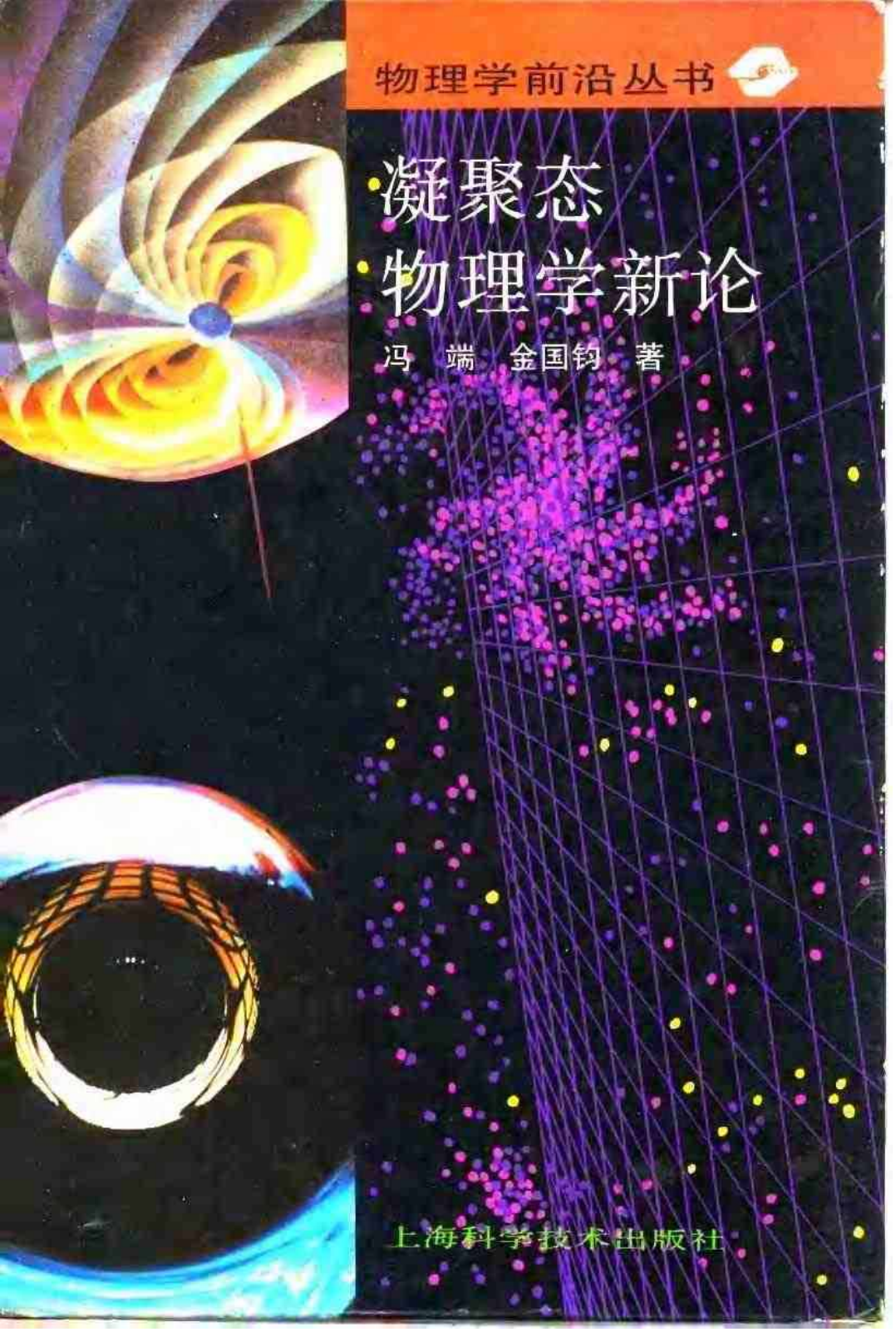


物理学前沿丛书

凝聚态物理学新论

冯 端 金国钧 著

上海科学技术出版社

物理学前沿丛书

凝聚态物理学新论

冯　端
金国钧　著

TG111.66104

北京师范大学
藏 1645739 书

上海科学技术出版社

责任编辑　　戴雪文

物理学前沿丛书

凝聚态物理学新论

冯　端　金国钧　著

上海科学技术出版社出版、发行

（上海瑞金二路450号）

新华书店上海发行所经销　　商务印书馆上海印刷厂印刷

开本 850×1168　1/32　印张 14　　插页 4　字数 359,000

1992年12月第1版　1992年12月第1次印刷

印数 1—1,120

ISBN 7-5323-3032-X/O·166

定价：13.50元

（沪）新登字 108 号

A FRONTIER SERIES IN PHYSICS

NEW PERSPECTIVE ON CONDENSED MATTER PHYSICS

Feng Duan
Jin Guo-jun

SHANGHAI SCIENTIFIC & TECHNICAL
PUBLISHERS

内 容 提 要

本书对八十年代以来凝聚态物理学的重大进展进行分析和论述. 第一章导论系从学科发展的观点，探讨了作为凝聚态物理学框架的概念体系的形成和演化，强调了对称破缺的核心作用. 以下各章分别考察新的有序相、无序体系、低维体系、细小体系和非线性现象，每章各选三个专题进行阐述，再加后语殿尾，介绍一些未列入前面各章的新近的重要发现. 本书对实验和理论并重，强调它们之间的联系，力图反映凝聚态物理学前沿丰富多彩的面貌. 本书取材新颖，涉及许多当前热门课题：从氧化物超导体到 C_{60} 固体，从介观物理到自组织临界性等，且都融贯于统一的框架之内，揭示不同课题间的相互关联，探明来龙去脉，突出物理图象，以便于读者理解和掌握. 本书可以作为从事凝聚态物理学（包括固体物理学）及相关学科的研究工作者和高等院校师生的参考书.

《物理学前沿丛书》编辑委员会

主　　编　　冯　端

常务编委　　倪光炯

委　　员　　(以姓氏笔划为序)

王　迅　甘子钊　冈乃本

李家明　汪克林　张其瑞

周孝谦　段一士　高崇寿

陶瑞宝　顾世洧　顾秉林

侯伯宇　唐孝威　龚昌德

黄祖洽　葛墨林　蒲富恪

戴元本

A FRONTIER SERIES IN PHYSICS

EDITORIAL BOARD

Editor–in–Chief Feng Duan

Executive Editor Ni Guang–jiong

Members

Dai Yuan–ben
Duan Yi–shi
Gan Zi–zhao
Gao Chong–shou
Ge Mo–lin
Gong Chang–de
Gu Bing–lin
Gu Shi–wei
Hou Bo–yu
Huang Zu–qia
Li Jia–ming
Min Nai–ben
Pu Fu–ke
Tang Xiao–wei
Tao Rui–bao
Wang Ke–lin
Wang Xun
Zhang Qi–rui
Zhou Xiao–qian

出 版 说 明

我社在物理学界专家学者的热忱关怀下，历年来出了一些比较好的书，如《晶体生长的物理基础》(冈乃本著)、《原子物理学》(第一版.杨福家著)、《原子结构理论》(曾谨言、孙洪洲编著)、《群表示论的新途径》(陈金全著)、《物理学中的群论》(陶瑞宝著)、《近代物理学》(倪光炯李洪芳编著)，等等.这些书受到国内外物理学界、出版界和读者的欢迎和好评. 为进一步出好这方面的著作，我社拟出版《物理学前沿丛书》. 其宗旨是：向国内外介绍我国第一流的物理研究成果，扩大我国物理研究成果在国内外的影响，促进学科的发展和交流. 《物理学前沿丛书》包括的面：基础物理、应用物理和技术物理的前沿领域.

考虑到物理科学的特点，在大体统一的规格要求下，我们将充分发挥作者的特长，努力使本丛书具有丰富多采的风格. 例如：(1) 作者可以对一个专门分支学科，按自己的观点作比较全面深入的阐述.其中一部分内容反映作者自己的创造性工作；(2) 作者也可以为着重反映自己有特色的、比较成熟的系统性研究，就某一个重要的课题作详细的介绍，但应包括必要的预备知识和有关课题在国际上的发展动态；(3) 在某一领域或新课题的研究发展特别迅速的情况下，我们也可把系列学术报告或专门性讲座汇编起来，经过适当加工，再加上一个比较详细的前言介绍，以便尽快出版. (4) 在考虑书稿时应充分注意历年来"获奖"项目和国家基金会重点资助的项目.

我们希望，本丛书不仅可以作为高年级大学生和研究生的教材，而且对广大的教师和科研工作者有益. 经若干年有了适当的积累之后，能够在一定程度上显示出我国物理学界的风貌.

我们诚恳希望得到物理学界广大专家的大力支持和指导，使这套书的出版达到预期的目的。

上海科学技术出版社

1992年10月

序

凝聚态物理学为当今物理学中最庞大、同时也是发展最为迅速的一个分支学科. 学习过固体物理学，乃至于固体理论的人，接触到学科前沿，例如看物理评论快报(Physical Review Letters)这类刊物上的文章，往往会感到突如其来，难以捉摸，手足无措. 理解上困难的根源并不尽在公式的推导和实验的问题，而主要是对于题目的提出，基本概念的来龙去脉感到费解. 本书所试图解决的问题，即在于填塞教科书与前沿文献之间的鸿沟，以便于有一定基础的科学工作者，得以了解当前动态，追踪学科前沿，从而选择有意义的研究课题. 我们先对学科当今发展的情况作了一般性的了解，并披阅了美国国家科研委员会(National Research Council)邀请众多专家编写的《九十年代物理学》中的《凝聚态物理学》卷，也觉得众说纷纭、头绪繁复；于是回过头去分析学科发展的历史进程，探索学科范式(paradigm)的建立、演变和重建，梳理出一些基本线索；再来观察分析目前发展的动态，就有豁然贯通之感. 谨以管窥之见，就正于同行学者.

本书基本轮廓的确定在于作者之一(冯端)应邀于"第五届全国凝聚态理论与统计物理学术会议"(1989 年 11 月，南京)上所作题为"凝聚态物理学新进展"的报告；后来有所增删，又在几个不同场合作了同题的报告. 有不少听众建议将此报告公之于世. 随后，另一作者(金国钧)参与工作，查阅大量原始文献资料，丰富充实具体内容，从而扩大了文稿的篇幅. 初稿曾在《物理学进展》期刊上分三部分刊出(《物理学进展》，**10**(1990) 375—420；**11**(1991) 127—213；373—455). 后来我们即以此初稿作为教材，在南京大学物理系为研究生开设课程；又在 1991 年南京凝聚态物理学秋季讲

习班上作系列报告. 现在根据多方意见,我们对初稿又进行修改、调整和补充,增加内容约1/4,重点对导论部分充实内容,以增加可读性;另外,还新写了一篇后语,综述一些最新的发展.

凝聚态物理学是一门十分庞大的学科,其涉及范围之广泛,研究层次之繁多,问题之错综复杂,都使得任何一个物理学家要想全面掌握其内涵与精髓成为一件极其困难的事情. 本书试图综述凝聚态物理学近几年来的新进展,面临的困难也是可想而知的. 必须向本书的读者着重指出:(1)通常所谓的内行与外行都是相对而言的. 一个从事凝聚态物理学研究的工作者,往往在某些领域内具有专长,可以说是内行;但对于其他的研究领域就比较陌生,可以说是外行. 广泛地讨论凝聚态物理学的新进展,必然会涉及作者所不熟悉的许多领域,免不了要说一些外行话;(2)在众多的课题之中,挑选出一部分被认为是重要的,必然要受作者本人的学识和理解能力的限制,也会受到作者本人兴趣和爱好的影响. 一个人无法论述自己完全不理解的东西,而没有偏好,就无从作出抉择,也就写不出这本书来. 基于上述两点,希望读者能够认识到这本书的局限性:本书所讲到的问题,未必都是重要的;许多非常重要的问题很可能失之交臂. 至于有关固体物理学和凝聚态物理学范式的讨论,必然有作者的许多偏见掺杂在里面,特此提醒读者注意. 应出版社的要求,本书采用了国际单位制,这和本领域中多数文献的做法不尽一致,亦请读者予以鉴察. 本书写作过程之中,得到了南京大学物理系和固体微结构物理国家重点实验室的大力支持,以及许多同事、朋友和学生的帮助. 特别感谢龚昌德、甘子钊、翟宏如、李正中、孙鑫、王鼎盛、田德诚等教授与作者所作的有益讨论. 作者还要感谢本书编辑戴雪文同志的细致工作和通力合作. 当然,由于作者学识疏陋,本书肯定存在许多错误和不妥之处,尚祈各方专家学者以及广大读者予以批评指正.

冯 端 金国钧

1992年1月

PREFACE

Condensed matter physics is the largest as well as the most rapidly developing branch of physics today. Those who have already taken courses on solid state physics and even solid state theory, on approaching the frontier of this field, for instance, to read the papers in current issues of journals such as *Physical Review Letters*, will generally feel perplexed, alienated and find it hard to understand. The difficulties in understanding do not mainly due to the derivation of formulas or things related to experimental situations, the crux of the matter is to comprehend why those topics were chosen and whence the fundamental ideas descend. So there is precisely a task which this book tries to fulfill, i. e., to fill the gap between the textbooks and current original literature to enable those with sufficient foundations to be acquainted with the present status of condensed matter physics, thereby to be able to penetrate into its more active areas and choose significant research topics from it. First having made a general survey on this field, and read through "Condensed Matter Physics" volume of "PHYSICS THROUGH 1990s" written by a panel of experts organized by National Research Council of U. S. A., we were faced with different views and divergent approaches. Then we turned back to analyze the historical development of condensed matter physics, to decipher the formation, the extension and the reformation of

the paradigms for solid state physics and condensed matter physics, and recognized some clues. After this we came back to observe and analyze the current trends again, as if the scales were fallen from our eyes, a rather coherent perspective finally emerged. This perspective is now offered to the experts in the same field for discussion and enlightenment.

The general framework of this book was founded by one of the authors (Feng Duan) when he was invited to deliver a lecture on "Recent Developments in Condensed Matter Physics" in the 5th Chinese Symposium on Condensed Matter Theory and Statistical Physics (Nov., 1989, Nanjing, China). The abridged or expanded versions of this lecture was also given on different occasions. As these lectures found repercussions among the audience, a written version for this lecture was planned. Then the other author (Jin Guojun) joined force, has searched and read through a large amount of original papers and worked hard to substantiate the content for a much expanded version than originally planned. The first draft appeared in the Chinese Journal "Progress in Physics" in three parts (Progress in Physics, **10** (1990) 375—420; **11** (1991) 127—213; 373—455). This version has been used as a text for a short course taken by the graduate students of Physics Department, Nanjing University, as well as for a series of lectures in Nanjing Autumn School on Condensed Matter Physics (Oct., 1991). Now we have made a revised and augmented version with additional material about 1/4 of the original one, mainly to enlarge the introductory chapter in order to make it more readable, and to add a postscript introducing some current developments.

Condensed matter physics is a huge subject. The wide

expanse of the field, the hierarchy of levels in structure and the complexity of various problems make a physicist hard to grasp the quintessence and inner content of this subject. So it is also a formidable task to make a broad survey of recent developments in this field. It should be pointed out to the readers of this book: (1) The expertise is significant only by relative speaking, for a researcher in condensed matter physics, he may be considered as an expert only in the subfield he has worked, but can claim no expertise outside his subfield. So to survey the wide extent of recent developments in condensed matter physics, it is inevitable that the authors will treat some subfields which they are unfamiliar with, talk naively and inadequately on some topics they touched on; (2) From numerous current topics to select some as important, it is certainly restricted by the knowledge and comprehension of the authors, and also influenced by their personal predilections. A person can not expound things he do not understand sufficiently, but if one is devoid of partiality, then no choice will be made, so this book can not be written at all. Based on arguments listed above we should warn our readers about the limitations of this book: Not all topics treated in this book should be indiscriminately considered as important, and some really important ones may be found missing. It should be noted that there are personal tastes as well as prejudices of the authors mixed in our discussion of the paradigms for solid state physics and condensed matter physics. It should be also noted that, at the request of our publisher, we have made use of SI-units (Système International) throughout this book, in contrast to most current literature in this field. In writing this book we were supported by Physics Depart-

ment and National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, and indebted to numerous colleagues, friends and students for their help. We would like to thank Profs. Gong Changde, Gan Zizhao, Zhai Hongru, Li Zheng-zong, Sun Xin, Wang Dingsheng, Tian Decheng for valuable discussions. We would also like to thank our editor Mr. Dai Xue-wen for his painstaking work and intelligent collaboration. Due to our limited knowledge, there are inevitably many mistakes or inaccuracies in the text, and we wish the experts in the same field and numerous readers will point them out in order to correct them.

Feng Duan JinGuo-jun

Jan. 1992

目　录

第一章　导论 ……1

1.1　周期结构中波的传播 ……1

1.1.1　固体物理学范式的建立过程 ……1

1.1.2　固体物理学范式的定量表述 ……4

1.1.3　简化处理的理论依据 ……6

1.1.4　固体物理学范式的开拓和深化 ……11

1.2　键、能带与窄能带 ……19

1.2.1　量子化学范式 ……19

1.2.2　基于"有效势"的计算机模拟 ……21

1.2.3　窄能带现象 ……23

1.2.4　窄能带现象的理论模型 ……27

1.3　对称破缺 ……32

1.3.1　Landau 和 Anderson 关于对称破缺的见解 ……33

1.3.2　有序相和基态 ……36

1.3.3　元激发 ……42

1.3.4　广义刚度与缺陷 ……45

1.3.5　相变和临界现象 ……50

1.3.6　凝聚态物理学的范式 ……57

参考文献 ……62

第二章　新有序相 ……66

2.1　金属氢 ……66

2.1.1　超高压技术 ……67

2.1.2　固态氢中的结构相变 ……68

2.1.3　分子金属氢的迹象 ……71

2.1.4　能带计算和相图 ……73

2.1.5 超导的可能性……75
2.1.6 金属氢研究的意义……77
2.2 重电子金属……78
2.2.1 Hill 极限……78
2.2.2 低温比热……80
2.2.3 低温磁化率……81
2.2.4 电阻率……83
2.2.5 f 电子组态……85
2.2.6 近藤点阵模型……87
2.2.7 反铁磁性和超导电性……90
2.3 氧化物超导体……94
2.3.1 高温超导的热潮……94
2.3.2 结构、相图与合成……98
2.3.3 超导性质……103
2.3.4 正常态的反常性质……107
2.3.5 电子结构……110
2.3.6 机制与理论……113
参考文献……117

第三章 非周期体系……121
3.1 无序系统中的经典波局域化……121
3.1.1 经典波局域化的理论图象……122
3.1.2 声波局域化的模拟和实验……123
3.1.3 弱局域化和相干背散射……126
3.1.4 光波能量输运的重正化……129
3.1.5 光波的强局域化……131
3.1.6 光子能带……135
3.2 分形结构的动力学性质……138
3.2.1 分形和分维……138
3.2.2 分形子——色散关系和态密度……140
3.2.3 互作用和局域化……143
3.2.4 实验上的一些探讨……145
3.2.5 硅气凝胶上的确证……148

3.2.6 自旋分形子及其他 ……153
3.3 准周期结构的能谱……154
3.3.1 从准周期函数到 Penrose 拼砌 ……154
3.3.2 准晶的发现 ……157
3.3.3 Fibonacci 点阵上的电子和声子……160
3.3.4 电子结构的理论结果 ……162
3.3.5 一维人工准周期结构的实验研究 ……167
3.3.6 二维 Penrose 点阵的能谱 ……172
3.3.7 三维准晶的电子能谱与输运性质 ……178
参考文献 ……181

第四章 低维体系 ……187
4.1 量子 Hall 效应 ……187
4.1.1 二维电子系统 ……187
4.1.2 Hall 效应的基本概念 ……190
4.1.3 量子 Hall 效应的发现……193
4.1.4 整数量子 Hall 效应的理论解释……195
4.1.5 分数量子 Hall 效应和 Laughlin 波函数 ……199
4.1.6 偶分母的分数量子 Hall 效应……203
4.1.7 分数量子 Hall 态的元激发……205
4.1.8 分数电荷准粒子的实验验证 ……209
4.1.9 分数统计与任意子 ……211
4.1.10 关于量子 Hall 效应的新观点……212
4.2 二维熔化……214
4.2.1 准长程序和 K-T 相变……215
4.2.2 键向序和 KTHNY 理论……217
4.2.3 近晶相液晶中的实验结果 ……222
4.2.4 其他方面的实验结果 ……228
4.3 有机导体和超导体……231
4.3.1 链间弱耦合和 Coulomb 互作用……232
4.3.2 聚乙炔中的孤子 ……238
4.3.3 极化子和双极化子 ……240
4.3.4 能带结构和输运性质 ……242

4.3.5 聚噻吩的热色性 ……245
4.3.6 两类有机超导化合物 ……248
4.3.7 绝缘态和超导态 ……251
4.3.8 超导机制和相变 ……253
参考文献 ……257

第五章 细小体系 ……264
5.1 介观系统中的量子相干性和电子输运 ……264
5.1.1 金属中的 AB 效应 ……265
5.1.2 AAS 效应 ……270
5.1.3 普适电导涨落 ……274
5.1.4 非局域性电导 ……275
5.1.5 Landauer 理论 ……277
5.1.6 电导量子化 ……282
5.1.7 其他物理问题 ……284
5.2 团簇的幻数和壳层结构 ……286
5.2.1 团簇物理学的研究对象 ……287
5.2.2 序和幻数 ……288
5.2.3 惰性元素簇与正负离子簇 ……290
5.2.4 C_{60} 团簇及其固体 ……292
5.2.5 金属簇和凝胶模型 ……295
5.2.6 Coulomb 爆炸 ……301
5.2.7 团簇结构的其他结果 ……305
5.2.8 点阵动力学和电子激发 ……306
5.2.9 从原子到固体 ……309
5.3 离子阱中 Coulomb 团簇的类相变行为 ……312
5.3.1 激光冷却原理 ……312
5.3.2 离子陷阱技术 ……314
5.3.3 Paul 阱里离子受力分析 ……315
5.3.4 晶相和云相 ……317
5.3.5 离子系统的壳层模型 ……323
5.3.6 类相变与混沌 ……325
参考文献 ……326

第六章 非线性现象 ……331
6.1 魔梯……331
6.1.1 耦合阻尼振动 ……331
6.1.2 一维圆映象 ……333
6.1.3 锁模态的共振宽度 ……335
6.1.4 魔梯现象的实例 ……338
6.1.5 波矢竞争 ……342
6.1.6 轴向最近邻-次近邻 Ising 模型 ……343
6.1.7 长程反铁磁一维 Ising 模型……348
6.2 自组织临界性……354
6.2.1 SOC 的基本概念 ……354
6.2.2 一维和二维沙堆模型 ……356
6.2.3 SOC 的模拟结果 ……360
6.2.4 有关 SOC 的进一步研究 ……364
6.2.5 生命游戏 ……366
6.2.6 地震 ……368
6.2.7 凝聚态物理学中的 SOC ……371
6.2.8 SOC 的研究前景 ……372
6.3 非平衡态流体中空时图样的形成和演化……374
6.3.1 流体的各种运动方程 ……375
6.3.2 对流胞和位错 ……378
6.3.3 自激结构 ……381
6.3.4 自由流动 ……382
6.3.5 广义 G-L 方程 ……387
6.3.6 空时混沌 ……388
6.3.7 湍流 ……391
参考文献 ……394

第七章 后语 ……399
7.1 新有序相的新进展……399
7.1.1 C_{60} 固体 ……400
7.1.2 非常规超导体的共性 ……403

7.1.3 Wigner晶体 ……405
7.1.4 磁有序层间耦合的金属多层膜 ……408
7.2 细小体系的新进展……411
7.2.1 多孔硅 ……411
7.2.2 超导微桥的临界电流 ……413
7.2.3 操纵原子的技术 ……415
7.3 凝聚态物理学新领域的开拓……418
参考文献 ……420

CONTENTS

1. Introduction 1

1.1 Wave Propagation in Periodic Structure 1

1.1.1 The Formation of the Paradigm for Solid State Physics 1

1.1.2 Quantitative Formulation of the Paradigm for Solid State Physics 4

1.1.3 Theoretical Basis for Simplified Treaments 6

1.1.4 The Extension and Intensification of the Paradigm for Solid State Physics 11

1.2 Bonds, Bands and Narrow Bands 19

1.2.1 The Paradigm for Quantum Chemistry 19

1.2.2 Computer Simulation Based on Effective Potentials 21

1.2.3 Narrow Band Phenomena 23

1.2.4 Theoretical Models for Narrow Band Phenomena 27

1.3 Broken Symmetry 32

1.3.1 The Concepts about Broken Symmetry according to Landau and Anderson 33

1.3.2 Ordered Phases and Ground States 36

1.3.3 Elementary Excitations 42

1.3.4 Generalized Rigidity and Defects 45

1.3.5 Phase Transitions and Critical Phenomena 50

1.3.6 The Paradigm for Condensed Matter Physics 57

References 62

2. Novel Ordered Phases 66

2.1 Metallic Hydrogen 66

2.1.1 Superhigh Pressure Technique 67

2.1.2 Structural Phase Transitions in Solid Hydrogen 68

2.1.3 The Indications of Molecular Metallic Hydrogen ·····71
2.1.4 Band Calculations and Phase Diagram·····73
2.1.5 Possibility of Superconductivity·····75
2.1.6 Significance of Metallic Hydrogen Research·····77
2.2 Heavy Electron Metals·····78
2.2.1 Hill Limit·····78
2.2.2 Specific Heat at Low Temperature·····80
2.2.3 Susceptibility at Low Temperature·····81
2.2.4 Resistivity·····83
2.2.5 The Configuration of f-electrons·····85
2.2.6 Kondo Lattice Model·····87
2.2.7 Antiferromagnetism and Superconductivity·····90
2.3 Oxide Superconductors·····94
2.3.1 The Upsurge of High Temperature Superconductivity ·····94
2.3.2 Structures, Phase Diagrams and Synthesis·····98
2.3.3 Superconducting Properties·····103
2.3.4 Anomalous Properties of the Normal State·····107
2.3.5 Electronic Structures·····110
2.3.6 Mechanism and Theories·····113
References·····117

3. Nonperiodic Systems·····121
3.1 Localization of Classical Waves in Disordered systems·····121
3.1.1 Theoretical Picture of Localization of Classical Waves·····122
3.1.2 The Simulation and Experiments on Localization of Acoustic Waves·····123
3.1.3 Weak Localization and Coherent Back Scattering·····126
3.1.4 Renormalization for Energy Trasport of Optical Waves·····129
3.1.5 Strong Localization of Optical Waves·····131
3.1.6 Photonic Bands·····135

3.2 Dynamic Properties of Fractal Structures ·····138
3.2.1 Fractals and Fractal Dimensions ·····138
3.2.2 Fractons——Dispersion Relations and Density of States ·····140
3.2.3 Interactions and Localization ·····143
3.2.4 Some Experimental Results ·····145
3.2.5 Confirmations of Fractons on Silica Aerogels·····148
3.2.6 Spin Fractons and Others ·····153
3.3 Spectra of Quasiperiodic Structures ·····154
3.3.1 From Quasiperiodic Functions to Penrose Tilings ·····154
3.3.2 Discovery of Quasicrystals ·····157
3.3.3 Electrons and Phonons on Fibonacci Lattice ·····160
3.3.4 Theoretical Results of Electron Structures ·····162
3.3.5 Experimental Researches on 1 D Artificial Quasiperiodic Structures ·····167
3.3.6 Spectra of 2 D Penrose Lattice ·····172
3.3.7 Electronic Spectra and Transport Properties of 3 D Quasicrystals·····178
References·····181

4. Low Dimensional Systems ·····187
4.1 Quantized Hall Effect·····187
4.1.1 Two Dimensional Electronic Systems ·····187
4.1.2 Basic Concept of Hall Effect·····190
4.1.3 Discovery of Quantized Hall Effect·····193
4.1.4 Theoretical Interpretation of Integer Quantized Hall Effect·····195
4.1.5 Fractional Quantized Hall Effect and Laughlin Wave Function ·····199
4.1.6 Fractional Quantized Hall Effect of Even Denominator ····· 203
4.1.7 Elementary Excitations of Fractional Quantized Hall States ·····205
4.1.8 Experimental Verification of the Fractional Charge

of Quasiparticles ····209
4.1.9 Fractional Statistics and Anyons ····211
4.1.10 New Points of View on Quantized Hall Effect ····212
4.2 Two Dimensional Melting ····214
4.2.1 Quasi-Long Range Order and K–T Phase transition ····215
4.2.2 Bond Orientation Order and KTHNY Theory ····217
4.2.3 Experimental Results in Smectic Liquid Crystals····222
4.2.4 Experimental Results in Other Systems ····228
4.3 Organic Conductors and Superconductors ····231
4.3.1 Weak Coupling among Chains and Coulomb Interaction ····232
4.3.2 Solitons in Polyacetylene····238
4.3.3 Polarons and Bipolarons····240
4.3.4 Band Structures and Transport Properties ····242
4.3.5 Thermochromism of Polythiophene ····245
4.3.6 Two Kinds of Superconducting Compounds ····248
4.3.7 Insulating State and Superconducting State ····251
4.3.8 Superconducting Mechanism and Phase Transitions ····253
References····257

5. Small Systems ····264
5.1 Quantum Coherence and Electron Transport in Mesoscopic Systems ····264
5.1.1 AB Effect in Metals ····265
5.1.2 AAS Effect ····270
5.1.3 Universal Conductance Fluctuation ····274
5.1.4 Nonlocalized Conductance ····275
5.1.5 Landauer Theory ····277
5.1.6 Quantized Conductance ····282
5.1.7 Other Physical Problems ····284
5.2 Magic Numbers and Shell Structures of Clusters ····286

5.2.1 The Objective of Cluster Research ····287
5.2.2 Order and Magic Numbers ····288
5.2.3 Inert Element Clusters and Ionic Clusters ····290
5.2.4 C_{60} Cluster and Solid ····292
5.2.5 Metal Clusters and Jellium Model ····295
5.2.6 Coulomb Explosion ····301
5.2.7 Other Results of Cluster Structures ····305
5.2.8 Lattice Dynamics and Electronic Excitations ····306
5.2.9 From Atoms to Solids ····309
5.3 Phase-Transition-like Behavior of Coulomb Clusters in Ion Traps ····312
5.3.1 Principles of Laser Cooling ····312
5.3.2 Ion Trap Techniques ····314
5.3.3 Analysis of the Forces on Ions in a Paul Trap ····315
5.3.4 Crystal Phase and Cloud Phase ····317
5.3.5 Shell Model of Ion Systems ····323
5.3.6 Phase-Transition-like Behavior and Chaos ····325
References ····326

6. Nonlinear Phenomena ····331
6.1 Devil's Staircase ····331
6.1.1 Coupled, Damped Oscillations ····331
6.1.2 One Dimensional Circle Map ····333
6.1.3 Resonance Width of Mode-Locking State ····335
6.1.4 Examples of Devil's Staircase ····338
6.1.5 Competition between Wave Vectors ····342
6.1.6 Axial Nearest-Next Nearest Ising Model ····343
6.1.7 Long Range Antiferromegnetic 1D Ising Model ····348
6.2 Self-Organized Criticality ····354
6.2.1 Basic Concepts of SOC ····354
6.2.2 1D and 2D Sandpile Models ····356
6.2.3 Simulation Results of SOC ····360
6.2.4 Further Researches on SOC ····364

6.2.5 The Game of Life ····366
6.2.6 Earthquakes ····368
6.2.7 SOC in Condensed Matter Physics ····371
6.2.8 Research Prospect of SOC ····372
6.3 The Formation and Evolution of Spatio-temporal Patterns in Nonequilibrium Fluids ····374
6.3.1 Various Dynamical Equations for Fluids ····375
6.3.2 Convective Rolls and Dislocations ····378
6.3.3 Structures of Self-Excitations ····381
6.3.4 Free Flow ····382
6.3.5 Generalized G-L Equation ····387
6.3.6 Spatio-temporal Chaos ····388
6.3.7 Turbulence ····391
References ····394

7. Postscript ····399
7.1 New Developments in Novel Ordered Phases ····399
7.1.1 C_{60} Solid ····400
7.1.2 The Common Characteristics of Nonconventional Superconductors ····403
7.1.3 Wigner Crystal ····405
7.1.4 Magnetically-Ordered Coupling of Metallic Multilayers ····408
7.2 New Developments in Small Systems ····411
7.2.1 Porous Silicon ····411
7.2.2 Critical Current of Superconducting Microbridges ····413
7.2.3 Techniques of Manipulating Atoms ····415
7.3 The Exploration and Extension of Research Field in Condensed Matter Physics ····418
References ····420

第 一 章

导 论

本书的重点放在论述凝聚态物理学近几年来的新进展，但追根溯源，必然会涉及更早期的一些问题. 应该指出，凝聚态物理学继承了固体物理学的传统内容，并进一步扩大研究对象，更加深入到各种多体问题的领域，逐步形成了新的理论体系. 要理解这一学科的新进展，就需要对其发展史树立透视的观点. 为此我们专列一章导论来作为引子.

科学史家 Kuhn 强调了科学发展过程中范式(paradigm)所起的作用[1]. 在范式建立之前，学科尚未成熟，可以提出不同的观点，积累不少知识，但缺乏连贯的理论体系. 一旦范式建立以后，就进入常规科学发展时期，学科相对稳定地向前发展. 一直到反常事例的一再出现，冲破了原来的范式，导致科学上的革命，终于重建新的范式. 当然，实际上科学的发展要错综复杂得多，但是无疑地范式的确起了相当重要的作用. 下面就有关固体物理学和凝聚态物理学的范式作一探讨，这对于理解凝聚态物理学的新近进展将不无助益.

1.1 周期结构中波的传播

1.1.1 固体物理学范式的建立过程

现代的固体物理学大致建立在本世纪的三十年代. 在此之前，就相当于 Kuhn 所谓的前科学时期，在下述的四个方面为固体物理学的创建作了准备：一是有悠久历史的晶体学研究. 早在十九世纪末，完备的晶体对称性理论就已经建立；1912 年，Laue 等发现

了晶体的X射线衍射现象，确证了晶体具有周期结构；随后Bragg父子发展了一整套基于X射线衍射的晶体结构分析方法，并利用它来测定了许多晶体的结构，这样就为固体物理学的创建奠定了基础；Ewald首先处理了电磁波在周期结构中的传播这一理论问题[2]，最初是作为光的双折射现象的微观理论，后来是作为X射线的动力学衍射理论．二是固体比热的理论．Einstein首先提出了基于独立振子的量子理论；Debye继而对于连续介质中的弹性波进行了量子化的处理；Born与von Karman则进一步较全面地处理了周期结构中的弹性波问题，建立了晶格动力学理论的雏形[3]．三是金属导电的自由电子理论．Drude与Lorentz发展了经典的自由电子理论，企图用以解释金属的电导与热导，在表观上也能解释Wiedermann–Franz定律，但经不住认真的推敲，特别是无法理解为什么金属的电导率是如此地高，而电子对于比热的贡献却那么微不足道．二十年代中，Pauli与Sommerfeld发展的基于Fermi统计的自由电子理论虽然获得了一定程度的成功，但还不足以全面地解释有关电导的现象．四是关于铁磁性研究．十九世纪末，Curie就测定了铁磁性转变为顺磁性的临界温度；二十世纪初，Weiss提出了铁磁性相变的分子场理论；1928年，Heisenberg提出了基于局域电子相互作用的绝缘态的铁磁性量子理论[4]．

1928年，Bethe提出了电子衍射的动力学理论[5]，处理了de Broglie波在周期结构中的传播问题．同年Bloch在他的博士论文"论晶格中电子的量子力学"之中，提出了解释金属导电的能带理论[6]，随即A. H. Wilson用能带理论说明了绝缘体与金属的差别在于能带是否填满，从而奠定了半导体物理的理论基础[7]．后来有关软X射线发射谱的一系列实验结果证实了固体中的确存在能带结构，而金属的de Haas–van Alphen效应等实验又证实了在波矢空间中Fermi面的存在．有关输运性质的实验与理论探讨都肯定了能带理论的有效性．这样，能带理论就成为固体电子论的主要支柱．连同稍早出现的X射线动力学衍射理论，以及玻

恩学派的点阵动力学理论，到 1940 年左右，固体物理学已经规模粗具，或用 Kuhn 的术语来说，建立了它的范式. 第一本比较系统和完整而且至今尚未失去其科学意义的固体物理学专著是 1940 年出版的 Seitz 的"固体的现代理论"[8]，几乎所有以后的固体物理学教科书都受到这一本书的影响.

现在回过头来，可以看出固体物理学所处理的各种问题，尽管千变万化，丰富多彩，但还是有共性存在的. 其范式的核心概念之一可以采用 Brillouin 在 1946 年出版的一本书的书名《周期结构中波的传播》来表述[9]. 这本书实际上正是采用这个统一的观点来对固体物理学的基本问题进行阐述的. 他从滤波器作为一维周期结构出发来讨论问题. 大家知道，滤波器就有通带、禁带以及截止频率. 实际上更早一些，在十九世纪，Cauchy、Baden-Powell 与 Kelvin 等相继地采用一维晶格的机械振动模型来处理光的色散问题. 获得了通带频段与截止频率等重要概念. Brillouin 认为，不管是纵波、还是横波，是弹性波、还是电磁波，都统一在波的运动这个共同特点上. 现在这些概念被运用到固体中来，就是考虑各种波在周期结构中的传播. 弹性波或晶格波的传播，这属于晶格动力学的问题；X 射线这种电磁波在晶格中的传播，就牵涉到 X 射线衍射动力学；然后是 de Broglie 波，即电子在晶格中的运动，这导致能带理论.

这些理论的共同点在于充分利用晶体的平移对称性（即周期性）. 由于处理的问题涉及波的传播，这样，将实空间作 Fourier 变换而得到的波矢空间（或称为倒空间）的重要性被突出出来了. 波矢空间的基本单元为 Brillouin 区. 在 Brillouin 区内部和边界上能量与波矢关系成为注意力的焦点，具体的计算当然还要利用点群对称性来予以简化. 这是对于每立方厘米中约有 10^{24} 个粒子（既有离子，又有电子）的极端复杂的系统进行富有成效的简化处理的理论方案. 采用量子力学的绝热近似，就可以将离子与电子划为两个子系统来单独处理，分别形成了晶格动力学[10]和固体能带论[11]这两大理论分支.

在四十年代末期，固体物理学有了爆炸式的发展，其中一个重要的方面当然是半导体物理学的发展，并研制成功了晶体管. 四十年代以后固体物理学的领域不断地扩大，探索了许多方面的问题. 这时候 Seitz 和 Turnbull 感觉到单独地靠一两本专著难以反映固体物理学的全貌和发展进程，因而就开始编辑出版一套固体物理学丛书《固体物理学——研究与应用的进展》，从 1955 年至 1991 年已经出版 45 卷[12]，几乎一年一卷. 上面主要登载比较长的综述文章，反映固体物理学某个方面新的发展.

1.1.2 固体物理学范式的定量表述

de Broglie 波是标量波，因而独立的电子在周期结构中的传播问题，就数学形式而言，最为单纯. 质量为 m 的电子波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 应满足 Schrödinger 方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}), \tag{1.1.1}$$

这里的 $V(\boldsymbol{r})$ 为周期势场，若 $\boldsymbol{R}$ 为晶格平移矢量，则

$$V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}). \tag{1.1.2}$$

Bloch 定理给出式 (1.1.1) 在周期势场中的解应为 Bloch 波 (振幅受调制的平面波，波矢为 $\boldsymbol{k}$)，即

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=u(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}), \tag{1.1.3a}$$

而

$$u(\boldsymbol{r})=u(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}). \tag{1.1.3b}$$

可以采用两种不同的方案来得到能带结构：其一是近自由电子近似，考虑电子与晶格上的正离子互作用相当微弱. 这样就可以从自由电子的物理图象出发，将周期势场的效应视为微扰，从而得到图 1.1.1 所示的能带图象；另一方案为紧束缚近似，从原子波函数出发，缩小原子之间的间距，使相邻原子的波函数产生重叠，从而使能级展宽成能带，其物理图象如图 1.1.2 所示. 应该指出，这两种物理图象反映了两种极端的情况. 碱金属的电子结构接近于近自由电子近似，而过渡金属则接近于紧束缚近似. Phillips 与

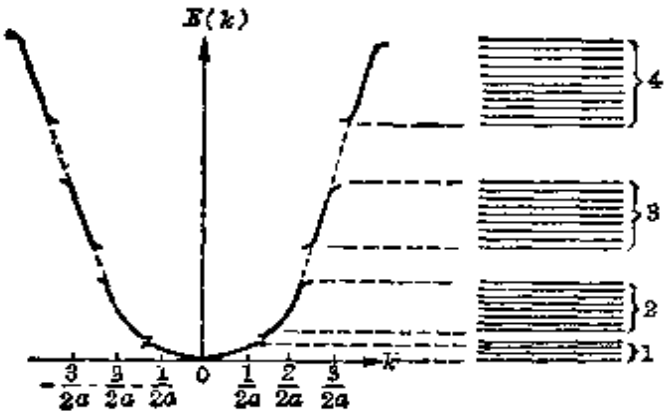


图 1.1.1 近自由电子近似的能带图象

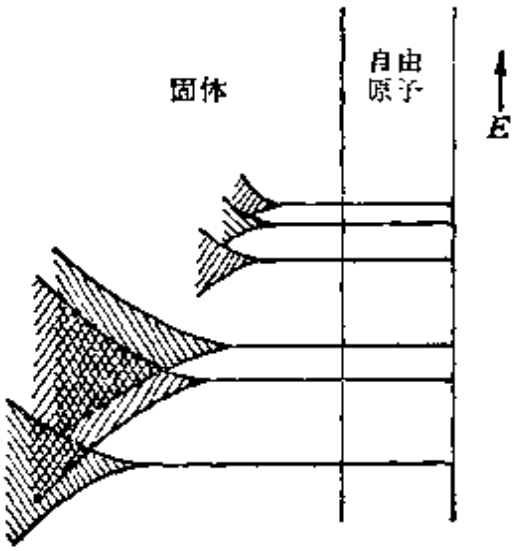


图 1.1.2 紧束缚近似的能带图象

Kleinman 引入赝势(pseudopotential)的概念[13], 来为近自由电子近似提供理论依据, 但这也只是对正常金属及半导体是有效的.

为了具体计算固体的能带结构, 已经发展了多种理论方案, 如元胞法、正交平面波法、缀加平面波法、Green 函数法、赝势法等, 这里就不一一介绍了.

电磁波是矢量波, 它的传播方程可以根据 Maxwell 方程组推导出来. 电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 所满足的波动方程为

$$\nabla^2\boldsymbol{D}+4\pi^2k^2\boldsymbol{D}+\nabla\times\nabla\times[\chi(\boldsymbol{r})\boldsymbol{D}]=0, \qquad (1.1.4)$$

这里 $k=\nu/c$ 是波矢, χ 为极化率. 对 χ 利用倒格矢 $\boldsymbol{G}$ 进行 Fourier 展开

$$\chi(\boldsymbol{r})=\sum_{G}\chi_G\exp(-2\pi i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}), \qquad (1.1.5)$$

相应地可以得出在周期结构中传播的 Bloch 波

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})=\sum_{G}\boldsymbol{D}_G\exp(-2\pi i\boldsymbol{k}_G\cdot\boldsymbol{r}) \qquad (1.1.6)$$

在 X 射线衍射动力学理论中, 每一支 Bloch 波为对应于倒格矢 $\boldsymbol{G}$ 的衍射波. 电磁波在周期结构中的传播问题, 除了在衍射动力学理论里获得了重要应用外, 近年来又在光子能隙问题上受到重视(参阅 3.1 节), 由于涉及矢量波的问题, 比电子的能带还多一层复杂性.

更加复杂的是格波的传播，涉及了张量的问题. 设一个晶胞中有 n 个原子，元胞 $\boldsymbol{l}$ 中第 p 个原子的平衡位矢为

$$\boldsymbol{R}_0\begin{pmatrix}\boldsymbol{l}\\ p\end{pmatrix}=\boldsymbol{R}(\boldsymbol{l})+\boldsymbol{r}(p), \tag{1.1.7}$$

它的位移 $\boldsymbol{u}$ 为

$$\boldsymbol{u}\begin{pmatrix}\boldsymbol{l}\\ p\end{pmatrix}=\boldsymbol{R}\begin{pmatrix}\boldsymbol{l}\\ p\end{pmatrix}-\boldsymbol{R}_0\begin{pmatrix}\boldsymbol{l}\\ p\end{pmatrix}, \tag{1.1.8}$$

设第 p 个原子的质量为 M_p，原子所满足的运动方程为

$$M_p\ddot{u}_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{l}\\ p\end{pmatrix}=-\sum_{\boldsymbol{l}',p',\beta}\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{l} & \boldsymbol{l}'\\ p & p'\end{pmatrix}u_\beta\begin{pmatrix}\boldsymbol{l}'\\ p'\end{pmatrix}, \tag{1.1.9}$$

这里 α、β 代表坐标分量，Φ 为势能函数，且

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\boldsymbol{l} & \boldsymbol{l}'\\ p & p'\end{pmatrix}=\left[\frac{\partial\Phi}{\partial u_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{l}\\ p\end{pmatrix}\partial u_\beta\begin{pmatrix}\boldsymbol{l}'\\ p'\end{pmatrix}}\right]_0. \tag{1.1.10}$$

这样的表示式意味着简谐近似，运动方程的解为

$$u_\alpha\begin{pmatrix}\boldsymbol{l}\\ p\end{pmatrix}=\left(\frac{1}{M_p}\right)^{\frac{1}{2}}u_\alpha(p,\ \boldsymbol{k})\exp[-i\omega t+i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}(\boldsymbol{l})]. \tag{1.1.11}$$

子是，对应于每一波矢 $\boldsymbol{k}$，有 $3n$ 个晶格波，其中 3 个为声频模，其余为光频模. 具有 N 个晶胞的晶体，容许的 $\boldsymbol{k}$ 值有 N 个，因此总共有 $3nN$ 个晶格波. 分属于横光频模、纵光频模、横声频模、纵声频模. 显然，能带理论所发展的一些基本概念，如 Brillouin 区、色散关系等，都可以移用于晶格动力学理论，只需要考虑晶格波附加的复杂性. 至于越出简谐近似所引起的问题，将在 1.3 节中予以讨论.

1.1.3 简化处理的理论依据

回顾半个世纪以来固体物理学的发展，大体上可以分为两大方面：一是对原有的范式加以澄清、巩固和充实，以及在各个领域中加以应用；二是越出原有范式的一些新的开拓. 对于前者，我们

以能带理论为例作一说明. 能带理论系对于复杂的多体问题加以简化处理所得的结果,现在我们来探讨这些简化处理的理论依据. 一个固体是由许多相互接近的原子列阵所构成, 列阵可以是周期的,也可以是非周期的. 前面我们都假设列阵是周期的,这也是一种对问题进行简化处理的方案. 列阵中的每个原子系由带正电荷的原子核, 和与其保持电中性的周围一组电子组成. 因而这一系统的 Hamilton 量可写成

$$\begin{aligned}\mathscr{H}=&\sum_p-\frac{\hbar^2}{2M_p}\nabla_p^2+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{p,q}{}'\frac{Ze^2}{|\boldsymbol{R}_p-\boldsymbol{R}_q|}\\&+\sum_i-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}{}'\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}\\&-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,p}\frac{Ze^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{R}_p|},\end{aligned}\tag{1.1.12}$$

上式中 $\boldsymbol{R}_p$、$\boldsymbol{R}_q$ 为原子核的位矢,$\boldsymbol{r}_i$、$\boldsymbol{r}_j$ 为电子的位矢,而 M_p, m 分别表示原子核与电子的质量. 打撇号表明累加时不计 $p=q$ 或 $i=j$ 的自作用项. 我们可以看出,式(1.1.12)所表示的Hamilton量中既存在离子与电子的动能项, 又存在离子之间、电子之间和电子-离子间的耦合项,而且两种粒子数均为 $10^{24}/\mathrm{cm}^3$ 的量级. 显然, 这样一个复杂的多体问题,不加以简化处理就寸步难行.

下面逐个讨论简化处理的方案. 首先考虑到,在固体物理学问题中起作用的仅为原子中最外壳层的一些电子,即价电子,其余的电子将和原子核结合在一起运动,构成离子实,应将这些电子的质量归入 M_p,而相应地调整 Z 值; 其次由于离子实的质量要比电子大得多,相应地其特征速度要比电子速度慢得多,因而,由于电子的响应速度极快,不妨将离子实视为静止的,这就导致有名的 Born-Oppenheimer 绝热近似[14], 从而可以将离子的运动与电子的运动分开来处理, 形成了晶格动力学与固体电子论两大领域. 应该指出,虽然上述两种近似通常是有效的,但也会在有些特殊情况下遭受破坏. 例如, 在过渡金属中的 d 电子和稀土金属中的 f 电子可能出现从离子实向价电子的转移; 而在 Peierls 相变或 Jahn-Teller 效应[15] 里, 则出现离子实的运动与电子运动相耦合的情

况. 但在一般情形下绝热近似能够成立. 式(1.1.12)中的头两项可以舍弃, 电子系统的 Hamilton 量可简化为

$$\mathscr{H}=\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}{}'\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,p}\frac{Ze^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{R}_p|}. \tag{1.1.13}$$

如果上式中电子之间的相互作用项(第二项)可以忽略的话, 我们就得到相互独立的单电子近似 Hamilton 量 H_0. 当然实际上电子之间的相互作用不能忽略. 但可以引入适当修正项而使单电子近似得以成立.

Hartree 的自洽场近似[16]在于引入下述的电子互作用势表达式

$$V_i(\boldsymbol{r}_i)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{j\neq i}\int\frac{e^2|\psi_j(\boldsymbol{r}_j)|^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_j, \tag{1.1.14}$$

即等于假设每一电子运动于其他所有电子构成的电荷分布(通过 $|\psi|^2$)所决定的场里. 这样, Schrödinger 方程变为

$$\left\{E-\sum_{i=1}^{N}[\mathscr{H}_0(\boldsymbol{r}_i)+V_i(\boldsymbol{r}_i)]\right\}\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_j,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=0. \tag{1.1.15}$$

假设波函数可表示为单电子波函数的乘积形式

$$\varphi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\cdots\psi_N(\boldsymbol{r}_N), \tag{1.1.16}$$

就可以将式(1.1.15)分解为 N 个单电子波函数所满足的方程式

$$(\mathscr{H}_0(\boldsymbol{r})+V_i(\boldsymbol{r})-E_i)\psi_i(\boldsymbol{r})=0. \tag{1.1.17}$$

如果从一组假设的 ψ_i 出发, 方程式组可以通过自洽的方式来求解. 电子系统的总能量就等于

$$E_e=\sum_i E_i-\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\iint\frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}', \tag{1.1.18}$$

这里电子密度 $n(\boldsymbol{r})=\sum_i|\psi_i(\boldsymbol{r})|^2$. 上式中的第二项是用来扣除在单电子本征值求和时, 电子之间的 Coulomb 能的重复计算.

如果增加一个条件, 即总波函数相对于互换一对电子应是反

对称的(这相当于将总波函数写成 Slater 行列式的形式)，则式(1.1.18)所表示的总能量还要增加一项由于每对平行自旋电子的交换能

$$E_e=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{(i\neq j)}\iint\psi_i(\boldsymbol{r})\psi_j(\boldsymbol{r}')\times\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\psi_i(\boldsymbol{r}')\psi_j(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}', \tag{1.1.19}$$

这样就导致 Hartree-Fock 方程式[117]，由于作用处于态 ψ_i 的电子的交换势并不是标量势，而是一个非局域算子，因而使得计算复杂化. 还有在 Hartree-Fock 能量中没有计算反平行自旋电子的强 Coulomb 力，即对于相关能没有予以考虑，也是这一近似的不足之处.

六十年代中，Hohenberg、Kohn 与沈吕九提出密度泛函方法作为单电子近似的理论依据[118,119]. 令 $G[n]$ 代表动能、交换能和相关能对于总能量的贡献，它是电子密度 n 具体分布的函数. 如果引入 $g_r[n]$ 表示能量密度泛函，则对应于不均匀的电子密度分布，有

$$G[n]=\int g_r[n]\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{1.1.20}$$

如果把在 $\boldsymbol{r}'$ 处的电子密度作少量改变，它将不仅引起在 $\boldsymbol{r}'$ 处能量密度泛函的变化，而且会导致整个系统的能量密度泛函的变化. 因此这一泛函具有非局域性，依赖于整体的电子密度.

从物理上来看，远处的电子密度的少量变化对我们感兴趣的某一点的密度泛函影响不会很大，因而对于缓变的密度分布，可以作展开

$$g_r[n]=g_0(n(\boldsymbol{r}))+g_1(n(\boldsymbol{r}))\nabla n(\boldsymbol{r}), \tag{1.1.21}$$

这里的 g_0、g_1 等系数就是电子密度的局域函数，而非泛函. 如果对泛函采取一级近似，即"局域密度近似"，我们可以从泛函中分离出不涉及相互作用的动能部分 $T[n]$，从而写出

$$G[n]=T[n]+E_{xc}[n], \tag{1.1.22a}$$

这里的

$$E_{xc}[n]=\int n(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}(n(\boldsymbol{r}))\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \tag{1.1.22b}$$

其中 ε_{xc} 为电子密度等于局域密度 $n(\boldsymbol{r})$ 的均匀电子气中每一电子的交换与相关能. 这样, 电子系统的总能量可以表示为

$$\begin{aligned}E=&\int(\phi(\boldsymbol{r})+u(\boldsymbol{r}))n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\int e^2\frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\\&+T[n]+\int n(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}(n(\boldsymbol{r}))\mathrm{d}\boldsymbol{r},\end{aligned} \tag{1.1.23}$$

这里 $\phi(\boldsymbol{r})$ 表示外场引起的势, $u(\boldsymbol{r})$ 为晶格离子的单电子势. 如果在保持总电子数不变的条件下改变电子密度以求能量极小值, 即

$$\frac{\partial E}{\partial n(\boldsymbol{r})}=0, \tag{1.1.24}$$

$$\int n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=N, \tag{1.1.25}$$

就得到

$$\begin{aligned}\int\delta n(\boldsymbol{r})\Big[&\phi(\boldsymbol{r})+u(\boldsymbol{r})+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int e^2\frac{n(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'}{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\\&+\frac{\delta T(n)}{\delta n(\boldsymbol{r})}+\frac{\mathrm{d}[n(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}(n(\boldsymbol{r}))]}{\mathrm{d}n(\boldsymbol{r})}\Big]=0.\end{aligned} \tag{1.1.26}$$

如果考虑不存在相互作用的电子气受到有效势

$$\begin{aligned}V(\boldsymbol{r})=&\phi(\boldsymbol{r})+u(\boldsymbol{r})\\&+\int e^2\frac{n(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}+\frac{\mathrm{d}[n(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}(n(\boldsymbol{r}))]}{\mathrm{d}(n(\boldsymbol{r}))},\end{aligned} \tag{1.1.27}$$

可以看出方程式(1.1.26)的解就对应于从 $i=1$ 到 N 的一组单电子 Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})\right)\psi_i(\boldsymbol{r})=E_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1.1.28}$$

的最低本征态; 而

$$n(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1}^{N}|\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{1.1.29}$$

以保证自洽性. 局域密度近似提供了计算基态能量的有效方法.

早期的能带计算(例如 Wigner 与 Seitz 用元胞法计算碱金属的结合能)就发现, 如果不计入电子相互作用的修正项, 就不可能获得定量上和实验相符的结果. 当时修正项的计算是基于 Hartree--Fock 近似, 再加一些理论根据不太充分的假设. 自从密度泛函理论提出以后, 能带计算取得了理论上更为可靠的依据[20]. 局域密度近似和一些能带方法(如缀加平面波法或赝势法等)的结合, 利用大型电子计算机的计算能力, 对于已知结构参数的晶体, 可以用从头(abinitio)计算来获得其能带结构. 对于简单金属和半导体晶体, 计算结果相当准确可靠, 对于一些基态的物理性能(如结合能、弹性模量等)和实验数据的差异不超过 5～10%. 一个非常成功的例子为 Yin 与 Cohen 对硅的计算[21], 得出金刚石结构具有最低的能量, 而计算出的晶格常数和压缩率非常接近于实验值(差别在 1% 以内). 他们又计算了压力对于结构的影响, 指出在 100 kbar, 金属性白锡结构是稳定相, 而到 400 kbar 则将转变为密集六角相, 这一结果也得到实验的证实. 这类从头计算还被延伸到过渡、锕系和稀土金属及其他化合物之中, 相对来说, 就不如简单金属和半导体那么成功.

1.1.4 固体物理学范式的开拓和深化

固体物理学范式建立之后, 面临了将范式的内容向外开拓以及向内深化. 下面着重讨论这两方面的问题: 一是向无序体系开拓; 另一是深入到量子相干性的新领域.

能带理论在具有周期结构的晶体中取得了巨大的成功, 下一个问题即在于开拓非周期结构的无序体系的电子理论. 无序体系大体上可分为两类: 一类是取代无序, 另一类是拓扑无序. 前者尚保留晶格的框架, 但座位上异种原子的分布是无规的; 后者则晶格的框架也遭受破坏, 因而是更加彻底的无序体系. 以合金为代表的取代无序体系的电子理论, 其基本出发点在于采用适当的平均结构来代替实际的无序结构. Jones 的刚能带模型[22], 还有虚晶

近似都早在三十年代就被提出来了. 更加现实的理论是采用多重散射方法, 如平均 t-矩阵近似[23]和相干势近似[24]. 这一类理论导致了较精确的合金能带理论计算[24], 但也有明显的不足之处, 由于采用了平均结构来取代无序结构, 无序的效应就被抹平, 结果是可能把无序体系的重要特征遗漏掉了. 无序体系电子理论的重大突破开始于 1958 年 Anderson 的题为"无规点阵中扩散的缺席"这一著名论文[25]. 他明确地提出了无序导致电子态局域化这一重要概念. Anderson 的原始模型基于紧束缚近似, 但假设各格点上的能量不尽相同, 分布在一定宽度 W 之内, 而相邻格点之间电子具有相同的重叠积分 V. 这样, 我们就可用参量 W/V 来衡量无序化的程度, 其临界值为 $(W/V)_c$. 若 $(W/V)>(W/V)_c$, 则在三维点阵中所有的电子态都是局域态; 若 $(W/V)<(W/V)_c$, 在带边的电子态为局域态, 而在中央的是扩展态. 区分两者的能量界限 E_c 被 Mott 称为迁移率边, 见图 1.1.3. 我们也可以采用近自由电子模型来分析局域化问题[26], 即假定自由电子处于无规分布的点状散射体的势场之内. 这样, 单电子波函数满足 Schrödinger 方程式 (1.1.1), 但这时 $V(\boldsymbol{r})$ 为无规分布的势场, 其平均值为零, 均方根值为 V_{rms}, 空间自关联函数可表示为 $\langle V(\boldsymbol{r})V(0)\rangle = V_{rms}^2 e^{-r/a}$, 这里的 a 约等于固体中的原子间距. 根据这一模型导出的能态密度略如图 1.1.4 所示. 如果 Fermi 能级处于相当高的能区, 接近它的电子态大体上还是平面波, 仅由于散射而产生少量畸变; 随着

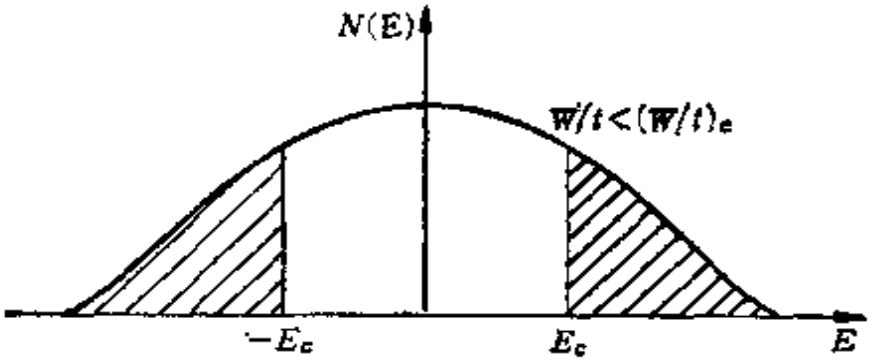


图 1.1.3 Anderson 模型中的态密度与迁移率边的位置
划线区域代表局域态

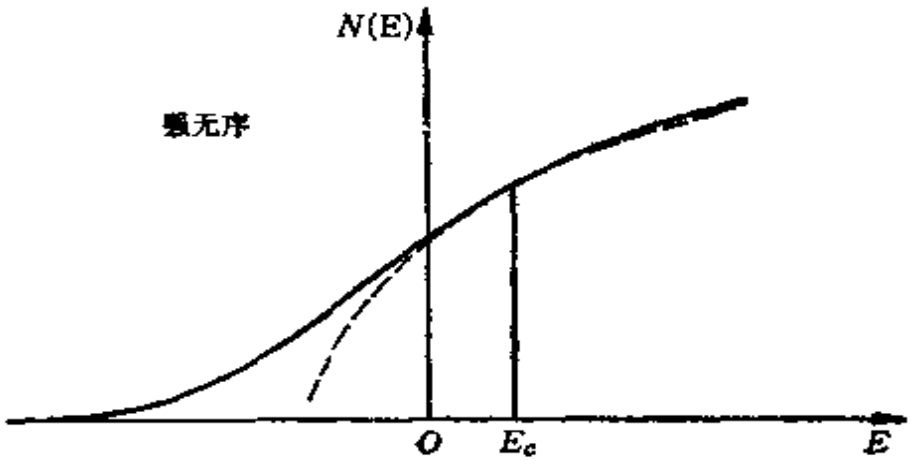


图1.1.4 近自由电子模型中的态密度与迁移率边的位置
曲线下$E<E_c$区域代表局域态

电子能量的减少，这一散射的重要性增大了，在带边的区域将出现由于无规势涨落引起的电子局域化的"尾"态，而在原来带边的附近则出现了区别扩展态和局域态的能量界限 E_c(迁移率边). 采用迁移率边这一名词是由于局域态对于零温的静态电导率没有贡献. 如果 Fermi 能级 E_F 处于局域态区域内，那么这一系统就是绝缘体，需要热激发或交变电磁场的激发才能产生电导，而电导的机制在于局域态间的跳跃；如果 Fermi 能级处于扩展态区域，那么这一系统就具有金属性；当 Fermi 能级越过迁移率边而引起的金属-绝缘体转变，通称为 Anderson 转变 Mott 对于 Anderson 局域化理论所作的物理解释成功地阐明了非晶半导体中的电子行为[27]，得到了学术界的广泛重视.

正如 Brillouin 所强调，不同类型的波具有共性. de Broglie 波既然存在着局域化问题，可以设想经典波也有相应的局域化问题. 这一课题近年来吸引了不少理论和实验工作者(参阅 3.1 节). 介乎周期结构和高度无序的非周期结构之间，存在着过渡性的准周期结构. 早期的准周期结构的实例为无公度相(incommensurate phase)，即调制结构的周期与基本点阵的周期是无公度的. 1984 年，Shechtmann 等发现急冷合金中存在着和周期结构不相容的五重对称性的准晶. 这类准周期结构的能谱问题也是饶有兴趣的理论课题. 其能谱出现处于扩展态与局域态之间的临界态，且

具有自相似结构的特征(参阅 3.3 节). 另外一类无序体系为非均匀的系统, 不同物理性质的材料的混合物就是一个例子. 对于这类系统的传统方法为有效媒质近似[28], 其基本精神类似于合金理论的相干势近似. 渗流(percolation)理论的发展就越出了有效媒质近似的框架[29], 反映了无序引起质的变化. 近十几年来, 由于 Mandelbrot 的大力提倡, 具有标度不变性 (*scale invariance*) 的分形 (*fractal*) 结构, 不再是数学家案头的珍品, 而成为物理学家所关心的实际问题. 有关分形结构的振动谱与电子能谱的研究, 也是当前无序体系研究中受到重视的问题(参看 3.2 节).

满足平移对称性的周期结构应该是无限大, 没有边界的. 这一要求当然无法严格地实现. 实际的晶体总会有表面存在, 这样, 垂直于表面方向的周期性中断了. 表面的晶体结构、点阵动力学以及电子结构, 就构成了表面物理这一新分支学科的主要内容[30]. 将三维晶体在一个或两个、甚至于三个维度方面进行减缩, 就可以构成两维、一维乃至于零维的体系. 科学家曾经论证过涨落效应将破坏严格的两维或一维周期结构的出现, 但是实际的低维体系, 如分子晶体或高分子材料, 往往存在较微弱的侧向键间耦合, 从而稳定其周期结构, 因而是准二维或准一维的体系. 另外, 实际的二维体系往往是有限的, 因而和涨落效应所禁止的无限大的周期结构并无矛盾. 值得注意, 低维体系之中无序所起的效应就特别突出. Thouless 与 Abrahams 等提出的局域化标度理论认为, 在 $T=0$, 一维和两维金属中电子都是局域化的[31,32]. 不仅是低维体系和无序有不解之缘, 一些高于三维的体系也和无序结构密切相关. 例如具有一维非公度调制结构的晶体, 对应于四维的超空间中的周期结构; 三维的准晶对应于六维超空间中的周期结构; 又无定形的非晶结构则有可能和四维弯曲空间中的周期结构有关; 而分形结构则通常对应于维数为分数的结构. 这样, 从固体物理学演化为凝聚态物理学的一个重要标志在于研究对象的日益扩大, 从周期结构延伸到非周期结构, 从三维晶体拓宽到低维和高维, 乃至于分数维的体系, 参阅图 1.1.5. 研究各种类型的波在这些新

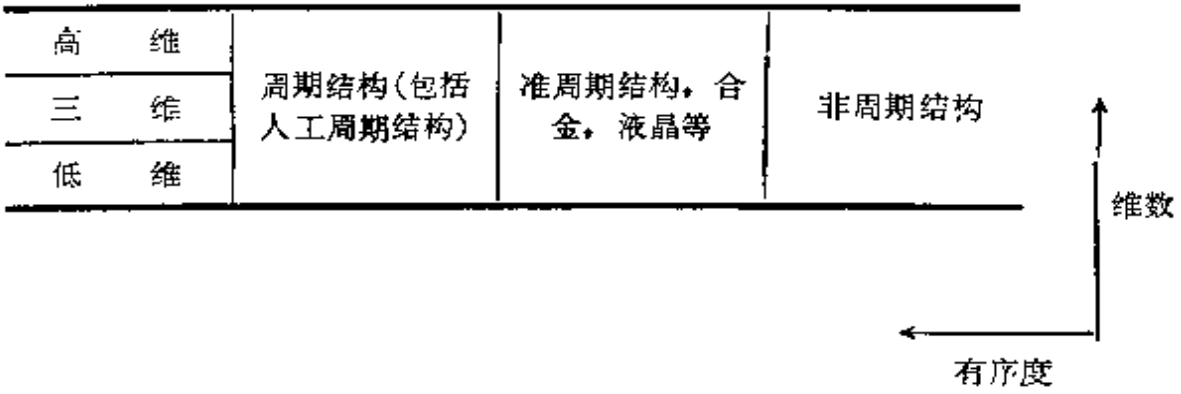


图1.1.5 按实空间结构区分的固体物理学与凝聚态物理学的研究对象示意图

体系中的行为构成了近年来比较活跃的领域.

下面来讨论固体物理学的另一发展动向，即对于量子相干性的探索. Anderson 局域化事实上就已反映出 de Broglie 波的相干效应，即局域化乃是无规分布的散射体所散射的波产生干涉的结果. 江崎与朱兆祥于 1970 年首次提出半导体超晶格的设想[33]，其目的就在于探索电子处于量子相干性区域中的新效应. 他们设

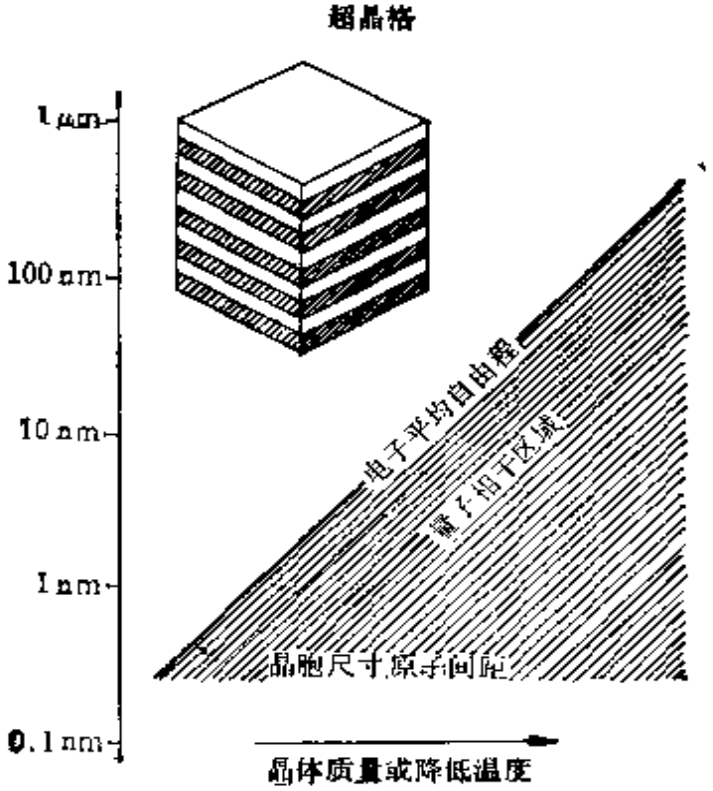


图1.1.6 量子相干区域的示意图

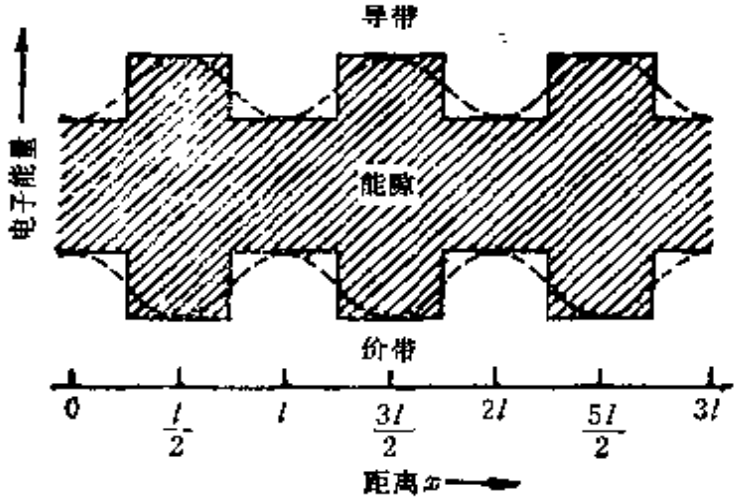


图1.1.7 成分调制超晶格的能隙在空间的变化

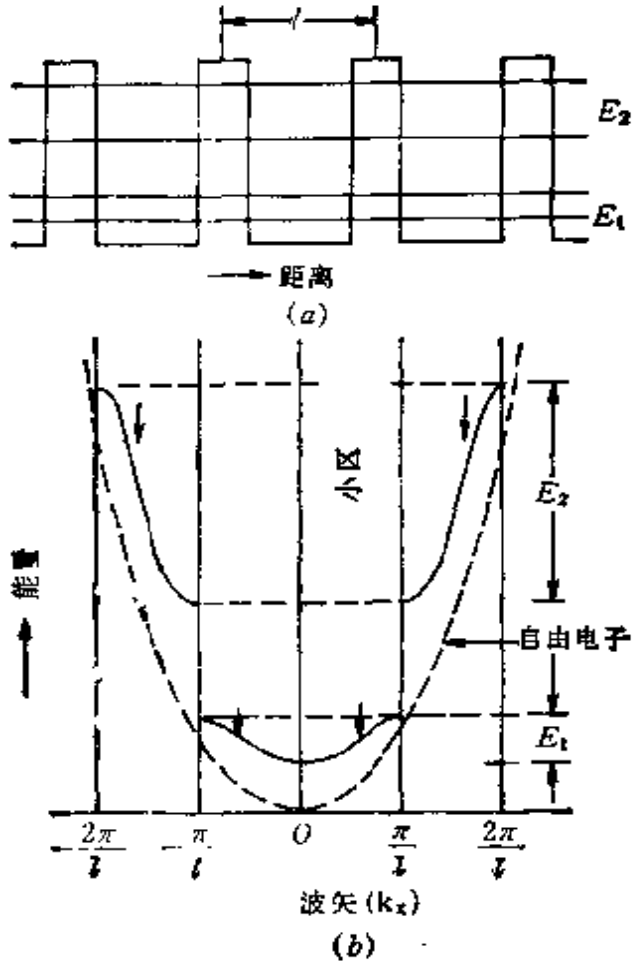


图1.1.8 (a) 超晶格势的轮廓，(b) 超晶格在小区中的能量-波矢关系

想由两种能隙宽度不相同的材料薄层交替构成的一维人工周期结构，其周期小于电子的平均自由程，如图 1.1.6 所示. 超晶格势的引入显然对于基质的能带结构产生干扰，参阅图 1.1.7. 由于超晶格周期要比原始的晶格常数大得多，遂使原来的 Brillouin 区分割为一系列小区，在基质的导带中形成一系列窄容许子带，参阅图 1.1.8(*a*)，导致传导电子的色散关系受到干扰，如图 1.1.8(*b*) 所示. 图 1.1.9 显示了超晶格中三个子带的电子态密度 $\rho(E)$：E_1 处于(*a*)、(*b*)之间，E_2 处于(*c*)、(*d*)之间，E_3 处于(*e*)、(*f*)之间，和它们进行比较的有三维电子系统的抛物线和二维电子系统的阶梯式折线. 他们还探讨了超晶格的电子输运性质，预言了负阻效应.

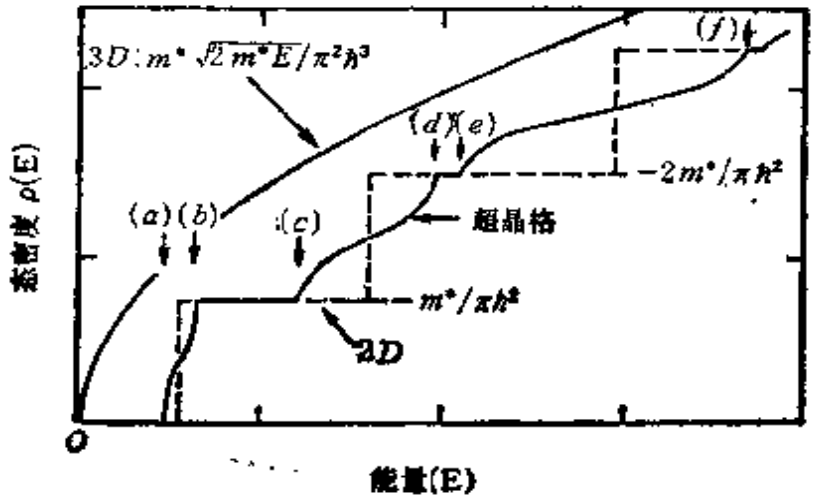


图 1.1.9 超晶格的态密度与三维和二维电子系统的态密度的比较

在江崎等的理论设想提出之后，制备薄膜多层结构的实验方法(特别分子束外延和金属有机物化学汽相淀积)的发展，使得量子阱和超晶格的研究成为半导体物理学最热门的领域[34,35]. 首先令人注目的是单量子阱或多量子阱中二维电子系统的一些特性，在器件方面制出了高效半导体激光器和高迁移率(横向输运性质)的电子器件；在基础研究方面，von Klitzing 等发现了整数量子 Hall 效应，崔崎等发现了分数量子 Hall 效应(参阅 4.1 节). 张立纲首先观察到双势垒结构中的共振隧穿(resonant tunneling)[36]，

明确地显示了量子相干性效应. 由于被势垒反射波的相消干涉而使电子的透射系数等于1, 参阅图 1.1.10. 多势垒的隧穿效应也被观测到, 证实了理论预言的负阻效应. 目前超晶格的研究已经种类繁多, 包括 III-V, II-VI 族和 IV 族的化合物或固溶体; 调制的方式除了成分调制, 还有掺杂调制. 另外, 应变超晶格的发展也扩大了超晶格材料的种类, 其应变性能可被用来调制能带参数. 这样, 从量子阱和超晶格的研究, 诞生了能带工程. 二维量子阱的研究还扩大到一维和零维的量子阱, 即量子线与量子点. 微刻技术的发展又使科学家得以研究线宽数十纳米, 直径约 1 微米的微型线圈, 在 1K 的温度观测到一系列反映量子相干性的电子输运现象, 并创了介观 (mesoscopic) 物理的新领域 (参阅 5.1 节).

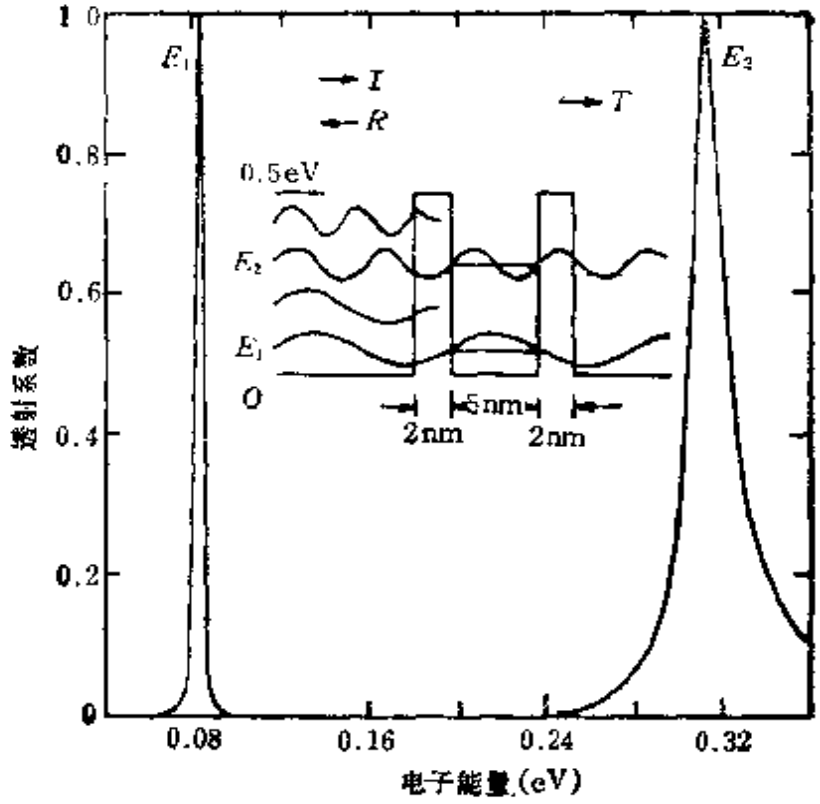


图 1.1.10 双势垒的透射系数与能量的关系, 如果入射电子的能量等同于束缚态能量 E_1 及 E_2, 电子可无衰减地隧穿通过

1.2 键、能带与窄能带

1.2.1 量子化学范式

能带理论一直是固体物理学的主要支柱之一，在解释实验现象和预测物理性质方面都取得颇为可观的成功. 它强调了公有化的价电子. 以及波矢空间中的色散关系. 几乎同时，量子化学得到了发展，建立了另外一套处理分子结构卓有成效的范式：根据分子构形来确定实空间中电子密度分布的化学键理论. 早期关于氢分子的 Heitler-London 近似(价键理论)和 Hund-Mulliken 近似(分子轨道理论)即可作为代表.

分子轨道理论实际上类似于紧束缚的单电子近似，以单一的行列式来表示氢分子的基态，即分子轨道波函数为原子轨道的线性组合，而令自旋相反的一对电子分别处于分子轨道的最低能态. 若电子的位矢分别用 $\boldsymbol{r}_1$ 及 $\boldsymbol{r}_2$ 来表示，而核的间距矢为 $\boldsymbol{R}$，分子轨道波函数可写成

$$\begin{aligned}\Psi=&\left\{\psi\left(\boldsymbol{r}_1-\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\right)+\psi\left(\boldsymbol{r}_1+\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\right)\right\}\\&\times\left\{\psi\left(\boldsymbol{r}_2-\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\right)+\psi\left(\boldsymbol{r}_2+\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\right)\right\}.\end{aligned}\tag{1.2.1}$$

在分子轨道理论中电子间的互作用可以采用 Hartree-Fock 近似来估计. 应该指出，对氢分子而言，分子轨道波函数并不是一种很好的近似，其原因在于忽略了相关能：在单一行列式的波函数之中没有计入两个自旋相反的电子相斥的作用，甚至当 $\boldsymbol{R}$ 趋于无限大时，电子处于两个原子的概率均为 50%，这显然不符合实际情况.

Heitler-London 近似的总波函数为

$$\begin{aligned}\Psi=&\psi\left(\boldsymbol{r}_1-\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\right)\psi\left(\boldsymbol{r}_2+\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\right)\\&+\psi\left(\boldsymbol{r}_2-\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\right)\psi\left(\boldsymbol{r}_1+\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\right),\end{aligned}\tag{1.2.2}$$

将两个电子同时加以考虑，而当 $R\to\infty$ 时，这两个电子分别隶属

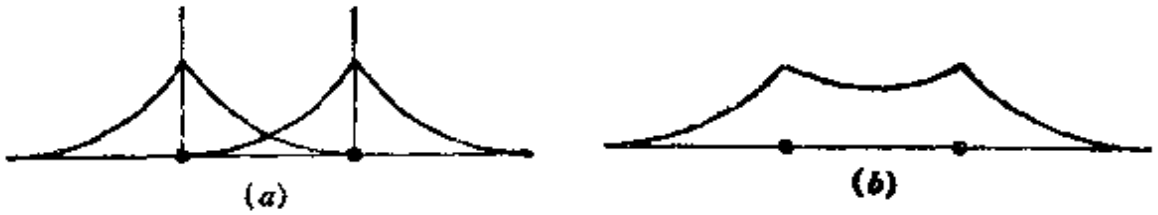


图 1.2.1 处理 H_2 中电子的两种方案

(a) Heitler London 近似，两电子具有分开的波函数，分别以一个原子为中心；(b) Hund Mulliken 近似，两电子具有同一的波函数，对称地分布于两原子之间

于两个不同原子，显示了相关性效应. Heitler-London 近似由于同时计及两个电子在考虑相关能的问题上比分子轨道要强一些，也和氢分子的实验吻合得更好一些. 从上述两种方法都能求出电子密度 $|\Psi|^2$ 在空间的分布，还可以得出两个核之间的区域存在电子密度的增加，对应于共价键的形成.

分子轨道理论计算比较方便，容易推广到结构更加复杂的分子，借助于大型电子计算机，可以进行从头算起的计算，因而成为量子化学的主流. 然而推广的价键理论也被应用于复杂结构的分子.

和能带理论不同，量子化学强调了实空间中原子的几何位形，电子的局域化，电子密度的集中和电荷的转移. 如果对于固体中近邻原子集团采用量子化学的处理方法，可以获得有关键合、多重态分裂、介电性质等有用的信息，这就是集团近似[37]. 在集团近似的计算中主要存在三个问题：一是选择集团的大小，显然集团愈大，结果应愈接近真实的无限大的晶体，但计算工作量也相应地增大，最终只能采取适当的妥协；其二是集团的周界，周界上可能会形成悬键，或者带电荷，要采取适当措施来消除悬键，例如设想与氢键合，或将集团以某种方式"嵌入"周围晶格；其三是采用的量子力学计算方法，最常用的是 Hartree-Fock 近似的量子化学计算方法，近年来也有人采用密度泛函的局域近似作为量子化学的计算基础[38].

当然，能带理论和量子化学是各有所长，也各有所短. 能带理

论是处理固体输运性质最成功的理论方法，但对于固体的键合这类问题，往往不如量子化学方法那样直截了当．应该指出，量子化学方法也有其不足之处．它采用一个个原子叠加起来处理，随着原子数的增大，使计算难度急剧增加，变得难以处理；而且它无法正确估计原子数趋近于无限大情况下的具体行为，这正是固体物理学最感兴趣的问题．但是我们不能因为这个理论有其局限性，而忽略了其在一定范围内的有效性．实际上键和能带是相互补充的概念，完全忽略其中的一个方面，并不明智，而且有些事例说明彼此之间相互启发是有益的．Pauli 关于有机化合物的共振价键理论，后来成为 Anderson 处理两维自旋液体(近来推广到高 T_c 超导体)理论的原型．还应该指出，能带理论和量子化学各自都发展了一套从头算起的计算方法，在各自的范围内也都是卓有成效的．这样，就平行地存在两套处理固体中电子态的范式，其一套是能带理论，强调周期结构，主要处理非局域态，是固体物理学的主流；另一套是量子化学理论，强调原子相关，键合的形成，主要处理局域态．由于当代凝聚态物理学的研究对象已经拓宽到无序体系、低维体系和原子簇等领域，所以给予后一种方法更多重视也是完全必要的．

1.2.2 基于"有效势"的计算机模拟

要对一种材料的电子结构进行全面的计算，不论是能带论还是量子化学的途径，都是费时费功的，而且可靠的结果还只限于基态，对于激发态迄今尚难以作出精确的计算．如果将材料的电子结构用适当的"有效势"来取代，虽然会损失一些细节的效应，但仍然可以大体上反映出电子结构所决定的行为，再利用电子计算机技术，就可以模拟固体或液体材料在不同温度下的行为，通称为计算机模拟。

显然，"有效势"模型的选择，因材料的类型而异，早期偏向于纯经验的拟合势，近年来更多地考虑从基本电子结构的理论计算中来导出合适的"有效势"．例如，纯 van der Waals 键的晶体，

Lennard-Jones 型势就是合适的有效势. 离子晶体的许多性质可以在离子间的 Coulomb 势外，加上短程的对作用势来模拟. 而在离子极化的处理中采用 Dick 与 Overhauser 所发展的壳层模型[39]. 短程势可以从 Wedepohl[40] 和 Gordon 与 Kim[41] 的电子气模型来导出. 近年来人们更多地依赖集团近似的量子化学计算方法，从几何位形的变化来求出相应的有效势模型. 对于共价键晶体，可以导出包括键伸张和键弯曲的价力势模型. 如 Stillinger-Weber 势及 Biswas-Hammon 势. 近年来还有些工作在于用 Hartree-Fock 方法或局域密度近似来处理硅的集团，从而论证基于第一性原理的电子结构计算方法与有效势之间的联系. 在金属之中，基于有效势的研究工作也有不少进展，在简单金属中，膺势理论是一个良好的理论方案[42]. 由膺势理论所导出的能量表示式可以划分为两部分：其一是由电子动能所决定的与体积有关的能量，其二是可以归结为离子间受到传导电子屏蔽的互作用势的能量. 导出的互作用势具有 Friedel 振荡. 对于过渡金属较合适的理论模型为紧束缚近似，由此可以导出“嵌入原子”(embedded atom)模型[43]. 获得了相当广泛的应用.

有了有效势之后，就可以对要研究的问题进行计算机模拟[44]，模拟技术大体上可分为三类：即能量极小值法，分子动力学方法和 Monte-Carlo 方法. 能量极小值法最为简单，它是在有效势的作用下改变原子分布的几何位形，从而求出对应于能量为极小值的原子位形；分子动力学方法是一种计算工作量较大的模拟方法，它是对离散的时步来求解牛顿运动方程，因而在模拟之中包括了动能，特别有利于研究物质在高温下的行为，如扩散、相变等问题；而 Monte-Carlo 方法实质上是一种统计力学的计算技术，对结构引入无规的变化，再根据能量判据加以取舍，这对于处理无序系统特别有用.

通常模拟方法要比电子结构计算省事，而且可以获得与时间有关的物理量和热力学量的信息，这是量子力学计算所不能得到的. 它所处理的问题也显然超出了传统固体物理学的范围，能够

同样方便地来处理包括液态的无序体系的问题，特别在研究庞大而复杂的系统方面具有良好的发展前景.

1.2.3 窄能带现象

在能带理论的范式之内来理解金属与非金属之差异在于能带是否填满[45]. 而能隙的宽度是原子间距的函数，施加压力将导致能隙宽度的减小，当压力超过一定值后，能隙将消失. 这样原来是满带的非金属将转变为金属. 这就是 Wilson 转变. 近年来超高压的实验证实了 Si、Xe 等非金属晶体在高压下可以转变为金属，最近也看到金属氢的迹象(参阅 2.1 节). 但是能带理论也不是左右逢源的. 早在 1937 年 de Bohr 与 Verwey 就指出，区分金属和绝缘体的 Wilson 理论应用于 NiO，MnO，CoO 等氧化物给出了不正确的结果. 这些就是所谓的 Mott 绝缘体. Peierls 和 Mott，都认为应该考虑电子-电子相互作用来回答这个问题. 特别是过渡金属氧化物的绝缘性来自强的 d-d Coulomb 相互作用，它抑制了极化涨落，产生了相关能隙. 从这里我们可以看出，Bloch-Wilson 能带理论的局限性. 从此开始，Mott 绝缘体被认为是一种典型的窄能带现象[46].

Mott 进而讨论了 VO_2，V_2O_3 等材料中当温度或压力改变时所产生的绝缘体-金属的相变，这就是电子关联导致的 Mott 转变. 虽然到目前为止被认定为真正的 Mott 转变为数还不多，但 Mott 绝缘体却非常重要，几乎占 $3d$ 过渡金属二元氧化物的一半，还有许多 $4f$ 稀土化合物和 $5f$ 锕系化合物.

f 电子或 d 电子波函数的分布范围是否和近邻产生重叠，乃是电子是离域化还是局域化的基本判据. 图 1.2.2 表示的是量子力学分析给出的 $4f$、$5f$、$3d$、$4d$、$5d$ 元素的 l 壳层体积与 Wigner-Seitz 元胞体积的比值. 可以看出，壳层体积以 $4f$ 最小，$5f$ 次之，其后乃是 $3d$、$4d$ 与 $5d$. 这样，可以确认，各电子态的局域化程度的顺序为 $4f>5f>3d>4d>5d$. 也就是说，电子态形成的能带宽度按这个顺序增加，而原子相关的重要性从 $4f$ 到 $5d$ 态逐步降

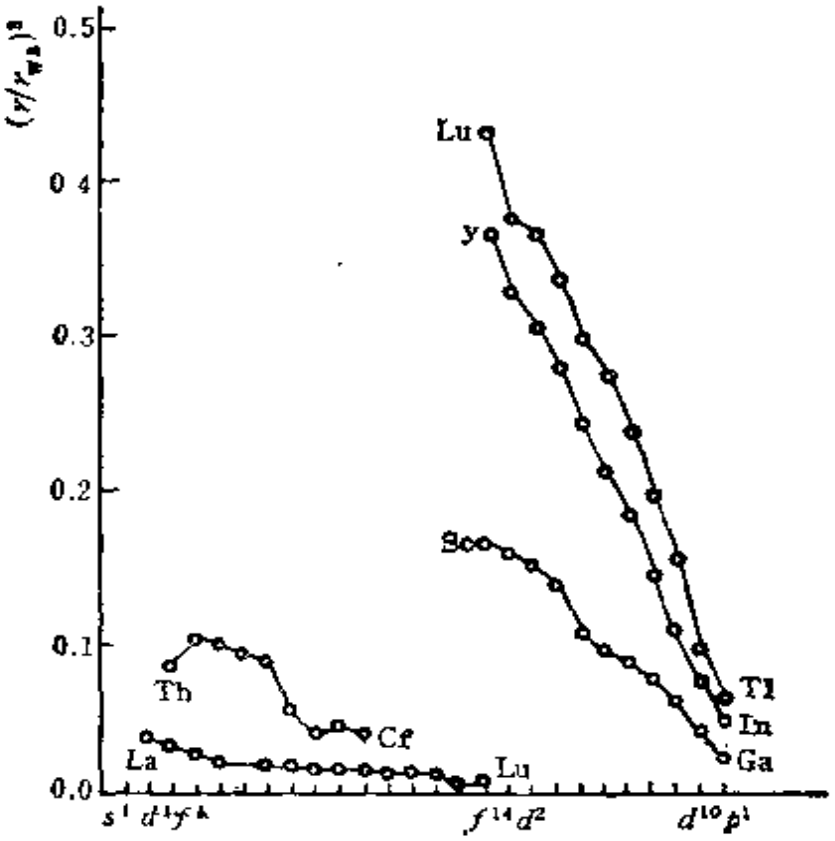


图 1.2.2 $4f$、$5f$ 元素和 $3d$、$4d$、$5d$ 元素的壳层体积与 Wigner–Seitz 体积比值随它们在周期表中位置的变化关系

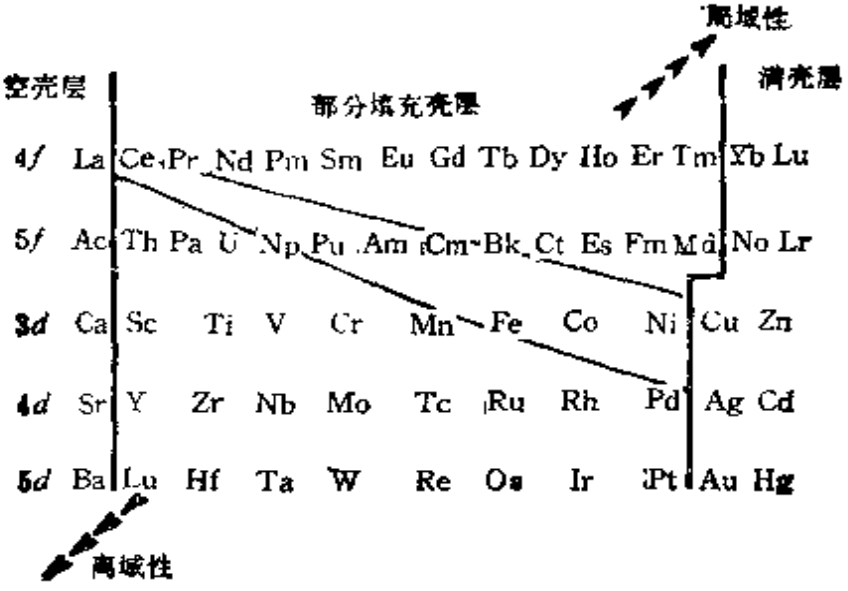


图 1.2.3 稀土、锕系和过渡金属的 f 和 d 轨道局域化趋势的准周期表

低. 还可以看出，从左往右穿过周期表时，部分填充壳层的半径逐步降低，原子相关的重要性增加. 利用上述两个经验规则，Smith 和 Kmetko 提出了一张准周期表，如图 1.2.3 所示. 斜穿过准周期表可以用两条线划分出线外的两个区域，一方面是左下角，离域化的能带效应占优势；另一方面是右上角，局域化和原子相关占优势. 前者应是能带理论比较有效的区域，而后者则是量子化学理论比较适用的区域. 特别值得注意的是，两条斜线中间或邻近的区域，这就是窄能带现象出现的场所，电子介乎离域态和局域态之间. 图 1.2.3 表示出元素构成晶体的情况；在化合物中由于其他因素，如化学环境、原子间距、轨道简并，以及 Fermi 面处弱相关态的密度都将引起适度的修正，导致准周期表的一些调整. 但无论如何，总的趋向不会有太大的改变. 面处于两条斜线中间地带或邻近的元素和化合物，往往具有极其反常的物理性质；例如金属 Ce 的多种不同的固相及其反常的相变；Ce 合金与 U 合金的重电子(或重费密子)特征(参阅 2.2 节)；Fe、Co、Ni 的强铁磁性；基于

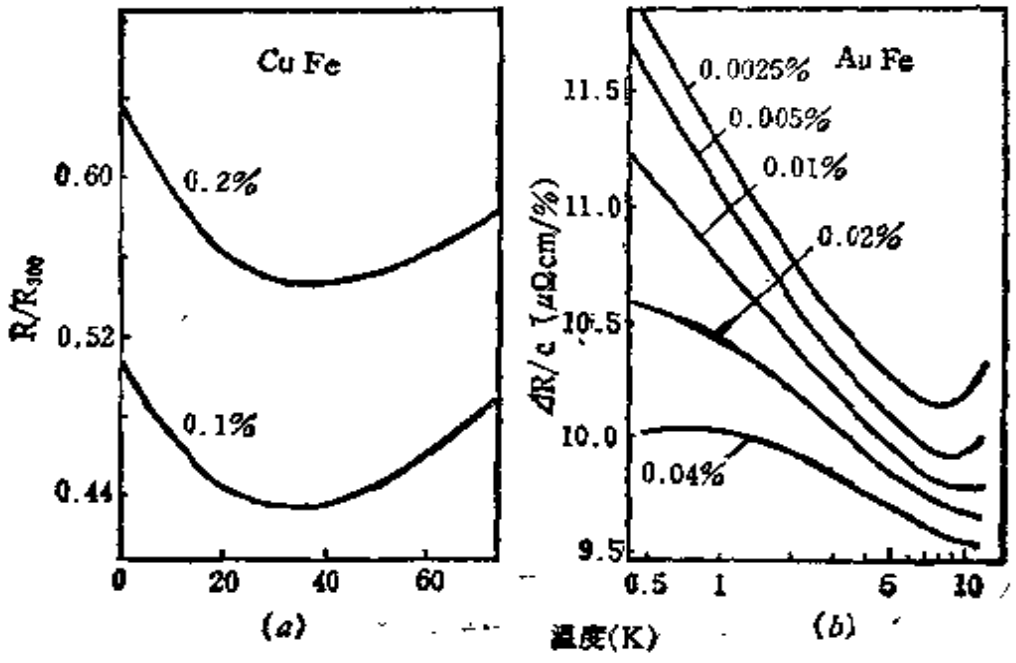


图 1.2.4 两个不同材料电阻率的近藤极小示意图

(*a*) 是材料 CuFe，其电阻用 300 K 时电阻进行约化；

(*b*) 是材料 AuFe 合金的单位杂质浓度电阻改变率，不同曲线表示对磁性杂质浓度的依赖关系

Cu 的氧化物的高 T_c 超导体(参阅 2.3 节).

另一类型的窄带现象来自能带中的近自由电子与溶在晶格中具有 $3d$、$5f$ 或 $4f$ 壳层电子的溶质原子相互作用的结果. 五十年代中 Friedel 与 Anderson 就研究了合金中磁性杂质原子的局域磁矩的保存或猝灭的问题. 涉及 s-d 电子的混合; 实验上早就观察到非磁性金属中溶有少量磁性原子会在电阻率-温度曲线上出现极小值, 见图1.2.4. 这一现象的初步理论解释是近藤于 1964 年作出的, 即认为低温下电阻率的增大, 是磁性原子对传导电子散射的结果, 涉及 s-d 交换相互作用. 另外, 稀土元素及合金的复杂的磁有序结构则归因于磁性原子通过与传导电子交换作用耦合的 RKKY 相互作用[47].

根据实验和理论的分析, 我们已经认识到, 稀土元素或过渡金属化合物中的能隙不可能仅用"电荷转移能(charge transfer energies)"、"杂化能隙(hybridation gap)"或"有效 Coulomb 相关能(effective Coulomb correlation energies)"三者之一来描述, 而应该说三者同时发挥作用. 人们正试图利用波谱学的测量或第一性原理的计算来确定三者的相对重要性. 还值得指出的是, 许多理论处理, 为方便起见忽略了轨道简并, 或者是多重态分裂. 然而多重态分裂在稀土中可达 10 eV、在过渡金属中亦有 5 eV. 两者在窄带材料中都大于带宽, 因此这种忽略将在比较不同的波谱和基态性质时产生严重差错.

对于孤立稀土原子, 其外层电子组态为 $4f^n5d^m6s^2$($m=0$, 或 1). $4f$ 电子轨道半径很小; 当形成固体时, $5d$、$6s$ 电子形成导带, 而各个稀土离子的 $4f$ 轨道几乎不重叠. 最重要的耦合是 $4f$ 轨道与传导电子之间的杂化, 但杂化比同一稀土离子内 $4f$ 电子之间的库仑作用小得多. 这一点对于锕系金属 Am 之后的 $5f$ 电子也是对的. 不过, Pu 以前的轻锕系元素的 $5f$ 轨道必须从巡游或者能带观点来考虑, 因为它们与近邻交叠得很明显, 可期望形成比较宽的能带.

一些稀土元素化合物中存在着混价 (mixed valence) 的概

念. 在过渡金属化合物中也不能完全忽视其可能的作用. 混价的作用导致在 Fermi 面附近存在非常窄的能带. 实际上，混价概念暗示在非常靠近Fermi面处有部分填充 f 能带或 f 能级，以使电子可以在 $4f$ 能级和离域化能带之间转移，从而对于固体基态性质将产生显著的影响. 价的概念来自化学上一种元素与另一种元素化合时的相对比值，可以用氢作为正一价，或氧作为负二价来定基准，实际上是原子外层电子数与最近一个满壳层电子数的差额. 混价系统具有非整数价电子，由此导致点阵常数和其他热力学性质反常. 稀土材料中反常性质的出现与混价特征的反映有紧密关系，特别是对比热、电阻和磁矩等有显著影响.

应该指出，大多数稀土化合物并不表现混价或近藤效应. 在这些材料中，$4f$ 壳层的能量远低于 Fermi 能级，传导电子对它的影响可以忽略. 稀土离子一般为正三价，其 $4f$ 壳层的电子数是确定的. 一级近似下，传导电子和 $4f$ 电子的贡献可以分开来考虑. 未满的 $4f$ 壳层决定了离子的磁矩. 再通过它们与传导电子的交换作用发生耦合，产生出复杂的磁有序的结构.

窄能带现象这一领域在目前和今后都是十分活跃的. 反常的效应，没有预料到的重要新发现，如重电子金属和高 T_c 氧化物超导体，还在不断涌现，为凝聚态物理学的实验和理论研究者带来了挑战和希望.

1.2.4 窄能带现象的理论模型

如前面指出，基于第一性原理的理论范式，如能带理论或量子化学理论的从头计算，在窄能带现象中的应用，并不十分成功. 比较成功的乃是选择经验参数的模型 Hamilton 量的方法. 这种方法采用高度简化的互作用来得到多体问题的解，给予窄能带材料的物理性质以富有启发性的描述，为我们今天理解窄能带材料提供了巨大帮助. 下面分别简略地介绍 Hubbard 模型与Anderson 模型.

Hubbard 引入下列 Hamilton 量

$$\mathscr{H}=-\sum_{\langle i,j\rangle\sigma}t_{ij}c_{i\sigma}^{+}c_{j\sigma}+U\sum_{i}\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow},\tag{1.2.3}$$

来处理 Mott 绝缘体的问题[48]. 这里第一项中 $c_{i\sigma}^{+}$、$c_{i\sigma}$ 分别为具有自旋 σ 处在电子态 ϕ_i 上的电子的产生和湮灭算符，符号 $\langle i, j\rangle$ 表示对近邻座位求和，而

$$t_{ij}=\begin{cases}1 & i, j \text{ 为最近邻},\\ 0 & \text{其他情形}.\end{cases}$$

第二项中 $\hat{n}_{i\sigma}\equiv c_{i\sigma}^{+}c_{i\sigma}$，求和系对所有座位进行. U 为一对正自旋电子处于同一座位上的 Coulomb 排斥能（相关能）. 随着 U 的数值不同，可能有三种情况值得注意

1) $U\to 0$,

$$\mathscr{H}_{U=0}=\sum_{k\sigma}E(k)c_{k\sigma}^{+}c_{k\sigma},\tag{1.2.4}$$

这就是能带理论中的 Bloch 波；

2) $t\to 0$,

$$\mathscr{H}_{t=0}=U\sum_{i}\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow}.\tag{1.2.5}$$

如果 $U>0$，电子将完全局域化，并且避免两个电子占同一座位. 其基态将为每个座位只有一个电子，即半填满的状态. 如同一座位有两个电子，能量增加就等于 U，见图 1.2.5；

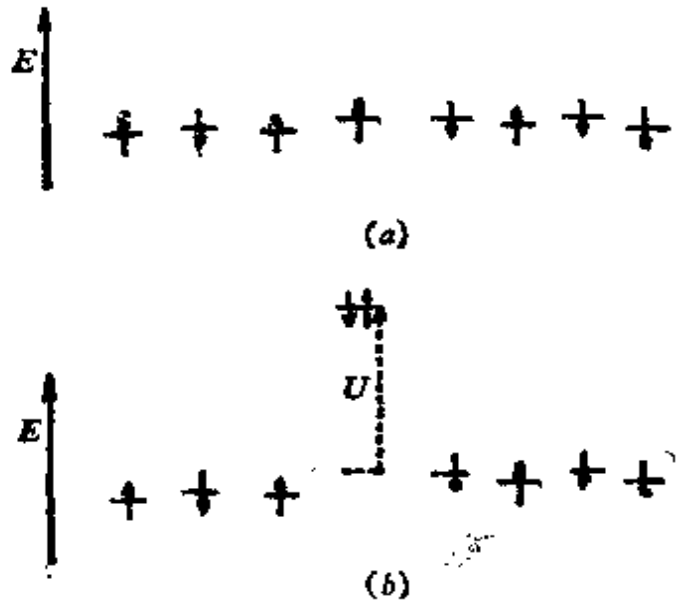


图 1.2.5 Hubbard 相关能 U 的说明

(a) 每个局域态上有一个电子；(b) 同一座位上有两个电子引起的能量增加 U

3) $t\neq 0$, $U\neq 0$, 相当于中间耦合.

除了一维的特例外[49], Hubbard 模型无法严格解出. Hubbard 模型被用来处理 Mott 绝缘体和金属—非金属的转变的问题. Hubbard 模型中也蕴含着磁相互作用. 在强耦合情况 $U\gg|t|$, 同时在半填满状态, $|t|/U$ 为一小量, 可以导出

$$J_{ij}=2\frac{|t_{ij}|^2}{U}, \tag{1.2.6a}$$

$$\mathscr{H}=\sum_{\langle i,j\rangle}J_{ij}\{\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j-4\}. \tag{1.2.6b}$$

式(1.2.6b)为表述自旋 $\boldsymbol{s}_i$、$\boldsymbol{s}_j$ 相互作用的 Heisenberg-Hamilton 量, 这样, 就论证了 Hubbard Hamilton 量与反铁磁性($J_{ij}>0$) Heisenberg Hamilton 量的等同性. 应该指出, Anderson 在其处理氧化物磁性问题的超交换理论中已经提出了 Hubbard Hamilton 量[50]. 近年来高 T_c 氧化物的超导理论中也广泛应用 Hubbard 模型[51].

Hubbard 模型是被用来处理干净系统的, 而 Anderson 模型则被用来处理包含杂质的系统. 早在 1957 年, 芳田奎为了处理近藤效应的电阻反常, 引入了现被称为近藤 Hamilton 量的下式[52]

$$\mathscr{H}=\sum_{k\sigma}E(k)n_{k\sigma}+J\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{s}, \tag{1.2.7a}$$

这里的 $\boldsymbol{S}$ 为杂质的局域自旋, 而

$$\boldsymbol{s}=\sum_{kk'}c^{+}_{k\sigma}\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}c_{k'\sigma'} \tag{1.2.7b}$$

为自由电子在杂质附近的局域自旋密度, J 为 $\boldsymbol{S}$ 与 $\boldsymbol{s}$ 间的交换作用积分. 这一理论对 $\boldsymbol{S}$ 的存在未加论证. Anderson 模型为这一局域自旋存在与否提供理论依据[53]. 像 Hubbard 模型一样, 引入在位相关能 U, 并为描述杂质原子引入附加轨道 ϕ_d, 它处于自由电子的 Fermi 面附近, 其占据数为 $n_{d\sigma}$, 产生算符为 $c_{d\sigma}$, Anderson Hamilton 量可写为

$$\begin{aligned}\mathscr{H}=&\sum_{k\sigma}E(k)n_{k\sigma}+Un_{d\uparrow}n_{d\downarrow}+E_d(n_{d\uparrow}+n_{d\downarrow})\\&+\sum_{k\sigma}V_{dk}(c^{+}_{d\sigma}c_{k\sigma}+\text{c. c.}),\end{aligned} \tag{1.2.8}$$

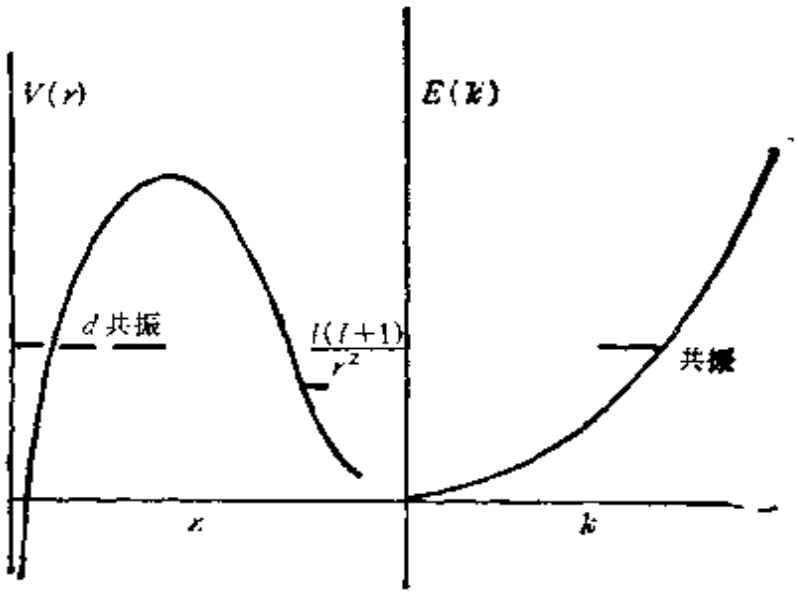


图1.2.6 由于穿过离心力势垒的隧道效应所引起的 d 电子共振

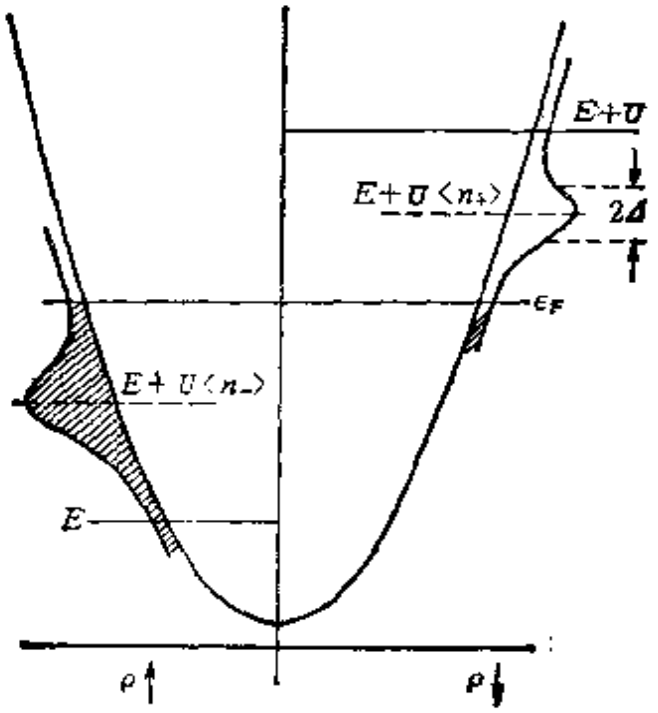


图1.2.7 磁性引起的能级自旋劈裂

在这里，除了自由电子及磁性项外，还加上了 d--k 的隧穿项 V_{dk}，使局域轨道 ϕ_d 通过离心力势垒的隧穿过程进入 Friedel 共振态，参阅图 1.2.6. 其共振宽度为

$$\Delta=\pi(V_{dk}^2)\rho(E_d), \tag{1.2.9}$$

这里 ρ 为态密度. 对 Anderson Hamilton 量的 Hartree-Fock 解表明，如果 E_d 低于 E_F，而 $\Delta/U<\pi$，共振态将分裂. 如图 1.2.7 所示. 对于正负自旋分别存在两个不同的共振态：对于一个方向的自旋，共振态低于 Fermi 能级，而基本被占；另一方向自旋的共振态则高于 Fermi 能级，基本是空的. 相应地有一对自旋极化解. 这样. 局域态 ϕ_d 与被散射的自由电子态相混合：虽不存在局域束缚电子态，却存在局域磁矩. 磁性区域与参量的关系示于图 1.2.8

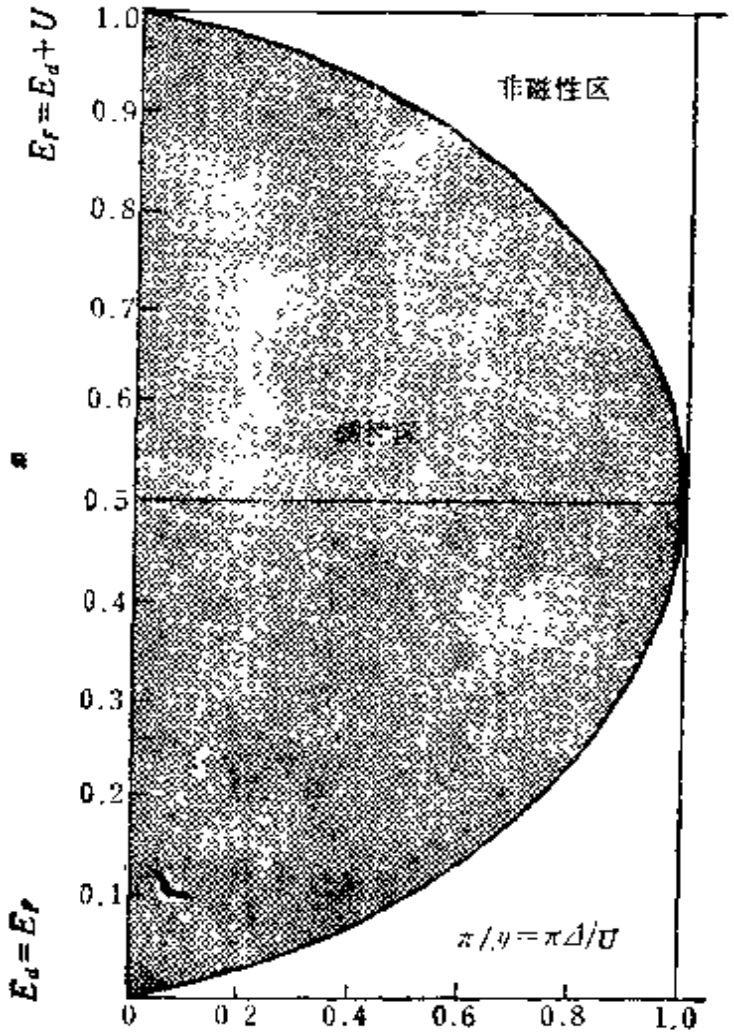


图 1.2.8 Anderson 模型的磁性区域

之中. Schrieffer 与 Wolff 论证了 Anderson 模型与近藤模型的等效关系[54], 即式(1.2.7a)中交换积分可表示为

$$J=\frac{2\Delta}{\pi}\left(\frac{1}{E_d}-\frac{1}{E_d+U}\right). \tag{1.2.10}$$

近藤问题是一个十分复杂的多体问题, 它的解决曾经耗费了不少理论物理学家的心血. 1975 年 K. G. Wilson 利用实空间重正化群的方法求出了符合于实验结果的数值解, 1980 年 Andrei 与 Wiegmann 利用 Bethe 方案 (Bethe ansatz) 方始求出了近藤问题的解析解.

Anderson Hamilton 量还能够推广应用于稀土金属间化合物的电子结构问题. 在低能情况下, 考虑平移对称性的周期 Anderson Hamilton 量或近藤点阵问题对于过渡金属和稀土化合物的磁有序结构、重电子特征以及超导电性是十分重要的. 另外, Anderson 模型也用来处理半导体中的磁性杂质[55], 表面吸附原子和分子等问题[56].

这些模型 Hamilton 量方法给我们探索窄带材料的电子结构和物理性质提供了途径. 它们一般基于电子 Coulomb 互作用以及杂质行为的特别简单的描述. 例如, 电子之间互作用通常只考虑在位互作用, 而假定其他互作用可用重正化参数的办法结合到 Hamilton 量里去. 这种特别简单的处理却仍旧在很大程度上给稀土材料和过渡金属材料的实际结果以合理的解释. 但也应该看到这些理论存在的不足之处. 它不是从第一性原理出发的, 带有凑合的痕迹, 缺乏普适性, 因而难以预言新的现象; 另外, 对于电子关联这一类多体问题的处理也是相当粗糙的. 似乎可以这么说, 在窄能带现象这一领域之内通用的理论范式尚未建立, 有待于理论工作者的进一步努力.

1.3 对 称 破 缺

四十年代以后多体理论有了很大发展, 譬如金属中电子的等

离子体振荡理论，超导电性的 BCS 理论，这些工作可以说是理论上的突破. 从统计物理角度来讨论多体问题，其中著名的是 Ising 模型. 在四十年代二维 Ising 模型被严格解出来，从而促使相变和临界现象的研究有了进展. 可以说，凝聚态物理学以更广泛的物质聚集态为研究对象，而理论的探索一开始就强调了多体相互作用.

1.3.1 Landau 和 Anderson 关于对称破缺的见解

在固体物理学的发展以及向凝聚态物理学的演变中，有必要进行概念上的澄清，值得提出的有两位物理学家即 Landau 和 Anderson 都在这方面作出了重要贡献. 在富有创造性的科学生涯中，他们都重视对概念进行思考和整理. 从三十年代到五十年代，Landau 除了在物理学的各个领域，如等离子物理、流体力学、核物理、量子场论和天体物理等方面的贡献外，特别引人注目的是他在凝聚态理论方面的贡献[57]，如二级相变理论、超导理论、超流氦 II 的理论和 Fermi 液体的理论等，以及在构造这些理论时，创造性地提出了元激发的概念、序参数的概念和对称破缺的概念等. 从这以后，从五十年代到六十年代里，Anderson 在固体和凝聚态理论的广泛领域内作出了许多贡献，诸如无序系统理论、磁性杂质的电子理论、软模相变理论、Josephson 效应、超流 ^{3}He 的理论和电导的标度律等，范围之广与贡献之巨，都是令人叹服的. 他也和 Landau 相似，不仅在许多具体问题上做出了独创性的工作，而且也致力于物理基本概念的提炼和深化，从面对凝聚态物理学的一体化作出了重要贡献. 1984 年他出版《凝聚态物理学的基本概念》[58]一书，书中对凝聚态物理学的许多基本概念，如对称破缺、元激发、广义刚度、缺陷、解析性与连续性以及重正化群等，进行了精辟而富有启发性的论述.

经过 Landau 和 Anderson 以及其他一些人的努力，应该说凝聚态物理学的新的范式建立起来了. 在凝聚态物理学新的范式内，对称破缺占据了中心的地位. 为了认识对称破缺的重要性，我

们首先需要知道物理学中有意义的对称性类型. 对于几乎所有实际情况,引力场产生的空间畸变非常之小,广义相对论的效应可以忽略. 于是,通常描述粒子(包括电子和原子核,或者在核物理学领域里的核子和介子)行为的定律具有非常高的对称性.在物理学的发展中,对下列四类对称性的研究产生出丰硕的成果. 这四类对称性就是[59]:

(1) 全同粒子的互换,由此导致 Bose 统计和 Fermi 统计;

(2) 连续时空变换,如平移、旋转和加速;

(3) 分立变换,包括空间反演、时间反演、粒子-反粒子共轭等;

(4) 规范变换,包括 $U(1)$(电荷、超荷、重子数和轻子数守恒)、$SU(2)$(同位旋)和 $SU(3)$(色和味)对称.

我们知道,高温下的物质通常是气态;在更高的温度,分子将分解,原子将电离. 在这种状态物质分布呈现均匀性和各向同性,它的对称性显然符合于控制相互作用的基本方程所具有的对称性. 场论和宇宙学者甚至设想,在大爆炸之前 $SU(3)$、同位旋和宇称都是统一于非常高的总对称性之内,而大爆炸相当于一次宇宙相变,使总对称性发生破缺.这当然只是一种猜测,尚无法确定其可靠程度. 但固体(实际上指晶体)的情况就十分明确了,原子位置的周期性破坏了任意平移的不变性,所以可以说,固体是平移对称破缺的产物.

Landau 相变理论强调了对称的重要性[15],对称性的存在与否是不容模棱两可的. 高对称性相中某一对称元素突然消失,就对应于相变的发生,导致低对称性相的出现. 对称破缺意味着序参量不为零的有序相的出现. 序参量是某个物理量的平均值,可以是标量、矢量、复数或更加复杂的量. 随着对称性的不同,它在高温时为零,而低温下取有限值,在临界温度 T_c 处发生两者之间的转变. 所以序参量是低温有序相的一个标志,描述偏离对称的性质和程度.

在上面提到的四类对称性中所有具体的对称性都是植根于某

表 1.3.1 物理学中的对称性

数学变换	不可观测量	守恒律和选择定则
空间平移 $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\Delta}$	绝对空间位置	动量
时间平移 $t\to t+\tau$	绝对时间	能量
旋转 $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}'$	绝对空间方向	角动量
空间反演 $\boldsymbol{r}\to-\boldsymbol{r}$	绝对右(或绝对左)	宇称
时间反演 $t\to-t$	绝对电荷符号	电荷共轭
粒子置换	全同粒子的差别	Bose 统计或 Fermi 统计
规范变换 $\psi\to e^{i\delta}\psi$	不同电荷态间的相对相位	电荷

些物理量是不可观测的假设. 不可观测量存在的直接后果是出现守恒律或选择定则[59,60], 如表 1.3.1 所示; 相反, 一旦一个不可观测量变成可观测的, 对称性就破缺了. 在凝聚态物理学的研究对象中事例很多, 如空间反演对称性的破缺产生了铁电体; 时间反演对称性的破缺产生了磁有序结构(铁磁体或反铁磁体); 规范对称性(等同于波函数相位的任意性)的破缺产生了超流体与超导电体. 直至晚近, 凝聚态物理学的研究领域更为扩大, 如图 1.1.5 所示, 无不体现出对称破缺的精神. 可以毫不夸张地说, 千姿百态的凝聚态物质世界都是对称破缺的产物.

我们现在考察的是相互作用的多粒子系统, 对它的准确描述需要在多粒子 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x_1\cdots x_N,\ t)=\mathscr{H}\psi(x_1\cdots x_N,\ t) \qquad (1.3.1)$$

中计入粒子之间的相互作用势. 原则上说, 只要给出适当的 Hamilton 量, 位形空间的 N 体波函数将包含所有可能的信息. 在一般的场合, Hamilton 函数都可以写成二体互作用形式

$$\mathscr{H}=\sum_{i=1}^{N}T(x_i)+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}V(x_i,\ x_j), \qquad (1.3.2)$$

这里 T 是动能, V 是粒子间的相互作用势, x_i 表示第 i 个粒子的坐标, 包括空间坐标和任意的不连续变量如自旋等. 注意到凝聚态物理学所研究的物质都由基本单元电子和离子所组成, 那么

Hamilton 量还可略为明确地用电子动量 $\boldsymbol{p}_i$、坐标 $\boldsymbol{r}_i$ 和离子动量 $\boldsymbol{P}_i$、坐标 $\boldsymbol{R}_i$ 改写为电子部分，离子部分以及电子-离子耦合部分

$$\mathscr{H}=\mathscr{H}_{el}+\mathscr{H}_{ion}+\mathscr{H}_{el-ion} \tag{1.3.3}$$

$$\mathscr{H}_{el}=\sum_i \frac{P_i^2}{2m}+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}, \tag{1.3.3a}$$

$$\mathscr{H}_{ion}=\sum_i \frac{P_i^2}{2M}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j), \tag{1.3.3b}$$

$$\mathscr{H}_{el-ion}=\sum_{i,j} V(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{R}_j). \tag{1.3.3c}$$

式(1.3.2)或(1.3.3)所表述的 Hamilton 量具有一般性，在处理各种不同的物理系统时，应采用具体形式，方能得出确切的结果。如同在 1.1 和 1.2 节已经描述的，以及在后面有关章节还将讨论的那样。长期的研究工作告诉我们，在较高的温度，Hamilton 量的具体形式可以反映物质状态所有的全部对称性，而在温度下降的过程中，尽管系统的 Hamilton 量未变，但物质状态不再能保持原先遵从的充分对称性，也就是说，发生相变后所得到的低温相或基态，不再具有系统 Hamilton 量的全部对称群。这是对称破缺的主要表现。对称破缺产生的有序相具有十分引人注目的物理性质，有些还可能有重要的应用价值，因而探索和研究新的有序相一直是近年来凝聚态物理学中倍受重视的课题(参阅 2.1～2.3 节)。

1.3.2 有序相和基态

有序-无序相变是多体系统的一般特征，可以出现在各种不同类型的问题中，如二元合金的异种原子在规则点阵上的分布，铁电和反铁电材料中电偶极矩的排列，液晶中分子的取向分布等。从简单的热力学考虑，有序-无序相变涉及到系统的能量和熵，熵是系统中粒子无规分布程度的度量。对于体积恒定的系统，平衡态要求自由能

$$F=E-TS \tag{1.3.4}$$

取极小。在高温时，F 的极小值与最大熵值有关，因而倾向于无序态；而在低温下，F 中内能占优势，平衡态由内能极小决定，系统处

在有序态. 有序-无序的转变温度决定于上式中两项的相对重要性.

按照 Landau 的二级相变理论[61], 引入一个热力学平衡条件决定的宏观变量 η 来描述有序-无序相变. η 就是前面已经提到的序参量, 自由能可以用 η 的幂级数展开. 根据自由能极小和相变的稳定性条件要求, 奇次幂系数为零, 且四次方项系数大于零, 于是

$$F(\eta, T) = F_0(T) + A(T)\eta^2 + B(T)\eta^4 + \cdots, \quad (1.3.5)$$

$B(T)$ 总是正的. 因为在高温时, 系统处在无序相, 故 $A(T)$ 也是正的; 随着温度的下降, $A(T)$ 应改变符号; 而在某个临界温度 T_c 处, 有 $A(T_c)=0$. 满足这些条件的一个简单选择是取

$$A(T) = a(T - T_c),\ B(T) = B(T_c). \quad (1.3.6)$$

采用变分条件 $\delta F(\eta, T), \delta\eta = 0$, 可以求得

$$\eta = \begin{cases} [a/2B(T_c)]^{1/2}(T_c - T)^{1/2} & T \leqslant T_c, \\ 0 & T > T_c. \end{cases} \quad (1.3.7)$$

图 1.3.1 表示出在温度高于和低于 T_c 时, 自由能 F 与序参量 η 的关系.

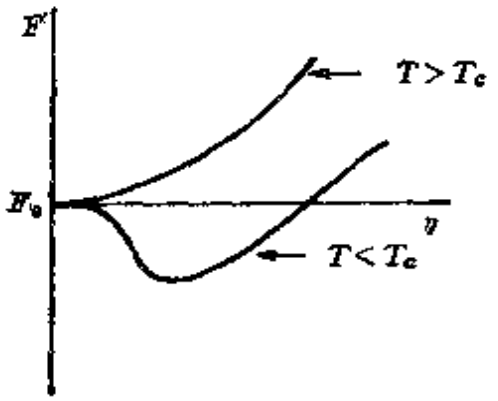


图 1.3.1 自由能 F 与序参量 η 关系示意图

如果考虑序参量的空间分布与位置有关, 也就是 $\eta = \eta(\boldsymbol{r})$, 那么我们就应该讨论自由能密度 $f(\boldsymbol{r})$, 可写出

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{r}) = f_0(T) &+ A(T)\eta^2 \\ &+ B(T)\eta^4 - H\eta \\ &+ C(T)\nabla\eta\cdot\nabla\eta, \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

这里包括一个场 $H = H(\boldsymbol{r})$, 既可以是外加的, 也可以是由 η 的涨落引起的.

Landau 理论不涉及具体微观机制, 具有简单性和普遍性, 在某些情况下还可以用高阶项或者采用压力作为独立变量来考察相变问题. Landau 理论可以推广来研究一级相变问题. Landau 理

论的各种变型被运用于凝聚态物理学和高能物理学的许多问题上，其中两个极为成功的例子是关于超导电性和液晶物理的[62,63]。还在BCS微观理论提出之前的1950年，Ginzburg和Landau采用一个有效波函数 $\psi(\boldsymbol{r})=|\psi(\boldsymbol{r})|\exp[i\phi(\boldsymbol{r})]$ 作为复序参量来构造自由能密度[64]。从这个自由能密度出发，他们讨论了正常-超导相变，并推出描述宏观超导现象的G-L方程。在BCS理论问世之后，G-L方程可以从微观机制上推导出来。de Gennes[65]和McMillan[66]注意到液晶的近晶 A 相也存在着复序参量，它是密度波的振幅和相位。于是，他们建立了近晶 A 相的G-L理论，推得了与超导态相类似的自由能密度表达式。

有序相的形成是多粒子系统中存在相互作用的结果。有序相的本质最充分地反映在零温下的状态，也就是能量最低的状态，通称为基态。下面我们对于基态作一讨论。

必须注意到，并不是所有多体系统，至少不是所有的基本模型，都表现出对称破缺行为的。一个明显的例子是无相互作用的理想Fermi气体。理论描述相当于在式(1.3.2)中只保留动能项，其二次量子化形式为

$$\mathscr{H}'=\sum_{k\sigma}E(k)n_{k\sigma}, \tag{1.3.9}$$

这里 σ 是粒子自旋，$E(k)=(\hbar k)^2/2m$ 是自由的单粒子能量。状态分布由Fermi函数

$$f(\varepsilon(k))=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(k)-\mu)}+1} \tag{1.3.10}$$

决定，$\mu=\mu(T)$ 是化学势，在零温时的化学势被称为Fermi能，即 $\varepsilon_F=\mu(0)$。图1.3.2表示出Fermi函数的分布形式。当 $T=0$ 时，能量小于 ε_F 的态都被占据，能量大于 ε_F 的态都空着。按照Pauli不相容原理，一个电子占据一个态。电子密度为 n 的电子气的基态就是在波矢空间中Fermi波矢 k_F 以下的所有态都被占据，可以写成

$$|0\rangle=\prod_{k<k_F}c_{k\sigma}^{+}|Vac\rangle, \tag{1.3.11}$$

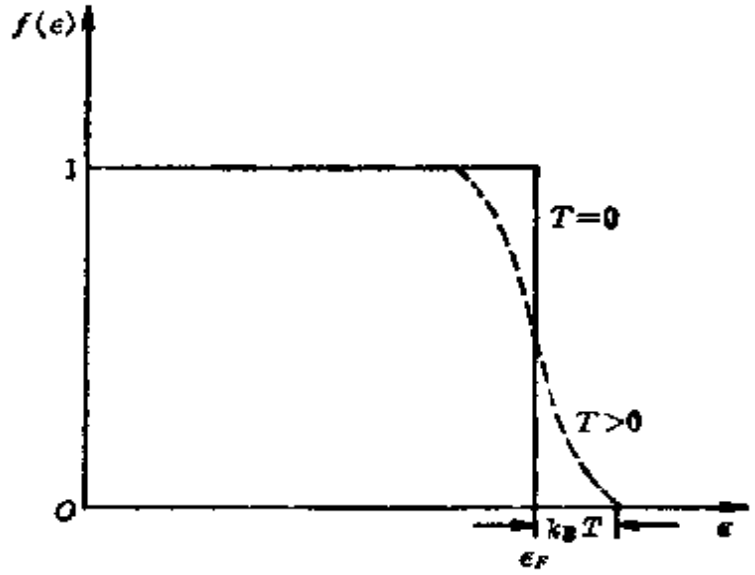


图1.3.2 Fermi分布函数

$|Vac\rangle$ 代表真空态. Fermi 波矢与 Fermi 能的关系是

$$k_F=(2m\varepsilon_F/\hbar^2)^{1/2},$$

考虑到两种自旋，k_F 由 $k_F=(3\pi^2n)^{1/3}$ 决定. 式(1.3.11)表示的无相互作用电子气的基态就是 Fermi 球.

理想 Fermi 气体中因为没有相互作用来约束内能与粒子排列的关系，就不存在相变. 故需要强调有两个重要的方面是不可缺少的. 一个是多粒子系统粒子的统计行为，另一个是存在于粒子之间的相互作用. 统计物理学已经告诉我们，根据一个粒子所具有的自旋是整数或半整数，可以判别它是 Bose 子或 Fermi 子，由此多粒子系统服从 Bose 统计或 Fermi 统计. 当然也可能如电子-声子系统或 ^{3}He 和 ^{4}He 混合液，那么应同时兼顾两种统计行为. 如果只顾及统计行为而忽略相互作用，那么所考察的多粒子系统只是理想气体，问题的解决还是比较简单的. 但是实际碰到的多粒子系统存在着各种不同的相互作用，例如 Coulomb 相互作用、磁相互作用、电子-声子相互作用等. 从某种意义上讲，统计行为也是反映出粒子之间的一种特殊相互作用.

正是由于不同的相互作用和统计行为使得多粒子系统表现出形貌各异的基态以及各种平衡态或非平衡态[67]. 例如金属中电子的基态，无相互作用时形成由式(1.3.11)表示的费密海；相互作用

存在时可能是电荷密度波(CDW)态或自旋密度波(SDW)态.

如果我们在自由电子气内引入相互作用，即使纯排斥相互作用，基态将发生显著改变. Hartee-Fock 近似给出修正的能谱为

$$E(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\frac{e^2}{8\pi^3\varepsilon_0}k_F\left(2+\frac{k_F^2-k^2}{kk_F}\ln\left|\frac{k+k_F}{k-k_F}\right|\right). \tag{1.3.12}$$

在低密度情况下，如果考虑 $1/r$ Coulomb 势，这时势能$\sim N^{1/3}$. 动能$\sim N^{2/3}$，故 Coulomb 力占优势. 在电子密度足够低时，基态成为 Wigner 晶格，也就是电子的规则点阵(参阅 7.3 节). ^{3}He 是具有硬球排斥势的 Fermi 液体. 在高密度下其基态是规则固体.

由声子作为媒介，在 Fermi 面附近的电子之间可以存在吸引相互作用，从而结成 Cooper 对. 在弱耦合情况下，用二次量子化形式表达的 Hamilton 量可以写成

$$\mathscr{H}=\sum_{k\sigma}E(k)c_{k\sigma}^{+}c_{k\sigma}-\frac{V}{2}\sum_{kq\sigma}c_{k+q,\sigma}^{+}c_{-k-q,\sigma}^{+}c_{k\sigma}c_{-k\sigma}, \tag{1.3.13}$$

在 $|E(k+q)-E(k)|\ll\hbar\omega_q$ 时，$V>0$. ω_q 是声子谱的特征频率，可以取 Debye 频率 ω_D 为其极限值. 从式(1.3.13)出发，利用 Bogoliubov 变换，可以求出超导基态的表达式

$$|0\rangle=\prod_k(u_k+v_kc_k^{+}c_{-k}^{+})|Vac\rangle, \tag{1.3.14}$$

这个基态表明，动量为 k，自旋向上的电子和动量为 $-k$，自旋向下的电子结成 Cooper 对. u_k 是对态的不占据几率幅，v_k 是占据的几率幅. 这里最显著的特征就是系统的电子两两结成对，并发生凝聚，进入超导相. 总凝聚能可求出

$$\begin{aligned}E&=\frac{g(\varepsilon_F)}{2}(\hbar\omega_q)^2\left[1-\sqrt{1+\left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_q}\right)^2}\right]\\&\approx-\frac{g(\varepsilon_F)\Delta^2}{4},\end{aligned} \tag{1.3.15}$$

其中 $g(\varepsilon_F)$是 Fermi 面处态密度，$\Delta=2\hbar\omega_q\exp[-2/g(\varepsilon_F)V]$是 Cooper 对的结合能. 式(1.3.15)告诉我们，加入弱吸引互作用的

电子系统的基态(1.3.14)就比自由电子系统的基态(1.3.11)能量上要有利.

考察磁性问题时，我们就要把式(1.3.2)改写成 Heisenberg Hamilton 量

$$\mathscr{H}=-\sum_{ij}J_{ij}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j, \tag{1.3.16}$$

其中 $\boldsymbol{s}_i$ 代表规则点阵上第 i 个格点上粒子的自旋算符，J_{ij} 是 i、j 格点上电子之间的交换积分，有时只考虑 i、j 为最近邻，取 $J_{ij}=J$ 为常数. 对铁磁性固体，$J>0$，容易证明，铁磁性的基态为自旋同向排列的形式

$$|0\rangle=|s\rangle_1|s\rangle_2\cdots|s\rangle_N, \tag{1.3.17}$$

相当于各个格点上的自旋算符 s_i^z 都取最大值 s. 基态能量为

$$E_0=-JNzS^2, \tag{1.3.18}$$

z是配位数.

当在 Heisenberg Hamilton 量中的 $J<0$ 时，相邻格点上的自旋倾向于反平行排列. 于是理论分析一般采用双子格模型，也就是假定整个晶格分成两个子晶格部分，每个子晶格内自旋倾向于平行排列，而不同子晶格的自旋取向相反. 尽管双子格模型相当于铁磁性模型的自然推广，反铁磁体基态的研究却遇到了困难迄今尚未确定，而且还存在着与格点几何排列有关的自旋失配，即窘组(frustration)问题. 不过，一维链的反铁磁基态已由 Bethe 严格地解出(Bethe 方案)，并不是完全有序的反铁磁相；Anderson 处理了二维系统的反铁磁基态问题，得出了类似于自旋液体的共振价键(RVB)态.

与服从不相容原理的 Fermi 系统不同，理想的 Bose 系统是所有粒子都处于能量最低的同一个单粒子模式上以形成基态. N 个 Bose 子的无相互作用基态可写为

$$|0\rangle=|N,\ 0,\ 0,\ \cdots\rangle, \tag{1.3.19}$$

它是动量空间的凝聚，存在与规范不变性相联系的对称破缺. 一个熟知的现象是 ^{4}He 超流动性.

我们再来看一下由原子或离子构成的晶格系统. 经过长期实验积累的经验, 人们一般认为, 固体作为一个多粒子系统的基态是具有某种规则点阵的相, 虽然理论上尚难以给出一个精确的证明. Anderson 曾经给出一个合理的讨论[58]. 取一个比较小的盒子, 装有 n 个原子, 考虑它的优化排列, 其中必有能量最小的构形. 从这个能量最小位置的偏离, 可用简谐运动方程(1.1.9)描述. 对于大的位移, 非谐性就会表现出来, 位形空间可能存在其他的相对极小. 举例来说, 单个原子的平衡位置附近可能存在第二个能量极小位置, 其能量比前者高一个单位. 于是, 小盒子中 n 个原子的另一构形, 能量上比平衡位置高出约 n 个单位. 小盒子的优点是可以用周期性边界条件. 现在想象更大的点阵, $N=mn$ 个原子, 一个低能位形可以用堆积所有 n 个原子的盒子并去掉间壁来构成. 可以期望, 小的简谐修正将进一步改进能量状态. 应该注意, 基本要点是小盒间的失配能量的量级只是表面能 $\sim n^{2/3}$, 而改变内部位形的能量 $\sim n$, 于是可以确定一个元胞尺寸, 超出这个尺寸, 内部位形不再变动, 这就给出一个规则点阵.

上述讨论只是定性的. 一般而言, 在势能比动能更占主导地位时, 多粒子系统将形成规则晶格结构. 在某些系统中, 由于零点能的量子力学效应, 或相互作用太微弱, 乃至于物质组分的影响, 使在接近零温条件下观测不到有序相. 这样, 也可能存在无序的基态. 这种无序的基态反映出在温度趋于零时, 系统仍旧保留着统计意义上的对称性.

1.3.3 元激发

尽管有序相不再具有描述相互作用系统的 Hamilton 量的全部对称性, 但是某些重要性质仍旧受到 Hamilton 量的影响, 主要反映在两个方面: 一是系统的动力学行为, 包括元激发和涨落; 另一是系统的一些新的静态性质, 如广义刚度、以及特殊的序参量奇异性, 即缺陷.

基态已规定为系统能量最低的状态. 当温度升高, 或者加上电

场、磁场等外场，系统将脱离基态而处在激发态. 理想Fermi气体或理想Bose气体的激发都是严格的单粒子形式，属于Hamilton量的本征态，如由式(1.3.9)和(1.3.10)描述的电子气体. 在温度升高时，Fermi面以下能量为 k_BT 附近的电子被激发至 ε_F 之上，分布函数变成图1.3.2所示的虚线.

在相互作用系统里，无论对基态或激发态的讨论都是复杂的多体问题. 基态问题的处理已经十分困难，如果再考虑激发问题，当然困难就更大. 我们不能奢望一下子解决全部问题，而必须进行一些简化. 在这里Landau根据量子理论中的波粒二象性，引入元激发的概念，就是考虑接近基态的低能量激发，相当于有一定能量和动量的"粒子"组成的接近于理想的气体. 元激发概念的引入并不是为描述复杂系统方便而采用的数学上的权宜之计，它们可以在实验上被观测，和理论上进行推导. 实验上如中子非弹性散射、Brillouin散射、Raman散射等技术可以探测元激发的能量和动量；理论上最强有力的工具是借用量子场论的方法，Green函数、Feynman图和Dyson方法等已成为固体理论语言的一部分[68]. 这种把相互作用结合进单粒子图象的元激发概念原则上可应用于任何多粒子的量子系统. 相对于宏观系统的不同的有序类型，可以存在不同的元激发. 它们可能是Bose子系统，也可能是Fermi子系统，处在整个相互作用多粒子系统的近似本征态上，而且在低温下寿命相当长. 处理理想气体问题当然是统计物理上驾轻就熟的. 因为宏观上的物理性质往往不仅与基态有关，而更重要的是与低能量的激发态有关，所以这样一来，有关物质的若干基本性质有可能用一个统一的元激发图象来求得解决.

