个能带的宽度小于能带间距 $(t_0+U)-t_0=U$, 则在两个子能带之间出现能隙. 在由晶格常数决定的临界分裂值, 将产生由定域化描述到能带模型的转变.

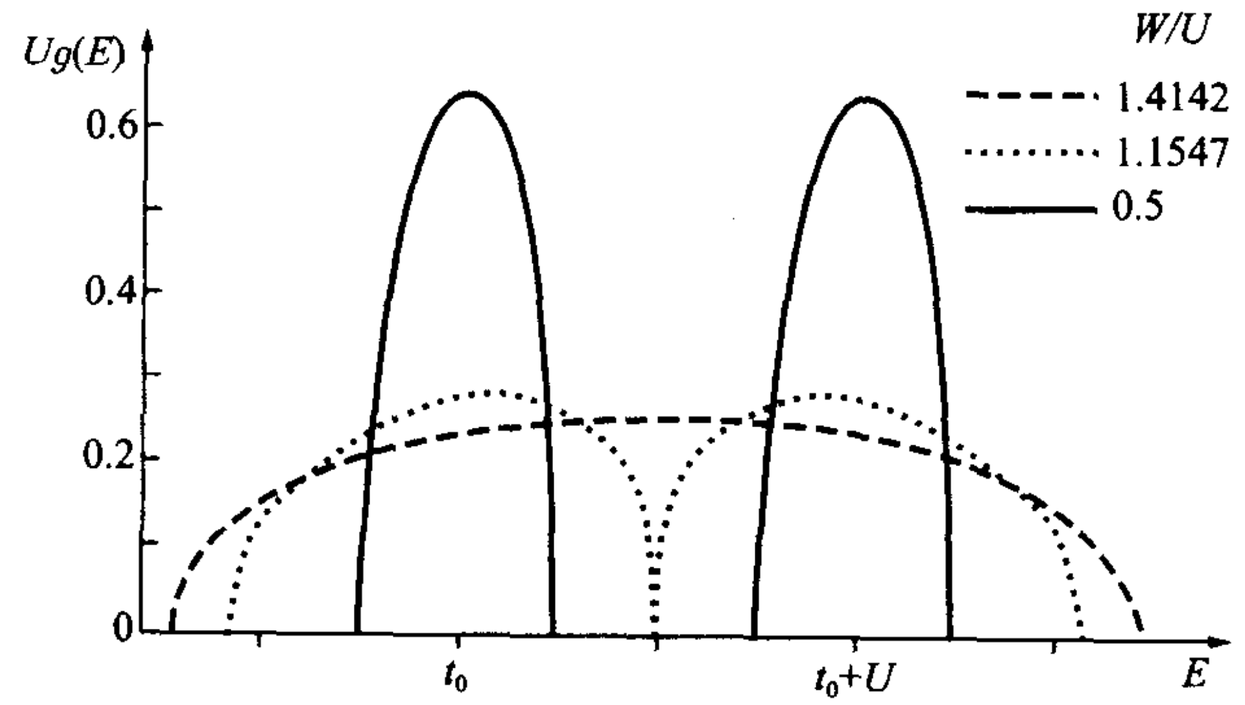


图 13.1.3 态密度 $g(E)$ 展示了由于 Hubbard 模型中电子 – 电子相互作用而导致的能带分裂

该结果可由 Hamilton 量 (13.1.3) 式给出定量说明, 但这里不重复冗长的计算. 我们给出在半满的 s 带及反铁磁基态下的具体计算结果, 主要是态密度曲线与 W/U 的关系. 从图 13.1.2 及图 13.1.3 我们可以看到, 当 W/U 值较大时态密度曲线略有变化; 当 W/U 缩小并到达临界值时, 原来的能带分裂为两个子带; 而两子带的能隙随着 W/U 的下降而增大.

§13.1.3 动态交换和超交换

在严格的半填满状态下, 对于大的 U, 即 $t/U\ll 1$, 描述磁性的有效 Hamilton 量即为著名的反铁磁 Heisenberg 模型

$$\mathcal{H}=-\sum_{i<j}J\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j, \tag{13.1.8}$$

其中 $J=-4t^2/U$. 这可以由下述虚的动态交换过程加以说明: 考虑一对相邻的格座, 若自旋反平行, 一个虚跃迁过程可产生中间对态, 即一个格座为空占据而另一格座为具有附加能量 U 的双占据态; 由二级微扰理论可知能量收益的量级为 $-t^2/U$; 若自旋为平行的, 根据 Pauli 原理该跃迁是禁止的.

动态交换作用解释了为什么大多数绝缘体是反铁磁体的基本原因. 图 13.1.4 给出了过渡金属氧化物及氟化物的各种磁状态: 绝大多数这种绝缘晶体确实是反铁磁的; 而另一些离子化合物如 EuO, K_2CuF_4, CrO_2 是具有低 Curie 点的铁磁体. 不管怎样, 在大多数氧化物及氟化物中, 由于中间有氧离子或氟离子, 使这类直接动态跃迁几乎不可能. 从而, 必须引入超交换作用.

结构

岩盐	TiO 顺磁	VO 顺磁		MnO 118 AF	FeO 198 AF	CoO 293 AF	NiO 520 AF	CuO 单斜 230 AF
尖晶石	顺磁			Mn_2O_4 41 亚铁磁	Fe_3O_4 850 亚铁磁 119 (Verwey)	Co_3O_4 40 AF		
刚玉	Ti_2O_3 500 顺磁	V_2O_3 150 AF	α-Cr_2O_3 308 AF	α-Mn_2O_3 80 AF	α-Fe_2O_3 963 倾斜 AF			
金红石	TiO_2 抗磁	VO_2 340 顺磁	CrO_2 383 F	β-MnO_2 84 AF				
金红石		VF_2 27-42 AF	CrF_2 53 AF	MnF_2 67 AF	FeF_2 78 AF	CoF_2 37 AF	NiF_2 73 AF	CuF_2 69 AF
二维				K_2MnF_4 42 Rb_2MnF_4 38 AF	Rb_2FeF_4 56 AF	K_2CoF_4 107 Rb_2CoF_4 101 AF	K_2NiF_4 97 Rb_2NiF_4 90 AF	K_2CuF_4 6 F

绝缘体(或半导体) 金属

图 13.1.4 不同种类过渡金属氧化物及氧化物各种磁状态的总结 (由 J.W.Allen 编辑). 转引自参考文献 [2].

超交换作用的名称来源于发生交换作用的磁性离子之间被抗磁性的离子、原子团或分子所隔开, 因而有较大的距离. 例如, 对于 MnO, Mn^{2+} 离子之间距离大于 0.4 nm, 其 d 原子轨道的交迭可以忽略. 当然, 由于磁性离子的存在, 这些“配位体”的波函数应加以修正, 并参与一种交换作用. Kramers 认为波函数的这种修正是磁性的, 对其它离子可产生交换作用. Anderson 进一步指出在磁性离子的 d 态及氧离子的 p 态之间存在共价杂化, 对于具有 NaCl 晶体结构的反铁磁体, 如 MnO, 自旋在单个的 (111) 平面内是平行的, 在相邻的 (111) 平面间是反平行的. 反铁磁耦合通过最近邻的阴离子 B= O^{2-} 传递, 产生于次近邻的阳离子之间, 如 A = Mn^{2+} 和 C=Mn^{2+}. 这种情况下的交换积分的计算可基于对称化的成键与反键的原子轨道线性组合. 例如, 假设组态是完全离子化的, 每一 Mn 离子的 d 态都有一个未配对电子, 而氧离子在被占据的最外层 p 态有两个反平行的电子, 如图 13.1.5 所示.

这种情况可以推广到周期结构, 并用 Wannier 函数代替原子轨道, 格座 $\boldsymbol{R}_i$ 与 $\boldsymbol{R}_j$ 之间的传递积分为

$$b_{ij} = \langle w(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i)|\mathcal{H}|w(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j)\rangle, \tag{13.1.9}$$

此处 $w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)$ 为位于 $\boldsymbol{R}_i$ 的原子上的电子的 Wannier 函数. 实际上, 超交换作用可以看作是由于中介氧原子中的电子参与虚跃迁过程而导致的广义动态交换. 根据 Goodenough 及 Kanamori 的工作, 由虚跃迁过程描述的半满轨道之间的交换积分如图 13.1.6(a) 所示, 导出的反铁磁耦合为

$$J_{ij}^{\text{kin}} = -2b_{ij}^2/4S^2U, \tag{13.1.10}$$

此处 S 是磁性原子的净自旋, U 是两个电子占据同一轨道的中间态的 Hubbard 能. 这即是超交换作用的 Goodenough-Kanamori 第一定则①.

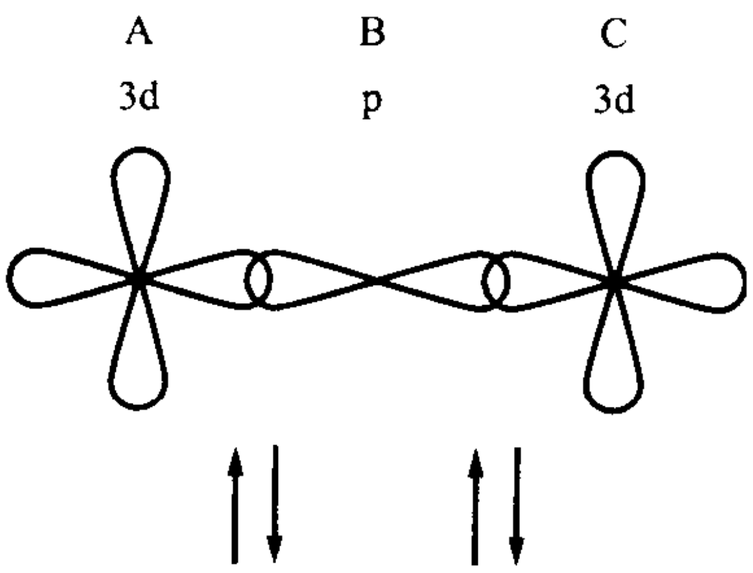


图 13.1.5 在 Mn–O–Mn 的 3d 及 p 轨道上, 四个电子的自旋构型

更进一步, 自旋向上的电子可以从满占据的轨道跃迁到空轨道, 如图 13.1.6(b) 所示. 原子间的交换能量 (Hund 定则耦合)Δ_{ex}/U^2 倾向于铁磁交换耦合

$$J_{ij}^{\text{kin}} = +2b_{ij}^2\Delta_{\text{ex}}/4S^2U. \tag{13.1.11}$$

这是超交换作用的 Goodenough-Kanamori 第二定则. Goodenough 还考虑了轨道之间没有交迭但有相互接触的情况, 例如 d_{xy} 轨道在 “180°” 的位置上并由 p 轨道作为中间链节. 此时由于对称性, 交迭为零. 这可认为是在原子之间, 有正交化的轨道的平行自旋满足 Hund 定则的例子. 这个例子说明在原子内部, 轨道的几何构型的重要性, 在下一节将更进一步讨论这一点.

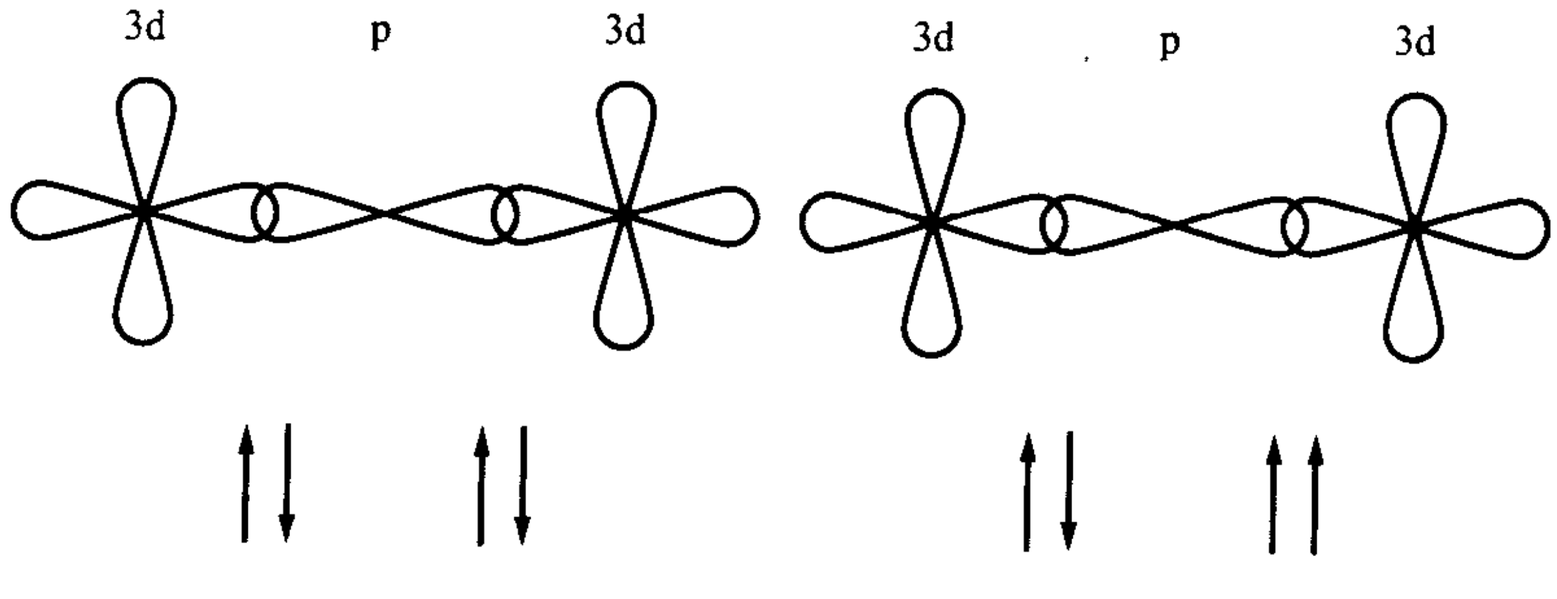


图 13.1.6 超交换作用的 Goodenough-Kanamori 定则的虚过程. (a) 阴离子的 d 壳层半满 (反铁磁); (b) 阴离子的 d 壳层填充状态少于半满 (铁磁)

①J.B.Goodenough. Phys. Rev., 1955, 100: 564; Phys. Chem. Solids, 1958, 6: 287; J.Kanamori. Phys. Chem. Solids, 1959, 10: 87.

应该注意到, 超交换作用在亚铁磁性中也起着重要作用. 亚铁磁性是不同原子格座上的不相等自旋的反铁磁耦合, 可产生净的磁化. 所以, 超交换作用是一类重要的工业用磁性材料, 如铁氧体、磁性石榴石等的物理基础.

§13.1.4 轨道序和自旋序

d 电子的轨道简并给 Mott 绝缘体的物理行为带来更多的内容. Hubbard 模型可推广到每一格座有 n 重简并轨道的情形. 首先来看最简单的例子, 两个电子位于两个格座 A 和 B 上, 每一格座有二重简并的 d 轨道 ψ_{a} 及 ψ_{b}. 我们以一八面体中心格座上的 $\mathrm{e_g}$ 轨道 $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 及 $\mathrm{d}_{3z^2-r^2}$ 为例. 现在考虑每个原子都有两个轨道的双原子分子 (如图 13.1.8 所示).

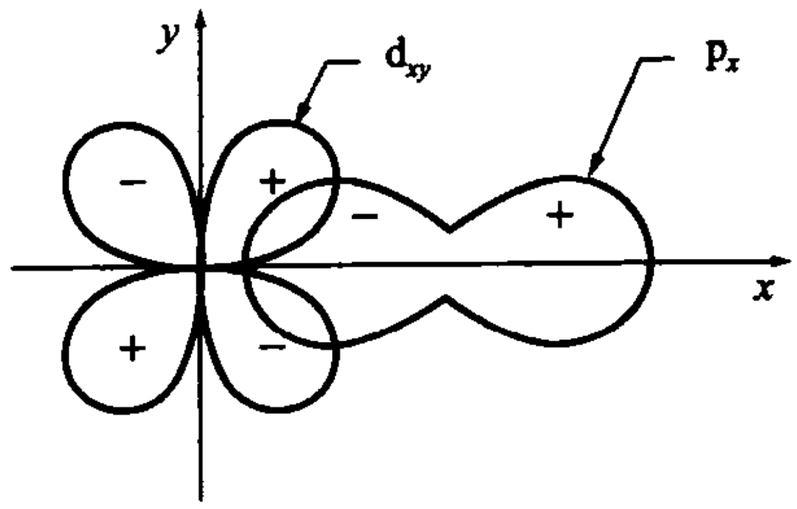


图 13.1.7 具有超交换作用的铁磁排列的几种可能性的说明, 显示了阳离子的 d_{xy} 轨道与阴离子 p_x 轨道的交叠.

目前面临的是一个新的 Heitler-London 问题, 两个电子位于两个格座上, 但加上了两个轨道的复杂性. 可以模仿 Heitler-London 对 $\mathrm{H_2}$ 的处理, 但应注意到两者的区别:$\mathrm{H_2}$ 的 4 个低能态分为 1 个单态和 3 个三重态, 现在我们有 16 个能态, 可分为 4 个单态和 4 个三重态. 这里我们不探讨理论细节, 只限于一些概要性的说明.

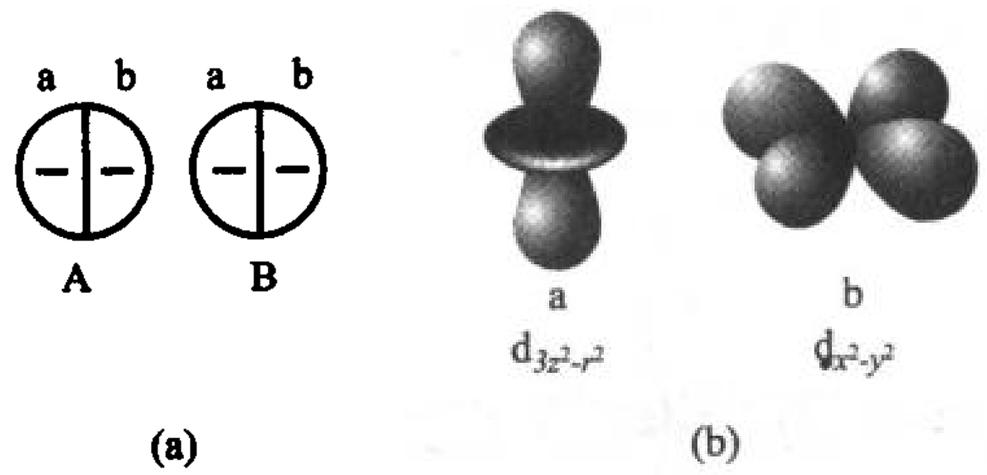


图 13.1.8 $\mathrm{e_g}$ 电子在不同格座 A 和 B 上的两个轨道 a 和 b 的示意图

在不同的轨道上 Hubbard 能也将不同, 可区分为 U_{a} 或 U_{b} 和 U_{ab}, 最后一项代表同一格座的两个相邻轨道上有一对电子的能量, 从直观上看来, U_{ab} 应小于 U_{a} 或 U_{b}.

如果两个电子占据两个格座的同一轨道 ψ_{a}, 我们可以考虑图 13.1.9(a) 所示的虚跃迁过程 I: 对于 a 轨道的单重态, 获得的能量为

$$E_S \approx -\frac{4t_{\mathrm{a}}^2}{U_{\mathrm{a}}}. \tag{13.1.12}$$

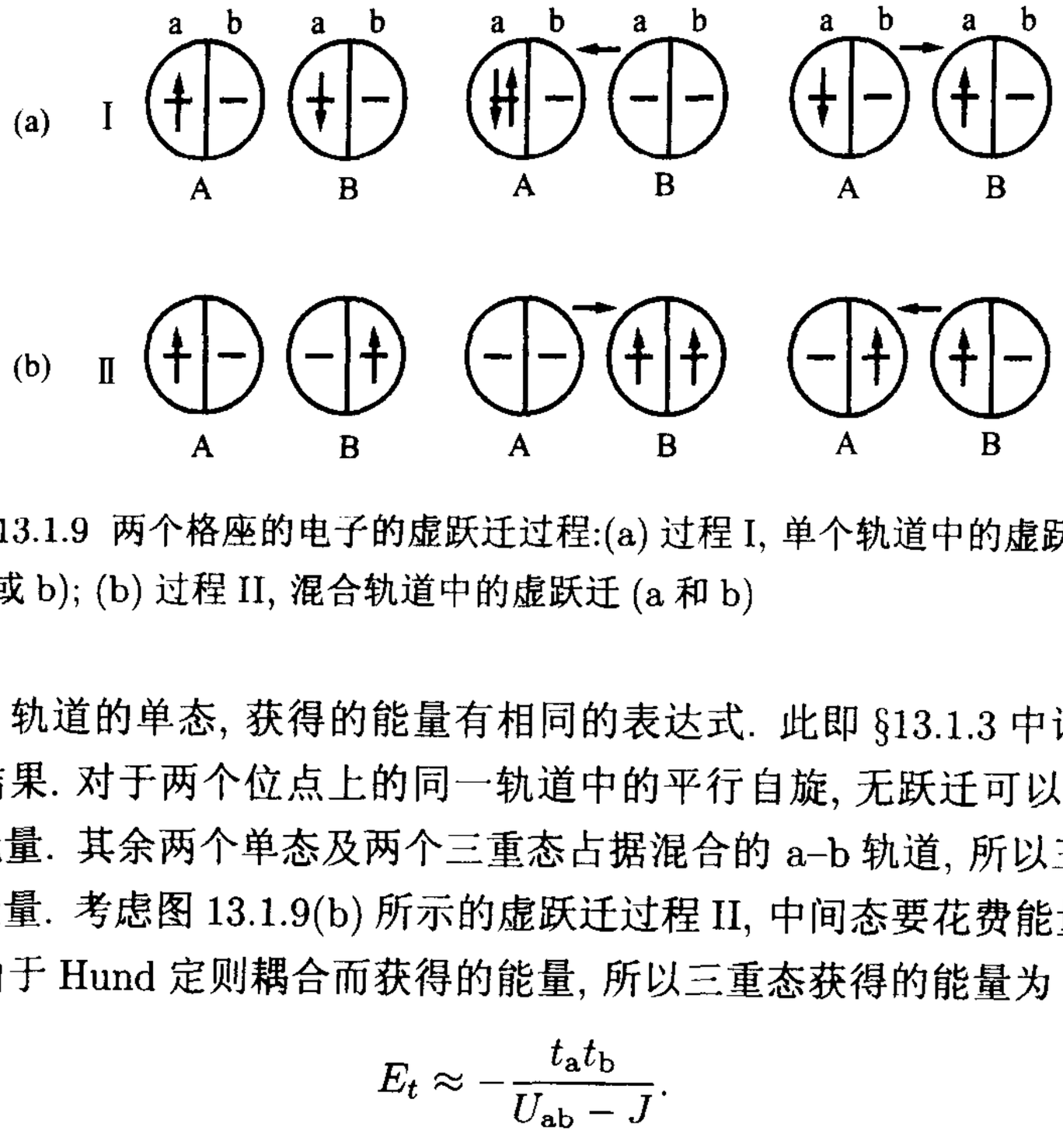


图 13.1.9 两个格座的电子的虚跃迁过程:(a) 过程 I, 单个轨道中的虚跃迁 (a 或 b); (b) 过程 II, 混合轨道中的虚跃迁 (a 和 b)

对于 b 轨道的单态, 获得的能量有相同的表达式. 此即 §13.1.3 中讨论过的动态交换的结果. 对于两个位点上的同一轨道中的平行自旋, 无跃迁可以发生, 因而无额外的能量. 其余两个单态及两个三重态占据混合的 a–b 轨道, 所以三重态可以有较低的能量. 考虑图 13.1.9(b) 所示的虚跃迁过程 II, 中间态要花费能量 $U_{\mathrm{ab}} - J$, 其中 J 是由于 Hund 定则耦合而获得的能量, 所以三重态获得的能量为

$$E_t \approx -\frac{t_{\mathrm{a}} t_{\mathrm{b}}}{U_{\mathrm{ab}} - J}. \tag{13.1.13}$$

由于一般有 $U_{\mathrm{a}} = U_{\mathrm{b}} = U > U_{\mathrm{ab}} = U - 2J$, 所以三重态的能量比单态低, 基态为具有最低能量的三重态.

有意思的是, 原子内的交换作用 (Hund 耦合) 通过减少能量表达式 (13.1.3) 分母的值, 可导致相邻格座间的铁磁交换. 这是一类新的铁磁绝缘体. 不管怎样, 这个例子中的铁磁自旋序来源于电子占据不同的轨道. 我们已经熟知, 对称自旋波函数必然伴随着反对称的轨道波函数, 反之亦然. 所以对于简并轨道, 可以引进一种新的序, 即轨道序. 因为简并轨道有不同的形状和取向, 所以轨道序与轨道形状和取向有关. 交错 (staggered) 的轨道有反对称轨道波函数, 伴随着对称自旋波函数, 即平行自旋; 正规 (regular) 轨道伴随着反平行自旋波函数.

现在可以将从两电子系统获得的结果推广至定域化电子的晶格, 正如从 Heitler 和 London 对 H_2 的处理中得到 Heisenberg Hamilton 量 (11.2.37)式. 引入一个赝自旋变量 $\boldsymbol{T}$, 描述格座上的轨道序: 轨道的两种可能的选择由赝自旋 $\boldsymbol{T}$ 的 z 分量来表示: 占据 $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 轨道时, $T_z = +1/2$; 占据 $\mathrm{d}_{3z^2-r^2}$ 轨道时, $T_z = -1/2$. 赝自旋的三个分量满足自旋算符的对易关系. 不同粒子的自旋 $\boldsymbol{S}$ 与赝自旋 $\boldsymbol{T}$ 之间有相互作用. 可用下述广义的 Heisenberg Hamilton 量来描述这些相互作用

$$\mathcal{H} = -\sum_{i<j} [J_S \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j + J_T \boldsymbol{T}_i \cdot \boldsymbol{T}_j + J_{ST} (\boldsymbol{T}_i \cdot \boldsymbol{T}_j)(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)], \tag{13.1.14}$$

其中 J_S 及 J_T 分别为交换及赝交换作用常数, 而 J_{ST} 则为两者的耦合常数, 均来源于中间虚态的量子力学过程. 自旋空间的旋转对称性导致相互作用中内积, 这里也假定了赝自旋空间具有旋转对称性, 虽然实际情况可能更复杂. 如果涉及到两个以上的轨道, 可出现多种依赖于轨道的情况, 自旋与轨道赝自旋是紧密耦合的. 此外, 跃迁积分 t_{ij} 依赖于键 ij 的方向, 而键依赖于 $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 和 $\mathrm{d}_{3z^2-r^2}$ 这一对轨道. 这造成在赝自旋空间及在实空间中 Hamilton 量的各向异性.

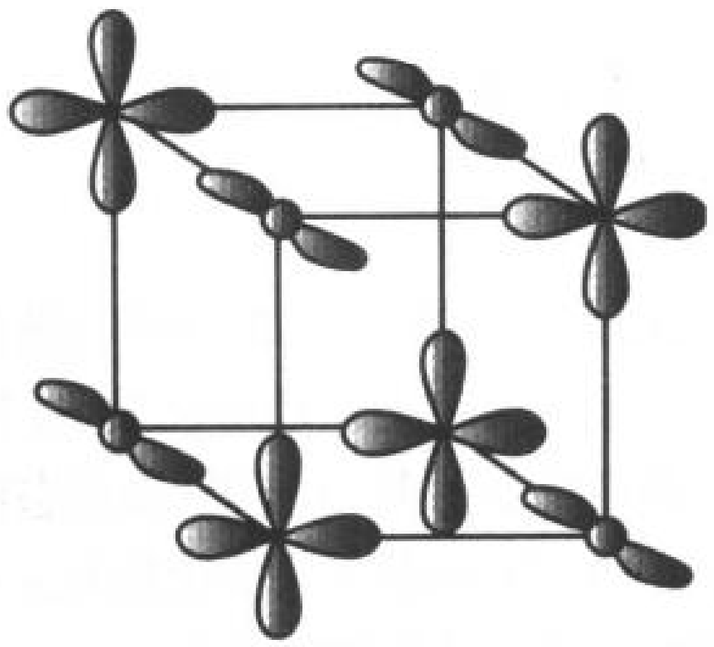


图 13.1.10 交错轨道序的例子 (赝自旋反铁磁体): 简立方晶格中 $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 和 $\mathrm{d}_{3z^2-r^2}$ 轨道的交错

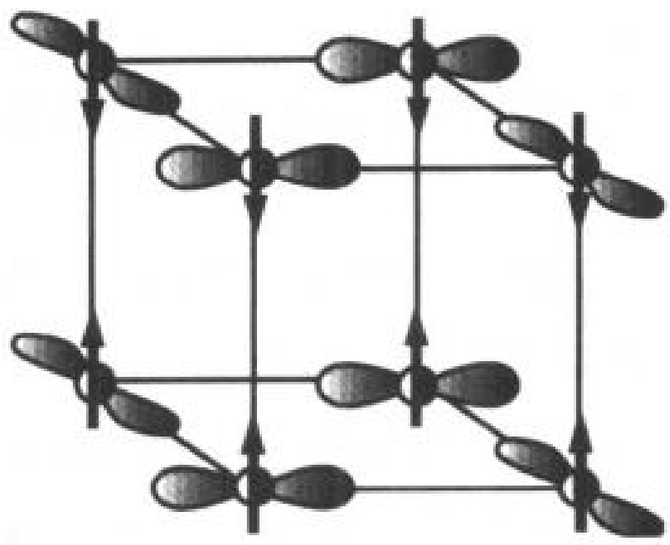


图 13.1.11 $LaMnO_3$ 的轨道序及自旋序

因此, 对于不同格座上的轨道, 我们可以利用赝自旋定义轨道序. 采用赝自旋语言, 可称交错轨道序为轨道反铁磁性; 而称正规轨道序为轨道铁磁性. 图 13.1.10 是交错轨道序的例子, 即轨道反铁磁体. 必须强调, 这些名称与轨道磁矩的反铁磁性或铁磁性无关, 仅指明赝自旋在格座上的有序排列, 换言之, 即交错的或正规的轨道序. 因为自旋与轨道赝自旋耦合在一起. 通常, 自旋铁磁体倾向于赝自旋反铁磁性 (交错轨道序); 而自旋反铁磁体倾向于赝自旋铁磁性 (正规轨道序).

对照一下 Mott 绝缘体的真实情况. 我们以 K_2CuF_4、$CaMnO_3$、$LaMnO_3$ 为例. 由于交错轨道序 K_2CuF_4 是铁磁体; 而正规轨道序 $CaMnO_3$ 是反铁磁体; 这两个例子毫无问题. 但 $LaMnO_3$ 是反铁磁的, 为什么呢? 其格座上轨道和自旋的排列如图 13.1.11 所示. 我们发现, 平面内的交错轨道序引起平面铁磁自旋耦合, 而沿着 c 轴的正规轨道序引起平面反铁磁自旋耦合. 实际上, $LaMnO_3$ 是隐含着铁磁性的反铁磁体, 其磁结构由反铁磁耦合的铁磁层构成, 并且每一个磁离子的最近邻位点的 2/3 都由平行自旋占据. 另外, Jahn-Teller 效应又将轨道序和晶格序耦合起来了. 显然轨道序、自旋序和晶格序在 Mott 绝缘体及掺杂 Mott 绝缘体物理学中扮演着重要角色.

§13.1.5 Mott 绝缘体的分类

Mott 绝缘体是具有强电子关联效应的绝缘体, 部分填充的 d 带被分成两个 Hubbard 子带, 这些子带被夹在不同的 4s 和 2p 带之间, 它们的相对排列将决定它们的绝缘行为. 根据 Zaanen, Sawatsky 和 Allen(ZSA) 提供的分类方案①, Mott 绝缘体分为两种类型, 判据是 Hubbard 能 (或能隙)U 与电荷转移能 (或能隙) Δ 的相对大小. 较小的能隙对输运行为有着重要影响. 如果 $\Delta > U$, 绝缘体称为 Mott-Hubbard (MH) 型; 如果 $U > \Delta$, 绝缘体称为电荷转移 (charge transfer, CT) 型, 如图 13.1.12 所示.

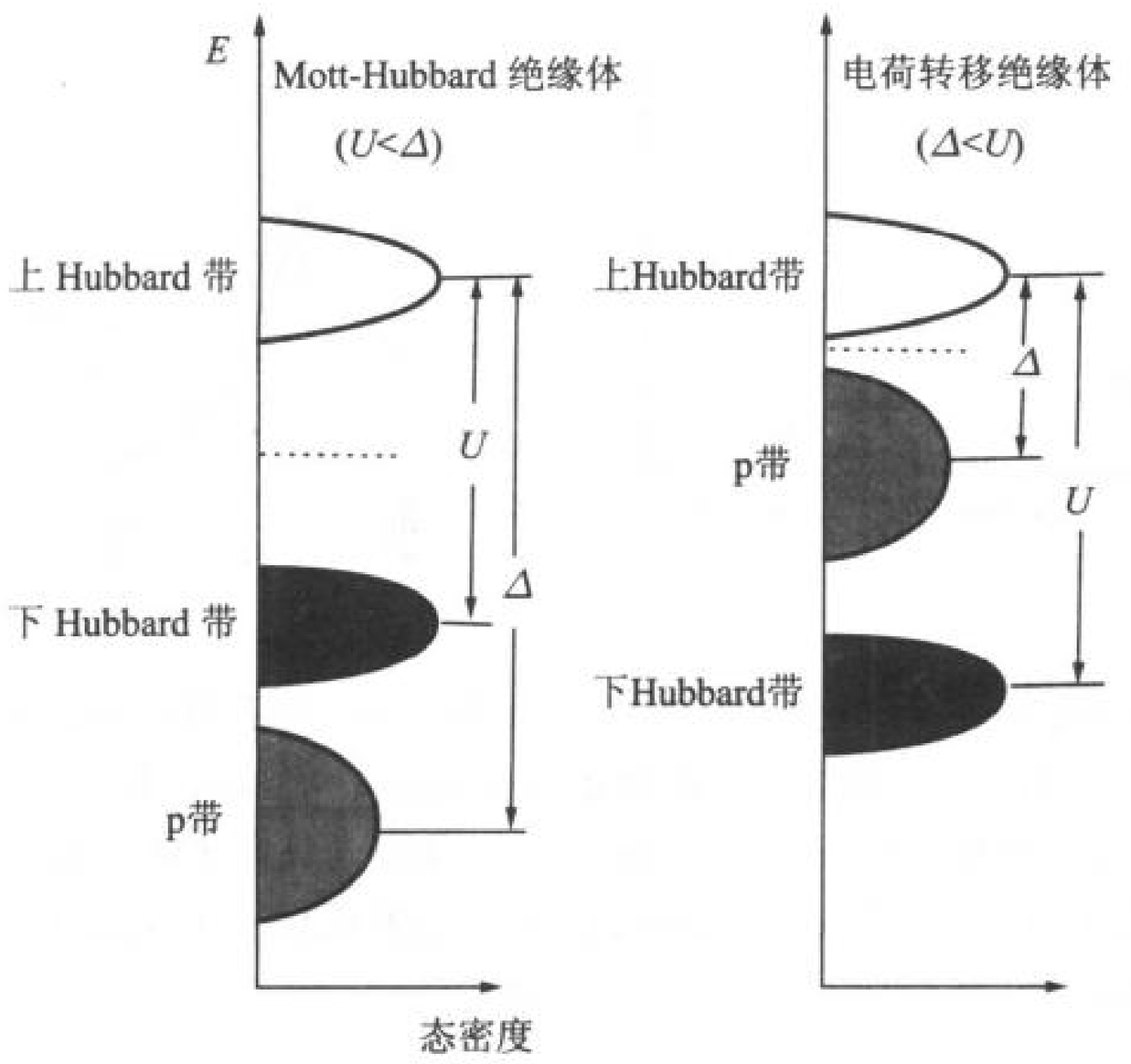


图 13.1.12 Hubbard 子带与氧 2p 带的相对位置

对于 MH 绝缘体, 输运的激发电荷是 d 电子; 但对于 CT 绝缘体, 2p 带与更低的子带有交迭, 且 2p 带的顶部高于较低的子带, 所以能量最低的激发是从 2p 带的顶部到更高子带的底部. 这种激发产生一个类似于 d 电子的准粒子及一个 p 空穴. 图 13.1.13 显示了一系列 $LaMO_3$ 及 YMO_3 化合物的能隙的实验值的变化 (此处 M 代表 3d 族过渡金属元素). 从 3d 族元素开始, 可观察到 MH 类型的能隙, 其大小随着 3d 电子数而增加; 作为比较, 在 O-2p 带及较高的 Hubbard 子带之间, CT 类型的能隙在 M=Cr 之后变得小于 MH 类型的能隙, 并随着 d 电子数增加而继续减小, 最终在 M=Ni, Cu 时闭合. 这种趋势相当于跨越过渡金属的第一行, 增加金属 d 电子和氧 p 电子的共价性. 它由金属 – 氧杂化强度 t_{pd} 表示. 这个参数可用于 ZSA 分

①J.Zaanen, G.A.Sawatzky, J.W.Allen. Phys. Rev. Lett., 1985, 55: 418.

类系统中. 这样修正的 d 电子相图 $(U/t_{\rm pd}, \Delta/t_{\rm pd})$ 如图 13.1.14 所示. 虚线不但将 Mott 绝缘体分为 A 区 (电荷转移绝缘体) 和 B 区 (Mott-Hubbard 绝缘体), 也将金属区域分成 C 和 D. 另外, 图上也标记出共价绝缘体区域 E. 这里 $t_{\rm pd}$ 起着重要作用.

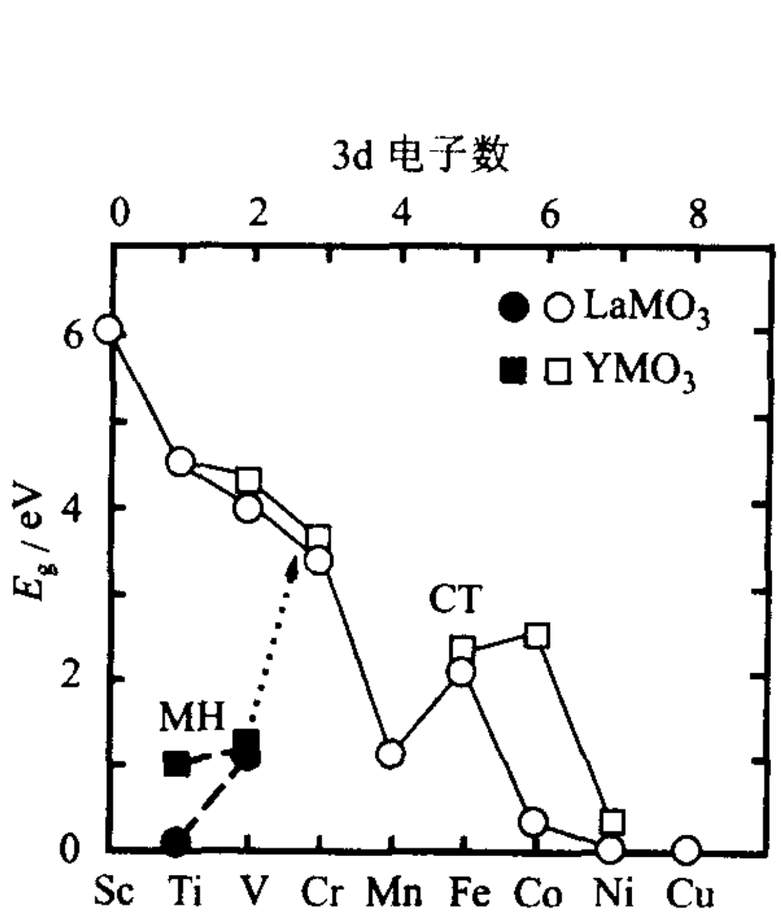


图 13.1.13 $LaMO_3$ 和 YMO_3 中用光学方法测定的 Mott 绝缘体的能隙(实心符号是 MH 能隙, 空心符号是 CT 能隙). 引自 T.Arima, Y.Tokuru, J.B.Torrance. Phys. Rev. B, 1993, 48: 17006

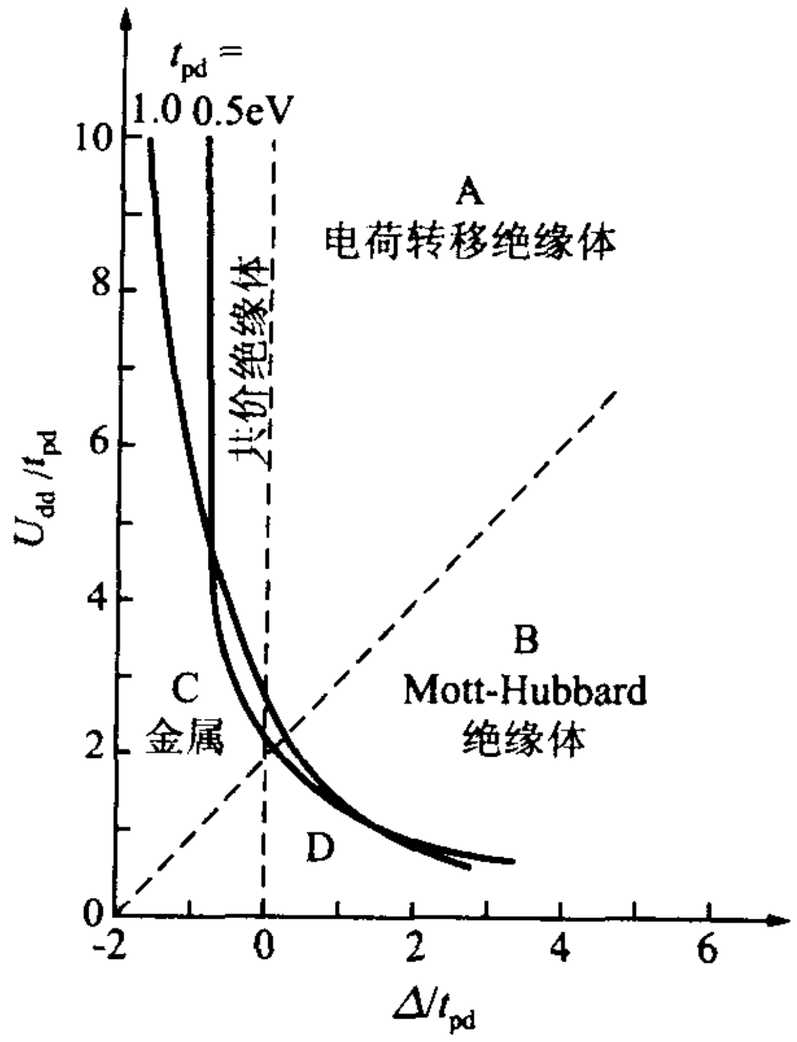


图 13.1.14 由 D.D.Sarma 修正的 Zaanen, Sawatsky 和 Allen 图, $t_{\rm pd}$ 为过渡金属离子的 d 电子与氧离子的 p 电子间的杂化强度. 引自 C.N.R.Rao. Chem. Comm., 1996, 19: 2217

§13.2 掺杂 Mott 绝缘体

§13.2.1 Mott 绝缘体的掺杂

掺杂是改变半导体和绝缘体物理性质的重要手段, 例如对半导体; 对 Mott 绝缘体情况也是一样. Mott 绝缘体的特征是整数的填充因子, 即 d 带填充的电子数为整数, 或者说, 是吻合化学计量的. 填充因子可通过化学掺杂而增加或减少. 前者称为电子掺杂, 后者称为空穴掺杂. 最常用的化学掺杂方法是以不同价的阳离子 (或阴离子) 替换原型化合物中的离子. 例如, 可在 $LaTiO_3$ (一种 Mott-Hubbard 绝缘体) 和 $LaCuO_4$ (一种电荷转移绝缘体) 中以二价的 Sr 离子替代三价的 La 离子, 并使 $x = 0.125$, 可产生 $La_{1-x}Sr_xTiO_3$ 与 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. 尽管两种原型化合物是

$S = 1/2$ 的反铁磁绝缘体, 但掺杂后成为具有奇异性质的金属, 钛酸盐是非磁性的重电子 Fermi 液体, 铜氧化物是高温超导体.

应当注意到, Mott-Hubbard 绝缘体与电荷转移绝缘体的空穴掺杂是十分不同的. 对于前者, Fermi 能级高于较低的 Hubbard 子带的顶部, 掺杂在 d 带产生空穴; 对于后者, 占据的最高带是氧 2p 带, Fermi 能级高于 2p 带的顶部, 所以掺杂在 2p 带产生空穴. 不管怎样, 对于电子掺杂, 两类 Mott 绝缘体的情况十分相似, 即将电子放入上半个 Hubbard 子带. 此外, 对于电荷转移绝缘体, 空穴掺杂和电子掺杂有非常显著的差别. 大多数高温超导体都是空穴掺杂的, 只有 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 是电子掺杂的. 应当注意, 掺杂 Mott 绝缘体不仅对原来的化合物引入了额外的载流子, 而且还引入额外的自旋, 从而使掺杂 Mott 绝缘体的物理学变得更加复杂和饶有兴趣.

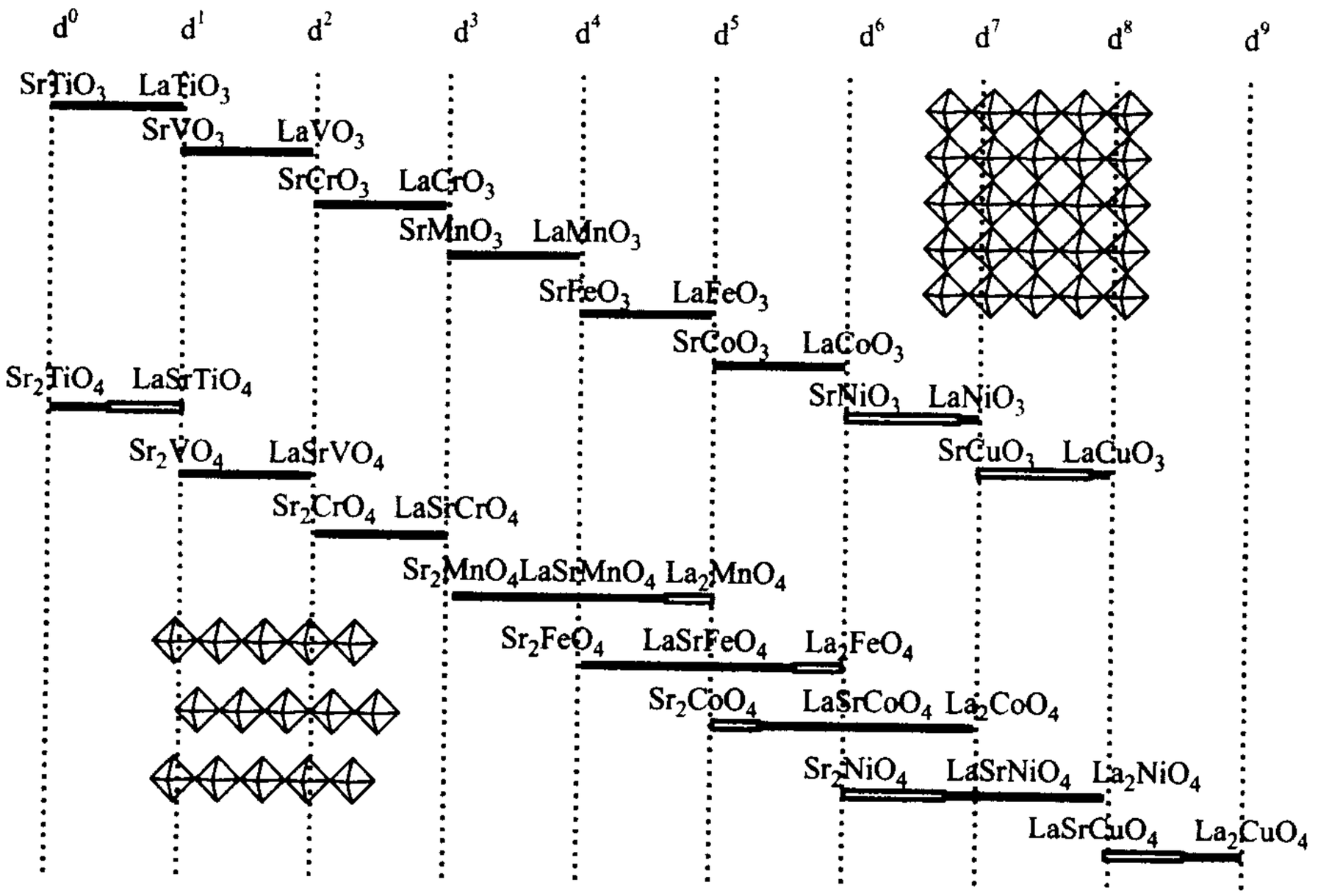


图 13.2.1 具有钙钛矿或层状钙钛矿结构的 3d 族过渡金属氧化物填充控制合成的示意图. 引自参考文献 [6]

改变化学计量也可导致 d 带的填充数的变化. 一个著名的例子就是不同氧含量的 $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO). 图 13.2.1 显示了填充控制的范围 (控制 d 带的填充数目), 对于具有钙钛矿或类钙钛矿结构的 3d 族过渡金属氧化物. 黑色直条代表迄今为止成功合成的固溶化合物的范围.

置换除了在填充控制中起重要作用外, 还对结构的畸变产生影响, 从而间接地减小化合物的带宽 W. 填充控制以及带宽控制决定了金属 – 绝缘体转变, 其示意

性相图如图 13.2.2.

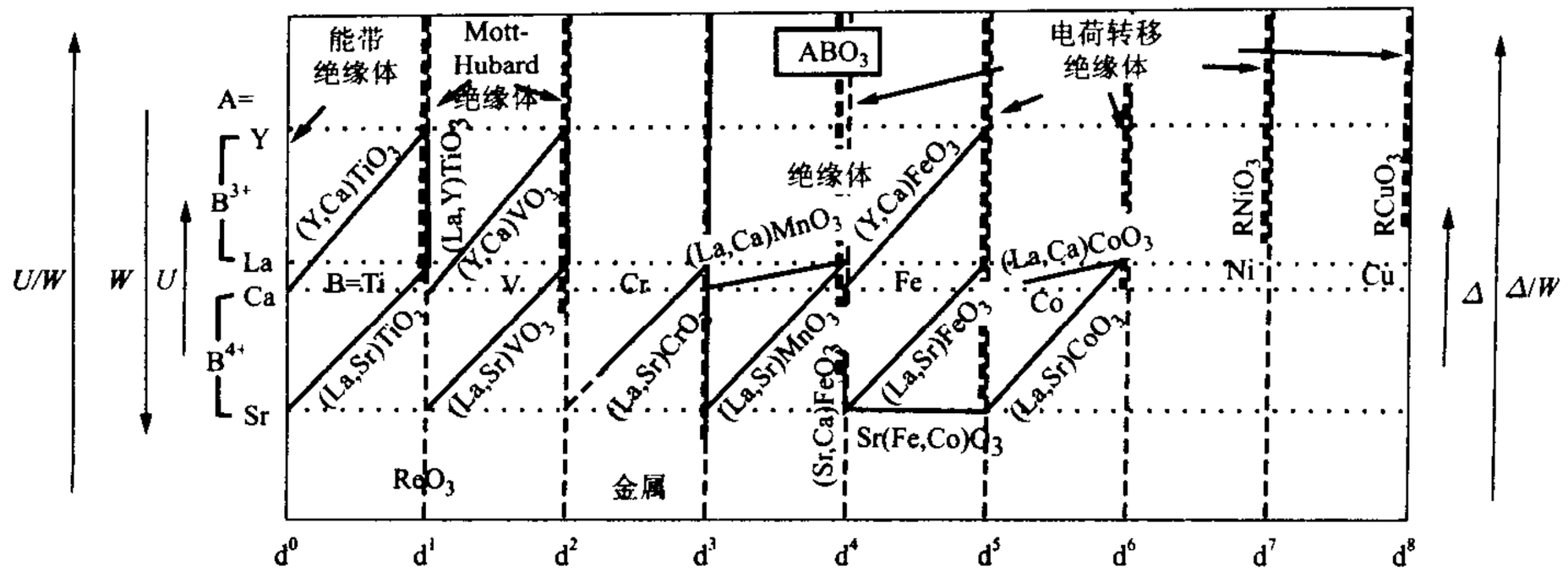


图 13.2.2 具有钙钛矿结构的 3d 族过渡金属氧化物的示意性金属 – 绝缘体相图. 引自参考文献 [6]

图中采用相对电子关联强度 U/W 为纵坐标, 3d 带的填充状态为横坐标. 从该图可以看到, 由于发生畸变的氧八面体引起的带宽 W 减小. 整数填充的具有钙钛矿结构的 3d 族过渡金属氧化物大多数是 Mott 绝缘体, 除了 $LaCuO_3$ 及 $LaNiO_3$. 价或填充数为分数, 可使系统金属化, 在一些情况下, 有较大 U/W 值的化合物仍保持绝缘性.

§13.2.2 铜氧化物

铜氧化物的高温超导体是掺杂的电荷转移绝缘体. 其晶体结构为钙钛矿或类钙钛矿结构, 如图 13.2.3 所示. CuO_2 平面在载运电流中所起的重要作用已得到广泛认可 (图 13.2.4). CuO_2 激活层被充当电荷载流子库作用的阻塞层夹住, 激活层的层数 n 可为 1~4. 对于 La 化合物, $n = 1$; 对于 Bi–Sr–Ca–Cu–O (BSCCO)s 化合物, $n = 2$. 对于 Y–Ba–Cu–O (YBCO) 化合物, Cu–O 链也非常重要. 所有原型化合物都是具有反铁磁序的电荷转移型 Mott 绝缘体. 对于 La 化合物, $T_N = 330$ K; 对于 Y 化合物, $T_N = 500$ K.

我们可用相对简单的 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ $(0 < x < 0.3)$ 为例, 分析其电子结构. Cu 原子位于发生畸变的氧八面体的中心, Cu–O 链上 O 原子离开 CuO_2 平面的距离是 0.23 nm, 大于 O 原子与 Cu 原子在平面内的间距 0.19 nm. 化学键可由分子轨道方法描述. CuO_2 平面结构的稳定性可归因于由 Cu 的 $3d_{x^2-y^2}$ 及 O 的 $2p_{x,y}$ 轨道形成的 σ 键, 而 Cu 的 $3d_{x^2-y^2}$ 及 O 的 $2p_z$ 轨道之间弱得多的 π 键及其它波函数的轻微交迭可以忽略不计. 从能带计算可知 (参见图 13.2.5), 最高的反键的 $pd\sigma^*$ 轨道是半满的, 预示着 La_2CuO_4 平面的金属特性. 这与 La_2CuO_4 是绝缘体的事实矛盾. 尽管许多能带结构的细节可由现代的 LDA 计算得知, 单电子理论的不足之

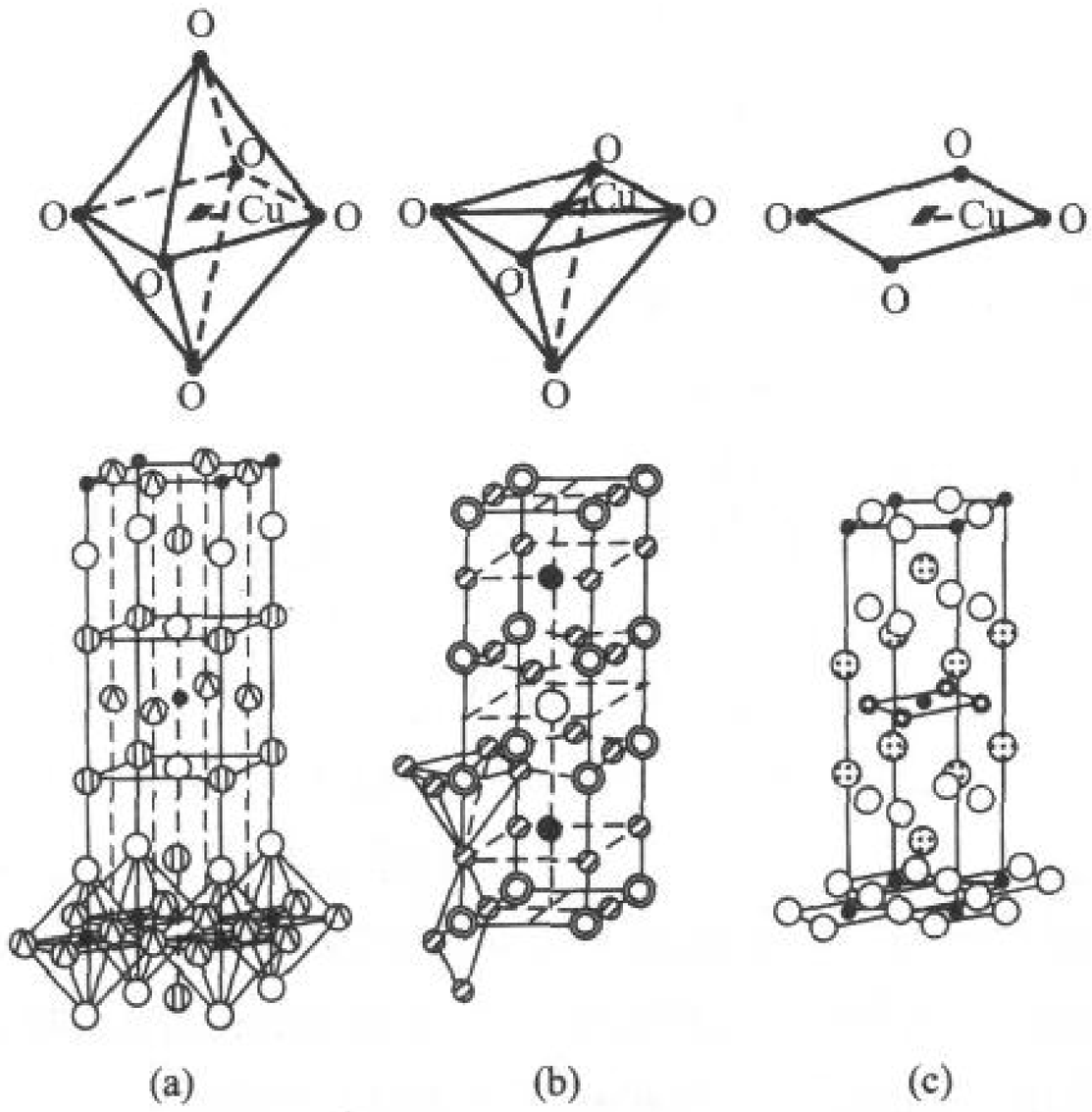


图 13.2.3 一些典型的铜氧化物的晶体结构. (a) La_2CuO_4; (b) YBa_2CuO_7; (c) $NdCuO_4$

处仍应加以指出, 因为它对基态给出了错误的解释.

实际上, 无掺杂的 La_2CuO_4 是具有反铁磁长程序的良好绝缘体, 仅当掺杂足够的 Sr 之后, 可以破坏其反铁磁长程序并将其转变成金属超导体. 正是电子间的强关联导致了铜氧化物电子特性的异常. 刻划电子关联程度的重要参量是 Hubbard Hamilton 量中的 Hubbard 能量 U_i, 这里 $U_i = U_{\mathrm{dd}}$ 或 U_{pp}, 相应地代表电子在 Cu 的 3d 轨道或 O 的 2p 轨道的关联能量. Hubbard 能量可以通过一些理论模型从内壳层电子的光电子发射谱的实验数据得出. 对于 CuO_2 平面, U_{dd} 大约是 $U = 7$ eV, 远大于价带 pdσ 的价带宽度 $t \approx 2$eV. 若 $U \gg t$, 两个 3d 空穴在同一原子位点的概率非常小, 若将被单个 3d 空穴占据的情况表示为

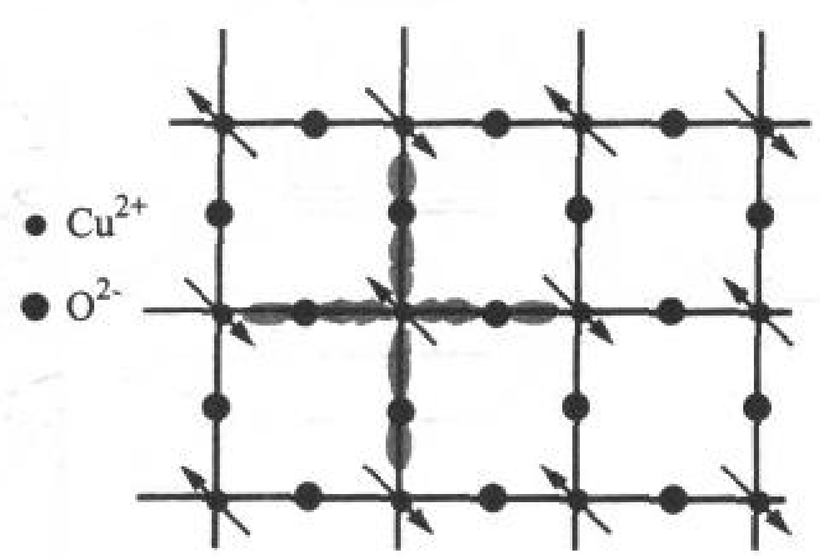


图 13.2.4 实空间中铜氧化物内 CuO_2 平面的示意图. 箭头表示自旋方向, 阴影区域为

$$\tilde{c}_{i\sigma} = c_{i\sigma}(1 - n_{i\bar{\sigma}}),$$

则 Hubbard 模型可以简化为 t–J 模型

$$\mathcal{H} = -t\sum_{ij\sigma}\tilde{c}^{\dagger}_{i\sigma}\tilde{c}_{j\sigma} - J\sum_{i<j}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j, \tag{13.2.1}$$

其中第一项描述电子在 CuO_2 平面内的运动, 第二项为描述近邻 3d 空穴自旋的有效交换作用的 Heisenberg Hamilton 量. 这项交换作用通过 Cu 原子之间的 O2p 轨道的超交换机制得以实现 (见 §13.1.3). t–J 模型是描述高温超导体中强关联电子行为的常用模型之一. 我们以 La_2CuO_4 中的 Sr 掺杂为例. 掺杂在氧离子中产生 p 空穴, 一个 p 空穴意味着在氧离子的 p 瓣上有一个未被补偿的自旋环绕着 Cu 位点上的自旋. 所以 p–d 杂化带来 Cu 和 O 自旋之间的交换作用. 我们可以设想 p 空穴不是驻留在单个的 O 位点上, 而是散布在四个位点上, 占据的轨道的对称性与在中心 Cu 位点的自旋 d 轨道的对称性一致. 这种束缚在中心 d 自旋上的 p 态形成一对包括朝上与朝下的自旋对, 称为 Zhang(张福春)-Rice 单态. Zhang-Rice 单态的稀薄气体可以驱使系统成为导体. 已有实验证据支持 Zhang-Rice 单态在一些高温超导体中充当电荷载流子的观点, 起码在轻度掺杂时是如此的.

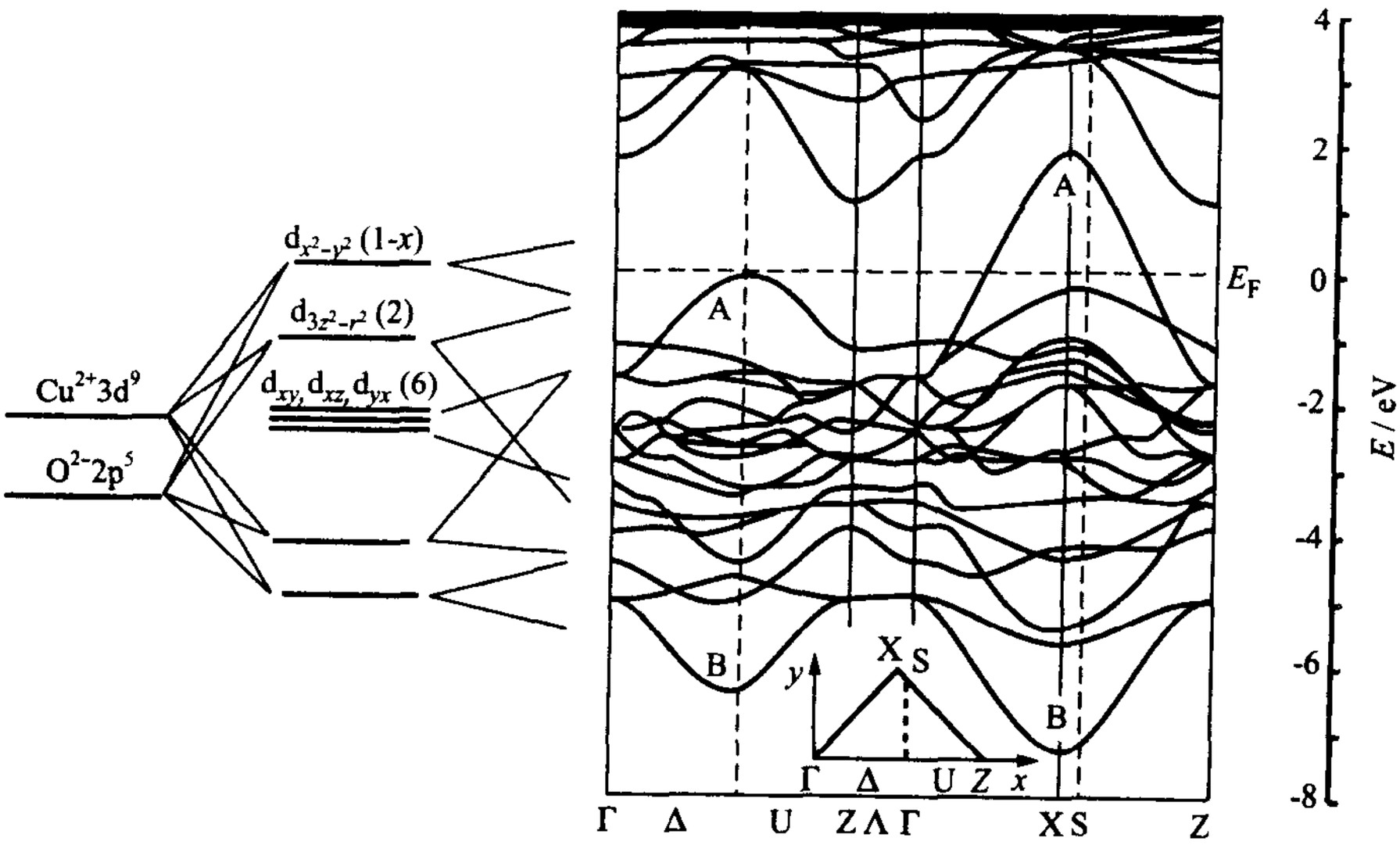


图 13.2.5 铜氧化物中 CuO_2 平面的电子结构

毫无疑问, 正是电子间的强关联使得高温超导体的正常性质变得异常和难以计算. 图 13.2.6 是一个典型的铜氧化物的电子态相图: 无掺杂时是反铁磁绝缘体; 在一定的掺杂程度 ($x = 0.02$), 反铁磁长程序被破坏, 而出现具有金属导电性的二维反铁磁序; 在 $x = 0.05$ 时, 出现超导; 在 $x = 0.02 \sim 0.05$ 时, 广义上来说, 是自旋玻璃态. 在最佳掺杂 $x = 0.16$, 超导转变温度 T_c 最高. 欠掺杂时 ($x < 0.16$), 在高

于超导转变温度 T_c 的正常态出现赝能隙, 该赝能隙的真实性质尚未解决. 尽管全球性的高强度的研究工作持续了十余年之久, 大量的铜氧化物的物理现象仍层出不穷, 基本的物理机制依然未见分晓. 我们将在第十八章中讨论与铜氧化物的超导电性有关的问题.

§13.2.3 锰氧化物与双交换作用

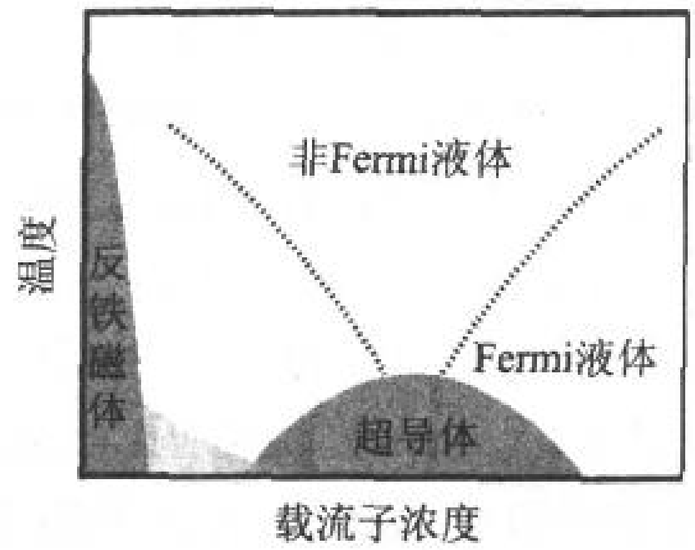


图 13.2.6 铜氧化物电子态的相图

锰氧化物 $T_{1-x}D_xMnO_3$, 其中 T 为三价阳离子 (如 La^{3+}), D 为二价阳离子 (如 Ca^{2+}、Sr^{2+} 或 Ba^{2+}), 自 1993 年以来, 由于庞磁阻效应 (CMR) 的发现而得到了深入的研究. 原型化合物 $LaMnO_3$ 属正交晶系中畸变的钙钛矿结构, 是电荷转移型的 Mott 绝缘体, 且为平面内是铁磁性的反铁磁体. 当 Sr 的空穴掺杂的浓度为 x ~0.2—0.4 时, 通过产生随机分布在晶体中的分数 x 个 Mn^{4+} 离子 (d^{3+}), 而保持电荷平衡, 剩余的 $(1-x)$ 个锰离子为 $Mn^{3+}(d^{4+})$ 态. 不同组分的 $La_{1-x}Sr_xMnO_3(0<x<0)$ 的

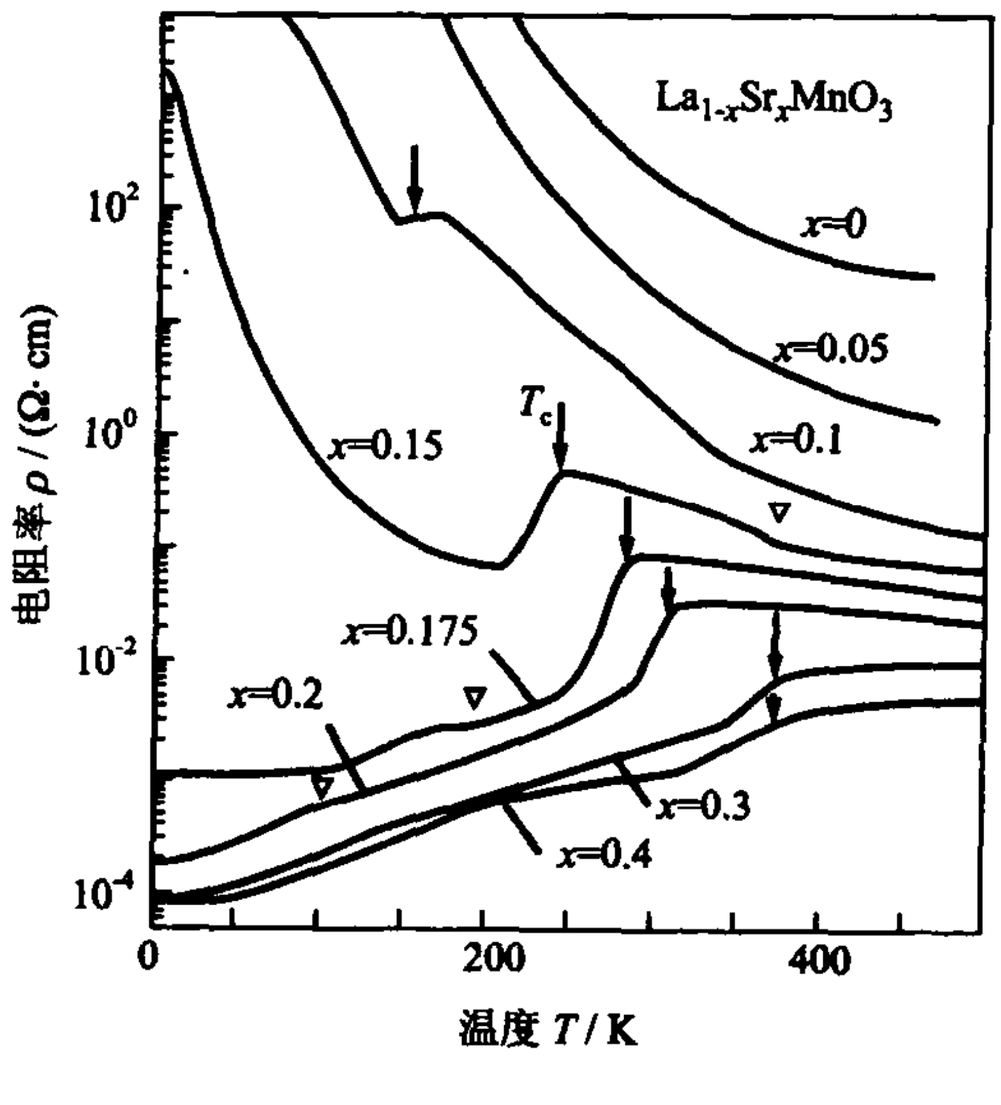


图 13.2.7 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ $(0<x<0.4)$ 的电阻温度关系图. 引自 A.Urshibara, et al. Phys. Rev. B, 1995, 51: 14103

电阻温度关系如图 13.2.7 所示, 当温度低于 Curie 温度 T_c 时, 电阻大幅下降. 当温度高于铁磁体 Curie 温度 T_c 时, 电阻行为像半导体, $(d\rho/dT)<0$; 当温度低于

Curie 温度 T_c 时, 存在金属性行为 $(d\rho/dT) > 0$. 表明铁磁体的出现伴随着半导体金属相变. 这可由混价氧化物的双交换机制加以解释①.

应该注意到, 铜氧化物与锰氧化物的电子结构有显著的不同. 在铜氧化物中, 由于 CuO_2 面的 Jahn-Teller 畸变, 在 $d_{3z^2-r^2}$ 与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道间出现很大的能量劈裂, 并且真正重要的仅是 $d_{x^2-y^2}$. 这样轨道的自由度被冻结了. 但是对于掺杂的锰氧化物, 轨道自由度一直在起作用, 例如在将要讨论的双交换作用中, 就是如此.

在未掺杂时, $x = 0$, 晶格中每一个离子为 Mn^{3+}, 离子态为 $t_{2g}^3 e_g^1$, 即三个 d 电子在 t_{2g} 轨道, 一个电子在 e_g 轨道, 按 Hund 定则, 总自旋为 $S = 2$. 电子的真实跃迁由于 Mott 关联效应而被禁止. 在进行有限值 x 的掺杂后, x 个随机位点上的 Mn^{3+} 离子变成 Mn^{4+}, 离子态的总自旋为 $S = 3/2$, 保留的 Mn^{3+} 核心使 e_g 电子可以自由地在格座间运动, 增强了导电性. e_g 电子在 t_{2g} 核心背景中的运动可用双交换 Hamilton 量

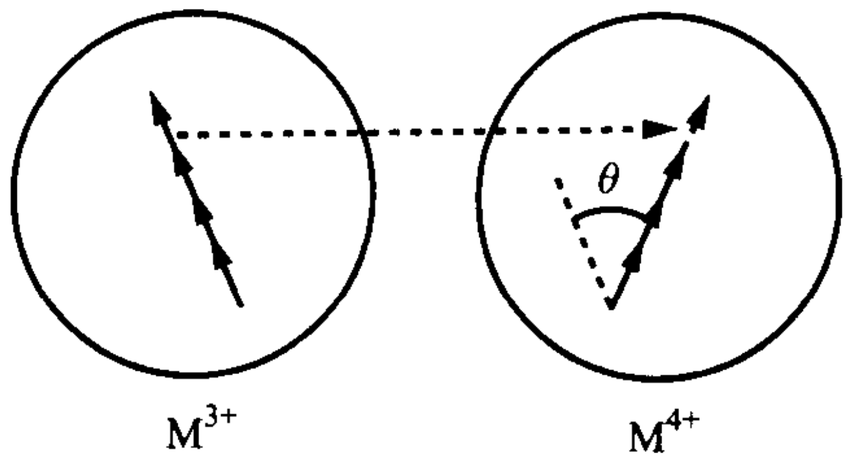


图 13.2.8 近邻自旋的夹角

$$\mathcal{H} = -t \sum_{ij} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \text{h.c.}) - J_{II} \sum_{i} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{s}_i \tag{13.2.2}$$

来描述, 其中第一项是单电子能带项, 第二项描述 e_g 轨道巡游电子的自旋 $\boldsymbol{s}_i$ 和定域化 t_{2g} 轨道电子的自旋 $\boldsymbol{S}_i$ 之间的交换作用.

如果跃迁积分 t 远小于原子间的交换作用 (巡游 e_g 轨道和定域化 t_{2g} 轨道之间的 Hund 耦合), 能量可以简化为

$$E = -JS \pm t\cos(\theta/2). \tag{13.2.3}$$

这是与跃迁积分修正有关的能量, 其中 θ 为近邻自旋间的夹角, 图 13.2.8 表示跃迁的两个态非平行的情况. 能带宽度实际上由近邻自旋的方向决定, 平行时宽, 反平行时窄. 作为对比, 超交换作用是由于相邻原子上的电子间的虚跃迁过程引起的, 而相邻原子上的电子间的实跃迁过程是双交换作用的基础 (图 13.2.9).

由上所述, $LaMnO_3$ 是具有反铁磁耦合的平面铁磁性自旋的绝缘体, 而 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ $(x > 0.2)$ 是具有双交换作用的铁磁金属. 探究一下这种转变的物理基础是非常有意义的. de Gennes 用一个纯自旋模型描述了这种转变. 该模型中, 包含了固定的 t_{2g} 核心间的超交换作用, 及在 t_{2g} 格座跃迁的 e_g 电子的双

①双交换机制是由 C.Zener 首先提出的. 可参阅 C.Zener. Phys Rev., 1951, 82: 403; P.W.Anderson, H.Hasegawa. Phys. Rev., 1955, 118: 675.

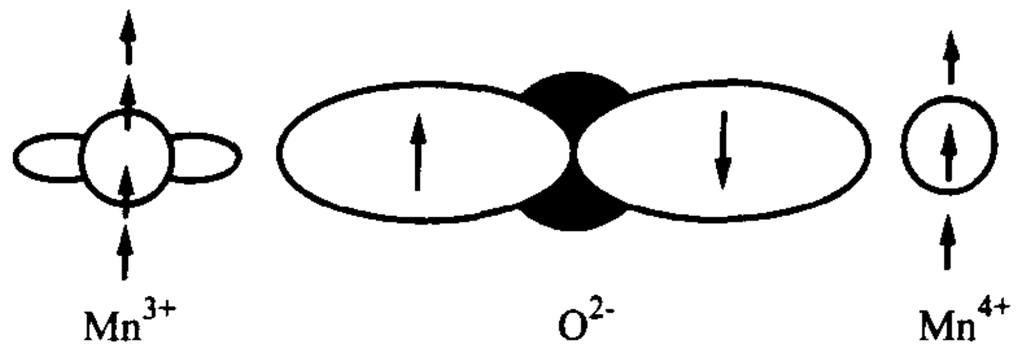


图 13.2.9 锰氧化物的双交换机制

交换作用. 我们将看到子晶格的磁化将逐渐从反平行转变为平行. (100) Mn 平面上的自旋是单一极化的. 假定相邻平面间的自旋的夹角 θ 依赖于掺杂程度 x. 当 $x=0$,$\theta=\pi$; 当达到临界值 x_c,$\theta=0$. 能量密度包含两项: 第一项来源于 t_{2g} 核心间的超交换作用; 第二项是由于双交换作用, 即 e_g 电子的自旋取向有关的跃迁能量

$$E(\theta)=J\cos\theta-x\left[4t+2t\cos(\theta/2)\right], \tag{13.2.4}$$

这里假设了经典自旋极大的极限 $(J/t\to\infty)$, x 也被认为足够小. e_g 电子可以处于能带底部附近. 求 $E(\theta)$ 关于 θ 的极小可得到

$$\cos(\theta/2)=\frac{tx}{2J}. \tag{13.2.5}$$

这个解给出了随着掺杂程度 x 变化, 发生 AFM 绝缘体到 FM 金属转变的合理的物理图像. 在 $x=0$, $\theta=\pi$, AFM 态; 在小的 x, $x\ll1$, $\theta\approx\pi-(tx/J)$, 倾斜的 AFM 态; 在临界值 $x_c=2J/t$,$\theta=0$,FM 态. 从而可以预言, 从 $0<x<x_c$ 时的倾斜相到 $x>x_c$ 时完全铁磁排列的转变①. 应当认识到真实的过程可能更加复杂, 因为在 $x\sim0.175$ 附近发生了正交相 – 菱面体相的结构相变.

§13.2.4 电荷序和电子相分离

电荷序可以出现在极为不同的系统中, 从完全定域化的系统如碱土金属卤化物离子晶体, 到完全离域化的系统如 Wigner 提出的电子结晶化. 对于正常的离域化的电子系统, 由于 Pauli 不相容原理引起的动能远比由于 Coulomb 排斥引起的势能重要. 但是当电子密度很低时, 情况发生很大的变化. 为了用 r_0 表示单个电子体积的平均半径, 令 n 为电子密度, 则有 $(4\pi/3)r_0^3=n^{-1}$, 由不确定原理引起的电子的平均动能为 $\delta\varepsilon_{\rm kin}=(\Delta p)^2/2m\approx1/2mr_0^2$. 由于 Coulomb 排斥的势能为 $\delta\varepsilon_{\rm pot}\approx e^2/4\pi\varepsilon_0 r_0$. 前者反比于 r_0 的平方, 后者反比于 r_0, 所以可以预见, 在密度很低时, 势能将大于动能. Wigner 采用凝胶模型, 即一个各向同性的电子气系统, 且有一个正电背景均匀分布其中, 电子将要定域化而结晶以使 Coulomb 排斥能最小, 而动能则成为平衡位置附近电子的零点运动. 这种电荷分布从均匀到非均匀的

① P.G.De Gennes. Phys. Rev. 1960, 118: 141.

转变发生在 r_0 约为 40~100 个 Bohr 半径时, 这即是 Wigner 结晶. 我们将在第十九章中再讨论这个问题.

这里我们将着重考虑掺杂 Mott 绝缘体的电荷序, 特别是对于锰氧化物, 以 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 为例. 与 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 相比, Ca 的离子半径比 Sr 的小, 所以以 Ca 替换 Sr 将使晶格结构发生更大畸变, 因而可以减小能带宽度. 所以我们面对着更复杂的情形, 而不是典型的 Sr 掺杂锰氧化物的双交换行为, 如相图所示 (图 13.2.10). 在 $x = 0$ 时, 任一 Mn 位点没有传导电子; 在 $x = 1$ 时, 有一个传导电子; 在两个极限之间, 任一 Mn 位点有 x 个传导电子. 现在的问题是这些电子如何在空间中分布? 电荷序是可行的方案. 我们已经看到, 自旋序与轨道序在锰氧化物的物理学中起到了重要作用, 现在电荷序的引入会使锰氧化物的研究更加复杂和丰富.

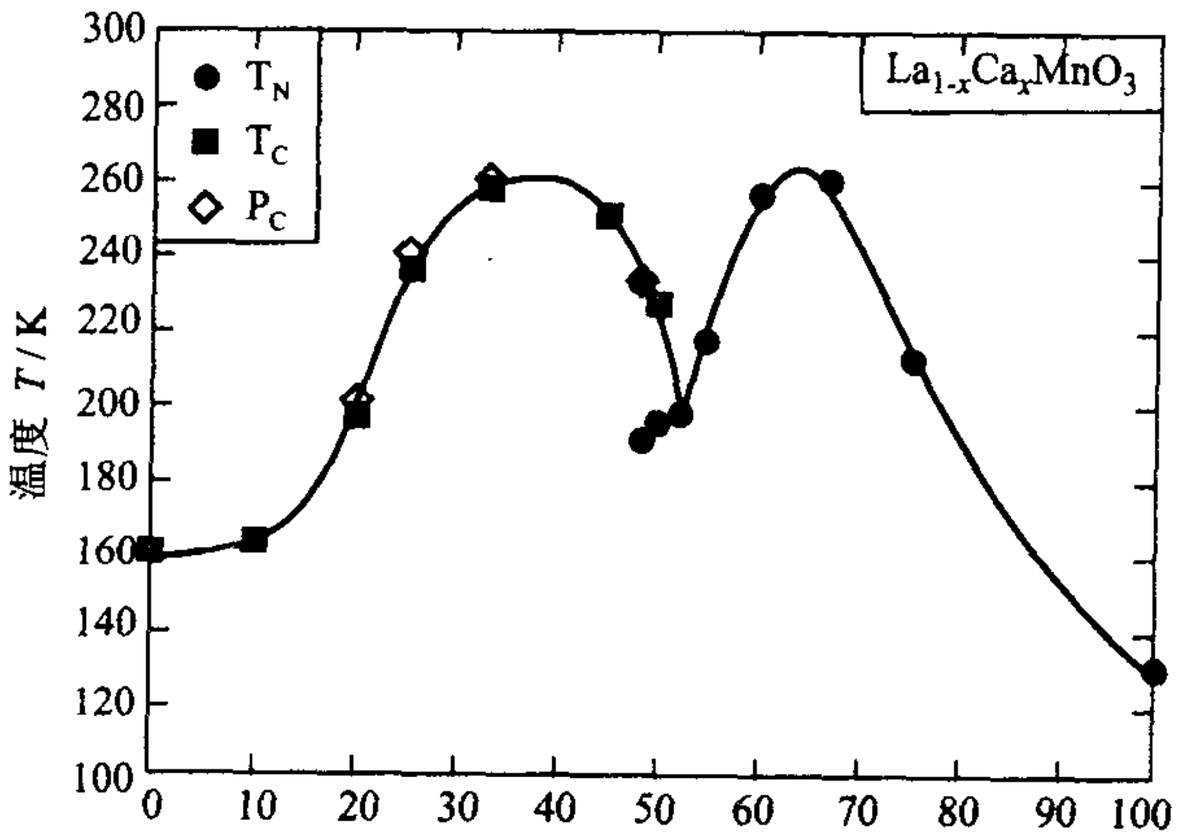
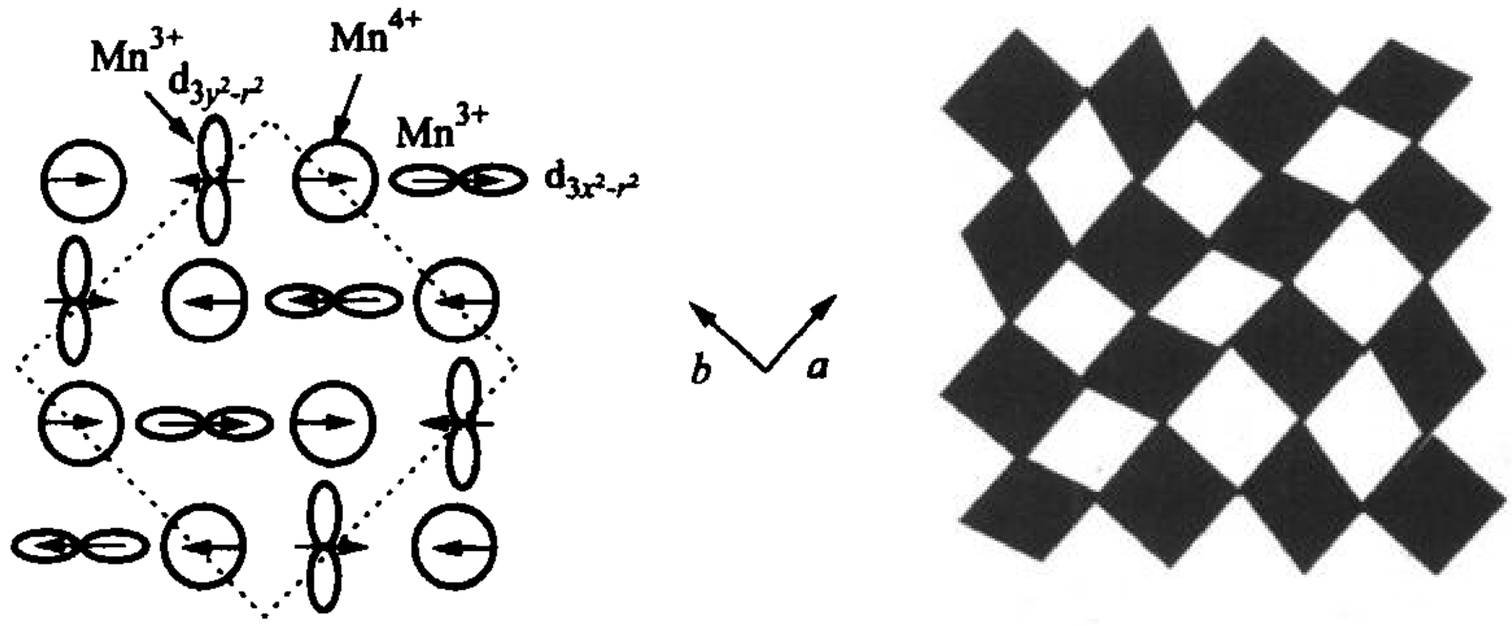


图 13.2.10 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 的相图

对于 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, 当 $x = 0.5$, 低于临界温度 $T_c = 160K$ 时, 可发现一个稳定的电荷有序的 AFM 态. 这个电荷有序态可由 J.Goodenough 提出的一个精巧的模型加以说明 (图 13.2.11):Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 如跳棋盘那样排列, 显示了电荷序、自旋序及轨道序. 由于 Mn^{3+} 格座存在 Jahn-Teller 畸变, Mn 离子的周期分布不但减少排斥能和交换作用能, 也通过轨道序减少 Jahn-Teller 畸变能, 所以这似乎是这个问题的最适宜的解决方案. 这个模型已相继被 X 射线及中子衍射实验所证实. 描述这类电荷有序相的术语, 也由 Wollan 及 Koehler 在他们的关于中子散射的文章中提出①.

①*E.O.Wollan, W.C.Koehler.* Phys. Rev., 1955, 100: 545; J.Goodenough. Phys. Rev., 1955, 100: 564. 关于这一领域新近的评述, 可参阅 Y.Tokura, N.Naogosa. Orbital physics in transition metal oxides. Science, 2000, 288: 462.



(a) (b)

图 13.2.11 $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 中的自旋、电荷及轨道序. (a) 示意图; (b) 发生相变的畸变态示意图 (深色及浅色的阴影方块分别代表 Mn^{3+} 及 Mn^{4+} 格座). 引自 T.Mizokawa, A.Fujimori. Phys. Rev. B, 1997, 56: R493.

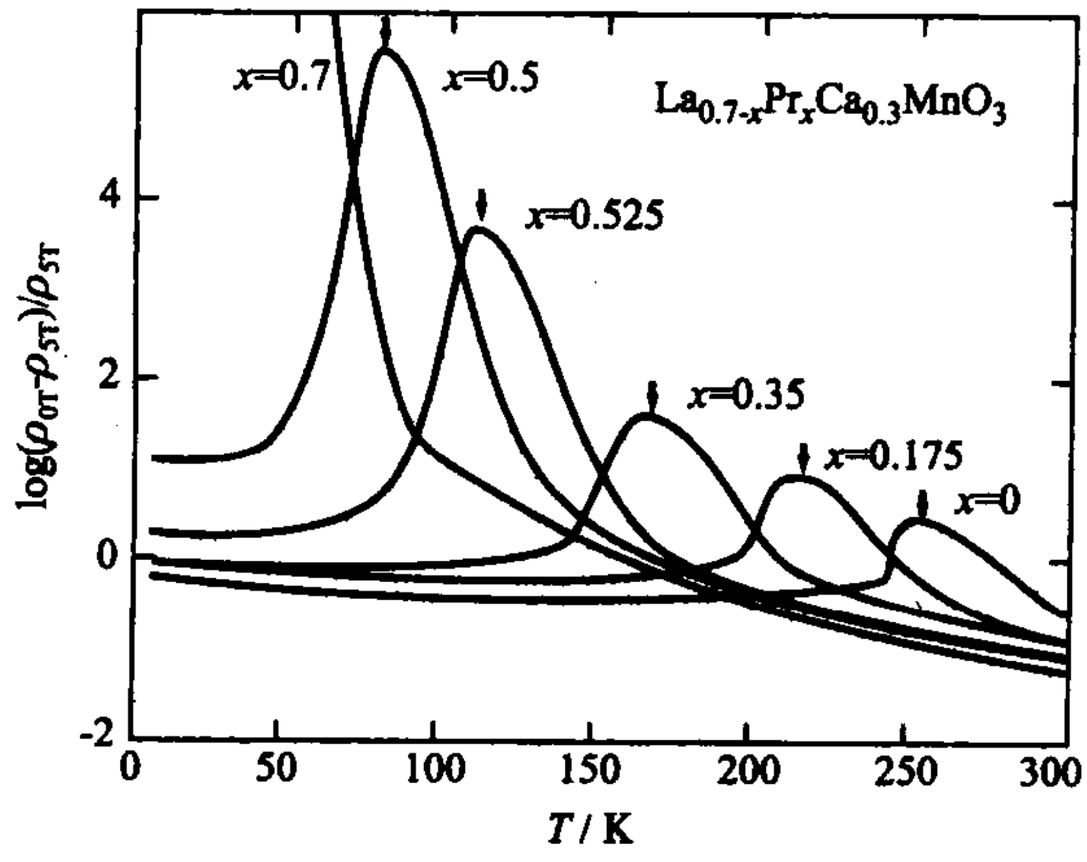


图 13.2.12 磁场为 5T 时, $La_{0.7-x}Pr_xCaO_3$ 的磁阻与温度关系. Curie 温度 T_c 由箭头标出. 引自 H.Y.Hwang, S.W.Cheong, P.G.Radaelli, et al. Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 914.

有趣的是, 表现出 CMR 效应的不是那些仅体现双交换作用的锰氧化物, 而是与电荷序有关的锰氧化物. 在图 13.2.12 中, 显示了不同组分下, $La_{0.7-x}Pr_xCaO_3$ 的磁阻与温度的关系, 磁阻的变化率 $(\rho_0 - \rho_H)/\rho_H$ 可达到 $10^4 \sim 10^5$, 所以称为庞磁电阻. CMR 的理论仍未解决. 一类理论强调电荷载流子的 Jahn-Teller 效应的重要性; 另一类理论则引用了非磁杂质引起的电子的 Anderson 定域化. 实验证据在不断地显示, 由于电子相分离而成为金属和绝缘体的纳米簇, 可能在 CMR 中起着

重要作用①.

电子相分离现象是多个基态, 例如金属与绝缘态, 或者不同类型的有序态相互竞争的普遍结果. 此时不同类型的相互作用如 Coulomb 作用、交换作用及 Jahn-Teller 作用也相互竞争. 最终样品中出现纳米尺寸或更大的由不同电子态构成的簇或片带. 它们的结构和性质是目前研究的热点. 相分离同样出现在其它的氧化物当中, 例如, 铜氧化物中包含电荷序及自旋序的条纹相 (stripe phase) 也是当前研究的热点②. 以前凝聚态物理中电子特性的研究集中在物质的均匀相上, 相分离的出现表明, 非均匀物质的电子特性的研究翻开了新的篇章, 也许需要过一段时间后这个领域才能得以成熟.

§13.3 磁性杂质、近藤效应及相关问题

另一个与 Mott 绝缘体同时发展的强关联电子领域与金属中的磁杂质有关. 磁矩形成及它们在低温下对金属电阻的影响的问题, 引出了近藤效应, 并开创了新的领域, 涉及近藤问题、重电子金属、近藤绝缘体等. 电阻随温度的变化是材料的一项重要特性. 对于金属, 电阻主要是由于电子被晶格振动所散射. 一般而言, 电阻值随着温度降低而减小. 对于名义上的纯净金属, 其电阻会逐渐降到一个与样品有关的确定的剩余电阻值, 该值由杂质与缺陷决定 (图 13.3.1 中曲线 a). 剩余电阻值遵从 Mathiessen 定律, 即此电阻是可叠加的且与温度无关. 对于很多金属如 Hg、Al 等, 电阻在温度低于某一临界值时突然变为零, 成为超导体 (图 13.3.1 中曲线 b). 而另一种可能性, 由图 13.3.1 中曲线 c 所示.

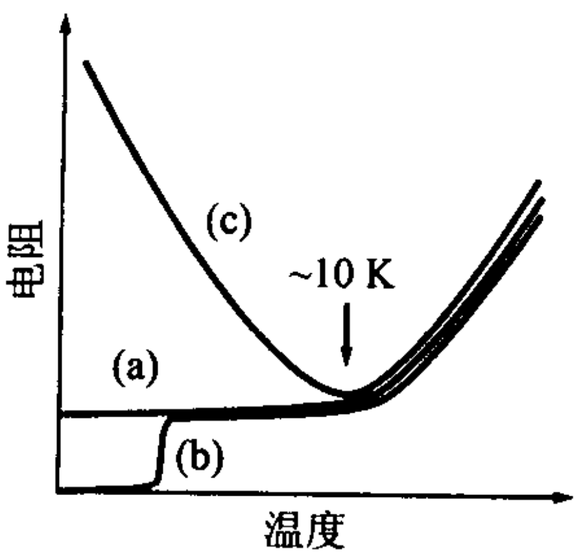


图 13.3.1 金属的电阻温度曲线:(a) 由于样品中的杂质与缺陷, 剩余电阻与温度无关. (b) 正常态到超导态的相变. (c) 近藤效应

金属电阻率达到一个极小值, 然后随着温度的进一步降低, 电阻率又增大. 贵金属的电阻率极小的问题在 20 世纪 30 年代初即被发现, 并被认为是一种杂质效应, 但难以敲定. 50 年代, 半导体技术的发展为物质纯化及其表征带来巨大的进步, 实验科学家确认电阻率极小是由于过渡金属杂质溶解在非磁性金属中造成的. 近藤在 1963 年从理论上解释了这个效应, 以后就被称为近藤效应. 近藤效应是带有自旋的定域化电子与能带中传导电子相互作用的多电子效应. 在这个问题中传导电子间的相互作用被忽略. 问题仍相当复杂但是可解, 可被看作是其它相关问题的原型. 这个问题吸引了许多杰出的凝聚态物理方面的理论工作者和实验工作者, 主要问题在 20 世纪 70 年代及 80 年代得以解决, 但相关的重电子金属及近藤绝缘体问题仍是目前研究的

①E.Dagotta, T.Hotta, A.Mareo. CMR materials: the key role of phase separation. Phys. Rep., 2001, 344: 1.

②J.Orenstein , A.J.Millis. Advances in the physics of high-temperature superconductivity. Science, 2000, 288: 468.

强关联电子系统的重要课题. 对近藤效应及有关问题要进行完整的阐述超出了本书的范围, 读者可参考 Hewson (1993) 的专著及其它相关文献 [9,11]. 我们的注意力将放在磁杂质的 Anderson Hamilton 量上, 因为其简单且在多体问题中十分重要, 然后概略地介绍与近藤问题相关的现象.

§13.3.1 Anderson 模型与局域磁矩

在 §7.2 中, 我们已处理过金属中的杂质原子, 杂质原子被认为是在电子气中带有不同电荷的简单金属原子, 就如 Friedel 相移分析中处理的一样. 这种方法被修正后可处理过渡金属杂质问题, 只要引进共振散射及虚束缚态的概念. 不管怎样, Anderson 模型本质上可获得同样的结果, 且处理问题更灵活, 更易于得到数值结果, 所以成为处理多体效应重要的理论之一. 我们将讨论具有未满 d 带的过渡金属杂质的情况, 采用的方案对于具有未满 f 带的稀土金属的杂质的情况也是适用的.

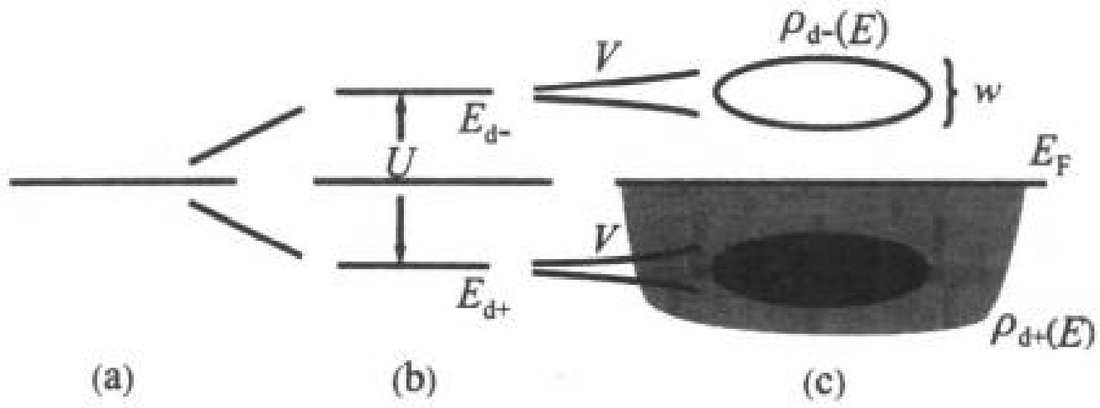


图 13.3.2 Anderson 模型的示意图. (a) 初始的原子 d 能级; (b) 在位 Coulomb 排斥引起的分裂与极化;(c) 由于与导带 s 电子的杂化引起的加宽

Anderson 模型的基本点在于, 对杂质采用定域化描述, 对金属中的传导电子采用离域化描述. 现在考虑最简单的情形: 杂质原子仅有一个 d 能级的单轨道, 被一个自旋向上的电子占据, 双占据将需要能量 U, 即 Hubbard 能 (图 13.3.2). 对于杂质上的 d 电子, Hamilton 量可写为

$$\mathcal{H}_{\mathrm{d}} = \sum_{\sigma} \varepsilon_{\mathrm{d}} n_{d\sigma} + U n_{\mathrm{d}\uparrow} n_{\mathrm{d}\downarrow}, \tag{13.3.1}$$

对于导带上的 s 电子, Hamilton 量可写为

$$\mathcal{H}_{\mathrm{s}} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma}. \tag{13.3.2}$$

Anderson 引入一个强度为 $V_{k\mathrm{d}}$ 的杂化作用项

$$\mathcal{H}_{\mathrm{sd}} = \sum_{k\sigma} V_{k\sigma} \left[c^{\dagger}_{k\sigma} c_{\mathrm{d}\sigma} + c^{\dagger}_{\mathrm{d}\sigma} c_{k\sigma} \right]. \tag{13.3.3}$$

当 V_{kd} 不强时, 等价于由 Zener 建议的 s–d 模型. Anderson Hamilton 量为上述三项之和

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathrm{d}} + \mathcal{H}_{\mathrm{s}} + \mathcal{H}_{\mathrm{sd}}. \tag{13.3.4}$$

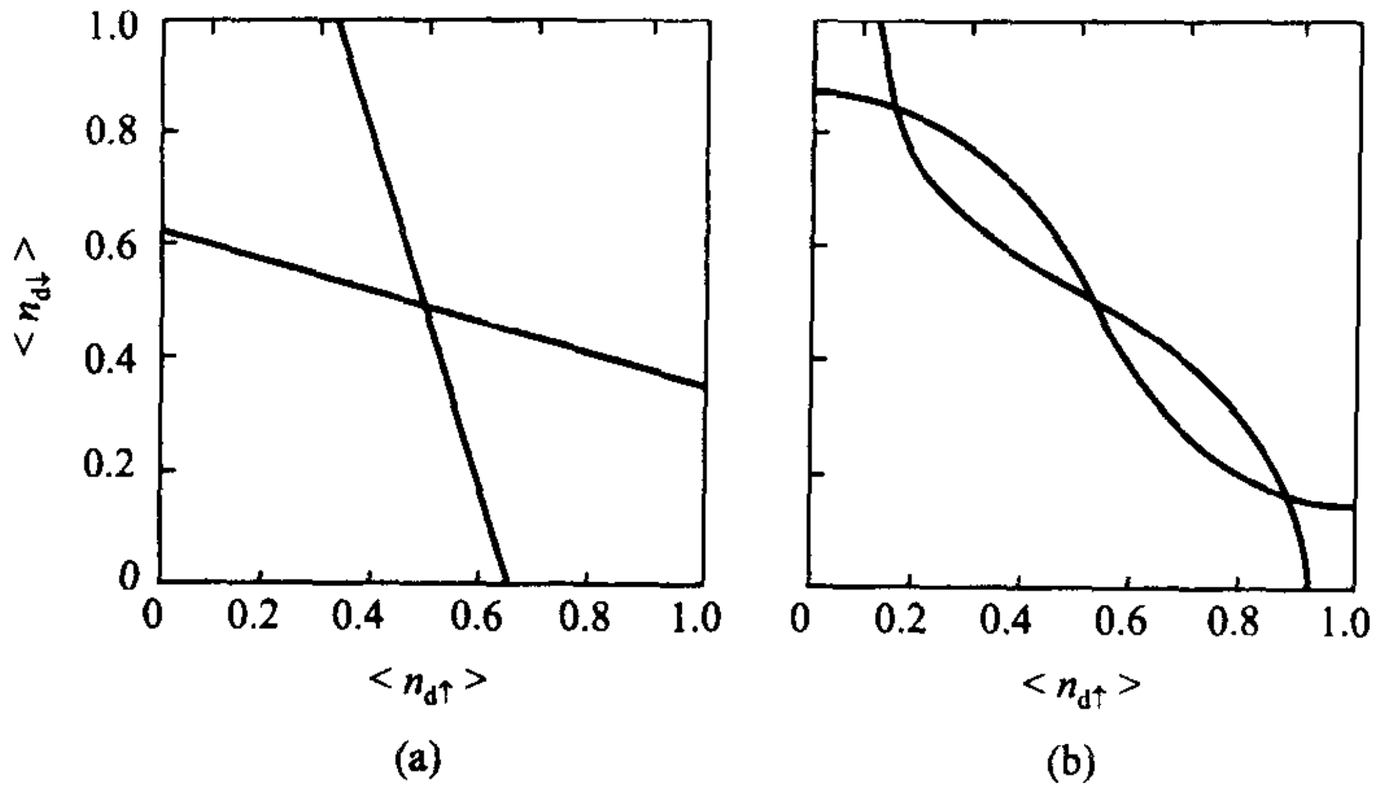


图 13.3.3 $\langle n_{\mathrm{d}\downarrow}\rangle$ 依赖于 $\langle n_{\mathrm{d}\uparrow}\rangle$ 的自洽解. (a) $U = \Gamma$ 且 $\varepsilon_{\mathrm{F}} - \varepsilon_{\mathrm{d}} = 0.5\Gamma$, 唯一解是 $\langle n_{\mathrm{d}\uparrow}\rangle = \langle n_{\mathrm{d}\downarrow}\rangle$, 且无局域矩形成. (b)$U = 5\Gamma$ 且 $\varepsilon_{\mathrm{F}} - \varepsilon_{\mathrm{d}} = 2.5\Gamma$, 有三个解, 其中两个对应于局域矩

现在我们要验证一下 Anderson 模型的物理结论:d 单占据的能量是 ε_d, 双占据时是 $\varepsilon_{\mathrm{d}} + U$. 如定域化的离子中存在磁矩, 要求 $\varepsilon_{\mathrm{d}} < \varepsilon_{\mathrm{F}}$, ε_{F} 为 s 带的 Fermi 能级. 因此, 单占据在能量上是有利的; 且 $\varepsilon_{\mathrm{d}} + U > \varepsilon_{\mathrm{F}}$, 不利于双占据. 由于定域化 d 态和传导电子 Bloch 态之间的相互作用, sd 杂化的发生可看作对 d 能级的微扰. 原子 d 能级和 s 带间由于量子力学隧穿的杂化, 可被解释为通过传导电子的共振散射而形成虚束缚态, d 能级和 s 带之间的跃迁概率可由 Fermi 黄金定则给出, 其中 s 带在 d 能级的态密度 $g\left(\varepsilon_{\mathrm{d}\sigma}\right)$ 使得 d 能级扩展到一定的共振宽度

$$\Gamma_\sigma = \pi V_{k\sigma}^2 g(\varepsilon_{\mathrm{d}\sigma}),$$

从而, $\varepsilon_{\mathrm{d}\sigma}$ 处尖锐的能级将被 Lorentz 型的谱密度函数

$$\rho_{\mathrm{d}\sigma}\left(\varepsilon\right) = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma_\sigma}{\left(\varepsilon - E_{\mathrm{d}\sigma}\right)^2 + \Gamma_\sigma^2} \tag{13.3.5}$$

代替. 中心略有移动, 但不会有大的影响. d 能级通过共振扩展的结果是 d↑, 能级的布居 $\langle n_{\mathrm{d}\uparrow}\rangle$ 变为 < 1, 而 $\langle n_{\mathrm{d}\downarrow}\rangle$ 变为 > 0, 所以对于在杂质位点上局域矩是否保留, 需要作进一步的理论探讨. 简单的分析给出

$$\langle n_{\mathrm{d}\uparrow}\rangle = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \frac{\Gamma \mathrm{d}\varepsilon}{\left(\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{d}}\right)^2 + \Gamma^2} = \frac{1}{\pi}\mathrm{arccot}\frac{\varepsilon_{\mathrm{d}} - \varepsilon_{\mathrm{F}} + \langle n_{\mathrm{d}\downarrow}\rangle U}{\Gamma}, \tag{13.3.6}$$

同样地, $\langle n_{\mathrm{d}\downarrow}\rangle$ 的表示式为

$$\langle n_{\mathrm{d}\downarrow}\rangle = \frac{1}{\pi}\mathrm{arccot}\frac{\varepsilon_{\mathrm{d}} - \varepsilon_{\mathrm{F}} + \langle n_{\mathrm{d}\uparrow}\rangle U}{\Gamma}. \tag{13.3.7}$$

这些方程必须自洽地求解. 对于特定参数的作图求法如图 13.3.3 所示. U 较小时, 无磁矩保留; U 较大时, 最低能量出现在不相等磁矩的交叉点. 在最低能量态, 局域矩为 $\langle n_{\mathrm{d}\uparrow}\rangle - \langle n_{\mathrm{d}\downarrow}\rangle = \pm 0.644\mu_{\mathrm{B}}$. 可以看到, 局域矩的形成是一个需要适当参数范围的合作效应, 它起源于 Hamilton 量中的作用项 $Un_{\mathrm{d}\uparrow}n_{\mathrm{d}\downarrow}$. 于是 Anderson 解释了为什么从 V 到 Co 的铁族元素溶于 Cu, Ag 及 Cu 时有磁矩, 但溶于 Al 时无磁矩.

§13.3.2 间接交换作用

如果杂质上有局域磁矩, 下一个问题就是要考察一下磁矩周围电子气的自旋极化. 这种情况实际上已在 §7.2.3 中处理过. 如果在具有自旋 $\boldsymbol{s}_i$ 的自由电子气中, 存在自旋为 $\boldsymbol{S}$ 的杂质, 由于局域磁矩和传导电子之间的交换作用, 自旋向上和自旋向下的密度会受到扰动. 只计及接触相互作用 (7.2.28) 式, 将得到 (7.2.34) 式. 也就是说, 杂质局域磁矩将引起自由电子气中电子的自旋密度振荡. 电子自旋密度的这种振荡已通过 NMR 测量在 Cu–Mn 和 Ag–Mn 合金中得到证实.

现在我们作进一步的考虑. 既然每一个磁性杂质原子都在围绕它的较大范围内引起电子的自旋密度振荡 (见图 7.2.3), 那么不同的磁性杂质原子间可能会出现通过传导电子传递的磁耦合. 这就是间接交换作用, 常被称为 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) 相互作用. 假设磁杂质 1 有自旋 $\boldsymbol{S}_1$, 位于原点, 磁杂质 2 有自旋 $\boldsymbol{S}_2$, 位于 $\boldsymbol{R}$. 如果微扰方法有效, 互作用能量可表示为

$$E_{12} \approx J\boldsymbol{S}_2 \cdot \boldsymbol{s}(\boldsymbol{r}) \approx \frac{3\pi n^2}{64E_{\mathrm{F}}}\frac{\cos 2k_{\mathrm{F}}r}{(k_{\mathrm{F}}r)^3}J^2\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2. \tag{13.3.8}$$

当然, 这个公式仅用来说明局域自旋之间, 通过传导电子传递的非直接交换作用的可能性, 真实材料中的这类相互作用需要更详细的计算. 铁磁体、反铁磁体和其它稀土固体中奇异的具有螺旋、圆锥构型的磁体的机制可用这类互作用来解释, 因为自旋密度的长程振荡可为正或负, 代表局域自旋间通过传导电子传递的奇异耦合.

C.Zener 基于局域自旋间通过传导电子传递的交换作用, 提出了铁的铁磁性理论. 物理图像上与上述的 RKKY 相互作用很相似, 但没有引入电子气的自旋密度振荡. 作为铁的铁磁性理论, Zener 的理论未能给出 d 电子的巡游特性, 因而遭到否定①. 近年来, 由于自旋电子学的兴起, 铁磁性半导体受到了重视. 有人用分子束外延方法制备了含 Mn 高达 5% 的 GaAs 单晶薄膜②, 观测到铁磁性, 其 Curie 点高达

①这一理论可参阅 C.Zener. Phys. Rev., 1950, 81: 440; Phys. Rev., 1950, 83: 299.
②见 H.Ohno, et al. Phys. Rev. Lett., 1992, 68: 2664.

110 K. 在这类半导体中载流子浓度远低于金属中的自由电子气, 因而自旋密度的振荡消失了, 而 Zener 设想的铁磁性耦合对半导体中的磁性 Mn 离子却仍然有效①.

§13.3.3 近藤效应

我们可以引用 (7.2.28) 式作为处理非磁性金属中的磁性杂质与能带电子的相互作用基本模型, 其 Hamilton 量 (可从 Anderson Hamilton 量直接导出) 为

$$\mathcal{H} = -\left(\frac{J}{N}\right) \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{S}_l \delta\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l\right), \tag{13.3.9}$$

其中 $\boldsymbol{R}_l$ 为杂质的位矢, $\boldsymbol{s}$ 为传导电子的自旋, J 为交换耦合. 若交换耦合是反铁磁的, 则 $J < 0$. 当存在自旋向上的杂质时, 仅有自旋向下的传导电子可以进入. 该 Hamilton 量可解释为, 描述杂质中的自旋向上的电子与传导电子 Fermi 能级处的自旋向下的电子的量子力学交换过程 (见图 13.3.4). 许多这样的情况将导致 Fermi 能级处的态密度上产生尖锐的共振, 而宽的共振源于杂质能级与导带的耦合. 由于材料的输运特性由 Fermi 能级附近的电子决定, 所以材料的电阻将受到这种额外共振的巨大影响, 近藤效应即源于此.

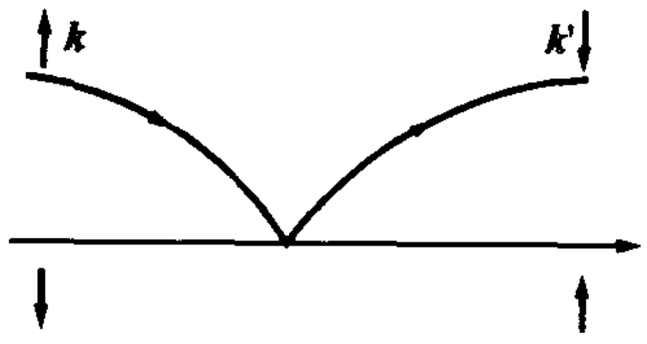


图 13.3.4 局域杂质磁矩被传导电子的自旋翻转散射 – 基线表示杂质的自旋态

由于电阻反常是稀磁合金的普遍现象, 所以具体能带结构影响不大, 因而可以采用简化的态密度, 取 D 为能带的半宽度. 近藤应用上面的 Hamilton 量来计算涉及自旋交换过程的电阻, 并精确至二级近似, 得到单个杂质产生的电阻率为

$$\rho_{\text{imp}} = R_0 \left(1 + 4 J g_{\text{F}} \ln \frac{k_{\text{B}} T}{D}\right). \tag{13.3.10}$$

引入杂质浓度 c_{imp}. 注意到上式中, 当温度降低时, 对数项急剧增加; 再考虑到晶格振动的一项 aT^5, a 为一常数, 总电阻在 $(\mathrm{d}R/\mathrm{d}T) = 0$ 时达到极小, 极小值出现在

$$T_{\min} = \left(\frac{R}{5a}\right)^{1/5} c_{\text{imp}}^{1/5}, \tag{13.3.11}$$

这大体上与实验观测吻合. 在近藤的原始文章中, 给出了 Au 中含 Fe 的实验结果的全面比较, 如图 13.3.5 所示, 符合得相当好. 此外, 其它的物理特性也表现出了相同的行为, 如比热、磁化率. 但按此理论: 当 $T \to 0$ 时, $R \to \infty$. 这表明了微扰理论在低温下将失效. 因而要找到在 $T \to 0$ 附近有效的电阻值就成为物理学家关注的问题.

① 可参阅 T.Dietl, et al. Science 2000, 287: 1019.

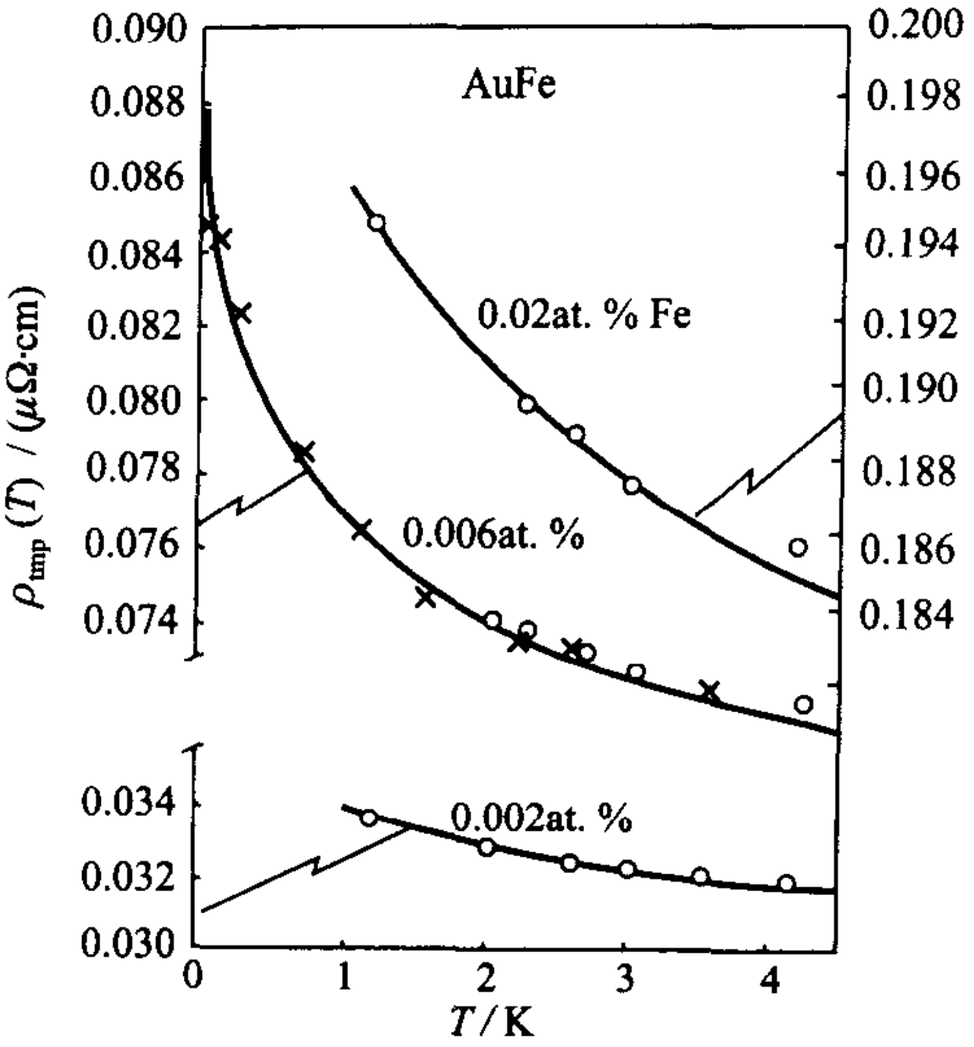


图 13.3.5 对 Fe 在 Au 中的稀释固溶体, 低温下的电阻与温度关系的实验结果, 引自近藤在 1964 年的文章

针对这一问题, A.A.Abrikosov 等提出了改进的包含高阶微扰方法 (所谓最发散求和方法), 求出的磁化率的表达式为

$$\chi_{\mathrm{imp}} = \frac{(g\mu_{\mathrm{B}})^2 S(S+1)}{3k_{\mathrm{B}}T}\left[1+\frac{2Jg_{\mathrm{F}}}{1-2Jg_{\mathrm{F}}\ln\left(k_{\mathrm{B}}T/D\right)}\right]+C_2\left(2Jg_{\mathrm{F}}\right)^2. \tag{13.3.12}$$

如果引入近藤温度

$$k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{K}} = D\exp\left(-\frac{1}{2|J|g_{\mathrm{F}}}\right), \tag{13.3.13}$$

则在 $T=T_{\mathrm{K}}$ 时, 得到一个不合理的结果 $\chi\to\infty$. 意味着在 T_{K} 附近, 微扰计算也已不适用. 因此, 尽管近藤的原文给出了由于过渡金属杂质引起的电阻极小和其它反常物理性质的正确解释, 但它也提出了新的问题, 即低于 T_{K} 或在 T_{K} 附近的系统的物理机制是什么, 即所谓的近藤问题.

20 世纪 60 年代末, Anderson 引入了标度的概念, 物理量以 T/T_{K} 的形式依赖于温度, 并确立 $k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{K}}$ 为近藤问题的特征标度. 尽管在高温 $T\gg T_{\mathrm{K}}$ 时, 自旋互作用 J 很小, 但由于带宽 D 很大, 所以近藤的结果是对的; 并可以标度的形式表述为 $\ln\left(T/T_{\mathrm{K}}\right)$ 的函数. 低温 $T\gg T_{\mathrm{K}}$ 时, 情况正好相反, J 很强, 但 D 很小, 因此物理关系就完全不一样. 20 世纪 70 年代早期, K.G.Wilson 利用重正化群方法解决近藤问题获得巨大成功, 求得低温磁化率为

$$\chi_{\mathrm{imp}}(T) = \frac{wg^2\mu_{\mathrm{B}}^2}{4k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{K}}}\left[1-a_x\left(\frac{T}{T_{\mathrm{K}}}\right)^2+O\left(\frac{T}{T_{\mathrm{K}}}\right)^4\right], \tag{13.3.14}$$

其中 $w = 0.577$, 称为 Wilson 数, 低温电阻为

$$R_{\text{imp}}(T) = R_0 \left[1 - a_R \left(\frac{T}{T_{\text{K}}}\right)^2 + O\left(\frac{T}{T_{\text{K}}}\right)^4\right]. \tag{13.3.15}$$

至此在整个温度范围内获得了数值解, 并进一步由 s–d 模型及 Anderson 模型得到了证实.

现在我们可以总结一下近藤问题的整个图像. 高温时, $T \gg T_{\text{K}}$, d 轨道自旋基本自由, 对磁化率的贡献为 Curie 型, 正如一个独立的磁矩. 传导电子的散射分为两类: 正常的势散射及通过磁杂质的自旋翻转散射. 随着温度降低, 在以 T_{K} 为中心的宽广区域内, 自旋翻转散射增加, 并建立起自旋补偿云. 利用重正化群, 科学家已经得到了整个温度范围内的数值解, 由 Bethe 拟设得出的 s–d 模型及 Anderson 模型的精确解验证了这些结果①.

电阻极小的物理机制是由于频繁的自旋翻转散射. 低温 $T \ll T_{\text{K}}$ 时, 自旋补偿基本上是完全的, 杂质自旋与它的自旋补偿云紧密结合在一起形成近藤单态, 表现为非磁性. 电子受到单态的强势场散射, 但自旋翻转散射消失了.

§13.3.4 重电子金属和相关材料

重电子金属是稀土或锕系化合物, 具有金属行为, 并有一系列反常的热力学、磁学及输运特性. 著名的重电子金属的材料有 $CeAl_3$, $CeCuSi_2$, $CeCu_6$, UBe_{13}, UPt_3, UCd_{11}, U_2Zn_{17} 及 $NpBe_{13}$, 其中含有 Ce, U 及 Np. 高温时, 这些系统表现为具有 f 电子磁矩的离子和有正常有效质量的电子弱耦合形成的集合; 低温时, f 电子的磁矩之间, 以及与传导电子之间形成了强耦合, 传导电子有效质量通常是裸电子质量的 10~100 倍.

这里可以给出一些典型重电子金属的基本实验结果. 图 13.3.6 给出了几种重电子金属的电阻率与温度的关系, 其中小插图显示 $CeAl_3$ 在低温下的 ρ 与 T^2 的线性关系. 对于 $T < 0.3\text{K}$,$\rho(T)$ 满足平方率, 如图 13.3.7 中小插图所示, 并且在 $T_{\max} \approx 35\text{K}$, 出现一个宽的极大值. 除了 $\rho(T)$,$C_p(T)$ 和 $\chi(T)$ 也表现了重电子金属行为. 事实上, 低于 0.2K, 线性比热项很大, $\gamma = 1620\text{mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$. 为了认识到这个值有多大, 回忆一下普通金属的值约为其千分之一 (对于 Cu, K 和 Ni, 相应地为 0.695, 2.08 和 7.02, 以 $\text{mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$ 为单位). 同样地, 磁化率比传统的导电材料中观察到的与温度无关的 Pauli 磁化率高两个量级.

磁化率数据显示了一种类近藤行为. 高温时, 类 Curie 行为源于 f 原子的孤立磁矩; 低温时, f 原子的补偿电子云逐渐形成, 并建立起自旋单态的晶格, 所以当

①用重正化群得到的数值解可参阅 K.G.Wilson , Rev. Mod. Phys., 1975, 47: 773; 用 Bethe 拟设的精确解, 可参阅 N.Andrei, Phys. Rev. Lett., 1980, 45: 379; P.B.Wiegmann. Phys. Lett. A, 1981, 81: 175.

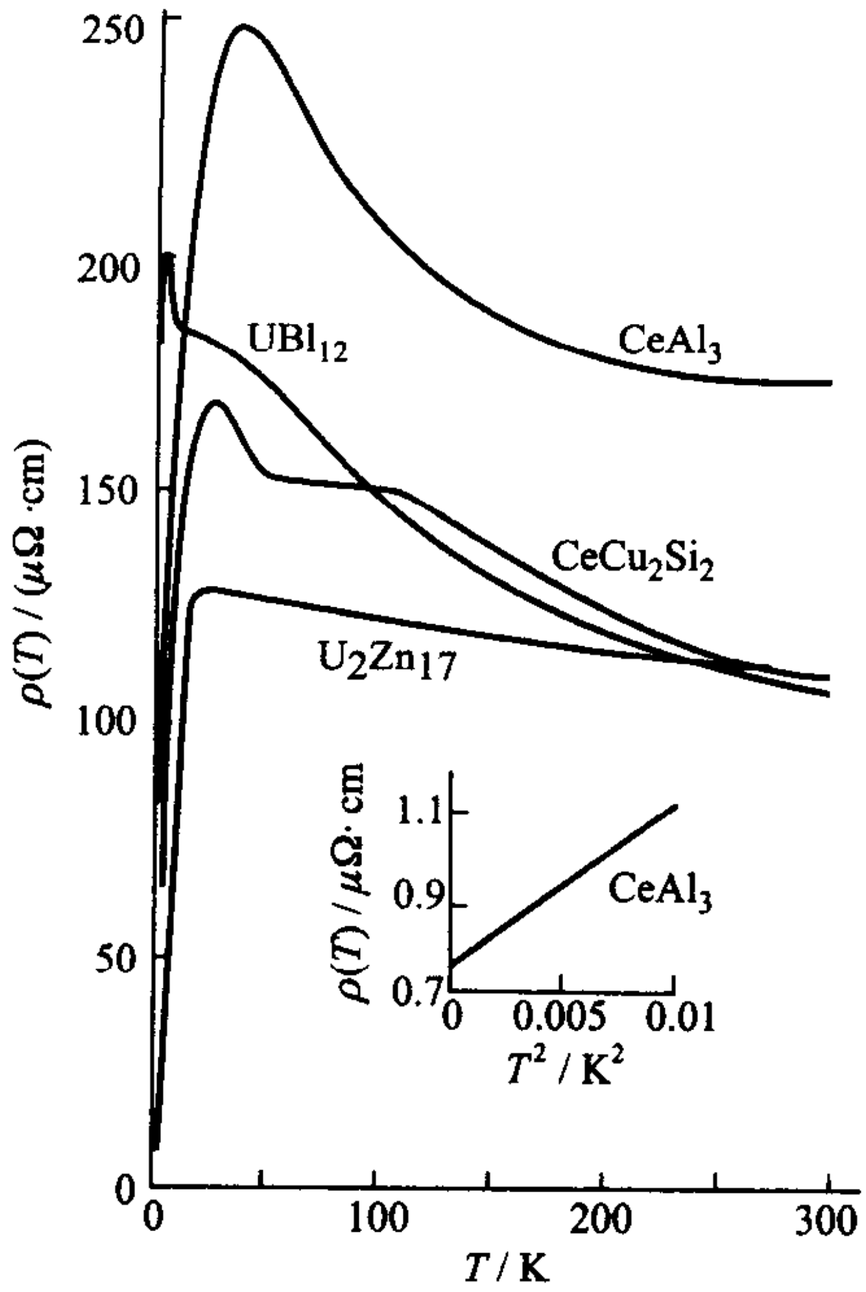


图 13.3.6 材料 $CeAl_3$,UBe_{13},$CeCu_2Si_2$ 和 U_2Zn_{11} 的电阻 $R(T)$ 对温度的依赖. 小插图显示了当 $T < 0.1$K 时 $CeAl_3$ 的 T^2 行为. 引自 Z.Fisk, et al. Nature, 1986, 320: 124

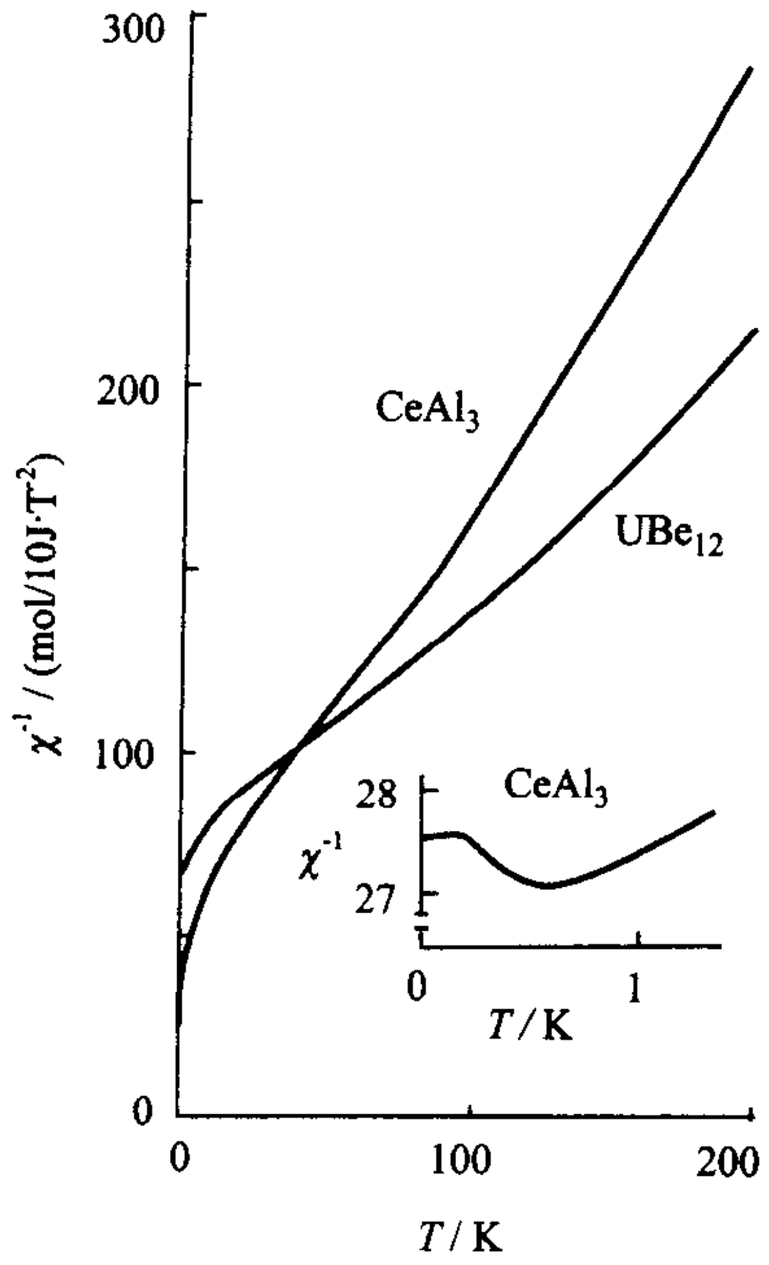


图 13.3.7 $CeAl_3$ 和 UBe_{13} 中, 磁化率倒数 $1/\chi$ 与 T 的关系. 100K 以上, Curie-Weiss 形式对应于 f 电子的局域矩. 小插图为饱和情况, 指明了低温下 f 电子巡游行为. 引自 Z.Fisk, et al. Nature, 320: 124

$T = 0$, 仅剩下增强的 Pauli 磁化率. 从电阻数据来看, 显然类近藤的散射起着重要作用. 但是由于在低温时, f 电子离域化形成 Fermi 海, 因而电阻再次降低, 所以我们将看到一个电阻极大, 而不是近藤效应中的电阻极小.