元激发的研究已成为固体理论的核心内容[47,69,70]，因而也是凝聚态物理学的重要组成部分. 有关元激发的研究成果颇为丰富，这里只列举几个实例，作一简单讨论. 根据统计特征，元激发可以分成Bose型和Fermi型两种. Bose型元激发以集体激发居多：(1) 离子-离子互作用导致的作为晶格振动量子的声子，实际上就是1.1节已经讨论的格波，在简谐近似下的运动方程已由式

(1.1.9)给出. 如果我们取一维双原子链如图 1.3.3(a)所示，那么式(1.1.9)可以大为简化，理论分析容易给出光频支和声频支元激发谱的色散关系，如图 1.3.3(b)所示. 简谐近似下的声子相互之间是独立的，因而是寿命无限长的. 但利用式(1.3.3b)展开时，必定导致式 (1.1.9) 运动方程中出现非谐项. 当然在不同的系统里，非谐项的强度有区别. 非谐项导致声子之间的耦合，从而出现声子的产生和湮灭，必须用二次量子化形式才能给以合适的描述；(2) 磁性材料中自旋-自旋互作用导致的自旋波量子——磁振子，这是对饱和磁矩偏离的集体运动，如图 1.3.4 所示. 其数学描述需从 Heisenberg Hamilton 量 (1.3.16) 出发，所得的自旋波实际上就是在式(1.3.17)表示的基态之上的激发. 值得指出，与铁磁性不同，Ising 模型中不存在集体模，这涉及到一个简单的原理，集体激发应有连续自由度来支持；(3)金属中互作用电子气的等离

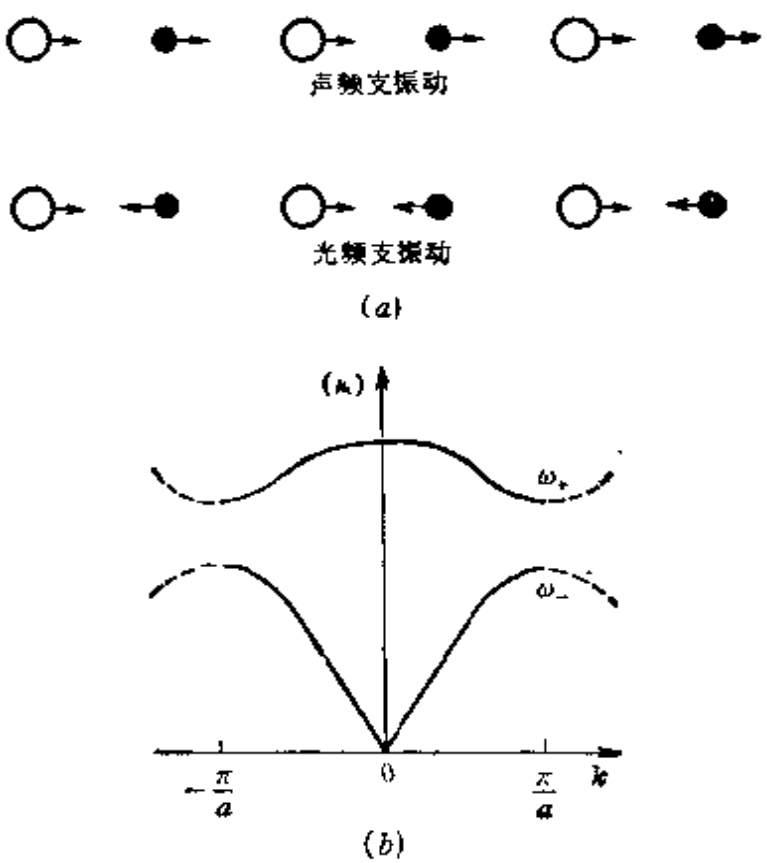


图1.3.3 一维双原子周期链
(a) 振动的相对相位；(b) 色散关系

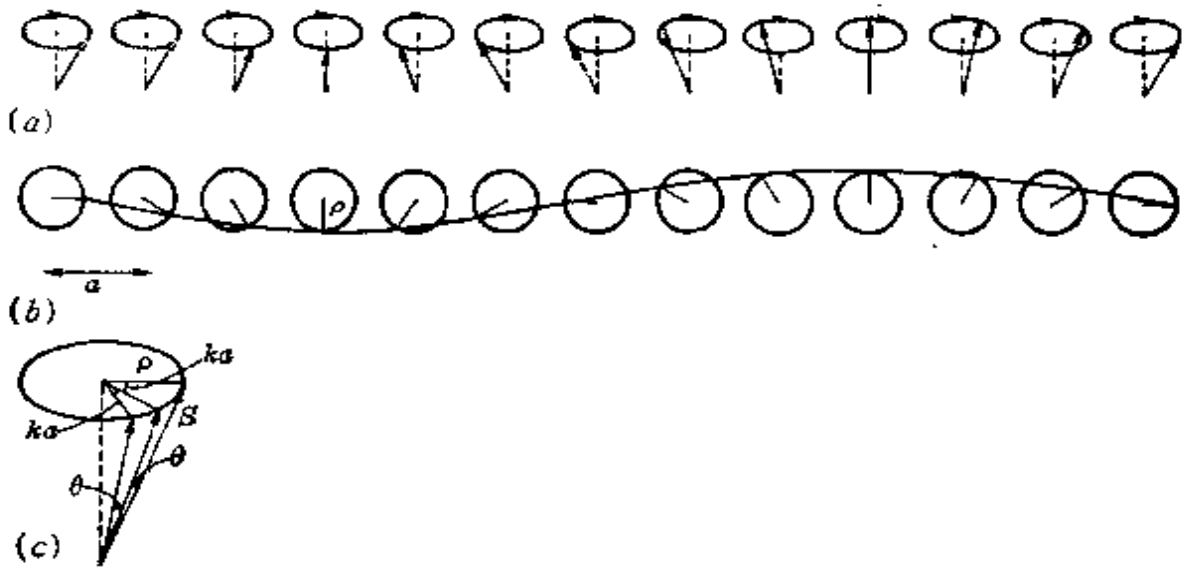


图1.3.4 一维链上波数 k 的自旋波

(a) 侧视图; (b) 顶视图; (c) 三个相邻原子自旋之间的关系

子体集体振荡量子——等离激元和绝缘体或半导体中电子-空穴对形成的激子等. Fermi 型的元激发主要是个别激发, 如(1)正常金属中相互作用的电子, 变换成屏蔽电子或准电子, 其有效质量增大; (2)离子晶体中的电子或空穴在运动时带着周围极化场一起运动而形成的极化子; (3)半导体中的电子和空穴.

上面所介绍的元激发的一些实例, 无论是集体激发还是个别激发, 都是以无限大周期结构为背景的. 但是正如我们将在后面各个章节看到的, 非周期体系、低维体系和细小体系都已纳入凝聚态物理学的领域, 原始的元激发概念如何在更广泛的凝聚态物质领域推广和使用还没有完全解决好.

1.3.4 广义刚度与缺陷

如果处在更高的激发态, 那么在有序介质中可能产生非线性激发或拓扑型缺陷, 譬如涡线、位错和畴界等. 和一般的元激发不同, 缺陷是局域化的. 对应于序参量为奇异性(singularity)的场所. 这样, 缺陷的存在破坏了序参量的空间均匀性. 缺陷的存在与运动会影响到凝聚态的一系列重要性质, 涉及到对称破缺伴生的广义刚度的概念. 由于人们对这一概念并不熟悉, 下面尚需作些

解释.

实际上,我们对固体的刚度并不陌生,牵拉固体的一端,另一端即随之而来,仿佛是天经地义. 但仔细思考一下,刚度的出现颇有出人意外之处,因为它并未包含于简单的物理定律之中,虽然为其后果. 这是一种层现性质(emergent property),即它只作为较高物质层次的性质出现,而在底下的层次中却没有它的地位. 它是样品整体发生对称破缺而能量取极小的结果. 这时晶格的取向和位置有规则性,并在外力作用下,晶格从一端至另一端可以无损耗地传递这个力.

刚度的概念来自力学抽象,但可以推广到所有与对称破缺有关的情况. Anderson 称之为广义刚度. 它与大多数有序态的特殊性质有关:铁磁、超导、超流等. 举例来说,永磁体就是这样,磁化不能一次改变一点儿,而必须整个宏观的畴一起倒转,才能使磁性反转. 超导电性是与规范变换相联系的电子对流体的相位刚度,Josephson 效应的发现是一个最好的证据. 实际上把刚度概念与超导电性相联系可以前溯至 F. London 三十年代的工作,因而 Schrieffer 称之为 London 刚度[71]. 从序参量 η 出发,我们可以对广义刚度作出比较普遍的表述. 这里为方便只取标量. 自由能密度 f 只与 η 及其梯度的绝对值有关时,可以写出

$$f=f(|\eta|,\ |\nabla\eta|^2,\ \cdots), \tag{1.3.20}$$

并且热力学稳定性要求

$$\frac{\partial^2 f}{\partial(|\eta|)^2}>0. \tag{1.3.21}$$

这就保证在样品一端 $\eta(\boldsymbol{r})$ 上加一扰动,其另一端 $\eta(\boldsymbol{r}')$ 将有响应. 于是,我们可以形式上用 η 作为传递力的工具. 值得强调,在样品两端的粒子之间并没有力发生直接相互作用,这就反映出刚度是一种层现性质,在整个区域如果不破坏分子序,那么两端就不可能是脱耦的. 其表现,在固体刚度的情形,是无损耗地传输力;而在 London 刚度的情形,则是无损耗地传输电流. 对于前者我们早已司空见惯,对于后者却感到惊讶莫名.

完全地破坏刚度，我们必须提供样品宏观尺度上的凝聚能，这是非常大的.在基态情况下，某些对称性破缺时所出现的元激发模式可以解释为宏观系统试图恢复原先对称性的一种集体运动[70]. 值得注意，随着与对称破缺相联系的一般现象，还存在广义刚度性质破坏的特殊现象，往往同时伴随着产生耗散，这就是宏观尺寸上缺陷结构的形成和运动. 这种刚度破坏的概念在有序系统如晶体来讲是位错的萌生与运动[72]，而在超导系统就是磁通量子即涡线进入超导体内部及其蠕动[62].

缺陷的产生相当于序参量的局部破坏或者不同区域序参量跃变的边界. 在铁磁体中的 Bloch 壁是一种二维面缺陷[73]，从图 1.3.5 上可以看出，从自旋向上的一边转变为自旋向下的另一边，

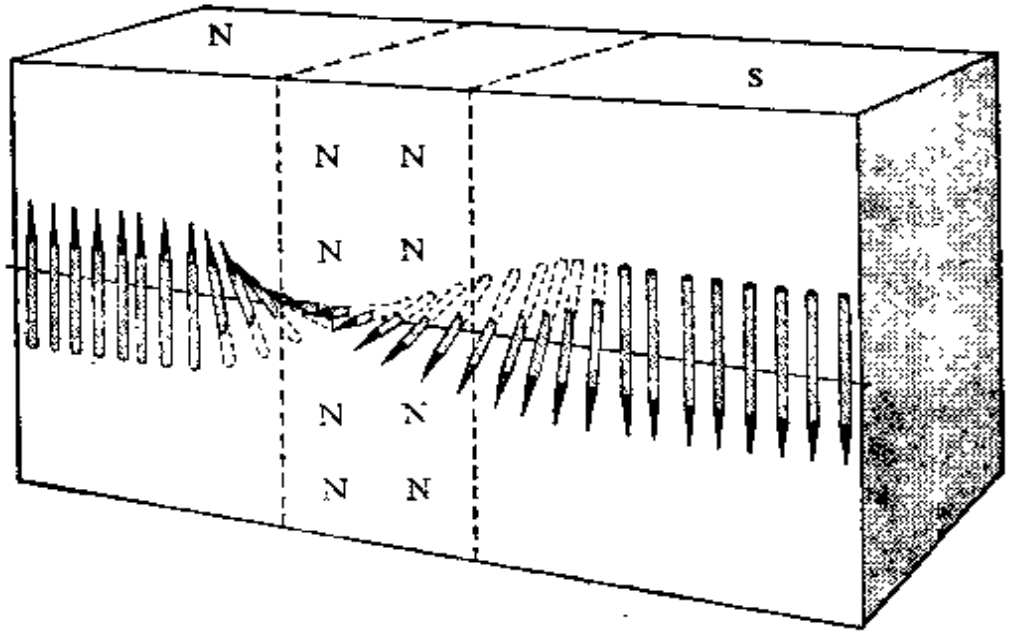


图1.3.5 铁磁畴间的 Bloch 壁

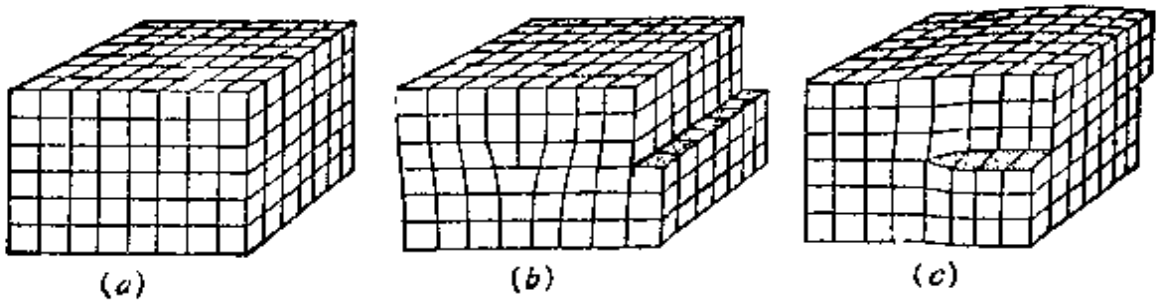


图1.3.6 晶体中的线缺陷

(a) 完整晶体; (b) 刃位错; (c) 螺位错

中间有一片窄的过渡区域. 图 1.3.6 表示出晶体中作为一种线缺陷的刃位错. 额外的原子半面楔入周期点阵中去, 终止于一条奇异线. 图上还有晶体的另一种基本线缺陷, 即螺位错. 所有相位型序参量导致线奇异性, 超导体中的量子磁通线, 超流 ^{4}He 中的涡旋都是如此[74]. 图 1.3.7 给出了第二类超导体中六角磁通点阵的示意图.

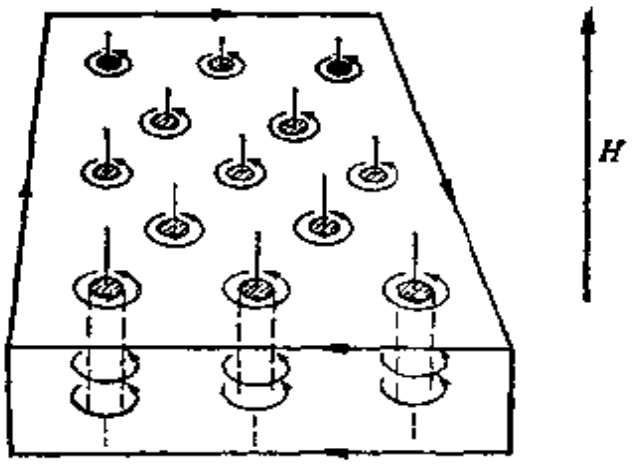


图 1.3.7 第二类超导体中的六角磁通线点阵

位错对固体的强度和力学行为极有影响. 晶体的滑移乃是通过位错的增殖和运动来实现的. 铁磁体的磁化过程涉及畴壁的运动. 超导体中磁通线和临界电流密度的关系与位错和屈服强度之间的关系有明显的相似之处, 当磁通线运动时, 相对相位就可能连续改变. 无论是位错还是磁通线的运动都导致耗散.

向列相(nematic)液晶或 ^{3}He 各向异性超流相中还存在另一类线奇异性, 即向错(disclination)和旋错(disgyration)这些与取向有关的线缺陷.

1973 年 de Gennes 建议, 应该构造一个一般方案来把缺陷结构与对称破缺相联系. 此后出现了有关这一课题的许多拓扑理论[75]. 初期的工作是由 Toulouse 和 Klémen 及 Volovik 和 Mineev 给出的. 后来 Anderson 和 Toulouse 将其运用到广义刚度和耗散上去.

根据量子场论中的概念以及对液晶和 ^{3}He 超流相的研究, 七十年代末, 缺陷和结构的拓扑理论得到发展. 目前理论虽然尚不完整, 但仍有助于我们澄清这方面的观点. 所涉及的基本概念并不复杂: 根据实空间和序参量空间的映射, 从数学上对缺陷结构进行定义和分类. 如前指出, 序参量代表了原始对称性的破缺程度,

但是系统仍旧保留着某些对称性，如在向列相液晶中，指向矢 $\hat{D}$ 是序参量．相对于 $\hat{D}$，液晶仍然具有旋转对称性以及平移均匀性．因为原先的对称群较大，故对序参量 η 存在一个对称操作群，它是原先对称群 G 除以保留下来对称群 H 所得的商群．这样就定义了一个序参量空间．对于简单的规范对称，序参量空间是单个复相角 ϕ.

当缺陷存在时，除了可能在一些拓扑维数小于实际空间维数的区域，如点、线、面及其近邻处外，各处的序参量和平衡值相差并不大，而且变化足够缓慢．由此，缺陷之外的区域可以和序参量空间建立映射关系 $\eta(\boldsymbol{r})$．根据拓扑学的理论，我们希望 $\boldsymbol{r}$-空间到 η-空间的映射是一一对应的，而且满足连续性条件，即实空间中 $\boldsymbol{r}$ 改变一个小量时，序参量空间 η 也只改变一个小量．只有在避开缺陷的邻近区域来作回路或闭合面时，才有可能出现非平凡结果．问题归结为什么种类的回路或闭合面是容许的，这与空间的拓扑性质有关．我们主要关心的就是能否将回路或闭合面收缩到一点．

在不同情况下，拓扑性质明显不同．例如 Bloch 壁这种奇异面，将空间分割成两个不连通区域，每个区域的回路都可以连续变化，但不可跨过 Bloch 壁至另一个区域，所以拓扑是两个点．在每个区域中，回路都是平凡的，因此序参量就可以是处处均匀的．对于一根奇异线，拓扑就是一个圆圈．我们可以构造一个回路围绕线许多圈，但不能收缩为一点．这个性质被称为绕数不变量．在 4.1 节讨论量子 Hall 效应时也用到了这个概念．于是，实空间的映射拓扑上相当于圆圈的映射．同样可推论，三维媒质中的点缺陷有一个相当于球面的拓扑的实空间．上述映射理论是同伦(homotopy)群理论的概述．同伦群理论可以告诉我们，有多少和什么种类的拓扑上不同的映射，来把实空间映射到序参量空间上去．

拓扑学的运用使得我们对不同系统的缺陷有了统一的描述．有关铁磁畴、位错和超导涡旋的理论已经很好地证实了由拓扑理论给出的一个普遍性行为：一维序参量容许面缺陷；二维序参量容许线缺陷；三维或三维以上序参量只容许点缺陷．

非常明显，在序参量的拓扑性质和广义刚度之间存在紧密的联系．一般而言，拓扑不变量导致刚度的形成，如晶体的完整性相应于回路不变量：沿着一条回路，在没有位错穿过时，其元胞数不会改变．又如沿着环的超电流在没有涡旋穿过该环时也将持续不变．

1.3.5 相变和临界现象

从广义刚度的观点，有序化的出现意味着长距离上粒子之间存在着关联，而相邻粒子之间的互作用是这种关联的基本原因．一个或一些粒子的状态和信息通过互作用传递给关联长度距离之内的其它粒子，就像铁磁相互作用使得自旋趋于同向排列．在高度有序的状态，关联长度 ξ 无限长；而在无序相 ξ 有限．

一个多粒子系统在不同的温度和压力或其它外部条件下可以处在不同的状态，不同状态之间的转变就是相变．在从有序相到无序相的相变之中，序参量从非零值变为零．

为讨论不同物理现象而发展的各种统计模型，如 Ising 模型、Heisenberg 模型、冰模型、球模型和八顶角模型等在相变问题上有其共同点，故我们可以取简化的 Heisenberg 模型

$$\mathscr{H}=-\frac{1}{2}\sum_{ii'}J\,\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_{i'}-\boldsymbol{H}\cdot\sum_i\boldsymbol{s}_i \tag{1.3.22}$$

为例来作一些讨论．与式(1.3.16)比较，这里增加了外场贡献，且只计及最近邻互作用．

我们知道，除了几个特殊模型可以精确求解外，必须采取各种近似来进行数学处理．一个传统的办法就是平均场近似，将上式改写为

$$\mathscr{H}'=-\sum_i\boldsymbol{H}_{eff}\cdot\boldsymbol{s}_i, \tag{1.3.23}$$

其中有效场 $\boldsymbol{H}_{eff}$ 表示为

$$\boldsymbol{H}_{eff}=zJ\langle\boldsymbol{s}\rangle+\boldsymbol{H}, \tag{1.3.24}$$

这里 z 是配位数，$\langle\boldsymbol{s}\rangle$ 是自旋平均值．根据热平衡条件，我们可以把自旋平均值表达为

$$\langle \boldsymbol{s} \rangle = \langle \boldsymbol{s}_l \rangle = \frac{\mathrm{Tr}\{\boldsymbol{s}_l \exp(\beta \sum_l \boldsymbol{H}_{eff} \cdot \boldsymbol{s}_l)\}}{\mathrm{Tr}\{\exp(\beta \sum_l \boldsymbol{H}_{eff} \cdot \boldsymbol{s}_l)\}}. \tag{1.3.25}$$

上述两个方程可以自洽地求解. 如果把 $\boldsymbol{s}_l$ 简化为 Ising 自旋变量 σ, 并定义 $\langle \sigma \rangle$ 为序参量, 当磁场 $\boldsymbol{H}=0$ 时, 就有

$$\langle \sigma \rangle \equiv \eta = \tanh\left(\frac{zJ}{k_B T}\eta\right). \tag{1.3.26}$$

其非零解的温度范围满足

$$T < T_c = zJ/k_B. \tag{1.3.27}$$

序参量 η 和温度 T 的关系示于图 1.3.8. Heisenberg 模型的结果与上图基本相同. 铁磁性的平均场方法就是 Weiss 的分子场理论, 也可以应用于二元合金的研究, 那么就是 Bragg–Williams 理论.

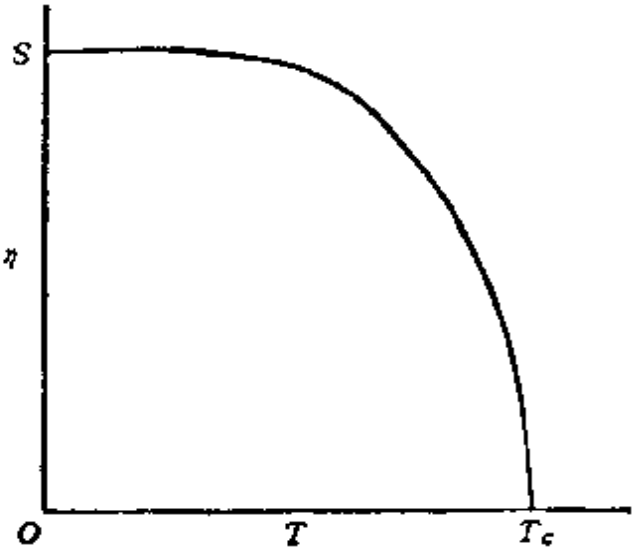


图 1.3.8 平均场近似下 Ising 模型的序参量和温度关系

从式(1.3.26)容易证实, 平均场近似在 T_c 附近产生相似于 Landau 自由能表示的序参量行为. 实际上, Landau 的二级相变理论也是一个平均场理论, 但其表述形式具有普遍性.

低于 T_c 时, 有序相中的元激发引起了序参量的涨落, 其趋势是破坏有序, 恢复高温相的对称性. 当 $T \to T_c$ 时, 长波涨落(就是软模)才能破坏有序, 恢复对称性. 反之, 从高温相趋近 T_c, 则出现软模的凝聚, 来破坏对称性. 这就是结构相变的软模理论. 缺陷也介入相变, 早在 1953 年, Shockley 就提出晶体的熔化对应于大量位错产生的设想[72]. 理论上更有兴趣的是二维系统中存在拓扑长程序的假设, 即大量涡旋配对或位错配对相当于低温有序相. 在一定温度下, 配对的松解就相当于二维相变点. 这就是 K-T (Kosterlitz–Thouless)相变. 关于二维晶体的熔化则出现了两阶

段缺陷对松解的理论图象(参阅 4.2 节).

尽管**朗道的相变理论**在粗线条上是正确的，但在临界点附近的微小区域(即临界区域，其宽度决定于 Lifshitz 判据)却失效了. 临界区域内出现了许多特殊现象，通称临界现象[76]. 临界现象的特点来自涨落相关长度甚大，导致标度律和普适性，在 K. G. Wilson 提出了重正化群理论方始得到了正确的解释. 标度不变性及重正化群在其他的物理问题中也获得了广泛的应用，如渗流问题[29]，或强散射情况下的量子输运，即 Anderson 局域化问题[32].

我们仍旧讨论磁性问题[60,78]. 逼近临界点时，序参量存在长程涨落，单个自旋的个体特征不再是主要的，各个自旋之间紧密地联系在一起. 这样，在一个尺寸 L 满足 $a \ll L \ll \xi$(a 为晶格常数)的块(block)之内，所有自旋几乎有规律地排列，相当于一个单元. 于是，我们可以忽略自旋块微观上的内部结构，而把相变作为这些块的集合通过长程互作用产生的集体现象. 这种原则性的概念可以建立在坚实的数学基础上，具体做法是，假定在一个 d 维点阵的每个座位上存在一个自旋 s_i. 这个点阵可以人为地细分为尺寸相同的小块，每个包含 $(L/a)^d$ 个自旋，见图 1.3.9. 对第 α 个块指定

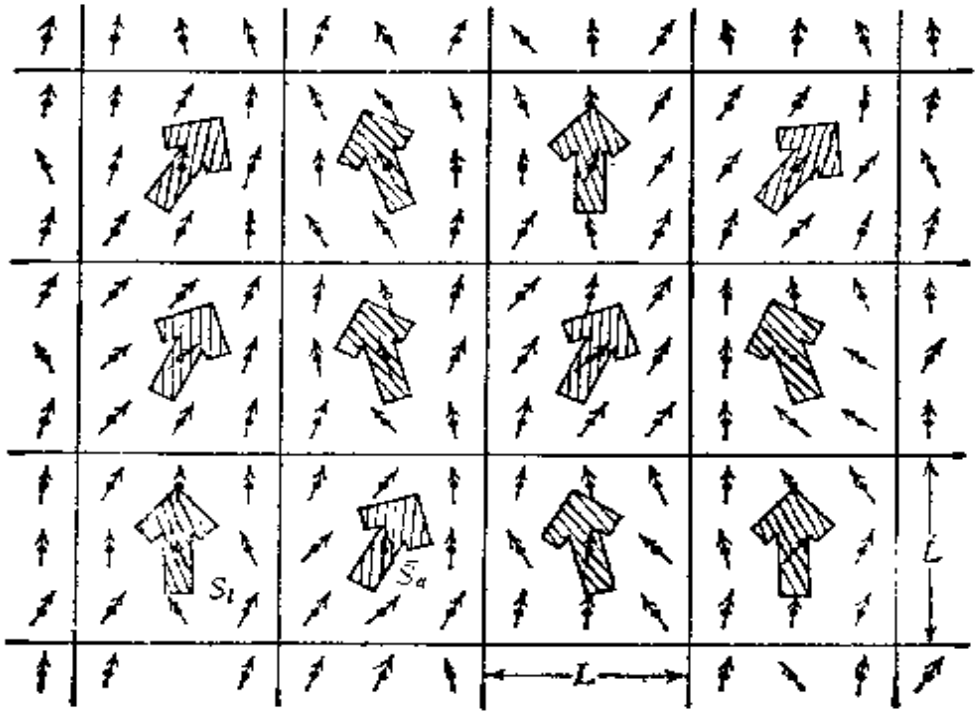


图 1.3.9 自旋变量的分块

一个块自旋变量 $\tilde{s}_\alpha$，它标志自旋极化的平均结果．$\tilde{s}_\alpha$ 保持 s_i 同样的分量数和对易关系等特征．于是，块自旋 $\tilde{s}_\alpha$ 之间也就服从原来自旋 s_i 之间相同的数学描述，主要差别不过在于互作用强度．如果把系统原来的 Hamilton 量写成"温度归一"形式，则有

$$-\beta\mathscr{H}(s)=\frac{1}{2}\sum_{ii'}K_{ii'}s_i\cdot s_{i'}+h\cdot\sum_i s_i, \qquad (1.3.28)$$

这里 $K_{ii'}$ 代表单个自旋之间的互作用参数，h 代表外磁场强度．对应的划块以后系统的 Hamilton 量可以写成

$$-\beta\tilde{\mathscr{H}}(\tilde{s})=\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\tilde{K}_{\alpha\beta}\tilde{s}_\alpha\cdot\tilde{s}_\beta+\tilde{h}\cdot\sum_\alpha\tilde{s}_\alpha, \qquad (1.3.29)$$

这里块之间的互作用参数 $\tilde{K}_{\alpha\beta}$ 和有效磁场 $\tilde{h}$ 依赖于块的尺寸．

为简化，假定式(1.3.28)中仅包含最近邻互作用强度 K，而式(1.3.29)中块之间也保持最近邻互作用 $\tilde{K}$．在这个近似下，每个块的自由能 $f(\tilde{K},\tilde{h})$ 和从原始 Hamilton 量中计算出的每个自旋的自由能 $f(K,h)$ 具有相同的泛函形式．因为 $f(\tilde{K},\tilde{h})$ 和 $f(K,h)$ 不过是具有相同总自由能的同一系统的两种等价表述，而每个块中有 $(L/a)^d$（以下直接令 a 作为一个单位长度）个自旋，故我们可以写出

$$f(\tilde{K},\tilde{h})=L^d f(K,h). \qquad (1.3.30)$$

对于关联函数

$$g(r,T)=\langle[s(r)-\langle s\rangle]\cdot[s(0)-\langle s\rangle]\rangle, \qquad (1.3.31)$$

从格点到块变换时，距离 r 应用 r/L 代替．

这些近似只有在 h 非常小，T 非常接近 T_c 时才准确．根据约化温度来表达互作用参数可以使讨论得到简化，即定义

$$t\equiv\frac{T-T_c}{T_c}\approx\frac{K_c-K}{K_c}. \qquad (1.3.32)$$

式(1.3.30)和(1.3.31)应该满足齐次条件，任何的标度参数 L 可以消去．引入两个与 L 无关的常数 x 和 y，满足

$$\tilde{h}=L^x h;\ (K_c-\tilde{K})/K_c\equiv\tilde{t}=L^y t, \qquad (1.3.33)$$

代入(1.3.30)，我们发现，靠近临界点时每个自旋的自由能应有泛函形式

$$f(t,\ h)=t^{d/y}\zeta(t/h^{y/x}),\qquad(1.3.34)$$

这里 ζ 也是一个齐次函数，虽然其明确的形式未给出，但由于齐次性即可求得许多重要结果. 另外，从式(1.3.28)，(1.3.29)和(1.3.31)可知

$$h\,L^{d}\langle s_i\rangle=h\,L^{x}\langle\tilde{s}_a\rangle,\qquad(1.3.35)$$

这样从格点到块变换时，自旋差因子 L^{x-d}，而关联函数涉及到两个自旋之乘积，故差因子 $L^{2(x-d)}$，从而有

$$g(r,\ t)=r^{2(x-d)}g(r/L,\ tL^{y})=r^{2(x-d)}\phi(t/r^{-y}),\qquad(1.3.36)$$

这里 ϕ 是另一个齐次函数.

齐次性假设是1965年由 Widom 提出的，后来 Kadanoff 利用一个可能的模型来推出这一假设。从上述泛函关系可以导致 $t\to 0$ 和 $h\to 0$ 极限下，一些物理量由不同临界指数标志的标度律. 如比热 c、自发磁化 M、磁化率 χ、关联长度 ξ 在临界区的温度关系，自发磁化 M 与磁场的关系以及关联函数 $g(r,\ t)$ 与距离的关系有如下的渐近行为

$$c\sim|t|^{-\alpha},\quad M\sim|t|^{\beta};\quad \chi\sim|t|^{-\gamma},\quad M\sim h^{1/\delta};$$
$$g(r,\ t)\sim r^{-(d-2+\eta)},\quad \xi\sim|t|^{-\nu},\qquad(1.3.37)$$

α、β、γ、δ、η 和 ν 就是临界指数. 利用式(1.3.37)中前四式与自由能式(1.3.34)的微商关系以及边界条件，可以确定

$$\alpha=2-d\ y;\quad \beta=(d-x)/y,$$
$$\gamma=(2x-d)y,\quad 1/\delta=(d-x)/x.\qquad(1.3.38)$$

从式(1.3.36)，当 $t\to 0$ 时，$\phi(0)$ 为常数，与式(1.3.37)第五式比较，可得

$$\eta=2(d-x)+2-d.\qquad(1.3.39)$$

最后，从关联长度 ξ 的标度性与渐近行为可证

$$\nu=1/x.\qquad(1.3.40)$$

从式(1.3.38—40)消去未知常数 x 和 y，我们可以得到临界指数之间的四个关系式

$$\alpha+2\beta+\gamma=2,$$
$$d\nu+\alpha=2,$$
$$(2-\eta)\nu-\gamma=0,$$
$$\beta(\delta-1)-\gamma=0, \qquad (1.3.41)$$

这是标度理论的主要结果. 表 1.3.2 是用级数展开方法求得的模型系统的临界指数[76].

Kadanoff 还提出普适性假设. 这是说, 一个系统的临界指数仅与其空间维数 d 及序参量的分量数 n 有关. 也就是说, 临界指数与点阵类型 (如 *bcc* 或 *fcc* 等) 以及次近邻与最近邻互作用的比率等因素无关. 详细的数值研究确认了普适性假设, 参阅表 1.3.2.

标度律和普适性原则直接导致重正化群理论[77]. 重正化群概念最先是作为解决量子电动力学中的红外发散问题而提出的, 但其原始的场论形式在实践上受到一定限制. 1971 年 K. G. Wilson

表 1.3.2 几个统计模型的临界指数

模型	空间维数 d	序参量维数 n	α	β	γ	δ	η	ν
Ising	2	1	0	0.125	1.75	15.04±0.07	0.25	1
Heisenberg	2	3			2.5±0.1			
Ising	3	1	0.013±0.01	$0.312^{+0.002}_{-0.005}$	1.25±0.02	5.0±0.05		$0.638^{+0.0?}_{-0.0?}$
XY, 自旋 1/2	3	2			1.35±0.03			
XY	3	2	−0.02±0.03		1.318±0.010			0.670±0.006
Heisenberg 自旋 1/2	3	3	−0.20±0.03		1.43±0.01			0.704±0.003
Heisenberg	3	3	−0.14±0.06	0.38±0.03	$1.375^{+0.009}_{-0.0?}$			0.703±0.010
球	3	∞	−1	0.5	2	5	0	1

作了重大推广，把标度概念运用到 Hamilton 量的处理上来，证明非常不同的结构上的问题有其等价性，从而为多体理论研究提供了一个特别有用的方法.

实际上，临界现象主要涉及低频长波长和空间大尺度的行为，明显带有经典特征. 式(1.3.28)和(1.3.29)已经体现了互作用参数的变换性质. 为普遍化，用 $\tilde{K}$ 代表系统细分成尺寸为 L 的块集合的一组互作用参数 $\tilde{K}_{\alpha\beta}$，然后把这些块组合成超块(superblock). 这种超块 Hamilton 量的互作用参数 $\tilde{K}'$ 将依赖于 $\tilde{K}$. 这种构造方法最终不应该与块尺寸 L 有关，它只决定于由参数 $\tilde{K}$ 描述的块点阵的维度性和块自旋的分量数. 于是

$$\tilde{K}'=\tilde{K}'(\tilde{K}) \tag{1.3.42}$$

是一种从 $\tilde{K}$ 至 $\tilde{K}'$ 的标准重正化映射. 假定 $\tilde{K}$ 接近但并不等于临界值 $\tilde{K}_c$，则按照上述过程，不断地构造更大的超块，直至点阵尺寸超过关联长度 ξ. 在整个系统趋于临界点时，无论从微观水平或直至关联长度 ξ 的范围来看，涨落图样是标度不变的. 从映射(1.3.42)可以求出重正化群的不动点，满足

$$\tilde{K}_c=\tilde{K}'(\tilde{K}_c). \tag{1.3.43}$$

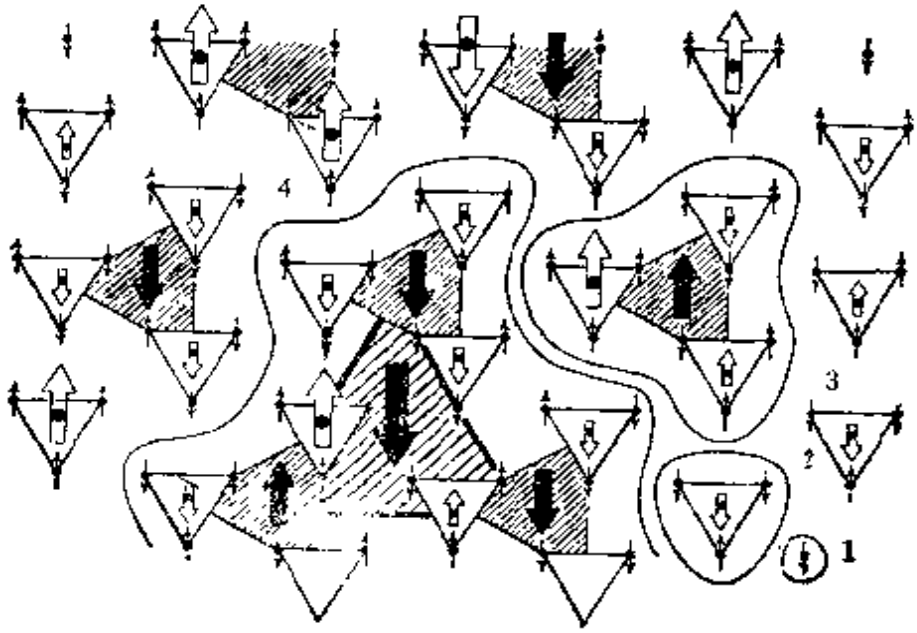


图 1.3.10 三角点阵上的 Ising 自旋
从 1 至 4 是不断组合成较大自旋块的过程

这相当于由矩阵联系的互作用参数问题. 可以变为一个本征值方程, 从而确定临界点和临界指数. 在图 1.3.10 的三角点阵上用重正化群方法求得的 $\tilde{K}_c$ 与 Onsager 的精确解几乎相同. Hohenberg 和 Halperin 还把重正化群理论推广来讨论动力学临界现象[78].

1.3.6 凝聚态物理学的范式

凝聚态物理学是从微观角度出发, 研究相互作用多粒子系统组成的凝聚态物质的结构和动力学过程, 及其与宏观物理性质之间关系的一门科学.

八十年代以来, 凝聚态物理学取得巨大进展, 其发展有几个明显特点: (1)研究对象日益扩大和复杂; (2)基本概念和理论工具已大为丰富; (3)作为固体物理学分支的金属物理、半导体物理、磁学、低温物理、电介质物理之间交叉日益密切; (4)一些新的分支如无序系统物理学, 准晶物理学, 介观系统物理学, 团簇物理学被开拓和建立起来, 如此看来, 凝聚态物理学正处于枝繁叶茂的时期, 因而有必要理清其概念体系的基本脉络, 来充分反映凝聚态物理学的一体化特征, 所以我们强调了范式的重要性.

图1.3.11示意地画出了基于对称破缺这一核心概念所建立起来的凝聚态物理学的新范式, 包括了基态、元激发、缺陷和临界区域等四个不同的层次, 它们之间又是相互关联的. 对于低维体系, 有关其基态、元激发、缺陷. 相变与临界现象的研究正蓬勃展开. 许多特别有兴趣的问题相继出现, 如长链分子材料中的超导基态, 孤子(畴界)作为导电的载流子(参阅 4.3 节), 量子阱中二维电子气中的基态和具有分数电荷的元激发(参阅 4.1)等.

平行于对称破缺, 还存在着遍历破缺(broken ergodicity)的理论概念[79]. 各态遍历原是统计物理的基本概念, 系统在热平衡态应接近于遍历相空间的任意点. 如果遍历态发生破缺, 系统就处于冻结态. 例如顺磁相到自旋玻璃的转变就属于这一类型: 高、低温相中自旋的取向都是无序的, 但前者处于遍历态, 而后者处于

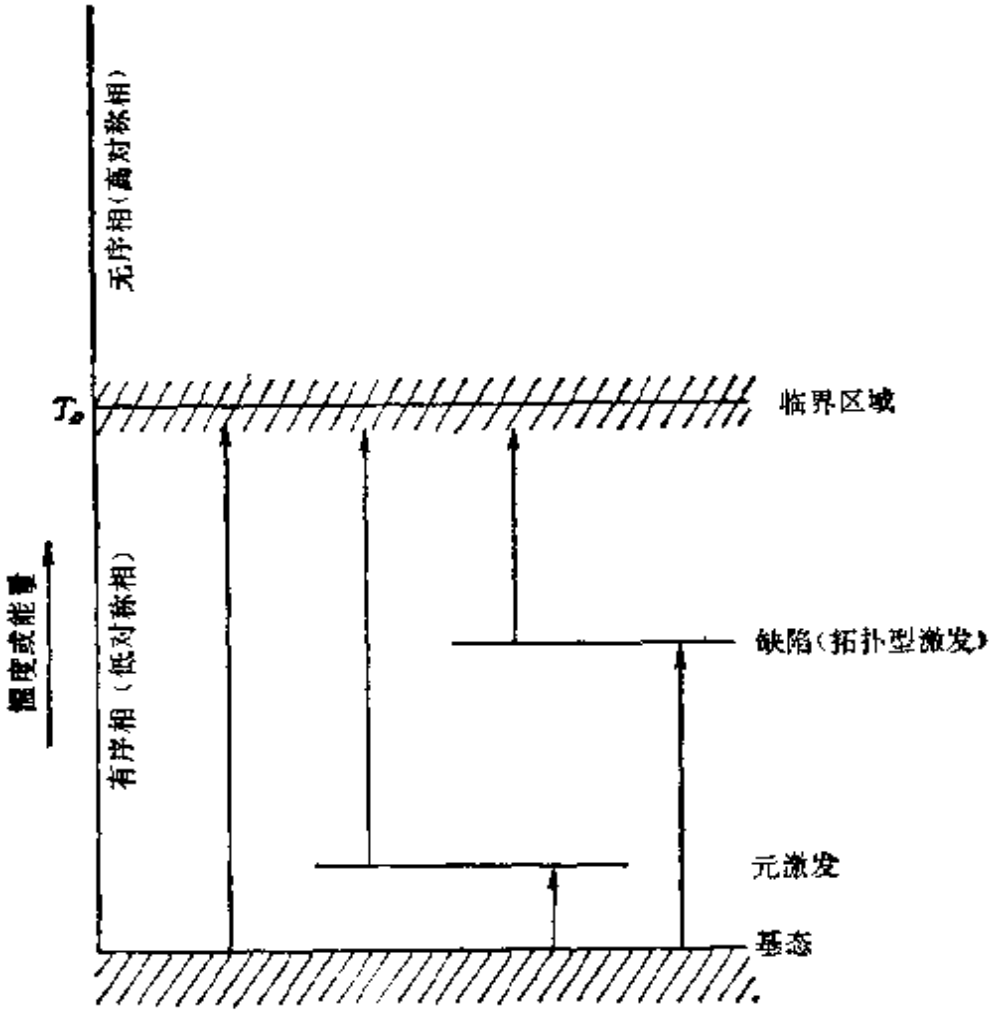


图1.3.11 与对称破缺有关的多粒子系统的能态示意图

冻结态. 类似的有液态-玻璃态转变和金属态-绝缘态转变. 因此, 相变在某些情况下就是从遍历到不遍历的转变. 有关遍历破缺的研究尚处于草创的阶段.

平行于平衡态的相变与临界现象, 还存在着由于非线性因素的作用, 媒质中的涨落被放大, 导致失稳、分岔与混沌等非线性现象. 其中魔梯、自组织临界性和非平衡流体中空时图样的形成可以认为是凝聚态物理学中的重要非线性问题(参阅 6.1—6.3 节). 平衡相变与非线性失稳两种现象的相同之处在于都出现突变过程. 在耗散情况下, 存在着与对称破缺相类似的行为, 一个常见的例子是 Benard 失稳[80]. 如图 1.3.12 所示, 对流体薄层加热, 热流体上升, 冷流体下降, 使得流体发生运动. 一旦由温度梯度决定

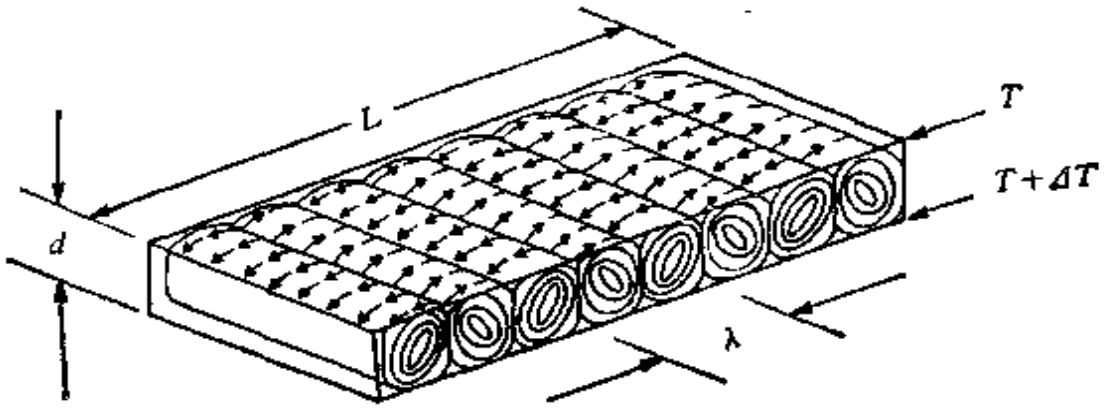


图 1.3.12 Benard 失稳产生的对流卷

的流动速率超过临界值，流体中出现规则的对流卷．另一个例子是旋转圆筒之间粘滞流体的 Couette 失稳，也出现规则的涡旋组成的图样．这些系统表现出明显的非平衡自发对称破缺．均匀的初始态突然转入非均匀态，其起始转变往往是连续的，就像典型的二级相变．所以两种现象之间存在着深刻的相似性．从数学上看，这就是 Thom 的突变理论[81]．两种现象又存在着明显的区别．固体的平衡相变是微观特征上总体的改变，从局部到大范围，包括状态方程，都需要更新，平衡相变一般导致规则和稳定性的形成；而非线性驱动的失稳是一种非平衡过程，其局部状态方程和局部性质都保持着原有的对称性和均匀性．热力学相变总是一种最简单的突变，而动力学失稳，即使数学模型非常简单，经常存在着演化，发展到更为复杂的形式，直至混沌行为．

最近 Anderson[82] 和 Kadanoff[83] 都强调了物理学中简单性和复杂性的重要关系．在很长的历史时期内，物理学走的是一条把复杂问题充分简化的道路：物质分解为分子、原子、离子和电子、核子等；自然界中多种多样的力可以归结为四种基本作用力，弱电统一理论又把基本作用力减少至三种；固体材料物理性质的研究简化为电子结构的能带理论和原子振动的晶格动力学；这类的例子还不胜枚举．

在物理学发展为一门成熟的学科的过程中，正在出现一种倒过来的趋势．特别是由于凝聚态物理学概念体系的确立，我们有

希望从简单性出发来逐步理解自然界的复杂性，甚至于无比复杂的生命现象.

Kadanoff 指出，物理定律的简单性并不意味着只能得到平凡的结果；相反，基本定律在多粒子系统上长时间的作用将给出有趣的结构和事件. 所以自然界中呈现丰富多彩的事物和现象并不表示物理定律应该是复杂的，而只在于简单定律的多次重复运用，造成在物质的不同层次上出现不同的性质.

这里涉及到 Anderson 多次强调的一个概念，即所谓层现性质，也就是粒子的简单聚集可以导致系统的复杂性质. 前面已指出，相互作用的多粒子系统中可以出现广义刚度这一层现性质，于是铁磁性、和超导电性等作为广义刚度的具体表现当然也属于层现性质. 因为这些宏观性质在原子尺度或细小尺度上往往是不存在的. 通过一系列不同层次的层现性质，我们希望能够逐步逼近生命现象的奥秘. 这样看来，物理性质从微观到宏观的渡越就变得十分重要了（参阅 5.1--5.3 节）. 作为从简单性到复杂性的桥梁，最重要的仍旧是对称破缺的理论，所以凝聚态物理学向邻近领域的延拓有着广阔的前景.

综上所述，固体物理学的内涵逐步扩大，造成向凝聚态物理学的过渡. 这种扩大，不仅是指将液体、微粒材料等包括进来，所对应的研究对象的扩大，而且是学科的重新构筑和深化，创建了一个新的范式，使序参量、对称破缺、元激发、缺陷、广义刚度、标度不变性、自相似结构等新的、重要的概念在凝聚态物理学的框架内逐步地明确起来. 这方面 Anderson 起了很大的作用，特别反映在他那本 1984 年出版的著作内[58]. 可以对照 Anderson 在 1963 年出版的另一本著作《固体中的概念》[84]，两书相隔二十年时间. 在 1963 年出版的著作中，元激发的概念已经明确，但对缺陷如何处理，尚手足无措. 新近这本书里，他对元激发、缺陷和基态三者以及相互之间的关系都基本弄清并作了明确的阐述. 表 1.3.3 就是根据他书中一张表，作了适当调整和简化. 这张表反映出在 1984 年 Anderson 完成其著作时，人们所已经认识得比较清楚的有序

表 1.3.3 对称破缺现象的主表

现象	破缺的对称性	高对称性	低对称性	序参量	元激发	广义刚度现象	缺陷
铁电性	空间反演	非极性晶体	极性晶体	$\boldsymbol{P}$	光声子	铁电回滞	畴界
反铁电性	空间反演	非极性晶体	极性晶体	$\boldsymbol{P}_{子晶格}$	光声子		畴界
铁磁性	时间反演	顺磁体	铁磁体	$\boldsymbol{M}$	自旋波	永磁性磁滞	畴界
反铁磁性	时间反演	顺磁体	反铁磁体	$\boldsymbol{M}_{子晶格}$	自旋波	反铁磁共振中弱微妙突现	畴界
超导电性	规范不变性	正常金属	超导电体	$\langle\psi\rangle = \sqrt{\rho}\, e^{-i\varphi}$	电子	超导电性	涡线
^{4}He 超流性	规范不变性	正常液体	超流体	$\langle\psi\rangle = \sqrt{\rho}\, e^{-i\varphi}$	声子，旋子	超流性	涡线
^{3}He 超流性	规范不变性	正常液体	各向异性超流体	$d_{ij} = \langle\psi\psi\rangle_{M_L, M_S}$		超流性	涡线，旋错，点缺陷
向列型液晶	旋转	正常液体	取向液体	$\vec{d}$		取向弹性	向错，点缺陷
胆甾型液晶 近晶型	平移	取向液体	密度波	$\rho(Q)$		取向弹性	向错，点缺陷，位错
晶体	平移	液体	固体	$\rho_{\boldsymbol{G}}$，倒点阵上所有 $\boldsymbol{G}$	声子	刚度	位错，晶界，点缺陷
电荷密度波	平移	正常电子气	密度波	$\rho_{\boldsymbol{G}}$，三角超晶格上 $\boldsymbol{G}$	相位子 振幅子	滑动的 CDW	公度错，位错
自旋密度波	平移	正常电子气	自旋密度波	$\rho_{\boldsymbol{G}}^{\uparrow}$	相位子 振幅子		公度错，位错

相. 还应该指出，在凝聚态物理学的新范式中有许多基本概念，不仅对凝聚态物理学是有效的，而且还可以引申到核物理学，粒子物理学乃至于天体物理学之中. 正如 Bardeen 所说的，这反映了物质结构在概念上的统一性[85].

下面我们就分章讨论当今凝聚态物理学中的一些重要的新进展.

参 考 文 献

[1] T. S. Kuhn, 科学革命的结构，李宝恒，纪树立译，上海科学技术出版社，上海 (1980).

[2] P. P. Ewald, *Ann. Phys. Lps.* **49**(1916) 1; 117; **54**(1917)519.

[3] M. Born and T. von Karman, *Z. Phys.* **13** (1912) 297.

[4] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49** (1928) 619.

[5] H. Bethe, Ann. Phys. Lpz. **87**(1928) 55.

[6] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**(1928 555.

[7] A. H. Wilson, Proc. Roy Soc. London, A **133**(1931)458; A **134**(1931) 277.

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

[9] L. Brillouin, Wave Propagation in Periodic Structure, Wiley New York (1946).

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

[11] W. A. Harrison, Electronic Structure and Properties of Solids, Freeman, San Francisco (1980).

[12] F. Seitz and D. Turnbull (eds. 后又增加 H. Ehrenreich), Solid State Physics——Advances in Research and Applications **1**～**45** (1955～1991). Academic Press, New York (1955～1991).

[13] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116** (1959) 287.

[14] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Lpz* **84** (1927) 457.

[15] 冯端等，金属物理学 II，科学出版社，北京 (1990).

[16] D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **24** (1928) 89; 111.

[17] V. Fock, *Z. Phys.* **61** (1930) 209.

[18] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) 864.

[19] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.

[20] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989) 689.

[21] M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 1004.

[22] H. Jones, *Proc. Roy. Soc. London* A **144** (1934) 225.

[23] J. L. Beeby and S. F. Edwards, *Proc. Roy. Soc. London* A **274**(1963) 395.

[24] P. Soven, *Phys. Rev.* **156** (1967) 809.

[25] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109** (1958) 1492.

[26] S. F. Edwards, *Phil. Mag.* **3** (1958) 1020.

[27] N. F. Mott and E. A. Davies, Electronic Processes in Non-crystalline Materials, Clarendon, Oxford (1971).

[28] J. A. A. J. Perenboom and P. Wyder, *Phys. Rep.* **78** (1981) 173.

[29] G. Deutscher, G. Zallen and J. Adler (eds.), Percolation Structure and Processes, Adam Hilger, Bristol (1983).

[30] F. García-Moliner and F. Flores, Introduction to the Theory of Solid Surface, Cambridge University Press, Cambridge (1979).

[31] D. J. Thouless, *Phys. Rep.* **13** (1974) 93.

[32] E. Abrahams et al., Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 673.

[33] L. Esaki and R. Tsu, *IBM J. Res, Develop.* **14** (1970) 61.

[34] 黄 昆,物理 **17** (1988) 385.

[35] L. L. Chang and B. C. Giessen, Synthetic Modulated Structures, Academic Press, New York (1985).

[36] L. L. Chang et al., *Appl. Phys. Lett.* **24** (1974) 593.

[37] E. A. Colbourn, *Adv. Solid St. Chem.* **1** (1989) 1.

[38] R. O. Jones, *J. Phys*, C **21** (1988) 5735.

[39] B. G. Dick and A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **112** (1988) 90.

[40] P. T. Wedepohl, *Proc. Phys Soc London* **92** (1967) 79.

[41] R. Gordon and Y. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3122.

[42] V. Heine, in The Physics of Metals (ed. J. M. Ziman), Cambridge Univ. Press, Cambridge (1971).

[43] M. W. Finnis et al., *Phil. Mag.* **58** (1988) 143.

[44] M. J. Gillian, *Physica* B **131** (1985) 157.

[45] P. P. Edwards and C. N. R. Rao (eds.) The Metallic and Nonmetallic States of Matter, Taylor and Francis, London (1985).

[46] J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Narrow Band Phenomena, Plenum Press, New York (1988).

[47] 李正中,固体理论,高等教育出版社,北京(1985).

[48] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc.* A **276** (1963) 238; **277** (1964) 237; **281** (1964) 401.

[49] E. H. Lieb and F. Y. Wu, *Phys, Rev. Lett.* **20** (1976) 1445.

[50] P. W. Anderson, *Rev. Mod. Phys.* **50** (1978) 191.

[51] A. P. Balanchandran et al., *Inter. J. Mod. Phys.* B **4** (1990) 2057.

[52] K. Yosida, *Phys Rev.* **116** (1957) 893.

[53] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.

[54] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149** (1966) 491.

[55] F. D. M. Haldane and P. W. Anderson, *Phys. Rev.* B **13** (1976) 2553.

[56] T. B. Grimley, *Proc. Phys. Soc. London* **90** (1967) 757; **92** (1967) 776.

[57] D. ter Haar (ed.), Collected Papers of L. D. Landau, PergamonPress, New York (1965)

[58] P. W. Anderson, Basic Notions of Condensed Matter Physics, Benjamin-Cummings, Menlo Park (1984).

[59] 李政道,对称、不对称和粒子世界,科学出版社,北京 (1991)

[60] M. Gitterman and V. Halperin, Qualitative Analysis of Physical Problems, Academic Press, New York (1981).

[61] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Physics, 3rd. ed., Revised and Enlarged by E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, Pergamon Press, Oxford (1980).

[62] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, McGraw-Hill, New York (1975).

[63] P.G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarenden Press. Oxford (1974).

[64] V. L. Ginzburg and L. D Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **20** (1950) 1064.

[65] P. G. de Gennes, *Solid State Commun.* **10** (1972) 753.

[66] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* A **6** (1972) 936.

[67] F. Bassani, M. Tosi (eds.), Highlights of Condensed-Matter Theory, North-Holland, Amsterdam (1985).

[68] A. L. Fetter and J. D. Walecka, Quantum Theory of Many-Particle System, McGraw Hill, New York (1971).

[69] O. Madelung, Introduction to Solid-State Theory, Springer-Verlag, Berlin (1978).

[70] S. Nakajima, Y. Toyozawa, and R. Abe, The Physics of Elementary Excitations, Springer Verlag, Berlin (1980).

[71] J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, Benjamin-Cummings. Third printing, revised (1983).

[72] 冯端等,金属物理学 I, 科学出版社,北京 (1987).

[73] J. M. Ziman, Models of Disorder, Cambridge University Press, Cambridge (1979).

[74] F. R. N. Nabarro (ed.), Dislocation in Solids 5, North-Holland, Amsterdam (1980).

[75] N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* **51** (1979) 591.

[76] S. Ma, Modern Theory of Critical Phenomena, W. A. Benjamin, London (1976).

[77] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 773

[78] P. C. Hohenberg and B. I Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49** (1977) 435.

[79] R. G. Palmer, *Adv. Phys.* **31** (1982), 669.

[80] V. Croquette, *Contemp. Phys.* **30**(1989) 113; 153.

[81] R. Thom, Structural Stability and Morphogenesis, Benjamin, New Nork (1975).

[82] P. W. Anderson, *Phys, Today* **44** No. 6 (1991) 9.

[83] L. P. Kadanoff, *Phys. Today* **44** No. 3 (1991) 9.

[84] P. W. Anderson, Concepts in Solids, Benjamin, New York (1963).

[85] J. Bardeen, 蔡建华,物理学进展 1 (1981) 1.

第 二 章

新 有 序 相

对称破缺导致各种不同的有序相. 探索新的有序相是凝聚态物理学的重要内容之一. 一般而言, 结构成分(包括它们之间可能出现的相互作用)和外部宏观参量是有序相存在的两大要素, 由此产生千差万别的物理性质. 尽管在后面各章还会涉及各种特殊的有序相问题, 但这里将讨论的金属氢、重电子金属和氧化物超导体在新有序相的探索上是有重要意义的. 固态氢的绝缘体-金属转变可以在能带理论的基础上得到理解; 而设想的金属氢高温超导电性也是基于 BCS 理论的, 因而其电子性质接近于一般宽能带材料, 对于结构和组分并不敏感. 但是重电子金属与氧化物超导体的电子性质就绝然不同, 呈现出窄能带材料所特有的对结构与组分的敏感性, 要作出理论解释显然要困难得多.

2.1 金 属 氢

在一个大气压和常温下, 氢是分子气体. 当温度下降至 20.4 K 时, 它变为液态, 并在 14 K 以下变为绝缘性的分子固体. 这是最简单的分子固体. 严格地说, 它是一个量子固体, 其分子围绕平衡位置有大的零点运动. 考虑到氢分子质量轻, 有小的惯性矩并有正氢和仲氢的区别, 以及氢分子之间的相互作用弱, 固态氢出现许多迷人的低温性质. 我们可以从单个分子性质出发, 加入分子间的相互作用, 采用第一性原理对正仲氢两者的差异, 以及晶体结构和取向有序现象进行讨论, 然后分析基态、相变和热力学性质. 关于正常固态氢的上述性质, 已经有比较完整的评述[1].

固态氢由于其组分简单而又呈现量子特性，六十多年来一直是人们所重视的研究对象，特别是关于金属氢的问题，对实验物理工作者是一个有吸引力的挑战.

固态氢在极高压下从绝缘体变成金属的想法由来已久，首先在 1926 年为 Bernal 所提出，后来 Wigner 和 Huntington 进行了理论分析[2]. 任何元素在足够高的压力下都会成为金属，特别是对像氢这样的双原子分子固体，图象十分简单. 随着压力增高，原子间距缩短，直到单个原子已区分不出是否和另一个近邻原子结成分子. 这时所有的原子都是等间距的，成键电子已拆散而变成均匀分布的自由电子，于是材料成为金属. 根据计算，氢转变为金属的临界压强约为 400 万个大气压. 大约在六十年代，人们在碘中实现了这种转变. 碘构成双原子分子固体，在 17 万个大气压以上从绝缘体转变为金属[3]. 这种成功增加了人们探索金属氢的信心.

2.1.1 超高压技术

上面的讨论说明，金属氢的研究是以高压技术为前提的. 我们知道，在五十年代以前高压技术主要是用 Bridgman 砧和活塞-圆筒装置，压强可达 100 kbar[4]. 五十年代以后，高压技术的进展主要有两个方面. 一种是动态加压[5]. 这是采用高效炸药和迅变强磁场来产生高压. 使用这种方法把氢压缩，1972 年时估计压强可达 8 个 Mbar，局部受压区温度高达 7000 K. 这种实验只能用 X 射线快速曝光来记录实验前后氢的体积，以求得密度来估算压强. 据说可以得到密度超过 1 g/cm^3 为液态 14 倍的固态氢，当时苏联的实验工作者在 0.4 到 8 Mbar 范围内测量压缩率，发现体积在 2.8 Mbar 处突然改变，他们认为这是形成金属相的证据[5]. 由于保密的原因，苏联实验工作者发表的内容是有限的. 这种实验误差可能很大，关于其可重复性没有见到进一步的报道. 不过我们注意到，另一种特别有意义的高压技术，即静态加压发展以后，有人根据状态方程的实验研究得到绝缘体-金属转变的临界压

强为 2.8 Mbar[6].

静态加压主要是发展超高压砧室装置，其中具有重要意义的是金刚石砧室(diamond anvil cell, 以下简称 DAC)的出现. 它已成为研究材料在超高压条件下各种行为的最强有力的工具，既可以帮助物理学家和化学家发现新的物质状态和研究新的物理性质, 同时也可以帮助地质学家模拟地心条件. 其设备并不庞大, 只是两块金刚石靠在一起，中间有线度为几十 μm 的空间放置固态氢, 参见图 2.1.1[6].

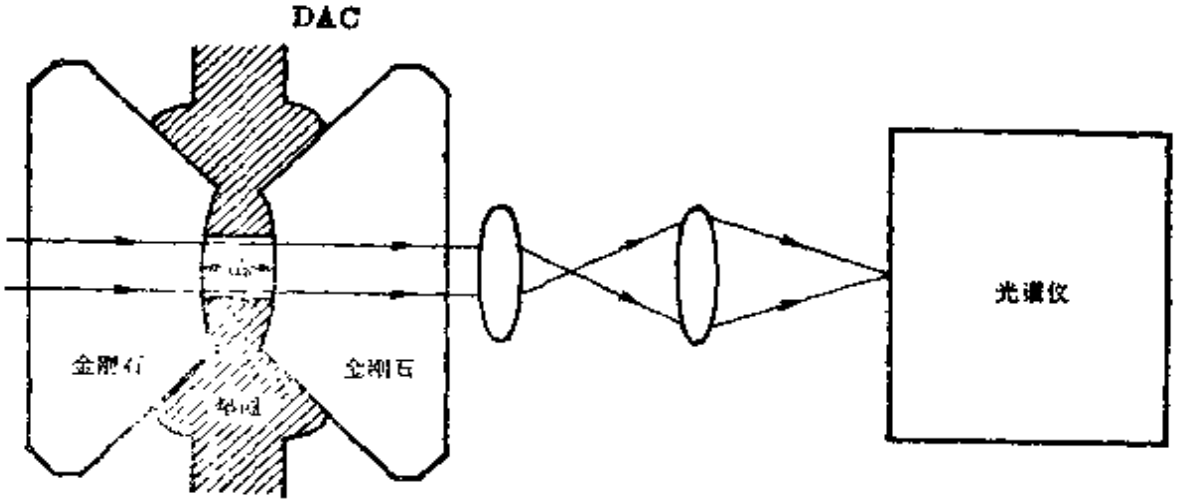


图 2.1.1 DAC 实验装置示意图

利用 DAC 可以在局部区域(~1 μm)产生 1 Mbar 以上的静态压强, 而在前两年已突破 2 Mbar[7~9](相当于 200 万个大气压). 这里金刚石一方面作为顶砧来产生超高压; 另一方面由于其透明度, 为实验观察提供了一个窗口, 如 Raman 散射, X 射线衍射[10]都能进行, 还可用红宝石光谱线的偏移来确定压强.

2.1.2 固态氢中的结构相变

1985 年, 毛河光等用 DAC 对氢及其同位素氘加压至 1.47 Mbar[7]. Raman 测量发现, 分子固体仍是稳定的, 尽管表征分子特征的 H–H 伸展 Raman 激活模在 1 Mbar 以上有明显软化的迹象, 见图 2.1.2[7]. Raman 效应是非弹性过程, 可观测到探头光的

波长有小的移动，反映出分子内质子相对运动的动力学方面的信息.上述实验证实了分子键合的振动子(vibron)的存在.由于光和氢之间的耦合实际上与电子有关，所以这种测量将获得改变压强时电子结构的变化.如果发现波长移动随压强改变有不连续变化，

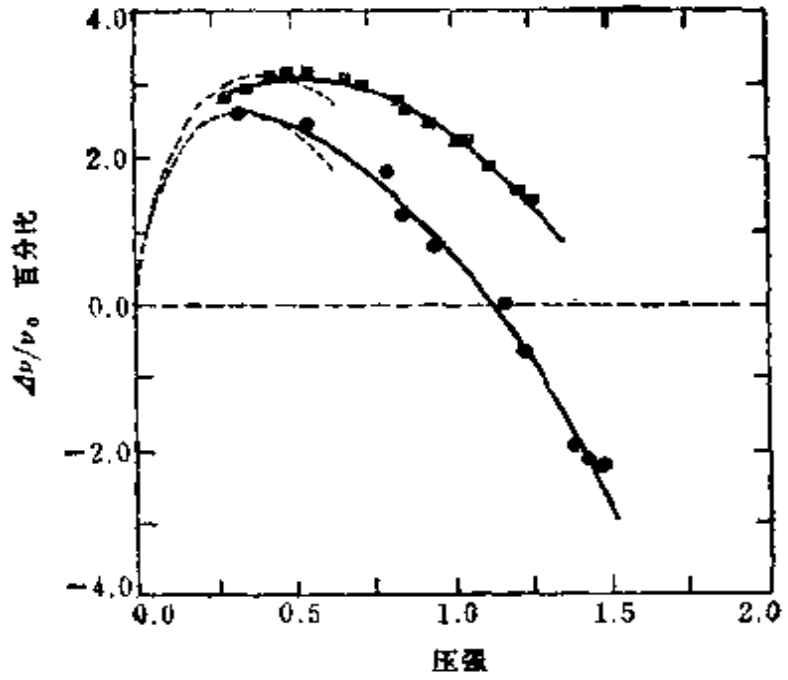


图 2.1.2 正常氢(黑点)和氘(黑方块)室温时分子振动子(vibron)的频率随压强的变化

水平线表示零压频率($\Delta\nu=0\,\mathrm{cm}^{-1}$)，对氢$\nu_0=4155.3\,\mathrm{cm}^{-1}$，对氘$\nu_0=2987.2\,\mathrm{cm}^{-1}$. 实线是用最小二乘法拟合的，虚线是用其他实验的低压液体和固体数据拟合的

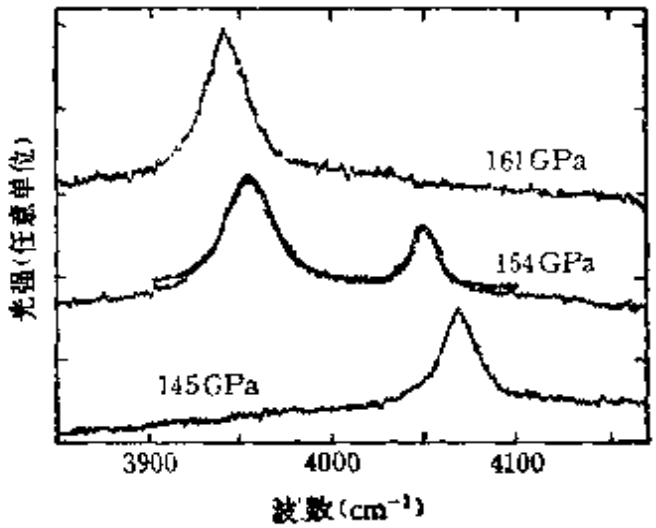


图 2.1.3 77 K 时氢的分子振动子 Raman 散射强度与频率的关系

则 Raman 效应还能反映结构相变. 实验工作者在低温下使用 DAC 继续加压至 2 Mbar 左右，进行固态正常氢的 Raman 散射测量. Raman 谱证实，随压强变化，分子振动子频率确实有不连续改变，这说明分子固体中发生结构相变. 这首先由 Hemley 等发现[9]，又经 Lorenzana 等证实[11]. 图 2.1.3 显示 77 K 时分子振动子的 Raman 谱结果. 可以看到随着压强的增加，原先一个峰向低频移动并强度减弱，1.45Mbar 处，在低于第一个峰约 103(±5) cm^{-1} 处出现第二个峰；压强继续增大，则第一个峰消失，第二个峰变强. 我们可以从图 2.1.4 更明确地看出这种不连续性，这是用振动子频率与压强关系来作图.

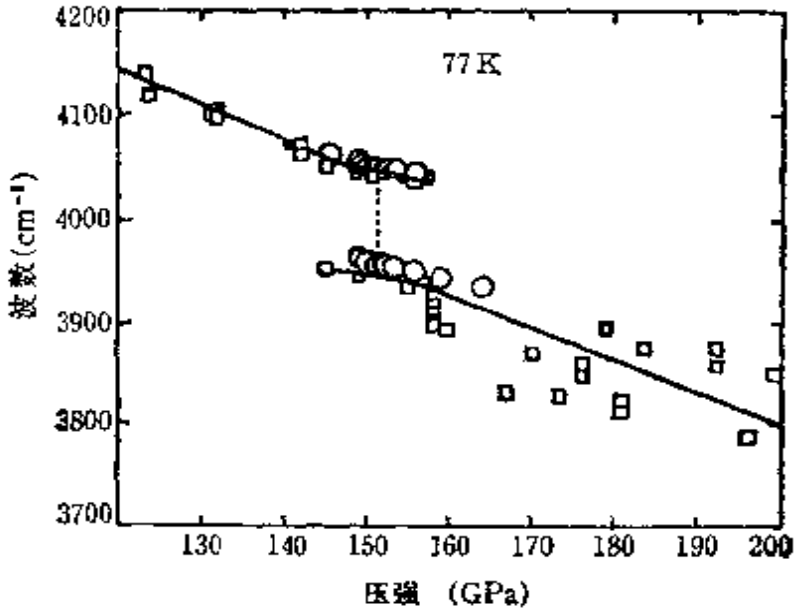


图 2.1.4 相变区附近氢的分子振动子频率与压强的关系

虽然从现在的实验里还不能得到高压相晶体结构的直接信息，但 Raman 数据对相变过程提供了重要依据. Hemley 等认为，在 77 K 和 1.45 Mbar 以下，固态氢具有取向无序六角密堆结构(空间群 Pb_3/mmc)，而在 1.45 Mbar 处发生的相变是一种取向有序化(对称性变为 Pa3). 他们考虑静态点阵上的最近邻四极矩之间的相互作用，计算出频率移动 $\Delta\nu$ 从 1 bar 时的 $-1.6\,cm^{-1}$ 至 1.45 Mbar 时的 $-60\,cm^{-1}$，与实验测得的 $-0.5\,cm^{-1}$ 和 $-100\,cm^{-1}$ 十分接近. 但是 Lorenzana 等不同意这种看法，他们认为

这里的相变已使氢固体进入一种只有在 Mbar 以上才存在的结构新相.

在相变点以上继续加大压力，在 2.48 Mbar 时 Raman 测量得到氢分子振动子频率 3738 cm^{-1}. 这种测量证实，至少在 2.5 Mbar 和 77 K 处氢的分子固体依然是稳定的，因为 Raman 谱上反映出 H-H 的分子伸展模. 在同样的压强范围，对氢的同位素氘的固体进行实验观察获得和上面一致的结果[12]，但是其结构相变的临界压强上升到 1.90 Mbar 附近. 利用 Raman 散射还可确定相变与温度的关系. 振动子不连续性的大小随温度的升高而下降，由此可以确定临界点在 130 K 以上. 与压强情况一样，氘的临界温度也比正常氢高. 这两者都反映出明显的同位素效应，它对结构和物理性质是否还有其他影响，值得研究. 目前在室温和 300 万大气压下进行的 X 射线衍射研究大致确定，氢和氘两种同位素固体具有相同的六角密堆结构[13].

2.1.3 分子金属氢的迹象

尽管已经达到 2Mbar 以上的超高压条件，但至今还没有迹象表明已经出现如 Wigner 和 Huntington 所预期的金属氢. 不过现在我们碰到了另一个有兴趣的问题，这是说有可能在低于分子分解压强的情况下，价带和导带之间的能隙随压强增加而变小，最终消失. 众所周知，氢原子有一个电子，每个氢分子就有两个电子. 如果最简单地以每个元胞只有一个分子构成晶格，则按照能带理论，就有价带和导带，价带全满，导带全空，固态氢在常压下就是绝缘体. 这种情况与佩尔斯相变就有些类似. 如果高压能够使价带和导带之间的能隙闭合，则氢分子固体就变成导电材料. 新近的计算预言，这种相变发生在 1.7 到 2.5 Mbar 范围内[14,15].

在分子固体中是否真会出现压力感应的能带重叠以及出现基态自由电子，或者情况更复杂些，考虑电子关联的作用，是否会存在 Mott 转变，根本的问题还得依靠实验工作. 最可靠的实验莫过于直接进行电导率的测量. 但这一点十分困难，目前尚无法做到，不

过光学方法倒是帮了大忙. 当压强上升至2.5Mbar,在温度77K时,对固态氢直接进行光学观察发现,氢样品变成几乎是不透明的,说明反射率随压强增加而上升. 吸收和Raman谱提供从3Mbar开始电子激发的证据,这些与金属化能带机制是一致的[8]. 吸收性质上反映出可见光区出现吸收率增加,这说明固态氢中电子激发阈值从零压时的10.9eV,随加压引起能隙逐步闭合而降到可见光区,相应于能量1.5到3.0eV. Raman谱上观察到分子振动子引起的散射强度的增强,这种增强发生在大约1.8Mbar附近,估计强度增强十倍. 这说明出现了共振效应,归因于在这个压强及靠近激发激活能处(压强1.8Mbar, 激活能2.5eV左右)电子相变的存在.随着增加压强,振动子峰强降低,共振频率移向长波长.

根据上面的实验可以推测, 1个大气压时绝缘固态氢具有大的能隙,随着外加压强增大,能隙减小,如果能隙完全闭合,则原则上可以达到半金属态. 这时双原子分子序依旧存在, 这一点从观察到的振动子来看是合理的. 这种从能带重叠机制来形成半金属态是氢金属化的另一个途径.

后来毛河光等又在室温下对固态氢加压,在142～158GPa范围内发现红外反射谱的改变. 他们认为, 这也是绝缘体-金属转变[16]. 这与假定hcp结构的第一性原理准粒子计算结果大致相符[17]. 毛河光等甚至进行讨论其临界区行为, 并画出T-P相图[18]. 但是Ruoff和Vanderborgh的分析认为, 由于样品中含有5%的红宝石,在压强超过136GPa时,完全可能产生下列反应

$$Al_2O_3 + \frac{3}{4}H_2 \longrightarrow \frac{3}{2}AlOOH + \frac{1}{2}Al,$$

从而有金属Al析出. 这样, 根据反射率来断定H_2—Al_2O_3混合样品里金属氢的产生会导致差错[19]. Eggert等测量了近红外和可见光区固态氢的吸收及反射谱,证明在150GPa或直至230GPa的压强都没有发生绝缘体-金属转变的特征[20]. 总之, 分子固态氢在超高压下金属化的物理图象是简单而明确的, 实验上已有一定证据,但最后确认还有待更多的实验工作.

我们注意到，在嵌层化合物中发现二维金属氢的报道. 这是通过核磁共振测量了C_4KH_x中质子自旋-晶格弛豫率的温度依赖关系而得出的结论，是否属实尚需要进一步的研究. 如果确实是二维的金属氢，则有关其物理性质的研究将是饶有兴趣的课题[231].

2.1.4 能带计算和相图

近年来关于金属氢的理论研究正配合实验而迅速发展[11,14,15,22,23]. 这方面主要有两个问题，一个是能带计算问题，另一个是超导电性问题.

在 Ashcroft 等关于氢能带的计算中，采用了现代的能带计算方法来确定氢固相的电子结构[232]. 他们用局域密度近似给出了能隙与体积(对应于压强)关系，可示于图 2.1.5. 应该注意到画出的是间接能隙(indirect gap)，对大多数合理的结构直接能隙将更大些.

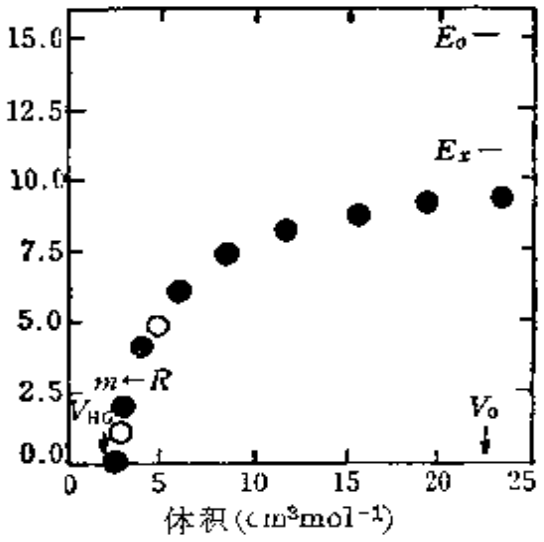


图 2.1.5 Pa3 或 α-N_2 结构时氢的间接能隙与一摩尔体积的关系

V_0 和 V_{HG} 分别是一个大气压和满足 Hertzfeld-Goldhammer 金属态判据时的压强下的摩尔体积，E_0 是体积 V_0 时的直接光学隙，E_x 是激子能隙

可以想象，氢的金属相就像大多数其他简单元素金属，应该具有原子的密堆结构(即 fcc, hcp 或 bcc). Wigner 和 Huntington 猜测分子氢在压力下可能变换到低配位层状结构，因为在周期表中金属-非金属边界上的元素优先采取这种结构. 这里进行氢的几个相的整个能量计算支持这种观点[11]. 氢的基态性质是用平面波作为基的全能量从头计算方法来分析的. 计算中采用 $1/r$ 势而不是赝势. 结构和电子性质采用局域密度近似来计算. 还可用冻结声子方法计算超元胞的声子频率和电声子矩阵元. 计算过程中仅有的输入量是

氢原子数和质量. 利用这个方法,并进行状态方程拟合,对几个常见的结构来计算其焓与压强的关系, 可以预言在某个压强区间那一个固态氢的相是稳定的. 应该注意,计算焓时能量误差可达10 meV, 因此在图2.1.6中焓曲线相对位置可有少许调整. 从图2.1.6上可以看出,在压强低于0.5Mbar时Pa3和取向分子六角密堆(简称为m-hcp)相在计算精度范围内是不可区分的. 压强高于0.80±0.15Mbar时, m-hcp相更稳定. m-hcp相的特点是分子间化学键出现, 它决定分子相的实际结构. 根据能量以分子取向角为函数的计算说明, H_2分子在此压强范围内已经取某个定向. 因此前面提到的1.45Mbar处观察到的相变是结构(或金属-绝缘体)转变, 而不是分子固体的取向有序化[9], 这个结论与Lorenzana等人观点一致[11]. 我们还可注意到压强在8.6Mbar以上体心立方(bcc)最稳定. 而在3.8Mbar至8.6Mbar之间, 基

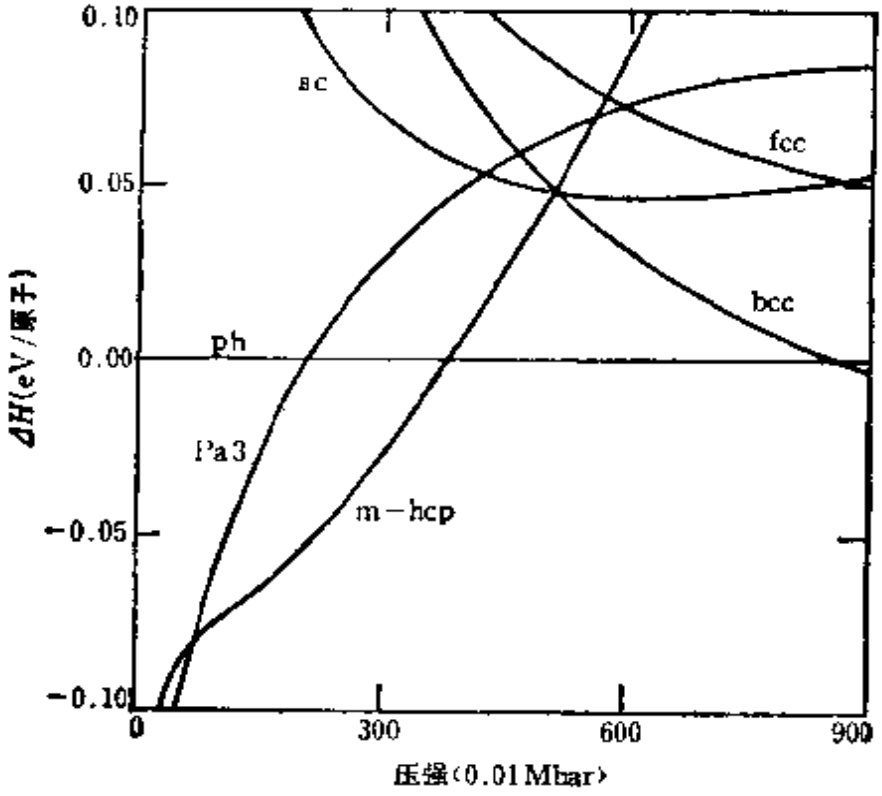


图2.1.6 以初基六角相的焓作为参考标准的几种结构上焓与压强关系的计算结果

态结构是高度各向异性细丝状初基六角相. 计算还表明, 其他低配位结构如金刚石、简立方, 在这个压强范围也是比较稳定的. 这就是 Wigner 和 Huntington 的猜测.

从压强和温度两个强度参量的不同取值来看, 1 Mbar 以上固态氢的相变问题也许并不简单. Raman 谱实验结果表明, 在温度为 8 K、压强为 1.1 Mbar 以及温度为 151 K 而压强为 1.74 Mbar 处, 均可能存在固态氢的分子取向有序化[24].

2.1.5 超导的可能性

关于超导电性的探索在目前尚难有实验的验证. 进入金属相是一个重要前提. 虽然压强直至 2.5 Mbar 还未发现 Wigner 和 Huntington 式的结构改变的确实证据, 但毛河光和 Hemley 最近的实验[8]使人对分子金属相的存在抱有希望. Barbee 等人的计算力图说明氢的分子金属相有可能出现高温超导电性[23]. 这里集中注意特殊六角结构, 可以认为它是稳定的. 他们以这种畸变初基六角相作为基础, 计算了氢的电子能带, 选定几个特定的波矢计算声子谱和电子-声子的互作用参数 λ.

在金属化的六角相里, 键合主要是共价的, 具有各向异性和取向性. 按照一般观点, 这种键合方式因为局域场效应增强电子-声子互作用而有利于超导. 冻结声子方法曾经成功地应用于 Si 的高压金属相, 预言了 T_c 以及压力关系. 对于氢, 初基六角相对比于单胞沿六角 c 轴三重化的畸变结构是不稳定的. 所以这里以畸变相为对象计算了电子-声子互作用参数 λ 和 Coulomb 互作用参数 μ^*, 对于 $\lambda \leqslant 1.25$, 根据 McMillan 方程

$$T_c = \frac{\langle\omega\rangle}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\right]$$

$$\approx 0.7\omega_D \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\right], \qquad (2.1.1)$$

而对于 $\lambda > 1.25$, 根据 Eliashberg 强耦合理论, 可以估算 T_c 值分别在 210 K 和 230 K 左右. 当然, 这里在结构的选择上有任意性,

没有将所有可能具有稳定性的结构都试一下. 故超导转变温度随相互作用参数的改变会有所偏离, 见图 2.1.7.

人们对于金属氢的高温超导电性寄予厚望, 这主要是从 BCS 或 McMillan 的超导转变公式考虑, T_c 与 ω_D 成正比, ω_D 是 Debye 频率, 它与离子质量的平方根成反比. 由于氢的质量小, 故 ω_D 特别高, 所谓 Debye 温度 $\theta_D=\hbar\omega_D/k_B$ 可达 3000 K. 这比一般材料高出 6 倍左右, 所以氢可能得到高 T_c 是有一定依据的. 但是关于高压下固态氢的超导电性也存在一些疑点. Barbee 等人估计转变温度在 200 K 以上, 为坚持他们的观点, 他们引证了先前成功的一个 IV 族元素 Si. 加上一定压力后, 它成为高密度的金属. 令人满意的是, 硅在高压下确实变为超导体. 不过根据氢在周期表中的位置. 更合理的做法是把它和 I 族元素, 即碱金属元素, 来作比较. 在 1 个大气压下, 它们都是金属, 其中锂具有非常小的离子质量, 可能与金属氢更接近. 然而, 至今在大块锂上还没有发现过超导电性. 如果采用类似于 Barbee 等人的理论技巧, 则应该预言锂在某个适当温度表现出超导电性. 这种矛盾是令人困惑的, 原因可能与结构有关, 因为现在知道, 碱金属在低温下具有完全不同于高温相的立方结构. 这些属菱形晶系 (rhombohedral), 而且可以看作九层重复六角层状序列, 完全可能金属氢具有同样的结构. 实际上 Barbee 等人的计算所用的畸变六角结构与此相去并不远. 如果证实金属氢果真是这种结构而且不是超导体, 则问题的探讨将对超导理论的发展有特定意义, 也许电子-声子-电子的配对机制不是普遍有效的. 尽管如此, 不管

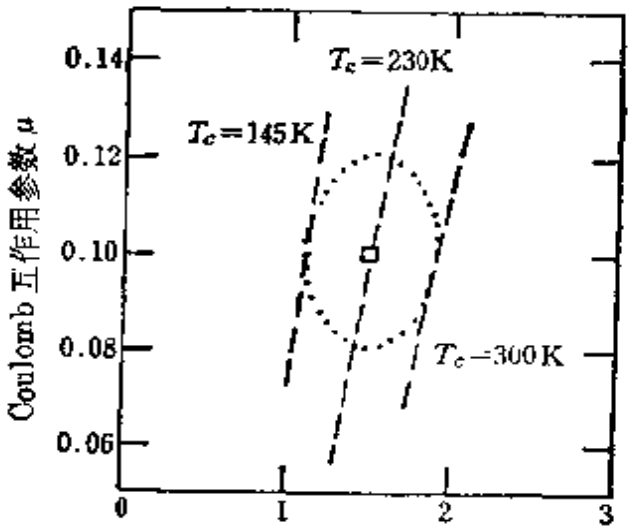


图 2.1.7 氢的超导转变温度 T_c 与参数 λ、μ^* 的关系, 虚线内是可能区域, 小方块内是最可能区域

金属氢可能采取何种结构，至今高温超导的可能性仍然存在着[25].

2.1.6 金属氢研究的意义

金属氢是物理学的一个重大的基本问题. Ginzburg 在七十年代和八十年代两次作过关于物理学和天体物理学方面的关键问题的报告[26]. 他所强调的一个问题，即高 T_c 超导体，给他说准了；另一个问题就是金属氢的问题.

金属氢必须在极高压强下才能获得，那么孜孜不倦地从事这项工作有什么意义呢？我们归纳主要有两方面的意义，一方面在于凝聚态物理学本身，可用金属氢的理论和实验成果来验证能带理论，金属-绝缘体转变的概念，极端条件下的物态和物性等. 这是我们在第一章中提到的固体物理学范式的继续延伸. 另一方面，对金属氢的研究也有一定的实际意义[3]. 理论计算指出，虽然 Wigner-Huntington 所期望的金属的形式不是氢的最低能量状态，但大约每个电子有 0.2eV 的能量势垒以阻止它回到分子态，因此金属氢很可能是亚稳的. 一个具有亚稳性的例子是金刚石，它不是碳的最低能态，但它在高压下形成并在高压撤除后仍是稳定的. 如果氢在金属相是稳定的，并且有室温超导性，其实用意义就很大. 即使金属氢没有亚稳性，是否超导对于天体物理研究仍有意义，因为大星体的内压可以超过几个 Mbar，而且行星质量中有很大一部分是氢. 根据分析，木星成分的 40% 以上是氢，而且其内压达 100Mbar. 天文观察发现，木星所辐射的热量是其从太阳吸收的热量的三倍. 这种现象有几种解释. 其中一种解释是，木星内部金属氢内核和分子氢界面向外推移，只要每年径向推移 1mm 就可以解释其多余的辐射热量.

由于毛河光和 Hemley 以及其他小组所发展的关于致密氢的工作，加上目前超高压技术的继续提高，已突破 300 万大气压，接近金属氢出现的理论强度，因而人们长期追踪的目标可能不远了.

2.2 重电子金属

金属氢的研究是由理论探索开路的，只是到最近几年方始获得比较可靠的实验结果。而重电子金属则正好相反，其研究是从1975年实验发现 $CeAl_3$ 的电子比热异常开始的[27]。随后对多种典型材料的一系列异常物理性质进行的系统的实验研究[28,29]，导致近几年来对其物理机制有所澄清，建立了能定性说明问题的理论[30~32]。就原子结构和固体结构而言，氢都是最简单的；但是重电子金属就要复杂得多。

2.2.1 Hill 极限

重电子金属是一些二元或三元金属间化合物，其中一种成分为具有部分填充 f-轨道的稀土元素(特别是 Ce)或锕系元素(特别是 U)，另外的成分是不含 f 电子的金属或非金属元素，其化学式包含数个到十几个原子。表 2.2.1 列出了 8 种重电子金属的一些典型性质的数据，作为对比，也列出了两种普通金属 Pd 与 Na 的数据。表中 d 为 f 原子间的最近距离，其数值都大于 Hill 极限 0.34 nm。1970 年 Hill 曾指出，Ce 与 U 的金属间化合物，f-f 原子间距离小于 0.34 nm 者，将形成 f 能带，而不出现磁性行为。所以，f 原子间距超出 Hill 极限是出现重电子行为的必要条件。满足这个必要条件有赖于重电子材料中存在不含 f 电子的元素。一般来讲，这些元素发挥三种主要作用：(i) 决定材料的晶体结构；(ii) 增加 f 原子之间距离，从而降低 f 原子之间的直接互作用；(iii) 非 f 原子的电子与 f 原子的 f 电子及 d 电子互作用，从而影响系统的性质。在表 2.2.1 上，$\gamma(0)$ 和 $\chi(0)$ 分别为线性比热系数和磁化率的零温外推值，都远比普通金属要高；m^*/m 为计算出来的电子有效质量与自由电子质量之比值，其数值都超过 100；ρ_0 为低温剩余电阻率；A 为电阻率平方项的温度系数，这里选取材料的判据为 $\gamma(0) > 400\ \mathrm{mJ/mol\,K^2}$。当然这带有任意性，也有人将

表 2.2.1　重电子金属的一些低温物理性质

类型		d (nm)	$\gamma(0)$ (mJ/mol·K²)	$\chi(0)/4\pi$ (10^{-3}/mol)	m*/m	ρ_0 ($\mu\Omega$-cm)	A ($\mu\Omega$cmK^{-2})	T_C (K)
超导体	$CeCu_2Si_2$	0.41	1100	7	460	4.8	10.7	0.6
	UBe_{13}	0.513	1100	15	200	18	—	0.9
	UPt_3	0.41	450	7	178	0.5	0.5	0.5
反铁磁体	U_2Zn_{17}	0.439	535	12.5	>100	—	—	9.7
	UCd_{11}	0.656	840	38	>100	—	—	5.0
	$NpBe_{13}$	0.513	900	56	230	—	—	3.4
Fermi 体	$CeAl_3$	0.443	1600	36	600	0.77	35	—
	$CeCu_6$	0.483	1600	27	740	10.5	—	—
	Pd		9.4	0.75		4.28×10^{-4}	6.4×10^{-5}	—
	Na		1.5	0.026		0.9×10^{-3}	1.0×10^{-6}	—

$\gamma(0)$值更低一些的金属间化合物也包括进来[33]. 值得注意，重电子金属中除了正常导电的Fermi液体外，还可能出现磁有序态和超导态，表中的T_c即表示相变温度.

在文献中重电子金属也常称为重Fermi子系统，其名称即来源于这些材料的电子态上准粒子的有效质量在低温下比自由电子质量大2个数量级以上. 当然，在室温及室温以上，重电子金属仍像具有普通质量的传导电子以及f电子磁矩的弱互作用系统.

2.2.2 低温比热

这类甚大的有效质量的确定首先来自比热的测量，也得到在$T\lesssim 0.1$ K时de Haas-van Alphen效应测量的证实. 在普通金属里，当温度下降到几十K以下时，其低温比热由两部分组成，即

$$C=\gamma T+\beta T^3, \tag{2.2.1}$$

上式右边第一项为电子的贡献，第二项为晶格的贡献，γ和β为比例系数，基本上和T无关. 如果根据实验结果，以C/T与T^2作图，则可以从截距求得γ，直线斜率求得β. 对于重电子金属，实际测得的比热-温度关系偏离了式(2.2.1). 我们可以从图2.2.1上UPt_3、UCd_{11}和$CeAl_3$的C/T与T^2关系看出，并不存在简单

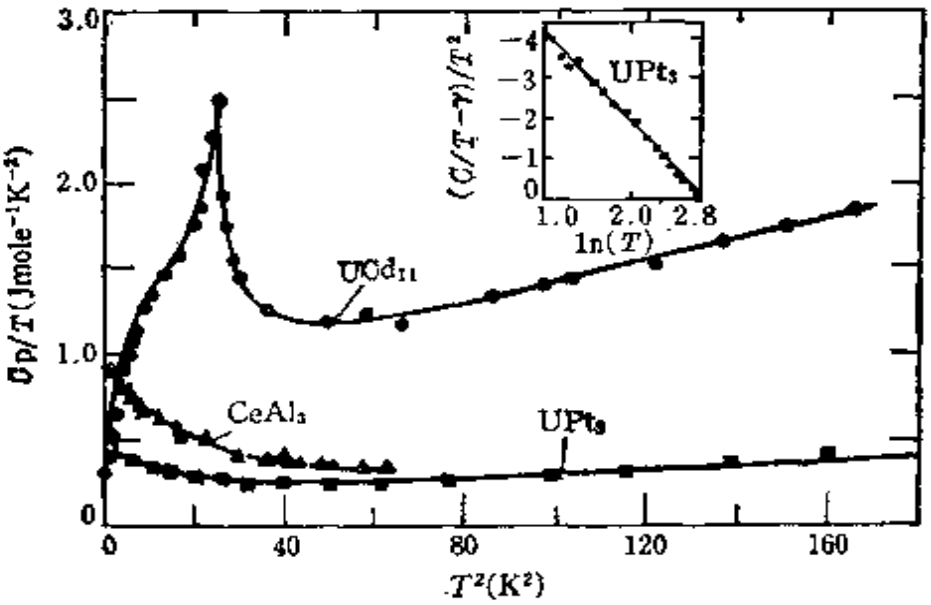


图2.2.1 单晶UPt_3、UCd_{11}和$CeAl_3$的比热-温度关系的实验结果
实线是为观察方便而连结的

的线性关系，在低温区 $T \lesssim 1\,\mathrm{K}$ 处，$\gamma > 400\,\mathrm{mJ/mol \cdot K^2}$，而普通金属 Cu 和 Pd 在 1 K 附近，$\gamma$ 分别仅为 $0.7\,\mathrm{mJ/mol \cdot K^2}$ 和 $9.4\,\mathrm{mJ/mol \cdot K^2}$.

在研究不同材料的价电子和传导电子的性质时，一个拟合实验结果的简单理论方法是采用近自由电子的图象. 这时有

$$\gamma = \frac{m^* k_F k_B^2}{3\hbar^2} \tag{2.2.2}$$

其中 k_F 是 Fermi 波矢，决定于载流子浓度，随材料不同的变化不会太大. 因此，值得注意的就是有效质量 m^*. 在大多数金属中 m^*/m 的取值范围是 $[0.1, 10]$. 我们从表 2.2.1 可以看出 8 个重电子金属的 $m^*/m > 100$.

大量的实验结果已经确定[283]，并可以从图 2.2.1 上得到定性的认识，在重电子金属里比热有三种温度关系：

(1) UPt_3 单晶在超导转变温度之上的实验结果可以用下式

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \alpha T^3 \ln T \tag{2.2.3}$$

来拟合. 其中前两项同式(2.2.1)，是普通金属的贡献，而第三项是其他因素的附加贡献；

(2) U_2Zn_{17} 和 UCd_{11} 在磁有序温度之上有通常的金属特征的比热-温度关系，但具有很大的 γ 值；

(3) $CeCu_2Si_2$、UBe_{13}、$NpBe_{13}$、$CeAl_3$ 和 $CeCu_6$ 在 10 K 以下 C/T 即 γ 值都随温度下降迅速上升.

2.2.3 低温磁化率

重电子金属的另一个重要性质是磁化率，所有 8 个重电子金属在磁化率的特征上十分相似. 这些相似性包括强的温度依赖性；在室温附近定性上符合 Curie–Weiss 定律 $\chi \propto (T - \Theta_{CW})^{-1}$，但注意重电子系统的 Curie–Weiss 温度 Θ_{CW} 是负的，见表 2.2.2；表 2.2.2 上还列出了从 Curie–Weiss 定律推出的较大的有效磁矩 μ_{eff}，大约在 $2.5 \sim 4.5\,\mu_B$ 之间；在低温下 χ 值变得非常大，并几乎与温度无关. 从表 2.2.1 可以看出 $\chi(0)/4\pi$ 在 $3.84 \sim 56 \times 10^{-3}$

mol之间，而正常磁性金属 Pd 和 Pu 的相应值分别仅为 0.75 和 0.5×10^{-3}mol. 可见重电子金属的 χ 值要大10～100倍. 图 2.2.2 表示出 UBe_{13} 的实验结果作为说明. 重电子金属的磁化率还有各向异性的特点，如 $CeCu_2Si_2$ 和 UPt_3 在不同晶体方向测得的磁化率可以差 2 倍.

表 2.2.2 重电子金属的一些高温物理性质

材 料	Θ_{CW}(K)	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\rho^{(T=300\ K)}_{(\mu\Omega-cm)}$
$CeCu_2Si_2$	140	2.68	90
UBe_{13}	53	3.1	107
UPt_3	200	3.0	130
U_6Zn_{17}	105	3.3	110
UCd_{11}	23	3.45	80
$NpBe_{13}$			
$CeAl_3$	46	2.63	65
$CeCu_6$	59	2.6	70
Pd	86	4.6	10
Na	—	—	5

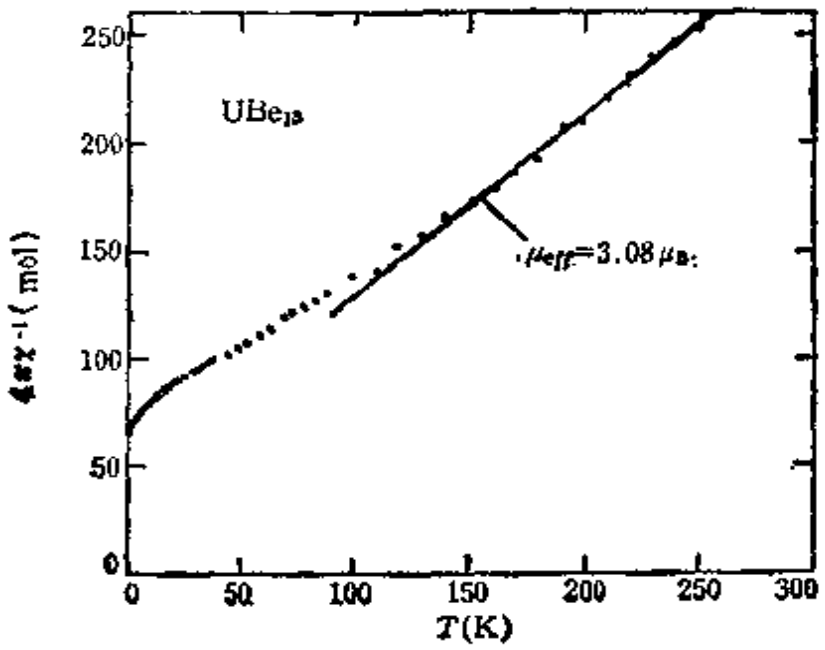


图 2.2.2 UBe_{13} 的磁化率倒数与温度的关系
在高温处直线表示 Curie-Weiss 行为

由于 $\gamma(0)$ 和 $\chi(0)$ 都相当大，可以考虑它们之间的一个无量纲比值，即

$$R=\frac{\pi k_B^2\chi(0)}{4g^2\mu_B^2J(J+1)\gamma(0)}. \tag{2.2.4}$$

这就是所谓 Wilson 比，它已成为规定重电子金属行为的一个常用参数，表示了重电子金属的相关性质. 尽管 $\gamma(0)$ 和 $\chi(0)$ 对普通金属有较大偏离，其比值却与普通金属接近，差不多是 1，见图 2.2.3[30].

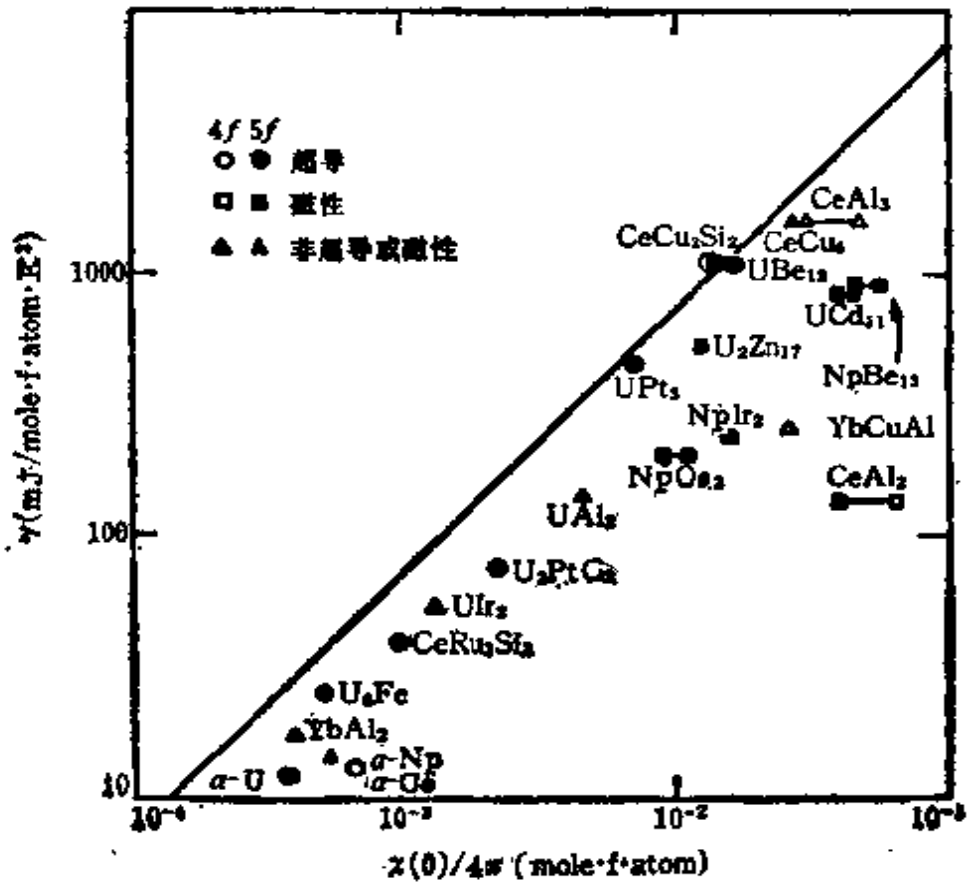


图 2.2.3 一些重电子金属的比热系数-磁化率关系
任何无互作用 Fermi 气体的比值位于直线上

2.2.4 电阻率

人们更为关心材料的输运性质. 一些重电子金属的电阻率-温度关系示于图 2.2.4[31]. 重电子金属的室温电阻率比普通金属要大一至二个量级，但又比非金属要小，而且除 UPt_3 外，与普通金

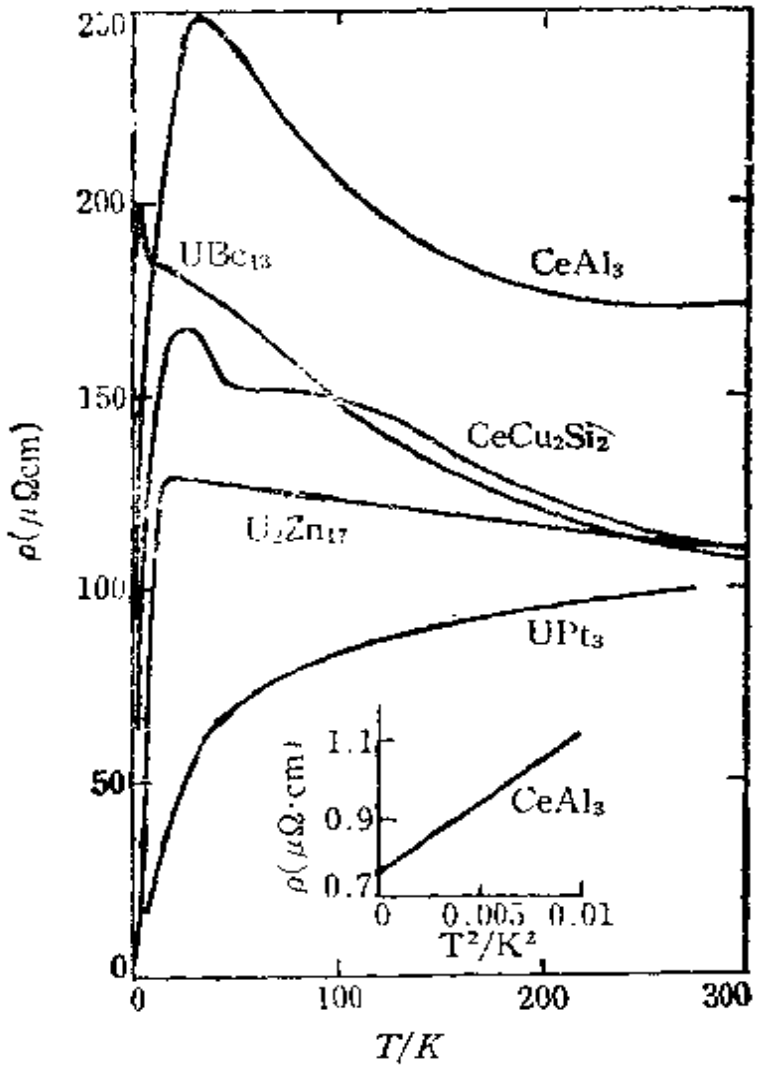


图 2.2.4 一些重电子化合物电阻率-温度关系

在极低温下，纯样品都显示 T^2 项

属相反，电阻率随温度下降而上升. 在温度低于 10K 后，一般金属的电阻率由杂质散射决定. 几乎为常数，但重电子金属的电阻率变化十分强烈. 不同于稀磁杂质系统的近藤效应，大多数重电子金属在温度趋于零时，电阻率趋于非常低的值，而且可以表为

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \tag{2.2.5}$$

的形式. 这里的系数 A 反映了电子-电子散射过程，它与比热系数 $\gamma(0)$ 有明显的定量关系，实验证实 $A/\gamma^2(0) \sim 10^{-5}\,\mu\Omega\cdot\mathrm{cm}/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K/mJ})^2$，可参阅图 2.2.5 所示[34].

总结上述的实验结果，重电子金属不论在比热、磁化率和输运性质方面都有突出的异常现象，再加上还可能进入两种不同的

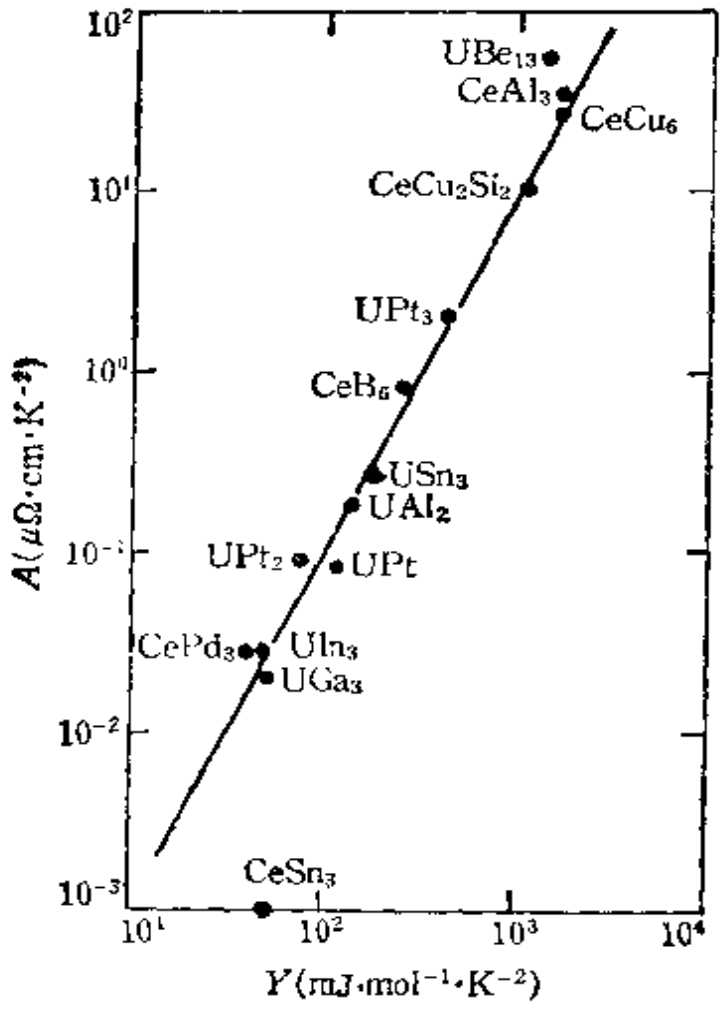


图 2.2.5 典型重电子金属的 A 与 γ^2 关系，也包括一些"半重"电子化合物

有序基态，反铁磁态和超导电态，故这个领域展现十分丰富的物理内容，但其复杂性又为澄清其物理图象造成困难[30,35]。

2.2.5 f 电子组态

我们曾经在讨论窄能带现象时引证 1.2 节的图 1.2.3，所谓准周期表，并且注意到重电子金属中稀土或锕系元素 Ce、U 和 Np 都在图中标志的局域和离域特征的中间区．这个特点看来不是偶然的．当然它们都有 f 电子，但有 f 电子的元素很多，故必须看一下这些 f 电子的组态有什么特别的地方．

我们来看含 Ce 的情况．Ce^{58} 原子具有 Xe^{54} 原子的满壳层，

其外层电子为 $4f^15d^16s^2$. 在固体中，6s-和 5d-波函数是和配位体及其它 Ce 原子的态相交叠，产生宽度约为 5eV 的导带，4f 电子靠近 Xe 核，形成局域态，而不同格点的 4f-波函数的直接交叠很小. 容易理解，4fCe 离子通常有两个价态，三价 f^1 和四价 f^0，至于 f^2 态在能量上有很高的同格点 Coulomb 互作用 U，如图 2.2.6 所示. 如果 $4f^1$ 的能量为 E_f，则 $4f^2$ 的能量就是 $2E_f+U$. 实际在金属中测得的 U 大约为 5～8 eV，所以可以忽略 $4f^2$，而认为主要的电子态是 f^1 和 f^0，组成 $f^0\sim f^1$ 子空间. f^0 态非简并，但 f^1 态 14 重简并. 如果考虑到自旋轨道耦合使 f^1 态分裂为 6 重简并的 $j=5/2$ 态，以及 $j=7/2$ 的 8 重激发态，两者能量差 300meV. 为简化，理论处理时忽略 $j=7/2$ 的 8 重激发态. 这样子空间约化为 f^0 和 $j=5/2$ 的 f^1 子空间. 除了自旋轨道引起的分裂、晶场效应也引起基态分裂，这样 Ce 的六重简并基态还可能约化为简并度更低的基态. 如在立方对称情况，分裂为 Γ_7 的二重态和 Γ_8 的四重态；而在各向异性情况，分裂为三个 Kramers 二重态. f-能级的实际简并度跟晶场对近藤束缚态能量的相对比值有关.

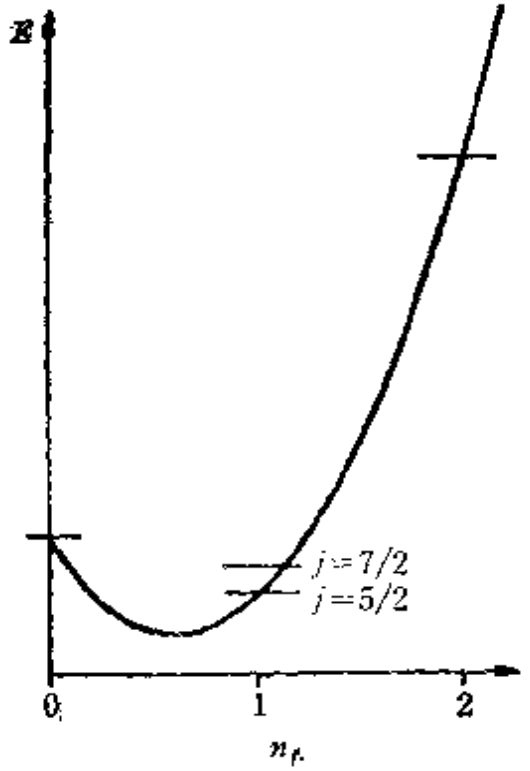


图 2.2.6 金属中 Ce 原子的基态能量 E 作为 4f 壳层电子数 n_f 的函数示意图

对 U 原子，可以进行大致相仿的讨论. 三价和四价 U 离子的两种电子组态是 $5f^3$ 和 $5f^2$. 它们有差不多的能量，可在金属材料中共存. 与 Ce 相比，U 的能量参数有所不同. 因为 5f-波函数比 4f-波函数更为扩展，故 Coulomb 屏蔽作用变小. 这些不同价的 f 电子的某种分布，产生 1.2 节提到的混价问题. 混价涉及的

能量尺度通常在 10 meV 左右.

具有部分填充的 $4f$ 或 $5f$ 电子壳层，高温下 f 电子处于局域原子态，具有磁矩；在冷却时局域磁矩与传导电子的相互作用加强了，磁矩被传导电子的自旋极化所屏蔽. 由于大的 Coulomb 排斥作用不接受额外电子，f 电子一般通过杂化来影响基态性质. 可以想象 Ce、U 和 Np 由于 f 电子组态的特殊性，而使得 f-带处在 Fermi 面附近，对化合物基态性质有明显的影响. 这样 Fermi 面上传导电子和 f-带电子之间存在耦合，允许两态之间的跃迁，这个模型当然并不太新，不过是 1.2 中提到的 Anderson Hamilton 量，根据它可以导出近藤稀固溶体的异常物理性质[36]. 如果更为仔细些，那么在 U 和 Np 化合物里，$5f$ 电子和传导电子之间的杂化矩阵元大于 Ce 化合物，相邻 U 或 Np 原子之间 $5f$-波函数的直接交叠不能完全忽略. 因此，f 电子的动力学过程除与传导电子的杂化外，还可能形成 $5f$-能带. 这样 U 和 Np 的化合物要比 Ce 化合物更多地具有一些能带结构的特征.

2.2.6 近藤点阵模型

近藤稀固溶体和重电子金属在异常物理性质上有不少相似之处：平摊给每一溶质原子的比热都是异常地高；磁矩随温度变化的行为相当类似；电阻随温度变化的行为也都很异常. 但两者又有明显的不同：对近藤稀固溶体，电阻率在低温达到一个极小值后，于更低温区又重新上升，在零温变为一极大值；而多数重电子金属在低温电阻率达到一极大值后（也有少数例外，不具有极大值），又急骤下降，到零温处电阻率甚小. 考虑到这些异同，人们提出解释重电子金属正常态本质的一个理论模型，即近藤点阵模型. 这个模型认为，在重电子金属之中，Ce 或 U 原子的浓度较高，排列成规则的点阵. 这样做既可以利用有关近藤问题现成的大量理论结果，又可以进一步解释和近藤稀固溶体存在差异之处. 后者主要表现为低温下巡游电子被近藤点阵作相干散射，形成了新的 Bloch 态，即以传导电子为中介给出了一个对应于 f 电子窄的杂化能带，

因而对电阻率几乎没有贡献. 这种相干态 (coherent state) 的出现, 造成了它与近藤稀固溶体的电阻行为有明显差异.

基于这一模型, 我们就可以理解为什么重电子金属的物理性质随温度的下降会产生戏剧性的变化. 决定高温行为的是一大群具有局域磁矩的 f 电子以及公有化的传导电子, 两者之间只有微弱的相互作用. 随温度的下降, 局域磁矩与传导电子的耦合越来越强烈, 导致局域磁矩为传导电子的自旋极化所屏蔽, 以及巡游电子有效质量的显著增大(f 电子可以通过隧道效应参与巡游). 这样, 在低温下材料就进入了重电子的相干态. 这一转变是渐变式的, 而非突变式的, 因而并不存在一个明确的相变温度, 但存在一个弥散的渡越温度范围, 可以近似确定一个温度 Θ_{coh} 来表征. 如果高温无序分布的局域磁矩对应的熵值为 S_μ, 那么在低温相干态中就转移给巡游电子, 因而 $\gamma \sim (S_\mu/\Theta_{coh})$. 同时, 重电子金属还可以通过 RKKY 相互作用进入反铁磁态, 或通过某种电子配对机制而进入超导态.

目前人们认识到绝大多数重电子金属的正常态就属于金属性的近藤点阵或近藤合金系统[37]. Rice 和 Ueda 从周期性(Anderson)模型出发, 利用 Gutzwiller 变分近似, 首先证明了重电子效应来源于强关联所导致的 f 电子的近局域化特征[38]. 而 Newns 和 Read 给出了一个平均场的描述[35]. 虽然平均场近似只在非常低的温度下正确, 但比热系数 γ 和磁化率 χ 简单地与 Fermi 能 E_F 处态密度有关, 可以给出定性的解释.

近藤点阵图象下的重电子金属引起广泛的兴趣. 这些材料的不平常性质来自 $4f$ 或 $5f$ 电子紧束缚且强关联的行为, 正如过渡族的 d 电子, 它们是巡游的. $4f$ 或 $5f$ 壳层强排斥电子-电子互作用使得这些稀土或锕系金属化合物的 f-能带非常窄, 这样态密度就非常高. 如果我们注意到可以利用态密度来表达服从 Fermi 统计的自由电子的比热

$$C = \frac{1}{3}\pi^2 k_B^2 T N(\varepsilon_F), \tag{2.2.6}$$

那么将式(2.2.6)与式(2.2.1)、(2.2.2)比较，从而得到非常高的有效质量就是理所当然的了.

根据式(2.2.5)，电阻率在低温下有 T^2 关系. 这种关系可以利用近藤点阵下的Fermi液体理论来解释[39]. 其关键也在于低温下的高态密度，也就是所谓共振峰. 这一结果和单杂质的近藤共振峰相似[38]，但由于近藤离子的相干性而增加了一点细微结构，参阅图 2.2.7[40]. 不过我们应该注意到，虽然 Fermi 液体理论给出低温下 $\rho\propto AT^2$ 关系. 但这种温度关系也可以来自其他模型，而且实验上 ρ 有 T^2 行为的温度范围相当有限.

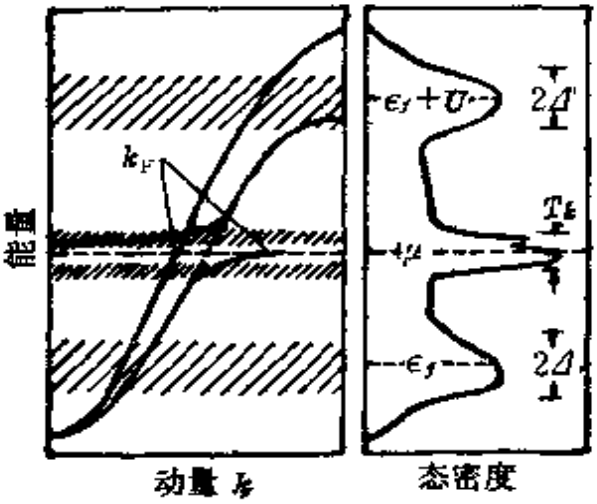


图 2.2.7 由多体互作用引起能带分裂导致 Fermi 面附近的共振峰示意图

我们知道，在 UPt_3 中低温比热-温度关系上还有 $T^3\ln T$ 项，与 ^3He 的实验和理论相类比，它来源于 f 电子态和传导电子混合而引起的自旋涨落[38]. 中子散射确实提供了 UPt_3 中自旋涨落的证据，在 UPt_3 中存在着反铁磁关联. 这就自然地引导人们去进行强磁场中 UPt_3 的比热测量，并在 20T 处发现反常特征[41]. 这与其他实验进行的磁化、磁致伸缩、磁致输运及磁声测量等相一致.

严格一点讲，我们应该精确地弄清重电子金属的能带结构. 实际上，能带结构计算已经不少，一般使用自洽场和局域密度近似. 所有的能带结构都有窄 f-带的特征，而 Fermi 能级钉扎于 f-带的较下位置. 由于原子间距大，直接 f-f 重叠往往可以忽略，f-带宽的主要部分是由于和非 f 电子的杂化而来. 从能带计算得到的态密度来推出有效质量，其数值比自由电子质量大一个量级，但仍远小于比热测量的结果. 我们还应该注意到，由于晶场、配基场或

化学键合互作用引起能带分裂，其中每一个贡献将倾向于产生态密度更大的子带，它将改变有效质量 m^*. 譬如一个过渡金属将因为共振 d 电子散射，得到一个 d-带能量范围内大的态密度 $N(E)$，而 d-带由于晶场对称性分裂为 E_g 和 T_{2g} 子带，接着每个子带还可能由于过渡金属元素和其他元素(主要是最近邻)键合形成成键和反键子带，这样能带就进一步变窄，态密度也进一步提高. 但就是把这些因素综合起来考虑，还难以完全解释 $m^*>20\,m$ 的有效质量. 所以定量上讲，重电子金属的问题还未彻底解决. 此外，f-带的自旋轨道分裂可比拟于 f-带宽，故所有的能带结构计算必须注意这一点.

如果对表 2.2.1 所列的重电子金属材料掺杂来进行元素置换，可以得到重电子或重 Fermi 子合金，其物理性质表现出新的特征[42]. 理论图象可以采用近藤合金模型. 如 $Ce_{1-x}La_xCu_6$、$Ce_{1-x}La_xCu_2Si_2$ 和 $Ce_{1-x}La_xAl_3(0\leqslant x\leqslant 1)$ 的低温比热、热电功率和剩余电阻上都有反常行为. 李正中等采用隶玻色子 (slave boson)技术，在平均场框架内，利用相干势近似，在 La 浓度 x 的整个变化范围[0, 1]内给出重电子合金的一个自洽理论，并获得与实验定性相符的结果[43].

2.2.7 反铁磁性和超导电性

下面讨论重电子金属的超导电性. 由于 T_c 甚低，这个问题在实用上并无重要性，但在理论上引起广泛的兴趣. 首先要澄清的问题，就是重电子是否参与超导？这一问题已由超导转变中测出比热跃变和其异常比热的量级相同，而作出肯定的答案，即重电子的确参与超导. 下一个问题是在 Fermi 面上超导能隙是否是各向异性？是否存在能隙为零的区域？我们知道，对常规的超导体(BCS 理论的 s 波配对)而言，能隙分布是各向同性的. 但 ^3He 超流相已被证实为 Fermi 子的 p 波配对，存在着两个超流相，即 A 相与 B 相，前者在 Fermi 面上能隙具有节点，后者 Fermi 面上能隙的数值处处相同，但相位却有变化. 这些 p 波配对的状态，按

Pauli 不相容原理，应为三重态，具有磁性．这些已知的结果将为探究重电子金属超导电性的本质提供线索．重电子超导体低温平衡性质和输运性质的实验结果表明，Fermi 面上能隙具有节点或节线的特征．在 T_c 以下，UPt_3 的低温比热显示出 T^2 的关系，实验结果在温度 $T=0.52K—140mK$ 之间可用

$$C_s/T=\gamma_0+\alpha_0 T \qquad (2.2.7)$$

来拟合[44]，这对应于能隙沿特定的线消失；而 UBe_{13} 的测量结果则显示出 T^3 关系，对应于能隙在某些点上消失．这样看来，重电子系统可能具有至少两种超导态．因为 UBe_{13} 属于立方对称，而 UPt_3 属于六角晶系，并且进一步对 UPt_3 作超声衰减测量和隧道效应的实验，证实节线躺在 Fermi 面和六次轴相正交的平面的交线上，这似乎说明超导电性和晶体结构也有关系．根据对 UPt_3 单晶的各种实验研究证实，比热、热膨胀系数和纵声速的温度关系上

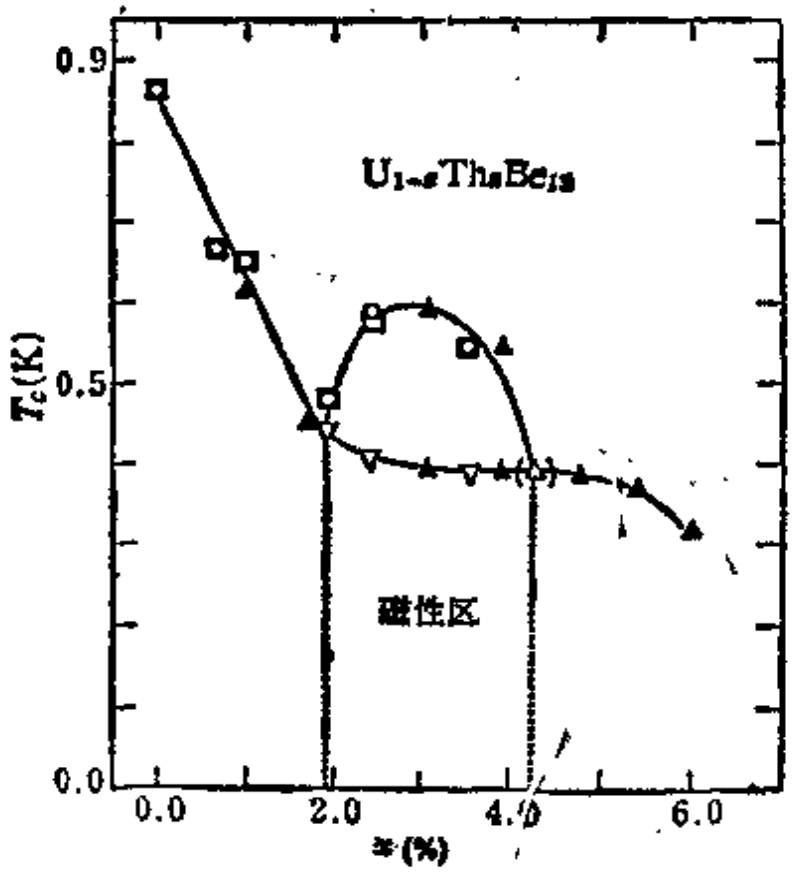


图 2.2.8 掺 Th 的 UBe_{13} 的相图，显示了在一定掺杂范围内的两次转变

都表现出存在两个超导转变的证据[45]. 理论的分析上, UPt_3 的两次超导转变或上临界场的特征, 一般都被归结为非传统奇宇称配对的结果[46,47]. 在掺 Th 的 UBe_{13} 样品中发现, T_C 对 Th 含量非常敏感, 而在 Th 含量为 2%—4% 的区域内, 比热和临界场的测量也呈现存在着两种超导态的迹象[48,49], 参阅图 2.2.8(另一解释则认为低温相变为超导态→反铁磁态). 各种实验结果支持重电子金属中超导机制不同于 BCS 理论, 是非常规的.

应该指出, 在重电子超导体中, 强耦合关联更加突出. 零温超导态和外推至零温的正常态之间的自由能之差可以用 T_C/T_F 作为小量进行幂级数展开[50], T_C 是临界温度, T_F 为正常金属的 Fermi 温度. 这时有

$$(F_S-F_n)/k_BT_F=-a(T_C/T_F)^2+b(T_C/T_F)^3+\cdots \tag{2.2.8}$$

其中系数 a 是标准 BCS 的结果, 包括所有的电子-声子互作用, 直至 θ_D/T_F 量级; 系数 b 总结了所谓强耦合关联. 这种关联在普通超导体中很小, $T_C/T_F<10^{-4}$, 而在 ^3He 中就很重要, $T_C/T_F\sim 10^{-3}$. 现在重电子金属的 $T_C/T_0>10^{-2}$, 这里与 f-带有关的特征温度 $T_0\sim 10-100\,K$, 这一点是重电子金属超导理论必须考虑的. 最后, BCS 理论对于标志超导互作用能量尺度的 Debye 温度 θ_D 远小于 Fermi 温度 T_F, 即 $\theta_D/T_F<10^{-2}$ 的情况十分完美, 但重电子金属 $\theta_D/T_0\sim 1$, 这样电子-声子互作用机制很可能对重电子且金属是不合适的.

特别是, 在常规超导体中低浓度磁性杂质就可以破坏超导电性. 但是在一些重电子金属中, 人们已经发现, 反铁磁关联和超导电性共存. 譬如, UPt_3 就是明显的一例, 在降低温度的过程中, 首先出现反铁磁转变, 并紧跟着出现超导转变. 这似乎第一次证实了 Matthias 等人的信念[32]: 超导电性和磁性并不总是相互对立的, 磁相互作用有可能产生超导电性[50]. 这一点在 2.3 节将要讨论的氧化物超导体的研究上表现得更为淋漓尽致. 在重电子超导体中, 我们可以考虑通过与反铁磁自旋波的耦合来产生巡游重电子

之间的吸引互作用. 不同于各向同性的BCS配对机制, 这里正是由Fermi面上能隙存在节线或节点表征的各向异性配对态, 并不排斥反铁磁序和超导序的共存, 而且两种现象可能来源于同一互作用. 于是, 理论工作者更倾向于重电子金属超导电性的机制是电子-电子直接互作用[51,52]. 这种互作用是自旋涨落产生的极化导致束缚电子对. 这种来源于磁的相互作用使电子裹上极化自旋云, 一方面增加了电子的有效质量, 另一方面配对也更可能是自旋平行的. 如同超流^{3}He的Fermi液体, 由于核磁矩自旋涨落的耦合, 使得平行自旋有效互作用是吸引的, 而反平行互作用却是强排斥的. 这样三重态, 也就是奇宇称的p波配对更有可能性.

我们还得注意重电子金属与^{3}He的差异, 在重电子金属中, 自旋与轨道耦合及能带效应所起的作用相当重要, 因而不能像^{3}He理论或Fermi液体理论那样将它们完全予以忽略. 另外, 非f原子的质量较小, 振幅一般要比f原子大, 从而增强了f电子及d电子的互作用; 又如晶场效应, f电子之间在位Coulomb互作用, f电子和d电子之间的Coulomb互作用, 电子-声子互作用, 以及非谐效应等, 都可能带来重要影响. 同时考虑上述各种因素, 就会使问题变得十分复杂, 所以有关重电子金属超导电性机制的研究总是突出其中一、二个因素而忽略其余(对氧化物超导体也大致如此). 而且许多理论方法直接借助于传统超导体, 超流^{3}He, Hubbard模型等, 具有一定局限性. 于是, 不同的途径得到各种相同或不同的结论, 而不能取得统一的解释. 这当然充分表现出窄能带现象的复杂性. 如果能够合理地、尽可能全面地考虑重电子金属中各种互作用, 而把它们的影响表达为系统的微观参数, 这样做可能是研究重电子金属超导机制的一条合适的途径[53].

对重电子金属的研究, 由于高温超导氧化物的出现而暂时受到冷落. 对重电子金属的认识目前虽然已经有了一个大致的轮廓, 但问题还远没有结束, 无论是实验上还是理论上都有待于更深入的工作. 实验上的挑战在于找到更多的材料, 并做出更为完整的单晶, 利用各种实验手段, 如磁致电阻、中子散射、核磁共振、光

电发射、热膨胀和化学替代等来研究它们的 Fermi 面，探索它们的磁有序特征和超导电性特征：理论上重要的问题在于建立一个自洽的和具有普遍性的重电子相干点阵理论，从而解决关于超导基态以及电子-电子相互作用形成超导时的机制这些争议甚多的问题．物理工作者正继续在实验和理论方面开展工作[54~58]．

2.3 氧化物超导体

在前面两节讨论金属氢和重电子金属时，我们都着重提到超导电性问题．虽然有金属氢可能是高温超导体的理论估计，能否证实，还很难说，即使证实后，还有在常压是否能以亚稳态持久存在这一疑问；重电子金属的超导临界温度都大约在 1 K 左右，尽管对其机制的探索物理学上很有意义，在目前尚无明显的实用价值．1986 年确证氧化物的超导临界温度突破 30 K 大关之后[59]，情况就骤然改观．人们意识到一个既具重要理论意义又有巨大应用前景的研究领域打开了，从而爆发了一场全球性的研究热潮．这证实了 Ginzburg 的判断，高温(最终将达室温)超导体可能是，除了受控核聚变外，就对社会冲击而言，物理科学中最重要的问题[26]．

2.3.1 高温超导的热潮

首先发现氧化物具有超导电性是在 1964 年，当时测出 $SrTiO_3$ 的 T_C 为 0.4 K[60]，一点也不起眼．过了 10 年左右，人们先后发现 $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 与 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 的 T_C 达到 13 K．对照一下提高金属与合金中 T_C 的记录，这一结果就应该令人刮目相看了．这里为下面讨论方便，首先给出图 2.3.1 所表示的超导临界温度提高的历史记录和表 2.3.1 所排列的氧化物超导体的一些物理参数[61]．

Bednorz 和 Müller 在 1987 年诺贝尔获奖演说中曾经介绍了他们从事氧化物超导体研究以及取得突破的过程[62]．1978 年，Bednorz 初到瑞士苏黎世 IBM 实验室工作时，就和 Binnig 一起

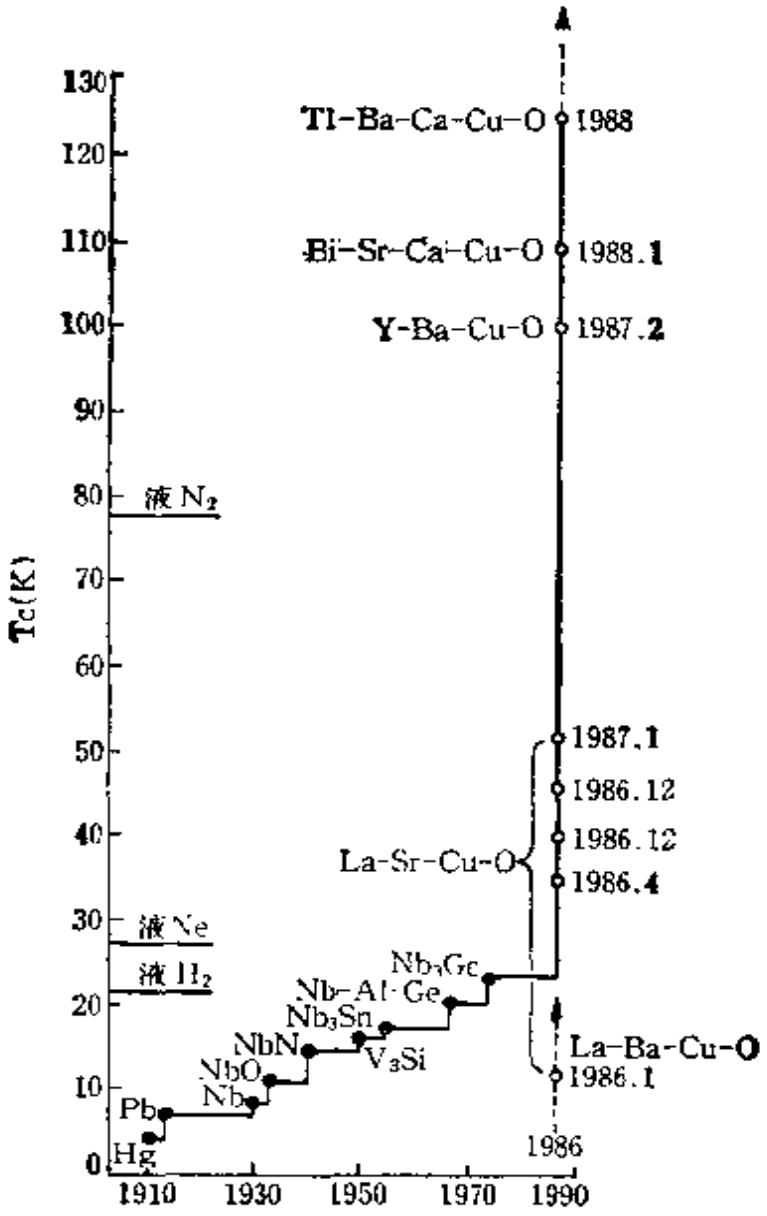


图 2.3.1 超导体临界温度提高的编年图

研究 $SrTiO_3$ 的超导电性，他们尝试用掺铌来提高 T_c，获得 $T_c=1.2K$ 的结果。这项工作没有继续进行下去。Müller 是一位素以氧化物晶体中结构相变的研究而知名于世的物理学家，1978 年他曾利用例假到美国 Yorktown Heights 的 IBM 实验室从事超导电性的研究一年。到 1983 年，Müller 考虑开展一个新的研究领域，就开始了氧化物超导电性的研究。当时 Müller 受到两方面理论工作的影响，既为 Schneider 关于金属氢超导电性的讨论所吸引，后又受到 Höck 与 Thomas 关于 Jahn-Teller 效应极化子理论的启

表 2.3.1　氧化物超导体的一些物理参数

化　合　物	超导转变温度 T_c(K)	载流子浓度 (cm^{-3})	载流子类型	德拜温度 θ_D(K)	比热线性项系数 γ mJ/molK^2	结构类型
$BaPb_{1-x}Bi_xO_3$	13	4×10^{21}	n	195	1.6	钙钛矿型
	(11)	(2.5×10^{21})		(173)	(1.0)	(Bi^{3+}, Bi^{5+})
$Ba_{1-x}K_xBiO_3$	25～34	$\sim10^{21}$		～200	1.5～2.6	钙钛矿型
$BaPbO_{3-x}$	0.4	2×10^{20}	n	166	0.6	钙钛矿型
$SrTiO_{3-x}$	0.4	1.4×10^{20}	n	453	1.6	钙钛矿型
	(0.2)	(4×10^{19})			(1.0)	
Na_xWO_3	6	$\sim10^{21}$				钙钛矿型
$Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$	13	1.3×10^{22}	n	660	20	尖晶石型
	(9.6)	(8×10^{21})		(600)	(11)	
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	40	1.5×10^{21}	p	400～500	1.7～10	氧缺位钙钛矿(CuO_2层)
$YBa_2Cu_3O_{6.5}$	60	1.5×10^{21}	p	300～400		
$YBa_2Cu_3O_7$	90	3×10^{21}	p		3～10	同上(层＋链)
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$	10, 85, 100	$\sim10^{21}$	p	230～390	～10	同上(层)
$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$	20, 108, 125	$\sim10^{21}$	p			同上(层)
n=1, 2, 3						

发[63]. 他就打算来探讨氧化物中是否存在 Jahn-Teller 极化子的超导性. 他约请 Bednorz 一起工作. 他们首先研制了镍的氧化物,未观测到超导性, 转而研究铜的氧化物. 1985 年法国学者报道了 LaBaCuO 系化合物的研究工作[64], 表明这类化合物在 100 K~ 300 K 温区内具有金属导电性. 但他们着眼于研究其高温催化性质,没有顾及其低温导电性质. 这样 Bednorz 与 Müller 就比较顺利地制备了这类化合物的样品,并于 1986 年 4 月进行电阻测量发现, 当 La-Ba-Cu-O 化合物冷却到 35 K 即开始其超导转变. 随后又补做的磁性测量验证了 Meissner 效应,进一步肯定其超导电性.

1986 年底, 日本东京大学,美国休斯敦大学,中国科学院物理研究所的科学工作者重复了 Bednorz 与 Müller 的结果, 并用 Sr 置换 Ba,将 T_c 提高到 40—50 K. 1987 年 2 月, 朱经武与吴茂昆等在美国宣布发现 T_c 上升到液氮温区的氧化物超导体(T_c~90 K)[65], 不久赵忠贤等独立地发现 T_c~90 K 的 Y-Ba-Cu-O 化合物, 并首先公布其成分[66]. 1988 年初, 相继有 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系及 Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超导体的报道发表[67,68], T_c 超过 100 K, 最高达 125 K. 虽然文献中还有不少 T_c 超过 125 K 的报道,但迄今为止,尚未获得可靠的重复实验予以肯定. 所以到目前为止, T_c 的记录仍为 125 K. 当然还存在着进一步提高的可能性.

超导体临界温度的迅速提高令人振奋, 有关其物性的研究亦已全面展开,研究人数之多、声势之大,都是空前未有的,发表论文的数量也是令人吃惊的. 由于涉及的材料是三元或多元氧化物,化学成分与晶体结构都是相当复杂, 而材料的制备与传统的陶瓷工艺相似,很难加以精确的控制,因而颇不容易获得物性研究所需要的成分确定而几均匀的单相材料或单晶. 由于物性测量的结果和材料的实际情况密切相关,往往不容易完全重复,有时还会出现一些令人困惑的假象. 这种物性的强烈结构敏感性, 一方面是外赋的,是由于制备过程的差异和样品表征不够明确所造成的; 另一方面却是内禀的,即高 T_c 氧化物超导电性属于 1.2 节所述的典型

的窄能带现象，其电子性质往往取决于多种因素之间的微妙平衡. 几年过去了，由于样品制备和表征技术取得了不少进展，物性研究也开始有了一些眉目，但还有许多疑团，尚有待于澄清. 这里主要根据新近的总结文献，对一些有共性的问题作一概述[61,69~76].

2.3.2 结构、相图与合成

高 T_c 氧化物超导体被发现后不久，晶体结构即被逐一定出，基本上均属钙钛矿结构 (perovskite) 的变型，主要结构类型如图 2.3.2-4 所示. 图 2.3.2 画出了 La_2CuO_4(简称 La214)结构，仅需将图中的部分 La 原子由 Sr 或 Ba 来置换，就得到了 La 系超导体. 图 2.3.3 所示为 $YBa_2Cu_3O_7$(简称 Y123)结构，实际的 Y 系超导体中氧含量还有些亏缺. 图 2.3.4 所示为 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_9$ (简称 Tl2223)结构. 其一般化学式可写作 $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$, $m=1, 2$, $n=1, 2, 3, 4$. 可由图 2.3.4 所示结构中抽掉 Tl 层，抽换或插入 Cu，Ca 层来获得；将 Bi 完全取代 Tl，就得到相应的 Bi 系超导体的结构. 值得注意的是，在这三类结构中都存在 Cu-O 层，Y 系中除了 Cu-O 平面外，还有 Cu-O 链. 许多迹象表明，Cu-O 层在高 T_c 超导电性中起了关键性的作用，而其他的原子层只起了储备载流子所需的电荷的作用. 在 Bi 系和 Tl 系超导体中，都明确地可看到，Cu-O 层数 n 与 T_c 值有对应关系. 例如在 Tl 系中 ($m=2$)、$n=1$, $T_c\sim95$ K; $n=2$, $T_c\sim105$ K; $n=3$, $T_c\sim125$ K. 进一步谋求增加层数来提高 T_c，却未奏效($n=4$, $T_c\sim113$ K).

上述的基本结构还可以通过元素置换(或化学掺杂)来获得一系列超导体[77]. 在 123 化合物中，Y 用一般稀土元素来置换，对 T_c 影响不大，但用 Ce，Tb 与 Pr 置换后，则丧失了超导电性. 在 123 化合物中用 Ni 或 Co 来置换 Cu，将导致 T_c 的大幅度的下降. 这也显示出 Cu-O 层的重要性. 比较特殊的是不含铜的铋系化合物 $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$，具有立方钙钛矿结构，$T_c\sim30$ K，可以视为对 $T_c\sim13$ K 的 $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ 进行元素置换的结果. 这是不含铜的氧化物接近常规超导体的 T_c 极限的唯一例子. 一般的高 T_c 氧

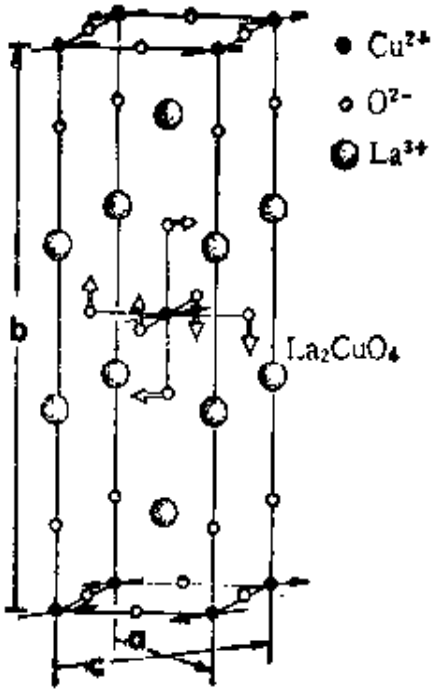


图 2.3.2 La214 相的晶体结构与磁结构

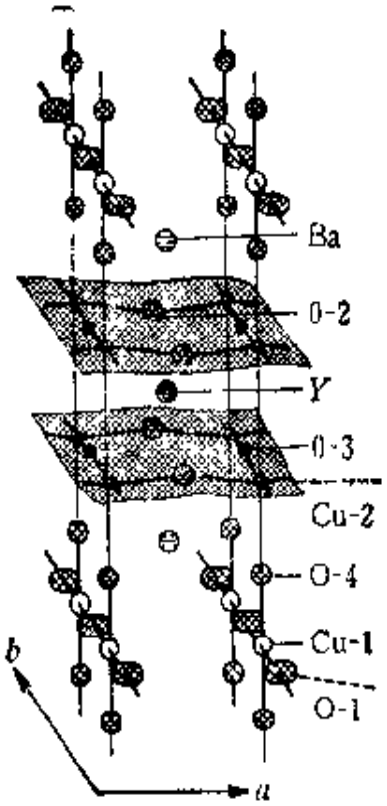


图 2.3.3 Y123 相的晶体结构

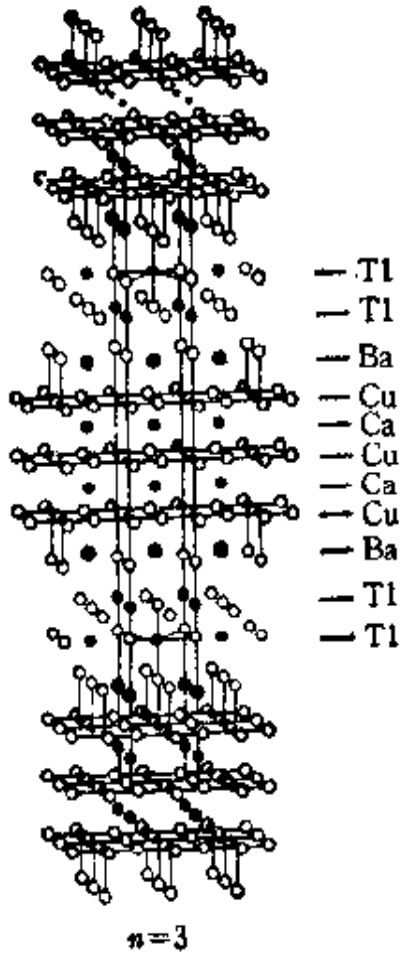


图 2.3.4 Tl2223 相的晶体结构

化物中正常导电的载流子是空穴，即为 p 型导体. 但用四价的 Ce 或 Th 来置换 La214 相也可以获得载流子为电子的 n 型超导体，其最高 T_c 值为 25 K.

导电的 CuO_2 层与贮荷层之间的电荷转移是理解氧化物超导体的晶体化学规律的关键[78]. 单纯地将导电 CuO_2 层重叠起来并不能获得超导性，因为需要贮荷层来提供载流子. 最简单的办法就是将碱土元素原子层嵌在导电层之间，形成 CuO_2-A-CuO_2-A-的堆垛序列的所谓亲代(parent)结构. 最近 Smith 等报道在高压合成的 $Sr_{1-y}Nd_yCuO_2$ 中获得了 T_c 为 40 K 的 n 型超导体，表明这种亲代结构也构成高 T_c 超导体，颇引人注意. 但通常的高温超导体中，贮荷层中包含有氧原子. Y123 相的贮荷层中有 Cu-O 链，当氧含量从 6 变到 7，是对应于链上座位氧含量的变化. 当晶胞中有 7 个原子时，Cu-O 链为完全有序态. 当座位上的氧减少时，有序度也有所降低，有些氧原子转移到沿 a 轴的铜原子之间的座位上. 当氧原子完全无序地分布在两类座位上时，结构就从正交变为四方，超导性也就消失. 氧含量的主要效应在于改变铜原子的氧化价态，从而导致贮荷层与导电层之间的电荷转移. 当电子从导电层转移到贮荷层时，就形成了导电层中的空穴载流子. 图 2.3.5 显示了对 Y123 相，根据晶体结构数据得出的 CuO_2 层中 Cu 原子的键价和的数值与氧含量之间的关系，它和 T_c 与氧含量之间的关系完全对应. 图中 60 K 处有一平台，表明它和另一种正交相 OII 相对应. 其他几种高 T_c 氧化物中贮荷层的作用也可以作出类似的解释. 最复杂的要算 Bi 系高 T_c 相，CuO_2 层与嵌层之间存在严重晶格失配，导致非公度调制结构的出现.

La_2CuO_4 为绝缘体. 中子衍射表明，它也是反铁磁体，相邻的 Cu 原子具有反向的自旋. 中子散射的实验结果表明，反铁磁态对于掺杂极为敏感，当 $x>0.02$，长程序就消失，取而代之的是高度关联(关联长度～4.0 nm)的两维自旋液体；当 $x\simeq 0.05$，发生绝缘体-金属的转变，但对自旋关联并无明显影响. 实验结果还表明，自旋关联态一直延伸到超导态之中，参阅图 2.3.6.

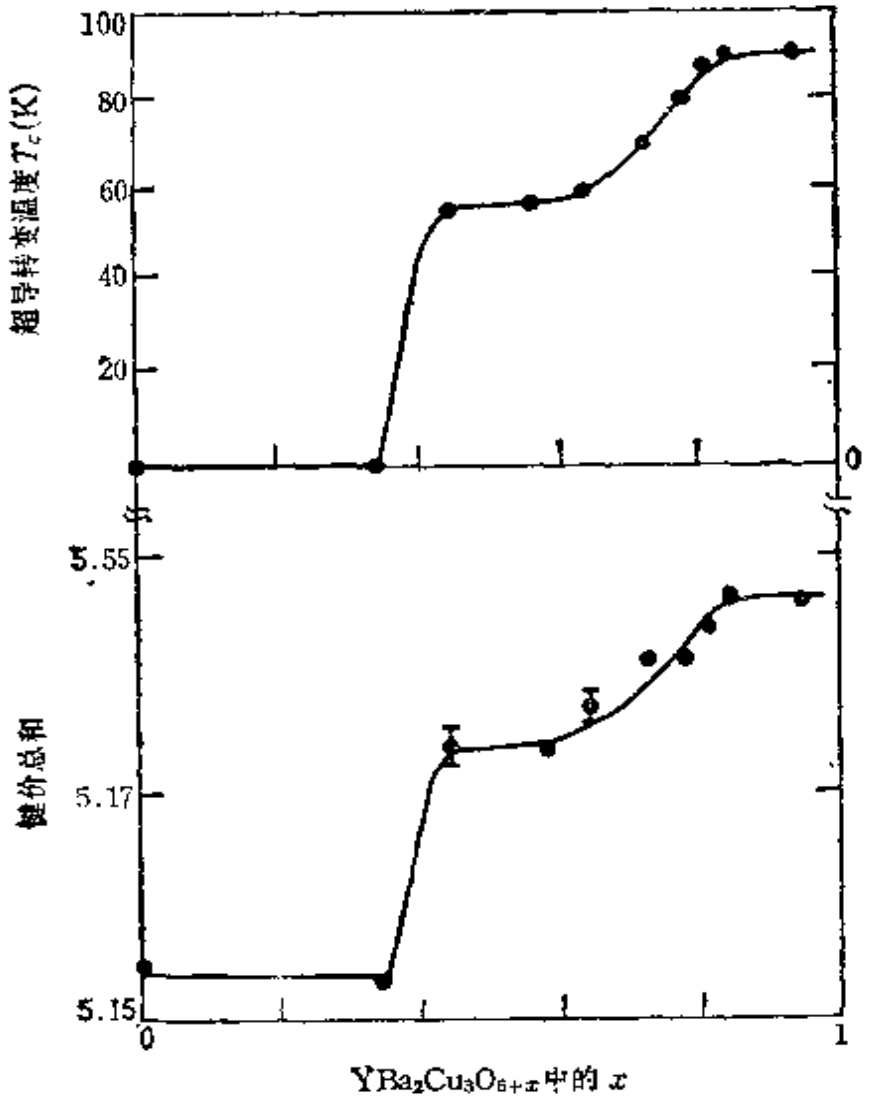


图 2.3.5 导电层与贮荷层之间电荷转移模型的证据
(*a*) Y123 相的 T_c 与氧含量的关系；(*b*) Y123 相中 CuO_2 层里 Cu 原子的键价和与氧含量的关系

$YBa_2Cu_3O_7$ 本身就是金属，但氧含量减少到一定程度后可变为绝缘反铁磁体. 图 2.3.7 表示了 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 在 x 从 0 到 1 间的相图. 中子散射也表明. 在 Y 系超导体中存在铜离子自旋的高度关联.

自从氧化物超导体被发现之后，就有许多迹象表明，这些材料并不是热力学稳定相，而是亚稳相. 这造成了合成这些材料的困难，合成往往不能一步到位[79]. 例如 Y123 相的合成，先是合成 $YBa_2Cu_3O_{6+x}(x<1)$，第二步是进行氧化处理，使 $x=1$，从而获得

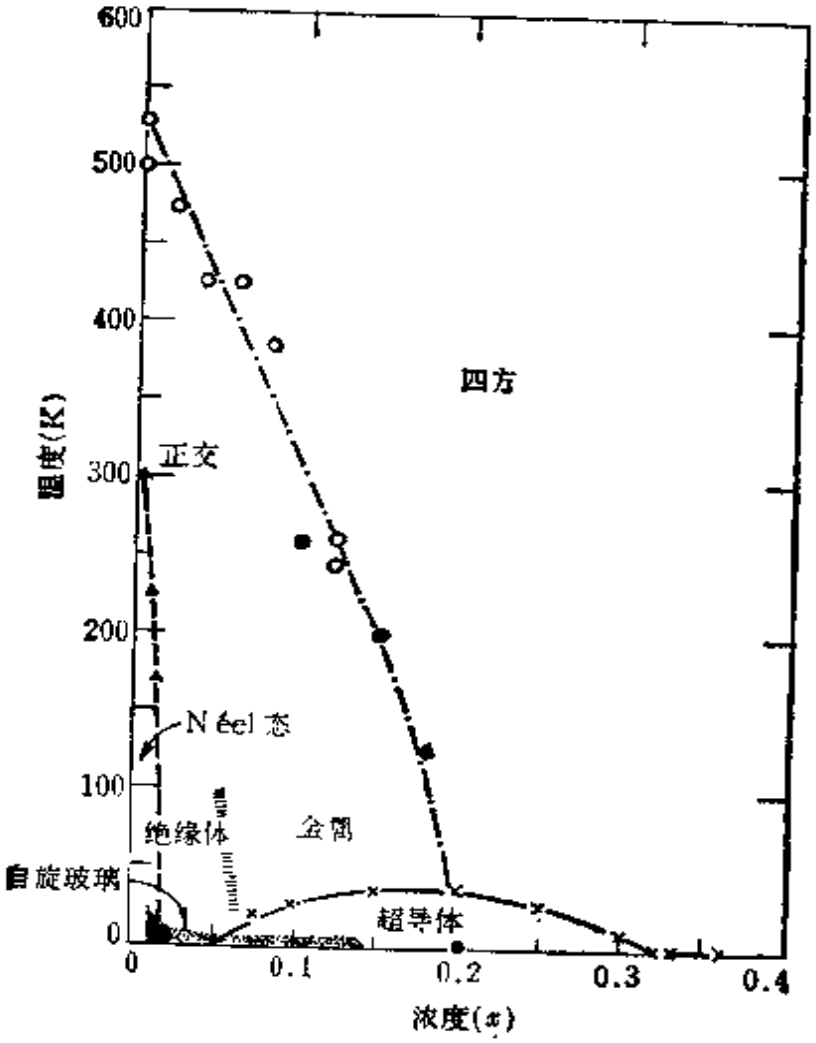


图 2.3.6 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的相图

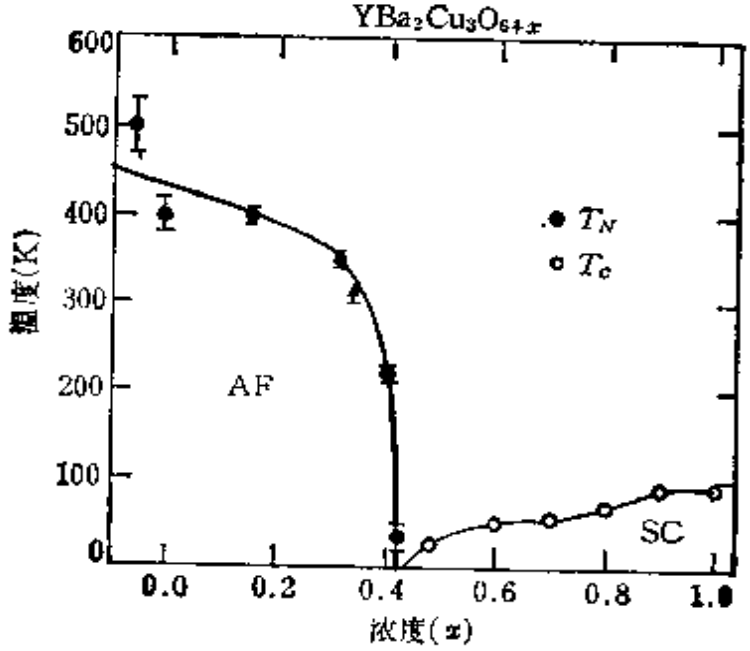


图 2.3.7 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 的相图

最佳的超导性能. Bi22n-1n 相的合成，就更加复杂. $n=1$(T_c～10 K)和 $n=2$(T_c～95 K) 的相是容易制备的；$n=3$ (T_c～110 K) 的相制备就很困难，可由添加 Pb 这一元素而变得较为方便；$n>3$ 的相只能通过逐层沉积原子这一特殊技术来实现. 在合成 Tl2223 相时，反应时间既不能太短，也不能太长；太短达不到所需成分，太长则会导致材料的分解. 高温超导体和不稳定性有不解之缘，尤其是 T_c 特别高的一些相. 文献中曾有一些 T_c 大于 125 K 的报道，其中有些是假象，也有些则可能是由于超导相成分甚少，而且不稳定. 在几种高温超导体的 T_c 以上的几十 K 处可观测到晶格不稳定的现象[80]，这些现象的物理根源尚有待进一步的探索.

2.3.3 超导性质

高 T_c 氧化物超导体有一些性质和常规超导体类似，例如持续电流的实验结果表明，在超导态时电阻率低于 $10^{-18}\,\Omega\cdot\mathrm{cm}$[81]；又如 Josephson 隧道效应的实验显示出存在如图 2.3.8 所示的一系列 Shapiro 台阶[82]，其间隔为 $h/2e$；实验测出的量子磁通的基本

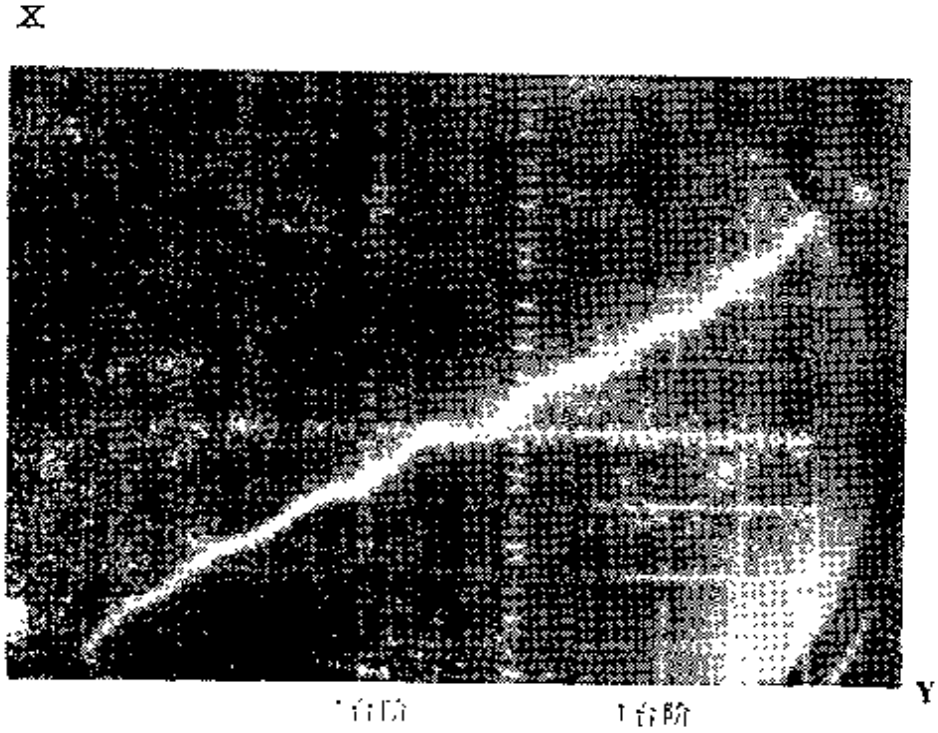


图 2.3.8 Y123 相在液氮温度的 Josephson 效应

单元也等于 $h/2e$. 这些结果证实了氧化物超导体中也存在电荷为 $2e$ 的 Cooper 对，而 Andreev 反射的测量又表明，配对电子的动量正好相反，即对应于 s 态的配对. 很自然地人们将 Ginzburg 与 Landau 的唯象超导理论应用于氧化物的超导电性，再根据实验结果来导出一系列的 GL 参量，参阅表 2.3.2. 根据表 2.3.2 所列出的 Y123 相的数据(与之对照的有层状常规超导体 NbSe 的数据)，有几点值得强调：(1) 是 $\varkappa$ 值异常地大($\gg 1/\sqrt{2}$)，属于强 II 类超导体；(2) 是参量呈现出强烈的各向异性，平行于 Cu-O 面的值和垂直于 Cu-O 面的值要差到 1～2 个数量级，比各向异性的常规超导体 NbSe 要突出得多；(3) 是异常小的相干长度 ξ 值. 在 Y123 相，ξ 的平均值仅为 0.7 nm，和晶胞尺寸相近，比常规超导体的($\sim 10-10^3$ nm)要小得多. 我们知道相干长度决定了超导序参量变化的尺度，氧化物具有小的 ξ 值意味着它对于结构缺陷或化学缺陷的敏感性就要比常规超导体强得多. ξ^3 对应于相干体积，在氧化物超导体的相干体积中只有几个 Cooper 对，这样涨落

表 2.3.2 Y123 相的 GL 参量

物理量	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 计算值	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 测量值	$NbSe_2$
$\varkappa_{\parallel}$	74±20		9
$\varkappa_{\perp}$	2750±900		100
$\varkappa_{\perp}/m_{\parallel}=\varkappa_{\perp}/\varkappa_{\parallel}$	37±10		11
$\xi_{\parallel}$	1.3±2 nm		7.7 nm
$\xi_{\perp}$	0.2±0.04 nm	0.3 nm	2.3 nm
$\lambda_{\parallel}$	89±20 nm		69 nm
$\lambda_{\perp}$	550±200 nm		230 nm
$H_{c1\perp}$	90±20 mT	95～110 mT	
$H_{c1\parallel}$	31±6 mT	24 mT	
$\xi_{av}=(\xi_{\parallel}^2\xi_{\perp})^{1/3}$	0.7±0.2 nm	0.7 nm	
$\lambda_{av}=(\lambda_{\parallel}^2\lambda_{\perp})^{1/3}$	150±60 nm	140 nm	
	14±5 T/K		
$-(dH_{c2\parallel}/dT)_{Tc}$	0.2±0.06 mT/K		5 mT/K
$-(dH_{c2\perp}/dT)_{Tc}$			

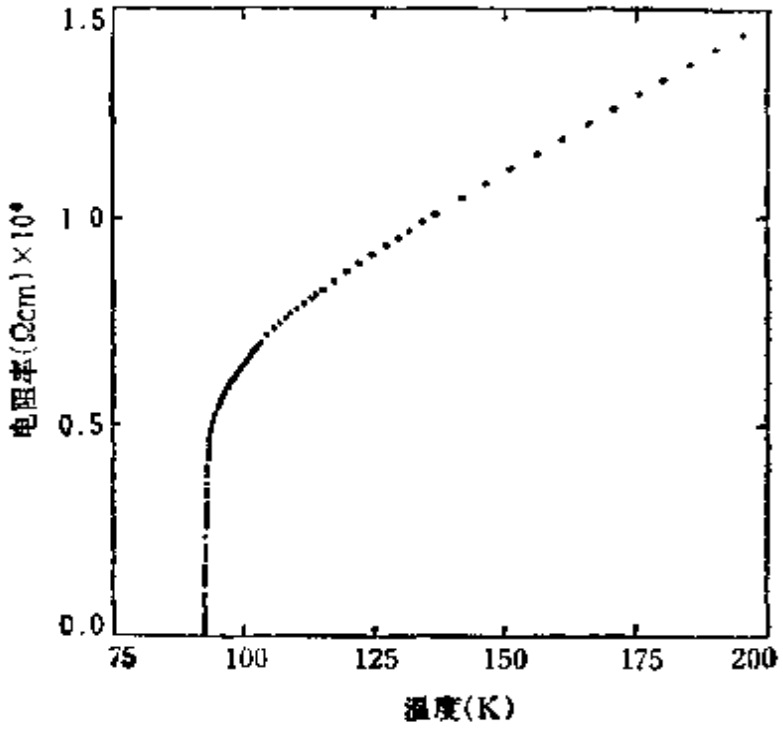


图 2.3.9 Y123 相超导转变中的电阻率随温度的变化

的效应就变得十分突出. 在常规超导体的超导转变中几乎观测不到临界现象, 而在均匀的氧化物超导体中, T_c 附近的转变由于小区域的热力学涨落结果而变得平缓, 参阅图 2.3.9.

小的 ξ 值的另一个后果为经常在氧化物中可观测到颗粒超导性. 所谓颗粒超导性乃是指超导电性的相位相干区域限于颗粒内部, 而在颗粒之间存在着 Josephson 结式的弱连接. 正是这些弱连接决定了试样中的临界电流 J_c, 这是陶瓷超导体 J_c 低的物理原因, 因而要提高氧化物超导体的 J_c(这对于超导体能否广泛应用是一个关键问题)所应采用的途径将和常规超导体有所不同. 常规超导体在一般情况下, 不存在颗粒超导性, 而且 J_c 基本上是各向同性的, 因此提高 J_c 的主要手段在于引入晶体缺陷来钉扎磁通点阵. 而在陶瓷超导体中限制 J_c 的是试样中存在弱连接的区域, 所以提高 J_c 的当务之急在于消除弱连接区域和有效地利用 J_c 的强烈各向异性($J_{c\parallel}$ 比 $J_{c\perp}$ 大数十倍). 实验结果表明, 薄膜(Cu-O 面平行于基底的多晶体)、单晶以及熔融结构多晶体的 J_c 值较高, 证

实了这一观点的正确性，并显示了晶界就是弱连接的区域. 这也进一步获得了由晶界制作 Josephson 结的实验结果的证实.

只有当弱连接基本消除以后，钉扎磁通的效果才能表现出来. 由于氧化物的 ξ 值较小，起钉扎磁通作用的缺陷的尺寸也相应地较小. 近来通过中子辐照将 Y123 单晶在 77 K, 0.9T 磁场下的 J_c 从 $6\times10^3\,\mathrm{Acm^{-2}}$ 提高到 $5\times10^5\,\mathrm{Acm^{-2}}$，就体现出缺陷钉扎磁通的作用. 另外，$J_c$ 随温度的升高而降低，数据大体上满足 $J_c\propto\exp(-T/T_0)$ 这一关系（T_0 为经验参数，在 Y123 相中 $T_0\sim20$—30 K），因而在液氮温区的 J_c 值要比液氦温度下小得多，反映了磁通脱钉的热激活过程. 采用细微铁粉缀饰及中子低角衍射都证实，氧化物超导体中存在磁通点阵.

Müller 等刚制出 La 系超导体后不久就发现，试样在零场冷却时呈现不可逆的磁性行为，而在磁场中冷却时磁性行为乃是可逆的. 当磁场强度为一定值时，反映两种磁化行为的曲线将在某一点(H, T)汇合. 这些点的轨迹构成了不可逆线，它满足经验关系式

$$1-\frac{T}{T_C^*}\propto H^q, \tag{2.3.1}$$

这里的 T_C^* 比 T_C 要小一些，$q\sim2/3$. 这一关系式在多种氧化物中得到验证，q 值不尽相同，大体在 1/2—3/4 之间. 这样，在氧化物超导体的 H-T 图上，除了临界场强 H_{c1} 与 H_{c2} 的曲线之外，还多一条不可逆线 $H_{irr}(T)$，见图 2.3.10. 在 H-T 图上，$H_{c1}(T)$ 与 $H_{irr}(T)$ 之间的区域内，磁通点阵是不可移动的，保持零电阻的特征；在 $H_{irr}(T)$ 与 $H_{c2}(T)$ 之间的区域内，磁通点阵是可移动的，因而电阻就不等于零了. 在常规超导体中磁通点阵的可移动区域的范围甚窄，影响不大；在 Y123 氧化物超导体中这一区域就比较宽广，不容忽视；而在 B_i 系中比 Y 系还要宽些，影响就更大了.

关于不可逆线有几种不同的物理解释：一是 Müller 最初提出的，认为这条线对应于自旋玻璃的 Almeida-Thouless 线，区分开亚稳态和稳态的区域，因而是对应于自旋玻璃的一种超导相位玻

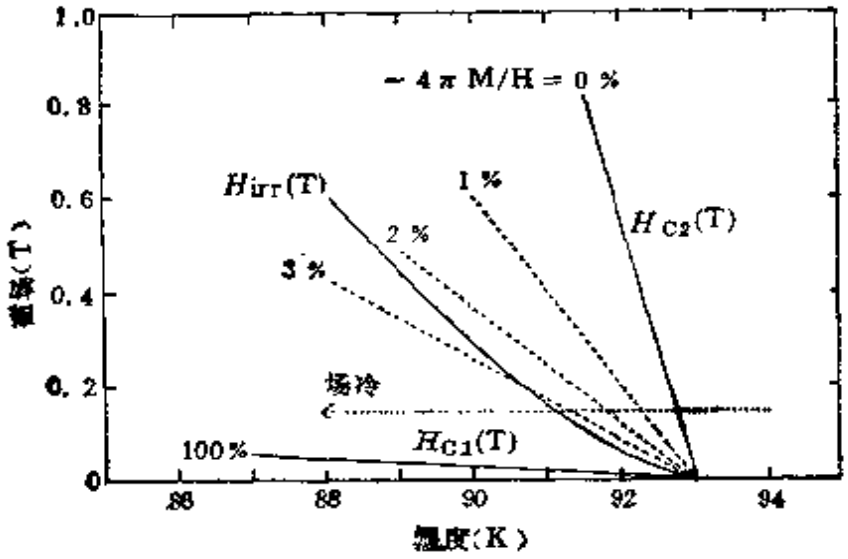


图 2.3.10 Y123 相的 $H-T$ 相图

画出了临界场强曲线 H_{c1}(T), H_{c2}(T)与不可逆线 H_{irr}(T), 虚线为按 Abrikosov 方法计算出来的平衡态 Meissner 百分数

璃性质的表现; 二是磁通点阵的脱钉和巨蠕动行为, 接近于传统II类超导体中的物理图象; 三是相当于磁通点阵的熔化或玻璃态转变. 由于不可逆线的存在. 意味着氧化物超导体的应用范围将局限在一定的 H_{irr}(T)值之下, 因而探明其物理本质是否是内禀的, 那些因素对它有影响, 将是很有意义的工作.

2.3.4 正常态的反常性质

氧化物超导体的超导性质, 除了 T_c 特别高和 ξ 甚小外, 反常行为并不明显, 大体上呈现了 BCS 行为: s 波配对, 没有节点或节线的能隙. 但其正常态的某些性质都十分异常, 令人感到困惑, 为构筑理论造成障碍, 但也提供线索[83].

它的电子输运性质特别令人注目. 沿导电层的电阻率 ρ_{ab} 与温度成线性关系, 参阅图 2.3.11(a). 这一结果不能用电子被声子散射来解释, 因为按照这一机制, 线性关系只有在 $T>\theta_D/4$(θ_D 为 Debye 温度)的条件下方始能够成立. 而目前的实验结果表明, 线性关系可以延伸到 7K(将样品的 T_c 压低), 显然远小于 $\theta_D/4$. ρ_c 要

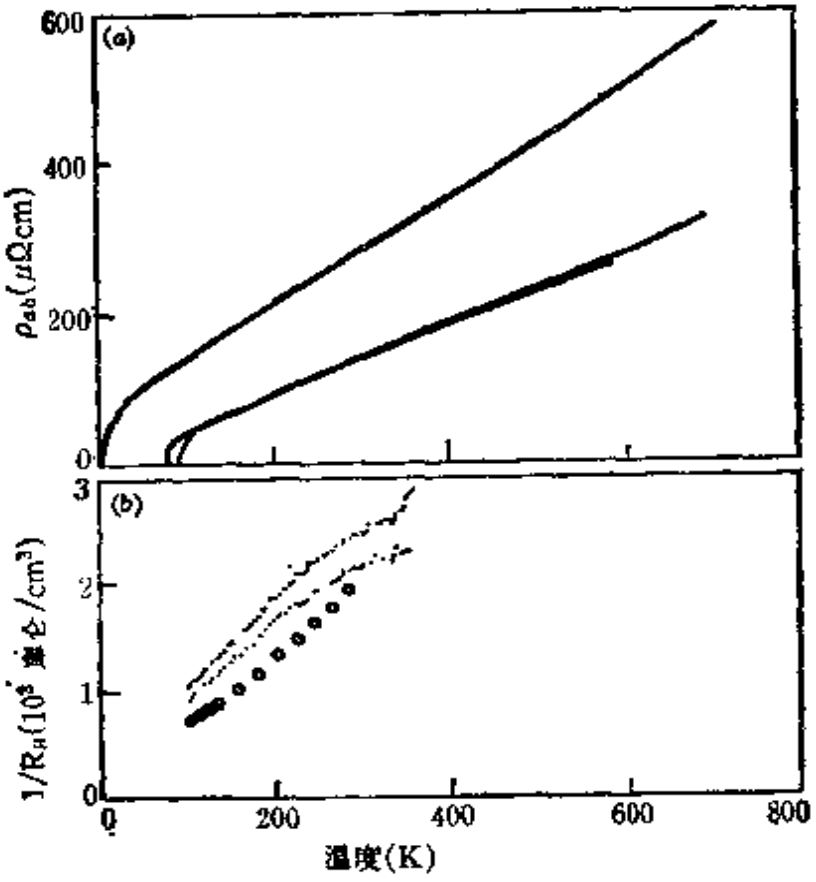


图 2.3.11 电阻率与 Hall 系数倒数的温度依赖关系

(*a*) 电阻率：曲线 1 为 $YBa_2Cu_3O_7$，曲线 2 为 $Bi_2Sr_{2.2}Ca_{0.8}Cu_2O_8$，曲线 3 为 $Bi_{2.1}Sr_{1.9}Cu_2O_8$. (*b*) Hall 系数的倒数：三个不同的 $YBa_2Cu_3O_7$ 单晶数据

比 ρ_{ab} 大得多. 在某些材料中，导电性质也有差异，ρ_{ab} 为金属型的，ρ_c 则可能是半导体型的. Hall 系数也呈现对温度的依赖关系，参阅图 2.3.11(*b*). 对普通金属，只有在 $T<(1/5)\theta_D$ 或 $(1/2)\theta_D$ 方始如此，因而这一现象也令人感到费解. 还有，通常金属中由于电子-空穴对的涨落引起的 Raman 散射的背景只限于几十 cm^{-1} 波数之内，但氧化物超导体的背景涨落则延展到 $4000\,cm^{-1}$，范围扩大了近二个数量级. 参阅图 2.3.12.

铜氧化物的未掺杂原型相是磁性绝缘体. Cu^{2+} 的 $3d^9$ 壳层的磁矩构成了自旋为 1/2 的二维正方晶格的 Heisenberg 系统. 强的反铁磁超交换作用 J 提供了相邻 Cu 位间的磁相互作用($J\sim10$—130 meV)，弱的层间耦合导致三维的反铁磁序. La_2CuO_4 的 Néel

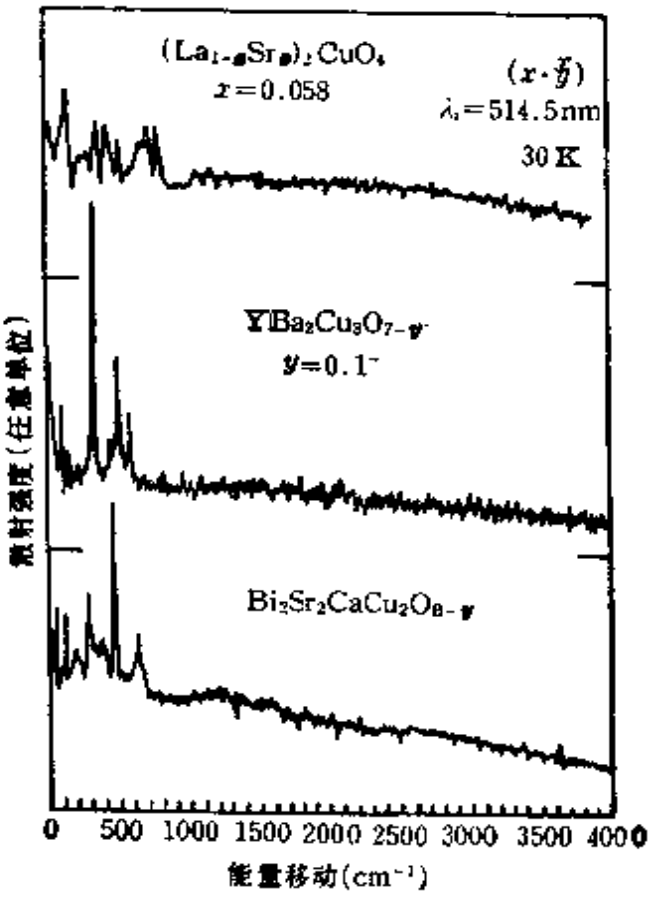


图 2.3.12 不同的氧化物超导体的 Raman 散射强度与能量移动的关系

温度为 330K，引入载流子之后，磁性响应逐渐改变. 静态磁化率 χ 的值随 CuO_2 层的数目的增大而增加，每一层的贡献约为 $1.2-1.3\times10^{-4}\,mol^{-1}$. 由于核自旋与自由电子的自旋自由度是耦合在一起的，因而核磁共振及核四极共振可以用来研究自旋动力学. 由于 Cu 位和 O 位的 NMR 的 Knight 偏移与温度关系相似，也和宏观磁化率的结果类似，CuO_2 层可以视为单一种类的自旋系统. 另外，由于核磁矩弛豫率的测量结果，又得出自旋之间存在反铁磁关联.

上述的一些结果表明，氧化物超导体的正常态相当反常，与通常金属判然有别. 但角分辨光电子能谱的测量结果却显示出明确的 Fermi 面的迹象，虽则峰的寿命展宽与 $E-E_F$ 成线性关系，与 Fermi 液体理论预期的 $(E-E_F)^2$ 关系并不符合，参看图 2.3.13.

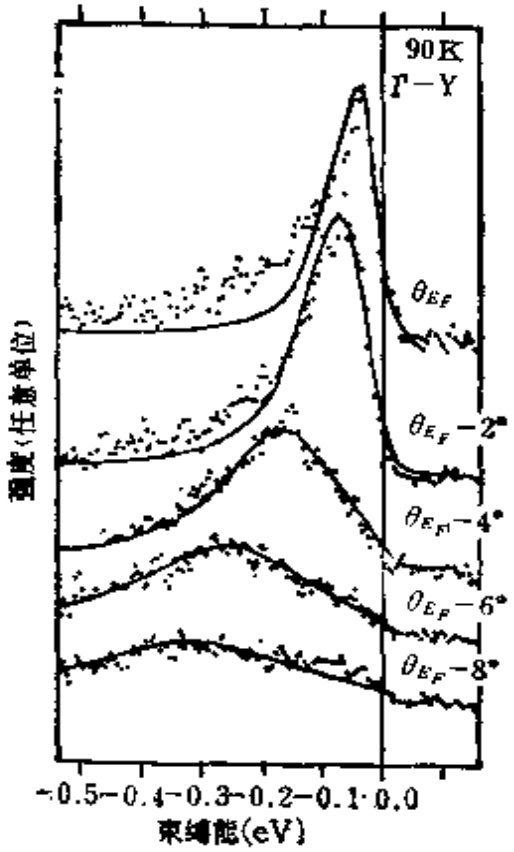


图 2.3.13 处于 90 K 正常态 Bi2212 相的角分辨光电子发射谱，光子能量为 22eV. 在曲线上标明了被测量的光电子的夹角（相对于处在 Fermi 能的空穴态，其参考角为 θ_{E_F}）. 数据的背景已经消除，曲线是用与 $E-E_F$ 成线性的关系来拟合的

2.3.5 电子结构

上面我们已经强调，氧化物超导体中起关键作用的乃是 CuO_2 层. 对于 CuO_2 层可以有两种不同的键合图象[74]：其一是离子键，另一是金属键. 由于 O^{--} 离子的半径要比 O 原子的大得多，因而图象上有明显差异. 参见图 2.3.14. 前者 O-O 交叠起主导作用，而后者则为 Cu-O 交叠. 实际情况应处于这两个极端之间，带有一定的共价键成分. 图 2.3.15 显示了 Cu^{++}, O^{--} 离子能级的晶场分裂，以及轨道杂化和某些类似于 Jahn-Teller 效应的结果.

图 2.3.16 显示了对 La_2CuO_4 作局域近似的能带计算结果. 图 2.3.16(a)表示态密度的分布. 可以看出，Cu 与 O_{xy}(均在 CuO_2

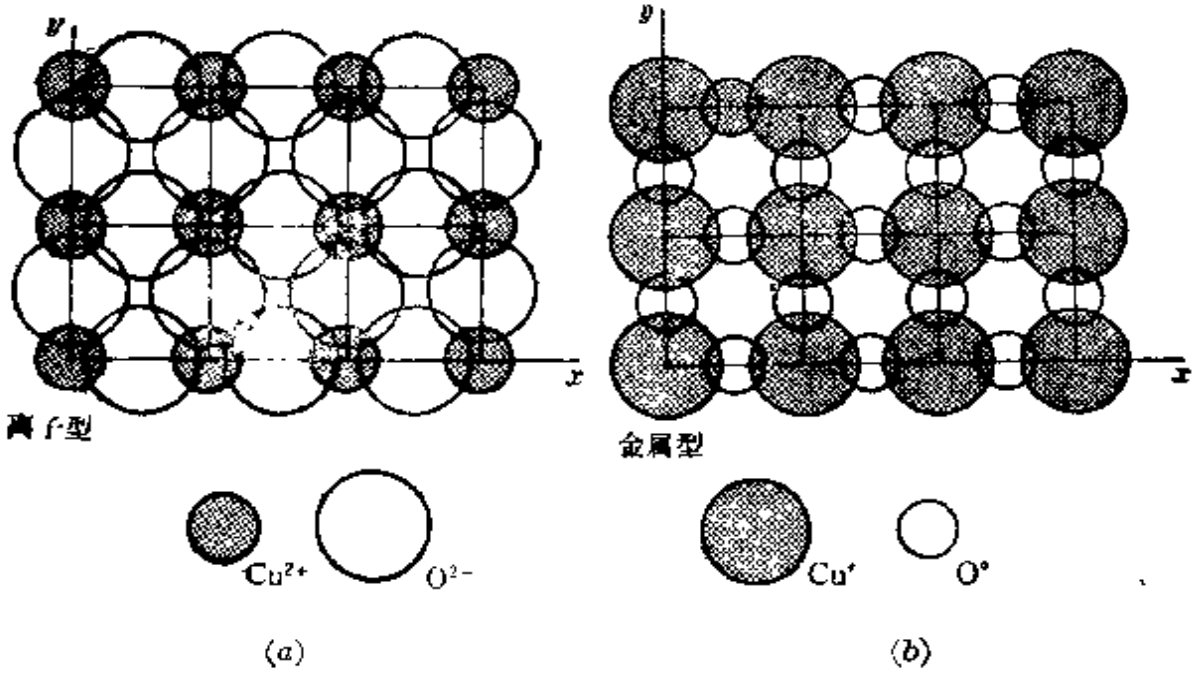


图 2.3.14 CuO_2 面的示意图

(a) 按离子半径绘制；(b) 按原子半径绘制

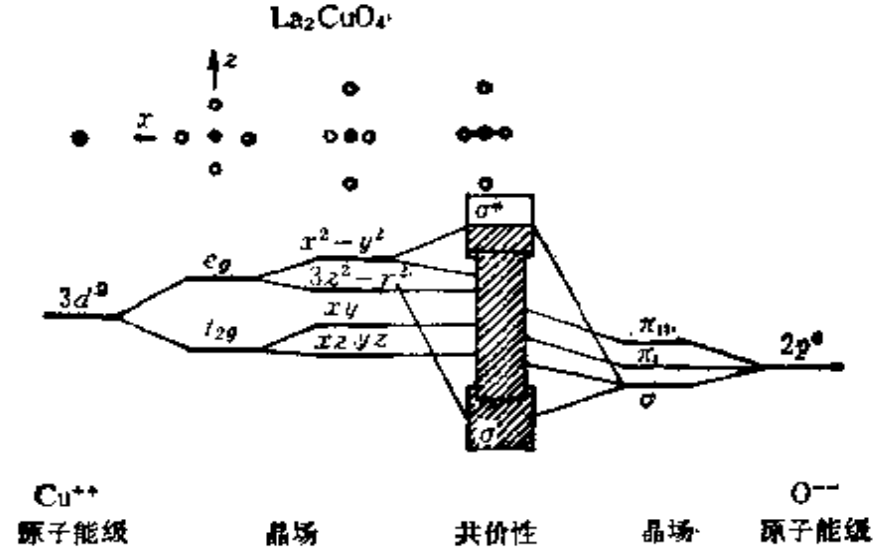
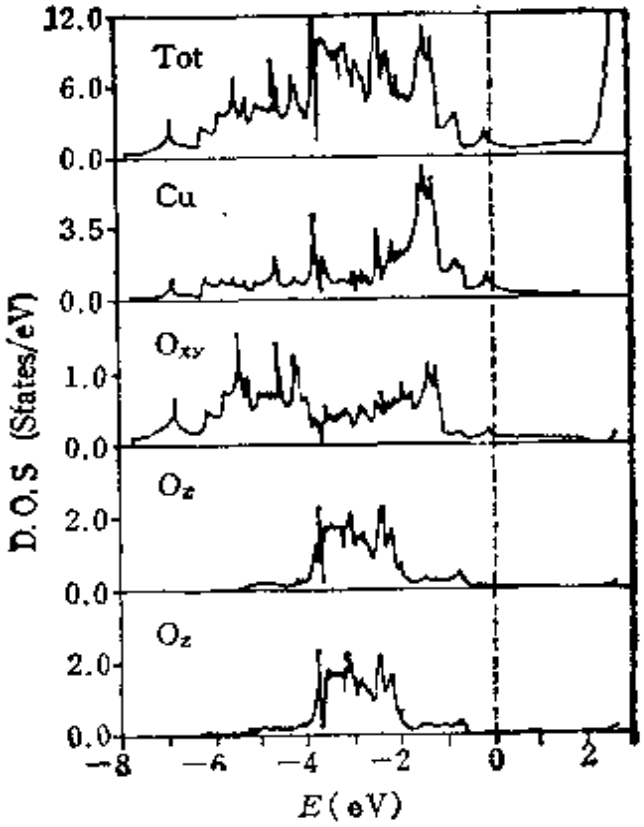
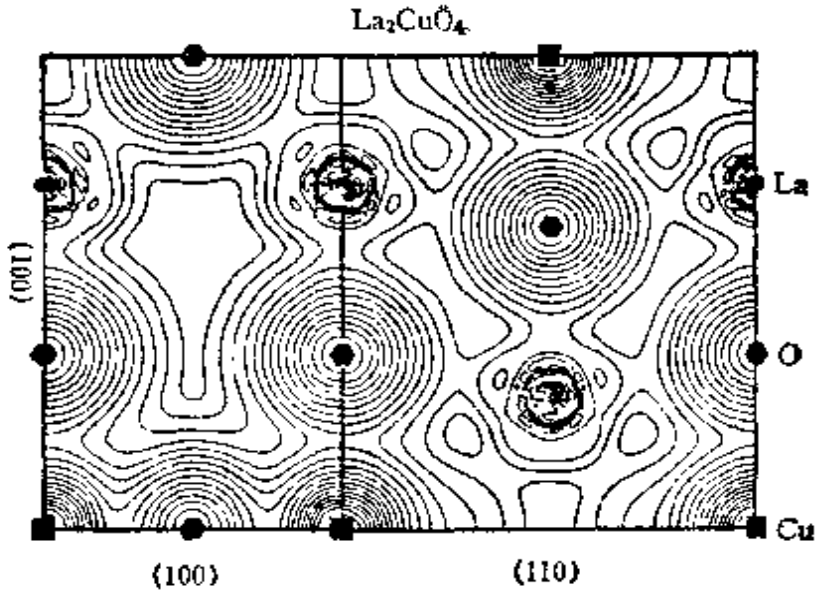


图 2.3.15 原子能级，晶场分裂和共价杂化的示意图

层内)的贡献占主导地位. 从能带计算结果来看，由于在 $E=0$ (Fermi 能级)处态密度并未填满，这种晶体应具有金属性. 这显然和 La_2CuO_4 为反铁磁性绝缘体的实验事实相抵触，说明通常的能带计算用于这类材料，即便定性上来看，也不可靠. 图2.3.16(*b*)则显示了能带计算所获得的 La_2CuO_4 垂直于导电层截面上的等



(a)



(b)

图 2.3.16 La_2CuO_4 的能带计算结果

(a) 态密度与能量的关系； (b) 垂直于 CuO_2 面的剖面的电子密度分布

电子密度曲线的分布图. 有几点值得注意: La 离子已接近完全离子化的 La^{3+} 态; O_e 原子也完全离子化为 O^{2-}; 而 CuO_2 层中的 Cu 与 O_{ap} 分处子图 2.3.16(b)的顶部和底部, 则包含相当的共价键的成分.

2.3.6 机制与理论

高 T_c 氧化物超导体一经问世, 许多理论物理学家立即涉足这一领域. 他们特别关心的是, 高 T_c 值可能导致经典 BCS 超导图象的失效, 这为创建新的超导机制和理论提供良好的机会. 这一前景确实令人神往, 于是不同的理论应运而生, 莫衷一是. 正如 Mott 所说的[84], 有多少个理论物理学家, 就会有多少种高 T_c 超导理论. Mott 的这段话, 至少包括两层意思: 一是理论物理学家富有创新精神, 希望不落俗套, 推陈出新; 二是当时实验结果还不多, 单凭高 T_c 值这一点, 很难鉴定理论是否站得住脚, 因而在一段时期, 不同的理论可以并存, 无从甄别. 从 1987 年初至今已有五年, 有不少理论如昙花一现, 随即消声匿迹; 有些理论虽有一定意义, 但前景也还难于估计. 早先希望提出一个模型就彻底解决问题的看法, 已被证明过于天真, 不切实际. 代之而起的是更加认真细致的工作, 要顾及众多的实验结果, 不仅要考虑超导态的特征, 还要回过来澄清正常态的反常性质这一疑难问题[85,86]. 最终的理论图象是什么, 迄今尚无定论. 这里只能挑选几个影响较大的理论观点, 对之作一简单介绍.

众多的理论方案大体上可以分为两类, 我们归结为表 2.3.3. 一类是弱耦合的, 或 BCS 型的; 另一类是强耦合的, 或非 BCS 型的. 这里的耦合指的是电子与电子间的耦合. 弱耦合理论的基本出发点在于认为可以用 Landau 的 Fermi 液体理论来描述氧化物超导体的正常态. 至于电子配对的机制可以采用不同的模型. 一般看法认为, 通过电子-声子互作用配对的超导体的 T_c 难于超过 30～40 K, 即所谓 McMillan 极限. 高 T_c 超导体问世之后, 一些理论方案在于原 BCS 超导态中寻找突破 McMillan 极限的特殊

缘由，诸如高的 Debye 温度，特别的声子谱耦合情况，特殊的态密度，特殊的软模，低维效应等；另一种理论方案为放弃电子-声子机制，采用其他的 Bose 子作为耦合的中介，如激子、等离激元及反铁磁性涨落等，这种保持 BCS 模式的理论被称为 BCS 型(BCS-like)的理论. 如果不去深究具体的物理机制，唯象地采用各向同性的 BCS 理论模式来计算 GL 参量的平均值，结果如表 2.3.4 所列，可以看出，除了 κ 值偏低以外，大体上是令人满意的. 但过于小的 ξ 值，使人对于 BCS 型理论的适用性产生怀疑. 尽管取得不少成功，弱耦合理论的弱点在于很难去解释正常态的许多反常行为.

表 2.3.3 高 T_c 氧化物超导电性理论的分类

理论模式	物理机制		
	电子-声子机制	磁机制	电荷机制
弱耦合(BCS 型)	传统的 BCS 理论(对物理参量加以调整)	磁振子；自旋口袋	激子；等离激元
强耦合(非 BCS 型)	双极化子的 Bose 凝聚	共振价键；t-J 模型	电荷转移共振；电荷涨落

表 2.3.4 唯象的 GL 参量与各向同性、强耦合理论计算值的比值

(经过有限平均自由程的修正)

物理量	BCS 计算值	Ginzburg-Landau 值
ξ_{av}	0.9 nm	0.7±0.2 nm
λ_{av}	134 nm	160±60 nm
κ_{av}	150	245±60
$-dH_C/dT$	19 mT/K	22±2 mT/K
$-(dH_{C2}/dT)_{av}$	4.6 T/K	8±3 T/K
$H_C(0)$	1.1T	1.0 T
$\Delta(T)/rT_C$	2.23	2.21
$2\Delta(0)/K_BT_C$	3.9	
λ_{tr}	0.77	
ω_0	1000 K	
m^*/m	6.1	
ξ_{BCS}	1.7 nm	

在高 T_c 超导体发现后不久，Anderson 即认为应以 Mott 绝缘体作为理论的出发点[87]，因为超导电性出现在金属-绝缘体转变的附近. 这样，涉及的物理图象就与 Fermi 液体迥然不同. 他提出与式(1.2.3)形式相同的单带 Hubbard 模型. 这就可以在统一的理论框架中来描述超导性和磁性. 他还进一步推测，这种由于 Mott 绝缘体掺杂所得到的超导性将与 BCS 行为有较大的差异. 其元激发可以用他早在 1973 年就提出的共振价键(RVB)态来予以说明[88].

在 RVB 态上，每个自旋和另一个自旋形成单重配对，整个点阵的自旋为零. 但自旋的单重配对并不是固定的，每一自旋都有一定几率和其它的最近邻或者更一般地和点阵上任何其它自旋进行配对. 基态波函数就是点阵上不同自旋单重配对量子态的线性组合，然后由于掺杂导致反铁磁相关引起超导配对. Anderson 等又发展了掺杂 La214 相以及其它氧化物绝缘 RVB 态和高温超导电性的平均场理论[89]. 这一理论从 Hubbard Hamilton 量出发，并作适当推广，考虑到相邻格点由于相关能 U 产生单重态相关，并且由于纯粹排斥相互作用而导致超导电性. 绝缘相中存在自旋子(spinon)的激发，即中性 Fermi 子(自旋为 1/2，但不带电)；而掺杂产生另一种激发，空穴子(holon)，即载荷 Bose 子(自旋为零，但电荷为 e). 空穴子具有 Fermi 液体的特征，材料的 T_c 是掺杂参数 x 的函数.

自旋子和空穴子都是 RVB 态的拓扑型激发，其电荷与自旋关系迥异于通常的 Fermi 子与 Bose 子，而类似于聚乙炔中的孤子. 其关键在于二维电子气中电子-电子间的强关联导致电荷自由度与自旋自由度的脱耦，从而产生了这两种新型的低能激发. 激发一个自旋子相当于相邻格点上电子连续倒转它的自旋，这是没有电荷输运，但存在 1/2 自旋的输运；激发一个空穴子是在点阵上增加一个电子，每个格点上有总自旋为零的两个电子，当一个电子从一端跑到另一端时，输运了一个单位电荷，是自旋为零的 Bose 子. 空穴子的 Bose 凝聚构成了超导电态. 虽则这一理论能否完满地

解释高 T_c 氧化物的超导电性和其它物理性质，尚属未定之列，但可以相信，这一理论将有助于阐明二维自旋体系的反铁磁基态.

RVB 态激发的统计规律和传统的 Fermi 统计或 Bose 统计都不同. 近年来 Laughlin 等将 Wilczek 所提出的具有分数统计 (fractional statistics) 性质的任意子 (anyon) 理论加以发展，并用以讨论二维系统的超导电性的问题，正受到学术界的密切关注，有关任意子的讨论请参阅后面的 4.1 节.

Hubbard 模型虽则形式简单，但求解相当困难. 在 1.2 节中讲到在 $U \gg t$ 的情形，可以转换为 Heisenberg Hamilton 量式 (1.2.6)，这样就得到更便于求解的 t–J 模型. 当然也可以将 t–J Hamilton 量作为一个独立的模型提出，包括了 $J \gg t$ 和 $t \gg J$ 两种极限，但只有后者对应于 Hubbard 模型. 从 Hubbard 模型出发，采用负值的相关能 U，造成同座配对，或正的 U 值，造成座间配对，就得到实空间电子配对的双极化子理论. 按照这类理论，T_c 为双极化子 Bose 凝聚温度，在 T_c 以上还有一个双极化子松解温度 T_p. 另外，从 Hubbard 模型出发，也可以用电荷涨落或电荷转移共振机制来说明超导电性.

除了单带 Hubbard 模型，还可以引入双带模型，即 Cu 与 O 分别构成带，乃至于三带模型，即 O 形成两个带. 强耦合理论的关键在于如何解释 BCS 型的超导性质和 Fermi 的存在.

正因为完善的高 T_c 超导理论难产，近年来人们把更多的注意力集中于正常态的描述方面，希望先解决正常态问题，也许超导问题就随之迎刃而解了. 有些工作将 Fermi 液体理论作适当修改，像 Schrieffer 等的“自旋口袋”模型[90,91]和 Pines 等的“反铁磁 Fermi 液体理论”[92]，虽然都考虑了电子之间存在反铁磁相互作用，但元激发仍然是准电子和空穴，与传统的 Fermi 液体理论相类似. Varma 等提出“边缘 Fermi 液体”理论[93]来拟合正常态的反常输运性质，就和传统理论有较大的偏离；Anderson 提出“Luttinger 液体”理论[94]谋求解释为什么有类似于 Fermi 面的迹象，引入的元激发也迥然不同了；任意子理论也提出了非传统的

元激发图象. 目前有关高 T_c 超导体的许多实验事实已对于理论给予了众多约束. 关于高 T_c 氧化物超导机制的探索，究竟鹿死谁手，目前尚难定夺. 假如能够通过实验方法来取得有关正常态的元激发的信息，将有利于在这许多相互竞争的理论中作出抉择.

参 考 文 献

[1] I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**(1980)393.

[2] E. Wigner and H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.* **3**(1935)764.

[3] W. D. Metz, *Science* **180**(1973)398.

[4] A. Jaraman, *Rev, Mod. Phys.* **55**(1983)65.

[5] F. v. Grigoryev et al., *Zh. Eksp. Theor. Fiz. Pisma Rad.* **16**(1972)286.

[6] J. van Straaton and I. F. Silvera, *Phys. Rev.* **B 37** (1988) 1989; ibid., 6478.

[7] H. K. Mao, P. M. Bell and R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985)99.

[8] H. K. Mao and R. J. Hemley, *Science* **244** (1989)1462.

[9] R. J. Hemley and H. K Mao, *Phys. Rev. Lett.* **61**(1988) 857.

[10] H. K. Mao et al., *Science* **239**(1988)1131.

[11] H. E. Lorenzana, I. F. Silvera and K. A. Goettel, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989)2080.

[12] R. J. Hemley and H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **63**(1989)1393.

[13] R. J. Hemley et al., *Phys. Rev.* **B 42** (1990) 6458.

[14] T. W. Barbee III, A. Garcia and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **62**(1989) 1150.

[15] B. I. Min, H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, *Phys, Rev.* **B 33** (1986) 6383.

[16] H. K. Mao et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990) 484.

[17] H. Chacham and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991)64.

[18] R. J. Hemley and H. K. Mao, *Science* **249** (1990) 391.

[19] A. L. Ruoff and C. A. Vanderborgh, *Phys.Rev. Lett.* **66**(1991) 754.

[20] J. H. Eggert et al., *Phys. Rev. Lett* **66** (1991) 63.

[21] S. Miyajima et al., *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 319.

[22] N. W. Ashcroft, Nature **340** (1989) 345; *Phys. Rev.* **B 41** (1990) 10963.

[23] T. W. Barbee III, A. Garcia and M. L. Cohen, *Nature* **340** (1989) 369.

[24] H. E. Lorenzana et al., *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990) 1939; **65** (1990) 1901.

[25] T. W. Barbee III and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* B 43 (1991) 5269.

[26] V. L. Ginzburg, Wayafete Lecture on, Physics, Pergamon Press, Oxford

(1983).

[27] K. Andres, J. E. Graebner and H. R. Ott. *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 1779.

[28] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**(1984)755.

[29] K. F. Quader, in Condensed Matter Theories I, (ed., F. B. Malik), Plenum Press, New York (1986).

[30] P. A. Lee et al., *Comments Cond. Mat. Phys.* **12**(1986)99.

[31] B. R. Coles, *Contemp. Phys.* **28**(1987)143.

[32] Z. Fisk et **al.**, *Science* **239** (1988) 33.

[33] P. Schlottmann, *Phys. Rep.* **181**(1989)1.

[34] K. Kadowaki and S. B. Woods, *Solid St.* Commun. **58**(1986)507.

[35] D. M. Newns and N. Read, *Adv. Phys.* **36**(1987)799.

[36] A. M. Tsvelick and P. B. Wiegmann, *Adv. Phys.* **32**(1983) **453.**

[37] F. Steglich et al., *J. Appl. Phys.* **57**(1985)3054.

[38] T. M. Rice and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985)995.

[39] A. Auerbach and K. Levin, *Phys. Rev. Lett.* **57**(1986)877.

[40] R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **48**(1982)362.

[41] H. P. van der Meulen et al., *Phys. Rev.* **B 41** (1990) 9352.

[42] S. Kim et al , *Phys. Rev.* **B 41** (1990) 11073.

[43] Z. Z. Li and Y. Qiu, *Phys. Rev.* **B 43** (1991) 12906.

[44] A. Sulpice et al., *J. Low. Temp. Phys.* **62**(1986)39.

[45] L. Taillefer et al., *Physica* **B 169** (1991) 257.

[46] C. H. Choi and J. A. Sauls, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991) 484.

[47] K. Machida and M. Ozaki, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)3293.

[48] H.R. Ott et al., *Phys. Rev. Lett.* **B 31**(1985) 1651.

[49] U. Rauchwalbe et al., *Europhys. Lett.* **3**(1987)751.

[50] B. T. Matthias et al., *Phys. Rev. Lett.* **1**(1958)92.

[51] H. R. Ott et al , *Phys. Rev. Lett.* **52**(1984)1915.

[52] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **B 30**(1984)1549; 4000.

[53] R. Tal and S. K. Joshi, *Phys. Rev.* **B 41**(1990)1894.

[54] B. Andraka et al., *Phys. Rev.* **B 39**(1989)6240.

[55] A. Houghton, N. Read and H. Won, *Phys. Rev.* **B 37**(1988)3382.

[56] A. P. G. McQueen and C. S. Wang, *Phys. Rev.* **39**(1989)12414.

[57] R. H. Heffner et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990)2816.

[58] J. S. Kang et al., *Phys. Rev.* **B 41**(1990)6610.

[59] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B 64**(1986)189.

[60] L. J. de Jongh, *Physica* **C 152**(1988)171.

[61] R. Micnas, J. Ranninger and S. Robaszkiewicz, *Rev. Mod. Phys* **62**(1990) 113.

[62] K. A. Müller and J. G. Bednorz, *Rev. Mod. Phys.* **60**(1987)585.

[63] R. H. Höck, H. Nickish and H. Thomas, *Hel. Phys. Acta.* **56**(1983)237.

[64] C. Michel, L. Er-Rakho and B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* **20** (1985) 667.

[65] M. K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987)908.

[66] 赵忠贤等,科学通报 **32**(1987)412.

[67] A. H. Maeda et al., *Jan. J. Appl. Phys.* **27**(1988) L209.

[68] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138.

[69] K. A. Müller and J. G. Bednorz, *Science* **237**(1987)1133.

[70] W. A. Little *Science* **242**(1988)1390.

[71] J. W. Halley (ed.), Theories of High Temperature Superconductivity, Addison-Wesley, Redwood City(1988).

[72] M. Tinkham and C. J. Lobb, *in Solid State Physics* **43**(1989)91.

[73] D. M. Ginsberg(ed.),Physical Properties of High Temperature Superconductors I, World Scientific, Singapore (1989).

[74] W. E. Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **61**(1989) 433.

[75] R. J. Cava, *Science* **247**(1990) 656.

[76] J. Rowell, *Phys. Today* **44** No. 6 (1991) 22.

[77] 赵勇等,物理学进展 **10** (1990) 421.

[78] J. D. Jorgensen, *Phys. Today* **44** No. 6 (1991) 34.

[79] A. W. Sleight, *Phys. Today* **44** No. 6 (1991) 24.

[80] Y. N. Wang et al., *Phase Trans.* **22**(1990) 9.

[81] Wei-jiang Yeh et al., *Phys. Rev.* **B 36** (1987) 2414.

[82] 吴培亨等, 南京大学学报 **23** (1987) 227; *Jap. J. Appl. Phys.* **26** (1987 L1579.

[83] B. Batlogg, *Phys. Today* **44** No. 6 (1991) 44.

[84] N. F. Mott, *Nature* **327** (1987) 185.

[85] Yu Lu, *in* Current Trends *in* Condensed Matter, Particles Physics and Cosmology (eds. J. Poti et al.), World Scientific, Singapore (1990).

[86] P. W Anderson and R. Schrieffer, *Phys. Today* **44** No. 6 (1991) 54.

[87] P. W. Anderson et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987)2790.

[88] P. W. Anderson, *Mat. Res. Bull.* **8** (1973) 153; P. Fazekas and P. W. Anderson, *Phil. Mag.* **30**(1974) 423.

[89] G. Baskaran, Z. Zou and P. W. Anderson, *Solid St. Comman.* **63** (1987) 973.

[90] J. R. Schrieffer, X. G. Wen and S. C. Zhang, *Phys. Rev.* **B39** (1989) 1166.

[91] A. Kanff and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev* **B41** (1990) 6399; **42**

(1990) 7967; D. M. Frenkel and W. Hanke, *Phys. Rev.* **B 42** (1990) 6711.

[92] A. J. Mills, H. Monien and D. Pines, *Phys. Rev.* **B 42** (19900) **167.**

[93] C. M. Varma et al., *Phys. Rev. Lett,* **63** (1989) **1996.**

[94] **P. W. Anderson, *Phys. Rev.* B 42 (1990) 2624.**

第 三 章

非周期体系

近年来，凝聚态物理学的一个重要发展方向在于研究不具有严格周期结构的非周期体系. 由于研究对象极其复杂，理论处理的难度较高，故许多问题尚无定论，这是不足为奇的. 迄今为止，在这一领域中尚未能揭示出可和 Bloch 定理相比拟的，带有普遍意义、威力强大的基本原理；但是多年的工作，业已建立了一些重要的基本概念，如局域化、渗流、标度不变性等. 这些基本概念受到普遍的重视，而且在各个方面的应用也卓有成效. 目前有关局域化的研究已经越出了电子(de Broglie 波)范围，正在进一步探讨无序系统的经典波(光波和声波)的局域化问题；具有标度不变性的分形结构(包括渗流集团)的研究受到了重视，而其动力学激发也被证实具有局域化的特征；至于介乎周期结构与无序结构之间的准周期结构，其能谱的特征也颇具特色，有些情况显示出具有标度不变性的自相似结构，是扩展态还是局域态，抑两者兼备，也随情况而有差异. 上述几个问题反映出不同类型波之间的共性，以及量子体系和经典体系的某些相似之处.

3.1 无序系统中的经典波局域化

导论中曾经讨论的电子局域化问题本质上是一个相当复杂的问题[1,2]. 无论是 Anderson 模型[3]，还是近自由电子模型[4]均采用单电子近似，而实际系统却不是这么单纯，同时存在电子-电子相互作用和电子-声子相互作用. 因而有关电子局域化的实验证据都是比较间接的，如电导率与温度的依赖关系，不纯金属中的磁

致电阻等. 与此相比,经典波局域化的问题要单纯得多.

3.1.1 经典波局域化的理论图象

我们曾在1.2节中提到,在周期结构中 de Broglie 波与经典波的传播有其相似之处,即波的传播具有共性. 在周期结构中如此,在无序结构中亦应如此. Anderson 局域化无非是电子在无序系统中的相干多重散射和干涉效应的体现. 它和粒子的量子统计特征并无密切的关系,因而可以期望在经典的光波或声波中观测到类似的效应,甚至可能在一些无损耗因而更干净的系统中获得更加直接的实验证据[5]. 这显然也是进行经典波局域化研究的动机之一.

考虑经典的光波或声波的某一分量,或是采用 Huygens-Fresnel 近似,可以简单地选择标量波 $\varphi(\boldsymbol{r})$. 再设想在空间无规分布着点状散射势 $V(\boldsymbol{r})$,对于频率为 ω 的单色波,即可根据波动方程导出和式(1.1.1)形式相似的方程式

$$[-\nabla^2+V(\boldsymbol{r})]\varphi(\boldsymbol{r})=q^2\varphi(\boldsymbol{r}), \tag{3.1.1}$$

这里波矢 $q=\omega/c$, c 为波速. 当然,电磁波是矢量波,从 Maxwll 方程组可以导出更加完备的波动方程

$$-\nabla^2\boldsymbol{E}+\nabla(\nabla\cdot\boldsymbol{E})-\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_{fluc}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{E}=\bar{\varepsilon}\frac{\omega^2}{c^2}\boldsymbol{E}, \tag{3.1.2}$$

于是介电函数可以表示为

$$\varepsilon(\boldsymbol{r})=\bar{\varepsilon}+\varepsilon_{fluc}(\boldsymbol{r}), \tag{3.1.3}$$

这里的 $\varepsilon_{fluc}(\boldsymbol{r})$ 为其随空间涨落的部分,起着和无规势 $V(\boldsymbol{r})$ 相类似的作用,其平均值为零,而其空间分布亦可用适当的自关联函数来表示. 在无损耗材料里,介电函数 $\varepsilon(\boldsymbol{r})$ 到处是正的,并且是实的,在电磁波的情形,非金属的散射体将具有处处为正值的能量本征值 $\bar{\varepsilon}\omega^2/c^2$,使得在连续带底下的带尾的局域化不可能实现.

在传统的电子系统,局域化出现于低能区. 这时电子拘陷于陷阱之中或面临许多高的壁障;而在光的情况,低频区使能量本征值下降,也使散射势 $(\omega^2/c^2)\varepsilon_{fluc}(\boldsymbol{r})$ 趋于零,因而能态仍是扩展态;

另一方面，高频区为几何光学近似成立的区域，因而不论无序的程度如何，能态都是扩展的. 所以和电子局域化不同，光的局域化问题在于探索正值连续能谱上是否可能在中等频率区中出现局域化的窗口.

如果在经典系统里有一自然的高频切断，局域化将出现于高频带边. 图 3.1.1 展示了存在置换或拓扑无序的声子系统的情形. 低频端 $\omega\to 0$ 的激发，对应于整体的均匀位移，不论无序程度如何，能态总是扩展的. 有关经典波的局域化问题，S. John 及其合作者进行了一系列的基础性的理论分析[6~9]，Anderson 也给出了简化的理论处理[10].

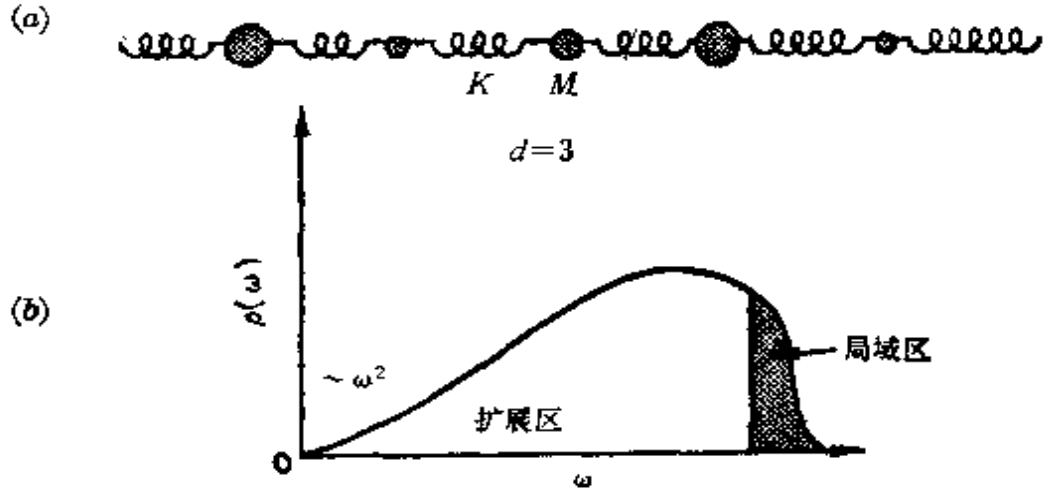


图 3.1.1 无序系统的声子局域化

(a) 无序的弹簧-质量系统示意图；(b) 三维无序系统的声子态密度-频率曲线. 无序程度的增大导致带顶区的局域化，而 $\omega\to 0$ 的能态总是扩展的

3.1.2 声波局域化的模拟和实验

Anderson 局域化效应在一维系统之中显得特别强烈. 近年来在人工制备的超细导线上进行的不少实验研究，已经取得非常有意义的结果(参阅 5.1 节). 但是，在实验室里很难实现严格的一维电子系统，而声波的模拟却有可能提供更加明确而且非常直观的实验结果，何善进与 Maynard 的工作证实了这一点[11]. 他们使用 15 米长的钢丝上固定安放 50 个小铅块，从而构成周期或偏离周

期的势场 $V(x)$，然后用横向激励器激发钢丝的横波场 $\varphi(x)$ 来模拟电子的能态，或再加一纵向激励器来使钢丝的张力存在周期性起伏，用以模拟声子．这样，这一系统既可用来研究无序对于电子态的影响，还可以进一步研究电子-声子相互作用对于无序导致的局域电子态的效应．

首先来看单纯横波激励的效应，即在钢丝的一侧进行扫频，在另一侧接收整个系统的响应．图 3.1.2(a)为铅块按周期排列的测量结果，可以清楚地辨识出不同频率范围(大约从 760～840 Hz)内的导带和能隙，少量的无规效应是由于铅块质量不一致（有 13% 的误差)所造成的；而挪动铅块位置来产生 2% 无规偏离后，其响应就和原来的 Bloch 型截然不同了．从图 3.1.2(b) 可以明显看出，能带的图象消失了，取而代之的是一些不规则的尖峰．这一结果表明拓扑无序的效应要比置换无序强烈得多．若进一步测量沿钢丝各点的响应 $\varphi(x)$，结果将如图 3.1.3 所示．图 3.1.3(a)，(b) 为周期结构中的测量结果．频率均取在通带之内，明显地展示出扩展的 Bloch 态；(c)—(g)均为和周期结构偏离 2% 的测量结果．频率分别对应于图 3.1.2(b) 中的不同尖峰，清楚地呈现出局域态，相应的局域化长度 ξ_{loc} 不难一一定出．

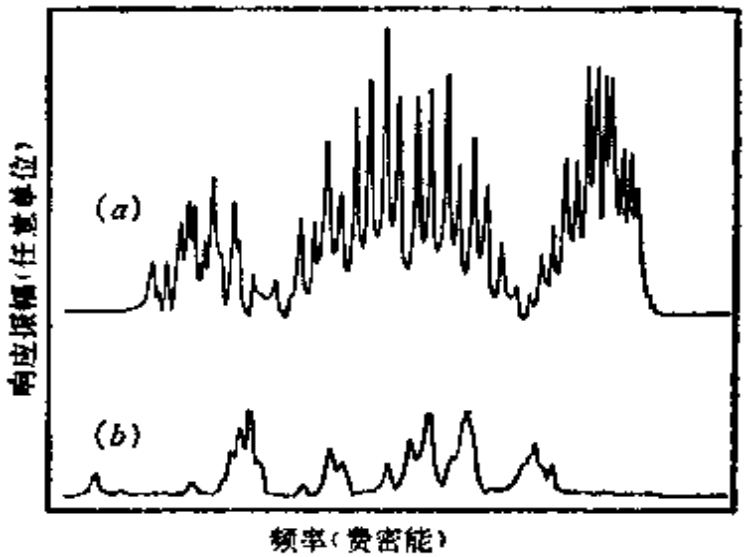


图 3.1.2 钢丝一端的响应作为另一端横驱动器产生频率的函数
(a) 周期势场；(b) 2% 无规势场

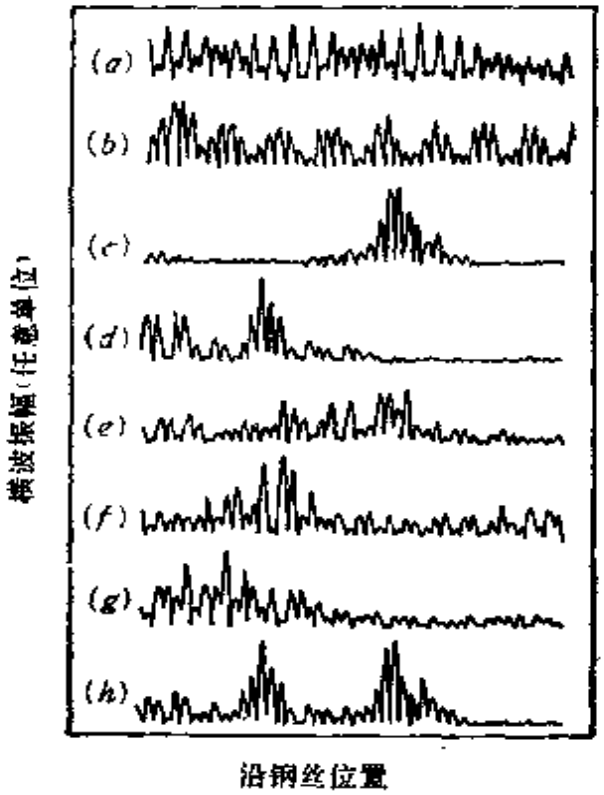


图 3.1.3 本征态振幅作为沿钢丝位置的函数

(a)、(b) Bloch 态; (c)—(g) 2% 无序系统的本征态; (h) 含时势场引起的 c 和 d 态的混合

进一步沿钢丝方向加一纵向激励器来调制钢丝的张力，用来模拟声子，就可以研究电子与声子的非弹性相互作用. 将图 3.1.3 (c)～(g)中某一频率为 ω_i 的能态选作始态 $|i>$，另一频率为 ω_j 的能态选作终态 $|j>$，而选择纵向激励器的频率为 $\Omega=|\omega_i-\omega_j|$，这样就观测到稳态的响应为能量在 $|i>$ 态与 $|j>$ 态间来回转移，频率等于 Ω; 而图 3.1.3(h)则显示了 $|i>$ 与 $|j>$ 混合态的时间平均值. 这些工作对于一维系统的 Anderson 局域化给出了非常鲜明的物理图象.

新近一个比较令人注目的实验结果是，在大量等径高分子球体组成的三维系统上，利用超声脉冲激发，随后测量穿过样品的不同频率声波的强度衰减和速度与约化波数的关系，从而第一次获得实际材料上声波局域化的实验证据，与局域化理论符合得相当好[12]。

3.1.3 弱局域化和相干背散射

波局域化研究的一个重要里程碑为无序系统电导的标度理论. 这一理论借用了临界现象的基本理论概念，将系统的维数和局域化的密切关系揭示了出来. 按照这一理论，无序的一维系统总是局域化的；而二维系统也是局域化的，但处于边缘状态. 因而严格而言，一维和二维系统只存在局域化长度 ξ_{loc} 的发散，不存在迁移率边，这一结论已为金属薄膜低温电阻率测量的结果所证实[13]；只有在维数大于二的系统中才存在局域态到扩展态的 Anderson 转变. 这一理论已经蕴含了弱局域化的概念，即当无序程度尚不足以导致电子的局域化，但多次散射的干涉效应却已经体现出来，作为局域化的前奏.

后来，弱局域化的概念得到进一步的理论阐述，其突出的效应，即所谓 Altshuler-Aronov-Spivak 效应，也得到实验的证实(参阅 5.1 节). 而且反映弱局域化特征的背散射增强效应在不同的系统中都能得到体现[14,15,16]，其物理过程略如图 3.1.4 所示. 波矢为 $\boldsymbol{k}_i=\boldsymbol{k}_0$ 的入射波以波包形式依次被在 $\boldsymbol{x}_1$, $\boldsymbol{x}_2$, $\cdots$, $\boldsymbol{x}_N$ 处的散射体所散射，其散射波矢分别为 $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$, $\cdots\boldsymbol{k}_{N-1}$, 最终 $\boldsymbol{k}_N=\boldsymbol{k}_f$. 在经典输运理论中，由于散射体的无规分布，这样的多重散射被认为是不相干的. 但这种做法丢掉了一些东西. 从 $\boldsymbol{x}_1$ 到 $\boldsymbol{x}_N$ 可以有不同的路径，每个路径都对从 $\boldsymbol{x}_1$ 到 $\boldsymbol{x}_N$ 的整个几率有贡献. 整个几率应该是相干求和，但路径之间的相位差将消去所有干涉项，除非散射振幅在路径 γ 和时间反演路径 $-\gamma$ 的各点 $\boldsymbol{x}_1$, $\boldsymbol{x}_2$, $\cdots\boldsymbol{x}_N$ 是相同的. 两个路径的干涉性质完全决定于它们的相对光程差，所产生的相对相位由 $\exp[i(\boldsymbol{k}_i+\boldsymbol{k}_f)\cdot(\boldsymbol{x}_N-\boldsymbol{x}_1)]$ 表示. 在精确的背散射方向 $\boldsymbol{k}_i+\boldsymbol{k}_f=0$ 处出现相长干涉，结果比不相干背散射强度加倍. 设联系于两个时间反演路径的波的振幅分别为 A_γ 和 $A_{-\gamma}$，且 $A_\gamma=A_{-\gamma}$. 在波出射时，背散射强度将因为相长干涉而成为 $4|A_\gamma|^2$，精确地等于忽略干涉效应的散射强度 $2|A_\gamma|^2$ 的两倍. 若 $-\boldsymbol{k}_i$ 与 $\boldsymbol{k}_f$ 之间的角度为 θ，对于小 θ 值的相干条件等于

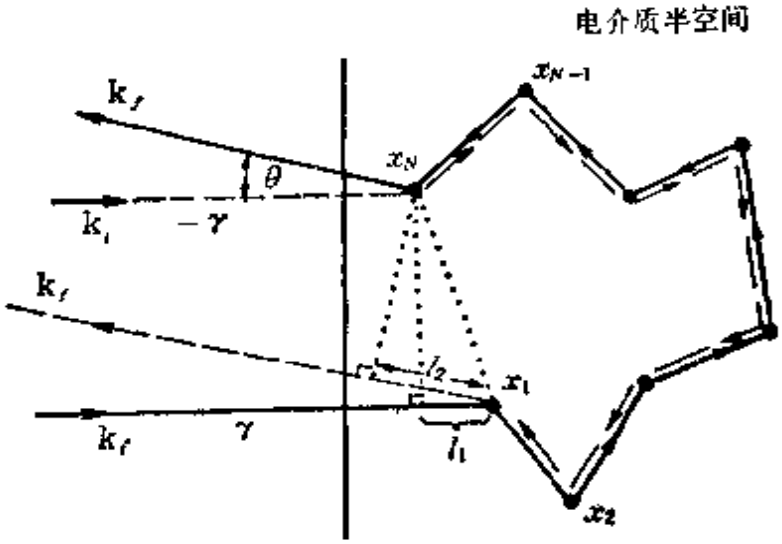


图 3.1.4 实空间典型的散射路径 γ 和时间反演路径 $-\gamma$ 以及相干干涉角 θ 示意图

γ 与 $-\gamma$ 之间的相位差简单地与光程差 l_2-l_1 成比例。$l_1=(x_1-x_N)\cdot k_i$, $l_2=(x_N-x_1)\cdot k_f$

$$\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{x}_N-\boldsymbol{x}_1)=2\pi\theta|\boldsymbol{x}_N-\boldsymbol{x}_1|/\lambda<1. \tag{3.1.4}$$

采用扩散近似，引入扩散系数 D，有

$$|\boldsymbol{x}_N-\boldsymbol{x}_\perp|^2\simeq D(t_N-t_1). \tag{3.1.5}$$

如果令 l 为平均自由程，c 仍为波速，那么经典理论给出

$$D=\frac{1}{3}cl. \tag{3.1.6}$$

再令 L_t 为路径 γ 的总长度，于是有 $L_t=c(t_N-t_1)$，这样我们可以确定一个决定相干背散射范围的限止角

$$\theta_c=\frac{\lambda}{2\pi\sqrt{lL_t/3}}. \tag{3.1.7}$$

式(3.1.7)表明了在背散射方向存在一个张角为 θ_c 的圆锥，在圆锥以内方出现增强的相干背散射. 如果入射波长 λ 已经确定，则 θ_c 的值不仅与 l(它取决于试样中散射粒子的浓度)，也和 L_t(它涉及试样的厚度 L)有关.

由于电磁波是矢量波，背散射问题就还需要进一步考虑偏振的影响[17]. 采用 Maxwell 方程式，考虑时间反演的散射途径可以得出下述的结论：如果除掉单次散射，背散射光平行偏振分量(相

对于入射光的偏振而言)将得到 2 倍的增强，而其垂直偏振分量的增强因于将接近于 1.

对于光波的背散射增强效应不难进行直接的实验验证[18~21]，譬如 Lagondijk 等对于悬浮在有机溶剂中的 TiO_2 粒子进行了检测[21]. 为了探测高阶散射(长光程)的贡献，纪录不同厚度的试样(厚度为 L_1, L_2, 而 $L_2>L_1$)的背散射图样，然后将厚层的图样减

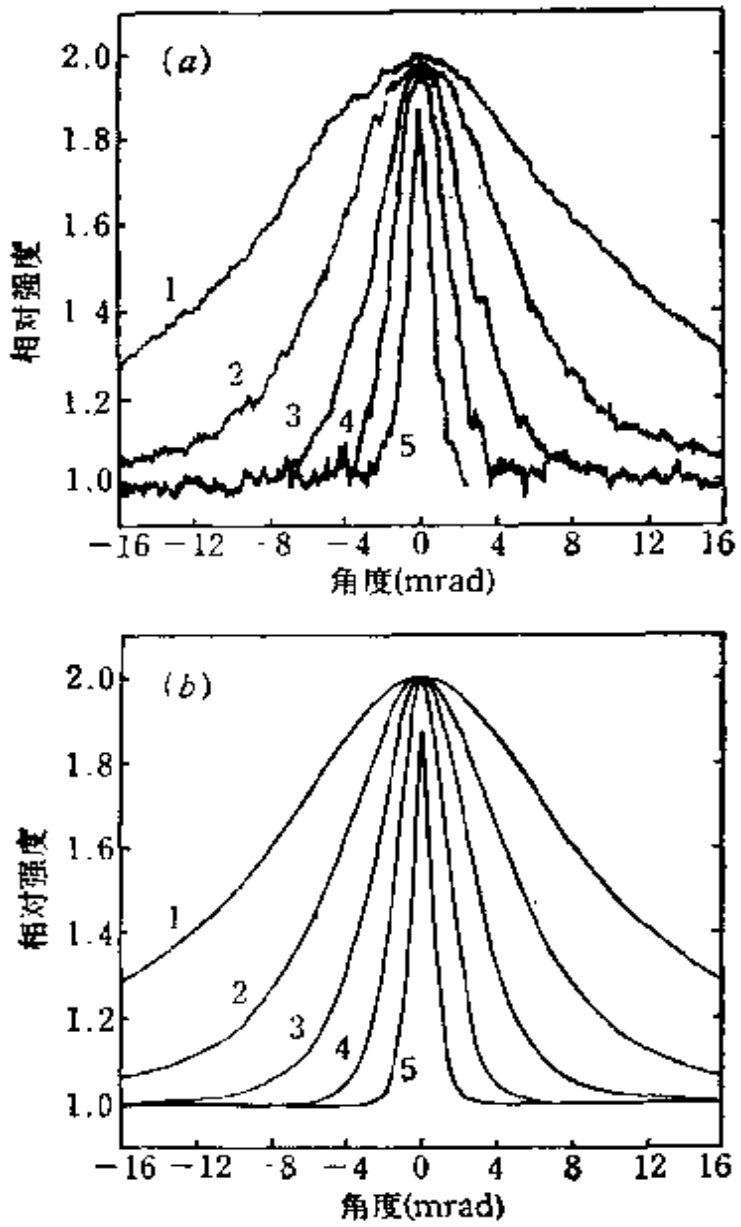


图 3.1.5 悬浮于有机溶剂中 TiO_2 粒子的差值背散射图样

(*a*) 曲线 1 为 0—13 μm, 曲线 2 为 13—25 μm, 曲线 3 为 25—50 μm, 曲线 4 为 50—100 μm, 曲线 5 为 100—1000 μm; (*b*) 对于差值层厚的背散射图样的理论计算曲线

去薄层的图样，这样可以观察厚试样深区 $L(L_3>L>L_1)$ 中光对于背散射的贡献. 图 3.1.5(a) 显示了不同的层厚差 (L_3-L_1) 的差值背散射图样的实验值. 随着深度的增加，背散射增加峰明显变窄，符合于 $\theta_c\sim L_t^{-\frac{1}{2}}$ 的理论预期. 图 3.1.5(b) 表示了相应的理论计算值，符合的情况还是令人满意的.

3.1.4 光波能量输运的重正化

如果将波的干涉和相干背散射结合进波能量的扩散理论之中，可以导致输运重正化的理论图象.

首先考虑光输运过程的经典扩散理论[110]. 如果 $l\gg\lambda$ 的弱散射条件得到满足，光脉冲被多次散射，而吸收可完全忽略. 这就相当于经典粒子的无规行走，步长为 l，光强 I 将满足扩散方程

$$D\nabla I=-J, \tag{3.1.8}$$

这里，扩散系数 D 仍由式(3.1.6)给出，而 J 为平均的辐射流，应满足连续性方程

$$\frac{\partial I}{\partial t}=-\nabla\cdot J. \tag{3.1.9}$$

将式(3.1.8)代入上式，可得

$$\frac{\partial I}{\partial t}=D\nabla^2 I. \tag{3.1.10}$$

在稳态情况，$\frac{\partial I}{\partial t}=0$，$D\nabla^2 I=0$，亦即

$$J=-D\nabla I=\text{const.} \tag{3.1.11}$$

这样就可以根据边界条件

$$I(0)=I_0,\ I(L+l)=0, \tag{3.1.12}$$

求出这些光强的透射率 T 与反射率 R. 它们分别是

$$T=\frac{I(L)}{I_0}\simeq\frac{l}{L}=\frac{3D}{cL}, \tag{3.1.13}$$

$$R=1-T=1-\frac{3D}{cL}. \tag{3.1.14}$$

假如在能量传输过程中，波的干涉起重要作用，那么波的运动

就不完全是光子进行经典无规行走意义上的扩散过程，情况会变得很复杂. 幸运的是，我们只要对经典方式的考虑作一些修正，仍旧可能采用经典扩散的概念[5]. 这时按照 John 的理论[9]，扩散系数不再是一个决定于经典平均自由程和传播速度的局域量，而是依赖于整个样品的宏观相干性质. 在无规媒质中，可以期望相隔很远的散射体之间，平均而言，不会因为干涉而对经典扩散图象引起很大的修正. 这样我们可以考虑存在一个相干长度 $\xi_{coh} \geq l$，见图 3.1.6. 它代表一个尺度，必须小心考虑干涉效应，以决定任何点的有效扩散系数. 换言之，对于在相干体积 ξ_{coh}^d（d 是维数）内从 A 点扩散到 B 点的一个光子的振幅之间可能会相互发生干涉. 如果在 A 点光子入射进媒质，而在 B 点进行检测，那么光子的有效扩散系数将根据 A、B 之间的距离由波干涉来重正化. 另外应该注意到，有限尺寸样品的线度 L 改变其大小，可能发生干涉的扩散路径数改变. 因此可以说，在样品内任一点有一个与样品宏观尺度有关的有效扩散系数 $D(L)$. 这里为简便省略了扩散系数对 ω 的依赖关系.

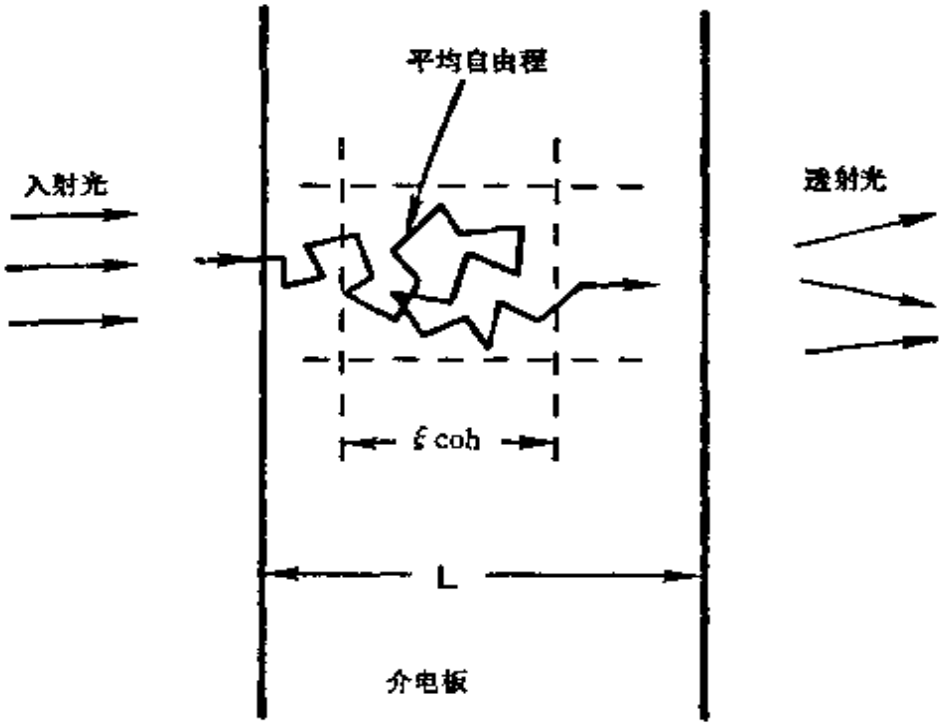


图 3.1.6 初始局域化的光输运图象

开始局域化的光输运图象是，在短于相干长度 ξ_{coh} 的尺度上，本质上由于相干背散射，电磁能量的散播是半扩散的. 在大于 ξ_{coh} 的尺度上，光子恢复扩散行为. 有许多数学方法描述这个物理图象. 仿照电子局域化的标度理论，在三维情况可以推出，$\xi_{coh}\sim|\omega-\omega^*|^{-1}$，$\omega^*$ 是频率迁移率边，而

$$D(L)\simeq\frac{cl}{3}\left(\frac{l}{\xi_{coh}}+\frac{l}{L}\right). \tag{3.1.15}$$

这就是重正化后的扩散系数，不仅和 l 有关，也和相干长度 ξ_{coh} 及试样厚度 L 有关. 当试样厚度大于相干长度时（即 $L>\xi_{coh}>l$），扩散系数的修正值为 $D(L)\simeq cl^2/3\xi_{coh}$，透射率的修正值为 $T\sim l^2/\xi_{coh}L$，光穿过厚度为 L 的试样的渡越时间 $t(L)=L^2/D(L)=3L^2\xi_{coh}/cl^2$. 这样，扩散系数及透射率均略有减小，而渡越时间则略有加大. 假如试样厚度小于相干长度(即 $\xi_{coh}>L>l$)，则 $D(L)\simeq cl^2/3L$，$T(L)\simeq l^2/L^2$，$t(L)\simeq 3L^3/cl^2$. 这相当于局域化的开始，扩散系数与透射率急骤下降，而渡越时间大幅度增长. 到强局域化 $D(L)\to 0$，$T(L)\to 0$，$t(L)\to\infty$，则光的扩散消失. 渡越时间趋于无限大相当于相变的临界慢化. 这样，测量透射率随厚度变化的关系，以及研究超短脉冲时域内多重散射的相干效应与扩散过程[22]都可能为局域化提供信息. 对无规媒质中光的透射和相干背散射的理论分析还表明，靠近迁移率边时，吸收将变得很重要[23].

3.1.5 光波的强局域化

在理想状态下，实现了光的强局域化的媒质，对于内部的光而言，相当于陷阱；而对外部射来的光而言，将构成完全的反射体，因而有人将这一现象称为“白洞”. 对“白洞”的探索颇有吸引力. 下面来探讨观测光波强局域化的可能途径[24~27]，不妨分别考虑独立散射和关联散射.

对于独立散射，电磁波的传播有三个基本区域[5,8]：(1)波长 λ 远大于散射体的尺寸 a，波传播由Rayleigh散射描述，三维情况下

弹性平均自由程 l 按波长 λ^4 发散，在这弱散射区，所有的态都是扩展的；(2) 波长 λ 远小于散射结构尺寸 a，波传播可以用经典几何光学描述. 因为平均自由程决不能短于散射结构尺寸 a，故波动能量的输运在很长尺度上是扩散的，而所有的状态也是扩展的；(3) 这里特别感兴趣的情况是散射体的无规致密集合，波长 λ 可以比拟于散射体尺寸 a，而且平均自由程也接近于波长，即 $l\sim\lambda$. 这时弹性散射十分强. 在这种具有足够短程序和高介电对比的复合媒质中，容易产生光局域化. $l\sim\lambda$ 的条件也是无序固体中 de Broglie 波长 λ 的电子发生 Anderson 局域化的判据，所谓 Ioffe-Regel 定则[28]. 其简明的形式为

$$2\pi l/\lambda\simeq 1. \tag{3.1.16}$$

满足这个条件时，各种多重散射路径之间的干涉显著地修正了平均输运性质，导致从扩展到局域的转变. 这个条件和利用场论的 Green 函数方法以及重正化群的处理[8]所推出的，三维的迁移率也出现在频率 ω^* 满足

$$(\omega^*/lc)^2=1/2\pi \tag{3.1.17}$$

的结论是一致的. 式(3.1.17)被 John 称之为自由光子的 Ioffe-Regel 条件. 实际上，根据 van Albata 等的实验和理论研究，在强散射区，扩散系数表达式中的速度 c 既不是媒质中的相速度，也不是群速度，而是输运速度，其值较低[29]. 以上的讨论用图 3.1.7 来表示，可以清楚地看出：对于强散射系统，在高频和低频段都是扩展态，只有在一段窄的中间频率窗口，存在明显的局域化的可能性.

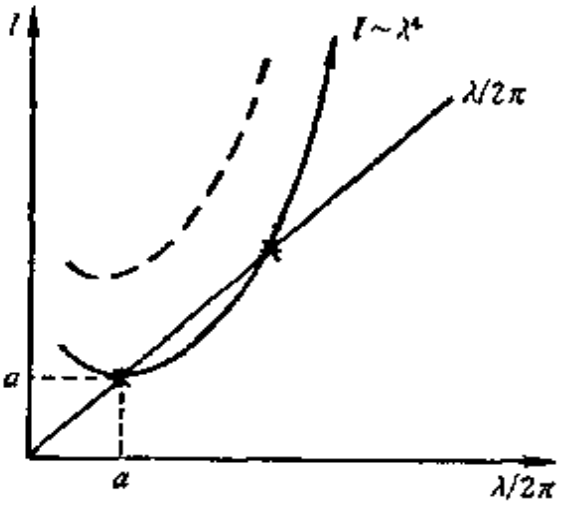


图 3.1.7 弹性平均自由程作为波长的函数
虚线表示稀散射体系统

彼此独立的非关联散射忽略了高密度极限的一些重要方面.

全同散射体的某种几何上的关联分布可以导致宏观共振行为，最熟悉的例子是电子在完整晶体中的 Bragg 散射. 可以设想在周期结构的基础上适当地引入无序，这样，可令介电函数的涨落部分为

$$\varepsilon_{fluc}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_1(\boldsymbol{r}) + \delta\varepsilon(\boldsymbol{r}), \tag{3.1.18}$$

这里

$$\varepsilon_1(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_1 \sum_G U_G \exp(-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})$$

满足周期结构的条件，$\boldsymbol{G}$ 为倒格矢，而 $\delta\varepsilon(\boldsymbol{r})$为来自无序的微扰. 光子的波矢 $\boldsymbol{k}$ 满足 Bragg 衍射条件 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{G} = (1/2)G$ 就相当于出现了能隙. 在能隙附近，平面波被调制为 Bloch 波，在这种情况下局域化的 Ioffe–Regel 判据中的波长不宜该是自由光子的波长，而应是包络 Bloch 波的波长 λ_{env}，即 $2\pi l/\lambda_{env} = 1$ 在光子频率接近于带边时可自发地被满足. 如果考虑介电常数对比度对光学谱隙的影响，初略的估计为，$\varepsilon_1/\bar{\varepsilon} \geqslant 0.36$ 将产生光子态密度的显著被压低，在 $\omega/c = \sqrt{2\varepsilon_1}G/(\bar{\varepsilon}+\varepsilon_1)$ 处出现谱隙，参阅图 3.1.10. 这样，按照 John 的建议[26]，具有适当无序的光学超晶格是可能观测到强局域化的候选材料，局域化的实现取决于有序与无序之间的某种微妙相互作用的结果. 在标量波近似下，如采用Anderson局域化的自洽理论来进行分析，还可以求得扩散系数与频率有关的一个自洽方程，也证实 John 的设想是合理的[30].

实现光波强局域化的主要困难在于实验方面如何制备出能符合理论预期条件的材料. 根据 John 的分析[5]，要观测到强局域化必须满足三个条件：第一要求散射体和背景的介电常数之比要大($\gtrsim 2.5$)，在水中悬浮 TiO_2 可以满足这条件，问题是如何获得尺寸均匀而且直径接近于光波长的散射体三维列阵；第二要求吸收甚小，即要求非弹性散射的平均自由程要远大于弹性散射的平均自由程(两者之比 >100)，这是采用金属微粒必须解决的问题；第三要能够控制材料的宏观结构，从而减少可供光波传播的相空间的区域，一种可能的选择为溶液中的聚苯乙烯小球，能够相当方便地调整其结构的有序程度[26]. 通常要满足上述的一两个条件，还并不太困难，但要找到同时满足这三个条件的材料颇不容易，尚需

作进一步的探索.

最近，Genack 和 Garcia 对用金属(Al)和电介质(Teflon)小球无规混合密堆而成的三维样品进行微波辐照，测量强度关联函数与频率的关系以及透射系数与样品尺寸的关系，从而确定扩散系数 D 和吸收系数 α，分别与频率 ν 及金属填充因子 f 的关系，第一次观测到光子局域化[31]. 其实验证据是在 $f=0.35$、$\nu=19\mathrm{GHz}$ 附近，D 有极小，而 α 有极大，相应于一个局域化的窗口. 这与图 3.1.8 的理论图象相一致. 这里需要指出，光子局域化和吸收性质之间实际上存在着联系. 材料中的电子总数一般保持不变，但是光子可以被吸收. 因此，光子局域化的讨论必须注意到无序媒质的弱耗散性. 这里说弱耗散性意味着样品尺寸 L、弹性平均自由程 l 和非弹性平均自由程 l_{inel} 之间存在 $L>l_{inel}>l$ 的关系. 理论模型上可以在介电函数的表达式(3.1.3)里加一个小的虚部 $i\varepsilon_2$，即 $\varepsilon(\boldsymbol{r})=\bar{\varepsilon}+\varepsilon_{fluc}(\boldsymbol{r})+i\varepsilon_2$. 如果用光强度 I_0 随距离 x 衰减来定义吸收系数 α，即 $I=I_0e^{-\alpha x}$，对于频率为 ω 的辐射，经典电磁场论给出

$$\alpha=(\omega\varepsilon_2/D)^{1/2}. \tag{3.1.19}$$

利用式(3.1.15)及其后面的讨论，可以说明和局域化相联系的吸收反常. 这是电磁场和材料耦合增强的反映[32].

光局域化问题的研究，不仅理论上饶有兴趣，也还可能提供一

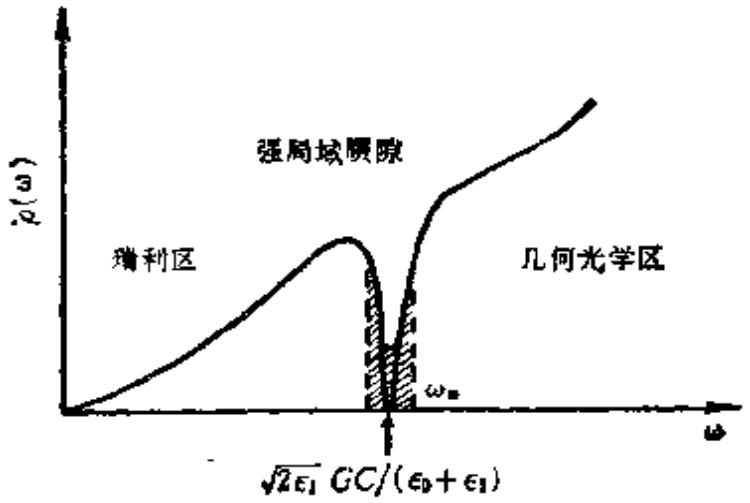


图 3.1.8 无序超晶格的态密度

些技术上的副产品，如新型的光学双稳态或其他光学效应的器件. 除了光波以外，其他的经典波，或者范围更广一些的非电子局域化问题，也为人们所注意研究，诸如在粗糙衬底上 ^{4}He 膜中第 3 声的局域化[33]；无序固体中低温热导率的平台反映了声子的局域化[34~36]；粗糙金属表面上等离激元的局域化[37~39]；以及在低温稠密氦气中正电子平均自由程和其 de Broglie 波长接近时，出现了湮没时率的反常峰这一和局域化有关的现象[40].

3.1.6 光子能带

在上面讨论光波的强局域化问题时，我们已经考虑光波在具有适当无序的周期结构中运动的可能性. 既然从波的共性出发，可以利用经典波的局域化来探讨电子的 Anderson 局域化问题；那么基于同样的类比，电子的能带理论原则上也应该可以找到其经典对应物. 近年来有关光子能带的研究吸引了人们的注意，无论在理论上和实验上都取得了进展. 这意味着倒空间、Brillouin 区、色散关系、Bloch 波函数、van Hove 奇异性等固体电子论的基本概念可在特定的条件下应用于电磁波的场合.

实验上主要关心光子带隙的问题. 光子带隙的实现就是在某些介电微结构上，特定频率范围的模式不能传播. 这些微结构一般用高介电常数的球体或圆柱排成周期列阵来获得. 球体或圆柱的直径及点阵常数和光波长相接近. Yablonovitch 和 Gmitter 首先从实验上观察到，对于一种微结构，存在着微波辐照上的完整带隙[41]. 他们用折射率为 3.6 的介电材料，通过数控机床加工出 8000 个球形空腔，并让这些球形空腔组成 fcc 点阵. 当固体体积分量 $f\simeq 0.15$ 时，在带隙中心频率两边 6% 宽度的频率范围内，材料表现出完整的光子带隙. 当固体体积分量或者增加，或者减小而偏离 0.15 时，带隙宽度显著下降. 这种球体密度优化值的存在，说明了光子带隙产生的一个基本原理.

在周期晶体中，电子能带的形成来自于原子轨道的交叠和简并性，而从自由电子色散关系的偏离是由电子波在各个原子上相

干散射的干涉效应所导致的，于是能隙就出现了. 但是，在光波通过周期电介质时，不存在与原子轨道对应的东西，光子并不能束缚于介电球. 因而，光子带隙出现必定另有其成因. 实际上，当球体直径与光波长相接近，并有简单整数倍时，Mie 散射共振发挥作用. 选择介电球密度，使得单个球体上散射出现 Mie 共振与球体列阵上出现宏观 Bragg 共振具有同一波长，这时光子带隙就产生了. 于是，与电子能带的形成可比拟，单个球体 Mie 共振的衔接导致光子能带的产生.

为解释 Yablonovitch 和 Gmitter 的实验结果，Satpathy 等采用标量波方程，即式(3.1.1)，讨论了光子能带问题[42]. 其中 $V(\boldsymbol{r})$ 代表介电球形成的周期势场，可表示为

$$V(\boldsymbol{r})=\frac{\omega^2}{c^2}\sum_{\boldsymbol{R}}(1-\varepsilon_a)\theta(R_s-|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|), \qquad (3.1.20)$$

这里 $\theta(x)$ 是阶跃函数，$x\geqslant 0$ 时，$\theta(x)=1$，其他情况为零，求和是对某个半径 R_s 范围以内的所有介电球中心 $\boldsymbol{R}$ 进行. 球和背景的介电常数之比取为 ε_a.

利用计算电子能带结构的平面波方法，按倒格矢 $\boldsymbol{G}$ 进行 Fourier 展开，把势场和波函数写成

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{G}}V(\boldsymbol{G})e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}, \qquad (3.1.21)$$

和

$$\varphi_k(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{G}}C_{\boldsymbol{G}}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}}, \qquad (3.1.22)$$

这里 $\boldsymbol{k}$ 相当于 Bloch 动量. 把上述两者代入波动方程，我们得到展开系数 C_G 满足的方程

$$\left[|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'|^2-\frac{\omega^2}{c^2}\right]C_{\boldsymbol{G}}+\sum_{\boldsymbol{G}'}V(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}')C_{\boldsymbol{G}'}=0. \qquad (3.1.23)$$

如果我们知道介电球的某种分布，则从 $V(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换可以求得 $V(\boldsymbol{G})$. 于是从上列方程，可以求得 ω 与 $\boldsymbol{k}$ 之间的色散关系，也就求得了光子能带结构. 图 3.1.9 是假定球体按 fcc 点阵排列，$\varepsilon_a=5$，而且填充因子为 0.15 时，数值计算求得的能带结构.

由于光波是矢量波，因而标量波近似容易招致怀疑和批

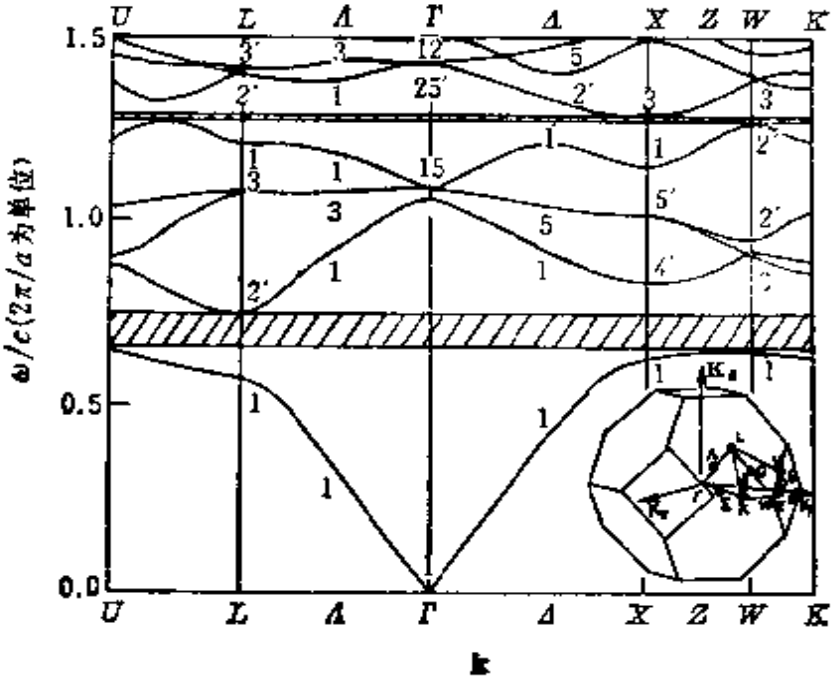


图 3.1.9 标量波近似下典型的光子能带结构

评[43]. 三个研究小组对 Maxwell 方程直接进行了平面波方法的研究[44~46], 对于 fcc 点阵,同样证实了光子能带,但没有发现能隙,原因是在高对称点 W 处能带发生交叠. 所以,无论是标量波方程还是矢量波方程,理论计算都可能求得光子的能带和能隙结构,但是对于 fcc 结构,标量波方程大致得到与实验结果相符的带隙,而矢量波方程反而不出现带隙. 对于这种伴谬,合理的解释为:实验中散射体具有各向异性的特征,从而破坏了能带的简并性. 另外,金刚石结构的矢量波方程研究证实有带隙存在[46].

严格地讲,光子带隙相当于在禁戒频率范围内没有允许的电磁波模式. 当然,与半导体相类似,实际材料中的杂质可以在带隙中引入局域模. 然而与半导体有所区别的是,在带隙中存在跃迁频率的原子并不能表现出光的自发辐射,因为被释放的光子将在原子附近形成束缚态. 这已得到初步的实验迹象[47]. 单个杂质原子可能在光子带隙中形成杂质能级,如果考虑一组杂质原子掺进材料,就有可能出现新的现象. 当杂质原子间距较近时,由于共振偶极-偶极互作用,束缚光子可以发生隧道过程,于是在光子带隙中将形成光子杂质带[48]. 这将给非线性光学和激光物理学都带来

新的课题.

从本节的内容来看，我们是从电子的局域化转向经典波的局域化，最后又回到经典波(确切地讲是光波)的能带图象. 实验和理论的探索似乎走了一条迂回的道路，但是最终的结果令人欣喜，因为无论对于扩展态还是局域态，de Broglie 波和经典波实现了完全的对应.

3.2 分形结构的动力学性质

3.2.1 分形和分维

上节所讨论可以发生经典波局域化的无序系统，虽然不存在周期结构，但从经典波波长的尺度看，仍然在统计意义上是均匀的. 与这种情况不同，自然界或实验室中有许多系统如渗流集团、聚合物、凝胶、粗糙界面、金属裂纹和各种多孔材料，或者一些现象如介电击穿、电化学沉积、粘滞指、枝晶固化和化学溶解等，在不同的尺度上表现出不同的几何结构特征. 这些对象在大尺度上可以具有平移对称性，或者统计均匀性，而当尺度减小时又具有自相似性. 所谓自相似性，就是缩放对称性，材料是显著非均匀的. 这种存在自相似性的几何对象被称之为分形(fractal)[49,50]. 图 3.2.1 所示就是几种典型的分形，其中(a)、(b)是规则分形，(c)、(d)是无规分形. 它们的显著标志是具有不必是整数的维数，被取名为分维(fractal dimension). 分维的引入是 Euclid 维数 d 的一个推广. 对于一个规则的 d 维物体，保持其形状不变，而放大其线性尺寸 l 倍，这时其体积增大 l^d 倍. 或者考虑到物理上所处理的对象与物质分布有关，那么相应地有质量与放大倍数的类似关系. 如果把放大前的物质容量取为 1，放大后为 $N(l)$，那么有统一的关系

$$N(l)=l^d. \tag{3.2.1}$$

大家知道，维数 d 在普通实空间只取正整数 1、2 或 3. 现在推广维数定义去考察图 3.2.1 中所谓病态的图形，可以得到分维 D 的

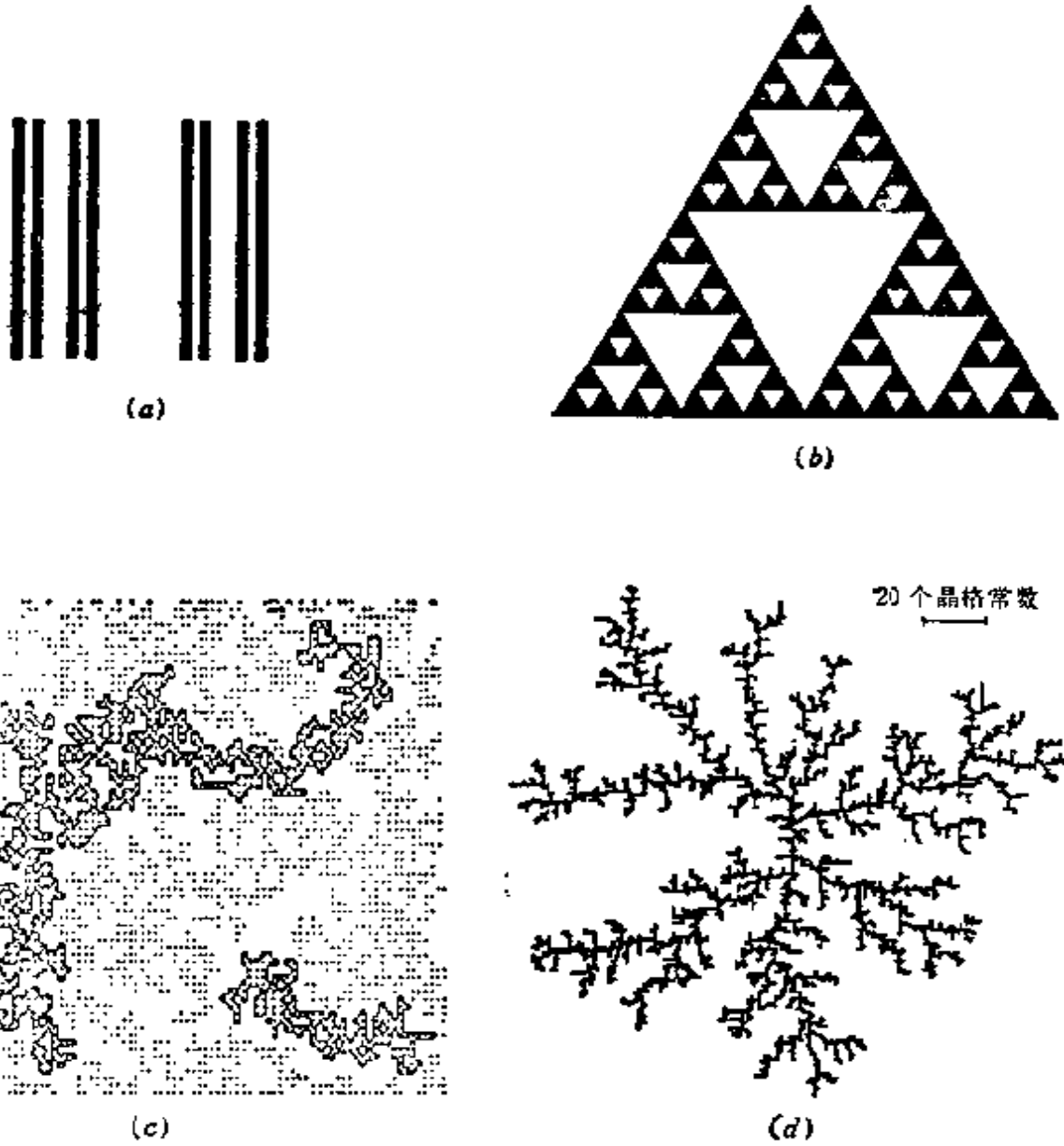


图 3.2.1 四个典型的分形结构

(a) Cantor 集合; (b) Sierpinski 镂垫(gasket); (c) 二维点渗流集团; (d) 二维扩散限制聚集(DLA)

定义

$$D=\frac{\ln N(l)}{\ln l}. \tag{3.2.2}$$

由此求得: (a) Cantor 集合 $D=\ln 2/\ln 3$; (b) Sierpinski 镂垫 $D=\ln 3/\ln 2$; (c) 二维点渗流集团 $D=91/48$; (d) 二维扩散限制聚集(DLA)$=1.71$.

3.2.2 分形子——色散关系和态密度

由于这里所碰到的对象结构上的自相似性，可以预期物理性质与有关长度大小的幂次成比例，所以研究问题最合适的数学工具就是标度理论. 实际的分形结构总是有限的，在某个渡越长度 ξ 处将发生物质分布在非均匀和均匀之间的过渡. 假定 ξ 是唯一与物理问题有关的一个特征长度，那么根据标度理论，任何长度 L 上物理性质的几何依赖关系将通过比值 L/ξ 来表现. 一个典型的内禀物理量 Q 将从 $L\ll\xi$ 时的分形行为 $\sim L^{\alpha}$，过渡到 $L\gg\xi$ 时独立于尺寸的行为 $\sim\xi^{\alpha}$. 对于 L 和 ξ 的依赖关系通常可以用标度形式

$$Q(L,\ \xi)=L^{\alpha}f_{Q}(L/\xi) \tag{3.2.3}$$

来表示. 对于不同的物理性质，其渡越的细节是许多新近研究工作的主题[51~58].

虽然许多物理对象具有这种渡越行为，但多数详细分析却限于靠近渗流阈值的稀释系统[54,55]. 当格点或键的占据浓度 p 接近于阈值 p_c 时，渗流集团的关联长度，即对应于上面提到的渡越长度 ξ，随 $\xi\sim|p-p_c|^{-\nu}$ 发散. 在 $L<\xi$ 时，单连通集团具有分形行为. 特别令人感兴趣的是，当 $p\gtrsim p_c$ 时，无限大集团的出现几率 $P\sim|p-p_c|^{\beta}$. 用渗流理论描述的结果可适用于许多无规分形结构.

分形几何的概念，一方面如上所述可用于描述静态结构性质，这时除了 Euclid 空间(现作为嵌入空间)维数 d 之外，还需要引入质量标度指数，也就是分维 D；另一方面又可用于研究分形网络的动力学性质，或者考虑原子的振动，或者考虑粒子的扩散，两者之间还有着对应关系.

在分形网络上，无规行走下的扩散常数变得与距离 r 有关. 这时存在一个弹性或扩散的特征动力学指数 θ，当 $r\ll\xi$ 时，有

$$D(r)\propto r^{-\theta}, \tag{3.2.4}$$

常数 θ 在结构趋于 Euclid 极限时变为零. 在渗流网络上，当 $d=2$ 时，θ 为 0.8，$d=3$ 时，θ 为 1.5. 把上式代入扩散方程

$\langle r^2(t)\rangle = D(r)t$ 可得

$$\langle r^2(t)\rangle \propto t^{2/(2+\theta)}. \tag{3.2.5}$$

这里为下面讨论分形结构的振动性质，有必要引入第三个独立的维数，即分形子维数(fracton dimension)

$$\tilde{d} = 2D/(2+\theta), \tag{3.2.6}$$

于是

$$\langle r^2(t)\rangle \propto t^{\tilde{d}/D}. \tag{3.2.7}$$

分形结构的振动性质可由频率 ω 来表征. 因为缺乏波矢 q 作为好量子数，故只能利用模式特征长度 λ 来建立色散关系 $\omega = \omega(\lambda)$，在 $\lambda \gg \xi$ 和 $\lambda \ll \xi$ 之间有一个从均匀色散关系到分形色散关系的渡越. 这种渡越发生在 $\omega_c = \omega(\xi)$ 处. 分形结构上振动激发从长波长(低频)声子到短波长(高频)分形子(fracton)之间渡越的概念首先由 Alexander 和 Orbach 提出[56]. Aharony 等又给出了一个标度方法[57]. 渡越长度 ξ 与特征频率 ω_c 之间的联系可以由下式来确定，即

$$\omega_c \propto \xi^{-D/\tilde{d}} = \xi^{-\frac{2+\theta}{2}}, \tag{3.2.8}$$

分形子频率大于 ω_c，声子频率小于 ω_c. 式(3.2.8)与式(3.2.7)的对应关系是显然的，只要注意到扩散问题与振动问题之间的联系[56].

根据式(3.2.3)，可以写出色散关系的标度形式

$$\omega(\lambda, \xi) = \lambda^{-\frac{2+\theta}{2}} f_\omega(\lambda/\xi). \tag{3.2.9}$$

于是可以在两个不同的区域，即在声子和分形子极限写出色散关系分别为

$$\omega_{ph} \sim c\lambda^{-1} \sim \xi^{-\theta/2}\lambda^{-1}, \quad \lambda \gg \xi; \tag{3.2.10}$$

$$\omega_{fr} \sim \lambda^{-\frac{2+\theta}{2}}, \quad \lambda \ll \xi, \tag{3.2.11}$$

其中 c 代表均匀区的声速. λ 是模式特征长度，在声子极限下即为波长，在分形子极限下为局域长度. 两个表达式一致给出渡越频率式(3.2.8)，ω_0 可以称为分形子边(fracton edge). 为了形象化，可简单地令 $q = \lambda^{-1}$，而得到如图 3.2.2 所示的声子-分形子渡

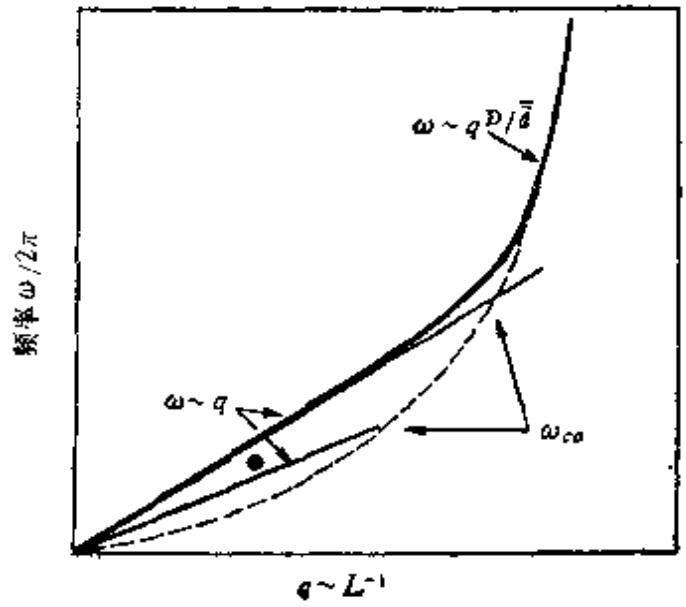


图 3.2.2 声子-分形子渡越示意图

两条直线对应于两个不同密度的声子区，曲线是分形子的标度关系

越示意图.

现在考虑不同尺度上振动模式的态密度. 我们知道声子态密度跟 Euclid 维数有关，为

$$N_{ph}(\omega) \sim \omega^{d-1}, \tag{3.2.12}$$

可以证明分形子态密度[56,57]为

$$N_{fr}(\omega) \sim \omega^{\bar{d}-1}, \tag{3.2.13}$$

其中 $\bar{d}$ 即式(3.2.6)定义的分形子维数，是为准确计算频率空间模式数而引入的，下面简称为谱维. 在有限 ξ 处，可以期望从 $N_{ph}(\omega)$ $(\omega \ll \omega_c)$ 到 $N_{fr}(\omega)$ $(\omega \gg \omega_c)$ 的渡越. 比较式(3.2.12)和(3.2.13)，由于 $\bar{d} < d$ 故低频区 $N_{ph}(\omega)$ 远小于 $N_{fr}(\omega)$ 的外插值. 如果按 $N_{fr}(\omega)$ 的积分对每个粒子进行归一化，则在声子区一定丢失了一些模式. 为保证 $N(\omega)$ 的频率求和是固定的，必须在渡越频率 ω_c 处让 $N(\omega) \sim N_{fr}(\omega)$，也就是在靠近 ω_c 附近，$N(\omega)$ 存在一个阶跃 $\Delta N(\omega)$，其阶跃量近似为 $\omega_c^{\bar{d}-1}$，如图 3.2.3.

Alexander 和 Orbach 曾经利用标度关系和一些已知标度指数，推论在 $d \geqslant 2$ 时 $\bar{d} = 4/3$，这是一个较好的近似结果，但在各种不同情况下有偏离.

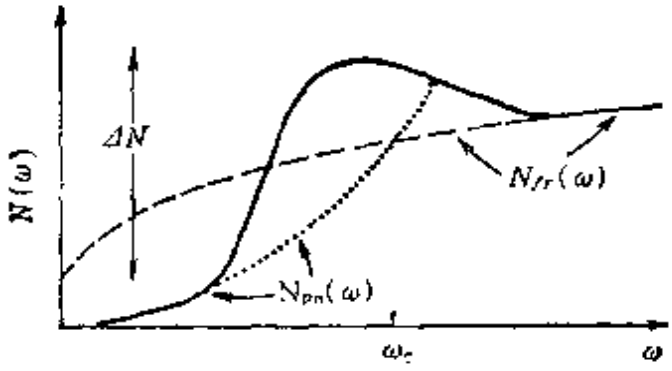


图 3.2.3 声子-分形子态密度的渡越

Lam 等对二维点渗流集团[58]和 Liu[49]对 Sierpinski 镂垫块利用递推方法计算态密度，证实了声子到分形子的渡越.

由子如图 3.2.1(d)所示的二维 DLA 集团十分容易用计算机获得，而且其分维可根据选定的生长几率来改变，故探讨 DLA 上的振动性质有一定意义. 数值计算表明分形子模式的存在，当 D 在 1.67—1.91 范围时，$\bar{d} \approx 1.20 \sim 1.30$[59].

3.2.3 互作用和局域化

作为分形子概念的发展，Alexander 等[60,61]指出，这种高频局域量子振动将由于被局域电子态的发射与吸收而导致弛豫，弛豫率用几率密度来计算. 在分形网络上，传统的电子-晶格互作用将被严重地修正. 可以区分两种情况，局域电子-单分形子互作用和局域电子-双分形子互作用. 为此，我们必须明确考虑波函数的空间范围，有必要引入超局域指数(也有称之为第四个维数)d_ϕ，用以决定局域分形子波函数的范围.

电子-分形子的互作用甚至被推广用来讨论氧化物超导体中的高临界温度[62]. 至少某些超导系统存在渗流特征，给这种解释一定依据. 究竟分形子在复合和非均匀材料的超导电性中扮演何等角色值得探讨.

作为分形子概念的另一个发展，Alexander 等又考虑了声子和分形子的互作用[63].这种互作用导致以下两种过程和逆过程：两个声子组合成一个分形子，一个声子和一个分形子组合成另一个

分形子. 前者对子无序固体热导率 $\varkappa$ 与温度关系的平台特征是重要的，而后者对子 $\varkappa$ 在平台区以上线性温度关系有决定作用.

非常有意义的是注意到振动模的几何局域化(分形子激发)和来自无规散射的 Anderson 局域化(局域化声子)之间的异同. 分形结构的空间分布是非常不均匀的，因此其局域振动模-分形子完全不同于来自 Anderson 局域化的振动态[64]. 所有声子的 Anderson 局域化处理，是作为一种弱散射现象，其态密度是不变的，存在 Anderson 局域化边 ω_l，而分形子边是渡越频率 ω_c. 一种数量相对大小的估计是 $\omega_l/\omega_c \simeq (1/2\pi)^{1/2}$[65].

在 Anderson 局域化边附近，有三个长度尺度，波长 λ，散射长度 λ_s 和局域长度 λ_l，三者是不同的，$\lambda \ll \lambda_s \ll \lambda_l$. 而在分形子边附近，可以认为所有频率 ω 都有 $\lambda_l \approx \lambda$，因此总满足 Ioffe-Regel 极限.

现在我们来看弛豫时间的分布[65,66]. 在充分均匀的区域，声子态可以用波长 λ 和频率 $\omega = c/\lambda$ 的平面波描述. 存在弱无序时，纯净的平面波将通过弹性散射为其他波而随时间衰减. 可以利用黄金规则来推导生存时间

$$1/\tau(\omega) = N(\omega)|V|^2, \tag{3.2.14}$$

V 是从初始平面波转变为同频率其它态的矩阵元. 利用微扰 Hamilton量 $\frac{1}{2}\sum_{ij} k_{ij}(\phi_i - \phi_j)^2$，$\phi_i$ 是第 i 个原子的位移，k_{ij} 是耦合常数，可以推出无序导致的弱散射相应的生存时间

$$1/\tau(\omega) \propto \omega^2 N_{ph}(\omega)$$
$$\propto \omega^{d+1}\omega_c^{-d} = \omega\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^d, \tag{3.2.15}$$

这就是 Rayleigh 定律. 利用标准的标度形式 (3.2.3) 可以写出

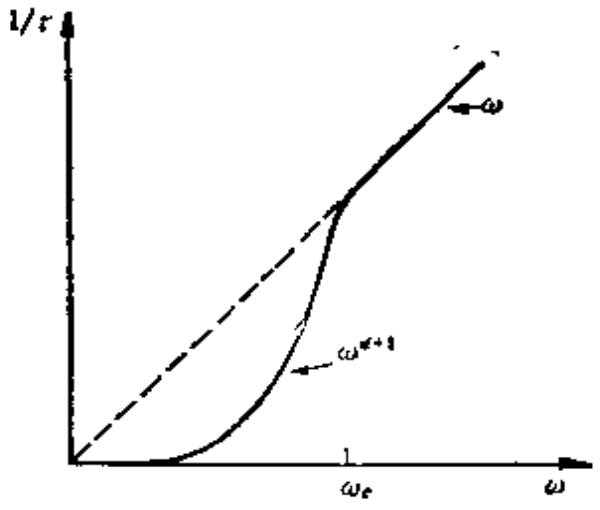


图 3.2.4 弛豫时间和频率的关系简图 从 Rayleigh 散射到 Ioffe-Regel 标为的渡越

$$1/\tau(\omega)=\omega f_\tau(\omega/\omega_c), \tag{3.2.16}$$

然后外插到分形子区，要求 $f_\tau(\omega/\omega_c)$成为常数，就有

$$1/\tau(\omega)\sim\omega. \tag{3.2.17}$$

这等价于局域化的 Ioffe-Regel 定则，因为波长 λ 和平均自由程即散射长度 $\lambda_s=c\tau$ 同一量级. 结合式(3.2.15) 和 (3.2.17) 可获得图 3.2.4 所示的弛豫时间随频率的分布. 如果分形子模式由于某个尺度以内的结构涨落而衰变，则所得的弛豫时间与频率关系与图 3.2.4 略有差别.

3.2.4 实验上的一些探讨

分形子激发有可能对许多物理性质发生影响. Alexander 等猜测，玻璃、非晶固体、环氧树脂和中子辐照石英等材料的反常热学性质可以采用声子-分形子渡越来描述[67]. 实际上，Kelham 和 Rosenberg 在环氧树脂的研究中已经注意到，比热峰要求振动态密度在某个频率附近有一跳跃[68]；更早些 Zaitlin 和 Anderson 从热导率测量的分析中注意到热激发平均自由程的陡峭跌落[69]，这两者正可理解为发生渡越过程的结果. 对用乙二胺进行硬化处理的环氧树脂在 2—110K 温区进行热导率 κ 的测量结果证实，在液氦温度附近存在平台，在此温度以上相当大范围 κ 有一附加线性项[70]，这些事实符合 Alexander 等所提出声子助分形子跳跃模型的理论预言[63].

非晶材料在某些标度范围可以看作分形，有助于说明晶体和非晶材料在低温热学性质上的差别[71]. 也有人对此持怀疑态度[72]，因为无序固体的质量分布有可能在越过原子距离之后就变得是均匀的. 但是

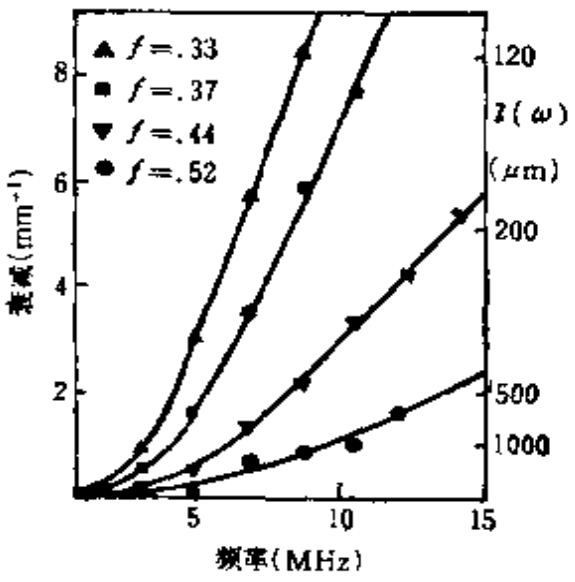


图 3.2.5 纵超声波在粒子线度为 5μm 的烧结物上的衰减与频率关系

不能忽略另一种可能性，就是分形性质来源于化学键合网络，而不是简单地按照质量分布. 这等于说悬挂键的贡献可以忽略.

分形子激发的标度分析和理论预言尽管十分优美，但实验检验并不容易. 以往在非晶材料低温比热和热导率的主要特征上已有一些间接的证据，支持分形子描述. 但热学性质只是一种平均过程，不足以确证分形子的存在，于是人们转而寻找其它途径.

首先来看超声衰减研究. 在烧结铜粉末构成的三维渗流系统上进行的超声衰减实验[73]显示出当波长接近于渗流关联长度时衰减快速上升，符合从扩展声子激发到局域分形子激发的理论预言. 线度为5 μm粉末烧结物的超声衰减与频率关系示于图 3.2.5. f 是体积分量，直接与静态弹性分量有关. 数据都显示出超声衰减随频率的迅速增长，而且样品体积占据分量越低出现衰减显著增长的频率也越低. 观察到的衰减远大于大块铜中的衰减，说明衰减不是来自金属中通常的衰减机制. 这种实验上观察到的非常大的衰减应该对应于烧结物形成的渗流结构在靠近渗流关联长度时振动模从扩展到局域的转变. 详细的分析证实，图 3.2.5 的实验结果与理论相符

多孔材料中波传播的测量可以确认声子区的边缘，但不能超出渡越区，因为分形子是不传播的. 分形子的信息可以从观察它们散射一束光或中子而得. 熔融硅石的低能中子散射实验发现，振动态密度到某个频率处有跃变[74]. 更明确的证据来自在环氧树脂上进行中子非弹性测量而得的振动态密度[75]，见图 3.2.6. 其主要特征与图 3.2.3 相一致.

在经过羟基化处理（即在 SiO_2 表面附着氢）的二氧化硅颗粒形成的烟粒聚集体上，进行冷中子非弹性非相干散射实验，第一次直接观察到分形子态密度[76,77]，反映出从 Debye 型谱 $N(\omega)\propto\omega^2$ 的显著偏离，见图 3.2.7，并可得出 $\tilde{d}=1.8$ 和 2.1. 这些都大于 4/3 的理论值. 应该指出的是，与前面提到的非晶材料不同，这种二氧化硅颗粒聚集体样品确实具有分形结构，其分维由小角中子散射确定[78]，$D=2.61\pm0.1$.

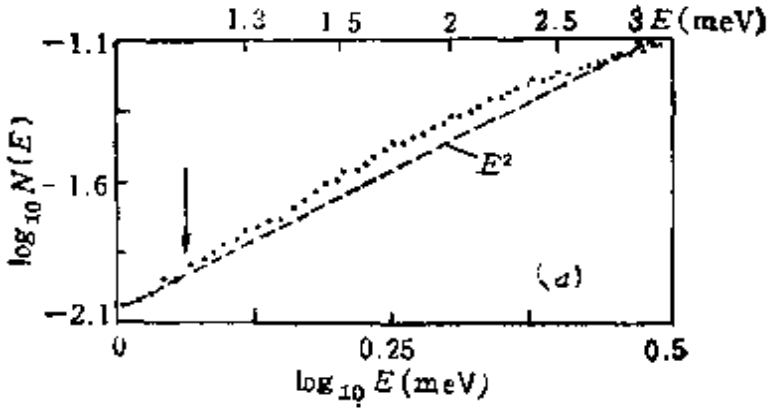


图 3.2.6 环氧树脂的振动态密度

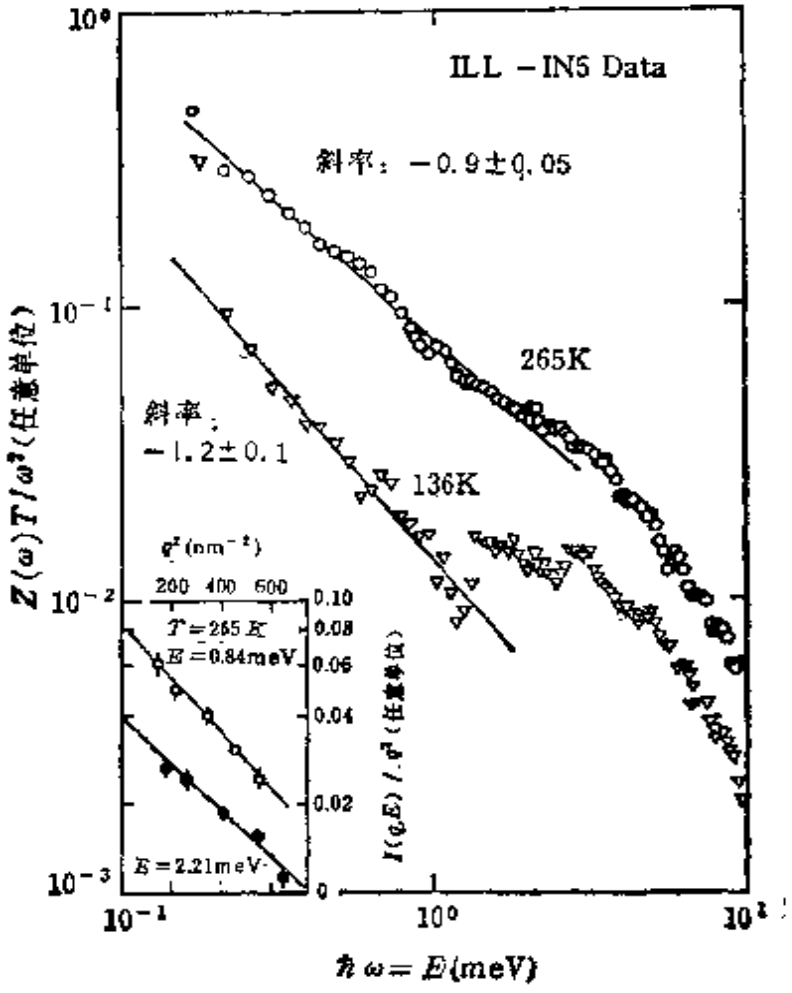


图 3.2.7 分形二氧化硅烟粒聚集体的态密度

由于是对数作图，$N(\omega) \propto \omega^{\rho}$，从斜率可求得 ρ

Fontana 等从快离子硼酸玻璃$(AgI)_x(Ag_2O\cdot nB_2O_3)_{1-x}$的低频非弹性光散射来确定声子-分形子渡越频率 ω_c[79]. 他们采用改变 AgI 浓度 x 的办法, 以分形特征长度来对 ω_c 标度进行研究, 由此得到扩散系数标度指数 $\theta=2\pm0.3$ 和谱维 $\bar{d}=1.66$. 这里测得的振动态密度在 ω_c 的邻域没有峰值, 在声子-分形子之间只发生平滑的渡越. 这与图 3.2.3 不符, 但与 700×700 的点阵上的二维渗流集团上振动频谱的计算机数值研究相一致[80]. 数值研究确定分形子态密度比例于 $\omega^{1/3}$, 也就是谱维 $\bar{d}=4/3$, 这与理论估计值一致. 分形网络上声子-分形子渡越区的态密度行为仍然是一个值得研究的问题[81].