对于重电子金属反常特性的解释, 可以将近藤 Hamilton 量推广为近藤晶格模型 (KLM)

$$\mathcal{H}_{\mathrm{KLM}} = -t\sum_{ij\sigma}\left(c^{+}_{i\sigma}c_{j\sigma} + h.c.\right) - J\sum_{i} \boldsymbol{s}_i \cdot \boldsymbol{S}_l, \tag{13.3.16}$$

其中 $\boldsymbol{s}_i = (1/2)\sum_{\sigma\sigma'}\tau_{\sigma\sigma'}c^{\dagger}_{i\sigma}c_{i\sigma'}$ 为传导电子的自旋密度算符, $\boldsymbol{S}_l = (1/2)\sum_{\sigma\sigma'}\tau_{\sigma\sigma}\cdot f^{\dagger}_{l\sigma}f_{l\sigma'}$ 为局域自旋密度算符, τ 为 Pauli 矩阵. 以这种方式导出的交换作用是反铁磁的, 且反比于 U. 因此, 强 Coulomb 互作用的极限对应于近藤晶格模型的弱 J 极限.

近藤晶格模型是重电子金属的标准模型之一. 该模型完全忽略了 f 电子的电荷

涨落, 最低的 f 离子多重态也被认为是一个局域自旋. 所以近藤模型是一个自旋 Fermi 子耦合系统的例子. 对于这个模型, 从近藤屏蔽与 RKKY 相互作用的关系上引出一个重要问题. 近藤屏蔽倾向于非磁性单态, RKKY 相互作用倾向于稳定一个磁有序相, 通常是一个螺旋态. 在强 J 系统及弱 J 系统之间可能存在着转变, 强 J 系统中局域自旋被传导电子屏蔽, 有效相互作用被传导电子调制并导致局域矩之间的磁有序.

高温时, 重电子系统表现出具有近独立的局域自旋和传导电子. 两套自由度通过交换耦合微弱地联系起来. 随着温度降低, 局域自旋和传导电子的耦合开始变强. 经过渡越区域的反常行为之后, 重电子材料进入各种类型的不同基态. 推广的 Hartree-Fock 方法已被用来处理具有通常电子密度的三维近藤晶格模型. 通过比较相对的稳定性, 得出三类基态, 即磁无序近藤单态、铁磁态和反铁磁态. 理论算出的近藤耦合 J/t 与传导电子数 n_c 之间关系的平均场相图, 示于图 13.3.8.

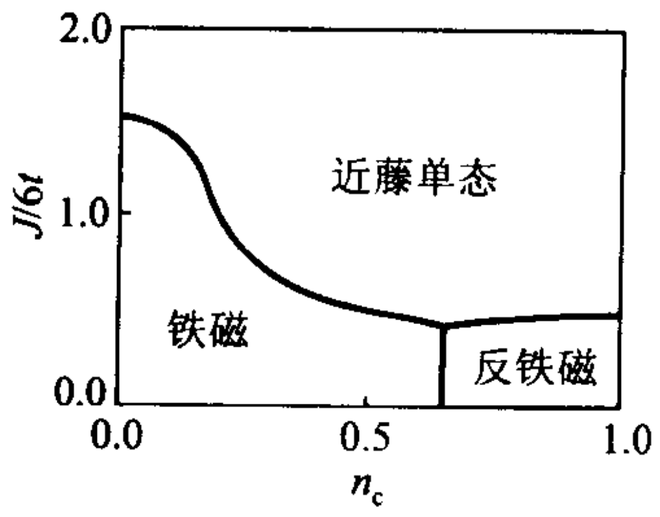


图 13.3.8 电子密度及近藤耦合示意性相图, 由对三维近藤晶格模型进行平均场处理得到. 引自 H.Tsunetsugu, M.Sigrist, K.Ueda. Rev. Mod. Phys., 1997, 69: 809

根据以上讨论, 重电子金属可由近藤晶格模型进行理论解释: 对于 $J=0$, 基态是自由电子围绕 f 电子的局域矩形成的 Fermi 海, f 电子的自旋可以向上或向下. 如果应用反铁磁的 J, 一种可能是形成一系列可将 f 自旋与传导电子束缚在一起的近藤单态, 可确认为非磁性重电子态; 另一种可能是形成局域单态, f 自旋可以极化周围的 Fermi 海, 结果使邻近的自旋受到这种扰动, 利用 RKKY 相互作用, 排列起来形成自旋有序相.

此外, 对于近藤类材料还存在其它可能的基态: 一是近藤绝缘体, 有一个量级在几个 meV 的能隙, 比半导体能隙 (~1 eV) 小得多. 另一基态是超导体, 重电子可配对并凝聚成超导态, 例如 URu_2Si_2, UNi_2Al_3, UPd_2Al_3, $CeCu_2Si_2$, UPt_3 和 UBe_{13}. 通常超导转变温度 T_c 甚低 (< 1~2 K), 但是显示了非常规的特性和配对机制, 这里我们不探究细节. 总而言之, 类似近藤晶体的材料形成了目前被注意研究的另一类强关联电子材料. 读者可参阅专题评述以获得更多信息.

§13.4 展望

在简略地探讨了强关联电子现象之后, 我们实际上只看见了漂浮在海洋表面上的冰山一角, 而仍有巨大的未知奥秘潜伏在下面. 现在我们想从经验观点和理论

方法两方面, 探讨一下这个领域的前景.

§13.4.1 一些经验规则

高技术上感兴趣的是那些位于绝缘体边缘的导体, 或者说, 导电性差的金属. 半导体可作为一个很好的例子, 它们是电导率得到精细控制的掺杂能带绝缘体. 随着高温超导体和庞磁阻材料的发现, 掺杂 Mott 绝缘体成为了当前研究的热门及具有巨大潜力的高科技材料. 由于对包含 4 或 5 种元素的化合物的研究刚刚开始, 进一步研究强关联电子材料的潜力非常巨大.

一些经验规则可以用作地图来指导研究. 当然元素周期表是最主要的地图. 但是, 为了强调具有未满 d 和 f 壳层的元素, 它们与窄带密切相关, 要对 d 和 f 壳层的次序适当调整. d 和 f 壳层的体积与 Wigner-Seitz 元胞的体积之比示于图 13.4.1. 所有的比率都小于 0.5, 显示这些壳层位于内部芯态与成键态之间. 对于镧系元素,

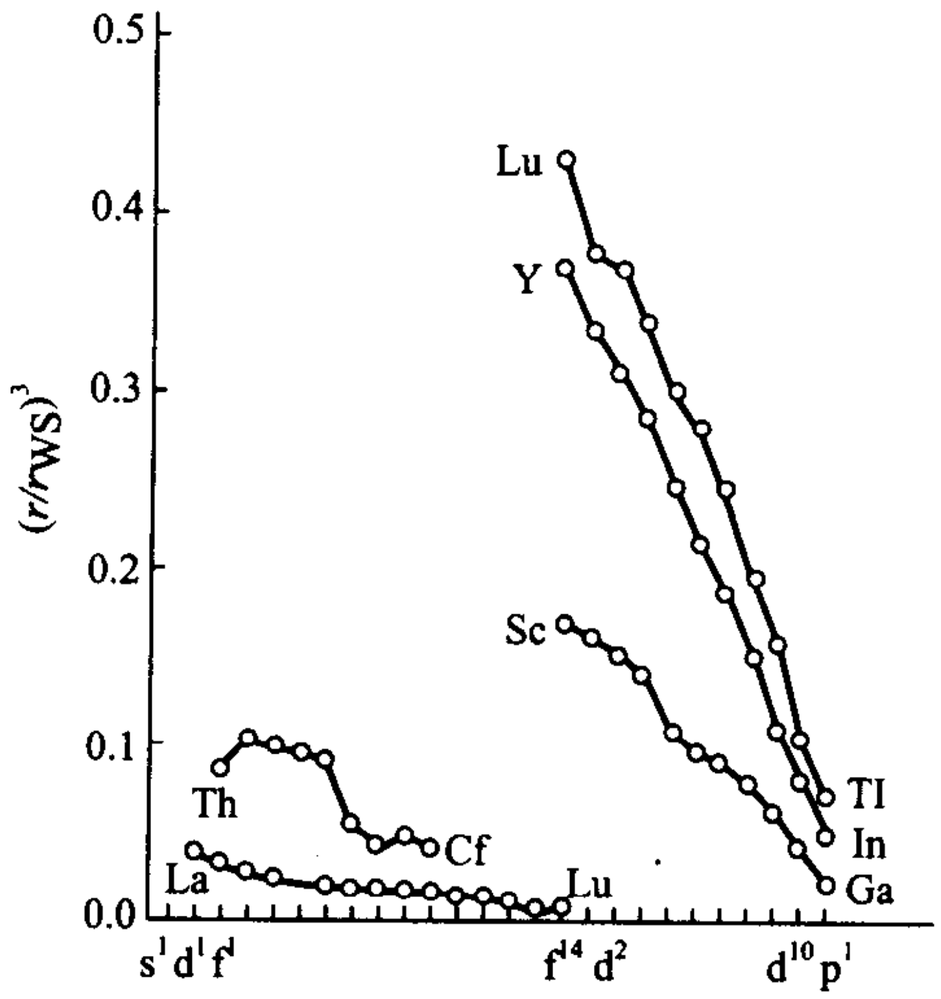


图 13.4.1 在具有未满 f 或 d 壳层的元素中, l 壳层体积与 Wigner-Seitz 元胞体积之比. 引自 D.van der Marel, G.A.Sawatzky. Phys. Rev. B, 1988, 37: 10674

这个值低于 0.05, f 壳层是局域在原子内的. 另一方面, 过渡元素的 d 电子还是参与金属的成键的. 对于锕系元素, 情况位于两者中间: 起始的锕系元素类似于过渡金属, 而较重的锕系元素类似于稀土元素. 记住这一点, 元素周期表可根据 d 和 f 壳层的空间扩展次序重新绘制, 纵向按 4f–5f–3d–4d–5d 顺序排列, 如图 13.4.2. 应该注意到, 具有离域化电子的元素在表的一侧, 而定域化的在另一侧, 过渡区域是一条斜着跨越表的带, 可以发生窄带现象. 有趣的是, Ce 和 Pu 正好位于定域化和离定域化的边界:Ce 有两个多型性相, 室温时为 γ 相, 4f 电子是定域化的; 高压或低温

时为 α 相, 4f 电子是离域化的, 参看图 12.4.8. Pu 也有两个多型性相, 室温时为 α 相, 5f 电子是离域化的; 高温时为 δ 相, 5f 电子是部分定域化的. 在 Am 中, 5f 电子是完全定域化的.

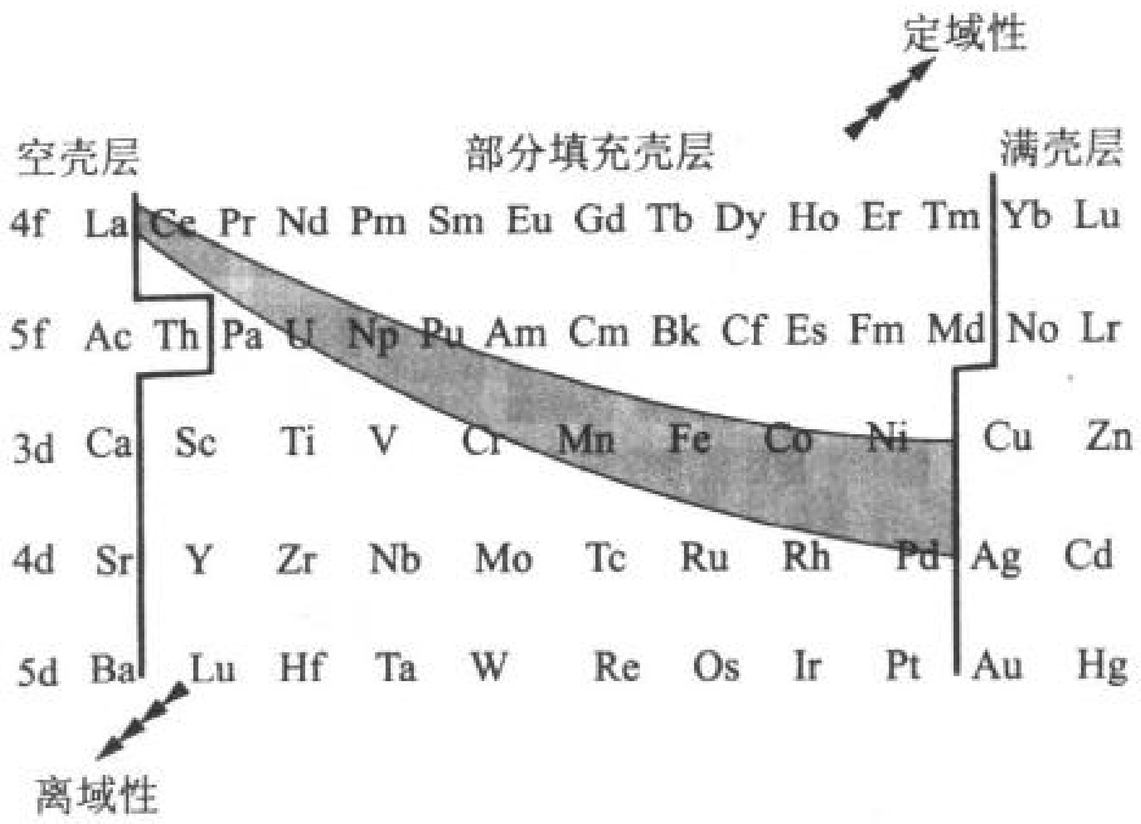


图 13.4.2 由 Smith 和 Kmetko 得出的修正的周期表. 引自 J.L.Smith, E.A.Kmetko. J.Less Comm. Mat., 1983, 90: 83

尽管这类周期表上列出的是元素, 但也可以推广应用到合金与化合物, 只要其基本成份在表上占据适当的位置. 例如, 重电子合金的基本成份当然是镧系或锕系元素; 对于铜氧化物, 基本成份是 Cu^{2+} 离子, 在 d 壳层上有一个电子空穴, 所以它应被认为是占据了表中 Ni 的位置的过渡金属.

从这个表上可以看出, 由于巡游电子的存在, 铁磁金属 Fe, Ni 和 Co 表现出强的铁磁性, 尽管它们窄的 d 带和宽的 s 带有重叠, 表现出典型的金属行为. 基于 Ce 和 U 的合金是典型的重电子金属; 铜氧化物为高温超导体; 锰氧化物为庞磁阻材料; 在 UGe_3 及钌氧化物中发现了可能有 p 波配对的非常规超导体. 这些发现中的大多数都是在这张表发表之后出现的.

从历史来看, 对于多组元化合物的物理性质的较深入的研究, 起始于高温超导体的发现. 其中被仔细研究过的尚属少数, 如何进一步勘探、发掘和研究具有优异或奇异性能的新型复杂化合物将是 21 世纪凝聚态物理学的重要课题之一.

§13.4.2 理论方法

P.W.Anderson 和 J.R.Schrieffer 是两位对于凝聚态理论中多体问题做出重要贡献的杰出物理学家, 他们对于高温超导体理论的见解明显不同, 但对凝聚态理论的现状却见解完全一致: 他们认为凝聚态物理学应该有两卷. 第一卷是关于弱或中等关联的电子系统的物理学, 这部分已经成熟地建立起来了. 第二卷是强关联电子

系统的物理学, 则尚待写出①. 可以预期, 这样一个丰饶的领域, 需要理论家引入新概念、新模型和新方法. 其有效性可以从分数量子 Hall 效应 (这是更干净的强关联电子系统) 理论的成功得到证实.

但本章涉及的系统增加了化学上的复杂性. 就交叉学科方面而言, 需要和量子化学方面更加密切的结合. 过渡金属氧化物轨道物理学 (orbital physics) 的建立就是例证. 电子结构的不均匀性, 体现于铜氧化物和锰氧化物中的条纹相和相分离, 以及多种基态的竞争, 对理论家提出了新的问题. 这些问题和非平衡态物理学及非线性物理学建立了联系.

在更为传统的凝聚态理论中, 问题在于如何将密度泛函理论和模型 Hamilton 量 (如 Hubbard 模型与 Anderson 模型) 调和起来. 密度泛函理论 (特别是局域密度近似 LDA), 在弱的和中等强度的电子关联条件下, 在计算固体电子结构方面取得了巨大成功, 但在解决强关联系统的电子结构方面的, 确是不适当的. 我们已经知道了一些模型 Hamilton 量, 特别是处理窄带现象电子结构的 Hubbard Hamilton 量和 Anderson Hamilton 量. 尽管这些模型 Hamilton 量证明了它们的重要性, 启发了我们对于强关联电子系统的认识, 但它们在给出真实材料的详细电子结构时, 却是极难处理的. 对于真实材料, 晶体结构十分复杂, 每个元胞包含的原子数达到或超过 10~15, 所以, 电子之间的相互作用和晶格的自由度都需要进一步研究, 而它们是处在模型 Hamilton 量方法之外的. 近来进展的一个重要方向是, 结合两类不同的理论方法.

一类结合的方案称为 LDA+U 方法②. 该方法在 LDA 泛函上增加一项 Hubbard 类的平均场. 这个方法的主要内容相似于 Anderson 杂质模型: 将电子分为两个子系统, 考虑 Coulomb 相互作用的定域化的 d 或 f 电子, 在模型 Hamilton 量中该项含有 U; 非定域化的 s 和 p 电子, 可由与轨道无关的单电子势描述 (LDA). 这种方法已被用于 Mott 绝缘体的电子结构和磁性, 并获得了很好的结果.

LDA+U 方法的缺陷来自于平均场近似, 因此对与自能相关的物理特性, 如质量的增加或减少, 很难计算. 更进一步, 人们还发展了 LDA++ 方法及 LDA-DMFT(动力学平均场) 理论③. 作为一个例证, 它成功地解决了在 600 K 时, 从 αPu 到 δPu 的多型性转变的问题, 此时, 一个 5f 电子从定域态变为部分定域态, 同时原子体积也增大 25%. 它表明两种方法的结合可以解决某些强关联电子系统的复杂问题④.

---

①P.W.Andenson , J.R.Schrieffer. Phys Today, 1991, 44: 55.

②V.I.Anisimov, E.Aryasetiaswan, A.I.Lichtenstein. J Phys.: Condens. Matter, 1997, 9: 767.

③*LDA++ 方法可参阅* A.I.Lichtenstein, M.I.Kastsnelson. Phys. Rev. B, 1997, 57: 6884; 而 LDA-DMFT *方法的评述可参阅* A.Georges, et al. Rev. Mod. Phys., 1996, 68: 13.

④见 S.Y.Sarasov, G.Kotliar, E.Abrahams. Nature, 2001, 410: 793.

参考文献

[1] Fazekas P. Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism. Singapore: World Scientific, 1999. Chap.6, 11

[2] White R M. Geballe T H. Long Range Order in Solids. New York: Academic Press, 1978

[3] Animalu A O E. Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1977

[4] Mott N F. Metal-Insulator Transitions. London: Taylor and Francis, 1990

[5] Edwards P P, Johnston R I, Hansel F, et al. A perspective on the metal-nonmetal transition, in Solid State Physics 52. Academic Press, 1999

[6] Imada M, Fujimori A, Tokura Y. Metal-insulator transitions. Rev. Mod. Phys., 1998, 70: 1039

[7] Salamon M B, Jaime M. The physics of maganites: structure and transport. Rev. Mod. Phys., 2001, 73: 583

[8] Ziman J M. Principles of Theory of Solids. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1972

[9] Hewson A C. The Kondo Problem to Heavy Fermions. Cambridge: Cambridge University Press, 1993

[10] 李正中. 固体理论. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2002

[11] 李正中. 近藤效应. 物理, 1982, 11: 101

第十四章　量子限制纳米结构

在人工微结构中, 包括量子阱、量子线和量子点, 电子的运动由有效势控制. 有效势在一、二或三个方向上对电子加以限制. 这些限制将带来明显的量子效应, 对设计能带结构和剪裁物理性质很有用. 一个关键的问题是微结构的特征尺寸应该多大, 才能对电子的光学、输运和磁性质产生显著的影响. 由于大多数物理性质都由 Fermi 面处的电子决定, 故可以设想, Fermi 波长就相当于这个特征尺寸. 从 §5.2.1, 我们可以得到自由电子气的 Fermi 波长. 以这个简单情况为例, 我们发现, Fermi 波长随电子浓度增加而降低. 根据材料的参数容易发现, 对于半导体, 这个特征尺寸差不多为 200 nm: 而对于金属, 大约为 1nm; 前者相当于纳米尺寸的上限, 后者相当于其下限, 差异比较显著. 因此, 在纳米尺度上制作的人工结构, 当温度不太高时, 可以显示量子限制效应.

§14.1　半导体量子阱

半导体量子阱是一种三明治结构, 即将一窄隙材料放在两宽隙材料之间. 最常见和简单的实例是由一个 GaAs 薄层和两个 AlGaAs 厚层组成. 在这一节里, 我们将以 GaAs-AlGaAs 三层系统为对象来描述量子阱中的电子态和光学特性. 在这个典型的系统里, 两种载流子, 电子和空穴, 都被限制在 GaAs 层内.

§14.1.1　电子子能带

考虑一个在限制势中运动的电子, 用基于原始块材的传导电子态的包络波函数近似法可以很容易地把它的能级算出来. 取 z 作为生长方向, 我们可以写出包络波函数 $\phi(z)$ 的 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*(z)}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}+V(z)\right]\phi(z)=E\phi(z), \tag{14.1.1}$$

这里 $m^*(z)$ 是电子的有效质量, $V(z)$ 是导带底的能量, E 是受限制的载流子的本征能量. 在界面处的衔接条件是 ϕ 和 $(1/m^*)(\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}z)$ 的连续性, 后者是由于粒子流守恒. 下面将考虑三种可能的限制势及其对电子结构的影响.

图 14.1.1(a) 是一个无限深方阱, 在阱内势能 $V=0$, 阱外 $V=\infty$. 由于阱外区域的波函数必须为 0, 方程 (14.1.1) 的解是简单的. 选定左界面为坐标原点, 阱宽为 L, 则本征态为 $\phi_n=(2/L)^{1/2}\sin(n\pi z/L)$, 本征能量为 $E_n=n^2\hbar^2\pi^2/2m^*L^2$, 其中量子数 $n=1,2,\cdots$. 在这个势阱中电子的能量是量子化的, 能量和量子数 n 成平方关系. 值得注意, 当 n 为奇数时, ϕ_n 对阱中心有偶宇称: 当 n 为偶数时, ϕ_n 对阱

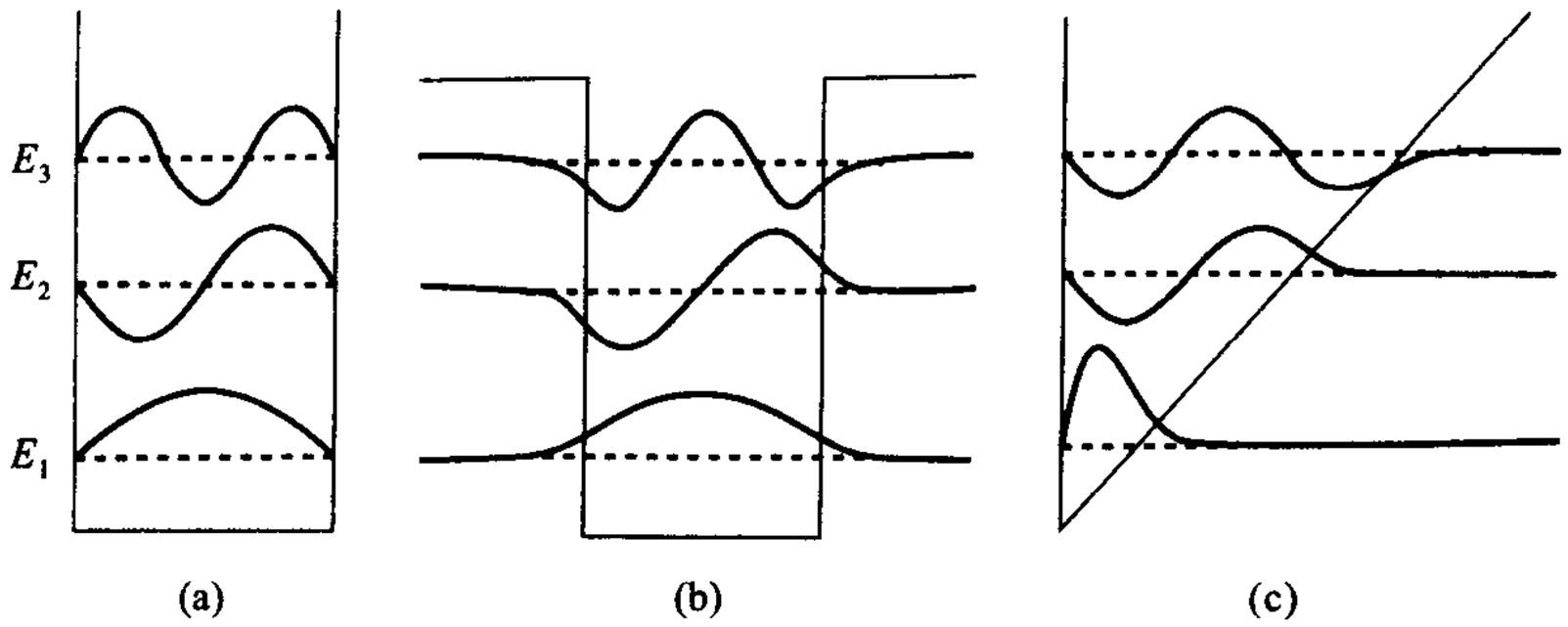


图 14.1.1 三种可能的限制势下量子阱能级和波函数的示意图. (a) 无限深方阱, (b) 有限深势阱, (c) 三角阱

中心有奇宇称. 另外, 能量和势阱宽度 L 的平方成反比, 故 L 越小, 量子效应越明显.

更为实际一些, 我们考虑有限深势阱, 见图 14.1.1(b). 直接以反演中心为原点, 则束缚态肯定是偶宇称或奇宇称的. (14.1.1) 式的偶宇称解为

$$\phi_n(z)=\begin{cases} A\cos(kz), & |z|<L/2, \\ B\exp[\kappa(z+L/2)], & z<-L/2, \\ C\exp[-\kappa(z-L/2)], & z>L/2, \end{cases} \tag{14.1.2}$$

奇宇称的解为

$$\phi_n(z)=\begin{cases} A\sin(kz), & |z|<L/2, \\ B\exp[\kappa(z+L/2)], & z<-L/2, \\ C\exp[-\kappa(z-L/2)], & z>L/2. \end{cases} \tag{14.1.3}$$

当只考虑能量满足 $-V_0<E<0$ 时, 相应的本征能量为

$$E_n=\frac{\hbar^2k^2}{2m_{\mathrm{A}}^*}-V_0,\ E_n=-\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m_{\mathrm{B}}^*}. \tag{14.1.4}$$

这里 A 和 B 分别用来表示作为势阱和势垒的两种材料. 利用在 $z=\pm L/2$ 处的连续性条件, 从 (14.1.2) 式和 (14.1.3) 式得到隐含的本征值方程

$$(k/m_{\mathrm{A}}^*)\tan(kL/2)=\kappa/m_{\mathrm{B}}^*, \tag{14.1.5}$$

和

$$(k/m_{\mathrm{A}}^*)\cot(kL/2)=-\kappa/m_{\mathrm{B}}^*. \tag{14.1.6}$$

这两个方程可用数值法或图像法求解. 例如, 当 $m_{\mathrm{A}}^{*}=m_{\mathrm{B}}^{*}$ 时, 上述方程变为

$$\cos(kL/2)=k/k_0,\ \text{当}\tan(kL/2)>0, \tag{14.1.7}$$

和

$$\sin(kL/2)=k/k_0,\ \ \text{当}\tan(kL/2)<0, \tag{14.1.8}$$

这里

$$k_0^2=2m^*V_0/\hbar^2. \tag{14.1.9}$$

其解可从图 14.1.2 得到. 容易看出, 对于这种一维有限深势阱至少存在一个束缚态. 总的束缚态数目为

$$1+\mathrm{Int}\left[\left(\frac{2m_A^*V_0L^2}{\pi^2\hbar^2}\right)^{1/2}\right],$$

即与势阱高度和宽度以及电子有效质量有关, $\mathrm{Int}[x]$ 表示 x 的整数部分. 很明显, 当 $k_0\to\infty$ 时, 可以得到无限深势阱的解.

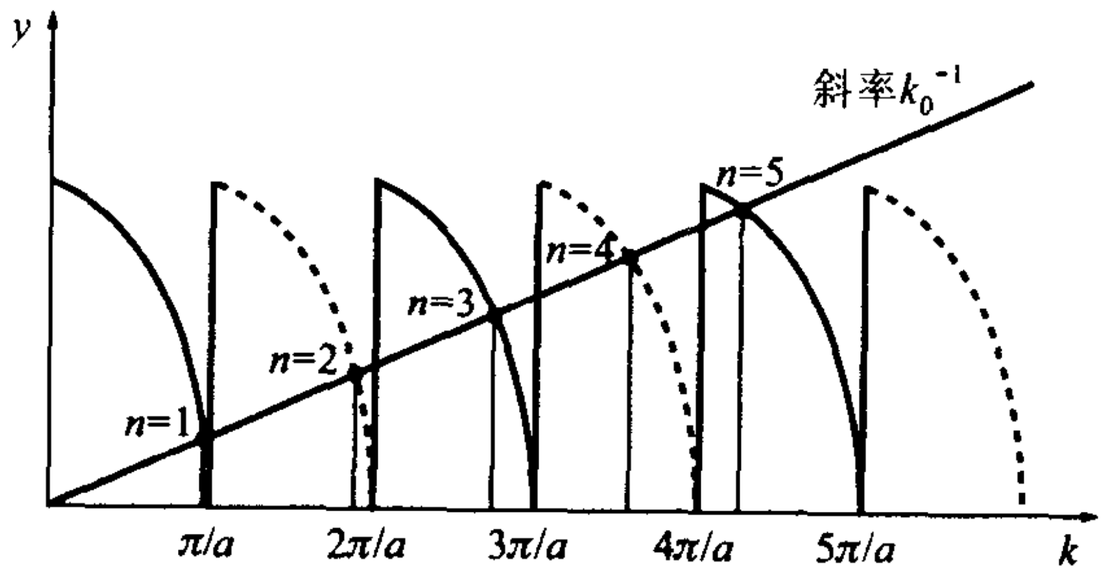


图 14.1.2 有限方阱势的图形解. 直线 $y=k/k_0$ 与曲线 $y=\cos(kL/2)$(实线) 及 $y=\sin(kL/2)$(点线) 的交点分别给出偶宇称和奇宇称解

另一种经常碰到的限制势是如图 14.1.1(c) 所示的三角量子阱, 当 $z>0$ 时, $V(z)=eFz$; 当 $z\leqslant 0$ 时, 则为无限高势垒, 其中 F 是电场. 这时 Schrödinger 方程的本征解是 Airy 函数

$$\phi_n=\mathrm{Ai}\left[\left(\frac{2m^*}{\hbar^2e^2F^2}\right)^{1/3}(eFz-E_n)\right]. \tag{14.1.10}$$

由 $z=0$ 处的边界条件给出如下本征值

$$E_n=-\left(\frac{e^2F^2\hbar^2}{2m^*}\right)^{1/3}a_n, \tag{14.1.11}$$

这里 a_n 是 $\mathrm{Ai}(z)$ 的第 n 个零点. 考虑对小 n 的渐近近似, 可得

$$a_n \approx -\left[\frac{3\pi}{2}\left(n+\frac{3}{4}\right)\right]^{2/3},\ n=0,1,\cdots$$

从而

$$E_n \approx \left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right)^{1/3}\left[\frac{3\pi eF}{2}\left(n+\frac{3}{4}\right)\right]^{2/3}. \tag{14.1.12}$$

以上三种限制势都给出了量子化的能级结构. 实际上, 量子阱是一个层状结构, 故垂直于生长方向 z, 电子可以做二维运动. 为简单起见, 我们在 xy 平面内采用自由电子近似, 则波函数为

$$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},z) = A^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\phi_n(z), \tag{14.1.13}$$

这里 $\boldsymbol{r}=(x,y)$, $\boldsymbol{k}=(k_x,k_y)$, A 是量子阱面积. 前面得到的本征能量应推广为

$$E_{n\boldsymbol{k}} = E_n + \frac{\hbar^2k^2}{2m^*}. \tag{14.1.14}$$

例如, 相对于图 14.1.1(b) 的有限而对称的量子阱, 电子沿垂直于生长方向的运动产生了如图 14.1.3 所示的子能带.

在这里对量子阱电子能量结构的简单讨论中, 我们实际上假定了导带的电子态与一般半导体块材相似, 是纯 s 型的, 同时使用了简单的有效质量理论. 更仔细的分析和计算表明, 上述图像是相当合理的近似.

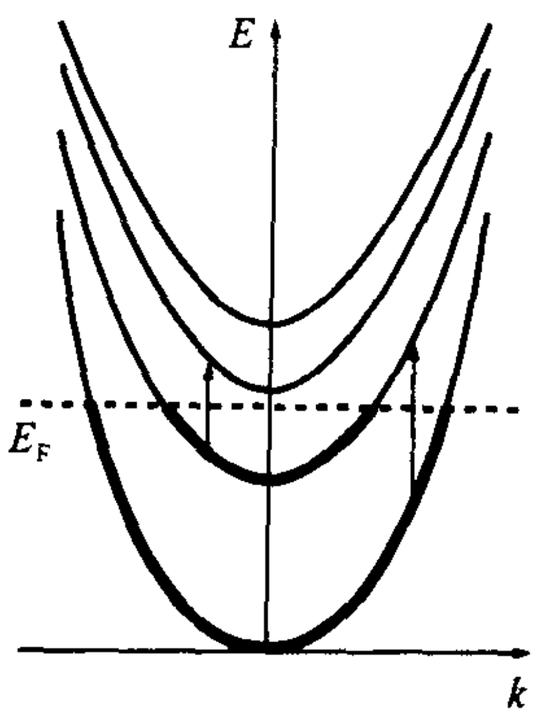


图 14.1.3 量子阱能级所对应的电子子能带及电子态之间光跃迁示意图

§14.1.2 空穴子能带

如前所述, 量子阱中电子态可以用简单的 s 型态充分描述. 然而, 价带的态具有 p 轨道的特征, 即使对半导体块材, 强各向异性导致了重空穴态和轻空穴态. 此外, 自旋 – 轨道耦合增加了复杂性. 我们必须采用轨道和自旋的合成角动量及其投影 (J,J_z) 来标记量子态, 并构成完备集. 在价带顶 $k=0$ 处, 空穴态是纯的重空穴态 (3/2,±3/2) 和轻空穴态 (3/2,±1/2): 但随着 k 偏离零点, 它们强烈地杂化. 因而, 空穴的色散关系十分复杂.

在块材的价带中必须考虑空穴态的简并. 块材的价带结构的主要处理方法是从简单模型开始, 逐步增加复杂性. 非常有效的计算方案是 Kane 模型, 它是 §12.1.4 介绍的 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 近似的推广, 但因为必须考虑自旋 – 轨道耦合, 其 Hamilton 量就显得略为复杂. 我们取在 $k=0$ 处与每个原子的轨道相联系的 s 型对称性的最低导带和三个在每个原子位置具有 p 型对称性的最高价带为一套基. 由此可以形成无原子间相互作用的四重简并的轨道基. 但是一旦相互作用被补充进来, 明锐的能级将扩展成能带. 最重要的两项相互作用包括带间相互作用, 用有效质量参数 P 描述, 和自旋 – 轨道相互作用, 用参数 Q 描述. 于是, 能带就取下面的形式. 导带为

$$E=E_{\mathrm{g}}+\hbar^2k^2/2m^*+\left[\sqrt{E_{\mathrm{g}}^2+8P^2k^2/3}-E_{\mathrm{g}}\right]/2, \tag{14.1.15}$$

而价带为

$$E=\begin{cases}-\hbar^2k^2/2m^*, & (\text{重空穴})\\ -\hbar^2k^2/2m^*-\left[\sqrt{E_{\mathrm{g}}^2+8P^2k^2/3}-E_{\mathrm{g}}\right]/2, & (\text{轻空穴})\\ -Q-\hbar^2k^2/2m^*-P^2k^2/(3E_{\mathrm{g}}+3Q), & (\text{分裂态})\end{cases} \tag{14.1.16}$$

这里 E_{g} 为导带和价带之间的能隙. 采用 Luttinger 参数 γ_1 和 γ_2 来表示, 在适当地简化后, 我们可以得到 $k=0$ 附近块材能带的表达式. 在 z 方向

$$E=-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m}(\gamma_1-2\gamma_2),\ \text{当}\ J_z=\pm3/2, \tag{14.1.17}$$

故可以定义重空穴质量为 $m/(\gamma_1-2\gamma_2)$, 而

$$E=-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m}(\gamma_1+2\gamma_2),\ \text{当}\ J_z=\pm1/2, \tag{14.1.18}$$

相应地轻空穴质量为 $m/(\gamma_1+2\gamma_2)$. 对 GaAs, 我们有 $\gamma_1=6.790$, $\gamma_2=1.924$.

对量子阱的空穴能级, 我们还必须将由量子阱维数的减少导致的微扰加上. 这非常复杂, 需要数值计算, 可以采用连续微扰方法. 对一级微扰, 量子阱势能消除了 $J_z=\pm3/2$ 的能带和 $\pm1/2$ 的能带之间的简并性. 在 $k_z=0$ 的平面内色散的适当表达式是

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}(\gamma_1+\gamma_2),\ \text{当}\ J_z=\pm3/2, \tag{14.1.19}$$

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}(\gamma_1-\gamma_2),\ \text{当}\ J_z=\pm1/2. \tag{14.1.20}$$

应该注意到, 和 $J_z=\pm3/2$ 对应的横向色散 (沿 z 方向的重空穴带) 现在有轻有效质量 $m/(\gamma_1+\gamma_2)$; 而 $J_z=\pm1/2$ 的能级有重有效质量 $m/(\gamma_1-\gamma_2)$.

实际上, 量子阱扰动对 Hamilton 量和 $k\neq0$ 项同样有影响. 当阱是无限深的时候, 这是一个简单解的数值计算, 但是如果不是无限深就包含两种现象复杂的相互

作用. 量子阱中价带的色散关系典型结果如图 14.1.4 所示. 可以清楚地看出, 价带是明显的非抛物线型的. 很有趣的是, 不同于正常的价带结构, 第一个轻空穴带有一个弯曲, 即空穴态在 Brillouin 区边界有负质量. 空穴态的特性由 Brillouin 区中心纯角动量态描述, 但是当从区中心偏离时有很强烈的态的混合.

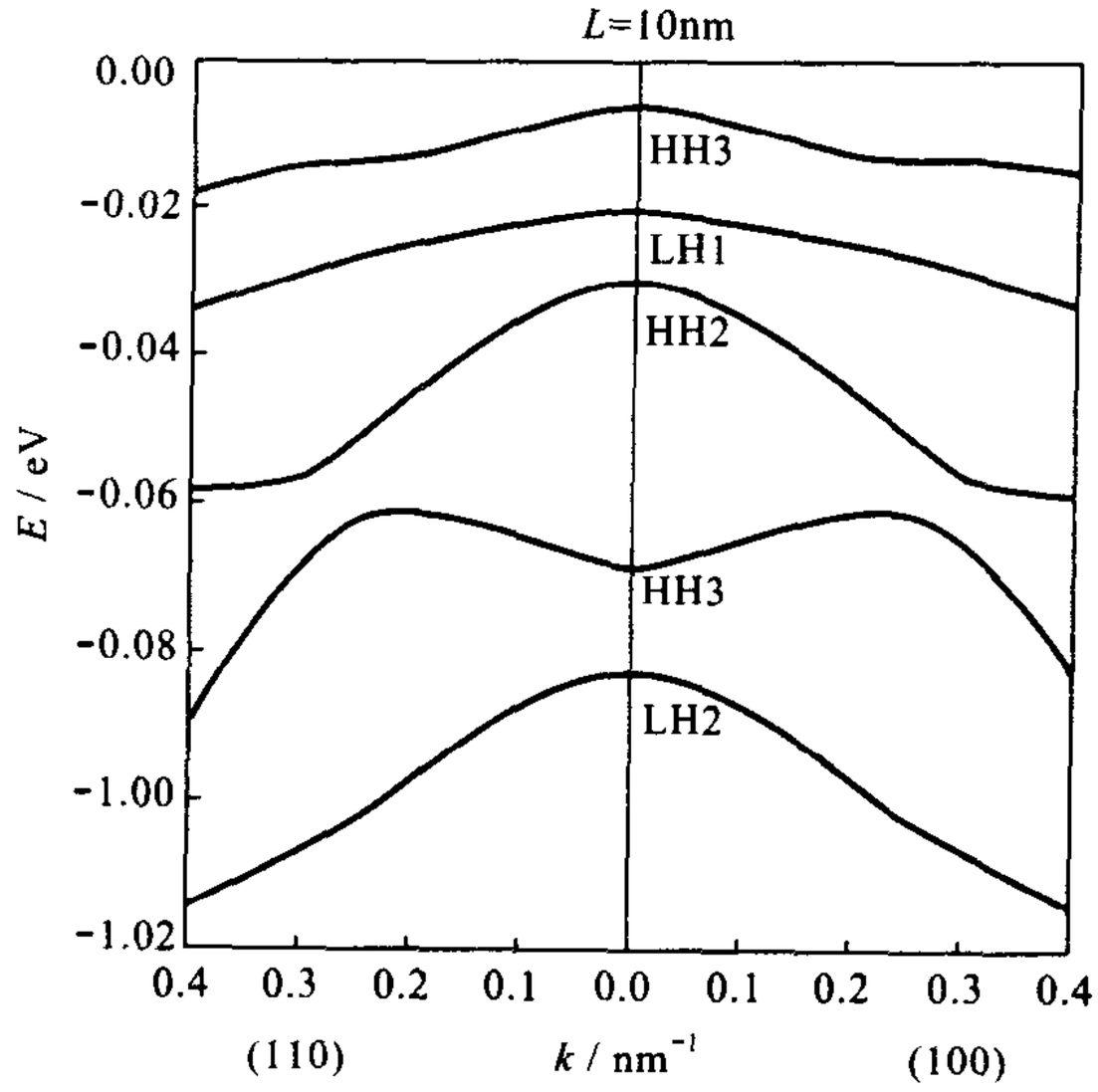


图 14.1.4 一个 GaAs-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 量子阱结构的空穴子带的色散曲线

§14.1.3 光吸收

半导体量子阱的一个成功的应用是对量子阱光学特性的开发. 考虑束缚态间的光吸收是很有意义的. 实际上, 我们可以通过将光照射在样品上, 从哪一个频率被吸收来测量量子阱的束缚态能级. 吸收一个光子将使一个电子从低能级激发到高能级, 而光子的能量必须等于电子的能级差. 众所周知, 电子态可以分解成沿 z 方向的一个束缚态和一个横向平面波的乘积, 而能量则表示为两者之和, 如 (14.1.13) 式和 (14.1.14) 式所描述. 每一个沿 z 方向运动的束缚态 n 都给出一个子能带.

光吸收跟两个态间的矩阵元 $\langle m\boldsymbol{k}'|\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p}|n\boldsymbol{k}\rangle$ 有关, 主要由光的偏振 $\boldsymbol{e}$ 决定. 当 $\boldsymbol{e}=(1,0,0)$ 或者 $(0,1,0)$ 时, 偏振在 xy 平面内, 矩阵元为 0, 所以没有光吸收. 因而, 沿垂直于层面, 一个实验上方便的取向, 传播的光不能被吸收. 另一方面, 当电场垂直于量子阱时, 即 $\boldsymbol{e}=(0,0,1)$, 结果是不同的. 在这种情况下 $\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p}=-\mathrm{i}\hbar\partial/\partial z$, 它作用于束缚态的波函数. 从而

$$\langle m\boldsymbol{k}'|\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p}|n\boldsymbol{k}\rangle = A^{-1}\int \mathrm{d}z\int \mathrm{d}^2\boldsymbol{r}\phi_m^*(z)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}p_z\phi_n(z). \tag{14.1.21}$$

对 $\boldsymbol{r}$ 的积分, 当 $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k}$ 时给出 A, 否则就为 0, 因此二维波矢是守恒的. 光跃迁如图 14.1.3 所示, 垂直于 $\boldsymbol{k}$. 矩阵元可以被缩写成 $\langle m|p_z|n\rangle$.

因为只允许的跃迁垂直于横向的 $\boldsymbol{k}$, 能被吸收的光子的频率满足 $\hbar\omega = E_m - E_n$, 或者说, 吸收只可能在与阱中束缚态的间距相联系的频率上看到. 由于对垂直跃迁的限制, 除了能得到态的连续谱外, 还有分立的线. 这些线可以因为不同子能带间有效质量的差异, 或由于高能量跃迁进入量子阱以上连续能带而展宽.

接下来的任务就是计算矩阵元

$$\langle m|p_z|n\rangle = -\mathrm{i}\hbar \int \phi_m^*(z)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\phi_n(z)\mathrm{d}z. \tag{14.1.22}$$

从量子阱的对称性可以得到一个重要结果. 如图 14.1.1(b) 所示的对称阱, $V(-z) = V(z)$, 波函数在 z 方向或奇或偶. 微分将改变宇称, 因此矩阵元只有在一个态为偶宇称而另一个态为奇宇称时为非零. 这个选择规则确定, 只有这些跃迁可以在光吸收中看到. 从最低态 $n = 1$ 到 $n = 2, 4, \cdots$ 的跃迁吸收是允许的, 而到 n 为奇数的态的跃迁则是禁止的. 这个结论适用于任何对称阱.

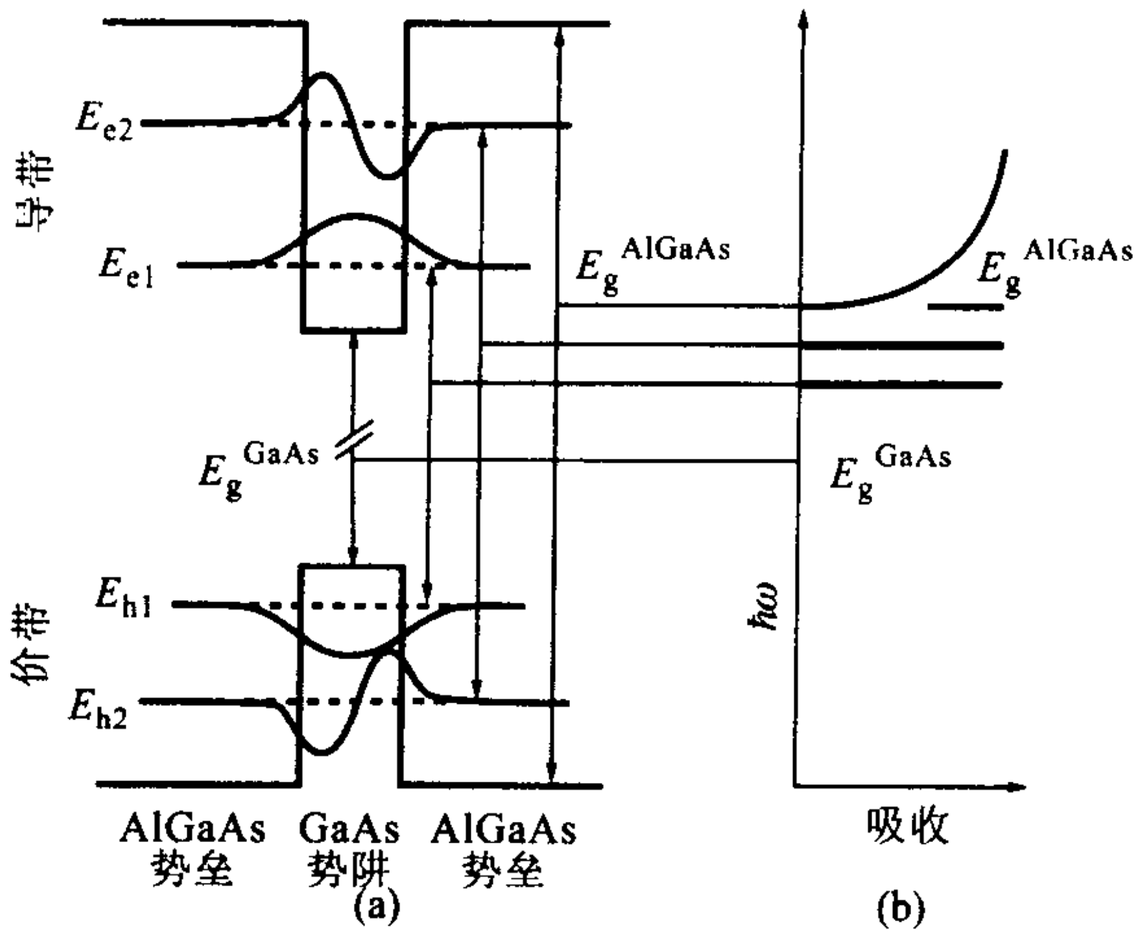


图 14.1.5 量子阱中电子态和空穴态之间跃迁引起的光吸收. (a) 导带和价带中的势阱, 每个显示两个束缚态; (b) 状态间的跃迁产生带边之间的吸收线

半导体中大多数光学过程发生在导带和价带之间, 所以现在我们考虑电子子能带和空穴子能带间的光吸收, 如图 14.1.5. 束缚电子和空穴的能级可以分别写成

$$E_{\mathrm{e}n_{\mathrm{e}}} = E_{\mathrm{c}} + \frac{\hbar^2\pi^2 n_{\mathrm{e}}^2}{2m_{\mathrm{e}}L^2}, \tag{14.1.23}$$

和

$$E_{\mathrm{h}n_{\mathrm{h}}} = E_{\mathrm{v}} - \frac{\hbar^2\pi^2 n_{\mathrm{h}}^2}{2m_{\mathrm{h}}L^2}, \tag{14.1.24}$$

其中 E_c 是导带底的能量, E_v 是价带顶的能量, 带隙 $E_g = E_c - E_v$.

开始在零温时, 价带全满而导带全空, 光吸收可以使一个电子从价带跃迁到导带. 这个过程在价带里产生了一个空穴. 在 GaAs 的块材中, 光吸收可以在 $\hbar\omega > E_g$ 时发生. 但是由于量子阱的限制效应, 态被量子化, 同样的条件并不一定产生光吸收. 光吸收发生的最低能量由阱中导带最低态和价带最高态间的能量差 $E_{el} - E_{hl}$ 给出. 利用其它态, 光吸收可以在更高的能量发生, 导致的频谱如图 14.1.5(b). 最强的跃迁在价带和导带内的对应态间发生, 因此设 $n_e = n_h = n$. 由此, 强吸收在以下给出的频率发生

$$\hbar\omega_n = E_{en} - E_{hn} = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2L^2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right). \tag{14.1.25}$$

该能量与有效质量为 m_{eh} 的电子在量子阱中的能量相像, 即 $1/m_{eh} = 1/m_e + 1/m_h$. m_{eh} 叫做光学有效质量.

实际上, 有一个与光吸收相反的过程, 称为光致发光. 用 $\hbar\omega > E_g$ 的光照在样品上, 将把许多电子从价带激发到导带. 接着电子可以从导带跃迁回到价带的空穴位置, 同时以光的形式释放出能量差. 实验上, 通常只有最低的能级被观测到, 因此光致发光谱经常表现为 $\hbar\omega_1$ 处的一条线.

§14.1.4 耦合量子阱

我们已经考虑了一个量子阱的光吸收问题. 实际上, 很容易制备由两种半导体材料构成的多层结构. 当势垒层足够厚时, 我们可以将每个阱当作独立的单量子阱. 但是, 当势垒层变薄 (如 < 2 nm) 时, 在相邻的阱之间就有强的相互作用. 我们应该考虑耦合的多量子阱.

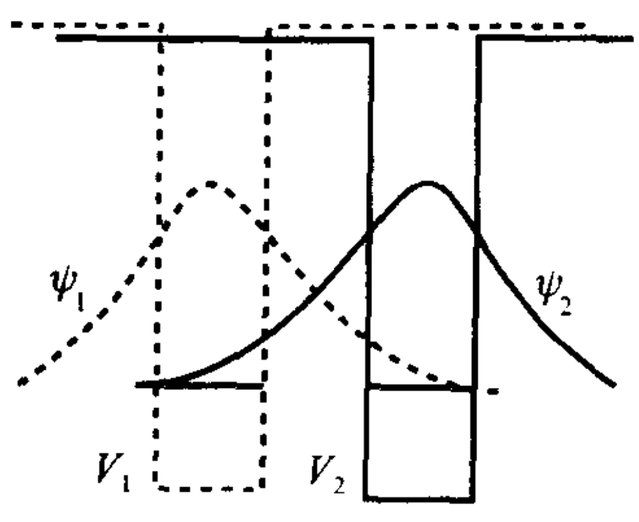


图 14.1.6 双量子阱结构示意图. 各个阱的非微扰势 (V_1, V_2) 和波函数 (ψ_1, ψ_2) 分别由点线和实线表示

除了双势垒的单量子阱结构, 最简单的结构就是如图 14.1.6 所示的对称的双量子阱. 用通常的紧束缚微扰模型可以很容易对此进行分析. 当势垒层厚度减少时, 在势垒上指数衰减的波函数在相邻阱中可取有限值. 把波函数的交叠作为微扰, 可以得到一个在对称双阱结构中的扰动矩阵元为

$$V_{12} = \langle\psi_1|\mathcal{H}|\psi_2\rangle, \tag{14.1.26}$$

其中 $\mathcal{H}$ 是电子的 Hamilton 量, ψ_1 和 ψ_2 是 1 和 2 两个单阱的非微扰波函数, $V_1(z)$ 和 $V_2(z)$ 是相应的限制势.

对于有限的基函数 ψ_1 和 ψ_2, Schrödinger 方程为

$$\begin{pmatrix} E_1+V_1 & V_{12} \\ V_{12}^* & E_1+V_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \tag{14.1.27}$$

其中 $V_1 = V_2 = \langle\psi_1|V_1(z)|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|V_2(z)|\psi_2\rangle$. 因此, 可求得本征能量 $E = E_1 + V_1 \pm |V_{12}|$, 而能级分裂为 $2|V_{12}|$.

在双阱的例子中, 我们实际上获得了熟悉的包络函数下的成键 – 反键组合. 三阱及三阱以上的情形也遵循类似的计算. 我们容易给出从单阱、双阱到多阱相邻耦合的光吸收谱. 微扰理论的计算和实验测量结果符合得相当好. 引进更多的阱导致了态的连续带的产生. 从单个阱向多个相连接的阱的转变可以从光吸收实验上看出. 当耦合的量子阱数目增多, 而势垒层变得足够薄时, 多量子阱转变为超晶格.

§14.2 磁量子阱

磁量子阱也是一个由不同材料组成的三明治结构, 但其中至少有一种是铁磁金属.

§14.2.1 金属量子阱中的自旋极化

考虑一个被两界面限制的金属薄膜, 为简化起见, 将两边取为真空. 与薄膜表面平行方向上的色散关系 $E(\boldsymbol{k}_{\parallel})$ 不受限制势的影响, 因此, 能带理论仍然适用; 而垂直于表面的方向的能量 $E(k_z)$ 是分立的. 我们将这些分立的金属薄膜态也称作量子阱态. 和这些分立态相联系的波函数由被一缓变的包络函数调制的快振荡的 Bloch 函数表征. 包络函数的节点数决定了分立态的指标. 图 14.2.1 展示了用局域密度方法计算的 Ag 的块材和厚度为 11 个原子层、(100) 取向的薄膜的电子态.

连续谱被分解为沿 k_z 方向的分立态. 分立量子阱态的波函数是由快振荡的 Bloch 函数被缓变包络函数调制构成. 这些态的数学形式在半导体量子阱中很常用. 粗略地讲, Bloch 函数满足块材的 Hamilton, 而包络函数使薄膜表面的边界条件得到满足. Bloch 函数的波长通过取 $\lambda_{\text{Bloch}} = 2a$ 由原子层给出, 而包络函数的波长 λ_{env} 由薄膜的厚度 d 决定.

与半导体量子阱相同, 金属量子阱的一个重要特性仍然是在界面处电子的反射, 从而将电子限制在较低势能的层内, 并将动量和垂直于层面的能量量子化. 分立的薄膜态可以用光致发射和反光致发射观测到. 根据测量结果可以决定态密度.

图 14.2.2 给出了在单个磁性结构, 即 Co (100) 面上外延生长不同厚度的 (100) 面 Cu 构成的量子阱态的谱. 对较厚的膜, 量子态成为致密的. 曲线来自简单的包络函数计算, 而实圆是光致发射和反光致发射的数据. 从图上可见, 对应膜厚的量

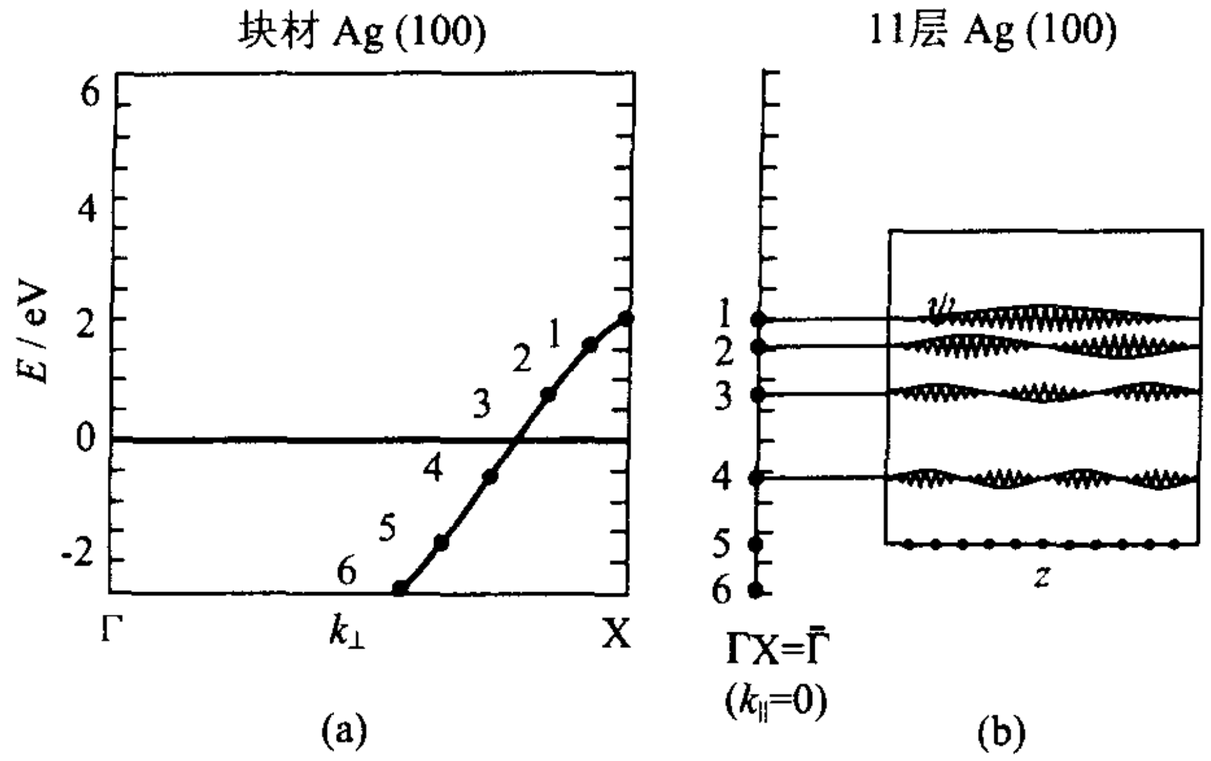


图 14.2.1 金属薄膜中的量子阱态.Ag 的块材和 11 个原子层薄膜的能带计算结果的比较. 引自 F.J.Himpsel, et al. Adv. Phys.,1998, 47: 511

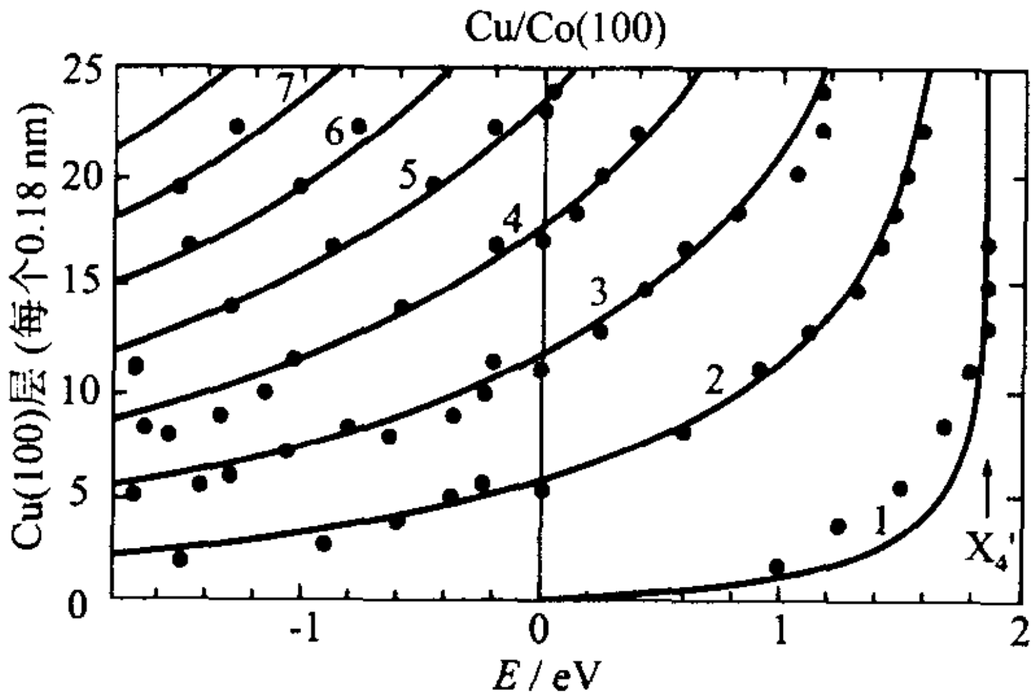


图 14.2.2 Co–Cu 结构中量子阱态的能量 - 厚度图. 引自 F.J.Himpsel, et al. Adv. Phys., 1998, 47: 511

子态的能量位置 (实心圆) 被包络函数模型描述得相当好. 理论曲线的表达式为[①]

$$d_n(E) = \frac{n - 1 + \phi(E)}{1 - k(E)}, \tag{14.2.1}$$

这里 d_n 是以原子层为单位的薄膜厚度, 这个厚度的第 n 个量子阱态出现在能量 E 处. $k(E)$ 是块材的反色散关系, $\phi(E)$ 是在 Cu 膜的两个表面处反射的相位变化的和. 相位函数 $\phi(E)$ 原则上取决于块材的能带计算. 它可以通过经验上 $\phi(E)$ 与 $n = 2$ 态的线性关系而获得. 所有其它的态可由此而得到, 不需要调节参数.

在磁性金属量子阱中, 一个附加的复杂性来源于铁磁体内部势能与自旋有关, 导致反射跟自旋相关. 因此, 这些量子化的态成为自旋极化的. 实际上, 为了传输磁

[①] J.E.Ortega , et al. Phys. Rev. B, 1993, 47: 1540.

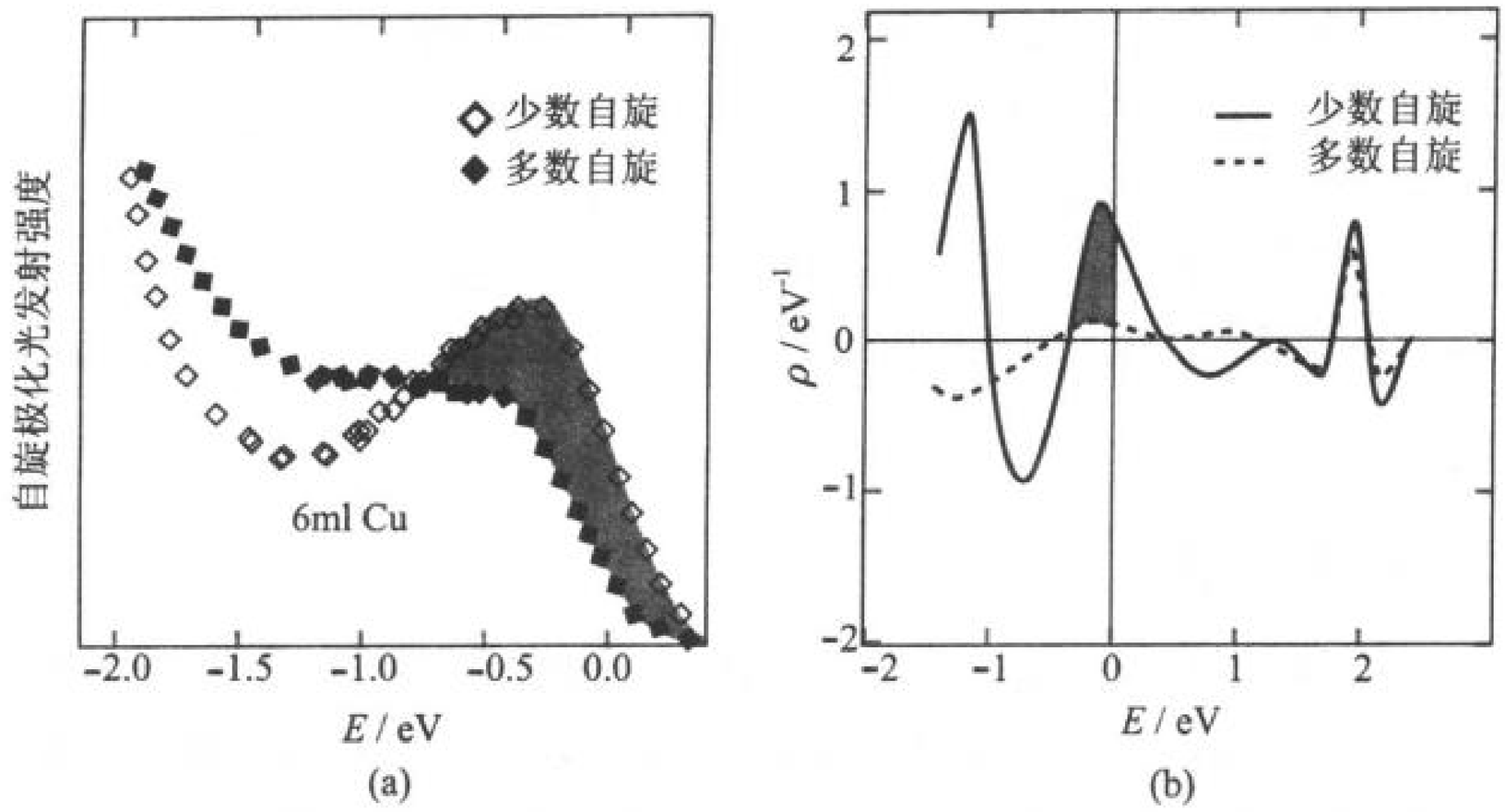


图 14.2.3 Co(100) 上 Cu 的量子阱态的自旋极化. (a) 自旋极化光发射数据; (b) 第一性原理计算结果. 引自 F.J.Himpsel, et al. Adv. Phys., 1998, 47: 511

性效应, 即使对贵金属如 Cu 和 Ag, 量子阱态也应该是自旋极化的. 图 14.2.3(a) 展示了在 fcc 结构的 Co (100) 面上的 Cu, 在 Fermi 能级附近的量子阱态自旋极化的光致发射谱. 它对应于图 14.2.2 上的第二个态. 这个态主要有少数自旋特性. 如图 14.2.3(b) 所示, 用第一性原理局域密度方法计算可以得到与实验相符的结果.

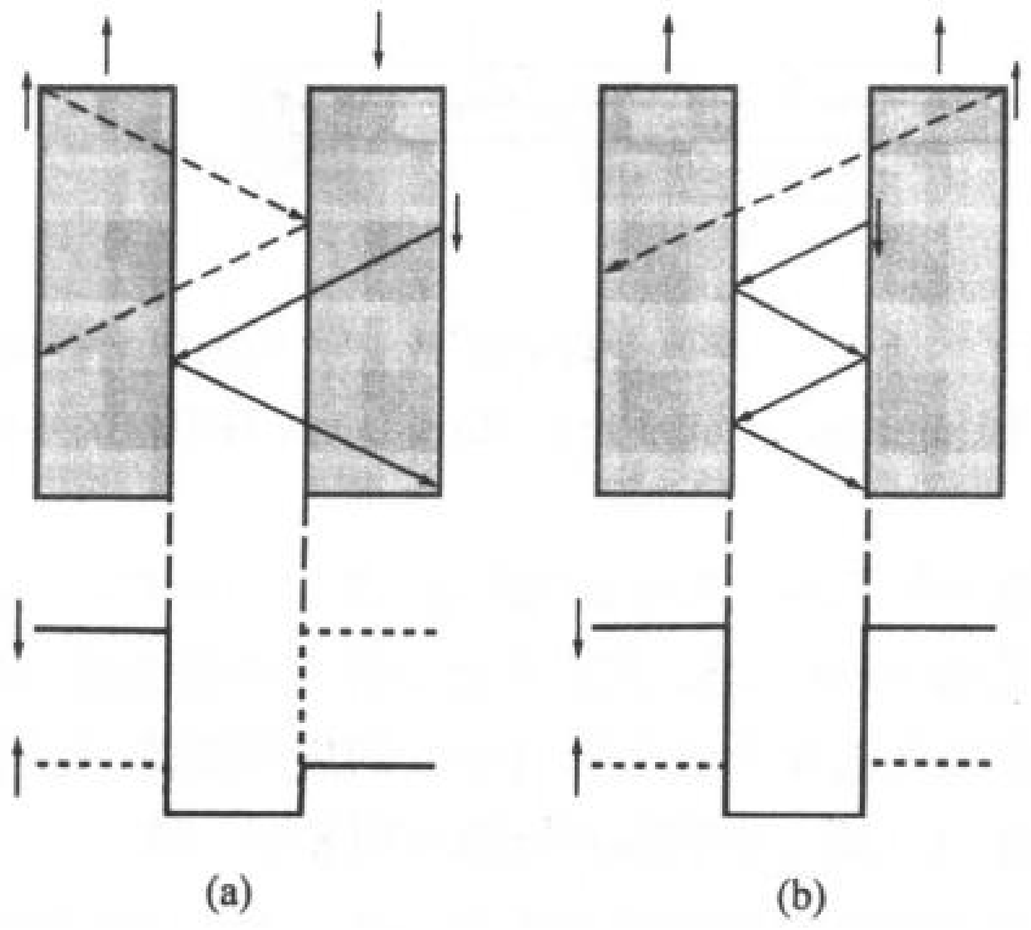


图 14.2.4 三层结构中磁量子阱示意图

对磁性多层膜中量子阱态的自旋极化有一个相当简单而且普遍的解释. 参阅图 14.2.4. 两个磁性层被一个非磁插层所分隔. 量子阱态是由电子在界面处的反射形成的. 多数自旋态和少数自旋态的平均内部势能因为磁交换分裂而不同, 导致了

反射的自旋依赖性. 量子阱态只对两个磁层是平行磁化的情形才可能存在, 而且只有对非磁隔层有显著能带偏移的态才被限制. 对铁磁元素右边的金属, 特别是贵金属, 自旋多数能带如图 14.2.4 平行排列, 因此只有少数自旋感受能带偏移, 被限制于量子阱态; 多数自旋态跟连续的块材能带一样, 扩展在整个贵金属和铁磁体上. 对于铁磁元素左边的金属, 如 Cr, 少数自旋能带平行排列, 多数自旋被限制于量子阱态.

§14.2.2 振荡磁耦合

金属量子阱态中的自旋极化产生了磁性多层膜的一个极吸引人的特性. 实际上, 磁层之间的耦合强度随非磁层厚度振荡, 这个特性已在实验上被观测到①. 两铁磁层由精确到原子量级的非磁隔层的厚度决定是平行排列还是反平行排列的. 典型的振荡周期大约为 1nm, 但是更短和更长的周期也存在, 如图 14.2.5 所示.

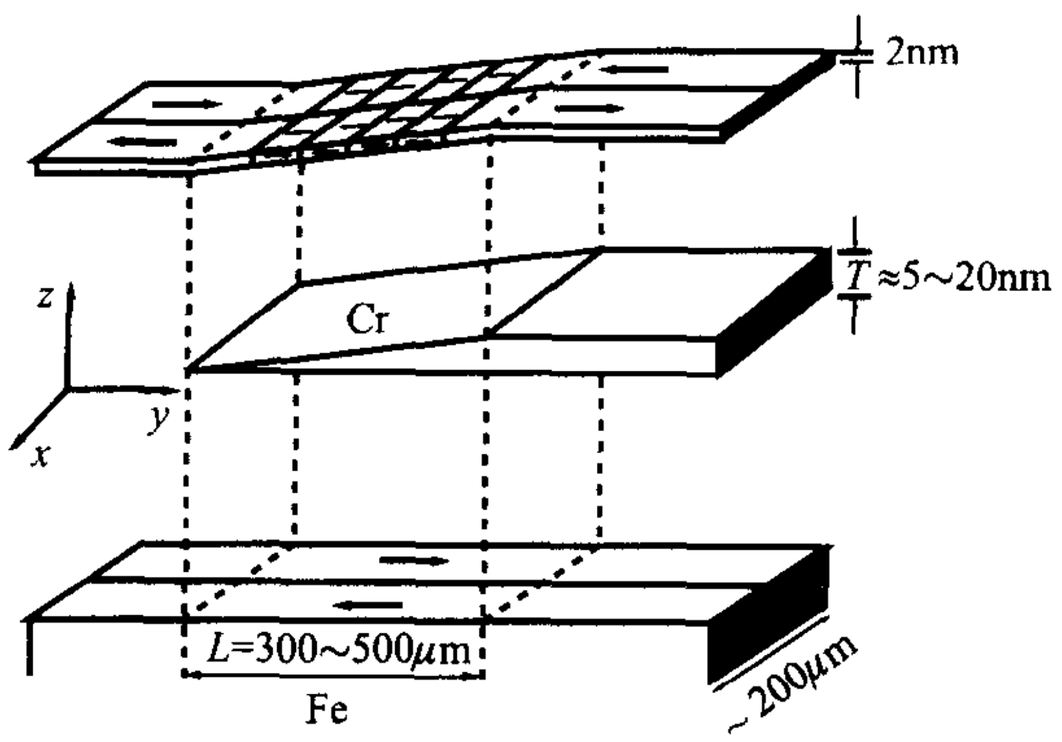


图 14.2.5 通过 Cr 层厚度显示的 Fe 层之间的磁耦合振荡.
引自 J.Unguiris, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 140

磁耦合振荡周期同电子 Fermi 波长相联系. 在 Co-Cu-Co 三层结构中, Cu 层厚度影响与磁耦合有关的 Kerr 效应, 其态密度的厚度依赖关系如图 14.2.6(a) 所示. 在 Fermi 能级上的态密度以 6 个原子层 (1nm) 的周期振荡, 这同图 14.2.6(b) 中的自旋极化的周期和图 14.2.6(c) 中的饱和场的周期都相一致.

态密度振荡的描述可以追踪到量子阱态. 图 14.2.6 中振荡的最大值对应于穿越 Fermi 能级的第二到第五个量子阱态. 即使不用包络函数公式, 也可以给出一个振荡的直接解释. Cu 隔层同图 14.2.7 所示的 Fabry-Perot 干涉仪类似, 有两个对电子起到镜面反射作用的界面. 通过改变界面间的距离, 每隔半个波长就可以产生干

①P.Grünberg , et al. Phys. Rev. Lett., 1986, 57: 2442.

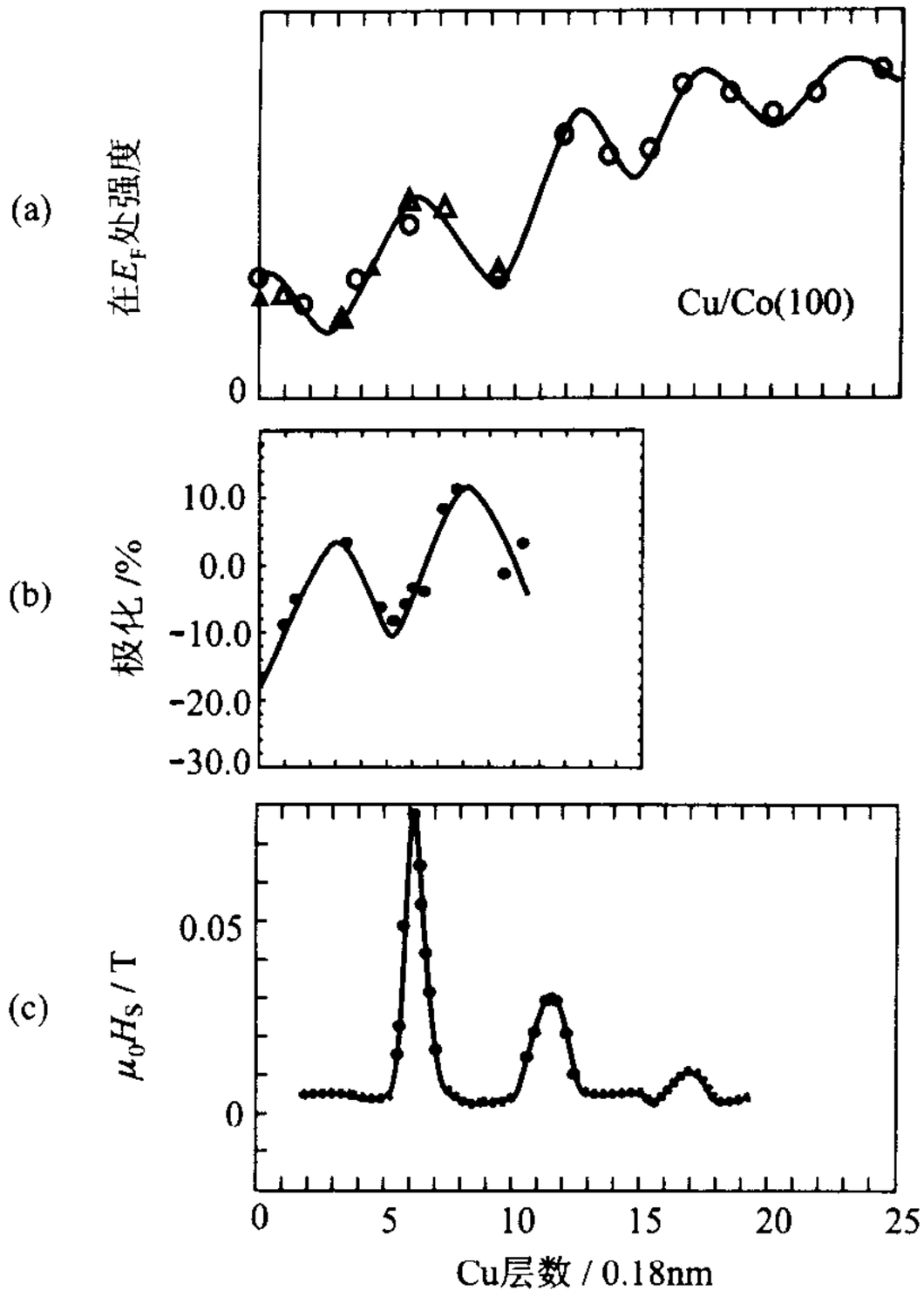


图 14.2.6 Cu/Co 系统的态密度 (a) 自旋极化 (b) 和饱和场 (c) 同步振荡的对照. 引自 F.J.Himpsel, et al. Adv. Phys., 1998, 47: 511

涉条纹, 跟光学相似. 从而我们就有了原子尺度的电子干涉装置, 可以用来直接测量电子的波长.

在态密度振荡中测到的波长也就是包络函数的波长, 而不是短得多的 Fermi 能级上的 Bloch 态波长. 后者是磁耦合经典模型如 RKKY 模型的长度尺度. 系统中另一个基本的长度尺度是晶格常数. 在 Fermi 波长和晶格常数间的拍频决定了长的磁耦合振荡. 可以从 Brillouin 区边界波矢 k_{zB} 减去 Fermi 波矢 $k_{\mathrm{F}} = 2\pi/\lambda_{\mathrm{F}}$ 来获得包络函数波矢 k_{env}

$$k_{\mathrm{env}} = k_{\mathrm{zB}} - k_{\mathrm{F}}. \tag{14.2.2}$$

振荡周期由 k_{env} 的倒数给出. 在 Cu 层里, Fermi 能级穿越发生在离 Brillouin 区边界上能带最大值 X 点的六分之一处, 这个情况导致了一个六原子层的振荡周期. 这个结果同考虑分立晶格的 RKKY 理论的预期一致.

RKKY 模型描述了两个杂质自旋间通过中介电子气的耦合. 电子气通过周期由 Fermi 波矢 k_{F} 确定的自旋密度振荡对第一个杂质自旋作出反应. 距第一个杂质

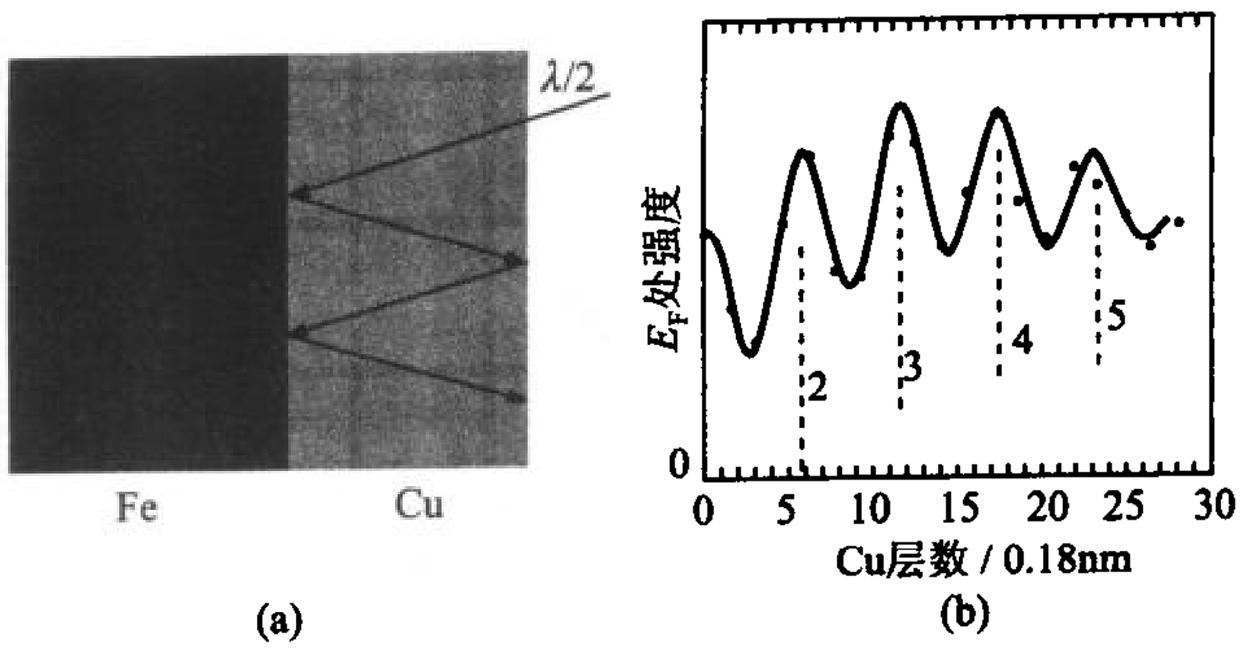


图 14.2.7 Fermi 能级处态密度随厚度振荡的干涉图像. 引自 F.J.Himpsel, et al. Adv. Phys., 1998, 47: 511

自旋 r 处的另一个杂质自旋又同电子气的自旋密度波耦合. 对自由电子气, 两个杂质自旋间的相互作用能具有如下形式

$$J(r) \propto \frac{\cos(2k_{\mathrm{F}}r)}{r^3}. \tag{14.2.3}$$

当对两个薄层上的自旋求和后, 层间耦合成为

$$J_{\mathrm{planar}} \propto \frac{\cos(2k_{\mathrm{F}}z)}{z^2}, \tag{14.2.4}$$

这里 z 是两个薄层间的间距. 实际上, 快振荡的 RKKY 耦合只有在分立的晶体平面上能做到. 图 14.2.8 所示的就是 Fermi 波长和晶格常数间导致的拍频. 六个原子

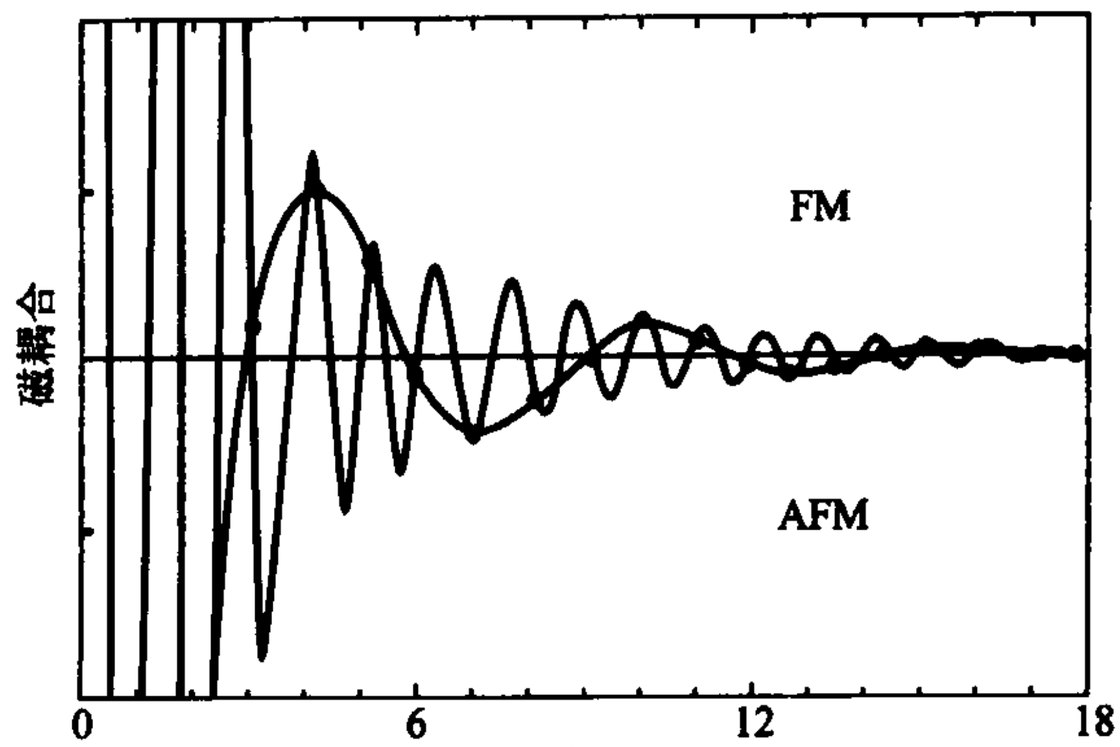


图 14.2.8 通过 Cu 沿 [100] 方向的 RKKY 耦合的 Fermi 波长和晶格周期之间拍频的形成. 引自 F.J.Himpsel, et al. Adv. Phys., 1998, 47: 511

层的拍频相应于图 14.2.7 的包络函数波长. 如果两者是相似的, 导致的振荡周期可以变得非常长. 在大多数情况下, 这些 RKKY 的周期同量子阱态得到的周期一致.

这说明这两个模型都基于共同的物理本质, RKKY 方法侧重于倒空间而量子阱方法侧重于正空间. 因此, 虽然在细节上有一些差异, 它们几乎是等价的.

§14.2.3 巨磁电阻效应

磁电阻是材料受到磁场作用后电阻的改变. §8.2 中已经论述过, 由于 Lorentz 力的作用, 所有金属都有内禀但是很小的磁电阻. 然而磁多层结构可以表现出非常显著的磁电阻效应. 如图 14.2.9, 反铁磁耦合的 Fe/Cr 超晶格在实验上首次反映出磁场影响下电阻的巨大变化. 这种巨磁电阻效应随后在大量其它磁多层结构中实现, 带来了重要的应用价值.

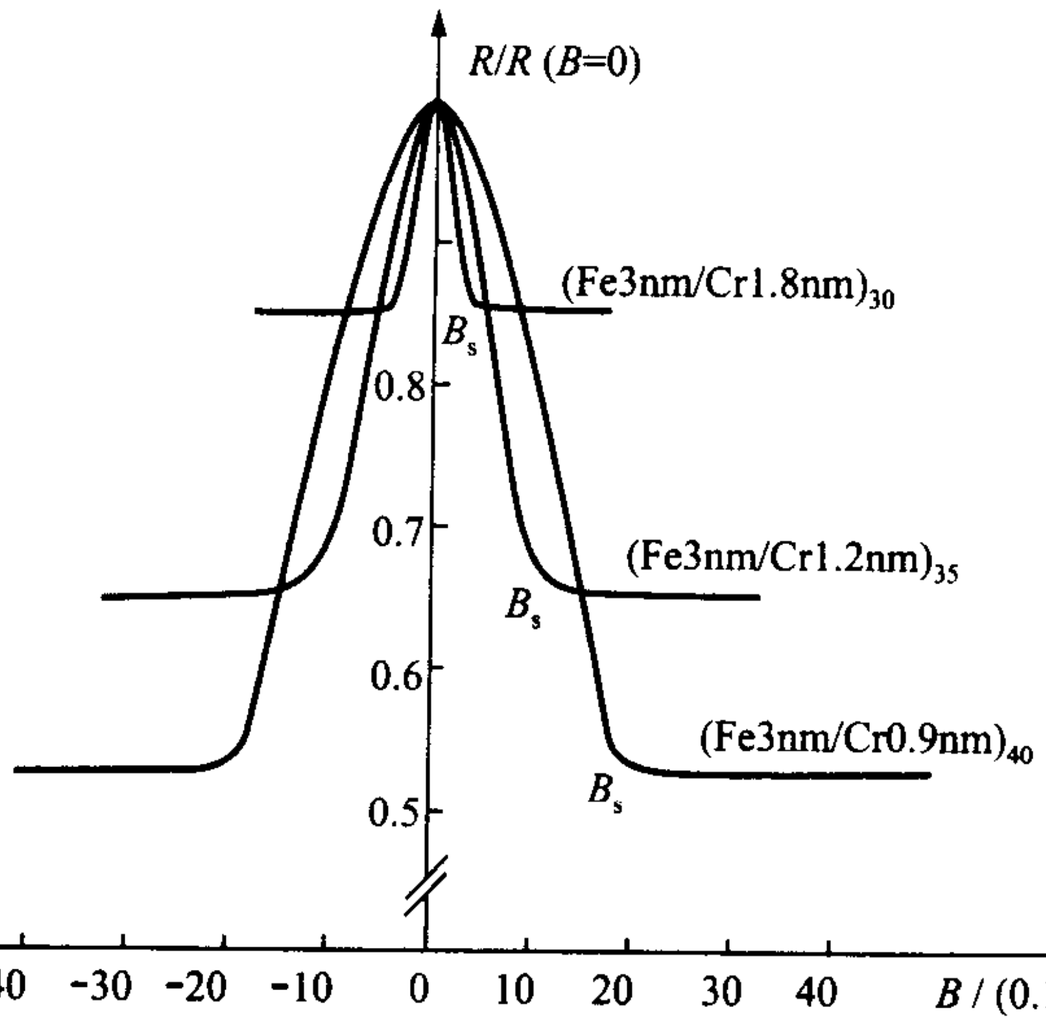


图 14.2.9 三个 Fe/Cr 超晶格在 4.2K 的磁电阻. 引自 M.N.Baibich, et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 61: 2472

巨磁电阻效应与前面讨论的电子自旋极化和振荡磁耦合紧密相关. 显示巨磁电阻的基本结构是一个三层结构, 两个铁磁层由一个非磁金属层隔开. 我们已经知道, 通过改变隔层的厚度会出现两种可能的磁化排列. 一种是两铁磁层磁化取向平行, 另一种是反平行. 平行排列的磁电阻比反平行排列的磁电阻要低. 如果给取向反平行的排列加上外磁场, 使取向平行, 则磁电阻降低. 这里通过选择合适的隔层厚度, 可以得到开始时磁化的反平行排列. 图 14.2.10 是一个磁电阻与非磁金属隔层厚度的关系, 与图 14.2.6 一致, 反映了振荡磁耦合.

实验测量利用两种几何布置, 即电流平行于层面 (CIP) 和垂直于层面 (CPP). CPP 概念上简单, 同时显示出更大的磁电阻效应. 其原因是没有通过正常金属层的分流, 所有电流必须经过界面上自旋散射, 才能跨越层状结构. 巨磁电阻效应来源

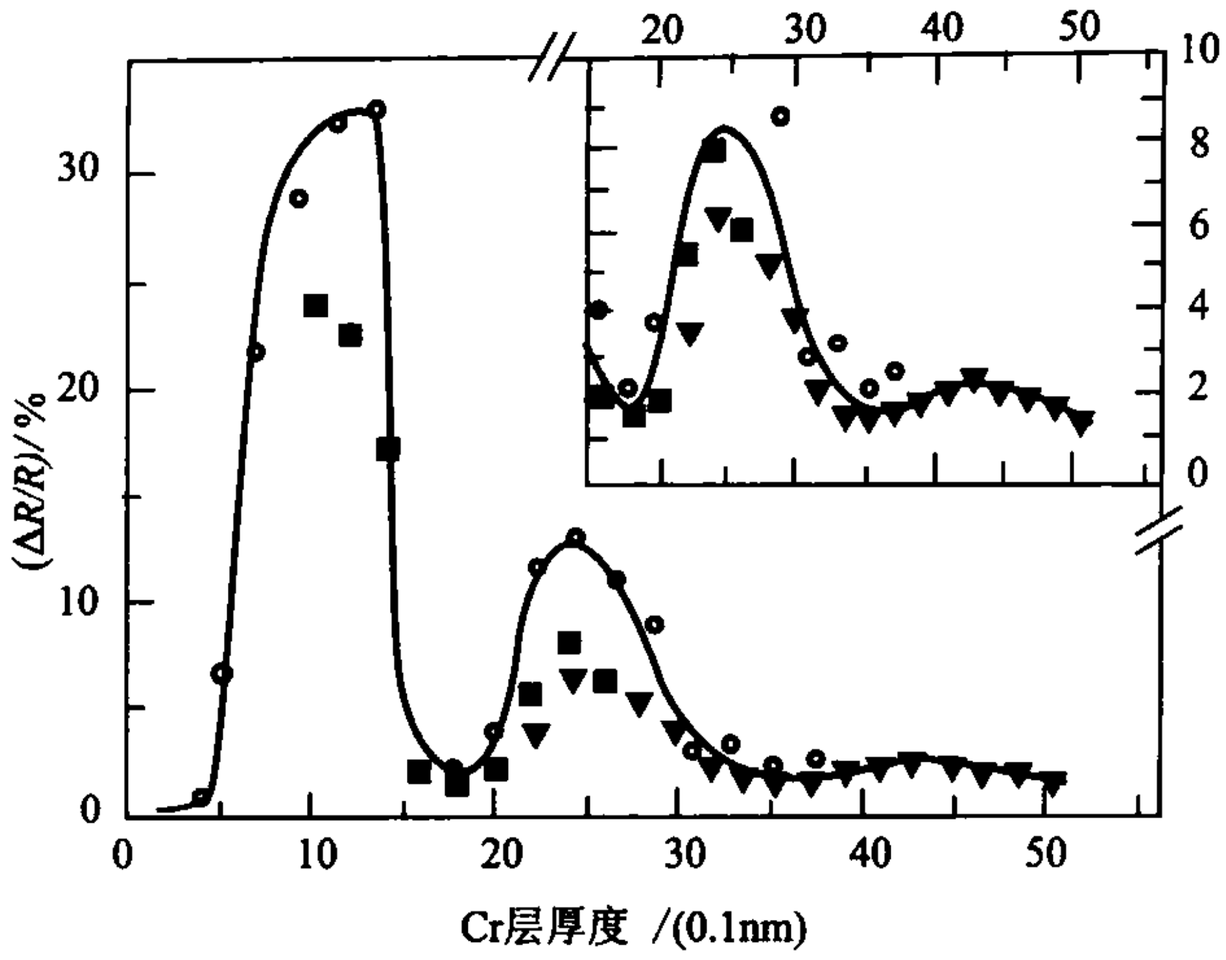


图 14.2.10 Fe/Cr 磁多层中的巨磁电阻与 Cr 层厚度的关系. 引自 S.S.P.Parkin, et al. Phys. Rev. Lett., 1990, 64: 2304

于磁多层中电子的自旋极化输运. 自旋相关的散射可以发生在界面上, 也可以发生在薄膜内部. 大量的实验工作确认, 对于均匀的薄膜, 散射主要发生在界面上. 当然, 如果薄膜内部有缺陷, 如非磁金属层中的磁性杂质, 磁性薄膜中的不均匀性, 都可能对自旋散射提供体的贡献. 这里主要考虑界面的关键作用. 界面自旋散射本身必须从界面两边 Fermi 能级处导带的匹配程度来推导. 以图 14.2.11 的 Fe–Cr 三层为例, Cr 的顺磁 d 带与 Fe 的少数自旋 d 带能量上匹配, 但与多数自旋 d 带不匹配. 这说明界面上向上自旋与向下自旋是不等价的. 少数自旋有反平行和平行两种组态, 对电子的运动产生不同影响. 箭头代表从一个铁磁层穿过非磁金属层到另一个铁磁层的电子输运.

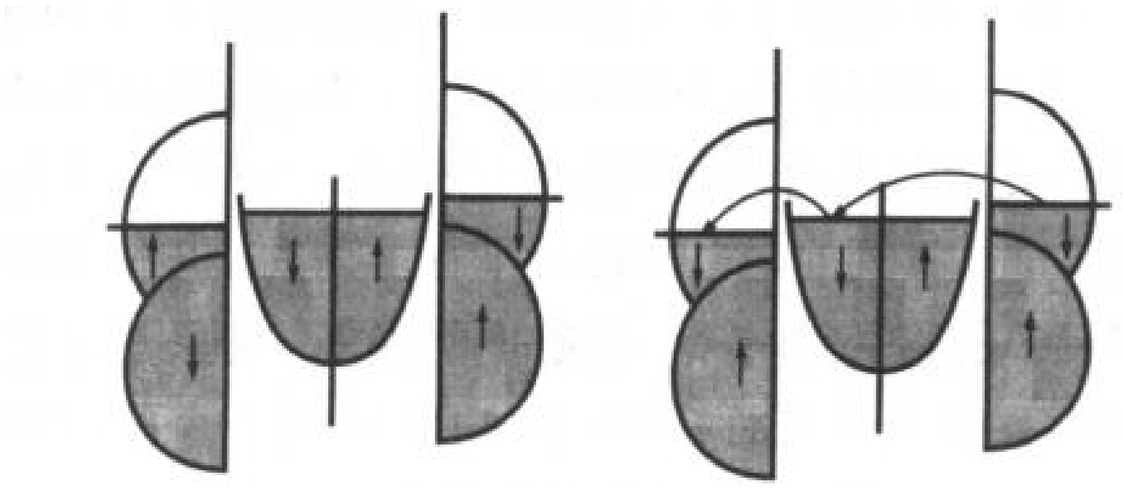


图 14.2.11 磁性三层结构中态密度及电子跃迁示意图. (a) 磁矩反平行排列; (b) 磁矩平行排列

下面我们以 CPP 几何为例, 给出有助于理解巨磁电阻效应的说明. 一个简单的图像是图 14.2.12, 它类似于光偏振分析仪. 传导电子受到磁性界面与自旋极化相关的散射. 两反平行取向铁磁层相当于正交的光偏振器. 注意光偏振器旋转 90° 对应于电子极化器旋转 180°, 因为光子的自旋是 1 而电子的自旋为 1/2. 因此, 透射电流在铁磁层反平行排列时是较低的. 然而当外场作用使得磁化从反平行转变为平行时, 垂直于界面的电流显著增加.

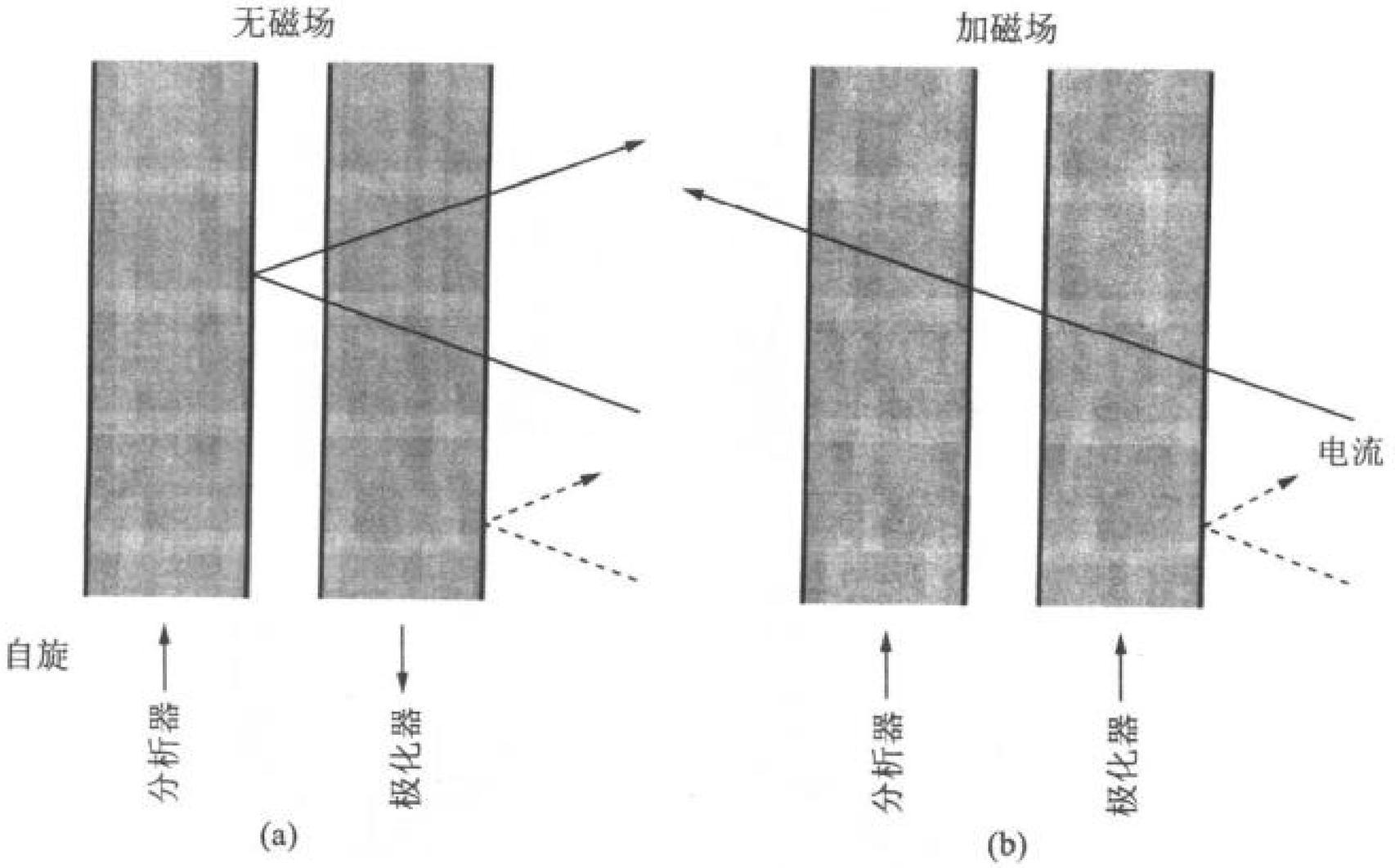


图 14.2.12 类比于光偏振分析仪的巨磁电阻的简单图像

垂直输运容易理解为电流由自旋向上和向下两个不相混合的分量组成. 因此, 我们可以对每个分量来确定自旋散射系数, 从而完成对层状结构磁电阻行为的描述. 这个图像可以量化为双通道模型, 多数自旋和少数自旋被分别看作单独的电流通道, 而它们的电导率相加. 这个模型假定, 电子通过整个多层膜时很少发生自旋反转散射, 从而每个通道在不同的界面和膜层内散射时等价于一套电阻器. 图 14.2.13 代表这个磁电阻机制的示意图. 在高磁场下, 所有层的磁化都平行. 因为不同自旋取向有不同的散射概率, 从而有不同的电阻率 $\rho_\uparrow$ 和 $\rho_\downarrow$, 如图 14.2.13(a). 系统总的电阻率为

$$\rho_{\mathrm{F}} = \rho_\uparrow \rho_\downarrow / (\rho_\uparrow + \rho_\downarrow). \tag{14.2.5}$$

一种自旋的电子形成低电阻通道, 电流主要由此通道分流. 故总电阻即 (14.2.5) 式, 此时为较低的值. 图 14.2.13(b) 代表了相反情况, 相邻磁层反平行排列. 在某一层中电阻率低的电子在相邻层显示高电阻率. 这样每个通道都有电阻率 $(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)/2$,

而总的电阻率为

$$\rho_{\mathrm{AF}} = (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})/4. \tag{14.2.6}$$

容易看出, 一般应有 $\rho_{\mathrm{AF}} \gg \rho_{\mathrm{F}}$. 于是, 磁电阻可以定义为

$$\mathrm{MR} = (\rho_{\mathrm{AF}} - \rho_{\mathrm{F}})/\rho_{\mathrm{F}}. \tag{14.2.7}$$

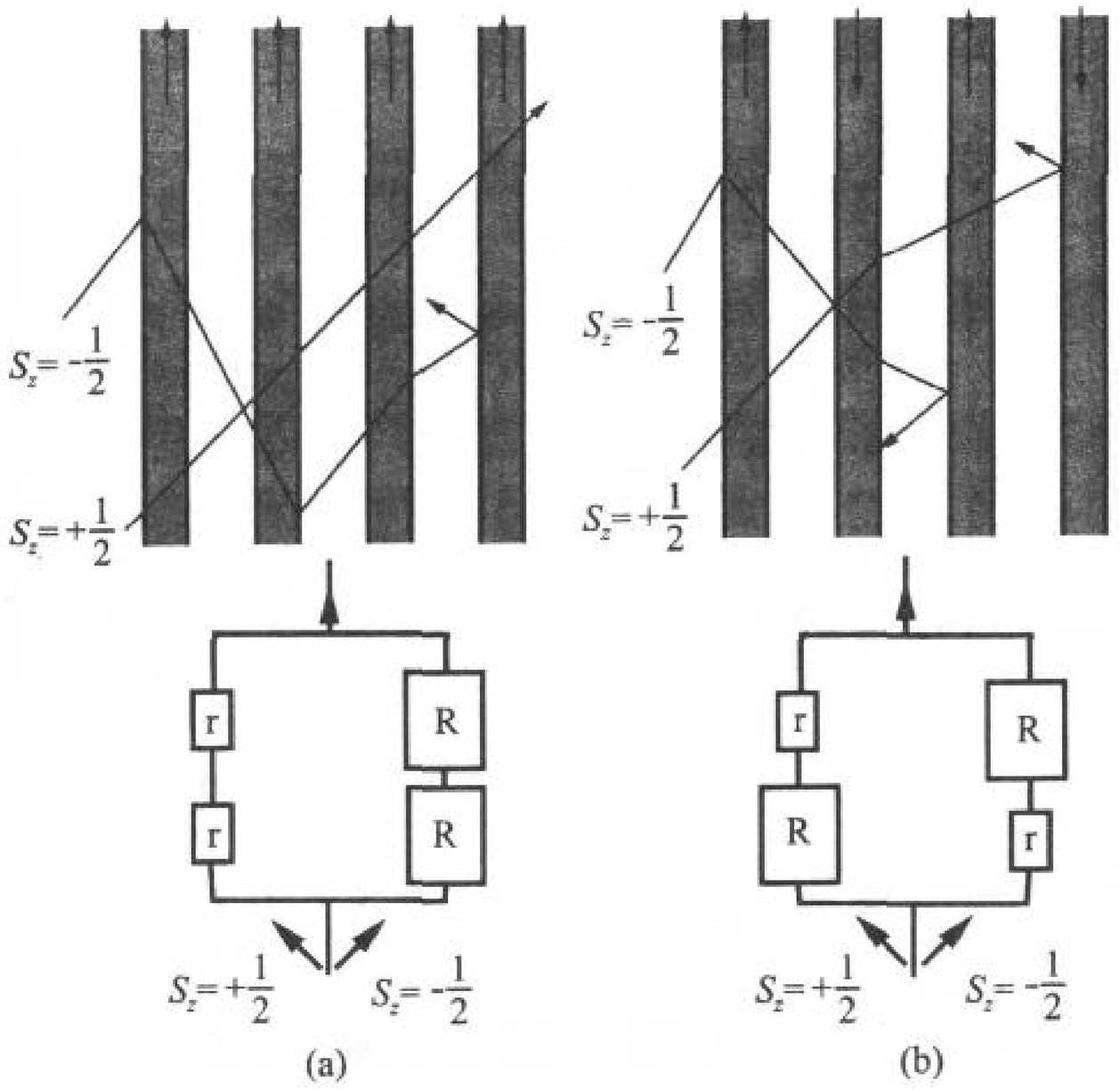


图 14.2.13 巨磁电阻的双通道模型. (a) 高磁场下磁层平行磁化: (b) 零磁场和反铁磁交换下磁层反平行磁化

在磁性材料 Fe, Co 和 Ni 中, 电阻率 $\rho_{\uparrow}$ 和 $\rho_{\downarrow}$ 差别非常大. 由简单的讨论, 我们可以写出自旋 σ 的电阻率

$$\rho_{\sigma} = m_{\sigma}/n_{\sigma}e^2\tau_{\sigma}. \tag{14.2.8}$$

这里 m_{σ} 和 n_{σ} 是自旋为 σ 的电子质量和数密度, 而散射矩阵元为 V_{σ} 时, 在 Born 近似下有

$$\tau_{\sigma}^{-1} \sim |V_{\sigma}|^2 n_{\sigma}(E_{\mathrm{F}}). \tag{14.2.9}$$

故自旋依赖的 ρ_{σ} 可以从微观上来计算.

应该注意到, 自旋弛豫长度在一般情况下大于 10 nm, 故电子在因散射丧失其原先取向之前已经穿越许多层. 在这个长度以内, 每个磁性界面相当于一个自旋过滤器. 散射界面越多, 过滤效果越明显, 故磁电阻随层数而增加. 界面散射与图

14.2.4 所示的自旋极化量子阱态有关, 即内部势能中存在的自旋依赖的台阶. 在某些情况下, 它甚至导致少数自旋的全反射.

巨磁电阻效应不仅出现在有序排列的磁性多层膜中, 而且也出现在颗粒材料中, 如散布于非磁金属 Cu 基质中的铁磁颗粒 Co[①]. 铁磁颗粒的无规耦合足以产生巨磁电阻效应. 因为平均而言, 半数颗粒是互相反平行的. 如果颗粒尺寸合适, 在 Cu–Co 界面上电子的自旋依赖散射导致巨磁电阻. 外磁场改变颗粒磁矩的取向, 引起电阻的显著变化. 但是当颗粒尺寸增大时, 表面 – 体积比降低, 巨磁电阻效应消失.

§14.3 量子线

在前面两节里, 我们研究了在某一个方向受限制的束缚态电子, 它们在另外两个方向是自由的. 可以设想, 对电子作进一步限制, 将它们的有效维数减为一, 就得到了量子线.

§14.3.1 半导体量子线

如果在空间上对半导体材料的 $\boldsymbol{r}=(x,y)$ 两个方向引入限制势垒, 那么电子就只能沿 z 方向自由运动. 我们考虑这种限制势的二维 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+V(\boldsymbol{r})\right]\phi_{mn}(\boldsymbol{r})=E_{mn}\phi_{mn}(\boldsymbol{r}). \tag{14.3.1}$$

电子总的波函数和本征能量分别是

$$\psi_{mnk}(\boldsymbol{r},z)=\phi_{mn}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}, \tag{14.3.2}$$

和

$$E_{mn}(k)=E_{mn}+\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}. \tag{14.3.3}$$

一个简单又易获得明晰结果的二维势是矩形状的. 在矩形内部势能为零, 而外部势能为无穷大. 这是一个二维无限深势阱问题. 设电子沿 k_x, k_y 和 k_z 三个方向运动的有效质量分别为 m_x, m_y 和 m_z. 我们仍采用在原子尺度被认为是缓变的包络函数, 可以写出有效质量近似下的包络波函数

$$\psi_{mnk}(\boldsymbol{r},z)=\left(\frac{4}{ab}\right)^{1/2}\sin\frac{\pi mx}{a}\sin\frac{\pi ny}{b}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}, \tag{14.3.4}$$

① A.E.Berkowitz, et al. Phys. Rev. Lett., 1992, 68: 3745; J.Q.Xiao (肖强), et al. Phys. Rev. Lett., 1992, 68: 3749.

这里 $m, n = 1, 2, 3, \cdots$ 是量子数, k 为波矢, a, b 分别为矩形的长和宽. 沿导线运动的电子产生子能带结构, 其能量为

$$E_{mn}(k) = \frac{m^2\pi^2\hbar^2}{2m_x a^2} + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m_y b^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_z}. \tag{14.3.5}$$

波矢 $k = 0$ 时, 子能带能量通常是非简并的 (不计及自旋); 但对 $a = b$ 的正方形, 量子数 $m \neq n$ 时, m, n 和 n, m 的态是简并的. 长度为 L 的量子线中, 量子数为 m, n 的一维子能带的态密度为

$$g(E) = 2 \cdot 2\frac{L}{2\pi}\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}E} = \left(\frac{L2m_z}{\pi\hbar^2}\right)^{1/2}(E - E_{mn})^{-1/2}, \tag{14.3.6}$$

上式中第一个因子 2 来源于波矢 k 取正负两值, 第二个因子 2 来源于自旋简并. 顺便说一下, 对于有限势垒的矩形量子线, 目前还没有关于包络波函数和能级的简单解析解.

取横截面为圆形或者椭圆形是另一较为简单的模型. 为了普遍一点, 我们考虑一个长短半轴分别为 a, b 的椭圆截面的半导体 GaAs 量子线. 假设电子被无限高势垒限制在这种量子线中运动. 在椭圆坐标系中 $\boldsymbol{r} = (u, v, z)$, u 是径向坐标, v 是角度坐标, z 是轴向坐标. 通过分离变数, 波函数可写为如下形式

$$\psi = AU(u)V(v)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}, \tag{14.3.7}$$

其中 k 为波矢. 波函数的径向与角度分量满足 Mathieu 方程

$$\frac{\mathrm{d}^2U(u)}{\mathrm{d}u^2} - [\beta - 2\lambda\cosh(2u)]U(u) = 0, \tag{14.3.8}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2V(v)}{\mathrm{d}v^2} + [\beta - 2\lambda\cos(2v)]V(v) = 0. \tag{14.3.9}$$

角度坐标函数是周期性的, 即 $V(v + 2\pi) = V(v)$. 这意味着分离常数 β 被量子化为 β_m, 其中 m 为角量子数. 上述方程的通解为

$$\psi_{mnk}(r) = A_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}\begin{cases} \mathrm{Ce}_m(u, \lambda_{mn})\mathrm{ce}_m(v, \lambda_{mn}), & \text{偶数}, \\ \mathrm{Se}_m(u, \lambda_{mn})\mathrm{se}_m(v, \lambda_{mn}), & \text{奇数}, \end{cases} \tag{14.3.10}$$

这里 λ_{mn} 由下式

$$\lambda_{mn} = \frac{1}{4}f^2k_{mn}^2 \tag{14.3.11}$$

给出, 其中 f 是半焦距 ($= ae$, e 为椭圆偏心率), k_{mn} 是电子在 xy 面内的限制波矢. 奇偶标记是指角度坐标函数关于 v 的宇称. m 为偶数的 Mathieu 函数的周期为 π, 而 m 为奇数的周期为 2π. 由上述波函数在 u_0 处必须为零, 有下式

$$u = u_0 = \cosh^{-1}(1/e), \tag{14.3.12}$$

从而产生量子数 n. 径向分量的第 n 个根标记为 λ_{mn}, 归一化因子 A_{mn} 由下式

$$A_{mn}^{-2} = L\int_0^{2\pi}\int_0^{u_0} U_m^2(u,\lambda_{mn})V_m^2(v,\lambda_{mn})f^2(\sinh^2 u+\sin^2 v)\mathrm{d}u\mathrm{d}v \qquad (14.3.13)$$

确定, 式中 L 为椭圆截面量子线的长度. 实际上假定该量子线是无限长的. 态 (m,n,k) 的总能量为:

$$E_{mn}(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_{mn}^2+k^2\right). \qquad (14.3.14)$$

图 14.3.1 说明固定 $b=5$ nm 时, 能量值是长短轴之比 a/b 的函数. 同时, 我们也能得到圆柱形截面 $(e=0)$ 与扁形截面 $e\to 1$ 两种极限情况. 其中圆柱截面情形的态是简并的, 而由于椭圆的不对称性, 椭圆截面情形的态是非简并的. 图 14.3.1 所示的能量间隔内的电子状态数目随着 e 向 1 趋近而急剧增加. 图中只示出了少数几个电子态. 随着椭偏率的增大, 基态波函数有定域在最低曲率区域附近的趋势, 也就是有趋于椭圆中心的趋势.

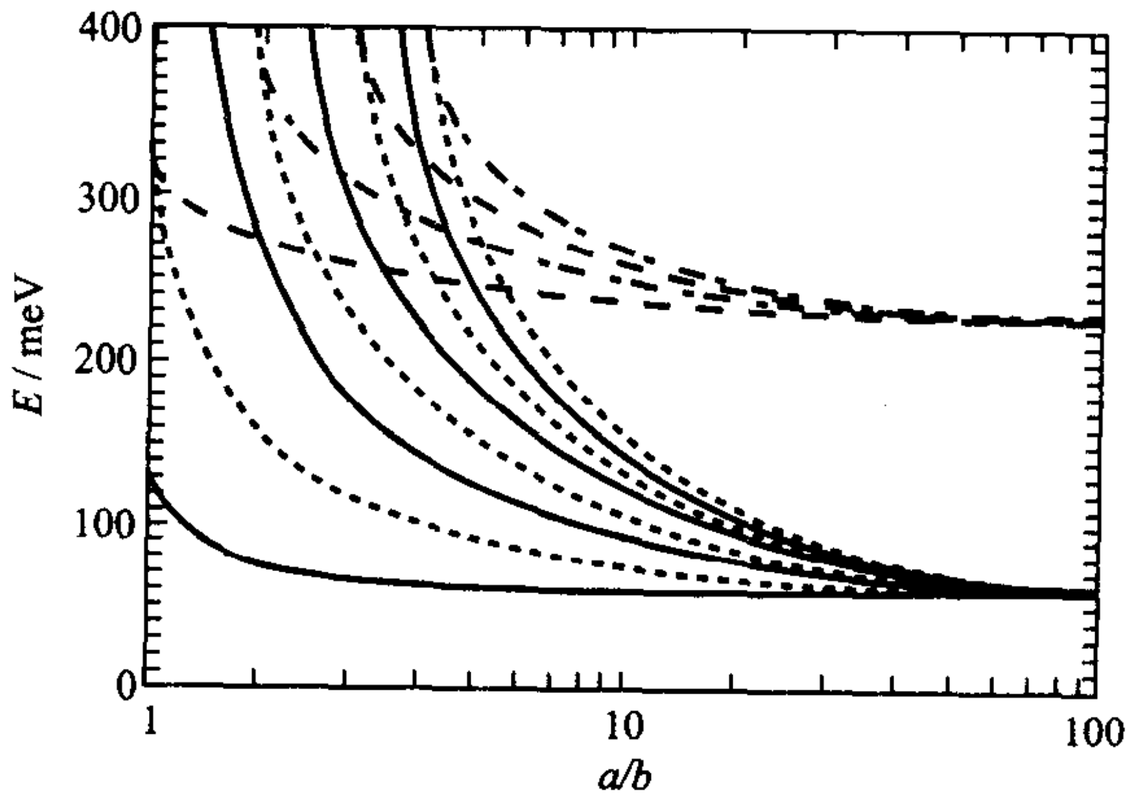


图 14.3.1 一根椭圆截面量子线的子带能量. 实线相应于周期为 π 的偶数态; 虚线是周期为 2π 的偶数态; 破折线是周期为 π 的奇数态; 而点划线是周期为 2π 的奇数态. 引自 C.R.Bennett, et al. J Phys.: Condens Matter, 1995, 7: 9819

§14.3.2 碳纳米管

在 §2.3.4 已经讨论过, 一个理想的碳纳米管是由碳原子的六角网格结构所卷成的无缝圆筒结构. 其直径为纳米尺寸, 而长可以是几十微米. 管的两端各被半个 fuller 烯分子所封闭. 最基本的是单壁纳米管, 更复杂一些的为多壁纳米管. 目前对单壁纳米管的研究已经比较透彻, 对多壁纳米管的研究也在进行.

碳纳米管具有奇异的电子性质, 它可以被看作一根一维量子线. 碳纳米管的独特电子性质来源于电子在垂直于管轴方向上的量子限制效应. 在管的径向, 电子被限制在石墨的网格结构中. 在圆周方向电子受周期边界条件的限制, 绕管壁一周, 相位改变 2π.

由于上述量子限制效应, 电子只能沿纳米管的轴向传导, 所以电子的波矢也朝着这一方向. 由绕纳米管周线的周期边界条件决定的驻波决定了价带特征和一维导电性. 上述简单的概念使得能够从已知的电子在石墨薄层中的能量 – 波矢关系来计算碳纳米管的一维能带的色散关系.

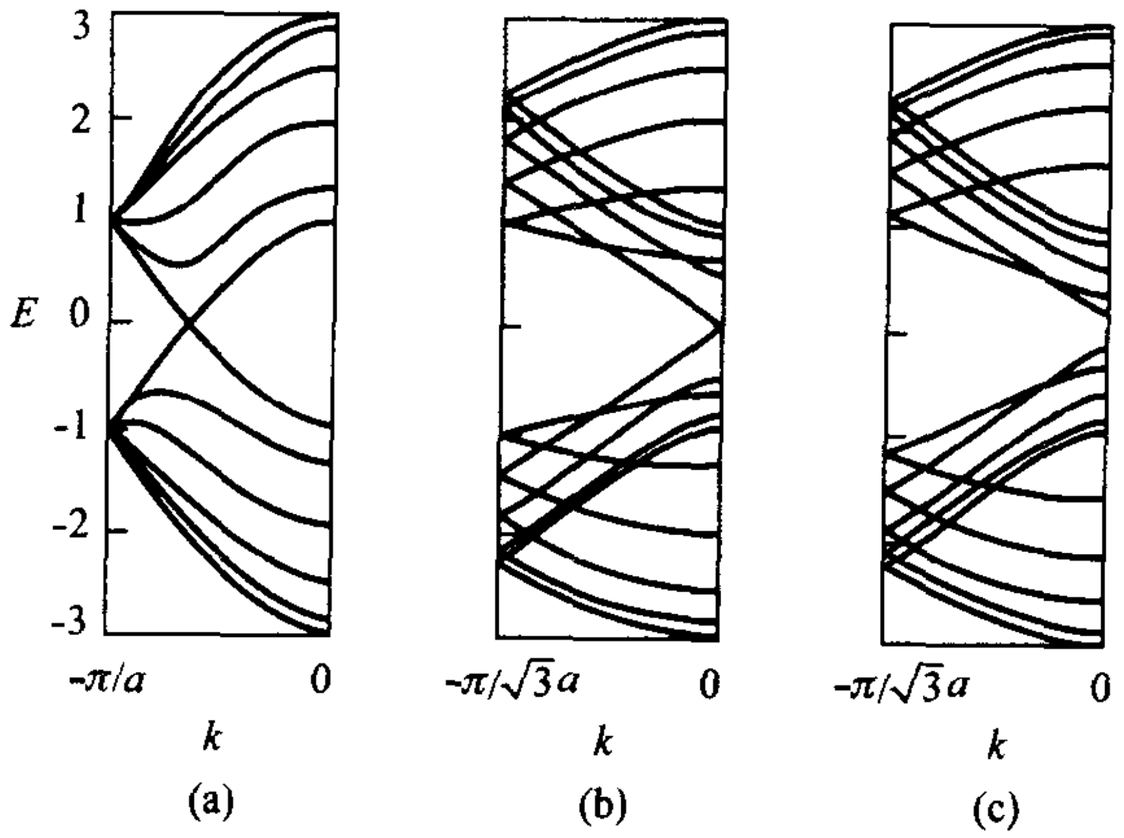


图 14.3.2 三种碳纳米管的色散关系. 每根曲线相应于一个电子子能带. Fermi 能级取在 $E = 0$ 处 (a) 金属型: (b) 金属型: (c) 半导体型. 引自 M.Dresselhaus, et al. Phys. World, 1998, Jan. 33

自从 1991 年发现碳纳米管以来, 该种结构的特有电学性质引起人们很多关注. 对于小直径的碳纳米管, 色散关系的计算结果显示, 由于纳米管的直径和螺旋角 (管上晶格的螺旋度由此决定) 的不同, 导电性质可以有巨大差别. 直径的微小增加对碳纳米管的导电性质会产生一个大的影响. 螺旋角改变所对应的大量结构中, 约有三分之一的具有金属性, 而另外三分之二属于半导体. 由图 14.3.2 可见, 扶手椅形 (5, 5) 和锯齿形 (9, 0) 碳纳米管呈显金属性, 而锯齿形 (10, 0) 碳纳米管是半导体.

对不同的碳纳米管的电子态密度也有理论计算. 金属性扶手椅形 (8, 8), (9, 9), (10, 10), (11, 11) 碳纳米管的计算结果如图 14.3.3. 它不象传统金属那样平滑, 而是存在许多分立的奇点, 每一个奇点峰相应于一个量子子能带. 这些奇点是由准一维性产生的. 光跃迁可以发生在镜像峰之间, 如从 A 到 B. 随着碳纳米管直径的增大, 由周期边界条件决定的波矢数也逐渐增加. 对单壁纳米管, 已经知道, 半导体纳

米管的能隙反比于管径大小, 在管径很大时带隙将消失. 直径约为 3nm 的碳纳米管, 带隙大小已差不多等于室温时的热运动能.

一些实验工作已经证实了有关碳纳米管的电学性质的理论预言. 例如, 理论上强调碳纳米管的导电性与管径和螺旋角有密切联系, 当管径或螺旋角有一微小变化就会使其发生金属与半导体之间的转变. 换句话说, 由同一种元素, 这里是碳元素, 组成的相似形状结构间可能有非常不同的电学行为. 用扫描隧道显微镜证实了这一预言, 因为它不但能探测出原子结构, 而且还能测出电子态密度. 对不同单壁纳米管所测的扫描隧道显微结果和能谱可以用来检验碳纳米管的电学性质与管径和螺旋角之间的函数关系. 结果确实证明, 无论是金属还是半导体纳米管, 其电学性质紧密依赖于螺旋角, 而且它们的带隙值也与理论计算的结果相一致.

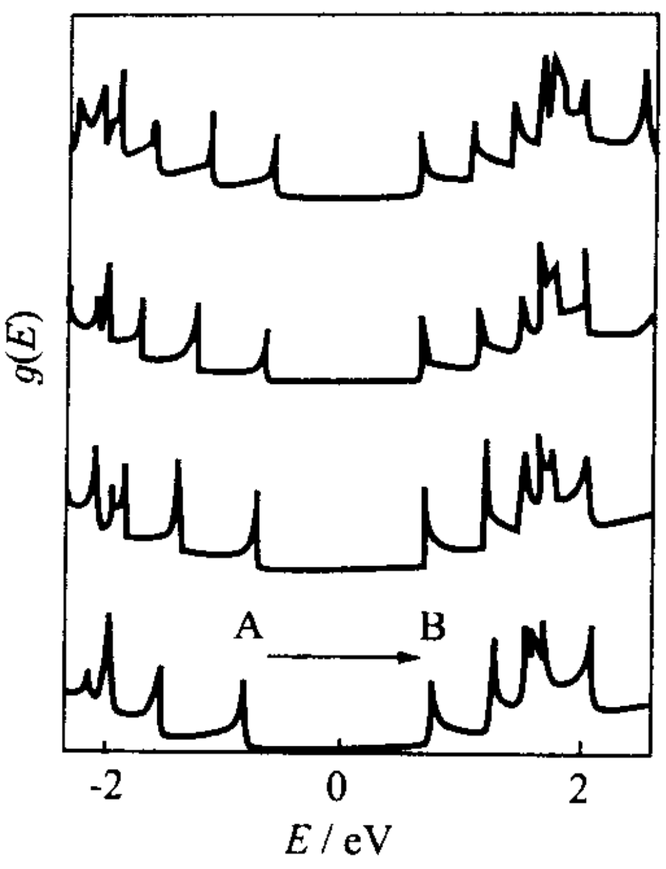


图 14.3.3 扶手椅形 (8, 8), (9, 9), (10, 10) 和 (11, 11) 纳米管的态密度. 引自 M.Dresselhaus, et al. Phys. World, 1998, Jan, 33

§14.3.3 金属台阶

已经发现的许多有关金属表面台阶的电和磁现象, 如台阶态、侧面量子化, 面内各向异性等, 使得二维表面或界面可一维地模拟为单个台阶. 电子的运动在两个方向受到限制: 一个是垂直于金属表面的方向, 另一个是在金属表面但垂直于台阶的方向. 前面讨论量子线时提出的许多概念可以推广到金属表面的台阶上来. 因此, 我们也可以称它们为金属量子线. 由于体材的量子态非常容易与金属线的量子态相耦合, 所以很难得到绝对的量子限制线态.