3.2.5 硅气凝胶上的确证

上述的一些实验结果, 虽可为分形子激发提供一定的佐证, 但问题在于对实验所作的诠释多基于假定玻璃或无序聚合物等无序材料之中存在着分形结构, 而这一点却并不都能由独立的实验加以证实. 近年来 Courtens 等致力于研究分形结构业已清楚表征了的材料硅气凝胶(silica aerogel)之动力学行为, 通过一系列光的非弹性散射谱的细致工作, 从而确证了分形子的存在[82~90].

我们已经知道, 实际存在的分形都有上下限, 其上限是关联长度 ξ, 而下限是粒子尺寸 a. 在粒子尺寸 a 和关联长度 ξ 之间的中间长度 λ, $a<\lambda<\xi$, 材料表现分形结构. 相对应, 分形子存在的频率范围也有上下界. 下界 ω_c 对应于 ξ, 而上界 ω_c' 对应于 a. 也就是说, 呈现分形结构的材料将存在三个不同的振动区. 波长 $\lambda>\xi$ 的波是弱局域化的声学声子, 其频率 $\omega\propto\lambda^{-1}$, 散射强度 $\propto\omega^4$; 增加频率, 散射长度接近 λ, 是强局域化区, 发生第一次频率渡越, 出现新的激发, 称之为分形子, 服从不同的色散关系 $\omega\propto\lambda^{-D/\bar{d}}$, 分形子态密度满足 $N(\omega)\propto\omega^{\bar{d}-1}$; 当频率进一步增加, 在 ω_c 处发生第二次渡越, 这时分形子色散关系的长度 λ 等于 a. 要在不同试样上来检测分形子的色散关系以及不同振动区的渡越行为, 就需要能够制备一系列分维值 D 相同, 而宏观密度值 $\rho_f(L\geqslant\xi)$ 各异的试样, 而

且其结构是交互自相似的. 换言之,其"局域"密度 $\rho(L)$ 应满足标度关系

$$\rho/\rho_b=(L/b)^{D-d}, \tag{3.2.18}$$

这里的 ρ_b 为 $L\leqslant b$ 时粒子的平均密度,亦即要求所有试样的 $\rho_b b^{d-D}$ 值相同. 对多孔硅气凝胶的分形结构进行的小角中子散射研究[82]发现,其分形性质与制备方法密切相关,而且满足式(3.2.18)规定的交互自相似关系,参看图 3.2.8. 根据实验结果和散射强度理论公式的比较,可以求得在中性条件下制备的样品的分维 $D\approx 2.40\pm0.03$,而在使用催化剂条件下制备的样品的分维大约在 1.8 左右. 下面的讨论集中于中性条件制备的材料.

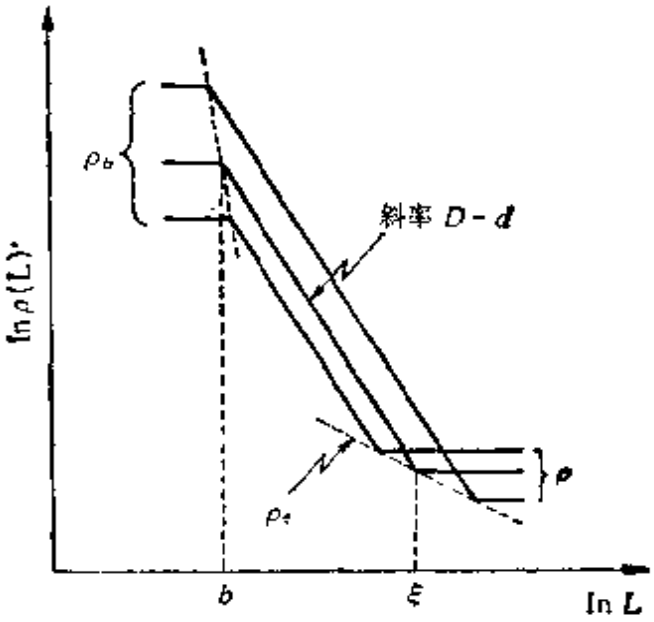


图 3.2.8 交互自相似关系的示意图

$\rho(L)$ 为"局域"密度

小角中子散射实验结果告诉我们,样品的关联长度 ξ 值在 3—50 nm 之间. 这也就提醒我们使用 Brillouin 散射来研究声子-分形子渡越最为合适[87]. 我们期望,在散射波矢 $q<1/\xi$ 时,应存在明确的长波长声子,而在大 q 值时可观察到分形子. Brillouin 散射谱提供了多孔的硅气凝胶在 GHz 范围长波长声子到分形子渡越的明确证据. 从实验结果可以推出声速和声子-分形子渡越频率,并发现它们与材料密度有关,从标度关系可决定分维 D 和谱维 $\bar{d}$,其分维值与小角中子散射结果一致.

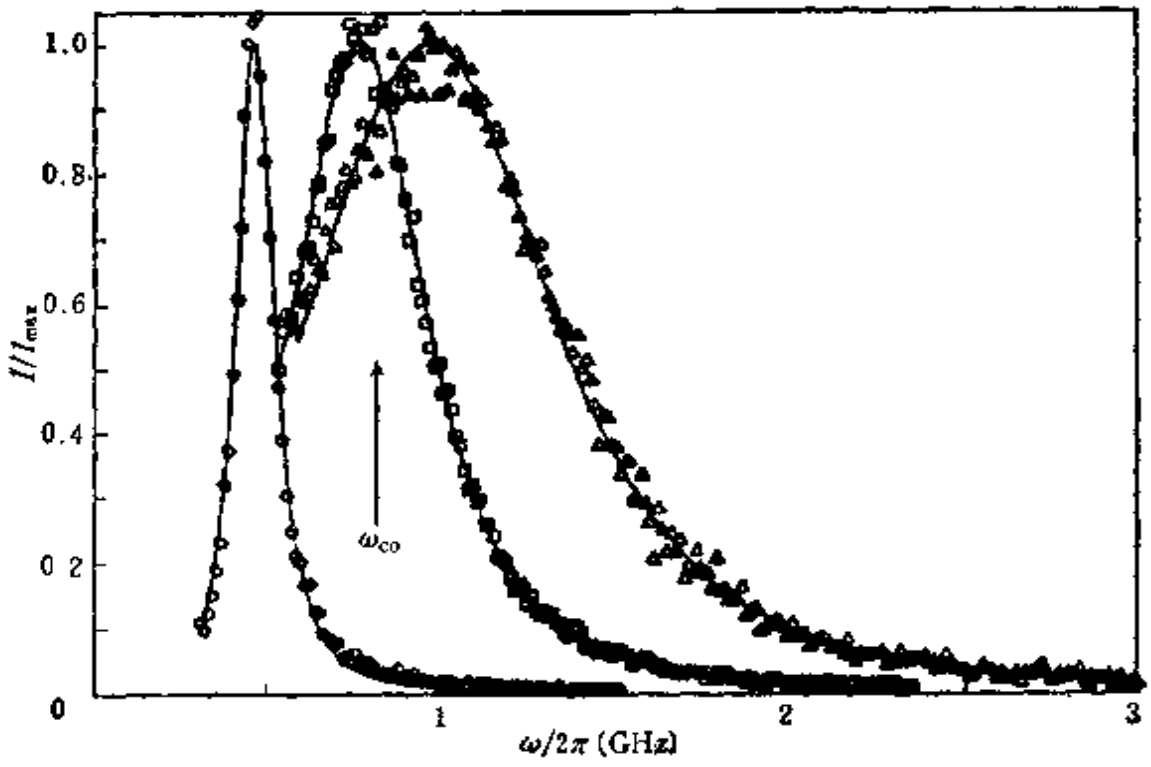


图 3.2.9 硅气凝胶样品的 Brillouin 散射谱

图 3.2.9 反映了在较轻样品上三个不同散射角 θ 所得到的典型的光谱[88]，相应的散射矢量由 $q=(4\pi/\lambda)n\sin(\theta/2)$ 确定，n 是衍射指数，λ 是激光波长. 左边那条曲线是小 q 值时情况，可以观察到一个明确的声子峰；右边那条曲线是大 q 值情况，谱十分宽；中间那条曲线介于中间情况，处于渡越过程附近.

下面对于谱线线型进行分析. 结构因子 $S(q,\omega)$ 的 Green 函数处理预言了线型 $I(q,\omega)=(k_BT/h\omega)S(q,\omega)$[71]，其详细形式为

$$I(q,\omega)=A\frac{c^2q^2}{\omega^2}\cdot\frac{\Gamma}{(\omega^2+\Gamma^2-c^2q^2)^2+4\Gamma^2c^2q^2}, \tag{3.2.19}$$

其中 A 是与 ω 无关的常数，$c(\omega)$ 和 $\Gamma(\omega)$ 分别是与频率有关的速度和弹性散射宽度. 假定渡越由弹性关联长度 ξ_{ac} 标志，发生在频率 $\omega_c=c_0q_c$，其中 $c_0=c(0)$ 和 $q_c=1/\xi_{ac}$. 极端情况的 c 和 Γ 是已知的，如 $q\ll q_c$ 时，$c(\omega)=c(0)=c_0$，和 $\Gamma(\omega)\propto\omega^4$；而在 $q\gg q_c$ 是分形子区，$c\propto\omega^z$，和 $\Gamma\propto\omega$，$z=(D-\bar{d})/D$. 然而渡越区的解析形

式尚不为人所知，人们采用如下的表式来作试探

$$c(\omega)=c_0\left[1+\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^m\right]^{z/m}, \tag{3.2.20}$$

$$\Gamma(\omega)=\frac{\omega^4}{\omega_c^4}\cdot\frac{1}{\left[1+\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^m\right]^{5/m}}, \tag{3.2.21}$$

m 是标志渡越尖锐性的指数.

为检验式(3.2.19～21)的实用性，Courtens 等进行了数据拟合，发现所有的光谱实验结果可以采用 $m=2$ 和 $z=0.47$ 很好地拟合，对于九个样品，可以证明，其 ω_c 和 c_0 的常数性是明确的，而 Γ 的渐近值，预言了 $I\propto\omega^{-4}$ 的关系. 在轻样品的背散射谱的高频区域果真观测到了这一行为，如图 3.2.10 所示.

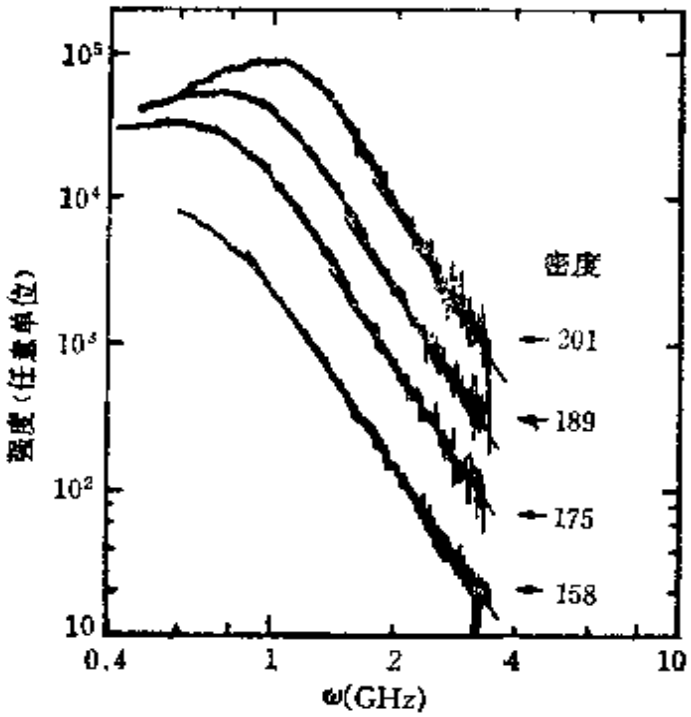


图 **3.2.10** 轻样品的背散射 Brillouin 谱

每一曲线的高频部分与分形子的渐近关系 $I\sim\omega^{-4}$ 相比较，密度单位为 kgm^{-3}

我们还可以从如图 3.2.11 所示的 ω_c 和 c_0 与密度的标度关系来求出 D 和 $\bar{d}$[82]，结果发现 $D_{sc}=2.46\pm0.03$，和小角中子散射的结果很接近；而 $\bar{d}=1.25\pm0.10$，接近于 Alexander 和 Orbach 的预期值 4/3. 根据分形子区的色射关系，可以估计 ω_c'. 对于中性

条件制备的样品，$a\approx0.5\,\mathrm{nm}$，可推出 $\omega_c'\approx20\,\mathrm{cm}^{-1}$. 此后，系统不再是自相似的，其振动谱将由组成粒子的体模和表面模决定. 可以期望，Raman 散射谱上将反映振动模的这第二次渡越[90]. 事实上，Raman 散射结果第一次同时确证两种渡越过程的存在，以及在硅气凝胶上很好发展的中间分形子区.

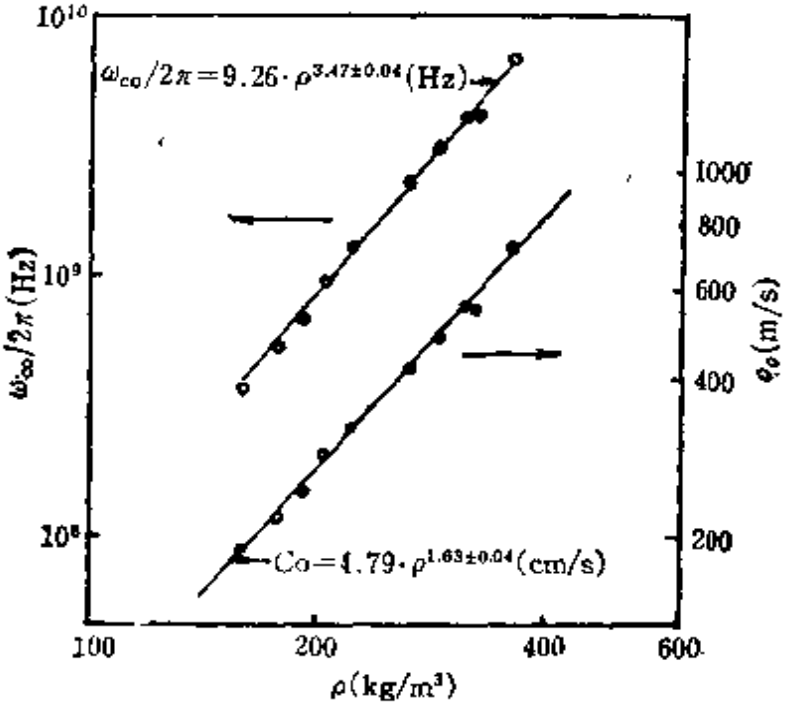


图 3.2.11 渡越频率 ω_c 和零频声速 c_0 与密度 ρ 的关系图

根据理论导出的 Raman 散射强度的公式（文献 [91] 给出另一种形式），可以求得

$$I(\omega)/n(\omega)\propto\omega^{-2(1-\bar{d}d\phi/D)}\propto\omega^{-2(\bar{d}-1)}. \qquad (3.2.22)$$

实验结果示于图 4.2.13. 图上四个曲线以 Raman 系数和频率的对数作图，可以看到显著的线性区. 样品越轻，线性区在低频段延伸得越长. 这种线性区对应于分形子区，而其两端对应于渡越频率 ω_c 和 ω_c'. 图 3.2.12 斜率的平均值约为 -0.36. 利用式 (3.2.21) 及文献 [88] Brillouin 测量给出的 D 和 $\bar{d}$，可得 $d_\phi\simeq1.60$. 从图上我们也可直接得到 $\bar{d}=1.18$，与 Brillouin 谱测量一致.

后来，中子和 Raman 散射实验证实，硅气凝胶在分形子区还存在对应于扭曲和伸展产生的不同弹性区的渡越[92].

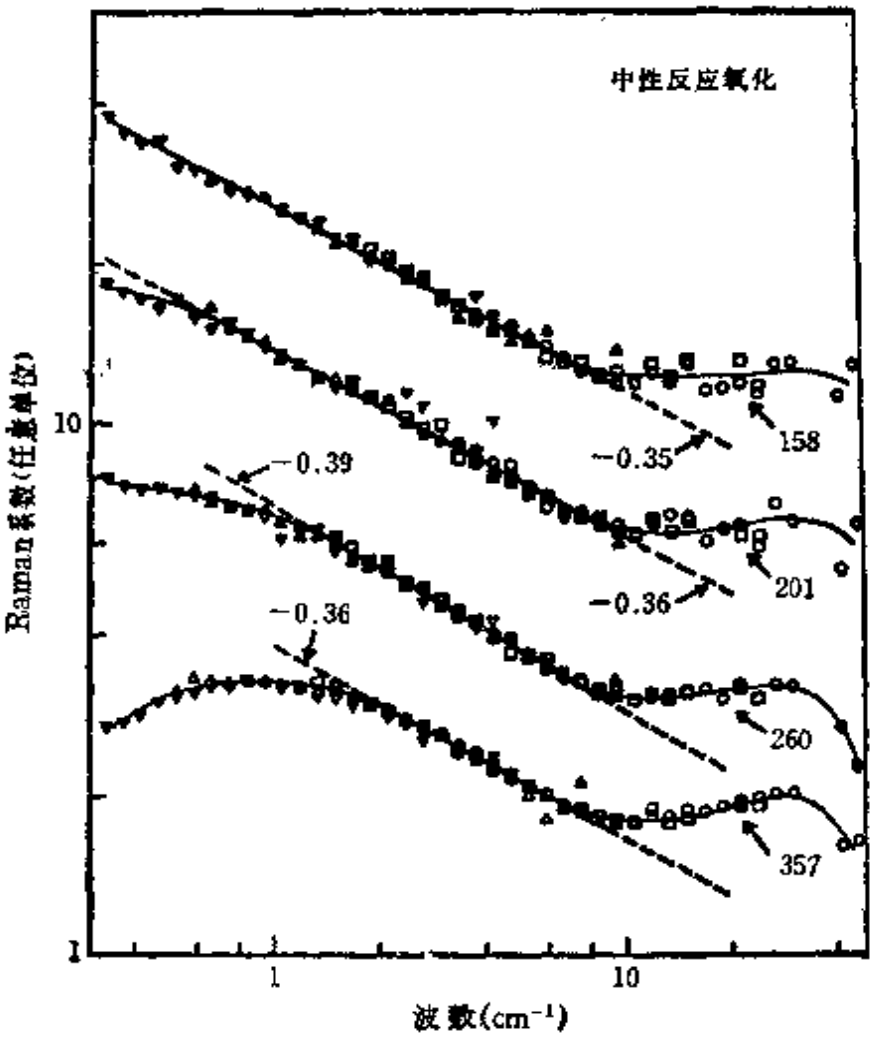


图 3.2.12 四个不同密度的样品在 Raman 谱上表现出两次分形子频率的渡越

人们也研究了在使用催化剂条件下制备的硅气凝胶样品上的振动激发. 中子非弹性散射测量可直接确认声子-分形子渡越. 但不一定能得到图 3.2.3 上反映渡越区态密度的峰值[93]. Sleator 等制备了密度分别为 0.145、0.190 和 0.275 g/cm³ 的样品, 并在温度 20K 以下进行了低温比热和热导率测量[94]. 通过对实验数据的分析, 他们认为, 在渡越频率 ω_0 处出现了态密度的突然增加, 而且还指出, 中性条件下制备的样品有希望得到同样结果.

3.2.6 自旋分形子及其他

前面讨论分形结构的动力学性质集中于点阵振动, 但自旋网

络上的自旋波行为也引起人们的兴趣. 三维无规稀反铁磁体 $(Mn_pZn_{1-p})F_2$ 十分适合于研究自旋激发，其中磁性原子 Mn 随机地替代非磁性原子 Zn，使得系统联系于一个 bcc 点阵上的格点渗流问题. 实验是在 $T=5K$ 时对 $(Mn_{0.5}Zn_{0.5})F_2$ 单晶进行高分辨非弹性中子散射研究. 对于低能自旋波的测量覆盖整个 Brillouin 区，可以发现在小 q 和 ω 上非常明显的自旋波，而在高能量时激发又有局域特征. 实验数据证实，在反铁磁系统里存在着磁振子到分形子的渡越[95].

利用最大熵方法，对三维无规 Heisenberg 铁磁体上自旋波激发进行的理论研究证实，在渗流阈值附近也出现分形子激发，并存在磁振子-分形子的渡越，其谱维大约为 $\bar{d}\approx 1.52$[96].

涉及到维度性渡越，除已经讨论的动力学性质之外，人们还注意到，在三级 Sierpinski 镂垫列阵的超导细线网络上超导相界 $T_c(H)$ 表现出类似于声子-分形子渡越的均匀-非均匀转变特征[97]. 可以期望，在研究包含有限分形结构的大块材料的物理性质时，维度性渡越是一个有用的概念.

近年来复分形（multifractal）概念正越来越为人们重视[98,99]. 这时材料物理性质具有多标度性. 复分形理论有利于充分定量化地刻划复杂现象，故复分形性对分形结构动力学性质的影响将是一个有意义的问题.

3.3 准周期结构的能谱

准周期结构介于周期结构与无规结构之间. 一方面，它不像晶体那样具有严格的周期性；另一方面，也与通常的非晶体判然有别. 显著特点是原子位置仍然受到长程关联的制约而具有长程序[100~103].

3.3.1 从准周期函数到 Penrose 拼砌

在数学上早就有准周期函数，例如最简单的形式

$$f(x)=A_1\sin\frac{2\pi}{\lambda_1}x+A_2\sin\frac{2\pi}{\lambda_2}x, \qquad (3.3.1)$$

其中每一项都是周期函数，周期分别为 λ_1 及 λ_2. 如果 λ_1/λ_2 为一无理数，则 $f(x)$ 作为两项之和的周期等于无限大，这就是准周期函数. 它是近周期(almost periodic)函数

$$F(x)=\sum_n A_n\exp(2\pi ix/\lambda_n) \qquad (3.3.2)$$

的特例，$F(x)$ 中各个 λ_n 值两两之比为无理数.

从六十年代起，物理学家开始研究多种类型的无公度相[104,105]. 通常的无公度相指的是在基本晶格上附加有无公度的某种调制. 被调制的可以是原子的位移、组分或自旋的排列. 图 3.3.1 表示周期为 a 的基本晶格上附加了周期为 λ 的位移调制. 若 λ/a 为有理数，晶体即成为长周期（为 a 的整数倍）的超结构；若 λ/a 为无理数，那么就是无公度相. 这时沿调制方向的周期性丧失了. 调制可以是一维的，例如 Na_2CO_3、$NaNO_2$、TTF-TCNQ；也可以是二维的，如 $TaSe_2$、石英；甚至可以是三维的，如 $Fe_{1-x}O$. 在无公度相中，调制只对于基本晶格产生另一周期的“微扰”，基本晶格的衍射图样仍然保留，但在正常衍射斑点之间偏离有理分数处，出现卫星斑点. 由于衍射观测精确度不高，有时难以区分无公度调制与长周期公度近似. 要证实无公度相的存在，往往需要观测到卫星斑点位置随温度作连续变化的特征

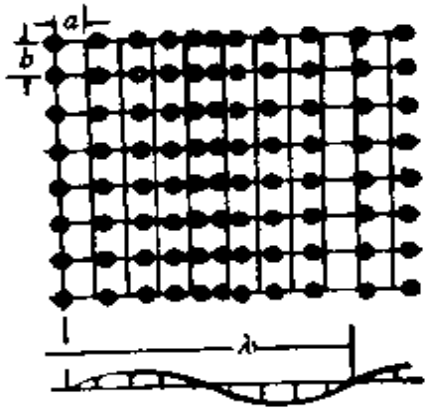


图 3.3.1 调制波长为 λ 的位移调制型无公度相

在无公度相受人注意的同时，数学家开始关注平面的非周期拼砌问题. 所谓拼砌，就是采用形状不同的基本拼块，无空隙、不重叠地布满平面. 1971 年 R. M. Robinson 将产生非周期的拼块数降为 6；1974 年 R. Penrose 进一步将拼块数压缩为 2. 于是，

这种采用两个不同拼块的非周期拼砌被称为Penrose拼砌[106].

Penrose拼砌的两个基本拼块可以用箭头(dart)和风筝(kite)，但为方便更多地是用"胖""瘦"两种菱形. 两者之间可以通过变换而等价. 图3.3.2(*a*)所示即为"胖""瘦"两种菱形拼块，在其周边已画上箭号，用以确定拼砌的匹配规则(matching rule). 而这两种拼块还具有自相似性，可以通过缩放规则(deflation and inflation rule)来获得形状相似而尺寸不同的拼块，参看图3.3.2(*b*). 利用这两个基本拼块可以构造出如图3.3.3表示的平面拼砌. 从图上可以看出，拼砌的局域结构是相似的，即具有局域同构性(local isomorphism)，还可以看出存在晶体学所禁止的五重取向序.

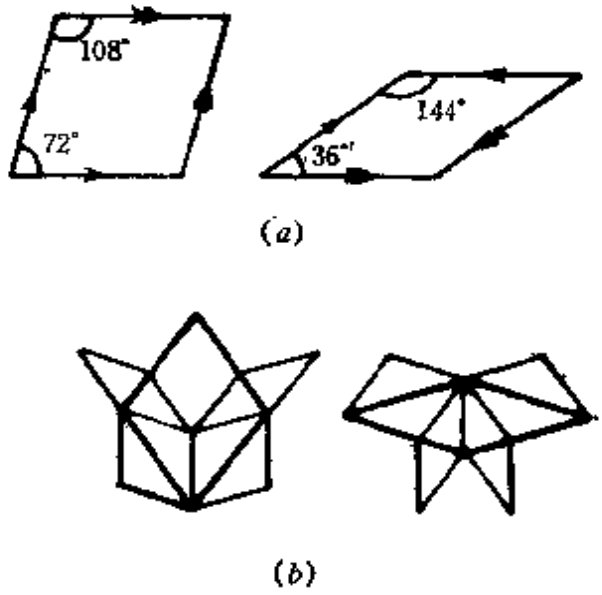


图3.3.2 Penrose拼块

(*a*) "胖""瘦"两种拼块及其匹配规则(由边界上的箭号标志)；(*b*)拼块的缩放规则(粗线表示原来的拼块)

de Bruijn对于Penrose拼砌进行了数学分析[107]，指出它具有准周期结构的特征，还与五重网栅建立对偶关系，并论证了图形中各个顶点对应于五维超立方周期结构在平面上的投影. 这些分析表明，Penrose拼砌可以推广为其它非晶体学对称轴次的拼砌图象，而且反映了高维周期结构与低维准周期结构之间的投影关系.

Mackay对Penrose拼砌曾进行光学衍射实验，获得了十重对称、斑点明锐的图样，证实了数学上已知的近周期函数仍具有δ函数式的Fourier变换，从而预示了准周期结构对建立更广义的晶体学可能具有重要意义[108].

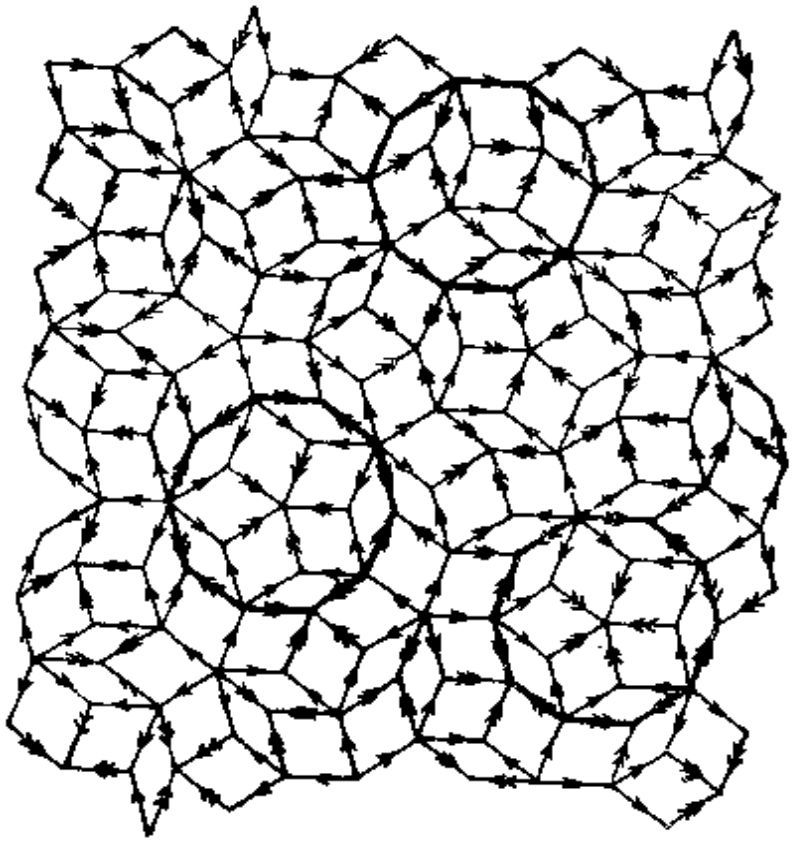


图 3.3.3 平面的 Penrose 拼砌
注意五重对称性，粗黑圈内包含有 5 个"胖"拼块和 5 个"瘦"拼块

3.3.2 准晶的发现

1984 年，Shechtman 等在急冷 Al-Mn 合金中获得了具有五重对称轴、斑点明锐的电子衍射图，定出其点群为 $m\bar{3}5$. 这与周期结构是不相容的[109]. Levine 和 Steinhardt 认为，这正是有非晶体学对称性的三维准周期结构，相当于 Penrose 拼砌的三维推广，可取名为准晶(quasicrystal)，作为准周期晶体的简称[110]. 他们证明，可以用两块菱面体进行非周期堆积来填满三维空间，其顶点形成二十面体准晶. 对无限和理想的简单准晶可以进行解析计算，求得衍射强度，其图样具有 Bragg 峰的自相似排列. 理论计算结果和 Al-Mn 合金的电子衍射图样非常一致. 郭可信等也独立地发现了五重对称性的电子衍射图和急冷 Ni-V 合金中的二十面体相准晶[111,112].

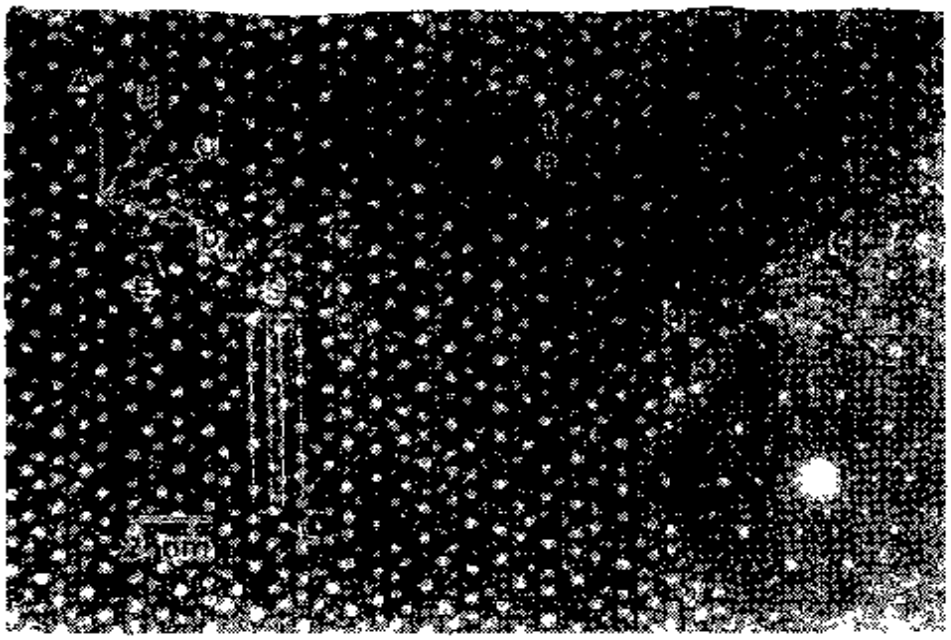


图3.3.4 Al-Mn(20*at*%)-Si 6*at*%)合金的高分辨率电镜象，
入射束平行于五重轴
右下角为电子衍射象

准晶的发现是近年来凝聚态物理学的一个重要突破，触发了这方面研究的热潮. 图3.3.4给出了Al-Mn-Si合金中二十面体相的高分辨率电子显微照片[3.13]，入射束平行于五重对称轴. 照片反映原子列阵的亮点按五个方向(从 A 到 E)作准周期排列，相互夹角为 $\pi/5$. 可以看出，沿某些方向的点列存在短长两种间隔 S 及 L, $S=0.24\,\mathrm{nm}$, $L=\tau S=0.4\,\mathrm{nm}$, $\tau=(1+\sqrt{5})/2$, 是黄金中值. 图象中还显示了自相似的五边形(p、q、r)与十边形(s, t). 右下角的电子衍射图明显具有十重对称性.

准晶是固态物质的一种新有序相，同时具有长程准周期平移序和晶体学上不允许的长程取向对称. 无公度晶体和准晶都具有准周期性，但两者是有区别的. 非晶体学取向对称不仅把准晶从周期和无公度晶体区别开来，并且对准周期性加以限制.

根据经典的对称性理论，不同取向对称轴之间存在着组合规律，对于可能的点群产生制约[3.14]. 在两个以上方向具有非晶体学对称轴的点群只可能是二十面体型的，235 或 $m35$; 只有一个方向有非晶体学对称轴的点群 Nmm 却可以有无限多个，即 N 可取任

意整数. 以上组合规律和近年来准晶研究的结果是吻合的. 三维准晶虽然在多种合金系中观察到,但都越不出二十面体相的范畴. Ishiwasa 等、Bendersky、冯国光等和郭可信等已经发现了多种对称轴的二维准晶[115~119] (沿高次轴方向是周期结构), 其中有八重[118]、十重[116,117]与十二重[115,119]. 当然不排除还可能有其它的类型.

从拼砌的观点来看,我们可以认为,周期晶体只有一种拼块,无序固体具有无限多种拼块, 介于两者之间可以有许多种有限拼块组成的结构. 目前只有两种拼块的 Penrose 拼砌产生的准晶结构十分引人注目. 除上面已经介绍的三维和二维准晶外,作为一维准晶的 Fibonacci 点阵倍受人们青睐.

Fibonacci 点阵可以采用二维平方点阵向一条斜线投影的方法来获得. 这种方法有利于进行 Fourier 变换,求出倒空间的衍射图样[120]. 如果利用匹配和缩放规则, 可以取 A、B 两种元素按递推关系 $R_{n+1}=\{R_n,\ R_{n-1}\}$ 和 $R_0=\{B\}$、$R_1=\{A\}$ 来获得 Fibonacci 点阵 $ABAABABA\cdots$.

作为非周期的二元有序结构还可以有其他构造规则, 如按照替代规则 $A\to AB$, $B\to BBB$ 形成的 Cantor 点阵, 以及按替代规则 $A\to AB$, $B\to BA$ 形成的 Thue-Morse 点阵. 这些点阵虽不是一维准晶,但由于特殊的有序结构也导致有意义的物理结果.而且 Thue-Morse 点阵可以看作无序结构和 Fibonacci 准晶的中间形态[121,122]. 最近引人注意的还有一类推广的 Fibonacci 点阵 (generalized Fibonacci lattice), 其替代规则是 $A\to A^mB^n$, $B\to A$, m, n 都是正整数[123~125].

与三维或二维的准晶不同, 一维准周期结构由于其结构简单而特别适合于制备人工材料. Merlin 等首先利用分子束外延方法将 GaAs 和 AlAs 以层状交叠形成 Fibonacci 超晶格[126]; 接着胡安等采用磁控管溅射技术、陈坤基等采用辉光放电汽相淀积技术分别制作了 Nb-Cu 和 a-Si:H/a-SiN$_x$:H 非晶态半导体的 Fibonacci 超晶格[127~129]. 两个基本的构造单元 A 及 B 分别

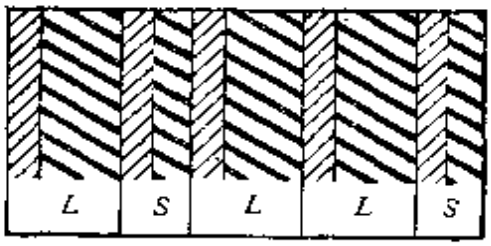


图 3.3.5 准周期超晶格的示意图
每一个 L 或 S 段中不同划线区域代表两种不同材料

包含这两层不同的材料. A 及 B 的宽度分别为 L 和 S, 两者之比为黄金中值 τ. A及 B 按照 Fibonacci序列进行排列, 形成准周期半导体超晶格或金属超晶格, 参看图 3.3.5.

3.3.3 Fibonacci 点阵上的电子和声子

过去几年, 准晶的研究工作较多地集中在原子模型、结构特征和对称性等方面, 物理性质的研究尚处在初始阶段. 如同前两节那样, 这里我们所关心的一个带根本性的物理问题, 即在准周期结构中波的传播与局域化, 这就涉及到能谱的研究.

众所周知, 材料的有序度对物理性质有显著影响. 譬如, 一维晶体的所有本征态都是扩展的, 而一维无序材料的所有本征态都是局域的; 三维晶体的本征态也是扩展的, 但三维无序固体中既存在扩展态, 也存在局域态. 由于准晶既没有晶体的平移序, 又没有真正无序系统的无规性, 而具有介于晶体学和无规性之间的序, 故原来用于固体理论的许多传统方法必须重新考虑. 例如 Brillouin 区、Bloch 波等概念就不再适用. 一种抽象的办法是利用高维周期点阵来推广 Bloch 定理, 但这种方案的实际应用还没有完全解决好. 把 Landau 的唯象理论应用于准晶系统, 可以获得声子和相子(phason)两类低频激发, 以及缺陷和位错等基本概念[130~132]. 但要对物理性质进入深入的研究, 就必须采用微观模型. 由于理论和实验上都有相当的困难, 所以目前研究得比较详细一些的是一维准晶 Fibonacci 点阵. 下面的分析和讨论以 Fibonacci 点阵上电子和原子振动即声子的能谱为主, 也附带兼及其它.

由于 Fibonacci 序列是数学上一个古老而有趣的问题, 故作为非周期系统的实例, Fibonacci 点阵的电子结构问题早已受到注意[133,134], 并在三维准晶发现之后更引起人们的研究兴趣[135~140]. 同时, Fibonacci 点阵的声子问题[141] 和人工超晶格的性质也得到

广泛研究.

波在不存在严格周期性，但又保留着长程关联的一维Fibonacci序列上的传播，出现了既不同于一维晶体，又不同于一维无序结构的新特征. 考察平面波在用δ函数势排成的一维Fibonacci序列点阵上的透射和反射系数，就可以发现同样存在扩展和局域化的可能性[142]. 这样我们就看出，研究Fibonacci点阵上的电子系统时，由于结构的准周期性，问题就变得比较复杂. 因此，我们一开始只能考虑最为简单的情况，而把更为复杂些的因素，譬如电子-电子互作用的影响留待将来[143]. 于是，如同固体物理学中的传统办法，我们采用单电子的紧束缚近似，从而有两种模型，Schrödinger方程可统一写成

$$t_{n+1}\psi_{n+1}+t_n\psi_{n-1}+\varepsilon_n\psi_n=E\psi_n, \tag{3.3.3}$$

t_n描述格点$n-1$和n之间的转移积分，ε_n是坐位能量. 如果取ε_n为常数，而让t_n取t_L和t_S两个值，按Fibonacci点阵排列，就是转移模型(transfer model)[135,136]；如果取t_n为常数，而让ε_n取ε_A和ε_B两个值，也按Fibonacci点阵排列，就是在位模型(on-site model)[133,134,137,138]. 具体研究时，往往难以得到解析解，故经常采用转移矩阵技术[135,140]或者周期近似[136]来求得数值结果，还可以采用重正化群来分析能谱特征和波函数的标度性质[144,145].

处理Fibonacci点阵上电子和声子问题的一个令人兴奋的结果是，两者之间存在着对应关系. 这就给研究带来方便. 这里我们选择电子问题的转移模型来进行分析，这时ε_n是常数，可以取为零，于是有

$$t_{n+1}\psi_{n+1}+t_n\psi_{n-1}=E\psi_n, \tag{3.3.4}$$

ψ_n是n格点的波函数. 对于声子问题，如果势能写作$V=\frac{1}{2}\sum_n k_n(\psi_n-\psi_{n-1})^2$，则运动方程是

$$-\omega^2\psi_n=k_{n+1}\psi_{n+1}+k_n\psi_{n-1}-(k_{n+1}+k_n)\psi_n, \tag{3.3.5}$$

ψ_n表示第n个原子从平衡位置的位移，k_n取k_L和k_S两种弹性常数值，形成Fibonacci序列.

3.3.4 电子结构的理论结果

为数学处理方便可采用转移矩阵和重正化群方法，这时式(3.3.4)可以写成矩阵形式

$$\Psi_{n+1}=M(t_{n+1},\ t_n)\Psi_n, \tag{3.3.6}$$

Ψ_n 是列矢

$$\Psi_n=\begin{bmatrix}\psi_n\\ \psi_{n-1}\end{bmatrix}, \tag{3.3.7}$$

转移矩阵为

$$M(t_i,\ t_j)=\begin{pmatrix}E/t_i & -t_j/t_i\\ 1 & 0\end{pmatrix}. \tag{3.3.8}$$

进行简单的替代 $t_i\to k_i$，$E\to-\omega^2+k_i+k_j$，有

$$M(k_i,\ k_j)=-\begin{bmatrix}(-\omega^2+k_i+k_j)/k_i & -k_j/k_i\\ 1 & 0\end{bmatrix}. \tag{3.3.9}$$

这样电子问题就被转换成声子问题．于是解式(3.3.4)和(3.3.5)变成求矩阵乘积，$\Psi_{n+1}=M(n)\Psi_1$，而

$$M(n)=M(t_{n+1},\ t_n)M(t_n,\ t_{n-1})\cdots M(t_2,\ t_1). \tag{3.3.10}$$

Fibonacci 点阵允许一个特别有效的方法来达到计算目的．我们知道，Fibonacci 数可定义为 $F_{i+1}=F_{i-1}+F_i$，$F_0=F_1=1$．当 n 是 Fibonacci 数，$M(n)$ 可以递推地得到．定义 $M_i=M(F_i)$，于是

$$M_{i+1}=M_{i-1}M_i, \tag{3.3.11}$$

其中 $M_1=M(t_L,\ t_L)$，$M_2=M(t_L,\ t_B)M(t_B,\ t_L)$．对于 n 为一般值的转移矩阵由

$$M(n)=M_{i_k}\cdots M_{i_2}M_{i_1} \tag{3.3.12}$$

给出，而 $\quad n=F_{i_1}+F_{i_2}+\cdots+F_{i_k},\ i_1>i_2>\cdots>i_k.$

递推关系(3.3.11)定义了一个非线性动力学映射．若令 $x_i=\frac{1}{2}\mathrm{Tr}\{M_i\}$，可以得到

$$x_{i+1}=2x_ix_{i-1}-x_{i-2}, \tag{3.3.13}$$

还可以求出自相似能带结构的标度指数

$$\alpha=[1+4(1+I)^2]^{1/2}+2(1+I), \tag{3.3.14}$$

而

$$I=x_{l+1}^2+x_l^2+x_{l-1}^2-2x_{l+1}x_lx_{l-1}-1 \tag{3.3.15}$$

是运动常数. 电子和声子问题的差别在于表达式 I 的差别，它们分别为

$$I_{el}=\frac{1}{4}\left(\frac{t_S}{t_L}-\frac{t_L}{t_S}\right)^2 \tag{3.3.16}$$

和

$$I_{ph}=\frac{\omega^4}{4}\left(\frac{1}{k_S}-\frac{1}{k_L}\right)^2. \tag{3.3.17}$$

这样我们容易看出，在声子情况下 α 依赖于 ω，而电子情况下 α 与 E 无关，这导致能带结构上的定性差别. 数值结果见图 3.3.6. 在电子情况有均匀标度；在声子情况，ω 的低值处有宽的能带和窄的能隙，在 ω 取高值时，能带都非常窄. 还可以看出，电子和声子问题的能谱形成 Cantor 集合，能隙随 l 的增加是稠密分布的. l 趋于无限时，能带宽度之和(或者说 Lebesquo 测度)为零.

利用映射式(3.3.11)可以精确求出 $E=0$ 的电子波函数的模量与一维链上格点数 n 的关系. 见图 3.3.7，一系列峰值是 n 的

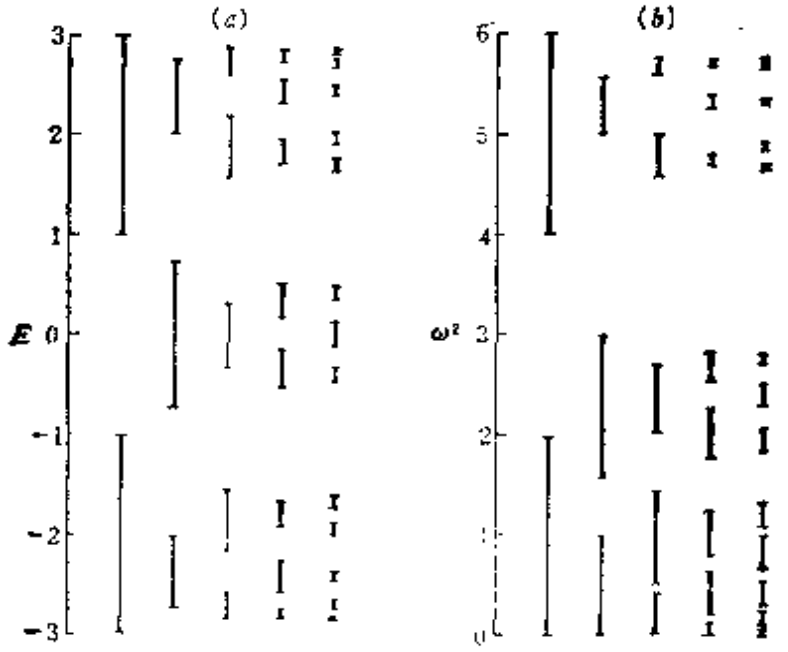


图 3.3.6 在 $l=2, 3, 4, 5$ 和 6 时，电子和声子的能带结构

(a) $t_L=0.1$ 和 $t_S=2.0$ 时电子情况；(b) $k_L=1.0$ 和 $k_S=2.0$ 时声子情况

幂律，波函数的自相似性十分明显. 对这些特殊能量值，波函数既不是扩展的，也不是局域的，而是临界的，虽然这里只求出特殊能量 $E=0$ 的精确波函数，但许多其它能量有相同的行为. 一个比较带有一般性的途径可采用复分形方法来分析，从方程(3.3.4)出发可以证明，其能谱具有绝对连续、奇异连续和点状三种，而对应的波函数是扩展的、临界的和局域的[146].

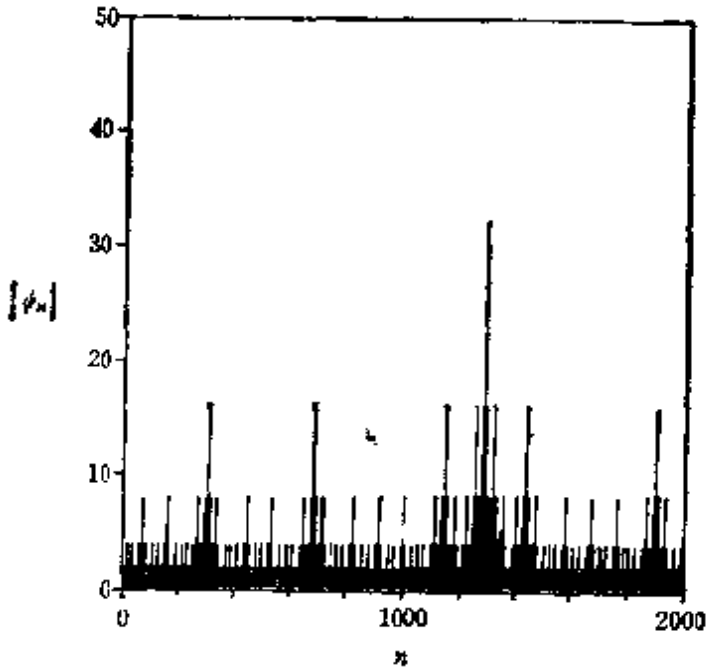


图 3.3.7 $E=0$ 时电子波函数的自相似结构
取 $E=t_S/t_L=2.0$

声子问题中的位移 ψ_n 与电子问题有一一对应关系，可以仿照讨论.

Fujita 等同样利用转移模型，采用周期边界条件计算至 $l=14$ 代所得电子能谱结构与图 3.3.6 相似[136]. 十分明显，在某一代总的能带结构由三个主要能带和两个能隙组成. 图 3.3.8 表示出 $l=12(F_{12}=233)$，$l=13(F_{13}=377)$ 和 $l=14(F_{14}=610)$ 时的积分态密度，能隙相应于这些曲线的平滑部分. 如果对坐标进行适当标度，曲线基本上是相同的，积分态密度是自相似的，形成魔梯. 能隙出现在 Fibonacci 数 F_l 及其组合处，意味着每个能带仅包含相应于 Fibonacci 数的本征态. 本征态的分支规则是：$F_l \to F_{l-2}+$

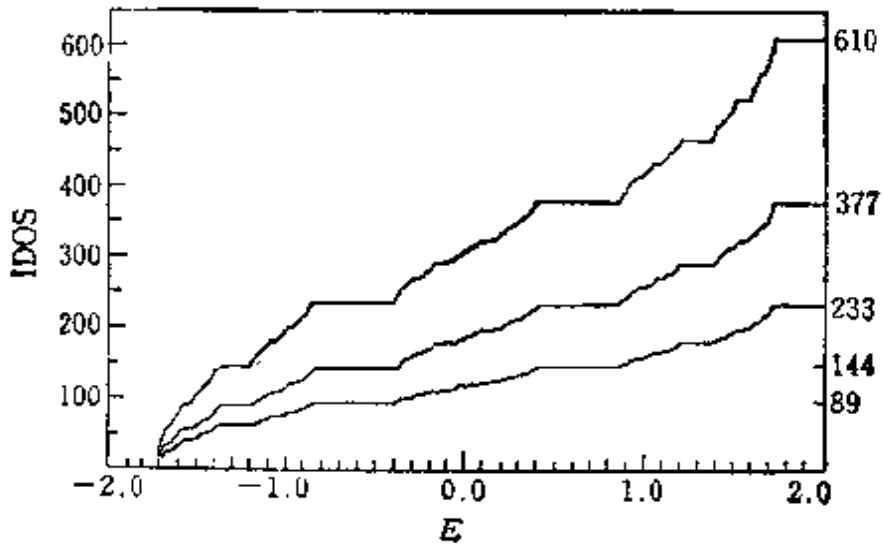


图 3.3.8 转移模型下 Fibonacci 点阵的积分电子态密度

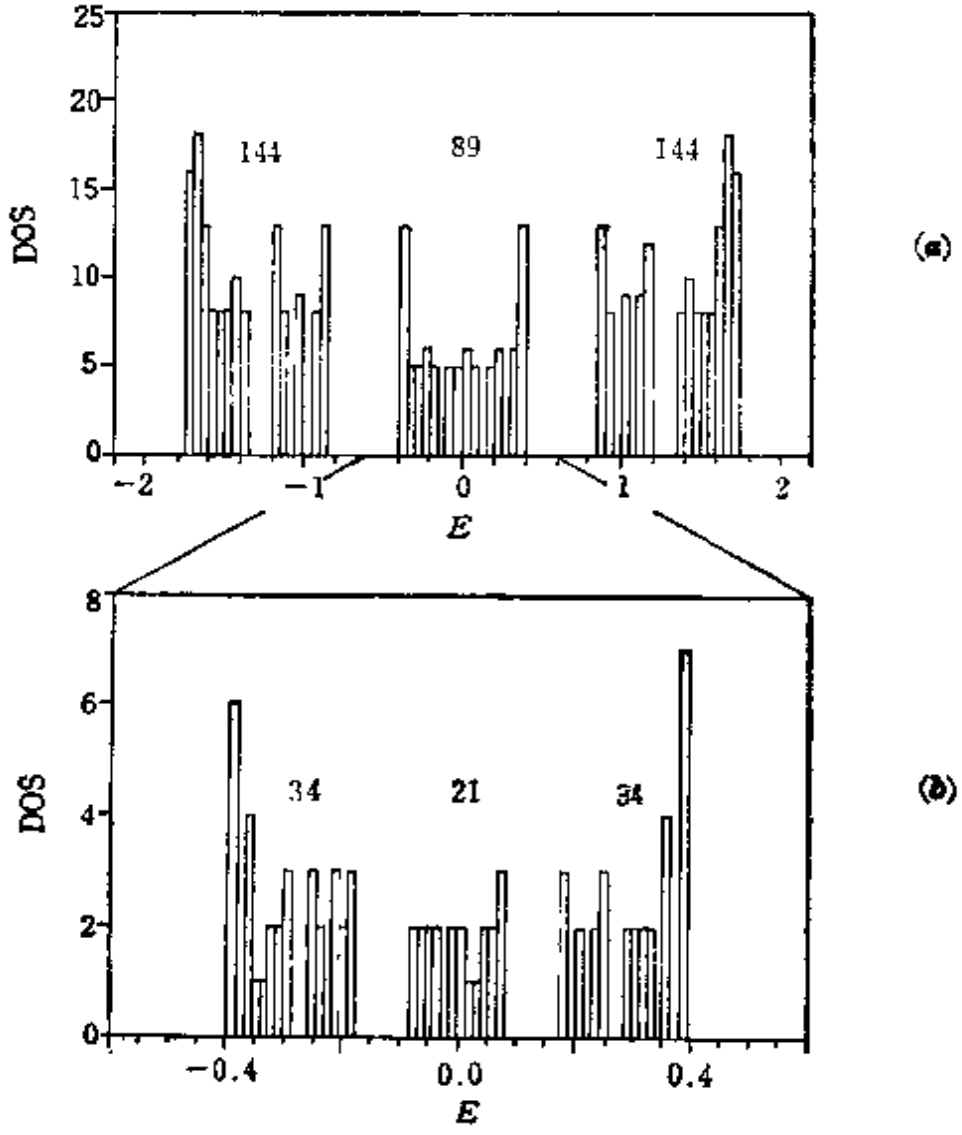


图 3.3.9 转移模型下 Fibonacci 点阵电子态密度的自相似性和分支规则

$F_{l-3}+F_{l-2}$. 譬如图 3.3.9(a)所示，$F_{13}=377$ 个本征态分为三个主要部分，即 $F_{11}=144$，$F_{10}=89$ 和 $F_{11}=144$ 个态；而每个能带又由三部分组成，如图 3.3.9(b)所示，F_{10} 个态又可包含 $F_8=34$，$F_7=21$ 和 $F_8=34$ 个态.

这种细分过程可以进行到相邻本征值间距可以与能隙相比较. 这时能带与能隙已不再能区分. 一般而言，系统的尺寸不影响态密度的自相似性. 由于 $F_{11}/F_{10}\approx F_8/F_7\approx\tau$，可以期望无限 Fibonacci 点阵，两个相邻能带的本征态数之比是 τ，每个能带有完全相同的递推关系.

利用在位模型所得到的能谱和波函数与转移模型有类似性质[138,134,140]. Kohmoto 等还讨论了 Cantor 集合型能谱的全局标度性质[137]. 不过刘有延等利用在位模型计算，发现电子能谱的全局结构有显著不同于转移模型的地方[138,139]. 他们在方程(3.3.3)中取 $t_n=t_{n+1}=-1$ 出发来考虑问题，用直接对角化方法和刚性边界条件，计算 $F_{12}=233$ 的 12 代 Fibonacci 序列的电子能谱. 他们的基本概念是，Fibonacci 序列用 A、B 两种原子排列，那么排列方式可以有 A、B、AA 三种组合形式. 这对于分析能谱的三子带谱系是有用的. 全局结构一开始分成四个子带，这是不同于转移模型的. 但细分下去，又出现三子带结构，其原因是一开始 AA 子带由于电子的量子力学效应而分裂为双子带的缘故. 声子谱的全局性质无论转移模型还是在位模型，结果相同，都是三子带结构. 它包括一个声学支和两个光学支. 两个光学支对应于两类相对振动 A 和 A 及 A 和 B.

容易看出，上面讨论的一维 Fibonacci 点阵与一个简单的无理数——黄金中值直接有关. 如果把点阵的构造规则作些改变，我们已在前面提到推广的 Fibonacci 点阵. 更进一步，只要构成一维链的两类元素之比是任何无理数，这时点阵就是准周期的. Iguchi 提出了采用标度变换构造任何准周期点阵的方法，并用转移矩阵进行讨论，证明在标度变换和迹映射下，由式(3.3.15)表示的运动不变量依然存在. 这对于进一步讨论这类广义的二元准周

期点阵的电子能谱和波函数是有关键作用的[147]. Green 函数方法为解析地研究一般形式的准周期结构提供了一个有效的途径. 利用这一方法可以求出许多一维准周期系统的态密度, 动力学结构因子以及电导率等[148].

3.3.5 一维人工准周期结构的实验研究

电子能谱的特征自然会影响到电子性质的测量. 人们曾研究过 Fibonacci 点阵上的电导率. Sokoloff 揭示了一种电导率的反常, 即当外场撤除后, 直流电流反常地按对数时间关系缓慢衰变到零[149]. Schneider 等也报道了反常电阻率[150]. 利用转移矩阵的方法可以求得作为 Fibonacci 点阵尺寸函数的对数平均电阻率[188], 可以看出各种本征态的不同行为. 扩展态的平均电阻率单调降低, 局域态的电阻率单调上升, 而居间态是既不增加也不降低, 具有一定振荡性. Green 函数方法曾经求得 Fibonacci 点阵在适当温度范围内电阻率与温度有幂律关系[151]. 利用电子的紧束缚近似和跳跃机制可以讨论一维准晶在各种频率电场驱动下的交流电导率[152]. 可以说, 有关一维准周期系统的电子输运性质, 理论上还未得到彻底的解决. 至今也不清楚上述性质是否可以在实验上得到直接验证. 不过由于电子和声子在波动方程上的对应性, 故探讨材料的声学性质来间接获得电学性质的特征也不失为一种合理的途径.

由于以自然形态出现的准晶结构复杂而且不完整, 故人工制作的一维准周期系统在理论和实验的比较研究上可以发挥有意义的作用. 特别是, 在材料制备上, 可通过控制外加条件来获得所需的一维超晶格的晶格间距, 从而使得声波或电磁波在其中的传播有较显著的匹配和耦合作用.

Fibonacci 超晶格声学性质的详细研究一般采用 Raman 散射[126~129,153~155], 可让纵声学(LA)声子沿[001]方向传播. 确定 LA 声子的问题特别有兴趣, 因为这可以映射到准周期 Schrödinger 方程的问题上去, 两者的联系可以在 LA 波动方程

$$-\omega^2\rho u=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(k\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right) \tag{3.3.18}$$

中用 $2m(E-V_i)/\hbar^2$ 来代替 $\rho_i\omega^2/k_i$. ρ_i 和 k_i 是给定层的密度和弹性常数值，ω 是 LA 声子频率，m 和 E 是运动于分段常数势场 V_i 中的粒子质量和能量. 方程(3.3.18)不过是方程(3.3.5)的连续形式.

LA 声子的 Raman 散射来源于光弹系数的调制. 在适当的频率范围，Raman 散射强度由下式给出

$$I(\omega)\propto\sum_j\delta(\omega-\omega_j)\left[\frac{n(\omega_j)+1}{\omega_j}\left|\int_{-\infty}^{\infty}e^{-iqz}p(z)\frac{\partial u_j(z)^2}{\partial z}\right|^2\right], \tag{3.3.19}$$

q 是光波矢，ω_j 是简正模频率，$p(z)$是局域光弹系数，$u_j(z)$是归一振幅，描述从第 j 个简正模平衡位置的局域位移. 因此，Raman 散射可同时给出频谱和结构方面的信息. 准周期性引起 LA 声子区的折叠效应，从而产生相对于周期超晶格的折叠模式双重 Raman 峰. 图 3.3.10 反映出 Nb-Cu Fibonacci 超晶格在声学区的 Raman 谱，所有折叠二重态峰标作(m, n)，二重态中心是非等间距的，是按照 τ 作为公比的几何级数，反映了 Fibonacci 点阵的自相似性[155].

上面讨论的是由材料如 GaAs-AlAs，Nb-Cu 和 a-Si:H/a-SiN_x:H 等组成的准周期超晶格上的热激发声子. 这种人工制备的超晶格的单元长度为几个到几十个 nm 的量级，相当于原子尺度超晶格的引伸.

对于这类超晶格的声学性质，实验上还可以利用 Brillouin 散射来测量表面波的速度而加以研究. 这时表面波速度的准周期调制主要依赖于表面波在两种基本单元中的速度差. 这种速度差不可忽视时，调制出现自相似特征，从而得到与 Raman 谱相似的结果[156].

朱永元、闵乃本等研究了另一类一维准周期结构的物理效应[157]. 如图 3.3.11 所示，由铁电晶体 $LiNbO_3$ 的一对正负电畴构

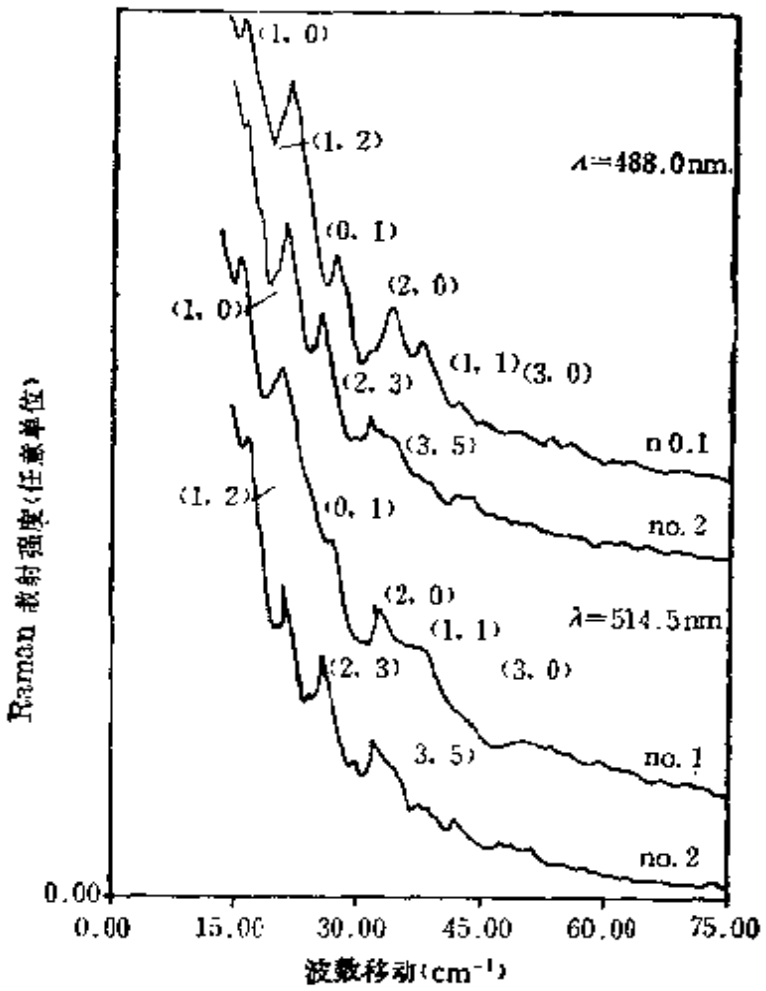


图 3.3.10 两个准周期 Nb Cu Fibonacci 超晶格在声学区的 Raman 谱
每个样品都用两个激光波长进行测量

成了 A、B 单元，单元长度是几个到几十个 μm，为高频超声波的波长的量级. 他们采用光刻技术在单晶表面制作电极间隔按 Fibonacci 序列排列的叉指换能器，利用交替指向的电场导致正负铁电畴，在畴界处对应于 δ 函数式的声源，因而问题就转化为按准周期排列的一系列 δ 函数式的平面声源所产生的声波谱.

当交变电压加在{0001}面上，沿 z 方向在超晶格内部激发起一个纵向平面波，服从波动方程

$$\partial^2 u/\partial z^2-(1/v^2)\partial^2 u/\partial t^2=(2h_{33}D_3/C_{33})\sum_j(-1)^j\delta(z-z_j), \tag{3.3.20}$$

这里 u 代表沿 z 方向粒子位移，v 是声速，h_{33}、C_{33} 和 D_3 分别代表压电系数、弹性系数和电位移的分量，$\{z_j\}$ 是铁电畴边界位置，也

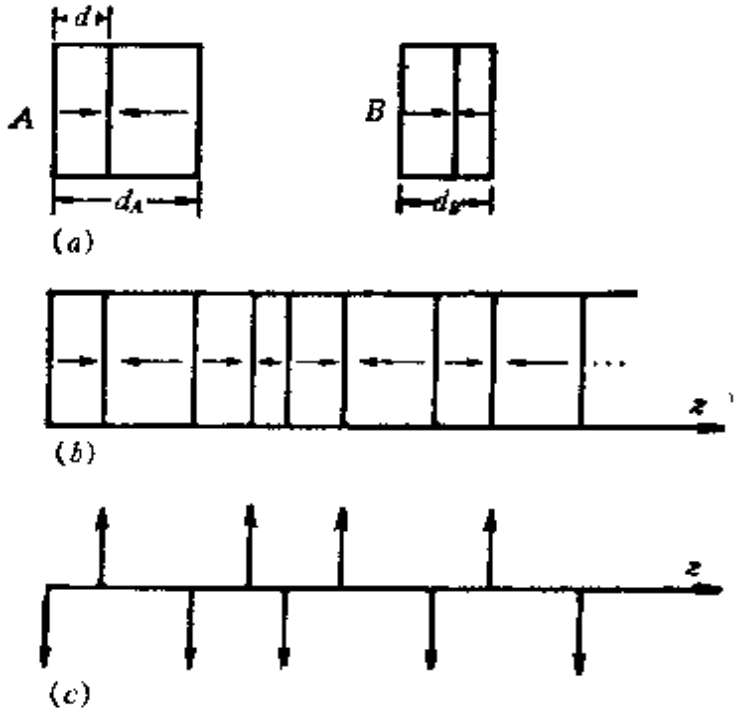


图 3.3.11 $LiNbO_3$ 晶体的 Fibonacci 声学超晶格

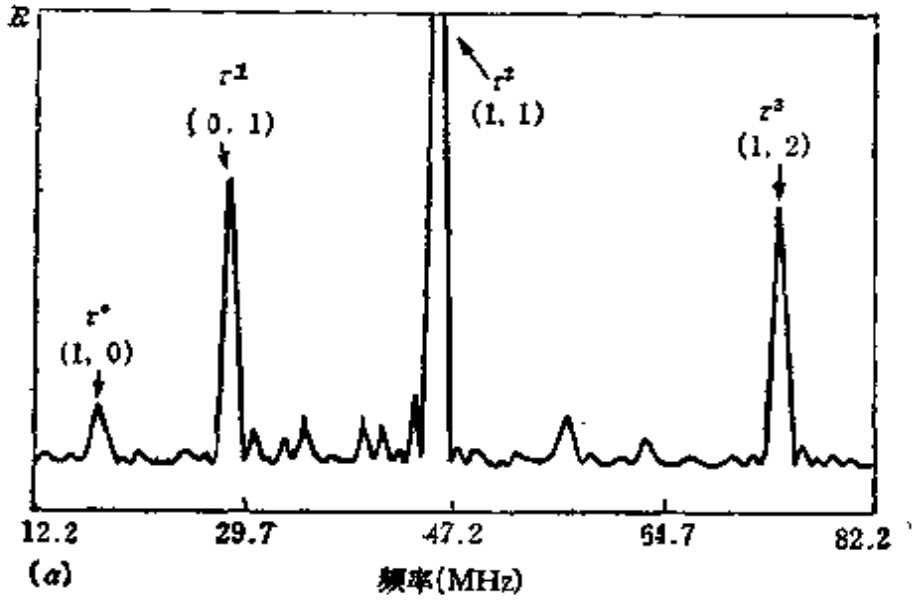
(*a*) Fibonacci 声学超晶格的构造单元 *A* 和 *B*，每个单元都有正负铁电畴；(*b*) Fibonacci 声学超晶格示意图；(*c*) 相应的 δ 函数式的声源

就是 δ 声源位置. 于是，可以利用脉冲响应模型(impulse response model)来得到 $LiNbO_3$ 晶体的 Fibonacci 声学超晶格的超声谱. 根据 Fourier 变换，无限列阵的超声谱为

$$H(k)\propto\sin(kd/2)\sum_{m,n}\sin X_{m,n}/X_{m,n})\delta(k-2\pi(m+n\tau)/D), \tag{3.3.21}$$

这里 $X_{m,n}=\pi\tau(m\tau-n)/(1+\tau^2)$，$D=\tau d_A+d_B$，$k$ 是波矢，m、n 是整数. 由此可以数值计算而求得超声谱的共振峰. 图 3.3.12 同时给出理论与实验结果，两者相当一致. 共振峰的出现是来自连续边界上超声波的相互干涉. 详细分析证明，共振峰稠密地以自相似方式填充倒空间. 可以说，自相似性是 Fibonacci 超晶格的共同特征. 他们还进一步探讨这一类具有准周期调制结构材料的非线性光学性质的问题[158].

Desideri 等同样采用压电 $LiNbO_3$ 晶体作为基板. 在其表面上按照 Fibonacci 序列用微光刻技术产生一千条长 2150 μm，宽



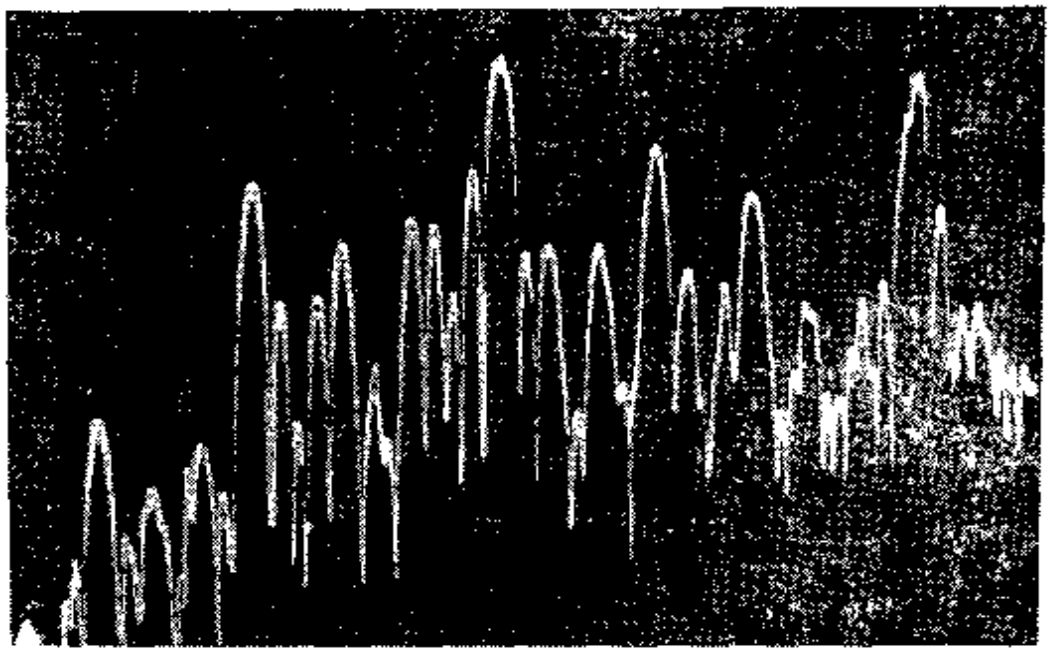


图 3.3.12 Fibonacci 声学超晶格的超声谱

(*a*) 理论计算结果，*R* 代表辐射阻力；(*b*) 实验测量结果

5 μm，深 0.3 μm 的刻槽，来进行表面声学波传播的频谱和固有模式的实验测量[159,160]。他们利用 Raman–Nath 效应对上述样品进行光学衍射实验，第一次清晰地探测到固有模式的空间结构，获得其它实验没有得到的信息。可以证明，这些模式反映出显著的标度律，系统处于局域化转变的临界区域。图 3.3.13 给出一维准晶表面声学波 (SAW) 反射系数作为在 153—193 MHz 范围内频率的函数，可以观察到特殊频率处反射系数的显著增加，相当于系

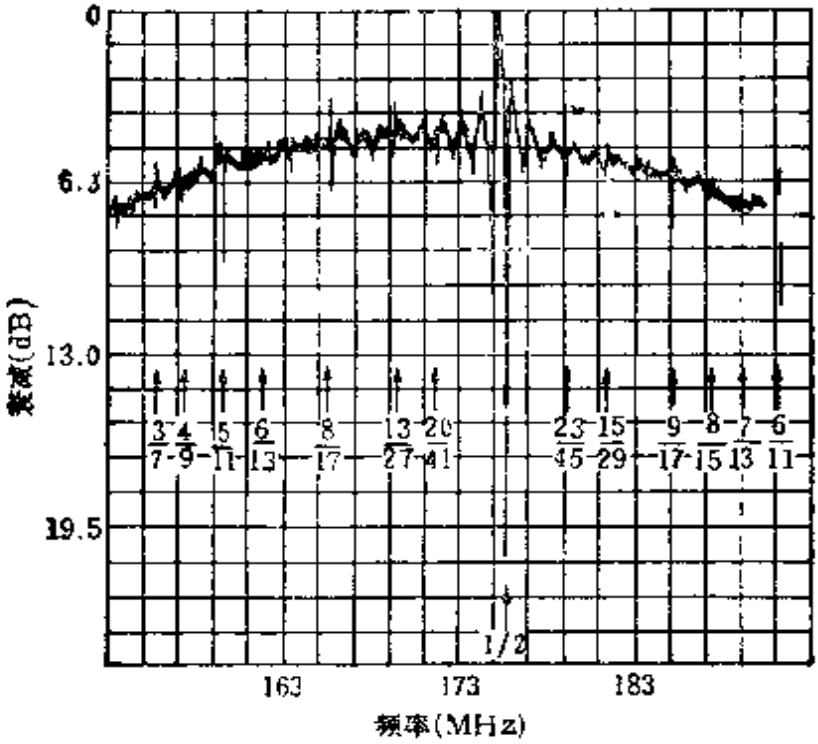


图 3.3.13 SAW 反射模量 R 作为频率 ω 的函数
每个峰对应于禁带

统最大的一个禁带(stop band).

我们已经知道，与周期晶体不同，一维准晶的能谱可能是绝对连续的、点状的或者是奇异连续的，具有 Cantor 函数特征；相应地，波函数可能是扩展的、局域的或者是临界的. 这些特征可以在人工准周期材料声学性质的研究中得到验证.

3.3.6 二维 Penrose 点阵的能谱

继一维准晶之后，人们继而研究二维和三维准晶. 但是一维系统的精确重正化过程目前还难以推广到二维和三维情况，故难以得到能谱的精确解，而只有采用有限点阵和数值研究来增进我们对这些系统的理解. 对于二维准晶原型的 Penrose 拼砌，我们知道存在两种不同的拼块选择. Odagaki 和 Ngygen 考虑风筝和箭头，其他人考虑"胖""瘦"两种菱形[161~170].

从热力学上来考虑，利用图 3.3.2(a)所示的"胖""瘦"两种菱形拼块，只有在零温时，才得到严格的 Penrose 点阵；而在高温时，

只能形成无规拼合的准晶[171~173]. 现在我们只关心前一种情形，这相当于考虑基态附近的激发性质.

注意到原子位置可以位于拼块的中心，这就是中心模型；或者位于拼块的顶点，而称为顶点模型. 仍旧采用紧束缚近似，考虑原子之间的电子跃迁，或者是振动问题，原子之间弹性连接. 紧束缚模型下，电子和声子问题运动方程之间的对应关系依然存在[163]. 电子问题的 Schrödinger 方程可以写作

$$E\psi_n = \varepsilon_n\psi_n + \sum_\delta t_{n,n+\delta}\psi_{n+\delta}. \tag{3.3.22}$$

而点阵振动的运动方程为

$$m_n\omega^2\psi_n = \sum_\delta k_{n,n+\delta}(\psi_{n+\delta} - \psi_n), \tag{3.3.23}$$

δ 是对最近邻求和. 其它各量的基本意义如前所规定. 同样可以讨论转移模型和在位模型. 对于转移模型，$t_{n,n+\delta}$ 和 $k_{n,n+\delta}$ 各取两个不同值；而对在位模型，ε_n 和 m_n 各取两个不同值.

首先是 Choy 利用二维 Penrose 点阵上的紧束缚 Hamilton 量进行数值计算，求得态密度，其结果认为存在强的 van Hove 奇异性[161]. 而对位于风筝和箭头拼块顶点的 381、391 和 426 个原子的二维 Penrose 点阵采用转移模型进行数值计算的结果[164]，可以

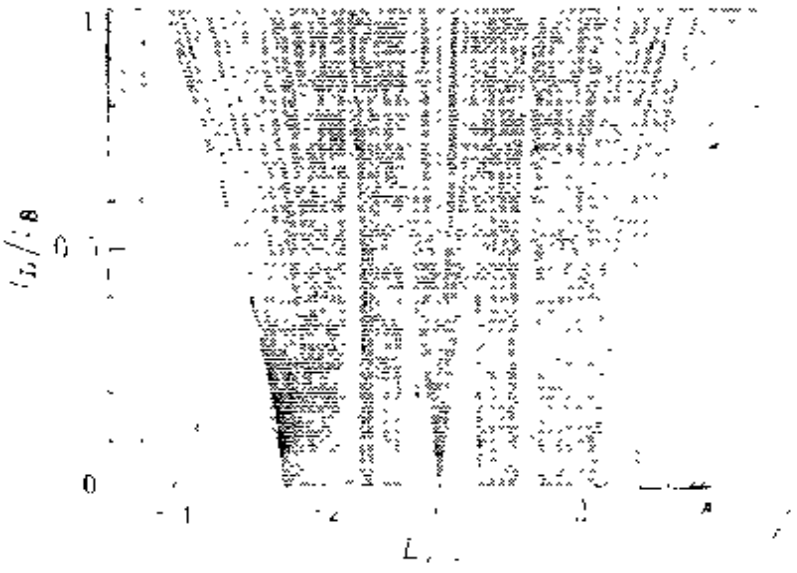


图 3.3.14 由 391 个格点组成的二维准晶 Penrose 拼块模型紧束缚电子结构的谱隙. 约化能量作为跃迁矩阵元相对值的函数

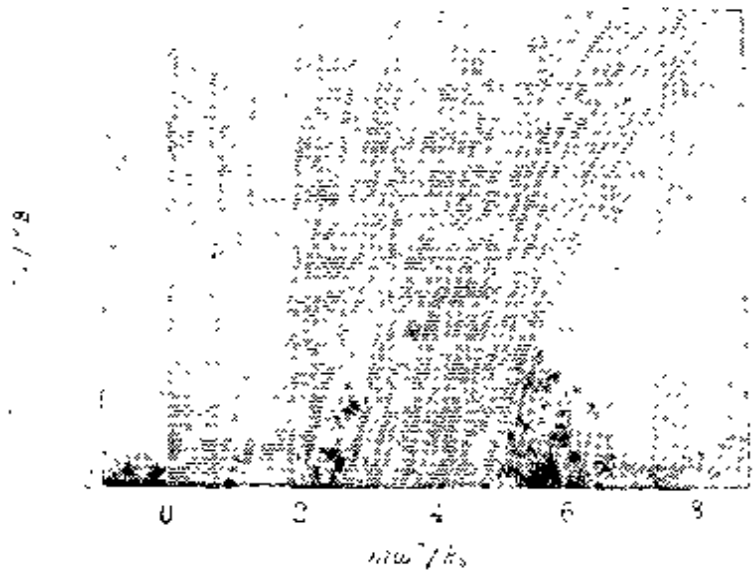


图 3.3.15 由 391 个格点组成的二维准晶 Penrose 拼块模型上近邻互作用振动谱的谱隙，约化频率作为弹性常数相对值的函数

得到图 3.3.14 所示的电子能谱和图 3.3.15 所示的振动谱，能隙和能带结构显得十分复杂。接着 Kohmoto 和 Sutherland 把二维 Penrose 点阵上电子的紧束缚近似理论计算至 3126 个格点，获得更为精确的态密度结果。他们的计算表明 零能量处存在零宽度的中心峰，占有总态数的 10%，而不是 van Hove 奇异性；这些态严格局域，可明确计算其波函数。对于二维准晶系统，局域态和临界态是共存的。目前除一些特殊参数外，尚无法得到整个能谱的精确解，更多的是进行电子局域态的一些数值研究[170]。图 3.3.14 和 3.3.15 已经反映出二维 Penrose 点阵也存在谱系结构，但其能谱的自相似性比较难以反映，其理由是二维准晶的拓扑结构远较一维为复杂，能量子带强烈重叠，故能谱的自相似性就看不到。但 Penrose 点阵的特殊拓扑结构总应该有一些明确影响于能谱结构和波函数。Sutherland 基于对二维 Penrose 点阵结构的详细研究，根据两种拼块的匹配规则，引入两种旋转矢量场，然后采用紧束缚在位模型，提出一个带有参数的试探波函数。如果按照约束条件再进行参数的选择，这样就可获得带有自相似和标度行为的精确基态波函数[164]，见图 3.3.16。

对二维 Penrose 点阵更深入的分析[165] 可以证明，电子能谱

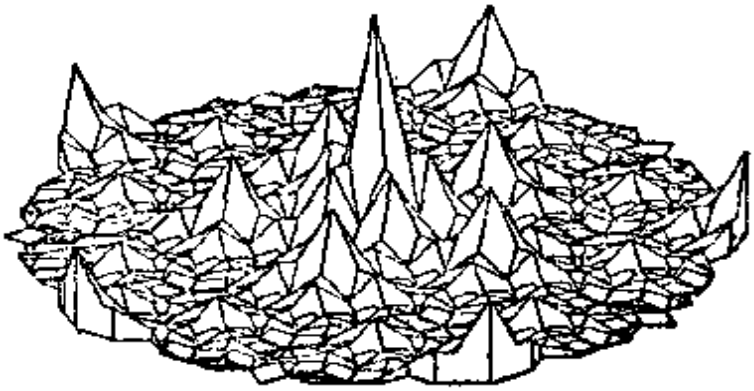


图 3.3.16 二维 Penrose 点阵电子基态波函数

是奇异连续的，具有复杂的复分形结构. 考虑中心模型，即 s 型原子轨道位于菱形上，并利用简化的 Schrödinger 方程

$$E\psi_n = -\sum_{\delta}\psi_{n+\delta}, \tag{3.3.24}$$

可以证明 $E=2$ 的本征态是无限简并的[1677]，并存在两种本征态，一种是严格局域的，或称约束态 (confined state)；另一种是自相似的，或称弦态(string state). 这里共存在五种不可约的约束态 A_1、A_2、B、C 和 D，图 3.3.17 列出四种，另一种 A_2 与 A_1 相近未列. 任何约束态可写成不可约的约束态的线性组合. 不同的是，原子

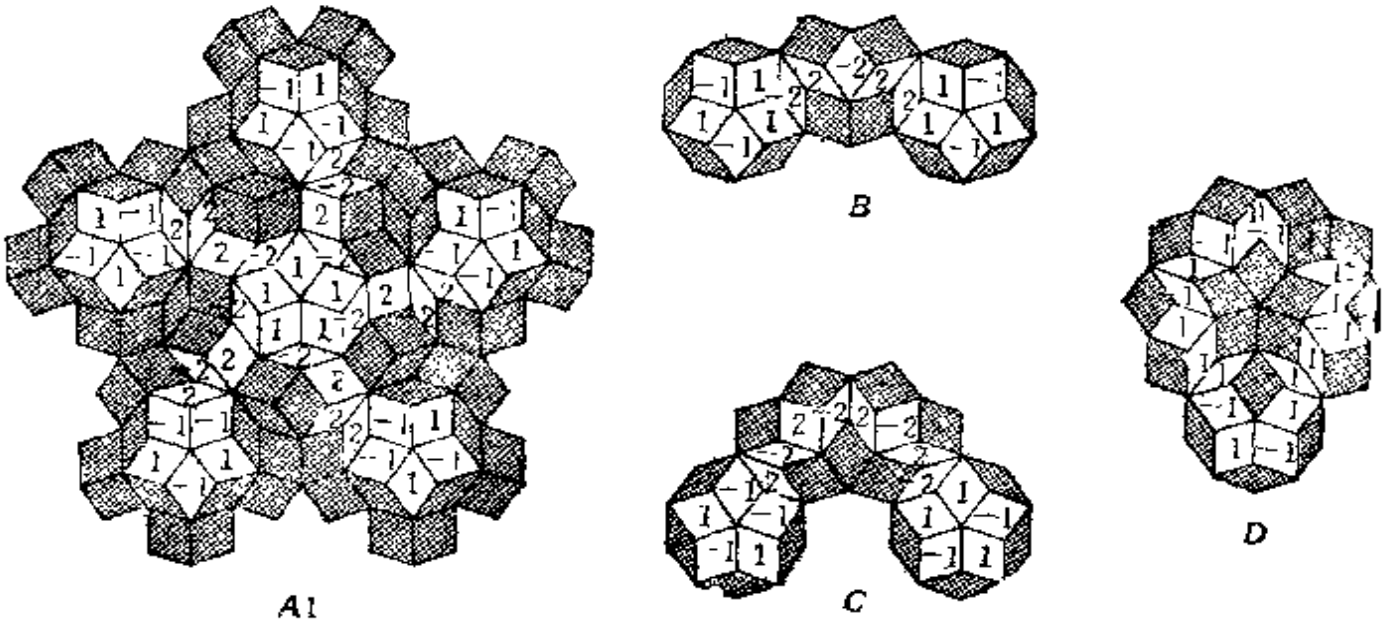


图 3.3.17 二维 Penrose 点阵上四个不可约的约束态，每个菱形上显示波函数的未归一化振幅

轨道位于菱形顶点的二维 Penrose 点阵在同样紧束缚模型下能量 $E=0$ 的态无限简并，且都是严格局域的。但是约束态和弦态的描述已经过分简化，而且高度简并性意味着对于任何扰动将是不稳定的。因此，Penrose 点阵的电子能谱和波函数还有待进一步研究[174]。在3571个格点组成的 Penrose 点阵上，利用紧束缚 Hamilton 量和近似周期条件的理论处理可以求得，大多数波函数是临界的，按幂律衰减，其指数大致在 $\frac{3}{8}$—$\frac{5}{8}$ 之间。

何善进与 Maynard 利用声学模拟，研究一个具有准周期势场的相当于式(3.3.23)的 Schrödinger 方程，来直接决定本征值、本征函数和态密度[175]。实验的布置是由普通商品音叉按二维 Penrose 列阵排列。相邻音叉的两叉尖沿菱形短对角线点焊钢丝来进行连接，这相当于紧束缚近似。

从耦合音叉系统对外源的响应获得共振频率，即对应于准晶系统的本征值。从 Penrose 点阵上20个不同位置的共振谱合成本征值谱，如图3.3.18(*a*)所示。其能隙和能带宽度之比符合黄金中值，即图3.3.18(*b*)所示的 $\beta/\alpha=\gamma/\beta=\sigma$ $B=\tau$, $A/B=\tau^2$, $B/D=\tau^3$，而态密度决定于相邻本征值频率差的倒数。这个实

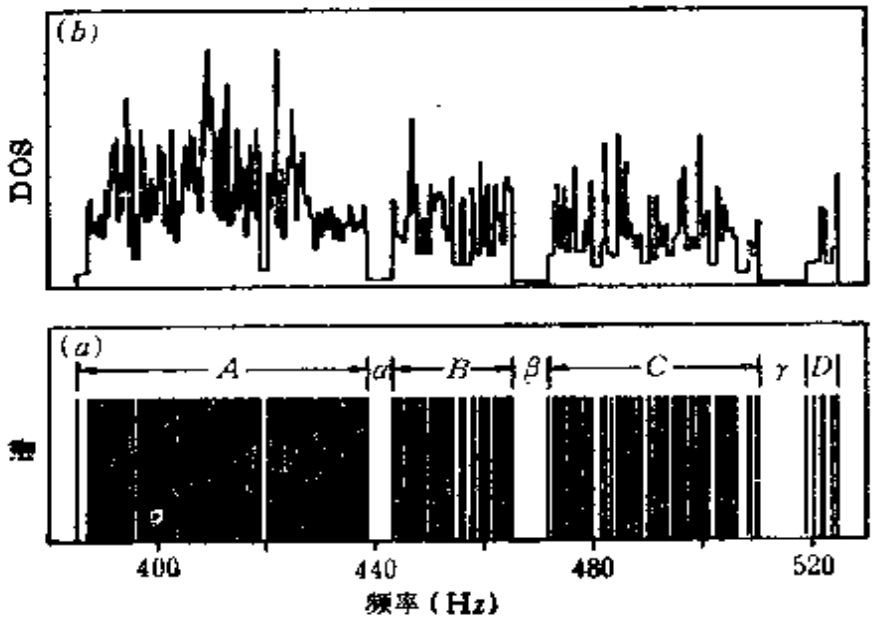


图 3.3.18 音叉准晶系统的本征值谱(*a*)和态密度(*b*)

验虽然设计简单，结果却显示出一些二维准晶系统的独特性质，和理论分析相一致.

二维准晶系统还可由其它途径来获得. 如一种方法是把一维 Fibonacci 点阵的构造规则向二维推广，在两个互相垂直的方向上两种原子间距都按 Fibonacci 序列排列，然后可以利用重正化群技术来求出在这种二维 Fibonacci 准周期点阵上电子能谱的分支规则[176]. 另一种方法是用两种所谓Robinson三角形拼块(其角度分别为 $\pi/5$、$2\pi/5$、$2\pi/5$ 和 $3\pi/5$、$\pi/5$、$\pi/5$)来进行准周期拼砌. 对电子和声子的能谱、态密度和积分态密度所进行的理论研究，证明在主要特征方面与 Fibonacci 点阵和 Penrose 点阵相似，但也具有一些显著不同的特征[177].

对于二维准晶输运性质的理论研究还不很充分，Tsunetsugu 和 Ueda 利用多通道 Landauer 公式 (参阅 5.1 节)及 Green 函数方法研究了零温下 3571 个格点的 Penrose 点阵上的电导与 Fermi 能及点阵长度的关系，证明电导同样具有幂律衰减行为[178].

最近，Al-Si-Cu-Co 二维准晶可以达到稳定的 mm 以上尺寸的完整样品，这为研究准晶的物理性质特别是电学性质提供了条件. 对准晶样品上各向异性 Hall 效应的实验观察，证实了二维准晶的载流子动力学性质在周期方向和准周期方向的差别[179]. 二维准晶的输运性质存在着各向异性. 电阻在 80K 至 400 K 温度范围无论沿周期方向还是准周期方向都与温度成线性关系. 但前者的温度系数为正值，后者为负值[180]，见图 3.3.19. 这种差别是否来源

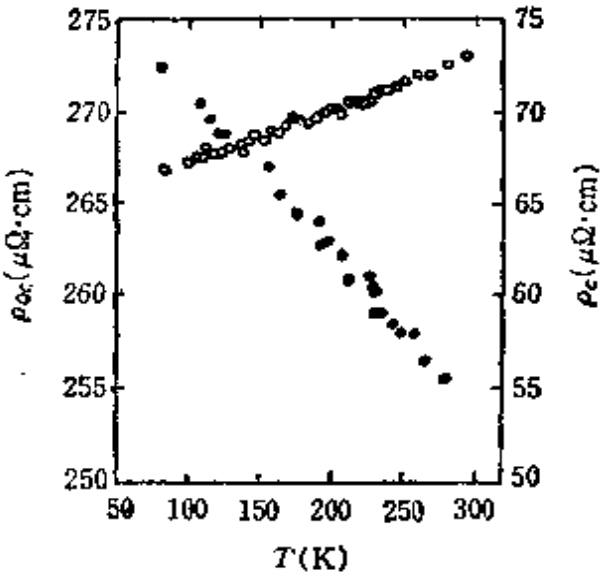


图 3.3.19 $Al_{62}Si_3Cu_{20}Co_{15}$ 二维准晶各向异性电阻及其温度关系

于晶体和准晶能带结构上的差别还有待于澄清. 二维准晶输运性质的各向异性还反映在热导率的测量上[181].

3.3.7 三维准晶的电子能谱与输运性质

总的来说，近年来准晶的电子性质受到关注，主要的兴趣有两点：一是电子的输运或局域化性质；另一是电子结构对准晶相稳定性的影响. 准晶的衍射图样既是稠密分布的 δ 函数集合，但又具有晶体学上不容许的取向对称. 这种反常的衍射图样暗示，准晶中的电子总是到处受到强散射，因而电子波函数在所有尺度上振荡. 我们已经注意到，一维 Fibonacci 点阵就是这种情况，其能谱几乎在每个能量值处有能隙；二维情况下能谱和波函数的特征没有多大变化，Penrose 点阵的能谱并不光滑，大多数波函数既不是扩展态，也不是指数局域态，而是按幂律衰减，因而是临界态. 可以期望，三维准晶的电子态也会具有明显的临界性.

三维准晶的电子结构已经引起人们的注意，不过问题更为复杂[182~184]. 简单的三维准晶模型可以从每个原子只有一个 s 轨道的简单情况出发. 在周期近似下的 Penrose 点阵用两种办法进行原子缀饰，或者是原子放在菱面体中心的中心模型，或者是原子放在菱面体顶点的顶点模型. 系统的 Schrödinger 方程同式(3.3.22)和(3.3.23).

从两个模型的计算里，我们还不能在能谱上发现任何准周期性的特殊性质，如可能的奇异连续性和复分形性等. 这可能部分由于模型选择的尺寸太小，尽管已考虑 2440 个菱面体. 扩大计算范围，涉及到非常大矩阵的对角化问题，其计算量目前还难以完成. 不过从计算中我们已经清楚，在简单的紧束缚模型里，三维 Penrose 点阵中存在严格的局域态和无限简并态.

对准晶 AlCuLi 和 AlFe 采用结晶近似 (crystalline approximation)来计算电子结构[185]可证明，这些准晶材料在 Fermi 能以上普遍存在赝隙. 赝隙正是由于电子受到点阵强散射而造成的，并引起内聚能的增高.

对于准晶输运性质的许多实验研究指出，它们或者类似于金属玻璃[186]或者接近于晶体[187]. 理论上认为，急冷准晶中大量缺陷的存在以及 s-d 共振散射屏蔽了准晶的内禀性质，只有计入这些影响才有可能解释实验结果[149]. 而最理想的情况是获得完整的准晶样品. 近年来，对急冷获得的准晶材料用热处理退火技术来减少缺陷数量以获得高质量样品的途径取得成功. Klein 等最近测量了几个成分接近于 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 的几乎完整的二十面体准晶的电导率、磁致电阻、比热，Hall 效应和磁化率等与传导电子有关的性质[188]. 他们得到的经不同热处理后的四个 AlCuFe 样品的电导率与温度的关系与图 3.3.19 上二维准晶的结果相一致，这就是电导率随温度下降而减少. Biggs 等在 AlCuRu 准晶上也得到相似的结果[189].

两类准晶的电导率都表现出对成分的改变特别敏感，如 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 与 $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ 在成分上只有 0.5% 的差异，但两者的电导率相差一倍以上. 这种对成分的敏感性与半导体中的掺杂效应十分类似，小的杂质浓度引起电导率的巨大改变. 而且在降低温度，或者用退火改进样品质量时，电导率降低. 这和金属的行为刚好相反，因为降温或改善样品质量将减少离子对电子的散射，而使金属的电导率上升. 这两类准晶材料都含过渡金属元素，但即使纯由简单金属组成的准晶，提高结构完整性也使得电导率降低，尽管不如含过渡金属的准晶那么显著.

结合低温(4K)和室温(300K)电导率测量结果的分析，Klein 等认为，AlCuFe 和 AlCuRu 存在金属-绝缘体的转变. 他们分析的基本出发点为在不考虑热无序影响的情况下，在室温时使电导率降低的因素，在低温下起更大作用. 举例来说，传导电子密度在低温下由于没有热激发而更小，而无规分布散射体引起的弱局域化在低温下增强. 因此，高温和低温电导率是相互之间有紧密联系的. Klein 等根据 AuCuFe 和 AlCuRu 的结果画出图 3.3.20 的低温和室温电导率，由此证明了 Sanquer 等的设想[190]，在靠近金属-绝缘体转变处，σ_{4K} 和 σ_{300K} 成线性关系. 图 3.3.20 可用

$\sigma_{300K}\approx 0.9(\sigma_{4K}-\sigma_{min})$拟合. $\sigma_{min}\sim 150(\Omega cm)^{-1}$, 接近金属样品的 Mott 最小电导率. 理论计算或实践经验都表明, 发生金属-绝缘体转变时, 室温电导率可取有限值, 而零温电导率消失. 图 3.3.20 正是反映出这一特征.

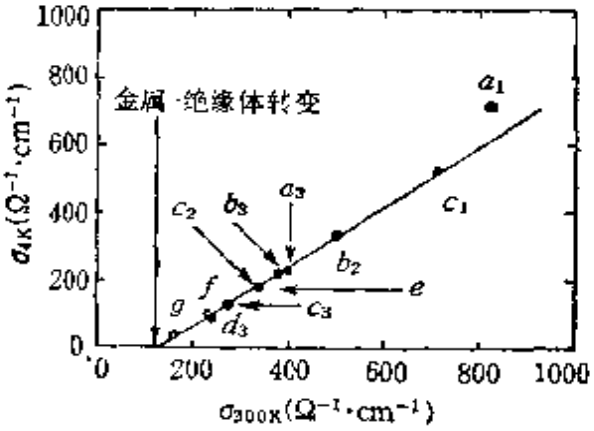


图 3.3.20 准晶接近金属-绝缘体转变时的低温和室温电导率的比较

样品 a-d 是成分有所变化的 AlCuFe 准晶, 数字表示不同的退火处理. 样品 e~g 是 AlCuRu 准晶

虽然目前有关准晶电导率的定量理论还未建立, 但一些基本的物理机制还是可以理解的[191]. 这主要涉及到与准周期性相联系的"能带结构效应", 也就是上面提到的, 电子受到强散射而使得波函数振荡, 能谱上到处有能隙存在[185]. 于是, 电子态密度随能量的改变而交替出现许多峰和谷. 电导性质就与 Fermi 能级处在峰位置还是谷位置明显有关. 改变准晶的成分, 相当于使 Fermi 能级位置发生移动, 从而使得电导率迅速变化, 稳定的准晶倾向于取最小电导率对应于 Fermi 能处存在准能隙(quasigap). 所以, 从 AlCuFe 和 AlCuRu 材料与传导电子有关的性质来看, 它们相当于准晶半导体. 这一类处于金属与半导体之间的体系, 可能具有异常的物理性质, 值得进一步探索.

本节集中于电子和声子性质讨论了准周期系统的能谱. 由于问题的复杂性, 理论的分析采取了最为简单的紧束缚模型. 即使这样, 目前也只对一维准晶的研究给出了比较精确的结果. 实验工作也集中于一维系统, 至于理论和实验的比较还不能令人十分满意, 可以说, 对准晶系统的能谱研究正处于方兴未艾之际. 如果推广来考虑准晶系统的各种元激发谱, 那么等离激元和磁振子等低激发谱以及相应物理性质的理论和实验研究也已引起人们的兴趣[192~195]. 另外, 强磁场对准晶的能谱结构的影响也值得注意[197,198].

参 考 文 献

[1] Y. Nagaoka and H. Fukuyama (eds.), Anderson Localization, Springer-Verlag, Berlin (1982).

[2] T. Ando and H. Fukuyama (eds.), Anderson Localization, Springer-Verlag, Berlin (1988).

[3] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109** (1958) 1492.

[4] S. F. Edwards, *Phil. Mag.* **3** (1959) 1020.

[5] S. John, *Comments Cond. Mat. Phys.* **14** (1988) 193.

[6] S. John, H. Sompolinsky and M. J. Stephen, *Phys. Rev.* **B27** (1983) 5592.

[7] S. John and M. J. Stephen, *Phys. Rev.* **B28** (1983) 6358.

[8] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1983) 2169.

[9] S. John, *Phys. Rev.* **B31** (1985) 304.

[10] P. W. Anderson, *Phil. Mag.* **B52** (1985) 505.

[11] Shanjin He and J. D. Maynard, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 3171.

[12] I. S. Graham et al., *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 3135; *Phys. Rev.* **B43** (1991) 10769.

[13] G. J. Dolan and P. D. Dieroff, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 721.

[14] G. Bergmann, *Phys. Rep.* **107** (1984) 1.

[15] E. Akkermans and R. Maynard, *J. Physique. Lett.* **46** (1985) L1045.

[16] E. Akkermans et al., *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1471.

[17] M. J. Stephen and G. Cwilich, *Phys. Rev.* **B34** (1986) 7564.

[18] Y. Kuga and A. Ishimaru, *J. Opt. Soc. Am.* **A1** (1984) 831.

[19] M. van Albata and A. Lagendijk, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2692.

[20] P. E. Wolf and G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2696.

[21] M. B. van der Mark et al., *Phys. Rev.* **B37** (1988) 3575.

[22] G. H. Watson et al., *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 945.

[23] I. Edrei and M. J. Stephen, *Phys. Rev.* **B42** (1990) 110.

[24] C. A. Condat and T. R. Kirkpatrik, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 226.

[25] K. Arya et al., *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 2725.

[26] A. Z. Genack, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2043.

[27] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2486.

[28] A. F. Ioffe and A. R. Regel, *Prog. Semicond.* **4** (1960) 237.

[29] M. P. van Albata et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 3132.

[30] Q. Jiang and R. B. Thompson, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 6136.

[31] A. Z. Genack and N. Garcia, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2064.

[32] S. John, *Phys. Today* 44 No. 5 (1991) 32.

[33] S. M. Cohen and J. Machta, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2242.

[34] J. Jackle, *Solid State Comm.* **39** (1981) 1261.
[35] J. E. Graebner et al., *Phys. Rev.* **B34** (1986) 5696.
[36] H. Ikari, *Phys. Lett.* **A123** (1987) 179.
[37] S. Das Sarma et al., *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1280.
[38] K. Arya, Z. B. Su and J. L. Birman, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1985) 1559.
[39] A. R. Mcgurn, A. A. Maradudin and V. Celli, *Phys. Rev.* **B31** (1985)
[40] R. Tawel and K. F. Canter, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2322.
[41] E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1950.
[42] S. Satpathy et al., *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1239.
[43] K. M. Ho et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 393.
[44] K. M. Leung and Y. F. Lui, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2646.
[45] Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2650.
[46] K. M. Ho et al., *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 3152.
[47] J. Martorell and N. M. Lawandy, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 887.
[48] S. John and J. Wang, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 12772; *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 3418
[49] S. H. Liu, in Solid State Physics 39 (eds, H. Ehrenreich and D. Turnbull), Academic Press, Orlando (1986).
[50] 汪子丹，龚昌德，物理学进展 **10** (1990) 1.
[51] R. Orbach, *J. Stat. Phys* **36** (1984) 735; *Science* **231** (1986) 814.
[52] R. Pynn and A. Skjeltorp (eds.), Scaling Pheromena in Disordered Systems, Plenum Press, New York (1985).
[53] R. Pynn and T. Riste (eds.), Time-Dependent Effects in Disordered Materials, Plenum Press, New York (1987).
[54] C. J. Lambert and G. D. Hughes, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1074.
[55] F. Yonezawa et al., *Phys. Rev.* **B40** (1989) 636; 650.
[56] S. Alexander and R. Orbach, *J. Physique Lett.* **43** (1982) L 625.
[57] A. Aharony et al., *Phys. Rev.* **B31** (1985) 2565.
[58] P. M. Lam, W. Bao and Z. Zheng, *Z. Phys* **B59** (1985) 63.
[59] G. Peng and D. Tian, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 8572.
[60] S. Alexander, O. Entin-Wohlman and R. Orbach, *Phys. Rev.* **B32** (1985) 6447.
[61] R. Orbach, in Ref. [52].
[62] S. P. Tewari et al., *Phys. Rev.* **B41** (1990) 2619.
[63] S. Alexander et al., *Phys. Rev.* **B34** (1986) 2726.
[64] S. Alexander, *Physica* **A140** 1986) 397.
[65] A. Aharony et al., *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 132.
[66] A. Aharony, O. Entin-Wohlman and R. Orbach, in Ref. [52].
[67] S. Alexander et al., *Phys. Rev.* **B28** (1983) 4615.

[68] S. Kelham and H. M. Rosenberg, *J. Phys.* **C14**(1981)1737.
[69] M. P. Zaitlin and A. C. Anderson, *Phys. Rev.* **B12**(1975)4475.
[70] J. E. de Oliveira, J. N. Page and H. M. Rosenberg, *Phys. Rev. Lett.* **62**(1989)780.
[71] 金国钧，物理学进展 **10**(1990)123.
[72] J. A. Krumhansl, *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986)2696.
[73] J. H. Page and R. D. Mcculloch, *Phys. Rev. Lett.* **57**(1986)1324.
[74] U. Buchenau, N. Nucker and A. J. Dianoux, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2316.
[75] H. M. Rosenberg, *Phys. Rev. Lett.* **54**(1985)704.
[76] D. Richter, T. Freltoft and J. Kjems, in Ref. [52].
[77] T. Freltoft, J. Kjems and D. Richter, *Phys. Rev. Lett.* **59**(1987)1212.
[78] T. Freltoft, J. Kjems and S. K. Sinha, *Phys. Rev.* **B33**(1986)269.
[79] A. Fontana, F. Rocca and M. P. Fontana, *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987) 503.
[80] K. Yakubo and T. Nakayama, *Phys. Rev.* **B36**(1987)8933.
[81] K. Yakubo et al., *Pays. Rev.* **B42**(1990)1078.
[82] E. Countens and R. Vacher, *Z. Phys.* **B 68**(1987)355.
[83] E. Courtens et al., in Ref. [53].
[84] R. Vacher et al., *Phys. Rev.* **B37**(1988)6500.
[85] J. Pelous et al., *Phil. Mag.* **B59**(1989)65.
[86] R. Calemczuk et al., *Europhys. Lett.* **3**(1687)1205.
[87] E. Courtens et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987)128.
[88] E. Courtens et al., *Europhys. Lett.* **6**(1988)245.
[89] G. Polatsek and O. Entin-Wohlman, *Phys. Rev.* **B37**(1988)7726.
[90] Y. Tsujimi et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**(1988)2757.
[91] A. Boukenter et al., *Phys. Rev. Lett.* **57**(1986)2391.
[92] R. Vacher et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990)1008.
[93] H. Conrad et al., *Phys. Rev.* **B41**(1990)2573.
[94] T. Sleater et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)1070.
[95] Y. J. Uemura and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.* **57**(1986)1947; *Phys. Rev.* **B36**(1987)7024.
[96] S. N. Evangelou et al., *Phys. Rev.* **B43**(1991)11171.
[97] J. M. Gordon, A. M. Goldman and B. Whitehead, *Phys. Rev. Lett.* **59**(1987)2311.
[98] J. C. Hayoy et al., *Phys. Rev.* **A33**(1986)1141.
[99] G. Paladin and A. Vulpiani, *Phys. Rep.* **156**(1987)147.
[100] P. J. Steinhardt and S. Ostlund (eds.), The Physics of Quasicrystals, World Scientific, Singapore(1987).
[101] M. V. Jaric(ed.), Introduction to Quasicrystals, Academic Press,

Sandiego(1988).
[102] T. Janssen, *Phys. Rep.* **168**(1988)55.
[103] T. Fujiwara and T. Ogawa(eds.), Quasicrystals, Springer-Verlag, Heidelberg(1990).
[104] T. Jansson and A. Janner, *Adv. Phys.* **36**(1987)519.
[105] R. Blinc and A. P. Lovanyuk, Incommensurate Phases in Dielectrics I; II, North Holland, Amsterdam(1986).
[106] M. Gardner. *Sci. Amer.* **236**(1977)110.
[107] N. G. de Bruijn, *Math. Proc.* **A84**(1981)27;39.
[108] A. L. Mackay, *Physica* **A144**(1982) 609.
[109] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**(1984)1951.
[110] D. Levine and P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **53**(1984)2477.
[111] H. Q. Ye, D. N. Wang and K. H. Kuo, *Ultramicroscopy* **16**(1985)273.
[112] Z. Zhang, H. Q. Ye and K. H. Kuo, *Phil. Mag* **A52**(1985)49.
[113] M. Hirabayashi and K. Hiraga, *Mat. Sci. Forum* **22~24**(1987)45.
[114] B. K. Vainstein, Modern Crystallography I, Springer Verlag, Berlin (1981).
[115] T. Ishimasa, H. U. Nissen and Y. Fukano, *Phys. Rev.Lett.* **55**(1985)511.
[116] L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985)1461.
[117] K. K. Fung et al., *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986)2060.
[118] N. Wang, H. Chou and K. H. Kuo, *Phsy. Rev. Lett.* **59**(1987)1010.
[119] H. Chen, D. X. Li and K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **60**(1988)1645.
[120] R. K. P. Zia and W. J. Dallas, *J. Phys.* A18(1985) L341.
[121] M. Kolar et al., *Phys. Rev.* **B43**(1991)1034.
[122] F. Axel and H. Terauchi, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)2223.
[123] G. Gumbs and M. K. Ali, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1081; *J. Phys.* **A21** (1988) L517; **22**(1989)951.
[124] M. Kolar and M. K. Ali, *Phys. Rev.* **B41**(1990)7108.
[125] J. Q. You et al., *Phys. Rev.* **B41**(1990)7491.
[126] R. Merlin et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985)1768.
[127] A. Hu et al., *Phys. Lett.* A117(1986)313.
[128] D. Feng et al., *Mat. Sci. Forum* **22~24**(1987)489.
[129] K. Chen et al., *J. Non-Crys. Solids* **97/98**(1987)341; **114**(1989)780.
[130] P. Bak, *Phys. Rev.* **B32**(1985)5764.
[131] J. E. S. Socolar, *J. Physique* **47 C3**(1986)217.
[132] J. E. S. Socolar, T. C, Lubensky and P. J. Steinhardt, *Phys. Rev.* **B34** (1986)3345.
[133] M. Kohmoto, L. P. Kadanoff and C. Tang, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983)

1870.
[134] S. Ostlund et al., *Phys. Rev. Lett.* **50**(1983)1873.
[135] M. Kohmoto and J. R. Banavar, *Phys. Rev.* **B34**(1986)563.
[136] M. Fujita and K. Machida, *Solid St. Commun* **59**(1986)61.
[137] M. Kohmoto, B. Sutherland and C. Tang, *Phys. Rev.* **B35** (1987)1020.
[138] Y. Y. Liu and R. Riklund. *Phys. Rev.* **B35**(1987)6034.
[139] Y. Y. Liu and W. Sritrakool, *Phys. Rev.* **B43**(1991)1110.
[140] M. Kohmoto, in [2].
[141] B. Chen and C. D. Gong, *Z. Phys.* **B69**(1987)103.
[142] Y. Avishai and D. Berend, *Phys. Rev.* **B41**(1990)5492.
[143] H. Hiramoto, in [103].
[144] R. B. Capaz et al., *Phys. Rev.* **B42**(1990)6402.
[145] Q. Niu and F. Nori, *Phys. Rev.* **B42**(1990)10329.
[146] M. Kohmoto, in[103]
[147] K. Iguchi, *Phys. Rev.* **B43**(1991)5915; 5919.
[148] M. E. L. Newman, *Phys. Rev.* **B43**(1991)10915.
[149] J. B. Sokoloff, *Phys. Lev. Lett.* **57** (1986) 2223; *Phys. Rev.* **B36** (1987) 6361.
[150] T. Schneider, A. Politi and D. Wuertz, *Z. Phys.* **B66**(1987)469.
[151] M. Goda, in[2].
[152] M. E. J. Newman and R. B. Stinchcomb, *Phys. Rev.* **B43**(1991)1183.
[153] D. J. Lockwood et al., *Phys. Rev.* **B36**(1987)9286.
[154] M. W. C. Dharma-Wardana et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987)1761.
[155] X. K. Zhang et al., *Phys. Lett.* **A136**(1989)312.
[156] H. Xiu et al., *Phys. Rev.* **B42**(1990)11288.
[157] Y. Y. Zhu, N. B. Ming and W. H. Jing, *Phys. Rev.* **B40**(1989)8536.
[158] Y. Y. Zhu, and N. B. Ming, *Phys. Rev.* B**42**(1990)3676.
[159] J. P. Desideri, L. Mason and D. Sornette, *Phys. Rev. Lett.***63** (1989)390
[160] L. Mason, J. P. Desideri and D. Sornette, *Phys. Rev.* **B40**(1989)3605.
[161] T. C. Choy, *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985)2915.
[162] T. Odagaki and D. Nguyen, *Phys. Rev.* **B33**(1986)2184.
[163] M. Kohmoto and B. Sutherland, *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986)2740.
[164] B. Sutherland, *Phys. Rev.* **B34**(1986)3904.
[165] T. Fujiwara, T. Tokihiro and M. Arai, *Mat. Sci. Forum* **22~24** (1987) 459.
[166] T. Fujiwara et al., *Phys. Rev.* **40**(1989)7413.
[167] T. Fujiwara, M. Arai, T. Tokihiro and M. Kohmoto, *Phys. Rev.* **B37** (1988)2797.
[168] M. Arai, T. Tokihiro, T. Fujiwara and M. Kohmoto, *Phys. Rev.* **B38**

(1988)1621.
[169] H. Tsunetsugu et al., *J. Phys. Soc. Japan* **55**(1986)1420.
[170] P. H. Ma and Y. Y. Liu, *Phys. Rev.* **B39**(1989)9904;10658.
[171] L. H. Tang and M. V. Jaric, *Phys. Rev.* **B41**(1990)4534.
[172] K. J. Strandburg and P. R. Dressel, *Phys. Rev.* **B41**(1990)2469.
[173] S. E. Burkov, *Phys. Rev.* **B42**(1990)10413.
[174] H. Tsunetsugu et al., *Phys. Rev.* **B43**(1991)8879.
[175] S. J. He and J. D. Maynard, *Phys. Rev. Lett.* **62**(1989)1888.
[176] X. J. Fu et al., *Phys. Rev.* **B43**(1991)10808.
[177] J. A. Ashraff et al., *Phys. Rev.* **B41**(1990)4314.
[178] H. Tsunetsugu and K. Ueda, *Phys. Rev.* **B43**(1991)8892
[179] Zhang Dian-lin et al., *Phys. Rev.* **B41**(1990)8557.
[180] Li Shu-yuan et al , *Phys. Rev* **B41**(1990)9625.
[181] Zhang Dian-lin et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)2778.
[182] M. A. Marcus. *Phys. Rev.* **B34**(1986) 5981.
[183] M. Krajci and T. Fujiwara, *Phys. Rev.* **B38**(1988)12903.
[184] T. Fujita, *Phys. Rev.* **B40** 1989) 942.
[185] T. Fujiwara and T. Yokokawa, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)333.
[186] K. Kimura et al., *Mat. Sci. Forum* **22~24**(1987)471.
[187] J. L. Wagner, K. M. Wong and S. J. Poon, *Phys. Rev.* **B39** (1989)8091.
[188] T. Klein et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)2907.
[189] B. Biggs et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990)2700.
[190] M. Sanquer et al., *Europhys. Lett.* **7**(1988) 635.
[191] A. Carlsson, *Nature* **353**(1991)15.
[192] 秦国毅,王永生,物理学报 **36**(1987)1273.
[193] J.-L. Verger Gaugry and P. Guyot, *J. Physique* **47 C3**(1986)477.
[194] J. M. Luck and Th. M. Nieuwenhuizen, *Europhys. Lett* **2**(1986)257.
[195] G. D. Pang and F. C. Pu, *Phys. Rev.* **B38**(1988)12649.
[196] J. Yuan, *J. Phys.* **C1**(1989)7951.
[197] Y. Y. Wang and J. C. Maan, *Phys. Rev.* **B40**(1989)1955.
[198] D. Toet et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)2128.

第 四 章

低 维 体 系

低维体系的物理学是近年来凝聚态物理学取得重大进展的领域. 在实验室中研究的低维体系大体上可分为两大类: 一类涉及有机分子, 例如长链分子或聚合物构成的准一维系统, 层状分子排列的准二维系统, 导电聚合物和有机超导体是比较热门的课题; 另一类涉及人工制备的界面结构, 反型层和异质结中具有高迁移率的二维电子系统就是一个突出的例子, 在整数和分数量子 Hall 效应发现之后, 其研究不断取得新的进展, 令人刮目相看; 当然还有一些其他系统, 如表面吸附层, 自由悬挂的液晶薄膜等, 也为人们所注意研究. 应该指出, 在低维体系中拓扑型的激发, 如聚乙炔中的孤子, 分数量子 Hall 效应里与磁通量子相联系的电子, 都占有十分重要的地位. 这也反映在二维系统中涉及拓扑长程序的相变, 如 K-T 相变, 乃至于二维熔化这一更加复杂的问题里. 后者也是近年来取得明显进展的一个课题.

4.1 量子 Hall 效应

从六十年代中期以来, 二维电子系统的研究取得了巨大进展[1], 而 1980 年量子 Hall 效应的发现使二维电子系统的研究进入一个新阶段. 可以说, 量子 Hall 效应的发现是近年来凝聚态物理领域最重要的发现之一[2~6].

4.1.1 二维电子系统

目前实验上获得的二维电子系统主要有如下三种.

第一种是由束缚于液氦表面的电子组成. 液氦表面存在一个超过 1eV 的势垒，阻止电子透射进液氦中去，而镜象势又吸引电子于表面.

第二种是金属-氧化物-半导体场效应管(英文缩写为 MOSFET)中的反型层. 如图 4.1.1 所示，它由一个作为电极的金属层，一个作为绝缘体的氧化层和一个半导体层组成。铝板作为栅极加上电压 V_G，p 型硅中正电荷载流子将离开氧化表面向体内转移. 这使得在二氧化硅和硅的界面上感应出现负电荷. 因为电荷与硅体内载流子符号正相反，这些电子薄层被称为反型层(inversion layer)，其厚度约为 10 nm 或更少些. 如果改用 n 型

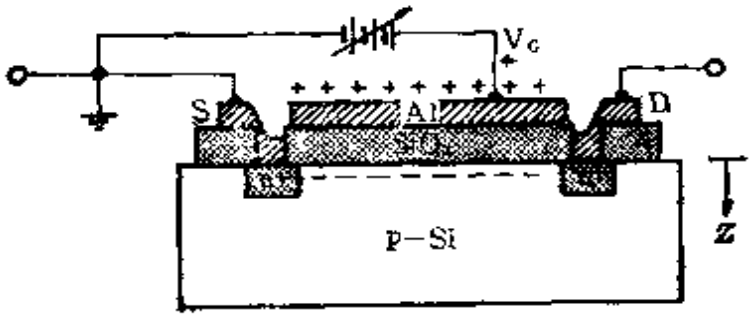


图 4.1.1 硅 MOSFET 的侧视图

器件四周有引线，可用以测量 Hall 电压降 V_H 和纵向电压降 V_x

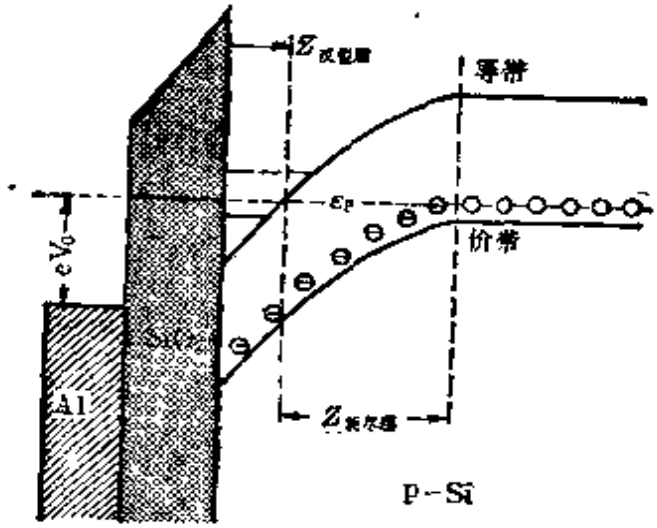


图 4.1.2 硅 MOSFET 的电子能带图象

当导带弯曲至 Fermi 能级 ε_F 之下时，在 SiO_2 和 Si 界面形成 2D 电子反型层

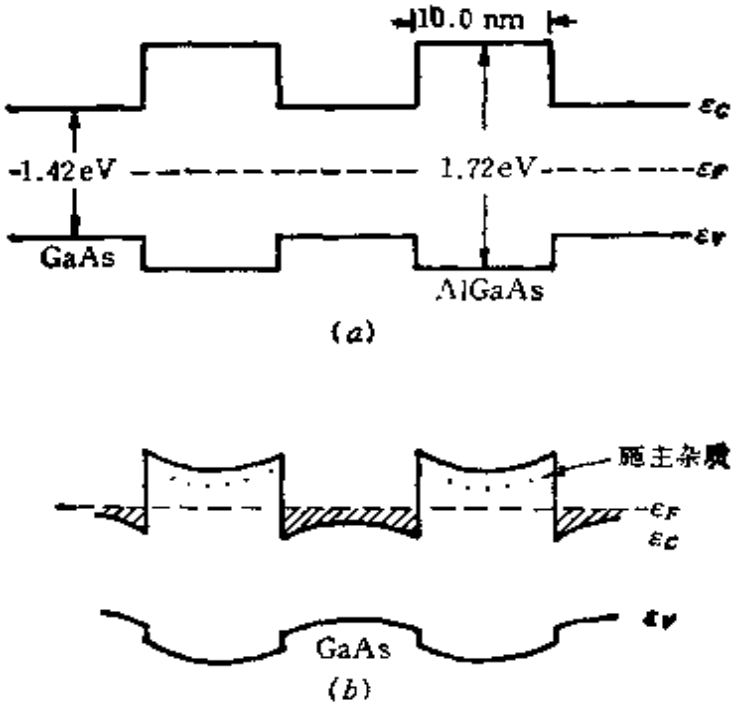


图 4.1.3 GaAs-GaAlAs的能量图

硅，这时感应出电荷薄层与硅体内载流子符号相一致. 于是被称作累积层(accumulation layer). 反型层中的电子可以在层内自由运动，而垂直方向的运动受到限制. 电子所感受到的自洽势可以用能带弯曲来描述，见图 4.1.2.

还有一种二维电子系统，它拘禁于两种半导体的界面. 依靠分子束外延技术，人们可以将两种半导体材料以几个到几十 nm 的厚度交替排列，形成一维周期结构，被称为超晶格，如 InAs-GaSb、$Ga_xIn_{1-x}As$-InP 和 GaAs-$Ga_xIn_{1-x}As$ 等. 最受人注意的是 GaAs-$Ga_{1-x}Al_xAs$，x 是一个分数. Al 原子不改变 GaAs 的点阵结构，但产生一个合适的超晶格势，修正了原始的能带结构. 图 4.1.3(a) 表示的是未掺杂 GaAs-$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ 的能量分布情况，E_c 和 E_v 分别是导带和价带边，Fermi 能 E_F 位于能隙的中间. 如果采用 Si 作为施主杂质来对 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 层掺杂，可以获得调制后的能带图4.1.3(b),Fermi能级现在移到靠近导带边. 因为GaAs的导带边低于 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 的施主态，故施主电子将移至GaAs区，产生高迁移率电子层.

在上面三个二维电子系统里，电子密度n相差很大. 液氦表面电子密度约为$10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$；在Si-MOSFET里，调节栅极电压可得典型的电子密度$10^{13}\,\mathrm{cm}^{-2}$；而在GaAs-GaAlAs上电子密度是$10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$. 由于密度不同，液氦表面电子只是一个服从Boltzmann统计的经典二维系统；而Si-SiO_2和GaAs-GaAlAs中的电子在低温下是量子力学简并的. 本文将只讨论后面两种情况，相当于量子阱中的二维电子系统.

4.1.2 Hall效应的基本概念

量子Hall效应的发现基于极低温和强磁场条件，束缚于半导体-绝缘体或两个半导体界面之间的二维电子系统，垂直运动受到高势垒束缚而量子化. 垂直方向所加的外磁场H又进一步使得它们平面内的运动量子化，因此使得系统成为膺零维的[7]. 单粒子态的能谱成为一系列高度简并的Landau能级，但无序和电子-电子互作用可以降低简并度，并展宽Landau能级为能带. 这些都是在发现量子Hall效应之前已为人们所熟悉.

在进行深入的讨论之前，我们有必要回顾Hall效应的基本概念. 发现于1879年的Hall电阻是固体物理学中经常测量的一个参量. 与只存在电场的情况有所不同，当外加磁场后，电导率σ和电阻率ρ都成为张量，有

$$\sigma=\begin{pmatrix}\sigma_{xx} & \sigma_{xy}\\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy}\end{pmatrix},\quad \rho=\begin{pmatrix}\rho_{xx} & \rho_{xy}\\ \rho_{yx} & \rho_{yy}\end{pmatrix}. \tag{4.1.1}$$

定义$\boldsymbol{J}$和$\boldsymbol{E}$分别是电流密度和电场强度矢量，则

$$\boldsymbol{J}=\sigma\cdot\boldsymbol{E},\quad \boldsymbol{E}=\rho\cdot\boldsymbol{J}, \tag{4.1.2}$$

当存在杂质散射而引起的弛豫时间τ和考虑到磁场$\boldsymbol{H}$导致的Lorentz力时，平均电子运动的Langevin方程可表为

$$\dot{\boldsymbol{v}}=-\frac{e}{m}(\boldsymbol{E}+\mu_0\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H})-\frac{\boldsymbol{v}}{\tau}. \tag{4.1.3}$$

在稳态情况下，$\boldsymbol{J}=-ne\boldsymbol{v}$. 考虑磁场沿$z$方向，则位于$xy$平面内的电子运动有下述关系

$$\begin{aligned}\sigma_0\mathscr{E}_x &= \omega_c\tau j_y + j_x,\\ \sigma_0\mathscr{E}_y &= -\omega_c\tau j_x + j_y,\end{aligned} \tag{4.1.4}$$

这里

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{4.1.5}$$

是不存在磁场时的经典电导率，而

$$\omega_c = \frac{\mu_0 e H}{m} \tag{4.1.6}$$

是磁场引起的电子回转频率. 从式(4.1.1～4)，容易推出

$$\begin{aligned}&\rho_{xx} = \rho_{yy} = 1/\sigma_0,\ \rho_{xy} = -\rho_{yx} = \omega_c\tau/\sigma_0,\\ &\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2},\ \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{-\sigma_0\omega_c\tau}{1+(\omega_c\tau)^2},\end{aligned} \tag{4.1.7}$$

这里 σ_{xx} 和 σ_{xy} 分别是电导率张量的纵向分量和横向分量. 式(4.1.7)直接导致电导率和电阻率之间的关系

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2+\rho_{xy}^2},\quad \sigma_{xy} = -\frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2+\rho_{xy}^2}. \tag{4.1.8}$$

可以注意到，如果 $\rho_{xy}\neq 0$，则在电阻率消失时，电导率也消失，这正是磁场引起的结果. 另一方面，从方程(4.1.5～7)可以求得

$$\sigma_{xy} = -\frac{ne}{\mu_0 H} + \frac{\sigma_{xx}}{\omega_c\tau}, \tag{4.1.9}$$

由此可知，当取 $\sigma_{xx}=0$ 时，有 $j_x = \sigma_{xy}E_y$，而 σ_{xy} 由式(4.1.9)的第一项给出，也就是 Hall 电导率

$$\sigma_H = \sigma_{xy} = -\frac{ne}{\mu_0 H}. \tag{4.1.10}$$

在实验上可以取另一个条件 $\mathscr{E}_y=0$，这时有

$$\sigma_{yx} = j_y/\mathscr{E}_x = -\sigma_H. \tag{4.1.11}$$

当然这里阐述的纯粹是经典结果. 在量子力学情况下方程(4.1.10)依然成立. 如果我们取 Landau 规范，矢势 $\boldsymbol{A}$ 表为 $\boldsymbol{A}=(0,\ \mu_0 Hx)$，同时考虑沿 x 方向有一电场 $\mathscr{E}$，这时哈密顿量为

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2m}[p_x^2 + (p_y+\mu_0 eHx)^2 + e\mathscr{E}x]. \tag{4.1.12}$$

由于 Hamilton 量与 y 无关，可以取波函数 $\Psi(x,y)=e^{-iky}\phi(x)$. 这时 Schrödinger 方程成为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega_c^2(x-l_c^2k)^2+e\mathscr{E}_c\right]\phi(x)=E\phi(x), \tag{4.1.13}$$

其中

$$l_c=\left(\frac{\hbar}{\mu_0 eH}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.1.14}$$

定义为回转半径或磁长度. 只要用配平方法可以将(4.1.13)变换成谐振子方程，从而求得第 i 个 Landau 能级的能量本征值 E_i 和波函数分别为

$$E_i(\mathscr{E})=\left(i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c+e\mathscr{E}(l_c^2k-a\mathscr{E}/2m\omega_c^2),$$

$$\psi_i(x,y)=e^{-iky}\exp[-(x-x_0)^2/2l_c^2]H_i[(x-x_0)/l_c], \tag{4.1.15}$$

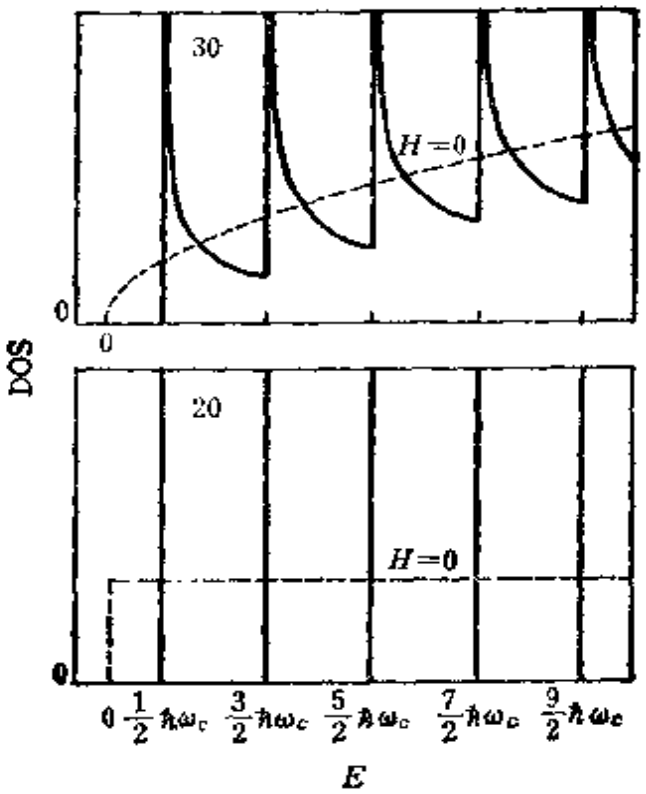


图 4.1.4 在磁场中的二维和三维电子系统的态密度

其中 $i=0, 1, 2, 3, \cdots$，而 $x_0=l_c^2k-e\mathscr{E}/m\omega_c^2$. 电场 $\mathscr{E}$ 的作用只是使得本征态能量发生一个移动，不改变结构特征. 这里可以看到，二维电子系统在磁场中的 Landau 量子化具有完全分裂的能谱，这对于量子 Hall 效应的产生是十分关键的. 如果我们对一个三维系统加一磁场，电子在磁场方向可以自由运动. 这样三维电子系统的态密度将因此而形成连续能带，与二维情况完全量子化不同，如图 4.1.4 所示. 利用谐振子波函数的性质可以求得平均速度

$$\langle v_y\rangle=\frac{1}{m}\int\psi_i^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}+\mu_0eHx\right)\psi_i\mathrm{d}\boldsymbol{r}=-\mathscr{E}/\mu_0H, \tag{4.1.16}$$

这里电流密度 $j_y=ne\mathscr{E}/\mu_0H$，得到如经典情况推得的式(4.1.10).

4.1.3 量子 Hall 效应的发现

在没有磁场时，xy 平面内电子能态是连续分布的，容易求得单位面积态密度 $g(E)=m/2\pi\hbar^2$. 外加磁场后，能态收缩为等间距的分立Landau能级. 由于磁场只使能量移动而不改变能态数目，故每个 Landau 能级是简并的，包括 $\hbar\omega_cg(E)=\mu_0eH/h$ 个能态. 我们也可采用直观的图象，在磁场中电子的运动有回转半径 l_c，从而对于单位面积的二维系统，同样得到每个 Landau 能级具有简并度为 $1/2\pi l_c^2=\mu_0eH/h$. 这种简并度来自对不同中心的回转运动具有相同的能量.

与证明式(4.1.16)相似，可以证明沿电场方向的电流为零. 需要注意的是，上面的结果与 Landau 能级标号 i 无关，如果电子填充到第 i 个 Landau 能级，电子密度 $n=ie\mu_0H/h$，这时

$$\sigma_H=-n\frac{e}{\mu_0H}=-i\frac{e^2}{h}. \tag{4.1.17}$$

这里必须强调指出，虽然 i 是整数，Hall 电导率实际上比例于 n. 式(4.1.17)中第 2 等式只在特定的 n 值成立. 对于 Si-MOSFET 中的反型层来说，电子浓度 n 正比于栅极电压 V_g，也就

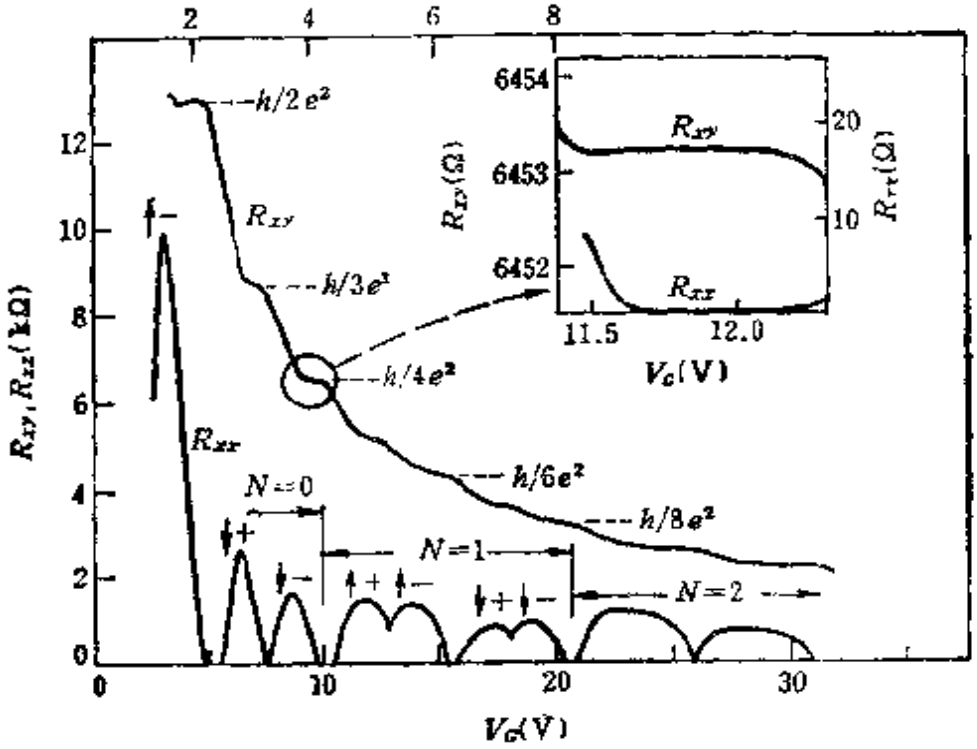


图 4.1.5 在Si-MOSFET上观察到的量子Hall效应

Hall电阻和纵向电阻作为栅极电压(正比于电子浓度)的函数. 右上角小插图标明平台的细节

是说, Hall 电导率 σ_H 与 V_G 存在线性关系. 然而, 在 1980 年 von Klitzing 等发现了一个惊人的现象. 在温度 1.5K 和强磁场 18T 时, Hall 电导率 σ_{xy} 出现量子化的平台, 纵向电导率 σ_{xx} 消失[8,9]. 这就是所谓整数量子 Hall 效应(integer quantized Hall effect, 简称 IQHE). 如图 4.1.5 所示是 IQHE 的典型结果, 平台的出现取决于 Landau 能级的填充因子,

$$\nu=\frac{n}{\hbar\omega_c g(E)}=\frac{n}{\mu_0 eH/h}=\frac{n}{\mu_0 H/\phi_0}, \qquad (4.1.18)$$

其中 $\phi_0=h/e$ 是磁通量子. 从最后一个等式我们可以看出, 填充因子 ν = 电子密度/磁通密度. 为改变 ν, 在 Si 反型层中是通过调节栅极电压 V_G 改变 n 来达到, 而在 GaAs-GaAlAs 量子阱中却是通过改变磁场 H 来实现. 量子 Hall 效应对于二维电子系统是普适的, 只依赖于某些条件如磁场大小、适当的无序性, 而与具体材料无关. 虽然 von Klitzing 的创造性工作是在 Si 反型层上完

成的，但实际上 GaAs-GaAlAs 更适于实验研究. 后面提到的实验工作，如果不特别说明，一般都是指 GaAs-GaAlAs. 注意图 4.1.5 反映的是电阻与电子浓度关系. 式(4.1.8)表明在 $\sigma_{xx}=0$ 时，只要 $\rho_{xy}\neq 0$，就有 $\rho_{xx}=0$，这时 $\rho_{xy}=-1/\sigma_{xy}$. 所以量子 Hall 效应也可用电阻率来表述. 特别在用磁场来调节 Landau 填充因子时更方便. 这样纵向电阻率 ρ_{xx} 消失，而 Hall 电阻率 ρ_{xy} 出现平台，有 $\rho_{xy}=h/ie^2$. 由上式表达的量子化电阻率目前测量精度已可达到 10^{-8} 以上数量级，这就带来了两个用途[8,9]. 一是提供了一个绝对电阻标准 $h/e^2=25812.806\,\Omega$，自 1990 年起成为国际电阻标准；二是可用以确定精细结构常数

$$\alpha=e^2/2hc\varepsilon_0\approx 1/137.036$$

来独立地验证量子电动力学理论的正确性，其中光速 c 和真空介电常数 ε_0 早已由其它方法精确测定. 这样固体物理学和量子电动力学发生了联系. 因此，量子 Hall 效应无论在基础研究还是实际应用上都是很重要的.

4.1.4 整数量子 Hall 效应的理论解释

实验表明，在电阻率和磁场的关系上，每个 ρ_{xx} 的峰出现在 Landau 能级的中心. 围绕这些峰 ρ_{xy} 随磁场增加而上升. 在一对相邻 Landau 能级间，ρ_{xy} 或 σ_{xy} 出现平台而 ρ_{xx} 或 σ_{xx} 消失，这意味着在这个区间电子是局域化的；而在 σ_{xy} 增加的区域，电子又是可迁移的，处在扩展态. 可以说，局域化是量子 Hall 效应的必要条件. 无论对整数还是后面要介绍的分数量子 Hall 效应，电子处在局域态还是扩展态是理论和实验上同样感兴趣的[10]. 前面式(4.1.13)的讨论是对完整系统而言，在实际二维电子系统里将因为杂质或界面的粗糙性带来无序. 这时在 Hamilton 量中需加入无规势 $V(\boldsymbol{r})$，由此引起 Landau 能级简并度的降低. 这就是说，态密度将不再是一系列尖锐的线，每个 Landau 能级展开成有限宽度 Γ，被称为 Landau 子能带，其性质依赖于无规势的选择，见图 4.1.6. 有关无序对二维电子系统输运性质的影响，在七十年

代中期已经引起人们注意，特别是理论和实验上对 Shubnikov-de Haas 振荡的研究实开量子 Hall 效应发现的先河[11]. 在图 4.1.6 中，我们可以看出，扩展态存在于 Landau 能级的附近；在两个 Landau 能级之间存在着局域态. 局域态的存在有助于解释量子 Hall 效应. 当电子密度增加或磁场降低时，局域态被逐步填充，扩展态的占据数却没有改变，因此 Hall 电导就不变. 纵向电导在低温时趋于消失. 只有在 Fermi 能级通过扩展区核心时，纵向电导才显著，这时 Hall 电导从一个平台跃变到另一个平台. 在有限温度情况下[12]，Fermi 能级附近局域态电子将可以通过激活过程而产生小的纵向电导，即

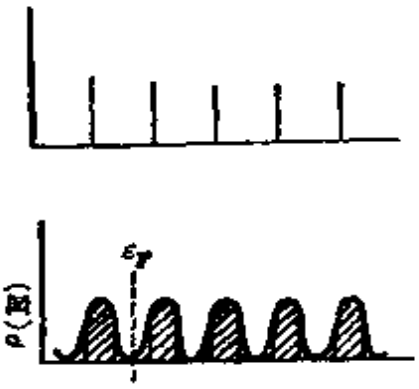


图 4.1.6 存在无规势时 Landau 能级的展宽

$$\rho_{xx}=\rho_{xx}^{c}e^{-\Delta/k_BT}. \tag{4.1.19}$$

有关 ρ_{xx} 和 ρ_{xy} 与杂质浓度、温度、磁场、电场、电流强度之间还存在着一些细致的实验结果，量子 Hall 效应将因这些量的显著增加而可能被破坏[1].

尽管无序引起的局域化已经给 IQHE 以简明的物理注释，但理论的兴趣依然存在，特别是在于说明式(4.1.17)中的 i 取正整数值. 根据场论的非线性 σ 模型和双参数标度理论，σ_{xx} 和 σ_{xy} 是两个由重正化方程决定的独立参数[13]. 以 σ_{xx} 和 σ_{xy} 的变化作出流线图，可以获得局域化的两定点

$$(\sigma_{xx},\ \sigma_{xy})=\left(0,\ -i\frac{e^2}{h}\right).$$

但是 Aoki 和 Ando 认为[14] σ_{xx} 和 σ_{xy} 不是独立参数，而是通过泛函关系相联系，有下面的近似关系

$$\left(\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_i}\right)^2+\left[\frac{\sigma_{xy}}{e^2/h}-\left(i+\frac{1}{2}\right)\right]^2=1, \tag{4.1.20}$$

σ_i 是利用自洽 Born 近似计算而得的第 i 个 Landau 能级的

σ_{xx}.