由于在垂直于表面方向受到限制的电子在垂直于台阶方向同样受到限制, 这时仅沿金属线的方向存在晶格周期性. 电子在垂直于台阶方向一般不能完全地被限制住, 但其波函数会由于在台阶边缘发生弹性散射, 而产生驻波和电荷密度起伏. 这些振荡已经为扫描隧道能谱所直接验证. 这种台阶边缘限制所形成的表面态, 即横向驻波, 相似于在薄膜三明治结构中由量子阱所形成的驻波. 所以垂直于台阶方向的能量是量子化的, 如图 14.3.4(a), 而平行于台阶方向能量保持连续. 通过扫描隧道能谱可直接观察到这一结果, 见图 14.3.4(b). $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱随样品偏压的变化而移动. 当偏压与一个量子能级一致时, 箭头指示一个电荷密度的极大.

图 14.3.4(b) 中的结果清楚地显示出, 甚至在室温时, 金属表面的电子的概率幅和量子限制态谱. 理论上可以给出一个简单描述. 可以合理地假定, 入射电子的反

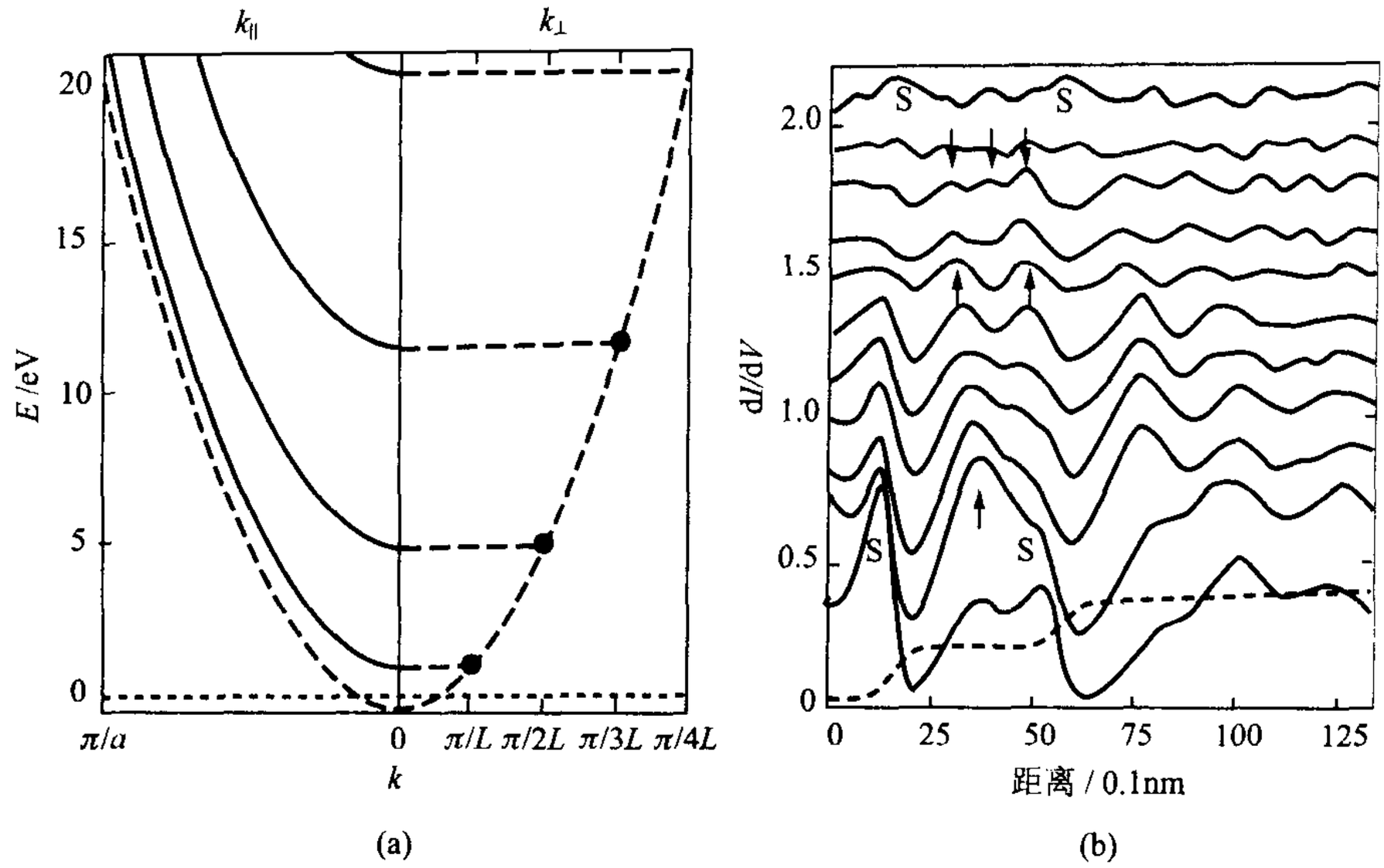


图 14.3.4 限于宽为 L 的单个条带之间电子的能带. (a) 垂直于条带的分立能级和平行于条带的连续能带的示意图; (b) 扫描隧道能谱显示的 0.36nm 宽 Au(111) 台阶的前三个量子态的电荷密度. 引自 Ph.Avouris, I.W.Lyo, Science, 1994, 264: 942

射在上一平台的台阶处强于在下一平台处. 对一定的台阶方向, 上台阶面上的势垒可用硬壁势来很好地表示, 并且可以假设在下台阶面入射的电子更容易转移到未被占据的体材的态中去. 在这个简单模型中, 设平台宽为 L, 上台阶面处势垒为无穷大, 而将平台处置为原点. 这就是说, 在 $x=0$ 时, $V(0)=\infty$, 在 $x=L$ 时, 我们引入函数, $V(L)=V_0\delta(x-L)$, 其中 V_0 可以通过实验来确定. 在窄平台中的电子波函数可写成如下形式

$$\psi(k_{\parallel})=A\sin(k_x x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_y}, \tag{14.3.15}$$

态密度也可计算出来. 基于上述模型的模拟结果很好地重复了图 14.3.4(b) 的 dI/dV 线. 另一方面, 还可以看出, 宽度在 3 到 6 nm 范围的平台中的量子能级正比于 L^{-2}.

具有无穷列平行台阶的表面形成一个横向超晶格. 对这样一个周期结构, 我们期望能带的出现, 但它们被折叠到小 Brillouin 区中去. 具有 δ 函数势的一维台阶链模型形成近自由电子近似的能带结构, 在垂直于台阶方向的 Brillouin 区边界为 $k=\pm\pi/L$, 见图 14.3.5(a). 能量的这一折叠现象已经在 $n=1$ 时铜的 (100) 表面观察到, 如图 14.3.5(b).

对于平滑面, 我们注意到有两点变化: 一是带底能级升高, 因为包含排斥势后平均势能升高了; 二是在 Brillouin 区边界处的连续性被破坏, 出现小的能隙. 表面

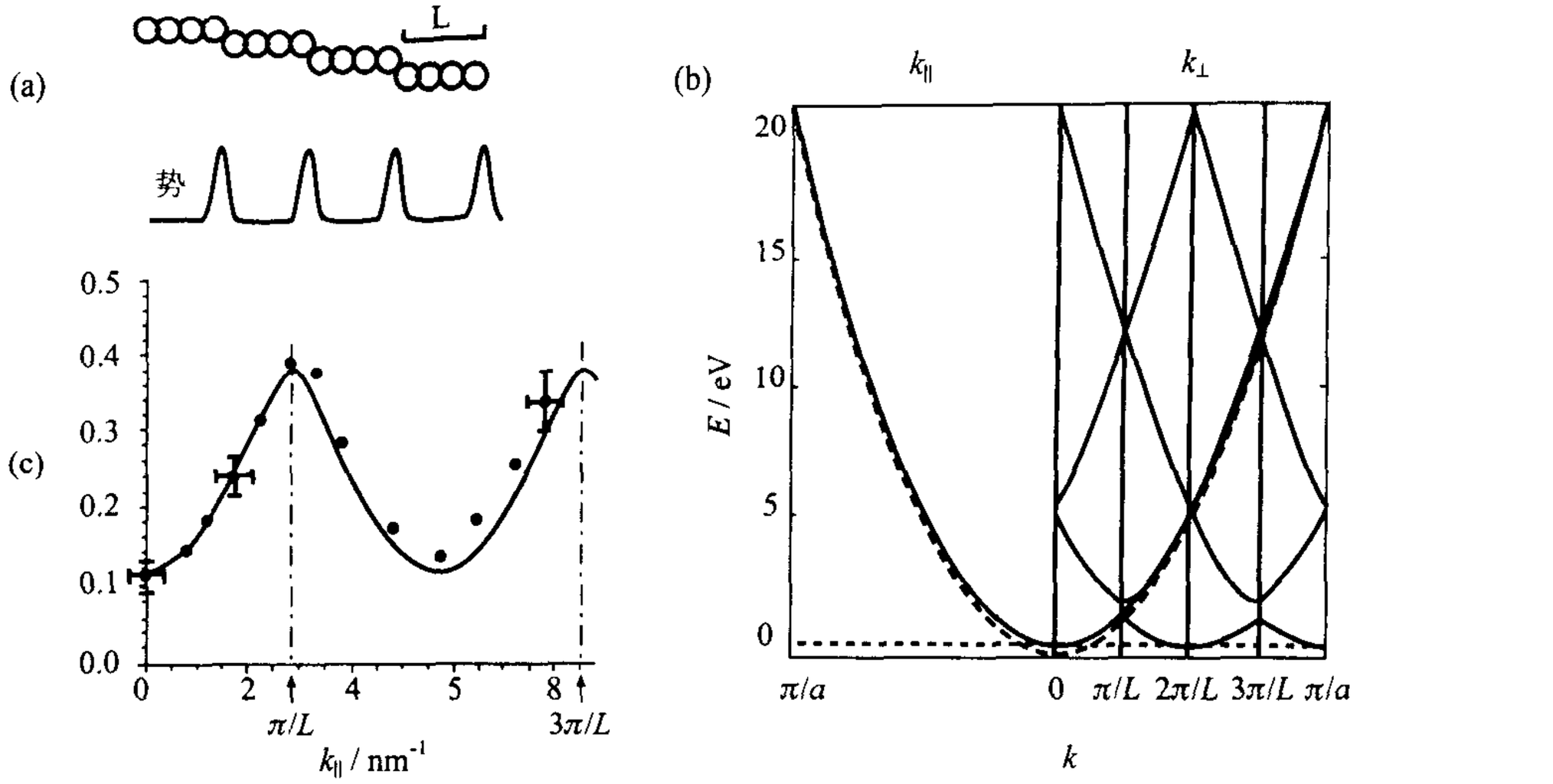


图 14.3.5 (a) 台阶超晶格结构和势场示意图; (b) 平行和垂直台阶方向的色散关系; (c) Cu(100) 台阶表面最低能带的双光子发射测量结果. 引自 X.Y.Wang, et al. Phys. Rev. B, 1996, 53: 15738

带的这一变化已经在铜的 (111) 表面和金的 (111) 表面通过扫描隧道显微镜和光发射谱所观察到.

台阶对磁学性质也有值得注意的影响, 特别是导致磁各向异性的产生. 利用非磁材料的台阶化表面, 沿台阶生长铁磁体可以做出横向磁性超晶格.

§14.4 量子点

我们可以进一步将电子或空穴在三个方向的运动都限制住, 于是得到具有零维结构的量子点, 有时被称之为人工原子. 量子点中的电子只能占据类似于原子的分立的能量状态. 因为在任何方向都不可以自由运动, 所以态密度为一组 δ 函数. 通常, 量子点的尺寸小于 1 μm, 其中的电子数目为$10^0 \sim 10^3$的量级.

§14.4.1 金属团簇的幻数

简单金属团簇里的价电子形成有序的量子态, 类似于原子中的电子结构. 图 14.4.1 所示的是质谱分析所给出的 Na 团簇的丰度分布示意图. 由 8、20、40 和 58 等一定数目的离子和同样数目的价电子组成的团簇显得特别稳定. 实验表明, 不仅是 Na, 而且其它碱金属及贵金属的团簇都具有 2、8、20、40、58、92 等幻数, 也即其丰度明显高于近邻团簇的丰度. 幻数决定于这些团簇的价电子的数目. 在这

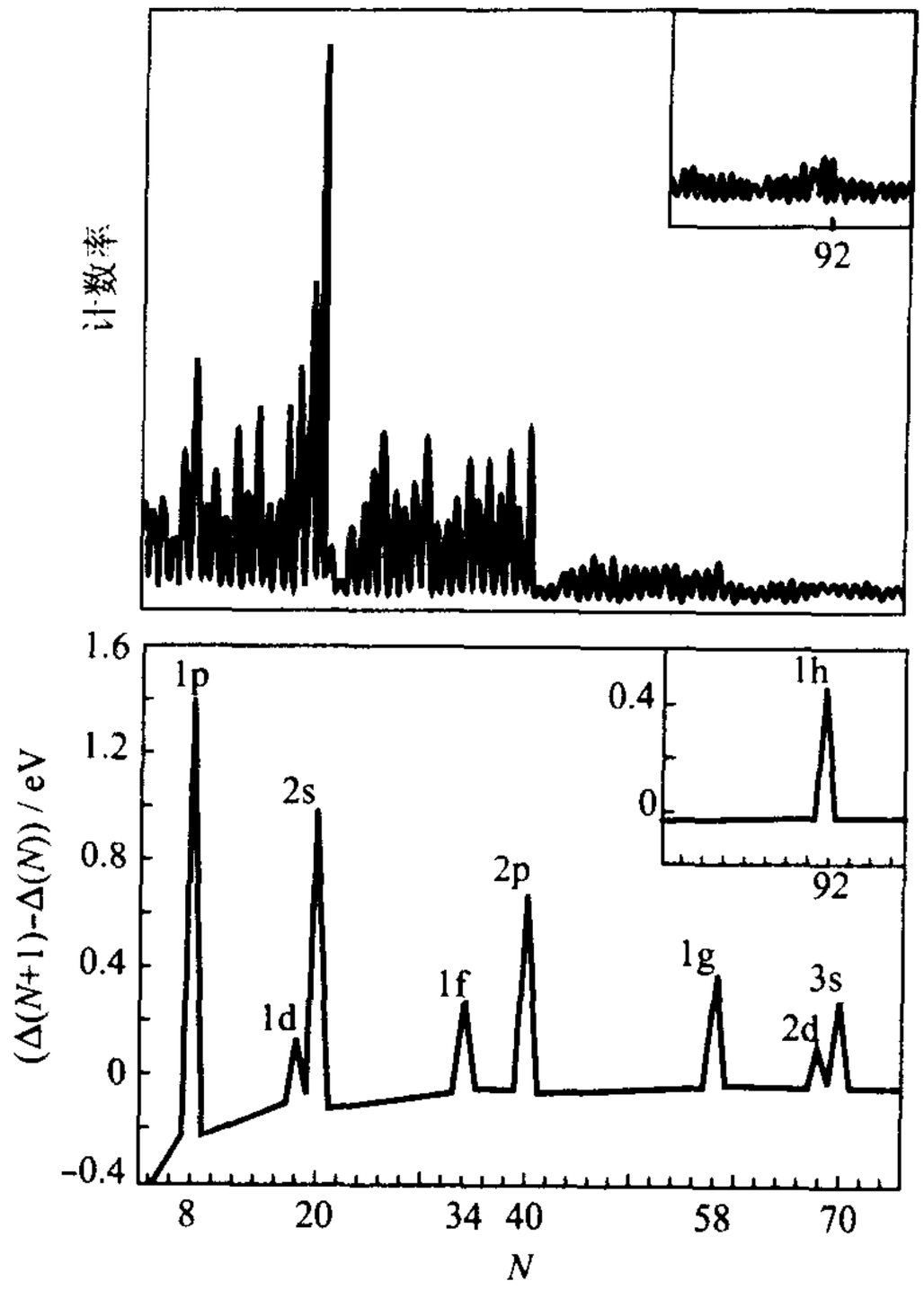


图 14.4.1 Na 团簇的丰度谱. 上图为实验结果; 下图为理论计算的能量二级差分. 引自 W.D.Knight, et al. Phys. Rev. Lett., 1984, 52: 2141

里, 离子对团簇的稳定性不起主要作用, 仅仅提供一个与价电子相平衡的正电荷的背景, 这就是所谓的凝胶模型. 其结果是, 金属团簇形成一个类似于化学元素的周期系统, 只不过大很多而已.

我们应用凝胶模型于小的金属团簇, 这时几何效应主要是表面限制特别重要. 这里我们只考虑球形凝胶, 它对碱金属团簇给出足以与实验相符的结果. 对某些金属如 Cu, 椭球形凝胶给出更好的描述. 球形凝胶对电子的限制作用导致了碱金属团簇壳层结构的引入. 图 14.4.2 提供了三个说明电子壳层结构的简单模型. 对于一个三维谐振子模型, 能级分布是均匀的. 当这个模型中包含简并时, 电子能级占据态中出现壳层结构, 即简并能级被宽带隙所分隔. 在三维方势阱中可得到相似的结果, 但是其能级分布是不均匀的. 一个合理的模型势是介于谐振子势与方阱势之间. 在这个模型里, 能级的特征由主量子数 n 和角量子数 l 决定. 然而, 在原子模型里 l 必须小于 n, 而在这里对 l 和 n 的相对值没有限制, 因为势能不是 Coulomb 形式. 这里能级和简并度分别是 1s(2), 1p(6), 1d(10), 2s(2), 1f(14), 2p(6), 1g(18),

2d(10), 3s(2), 1h(22), 2f(14), 3p(6), 1I(26), 2g(18)···. 因而当电子填充壳层时, 若总的电子数为 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 70, 92, 106, 112, 138, 156 等时, 外壳层被填满. 在碱金属团簇里, 每个原子贡献一个价电子, 故对于具有这些幻数的团簇, 壳层是封闭的, 可视为特别稳定.

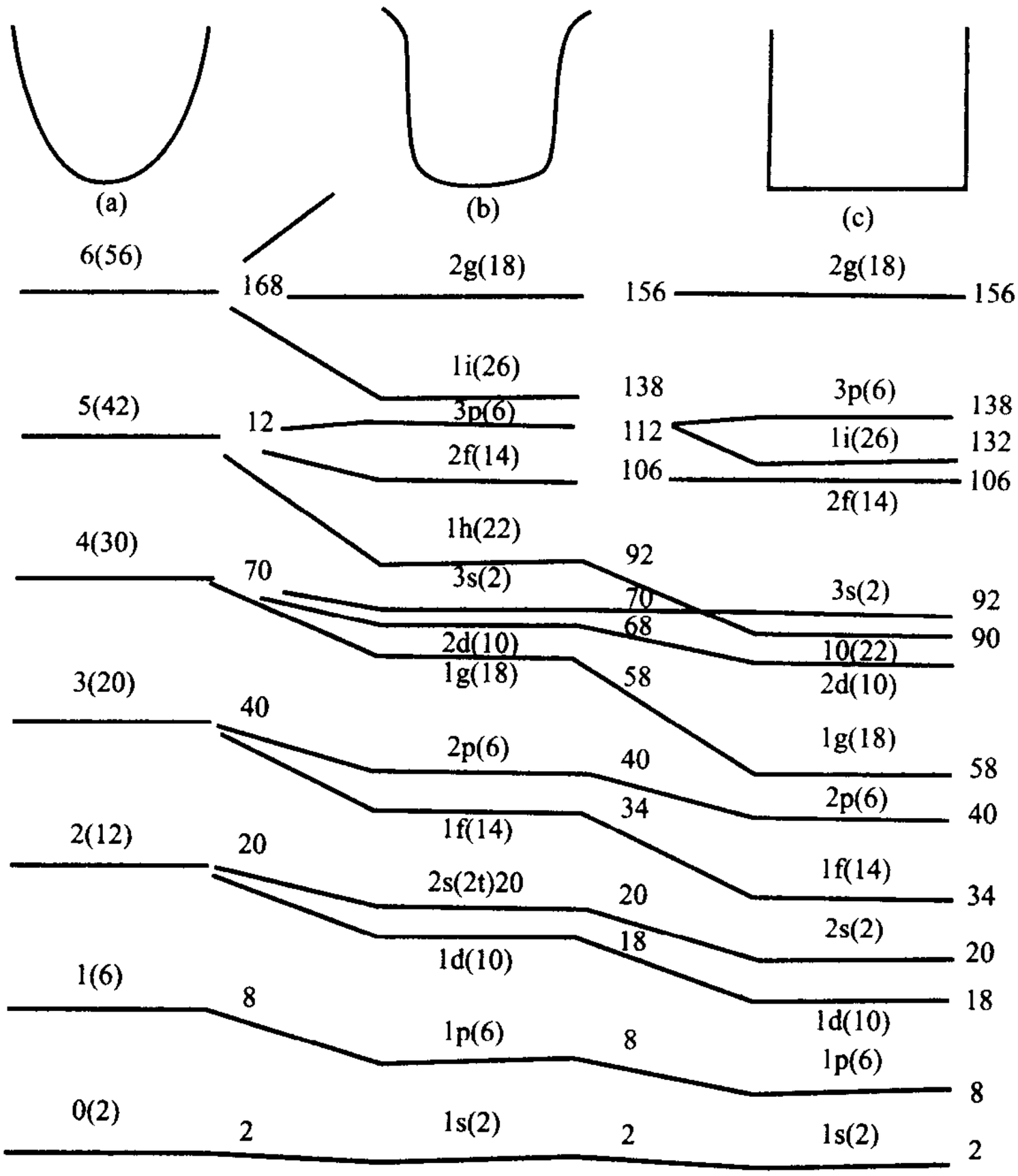


图 14.4.2 三种势阱的电子能级分布示意图, 简并度及状态数同时标出. (a) 谐振势; (b) 中间势; (c) 方阱势

考虑在离子和电子产生的平均势场中运动的一个电子. 在这个单电子模型中, 我们必须注意有效势的特征. 凝胶模型的这个结果在定性上带有一定的普遍性, 因而可以解释为什么所有的碱金属具有相同的幻数. 在这个简单模型里, 正电荷被认为是均匀分布在一个球体上, 即

$$\rho_+(\boldsymbol{r}) = \rho_0\theta(r_0 - r), \tag{14.4.1}$$

这里 ρ_0 是凝胶的平均密度, 对于碱金属可认为等于价电子密度, r_0 是团簇的半径,

θ 是一个阶跃函数. 团簇的半径与总的电子数相关联, 即 $r_0 = r_s N^{1/3}$, 这里 r_s 是电子密度参数, 满足 $\rho_0^{-1} = 4\pi r_s^3/3$. 对于一个简化的理论处理, 可以将团簇内部的有效单电子势取为

$$U(r) = -\frac{U_0}{\exp[(r - r_0)/\varepsilon] + 1}, \tag{14.4.2}$$

它是具有球对称的吸引势. 这里 U_0 是 Fermi 能和块材功函数之和, 约为 2.7 eV; 参数 ε 确定了球边缘势的变化, 在这里取 $\varepsilon = 1.5$ 比较合适.

对于确定的 N, Schrödinger 方程在数值上可以解出, 得到角动量数为 l 的 $2(2l+1)$ 个简并态的分立电子能级. 系统的能量 $E(N)$ 可通过对占据态的本征值求和得到. 相邻团簇的能量差被定义为 $\Delta(N) = E(N) - E(N-1)$. 当 $\Delta(N+1)$ 为不连续增加, 即一个能级刚好在某个 N 处填满, 而第 $N+1$ 个电子必须占据更高能级时, N 对应于一个稳定的结构, 而丰度谱上出现一个峰.

为了与测得的丰度谱进行比较, 我们可以计算总能量对 N 的二级差分

$$\Delta_2(N) = 2E(N) - E(N-1) - E(N+1). \tag{14.4.3}$$

容易证明, 如果团簇在形成区域处于局域热平衡, 则在温度 T 时观察到的丰度能够表示为

$$\ln \frac{I_N^2}{I_{N-1} I_{N+1}} \propto \frac{\Delta_2(N)}{k_{\mathrm{B}} T}, \tag{14.4.4}$$

这里 I_N 是具有 N 个原子的团簇的丰度, 图 14.4.1 是 Na 团簇的实验丰度谱和 $\Delta_2(N)$ 之间的比较. $\Delta_2(N)$ 的峰与质谱中的不连续性一致. 故幻数 N =2, 8, 20, 40, 58 和 92 能够与电子壳层结构相联系. 这种壳层结构是由不同能级间的大的能隙所确定的.

为了探讨简单凝胶模型的准确性, 可以利用密度泛函理论和局域密度近似来计算金属团簇的电子结构, 得出的结果与球形凝胶的结果很接近. 凝胶模型还可用来计算团簇的一些电学性质如极化率, 它也是团簇的尺寸的函数.

§14.4.2 半导体量子点

考虑球形半导体量子点这一简单情形. 其半径 R 在几个纳米的数量级. 生长在玻璃基板上的半导体微晶是这种系统的范例, 并且已为人们广泛研究. 半导体量子点一般由另一带隙更大的半导体材料所包围.

我们假设一个半导体量子点的电子和空穴的有效质量 m_{e} 和 m_{h} 与体材料相同. 在忽略 Coulomb 互作用时, 电子和空穴的单粒子 Schrödinger 方程可以写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\psi_\alpha(\boldsymbol{r}) = E_\alpha \psi_\alpha(\boldsymbol{r}), \tag{14.4.5}$$

这里下标 α 代表电子 e 或空穴 h. 实际上, 我们已取内部势为零, 若进一步假定量子点边界处为无限大势垒, 这时有

$$\psi_\alpha(\boldsymbol{r}) = 0, \text{ 当 } r = R. \tag{14.4.6}$$

于是本征函数和本征能量分别为

$$\psi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \frac{\left(4\pi R^3\right)^{-1/2}}{\mathrm{j}_{l+1}(\kappa_{nl})} \mathrm{j}_l\left(\kappa_{nl}\frac{r}{R}\right) \mathrm{Y}_l^m(\theta,\phi), \tag{14.4.7}$$

和

$$E_\alpha = \frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\left(\frac{\kappa_{nl}}{R}\right)^2, \tag{14.4.8}$$

这里 j_l 是 l 阶球 Bessel 函数, κ_{nl} 是它的第 n 个根; $\mathrm{Y}_l^m(\theta,\phi)$ 是球谐函数. 因此, 我们可用量子数 n, l 和 m 来标记该系统的量子态. (14.4.7) 式中的常系数是波函数的归一化因子.

利用边界条件 (14.4.6) 式, 则 $\mathrm{j}_l(\kappa_{nl}) = 0$. 其解为 $\kappa_{10} = \pi$, $\kappa_{11} = 4.4934$, $\kappa_{12} = 5.7635$, $\kappa_{20} = 6.2832$, $\kappa_{21} = 7.7253$, $\kappa_{22} = 9.0950$, $\kappa_{30} = 9.4248$, 等等. 通常用 ns, np, nd 表示本征态 nl, 其中 s, p, d 等与 $l = 0, 1, 2$ 等一一对应, 即 $\kappa_{10} = \kappa_{1\mathrm{s}}$, $\kappa_{11} = \kappa_{1\mathrm{p}}$, ... 这与原子能谱的记号有所不同, 在原子能谱中不会出现 1s 态. 这是因为我们现在处理的是一个球形限制势, 而非 Coulomb 势. 设价带顶的能量为零, 则电子和空穴的能量分别为

$$E_\mathrm{e} = E_\mathrm{g} + \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left(\frac{\kappa_{n_\mathrm{e}l_\mathrm{e}}}{R}\right)^2, \tag{14.4.9}$$

和

$$E_\mathrm{h} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{h}}\left(\frac{\kappa_{n_\mathrm{h}l_\mathrm{h}}}{R}\right)^2. \tag{14.4.10}$$

图 14.4.3 中示意地画出了最低的两个能级. 从图中看出, 与通常的三维能带结构相对应, 半导体量子点形成一系列量子化的单粒子能级.

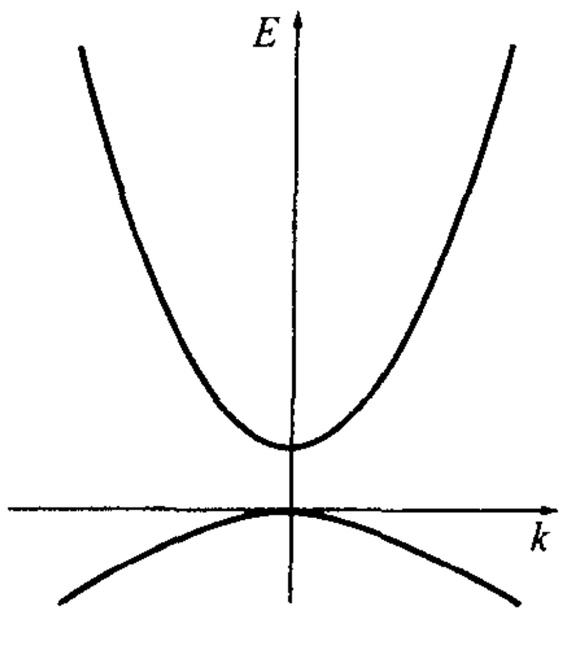
光吸收谱与电子 – 空穴对相联系. 为了同时描述电子与空穴, Schrödinger 方程可写成如下形式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla_\mathrm{e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{h}}\nabla_\mathrm{h}^2 + V_\mathrm{c}\right)\Psi(\boldsymbol{r}) = E\Psi(\boldsymbol{r}), \tag{14.4.11}$$

边界条件仍为 (14.4.6) 式. 这里 V_c 是 Coulomb 势. 仍假定 $V_\mathrm{c} = 0$ 时, 本征态和本征能量有下列分解形式

$$\Psi(\boldsymbol{r}_\mathrm{e}, \boldsymbol{r}_\mathrm{h}) = \psi(\boldsymbol{r}_\mathrm{e})\psi(\boldsymbol{r}_\mathrm{h}), \tag{14.4.12}$$

$$E = E_\mathrm{e} + E_\mathrm{h} = E_\mathrm{g} + \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left(\frac{\kappa_{n_\mathrm{e}l_\mathrm{e}}}{R}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{h}}\left(\frac{\kappa_{n_\mathrm{h}l_\mathrm{h}}}{R}\right)^2. \tag{14.4.13}$$



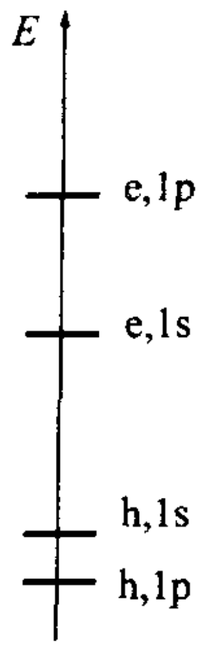


图 14.4.3 半导体块材和量子点的单粒子能谱的示意图

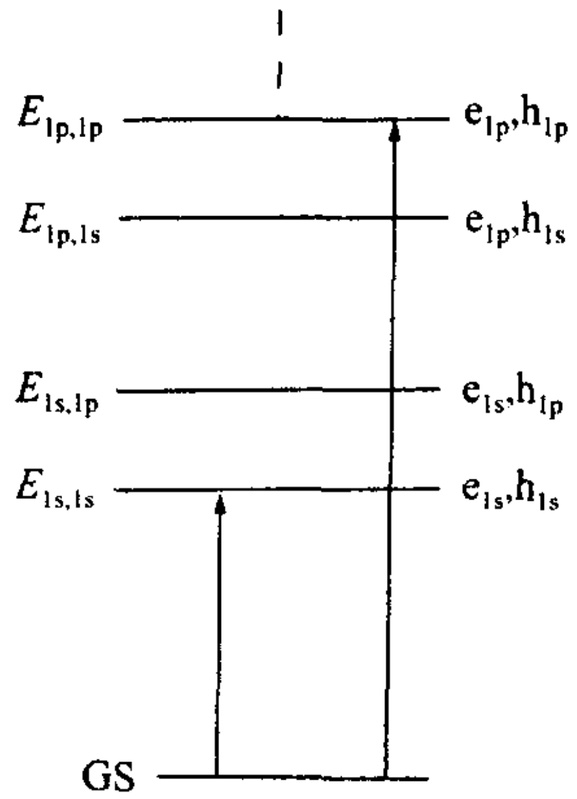


图 14.4.4 半导体量子点中电子 – 空穴对之间跃迁的示意图

(14.4.9) 式说明光吸收关于带隙 E_g 成线性变化, 而关于半径 R 成负二次幂变化, 且尺寸越小, 变化越大. 图 14.4.4 是一对电子 – 空穴态的示意图. 不考虑 Coulomb 互作用时, 对间能带跃迁的选择定则是 $\Delta l = 0$. 例如, 电子与空穴都是 1s 型即 E_{1s-1s} 的跃迁是允许的.

当考虑 Coulomb 互作用时, 我们不能再采用以上的解析办法, 而只能寻求数值解. 因为对量子点来说动能项起主要作用, 所以光吸收会有微小的改变, 而前述的选择定则在此不再有效, $\Delta l \neq 0$ 的跃迁变得可能.

许多实际的量子点系统包含不同尺寸的量子点, 这就有必要考虑量子点的尺寸分布. 因为光学共振能强烈地依赖于量子点的半径大小, 所以半径的分布就导致共振的分布, 这在光谱中表现为非均匀宽化现象.

§14.4.3 Fock-Darwin 能级

另一种制备量子点的方法是首先生长出量子线或异质结, 然后通过刻蚀或加上静电势来限制电子在一个小区域中. 近年来实验研究上比较重视扁平量子点, 而理论的处理与早年的一个量子力学问题相联系. 其结构特点是先在 z 方向将电子限制于一个非常窄的量子阱中, 再给电子一个横向限制势 $V(x,y)$. 用这种方法制作的量子点的横向尺寸远大于其厚度. 运用有效质量近似, 我们可以将电子看作在抛物线形的二维势阱

$$V(\boldsymbol{r}) = V_0 + \frac{1}{2}m^*\omega_0^2 r^2 \tag{14.4.14}$$

中运动, 这里 $\boldsymbol{r} = (x,y)$ 代表位置矢量, m^* 代表有效质量, ω_0 是由静电场决定的特

征频率. 如果存在一个垂直于盘面的外磁场, 则 Hamilton 量为

$$\mathcal{H}=\frac{1}{2m^*}\left(\boldsymbol{p}-e\boldsymbol{A}\right)^2+\frac{1}{2}m^*\omega_0^2r^2=\frac{p^2}{2m^*}+\frac{1}{2}m^*\left(\omega_0^2+\frac{1}{4}\omega_{\mathrm{c}}^2\right)r^2-\frac{1}{2}\omega_{\mathrm{c}}l_z,\ (14.4.15)$$

这里 $\boldsymbol{p}$ 是动量, $l_z=xp_y-yp_x$ 是角动量在磁场方向的投影, $\boldsymbol{A}$ 是磁场 $\boldsymbol{B}$ 的矢势, $\omega_{\mathrm{c}}=eB/m^*$ 是回旋频率. 这里我们取对称规范 $\boldsymbol{A}=(By,-Bx,0)/2$.

为解出这个问题可以构造复坐标变量

$$z=x+\mathrm{i}y,\ z^*=x-\mathrm{i}y,\tag{14.4.16}$$

和复坐标微商

$$\partial_z=\frac{1}{2}\left(\partial_x-\mathrm{i}\partial_y\right),\ \partial_z^*=\frac{1}{2}\left(\partial_x+\mathrm{i}\partial_y\right),\tag{14.4.17}$$

并定义有效长度

$$l_0=\frac{l_{\mathrm{B}}}{(1+4\omega_0^2/\omega_{\mathrm{c}}^2)^{1/4}}\tag{14.4.18}$$

其中

$$l_{\mathrm{B}}=\left(\frac{\hbar}{eB}\right)^{1/2}\tag{14.4.19}$$

为磁相干长度. 根据上面的定义, (14.4.15) 式将被分解成两个独立的谐振子部分之和的形式. 它们的特征频率为

$$\omega_{\pm}=\left(\omega_0^2+\frac{1}{4}\omega_{\mathrm{c}}^2\right)^{1/2}\pm\frac{1}{2}\omega_{\mathrm{c}}.\tag{14.4.20}$$

相应的本征态和本征能量是

$$\psi_{n_+n_-}(z,z^*)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(\frac{zz^*}{4l_0}\right)\frac{(\partial_z)^{n_+}(\partial_z^*)^{n_-}}{(n_+!n_-!)^{1/2}}\exp\left(-\frac{zz^*}{2l_0^2}\right),\tag{14.4.21}$$

和

$$E(n_+n_-)=\hbar\omega_+\left(n_++\frac{1}{2}\right)+\hbar\omega_-\left(n_-+\frac{1}{2}\right).\tag{14.4.22}$$

以上两式分别被称为 Fock-Darwin 态和 Fock-Darwin 能级. 没有外加磁场时, 这些能级是简并的, $\omega_+=\omega_-=\omega_0$, 当外加一个强磁场时, 形成 Landau 能级结构. 因为系统具有旋转对称性, 所以角动量沿对称轴方向的分量算符 $l_z=xp_y-yp_x=z\partial_z-z^*\partial_z^*$ 与 $\mathcal{H}$ 对易. 以 Fock-Darwin 态为基的算符 l_z 是对角化的, 即

$$l_z(n_+n_-)=n_+-n_-.\tag{14.4.23}$$

由于 Hamilton 量的旋转对称性, 柱坐标 (r,θ) 是很有用的. 这时角变量可以分离出来, 因此电子波函数可以写成如下形式

$$\psi_{nm}(r,\theta)=\phi_m(\theta)R_{nm}(r),\tag{14.4.24}$$

其中角度坐标函数

$$\phi_m(\theta) = (2\pi)^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\theta} \tag{14.4.25}$$

是角动量投影算符的本征函数, 本征值为 m; 而径向坐标函数为

$$R_{nm}(r) = \frac{\sqrt{2}}{l_0}\left[\frac{n_\mathrm{r}!}{(n_\mathrm{r}+|m|)!}\right]\left(\frac{r}{l_0}\right)^{|m|}\exp\left(-\frac{r^2}{2l_0^2}\right)\mathcal{L}_{n_\mathrm{r}}^{|m|}\left(\frac{r^2}{l_0}\right), \tag{14.4.26}$$

这里 $\mathcal{L}_{n_\mathrm{r}}^{|m|}$ 是 Laguerre 多项式

$$\mathcal{L}_{n_\mathrm{r}}^{|m|}(z) = \frac{1}{m!}z^{-|m|}\mathrm{e}^z\frac{\mathrm{d}^{n_\mathrm{r}}}{\mathrm{d}z^{n_\mathrm{r}}}\left(z^{n_\mathrm{r}+|m|}\mathrm{e}^{-z}\right), \tag{14.4.27}$$

$n = 0, 1, \cdots$ 是主量子数; $m = -n, -n+2, \cdots, n-2, n$ 是角量子数; $n_\mathrm{r} = (n-|m|)/2$ 是径向量子数. 两组量子数 (n, m) 和 (n_+, n_-) 间有如下关系

$$n = n_- + n_+,\ m = n_- - n_+. \tag{14.4.28}$$

由量子数 (n, m) 表示的本征能量是

$$E(n,m) = (n+1)\hbar\left(\omega_0^2 + \frac{1}{4}\omega_\mathrm{c}^2\right)^{1/2} - \frac{1}{2}m\hbar\omega_\mathrm{c}, \tag{14.4.29}$$

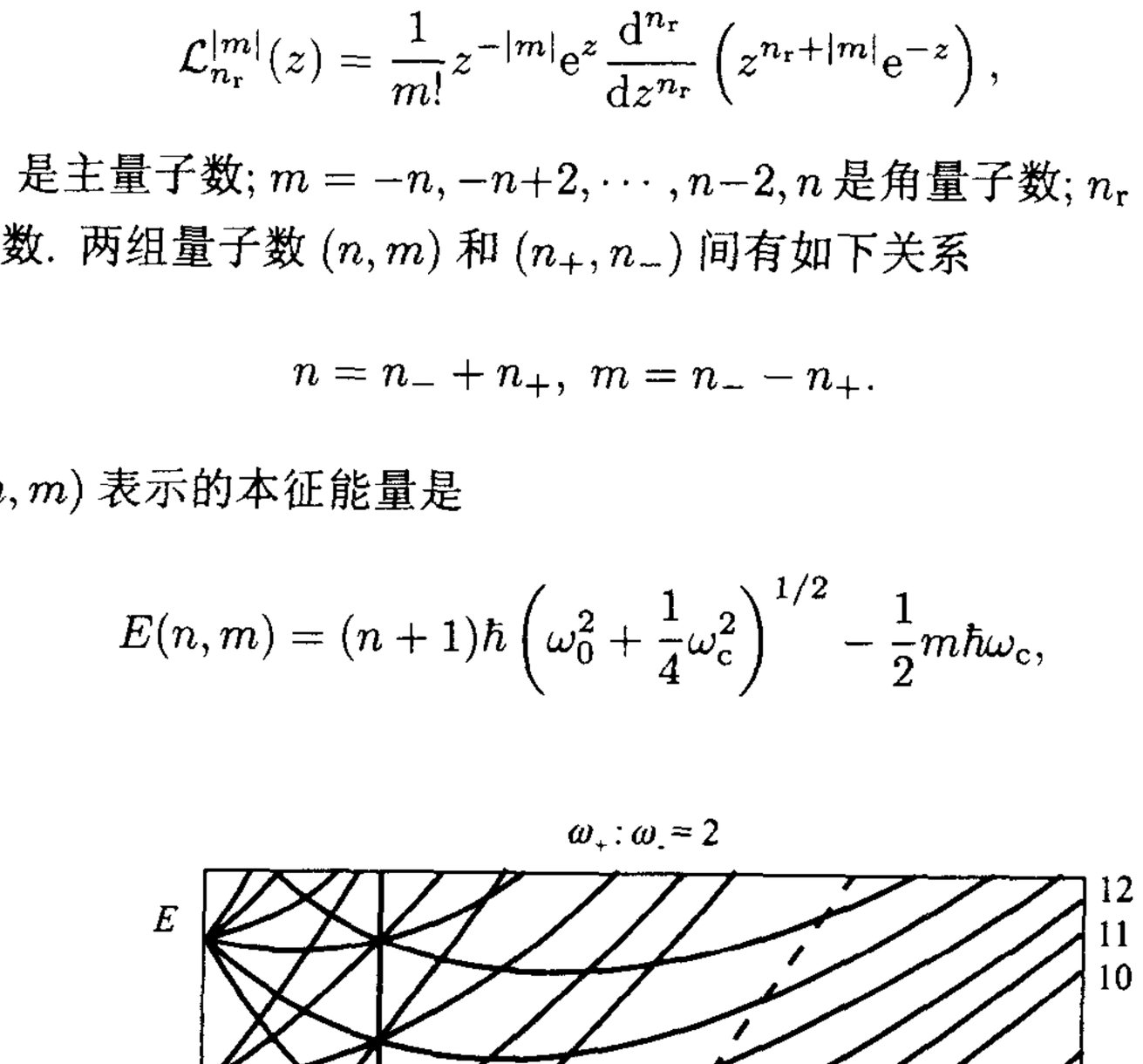


图 14.4.5 磁场下 Fock-Darwin 能级的演化

随磁场增加的能谱演变如图 14.4.5. 对于 GaAs 材料, Zeeman 自旋分裂非常小, 可以忽略. 在垂直轴上的数代表电子本征态 (n_+, n_-), 直的破折线代表不考虑抛物形势, 即 $\omega_- = 0$ 时的连续 Landau 能级

$$E(n_+) = \hbar\omega_{\rm c}\left(n_+ + \frac{1}{2}\right),\ n_+ = 0, 1, \cdots \tag{14.4.30}$$

垂直箭头代表允许的光跃迁. 在偶极近似下, 能带内光跃迁满足以下选择定则

$$n'_+ = n_+ \pm 1 \text{ 或 } n'_- = n_- \pm 1. \tag{14.4.31}$$

除了导带中的电子外, 价带中的空穴是另一种载流子, 也能被束缚在量子点中. 由于其电荷与电子电荷等值反号, 而且价带是由原子 p 轨道上的电子占据的, 所以在处理空穴问题时存在更多的复杂性.

Fock 和 Darwin 的处理方法是一种单电子近似, 只在电子数较少时可能对实验结果作出合理的解释①. 更为准确的理论必须计入 Coulomb 相互作用.

§14.4.4 Coulomb 阻塞效应

在量子点的研究中, 不但电子的波动性是关键, 而且以 e 为单位的电荷的分立性也具有重要性. 纳米结构的电容 C 可能会非常小, 以致于给量子点增加一个电子的荷电能 $e^2/2C$ 会超过其热运动能. 一个大的荷电能可以阻止纳米结构增加或移走甚至是一个电子, 这就是所谓在量子输运过程中隧穿的 Coulomb 阻塞效应. 近年来, 单电子晶体管已经研制成功. 正如该器件的名称所蕴涵的意思那样, 这里决定通或断状态的开关过程仅涉及到一个电子而已.

在单电子近似下, 我们已经了解了量子限制结构的电子能谱. 包括量子点在内的纳米结构的另一重要方面是电子的关联效应, 这在输运过程中尤其重要. 这里我们讨论能够用有效电容模型来近似处理具有 Coulomb 互作用的量子点.

量子点是小的固态器件, 其中电子数可以用整数 N 表示. 为了讨论输运过程, 我们考虑如图 14.4.6 所示的被称作单电子晶体管的一个小结构. 量子点与相邻的源极 S 和漏极 D 由引线通过势垒层进行弱连接, 而量子点上的电子数由栅极 g 控制. 对这样一个单电子晶体管, 我们用 $I_{\rm SD}$ 表示源极到漏极的电流, $V_{\rm SD}$ 表示两极间的电压, 于是线性电导便是 $G = I_{\rm SD}/V_{\rm SD}$, 这里 $V_{\rm SD}$ 非常小. 随着栅极电压 $V_{\rm g}$ 的改变, 电导 G 形成一系列周期分布的峰, 每个峰表明由于 Coulomb 阻塞效应而引起量子点中增减了一个电子.

图 14.4.6 单电子晶体管的示意图

①L.P.Kouwenhoven, et al. Science, 1997, 278: 1788.

根据上面的分析, 电荷的量子化允许使用这样一个简单模型来描述 Coulomb 阻塞振荡, 即所有的电子互作用被概括在单电子荷电能 $e^2/2C$ 中, 这里 C 是量子点与系统的其它部分间的总电容. 我们可以对小结构的电容作一估计. 考虑面积 $S = (100\text{nm})^2$, 厚度 $d = 1\text{nm}$, 介电常数 $\epsilon = 10$ 的隧道结, 电容仍用经典电磁学方法计算, 可得 $C = \epsilon S/4\pi d = 10^{-15}\text{F}$. 由此, 对一个单电子电荷 $(-e)$, 荷电能 $E_C = e^2/2C \approx 10^{-4}\text{eV}$, 这相应于 $E_C/k_\text{B} \approx 1\text{K}$ 的温度. 在隧穿过程中静电能以 E_C 的数量级改变, 因此我们期望低温下的电子输运受单电子的荷电效应影响.

电导的 Coulomb 阻塞振荡证明了通过量子点的单电子隧穿. 假设量子点足够小, 故单电子的本征能量能够很好地分离开来. 当电子库间电压降是 V_SD 时, 有电流 I_SD 通过. 如不考虑荷电效应, 当电子库中的 Fermi 能 E_F 与量子点中的一个能级相对齐时, 一个电导峰便由共振隧穿所引起. 可以用荷电能来对这种情形进行修正. 当栅极上的电压变化时, 就产生电导的振荡. 两势垒层间量子点上的电子数 N 是一个整数, 因此量子点上的电荷 $Q = -Ne$ 只能以 e 的整数倍改变. 相反地, 量子点和电极间的静电势差 ϕ_ext 随着栅极电压连续变化. 这引起了量子点和电极间的净电荷 $C\phi_\text{ext} - Ne$ 不平衡, 呈锯齿形振荡. 低温下除了锯齿形的简并 (degeneracy) 点附近外, 隧穿受到阻塞; 而在这些简并点, 隧穿的 Coulomb 阻塞消除, 量子点上的电荷改变一个电子电量, 电导出现峰值.

在这个简单模型中, 总静电能可写为

$$U(N) = (Ne)^2/2C - Ne\phi_\text{ext}, \tag{14.4.32}$$

这里外部静电势 ϕ_ext 是外部电荷, 特别是栅极附近的电荷所产生的. 可以说, 外部感应电荷 $Q_\text{ext} = C\phi_\text{ext}$ 通过改变栅极电压连续可调, 然而 Q 却严格要求是 $(-e)$ 的整数倍. 根据 Q_ext 我们可以得到

$$U(N) = (Ne - Q_\text{ext})^2/2C - Q_\text{ext}^2/2C. \tag{14.4.33}$$

和电子库间平衡时, 在量子点上找到 N 个电子的概率可写成

$$P(N) \propto \exp\{-[F(N) - NE_\text{F}]/k_\text{B}T\}, \tag{14.4.34}$$

这里 $F(N)$ 是 Gibbs 自由能. 当 $T \to 0$ 时, $F(N)$ 趋向于量子点的基态能 $E(N)$, 从而我们得到一个简化形式

$$E(N) = U(N) + \sum_{p=1}^{N} E_p, \tag{14.4.35}$$

这里 E_p 是单电子能级, 它决定于量子点的尺寸、栅极电压以及磁场, 但与 N 无关. 在较低温度时, $P(N)$ 取值一般为 0, 除非对于一些 N, $E(N) - NE_\text{F} = 0$. 有电

流时, 电子以有限概率进入和离开量子点. 也就是说, 此时在量子点上出现 N 或 $N+1$ 个电子的概率是同一个有限值, 因而有

$$F(N+1)-F(N)=E_{\mathrm{F}}. \tag{14.4.36}$$

结合 (14.4.35) 式, 可得到

$$E_N+U(N)-U(N-1)=E_{\mathrm{F}}. \tag{14.4.37}$$

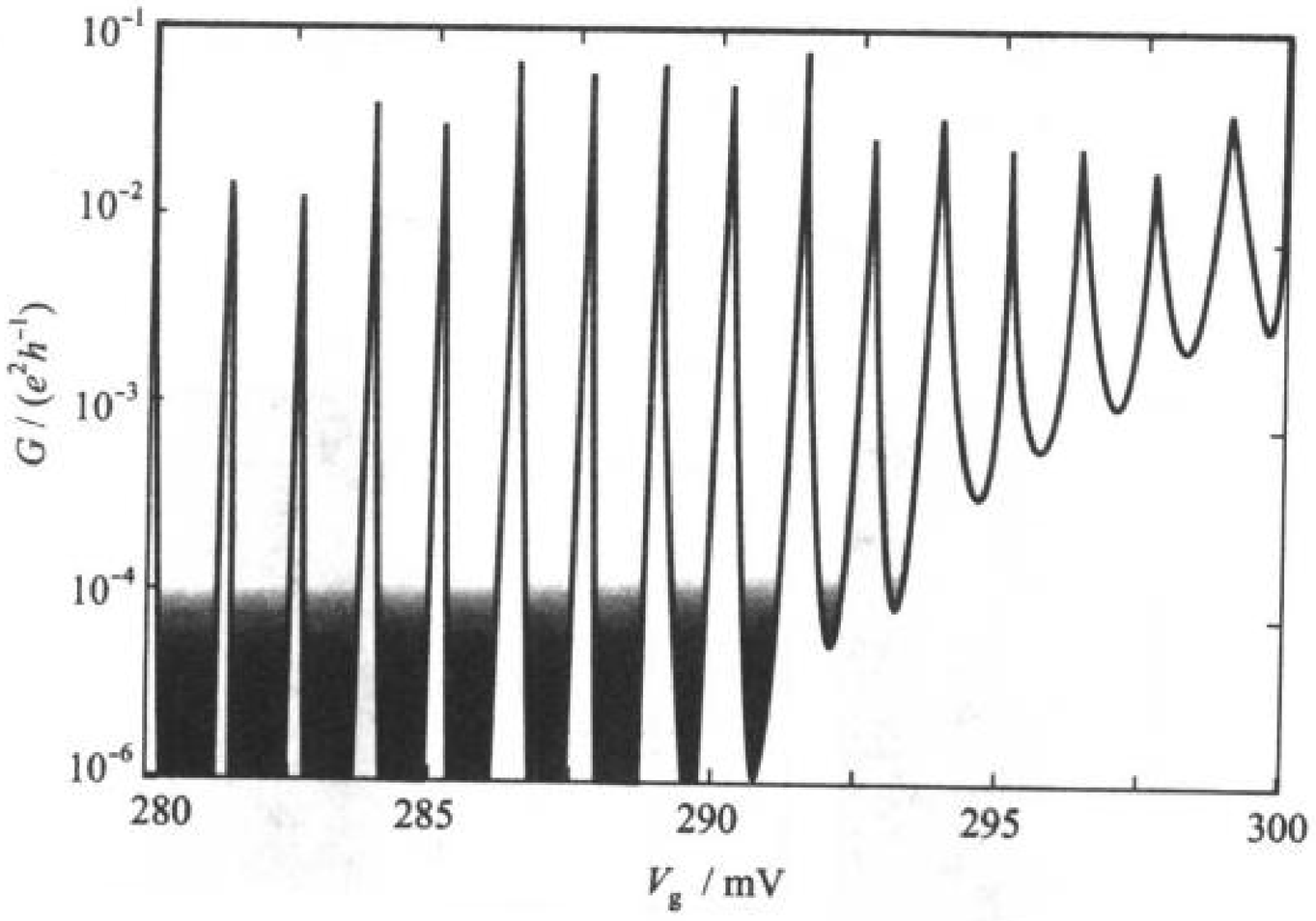


图 14.4.7 Coulomb 阻塞振荡. 引自 E.B.Foxman, et al. Phys. Rev. B, 1993, 47: 10022

把 (14.4.32) 式代入到 (14.4.37) 式, 可得到 N 个电子的量子点的重正化能量表达式

$$E_N^*=E_N+\left(N-\frac{1}{2}\right)\frac{e^2}{C}=E_{\mathrm{F}}+e\phi_{\mathrm{ext}}. \tag{14.4.38}$$

只要这个条件对连续的 N 满足, 则加上偏压, 电流会出现峰值. (14.4.38) 式给出重正化的能级间距

$$\Delta E^*=\Delta E+\frac{e^2}{C}. \tag{14.4.39}$$

它比不考虑电子关联时增大了. 对于足够大的量子点 ($N\geqslant 100$), 这等式对各个 N 值都满足. 如果 $E_N\gg e^2/C$, 电导的峰出现大致的周期性, 其周期决定于 $\Delta(e\phi_{\mathrm{ext}})=e^2/C$, 见图 14.4.7 中电导与栅极电压的关系, 其中左边的峰比右边的峰少一个电子. 我们可以从电导的振荡周期推出量子点的电容. 此外, 要是加上磁场, 会由于静电场和磁场的限制效应的组合, 出现由于电子自旋导致的能级分裂.

§14.4.5 近藤效应

在第十三章中, 我们已讨论过近藤效应. 它是因为金属中有磁性杂质, 当温度降低时, 电阻率有一个极小值. 其物理实质是传导电子和单个局域化的未配对电子相互作用的结果. 低温时, 未配对局域电子和 Fermi 能附近的巡游电子间形成一个自旋单态.

对于量子点结构, 理论上也预言了近藤单态的存在, 后来实验上用低温时单电子晶体管中的电子输运来证实. 因而, 单电子晶体管提供了一个在可控的非常规系统下考察近藤效应的途径. 例如, 电子数可由奇数变为偶数, 定域态和 Fermi 能级的间距可调, 与引线的耦合可校正, 从而对单个的定域态可以进行研究, 而并不是像宏观材料得到的是统计分布的结果.

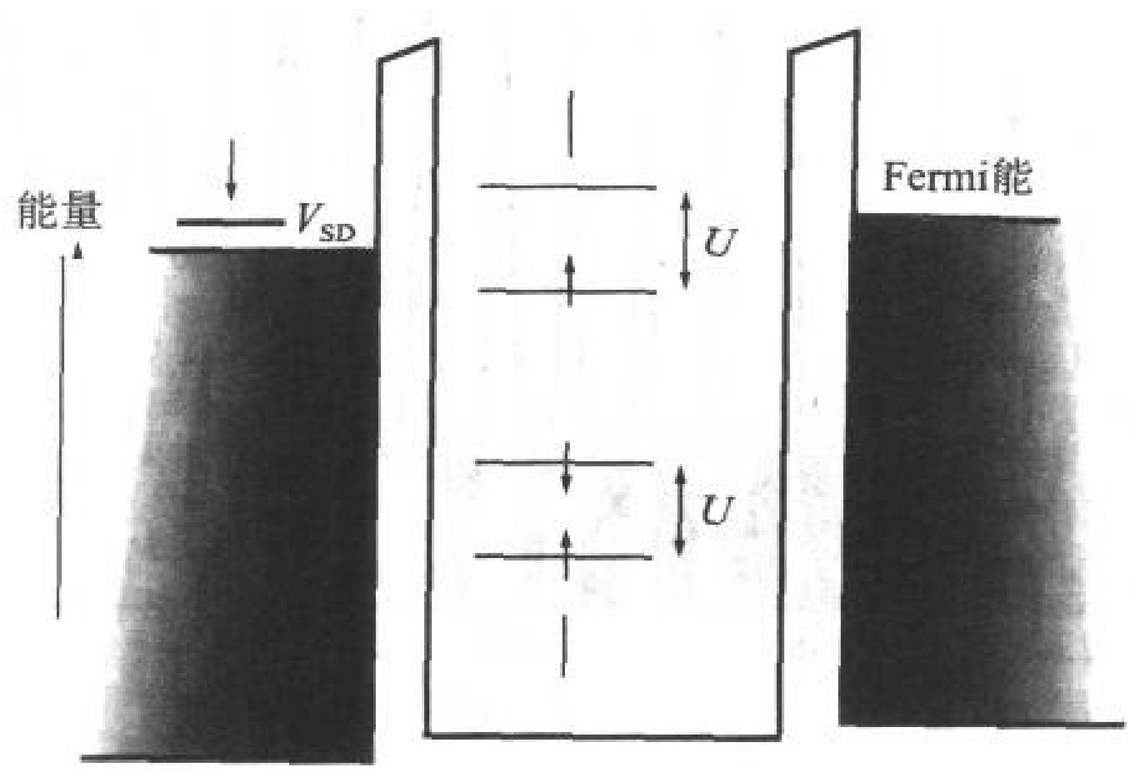


图 14.4.8 单电子晶体管的能量示意图

几个重要的能量参数决定了单电子晶体管的性能. 在低温时, 量子点中的电子数 N 是整数. 升高栅极电压 V_g, 使得量子点中的电子能量比引线中 Fermi 能 E_F 低, 从而可以改变 N 的大小. 为了分析近藤效应, 我们除了考虑电子 – 电子互作用外, 还必须考虑电子的自旋. 就像 Coulomb 阻塞现象那样, 加入第一个电子所需的能量为 E_1, 它是量子点空间态的最低能量; 加入第二个电子, 进入同样的空间态, 但自旋相反, 它所需要的能量为 $E_1 + U$, 这里 U 是这两个电子间的 Coulomb 排斥能, 也等于电容模型中的荷电能; 第三个电子加入时, 它已不能进入 E_1 态, 只能进入第二个空间态 E_2, 考虑到它与前两个电子的 Coulomb 作用, 需要 $E_2 + 2U$ 的能量, 这样继续下去, 占据能级分别为 E_1, $E_1 + U$, $E_2 + 2U$, $E_2 + 3U$ 等, 如图 14.4.8 所示. 在一对中的两个能量相差 U, 然而对应于不同的空间态的能级间距就比较大. 必须指出, 当 N 是奇数时, 量子点有 1/2 的局域磁矩, 而当 N 为偶数时, 无磁矩, 即总自旋为 0.

实际上, 能级有一定的宽度, 这是由于电子到引线的有限逃逸时间. 这涉及到一个重要的能量参量 Γ, 它是量子点和引线的电子态由于隧穿效应而发生能级耦合的参数. 我们假定 Γ 足够小而保证 Coulomb 阻塞效应的存在. 然而, 如果我们通过调节隧穿势垒来增加 Γ 的值, 可使得这个量子点的电子数变得不那么精确. 当 N 的涨落比 1 大得多时, 电荷的量子化就完全丧失了. 在这种开放区, 无相互作用的电子系统经常可以给出较好的说明. 较复杂的是当隧道耦合相对较强, 但电荷的分立性仍起重要作用的中间态. 这时需要通过虚的中间态结合更高阶的隧穿过程来描述输运现象. 因而, 自旋必须被考虑进去, 且隧穿效应被看成磁交换耦合.

仅当量子点有磁矩时才会有近藤效应. 决定近藤效应是否可观察的能量是 $k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{K}}$, T_{K} 是近藤温度. 当样品被降温到近藤温度附近, 在 $G(V_{\mathrm{g}})$ 关系中, 每对峰之间的宽度不变, 但每一对峰内部的肩部却变宽且升高, 这就是理论上预言的近藤效应. 其实质就是周围近自由电子对量子点自旋的屏蔽, 因而在近藤温度以下, 量子点处的未配对电子和引线中的导带态杂化, 这时, 再讨论一个孤立的量子点就不合适了, 我们必须把量子点和电子屏蔽云结合起来看成一个准量子点. 这种杂化会使得在 $E = E_{\mathrm{F}}$ 处的定域态密度出现尖峰, 从而使 G 增加. 对于一个恰当的栅极电压 V_{g}, 在图 14.4.9(a) 中, 一级隧穿被阻塞. 由于两个电子的能量 $E_0 + U$ 超过引线中电子的 Fermi 能 μ_{L} 及 μ_{R}, 电子不能隧穿到量子点. 同样, 量子点里的电子由于 $E_0 < \mu_{\mathrm{L}}, \mu_{\mathrm{R}}$, 因而也不能跑掉. 这是以前讨论过的 Coulomb 阻塞效应. 然而, 在高阶过程中, 中间态在短时间内可以消耗能量 U. 我们特别感兴趣的就是量子点自旋改变的虚隧穿过程. 图 14.4.9(b), (c) 中描述了这样的例子. 连续自旋反转过程有效地屏蔽了量子点的自旋, 形成一个自旋单态. 这种关联增强了量子点中的近藤效应, 引线中电子的态密度在 Fermi 能级处会出现尖峰, 如图 14.4.10(a). 这种近藤共振导致量子点中温度敏感的导电性的增强. 当一个偏压 $V_{\mathrm{SD}} = \mu_{\mathrm{L}} - \mu_{\mathrm{R}}$ 加在源极和漏极之间, 态密度的近藤峰会分裂为两个, 分别钉扎在两个化学势上, 如图 14.4.10(b). 这种分裂会导致微分电导 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 出现新的性质.

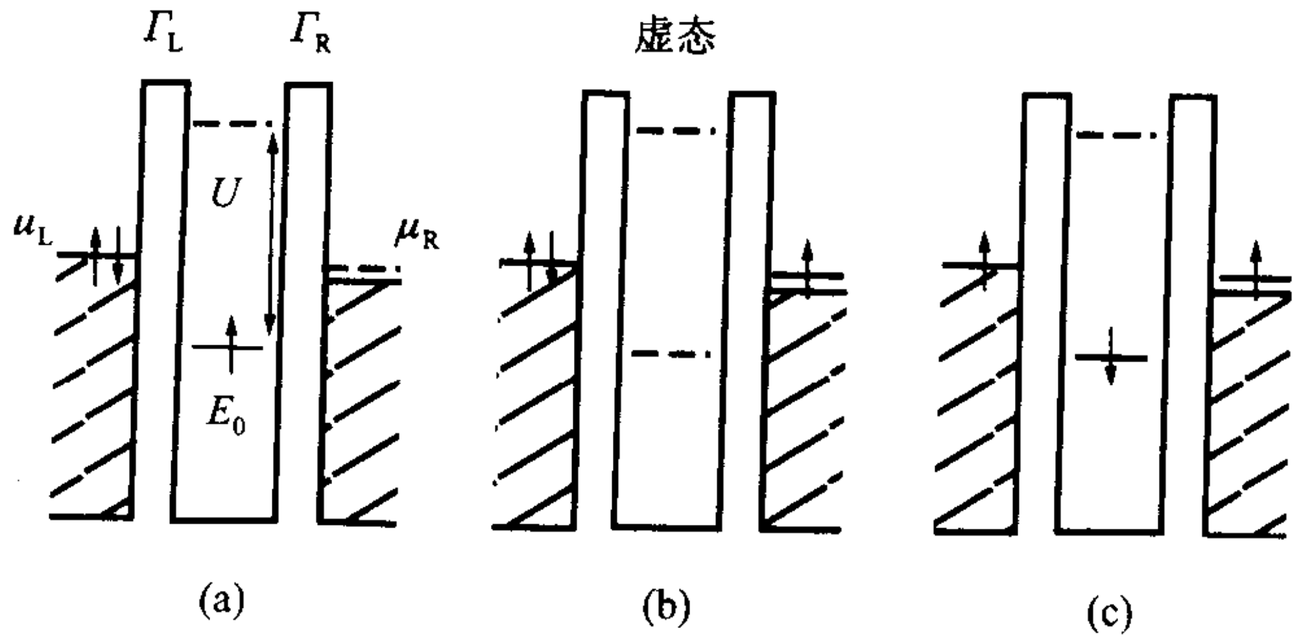


图 14.4.9 量子点上虚过程的能级示意图

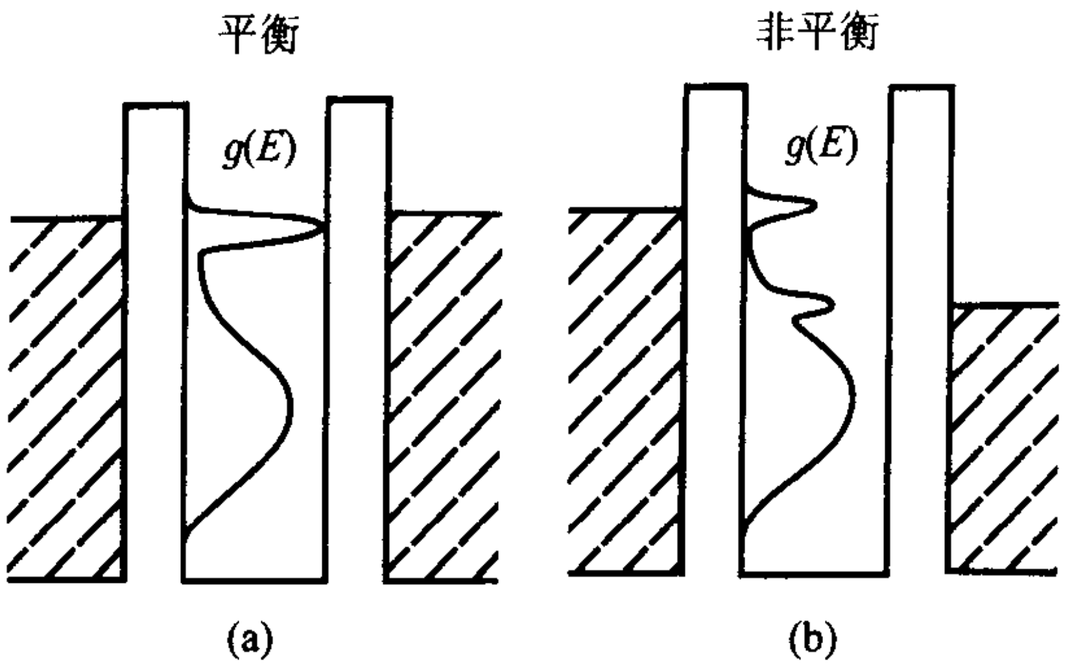


图 14.4.10 态密度上显示的近藤共振

对于量子点系统, 近几年的理论和实验还发现了一些新的近藤现象. 这种自旋系统允许我们研究单个的人工磁性杂质, 以及在原位调节各种参数, 因而是一种较好的研究对象. 当 N 是偶数时, 量子点没有自旋, 因而没有近藤效应. 我们可以通过调节栅极电压 V_{g} 改变 N 的奇偶性, 使得量子点从近藤系统转变为非近藤系统.

§14.5 耦合量子点系统

我们已经清楚, 量子点上的电子在量子力学效应和静电效应交互作用下运动. 量子点具有明确的不连续电子状态, 而且占据的电子数是可数的, 几个至几十个, 和单个原子的情况有些相似, 因而有些文献称之为人工原子. 我们还可推广考虑两个、三个或更多个量子点的集合, 它们之间存在隧穿概率, 则这种复合结构就被称为人工分子, 或人工固体.

§14.5.1 双量子点

就像 §14.1.4 中述及的双量子阱结构一样, 当允许电子在两个量子点之间隧穿时, 各个量子点的能级相互耦合, 形成新的能级状态, 包括成键的对称状态和反键的不对称状态. 在成键态和反键态间存在能级分裂. 不同量子点能否通过量子相干作用发生耦合对于器件的应用是很重要的. 由于耦合强度的不同, 这两个量子点之间可以形成离子键和共价键. 前者, 电子局限在各自的量子点上: 后者, 电子在量子点之间巡游. 共价键的成键态和反键态的能量差正比于隧穿的程度, 因而这里我们可以通过改变量子点之间的耦合来研究从离子键到共价键的转变.

量子点之间的隧穿耦合强度连续可调. 可从量子点相互独立的弱隧穿, 直至两个量子点实际上变为一体的强隧穿. 在弱隧穿区域, 每个点处的电子数 N_1, N_2 数值量子化, 且 Coulomb 阻塞理论可单独应用于每个量子点. 而在强耦合区, N_1 和 N_2 不能各自独立地确定, 耦合的量子点表现得就像一个人工分子. 当然, 这里我们

得假定耦合系统独立于引线部分, 总电子数 $N = N_1 + N_2$ 是量子化的. 我们还可以用 Coulomb 阻塞效应来检查整个系统的基态能量.

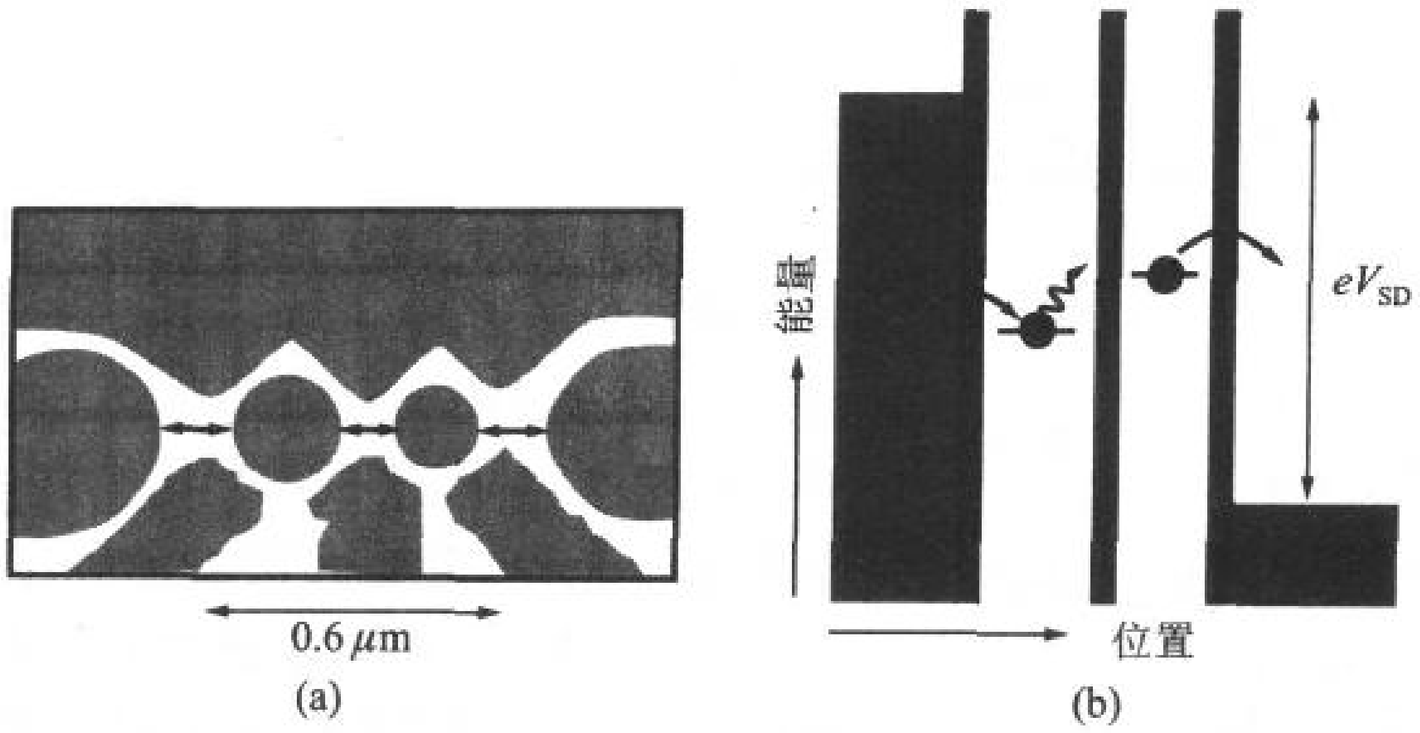


图 14.5.1 一个双量子点结构 (a) 及其电子能级 (b) 示意图

可以设想, 存在振荡场时, 通过量子点的直流电流会出现单个量子点所观察不到的有趣现象. 图 14.5.1(a) 给出一个双量子点的结构示意图. 两个量子点之间的耦合较弱时, 电子局限在各自的量子点处. 电子的输运由荷电效应决定. 通过调节栅极电压, 可把电荷数调少. 这样, 当左边点和右边点的能级差不多平齐时, 在能量方面就允许电子在量子点之间隧穿. 同样可以调节外部电压使得分裂的各个状态平齐. 当电子经过左引线、左量子点、右量子点到右引线, 就会出现电流, 此过程中能量守恒. 另外一个也保证能量守恒的过程就是, 当来自微波场的光子能量 $\hbar\omega$ 等于两个量子点之间的能级差时, 光子被吸收, 如图 14.5.1(b).

理论上发现, 直流电流对于外场的振荡非常敏感. Stoof 和 Nazarov (1996) 对双量子点中的光子助隧穿给出了一个详细的描述. 其基本思想就是电子能从经典振荡场中吸收 $\hbar\omega$ 的能量. 一个交变电压

$$V = V_{\mathrm{ac}} \cos(\omega t) \tag{14.5.1}$$

加在势垒上, 将改变通过势垒的隧穿概率

$$\tilde{T}(E) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n^2(\alpha) T(E + n\hbar\omega). \tag{14.5.2}$$

这里 $\tilde{T}(E)$ 和 $T(E)$ 分别表示能量为 E 时加外场和不加外场时电子的隧穿概率. $J_n(\alpha)$ 是第一类第 n 阶 Bessel 函数, $\alpha = eV_{\mathrm{ac}}/\hbar\omega$, 描述了一个电子吸收或放出 n 个能量为 $\hbar\omega$ 的光子的概率.

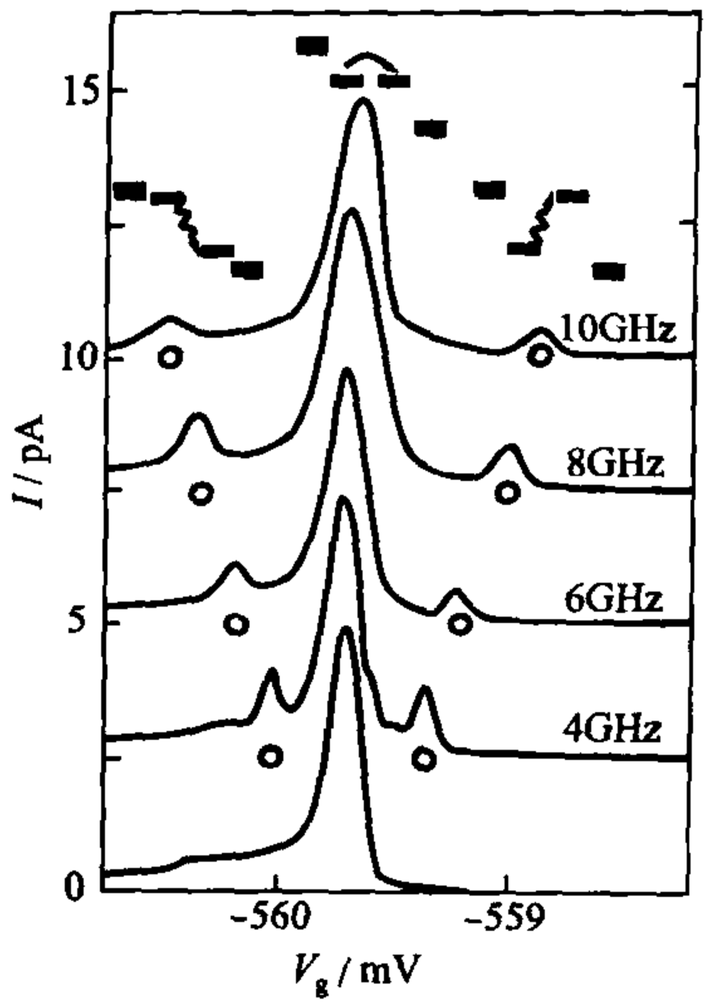


图 14.5.2 通过双量子点的电流振荡. 引自 T.H.Oosterkamp, et al. Nature, 1998, 395: 873

频率在 0~50 GHz 段的微波谱仪可用来测量图 14.5.1(a) 中的量子点的能级间距. 这时的能级间距, 包括成键态和反键态的能级分裂, 可通过栅极电压来控制. 图 14.5.2 中最低的那条线的共振峰是不同分立态的排齐. 其它线是在加微波信号时测量的. 伴随的卫星共振峰是光子助隧穿引起的, 左边是发射光子, 右边是吸收光子. 这种由于外部振荡场引起的卫星共振峰与宽度较窄的静态共振相比, 峰值也在同一个数量级上. 当微波功率增加, 由于吸收多个光子, 在电流 – 栅极电压图上会出现更多的卫星峰, 实验上一直观察到 $n = 11$ 的情况. 这时微波严重干扰了隧穿. 由于此时隧穿耦合可以忽略, 在 1~50GHz 段, 卫星峰和主峰的间距与频率成线性关系. 电子局限在各自的量子点上, 形成离子键. 改变中间栅极电压, 可增加量子点之间的耦合. 与弱耦合相反, 共价键出现在空间分离的两个分立态强耦合时. 电子在量子点之间来回隧穿. 由量子力学的知识我们可以知道, 这时会出现成键和反键状态, 它们分别低于和高于原始状态的能量.

为了挑出仅与微波有关的电流, 我们可以像图 14.5.1(b) 描述的那样, 把这个系统看成用光子驱动的电子泵. 调节栅极电压, 可以改变 $\Delta E = E_{\mathrm{L}} - E_{\mathrm{R}}$, 这里 E_{L} 和 E_{R} 分别是左边和右边量子点的未耦合状态的能量. 成键和反键状态, 即由于电子在左边和右边量子点的波涵数的叠加, 引起能级分裂 $\Delta E^* = E_{\mathrm{A}} - E_{\mathrm{B}} = \left[(\Delta E)^2 + (2\Gamma)^2\right]^{1/2}$, 这里 Γ 是两个量子点之间的隧穿耦合强度.

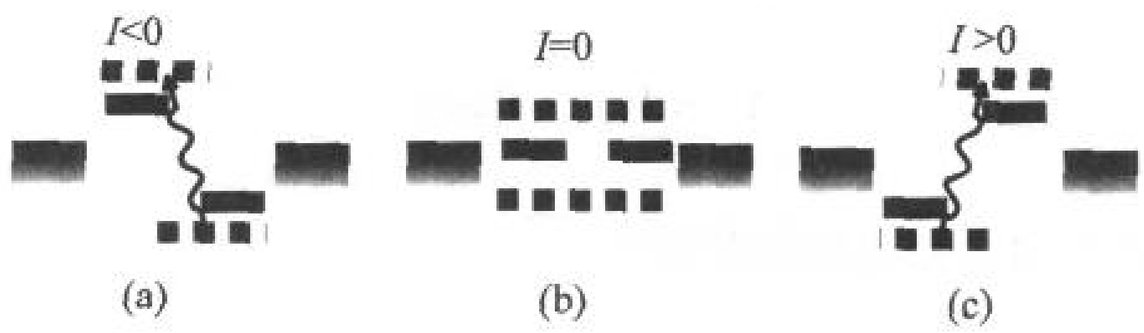


图 14.5.3 对强耦合双量子点抽运的电流测量. (a)$E_{\mathrm{L}} > E_{\mathrm{R}}$ 时, 电子从右边抽运到左边, 出现负电流; (b)$E_{\mathrm{L}} = E_{\mathrm{R}}$ 时, 系统对称, 净电流为零; (c)$E_{\mathrm{L}} < E_{\mathrm{R}}$ 时, 电流从左边抽运到右边, 出现正电流

当这个样品被照射时, 光电流会由于图 14.5.3 中所示的过程而出现. 非零电流说明一个电子从成键态激发到反键态. 于是满足所需条件 $\hbar\omega = \Delta E^*$, 其逆关系可

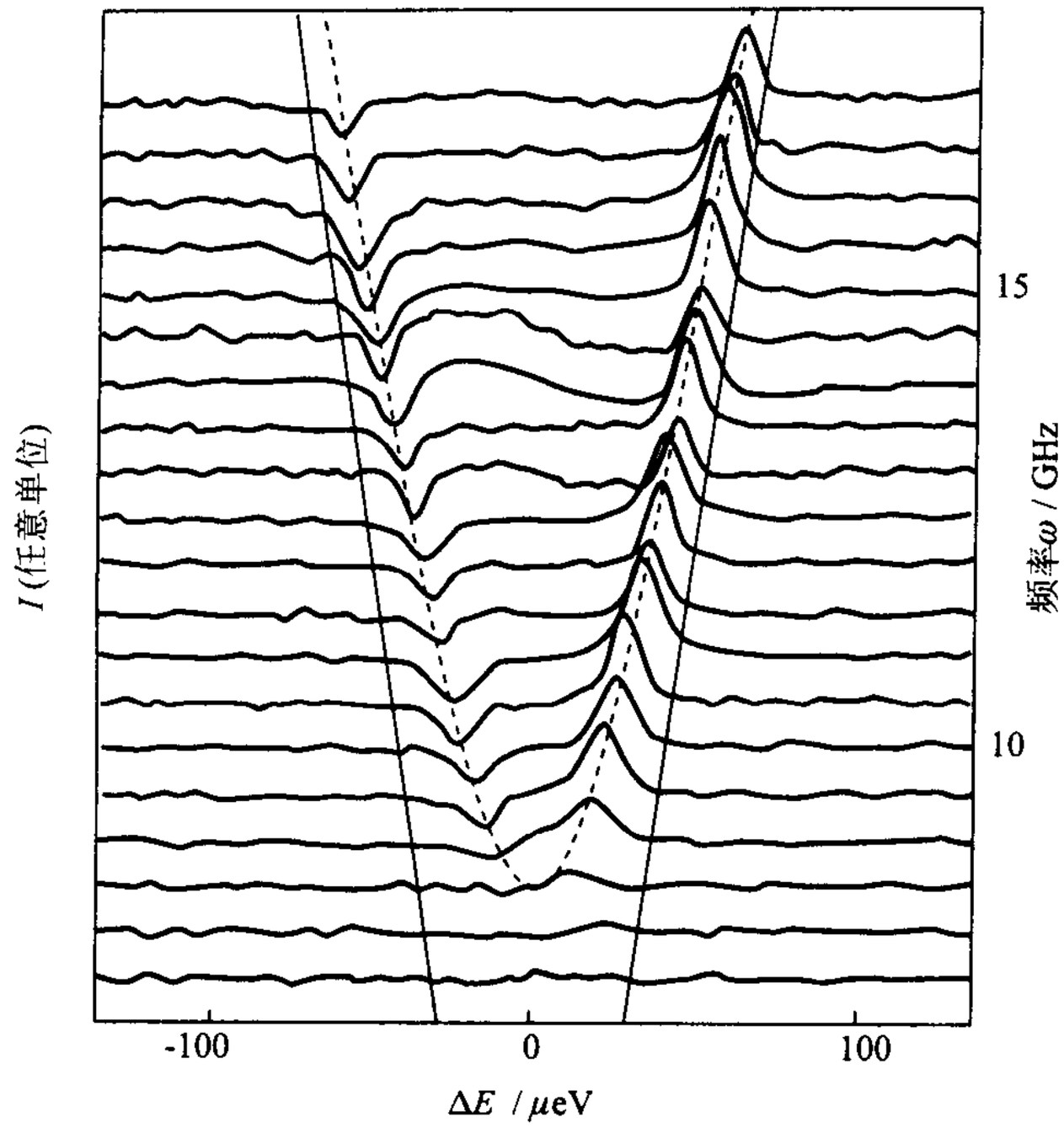


图 14.5.4 对通过强耦合双量子点的电流的测量结果. 引自 T.H.Oosterkamp, et al. Nature, 1998, 395: 873

写成

$$\Delta E = \left[(\hbar\omega)^2 - (2\Gamma)^2\right]^2. \tag{14.5.3}$$

图 14.5.4 给出了测量到的电流与未耦合的能级分裂 ΔE 的关系. 图中从顶部到底部, 所加微波的频率从 17GHz 以间隔 0.5GHz 递减到 7.7GHz. 这些抽运电流峰之间的距离, 正比于 $2\Delta E$, 随频率减小而降低. 然而, 峰间距比直线降得更快, 当频率到达成键态和反键态之间的最低能隙时, 即 $\hbar\omega = 2\Gamma$, 峰间距就变为零了. 对于 $\hbar\omega < 2\Gamma$, 一个光子的能量太小以致不能引起从成键态到反键态的跃迁.

§14.5.2 半导体量子点超晶格

我们已经知道, 单个量子点表现得如同人工原子, 双量子点如同人工分子, 因而自然可以想象, 大量的量子点组成人工固体. 事实也是这样. 实验上, Kouwenhoven 等 (1990) 在 GaAs/AlGaAs 异质结里通过两个金属栅极在二维的电子气中用静电方法等间距地限制 15 个量子点. 如图 14.5.5 中小插图所示, 这个人工晶体的晶格间距是 200nm, V_{g1} 和 V_{g2} 使得耗尽层的电势呈周期性的马鞍形. 电学测量表明, 这个结构具有一维晶体的输运性质.

在传统的理想晶体中, 原子态之间的耦合会产生能带和能隙. 固体的导电性主要取决于能带结构中 Fermi 能级的位置. 这些基本观点在人工晶体中同样有效. 在图 14.5.5 的小插图中的一维量子点列阵, 在三个方向上都满足空间量子化. 利用同样的分立栅技术制作的单个量子点上可以观测到电导振荡, 故其输运性质描述的是零维状态. 相同的量子点组成周期列阵, 且近邻之间存在耦合, 能级将发展为小的能带. 在一个能带中的状态数等于量子点的数目. 相邻的能带之间的间隙取决于量子点之间的耦合强度. 弱耦合产生窄能带、宽能隙; 强耦合产生宽能带、窄能隙.

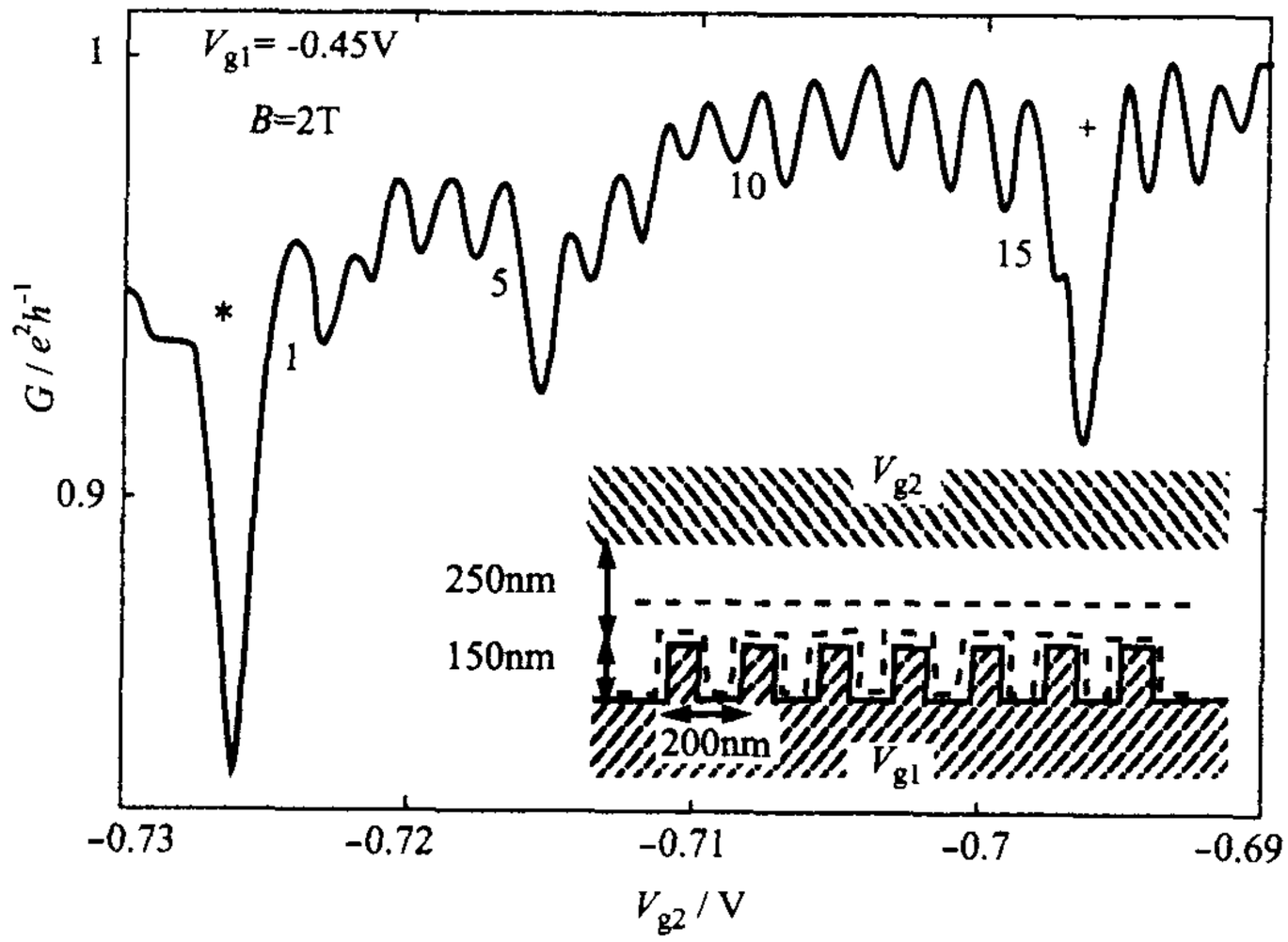


图 14.5.5 在磁场为 2T, 第一个栅极电压 $V_{g1} = -0.45$V 时, 电导与第二个栅极电压 V_{g2} 的函数关系. 小插图显示栅极结构. 虚线是二维电子气中的耗尽层. 引自 L.P.Kouwenhoven, et al. Phys. Rev. Lett., 1990, 65: 362

上述理论观点已经在实验上通过对电导的测量得到验证, 如图 14.5.5. 磁场的作用是形成绝热输运. 在单个子能带中发生的散射仅来源于突出部分的势极大. 我们可以看到, 在两个深谷之间包含了 15 个振荡, 其数目正好等于量子点的数目. 深的谷对应于能隙, 而小振荡属于能带中的不同状态. 这里降低栅极电压 V_{g2} 的效果主要是降低 Fermi 能以及减小量子点的面积. 面积的减小会引起带宽的增加. 两种效应都使得 Fermi 面通过能带结构. 当 Fermi 能与能带中状态的能量重叠时, 电导会出现一个最大值. 只要用简单的一维共振透射模型就可说明这个实验结果.

量子限制效应的一个重要应用是制造半导体激光器. 如今, 半导体激光器已从量子阱激光器、量子线激光器, 发展到量子点激光器. 为了制备量子点激光器, 我们需要在工作区排列同样尺寸的密集的量子点.

由量子点组成的人工晶体可从一维发展到更高维. 半导体纳米材料 CdSe 可自

组装成三维量子点超晶格 (胶态晶体). 量子点的尺寸和间隔达到原子的精确度. 这种很好控制的有序人工晶体提供了一个选择材料最佳性能的方法, 且可用来观察有趣的、可能有用的物理现象. 对密堆的 CdSe 量子点结构的光谱分析证实了各个量子点的量子限制效应, 以及量子点之间的互作用效应. 在图 14.5.6 中的实线是 10K 时的 CdSe 量子点组成的薄膜的光学吸收以及荧光光谱图. 曲线 a 对应的量子点的直径是 3.85 nm, 曲线 b 对应于 6.2 nm. 这种与尺寸相关的光学吸收及带边散射是以电子在量子点之间输运为特征的. 把密堆固体中的量子点和稀松基质中的量子点用光谱来分析比较, 虽然吸收谱基本上相同, 但固体中的量子点的发射线被修正了, 它由于量子点之间的耦合而具有红移特征.

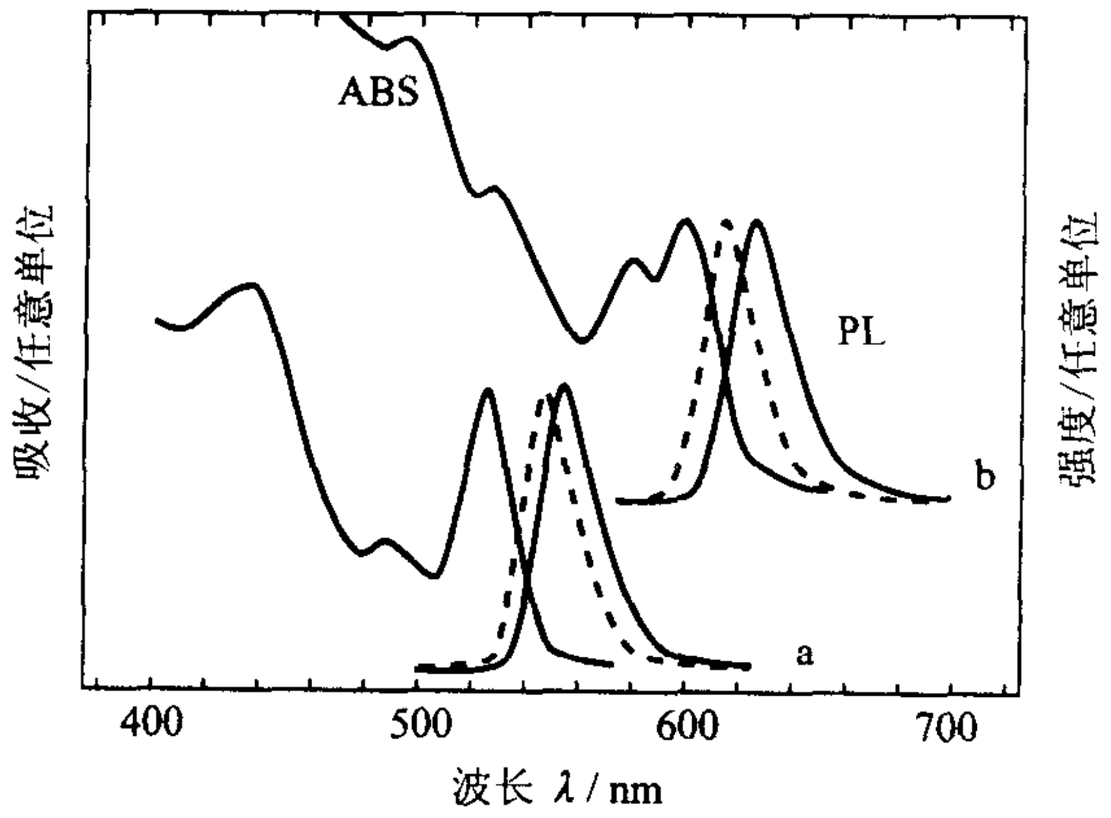


图 14.5.6 CdSe 量子点组成的密堆固体在 10K 时的光学吸收 (ABS) 以及荧光光谱图 (PL), 曲线 a 的量子点的直径是 3.85 nm, b 中是 6.2 nm. 虚线是冻结溶液中分散的量子点的荧光光谱分析. 引自 C.B.Murray, et al. Science, 1995, 270: 1336

§14.5.3 金属量子点列阵

这里我们还要讨论一下过渡金属量子点列阵的磁学性质, 此时量子点被非磁的隧穿势垒隔开. 近几年来对一维及两维的纳米尺寸的过渡金属量子点列阵的实验工作显示了一些磁性有序化现象. 例如, 在绝缘衬底上的 Fe 的二维量子点列阵, 由于量子点的超磁矩 (supermoments) 之间的交换耦合, 而出现长程有序性①.

当过渡金属量子点堆积得足够稠密, 由于交换耦合, 电子结构将被修正. 例如, 如果铁磁体被非磁绝缘体隔开, 隧穿交换自旋电流会引起 Anderson 超交换耦合, 且不随间距振荡. 在有超磁矩相干态的规则量子点列阵中会出现同样的耦合. 这里有两个几何参数, 一个是量子点的尺寸, 另一个是量子点间的间距. 这两个参

① M.R.Scheinfein, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 1541.

数变化太大时, 可以阻止相干态的形成. 限制条件可用 Anderson 局域化理论写为 $\Gamma/B < 2$, Γ 是变化引起的能级展宽, B 是小能带的分裂. 对于足够小的 Γ, 数学推导给出在零温下超交换耦合常数 J_0 可近似写成

$$J_0 = J_{\mathrm{D}} J_{\mathrm{B}}, \tag{14.5.4}$$

这里 J_{D} 和 J_{B} 分别决定于量子点的电子结构和势垒层的性质.

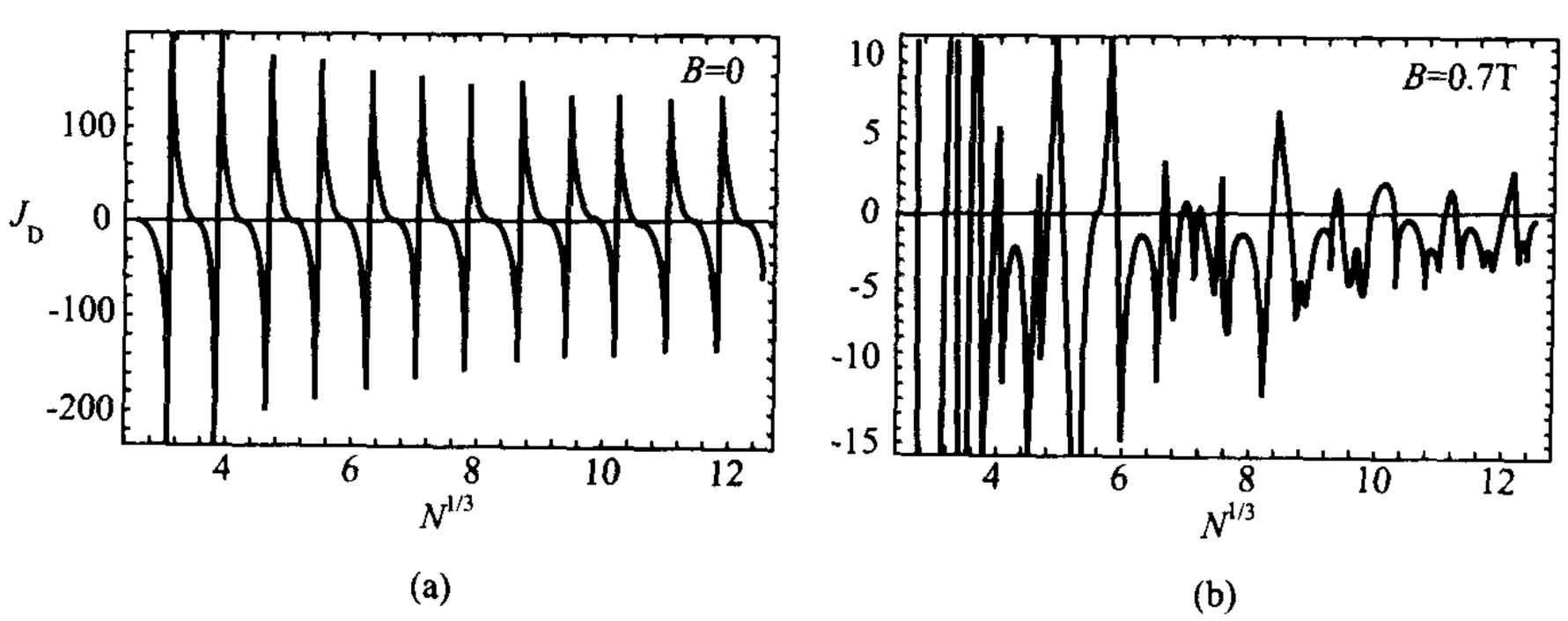


图 14.5.7 在 Ni 的量子点列阵中电子结构对于交换作用的影响. (a) 无自场; (b) 自场 $B = 0.7$T. 引自 V.N.Kondratyev , H.O.Lutz. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 4510

表达式 (14.5.4) 式是超顺磁量子点的隧穿引起的 Anderson 型超交换耦合. 耦合常数的符号决定于量子点的电子结构, 与量子点之间的间距无关. 对于 Ni 系统, J_{D} 与尺寸大小关系的数值结果见图 14.5.7, 可以看出它与量子点直径的变化成有规律的振荡关系. 从符号上看, 当总壳层大于半占据时, J_{D} 显示出铁磁型的超交换: 少于半占据时, 它又慢慢地转变为反铁磁型交换. 即使把自场考虑进去, 在量子点的直径较小时 (~ 1 nm), 同样保持这样的性质. 然而大尺寸时, 超磁矩的超交换耦合优先取铁磁性. (14.5.4) 式中的 J_{B} 按指数衰减. 这是由于延伸到势垒层的超顺磁量子点波函数交叠部分按指数衰减. 这限制了量子点之间的间距, 以使超交换作用对磁序有贡献. 这种分析与实验上得到的结果是一致的.

参考文献

[1] Weisbuch C, Vinter B. Quantum Semiconductor Structures. Boston: Academic Press, 1991

[2] 夏建白, 朱邦芬. 半导体超晶格物理. 上海: 上海科学技术出版社, 1995

[3] Singh J. Physics of Semiconductors and Their Heterostructures. New York: McGraw-Hill, 1993

[4] Kelly M J. Low-Dimensional Semiconductor. Oxford: Clarondon Press, 1995

[5] Levy P M. Giant magnetoresistance in magnetic layered and granular materials. Solid State Physics **47**, 1994

[6] Himpsel F J, Ortega J E, Mankey G J, Willis R F. Magnetic nanostructures. Adv Phys., 1998, 47: 511

[7] Bastard G, Brum J A, Ferreira R. Electronic states in semiconductor heterostructures. Solid State Physics **44**, 1991

[8] Butcher P, March N H, Tosi M P. (eds.) Physics of Low-Dimensional Semiconductor Structures. New york: Plenum Press, 1993

[9] Davies J H. The Physics of Low-Dimensional Semiconductors. Cambridge: Cambridge University Press, 1998

[10] Ridley B K. Electrons and Phonons in Semiconductor Multilayers. Cambridge: Cambridge University Press, 1997

[11] Dresselhaus M, Dresselhaus G, Eklund P C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996

[12] Peyghambarian N, Koch S W, Mysyrowicz A. Introduction to Semiconductor Optics. New Jersey: Prentice-Hall, 1993

[13] de Heer W A, Knight W D, Chou M Y, Cohen M L. Electronic shell structure and metal clusters. Solid State Physics **40**, 93, 1987

[14] Jacak L, Hawrylak P, Wójs A. Quantum Dots. Berlin: Springer, 1998

[15] Kastner M A. Artificial atoms. Phys Today, 1993, 46: 24

[16] Ashoori R C. Electrons in artificial atoms. Nature, 1996, 379: 413

[17] Yoffe A D. Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. Adv. Phys., 2001, 50: 1

第四编

相变和有序相

第十五章　Landau 相变理论

相变是个与多方面因素相联系的合作现象. 当系统的某个参量(很多情况下是温度) 发生连续变化时, 系统的结构和物理性质将发生整体的变化, 即发生相变. 平均场理论在解释多种相变现象时是成功的, 如 van der Waals 提出的气液相变理论 (1873), Weiss 提出的顺磁 – 铁磁相变理论 (1907), Bragg 与 Williams 提出的合金无序 – 有序相变理论 (1934) 都是基于平均场的理论. 甚至著名的 Bardeen-Cooper-Schrieffer 的超导理论 (1957) 也是一种平均场理论. 而 Landau 提出的二级相变理论 (1937), 因为其形式简单和应用广泛而备受注意. Landau 的理论可以用于阐释铁电相变、结构相变、磁相变、甚至超流和超导相变. Landau 理论是一个基于热力学原理的唯象理论, 是对多种平均场理论的统一描述.

§15.1　两个重要概念

Landau 相变理论中有两个普遍而且重要的概念: 对称破缺和序参量. 这是两个相互紧密联系的概念. 下面将对这两个概念进行一般性的介绍, 然后简要地讨论对研究相变十分有用的统计模型.

§15.1.1　对称破缺

一种相变通常伴随着某种对称性的破缺. 那么, 什么是对称性? 我们曾经在第一章接触过这个问题, 但那时我们仅限于讨论物质结构的对称性. 这里我们将在更普遍的意义上来分析和研究对称性及其破缺. 对称性是指在一些操作下, 某些物理量的不变性. 这些操作可能形成一个封闭的集合, 叫做对称群. 表 15.1.1 列举了几种不同的系统具有的某些连续性对称操作. 以液体为例, 其物理性质对任意的平移和转动是不变的, 或者说, 在 Euclid $E(3)$ 群变换下具有不变性.

表 15.1.1　与各种连续对称性相联系的变换

对称群	无限小生成元	有限变换	变换特征
平移	$\boldsymbol{k}$	$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$	以波矢为 $\boldsymbol{k}$ 平移 $\boldsymbol{r}$
旋转	$\boldsymbol{L}$	$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{L}}$	以角动量为 $\boldsymbol{L}$ 绕 $\boldsymbol{n}$ 旋转角度 ϕ
自旋进动	$\boldsymbol{S}$	$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\chi\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{S}}$	以自旋角动量为 $\boldsymbol{S}$ 绕 $\boldsymbol{n}$ 轴旋转角度 χ
规范	N	$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta N}$	以数算符 N 的作用改变相位角 θ

通常物理系统由其 Hamilton 量描述, 因此系统具有的对称性和系统 Hamilton 量在某些变换下的不变性有着密切的关系. 例如液态系统的 Hamilton 量 $\mathcal{H}$ 在

$E(3)$ 群变换下是不变的. 取 $\mathcal{G}_0$ 标记系统 Hamilton 量 $\mathcal{H}$ 具有的对称群, 记 g 为群中的元素, 对称性要求

$$g^{-1}\mathcal{H}g = \mathcal{H}. \tag{15.1.1}$$

在某个足够高的温度, 当系统达到所有可能微观状态的概率大致相同时, $\mathcal{H}$ 的对称性就成为自由能 Φ 的对称性.

当宏观条件变化时, 如温度降低或压力增大、或外场的加入, 一种或多种对称元素可能会消失, 我们称这种现象为对称性破缺. 发生对称破缺时, 系统所处的状态不再具有描述系统的 Hamilton 量所具有的全部对称性. 磁系统是个著名的例子, 当温度高于系统的 Curie 温度时, 系统在零磁场中的磁化强度为零, 此时系统是对称的, 不会因为具有任何特殊的磁矩取向而发生磁化. 当温度低于 Curie 温度时, 会在某个特殊的方向发生自发磁化, 使得磁矩取向的完全对称性被破坏.

相变是具有大量粒子的系统的行为. 多体相互作用或多体间的关联在相变中起了重要的作用. 当温度降低或压力增大, 不同种类的相互作用通过对称破缺导致不同的有序相. 粒子间的相互作用不再是微弱的修正, 而是决定了不同有序相的出现. 不同的多粒子物理系统由于各自的相互作用不同, 会出现不同的有序相. 如表 15.1.2 所列, 对称性破缺引导系统出现有序相. 随着温度降低(但仍然在有限温时), 一个系统可能显示出不同的有序相. 在零温时系统则处在基态.

表 15.1.2 破缺对称性和有序相

相	破缺的对称性	序参量
晶体	平移和旋转	$\rho = \sum_{\boldsymbol{G}} \rho_{\boldsymbol{G}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}$
向列相	旋转	$\eta = \langle \mathrm{P}_2(\cos\theta)\rangle$
近晶相	旋转和一维平移	$\eta = \langle \mathrm{P}_2(\cos\theta)\rangle$,
		$\tau = \langle \cos(2\pi z/d)\rangle$
		$\sigma = \langle \cos(2\pi z/d)\mathrm{P}_2(\cos\theta)\rangle$
铁电相	空间反演	$\boldsymbol{P}$
反铁电相	空间反演	$\sum \boldsymbol{P}_{\mathrm{sl}}$
铁磁相	时间反演	$\boldsymbol{M}$
反铁磁相	时间反演	$\sum \boldsymbol{M}_{\mathrm{sl}}$
^{4}He 超流相	规范	$\psi = \lvert\psi\rvert \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$
超导相	规范	$\psi = \lvert\psi\rvert \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$

考虑系统随着温度降低出现的结构相变, 其对称性可能从液态转变为晶态. 转变中系统连续的平移和转动对称性都被破坏了. 相变发生后所得到的晶态具有的对称群是 230 种空间群中的一种. 许多情况下, 尤其是二级相变中, 系统对称破缺后的状态具有的对称群 $\mathcal{G}$ 是原先高对称群 $\mathcal{G}_0$ 的子群, 即 $\mathcal{G} \subset \mathcal{G}_0$. 假定 $|G\rangle$ 是系

统的基态. 对称破缺使得虽然对于操作 $h \in \mathcal{G}$, 仍有 $h|\boldsymbol{G}\rangle = |\boldsymbol{G}\rangle$; 但是对于操作 $g \notin \mathcal{G}$, 即使 $g \in \mathcal{G}_0$, 也有 $g|\boldsymbol{G}\rangle \neq |\boldsymbol{G}\rangle$.

一些系统有简并的基态, 这时候, 实际的基态将仅是这些可能的基态中的一个. 处于这个基态的系统所发生的物理现象将不能显示或仅仅部分地显示物理定律所要求的原始的对称性. 此时, 对称性不是由外部因素破坏的, 而是发生一种自发的破缺, 实际上物理定律的对称性并没有被破坏, 只是在特殊的情况下未能完全地显示出来. 可见, 我们可以区分两种对称破缺, 一种是系统的 $\mathcal{H}$ 一直保持不变的自发对称破缺; 另一种是系统的 $\mathcal{H}$ 受到了外部扰动, 使得 $\mathcal{H} \to \mathcal{H} + \mathcal{H}'$, 这里 $\mathcal{H}'$ 是外加在原先 Hamilton 量上的附加扰动.

Landau 非常强调对称破缺概念的重要性. 当对称性发生破缺时就会出现某种序. 需要指出的是, 具有不同的对称性的各个相之间的转变, 比如液态和晶态, 或者不同的晶态之间的转变, 是不能在连续的方式下进行的. 也就是说, 系统的对称性不可能逐渐地改变, 要么具有某种对称元素, 要么就不具有, 两种情况只能居其一.

大多数相变伴随着突然的对称性的变化. 我们可能问: 有没有对称性不变的相变? 气液相变就是一个对称性不发生变化的例子, 这将在 §19.2.1 节论述. 此时, 系统在低于转变温度时的状态仍是各向同性的, 只是它们的密度发生了突然的变化. 其它的例子比如液体 – 玻璃态相变, 顺磁 – 自旋玻璃态相变和金属 – 绝缘体相变都没有明显的对称性破缺(这些将在第十九章中讨论), 它们被包含在一个更加广泛的概念里, 叫作遍历性破缺.

§15.1.2 序参量

对一个系统的相变我们应当给出定量的描述. 按照对称破缺的精神, 相变的特征是当系统的宏观变量发生变化时, 丧失或获得某些对称因素. 当一个系统从高对称相转变到低对称相时, 系统的某一个物理量 η, 叫作序参量, 将从高对称相中的零值转变为低对称相中的非零值. 例如, 在晶体相变中, 原子从高对称相的平衡位置发生位移, η 应该取为对平衡位置的偏离量. 对于磁相变, η 应该取为铁磁体中单位体积的宏观磁矩或反铁磁体中的子格磁矩.

使用序参量表示系统的对称性, 可以把高对称相称作无序相, 低对称相称作有序相. 按照 Landau 的相变理论, 应该存在一个序参量 η 来标记转变温度 T_{c} 以下的有序相. η 作为宏观的热力学量, 应该是一些微观变量 σ_i 的系综平均值. 每一个变量 σ_i 则是 i 格点附近的时空坐标的函数, 因此时间变化和空间分布同样对这些变量的平均有意义. 在高于 T_{c} 的无序相, σ_i 通常处在快速的随机运动中, 所以在每个格点对时间的平均值 $\langle\sigma_i\rangle_t$ 为零, 即和位置 i 无关. 相反, 当温度低于 T_{c} 时, 这些变量彼此关联, 有序相将由空间分布决定.

还必须强调的是, 系统的对称性仅当 η 变为非零值时才会发生变化; 反过来,

任何序参量的非零值, 无论多小, 都将引起对称性的降低. 因此系统的对称性变化是突变型的, 但序参量可以有两种变化的方式. 这使得我们能够定义相变的级数. 通常有两类相变. 一类是一级相变, 在这类相变中, 当温度在 T_c 处, 降温或升温, 序参量出现不连续的跃变. 高对称相的对称群与低对称相的对称群可能毫无联系, 也可以有群与子群的关系. 另一类是二级相变, 也称为连续相变, 这种相变中序参量在相变点是逐渐变化的, 相变前后的两相具有的对称群是相关的, 低对称相对称群一定是高对称相对称群的子群.

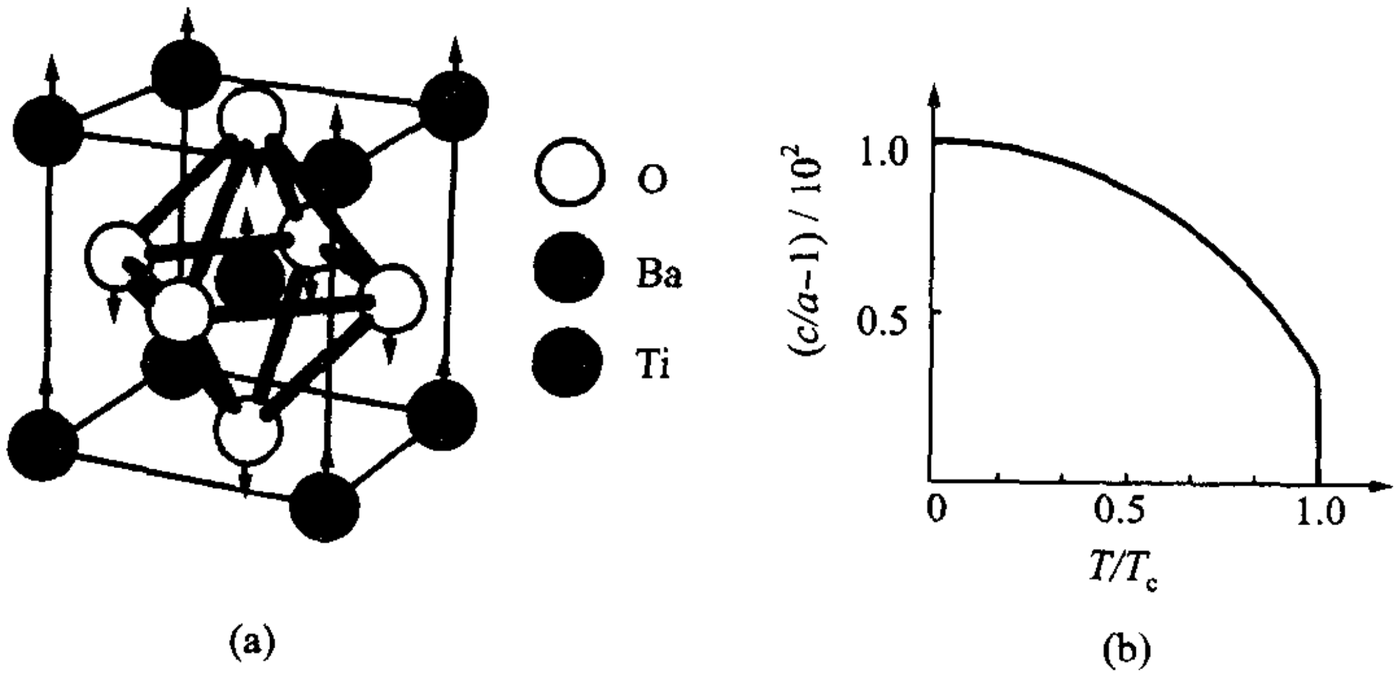


图 15.1.1 $BaTiO_3$ 中的一级相变. c/a 是两个方向的晶格常数比

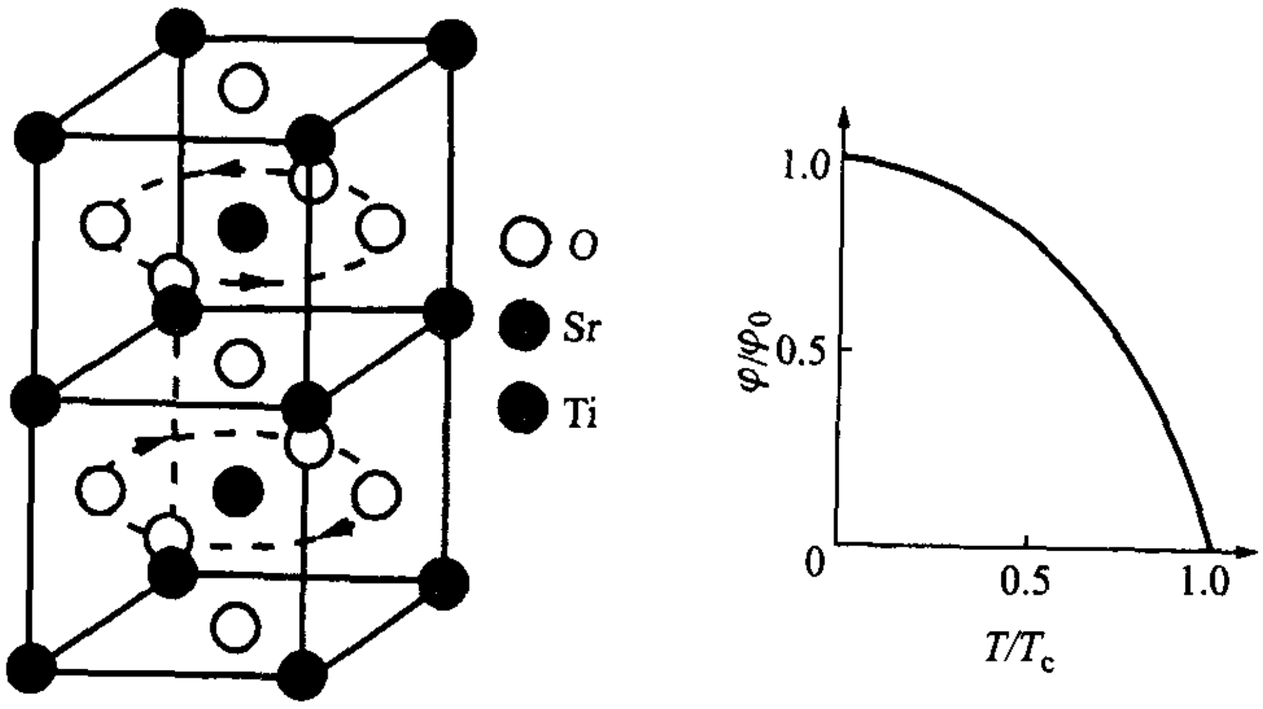


图 15.1.2 $SrTiO_3$ 中的二级相变. φ 是氧八面体的扭转角. $\varphi_0 = 1.3°$ 是最大扭转角

例如, 对铁电体, 序参量是电极化矢量. 当温度降低到 T_c 以下, 电极化矢量将连续或不连续地从零变为一个有限的值. 图 15.1.1 显示了 $BaTiO_3$ 的一级 (或不连续) 相变. 当温度较高时, $BaTiO_3$ 的立方晶格原胞中, Ba 原子处在顶角上, Ti 原子处在体心上, O 原子处在面心上. 当温度降到 T_c 以下的时候, Ti 原子和 O 原子将

沿着立方体的边相对 Ba 原子移动, 使得 $BaTiO_3$ 的对称性发生变化, 从立方相转变成四方相. 在这个过程中, 电极化强度作为序参量, 在 $T_c = 120°C$ 时从零跳变至一个有限值. 相反地, 图 15.1.2 显示了 $SrTiO_3$ 在 $T_c = 110$ K 的二级 (或连续) 相变. 晶体的结构也是从立方相转变为四方相, 但是相邻氧八面体扭转了一个角度, 可以把这个扭转角度当作序参量. 从图中可以看出, 这时的序参量是从零逐渐变大的.

在某些情况下, 可以用变化的外力把相变的级数从一级变至二级. 如果能够任意小地改变这个外力, 使得从一级相变到达二级相变, 所通过的两类相变之间的一个阈值点叫作三临界点.

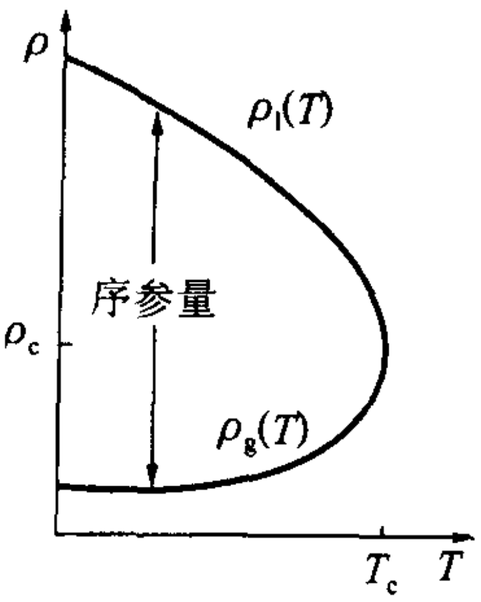


图 15.1.3 气液平衡态的密度 ρ 和温度 T 之间关系的相图

任意的序参量, 作为一个物理量, 可能是标量、矢量或张量. 普遍地说, 序参量可能是多分量的. 最简单的情况是标量序参量. 在这种情况下, 序参量是一维的, 分量数 $n = 1$. 例如我们分别选择的 $(c/a - 1)$ 和 φ/φ_0 作为 $BaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 对应的序参量, 都是标量序参量. 序参量也可以是矢量, 具有分量数 $n = 3$. 最著名的例子是在大块的铁磁体中, 当温度低于 Curie 温度时, 材料出现宏观的磁化强度 $\boldsymbol{M}$. 对于二维各项同性铁磁体, 磁化强度局限在一个平面上, 分量数 $n = 2$. 相似地, 在超导体和超流体中, 选择它们的宏观波函数作为序参量. 由于宏观波函数 $\psi = \psi_0 \exp(\mathrm{i}\theta)$ 是模为 ψ_0, 相位为 θ 的复数, 所以也有 $n = 2$. 对于气 – 液相变, 我们无法区分气体和液体的对称性, 所以对称性在相变前后是没有变化的, 但是在转变温度处, 气相和液相发生分离, 故可以把密度差 $\rho_l - \rho_g$ 作为序参量, 如图 15.1.3 所示. 而对一些重构型的强一级相变, 虽则其高低温相的对称群之间并无群与子群的关系, 但也可以定义适当的序参量, 将其纳入 Landau 理论的框架来处理.

§15.1.3 统计模型

我们将试图从微观水平来理解序参量的物理含义. 在大多数情况下, 当温度低于临界温度 T_c 时, 内部的相互作用是导致自发对称性破缺的主要原因. 因为内部相互作用抑制热运动, 并导致一个和序参量有关的内场, 这个场反过来使整个系统更加趋于有序的状态.

在相变点 T_c, 每种相变都伴有某些物理量的出现, 这些物理量在原始的相里是不存在的. 可以把这些量分为两大类: 微观参量和宏观参量. 微观参量可以是相变点附近原子位移或原子自旋取向的变化, 也可能是在给定位置发现某种原子的概率变化.

另外, 物态性质的变化用宏观变量描述, 如极化强度、磁化强度或应变张量等.

研究材料相变时, 可以用不同的实验技术来测量这些物理量. 这些决定了对相变点附近的宏观物理量进行研究是很重要的.

相变是由多粒子系统的内部相互作用引起的, 本质上是合作行为. 为了理解这些合作相变的本质, 必须采用比简单的热力学理论更有力的理论工具, 把原子间相互作用的细节包括进去. 这就使得人们考虑采用所谓统计模型.

有几个用于描述凝聚态系统合作行为的基本模型. 这些模型虽然只是对真实的物理系统的简单摹拟, 但已包括了足够的多体相互作用信息, 并能够通过解 Schrödinger 方程对多体系统的行为给出定量的描述.

通常使用磁学语言, 此时用自旋变量写出 Hamilton 量是比较方便的, 这样的 Hamilton 量被证明对许多非磁性系统也是适用的. 对具有局域磁性的多种磁性物质, 一种实际可行的模型是采用 Heisenberg Hamilton 量

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j - H \sum_i S_i^z, \tag{15.1.2}$$

这里 J_{ij} 是交换能, H 是外磁场. 当采用最近邻近似并由 x, y, z 标记直角坐标系时, Hamilton 量可写成

$$\mathcal{H} = -J_z \sum_{ij} S_i^z S_j^z - J_\perp \sum_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - H \sum_i S_i^z, \tag{15.1.3}$$

若 $J_\perp = 0$, 它变为 Ising 模型, 若 $J_z = 0$, 则成为 XY 模型.

在一些系统中, 结合合作相互作用和局部的晶场作用, 使自旋只在某方向上具有向上或向下的取向, 这意味着一维的序参量, 即 Ising 模型的情形. 在另一些系统中自旋只能在一个平面上转动, 则意味着二维的序参量, 就对应于 XY 模型. 还有些磁系统自旋不只是局限在某直线方向或某个平面内, 而是可以指向空间的任意方向, 这些系统具有三维的序参量, 对应的是 Heisenberg 情形. 所有这三种情形, 都是由原子平均磁矩矢量的出现来标志着系统从顺磁体转变成磁有序状态的.

自旋 1/2 的 Ising 模型对于相互作用系统是个非常成功的模型. 在每个格子上有经典的自旋量, 取值为 ± 1. 当取 $J_\perp = 0$, 略去 (15.1.3) 式中的下标 z, 则 Ising 模型的 Hamilton 量写为

$$\mathcal{H} = -J \sum_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i. \tag{15.1.4}$$

很清楚, 正的 J 对应平行排列的自旋, 负的 J 对应反平行排列的自旋. Ising 模型的限制是要求自旋必须是平行于外磁场导致的量子化方向. 这就意味着 Ising 模型只是对在自旋空间高度一致的磁系统适用. 比如像 MnF_2 这样的系统就很好地近似遵从这种描述. 虽然简单, Ising 模型却因为能够描述任何互作用两态系统而得到了广泛应用, 例如描述二元合金的无序 – 有序相变, 这将在 §15.2.1 中讨论到.

我们取 Ising 系统自旋的宏观平均值, 即磁化强度作为序参量 η. 在高温时 Ising 系统具有 Z_2 群的对称性. Z_2 群的元素为

$$Z_2 = \{E, I\},$$

这里 E 是恒等变换, I 是反演变换. 如果系统具有 Z_2 对称性, 则对于 Z_2 群的对称操作, 系统的自由能在 $\eta \to \eta, \eta \to -\eta$ 的变换下是不变的. 对于 Ising 自旋模型, 当 $T > T_c$ 时, $\eta = 0$. 于是 $E\eta = \eta$, $I\eta = \eta$, 满足 Z_2 对称性; 但是在 $T < T_c$ 时, $\eta \neq 0$, 变换为

$$E\eta = \eta, \ I\eta = -\eta.$$

Z_2 对称性被破坏了. 可见 T_c 以下的热力学状态缺少 $\mathcal{H}$ 完整的对称性, 即对称性发生了破缺.

对于 XY 模型, 任意自旋 $\boldsymbol{i}$ 是一个二维矢量, 可以写为

$$\boldsymbol{S}_i = \boldsymbol{i}S_{ix} + \boldsymbol{j}S_{iy} = S(\boldsymbol{i}\cos\theta_i + \boldsymbol{j}\sin\theta_i).$$

若以 $\boldsymbol{S}_i$ 的平均值为序参量

$$\boldsymbol{\eta} = \langle \boldsymbol{S}_i \rangle,$$

则在高温相, $T > T_c$, 格位上的自旋随机分布, 它们满足 $\mathcal{O}(2)$ 对称群的对称性, 相当于在二维平面上的取向角可以取任意值, 故

$$\boldsymbol{\eta} = 0,$$

而在低温相, $T < T_c$, $\mathcal{O}(2)$ 的对称性发生破缺. 若 $J_\perp > 0$, 自旋矢量将会主要沿 xy 平面上某个特别方向分布, θ_i 角的平均值为某个特定值, 即有

$$\boldsymbol{\eta} = \langle S \rangle (\boldsymbol{i}\cos\theta + \boldsymbol{j}\sin\theta).$$

对称性破缺来源于不同格位上自旋的相互作用 $J_\perp$, 于是任意格位 i 和 j 上的自旋之间就有关系

$$\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j = S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy} = S^2\cos\theta_{ij}. \tag{15.1.5}$$

很明显, 发生对称性破缺时, $\langle\theta_{ij}\rangle \to 0$.

对各向同性的 XY 系统, 有序相是无限多重简并的. 有序态的不同实现, 相应于在 xy 平面上相对于一个参考方向为自由能选择不同的内秉相位. 我们知道, $\mathcal{O}(2)$ 对称群与 $U(1)$ 对称群同构, 因而此相变的序参量也可以表示为复量

$$\eta = \langle S \rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}.$$

序参量的分量为复量的振幅 $\langle S\rangle$ 和相位 θ. XY 模型是描述连续对称性破缺的最简单的模型. 采用复序参量还可以用来描述基于宏观波函数 $\psi = |\psi|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$ 的规范对称破缺的超流与超导相变, 参见第十八章.

§15.2 二级相变

根据 Ehrenfest 方案的定义, 相变的级次就是在相变点出现不连续的自由能的最低级微商的级次. Landau 基于相变中自发对称性破缺的思想, 建立了唯象的二级相变理论的中心原则. 利用这种途径可以用同样的观点处理不同系统中不同性质的相变. 本节将主要用标量序参量在原则上对 Landau 理论给出说明.

§15.2.1 自由能的级数展开

不同系统在二级相变点附近的行为可以在序参量概念的基础上加以理解. 序参量 η 表明了相变后系统的一种新性质, 这种性质是相变前的相所不具备的.

定量的二级相变理论可以从系统的自由能 Φ 出发来建立, Φ 是压力 P、温度 T 和序参量 η 的函数, 必须注意到, 在函数 $\Phi(P,T,\eta)$ 中变量 η 的地位和变量 P 及 T 的地位是不一样的. 当温度和压力取为任意值时, 参数 η 只能由热力学的平衡条件, 即要求 Φ 为极小值的条件来决定.

二级相变中状态变化的连续性意味着 η 的值在相变点可以取任意小. 在相变点附近自由能可以展开为 η 的幂级数. 对于标量情形的序参量 η, 自由能写作

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0+\alpha\eta+A\eta^2+C\eta^3+B\eta^4+\cdots \tag{15.2.1}$$

这里 Φ_0 是高对称相的自由能, 其值和相变发生与否无关, α,A,C,B 是系统的参数, 依赖于 P 和 T 而变化. 下面将以温度作宏观变量导出相变. 实际上也可以用别的变量代替温度, 比如铁电情形, 当保持温度不变时, 足够的压力就可以引发相变. 向列相液晶也可以由施加外磁场引发相变.

稳定性条件要求, Φ 作为 η 的函数应取极小值, 并满足

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)=0,\ \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)>0, \tag{15.2.2}$$

从而可以把 (15.2.1) 式中的线性项舍弃. 结合 (15.2.1) 式和 (15.2.2) 式可以得到序参量 η 的平衡值. 对于高对称相, $T>T_{\rm c}$, 平衡值 $\eta=0$, 要求 $A>0$; 对于低对称相, $T<T_{\rm c}$,η 取非零值, 要求 $A<0$. 在相变点 $T_{\rm c}$ 附近可以认为, 二次项系数 A 是温度的线性函数, 即

$$A(P,T)=a(P)(T-T_{\rm c}), \tag{15.2.3}$$

其中 $a(P)>0$.

如果相变点 $T=T_{\rm c}$ 本身是稳定的, 条件

$$\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{\eta=0}=0,\ \left(\frac{\partial^3\Phi}{\partial\eta^3}\right)_{\eta=0}=0,\ \left(\frac{\partial^4\Phi}{\partial\eta^4}\right)_{\eta=0}>0 \tag{15.2.4}$$

也必须得到满足, 所以有

$$A(P,T_{\mathrm{c}})=0,\ C(P,T_{\mathrm{c}})=0,\ B(P,T_{\mathrm{c}})>0. \tag{15.2.5}$$

假定对于 η 和 $-\eta$, 系统发生对称破缺的可能性相同, 则系数 C 无疑等于零. 通常 B 对温度的依赖比较弱, 这里把它当作正的常数. 忽略掉高阶项, 系统的自由能可以写成

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0+A(P,T)\eta^2+B\eta^4. \tag{15.2.6}$$

从 $\partial\Phi/\partial\eta=0$, 可以得到

$$\eta(A+2B\eta^2)=0, \tag{15.2.7}$$

这是一个含有系统序参量与温度 T 和压力 P 的关系, 称为状态方程. 从这个方程得到的 η 两个解为

$$\eta=0, \tag{15.2.8}$$

和

$$\eta=\pm\left(-\frac{A}{2B}\right)^{1/2}=\pm\left[\frac{a(T_{\mathrm{c}}-T)}{2B}\right]^{1/2}. \tag{15.2.9}$$

对于 $T\geqslant T_{\mathrm{c}}$, $\eta=0$ 的相是稳定的, 但是当 $T<T_{\mathrm{c}}$ 时, $\eta=0$ 对应于自由能取最大值, 只有非零解才是稳定的, 相应于有序相的出现. (15.2.9) 式中的序参量对温度的依赖关系表明, 在相变点转变是连续的. 这些性质显示在图 15.2.1 中, 注意这里为了简化, 取高温相的自由能 Φ_0 为能量零点.

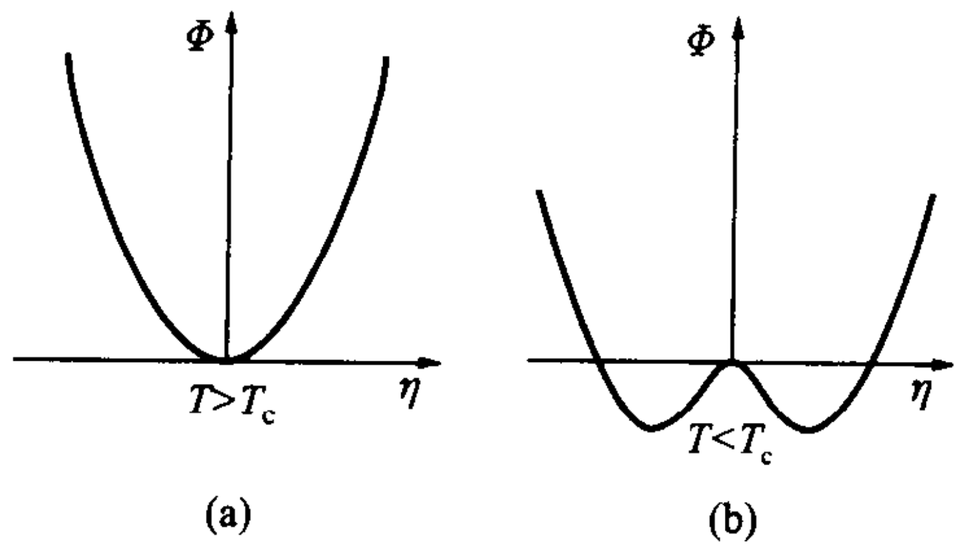


图 15.2.1 作为标量序参量函数的二级相变点附近的自由能. (a) $T>T_{\mathrm{c}}$; (b) $T<T_{\mathrm{c}}$

§15.2.2 热力学量

相变给系统带来了许多不同寻常的物理性质, 特别是热力学量会发生剧烈的变化. 显示异常性质的例子有热膨胀系数、弹性常数、折射率等, 甚至输运系数,

像热和电的传导率, 在相变点附近也显示出明显的异常性. 比如, 当温度从 T_c 的两边趋向 T_c 时, 铁电体的介电常数均发散.

对于二级相变, 描述系统状态的热力学函数, 包括熵、能量、体积等, 在经过相变点时连续变化. 因此, 二级相变不同于一级相变, 二级相变不伴随热量的释放或吸收. 然而这些热力学量的微商, 即比热、热膨胀系数等, 在二级相变点是不连续的.

现在我们讨论在相变点附近熵及比热和温度的关系. 熵是由 $S = -\partial\Phi/\partial T$ 得到. 当 $T > T_c$ 时, 系统处于高对称相, 而 $\eta = 0$, 因此

$$S = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial T} = S_0; \tag{15.2.10}$$

然而当 $T < T_c$ 时, $\eta \neq 0$, 可以得到

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2B}(T - T_c). \tag{15.2.11}$$

显然当 $T = T_c$ 时, $S = S_0$, 因此熵在相变点是连续的. 这种 Φ 的一阶微商在相变点的连续性说明, 相变至少是二级的.

比热可由 $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$ 来计算. 在高对称相,

$$C_P = T\left(\frac{\partial S_0}{\partial T}\right)_P, \tag{15.2.12}$$

但在低对称相,

$$C_P = T\left(\frac{\partial S_0}{\partial T}\right)_P + \frac{a^2 T_c}{2B}. \tag{15.2.13}$$

C_P 在 T_c 处不发散, 但在 T_{c-} 和 T_{c+} 之间有个不连续的跃变, 跃变量为

$$\Delta C_P = \frac{a^2 T_c}{2B}. \tag{15.2.14}$$

除 C_P 之外, 其它的量, 比如热膨胀系数、压缩系数等, 也是不连续的. 很容易从比热导出这些不连续量之间的关系.

§15.2.3 具有复序参量的系统

上面所讨论的是序参量为标量的情形, 显然可以将 Landau 理论推广到序参量不止一个分量的更一般的场合. 这里我们着重讨论序参量为二维矢量, 具有两个分量, 模量 η_0 与表明方向的 θ 角, 或用复数形式来表示为

$$\eta = \eta_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta},$$

其中 η_0 为振幅, θ 为相位角.

对于一个系统, 当不存在外场时, 这两个量是空间均匀的. 按照 Landau 理论, 展开自由能到四阶项, 有

$$\Phi = \Phi_0 + A|\eta|^2 + B|\eta|^4, \tag{15.2.15}$$

如前所述, 现在仍有 $A = a(T - T_c)$ 和 $B > 0$. 这时 (15.2.15) 式的最小值由条件 $\partial\Phi/\partial\eta_0 = 0$ 给出, 我们有

$$(A + 2B\eta_0^2)\eta_0 = 0. \tag{15.2.16}$$

由此式可得, 当 $T > T_c$ 时, $\eta_0 = 0$; 当 $T < T_c$ 时, $\eta_0 = (A/2B)^{1/2} = [a(T_c - T)/2B]^{1/2}$.

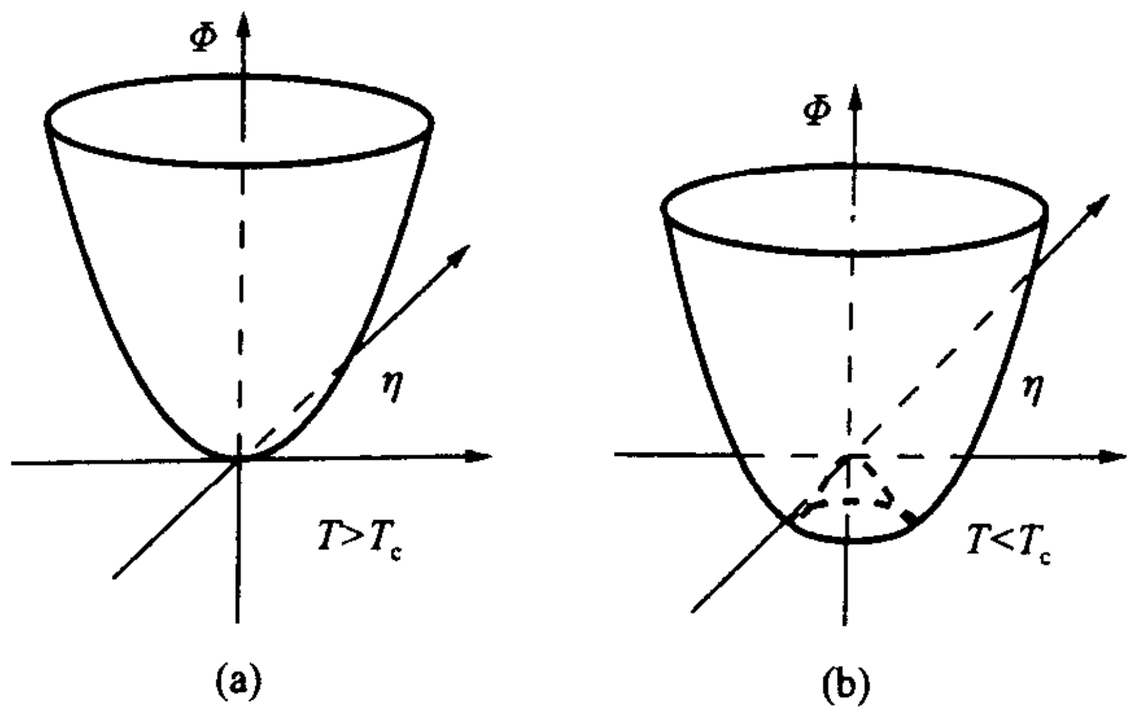


图 15.2.2 作为复序参量函数的自由能面. (a) $T > T_c$; (b) $T < T_c$

在 $T > T_c$ 的正常状态, $\eta_0 = 0$, 故 $\Phi = \Phi_0$, 可以把 θ 取为任意值, 而保持旋转对称性. 当 $T < T_c$ 时, $\eta_0 \neq 0$, 同时 θ 只取一个确定的值, 旋转对称性就被破坏了. 图 15.2.2 给出了两种情况下的自由能面. 然而我们注意到, 在 (15.2.15) 式中相位因子并不表现出确定性, 如果进行变换

$$\eta \longrightarrow \eta' = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}\eta, \tag{15.2.17}$$

其中 ϕ 是附加的相位变化, 则 (15.2.15) 式的形式不变. 这种变化相应于在复平面上转动角度 ϕ. 所有这类转动操作的集合构成了 $U(1)$ 群, 显然 Φ 具有 $U(1)$ 群变换下的不变性. 自由能似乎仍然具有旋转对称性. 事实上, 对有序相作旋转变换, 将角度 θ 变到别的一些值, 这些不同的值对应于具有同样自由能的不同有序态. 这些有序态是简并的. 在低温相, Φ 的极小值处在一个环上, 环上的每一点代表一种可能的有序态. 当发生自发对称破缺时, 系统将处在环上某一确定的点所代表的状态上, 如图 15.2.2(b) 所示. 具有复序参量的重要物理系统为对应于规范对称性破缺的超流体和超导体, 我们将在第十八章详加讨论. Landau 理论还可以被推广到具有 n 个分量的序参量的系统, 我们将在 §15.4 中结合结构相变的实例进行讨论.

§15.3 弱一级相变

Landau 理论已经成功地应用于二级相变, 但也可以推广应用于处理一些弱一级相变. 对这类弱一级相变, 序参量的概念依然有效.

§15.3.1 外场影响

在大量系统中, 相变涉及到成对的共轭变量, 这些共轭变量的乘积通常是能量. 比如在气液相变中的压力 P 和体积 V, 在顺磁 – 铁磁相变中的磁场 $\boldsymbol{H}$ 和磁化强度 $\boldsymbol{M}$, 在顺电 – 铁电相变中的电场强度 $\boldsymbol{E}$ 和电极化强度 $\boldsymbol{P}$, 在顺弹 – 铁弹相变中的应力 σ 和应变 ϵ.

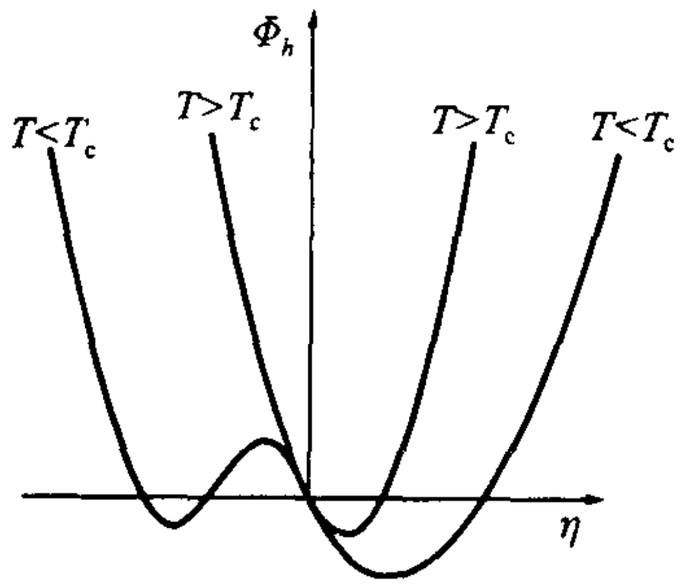


图 15.3.1 外场中作为标量序参量函数的不对称自由能

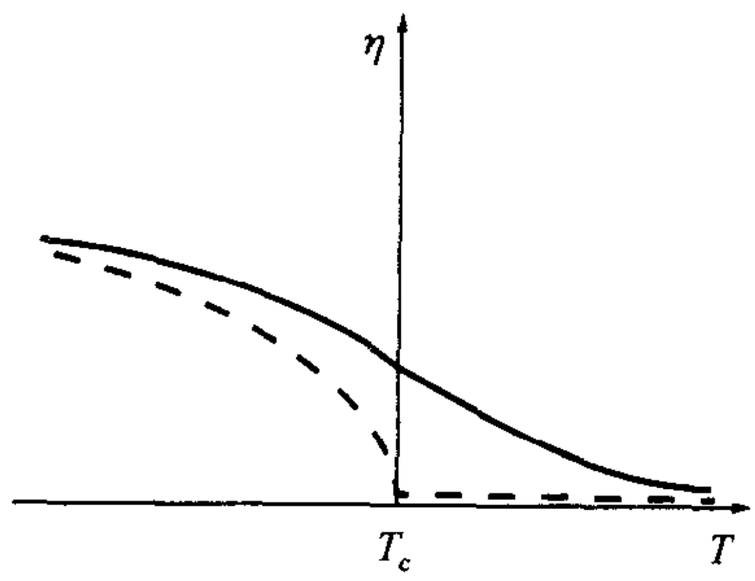


图 15.3.2 外场固定为 h 时, 序参量 η 相对于温度 T 的相图, 点线对应 $h=0$ 的情形

我们感兴趣的是序参量的共轭场对相变的贡献. 简单地说, 考虑和标量序参量 η 共轭的场 h, 它导致自由能添加了一个 $-\eta h$ 的项, 即自由能具有形式

$$\Phi_h(P,T,\eta)=\Phi_0+a(T-T_c)\eta^2+B\eta^4-\eta h. \tag{15.3.1}$$

图 15.3.1 表示自由能对序参量 η 是不对称的. 注意在临界温度 T_c 以上, 自由能的最小值不在 $\eta=0$ 处, 在 T_c 以下, 自由能的两个极小值也不再相同.

利用平衡条件 $\partial\Phi_h/\partial\eta=0$ 可以得到状态方程

$$2a(T-T_c)\eta+4B\eta^3-h=0, \tag{15.3.2}$$

当外场固定不变时, 在图 15.3.2 中我们作出 η 作为 T 的函数的曲线.

可以求得磁化率 $\chi=(\partial\eta/\partial h)_{T,h\to0}$, 结果是

$$\chi=\frac{1}{2a(T-T_c)+12B\eta^2}. \tag{15.3.3}$$

当 $T > T_c$ 时,

$$\chi = \frac{1}{2a(T - T_c)}; \tag{15.3.4}$$

当 $T < T_c$ 时,

$$\chi = \frac{1}{4a(T_c - T)}; \tag{15.3.5}$$

而当 $T \to T_c$ 时, $\chi \to \infty$. 这就是 Curie-Weiss 定律.

图 15.3.3 给出 η 作为 h 的函数在不同温度下的图形, 以 $T = T_c$ 为界可以分为 $T > T_c$ 和 $T < T_c$ 两种情形. η–h 实线对应系统的稳定状态; 点划线对应非稳定状态; 而 η 对 h 曲线中的线段 AB 和 $A'B'$ 对应亚稳态. BO 和 $B'O$ 对应不稳定状态, 具有负的二阶微商, $\partial^2\Phi/\partial h^2 < 0$, 或是具有磁化率的负倒数 χ^{-1} 如下,

$$\chi^{-1} = \left(\frac{\partial h}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0}. \tag{15.3.6}$$

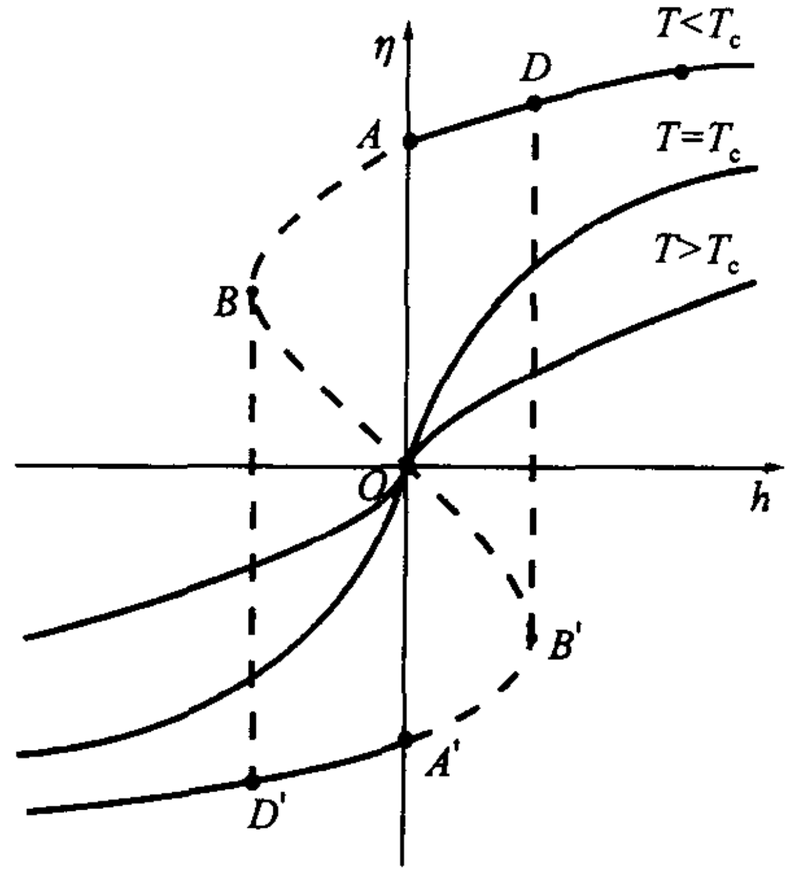


图 15.3.3 固定温度下, 序参量 η 作为外场 h 函数的相图

图 15.3.3 中的 η–h 曲线表明, 当场量 h 变化时, 序参量 η 和系统能量将在 BD' 和 DB' 处代表的状态上表现出不连续性, 磁滞回线 $D - A - B - D' - A' - B'$ 可以在实验中被观测到. 矫顽场等于 $(\eta'_B - \eta_B)/2$. 当 $T < T_c$ 时, 系统会发生一级相变.

§15.3.2 Landau-Devonshire 模型

对于许多铁电体, 甚至没有外场时, 在实验中也观测到了弱一级相变, 但序参量的变换性质中不包含三阶项. 为了描述这种相变, 应该将自由能展开到更高阶项 (Devonshire, 1949).

假定在一个铁电体中, 自发极化沿着某一固定方向, 极化强度可以作为一个标量序参量. 现在令 (15.2.6) 式中 $B<0$, 但为了低温相的稳定, 展开自由能到六阶项, 有

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0+a(T-T_{\mathrm{c}})\eta^2+B\eta^4+D\eta^6, \tag{15.3.7}$$

其中 $D>0$. 注意系数 $A=a(T-T_{\mathrm{c}})$ 保持不变, 因为已经假定了 (15.3.7) 式仅仅是对 (15.2.6) 式作一点小的修正. 但是这里 T_{c} 将不再是转变温度, 其含义将在后面说明.

平衡条件 $\partial\Phi/\partial\eta=0$ 给出状态方程

$$2a(T-T_{\mathrm{c}})\eta+4B\eta^3+6D\eta^5=0, \tag{15.3.8}$$

其解为

$$\eta=0, \tag{15.3.9}$$

和

$$\eta^2=\frac{-B+[B^2-3aD(T-T_{\mathrm{c}})]^{1/2}}{3D}, \tag{15.3.10}$$

及

$$\eta^2=\frac{-B-[B^2-3aD(T-T_{\mathrm{c}})]^{1/2}}{3D}. \tag{15.3.11}$$

(15.3.10) 式和 (15.3.11) 式有实根的条件给出了温度的上限 T_+,

$$T_+=T_{\mathrm{c}}+\frac{B^2}{3aD}>T_{\mathrm{c}}. \tag{15.3.12}$$

对于 $T<T_+$, 可以验证 (15.3.10) 式是使自由能取极小的解, 而 (15.3.11) 式对于形成有序态是不稳定的或是无意义的.

必须强调, T_+ 并不是相变温度, 虽然 (15.3.10) 式可以代表一个亚稳的极化态, 但事实上, 真正的相变温度 $T=T_{\mathrm{t}}$ 是由条件 $\Phi-\Phi_0=0$ 决定的, 该条件给出方程

$$a(T-T_{\mathrm{c}})\eta^2+B\eta^4+D\eta^6=0. \tag{15.3.13}$$

根据实根条件, 得

$$T_{\mathrm{t}}=T_{\mathrm{c}}+\frac{B^2}{4aD}, \tag{15.3.14}$$

显然 $T_{\mathrm{t}}<T_+$.

从上面的讨论, 我们得到了三个特征温度. 其中 T_{t} 是相变温度. 当 $T=T_t$ 时, Φ 有三个极小值点, $\eta=0$, 和 $\eta=\pm(-B/2D)^{1/2}$. 图 15.3.4 是自由能随极化参量 η 和温度 T 变化的曲线. 只有 $\eta=0$ 对应于自由能的极小值, 所以无序相是稳定的. 当 $T_+>T>T_{\mathrm{t}}$ 时, 同时有 $\eta=0$ 和 $\eta\neq0$ 使 Φ 取极小值, 但是无序相更稳定一些,

有序相是亚稳的. 当 $T = T_{\mathrm{t}}$ 即 $\Phi = \Phi_0$ 时, 一级相变发生, 极化强度从零跃变到一个有限值

$$\eta^2 = \frac{B}{2D}. \tag{15.3.15}$$

熵的变化也可计算出来, 为

$$\Delta S = \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_0}{\partial T} = \frac{aB}{2D}, \tag{15.3.16}$$

这表明熵也是不连续的. 若 $T < T_{\mathrm{t}}$, 则无序相变得不稳定, 而有序相变得稳定了. 最后在 $T = T_{\mathrm{c}}$ 即 $\eta = 0$ 时, 有 $\partial \Phi/\partial \eta = 0$ 和 $\partial^2 \Phi/\partial \eta^2 = 0$, 即 $\eta = 0$ 是失稳分解点. 因此 T_{c} 代表无序相的绝对失稳极限, 而这时 $\eta = \pm(-2B/3D)^{1/2}$ 对应的状态变得完全稳定.

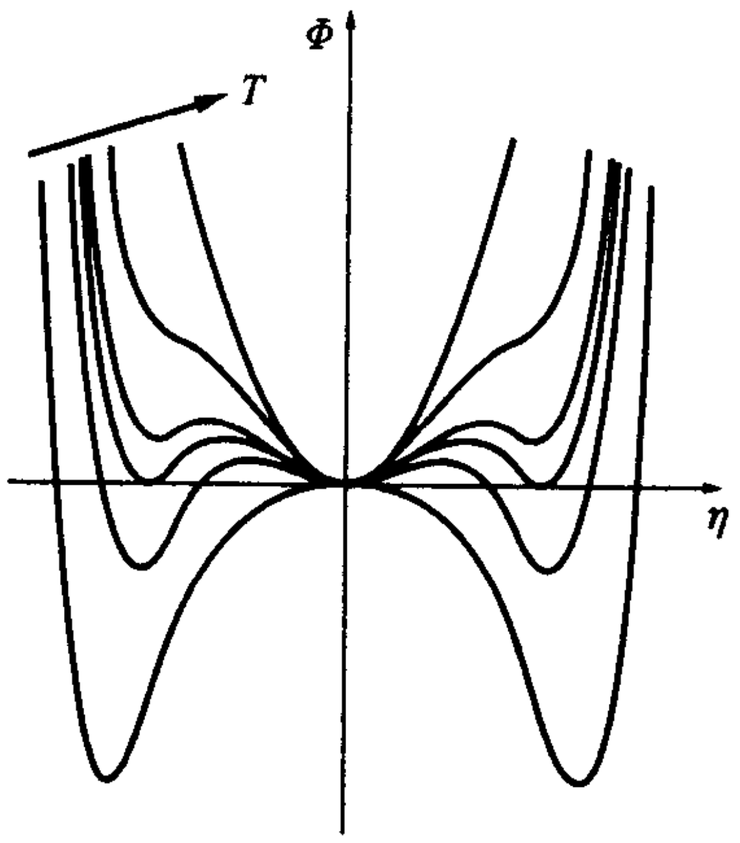


图 15.3.4 Landau-Devonshire 理论中自由能与序参量的关系曲线

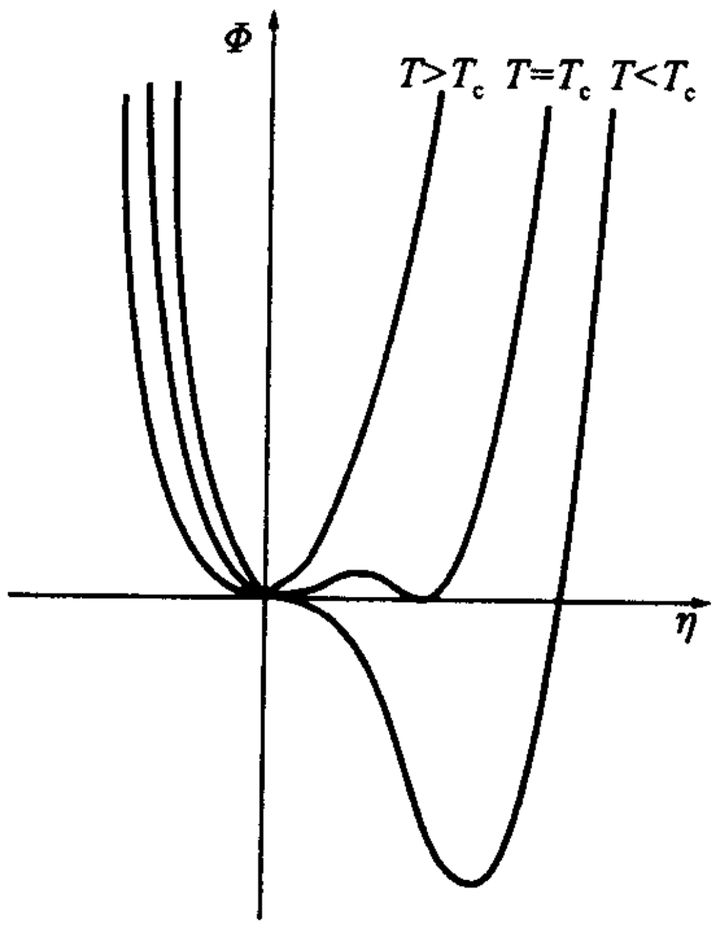


图 15.3.5 Landau-de Gennes 理论中自由能与序参量的关系曲线

我们也可以采用 (15.3.7) 式研究 $B > 0$ 时的铁电相变. 无疑它是一种二级相变. 如上节所述, 若考虑外场影响, 则只需在 (15.3.7) 式中加一项 $-h\eta$. 此时 Φ 对于 η 轴并不对称, 可以导致与 T 或 h 有关的一级相变.

§15.3.3 Landau-de Gennes 模型

在 §16.3.1 中, 我们将讨论液晶的各向同性 – 向列相转变. 对于向列相液晶, η 代表取向序参量. 若该相变为一级相变, 则应有些反常的效应. 这是由于各向同性相中, 分子排列方向无长程序, 或平均而言序参量消失. 然而, 在各向同性相中可以存在向列相的液滴, 只不过各个液滴的取向之间并无关联.

根据 Landau 相变理论, de Gennes (1971) 针对这类系统提出了一个唯象的描述. 他指出自由能应该包括三阶项, 即

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0+a(T-T_c)\eta^2+C\eta^3+B\eta^4, \tag{15.3.17}$$

上式中取 $C<0$, $B>0$.T_c 代表 $C=0$ 时的二级相变温度. 现在自由能 Φ 包括一个非零的 η^3 项. 这种 η 的奇次项保证了存在因分子排列而产生一些 η 值的状态, 它们沿不同的分子排列方向将有不同的自由能. 序参量为 η 的态不同于序参量为 $-\eta$ 的态. 我们会发现, 这种自由能预示着一个不连续相变, 如图 15.3.5.

平衡条件 $\partial\Phi/\partial\eta=0$ 给出状态方程

$$2a(T-T_c)\eta+3C\eta^2+4B\eta^3=0. \tag{15.3.18}$$

其解为

$$\eta=0, \tag{15.3.19}$$

和

$$\eta=\frac{-3C+[9C^2-32aB(T-T_c)]^{1/2}}{8B}, \tag{15.3.20}$$

及

$$\eta=\frac{-3C-[9C^2-32aB(T-T_c)]^{1/2}}{8B}. \tag{15.3.21}$$

为满足实根条件, 必须定义一个温度极限

$$T_+=T_c+\frac{9C^2}{32aB}. \tag{15.3.22}$$

当 $T>T_+$ 时, 只有 $\eta=0$ 的态稳定; 当 $T<T_+$ 时, $\eta\neq0$ 处有一个亚稳态.

一级相变点可从条件 $\Phi-\Phi_0=0$ 中导出. 相变温度为

$$T_t=T_c+\frac{C^2}{4aB}<T_+. \tag{15.3.23}$$

在 $T=T_t$ 处系统有两个稳定的极小值, 分别对应于 $\eta=0$ 和 $\eta\neq0$. 在温度 T_t 时发生了一个真正的相变. 此时序参量的跃变为

$$\Delta\eta=-\frac{C}{2B}. \tag{15.3.24}$$

在 $T\leqslant T_c$ 之后, 绝对失稳出现. 因为 $\partial^2\Phi/\partial\eta^2=0$, 故 T_c 是 $\eta=0$ 的失稳分解点. 也就是说, T_c 是高对称相的绝对失稳极限. 根据 (15.3.18) 式的平衡条件, 由 (15.3.20) 式可得, $\eta=-3C/4B$. 于是我们得到结论, Φ 展开式中三阶项的出现使得相变成为一级相变.

§15.3.4 序参量和应变的耦合

在结构相变中, 也许会发生序参量 η 和应变 ε 的耦合. 在一些简单的情形中可以采用包含 $\eta^2\varepsilon$ 项的互作用模型. 我们还可以在自由能中加入一项弹性势能项, 故系统的自由能为

$$\Phi = \Phi_0 + a(T - T_\mathrm{c})\eta^2 + B\eta^4 + J\eta^2\varepsilon + \frac{1}{2}K\varepsilon^2, \tag{15.3.25}$$

式中 J 为耦合常数, 它非常小, K 为弹性常数, 并假设在 T_c 附近二者均与温度无关.

自由能极小条件 $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ 给出

$$a(T - T_\mathrm{c}) + 2B\eta^2 + J\varepsilon = 0. \tag{15.3.26}$$

此外, 变量 ε 的状态方程如下

$$\sigma = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon}\right)_{\eta,T} = J\eta^2 + K\varepsilon. \tag{15.3.27}$$

无外应力时 $\sigma = 0$. 在相变温度 T_c 以下可得参量的自发值为

$$\varepsilon = -\frac{J\eta^2}{K}, \tag{15.3.28}$$

和

$$\eta^2 = -\frac{a(T - T_\mathrm{c})}{2B^*}, \tag{15.3.29}$$

而

$$B^* = B - \frac{J^2}{2K}. \tag{15.3.30}$$

可见, 平衡值 ε 与温度成线性关系.

从 (15.3.27) 式可得极化率的倒数

$$\chi^{-1} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon}\right)_{\sigma=0} = K + 2J\eta\left(\frac{\partial\eta}{\partial\varepsilon}\right)_{\sigma=0}. \tag{15.3.31}$$

我们可以看到, 模型 (15.3.25) 式在相变点处给出一个不连续的跃变, 即

$$\chi^{-1} = K, \text{ 当 } T > T_\mathrm{c}; \tag{15.3.32}$$

和

$$\chi^{-1} = K - \frac{J^2}{2B}, \text{ 当 } T < T_\mathrm{c}. \tag{15.3.33}$$

图 15.3.6 描述了自由能 (15.3.25) 式所确定的二级相变中极化率的温度依赖关系. 很明显, 在 T_c 处有一个有限的跃变.

考虑对序参量 η 引入一个共轭场 h, 定义如下

$$h = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\right)_{\varepsilon,T} = 2a(T - T_{\mathrm{c}})\eta + 4B\eta^3 + 2J\eta\varepsilon. \tag{15.3.34}$$

其极化率的倒数是

$$\chi_\eta^{-1} = 2a(T - T_{\mathrm{c}}) + 12B\eta^2 + 2J\varepsilon. \tag{15.3.35}$$

在 T_{c} 以上, $\eta = 0$, $\varepsilon = 0$, 所以

$$\chi_\eta^{-1} = 2a(T - T_{\mathrm{c}}). \tag{15.3.36}$$

在 T_{c} 以下, (15.3.28) 式和 (15.3.29) 式中的 η 和 ε 各取平衡值, 则

$$\chi_\eta^{-1} = 4a\frac{B}{B^*}(T_{\mathrm{c}} - T). \tag{15.3.37}$$

可见, 极化率满足 Curie-Weiss 定律. 从上述结果可以看到, 对应于 η 的极化率在相变温度 T_{c} 处发散, 而在模型 (15.3.25) 式中对应于 ε 的极化率仍然保持有限.

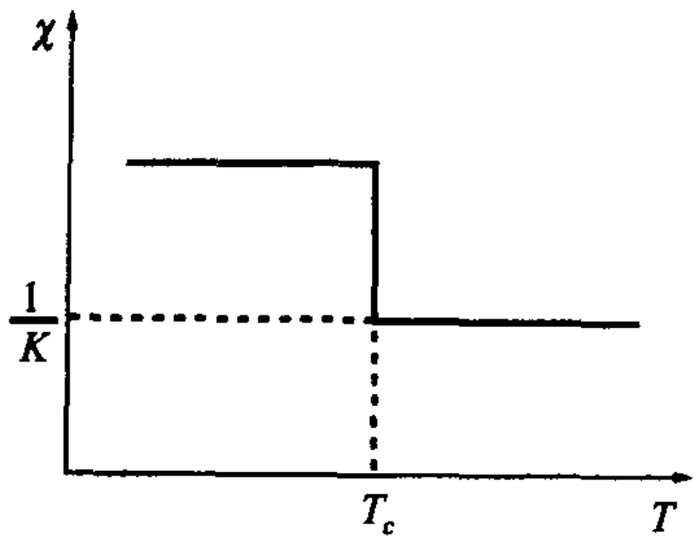


图 15.3.6 应变和序参量耦合模型中极化率 χ 与温度 T 的关系曲线

上述结论对应于序参量和应变耦合很弱的情形. (15.3.25) 式描述了一个二级相变. 若耦合很强, 则有所不同. 我们可把 (15.3.28) 式代入 (15.3.25) 式, 则自由能为

$$\Phi = \Phi_0 + a(T - T_{\mathrm{c}})\eta^2 + B^*\eta^4. \tag{15.3.38}$$

这一表达式就像是 (15.2.6) 式中单分量序参量的自由能, 但是 B 变成了 B^*. 无疑若 $B > B^* > 0$, 相变仍为二级的. 然而若耦合强到使得 $B^* < 0$, 那么高对称相不再稳定, 自由能中应包含更高阶项, 如 $D\eta^6$, 从而 η–ε 的耦合使得相变级次从二级变为一级.

§15.4 结构相变中对称性的改变

在分析晶体的结构相变时, Landau 理论中关于对称性的考虑是最重要的. 这时研究晶体的空间对称群就很有必要. 随温度下降, 一系列的结构失稳将出现. 当 $T < T_{\mathrm{c}}$ 时, 晶体的对称性由高变低. 我们将用一个广义的多分量序参量来描述结构相变中的对称破缺.

§15.4.1 密度函数和表示理论

当相变引起对称元素减少时, 晶体的对称性就下降. 这种对称性的降低会导致新的晶体结构. 理论分析应列举出从一种晶体结构经过相变能产生的所有晶体结构类型, 并且要分析低对称相的空间群是如何包含在高对称相的空间群中的.

我们可以从密度函数 $\rho(\boldsymbol{r})$ 出发来描述晶体的结构并分析晶体的对称性. 具体而言, $\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 可以代表在 $\boldsymbol{r}$ 处体积元 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 中找到的电子数.

初始高对称相用对称群 $\mathcal{G}_0$ 来描述, 此时系统的密度函数 $\rho_0(\boldsymbol{r})$ 在所有的对称操作下是不变的. 在 T_c 以下靠近 T_c 处, 低对称相的密度函数为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_0(\boldsymbol{r}) + \delta\rho(\boldsymbol{r}), \tag{15.4.1}$$

式中 $\delta\rho$ 为从高对称相变到低对称相时密度函数的改变. 因为在二级相变中状态是连续变化的, 新相对称性的降低仅仅是因为失去了部分对称元素, 故群 $\mathcal{G}$ 是原始群 $\mathcal{G}_0$ 的子群, 即 $\mathcal{G} \subset \mathcal{G}_0$.

Landau 提出了在二级相变中分析系统对称性改变的方法. 这种方法是将密度函数 $\rho(\boldsymbol{r})$ 或 $\delta\rho(\boldsymbol{r})$ 用初始群 $\mathcal{G}_0$ 的不可约表示的基函数 ψ_i 的完备集来展开,

$$\delta\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\nu}{}' \sum_{i} \eta_i^\nu \psi_i^\nu, \tag{15.4.2}$$

此处 ν 代表不同的不可约表示, i 代表同一种不可约表示的不同基函数. 求和 $\sum_\nu{}'$ 中不包括恒等表示, 因为恒等表示依然保持 $\mathcal{G}_0$ 的对称性. 通常二级相变仅与一个不可约表示有关, 所以密度函数可被约化为

$$\delta\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{d} \eta_i \psi_i(\boldsymbol{r}), \tag{15.4.3}$$

式中 d 代表不可约表示的维数. η_i 是展开系数, 它与坐标无关, 但与温度 T 和压力 P 有关. 可以合理地把集合 $\eta = \{\eta_1, \cdots, \eta_d\}$ 看作矢量序参量. 其关于不可约表示的变换性质与基函数相同. 在高对称相, $T > T_\mathrm{c}$, 所有的 $\eta_i = 0$, 但当 $T < T_\mathrm{c}$ 时, 至少有一些系数不为零. 因为密度函数在相变点 $T \to T_\mathrm{c}$ 处连续变化, 所以系数 η_i 趋于零, 即在 T_c 附近 η_i 可视作小量. (15.4.3) 式的物理意义是说, 有序相是由晶体结构的由一个不可约表示描述的特定密度涨落的冻结产生的.

问题在于处理晶体的结构相变时, 如何找出空间群的不可约表示. 一种成功的方法是采用调制波矢. 空间群的不可约表示由通过倒格矢定义的波矢来划分. 和正格矢所对应的波矢 $\boldsymbol{k}$ 均处于初基单胞之内. 利用这些波矢的对称性, 就有可能对所有属于 Brillouin 区的点进行分类.

Brillouin 区中某些点被称为 Lifshitz 点, 这些点具有特别高的对称性, 即对称群中的对称操作使这些点不变或变为一个等价点. 空间群 $\mathcal{G}$ 不可约表示的构造与

其元素 g 对某个波矢 $\boldsymbol{k}$ 的操作结果有关. 空间群 $\mathcal{G}_0$ 的点式对称元素 (旋转与反映) 使 $\boldsymbol{k}$ 不变, 即

$$g\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}, \tag{15.4.4}$$

而 $\mathcal{G}_0$ 的非点式对称元素 (滑移反映面与螺旋轴) 则将使 $\boldsymbol{k}$ 转变为一等效波矢, 仅差一倒格矢

$$g\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}. \tag{15.4.5}$$

这些元素构成 $\mathcal{G}_0$ 的一个子群 $\mathcal{G}_{\boldsymbol{k}}$, 称为波矢群. 波矢群 $\mathcal{G}_{\boldsymbol{k}}$ 的不可约表示是由波矢 $\boldsymbol{k}$ 和表示数 ν 来表征的. 整个空间群的不可约表示由一个标记为 $\{\boldsymbol{k}^*\}$ 的波矢星来区分. 我们可以把一个波矢星看作一套不等价的波矢, 这些波矢是由空间群的所有元素作用于某个波矢上所得的, 其中每个波矢都被称作星的一个臂 $\boldsymbol{k}_L$. 它可从对称元素 g_L 作用于某个波矢 $\boldsymbol{k}$ 上而得, 即

$$\boldsymbol{k}_L = g_L\boldsymbol{k}. \tag{15.4.6}$$

这些元素是群 $\mathcal{G}_0$ 关于子群 $\mathcal{G}_{\boldsymbol{k}}$ 陪集分解的表示元素, 即

$$\mathcal{G}_0 = \sum_{L=1}^{l_{\boldsymbol{k}}} g_L\mathcal{G}_{\boldsymbol{k}}. \tag{15.4.7}$$

波矢星臂的数目 $l_{\boldsymbol{k}}$ 明显等于在群 $\mathcal{G}_0$ 中子群 $\mathcal{G}_{\boldsymbol{k}}$ 的指标.

群 $\mathcal{G}_{\boldsymbol{k}}$ 的不可约表示的基函数具有 Bloch 函数的形式

$$\psi^{\nu}_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r}) = u^{\nu}_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{15.4.8}$$

此处 $u^{\nu}_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r})$ 具有晶格周期性. 在群 $\mathcal{G}_{\boldsymbol{k}}$ 的群元 g 的操作下, $\psi^{\nu}_{\boldsymbol{k}\lambda}$ $(\lambda = 1, 2, \ldots, d_\nu)$ 按下式变换

$$g\psi^{\nu}_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mu=1}^{d_\nu} \Gamma^{\nu}_{\boldsymbol{k}\mu\lambda}(g)\psi^{\nu}_{\boldsymbol{k}\mu}. \tag{15.4.9}$$

整个群 $\mathcal{G}$ 的不可约表示基函数可由波矢星臂 $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2, \cdots, \boldsymbol{k}_{l_{\boldsymbol{k}}}$ 所规定的 Bloch 函数集 $\{\psi^{\nu}_{\boldsymbol{k}_1\lambda}\}, \{\psi^{\nu}_{\boldsymbol{k}_2\lambda}\}, \cdots, \{\psi^{\nu}_{\boldsymbol{k}_{l_{\boldsymbol{k}}}\lambda}\}$ 来构成. 我们注意到, $\boldsymbol{k}$ 决定了 (15.4.3) 式中 $\psi_i(\boldsymbol{r})$ 和 $\delta\rho(\boldsymbol{r})$ 的平移对称性, 即新相的晶格的对称性质.

§15.4.2 自由能泛函

对基于密度函数描述的结构相变, 晶体的自由能表示式可写成

$$\Phi = \Phi(P, T, \rho(\boldsymbol{r})). \tag{15.4.10}$$

自由能的泛函形式也可以像 (15.4.3) 式那样, 用不可约表示来变换. 这里我们固定 ψ_i, 而让 $\{\eta_i\}$ 在 $\mathcal{G}$ 的操作下变换, 则

$$\Phi = \Phi(P, T, \{\eta_i\}), \tag{15.4.11}$$

这里 η_i 可由平衡条件得到. 因为不可约表示的基函数的系数 η_i 可定义为多分量序参量, 其数目与不可约表示的维数相同, 故 §15.2 节中的理论图像仍然有用. 很明显, $T \geqslant T_c$ 时, $\delta\rho = 0$, 所有的 $\eta_i = 0$. 这就是高对称相. 然而, 当 $T < T_c$ 时, $\delta\rho \neq 0$, 因此至少有一个 $\eta_i \neq 0$, 表明低对称相出现了. 当 T 趋向于 T_c 时, $\delta\rho \to 0, \eta_i \to 0$.

靠近临界温度时, Φ 可展开为 $\{\eta_i\}$ 的级数形式. 因为晶体的自由能明显地与坐标系的选择无关, 故它在任何坐标变换, 特别是群 $\mathcal{G}$ 的对称变换下不变. 于是 Φ 关于 η_i 级数项的展开式中只包含那些有合适幂指数的不变项组合. 这相应于构造一个由多分量序参量的幂级数构成的多项式展开. 从群的非单位不可约表示的变换不能得出任何线性不变量, 否则, 该表示将包含单位表示, 即可约化. 在每个不可约表示中, 根据在群 $\mathcal{G}$ 的对称操作下 $\{\eta_i\}$ 的变换, 只能有一个二阶不变量 $\sum_i \eta_i^2$. 至于高阶项, 如三阶、四阶项序参量展开式均为相应序参量的不变多项式. 引入归一化定义

$$\eta_i = \eta\gamma_i, \ \sum_i \gamma_i^2 = 1, \tag{15.4.12}$$

则

$$\eta^2 = \sum_i \eta_i^2. \tag{15.4.13}$$

$\{\gamma_i\}$ 描述了有序态的对称性, 而标量 η 是有序性的量度. 当 $T > T_c$ 时, η 为零; 当 T 在 T_c 以下并降低时, η 从零开始连续增加. 展开自由能至序参量的四阶项,

$$\Phi = \Phi_0(P, T) + \eta^2 A(P, T) + \eta^3 \sum_\alpha C_\alpha(P, T) I_\alpha^{(3)}(\gamma_i) + \eta^4 \sum_\alpha B_\alpha(P, T) I_\alpha^{(4)}(\gamma_i), \tag{15.4.14}$$

$I_\alpha^{(3)}$, $I_\alpha^{(4)}$ 是由 γ_i 构成的第三、第四阶多项式, 对 α 的求和显示了由 γ_i 构成的独立不变量的个数.

我们可采用类似于 §15.2 节中的基本 Landau 理论来分析, 例如, 写出 Φ 展开式中的主要项

$$\Phi = \Phi_0 + A(P, T) \sum_i \eta_i^2 = \Phi_0 + A(P, T)\eta^2. \tag{15.4.15}$$

根据自由能极小条件 $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ 和 $\partial^2\Phi/\partial\eta^2 > 0$, 可知在 $T > T_c$ 时, 为使序参量 η_i 的值等于零, 应有二阶项系数 $A > 0$; 当 $T < T_c$ 时, $A < 0$, 有序态出现, 至少有一个 η_i 不为零.

§15.4.3 Landau 判据

Landau 理论的一般方案使我们可以找到从初始相通过二级相变所能达到的所有可能的有序相. 相应的分析就是把自由能展为序参量的多项式, 这些序参量可根据某个群的不可约表示来变换, 接下来用能量极小条件, 找出稳定相. Landau 本人从一般的形式上提出并解决了一个问题, 即什么样的初始群不可约表示不能产生二级相变. 正如 §15.3.3 节所述, 自由能中三阶项的出现将导致一级相变. 因此, 若限制某种不可约表示仅描述二级相变, 就要求该不可约表示不能产生由系数 γ_i 组成的三阶不变量. 事实上, 从相变点本身应稳定的条件, 我们有 Landau 判据

$$I_\alpha^{(3)}(\gamma_i) = 0, \tag{15.4.16}$$

或者说, (15.4.15) 式中不能有三次项且四次项必为正.

下面我们给以略微详细的讨论. 在 $T = T_c^-$ 时, $A(P, T_c) = 0$, 故序参量的二阶项消失. 此时自由能为

$$\Phi = \Phi_0 + \eta^3 C_\alpha(P,T) I_\alpha^{(3)}(\gamma_i) + \eta^4 B_\alpha(P,T) I_\alpha^{(4)}(\gamma_i). \tag{15.4.17}$$

这里为了简洁, 仅列出三阶、四阶序参量各一个. 根据平衡条件 $\partial\Phi/\partial\eta = 0$, 有

$$3I_\alpha^{(3)}(\gamma_i) C_\alpha(P,T)\eta^2 + 4I_\alpha^{(4)}(\gamma_i) B_\alpha(P,T)\eta^3 = 0, \tag{15.4.18}$$

故得到一个解

$$\eta = 0, \ \rightarrow \Phi = \Phi_0, \tag{15.4.19}$$

对应于高对称相; 而解

$$\eta = -\frac{3I_\alpha^{(3)}(\gamma_i) C_\alpha(P,T)}{4I_\alpha^{(4)}(\gamma_i) B_\alpha(P,T)}, \ \rightarrow \Phi = \Phi_0 - \frac{3^2}{4^3}\frac{[I_\alpha^{(3)}(\gamma_i) C_\alpha(P,T)]^4}{[I_\alpha^{(4)}(\gamma_i) B_\alpha(P,T)]^3}. \tag{15.4.20}$$

代表低对称相. 我们必须假设

$$B_\alpha(P,T) I_\alpha^{(4)}(\gamma_i) > 0, \tag{15.4.21}$$

否则

$$B_\alpha(P,T) I_\alpha^{(4)}(\gamma_i) < 0 \ \rightarrow \Phi > \Phi_0,$$

或

$$B_\alpha(P,T) I_\alpha^{(4)}(\gamma_i) = 0 \ \rightarrow \Phi \rightarrow -\infty,$$

均不合理, 无稳定解. 因此很显然, $T = T_c^-$ 时, $\eta \neq 0$, 序参量从 0 跃变到 $-3I_\alpha^{(3)} C_\alpha / 4I_\alpha^{(4)} B_\alpha$. 这代表一个二级相变, 除非 $3I_\alpha^{(3)} C_\alpha = 0$. 因为 $C_\alpha(P,T) = 0$ 并不是一般

情况, 所以我们要求 (15.4.17) 式得到满足, 且有

$$\Phi = \Phi_0 + \eta^2 A(P,T) + \eta^4 \sum_\alpha B_\alpha(P,T) I_\alpha^{(4)}(\gamma_i). \tag{15.4.22}$$

根据上面的分析, 我们可以总结出一些二级相变的 Landau 判据. 首先, 低对称相的对称群 $\mathcal{G}$ 必须是初始高对称相的对称群 $\mathcal{G}_0$ 的子群; 其次, 自由能中无序参量的三次项. 值得注意的是, 这是发生连续相变的必要条件, 而不是充分条件. 换言之, 实际发生的连续相变必须满足 Landau 判据; 而满足 Landau 判据却不一定是连续相变, 仍可能是一次相变, 如 §15.3.2 所述的 Landau-Devonshire 模型即为一例. 此外, 两个均匀相之间的连续相变中应该没有 Lifshitz 不变量, 这将在下一节中讨论.

§15.4.4 Lifshitz 判据

原始的 Landau 理论假定从相变中得到的有序相应为均匀的. Lifshitz 认为, 如果自由能包括了序参量关于坐标微商的项, 也许会产生空间不均匀的相. 由序参量对坐标微商组成的一种线性项被称为 Lifshitz 不变量.

我们已讨论了在媒质中均匀有序化的情况, 即 η 在各处有同一值的情况. 而当讨论热力学涨落有显著影响的情况时, 要引入自由能密度函数 φ,

$$\varphi = \varphi(P, T, \eta_i(\boldsymbol{r}), \nabla\eta_i(\boldsymbol{r})). \tag{15.4.23}$$

为简化起见, 上式只包含一阶微商 $\nabla\eta_i(\boldsymbol{r})$. 注意 $\eta_i(\boldsymbol{r})$ 是一个局域量. 系统自由能为

$$\Phi = \int \varphi(P, T, \eta_i(\boldsymbol{r}), \nabla\eta_i(\boldsymbol{r}))\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{15.4.24}$$

我们仍然采用调制波矢的图像. 当一个固体失去它的空间均匀性时, 波矢 $\boldsymbol{k}$ 的连续改变会引起相变. 对于均匀相变, 在相变点 T_c, 只有一个特征波矢 $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_0$ 满足 $A(\boldsymbol{k}_0) = 0$, 且对应 Φ 取极小值, 以使新相稳定. 关于 k_0 周期性的新相的自由能应在 k_0 附近取极小值. 然而, 若为非均匀相, 我们应考虑

$$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{\kappa}, \tag{15.4.25}$$

其中 $\boldsymbol{\kappa}$ 为小量, $1/\boldsymbol{\kappa}$ 提供了一种空间调制, 即宏观非均匀性. 从而序参量 η 变成了空间缓变的函数, 自由能将包含由 $\partial\eta_i/\partial x_p$ 和 $\eta_j\partial\eta_i/\partial x_p$ 构成的项, 这里 $i, j = 1, 2, \cdots, d$, 而 $p = 1, 2, 3$, 各代表序参量和空间坐标的分量数. 在一级近似中,

自由能密度为

$$\varphi\left(P,T,\eta_i,\frac{\partial\eta_i}{\partial x_p}\right) = \varphi_0(P,T,\eta_i)+\sum_{ip}U_{i,p}(P,T)\frac{\partial\eta_i}{\partial x_p}+ \frac{1}{2}\sum_{ijp}V_{ijp}(P,T)\left[\eta_i\frac{\partial\eta_j}{\partial x_p}+\eta_j\frac{\partial\eta_i}{\partial x_p}\right]+ \frac{1}{2}\sum_{ijp}V_{ijp}(P,T)\left[\eta_i\frac{\partial\eta_j}{\partial x_p}-\eta_j\frac{\partial\eta_i}{\partial x_p}\right]+\cdots \tag{15.4.26}$$

其中 φ_0 不包含序参量的微商. (15.4.26) 式中的一个展开系数定义为

$$U_{ip}(P,T)=\partial\Phi\Big/\partial\left(\frac{\partial\eta_i}{\partial x_p}\right), \tag{15.4.27}$$

由平衡条件, 它应为零; 另一个展开系数为

$$V_{ijp}(P,T)=\partial^2\Phi\Big/\partial\eta_i\partial\left(\frac{\partial\eta_i}{\partial x_p}\right). \tag{15.4.28}$$

很明显

$$\int\left(\eta_i\frac{\partial\eta_j}{\partial x_p}+\eta_j\frac{\partial\eta_i}{\partial x_p}\right)\mathrm{d}x_p\sim\eta_i\eta_j,$$

该项可包含于 (15.4.26) 式的第一项中. 所以总自由能为

$$\Phi=\int\varphi\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\int\varphi_0\mathrm{d}\boldsymbol{r}+\frac{1}{2}\sum_{ijp}V_{ijp}(P,T)\int\left(\eta_i\frac{\partial\eta_j}{\partial x_p}-\eta_j\frac{\partial\eta_i}{\partial x_p}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \tag{15.4.29}$$

这里项 $(\eta_i\partial\eta_j/\partial x_p-\eta_j\partial\eta_i/\partial x_p)$ 被称为 Lifshitz 不变量, 它不能通过积分变换到 $\eta_i\eta_j$, 故它将在非均匀结构的相变中有重要作用.

从 $\partial\eta_i/\partial x_p$ 作为独立变量的稳定性条件可得,

$$\delta\Phi/\delta(\partial\eta_j/\partial x_p)=\sum_i V_{ijp}\eta_i(\boldsymbol{r})=0. \tag{15.4.30}$$

这是一组线性方程. 在低对称相, $\eta_i(\boldsymbol{r})$ 并不全为零, 所以对于固定的 p $(p=1,2,3)$, 系数矩阵 $V^{(p)}=\{V_{ijp}\}$ 应满足

$$|V^{(p)}|=0. \tag{15.4.31}$$

因为 V_{ijp} 是 P 和 T 的函数, 故 $|V^{(p)}|=0$ 具有偶然性. 通常我们可要求

$$\sum_{ijp}V_{ijp}\int\mathrm{d}x_p\left[\eta_i\frac{\partial\eta_j}{\partial x_p}-\eta_j\frac{\partial\eta_i}{\partial x_p}\right]=0. \tag{15.4.32}$$

这就是 Lifshitz 判据, 即不存在 Lifshitz 不变量是产生均匀相之间的相变的必要条件.

Lifshitz 还证明了, 只有 Γ 点和 Brillouin 区边界上有高对称性的 $\boldsymbol{k}$ 点才与二级相变有关. 根据他的讨论, 新相的波矢是初始相波矢的真分数. 于是我们可写出

$$\boldsymbol{a}_i' = \sum_{ij} l_{ij}\boldsymbol{a}_j,\ (i,j=1,2,3), \tag{15.4.33}$$

其中 $\boldsymbol{a}_i$ 是初始相的基矢, $\boldsymbol{a}_j'$ 是新相的基矢, l_{ij} 是整数.

Lifshitz 条件也被称为均匀条件, 它意味着不可能有从高温均匀相到低温非均匀相的相变, 除非 Lifshitz 条件不满足. 这时 $\Phi < \int \varphi_0 \mathrm{d}\boldsymbol{r}$, 非均匀相会具有比均匀相更低的自由能. 在这种情况下, 失去宏观均匀性的晶体状态是稳定的, 故无公度相 (incommesurable phase) 出现了. 我们将在 §16.2.3 中讨论公度 – 无公度相变.

顺便说一句, 我们应注意到, (15.4.30) 式中 Φ 仅展至一阶微商, 所以 Lifshitz 条件不十分严格. 更高阶的展开式可用于畴结构的研究中, 其中一例就是超导相的 Ginzburg-Landau 自由能

$$\varphi(P,T,\eta,\nabla\eta) = \varphi_0(P,T,\eta) + K(\nabla\eta)^2, \tag{15.4.34}$$

其中 $K>0$. 总自由能为

$$\Phi = \int \varphi(P,T,\eta,\nabla\eta)\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \tag{15.4.35}$$

根据自由能的极小条件, 就可以确定序参量的空间分布和畴结构.

参考文献

[1] Landau L D, Lifshitz E M. Statistical Physics I. Oxford: Pergomon Press, 1980. Chapter 15

[2] Tolédano J C, Tolédano P. The Landau Theory of Phase Transitions. Singapore: World Scientific, 1987

[3] Izyumov Y A, Syromyatnikov V N. Phase Transitions and Crystal Symmetry. Dordrecht: Kluwer Academic, 1990

[4] Yeomans J M. Statistical Mechanics of Phase Transitions. Oxford: Clarendon Press, 1992

[5] Fujimoto M. The Physics of Structural Phase Transitions. New York: Springer-Verlag, 1997

[6] Blinc R, Zeks B. Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics. Amsterdam: North-Holland, 1974

[7] 冯端等. 金属物理学 第二卷: 相变. 北京: 科学出版社, 2000

第十六章　晶体、准晶和液晶

晶体、准晶和液晶的结构在第一编中已经讨论过了. 它们都是空间平移和取向对称性破缺的结果. 本章我们将阐明这些结构形成的物理机制. Landau 理论可以说是考察这方面问题的第一步, 进一步的处理则需要更多的微观理论.

§16.1　液 – 固相变

从均匀各向同性的液相出发, 逐渐降低温度, 液体中将会出现质量或组分的密度波. 在一个确定的温度以下, 密度波的一些模式被锁定, 有序的固体就形成了. 原则上, 人们希望通过考虑组成原子的实际电子性质, 从第一性原理计算来解释这些结构. 不过, 这样的关于晶体稳定性的计算到目前为止还不太可能. 因此, 有关稳定性的理解都是唯象的. 在讨论从一个具有完全平移和旋转对称性的液相由凝聚产生的有序相的稳定性方面, Landau 相变理论构成了一个基本的框架.

§16.1.1　基于密度波的自由能展开

考虑具有对应于 Euclid 群的全部平移和旋转对称性的二维或三维液体. 液相可以凝结为固相, 我们要问在低温下什么样的有序结构是可能产生的.

在均匀各向同性的液相中, 密度函数 ρ_0 是一个常数. 温度降低后, 初始的高对称性被破坏. 在转变点, $\rho_0 \to \rho_0 + \delta\rho = \rho$, 其中 $\delta\rho$ 和 ρ 具有有序固体的对称性. 根据 Landau 理论, 凝聚相可以用一个对称破缺的序参量来描述, 它根据液相对称群的一个不可约表示来变换. 由于平移群的不可约表示用波矢 $\boldsymbol{k}$ 来标记, 故低温有序相的密度可写作

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_0 + \sum_{\boldsymbol{k}} \rho_{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{16.1.1}$$

用波矢 $\boldsymbol{k}$ 标记的复常数 $\rho_{\boldsymbol{k}}$ 是相变的序参量. $\rho(\boldsymbol{r})$ 是实数的要求给出

$$\rho_{\boldsymbol{G}} = \rho^*_{-\boldsymbol{G}}, \tag{16.1.2}$$

符号 * 表示复共轭. 为确定实际上哪种结构是稳定的, 可将自由能对可能的序参量 $\rho_{\boldsymbol{k}}$ 展开. 由于系统具有旋转对称性, 自由能仅与波矢的大小 $|\boldsymbol{k}|$ 有关, 而与方向无关. 总的来说, 对应于具有单一长度的波矢的序参量具有重要性. 将 $\boldsymbol{k}$ 固定为倒格矢 $\boldsymbol{G}$ 也就是理所当然的, $\rho_{\boldsymbol{G}}$ 是密度的 Fourier 分量.

固体的自由能是 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的函数, 即 $\Phi = \Phi(P, T, \rho(\boldsymbol{r}))$, 在相变点附近, 可以展开为 $\rho_{\boldsymbol{G}}$ 的级数, 即

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \cdots \tag{16.1.3}$$

其中 Φ_0 为液相自由能, $n \neq 0$ 的 Φ_n 包括 $\rho_{\boldsymbol{G}_1}\rho_{\boldsymbol{G}_2}\cdots\rho_{\boldsymbol{G}_n}$ 形式的项. 显而易见, 允许出现的 Φ_n 只能包括满足下式的项

$$\boldsymbol{G}_1 + \boldsymbol{G}_2 + \cdots + \boldsymbol{G}_n = 0. \tag{16.1.4}$$

实际上, 在初始坐标系的任何变换下, Φ 都不变, 即在坐标变换 $\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}$ 下应有

$$\rho_{\boldsymbol{G}_1}\rho_{\boldsymbol{G}_2}\cdots\rho_{\boldsymbol{G}_n} = \rho_{\boldsymbol{G}_1}\rho_{\boldsymbol{G}_2}\cdots\rho_{\boldsymbol{G}_n}\exp\left[\mathrm{i}(\boldsymbol{G}_1 + \boldsymbol{G}_2 + \cdots + \boldsymbol{G}_n)\cdot\boldsymbol{R}\right].$$

因为 $\boldsymbol{R}$ 是任意选取的常矢量, 故 (16.1.4) 式必须满足.

方程 (16.1.4) 式给出了关于可能的波矢的基本约束条件. 取 $n = 1$, 我们有一阶项 $\boldsymbol{G}_1 = 0$, 因此 $\Phi_1 = 0$. 这与上一章给出的自由能极小是一致的. 对二阶项, $n = 2$, $\boldsymbol{G}_1 = -\boldsymbol{G}_2$, 因此 Φ_2 满足

$$\Phi_2 = \sum_{\boldsymbol{G}} A_{\boldsymbol{G}}|\rho_{\boldsymbol{G}}|^2, \tag{16.1.5}$$

$A_{\boldsymbol{G}}$ 为常数, 依赖于压力 P 和温度 T. 由于液体是各向同性的, $A_{\boldsymbol{G}}$ 只依赖于矢量 $\boldsymbol{G}$ 的大小, 而与方向无关. 另一方面, 在相变点附近, 我们可以预期出现的密度波相应于有确定波长的一个平面波, 系数 $A_{\boldsymbol{G}}$ 可简写为 A, 于是有

$$\Phi_2 = A\sum_{\boldsymbol{G}}|\rho_{\boldsymbol{G}}|^2, \tag{16.1.6}$$

其中的求和只对方向不同的 $\boldsymbol{G}$ 进行.

三阶项具有如下形式

$$\Phi_3 = \sum_{\boldsymbol{G}_1\boldsymbol{G}_2\boldsymbol{G}_3} C_{\boldsymbol{G}_1\boldsymbol{G}_2\boldsymbol{G}_3}\rho_{\boldsymbol{G}_1}\rho_{\boldsymbol{G}_2}\rho_{\boldsymbol{G}_3}, \tag{16.1.7}$$

在每一项中

$$\boldsymbol{G}_1 + \boldsymbol{G}_2 + \boldsymbol{G}_3 = 0. \tag{16.1.8}$$

但正如前面已经指出的, 在相变点附近, 密度波应具有相同的周期, 因此第三项中的 $\boldsymbol{G}_1$, $\boldsymbol{G}_2$, $\boldsymbol{G}_3$ 具有相同的大小, 只是方向不同. (16.1.8) 式表明 $\boldsymbol{G}_1$, $\boldsymbol{G}_2$, $\boldsymbol{G}_3$ 应当构成一个等边三角形. 在所有三阶项中, 这些三角形具有相同的大小, 因为 $\boldsymbol{G}$ 由二阶项决定, 只有空间取向的差别. 由于液体的各向同性, 系数 $C_{\boldsymbol{G}_1\boldsymbol{G}_2\boldsymbol{G}_3}$ 只依赖于这些三角形的大小, 而不是取向. 因而三阶项中所有的 $C_{\boldsymbol{G}_1\boldsymbol{G}_2\boldsymbol{G}_3}$ 是相等的, 这里用 C 表示. 这样, 我们写出

$$\Phi_3 = C\sum_{\boldsymbol{G}_1\boldsymbol{G}_2\boldsymbol{G}_3}\rho_{\boldsymbol{G}_1}\rho_{\boldsymbol{G}_2}\rho_{\boldsymbol{G}_3}, \tag{16.1.9}$$

求和是对 $\boldsymbol{G}_1, \boldsymbol{G}_2, \boldsymbol{G}_3$ 进行的.

用相同的方法可以写出 Φ_4 和 Φ_5 等. 最后, 展开到五阶项自由能取以下形式

$$\begin{aligned}\Phi = \Phi_0 \quad + \quad & A(P,T)\sum_{\boldsymbol{G}}|\rho_{\boldsymbol{G}}|^2 + C(P,T)\sum_{|\boldsymbol{G}_i|=G}\rho_{\boldsymbol{G}_1}\rho_{\boldsymbol{G}_2}\rho_{\boldsymbol{G}_3} + \\ & B(P,T)\sum_{|\boldsymbol{G}_i|=G}\rho_{\boldsymbol{G}_1}\rho_{\boldsymbol{G}_2}\rho_{\boldsymbol{G}_3}\rho_{\boldsymbol{G}_4} + \\ & E(P,T)\sum_{|\boldsymbol{G}_i|=G}\rho_{\boldsymbol{G}_1}\rho_{\boldsymbol{G}_2}\rho_{\boldsymbol{G}_3}\rho_{\boldsymbol{G}_4}\rho_{\boldsymbol{G}_5}. \qquad (16.1.10)\end{aligned}$$

我们可以用上式讨论各种结构的稳定性. 一些可能结构的波矢组合如图 16.1.1 所示, 对它们将在下面两个小节中给予分析. 到时我们可以看到式中的三阶项在某些液 – 固相变中是很重要的. 三阶项破坏了连续相变的 Landau 条件, 所以液 – 固相变是一级的. 不过, 在处理这些一级相变时, Landau 理论依然很有效.

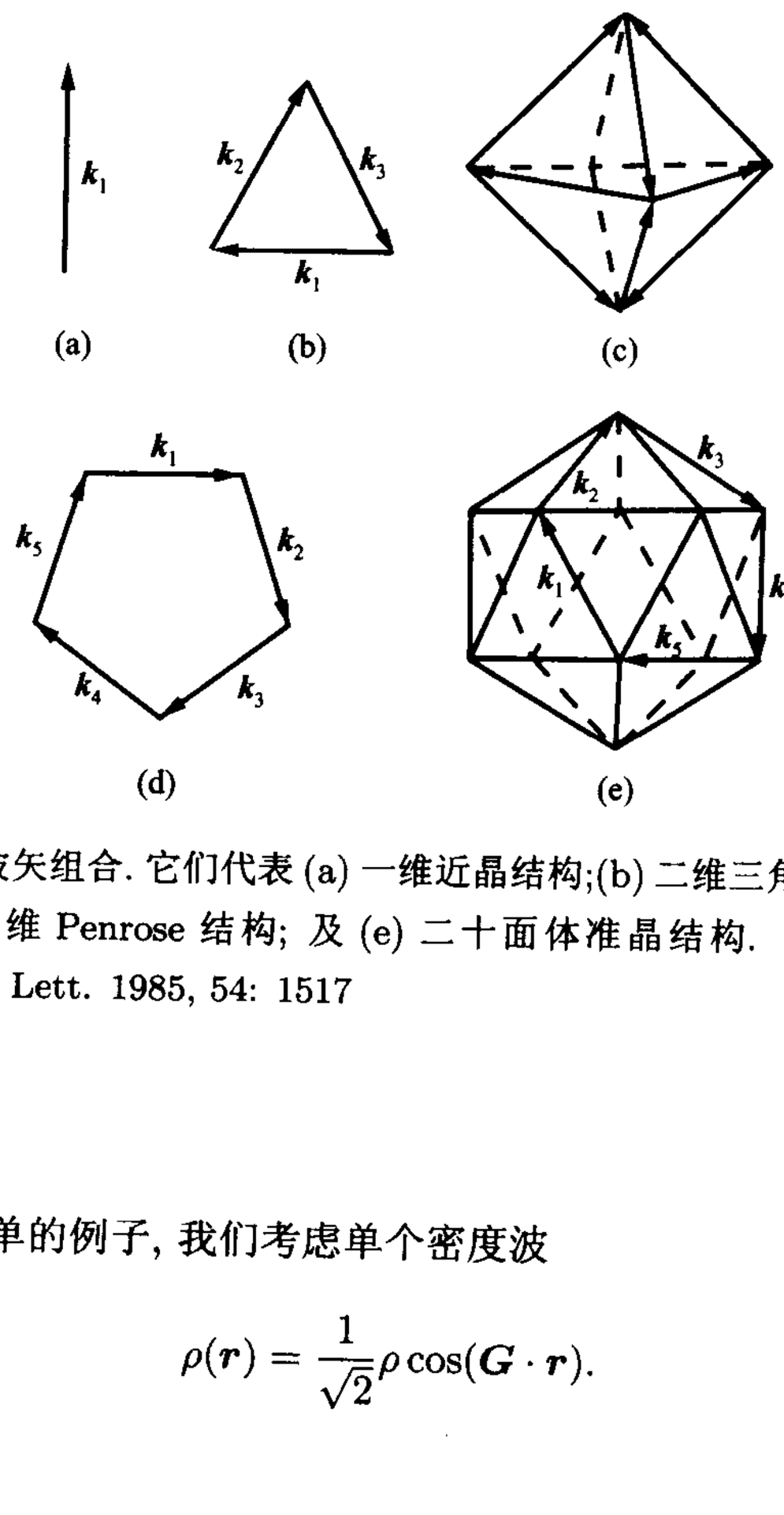


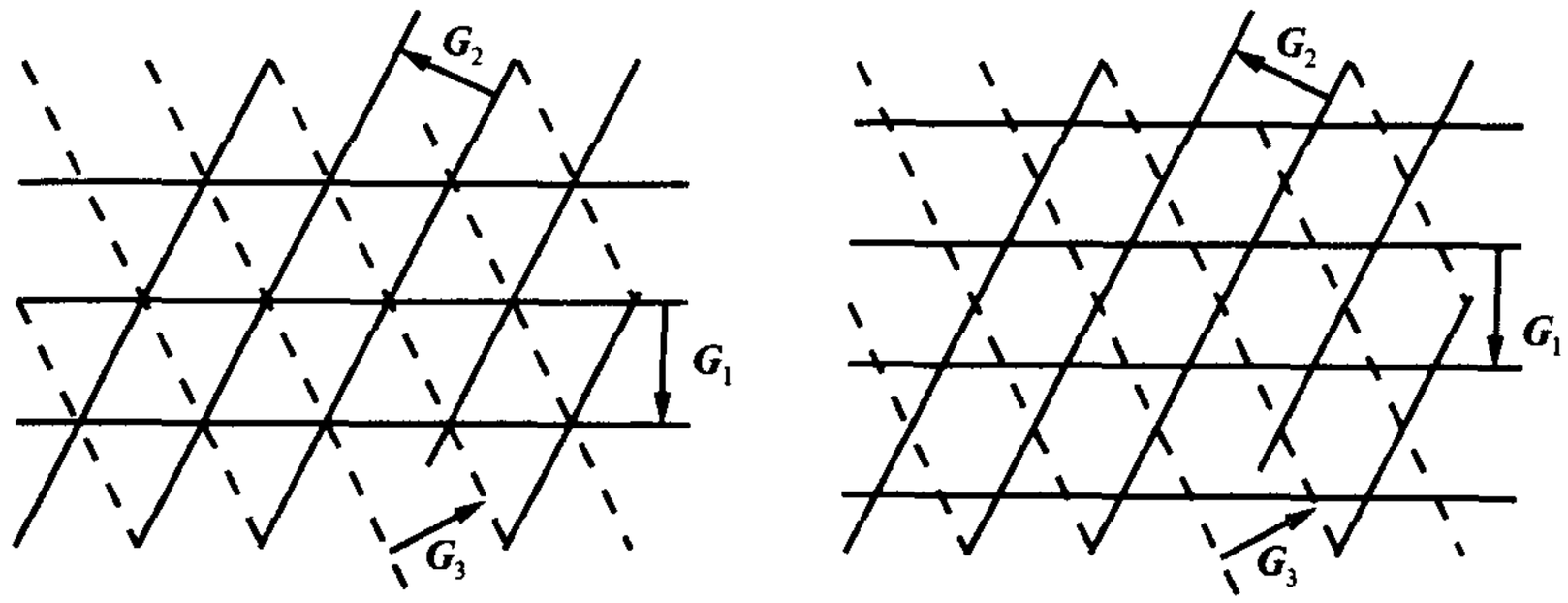
图 16.1.1 波矢组合. 它们代表 (a) 一维近晶结构;(b) 二维三角结构;(c)bcc 结构;(d) 二维 Penrose 结构; 及 (e) 二十面体准晶结构. 引自 P.Bak. Phys. Rev. Lett. 1985, 54: 1517

§16.1.2 结晶

作为一个最简单的例子, 我们考虑单个密度波

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\rho\cos(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}). \qquad (16.1.11)$$

它描述了一个波矢为 $\boldsymbol{G}$ 和 $-\boldsymbol{G}$ 的近晶型液晶, 如图 16.1.2(a). 它的平移不变性只在一个方向上被破坏. 因此, 自由能的极小由二阶项 (16.1.6) 决定.



(a) (b)

图 16.1.2 二维晶体的密度波

下面我们来考虑二维情况下的密度波. 对于晶体的形成, 很重要的一点就是不同的密度波之间的相对相位差. 利用自由能 (16.1.10) 式中的三阶项可以看到, 三个密度波相互叠加会组成等边三角形的结构, 见图 16.1.2(b) 式. 三阶项的作用就是把这三个波锁定在一起. 这里我们可以写出 $\rho_{\boldsymbol{G}_i} = (1/2\sqrt{3})\rho\exp(\mathrm{i}\theta_i)$, 于是密度分布为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\text{tria}} \frac{\rho}{\sqrt{3}} \cos(\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r} + \theta_i). \tag{16.1.12}$$

自由能的三阶项为

$$\Phi_3 = \frac{C}{3\sqrt{3}}\rho^3 \sum \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k). \tag{16.1.13}$$

若取 $C > 0$, 则可得 Φ_3 的极小值

$$\left(\Phi_3^{\text{tria}}\right)_{\min} = -\frac{2C}{3\sqrt{3}}\rho^3. \tag{16.1.14}$$

在二维情况下, 这种“三元 $\boldsymbol{G}$”的结构代表吸附在平滑衬底上的三角或蜂窝形的二维晶体, 比如在石墨表面上氩原子能够形成三角晶格 (图16.1.2). 在三维情况下将得到一种杆状结构, 它有二维周期性, 而在第三个方向上又有液体的平移对称性, 正如在溶致液晶中介相中观测到的结果.

对于各向同性的均匀介质, 倒格矢可以有很多种选择, 也就可以形成很多种三维晶体. 而具体形成哪种晶格, 就要看 Φ 表达式中的各项系数的组合了. 已经知道, 处在元素周期表左边的金属元素, 即 IA、IIA、IIIB-VIB 族元素, 除了 Mg, 以及绝大部分的镧系及锕系元素, 在接近但低于熔化曲线时, 都是 bcc 结构. 而在更低的温度下, 大部分又会转变为其它的结构. 在高温相中至少有 40 种元素是 bcc 结构.

因此可以设想, bcc 结构的形成受到一个普遍因素的制约. 这些结果应该从液相到固相转变时对称性考虑来理解. 直接推广 Landau 理论可以得到结论, 在熔化曲线附近相变的一级性质不是很显著时, bcc 结构会优先出现. 对于金属, 这是一种可能的情况, 因为金属在相变时其体积变化很小, 潜热也小于 $k_{\mathrm{B}}T$, 是弱一级相变. 这提供了一种对 bcc 结构成核过程的解释.

Alexander 和 McTague(1978) 指出[①], 如果六对倒格矢 $\pm\boldsymbol{G}_i$ 形成一个八面体, 如图 16.1.2(c), 自由能一般会降低. 这将导致形成三维体心立方结构. 这里 $\rho_{\boldsymbol{G}_i}$ 可以写成 $\rho_{\boldsymbol{G}_i} = (1/2\sqrt{6})\rho\exp(\mathrm{i}\theta_i)$, 而密度分布为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mathrm{octa}} \frac{\rho}{\sqrt{6}} \cos(\boldsymbol{G}_i \cdot \boldsymbol{r} + \theta_i), \tag{16.1.15}$$

上式的求和是对八面体中的各对倒格矢进行, 而高阶项都已忽略. 这个八面体有四对三角形的面, 每对面都对降低自由能有贡献. 六对矢量 $\boldsymbol{G}_i$ 不是线性无关的, 它们都可以表示成三个矢量的线性组合. 于是自由能的三次项可以表示成

$$\Phi_3 = \sum \frac{C}{6\sqrt{6}} \rho^3 \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k). \tag{16.1.16}$$

仍假定 $C > 0$, 则自由能的极小值为

$$\Phi_3 = -\frac{2C}{3\sqrt{6}} \rho^3. \tag{16.1.17}$$

由 Alexander 和 McTague 的理论我们可以理解, 为什么许多金属元素低于熔点的高温相一般都是 bcc 结构.

§16.1.3 准晶

正如在 §2.4 中已经提到的, $\mathrm{Al_{86}Mn_{14}}$ 合金的电子衍射谱中显示出二重、三重和五重对称, 它们是二十面体的点群对称. 这个二十面体有序化可以看成一个 6-$\boldsymbol{G}$ 结构, 对应于一个由组分密度波叠加形成的六维空间群. 所有六维空间群的操作都对应着实际三维晶体的对称操作. 衍射斑可以用六个 Miller 指数 $(n_1, \cdots, n_6)$ 标记, 衍射图样可以由六个线性无关的倒格矢 $\boldsymbol{G}_1, \cdots, \boldsymbol{G}_6$ 表征. 实际的原子或电子密度可以看成六个波矢为 $\boldsymbol{G}_i$ 的密度波及高阶谐波的叠加. 这里只有一种长度标度, 因为 $|\boldsymbol{G}_1| = |\boldsymbol{G}_2| = \cdots = |\boldsymbol{G}_6|$. 通过与实验比较可以判定, Mn-Al 合金的六维空间群是简立方结构.

Landau 理论本身允许二十面体对称性系统的存在和保持稳定.Alexander 和 McTague (1978) 预言了二十面体结构的存在. 并且, 二十面体结构的熔解是一级相变. 除了三维的二十面体, 一个略为简单的二维结构是由一个围成规则五边形的

[①]S.Alexander, J.McTague. Phys. Rev. Lett., 1978, 41: 702.

五个波矢 $\boldsymbol{G}_1,\cdots,\boldsymbol{G}_5$ 表征的密度波叠加形成的. 所得的有序结构具有五次旋转对称性, 而没有分立的平移不变性, 称之为广义 Penrose 结构. Penrose 结构由一个五维空间里有五重旋转轴的五维空间群刻画. 原则上, Penrose 结构可以在各向同性的均匀衬底上吸附的原子或分子层及三维的杆状液晶中看到. 下面我们用 Landau 理论来讨论一下 Penrose 结构和二十面体结构的稳定性①.

(16.1.10) 式中的五阶项有利于形成一种结构, 它由组成规则五边形的五个波矢表征的密度波构建而成, 如图 16.1.1(d). 写出 $\rho_i=(1/2\sqrt{5})\rho\exp(\mathrm{i}\theta_i)$, 则密度分布成为

$$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1}^{5}\frac{\rho}{\sqrt{5}}\cos(\boldsymbol{G}_i\cdot\boldsymbol{r}+\theta_i), \tag{16.1.18}$$

而自由能的五阶项为

$$\Phi_5=\frac{E}{25\sqrt{5}}\rho^5\cos(\theta_1+\theta_2+\theta_3+\theta_4+\theta_5). \tag{16.1.19}$$

如果其中的 E 是正的, 那么自由能的极小值为

$$(\Phi_5^{\mathrm{penr}})_{\min}=-\frac{E}{25\sqrt{5}}\rho^5. \tag{16.1.20}$$

与二维的三角形和三维的 bcc 结构对比, 上面的操作无法用二维平移来完成. 这是因为不可能用构造一个二维倒晶格的两个矢量来线性组合所有五个矢量 $\boldsymbol{G}_i$. 五个矢量中有四个是线性无关的. 当 $\theta_i=0$ 时, $\rho(\boldsymbol{r})$ 具有五重对称, 但并不能形成空间填充 Bravais 晶格. 因此, 这种结构被称为广义 Penrose 结构, 是原始 Penrose 拼砌的推广. 当 $\theta_i=0$ 时, 结构实际上具有空间的十重对称, 因为 $\theta_i\to\theta_i+\pi$ 时结构不变. 这种对称性见图 2.4.6, 直线表示每个密度波的极大值, 故在原点 $\boldsymbol{r}=0$ 处所有的密度波都达到了极大值, 所以在这一点密度极大, 正代表了原子实际所处的位置.

最初的准晶 (AlMn 族) 由熔体快速冷却得到, 是一种比较稳定的亚稳态, 要加热到 400°C, 保持 1h 以上它才会转变为常规的晶相 Al_6Mn_4. 随后发现的 AlLiCu 族准晶可由熔体通过传统铸造过程获得, 为平衡相, 能够获得毫米尺寸的单晶体, 虽然仍然包含一定的缺陷. 而新一代二十面体相准晶, 如 AlFeCu, AlRuCu 与 AlPdMn 等, 则既为平衡相, 而且又具有完整有序的结构.

十分有趣的是, (16.1.10) 式中的五阶项和三阶项相组合会形成更复杂的三维结构, 不同的波矢构成了二十面体结构, 如图 16.1.1(e). 一个二十面体有 20 个三角

①有关这方面工作的详细讨论见 P.Bak. Phys. Rev. Lett., 1985, 54: 1517; Phys. Rev. B, 1985, 32: 5764.

形面, 12 个顶点和 30 条边. 由这 15 对边的矢量 $\pm \boldsymbol{G}_i$ 可得空间密度为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i \frac{\rho}{\sqrt{15}} \cos(\boldsymbol{G}_i \cdot \boldsymbol{r}_i + \theta_i), \tag{16.1.21}$$

而自由能的三阶和五阶项为

$$\Phi_3 = \frac{\rho^3 C}{15\sqrt{15}} \sum \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k), \text{ (对所有三角形叠加)}, \tag{16.1.22}$$

和

$$\Phi_5 = \frac{\rho^5 E}{225\sqrt{15}} \sum \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k + \theta_l + \theta_m), \text{ (对所有五边形叠加)}. \tag{16.1.23}$$

上两式中如果 C 和 E 同号, 则 $\Phi_3 + \Phi_5$ 在 $\theta_i = 0$ 或 $\theta_i = \pi$ 的地方达到最小值. 进一步, 如 C 和 E 都为正的话, 则自由能的极小值为

$$(\Phi_3 + \Phi_5)_{\min} = -\frac{2\rho^3 C}{3\sqrt{15}} - \frac{2\rho^5 E}{75\sqrt{15}}, \tag{16.1.24}$$

当 C/E 较小时, 和 bcc 结构的自由能 (16.1.16) 及 Penrose 结构的自由能 (16.1.19) 式相比较, 这个极小值就很重要, 它支持二十面体相的出现.

以上进行的是一种完全唯象的讨论, 无法由此预言哪种物质可以形成二十面体相. 但从 Landau 理论出发可以证明, 在某些场合二十面体的结构是比较稳定的. 顺便要说明的是, 在以上的讨论中, 自由能的四次项被忽略了, 而实际上, 这一项对于某些结构的稳定性是有贡献的.

我们刚才考虑的是相应于一个正二十面体的边的一系列等模波矢 $\boldsymbol{G}$. 另一个途径是考虑从二十面体中心指向其 12 个顶点的 12 个矢量. 它们的模和边矢量的模略有不同. 从几何上, 每个边矢量可以看成某两个顶点矢量的组合. 还有几个模型既考虑边矢量也考虑顶点矢量来研究二十面体相的稳定性, 并对衍射斑点作出严格的解释.

基于 Landau 热力学理论对准晶相的分析都是假设在一定的温度区间内准晶的结构比常规的 bcc 晶体结构的能量低. 呈二十面体对称的准晶结构则是具有非结晶学对称性的三维准晶结构中唯一的结构, 包含了简单和体心两种空间群, 例如 AlMn 与 AlLiCu 等属前者, 而 AlFeCu 和 AlPdMn 等后者, 两者结构上略有差异, 这里就不再细论.

§16.2 固体中的相变

当温度连续地下降时, 凝固曲线下形成的有序结构并不很稳定, 其对称性将进一步被破坏. 随着对称性的变化, 会有从固态到固态的相变出现. 固体中的相变行为是很丰富的. 下面我们将讨论三个典型的例子.

§16.2.1 无序 – 有序转变

我们先考虑具有周期晶格的替代型合金. 尽管大量多组分的合金表现出从无序相到有序相的转变, 但被广泛研究的主要是二元合金. 二元合金由两种金属原子 A 和 B 组成, 两种原子的数目均为 N. 从替代型合金的 X 射线衍射图上可以看出, 在很多情况下各种原子都局限在单胞中的固定位置上. 随着温度的降低, 尽管晶体的形状没有改变, 其有序度却在上升. 这一变化是很明显的, 结果是我们能精确地确定各种原子所处的位置. 有序度的上升有时是连续变化, 如 CuZn, 也可能是一个突变, 如 Cu_3Au.

组成合金的两种金属的互溶性可以用一个简单的模型来表述, 这个模型假设结合能是最近邻原子相互作用如 ε_{AB}, ε_{AA} 和 ε_{BB} 的和. 对于 $T = 0$, (a) 如果 $\varepsilon_{AB} > (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2$, 那么把所有的 A 原子和 B原子分离开来在能量上更有利;(b) 如果 $\varepsilon_{AB} < (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2$, 则 A 原子倾向于和 B 原子混合起来. 当然这两种情况都是有序的状态. 当温度下降时, 热涨落能量 k_BT 对 A 原子和 B 原子的混合方式的扰动作用将会变小. 降到某个临界温度 T_c 时, 整个系统变得有序, 也就发生了相变.

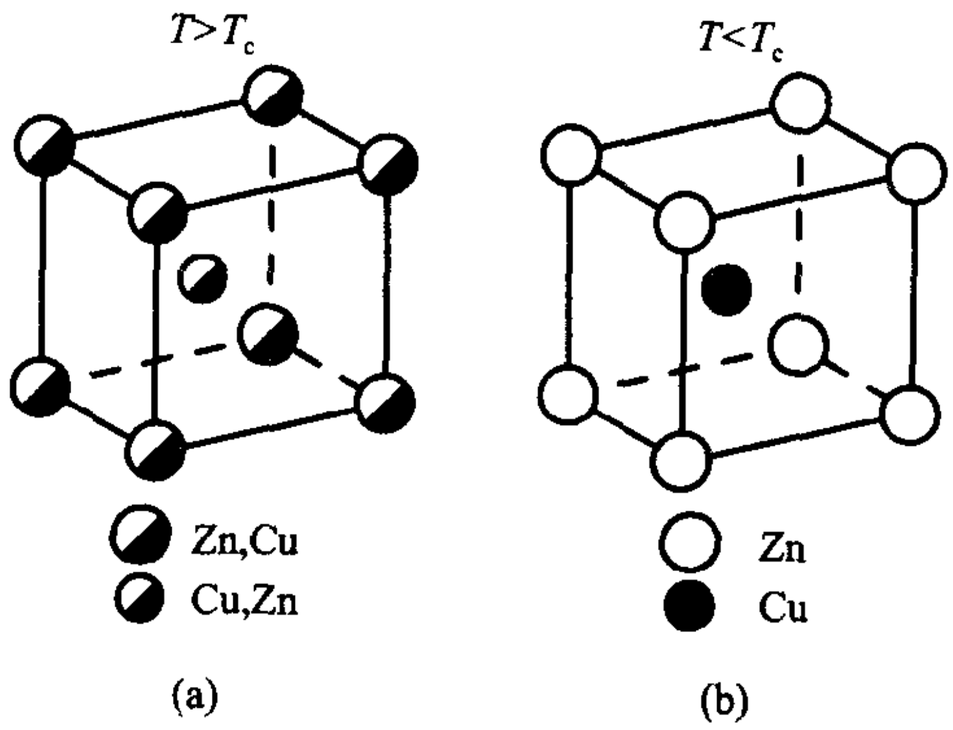


图 16.2.1 CuZn 合金的单胞. (a) 无序相;(b) 有序相

Bragg 和 Williams(1934) 基于有效场近似提出了第一个比较令人满意的模型来解释无序相到有序相的转变. 以 β- 黄铜 (CuZn) 作为一个简单的例子, 其单胞参见图 16.2.1. 在无序相中, 所有的位置被 A 原子或 B 原子占据的概率是相同的. 而在有序相中, 两套简立方晶格相互嵌套, 每个 A 原子都被八个最近邻的 B 原子包围, 反之亦然. 也就是说, 这种 AB 型合金在低于相变温度时原子的扩散重排将导致有序化. 这一过程发生得很慢, 是准静态的, 原子排布可以用一个变量 σ_i

$$\sigma_i = p_i(\mathrm{A}) - p_i(\mathrm{B}), \tag{16.2.1}$$

来表述, 其中 $p_i(\mathrm{A})$ 和 $p_i(\mathrm{B})$ 分别指 A 原子或 B 原子占据格点 i 的概率. 两者当然满足

$$p_i(\mathrm{A}) + p_i(\mathrm{B}) = 1. \tag{16.2.2}$$

另外对 σ_i 求空间平均, 可以定义一个宏观序参量 η,

$$\eta = \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i, \tag{16.2.3}$$

其中求和是对整个子系统进行的.

我们可以用赝自旋模型来表述二元系统的有序化. 一个合理的假设是, 不同格点上占据状态之间存在关联, 由 Hamilton 量

$$\mathcal{H} = -\sum J_{ij}\sigma_i\sigma_j, \tag{16.2.4}$$

来描述, 其中 J_{ij} 是 σ_i 和 σ_j 之间的关联强度, 为了计算方便在前面加了一个负号.

实际上, (16.2.4) 式可以通过晶体中的短程相互作用来导出. 格点 i 和其近邻格点 j 的短程关联能 E_i 可以用格点概率 $p_i(\mathrm{A})$、$p_i(\mathrm{B})$、$p_j(\mathrm{A})$、$p_j(\mathrm{B})$ 表示为

$$E_i = \sum_j p_i(\mathrm{A})p_j(\mathrm{A})\varepsilon_{\mathrm{AA}} + p_i(\mathrm{B})p_j(\mathrm{B})\varepsilon_{\mathrm{BB}} + p_j(\mathrm{A})p_i(\mathrm{B})\varepsilon_{\mathrm{AB}} + p_j(\mathrm{B})p_i(\mathrm{A})\varepsilon_{\mathrm{BA}}. \tag{16.2.5}$$

由 (16.2.1) 式和 (16.2.2) 式可得

$$p_i(\mathrm{A}) = \frac{1}{2}(1+\sigma_i),\ p_i(\mathrm{B}) = \frac{1}{2}(1-\sigma_i). \tag{16.2.6}$$

将其代入 (16.2.5) 式, 则关联能 E_i 就可以用参量 σ_i 和 σ_j 表示成

$$E_i = \sum_j C - K(\sigma_i + \sigma_j) - J\sigma_i\sigma_j, \tag{16.2.7}$$

其中

$$C = \frac{1}{2}(2\varepsilon_{\mathrm{AB}} + \varepsilon_{\mathrm{AA}} + \varepsilon_{\mathrm{BB}}),\ K = \frac{1}{4}(\varepsilon_{\mathrm{BB}} - \varepsilon_{\mathrm{AA}}),\ J = \frac{1}{4}(\varepsilon_{\mathrm{AA}} + \varepsilon_{\mathrm{BB}} - 2\varepsilon_{\mathrm{AB}}).$$

(16.2.7) 式中的常数项 C 与有序化过程无关; 对于大多数合金, 因为 $\varepsilon_{\mathrm{AA}} \approx \varepsilon_{\mathrm{BB}}$, 所以 K 近似为零; 参数 J 为近邻格点间的相互关联强度, 和 (16.2.4) 式的 J_{ij} 基本上是一样的. 于是, 赝自旋模型 (16.2.4) 式就可从 (16.2.7) 式来得到.

考虑 σ_i 受到 z 个最近邻格点 $j = 1, \cdots, z$ 的作用, 则短程关联能 E_i 为

$$E_i = -J\sigma_i \sum_j \sigma_j. \tag{16.2.8}$$

上式中, $J\sum_j \sigma_j$ 可以解释为由于近邻相互作用形成的在 i 格点处的局域场 F_i. 在平均场近似下, z 个近邻的平均值 $\langle\sum_j \sigma_j\rangle$ 可以近似用 $z\eta$ 来代替, 于是 $F = \langle F_i\rangle = Jz\eta$. 这和下一章将讨论到的铁磁体的 Weiss 场的处理方法是相似的. 十分明显, 二元系统的有序相由 $\pm\eta$ 标志的两个子系统组成. 在高温时两者不可区分, 即自由能存在 $\eta \to -\eta$ 的对称性.

换一种说法, 整个子系统所有格点的占据概率的平均值可以写成

$$p(\mathrm{A}) = \langle p_i(\mathrm{A})\rangle,\ p(\mathrm{B}) = \langle p_i(\mathrm{B})\rangle,$$

这里平均概率 $p(\mathrm{A})$ 和 $p(\mathrm{B})$ 可取 0 到 1 之间的任何一个值, 两者满足

$$p(\mathrm{A}) + p(\mathrm{B}) = 1.$$

序参量可以写成

$$\eta = p(\mathrm{A}) - p(\mathrm{B}). \tag{16.2.9}$$

反过来有

$$p(\mathrm{A}) = \frac{1}{2}(1+\eta),\ p(\mathrm{B}) = \frac{1}{2}(1-\eta).$$

对于完全无序的情况, 有 $p(\mathrm{A}) = p(\mathrm{B}) = 1/2$, 即 $\eta = 0$; 而对于有序状态 $\eta = \pm 1$, 分别有 $p(\mathrm{A}) = 1, p(\mathrm{B}) = 0$ 和 $p(\mathrm{B}) = 1, p(\mathrm{A}) = 0$. 因为我们考虑的是赝自旋模型, 所以取 $\eta \geqslant 0$ 的一半, 即已足够.

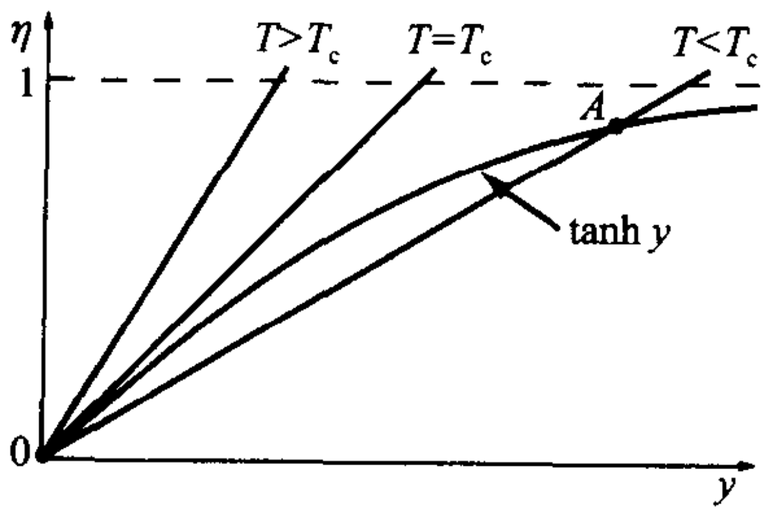


图 16.2.2 二元合金中序参量 η 的图形解

由平均场 $F = zJ\eta$ 可以导出序参量的自洽方程

$$\eta = \tanh\frac{zJ}{2k_{\mathrm{B}}T}\eta. \tag{16.2.10}$$

这个方程的解可以用图解法求得, 如图 16.2.2, 取直线 $y = (zJ/2k_{\mathrm{B}}T)\eta$ 和曲线 $\eta = \tanh y$ 的交点就可以得到. 值得注意的是, 当 $2k_{\mathrm{B}}T/zJ \geqslant 1$ 时, 只在 $\eta = 0$ 的地方有一个交点; 当 $2k_{\mathrm{B}}T/zJ < 1$ 时, 会有 η 的非零解, 它就对应于有序状态, 同时可得转变温度为

$$T_{\mathrm{c}} = \frac{zJ}{2k_{\mathrm{B}}}. \tag{16.2.11}$$

§16.2.2 顺电 – 铁电转变

铁电现象和压电性及热电性具有紧密的联系. 一个铁电晶体可以是一个能够自发电极化的压电体, 也可以是依赖于温度表现出自发极化的热电体. 在外电场作用下, 电极化具有可逆性, 极化方向会在平行或反平行于极轴的状态间变换.

顺电 – 铁电相变一般涉及结构相变, 也就是伴随着晶体结构的变化发生了自发电极化. 这时介电性质出现反常, 比如介电常数在相变温度处呈现一个尖锐的峰. 电极化矢量 $\boldsymbol{P}$ 和外加电场 $\boldsymbol{E}$ 之间表现为一个电滞回线, 如图 16.2.3. 铁电相变可以是位移型或者是无序 – 有序型的. 如果一个铁电相变是在顺电相中发生了原子或分子的小的位移, 则被认为是位移型的铁电相变. 而无序 – 有序型铁电相变则是相变中原子或分子的有序程度发生了变化, 正如上一节所介绍的. 当然在相变过程中可能两种情况都出现.

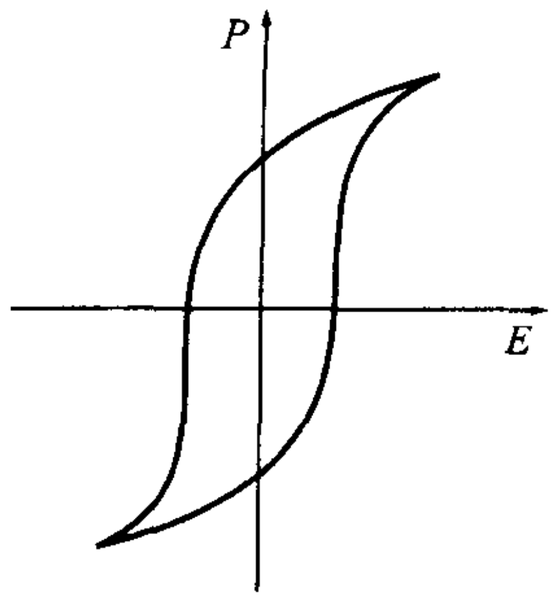


图 16.2.3 典型的二级相变铁电晶体的电滞回线

铁电相变可以分成连续相变和非连续相变, 如图 16.2.4. 对于连续相变, 自发的电极化随着温度而连续地变化, 而且在相变温度处趋于零. 对于非连续相变则在转变温度附近会有自发电极化的突变.

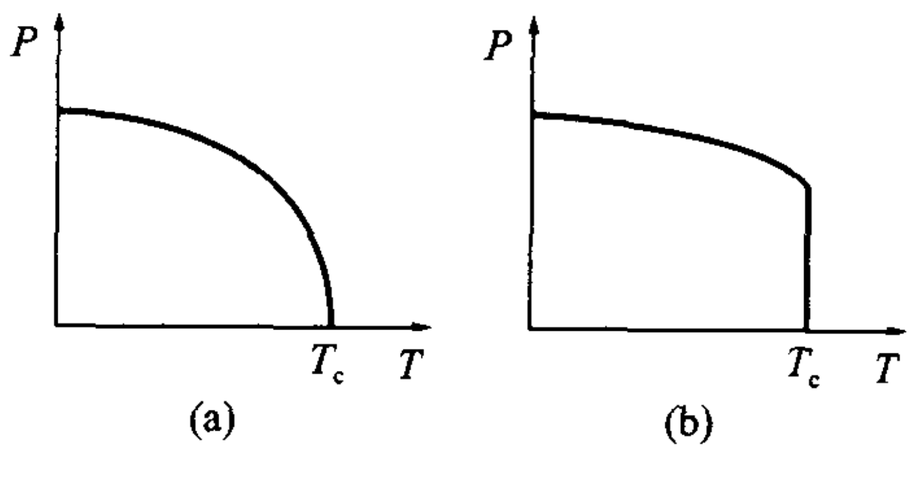


图 16.2.4 铁电相变中自发极化的温度依赖性. (a) 连续相变;(b) 不连续相变

我们考虑一种简单的情况. 对于单轴系统, 刚性的电偶极子只有相反的两种取向. 由于每个偶极子都受到周围的偶极子的作用, 因此可以用有效场近似来处理铁电相变. 这和下一章要讨论的铁磁体的 Weiss 场的情况完全相似. 有效场可以写成

$$E_{\text{eff}} = E + \gamma P, \tag{16.2.12}$$

这里 E 是外场, 而 γP 是局部有序化偶极子系统的合作场, 它使晶格中各处都有一个非零的极化场. 对于一个有两种可能方向的偶极子来说, 其能量为 $w = \pm(E + \gamma P)\mu$, 其中 μ 为电偶极矩. 配分函数是由 $+w$ 和 $-w$ 确定的两个 Boltzmann 因子的和, 而在有效场的作用下正反两个方向的偶极子的数目为

$$N_+ = \frac{N}{Z}\mathrm{e}^{w/k_{\mathrm{B}}T},\ N_- = \frac{N}{Z}\mathrm{e}^{-w/k_{\mathrm{B}}T}, \tag{16.2.13}$$

N 为偶极子总数, Z 为配分函数,

$$Z = \mathrm{e}^{w/k_{\mathrm{B}}T} + \mathrm{e}^{-w/k_{\mathrm{B}}T}. \tag{16.2.14}$$

于是可得自洽的电极化方程

$$P = (N_+ - N_-)\mu = N\mu \tanh \frac{(E + \gamma P)\mu}{k_{\mathrm{B}} T}. \tag{16.2.15}$$

为研究自发极化现象, 我们先考虑 $E = 0$ 的情况. 当升高温度 T, 使其接近相变温度 T_{c} 时, P 趋向于 0, 故可得相变温度为

$$T_{\mathrm{c}} = \gamma N \mu^2 / k_{\mathrm{B}}. \tag{16.2.16}$$

利用小量展开可以得到自发极化矢量与温度的关系为

$$P_{\mathrm{s}} = N\mu\sqrt{3}[1 - (T/T_{\mathrm{c}})]^{1/2}. \tag{16.2.17}$$

介电常数由 $\epsilon = 4\pi \mathrm{d}P/\mathrm{d}E$ 定义, 在相变温度附近一般表现出对温度强烈的依赖性. 很容易证明, 在 T_{c} 附近介电常数的表达式满足 Curie-Weiss 定律

$$\epsilon(T) = \frac{C}{T - T_{\mathrm{c}}},\ T \geqslant T_{\mathrm{c}}, \tag{16.2.18}$$

和

$$\epsilon(T) = \frac{C}{2(T - T_{\mathrm{c}})},\ T \leqslant T_{\mathrm{c}}, \tag{16.2.19}$$

其中 $C = 4\pi T_{\mathrm{c}}/\gamma$ 是 Curie 常数.

铁电体的比热及其它热力学量可以通过结合偶极子系统有序化时内能跟温度的关系, 从

$$U = -\frac{1}{2} E_{\mathrm{eff}} P = -\frac{1}{2}\gamma P^2, \tag{16.2.20}$$

来求. 结果得到相变潜热

$$\Delta U = U(T_{\mathrm{c}}) - U(0) = \frac{1}{2} N k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{c}}, \tag{16.2.21}$$

熵改变

$$\Delta S = \int_0^{T_{\mathrm{c}}} \mathrm{d}\left[-\frac{1}{2}\gamma P_{\mathrm{s}}^2(T)\right] / T, \tag{16.2.22}$$

及 T_{c} 附近的比热

$$\Delta C_p = T_{\mathrm{c}} \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}}. \tag{16.2.23}$$

铁电相变一般伴随着 T_{c} 附近的多个物理量明显的反常行为, 包括结构常数 (单胞尺寸、原子的位置)、热力学量 (比热、热容)、弹性性质 (声速及衰减、弹性系数)、光学性质 (折射率、双折射、光学活性) 等. 这就使得铁电体有着广泛的应用.

§16.2.3 无公度 – 公度转变

如在 §2.4 中已经述及的, 在许多材料中, 对称性发生破缺导致晶体的结构、成分、电荷或者自旋出现空间上的周期性变化, 但当这一周期并不是原型相的整数倍时, 往往会形成无公度相, 参见图 2.4.14. 一般无公度相只在一定的温度范围内才是稳定的, 而且随着温度的降低, 其晶格周期还会变大. 当达到某个温度, 使得公度相的结构比无公度相的结构更加稳定时, 就会发生从无公度相到公度相的转变. 原型相 – 无公度相 – 公度相的转变已在实验上通过连续降温而观察到. 下面我们以铁电体为例讨论这一过程. 硫脲形成的分子晶体在 202 K 以上时处于顺电态, 在 169 K 以下为铁电态. 而当温度在 169 K 和 202 K 之间时它就是无公度相. 在这一温度范围内, 晶体中会有一个偶极矩的极化波, 其波长和原型相晶格的周期是无公度的.

为考察无公度 – 公度相变, 可以采用密度波的途径. 将空间密度分布按高温相对称群的基函数展开成

$$\delta\rho_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_i \eta_{i\boldsymbol{k}}\psi_{i\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{16.2.24}$$

调制波矢 $\boldsymbol{k}$ 随温度变化, 它可以表征变温过程中的两次相变. $T = T_{\mathrm{I}}$ 时, 发生从高温的原型相向无公度相的转变;$T = T_{\mathrm{L}}$ 时, 发生从无公度相向低温公度相的转变.

下面我们将通过一个简单的例子来定量地说明无公度相的形成. 在这个例子中, 我们用包含两个分量 η_1 和 η_2 的序参量来作为原型相对称群的二维表示. 由于对称群的变换性质, 自由能密度应由几个不变量组成. 无公度相的序参量和空间坐标有关, 所以在自由能的表达式中必需包含梯度不变量. 对于二元序参量只考虑一个坐标, 如 x, 就足够了. 自由能密度的表达式可以写为

$$\begin{aligned}\varphi = \varphi_0 \quad + \quad & A(\eta_1^2+\eta_2^2) + B_1(\eta_1^2+\eta_2^2)^2 + B_2\eta_1^2\eta_2^2 + \\ & \delta\left[\eta_1\frac{\partial\eta_2}{\partial x} - \eta_2\frac{\partial\eta_1}{\partial x}\right] + \frac{\kappa}{2}\left[\left(\frac{\partial\eta_1}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\eta_2}{\partial x}\right)^2\right].\end{aligned} \tag{16.2.25}$$

它包括两个四阶不变量, 以及两个梯度项, 即一个 Lifshitz 不变量和一个 Ginzburg 项.

值得注意的是, 有许多带有 Lifshitz 不变量的二元序参量的无公度相晶体已经在实验上被观察到. 对于位移型的结构相变, 软模的简正坐标可作为序参量. 无公度相对应于在 Brillouin 区的一般点上的软模波矢. 软模特征矢量 Q 和 Q^* 可以看成复序参量. 由 $Q = \eta_1 + \mathrm{i}\eta_2$ 和 $Q^* = \eta_1 - \mathrm{i}\eta_2$ 可知, (Q, Q^*) 实际上和 (η_1, η_2) 是等价的.

为了方便我们作以下变换

$$\eta_1 = \eta\sin\theta, \eta_2 = \eta\cos\theta, \tag{16.2.26}$$

同时定义 $\alpha = 2A$, $\beta_1 = 4(B_1 + B_2/8)$, $\beta_2 = -B_2/2$, 则可改写自由能密度为

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta_1}{4}\eta^4 + \frac{\beta_2}{4}\eta^4\cos 4\theta - \delta\eta^2\frac{\partial\theta}{\partial x} + \frac{\kappa}{2}\left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial x}\right)^2 + \eta^2\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2\right], \quad (16.2.27)$$

其中 $\eta(x)$ 和 $\theta(x)$ 沿着 x 方向调制. 从上式得到的自由能密度已被成功地用来描述从原型相到无公度相, 和从无公度相到公度相的转变, 以及铁电体的某些物理量的反常行为, 比如氟铍化氨 $(NH_4)_2BeF_4$ 所表现出来的.

如果不计入更高阶项, 则在某个温度区间内如要保证公度相是稳定的, 先得有 $\beta_1 > \beta_2$. 另一方面, 也要有一个正的波数 k. 这意味着 $\delta > 0$ 且 $\kappa > 0$. 此时自由能为

$$\Phi = \int_L \varphi\left(\eta, \theta, \frac{\partial\eta}{\partial x}, \frac{\partial\theta}{\partial x}\right)\mathrm{d}x, \quad (16.2.28)$$

这里 L 是 x 方向上的晶体长度. 在平衡条件下, $\partial\Phi/\partial\eta = 0, \partial\Phi/\partial\theta = 0$, 可以得到两个相互耦合的非线性微分方程

$$\alpha\eta + \beta_1\eta^3 + \beta_2\eta^3\cos 4\theta - 2\delta\eta\frac{\partial\theta}{\partial x} + \kappa\eta\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2 - \kappa\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2} = 0, \quad (16.2.29)$$

$$\beta_2\eta^4\sin 4\theta + 2\kappa\eta\frac{\partial\eta}{\partial x}\left(\frac{\partial\theta}{\partial x} - \frac{\delta}{K}\right) + \kappa\eta^2\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} = 0. \quad (16.2.30)$$

对一般的系数, 这组方程只能得到数值解. 只有在常模近似下才能对方程组进行解析处理. 此时认为 η 是常数, 只有 $\theta(x)$ 随空间变化. 在这个近似下, 同时还可以计算出热力学量及调制波矢对温度的依赖性. 但这个数学分析仍太复杂, 所以我们只限于讨论一些 (16.2.29) 式和 (16.2.30) 式的极限情况, 来考察一下无公度相的主要特征.

当相平衡时, $\partial\eta/\partial x = 0, \partial\theta/\partial x = 0$, (16.2.29) 式和 (16.2.30) 式可简化为

$$\eta(\alpha + \beta_1\eta^2) + \beta_2\eta^3\cos 4\theta = 0, \quad (16.2.31)$$

和

$$\beta_2\eta^4\sin 4\theta = 0. \quad (16.2.32)$$

很明显它有两组解. 第一组解是 $\eta = 0$ 时, θ 可以为任意值. 另一组解中 $\eta \neq 0$, 它对应于一个有序结构. 此时 $\sin 4\theta = 0$ 决定了八个 θ 的值, 在 (η_1, η_2) 平面上对应八个方向. 依赖于 β_2 的不同取值范围, 分别有 4 个解对应于自由能极小的情况, 即 $\beta_2 > 0$ 时, $\theta = \pm\pi/4, \pm 3\pi/4$, 而 $\beta_2 < 0$ 时, $\theta = 0, \pm\pi/2, \pi$. 序参量的模总是

$$\eta^2 = -\frac{\alpha}{\beta_1 - |\beta_2|}, \quad (16.2.33)$$

其中按惯例取 $\alpha = \alpha_0(T - T_{\mathrm{L}})$. 当 $T < T_{\mathrm{L}}$ 时, $\eta^2 > 0$, 低温相是有序的和公度的. 从图 16.2.5(a) 上可以看到, 在 (η_1, η_2) 平面上存在由 4 个幅值相等、相位不同的孤立点标出的低温公度相.

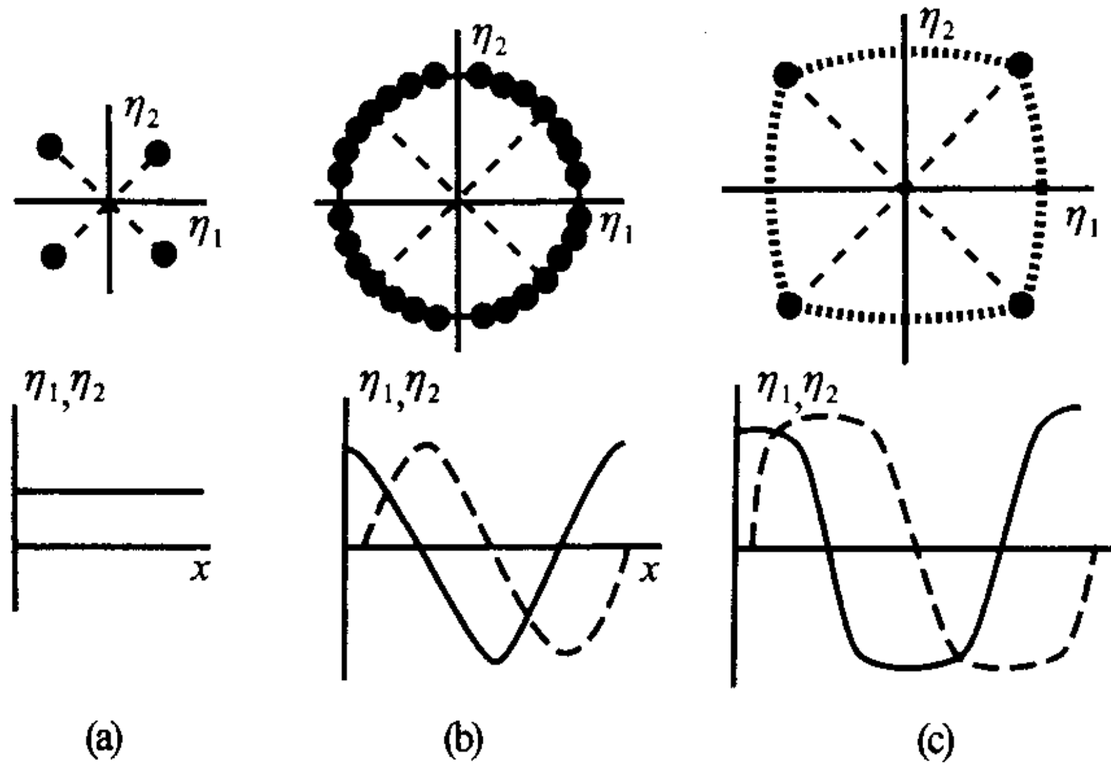


图 16.2.5 序参量平面上的热力学稳定解, 取 $\beta_2 > 0$. (a) 低温公度相; (b) 忽略各向异性能;(c) 数值结果

由于自由能密度的表达式中含有 Lifshitz 不变量, 因此通过二级相变从原型相直接转变到公度相实际上是禁止的. 下面我们讨论一下无公度相的解. 在原型相向无公度相转变的相变点附近, 序参量可以看成一个小量, 近似为平面波形式

$$\eta_1 = \eta \sin k_{\mathrm{I}} x, \ \eta_2 = \eta \cos k_{\mathrm{I}} x, \tag{16.2.34}$$

其中 $\eta \simeq 0$, $\theta = k_{\mathrm{I}} x$. 忽略 (16.2.30) 式中的高次项, 可求得调制波矢满足的表达式为

$$K\eta \frac{\partial \eta}{\partial x}\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{\delta}{K}\right) = 0. \tag{16.2.35}$$

由此可得

$$k_{\mathrm{I}} = \delta/\kappa, \tag{16.2.36}$$

所以 Lifshitz 不变量和 Ginzburg 梯度项的系数确定了调制波矢. 设 $\beta_1 \gg \beta_2$, 如果忽略各向异性项, 则 (16.2.29) 式可以改写为

$$\alpha_0\left(T - T_{\mathrm{L}} - \frac{\delta^2}{\alpha_0 \kappa}\right) + \beta_1 \eta^2 = 0. \tag{16.2.37}$$

从上式可以得到从原型相向无公度相转变的转变温度

$$T_{\mathrm{I}} = T_{\mathrm{L}} + \frac{\delta^2}{\alpha_0 \kappa}. \tag{16.2.38}$$

当 $T_{\mathrm{L}} < T < T_{\mathrm{I}}$ 时, 序参量的模为

$$\eta_{\mathrm{I}}^2 = -\frac{\alpha_0(T - T_{\mathrm{I}})}{\beta_1} > 0. \tag{16.2.39}$$

十分明显, 当 $T \to T_{\mathrm{I}}$ 时, $\eta_{\mathrm{I}}^2 \to 0$, 故这一转变是连续的. 在 T_{I} 附近调制波长对应于 $\sim 1/k_{\mathrm{I}} = \kappa/\delta$, 它和晶格周期之比是一个无理数.

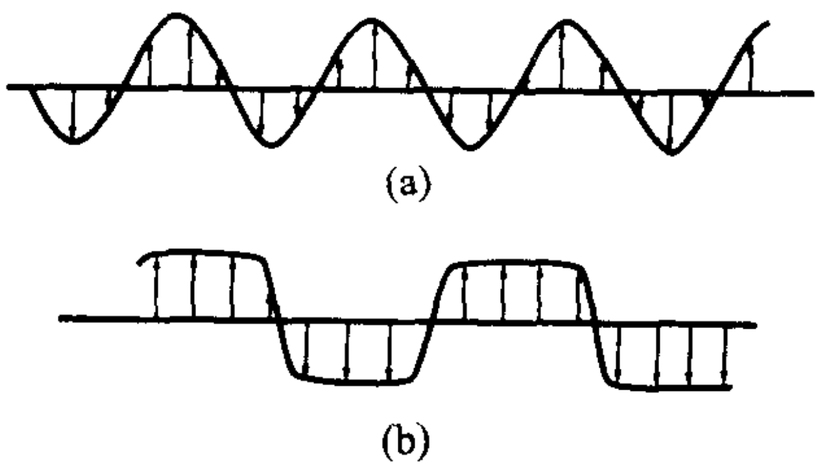


图 16.2.6 无公度相中的调制波. (a) T 靠近于 T_{I} 时的单个平面波调制; (b) $T_{\mathrm{c}} < T < T_{\mathrm{I}}$ 时的畴和畴壁结构

如图 16.2.5(b) 所示, 在序参量平面上以 η_{I} 为半径的圆上的每一点都对应着稳定相, η_1 和 η_2 随着模 η_{I} 和波数 k_{I} 沿 x 方向呈正弦型变化. 这被称为无公度相的单平面波形式, 参见图 16.2.6(a). 随着温度的降低, 各向异性能升高, (η_1, η_2) 平面上的代表点不再均匀分布, 而会密集在低温公度相附近. 从 (16.2.29) 式和 (16.2.30) 式的数值解, 如图 16.2.5(c), 可以看出, T_{L} 附近无公度调制波近似为一个方波. 这个方波包含很多畴结构, 畴壁非公度区, 被称为公度错 (discommensuration), 而在畴的内部对应着公度相, 参见图 16.2.6(b). 随着温度的降低, 畴壁会不断缩小, 当温度降到 T_{L} 时, 畴壁就消失, 也就只有公度相存在了.

§16.3 软物质中的相变

软物质包括液晶、聚合物、胶体和乳胶等. 它们的多形性导致在相变过程中出现大量有趣的现象, 特别是能量和熵都可能驱动相变. 本节我们将首先讨论热致液晶的各向同性 – 向列相转变, 然后介绍硬球堆积的相分离.

§16.3.1 液晶相变的 Maier-Saupe 理论

如 §3.3 已经介绍的, 热致液晶一般由杆状分子组成, 随着温度的降低, 将会出现从各向同性相到向列相的转变, 如图 16.3.1 所示. 向列相与普通液体的区别就在于它的各向异性, 具有柱对称性, 也就是存在一个特殊的轴, 一些性质在沿着这个轴与垂直于这个轴的方向上大不相同. 这个特殊的轴, 用 $\boldsymbol{n}$ 表示, 称为指向矢. 向列相各向异性的产生源于液体中杆状分子具有将长轴平行于指向矢排列的趋势. 在有限温度下, 热运动阻止了严格沿 $\boldsymbol{n}$ 方向的排列, 分子的取向角 θ 实际上有一定的分布. 如果没有一个占优的特殊 θ, 那么所有这些角都是等同的, 系统也就具有完全的各向同性, 这就是一般的液相. 极角 θ 的有序化使向列相液晶区别于各向同性液体.

首先定义在向列相中的长程取向序参量. 粗浅地考虑可能觉得, 分子在 $\boldsymbol{n}$ 方向上的投影 $\cos\theta$ 自然就是序参量, 但这是不对的. 因为 $\boldsymbol{n}$ 和 $-\boldsymbol{n}$ 方向是完全等价的, 就是说取向轴是非极化的, 这样导致空间平均 $\langle\cos\theta\rangle$ 总为零. 所以一般采用 $\cos^2\theta$ 而不是 $\cos\theta$ 来描述分子的角分布状态. 进一步, 我们需要计算对液体中所有分子的平均值 $\langle\cos^2\theta\rangle$. 当所有分子都完全沿 $\boldsymbol{n}$ 方向排列时, 所有的 $\theta=0$, 故 $\langle\cos^2\theta\rangle=1$. 另一方面, 如果分子沿各个方向无规分布, 那么所有的 θ 值出现的可能性都差不多, 故有 $\langle\cos^2\theta\rangle=1/3$. 很自然地, 我们选取

$$\eta=\langle \mathrm{P}_2\rangle=\frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta-1\rangle \tag{16.3.1}$$

作为向列相的标量序参量. 这里 P_2 为二阶 Legendre 函数.

图 16.3.1 液晶的各向同性相和向列相示意图

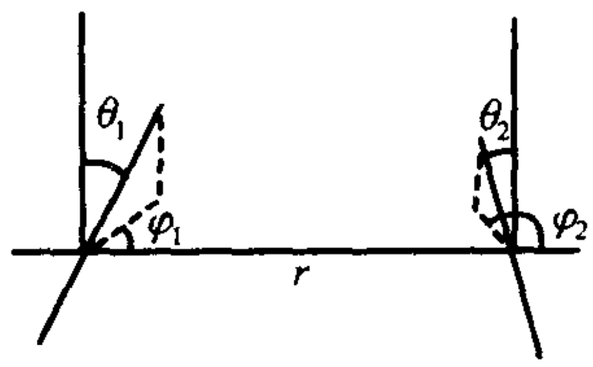


图 16.3.2 两个杆状分子间的互作用示意图

向列相的稳定性取决于组成分子之间的相互作用. 如图 16.3.2, 两个杆状分子之间的对势可以一般地表示为

$$V_{12}=V_{12}(r,\theta_1,\phi_1,\theta_2,\phi_2), \tag{16.3.2}$$

其中 r 是质心间的距离, θ_i 和 ϕ_i 分别为杆状分子的取向角与方位角. 不过, (16.3.2) 式的具体形式很难得到. 在发展一个自发长程序和关联性质的理论方面, Maier-Saupe 的分子场方法 (1958) 被证明非常有效①. 我们先求出单分子势, 那么一个分子就处于其它所有分子的平均场中, 比如

$$V(\cos\theta)=-v\mathrm{P}_2(\cos\theta)\langle \mathrm{P}_2\rangle, \tag{16.3.3}$$

其中所有其它分子的贡献由有序化程度 $\langle \mathrm{P}_2\rangle$ 的大小表示. $-\mathrm{P}_2(\cos\theta)$ 描述了与角度关联的势, 当分子与 $\boldsymbol{n}$ 平行时势最小, 垂直时势最大, v 是分子间相互作用的强度, 并且 $v>0$.

①除了应用于各向同性相 – 向列相的转变, Maier-Saupe 理论还可推广到液晶中的其它热致相变, 如用于从各向同性相到同时存在取向序和一维平移序的近晶相的转变, 见 W.L.McMillan. Phys. Rev. A, 1971, 4: 1238.

现在需要一个取向函数来描述分子在取向矢周围的可能方向中是如何分布的. 该函数给出在与 $\boldsymbol{n}$ 成某个规定的 θ 角处找到一个分子的概率. 使用这个函数, 我们可以计算有关向列相的令人感兴趣的各种物理量. 根据经典统计力学, 取向分布函数为

$$f(\cos\theta) = Z^{-1}\exp\left[-\beta V(\cos\theta)\right], \tag{16.3.4}$$

于是单分子配分函数为

$$Z = \int_0^1 \exp\left[-\beta V(\cos\theta)\right]\mathrm{d}(\cos\theta), \tag{16.3.5}$$

其中 $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$.

现在序参量, 也就是二阶 Legendre 函数的平均值, 可由下式计算,

$$\begin{aligned}\langle \mathrm{P}_2\rangle = \eta &= \int_0^1 \mathrm{P}_2(\cos\theta) f(\cos\theta)\mathrm{d}(\cos\theta)\\ &= \frac{\int_0^1 \mathrm{P}_2(\cos\theta)\exp\left[\beta v \mathrm{P}_2(\cos\theta)\cdot\eta\right]\mathrm{d}(\cos\theta)}{\int_0^1 \exp\left[\beta v \mathrm{P}_2(\cos\theta)\cdot\eta\right]\mathrm{d}(\cos\theta)}.\end{aligned} \tag{16.3.6}$$

这是一个自洽积分方程, 可用来确定序参量与温度的关系. 选择 $k_{\mathrm{B}}T/v$ 的一个值, 就可以得到一个 $\langle \mathrm{P}_2\rangle$. 图 16.3.3 显示了数值结果. 其中 $\langle \mathrm{P}_2\rangle = 0$ 是一个对应于各向同性液体在所有温度下的解. 这里转变温度被确认为 $T_{\mathrm{c}} = 0.22019v/k_{\mathrm{B}}$. 当温度 T 低于 T_{c} 时, 又出现另外两个解. 上面一支在绝对零度时趋向于单位值, 代表了向列相; 下面一支在绝对零度时趋向于 $-1/2$, 代表分子垂直于指向矢但没有方位序的相. 我们可以通过自由能最小来判断哪一个解是稳定的.

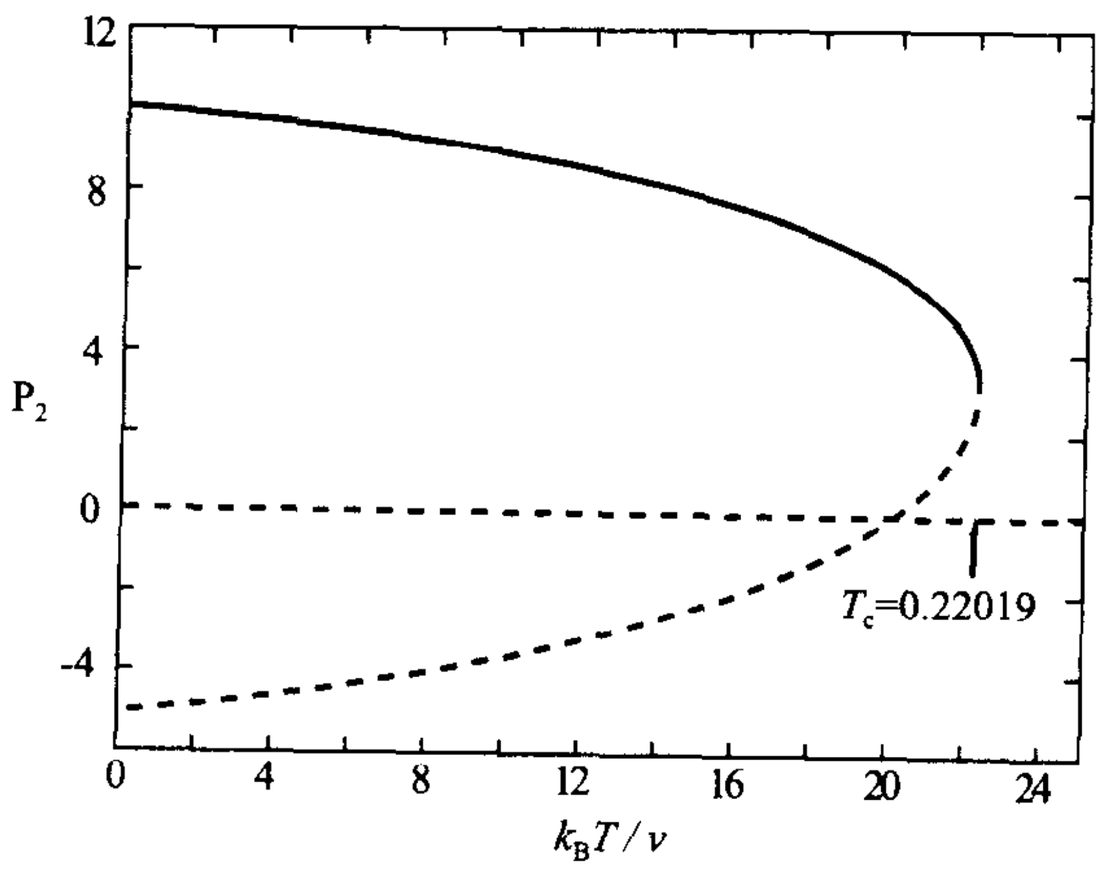


图 16.3.3 Maier-Saupe 转变的相图

内能可表达为互作用势的平均

$$U = \frac{1}{2}N\langle V\rangle = \frac{1}{2}N\int_0^1 V(\cos\theta)f(\cos\theta)\mathrm{d}(\cos\theta), \tag{16.3.7}$$

其中 N 是分子数, 因子 $1/2$ 用来消除重复计算的分子间相互作用能. 熵通过对分布函数的对数取平均来计算, 即

$$S = -Nk_{\mathrm{B}}\langle\ln f\rangle = \frac{N}{T}\langle V\rangle + Nk_{\mathrm{B}}\ln Z. \tag{16.3.8}$$

结合 (16.3.7) 式和 (16.3.8) 式, 系统的 Helmholtz 自由能为

$$F = -Nk_{\mathrm{B}}T\ln Z - \frac{1}{2}N\langle V\rangle. \tag{16.3.9}$$

上式右边第二项的出现是用依赖于温度的单分子势代替对相互作用的结果. 我们可用 $\partial F/\partial\langle \mathrm{P}_2\rangle = 0$ 来验证它的正确性, 由此可以重新得到自洽方程 (16.3.6) 式. 这样, 正如热力学所要求的, 问题的自洽解应该是对应于自由能的极值. 根据自由能极小可以证明, 当 $T < T_{\mathrm{c}}$ 时, 在图 16.3.3 中的三个相里, 向列相是最稳定的. 数值计算也表明, 随着温度增加, 序参量从单位值开始减小, 直到 $T = T_{\mathrm{c}}$ 处的最小值 0.4289. 在高于 T_{c} 的温度下, 序参量趋于零的各向同性相是稳定的. 稳定相在图 16.3.3 中用实线表示. 这是一级相变, 因为序参量发生了从 0.4289 到 0 的不连续变化. 图 16.3.3 显示的 $\langle \mathrm{P}_2\rangle$ 依赖于温度的总趋势与实验结果一致.