一个优美的 IQHE 理论是由 Laughlin 参照超流的长程相位刚度，根据规范不变性，并考虑到 Landau 能级受无序的影响而提出的[15]. 我们已经知道，Landau 能级由于杂质而展宽形成子能带，其中心是扩展区，边缘是局域区，如图 4.1.6. 考虑 Fermi 能级位于第 i 个局域区，在此之下所有 i 个 Landau 能级都是填满的，在这种情况下，沿电场的 x 方向没有电流，而在 y 方向有 Hall 电流. 我们可以采用弯成回圈的二维金属条带来讨论问题，见图 4.1.7(a)，垂直于其表面处处有磁场 H. 我们还可以方便地利用图 4.1.7(b)的 Corbino 盘来进行讨论($E_r=0$). 在半径 R 非常大时，两者是等价的. 并且坐标 x 和 y 可以看成直角坐标系统. 金属盘在沿径向切开后等价于一个矩形，周线长度对位置 x 的依赖性可以忽略. 在垂直于 xy 平面的方向加上均匀磁场 H，如果波函数是扩展的，那么在电子沿盘圆周循环一次，通过其封闭轨道的磁通必定是量子化的，即

$$\pi R^2\mu_0 H = j_1\phi_0, \tag{4.1.21}$$

j_1 是个整数.

为产生一个 Hall 电流，我们在盘中心布置一个细螺线管，有磁通量 Φ 约束于其中. 在螺线管外不存在磁场，故对经典电子系统无影响. 但从量子力学来看，电子确实通过矢势 $\mathbf{A}$ 受到 Φ 的影响，这就是 Aharonov--Bohm 效应(简称 AB 效应，有关 AB 效应将在 5.1 节中讨论). 应该着重指出的是，量子 Hall 效应普适性的关键因素之一是 AB 效应. 这导致 Hall 电导率作为从规范场向复波函数映射的拓扑不变量——绕数的结果[16~18]. 这时 Schrödinger 方程将包含矢势，但我们可以选择规范变换消去矢势，波函数有变换时

$$\psi(\theta) \to \psi(\theta)\exp[i(\Phi/\phi_0)\theta], \tag{4.1.22}$$

当一个电子围绕盘一圈时，ψ 将改变为

$$\psi \to \psi\exp[2\pi i\Phi/\phi_0]. \tag{4.1.23}$$

波函数的单值性要求

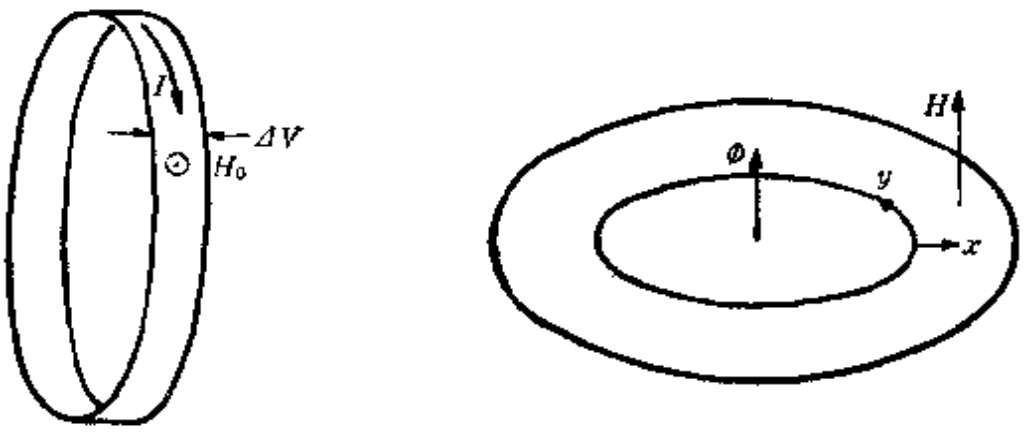


图 4.1.7 IQHE 理论的示意图
(*a*) 金属回圈; (*b*) Corbino 盘

$$\Phi = j_2\phi_0, \tag{4.1.24}$$

j_2 是另一个整数. 这样整个磁通量子化条件是

$$\pi R^2 H + \Phi = j\phi_0, \tag{4.1.25}$$

$j = j_1 + j_2$. 从上式可明显看出, 在 j 确定时若 Φ 增加, R 就一定减小, 这就是说电子向内运动. 特别地, 如果 Φ 增加 ϕ_0, 电子态就移动到 $j_1 - 1$ 的状态, 如果 x 方向存在电场 $\mathscr{E}$, 那么单电子能量将由于从外圈到内圈移动距离 L 而引起能量改变 $\Delta U = e\mathscr{E}L$, 电流密度 j_v 可以从能量改变求得

$$j_v = \frac{e}{L}\frac{\partial U}{\partial \Phi}. \tag{4.1.26}$$

用 $\Delta U/\phi_0$ 替代 $\frac{\partial U}{\partial \Phi}$, 可以得到

$$j_v = \frac{e^2}{h}\mathscr{E}. \tag{4.1.27}$$

因为在所有 i 个能级上发生同样的电子转移, 故整个电流将对上式乘上 i 倍. 根据式(4.1.11)求得

$$\sigma_H = -i\frac{e^2}{h}.$$

在解释 IQHE 时, 一般应假定同时存在扩展态和局域态, 扩展态是电子轨道围绕整个 Corbino 盘, 而局域态围绕那些杂质.

另一个值得一提的 IQHE 理论是从 Kubo 公式，即系统对外场响应的一般原理出发，对 σ_{xx} 和 σ_{xy} 的行为给出了一定的解释[19,20]. 这里有一个有趣的结论，如果所有的态都是局域的，σ_{xy} 将对任何 E_F 都消失；相反，如果对某些 E_F 的值 σ_{xy} 非零，就不可能所有的态都是局域的. 在 3.1 节中我们已经指出，根据标度理论，二维或更低维度的系统 任何弱的无序都将导致所有态的局域化. 因此，这里 σ_{xy} 不等于零暗示着存在磁场时原来关于所有态都是局域化的判断已经失效. 从波函数的拓扑性质可以用来区别局域态和扩展态[21]，而 Green 函数方法也被用来研究局域化和跳跃电导机制[22].

4.1.5 分数量子 Hall 效应和 Laughlin 波函数

整数量子 Hall 效应已经给我们带来了新的物理内容，但理解它所需的理论工具都是早已具备的. 然而 1982 年崔琦等发现的分数量子 Hall 效应 (fractional quantized Hall effect，简称 FQHE) 更是出人意外[23]，而且在理论上提出了全新的问题. 在 GaAs-GaAlAs 异质结上，当 Landau 能级填充因子 $\nu=1/3$ 以及 2/3 时，ρ_{xx} 有极小值，$\rho_{xy}=h/\nu e^2$ 处出现平台. 接着 ν 的各种分数值 $\nu=4/3,\ 5/3,\ 1/5,\ 2/5,\ 3/5,\ 4/5,\ 7/5,\ 8/5,\ 2/7$ 等相继被发现[24]，如图 4.1.8 所示[25]. 后来在 Si-反型层上同样证实了分数量子 Hall 效应，说明 FQHE 对于二维电子系统也是一种普遍现象. FQHE 态的形成是 Landau 能级被电子或空穴部分填充至一个奇分母的填充因子 $\nu=p/m$，它与基质材料和能带结构无关[6]，但仍与无序有关. 在无序的程度太强系统里，FQHE 消失. 状态在 $T=0$ 时可出现无耗散电流，有限温度下，由 ρ_{xx} 表示的耗散类似于式(4.1.19)，是热激活型的.

整数量子 Hall 效应只需用单粒子图象即可描述，然而分数量子 Hall 效应只有在非常低的温度，并具有高迁移率的样品上才能被观察到. 因此，它一定与电子强关联有联系. 可以说，这时电子已凝聚到由高度关联产生的特殊稳定的新基态. 与 IQHE 相比，

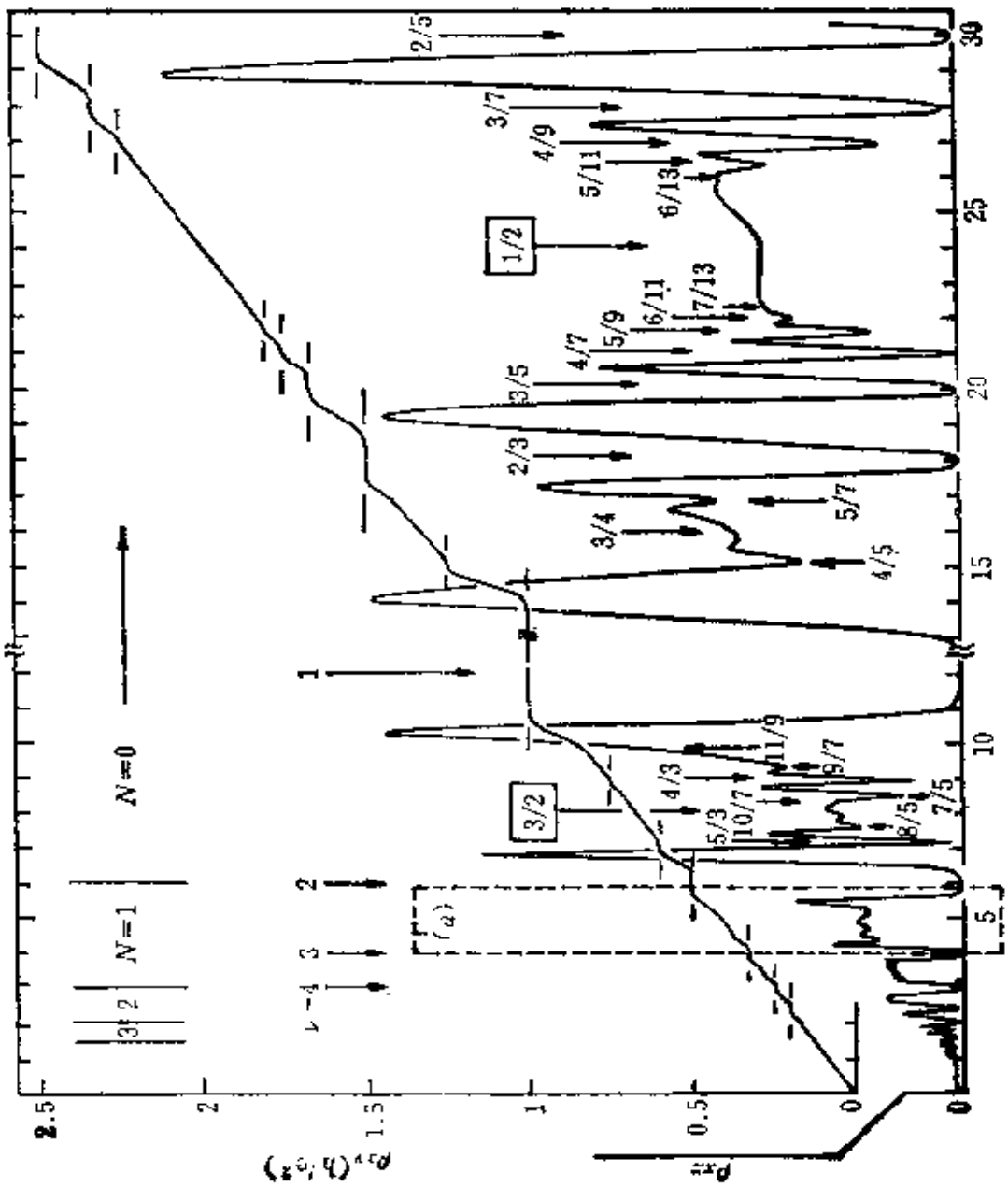


图 4.1.8 FQHE 测量中观察到的分数值一览图

N 表示 Landau 能级，ν 表示填充因子

无规势的互作用不如电子-电子互作用更重要.

从 Laughlin 的理想实验可知[15], IQHE 依赖于矢势的规范不变性(这样磁通量子进入 ρ_{xy} 的推导)和电荷的量子化 $-e$. 最后的结果实际上是两个量的比率 $\rho_{xy}=\phi_0/ie=h/ie^2$. 实验上观察到的 FQHE, 如 $\rho_{xy}=\phi_0/(1/3)e$, 可以采用有效分数电荷 $e^*=(1/3)e$ 的形式来得到. 分数电荷准粒子作为载流单元, 并假定 $\nu=p/m$ 时 E_F 处出现能隙, 提供了对 FQHE 的一个唯象解释. 在这里我们分析 FQHE 的基态和激发态.

1983 年 Laughlin 提出[26], 在 m 等于奇整数时, $\nu=1/m$ 量子 Hall 态是一种不可压缩的量子液体, 可以采用 Jastrow 型试探波函数描述. 这时系统具有比 Wigner 点阵更低的基态能量.

注意到在 z 方向存在恒定磁场时粒子角动量的 z 分量 $\hat{L}_z$ 是守恒的, 我们可以选择单粒子波函数使得 $\hat{L}_z$ 是对角化的. 考虑到强磁场的极限, 可以取最低 Landau 能级, 推出轨角动量的本征函数为

$$\psi_{0m}=(2\pi l_c^2 2^m m!)^{-1/2}(z/l_c)^m\exp(-|z|^2/4l_c^2), \tag{4.1.28}$$

这里 $z=x+iy$ 是电子坐标. 为构造一个多体波函数近似等于系统的基态, Laughlin 从研究与 ^{3}He 液体的变分基态波函数的相似性出发, 考虑到波函数的反对称性和作为总角动量的本征态这两个约束来推广上式. 假定多体 Hamilton 量为

$$\mathscr{H}=\sum_i\left[\frac{1}{2m}|\boldsymbol{p}_i+e\boldsymbol{A}_i|^2+V(\boldsymbol{r}_i)\right]+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i<j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}, \tag{4.1.29}$$

这里 i 是电子标号, $\boldsymbol{A}_i=\frac{\mu_0 H}{2}(-y_i, x_i)$ 是采用对称规范的矢势, $V(\boldsymbol{r}_i)$ 是正电荷背景产生的势, 使系统保持电中性. 不考虑归一化因子的波函数是

$$\psi_m=\prod_{i<j}(z_i-z_j)^m\exp(-\sum_k|z_k|^2/4l_c^2). \tag{4.1.30}$$

因为 m 是奇整数, 而且两粒子接近时 $\psi_m\to 0$, 故容易看出波函数

服从 Fermi 统计，ν 是最低 Landau 能级的填充因子．这个波函数仅由角动量规定为 m 的最低 Landau 能级的状态组成．N 个电子的总角动量为 $L=\frac{1}{2}mN(N-1)$．

Laughlin 波函数没有平移不变性，只有短程强关联，相应于受外势约束的液滴[27]，但和经典单分量等离子体有重要对应关系．如果把波函数的平方解释为经典几率分布函数

$$|\psi_m|^2=\exp(-\beta\Phi), \tag{4.1.31}$$

其中 $\beta=1/m$，起到 $\beta=1/k_BT$ 的作用．这时有效经典势能为

$$\Phi=-2m^2\sum_{i<j}\ln|z_i-z_j|+\frac{1}{2l_c^2}m\sum_i|z_i|^2. \tag{4.1.32}$$

由上式定义的 Φ 只不过是通过对数势互作用、电荷为 $-m$ 的 N 个全同粒子嵌入正电荷密度为 $\sigma=1/2\pi l_c^2$ 的均匀分布背景里的二维单分量等离子体系统的势能．Monte Carlo 模拟证明，单分量等离子体的基态在耦合常数 $\Gamma=2m<140$ 时为液体，而当 $\Gamma>140$ 时形成六角晶体[28]．一般情况下，可望 Laughlin 态具有常数电荷密度并形成液状电子态．m 值的选择保证状态的整个能量极小．

Laughlin 利用有限粒子数值计算证明，ψ_m 作为试探波函数非常接近于真实的基态．他还发现，ψ_m 比 Coulomb 互作用产生的电荷密度波具有更低的能量．一些详细的计算证明，对于 $m=3$ 和 5，单电子能量分别为 $\varepsilon_g\approx-0.416$ 和 -0.334，而相应的电荷密度波态的值分别为 -0.389 和 -0.322．

Lavesgue 等[29]利用单分量等离子体径向分布函数，对 256 个电子计算互作用能，并在 $1\leqslant m\leqslant20$ 范围拟合计算结果而得到下面的表式

$$\varepsilon_g=-\frac{0.782133}{m^{1/2}}\left(1-\frac{0.211}{m^{0.574}}+\frac{0.012}{m^{1.37}}\right). \tag{4.1.33}$$

这个经验公式中第一项表示三角 Wigner 点阵的能量．Wigner 点阵在低密度下可能存在，但对 $\nu>0.1$ 或 $m<10$，液体有较低能量．以式(4.1.33)表示的 ε_g 相对于 m 作图，将与其中第一项的曲线在 $m=10$ 处相交，并指示一个相变．

4.1.6 偶分母的分数量子 Hall 效应

实验发现的 FQHE 最先出现在 Landau 填充因子的分母为奇数值情况，同时理论的发展也以奇分母为出发点，但是并没有物理上对称性的约束排除偶分母的存在. 事实上，偶分母的可能性早已得到注意[30]. Halperin 指出，相反自旋的电子形成对，可以看作 Bose 子的复合物，于是偶分母的量子 Hall 效应就可能实现.

在 $\nu<1$ 区间的最低能量状态，也就是自旋极化($N=0$, 自旋↑)Landau 能级部分占据的情况，目前实验已经确定，以 ν 表示的二十余个稳定的分数态都是奇分母态，而对 $1<\nu<2$ 的分数态，实验证据表明，奇分母规则仍然正确[31].

1986 年，在具有特别清洁界面且迁移率高达 $10^6\,\mathrm{cm^2/V\,sec}$ 的 GaAs-GaAlAs 异质结上进行的温度低至 20 mK 的实验里，Clark 等在第二 Landau 能级以上 $\nu=9/4$, 5/2, 11/4 处注意到 ρ_{xx} 出现弱极小，猜测存在偶分母 FQHE[32]. 而 Willet 等确证了 $\nu=5/2$ 分数态的存在[25]. 这时在 $\rho_{xy}=h/(5/2)e^2$ 处出现平台，同时 ρ_{xx} 出现极小，见图 4.1.9. 它是图 4.1.8 中部分(a)的放大. 其它偶分母态的证据尚不明确，譬如 $\nu=7/2$ 有一定可能. 而且 Sajoto 等在 $\nu=1/2$, 3/2, 3/4, 5/8 时发现，ρ_{xy} 有弱的拐点，但是否在温度极低时形成平台，以及 ρ_{xx} 出现极小，尚不明确，进一步的确证有待于更高质量的样品以及更合适的实验条件[33].

在进行偶分母量子 Hall 态的理论分析时，我们可以注意奇分母分数量子 Hall 态的情况. 在高磁场极限，Landau 间距 $\hbar\omega_c=e\hbar H/m^*c$ 和 Zeeman 能 $\mu_B^* gH$ 远大于电子间的 Coulomb 排斥能 $\sim V_0=e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 l_0$, ε 是相对介电常数. 这样对 $\nu<1$, 我们可以假定，只有位于最低 Landau 能级自旋向上的电子需加以考虑. 实际上，先前讨论的整数和奇分母分数平台都来自充分自旋极化的电子态. 注意到这一点对于分析偶分母情况是有益的，因为 $\nu=5/2$ 的量子 Hall 态出现在磁场相对弱的区域，Haldane 和 Rezayi 认为，它来自混合极化的自旋单重态[34]. 这里相反自

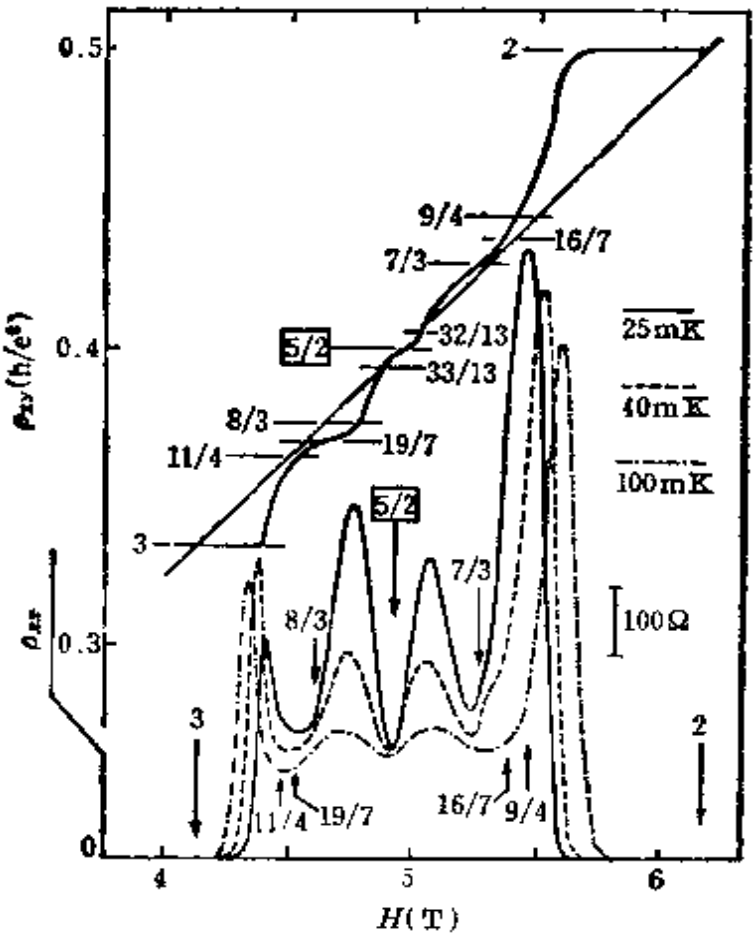


图 4.1.9 在填充因子 $3>\nu>2$ 区间、温度分别为 100 mK、40 mK 和 25 mK 情况下，纵向电阻率 ρ_{xx} 和 Hall 电阻率 ρ_{xy} 与磁场关系
图上明确显示稳定的 5/2 分数态

旋的 Zeeman 分裂比相邻电子 Coulomb 排斥能要小得多. 由于这种态波函数的形式不属于最低 Landau 能级，两电子重叠的交互排斥较小，故零角动量的电子配对能量也较小. 这里 Laughlin 形式波函数的基本作用并不变. 但存在 Coulomb 排斥时，应该考虑上述电子配对，可以补充说，受窘(frustrated)Heisenberg 反铁磁体的基态可以用 $m=2$ 的 Laughlin 波函数描述[35,36]. $\nu=5/2$ 态是非极化的已有实验上的证据[37]. 当磁场从垂直于二维平面方向倾斜后，5/2 态很快被破坏，而相近的奇分母态基本上不受影响. 因为磁场倾斜的主要效果是自旋倒转能量的增加，5/2 态随增加倾角而破坏可以作为降低自旋极化的显著证据.

如果倒转自旋对于形成 5/2 填充的凝聚态是重要的，那么加

上平行于二维平面的另一个磁场将破坏这个态，其理由是，作为一个好的近似，只有自旋倒转能量受这个平行于平面的磁场影响. 粗略地说，为形成液态电子，必须消耗某些凝聚能在倒转自旋上，如果增加这种消耗，最终将破坏这种态的形成[6]

4.1.7 分数量子 Hall 态的元激发

由于目前已经确证的分数量子 Hall 效应大体上都是奇分母情形，故下面有关元激发、分数电荷、统计性质及相变的讨论主要仍限于奇分母量子 Hall 态.

我们在 1.3 节中已经简单论述了拓扑学在缺陷研究上的应用，把拓扑理论运用到 FQHE 中来，$\nu=1/m$ 态可能是 m 重简并的[38,39]. 这与每个电子存在 m 个磁通量子的情况相对应.

在 Laughlin 波函数描述的不可压缩量子液体中可以产生准电子和准空穴两类具有分数电荷的元激发. 现在我们从基态出发，这里波函数的相位有重要作用. 在磁场固定时稍微放大系统来对 $1/m$ 量子 Hall 态引入小的微扰 这时 ν 偏离精确量子化值 $1/m$，因为原始 $1/m$ 态是稳定的，这种偏离将消耗能量. 如果 ν 略高于 $1/m$，不能为基态容纳的额外电子进入分数电荷准电子态；同样，如果 ν 略低于 $1/m$，系统将在基态顶部出现准空穴[24]. 围绕着 $1/m$ Hall 平台，这些准电子或准空穴在低浓度时可以解释为是局域化的. 这来源于系统小的不完整性，载流子能谱中有能隙，从而纵向电阻为零，面 Hall 电阻率为 $\rho_{xy}=mh/e^2$.

更清晰的物理图象可以采用一个理想实验来产生准空穴. 存在磁场时在量子液体中涡旋型激发十分普通. 考虑相对于系统的基态在 Z_0 位置绝热地加上一个磁通量子 ϕ_0. 围绕磁通量子一周后，采用极坐标形式的波函数将获得一个 2π 的额外相位. 相对于方程(4.1.30)，有一准空穴的激发态就表为

$$\psi_m^{+1}=A_{z_0}\psi_m=\prod_i(z_i-Z_0)\psi_m. \tag{4.1.34}$$

类似于式(4.1.31～32)，可以有

$$|\psi_m^{+1}|^2=\exp(-\beta\Phi), \tag{4.1.35}$$

$$\Phi^{+1}=\Phi-2\sum_i \ln|z_i-Z_0|. \tag{4.1.36}$$

这同样代表经典等离子体，但是在 Z_0 处存在电荷为 $e|/m$ 的准空穴. 作为一个直观的图象，因为每个电子与 m 个磁通量子相对应，现在 Z_0 处增加一个磁通量子导致 $|e|/m$ 的电荷亏缺. 利用 A_{z_0} 算符的共轭关系，可以构造准电子激发态[40,41]

$$\psi_m^{-1}=A_{z_0}^{+}\psi_m=\prod_i\left(2\frac{\partial}{\partial z_i}-Z_0^{*}\right)\psi_m. \tag{4.1.37}$$

可以看出，带有分数电荷的准粒子是存在电子和涡旋特殊相互作用的分数基态的缺陷.

上面讨论的是 $\nu=1/m$ (m 是奇整数)的基态和略微偏离 $1/m$ 的激发态. 当 ν 偏离 $1/m$ 较大时将导致不同的 Landau 填充因子. 这可以想象为准电子或准空穴数已大为增加，在密度达到一定程度后，它们形成新的 Laughlin 分数态. 这就是解释 p/m(p 为大于 1 的整数)分数态出现量子 Hall 平台的分级方案 (hierachical schemes). 这里高阶稳定态 ν_{s+1} 是通过增加准粒子于 ν_s 稳定态而得[27,42]. 现在考虑在态 ψ_m 中产生 M 个准空穴，相应的波函数成为

$$\psi_m^{+M}=\prod_{j<k}^{M}(Z_j-Z_k)^{\theta}\exp\left(\sum_k|Z_k|^2/4l_h\right)\prod_i(z_i-Z_k)\psi_m, \tag{4.1.38}$$

这里 Z_j 代表准空穴位置，l_h 是它们的回转半径，参数 θ 按照准空穴服从 Bose 或 Fermi 统计，而是 0 或 1. 正像原先考虑 $\nu=1/m$ 的情况，我们可以猜想这些准空穴浓度达到某个特殊值时，它们也凝聚成量子 Hall 液体. 它们的波函数应和 ψ_m 有相同的 Laughlin 态的形式

$$\psi_{p_1+\theta}=\prod_{j<k}(Z_j-Z_k)^{p_1+\theta}\exp\left(-\sum_k\frac{|Z_k|^2}{4l_h^2}\right), \tag{4.1.39}$$

这里 p_1 是个偶整数.

这里的物理图象就好比量子 Hall 态中的子代量子 Hall 态，因此这些态被称之为分级态. 由上两式对准电子和准空穴分别列出等式，可以推出新的填充因子

$$\nu=\frac{1}{m+\dfrac{1}{p_1}}. \tag{4.1.40}$$

特别地. 当 $m=1$, $p_1=2$ 时, $\nu=2/3$. 因为 ψ_1 代表最低 Landau 能级完全填满的情况, 所以 $\nu=2/3$ 态是 1/3 态的电子-空穴共轭态. 如果 $m=3$, $p_1=2$, 就可得到 $\nu=2/7$ 态.

同样, 在准电子情况, 凝聚发生在

$$\nu=\frac{1}{m-\dfrac{1}{p_1}}. \tag{4.1.41}$$

特别地, 在 $p_1=2$, $m=3$ 时, 得到 $\nu=2/5$ 态.

更一般地, 可以采用连分数来表达分数态的分级序列

$$\nu=\cfrac{1}{m+\cfrac{\alpha_1}{p_1+\cfrac{\alpha_2}{p_2+\cdots}}}, \tag{4.1.42}$$

这里 $m=1, 3, 5, \cdots$, α_1 代表 ±1, 而 $p_1=2, 4, 6, \cdots$. 图 4.1.10 表示出 $m=3$, $p_1=p_2=\cdots=2$ 时 Landau 填充因子的分级序列. 如同在 $\nu=1/m$ 态情况, 对于这些分级态计算其基态能量以确定它们是否稳定十分重要. 例如对于 $\nu=2/5$ 态已经得到满意的结果[43].

我们已经知道, 处在分数量子 Hall 态的电子形成量子液体. 可以想象, 除准粒子这类元激发之外, 还存在另一类元激发, 即集体激发. FQHE 的集体激发可以利用 G-L 理论进行讨论[44]. 物理图象上可以采用类似于液氦的方法来描述[45, 46]. 事实上, FQHE 和超流氦之间存在紧密的对应. 如都没有低能单粒子激发, 都存在声子、旋子和涡旋. 但是 FQHE 又有显著不同于超流氦的地方, 如 FQHE 中声子有一能隙, 涡旋束缚分数电荷, 并有有限能量. 每个独立涡旋有有限能量排除了 K-T 相变的可能性(有关 K-T 相变参阅 4.2 节), 但由此却允许一组涡旋凝聚到相干 Laughlin 态, 从而产生任意有理分数填充因子的不可压缩态的分级序列. FQHE 中还可能存在准激子(相反电荷的

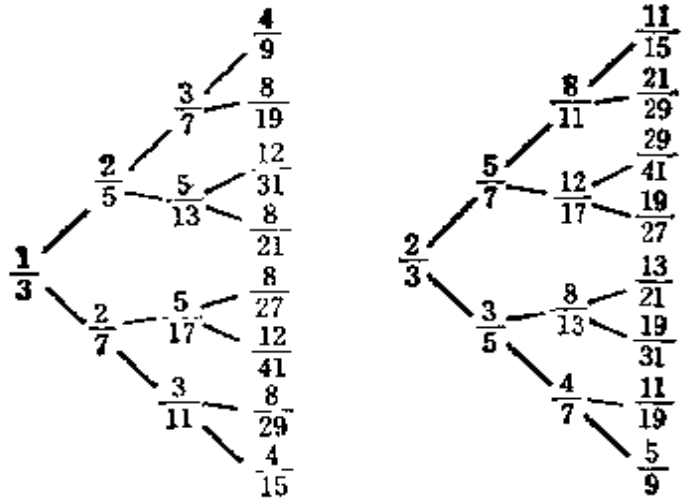


图 4.1.10 Landau 能级填充因子的分级图

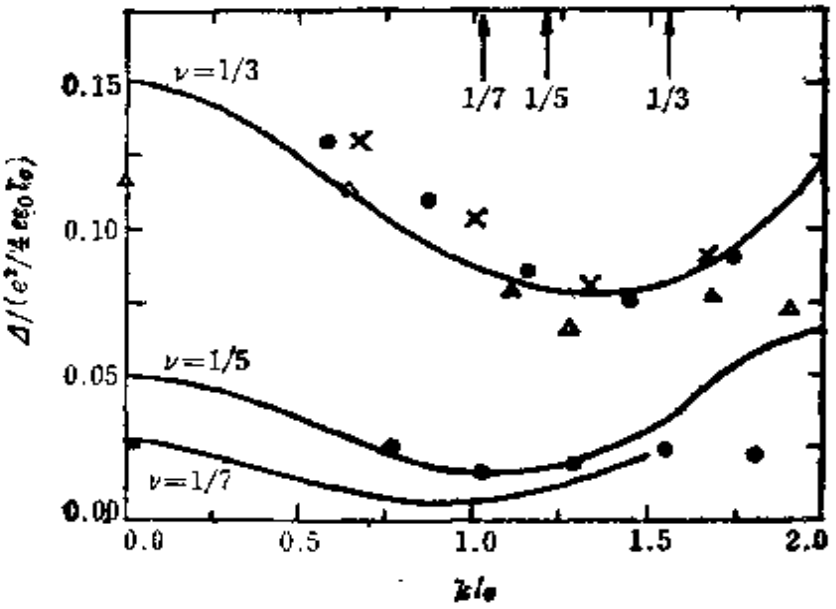


图 4.1.11 Landau 填充因子为 1/3, 1/5 和 1/7 时, 单模近似预言的集体激发色散关系与小系统数值计算的比较

Laughlin 准粒子束缚对)、磁等离激元及自旋波等元激发, 都是理论上值得探讨的课题. 如仿照液氦的 Feynman 理论, 基于单模近似, 可获得集体激发的能量-波矢关系. 图 4.1.11 是 $\nu=1/3$, 1/5, 1/7 的色散关系, 圆圈和三角代表一些数值结果. 从图上可以看出, $k=0$ 处有一有限能隙, 而在 k 较大时又有旋子状极小.

能量随 ν 减小而降低. 作为一种临界密度处能隙消失的前兆, 这种临界密度估计出现在 $\nu_c=1/6.5$ 附近. 在此之下, Wigner 晶格可能更为稳定[47].

4.1.8 分数电荷准粒子的实验验证

按照 Laughlin–Haldane 的理论预言, FQHE 最显著的特征是在越过 Landau 能级填充因子 $\nu=p/m$ 基态的能隙之上, 存在分数电荷 $e^*=\pm e/m$ 的准粒子激发. 如果 FQHE 在宏观极限也是精确的, 那么 e^* 应是自然界一个新的基本量子. 也就是说, 在 FQHE 中扮演极其重要角色的具有分数电荷的准电子和准空穴究竟是物理上实在的, 还是一种虚拟物, 这个问题引起人们的关注. 而实验探索近几年取得显著进展, Simmons 等是从纵向电阻的涨落提供了准粒子 $e/3$ 电荷存在的直接证据[48]. Chang 和 Cunningham 则从 FQHE 到 IQHE 以及两种不同 FQHE 边界之间电子输运的透射与反射几率出发, 也论证了 $e/3$ 电荷的存在[49].

表4.1.1 验证分数电荷的实验数据

p/m	$B(T)$	$\Delta(K)$	$\rho_{xx}^{c}(\mathrm{k\Omega/\square})$	$\sigma_{xx}^{c}(e^2/h)$
2/3	5.9	1.72	6.8	1.02/9
4/3	2.9	0.59	1.8	1.11/9
5/3	2.4	0.42	0.94	0.91/9
2/5	9.8	1.37	6.8	1.04/25
3/5	6.5	0.67	2.5	0.87/25
7/5	2.8	0.138	0.36	0.68/25
8/5	2.5	0.14	0.354	0.88/25
3/7	9.2	0.50	2.5	0.87/49
4/7	6.9	0.21	1.35	0.84/49
9/7	3.1	0.019	0.27	0.85/49
10/7	2.8	0.018	0.25	0.97/49
4/9	8.8	0.084	1.26	0.78/81
5/9	7.1	0.037	0.99	0.96/81
平均				$0.91\cdot m^2$

这里较为仔细地介绍 Clark 等人对纵向电阻率或纵向电导率的系统研究[50]. 讨论的出发点是 $\sigma^c_{xx}=\sigma_{xx}(1/T=0)$. 我们知道，在 $\nu=nh/\mu_0 eH=p/m$ 时有

$$\sigma^c_{xx}=\frac{\rho^c_{xx}}{(\rho^c_{xx})^2+\rho^2_{xy}}=\frac{\rho^c_{xx}}{(\rho^c_{xx})^2+[(m/p)h/e^2]^2} \tag{4.1.43}$$

其中 ρ^c_{xx} 由式(4.1.19)给出的 $\rho_{xx}=\rho^c_{xx}\theta^{-\Delta/k_BT}$ 定义，Δ 是从分数基态到可迁移准粒子激发态的能隙. 实验上证实，对分数 $\nu=p/m$ 具有相同的 m 而不同的 p 时，σ^c_{xx} 为常数，有表式

$$\sigma^c_{xx}=C(e/m)^2/h, \tag{4.1.44}$$

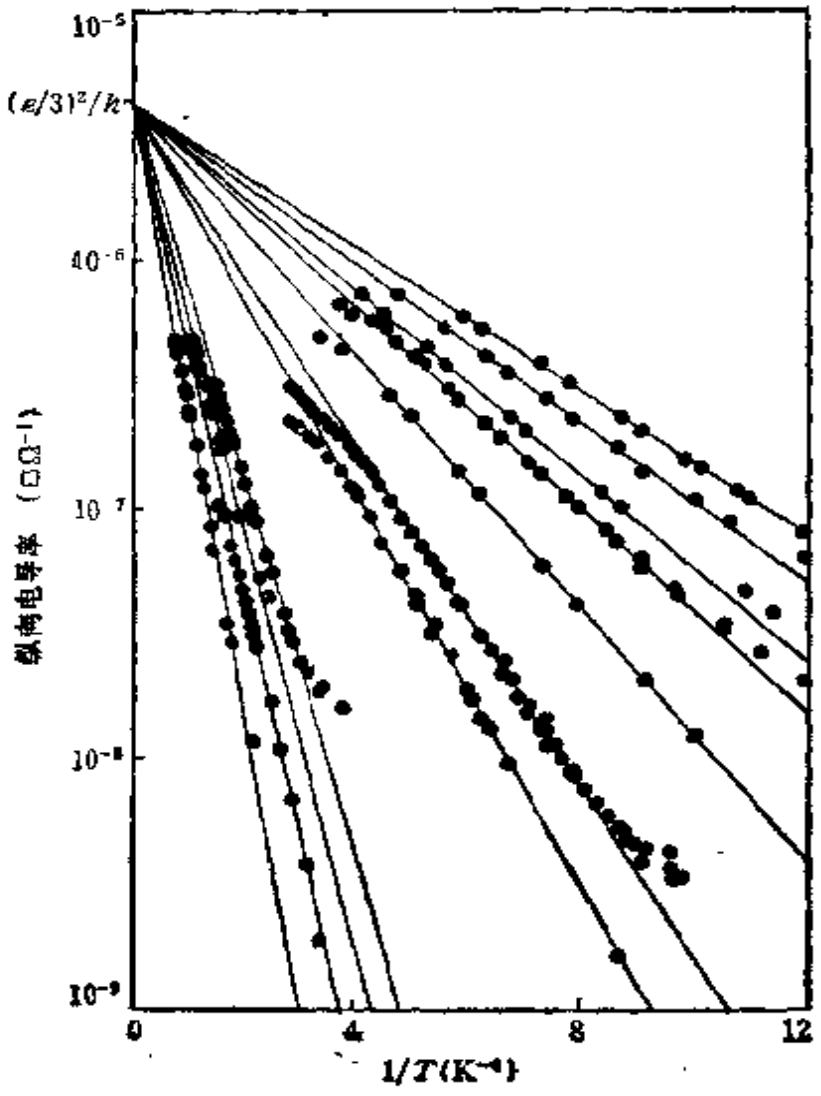


图 4.1.12 验证分数电荷的纵向电导率与温度关系

其中 $C=0.91\pm0.11$, 接近于 1. 所以上式与准粒子的电导率 σ_{xx} 的单位 $(e^*)^2/h$ 相比较, 可以推出准粒子电荷为 $e^*=\pm e/m$. 对同一个样品的 13 个不同分数 ν 的实验结果示于表 4.1.1 中, 而对于几个不同样品在磁场强度满足 $\nu=2/3$, 4/3 和 5/3 时, σ_{xx} 的实验值示于图 4.1.12 中[51]. 可以看出, 在 $T\to\infty$ 时 σ_{xx}^{∞} 都趋于 $(e/3)^2/h$. 现在看来, 准粒子分数电荷 $\pm e/3$ 的存在已比较明确.

更深入一步的工作还可以研究自旋组态与分数电荷的关系, 以及磁场感应产生的不同分数态之间的转变[50]. 分数电荷的存在还有可能使得 AB 效应的振荡周期从 h/e 修正为 mh/e. 这种 AB 效应的 mh/e 周期与 FQHE 的 m 重对称破缺有密切关系, 而且还可以由于分数电荷准粒子的运动弛豫到 h/e 周期去[52].

4.1.9 分数统计与任意子

上面描述的准粒子具有 $\pm e/m$ 的分数电荷, 所以 m 个准电子或准空穴对应于一个电子或空穴, 因而产生一个关于它们的统计问题[53,54]. 按照量子力学的标准概念, 所有的粒子, 无论是基本的还是复合的, 必定属于 Fermi 子或 Bose 子两者之一, 然而这里的准粒子既不是 Fermi 子也不是 Bose 子, 而是任意子 (anyon).

与普通的粒子不同, 任意子是二维系统里带电粒子和磁通的复合物. 目前比较普遍的看法认为, 任意子遵从分数统计[55]. 二维系统在统计上具有特殊性, 这主要在于习惯上认为的波函数合理的对易对称性在二维情况下不再满足[56]. 因为全同粒子的统计性质实际上与波函数的相位有关, 例如两个 Fermi 子交换位置, 波函数获得一个附加相因子 $\exp(i\pi)$, 而两次交换将恢复原始状态. 对于前面讨论的 $\nu=1/m$ 分数态中的准粒子, 有关的相因子 $\exp(2\pi\nu i)$ 是个复数, 两次交换或 n 次交换 $(n\neq0)$ 并不在拓扑上等价于零交换[42].

任意子概念在统计力学的基础研究上有重要意义, 而直至最近其特别引人注意的具体应用仍是在分数量子 Hall 效应上[57].

我们曾经在2.3节中说明，氧化物超导体具有传统金属所没有的不平常的正常态性质．这使得Laughlin提出，这些不平常性质可以采用任意子气体来描述和理解．这里共振价键态和量子Hall态具有密切的对应关系[35]，空穴子和自旋子都属于任意子[58]．有关载荷任意子气体的基态作为高温超导电性的一种模型已引起人们广泛注意[59]，但至今实验研究上还没有提供氧化物超导体确实有任意子超导电性特征的证据[60]．

4.1.10 关于量子Hall效应的新观点

我们已经着重指出，FQHE的基本特征在于其准粒子或准空穴元激发与基态之间存在能隙Δ．对Δ大小的理论和实验研究已经不少[5]，譬如对$\nu=1/3$的理想二维电子系统的理论计算证明，$\Delta\approx 0.1e^2/4\pi\varepsilon\epsilon_0 l_c$，$l_c$即是式(4.1.14)定义的磁长度．但是在实际的二维电子系统里，电子分布不会是严格二维的，总有一定层厚w_e．一旦w_e足够大，Δ将会消失，系统变为无关联．在AlGaAs量子阱里进行选择掺杂，可以用改变电子面密度n_s来改变电子层厚度w_e[61]．于是，实验上可以观察到，对于$\nu=1/3$和2/3的FQHE态，随着n_s的增加，也就是w_e的增加，激发能明显降低，见

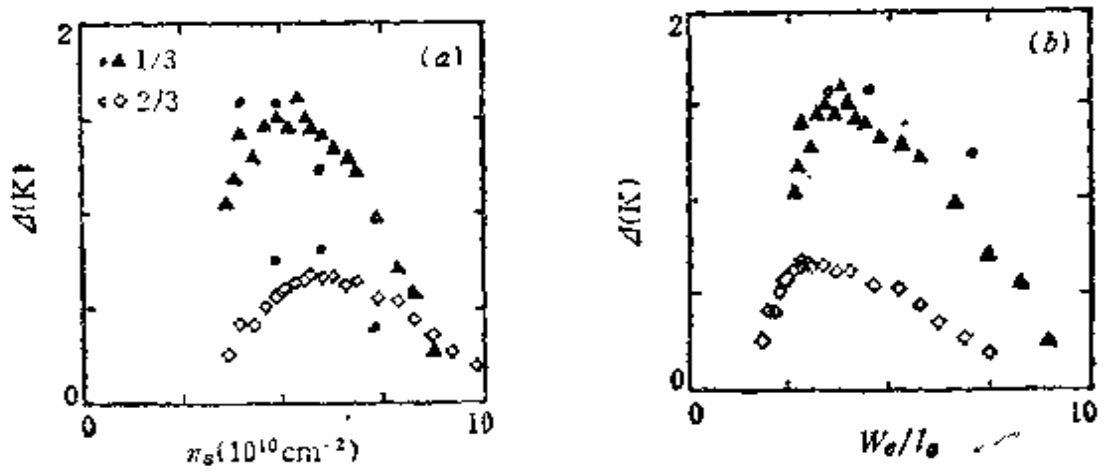


图4.1.13 能隙Δ对电子密度n_s(a)和层厚W_e/l_e(b)依赖关系的实验结果

$\nu=1/3$和$\nu=2/3$分别用实心和空心符号表示．空心圆和实心圆相应于样品A，其它相应于样品B

图 4.1.13. 能隙的降低将对 FQHE 态的稳定性产生显著影响.

理论分析认为，随着层厚的增加，不可压缩量子液态向可压缩态渡越，这时子能带的混合变得重要，而最主要是电子-电子互作用的短程分量变得极弱，导致 FQHE 的破坏[62].

从通常的二维电子系统的研究扩大到容许层间相互作用的双量子阱中的二维电子系统，有可能观察到新的电子组态和行为[63,64]. 阱间电子隧道产生对称和反对称电子态，实验上用 Shubnikov-de Haas 振荡来确定对称-反对称能隙的大小. 这里存在一个阈值磁场，超过阈值后，量子 Hall 效应被破坏. 这个阈值与双量子阱的势垒厚度有关，改变电子密度或者 Coulomb 互作用都对双量子阱有明显影响[65]. 理论上对双量子阱试探波函数的分析认为，在特殊的阱间距有可能出现 $\nu=1/2$ 的 FQHE[66].

值得注意，几乎所有关于量子 Hall 效应的现有知识都是来自单一的实验方法，即电导的测量. 应用其它的物理研究手段，如微波[67]、声学[68,69]、光学[70~72]等开展的工作还出现得不多. 采用空间非均匀磁场[73]或者加上静压力[74]来研究量子 Hall 效应也是很有意义的课题. 十分明显，进一步扩大实验研究工作范围，探测新的物理参量，将有助于增进我们对量子 Hall 效应的理解.

综上所述，整数和分数量子 Hall 效应虽然在实验现象上是一脉相承的，但理论解释的基点却截然不同. 前者反映了单电子的行为，而后者是建立在多体问题的基础上的. 新近有些实验事实表明两者的关系比原来的理论设想要密切得多. 例如，人们在两个最低整数量子 Hall 态之间的转变上观测到标度行为[75]，即当填充因子 ν 处于两个整数值之间时，微商 $\mathrm{d}\rho_{xy}/\mathrm{d}H$ 的极大值 $(\mathrm{d}\rho_{xy}/\mathrm{d}H)_{\max}$ 和 ρ_{xx} 的半宽 ΔH 的倒数与温度的关系都是 $\sim T^{-k}$，这里 $k=0.42\pm0.04$ 为一普适常数；最近在分数量子 Hall 态 $\nu=1/3$ 与 $\nu=2/5$ 之间的转变中也观测到相同的标度指数[76]，于是对整数和分数量子 Hall 态效应作统一描述的理论尝试也应运而生[77,78]，其基本思路在于从一些已知不可压缩态的乘积来构筑

候选的新不可压缩态. 这样从整数填充因子出发，可以产生所有的不可压缩态. 这方面的发展可能导致本节主要介绍的所谓 Laughlin 的"标准理论"[6]的修正或更新. 另一值得注意的理论动向是探索在微观理论的基础上建立具有普适性的便于应用的唯象理论[45,46,79,80]，类似于描述超导宏观现象的 G-L 理论.

对量子 Hall 效应的理解正随着实验工作的发展而更加深入. 本节提到的一些模型都是把 QHE 作为大块二维效应来讨论，而不考虑样品的边界或者电流、电压的接触端. 但这些是实际测量所必定碰到的，这时占据量子边态的电子发挥主要作用，所以理论上应该注意样品的几何布置. Büttiker 由此而提出了 QHE 的边流(edge current)模型[81]. 纵向电流存在一个临界值，超出临界值将引起 QHE 的破坏. 这种电流临界值与样品几何布置以及二维电子气的均匀性都有关系，实验结果已证明 Büttiker 模型的正确性[82,83]. 实际上，这是 5.1 节将要介绍的介观系统中电子输运的 Landauer Büttiker 理论在量子 Hall 效应中的推广应用，并取得相当的成功.

4.2 二维熔化

二维系统的相变一直是凝聚态理论和统计物理学的一个重要问题[84,85]. 对于序参量分量 $n=1$ 的系统，Onsager 早在 1944 年就求得了 Ising 模型的准确解[86]，1952 年杨振宁又作了重要的补充[87]. 随后人们又准确地解出一些其他的二维相变模型[88]. 六十年代以后进行的不少有关层状磁性化合物和吸附气体层相变的实验研究，验证了这些统计模型的正确性[89]. 至于具有连续对称性(即 $n\geqslant 2$)的二维系统，Mermin, Wagner[90,91] 与 Hohenberg[92] 曾经严格地证明这种系统不可能存在长程序[93]. $n=3$ (例如 Heisenberg 模型)的二维系统，由于涨落效应太强，导致任何形式的长程序都不可能存在，因而也谈不上相变问题. 但 $n=2$ 的二维系统正好处于边缘状态，所以就具有特殊性.

4.2.1 准长程序和 K–T 相变

理论和实验上最为关心的序参量 $n=2$ 的二维系统包括自旋的 X–Y 模型、二维超流体、二维超导体及二维晶体等. 这里我们以自旋的 X–Y 模型为例. 在低温下, 自旋的关联随距离作代数式的衰减, 这显然要比指数式的衰减缓慢得多. 这样, 对于有限尺寸的样品, 二维 X–Y 模型的低温相就呈现出表观的长程序, 或者说准长程序; 而到高温, 则为没有长程序的无序相所取代, 其间是否存在相变, 长期悬而未决.

1970 年 Brezinskii 提出涡旋对松解所对应的连续相变的初步设想[94], 未受学术界的注意. 1973 年 Kosterlitz 与 Thouless 从讨论二维超流相变出发, 独立地提出类似的想法并发展为比较完整的理论[95,96]. 这个理论后来就被称为 K–T 相变理论. 其基本构想为, 这是一种拓扑缺陷(例如涡旋)介入的相变. 图 4.2.1 画出了 X–Y 模型系统中具有正及负涡旋度的自旋涡旋. 在低温下, 正负涡旋构成束缚对, 对长程的自旋排列影响不大. 这样的系统被称为具有拓扑长程序, 它对应于通常所谓的准长程序. 当温度升至临界温度 T_c 时, 大量涡旋开发生松解, 在系统中就产生大量的单个涡旋, 导致拓扑长程序被破坏[93].



(a) (b)

图 4.2.1 自旋涡旋

(a) 正涡旋($s=+1$); (b) 负涡旋($s=-1$).

K–T 相变理论的主要物理内容可以用下述简单计算来显示. 从简化的 Heisenberg Hamilton 量 $\mathscr{H}=-J\sum_{ij}\boldsymbol{s}_i\cdot\boldsymbol{s}_j$ 出发, 那

么只考虑最近邻相互作用强度为 J 的一个 X-Y 模型的 Hamilton 量可以写成

$$\mathscr{H}=-J\sum_{ij}\cos(\phi_i-\phi_j), \tag{4.2.1}$$

其中 ϕ_i 是第 i 个自旋相对于一个基准的偏转角. 假定系统的尺寸为 L, 再采用简谐近似, 式(4.2.1)可以简化为

$$\mathscr{H}=\frac{J}{2}\sum_{ij}(\phi_i-\phi_j)^2. \tag{4.2.2}$$

从这里出发容易求出. 与涡旋中心距离为 r 处的自旋对能量的贡献为 $(J/2)(2\pi/2\pi r)^2(2\pi r)$, 因而一个涡旋的能量等于

$$E_v=\frac{J}{2}\int_a^L\frac{2\pi\,\mathrm{d}r}{r}=J\pi\ln\left(\frac{L}{a}\right), \tag{4.2.3}$$

这里的 a 为点阵间距. 由于涡旋的位置可以选在二维点阵的任意一个座位上, 相应的熵应等于 $k_B\ln(L/a)^2$. 这样, 一个涡旋的自由能应为

$$F_v=J\pi\ln\left(\frac{L}{a}\right)-k_BT\ln\left(\frac{L}{a}\right)^2. \tag{4.2.4}$$

自由能等于零的温度即为相变温度 T_c, 于是

$$T_c=\frac{\pi J}{2k_B}. \tag{4.2.5}$$

在 T_c 以上涡旋的自由能为负值, 导致大量涡旋的自发产生, 彻底破坏了准长程序.

上述的图象过于简化, 还应该考虑在低温下存在具有有限能量的束缚涡旋对, 它可以由热激发, 但并不破坏长程的自旋序. 这样, 涡旋系统的约化 Hamilton 量为

$$\mathscr{H}_v=-\pi K\sum_{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|>a}s(\boldsymbol{r})s(\boldsymbol{r}')\ln\left[\frac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}{a}\right]+E_c\sum_{\boldsymbol{r}}s^2(\boldsymbol{r}), \tag{4.2.6}$$

这里的 $s(\boldsymbol{r})$ 为涡旋度, 对于正负涡旋分别为 $+1$ 及 -1. 由于对小的 $\boldsymbol{r}$ 值, 简谐近似推得对数型互作用不再适用, 因而引入核心能 E_c 来表示涡旋的核心区域(尺寸约为 a)的能量. $1/k_BT$ 因子已经包含在耦合系数 K 及核心能 E_c 之中. 值得注意, 这里的 Hamilton 量等同于具有化学势为 E_c 的二维双分量 Coulomb 气

体[97]. K-T 相变的机制为涡旋对所构成的稀薄气体中涡旋对的松解. 有关涡旋系统行为的计算需要考虑到涡旋之间的相互作用会受到热激发的涡旋对的屏蔽作用. 涡旋对扮演了类似于屏蔽正负电荷相互作用的电介质的角色, 涡旋对的松解发生在系统的"介电常数"趋于无限大(或等效地, 耦合系数趋于零)之际.

K-T 理论乃是对于屏蔽效应的重正化群的处理. 理论预言了从低温准长程序相到高温无序相的转变为连续相变, 由能量和比热曲线上的奇异性来表征. 而耦合系数 K 在相变温度的值重正化到一个普适的极限值, 随即不连续地跃变到零. 这一推论已为二维超流体在相变时超流密度存在不连续跃变的实验事实所证实. 后来在二维超导体, 二维磁点阵的一些实验结果也都支持 K-T 相变理论[97].

4.2.2 键向序和 KTHNY 理论

单个位错的能量与熵的表示式和单个涡旋十分相似, 因而也可以采用单个位错的自由能为零的判据来确定 T_c. 只需将式(4.2.5)中的 J 用 Kb^2 来取代, 这里的 b 为位错的 Burgers 矢量的数值, 系数 K 由弹性常数所组成.

进一步的理论应考虑低温下位错的配对以及 Burgers 矢量与标量"荷"的差异所造成的复杂性, 可以求出位错系统的 Hamilton 量为

$$\mathscr{H}_{dist}=-\frac{K}{8\pi}\sum_{r\neq r'}\left\{\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r}')\ln\left[\frac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}{a}\right]-\frac{\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r}')\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}\right\}+E_c\sum_{\boldsymbol{r}}|\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})|^2, \tag{4.2.7}$$

这里的系数 K 由 Lame' 弹性常数所构成

$$K=\frac{4\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda}. \tag{4.2.8}$$

由二维三角点阵所构成的固体的弹性 Hamilton 量为

$$\mathscr{H}_{elas}=\frac{1}{2}\int(2\mu u_{ij}^2+\lambda u_{kk}^2)\mathrm{d}^2r, \tag{4.2.9}$$

这里的

$$u_{ij}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{2}\left[\frac{\partial u_i(\boldsymbol{r})}{\partial r_j}+\frac{\partial u_j(\boldsymbol{r})}{\partial r_i}\right], \tag{4.2.10}$$

而 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 是原子位移场. 值得注意, 此处的弹性常数 μ 与 λ 之中已经包含了 $1/k_BT$ 这一因子. Halperin 与 Nelson 的重正化群分析预言了如下的相变行为[98,99]:

(1) 在固相之中两体密度关联函数(其定义为 $g_G(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)=\langle\exp i\boldsymbol{G}\cdot[\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})-\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}')]\rangle$, 这里的 $\boldsymbol{G}$ 为倒矢量)随距离作幂函数式的衰减, 即

$$g_G(\boldsymbol{r})\sim\boldsymbol{r}^{-\eta},$$

这里指数 η 与熔点温度 T_m 有关, 其大致范围为

$$\frac{1}{4}\leqslant\eta(T_m)\leqslant\frac{1}{3}; \tag{4.2.11}$$

(2) 当 $T(>T_m)\to T_m$ 时

$$K=\frac{4\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda}\sim16\pi/(1-C|t|^{\nu}), \tag{4.2.12}$$

这里定义 $t=(T-T_m)/T_m$, 而 $\nu=0.396\cdots$;

(3) 刚好处在熔点以上的液体中, 位置关联长度为

$$\xi\sim\exp(C/|t|^{\nu}); \tag{4.2.13}$$

(4) 在熔点温度 T_m 附近, 比热曲线应出现由于位错对的逐渐松解所引起的鼓包, 不存在和相变对应的比热发散. 但由于鼓包的峰高、峰宽及相对于熔点的位置等都受到所选模型的影响, 因此比热曲线的具体情况还不十分清楚.

上述的预言和 K-T 相变的理论基本一致, 但是 Halperin 与 Nelson 认为, 在 T_m 以上液体还不是各向同性的. 他们认为, 固体应存在着两种序, 一是位置序, 另一是键向序, 见图 4.2.2. 在低温的二维固体中存在着准长程的位置序和长程的最近邻键向序. 位错对的松解只摧毁了准长程位置序, 而在各向异性液体中最近邻键的取向仍然保留准长程序.

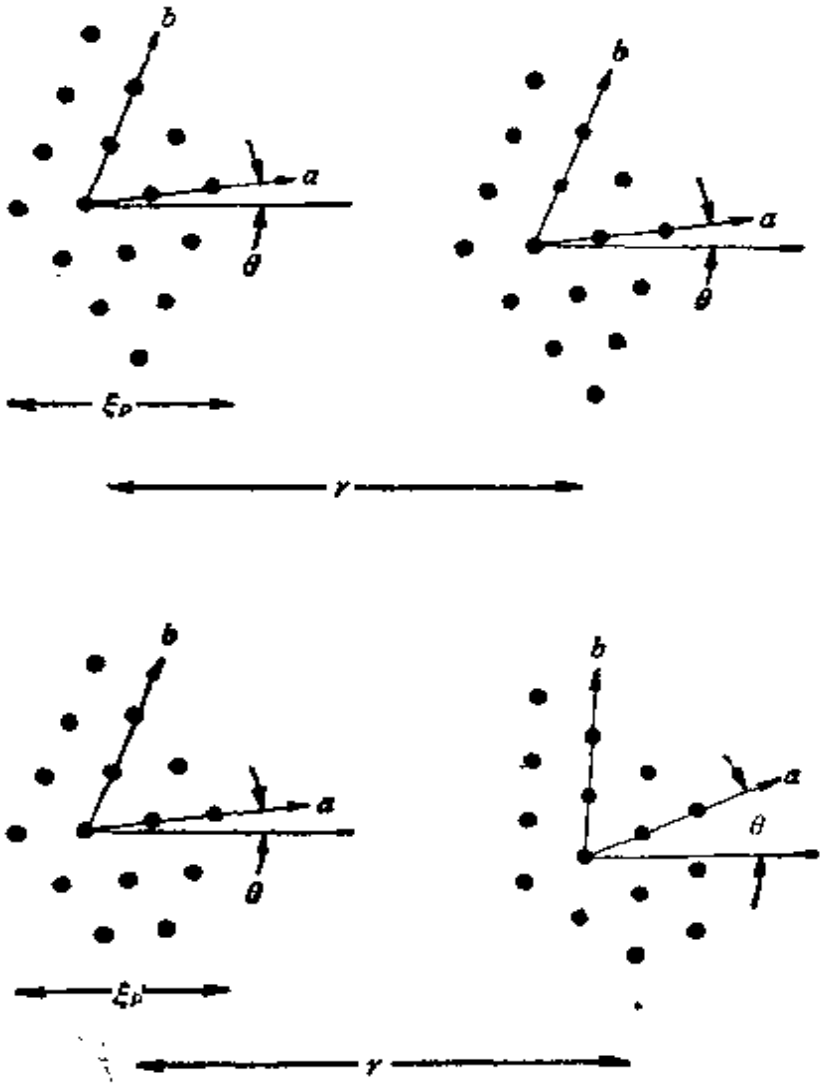


图 4.2.2 二维三角点阵中键向序的示意图

(a) 短程位置序，长程键向序；(b) 位置序与键向序均为短程

键向序可以用键向关联函数来表征，即

$$g_6(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)=\langle \exp i6[\theta(\boldsymbol{r})-\theta(\boldsymbol{r}')]\rangle, \qquad (4.2.14)$$

这里的 θ 是在 $\boldsymbol{r}$ 处的原子与最近邻原子的键向角(相对于一个任选的固定轴). Halperin 与 Nelson 认为，恰在熔点以上的液相为"六角液相"(hexatic phase)，即具有六重对称的键向角，其键向关联函数为

$$g_6(\boldsymbol{r})\sim \boldsymbol{r}^{-\eta_6(T)}, \qquad (4.2.15)$$

这里的

$$\eta_6=\frac{18k_BT}{\pi K_A}, \qquad (4.2.16)$$

而 K_A 为液晶理论中 Frank 弹性常数，和键向角场中畸变密切相关. K_A 在固体中为无限大，在各向同性的液体中则为零.

破坏键向序需要对照引入另外一种晶体缺陷，即向错(disclination)，参阅图 4.2.3. 一个位错对应于一对紧束缚的正负向错，在六角液相中，向错系统的 Hamilton 量为

$$\mathscr{H}_{disc}=-\frac{\pi K_A}{36}\sum_{r\neq r'}s(r)s(r')\ln\left[\frac{|r-r'|}{a}\right]+E_{cc}\sum_{r}s^2(r), \tag{4.2.17}$$

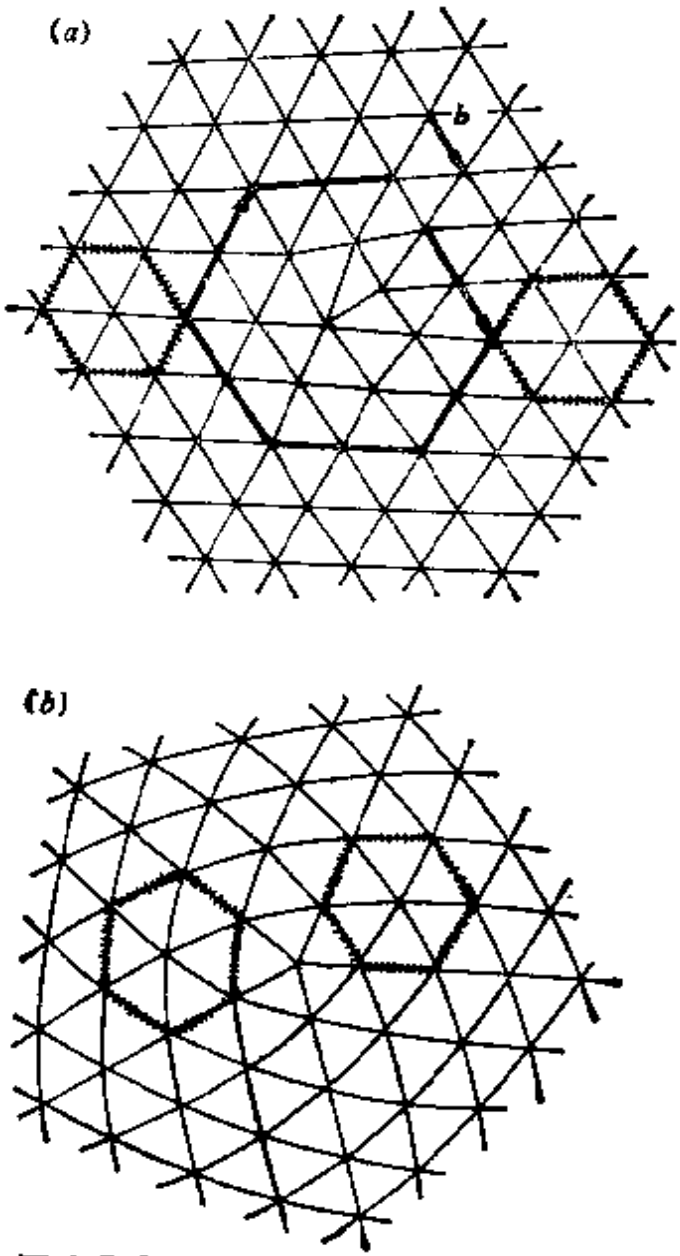


图 4.2.3 二维三角点阵中的位错与向错
(a) 位错; (b) 向错.

这里的 E_{cd} 为向错的核心能. $s=+1$ 或 -1 对应于正负向错. 在三角点阵中，正向错相应于一个原子有七个最近邻，而负向错有五个最近邻. 可以看出，式(4.2.17)表达的 Hamilton 量的形式和式(4.2.6)十分相似，因而我们就可以套用 K-T 相变理论来预言，存在一个温度 $T_i>T_m$，当温度超过 T_i 后，系统将产生对应于向错对松解的连续相变，促使各向异性的液体转变为各向同性的液体. 对于这一相变的行为，理论作出如下的预言：

(1) 当 $T(<T_i)\to T_i$ 时，$K_A\to 72/\pi$. 随即不连续地跃变为零；当 $T(>T_m)\to T_m$ 时，K_A 将正比于位置关联长度的平方而趋于发散；

(2) 键向关联指数 $\eta_6(T_i)=1/4$；

(3) 当 $T(>T_i)\to T_i$ 键向关联长度

$$\xi_6\sim\exp(b/|T-T_i|^{\frac{1}{2}});$$

(4) 只有能量和比热在 T_i 出现奇异性，在 T_i 附近出现由于向错对逐渐松解的比热峰.

这一理论主要是由 Halperin 与 Nelson 在 K-T 理论的基础上发展起来[98,99]，Young 也独立地提出了类似理论[100]，故通称为 KTHNY 理论. 其要点撮述于表 4.2.1 之中[101].

KTNHY 理论明显带有唯象特征，未能精确规定物理条件来保证两步二维熔化过程的实现. Janke 和 Kleinert 认为[102]，除式(4.2.9)表述的常规弹性能之外，还必须补充旋转粘滞项. 其重要的参数就是表征旋转粘滞性的线性尺度 l. 在 l 很小时，只有简单的一步相变；在 l 增加到一定大小后，系统展现两步 K-T 相变过程. 在平方点阵上的 Monte Carlo 模拟证实了这一想法. 另外，还存在不少理论认为二维熔化是一级相变[103~106].

KTHNY 理论的提出无疑是对实验物理学家的有力挑战，近年来在不同的二维系统(如液晶薄膜、吸附气体层、胶体球列阵和磁泡列阵等)中许多精巧的实验应运而生，其目的即在于检验这一理论是否正确[101].

表4.2.1 二维熔化的KTHNY理论的若干预期特征

	固体	六角液相	液体
位错	束缚对	自由	自由
向错	4个构成束缚对	束缚对	自由
位置相关	准长程	短程	短程
键向相关	长程	准长程	短程
弹性常数 $K=\frac{4\sigma\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda}$	非零的有限值	零	零
Frank常数 K_A	无限大	非零的有限值	零
	T_m	T_i	
	$K\to 16\sigma$	$K_A\to\frac{72}{T}$	
	当 $T\ (<T_m)\to T_m$	当 $T(<T_i)\to T_i$	

4.2.3 近晶相液晶中的实验结果

平行于二维熔化理论的发展，液晶物理学也取得了明显的进展，特别是具有层状结构的近晶型液晶(smetics). 到1978年已经发现了至少有11种不同的近晶相，分别用 S_A, S_B, S_C, $\cdots S_K$ 来表示，但当时对其微观特征却尚不了解. 验证二维熔化理论的一个副产品即在于将不同近晶相的微观特征搞清楚了[107]. 近晶相除了分子取向序乃至于键向序外，还具有中等程度的位置序. 图4.2.4表示了不同近晶相的微观序的一些主要情况. 图4.2.5画出了近晶相的相图，其中最简单的要算 S_A 相，即沿分子指向矢方向有一维密度波的三维流体. 近晶层不应视为点阵平面，而应看作正弦式密度波的等相位面. S_C 相是类似的，只是密度波矢与指向矢存在一非零值的夹角，即倾斜角，这一角度可作为 S_A-S_C 相变的序参量. 在 S_A 和 S_C 的层内就不具有平移对称性了. 其余的近晶相的有序度均比 S_A 和 S_C 要高. 1978年 Birgeneau 与 Lister 提出的一种模型[108]，认为有些更加新奇的近晶相实际上是三维的键向序有序相. 这样，每一近晶层相当于一个独立的

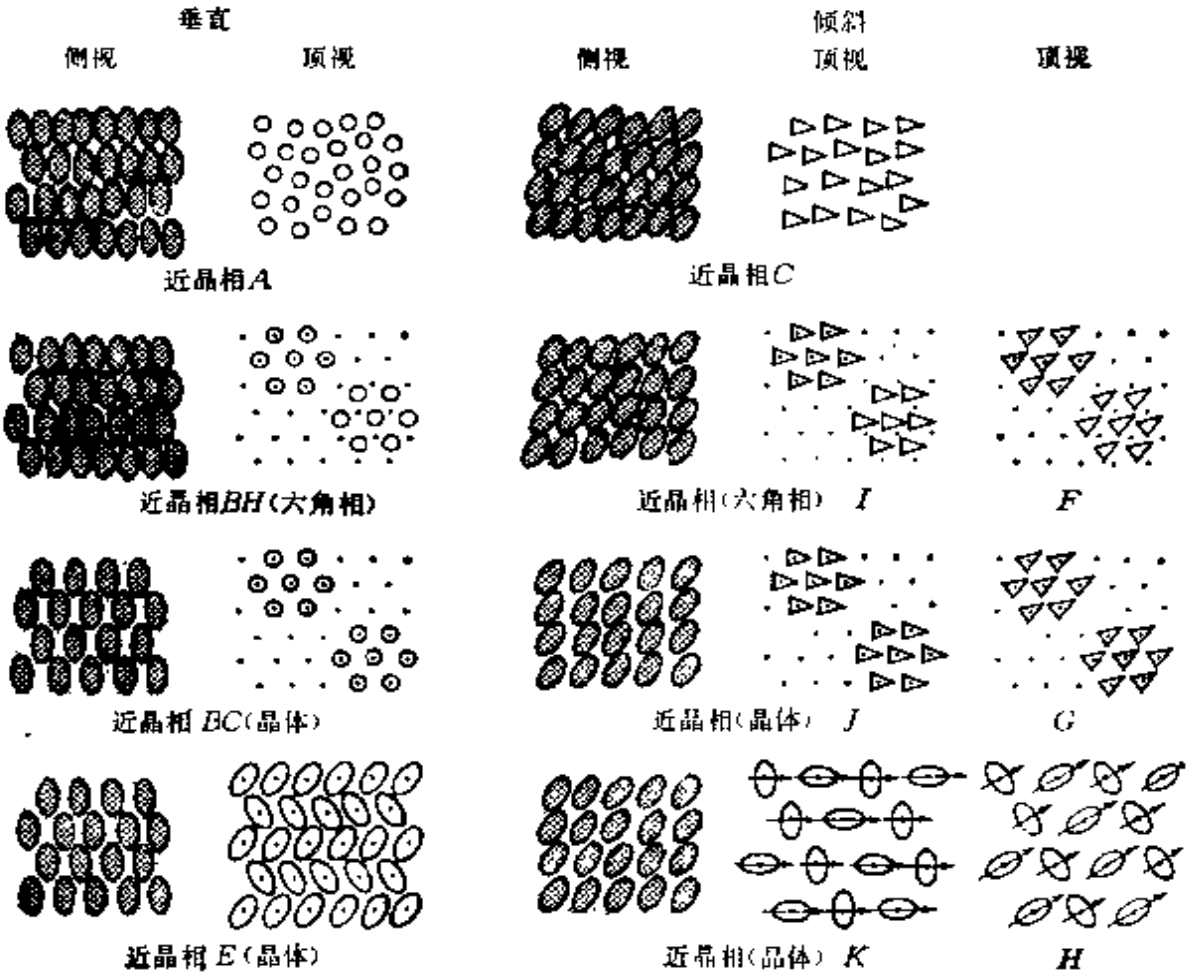


图 4.2.4 主要近晶相液晶中微观序的示意图

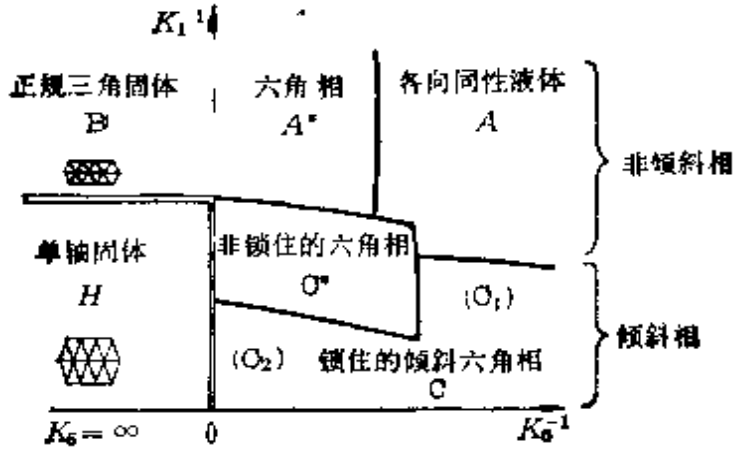


图 4.2.5 近晶相液晶的相图

坐标轴为依赖于温度的 Frank 弹性常数之倒数，即 $K_1^{-1}(T)$ 与 $K_3^{-1}(T)$.

具有长程键向序的二维系统；S_B 就是 S_A 具有长程键向序的变型，S_I 就是 S_C 的键向序有序化的变型. 每一独立层作为二维系统只有准长程的键向序，但层与层间的微弱耦合即足以驱使准长程的键向序转变为真正长程的键向序. 因此，在三维堆垛的六角液晶相中，人们期待着出现长程的键向序和短程的位置序，用关联函数来表示

$$\left.\begin{aligned}&\lim_{|\boldsymbol{r}|\to\infty} g_\rho(\boldsymbol{r})\sim\exp(-|\boldsymbol{r}|/\xi),\\&\lim_{|\boldsymbol{r}|\to\infty} g_6(\boldsymbol{r})=\text{常数}\neq 0.\end{aligned}\right\}\tag{4.2.18}$$

这就是说，位置关联函数随距离指数衰减，而键向关联函数在长距离上保持有限值.

过去都标志为 S_B 相的对象中实际上包含两个不同的相：S_{BH} 即为具有三维长程键向序的相；而 S_{BO} 就是不折不扣的晶体，同时具有三维长程的键向序和位置序. S_I 与 S_F 为对应 S_C 的三维六角液晶相，它们之间的差异仅在于指向矢在近晶层面上的投影方向的情况不一样而已. S_J，S_G 则为分别和 S_I，S_F 对应的三维晶体相，详情可参阅 Pershan 新近出版的专著[109].

不难将近晶相液晶制成自由悬挂的薄膜，还可以再附加一不大的磁场使之通过 $S_A\to S_C$ 的样品单畴化. 利用同步辐射的强 X 射线源就可以获得其分子具体排列状况的信息[107]. 对于 80SI 液晶的较厚的样品的细致研究，证实了基于 KTHNY 理论的三维六角液相的 Birgeneau 与 Litster 模型，肯定了三维六角液晶相的存在. 然后再对 4 个分子层的液晶进行深入的研究[110]，随着温度的下降，依次观测到 KTHNY 二维熔化理论所预期的序列，即各向同性液体-六角液相-二维晶体，而这里的二维六角液相只具有准长程的键向序，也完全符合理论预期，参阅图 4.2.7. 利用光学显微方法，可以在一种近晶相液晶薄膜中观测到具有五分岔的向错图样[111]. 因为这种五分岔的向错是依靠六角键向序来形成和稳定的，所以图样的出现形象地说明了这种液晶具有六重对称的键向序，见图 4.2.8. 利用准弹性光散射方法来测定上述的键向弹

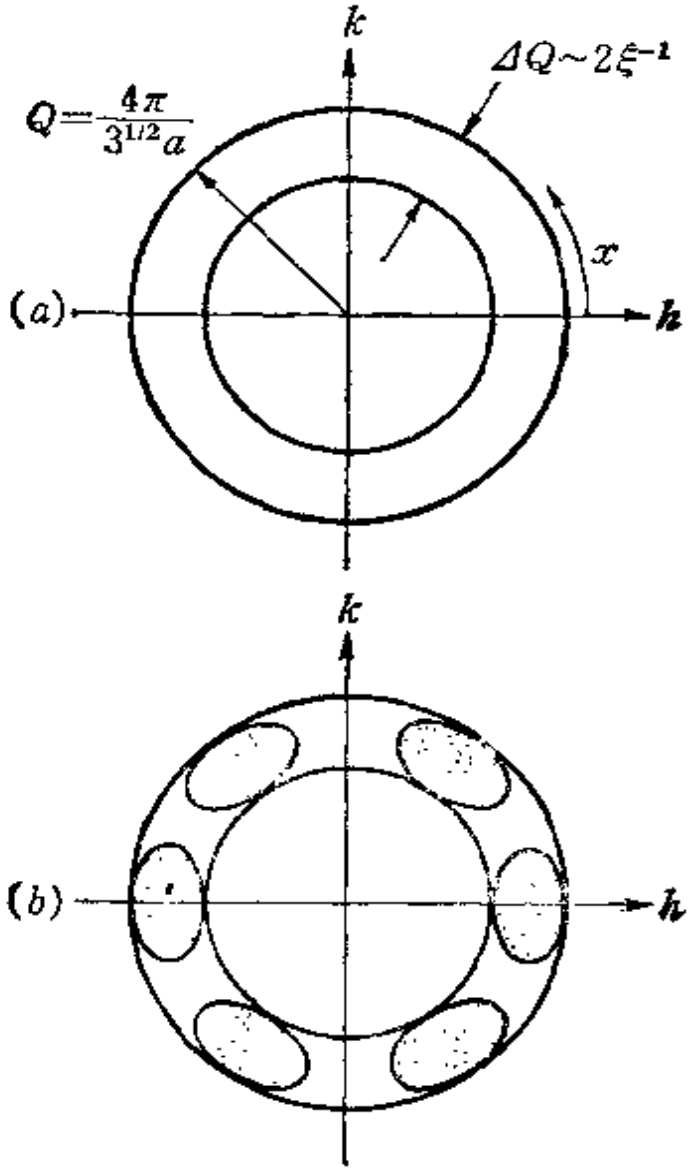


图 4.2.6 二维向内 X 射线散射函数的示意图

衍射峰宽 ΔQ 为分子位置关联长度的两倍. (a)各向同性液体; (b)具有键向序的六角液相

性和粘滞性. 证实了与微观理论的六角相动力学相一致[112].

如果说自由悬挂的液晶薄膜 X 射线研究对于验证 KTHNY 理论方面取得了十分令人鼓舞的结果，相变的比热研究却没有取得明朗的结论. 图 4.2.9 显示了 Geer 等对于不同厚度的近晶相 65OBC 的实验结果[113]，(a)为 200 分子层的厚膜，基本上显示了三维的行为，在临界温度附近比热发散，满足关系式 $C_p \propto (T - T_c)^{-\alpha}$，$\alpha$ 为正值；(b)为 10 个分子层的结果，在基质熔点附近存在

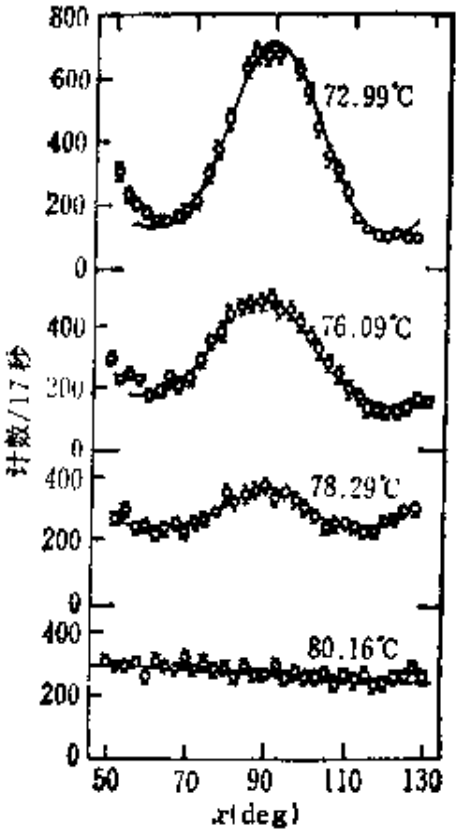


图 4.2.7 8OSI 液晶薄膜(层厚为 22 分子)的 X 射线散射的角度扫描

80.16°C 为二维各向同性液体; 78.99°C～72.99°C为二维六角液相



图 4.2.8 在近晶相 C^* 的双层薄膜中的点向错 $s=+1$,经过冷却后在 S_I 相中形成 5 支径向的直向错臂

图上显示了计算出的 5 支星状缺陷附近的指向矢与键向图样. 箭号指出局域的指向矢,× 号表示局域的六重对称键的方向

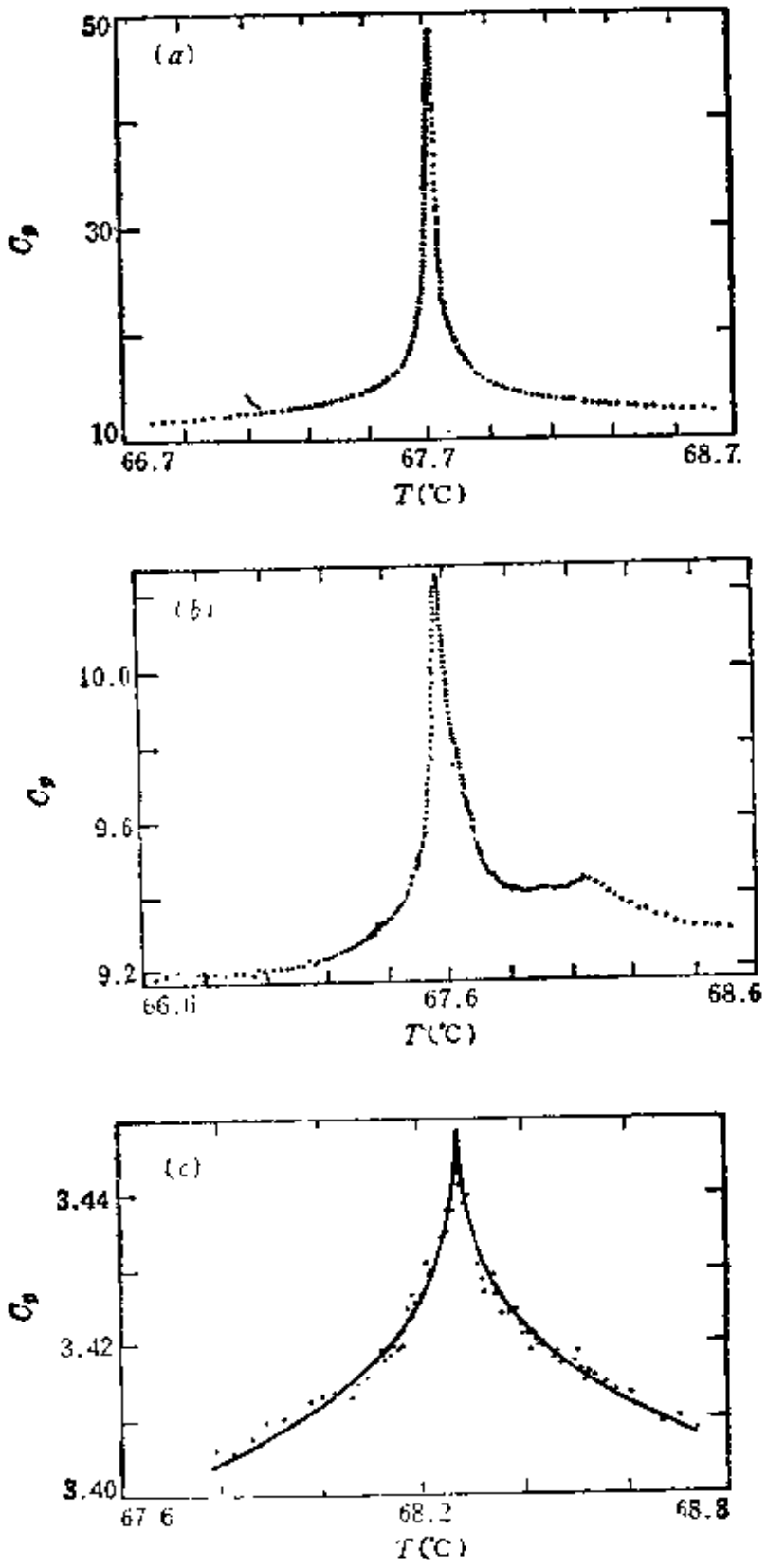


图 4.2.9 65OBC 液晶的比热反常

(a) 300 分子层厚; (b) 10 分子层厚; (c) 4 分子层厚

一表面有序化转变；(c)为 4 个分子层的结果，C_p 在熔点达到一个有限的极大值，然后向两侧下降，满足 $C_p \propto (T-S_0)^{-\alpha}$，$\alpha$ 为负值. 这一实验结果既不同于一级相变，因为一级相变要求比热在熔点处直线式的上升；也不符合 KTHNY 理论的预期，它要求在 T_0 附近存在一个宽广的极大. 使问题复杂化的可能因素为熔点附近出现了附加的表面有序化转变，以及液晶内部结构的某些变化. 这些问题尚有待澄清[114].

4.2.4 其他方面的实验结果

另外一类实验为石墨或其他衬底上吸附的惰性气体层或其他分子层. 由于衬底起了相当明显的作用，实验结果的解释就更困难一些. 以石墨为衬底产生无公度吸附层的情况下，衬底的影响一般较弱，这也是研究得比较多的系统[101]. 由于石墨衬底会诱发长程的键向序，更使观察吸附层的六角液相到各向同性液相的转变增加了困难. 这方面的研究不容易获得清楚明确的结果，也是不足为奇的，石墨吸附 Ar 层的研究表明，从无公度固相到液相转变是连续相变，而同步辐射的 X 射线研究观测到液相到固相的连续演变，液相中的关联长度高达 100 nm[115]. 这些结果是和 KTHNY 理论相吻合的. 石墨吸附 Xe 层的研究显示出，在液相中仍然保留键向序，这可以归结为衬底的效应. 但实验也表明 Frank 弹性常数 K_A 亦不为零，这可能是六角液相存在的标志. 特别是银上吸附 Xe 也取得类似的结果[116]，而银对吸附层的取向效应要比石墨微弱得多(估计约为其 1/10)，这也为六角液相的存在提供佐证. 对在石墨上吸附的 ^{4}He 与 ^{3}He，人们也进行了研究. 特别是 ^{3}He 具有磁性. Widom 等对于吸附层的熔化进行了 NMR 研究[117]，他们观察到两个转变：其一是和缓慢运动相关的，被设想为松解后的位错运动；另一是和液相内快速的原子运动相关的. 大体的轮廓也附合 KTHNY 理论，细节则尚有待推敲.

正如 4.1 节所指出，在液氦表面浮沾的电子系统，由于电子的密度低，故间距相当大，电子的行为是经典的. 已经观察到，这样的

电子系统出现 Wigner 结晶现象[118]，即电子按照两维晶格的方式排列起来．这种二维晶格熔化的研究[119]，也可以用来检验 KTHNY 理论．在这类研究中的基本参量为 $\Gamma=\rho^{\frac{1}{2}}/T$（$\rho$ 为密度），当 $\Gamma<1$，系统为气体；当 $1<\Gamma<100$，系统为液体，更大的 Γ 值可得到固体．在 Wigner 晶体熔化时，测得的 $\Gamma=124\pm4$，同时观察到"附加散射"出现，这可能和位错对的松解有关．对于附加散射的频率依赖关系的研究表明，这和 K-T 相变理论相符；弹性模量 μ 的变化亦如此．但是从这些实验得不到有关键向序的信息，因而无从判断是否存在六角液相，以及 HNY 理论是否正确．

水中悬浮的亚微米尺寸的等径胶体小球系统提供了一种从实空间观察来检验 KTHNY 理论的实验途径[120~122]．胶球之间的相互作用可以用屏蔽 Coulomb 势来描述，胶球受到夹持的玻璃片的排斥因而可以通过挤压玻璃片来改变小球系统的密度．直径约为 0.305 μm（±20%）的小球系统限止在沿 y 方向楔形玻璃片之间，楔角约为 4×10^{-4} 弧度，其几何关系见图 4.2.10 中小插图．图 4.2.11 显示了对应于图 4.2.10 中 a、b、d、f 等处球心位置的观测

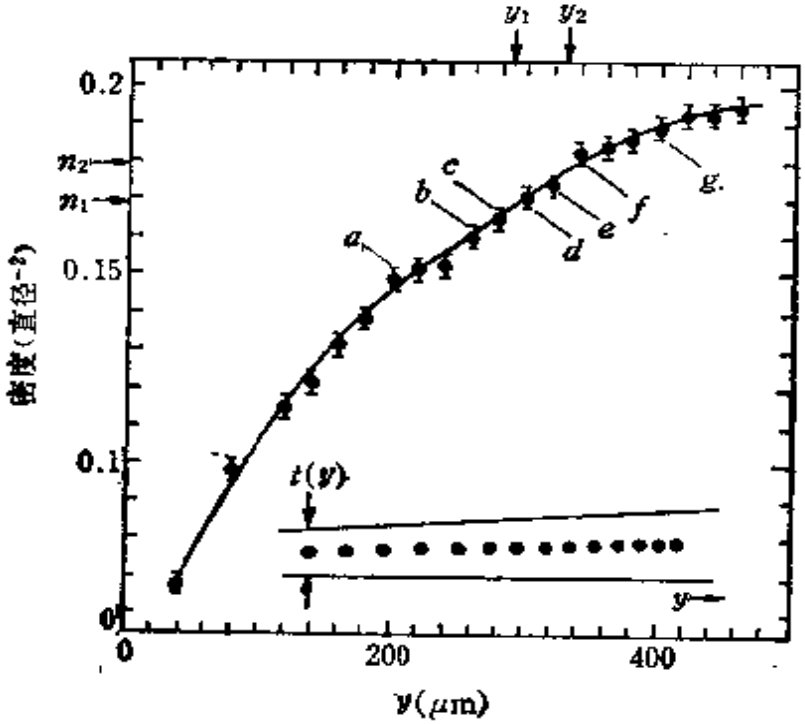


图 4.2.10 沿楔边 y 的约化密度

●—y 为感兴趣不趋同密度，箭号 y_1, y_2 与 n_1, n_2 对应两次转变所对应位置和密度

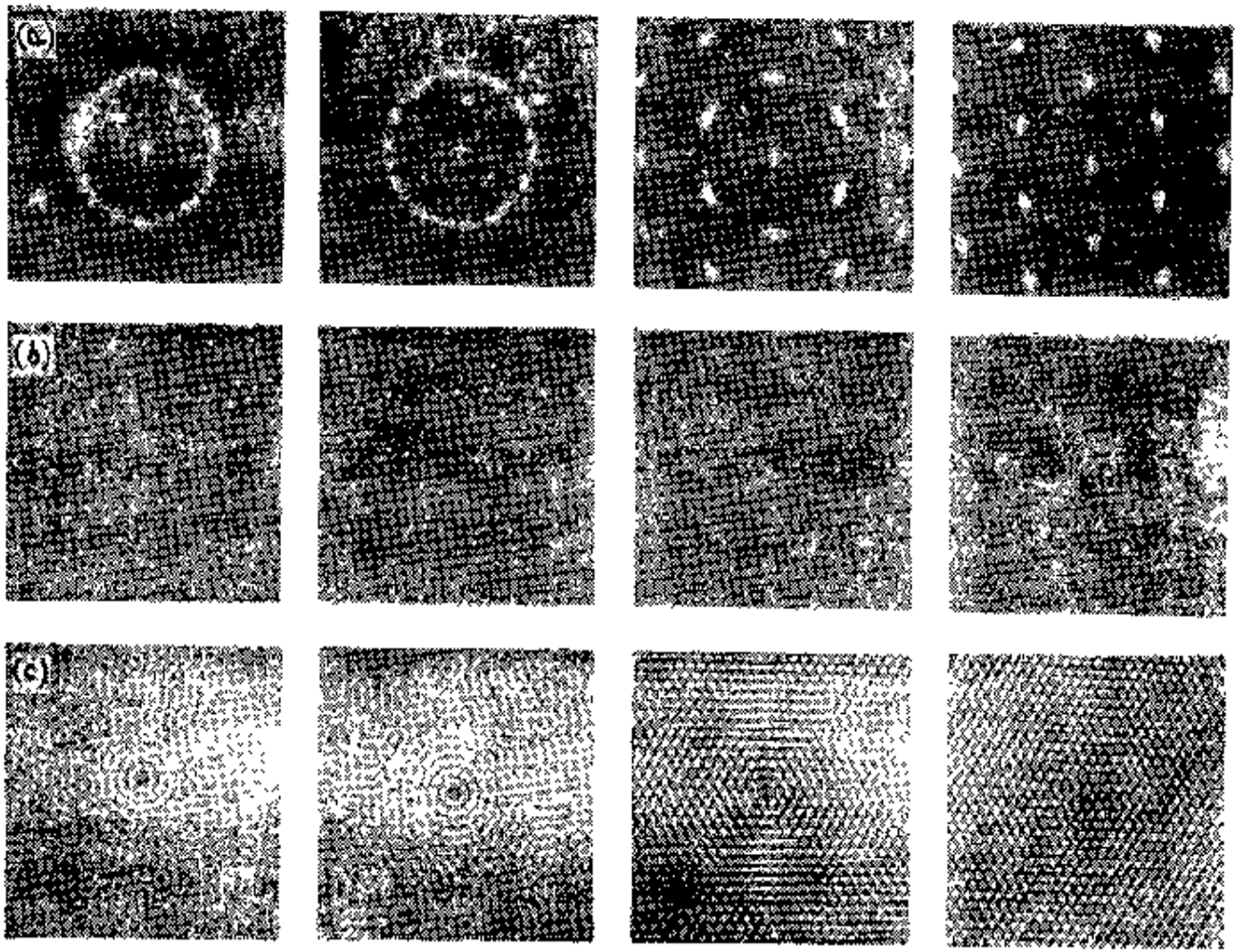


图 4.2.11 从对应于图 4.2.10 的 a、b、d、f 处摄取的球心位置的图片以及结构因子 $S(K)$和两体关联函数 $g(r)$的计算结果

(a) 结构因子 $S(K)$; (b) 球心位置; (c) 两体密度关联函数 $g(r)$

图象以及计算出的结构因子 $S(K)$、和两体密度关联函数，也计算出来了不同处的取向关联函数. 在 a、b 处只具短程序，而在 c、d 之间转化成为准长程序，到 f 处成为长程序. 在这一系统里明确地观测到了 KTHNY 理论所预期的两阶段的相变过程和过渡的六角液相. 但从图象上看来，拓扑缺陷的性质比 KTHNY 理论设想的图象要复杂得多. 在低密度区就可以看到不少自由位错，在接近于六角相的高密度流体之中，情况就更加复杂，可以观察到许多微小的 6 重配位区为 4 重、5 重、及 7 重配位区所环绕，出现大量的"晶界"，直到进入六角液相，"晶界"也还没有完全消失. 对二维磁泡点阵的实验也获得类似结果[123].

从以上所述，可以作出如下的论断：非常令人欣慰的是，似乎是理论物理学家挖空心思构想出来的 KTHNY 理论已经获得了不少令人信服的实验证据. 这个例子也表明了凝聚态物理的理论并不是空中楼阁，而是与现实世界息息相关的，成功的理论正确地反映了现实世界的某些方面. 当然实际世界的内容要比人们的想象更加丰富. 因此理论的证实也往往带来新的挑战，即如何使带有普遍性的理论和实验接触到的实际系统建立更加密切的联系. 近来有一些理论和实验在探讨无序对于二维熔化的影响. Chudnovsky 认为，无序将抑制六角液相向固相的转变，导致六角玻璃相的出现[124]，而在氧化物超导体中也反映出存在磁通玻璃的迹象[125]. 还有，K-T 理论也好，KTHNY 理论也好，讨论的都是平面的二维的问题. 近来有关涨落液膜的研究导致人们注意到自由度更高的二维系统的物理问题[126~128]. 有关它们的相变与内禀自由度的联系和相应的统计物理问题，已经开始提到凝聚态物理学家的日程上来了. 这些问题不论在实验上还是理论上都有相当丰富的内容，尚有待于进一步的开拓.

4.3 有机导体和超导体

我们曾经在 1.2 节中讨论过，研究固体材料的电子结构时，有

两种不同的途径. 一种是物理学家所钟爱的，即直接从多粒子系统出发，采用独立电子近似与周期性条件，由此而发展出 Bloch-Wilson 的能带理论，或者再考虑到电子之间的强关联而产生出 Hubbard 模型；另一种是化学家所惯用的，着眼于从单个原子与其近邻的键合方式出发来研究问题，由此而形成量子化学的理论. 这两个途径各有千秋，可以互为补充.

正是在有机导体物理性质的研究上，物理学家和化学家相互配合，建立了融洽的关系. 这不但是指材料的制备仰仗于化学合成，材料性质的测量依赖于物理手段，而主要在于机理的探索上倾注着物理学家和化学家的共同努力. 十几年来这种紧密的合作，已经使有机导体和超导体的研究取得了显著的成果[129-135]. 例如，导电聚合物聚乙炔研究的突破，有赖于化学家白川英树(H. Shirakawa)，A. G. MacDiarmid 和物理学家 A. J Heeger 和 J. R. Schrieffer 等人的通力合作.

由于有机材料覆盖面极其广泛，这里仅选择研究比较成熟的共轭聚合物和电荷转移型盐类进行讨论，力图反映这一领域的一些重要基本概念和最新成就.

4.3.1 链间弱耦合和 Coulomb 互作用

共轭聚合物，如聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚二乙炔和聚对亚苯基等，的电导率可以由化学掺杂而改变几个到十个以上量级，从半导体或绝缘体变为半金属甚至金属. 这些材料中的载流子有许多奇特的性质[136]. 从结构成分的共同点上来讲，它们都含有碳原子链. 这些碳原子的四个价电子形成 sp^2 杂化轨道，其电子组态为 $2s2p_x2p_y2p_z$，尽管这比单个碳原子的 $2s^22p^2$ 组态能量要高，但整个高分子的能量却会降低. 这里 s、p_x 和 p_y 电子杂化结合成局域性明显的平面共价 σ 键. 而在垂直方向上 p_z 电子的波函数沿长链方向均匀交叠，形成离域的 π 键. 也就是说，π 电子形成在链上运动的自由电子[137]，图 4.3.1 所示即为反式聚乙炔的碳原子链键合方式.

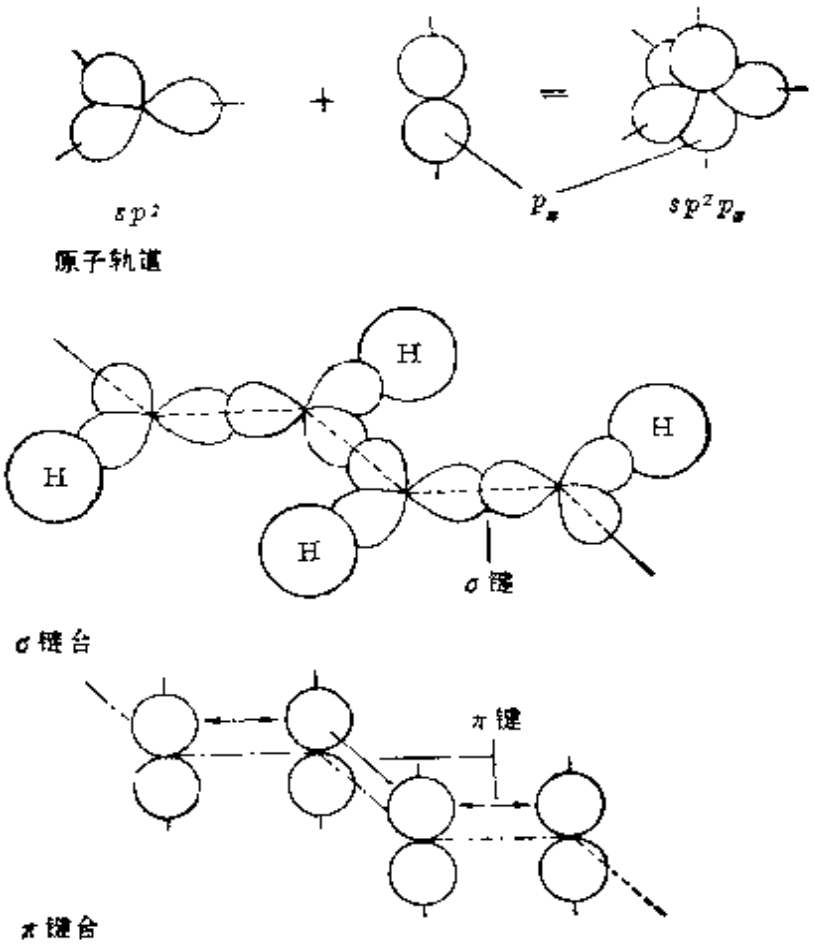
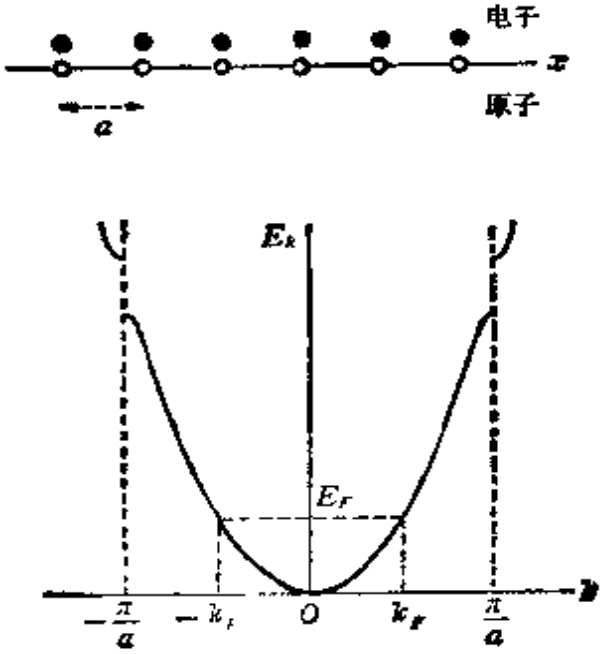


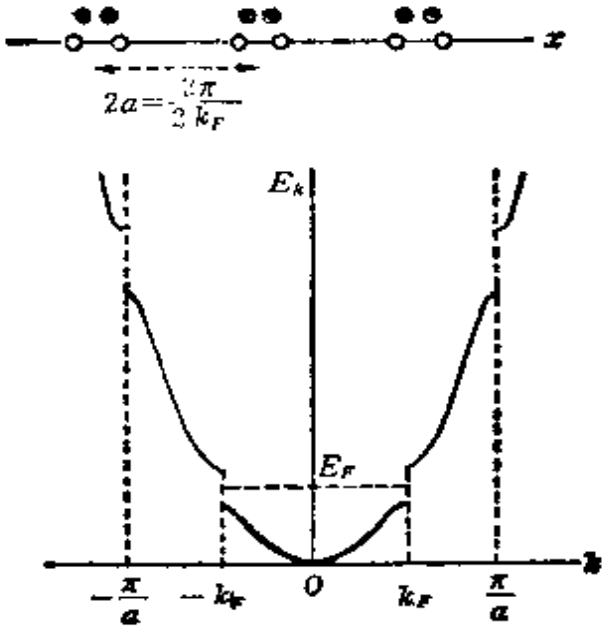
图 4.3.1 反式聚乙炔的碳原子键合图

(a) 表示 sp^3 杂化轨道与 p_z 轨道的叠加；(b) 表示 sp^2 轨道对形成 σ 键的贡献；(c) 表示 p_z 轨道形成 π 键的方向

我们可以注意到，有机材料一个十分显著的几何特点是维度低，很多材料具有线状长链的特征．在这种一维有机导体，(如 TTF-TCNQ)中曾经验证了 Peierls 相变的理论预言．这是在一维电子-晶格耦合系统中发生的金属-绝缘体转变[133, 138]．一维电子-晶格耦合系统的一个特征是对于波数 $2k_F$ 的扰动存在不稳定性，这种不稳定性产生电子的集体振荡——电荷密度波(CDW)．由于 CDW 的漂落和凝聚导致 Peierls 相变，这时一维导体出现晶格畸变，在 Fermi 面上出现一个 2Δ 的能隙，系统从能量较高的金属态进入能量较低的绝缘态或半导体态．图 4.3.2 表示的是最简单的一维电子-晶格系统及其能带图象，每个原子或分子只拥有一



(a)



(b)

图 4.3.2 一维电子-晶格耦合系统的 Peierls 相变

(a) 相变发生之前，系统处在金属态；(b) 相变发生之后，系统处在绝缘态

个自由电子. 我们可以写出这个系统的 Hamilton 量[139]

$$\mathscr{H}=-\sum_{n,s} t_{n+1,n}(c^{+}_{n+1,s}c_{n,s}+c^{+}_{n,s}c_{n+1,s})+\sum_{n}\frac{1}{2}K(u_{n+1}-u_n)^2$$

$$+\sum_{n}\frac{1}{2}Mu_n^2, \tag{4.3.1}$$

其中 $c^{+}_{n,s}$ 和 $c_{n,s}$ 分别是格点 n 处自旋为 s 的电子的产生和消灭算符，u_n 代表原子离开平衡位置的位移，M 是原子质量，$t_{n+1,n}$ 是交叠积分，可以取一级近似

$$t_{n+1,n}=t_0-\alpha(u_{n+1}-u_n). \tag{4.3.2}$$

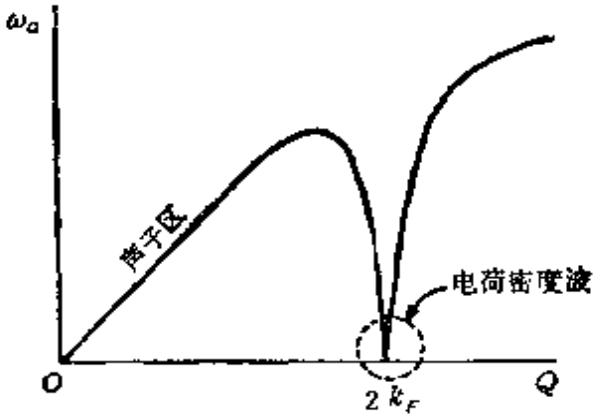


图 4.3.3 声子软化引起晶格畸变和电荷密度波的关系

从式(4.3.1)和(4.3.2)出发，可以求得相变温度 T_p. 在 T_p 以下，伴随着波数 $2k_F$ 处的晶格畸变，出现一个强的电荷密度波的调制. 也就是说，晶格畸变和电荷密度波是相互连结在一起的，如图 4.3.3 所示. 这对于理想的一维电子-晶格耦合系统是明白无误的. 但实际的材料只能是准一维的，这时我们必须考虑到其它两个维度上的弱耦合. 这一方面对于热力学稳定性是必要的，因为严格的一维系统不可能存在周期结构；另一方面这种考虑了侧向弱耦合之后的准一维系统有可能带来新的物理效应. 基于上述考虑，黄昌德等在式(4.3.1)和(4.3.2)表达的一维电子-晶格 Hamilton 量的基础上，引入用下式

$$t_{n+1,n}=\eta t_0 \tag{4.3.3}$$

表达的垂直于一维链方向上存在的链间弱耦合，提出了两步 Peierls 相变的理论[140]. 他们认为，准一维系统存在两个相变温度. 在第一个相变温度 T_a 处，系统开始出现 CDW，但仍为金属相，只有在第二个相变温度 T_i 以下，系统转变为绝缘相. 一般来

说. 两个相变温度 T_u 和 T_l 的关系与链间弱耦合参数 η 有关. 在 η 很小时, T_u 和 T_l 十分接近而不可区别; 相反地, 在 η 较大时. 有可能观察到两步相变. 两步 Peierls 相变的理论给各种聚合物在相变区附近的复杂行为[130]提供了一种可能的解释. 关于两步 Peierls 相变的理论预言. 目前在 K-TCNQ 材料的 ^{14}N 核四极矩共振谱的实验上已经得到证实[141].

另一个需要考虑的问题是一维链上传导电子之间的 Coulomb 互作用对 Peierls 相变的影响. 在没有这种互作用时. 只要满足 Pauli 原理, 电子可以在一维链上自由运动并形成导带. 在计入 Coulomb 互作用之后, 两个电子相接近将使得能量增加. 在 Coulomb 互作用较小时. 对于一维电子态的影响就较小. 这时电声互作用产生 $2k_F$ 的 CDW, 一个 CDW 波长可以容纳总自旋为零的两个电子; 但在 Coulomb 互作用大于能带宽度时, 系统将产生 $4k_F$ 的 CDW, 一个晶格位置只能容纳一个电子[133]. 实际的一维导体并不一定总处在这两种极端情况之一, 更可能的是 Coulomb 互作用处于中间范围. 在电子互作用对二聚化的影响这个问题上. 曾经存在着尖锐对立的观点. 一方认为, Coulomb 互作用抑制导电高分子的二聚化; 另一方认为, Coulomb 互作用增强了二聚化. 孙鑫等仔细考察了聚合物中电子相关的作用[142], 他们认为. 由于导电聚合物的能带宽度一般大于电子互作用, 故 Hubbard 模型的适用性存在疑问. 有鉴于此, 他们在 Hamilton 量中直接采用互作用强度为 U_0、屏蔽因子为 β 的

$$V(ij)=U_0\exp(-\beta|x_i-x_j|/a)/[1+(x_i-x_j)^2/a^2]^{1/2} \tag{4.3.4}$$

汤川型互作用势来分析, 从而确定互作用程 $r=a/\beta$ (a 是晶格常数)的一个临界长度 r_c. 在 $r>r_c$ 时, 电子互作用增强二聚化; $r<r_c$ 时, 电子互作用降低二聚化. r_c 随能带宽度增加而变长.

研究聚合物时, 我们还往往需要考虑自旋自由度的问题. 一个存在负交换互作用的自旋系统可以用 Heisenberg 模型

$$\mathscr{H}=-J\sum_{i=1}^{N/2}(s_{2i}s_{2i-1}+\alpha s_{2i}s_{2i+1}) \tag{4.3.5}$$

来进行理论分析[133]，其中 s 表示自旋算符，α 是一个参数，满足 $0\leqslant\alpha\leqslant 1$. 这个自旋系统在降温时进入反铁磁态，晶格可以出现波数 $2k_F$ 的畸变而发生自旋 Peierls 相变. 粗略地说，这种相变发生在磁能所得超过畸变能损失，其物理图象见图 4.3.4. 由于 Peierls 相变和自旋 Peierls 相变都产生波数 $2k_F$ 的晶格畸变，而且它们都需要链间的耦合来避免一维涨落，故分析实验结果时区别两者的异同是很重要的.

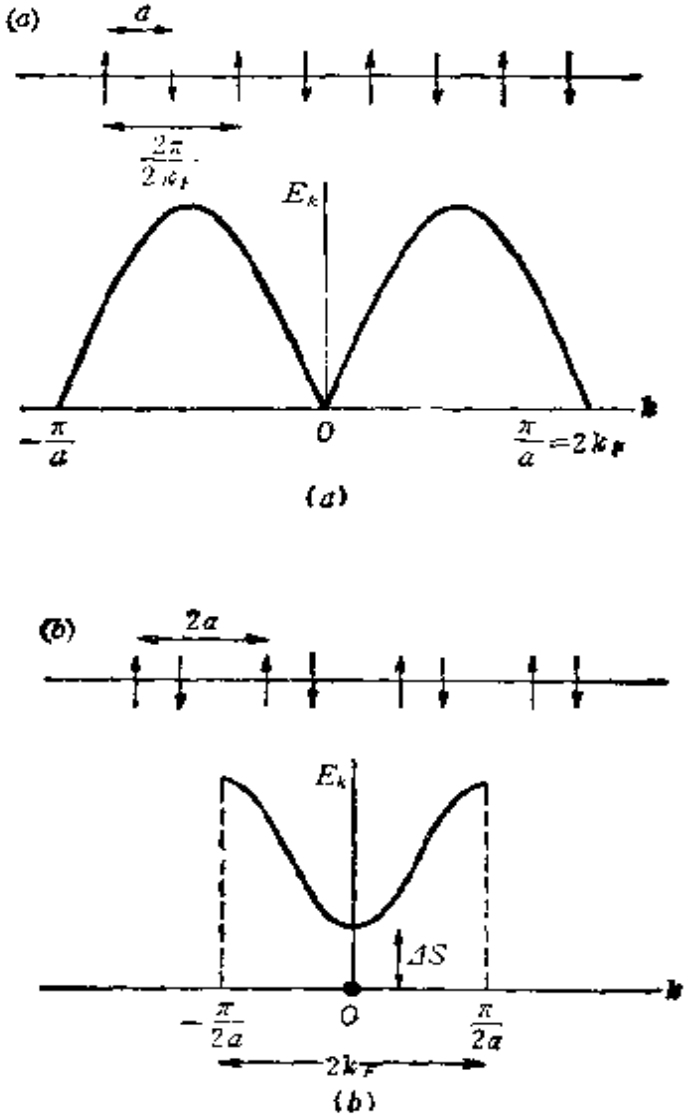


图 4.3.4 自旋 Peierls 相变

(a) 具有反铁磁互作用的一维自旋链的激发能；(b) 畸变晶格的激发能

4.3.2 聚乙炔中的孤子

聚乙炔$(CH)_x$是共轭聚合物的典型代表，正是对聚乙炔的研究使我们对有机材料物理性质的了解大为拓宽，理论概念也大为丰富[132,143]. 聚乙炔有顺式和反式两种构型，顺式是亚稳的，而反式是热力学稳定的. 因此，对反式聚乙炔的研究具有重要意义，参阅图4.3.5(a). 由图4.3.1表示的纯净反式聚乙炔中碳原子链上p_z轨道的π电子系统可以形成能带电子，能带宽度约为10eV. 因为每个碳原子只贡献一个π电子，π能带是半满的. 于是人们可以期望，x很大时，$(CH)_x$处在金属态. 实际情况是$(CH)_x$为半导体，有如图4.3.2所示，Fermi能级处出现能隙有利于电子能量的降低. 从化学结构上来看，$(CH)_x$上形成单双键的交替排列，键长相差约0.003nm，也就是说，元胞是二聚化的.

这种二聚化的来源最可能是Peierls相变[139]，但也存在着争议，譬如也有可能来自电子间的Coulomb排斥作用[144]. 最近对反式聚乙炔进行的ab initio计算证明，电子相关，特别是在位相关，是二聚化的重要原因[145].

纯净的反式聚乙炔由于二聚化成为半导体，但掺杂可以使电导率改变12个数量级，达到金属的导电水平. 这里出现的一件奇怪的事实是，在掺杂浓度增加，电导率迅速上升时，表征自由电子存在的Pauli磁化率却几乎为零，因此载流子的自旋和电荷似乎是分离的.

在长链高分子中反式聚乙炔有其特殊性，即它有两重结构简并度. 这种简并度导致更键缺陷(bond alternation defects)的产生[146]. 这种缺陷与局域非键合分子轨道有关. 它从一个区域内偶数键是双键变到另一个区域内偶数键是单键. 这种缺陷从数学特征上讲是孤子(soliton)，而从晶体学的类比上讲是畴壁(domain wall)[139,140,147,148]，它是非线性拓扑激发. 孤子的产生导致能隙中出现电子局域态，如图4.3.5(b)所示.

在低掺杂区，反式聚乙炔的电导率仍很低，磁化系数服从Curie定律. 这相应子存在局域自旋，也就是碳链上存在着孤立π

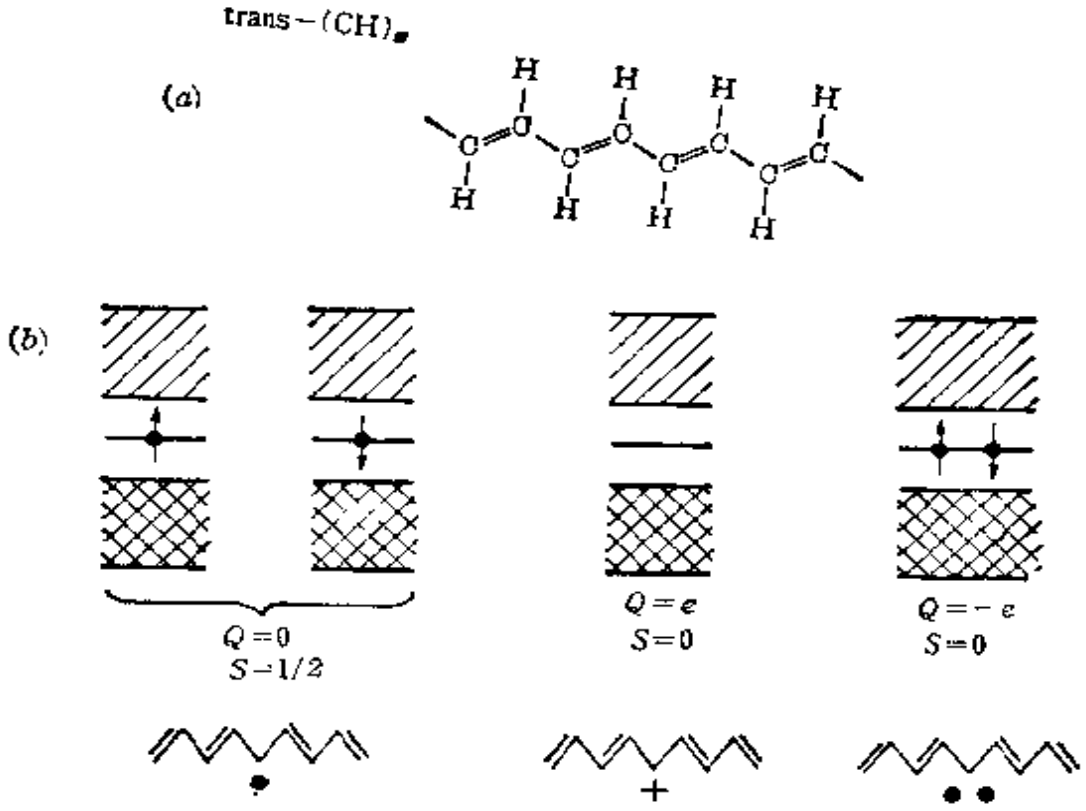


图 4.3.5 反式聚乙炔的结构、能带图象和孤子的电荷、自旋分布

电子，如图 4.3.5(*b*) 左所示. 这种孤立 π 电子具有孤子态特征，它们被称为中性孤子，因为系统并没有额外电荷，但有自旋 1/2。在中等掺杂程度，电导率快速上升，反式聚乙炔出现没有自旋的载流子，称作载荷孤子. 这等价于中性孤子去掉一个电子，或者加上一个电子，如图 4.3.5(*b*) 右所示. 图 4.3.5(*b*) 所示的孤子都局域于特殊的碳原子位置，而实际的孤子在碳链上将延伸至十几个碳原子的范围[148]. 这使得孤子态成了电子-晶格耦合系统最低能量的激发态.

孤子和反孤子总是成对出现的. 反孤子只不过是作为更键缺陷的孤子的镜面映象. 由于在 Peierls 相变造成的能隙中出现孤子和反孤子的电子束缚能级，从而在聚合物中存在出现分数电荷的可能性[132]. 这与 4.1 节论述的二维电子气中分数电荷的相似之处在于它们都是来自系统中存在的某种简并性，在聚合物中是原子排列多聚化的方式，在二维电子气中是磁通量子的分布. 我们

知道，二维电子气中的分数电荷已经得到实验验证，而聚合物中的分数电荷还只是一种理论设想．孤子和反孤子的数量如果大为增加，那么在适当条件下还可以周期性地排成孤子晶格．

苏肇冰与于渌曾采用黄昆的多声子过程晶格弛豫理论，说明了孤子形成的动力学[134]．而聚乙炔链上孤子激发作为载流子导致电导和光学吸收性质的一些新特征．这给采用高分子作为二极管和晶体管来发展新的半导体器件带来希望[149,150]．

4.3.3 极化子和双极化子

固体中的载流子(导带中的电子和价带中的空穴)产生一个电场而使周围媒质极化．这种感应极化伴随着载流子运动，使载流子的质量变成有效质量．这种载流子加上感应极化的复合体被称作极化子．

在聚乙炔中除孤子外还存在着极化子．在施主或受主掺杂过程中，中性孤子的数目并不高，因而大部分掺杂过程仍从正常的键交替位置注入或取走电子，从而形成极化子．极化子对非简并共轭聚合物更有意义，因为聚噻吩、聚吡咯、聚二乙炔和聚对亚苯基中，尽管不存在聚乙炔中的链结构的简并性，仍显示出无自旋载流子的电导率．它来源于极化子[136]．随着掺杂浓度的增加，极化子($s=1/2$)演化为双极化子($s=0$)．由于电子-声子耦合强，在系统的能隙中产生局域电子态，可以用光学跃迁来检测这些态．我们可以认为，高分子链上的一个极化子来自由一个电荷稳定的紧靠的两个更键缺陷，或者也可以是孤子-反孤子组成的束缚态．这种缺陷大约伸展 20 个键长，产生对称地位于能隙中的两个局域电子态．可以期望存在三个光学跃迁，见图 4.3.6(a)．在极化子浓度增加时，由于周围媒质极化产生的能量增加可以超过两个同号极化子靠近所引起的能量损失，故有利于形成稳定的双极化子 这就是"负 U 行为"，其光学行为见图 4.3.6(b)．导电聚合物中还存在着电子-空穴组成的激子态，所谓极化激子，如图 4.3.6(c)，它可以产生略低于能隙宽度的光吸收．对聚噻吩、聚吡咯、聚二乙炔

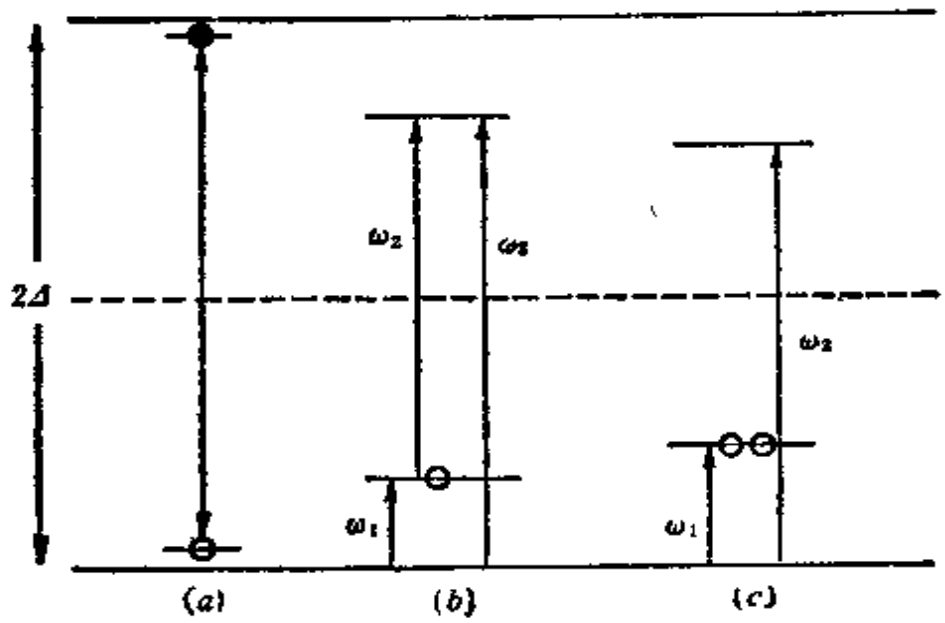
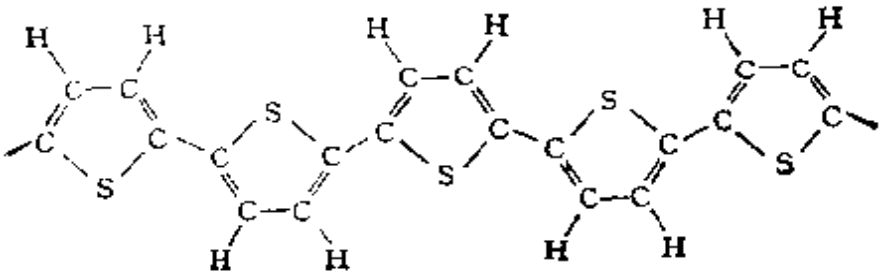


图 4.3.6 共轭聚合物中的局域电子态
(a) 极化子; (b) 双极化子; (c) 极化激子. 2Δ是能隙

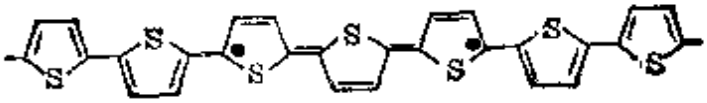
和聚对亚苯基直至最近对聚(3-己基-噻吩)[Poly(3-hexyl-thienylene)][151]等聚合物材料, 已经在实验上证实了图 4.3.6 所示的谱线, 从而说明极化子、双极化子以及极化激子的存在.

这里用聚噻吩为例来表示基态非简并高分子在掺杂情况下产生的极化子和双极化子的可能图象[137]. 图 4.3.7(*a*)表示纯净的聚噻吩链. 图 4.3.7(*b*) 表示一对更键缺陷, 它们由交换位于黑点(•)处碳-碳之间的单双键而得. 很明显, 这将导致能量增高, 但使得两个运动缺陷之间产生强的吸引互作用. 一对互作用缺陷可以带单一电荷, 称之为极化子 P^+ 或 P^-, 也可以带双重电荷, 就是双极化子 BP^{2+} 或 BP^{2-}, 见图 4.3.7(*c*)和(*d*). 正如聚乙炔中的孤子, 实际的极化子或双极化子将展布于 15 到 20 个碳原子范围. 理论估计, 在轻掺杂情况双极化子的产生比极化子略为有利. 在重掺杂情况, 双极化子密度将很高, 波函数将相互重叠, 从而驱使系统形成极化子晶格.



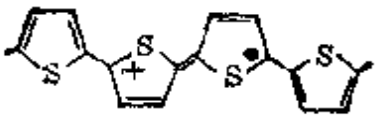
聚噻吩

(a)

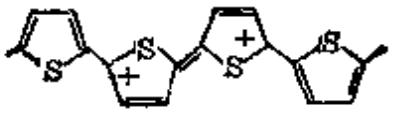


更链缺陷

(b)



极化子



双极化子

(c) (d)

图 4.3.7 聚噻吩链及其缺陷的示意图

(a) 聚噻吩链; (b) 更链缺陷; (c) 极化子; (d) 双极化子

4.3.4 能带结构和输运性质

对掺杂聚乙炔和聚噻吩在不同晶格构形下用量子化学方法进行的能带结构计算表明[152], 在中等掺杂时, 带内转变能量和聚乙炔的孤子晶格构形及聚噻吩的双极化子晶格构形的光吸收实验数据相一致; 在高掺杂时, 两种聚合物显示金属行为, 可以发现, 实验观察到的光学吸收和极化子晶格构形符合极好. 另外, 光电导、磁性和电子能量损失谱也支持极化子晶格的存在.

在反式聚乙炔中, 孤子晶格向极化子晶格渡越时, 价带和孤子能带之间的跃迁被半满极化子能带内的跃迁所取代. 极化子能带

进入价带和孤子能带之间的能隙，如图 4.3.8(a) 和(b). 除远红外激发的出现外，总的激发性质没有显著改变，这和实验结果定性一致. 在聚噻吩中，从双极化子晶格向极化子晶格渡越的前后情况是相似的，因为两种晶格构形的能带结构的整体特征是相同的，见图 4.3.8(c) 和(b).

紫外光电子谱(UPS)用于观察 $NOPF_6$ 掺杂的聚(3-己基噻吩)[Poly(3-hexyl-thiophene)]的 π-能带结构的改变[153]，直接观察到在原先的能隙中出现新的电子态而导致 Fermi 能 E_F 的移动，而且第一次明确观察到 Fermi 能级处的有限态密度 $g(E_F)$. E_F 的移动和有限态密度 $g(E_F)$的存在指出了高掺杂导电高分子中极化子晶格的存在，这与上述理论预言相一致. 因为严格一维导电的极化子晶格的能带半满，也出现 Peierls 失稳的问题[154]，所以这里的实验结果暗示着存在高维互作用来稳定极化子晶格.

自从 Anderson 提出其著名的无序模型以来，人们一直认为，严格的一维系统中只要存在无序，那么就不可能出现长程输运，这一点在 1.1 和 3.1 节中已有所论述. 然而最近 Dunlap 等提出无规二聚体模型(RDM)，对于更深刻理解 Anderson 局域化以及一维准周期结构的能谱是很有意义的. RDM 模型也是从一维紧束缚情况出发，最近邻跃迁矩阵元只是一个常数 V，但座位能量有 ε_a 和 ε_b 两种. 如果在原先座位能量按 ε_a 周期分布的一维点阵上，随意指定一对(可以推广至若干对)座位的能量改为 ε_b. 这时电子既可以处在局域态，也可以处在离域态. 从 Schrödinger 方程出发，无论数值模拟还是理论分析都可证明，当 $\varepsilon_a-\varepsilon_b=\pm 2V$ 时，粒子处在扩散状态；当 $-2V<\varepsilon_a-\varepsilon_b<2V$ 时，粒子的均方位移长时间随 $t^{3/2}$ 增长，所谓超扩散；其它情况粒子局域化[155].

RDM 模型得到一组导电态，使得初始局域化的粒子可以几乎弹道式地越过点阵. 这个模型可用于聚苯胺(polyanilino)、重掺杂聚乙炔和聚伸噻吩(poly paraphenylene)等一大类导电聚合物材料的绝缘体-金属转变，其载流子是极化子，二体缺陷是双极化子[156]. 但是正如同聚乙炔的情况，人们也考虑聚苯胺的金属态

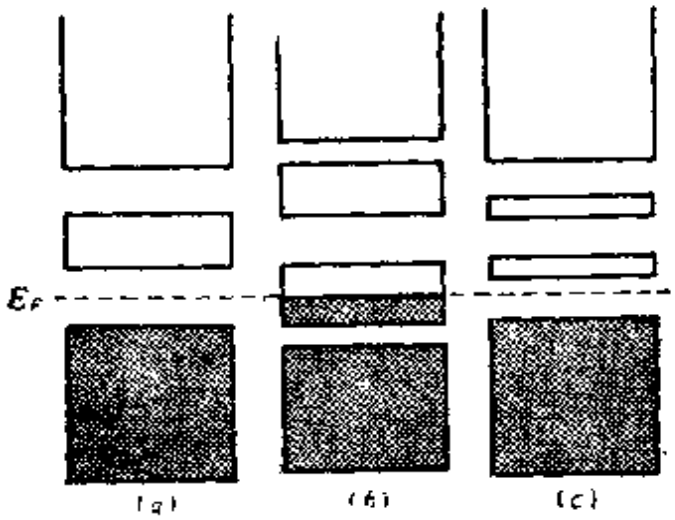


图 4.3.8 聚乙炔和聚噻吩在高掺杂情况的能带结构示意图
(a) 孤子晶格; (b) 极化子晶格; (c) 双极化子晶格

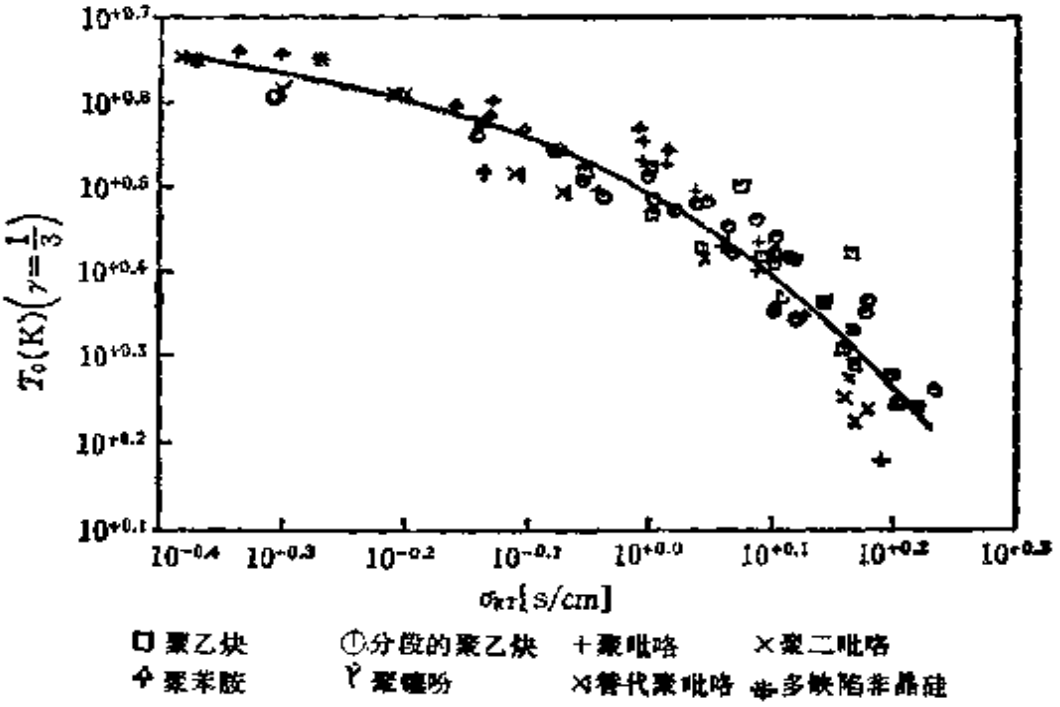


图 4.3.9 室温电导率 σ_{RT} 和参数 T_0 之间的关联普适性

来源于链间耦合导致的三维特征[157]. 故 RDM 模型的解释还不能认为已经是确定的.

化学结构和电子结构之间联系的研究依然是导电聚合物领域最中心的主题之一, 例如聚乙炔链长对导电性质有重要影响, 通过简单的化学方法, 使共轭链上氢原子部分氘化, 可以使 $(CH)_x$ 链

上产生 sp^3 缺陷来缩短共轭长度. 实验上已经证实, 随着 sp^3 缺陷浓度的增加, 也就是共轭长度的缩短, 电导率显著下降. 这和 Schafer-Siebert、Bredas 等理论上的考虑是一致的[131].

所有引入 sp^3 缺陷的样品, 其电导率与温度关系可用下式

$$\sigma=\sigma_0\exp\left[-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{-\gamma}\right] \tag{4.3.6}$$

来拟合, 这里 $\frac{1}{2}\geqslant\gamma\geqslant\frac{1}{4}$, 形式上相当于 Mott 的 $\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)$ 维的变程跳跃模型[135]. 从式(4.3.6)可以看出, T_0 和 γ 是两个比较重要的参数, 实际上, 式(4.3.6)对于普通掺杂的聚乙炔和其它导电聚合物似乎也是适用的. 图 4.3.9 表示出从一些导电聚合物以及非晶硅的电导率实验数据分析而得的参数 T_0 和室温电导率 σ_{RT} 的一个普适关系的示意图.

明确区分沿着高分子链的电导率和不同链间跳跃而产生的电导率, 对于深入理解聚合物的输运性质无疑是重要的. 某个高分子链有高电导率, 并不能保证聚合物宏观上有高电导率, 所以链间的耦合十分重要. Narmann 指出[131], 采用新的合成条件和方法以及热处理延伸, 可以获得高取向的导电聚合物, 并尽可能减少 sp^3 轨道浓度和其它缺陷, 增加电子平均自由程, 从而使聚合物的电导率达到与许多金属相同的水平. 在掺碘的聚乙炔 N-(CH)$_x$ 上电导率已大于 2000 S/cm, 甚至超过 10^5 S/cm.

4.3.5 聚噻吩的热色性

除了导电性质之外, 光学性质是反映聚合物结构特征的一个途径. 在讨论极化子和双极化子时, 我们已经涉及共轭聚合物的光学性质. 从目前聚合物的研究状况来看, 光子的吸收、辐射及其表现荧光正是热门课题. 而且共轭聚合物从本质上来讲是非线性光学材料. 1987 年以来, 许多实验工作者在聚乙炔、聚噻吩和聚二乙炔等材料上发现强烈的非线性光学效应[158–160], 三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}(\omega)$ 可达 10^{-16}(V/m)^2, 响应时间约为 10^{-13} s, 因此有可能为发展新型快速响应的光电器件提供材料来源.

下面用一个特例来讨论共轭聚合物的热色性[137]. 我们知道，几乎在所有情况下，物体颜色的来源可追踪到构成物体的原子或分子中电子在不同能级间的跃迁，如果跃迁涉及的能量处在可见电磁辐射的光子所对应的狭窄范围，物体将呈现特定的颜色. 实验工作表明，共轭聚合物的颜色依赖于链长、所处环境和骨架构形等. 这反映在吸收谱或反射谱对于上述因素十分敏感. 以至小的改变将导致颜色大的变化. 具体来讲，聚合物展现出热色性（thermochromism）、溶色性（solvatochromism）、电色性(electrochromism)和力色性(mechanical chromism)[101].

聚噻吩的高分子构形在任何温度都是平面型的. 当每个噻吩环上所谓 β 位置的氢原子用 C_6H_{13} 己基碳氢链(hexyl groups)取代，就获得如图 4.3.10 所示的聚(3-己基噻吩)，简称 P3HT. 固态 P3HT 的光学吸收谱上可以看到热色效应. 室温 21°C 时，薄膜呈现深紫红色，而在 190°C 时呈现橙色.

聚(3-己基噻吩)或 P3HT

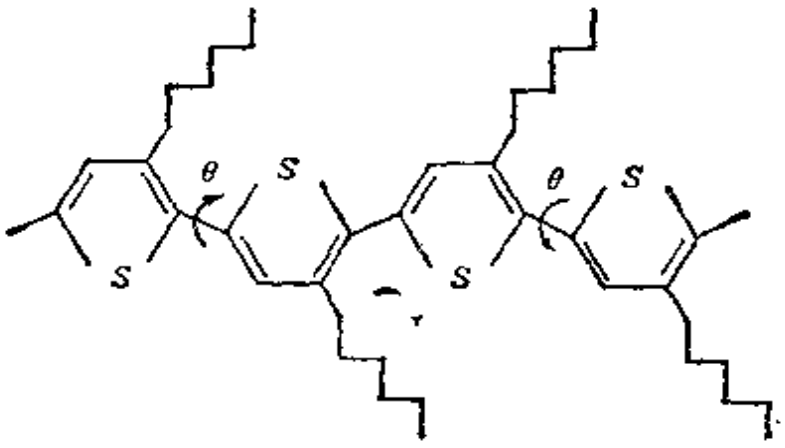


图 4.3.10 聚(3-己基噻吩)的化学结构

这种颜色改变是 π 电子能带结构发生改变而引起的，其原因可能在于一些电中性的构形缺陷. 它们来自噻吩-噻吩分子键由于己基团的相互作用而扭转一个角度 θ，这与温度明显有关. 这时 π 电子的键合发生改变，因而使得能带结构随温度变化，从而导致热色效应. 实际上构形缺陷还与另一个参数 η 即共轭噻吩环数

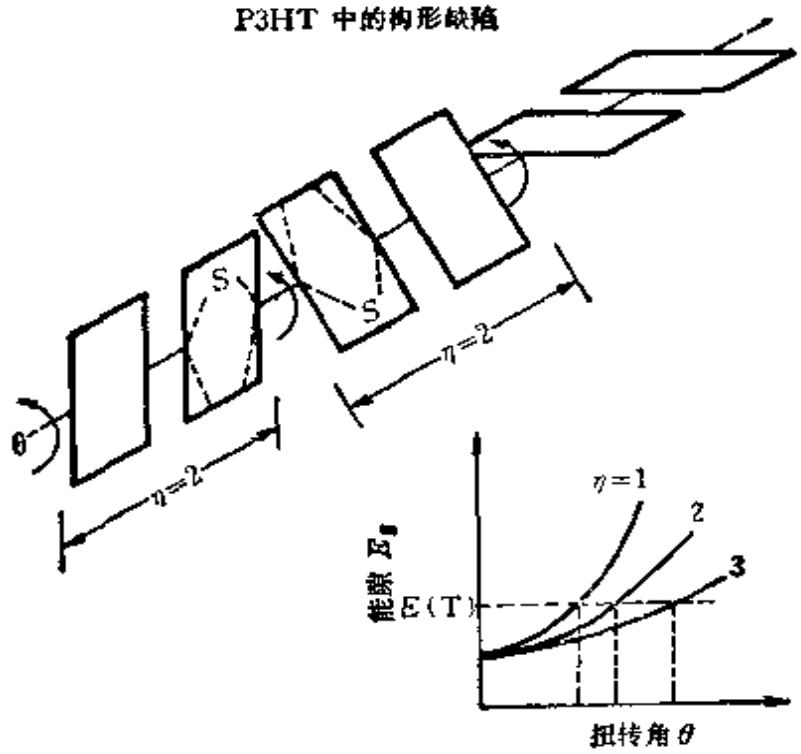


图 4.3.11 聚(3-己基噻吩)热色性的二聚体模型$\left(\theta=\frac{1}{2}\pi,\ \eta=2\right)$示意图

右下角是能隙 E_g 作为角度 θ 和参数 η 的函数关系

有关. 图 4.3.11 所示是 $\eta=2$ 的所谓二聚体构形缺陷模型. 其右下角表示由电子能隙 E_g 作为扭转角 θ 和不同的 η 值的函数来确定的 π-π^* 光吸收谱的理论结果[162].

构形缺陷的实验证实来自光学吸收谱和光电子谱的两个分支——紫外和 X 光谱学. 图 4.3.12 表示 P3HT 在温度 −60°C 和 190°C 的紫外光谱学结果. 低温 $T=-60$°C 的紫外光谱和平面型高分子的 π 能带结构计算结果相一致. 而高温 $T=190$°C 的紫外光谱, 可用二聚体的构形缺陷模型的 π 电子能带结构计算来解释.

上面讨论的二聚体模型只是构形缺陷的一个特例. 实际样品中共轭长度 η 将由于不均匀性而存在一个分布, 可用统计平均值

$$\langle\eta\rangle=\eta_0\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right) \tag{4.3.7}$$

表示, 其中 η_0 是一个常数. ε 是一个特征能量.