§16.3.2 液晶相变的 Onsager 理论

在 Maier-Saupe 理论中, 我们看到了一种各向异性的、吸引的相互作用 (16.3.3) 在温度降低时是如何导致从各向同性相到向列相的一级相变的. 各向异性的起源就在于分子是杆状的和比较刚性的事实. 于是可以换一种角度来研究液晶中的相变. 可以期望, 除了各向异性的吸引相互作用, 还有由于分子的不可穿透性造成的各向异性的空间排列相互作用. 仅考虑这种空间排列的相互作用, Onsager(1949) 建立了关于硬杆系统随密度增加由各向同性相转变为向列相的理论①.

为了理解 Onsager 的理论, 我们必须考虑硬杆气体中的两种熵. 一种是来自平移自由度的熵, 另一种是取向熵. 更重要的是, 通过排斥体积效应, 这两种熵相互耦合. 排斥体积指的是, 一个分子的质心由于其它分子的不可穿透性而不能进入的体积. 很明显, 两个硬杆形成一个夹角时, 排斥体积较大. 特别有意义的是, 平移熵倾

①值得注意的是, 与 Maier-Saupe 理论相对照, Onsager 理论也被成功地用于近晶相形成的解释上, 见 A.Stroobants, H.N.W.Lekkerkerker, D.Frenkel . Phys. Rev. A, 1987, 36: 2929; X.Wen, R.B.Meyer, D.L.D.Caspar . Phys. Rev. Lett., 1989, 63: 2760.

向于硬杆的平行排列, 因为这种安排给出较少的排斥体积, 所以分子就有来回移动的更多的自由空间. 然而, 平行排列代表着一个具有低取向熵的态. 因此, 就存在着平移熵最大化与取向熵最大化之间的竞争. 在零密度极限下, 取向熵最大化的趋势总是占上风, 因为各分子很少互相碰撞, 由平行排列获得的排斥体积, 对于各分子已有的可运动的巨大空间范围而言, 只是很小的增加. 但当密度增加以后, 排斥体积效应变得越来越重要. 在紧密堆积的极限下, 硬杆必须相互平行. 于是, 在某个中间密度时一定会出现从各向同性相到各向异性相的转变.

简单地说, 在足够低的密度下, 硬杆能取所有可能的方向, 流体将呈各向同性; 但随着密度的增加, 硬杆的无规指向越来越困难, 因此可以直觉地认为, 流体将转变到更为有序的、具有单轴对称性的各向异性态. 这首先由 Onsager 给予证明, 其途径基于自由能对密度的展开①.

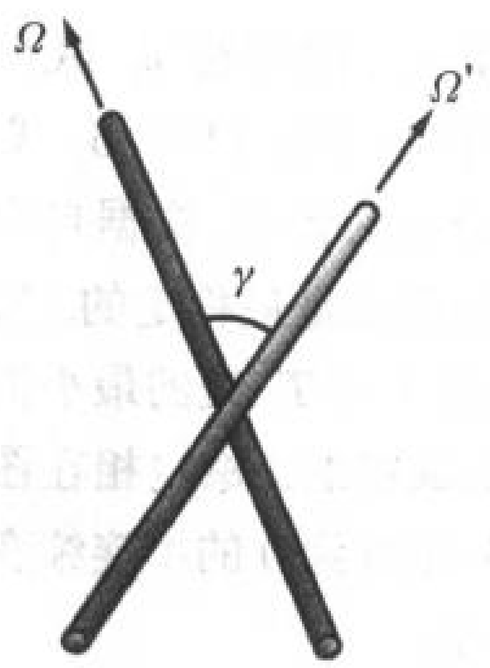


图 16.3.4 两个角度为 γ 的硬杆的排斥体积

我们考虑一种长而细的硬杆分子组成的流体, 定义这种分子长为 L, 直径为 D, 并且 $L \gg D$. 仅有的重要的作用力将归因于空间排斥, 即这些硬杆不能互相重叠, 而体积分数 $\nu = \rho \cdot (1/4)\pi L D^2$ 要比 1 小得多, ρ 为硬杆的密度.

决定这种硬杆系统行为的不仅是浓度 ρ, 而且有硬杆的角分布, 因此可以定义取向分布函数 $f(\Omega)$, 来描述一个硬杆分子指向某一立体角 Ω 的概率. 很明显, 对分布函数 $f(\Omega)$ 的所有立体角求和应该满足归一化条件, 所以有

$$\int f(\Omega)\mathrm{d}\Omega = 1. \tag{16.3.10}$$

于是系统的自由能作为密度展开的一级近似, 可以写成如下形式

$$F = F_0 + k_{\mathrm{B}}T\left\{\int f(\Omega)\ln[4\pi f(\Omega)]\mathrm{d}\Omega + \frac{1}{2}\rho\int\int f(\Omega)f(\Omega')u(\Omega\Omega')\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\Omega'\right\}. \tag{16.3.11}$$

上式中右边第一项与下面的讨论无关, 可以看作常数; 第二项描述的是与分子排列有关的熵的贡献; 第三项描述的是排斥体积效应, 其中 $u(\Omega\Omega')$ 是从位于方向 Ω' 的硬杆的角度看位于方向 Ω 的硬杆所排斥的体积. 对于忽略了端点效应的长杆来说, 如图 16.3.4, u 是很容易计算的, 结果为

$$u = 2L^2D|\sin\gamma|, \tag{16.3.12}$$

这里 γ 是两个方向 Ω 与 Ω' 之间的夹角.

①有关各向同性相 – 向列相转变的 Onsager 理论及其延伸可参阅 G.J.Vroege, H.N.W.Lekkerkerker. Rep. Prog. Phys., 1992, 55: 1241.

对所有满足 (16.3.10) 的 $f(\Omega)$, 通过确定哪个使自由能最小, 我们可以得到关于分布函数 $f(\Omega)$ 的自洽方程. 用 λ 作为 Lagrange 乘子, 可以写出

$$\delta F = k_{\mathrm{B}} T \lambda \int \delta f(\Omega) \mathrm{d}\Omega, \tag{16.3.13}$$

由此得到自洽方程

$$\ln[4\pi f(\Omega)] = \lambda - 1 - \rho \int u(\Omega\Omega') f(\Omega') \mathrm{d}\Omega'. \tag{16.3.14}$$

λ 由归一化条件 (16.3.10) 式决定. (16.3.12) 式和 (16.3.14) 式表明, 浓度 ρ 仅通过组合 $\rho L^2 D \propto \nu L/D$ 的形式在公式中出现.

方程 (16.3.14) 式总有一个独立于 Ω 的各向同性解 $f(\Omega) = 1/4\pi$, 但当 $\nu L/D$ 足够大时, 会有一个描述向列相的各向异性解. 为了解非线性积分方程 (16.3.14) 式, 可以采用基于如下试探函数

$$f(\Omega) = A \cosh(\alpha \cos\theta), \tag{16.3.15}$$

的变分法, 其中 α 是变分参数, θ 是取向 Ω 与指向矢的夹角, A 是常数. 选取适当的 A 可以使 $f(\Omega)$ 按 (16.3.10) 式归一化. 在令人感兴趣的区域内, α 应很大, 函数在 $\theta = 0$ 和 $\theta = \pi$ 处有非常高的峰值. 当 $\alpha \gg 1$ 时, 序参量可以写作

$$\eta = \frac{1}{2} \int f(\Omega)(3\cos^2\theta - 1)\sin\theta \mathrm{d}\theta \approx 1 - 3/\alpha. \tag{16.3.16}$$

将 (16.3.11) 式中的自由能 F 对 α 求极小, 可以获得一个描述从各向同性相 ($\alpha = 0$) 到向列相 ($\alpha \geqslant 18.6$) 的一级相变的函数 $F(\rho)$. 向列相中硬杆所占据的体积分数 ν 在相变点处的值为 $\nu_{\mathrm{c}}^{\mathrm{n}} = 4.5D/L$; 而在与之平衡的各向同性相中, ν 要小一些, 为 $\nu_{\mathrm{c}}^{\mathrm{i}} = 3.3D/L$.

值得注意的是, 在 Onsager 模型中 $\nu_{\mathrm{c}}^{\mathrm{n}}$ 和 $\nu_{\mathrm{c}}^{\mathrm{i}}$ 与 T 无关. 这说明硬杆是一个“非热”系统, 相变是由熵驱动的. 一个显著的事实是, 向列相的序参量在相变点处的值 η_{c} 很高, $\eta_{\mathrm{c}} \approx 0.84$, 这样 Onsager 的理论从熵的角度, 也给出了一个从完全无序的各向同性相到高度有序的向列相之间的陡峭的相变.

§16.3.3 硬球系统的相分离

近年来, 熵致相变的概念已广泛地应用于软物质凝聚相行为的解释中. 这里对硬球系统的相分离作一点讨论①.

①熵在软凝聚态物理中所起作用的一个简明的介绍可参阅 T.C.Lubensky. Solid St. Commun., 1997, 102: 187.

处在热平衡的物质凝聚相应满足自由能的极小条件. 在自由能

$$F = U - TS \tag{16.3.17}$$

中, U 是内能, T 是温度, 而 S 是熵. 在传统的固体, 即我们现在相应地称之为硬物质中, 内能的作用大于熵. 也就是说, 内能决定了平衡相的结构. 比如 §16.1.2 节中讨论的结晶, 随着温度的降低, 系统发生从无序液体到有序晶体的相变. 在这个过程中熵的减少将导致自由能的增加, 所以有序相的出现是由于内能的充分降低, 保证自由能极小来完成的. 这种相变是能量驱动的, 故可以称之为能致相变. 在软物质中事情可能刚好相反, 与 TS 相比, U 的贡献很小, 也不明显依赖于系统组态的改变. 这时自由能的降低是由于熵的增加, 平衡态由熵最大而不是内能最小来决定. 这时微观无序度的增加将有利于宏观有序的出现. 形式上, 熵从平衡极大值的偏离将产生所谓熵力, 其效果在各个方面都像势能的梯度那样实际. 熵力将驱动系统朝有利于自由能极小的方向发展而产生相变. 这就是熵致相变.

描述大量原子组成的流体中的互作用的最简单模型是把原子看成小的硬球. 但实际上原子之间存在弱的吸引相互作用. 正如我们将在 §19.2.1 节中讨论的, 这种相互作用导致气液相变. 为了比较干净地研究熵致相变, 我们考虑系统的内能只是温度的函数, 但不是密度的函数. 如果固定温度不变, 也就是保持内能固定, 但改变粒子的密度, 就有可能观察到明确的熵致相变. 这就要求系统可以用比较理想的硬球模型来描写.

在单一尺寸的硬球系统里, 对不同的组态, 内能总是为零. 粒子间的力和系统自由能完全由熵决定. 而熵由硬球占据的总的体积分数 ν 决定. 当 ν 很小时, 粒子间的碰撞机会很少, 系统可以看成理想气体. 当 ν 增加, 粒子运动受到近邻碰撞的限制也增加. 在密堆情况下, 所有粒子的运动都被囚禁住了. 硬球系统的一个显著特点是存在两个密堆密度, 六角密堆密度 $\nu_{\rm h} = 0.7405$ 和无规密堆密度 $\nu_{\rm c} = 0.638$. 在无规密堆时, 粒子无规排布, 但每个粒子都与其它粒子接触, 阻止了它的运动. 值得注意, $\nu_{\rm c} < \nu_{\rm h}$. 想象把六角密堆的晶格放大, 但仍保持晶格结构不变. 很显然, 随着晶格的放大, ν 降低, 而每个粒子将可以在放大晶格的格点附近自由运动. 这种自由运动的结果使得熵增加. 需要指出的是, 无规密堆有许多不同的组态, 它们最终合成一个玻璃的剩余熵. 但正如 §19.2.3 节中将要指出的, 不同的组态之间实际上是很难沟通的, 所以简单地取每个组态的熵为零还是合理的. 于是 $\nu = \nu_{\rm c}$ 的放大晶格比同样体积分数的无规密堆结构就有较高的熵. 这意味着从液相增加体积分数, 在准平衡过程中, 系统优先形成周期晶体, 而不是保持无规液态结构. 这是一种熵驱动的一级液 – 固相变. 为了实现液态的玻璃化转变, 就必须采用急冷这样的非平衡过程.

不同尺寸的硬球混合物提供了令人瞩目的熵作用的实例. 为简单起见, 考虑由

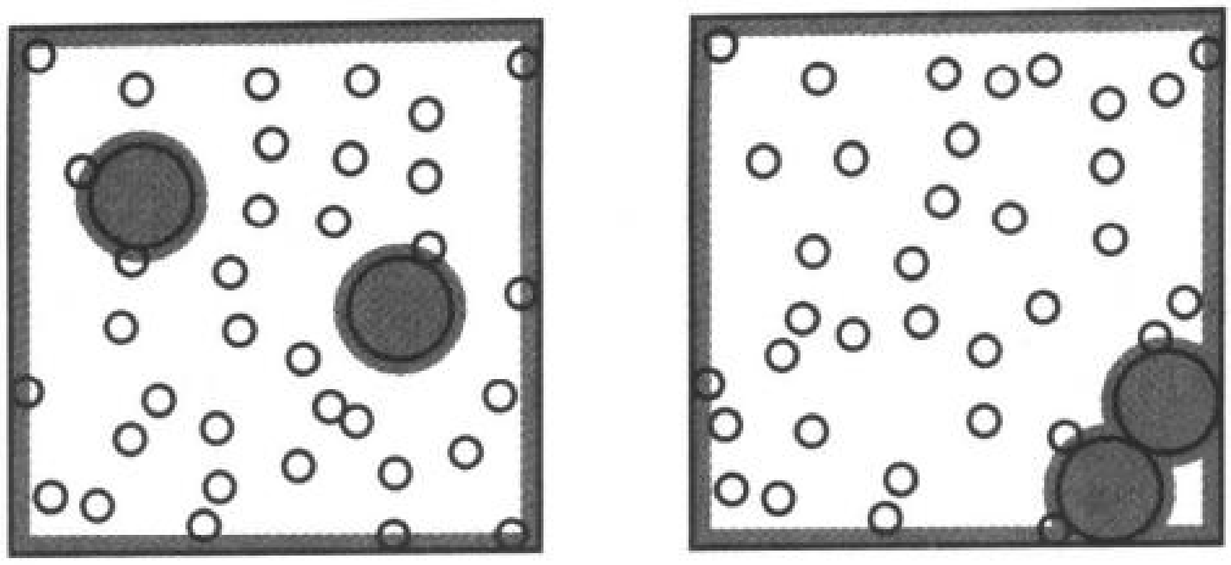


图 16.3.5 大球、小球和容器壁之间排斥体积的示意图

两种直径相差很大的胶球组成的弥散系统, 其中大小球的直径 d_{L} 和 d_{S} 相差很大. 如果两者的体积分数差不多, 则数目上小球远比大球为多, 从而小球的熵将发挥主要作用. 大球采取的组态应使得小球的熵极大. 从图 16.3.5 上可以看出, 两个大球靠在一起并靠近容器壁时, 比它们分离时对小球的排斥体积影响要小. 图上实线代表球的轮廓和容器的壁, 阴影代表不可穿透区. 于是, 大球之间存在熵感应的吸引力, 称为耗尽力. 耗尽力的概念在胶体、乳胶和生物系统中是非常重要的. 涉及到的粒子并不一定要硬球, 可以是硬杆, 或者球杆混合物. 大粒子与容器壁接触比离开容器壁可以为小粒子提供更多的自由体积, 故表面对大粒子也提供了一种熵吸引力. 实验证实, 大粒子不仅在表面分离, 而且在足够的密度下将会形成晶体. 用现代统计物理的行话, 熵力产生大粒子结晶相来浸润一个固定表面.

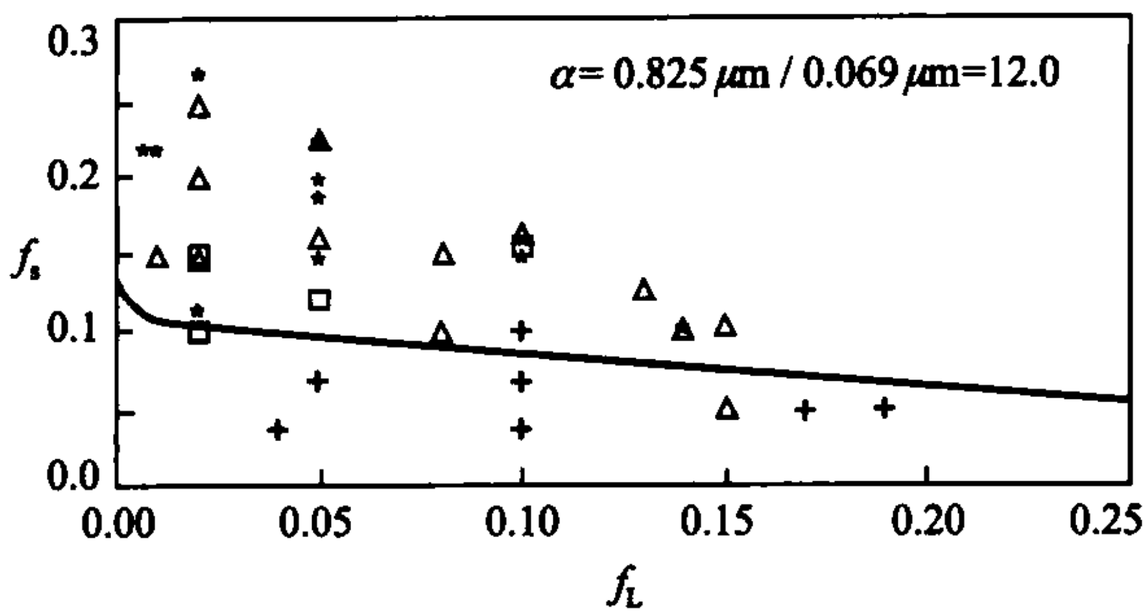


图 16.3.6 二元硬球混合物的相图. 引自 A.D.Dinsmore, A.G.Yodh, D.J.Pine. Phys. Rev. E, 1995, 52: 4045

上面基于大球之间吸引互作用的讨论使我们可以期望, 增加体积分数将引起大小粒子的相分离. 这种效应的熵机制是十分明显的. 如果大球形成近密堆晶格, 则大球之间的所有空间都不能容纳大球, 这将为小球留出最大自由空间. 这种二元硬球混合物显示了十分丰富的相行为, 这些相行为依赖于三个参数, 即大小球的体积分数 ν_{L} 和 ν_{S}, 以及大小球半径之比 $\alpha = r_{\mathrm{L}}/r_{\mathrm{S}}$. 理想的硬球气体吸引了人们的兴

趣. 由直径在 0.06 μm 至 8 μm 的之间的聚苯乙烯小球组成的胶体弥散相可以在实验上完美地验证硬球模型的理论预言. 图 16.3.6 给出了大小胶球直径分别为 0.825 μm 和 0.069 μm 的系统实验测量和理论分析得到的相图. 横轴和纵轴分别代表大小球的体积分数. 图中实验结果分别表示为: +, 没有相分离;□, 固相出现在容器表面; △, 表面和体内都出现相分离;*, 只有体内出现液 – 固相分离; 实线代表理论计算的相界.

参考文献

[1] Landau L D. Collected Papers of L D Landau. (ter Haar D ed.) Oxford: Pergamon, 1965

[2] Izyumov Y A, Syromyatnikov V N. Phase Transitions and Crystal Symmetry. Dordrecht: Kluwer Academic, 1990

[3] Tolédano J C, Tolédano P. The Landau Theory of Phase Transitions. Singapore: World Scientific, 1987

[4] Fujimoto M. The Physics of Structural Phase Transitions. New York: Springer-Verlag, 1997

[5] Gonzaro J A. Effective Field Approach to Phase Transitions and Some Applications to Ferroelectrics. Singapore: World Scientific, 1991

[6] Sannikov D G. Phenomenological theory of the incommensurate-commensurate phase transition. In: Incommensurate Phases in Dielectrics: Fundamentals. (eds. Blinc R, Levanyuk A P.) Amsterdam: North-Hollan, 1986

[7] 顾本源. 公度 – 无公度相变与朗道的相变唯象理论. 物理学进展, 1988, 8: 139

[8] de Gennes P G, Prost J. The Physics of Liquid Crystals. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1993

[9] Daoud M, Williams C E. (eds.) Soft Matter Physics. Berlin: Springer, 1999

[10] Klemen M, Lavrentovitch O D. Introduction to Soft Matter Physics. Berlin: Springer, 2003

[11] Chandrasekhar S. Liquid Crystals. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992

[12] Priestley E B, Wojtowicz P J, Shen P(沈平). (eds.) Introduction to Liquid Crystals. New York: Plenum, 1975

[13] 马余强. 软物质的自组织. 物理学进展, 2002, 22: 73

第十七章　铁磁体、反铁磁体和亚铁磁体

磁有序, 主要包括铁磁性、反铁磁性及亚铁磁性, 是时间反演对称性或自旋旋转对称性破缺的结果. 有两种物理模型可以描述凝聚态物质的磁性: 一种是基于局域磁矩的, 另一种是基于巡游电子的, 前者用来解释绝缘体磁性, 后者用来解释金属磁性. 这两种模型对立而互补地说明物质磁性的内在规律, 并且它们仍然处在不断发展和深化的阶段. 当然, 在有些情况下, 这两种模型也不能截然割裂开来, 因而现在有一种趋势试图把两种理论结合起来, 建立一种统一的理论. 本章主要论述磁有序相的形成和内秉磁性的问题. 至于有关技术磁化和微磁学 (micromagnetics) 的问题将留在第六编中进行讨论.

§17.1　磁性的基本特征

物质的磁性与微观粒子特别是电子的自旋紧密相关. 作为一种新的自由度, 自旋本质上是量子力学的结果, 虽然有时也可以近似地将其作为经典矢量加以考虑, 如 Ising 模型、XY 模型、Heisenberg 模型等.

§17.1.1　磁性的主要类型

固体的磁行为一般涉及到固体包含的磁偶极子的取向. 这些磁偶极子, 或磁矩, 由电子自旋偶极矩和电子轨道偶极矩再加上原子核的磁矩所组成. 由于核磁矩比电子磁矩小三个数量级, 因而在探讨固体宏观磁性问题时, 一般忽略核磁矩的存在, 只需考虑离子和电子的磁矩①. 但在过渡金属组成的磁性材料中, 轨道磁矩往往发生猝灭, 故实际的磁矩主要由自旋提供. 固体中的磁性根据磁化率的大小和符号来划分, 主要包括五种类型, 即抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性及亚铁磁性. 前面两种只代表独立磁矩集合的性质, 而后面三种反映的是大量磁矩的合作现象. 图 17.1.1 显示了这些重要类型. 上半部表示磁矩分布, 样品的磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 是单位体积中这些磁矩的矢量和; 下半部代表磁化率 $\chi = \boldsymbol{M}/\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{H}$ 是外磁场强度.

---

①值得注意的是, 核自旋与电子自旋有明显的相互作用, 这就是利用核磁共振和 Mössbauer 谱来研究物质磁性的根据. 利用和顺磁体的绝热去磁可以使物质冷却到 10^{-6}K 量级的极低温. 在 $10^{-3} \sim 10^{-7}$ K 温度条件下已经观察到核磁有序相, 如 $PrNi_5$ 中 ^{141}Pr 的核铁磁性 (T_c=0.40 mK) 和 ^3He 晶体核反铁磁性 (T_N=1.03 mK), 可参阅 A.Abragam, M.Goldman. Nuclear Magnetism: Order and Disorder. Oxford: Clarendon Press. 1982. 新近的实验结果表明, 邻近铁磁体的半导体中可能出现核自旋极化, 其内场对自旋电子的输运产生显著的影响, 对自旋电子学有实际意义, 可参阅 R.Kawakami, et al. Science, 2001, 294: 131.

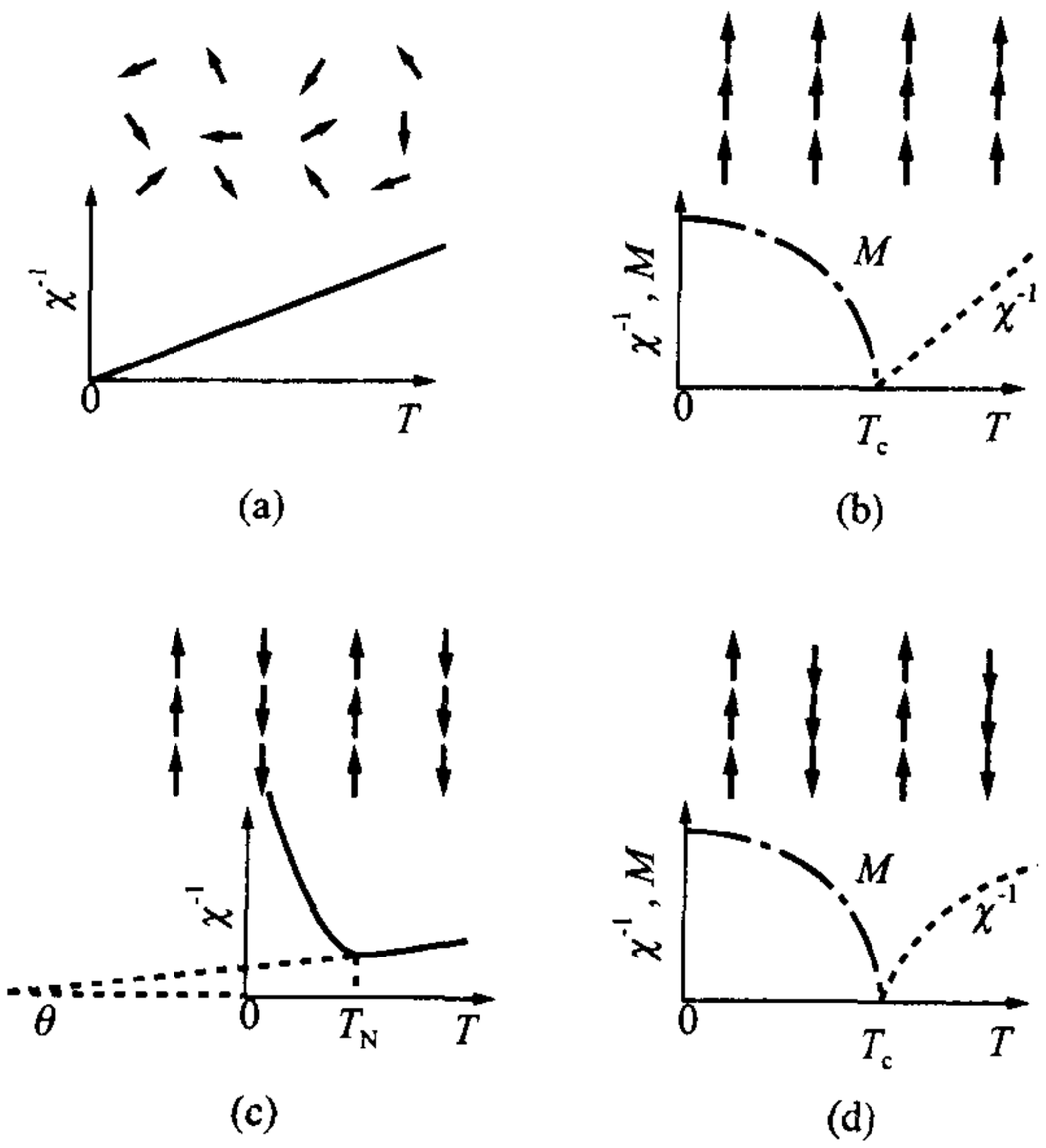


图 17.1.1 几种主要的磁性. (a) 顺磁性; (b) 铁磁性; (c) 反铁磁性; 及 (d) 亚铁磁性. (a) 和 (c) 中显示的是磁化率 χ^{-1} 与温度 T 的关系; (b) 和 (d) 在相变温度以上显示了同样的量, 但在相变温度以下画出的是磁化强度与温度的关系

1. 抗磁性 抗磁物质有负的磁化率. 实际上, 所有物质, 如 Cu, Zn, Au, H_2O, 都有基本的抗磁性, 但非常弱, 往往被比它大一到两个数量级的正的顺磁磁化率所掩盖. 基本的抗磁性与温度无关, 来源于外磁场对原子内层电子运动的影响. 围绕原子核的电子轨道有时被看作电流. 当加上磁场后, 电子运动发生变化, 相当于磁矩受到修正, 也就是存在一个感应磁矩. 根据电磁感应的 Lenz 定律, 这种感应磁矩与外场是反向的, 由此其磁化率 χ_d 是负的. χ_d 不但数值小, 而且与温度及外场均无关系.

2. 顺磁性 许多固体, 如 Na, Al, V, Pd 等, 具有顺磁性. 在图 17.1.1(a) 中, 磁矩无规取向. 在外场诱导下, 沿 $+\boldsymbol{H}$ 方向的磁矩数目将有所增加, 而沿 $-\boldsymbol{H}$ 方向的有所下降, 这导致小的磁化强度 $\boldsymbol{M}$. 这个磁化强度与磁场成线性关系, 当外场撤除后, 磁化即消失. 可以证明, 磁化率与温度关系为 $\chi \propto T^{-1}$.

3. 铁磁性 典型的铁磁性材料有铁、钴、镍, 如图 17.1.1(b), 在低于转变温度 T_c 时它们出现铁磁性. 这就是说, 在 T_c 以下自旋有自发平行取向的趋势. 在 T_c 以上, 铁磁体具有顺磁性, 自旋是无规取向的, 磁化率与温度关系满足 Curie–Weiss 定律 $\chi \propto (T - T_c)^{-1}$.

4. 反铁磁性 典型的反铁磁性材料有铬和锰, 及氧化物如 MnO, CrO, CoO 等,

其行为显示在图 17.1.1(c) 中. 在转变温度 $T_{\rm N}$ 以上, 自旋是无规分布的, 具有顺磁性行为. 但在 $T_{\rm N}$ 以下, 一半自旋和另一半自旋是反平行的, 故合成磁化强度为零. 在 $T_{\rm N}$ 以上, 磁化率与温度关系满足 $\chi \propto (T+\Theta)^{-1}$.

5. 亚铁磁性 图 17.1.1(d) 显示的是亚铁磁性. 铁氧体如 Fe_3O_4 是典型的亚铁磁体. 在 $T_{\rm c}$ 以上自旋无规取向, 而在 $T_{\rm c}$ 以下形成反平行排列. 但与反铁磁情况不同, 两种子格位上的磁矩大小不相等, 因而出现净磁化强度. 这一点与铁磁体相似, 但通常铁磁体是金属, 而亚铁磁体是非金属. 另一个与铁磁体的重要差别是, 大多数亚铁磁体在 $T_{\rm c}$ 以上很大范围内的磁化率与温度关系并不遵循 Curie–Weiss 定律. 仅当 $T > 2T_{\rm c}$ 后, χ^{-1} 的温度依赖性才渐近地趋于线性.

固体中还存在其它的自旋排列, 如螺旋的、锥形的、倾斜的等, 但上面介绍的五种是最主要的. 其中铁磁性特别引人注意. 铁磁体在外磁场作用下呈现出复杂的磁滞行为, 这是技术磁化的关键问题, 本章暂不讨论.

磁有序结构无非是晶体中格位上离子的磁矩以及离域化的电子磁矩直接或间接相互作用的结果. 在前面我们已经讨论过好几种磁相互作用, 如直接交换 (包括动态交换), 超交换与双交换, 以及局域磁矩之间通过传导电子传递的间接 (或 RKKY) 交换. 还有尚待讨论的巡游电子的交换作用, 情况最为复杂, 其中 3d 电子部分地参与离域化的 Fermi 海, 而又部分地驻留在格位上, 且两者不能截然区分开来, 因而构成了复杂的电子多体问题.

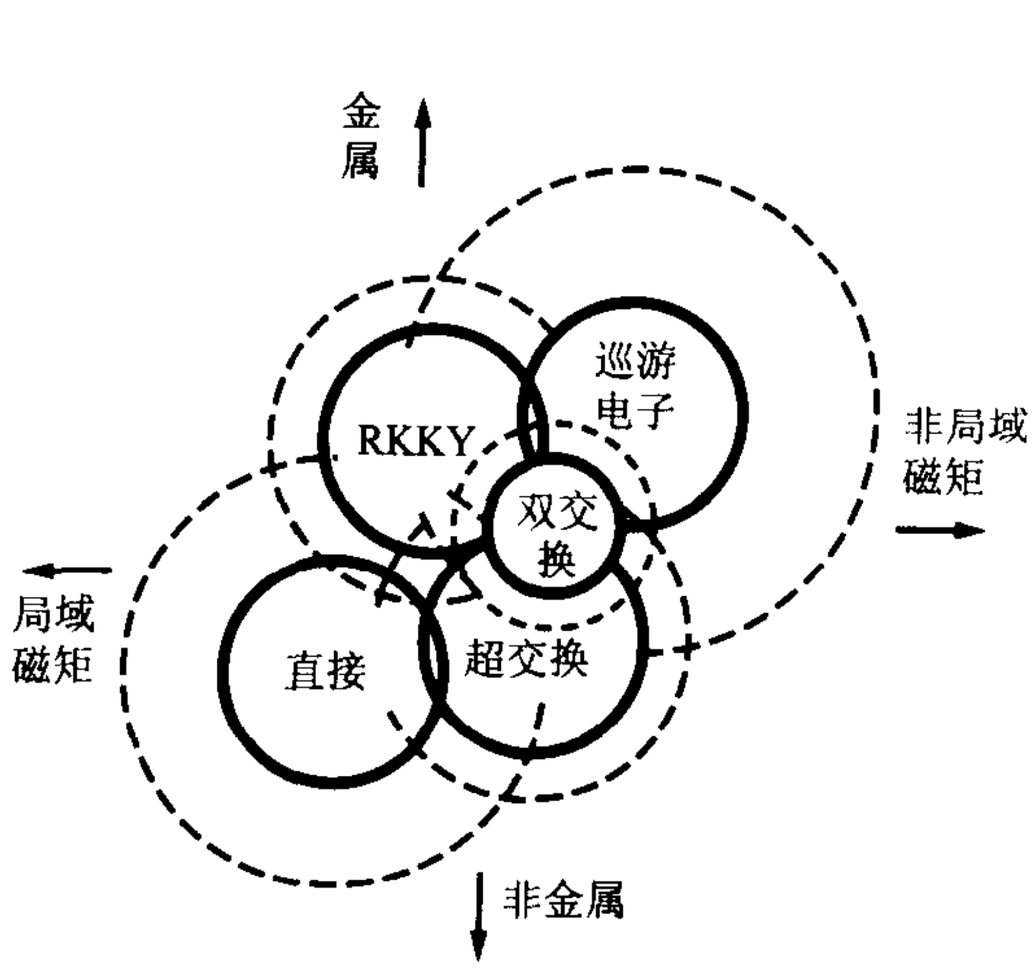


图 17.1.2 五种交换作用的相互关系

这些交换作用可通过宏观磁性的合作现象来形成多种多样的磁有序结构, 比如直接交换和超交换将用于 §17.2 节中局域磁矩的磁化理论, 巡游电子交换将在 §17.3 节中予以讨论, 而 RKKY 交换作用还将在 §18.3 节中用于自旋玻璃理论.

虽然上述五种交换作用是针对不同情况提出的, 也在不同场合得到适当的应用, 但五种交换作用也不是界线分明的. 它们之间有联系, 且在使用范围上有重叠. 图 17.1.2 是表示五种交换作用的相互关系和适用范围的示意图. 图中的实线圆表示各种交换作用的主要适用范围, 虚线圆为可能的应用范围. 严格地说, 在实际物质中几种交换作用可能同时存在, 相互交叉. 对于过渡金属, 原则上采用巡游电子交换作用最为合适. RKKY 交换主要用于说明稀土金属的磁有序相, 但在若干场合, 对过渡金属及合金也很成功. 事实上, 最初提出 RKKY 理论的实验对象即为含过渡族元素的 CuMn 合金. 而近年来在过渡金属磁性多层膜的层间耦合上, RKKY 交换作用给出的理论计算与实验结果基本一致. 这意味着在金属或合金中过渡族原子具有定域磁矩. 中子散射实验可提供关于过渡金属中的局域自旋密度的信息, 但那只是自旋密度的分布概率. 从理论上看, 紧束缚近似及一般的 Bloch 函数就既反映巡游性又反映定域性. 如再考虑到 s–d 交换作用及强的关联效应, 巡游中的 s 及 d 电子总是有很大的概率及时间处于过渡元素的原子核周围. 尽管这些定域在原子核周围的巡游电子不断地巡游与交换, 但从概率的意义上看确实存在着局域矩.

§17.1.2 磁结构的空间图像

中子衍射在阐明磁有序结构中起了关键作用. X 射线衍射只能定出晶体中的原子 (或离子) 的位置, 中子衍射能进而确定晶格上磁矩的分布. Néel 所提出的反铁磁体的理论, 得到了中子衍射实验结果的证实. 所以下面有关磁结构的讨论, 就从以氧化物为代表的绝缘体出发.

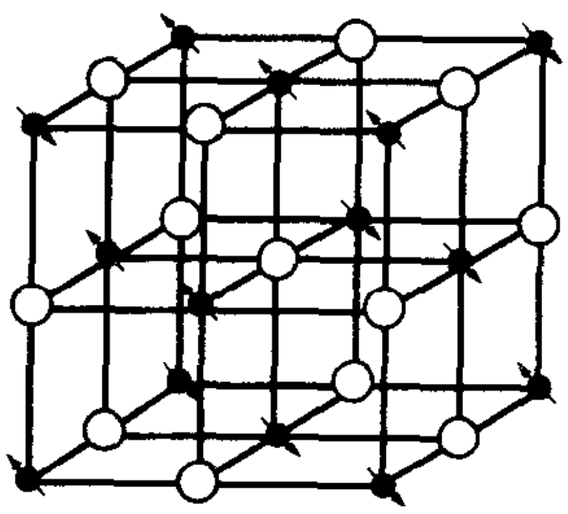


图 17.1.3 MnO 的磁结构 (显示出化学单胞, 磁单胞是由 8 个相邻化学单胞所构成的扩大的立方单胞)

MnO 的磁结构具有典型意义. 它的晶体结构为 NaCl 型, Mn 为磁性离子, 正负自旋交替出现 (如图 17.1.3 所示), 呈反铁磁性. FeO, CoO, NiO 等的磁结构和它有些相似, 但更复杂些. 三价离子 Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} 等形成 M_2O_3 氧化物, 具有 Al_2O_3 型的晶体结构, 一般也是反铁磁体. 其中比较特别的是 α–Fe_2O_3, 在 950~260K 温区内磁矩处在垂直于菱面体体对角线的基面内, 相邻原子层中 Fe 离子作略有倾斜的反平行排列, 小的倾斜角导致相邻磁矩并不完全抵消, 从而呈现了弱铁磁性 (参看图 17.1.4), 但其磁行为接近于反铁磁体. 在 T=260 K (称为 Morin 温度) 以下, 磁矩翻转为垂直于基面, $\alpha-Fe_2O_3$ 成为正常的反铁磁体. 具有钙钛矿结构的氧化物, 如 $LaCrO_3$, $LaMnO_3$ 等通常也呈现反铁磁性, 中子衍射实验也揭示了相当复杂的磁结构, 有些

表 17.1.1 若干反铁磁体的内秉磁性与晶体结构

化合物	晶体结构	T_N/K	θ/K	θ/T_N	C_{mole}	$\chi_p(0)/\chi_p(T_N)$
MnO	fcc	122	610	5.0	4.40	0.69
FeO	fcc	185	570	3.1	6.24	0.77
CoO	fcc	291	280	0.96	3.0	—
NiO	fcc	515	—	—	—	0.67
MnS	fcc	165	528	3.2	4.30	0.82
MnF_2	金红石	74	113	1.5	4.08	0.75
FeF_2	金红石	85	117	1.4	3.9	0.72
CoF_2	金红石	40	53	1.3	3.3	—
NiF_2	金红石	78	116	1.5	1.5	—
MnO_2	金红石	86	—	—	—	0.93
Cr_2O_3	刚玉	307	1070	3.5	2.56	0.76
α-Fe_2O_3	刚玉	950	2000	2.1	4.4	—
FeS	层状六角	613	857	1.4	3.44	—
$FeCl_2$	层状六角	24	−48	−2.0	3.59	<0.2
$CoCl_2$	层状六角	25	−38.1	−1.5	3.46	~0.2
$NiCl_2$	层状六角	50	−68.2	−1.4	1.36	—
$FeCO_3$	复杂	57	—	—	—	0.25
$CuCl_2\cdot 2H_2O$	菱面体	4.3	5	1.16	—	—
$FeCl_2\cdot 4H_2O$	菱面体	1.6	2	1.2	3.61	—
$NiCl_2\cdot 6H_2O$	菱面体	5.3	—	—	—	—

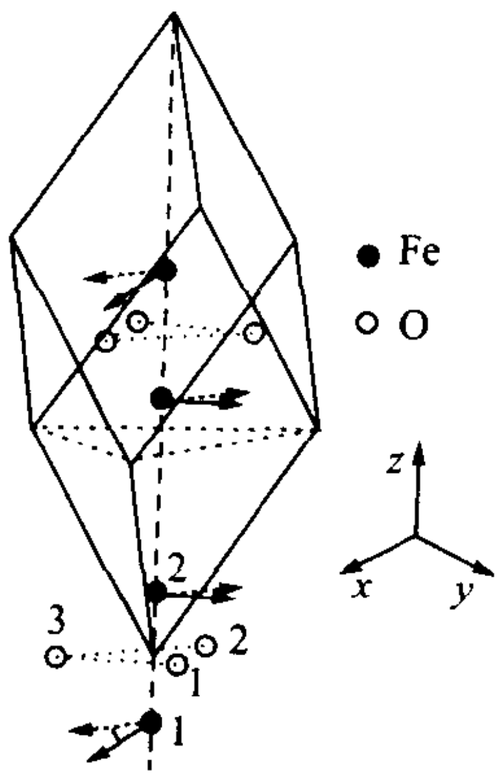


图 17.1.4 α–Fe_2O_3 的磁结构

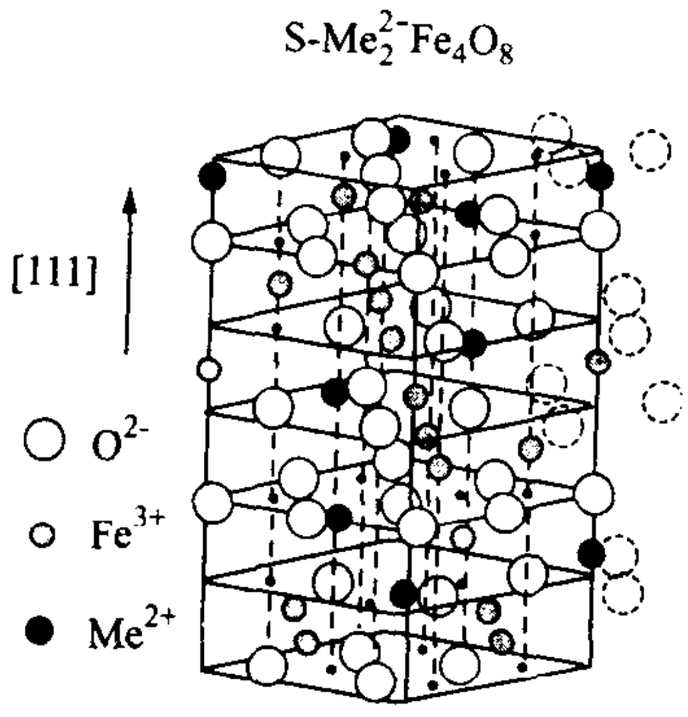


图 17.1.5 尖晶石铁磁体 (Fe_3O_4) 的磁结构

已在第十三章中讨论过①. 有关反铁磁性物质的磁性数据汇集在表 17.1.1 之中.

具有亚铁磁结构的典型氧化物就是铁氧体, 在两组 (或多组) 亚晶格位置上磁性离子具有大小不等的磁矩, 虽作反平行排列, 却呈现净的磁矩. 铁氧体的典型晶体结构, 有立方的尖晶石 (spinel) 型与石榴石 (garnet) 型及六角的磁铅石 (magnetoplumbite) 型. 我们用尖晶石结构的铁氧体为例来作一说明. 尖晶石铁氧体的化学式为 MFe_2O_4, 这里的 M 为 M^{2+} 或 M^{3+} 金属离子. 其晶体结构 (参见图 17.1.5) 可以简介如下: 氧离子按面心立方密堆方式排列, 在单胞中含有 8 个分子式, 总共有 64 个四面体间隙位置和 32 个八面体间隙位置; 但实际上阳离子只占据 8 个四面体间隙 (A 位) 和 16 个八面体间隙 (B 位). 尖晶石结构可分为两类, 正 (N) 型和反 (I) 型, 在正型中 M^{2+} 占 A 位, M^{3+} 占 B 位; 而在反型中 M^{3+} 占 A 位, 等量的 M^{2+} 与 M^{3+} 占 B 位. 磁铁矿 (Magnetite) 是人类最早发现的磁铁, 但它不是铁磁体, 而是亚铁磁体. 中子衍射证实了它的结构属于反型尖晶石型, 即磁矩按 $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}Fe^{2+})_BO_4$ 的方式分布. 由于 A, B 位上自旋排列是反平行的, 故 A, B 位上 Fe^{3+} 的磁矩相互抵消, 因而净磁矩由 B 位上的 Fe^{2+} 提供. 有关亚铁磁性物质的一些数据汇集在表 17.1.2 之中.

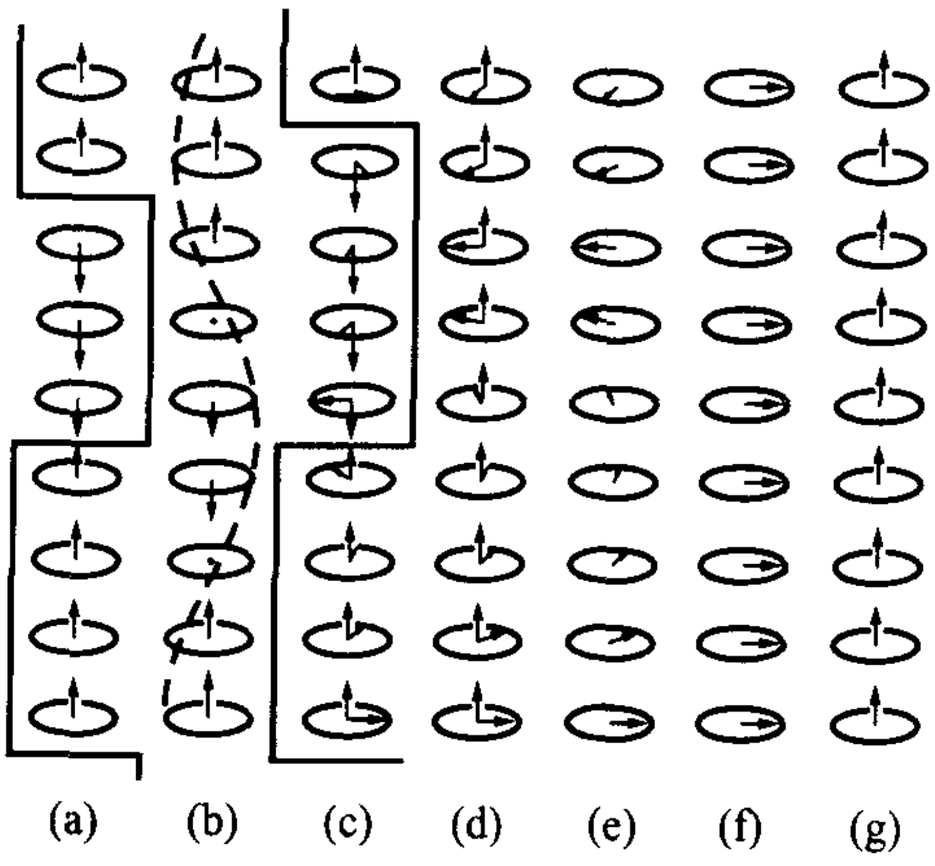


图 17.1.6 稀土金属磁有序结构的不同类型. 图中所示圆圈表示了垂直 c 轴的水平原子层, 箭号表示磁矩的方向. 值得注意在 (c)、(d) 的情形, 磁矩既有水平分量 $\mu_{\parallel}$ 又有垂直分量 $\mu_{\perp}$

①这种反铁磁体磁矩倾斜造成的弱铁磁性引起了理论家的兴趣. 首先是 I.Dzyaloshinsky (J. Phys. Chem. Solids, 1958, 4: 241) 给出了唯象的解释, 然后 T.Moriya (Phys. Rev., 1960, 120: 91) 用 Anderson 超交换作用的微扰方法给予了微观的理论依据. 近年来有人采用从头计算的电子结构来予以论证. 和它有些类似但磁矩组态迥然不同的是 Mn_3Ga 和 Mn_3Sn 的弱铁磁性, 其中磁离子排列成三角形, 磁矩构成不闭合的三角形, 有剩余磁矩而呈弱铁磁性, 应该强调这种由局域磁矩倾斜而导致的弱铁磁性, 和下面要讲到巡游电子的弱铁磁性的物理根据完全不同. 可参阅文献 [12].

表 17.1.2 若干亚铁磁体的内秉磁性与晶体结构

(a) 尖晶石铁氧体

化合物	结构类型	Curie 点 T_c/K	离子磁矩 (μ_B)				饱和磁化强度 $\mu_0 M_s$/T
			A 位	B 位	净值		
					理论值	实验值	
$MnFe_2O_4$	I	575	−(1+4)	1+9	5	46∼5	0.52
Fe_3O_4	I	860	−5	4+5	4	4.1	0.65
$CoFe_2O_4$	I	790	−5	3+5	3	3.7	0.58
$NiFe_2O_4$	I	865	−5	2+5	2	2.3	0.43
$CuFe_2O_4$	I	728	−5	1+5	1	1.3	
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	I	943	−5	0+7.5	2.5	2.5∼3	0.43
$MgFe_2O_4$	I	700	−5	0+5	0	1.1	0.12

(b) 石榴石铁氧体

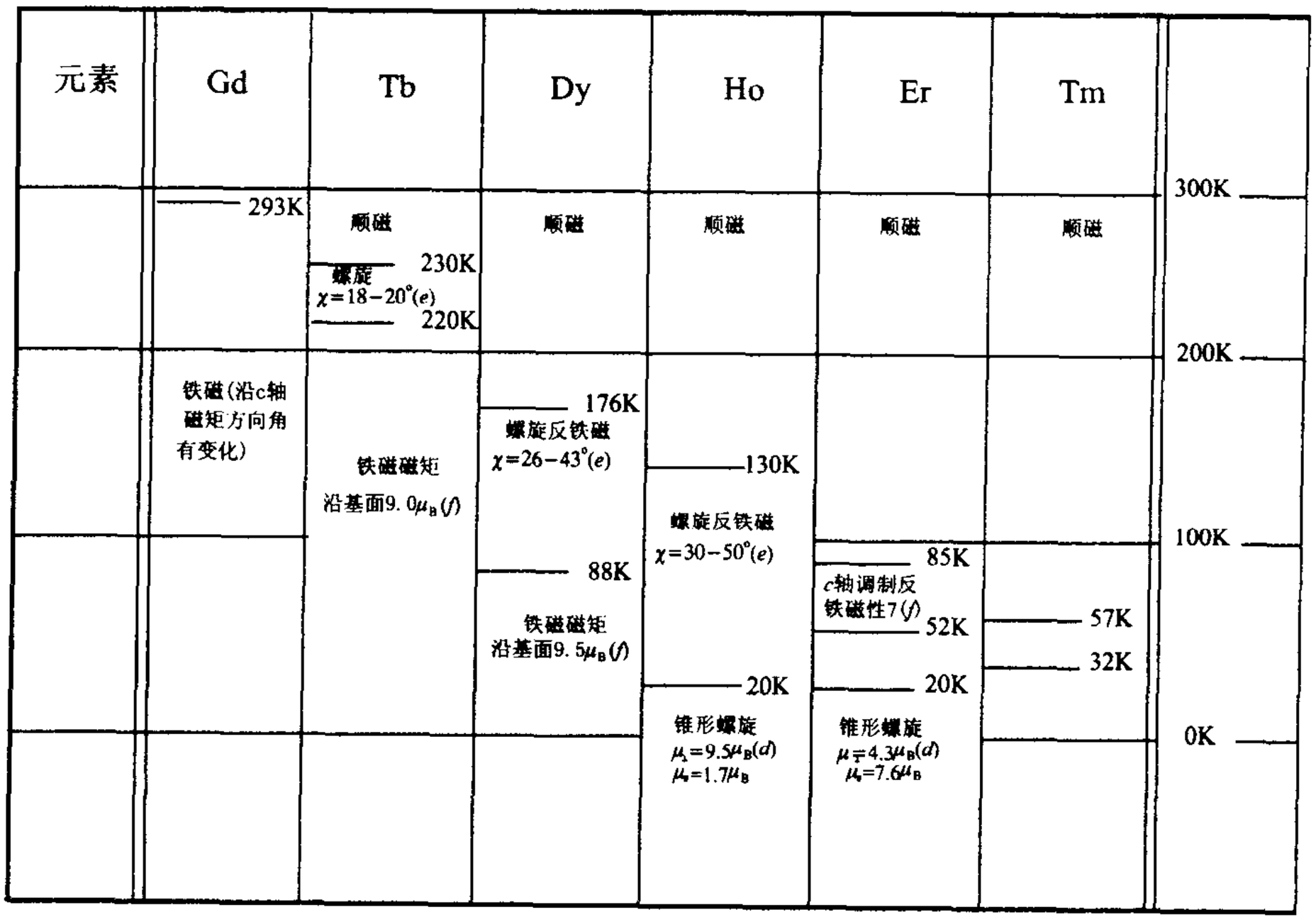
化合物	Curie 点 T_c/K	补偿温度 T^*/K	零温每分子式磁矩			室温饱和磁化强度 $\mu_0 M_s$/T
			理论值		实验值	
			$\lvert 3(2S)-5\rvert$	$\lvert 3(L+2S)-5\rvert$		
$Y_3Fe_5O_{12}$	560	—	5	5	4.96	0.18
$GdFe_5O_{12}$	564	290	16	16	15.2	0.013
$DyFe_5O_{12}$	563	220	10	25	17.2	0.042

(c) 六角磁铅石铁氧体

类型	化合物	T_c	零温每分子式磁矩		室温饱和磁化强度 $\mu_0 M_s$/T
			理论值	实验值	
BaM	$BaFe_{12}O_{19}$		20	19.9	0.48
SrM	$SrFe_{12}O_{19}$		20	20.2	0.48
PbM	$PbFe_{12}O_{19}$		20	19.6	0.43
BaW	$Ba_2Fe_2^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{27}$		28	27.6	0.52
BaX	$Ba_2Fe_2^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{27}$		48	47.5	0.26

中子衍射也在过渡金属磁结构的研究中取得了很有启发性的结果. 和绝缘体中的情况不同, Fe, Co, Ni 三种典型铁磁元素, 处于晶格位置的磁矩都小于孤立离子的磁矩, 而且是非整数的, 表明这些金属的 d 电子部分地参与巡游. α-Mn 与 Cr 在低温下呈现反铁磁性, 但晶格上的磁矩都远小于离子磁矩. 而且电子散射的实验结果表明了 Cr 中自旋密度作正弦式的起伏, 为自旋密度波提供了例证.

表 17.1.3 若干稀土金属与合金的磁结构



中子衍射还在稀土金属与合金的研究中取得了非常丰硕的成果, 特别是揭示了具有磁有序特征的非共线结构 (参看图 17.1.6). 和图 17.1.6 对照, 表 17.1.3 列出稀土磁性金属磁有序结构各种复杂的情况和特别大的离子磁矩.

§17.1.3 磁结构的能带图像

上节介绍了磁矩在实空间排列的情况, 由于磁结构与电子自旋密切相关, 因而在倒空间中显示的能带结构, 提供了理解磁结构的另一视角. 正如第十二章中所述, 基于自旋密度泛函的计算结果, 可以提供不同取向自旋 (朝上或朝下) 的磁能带结构, 以及和它相应的磁能带态密度随能量分布的曲线. 非磁固体 (如 Si, Na 等) 的磁能带态密度曲线是完全对称的, 而铁磁性固体的则明显地表示出不对称性, 图 17.1.7 给出了 Fe 与 Co 的朝上 (或多数) 自旋和朝下 (或少数) 自旋的态密度曲线, 它们的不对称性导致了朝上自旋与朝下自旋总电子数的不同, 即 $N_\uparrow > N_\downarrow$, 这就是

自旋极化, 它构成了这些金属具有铁磁性的物理根源. 值得注意, Fe 与 Co 存在明显差异. 就 Co 而言, 3d ↑ 子带业已填满, 而 Fe 则尚未填满, 从而造成自旋极化率 $\rho = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n_\downarrow$ 的大小有差异. Co 和 Ni 3d↑ 子带都填满了, 因而 ρ 值很高; 而 Fe 的 3d↑ 子带没有填满, 因而 ρ 值低. 我们可以根据 3d 金属 d 电子在两个自旋子带的填充情况来理解一系列 3d 金属的铁磁性、反铁磁性和相应的磁矩值 (参阅表 17.1.4)①.

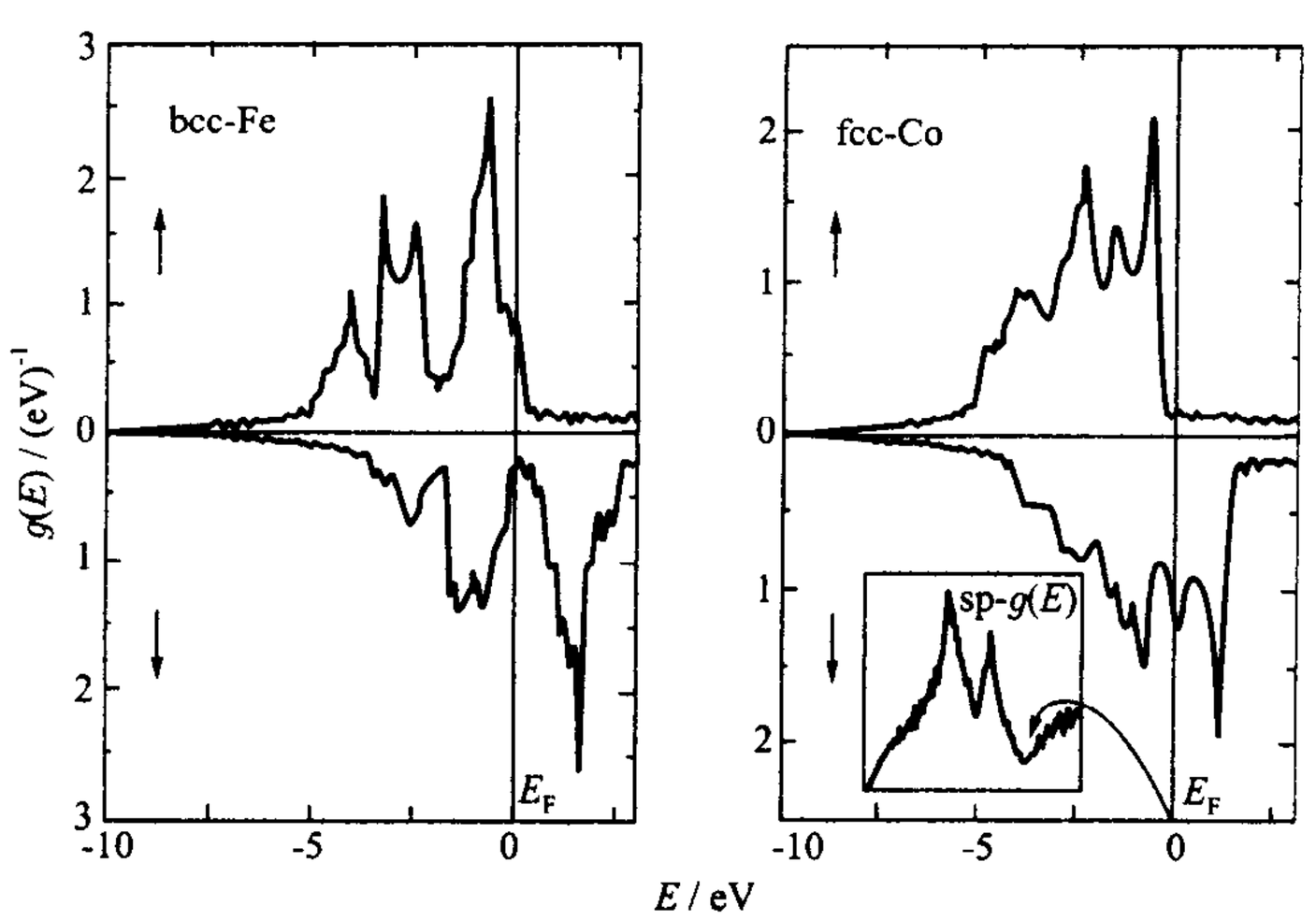


图 17.1.7 态密度 $g(E)$ 曲线. (a) Fe; (b) Co

表 17.1.4 铁族磁有序金属中电子在能带中的分布与内秉磁性

元素	孤立原子电子组态	按能带模型电子分布				空穴数		未抵消自旋数	磁矩的实验值 (μ_B)			
									磁测量	中子衍射		
		3d ↑	3d ↓	4s ↑	4s ↓	3d ↑	3d ↓			3d	4s	净值
Cr	$3d^4 4s^2$	2.7	2.7	0.3	0.3	2.3	2.3	0	0			0
Mn	$3d^5 4s^2$	3.2	3.2	0.3	0.3	1.8	1.8	0	0			0
Fe	$3d^6 4s^2$	4.8	2.6	0.3	0.3	0.2	2.4	2.2	2.216	2.39	−0.21	2.18
Co	$3d^7 4s^2$	5.0	3.3	0.35	0.35	0	1.7	1.7	1.715	1.99	−0.28	1.71
Ni	$3d^8 4s^2$	5.0	4.4	0.3	0.3	0	0.6	0.6	0.616	0.620	−0.105	0.515

①有些文献中将高自旋极化的 Co, Ni 称为强铁磁性, 而将低自旋极化的 Fe 称为弱铁磁性, 这容易引起误会. 因为标志铁磁性强弱还可以有其它判据: 例如交换相互作用的强弱决定了 T_c 的高低, 净磁矩值的大小又决定了饱和磁化强度. 从这些判据来看, Fe 的铁磁性并不弱, Fe 的磁矩大于 Co 和 Ni, 而其 T_c 值则处于两者之间.

高自旋极化铁磁金属的磁矩可由对 d 电子计数来求出. 3d 金属的电子组态为 $[\mathrm{Ar}]3\mathrm{d}^n4\mathrm{s}^2$. 对于 $n>5$ 的元素, 约有 1.35 个 4s 电子 (基本上未自旋极化的) 进入 3d 能带. 3d 带总共可容纳 10 个电子, 若 3d↑ 子带业已填满, 则每个原子的朝下自旋电子数应为 $n_\downarrow = n+1.35-5$, 净磁矩就等于

$$m=(n_\uparrow - n_\downarrow)\mu_\mathrm{B} = [5-(n+1.35-5)]\mu_\mathrm{B} = (8.65-n)\mu_\mathrm{B} \tag{17.1.1}$$

根据这一公式, 可求出 $m(\mathrm{Co})$=$1.65\mu_\mathrm{B}$, $m(\mathrm{Ni})\approx$ $0.65\mu_\mathrm{B}$, 和实测值大体相符; $m(\mathrm{Fe})\approx$ $2.65\mu_\mathrm{B}$, 而实测值仅为 $m(\mathrm{Fe})$=$2.2\mu_\mathrm{B}$, 这说明 Fe 的 3d↑ 子带没有填满 (弱自旋极化), 导致了磁矩值的减小.

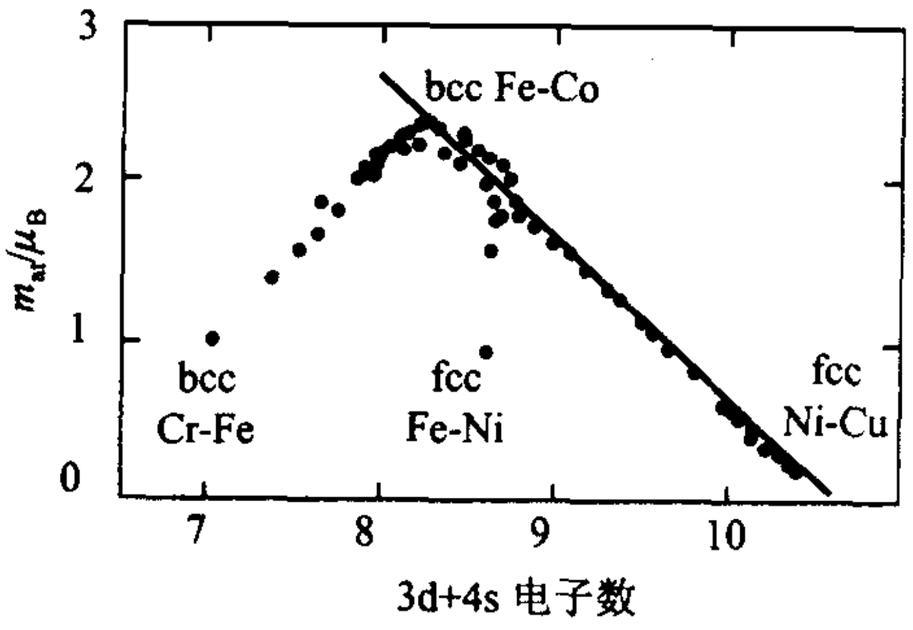


图 17.1.8 二元 3d 族磁性合金的 Slater-Pauling 曲线

一些过渡金属二元合金的磁矩测量结果可以用图 17.1.8 所示的 Slater-Pauling 曲线来拟合, 其右侧倾斜的直线就是式 (17.1.1) 所表示的关系, 这表明了合金化起了调整 d 电子数的作用. 对于二元合金,

$$m/\mu_\mathrm{B} = (1-\chi)m'_\mathrm{A} + \chi m'_\mathrm{B}, \tag{17.1.2}$$

其中 m'_A、m'_B 分别为 A、B 元素的磁矩. 对于符合 Slater-Pauling 曲线右侧的合金, $m'=8.65-n$; 对于类金属元素 (metalloid), $m'=0.65-n_v$(n_v 为其价电子数), 例如 H, $m'=-0.15$. 用这一规律来处理合金磁结构显然简洁方便, 而且其有效性还可能超出简单的刚能带模型. $\mathrm{Fe_{6.5}Co_{3.5}}$ 合金达到磁矩的最高值 ($2.5\mu_\mathrm{B}$), 构成了重要的强磁合金 Alnico(含有 Fe, Co, Ni, Al 等) 的基础. 值得注意, Fe-Ni 合金偏离了 Slater-Pauling 曲线, 呈现了异常. 其中有些 Fe-Ni 合金具有异乎寻常的物理性质. 例如, $\mathrm{Fe_{32}Ni_{68}}$ 被称为坡莫合金 (permalloy), 有极其优越的软磁性质; 而 $\mathrm{Fe_{64}Ni_{36}}$ 被称为殷钢 (invar), 是热膨胀系数为零的材料, 看来可能和其异常的电子结构有关. 另外也存在一系列不含铁磁元素的铁磁合金, 例如 Mn 与 N, P, As, Sb, Bi 构成的二元合金; Cr 与 S,Te,Pb 构成的二元合金; 以及被称为 Heusler 合金的三

元合金, 如 Cu_2MnAl, Cu_2MnSn, Cu_2MnIn, Cu_2MnGa 等. 还有一些不含有磁性离子的低 T_c 铁磁体, 例如 $ZrZn_2$ 的 T_c ~22 K, Sc_3In 的 T_c~6.1 K, 是更加纯粹的巡游电子系统, 将在下面 §17.3.3 中论述. 这类合金也被称为具有弱铁磁性, 但其物理根源和 §17.1.2 所述的倾斜反铁磁性所引起的弱铁磁性完全不同.

至于含稀土的过渡金属合金, 起决定性作用的往往是过渡金属的亚晶格, 例如, 永磁性质优越的 $Nd_2Fe_{14}B$ 合金、$SmCo_5$ 等均属这一类.

我们看到图 17.1.7(a) 所示 Fe 的自旋 ↓ 态密度曲线在 E_F 附近有一低谷. 如果恰当地设计合金成分和晶体结构, 则有可能将上 s 能谷发展为赝能隙, 乃至于地道的能隙, 从而得到充分自旋极化 (ρ=100%) 铁磁体, 即半金属铁磁体 (half-metallic ferromagnet). 要达到这一目的, 需要将成分和结构复杂化, Heusler 合金 X_2MnY 或半 Heusler 合金 XMnY 就因此成为理论研究的焦点, 这里 X=Co, Ni, Cu, Pd, Pt 等, Y=Al, Sn, In, Sb; 晶体结构为基于体心立方的复杂有序结构, 具有扩大 8 倍的单胞. 首先 Kubler 等在 Heusler 合金的能带计算中发现了自旋 ↓ 次带中态密度深谷接触到零点, 类似于赝能隙; 随后 de Groot 等在半 Heusler 合金 NiMnSb,PdMnSb 与 PtMnSb 中发现明确的能隙①. 这一类的电子结构特征在于两个自旋次带中, 有一个呈现能隙, 是绝缘体 (或半导体) 型的, 而另一个却是金属型的. de Groot 称它们为半金属铁磁体. 最典型的、结构也是最简单的半金属铁磁体要推 CrO_2, 其晶体结构为金红石型, 态密度曲线如图 17.1.9 所示, 其向下自旋次带的能隙宽度为 E_G~1.88 eV, 而导带处于 E_F 上面约 0.38 eV 处. CrO_2 出现半金属性的原因是简单的交换分裂, 即向上和向下能带之差大于自旋朝上电子的占据带宽, 所以 Cr 的所有价电子都向上, 没有向下的. 这就是说, CrO_2 是自旋充分极化的, 所有价电子的自旋取向都在一个方向上. 而 §12.2.3 所述的双交换作用导致的 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 等铁磁体也属于这一类型, 它的金属性来自于掺杂空穴的自旋同向排列.

另外一类铁磁体本身是绝缘体或半导体, ↑ 与 ↓ 自旋的电子子带都有能隙. NaCl 型结构的 EuO 具有铁磁性, 其 T_c~70 K, 而其中的 O 还可以为 S, Se 或 Te 所取代. 由于自旋电子学的兴起, 在传统的化合物半导体, 诸如 GaAs, InSb 等中掺过量的 Mn, Co, Fe 等也使其获得了铁磁性. 例如在 GaAs 中 Mn 的平衡固溶度甚低 (< 0.1%), 但利用分子束外延方法可在薄膜中掺入 5% 的 Mn, 其 T_c ~110 K ②. 在锐钛矿 (anatase) 结构的 TiO_2 中掺 8% 的 Co, T_c 就超过了室温③. 利用分子束外延技术还可以制备薄层合金 (digital alloy) 或 δ 掺杂, 例如每隔 GaAs 的几个原子层夹一层 MnAs, 可以获得较高 T_c 的铁磁体④. 可以用通过半导体中载流子耦合

①有关半金属铁磁体的理论问题可参阅参考文献 [12], 有关这一领域的综述可参阅 W.E.Picket, J.S.Moodera. Phys Today, 2001, 54(5): 39.

②H.Ohno, et al. Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 363; H.Ohno. Science, 1998, 281: 951.

③R.Kawakami. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 2379.

④Y.Matsumoto, et al. Science, 2001, 291: 854.

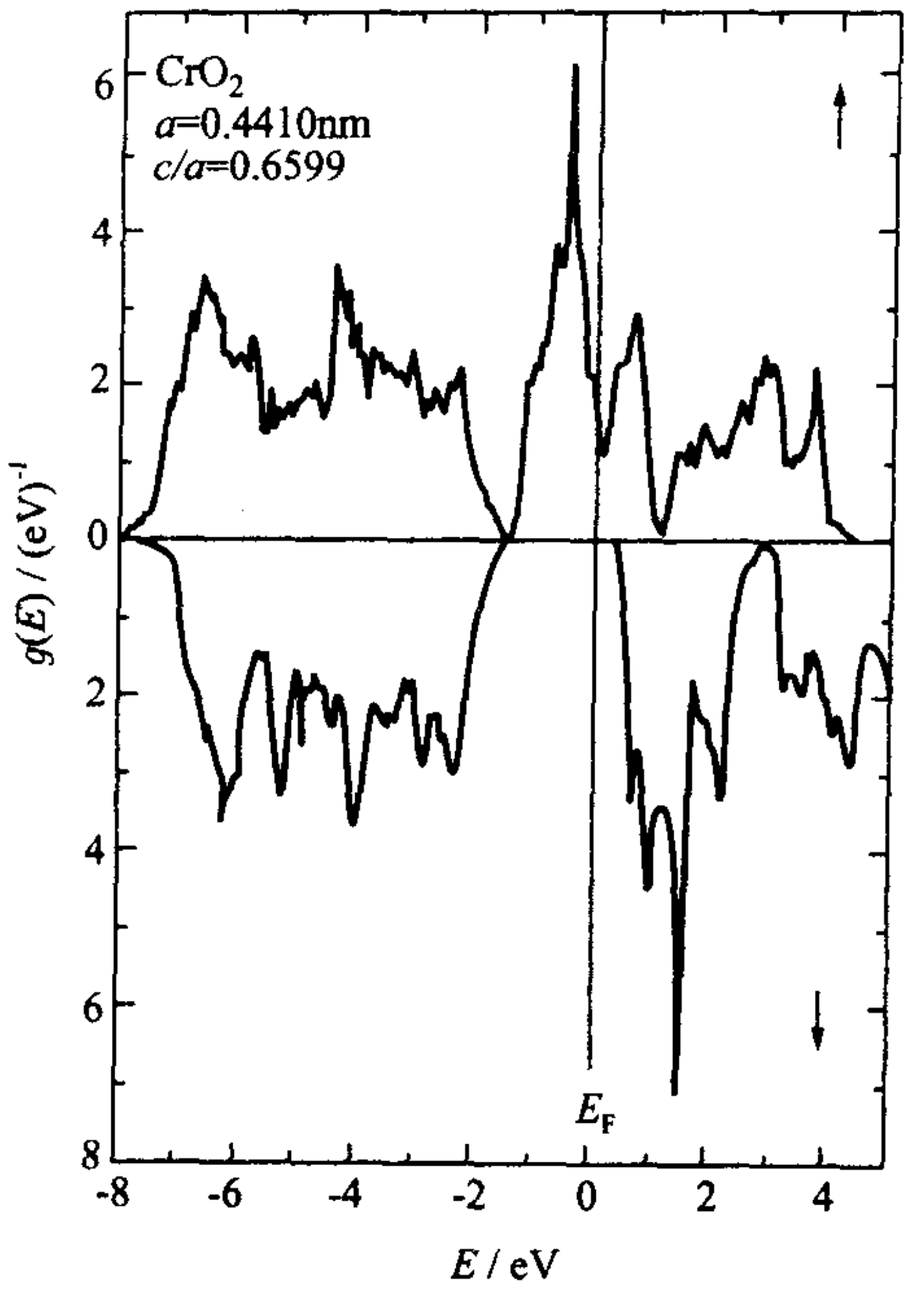


图 17.1.9 CrO_2 的自旋次带的态密度曲线

的 RKKY 交换作用来解释这类铁磁体的形成. 但由于半导体中载流子浓度远低于金属中的传导电子, 因而只引起铁磁耦合, 而不显示 RKKY 振荡效应, 其机制类似于 Zener 提出的 s–d 相互作用的铁磁性理论. 在铁磁半导体中由于内场引起的 Zeeman 劈裂使抛物型能带产生完全的自旋极化, 从而构成了自旋电子学的重要材料.

有机磁体也是受到学术界关注的领域. 前面的 §11.4 节曾经讨论过二丁茂就是环戊二烯 (C_{P_2}) 这类含有 3d 族磁性离子的配合物的一个例子. 如果将它们和其它有机分子构成电荷转移盐类, 再连接起来构成网络式的固体, 则其中可能出现磁有序相, 既可能有反铁磁体, 也可能有亚铁磁体和铁磁体①. 其中个别的 T_c 已超过室温, 如 $[V(TCNE)_2]\cdot 12CH_2Cl_2$ 这种亚铁磁体②. 还值得注意, 在不含 3d 离子的有机化合物 (纯由轻元素 C, N, H, O 构成) 中, 也观察到了磁有序相. 比如在 1991 年科学家发现, $C_{13}H_{16}N_3O_4$ 具有铁磁性③, 其 T_c ~0.65 K, 随后将 C_{60} 分子与 TADE(四 (二甲胺) 乙烯) 嫁接而形成的固体也具铁磁性④, 其 T_c 提高到 16 K. 这些结果表明, 分子固体在形成磁有序结构方面还很有潜力.

①游效曾. 分子材料: 光电功能化合物. 上海: 上海科技出版社, 2001.
②G.Du, et al. Appl. Phys., 1993, 73: 6556.
③M.Kahasi, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 746.
④P.M.Allemend, et al. Science, 1991, 253: 302.

§17.1.4 具有时间反演对称性的 Hamilton 量

时间反演是最重要的对称操作之一. 它可以用时间反演操作算符 $\mathcal{T}$ 来表示. 在凝聚态物理学面临的对象中, 时间反演和复共轭之间存在联系. 这可以从含时 Schrödinger 方程

$$\mathcal{H}\psi = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}, \tag{17.1.3}$$

加以证明. 对上式取复共轭, 由于 $\mathcal{H}$ 是 Hermite 型的, 故有下式

$$\mathcal{H}\psi^* = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial(-t)}. \tag{17.1.4}$$

(17.1.4) 式与 (17.1.3) 式相比, 只是 t 改变了符号和把 ψ 变为 ψ^*, 而 Schrödinger 方程依然满足. 如再对 (17.1.4) 式作一次复共轭, 则回到 (17.1.3) 式, 即进行两次时间反演操作, 运动方程不变.

考虑某些物理量与时间反演算符的对易性是很有必要的. 对位置矢量 $\boldsymbol{r}$, 很容易写出

$$\mathcal{T}\boldsymbol{r}\mathcal{T}^{-1} = \boldsymbol{r}; \tag{17.1.5}$$

而对动量算符 $\boldsymbol{p}$, 不管是经典表示 $\boldsymbol{p} = m\mathrm{d}\boldsymbol{r}/\mathrm{d}t$, 还是量子表示 $\boldsymbol{p} = (\hbar/\mathrm{i})\nabla$, 都可以得到

$$\mathcal{T}\boldsymbol{p}\mathcal{T}^{-1} = -\boldsymbol{p}. \tag{17.1.6}$$

结合上面两个公式, 可得轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 满足

$$\mathcal{T}\boldsymbol{L}\mathcal{T}^{-1} = -\boldsymbol{L}. \tag{17.1.7}$$

考虑到自旋是从轨道角动量概念引伸到量子理论中而得来的, 其对易关系应与 (17.1.7) 式相似, 即

$$\mathcal{T}\boldsymbol{S}\mathcal{T}^{-1} = -\boldsymbol{S}, \tag{17.1.8}$$

即算符 $\mathcal{T}$ 可以使自旋反向. 我们也可以采用半经典途径, 认为磁矩是由电荷的轨道运动形成的电流产生的. $\mathcal{T}$ 使电流反向, 因此磁矩反向. 如图 17.1.10 所示, 由 $I = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$, 可以写出 $-I = \mathrm{d}Q/(-\mathrm{d}t)$, 磁矩反向, 由此说明了 $\mathcal{T}$ 就是时间反演算符.

设想某个物理系统的 Hamilton 量是坐标、动量和自旋的函数, 写为

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{S}).$$

根据 (17.1.5) 式,(17.1.6) 式,(17.1.8) 式, 可以写出变换

$$\mathcal{T}\mathcal{H}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{S})\mathcal{T}^{-1} = \mathcal{H}(\boldsymbol{r}, -\boldsymbol{p}, -\boldsymbol{S}). \tag{17.1.9}$$

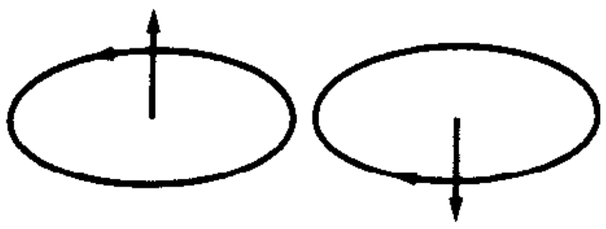


图 17.1.10 电流产生磁矩的示意图

在没有外磁场的情况下, Hamilton 量通常是坐标、动量和自旋算符的二次型, 故不随 $\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{S}$ 变为 $\boldsymbol{r}$, $-\boldsymbol{p}$, $-\boldsymbol{S}$ 的变换而变化, 即可以写成

$$\mathcal{T}\mathcal{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},\boldsymbol{S})\mathcal{T}^{-1}=\mathcal{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},\boldsymbol{S}). \tag{17.1.10}$$

因此, 即使包含自旋算符, Hamilton 量还是时间反演对称的.

在简单金属和常规半导体的能带论中, 一般不必考虑自旋. 例如在周期场中的单电子, 其 Hamilton 量是

$$\mathcal{H}=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r}), \tag{17.1.11}$$

它是时间反演对称的. 其本征态是空间 Bloch 函数, 每个 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 态可以容纳两个自旋相反的电子. 在 Bloch 态和它的复共轭之间, 不管晶格点群的对称性, 时间反演对称会导致 Kramers 简并性. 它表示一个电子的波矢和自旋都反转的状态, 这就意味着 $E(\boldsymbol{k})=E(-\boldsymbol{k})$.

另一个例子是包含自旋轨道耦合的单粒子 Hamilton 量

$$\mathcal{H}=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})+\frac{\hbar}{4m^2c^2}\sigma\cdot(\nabla V\times\boldsymbol{p}). \tag{17.1.12}$$

在时间反演操作下也显然不变.

在本章以下的部分里, 我们将关心磁有序的问题. 处理这个问题有两个著名的理论模型. 一个从 Heisenberg Hamilton 量出发, 另一个从 Hubbard Hamilton 量入手. 前者考虑的是局域磁矩; 后者是能带电子, 并加上它们自旋的影响.

Heisenberg Hamilton 量是以定域电子间的交换作用为基础的. 这一点在前面已有介绍. 如果在格点 $\boldsymbol{R}_i$ 处有一个自旋为 $\boldsymbol{S}_i$ 的磁性离子, 在考虑近邻离子对的互作用后, 可写出 Heisenberg Hamilton 量为

$$\mathcal{H}=-\sum_{i>j}J_{ij}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j, \tag{17.1.13}$$

其中 J_{ij} 是交换积分, 它是 i 离子与 j 离子之间距离的函数

$$J_{ij}=J_{ij}(|\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j|). \tag{17.1.14}$$

在大多数磁性绝缘体中, 最近邻相互作用占优势, 可以认为 J_{ij} 是常数, 故 Hamilton 量可写为

$$\mathcal{H}=-J\sum_{i>j}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j. \tag{17.1.15}$$

从 (17.1.8) 式或 (17.1.9) 式我们不难看出, Heisenberg Hamilton 量 (17.1.13) 式在时间反演变换下保持不变. 但是加上外磁场 $\boldsymbol{H}$ 后, 将增加 $-\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{H}$ 项, 便破坏了这种不变性. 这就是引入外场带来的时间反演对称性的破缺. 即使无外场时, 随着温度的降低, 系统内也有磁化强度出现. 这一点可由 Heisenberg Hamilton 量表示出来. 后面我们可以看到 $J>0$ 的物质是铁磁体, $J<0$ 的物质是反铁磁体. 在这些情况下, 时间反演对称性是自发破缺的.

与局域磁矩的 Heisenberg 模型相对比, 考虑相互作用的巡游电子行为可从 Hubbard Hamilton 量

$$\mathcal{H}=\sum_{ij\sigma}T_{ij}c_{i\sigma}^{\dagger}c_{i\sigma}+\frac{1}{2}U\sum_{i\sigma}n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}} \tag{17.1.16}$$

出发, 这里的 i 和 j 标记格点位置, T_{ij} 是两原子间的跃迁矩阵元, 相互作用为

$$U=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\int|\psi(\boldsymbol{r}_1)|^2\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\psi(\boldsymbol{r}_2)|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2. \tag{17.1.17}$$

容易看出, 在 (17.1.16) 式中自旋都反转, 其形式不变, 故 Hubbard Hamilton 量也是时间反演不变的, 只有加外场或降温才有可能导致时间反演对称性的破缺.

时间反演是同自旋反向有关的. 在没有磁矩的晶体中, 或粗略地讲, 在局域磁矩无规分布的顺磁物质中, 晶体的 Hamilton 量在时间反演操作下总是不变的. 然而时间反演不变性的破缺会导致丰富的磁结构出现. 如同在第一章中介绍的那样, 把自旋算符与黑白操作相联系, 就会出现 1191 个磁空间群以代替 230 个无色空间群. 除图 17.1.1 上显示的顺磁、铁磁、反铁磁、亚铁磁性, 还有更复杂的呈倾斜、螺旋、锥形分布的磁有序结构. 这些都充分反映了自旋引起的磁结构的多样性.

§17.2 局域磁矩理论

固体磁性的物理图像一开始是建立在局域磁矩的基础上的. Weiss(1907) 首先把分子场的概念引入到铁磁性的研究中; 后来 Néel (1936,1948) 又用它来研究反铁磁性和亚铁磁性. 其基本想法是每个自旋都受到正比于晶体中磁化强度的有效场的作用. Weiss 的理论是在 Heisenberg 关于磁性的量子理论之前提出的. 本节将从 Heisenberg Hamilton 量出发推导出 Weiss 的有效场, 接着用它来讨论铁磁、反铁磁和亚铁磁转变; 最后越出分子场理论的框架, 讨论磁性基态问题. 铁磁基态问题比较简单, 确切的结果和分子理论的预期等同; 但反铁磁基态却是更加复杂的问题, 至今还没有彻底解决.

§17.2.1 Heisenberg Hamilton 量的平均场近似

当只考虑最近邻原子间的耦合时, 从 (17.1.15) 式的 Heisenberg Hamilton 量出发, 我们可以写出格点 i 的单原子 Hamilton 量

$$\mathcal{H}_i = -J\boldsymbol{S}_i \cdot \sum_{j=1}^{z} \boldsymbol{S}_j, \tag{17.2.1}$$

z 是最近邻原子数. 可以如下定义一个有效场

$$g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 \boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}} = 2J\sum_{j=1}^{z} \boldsymbol{S}_j = 2J\sum_{j=1}^{z}\langle \boldsymbol{S}_j\rangle = 2zJ\langle \boldsymbol{S}_j\rangle, \tag{17.2.2}$$

其中 g 是 Landé 因子, $\mu_{\mathrm{B}} = e\hbar/2m$ 是 Bohr 磁子. 这里理论处理的关键是用平均值 $\langle \boldsymbol{S}_j\rangle$ 代替 $\boldsymbol{S}_j$. 单原子 Hamilton 量现在可以写成

$$\mathcal{H}_i = -g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}. \tag{17.2.3}$$

因为磁化强度通常定义成

$$\boldsymbol{M} = Ng\mu_{\mathrm{B}}\langle \boldsymbol{S}_j\rangle, \tag{17.2.4}$$

故有效场可写为

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}} = \frac{2zJ}{g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0}\langle \boldsymbol{S}_j\rangle = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0}\boldsymbol{M} = \gamma \boldsymbol{M}, \tag{17.2.5}$$

其中 $\gamma = 2zJ/Ng^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0$.

在加入外场后, 总场就是

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{T}} = \boldsymbol{H} + \boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}} = \boldsymbol{H} + \gamma \boldsymbol{M}. \tag{17.2.6}$$

假定 $\boldsymbol{H}$ 沿 z 方向, 由于 (17.1.15) 式是各向同性的, 对称性破缺使 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}$ 也沿 z 轴方向, 这样场就可以当作标量. (17.2.1) 式可写为

$$\mathcal{H}_i = -g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 S_{iz} H_{\mathrm{T}}. \tag{17.2.7}$$

$\mathcal{H}_i$ 的本征值是

$$E_\nu = -g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 \nu H_{\mathrm{T}},\ \nu = -S, \cdots, S. \tag{17.2.8}$$

为研究系统的热力学性质, 要用到配分函数. 由 (17.2.8) 式可写出

$$Z = \sum_{\nu=-S}^{S} \mathrm{e}^{-E_\nu/k_{\mathrm{B}}T} = \sum_{\nu=-S}^{S} \mathrm{e}^{\nu g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 H_{\mathrm{T}}/k_{\mathrm{B}}T}, \tag{17.2.9}$$

完成求和, 得到

$$Z = \frac{\sinh\left[g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 H_{\mathrm{T}}(2S+1)/2k_{\mathrm{B}}T\right]}{\sinh\left[g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 H_{\mathrm{T}}/2k_{\mathrm{B}}T\right]}, \tag{17.2.10}$$

(17.2.4) 式定义的磁化强度为

$$M = Nk_{\mathrm{B}}T\frac{\partial \ln Z}{\partial H_{\mathrm{T}}} = Ng\mu_{\mathrm{B}}S\mathrm{B_S}(x), \tag{17.2.11}$$

其中 $\mathrm{B_S}$ 是 Brillouin 函数, 定义为

$$\mathrm{B_S}(x) = \frac{2S+1}{2S}\coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S}\coth\left(\frac{1}{2S}x\right), \tag{17.2.12}$$

而

$$x = \frac{g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 SH_{\mathrm{T}}}{k_{\mathrm{B}}T}. \tag{17.2.13}$$

通过定义磁化强度最大值

$$M_0 = N\mathrm{g}\mu_{\mathrm{B}}S, \tag{17.2.14}$$

可得到约化磁化强度为

$$m = M/M_0 = \mathrm{B_S}(x), \tag{17.2.15}$$

其中 $\mathrm{B_S}$ 在 x 从无限变到 0 时, 取 0 到 1. 令 $x_0 = g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0 SH/k_{\mathrm{B}}T$ 则

$$x = x_0 + (2zJS^2/k_{\mathrm{B}}T)m. \tag{17.2.16}$$

可以看出, (17.2.15) 式与 (17.2.16) 式是耦合的自洽方程组, 可用图解法解出, 结果参看图 17.2.1.

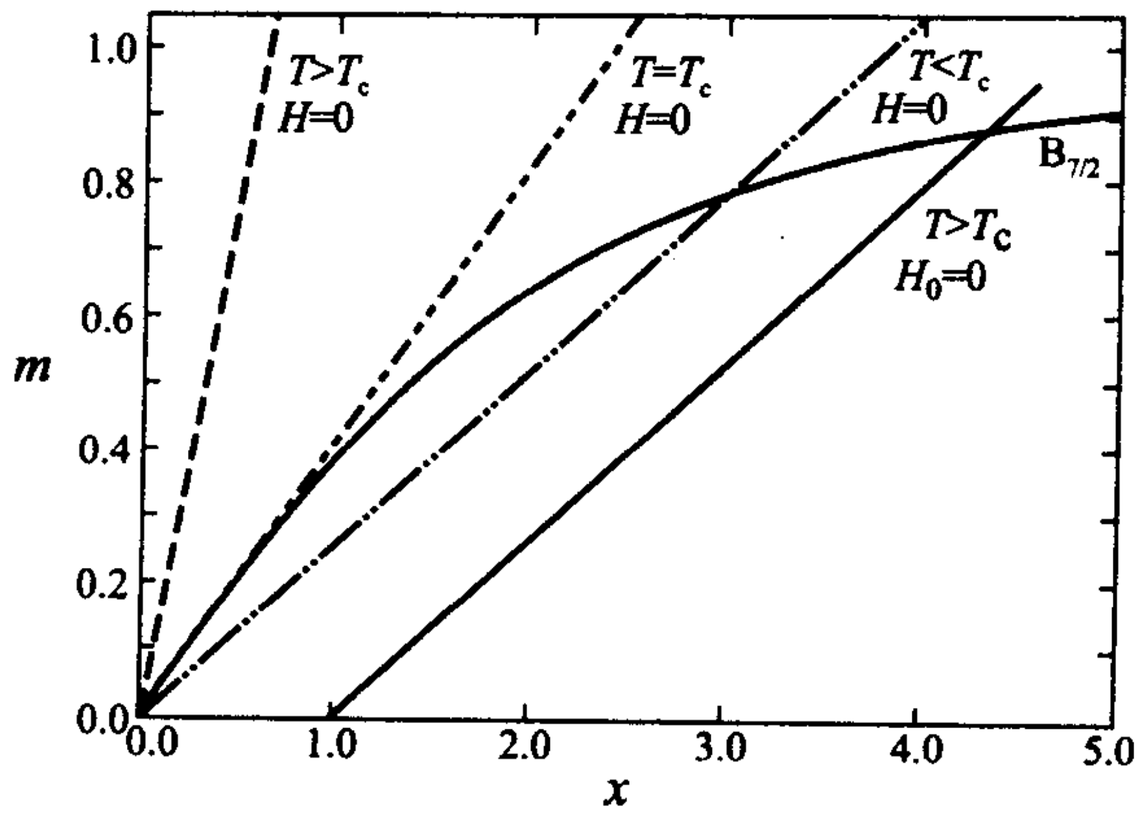


图 17.2.1 磁化强度与温度关系的图形解

§17.2.2 铁磁转变

当温度下降并经过转变温度 T_{c} 时, 铁磁体在从顺磁相转变到铁磁相的过程中, 会经历一个时间反演对称性的自发破缺过程.

考虑外场 $H=0$, 且 x 值很小, 则 (17.2.12) 式的 Brillouin 函数的小量展开为

$$\mathrm{B_S}(x)=\frac{S+1}{3S}x-\frac{[(S+1)^2+S^2](S+1)}{90S^3}x^3+\cdots \tag{17.2.17}$$

满足 (17.2.15) 式和 (17.2.16) 式的自发内场在温度 T_{c} 处开始出现. 把 (17.2.17) 式的一级近似代入 (17.2.15) 式, 可得到

$$T_{\mathrm{c}}=\frac{2JzS(S+1)}{3k_{\mathrm{B}}}. \tag{17.2.18}$$

在 $T>T_{\mathrm{c}}$ 时, 只有存在外场才有磁性解. 在 $T<T_{\mathrm{c}}$ 时, 外场为 0 的自发磁化强度满足超越方程

$$m=\mathrm{B_S}\left(\frac{3S}{S+1}\frac{T_{\mathrm{c}}}{T}m\right). \tag{17.2.19}$$

在 T_{c} 附近, 将 (17.2.17) 式展开到三级项, 则 m 由下式

$$m^2=\frac{10}{3}\frac{(S+1)^2}{(S+1)^2+S^2}\frac{T_{\mathrm{c}}-T}{T_{\mathrm{c}}} \tag{17.2.20}$$

给出. 磁化强度与温度的关系为

$$m\sim(T_{\mathrm{c}}-T)^{1/2}.$$

在 T_{c} 以上, 固体中的磁偶极子是无规分布的, 因此在没有外场时, 不会有磁矩. 在 T_{c} 以下, 磁偶极子部分有序, 出现自发磁化. 磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 是一个矢量, 但由于 (17.1.15) 式的 Hamilton 量是各向同性的, 故 $\boldsymbol{M}$ 并不唯一确定. 因此, 把一个磁体加热到 T_{c} 以上, 再冷却使之产生同样的磁化强度时, 磁化的方向与前一次可能不同. 这就是磁有序态的简并性. 如果晶体结构影响磁有序, 则 Hamilton 量中需计入各向异性项的贡献, 于是简并性就会降低或解除.

再来看其它与相变有关的热力学性质. 从 (17.2.16) 式的小量展开, 可以发现

$$x=x_0+\frac{T_{\mathrm{c}}}{T}x. \tag{17.2.21}$$

由此可得磁化率

$$\chi=\frac{M}{H}=\frac{C}{T-T_{\mathrm{c}}}, \tag{17.2.22}$$

其中

$$C=\frac{Ng^2\mu_{\mathrm{B}}^2S(S+1)}{3k_{\mathrm{B}}}, \tag{17.2.23}$$

是 Curie 常数. (17.2.22) 式就是 Curie-Weiss 定律. 当 T 趋于 T_{c}, x 趋于无穷, 就会产生自发磁化.

从内能的表达式

$$U=-M\left(\frac{1}{2}\gamma M+H\right)=-\frac{1}{2}\gamma M_0^2 m\left(m+\frac{2H}{\gamma M_0}\right),$$

我们可以推出比热

$$C_{\scriptscriptstyle M}=\frac{\partial U}{\partial T}=-\gamma M_0^2\left(m+\frac{H}{\gamma M_0}\right)\frac{\partial m}{\partial T}. \tag{17.2.24}$$

当 $H=0$ 时, 对 $T>T_{\mathrm{c}}$, $m=0$, 因此

$$C_{\scriptscriptstyle M}=0, \tag{17.2.25}$$

而对 $T<T_{\mathrm{c}}$, m 不为 0, 有

$$C_{\scriptscriptstyle M}=-\frac{1}{2}\gamma M_0\frac{\mathrm{d}m^2}{\mathrm{d}T}=5Nk_{\mathrm{B}}\frac{S(S+1)}{(S+1)^2+S^2}. \tag{17.2.26}$$

可见比热在 Curie 温度处有一个有限的跃变, 说明这是一个二级相变. 事实上, 从分子场理论得到的磁化强度、磁化率和比热与 Landau 理论的结果是一致的. 如果以 $m=M/M_0$ 为序参量构造一个自由能

$$\Phi=\Phi_0+A(T)m^2+Bm^4-Hm, \tag{17.2.27}$$

则利用 §15.2 的处理可以验证上述结论.

§17.2.3 反铁磁转变

如果 Heisenberg Hamilton 量 (17.1.15) 式中的交换积分 J 为负值, 就会出现反铁磁性. 为简单起见, 这里采用两个子格的系统为例. 作为一种稍微不同的考虑, 我们采用次近邻模型, 在两种自旋间引入两个互作用常数. 对应不同子格间的耦合, $J_{12}=J_{21}$; 对应于相同子格间的耦合, $J_{11}=J_{22}$. 下面的处理不难推广到 n 个子格的系统.

采用前面讨论过的有效场方法, 因为有两套子格 i, j (i, $j=1$, 2), 所以会出现两个有效场

$$\boldsymbol{H}_i=\boldsymbol{H}+\sum_j\gamma_{ij}\boldsymbol{M}_j, \tag{17.2.28}$$

其中每个有效场都计入了两套子格磁化强度的贡献, 而耦合常数为

$$\gamma_{ij}=\frac{4z_{ij}J_{ij}}{Ng^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0}, \tag{17.2.29}$$

这里 z_{ij} 为 i 子格上某原子附近处于 j 子格的近邻原子数, 它们靠交换参数 J_{ij} 相联系. 假定处于子格 1 上的原子的最近邻原子都在子格 2 上, 反之亦然, 则 $z_{12}=z_1$ 是最近邻原子数. 再假定给定原子与其次近邻在同一套子格上, 则认为 $z_{11}=z_{22}=z_2$ 为次近邻原子数. 记 $J_1=J_{12}$ 为最近邻交换参数, $J_2=J_{11}$ 为次近邻交换参数, 则

$$\gamma_{12}=\gamma_{21}=\frac{4z_1J_1}{Ng^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0},\ \gamma_{11}=\gamma_{22}=\frac{4z_2J_2}{Ng^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0}.$$

重复铁磁情况的讨论, 可得子格 i 的约化磁化强度为

$$m_i=B_{\mathrm{S}}(x_i), \tag{17.2.30}$$

其中 $x_i=g\mu_{\mathrm{B}}\mu_0H_iS/k_{\mathrm{B}}T$, $M_{0i}=Ng\mu_{\mathrm{B}}S/2$. 在较高的温度, 材料处于顺磁相. 只有引入外场后, 材料才会沿外场方向磁化. 把 (17.2.30) 式中的 Brillouin 函数展开, 只保留一次项, 有

$$m_i=B_{\mathrm{S}}(x_i)=\frac{S+1}{3S}x_i=\frac{(S+1)\mathrm{g}\mu_{\mathrm{B}}\mu_0H_i}{3k_{\mathrm{B}}T}.$$

把它代入 (17.2.28) 式, 可得

$$M_i-\frac{C}{2T}\sum_j\gamma_{ij}M_j=\frac{C}{2T}H, \tag{17.2.31}$$

其中 C 为 (17.2.23) 式定义的 Curie 常数. 利用系数的对称性, 即 $\gamma_{ii}=\gamma_{jj}$, 及当 $i\neq j$ 时, $\gamma_{ij}=\gamma_{ji}$, 并对 i 求和, 可得

$$M\left(1-\frac{C}{2T}\sum_j\gamma_{ij}\right)=\frac{C}{T}H. \tag{17.2.32}$$

从 (17.2.32) 式直接得到顺磁磁化率

$$\chi=\frac{M}{H}=\frac{C}{T+\Theta_A}, \tag{17.2.33}$$

其中

$$\Theta_A=-\frac{C}{2}\sum\gamma_{ij}=-\frac{2S(S+1)}{3k_{\mathrm{B}}}\sum_i z_iJ_i. \tag{17.2.34}$$

反铁磁性的特征是 J 为负, 故 Θ_A 为一个正的温度. 因此反铁磁体在顺磁区的磁化率也遵从 Curie-Weiss 定律, 只不过 Curie 温度 $T_{\mathrm{c}}=-\Theta_A$, 是一个负值.

为了考察在外场为零时, 材料自发转变到反铁磁序状态的可能性, 我们设 (17.2.31) 式中的 $H=0$, 则可由

$$\begin{vmatrix} 2T/C-\gamma_{11} & \gamma_{12} \\ \gamma_{12} & 2T/C-\gamma_{11} \end{vmatrix} = 0 \tag{17.2.35}$$

找出非平凡解. 方程的根给出两个可能的转变温度, 然后由本征矢定出 M_i 的比率, 即两子格的相对磁化强度. 转变温度为

$$T=\frac{C}{2}(\gamma_{11}\pm\gamma_{12})=\frac{2S(S+1)}{3k_{\mathrm{B}}}(z_2J_2\pm z_1J_1). \tag{17.2.36}$$

正号解对应 $T=-\Theta_A$. 它表示一个不可观测的负温度转变. 实际上, 这个解对应于铁磁性, 可从本征矢满足 $M_1=M_2$ 看出, 因此它是系统的非稳态. 另一个根对应的本征矢为 $M_1=-M_2$, 两套子格磁性相反. 它代表反铁磁态, 转变温度称为 Néel 温度

$$T_{\mathrm{N}}=\frac{2S(S+1)}{3k_{\mathrm{B}}}(z_2J_2-z_1J_1). \tag{17.2.37}$$

如果只有最近邻相互作用, 即 $J_1=-|J|$, $J_2=0$, 则

$$T_{\mathrm{N}}=\Theta_A=\frac{2S(S+1)}{3k_{\mathrm{B}}}z_1|J|.$$

§17.2.4 亚铁磁转变

亚铁磁体是反铁磁体的推广, 但与反铁磁体不同, 其不同子格上的磁矩不能相互抵消. 也就是说, 两个子格的磁矩之间反平行是系统的低能态, 但两种磁矩大小不等. Néel 对亚铁磁体转变的平均场处理可以给铁氧体的许多磁性质以合理解释.

与上一节对反铁磁体的推导相似, 我们仍得到有效场的表达式 (17.2.28) 式和 (17.2.29) 式, 其中两种子格的磁化强度分别为 $\boldsymbol{M}_1$ 和 $\boldsymbol{M}_2$, 而 γ_{ij} 代表子格内和子格间的耦合常数. 对亚铁磁体来说, $\gamma_{12}=\gamma_{21}$ 仍满足, 且 $\gamma_{12}<0$, 但 $M_1\neq M_2$, 以及 $\gamma_{11}\neq\gamma_{22}$. 一般而言, γ_{11} 和 γ_{22} 可正可负, 但对大多数亚铁磁体材料, 它们是负的, 而且 $|\gamma_{11}|$ 和 $|\gamma_{22}|$ 远小于 $|\gamma_{12}|$. 以 z 轴为对称破缺方向, 有效场和磁化强度都用标量来表示, 则热平衡时的磁化强度为

$$M_i=N_ig\mu_{\mathrm{B}}S_iB_{\mathrm{S_i}}(x_i), \tag{17.2.38}$$

这里 N_i 是单位体积中自旋量子数为 S_i 的原子数, $B_{\mathrm{S_i}}(x)$ 和 x_i 的定义与 (17.2.12) 式和 (17.2.13) 式相仿, 只要把自旋和总场作相应改变即可.

根据 (17.2.17) 式, 在相变温度附近把 Brillouin 函数展开到一级, 可以得到

$$M_i = \frac{C_i}{T} H_i, \tag{17.2.39}$$

这里 Curie 常数 C_i 只要在 (17.2.23) 式中将 N 和 S 加上下标 i 即可. 接下来把有效场 H_i 用 (17.2.28) 式的标量形式代入, 可以明确地写出下列方程

$$\begin{aligned}(T - C_1\gamma_{11})M_1 - C_1\gamma_{12}M_2 &= C_1 H,\\ -C_2\gamma_{12}M_1 + (T - C_2\gamma_{22}M_2) &= C_2 H.\end{aligned} \tag{17.2.40}$$

于是, 上面两个方程给出子格的磁化强度分别为

$$M_1 = \frac{C_1(T - C_2\gamma_{22}) + C_1C_2\gamma_{12}}{(T - C_1\gamma_{11})(T - C_2\gamma_{22}) - C_1C_2\gamma_{12}^2} H,$$

$$M_2 = \frac{C_2(T - C_1\gamma_{11}) + C_1C_2\gamma_{12}}{(T - C_1\gamma_{11})(T - C_2\gamma_{22}) - C_1C_2\gamma_{12}^2} H. \tag{17.2.41}$$

现在总的磁化强度为 $M = M_1 + M_2$, 而磁化率由 $\chi = M/H$ 确定. 为了显示磁化率与温度的关系, 可以写出它的倒数形式

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}, \tag{17.2.42}$$

这里 $C = C_1 + C_2$, 其它常数 χ_0、σ 以及 θ 都可由 C_i 和 γ_{ij} 这些材料参数方便地确定.

方程 (17.2.42) 式的 χ^{-1}/T 关系的图形表示是一个双曲线, 如图 17.1.1(d) 所示. 其高温区 ($T \to \infty$) 的渐近行为可以简化成表达式

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0}. \tag{17.2.43}$$

对一般亚铁磁材料, 截距 $-1/\chi_0$ 是正的, 故可定义一个正的温度

$$\theta = -C/\chi_0, \tag{17.2.44}$$

而 (17.2.43) 式就成为

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}. \tag{17.2.45}$$

这个表达式形式上与反铁磁体的顺磁磁化率 (17.2.33) 式十分相似. 也就是说, 在足够高的温度, 亚铁磁体的 $1/\chi$ 与 T 的关系基本上是线性的, 类似于反铁磁材料的平均场结果.

在 (17.2.40) 式中令 $H=0$, 然后求系数行列式的根就得到亚铁磁转变的 Néel 温度

$$T_{\mathrm{N}}=\frac{1}{2}\{C_1\gamma_{11}+C_2\gamma_{22}+[(C_1\gamma_{11}-C_2\gamma_{22})^2+4C_1C_2\gamma_{12}^2]^{1/2}\}. \tag{17.2.46}$$

在这个 Néel 温度以下, 两个子格趋于反平行而出现自发磁化. 子格的磁化强度由 (17.2.38) 式代表的两个超越方程决定, 其中也应令外场 $H=0$. 合成的自发磁化强度为

$$M(T)=M_1(T)+M_2(T). \tag{17.2.47}$$

由于亚铁磁体的材料参数的不同, 其磁性质会表现出比铁磁体和反铁磁体更有趣的特征. 一般来讲, 每个子格的磁化强度的最大值在零温处, 相当于 $M_1(0)$ 和 $M_2(0)$. 随温度上升, 磁化强度下降, 直至 Néel 温度时为零. 合成磁化强度与温度的关系可能与图 17.1.1(b) 中的标准的铁磁曲线相似, 但一些非常规形状的曲线也往往出现, 图 17.2.2 即为一例. 从这个图上可以看出, 合成磁化强度的方向在某个温度范围发生了反转. 这个温度范围由虚线表示. 然而实际测量的物理量是 $|M_1(T)+M_2(T)|$, 即图上实线. 这样就存在一个对应合成磁化强度为零的温度, 即图上的 T_{c}, 它被称为补偿点. 根据 Néel 的研究, 图 17.2.3 上的 $M(T)$–T 曲线都是可以出现的, 分别由 Q,P,N,L 和 M 来标记.

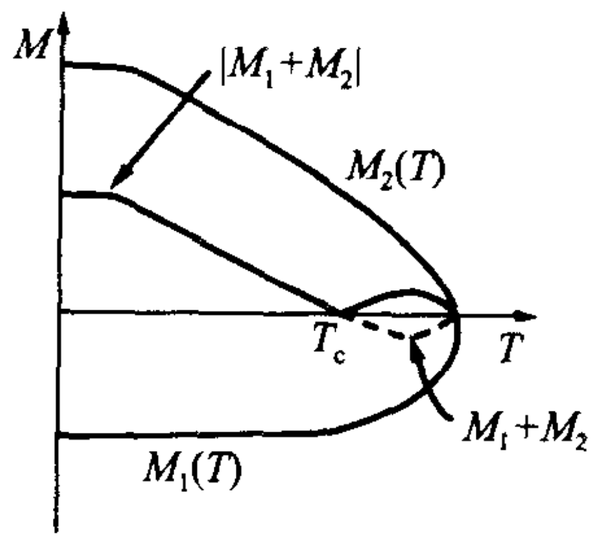


图 17.2.2 亚铁磁体中自发磁化方向反转的示意图

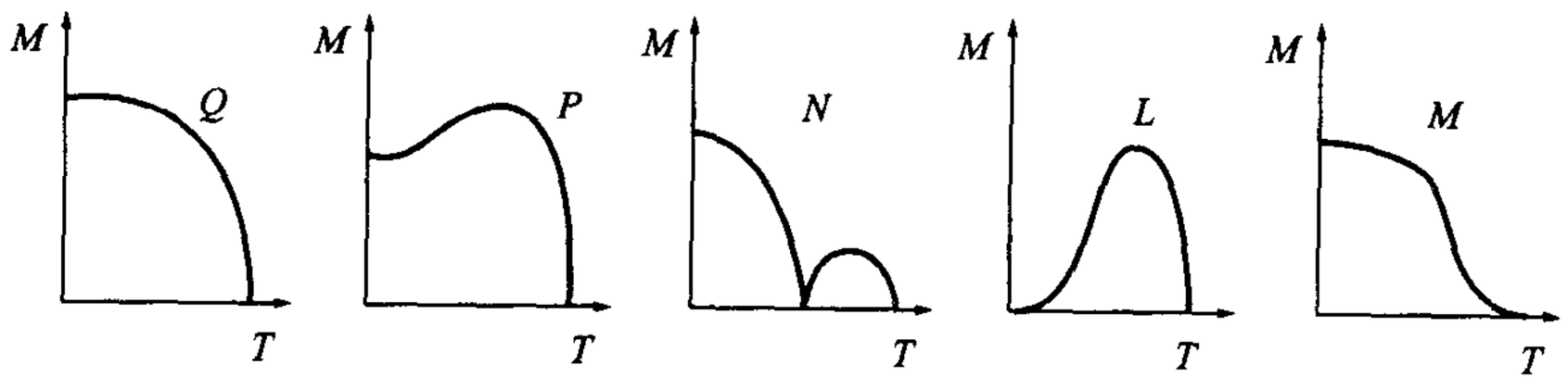


图 17.2.3 亚铁磁体中几种不同特征的磁化强度 – 温度关系

§17.2.5 铁磁和反铁磁基态

在前面我们看到, 随着温度的下降, 出现了铁磁和反铁磁有序相. 下面我们来考察铁磁和反铁磁相的基态. Heisenberg Hamilton 量 (17.1.13) 式可以用升算符和降算符来表示, 即

$$\mathcal{H}=-\sum_{i>j}J_{ij}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j=-\sum_{i>j}J_{ij}(S_i^zS_j^z+\frac{1}{2}S_i^+S_j^-+\frac{1}{2}S_i^-S_j^+), \tag{17.2.48}$$

其中升算符 S_i^+ 和降算符 S_i^- 定义为

$$S_i^{\pm} = S_i^x \pm \mathrm{i}S_i^y. \tag{17.2.49}$$

这两个算符以及 S^z 的对易关系为

$$[S_i^z, S_j^{\pm}] = \pm\delta_{ij}S_i^{\pm},\ [S_i^+, S_j^-] = 2\delta_{ij}S_i^z. \tag{17.2.50}$$

显然不同格点间的算符是对易的.

容易验证下面的等式

$$\frac{1}{2}S_i^-S_j^+ - \frac{1}{2}S_i^+S_j^- = \mathrm{i}(S_i^xS_j^y - S_i^yS_j^x), \tag{17.2.51}$$

即左边的项对于 i, j 是反对易的. 利用这种反对易性, Heisenberg Hamilton 量 (17.1.13) 式可写为

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j} J_{ij}(S_i^zS_j^z + S_i^-S_j^+). \tag{17.2.52}$$

一般可以定义上式中 $J_{ii} = 0$, 故求和是对所有的 i 和 j 进行.

考虑一个耦合自旋态, 其中每个 S_i^z 都取最大值 S. 我们用 $|0\rangle$ 来标记这个态, 它实际上代表完全铁磁态

$$|0\rangle = \prod_i |S\rangle_i. \tag{17.2.53}$$

这个态具有以下性质

$$S_i^z|S\rangle_i = S|S\rangle_i,\ S_i^+|S\rangle_i = 0, \tag{17.2.54}$$

其中左边方程式表示任何自旋沿 z 轴方向都取最大量子数, 而右边方程式说明自旋不能再提升. Hamilton 量对应的态 (17.2.53) 式的本征能量是

$$\mathcal{H}|0\rangle = E_0|0\rangle,\ E_0 = -S^2\sum_{ij} J_{ij}.$$

如假定只有 i 和 j 是最近邻时, 才有 $J_{ij} = J$ 不等于零, 则对于 j 的求和得到 N, 即晶体中的总原子数. 考虑到最近邻数 z, 可得能量

$$E_0 = -NzS^2J. \tag{17.2.55}$$

对于正 J 的系统, 态 $|0\rangle$ 就是基态. 如果任何自旋的 z 分量偏离最大值, 则 Hamilton 量 (17.2.52) 式的本征值将减小. 因此在铁磁系统中 ($J > 0$), 所有自旋沿一个方向排列的态成为 Heisenberg Hamilton 量的基态.

找出铁磁基态相对来说是简单的. 相比之下, 对于量子自旋系统来说, 由分子场描述的反铁磁有序态不是 Heisenberg Hamilton 量的基态. 对于 §17.2.3 讨论的

反铁磁自旋系统 ($J<0$), 在分子场理论中有序态近似由两个子格组成. 每个子格中所有自旋的取向相同. 但两个子格中的自旋取向相反. 但该态不是 Heisenberg Hamilton 量的基态, 甚至不是本征态.

Anderson 指出[①], 在反铁磁自旋系统的分子场近似中, Néel 态能量仅仅由交换作用的纵向部分决定. 因此得到的分子场值

$$E = NzS^2J \tag{17.2.56}$$

是反铁磁自旋系统的基态能量的上限. 考虑由一个自旋 $\boldsymbol{S}_i$ 和它的 z 个近邻 $\boldsymbol{S}_{i+\delta}$ 组成的集团, 其中 $\boldsymbol{S}_i$ 属于一个子格, 而 $\boldsymbol{S}_{i+\delta}$ 属于另一个子格. 这个集团的 Hamilton 量可写为

$$\mathcal{H}_i = -2J\boldsymbol{S}_i \cdot \sum_{\delta} \boldsymbol{S}_{i+\delta}. \tag{17.2.57}$$

如果我们记 $\boldsymbol{S}_{\mathrm{T}} = \sum_{\delta} \boldsymbol{S}_{j+\delta}$, 则这个自旋集团的能量为

$$\begin{aligned} -2J\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_{\mathrm{T}} &= -J[(\boldsymbol{S}_i + \boldsymbol{S}_{\mathrm{T}})^2 - \boldsymbol{S}_i^2 - \boldsymbol{S}_{\mathrm{T}}^2] \\ &= -J[(\boldsymbol{S}_i + \boldsymbol{S}_{\mathrm{T}})^2 - S(S+1) - S_{\mathrm{T}}(S_{\mathrm{T}}+1)]. \end{aligned}$$

对 $J<0$, 当 $(\boldsymbol{S}_i + \boldsymbol{S}_{\mathrm{T}})$ 是 $S_{\mathrm{T}} - S$ 时这个能量最低, 这时自旋集团的能量为

$$-J[(S_{\mathrm{T}} - S)(S_{\mathrm{T}} - S + 1) - S(S+1) - S_{\mathrm{T}}(S_{\mathrm{T}}+1)] = 2JS(S_{\mathrm{T}}+1).$$

当 S_{T} 取最大值 zS 时能量最低, 最低能量可由下式给出

$$2JS(zS+1). \tag{17.2.58}$$

由于总 Hamilton 量是 (17.2.57) 式对 i 求和, 显然基态能量大于 (17.2.58) 式的 $N/2$ 倍, 因此这个值给出了基态能量 E_{G} 的下限. 于是我们得到下面的不等式

$$NzJS^2 > E_{\mathrm{G}} > NzJS^2\left(1 + \frac{1}{zS}\right). \tag{17.2.59}$$

右边的不等式说明当量子效应增大, zS 变小时, 从分子场近似得到的能量降低. 这个结果说明, 特别在自旋为 1/2 的一维晶格中 (给出最小 zS), 基态能量可能低到在分子场近似中得到的能量的两倍.

除了对于自旋为 1/2 的一维离子列阵, 并且其中只有最近邻自旋发生耦合这种特殊情况, 反铁磁序的基态是一个未解决的问题. 一维反铁磁基态的严格解要依靠 Bethe 拟设, 由于它的数学处理比较烦琐, 这里不准备进行讨论. 我们考虑

[①] P.W.Anderson. Phys. Rev., 1951, 86: 694.

Anderson 的一个简单分析①. 对于自旋 $S=1/2$ 的一维反铁磁链, 可以构造出 Néel 态

$$\psi_{\mathrm{N}}=\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\cdots \tag{17.2.60}$$

这里 α 和 β 代表两个自旋相反的态. 这个系统的能量为

$$E=\langle\psi_{\mathrm{N}}|\mathcal{H}|\psi_{\mathrm{N}}\rangle=NJzS^2/2=NJ/4. \tag{17.2.61}$$

对于一个成对原子交替排列的链, 还可以构造一个状态为

$$\psi=\frac{\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)}{2}(34)(56)\cdots \tag{17.2.62}$$

其能量为

$$E=NJS(S+1)=0.75NJ, \tag{17.2.63}$$

它低于 (17.2.61) 式中的能量, 但非常接近于基态能量的准确值 $E_0=0.886NJ$.

通过把波函数写成 (17.2.62) 式那样的对键波函数乘积的线性组合, 这些反铁磁链问题的解才可得到. Anderson 称它为共振价键. Anderson 还在二维情形中利用了这种处理方法. 对象是一种能分离成三个子格的三角形层状晶格, 三个子格的自旋相互间相差 120 度. 这个状态的能量为

$$E_{\mathrm{N}}^{\triangle}=NJ\times 3S^2=0.75NJ. \tag{17.2.64}$$

若令每个自旋平行于它的定域场, 则这个能量可以改进为

$$E_{\mathrm{N}}^{\triangle}=2\times(0.463\pm 0.007)NJ. \tag{17.2.65}$$

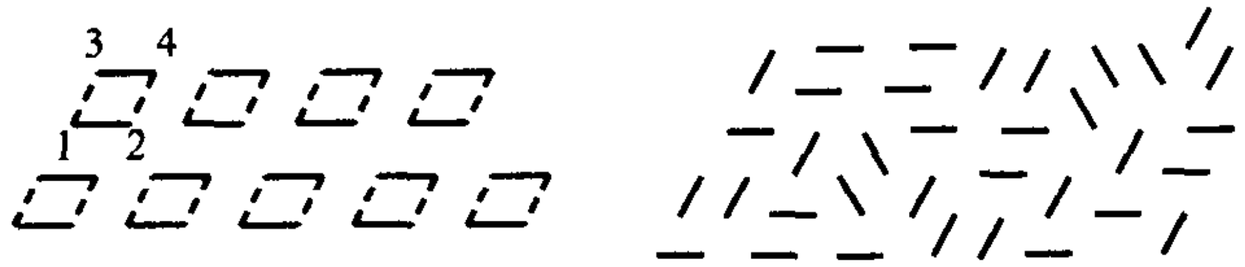
二维情形也允许一个价键试探波函数. 基态可以通过线性组合许多不同价键结构的波函数来降低能量而得到, 进一步的结果为

$$E^{\triangle}=2\times(0.54\pm 0.01)NJ. \tag{17.2.66}$$

在绝对零度, 从总能量的角度看, Néel 态被一致猜测为达到定域的稳定极小, 但不是最小. Néel 态和真正的基态的关系就像量子液体和量子固体. Néel 态相当于一种固体: 它凝聚为一个自旋晶格, 而真正的基态是一种价键能游动的液体, 如图 17.2.4 所示. 两个态在相空间相距甚远, 难以从一个态通过量子过程到达另一个态. $LiNiO_2$ 具有三角晶格, 曾被认为是共振价键态作为反铁磁基态的一个可能的候选者. 但事实上由于自旋序与轨道序的相互影响, 情况比原先理论的设想要更复杂些②.

①P.W.Anderson. Mat. Rev. Bull., 1973, 8: 153; P.Fazekas, P.W.Anderson. Phil. Mag., 1974, *30: 432.*

②关于 $LiNiO_2$ 磁序的实验研究, 可参阅 R.Reynaud, et al. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 3638; 理论研究可参阅 Y.Q.Li (李有泉), et al. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 3537.



(a) (b)

图 17.2.4 二维共振价键示意图

§17.3 巡游电子磁性理论

局域磁矩的分子场处理给出固体中磁性的定性解释, 特别在绝缘体磁性方面是成功的. 然而对于磁性金属, 局域磁矩理论在与实验的定量对比上存在严重困难. 事实上, 磁性金属中的传导电子, 主要是具有巡游性的 d 电子对磁性有贡献. 下面我们将在能带图像中进行讨论. 由于传导电子具有交换作用, 自旋方向相反的两种电子的能量可能是不同的, 由此就能理解为什么某些金属有铁磁性, 如 Fe, Co, Ni; 或反铁磁性, 如 Cr, Mn, γ-Fe; 而另外一些金属像 Sc, V, Ti 等则是非磁性的.

§17.3.1 Hubbard Hamilton 量的分子场近似

过渡金属中的 d 电子是轨道五重简并的, 但为了简单起见, 我们只考虑单带模型. 由于 d 电子轨道远比 s 电子轨道定域化, 也就是说, d 电子波函数的交叠小于 s 电子波函数的交叠. 因此, 采用具有短程相互作用的单带来研究传导电子对磁性的贡献是合理的. 我们从 (17.1.16) 式的 Hubbard Hamilton 量出发来研究巡游磁性. 在平均场近似下, 可将 (17.1.16) 式改写为

$$\mathcal{H}=\sum_{ij\sigma}T_{ij}c_{i\sigma}^{\dagger}c_{j\sigma}+U\sum_{i\sigma}n_{i\sigma}\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle. \tag{17.3.1}$$

在各向同性系统中, $\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle$ 与位置无关, 因此

$$\langle n_{i\bar{\sigma}}\rangle=\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle.$$

这样 (17.3.1) 式变为

$$\mathcal{H}=\sum_{ij\sigma}T_{ij}c_{i\sigma}^{\dagger}c_{j\sigma}+U\sum_{i\sigma}\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle c_{i\sigma}^{\dagger}c_{i\sigma}. \tag{17.3.2}$$

把它变换到 Bloch 表象, 有

$$\mathcal{H}=\sum_{\boldsymbol{k}\sigma}\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma}c_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger}c_{\boldsymbol{k}\sigma}+\sum_{\boldsymbol{k}\sigma}U\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle c_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger}c_{\boldsymbol{k}\sigma}, \tag{17.3.3}$$

其中第一项是能带电子的总能量, 当 $n_\sigma = n_{\bar{\sigma}}$ 时它的值最小, 故可取 $\varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}}$; 第二项代表电子的 Coulomb 能, 当自旋反平行电子的数目差异增加时, 它的值降低. 这两项的竞争可能会导致能带的分裂. 为清楚起见, 将 (17.3.3) 式改写为

$$\mathcal{H} = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} E_{\boldsymbol{k}\sigma} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma}, \tag{17.3.4}$$

且有

$$E_{\boldsymbol{k}\sigma} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}} + U\langle n_{\bar{\sigma}}\rangle. \tag{17.3.5}$$

(17.3.5) 式代表巡游电子的能量. 虽然 (17.3.4) 式与无相互作用电子的 Hamilton 量类似, 但一种自旋取向的单电子能量 $E_{\boldsymbol{k}\sigma}$ 与反平行电子的数目有关, 这反映了自旋的关联性.

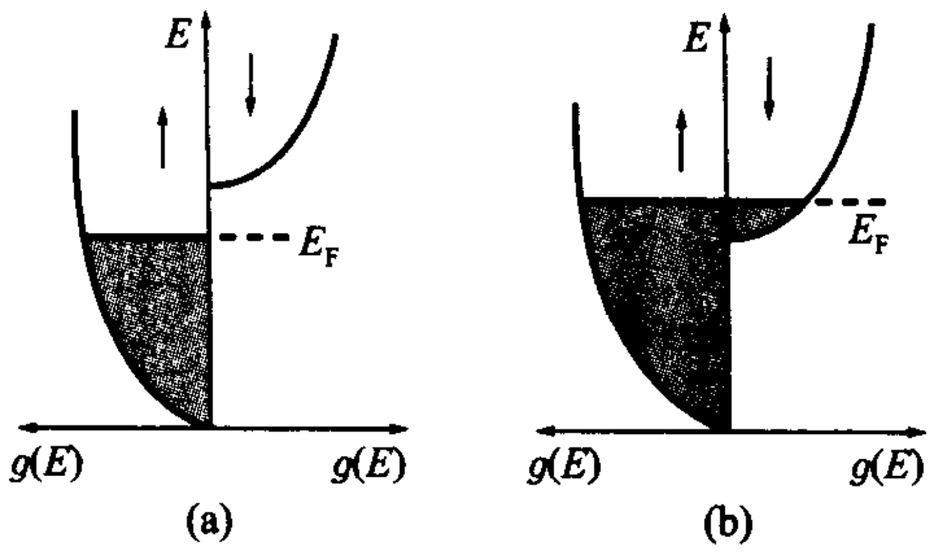


图 17.3.1 用自旋向上和向下的态密度标志的过渡金属中铁磁相的能带分裂. (a) 完全极化; (b) 部分极化

实际上 U 为能带电子提供了一个有效场. 定义

$$n = \langle n_\uparrow\rangle + \langle n_\downarrow\rangle,\ m = \langle n_\uparrow\rangle - \langle n_\downarrow\rangle, \tag{17.3.6}$$

其中 n 是平均每个原子的巡游电子数, m 是相对应的每个原子的约化磁化强度. 如果单位体积中的原子数为 N, 则磁化强度为

$$M = N\mu_{\mathrm{B}} m. \tag{17.3.7}$$

从 (17.3.6) 式可以得到

$$\langle n_\sigma\rangle = \frac{1}{2}(n + \sigma m),\ \sigma = \pm 1, \tag{17.3.8}$$

因此 (17.3.5) 式可重写为

$$E_{\boldsymbol{k}\sigma} = \left(\varepsilon_{\boldsymbol{k}} + \frac{1}{2}nU\right) - \sigma\mu_{\mathrm{B}}\left(\frac{U}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}M\right). \tag{17.3.9}$$

上式中第二项对应于平均场. 如果 $\langle n_\uparrow\rangle \neq \langle n_\downarrow\rangle$, 则能带分裂为

$$E_{\boldsymbol{k}\downarrow} - E_{\boldsymbol{k}\uparrow} = U(\langle n_\uparrow\rangle - \langle n_\downarrow\rangle) \equiv 2\Delta, \tag{17.3.10}$$

如图 17.3.1 所示, 在这个系统中存在自发磁化.

§17.3.2 铁磁性的 Stoner 理论

铁磁性的 Stoner 理论是有关巡游铁磁体的平均场理论. Stoner 理论可被用来解释铁磁金属和合金的性质. 通过原子间的相互作用, 系统的性质只取决于态密度 $g(E)$. 我们将利用平均场方法导出铁磁性的 Stoner 判据. 根据 (17.3.4) 式, 处在 Bloch 态 $(\boldsymbol{k}\sigma)$ 的巡游电子满足 Fermi 分布

$$\langle c^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}}\rangle = \langle n_{\boldsymbol{k}\sigma}\rangle = f(E_{\boldsymbol{k}\sigma}).$$

如果加上外场, 则 (17.3.9) 式改写为

$$E_{\boldsymbol{k}\sigma} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}\sigma} - \sigma\mu_{\mathrm{B}}\left(\mu_0 H + \frac{U}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}M\right), \tag{17.3.11}$$

这里已忽略常数项 $(1/2)nU$. 按照平移不变性, 磁化强度为

$$M(T) = N\mu_{\mathrm{B}}(\langle n_\uparrow\rangle - \langle n_\downarrow\rangle) = \mu_{\mathrm{B}}\sum_k [f(E_{\boldsymbol{k}\uparrow}) - f(E_{\boldsymbol{k}\downarrow})]. \tag{17.3.12}$$

与 (17.3.11) 式联立, 这是一组自洽方程, 对其详细求解要根据能带结构. 对于弱磁场和弱平均场, $f(E_{\boldsymbol{k}\sigma})$ 可作小量展开, 故有

$$M(T) = 2\mu_{\mathrm{B}}^2\left(\mu_0 H + \frac{U}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}M\right)\int_0^\infty \left[-\frac{\partial f(E)}{\partial E}\right] g(E)\mathrm{d}E, \tag{17.3.13}$$

这里的 $g(E)$ 是态密度. 这是加入分子场到外场后 (6.3.51) 式的推广.