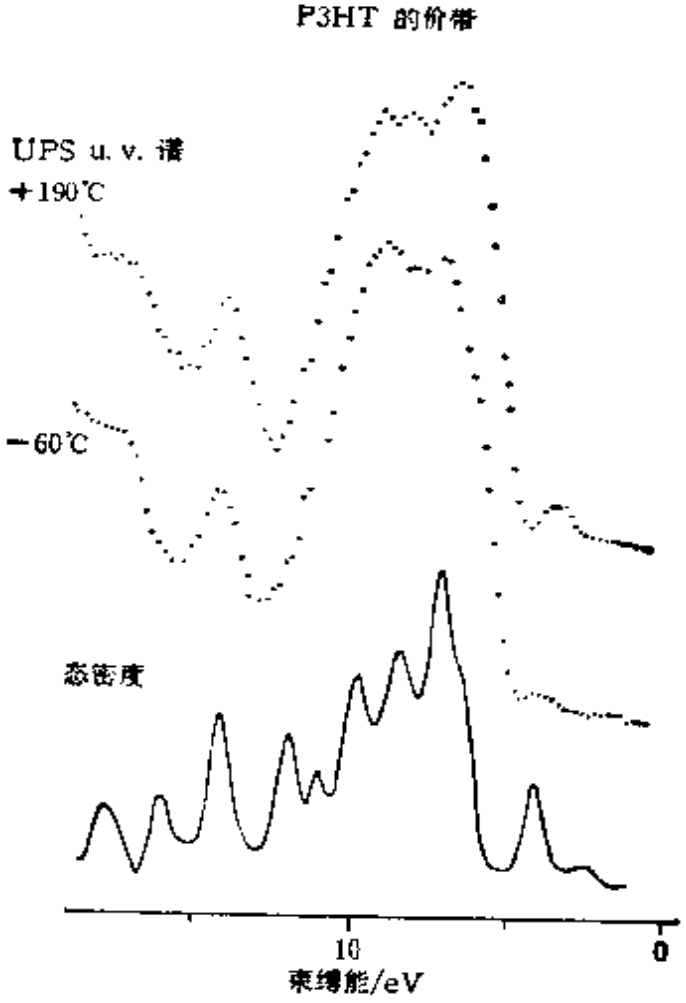


图 4.3.12 两个不同温度下聚(3-己基噻吩)的紫外光谱
理论计算的价态密度可作为比较

4.3.6 两类有机超导化合物

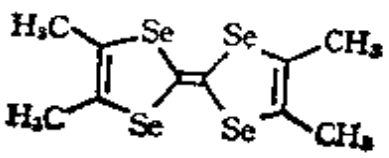
有机导电聚合物除上面已重点讨论的共轭聚合物之外，另一类重要对象就是电荷转移盐，如 TTF-TCNQ. 这时具有平面分子结构的电子施主和受主分别堆砌成分列的分子柱. 每个分子柱通过 π 电子交叠形成能带，电导率明显各向异性，沿分子柱方向可以看作准一维导体，或者垂直于分子柱的一个方向柱间耦合增强而具有两维特征.

有机导体中的准一维电子系统在低温下存在两种可能的失稳. 一种是 Peierls或自旋 Peierls 失稳，已在前面分析过；另一

种是超导失稳，将在下面讨论[133,163-167].

1964年，Little根据London的一个设想提出，有可能在某些有机材料中找到高温超导体[168]. 他建议传导电子间的吸引互作用可能来自附着子导电主链侧向高极化率的有机基团. 这就是激子机制的超导电性. 虽然至今没有观察到明确的激子超导电性，但由此而激发起人们研究有机材料的热情.

有机化合物超导电性的真正发现是在1980年. 这是Jerome等对Bechgaard盐$(TMT\text{-}SF)_2PF_6$加高压后实现的[169,170]，在12kbar压强下，T_c为0.9K. 接着对$(TMTSF)_2X$体系其它成员的实验，其中$X=AsF_6$、SbF_6、TaF_6和ReO_4，当加压至某个临界压强以上，也发现了超导电性. 进一步，$(TMTSF)_2ClO_4$在常压下于1.3K处发生超导转变[171] 1982年，人们在另一类化合物



TMTSF

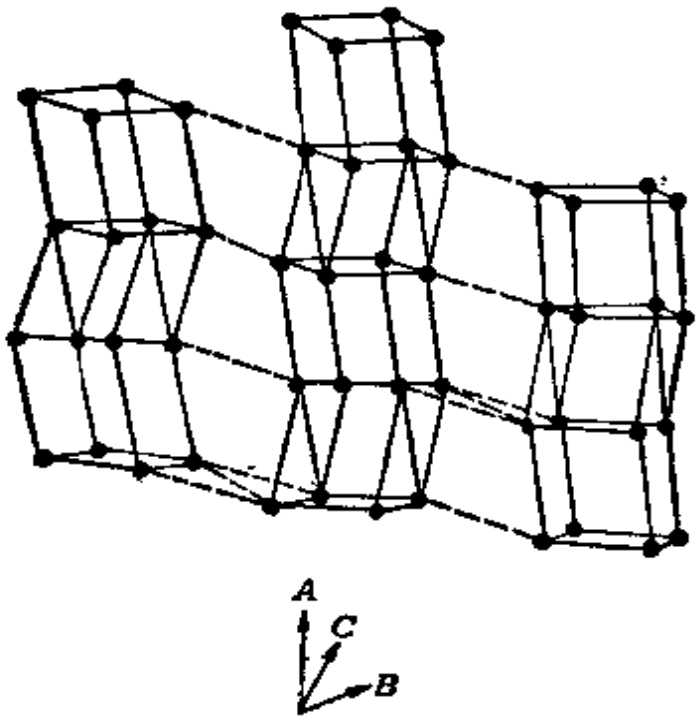
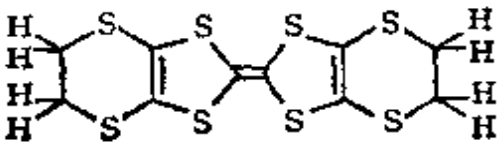


图4.3.13 TMTSF分子和$(TMTSF)_2X$化合物Se原子堆砌网络示意图



BEDT-TTF(ET)

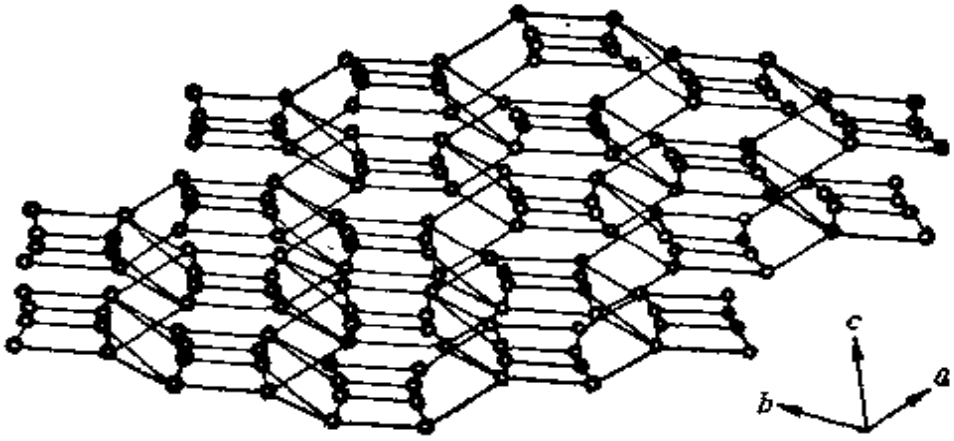


图 4.3.14 BEDT-TTF 分子和$(BEDT\text{-}TTF)_2X$化合物 S 原子堆砌网络示意图

$(BEDT\text{-}TTF)_2X$、$X=ReO_4$ 上加压后发现超导电性[172]，图 4.3.13 和 4.3.14 表示出$(TMTSF)_2X$ 和 $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ 的结构单元和堆砌方式.

$(TMTSF)_2X$ 是有机分子 TMTSF 带有无机阴离子原子团 $X=PF_6$、AsF_6、ClO_4 等的化合物. 阴离子带负电荷，相应的正电荷在两个有机分子之间分配. 结构由 TMTSF 平面分子沿 a 轴呈之字形堆砌组成三斜柱形排列，有准一维特征. 每个柱内 TMTSF 平面分子略呈二聚化. 负电荷基团 X 多数处在反射对称的相邻格点上. 实验确定$(TMTSF)_2X$ 的载流子为空穴，每个 TMTSF 分子约有 0.5 个空穴.

$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ 体系化合物有化学计量相同的两种不同结构，分别写作 α-和β-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$[120]. β-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ 化合物中 S 原子的层状网络已示于图 4.3.14 中，相邻分子柱间的互作用比柱内的互作用强.

4.3.7 绝缘态和超导态

$(TMTSF)_2X$ 体系的导电化合物有两种可能的基态. 除 $(TMTSF)_2ClO_4$ 外的每个化合物在常压下降温时发生金属-绝缘体转变. 如 $(TMTSF)_2PF_6$ 在 9 kbar 以上, 基态是超导电性的, 而在这压强之下, 基态是 SDW 绝缘态. 这已经用 X 射线散射, 以及 EPR 和 NMR 的实验加以证实. 由于电子-声子互作用相当弱, 而电子-电子互作用足够强, 这里实际发生的是通过自旋-自旋互作用导致的 SDW 失稳. 这时电子系统受到一个 $2k_F$ 波数的势的调制, Fermi 能级上出现一个能隙, 系统变为绝缘体, 这也就是前面提到的自旋 Peierls 相变. 就像 CDW 那样, SDW 的基态、集体激发、共振行为和非线性输运正成为有机材料物理性质的重要研究课题[173]. 也要注意到, 并不是 $(TMTSF)_2X$ 体系的所有绝缘基态都是自旋调制的, 对阴离子非中心对称的 $(TMTSF)_2ReO_4$, 在常压或加低压下, 阴离子成序为非磁性的绝缘态.

具有代表性的 $(TMTSF)_2PF_6$ 的相图示于图 4.3.15[174], 金属-绝缘体转变温度随压强增加而下降, 在 9kbar 低温下可以出现超导电性, 临界温度 $T_c \leqslant 0.9K$. 同一体系的其它化合物的临界温度大致在 1K 左右. 除 $(TMTSF)_2ClO_4$ 外, 多数需要加压力才能抑制低温绝缘相获得超导体.

尽管直至目前, 仍有人考虑从标准的一维模型来探讨超导机制[175], 但从 70 年代以来, 人们已逐步认识到三维或至少二维化合物比一维化合物更有利于提高低温金属电导率. 这种加强不同链间耦合的做法也有利于超导电性[167]. 这可以从晶格参数和临界压强的比较研究上得到一些启发. 超导电性出现于 TMTSF 沿 b 轴的不同分子柱之间的距离小于一个临界长度, 这可以看作加压下增强了二维特征. 不过, 由图 4.3.15 可以看出, 虽然由加压可以抑制金属-绝缘体转变而获得超导态, 但超导转变温度随压强的进一步增加反而减小, 在其它有机超导材料上也有大致相同的实验结果. 这个事实与 2.1 节金属氢中提到的, 人们试图用增加压强来减小点阵参数而更有利于超导电性的出现这种直觉想法

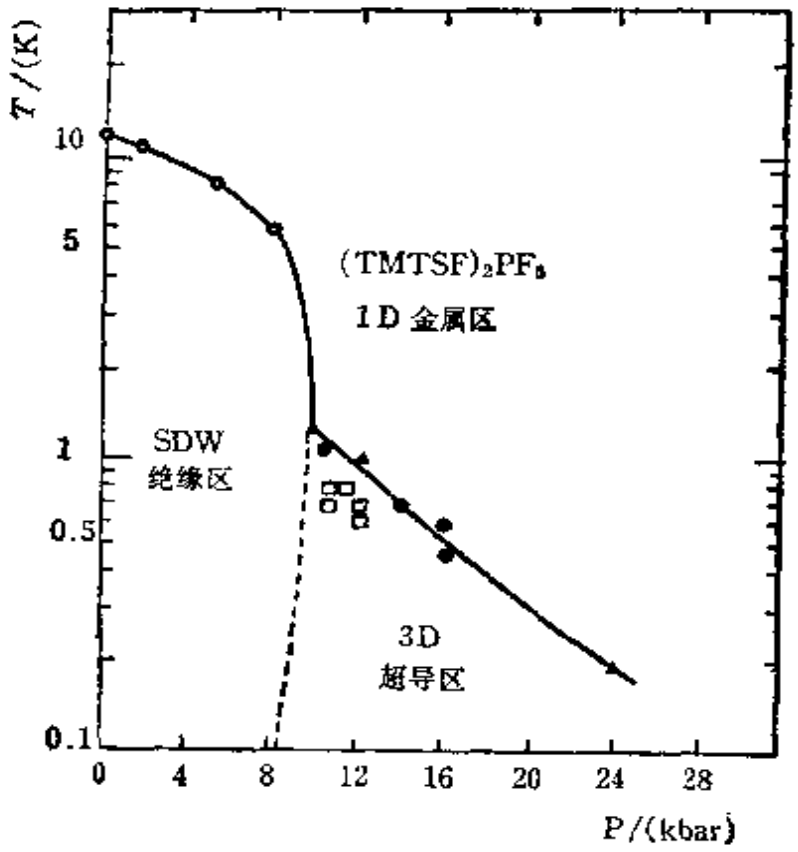


图 4.3.15 $(TMTSF)_2PF_6$ 的相图

不完全符合.

如图 4.3.13 所示, TMTSF 阳离子沿 a 轴方向堆积, 在 ab 平面内形成层, 而在 c 方向由阴离子层分隔. Se 原子的电子轨道沿 b 方向在同一分子柱内交叠强烈. 但不同分子柱之间尽管距离稍远些, 仍有较强的交叠. 当然在 TMTSF 阳离子层内电子运动存在着高度各向异性, 电导率沿着 a 方向比 b 方向大 20 倍, 沿着 b 方向又比 c 方向大 20 倍. 从这个特征上看, $(TMTSF)_2X$ 体系介于准一维和层状化合物之间. 其金属向绝缘体转变过程主要可以根据 $(TMTSF)_2X$ 化合物的能带结构的准一维特征解释. 而这种金属-绝缘体转变有可能用外加压强来抑制, 使系统更加各向同性. 这样, 加压后的 $(TMTSF)_2X$ 盐在低温下可以保持金属性, 并在 1K 左右转变为超导体. 由于 $(TMTSF)_2ClO_4$ 的二维性本身就很强, 其超导电性在常压下即可发生.

$(TMTSF)_2X$ 体系的低临界温度 T_c 值可以看作超导电性和

介电失稳相互作用的结果. 从这个观点看，更高度各向同性的系统(至少在层内)可以给出较高的 T_c 值.(BEDT-TTF)$_2X$ 化合物的合成很好地说明了这种想法. 在这种化合物的层内电子运动更加各向同性，由此 $X=AuI_2$ 时，$T_c=5K$，$X=IBr_2$ 时，$T_c=2.8K$，而 $X=I_3$ 时常压下即可使 T_c 达到 8.1K. 实际上，β-(BEDT-TTF)$_2X$ 与无机超导层状化合物如 $NbSe_2$ 或 TaS_2 有其相似性，它们的层内电导率都具有十分明显的各向同性特征，而比垂直方向的电导率约高十倍以上. 这大概就是(BEDT-TTF)$_2X$ 体系中有较多种化合物超导相的出现不依赖于加高压的原因.

4.3.8 超导机制和相变

有机超导体的发现已有十年时间，其成员已有几十个. 表 4.3.1 列出了化合物名称和它们的临界温度[176]. TMTSF 和 BEDT-TTF(可简写为 ET)型化合物仍是当今研究工作的重点. 但我们注意到，DMET、MDT-TTF、BEDO-TTF、TTF 和 M(dmit)$_2$等化合物也是受人注意的.

关于超导机制的问题，可以说有些已经清楚，而有些则仍很模糊. 因为所有目前知道的有机化合物都表现出 Meissner 效应，故 CDW 滑移机制可以放弃. (TMTSF)$_2X$ 和 (BEDT-TTF)$_2X$ 都是 II 类超导体，通常可以近似采用 BCS 理论来描述其特征. 注意到 Se 和 S 原子的参与带来声子谱的展宽，人们考虑有可能根据电子-声子机制，利用化学设计的优化而达到高 T_c 值.

尽管电子-声子机制仍占优势，但电子之间的互作用也可能很重要. 特别是远低于 T_c 时的实验结果对 BCS 理论的偏离较大，新的配对机制仍有可能. 有人直接从低维性出发，考虑到 Fermi 面的叠套使得系统失稳，导致自旋密度波、电荷密度波和晶格振动等新的低频激发模式，以这些激发模式为中介产生 s 波或 d 波配对的超导电性[177~179]. 如果我们注意到，在重电子金属、氧化物超导体和有机超导体中都存在着反铁磁涨落的可能性，所以理论上解决好磁有序和超导有序之间的关系具有不容置疑的重要性.

表 4.3.1 有机超导体及其临界温度

化合物	T_c†(K)
	TMTSF 化合物
$(TMTSF)_2PF_6$	0.9(12kbar)
$(TMTSF)_2AsF_6$	1.1(12kbar)
$(TMTSF)_2SbF_6$	0.4(11kbar)
$(TMTSF)_2TaF_6$	1.4(12kbar)
$(TMTSF)_2ReO_4$	1.3(9.5kbar)
$(TMTSF)_2FSO_3$	2.1(6.5kbar)
$(TMTSF)_2ClO_4$	1.4
	ET 化合物
$(ET)_2ReO_4$	2.0(4.5kbar)
β-$(ET)_2I_3$	1.4
β^*-$(ET)_2I_3S$	8.0(0.5kbar)
γ-$(ET)_5(I_3)_{2.5}$	2.5
θ-$(ET)_2I_3$	3.6
$\varkappa$-$(ET)_2I_3$	3.6
α_1-$(ET)_2I_3$	7～8
(α/β)-$(ET)_2I_3$	2.5～6.9
β-$(ET)_{1.06}(MET)_{0.04}I_3$	4.6
β-$(ET)_2IBr_2$	2.8
β-$(ET)_2AuI_2$	4.98
$\varkappa$-$(ET)_4Hg_{3-\delta}Cl_8$	1.8(12kbar); 5.3(29kbar)
$\varkappa$-$(ET)_4Hg_{2.89}Br_8$	4.3 6.7(3.5kbar)
$(ET)_2Hg_{1.41}Br_4$	2.0
α-$(ET)_2[(NH_4)Hg(SCN)_4]$	1.15
$(ET)_3Cl_2\cdot 2H_2O$	2.0(36kbar)
$\varkappa$-$(ET)_2Cu(NCS)_2$	10.4
$\varkappa$-$(ET)_2Ag(CN)_2\cdot H_2O$	5.0
$\varkappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$	11.6
$\varkappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$	12.8(0.3kbar)
	DMET 化合物
$(DMET)_2Au(CN)_2$	0.8(5kbar)
$(DMET)_2I_3$	0.47
$(DMET)_2IBr_2$	0.59
$(DMET)_2AuCl_2$	0.83
$(DMET)_2AuI_2$	0.55(5kbar)
$(DMET)_2AuBr_2$	1.0(1.5kbar)
$\varkappa$-$(DMET)_2AuBr_2$	1.9
	其他化合物
$\varkappa$-(MDT-TTF)$_2$AuI$_2$	4.5
β_m-(BEDO-TTF)$_3$Cu$_2$(SCN)$_3$	1.06
$(TTF)[Ni(dmit)_2]_2$	1.6(7kbar)
$Me_4N[Ni(dmit)_2]_2$	5.0(7kbar)
α'-$(TTF)[Pd(dmit)_2]_2$	6.42(20.7kbar)
α-$(TTF)[Pd(dmit)_2]_2$	1.7(21.5kbar)

† 括号中标出了达到超导转变温度所需的压强，其他是在正常大气压下的 T_c 值。

在第七章后语中，我们将对这些问题作一讨论.

目前对有机导体和超导体的研究较多地集中于 $(TMTSF)_2X$ 和 $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ 上[180~185]. $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ 体系的临界温度提高得很快，$\varkappa$-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(NCS)_2$ 的 T_c 已高于 11K[180]，对它进行有效磁透入深度以及表面复阻抗的测量和分析支持传统的 s 波配对机制[183,186]. 但这个材料里含 H 时，$T_c\approx 10$ K，而用氘置换氢后，T_c 上升至 11K. 这与 BCS 理论相悖. 然而又有人认为，尽管 ω_D 随离子质量上升而下降，但电子-声子耦合常数 λ 随氘置换氢而有所增强. 故从式(2.1.1)来看，T_c 上升是合理的[186]. 不过，磁透入深度与温度关系的测量上也有人得到幂律关系 $[\lambda(T)/\lambda(0)]-1\propto(T/T_c)^2$，而不是BCS理论预期的指数行为. 因而说明 $\varkappa$-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(NCS)_2$ 单晶的超导行为是各向异性的，Fermi 面的能隙参数具有节点，所以也存在 d 波配对的可能[187].

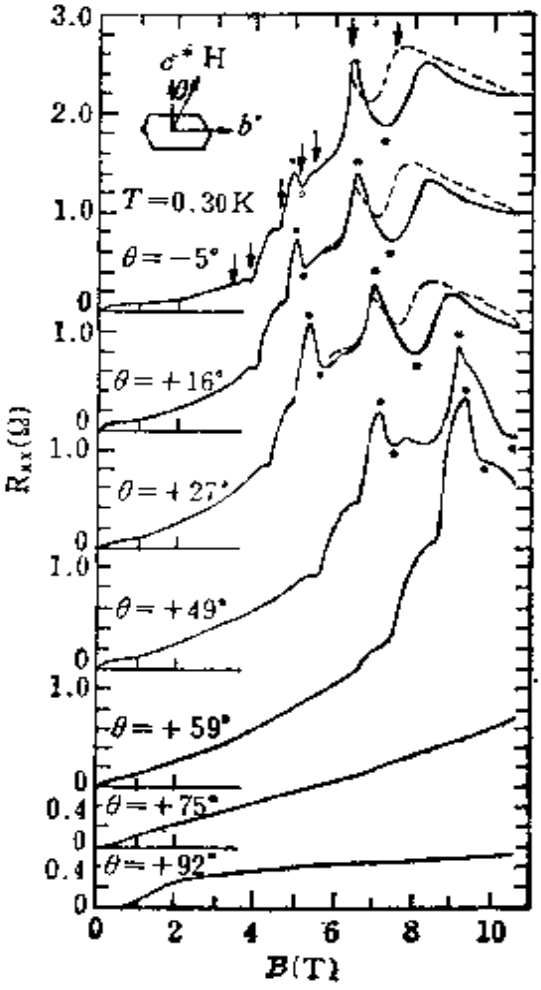


图 4.3.16 在磁场倾角 θ 取几个不同值时，$(TMTSF)_2ClO_4$ 的磁致电阻 R_{xx} 和磁场倾角 θ 的关系

小插图是样品截面，电流沿 a 轴. 箭头标明了从热力学测量获得的磁场感应SDW 相变

在准一维导体 $(TMTSF)_2X$，$X=PF_6$、ClO_4 和 ReO_4 上发现，当温度 $T\leqslant 1$K、磁场 <0.1T 时，材料是超导体；增加磁场至 $\mu_0H=4$T 时，材料是金属；在更高的磁场，材料成为 SDW 绝缘态. 根据磁致电阻、Hall 电导、磁化

强度和比热测量可以发现，随着磁场的增强，SDW 绝缘态出现几乎随 H^{-1} 周期变化的相变. 例如，在极低温下，磁场强度在 3～27 T 之间变化，$(TMTSF)_2ClO_4$ 受到磁场感应出现 8 个自旋密度波相[183]，见图 4.3.16. 如果改变图 4.3.16 的测量顺序，让磁场取几个固定值，那么可以发现. $(TMTSF)_2ClO_4$ 的磁致电阻与磁场倾角的关系上存在着许多精细结构. 它们很可能来源于 6.1 节将要讨论的反映晶体对称性的两种周期竞争导致的电子运动的共振效应[183]. 在磁场-温度的相图上，在磁场强度超过 27T 后还出现再次进入低维金属态的重入行为[185]，见图 4.3.17

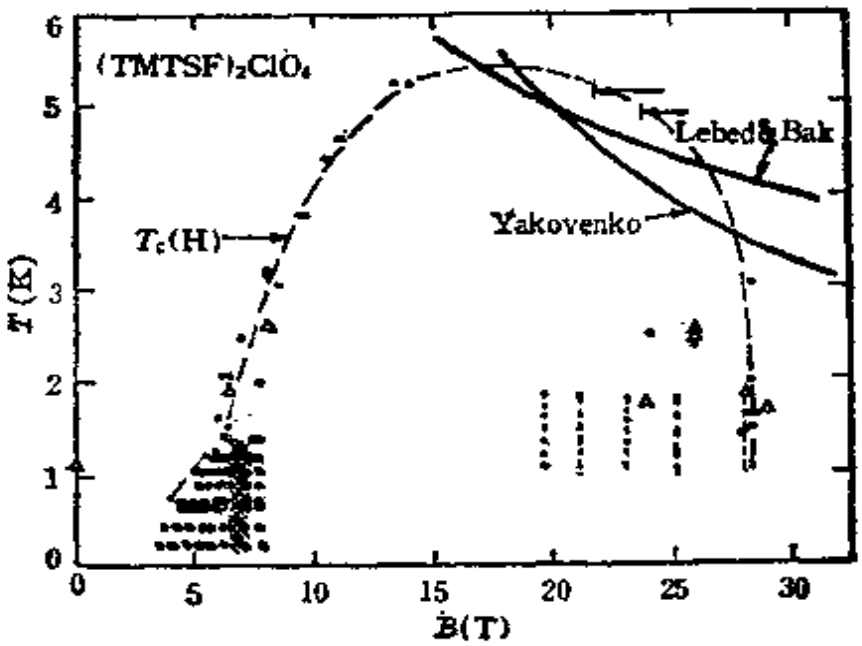


图 4.3.17 $(TMTSF)_2ClO_4$ 基于比热测量的 H-T 相图

实心圆表示磁场扫描时观察到的比热跳跃；空心圆表示磁场感应 SDW 相；虚线表示 $T_c(H)$；实线表示重入相线两个不同的理论结果

为统一地解释输运和热力学性质上观察到的快振荡，以及磁场感应导致的相变的重入行为，Lebed 和 Bak 提出了 $(TMTSF)_2ClO_4$ 的阴离子在低温下有序化的理论[182]. 但这一理论推出的相界(phase boundary)振荡却没有得到实验证实，因而量子振荡和重入相变可能需要各自独立的解释[189].

准一维导体中磁场感应引起相变的问题得到人们普遍的关注[190]，其物理原因很可能来自磁场中电子轨道运动和材料的各

向异性带来的 Fermi 面叠套效应[138]. 磁场感应的 SDW 基态和量子 Hall 效应基态之间还有着相似性，有关这些问题 Ribault 和 Heritier 曾有详细讨论[130]. 而 Yakovenko 从模型 Hamilton 量出发，采用重正化群和数值计算手段，给出了理论分析[191].

1989 年，有两个研究小组在 Beohgaard 盐 $(TMTSF)_2PF_6$ 单晶上观察到量子 Hall 效应[192,193]. 实际上在 $(TMTSF)_2ClO_4$ 以及 $(TMTSF)_2ReO_4$ 上，也已经观察到 Hall 平台[194-196]。不同于 4.1 节的 MOSFET 和半导体异质结，$(TMTSF)_2X$ 化合物中的量子 Hall 效应、包括平台之间的转变，都是来源于磁场感应的 SDW 相变. Yakovenko 利用整数拓扑不变量的方法，分析磁场感应的 SDW 基态，导得量子 Hall 电导率的公式 $\sigma_{xy}=2ie^2/h$[197].

有机材料与无机材料相比，其最大的优越性是重量轻，而且十分容易进行分子水平上的剪裁与设计. 这些优越性迟早会使得有机导体和超导体获得重要的应用价值. 鉴于目前掺杂聚乙炔的电导率已接近铜的水平，而 $(BEDT-TTF)_2Cu(N(CN)_2)Br$ 和 $(BEDT-TTF)_2Cu(N(CN)_2)Cl$（加 0.3kbar 压强）的超导转变温度已分别达 11.6K 和 12.8K，对于有机材料的发展前景可以持乐观态度. 当然，真正达到实际应用的目的，还有待于化学家、材料科学家和物理学家之间紧密的合作与努力.

参 考 文 献

[1] A. Isihara, in Solid State Physics **42**, Academic Press (1989).

[2] K. von Klitzing *Rev. Mod. Phys.* **58** (1986) 519.

[3] H. Aoki, *Rep. Prog. Phys.* **50** (1987) 655.

[4] R. E. Prange and S. M. Girvin (eds.), The Quantum Hall Effect, Springer-Verlag, New York (1987).

[5] T. Chakraborty and P. Pietilainen, The Fractional Quantum Hall Effect, Springer Verlag, Berlin (1988).

[6] J. P. Eisenstein and H. L. Stormer, *Science* **248** (1990) 1510.

[7] D. C. Tsui, in Anderson Localization (eds. T. Ando and H. Fukuyama), Springer-Verlag, Berlin (1988).

[8] K. von Klitzing, G. Dorda and M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 495.
[9] K. von Klitzing, *Surf. Sci.* **113** (1982) 1.
[10] V. J. Goldman et al., *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 907.
[11] S. Kawaji, *Surf. Sci.* **73** (1978) 46.
[12] R. L. Ingraham and J. M. Wikes, *Phys. Rev.* B**41** (1990) 2229
[13] A. M. M. Pruisken, *Phys. Rev.* B**32** (1985) 2632.
[14] H. Aoki and T. Ando, *Surf. Sci.* **170** (1986) 249.
[15] R. B. Laughlin, *Phys. Rev.* B**23** (1981) 5632.
[16] D. J. Thouless et al., *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 405.
[17] J. E. Avron et al., *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 51.
[18] N. Imai et al., *Phys. Rev.* B**41** (1990) 10610.
[19] H. Aoki and T. Ando, *Solid St. Commun.* **38** (1981) 1079.
[20] T. Ando, J. *Phys. Soc. Japan* **53** (1984) 3101.
[21] D. P. Arovas et al., *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 619.
[22] Q. Li and D. J. Thouless, *Phys. Rev.* B**40** (1989) 9738.
[23] D. C. Tsui et al., *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 1559.
[24] D. C. Tsui, Int. *J. Mod. Phys.* B**3** (1989) 481.
[25] R. Willett et al., *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1776.
[26] R. B. Laughlin, *Phy. Rev. Lett.* **50** (1983) 1395.
[27] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 605.
[28] J. M. Caillol et al., *J. Stat. Phys.* **28** (1982) 325.
[29] D. Levesque et al., *Phys. Rev* B **30** (1984) 1056.
[30] B. I. Halperin, Helv. *Phys. Acta.* **56** (1983) 75.
[31] R. G. Clark et al., *Phys Rev. Lett.* **60** (1988) 1747.
[32] R. G. Clark et al., *Surf. Sci.* **170** (1986) 141.
[33] T. Sajoto et al., *Phys. Rev.* B**41** (1990) 8449.
[34] F. D. M. Haldane and E. H. Rezayi, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 956.
[35] V. Kalmeyer and R. B. Laughlin, *Phys. Rev Lett.* **59** (1987) 2095.
[36] D. P. Arovas et al., *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 531.
[37] J. P. Eisenstein et al., *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 997.
[38] Q. Niu et al., *Phys. Rev.* B**31** (1985) 3372.
[39] R. Tao and F. D. M. Haldane, *Phys. Rev.* B**33** (1986) 3844.
[40] S. M. Girvin, *Phys. Rev.* B**29** (1984) 6012.
[41] S. M. Girvin and T. Jach, *Phys. Rev.* B**29** (1984) 5617.
[42] B. I. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1583.
[43] Y. Morf and B. I. Halperin, *Z. Phys.* B**68** (1987) 391.
[44] D. H. Lee and S. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1220.
[45] S. M. Girvin and A. H. Macdonald, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1252.

[46] S. M. Girvin, in [4].

[47] P. K. Lam and S. M. Girvin, *Phys. Rev.* B**30** (1984) 473; **31** (1984) 613 (E).

[48] J. A. Simmons et al., *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1731.

[49] A. M. Chang and J. E. Cunningham, Solid St. Commun. **72** (1989) 651.

[50] R. G.Clark et al., *Phys Rev. Lett.* **60** (1988) 1747; **62** (1989) 1536; Surf Sci. **229** (1990) 25

[51] A. Khurana, *Phys. Today* No. 1 (1990) 19.

[52] D. J. Thouless and Y. Gefen, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 806.

[53] G. S. Canright and S. M. Girvin, *Science* **247** (1990) 197.

[54] R. B. Laughlin, in Fractional Statistics and Anyon Superconductivity (ed. F. Wilczek), World Scientific, Singapore (1990).

[55] D. Arovas et al., *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 722.

[56] F. Wilczek, *Phys. Rev Lett.* 48 (1986) 1144; **49** (1982) 957.

[57] M. Ma and F. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1769.

[58] R. B. Laughlin, *Science* **242** (1988) 525.

[59] Yi-Hong Chen et al., *Int. J. Mod. Phys.* **3** (1989) **1001.**

[60] D. H. Lee, *Physica* B**169** (1991) 37.

[61] M. Shayegan et al., *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2916.

[62] S. He et al., Phys. Rev. B**42** (1990) 11376.

[63] A. H. Macdonald et al., *Phys. Rev Lett.* **65** (1990) 775.

[64] L. Brey, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 903.

[65] G. S. Boebinger et al., *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1793.

[66] S. He et al., *Phys. Rev.* B **43** (1991) 9339.

[67] R. Meisels et al., in Two Dimensional Systems: Physics and New Divices (eds. G. Bauer, F. Kuchar and H. Heinrich). Springer-Verlag, Berlin (1986).

[68] A. Wixforth et al, *Phys. Rev. Lett*, **56** (1986) 2104.

[69] R. L. Willett et al., *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 112.

[70] A. J Turberfield et al., *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 637.

[71] B. B. Goldberg et al., *Phys Rev. Lett.* **65** (1990) 641.

[72] E. Buhmann, *Phys Rev. Lett.* **65** (1990) 1056.

[73] M. Bender, *Phys. Rev* B**41** (1990) 9028.

[74] N.G. Morawicz et al., *Phys. Rev.* B**41** (1990) 12687.

[75] H. P. Wei et al., *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 1294.

[76] L. Engel et al., *Surf. Sci.* **229** (1990) 13.

[77] J. K. Jain et al., *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1297; 1993 **(E).**

[78] J. K. Jain, *Phys. Rev.* B**41** (1990) 7653

[79] S. C. Zhang et al., *Phys. Rev.Lett.* **62** (1989) 82.

[80] N. Read, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 86.
[81] M. Buttiker, *Phys. Rev.* B38 (1988) 9375.
[82] G. Muller et al., *Phys. Rev.* B42 (1990) 7633.
[83] P. C. van Son et al., *Phys. Rev.* B42 (1990) 11367.
[84] K. Sinha (ed.), Ordering in Two Dimensions, North Holland, Amsterdam (1980).
[85] A. G. Naumovets, *Contemp. Phys.* **30** (1989) 187.
[86] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65** (1944) 117.
[87] C. N. Yang, *Phys. Rev.* **85** (1952) 809.
[88] R. J. Baxter, Exactly Solved Models in Statistical Mechanics, Academic Press, London (1982).
[89] L. J. de Jongh and A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23** (1974) 1.
[90] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17** (1966) 1133.
[91] N. D. Mermin, J. Math. *Phys.* **8** (1967) 1061; *Phys. Rev.* **176** (1968) 250.
[92] P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **158** (1967) 383.
[93] 孙鑫. 物理学进展 **6** 198[illegible] 121.
[94] V. L. Brezinski., Zh. Eksp. *Tev. Fiz.* **59** (1970) 907.
[95] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *J. Phys* C6 (1973) 1181.
[96] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, in Progress in Low Temperature Physics, **7B** (ed., D. F. Brewer), North Holland, Amsterdam (1978).
[97] P. Minnhagen, Rev.Mod. *Phys.* **59** (1987) 1001.
[98] B. I. Halperin and D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 121.
[99] D. R. Nelson and B. I. Halperin, *Phys. Rev.* B19 (1979) 2457.
[100] A. P. Young, *Phys. Rev.* B19 (1979) 1855.
[101] K. J. Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 161.
[102] W. Janke and H. Kleinert, *Phys. Rev.* B41 (1990) 6848.
[103] D. S. Fisher et al., *Phys. Rev* B20 (1979) 4692.
[104] T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 541.
[105] S. T. Chui, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 933; *Phys. Rev.* B28 (1983) 178.
[106] B. Jones and M. S. Duesbery, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1997; Phys Rev. **33** (1986) 8632.
[107] J. D. Brock, R. J. Birgeneau, J. D Litster and A. Aharony, Contemp. *Phys.* **30** (1989) 321.
[108] R. J. Birgeneau and J. D. Litster, *J. Physique Lett* **38** (1978) 1399.
[109] P. S. Pershan, Structure of Liquid Crystal Phases, World Scientific, Singapore (1988).
[110] J. D. Brock et al., *Z. Phys.* B74 (1989) 197.
[111] S. E. Dierker et al., *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1819.

[112] S. B. Diorker and R. Pindak, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1003.
[113] R. Geer et al., *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 540.
[114] R. Bruinsma, *Nature* **431** (1989) 486.
[115] M. J. Nelson et al., *Phys.Rev.* **335** (1987) 1419.
[116] N. C. A. Geiser et al., *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1625
[117] A. J. E. Widom et al., *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1340.
[118] C. C. Grimes, and G. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 795.
[119] C. J. Guo et al., *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1461.
[120] C.A, Murray and D. H. van Winkle, *Phys. Rev. Lett* **58** (1987) 1200.
[121] Y. Tang et al., *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2401.
[122] C. A. Murray et al., *Phys. Rev.* B42 (1990) 688.
[123] R. Seshadri and R. M. Westervelt, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2774.
[124] E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev.* B40 (1989) 11355.
[125] C. A.Murray et al., *Phys Rev. Lett.* **65** (1990) 2312.
[126] F. David, *Phys Rep.* **184** (1989)221.
[127] S. Leibler, *Phys. Rep.* **184** (1989) 265.
[128] L. Peliti, *Phys. Rep.* **184** (1989) 271.
[129] P. Delhaes and M. Drillon (eds.), Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials, Plenum Press, New York (1987).
[130] D. Jerome and L. G. Caron (eds.), Low-dimensional conductors and Superconductors. Plenum Press, New York (1987).
[131] H. Kuzmany, M. Mehring and S. Roth (eds.), Electronic Properties of Conjugated Polymers, Springer-Verlag, Berlin (1987).
[132] 孙鑫，高聚物中的孤子和激元子，四川教育出版社，成都 (1987).
[133] S. Kagoshima, H. Nagasawa and T. Sambongi, One-Dimensional Conductors, Springer-Verlag, Berlin (1988).
[134] Yu Lu, Solitons and Polarons in Conducting Polymers, World Scientific, singapore (1988).
[135] 雀部博之等，导电高分子材料(中译本)，科学出版社，北京 (1989)
[136] W. Hayes, *Contemp. Phys.* **26** (1985) 421.
[137] W. R. Salaneck, *Contemp. Phys.* **30** (1989) 403.
[138] 冯端等，金属物理学 II，科学出版社，北京(1990).
[139] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys Rev. Lett.* **42**(1979) 1698; *Phys. Rev.* B**22** (1980) 2099; *Phys. Rev.* B**28** (1983) 1138 (E).
[140] C. Zhou and C. D. Gong, *J. Phys.* C**21** (1988) L561.
[141] A. Colligiani et al., *Phys. Rev.* B**39** (1989) 6765.
[142] X. Sun et al., *Synth. Met.* **27** (1988) A1; C. Q. Wu, X. Sun and K. Nasu. *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 831.
[143] J. R. Schrieffer, in Highlights of Condensed-Matter Theory (eds., F.

Bassani, F. Fumi and M. P. Tosi), North-Holland, Amsterdam (1985).
[144] J. Kondo, *Physica* B**98** (1980) 176.
[145] G. Konig and G. Stollhoff, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1239.
[146] J. A. Pople and S. H. Walmsley, *Molec. Phys.* **5** (1962) 15.
[147] S. Roth and H. Bleier, *Adv. Phys* **36** (1987) 385.
[148] A. J. Heeger et al., *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 781.
[149] D. Bloor, *Nature* **335** (1988) 115.
[150] J. H. Burroughes, C. A. Jones and R. H. Friend, *Nature* **335** (1988) 137.
[151] K. E. Ziemelis et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2231.
[152] S. Stafstrem and J. L. Bredas, *Phys. Rev.* B**38** (1988) 4180.
[153] M. Logdlund et al., *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1841.
[154] S. Kivelson and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) [308].
[155] D. H. Dunlap et al., *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 88.
[156] P. Phillips and H. L. Wu, *Science* **252** (1991) 1805.
[157] Z. H. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1754.
[158] A. J. Hoeger et al., *Synth. Met.* **17** (1987) 343.
[159] R. L. Greene et al., *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2750.
[160] W.-S. Fann et al., *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1492.
[161] D. N. Batchelder, *Contemp. Phys.* **29** (1988) 3.
[162] W. R. Salaneck et al., *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 4613.
[163] J. Friedel and D. Jerome, *Contemp. Phys.* **23** (1982) 583.
[164] D. Jerome and H. J. Schulz, *Adv. Phys.* **31** (1982) 299.
[165] L. P. Gorkov, *Sov. Phys. Usp.* **27** (1984) 809.
[166] R. L. Greene and P. M. Chaikin, *Physica* B**126** (1984) 431.
[167] L. N. Bulaevskii, *Adv. Phys.* **37** (1988) 443.
[168] W. A. Little, *Phys. Rev.* **134** (1964) A1416.
[169] K. Bechgaard et al., *Solid St. Commun.* **33** (1980) 1119.
[170] D. Jerome et al., J. *Physique Lett.* **41** (1980) L95.
[171] K. Bechgaard et al., *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 852.
[172] S. S. P. Parkin et al., *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 270.
[173] G. Gruner and K. Maki, Commments Cond. Mat. Phys. B**15** (1991)**145.**
[174] D. Jerome, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **79** (1982) 79.
[175] J. Voit, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 323.
[176] J. M. Williams et al., *Science* **252** (1991) 1501.
[177] M. T. Beal-Monod, C. Bourbonnais and V. J. Emery, *Phys. Rev.* B**34** (1986) 7716.
[178] D. J. Scalapino, E. Loh, Jr. and J. E. Hirsch, *Phys. Rev.*B**35** (1987) 6694.

[179] I. J. Burlachkov, L. P. Gorkov and A. G. Lebed, *Europhys. Lett.* **4** (1987) 941.
[180] 斉藤幸治、浦山初果、固体物理 **23** (1988) 196.
[181] G. Montambaux et al., *Phys. Rev.* B**39** (1989) 885.
[182] A. G. Lebed and P. Bak, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1315.
[183] G-S. Boebinger et al., *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 591.
[184] D. R. Harshman et al., *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1293.
[185] N. A. Fortune et al., *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2054.
[186] O. Klein et al., *Phys. Rev. Lett.* (1991) 655.
[187] K. Kanoda et al., *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1271.
[188] T. Osada et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1525.
[189] R. C. Yu et al., *Phys. Rev.* B**43** (1991) 11043.
[190] D. Jerome, *Science* **252** (1991) 1509.
[191] V. M. Yakovenko, *Sov. Phys.* JETP**66** (1987) 355.
[192] J. R. Cooper et al., *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1984.
[193] S. T. Hannaha et al., *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1988.
[194] R. V. Chamberlin et al., *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1189.
[195] M. J. Naughton et al., *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 621.
[196] W. Kang et al., *Phys. Rev.* B**43** (1991) 11467.
[197] V. M. Yakovenko, *Phys. Rev.* B**43** (1991) 11353.

第 五 章

细 小 体 系

凝聚态物理学的研究对象在不断扩大，于是低维体系的研究得到了发展，譬如二维体系(有一个维度尺寸甚小)和一维体系(有两个维度的尺寸都很小)，我们在前面都已有所论述. 如果上述材料剩下的维度也向小尺寸方向发展，就进入了细小体系的领域. 对于直径为微米量级的圆柱薄膜和小线圈的电导研究，观察到一系列反映了电子波相干性的引人注目的新效应，从而建立了所谓介观(mesoscopic)系统的物理学. 当三个维度上尺寸均甚小时，我们称这种材料为零维体系. 近年来对几个到几百个原子构成的团簇的研究揭示出许多新的规律，表明在单个原子或分子和大块材料之间还存在一个过渡区域，受到化学家和凝聚态物理学家的共同关注. 另外，由于原子物理学的发展，陷阱中可拘禁单个和少量离子，用激光冷却降低其平均动能，可以获得另一类比较松散的细小体系，它们从另一侧面反映了凝聚态物理学家所关心的问题. 下面我们分别介绍上述三种不同类型的细小体系中比较突出的物理问题.

5.1 介观系统中的量子相干性和电子输运

介观系统，顾名思义，是介于宏观与微观之间的系统，其确切的尺寸范围应视所研究的物性和所处的温度而定. 对于倍受重视的电导性，系统的尺寸应足够小，温度足够低，以至于从一端到另一端能够保持电子的量子相干性. 对于温度约 1 K 的系统，尺寸可达 $10^{-4}\sim10^{-5}$ cm 的量级. 八十年代以来，介观系统的研究已逐步成为凝聚态物理学的一个新的领域[1-4]. 这一方面是因为介观

系统所处的特殊位置，可以作为理解宏观性质的一个中介途径，另一方面是它们本身表现出一些特殊现象，有助于对量子力学和统计力学的一些基本原理进行理论上的澄清和实验上的检验. 近十几年来迅速发展起来的 X 射线、紫外光或电子束及离子束纳米微刻(nanolithography)技术[5~7]使得超小(supersmall)结构的制作成为可能，而电子器件小型化的明显趋势更成为介观系统研究的一个强大推动力[8,9].

在 4.1 节讨论量子 Hall 效应时，我们已经注意到 Hall 电导率是 e^2/h 的整数或分数倍，也就是说只与基本电荷 e 及 Plank 常数 h 有关. 在固体物理学中，还有其它现象直接由这两个常数描述，譬如Josephson 效应. 在介观系统中，至少有 Aharonov-Bohm 效应(以下简称 AB 效应)、Altshuler-Aronov-Spivak 效应(以下简称 AAS 效应)、普适电导涨落(universal conductance fluctuation，简写为 UCF)等也是如此.

5.1.1 金属中的 AB 效应

Dingle 首先注意到，对一个简单的理想几何结构如圆盘或环的小自由电子系统，平均能量或磁化强度对磁场十分敏感，可以观察到作为磁场函数的振荡行为，穿过系统的磁通以磁通量子 $\phi_0=h/e$ 为单位[10]. 接着 Aharonov 和 Bohm 讨论了电磁场的矢势 $\boldsymbol{A}$ 的物理意义[11]. 当电子运动时，沿运动路径对矢势的积分 $\int \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}$ 将直接影响电子波函数. 这时围绕一个磁通的电子波函数获得一个附加相位

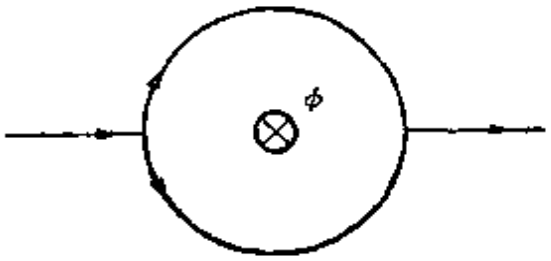


图 5.1.1 产生周期 Aharonov-Bohm 振荡的实验原理示意图

$$\gamma=\frac{e}{\hbar}\int \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}. \tag{5.1.1}$$

当一束相干电子如图 5.1.1 围绕一个磁通分离为二，再重新组合所得的合成电子束将表现出振幅振荡. 振荡周期是磁通量子

$\phi_0=h/e$. 这里一个必要条件是在电子束分离、重组和测量时，电子波函数保持相位记忆. 与经典电磁场的结论不同，AB 效应证明了矢势 $\boldsymbol{A}$ 是个物理实在物，而不是仅为数学上方便而引入的一个虚拟量，在描述外磁场中运动的电子的量子行为时必须考虑它的作用. AB 效应的实验观察在 Aharonov 和 Bohm 的论文发表后不久就由 Chambers 给出[12]，而更严格的实验是八十年代进行的[13]. 以上实验是在自由空间完成的，因而电子基本上不经历散射，电子的相位相干是没有问题的.

至于正常金属中能否观察到 AB 效应是一个长期引起争议的问题. 对于理想圆环这种双连通系统，如果有磁通 ϕ 穿过中空区，一个由 Byers 和杨振宁提出的重要定理说明，这个环的所有物理性质随 ϕ 以 ϕ_0 为周期变化[14]. 其证明是用规范变换

$$\psi'=\psi\exp\left[\frac{ie}{\hbar}\sum_j\chi(\boldsymbol{r}_j)\right] \tag{5.1.2}$$

来消去 ϕ_0，$\boldsymbol{r}_i$ 是电子坐标，χ 由 $\boldsymbol{A}=\nabla\chi$ 定义. 在圆环里磁场为零，而绕环一周有 $\oint\boldsymbol{A}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}$ 等于 ϕ_0. 经过规范变换的多电子系统的 Schrödinger 方程可令 $\boldsymbol{A}=0$，但波函数 ψ' 出现相位改变

$$\Delta\theta=2\pi\phi/\phi_0, \tag{5.1.3}$$

也就是

$$\psi'=\psi\exp\left[\frac{ie}{\hbar}\phi\right]. \tag{5.1.4}$$

这样磁通 ϕ 和 $\phi+n\phi_0$ 在物理性质上不可区分.

但是真正理想的环是不存在的，杂质、缺陷以及表面粗糙总是存在的. 这样在正常金属中，电子的运动在大尺度上(相对于其平均自由程而言)是扩散性的，但在小尺度上其轨迹却是弹道式(ballistic)的无规行走. 电子不断受到杂质、缺陷、颗粒边界的散射. 而且现在考虑介观系统，金属样品尺寸比较小，弹性平均自由程 l 将受到环的宽度及厚度的限制. l 至少远小于圆环的周线 L. 这些散射对 AB 效应的影响如何，人们的看法并不一致，直觉上会使人觉得电子沿回路的多次散射将完全消除相干性，因而不出现

干涉图样. 但这种看法并不符合实际. 近年来人们取得了比较明确一致的意见: 关键在于弹性散射和非弹性散射之间存在显著的区别. 弹性散射并不破坏干涉效应, 只有非弹性散射才破坏干涉效应. 在非弹性散射情况下, 电子会激发声子或者改变散射体的状态. 结果电子不能保持确定的能量并丧失相位记忆, 并且将引入某种不可逆性; 但是弹性散射过程却是保留相位记忆的. 保留相位记忆的长度称为相位干涉长度, 在低温时它可以远大于平均自由程, 也大于介观系统的尺寸. 这样电子可以相干地越过样品, 也就是穿过整个样品存在着量子力学波函数的相位相干性. 低温下非弹性散射的平均时间间隔约为 10^{-11} sec, 而弹性散射的平均时间间隔约为 10^{-15} sec[4]. 考虑电子在两次非弹性散射之间的过程为扩散过程, 可以知道电子在 10^{-11} sec 之间越过距离 $1\,\mu$m, 不丧失相位记忆. 这样为了观察干涉效应, 我们必须获得量级为 $1\,\mu$m 以下的样品, 这就是介观系统的尺寸范围. 弹性散射和非弹性散射之间的区别最初由 Landauer 注意到[15], 后来又采用局域化的标度理论于无序系统的电导而被加以仔细讨论[16].

在比较详细地讨论介观系统输运性质之前, 我们可以先分析其一个静态性质, 也就是金属圆环上电子能谱与矢势 $\boldsymbol{A}$ 的关系. Büttiker 等分析封闭原子链式的严格一维正常金属环[17]. 他们注意到方程 (5.1.4) 表示的边界条件与元胞尺寸为 L 的周期势场中的 Bloch 函数 ψ_k 具有相似性. 两个问题中 $\Delta\theta$ 和 kL 之间建立了一一对应关系. 这一关系十分简单明了. 环上的电子能级将随穿过环的磁通 ϕ 振荡、振荡周期为 ϕ_0. 见图 5.1.2(a). 当然严格一维环太理想化, 实际制作环的金属线总是存在有限截面, 于是能级 E 作为磁通 ϕ 的函数将表现出更为复杂的结构, 如图 5.1.2 (b)所示.

与通常的宏观材料相对照, 介观系统的输运性质显示出丰富的新现象. 尽管金属环中的 AB 效应一直引人注意, 但直至八十年代中期才观察到明确的 ϕ_0 周期振荡[18~20]. 第一个实验是 1983 年在非常小的金环上进行的, 金环的平均直径为 245 nm, 环宽为

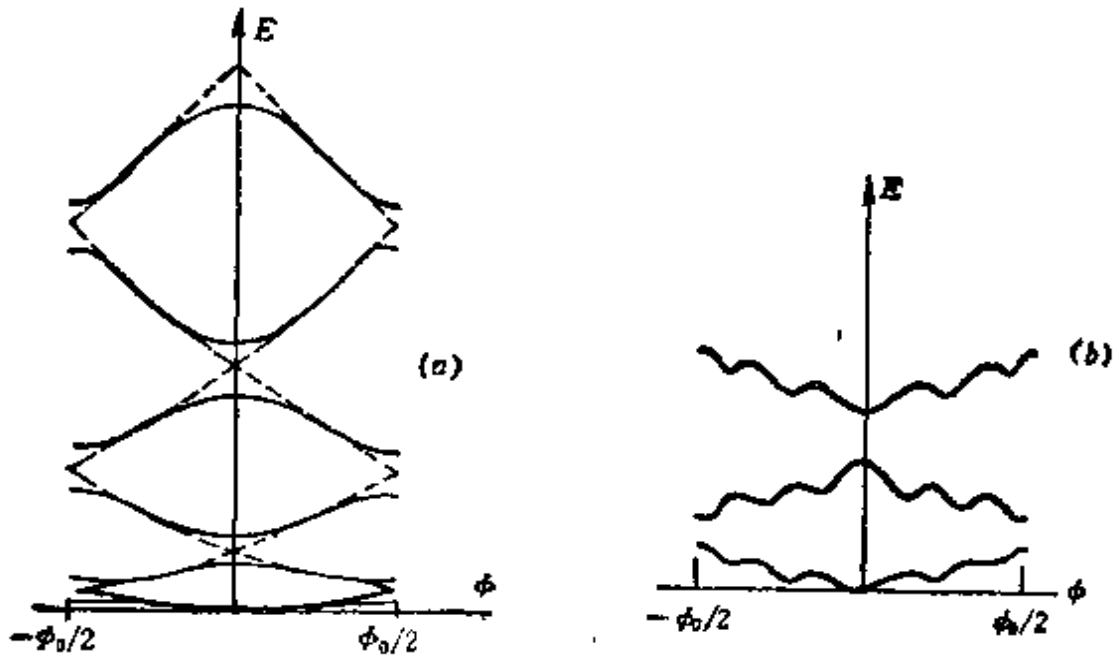


图 5.1.2 一维理想环(*a*)和非理想环;(*b*)上电子能级 E 作为磁通 ϕ 的函数

30 nm. 但实验的清晰度不够,其原因在于中空区和金属线材料的面积比太小. 既然减少线宽十分困难,有人建议制作稍大些的环来改善这种比率. 随后制作的环的直径约为 800 nm,线宽约为 40 nm, 见图 5.1.3 所示的电子显微图. 另外图(*a*)、(*b*)分别表示实验结果. 图(*a*)反映出叠加在无规涨落之上,磁致电阻振幅具有明显的 h/e 快振荡. 图(*b*)是磁致电阻数据的 Fourier 变换,电子显微镜观察到的环平均面积约为 $\pi r^2=5.3\times10^{-9}\,\mathrm{cm}^2$, 这样磁场强度 $\phi_0/\pi r^2=0.0077\,\mathrm{T}$. 这与 Fourier 变换谱上在 $1/0.0077\,\mathrm{T}=130\,\mathrm{T}^{-1}$ 处出现一个峰相一致. 而且在 $260\,\mathrm{T}^{-1}$ 处出现另一个小峰,这是在无序金属小样品上第一次观察到 AB 振荡. 接着又在 GaAs 制作的平行量子阱上同样观察到 ϕ_0 周期的磁致电导振荡[21].

当磁场增加时,金属环内部将包括几个 ϕ_0, 图 5.1.4(*a*)即是实验结果. 磁致电导出现明显的非周期涨落. 伴随这种涨落是振幅的无规调制,数据的 Fourier 变换示于图 5.1.4(*b*). 对应于图 5.1.3(*b*),在 $[\Delta(\mu_0 H)]^{-1}=130\,\mathrm{T}^{-1}$ 处的峰已显著展宽并有结构. 这种结构来自图 5.1.4(*a*) 中所示的无规包络. 由测量环内外面

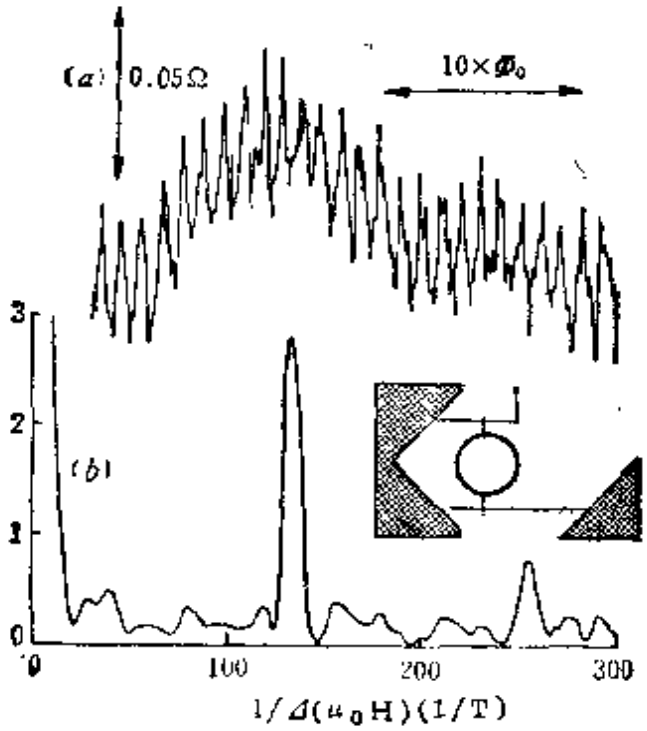


图 5.1.3 AB 振荡的实验结果

(a) 温度为 0.01 K 时环的磁致电阻; (b) Fourier 功率谱
小插图是环的显微照片

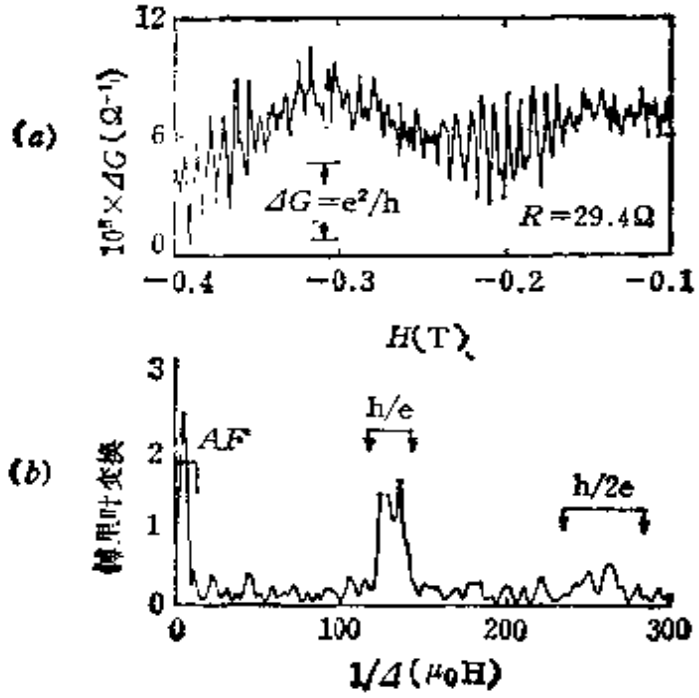


图 5.1.4 电导涨落的实验结果(a)及其 Fourier 变换谱 (b)

积，可以确定 h/e 频率的允许范围. 图 5.1.4(b)上箭头已标志出这种范围. 同样的复杂性也出现在 $h/2e$ 峰处. 在零频附近还有一个背景磁致电阻产生的无规涨落.

5.1.2 AAS 效应

在图 5.1.3(b)或 5.1.4(b)的 Fourier 谱上，除 h/e 峰，另外还有一个峰 $h/2e$. 由于 $h/2e$ 振荡有其自身的特点，故我们可以称之为 AAS 效应[22]，以与周期为 h/e 的 AB 效应相区别. AAS 效应是弱局域化理论的一个有趣的后果，在脏金属构成的薄壁小圆柱样品上，电导随穿过中空区的磁通 ϕ 作周期振荡. Green 函数理论计算的一个惊人结论是振荡周期不是 ϕ_0，而是 $\phi_0/2$. 这有如超导磁通量子. 这种周期为 $h/2e$ 的振荡与相干背散射有关[23]. 其物理图象就像 3.1 节讨论过的无序系统中的经典波局域化. 可以按照图 3.1.4 进行讨论. 当电子波被初始散射体散射后，两个分波分别沿顺时针和逆时针路径传播，也就是沿互为反演路径传播. 尽管每次散射，振幅可能有所削弱，但对于散射体 n，弹性散射过程$\rightarrow n\rightarrow$ 和其逆过程$\leftarrow n\leftarrow$，振幅和相位的变化应该是相同的. 结果两个分波在回到初始散射体时有相同的振幅和相位，因而发生相长干涉. 这是电子波局域化倾向的表现，导致样品电导的降低. 在一维和二维宏观尺寸的金属样品里，电导可以完全消失. 这里讨论的介观系统中的电导并不消失，因为系统尺寸小于局域化长度. 干涉引起电子局域化导致电导降低的过程将通过式(5.1.1)的电子波相位改变而受外磁场影响. 当磁通 ϕ 被图 5.1.1 所示的路径包围时，沿顺时针方向路径，矢势提供的相位改变是 $-\Delta\theta$，而逆时针方向相位改变为 $\Delta\theta$. 两个波在初始点相遇时的相位差是 $2\Delta\theta$，于是所产生的干涉相应地随周期 $h/2e$ 而不是 h/e 变化.

在 AAS 效应的理论预言出现后不久，Sharvin 等在直径为 1 μm、长为 1cm 的石英丝上所镀的 Mg 圆柱膜上获得了周期为 $\phi_0/2$ 的磁致电阻振荡令人信服的实验证据[24,25]. 这是揭示介观系统中电导特征的最早实验结果. 后来又在 Li 样品上同样取得与理

计算相符的结果,如图5.1.5所示.AAS效应首先是在薄膜围成的圆柱而不是在细圆环上被观察到的. 这种薄膜围成的圆柱由于其轴向长度远大于电子的相位相干长度而相当于许多并联的环. 除此以外,周期为 $\phi_0/2$ 的振荡还在许多环组成的大列阵上被观察到[26,27]. 所有这些实验中没有出现周期为 ϕ_0 的振荡. 这说明这里只能观察到AAS效应,而观察不到AB效应. 根据理论计算,$\phi_0/2$ 振荡的振幅只为 ϕ_0 振荡振幅的4%,这已为实验证实. AB效应和AAS效应的显著区别不仅在于它们的周期,也在于它们的相位,关键在于圆柱或列阵的实验涉及到在相同宏观条件下制备的许多微观上不同的系统的系综平均效应[28,29]. 所有的环有相同的杂质浓度,但杂质分布的确切组态却可以是明显不同的. 在圆柱实验中,沿着1 cm长圆柱测量的电阻相当于经典上约 10^4 个介观环的平行排列. 系综平均将使 ϕ_0 的基本分量消失,但AAS效应的 $\phi_0/2$ 项由于其Fourier系数有确定的相位而被保存下来. 由此可以推出,在许多环串联或并联时,可观察到AAS效应,但AB效应将因为系统平均而消失. 当磁场太强时,AAS效应也消失,其原因是磁场破坏了产生AAS效应的电子局域化.

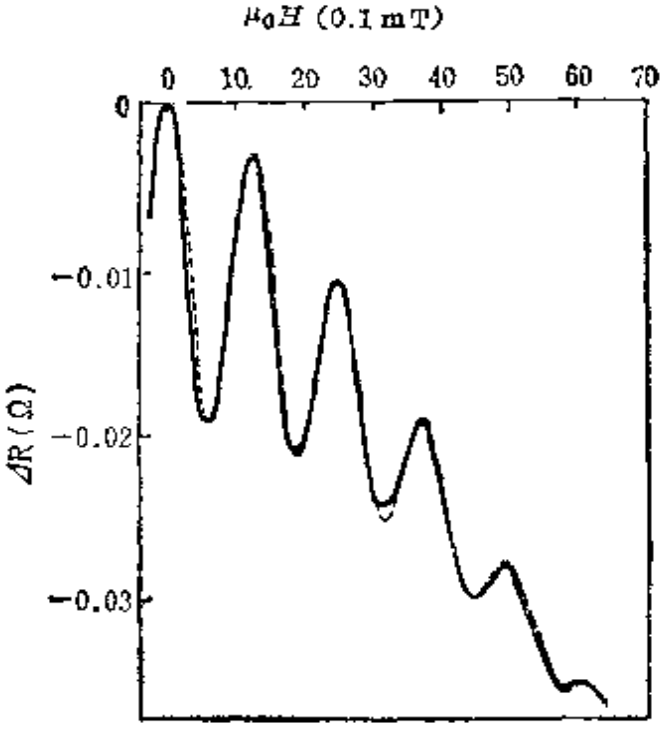


图5.1.5 温度1.1 K时Li样品AAS效应的实验结果示意图
实线是4次场扫描数据的平均;
虚线是计算值

磁致电导与环数的关系可以用实验来考察[29,30]. 实验结果显示,随着环数的增加,振幅表现出平均化过程. 在包含1、3、10和30个Ag环的列阵上进行的电阻测量的结果示于图5.1.6. 在所

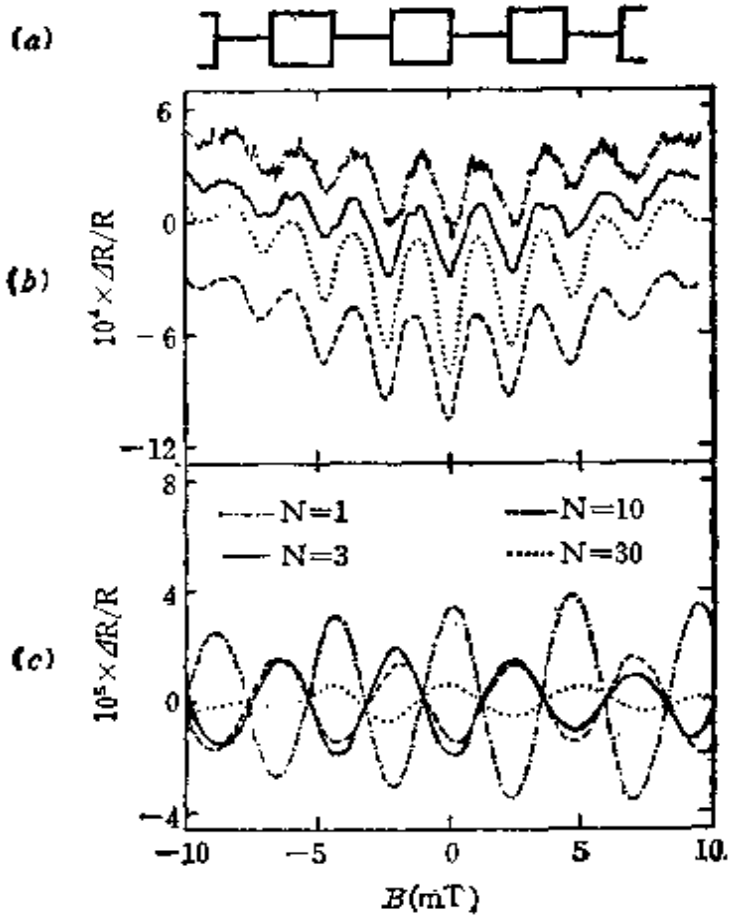


图5.1.6 不同环数列阵的磁致电阻与磁场的关系

(*a*) Ag环列阵的部分电子显微图; (*b*) 反映AAS振荡的低场磁致电阻; (*c*) 从数据(*b*)过滤来选择出 h/e 振荡

有列阵里，低磁场下可观察到AAS振荡. 这时每个回圈对电阻的贡献相互独立. 较高磁场时AAS振荡猝灭，h/e 周期占主要地位. 数据过滤可以将无规涨落和 $\phi_0/2$ 振荡消除，从而获得图5.1.6(*c*)所示的单纯 ϕ_0 振荡. 随着回圈数目增加，可以观察电导振荡幅度的收缩. 理论估计 $\Delta G[\phi] \propto N^{-1/2}$[29]. 与AB效应不同，AAS效应与 N 无关，当样品包含 10^4 以上个有效回圈时，ϕ_0 振荡将淹没在噪声里，而 $\phi_0/2$ 振荡可以保存下来. 除了从理论和实验上研究单回圈和有限数量回圈及中空圆柱这些介观系统外，由微米和亚微米单元组成的正常和超导网络上的量子干涉现象也颇为人们所注意[5].

金属环电阻涨落的温度关系更为复杂，见图5.1.7(*a*). 平均而言，温度越低，振荡越大. 温度升高时，平均振幅下降[38]. 图

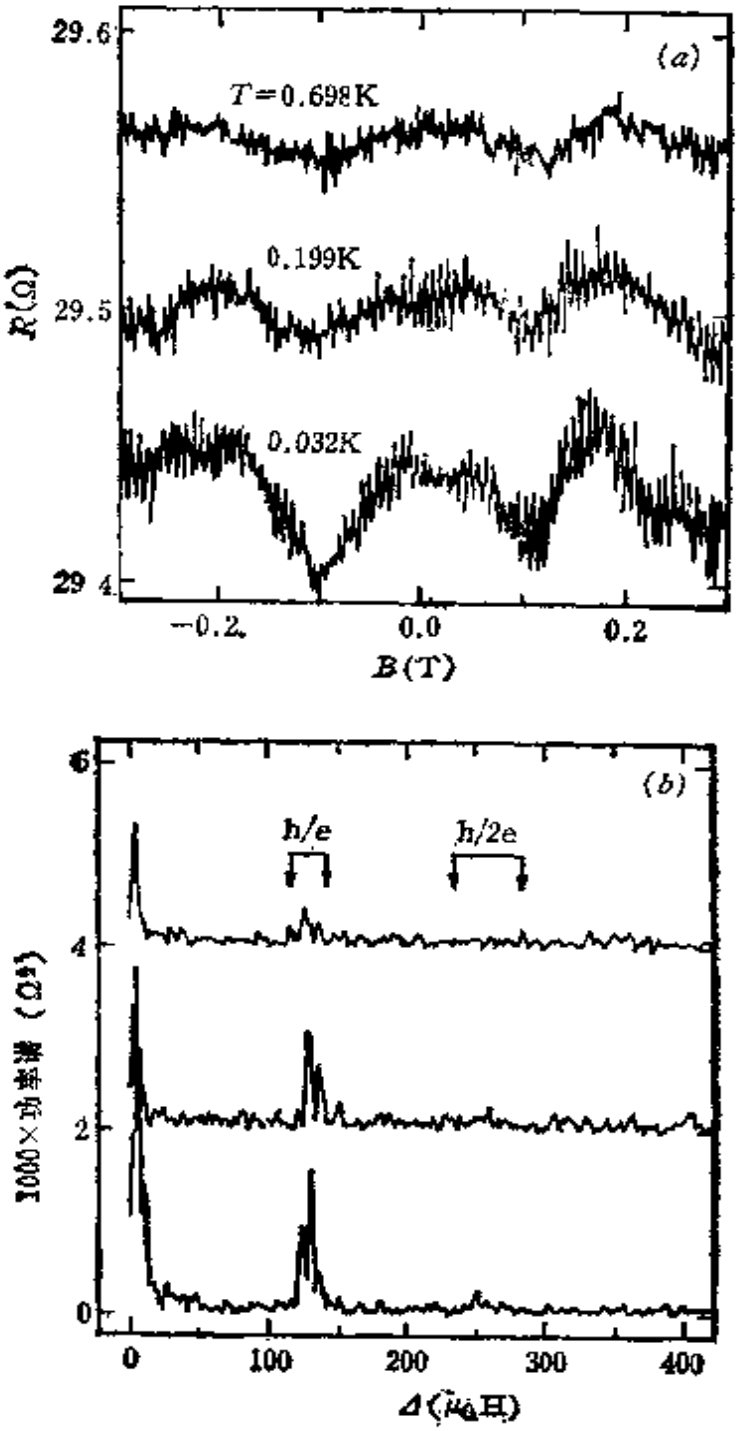


图5.1.7 不同温度下磁致电阻与磁场的关系(*a*)以及 Fourier 谱(*b*)

5.1.7(*b*)表示的 Fourier 变换谱有相同的特征，对 Fourier 变换谱求和可以得到电导涨落与温度的关系.在非常低的温度，电导涨落与温度无关，而在较高的温度可以得到简单的幂律关系 $\Delta G \propto T^{-1/2}$. 无论简单的理论分析或较为严格的数学处理，都可证明这种幂律关系的正确性[31,32].

5.1.3 普适电导涨落

由 AB 效应的延伸和应用可以解释细导线上的普适电导涨落(UCF). 实验表明, 细导线的低温电阻和磁场关系上出现与样品有关且可重复的涨落图样. 人们称之为磁指纹(magneto fingerprint). 这种特性显然与大块金属样品不同. 虽则大块样品的物理性质与材料有关, 但同一种材料的不同样品将呈现完全相同的电阻特征.

图 5.1.8 表示出长为 790 nm、宽为 50 nm 的 Au-Pd 细线的磁致电阻结构, 并与 400×40 个格点的模拟结果进行比较. 我们注意到电阻与磁场关系不存在任何周期性, 这种电阻涨落可归因于电子波函数干涉效应的无规变化. 由于散射, 细线中电子运动路径的一种可能方式如图 5.1.9 所示. 它有几个不同的回路. 根据方程(5.1.1), 每一个回路将提供一个与磁场有关的相移. 这样每个结点处的干涉图样将随磁场振荡. 每个路径的振荡幅度大小是 $2e^2/h$, 而周期是 h/e 除以回圈面积. 因为面积取值可以从零至垂直磁场的样品截面积, 作为不同回圈的周期和相位振荡叠加的样品电导是一个非周期函数. 其均方涨落 $\delta G\equiv\sqrt{\langle(G-\langle G\rangle)^2\rangle}$ 大致为 $2e^2/h$. 这里 $\langle\ \rangle$ 相应于对同样的介观导体的不同杂质位

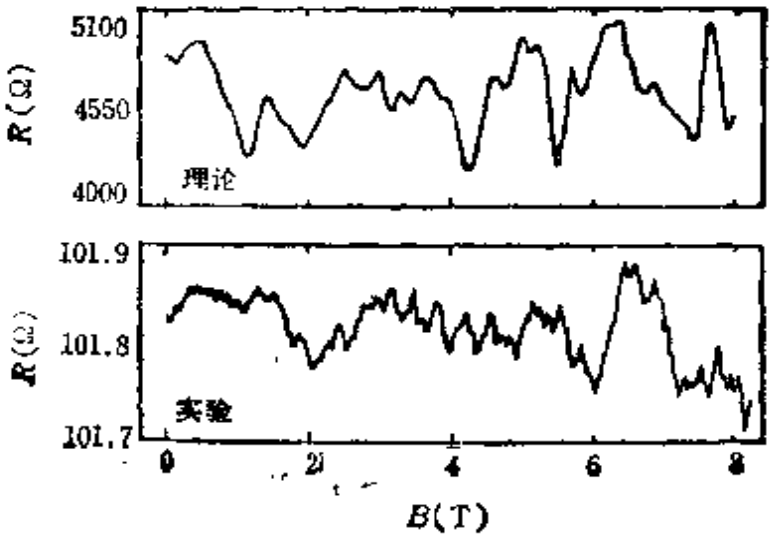


图 5.1.8 Au-Pd 细线的 UCF

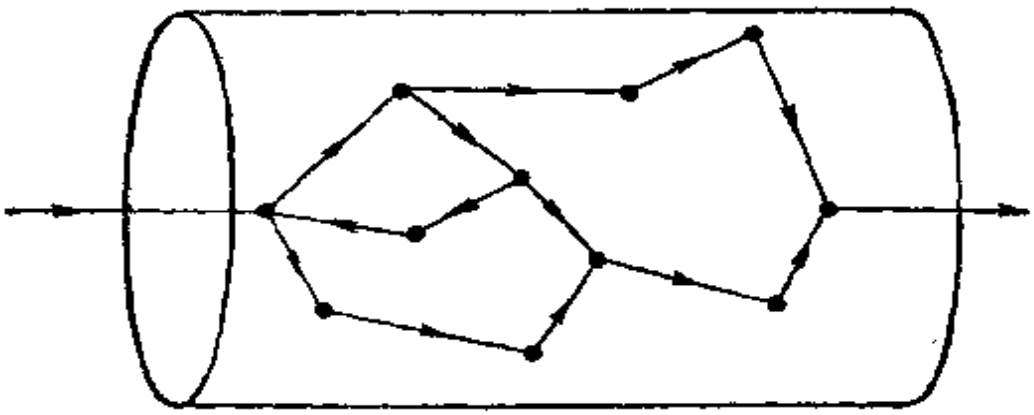


图5.1.9 金属细线中电子运动路径

置求系综平均. 由此, 图 5.1.8 反映的电阻涨落可以获得解释. 另外, 在介观 Si-MOSFET 上进行的电导测量也证实了 UCF[33].

介观系统里的量子相干性只有在非常低的温度下才能出现. 这时杂质原子一般冻结在固定位置上, 也就是说, 通过热激活跃迁到其它位置的几率非常之小. 尽管如此, 杂质原子仍可通过量子隧道效应发生跳跃. 由于介观样品比较小, 理论上只需考虑单个杂质原子隧穿引起的电导改变. 这种杂质运动也导致介观电导涨落, 且可用于预言低温下无序金属中的 $1/f$ 噪声. 与直觉或者经典理论的结果不同, 无序金属中 $1/f$ 噪声功率随温度下降而增加. 这种不平常的噪声功率的温度依赖关系得到一些实验的证实[34]. 但是, 这种与时间有关的电导涨落问题还不能认为已彻底解决[35,36]. 电导涨落甚至还可能被直截了当地看成量子混沌的反映[37,38].

5.1.4 非局域性电导

计算宏观多粒子系统电阻的一般方法是假定散射体的某些分布, 对这些散射体的所有可能分布求平均. 导线中电子受到散射体作用产生的 Ohm 电阻即是这种计算的结果. 可以假定导线是均匀的金属, 在弱电场作用下, 电子的运动在平均自由程 l 以内是弹道式的, 接着是散射, 然后又是弹道式运动, 等等. 流过导线的电流比例于电子的平均速度. 这就是通常用二元碰撞和速度平均

计算输运系数的 Boltzmann 方法，但是对于体积非常小的系统，这种方法是不适用的。当对 0.1 μm 的结构加上 1 伏电压，那么电场强度高达 10^5 V/cm。导电机制已不能用普通的线性理论描述，而必须考虑非线性效应[39]，而且电子自由程已接近或超过样品尺寸，关联效应可遍及整个样品。结构和结构、元件和元件之间的距离大为缩短。一部分电子波函数可能与另一部分重叠，使人们很难用单个分立元件的观点来进行分析，而必须考虑元件之间的相干性和合作效应。这时一个点的任何扰动将修正另一个点的波函数，特别是其相位。电导测量上，通常采用四端法来避免同时测到外接引线的贡献，如图 5.1.10 所示。按照经典电磁场论，当样品为导体时，如果 ac 之间有电流，bd 之间不会有电压降。但对介观样品的实际测量表明，bd 之间有电压降，电压降的大小和符号随 bd 位置无规变化，平均而言，电压降为零。如果用 ac 之间的电流除以 bd 之间电压降来定义电导，那么根据磁指纹讨论的相同方式容易证明，电导随 bd 位置变化的幅度是 e^2/h。

因为用改变电压探针位置的办法来观察电流的非局域性比较困难，一种变通的办法是采用如图 5.1.11 的器件来进行实际测

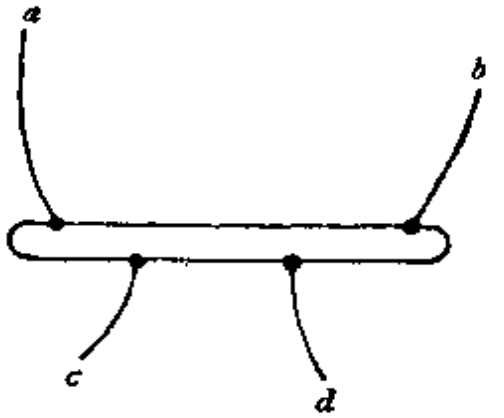


图 5.1.10 测量电导的四端法

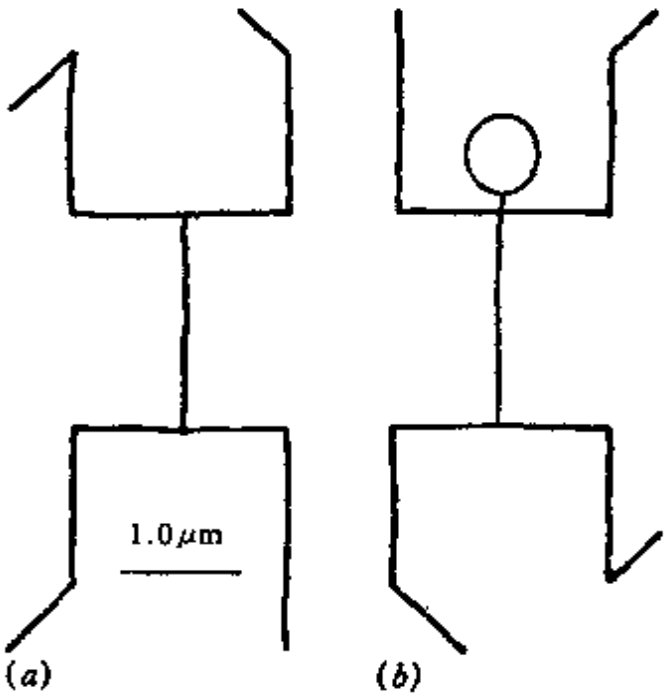


图 5.1.11 电导非局域性质的实验样品

量[40]. 图中(a)、(b)是两个同样 2 μm 长和 62 nm 宽的 Au 线的透射电子显微图. 两者的区别是, 其中(b)用 0.2 μm 线段外接有一个直径为 0.7 μm 的小圆环. 在 $T=40$ mK 温度下, 图 5.1.11(a)、(b)中所示 Au 线的磁致电阻及其 Fourier 变换谱分别示于图 5.1.12(a)、(b). 从图 5.1.12(a)上可以看出, 低频下存在非周期涨落. 而高频下没有明显的结构. 但是在图 5.1.12(b) 中却出现了 h/e 的周期振荡, 其来源可归因于电子在外接圆环上的 AB 效应. 这些结果清晰地证明, 当两个接触探针的间距小于电子相位相干长度时, 它们测量到的电压, 强烈地受接触探针以外区域的影响.

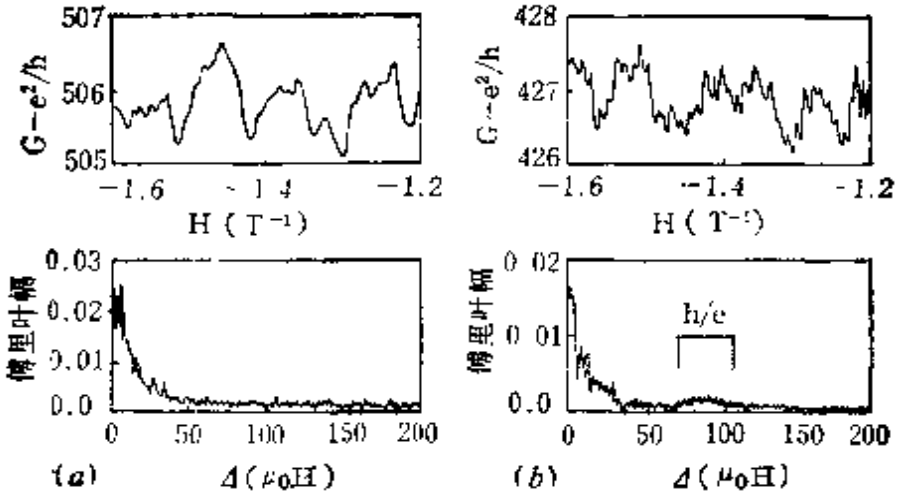


图 5.1.12 电导非局域性质的观察结果

更仔细的实验工作还可以探讨细线样品的局域或非局域电阻涨落和样品长度 L 对电子相干长度 L_ϕ 之比 L/L_ϕ 的标度关系[41].

5.1.6 Landauer 理论

研究介观系统电导的一个标准途径是 Landauer 理论[15,42,43] 1957 年, Landauer 曾经考虑由一个给定势垒连接的理想一维导线, 有外源驱动的电流 I 流过. 如图 5.13(a)所示. 势垒由透射系数 T 和反射系数 $R=1-T$ 标志. 从量子力学分析可以获得载流子穿过势垒的密度差以及扩散系数, 再利用 Einstein 关系即可

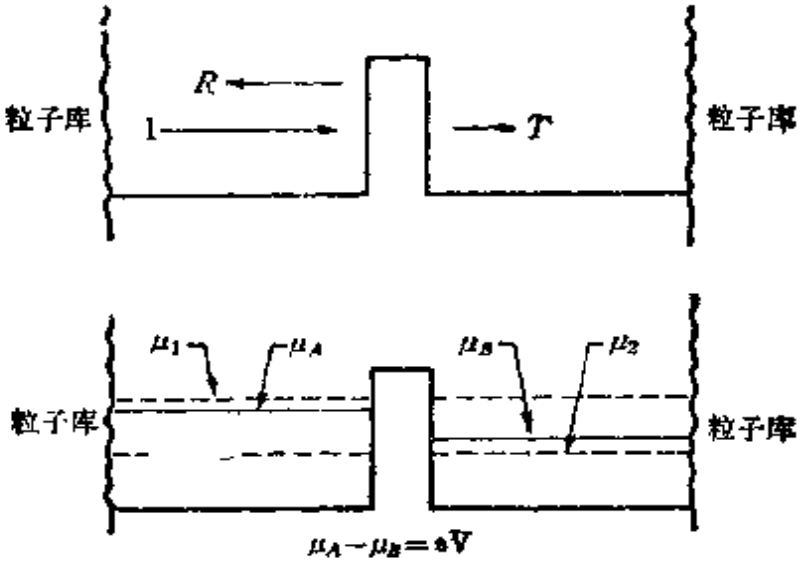


图 5.1.13 Landauer 模型示意图

μ_1、μ_2 是粒子库的化学势；μ_A、μ_B 是势垒两边理想导体的化学势

求得电导. 由势垒产生的电导，也就是流过势垒的电流和势垒两端电势差之比，为

$$G=\frac{2e^2}{h}\frac{T}{R}. \tag{5.1.5}$$

一个获得穿过系统电流的通常的做法是用理想导线将其两端与化学势分别为 μ_1 和 $\mu_2(\mu_1>\mu_2)$ 的粒子库(roservoirs)相连接. 如果我们用 I 与 $\mu_1-\mu_2$ 的比率来计算电导 G_c，可得

$$G_c=\frac{I}{\mu_1-\mu_2}=\frac{2e^2}{h}T, \tag{5.1.6}$$

而先前定义的电导 G 由 $G=I/(\mu_A-\mu_B)$ 表示. μ_A 和 μ_B 是势垒两端理想导线的化学势，可参阅图 5.1.13(b). 这样 G_c 只不过是两个外库之间的电导，应有 $G_c<G$. 如果 $T=1$，$G_c=2e^2/h$，可以看作两端在导线和相应的库之间有 $h/4e^2$ 的接触电阻. 事实上，$G_c^{-1}=G^{-1}+h/2e^2$. 也就是说，两个粒子库之间的全部电阻是势垒电阻和两个接触电阻之和. 这些接触电阻来源于与外库相连的窄通道的几何形状. 以及由于非弹性散射引起的电子在粒子库中的热化.

Landauer 又考虑两个势垒串联的情形，并推广至 n 个势垒无规分布的线性链. 这里电阻的加法律与经典情况不同. 当 n 大于某

个特征尺寸(可称为局域化长度)后，电阻随 n 指数增加. 这是电子一维局域化的一个证明. 对于有限重复的介观结构同样可以进行 Landauer 电阻问题的解析讨论和数值计算，从而得到一些有意义的性质[44]. 更有意思的是利用 Landauer 公式来考虑两个平行一维电阻的情形[45]. 这里电阻的加法律也完全不同于经典情况，见图 5.1.14. 当在两个平行电阻形成的回圈中间引入一个磁通 ϕ 后，两个引线之间的透射系数，也就是电阻，以周期 ϕ_0 随 ϕ 变化.

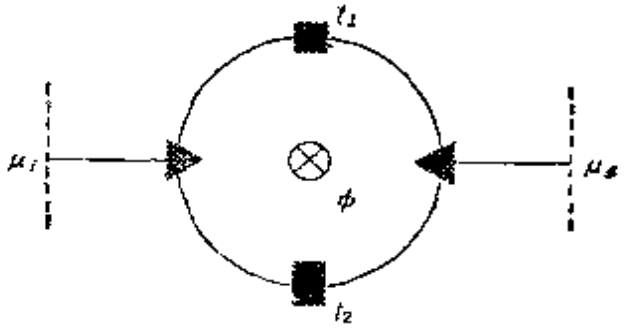


图 5.1.14 平行双势垒的 Landauer 模型

μ_i 和 μ_j 代表粒子库，t_1 和 t_2 是势垒

Landauer 方法推广到多通道和有限温度情形是非常必要的，因为实际回圈很难实现严格一维性和零温度. 图 5.1.15 是两粒子库之间用引线连接的多通道布置的一个简化示意图. 馈入到一般弹性散射系统 S 的引线是理想的，但有有限截面 A. 由于横向量子化导致分立的横向能量，在 Fermi 能 E_F 处我们有 $N_\perp$ 个导电通道，每个由零温时纵波矢 k_i(或者速度 $v_i=\hbar k_i/m$)标志，故有

$$E_i+\hbar^2k_i^2/2m=E_F \quad (i=1,\cdots,N_\perp), \tag{5.1.7}$$

$N_\perp$ 约为 Ak_F^2 大小. 有限温度时，k_i 值得到一个有限热宽度. 从化

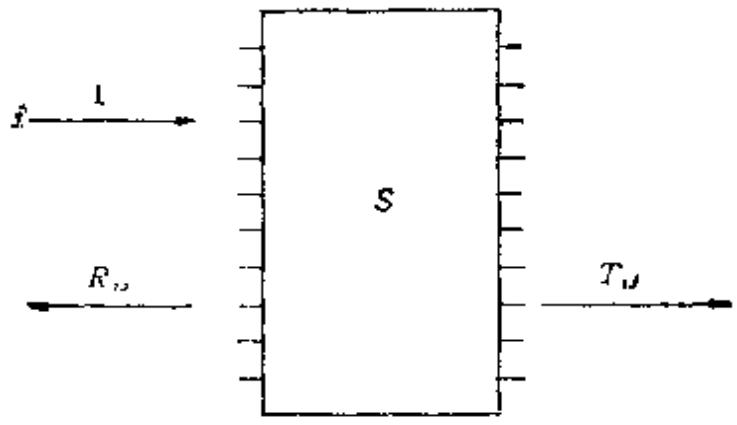


图 5.1.15 多通道的 Landauer 模型

从左边第 j 个通道以振幅 1 入射的波反射至左边或透射至右边第 i 个通道的几率分别为 R_{ij} 和 T_{ij}

学势为 μ_1 和 μ_2 的粒子库中向入射通道(左边右向或者右边左向)馈入电子. 这里假定不同通道的电子之间没有相互关联. 从左边第 j 个通道的入射波透射到右边第 i 个通道, 或反射到左边的第 i 个通道的几率为 $T_{ij}=|t_{ij}|^2$ 和 $R_{ij}=|r_{ij}|^2$. 而对于第 i 个通道的全部透射或反射几率是

$$T_i=\sum_j T_{ij},\quad R_i=\sum_j R_{ij},$$

并应满足

$$\sum_i T_i=\sum_i(1-R_i).$$

基于透射系数的理论计算可以推出, 电导

$$G=\frac{I}{\mu_A-\mu_B}\xrightarrow[T\to 0]{}\frac{4e^2}{h}\sum_i T_i\frac{\sum v_i^{-1}}{\sum_i(1+R_i-T_i)v_i^{-1}}. \tag{5.1.8}$$

在 T_i 都是小量的重要情况, 即 $T_i\ll 1$, $1+R_i\simeq 2$, G 和 G_c 的差别很小. 这对于 $G\ll 2e^2N_\perp/h$ 或者 $L\gg l$ 的大 $N_\perp$ 情况是成立的. 当不同通道之间发生耦合时, 根据 Büttiker 等的分析[46], 通道数 $N_\perp$ 约化为有效通道数 N_{eff}, 满足

$$N_{eff}\sim N_\perp\frac{l}{L}. \tag{5.1.9}$$

这时普适电导涨落将受到影响[47].

多通道公式(5.1.8)的一个有趣特性是, 电导不是磁场 H 的偶函数[48,49], 也就是

$$G(H)\neq G(-H). \tag{5.1.10}$$

这看来似乎是 Onsager 对称关系的失效. 其原因在于 G 测量的主要是弹性散射效应, 在 Onsager 关系中发挥重要作用的非弹性散射和熵产生只有在粒子库中发生. 事实上对 G_c 有

$$G_c(H)=G_c(-H), \tag{5.1.11}$$

所以 G 对 Onsager 关系的明显偏离只是反映出非弹性散射发生在远离测量区域时的特殊性质.

实验上观察到磁致电阻在磁场反转时不对称[18,50]. 但是利用样品上四引线所有可能对换来测量电阻, 可以证明, 这种不对称性

不破坏基本对称性. 在交换电流和电压引线测量而得的两个电阻之和是电导涨落 G_s, 它在反转磁场时是完全对称的. 另外来自同样两次测量的电阻相减而得的电导涨落 G_A 在反转磁场时表现出反对称性, 对称和反对称部分的涨落强度都为 e^2/h 的量级.

尽管多通道电导公式可以由不同的理论推导获得, 但其基本特点总是相同的, 可以表为

$$G=A+B\cos\alpha+C\cos\left(\frac{2\pi\phi}{\phi_0}-\beta\right) \qquad (5.1.12)$$

第一项是样品的经典电导, 第二项是依赖于散射细节的无规量, 而第三项包含了磁通量子的振荡. 从多通道的理论可以看出, 观察到 h/e 周期振荡的条件是必须利用特殊环状样品, 其中空区与环周边的面积比应足够大, 从而把 AB 振荡与非周期效应区分开来. 同时温度也必须足够低, 以避免热涨落. 在满足这些条件时, Webb 等观察到, 随着磁场的增加, ϕ_0 的周期振荡直至 10^3 个周期也没有明显的振荡衰减[18]. 实际上外加磁场将产生穿过环中空区的 AB 磁通 ϕ 和透入环周边的磁通 ϕ_c. 两者的比率是个几何因子

$$\phi/\phi_c=K. \qquad (5.1.13)$$

对 H 垂直于环平面的情况, K 只是中空区和周边的面积比. Stone 曾指出[32], 当 ϕ_c 的改变为 $\Delta\phi_c\sim\phi_0$ 时电导将显著改变. 对 $K\gg 1$, 可以知道, 随着 H 增加, ϕ 改变 ϕ_0 时, ϕ_c 只改变 ϕ_0/K. 这对电导只产生十分微弱的背景影响. 也就是 $G(H)$ 变化缓慢, 同时出现随 ϕ 的快振荡, 如图 5.1.7(a)所示.

上面介绍的电子输运的 Landauer 理论只考虑了与时间无关的势. 电子的输运是 μ_1 和 μ_2 之间的不平衡造成的; 而当 $\mu_1=\mu_2$ 的平衡情况, 从粒子库 1 流向粒子库 2 的电流将与相反方向的电流相消, 实际上没有电流. 然而当存在含时势(标量势或者磁矢势)时, 即使 $\mu_1=\mu_2$, 仍可能出现粒子库间的电子输运. 用含时的磁通驱动介观环, 就可以导致电子输运. 在特殊条件下, 环中孔增加一个磁通量子 h/e 引起单个电子的输运[51].

Landauer 理论的特点是把一个复杂的量子力学问题简化为

透射系数的计算，但是我们可以注意到，透射系数并不只适用于电子的输运，实际上可运用到任何相干波穿过无序介质而传播的场合，例如在标量波近似下的激光光波和超声波．这时只要采用参数替代 $k_F \leftrightarrow k=\omega/c$，即可进行光波和声波的讨论．于是，在研究介观电导涨落中发展的技术可运用于在多重散射情况下各种波的关联和涨落效应，例如激光斑纹图样[34]．

5.1.6 电导量子化

我们曾经在 4.1 节中讨论过金属-氧化物-半导体场效应管(MOSFET)和半导体异质结中二维电子气的量子 Hall 效应．把二维电子气和亚微米技术结合起来，人们发现了另一种电导量子化现象．

1988 年 van Wees 等首次报道了对 GaAs-AlGaAs 异质结上二维电子气中单个弹道(ballistic)点接触的电导过程研究[52]．两个半平面之间由亚微米技术制作的栅电极分隔，如图 5.1.16 中小插图所示．这相当于两个二维电子气系统之间有一瓶颈连接．电子气可以通过瓶颈交流．在两边 Fermi 能相等时，净流量为零．但是当栅电极加上电压 V 后，Fermi 能位势提高 $|e|V$．这时就有净电流产生，可以进行电导的测量．从量子力学的观点，一个电子

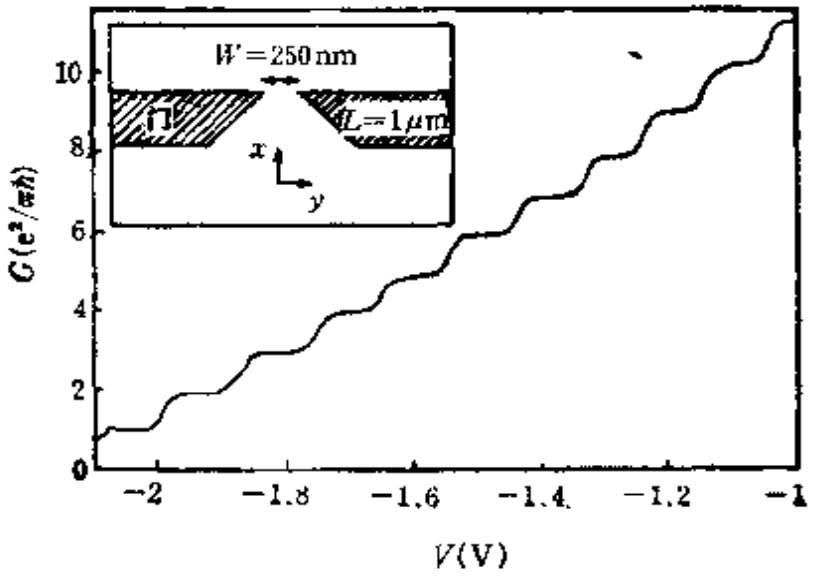


图 5.1.16 作为栅极电压函数的点接触电导

穿过瓶颈，就必须占据一个由瓶颈条件决定的量子态. 这就相应于 Landauer 理论中的多通道情况. 实验结果表明，这里出现了一个新的量子效应. 当点接触宽度从 0—36 nm 随栅电压控制而变化时，电导以 $2e^2/h$ 为单位呈台阶状，见图 5.1.16.

点接触宽度 W 和长度 L 远小于平均自由程 l. 如果 Fermi 波长 λ_F 远小于 W，这时二维点接触电导的经典表达式为

$$G=(2e^2/h)k_F W/\pi, \tag{5.1.14}$$

k_F 是 Fermi 波矢. 当宽度 W 与 λ_F 相接近时，量子效应变得重要. 这里可以研究点接触从经典到量子弹道输运的转变.

几个不同宽度的点接触在温度 0.6 K、零磁场下电导测量的结果显示，平均电导基本上随栅电压线性增加. 这说明宽度和栅电压的关系也几乎是线性的. 可以假定横动量的量子化来给出观察到的电导量子化一个合理解释. 这时

$$G=e^2\hbar N_0 W\langle|k_x|\rangle/2m, \tag{5.1.15}$$

这里 $N_0=m/\pi\hbar^2$ 是二维电子气的态密度. 对横动量 $k_y=\pm n\pi/W$ 求 k_x 的平均值，可得

$$G=\sum_{n=1}^{N_c}2e^2/h, \tag{5.1.16}$$

N_c 是小于 $k_F W/\pi$ 的最大通道数. 上式告诉我们，电导是量子化的，和实验结果相一致. 当 W 增加一个量 $\lambda_F/2$，相当于增加一个额外的通道. 上式可看作多通道 Landauer 公式

$$G=\frac{2e^2}{h}\sum_{i,j=1}^{N_c}T_{ij} \tag{5.1.17}$$

在没有通道混合的弹道输运情形下透射系数 $T_{ij}=\delta_{ij}$ 的特例.

在一般情况下，瓶颈有一定长度，瓶颈的宽度在这个长度区间不均匀. 这时可能存在杂质、缺陷等散射体. 因此，电子经过瓶颈时将因为碰撞散射可能回弹或转入其它通道. 这样入口和出口处的通道就不是一一对应的. 电子从第 i 个通道进入瓶颈并从第 j 个通道出去的几率即是 T_{ij}，T_{ij} 明显小于 1. T_{ij} 一共有 N^2 项，每项的贡献并不相等，但理论证明[53]，只有 N_{eff} 项接近 1，其余几乎

方零. 实际上，无序的存在将导致电导量子化与 UCF 之间的竞争. 数值研究明确表示，在有序或低无序情况下电导量子化明显；而在无序增大到一定程度后，普适电导涨落占优势[54].

必须指出的是，尽管这里的电导量子化具有和量子 Hall 电导相同的单位，但两者的物理机制却截然不同[55]. 如果考虑在两个二维电子气之间由两个或更多个瓶颈来串联，可以讨论电导的非局域性质[56,57]. 正如前面提到的波动性质的相似性，人们研究通过狭缝的光波的透射功率与狭缝宽度的关系，得到如图 5.1.16 相似的台阶，每当狭缝宽度增加半个波长 $\lambda/2$，透射功率增加一个台阶[58].

5.1.7 其他物理问题

介观系统中出现的新的物理现象，如前面已较为详细阐述的 AB 效应、AAS 效应、UCF 效应及电导量子化之外，理论还预言了磁场将在多通道正常金属环中产生持续抗磁电流[17,59]. 只要非弹性散射尺度大于环的周线，电流就不会衰变. 在 10^7 个不相连接的介观铜环排成的方阵上进行的低温磁化响应测量证实，每个环中持续电流的存在[60,61]. 理论上可以证明，这与电子-电子互作用及弱局域化之间有着紧密联系[62]. 人们还进一步从微观上给予分析[63~65]. 但是从热力学平均考虑，理论上计算而得的持续电流比实验值要小得多，因此介观金属环中持续电流成因的理论探讨仍是引人注目的课题[66]. 利用线性响应理论和磁相变概念来分析这个问题取得了一些有意义的结果[67,68]. 如果计入电子自旋的影响，那么单个介观环中的持续电流可能出现周期和振幅减半的有趣现象[69].

一个新的理论探讨是把图 5.1.1 证明 AB 效应的实验原理图上的外周线(或金属环)换成一维导体，如 4.3 节讨论的掺杂反式聚乙炔等. 由于 Peierls 转变，在一维导体中将出现电荷密度波(CDW). CDW 和外加矢势场之间存在着相互关联，这将导致磁化系数和电导率上出现另一种 $\phi_0=h/2e$ 磁通为周期的振荡.

Bogachek等认为，CDW 凝聚体中存在着虚激发，用粒子物理学的语言就是瞬子(instanton)，瞬子跃迁将导致 CDW 凝聚体各个简并真空之间的跃迁. 实际上，这是量子场论中 θ 真空在固体物理中可能的实现，从而出现上面提到的 $\phi_0=h/2e$ 的磁化系数或电导率振荡. 这里 θ 角的实际意义也很简单，只不过是总磁通数 $\Theta=2\pi\phi/\phi_0$. 在使用 N 个强关联的平行 CDW 链时，周期可变为 ϕ_0/N，但实验测量也许非常困难[70].

介观系统中 Hall 效应的研究最近也有了显著的进展，为得到垂直于电流方向的电压降，人们至少需要两个导电通道. 一个简单的模型就是像图 5.1.14 所示的一维环耦合于单通道引线. 取引线平行于 x 方向，电流也是这个方向，而 Hall 效应就与沿 y 方向环的两半边有关. 当电流 I 给定时，Hall 电压以 ϕ_0 为周期随 ϕ 作为函数振荡. 这是 AB 磁通 ϕ 产生的振荡 Hall 效应. 在 4.1 节中，我们已经清楚，宏观样品的量子 Hall 效应的出现需要依赖局域态. 但在介观样品中，杂质很少，因此量子 Hall 效应的出现并不以局域化为先决条件. 物理图象的阐明上有赖于 Landauer 的量子输运形式[43,71]. 介观二维电子气系统的整数量子 Hall 效应是目前许多实验和理论工作注意的对象[72,73]. 利用分立门技术制作的两个邻近量子点接触可作为控制电流和电压的探针. 由此进行的电导测量证实存在一个有趣现象，即所谓反常整数量子 Hall 效应. 在低温和强磁场下，Hall 电导仅由与点接触耦合的二维电子气中量子边通道(quantum edge channel)数有关，而与大块二维电子气的总边通道数无关.

介观系统中正涌现出大量有待于深入研究的课题. 前面讨论的介观系统中的电子行为，除了相位相干性之外，基本上是独立电子图象. 如果考虑电子-电子互作用或者自旋-轨道互作用，由此导致的电子输运性质的改变，都是有待于进行研究的重要课题[74]. Loss等考虑了存在经典、静态和非均匀磁场时介观环中电子的运动，讨论了轨道自由度和自旋自由度之间的关系，由此而产生出一个几何相位或 Berry 相位的问题[75]. 这种几何相位可以根据

与自旋有关的规范势来重新构造，从而导致持续电流、持续自旋流并产生 AB 干涉效应. 这些现象与传统电磁规范势的结果不相同. van Wees 还讨论了环状二维 Josephson 结列阵里单个涡旋的动力学和 AB 效应[76]. 传导电子和顺磁杂质之间的自旋关联是相位破缺的一个来源，在自旋分量无规分布时，波函数的相位相干将被破坏，电导涨落的叠加将被抹平. 这样顺磁杂质的散射作用将破坏 AB 振荡[31]. 实验上还在 GaAs–AlGaAs 异质结上观察到自旋–轨道散射引起的均方 UCF 幅的降低[77].

介观系统一方面几乎是宏观的，它们可以在实验室中被制作、分析和测量；另一方面它们显示出量子力学效应，就好比给原子连接上安培计和伏特计，测量其电阻和 Hall 效应. 由此人们发现了许多量子干涉现象. 毫无疑问，介观系统的物理学是特别有前景的. 传统的电子器件中电子波是不相干的，在介观系统物理学的基础上，却有可能利用电子波的相干性来设计和制作新型的电子器件. 近年来人们已经在这一方面进行了大量的研究，演示了若干新型的超快速电子器件. 但是这些器件的工作往往要求 1 K 以下低温的苛刻条件，构成了实用化的障碍[9].

5.2 团簇的幻数和壳层结构

如果考察比介观系统更小的对象，我们就到达了凝聚态物理学领域的边缘，即纳米尺寸的范围. 这是由几个至几百个原子组成的微观和细小聚集体. 它们被称为团簇 (cluster) 或者微簇 (microcluster). 团簇用无机分子来描述显得太大，而用小块固体来描述又显得太小. 这里所表现的特性既不能归之于单个原子或分子，也不能归之于固体或液体. 正像胚胎对于理解充分发展的有机体十分重要，团簇的研究也可以帮助我们认识大块凝聚物质的某些性质. 如同胚胎学以它特殊的并可能是唯一的方式说明了许多生物学规律，团簇的新近研究披露了许多对于细小物体特殊的规律.

5.2.1 团簇物理学的研究对象

团簇的研究正处于多种学科交叉的范围，从原子物理、凝聚态物理、量子化学、表面科学、材料科学甚至核物理学引入的概念和方法交织在一起，构成了当今团簇物理学研究的一些中心主题. 从这里人们开始认识到原子怎样作为基本砖块，一块一块地叠加起来构成聚集体. 以及聚集体的性质如何随着原子数的增长而改变，由时是十分强烈的改变.

过去几年，团簇研究的发展极其迅速而且成果卓著[78~87]. 这一方面是由于实验技术的不断提高，使得不同尺寸团簇的制取和其物理性质的研究变得容易；另一方面是计算机和计算技术的迅速发展，使得较小团簇的原子组态和电子结构从第一性原理进行从头计算以及它们的动力学计算机模拟成为可能.

自然界中存在着各种原子和分子组成的团簇. 地球的大气就是个多种成分的气体系统. 从地表至同温层存在着多种原子簇或离子簇. 它们对大气科学的一些现象有很大影响. 实验室里可以由几种方法产生团簇，如离子溅射、激光蒸发、超声速气流膨胀和气体放电[85].

团簇根据键合方式不同可以分别由金属[88]、半导体[89] 和绝缘体组成[90,91]. 金属键来源于自由价电子，半导体有取向共价键，绝缘体中碱金属卤化物为离子键而惰性原子之间都存在较弱的 van der Waals 键. 团簇的键合方式对它们的结构产生影响.

对于给定的基本成分，人们可以形象地按照团簇的大小，也就是其基元的整数倍，沿一个螺旋线来排列其结构顺序，有人称之为生长螺旋 (growth spiral). 如图 5.1.1 所示是氯化钠的生长螺旋[78,87]. 尽管其中每一结构都是从能量极小考虑而选出的，但整个螺旋只有相对的参考意义. 目前还不能证实它的确代表一个真实的生长过程. 生长螺旋可以作为跨越微观和宏观之间的桥梁. 这里存在两个基本问题. 其一是，既然团簇一般和大块材料具有不同的原子排列，那么沿着生长螺旋将可以找到区分团簇和晶体的

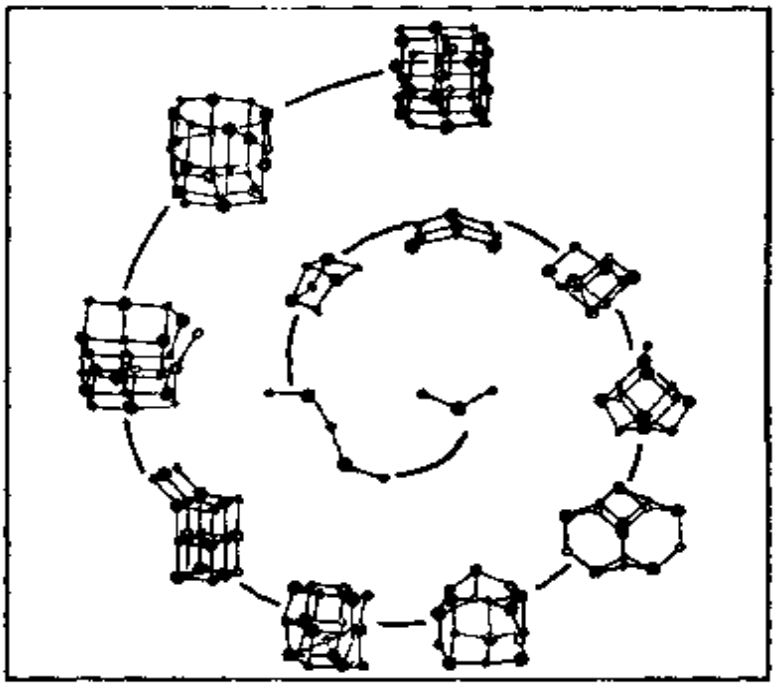


图5.2.1 理论模型计算而得的氯化钠的十三步生长螺旋

关节点，超过了关节点，其物理性质就和大块固体无明显差异；其二是，在达到关节点之前的中间阶段中，可能观察到一些不同于凝聚态物质或气体的性质和规律.

5.2.2 序和幻数

团簇的形成通常经过了冷却过程，因而其结构应反映出某种有序化的特征. 位置序是经典粒子的特征，而动量序则是de Broglie 波的特征. 究竟那一种序占主导地位，就要看粒子的间距 a 是否达到 de Broglie 波长 $\lambda=h/mv$ 的量级. 如果令粒子的动能 $mv^2/2$ 等于平均热能 $3k_BT/2$，那么温度的界限可以用简并温度 T_0 来表征，粗略的估计为

$$T\lesssim\frac{h^2}{3mk_Ba^2}=T_0. \tag{5.2.1}$$

在团簇中 a 约为 0.3 nm，原子的质量约为质子的质量 1.6×10^{-24} 克乘上质子与中子的总数 A，因而 $T_0\simeq60$ K/A，于是，在正常温度 $T>T_0$ 时，在原子或离子团簇之中，粒子的位置序应占主导地位，而例外可能出现于低温下轻元素如氦的团簇. 由于电子质量轻，

$m_0 \sim 10^{-27}$ 克，故简并温度就比较高，$T_0 \sim 10^4$ K. 一般情况下，$T \ll T_0$，这样以电子系统行为占主导因素的团簇就应突出地反映动量序或波序的效应. 因而我们可以设想，将团簇按其起主导作用的因素不同而分为两类：一类是由位置序或粒子序引起的，而另一类则是由动量序或波序所引起的，后者明显地表现出量子力学效应. 两类不同序的特征将明确地反映在本节重点讨论的团簇的壳层结构和幻数序列上.

质谱是团簇研究的常用实验手段[913]，其丰度分布反映出团簇的热力学稳定性. 图 5.2.2 表示出 Xe 簇的质谱，其质量丰度在随 N 增加而缓慢降低的过程中，在某些数值如 13、19、25、55、71、87 和 147 处显著增强，然后突然下降. 具有特殊数目原子或分子的团簇特别稳定，这个数目叫做幻数(magic number). 比幻数多 1 或少 1 的团簇数目就少得多. 幻数的出现与一种粒子的堆积模型即壳层模型(shell model)相联系.

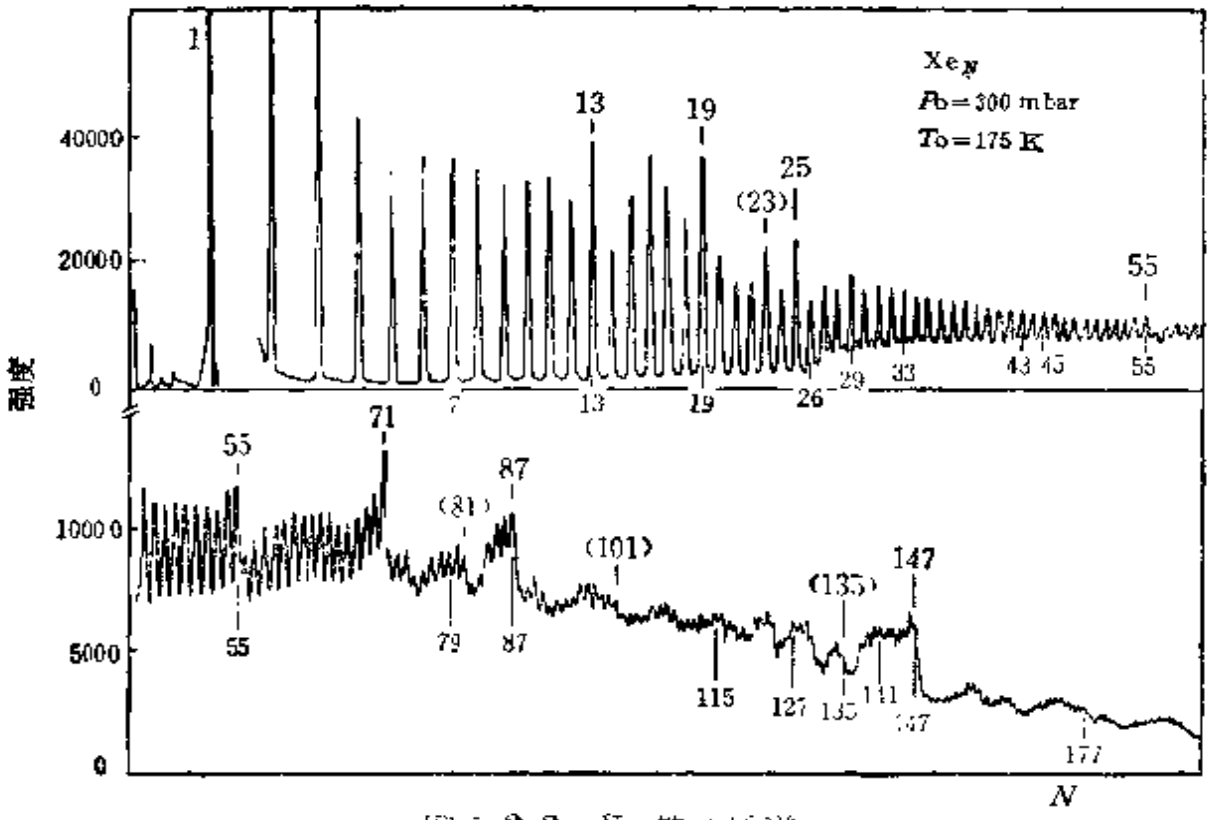


图 5.2.2 Xe 簇的质谱

观察到显著的峰值处已用数字标明，括号中的数字表示峰强稍弱，
曲线下面的数字是理论分析的结果

幻数是研究团簇的一个重要概念. 质谱反映出特殊数目原子的团簇具有显著高的峰强, 表明这些团簇特别稳定. 不同的元素或化合物的幻数序列不相同, 表明其物理根源有差异. 幻数序列和其物理根源之间对应关系的研究是近年来团簇物理学的重要课题. 初步的理论方案可以采用经验的势函数, 例如对惰性元素簇采用 Lennard-Jones 势, 而正负离子簇则采用 Madelung 势. 更加深入的理论处理则有两种方法: 一是量子化学方法, 类似于处理分子的方法, 当团簇中原子数甚小时, 可以进行 ab initio 的计算; 其二是固体物理学的方法, 将团簇作为一小块固体, 这在金属簇的理论中取得了很好的结果. 下面对几类团簇的实验结果和理论图象作一概述.

5.2.3 惰性元素簇与正负离子簇

在位置序起主导作用的壳层结构之中, 最简单的为惰性元素簇, 包括 Ne、Ar、Kr、Xe. 它们的幻数比较接近, 但不同的实验结果也有差异[85]. Xe 簇的实验结果比较典型, 已示于图 5.2.2 中. 由于依赖 van der Waals 互作用, 看来惰性元素构成的团簇最合适的结构是所谓 Mackay 二十面体[92], 见图 5.2.3[87]. 二十面体堆积可以看作一个具有壳层结构的系统, 它的密集度与面心立方结构很接近. 其幻数对应于壳层的一层一层填充, 并可由下式给出

$$N=1+\sum_{p=1}^{n}(10p^2+2), \tag{5.2.2}$$

这里 p 是壳层数. 这个公式给出的幻数在 $n=1$, 2, 3 时, $N=13$, 55, 147. 在最近的实验中, Echt 等又证实了对应于 $n=4$, 5, 6 的三个幻数 309, 561 和 923. 在 Kr 簇上幻数 147 和 309 也得到证实[93]. 令人信服的是, 这种二十面体的堆积还得到了电子衍射的实验证据[94]. 至于图 5.2.2 中质谱的其它位置上出现的增强可以作为满壳层的一种补充. 例如数值 19 来自 $N=13$ 的团簇加上 6 个原子的五边形棱锥(pentagonal pyramid). 这种具有壳层结构的五重对称二十面体相不可能出现于宏观晶体中, 这一点已在

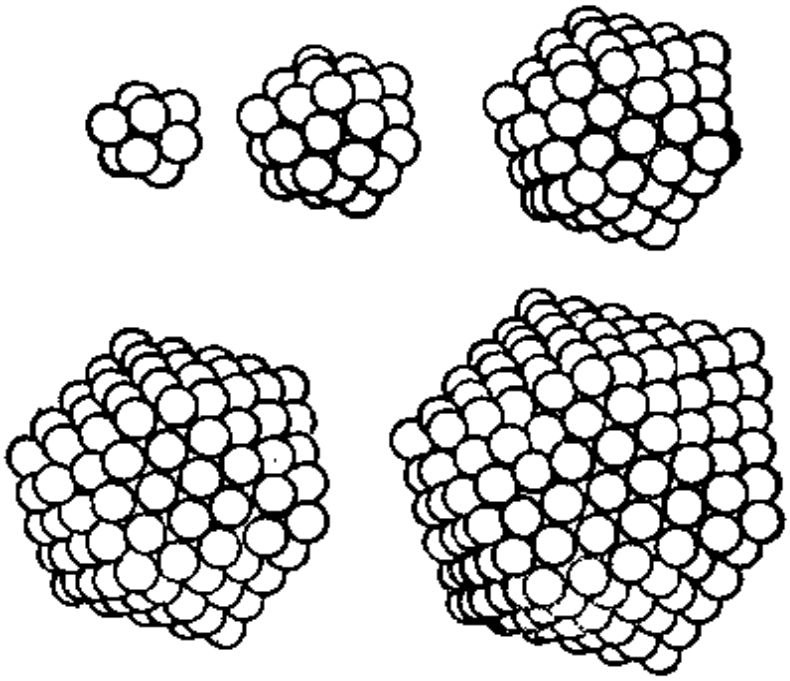


图 5.2.3 Mackay 二十面体

从左上角至右下角每个团簇的球数分别为 13, 55, 147, 309 和 561

3.2 节中讨论过.

除了上面已经讨论过的惰性元素和下面将要介绍的金属元素组成的团簇之外，碱金属卤化物簇也是一个重要方面[78]，譬如 CsI, CuBr, 特别是 NaCl. 它们都是二分量的离子键化合物. 内聚力来自单极 Coulomb 力，比依赖 van der Waals 力的惰性元素簇的束缚要强. 而且两个分量处在比较平等的位置上，不像金属簇那样可以采用凝胶模型来把问题约化为单分量处理. 这样结构图象就不如惰性元素簇和金属簇那样简单明了. 但根据实验事实和理论分析，现在我们至少知道，这些离子化合物属于粒子序的类型，有接近球型的封闭壳层. 其前十三步生长螺旋已示于图 5.2.1 中. 在刚性近似下，碱金属卤化物簇中离子之间的互作用可以写为

$$V_{ij}=\frac{z_iz_j}{r_{ij}}+A\exp(-r_{ij}/\rho)-\frac{z_i}{r_{ij}^3}(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\boldsymbol{r}_{ij})-\frac{z_j}{r_{ij}^3}(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{r}_{ij})$$
$$-\frac{3}{r_{ij}^5}(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\boldsymbol{r}_{ij})-\frac{\boldsymbol{\mu}_i\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3}+\frac{\mu_i^2}{2\alpha_i}+\frac{\mu_j^2}{2\alpha_j}, \tag{5.2.3}$$

其中第一项表示相距 r_{ij} 的点电荷 z_i 和 z_j 的 Coulomb 作用，第二项是短程 Born-Mayer 排斥互作用，第三和第四项给出点电荷 z_i 和第 j 个原子的偶极距 μ_j 的互作用，接下来两项代表偶极-偶极互作用，而最后两项是偶极距的自能. A 和 ρ 只是参数. 团簇的全能量是对 i 和 j 的求和，其中互作用对只计算一次. 描述离子键合两体互作用的式(5.2.3)比较复杂，一个简单化的形式是只取头两项[90]. 这对碱金属卤化物取得非常好的结果. 利用合适的参数，对全能量求极小，可以求得碱金属卤化物簇的稳定构形. 由分析可知，对于非常小的 NaCl 簇，六角环形堆积能量上有利，而在团簇超过 20 个分子时，它们表现出比较稳定的 NaCl 的晶体原子排列，并有对称性的外观. 具有长方形固体形式的团簇特别稳定. 即使正负离子数不等时也这样. 外插这些结果到大的团簇，我们可以得到表 5.2.1 所示的幻数. 蒸汽急冷形成的 NaCl 簇质谱表明，$(NaCl)_N^+$ 和 $Na_NCl_{N-1}^+$ 两类离子簇比较稳定[78]，并观察到相应于离子在中心的 3×3×3 立方点阵的幻数 14，相应于 3×3×5 和 3×3×7 平行六面体的幻数 23 和 32，还观察到对应于原子排列为 3×5×5 和 5×5×5 平行六面体的幻数 37 和 62.

表 5.2.1 一些稳定 NaCl 簇的分子数

结 构	$(NaCl)_N^+$	$Na_NCl_{N-1}^+$	结 构	$(NaCl)_N^+$	$Na_NCl_{N-1}^+$
3×3×1		5	4×4×2	16	
3×3×2	9		4×4×3	24	
3×3×3		14	4×4×4	32	
3×3×4	18		4×4×5	40	
3×3×5		23	4×4×3		32
3×3×6	27		4×4×4	50	

5.2.4 C_{60} 团簇及其固体

接着我们注意到，C、Si、Ge 等以共价键为主的团簇，由于共价键具有方向性和饱和性，键的重要性突出出来了[95,96]，并对其幻数序列产生影响. 这一设想得到了实验的证实，

1985年激光蒸发的实验结果表明，C的团簇中高稳定性的原子数为20、24、28、32、36、50、60和70. 其中C_{60}团簇特别令人注目[97,98]. 其结构被设想为如图5.2.4所示的封闭的足球形，由二十个六边形(类似于苯环)和十二个五边形所构成[99]. 令人联想起英国建筑学家Buckminster Fuller所设计的分划为多面体的圆顶结构，因而获得了富氏团(fullerene)的名称.

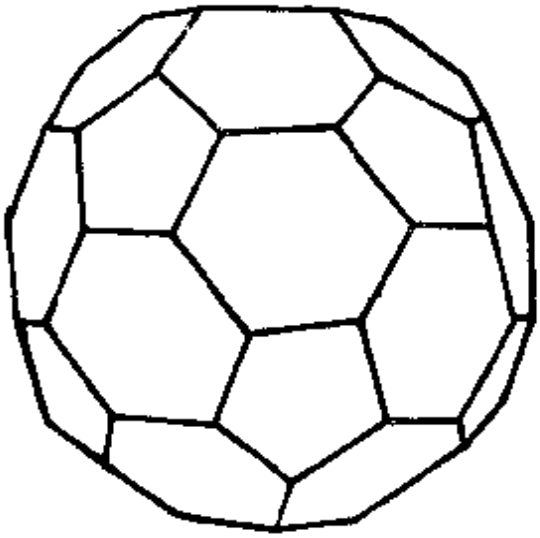


图5.2.4 C_{60}的足球模型

最近利用石墨电极蒸发制备的以C_{60}为主体的固态物质被称为富氏体(fullerite)[100]. 质谱分析显示了C_{60}及其碎片和少量C_{70}，而同位素的丰度比较接近于正常情况，见图5.2.5. X射线衍射、电子衍射及扫描隧道显微镜观测表明，这是C_{60}密堆而成的固体，是除金刚石和石墨之外，固体碳的第三种存在形态. 像C_{60}那样由几十个以上原子所组成的其它分子，其红外光谱将是非常复杂的. 但是实验上，C_{60}的红外吸收显示出四根位于1429、1183、577与528 cm^{-1}处的强谱线，见图5.2.6，再加上核磁共振的实验结果，确证了其二十面体对称性[101,102]. 这一结构原理也容许构筑更大的团簇，在60以后的幻数应为240、540. 对C_{70}，人们提出类似于橄榄球的结构模型.

利用同步辐射和X射线光电子辐射来研究C_{60}固体的电子结构证实，在最高电子占据态以下约23 eV能量范围内出现17条明显可分辨的特征线. 与理论上本征态的abinitio计算完全相符. 能级的明锐性反映出分子轨道特征. 在包含这么多电子的结构里出现如此明锐的分布，表明分子的高度对称性[103]. 毫无疑问，这将对C_{60}固体的物理和化学性质产生深刻影响. 正如苯环在有机化学的研究和应用上发挥巨大作用，C_{60}这类球形团簇在量子化学上

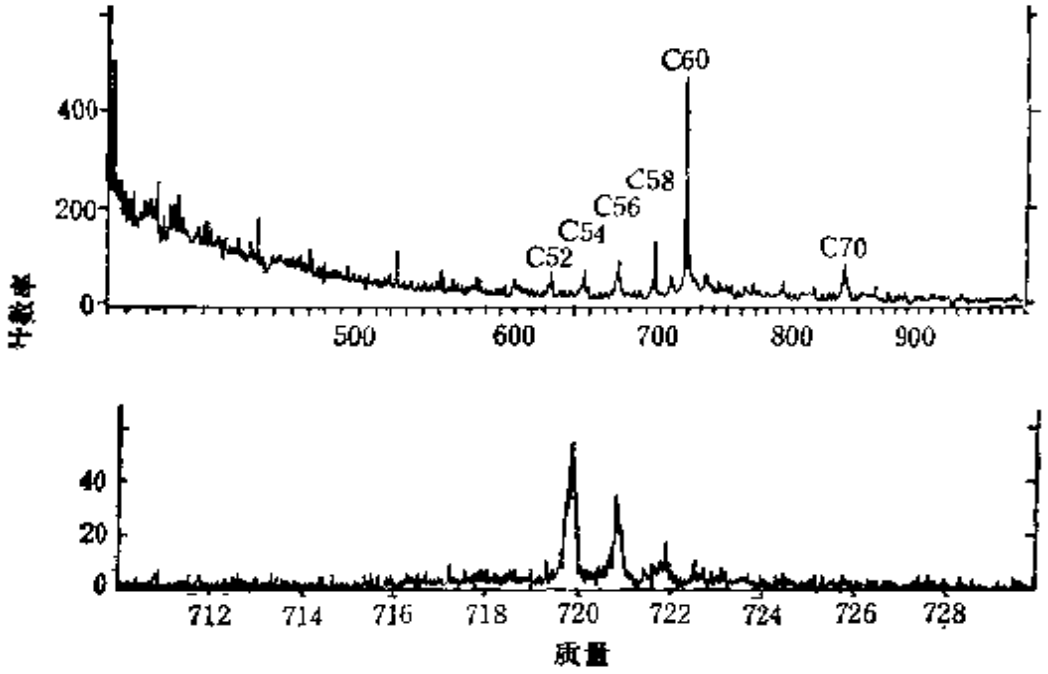


图 5.2.5 富氏体的质谱

(a) 团簇的谱; (b) 表示两种碳同位素的丰度

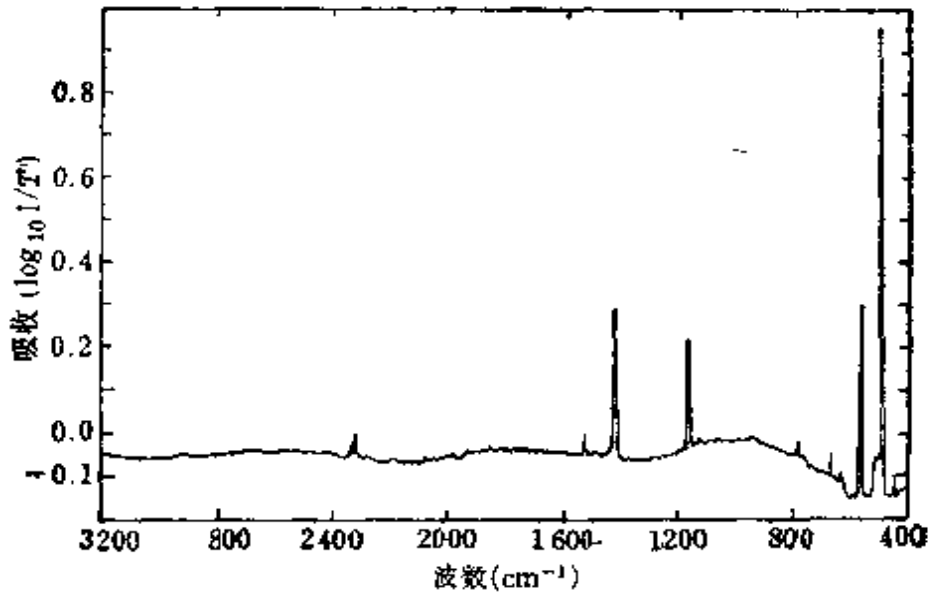


图 5.2.6 富氏体的红外吸收谱

蕴含着丰富的理论意义，有人甚至提出可能开辟球形有机化学这一新领域。

将其他种类的原子或分子填充或嫁接于 C_{60} 团簇及固体上，存在改变其物理或化学性能的可能性。最近在掺 K 及 Rb 的富氏体中观察到超导电性，前者 T_c 为 18 K，后者 T_c 高达 28 K，都表

现出 Meissner 效应[104,105]. 这是继氧化物超导体之后，另一种突破 23.2 K 大关的高 T_c 超导体. C_{60} 为超导家族增添了新成员，其进一步发展值得密切关注.

5.2.5 金属簇和凝胶模型

接下来我们讨论金属簇，比较典型的是碱金属如 Na 簇. 具有波动性的电子从整体上控制了由正离子和价电子组成的金属簇的性质. 1984 年，Knight 等利用钠蒸汽超声速膨胀获得 Na 簇，发现如图 5.2.7(*a*) 所示的质量丰度分布[88]. 钠簇由 8, 20, 40, 58 和 92 个原子组成时特别稳定，这些原子数的团簇的丰度就比相邻原子数的团簇要高. 他们用形式为

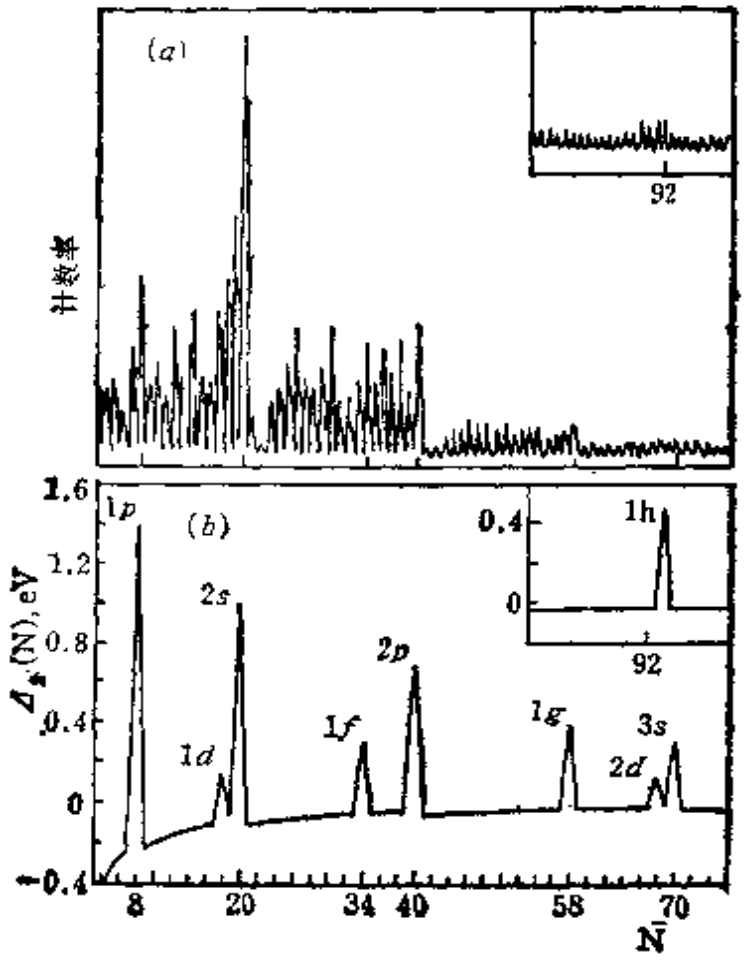


图 5.2.7 Na 簇丰度谱的实验测量结果(*a*)和能量二级差分 $\Delta_2(N)$ 的理论计算结果(*b*)

$$U(r)=-\frac{U_0}{\exp[(r-r_0)/e]+1} \tag{5.2.4}$$

的屏蔽 Coulomb 势来描述束缚于球对称势阱中的单电子，采用适当的参数以求解 Schrödinger 方程．结果表示，电子能量 $E(N)$ 可从所有占据态的本征值求和而得．相邻团簇的能量差分定义为

$$\Delta(N)=E(N)-E(N-1), \tag{5.2.5}$$

还可以定义二阶差分

$$\begin{aligned}\Delta_2(N)&=\Delta(N+1)-\Delta(N)\\&=E(N+1)-2E(N)+E(N-1).\end{aligned} \tag{5.2.6}$$

能量二阶差分 $\Delta_2(N)$ 随 N 的变化示于图 5.2.7(*b*)．其不连续处表现出壳层效应，说明在此 N 值处电子形成闭壳层，而在 $N+1$ 处电子进入有一能隙相隔离的轨道[106]．图 5.2.7 表示出实验和理论两者的结果有着很好的对应．这里是电子的量子化决定了稳定性的变化．钠簇的生长螺旋表现出周期性，可以像元素那样有序地排

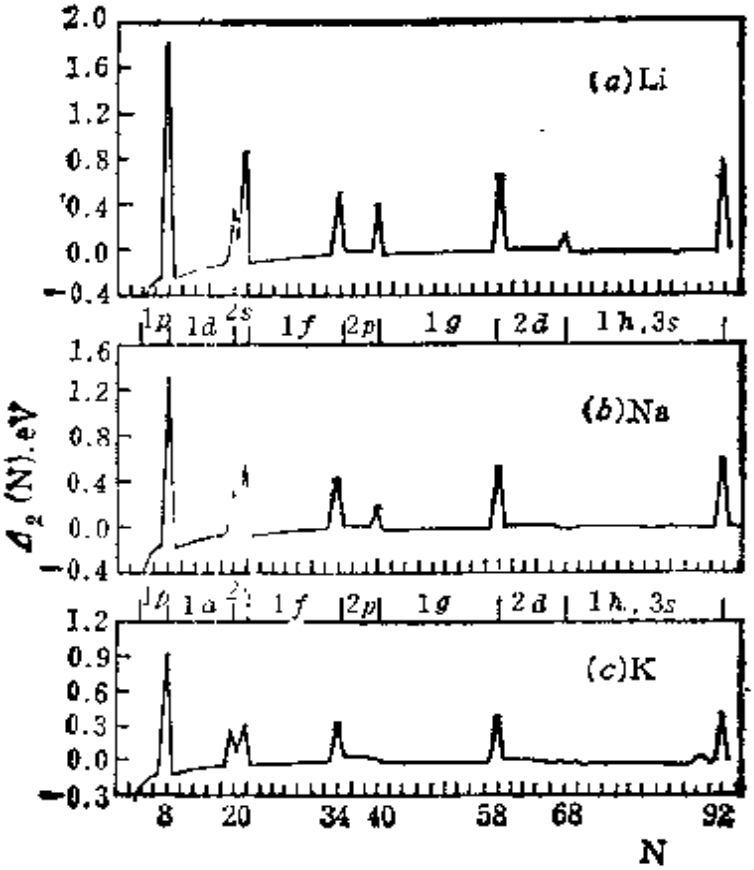


图 5.2.6 Li(*a*)、Na(*b*)和 K(*c*)的 $\Delta_2(N)$ 的理论计算结果比较

成周期表. 因而有人称之为准原子(quasi-atom)或巨原子(giant-atom). 其它碱金属如 Li、K、Cs 和贵金属 Cu、Ag 和 Au 等属于相同的准原子家族[79]. 例如对 Li、Na 和 K 进行的局域密度近似下的全能量和电离势计算，也确认了碱金属簇电子的壳层结构[107]. 理论计算结果示于图 5.2.8 上. 注意 Li、Na 和 K 的 $\Delta_2(N)$的峰值出现在 8, 18, 20, 34, 40, 58 和 92 处. 有趣的是，金属团簇的准原子模型与本世纪初被否定了的 J. J. Thomson 的原子模型颇为类似.

从理论图象上看，虽然碱金属簇具有电子和离子两个分量，但是在团簇的总能量中，电子的贡献占有主要的部分. 离子的贡献可以作为一个均匀背景正电荷以和价电子相平衡，这就是所谓凝胶(jellium)模型. 碱金属簇属于波序类型. Manninen 和 Cohen 曾经分别对金属簇的凝胶模型给予详尽的理论解释[84,86].

凝胶模型曾经用于大块固态金属中的互作用电子系统的分析[108] 现在把它推广到团簇这种小系统上来，也取得了令人惊奇的好结果. 应该记住，表面约束这种几何效应变得很重要. 一般把金属簇看作球形分布. 在球凝胶模型里，正电荷密度均匀分布于半径为 R 的球内，即

$$n_+(r)=n_0\theta(R-r), \tag{5.2.7}$$

n_0是凝胶密度，也就是形成团簇的原子密度，在碱金属里实际上等于价电子密度；R 是团簇半径，θ 是阶跃函数. 定义电子密度参数 r_s，则

$$n_0=\left(\frac{4\pi}{3}r_s^3\right)^{-1}, \tag{5.2.8}$$

$$R=r_sN^{1/3}. \tag{5.2.9}$$

现在电子结构可用 Kohn-沈吕九密度泛函方法和局域密度近似来分析. 自洽求解的方程即是 1.1 节中的式(1.1.20—1.1.29). 选择适当的局域交换相关势，一旦正电荷分布 n_+ 和电子数 N 固定，自洽解给出系统的基态电子结构. 方程(1.1.20—1.1.29)的密度泛函形式还可以推广考虑自旋. 在自旋密度泛函形式中，单电子

态将根据 Hund 规则填充，这导致半满壳层显示幻数. 在实际的金属簇中，非球形互作用将约化角动量量子数的简并性，从而消除 Hund 规则的作用. 于是自旋决定的幻数将消失[109].