对巡游电子, 当 $U \neq 0$ 时, 利用 (6.3.52) 式得到

$$M(T) = \frac{\chi_{\mathrm{P}}(T)}{1 - 2(U/N)[\chi_{\mathrm{P}}(T)/4\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0]}H \equiv \chi(T)H, \tag{17.3.14}$$

这里 $\chi_{\mathrm{P}}(T)$ 是巡游电子的顺磁磁化率, 以 $4\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0$ 为磁化率单位. 从 (17.3.14) 式可知, 当 $2(U/N)\chi_{\mathrm{P}}(T) = 1$ 时, $\chi(T)$ 为无限大, 这说明顺磁相是不稳定的, 应出现自发磁化. 铁磁相的稳定性条件为

$$2\frac{U}{N}\chi_{\mathrm{P}}(T) > 1. \tag{17.3.15}$$

根据 (6.3.52), $\chi_{\mathrm{P}}(T=0)/4\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0 = g(E_{\mathrm{F}})/2$, 在零温时铁磁相的稳定性条件为

$$\frac{U}{N}g(E_{\mathrm{F}}) > 1. \tag{17.3.16}$$

这就是 Stoner 判据. 铁磁相的基态在能量上更为有利, 此时自旋朝上和朝下的电子总数不平衡, 如图 17.3.1 所示.

对顺磁相, 零温时有

$$\chi(T=0)=\frac{\chi_{\mathrm{P}}(T=0)}{1-(U/N)g(E_{\mathrm{F}})}. \tag{17.3.17}$$

很显然, 由于存在相互作用 U, 在 $T=0\mathrm{K}$ 时, 顺磁磁化率应乘上一个因子

$$S=\frac{1}{1-(U/N)g(E_{\mathrm{F}})}, \tag{17.3.18}$$

S 被称为 Stoner 因子.

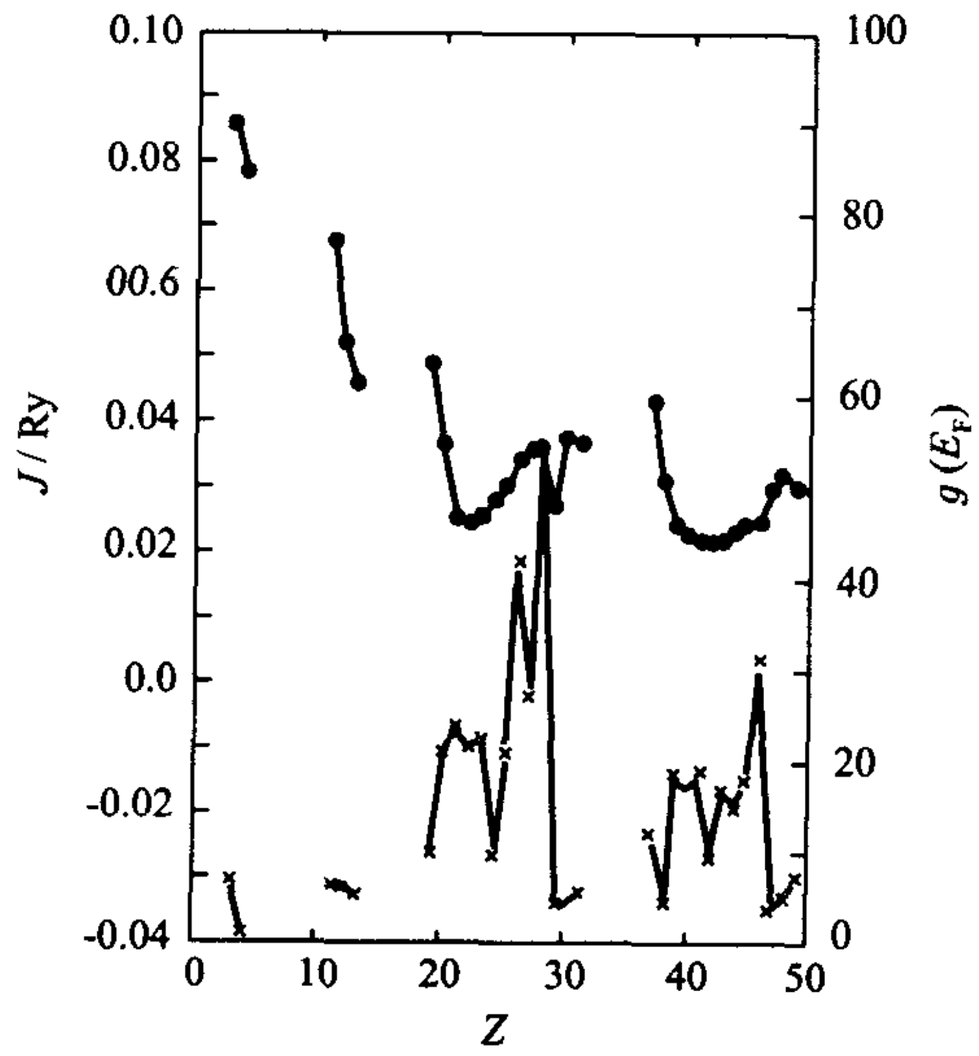


图 17.3.2 交换积分 J 和 Fermi 面态密度 $g(E_{\mathrm{F}})$ 与原子序数的关系

从 Stoner 判据 (17.3.16) 式可以看出, 巡游电子铁磁性能否出现决定于互作用常数和 Fermi 面上态密度之乘积的大小. 图 17.3.2 给出了周期表中一些金属的交换积分 J 和 Fermi 面上态密度 $g(E_{\mathrm{F}})$ 与原子序数之间关系的理论计算结果. 值得注意的是, 一些简单金属如 Li, Be, Na, Mg, K 的交换积分明显地大于 Fe, Co, Ni, 但前者的 $g(E_{\mathrm{F}})$ 远小于后者. Fe, Co, Ni 之所以成为铁磁体是由于它们的 J 及 $g(E_{\mathrm{F}})$ 都比较大, 因而满足 Stoner 判据. 周期表中 J 和 $g(E_{\mathrm{F}})$ 总的变化趋势是, J 随 Z 而降低; 但在过渡族中, J 随 Z 增大而增大. 简单金属的 s 或 p 带较宽, 因而 $g(E_{\mathrm{F}})$ 较小; 过渡金属 d 带较窄, 因而 $g(E_{\mathrm{F}})$ 较大. 在过渡族中, 接近于 d 带顶的电子轨道的

定域化趋势使得 J 及 $g(E_{\mathrm{F}})$ 都很大. 这些特征说明为什么 3d 族的 Fe, Co, Ni 成为铁磁体.

现在我们讨论自发磁化. 满足条件 (17.3.16) 式的过渡金属的自旋极化程度取决于其 d 电子的能带结构. 为了研究自发磁化, 我们考虑 $T \neq 0$ K 和无外场的情况, 此时电子能量可从 (17.3.11) 式得到

$$E_{\boldsymbol{k}\sigma} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \frac{1}{2}\sigma U m, \tag{17.3.19}$$

而 Fermi 分布函数为

$$f(E_{\boldsymbol{k}\sigma}) = \left[\exp \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu - \frac{1}{2}\sigma U m}{k_{\mathrm{B}} T} + 1\right]^{-1}, \tag{17.3.20}$$

其中 μ 是化学势, 在 $T = 0$ K 时就等于 Fermi 能级 E_{F}. 自旋朝上的电子总数为

$$N_+ = \int_0^\infty \left[\exp \frac{E - \mu - \frac{1}{2}Um}{k_{\mathrm{B}} T} + 1\right]^{-1} g(E)\mathrm{d}E, \tag{17.3.21}$$

相应地可以写出自旋朝下的电子总数. 式中 $g(E)$ 对于不同金属有所不同.

为进一步计算, 采用自由电子态密度

$$g(E) = \frac{3}{4} N E_{\mathrm{F}}^{-3/2} E^{1/2}. \tag{17.3.22}$$

为方便起见, 我们用如下缩写

$$x = \frac{E}{k_{\mathrm{B}} T},\ \eta = \frac{\mu}{k_{\mathrm{B}} T},\ \beta = \frac{Um}{2k_{\mathrm{B}} T}, \tag{17.3.23}$$

且定义函数

$$F_{1/2}(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x-\alpha} + 1}. \tag{17.3.24}$$

于是

$$N_+ = \frac{3}{4} N \left(\frac{k_{\mathrm{B}} T}{E_{\mathrm{F}}}\right)^{3/2} F_{1/2}(\eta + \beta). \tag{17.3.25}$$

同样, 自旋朝下的电子总数

$$N_- = \frac{3}{4} N \left(\frac{k_{\mathrm{B}} T}{E_{\mathrm{F}}}\right)^{3/2} F_{1/2}(\eta - \beta). \tag{17.3.26}$$

在两个自旋方向上的电子总数为 $N = N_+ + N_-$, 磁化强度为 $M = \mu_{\mathrm{B}}(N_+ - N_-)$, 我们把它们分别记为

$$N = \frac{3}{4} N \left(\frac{k_{\mathrm{B}} T}{E_{\mathrm{F}}}\right)^{3/2} \left[F_{1/2}(\eta + \beta) + F_{1/2}(\eta - \beta)\right], \tag{17.3.27}$$

和

$$M = \frac{3}{4} N \mu_{\mathrm{B}} \left(\frac{k_{\mathrm{B}} T}{E_{\mathrm{F}}} \right)^{3/2} \left[F_{1/2}(\eta + \beta) - F_{1/2}(\eta - \beta) \right]. \tag{17.3.28}$$

对于铁磁金属, μ 一般约为几个 eV, 但在室温附近 $k_{\mathrm{B}} T \sim 2.5 \times 10^{-3}$ eV, 因此 $\eta \gg 1$. 从 (17.3.27) 式和 (17.3.28) 式出发, 经过数学计算, 可以得出如下方程

$$\frac{U}{E_{\mathrm{F}}} = \frac{1}{m} [(1+m)^{2/3} - (1-m)^{2/3}] \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_{\mathrm{B}} T}{E_{\mathrm{F}}} \right)^2 (1-m^2)^{-2/3} \right], \tag{17.3.29}$$

这个表达式可以用来计算自发磁化强度.

当 $T = 0$ K 时, (17.3.29) 式可化为

$$\frac{U}{E_{\mathrm{F}}} = \frac{1}{m} \left[(1+m)^{2/3} - (1-m)^{2/3} \right]. \tag{17.3.30}$$

于是自发磁化的条件可以写为

$$\frac{4}{3} < \frac{U}{E_{\mathrm{F}}} < 2^{2/3}. \tag{17.3.31}$$

当 $T = T_{\mathrm{c}}$ 时, $m = 0$, 则从 (17.3.29) 式可以得到 Curie 温度

$$\frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{c}}}{E_{\mathrm{F}}} \right)^2 = \frac{3}{4} \frac{U}{E_{\mathrm{F}}} - 1. \tag{17.3.32}$$

在 Curie 温度附近 $m \ll 1$ 及 $E_{\mathrm{F}} \gg k_{\mathrm{B}} T$ 时, (17.3.29) 式可近似为

$$m^2 = \frac{9\pi^2}{8} \left(\frac{k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{c}}}{E_{\mathrm{F}}} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\mathrm{c}}} \right)^2 \right], \tag{17.3.33}$$

或

$$M = M_0 \frac{3\pi}{2\sqrt{2}} \left(\frac{k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{c}}}{E_{\mathrm{F}}} \right) \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\mathrm{c}}} \right)^2 \right]^{1/2}, \tag{17.3.34}$$

这与平均场理论的结果 $M(T) \sim (T_{\mathrm{c}} - T)^{1/2}$ 有所不同. 当 $T > T_{\mathrm{c}}$ 时系统处于顺磁相. 通过合理的近似, 从 (17.3.14) 式可以得出顺磁磁化率为

$$\chi(T) \sim \frac{T_{\mathrm{F}}^2}{T^2 - T_{\mathrm{c}}^2}, \tag{17.3.35}$$

这与 Curie-Weiss 定律也不一致.

Stoner 关于铁磁性的能带模型与所有显示存在 d 电子能带的实验, 如电子比热、Fermi 面、输运性质等相一致. 它也能解释在 $T = 0$ K 时磁化为非整数值的事实. 总之能带模型已对金属和合金的物理性质给出许多令人满意的解释. 但不容忽视, 仍旧存在一些实验和理论不一致的地方. 为了更好地理解这些性质, 有必要对能带结构有更详细的认识, 同时也必须用非简单化的方式来处理电子相互作用, 例如将涨落包括进来.

§17.3.3 弱巡游铁磁性

上面我们看到, 对铁磁性的描述, 巡游电子模型有它许多成功的地方, 但也有明显的不足, 特别是磁化强度和顺磁磁化率的温度依赖关系与 Curie-Weiss 定律不相符, 以及对过渡金属元素的 T_{c} 估值过高. 这是由于对自旋涨落估计不足所导致的, 是平均场理论的通病. 然而十分有趣的是, 有一类被称为弱巡游铁磁体的材料, 它们的 Curie 温度甚低 (约为几 K), 其正负自旋能带的能量分裂非常小, 其磁化强度和顺磁磁化率的温度依赖关系与 (17.3.34) 式和 (17.3.35) 式相吻合.

理论的考虑可以类似地从 (17.3.21) 式出发, 但假定存在外磁场, 故正负自旋的电子数可以写为

$$N_{\pm}=\int_0^{\infty}\left[\exp\frac{E-\mu\mp\frac{1}{2}Um\mp\mu_{\mathrm{B}}\mu_0H}{k_{\mathrm{B}}T}+1\right]^{-1}g(E)\mathrm{d}E, \tag{17.3.36}$$

约化磁化强度是温度和磁场的函数, 即 $m=m(H,T)$. 甚弱巡游铁磁性意味着 $m_0=m(0,0)\ll 1$. 如果外场 H 不是很强, 还可以合理地假定 $m(H,T)\ll 1$. 这样 (17.3.36) 式可以在温度范围 $k_{\mathrm{B}}T/E_{\mathrm{F}}\ll 1$ 内进行展开, 得到

$$\frac{2}{N}g(E_{\mathrm{F}})\left(\frac{mU}{2}+\mu_{\mathrm{B}}\mu_0H\right)=m\left[1+\alpha\left(\frac{T}{T_{\mathrm{c}}}\right)^2\right]+\gamma m^3\cdots \tag{17.3.37}$$

其中

$$\alpha=\frac{1}{6}\pi^2(k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}})^2(D_1^2-D_2),\ \gamma=\frac{1}{8}\left[\frac{N}{g(E_{\mathrm{F}})}\right]^2\left(D_1^2-\frac{D_2}{3}\right),\ D_\nu=g^{(\nu)}(E_{\mathrm{F}})/g(E_{\mathrm{F}}),$$

这里 T_{c} 是 Curie 温度, $g^{(\nu)}(E_{\mathrm{F}})$ 是态密度的 ν 阶微商.

从 (17.3.37) 式可以发现, 在零温和无外场时有

$$\frac{1}{N}g(E_{\mathrm{F}})U=1+\gamma m_0^2. \tag{17.3.38}$$

这个表达式在其右边大于或等于 1 时回到 Stoner 判据, 所以我们要求 $\gamma>0$. 这是弱铁磁性出现的必要但不是充分条件.

定义零场动态磁化率为

$$\chi_0=\chi(0,0)=\left(\frac{\partial M(H,T)}{\partial H}\right)_{0,0}, \tag{17.3.39}$$

可以推得

$$\chi_0=g(E_{\mathrm{F}})\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0/\gamma m_0^2. \tag{17.3.40}$$

上式告诉我们, 磁化率随 m_0 下降而增加, 这是有物理意义的. 从 (17.3.37) 式和 (17.3.38) 式, 以及 T_c 作为 $(\partial m/\partial H)_{H=0}$ 的发散温度, 亦即 $(\partial H/\partial m)_{m=m(0,T_c)}=0$, 可以得到

$$\alpha=\gamma m_0^2. \tag{17.3.41}$$

因为 α 与 T_c^2 成正比, 故上式可用于确定 T_c.

利用 (17.3.38) 式至 (17.3.41) 式四式, (17.3.37) 式可重写为

$$\left[\frac{M(H,T)}{M(0,0)}\right]^3-\left[\frac{M(H,T)}{M(0,0)}\right]\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]=\frac{2\chi_0 H}{M(0,0)}, \tag{17.3.42}$$

还可改写为

$$M^2(H,T)=M^2(0,0)[1-(T/T_c)^2+2\chi_0 H/M(H,T)]. \tag{17.3.43}$$

这样理论预言了在不同温度下, M^2 与 H/M 的关系给出一系列平行直线, 而 $T=T_c$ 的那条线通过原点. 这种类型的图被称为 “Arrott 图”. 图 17.3.3 中的平行直线描绘了这种变化关系, 它们是一种最典型的弱巡游铁磁体 $ZrZn_2$ 的结果.

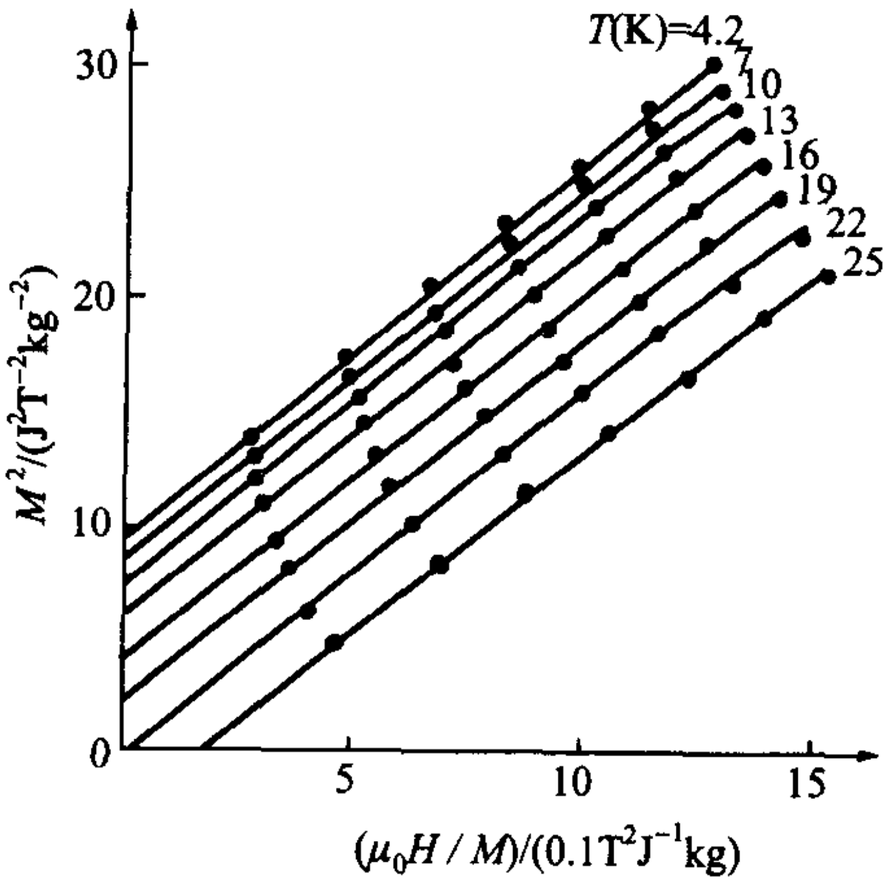


图 17.3.3 $ZrZn_2$ 化合物的磁化强度平方 $M^2(H,T)$ 与 $H/M(H,T)$ 的关系

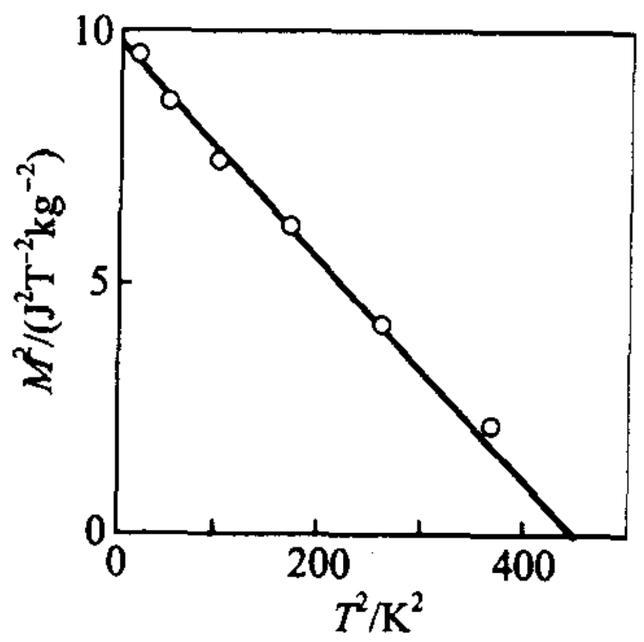


图 17.3.4 自发磁化强度的平方 $M^2(0,T)$ 与温度平方的关系

从 (17.3.42) 式, 零场动态磁化率的温度依赖性 $\chi=\chi(0,T)$ 可以分别在高于和低于 T_c 时给出

$$\chi=\begin{cases}\chi_0\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]^{-1}, & T<T_c,\\ 2\chi_0\left[\left(\frac{T}{T_c}\right)^2-1\right]^{-1}, & T>T_c.\end{cases} \tag{17.3.44}$$

从 (17.3.43) 式, 我们可以发现自发磁化的温度依赖关系为

$$M^2(0,T) = M^2(0,0)\left[1-\left(\frac{T}{T_\mathrm{c}}\right)^2\right], \tag{17.3.45}$$

也就是说, 如果画出 M^2 与 T^2 的关系, 它应为一条直线. 这一点已经在对 $ZrZn_2$ 化合物的研究中得到验证, 见图 17.3.4.

§17.3.4 自旋密度波与反铁磁性

考虑到电子与电子的相互作用, 金属中的反铁磁性也可用能带图像来进行探讨. 它的基态以自旋密度波的周期性调制为特征. Overhauser 首先对简单金属提出自旋密度波的概念①. 现在普遍认为, 金属中的反铁磁性是由自旋密度波产生的②. 另一方面, 人们已确信, 在高度各向异性即所谓的准一维金属中也会出现自旋密度波③.

就像在 §6.3.4 中那样, 我们引进一个指向 z 轴方向, 且随空间变化的外磁场

$$H(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{q}} H_{\boldsymbol{q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{17.3.46}$$

电子系统和这个磁场的耦合可表示为

$$\mathcal{H}' = -\mu_0 \sum_{\boldsymbol{q}} M_{\boldsymbol{q}} H_{-\boldsymbol{q}}, \tag{17.3.47}$$

式中的 $M_{\boldsymbol{q}}$ 是沿 z 轴方向的磁化强度的 $\boldsymbol{q}$ 分量, 它与自旋算符的联系为

$$M_{\boldsymbol{q}} = g\mu_\mathrm{B} S_{\boldsymbol{q}}. \tag{17.3.48}$$

现在可以写出 Hamilton 量为

$$\mathcal{H} = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} \varepsilon_{\boldsymbol{k}} c^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} + U\sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \mu_0 \sum_{\boldsymbol{q}} M_{\boldsymbol{q}} H_{-\boldsymbol{q}}. \tag{17.3.49}$$

对 $n_{i\sigma}$ 进行变换后可得

$$\mathcal{H} = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} E_{\boldsymbol{k}} c^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} - \frac{2U}{Ng^2\mu_\mathrm{B}^2}\sum_{\boldsymbol{q}} M_{\boldsymbol{q}} M_{-\boldsymbol{q}} - \mu_0 \sum_{\boldsymbol{q}} M_{\boldsymbol{q}} H_{-\boldsymbol{q}}, \tag{17.3.50}$$

---

①A.W.Overhauser Phys. Rev. Lett., 1960, 4: 462; Phys. Rev., 1962, 128: 1437; Phys. Rev., 1968, 167: 691.

②E.Fawcett . Rev. Mod. Phys., 1988, 60: 209.

③G.Grüner. Rev. Mod. Phys., 1994, 66: 1.

这里 $E_{\boldsymbol{k}}=\varepsilon_{\boldsymbol{k}}+nU/2$, 其中第一项表示非磁行为, 后面两项与磁化有关, 且可改写为

$$-\mu_0\sum_{\boldsymbol{q}}M_{-\boldsymbol{q}}\left(H_{\boldsymbol{q}}+\frac{2U}{Ng^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0}M_{\boldsymbol{q}}\right).$$

量 $(2U/Ng^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0)M_{\boldsymbol{q}}$ 刚好作为一个平均场, 通过定义

$$M_{\boldsymbol{q}}=\chi(\boldsymbol{q})H_{\boldsymbol{q}}=\chi_0(\boldsymbol{q})\left(H_{\boldsymbol{q}}+\frac{2U}{Ng^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0}M_{\boldsymbol{q}}\right), \tag{17.3.51}$$

从

$$\chi(\boldsymbol{q})=\chi_0(\boldsymbol{q})\left(1+\frac{2U}{Ng^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0}\chi(\boldsymbol{q})\right). \tag{17.3.52}$$

我们可以求出以 $g^2\mu_{\mathrm{B}}^2\mu_0$ 为单位的归一化磁化率

$$\chi(\boldsymbol{q})=\frac{\chi_0(\boldsymbol{q})}{1-(2U/N)\chi_0(\boldsymbol{q})}. \tag{17.3.53}$$

单粒子的归一化磁化率已在 §6.2 中给出, 即

$$\chi_0(\boldsymbol{q})=\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{f(E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}})-f(E_{\boldsymbol{k}})}{E_{\boldsymbol{k}}-E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}}. \tag{17.3.54}$$

对于一个特定的 $\boldsymbol{q}$, 在温度 $T_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{q})$ 处若

$$\frac{2U}{N}\chi_0(\boldsymbol{q})=1, \tag{17.3.55}$$

将使得 $\chi(\boldsymbol{q})$ 变为无穷大. 如果即使到达 $T=0$ K, 对任何一个 $\boldsymbol{q}$ 值, 这个条件都得不到满足, 则这个系统在所有温度都是非磁性的; 如果变量 $\boldsymbol{q}$ 有几个值满足这个条件, 则高温非磁的系统将在 $T_c=\max\left[T_c(\boldsymbol{q})\right]$ 处发生相变.

对一个简立方晶体来说, 如果 $\boldsymbol{q}_0=0$, 则为铁磁相; 如果 $\boldsymbol{q}_0=\pi/a$, 则为反铁磁相. 如果 $\boldsymbol{q}_0$ 为任意值, 则两种有序化同时存在. 例如对于正弦函数自旋密度波有

$$M(\boldsymbol{R}_i)=M_0\cos(\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{R}_i); \tag{17.3.56}$$

而对于螺旋自旋密度波有

$$M_x(\boldsymbol{R}_i)=M_0\cos(\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{R}_i),\ M_y(\boldsymbol{R}_i)=\pm M_0\sin(\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{R}_i). \tag{17.3.57}$$

上式中的加减号对应于当 $\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{R}_i$ 增加时, 两个可能的自旋方向. 从这三个自旋密度波出发, 可以构造出任意极化的自旋密度波. 在温度 T_c 处, 这三个自旋密度波中的一个有无限小的振幅. 静态自旋密度波的存在主要由 $\chi_0(\boldsymbol{q})$ 决定. 我们在 §6.3.4 中已得出自由粒子的 $\chi_0(\boldsymbol{q})$ 的形式. 当 $\boldsymbol{q}_0=0$ 时, 系统具有铁磁性. 一般来说, $\chi_0(\boldsymbol{q})$

决定于能带结构, 但我们能够得到主要的线索. 如果对于大量的 $\boldsymbol{k}$ 值, $(E_{\boldsymbol{k}} - E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}})$ 很小的话, 则 $\chi_0(\boldsymbol{q})$ 是很重要的. 对于波矢 $\boldsymbol{q}_0$ 或 $\boldsymbol{q}_0 + \boldsymbol{K}$ 的平移, 如果 Fermi 面的两部分在很大范围内重合, 那么这种情形将产生. 这就是 Kohn 反常.

在一维情况下, 对于 $q_0 = 2k_{\mathrm{F}}$, $\chi_0(2k_{\mathrm{F}})$ 为无限大, 任意无限小的相互作用使得系统存在不稳定性. 在三维情况下, $\chi_0(\boldsymbol{q})$ 是有限的, 但由于 Coulomb 相互作用, 不管相互作用的大小, Hartree-Fock 理论给出当 $q_0 = 2k_{\mathrm{F}}$ 时, 系统也存在不稳定性.

参考文献

[1] Morrish A H. The Physical Principles of Magnetism. New York: John Wiley & Sons, 1965; IEEE Press, 1980; 2001

[2] Blandin A. Band Magnetism, in Magnetism: Selected Topics. (ed. Foner S). New York: Gorden and Breach Science Publishers, 1976

[3] Wohlfarth E P. Band Magnetism and Applications, in Magnetism: Selected Topics. (ed. Foner S). New York: Gorden and Breach Science Publishers, 1976

[4] White R M. Quantum Theory of Magnetism. Berlin: Springer-Verlag, 1983

[5] Barbara B, Gignoux D, Vettier C. Lectures on Modern Magnetism. Beijing: Science Press and Springer-Verlag, 1988

[6] Yosida K. Theory of Magnetism. Berlin: Springer-Verlag, 1996

[7] 戴道生, 钱昆明. 铁磁学. 上册. 北京: 科学出版社, 1987

[8] 翟宏如. 金属磁性. 见: 金属物理学. 第四卷. (冯端主编). 北京: 科学出版社, 1998

[9] Skomski R, Coey J M D. Permanent Magnetism. Bristol: Institute Physics Publishing, 1999

[10] Fazekas P. Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism. Singapore: World Scientific, 1999

[11] Kübler J. Theory of Itinerant Electron Magnetism. Oxford: University Press, 2000

[12] Bacon G E. Neutron Diffraction. 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975

[13] 姜寿亭. 铁磁性理论. 北京: 科学出版社, 1993

第十八章　超流体与超导体

§18.1　宏观量子现象

Einstein 在 1924 年对全同 Bose 子理想气体的 Bose-Einstein (BE) 凝聚的预测, 提供了理论上理解宏观量子现象的关键. 但是实验上对相互作用很弱的稀薄近理想气体的 BE 凝聚 (简称 BEC) 的验证却很晚 (1995). 量子液体中 BE 凝聚的假设对金属和合金的超导电性及液氦超流动性的理论研究起了相当重要的推动作用, 而且经受住了时间的考验①. 因此, 我们在介绍超流体和超导体之前, 将给出对 BE 凝聚及其实验验证的扼要概述.

§18.1.1　Bose-Einstein 凝聚的基本概念

量子统计力学预测, 在全同 Bose 子理想气体中, 当其 de Broglie 热波长 $\lambda_T = (2\pi\hbar^2/k_{\mathrm{B}}mT)^{1/2}$ 超过粒子间的平均间距时, 将有相变发生. 在这样的条件下, Bose 子受到最低能级态上的其它 Bose 子的刺激, 也去占据该态, 这导致单个量子态的宏观占据. 这个转变称为 BE 凝聚, 相变后形成的凝聚体构成了宏观量子力学对象.

考虑由宏观数量 N 个全同 Bose 子组成的, 包含在体积为 V 的盒子中的理想 Bose 气体. 平衡分布下, 占据能量为 ε_i 的单粒子量子态 i 的 Bose 子满足分布

$$n_i(T) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] - 1}, \tag{18.1.1}$$

其中 $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$, μ 是化学势. 任何温度下, 总粒子数 N 都可由 $n_i(T)$ 对量子态 i 的求和得到

$$N = \sum_i \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] - 1}. \tag{18.1.2}$$

因为粒子数守恒, 化学势由 (18.1.2) 式决定. 在 T 足够低时, 几乎所有粒子都在能量为 ε_0 的最低能量态上, 这时可以合理地假设

$$n_0(T) \equiv N_0(T) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_0 - \mu)] - 1} \approx N. \tag{18.1.3}$$

因为 N 是一个宏观大的数量 ($\sim 10^{23}$), (18.1.3) 式中的指数非常小, 以致结果为 $k_{\mathrm{B}}T/(\varepsilon_0 - \mu) \approx N$. 随之得出, μ 比 ε_0 小一些, 但与之相当接近. 而且由于下一个高

①Einstein 的原始理论预测, 见 A.Einstein. Sitzgber Press Acad Wissen 3 (1925); 而稀薄气体中 BE 凝聚的首次观测, 见 M.H.Anderson, et al. Science, 1995, 269: 198; 早期关于超导超流作为宏观量子现象的解释, 见 F.London, H.London. Proc. Roy. Soc. (Lond.) A, 1935, 149: 71; 及 F.London. Superfluids, Vols. I, II. New York: Wiley. 1950, 1954.

能级的 $n_1(T) \ll N$, 所以 $(\varepsilon_1 - \mu) \gg (\varepsilon_0 - \mu)$. 因此, ε_1 和 ε_0 之间的能隙比 ε_0 和 μ 之间的能隙大得多. 在有限温度下, μ 更低于 ε_0.

在周期性边界条件下, 盒子中独立原子的量子态可由 q 表征, 其能级为 $\varepsilon_q = \hbar^2 q^2/2m$. 在独立系统中, ε 可被当作连续变量处理. 由此我们引入态密度

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}.$$

在 (18.1.2) 式中对态的求和, 现在可以用对 ε 的积分代替. 但应注意, 由于 $g(0) = 0$, 该积分不包括基态的粒子. 低温时由于 $N_0(T)$ 可能和 N 同量级, 忽略 $\varepsilon = 0$ 的能级上的粒子后果十分严重. 因此, 可以写为

$$N = N_0(T) + N'(T), \tag{18.1.4}$$

这里

$$N'(T) = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]-1}. \tag{18.1.5}$$

因为 $\mu \leqslant 0$, 给定温度下此表达式在 $\mu = 0$ 时取最大值, 所以代入 $\mu = 0$ 给出 $N'(T)$ 的一个上界. 令 $x = \beta\varepsilon$, 可得

$$N'(T) \leqslant \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2mk_{\mathrm{B}}T}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1}. \tag{18.1.6}$$

(18.1.6) 式中的定积分可算出, 结果等于 $2.612 \times \sqrt{\pi}/2$, 因此处于激发态的粒子数最大为

$$N'_{\mathrm{m}}(T) = 2.612V\left(\frac{mk_{\mathrm{B}}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{18.1.7}$$

在足够高的温度下, $N'_{\mathrm{m}}(T)$ 足够大, 以致所有的粒子都可处在激发态上. 然而, 随着温度降低到 T_{c} 以下, $N'_{\mathrm{m}}(T)$ 比 N 小. 换言之, 在 T_{c} 以下, 粒子开始移向最低能量态. 并随着能量的降低, 最低能量态上的粒子数逐渐增加. 临界温度被定义为 $N'_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{c}}) = N$, 得到

$$T_{\mathrm{c}} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\mathrm{B}}}\left(\frac{N}{2.612V}\right)^{2/3}. \tag{18.1.8}$$

结合上两个方程可得到激发态的粒子数为

$$N'(T) = N\left(\frac{T}{T_{\mathrm{c}}}\right)^{3/2}, \tag{18.1.9}$$

其余的粒子处在基态上, 从 (18.1.9) 式得到

$$N_0(T) = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_{\mathrm{c}}}\right)^{3/2}\right]. \tag{18.1.10}$$

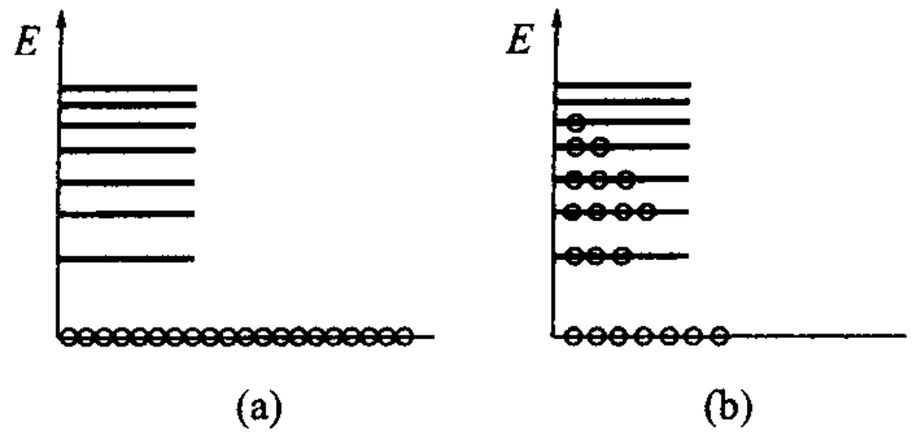


图 18.1.1 理想气体 BE 凝聚体能级被占的示意图. (a) $T=0$; (b) $0<T<T_{\mathrm{c}}$

在绝对零度下, 所有的粒子都处在最低能级上. 在 T_{c} 以上, 几乎所有的粒子都处在激发态. 在绝对零度和 T_{c} 之间, 粒子分为两组, 一些在最低能级上, 一些处在激发态. 在宏观尺寸的系统中, 有限温度下, 最低能量的单个量子态上仍有宏观数量的粒子占据 (见图 18.1.1). 这就是 BE 凝聚, 最低能级上的粒子构成凝聚体. 然而, 这种凝聚与诸如气体液化的凝聚是有很大差别的. 在气体液化的情形下, 粒子形成两个在实空间中被明确定义的边界所分离的相. 与之相比, BE 凝聚可以认为是动量空间的分离, 而在凝聚体与激发态之间没有物理边界, 然而, 粒子按其动量有序化. 从这点上看, BE 凝聚是一个无序 – 有序转变的例子. BE 凝聚为超流动性和超导电性这些宏观量子现象提供了一个基本概念. 尽管实际的 Bose 子有相互作用, 但 BE 凝聚体在实际的量子气体和液体中仍然存在. 由于熵是由热激发的粒子输运的, 这些粒子形成正常流体. 而由宏观数量的粒子占据零动量态的凝聚体, 形成超流体. 由于 BE 凝聚理论首先是针对理想气体而提出的. 我们就面临一个关键问题, 即怎样将其推广到有相互作用的 Bose 气体. Bogoliubov (1947) 在他的有弱排斥作用的 Bose 系统的超流理论中, 首次涉及了该问题. 随后 Penrose 和 Onsager (1956) 给出一个更加一般化的理论. 当有相互作用的 Bose 系统的动量空间中存在长程序时, 或更精确地用杨振宁 (1962) 引入的概念, 当存在非对角长程序 (off-diagonal long range order) 时, 可能出现 BE 凝聚. 杨振宁建议, 这个态可以用单态密度矩阵中的非对角组元表征①. 我们可以将密度矩阵用产生和消灭算符写作

$$\rho(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\left\langle\hat{\Psi}(\boldsymbol{r})\hat{\Psi}^{\dagger}(\boldsymbol{r}')\right\rangle=N_{0\mathrm{c}}\Psi_0(\boldsymbol{r})\Psi_0^{*}(\boldsymbol{r}')+G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'),\tag{18.1.11}$$

这里 $\hat{\Psi}_\alpha^{\dagger}(\boldsymbol{r})$ 与 $\hat{\Psi}_\alpha(\boldsymbol{r})$ 是自旋态 α 的产生和消灭算符, 其中引入 $\hat{}$ 来标志场算符, $\langle\cdots\rangle$ 表示统计平均, $G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ 是温度 T 下 de Broglie 波长范围以内的短程关联. 假定凝聚体的波函数 $\Psi_0(\boldsymbol{r})$ 在一个宏观尺度内变化, 其高温相仅有短程序; 而在 BE 凝聚体中当 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ 趋于无限时, $\rho(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 保持有限, 并与密度矩阵同量级, 这称

① 可参阅 N.N.Bogoliubov. J Phys USSR., 1947, 11: 1923; R.Penrose, L.Onsager. Phys. Rev., 1956, 104: 412; C.N.Yang (杨振宁). Rev. Mod. Phys., 1962, 34: 694.

为非对角长程序. 与之相比, 晶体序是由密度 $n(\boldsymbol{r})$ 的周期性变化给出的. 应当强调, 非对角长程序只能存在于遵循量子统计的粒子系统中. 而对晶体序而言, 尽管其粒子系统的相互作用本质上是量子特性的, 但它们遵循经典统计. Fermi 子系统由于 Pauli 不相容原理, 不会凝聚到单粒子态上, 但在与产生粒子对相联系的两粒子的密度矩阵中, 可能会出现非对角长程序.

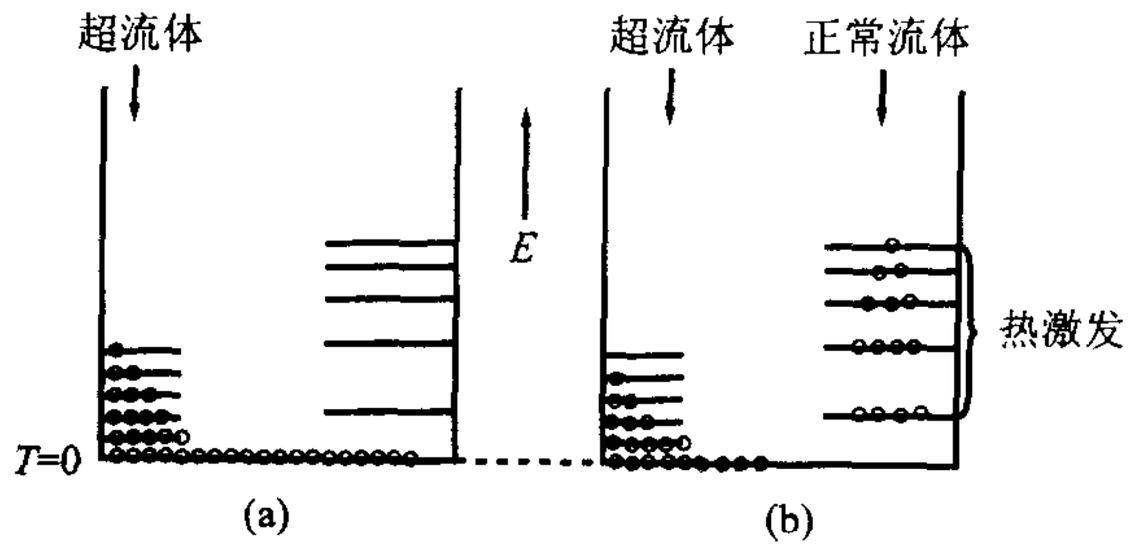


图 18.1.2 相互作用系统的 BE 凝聚体能级被占的示意图. (a) $T=0$; (b) $0<T<T_{\mathrm{c}}$

现在我们可以在图 18.1.2 中显示相互作用 Bose 子系统的 BE 凝聚体的能级占据情况. 与理想气体情形相比, 应当指出有两点不同之处. 首先, 凝聚到最低能级上的粒子数减少了. 换言之, 0 K 时并非所有的粒子都处在最低能级上. 这意味着, 相互作用使凝聚体亏损了. 其次, 激发态能级的特性改变了. 如图所示, 0 K 时的激发态能级是纯超流性的, 0 K 以上时激发态能级上有额外的热激发. 正常流体成分是与这些热激发相关联的. 应当注意, 由于相互作用, 凝聚体成分不再等同于超流成分, 后者在 0 K 时占总粒子数的 100%, 而前者可能少一些, 这就是相互作用导致的凝聚体成分的亏损.

§18.1.2 稀薄气体的 Boes-Einstein 凝聚

真实世界里不存在理想气体, 无法直接验证上面讨论的理想气体的 BE 凝聚. 对理想气体最好的近似是有相互作用的稀薄气体. 1995 年, E.Cornell 和 C.Wieman 第一次用激光冷却加汽化冷却的方法, 在超低温度下实现了受控 Rb 原子稀薄气体的 BE 凝聚. 随之, Na、Li、^{1}H 等原子及 ^{4}He 第一稳定激发态原子的稀薄气体的 BE 凝聚也实现了. 于是凝聚态物质中增添一族新的成员, 即在动量空间中的凝聚气体. 富有挑战性的问题是, 怎样才能将气体冷却到 μK 以下, 而又阻止其凝聚成固体或液体. 这些中性原子被用激光冷却加蒸发冷却的方法降温到甚低的 100 nK 温区以内. 激光冷却可以产生较稀薄的气体, 其密度大约在每 cm^3 中有 10^{12} 个原子. 在陷阱中的原子数一般大约为 $10^3 \sim 10^7$. 这些碱金属原子在低温下实际上是弱相互作用的气体, 但是这样的相互作用并没有掩盖 BE 凝聚过程的量子统计属性. 因此, 是粒子的量子统计性质而不是粒子间的相互作用, 在转变中占主导地位.

实际上这些气体高度不均匀. 这产生一个重要的后果, 即在特定的临界温度下, 在速度分布中的零速度处观测到一个以此为中心的尖锐的峰. 这呈现出清晰的 BE 凝聚的特征, 而且不仅在动量空间产生 BE 凝聚, 也在实空间产生凝聚. 探索这种效应的双重可能性, 无论从理论的还是实验的观点看都是有意义的. 在这个重要的实验之前和与之同时, 还有大量的研究稀薄气体的 BE 凝聚体的理论工作. 在理论和实验之间已经达成了一些很有影响力的共识, 比如在凝聚体尺寸、形状、相互作用能和激发频率等方面.

一般把碱金属原子在磁陷阱中的势取作二次型

$$V(\boldsymbol{r}) = \frac{m}{2}(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2). \tag{18.1.12}$$

作为第一步, 我们考虑理想的 Bose 原子气体, 忽略原子间的相互作用. 系统 Hamilton 量是单粒子 Hamilton 量的和, 其本征值有如下形式,

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_y + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_z, \tag{18.1.13}$$

其中 n_x, n_y, n_z 是非负整数. 基态是

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \prod_i \psi_0(\boldsymbol{r}_i),$$

而

$$\psi_0(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}\right)^{1/3} \exp\left[-\frac{m}{2\hbar}(\omega_x x^2 + \omega_y y^2 + \omega_z z^2)\right], \tag{18.1.14}$$

这里 ω_0 代表谐振子频率的几何平均值,

$$\omega_0 = (\omega_x \omega_y \omega_z)^{1/3}. \tag{18.1.15}$$

密度分布变为 $\rho(\boldsymbol{r}) = N|\psi_0(\boldsymbol{r})|^2$, 其值随 N 增大而增大. 气团的尺寸相反却与 N 无关, 而由谐振子的特征长度

$$a_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega_0}\right)^{1/2} \tag{18.1.16}$$

决定. 这个特征长度与 (18.1.14) 式中的高斯型的平均宽度相对应, 是一个重要的尺度, 在已做的实验中通常是 1 μm 的量级. 在有限温度下, 仅有部分原子占据最低能量态, 其余的原子在激发态上呈热分布. 热气团的尺寸要比 a_0 大, 一个粗糙的估算是 $a_T = a_0(k_{\mathrm{B}}T/\hbar\omega_0)^{1/2}$, 而 $k_{\mathrm{B}}T \gg \hbar\omega_0$.

可以从谐振子势阱中的理想气体的量子统计, 推出 $T < T_{\mathrm{c}}$ 时凝聚体成分对温度的依赖关系

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_{\mathrm{c}}}\right)^3, \tag{18.1.17}$$

这里 T_c 是谐振子势阱中理想气体在热力学极限下的临界温度. (18.1.17) 式与均匀理想气体情形 (18.1.10) 式有区别, 这里对温度是 T^3 的依赖关系, 而不是 $T^{3/2}$ 的依赖关系. 实验得到的曲线与简单理论给出的曲线稍有偏离, 这可以通过考虑有限个数的原子来修正 (图 18.1.3). 0 K 时凝聚体成分约占总粒子数的 99%, 说明相互作用导致的亏损很小.

在动量空间和实空间都出现了表征凝聚体的窄峰, 势阱中 Bose 气体的这个特性在实验和理论分析上都有重要的影响. 用合适的激光吸收的方法, 可以观测到凝聚体密度的空间变化. 考虑到原子间的相互作用, 修正观测到的峰, 如图 18.1.4 所示. 实际上在许多精巧的 BE 凝聚实验中, 原子间相互作用的影响还是很重要的.

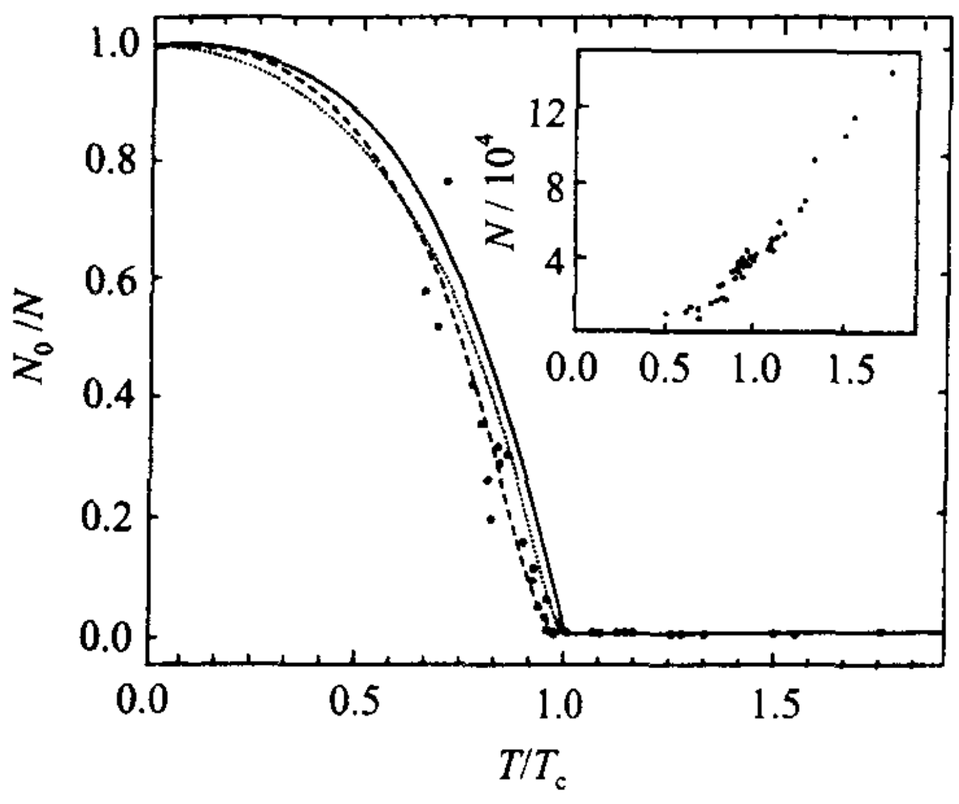


图 18.1.3 Rb 气体 (4000 个原子) 的 BE 凝聚体的凝聚分数和归一化温度的关系. 实线为式 (18.1.17) 表示的理论曲线; 虚线为加有限原子数修正的理论曲线; 短横线为实验数据 (显示为点) 的最佳拟合

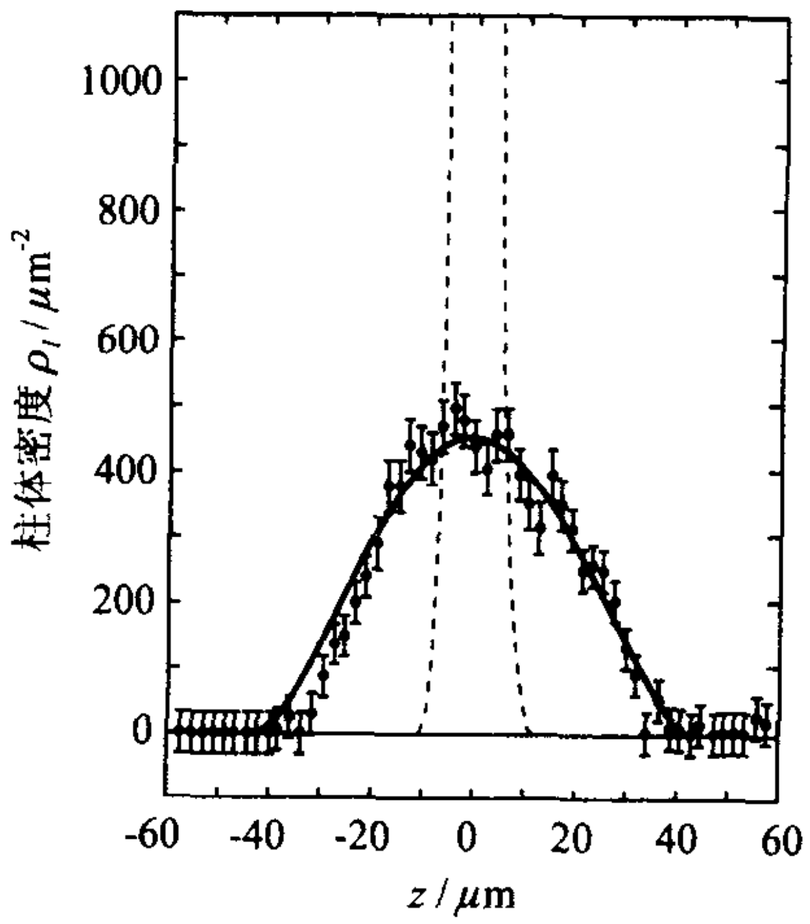


图 18.1.4 凝聚体柱密度与径向半径的关系: 短横线为无相互作用气体的理论曲线; 实线为考虑两体相互作用后的理论曲线, 得到实验数据 (显示为点) 的证实

与基态的占据相比, BE 凝聚体的超流性更加难以观测到. 有些可靠但非直接的证据表明稀薄气体中存在 BE 凝聚体的超流性. 其一是涡旋的形成, 这一点和超流液氦的情形相似, 将在 §18.1.3 讨论. 事实上, BE 凝聚体中原子占据基态的情形, 与激光束中的光子占据相同动量和能量的单个量子态的情形相似. 然而光子是无质量的, 而且它们的数目不守恒. 因此降低温度不会导致光子的 BE 凝聚. 激光束可以用非平衡过程得到: 将光子激发到高能级以获得布居反转, 这样在激光腔中受激辐射将超过吸收. 在一个势阱中的 BE 凝聚体的原子也可以从势阱中导出, 成为一束具有确定的能量和动量的原子束. 这束原子有和激光相同的严格的单色性和

准直性, 称为原子激光. 这已为 W.Ketterlee 等首次用 Na 原子束实现①.

§18.1.3 液氦的超流性

我们考虑氦原子的集合体. 由于其原子质量小而具有高零点能, 液氦在很大的压力范围内降温到零温的过程中一直保持液态. 自然界里的氦原子有两种稳定的同位素, ^{3}He 和 ^{4}He. ^{3}He 核自旋为 1/2, 遵循 Fermi 统计; 而 ^{4}He 核自旋为 0, 遵循 Bose 统计. 在低温下, 量子效应变得重要, ^{3}He 和 ^{4}He 提供了自然界里少有的两个量子流体的例子. 液态 ^{4}He 是 Bose 液体, 在 T_c=2.17 K 时急剧地转变成超流态. 这可以理解成粒子凝聚到单个量子态上. 液态 ^{3}He 是 Fermi 液体, 也可以转变到超流态, 不过是要在更低的温度 $T < 2.7 \times 10^{-3}$ K 以下, 由原子配对而实现.

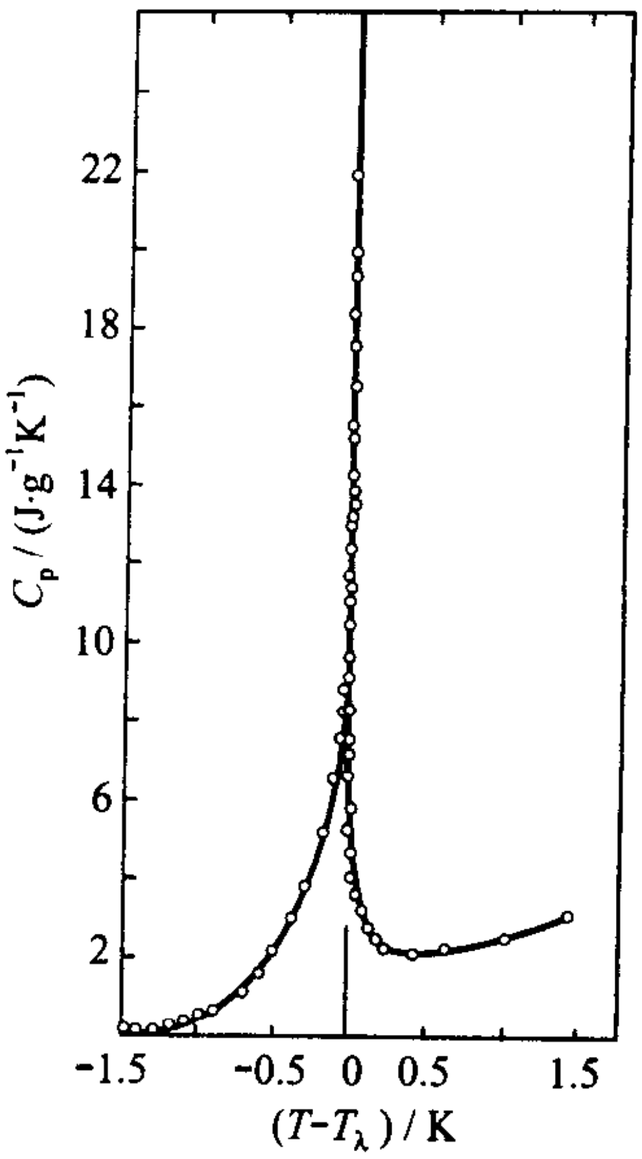


图 18.1.5 ^{4}He 超流转变的比热反常

^{4}He 有一些很引人注意的物理属性. 在 $T > 4.2$ K 时它形成正常气体或蒸气, 当温度降到 $T = 4.2$K 且压强为 0.1 MPa 时, 会有一个正常的汽液相变. 它保持为称作 He I 的正常液体, 直到 $T = 2.17$K. 这时另一个相变发生. 在此温度下, 系统进入 He II 态, 就是超流态. ^{4}He 的比热 $C_p(T)$ 与温度 T 的关系在 $T_c = 2.17$ K 处呈现出一个尖锐的峰, 如图 18.1.5 所示. 该处被称为 λ 点, 因为其曲线形状像希腊字母 λ. λ 形尖锐的比热峰是从正常相到超流相转变的特征, 因而这一相变也被称作 λ 相变. 在 $T \leqslant T_c$ 时, 液态 ^{4}He 可以集体地无粘滞, 故而无能量损耗地流动, 乃至可以克服重力, 并在容器里向上爬移, 在容器壁上形成一层薄膜.

图 18.1.6 显示了 ^{4}He 的相图. 在低温下, ^{4}He 有四个相. 固相仅出现在 2.5 MPa 以上的压强下, 且固液相变是一级的. 在这个压强以下, 液相可以保持到 0 K. 然而, 事实上两个液相被位于 $T \approx 2$ K 处 (精确的温度取决于压强) 的 λ 线分割. 在该线上有一个三相点.

超流 ^{4}He 的特征是可以在直径为 10^{-7} m 量级的毛细管里没有阻尼地流动. 然而在有限温度下, 就像通常测量液体粘滞性一样, 通过观测一个盘子浸在流体中转动的损耗, 可观测到有未消失的粘滞性. 基于此观测结果, 二分量模型被提出来. 按

①M.O.Mews, et al. Phys. Rev. Lett., 1998, 78: 582; M.R.Andrews, et al. Science, 1997, 275: 635.

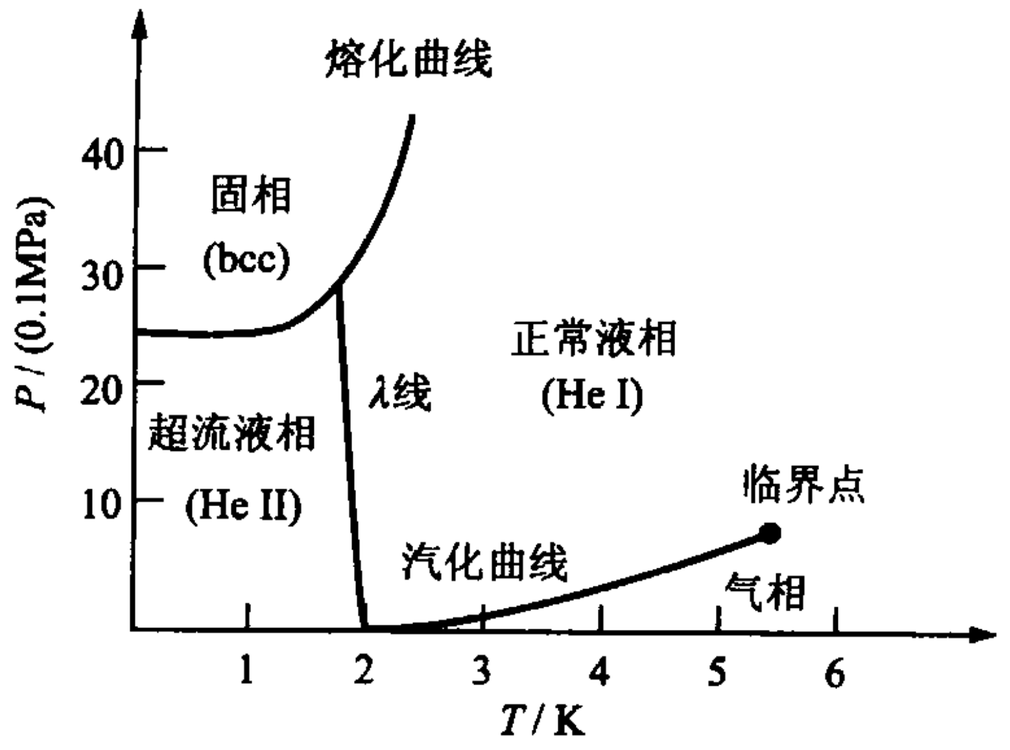


图 18.1.6 ^{4}He 的相图

这个模型流体由两部分组成: 其一是数密度为 n_{s} 的超流成分, 流动时没有粘滞性; 其二为数密度为 n_{n} 的正常流体成分, 有一定量的粘滞性并携带熵. n_{s} 在 $T < T_{\mathrm{c}}$ 时取有限值, 而在 T=0 K 时 $n_{\mathrm{s}} = n$= 总的数密度, 如图 18.1.7 所示. 将振动的金属盘浸在 ^{4}He 液体里测阻尼的宏观实验, 可以证实该关系.

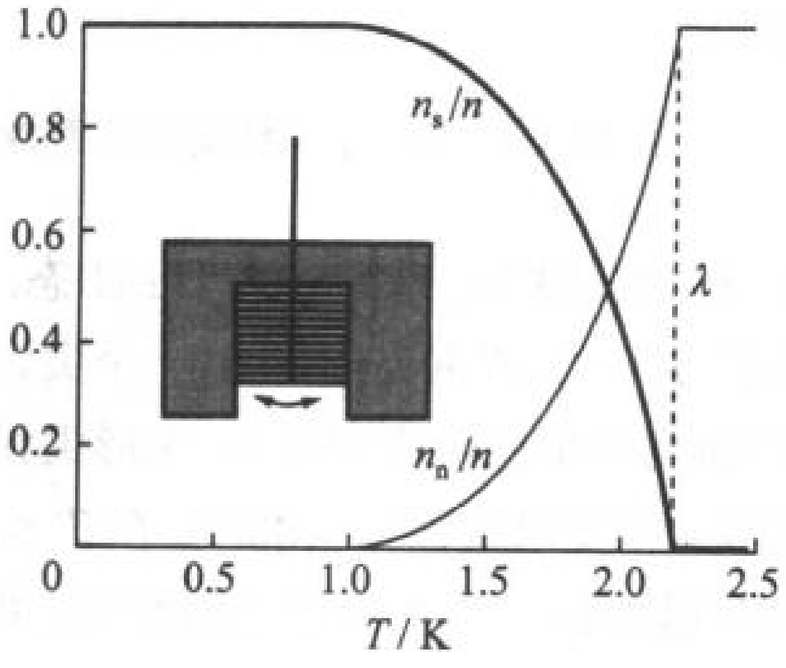


图 18.1.7 ^{4}He 超流分数 n_{s}/n 与温度 T 的关系 (插图表示测量粘滞性的实验装置)

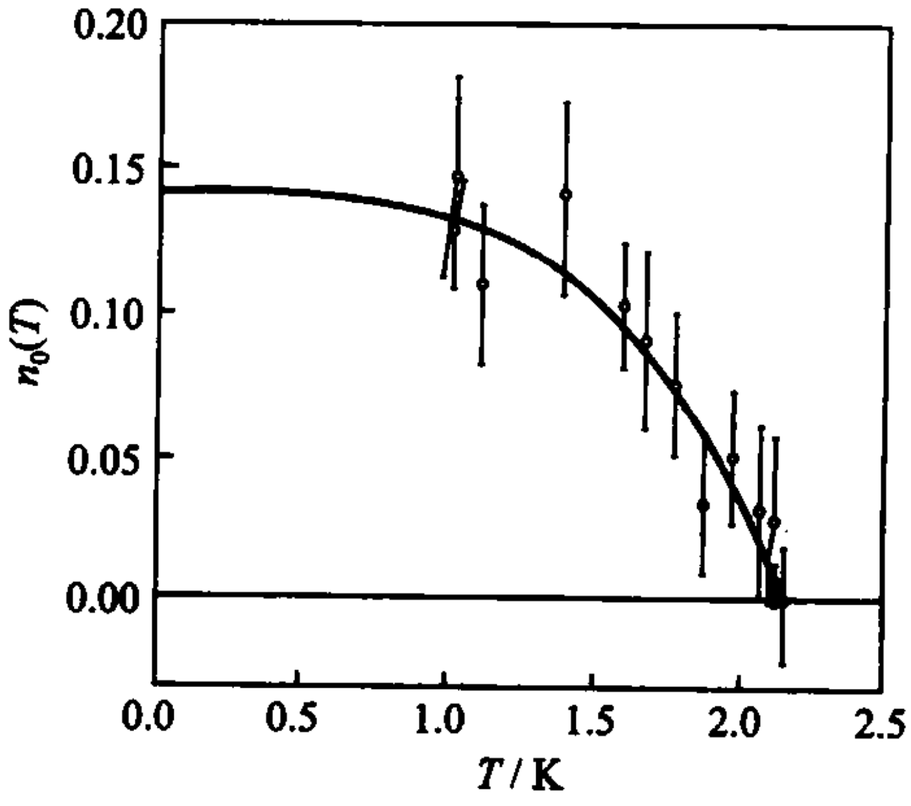


图 18.1.8 ^{4}He 凝聚成分与温度的关系 (根据中子散射实验)

London 设想, 理想 Bose 气体的 BE 凝聚可能和液氦超流性转变有关联. 他将液氦的密度替换方程 (18.1.8) 式的 N/V 项, 得到 $T = 3.1$ K, 这与其正常液体到超流体的转变温度 2.17 K 足够地接近. 因此 London 大胆地断定, 这个温度表征了液氦 BE 凝聚的开始. 然而, 对于液氦这个系统, 原子间的吸引相互作用扮演了很重要的角色. 用中子散射和直接测定表面原子的热蒸发动量的微观实验方法, 可以确定凝聚体成分对液氦温度的依赖关系, 如图 18.1.8. 此关系可以拟合成一个经验表

达式

$$n_0(T) = n_0\left[1 - \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^\alpha\right], \tag{18.1.18}$$

这里指数 $\alpha = 3.6$, 而不像理想 Bose 气体那样等于 $3/2$, $n_0(0) = 13.9\%$. 凝聚体成分的减少, 正如 §18.1.1 所讨论的, 是由于相互作用而导致凝聚体成分小于超流体成分的亏损所导致的.

基于上面的讨论, 为描述一个宏观量子态, 可以引入一个宏观波函数

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \psi_0(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta(\boldsymbol{r})}, \tag{18.1.19}$$

这里模 ψ_0 和相位 $\theta(\boldsymbol{r})$ 都是位置 $\boldsymbol{r}$ 的实函数. 宏观波函数的一个合理而成功的应用是将归一化后的 $\psi(\boldsymbol{r})$ 解释为概率幅度. 由此, $\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$ 就等于超流粒子在单位体积里的平均密度

$$\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = \psi_0^2(\boldsymbol{r}) = n_\mathrm{s}. \tag{18.1.20}$$

下面我们将会发现相位 $\theta(\boldsymbol{r})$ 是产生宏观量子现象的关键. 引入满足下列关系的凝聚动量 $\boldsymbol{p}$,

$$\boldsymbol{p}\psi = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla\psi. \tag{18.1.21}$$

对均匀系统而言, ψ_0 与 $\boldsymbol{r}$ 无关, 那么

$$\boldsymbol{p} = \hbar\nabla\theta. \tag{18.1.22}$$

可以方便地把超流 ^{4}He 中一个原子的正则动量解释为

$$\boldsymbol{p} = m_4\boldsymbol{v}_\mathrm{s}, \tag{18.1.23}$$

如超流速度为 $\boldsymbol{v}_\mathrm{s}$, 那么可以写作

$$\boldsymbol{v}_\mathrm{s} = \frac{\hbar}{m_4}\nabla\theta. \tag{18.1.24}$$

该方程表明, 超流速度与凝聚体波函数的相位的梯度成正比. 因此当超流速度为零时, 整个系统的相位是一致的; 当超流速度有限而是常量时, 相位在 $\boldsymbol{v}_\mathrm{s}$ 的方向上一致地变化. 相位关联的效果是将凝聚体的粒子锁定在一起, 使其在一个相同的态上. 这可能会引起这样的想法, 即凝聚体作为一个刚体结构整体地移动. 但是必须记住, 这是动量空间的而非实空间的 "刚体". 相位的关联提供了对在一段时间内可以维持恒定的超流速度的一个定量的理解. $\boldsymbol{v}_\mathrm{s}$ 的突然变化会导致宏观多粒子的速度同时同样地改变, 但这个事件看起来可能性不大, 以致可以不予考虑.

另一个呈现宏观量子现象的事实是环流量子化. 考虑超流 ^{4}He 处在环形区域里, 比如图 18.1.9 所示的两个同心圆柱面之间的空间. 闭合环的环量可以用波函数的相位表示成

$$\Gamma = \oint_L \boldsymbol{v}_{\mathrm{s}} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}. \tag{18.1.25}$$

由于超流波函数是单值的, 绕着闭合环走一圈, 一定不会发生变化. 这意味着 θ 的改变只能是 2π 的整数倍或零. 因此环量是量子化的, 只能取如下值

$$\Gamma = \nu \frac{h}{m_4}, \ \nu = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{18.1.26}$$

其中 m_4 是 ^{4}He 的质量, h/m_4 被称为环流量子, 其值为 $9.97 \times 10^{-8}\ \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$. 应当注意, 图中的环是复连通区域的一个例子, 超流体中包含一个空洞 (非超流区域) 以确保闭合环可以画出来.

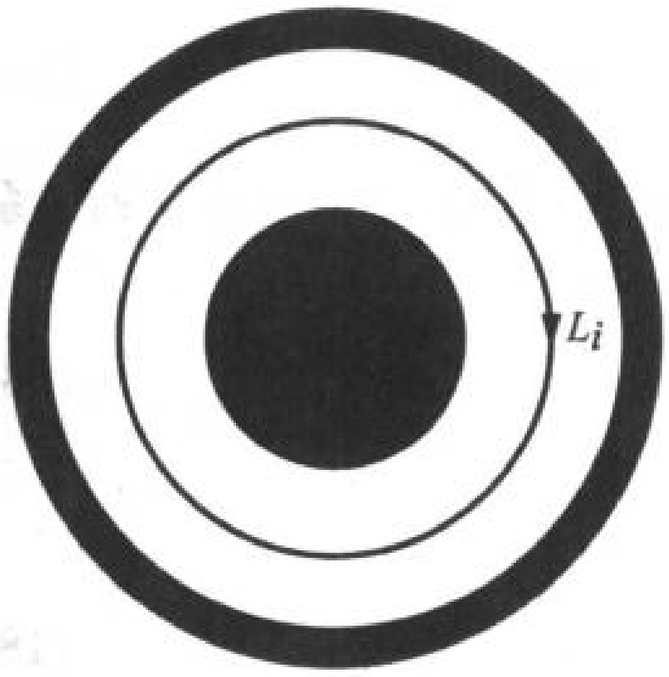


图 18.1.9 在环 (复连通) 区的超流体

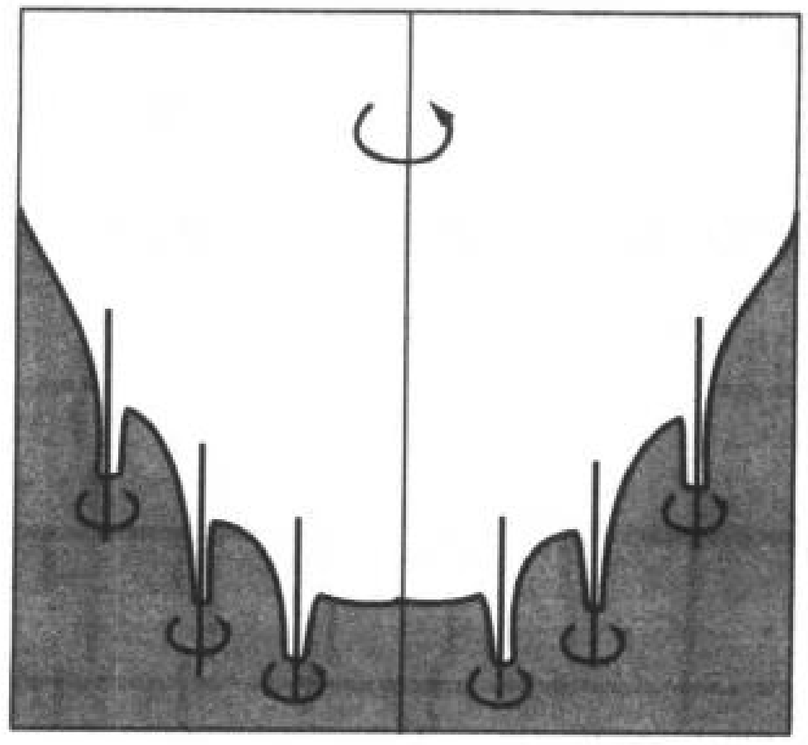


图 18.1.10 旋转 ^{4}He 超流体中的涡线列阵

对 (18.1.25) 式取旋度, 可得

$$\nabla \times \boldsymbol{v}_{\mathrm{s}} = 0. \tag{18.1.27}$$

这个条件表明超流体的流动是无旋的. 然而, 超流动的无旋性并不意味着超流体根本不能旋转, 但意味着旋转的超流体的角动量应当被涡线的列阵所携带, 如图 18.1.10 所示. 涡线的核心事实上是 $\nabla \times \boldsymbol{v}_{\mathrm{s}} \neq 0$ 的正常区域, 而围绕涡旋核心的闭合圈对应于一个量子化的环流. 因此, 如图 18.1.10 所示的表面上是单连通的超流区域, 事实上是复连通的. 这解释了超流体旋转形成涡旋线的谜团. 在旋转的稀薄气体 Bose-Einstein 凝聚体中进行的这类实验观测, 也给出其超流性的证据.

§18.1.4 各种物质的超导电性

超导态有两个基本特征: 一是 T_{c} 以下的零电阻率 (如图 18.1.11). 超导环上的持续不消失的电流最为灵敏地演示了电阻的完全消失. 可以观测到这样的电流一

年以上也不会有能测量出的衰减, 因此其特征衰减时间的一个下界大于 10 年. 另外一个特征是完全的抗磁性, 也称为 Meissner 效应, 即只要磁场不太强, 磁通可以被完全排斥出超导体外. Meissner 效应的存在暗示了超导电性可能被一个临界磁场 H_c 破坏. 临界磁场的大小与正常态和超导态的热力学自由能差, 即超导态的凝聚能有关. 这意味着热力学的临界场强 H_c 是由下列方程

$$\frac{\mu_0 H_c^2(T)}{2\pi} = f_n(T) - f_s(T) \tag{18.1.28}$$

决定的, 其中 $f_n(T)$ 与 $f_s(T)$ 是分别为零场中的单位体积正常相与超导相的自由能. $H_c(T)$ 可以用抛物线型的经验公式

$$H_c(T) \approx H_c(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \tag{18.1.29}$$

描述 (如图 18.1.12). 另外在超导转变中会出现比热异常 (见图 18.1.13).

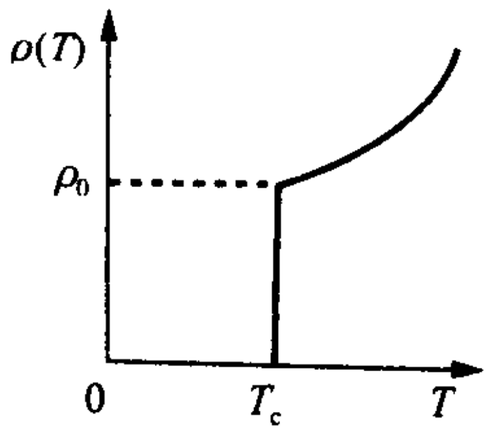


图 18.1.11 超导体中的电阻与温度的依赖关系

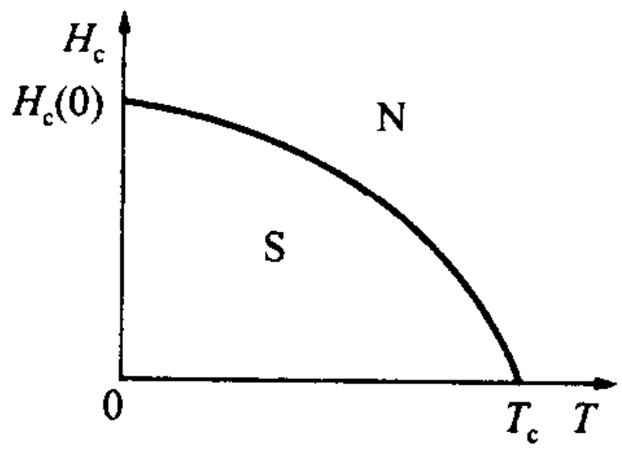


图 18.1.12 I 类超导体的相图

存在完全 Meissner 效应 (有突变式的 H_c) 的超导体被称为第 I 类超导体 (见图 18.1.14); 但也有一些材料具有不完全的 Meissner 效应, 突变式的 H_c 被从 H_{c1} 到 H_{c2} 的渐变所代替 (如图 18.1.15), 这一类被称为第 II 类超导体.

超导体处于热力学平衡时的特征为, 在其内部 $\boldsymbol{B} = 0$ 和 $\boldsymbol{E} = 0$. 超导体中发生的凝聚的 "粒子" 是质量为 $2m$、电荷为 $2e$ 的电子 Cooper 对. 在一个外加磁场 $\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A}$ 下, Cooper 对的正则动量为

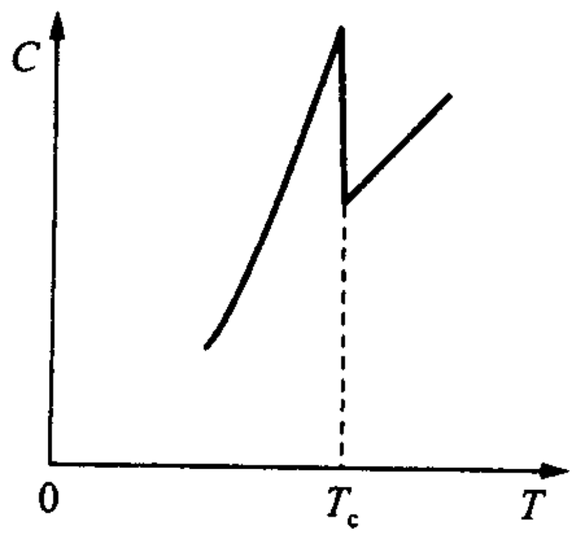


图 18.1.13 超导转变中的比热异常

$$\boldsymbol{p} = 2m\boldsymbol{v} + 2e\boldsymbol{A}, \tag{18.1.30}$$

其中 $\boldsymbol{v}$ 是超导电子流的速度. 通过 (18.1.22) 式从 (18.1.30) 式中消去 $\boldsymbol{p}$, 可得

$$\boldsymbol{v}_s = \frac{\hbar}{2m}\nabla\theta - \frac{e\boldsymbol{A}}{m}, \tag{18.1.31}$$

这个方程相应于超流速度公式 (18.1.24) 式. 这意味着同样可以用宏观波函数来描述超导体的行为. F.London 和 H.London 兄弟俩早在 1935 年就指出了这一点.

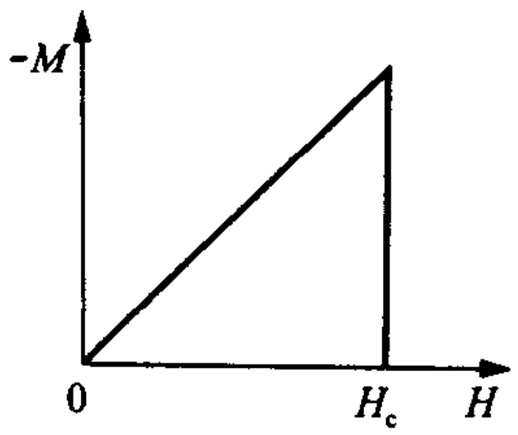


图 18.1.14 I 类超导体的 Meissner 效应

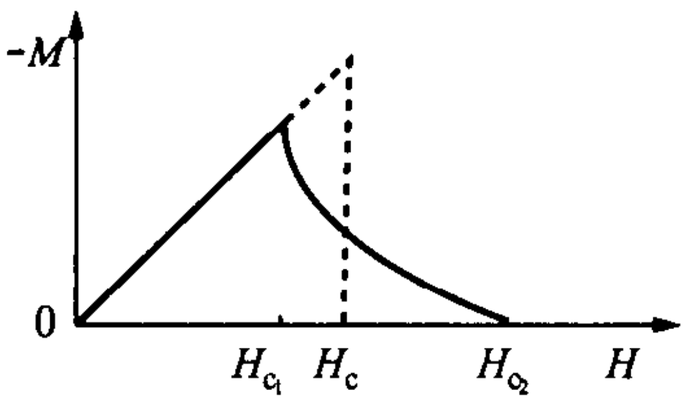


图 18.1.15 II 类超导体的 Meissner 效应

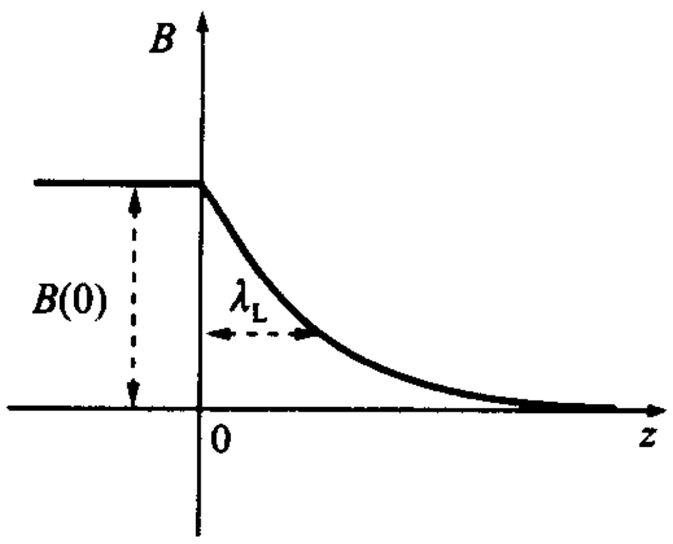


图 18.1.16 磁场穿透进入超导体的内部 (按 London 方程)

引入超导电子密度 n_s, 则超导电流密度为

$$\boldsymbol{j}_s = n_s e \boldsymbol{v}_s. \tag{18.1.32}$$

对其取旋度, 并结合 (18.1.31) 式, 可得

$$\nabla \times \boldsymbol{j}_s + \frac{n_s e^2}{m} \boldsymbol{H} = 0 \tag{18.1.33}$$

这就是 London 方程. 假设超导体是非磁性的, 因此 $\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H}$, 我们可以写出 $\boldsymbol{H} = (1/\mu_0)\nabla \times \boldsymbol{A}$, 那么

$$\boldsymbol{j}_s = \frac{n_s e \hbar}{2m} \nabla \theta - \frac{n_s e^2}{m} \boldsymbol{A}. \tag{18.1.34}$$

在静态情形, Maxwell 方程给出

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j}_s,$$

将其代入 (18.1.33) 式, 可以得到 London 方程的另一个形式,

$$\boldsymbol{H} + \lambda_L^2 \nabla \times \nabla \times \boldsymbol{H} = 0, \tag{18.1.35}$$

其中 London 穿透深度为

$$\lambda_L = (m/\mu_0 n_s e^2)^{1/2}. \tag{18.1.36}$$

当 $T_c = 0$ K, $n_s = n$ 时, λ_L 大约为 50~200nm. London 方程解释了 Meissner 效应, 并且还表明磁场可以和超电流共存于 λ_L 的范围内. 现在来考察半无限样品的情形, 表面处在 xy 平面上, $z < 0$ 为真空区域. 从 (18.1.35) 式出发, 利用 Maxwell 方程的 $\nabla \cdot \boldsymbol{H} = 0$, 我们可以得到

$$\nabla^2 \boldsymbol{H} - \frac{1}{\lambda_L^2} \boldsymbol{H} = 0. \tag{18.1.37}$$

由于样品的几何对称性, $\boldsymbol{H}$ 仅是 z 的函数. 在平行 z 轴方向, 由 $\boldsymbol{H}$ 的散度为零得到 $\mathrm{d}H/\mathrm{d}z = 0$, 故 H 为常数, 且 $j_{\mathrm{s}} = 0$. 当 $\boldsymbol{H}$ 在 xy 平面内, 不失一般性, 设 $\boldsymbol{H}$ 沿 x 轴方向, 则 (18.1.37) 式可以写作

$$\frac{\mathrm{d}^2 H}{\mathrm{d}z^2} = \frac{H}{\lambda_{\mathrm{L}}^2}.$$

最后结果为

$$H(z) = H(0)\mathrm{e}^{-z/\lambda_{\mathrm{L}}},\ j_{\mathrm{s}} = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}z} = j_{\mathrm{s}}(0)\mathrm{e}^{-z/\lambda_{\mathrm{L}}}. \tag{18.1.38}$$

因此, 在样品内的磁场并不是突然变为零, 而是如图 18.1.16 所示的那样呈现指数衰减, 同时屏蔽磁场的超导电流 j_{s} 沿 y 轴方向, 也按指数衰减. 相应的特征长度为 London 穿透深度 λ_{L}. 因此 Meisser 效应在体内是完全的, 而在表面区域是不完全的. 图 18.1.17 给出了在一个超导样品中的 Meissner 效应的示意图.

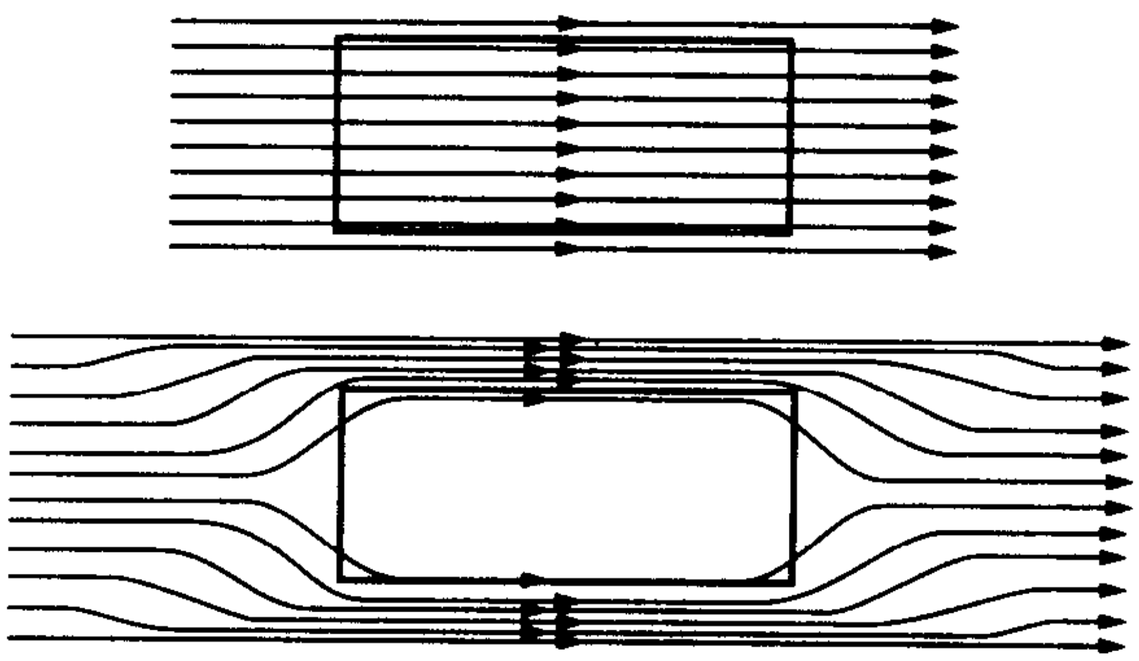


图 18.1.17 Meissner 效应的图示 (考虑到磁场穿透进入表面层)

此外, 在超导环 (如图 18.1.18) 这样的复连通超导区内, 我们可以像证明复连通超流体中环流量子化那样证明超导体中的磁通量子化. 由于沿着轮廓线 L 的 $H = 0$ 和 $\langle j_{\mathrm{s}} \rangle = 0$, 故环的截面半径 $d \gg \lambda_{\mathrm{L}}$, 因此从 (18.1.34) 式可以得出

$$\oint_L \nabla\theta \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \oint_L \frac{2e}{\hbar}\boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}. \tag{18.1.39}$$

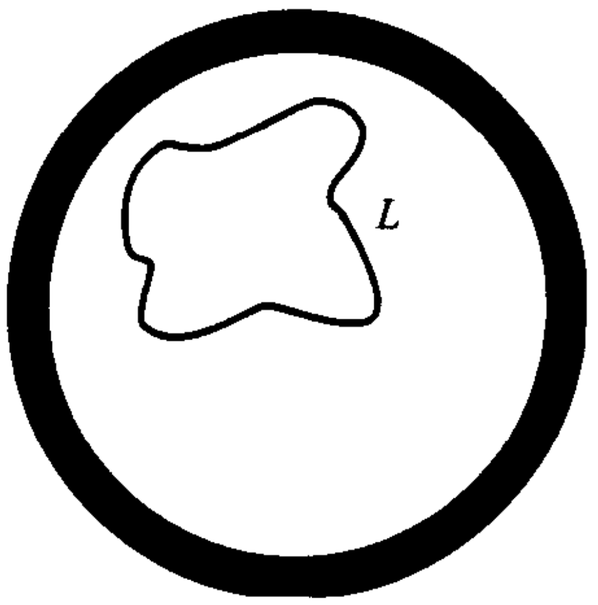


图 18.1.18 超导环的示意图

由于 Stokes 定理, 上面方程的右边等于 $2e\Phi/\hbar$, 其中 Φ 是束缚在环内的总磁通量. 然而, (18.1.39) 式左边是超导体的相位, 其沿着闭合环的变化必定是 2π 的整数倍. 现在可得磁通为

$$\Phi = 2\pi\nu\frac{\hbar}{2e} = \nu\frac{h}{2e}, \tag{18.1.40}$$

表 18.1.1 周期表中的超导元素

s　　s-d　　s-p

元素
T_c/K
(T_c)亚稳态

H ?																	He
Li	Be 0.026 (9)											B (11)	C ?	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al 1.18	Si (7.1)	P (5.5)	S (17)	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V 5.4	Cr	Mn	Fe (2)	Co	Ni	Cu	Zn 0.85	Ga 1.08	Ge (5.3)	As (0.5)	Se (5.9)	Br	Kr
Rb	Sr	Y (2.5)	Zr 0.61	Nb 9.25	Mo 0.92	Tc 7.7	Ru 0.49	Rh .0003	Pd	Ag	Cd 0.52	In 3.41	Sn 3.72	Sb (3.5)	Te (4.3)	I	Xe
Cs (1.5)	Ba (5.4)	La (6.0)	Hf 0.12	Ta 4.47	W 0.01	Re 1.7	Os 0.66	Ir 0.11	Pt	Au	Hg 4.15	Ti 2.38	Pb 7.2	Bi (8.5)	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th 1.4														
e/a=1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8

Ce (1.8)	Pr- Yb	Lu (2.8)
	Pa (1.4)	U (2.4)

表 18.1.2 若干超导合金与化合物的超导性质

类型	材料	T_c / K	$\mu_0 H_{c2}$ / (0.1T)	备注
固溶体合金	$Mo_{0.5}Re_{0.5}$	12.5	115	
	$Nb_{0.4}Ti_{0.6}$	9.3	124	实用超导线材
	$Nb_{0.26}Ti_{0.7}Ta_{0.04}$	9.9	91	同上
	$Nb_{0.75}Zr_{0.25}$	11	~26	
	$Pb_{0.75}Bi_{0.25}$	8.7		
金属间化合物	V_3Ga	16.8	240	A15结构实用超导线材
	Nb_3Al	18.8	300	同上
	Nb_3Sn	18.1	245	同上
	$Nb_3Al_{0.75}Ge_{0.25}$	21.0	420	同上
	Nb_3Ge	23.2		A15结构具有T_c最高纪录
	NbN	17		B1结构
	Pb_3Mo_6S	14.7	600	Chevrel相
	$Ga_{0.25}Eu_{0.3}Pb_{0.7}Mo_6S_8$	14.3	700	Chevrel相的最高H_{c2}记录
	$ErRh_4B_4$	8.5		在0.9K超导消失, 变为铁磁体
	$ErMo_6S_8$	2.2		低于0.2K超导与反铁磁共存
	$ZrZn_2$	0.29		超导与弱铁磁性共存
	MgB_2	39	16~18	合金相中最高T_c纪录
重电子金属间化合物	$CeCu_2Si_2$	0.5~0.6		
	UPt_3	0.5		具有3个超导相, p波配对 (?)
	UBe_3			
	UGe_2	<(1)		超导与弱电铁磁性共存
氧化物	$SiTiO_{3-x}$	0.05~0.5		钙钛矿结构
	$LiTiO_4$	13		钙钛矿结构
	$Ba(Pb_{1-x}B_{ix})O_3$	13		x~0.25. x>0.35即为绝缘体
	$Ba_{1-2}K_xBiO_3$	>30		x~0.4
	$SrRuO_4$	1.2		层状钙钛矿结构, p波配对 (?)
铜氧化物	$La_{2-x}Ba_xCuO_4$	>30		首先发现的高温超导体层状钙钛矿结构
	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	93	150(77K)	首先发现的T_c进入液氮温区的超导体
	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	110	500(4.2K)	
	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_8$	125		
	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8-x}$	135		相当不稳定, 目前保持最高T_c纪录
		164(高压下)		同上
	$RuSr_2GdCu_2O_8$	15~40		超导与铁磁共存于不同层中
有机化合物及分子材料	$(TMTSF)_2ClO_4$	1.2~1.4		一维电荷转移盐
	$[BEDT\text{-}TTF]_2Cu(MCS)_2$	11.4		二维电荷转移盐具最高T_c值
	K_3C_{60}	~18		
	Rb_3C_{60}	~28~15		
	单层纳米管			非常规的Meissner效应及一维超导涨落

ν 为整数, 说明通过环的磁通量只能取离散值. 在超导体中的磁通量子化测量证明, 有效电荷为 $e^* = 2e$. 这个事实表明超导电性是由配对电子引起的, 因此磁通量子定义为

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15}\ \text{Wb}.$$

磁通量子化已经被实验观测所证实, 其值给出了超导体中电子配对的直接证据.

在超导电性发现之后, 对于各种元素的 T_c 进行了测量, 其结果汇集在表 18.1.1 中①. 还有大量的研究在寻求更高 T_c 或 H_{c2} 的材料, 同时也在寻找超出 BCS 理论的 s 波配对的非常规配对机制. 在表 18.1.2 中列出了这个领域的成果②. 其中有一些寻求高 T_c 材料的显著成果: 如 Nb_3Ge 的 $T_c \approx 23$ K, 从 1973 年起保持记录近 13 年; 1986 年 Bednorz 和 Müller 的发现的 LBCO 将 T_c 提高到超过 30 K; 此后 1987 年好几个研究组都独立地发现 YBCO 的 T_c 到了液氮温区 (约 93K); 后来 BSSCO 将 T_c 提得更高; 现在 T_c 的记录仍被钙钛矿结构的铜氧化物保持 (在通常的压强下 $T_c \approx 134$ K, 在高压强下 $T_c \approx 165$ K). 在 2000 年底, 金属间化合物 MgB_2 的超导电性的意外发现使得合金的 T_c 记录被提高到 39 K.

这里我们也提一下在奇异配对研究方面的显著成果: 高 T_c 铜氧化物的 d 波配对已得到广泛的认同, 尽管其配对机制仍属未知的; 有一些证据表明重电子金属超导体和一些钌酸盐可能有自旋三重态的 p 波配对, 这意味着有磁性机制参与; 而有机超导体的配对机制也尚待确定, 既有从传统的观点出发, 也有从非常规配对机制出发; 还有报道在合金 $ZrZn_2$ 中发现铁磁性和超导电性的共存, 这表明非常规配对甚至可能渗透到金属合金超导电性的经典区域. 我们将在后面 §18.3 中讨论常规和非常规配对态的问题.

§18.2 Ginzburg-Landau 的唯象理论

Ginzburg 和 Landau 发展的唯象理论被证明是对超导电性的一种非常有效的处理方法. 这个理论给出了 T_c 附近超导体的热力学和电动力学性质的综合描述,

①本表依据 T.H.Geballe 的表 (发表于 Science, 2002, 293: 223), 但作了补充. 关于 Fe 的数据取自 K.Shimitzu, et al. Nature, 2001, 412: 316; B 的数据取自 M.I.Erements, et al. Science, 2001, 293: 272; S 的数据取自 V.V.Struzhkin, et al. Nature, 1999, 360: 282; Pt 的数据取自 R.Konig. Phys. Rev. Lett., 2001, 82: 4528

②表 18.1.2 的括号中的 T_c 值为高压下亚稳态的数值. 表中有关 $ZrZn_2$ 的数据引自 C.Pfleiderer, et al. Nature, 2001, 412: 58; MgB_2 引自 J.Magamtzu, et al. Nature, 2001, 410: 63 及 D.C.Larbalestier, et al. Nature, 2001, 410: 186; UGe_2 引自 S.S.Saxena, et al. Nature, 2000, 406: 587; $SrRuO_4$ 引自 S.Nishizaki, et al. J. Phys. Soc. Jpn., 1996, 65: 1875; $RuSr_2GdCu_2O_8$ 引自 W.E.Pickett, et al. Phys. Rev. Lett., 1999, 83: 3713; 有关单壁纳米碳管引自 Z.K.Tang, et al. Science, 2001, 292: 2462. 另外, 有关 UPt_3 超导相的评述见 R.Joynt, L.Taillefer. Rev. Mod. Phys., 2002, 74: 235

甚至有时它还可以在其被确定为有效的范围之外使用. 它既可以用于均匀的超导体, 也可用于非均匀的超导体. Ginzburg-Landau (GL) 理论的关键在于指出, 超导体的序参量必须与其宏观波函数类似. 这意味着序参量是复函数, 可以在空间变化. 一旦自由能被写作 ψ 和矢势 $\boldsymbol{A}$ 的函数, 从最小自由能条件, 可以得到 ψ 的运动方程和用 $\boldsymbol{A}$ 表示的超导电流的方程. 后者具有 London 方程的形式, 故可以认为是 London 方程在 ψ 随空间变化情形的推广. Ginzburg-Landau 理论是在 BCS 理论之前发展起来的, 后来 Gor'kov 证明它是微观理论在一定温度和磁场范围内的严格结果.

§18.2.1 Ginzburg-Landau 方程与对称破缺

自旋单态 s 波超导体的序参量是对波函数 $\psi(\boldsymbol{r}) = \langle\psi_\uparrow(\boldsymbol{r})\psi_\downarrow(\boldsymbol{r})\rangle$. 从正常相到超导相的相变是破坏了规范对称性的相变. 超导体中凝聚相对应于宏观被占据的量子态, 故可用宏观波函数描述, 而且可以将 $|\psi|^2 = \psi^*\psi$ 解释为局域对密度 n_s. 由于存在磁场的扰动, 宏观波函数 ψ 是依赖于空间的序参量.

在这里为了简略起见, 我们将采用类似于第十五章的唯象处理来引入 Ginzburg-Landau(GL) 方程. 基于 ψ 很小且在空间内变化缓慢的假设, 可以将自由能的密度函数写作

$$f_\mathrm{s}(\boldsymbol{r}) = f_\mathrm{n} + \alpha|\psi(r)|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi(\boldsymbol{r})|^4 + \frac{1}{2m^*}\left|(-\mathrm{i}\hbar\nabla + e^*\boldsymbol{A})\,\psi\right|^2 + \frac{\mu_0}{2}H^2(\boldsymbol{r}). \quad (18.2.1)$$

考虑到电子配对, 这里的有效电荷和质量可表示为 $e^* = 2e$, $m^* = 2m$, f_0 是正常相的自由能密度, $[-\mathrm{i}\hbar\nabla + e^*\boldsymbol{A}]\psi$ 是与凝聚体和磁场 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$ 相关的正则动量.

将自由能对 ψ 变分, 并求自由能的最小值可得

$$\delta F = \delta\int f(\boldsymbol{r})\mathrm{d}r = 0, \quad (18.2.2)$$

代入规范 $\nabla\cdot\boldsymbol{A} = 0$, 我们可得 GL 方程

$$\frac{1}{2m^*}\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla + e^*A\right)^2\psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0. \quad (18.2.3)$$

一旦知道了 $\boldsymbol{A}$, 微分方程就会告诉我们任何样品中 ψ 的变化. 可以假设在边界上, 样品的正常成分为零, 即

$$\boldsymbol{n}\cdot\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla + e^*\boldsymbol{A}\right)\psi = 0. \quad (18.2.4)$$

另一方面, 若我们将自由能对 $\boldsymbol{A}$ 取极小值, 则超导电流的方程就如同量子力学中自由粒子的概率流密度的表达式, 为

$$\boldsymbol{j}_\mathrm{s} = -\frac{\mathrm{i}e^*\hbar}{2m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*}\psi^*\psi\boldsymbol{A}. \quad (18.2.5)$$

一般而言, $\psi = |\psi| \exp(\mathrm{i}\theta)$ 是一个复函数, 因此如其幅度为常数, 则超导电流方程为

$$\boldsymbol{j}_{\mathrm{s}} = \frac{e^*}{m^*}|\psi|^2 (\hbar\nabla\theta - e^*\boldsymbol{A}) = e^*|\psi|^2 \boldsymbol{v}_{\mathrm{s}}. \tag{18.2.6}$$

这与 (18.1.31) 式是一致的, 也即是量子力学中电荷为 e^* 的粒子流公式. 然而, 不能简单地把 $\psi(\boldsymbol{r})$ 与波函数等同. 在一般的意义上, 这里的 $\psi(\boldsymbol{r})$ 不是一个波函数. 由于有 $\beta|\psi(\boldsymbol{r})|^2\psi(\boldsymbol{r})$ 项, 故 GL 方程是非线性的. 由于此非线性项的存在, 量子力学叠加原理对 $\psi(\boldsymbol{r})$ 不成立. 因而 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 不是概率分布, 故 $\psi(\boldsymbol{r})$ 也不必是归一化的. 事实上, GL 方程中的 $\psi(\boldsymbol{r})$ 仅是超导相变的序参量. 然而, 由于超导态表现为明显的宏观量子现象, 所以序参量具有一些波函数的行为.

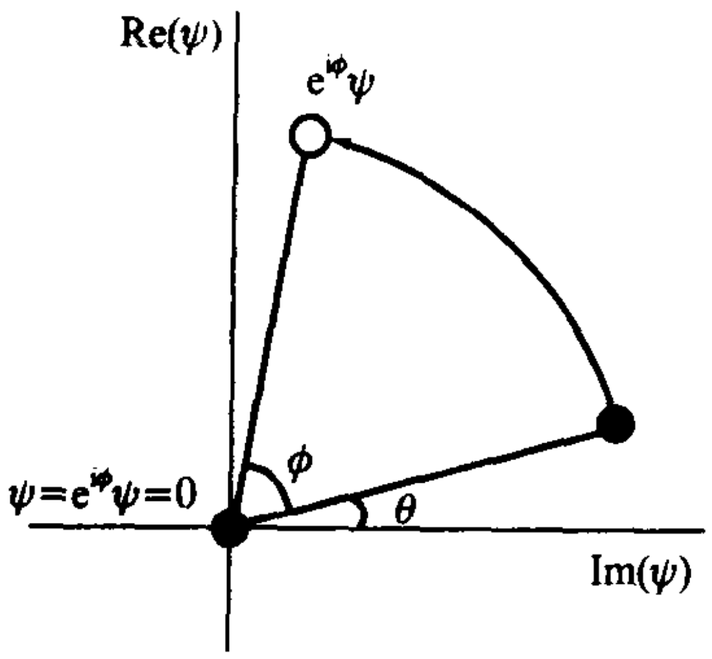


图 18.2.1 GL 序参量的整体规范变换的示意图

GL 理论很好地解释了在超导转变温度 T_{c} 处发生的相变的物理本质. 对任一个 $\psi(\boldsymbol{r})$, 可以发现另一个有着同样自由能的波函数, 即 $\exp(\mathrm{i}\phi)\psi(\boldsymbol{r})$, 其中 ϕ 是任意相位. 这个变换称为整体规范变换①. 由于 (18.2.1) 式中的自由能 f 在这些变换下保持不变, 因此这些变换被称为 f 的规范变换群. 我们可以用复平面来图示整体规范变换 (如图 18.2.1). 将 $\psi(\boldsymbol{r})$ 变成 $\exp(\mathrm{i}\phi)\psi(\boldsymbol{r})$ 的对称操作只是将图中的每个点绕原点旋转一个角度 ϕ. 这种二维旋转的对称群, 在数学上等效于 $U(1)$ 群, 它是一维的么正变换群. 若一个矩阵是 Hermite 型的, 即它的共轭等于其逆矩阵, $M^* = M^{-1}$, 则被称为么正矩阵. 复数 $\exp(\mathrm{i}\phi)$ 满足这个条件, 其共轭 $\exp(-\mathrm{i}\phi)$ 等于其倒数 $1/\exp(\mathrm{i}\phi)$.

现在的关键是, 尽管自由能具有规范对称性, 但对称性可能会自发破缺. 自发对称破缺的概念意味着, 在降低温度经过 T_{c} 时, 有某种对称性的消失. GL 方程给出了一个简单的超导体的例证. 为简便起见, 我们假设超导体的尺寸是无穷大的 (因此可忽略表面效应), 且无磁场 ($\boldsymbol{A} = 0$). 那么 (18.2.1) 式中自由能对应于一个空间常数 $\psi(\boldsymbol{r}) = \psi_0$. GL 方程 (18.2.3) 式可简化为

$$\alpha\psi_0 + \beta|\psi_0|^2\psi_0 = 0. \tag{18.2.7}$$

这个方程有两个解, $\psi_0 = 0$ 或 $|\psi_0| = (-\alpha/\beta)^{1/2}$, 其中 $\alpha/\beta < 0$. 若假设 $\beta > 0$, 且 α 在 T_{c} 处改变符号为 $\alpha = \alpha(T - T_{\mathrm{c}})$, 则在 $T > T_{\mathrm{c}}$ 和 $T < T_{\mathrm{c}}$ 时的解为

$$|\psi_0| = \begin{cases} 0, & T > T_{\mathrm{c}} \\ [\alpha(T - T_{\mathrm{c}})/\beta]^{1/2}, & T < T_{\mathrm{c}} \end{cases} \tag{18.2.8}$$

①应当注意, 整体规范变换与通常在量子物理和电磁学中遇到的局域规范变换是有很大不同的. 在量子力学的局域规范变换 $\psi(\boldsymbol{r}) \to \exp[\mathrm{i}\phi(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r})$ 中的 $\psi(\boldsymbol{r})$ 可以是空间位置的函数. 在电磁学中的规范变换 $A = A + \nabla\chi$ 也是局域的, 而非整体的.

首先考虑正常态 $T > T_c$, $\psi_0 = 0$, 应用整体规范变换得 $\psi_0 \exp(\mathrm{i}\phi) = 0$, 表明其在规范变换后保持不变. 然后考虑超导态 $T < T_c$, 整体规范变换给出 $\psi_0 \to \psi_0 \exp(\mathrm{i}\theta) \neq 0$, 即 ψ_0 在规范变换下并非保持不变. 因此, 对 T_c 温度以上的正常态, 整体规范对称性是没有影响的, 但在 T_c 以下发生了自发对称破缺. 这种情形如图 18.2.1 所示. 类似 GL 理论的处理方法已经用于处理 ^{4}He 超流及势阱中的稀薄原子气体的 BE 凝聚体. 前者是 Ginzburg-Pitaevskii 方程, 其一等同于在 (18.2.3) 式中令 $\boldsymbol{A} = 0$, 则有

$$\left(-\frac{\hbar}{2m_4}\nabla^2 + \alpha + \beta|\psi(\boldsymbol{r})|^2\right)\psi(\boldsymbol{r}) = 0; \tag{18.2.9}$$

另一个被推广到正常流体情形, 但不是静态的, 故正常流体的动能必须被包含在自由能项中, 其中 f_0 即是处于平衡的流体的静态自由能密度.

$$f(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2}m_4|(-\mathrm{i}\hbar\nabla - \boldsymbol{v}_\mathrm{n})\psi(\boldsymbol{r})|^2 + f_0(|\psi(\boldsymbol{r})|^2), \tag{18.2.10}$$

后者是势阱中稀薄气体 BE 凝聚体的 Gross-Pitaevskii 方程,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) + g|\psi(\boldsymbol{r})|^2\right)\psi(\boldsymbol{r}) = \mu\psi(\boldsymbol{r}), \tag{18.2.11}$$

其中 g 和 μ 分别表示相互作用强度和化学势. 若没有相互作用 ($g = 0$), 该方程就退化成束缚在谐振子势中的单粒子的 Schrödinger 方程.

§18.2.2 穿透深度和相干长度

在超导体内部无磁场, 故也没有序参量的梯度项, (18.2.1) 式中的自由能密度退化成

$$f_\mathrm{s} - f_\mathrm{n} = a|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4, \tag{18.2.12}$$

其中假设参数对温度的依赖关系为 $\alpha = a(T - T_c)$, 而 β 是比零大的常数. 在这种情形下, (18.2.3) 式中的第一项消失, 由此可以得到

$$|\psi|^2 = |\psi_\infty|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \propto (1 - t), \tag{18.2.13}$$

其中 $t = T/T_c$. 结合 (18.1.28) 式, 可用下式

$$f_\mathrm{s} - f_\mathrm{n} = \frac{\mu_0}{2}H_c^2 = \frac{\alpha^2}{2\beta} \tag{18.2.14}$$

确定热力学临界磁场强度, 即

$$H_c = \left(\frac{1}{\mu_0\beta}\right)^{1/2}|\alpha| \propto (1 - t). \tag{18.2.15}$$

当 $T \to T_c$ 时, $H_c \to 0$.

从 (18.2.6) 式易得电流为

$$\boldsymbol{j}_s = \frac{e}{m}\frac{|\alpha|}{\beta}(\hbar\nabla\theta - 2e\boldsymbol{A}). \tag{18.2.16}$$

如果我们注意到 $\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{j}_s = 1/\mu_0 \nabla \times \boldsymbol{B}$, 就可以发现 London 穿透深度对温度的依赖关系为

$$\lambda_L = \left(\frac{m\beta}{2e^2|\alpha|}\right)^{1/2} \sim (1-t)^{-1/2}. \tag{18.2.17}$$

超导电流被束缚在表面 λ 深度以内.

为研究波函数在超导体表面处的变化, 我们考虑无磁场 ($\boldsymbol{A} = 0$) 的 GL 方程 (18.2.3) 式. 由于所有的参数都是实数, ψ 必定要取实数, 故没有超导电流, $\boldsymbol{j}_s = 0$. 引入无量纲量 $\varphi = \psi/\psi_\infty$, 并假设其只在 z 轴方向上变化, 则 (18.2.3) 式变成

$$\xi^2(T)\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}z^2} + \varphi - \varphi^3 = 0, \tag{18.2.18}$$

其中相干长度 $\xi(T)$ 定义为

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}\right)^{1/2} \propto (1-t)^{-1/2}, \tag{18.2.19}$$

ξ 是序参量变化的特征长度, 它在 $T = T_c$ 处发散. 为了使 $\xi(T)$ 式的意义更清楚, 我们应求得方程 (18.2.18) 式的近似解. 取 $\varphi = 1 + f$, $f \ll 1$, 将 (18.2.18) 取一级近似得

$$\xi^2\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}z^2} + (1+f) - (1+3f+\cdots) = 0, \tag{18.2.20}$$

或

$$\mathrm{d}^2 f/\mathrm{d}z^2 = (2/\xi^2)f, \tag{18.2.21}$$

其解为

$$f(z) \sim \mathrm{e}^{\pm\sqrt{2}z/\xi(T)}. \tag{18.2.22}$$

这意味着 ψ 会在特征长度 $\xi(T)$ 之内衰退成 ψ_∞.

还有一个重要的 GL 参数, 定义为两个长度参数的比值

$$\kappa = \lambda/\xi. \tag{18.2.23}$$

第一类超导体中 $\lambda \sim 50$ nm, $\xi \sim 400$ nm, 因此对此类超导体 $\kappa \ll 1$. 图 18.2.2 显示了正常 - 超导边界的过渡区域, 以及磁场怎样穿透到深度 λ, 及 ψ 怎样在超导体内的 ξ 距离内增加到 ψ_∞. 另一方面, Abrikosov(1957) 说明了 $\kappa \gg 1$ 情形的重要性, 这样会产生第二类超导体. 一些主要的超导合金及所有的高 T_c 超导体都满足 $\kappa \gg 1$ 的条件. 更确切地说, 要用 $k = 1/\sqrt{2}$ 的判据来划分 I 类和 II 类超导体.

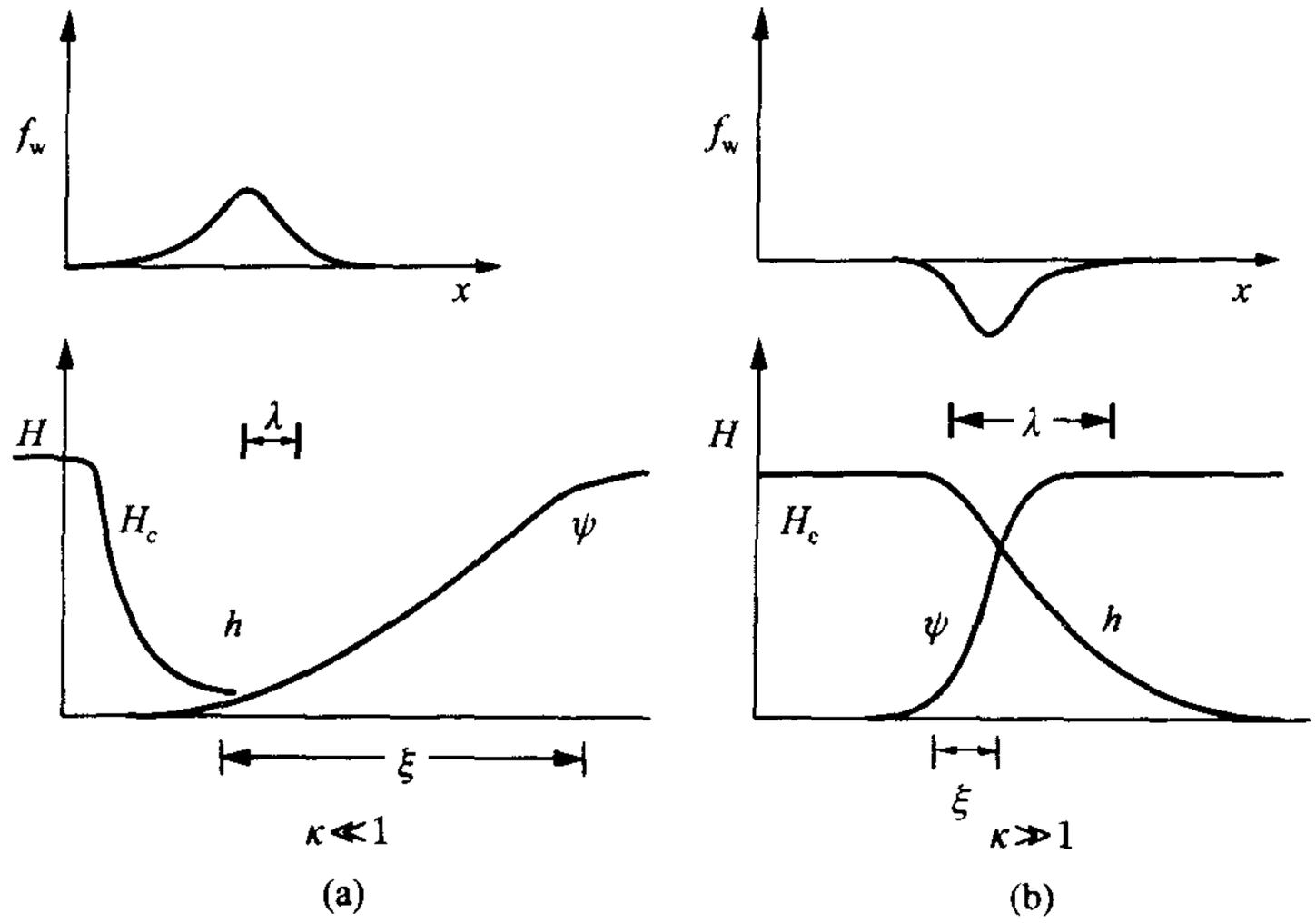


图 18.2.2 正常态超导态界面处的磁场、超导序参量和界面能的分布 (示意图)

§18.2.3 涡旋态的磁性质

如 §18.1.4 中所言, 磁通量子化是一个与宏观波函数相关的重要概念. 应当指出, 早在 30 年代 Shubnikov 的实验就表明, I 类和 II 类超导体的磁性质有很本质的差别. 对比于 I 类超导体, II 类超导体的磁化随磁场在 $H > H_{c1}$ 时开始减小, 直至 $H > H_{c2}$ 时变成零. 这种奇特的磁性行为使得超导磁体和电缆的应用成为可能. Abrikosov 在 1957 年首次从理论上通过解 GL 方程说明了第二类超导体的磁性质. 第二类超导材料的关键点在于, 在 H_{c1} 与 H_{c2} 之间, 磁通可以如一组涡旋线穿透到样品体内, 因此 Meissner 效应不如第一类超导材料那样彻底, 在涡旋列阵核心中存在正常态, 这种超导态与正常态的混合态称为涡旋态. 1965 年的中子散射实验及来后的直接观测证实了这个大胆的假设.

在 GL 理论里, 我们甚至可以在不知道涡旋态结构的明确信息的情形下, 决定 H_{c2} 的值. 由于 $H \to H_{c2}$ 时, $\psi \to 0$, 因此当磁场略小于 H_{c2} 时, ψ 是很小的, 故 GL 方程中的非线性项可忽略. 于是可得简化后的 GL 方程为

$$\frac{1}{4m}\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla + 2e\boldsymbol{A}\right)^2 \psi = |\alpha|\psi, \tag{18.2.24}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 可认为是 $\psi = 0$ 时, 均匀磁场 H 的矢量势. 在这种情形下, 磁场可透过正常态. 形式上, (18.2.24) 式仅是描述一个电荷为 $2e$、质量为 $2m$ 的粒子在磁场中的 Schrödinger 方程. 回顾 §6.3.2 的讨论, 这个方程将导致 Landau 能级, $|\alpha|$ 相当于是能级间的间隔. 更进一步讲, 在无穷远处的边界条件对两个问题是一样的, 即 $\psi = 0$. 我们容易求出磁场中运动电荷的解, 能量的最小值为 $E_0 = \hbar\omega_H/2$, 这里的

$\omega_H = 2|e|H/2mc$. 由于两个问题的相似性, 可以推断出, 超导相仅在满足下列条件

$$|\alpha| > \frac{e\hbar}{2m}H \tag{18.2.25}$$

时才出现, 因此我们可求得

$$H_{c2} = \frac{m|\alpha|}{\mu_0 e\hbar} = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\xi^2(T)} = \sqrt{2}\kappa H_c. \tag{18.2.26}$$

这就是在逐渐减小的外磁场中, 在体样品内超导相成核的最高磁场.

H_{c1} 标志着第一束磁通以涡旋量子的形式穿透到样品内的磁场. 根据定义, 当 $H = H_{c1}$ 时, 无论第一束磁通是否在样品内出现, Gibbs 自由能都有同样的值. 因此, H_{c1} 由条件

$$G_s^{(0)} = G_s^{(1)} \tag{18.2.27}$$

确定, 这里 $G_s^{(0)}$ 和 $G_s^{(1)}$ 分别为无磁通和当第一根涡旋线进入样品后的 Gibbs 自由能. 由于

$$G = F - \mu_0 \boldsymbol{H}\cdot\int \boldsymbol{h}\mathrm{d}\boldsymbol{r},\ G_s = f_s,$$

引入单位长度涡旋的额外自由能 ε_i(换言之, 即涡旋的线张力) 和涡旋线长度 L, 则上述条件变为

$$f_s = f_s + \varepsilon_i L - \mu_0 H_{c1}\phi_0 L, \tag{18.2.28}$$

因此可得

$$H_{c1} = \varepsilon_i \mu_0 \phi_0. \tag{18.2.29}$$

在第二类超导体的极限 $\kappa = \lambda/\xi \gg 1$ 下, 在孤立涡旋的中心, $\psi = 0$, 然后在半径 ξ 处逐渐增加到一个极限值. 这定义了一个涡旋核心区, 在核心区内的行为类似正常态金属, 而在核心区之外, 其行为类似通常 London 超导体 (如图 18.2.3 所示).

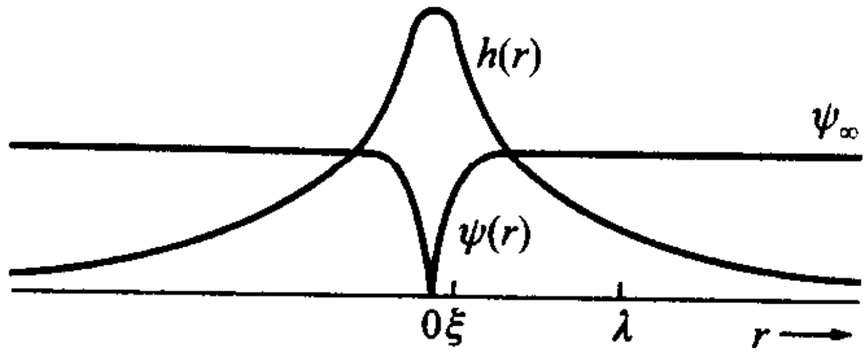


图 18.2.3 一根孤立涡旋线的磁场与超导序参量的示意图

§18.2.4 各向异性超导体

对于高 T_c 超导体, 人们发现唯象的 GL 方程仍是正确的, 然而其参数呈现强烈的各向异性. 现在式 (18.2.3) 可被改写为

$$-\frac{\hbar^2}{2}\left(\nabla-\mathrm{i}\frac{2e}{\hbar}\boldsymbol{A}\right)\cdot\left(\frac{1}{m}\right)\cdot\left(\nabla-\mathrm{i}\frac{2e}{\hbar}\boldsymbol{A}\right)\psi+\alpha\psi+\beta|\psi|^2\psi=0, \tag{18.2.30}$$

其中 $(1/m)$ 是质量张量的倒数, 主轴量为 $1/m_{ab}, 1/m_{ab}, 1/m_c$. 由于层间耦合很弱, 故 $m_c \gg m_{ab}$.

质量的各向异性导致相干长度 ξ 的各向异性. 我们可以将 (18.2.19) 推广到各向异性的情形, 得

$$\xi_i^2(T)=\frac{\hbar^2}{2m_i|\alpha(T)|}, \tag{18.2.31}$$

其中下标 i 代表一个特定的主轴. 由于 $\alpha(T)$ 是各向同性的, 且正比于 $(T-T_c)$, 故 ξ_i 与 $1/\sqrt{m_i}$ 成正比, 且在 $T\to T_c$ 处按 $|T-T_c|^{-1/2}$ 的方式发散. 穿透深度 λ 同样是各向异性的, 即

$$2\sqrt{2}\pi H_c(T)\xi_i(T)\lambda_i(T)=\phi_0. \tag{18.2.32}$$

上述关系表明, 穿透深度的各向异性是 ξ_i 的倒数, 因为 H_c 是各向同性的. 由于 λ_i 描述超导电流沿 i 轴流动的屏蔽, 而不是磁场沿 i 轴的屏蔽. 我们可以在沿 $\boldsymbol{A}$ 轴方向有磁场的样品中取一个 Abrikosov 涡旋. 在各向同性的超导体中, 这个涡旋是环形对称的. 然而, 在各向异性的超导体中, 在平面方向的核心的半径为 ξ_{ab}, 但在 c 方向的核心的半径为 $\xi_c \ll \xi_{ab}$. 另一方面, 在平面方向的穿透深度 λ_c 将比沿 c 轴方向的穿透深度 λ_{ab} 小得多. 因此, 涡旋线的核心乃至于禁闭磁通的电流线都呈椭圆形, 其长轴平行于平面 (b 轴), 长短轴之比为 $(m_c/m_{ab})^{1/2}$, 如图 18.2.4 所示.

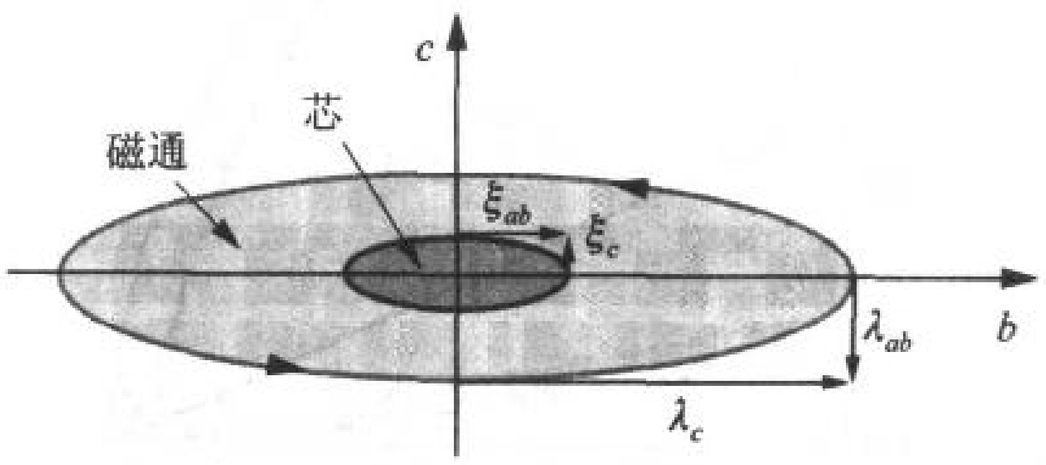


图 18.2.4 各向异性超导体中沿 a 轴的涡旋线截面的示意图

更进一步, 可得上临界磁场沿两个不同主轴方向的各向异性,

$$H_{c2\|c}=\phi_0/2\pi\xi_{ab}^2,\ H_{c2\|ab}=\phi_0/2\pi\xi_{ab}\xi_c. \tag{18.2.33}$$

由于 $\xi_{ab}\gg\xi_c$, 故 $H_{c2\|ab}\gg H_{c2\|c}$. 因为 $H_{c1}\sim 1/\lambda^2$ 与 H_{c2} 成倒数关系, 故 H_{c1} 的各向异性与 H_{c2} 相反, 即 $H_{c1\|ab}\ll H_{c1\|c}$.

现在引入无量纲的各向异性参数

$$\gamma = \left(\frac{m_c}{m_{ab}}\right)^{1/2} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \left(\frac{H_{c2\|ab}}{H_{c2\|c}}\right) = \left(\frac{H_{c1\|c}}{H_{c1\|ab}}\right). \tag{18.2.34}$$

YBCO 的质量比 m_c/m_{ab} 和 γ 分别约为 50 和 7, 而对 BSCCO, 则分别为 20000 和 150. 这种高度的各向异性使高 T_c 超导体与常规超导体的宏观行为有明显差异. 在 T_c 附近, $\xi_c(T) \approx \xi_c(0)(1-t)^{-1/2}$ 将足够大, 使得上面讨论的 GL 理论成立. 当温度降低, $\xi_c(T)$ 变小并趋于一极限值. 若此值小于面间间距, 则显然在某个中间温度 T 时, GL 方程假定的平缓变化被破坏. 在 T 以下, 可期望三维连续近似应被一个个独立层的二维行为所代替. 这可以用 Lawrence 与 Doniach 建议的模型(简称LD模

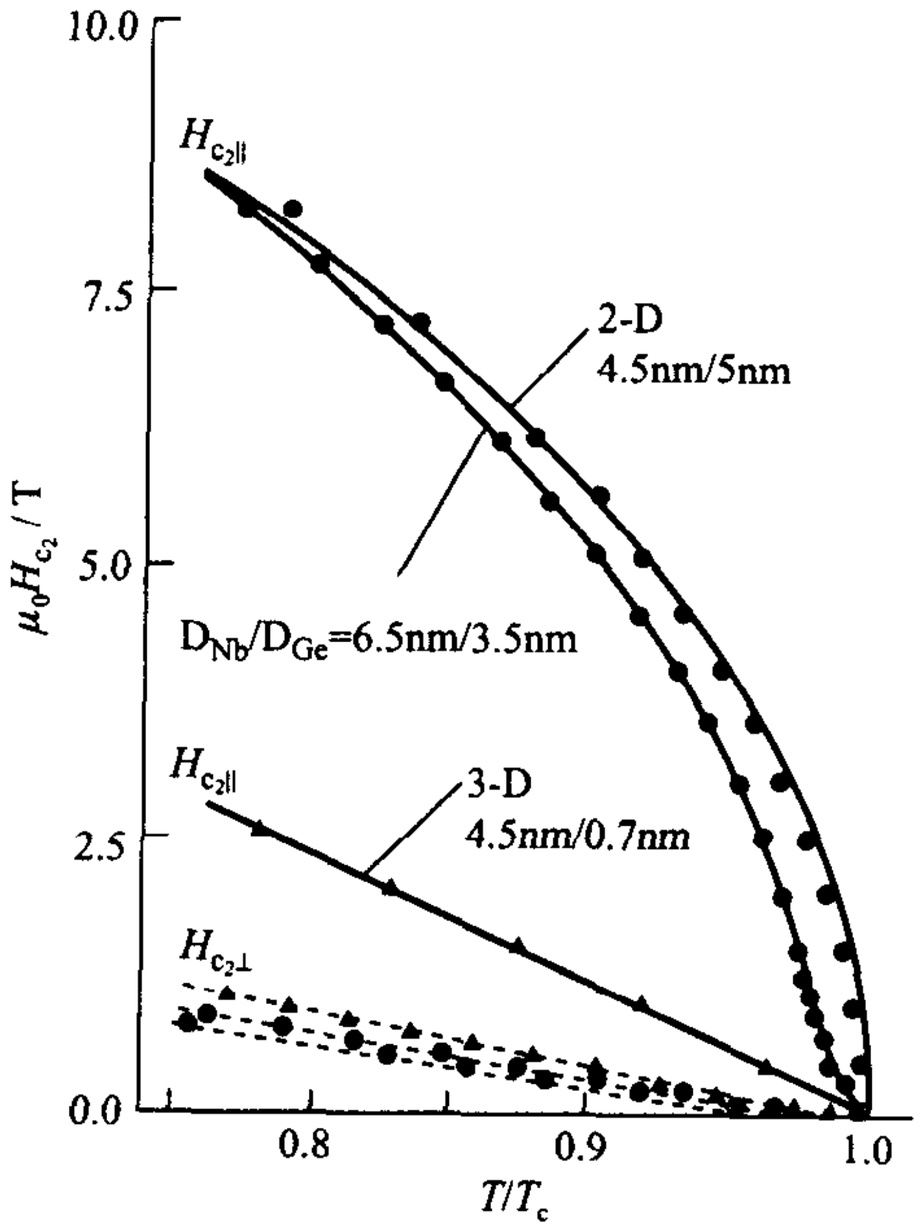


图 18.2.5 Nb/Ge 多层结构 (Nb 层厚度为 D_{Nb}, Ge 层厚度为 D_{Ge}) 的上临界场. 引自 T.Ruggiero, et al. Phys. Rev. Lett., 1980, 45: 1299

型) 描述[①]. 在此模型里, 为简略起见而舍去矢势, 自由能可写成

$$F = \sum_n \int \left[\alpha |\psi_n|^2 + \frac{1}{2}\beta |\psi_n|^4 + \frac{\hbar^2}{2m_{ab}} \left(\left| \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial y} \right|^2 \right) + \frac{\hbar^2}{2m_c s^2} |\psi_n - \psi_{n-1}|^2 \right] \mathrm{d}x\mathrm{d}y, \tag{18.2.35}$$

这里 z 沿 c 轴, x, y 为平面内的坐标, s 为层间距, 积分式是对层内进行的, 而叠加则对各层 n 进行. 注意, 若写出 $\psi_n = |\psi_n| \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta_n}$, 并假设所有的 $|\psi_n|$ 都相等, 则 (18.2.36) 式中的最后一项变成

$$(\hbar^2/m_c s^2)|\psi_n|^2[1 - \cos(\psi_n - \psi_{n-1})]. \tag{18.2.36}$$

这一项与相邻层间的 Josephson 耦合能 $(1/m_c)$ 相等 (参阅 §18.4). 用人工产生的有一定厚度范围的 Nb/Ge 化合物进行的实验, 验证了超导体中从三维行为 $H_{c2} \propto (T_c - T)$ 向二维行为 $H_{c2} \propto (T_c - T)^{1/2}$ 的渡越, 见图 18.2.5. 高 T_c 超导体也有相似的行为.

§18.3 配对态

超导微观理论的核心问题之一在于如何理解电子的配对机制和配对电子的对称性. 对于常规超导体, 著名的 BCS 理论在这个问题上已获得巨大的成功. 然而, 我们并不打算在这里对 BCS 理论作全面的介绍, 这个理论的详细论述可以在本章所列的参考文献中找到. 在这一节中, 我们的讨论仅限于对广义的 Cooper 对给出一个基本的理论框架, 然后提及具体的实例: 自旋单态 s 波配对的传统超导体、自旋单态 d 波配对的高温超导体、自旋三重态配对的 ^{3}He 超流体和一些非常规超导体. Mineev 和 Somokhin 的专著的第一部分对这一主题有简洁而不失精彩的论述.

§18.3.1 广义 Cooper 对

Cooper 对作为 BCS 理论基石的关键在于: Fermi 球外的电子间只要存在净的吸引作用, 不管多么微弱, 都将导致正常金属态的不稳定和 Cooper 对的形成. 我们考虑一个简单的模型: $T = 0$ K 时在被填满的 Fermi 球外附加两个电子, 分别位于 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 处. 假设两电子间有相互作用势 $V(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)$. 由于 Pauli 不相容原理, 附加电子将被禁止占据 Fermi 球内的状态 (图 18.3.1). 于是电子对的波函数满足 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) + V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = (E + 2E_{\mathrm{F}})\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2), \tag{18.3.1}$$

[①]参阅 W.E.Lawrence, S.Doniach. In Proc. 12th Int. Cont. Low Temp. Phys.(Kyoto, 1970). E.Kanda (ed.) Tokyo: Keigaku, 1971.

能量 E 代表从 Fermi 面算起的电子对能量. 我们假设两电子的质心 $\boldsymbol{R}=(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_2)/2$ 静止不动, 电子对的波函数只依赖于相对坐标 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$. 既然参与超导凝聚的基态电子必须具有零动量, 于是只须对具有相反动量 $\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 的电子对加以考虑, 波函数中的 $\boldsymbol{R}$ 可以忽略, 从而就得到了一个简化的方程

$$-\frac{\hbar^2}{m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})+V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})=(E+2E_{\mathrm{F}})\psi(\boldsymbol{r}). \tag{18.3.2}$$

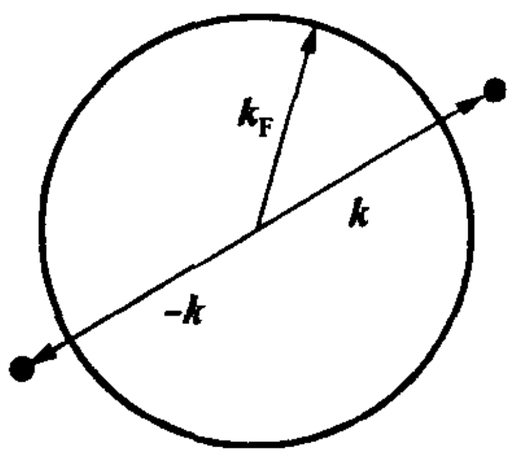


图 18.3.1 恰好在 Fermi 面外的两个具有相反动量的电子

在动量空间, 波函数可以表示为

$$g(\boldsymbol{k})=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\psi(\boldsymbol{r}). \tag{18.3.3}$$

在一般情形下, 波函数都有一个确定的轨道角动量量子数 l 和相应的磁量子数 m, 并可用球谐函数 Y_{lm} 展开. 这既适用于实空间的波函数, 也适用于对 $\boldsymbol{k}$ 空间的波函数. 取 $\boldsymbol{\kappa}=\boldsymbol{k}/k_{\mathrm{F}}$. 于是对确定的 l, 动量空间波函数为

$$g_l(\boldsymbol{k})=\sum_{m=-l}^{l}a_{lm}(k)\mathrm{Y}_{lm}(\boldsymbol{\kappa}). \tag{18.3.4}$$

由于波函数的各向异性来源于互作用势的各向异性, 而后者也只是波矢 $\boldsymbol{k}$ 的函数, 即 Fourier 变换为

$$V(\boldsymbol{k})=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r}), \tag{18.3.5}$$

还可以用球谐函数展开为

$$V_l(\boldsymbol{k})=\sum_{m=-l}^{l}V_{lm}(k)\mathrm{Y}_{lm}(\boldsymbol{\kappa}). \tag{18.3.6}$$

于是, 很容易得到用 $g_l(\boldsymbol{k})$ 表示的方程

$$\frac{\hbar^2k^2}{m}g_l(\boldsymbol{k})+\sum_{\boldsymbol{k}'}g_l(\boldsymbol{k}')V_l(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')=(E+2E_{\mathrm{F}})g_l(\boldsymbol{k}). \tag{18.3.7}$$

显然在 $k<k_{\mathrm{F}}$ 时

$$g(\boldsymbol{k})=0. \tag{18.3.8}$$

这意味着所有 Fermi 能级以下的态都被占满. 这个方程 (Bethe-Goldstone 方程) 有一个 $E>0$ 的连续谱解, 对应于两个动量为 $\pm\hbar k$ 电子的碰撞. 然而, Cooper 极富洞察力地指出: 如果 V 代表吸引互作用, 那么将存在 $E<0$ 的束缚态解.

通过一个极端的简化, 即假设互作用在 Fermi 面上一个很薄的壳层内是常数吸引的, 而壳层外的互作用可以略去, 将壳层的厚度取为 ε_l, 则有

$$V_l(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')=\begin{cases}-V_l, & E_{\mathrm{F}}<\hbar^2k^2/2m, \hbar^2k'^2/2m<E_{\mathrm{F}}+\varepsilon_l,\\ 0, & \text{其它情形.}\end{cases} \tag{18.3.9}$$

于是可以重新把 (18.3.7) 式写为

$$\left(\frac{\hbar^2k^2}{m}-E-2E_{\mathrm{F}}\right)g_l(\boldsymbol{k})=V_l\sum_{\boldsymbol{k}'}g_l(\boldsymbol{k}'), \tag{18.3.10}$$

这里对 $\boldsymbol{k}'$ 的积分限制在上面所定义的壳层内进行.

为了计算束缚态, 将能量的零点定义为 Fermi 能级, 这样

$$\xi_{\boldsymbol{k}}=\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E_{\mathrm{F}}, \tag{18.3.11}$$

而方程 (18.3.10) 式成为

$$1=V_l\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{1}{2\xi_{\boldsymbol{k}}-E}. \tag{18.3.12}$$

根据常规的做法, 把对波矢 $\boldsymbol{k}$ 的求和变成对能量的积分, 就可得到

$$1=V_l\int_0^{\epsilon_l}N(\xi)\frac{\mathrm{d}\xi}{2\xi-E}. \tag{18.3.13}$$

如果 $\varepsilon_l\ll E$, 则 $N(\xi)$ 可以被 Fermi 能级处的 $N(0)$ 取代, 于是

$$1=\frac{1}{2}N(0)V_l\ln\frac{E-2\varepsilon_l}{E}. \tag{18.3.14}$$

上式就是束缚态能级 E 满足的方程. 同时也可定义 0 K 时的能隙函数 $\Delta=-E/2$. 对于 $N(0)V\ll1$ 的情形, 即弱耦合近似, 其解为

$$E_l=-2\varepsilon_l\exp\left(-\frac{2}{N(0)V_l}\right),\ \Delta_l=\varepsilon_l\exp\left(-\frac{2}{N(0)V_l}\right). \tag{18.3.15}$$

这表明系统存在着一个 $E<0$ 的能态. 这样一个具有有限束缚能 $2\Delta_l$ 的束缚电子对被称作一般性的 Cooper 对.

结合上面的分析, 我们将给出以下几条注解:

1. 只要互作用 V_l 是吸引的, 则无论多么微弱, 它都会使原先的正常金属基态不再稳定. 但是, 这里对电子对的吸引互作用的类型并没有明确给出.

2. 前面的推导中, 分别位于 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 处的成对电子和 Fermi 面下的电子都要考虑 Pauli 不相容原理. Cooper 电子对总的波函数在交换 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 时必须是反对称的. 轨道波函数 $g_l(\boldsymbol{k})$ 的奇偶性决定于角动量量子数 l 是奇是偶:

$g_l(-\boldsymbol{k}) = (-1)^l g_l(\boldsymbol{k})$. 若用 α_1 表示粒子 1 自旋向上的态, β_1 表示粒子 1 自旋向下的态, α_2、β_2 则表示粒子 2 的相应的态. 对于自旋 1/2 电子组成的电子对, $S = 0$ 的自旋单态 $(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$ 的自旋波函数是奇函数, 而 $S = 1$ 的自旋三重态 $(\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1, \beta_1\beta_2)$ 的自旋波函数则为偶函数. 由于 Fermi 子对的总的波函数必须满足交换反对称性, 因此可以推论: l 为偶数的态, 例如 s 波 $(l = 0)$, d 波 $(l = 2)$, g 波 $(l = 4)$,$\cdots$, 形成的是自旋单态; l 为奇数的态, 例如 p 波 $(l = 1)$, f 波 $(l = 3)$,$\cdots$, 形成的是自旋三重态.

3. 值得注意的是, (18.3.15) 中 E 的特殊形式使其在 V_l 是小量时并不能用 V_l 的级数展开, 这就解释了为什么传统的微扰方法不适用于超导的微观理论.

4. 根据不确定原理 $\xi_0 \delta k \geqslant 1$, 可以估算出电子运动相互关联的空间尺寸 ξ_0. 波矢 $\boldsymbol{k}$ 的不确定度可以通过 Cooper 对的束缚能来估计, 即

$$2\Delta \sim \delta E \sim \frac{\hbar^2}{m} k_{\mathrm{F}} \delta k \sim \hbar v_{\mathrm{F}} \delta k. \tag{18.3.16}$$

于是得到

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar v_{\mathrm{F}}}{2\Delta}. \tag{18.3.17}$$

这样我们就推导出了 Cooper 电子对的相干长度 ξ_0. 由 Cooper 对形成而引起的正常 Fermi 气体的不稳定性可以通过临界温度估计, 即 $k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{c}} \sim 2\Delta$. Fermi 速度则可以从关系式 $m v_{\mathrm{F}} \sim \hbar n^{1/3}$ 估计, 这里 n 是电子密度, $n^{-1/3}$ 表示相邻 Fermi 子的平均距离. 在传统超导体中, T_{c} 大约是几个 K, 而电子的有效质量近似等于自由电子质量, 因此 $\xi_0 \sim 10^{-4} \sim 10^{-5}$ cm, 这和 GL 理论得出的相干长度在同一数量级. ^{3}He 原子的质量是电子质量的几千倍, 而临界温度则降低了三个数量级, 这时有 $\xi_0 \sim 10^{-6}$ cm. 在重电子超导体中, 电子有效质量是自由电子质量的 100~1000 倍, 但是 T_{c} 只有 1 K 或更低. 在高温超导体中, T_{c} 达到了 40~100 K, 于是这些材料的 ξ_0 大约为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ cm. 在传统超导体中, ξ_0 远大于 $n^{-1/3} \sim 10^{-8}$ cm, 从这我们可以推断出: 在 Cooper 对尺寸范围内必然存在着许多交叠在一起的电子对, 这正是 BCS 理论描述的动量空间而不是实空间里的 Cooper 对的原始图像. Schafroth 曾经想类比一个两电子分子去构造一个实空间的电子对理论, 然而未获成功. 但是, 对于高温超导体和重电子超导体 ξ_0 尽管还比 $n^{-1/3}$ 大, 但已相差不多, 所以某些理论用到了和 Schafroth 电子对相似的双极化子的概念.

5. Cooper 对问题是多体问题的一个简化描述. 它的解对于构造超导微观理论提供了决定性的线索. 若要计算常规超导体的各种物理性质, 我们必须超出 Cooper 对从而更认真地处理多体问题, 这项令人惊叹的工作就是著名的 BCS 理论 (有关 BCS 理论的论述, 请参阅文献 [3,4]).

§18.3.2 自旋单态 s 波的常规配对

当自由电子气加入吸引相互作用 V_l 后, 电子将会释放能量而形成自旋单态的 Cooper 对. 按照 BCS 理论, s 波配对的电子之间的吸引势的物理机制在于电子和晶格振动的耦合 (电声子相互作用), 它正确地解释了超导转变温度与晶格离子的同位素质量的关系, 即所谓同位素效应

$$T_{\mathrm{c}}M^{\alpha}=\text{常数}. \tag{18.3.18}$$

对于大多数元素 $\alpha\approx 1/2$. 零温下关于能隙 $\Delta(0)$ 比较精确的计算可以通过在多体理论框架下构造 BCS 理论而获得, 在弱耦合近似下有

$$2\Delta(0)=2\hbar\omega_{\mathrm{D}}\mathrm{e}^{-2/N(0)V}. \tag{18.3.19}$$

需要指出的是, 上式和 (18.3.15) 式在形式上一样, 只是 Δ 的值扩大了一倍. 这意味着 Cooper 对的两电子简化近似的处理方法抓住了常规超导体的物理本质.

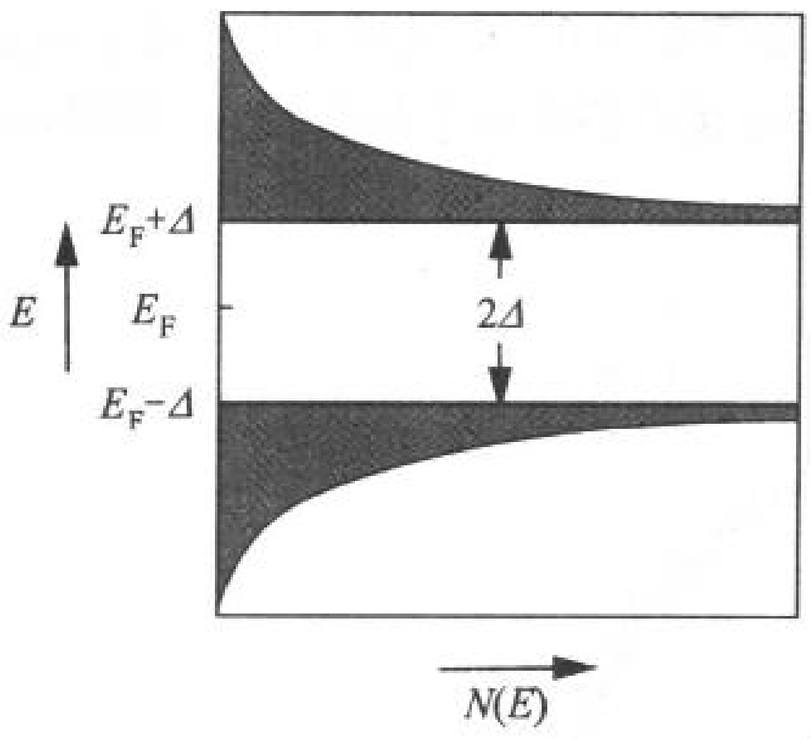


图 18.3.2 超导体能隙的示意图

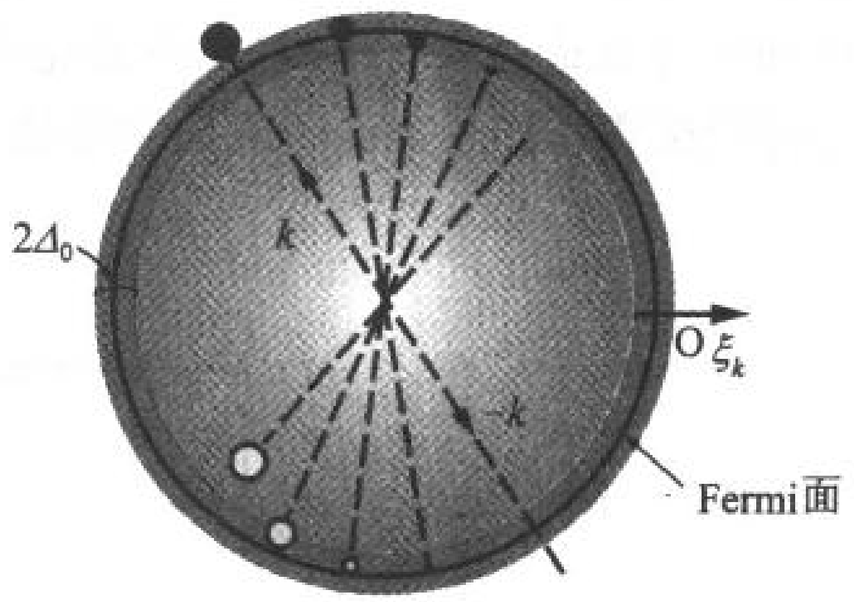


图 18.3.3 超导能隙与相关的准粒子

现在我们将解释能隙 $\Delta(0)$ 的物理含义. 具有零动量波函数的束缚电子对在基态形成 BE 凝聚, 相应于超导态的形成, 而超导的激发态则显示出一些不同寻常的性质. 这种激发 (准粒子, 包括电子和空穴) 是由 Cooper 对拆开而形成的. 由于 Cooper 对需要吸收能量 2Δ 方能拆开, 从而形成两个准粒子, 因而超导体内准粒子的态密度在 Fermi 面上下 Δ 距离内均为零. 由 BCS 理论可以导出

$$N(E)=\begin{cases}0, & \text{当}|E|<\Delta;\\ \dfrac{N(0)}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}, & \text{当}|E|>\Delta,\end{cases} \tag{18.3.20}$$

这里取 Feimi 能级为能量 E 的零点, $N(0)$ 为正常态金属中 Fermi 面处的态密度. 这一关系可以从图 18.3.2 看出. 原先正常态金属中距离 Fermi 面为 $\pm\Delta$ 间隔中的

能态都被移走了, 堆积在宽度为 2Δ 的能隙之外. 正是这个原因, Δ 被称作 BCS 的能隙函数. 在图 18.3.3 中, 我们可以看到 Fermi 面、能隙和一些准粒子, 其中既可能是电子, 也可能是空穴. 这里应该指出和半导体的类比: 半导体中激发态的产生也需要一个类似的能隙, 而这一类比有助于理解超导体中电磁波吸收和单电子隧穿等物理现象.

进一步, 我们可以从 BCS 理论中推导出能隙函数随温度的变化关系, 能隙和 T_c 的关系也随之可以得到. 因为 $T = T_c$ 时, $\Delta = 0$, 故 T_c 的表达式可以给出

$$\Delta(0) = 3.52 k_B T_c. \tag{18.3.21}$$

Δ 随温度变化的函数关系见图 18.3.4, 在 T_c 附近, 可以给出一个简单的近似关系

$$\Delta(T) = 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}. \tag{18.3.22}$$

从常规超导体的 T_c 值, 我们可以估计出能隙非常小, 只有 10^{-4} eV 的量级. 测量能隙可以采用隧道效应、红外吸收和反射、核磁共振 (NMR) 等各种实验手段. 事实上多数超导元素的实验结果与 BCS 理论的预测十分符合. 但是对于有些超导金属, 实验曲线与理论公式有所偏差, 这是由于这些金属中的电声子耦合较强, 弱耦合近似必须被强耦合超导理论所取代的缘故.

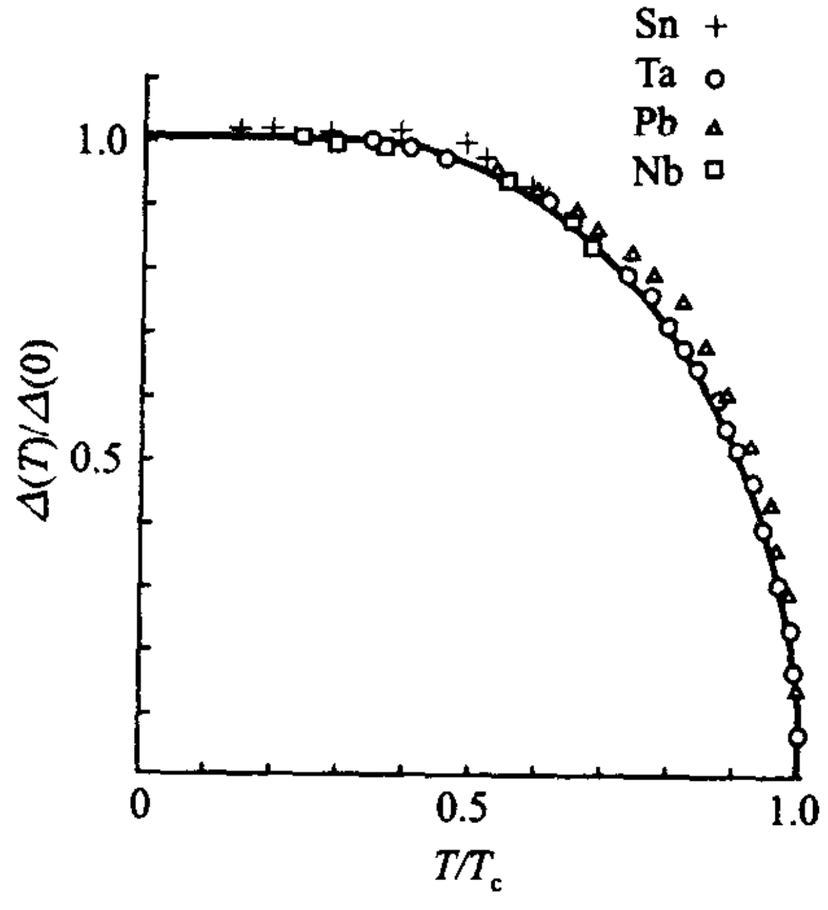


图 18.3.4 能隙函数的温度依赖关系

BCS 理论给出的能隙函数同样提供了 GL 序参量的微观解释, 这项工作首先由 Gor'kov 在 1959 年完成. 与随位置变化的 GL 序参量 $\psi(\boldsymbol{r})$ 相应, BCS 的能隙函数 $\Delta(\boldsymbol{r})$ 也随位置变化, 两者存在着比例关系, 即

$$\psi(\boldsymbol{r}) \propto \Delta(\boldsymbol{r}).$$

这种比例关系, 或者从某种意义上说, 这种同一性, 并不出人意料, 因为 ψ 和 Δ 都是具有大小和相位的复量. 它们在 $T > T_c$ 的正常态时都为 0, 在 $T < T_c$ 时, Fermi 面上的能隙打开, 同时序参量不再为 0, 而且随着空间坐标和附加磁场的变化而变化. 进一步, 微观理论限制了 GL 方程的适用范围, 使得它只在温度接近 T_c、ψ 和矢量势 $\boldsymbol{A}$ 变化不太剧烈的情况下有效. 然而, 我们还是可以放心大胆地认为序参量就是能隙函数, 即使在温度为 0 K 时也是如此 (图18.3.4).

尽管一般而言, BCS 超导体中存在着明显的能隙, 但是一些诸如外场、电流之类 "电子对破坏者" 的出现使得能隙不再显著, 例如破坏时间反演对称性的磁掺杂会导致 T_c 的显著降低和超导态的改变. 同样当材料携带电流时, 超导态的激发谱也会被改变. 强电流使得 Cooper 电子对 $(\boldsymbol{k}, -\boldsymbol{k})$ 附加一个整体漂移动量 $\boldsymbol{K}$, 于是在超导性被破坏之前的一个有限电流范围内, 含有一定磁性杂质的超导体可以变得没有能隙.

§18.3.3 自旋单态 d 波的非常规配对

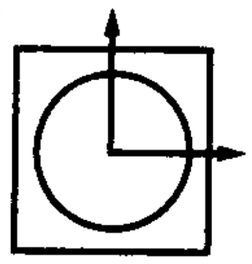
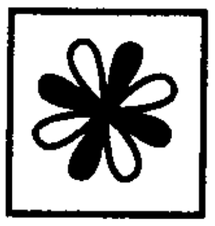
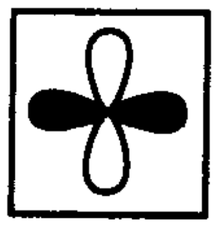
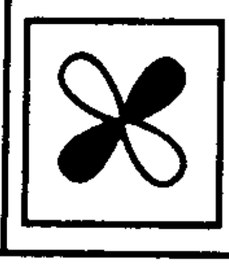
群论符号	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}
序参量基函数	常数	$xy(x^2-y^2)$	x^2-y^2	xy
波函数	s波	g	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
B.Z.中$\Delta(\boldsymbol{k})$的图示				

图 18.3.5 高 T_c 铜氧化物的 CuO_2 平面具有四角对称的基函数的 $\boldsymbol{k}$ 空间表示. 引自参考文献 [9]

前面在讨论常规超导相变时只考虑了 $U(1)$ 规范对称性的自发破缺. 但是对于非常规超导体, 相变时会伴随其它的对称性破缺, 例如, 晶体的点群对称性 $\mathcal{G}_c$ 和时间反演对称性 $\mathcal{T}$. 在正常态时对称群可以表示为

$$\mathcal{G} = U(1) \times \mathcal{T} \times \mathcal{G}_c. \tag{18.3.23}$$

这时在向非常规超导态和超流态转变的过程中将会涉及到除 $U(1)$ 外的 $\mathcal{G}_c$ 或 $\mathcal{T}$ 的对称自发破缺, 当然, 规范对称群 $U(1)$ 必然会自发破缺, 因为 T_c 以下是超导相或超流相. 前面我们用术语 "s 波"、"p 波"、"d 波" 和 "g 波" 表示 Cooper 对的角动量. 但是, 严格意义上说, 晶格的存在使得角动量 l 不再是一个好量子数. 尽管此时

Cooper 对可能相当于不同角动量混合在一起形成的量子态, 但是晶格仍然有一个确定的对称性. 晶体的点群对称性可以用最简单的轨道波函数或球谐函数来描述. 于是有不同 l 的 s, $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$, d_{xy}, $\cdots$, 可以用来标记不同的对称态.

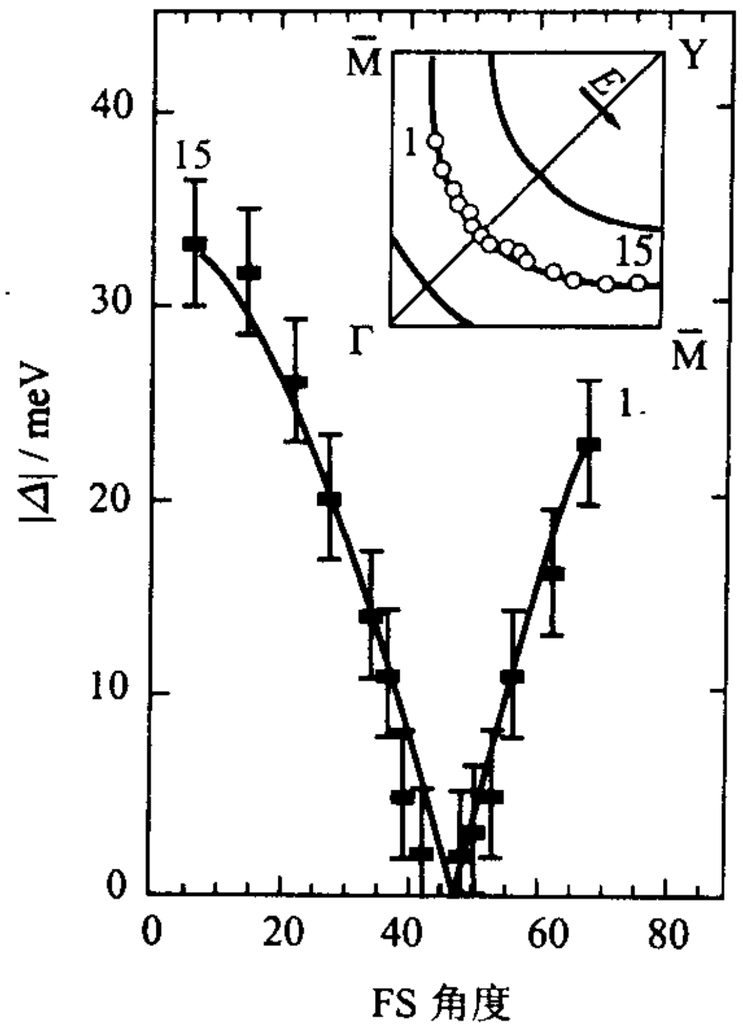


图 18.3.6 Bi-2212 相的能隙. 实心球为用 ARPES 测量值, 实线为用 d 波序参量来拟合数据; 小插图表明在 BZ 区中数据点的位置. 引自 H.Ding et al. Nature. 382, 51 (1996).

现在来考虑非常规超导体的能隙, 我们举的例子是 d 波配对的高温超导体. 因为能隙函数 Δ 必须具有和 GL 序参量 ψ 同样的对称性. 常规超导体的序参量在晶体所有的对称操作下都保持不变, 这就意味着能隙函数一定具有晶体的全部对称性. 但是, 对于非常规超导体, 情况有所不同, 序参量 ψ 和能隙函数 Δ 不再具有晶体的全部对称性. 例如, 在 $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 超导体中, 序参量和能隙函数在坐标旋转 90° 或沿对角线反射的情况下都需要改变符号 (参见图 18.3.5). 设 $\boldsymbol{k}$ 是 Brillouin 区的波矢, 则具有最简单的 $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 对称性的能隙函数形式为

$$\Delta(\boldsymbol{k}) = \Delta_d[\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]. \tag{18.3.24}$$

对于小 k, 我们可以用级数展开从而得到 Δ 的近似表达式 $\Delta(\boldsymbol{k}) \propto k_x^2 - k_y^2$. 它同样揭示了 $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 对称性. 函数 $\Delta(\boldsymbol{k})$ 的大小表示超导态的能隙, 它的值在 Fermi 面和对角线 ($k_x = \pm k_y$) 的交点上变为零. 运用角分辨光电发射谱 (ARPES) 对 Bi-2212 相的能隙进行测量的实验证实了高温超导体中的 $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 配对机制 (参见图 18.3.6). 但是这个问题还没有彻底解决, 进一步的工作需要相位相干技术的检测结果, 我们将在下一节讨论这个问题.

§18.3.4 赝能隙及其对称性

在高温超导体的弱掺杂区域 $p < p_0$(这里 p 是 CuO_2 面上每个铜原子的载流子浓度, p_0 是最佳掺杂值), 正常态存在的赝能隙可以通过各种实验手段比如核磁共振 (NMR)、中子散射、比热测量、光电发射谱和红外光学谱等观测到. 根据比热测量的一个结果示于图 18.3.7. 赝能隙最不寻常的性质在于, 随着载流子浓度的降低, Fermi 能级附近的态密度也将逐渐变小, 如图 18.3.8 所示. 我们可以写出一个

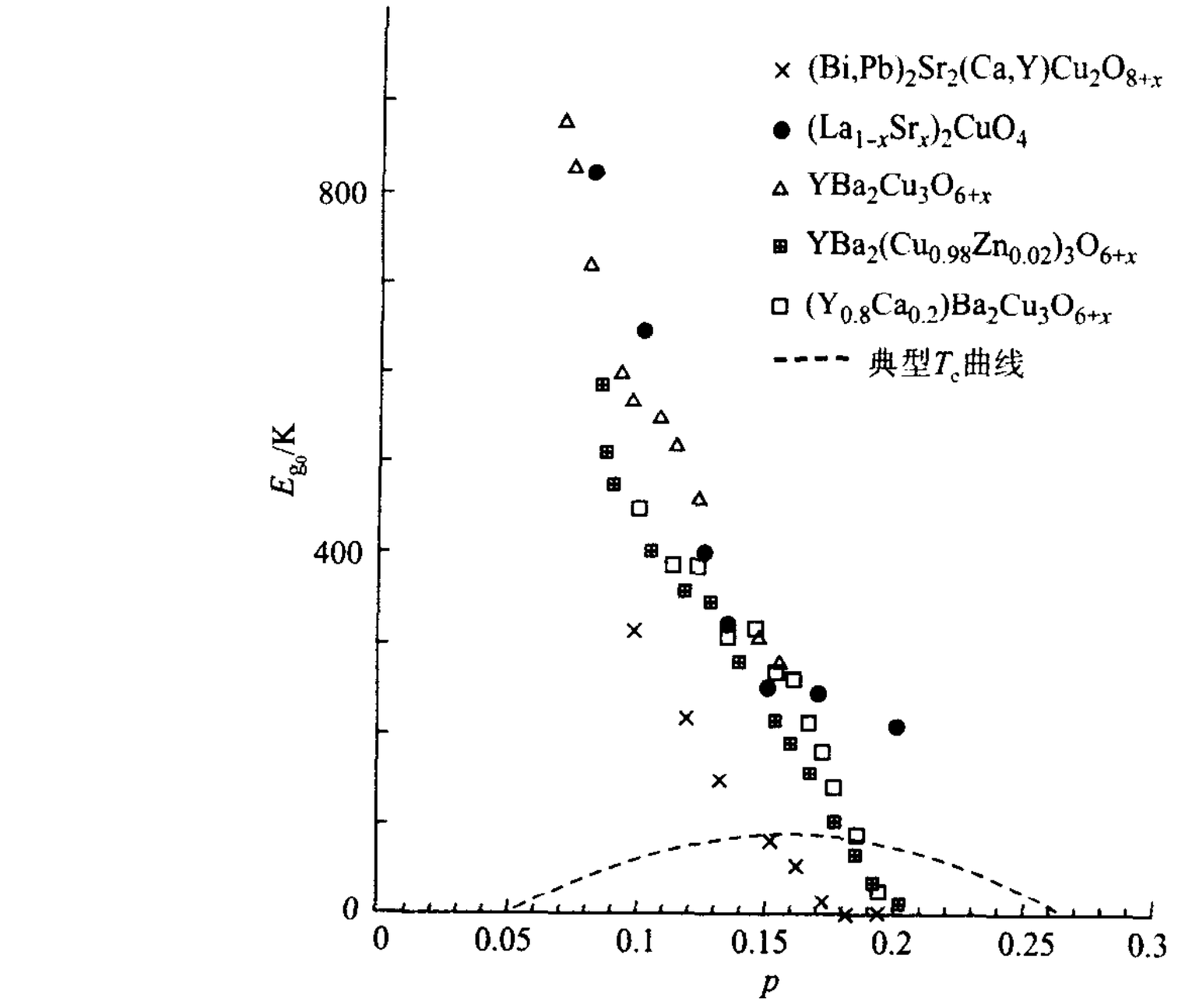


图 18.3.7 不同铜氧化物赝能隙与载流子浓度的关系 (根据比热测量). 引自参考文献 [12] 的第十二章

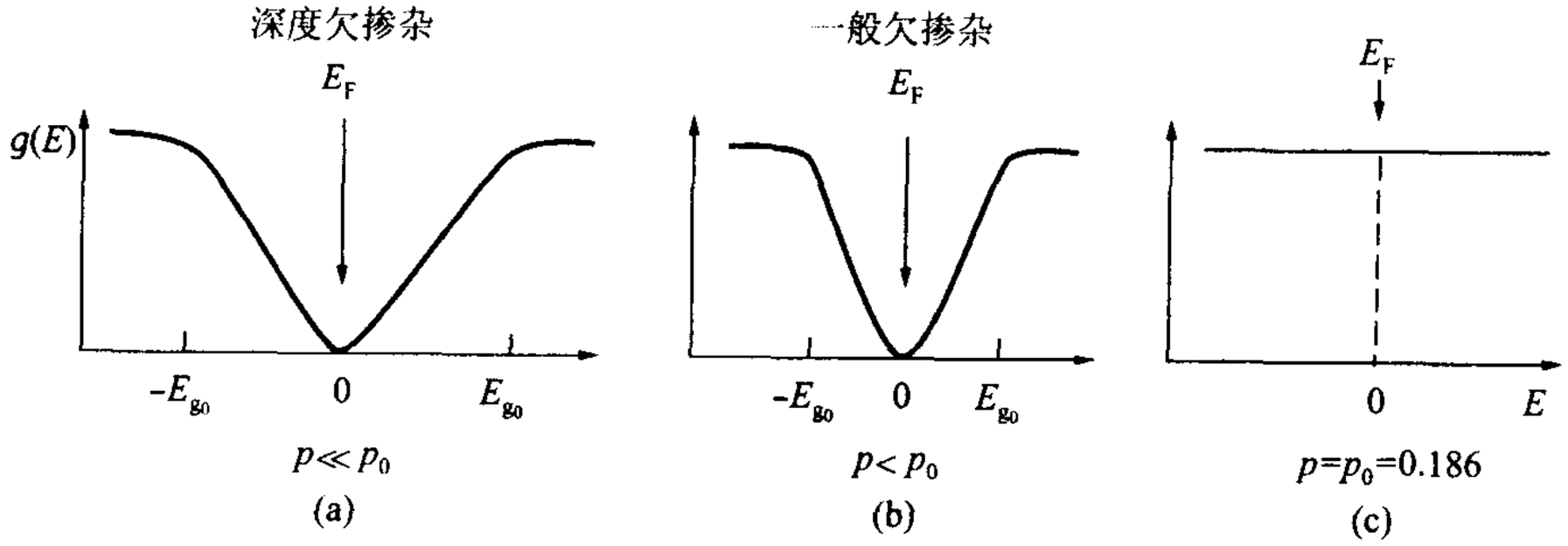


图 18.3.8 不同载流子浓度试样的赝能隙的示意图. (a) 深度欠掺杂; (b) 一般欠掺杂; (c) 最佳掺杂

与实验结果近似符合的赝能隙 E_{g0} 与 p 的线性关系, 即

$$E_{g0} = J\left(1 - \frac{p}{p_0}\right). \tag{18.3.25}$$

对于 $p \geqslant p_0$, $E_{g0} = 0$; 而 E_{g0} 的最大值 J 大约为 1200~1500 K. 此外, 沈志勋和他的合作者所做的角分辨光电发射谱 (ARPES) 研究表明, $\boldsymbol{k}$ 空间的赝能隙和上面提到的超导能隙一样, 也具有 $d_{x^2-y^2}$ 波对称性 (参见沈志勋, 参考文献 [12] 的第八章).

高温超导体中的赝能隙提出了一个重要的理论问题: 什么是赝能隙的物理本质[①] 这个问题还没有确定的答案, 现在至少有两个不同的理论解释. 其中一个是 Emery 和 Kivelson 提出的唯象解释. 他们的观点可以总结如下: 常规超导体有两个能量标度, 一个是 BCS 能隙 Δ, 它表示了 Cooper 对束缚能的大小; 另外一个是相干度 n_{s} ($T=0$ 时的超流密度), 它表示了保持超流态的宏观相位相干性所需要的能量. 对于常规超导体, Δ 比 n_{s} 小得多, 因此 T_{c} 取决于 Δ 的值. 但是, 这两个能量标度在高温超导体中达到了一种平衡, 这一点可以从图 18.3.9 看出. 图中的一条曲线表示与电子对束缚能量 Δ 相关的平均场临界温度 T_{MF}; 另外一条则表示与相干度 n_{s} 相关的相位相干温度 T_{q}. 两条曲线在最佳掺杂点相交. 两个温度值中小的那一个决定超导相变的 T_{c}. 这样, 在过掺杂区域, $T_{\mathrm{MF}}<T_{\mathrm{q}}$, 于是 $T_{\mathrm{c}}=T_{\mathrm{MF}}$; 在弱掺杂区域, $T_{\mathrm{q}}<T_{\mathrm{MF}}$, 故 $T_{\mathrm{c}}=T_{\mathrm{q}}$, 在此温度之下相位相干成为宏观效应, 同时 T_{MF} 被解释为赝隙温度. 在这个温度电子对开始形成. 对赝能隙的另外一种解释来源于 P.W.Anderson 首先提出的共振价键 (RVB) 理论的新发展. 在共振价键 (RVB) 的理论框架下, 自旋 – 电荷分离在正常态上就已发生, 从而有两种集体激发的准粒子, 自旋子 (spinon) 和空穴子 (holon). 这个微观理论给出的一个相图与图 18.3.9 有几分相似. 特别是, 这个理论预言在弱掺杂区域, 自旋子将会在高于 T_{c} 时按照 $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 波对称性配对; 空穴子则在 T_{c} 时发生超导凝聚, 而这时的序参量也是 $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 型的.

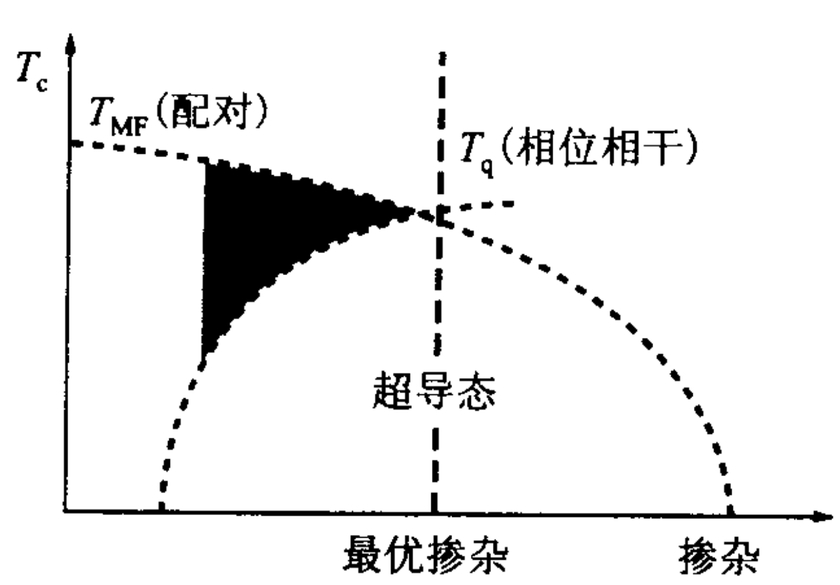


图 18.3.9 一种可能的赝能隙解释的示意图

尽管许多理论提供了高温超导体 d 波配对的物理机制的解释, 但是这个问题仍然富有挑战性. 现在已达成的共识仅是反铁磁涨落在其中起到了极其重要的作用.

[①]关于赝能隙的理论解释, 可参阅 V.J.Emery, S.A.Kivelson. Nature, 1995, 347: 434; Y.I.Uemara, et al. Phys. Rev. Lett., 1989, 62: 2317; P.A.Lee, X.G.Wen. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 4111; P.W.Anderson. Science, 1987, 235: 1196.

§18.3.5 自旋三重态 p 波的非常规配对

自旋三重态的 p 波配对不但破坏了规范对称性, 同样也破坏了时间反演对称性. 研究得最为透彻的 p 波 (l=1) 配对是 ^{3}He 超流体. ^{3}He 超流体是各向异性的液体, 与液晶有其相似之处. 图 18.3.10 是实验测定的液 ^{3}He 的相图. 需要指出的是图中有不止一个超流相, 这是 p 波配对的典型现象.

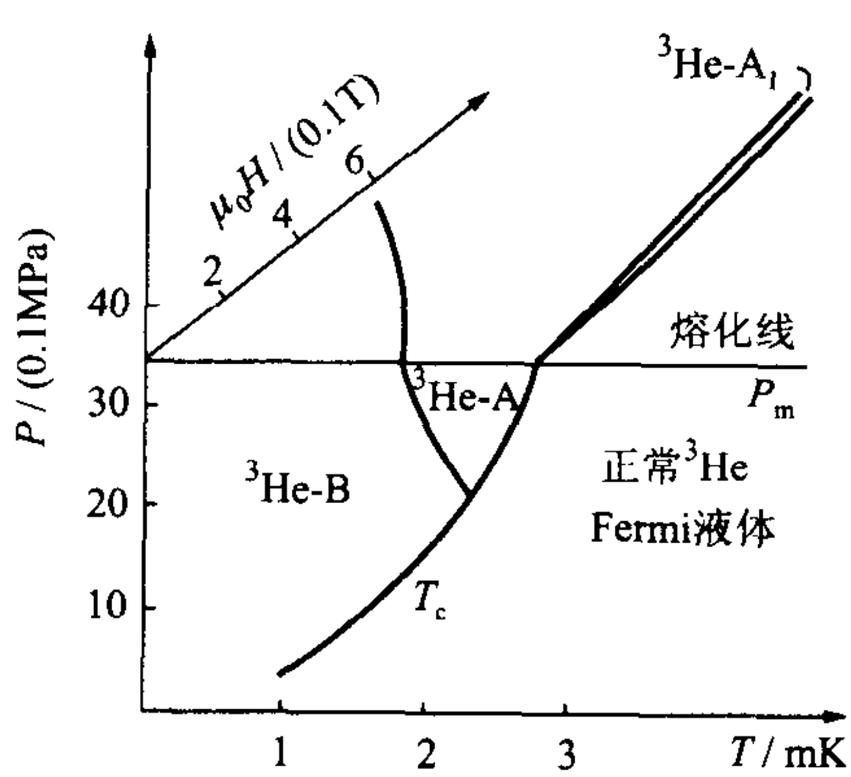


图 18.3.10 液 ^{3}He 的相图

考虑 p 波配对态. 由于 $l=1$ 为奇数, 即轨道波函数是反对称的, 则相应的自旋配对态对于粒子交换必然是对称的, 属于自旋三重态 (参阅 §11.1.3). 配对总波函数 ψ_{pair} 应为轨道波函数 $g_\alpha(\boldsymbol{k})$(用动量表示, $\alpha=1,2,3$) 与自旋波函数乘积诸分量的线性组合,

$$\psi_{\text{pair}} = g_1(\boldsymbol{k})\,|\uparrow\uparrow\rangle + g_2(\boldsymbol{k})\,(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) + g_3(\boldsymbol{k})\,|\downarrow\downarrow\rangle, \tag{18.3.26}$$

这里轨道波函数可以用球谐函数 Y_{lm} 来展开, 即

$$g_\alpha(\boldsymbol{k}) = \sum_{m=-1}^{1} a_{lm}^{\alpha}\,\mathrm{Y}_{lm}(\boldsymbol{\kappa}), \tag{18.3.27}$$

$g_\alpha(\boldsymbol{k})$ 分别为 $S_z=-1,0,1$ 诸自旋态的振幅.

引入自旋矢量 $\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k})$ 与 Pauli 矩阵, 其分量分别为

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\ \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix},\ \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

我们可以用对称矩阵 $\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\sigma}_y = (\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}_x\boldsymbol{\sigma}_y,\ \mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{\sigma}_y, \mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}_z\boldsymbol{\sigma}_y)$ 为基函数将配对波函数按序参量 $\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k})$ 的分量来展开, 得到 ψ_{pair} 的另一表达式,

$$\begin{aligned} \psi_{\mathrm{pair}} &= \mathrm{i}\,(\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{\sigma})\,\boldsymbol{\sigma}_y \\ &= \begin{pmatrix} -d_x(\boldsymbol{k}) + \mathrm{i}d_y(\boldsymbol{k}) & d_z(\boldsymbol{k}) \\ d_z(\boldsymbol{k}) & d_x(\boldsymbol{k}) + \mathrm{i}d_y(\boldsymbol{k}) \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{18.3.28}$$

由于 $l = 1$ 的球谐函数 $\mathrm{Y}_{lm}(\boldsymbol{\kappa})$ 可以表达成矢量 $\boldsymbol{\kappa}$ 的线性函数,

$$\mathrm{Y}_{11}(\boldsymbol{\kappa}) \sim \kappa_x + \mathrm{i}\kappa_y,\ \ Y_{1-1}(\boldsymbol{\kappa}) \sim \kappa_x - \mathrm{i}\kappa_y,\ \ Y_{10}(\boldsymbol{\kappa}) \sim \kappa_z, \tag{18.3.29}$$

序参量 $\boldsymbol{d}$ 可以写成

$$\boldsymbol{d}_\alpha(\boldsymbol{k}) = A_{\alpha i}k_i, \tag{18.3.30}$$

这里 3×3 的复矩阵 $A_{\alpha i}$ 可以等同于超流 ^{3}He 的序参量. 它的变换就像一个同时在自旋空间和轨道空间旋转的矢量变换. 给定一个由一组 $A_{\alpha i}$ 确定的态. 我们可以在所有空间中通过转动算符 $R^{(S)}$ 和 $R^{(O)}$ 把它变换到一个新的态. 因为这个系统的 Hamilton 量在旋转变换下保持不变, 因此所有产生的态在能量上都是简并的. 但是, 须指出, 这些态是不同的物理态, 就像一个自发磁化的铁磁体在各个方向上是不同的一样. 这就是自发对称破缺的本质.

下面我们将对几个不同的超流相做一个概括性的介绍, 它们之间的区别在于自旋矢量 $\boldsymbol{d}$ (或矩阵 $A_{\alpha i}$) 的差异.

1. B 相 (Balian-Werthamer 相)

考虑 ^{3}He 对总角动量为零的态. 既然 $J = 0$, 那么 ^{3}He 对的态必须在对动量空间和自旋空间的同时旋转下保持不变, 故有

$$\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k}) \sim \boldsymbol{k}. \tag{18.3.31}$$

原子对的波函数表示为

$$\begin{aligned} \psi^{\mathrm{B}}_{\mathrm{pair}} &\sim \begin{pmatrix} -k_x + \mathrm{i}k_y & k_z \\ k_z & k_x + \mathrm{i}k_y \end{pmatrix} \\ &= (-k_x + \mathrm{i}k_y)\,|\uparrow\uparrow\rangle + k_z\,(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) + (k_x + \mathrm{i}k_y)\,|\downarrow\downarrow\rangle. \end{aligned} \tag{18.3.32}$$

这样 B 相可以表示为三个等概率态的线性叠加, 这三个态分别对应 $S_z = +1, m = -1; S_z = 0, m = 0$ 和 $S_z = -1, m = +1$, 因而自旋磁矩和轨道磁矩的平均值都等于零.

2. A 相 (Anderson-Brinkman-Morel 相)

在这个相中, 如果我们恰当地选取自旋空间的坐标系, 并且使所有的原子对在同一个轨道态上, 那么只能存在 $\psi_{\uparrow\uparrow}$ 和 $\psi_{\downarrow\downarrow}$ 电子对. 于是有

$$\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k}) \sim (k_x + \mathrm{i}k_y, 0, 0), \tag{18.3.33}$$

原子对的波函数表示为

$$\begin{aligned} \psi_{\text{pair}}^{(\text{A})} &\sim (k_x + \mathrm{i}k_y) \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &\sim (k_x + ik_y)(|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle). \end{aligned} \tag{18.3.34}$$

这样 A 相可以表示为两个等概率态 $S_z = +1, m = 1$ 和 $S_z = -1, m = 1$ 的线性叠加. 这时, 总的自旋为零, 由于具有轨道磁矩, 所以这个相是具有磁性的.

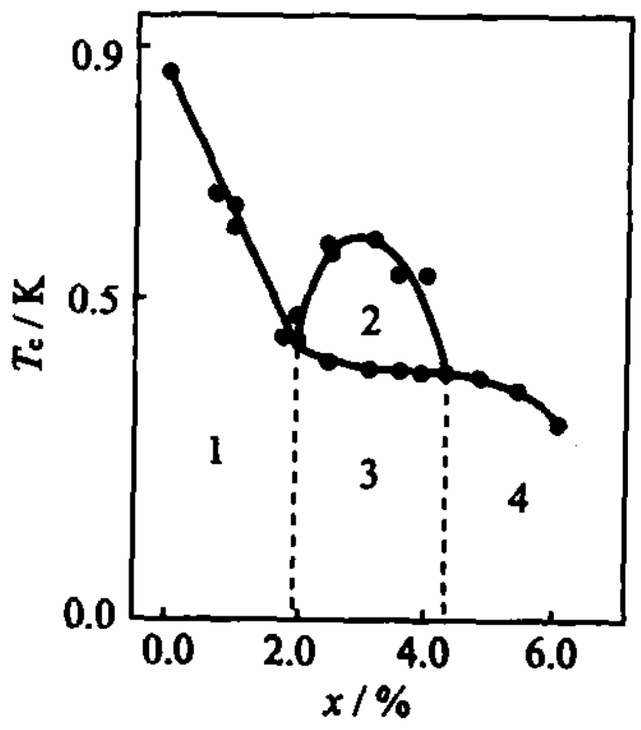


图 18.3.11 $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ 的相图. 4 个超导相可以用 4 对波函数来描述. 相 3 具有微弱的磁性, 磁矩的量级为 $0.001 \sim 0.01\mu_{\text{B}}$

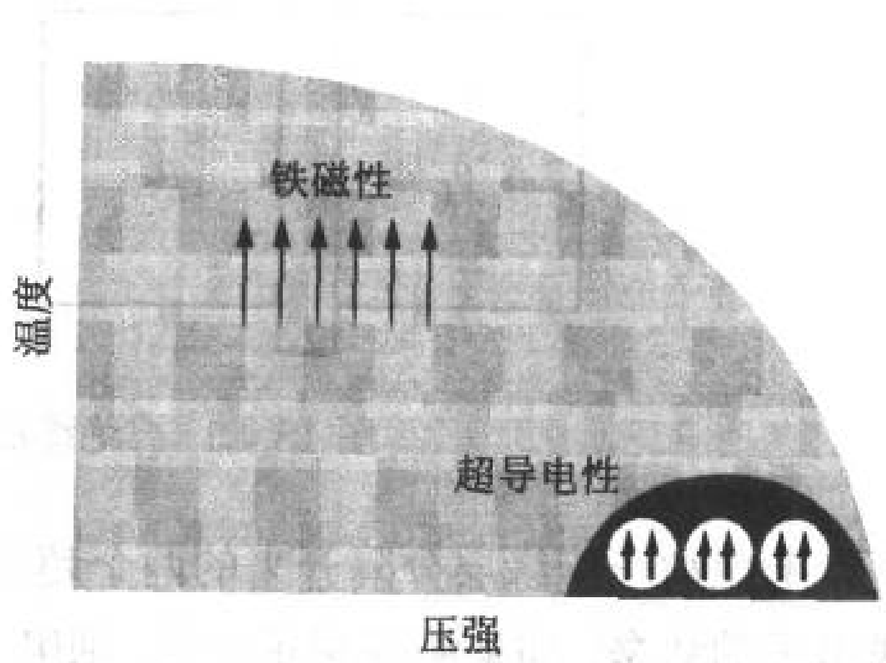


图 18.3.12 UGe_2 的相图. 显示出超导与铁磁性的共存区

在外加磁场下, 还会出现 A_1 相, 此相中自旋不再相互抵消, 因而这个相同时具有轨道磁矩和自旋磁矩. 如上所述, ^{3}He 超流体的不同相都可以用 p 波配对来解释. 这表明自旋三重态配对要比自旋单态配对更复杂. 另外, 在一些非常规超导体中, 科学家发现了电子 p 波非常规配对的迹象. 例如, 重电子超导体 UPt_3 有三个超导相, 一个相对应的温度低于 0.5 K, 另两个低于 0.44 K; 而 $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ 有四个显著的超导相, 其中一个被认为有磁性的 (参见图 18.3.11). 超导电性也在一些弱磁性材料中出现. 这些材料有 Sr_2RuO_4, UGe_2, $ZrZn_2$. 甚至高压下的纯铁在失去铁磁性后也会进入超导态. 在常规超导体中, 磁性杂质是电子对的破坏者, 但是现在有明显的迹象表明超导性和弱铁磁性在上述的一些特殊材料中可以共存 (见图 18.3.12). 表明这些非常规超导体中存在三重态配对的迹象越来越多, 这引起了理

论和实验物理学家的广泛关注. 有关这些发现的参考文献在表 18.1.2 的脚注中已列出.

§18.4 Josephson 效应

两个弱耦合的宏观量子系统会产生许多奇特的现象. Josephson 探讨了被称为 Josephson 结的超导弱连接问题. 这个以他名字命名的效应是规范对称性破缺一个典型的例子. 将此效应推广到超流体的情形, 也引起了相当的重视, 并得到了有意义的结果.

§18.4.1 Josephson 方程

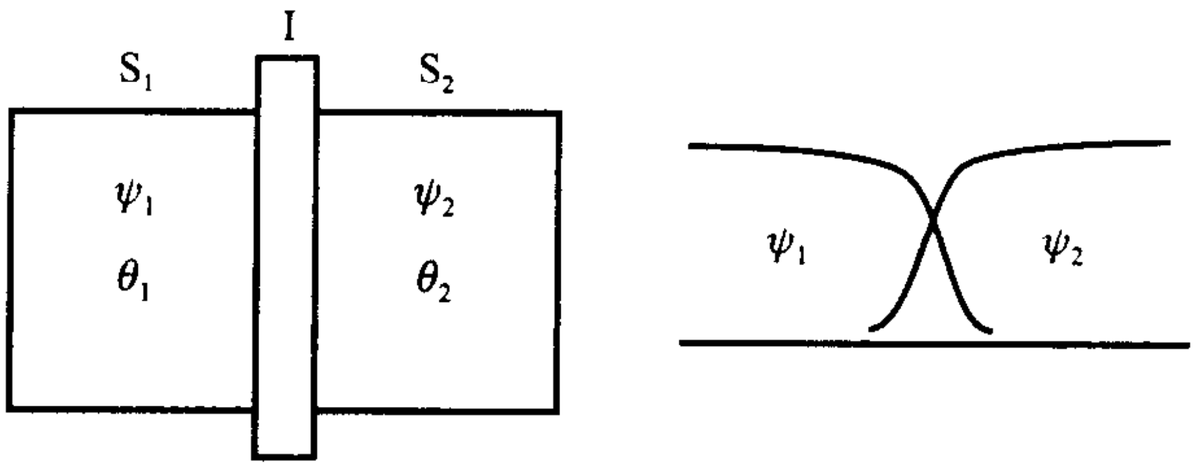


图 18.4.1 被绝缘层隔开的两块超导体

考虑被一绝缘层分隔开来的两个超导体, 如图 18.4.1 所示. 绝缘层的作用是形成电子的势垒. 如果绝缘层足够厚, 则电子不能通过; 但对薄的绝缘层而言, 电子就可能隧穿. 我们用 ψ_1 和 ψ_2 表示左右超导体的电子对的宏观波函数. 因为两个超导体是弱耦合的, 其波函数应当满足下列方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial t}=E_1\psi_1+K\psi_2,\ \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_2}{\partial t}=E_2\psi_2+K\psi_1, \tag{18.4.1}$$

其中 K 是与电子对在两个超导体间跃迁幅度相对应的耦合常数, E_1、E_2 是 $K=0$ 时两个超导体各自的基态能量.

假设两个超导区域与电池的两端相连, 那么穿过其间的结有一个电势差 V, 故 $E_1-E_2=2eV$. 定义能量零点为 $(E_1+E_2)/2$, 则两个弱连接方程可改写成

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial t}=eV\psi_1+K\psi_2,\ \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_2}{\partial t}=-eV\psi_2+K\psi_1. \tag{18.4.2}$$

实际上, 当耦合存在时, 无论多弱, 两个超导体已变成一个系统, 因此应当用一个整体的波函数来描述.

两个超导体里的 Cooper 对密度分别为

$$|\psi_1|^2=\rho_1,|\psi_2^*\psi_2|=|\psi_2|^2=\rho_2,$$

因此两个宏观波函数可写成

$$\psi_1 = \sqrt{\rho_1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta_1},\ \psi_2 = \sqrt{\rho_2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta_2}. \tag{18.4.3}$$

将其代入 (18.4.2) 式, 由实部和虚部分别相等, 可以得到四个方程, 即

$$\dot{\rho_1} = \frac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_2\rho_1}\sin(\theta_2-\theta_1),\ \dot{\rho_2} = -\frac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_2\rho_1}\sin(\theta_2-\theta_1),$$

$$\dot{\theta_1} = \frac{K}{\hbar}\sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}\cos(\theta_2-\theta_1) - \frac{eV}{\hbar},\ \dot{\theta_2} = \frac{K}{\hbar}\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}\cos(\theta_2-\theta_1) + \frac{eV}{\hbar}. \tag{18.4.4}$$

前两个方程告诉我们对密度随时间的改变, 因此描述了电流的流动, 尽管没有外场来破坏平衡. 从超导体 1 到超导体 2 的电流为, $J = 2e\dot{\rho_1}$ (或 $-2e\dot{\rho_2}$), 于是

$$J = \frac{4eK}{\hbar}\sqrt{\rho_2\rho_1}\sin\theta = J_0\sin\theta, \tag{18.4.5}$$

这里定义相位差为 $\theta = \theta_2 - \theta_1$, 最大电流密度 $J_0 = 4eK\sqrt{\rho_2\rho_1}/\hbar$. 由于系统两边引线是连上电池的, 故实际上 ρ_1 和 ρ_2 不改变, 但通过结的电流仍由 (18.4.5) 式给出.

由另两个方程可得

$$\dot{\theta} = \dot{\theta_2} - \dot{\theta_1} = \frac{2eV}{\hbar},$$

或

$$\theta(t) = \theta_0 + \frac{2e}{\hbar}\int_0^t V(t)\mathrm{d}t, \tag{18.4.6}$$

这里 θ_0 是 θ 在 $t = 0$ 时的值. (18.4.5) 式和 (18.4.6) 式被称为 Josephson 方程组.

§18.4.2 超导体中的 Josephson 效应

方程 (18.4.5) 式和 (18.4.6) 式所作的理论预言, 很快得到了实验证实. 实验还表明, 合适的弱连接并不限于单纯的隧道结, 其它许多结构如点接触、微桥等也都能实现电子对的隧穿. 在高温超导体中, 由于相干长度甚小, Josephson 结还可以利用一般晶界或特制的双晶界来制备. 下面我们列举一些 Josephson 效应的主要方面.

若不加电压, 即取 $V = V_0 = 0$, 则

$$J = J_0\sin\theta_0. \tag{18.4.7}$$

这是直流 Josephson 效应. 它最简洁明了地体现了超导体中相位差的含义. 它表明, 在没有电压的情形下, 弱连接中的电流可取 J_0 和 $-J_0$ 的任意值, 但具体取什么值则依赖于 θ_0 的大小. 这个效应被 Anderson 和 Rowell 在 1963 年观测到.

若有直流电压加在结上, 即 $V = V_0 \neq 0$, 但为了避免破坏电子对, $2eV_0$ 应当比能隙宽度小, 则

$$J = J_0 \sin\left(\theta_0 + \frac{2e}{\hbar} V_0 t\right). \tag{18.4.8}$$

这被称为交流 Josephson 效应, 意味着一个直流电压将导致交流的 Josephson 电流. 交流频率为 $\omega = 2\pi\nu = 2eV_0/\hbar$. 这可以通过测量振荡电流所引起的电磁辐射来验证. 事实上, 这个关系由一个常数 $\nu/V_0 = 2e/h = 4.8 \times 10^{14}\ \mathrm{Hz \cdot V^{-1}}$ 来确定.

更进一步, 我们可以在直流电压之外加上一个微波频率的交变电压. 总的电压为 $V = V_0 + v\cos\omega t$, 但须满足 $v \ll V_0$. 现在 Josephson 电流为

$$J = J_0 \sin\left(\theta_0 + \frac{2e}{\hbar} V_0 t + \frac{2ev}{\hbar\omega} \sin\omega t\right). \tag{18.4.9}$$

利用 Fourier 展开, $\sin(x + \Delta x) \approx \sin x + \Delta x \cos x$, 可将最后的表达式近似写成

$$J = J_0 \left[\sin\left(\theta_0 + \frac{2e}{\hbar} V_0 t\right) + \frac{2ev}{\hbar\omega} \sin\omega t \cos\left(\theta_0 + \frac{2e}{\hbar} V_0 t\right)\right], \tag{18.4.10}$$

其中第一项对时间的平均为零; 但若 $V_0 = \hbar\omega/2e$, 则第二项给出一个直流电流. 更精确地, 用 Fourier-Bessel 级数展开到更高阶项, 我们可以发现, 只要直流电压满足

$$V_0 = \frac{\hbar}{2e} n\omega, \tag{18.4.11}$$

其中 n 为任意整数, 则将会在频率调制的电流出现直流电流成分. 电流幅度为

$$J = J_0 J_n\left(\frac{2ev}{\hbar\omega}\right) \sin\theta_0, \tag{18.4.12}$$

其中 $J_n(2ev/\hbar\omega)$ 是 n 阶 Bessel 函数. 这个直流电流的物理内涵是很容易理解的. 事实上, 直流电压 V_0 导致了两个超导体中 Cooper 对出现能量差 $2eV_0$. 外加微波辐照使隧穿过程变得容易实现. 这种共振效应被称为 Shapiro 台阶, 实验结果如图 18.4.2 所示.

无论从物理内涵上, 还是从应用超导电子学的角度讲, 理解在 Josephson 结上加磁场所导致的效应都是很重要的. 现在为简化起见, 我们仅考虑磁场穿过回路. 矢量势 $\boldsymbol{A}$ 将对宏观波函数的相位产生影响. 于是, Josephson 方程 (18.4.5) 式及 (18.4.6) 式中的 θ 将变为

$$\gamma = \theta - \frac{2\pi}{\phi_0} \int \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l},$$

这里的 ϕ_0 为磁通量子.

我们考虑如图 18.4.3(a) 所示的在两个超导电极间有一对 Josephson 结 (标为 1 和 2) 的特殊例子. 由于 $\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A}$, 因此回路所包含的磁通量可以通过对路径上

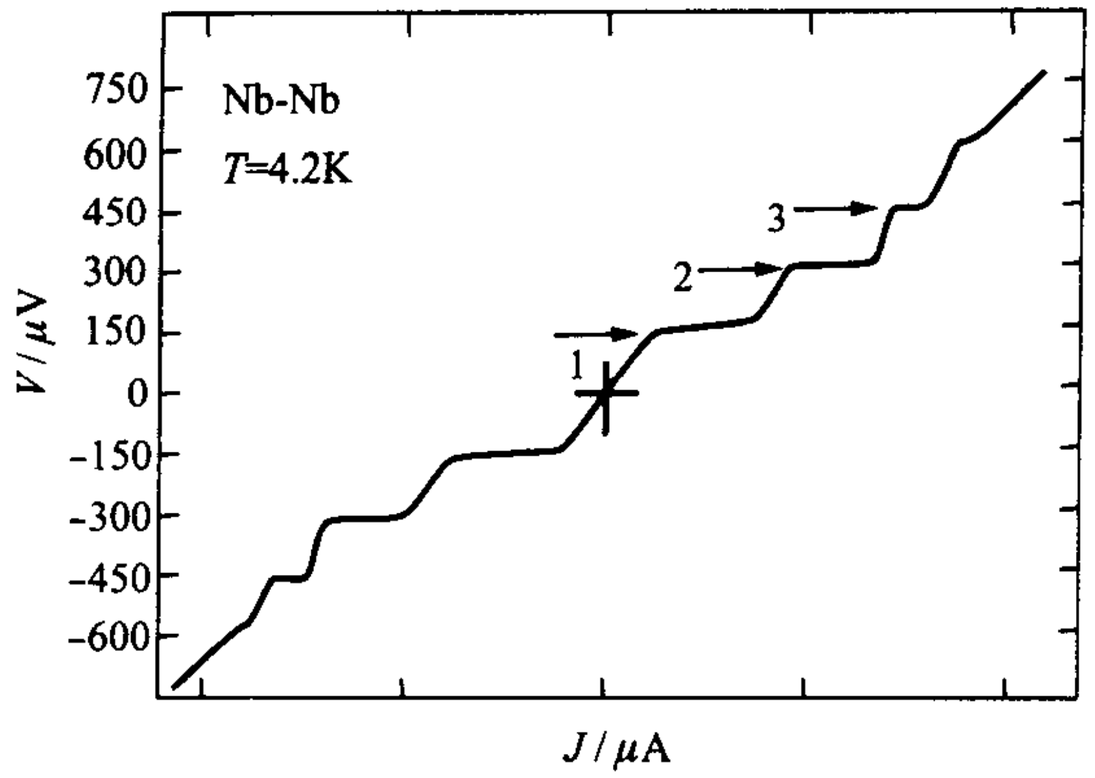


图 18.4.2 Josephson 结中电流与电压的关系 (显示了 Shapiro 台阶)

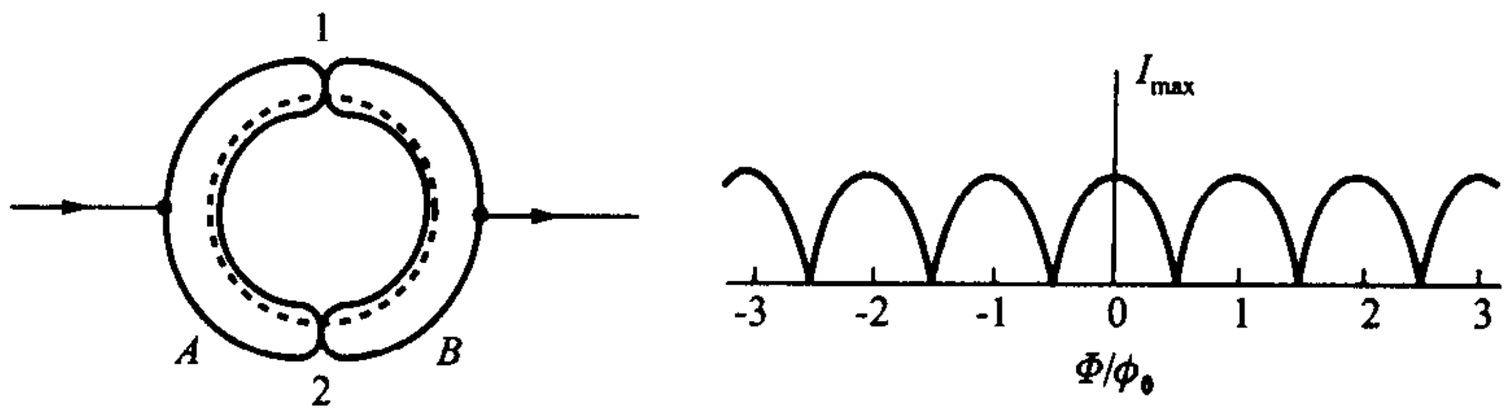


图 18.4.3 (a) 磁场中带有两个 Josephson 结的超导环; (b) 相应的干涉图像

$\boldsymbol{A}$ 的线积分得到. 若电极比 λ 厚, 则我们可以在 $\boldsymbol{v}_s$ 完全消失的区域里取回路积分. 从 (18.1.31) 式, 我们可推出在电极里 $A = (\phi_0/2\pi)\nabla\theta$, 因此

$$\Phi = \oint \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \frac{\phi_0}{2\pi}\oint \nabla\theta\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}. \tag{18.4.13}$$

因为相位必须是单值的, $\oint \nabla\theta\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}$ 必为 2π 的整数倍. 由此我们发现相位差为 $2\pi\Phi/\phi_0$. 于是最大超导电流应为

$$I_{\max} = 2I_c\cos(2\pi\Phi/\phi_0). \tag{18.4.14}$$

图 18.4.3(b) 所显示的图形, 使人想起光学中的双缝干涉图样. 这是最精确的 (精确度为 ϕ_0 的小分数) 磁通测量仪 —— 直流超导量子干涉仪 (dc–SQUID) 的物理基础. 磁场中的双结超导量子干涉仪可以推广到表现出更有趣物理性质的一维、二维和三维 Josephson 结列阵的情形. 二维 Josephson 结列阵可以用来研究量子相变; 而三维列阵可以用来模拟陶瓷超导体中的颗粒超导电性. 在这个领域中, 仍有许多值得做进一步理论和实验研究的问题.

超导量子干涉仪的另一种形式为射频超导量子干涉仪 (rf–SQUID), 其中仅用一个 Josephson 结于电路中. 如图 18.4.4(a) 所示. 通过一个线圈在 SQUID 环上共振耦合一个射频电流 (20~30MHz). 由于共振线圈导致的射频能量损失依赖于环中包围的直流磁通的周期性的变化, 因此线圈中的电势差是由磁通调制的射频损失调制的. 它随通过线圈的射频电压变化的关系如图 18.4.4(b) 所示.

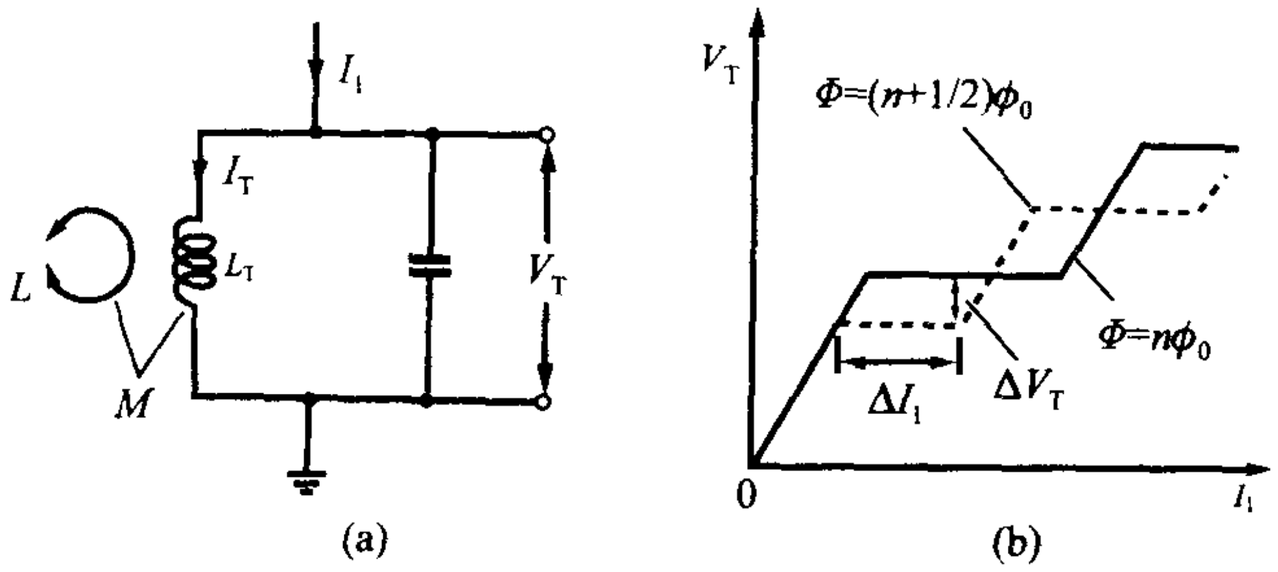


图 18.4.4 rf–SQUID 及其 IV 特征曲线. (a) rf–SQUID 的示意图; (b) 相应的 V_T 与 I_l 的关系 (显示整数和半整数的磁通量子)

§18.4.3 配对对称性的相敏检验

对高 T_c 超导体配对对称性的明确检验, 可以通过 Josephson 器件的相敏感技术实现. 在一个 d 波配对的铜氧化物正方形单晶中, 将会在正交的面上出现不同的相. 由于这个事实, 可以通过适当地设计 Josephson 结或 SQUID 器件来区分 d 波配对和 s 波配对. Wollman 等人用边角型结 (如图 18.4.5) 以及其它的 SQUID 器件做了不少实验. 这些实验的结果倾向于高 T_c 铜氧化物是 d 波配对的, 然而仍有一些复杂的问题需要澄清.

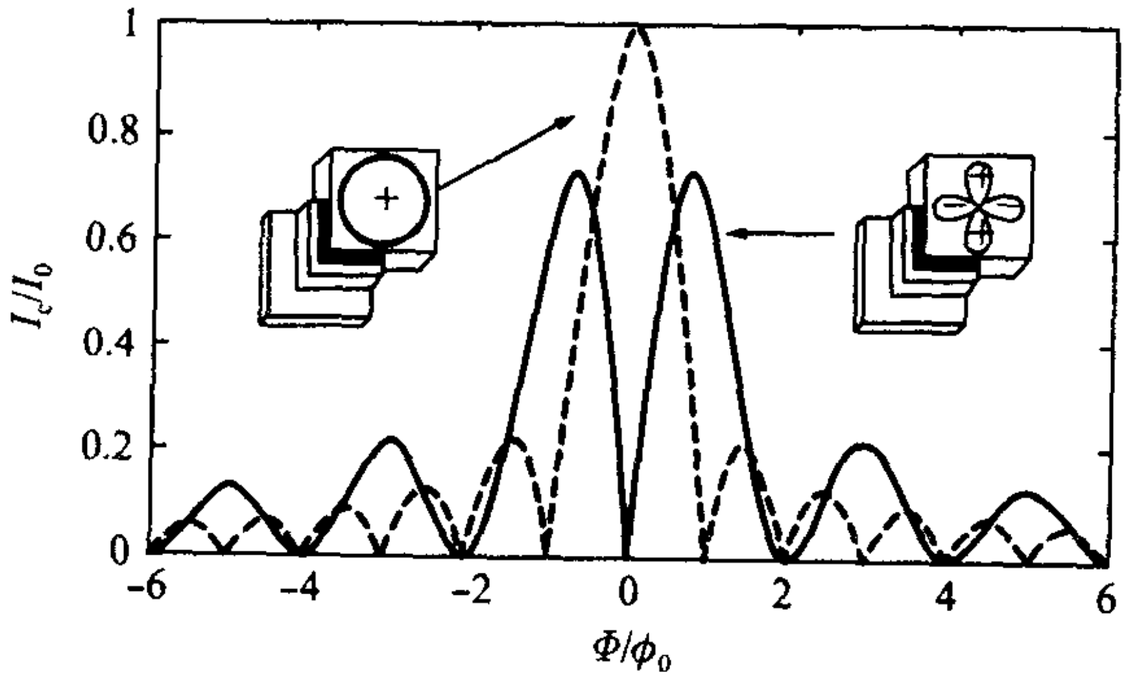


图 18.4.5 高 T_c 超导体边角型结的 Josephson 电流 (虚线为供参照的常规超导体结)

另一种检验方法的原理与超导环中的半整数磁通效应有关. 在重电子金属超导体中, 理论上首次表明了这个效应与 d 波配对相关. 崔章琪等人采用控制取向的三界晶环形几何结进行实验检验, 其原理基于宏观波函数单值性的基本要求. 自感为 L 的超导环的磁通量子化可表述为

$$\Phi_a + I_{\mathrm{s}}L + \frac{\Phi_{\mathrm{c}}}{2\pi}\sum_{ij}\gamma_{ij} = n\phi_0. \tag{18.4.15}$$

环中的超导环流为

$$I_{\mathrm{s}} = I_{\mathrm{c}}(\theta_i, \theta_j)\sin\gamma_{ij}, \tag{18.4.16}$$

其中 $I_{\mathrm{c}}(\theta_i, \theta_j)$ 是超导电极 i 和 j 间的临界电流, 而 θ_i 和 θ_j 对应于晶轴相对结平面的夹角. 对于有任何配对对称性的超导环, 复连通超导体的磁通量子化都必定出现. 对一个发生奇数次符号改变的超导环流 (π 环)I_{s}, 可以考虑只有一个负临界电流 (即 $I_{\mathrm{c}}(12) = -|I_{\mathrm{c}}(12)|$) 的情形, 则 $I_{\mathrm{s}} = |I_{\mathrm{c}}^{12}|\sin(\gamma_{12} + \pi)$. 在无外场时, 基态的 $\Phi_a = 0, n = 0$, 结合 (18.3.15) 式和 (18.3.16) 式可得

$$I_{\mathrm{s}} = \frac{\pi}{2\pi\left(\dfrac{L}{\phi_0}\right) + \dfrac{1}{|I_{\mathrm{c}}^{12}|} + \dfrac{1}{|I_{\mathrm{c}}^{23}|} + \cdots} \approx \frac{\phi_0}{2L}, \tag{18.4.17}$$

并要求 $|I_{\mathrm{c}}^{12}| \gg \phi_0, \cdots, |I_{\mathrm{c}}^{ij}| \gg \phi_0$. 有趣的是, 在发生奇数次符号改变的超导环的基态下, 当外磁场为零时, 会自发产生半整数磁通量子; 在发生偶数次 (包括零) 符号改变的超导环的基态 (0 环) 下, $I_{\mathrm{s}} = 0$. 因而, 不会出现半整数磁通. 崔章琪等人用有固定取向和光刻图样环的 YBCO 三晶, 测到了 π 环中的半整数磁通, 但在 0 环中没有测到. 由此给出了高 T_{c} 铜氧化物中 d 波配对的明确证据, 见图 18.4.6.

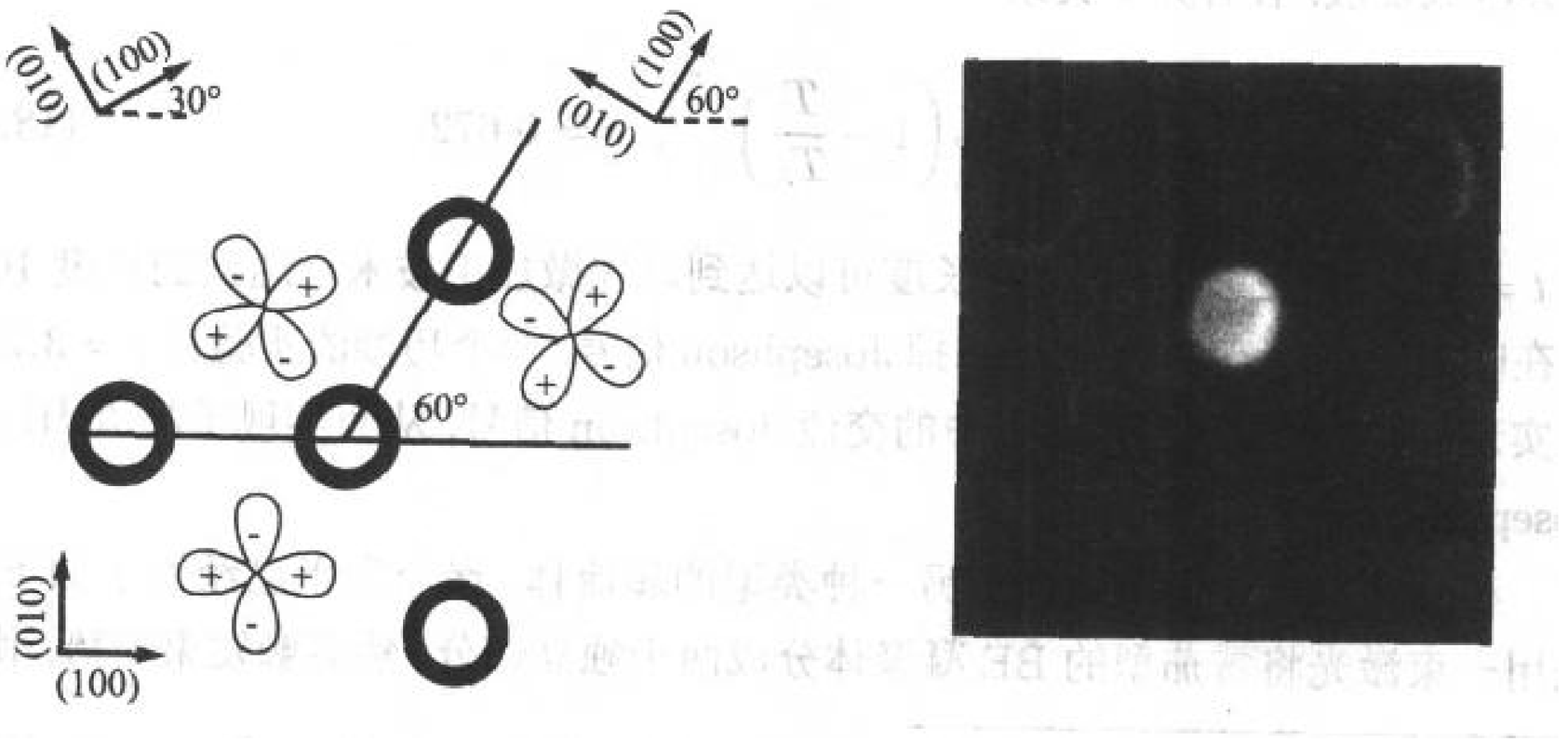


图 18.4.6 扫描 SQUID 显微镜对三晶界的检测, 图中显示了 YBCO 晶粒的取向和序参量的对称性. 中间的亮盘为 π 环, 其余三个暗盘为 0 环. 引自参考文献 [9]

§18.4.4 超流体中的 Josephson 效应

由于 Josephson 效应是宏观量子现象的表征, 因此可以期待, 超导体中发生的现象也可在超流体中实现. Josephson 方程在这种情形下仍是正确的, 除了电流应被中性原子的质量传输代替.

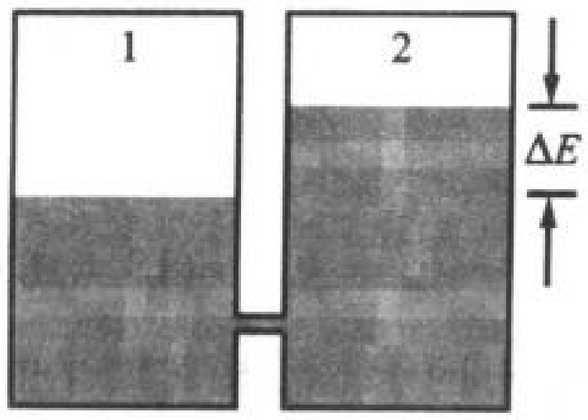


图 18.4.7 用微孔连结的两个液氦容器

我们可以如图 18.4.7 那样建立一个超流体的弱连接系统. 其中温度相同的两个超流液氦池由一个小孔相连. 两者有高度差 Δz, 此高度差给出一个化学势差

$$\mu_2 - \mu_1 = mg\Delta z. \tag{18.4.18}$$

这一化学势差相应于 Cooper 对隧穿的交流 Josephson 频率 $2eV_0/\hbar$. 应当注意, 超导体中的 Josephson 效应是电动力学效应; 而由于氦原子是中性的, 超流液氦中的 Josephson 效应是流体动力学效应. 然而, 超流液氦在低温下的关联长度 ξ_c 是很小的: 对 ^{4}He, 其 $\xi_c \sim 0.1$nm; 对 ^{3}He, 其 $\xi_c \sim 50$nm. 液 ^{4}He 的关联长度太小, 使得在液 ^{4}He 中实现 Josephson 效应很难.

液 ^{3}He 的超流性尽管对低温的要求更加严格, 但由于关联长度较大, Josephson 效应就先实现了①. 关键在于使用现代平面微印技术, 制出一组开口直径小于关联长度的小孔, 作为两个超流池中的弱连接. 更进一步, 已有报导做出类直流 SQUID 型的超流器件, 在其中地球的转动对应于一个磁场, 由此有希望发展出一个高精度的转动传感器.

现在回到液 ^{4}He, 当然这是一个更加困难的问题. 然而, 关联长度在靠近 T_c 的临界区域发散, 且有如下关系

$$\xi = \xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_\lambda}\right)^{-\gamma}, \ \gamma = 0.672. \tag{18.4.19}$$

当 $t = T_\lambda - T$ 足够小时, 关联长度可以达到现代微加工技术可达到的尺度 10 nm. 但在临界区域, 涨落效应可能抹掉 Josephson 信号. 一个巧妙的实验在 $t = 3.72$ mK 处实现, 确实发现了噪声背景中的交流 Josephson 信号, 从而实现了超流 ^{4}He 中的 Josephson 效应②.

稀薄气体的 BE 凝聚体是另一种类型的超流体. 迄今为止已经做了如下实验: 先用一束激光将雪茄型的 BE 凝聚体分成两个独立部分, 然后触发束缚势, 使两部

①有关 ^{3}He 超流的 Josephson 效应可参阅 E.Varoquax, O.Avenel. Phys. Rev. Lett., 1988, 60: 416; S.V.Pereversev, et al. Nature, 1997, 388: 449; 还可参阅 R.W.Simmonds, et al. Nature, 2001, 412: 55.

②关于 ^{4}He 超流 Josephson 效应的实验见 K.Sikhatme , et al. Nature, 2001, 411: 280.

分 BE 凝聚体扩展并最终重叠, 而在重叠区域可以观测到明显的干涉图样①. 更加有意义的是, 这开启了在更复杂情形研究量子干涉效应的大门. 举个例子, 一维的 Josephson 结阵列可以通过将 BE 凝聚体装载到用驻波激光场产生的光学晶格势中实现②.

参考文献

[1] Tilley D R, Tilley J. Superfluidity and Superconductivity. 2nd ed. Bristol: Adam Hilger, 1990

[2] Tsuneto T. Superconductivity and Superfluidity. Cambridge: Cambridge University Press, 1998

[3] Tinkham M. Introduction to Superconductivity. 2nd. ed. New York: McGraw-Hill, 1996; 第一版有中文本, 超导电性导论. 邵惠民、宁宇宏、张其瑞译. 北京: 科学出版社, 1985

[4] Schrieffer J R. Theory of Superconductivity. Revised ed. Reading: Addison-Wesley, 1983

[5] Matsubara T (ed). The Structure and Properties of Matter. Amsterdam: North Holland, 1988

[6] de Gennes P G. Superconductivity of Metals and Alloys. New York: Benjamin, 1966; Reprint, Reading: Addison-Wesley, 1989

[7] Saint-James D, Sarma G, Thomas E. Type II Superconductors. Oxford: Clarendon Press, 1969

[8] Mineev V P, Somokhin K V. Introduction to Unconventional Superconductivity. Australia: Gordon & Breach, 1999

[9] Tsuei C C (崔章琪), Kirtley J R. Pairing symmetry in cuprate superconductors. Rev. Mod. Phys., 2000, 72: 969

[10] 张其瑞 . 高温超导电性. 杭州: 浙江大学出版社, 1992

[11] 韩汝珊. 高温超导物理. 北京: 北京大学出版社, 1998

[12] 周午纵, 梁维耀 . 高温超导基础研究. 上海: 上海科技出版社, 1999

①有关 BE 凝聚体的干涉实验, 见 M.R.Andrews, et al. Science, 1997, 275: 637.

②有关 BE 凝聚体的 SQUID 列阵, 见 F.S.Cataliotti, et al. Science, 2001, 293: 843.

第十九章　遍历性破缺

凝聚态物质中的很多相变是与对称性破缺相联系的. 然而, 还有许多其它相变不表现出明显的对称破缺特点, 这些相变与一个推广的重要概念, 即遍历性 (ergodicity) 破缺相联系. 对称性破缺被包含在遍历性破缺的大框架内.

§19.1　遍历性的内涵

在 19 世纪后期, Boltzmann 引入了遍历性 (各态历经) 假设作为统计力学的基础[①]. 随后 Gibbs 引入系综理论来取代遍历性假设, 但两者实质性的差别并不大. 这里采用较弱的表述, 即准遍历性. 这意味着一个处在热平衡态的多粒子系统, 如果实验时间足够长, 那么在系统对应的相空间中, 描述系统状态随时间演化行为的相轨迹将能够任意地接近相应的相空间中任何特定的点. 这样观测量就由对所有允许的相空间区域取平均而得到. 从本质上讲, 遍历性意味着系综平均, 即相空间平均, 可以用从任何一个初始条件开始演化的变量的时间平均来代替.

§19.1.1　遍历性假设

一块凝聚态材料是一个包含了大量电子和离子组成的多粒子系统. 从动力学的观点出发, 给定系统所有的动力学变量, 我们就可以定义一个微观状态. 但是通常地, 只需给定几个物理量, 比如温度、压力和密度, 就确定了系统的一个宏观状态.

尽管大数目微观粒子组成的系统必须遵循基于量子理论的统计力学, 但是在许多情况下, 经典的处理方法仍然行之有效并且富有启发意义. 因此, 我们就从经典相空间出发. 令 $(q_1, q_2, \cdots, q_N)$ 为一个有 N 个自由度的系统的广义坐标, $(p_1, p_2, \cdots, p_N)$ 为相应的共轭广义动量. 给定这 $2N$ 个变量的值就确定了系统的一个微观状态. 以这 $2N$ 个参数作为坐标构造的 $2N$ 维空间就是系统的相空间. 每个相点对应于系统的一个微观状态, 所以经典统计力学的微观状态就对应于相空间中一系列连续的点. 系统的演化决定于下列正则运动方程

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \ \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \ (i = 1, 2, \cdots, N). \tag{19.1.1}$$

它们描述了代表系统动力学状态的相点 $\boldsymbol{x}^{(N)}(t)$ 的运动. $\boldsymbol{x}^{(N)}$ 是动力学自由度, 它是时间的函数, 例如对于液体, 可以是位置和动量. 相点的轨迹被称为相轨. 对于

[①]遍历性一直是数学上引起科学家关心的问题, 但其原始形式的严格正确性已为数学家所否定, 甚至这里陈述的准遍历性也仍然是个假设, 并没有得到数学上的确证. 但遍历性的概念在物理上, 尤其是用于解释热力学性质时, 还是十分重要的, 我们使用这个概念时不追求其数学上的严格性.

一个保守系统, 能量是常数, 即

$$\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = E. \tag{19.1.2}$$

因此, 相轨一定限制在 $(2N-1)$ 维的等能面 $s(E)$ 上.

遍历性意味着经过足够长时间, 在相空间中的每一个可能的点都被系统访问过. 所谓可能的点是指那些满足宏观条件限制的相点, 比如能量恒定的限制. 一个动力学量 A 是一个含时量, $A(t) = A(x^N(t))$, 它根据相点的运动而随时间变化. 因此, A 的一个测量值可以被认为是一个时间平均量,

$$\langle A\rangle_t = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_0^t A(\boldsymbol{x}^{(N)}(t))\mathrm{d}t. \tag{19.1.3}$$

遍历性意味着被观测量的值可由对相空间所有允许的相点取平均而给出. 我们可以写出系综平均为

$$\langle A\rangle_s = \frac{1}{s(E)}\int_{s_E} A(\boldsymbol{x}^{(N)})\mathrm{d}s_E, \tag{19.1.4}$$

这里

$$s(E) = \int_{s_E}\mathrm{d}s_E = \int_\Gamma \delta(\mathcal{H}(\boldsymbol{x}^{(N)}) - E)\mathrm{d}\boldsymbol{x}^{(N)} \tag{19.1.5}$$

是等能面的面积. 时间平均和系综平均的等价性可以表示为

$$\langle A\rangle_t = \langle A\rangle_s, \tag{19.1.6}$$

这就是遍历性假设. 这样的处理意味着通过计算配分函数 Z, 然后进行微分运算就可得到热力学量.

对于一个达到热平衡的孤立系统, 归一化概率密度为

$$\rho(\boldsymbol{x}^{(N)}, s_E) = \frac{1}{s(E)}, \tag{19.1.7}$$

表明在等能面上各个态有相同的分布概率. 这就是微正则系综, 它构成了全部平衡态和大部分非平衡态的统计力学的基础. 符合微正则系综条件的系统具有遍历性.

进一步来讲, 我们考虑一个量子系统. 根据不确定原理, q 和 p 不能同时被确定, 这样经典相空间就失去了严格的意义. 在量子统计力学中, 稳态动力系统的一个微观状态就是一个量子态, 它满足方程

$$\mathcal{H}\Psi_l = E_l\Psi_l,\ (l = 1, 2, \cdots).$$

这里 $\mathcal{H}$ 是系统的 Hamilton 量, E_l 和 Ψ_l 分别为第 l 个量子态的能量和波函数. 实际上, 由量子数 l 标记的一个量子态相当于经典力学中的一个相轨. 因此对于一个

动力学量 A, 它在宏观意义上的测量值就应该是系综平均

$$\langle A\rangle = \sum_m \langle l|A|l\rangle, \tag{19.1.8}$$

这里 m 表示在一个确定的宏观条件下, 系统所能实现的所有可能的微观状态. 一个统计系综由表征它的分布函数所定义. 最基本的系综就是由等概率原理所定义的微正则系综.

我们现在可以理解遍历性其实包含了一个重要的假定, 也就是一个系统的相空间平均等于它在无限长时间内的平均, 因此一个可观测量的无限长时间平均值给出了其测量值的一个好的估计. 需要指出, 对于涉及相变的各种系统, 特别当所有现象都与时间尺度有关时, 这样的假设经常是不可能或不现实的.

§19.1.2 时标的引入

我们讨论平移对称性破缺导致遍历性破缺的一个例子. 假设一个系统有 N 个粒子并具有平移不变性, 它的 Hamilton 量是 $\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_i)$, 其中 $i = 1, \cdots, N$. 严格的平移对称性意味着对于任意矢量 $\boldsymbol{a}$, 有

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_i) = \mathcal{H}(\boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{a}). \tag{19.1.9}$$

系统的粒子数密度可以表示为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i), \tag{19.1.10}$$

它的 Fourier 分量为

$$\rho_i(\boldsymbol{q}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i}. \tag{19.1.11}$$

如果我们用 m 标记微观态, 则期望值是

$$\langle \rho_i(\boldsymbol{q})\rangle_m = \frac{1}{Z}\sum_m \rho_i(\boldsymbol{q})\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_i)}, \tag{19.1.12}$$

这里 Z 是配分函数

$$Z = \sum_m \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_i)}. \tag{19.1.13}$$

当温度变化时, 系统可能发生相变. 正如在固液相变中所描述的, 当 $T > T_\mathrm{c}$ 时, $\langle \rho_i(\boldsymbol{q})\rangle = 0$; 对于 $T < T_\mathrm{c}$, $\langle \rho_i(\boldsymbol{q})\rangle \neq 0$; 当 $T = T_\mathrm{c}$ 时, 出现由某一个确定波矢 $\boldsymbol{q}$ 表征的密度波, 于是 $\langle \rho_i(\boldsymbol{q})\rangle_m$ 变为非零值. 相变与空间中的某种粒子序相联系. 这就是与平移和旋转不变性相联系的自发对称破缺.

在接下来的讨论中, 我们必须首先确定量子数 m 包含哪些微观态. 如果 m 包含所有可能的微观态, 那么由于 (19.1.9) 式中的 Hamilton 量具有平移不变性, 就可以从 (19.1.11) 式和 (19.1.12) 式证明

$$\langle \rho_i(\boldsymbol{q}) \rangle_m = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{a}} \langle \rho_i(\boldsymbol{q}) \rangle_m, \tag{19.1.14}$$

由此得出, 不论 T 为何值, 都有 $\langle \rho_i(\boldsymbol{q}) \rangle_m = 0$. 当 $T < T_\mathrm{c}$ 时, 要使 $\langle \rho_i(\boldsymbol{q}) \rangle_m$ 不为零的唯一途径就是假设 m 不包括所有可能的微观态. 然而这样的表述并不十分确切, 因为即使某些微观态被扣除掉, 而只要 m 中剩余的微观态都满足平移对称操作, 那么 $\langle \rho_i(\boldsymbol{q}) \rangle_m$ 仍然为零. 因此只有当剩余的微观态在 Hamilton 量 $\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_i)$ 的对称群元操作下并非保持不变, $\langle \rho_i(\boldsymbol{q}) \rangle_m$ 才可以获得非零值.

任何对称性破缺必然造成遍历性破缺, 反之则不成立. 对于 $T < T_\mathrm{c}$ 的情形, 参与求和的微观态集合应受到限制, 这个要求使得遍历性发生破缺. 在上述例子中, 遍历破缺同时伴随着自发的对称性破缺, 但是, 通常情况并不总是如此. 例如, 在气 – 液相变的两相共存线上, 相空间被分解为两个密度不同的集合, 但它们的对称性并没有什么不同.

尽管我们在统计力学中事先假定了各态历经, 但实际上许多系统并不满足遍历性. 在无限长时间极限下, 一些系统从技术上讲可以认为具有遍历性, 但在合理的物理时标内, 系统处于远离遍历的状态, 因此相空间平均或系综平均不能给出可测量的时间平均. 破缺的遍历性等价于受限制的系综. 对于所有物理上合理的观测时标, 相轨仍然限制在允许的相空间的某个确定子集内, 于是物理量 A 满足

$$\langle A \rangle_t = \langle A \rangle_{s\ (\text{局部})} \neq \langle A \rangle_s.$$

时标在这里起了关键作用, 值得进一步地注意. 时标有两种类型, 一种是与观测相联系的 τ_0, 另一种是与最缓慢的动力学过程相联系的 τ. 我们可以定义一个热力学平衡态, 在这个状态里, 所有快速的过程都已发生而缓慢的过程则没有发生. 很明显, 热平衡概念的关键依赖于观测时标 τ_0, 它本身就决定了快和慢的意义. 如图 19.1.1 所示, 最上面的一图是遍历的, 下面两图则是非遍历的.

这里以 Ising 铁磁体为例讨论时标的作用. 假设在 (15.1.4) 式中 $H = 0$, 自发磁化强度表示为 $M = \sum_i S_i$. 当 $T < T_\mathrm{c}$ 时, 系统有正 (向上) 磁化和负 (向下) 磁化两种宏观状态. 假设开始时, 系统处在 $\langle \sum S_i^z \rangle = M$ 的状态. 通过涨落, 自旋向下的集团出现的概率为

$$P \propto \mathrm{e}^{-\beta \Delta F}, \tag{19.1.15}$$

这里 $\beta = 1/k_\mathrm{B}T$, 而 ΔF 是形成自旋集团的自由能. 只有当集团的尺寸超过临界尺寸时, 它才可能继续生长并且达到 $\langle \sum S_i^z \rangle = -M$. 因为自由能正比于集团的表面

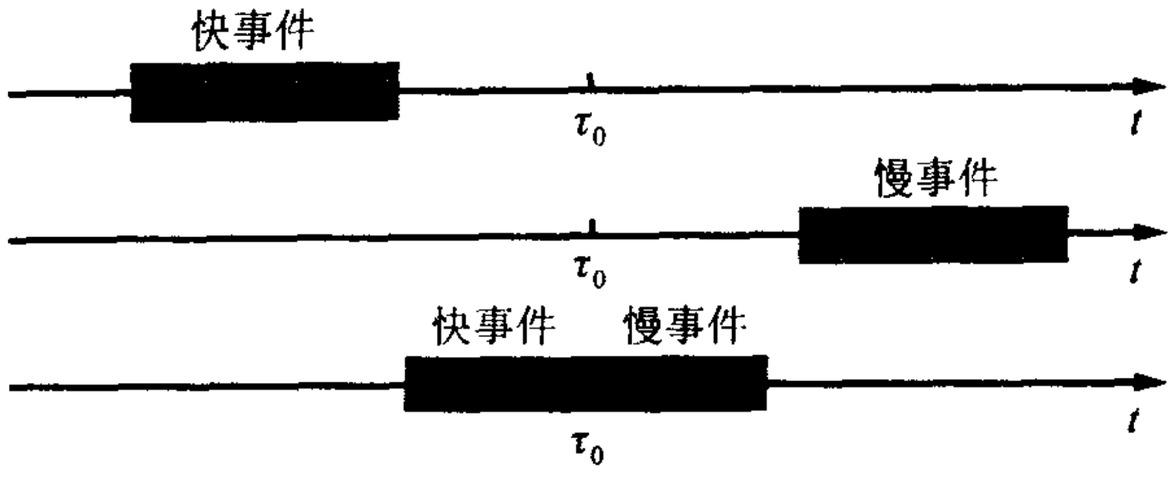


图 19.1.1 时标和遍历性

积, 即

$$\Delta F \propto N^{(d-1)/d} J, \tag{19.1.16}$$

其中 d 是空间维数, 因而有

$$P \propto \exp\left(-\beta J N^{(d-1)/d}\right). \tag{19.1.17}$$

大小确定的集团的寿命为

$$\tau \propto 1/P \propto \exp\left(\beta J N^{(d-1)/d}\right). \tag{19.1.18}$$

对于 $d > 1$ 的场合, 在热力学极限下, $\tau \gg 1$, 所以宏观磁化就由初始条件所决定, 正负两种磁化取向的各态遍历性发生破缺.

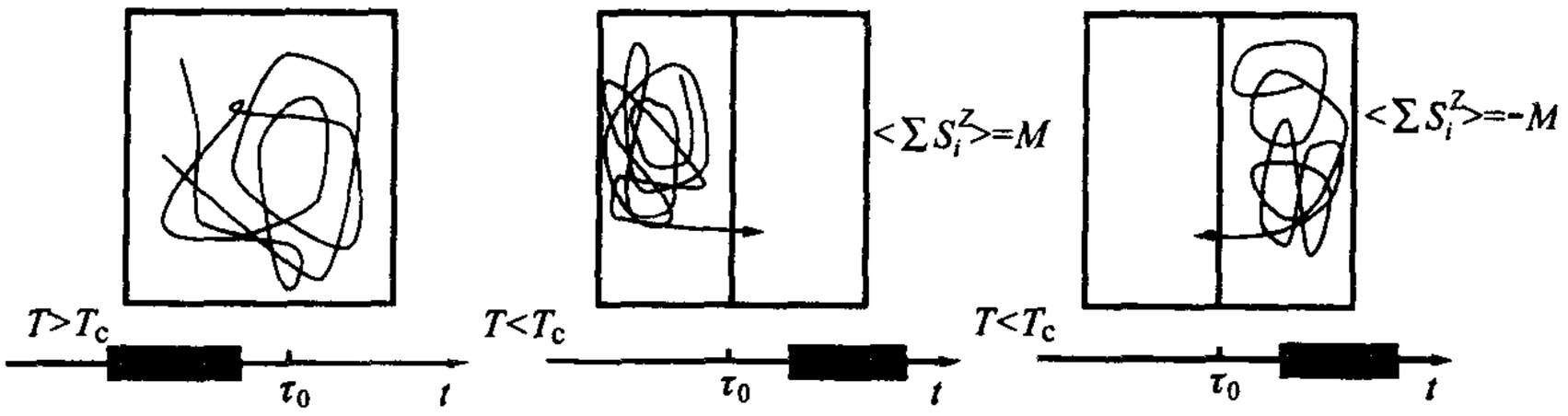


图 19.1.2 Ising 自旋系统的相变和遍历性

图 19.1.2 简要地表明, 在无序和有序态下系统的相空间轨迹和与之相关的时标. Γ 代表相空间. 当 $T > T_c$ 时, 系统处在无序态, 此时 $\langle \sum S_i^z \rangle = 0$, 并且 $\tau_0 \gg \tau$, 系统可以到达 Γ 空间的全部相点, 遍历性得以保持. 然而当 $T \ll T_c$ 时, 如遍历性仍能得到体现, 则 τ_0 将大得惊人, 对于宏观数目的粒子, 它竟然超过了宇宙年龄.

时标 τ 大于 τ_0 的可能性导致遍历性破缺. 这时要想获得物理上的结果, 就必须重新定义 Ising Hamilton 量或者改变计算过程. 事实上, 根据标准的对称性处理, (15.1.4) 式中 $H = 0$ 时的 Hamilton 量给出 $\langle S_i \rangle = 0$. 这个结果对于 $\tau_0 < \tau$ 的情况

不正确. $\tau_0 < \tau$ 的主要效果是使相空间 Γ 分解为两个部分 Γ^+ 和 Γ^-, 分别对应于自旋向上和向下的态, 即

$$\Gamma = \Gamma^+ \bigcup \Gamma^-. \tag{19.1.19}$$

现在我们可以理解, 对于有序态 $\langle \sum S_i^z \rangle = M$, 或者 $\langle \sum S_i^z \rangle = -M$, 在 τ_0 时间内, 相点从一个态变到另一个态的概率几乎为零. 因此, 对于 $\tau_0 < \tau_{\text{flip}}$ 的情况, 问题应该重新定义为处理对应于相空间 Γ^+ 或 Γ^- 的系统, 而非对应 Γ. 这样慢过程就不可能发生. 上面的例子清楚地展示了对称破缺, 因为相空间各分区并不具有 $H = 0$ 时的 Hamilton 量 (15.1.4) 式所具有的时间反演对称性. 但是, 各个分区所组成的整体具有时间反演对称性, 这意味着自旋向上和向下的分区是互补的. 在凝聚态物理中有许多关于对称破缺的重要例子, 其特征就在于相空间被分解成许多互补的分区, 它们在物理上合理的时标内彼此隔离. 然而遍历性破缺的现象并不只局限于对称性破缺.

§19.1.3 内部遍历性

对于一个在物理时标上不满足各态历经的系统, 相点被有效地限制在相空间的一个分区内. 从本质上说, 在相空间内一个分区 Γ^α 的边界上存在自由能势垒, 这就阻止相点从该区域中逃逸出去. 由于分区势垒和相空间对应的自由能景观上“峰”和“谷”的存在, 相空间中的等能面被分割成不连续的部分. 对于这种系统的理论处理是, 计算在某一段时间内对一个分区的热力学平均, 进而由不同分区的出现概率求得物理量的概率分布, 再通过这些分布预计典型物理测量的结果.

从拓宽的意义上看, 物理量的相空间平均给出时间平均, 遍历性假设也适用于某一个特定的相空间分区. 就是说, 平衡态统计力学的工具对于一段时间范围内的某个分区是有效的. 因而, 每个分区就其本身而言表现得像一个完整的“系统”, 而真实的物理系统由几个这样相互之间有效地隔离起来的分区子空间所组成. 换言之, 相空间是分厢化的, 分划为若干个分区. 对于 Ising 自旋系统, 在分区 Γ^+ 和 Γ^- 中定义内部遍历性为

$$\langle A_+ \rangle_s = \langle A_+ \rangle_t, \ \langle A_- \rangle_s = \langle A_- \rangle_t. \tag{19.1.20}$$

这样平衡态统计力学运用于某个分区仍然行之有效, 但不能在不同的分区之间使用.

与内部遍历性假设相对应, 基本途径就是对某个分区使用正则处理, 而不是对系统的整个相空间. 对于分区 Γ^α, 可由

$$F^\alpha = -k_{\text{B}} T \ln Z^\alpha = -k_{\text{B}} T \ln \text{Tr}^\alpha \text{e}^{-\beta \mathcal{H}} \tag{19.1.21}$$

来计算分区自由能 F^α, 其中 $\mathrm{Tr}\Gamma^\alpha$ 表示对属于 Γ^α 的所有微观态求迹. 分区的其它热力学量, 既可由对 F^α 进行适当的微分运算而得到, 也可直接由可观测量 A 对分区 Γ^α 求平均而获得, 即

$$\langle A\rangle_\alpha = \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}^\alpha A\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}. \tag{19.1.22}$$

这是经修正后的处理方案的结果, 即对系综加以限制, 并且假定受到限制的系综具有内部遍历性. 于是对无限长时间的平均就可以被对有限时间 τ_0 的平均所代替. 这个限制既可以通过改变求迹来直接实现, 如 (19.1.21) 式和 (19.1.22) 式, 也可以通过修正 Hamilton 量 $\mathcal{H}$ 间接地实现.

实际上许多近似方法, 例如对微观 Hamilton 量的平均场理论, 在某种程度上已经包含了非遍历性所带来的效应. 这些方法加入了系统的信息并且修正了处理方案. 我们常常通过固定或者剔除一些参量, 而让另一些保持可变, 从而对求迹加以限制. 另一个例子是在晶体电子理论中引入周期势场, 将原子或离子束缚在特定的晶格位置上, 而不是允许它们处在空间中的任意位置. 这样我们可以观测现存的晶体结构, 从而相应地构筑我们的理论, 或者说限定求迹.

除了从已知微观 Hamilton 量推演出宏观特性外, 另一种不同的经验和宏观的方法是在分区 Γ^α 中构造自由能 $F^\alpha(T,H)$ 的试探函数. 这种方法是否可行取决于系统以及我们关于其分区结构的认识. 这就是 Landau 理论, 它已经成功地应用于对称破缺, 并且被推广应用于一般的遍历性破缺. 在遍历性破缺的一般情况下, 我们仍可以建立函数 $F^\alpha(T,H)$, 并且自由能极小的稳定性判据继续有效, 我们还可以将 F^α 在任意点按 T 和 H 作级数展开.

特别地, 对于包含大量分区的系统, 我们通常更关心可观测量的分布或平均值, 而不是其在某个特定分区的值. 于是 F^α 的某些参数可能是依赖于 α 的变量, 而我们需要知道某个参量的不同值出现的频率. 如果一个单粒子自由能函数 F 依赖于参量 K, 我们就用 $F(T,H,K)$ 表示其对 K 的依赖性, 在分区 Γ^α 中 K 的值为 K^α. 因此 $F^\alpha(T,H)=F(T,H,K^\alpha)$. 参数 K 可以被认为是冻结的序参量. 假设我们要计算某个平均值, 例如对于 F^α, 则有

$$\langle F\rangle = \sum_\alpha p^\alpha F^\alpha(T,h), \tag{19.1.23}$$

其中 p^α 是分区 Γ^α 出现的概率.

§19.2 从气相到非晶固相

从气态到液态的相变, 以及从液态到非晶固态的转变都是表现出遍历性破缺, 但不涉及对称破缺的典型例子. 另一个与遍历性破缺有关的有趣现象是在固体表面上液滴的物理行为.

§19.2.1 气液相变

如同 §16.1 节讨论过的液固相变一样, 气液相变也是一级相变, 这两个过程都有潜热和体积变化. 实验上, 当增大压力或降低温度时, 密度足够大的气体将凝结成液体. 理想气体状态方程描述了由无相互作用分子组成的气体的压力、体积和温度之间的关系.van der Waals 从理论上修正了理想气体状态方程, 他引入了两个修正项, 一个考虑了原子的有限体积, 另一个考虑了它们的吸引相互作用.

我们研究气相和液相之间的相变过程. 系统的 P–V 和 P–T 相图如图 19.2.1 所示. 转变发生在恒定的温度和压强下. $P(T)$ 是温度 T 时的蒸气压. 如果最初系统处在等温线上的状态 1, 这时它全部是气体, 当系统放热时, 一部分气体将转变成液体, 直到系统到达状态 2, 这时系统全部为液体. 因为气相的密度比液相的密度低, 所以 P-V 相图的等温线在相变区间内是水平的. 结果, 虽然系统的 P 和 T 保持不变, 但一定质量的气体转变为液体, 系统的总体积减少. 这种相变是一级相变.

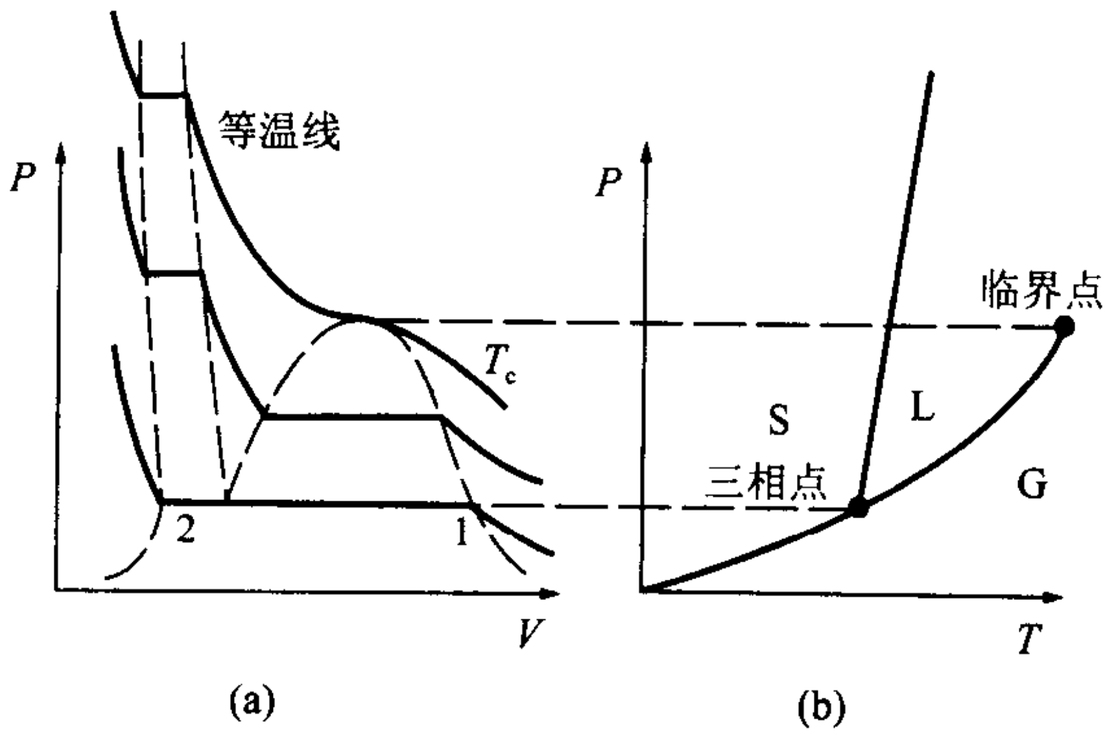


图 19.2.1 一种典型物质的 P–V 和 P–T 相图

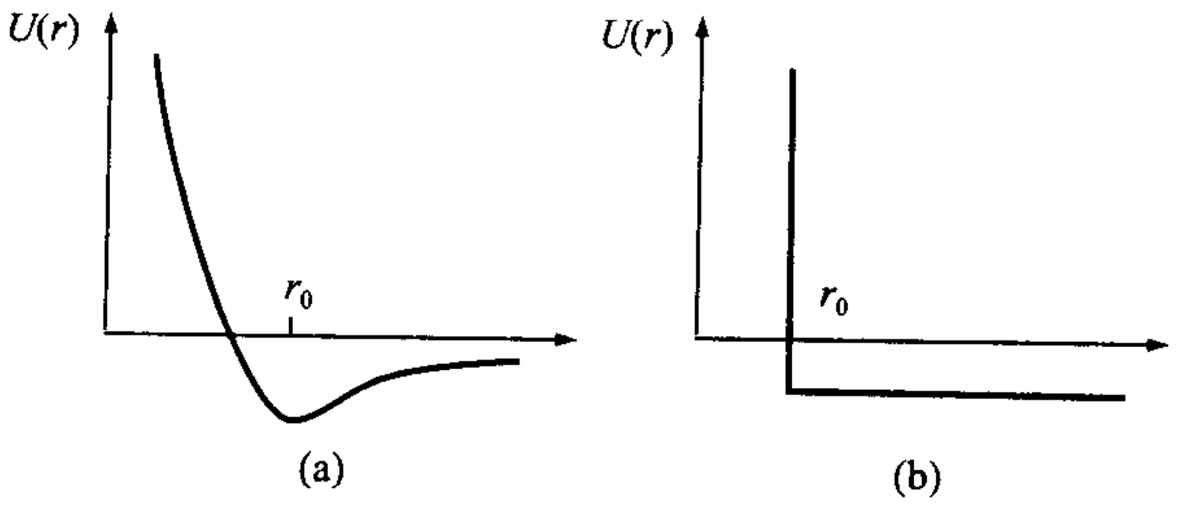


图 19.2.2 气体中独立分子之间的有效相互作用势. (a) 定性形式; (b) 简化形式.

在大多数物质中, 两个分子之间的势能是分子间距的函数, 其定性形式如图 19.2.2(a). 势能的吸引部分来自两个分子电荷极化的相互作用, 排斥部分源于分子

的电子云交叠引起的 Coulomb 排斥. 将排斥势部分简化为一个无限大的球型刚性排斥势, 将吸引势部分用一个半无限浅势阱代替, 这种理想化的处理使得势能如图 19.2.2(b) 所示. 刚性球核的主要作用是禁止在一个分子周围一定体积内出现其它的分子, 而吸引势部分的定性作用是使系统形成束缚态.

van der Waals 理论是相变问题的有效平均场近似的一个例子. 根据图 19.2.2(b), 假定气体中一个分子受到其它分子的一个有效平均互作用势的作用, 其形式为

$$U(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \infty, & r \leqslant r_0, \\ u < 0, & r > r_0. \end{cases} \tag{19.2.1}$$

这意味着每个分子都是一个半径为 r_0 的刚性球. 在球内部是无限大排斥势, 外部则是弱吸引势.

对于气体, 总配分函数 Z 可以认为是 N 个单粒子配分函数的乘积, 而单粒子配分函数被定义为

$$Z_1 = \int \mathrm{d}\boldsymbol{p} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \exp\left[-\left(\frac{p^2}{2m} + U(\boldsymbol{r})\right)/k_{\mathrm{B}}T\right], \tag{19.2.2}$$

这里积分扩展到动量 $\boldsymbol{p}$ 和位矢 $\boldsymbol{r}$ 的空间. 积分 $\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}$ 给出了一个与 V 无关的因子, 因而对状态方程没有影响. 另一方面, 积分 $\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 可以计算出, 结果为

$$(V - V_{\mathrm{e}})\mathrm{e}^{-u/k_{\mathrm{B}}T},$$

这里 V_{e} 是排斥体积, 它对应于与一个分子发生相互作用的所有分子的刚性球的体积. 气压由

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \tag{19.2.3}$$

给出. 注意到 $Z = Z_1^N$, 我们有

$$P = Nk_{\mathrm{B}}T\frac{\partial}{\partial V}\left[\ln(V - V_{\mathrm{e}}) - u/k_{\mathrm{B}}T\right]. \tag{19.2.4}$$

可以合理地假定, V_{e} 正比于气体中分子的总数, 而 u 与气体分子的密度成正比, 因此

$$V_{\mathrm{e}} = (b/N_{\mathrm{A}})N,\ u = -(a/N_{\mathrm{A}}^2)(N/V), \tag{19.2.5}$$

其中 b 和 a 是常数, 它们的物理意义将在下面给出, N_{A} 是 Avogadro 常数, 即 1 mol 气体的分子数. 结合 (19.2.4) 式和 (19.2.5) 式, 我们得到

$$P = Nk_{\mathrm{B}}T\left[\frac{1}{V - (N/N_{\mathrm{A}})b} - \frac{a(N/N_{\mathrm{A}})^2}{NV^2k_{\mathrm{B}}T}\right], \tag{19.2.6}$$

对于 $n = N/N_{\mathrm{A}} = 1$, 即 1 mol 气体, 可以导出

$$(P + a/V^2)(V - b) = N_{\mathrm{A}} k_{\mathrm{B}} T = RT, \tag{19.2.7}$$

这就是 van der Waals 方程, 其中 V 是摩尔体积, R 是气体常数. 可以推断, 对于 $P \gg a/V^2$ 和 $V \gg b$ 的情形, 即在适当高的温度下, 1 mol 气体占据足够大的体积, 这时方程 (19.2.7) 式还原为理想气体状态方程 $PV = RT$.

为了更仔细地考察 van der Waals 方程, 可将 (19.2.7) 式写为

$$(PV^2 + a)(V - b) = RTV^2, \tag{19.2.8}$$

或者等价地

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0. \tag{19.2.9}$$

这明显地表明了 van der Waals 方程的三次方特征. 对于每一对 (T, P), V 一般有三个解. 当 T 很小时, 三个解都为实数; 对于某一个值 $T = T_{\mathrm{c}}$, 三个解合为一个, 此时 $V = V_{\mathrm{c}}$, $P = P_{\mathrm{c}}$; 当 T 更大时, 方程的解为一对复数解和一个实数解. 这就意味着方程存在一个临界点, 对应于 P_{c}, V_{c}, T_{c}. 当 $V = V_{\mathrm{c}}$ 时, 有

$$(V - V_{\mathrm{c}})^3 = V^3 - 3V_{\mathrm{c}} V^2 + 3V_{\mathrm{c}}^2 V - V_{\mathrm{c}}^3 = 0, \tag{19.2.10}$$

对照 (19.2.10) 式和 (19.2.9) 式, 令 V 的同次项相应的系数相等, 就有

$$(b + RT_{\mathrm{c}}/P_{\mathrm{c}}) = 3V_{\mathrm{c}},\ a/P_{\mathrm{c}} = 3V_{\mathrm{c}}^2,\ ab/P_{\mathrm{c}} = V_{\mathrm{c}}^3. \tag{19.2.11}$$

最后得到

$$V_{\mathrm{c}} = 3b,\ P_{\mathrm{c}} = a/27b^2,\ T_{\mathrm{c}} = 8a/27bR. \tag{19.2.12}$$

上式参照气液相变得以发生的临界温度 T_{c} 处的体积 V_{c} 和压强 P_{c}, 给出了常数 a 和 b 的直接物理意义, 它们是一定质量的摩尔气体的特征参数.

§19.2.2 浸润相变

浸润是一个与液体在基底表面上展布相关的过程. 为了讨论方便, 我们将固体作为基底. 可以发现, 当液滴置于平整的固体表面上时存在如图 19.2.3 所示的两个显著不同的平衡状态: 接触角 θ 为有限值的部分浸润, 或是接触角 $\theta = 0$ 的完全浸润. 在部分浸润情形中, 表面浸润部分被一条接触线包围, 比如一个圆. 为明白起见, 我们考虑一个宏观上为楔形的模型, 接触线 $\mathcal{L}$ 垂直于图 19.2.4 中的平面. 在这条线上固相 S, 液相 L 和相应的平衡气相 V 相互接触. 在每个界面上的单位面积自由能分别为 σ_{SL}, σ_{SV} 和 σ_{LV}, 后者按通常习惯简写为 σ. 力学平衡条件给出 Young 方程

$$\sigma \cos\theta = \sigma_{\mathrm{SV}} - \sigma_{\mathrm{SL}}, \tag{19.2.13}$$

上式表明接触角 θ 完全可以通过热力学参数决定. 液滴的形状应使得系统的总自由能为最小值.

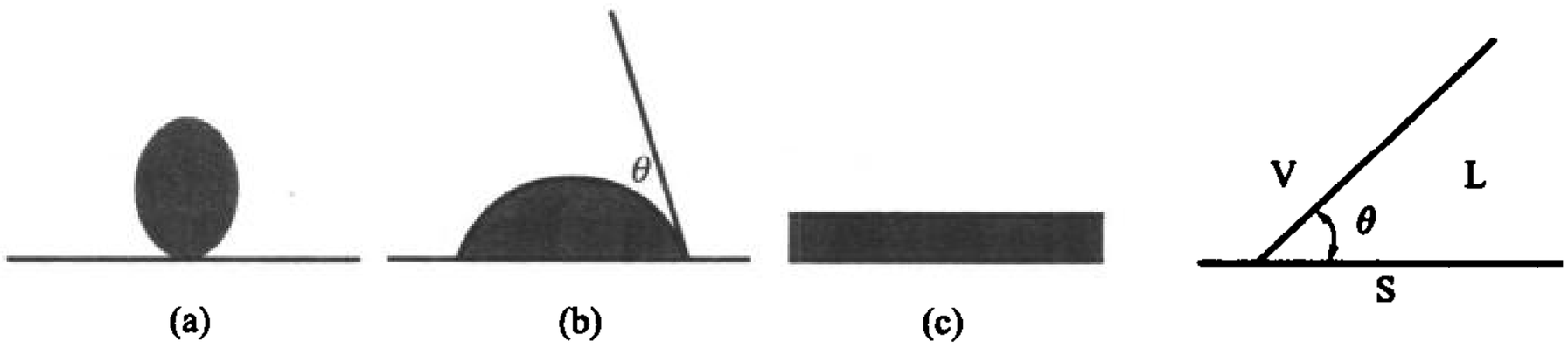


图 19.2.3 在固体表面的一个液滴, 接触角为 θ. (a) 不浸润; (b) 部分浸润; (c) 完全浸润

图 19.2.4 气体、液体和固体之间接触角的定义

在靠近固态 S 的区域, 气液界面既可能具有有限的平衡接触角 θ(部分浸润), 也可能具有严格为零的接触角 (完全浸润). 因此, 可能存在一个特定温度 T_{w}, 使得界面从一种接触状态转变到另一种状态. 这个温度称为浸润相变温度. 由温度和浓度表征的气液相图显示在图 19.2.5 上. 一条以浸润转变温度 T_{w} 为标记的水平线将共存的两个区域分隔开来. 系统有一条预浸润相变线, 在其左边吸附性差, 在其右边吸附性好.

浸润相变的出现可以通过 Young 方程 (19.2.13) 式来说明. 表面张力不仅依赖于浓度, 而且也依赖于相图中两相共存线上的温度. 当系统温度逼近气液共存线上的临界点 T_{c} 时, 气液两相之间的差异以及 σ 消失, Cahn(1977) 分析了这个过程[①], 得出 $(\sigma_{\mathrm{SV}}-\sigma_{\mathrm{SL}})$ 的差值也趋于零, 但变化得比 σ 慢. 与之相联系的结果是随着 T 趋向于 T_{c},(19.2.13) 式中的 $\cos\theta$ 发散. 这与 $\cos\theta\leqslant 1$ 相矛盾. 结论是在 $T=T_{\mathrm{w}}<T_{\mathrm{c}}$ 时发生了浸润相变, 因此对于 $T<T_{\mathrm{w}}$, $\theta>0$, 而对于 $T\geqslant T_{\mathrm{w}}$, $\theta=0$. 在发生浸润相变时, 液体分子沿表面的坐标从受限制到不受限制, 因而对应于位形空间的一种突变, 故属于遍历破缺型相变的一个特例. 为了表征浸润相变, 可以定义展布系数

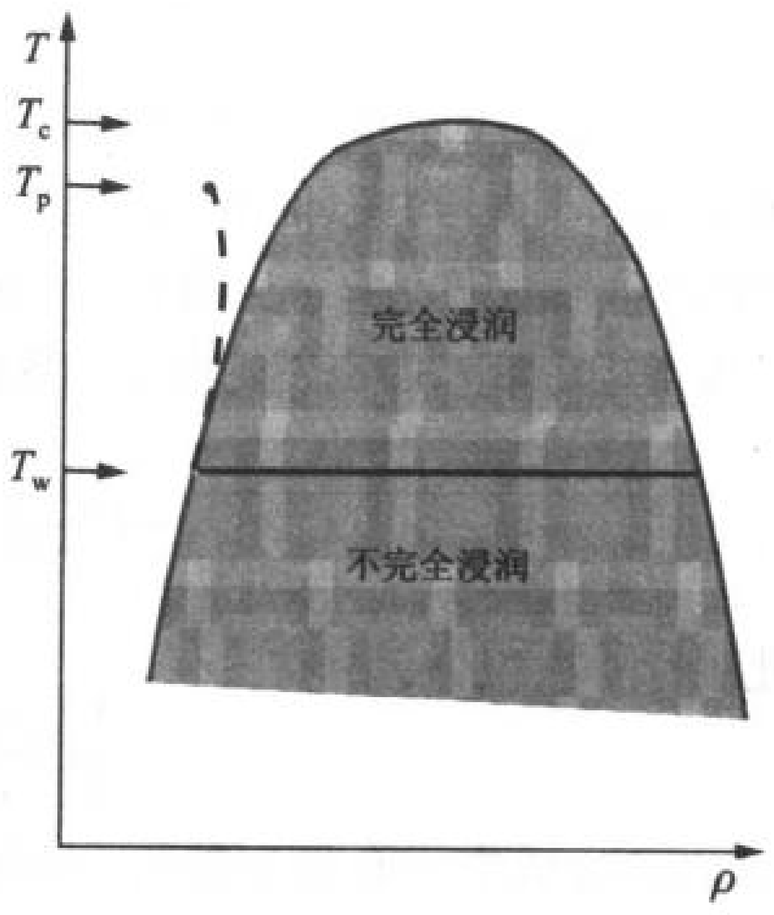


图 19.2.5 存在浸润相变时的相图

$$S=\sigma_{\mathrm{SV}}-\sigma_{\mathrm{SL}}-\sigma. \tag{19.2.14}$$

[①]J.W.Cahn. J Chem. Phys., 1977, 66: 3677.