凝胶模型的结果对所有密度定性上是相同的，这就解释了为什么碱金属和贵金属有同样的幻数。在 Kohn-沈吕九方程中，整个能量的主要贡献来自单电子本征值，其它部分的贡献已与团簇的尺寸及几何分布基本上无关. 为了估计正离子位形对团簇能量的影响，可以采用考虑离子赝势的全能量密度泛函理论[110]. 选择合适的赝势模型计算得到的结果与单纯凝胶模型的结果并无多少差别.

电子约束于球形凝胶区域导致壳层结构，其物理图象可以几乎不加修改地引用原子核理论结果[111]. 说明电子壳层结构的一些简单量子模型示子图 5.2.9. Hartree-Fock 近似下求解无限深三维谐振势和方阱势的 Schrödinger 方程并不困难. 三维谐振势模型的能级是等间距的. 包含简并度时，电子能级占据数出现壳层结构；三维方阱势模型可以得到相似的结果，但能级间距不相等；无论是原子核还是团簇，其实际势阱总是有限的，真实势阱很可能介于谐振子和方阱的中间势情况. 如果采用内插的办法，建立一个中间势的模型，那么可以求出与自洽凝胶计算相似的结果. 在这个模型里，能级由主量子数和角动量量子数(n, l)标志. 与讨论原子情况时得到的角动量量子数必须小于主量子的结论不同，这里因为不是 Coulomb 势，故设有 l 和 n 之间的相对约束. 中间势模型的能级和简并度如下：$1s(2), 1p(6), 1d(10), 2s(2), 1f(14), 2p(6), 1g(18), 2d(10), 3s(2), 1h(22), 2f(14), 3p(6), 1i(26), 2g(18)\cdots$. 因此当电子填充壳层时，电子的幻数为 2, 8, 18, 20, 34, 40, 56, 68, 70, 92, 106, 112, 138, 156 等. 在碱金属或贵金属情况，每个原子只提供一个电子，故团簇的封闭壳层包含的原子数也按照上述序列. 有上述幻数的团簇总能量较低，也就比较稳定.

在某些场合下，由于 Jahn-Teller 型畸变等原因[112]，可以导

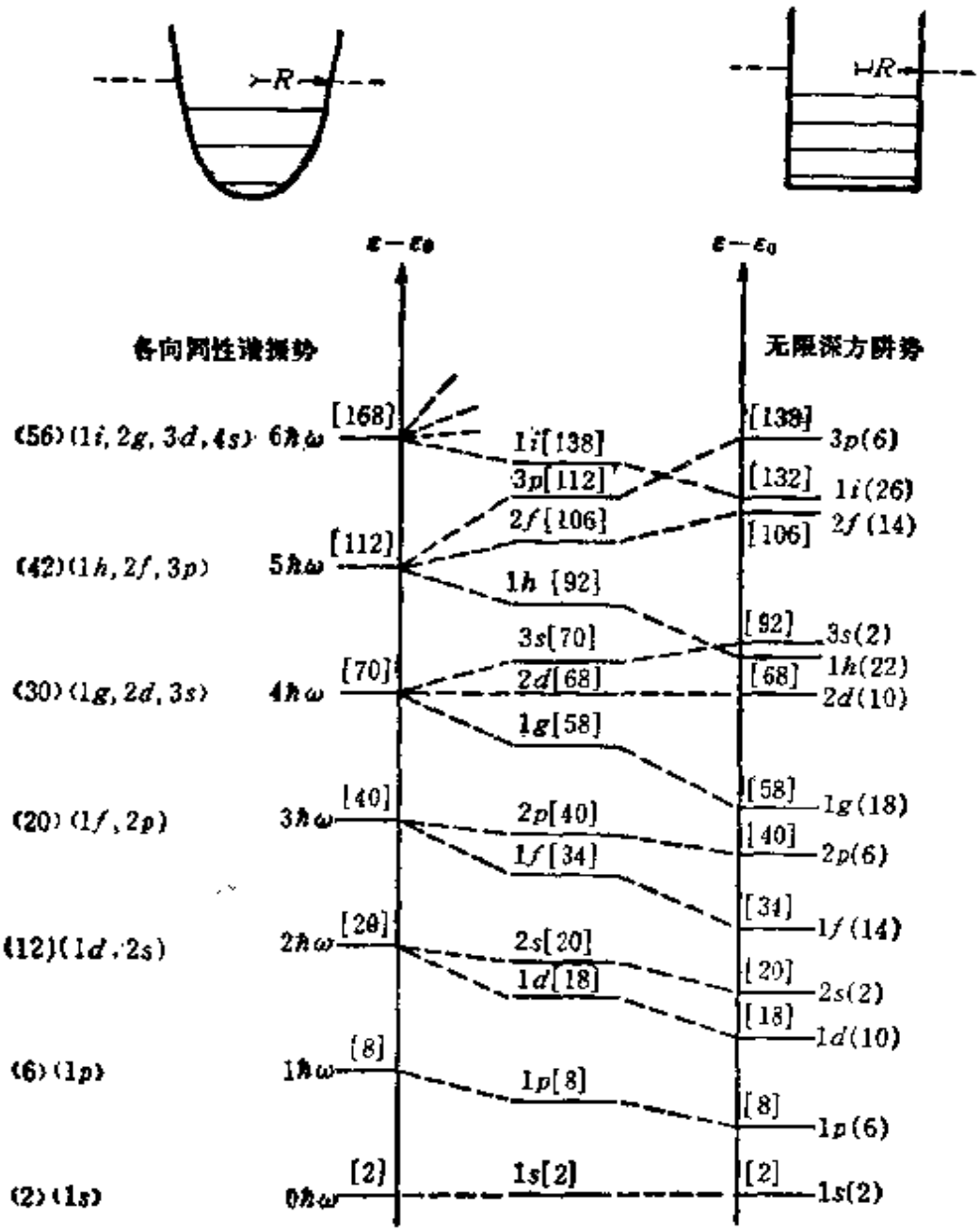


图5.2.9 三维各向同性谐振子(左)和无限高方阱(右)的能级系统
每个态的简并度示于圆括号里，而至给定态的能级总数示于方括号中

致椭球形簇的出现. 仿照畸变原子核的理论，Clemenger 考虑团簇的轴对称畸变[113]，假定 a, b 为长短主轴，则畸变参数 η 可定义为

$$\eta=\frac{2(a-b)}{a+b}. \tag{5.2.10}$$

采用带有微扰项的三维谐振子形式的有效单粒子 Hamilton 量，对 N 小于 100 的不满壳层碱金属簇，这个模型可用以解释质谱的

一些精细结构，也就是 $N=12$, 14, 26, 30, 34, 36, 38, 50 和 54 等处的次强峰.

凝胶模型还可应用于两价和三价金属簇. 在图 5.2.10 里，Mg 和 Al 的 $\Delta_2(N)$ 谱与 Na 进行了比较[80]，它们的峰值都可用壳层封闭来解释. 括号中的数字代表稳定结构的电子数. 由于 Mg 和 Al 的价数高，比较小的结构就有足够的电子数满足壳层封闭的条件. 举例来说，只要 6 个原子提供 18 个电子就靠近满足封闭壳层的 20 个电子. 由于凝胶模型对于小簇不太合适，这时离子位形将发挥较大的作用，所以这里 Mg 和 Al 的计算结果可以认为与实际的稳定性是近似一致的.

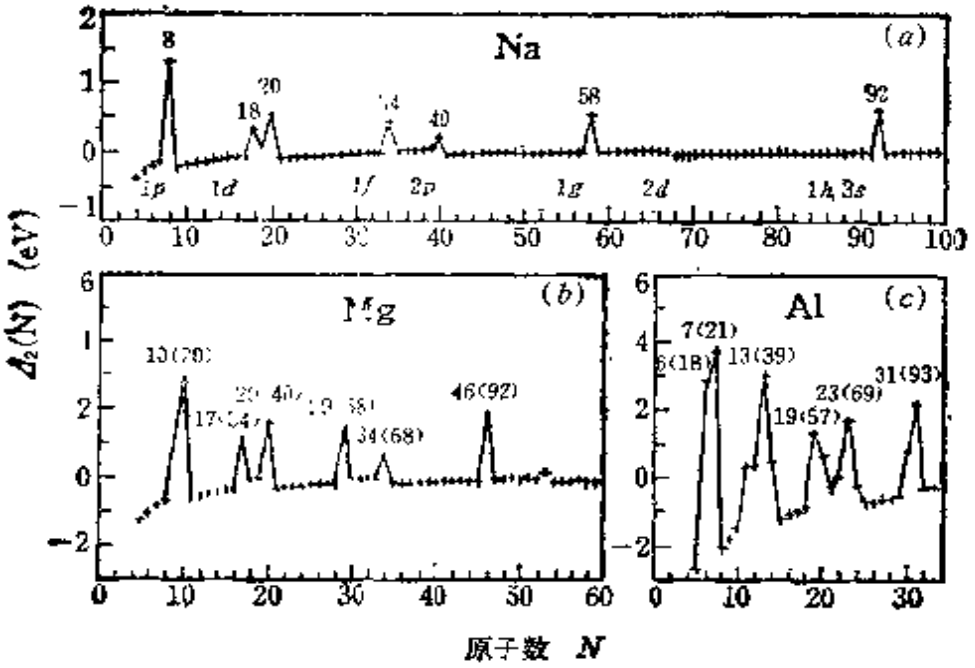


图 5.2.10 Na(*a*)，Mg(*b*)和 Al(*c*)的 $\Delta_2(N)$ 谱的计算结果
Mg 和 Al 的稳定簇的电子数示于括号里

金属簇的质量丰度谱显示了丰富的原子数幻数序列. 上面主要介绍了固体物理学的两种理论分析方法：凝胶模型并附带介绍了膺势法. 从量子化学的途径，就有自洽场分子轨道方法等，可用于团簇的研究[114,115]. 但这些方法只能局限于小的团簇. 当原子数增加时，计算变得十分困难. 球形凝胶模型却不受尺寸限制，只需要选用不同的 r_s，就可对各个 N 进行自洽计算. 譬如钠簇的生

长螺旋，从图 5.2.7 看，包括五个周期，而在 Ag 簇上进行的实验可以证明还存在第六、第七周期，终止于幻数 138 和 198 等. 理论上考虑，壳层模型至少可以延伸至 25 个周期，包括 4000 个原子. 利用现代大型计算机，反映这种壳层结构的振荡能量 E_{shell} 的计算并不太困难[87].

5.2.6 Coulomb 爆炸

带电后的稳定性是团簇实验上很重要的一个性质. 当两个以上的电子从团簇上剥离后，正电荷分布的 Coulomb 排斥可能超过团簇的束缚能，于是发生自发爆炸. 这种碎裂(fragmentation)是复杂的动力学过程. 在惰性元素簇情况，曾经用简单的对势进行过分子动力学的研究[116]；在金属情况不能采用相同方法. 在决定多电荷的惰性元素簇和金属簇的稳定性时有一个临界原子或分子数 N_c 的问题. 原子或分子数超过 N_c，多电荷离子簇才是稳定的. 表 5.2.2 列举出具有 2、3、4 个电荷时离子簇的临界原子或分子数 N_c. 双电荷或多电荷离子簇的临界数 N_c 可以从相应于这个数字的单个离子簇的束缚能必须等于这个离子簇分为两个小离子簇的 Coulomb 互作用能的条件得出. 这里把团簇看作具有介电常数 ε 的宏观液滴，稳定性由表面张力平衡. 这种模型经常用于液滴上不同电荷分布的情况，来决定离子簇参数的极限值. 多电荷离子簇的失稳可假定各种不同形式. 一种失稳联系于移走一个单离子，使得离子簇电荷和原子数都减少一；另一种失稳相应于团簇接近于均等的部分，其电荷也分成几乎相等的部分. 考虑离子电荷在液滴里的某种分布方式，可以写出静电和表面张力两部分能量之和作为总能量，在液滴一分为二的过程中，如果总能量变小，则原来的团簇就是不稳定的. 由此获得离子电荷与液滴半径、介电常数及张力系数等参数的失稳判据，并可变换为临界数 N_c. 因为离子电荷在液滴内的分布方式可能有所不同，求得的 N_c 也就有差别. 对于气体原子或分子，利用上述模型可以求得粗略与表 5.2.2 实验数据相符的理论结果. 对于金属簇来讲，上述模型是不合适的.

表 5.2.2 不同带电离子簇的临界数 N_c

离子	$Z=1$	$Z=2$	$Z=3$
$Ar^+ \cdot Ar_N^{+Z-1}$	91	225	—
$Kr^+ \cdot Kr_N^{+Z-1}$	70	156	—
$Xe^+ \cdot Xe_N^{+Z-1}$	53	114	208
$N^+ \cdot (N_2)_N^{+Z-1}$	99	215	—
$CO^+ \cdot (CO_2)_N^{+Z-1}$	44	108	215
$CO^+ \cdot (CO)_N^{+Z-1}$	93	—	—
$O^+ \cdot (O_2)_N^{+Z-1}$	92	—	—
$NH_4^+(NH_3)_N^{+Z-1}$	51	121	—
$H_2O^+(H_2O)_N^{+Z-1}$	33	—	—
$H_2S^+(H_2S)_N^{+Z-1}$	38	84	—
$C_2H_4^+(C_2H_4)_N^{+Z-1}$	51	108	192
$N_2O^+(N_2O)_N^{+Z-1}$	51	105	184
$CHF_3^+(CHF_3)_N^{+Z-1}$	41	90	168
$CF_3Cl^+(CF_3Cl)_N^{+Z-1}$	43	87	—
$C_2H_4F_2^+(C_2H_4F_2)_N^{+Z-1}$	33	69	—
$C_2H_3O^+(C_2H_3O)_N^{+Z-1}$	35	72	—
$C_3H_3^+(C_3H_3)_N^{+Z-1}$	39	78	—
$c-C_4H_9^+(c-C_4H_8)_N^{+Z-1}$	31	66	—
$C_5H_7^+(C_5H_{12})_N^{+Z-1}$	30	—	—
$C_6H_7^+(C_6H_6)_N^{+Z-1}$	23	52	92
$n-C_4H_{10}^+(n-C_4H_{10})_{2N-1}$	31	78	—

表 5.2.3 多电荷金属离子簇的临界数 N_c

金属元素	$Z=2$	$Z=3$	$Z=4$
Hg	70	—	—
Ag	5	—	—
Ag	9	31	—
Pb	19	—	—
Pb	31	—	—
Pb	30	45	72
Sn	28	—	—
Bi	26	—	—
Bi	9	38	—
Cs	18	—	—

注：同一元素的不同临界数 N_c 来自不同实验。

多电荷金属离子簇的临界数 N_c 显著低于惰性元素离子簇. 某些实验结果示于表 5.2.3 中. 对于碱金属, Rao 等利用两个不同的途径来分析多电荷金属簇的自发碎裂问题[117]. 一个基于自洽场原子轨道和分子轨道的线性组合(SCF-LCAO-MO)方法, 对于团簇的几何结构没有任何近似; 第二个方法基于凝胶模型, 采用正电荷均匀分布的球几何结构. 在图 5.2.11 中比较了两个模型的碎裂通道(channel)以及释放的最大能量 ΔE. 在各种情况下, 两个模型预言了相同的碎裂通道, 以及子代离子簇(daughter ion

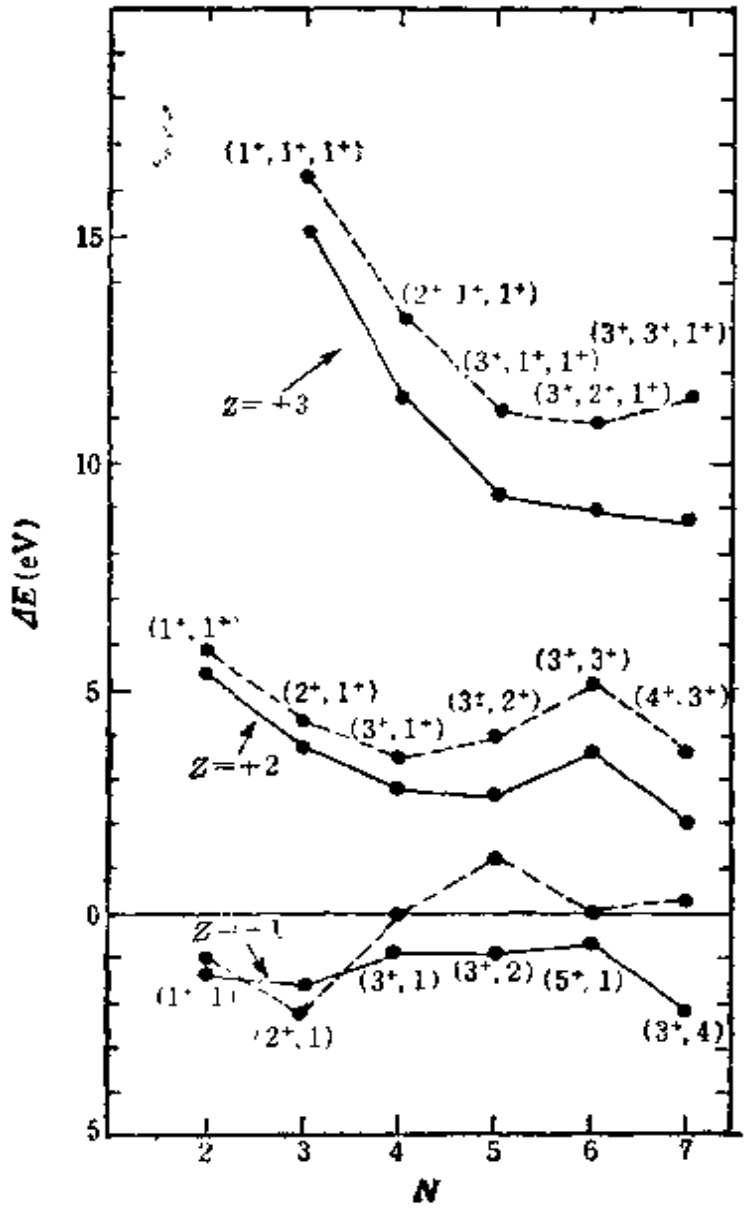


图 5.2.11 SCF-LCAO-MO(实线)和凝胶模型(虚线)分别求得的碎裂过程前后的能量差

clusters)状态(如 $7^{+++}\rightarrow 3^{+}, 3^{+}, 1^{+}$). 在双电荷和三电荷簇时两个模型的 ΔE 比较吻合,而在单电荷簇时相差却比较大.在带电金属簇中, 最稳定的是那些电子数对应于幻数的簇. 对单电荷簇来说,这时背景正电荷数为 3, 9, 21, 41 等, 这在贵金属簇上已观察到.碎裂过程中的能量释放有两个特点:当父代离子簇(father ion clusters)满足幻数时是极小. 这时不易碎裂;而在子代离子簇满足幻数时为极大,也就是容易碎裂. 除了能量上优先的碎裂通道,还存在许多其它可能性. 具有幻数 37 和非幻数 30 个原子的团簇的各种可能的碎裂产物的分布示于图 5.2.12. 可以看出它们具有非常不同的分布.

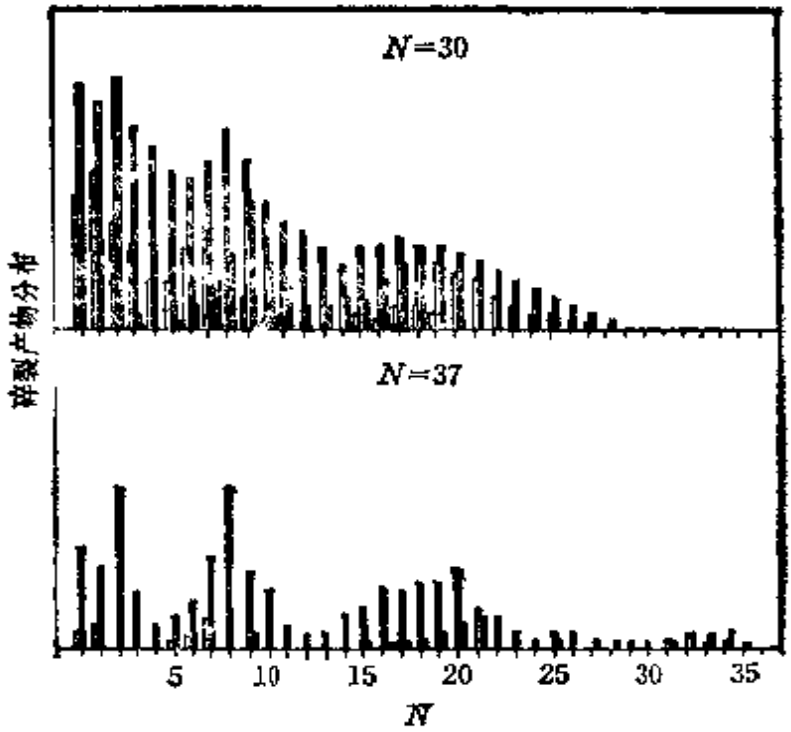


图 5.2.12 具有 30 和 37 个原子的三电荷团簇的碎裂生成物的分布
黑棒、阴影棒和中空棒分别代表双电荷、单电荷和中性簇

前面我们一直注意带正电荷的离子簇, 实际上带负电荷的离子簇也广泛存在,同样可用于质谱分析,也有 Coulomb 爆炸问题. 最近在 $N=7$—28 范围内带有两个负电荷的 C_N^{2-} 簇上, 实验观察到生存时间大于 10 μs,并观察到质谱丰度有明显的奇偶效应[118].

5.2.7 团簇结构的其他结果

根据上面详细的分析，我们已经知道，幻数和壳层模型在团簇物理学研究上的巨大作用. 这方面的工作目前仍在继续深入进行. 对于过渡金属，情况似乎更为复杂，人们至今尚未搞清楚其幻数序列. 最近利用化学方法，Klots 等在吸附水的氢化钴上获得幻数，并可用二十面体结构来解释[119]. 王广厚等在 8 keV Ar 原子轰击多晶铜获得的 Cu$_N^+$($N=1$—11)簇的相对产额中，发现与两种同位素 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 有关的差别[120]. 铁磁过渡金属 Fe 和 Co 原子团簇的磁行为最近得到了实验和理论的研究[121]. 即使在低温下，每个原子的有效磁矩远低于固体值.

由于壳层模型在金属簇许多性质的研究上取得巨大成功，近年来人们研究原子或分子数更大的团簇，试图找到数值更高的幻数，也就是超壳层(super-shell)结构. 这种努力对于原子核物理学关心的超重核 (supernucleus) 的存在性探索也有借鉴的意义. Gohlich 等在 Cs-O 和 Cs–SO_2 簇上[122]，Bjornholm 等在 Na 簇上[123]，发现原子基态的 12 个封闭壳层，除原先已确证的幻数2, 8, 20, 40, 58, 92 和 138 外，又增加了 196, 260, 344, 445 和 558，而且据说 $N=700$, 840, 1040, 1220 和 1430 甚至高达 21000 的幻数也已经得到验证. 金属簇的高幻数的理论基础由 Nishioka 等根据平均场独立粒子假定给出[124]. 总能量中包含一个振荡项 $E_{shell}(N)$，如图 5.2.13 所示. 它以团簇的线性尺寸即$\sim N^{1/3}$为函数向下的尖端代表满壳层的幻数.

作为以波序为主的团簇结构的另一对象是 He原子的团簇. 根据式(5.2.1)估计，其 $T_c\sim 3$ K，因而在低温下团簇结构应反映波序的特征. 这与 He 原子轻，相互吸引力弱直接有关. Lewart 等人利用变分 Monte Carlo 方法研究了 20—240 个原子组成的 ^{3}He 和 ^{4}He 液滴[125]，求得 ^{3}He 的幻数为 2, 8, 20, 40，与碱金属的幻数相同. ^{3}He 作为 Fermi 液体，得到这一结果是与预期相符的. 但这一结果尚有待于实验证实. 至于 ^{4}He 与 ^{3}He 团簇在什么尺寸下

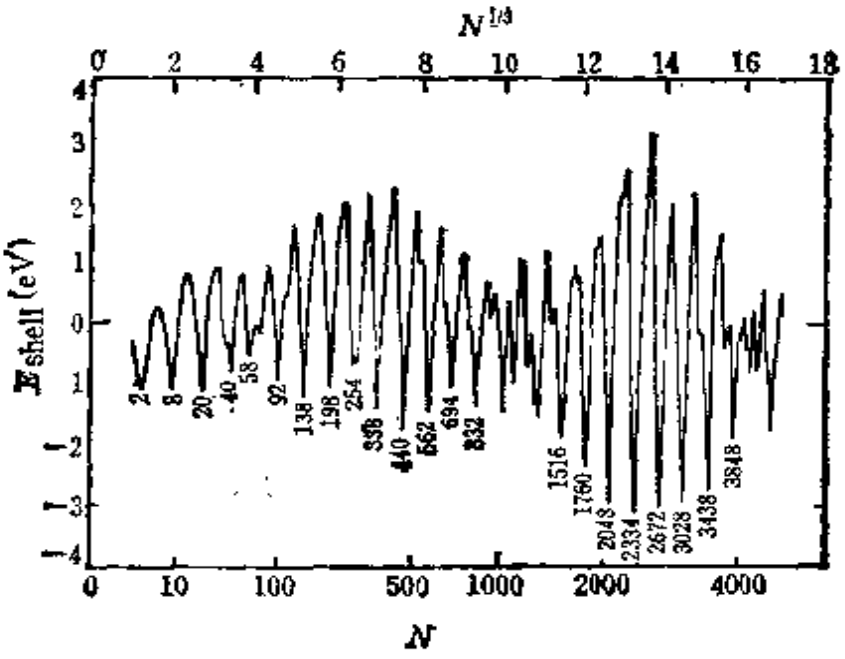


图 5.2.13 分电子对球形纳簇束缚能的周期变化
贡献，幻数已被直接标出

方可呈现超流动性，亦是令人感兴趣的理论问题，尚有待于进一步研究。

5.2.8 点阵动力学和电子激发

一旦我们知道了团簇的平衡构形，接下来面临的任务就是研究它们的各种物理性质，这里点阵动力学和电子激发是两个重要的方面。对于碱金属卤化物簇，点阵振动的研究有实际意义，由此可以求出振动频率和红外吸收。现在已不必引入新的参数，$3N \times 3N$ 个全能量对原子位移的二级微商可以数值计算。这些微商用于定义动力学矩阵，矩阵的对角化可以给出振动模的频率和本征矢。对 $(NaCl)_N$ 的计算结果示于图 5.2.14。单体频率很高，这与互作用距离小相一致。两体和多体频率降得较低，与 NaCl 晶体的声子态密度逐步接近。

只有在低温下热平衡的建立仅需取势能极小，而在有限温度下存在一个与熵竞争的问题，这时应取自由能极小。在现在的情况下，对自由能最重要的贡献来自原子的振动，可以写作

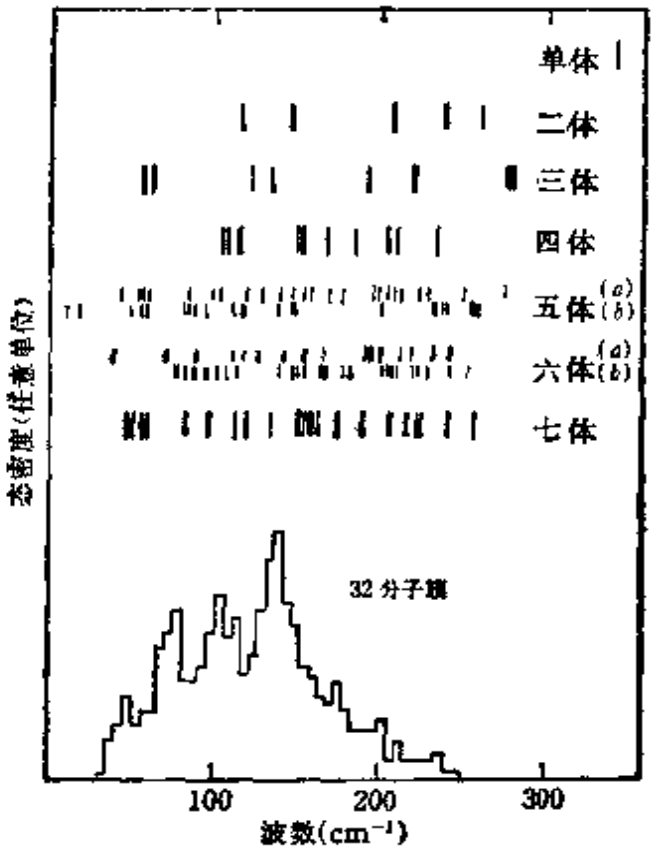


图 5.2.14 NaCl 簇的振动频率计算值

$$F_{vib}=V_0+\sum_i \hbar\omega_i/2 + k_BT\sum_i \ln[1-\exp(-\hbar\omega_i/k_BT)], \quad (5.2.11)$$

这里 V_0 是势能，ω_i 是振动模 i 的频率，其中第二项为零点能，是对自由能与温度无关的贡献．这一项表明高振动频率使团簇不稳定．然而第三项反映出低频振动模给出一个与温度有关的负贡献．团簇在低温下相对不稳定，倾向于占有低频模．因此，有一个一般趋势，就是在低温下相对不稳的团簇，在高温下成为优先的形式．这实际上是团簇中的相变过程．

在一个热平衡的蒸汽中不只存在一类最低自由能的团簇．所有的稳定构形都有一定几率出现．n 型和 m 型团簇的相对浓度可以表达为自由能差 $\Delta F=F_n-F_m$ 的函数

$$O_n/O_m=\exp(-\Delta F/k_BT). \quad (5.2.12)$$

考虑$(NaCl)_4$的特例. 低温下它有两个稳定形式, 即图 5.2.15 中所示的立方和环形. 立方的束缚能稍高. 然而环在频率低于 100 cm^{-1} 下有 8 个振动模式, 最低为 29 cm^{-1}. 明显的是, 在高温下, 环将由于其低频振动模而稳定下来, 这种转变发生在 500 K 左右, 见图 5.2.15. 另外, $(H_2)_NH_3^+$ 离子簇由于受到红外激光辐照处理, 吸收相应振动频率的激光光子而发生分解的过程已由实验证实[126].

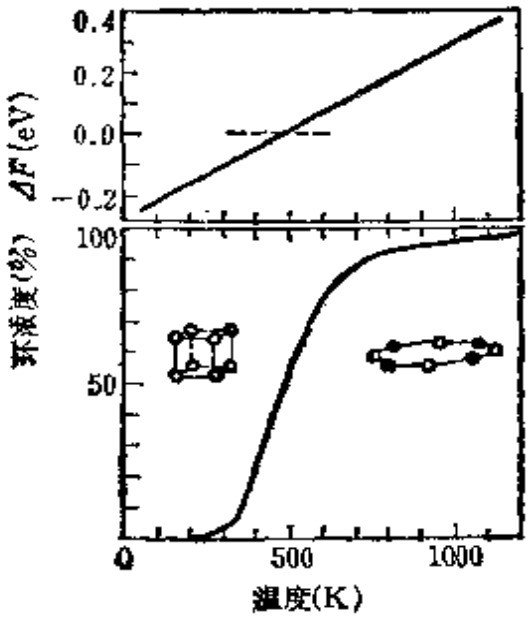


图 5.2.15 立方和环形$(NaCl)_4$簇的自由能差计算值(a)以及环形簇的相对浓度(b)与温度的关系

团簇研究的一个新动向在于电子激发态. 但由于前面讨论的 Kohn-沈吕九的局域密度泛函理论无法求得决定激发态性质的本征值, 使得理论研究受到严重限制. 然而许多物理性质如极化率[127,128], 等离子体共振频率[129,130], 电离势[131] 以及光电离谱[132] 等需要用激发态来描述, 否则理论和实验结果相差甚远. 一个值得注意的理论途径是含时局域密度近似(TDLDA)[133,134].

一些物理性质的实验结果表明, 它们往往与幻数和壳层结构有着密切的联系. 电离势就是一个明显的例证. 图 5.2.16 表示 K 簇的电离势与原子数 N 的关系[86], 可以看出直至 $N\sim100$, 电离势具有与离子簇幻数对应的峰值, 而且在某一壳层连续填充过程中电离势近似为常数, 但每次一个壳层填满时, 电离势发生突然改变. 这与理论的结论一致[107].

另一个例证是测量金属簇电子结构的紫外光电子能谱(UPS). Cu_7^- 簇的 UPS 实验结果与椭球畸变的壳层模型的理论预言十分一致. 定义 ΔE_{HL} 为最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能隙. 从图 5.2.17 所示的 ΔE_{HL}

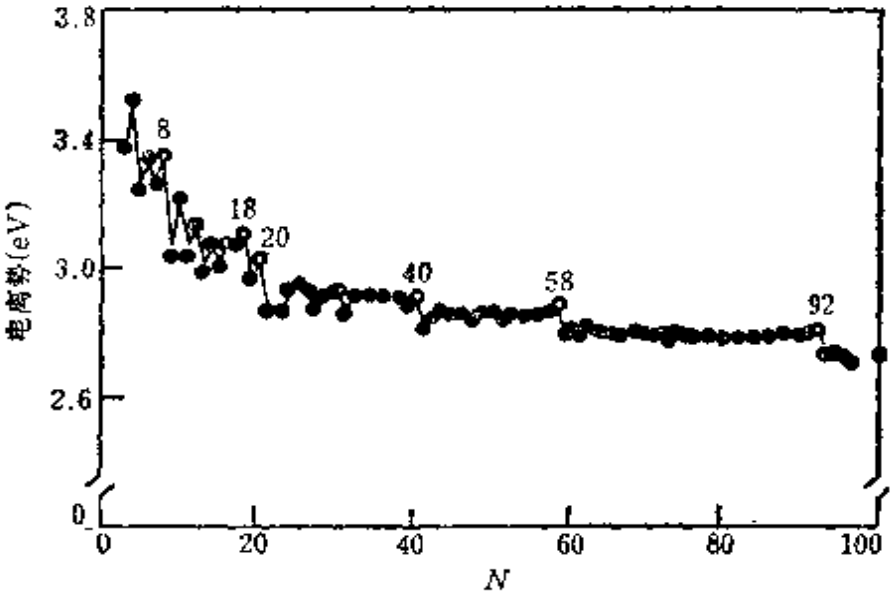


图 5.2.16 3～100 个钾原子簇的电离势与原子数 N 的关系

的实验观察与理论计算比较上可以看出，幻数分别为 8，14，20，34 和 40.

5.2.9 从原子到固体

我们曾经强调了团簇作为原子和大块固体之间的中间环节的意义. 在单个原子堆积组合成固体的过程中，电子结构的演化是近年来引人注意的一个课题[135,136]. Eberhardt 等用光电发射谱(photemission spectra)来研究 Pt 簇的价电子和芯电子能级[137]. 由于他们选择的团簇只从一个原子到六个原子，尺寸太小，故没有观察到金属特征. 但是 Cheshnovsky 等在 Cu 簇上进行的光电子谱实验却取得显著成果[138]. 1—410 个原子的 Cu 簇 $3d$ 能级的 UPS 测量结果示于图 5.2.18. 它反映了从团簇朝向大块金属电子结构演化的趋势，在团簇大小～410 个原子时，即展现出接近于大块铜所具有的 $3d$ 能带的明确特征. 这说明团簇已开始具有晶体的结构. 从正常大块铜的晶格间距来算 410 个原子的团簇的直径约为 3 nm，其中 50% 的原子位于团簇的内部. 另外在 UPS 实验的能量范围内，电子在大块铜内的平均自由程接近于 3 nm. 因此推断 Cu_{410} 开始出现大块铜的 $3d$ 能带结构是合理的.

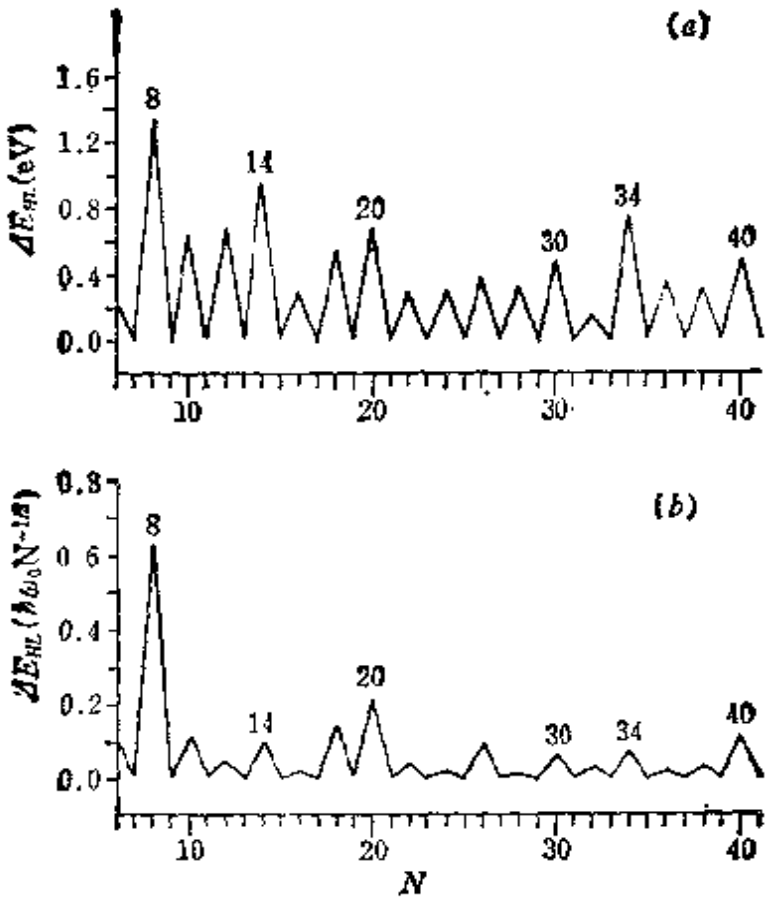


图 5.2.17 铜簇的 HOMO-LUMO能隙 ΔE_{HL} 的实验观察(*a*)和理论计算(*b*)结果作为原子数 N 的函数

团簇的科学研究目前正处在蓬勃发展的阶段，有待阐明的问题相当多，例如各种不同材料的团簇生长而转变到大块材料的关节点；关于金属簇壳层结构的最大尺寸；介于简单金属和半导体元素之间的铁镍铌等金属及一些复杂化合物的幻数；最为重要的还在于声光电磁异常性质的探索. 因此，理论和实验方面都有着大量工作可做. 而且值得指出的一点是，正如有机导体和超导体，团簇的研究是物理学家和化学家共同为之奋斗并建立了良好的合作关系的领域.

我们已经规定，团簇的大小在几个到几百个原子的范围，其尺度约为 1 nm 以下. 在本节所讨论的团簇和 5.1 节所讨论的介观系统之间还存在着几何尺寸从 1nm 到 100 nm 的金属、半导体以及各种化合物的粒子聚集体，称之为超细微粒. 限于篇幅，这些内容不作详述，只是简单讲几句. 超细微粒已经开始表现出大块固

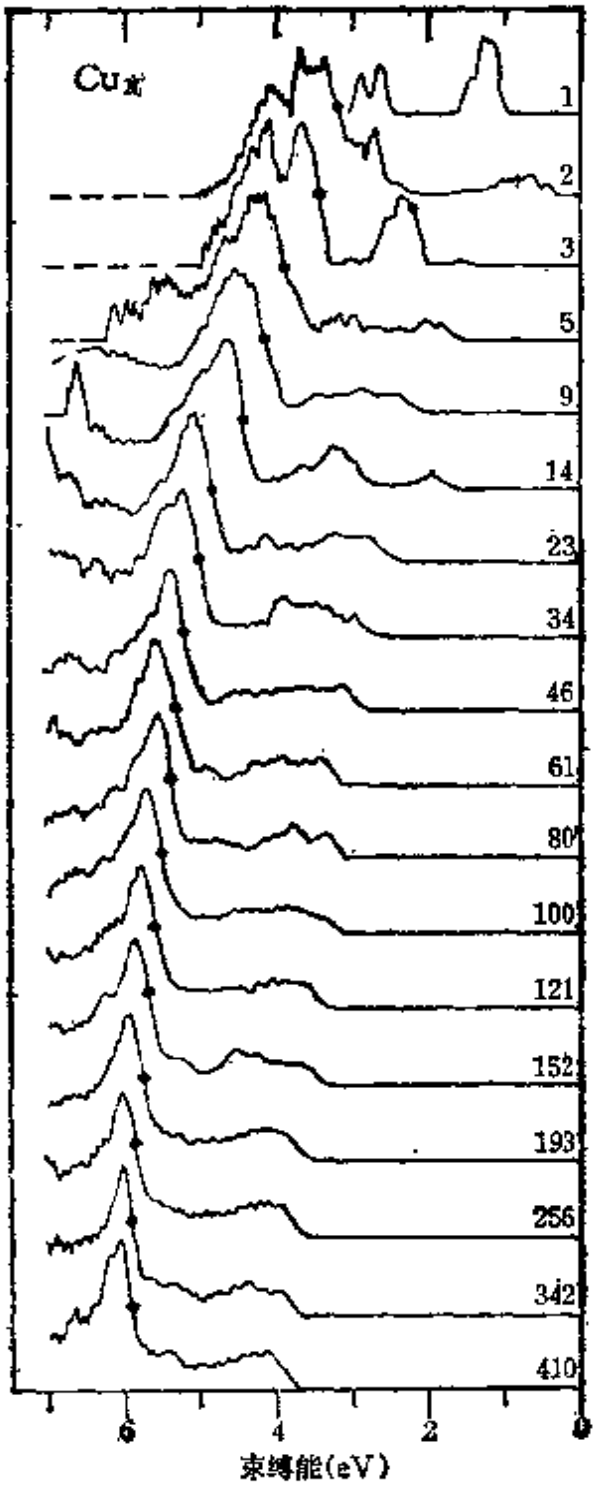


图 5.2.18 1—410 个原子的负铜族的 UPS 谱

体的某些结构特征，但仍在物理性质上与大块固体有显著差异．其主要原因在于表面效应和量子尺寸效应．目前研究得比较详细的是金属超细微粒[139~142]．根据 Kubo 的理论，超细微粒中由于电子数有限，电子能级间隔 δ 大于 k_BT，也就是不同于大块固体的连续能带，能量取分立值．这样超细微粒将在比热、光吸收、磁性等方面表现出特殊性来．正是由于这些奇异性质，化学家相信，金属超细微粒可以变成非常有效的催化剂；物理学家希望，其光学性质将对光计算和光开关领域有重要价值；而材料科学家认为，从超细微粒结合而成的金属和陶瓷将成为强度高韧性好的材料[143]．

我们最后要指出的是，无论在基础研究和实际应用上，团簇和超细微粒之间没有截然分明的界线．

5.3 离子阱中 Coulomb 团簇的类相变行为

原子、离子和电子是构筑凝聚态物质大厦的砖石．弄清这些粒子的个体特征和少数粒子之间的相互关系对于发展凝聚态物理学有重要意义．电子的行为比较简单，而原子和离子具有内部结构，相对来说复杂一些，对它们的研究属于原子物理学的范畴．因此，凝聚态物理学工作者对于原子物理学的新进展给予关注．

5.3.1 激光冷却原理

原子物理学的常用工具是高分辨率光谱术．它反映了原子或离子与光场的相互作用．从动力学的观点，我们可以说光场施加作用力于原子或离子[144]．早在 1873 年，Maxwell 用电磁理论计算了固体由于吸收和反射光波受到作用力．1917 年 Einstein 用量子理论计算了电磁辐射场对分子运动的影响，明确地表述光子具有能量和动量．关于辐射压对固体和气体的作用，以及原子吸收光子实现动量转移的过程都得到随后的实验证实．七十年代以来，由于可调激光器的利用，这类实验十分容易重复．但是原子(对于离子当然也一样)的热运动以及原子之间的相互作用是获得超高

分辨率原子光谱的障碍[145]. Doppler 效应使得原子能级之间的跃迁频率发生移动和展宽. 对快速运动原子只能作极短时间的观察也限制了测量的精度. 于是物理学家开始考虑用共振光场来减速和拘禁原子. 这些想法的原始形式早在五十年代和六十年代就已被提出和研究过[144,146].

1975 年, Hansch 和 Schawlow 以及 Wineland 和 Dehmelt 分别独立地提出了激光冷却的建议. 这就是让原子与激光光子发生碰撞,吸收光子能量,跃迁到激发态;同时发生动量转移,原子的速度发生改变,由此达到激光冷却的目标. 高分辨率光谱的 Doppler 效应大为降低,光谱的不精确度可降至 10^{-18} 以下, 因而可得到更精确的原子钟. 自由原子的激光冷却是把激光束对准原子束. 频率为 ν 的光子的动量是 $h\nu/c$(c 是光速, h 是 Plank 常数). 质量为 m 的原子在吸收上述光子后的速度改变为 $h\nu/mc$. 吸收的光子可以通过自发辐射或受激辐射而释放出去, 但只有自发辐射对原子减速有贡献.

我们可以注意到,光作用在原子上的力可以分为两种,即散射力和偶极力. 散射力是在原子散射光子时实现的动量转移. 平均散射力的方向是光的传播方向,其大小等于每个光子的动量 $\hbar\boldsymbol{k}$ 和光子散射率的乘积. 在光和原子跃迁之间发生共振时, 平均力达到极大. 由于原子对光子的吸收和重新辐射上的无规性, 平均力就有涨落. 激光冷却的基本要求就在于原子的动量与其优先散射的光子动量应该是反平行的,参阅图 5.3.1. 当然,考虑到 Doppler 移动, 这种与原子相反方向运动的光束的频率应接近但略低于原子的激发频率. 这样在原子静止坐标系里,正好两者发生共振. 如果只有一个光束, 原子速度最终将反向, 并与光束同向运动,因此必须引入另一个等强度、同频率但方向相反的激光束,才能使原子静止下来. 推而广之,我们必须采用三维正交,两两相反方向传播的六个光束来使原子在任何方向的速度都降低下来. 不过由于散射力的涨落,原子的速度不会等于零.

偶极力来源于原子的极化. 光电场使原子感应一个电偶极矩,

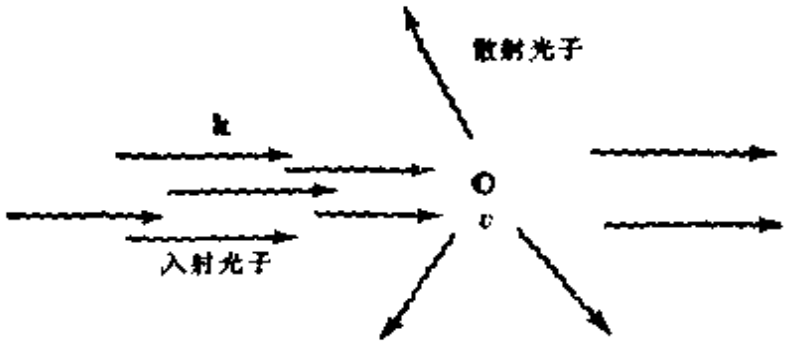


图5.3.1 原子或离子激光冷却的示意图

并作用于这个偶极矩. 如果光强在空间分布不均匀, 偶极作用产生一个沿着光强梯度方向的力. 与散射力一样, 它与原子也有很强的共振特征. 如果光波频率低于原子共振频率, 偶极力使原子吸引至强光区; 而在光波频率高于原子共振频率时, 偶极力排斥原子至弱光区. 这就是说, 光波频率低于共振点, 电极化率是正的; 而高于共振点, 电极化率是负的. 原子就像由弹簧连接一个电子和一个正电核的带电谐振子. 偶极力也能用于致冷, 叫做受激致冷. 它要求激发频率高于原子共振频率, 并只对低速原子有效. 某些拘禁原子的办法也是基于偶极力.

5.3.2 离子陷阱技术

近几十年来, 人们注重发展可以拘禁粒子的陷阱技术并取得很大成功, 特别广泛利用和发展的是静态的 Ponning 阱和动态的 Paul 阱. Penning 阱依靠不均匀静磁场, 而 Paul 阱有赖射频四极电场, 来束缚粒子.

第一个激光冷却实验是在 1978 年对 Penning 阱里的 Mg^+ 离子做的, 获得单个离子的图象[147]. 尽管激光产生的力对原子和离子同样有作用, 但在高真空和绝热条件下, 离子比中性原子可以存在更长的时间. 中性原子在所需的绝热条件下难以达到深势阱. 在 Paul 阱里也是对单个离子进行了冷却. 一开始实验达到的致冷温度为 40 K, 后来逐步降至 10 mK. 目前激光陷阱所能达到的最低温度在几十 μK 左右.

下面将要介绍的实验工作主要与Paul阱有关，Paul阱是从四极质量过滤器上发展出来的[146,148]，其装置如图5.3.2所示[149]. 陷阱装在超高真空室内，并带有中性原子束，原子束在阱中心被通过下端帽电极上小孔进来的电子束电离. 激光束有两个用处. 一方面使得离子态跃迁时感应荧光，另一方面由辐射压冷却离子. 荧光辐射由光电倍增器或光子计数成象系统来检测. 为测量离子的振动频率，可以在环电极和两个帽电极之间附加一个交变电压.

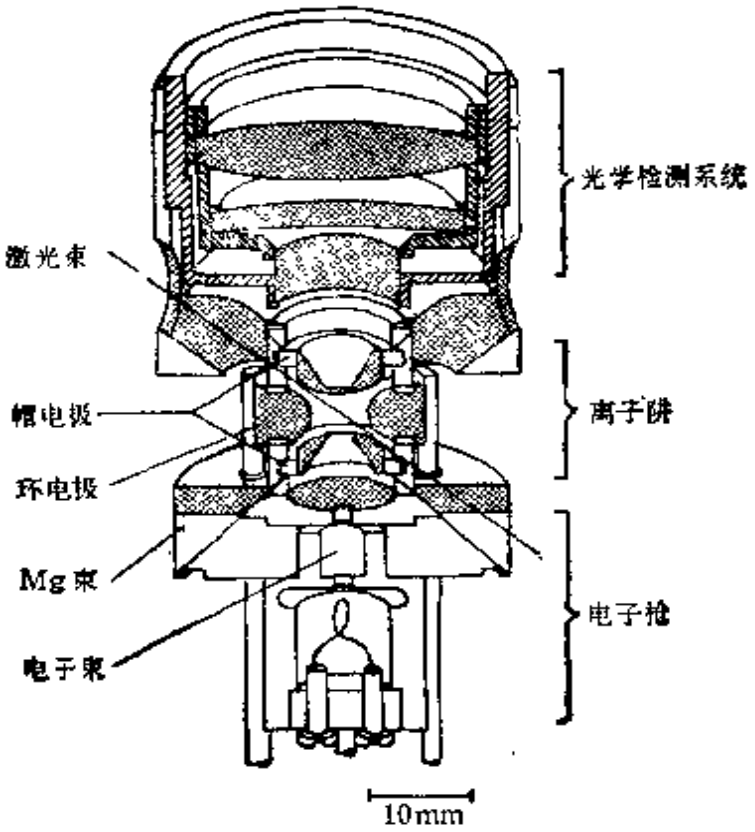


图5.3.2 射频Paul阱

贮存的离子的荧光通过上端帽电极小孔来测量

5.3.3 Paul阱里离子受力分析

作为凝聚态物理学和原子物理学的交叉点，我们对陷阱里微观数目的离子在无序相(也可称为云相)和有序相(又可称为晶相)之间的少体相变感兴趣[150,151].

激光冷却的半经典形式详细理论处理已经颇费笔墨[152]. 但

对于Paul阱里离子系统简单的理论分析却并不难理解[148]. 离子受到四个不同的力：来自动力学射频拘禁场的 $\boldsymbol{F}^t$，离子之间的Coulomb互作用 $\boldsymbol{F}^c$，激光冷却力 $\boldsymbol{F}^l$ 以及来自自发辐射光子的无规力 $\boldsymbol{F}^r$.

我们分别来看这四种力的形式. 外加在陷阱双曲电极上的射频电压产生的势由下式给出

$$\varphi(\boldsymbol{r},\ t)=g(t)[x^2+y^2-2z^2], \tag{5.3.1}$$

而

$$g(t)=\frac{V_0+U_0\cos\Omega t}{r_0^2+2z_0^2}, \tag{5.3.2}$$

这里 V_0 和 U_0 分别是电压的直流和交流分量，圆频率 $\Omega=2\pi f$，r_0 是环电极半径，$2z_0$ 是帽电极间距. 从方程(5.3.1)可以得到拘禁力以及Paul阱里第 i 个离子在不考虑其他作用力时的运动方程

$$\boldsymbol{F}_i^t=m\boldsymbol{r}_i=-e\nabla\varphi(\boldsymbol{r}_i,\ t)=-2eg(t)[\boldsymbol{r}_i-3z_i\boldsymbol{e}_z], \tag{5.3.3}$$

这里 m 和 $\boldsymbol{r}_i$ 分别是离子的质量和位置，$\boldsymbol{e}_z$ 是 z 方向单位矢量. 方程(5.3.3)可以变换成标准的Mathiou方程，而对电压 V_0 和 U_0 的依赖关系可用于讨论稳定性或不稳定性. 粒子间Coulomb互作用是

$$\boldsymbol{F}_i^c=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{j\neq i}\frac{\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|^3}. \tag{5.3.4}$$

在激光冷却过程里，每次散射光子改变离子动量，平均为 $\hbar\boldsymbol{k}$，产生激光冷却力

$$\boldsymbol{F}_i^l=\hbar\boldsymbol{k}\,R[\boldsymbol{r}_i(t)], \tag{5.3.5}$$

R 代表光子散射速率. 在周期 $T=1/f$ 的第 l 个循环时，第 i 个离子上自发辐射的光子数 $N_i(l)$ 由下式

$$N_i(l)=\int_{(l-1)T}^{lT}R[\boldsymbol{r}_i(t)]\,\mathrm{d}t \tag{5.3.6}$$

给出. 在模拟过程中，第 j 个辐射光子的方向 $\boldsymbol{u}_j$ 是无规选择的，相对于激光极化轴有一个 $\cos^2$-分布的权重因子. 于是无规力就是

$$\boldsymbol{F}_i^r(t)=\hbar\boldsymbol{k}\sum_{l=-\infty}^{\infty}\delta(t-lT)\sum_{j=1}^{N_s(l)}\boldsymbol{u}_j. \tag{5.3.7}$$

注意这里的近似是在每次射频循环的结束时一个接一个地辐射光子，而不是根据适当的光子统计，在循环进行时辐射光子.

总加起来，第 i 个离子的运动是由上面四种力的合成来控制，即

$$m\ddot{\boldsymbol{r}}_i=\boldsymbol{F}_i^l+\boldsymbol{F}_i^c+\boldsymbol{F}_i^t+\boldsymbol{F}_i^r. \tag{5.3.8}$$

给出适当的初始条件，运动方程(5.3.8)可以用标准的 Runge-Kutta 程序来对时间积分，得到 n 个离子系统的轨道，这些轨道给出了找到感兴趣的物理量所必要的所有信息，如离子总动能或者荧光强度(每秒光子数).

5.3.4 晶相和云相

根据外参数，包括射频电压 U_0，激光去谐量(detuning) Δ 和激光功率 P，方程(5.3.8)的解可以分别表明离子形成有序相还是无序相. 由于冷却力 $\boldsymbol{F}_i^l$ 和无规力 $\boldsymbol{F}_i^r$ 的影响，平衡能量与选择特殊的初始条件无关，也就是说，两种相都可能出现，并且是稳定的(双稳性)，初始条件的相空间分为两个范围，分别代表晶相和云相的吸引盆.

有关离子陷阱中的无序-有序相变可以追溯到五十年代末 Wuerker 等人的工作[153]. 他们在 Paul 阱里贮存直径为 20 μm 左右的带电铝微粒. 通过改变势场和碰撞冷却力可以重复观察微粒团簇凝聚到形成规则列阵，以及熔化和重结晶.

1985 年以来，激光陷阱中拘禁有限数目原子并冷却至 mK 以下温度的技术有了很大的进步，拘禁时间也达到秒以上的量级[154~156]. 1987 年在 Paul 阱里实现的数目为 2—50 个左右 Mg^+[157] 离子和 Hg^+[158] 离子的无序-有序相变十分引人注目，因为这是在真正原子水平上实现和观察到的过程. 图 5.3.3 是 7 个 Mg^+ 离子的有序团簇的照片. 离子的运动可以用光子计数系统检测荧光束观察. 当陷阱里装有几个离子时，不相关离子的无规运

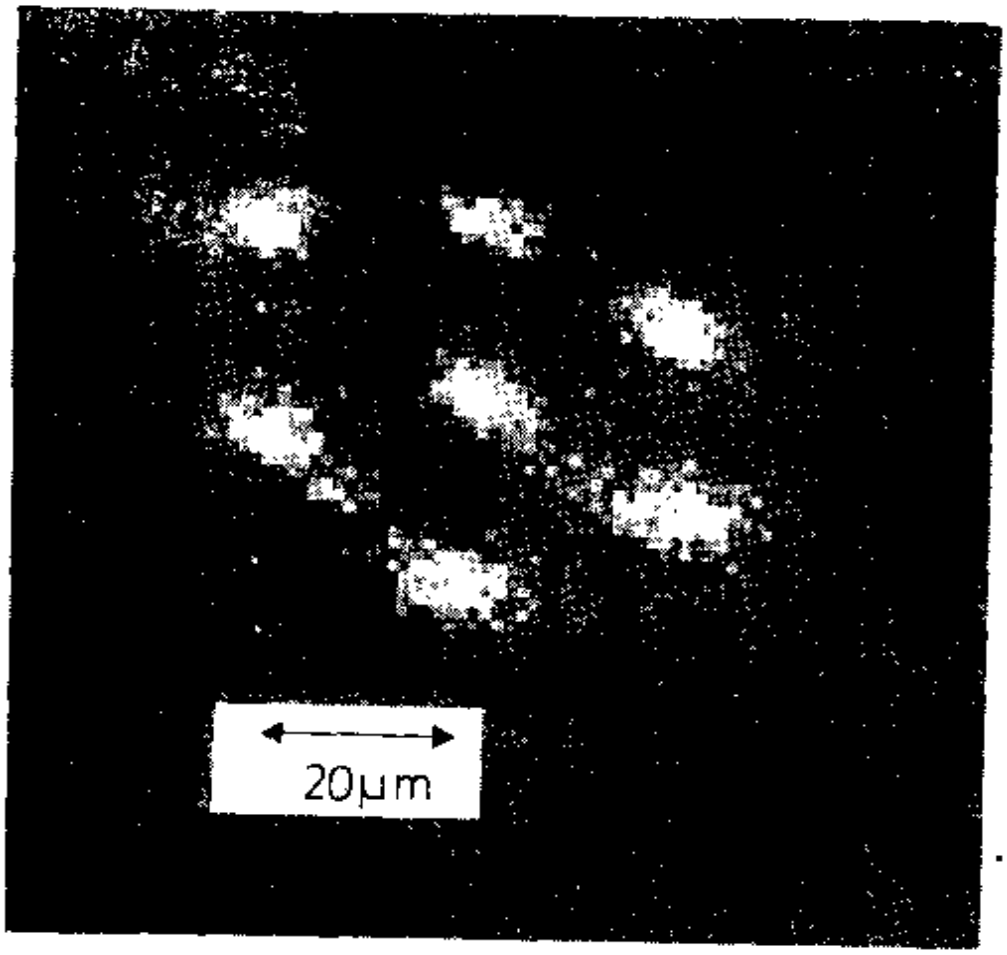


图 5.3.3 7 个 $^{24}Mg^+$ 离子平均 40 秒的
荧光图象所反映的晶相结构
离子平均间距为 23 μm

动在荧光图象上产生云状结构. 当激光冷却过程进行中热运动温度(thermal temperature)降至某个临界值之下时, 结晶过程出现. 临界温度决定于局域化的陷阱势.

拘禁的离子云实际上是一种嵌在背景陷阱场里的等离子体. 离子间的 Coulomb 排斥互作用与陷阱束缚势竞争. 在高温时, 离子有足够的动能几乎独立地自由运动. 有序化在利用激光冷却而热能降至最近邻 Coulomb 排斥能的一半之下时分两步出现, 首先是像液体那样出现短程序, 而在进一步降低热能时出现液-固相变, 最终结晶为规则三维列阵. 这种晶体的晶格间距比通常宏观固态晶体的晶格间距要大几千倍, 是一种脆弱易变的物体. 由此, 人们可以在较少的离子上探讨有序态和无序态之间的转变, 分析

Coulomb 排斥、陷阱束缚以及辐射动力学之间的相互关系.

数目不多时，这种离子晶体的行为像分子，具有旋转和振动特征，其简正模很容易被观测到. 如图 5.3.4，非轴向激光冷却可以旋转两个离子，在荧光图象上产生一种“水力磨 (water-mill)”图样，从而证明存在一定强度的互作用力把离子聚集为晶体. 离子晶体可以进一步在杂散场(stray fields)作用下发生空间畸变，说明它们很容易瓦解.

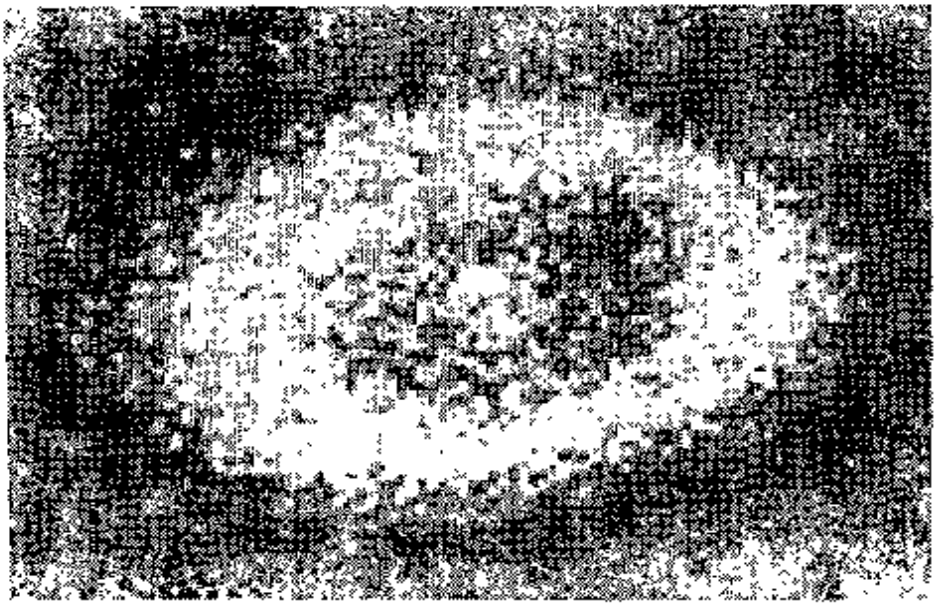
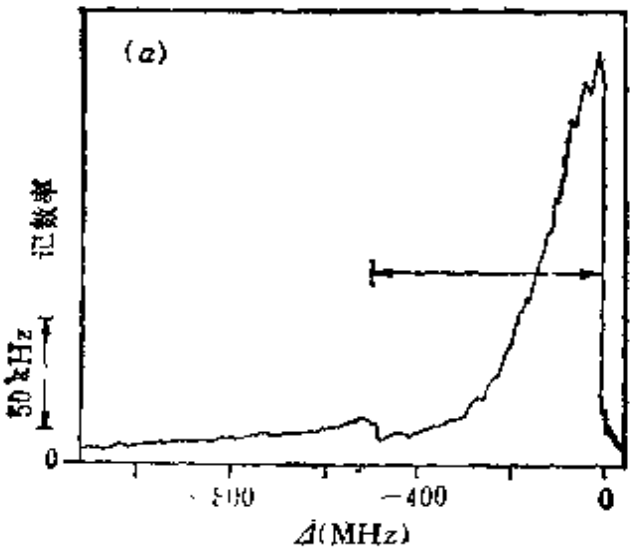


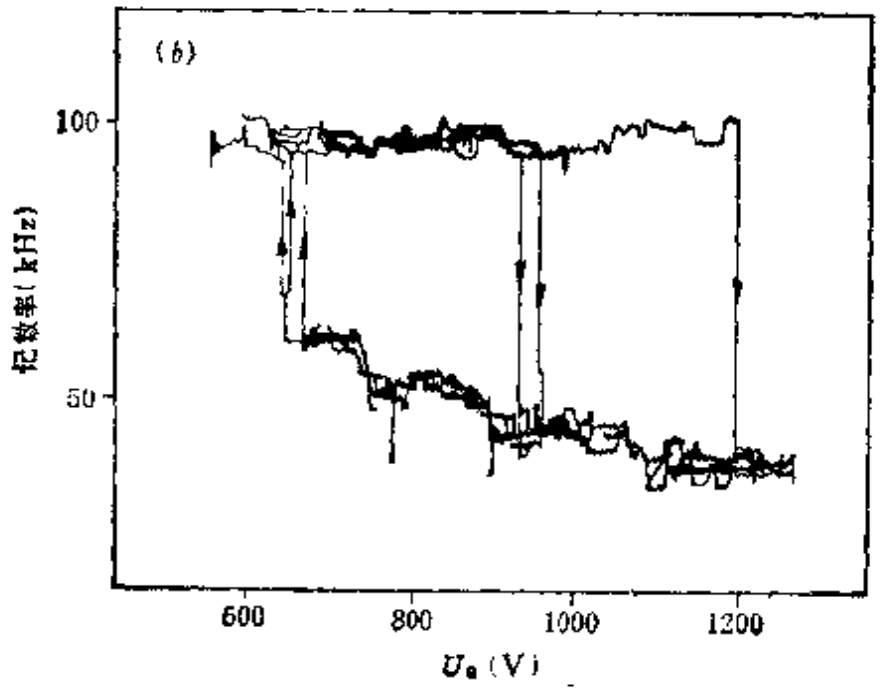
图 5.3.4 两离子晶体在非轴向激光冷却时发生的旋转

观察时间 3 分钟. 椭圆外缘的半轴分别为 24 和 17 μm. 在观察的终了时，晶体“爆炸”，一个离子离开陷阱，另一个塌缩到陷阱中心

我们已经知道，束缚于离子阱中的离子可以表现出云相和晶相两种不同的状态. 相变的实验证据可以用频率扫描时荧光强度的突然改变来标志[157]. 人们也可以用高灵敏度成象系统来对两相进行直接观察. 还可以在陷阱上附加射频电压研究振动激发模从而确认晶相的存在[158]. 陷阱中离子的行为基本上由三个参数来控制，即射频电压 U_0，激光去谐量 Δ(laser detuning)以及激光功率 P. 相变过程可以在两个参数保持常数，而连续改变第三个参数时出现，如图 5.3.5 所示[157]. 这里作一些简单解释. 图 5.3.5 (a)中分别固定射频电压振幅 $U_0=360$ V，紫外激光功率 $P_{UV}=$

500 μW, 荧光强度随激光去谐量 Δ 变化. 在 Δ 的某个值附近, 荧光信号出现阶跃,表明有序结构的出现. 图 5.3.5(b)是让射频电压振幅 U_0 改变, 而把激光去谐量固定为 $\Delta=-120$ MHz, 随着 U_0 的增加, 射频加热效应明显, 出现从高荧光态(晶相)到低荧光态(云相)的转变. 图 5.3.5(c)是取 $\Delta=-400$ MHz, $U_0=460$ V, 而调节紫外激光功率. 当 $P_{UV}<154\,\mu$W 时, 激光冷却不足, 离子处于云相; 当 $154\,\mu\text{W}<P_{UV}<375\,\mu$W 时, 离子处在强散射态; 而在





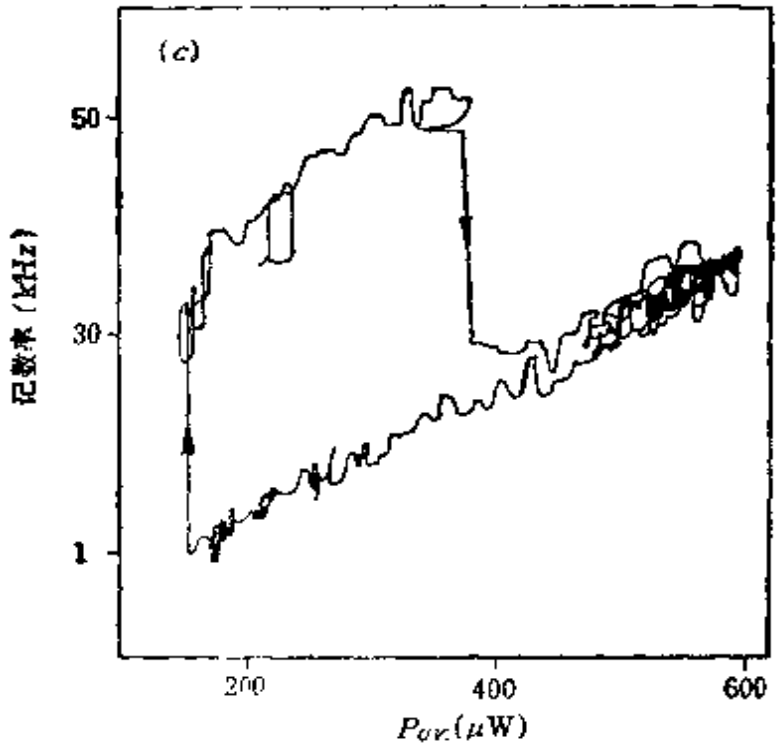


图 5.3.5 离子陷阱中 5 个离子相变与三个控制参数的关系

$P_{UV}>375\,\mu$W 时，离子回到低荧光的有序态. 相变随三个基本控制参数的变化过程中出现滞后现象，可以从图 5.3.5(*b*) 和 (*c*) 上看出. 这种滞后的来源在于激光冷却强烈地依赖于离子速度分布的细节. 另外，图 5.3.6 表示束缚于 Paul 阱里 2—4 个 Hg^+ 离子，由激光冷却而随着静态环电压 V_R 的不同形成规则列阵的过程[1587].

三维分子动力学计算可以定性获得目前实验上得到的所有基本特征，如离子云和离子晶体的尺寸，以及两个相之间的转变. 相变动力学过程的特征在实验和数值计算上是用记录特殊相变瞬态的时间分辨荧光强度来考察. 云相与晶相转变的时间尺度可以从分析荧光作为时间的函数而得. 当我们突然把射频电压振幅从 $U_0=800$ V (云相) 改变到 $U_0=750$ V (晶相) 时，动力学理论分析指出，经过大约 0.5ms 的暂态，荧光的典型值从云相变到晶相，如图 5.3.7. 作为对比，图 5.3.8 是实验上得到的相变的时间分辨关系. 注意暂态时间强烈地依赖于激光去谐量.

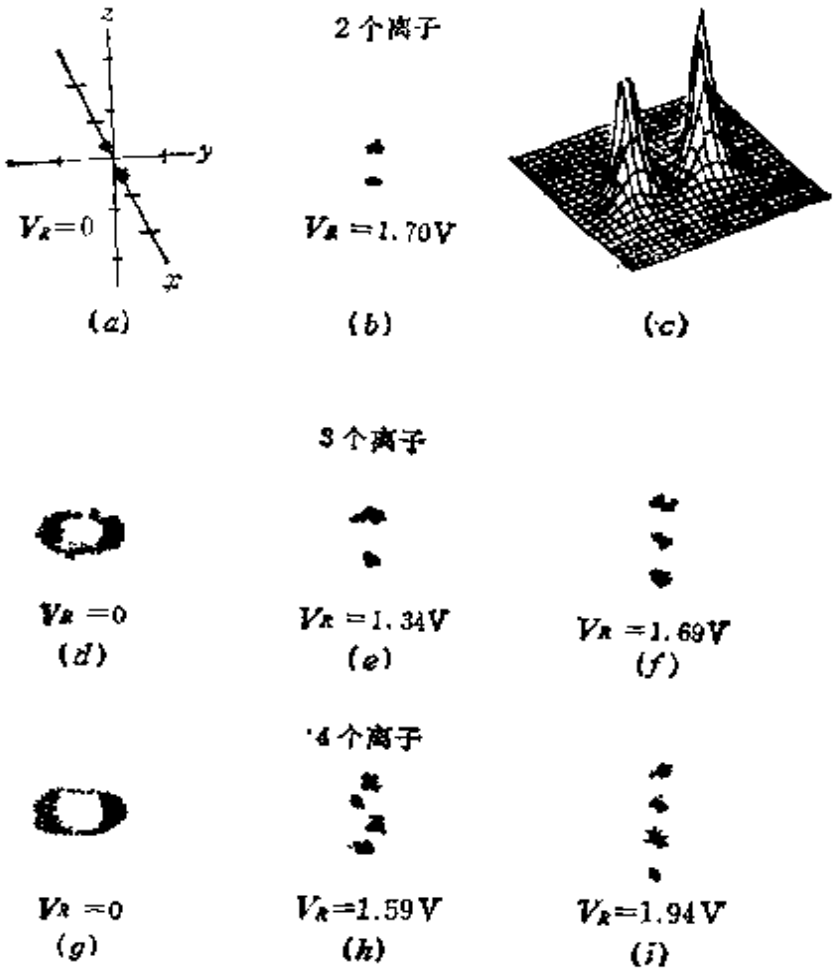


图 5.3.6 2、3 和 4 个均禁并激光冷却的 $^{171}Yb^+$ 离子在静态环电压变化时分别出现云相和晶相的图象

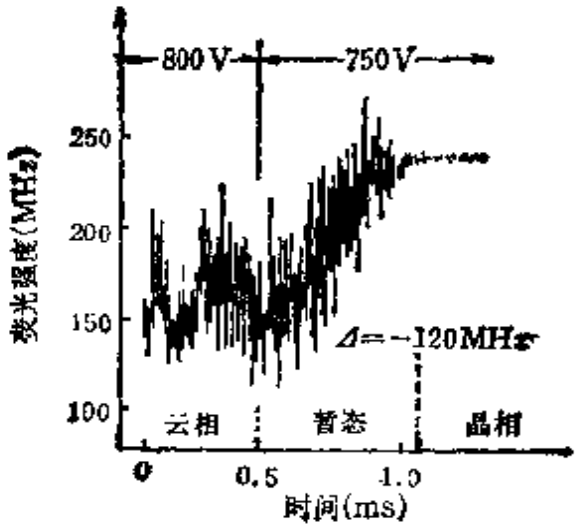


图 5.3.7 相变的时间分辨动力学的理论计算结果

5.3.5 离子系统的壳层模型

从图 5.3.5 至 5.3.8 所反映出来的小数目离子系统中存在云相、晶相以及相变的证据，在离子数为 2—100 个左右的情况都已得到证实[148]. 但是当陷阱中贮存的离子数增加，离子离开陷阱中心的平均距离就增加，来自振荡电场微振动的振幅也就增加. 这时拘禁场的能量就容易转移到离子上. 这种射频加热效应可以使得 Paul 阱中激光冷却离子的温度远高于单个离子时的情况. 这就给增加离子数目的研究带来困难.

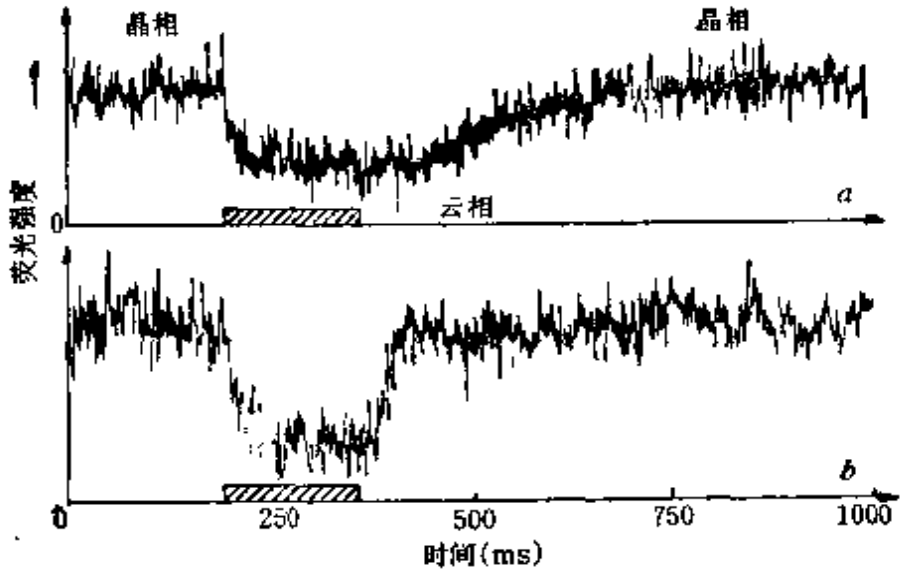


图 5.3.8 实验得到的三个离子相变的时间分辨动力学，这里 $V_0=0$, $P=300\,\mu W$. (a) $\Delta=-40$ MHz; (b) $\Delta=-80$ MHz. 射频电压 U_0 从 140 V(晶相)突然改变为 420 V (云相)并回到 140 V

在 Penning 阱里，离子是由静电场和静磁场来束缚，不发生射频加热问题，因而大数目粒子可望冷却到温度低于 10 mK. 实际上在 Penning 阱里，100—1000 个 Be^+ 离子已经显示出向晶相转变的可能性[159]，而且理论也已有所探讨[160].

在强耦合条件下，最近邻 Coulomb 势能大于离子平均热能，理论预言离子处在同心壳层上[161]，而实验上可以直接得到磁束

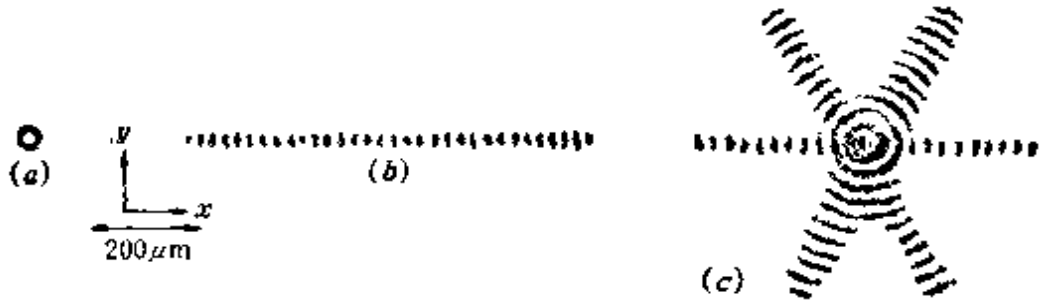


图 5.3.9 Penning 阱里离子系统的壳层结构图象

(*a*) 包含大约20 个离子的单壳层; (*b*) 包含大约15,000 个离子的 16 壳层; (*c*) 三个激光束的 // 壳层离子的荧光图象

缚离子系统空间相关的证据[162]. 在激光冷却 Be^+ 离子云时, Gilbert 等观察到从约为 20 个离子的单壳层直至 15,000 个离子而密度约为 $10^8\,cm^{-3}$ 的 16 壳层结构. 图 5.3.9 就是激光感应离子荧光的直接成象.

束缚于 Penning 阱里的离子云的静态热力学性质与单分量等离子体(OCP)相同. 一个 OCP 是由一群单种电荷粒子嵌在均匀反号电荷背景里而构成. 对 Penning 阱中的离子系统, 抑禁场起到背景电荷作用. 一个 OCP 的特征可以由 Coulomb 耦合常数

$$\Gamma = q^2/4\pi\varepsilon_0 a_S k_B T \tag{5.3.9}$$

标志, 它是由最近邻 Coulomb 互作用能除以粒子平均热能而得, 这里 q 是离子电荷, T 是温度. Wigner-Seitz 半径由 $4\pi a_S^3 n_0/3=1$ 定义, n_0 就是平均粒子密度. 这样背景电荷密度就是 $-qn_0$. 对于有限数目的离子, 边界条件对等离子体的状态有显著影响. 在球陷阱势条件下的模拟预言了离子云分离为同心球形壳层. 至于相变, 并不陡峭. 系统从具有短程序和各向同性扩散的液态转变到只在壳

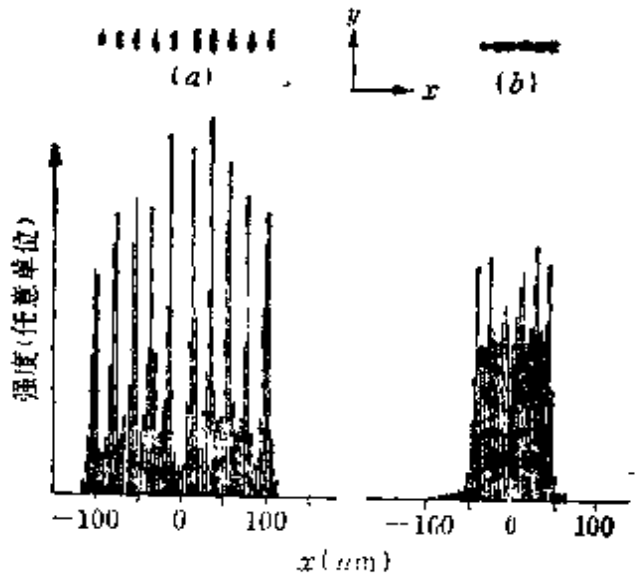


图 5.3.10 两个不同 Γ 值的壳层结构

(*a*) $\Gamma\approx180$; (*b*) $\Gamma\approx50$

层内自由扩散，而壳层间不扩散(即同壳层是液态，径向是固态)，最终转变到都是固态的球形结构，而且在外壳层上形成畸变二维六角点阵[161]. 如果边界条件改变为非球形的，那么球形壳层用扁球壳层来近似代替，结论大致也相同. 这里讨论的陷阱势与壳层结构的关系与 5.2 节中团簇的情况有相似之处.

耦合常数 Γ 对于相变有明显影响. 对于包含 100 个左右离子的离子云在两个不同耦合常数时的壳层结构示于图 5.3.10. 在 $\Gamma=180$ 的高耦合情况，壳层结构比较明确；而 $\Gamma=50$ 的低耦情况就比较含糊. 实验上正是证实了离子之间的强耦合，并通过同心壳层的形成证明了液态行为和固态行为的存在.

5.3.6 类相变与混沌

根据上面的讨论，我们可以想象，离子陷阱里贮存的粒子有序化研究不但对于光谱学，而且对于团簇形成、Wigner 晶格和强耦合等离子体等课题都是有借鉴意义的. 在凝聚态物理学中相变是系统处于热力学极限(粒子数为无限大)时的行为，而这里所讨论的离子阱中Coulomb团簇的粒子数很少，与热力学极限相距甚远，为什么也会发生类似于相变的行为呢？可能会有疑问. 1988 年，Hoffnagle 等提出的见解有利于澄清这一问题[163]，他们认为这里发生的实际上是有序-混沌的转变. 根据他们的观点，统辖离子系统的方程是决定论的，而不是随机的，因为运动方程包含着射频驱动项、耗散项以及 Coulomb 项，这里非线性耦合将导致混沌. 可以证明，束缚于陷阱中的粒子的复杂运动具有奇怪吸引子的特征. 具有两个频率的有序态或准周期态，在一个控制参数的临界值处由于引入第三个频率而出现分岔，并导致混沌. 这种从有序到混沌的转变过程中，将发生锁频 (frequency locking) 和滞后现象. 当然离子阱系统的非线性现象还有待进一步研究. 而实际上，凝聚态物理学中存在着十分丰富的非线性现象，需要我们去探讨与分析(见第六章).

参 考 文 献

[1] S. Washburn and R. A. Webb, *Adv Phys.* **35**(1986) 375.

[2] Y. Imry, in Direction in Condensed Matter Physics (eds. G. Grinstein and G. Mazenko), *World* Scientific, Singapore (1986).

[3] 参阅 *IBM J. Res. Dev.* **32**, No. 3(1988).

[4] S. Kobayashi, *ASPAP News* **4**(1989) **10.**

[5] M. J. Kelly and C. Weisbuch (eds.), **The Physics and Fabrication of Microstructures**, Springer-Verlag, Berlin (1988).

[6] H. Heinrich, G. Bauer and F. Kuchar (eds.), **Physics and Technology of Submicron Structures**, Springer-Verlag, Berlin (1988).

[7] 参阅 *IBM J. Res. Dev.* **32**, No. 4 (1988).

[8] F. Sols et al., *Appl. Phys. Lett.* **54**(1989) 350.

[9] S. Datta and M. J. McLennan, *Rep. Prog. Phys.* **53** (1990) 1003.

[10] R. B. Dingle, *Proc. Soc. A* **212** (1952) 47.

[11] Y. Aharonov and D. Bohm, *Phys. Rev.* **115**(1959) **485.**

[12] R. G. Chambers, *Phys. Rev. Lett.* **5**(1960) 3.

[13] A. Tonomura, *Phys. Rev. Lett.* **48**(1982) 1443.

[14] N. Byers and C. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **7**(1961) **46.**

[15] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**(1957) 223.

[16] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**(1985) **287.**

[17] M. Buttiker et al. *Phys. Lett.* A **96**(1983) 365.

[18] R. A. Webb et al., *Phys Rev. Lett.* **54**(1985) 2696.

[19] S. Washburn et al., *Phys Rev.* B**32** (1985) 4789.

[20] V. Chandrasekhar et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985) 1610.

[21] S. Datta et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985) 2344.

[22] B. L. Altshuler, A. G. Aronov and B. Z. Spivak, *JETP Lett.* **33**(1981) **94.**

[23] G. Bergmann, *Phys. Rep.* **107**(1984) 1.

[24] D. Yu Sharvin and Yu. V. Sharvin, *JETP Lett.* **34**(1981) 272.

[25] Yu. V. Sharvin, *Physica* **B 126**(1984) 288.

[26] B. Pannetier, et. al., *Phys. Rev. Lett.* **53**(1985) 718.

[27] G. J. Dolan et al., *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986) 1493.

[28] J. P. Carini et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**(1984) 102.

[29] A. D. Stone and Y. Imry, *Phys. Rev. Lett.***56** (1986) **189.**

[30] C. P. Umbach et al. *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 386.

[31] P. A. Lee et al., *Phys. Rev.* **B35** (1987) 1039.

[32] A. D. Stone et al., *Phys.Rev. Lett.* **54**(1985) 2692.

[33] S. B. Kaplan, *Phys. Rev.* B**38** (1988) 7558.
[34] S. Feng and P. A. Lee, *Science* **251** (1991) 633.
[35] N. Giordano and E. R. Schuler, *Phys. Rev.* B**41** (1990) 11822.
[36] P. G. N. de Vegvar et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2380.
[37] T. Geisel et al., *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990) 1581.
[38] R. A. Jalabert et al., *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 3442.
[39] R. A. Webb et al., *Phys. Rev.* B**37** (1988) 8455.
[40] C. P. Umbach et al., *Appl Phys. Lett.* **50**(1987) 1289.
[41] H. Hauke, *Phys. Rev.* B**41** (1990) 12454.
[42] R. Landauer, *Phil Mag.* **21**(1970) 863.
[43] R. Landauer, *Z. Phys.* B**68** (1987) 217.
[44] S. Bandyopadhyay, *Phys. Rev.* B**42** (1990) 5100.
[45] Y. Gefen et al., *Phys. Rev. Lett.* **52**(1984) 129.
[46] M. Buttiker et al., *Phys Rev.* B**31** (1985)6207.
[47] S. Iida et al., *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 583.
[48] M. Buttiker and Y. Imry, *J. Phys.* C**18** (1985) L467.
[49] M. Buttiker, *Phys. Rev Lett.* **57**(1986) 1761.
[50] A. D. Benoit et al., *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 1765.
[51] B. J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2033.
[52] B. J. van Woes et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**(1988) 848.
[53] Y. Imry, *Europhys. Lett.* **1** (1986) 249.
[54] I. Kander et al., *Phys. Rev.* B**41** (1990) 12941.
[55] L. I. Glazman et al., *JETP Lett.* **48** (1988) 238; 591.
[56] A. A. M. Staring et al., *Phys. Rev.* B**41** (1990) 8461.
[57] Q. Jiang et al., *Phys, Lett.* A**152** (1991) 101.
[58] E. A. Montie et al., *Nature* **350** (1991) 594.
[59] H. F. Cheung et al., *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 587.
[60] L. P. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990) 2074.
[61] L. P. Levy, *Physica* B**169** (1991) 245.
[62] V. Ambegaokar and U. Eckern., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990) 381.
[63] A. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991) 80.
[64] F. von Oppen and E. K. Riedel, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991) 84.
[65] B. L. Altshuler et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991) 88.
[66] G. Montambaux et al., *Phys. Rev.* B**42** (1990) 7647.
[67] K. B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2794.
[68] D. Wohlleben et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 3191.
[69] D. Loss and P. Goldbart. *Phys. Rev.* B**43** (1991) 13762.
[70] E. N. Bogachek et al., *Phys. Rev.* B**42** (1990) 7614.
[71] M. Buttiker, *Phys. Rev.* B**38** (1988) 9375.

[72] B. J. van Wees et al., *Phys. Rev. Lett.* **62**(1989) 1181.
[73] T. Martin and S. Feng, *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990) 1971.
[74] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, in Electron-Electron Interactions in Disordered Systems(eds. A. L. Efros and M. Pollak) North-Holland, Amsterdam (1985).
[75] D. Loss et al., *Phys Rev Lett.* **65** (1990) 1655.
[76] B. J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990) 255.
[77] O. Millo et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990) 1494.
[78] T P. Martin, *Phys. Rep.* **95** (1983) 167.
[79] K. H. Bennemann and J. Koutecky (eds.), Proceedings of the Third International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters. *in Surf. Sci.* **156**(1985).
[80] S. Sugano et al., Microclusters, Springer-Verlag, Berlin (1987).
[81] P. Jene (ed.), The Physics and Chemistry of Small Clustors, Plenum Press, New York (1987).
[82] W. A. de Heer et al., *Solid State Phys.* **40**(1987) 93.
[83] 王广厚等,物理学进展 7(1987) 1.
[84] M. Manninen, in Condensed Matter Theories 3, eds. J. S. Arponen et al., Plenum Press, New York (1988).
[85] A. V. Eletskii and B. M. Smirnov, *Sov. Phys. USP.* **32** (1989) 763.
[86] M. L. Cohen and W. D. Knight, *Phys. Today* **43** No.12(1990) 42.
[87] S. Bjornholm, *Contemp. Phys.* **31** (1990) 309.
[88] W. D. Knight et al., *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 2141.
[89] D. Tomanek and M. A. Schluter, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1055.
[90] T. P. Martin, *Physica* B **127** (1984) 214.
[91] J. H. Futrell (ed.), Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry, John Wiley and Sons, New York (1986).
[92] A. L. Mackay, *Acta Cryst.* **15**(1962) 916.
[93] P. G. Lethbridge and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **91**(1989) 7685.
[94] J. Farges et al., *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 5067; **84**(1986) 3491.
[95] J. R. Heath et al., *J. Chem. Phys.* **83**(1985) 5520.
[96] S. Saito et al., *Phys. Rev.* B **33**(1986) 7036.
[97] S. C. O' Brien et al., *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 220.
[98] D. M. Cox et al., *J. Chem. Phys.* **88**(1988) 1588.
[99] H. W. Kroto et al., *Nature* **318**(1985) 162; **331**(1988) 328.
[100] W. Kratschmer et al., *Nature* **347** (1990) 354.
[101] W. Kratschmer et al., *Chem. Phys. Lett.* **170** (1990) 167.
[102] R. J. Wilson et al., *Nature* **348**(1990) 621.
[103] J. H. Weaver et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1741.

[104] A. F. Hebard et al., *Nature* **390**(1991) 600.
[105] M. J. Rosseinsky et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991) 2830.
[106] W. Ekardt, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1952; *Phys. Rev.* B **29**(1984)1558.
[107] M. Y. Chou et al., *Solid State Commun.* **52**(1984) 645.
[108] 李正中,固体理论,高等教育出版社,北京(1985).
[109] Y. Ishii et al., *Phys. Rev.* B **33**(1986) 5271.
[110] M. Manninen, *Solid State Commun.* **59**(1986) 281; *Phys. Rev* B **33**(1986) 4289.
[111] A. L. Fetter and J. D. Walecka, Quantum Theory of Many Particle Systems, Mc Graw-Hill, New York (1971)
[112] O. B. Christensen et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991) 2219.
[113] K. Clemenger, *Phys. Rev.* B **32**(1985) 1359
[114] B. K. Rao et al., *Phys. Rev.* B **32**(1985) 477; 2058.
[115] T. H. Upton, *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986) 3168.
[116] J. G. Gay and B.J. Berne. *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) **194.**
[117] B. K. Rao et al., *Phys. Rev. Lett* **58**(1987) 1188.
[118] S. N. Schauer et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990) 625.
[119] T. D. Klots et al., *J. Chem. Phys.* **92**(1990) 2110.
[120] G. H. Wang et al., *Phys. Rev.* B **37**(1988) 9093.
[121] S. N. Khanna and S. Linderoth, *Phys. Rev. Lett.* **67**(1991) **742.**
[122] H. Goblich et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990) 748.
[123] S. Bjornholm et al., *Phys Rev.* Lett.**65**(1990) 1627.
[124] H. Nishioka et al., *Phys.Rev.* B **42**(1990) 9377.
[125] D. S. Lewart et al., *Phys. Rev.* B **37**(1988) 4950
[126] M. Okumura et al., *J. Chem. Phys.* **88**(1988) 79.
[127] M. Manninen et al., *Phys. Rev.* B **33**(1986) 4289.
[128] M. J. Puska et al., *Phys. Rev.* B **31**(1985) 3486.
[129] K. Selby et al., *Phys. Rev.* B **40**(1989)5417.
[130] C. Yannouleas et al., *Phys. Rev. Lett.* **63**(1989) 255.
[131] W. A. Saunders et al., *Phys. Rev.* B **32**(1986) 366.
[132] T. Bergmann and T. P. *Martin, J. Chem. Phys.* **90** (1989) 2848.
[133] W. Ekardt, *Phys. Rev.* B **31**(1985) 6360; **32**(1985) 1961.
[134] W. Ekardt, and Z. Penzar, *Phys. Rev.* B **43**(1991) 1322.
[135] S. B. Dicenzo and G. K. Wertheim, *Comments Solid State Phys.* **11**(1985) 203.
[136] V. Murgai et al., *Phys. Rev.* B **33**(1986) 4345.
[137] W. Eberhardt et al., *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990) 780.
[138] O. Cheshnovsky et al , *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990) 1785.
[139] J. A. A. J. Perenboom et al., *Phys. Rev.* **78**(1981)173.

[140] R. Kubo et al., *Ann. Rev. Mater. Sci.* **14**(1984) 49.
[141] W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **58**(1986) 533.
[142] J. P. Bucher et al., *Phys. Rev.* B**42**(1990) 10858.
[143] R. Pool, *Science* **248**(1990) 1186.
[144] D. J. Wineland and W. M. *Itano*, *Phys. Today* **40** No. 6(1987) 34.
[145] W. D. phillps et al., *Science* **239**(1988) 877.
[146] W. Paul, *Rev. Mod. Phys.* **62**(1990) 531.
[147] W. Neuhauser et al., *Phys. Rev. Lett.* **41**(1978) **233**; *Phys. Rev.* A **22** (1980) 1137.
[148] R. Blumel et al., *Nature* **334**(1988) 309.
[149] F. Diedrich and H. Walther, *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987) 203.
[150] P. Knight and R. Thompson, *Nature* **334**(1988) 293.
[151] W. D. Phillips, *Phys. Today* **42** No.1(1989) S–13.
[152] S. Stenholm, *Rev. Mod. Phys.* **58**(1986) 699.
[153] R. F. Wuerker et al., *J. Appl. Phys.* **30**(1985) 342.
[154] S. Chu et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985) 48.
[155] S. Chu et al., *Phys. Rev. Lett.* **57**(1986) 314.
[156] E. L. Rabb, *Phys. Rev. Lett.* **59**(1987) 2631.
[157] F. Diedrich et al. *Phys. Rev. Lett.* **59**(1987) 2931.
[158] D. J. Wineland et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**(1987) 2935.
[159] J. J. Bollinger and D. J. Wineland, *Pnys. Rev. Lett.* **53**(1984) 348.
[160] J. Javanainen, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1798.
[161] D. H. E. Dubin and T. M. O' Neil, *Phys. Rev. Lett.* **60**(1988) 511.
[162] S. L. Gilbert et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**(1988) 2022.
[163] J. Hoffnagle et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**(1988) 255.

第 六 章

非线性现象

非线性科学涉及到自然科学甚至社会科学的各个领域[1]. 凝聚态物理学中也存在大量的非线性问题[2~4]. 因此, 非线性科学同时也包括非平衡过程中的一些重要概念, 如孤子、分岔、混沌、突变和自组织等正越来越为凝聚态物理学家所熟悉, 它们也逐步成为凝聚态物理学新范式的一部分. 限于篇幅, 这里选择魔梯、自组织临界性和流体中空时图样形成和演化进行论述, 最后简略地讨论湍流这一疑难问题作为结束.

6.1 魔 梯

魔梯现象与物理系统存在两个相互竞争的周期性有关. 而竞争周期性有两种不同类型: 一种与时间的两个周期性有关, 属于频率竞争; 另一种涉及到空间的两个周期性, 可以说是波矢竞争.

6.1.1 耦合阻尼振动

存在两个竞争频率的耗散动力系统经常出现一种称之为锁相(phase locking)、锁频(frequency locking)或者共振的现象[5,6]. 17 世纪荷兰物理学家 Huygens 已经注意到, 背对背挂在墙上从而发生耦合的两只钟接近于同步运动. 这是一种耦合阻尼振子. 另外, 受外周期力驱动的阻尼摆, 如图 6.1.1 所示被人推动的秋千, 也倾向锁定于公度运动之中. 耦合阻尼振子和驱动阻尼摆是等效的. 不存在阻尼和周期力时, 单摆有一个自然振动频率; 而周期力提供了一个外加驱动频率. 一般而言, 共振或者锁相出现于一个

振子的谐振频率 $P\omega_1$ 接近于另一个振子的某个频率 $Q\omega_2$. 改变某个参数，如摆长或者驱动频率等，系统可能进入两个频率之比是有理数的锁相状态，或者是无理数的非锁相状态. 弱耦合情况下，锁相区间比较窄，对大多数驱动频率，运动是准周期的，也就是非锁相的. 耦合增强时，锁相区间增加，而在耦合达到某个阈值之后，系统可能进入混沌状态. 这种通过两个竞争频率进入混沌的过程已在几个非线性耗散系统中被观察到[7]. 这是不同于倍周期分岔进入混沌[8]的另一条通向混沌的道路.

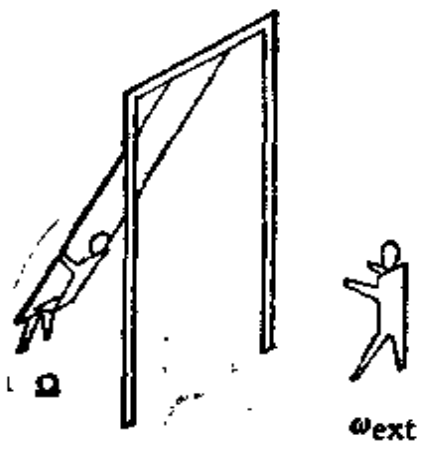


图 6.1.1 被人推动的秋千是一种包含两个竞争频率的锁相系统

值得注意的是，在耦合的某个临界值处，如果我们缓慢地改变驱动频率，单摆将逐次锁定于各个频率上，形成台阶的无穷序列.

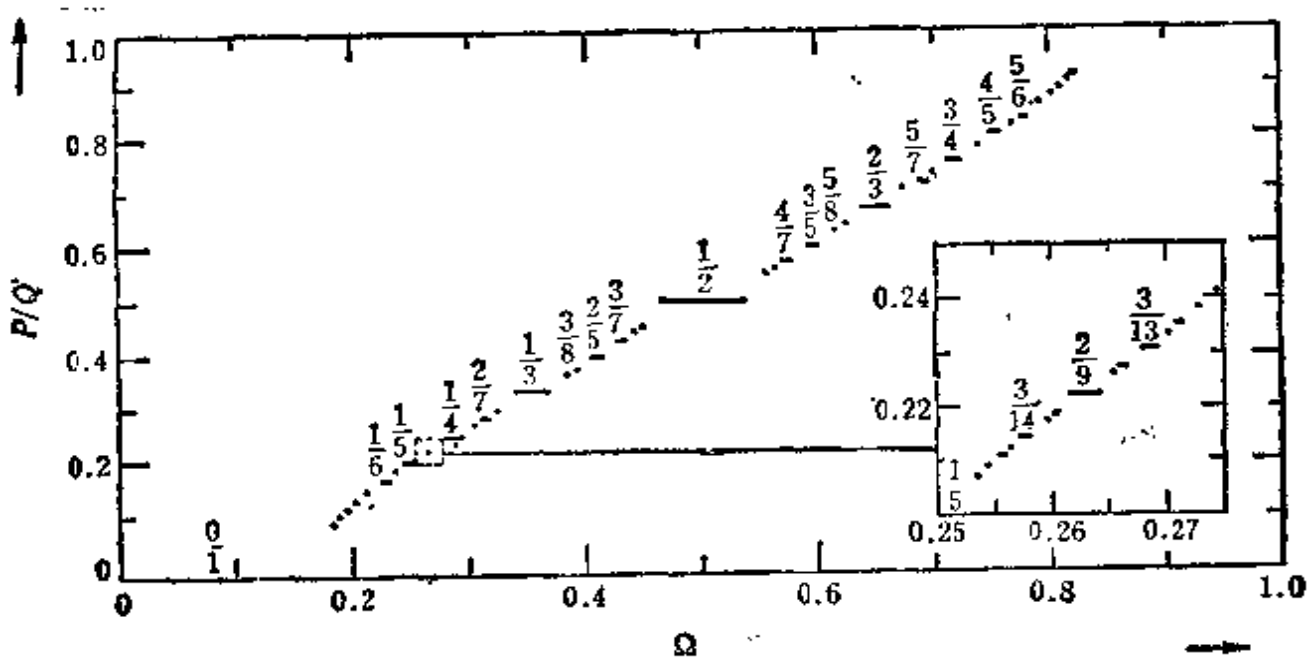


图 6.1.2 圆映象的完整魔梯

图上显示的是 $\Delta\Omega>0.0015$ 的周期解的稳定区间，小插图是放大一倍，显示出 $\Delta\Omega>0.00015$ 的区间

由于在两个有理数之间存在无穷多个有理数，所以在两个台阶之间也有无穷多个台阶. 这种奇特的行为具有一定的普遍性，反映了所谓魔梯(devils' staircase)现象，如图 6.1.2 所示. 如果把图上所示的曲线的一部分放大，所产生的曲线非常像原始的曲线，也就是具有 3.2 节所提到的缩放自相似性.

外周期力驱动的阻尼摆是非线性耗散动力系统的典型模型，其二阶微分方程为

$$\alpha\ddot{\theta}+\beta\dot{\theta}+\gamma\sin\theta=A+B\cos\omega t, \tag{6.1.1}$$

θ 是离开平衡位置的角变量或相位，α 是质量，β 是阻尼系数，γ 是重力场作用，A 是常数扭矩幅度，B 是外驱动力振幅. 这个方程貌似简单，却难以求得其解析解. 适当选择系数，相空间中的运动轨道可能是极限环，或者收缩至一个固定点. 我们感兴趣的是外驱动力存在，也就是 $B\neq 0$ 的状况. B 的大小对微分方程的解有明显影响. 随着 B 的变化，我们可能得到周期、准周期和混沌各种解. 这个外周期力驱动的阻尼摆的动力学行为实际上十分复杂. 它不仅依赖于参数选择，还与初始条件有关[8]. 尽管如此，Bak 及其合作者仍发展了一套简化的数学模型，来对锁相问题作出定量的研究.

6.1.2 一维圆映象

按照 Feigenbaum 利用一维分立映象来研究非线性问题的途径[9]，Bak 等人分析了一维圆映象问题[10,11,6]. 如果我们考虑单摆的时间 t 用分立变量 n 来代替，特别是可以用外周期力频率来规定一个时间序列 $t_n=2\pi n/\omega$，那么单摆在 $n+1$ 时刻的相位及其微商就是在 n 时刻的相位及其微商的函数，可以写作

$$(\theta_{n+1},\ \dot{\theta}_{n+1})=F(\theta_n,\ \dot{\theta}_n), \tag{6.1.2}$$

这里 θ_n 和 $\dot{\theta}_n$ 是相空间轨道的 Poincare 点. 函数 F 称之为二维 Poincare 映象. 我们也可采用另一形式，即用 n 和 $n-1$ 时刻的相位来表达 θ_{n+1}

$$\theta_{n+1}=h(\theta_n,\ \theta_{n-1}), \tag{6.1.3}$$

或者令 $r=\theta_n-\theta_{n-1}$，有

$$\theta_{n+1}=h'(\theta_n, r). \tag{6.1.4}$$

这种离散化的表述至此并没有简化问题. Bak 等考虑，由于阻尼这一耗散性质，可能使得相位的微商在经过多次迭代后也成为相位的函数，即 $\dot{\theta}_n=g(\theta_n)$，也就是 $\theta_n-\theta_{n-1}=g(\theta_n)$，即

$$\theta_{n+1}=h(\theta_n, g(\theta_n))=f(\theta_n). \tag{6.1.5}$$

于是二维映象 F 约化为一维映象 f. 这种映象称为圆映象，因为这里所关心的问题只映射在 $[0, 2\pi)$ 圆上的一个点到同圆上的其它点. 圆映象已经成为非线性动力系统研究的理论工具之一[8,12]. 其形式一般可写成

$$\theta_{n+1}=f(\theta_n)=\theta_n+\Omega+g(\theta_n),$$
$$g(\theta_n)=g(\theta_n+1), \tag{6.1.6}$$

注意这里相位 θ 已经归一化，故其范围已用 $[0, 1)$ 来代替 $[0, 2\pi)$.

为研究圆映象中的锁相，我们考虑映象 f 的迭代：θ, $f(\theta)$, $f^2(\theta)\cdots$，或者 θ_1, θ_2, θ_3, $\cdots$. 当锁相现象出现时，在式(6.1.6)的 Q 次迭代后，新的相位与初始值的差是 P，即

$$\theta_{n+Q}=\theta_n+P. \tag{6.1.7}$$

式(6.1.6)的特征可以由定义映象的绕数 W 方便地给出. 它相当于单位时间平均相位增加，其形式为

$$W=\lim_{n\to\infty}(f^n(\theta)-\theta)/n. \tag{6.1.8}$$

对应于式(6.1.7)的锁相映象，$W=P/Q$. 这就是说，在 W 等于有理数时出现锁模态. 我们可以认为，准周期态对应于绕数为无理数，而混沌态相当于绕数没有定义.

对于给定的参数值，我们不清楚这种维数约化是否实际发生，而只能利用对微分方程求数值解，或者从实验测量来获得证据. 数值计算证实，驱动阻尼摆的回归映象明显地约化到一维映象[11,12]. 其原因来自于利用圆映象讨论系统定性行为的普适性[13]. 基于普适性，我们相信从一个简单的正弦圆映象就可以获得一般特征，这时取

$$\theta_{n+1}=f(\theta_n)=\theta_n+\Omega-(K/2\pi)\sin 2\pi\theta_n, \qquad (6.1.9)$$

K 是量度非线性耦合强度的参量，而 Ω 是无外加扰动时系统的频率. K 和 Ω 成为研究这种简单正弦圆映象的两个重要参数. $K=0$ 时，十分明显，$W=\Omega$. 当 Ω 是有理数时，我们形式上有锁模态. 由于在 $[0, 1]$ 之间的有理数的测度为零，故在 $K=0$ 时，几乎所有的映象是准周期的. 当 K 增加，W 为有理数的 Ω 值的集合的测度增加，直至 $K=1$，属于准周期运动的 Ω 值的测度为零. 这时 W 为无理数的 Ω 值的全部变成 Cantor 集合.

6.1.3 锁模态的共振宽度

为示意地给出一个计算特定有理数 P/Q 的锁模态的共振宽度 $\Delta\Omega(P/Q)$，我们可以看简单的情况 $\Delta\Omega(0/1)$. 这里共振相应于映象中的固定点. 我们用 $\Omega=\Omega^*$ 来标出区间的端点，相应地 $\theta=\theta^*$. 决定 θ^* 和 Ω^* 的方程是求固定点的方程以及边缘稳定性的方程，它们是

$$f(\theta)=\theta^*=\theta^*+\Omega^*-\frac{K}{2\pi}\sin 2\pi\theta^*, \qquad (6.1.10)$$

$$\frac{\mathrm{d}f(\theta)}{\mathrm{d}\theta}=1=1-K\cos 2\pi\theta^*. \qquad (6.1.11)$$

从上面两个方程，可得

$$\theta^*=\pm\frac{1}{4},\ \Omega^*=\pm K/2\pi.$$

于是在区间 $[0, 1)$ 里. 我们有 $\Delta\Omega(0/1)=[0, K/2\pi)$. 同样可以决定高阶共振宽度，我们要用方程组

$$f^Q(\theta)=\theta+P, \qquad (6.1.12)$$

$$\frac{\mathrm{d}f^Q(\theta)}{\mathrm{d}\theta}=1 \qquad (6.1.13)$$

来决定 (θ^*, Ω^*). 详细地求解要用二维 Newton 迭代方法[101]，结果示于图 6.1.3 和 6.1.4 中. 图 6.1.3 描述了锁模区间宽度对锁模态的标志——有理数 P/Q 的依赖关系的自相似性. 这些宽度是相对于 $K=1$ 的计算结果. 图 6.1.4 显示出随着 K 的增加，锁模

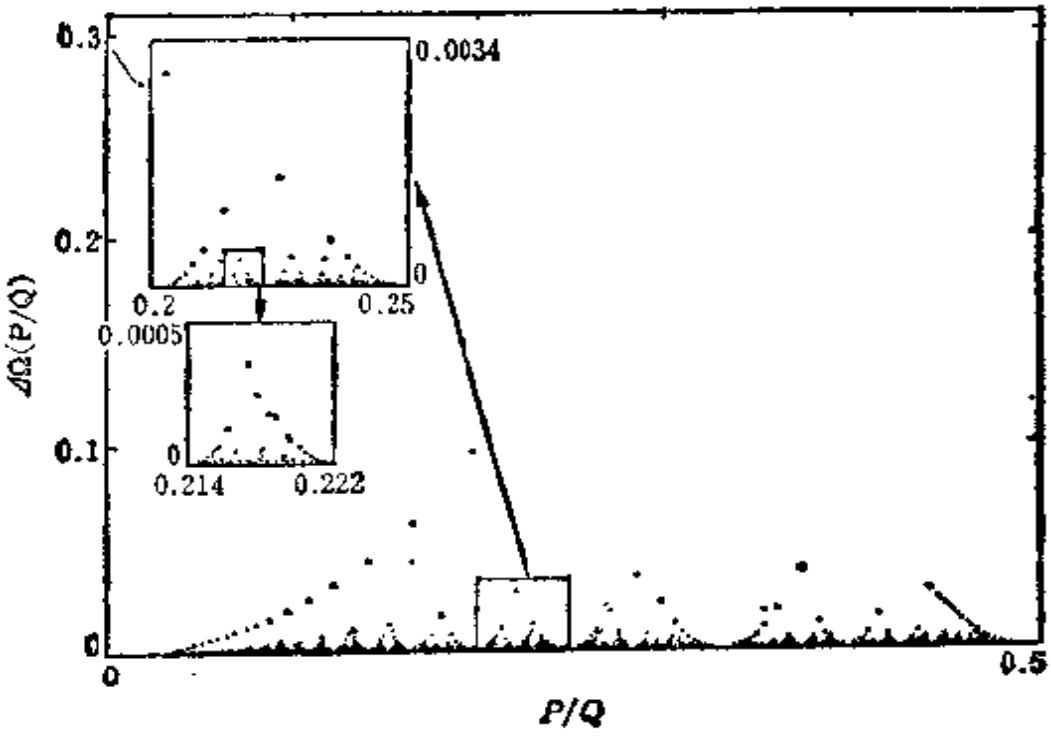


图 6.1.3 P/Q 锁模态的宽度 $\Delta\Omega(P/Q)$ 作为有理数 P/Q 的函数

态从 Ω 轴上的有理数展开为有限宽度的过程. 它代表圆映象的相图. 在 (Ω, K) 参数空间中, W 取有理数的区域称为 Arnold 舌 (tongues). 从图 6.1.4 的 K–Ω 相图上, 我们容易看出, 在 K 接近于零时, 所有的共振间隔非常小, 绕数为有理数的几率几乎为零, 而绕数为无理数的几率几乎为 1. 随着 K 的增加, 所有区间的宽度也都有增加. 但在 K 小于 1 时, 映象是严格单调的, 只有周期或者准周期绕数. 当 K 等于 1 时, 对 Ω 的任何值都存在共振, 见图 6.1.5.

最为有趣的结果是根据计算特殊绕数 P/Q 的稳定性宽度 $\Delta\Omega(P/Q)$ 所画出的绕数 W 作为 Ω 的函数关系, 也就是图 6.1.2 所示的魔梯结构. 为研究随着 K 的增加锁模的变化, 可以将各个台阶投影到 Ω 轴上, 来求台阶的积分宽度. 事实上随着 $K\to 1$, Ω 轴越来越填满, 最终布满整个 Ω 轴. 我们可以计算宽度大于某个给定尺度 r 的台阶的总宽度 $S(r)$, 这时台阶之间的间隙总和就是 $1-S(r)$. 定义间隙的平均数

$$N(r)=(1-S(r))/r, \tag{6.1.14}$$

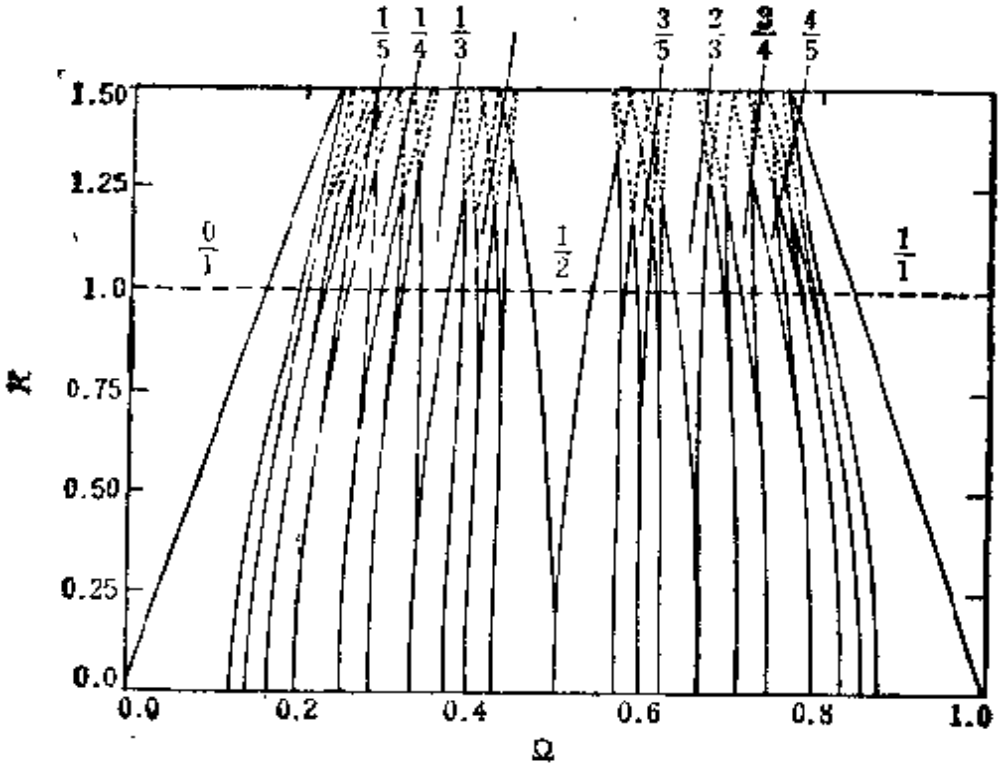


图 6.1.4 正弦圆映象的相图

点线标明了共振重叠

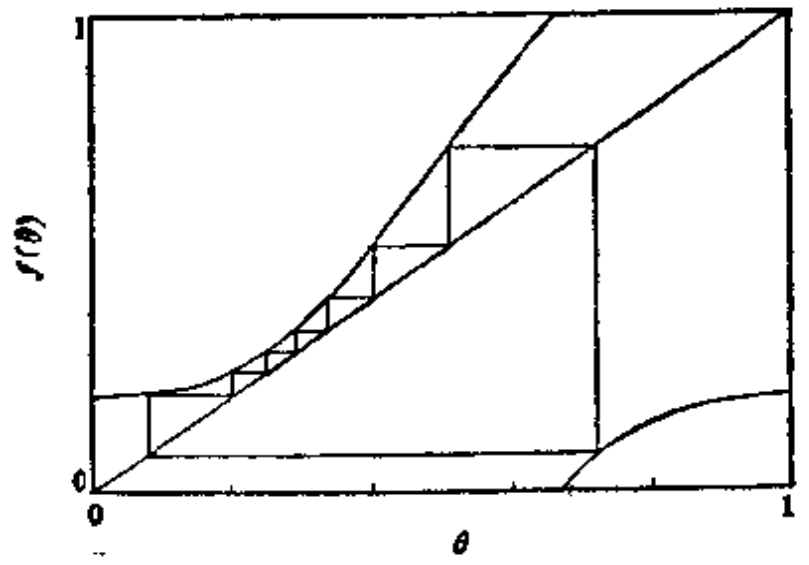


图 6.1.5 $K=1$ 时圆映象的迭代

理论分析认为，存在幂律关系

$$N(r)=(1/r)^D. \tag{6.1.15}$$

而数值计算发现，指数 D 约为 0.87. 这意味着台阶之间的间隙总和 $1-S(r)$ 在 r 趋于 0 时随 r^{1-D} 消失. 而台阶的总宽度 $S(r)\to 1$，就是说布满整个 Ω 轴. 这时我们说，魔梯是完整的. 指数 D 可以解释为 Cantor 集合的维数，Cantor 集合是 Ω 轴上锁模区间的补集.

$K=1$ 实际上定义了向混沌转变的临界线，而分维 D 是转变的一个特征指数. 在临界线之下，$K<1$，魔梯就不是完整的，共振区由准周期轨道分割. 而在临界线之上，$K>1$，台阶宽度继续增加，从而发生如图 6.1.4 所示的交叠. 向混沌的转变本质上就是来源于这种共振的交叠. 人们可以看到，共振之间的跳跃变得无规律可循，导致混沌运动. 大多数非线性系统受到外周期场扰动将可能表现出紧跟着魔梯之后，由于共振交叠而产生的向混沌的转变.

正如前面已经提到，重要的问题在于转变区临界行为是否普适，也就是对函数 f 的形式有没有依赖性. 从带有更复杂非线性项的一大类圆映象的研究表明，尽管细节上可能有所不同，但标度性质保持不变，维数 D 都是 0.870[10]. 由此人们猜测 $D\approx 0.87$ 是一个普适临界指数，普适行为可以在非常复杂系统的行为上反映出来.

6.1.4 魔梯现象的实例

凝聚态物理学中不乏由非线性导致的魔梯现象，例如微波场中电阻电容分路 Josephson结(RCSJ)，射频电场中滑移电荷密度波(CDW)，铌酸钡钠单晶上的电压振荡以及 Rayleigh–Benard 失稳等. 所以凝聚态物理学提供了多种实验来检验上述基于圆映象对耗散动力系统所作的理论分析结果.

微波场里的 RCSJ 和射频电场里的 CDW 可以用类似于驱动阻尼摆的微分方程来描述[11].

考虑超电流和正常电流以及微波场作用后，RCSJ 的动力学微分方程是

$$\frac{\hbar C}{2e}\ddot{\theta}+\frac{\hbar}{2eR}\dot{\theta}+I_0\sin\theta=A+B\cos\omega t, \qquad (6.1.16)$$

这里 θ 是结两端超导体的相位差，C 是电容，R 是电阻，A 和 B 分别代表穿过结的常值电流和微波电流振幅. 如果令 $\alpha=\hbar C/2e$, $\beta=\hbar/2eR$, γ 代表临界电流 I_0, 那么方程(6.1.16)和(6.1.1)是完全相同的. 正是这种动力学过程存在对应关系，使得 Josephson 结的实验结果出现如图 6.1.6 所示的魔梯结构[14]. 穿过结的电压是频率的直接测量，所以图 6.1.6 实际上表示了电流作为频率的函数. 采用模拟电路和模拟计算机研究电阻和电容分路 Josephson 结的 I–V 特性，在适当选择方程 (6.1.16) 中的参数后，两个小组[15,16]观察到在混沌起始处，分频谐波构成完整的魔梯，获得的分维分别为 0.91 和 0.87. 这是对圆映象理论分析的较早也较为成功的支持.

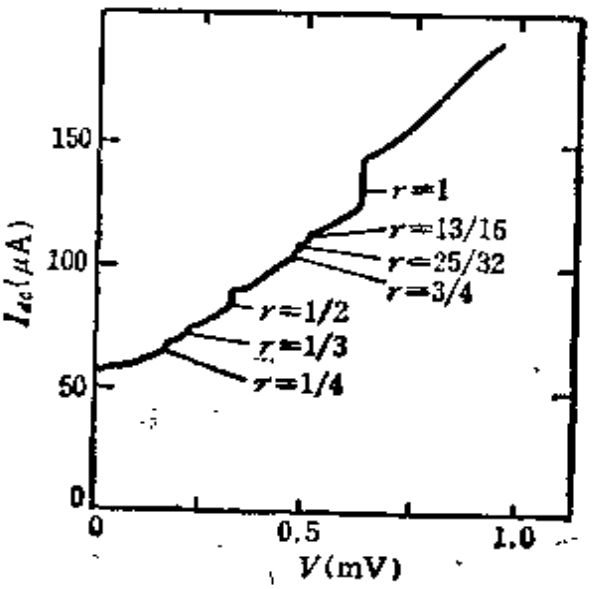


图 6.1.6　Nb–Nb Josephson 点结在 295 GHz 微波场和温度为 4.2 K 时的 I–V 特性曲线

在某些线性链状化合物如 $NbSe_3$, TaS_3 和 KCP 中观察到的反常导电性可以用 CDW 的输运来解释. 正如我们在 4.3 节中已经讨论过，在某个特征温度 T_p 以下，线性链将发生 Peierls 畸变，在一维 Fermi 面 $k=\pm k_F$ 处形成能隙. 而这些能隙将导致波矢为 $2k_F$ 的电荷密度波的出现[17]. 一般而言，在没有外场或外场很低时，电荷密度波受钉扎势束缚是不运动的. 在外加电场 E 超过某个阈值 E_T 时，电导是高度非线性的. 根据 CDW 脱钉(depinning)的隧道理论，其运动实际

上遵循与驱动阻尼摆相似的唯象方程[18,19]. 用 θ 代表滑移CDW相对于一个杂质钉扎势的位置，而参数 α、β 和 γ 分别代表有效质量、阻尼和周期势的唯象参数，A 是在其超过某个临界值后使 CDW 脱钉的直流电场，B 是振荡射频电场的振幅. 在这种一维 CDW 系统里，当 $B>B_T$ 后，出现魔梯结构. 这里存在描述 CDW 电流 I_{CDW} 的内禀基本频率 ω_{int} 以及外场频率 ω_{ext} 之间的竞争. Brown 等在 $NbSe_3$ I-V 的特性上观察到分频谐波台阶[20]. 台阶出现在对应于频率 $\omega_{int}=(P/Q)\omega_{ext}$ 的电流处，而魔梯结构的分维大约为 0.91 ± 0.03. 图 6.1.7 表示出实验得到的微分电阻与样品电压关系上对应锁频的共振峰.

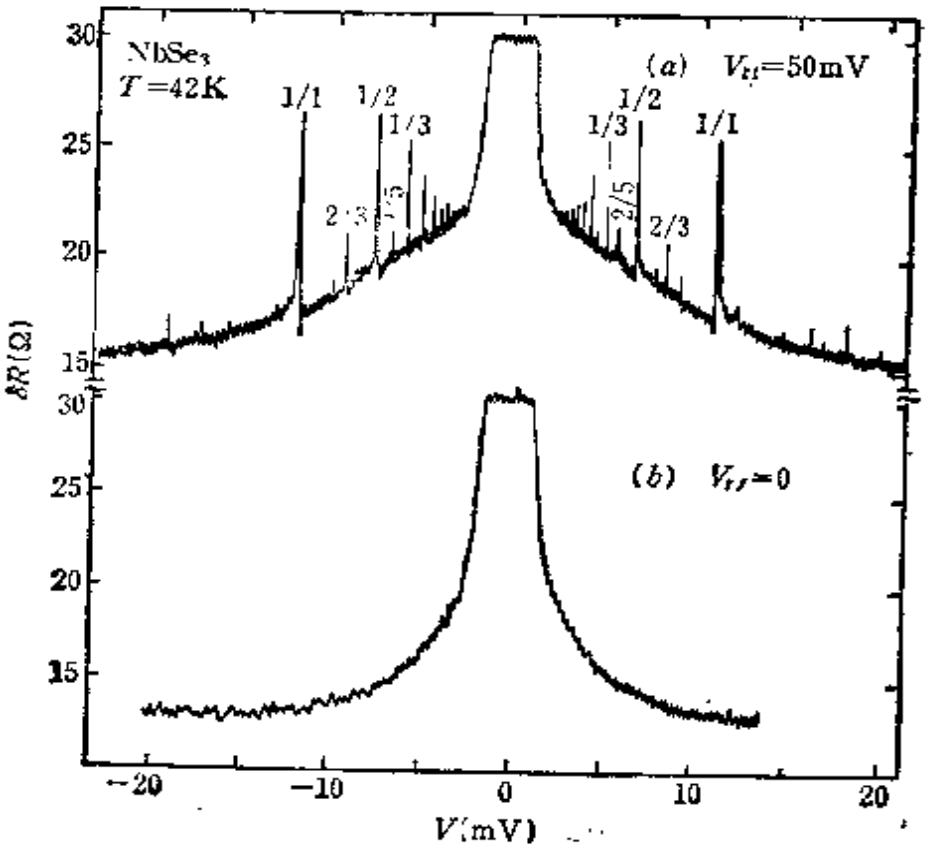


图 6.1.7 $NbSe_3$ 的微分电阻与样品电压关系的实验结果

(*a*) 外加 35 MHz 射频电压；(*b*) 没有外加射频电压. (*a*) 上的峰相应于 I-V 曲线上的台阶，已标明相应的分数 P/Q

在 4.3 节中，我们曾经提到自旋密度波(SDW)的动力学过程正引起人们重视. 由于 SDW 和 CDW 之间有一定的可类比性，

所以我们可以期望，SDW 的输运性质与 CDW 有相似之处，Kriza 等在$(TMTSF)_2AsF_6$有机超导材料上发现的滑移 SDW 和外加交变电流的耦合产生内禀的电压振荡，从而出现 Shapiro 干涉效应就是一个很好的例证[21].

在 RCSJ 和 CDW 这两个系统里，当非线性耦合 γ 和 B 较强时，锁相现象显示出平均(角)速度$\langle\dot{\theta}\rangle$锁定于外场频率的有理倍数之中的趋势[11]，即

$$\langle\dot{\theta}\rangle=(P/Q)\omega. \tag{6.1.17}$$

这相当于

$$\theta(t_0+QT)=\theta(t_0)+2\pi P. \tag{6.1.18}$$

对于 Josephson 结，电压 $V=\frac{\hbar}{2e}\dot{\theta}$，故$\langle\dot{\theta}\rangle$的锁定就是$\langle V\rangle$的锁定. 于是 I-V 特性曲线上出现台阶. 对 $P=1$，这些就是 Shapiro 台阶，而在这些台阶之间还可观察到许多分频谐波台阶 ($P>1$)，正如图 6.1.6 的实验结果. 但在 CDW 系统里，滑移 CDW 携载着与 $\dot{\theta}$ 成正比的平均电流 $I_{CDW}\sim\dot{\theta}$. 因此，$\langle\dot{\theta}\rangle$ 的锁定代表着由 CDW 所携载电流的锁定，对于 RCSJ 和 CDW 两个系统，电流和电压的作用刚好倒过来.

在铌酸钡钠($Ba_2NaNb_5O_{15}$)即 BSN 单晶上加上一个常数驱动电流，由于晶体内局域负电畴的运动而产生振荡电压，振荡电压决定一个内禀频率 f_0. 另外补充叠加一个交变电流来定义第二个频率 f_1，改变直流和交变电流强度进行的电导率测量表现了准周期道路到混沌的全局普适性质[22]. 系统的动力学行为证实一维圆映象描述的正确性. 在转变到混沌之前，系统反映出锁模. 锁模区间是明显的魔梯行为. 在小于 3% 的误差范围，至少观察到下列有理分数绕数 $W=1/5$, 2/9, 1/4, 2/7, 1/3, 3/8, 2/5, 3/7, 1/2, 4/7, 3/5, 5/8, 2/3, 3/4, 4/5, 5/6 和 1.

考虑在填满水银的槽上做的 Rayleigh-Benard 实验[23]. 对槽的下面进行加热，在对流出现的临界点，可以发现，有一个从振荡失稳到出现交变垂直涡旋的状态. 这种振荡周期定义了一个频

率$\omega_{01}^{(0)}$，第二个振荡来源于平行对流胞轴向所加的水平小磁场.穿过流体外加一个垂直交变电流层，将由 Lorentz 力在流体速度场中感应一个交变涡旋强度，这就得到第二个频率ω_{ext}. 由改变电流的振幅和频率，可以扫描非常宽的绕数和振幅范围，获得具有许多 Arnold 舌的相图，如图 6.1.8 所示.这类似于图 6.1.4 圆映象的结果. 在适当的实验条件下，可以观察到准周期态以及标志混沌的宽带噪声的出现，还可以确认临界曲线的存在，在临界线上寻求相应于两个无理绕数即黄金平均值$\sigma_G=(\sqrt{5}-1)/2$和白银平均值$\sigma_S=\sqrt{2}-1$附近锁模台阶的标度性质，可以决定分维 D，见图 6.1.8 中小插图. 所得结果分别是 0.86±3% 和 0.85±3%.

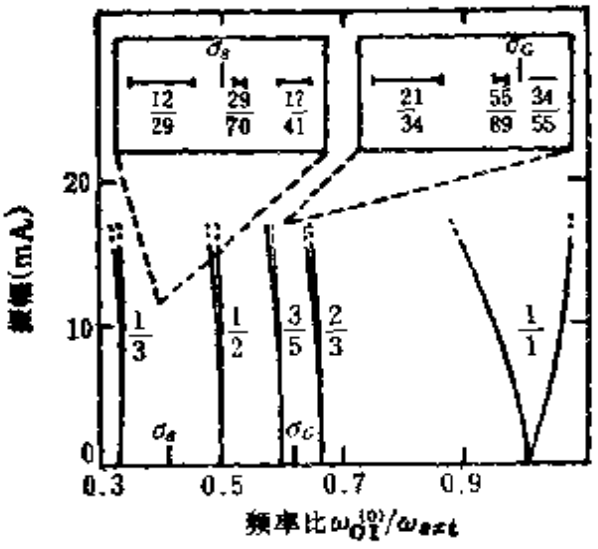


图 6.1.8 外脉冲振幅与振荡失稳频率$\omega_{01}^{(0)}$对外脉冲频率ω_{ext}比率关系的实验结果，反映出 Rayleigh-Benard 系统的锁模区.小插图分别表现靠近黄金平均值σ_G和白银平均值σ_S在临界线上的锁模态

除了上面提到的凝聚态物理学中的实验事实之外，动力系统的魔梯行为还在化学上的反应-扩散过程以及生物学的神经膜受迫振动上获得实验证实[11].

6.1.5 波矢竞争

具有竞争周期性的物理系统表现出特殊的性质. 前面已经讨论了竞争在时间的两个周期或者频率上进行的行为. 由于在连续性和平移变换特征上，时空存在着一定的对应性，故我们可以考虑在空间的两个周期或者波矢之间的竞争. 尽管两者处理的物理现

象可能完全不同，但两者依据的数学描述有相似性. 研究动力学系统时，为简化问题，通常先把动力学方程变换到分立Poincare映象；而在凝聚态物理学中所碰到属于空间分布的对象一般都定义在分立点阵上，因此对于波矢竞争的研究可以直接采用分立映象. 在两种情况下，非线性耦合都导致把两个周期锁定在一起.

在3.3节讨论准周期结构的能谱之前，我们已经简要地介绍了长周期超结构与非公度相的概念. 1938年Frenkel和Kontorova曾提出一个带有余弦势，但其周期不同于点阵周期的振子模型，成为人们研究晶格动力学中非线性问题的一个经典模型，它的一种变型就是Frank-van dor Merve模型[3,24]. 为了统一地理解在磁性结构、铁电结构和晶体结构的基本特征上，长周期性或者非公度性的行为，Bak及其合作者强调了两个非常简单的模型[5]. 它们都是基于Ising互作用的门旋或赝自旋模型[17]. 在某些参数值，自旋或赝自旋结构有其自己的周期，与基本点阵的周期性无关. 而在相互耦合加强后，所产生的结构总是和点阵周期具有公度性. 这就是说，点阵的周期起到动力系统里外加力周期同样的作用.

6.1.6 轴向最近邻-次近邻Ising模型

一个模型是具有竞争最近邻和次近邻互作用的简单Ising模型，称之为轴向最近邻-次近邻Ising模型，或简称为ANNNI模型[24,25]. ANNNI模型可能是统计物理学中表现从简单周期结构到长程公度或者非公度结构转变的最简单的模型. 它最早是Elliott在1961年为描述Er的调制磁性结构而首先引入的. 七十年代后期和八十年代初期，许多人对此进行了深入的研究. 这是一个各向异性三维模型. 其Hamilton量是

$$\mathscr{H}' = -\sum_{ij} J_{ij} \boldsymbol{s}_i \cdot \boldsymbol{s}_j, \tag{6.1.19}$$

自旋之间的互作用由图6.1.9(a)规定. 在每一层内，存在最近邻铁磁互作用 $J_1(>0)$，沿轴向也存在最近邻铁磁互作用 J_1，但还

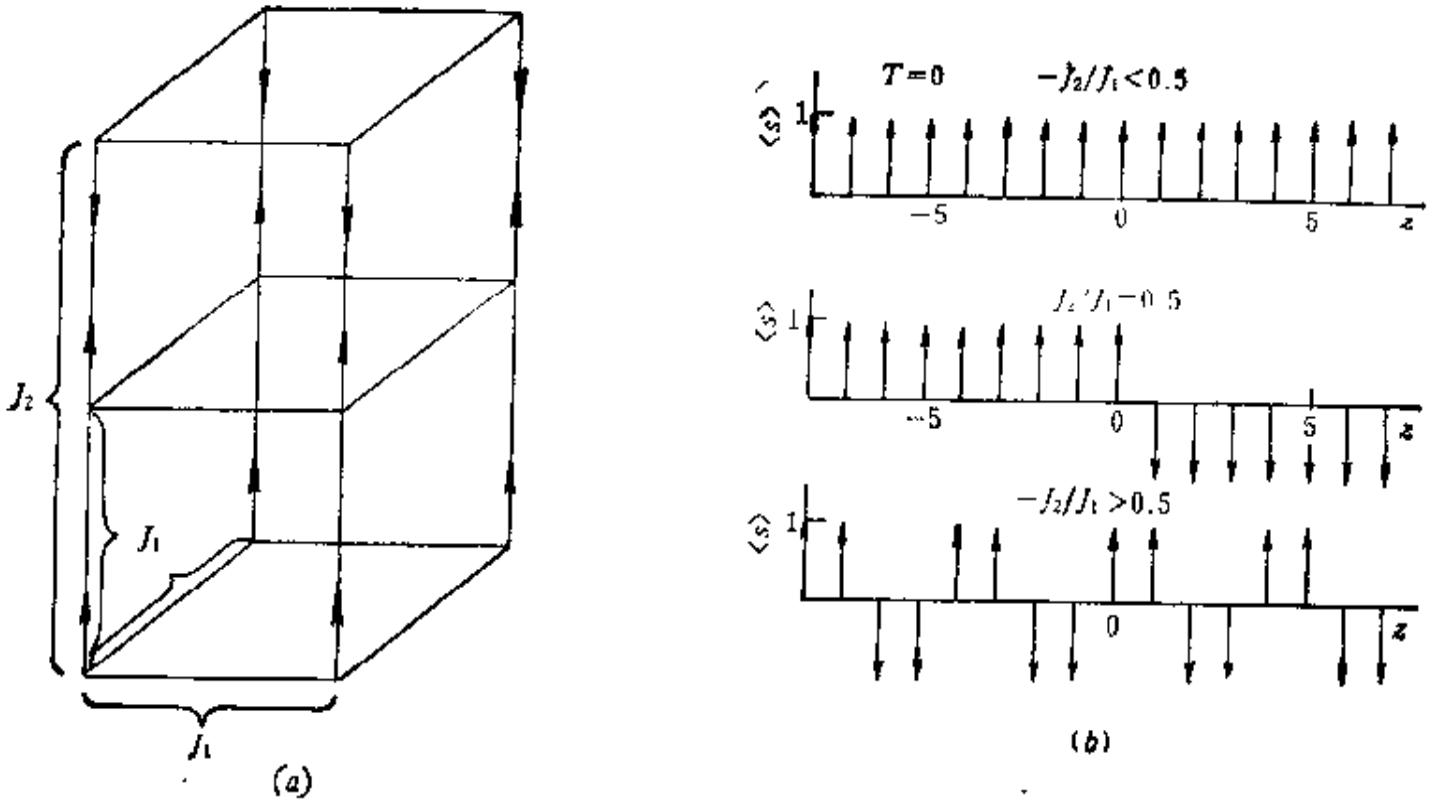


图 6.1.9 轴向最近邻-次近邻 Ising 模型的示意图

(*a*) 竞争互作用 J_1 和 J_2; (*b*) 零温下不同的 J_2/J_1 值时的基态构形

有反铁磁次近邻互作用 $J_2(<0)$. 平均场近似下 Hamilton 量简化为

$$\mathscr{H}_{MF}=-\sum_i H_i s_i+\frac{1}{2}\sum_i H_i\langle s_i\rangle, \tag{6.1.20}$$

其中$\langle s_i\rangle$是格点 i 处自旋的热平均，而有效场

$$H_i=2\sum_j J_{ij}\langle s_j\rangle \tag{6.1.21}$$

来自周围自旋的互作用. 如果我们知道 H_i，平均自旋可以由方程

$$\langle s_i\rangle=\tanh(H_i/k_BT) \tag{6.1.22}$$

求出. 问题就变成自洽求解式(6.1.21)和(6.1.22). 因为我们已经规定 J_{ij} 的取值为 J_1 和 J_2，所以这种自洽求解只要再补充一个 N 层后结构发生重复的条件后就可进行. 采用一个初始自旋构形来求得 H_i，再用它来计算新的自旋构形. 这样用迭代法来数值求解平均场方程. 每个自旋的平均自由能为

$$\begin{aligned}F(N,T)&=\frac{1}{N}\sum_{i=0}^{N-1}-k_BT\ln\mathrm{Tr}\exp\left[-\frac{\mathscr{H}_{MF}}{k_BT}\right]\\&=\frac{1}{N}\sum_{i=0}^{N-1}\left[-k_BT\ln\left(2\cos h\frac{H_i}{k_BT}\right)+\frac{1}{2}\langle s_i\rangle H_i\right].\end{aligned} \tag{6.1.23}$$

在每个温度，稳定的波矢或者周期性给出自由能极小，在计算过程中，J_2/J_1 是重要的参数. 容易获得系统的基态，如图 6.1.9(b) 所示，$-J_2/J_1<1/2$ 时，系统以结构上形成++++的铁磁序能量上有利，正号代表向上自旋层序列；当 $-J_2/J_1>1/2$ 时，系统形成++−−++−−的周期 4 或者波矢 1/4 的序能量上有利；当 $-J_1/J_2=1/2$ 时，基态是简并的，构成由垂直竞争互作用方向的壁分隔的正畴和负畴. 图 6.1.10 显示平均场数值计算求得的相图[24]. 这个相图的内容丰富多采. 在零温时，系统只有++++和++−−++−−相存在. 在有限温时，出现波矢在 0 和 1/4 之间的无穷多周期相，它们都从 $T=0$ 时的多相点分叉出来. 由于其形状特征，这个相图被称为魔花(devil's flower). 可以证明，靠近顺

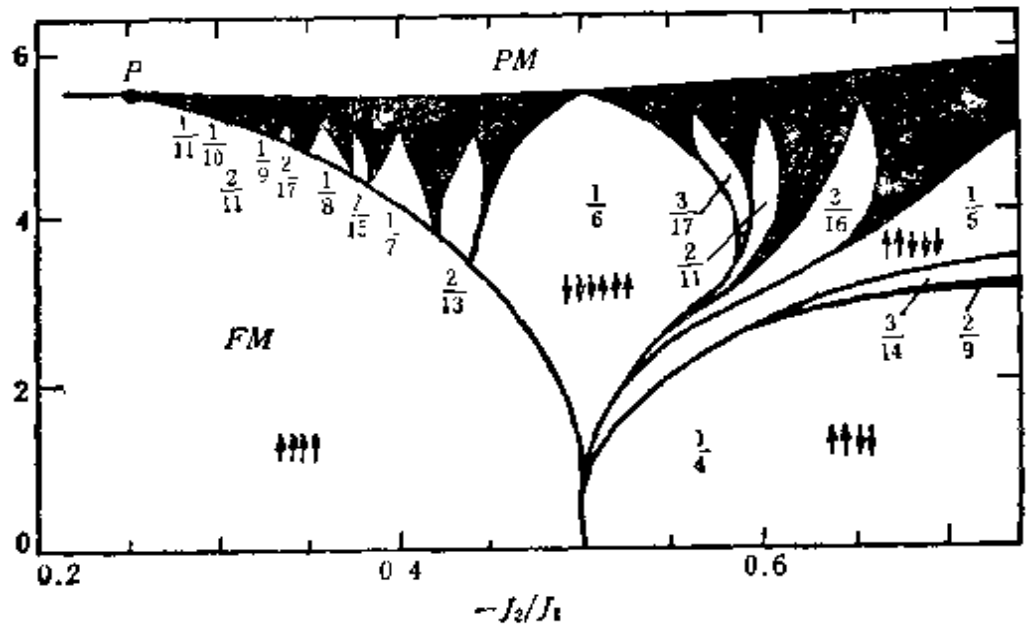


图 6.1.10 ANNNI模型的平均场相图

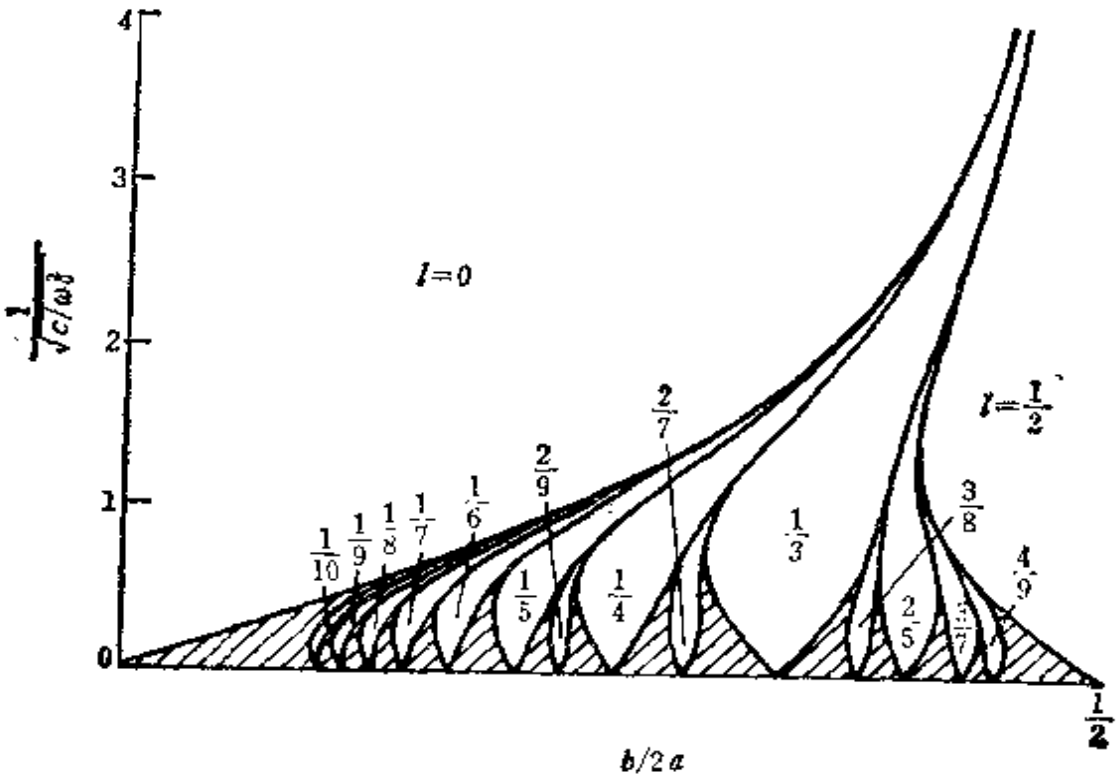


图 6.1.11 一个晶格振动可解模型的相图

磁相的转变线，所有可能的有理数都是稳定的，这对应于魔梯的存在。图 6.1.10 上魔花的白叶之间的暗区实际上还有更多的细叶，它们代表无限多高阶长程公度相，而在它们中每两个之间还存在非公度相。公度相的稳定性依赖于孤子，即畴壁。在公度相出现时，孤子形成规则点阵。图 6.1.11 是 Aubry 根据 Frank-van der Merve 模型计算晶格振动的相图[26]。可以注意到，物理上的不同问题由于非线性带来的相似性。

稀土磁性材料 CeSb 上可以观察到 7 个明显不同的公度相[27,28]。图 6.1.12 就是 CeSb 正弦调制结构的波矢-温度关系的实验结果。由于交换互作用和晶场互作用之间的竞争，金属 Ho 存在着复杂的磁结构，特别是磁矩沿着 c 轴旋转的螺旋结构。Gibbs 等用磁 X 射线衍射技术研究了金属 Ho 的自旋非公度特征，发现许多锁模行为[29]。Cowley 等又在沿 c 轴外加磁场情况下进行中子衍射研究，发现温度在 15 K 以下，随着磁场增加，金属 Ho 中产生一系列自旋倒转结构，其磁波矢 q 形成魔梯结构[30]。稀土元素 Er 的磁结构周期性作为温度的函数和 CeSb 有相似的关系[5]。ANNNI 模型在长周期超结构的研究上可能还有着更多的应用价值[31]，譬如 SiC 的多型性的形成[32]。

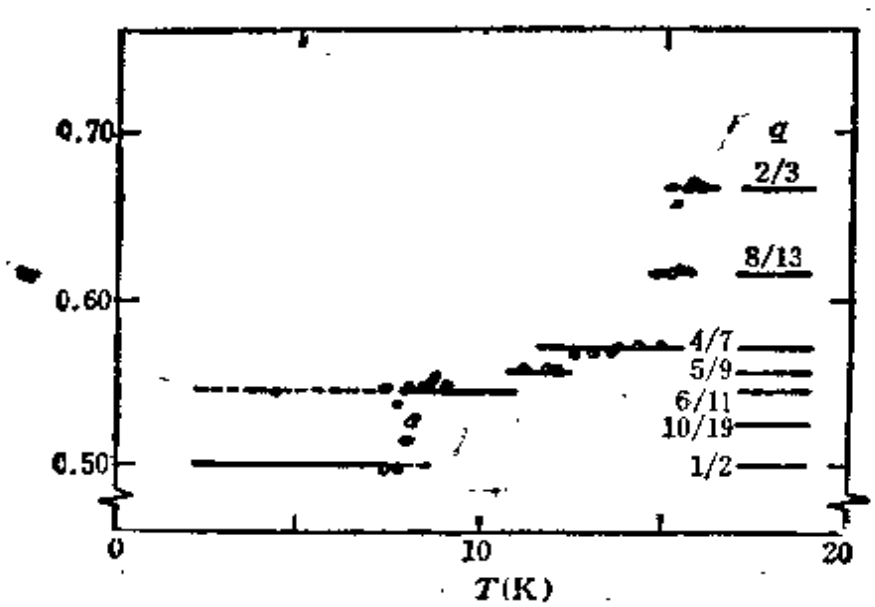


图 6.1.12 锑化铈 CeSb 正弦调制结构的波矢-温度关系

6.1.7 长程反铁磁一维 Ising 模型

另一个模型是处在外场 H 中具有长程反铁磁互作用的一维 Ising 模型[33,34]. 其 Hamilton 量为

$$\mathscr{H}=-\sum_i Hs_i+\sum_{ij}J(i-j)\left(s_i+\frac{1}{2}\right)\left(s_j+\frac{1}{2}\right), \tag{6.1.24}$$

这里磁场 H 在赝自旋场合可以代表背景作用，$s_i=\pm 1/2$ 规定了两个不同的结构或状态，$J(i-j)$规定两个自旋或赝自旋之间的互作用. Bak 和 Bruinsma 的理论分析假定了 $J(n)$ 总是正的. 也就是反铁磁相关，而且是 n 的凸函数，即满足

$$J(n+1)+J(n-1)-2J(n)>0. \tag{6.1.25}$$

当 $H<0$时，基态表现为所有自旋 $s_i=-1/2$，而当 $H>2\sum_i J(i)$ 时，基态是 $s_i=+1/2$，因为这时倒转一个自旋就要损耗能量. 需要详细研究的问题在于H位于两个极端情况之间的基态构形.