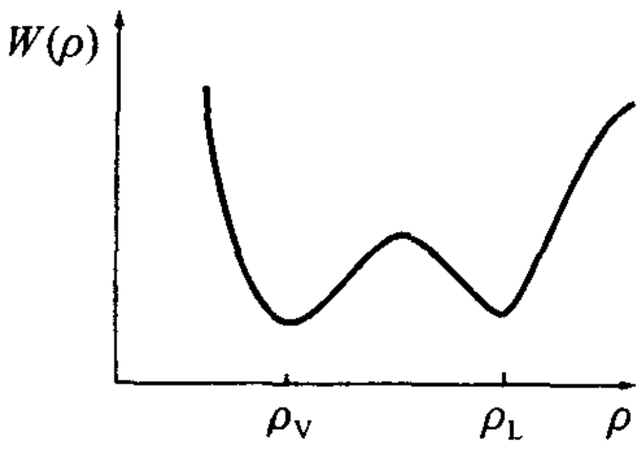


图 19.2.6 作为密度 ρ 的函数的“有效自由能” $W(\rho)$

作为浸润相变一个简单明了的讨论, 可以认为, 液体的数密度 $\rho(z)$ 是离开固体表面距离 z 的函数, 并且连续平滑地变化. 这里假定固液间的作用力是短程的, 并且简单地近似为在固体表面附加一个特殊能量 $\sigma_{\rm c}(\rho_{\rm s})$. 这里 $\rho_{\rm s}=\rho(z=0)$ 是表面液体密度, $\sigma_{\rm c}$ 是一个泛函, 可具体写出为

$$\sigma_{\rm c}=\sigma_0-\sigma_1\rho_{\rm s}+\frac{1}{2}\sigma_2\rho_{\rm s}^2+\cdots \tag{19.2.15}$$

其中 σ_0, σ_1, 和 σ_2 是常数.σ_1 有利于增大 $\rho_{\rm s}$, 描述了固体对液体的吸引作用, σ_2 代表了靠近表面处液液吸引互作用的降低. 参数 σ_1 和 σ_2 描述了界面处的主要性质. $\sigma_{\rm c}$ 是对固液界面能的贡献, 它来自直接接触作用, 但这不是界面能的全部. 另一个贡献 $\sigma_{\rm d}$ 来自 $\rho(z)$ 轮廓的畸变, 它可写成经典的“梯度平方”泛函

$$\sigma_{\rm d}=\int {\rm d}z\left[\frac{1}{2}C\left(\frac{{\rm d}\rho}{{\rm d}z}\right)^2+W(\rho)\right], \tag{19.2.16}$$

其中 C 是常数, 且

$$W(\rho)=F(\rho)-\rho\mu-P, \tag{19.2.17}$$

这里 F 是大块液体的自由能密度, μ 是化学势, P 是压强. 我们可以假设, μ 和 P 精确地对应于固液共存的情形. 于是 $W(\rho)$ 有两个相等的最小值 ($W=0$), 分别对应于两个平衡密度 $\rho=\rho_{\rm L}$ (液态) 和 $\rho=\rho_{\rm v}$ (气态), 如图 19.2.6 所示.

为了构造液体的密度轮廓 ρ_z, 我们对 (19.2.16) 式求泛函极值, 可以得到

$$-C\frac{{\rm d}^2\rho}{{\rm d}z^2}+\frac{{\rm d}W(\rho)}{{\rm d}\rho}=0, \tag{19.2.18}$$

由此进行一次积分运算有

$$\frac{1}{2}C(\frac{{\rm d}\rho}{{\rm dz}})^2=W(\rho). \tag{19.2.19}$$

在 (19.2.19) 式中没有积分常数. 如果我们考虑一个大块内较远的点, 那里 $\rho=\rho_{\rm b}$ ($\rho_{\rm b}$ 为 $\rho_{\rm L}$ 或 $\rho_{\rm v}$), 则一定有 ${\rm d}\rho/{\rm d}z=0$ 和 $W(\rho_{\rm b})=0$, 如同图 19.2.6 中所表明的. 利用 (19.2.19) 式, 畸变能 $\sigma_{\rm d}$ 为

$$\sigma_{\rm d}=\int_{\rho_{\rm b}}^{\rho_{\rm s}}[2CW(\rho)]^{1/2}{\rm d}\rho. \tag{19.2.20}$$

最后一步是通过求总能量 $\sigma_{\rm d}+\sigma_{\rm c}(\rho_{\rm s})$ 的最小值来决定表面密度 $\rho_{\rm s}$, 它满足的条件是

$$-\sigma_{\rm c}'(\rho_{\rm s})=[2CW(\rho_{\rm s})]^{1/2}, \tag{19.2.21}$$

其中 $\sigma_c'(\rho) = \mathrm{d}\sigma_c/\mathrm{d}\rho$. 这将导致图 19.2.7 的所示的构造. 对于 (19.2.15) 式所建议的 $\sigma_c(\rho_s)$ 的形式, 将给出一个线性关系, 即 $-\sigma_c'(\rho_s) = \sigma_1 - \sigma_2\rho_s$.

若斜率 σ_2 较小, 则条件 (19.2.21) 式可给出 ρ_s 的四个根, 其中两个是局部稳定的, 而另外两个对应了自由能的极大值, 因而是不稳定的. 在这种情形中我们发现了描述“干”固体与气体 ($\rho_b = \rho_V$) 接触的低 ρ_s ($\rho_s = \rho'$) 态和描述“湿”固体与液体 ($\rho_b = \rho_L$) 接触的高 ρ_s ($\rho_s = \rho'' > \rho_L$) 态之间的竞争. 这两个态的能量分别是

$$\sigma_{SV} = \sigma_d(\rho_V, \rho') + \sigma_c(\rho'),\ \sigma_{SL} = \sigma_d(\rho_L, \rho'') + \sigma_c(\rho''), \tag{19.2.22}$$

气 – 液界面能 σ 可以从同样的分析获得, 结果为

$$\sigma = \sigma_d(\rho_V, \rho_L). \tag{19.2.23}$$

利用 (19.2.22) 式和 (19.2.23) 式可以验证, (19.2.14) 式中定义的展布系数 S 在图 19.2.7 中有一个简单图像化说明, 即 $S = S_1 - S_2$ 是两个阴影面积之差.

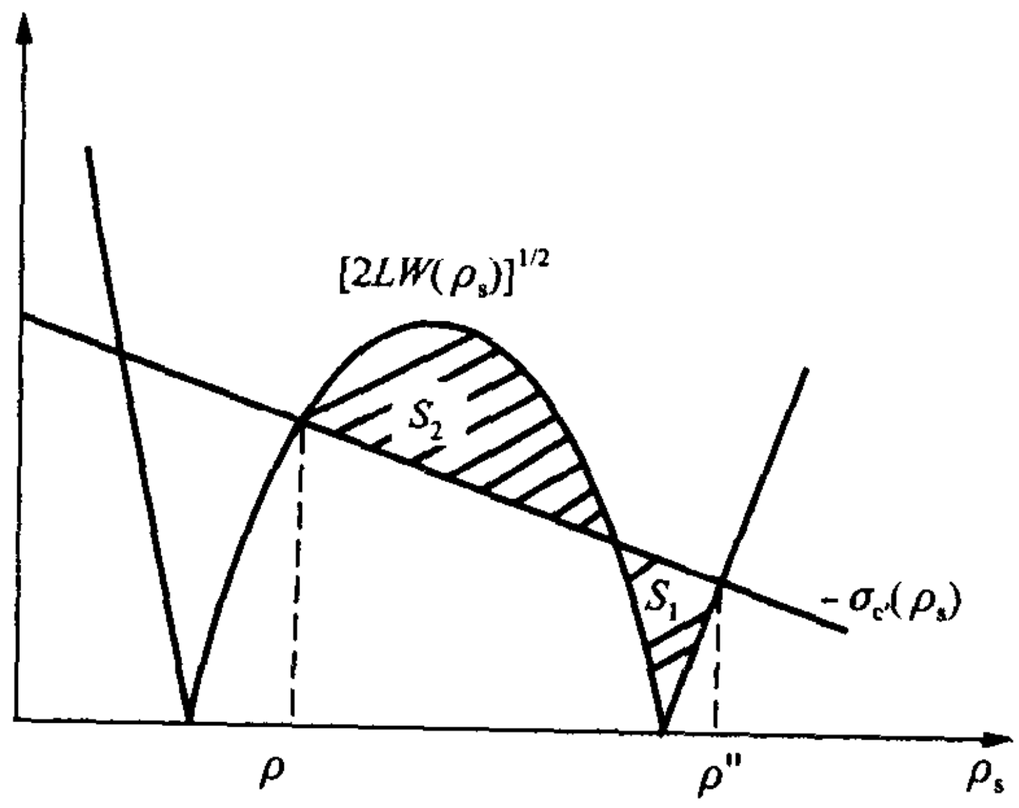


图 19.2.7 Cahn 构造决定的表面密度 ρ_s. 有两个局部稳定的根 (ρ', ρ''), 另外两个根不稳定

现在我们改变温度, 如图 19.2.8 所示. (1) 当 $T \ll T_c$ 时, 差值 $\rho_L - \rho_V$ 很大, 且 S_2 大于 S_1, 给出 $S < 0$, 即 $\cos\theta$ 为有限, 所以是部分浸润; (2) 若 T 升高, 则差 $S_1 - S_2$ 减小, 并在某个特定温度 $T = T_w$ 处变为零, 此时 $S = 0$, $\theta = 0$; (3) 当 $T > T_w$ 时, $S_2 < S_1$, S 为正. 在热平衡中这种方式不能被观察到. 代替直接建立一个 $\rho_s = \rho'$ 的气 – 液界面, 系统倾向于用两步来完成转变, 通过一个宏观液膜浸润表面, 给出一个总的表面能 $\sigma_{SL} + \sigma$. 于是在这里我们保持 $\theta = 0$. 这是完全浸润的情形. 最后在高温下 ($T \sim T_c$), 只剩下一个稳定的根, 对应于液 – 固界面. 在这个物理图像中, T_w 处的转变对应从一个能量极小值 ($\rho_s = \rho'$) 到另一个不同的极小

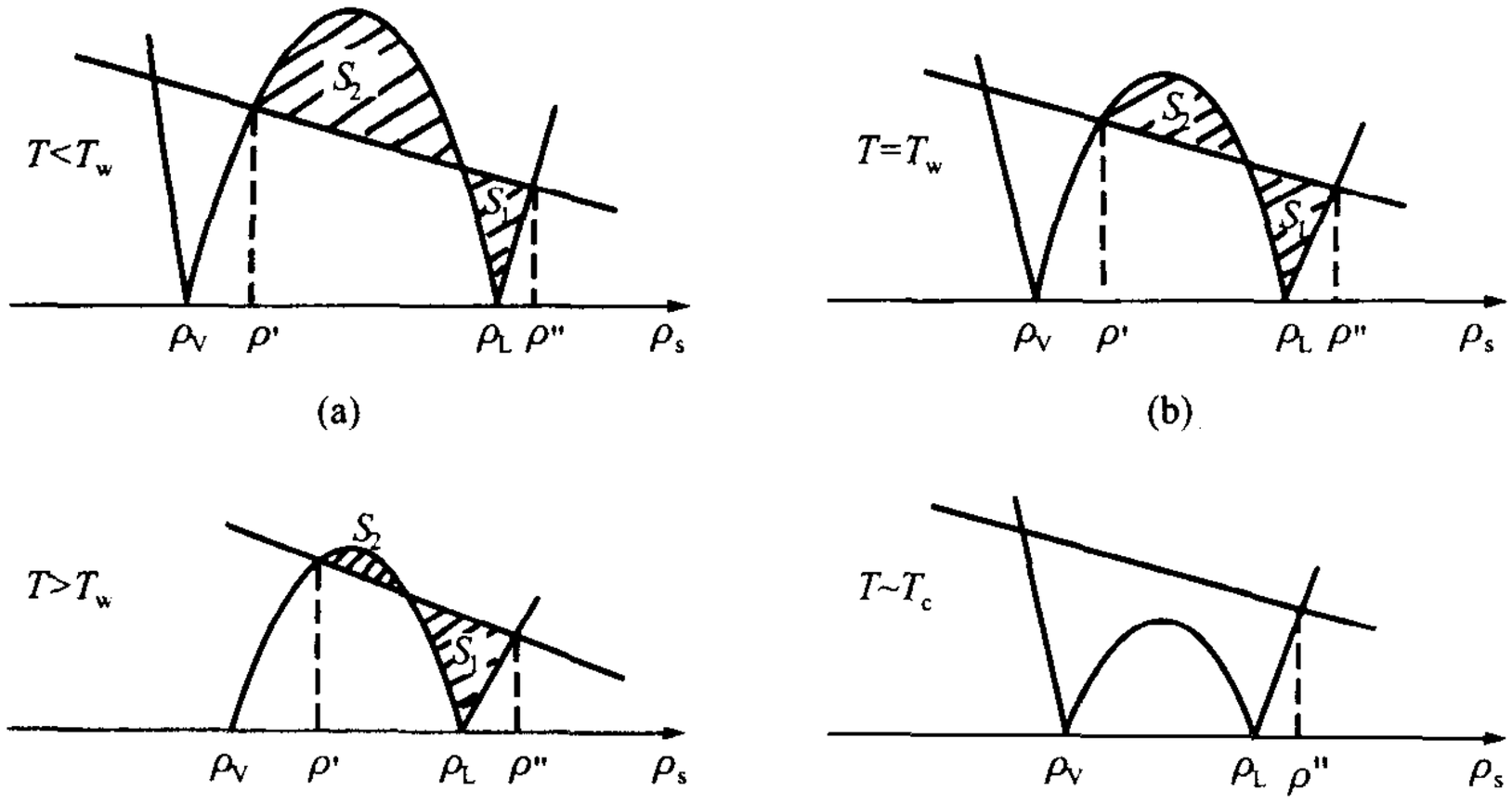


图 19.2.8 一级浸润相变

值 ($\rho_s = \rho''$) 的跳跃, 这明显地是一级相变. $\cos\theta$ 和温度的关系曲线在部分浸润区有一个有限的斜率, 而在 $T = T_w$ 处与 $\cos\theta = 1$ 相交.

若 $-\sigma_c'(\rho_s)$ 的斜率 σ_2 较大, 则对于所有温度 T, 从图 19.2.9 所示的构造中我们仅能找到一个根 ρ_s. (1) 当 $T < T_w$ 时, $\rho_s < \rho_L$, 我们可以对应于两种物理情形构造出两个密度轮廓: 一个的 $\rho(z)$ 从 ρ_s 减少到 ρ_V(描述 S–V 界面), 另一个的 $\rho(z)$ 从 ρ_s 增加到 ρ_L(描述 S–L 界面). 讨论面积又一次使我们能够比较表面能, 从而找到一个负的展布系数, $S < 0$, 对应于部分浸润. (2) 在高温区, $T > T_w$, 表面密度 ρ_s 大于 ρ_L, 仅有一条同 ρ_s 相联系的曲线, 此时 $\rho(z)$ 从 ρ_s 减少到 ρ_L(S–L 界面). S–V 界面必定包括一个宏观液膜, 这是完全浸润. 这个物理图像对应于连续或者二级相变. (3) 在 $T = T_w$ 处, $\rho_s = \rho_L$.

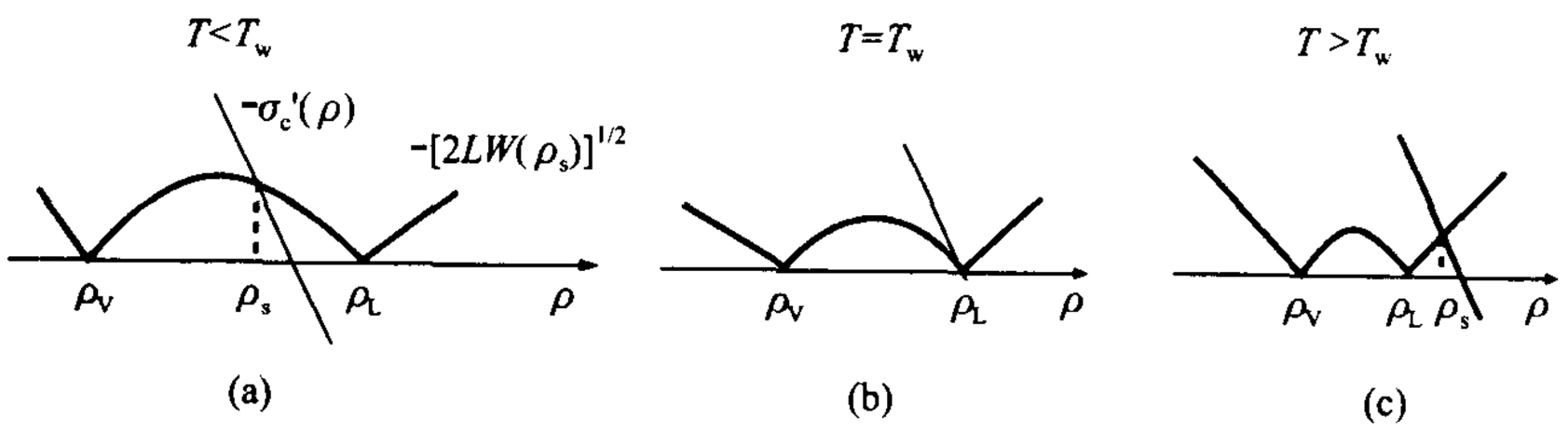


图 19.2.9 二级浸润相变

§19.2.3 玻璃化转变

玻璃是一种非晶固体, 它缺少晶体的周期结构特征. 许多液态物质, 无机的或

有机的, 金属的或绝缘的, 在冷却后都可形成玻璃. 当一种液体被冷却后, 或者表现为晶态或者表现为玻璃态. 如果降温足够缓慢以至于系统保持在准热平衡态, 那么就可能在熔点 T_{m} 处发生晶化. 而如果将系统快速冷却, 那么液体在温度 T_{m} 以下将处于过冷态. 随着温度的降低系统将变得更加粘稠, 最终变为玻璃. 这种转变能够通过逐步地探测作为温度函数的体积的值来观测到, 典型结果如图 19.2.10 所示. 在 T_{m} 处体积的突然改变表明发生了晶化过程, 而玻璃形成的特征是斜率逐渐变化. 发生斜率改变的区域定义了玻璃化转变温度 T_{g}. 因为到玻璃态的转变是连续发生的, 因此无法很好地定义转变温度. 它取决于过冷液体的降温速率. 降温速率越慢, 液体处于过冷态的区域越大, 因此玻璃化转变温度越低. 一种特殊材料的转变温度取决于它以前所经历的热过程. 从这一点看玻璃化转变温度不是材料的固有性质, 降温速率的不同可以导致实际的玻璃化转变温度有 10%~20% 的变化. 举一个例子, 对于硅酸盐玻璃, 不同的降温速率将使得 T_{g} 值在 600~900 K 范围内有 100~200 K 的变化.

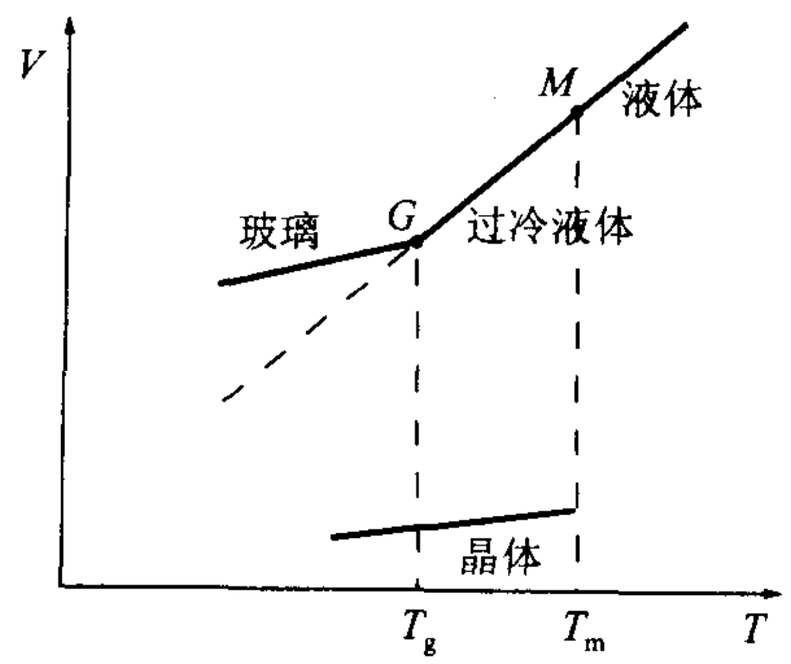


图 19.2.10 玻璃化转变的图示

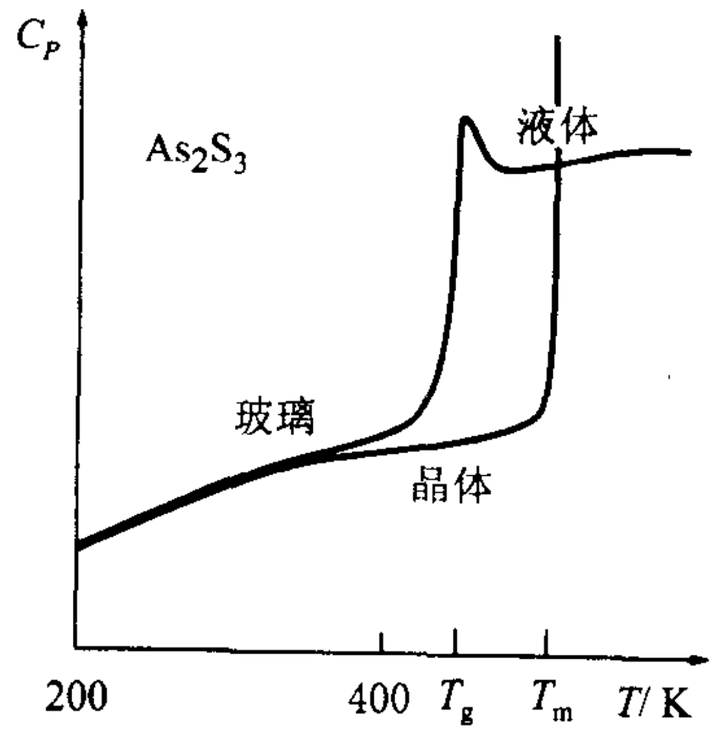


图 19.2.11 液固相变附近的 As_2S_3 发生玻璃化转变时的比热

玻璃化转变的性质相当复杂, 甚至到现在为止对它的认识也很贫乏. 看上去玻璃化转变像是一个二级相变, 因为某些热力学变量, 比如 V 和 S, 是连续变化的, 而导数

$$\alpha_T = (\partial \ln V/\partial T)_P,\ \kappa_T = -(\partial \ln V/\partial P)_T,\ C_P = T(\partial S/\partial T)_P$$

在转变点不连续. 从图 19.2.10 和图 19.2.11 中 T_{g} 附近的行为可以看出, 玻璃态相变的典型性质接近二级热力学相变. $V(T)$ 在 T_{g} 附近连续, 而 $C_p(T)$ 在 T_{g} 附近的一个狭窄的温度间隔内有一个台阶. 然而, 这些改变与真正的二级相变比较显得不够尖锐.

虽然液态 – 玻璃态转变是一个老问题, 但直到现在也没有一个令人信服的微观理论. 一个基于平衡态热力学观点的著名理论是自由体积模型. 其基本思想是通过考虑每个分子都有一个可占用体积, 来研究是否有足够的空间让分子移动, 从而逼近分子的非定域 – 定域化转变. 当自由体积变化到被充分挤出系统时, 玻璃化转变就发生了. 这个理论在阐明玻璃化转变方面取得了部分成功.

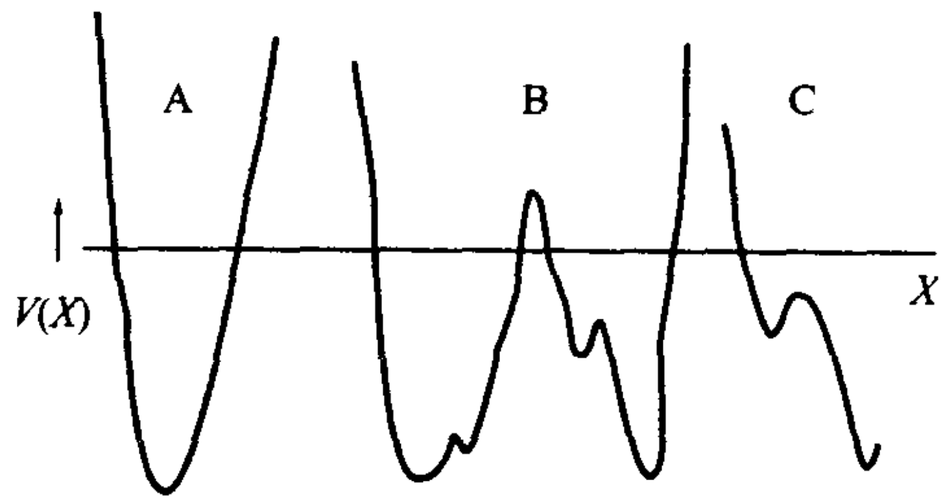


图 19.2.12 玻璃态定性的能量轮廓

需要特别强调的是玻璃化转变与对称性改变无关. 实际上我们可以将玻璃化过程作为遍历破缺的一个经典例子. 对玻璃态来说没有惟一的结构, 也就是组态. 液体被急冷成什么样, 玻璃就是什么结构. 在图 19.2.12 中, 我们示意性地画出了玻璃的组态能或者说势能 $V(X)$, 这里 X 是所有自由度的广义位形坐标. 可以设想, $V(X)$ 是一个有着若干峰和谷的多维曲面. 相空间可被分为 A,B,C 等几个分区, 即

$$\Gamma = \Gamma^{\mathrm{A}} \bigcup \Gamma^{\mathrm{B}} \bigcup \Gamma^{\mathrm{C}} \cdots \tag{19.2.24}$$

一个给定的玻璃态样品的组态被束缚在某一个深势阱中, 比如 A. 它可通过隧穿或热振动到达邻近的较低的能态, 但变化到诸如 B 或 C 态是被禁止的. 一个宏观玻璃态样品存在于可表现出足够多数量的不同分区的区域, 如 A, B, C, $\cdots$, 每个区域都足够大, 以至于可应用热力学处理. 在将理论结果与实验对比之前, 我们可对某个区域内各种组态进行平均. 对于大多数物理上我们感兴趣的性质, 急冷无序系统的“自平均”的处理方法是正确的.

从动力学机制方面来看, 这种在 T_{g} 附近的转变不同于严格的二级相变. 玻璃化转变的一个重要方面涉及过冷液体冷却时的弛豫过程. 我们已经知道实验测得的 T_{g} 不是惟一的, 它依赖于实验观测所用的时标. 这种可导致过冷液体发生弛豫过程的组态变化随着温度降低而逐渐减少, 直至某一温度, 即玻璃化的转变温度, 材料开始表现得类似固体. 粘滞度或特征弛豫时间 τ 随温度的降低而快速地增加, 这是弛豫过程一个最重要的特征. 当 τ 比观察时间 τ_0 长时, 材料表现为类液体; 而当 $\tau_0 > \tau$ 时, 其行为就是类固体. 这一性质可用某一粘滞度来说明, 其相应的弛豫时间为 t_{r}. 转变发生在 $t_0 = t_{\mathrm{r}}$ 时. 于是就可以定义 T_{g}.

近几年来, 在模式耦合理论所获得的成功的激励下, 玻璃化转变领域出现了一个重要的进展. 这个根据密度涨落模式之间的耦合而提出的理论预言了理想的动力学玻璃化转变. 最重要的发现是在玻璃化转变温度 T_g 之上存在一个渡越温度 T_c, 在 T_c 处动力学机制发生了明显的改变. 虽然这一理论仍然需要克服一些问题, 但它已揭示了过冷液体的动力学机制的几个本质特征, 同时也促使了许多实验上的努力①.

以图 19.2.12 显示的凹凸不平的能量景观的描述方式讨论遍历性破缺的途径将在下节处理自旋玻璃转变时再次得到运用. 这种描述方式也在近年来对蛋白质折叠问题的处理上发挥了重要作用.

§19.3 自旋玻璃转变

自旋玻璃是凝聚态物质中一个缺少长程序, 但表现出遍历破缺的典型例子. 它是继铁磁性和反铁磁性之后的又一种基本磁性形态. 很多现象类似于或涉及到自旋玻璃, 比如在凝聚态物理中有电偶极和四极玻璃、颗粒超导体和高温氧化物超导体等; 而在物理学之外, 有组合优化、神经网络和生物演化等.

§19.3.1 自旋玻璃态

自旋玻璃是一种磁无序结构, 但完整的晶格点阵仍可能得到保留. 这种状况发生在某些稀磁合金中, 如 AuFe 和 CuMn, 其磁性成分的原子百分比处于从 0.1% 到 10% 的范围. 金属基质中的局域磁矩被无规冻结, 如图 19.3.1 所示. 这种自旋玻璃态形成的主要原因是由于金属中磁矩之间的间接交换互作用随空间振荡.

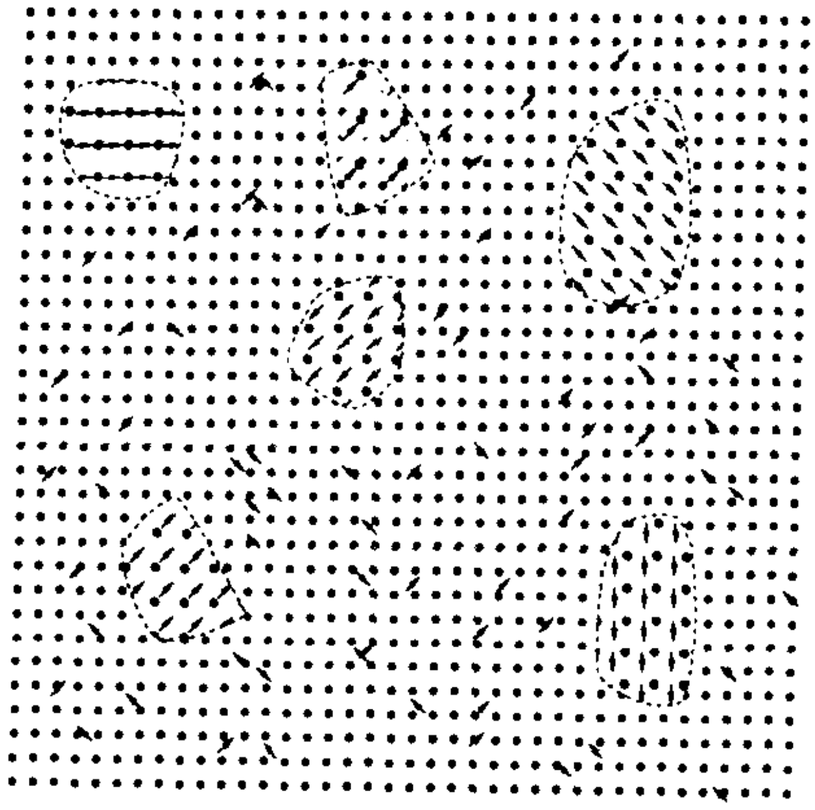


图 19.3.1 非磁性金属晶格中的无规冻结磁矩

①参阅 W.Gotze, L.Sjogren. Rep. Prog. Phys., 1992, 55: 241.

根据磁性合金中磁性杂质的浓度, 我们可以把合金的磁性状态分成几个区, 如图 19.3.2 所示. 当浓度非常低时, 自旋互作用可以忽略, 合金处于近藤区, 此时电阻 – 温度关系上会出现存在一个极小值的现象. 当浓度很大时, 为非均匀的长程磁序区. 在这两个区之间, 对于中等浓度, 就是自旋玻璃区, 包括集团自旋玻璃.

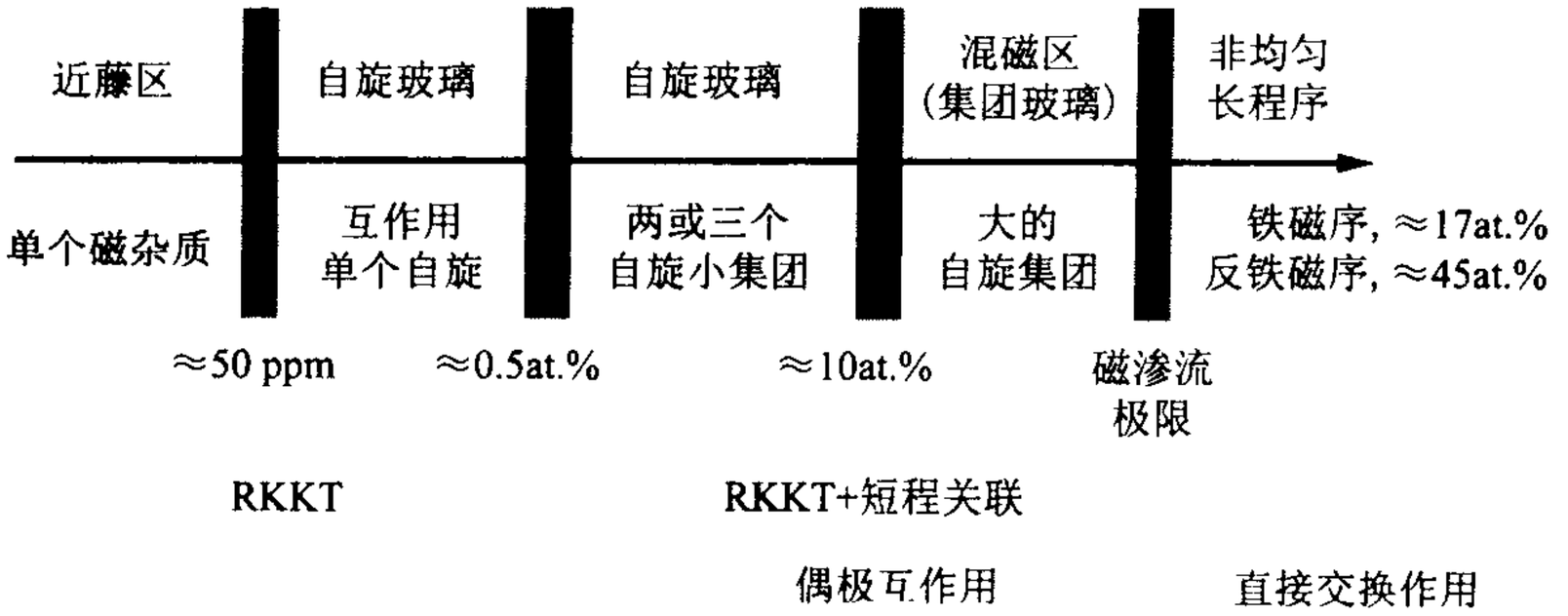


图 19.3.2 不同浓度比的磁性合金展现出不同的磁性行为. 引自参考文献 [10]

自旋玻璃系统以铁磁和反铁磁互作用的无规竞争为特征. 其结果是, 传统的磁性长程序不可能存在. 因此, 它们构成了一种新的磁性状态, 明显地区别于具有长程序的铁磁与反铁磁相. 当然同这些磁体相似, 自旋玻璃态处于冻结态时也有合作或集体性质. 在稀磁合金中, 作为自旋玻璃系统的一个标准例子, 竞争来源于通过基质金属中的传导电子来传递的磁离子间振荡的 RKKY 相互作用.

实验观察显示, 在 AuFe 和 CuMn 等稀磁合金中, 低场、低频磁化率对温度的依赖关系中有一个尖峰. 图 19.3.3 再现了对 AuFe 的第一次测量, 图上的尖峰导致自旋玻璃名称的引入. 频率在低音频区 (50~155Hz), 驱动磁场为 5×10^{-4}T. 注意当 Fe 浓度增加时, 峰是怎样大幅度增加, 并且是如何向高温区移动的. 在高温下, 磁性合金处于顺磁态. 然而当温度降低并逼近一个特征温度 T_{f} 时, 弛豫时间变得相当长, 系统开始呈现磁滞. 假定顺磁 – 自旋玻璃转变发生在 T_{f} 处, 这个温度称为冻结温度.

正如在磁化率实验中发现的, 在同样的特征温度以下, 自旋玻璃合金表现出显著的制备效应和对外扰动响应的相当的慢化. 这里介绍一个在直流磁化率实验中已经被观察到的特征. 如图 19.3.4 所示, 在测量场中冷却系统所获得的磁化率的值比首先在零场中冷却系统, 然后再加上外场所测得的数值要高. 与此相似, 剩余磁化测量中也观测到其对制备过程有强烈的依赖性. 这些测量证明了在新相中有许多亚稳态, 它们的相对自由能随外加扰动以不同的方式变化, 同时它们之间有明显的势垒来阻止从一个态到另一个态的运动.

有如图 19.2.12 那样, 对自旋玻璃态, 我们也可以构造相空间的能量面. 对于所有的 $T < T_{\mathrm{f}}$, 存在无穷多个不同的平衡态, 或者说自由能有无数个极小. 当温度降

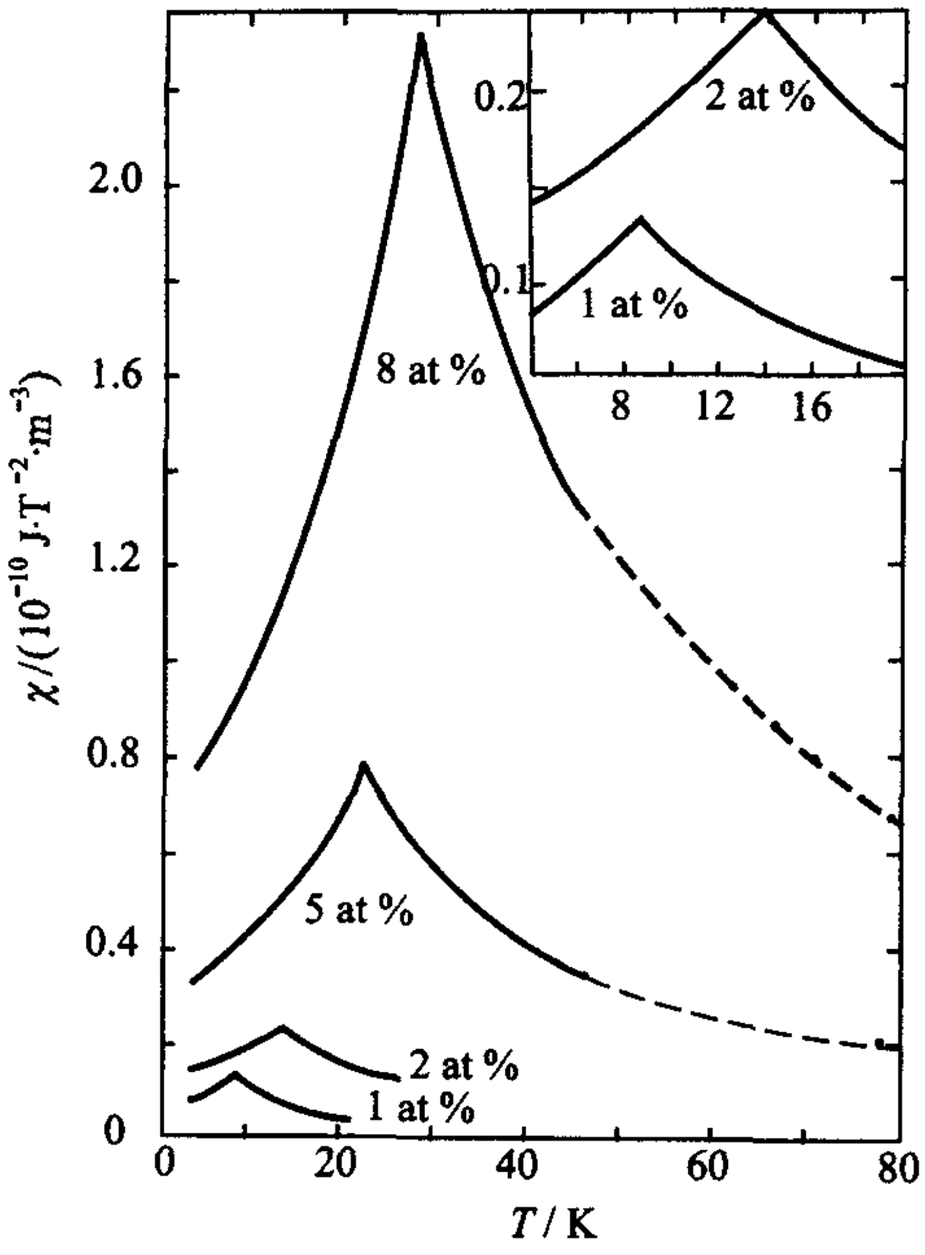


图 19.3.3 四个不同 Fe 浓度的 AuFe 合金样品的低场交流磁化率. 引自 V.Cannella. J.A.Medosh. Phys. Rev. B, 1972, 6: 4220

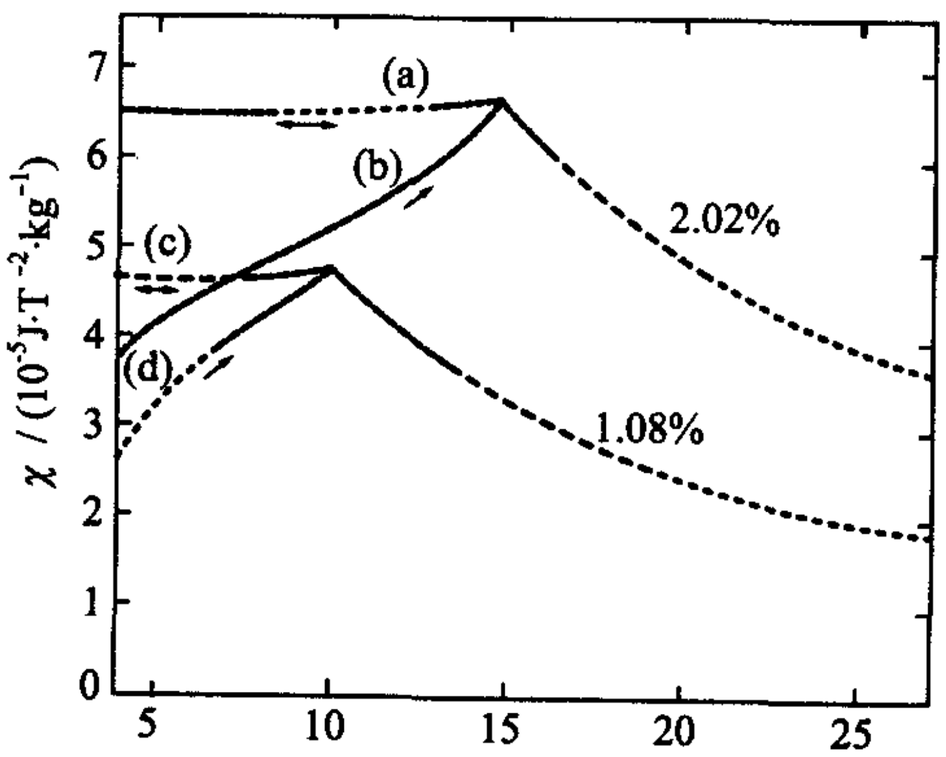


图 19.3.4 含 Mn 为 1.08 和 2.02 原子百分比的两个 CuMn 合金的直流磁化率测量. 曲线 (a) 和 (c) 是在测量场中冷却 (FC), 而 (b) 和 (d) 是在零场中冷却 (ZFC) 的实验结果. 引自 S.Nagata. P.H.Keesom , H.R.Harrison. Phys. Rev. B, 1979, 19: 1633

到低于 T_f 时, 系统将处于自由能的某个极小值所对应的态. 每一个这样的态和其它的平衡态之间被无穷高势垒隔开. 对有场冷却 (FC) 和零场冷却 (ZFC) 之间的制备依赖性的一个解释来自外场对不同极小值之间相对能量的不同修正, 因此即使外场很小, 其最低能量也不再是零外场时的最低极小能量.

能量最小值代表纯平衡态. 在高能时有许多亚稳态. 在降温前, 一个自旋玻璃态可能同这些态中的一个相连. 若系统不能访问全部相空间, 我们就称之为非遍历的. 当能量低谷之间的势垒成为无限大时, 遍历性丧失. 从一个低谷到另一个低谷所花的时间是势垒高度的指数函数. 存在很多不同的弛豫时间, 这并不令人惊讶. 理论处理确实显示出在冻结温度 $T_{\rm f}$ 以下, 系统凝聚到一个以无穷多纯相为标志的非遍历态. 比较而言, 简单的 Ising 铁磁体仅有两个纯相, 它们的磁化方向相反. 低于 Curie 温度时, 遍历破缺与自发对称破缺相联系, 在热力学极限下系统将在一个纯相停留无穷长时间.

虽然我们只用几种特殊的材料, 比如 CuMn 和 AuFe 合金, 作为自旋玻璃态的例子, 但事实上自旋玻璃态是一种很普遍的现象. 超过 500 种不同的系统, 包括过渡金属稀释合金、稀土元素的二元或赝二元合金、非晶磁性合金、甚至磁性半导体和磁性绝缘体, 只要有足够的磁耦合, 即使相互作用不是 RKKY 型的, 也会表现出自旋玻璃态的行为.

§19.3.2 失措和序参量

Edwards 和 Anderson (1975) 将自旋玻璃态显著的物理现象归结为局域磁离子间无规的铁磁和反铁磁互作用的相互竞争①. 这可从一个 Hamilton 量

$$\mathcal{H} = -\sum_{i<j} J_{ij} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \tag{19.3.1}$$

出发, 这里 i, j 标记磁离子, $\boldsymbol{S}_i$ 为相应的自旋取向矢量, J_{ij} 是自旋对 (i, j) 之间的交换互作用. 因为自旋位置 $\boldsymbol{R}_i$ 无规分布, 故 J_{ij} 是 $R = |\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j|$ 的函数, 并且它的符号随着距离的变化而振荡. 在磁性合金中, 根据 §13.3.2, 自旋通过 RKKY 互作用

$$J(R) = J_0 \frac{\cos(2k_{\rm F}R)}{(2k_{\rm F}R)^3}$$

相互耦合, 这个互作用是通过传导电子传递的长程间接交换互作用. 它按 R^{-3} 方式衰减并以周期 $\pi/k_{\rm F}$ 振荡, 其中 $k_{\rm F}$ 为电子的 Fermi 波矢. RKKY 互作用作为距离的函数, 既可以是铁磁性的也可以是反铁磁性的.

互作用的竞争导致了失措, 失措是指不能同时调和的互作用之间的冲突. 更明确地说, 失措产生的原因是自旋对通过连接 i 和 j 的不同路径, 不论是直接还是经过中间自旋传递, 得到不同的有序化指令. 失措是一个影响深远的概念, 所以我们

①关于自旋玻璃理论的开山之作为 S.F.Edwards, P.W. Anderson. J Phys. F, 1975, 5: 965.

进行一点深入的讨论. 假如我们有三个 Ising 自旋组成一个三角形, 其连接方式如图 19.3.5 所示, 是用三个 $+J$ 或 $-J$ 键. 对于如图 19.3.5(a) 所示的组态, 三个键都是正的, 能量上所有的键都协调地满足, 仅有一个两重简并态, 这时我们说三角形是非失措的. 可是对于图 19.3.5(b) 的组态, 两个键是正的, 一个键是负的, 全部键的能量无法同时协调地得到满足, 无论怎样始终有一个自旋发生失措, 基态是六重简并的. 我们可以写出一个失措函数为 $\Phi = \prod \text{ sign } (J_{ij}) = \pm 1$, 负号表示一个失措系统. 在图 19.3.5 的情形, $\Phi = +1$ 对应非失措态 (a), 而 $\Phi = -1$ 对应失措态 (b). 一般说来, 失措增加了最低能态的能量和简并度. 对于自旋玻璃态失措是一个必要因素. 反铁磁相互作用可单独提供失措. 一个典型的例子是将上述三角形推广为具有最近邻 Ising 作用的三角点阵. 如果所有的互作用是铁磁性的, 那么在有限温度它将会表现出通常的顺磁—铁磁转变, 但若所有互作用都相等且为反铁磁性的, 则每个小块周围的失措都会抑制合作序.

对于自旋玻璃, 失措和无规相结合会产生一个多重简并的、亚稳的、冻结的基态. 在稀磁合金中, 当温度低于某个 T_{f} 时, 由 RKKY 互作用产生磁冻结态. 无规分布的冻结磁矩导致失措现象. 此时系统自由能处于一个稳定点, 但不是最小值. 混合的铁磁和反铁磁互作用是导致竞争和确保冻结过程的合作性的本质原因.

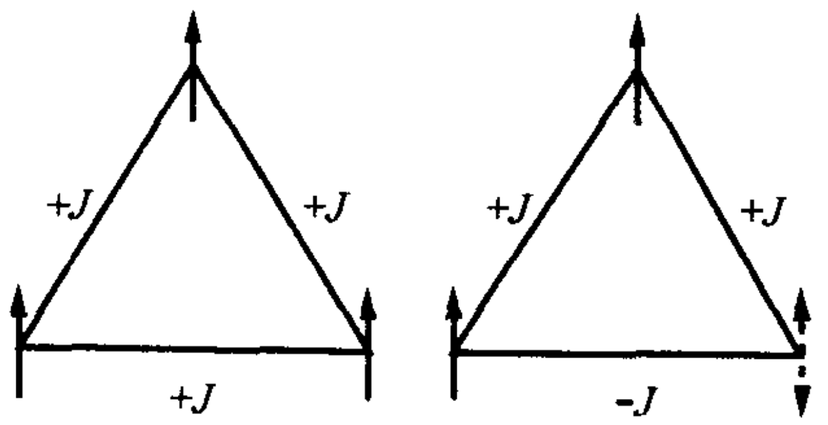


图 19.3.5 具有混合相互作用的三角形. (a) 非失措组态; (b) 失措组态.

Edwards 和 Anderson 猜测, 交流磁化率的尖峰和其它在 T_{f} 处的反常行为与一个真正的相变有关, 这个具有自发的自旋反转对称性破缺的相变会导致低温下自旋玻璃态的出现. 每个自旋 S_i 获得一个非零期望值, 在此相中 $m_i = \langle S_i \rangle_{\mathrm{T}}$, 但 m_i 的符号和大小在不同格点上区别很大, 这是由于互作用间的无规竞争造成的. 于是 m_i 的空间平均, 即平均磁化密度, 变为零. 于是为描述自旋玻璃态转变, Edwards 和 Anderson 在时序中定义序参量为

$$q = \lim_{t \to \infty} \langle \langle \boldsymbol{S}_i(0) \boldsymbol{S}_i(t) \rangle_{\mathrm{T}} \rangle_{\mathrm{C}}, \tag{19.3.2}$$

下标 T 和 C 分别表示热平均和组态平均. 当 $T > T_{\mathrm{f}}$ 时, $q = 0$, 系统处于顺磁态; 但当 $T < T_{\mathrm{f}}$ 时, $q \neq 0$, 为自旋玻璃态. 很明显, 在顺磁相, $\langle \langle S_i \rangle_{\mathrm{T}} \rangle_{\mathrm{C}} = 0$ 和 $q = 0$; 在铁磁相, $\langle \langle S_i \rangle_{\mathrm{T}} \rangle_{\mathrm{C}} \neq 0$ 和 $q \neq 0$; 而在自旋玻璃相, $\langle \langle S_i \rangle_{\mathrm{T}} \rangle_{\mathrm{C}} = 0$ 和 $q \neq 0$.

对无序和失措相结合的认识促使 Edwards 和 Anderson 建议一个更简单的模型, 在这个模型中点阵的所有格点上都有一个自旋 $\boldsymbol{S}_i$, 但 J_{ij} 却从以零点为中心的 Gauss 分布中选取. 随之而来的是序参量的时间平均被系综平均所代替, 于是可以

写出

$$q = \langle \langle S_i \rangle_{\mathrm{T}}{}^2 \rangle_{\mathrm{C}}, \tag{19.3.3}$$

里面的括号代表系综平均或者热力学平均, 外面的括号表示组态平均. q 被称为 Edwards-Anderson 自旋玻璃态序参量. Edwards 和 Anderson 接下来为他们的模型建立了一个平均场近似, 发现 q 在有限温度的连续相变中确实获得了非零值, 而且与磁化率曲线上的尖峰有关, 这些与实验测量相吻合.

现在对冻结过程我们可以这样理解. 在高温时有一个顺磁自旋的集合. 当 T 趋近 T_{f} 时, 不同的自旋分量开始在较长范围内相互作用, 因为温度导致的无序正在被消除. 系统在寻求与其特别的自旋分布和交换作用相对应的基态 ($T = 0$) 组态. 这意味着由于局部各向异性, 原本无规的取向轴产生了一个优先的排布, 自旋可以锁定于其中. 因为在冻结态之间有一个能量差分布, 所以系统可能被束缚在一个具有较高能量的亚稳组态.

§19.3.3 理论模型

自旋玻璃化转变同玻璃化转变相似, 其机理仍未完全清楚. 下面我们将给出处理这个问题的主要线索. Edwards 和 Anderson(1975) 提出了一个关于自旋玻璃化转变的较成功的理论, 随后 Sherrington 和 Kikpatrick (1975) 对其进行了发展, 进一步的修正则是由 Parisi (1979) 完成的.

Edwards 和 Anderson (EA) 从简单的 Heisenberg 模型出发, 主要考虑键之间的竞争, 在 Hamilton 量 (19.3.1) 式中, 求和包括了三维规则方格上的最近邻格点对. 互作用项 J_{ij} 是独立的无规变量, 满足 Gauss 分布

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left(-\frac{J_{ij}}{2\Delta^2}\right), \tag{19.3.4}$$

其中 Δ 是方差. EA 模型和它的平均场近似是解释自旋玻璃态性质和可能的相变的第一步. 模型很简单, 却很有用. 用满足 Gauss 分布的一组无规键替代格点无序和 RKKY 互作用. 剩下的工作就是建立这个模型真正的平均场理论.

为了导出 EA 模型的平均场理论, Sherrington 和 Kirkpatrick (SK) 提议作修正, 即互作用项 J_{ij} 不再被限定于最近邻格点对, 而是所有格点对都耦合在一起, 也就是说互作用有无限大的力程. 另外为了简化, 他们将自旋取为 Ising 变量: $S_i = \pm 1$. 这个模型的 Hamilton 量仍由 (19.3.1) 式定义. 这样一个无限程的模型提供了平均场理论所需的形式, 并且可以严格求解. 交换互作用的概率分布区分了不同的模型.

SK 模型在高温时给出了一个常规的顺磁相. 降温到临界温度 T_{f} 时, 存在一个连续的自旋玻璃化转变. 考虑到缺乏空间对称性, 传统平均场理论的一个简单推广

给出一组自洽方程

$$\langle S_i\rangle_{\mathrm{T}} = \tanh\left(\sum_j J_{ij}\beta\langle S_j\rangle_{\mathrm{T}}\right), \tag{19.3.5}$$

其中 $\langle\cdots\rangle_{\mathrm{T}}$ 表示热力学平均. 在转变温度 T_{f} 附近, 对 tanh 函数作线性化处理, 有

$$\langle S_i\rangle_{\mathrm{T}} = \sum_j J_{ij}\langle S_j\rangle_{\mathrm{T}}/k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{f}}. \tag{19.3.6}$$

对格点和键取平均, 忽略平均项之间的关联, 就会发现

$$\langle\langle S_i\rangle_{\mathrm{T}}\rangle_{\mathrm{C}} = \sum_j \langle J_{ij}\rangle_{\mathrm{C}}\langle\langle S_j\rangle_{\mathrm{T}}\rangle_{\mathrm{C}}/k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{f}}. \tag{19.3.7}$$

对于交换互作用的对称分布, $\langle J_{ij}\rangle_{\mathrm{C}} = 0$, 因而无法得到非平凡解. 回过去看(19.3.6)式, 两边先平方再取平均, 结果为

$$\langle\langle S_i\rangle_{\mathrm{T}}^2\rangle_{\mathrm{C}} = \sum_j \langle J_{ij}^2\rangle_{\mathrm{C}}\langle\langle S_j\rangle_{\mathrm{T}}^2\rangle_{\mathrm{C}}/(k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{f}})^2, \tag{19.3.8}$$

给出一个非平凡解

$$k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{f}} = \left(\sum_j J_{ij}^2\right)^{1/2}. \tag{19.3.9}$$

为进一步理解和定量处理自旋玻璃问题, 我们应该研究磁无序系统的平均自由能 $\langle F\rangle_{\mathrm{C}} = -k_{\mathrm{B}}T\langle\ln Z\rangle_{\mathrm{C}}$, 其中配分函数 $Z = \mathrm{Tr}e^{-\beta\mathcal{H}}$. 一个新的统计方法, 即摹本理论 (replica theory), 被采纳用来分析急冷无序的物理平均过程. 引入数学恒等式

$$\ln Z = \lim_{n\to 0}\frac{1}{n}\left(Z^n - 1\right). \tag{19.3.10}$$

Z^n 可被解释为原来系统的 n 个全同摹本的配分函数, 写为

$$Z^n = \mathrm{tr}_n \exp\left(-\sum_{\alpha=1}^{n}\beta\mathcal{H}^\alpha\right), \tag{19.3.11}$$

α 代表具有 Hamilton 量 $\mathcal{H}^\alpha$ 的不同摹本, tr_n 表示对所有变量求迹. 对 Z^n 的平均可以由累积量来进行. 对 J_{ij} 符合 Gauss 分布的情形, 平均自由能为

$$\begin{aligned}\langle F\rangle_{\mathrm{C}} = -k_{\mathrm{B}}\lim_{n\to 0}\frac{1}{n}\Bigg\{&\mathrm{tr}_n\exp\Bigg[\sum_{ij}\Bigg(\beta\tilde{J}_0\sum_{\alpha=1}^{n}S_i^\alpha S_j^\alpha\\ &+\beta^2\tilde{J}^2\sum_{\alpha,\beta=1}^{n}S_i^\alpha S_i^\beta S_j^\alpha S_j^\beta\Bigg)\Bigg] - 1\Bigg\},\end{aligned} \tag{19.3.12}$$

其中 $\tilde{J}_0$ 是平均值, 而 $\tilde{J}$ 是最近邻 $P(J_{ij})$ 的标准偏差, 并且只对最近邻的 (i,j) 求和. 因此, 我们可以用一个周期的依赖于温度的有效 Hamilton 量

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -\sum_{ij}\left(\tilde{J}_0\sum_{\alpha}^{n} S_i^{\alpha}S_j^{\alpha} + \beta\tilde{J}^2\sum_{\alpha,\beta=1}^{n} S_i^{\alpha}S_i^{\beta}S_j^{\alpha}S_j^{\beta}\right), \tag{19.3.13}$$

来取代 (19.3.1) 式的原始无序系统, Hamilton 量 (19.3.13) 式中包括更多的复杂的互作用, 需要在 $n \to 0$ 的极限情形下进行分析.

与传统磁性理论类比, 我们通过置换来使用一个摹本平均场近似

$$\sum_{ij} S_i^{\alpha}S_j^{\alpha} \to \sum_{ij}\left(2S_i^{\alpha}m_j^{\alpha} - m_i^{\alpha}m_j^{\alpha}\right),$$

其中 $m_i^{\alpha} = \langle S_i^{\alpha}\rangle_{\text{T}}$, 和

$$\sum_{ij} S_i^{\alpha}S_i^{\beta}S_j^{\alpha}S_j^{\beta} \to \sum_{ij}\left(2S_i^{\alpha}S_i^{\beta}q_j^{\alpha\beta} - q_i^{\alpha\beta}q_j^{\alpha\beta}\right),$$

且对于 $\alpha \neq \beta$, $q_i^{\alpha\beta} = \langle S_i^{\alpha}S_i^{\beta}\rangle_{\text{T}}$. 热力学平均 $\langle\cdots\rangle_{\text{T}}$ 是相对于有效 Hamilton 量进行的.

更进一步的处理是利用摹本对称方案, 即对所有 α, 序参量 $m^{\alpha} = m$, 和对所有 $\alpha \neq \beta$, $q^{\alpha\beta} = q$. 经过一些数学运算后, 令 $n \to 0$, 则自由能为

$$\langle F\rangle_{\text{C}} = N\left[\frac{J_0m^2}{2} - \frac{\beta J^2}{4}(1-q)^2 - k_{\text{B}}T\int \mathrm{d}xP(x)\ln(2\cosh\beta x)\right], \tag{19.3.14}$$

其中 $J_0 = \tilde{J}_0 z$, $J = \tilde{J}z^{1/2}$, z 是配位数, 序参量满足自洽方程

$$m = \int \mathrm{d}xP(x)\tanh\beta x \tag{19.3.15}$$

和

$$q = \int \mathrm{d}xP(x)(\tanh\beta x)^2, \tag{19.3.16}$$

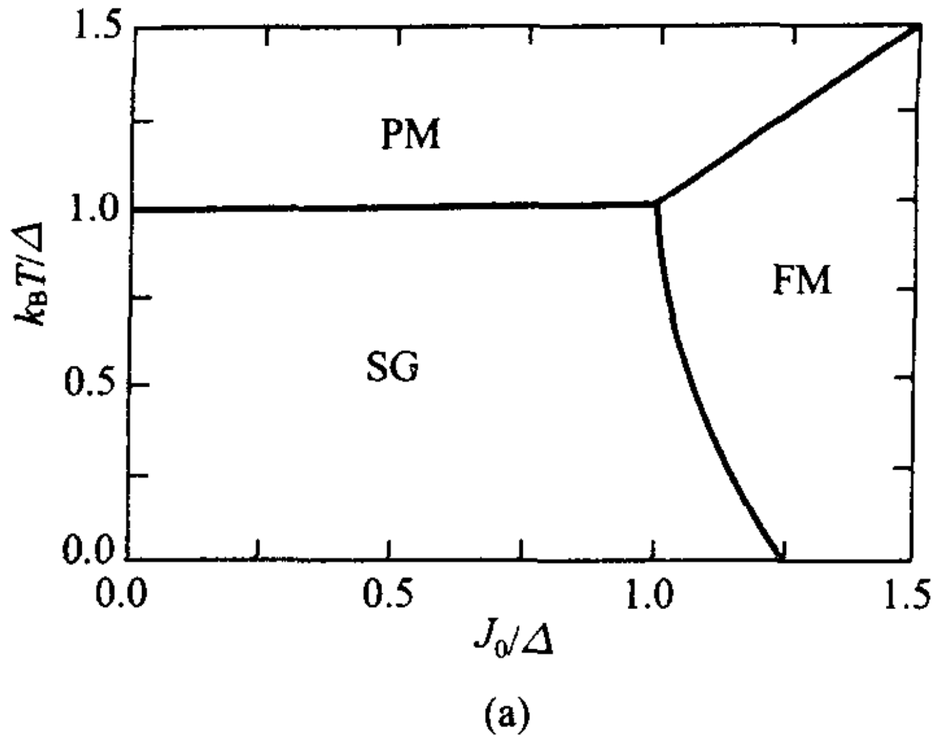
其中

$$P(x) = (2\pi Jq^2)^{-1/2}\exp\left[-(x-J_0m)^2/2Jq^2\right]. \tag{19.3.17}$$

我们可以通过 (19.3.15—17) 式进行数值计算而得到一个理论相图, 并且可以确认对于顺磁相, $m = q = 0$; 对于铁磁相, $m \neq 0$, $q \neq 0$; 对于自旋玻璃态, $m = 0$, $q \neq 0$. 算出来的理论相图 19.3.6(a) 同实验得到的图 19.3.6(b) 定性上一致.

零场时的交流磁化率可以表达成涨落关联的形式

$$\chi(T) = \frac{1}{k_{\text{B}}T}\sum_{ij}\left(\langle S_iS_j\rangle - \langle S_i\rangle\langle S_j\rangle\right). \tag{19.3.18}$$



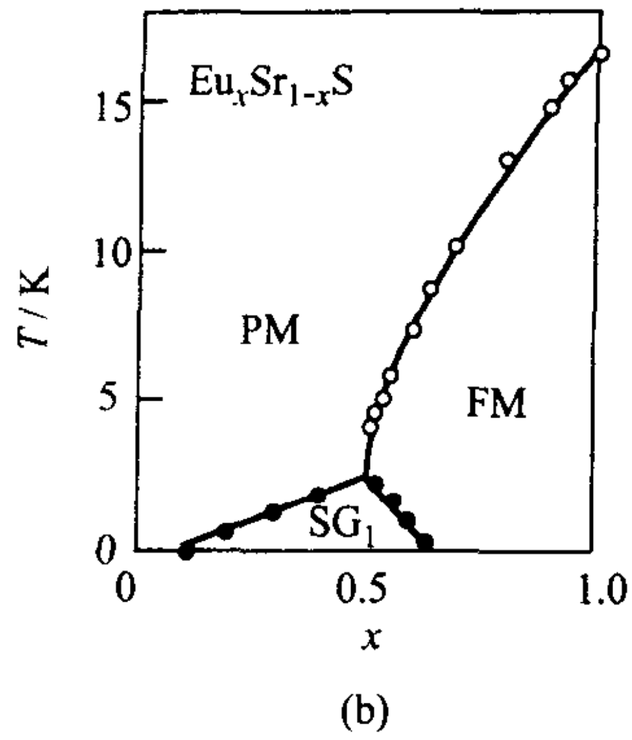


图 19.3.6 磁性合金的相图. (a) 无规键合 Ising 模型的摹本对称性平均场理论的结果; (b)Eu_xSr_{1-x} 的实验结果. 引自 M.Maletta , P.Convert. Phys. Rev. Lett., 1979, 42: 108

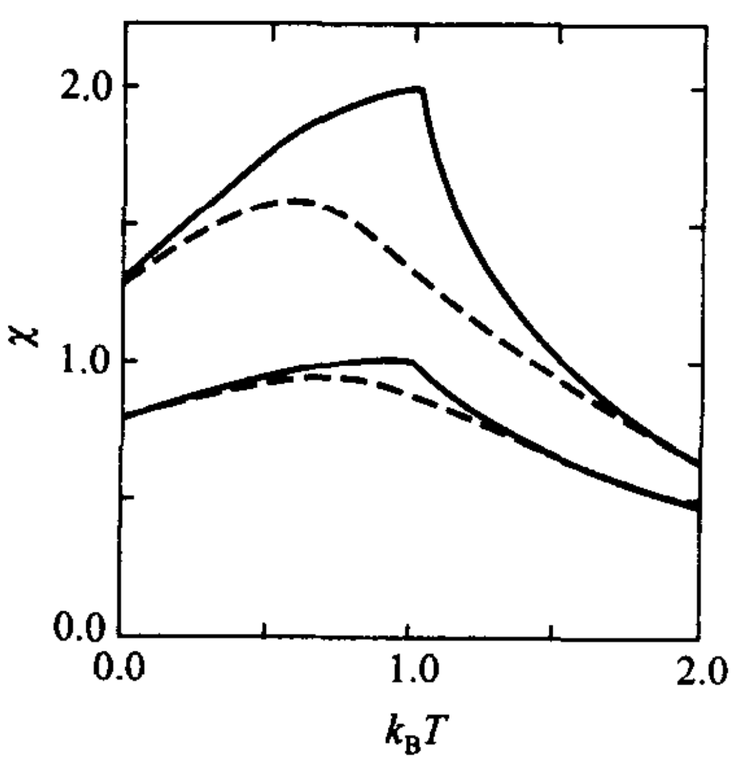


图 19.3.7 SK 模型中作为温度函数的微分磁化率. 实线对应 $H=0$, 虚线对应 $H=0.1J_0$; 下面的曲线对应 $J_0/\Delta=0$, 上面的曲线对应 $J_0/\Delta=0.5$. 引自 D.Sherrington, S.Kirkpatrick. Phys. Rev. Lett., 1975, 35: 1792

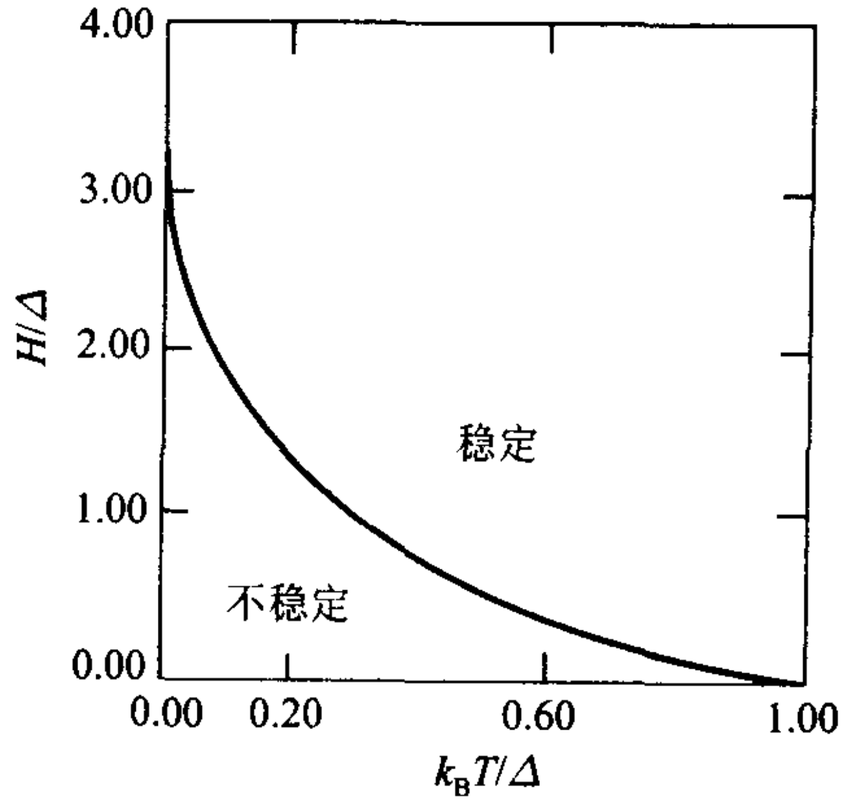


图 19.3.8 H–T 相图说明了 $J_0=0$ 时 SK 解的稳定性限制条件. 引自 J.R.L.de Almeida, D.J.Thouless. J Phys. A, 1978, 11: 983

SK 通过计算把它表成 $q(T)$ 的函数,

$$\chi(T)=\frac{\chi_0(T)}{1-J_0\chi_0(T)}, \tag{19.3.19}$$

其中 $\chi_0(T)=(1-q(T))/k_BT$. SK 在 Hamilton (19.3.1) 式中加入外场 H, 通过计算给出了 $\chi(T)$ 对外场的依赖关系. 图 19.3.7 显示计算得出的在 $J_0/\Delta=0$ 与 0.5,

和有外场 $H = 0.1\Delta$ 与没有外场时的磁化率行为. 在零场中磁化率曲线上有一个尖峰, 在直流外场中尖峰变宽并向下移动. 这些特征与实验结果符合得很好.

SK 模型提供了一个可与实验比较的理论方案. 预期的相图能用真实的自旋玻璃态材料模拟, 计算出的磁化率同测量结果定性地吻合. 然而 SK 模型还存在一些问题. 一个严重的缺点是熵在 $T = 0$ 时为负值, 这是非物理的结果. 其它的一些困难也十分明显, 比如解 $q = 0, T > T_{\mathrm{f}}$ 和 $q \neq 0, T < T_{\mathrm{f}}$, 自由能成为极大值; 另外 $q = 0$ 的解, 如果在温度低于 T_{f} 时解析连续, 则比 $q \neq 0$ 的自旋玻璃态有更低的自由能. 这些结果与传统的二级相变抵触. 一个关于 SK 模型的解的详细分析显示, 无论是自旋玻璃态还是铁磁相在低温时都是不稳定的. 这种行为如图 19.3.8 所示, 图中的 H–T 曲线给出了 SK 解的稳定性限制条件. SK 模型的非稳定性植根于摹本对称性方案. 如前所述, 所有的摹本都取作不可区分的, 即 $q_{\alpha\beta} = q$. 这种假设导致了平均场近似下的 EA 模型的不正确解. 尽管存在这些困难, 在图 19.3.8 的非稳定线以上 EA 解仍然是正确的. 然而, 对于许多其它的实验测量, 如比热、磁化等, 这种不稳定性将导致 SK 模型不再适用, 因此需要有更精细的模型来描述冻结自旋玻璃的微妙性质. 一个合理的途径是将摹本对称性破缺纳入这个理论. 在这个方案中, 对称性要求 $q_{\alpha\beta} = q$ 被放弃. 经过一系列努力, 一个正确的处理方法最终被 Parisi(1979) 所找到①.

§19.4 金属–非金属转变

在前面的章节里, 我们曾经讨论了无序引起的金属 – 非金属转变 (Anderson 转变) 和电子关联引起的转变 (Mott 转变). 这里涉及电子扩展态 $\rightleftharpoons$ 定域态的转变. 由于电子遵循不确定关系 $\Delta x \Delta k \sim 1$, 因而位形空间的定域 – 退定域的转变, 就对应于动量 (或波矢) 空间的遍历 – 非遍历的转变, 其中电子的 Fermi 面起了波矢空间分厢化的作用. 金属 – 非金属转变涉及了电子系统, 显然受量子力学规律的统辖. 一般将相变分为两类: 一类是通常的热力学相变, 在非零温下进行, 尽管相互作用要用量子力学来描述, 但是相变的实现还是要靠经典的热涨落; 另一类相变是在零温下进行的, 通过改变压力、组分或磁场来达到相变点, 相变的实现依靠的是由不确定关系决定的量子零点涨落. 金属 – 非金属相变既可以在非零温进行, 这是通常的情况; 也可以在零温下进行, 如 13.1.1 节所描述的理想化的 Mott 转变, 这就是量子相变. 虽然零温不可能在实验室中真正实现, 但可以从接近零温的情况进行外推, 而且容许进行较严格的理论处理. 因而量子相变的研究在凝聚态物理中还是有其重要性的, 有些推论不仅适用于接近零温的情形, 甚至对较宽的温区内的物性

① 参见 G.Parisi. Phys. Lett. A, 1979, 73: 203; J Phys. A, 1980, 13: L115, 1101, 1887.

问题也富有启发性. 本节首先介绍了金属 – 非金属转变的经验规律, 进而讨论了 Wigner 转变, Mott 转变, 和电子关联对 Anderson 转变的影响.

§19.4.1 半经验判据

这里首先介绍金属–非金属转变的两个重要的半经验判据, 即 Goldhammer-Herzfeld(GH) 判据 (1927) 与 Mott 判据 (1952), 并阐明它们之间的相互联系. Goldhammer-Herzfeld 判据用以区分周期表中的诸元素是金属还是非金属. 他们的观点集中在密度变化可以导致原子中的电极化率 α_{m}（摩尔极化率）的改变. 当物质的密度达到临界值使得 $\alpha \to \infty$ (即 $\varepsilon \to \infty$) 时, 原先束缚在原子内部的所有价电子一下子都离域化了, 从而使绝缘体转变为金属.

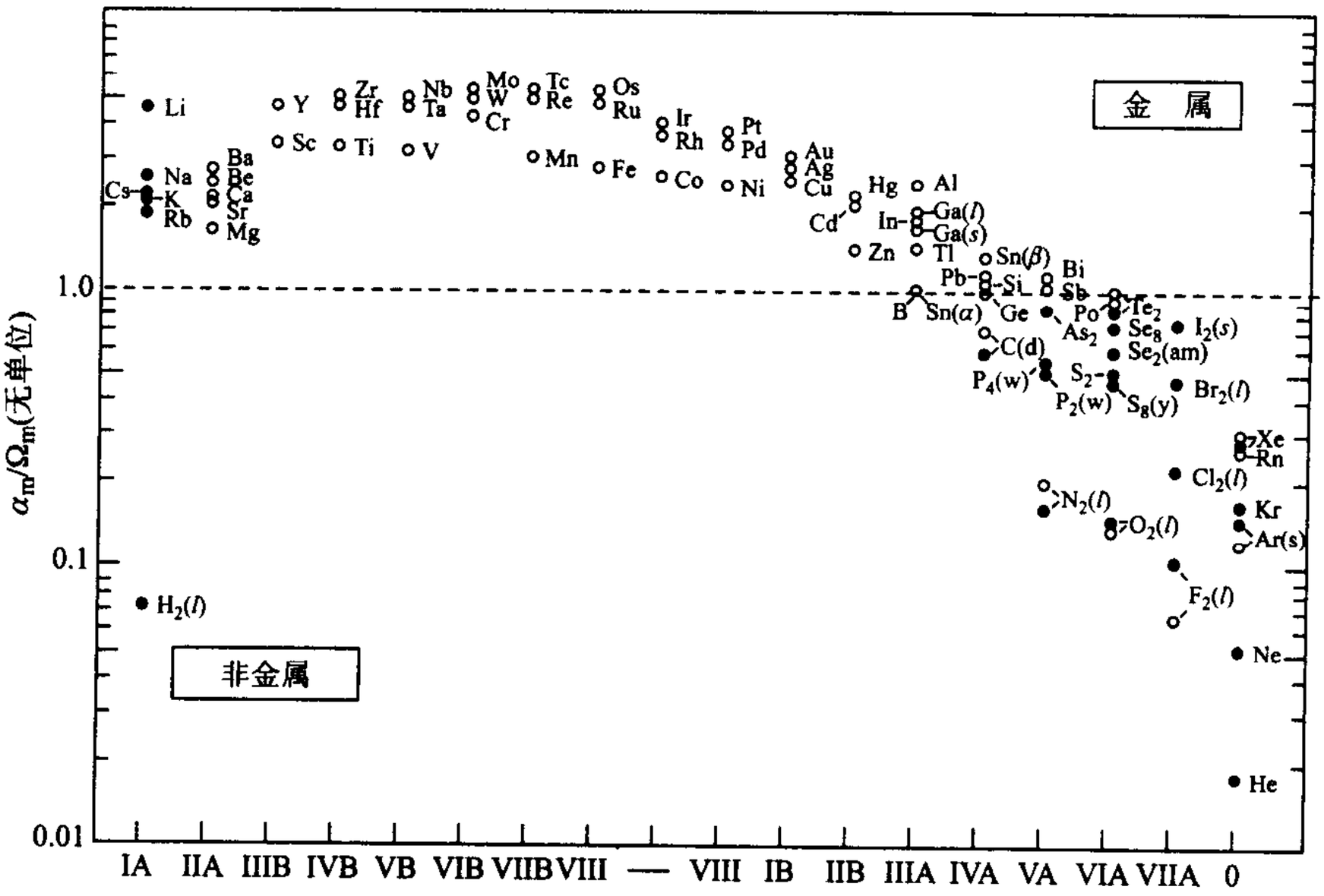


图 19.4.1 周期表中的一些元素 $\alpha_{\mathrm{m}}/\Omega_{\mathrm{m}}$ 值的数据 (其中黑点代表 α_{m} 与 Ω_{m} 都有实测值的元素, 空圈代表的元素只有 Ω_{m} 的实测值, 而 α_{m} 值是理论估算的). 引自 P.P.Edwards, et al., 见文献 [12]

GH 判据采用了电介质的 Clausius-Mossotti 关系式来理解这一突变的物理本质, 即

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{\alpha_{\mathrm{m}}}{\Omega_{\mathrm{m}}}, \tag{19.4.1}$$

这里的 n 是折射率 ($n=\sqrt{\varepsilon}$, 若 $\mu=1$), $\alpha_{\mathrm{m}}=\frac{4}{3}\pi N\alpha$ 为摩尔极化率 (N 是 Avogadro 常数), 而 Ω_{m} 为摩尔体积.

按照这一判据, 当 $\alpha_{\mathrm{m}}/\Omega_{\mathrm{m}}=1$ 时, $n^2-1=n^2+2$, 这意味着高频介电常数 $\varepsilon\to\infty$, 原先准弹性地束缚在原子内的价电子突然全部离域化形成了自由电子海, 相应地出现了非金属向金属的转变. 图 19.4.1 显示了一些元素的相关数据, 用来说明这一判据大体上区分了金属与非金属元素.

Mott 判据是从金属态出发的. 如果在 Fermi 海中存在一个带正电的杂质原子, 自由电子受到 Coulomb 势的作用产生了对正电荷的屏蔽效应, 使得杂质与电子的相互作用由 Coulomb 势变为汤川 (Yukawa) 势

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\exp(-\lambda r).$$

如果自由电子的浓度为 n, 则按照半经典的 Thomas-Fermi 理论, 有

$$\lambda^2\approx\frac{4me^2n^{\frac{1}{3}}}{\hbar^2}.$$

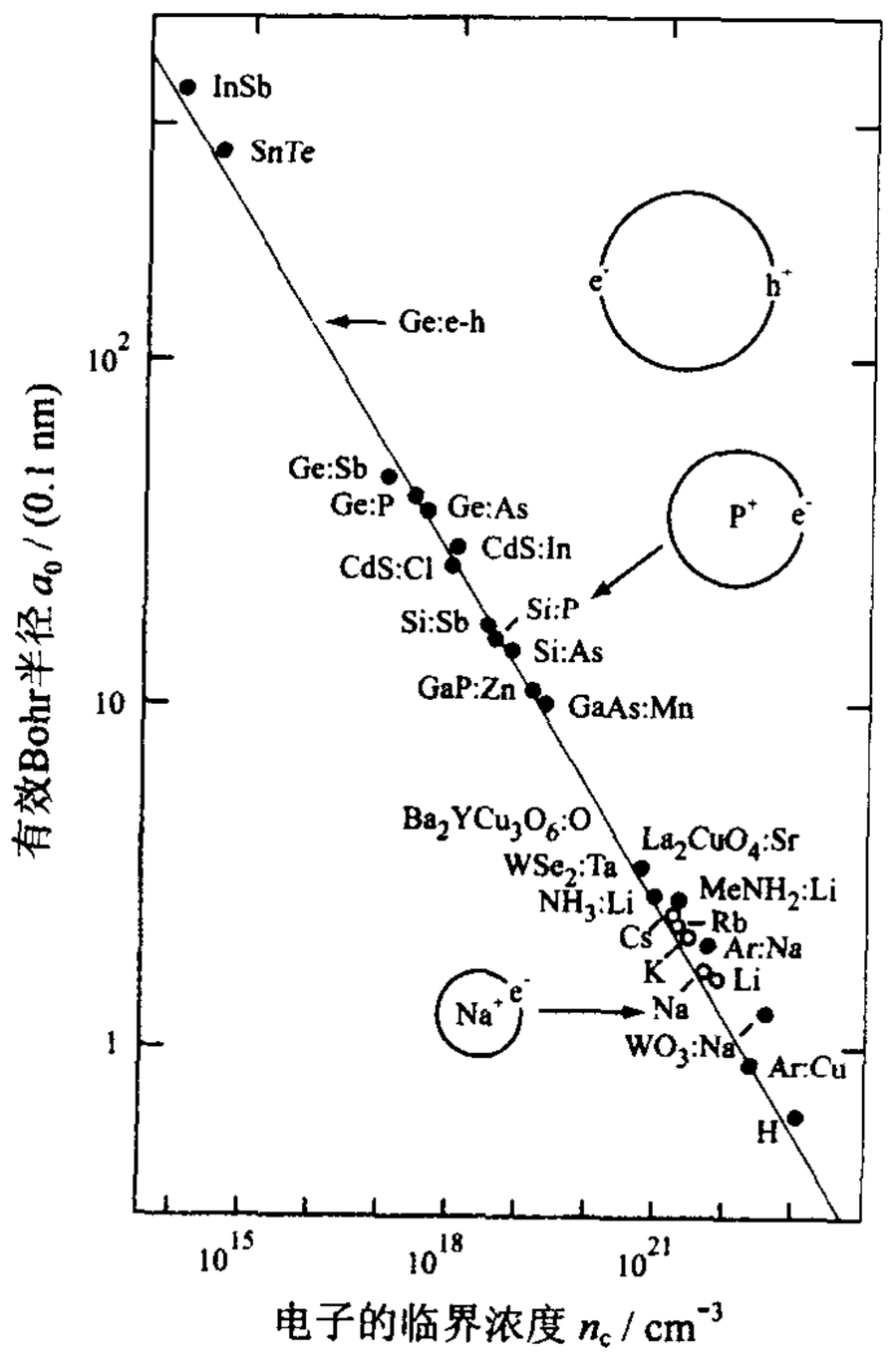


图 19.4.2 同材料的有效 Bohr 半径 a_0 与临界电子 n_{c} 的关系. 直线为 Mott 判据. 引自 P.P.Edwards, et al., 见文献 [12]

通常的 Coulomb 势足以束缚住一个电子. 氢原子的最低能态的半径为 Bohr 半径 $a_0=\hbar^2/me^2$. 如果屏蔽半径 $1/\lambda$ 小于 a_0, 则这一能态也束缚不了电子. 因而

金属 – 非金属转变的分界线为

$$\lambda^{-1} \sim a_0,$$

即

$$n_{\rm c}^{1/3} a_0 \sim 0.25,$$

这里的 $n_{\rm c}$ 为临界电子浓度. Mott 判据的主要依据在于半导体中杂质态和空穴 – 电子对的一些数据. 这一判据也可推广到一些其它的材料 (参看图 19.4.2), 当然对这里的具体数值, 无需太认真去对待.

我们也可以从另一个角度来察看 Mott 判据. 如果从绝缘态出发, 电介质中的 Coulomb 势可表示为

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r},$$

这里的 ϵ 是介质的有效介电常数. 当 $n = n_{\rm c}$ 时, $\epsilon \to \infty$, 当然有效电子浓度取决于材料中相邻原子的间距. 这样就将 Mott 判据与 Goldhammer-Herzfeld 判据联系起来了. 如果从后者出发来推算 $n_{\rm c}$ 值, 仅需将数值调整为

$$n_{\rm c}^{1/3} a_0 = 0.38$$

即可.

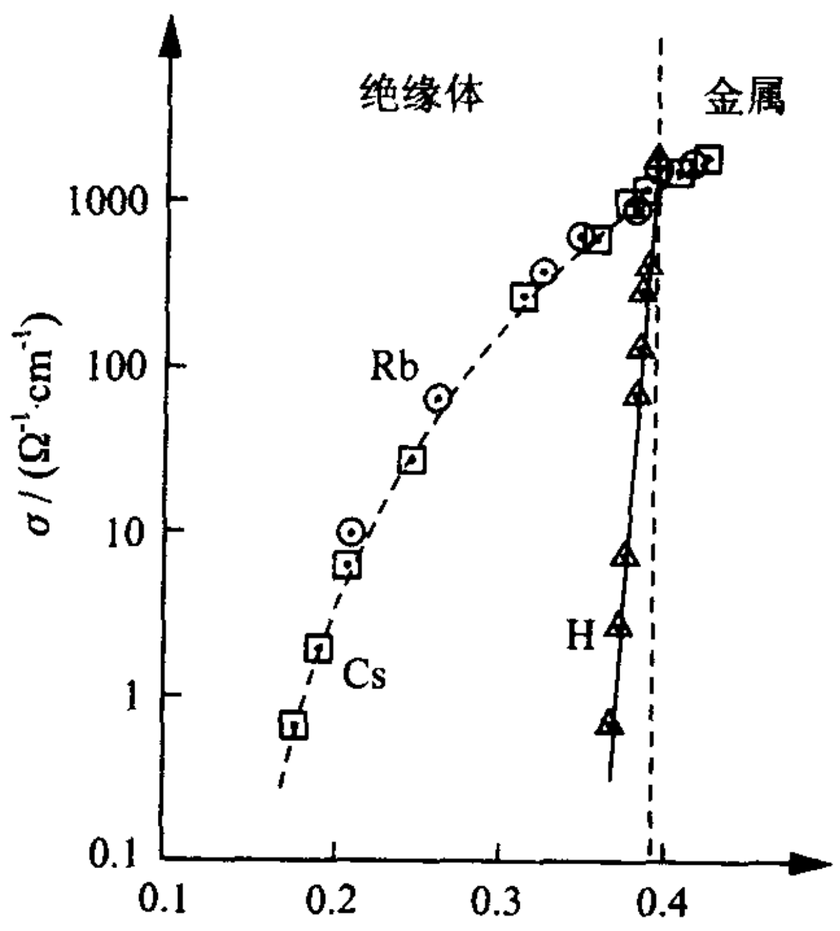


图 19.4.3 液态 Cs,Rb 与 H 中电导率与 Mott 参量 ($n^{1/3}a_0$) 的关系. 引自 P.P.Edwards, et al., 见文献 [12]

碱金属 (如 Ce,Rb 等) 液体中的金属 – 非金属转变早有实验证据, 而近年来在高温高压下发现了液态氢也存在类似的转变, 实验数据显示在图 19.4.3 之中. 可以看到转变都出现在 $n_{\rm c}^{1/3} a_0 = 0.38$ 处. 这也表明了这两个半经验判据的有效性和凝聚态氢与碱金属的相似性 (都处于周期表的第 I 族).

§19.4.2 Wigner 结晶

Wigner (1934, 1938) 指出, 对于一个低密度的电子系统, Coulomb 互作用与动能相比占优势, 所以电子有可能被局域在一个晶体点阵上. 处在该相的电子不再能在空间中自由运动, 而是被限制在格点上, 此时它们的量子力学零点运动也被限制在平衡位置附近作微小振动. 可以期望, 一个 Wigner 电子晶体的基态是绝缘的且具有长程磁序, 多数情况下可能表现出类 Néel 反铁磁序.

电子密度 $n = 3/4\pi {r_0}^3$ (r_0 为电子间平均间距的一半, 可写为 $r_0 = r_{\rm s}a_0$, a_0 为 Bohr 半径) 是决定金属中电子系统行为的一个重要参量. 由于电子动能与 ${r_0}^{-2}$ 成正比, 而电子间的 Coulomb 排斥势能则与 ${r_0}^{-1}$ 成正比, 从而可以推断: 在高密度情况下 $r_0 \sim a_0$, 电子动能占主导地位, Coulomb 势能可以忽略不计, 电子系统的行为类似于自由电子气; 而在低密度情况下, $r_0 \gg a_0$, Coulomb 排斥势能就超过动能而起关键作用, 为了降低 Coulomb 排斥势能, 电子将尽可能彼此远离, 从而定域化形成 Wigner 晶体.

下面我们采用凝胶模型来说明 Wigner 晶体的形成. 设想离子芯的正电荷弥散开来而均匀地分布于空间, 再具体考虑一个 Wigner-Seitz 元胞, 近似地把它视为球形, 并忽略其周围其它电中性元胞的影响. 这样一来, 计算元胞内距离中心为 r 的点上的电势, 就简化为一简单的经典静电学问题, 很容易直接计算得到

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{3e}{2r_0} - \frac{er^2}{2{r_0}^3}\right). \tag{19.4.2}$$

原胞中的势能 $E_{\rm p}$ 可以表示为两项的叠加: 一项为元胞中均匀分布正电荷背景的自作用能 $E_{\rm s}$, 表示为

$$E_{\rm s} = \frac{e}{2}\int_{r<r_0} 4\pi r^2 ne\varphi(r){\rm d}r = \frac{3}{5}\cdot\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}; \tag{19.4.3}$$

另一项为电子处于元胞中心 $r = 0$ 处与正电荷背景的相互作用能

$$E_{\rm i} = -e\varphi(0) = -\frac{3}{2}\cdot\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}. \tag{19.4.4}$$

由于电子是处于抛物线型的势阱中, 而电子的动能 (零点能) 使电子绕球心作来回振荡, 形成各向同性的谐振子. 而电子振荡的频率表示为

$$\omega = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m{r_0}^3}\right)^{1/2}, \tag{19.4.5}$$

因而元胞中电子的零点能可以表示为 (考虑三维振动)

$$E_{\rm k} = \frac{3}{2}\hbar\omega = \frac{3}{2}\frac{e\hbar}{(4\pi\epsilon_0 m{r_0}^3)^{1/2}}. \tag{19.4.6}$$

这样一来, 当 $r_0 \to \infty$, N 个电子的动能 $NE_{\rm k}$ 与 ${r_0}^{-3/2}$ 成正比, 而不是高密度情况下与 ${r_0}^{-2}$ 成正比. 这一结果表明, 动量空间中 Fermi 球的图像不再成立, 也意味着电子动量分布在 Fermi 面处阶跃式的突变已经消失.

如果采用原子单位制, 能量单位的 1/2 记为 Rydberg (简称为 Ry, 1 Ry $= 2.18\times10^{-18}$ J $= 13.61$ eV). 以 Ry 作为单位, N 个电子构成的 Wigner 晶体中能量为

$$N(E_{\rm i} + E_{\rm s} + E_{\rm k}) = N\left(-\frac{1.8}{r_{\rm s}} + \frac{3}{{r_{\rm s}}^{3/2}}\right)\ {\rm Ry}. \tag{19.4.7}$$

根据动能和势能的消长, 以及通常晶体熔化的经验数据, 可以求出 Wigner 晶体失稳的临界密度r_s约为 $20 \sim 100$.

很显然, Wigner 晶体是一个具有势能极小的电荷密度波态, Wigner 晶格破坏了 Hamilton 量的连续平移对称性. 因此, 存在一个临界温度, 对应着 Wigner 晶格的熔化, 即 Wigner 晶体转变为电子液体, 此时由于电子又可以自由运动了, 所以呈现金属性. 当从 Wigner 绝缘态变化到导电态时, 我们应该观测到热力学相变的发生. 在考虑有限温下的 Wigner 相变时, 定义一个平均 Coulomb 势与平均热动能的比

$$\Gamma \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s}/k_B T \tag{19.4.8}$$

对讨论问题是比较方便的. 当 $\Gamma > 155$ 时, 密度足够低, 电子结晶就可能发生.

尽管 Wigner 从理论上预言了三维情况下的体心立方 (bcc) 电子晶体, 但实验上却是 Grimes 和 Adams (1979) 首先观察到二维的电子晶体. 实验是在电子密度为 $n = 4.4 \times 10^8\ \mathrm{cm}^{-2}$, 温度为 T=0.42~0.46 K 的液氦表面上完成的. 改变温度, 可以得到熔化曲线. 图 19.4.4 中的相界由下式

$$\Gamma_m = \frac{\pi^{1/2} e^2 \rho^{1/2}}{k_B T} \sim 131 \pm 7 \tag{19.4.9}$$

决定.

事实上, 低维系统更有利于 Wigner 相变的发生. 这是由于平均动能作为密度的函数更快地趋近于零, 导致低维情况下定域化效应更强. 由于相空间受限制, 在低维情况下 Coulomb 互作用更强. 为了在实验上观测 Wigner 绝缘体, 我们还可通过外加强磁场来降低二维电子气体的有效维数, 因为强磁场可以把电子的运动限制在最低的 Landau 能级上. 在二维电子气中已经获得了强磁场下 Wigner 晶体的迹象. 实验上也通过不同的方法证实了 Wigner 晶体的存在, 比方说电导率或者时间分辨光致发光谱的测量. 必须指出, 当填充因子接近分数时, 观测中存在的问题是 Wigner 晶格接近于关联量子液体, 即量子 Hall 态. 图 19.4.5 是 GaAs/AlGaAs 异质结中二维电子气体在强磁场下的实验相图. 在点曲线以上系统处于关联电子液态, 点曲线以下则是 Wigner 晶格.

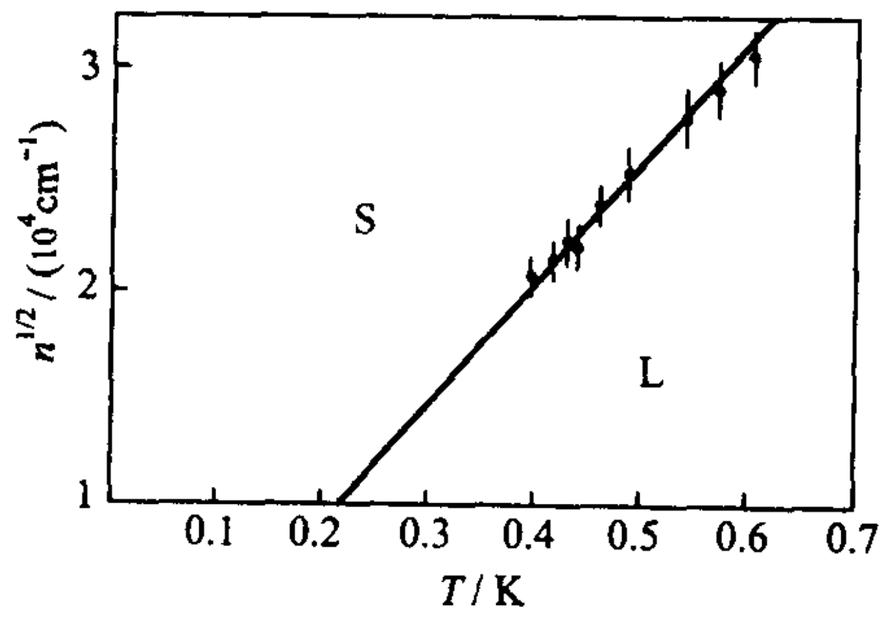


图 19.4.4 液氦表面二维电子系统的熔化曲线. 引自 C.C.Grimes, G.Adams . Phys. Rev. Lett., 1979, 42: 795

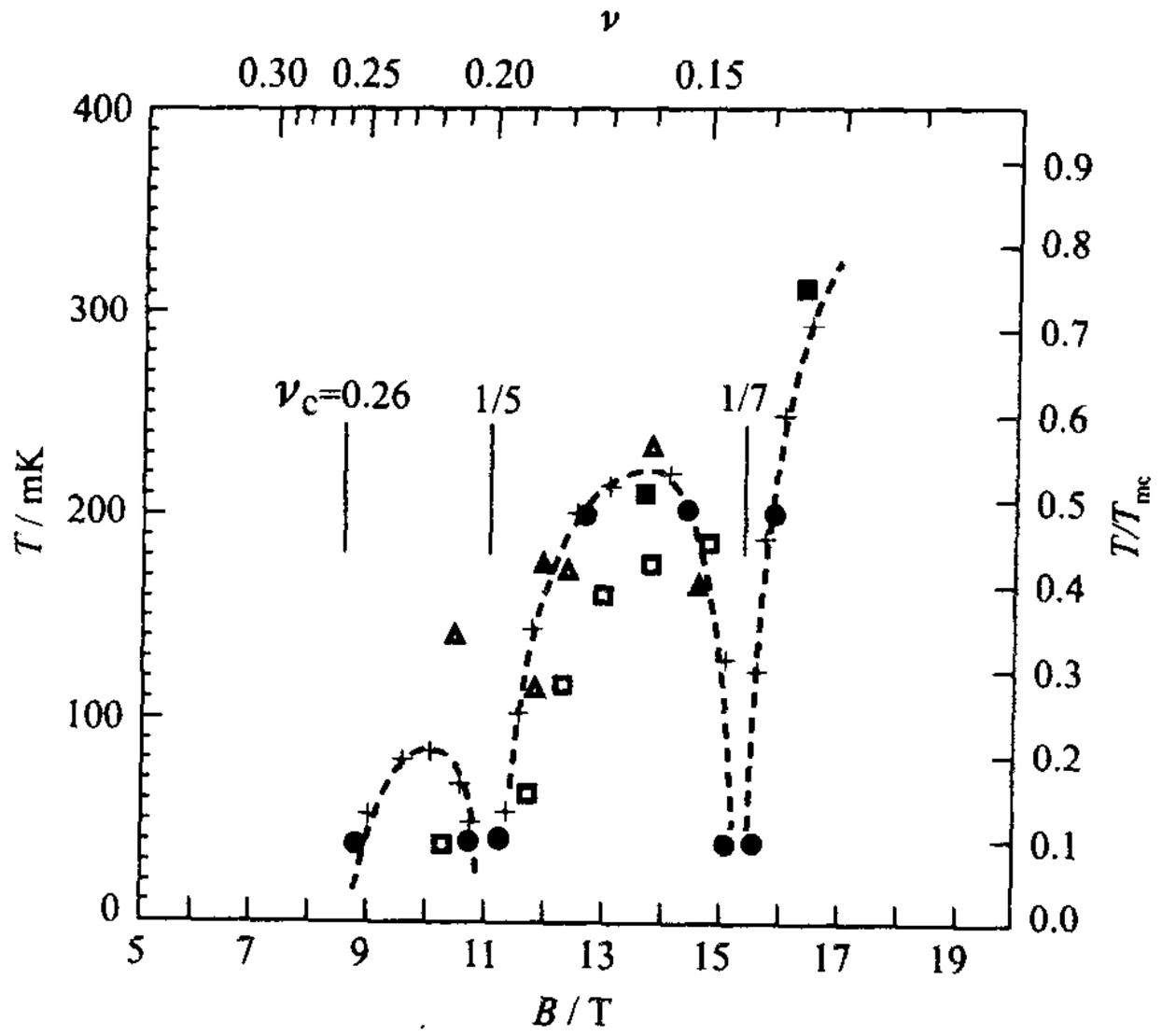


图 19.4.5 二维电子气的温度 T 和磁场 H 关系的相图, 填充系数就是每根磁通线上的电子数目. 引自 I.V.Kukushkin, et al. Europhys. Lett., 1993, 23: 211

§19.4.3 Mott 相变的 Gutzwiller 变分法及唯象处理

我们知道, 相对于无相互作用极限, Hubbard Hamilton 量中的关联能 U 不利于一个格点上的电子双占据. 在 Gutzwiller 的变分法中基态波函数可以近似地写为

$$|\Psi\rangle = \prod_i (1 - g n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}) |\Psi_0\rangle, \tag{19.4.10}$$

这里 $|\Psi_0\rangle$ 是非关联的自由电子基态波函数, 例如 Slater 行列式, g 是考虑到同一格点被电子双占据的概率减小所引入的变分参数. 直接地, $g = 0$ 时我们又回到非关联态, 该态正是在位排斥势 $U = 0$ 时的严格基态. 另一方面, $g = 1$ 对应于一个完全关联的波函数, 此时包含双占据格点的分量被抑制, 相当于 $U = \infty$ 的情形. 对于有限的排斥, 由于关联的效果正好是减少非关联态中双占据格点的数量, 因此我们有 $0 < g < 1$.

基态能量

$$E_0(g) = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \tag{19.4.11}$$

可以通过优化参量 g 来估计. 该推导过程满足变分原理, 从而给出了基态能量的上限. 在 Gutzwiller 的近似下, 利用 (19.4.10) 式, 对 Hubbard Hamilton 量求平均可

得

$$\frac{E_0}{N} = n_\uparrow q_\uparrow \varepsilon_\uparrow + n_\downarrow q_\downarrow \varepsilon_\downarrow + Ud, \tag{19.4.12}$$

这里 $n_\sigma = N_\sigma/N$, q_σ 是动量分布在 Fermi 面上的不连续值, $d = D/N$, $D = \sum_i \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$ 是双占据格点的平均数目, ε_σ 是非关联系统中每个自旋的平均动能. 对于一个原子只有一个电子的情况, 也就是能带半满的电子 – 电子强关联系统, 有 $n_\uparrow = n_\downarrow = 1/2$, $q_\uparrow = q_\downarrow = q$, 和 $\varepsilon_\uparrow = \varepsilon_\downarrow = \varepsilon_0 < 0$, 取极小值后可以得到

$$d = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{U}{U_c}\right), \ q = 1 - \left(\frac{U}{U_c}\right)^2, \ \frac{E_0}{N} = |\varepsilon_0|\left(1 - \frac{U}{U_0}\right)^2, \tag{19.4.13}$$

其中 $U_c = 8|\varepsilon_0|$. 这表明当互作用能 U 等于某一有限值 U_c 时, d, q 和 E_0 都变为零. 此时 Fermi 面上动量分布的不连续性消失, 最后导致一个金属 – 绝缘体相变. 实际上, 在临界强度 U_c 下, 所有的格点都是单占据的, 电子处于完全定域态.

如图 19.4.6 所示, Gutzwiller 的计算给出了动量分布的台阶函数. 可以严格证明, 随着关联的增加, 在 k_F 处动量分布的不连续性将降低. March (1979) 等人所建议的唯象处理与 Gutzwiller 理论相比, 在某些特征上是平行的①. 可以把单粒子占有数 $n(k)$ 在 Fermi 面上的跃变量 q 作为一般意义上的序参量. 在金属相, q 是个有限值, 而 $q = 0$ 表示绝缘态. U 是个可调参数, 当 U 接近于临界值 U_c 时, $q = 0$, 此时发生金属 – 绝缘体相变. 这意味着可将 Mott 相变视为在动量空间的遍历性破缺的相变. Fermi 面明确地划分动量空间的情形对应于非遍历相; 而 $q = 0$, 即分区界限消失的情形, 对应于遍历相.

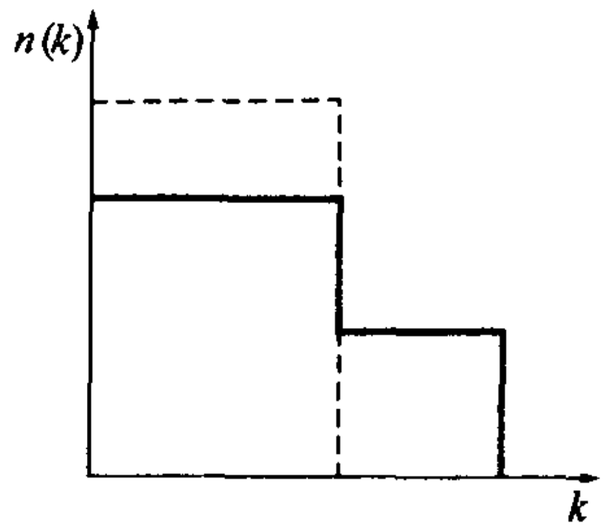


图 19.4.6 基态动量分布示意图. 点线表示自由电子气, 实线表示 Gutzwiller 关联波函数的结果

在 $q = 0$ 处将基态能量 $E(q)$ 展开为 q 的多项式, 得到

$$E(q) = E_0 + E_1 q + E_2 q^2 + \cdots \tag{19.4.14}$$

假设 E_1 的形式为

$$E_1(U) = \alpha(U - U_c), \tag{19.4.15}$$

这里假定 $\alpha > 0$, 而 $E_1(U_c) = 0$, 且 $E_2(U_c) > 0$. 能量的极小值由 $\partial E/\partial q = 0$ 决定, 可得

$$E_1 + 2E_2 q + \cdots = 0. \tag{19.4.16}$$

对于非常小的 q, 即接近于发生金属 – 绝缘体相变时, 可得

$$q = -\frac{E_1}{2E_2} = Q\left(1 - \frac{U}{U_c}\right), \ Q = \frac{\alpha U_c}{2E_2}. \tag{19.4.17}$$

①N.H.March, M.Suzuki, M.Parrinello . Phys. Rev. B, 1979, 19: 2027.

将 q 代入 (19.4.14) 式, 有

$$E_{min} = E_0 + (-\alpha U_c Q + E_2 Q^2)\left(1 - \frac{U}{U_c}\right)^2. \tag{19.4.18}$$

金属态和绝缘态的能量差为

$$\Delta E = (-\alpha U_c Q + E_2 Q^2)\left(1 - \frac{U}{U_c}\right)^2. \tag{19.4.19}$$

又有

$$d = \frac{\mathrm{d}(\Delta E)}{\mathrm{d}U} = -\frac{2}{U_c}(-\alpha U_c Q + E_2 Q^2)\left(1 - \frac{U}{U_c}\right). \tag{19.4.20}$$

q, ΔE 和 d 对 $1 - U/U_c$ 的依赖关系和 Gutzwiller 的变分计算结果基本是等价的.

更进一步的讨论可以得到金属 – 绝缘体相变时的自旋磁化率. 设外加磁场为 h, 则可以把能量函数写为

$$E(m,q) = E_0(m) + am^2 + E_1 q + E_2 q^2 + bqm^2 - hm, \tag{19.4.21}$$

求能量的极小值, 即 $\partial E(m,q)/\partial m = 0$, 得到

$$2am + 2bqm = h. \tag{19.4.22}$$

于是自旋磁化率为

$$\chi = \frac{m}{h} = \frac{2}{a(U) + bq}. \tag{19.4.23}$$

当 $U \to U_c$ 时, $q \to 0$. 如果 $a(U)$ 趋于零的速度可与 $1 - U/U_c$ 相比或更快的话, 可得

$$\chi \propto \frac{1}{1 - U/U_c},$$

表示自旋磁化率在临界强度处发散.

§19.4.4 电子玻璃态

在第八章我们已经研究了无互作用电子在无规势场中运动的行为以及从而产生的定域化现象. 然而在无序固体中局域电子的空间分布势必要受到电子之间的长程 Coulomb 排斥势的影响. 这将造成 Fermi 面附近单粒子态密度的损耗. 零温下 Fermi 面上的态密度变为零, 但其它地方并不为零. 这被称为 Coulomb 能隙, 在低温下它将导致对 Mott 的变程跳跃电导的 $T^{1/4}$ 关系的偏离, 因为这一关系是在假定 Fermi 面附近的态密度为常数, 且忽略了电子间互作用的条件下导出的.

电子互作用和无序性的相互影响在金属 – 绝缘体相变中的绝缘相这一边表现得极为明显. 无论实验还是理论研究都表明, 这种相互影响将导致软 Coulomb 能

隙的形成, 而这与电子的玻璃化行为相关. Efros 和 Shklovskii (1975) 的经典工作阐明了该行为的一些基本特征①. 对于局域电子系统, 一个简化的不考虑自旋的 Hamilton 量可写为如下形式

$$\mathcal{H}=\sum_i \varepsilon_i n_i+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}}n_i n_j, \tag{19.4.24}$$

这里 n_i 是占有数, 等于 0 或 1, ε_i 是在位能, ϵ 是相对介电常数, r_{ij} 是格点 i 和 j 间的距离. 实现这种系统的一个极好例子是轻掺杂的补偿半导体的杂质能带, 此时无序来源于杂质在基质格点上的无规分布.

可以合理地引入单格点激发能如下,

$$E_i=\varepsilon_i+\sum_j\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}}n_j. \tag{19.4.25}$$

零温下, 当 $E_i<\mu$ 时, $n_i=1$; 而当 $E_i>E_{\rm F}$ 时, $n_i=0$, 这里 $E_{\rm F}$ 是 Fermi 能. 系统的基态还应该满足另一条件. 对于 i 和 j 两个格点, 它们分别对应于基态下占据和未占据的状态, 电子从 i 格点转移到 j 格点将引起系统能量的增加, 能量增量为

$$\Delta E_{ji}=E_j-E_i-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}}>0, \tag{19.4.26}$$

其中最后一项描述产生的电子 – 空穴对之间的吸引势, 正是这个吸引势导致 Coulomb 能隙的出现. 在基态下任意两个被 Fermi 能级隔开的能级 E_i 和 E_j 都应满足上面的不等式.

现在我们可以证明, 在 Fermi 面上态密度 $g(\varepsilon)$ 将等于零. 假定 $g(E_{\rm F})=g_0$, 考虑以 Fermi 能级为中心的宽度为 ε 的一个能量间隔. 对于这样一个间隔, 两个态之间的平均距离由条件 $g_0R^3\varepsilon\approx 1$ 决定, 结果等于 $(g_0\varepsilon)^{-1/3}$. 如果 $\varepsilon\ll\Delta=e^3g_0^{1/2}/(4\pi\epsilon_0\epsilon)^{3/2}$, 则态的互作用能 $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon R=(e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon)(g_0\varepsilon)^{1/3}$ 将超过 ε, 使得不等式 (19.4.26) 不可避免地失效. 于是态密度为常数的假定与不等式 (19.4.26) 相矛盾, $|E-E_{\rm F}|<\Delta$ 处的 $g(\varepsilon)$ 应随着 $E-E_{\rm F}$ 的减小而减小, 并最终在 Fermi 面上等于零.

可以考虑这样的情况, 对于任何 $\varepsilon<\Delta$, 能量间隔在 ε 之下的两个态的平均作用能 $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}$ 都具有 ε 的量级. 基于这个条件, 可以得出 Fermi 面附近的一个自洽的态密度表达式. 换句话说, 在间隔 ε 内的两个态之间的平均距离应为 $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon\varepsilon$ 的量级, 即 $g(\varepsilon)(e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon\varepsilon)^3\varepsilon\approx 1$, 因此 $g(\varepsilon)\approx[(4\pi\epsilon_0\epsilon)^3/e^6]\varepsilon^2$. 对于二维情形, 相同的推导可以给出 $g(\varepsilon)\approx[(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2/e^4]|\varepsilon|$. 最终我们可以给出 d 维系统的态密度的一般公式为

$$g(E)\propto|E-E_{\rm F}|^{d-1}. \tag{19.4.27}$$

① A.L.Efros, B.I.Shklovskii. J Phys. C, 1975, 8: L49; A.L.Efros. J Phys. C, 1976, 9: 2021.

该式真实地刻画了 Coulomb 能隙的特征. Coulomb 能隙是个“软”能隙, 也就是说当 $E = E_{\mathrm{F}}$ 时该能隙消失. 它是由长程 Coulomb 力产生的, 所以应与由短程力引起的 Hubbard 能隙区分开来. 仅在一个格点上只有一个电子的情况下, Hubbard 能隙才会把一个满带和一个空带隔开. 这与当前的模型不同, 约束条件 $n_i = 0$ 或 1 使得化学势只能存在于较低的 Hubbard 能带.

在正方格子及简立方格子上, 基于时间平均 Monte-Carlo 方法的数值计算可以显示出 Coulomb 能隙①. 图 19.4.7 给出二维和三维系统中的单粒子态密度. 从中可以清楚地看到 Coulomb 能隙. 应该注意到, 低温下单粒子激发不像上面考虑的那样是裸的, 而更可能是电子极化子. 若在某一格点上加入一个电子, 则近邻的电子受到排斥, 而系统将发生弛豫, 从而产生极化云. 极化子产生的 Coulomb 能隙显然要比裸激发产生的能隙窄.

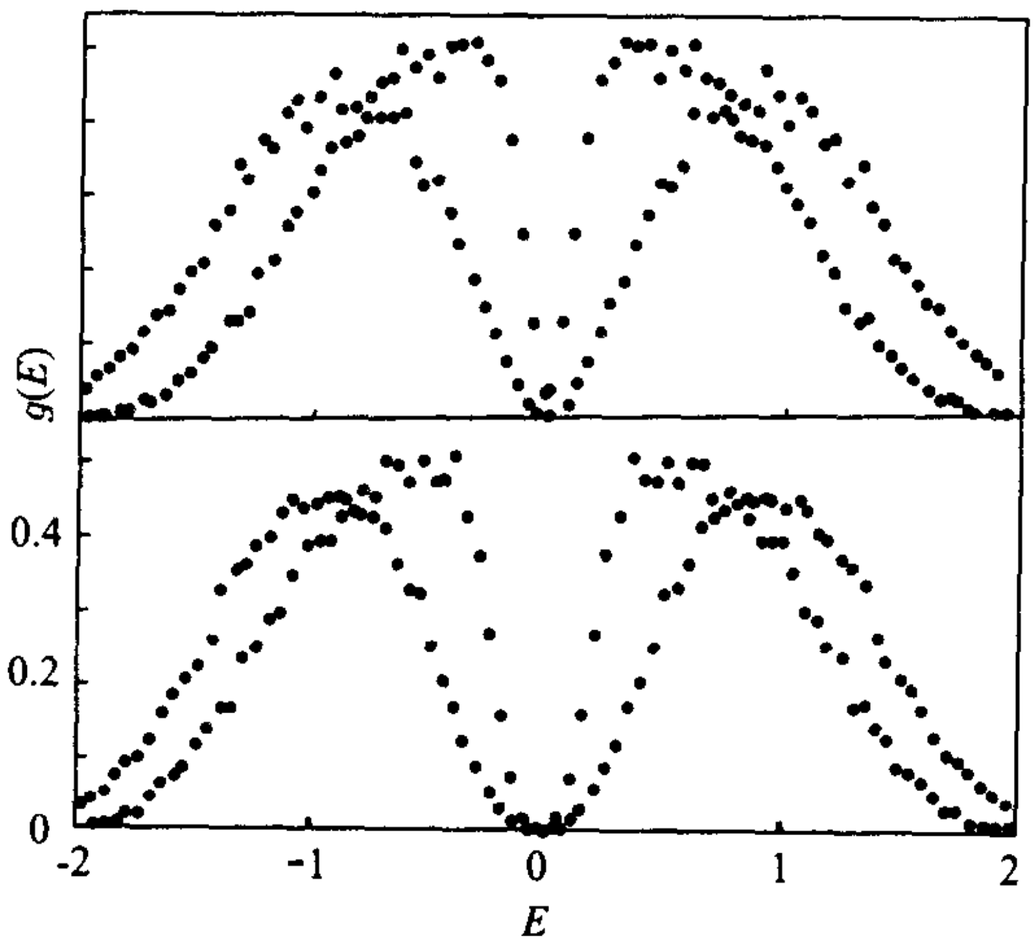


图 19.4.7 二维和三维系统中单粒子态密度. 方块代表裸激发, 而十字代表极化子. 引自 J.H.Davies, P.A.Lee, T.M.Rice. Phys. Rev. Lett., 1982, 49: 758

Coulomb 能隙是系统基态的特征, 因此仅在零温下才严格存在. 对于无互作用的系统, 随着温度的升高, 态的占据情况将发生变化, 但能量不变; 有互作用时, 一个态的占据情况发生变化, 将会改变其它所有态的能量, 结果态密度和其它态的占据情况都要发生变化. 有限温必定会对 $g(E)$ 产生影响. 二维情况下的数值计算结果见图 19.4.8. 在最下面那个图中, $T = 0.05\ \mathrm{K}$, $g(E)$ 有一个明确的能隙. 随着温度的升高, 能隙逐渐消失. 当 $T = 0.5\ \mathrm{K}$ 时根本就没有能隙了. Coulomb 能隙的消失

①详细讨论见 J.H.Davies, P.A.Lee, T.M.Rice. Phys. Rev. Lett., 1982, 49: 758; Phys. Rev. B, 1984, 29: 4260.

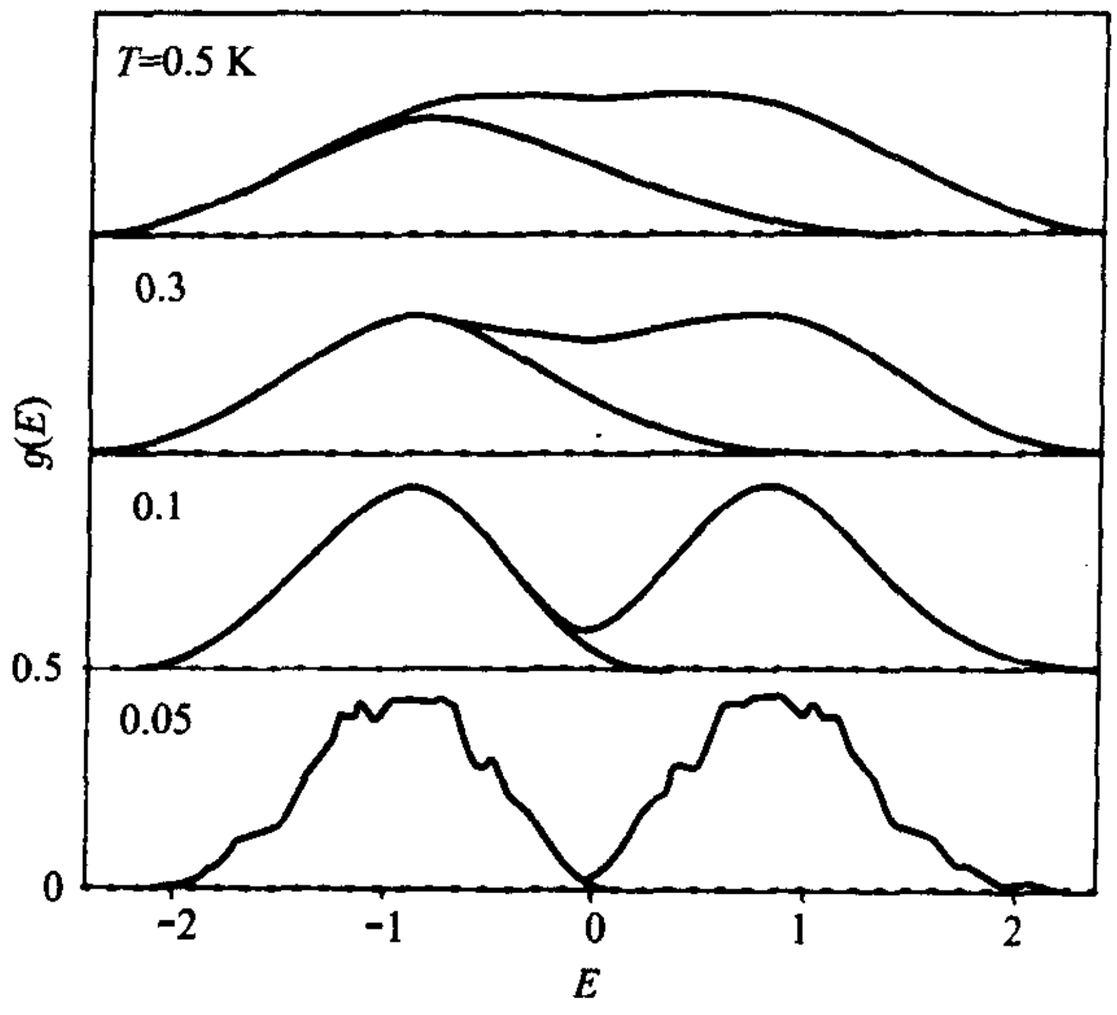


图 19.4.8 二维系统中不同温度下裸的单粒子态密度, 每种情况下较低的曲线表示占据态的态密度. 引自 J.H.Davies, P.A.Lee, T.M.Rice. Phys. Rev. Lett., 1982, 49: 758

发生在 $T = 0.3$ K. 这有点像相变温度. 实验上, 往 Si 中掺入 1% 施主杂质, 则在金属 – 绝缘体相变处, 近邻杂质之间的 Coulomb 能量的典型值是几个 meV, 因此在 10 K 温度以下 Coulomb 能隙应该相当重要.

可以确认, 基态表现出典型的玻璃化行为. 把格气 Hamilton 量 (19.4.23) 式改写为 Ising 形式是有意义的. 令 $\sigma_i = n_i - 1/2$, 我们得到半满带的 Hamilton 量如下

$$\mathcal{H} = \sum_i \varepsilon_i \sigma_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}} \sigma_i \sigma_j, \tag{19.4.28}$$

其中势能分布在能量零点附近. 在这种形式下 Hamilton 量相当于一个置于无规场中的, 但是具有长程反铁磁互作用的 Ising 模型. 这可与 Ising 自旋玻璃模型类比, 所以对自旋玻璃有效的方法在这里也可以使用. 比如, 参照自旋玻璃可以定义一个修正序参量为

$$q = 2\langle [\langle \sigma_i \rangle_t - \sigma_{i0}]^2 \rangle_S, \tag{19.4.29}$$

其中 t 表示对时间求平均, S 表示对样品求平均, σ_{i0} 是无互作用时 i 格点上自旋的平均值. 在低温下序参量 q 不等于零说明发生了玻璃化转变.

平均场方法曾经被用来研究三维情况下具有局域 Coulomb 互作用的电子系统的性质[①]. 通过求解平均场可以得到大量亚稳态. 先加热系统, 然后慢慢冷却使其

[①] M.Grünewald, et al. J Phys. C, 1982, 15: L1153.

进入能量较低的亚稳态的目的也已经实现. 跟自旋玻璃相似, 比热、磁化率和序参量的计算结果都很好地证实存在电子玻璃化转变.

通过对高迁移率二维电子气的一系列实验研究, 人们发现在强磁场下存在金属 – 绝缘体相变. 根据无序度的大小可知电子的定域化有三种可能的动力学机制: 首先, 对于清洁系统形成电子晶体; 其次, 在中等无序度下形成玻璃化的电子固体; 最后, 在无序占主导地位的系统中形成 Anderson 型的单粒子定域化. 若考虑系统为玻璃相, 则输运性质的实验结果可以用量子理论很好地解释①.

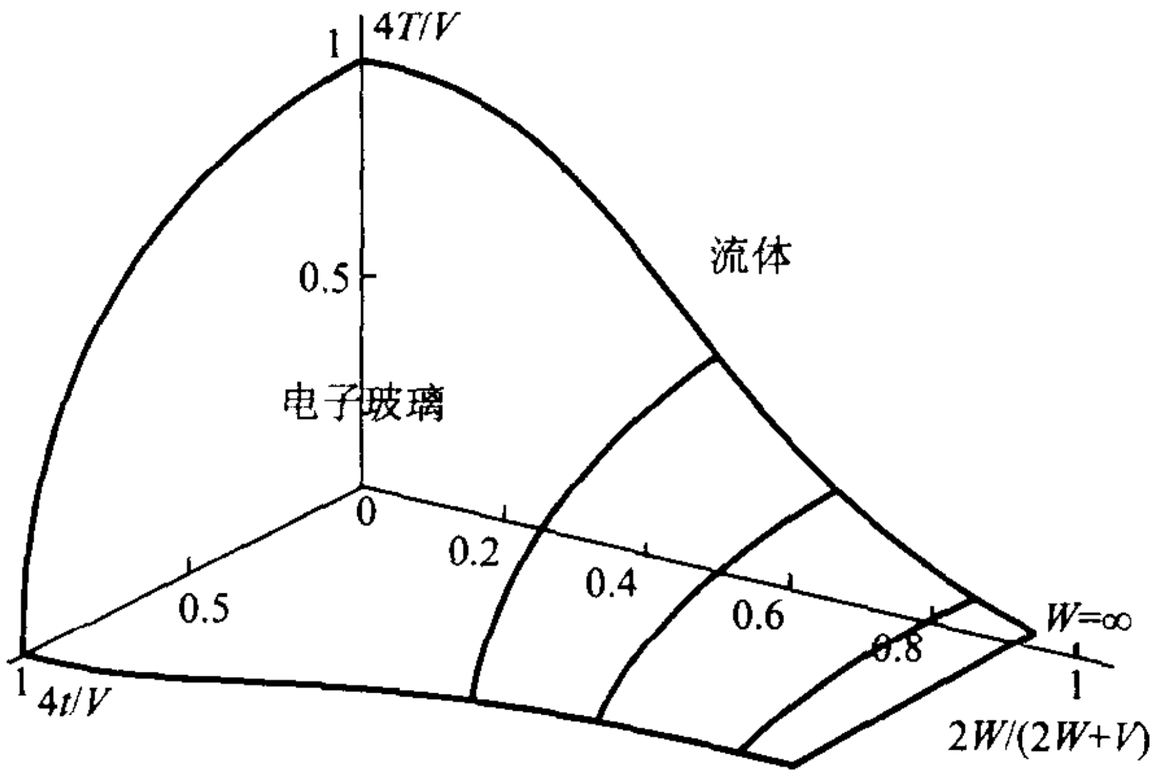


图 19.4.9 以温度 T、无序强度 W、以及跃迁矩阵元 t 为坐标的相图. 引自 A.A.Pastor, V.Dobrosavljevie. Phys. Rev. Lett., 1999, 83: 4642

为研究玻璃化行为与 Coulomb 能隙之间的明确关系, 以及对金属 – 绝缘体相变的影响②, 可以采用一个简单的晶格模型, 其 Hamilton 量为

$$\mathcal{H}=\sum_i \varepsilon_i n_i-\sum_{ij} t_{ij}c_i^{\dagger}c_j+\sum_{ij} V_{ij}n_i n_j, \tag{19.4.30}$$

其中 t_{ij} 是跃迁矩阵元, V_{ij} 是格点电子间的排斥能. 与实际 Coulomb 排斥互作用相比, 如果假定在包含 z 个近邻的体积内互作用能都相同, 即 $V_{ij}=V$, 则用所谓的动力学平均场理论进行分析最为简单. 尽管如此, 如果我们认为配位数 $z\gg 1$, 则仍然可以得到电子玻璃的大部分定性特征. 按照这个模型可以证明, 一般形式的 Coulomb 能隙正是玻璃化冻结的直接结果. 玻璃相可以用大数目亚稳态的出现来确认, 还可以通过摹本对称性破缺的不稳定性显示出来. 作为遍历破缺的结果, 可以发现在 $T=0$ K 时, 零场冷却 (ZFC) 压缩率等于零; 相反, 在场冷 (FC) 情况下它保持为有限值. 从模型 (19.4.30) 式得到的更重要的结果是在 $T=0$ K 时量子涨

①U.Wulf, J.Kucera, E.Sigmund. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 2993.
②A.A.Pastor, V.Dobrosavljevie. Phys. Rev. Lett., 1999, 83: 4642.

落可以导致玻璃熔化. 若取跃迁矩阵元 $t_{ij} = t$、无序强度为 W, 则理论上的相图如图 19.4.9 所示.

参考文献

[1] Palmer R G. Broken ergodicity. Adv. Phys., 1982, 31: 669

[2] Anderson P W. Amorphous systems, in Ill-Condensed Matter, Les Houches, Balian R, et al. (eds.) Amstadam: North-Holland, 1979

[3] Gonzalo J A. Effective Field Approach to Phase Transitions and Some Applications to Ferroelectrics. Singapore: World Scientific, 1991

[4] de Gennes P G. Wetting: statics and dynamics. Rev. Mod. Phys., 1985, 57: 827

[5] Dietrich S. Wetting Phenomena. Phase Transitions, 1988, 12: 1

[6] Rowlinson J S, Widom B. Molecular Theory of Capillarity. Oxford: Clarendon Press, 1982

[7] Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. New York: John Wiley & Sons, 1983

[8] 王骏, 王炜. 蛋白质表示简化的物理研究. 物理学进展, 2000, 20: 301

[9] Sherrington D. Spin glasses, in Electronic Phase Transitions. Hanke W, Kopaev Y V (eds.) Amsterdam: North-Holland, 1992

[10] Mydosh J A. Spin Glasses: An Experimental Introduction. London: Taylor & Francis. 1993

[11] Sondhi S L, Girvin S M, Carini J P, et al. Continuous quantum phase transitions. Rev. Mod. Phys., 1997, 69: 315

[12] Edwards P P, Johnston R L, Hensel F, Rao C N R. A perspctive on the metal-nonmetal transition. Solid State Physics, 52: New York: Academic Press, 1999

[13] Gebhard F. The Mott Metal-Insulator Transition. Berlin: Springer-Verlag, 1997

[14] Rice T M. Electron glass, in Highlights of Condensed Matter Theory. Bassani F, Fumi F, Tosi M P (eds.) Amsterdam: North-Holland, 1985