具体分析可分成两步. 第一步是对于向上自旋的给定比率 $q=N_+/N$，找出能量极小的构形. 结果是向上自旋应尽可能平缓地分布. 第 i 个向上自旋的位置由简单的公式

$$x_i=\mathrm{Int}(i/q) \tag{6.1.26}$$

给出，于是 $q=1/2$ 的结构是$-+-+-+\cdots$，而 $q=10/23$ 的结构就是$-+-+-+--+-+-+--+-+\cdots$. 这些结构相应于三元合金容易分别转换为 222 和 2223223223，而对 $TlAl_8$ 结构分别为 *hchc* 和 *hchchchhchchchhchchchhc*. 实验上发现的许多结构都可以用方程(6.1.26)来表达. 当向上自旋分量是无理数时，譬如等于黄金平均值$(\sqrt{5}-1)/2$，方程(6.1.26)实际给出了相当于 3.3 节讨论的一维准晶结构. 第二步是对具有向上自旋的有理分数 $q=P/Q$ 的构形稳定性进行计算，可以求得相对于外场 H 存在一个结构稳定性区间. 其宽度由

$$\Delta H(P/Q)=\sum_{k=1}^{\infty}kQ[J(kQ+1)+J(kQ-1)-2J(kQ)] \tag{6.1.27}$$

给出. 条件(6.1.25)保证对所有 P 和 Q, $\Delta H(P/Q)$ 总是正的. 注意这里的稳定性区间实际上只依赖于分母 Q. 对于所有的稳定性区间求和, 可以发现它们填满整个 H 轴, 所以魔梯是完整的, 由于 q 与平均自旋 $\langle s\rangle$ 存在关系, $\langle s\rangle = q-1/2$, 故由 q 与 H 标志的魔梯就是相图, 见图 6.1.13.

图 6.1.13 是取 $J(n)=1/n^2$ 而得的魔梯. 我们注意到最稳定的中间相是 $\langle s\rangle=0$ 即 $q=1/2$ 的反铁磁体, 其他相的重要性可以从缩放的自相似性来分析. 标度性质也是用 Cantor 集合的分维 D 来表达. 同样可取 $N(r)$ 是宽度大于给定尺度 r 的平均平台数, 于是式(6.1.15)在这里仍然有效. 如果我们选择 r 是具有分母 Q 的平台宽度 r_Q, 于是 $N(r_Q)$ 就是满足分母小于 Q 的有理数总数, 即 $N(r_Q)\sim Q^2$. 对于幂律互作用 $J(n)\sim n^{-\alpha}$, 方程(6.1.27)给出

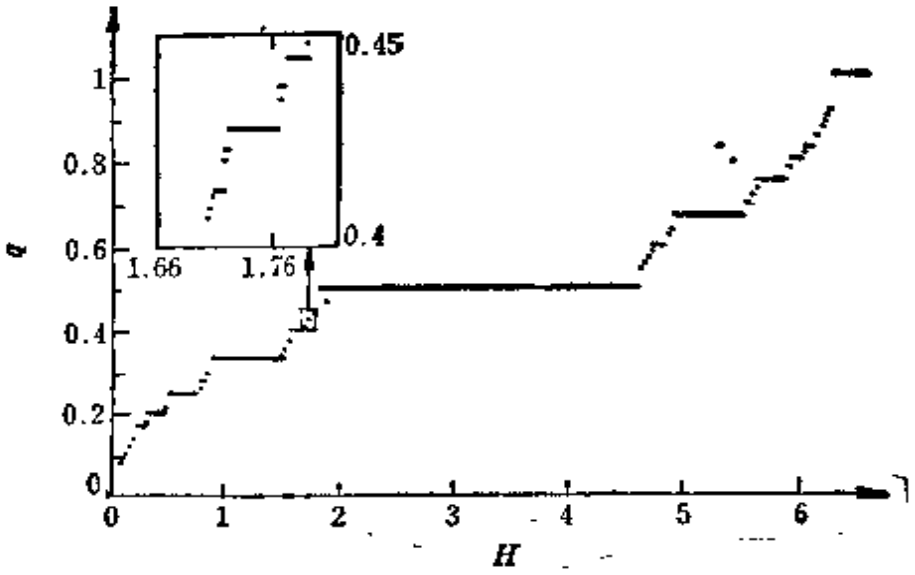


图 6.1.13　$J(n)=1/n^2$ 时一维 Ising 模型的完整魔梯

$$\Delta H(P/Q)\sim Q^{-\alpha-1}. \tag{6.1.28}$$

从上式可知, 观察 $q=P/Q$ 台阶需要的清晰尺度就是 $Q^{1+\alpha}$. 所以

$$D=\ln Q^2/\ln Q^{\alpha+1}=\frac{2}{\alpha+1}. \tag{6.1.29}$$

由于对互作用指数 α 的依赖性, 维数 D 不再是普适的. 也就是有

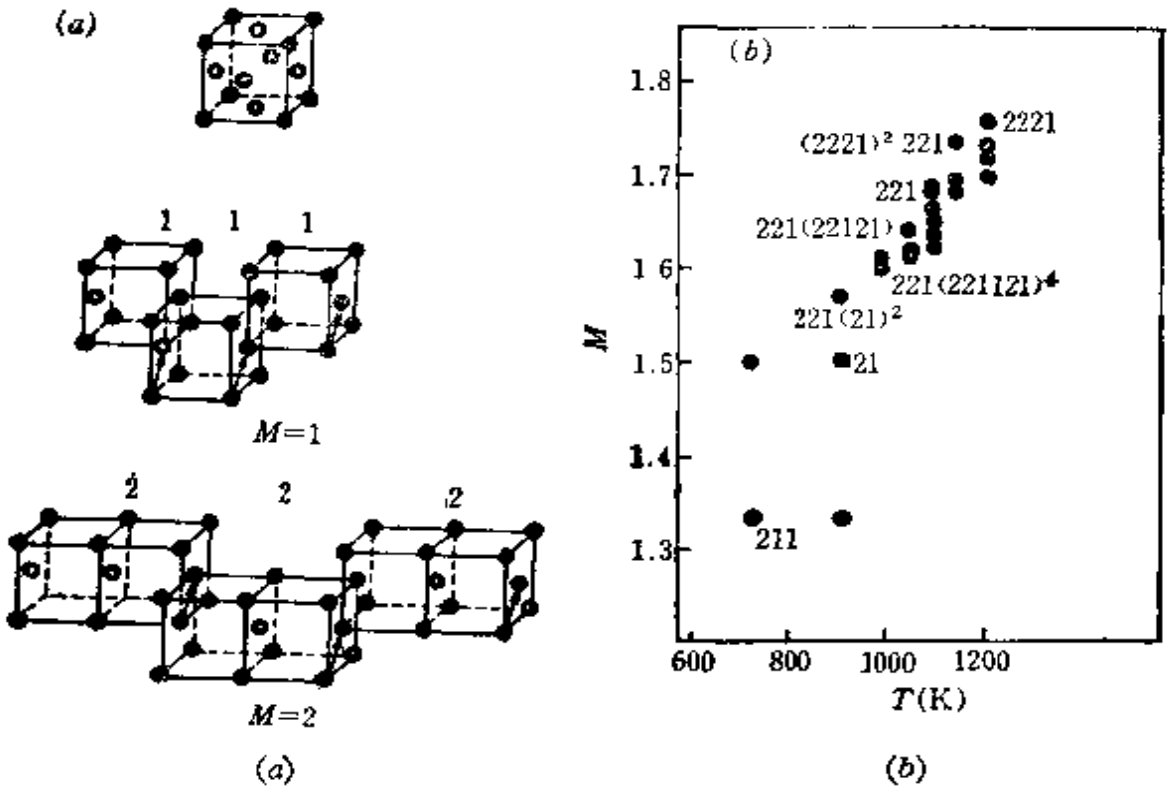
别于动力系统，我们不可能从理论的一般原则上来求得维数 D，当 $\alpha>1$ 时，分维在 0 与 1 之间. 分维 D 给出了在实验分辨率增加时可以看得见的新平台数量的信息. 当取 $\alpha=1.3$ 时，这里的分维与圆映象相同. 当然两者仍有细节上的差别，因为圆映象与 P 有关，而这里与 P 无关.

长程反铁磁互作用一维 Ising 模型可用于描述石墨插层化合物，混合堆垛有机电荷转移化合物、铁磁体和双极耦合反铁磁体等材料的性质. 这时往往先要规定膺自旋以及外场的意义，如对于有机电荷转移化合物里中性-离子性 (neutral-ionic) 转变，这里 H 代表电离能，J 代表离子层互作用；又如长程周期晶体结构 $Ti_{1+\alpha}Al_{3-\alpha}$，自旋向上态代表缺陷态，而自旋向下态代表非缺陷态，于是有效互作用 $J(i-j)$ 只是缺陷之间的互作用，背景场 H 是依赖于温度和组分的缺陷的化学势.

几个金属间化合物晶体 Ag_3Mg，$CuAu$，Cu_3Pt，Au_3Mn，Au_3Cd 和 Au_3Zn[34] 在一个方向形成特别长的周期，长程结构可以用形式为 XY_3 的建筑块进行堆垛来构成. 其中可能有层错，每个层错相当于移走一层 Y 原子. 如果采用层错来分类，图 6.1.14(a) 显示了层错之间距离为 1 的结构 1111…，层错之间距离为 2 的结构 2222…. 化合物的组成明显依赖于层错密度. 如果周期为 Q 的晶体结构在距离为 Q 单位长度内有 P 个层错，那么结构的平均周期性 M 可定义为 Q/P，图 6.1.14(b) 表现了化合物 $Ti_{1+\alpha}Al_{3-\alpha}$ 的 M 作为温度 T 的函数关系. 注意存在锁模特征的梯子式曲线形状，也就是 M 仅取台阶式的有理分数.

碱金属-石墨插层化合物的层结构也反映出来自空间周期性的竞争[35]. Bak 和 Jensen 曾指出外磁场中长程反铁磁互作用 Ising 模型在碱金属-石墨插层化合物研究上的应用. 而Bruinsma 和 Zangwill 发展了基于化合物中电子结构和弹性性质来表达互作用的一维 Ising 模型的微观理论，来精确描述急冷 Friauf-Laves 相三元合金的 hcp-fcc 转变[36].

我们知道，许多金属结晶为可以用密堆三角点阵平面规则堆



(a) (b)

图 6.1.14 XY_2 化合物长周期结构的构筑方式(a)和 $Ti_{1+x}Al_{3-x}$ 上平均周期性M和温度 T 的关系(b)

垛而成的结构. 每一层可以占据通常用 A、B 和 C 标记的三种位置之一，两种最简单的堆垛序列是 ABABAB…，和 ABCABC…，分别得到人们熟悉的六角密堆结构(hcp)和面心立方结构(fcc). 然而也有合金化合物具有介于 hcp 和 fcc 之间的晶体结构，形成不同的长周期结构，称之为多型性(polytypism). 一种方便的描述方法是采用字母 h 和 c 来标志每个平面. 其中 h 表示其最近邻是相同的堆垛(如 ABA 中的 B)，而 c 表示其最近邻是不同的堆垛(如 ABC 中的 B). 利用 Hamilton 量(6.1.24)来处理这个问题时，自旋 $-1/2$ 可以代表 h 堆垛，故向下自旋组成的链 hhh…代表六角密堆结构，自旋 $+1/2$ 可以代表 c 堆垛，故向上自旋组成的链 ccc…代表面心立方结构，$J(i-j)$只需表示 c 堆垛缺陷之间的互作用，而hcp–fcc 的结构转变可以通过在纯 hhh…结构中引入 c 层错来完成. 这种现象的详细实验研究已在急冷镁基 Friauf-Laves 相的三元合金上得到. Kumura 和 Kitano 在 1977 年的实验数据

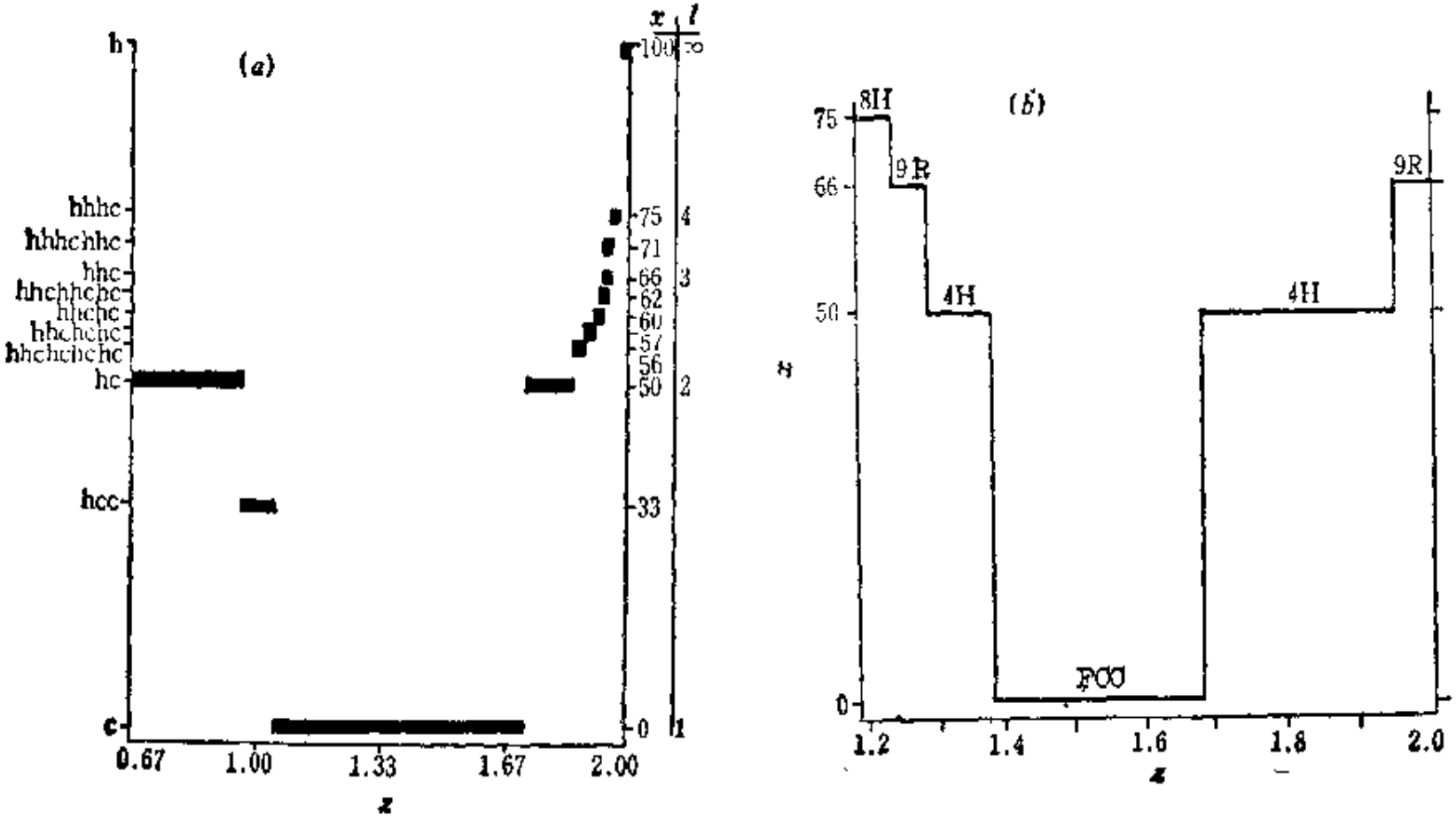


图 6.1.15 hcp-fcc 结构转变的实验结果(*a*)和理论分析(*b*)

可总结示于图 6.1.15(a)里. 纵轴表示晶体结构中 h 层的百分数 x, 横轴表示每个原子的平均价电子数 z.

hcp-fcc 转变的微观理论以电子浓度作为结构相变的控制因素. 在图 6.1.15(a)里, 当平均价电子数增加到 fcc 稳定性极限之上, 即靠近 $z=1.67$ 时, 自由电子 Fermi 波矢增加到 hcp 结构沿堆垛方向第二倒点阵矢量 G 的一半. 因此, 当 k_F 与 Brillouin 区边界重合时, 电子可以获得凝聚能转变到 hcp 结构. 如果考虑即使 k_F 没有达到这一点, 而畸变 hcp 结构的能量损失可用波矢 $k=G-2k_F$ 来调制点阵获得某些电子能量. 在最简单的情况下, 可以用间距为 $2\pi/k$ 的一定数量 c 层层错的插入来做到这一点. 情况类似于 $2k_F$ 电荷密度波的锁定转变. 理论计算表明, 在特定的构形下, 这种缺陷的引入使得总能量下降, 故 hcp 结构就是不稳定的. 由此而从数值计算得到图 6.6.15(b) 的相图, 它与图 6.1.15(a)定性一致, fcc、4H 和 9R 等的多型性已反映在理论结果里. 多型性的根本原因在于一级相变点附近的结构简并性, 短周期结构直接由 Fermi 面效应来稳定, 而长周期结构产生于点阵的弹性畸变. 两者的竞争可以得到如图 6.1.10 和图 6.1.11 的魔花状相图, 也就是相应于魔梯结构.

多型性结构相变的实验研究存在一定困难, 主要在于大尺度原子层滑移, 就像 hcp-fcc 转变中 ABAB$\cdots\rightarrow$ABCABC$\cdots$, 碰到高的能量势垒. Winokur 和 Clarke 用 X 光散射测量了碱金属-石墨插层化合物中 hcp-fcc 转变[371]. 由于碱金属-石墨插层化合物中原子具有高的迁移率, 转变具有可逆性, 这些给研究工作带来了方便. 从铯-双层石墨插层化合物的 X 射线强度测量上反映出, 特征峰随温度改变时, 明显存在 hcp(161.5K)和 fcc(157.0K)之间的转变.

最后需要指出的是, 在空间周期的竞争过程中, 一些物理系统如 Peierls 型的金属-绝缘体转变, 吸附原子单层, 自旋玻璃, 快离子导体以及磁性系统等的行为上, 也表现出向混沌态的转变, ANNNI 模型以及 Frenkel-Kontorova 模型都可以给于适当的

描述[24,38]. 另外，利用宏观的 G-L 理论来描述 AB_3 型材料中长周期超晶格的公度-非公度转变也是一个有效的途径[39].

6.2 自组织临界性

在 6.1 节里，我们分别单独地考察了在时间或在空间上展开的动力学行为. 时间和空间虽有对应性，但却是不相关联的. 除了上面提到的一些现象，广延耗散动力系统(extended dissipative dynamical systems)广泛地存在于物理学、生物学、地质学甚至社会科学的各个研究领域[40]，目前人们关于这些复杂系统的空时演化过程还所知甚少. 这里出现两个方面似乎独立但实际上可能相联系的重要现象，其普遍性需要找到统一的根本性的解释. 第一方面是表现为 $1/f$ 噪声或闪烁噪声(flicker noise)的时间效应. 这种 $1/f$ 噪声可以在系统的输运过程中普遍地被检测到，如通过电阻体的电流，沙漏中的沙流、尼罗河的流水、太阳黑子的活动、类星体的发光和货物交换的价格指数等. 这些系统里某个量的低频功率谱在不同的时间尺度上表现出幂律行为 $f^{-\beta}$. 这种广泛出现的 $1/f$ 噪声至少还没有一般的理论解释[41]. 第二方面是涉及具有分形特征的空间结构. 我们在 3.2 节中已经给出一些分形的实例，其尺度一般不太大. 从大尺度上看，那么山形，海岸线乃至宇宙的物质分布，它们都有标度不变的自相似性. 堪称非线性动力学最后难题的湍流看来是集上述两种效应于一身的复杂现象. 其显著特征是在几个数量级上存在时间和空间的相关.

6.2.1 SOC 的基本概念

作为控制大量广延耗散动力系统的普遍组织原则，Bak、汤超与 Wiesenfeld 提出了自组织临界性(self organized criticality，简称 SOC)的概念[42~45]. 在这个概念里，系统具有自然地演化到临界态，也就是失稳边缘状态的趋势，没有特征时间和特征长度. 平衡态统计力学中的合作临界现象是众所周知的，在相变点附近

出现空间自相似性，动力学响应函数具有 $1/f$ 幂律的特征，而临界点总是利用微调参数如温度来达到. 与这种平衡态临界现象不同，Bak 等建议的动力学临界态是自组织的，就是说不需要任何微调参数，不必详细规定初始条件，系统将被吸引到临界态. 下面我们将会看到，自组织临界性的概念提供了非线性动力学，自相似性和 $1/f$ 噪声的一种合乎情理的联系. 系统在自组织临界点的行为将由一组临界指数来表征.

为了表述 SOC 的基本概念，Bak 等采用沙堆作为模型. 沙堆的奇妙特征曾经引起 de Gennes 的注意. 他在谈到凝聚物质的物理学不同研究层次时，曾提出"回到沙堆中去"的想法[46]. 他指出：对凝聚态物质的兴趣转移得十分迅速. 某些五十年代的课题目前不再有那么多少人努力去研究. 然而对另一些课题的兴趣在日益增长，特别是那些关系到处于无序状态的体系. 人们不是在谈论着原子层次的无序(比如在玻璃中的无序状态)，就是在思考着更大得多层次中的目标. 而诸如在我看来似乎是统计力学的沙堆的问题，沙堆平衡时的倾角以及崩塌时的动力学，却无人问津. 近几年来我们必须劝说研究者们，一个沙堆与银河系或原子核同样可以作为漂亮的研究课题.

虽然 de Gennes 强调了沙堆的意义，但在 SOC 的研究兴起之前，并没有多少人对沙堆发生兴趣. 而 SOC 的研究，直接是从沙堆开始的. 如果我们进行粗略的观察和分析，那么沙堆可以看作一个带有局域互作用和广延空间自由度的耗散动力系统. 尽管已经选择了简单的情况，系统仍然相当复杂，一般具有许多亚稳态. 数值模拟不失为起步的好办法，特别是元胞自动机(cellular automaton)模型，已经提供了现成工具[47]. 当定义在空间点阵上的一个整型变量超过某个阈值时，从一个局域元胞发射一个信号到它的邻近元胞，这个元胞接受信号，而其整型变量发生改变，如此往复. 这个办法的潜在普遍性来自非常简单的非线性扩散动力学，不仅定性特征而且定量性质(如标度指数)上，可望得到较好的结果，特别是因为在临界点普适性往往发挥作用. 假定在水平

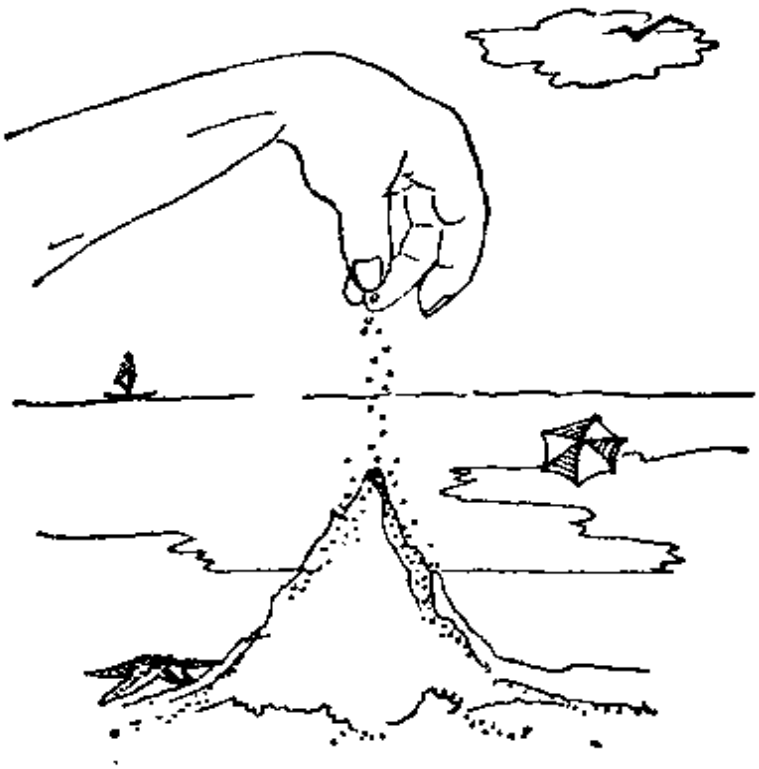


图 6.2.1 沙堆的形成

表面上每次随机地加上沙粒，来建造一个沙堆，见图 6.2.1. 沙堆的特征由其最大倾角即极值静止角规定，它直接受影响于沙粒大小及重力加速度. 沙堆很快就达到一个统计定态，这时再加上的沙粒数等于从沙堆滑落掉的沙粒数，对添加沙粒的响应是不可预言的，它可能直接落在沙堆上而固定在那里，也可能引起小范围沙粒的重排，还可能触发更大范围的崩塌(avalanche). 这种定态是临界的，因为在所有长度尺度直至整个系统都有可能崩塌. 也可以一开始从十分陡峭的情况出发，则沙堆将崩塌至一个临界态，此后它对外扰动是稳定的. 下面对一维和二维的沙堆模型予以简要的分析.

6.2.2 一维和二维沙堆模型

1987 年，Bak 等开始采用数值模拟来研究沙堆的行为. 具体做法是无规地增加沙粒，运用规则来测量所引起的重新组织的范围，达到模拟失稳的目的. 规则只不过是规定元胞自动机的工作方

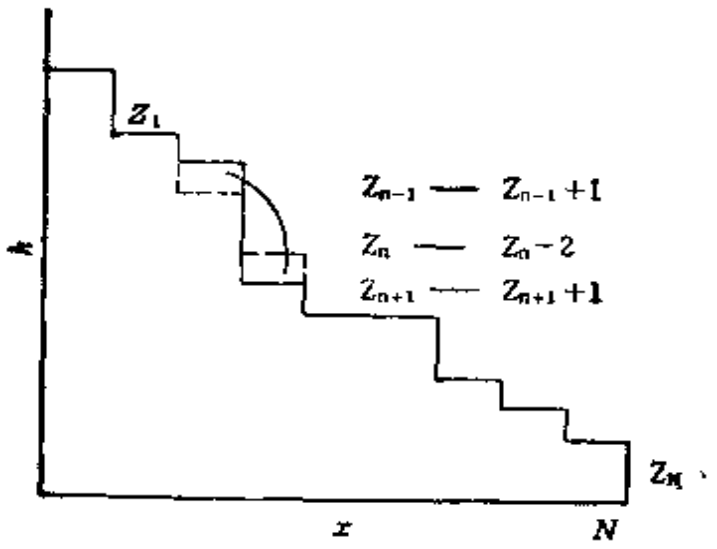


图 6.2.2 一维沙堆示意图

式. 值得指出的是，有关沙堆的大多数模拟都是采用全同的正方块或长方块来代表沙粒，尽管这一点往往并不指明. 我们首先来看最简单的一维沙堆模型，见图 6.2.2. 这个模型有大量亚稳态. 边界条件是规定沙粒只能在右边离开系统，这可以看作一个两端开放的对称沙堆的一半. 数字 z_n 代表两个相邻座位的高度差

$$z_n = h(n) - h(n+1). \tag{6.2.1}$$

从图 6.2.2 可见，沙粒落在 n 位置上是下列过程

$$\begin{aligned} z_n &\to z_n + 1, \\ z_{n-1} &\to z_{n-1} - 1. \end{aligned} \tag{6.2.2}$$

当高度差超过一个确定临界值 z_c，即 $z_n > z_c$ 时，一个沙粒跌落到下一个座位，有

$$\begin{aligned} z_n &\to z_n - 2, \\ z_{n\pm1} &\to z_{n\pm1} + 1. \end{aligned} \tag{6.2.3}$$

而当 $z_N > z_c$ 时，左端的封闭边界条件和右端的开放边界条件可以写作

$$\begin{aligned} z_0 &= 0; \\ z_N &\to z_N - 1, \\ z_{N-1} &\to z_{N-1} + 1. \end{aligned} \tag{6.2.4}$$

式(6.2.3)就是非线性分立扩散方程，其非线性来自上述阈值条件. 分立变量 z_n 在时刻 $t+1$ 的状态依赖于时刻 t 其本身的状态及其最近邻的状态. 过程连续进行到所有的 z_n 均低于阈值 z_c. 这样稳定性条件可简单地写成

$$z_n<z_c \quad (n=1, 2, 3, \cdots, N). \tag{6.2.5}$$

故稳定态数目是 z_c^N，当沙堆从一个空系统开始无规地增加，它最终将变成所有的高度差 z_n 都达到临界值 $z_n=z_c$. 这是所有定态中的最小稳定态，任何后加的沙粒都将自左向右从座位上跌落，并在 $n=N$ 处离开系统. 而且，如果某个座位上的一个沙粒受到推动，它也将连续跌落直至离开边界. 当沙粒无规增加时，所得到的沙流是无规的白噪声.

我们还可以从非常不稳的态，即 $z_n>z_c$ 出发，让系统弛豫. 这也将演化为最小稳定态. 即使把边界条件改变一下，如让两端都有封闭边界，$z_0=z_N=0$，结果也是如此. 这说明一个重要事实，即导致最小稳定态的动力学选择原则与沙堆如何建立无关. Bak 等认为，一维的最小稳定态作为临界态，有如一维临界现象，比较简单而平凡. 不过对一维沙堆更多的模拟工作证明，它也可以出现非平凡的结果[48].

比较现实的沙堆模型是二维的，见图 6.2.3(a) 的示意图. 一维元胞自动机模型的规则式(6.2.2)和(6.2.3)可以推广至二维，

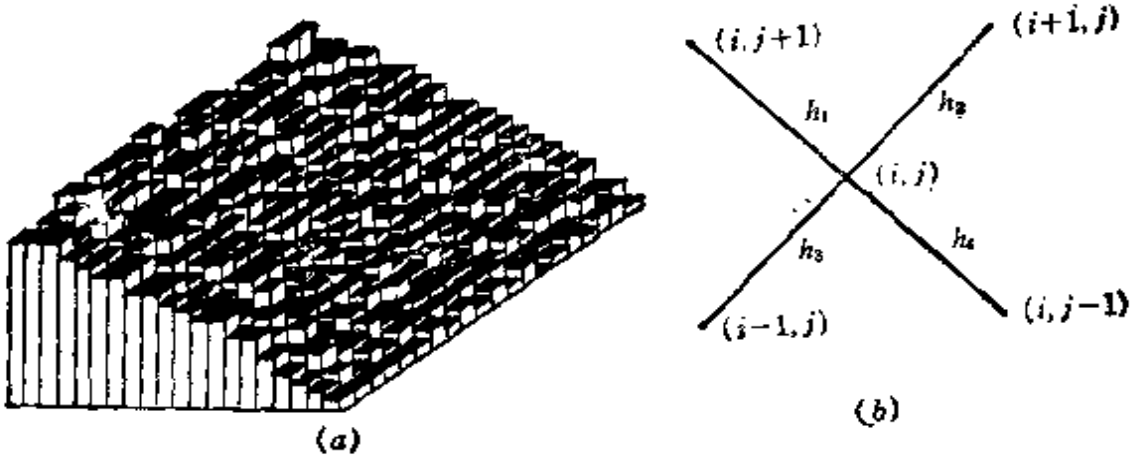


图 6.2.3 二维沙堆模型的示意图(a)和沙柱的键合方式(b)

即添加一个沙粒时，建立规则

$$z(x-1,\ y)\to z(x-1,\ y)-1,$$
$$z(x,\ y-1)\to z(x,\ y-1)-1,$$
$$z(x,\ y)\to z(x,\ y)+2, \tag{6.2.6}$$

及当 $z(x,\ y)>z_c$ 时

$$z(x,\ y)\to z(x,\ y)-4,$$
$$z(x,\ y\pm1)\to z(x,\ y\pm1)+1,$$
$$z(x\pm1,\ y)\to z(x\pm1,\ y)+1. \tag{6.2.7}$$

这里定义了平方列阵$(x,\ y)$，$1\leqslant x,\ y\leqslant N$. 而量 z 和斜率之间的对应，没有一维情况那么直接. 可以考虑高度为 h_1, h_2, h_3 和 h_4 的沙粒用键(bonds)来连接各个分立变量，见图 6.2.3(b)，$z(x,\ y)$ 代表对角方向的平均斜率，可定义为

$$z(x,\ y)=h_1+h_2-h_3-h_4. \tag{6.2.8}$$

方程(6.3.7)代表 $z(x,\ y)>z_c$ 时，两个沙粒沿对角方向，即从 1 和 2 至 3 和 4 的滑移. 也许人们会期望，正如在一维的场合，沙堆将演化至斜率 z_n 都变成临界值的最小稳定态. 只要略加仔细考虑，我们就可明白，情况并非如此. 我们利用规则(6.2.7)，沿对角线方向推动两个沙粒，这将使得周围格点产生 $z>z_c$ 的不稳，扰动将传给近邻，以及近邻的近邻. 因为一个座位一般与两个以上最小稳定座位相连接，故在传播过程中扰动将按链式反应放大. 扰动有可能传播至整个点阵. 于是最小稳定态相对于小的扰动是不稳的，不能代表动力学的一个吸引固定点. 当系统进一步演化时，一些非最小稳定态 (more than minimally stable states) 产生出来，它们将阻止扰动的传播. 当最小稳定集团网络破缺到噪声信号不能传递无限远距离的程度时，系统变成明显稳定的，因此，人们可以期望通过自组织过程，系统的可观察量包括功率谱按照幂律相关函数逼近临界态，这时已没有特征长度尺度，也没有特征时间尺度. 相同于一维情况，斜率将达到出现稳定态. 但这一点由自组织临界态而不是最小稳定态保证. 前者的斜率比后者要小. 假如我们局域地扰动临界态，如加一沙粒，或者局部改变斜率，扰动有

如多米诺(domino)骨牌效应，可能在所有长度尺度上放大，也就是扰动可以导致从单个沙粒的移动到整个沙堆崩塌的任何事件.

6.2.3 SOC 的模拟结果

自组织临界态的本质与边界条件有关. 正如前面已经提到，边界条件可以分为封闭和开放两种不同情形. 在二维情况，封闭边界是沙粒不能在 x, $y=1$, N 处离开点阵，即

$$z(0,\ y)=z(x,\ 0)=z(N+1,\ y)=z(x,\ N+1)=0. \tag{6.2.9}$$

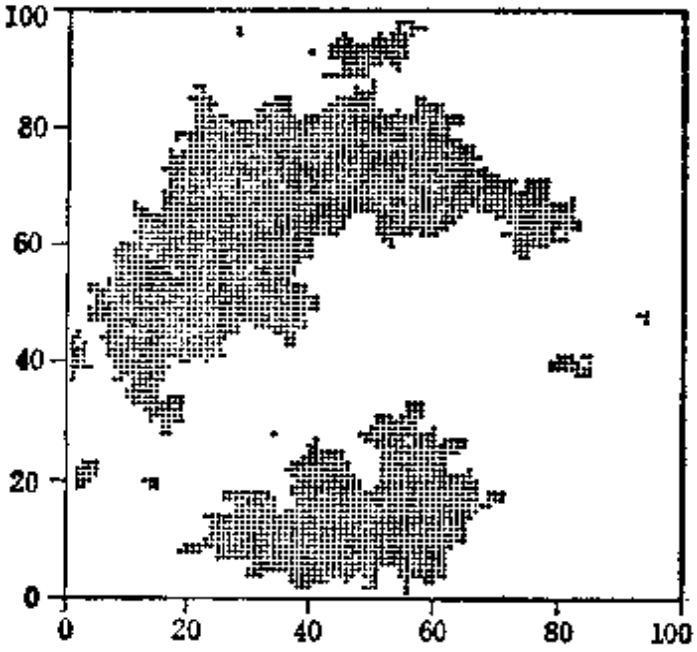


图 6.2.4 100×100 列阵上的自组织临界态

而初始条件可以按远离平衡和水平表面两种不同情况确定. 远离平衡是在每个座位上 z 超过临界值 z_c. 这相当于沙堆的对角方向有大的斜率，系统根据式(6.2.7)弛豫至一个定态. 我们无规地选择一个 $z(x,\ y)=z_c$ 的最小稳定座位，利用规则(6.2.7)来局域扰动系统，并测量单个扰动感应的滑移总数 s. 注意这种给定的一个扰动波及的范围产生出一个畴. 每次扰动之后，系统仍旧恢复原来的静态，接着扰动另一个座位，等等. 图 6.2.4 显示来自大量单座位扰动感应的典型的畴结构. 它们有各种大小不同的尺寸.

模拟过程中测量的数据可以得到滑移尺寸的分布函数 $D(s)$. 图6.2.5(a)显示在 50×50 列阵上对 200 个样品进行系综平均而得的分布函数结果. 双对数图上表现出斜率约为 -1.0 的直线, 即二维情况

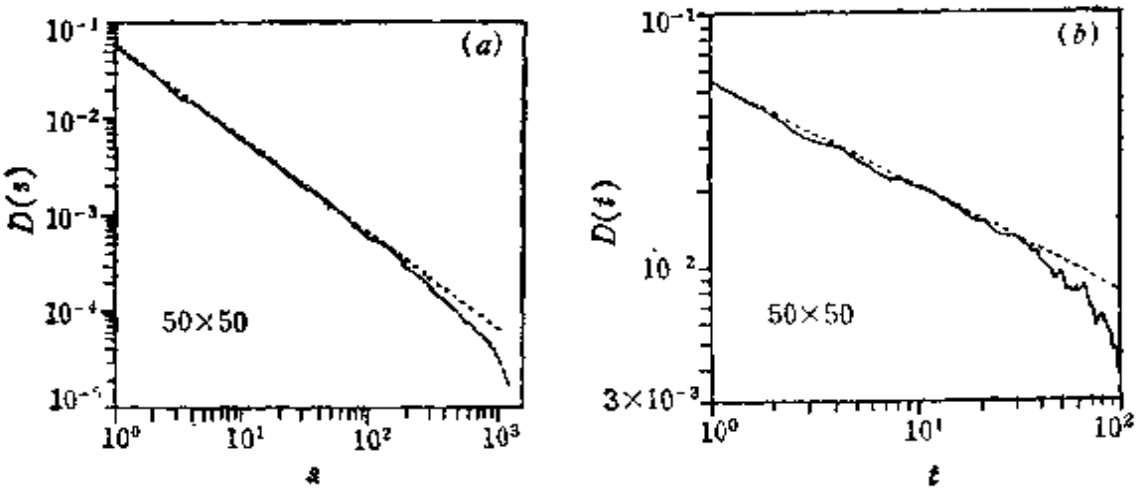


图 6.2.5 50×50 列阵上临界态时的集团尺寸分布(a)和生存时间分布(b)

$$D(s)\approx s^{-\tau},\ \tau\approx1.0. \tag{6.2.10}$$

对于三维情况的 $20\times20\times20$ 列阵可以发现幂律关系 $D(s)\approx s^{-1.37}$ 从临界态的单个扰动过程可以转而来研究集团的时间演化过程, 总数为 s 的滑移相应于时间 t. 一般讲, t 小于 s, 因为滑移速率通常大于一个单位. 图 6.2.5(b)表示加平均响应 s/t 作为权重的生存时间 $D(t)$. 这个量也有幂律行为, 可表示为

$$D(t)\approx t^{-\alpha},$$

$$\alpha\approx\begin{cases}0.43 & (\text{二维})\\ 0.92 & (\text{三维}).\end{cases} \tag{6.2.11}$$

从能量耗散的观点. 可以给滑移一个新的意义, 这就是一次滑移相应于一个单位能量的耗散. 过程 (6.2.7) 代表在位置 $\boldsymbol{r}$ 和时间 t 的耗散能量, 可表示为 $f(\boldsymbol{r},t)=\delta(\boldsymbol{r},t)$. 集合尺寸 s 代表局域微扰引起的总的能量耗散. 在时间 t 的滑移总数代表耗散速率, 即 $F(t)=\int f(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}$. 对一次扰动持续时间进行积分可以

得到整个集团尺寸 $s=\int F(t)\mathrm{d}t$. 量 $F(t)$ 的功率谱为

$$W(f)=\int \langle F(t_0+t)F(t_0)\rangle \exp(2\pi i f t)\mathrm{d}t, \qquad (6.2.12)$$

这里< >代表对所有初始时间 t_0 的平均. 从式(6.2 11)可以导致幂律形式的功率谱

$$W(f)=\int [tD(t)/1+(2\pi f t)^2]\mathrm{d}t \approx f^{-\beta}=f^{-2+\alpha},$$

$$\beta=\begin{cases}1.57 & (\text{二维}),\\ 1.08 & (\text{三维}).\end{cases} \qquad (6.2.13)$$

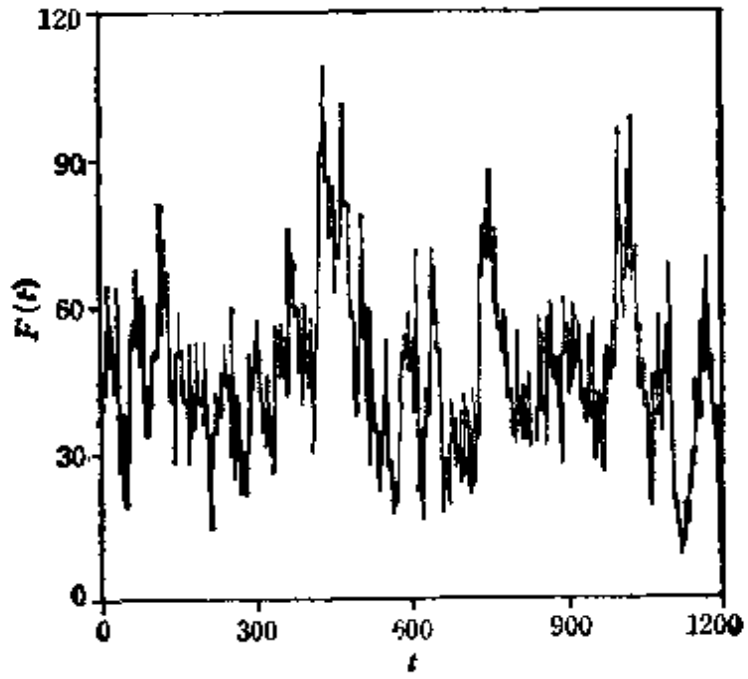
系统从水平表面作为初始条件出发添加沙粒，最后也到达临界态，其结果与前面讨论的弛豫没有什么不同. 但是当边界条件改换为开放情形时，结果就有所不同，这里开放边界意思是指沙粒可以通过系统输运，并在 $x=N$ 和 $y=N$ 的两边离开点阵，数学表述上只需对方程(6.2.7)进行补充，当 $z>z_0$ 时，有

$$\begin{aligned} z(N, y)&\to z(N, y)-3,\\ z(x, N)&\to z(x, N)-3\\ z(N, N)&\to z(N, N)-2. \end{aligned} \qquad (6.2.14)$$

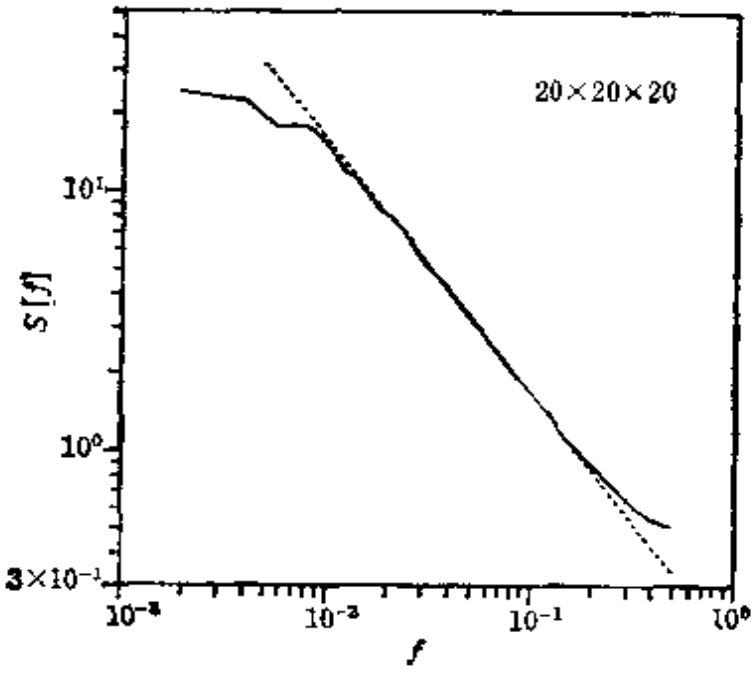
对于 75×75 二维阵的模拟结果，可以得到时间分布函数 $D(t)\approx t^{-1.05}$，而功率谱 $W(f)\approx f^{-0.95}$.

从一系列数值模拟的结果使我们相信，$1/f$ 噪声实际上来自随机事件的无规叠加. 这一点还可以直接证明. 图 6.2.6 显示 $20\times20\times20$ 系统的耗散速率作为时间的函数 $F(t)$ 及其功率谱 $W(f)$，曲线具有 $1/f$ 噪声的特征. 按照式(6.2.13)，可以求出 $\beta\approx0.98$. 于是，在自组织临界态的图象里，$1/f$ 噪声实际上是广延动力系统的普遍的动力学结果，直接与空间的组织形态有关.

我们注意到图 6.2.5(a)、(b) 所示的集团尺寸和时间分布在 1--2 个量级之间具有幂律关系. 超出这个范围后，双对数图上曲线偏离线性关系. 这说明存在有限尺寸引起的截止，可以应用二级相变的临界现象中熟悉的技术来分析. 在临界点，可以期望 $D(s)$ 和 $D(t)$ 服从有限尺寸标度关系



(a)



(b)

图 6.2.6 $20\times20\times20$ 列阵上各个集团响应的无规叠加而得到耗散速率的时间关系(*a*)和功率谱(*b*)

$$D(s)=s^{-\tau}P(L^d/s), \tag{6.2.15}$$

$$D(t)=t^{-\alpha}Q(L^\sigma/t). \tag{6.2.16}$$

P 和 Q 是演越标度函数，其中 d 和 σ 都是临界指数. 图 6.2.7 表示在数值精度之内，尽管 L 取不同值，$D(t)t^\alpha$ 与 L^σ/t 的关系在同一曲线 $Q(x)$ 上，这里取动力学临界指数 $\sigma=0.75$. 同样可以验证式(6.2.15)，这时 $d\approx1.92$. 这是空间标度导致的自相似分形结构维数.

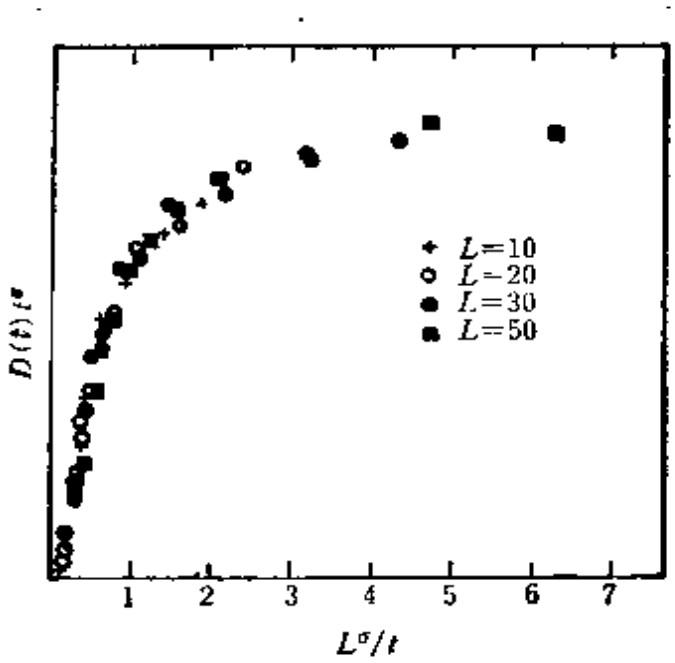


图 6.2.7 有限尺寸的标度关系

6.2.4 有关 SOC 的进一步研究

至今我们对 SOC 的理解大部分来自在元胞自动机上的数值模拟，除了 Bak 及其合作者的开创性工作之外，Kadanoff 等研究了大量一维和二维简单动力系统模型[48]. 这些都是十分理想条件下的计算机实验结果. 为拟合崩塌尺寸数据的分布，可以利用有限尺寸标度或复分形分析，在较宽范围内用幂律关系来拟合分布函数. 改变产生崩塌的基本的微观规则，可以考察不同模型是否有相同的普适类. 对于一维和二维模型都可以找到由于规则不同而导致的几种不同的普适类. 代替 Bak 等原始的沙堆自动机

模型，Wiesenfeld 等提出了决定论的自动机模型[49]. 在 Bak 等的原始模型里，沙粒增添的座位每次是无规选择的，而现在把注入规则限于单个确定座位. 尽管这里的自动机完全是决定性的，系统仍自动地演化到 SOC 态，具有幂律统计分布. 此外，系统还展现许多有趣的新现象，特别是一些共存周期轨道的结合，引向SOC态的新图象. 由此我们可以得到结论，动力学规则中的无规性对于达到 SOC 并非必要因素. McNamara 和 Wiesenfeld 还考虑了一种新的元胞自动机[50]，即依赖于标量场梯度的阈值弛豫条件的"矢量自动机". 而 Dhar 研究了在任意有限座位集合上具有预先规定的局域临界值的推广的元胞自动机模型[51]. 座位与座位之间的跌落(toppling)规则可能不相同，但仍旧可以导致自组织临界态.

沙堆的数值模拟尽管做得有声有色，引人入胜，但是这里所得的结论是否与真实沙堆相符却是至关重要的. Jaeger 等人用玻璃珠和氧化铝粒子来模拟沙堆，测量结果并不支持SOC，也没有发现幂律分布[52]. 接着 Held 等人同样利用氧化铝粒子，但采取比较严格的实验条件，证实对于比较小尺寸的沙堆的崩塌，存在标度不变性，功率谱反比于 f^2[53]. 这与 Jensen 等人的理论分析也相一致[54]. 但在沙堆尺寸变得较大以后，实验结果与 SOC 的分析就不相符合了.

在 SOC 概念的建立过程中，数值模拟发挥了基本的作用. 但追求理论形式完美的努力一直在进行. 为决定标志 SOC 的临界指数，除利用数值模拟外，平均场近似[55,56]和重正化群方法[57,58]都取得了一定进展. Dhar 和 Ramaswamy 对自组织临界态的一种形式给出了精确解，从而得到所有维度上的临界指数[59]. 自组织临界态作为动力学态，可以看作相空间中具有复分形标度性质的吸引子，表现出间隙混沌特征[60]. 人们强调在 SOC 研究中，对称性和守恒律的重要性，并构造了连续场方程来描述 SOC 过程[57,61~64]. Obukhov 还提出了多体简并态 Goldstone 模的非线性互作用导致 SOC 的新观点，[65]Calson 等人认为，某些开放耗散

系统自组织到临界态，它们的连续扩散极限在临界点的扩散常数有奇异性，而上面提到的那些表现某些标度不变性的连续方程未能反映 SOC 模型局域演化的奇异本性，也未能解释系统向临界点的演化过程[66]. Pietronero 和 Schneider 利用固定标度变换方法对 SOC 和分形生长理论进行了比较研究，认为自组织临界态并不给出真实的反常维数[67]. 这样看来，有关 SOC 的可靠的理论研究和深入的实验研究还有待于深入进行.

本节一开始，我们就指出广延耗散动力系统广泛存在于各个领域内. 下面举例介绍 SOC 在生命科学、地球科学和凝聚态物理学中的应用.

6.2.5 生命游戏

Conway 用元胞自动机设计了所谓的"生命游戏"(game of life)[68]，即采用简单的算法来模拟生物群体的动态演化过程. Bak 等对其长期大尺度行为进行了理论分析[69]. 设想在正方点阵上每个格点有两个状态，分别代表有生命单体的存在与否. 生命演化的规则十分简单：(1)活体的命运决定于其八个最近邻，如果相邻活体数少于两个(过暴露)或者超过三个(太拥挤)，它在下一时刻就要消亡，否则仍旧存活；(2)一个具有刚好三个相邻活体的空座位，在下一时刻将产生一个活体. 由这两个简单规则可以决定大量局部不变的构形. 图 6.2.8 表示静止生命(still life)、循环生命(cyclic life)和传播滑行体(propagating gliders)的一些构形，代表了局域稳定群体的多样化和复杂性. 模拟集中于尺寸为 150×150 有限点阵上生命有机体的集体行为. 开始时，活体无规分布于座位上，系统根据规则(1)和(2)演化，直至达到简单的静止生命或者循环生命. 系统在无规选择的局域座位上受到扰动，加一个活体，然后根据规则演化，直至它再静止下来. 在过程的重复下，系统演化到统计定态，它并不依赖于初始构形.

测量由单个扰动引起的出生和消亡总数定义的总活动性(total activity)，根据 40,000 次扰动的平均结果，可以求得尺



图 6.2.8 100×100 系统对扰动响应的构形
空心圈代表活体，实心圆代表正在消亡的活体，
黑点代表下一步将产生活体的格点

寸为 s 的集团分布 $D(s)\propto s^{-\tau}$, $\tau\approx 1.4$, 以及扰动持续时间分布 $D(t)\propto t^{-\alpha}$, $\alpha\approx 1.6$. 结果表明，生存和消亡是时间和空间上高度关联的，系统演化到一个临界态. 图 6.2.8 是扰动中间阶段活动性的构形，注意活体的簇聚 (clustering)，表明“生命”支撑在分形上. 从活动集团中一个给定活体作为原点的活体总数随距离 r 的分布数 $D(r)$ 有关系

$$D(r)\propto r^{d-1}, \tag{6.2.17}$$

d 是分维, $d\approx 1.7$, 见图 6.2.9. 活体分布的分形结构在这里所取的比较小的系统的单个构形上表现并不明显. 但是当取许多构形的平均后就变得十分清楚. 这些幂律关系表明“生命”的定态是临界的，整个系统在所有尺度上存在着崩塌. 生物学里，这些崩塌可以看作对环境缓慢变化的响应.

上述结果清楚地显示出“生命游戏”达到自组织临界态，其特

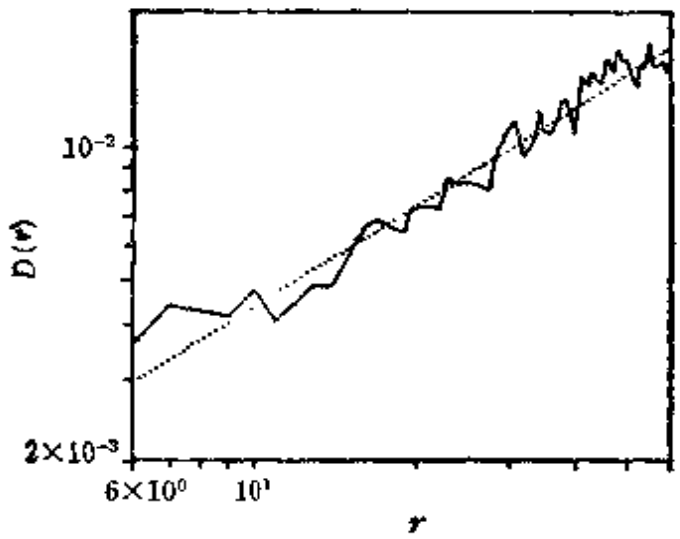


图 6.2.9 从靠近 150×150 系统中心的一个活体出发，距离 r 以内活体数分布

征由临界指数 τ, α, d 等标志. 临界性质并不依赖于规则的特殊性，因此具有普适性. 与其它耗散动力系统不同，生命系统没有局域守恒律，因此代表 SOC 的一种新型普适类. 这就排除了自组织临界性一般限于满足局域守恒结果的猜测[57].

Bak 等在"生命游戏"的计算机实验中得到的扰动持续时间按 $D(t)\sim t^{-1.6}$ 分布. 但是，Bennett 和 Bourzutschky 认为，这可能是点阵尺寸太小导致的假象[70]. 他们把点阵尺寸扩大到 1024×1024，并假定了周期边界条件来模拟. 其结果是，生命游戏不是临界的. 平均弛豫时间趋向于常数值，约为 200 ± 10 步，扰动传播尺寸也只在 50 个格点之内. 这些都与 Bak 等的标度律不符. 所以，SOC 的适用范围应予以考虑. 我们在本节结束时再给予简短的讨论.

6.2.6 地震

凝聚态物理学的发展也给地球科学带来了新的概念和方法. 目前，分形和混沌的概念以及元胞自动机和重正化群的方法正被用来解释地震的机理. 特别是 SOC 概念也被用到地震的研究上来[71~76].

地壳处在运动之中，因而经受缓慢的形变. 形变将导致岩石中应力的累积. 如果在某些地方，岩石不再能承受应力，就会发生突发事件，弛豫到无应力位置，并向周围环境释放其能量. 如果环境可以承担这种能量的增加，那么这只是一个孤立的事件. 但如果环境也处在一种临界状态，就可能发生链式反应. 地震就相当于这种应力释放的链式反应涉及到比较大的区域.

Gutenberg 和 Richter 在四十年代初观察到地震的出现频率 $f(m)$ 在震动强度大于给定大小 m 时由

$$\log_{10} f(m) = a - bm \tag{6.2.18}$$

给出，a, b 都是常数. 这个定律在几个数量级范围内都是正确的，而且斜率 b 在世界范围内所知的断层上都在[0.8, 1.5]范围内. 另外，地震强度与地震源释放的能量多少成对数关系，即

$$\log_{10} E = c - dm. \tag{6.2.19}$$

于是，上述两个方程给出地震出现频率与释放的能量之间有幂律关系

$$f \sim E^{-\gamma},\ 1.25 < \gamma < 1.5. \tag{6.2.20}$$

Gutenberg-Richter 定律暗示着自相似性，并与空间维数相联系. 所以人们猜想断层区满足分形统计，但其来源并不清楚.

Calson 和 Langer 提出了基于自组织临界态的地震模型. 事实上，Bak 等人也经常引证地震作为 SOC 的例子. Calson 和 Langer 的断层动力学模型是一个由上层曳引的积木块和弹簧连接的沿着粗糙表面运动的均匀链，如图 6.2.10. 仅有的非线性因素是积木块和表面之间的滑动粘滞摩擦力，这个模型给出各种尺寸上发生的事件. 根据模型建立微分方程并进行数值计算，我们

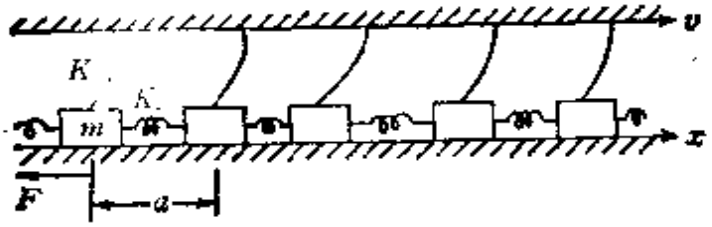


图 6.2.10 地震模型的积木块和弹簧系统

可以得到谱的幂律分布. 正像其他耗散动力系统，地震大小的巨大涨落是系统处在边缘稳定态的特征.

最近，Feder 等按照上述模型，利用简单的曳引沙纸(sandpaper)越过地毯的实验布置，来研究粘滞-滑移(stick-slip)过程[76]，证实这个系统存在和 Gutenberg-Ritcher 相同的幂律关系. 这个实验为地震过程和 SOC 态之间的联系提供了较可靠的证据.

一个提出稍早也比较容易着手的办法是采用元胞自动机模型，来模拟由弹簧连接的积木块列阵，如果每个元胞用整数来表示弹簧力强度，而阈值就是最大静态粘滞力. Bak 和汤超曾用直至

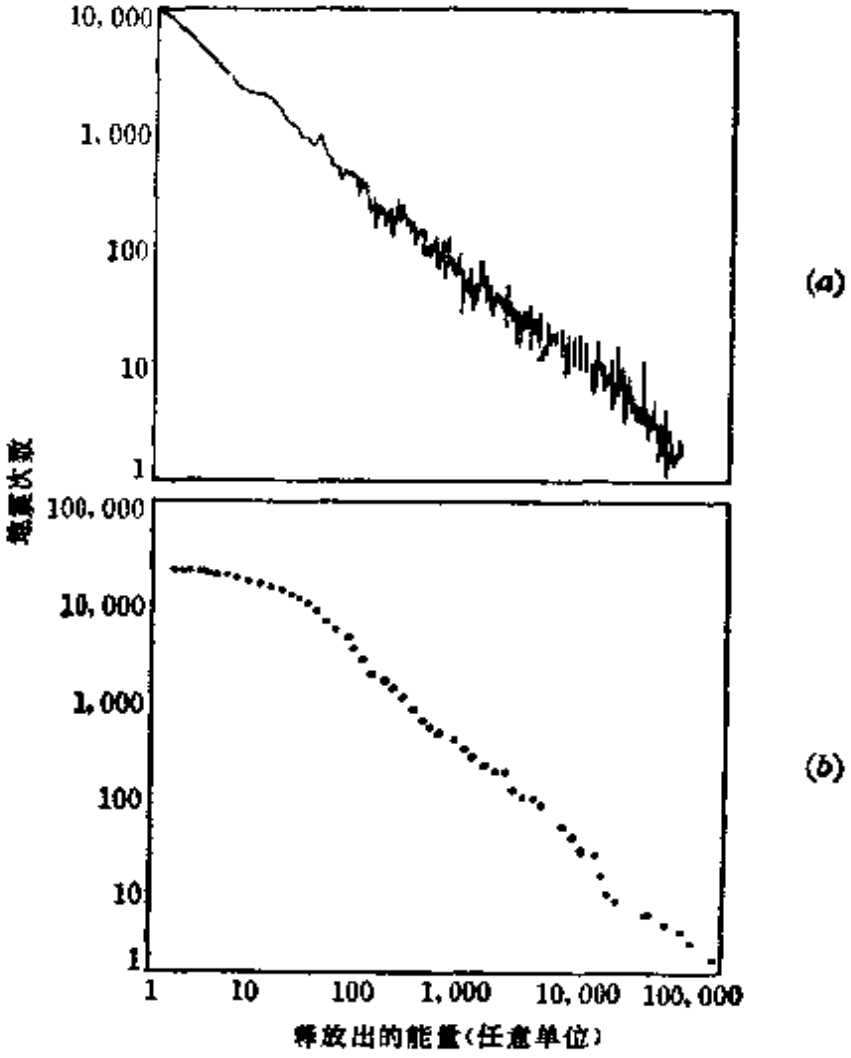


图 6.2.11 元胞自动机方法给出的地震模拟结果(a)和美国新马德里地震带的实测数据(b)比较

8000 个积木块的二维和三维列阵模型来研究地震的自组织临界性，发现地震出现次数随能量 E 的分布确有 $E^{-\gamma}$ 的形式. 如图 6.2.12(a)所示是 10,000 项模型地震累积的结果，为了进行比较，图 6.2.11(b) 列出了地震工作者在美国新马德里地震带收集到的地震的实测数据. 两图都是双对数标度，明显表示出相同的幂律关系[77].

Bak 和汤超认为，标度行为解释了人们为什么难以很好地预报地震，但也注意到从小地震的图样上来推测大地震的信息还是有希望的，因为临界态位于混沌的边缘，但并不像真处在混沌态的系统那样不可捉摸.

6.2.7 凝聚态物理学中的 SOC

我们现在回到最为关心的凝聚态物理学领域本身的一些问题上来. de Gennes 早在六十年代就把超导体中涡旋的运动比拟于沙堆的崩塌[78]. 后来 Souletie 认为，自旋玻璃和沙堆的行为也有联系[79].

把 SOC 概念应用于凝聚态物理学的具体对象，Che 和 Suhl 讨论了作为自组织临界系统的磁畴图样[80]. 他们认为，大量铁磁材料的样品处在许多亚稳态之一，它们倾向于选择边缘稳定态，但不一定是能量最小态. 其分析方式相同于 Bak 等人提出的 SOC 过程. 这个概念可应用于解释记录磁带上分离相反磁畴的之字(zigzag)形壁的形成.

Babcock 和 Westervelt 观察到铁石榴石二维膜中元胞状磁畴图样的崩塌式拓扑重排[81]. 这种元胞状磁畴图样产生垂直膜的磁场，其中磁化平行或者反平行于磁场. 磁畴图样自组织到几乎不稳的状态，随磁场小的增加而受到极大扰动. 某些元胞以消耗其近邻元胞而扩展. 结果原来的图样经历一系列拓扑改变而更为约化，到达一个新的固定构形. 图 6.2.12 显示了这种过程的一部分. 其中(a)显示开始时在外场 8.9 mT 下的固定图样，明显存在五个五重对称畴结构. 只要外场有 0.05 mT 的增量作为扰动，

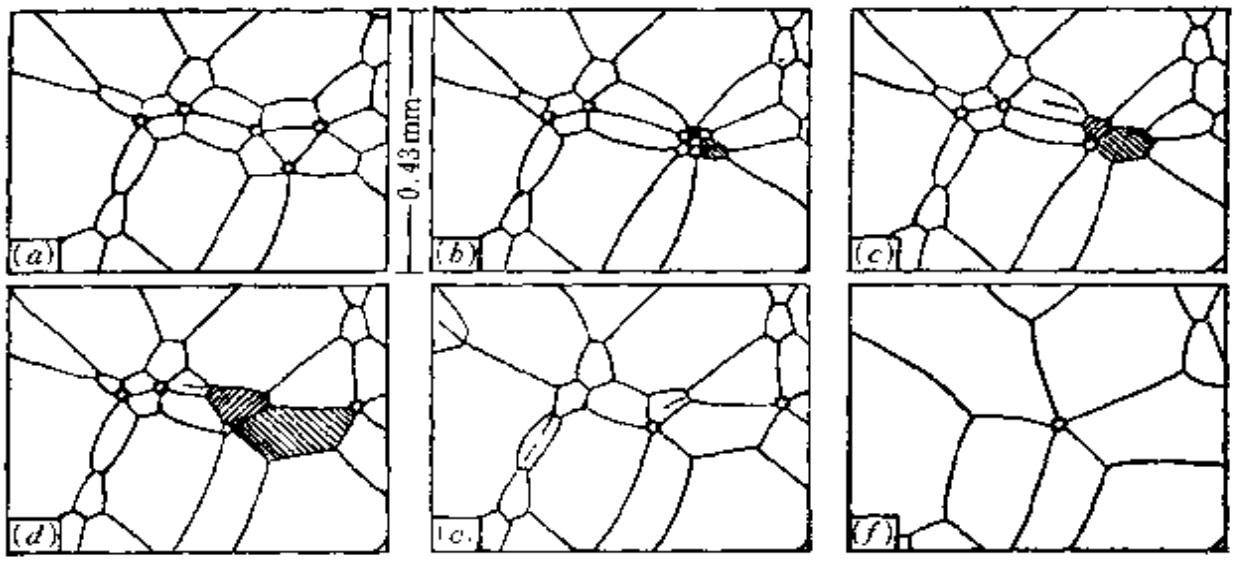


图 6.2.12 在 8.9 mT 磁场下二维铁石榴石膜的磁畴图样及其在 0.05 mT 增量下被触发拓扑崩塌的数字化照片

图样将发生从$(b)\sim(f)$的演化. 整个过程经历 45 秒, 结果五重对称结构数降低, 19 个元胞消失. 利用 SOC 语言进行仔细分析, 可以得到崩塌尺寸和生存时间的分布在两个数量级以上分别为 $D(s)\propto s^{-2.3}$, $D(t)\propto t^{-2.3}$.

Newman 等最近把 SOC 的概念应用到零温下一维矢量自旋系统的非平衡动力学过程的理论研究上, 解释了自关联函数的不平常的时间行为[82].

SOC 概念在凝聚态物理学中动力学过程的研究方面必然会引起越来越多的注意. 当然按照凝聚态物质具有不同层次的实际情况, SOC 的研究有助于改变我们对物质性质的一些看法, 特别是它对理解自然界服从分形动力学规则的许多形态的出现提供了钥匙.

6.2.8 SOC 的研究前景

根据对 SOC 的详细分析, 以及这一概念可能应用的探讨, Bak 和他的同事们认为, 闪烁噪声是 SOC 演化过程的时间频谱, 而分形可以看成SOC演化过程的快照. 也就是说, 闪烁噪声和分形结构分别是自组织临界态的时间和空间"指纹". 这一解释统一地

回答了本节一开始提出的问题.

自组织临界性理论大有发展的余地. 一方面是基本理论的建立还不尽如人意. 仅从沙堆的结构来讲, 总是考虑最为简单的情况, 那么与实际的沙堆之间可能存在较大差别. 最近 Toner 考虑无序对沙堆模型的影响, 试图缩小这种距离[83]; 另一方面自组织临界性可能作为耗散非平衡动力系统的时间和空间标度特征的深层次的概念, 或者说是一种新的范式. 湍流就是一种在空间和时间上都出现自相似性的现象. Bak 等人已经考虑用封闭边界条件的 SOC 模型作为湍流的玩具模型[84]. 唯象来看, 两者有一一对应之处. 至于亚稳性的来源, 前者是动能, 而后者是势能. 长波扰动都可以引起各个尺度上能量耗散的级联过程, 这是湍流的主要特征.

前面我们已经提到, 自组织临界性与平衡统计力学中相变的临界点有本质的不同. 后者利用参数如温度的调节来逼近临界点, 而前者是远离平衡的吸引子. 它对模型参数不敏感.

我们还要强调, 这里考察的自组织临界性与 Prigogino[85] 和 Haken[86] 引入的自组织概念并无联系. 他们认为, 多自由度的非线性动力学问题可以有效地用少数自由度来描述. 这种维度约化被称为隶属原理(slaving principle), 在数学上表达为中心流形定理, 于是实际的动力系统可以根据低维模型来描述. 最显著的例子就是通过周期倍加或者 6.1 节讨论的圆映象来转变到混沌和锁模, 两者在定量上都是用一维分立映象来研究. 这种低维吸引子的性质也需要精细调节参数来得到. 这种成功使得人们产生错觉, 即认为湍流最终有可能归结为低维混沌现象. 自组织临界性本质上研究的是多体现象, 不能约化为低维问题, 而可以最方便地根据其空间和时间标度变换来描述. 实际上, 某些动力系统按照高度协调的方式运动, 各个自由度相互之间保持或多或少稳定的平衡. 它们不能被描述为脱耦态的微扰, 或者少数几个自由度. 举例来说, 生态系统就是不同种类之间相互依存而组织起来的, 不能孤立地研究单个分量. 正因为不同种类之间的紧密关联, 生态系

统对小的变化或者"噪声"相当敏感，但又不能过分敏感，否则它就无法演化到今日所具有的状态.

最后我们想指出，在 Held 等进行的沙堆实验和 Bak 等以及 Bennett 等分别进行的生命游戏的计算机模拟工作都表明，SOC 的出现有尺寸因素的影响. 其原因至今尚未获解释. 我们猜测，SOC 现象的发生同时由系统的尺寸和系统的组织原则决定. 在沙堆实验里，单个的沙粒以及沙粒之间可能的相互作用都是预先确定的，这导致只有直径小于 8cm 的沙堆出现 SOC；在生命游戏中，既然已经规定了生命演化的两条简单规则，那么类似地，SOC 也只能在点阵尺寸小于数百个格点以内表现出来. 我们还可以进一步设想，在系统的组织原则改变. 譬如沙粒的特征有所变化，或者生命演化的规则作出调整，SOC 现象的适用范围就会变化. 另一方面，如果系统尺度太小，当然不存在 SOC 现象. 这使得我们得到一个结论，就像 3.2 节讨论的分形子行为，SOC 现象只存在于一个有限系统内. 这个系统有其尺寸的上界和下界，在这个上下界范围之内，系统表现出自组织临界性.

6.3 非平衡态流体中空时图样的形成和演化

探索在无限自由度的非平衡态流体之中，在跨越稳定性阈值后出现的状态和行为乃是一个非常有兴趣的物理问题[87~90]. 首先引人注意的是两个极端：一头是刚跨越失稳阈值所出现的对流胞、Taylor 涡旋等有序流态；另一头是表观上空间-时间区域内完全无序的湍流态. 流体力学的发展早于也独立于固体物理学，但两者却有不少共同之处，例如都对有序-无序问题感到兴趣. 因此，如果采用凝聚态物理学的概念和语言来描述这类问题，颇富有启发性. 原先处于静态或稳态(如层流态)的流体对应于基态；当流体的 Rayleigh 数 Ra 或 Reynolds 数 Re 超过临界值 Ra_c 或 R_{ec} 后，系统即进入了激发态. 可以引入超临界参量 δ，等于 $(Ra/Ra_c)-1$ 或 $(Re/Re_c)-1$，用来表示偏离基态的程度，对应于凝聚态物理中

的温度. 系统的低能激发态可以用不同波矢的元激发来描述; 有序流态对应于少数几种元激发通过非线性相互作用协调地耦合起来, 可能具有平移对称性; 随着 δ 的增大, 经历了一系列的失稳, 最终到达任何特定的元激发均失去稳定的湍流态. 但湍流态不能简单地等同于空时完全无序的状态, 因为湍流之中存在的不同尺度的涡旋处于不断地级联演化过程之中, 而且还保留若干相干结构的痕迹. 这显然比凝聚态物理中通常遇见的无序态要复杂得多. 正是由于湍流的无比复杂, 虽然对它的研究从上一世纪就已开始, 但久攻不克, 赢得了"经典物理学最后之疑谜"的称谓(E. W. Montroll 语). 近年来有不少研究工作集中于填补上述两种极端之间的空白地带, 揭示了空时结构与混沌动力学共存的状态及其演化规律. 这些结果将有助于进一步去解开湍流之谜.

6.3.1 流体的各种运动方程

流体薄层的热对流问题可以将 Navier-Stokes 方程和热传导方程相耦合来分析. 采用 Bousinessq 近似[87], 得到

$$P_r^{-1}\left[\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}\right]=-\frac{\nabla p}{\rho}+\theta\boldsymbol{z}+\nabla^2\boldsymbol{v},$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{v}=0,$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\theta=R_a\boldsymbol{v}z+\nabla^2\theta, \tag{6.3.1}$$

这里的 z 轴和重力方向相反, $\boldsymbol{v}$ 为流速, p 为压强, ρ 为密度, θ 为温度相对于平衡值的偏离, Prandtl 数 $P_r=\nu/\kappa$, Rayleigh 数 $Ra=\gamma g(T_2-T_1)d^3/\nu\kappa$, ν 为运动学粘滞系数, κ 为热扩散系数, γ 为热膨涨系数, g 为重力加速度, T_2 与 T_1 分别为底部和顶部的温度, d 为流体层厚. 补充以边界条件, 方程组即可求解. 静态 $\boldsymbol{v}=0$的失稳条件取决于Ra的值, 对于固定条件, $Ra_c\simeq1707.76$, 而自由边界条件, $Ra_c\simeq657$. 当超临界参量略大于零时, 稳定解为周期性的流卷, 可参阅图 1.3.12, 其空间周期 $\lambda=2\pi/k\sim d$. 进一步增大 δ 值, 又导致周期流卷的失稳, 其失稳限相当于 Ra, P_r 及 k

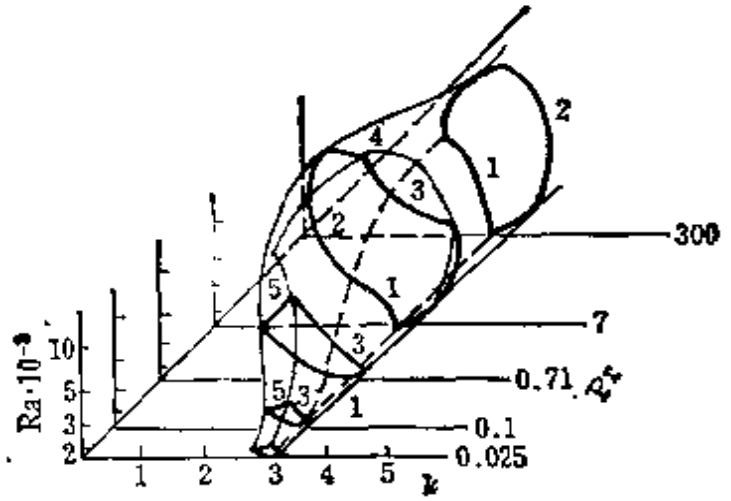


图 6.3.1 对流卷的失稳曲面 Σ(Busse 气球)
图中的粗黑线对应于曲面 Σ 与平面 $P_r=$常数的截面

支起的空间中曲面 Σ, 被称为 Busse 气球, 见图 6.3.1[91].

至于不涉及温场的不可压缩流体的流动问题, 只要解Navier-Stokes 方程式(密度为常数 $\rho=\rho_0$),

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}=-\frac{\nabla p}{\rho_0}+\nu\nabla^2\boldsymbol{v}+f(\boldsymbol{r}),\ \nabla\cdot\boldsymbol{v}=0, \quad (6.3.2)$$

这里的 $f(\boldsymbol{r})$为外力场. 在同轴旋转圆筒(内外半径分别为 a 与 b)间的 Taylor-Couette 流的问题中, $f(\boldsymbol{r})=0$, 设外筒旋转角速度 Ω_0 为定值, 相应地 Reynolds 数为 $Re_0=b(b-a)\Omega_0/\nu$, 而让内筒的 Reynolds 数 $R_e=a(b-a)\Omega/\nu$ 缓慢增大. 这样做可以导致层流的失稳, 出现 Taylor 涡旋; 进一步又导致 Taylor 涡旋失稳, 发展为多种更加复杂的流态[92], 如图 6.3.2 所示. 当 $f(\boldsymbol{r})\neq0$, 也就是存在外力场时, Taylor-Couette 流的稳定性就受到影响, 譬如外加 Coriolis 力就显著地增强了 Taylor-Couette 流的稳定性[93,94].

为了简化流体运动的描述, 如果流态距离基态不远, 那么不妨认为一个方向的运动为已知的, 而将另外两个空间变量的场方程式表示为振幅式序参量的方程式. 最简单的模型方程式有下列几种: 实序参量 u 所满足的非线性扩散方程

$$\frac{\partial u}{\partial t}=\mu u+u^3+\nabla^2 u; \quad (6.3.3)$$

或是复序参量所满足的类似方程

$$\frac{\partial u}{\partial t}=\mu u-|u|^2u+\nabla^2u, \tag{6.3.4}$$

或是考虑色散的 Swift-Hohenberg 方程[95]

$$\frac{\partial u}{\partial t}=[\mu-(k_0^2+\nabla^2)^2]u-u^3, \tag{6.3.5}$$

还有增加一平方非线性项的 Haken 方程

$$\frac{\partial u}{\partial t}=[\mu-(k_0^2+\nabla^2)^2]u+\beta u^2-u^3. \tag{6.3.6}$$

边界条件通常有两种类型：其一是周期性边界条件

$$u(x,\ y,\ t)=u(x+L,\ y+L,\ t), \tag{6.3.7}$$

另一为零边界条件

$$u(x,\ y,\ t)|_\Gamma=\nabla u(x,\ y,\ t)|_\Gamma=0. \tag{6.3.8}$$

我们可以仿效 Landau 相变理论，定义 Liaponov 泛函（和热力学中的自由能或热力学势相对应）

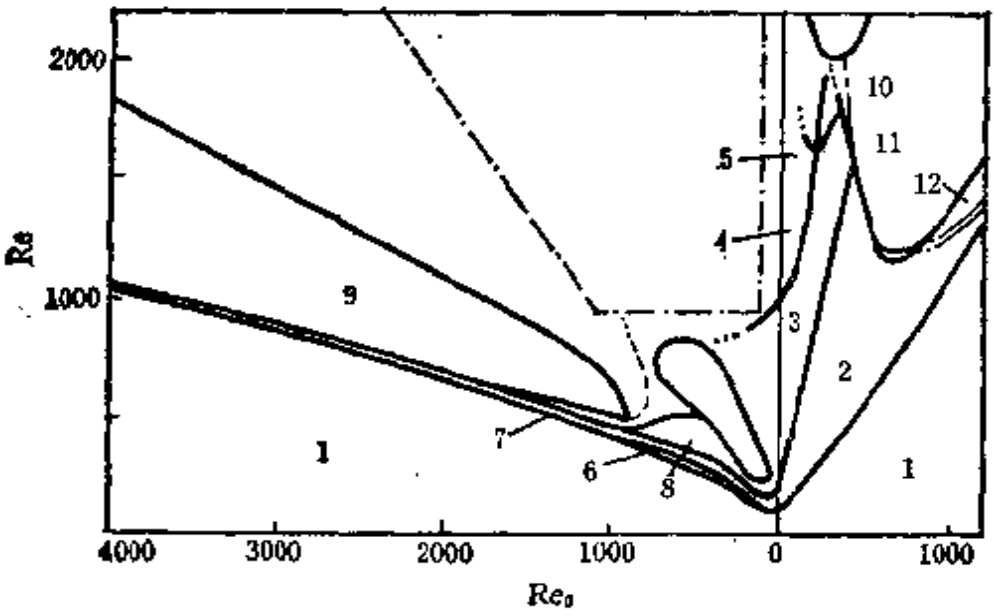


图 6.3.2 Taylor-Couette 流的 Re-Re_0 图

区 1 为层流，区 2 为 Taylor 涡旋，区 3 为 Taylor 涡旋上呈现侧向波，区 4 为 Taylor 涡旋上呈现调制的侧向波，区 5 为湍流式的 Taylor 涡旋，区 6 为螺旋式的 Taylor 涡旋，区 7 为相互穿透的螺旋，区 8 为波浪式的螺旋，区 9 为螺旋式湍流．区 10—12 的说明见文献[92]

$$F=\int_\Gamma\left\{-\frac{\mu}{2}u^2+\frac{1}{4}u^4+\frac{1}{2}[(k_0^2+\nabla^2)^2u]^2\right\}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y, \tag{6.3.9}$$

或

$$F=\int_\Gamma\left\{-\frac{\mu}{2}u^2+\frac{1}{3}\beta u^3+\frac{1}{4}u^4+\frac{1}{2}[(k_0+\nabla^2)^2u]^2\right\}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y, \tag{6.3.10}$$

而将运动方程表示为

$$\frac{\partial u}{\partial t}=-\frac{\delta F}{\delta u}. \tag{6.3.11}$$

由于

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}=-\int_\Gamma\left|\frac{\partial u}{\partial t}\right|^2\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\leqslant 0, \tag{6.3.12}$$

运动方程的解所对应的 F 值只能随着时间而减小，当 $t\to\infty$，应对应于 F 为极小值. 这就是势模型的特征，不管初态如何，最终的空间图样必然对应 F 为极小值的流态. 这些流态对应于相空间的平凡吸引子. 情况可以类比于在充满粘滞液体的高低不平的底板上运动的小球，最终应静止在对应于势能为极小值的凹谷处.

6.3.2 对流胞和位错

当均匀耗散媒质处在 $\delta\sim 0$ 附近状态时，出现的最简单的空间图样为具有平移对称性的一列平行流卷 (Rayleigh-Benard 胞)、正方或六角对流胞(Marangoni-Benard 胞)，后者是表面张力引起的附加效应. 这些都是媒质中集体激发，它们和线性问题中低能量的模式(本征值)相对应：平行流卷对应于驻波；正方胞对应于等波长而波矢相互正交的驻波的叠加；六角胞则对应于夹角为60°的三组同步驻波的叠加.

下面具体分析Marangoni-Benard对流，可以采用式(6.3.10)表示的 Liaponov 泛函. 对于这一泛函的具体分析表明，若 μ 值不太小，F 将具有如图 6.3.3 所示的多重极小值. 绝对极小值对应于规则流卷($\beta<\beta^*$)或六角胞($\beta>\beta^*$)，其他的局域极小值则对应于有缺陷的点阵，参见图 6.3.4. 于是，这类非平衡媒质具有多重

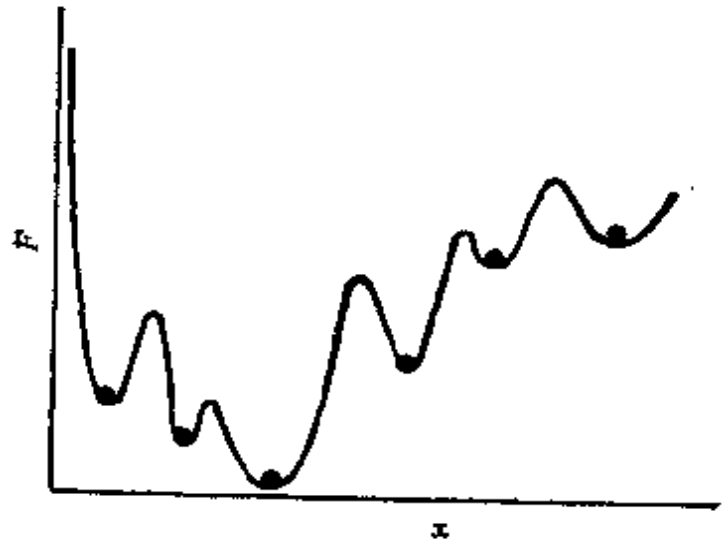


图 6.3.3 势模型中 Liaponov 函数与位形坐标的关系，显示出一系列的极小值

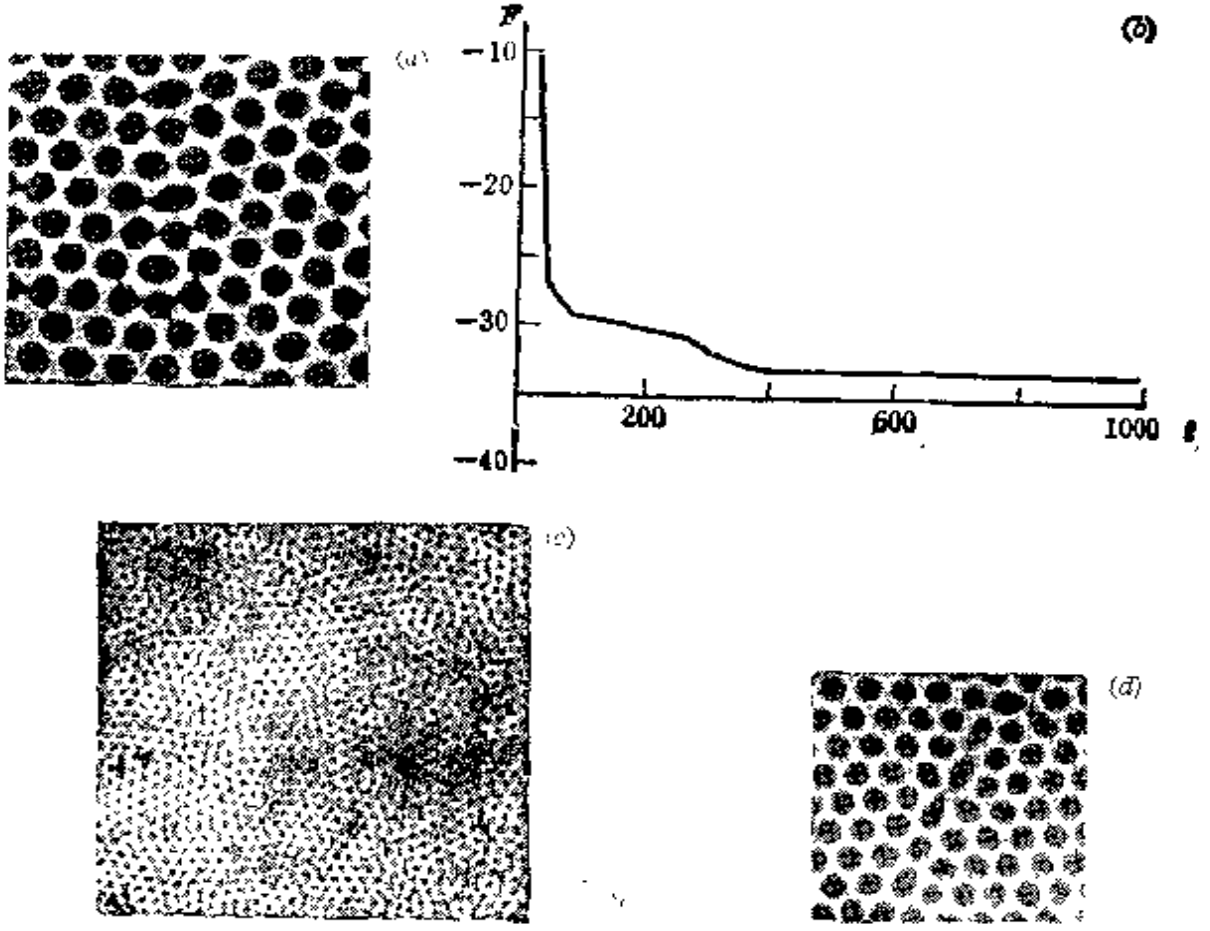


图 6.3.4 由不同初始条件所得出的具有缺陷的稳定点阵(*a*)，(*c*)，(*d*)；(*b*)对应于(*a*)所示结构 F 函数随时间演变的行为

稳定性(multistability). 当 $t\to\infty$ 时所出现的空间图样取决于初始条件，而有限的涨落则可能导致不同流态间的转变.

两维流态点阵中对称性的局域破缺就对应于缺陷. 这些缺陷和相应的晶态点阵中的缺陷有不少相似之处，但稳定性更差一些，更加容易形成、运动和消失[90]，因而非线性缺陷动力学问题越发突出了. 在上述的势模型里，缺陷的产生往往和流态的波数选择有关，而缺陷的运动导致系统进入和 F 泛函局域极小值所对应的稳定态. 下面以流卷结构中的位错为例，作一分析.

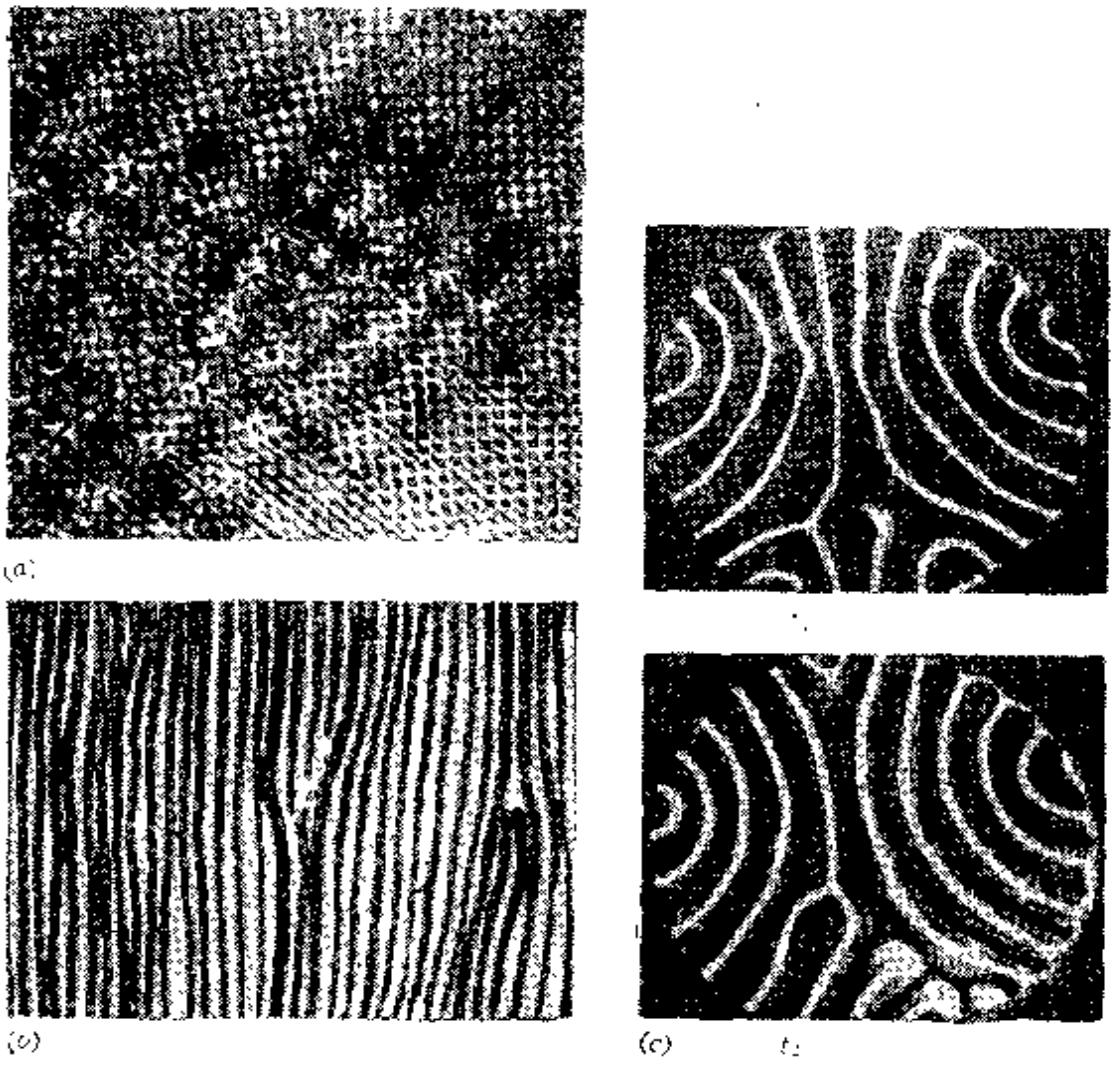


图 6.3.5 实际流态系统中的缺陷

(a) 以 Faraday 正方波邻为背景的调制结构中的位错; (b) 具有空间周期加热的对流卷中的一对位错; (c) 在圆柱皿中的对流缺陷

类比于晶体中位错受力的问题[96]，可以计算规则对流卷中位错所受的力. 如果对流卷中的位错使得流卷结构从 $2\pi(n+1)/L$ 变为 $2\pi n/L$，相应地 F 泛函的变化为

$$\mathrm{d}F=\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}k}\cdot\frac{2\pi}{L}\,\mathrm{d}y, \tag{6.3.13}$$

作用于位错的 Peach-Koehler 力即等于

$$f=\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}y}=\frac{2\pi}{L}\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}k}. \tag{6.3.14}$$

这样，位错将由于此力的作用而运动，直到它为反向的阻尼力 f_D 所阻滞. 在不同流态的系统之中，如 Rayleigh-Benard 对流，Marangoni-Benard 对流，Faraday 波粼(低频声振动导致碟中液面的波粼)，液晶中电流体动力学失稳以及 von Karman 涡旋列阵等系统之中都观察到位错这种缺陷的形成、运动和消失，见图 6.3.5. 将这些结果和晶体中位错行为相对照是颇有意义的，而且有如位错可以介入固体的相变，流体系统中缺陷也可以介入湍流的产生[97].

6.3.3 自激结构

虽则流体中空时结构花样繁多，难以详述，但大致可以类比于离散单元的振动问题来进行分类. 众所周知，振动可以分为三类：自由振动，强迫振动和自激振动. 这些都可以与连续媒质中的空时结构找到对应关系. 和自由振动相对应的自由结构，其例为理想流体中切变流动中的涡旋；强迫结构的例子为 Rayleigh-Benard 中的规则流卷，其形状往往是由边界条件确定的；下面要讨论的相应于自激振动的自激结构(autostructure).

自激结构是耗散和非平衡媒质中具有不依赖于边界条件和初始条件的空间局域化形式. 为了阐明对流之中自激结构的形成，可以采用 u，w 两个分量的二维模型[98]

$$\frac{\partial u}{\partial t}=[(w-\alpha)-(1+\nabla^2)^2]u+\beta u^2-u^3, \tag{6.3.15}$$

$$\mu \frac{\partial w}{\partial t} = w - lw^3 + \eta u + D\nabla^2 w. \tag{6.3.16}$$

如果令 $w=0$, $\alpha<0$, 式(6.3.15)就是 Haken 方程. 式 (6.3.16) 与 Haken 方程的差异仅在于扩散性质有所不同. 而 ωu 与 ηu 项则用以表示分量之间的关系.

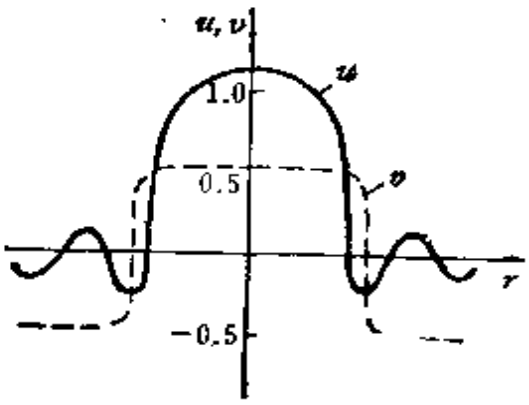


图 6.3.6 用式(6.3.15)及(6.3.16)模型描述的自激结构中场的分布($\beta=0.9$, $\gamma=4$, $\eta=0.15$ 和 $D=0.3$)

当 $\beta \ll 1$, 这一系统存在碟状的稳态解, 其特征尺寸和稳态强度纯由方程式的参量来确定, 与边界条件及初始条件无关, 参阅图 6.3.6. 在一般情况下, $\beta \sim 1$, 系统依赖于多种的初始激发作为随后通过非线性生长形成自激结构的种籽可以导致其他的非平凡结构. 最简单的非平凡结构就是多面体.

值得注意, 自激振动与自由振动之间存在着内在联系. 自激振动可以将一系列自由振动作为其解的生成元, 引入微量耗散和能量抽运可以选择明确的运动, 仍保留原来解的形式. 类似地, 弱非保守媒质中的自激结构也可以认为是继承了无粘滞流动中自由结构的某些特征. 这类准保守系统中的自激结构是早已知道的, 如孤子, 特别是 Rossby 孤子, 木星中的大红斑就是一个实例. 这类自激结构成为湍流中的相干结构的萌芽.

6.3.4 自由流动

自激振动和自由流动之间的联系引导我们去探讨自由流动中可能出现的一些具有对称性的自组织图样[99]. 考虑两维势流的 Euler 方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla^2 \phi) + \frac{\partial(\psi, \nabla^2 \psi)}{\partial(x, y)} = 0, \tag{6.3.17}$$

这里的 $\psi = \psi(x, y)$ 为流函数, 速度的分量可表示为

$$v_x=-\frac{\partial\psi}{\partial y},\quad v_y=\frac{\partial\psi}{\partial x}. \tag{6.3.18}$$

方程式(6.3.17)的一个稳态解具有如下的形式

$$\psi=H_q=\sum_{j=1}^{q}\cos(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{e}), \tag{6.3.19}$$

这里的 $\boldsymbol{r}=(x, y)$, 而单位矢量 $\boldsymbol{e}_j=(\cos 2\pi j/q, \sin 2\pi j/q)$构成 q 个分岔的星芒. 式(6.3.19)表示的解具有相当值得注意的性质. 对于 $q=2$, $H_2=2\cos x$, 属于一维 Kolmogorov 流; 对于 $q=4$, $H_4=2(\cos x+\cos y)$, 将得到正方的流胞; 对于 $q=3$ 或 6, $H_6=2H_3=\cos x+\cos(x/2+\sqrt{3}\,y/2)+\cos(x/2-\sqrt{3}\,y/2)$, 将得到六角的流胞. 这样, 当 $q=2$, 3, 4 和 6 时, 方程(6.3.19)表示出与二维晶体相同, 具有所有的周期结构.

对于具有晶体对称性的流动稳定性的研究表明, 对于强烈各向异性的流动($q=2, 4$), 当Reynolds数超过阈值后, 将由于长波干扰而严重影响其稳定性; 而六角流胞则由于各向同性程度高一些, 因而其稳定区域更加宽广一些. 另外, 还可以考虑 $q=5$, 7, 8 等不具有周期结构的多面体, 其流态将和某些二维准晶有相似之处[100,101]. 图 6.3.7 是在 128×128 点阵上计算机给出的图样. 它表示对方程(6.3.17)加上具有五重对称的外力, 以及二重对称的边界条件后的结果, 两者贡献的大小将影响最后形成的图样.

在三维流动中也可能出现上述的各种对称性. 设流动可以用 Euler 方程来描述

$$\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}+[\nabla\times\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}]=-\nabla\left(P+\frac{v^2}{2}\right), \tag{6.3.20}$$

这里的 P 为压力. 考虑流动满足关系式

$$\nabla\times\boldsymbol{v}=\xi\boldsymbol{v}, \tag{6.3.21}$$

这里的 ξ 是位置的任意标量函数. 为简化, 设 $q=\pm 1$. 如果 $\nabla\times\boldsymbol{v}$ 是稳定的, 速度场 $\boldsymbol{v}$ 也将是稳定的. $\boldsymbol{v}$ 的分量可以表示为

$$v_x=-\frac{\partial H_q}{\partial y}+\varepsilon\sin z,$$

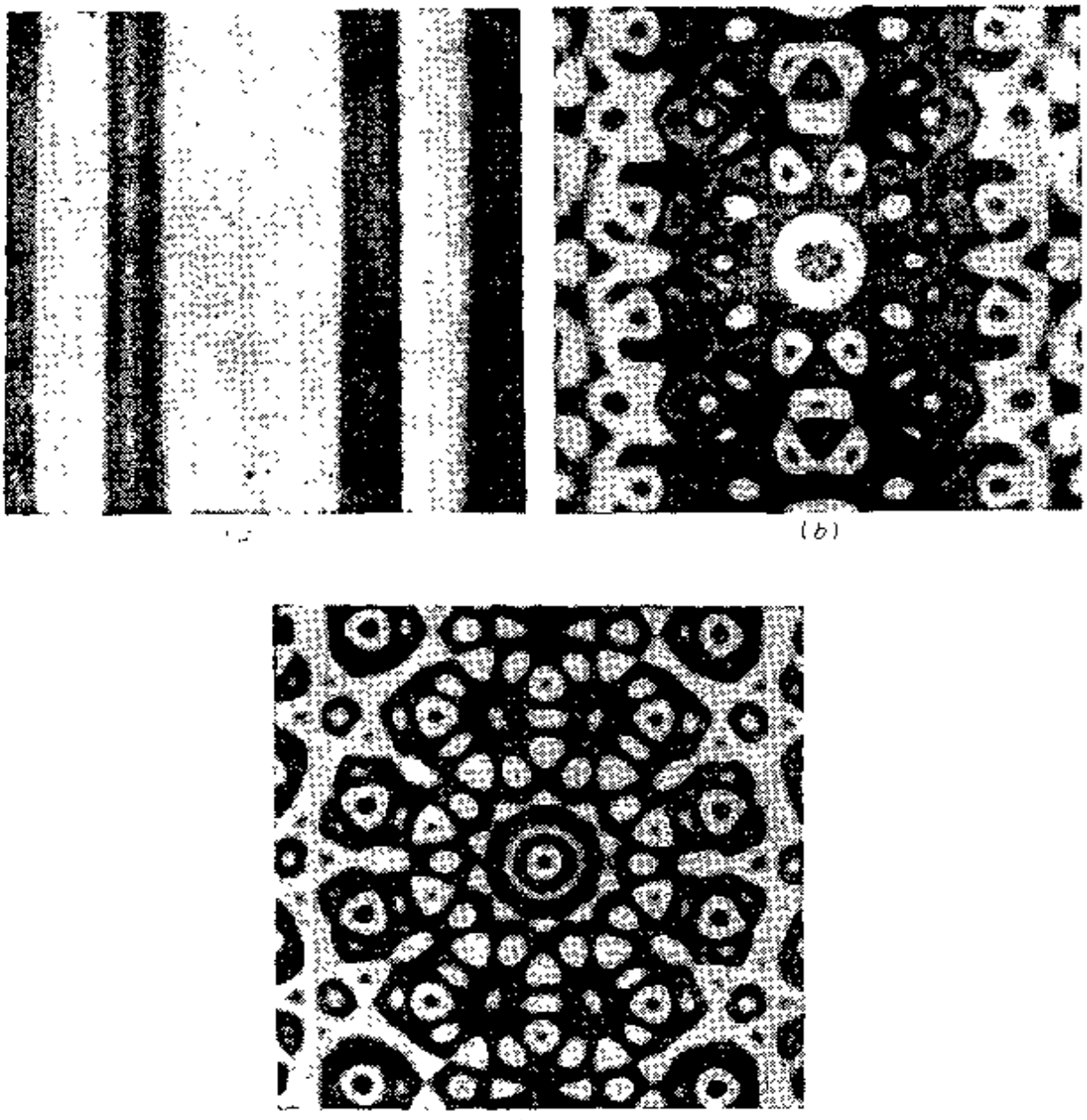


图 6.3.7 对于二维流动的数值模拟显示了五重对称性图样的形成.
(*a*) 边界条件导致的纵向流动条纹; (*b*) 五重对称性的外力激发造成的介于双重与五重对称性之间的图样; (*c*) 形成了五重对称性的图样

$$v_y=\frac{\partial H_q}{\partial x}-\varepsilon\cos z, \tag{6.3.22}$$

$$v_z=H_q.$$

这里 H_q 符合 $(\nabla^2-\partial^2/\partial z^2)H_q+H_q=0$, 并满足式(6.3.21), 而且 $\nabla\cdot\boldsymbol{v}=0$. H_q 可以具有式(6.3.19)所规定的对称性. ε 为用以表

示一个与 z 有关的干扰参量. 这样, 方程式(6.3.19)与(6.3.22)指出, 在任意 z=常数的平面上, 速度场 v 将具有 q 重对称性.

现在来考虑 q 重对称性的稳定流动, 其流线将由

$$\frac{\mathrm{d}x}{v_x}=\frac{\mathrm{d}y}{v_y}=\frac{\mathrm{d}z}{v_z} \tag{6.3.23}$$

来确定, 流线的方程式可表示为

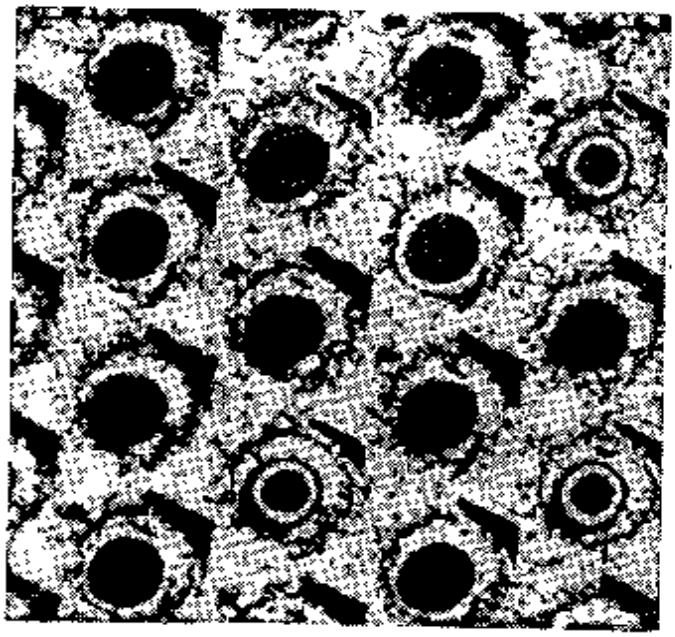
$$\begin{aligned} x&=x(z;\ x_0,\ y_0,\ z_0),\\ y&=y(z;\ x_0,\ y_0,\ z_0). \end{aligned} \tag{6.3.24}$$

这里的$(x_0,\ y_0,\ z_0)$为流线上的任意点, 可视为方程式的初始条件. 利用式(6.3.22), 可将式(6.3.23)写为

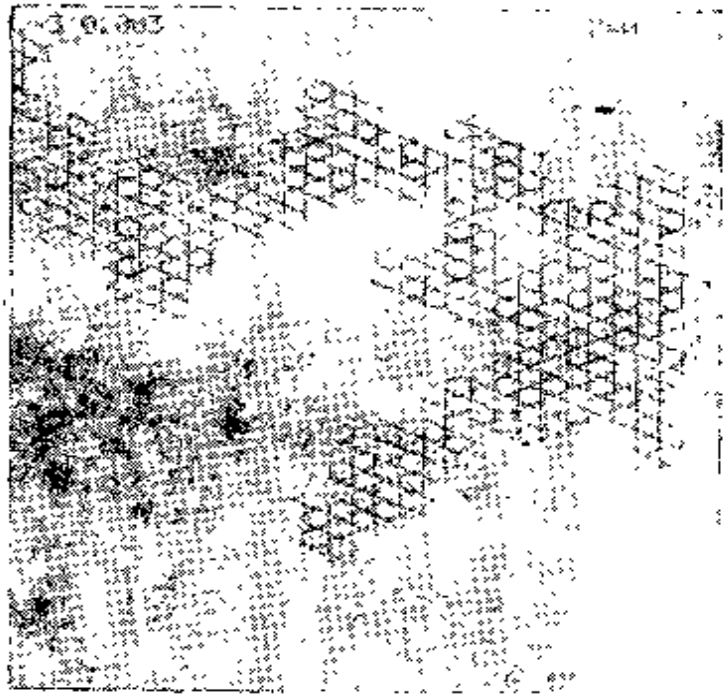
$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}z}&=\frac{1}{H_q}\left(-\frac{\partial H_q}{\partial y}+\varepsilon\sin z\right),\\ \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}z}&=\frac{1}{H_q}\left(\frac{\partial H_q}{\partial x}-\varepsilon\cos z\right). \end{aligned} \tag{6.3.25}$$

我们将流线代表一个动力学系统, 其中 $\log H_q$ 相当于未受微扰的 Hamilton 量, 而 z 相应于时间变量. 式(6.3.25)中 $\mathrm{d}x/\mathrm{d}z$ 和 $\mathrm{d}y/\mathrm{d}z$ 对 z 的依赖性则等效于时间周期性的微扰. 于是, 式(6.3.25)等效于 Hamilton正则方程. 在未微扰(即$\varepsilon=0$)的式(6.3.25)中存在通过分离点的奇异轨迹的流形. 对于 $q=4$ 及 $q=3,\ 6$, 所有分离点具有同值的流函数 $\psi=H_q$, 就分别形成以正方形或六边形为单元的纲格. 微小的干扰 ε 将导致纲格的崩溃, 取而代之的是存在着随机动力学及一定厚度的纲区, 被称为随机纲区(stochastic web), 可参看图 6.3.8(a), (b). 当单个流线接近鞍点时, 向那一边转移是完全无规的, 产生了类似于 Brown 运动的 Arnold 扩散, 见图 6.3.8(c).

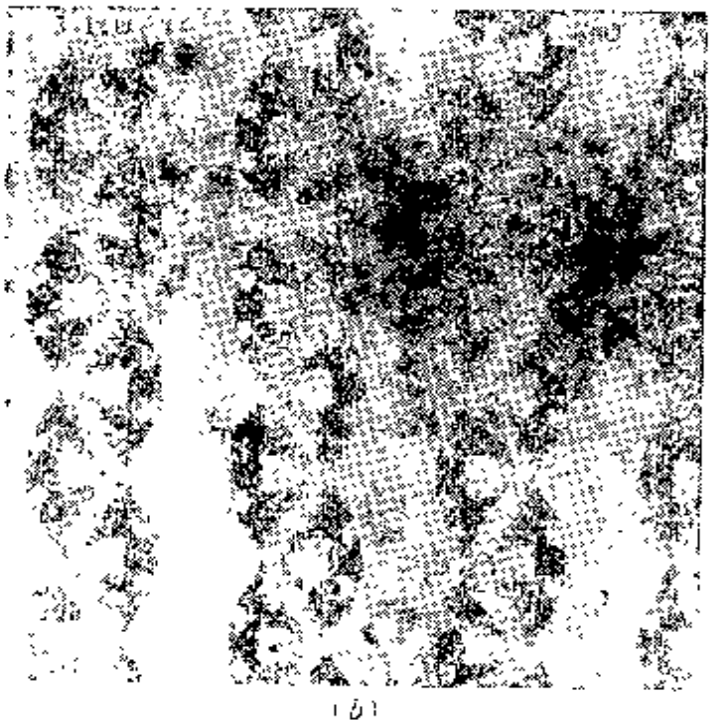
这样, Hamilton 系统中的混沌行为可以在流线图象中鲜明地显示出来. 近年来, 有人观察痕量粒子在流场中的扩散现象, 从而来检测 Hamilton 系统的混沌[102,103].



(a)



(c)



(b)

图 6.3.6

(*a*) 六方随机纲区($q=3, \varepsilon=1$)；(*b*) 六方随机纲区的流管图象(在 yz 平面内，$x=0$)；(*c*) 在 xy 平面内单一流线的空间扩散($q=3$，$\varepsilon=0.003$)

6.3.5 广义 G-L 方程

随着系统的超临界参量进一步增长，在非平衡媒质中空间结构的时间行为变得更加复杂，采用式(6.3.3-6)的势模型来描述就变得不再合适了，要求在 $t\to\infty$ 时，不仅有静态解，还要有随时间脉动的空间结构的解，属于这类方程式的有广义 Ginzburg-Landau 方程[104]

$$\frac{\partial u}{\partial t}=\mu u-(1+i\beta)|u|^2u+k(1-ic)\nabla^2u, \qquad (6.3.26)$$

或者描述参量不稳定性的类似方程；还有 Manneville 提出的[105]

$$\frac{\partial u}{\partial t}=[\mu-\zeta_0^2(\nabla^2+k_c^2)]u-\gamma(\nabla u)^2\nabla^2u; \qquad (6.3.27)$$

以及一维的 Pomeau-Manneville 方程[106]

$$\frac{\partial u}{\partial t}=-\left[\mu-\zeta_0^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+k_c^2\right)^2\right]u-\gamma u\frac{\partial u}{\partial x} \qquad (6.3.28)$$

和 Kuramoto-Sivanshinsky 方程[107~109]

$$\frac{\partial u}{\partial t}=-\mu u-\frac{\partial^2u}{\partial x^2}-\frac{\partial^4u}{\partial x^4}-u\frac{\partial u}{\partial x}. \qquad (6.3.29)$$

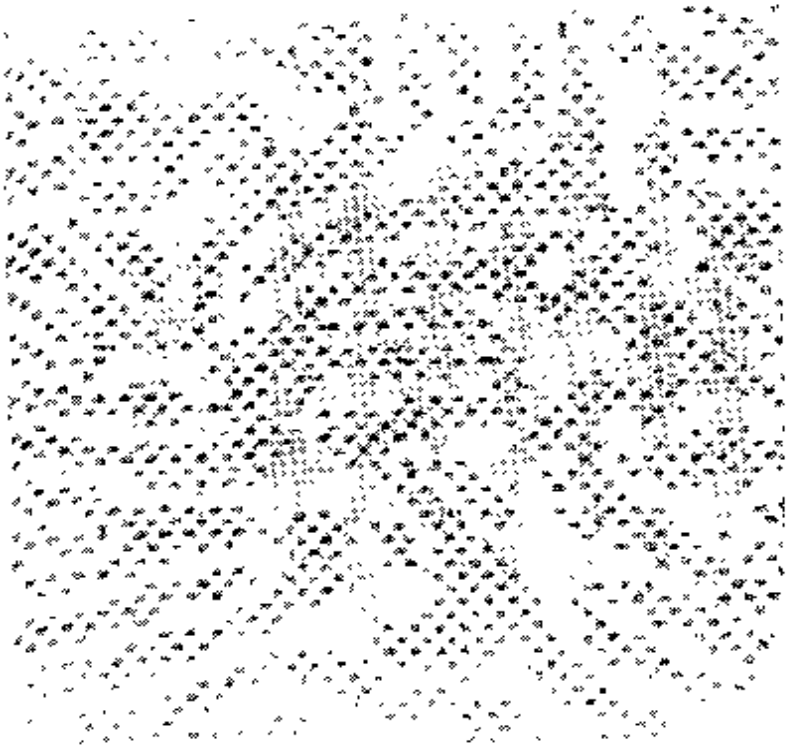


图 6.3.9 式(6.3.26)离散化模型的解，显示位错混沌行为
(64×64 格点，$\beta=c=10$，$k=0.2$)

这些方程的相空间结构比势模型的要复杂得多.它包括极限环、二维或三维螺环上的遍历围绕以及奇怪吸引子. 奇怪吸引子既可能对应子规则空间结构中纯时序的混沌行为,这样,空间图样还比较简单,混沌动力学单纯地表现为时间域中的不规则行为;然而也出现另一种可能性,奇怪吸引子引起无序的空间结构.

图 6.3.9 显示了离散化的广义 Ginzburg-Landau 方程的数值解,反映出位错作混沌运动. 类似地,广义 G-L 方程也可以给出不断回旋中的螺旋结构的图象.

6.3.6 空时混沌

如何将时序的混沌动力学和空间结构沟通起来,乃是理解空时图样演变和湍流形成的关键问题. 目前人们采用多种的近似处理方法,将问题作了大刀阔斧式的简化,因而与实际情况还有一定距离. 下面介绍几种处理方法.

Aranson 等考虑一连串的空间结构单元(如涡旋)之中混沌的产生及传播的问题[110]. 为简化,他们仅处理一维情况,即沿着流的方向只有一个空间坐标 $x=x_0+j\triangle x(j=1, 2, \cdots)$ 来表征速度场 u_j, 这里的 $\Delta x\sim 1/K_c$ 为 x 方向的空间"频率". u_j 满足下列方程

$$\frac{\partial u_j}{\partial t}-\Phi(u_j, a)=b(u_j-u_{j-1})+\varkappa(u_{j+1}-2u_j+u_{j-1}), \tag{6.3.30}$$

这里的 b 为衡量相邻单元之间相互作用的参量,而 $\varkappa$ 为扩散系数, Φ 为一函数,通常是多项式, a 为控制参数. 等式左侧表示单一结构单元的内禀动力学,而右侧则表示结构单元之间的耦合关系.令 $u_0=A\exp(i\omega t)$, 对应于时间周期性的激发.

如果忽略扩散项(即 $\varkappa=0$), 流动的空时混沌的起源为这串结构的相空间之中出现了奇怪吸引子. 具有离散结构单元的流动通常具有空间不均匀性的稳态解. 如果这一解是稳定的,下游就不会产生混沌,仍应保留层流态. 如果在某一 j^* 值处,这个解失稳,

那么在 $j>j^*$ 处将产生维数更高，而且更复杂的动力学过程；这一新的动力学(可能是准周期的)过程在 j^{**} 处再度失稳；这样的过程可以继续进行，直到某一 j_c 处，产生了混沌．于是，在包含 $j>j_c$ 个单元的系统的相空间中存在着一个随机的极限集合，即奇怪吸引子．

通过改变 Φ 函数的形式(它决定了单元的内禀动力学)，就可以引入导致混沌的不同脚本 (scenarios)．例如 $\Phi=a-u^2$，将出现周期倍增到混沌的序列；而 $\Phi=au_j-(1-i\beta)|u_j|^2u_j$ (相当于广义 G-L 方程)，则将出现准周期到混沌的序列．在下游混沌的出现对应于时序中关联维数的增长，这一点是和观测的结果相吻合的．图 6.3.10 表示了风洞实验观测的结果[111]。

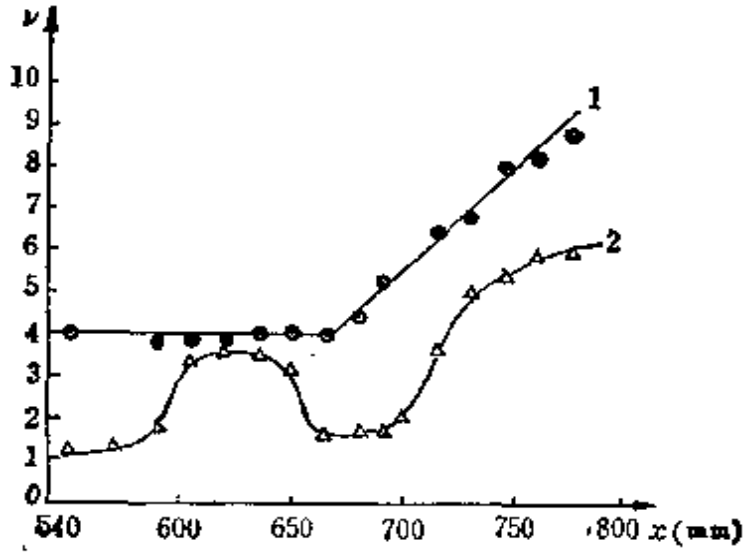


图 6.3.10 关联维数和纵向坐标间关系
曲线 1 的初始维数为 4，曲线 2 的初始维数为 1

以上的分析都是基于一些模型的微分方程，更走极端的是 K. Kaneko 等发展起来的耦合映象点阵 (coupled map lattice，简称 CML)方法[112,113]．他们所采用的步骤是首先将现象在空间和时间上都分解为离散的单元，而每一单元则采用特定的非线性动力学映象 $f(x)$(譬如 logistic 映象 $f(x)=1-ax^2$)，然后通过扩散耦合参量 b 将相邻单元耦合起来．例如，一维的点阵的方程为

$$x_{n+1}(j)=(1-b)f[x_n(j)]$$
$$+\frac{b}{2}\{f[x_n(j+1)]+f[x_n(j-1)]\}, \qquad (6.3.31)$$

其中 n 和 j 分别代表离散化的时间和空间坐标；推广到二维为

$$x_{n+1}(i,j)=(1-b)f[x_n(i,j)]$$
$$+\frac{b}{4}\{f[x_n(i+1,j)]+f[x_n(i-1,j)]$$
$$+f[x_n(i,j+1)]+f[x_n(i,j-1)]\}. \qquad (6.3.32)$$

对于一维 CML 的研究表明，存在着从冻结图样到图样选择之间的转变. 两维点阵中耦合较弱时，情况与一维相似；强耦合时，就看不到冻结图样，可能是扩散效应所导致的. 一维与二维点阵所得结果与 Benard 对流，液晶的电对流和 Faraday 波粼的非稳实验结果有其相似之处. 如果令 $f(x)$ 等于圆映象，也可以将这一方法移用以处理 Josephson 列阵和电荷密度波等问题，也就是相当于 6.1 节中已讨论过的魔梯现象.

和流体力学 Navier--Stokes 方程扣得更紧的是 Frisch 等所引入的点阵气体自动机 (lattice gas automata)[114,115]. 正如 Boltzmann 方程的基础是分子动力论，Navier--Stokes 方程也应有其微观的基础，而点阵气体自动机则为它提供了简化的微观模型. 在这一模型之中，每一粒子具有相同的质量和平均速率，粒子的位置限于六角点阵的格点位置，其速度的方向限于六角点阵所确定的六个方向. 时间间隔 Δt 也是离散的，使得它和平均速率的乘积正好等于最近邻格点间的间距. 六角点阵的采用是为了保证动量流具有各向同性. 在每一格点上不可能有两个相同速度的粒子，这样使得每一格点上的粒子数小于6. 根据这一模型，可以来模拟 Reynolds 数不太大的流体行为. 用这一模型首先研究的是相对切变流动中的 Kelvin-Helmholtz 失稳及粘滞流体的 Benard 失稳和 Taylor 失稳. 应该说，这一模型给出了大体正确的流体行为，整体的拓扑关系和动力学规律的函数形式都不错. 有人进

一步研究了不同方位和形状物体附近的流场情况，特别是随着 Re 的增大，观察到在障碍后面反复环流发展成为涡旋，以及涡旋耦合成为 von Karman 列阵，还有列阵尾部的周期振荡，最终发展为非周期振荡，呈现具有湍流特征的复杂现象. 当然，这样简化的模型只能近似地处理 Re 值不太大的流体行为，不足以充分表达高 Re 值湍流的复杂性.

6.3.7 湍流

以上介绍的许多工作表明，我们对于流体力学中不太复杂的空时图样，已经有了一定程度的了解. 在此基础上，不妨对于湍流问题作一简单讨论[116].

早在上世纪末，Reynolds 发现了高 Re 值流动中出现湍流. 他就认为由于湍流态具有高度的无规性和复杂性，深究其细节会遇到太多的困难，不如采用物理量平均值的描述. 这一概念的进一步发展导致了湍流统计理论的建立. Prandtl 与 Taylor 建立了湍流粘滞性的概念，在物理和工程中均获得广泛的应用.

Richardson 于二十年代初提出的级联涡旋模型[117]抓住了湍流结构的主要特征，受到普遍的重视. 这一模型认为，产生流动的驱动力激发了尺度最大的涡旋；大的涡旋失稳了，产生尺度较小的涡旋；然后这些涡旋又失稳了，产生更小的涡旋；这一过程将反复进行下去，直到分子粘滞性足以抑制进一步的级联过程，如图 6.3.11 所示. 这一图象的重要性业已得到了公认.

另一重要概念是四十年代初 Kolmogorov 所提出的湍流的标度对称性[118]（严格说来，对应于 Re 数为无穷大的情况）. 如果令 L 表示系统的整体尺度（它和外加作用力和边界条件有关），而 l_d 表示分子粘滞性引起的损耗起明显作用的尺度. 那么，在 $L \gg l \gg l_d$ 的所谓惯性区 l 内，湍流的流场应具有统计意义上的标度不变性. 标度律的一个重要推论为湍流的能谱可以表示为

$$E(k) = C\mathscr{E}^{\frac{2}{3}}k^{-5/3}, \tag{6.3.33}$$

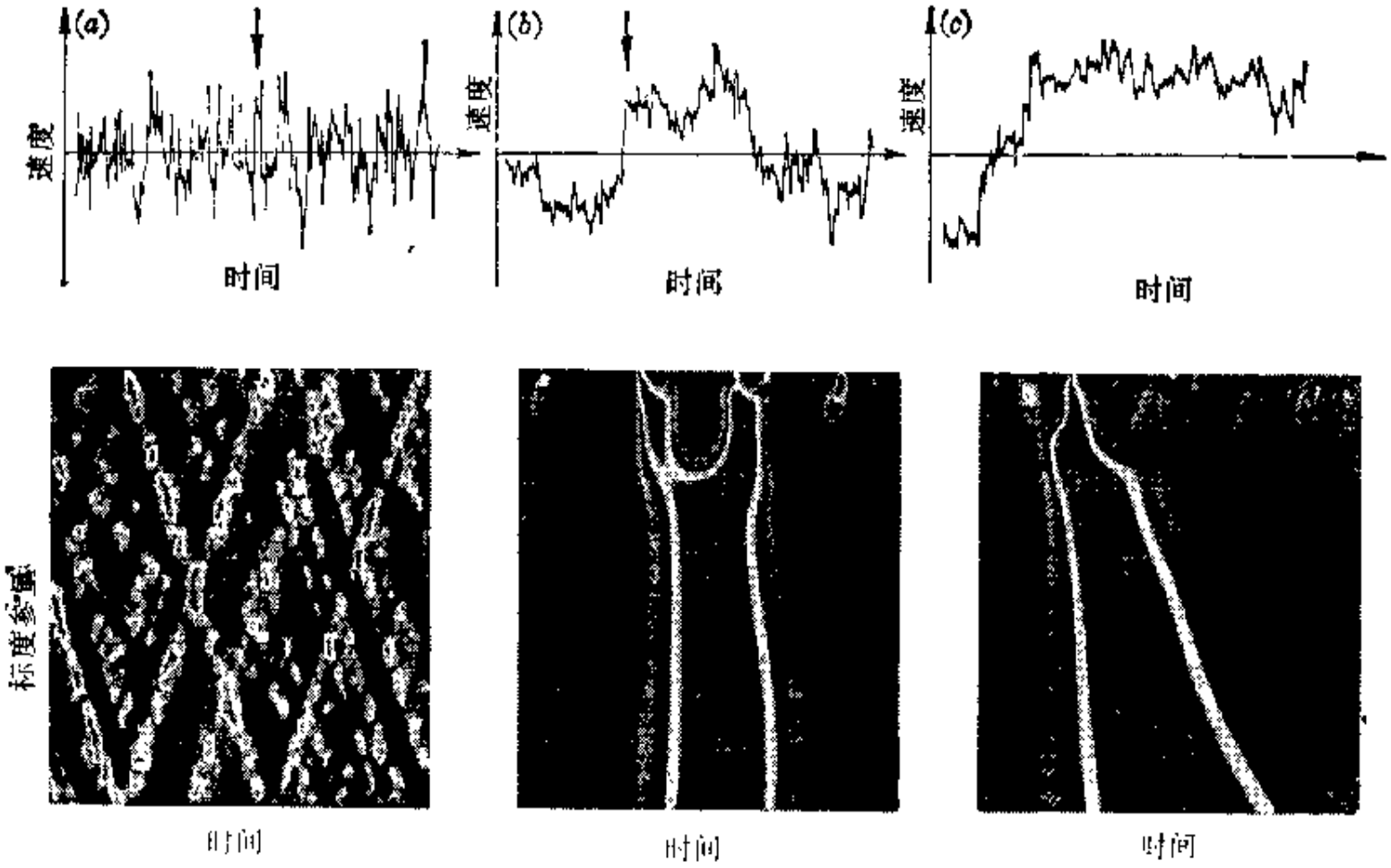


图 6.8.11 Richardson 的级联涡旋

(*a*) 上方为一点上速度随时间的变化，下方为相应的子波变换，标度参量从底到顶差 200 倍；(*b*) 在 (*a*) 中箭头处的时间和标度都放大 20 倍；(*c*) 把 (*b*) 中箭头处再放大 20 倍

这里的 $\mathscr{E}$ 为大尺度涡旋到小尺度涡旋的能流，即能量的耗散速率，k 为波数、C 为一常数，这就是 Kolmogorov-Obukhov 定律. 六十年代的一个实验在 3 个数量级的波数范围内对这一定律的正确性进行了验证[119]，如图 6.3.12 所示. 从定性的理论分析可以推断，$L/l_d \sim Re^{3/4}$，于是，在体积为 L^3 的三维流动之中，在湍流动力学中起作用的自由度约为 $(L/l_d)^3 \sim Re^{9/4}$. 对于 $Re \sim 10^8$ 的流动，在 L^3 区域中激活的自由度将高达 10^{18}. 这是一个极其大的数目，足以充分说明湍流问题的极度复杂性.

现代湍流动力学理论的起点可以追溯到四十年代 Landau 与 Hopf 的工作[120,121]，他们的理论设想是在 Re 达到一定值 Re_c 后产生分岔，出现相空间为极限环的周期运动. 随着 Re 值的增大，逐次产生分岔，构成了许多非公度频率的准周期运动，直到 $Re \to \infty$，启动的自由度(周期运动数)也等于无限大，导致非周期的湍流. 后来 Ruelle 与 Takens 的工作表明，两个频率以上的准周期运动将是不稳定的[122]，对于 Landau-Hopf 理论进行了重要

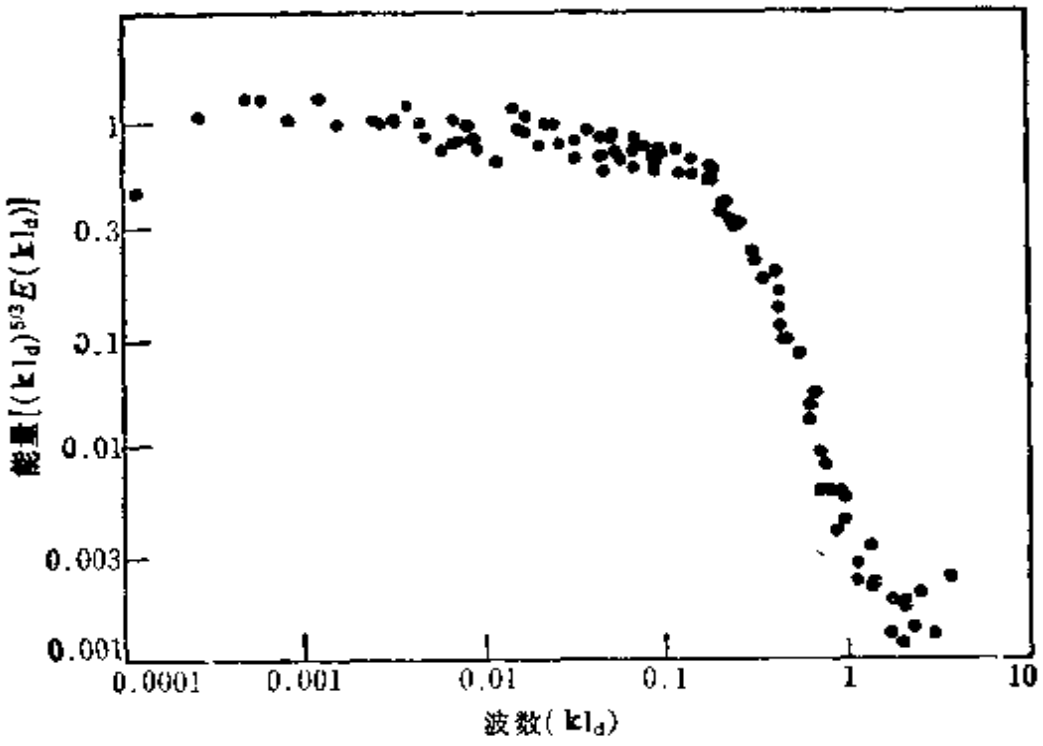


图 6.3.12 充分发展的湍流的能谱

平台部分满足 Kolmogorov-Obukhov 的 $k^{-5/3}$ 定律

修正.

现代的非线性动力学理论在小自由度的系统中取得了成功，提出了多种通向混沌的脚本，并获得了实验的证实[123]. 但这些理论还不足以说明充分发展了的湍流. 由于湍流的开始可能同时涉及速度场的时间混沌和空间混沌，其自由度是如此地大，它所对应的应是甚高维数的随机集合上的运动，意味着低维动力学理论必须和原始的 Landau-Hopf 猜想的合理内核适当地结合起来，才有希望阐明湍流的本质. 另有一些包含多体相互作用的简化模型，如6.2节讨论的SOC，也可能抓着湍流的某些特征，给湍流的成因以一定程度上合理的描述，故值得给以注意. 近年的许多实验显示了湍流之中仍然存在相干结构，进一步阐明其作用也是一个重要问题. 过去湍流理论的各个方面，如统计理论，结构理论和动力学理论几乎是相互独立地进行发展的. 目前这些理论已经开始相互接触，有合流的趋势. 凝聚态物理学家的习惯做法是从结构出发，讨论动力学和统计理论的问题，正好与湍流研究当今的发展趋势相吻合. 可以预期，湍流这一疑难问题将对凝聚态物理学向交叉学科方面的发展既提出新的挑战，也提供新的机会.

参 考 文 献

[1] P. L. Christiansen and R. D. Parmentier (eds.), Structure, Coherence and Chaos in Dynamical Systems, Manchester Univ. Press, Manchester (1989).

[2] T. Riste (ed.), Nonlinear Phenomena at Phase Transitions and Instabilities, Plenum Press, New York (1981).

[3] G. Benedek et al. (eds), Statics and Dynamics of Nonlinear Systems, Springer Verlag, Berlin (1983).

[4] A. R. Bishop et al. (eds), Nonlinearity in Condensed Matter, Springer-Verlag, Berlin (1987).

[5] P. Bak, in [3]; *Phys. Today* **39** No.12 (1986) 38.

[6] P. Bak, T. Bohr and M. H. Jensen, in Directions in Chaos, Vol. 2 (ed Hao Bai-lin), World Scientific, Singapore (1988).

[7] H. G. Schuster, Deterministic Chaos: an Introduction, VCH Publishers, Weinheim (1988).

[8] S. N. Rasband, Chaotic Dynamics of Nonlinear Systems, John Wiley and Sons, New York (1990).

[9] M. J. Feigenbaum, *J. Stat. Phys.* **19** (1978) 25; (1979) 669.

[10] M. H. Jensen, P. Bak and T. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1637; *Phys. Rev.* A**30** (1984) 1960.

[11] T. Bohr, P. Bak and M. H. Jensen. *Phys. Rev.* A**30** (1984) 1970.

[12] R. L. Devaney, An Introduction to Chaotic Dynamical Systems, 2nd ed., Addison-Wesley, Redwood City (1989).

[13] P. Cvitanovic et al., *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 343.

[14] V. N. Belykh et al., *Phys. Rev.* B**16** (1977) 4860.

[15] W. J. Yeh, D. R. He and Y. H. Kao, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 480; D. R. He, W. J. Yeh and Y. H. Kao, *Phys. Rev.* B**31** (1985) 1559.

[16] P. Alstrom and M. T. Levinsen, *Phys. Rev.* B**31** (1985) 2753.

[17] 冯端等, 金属物理学 II, 科学出版社, 北京 (1990).

[18] J. Bardeen, in Highlights of Condensed Matter Theory, eds. F. Bassani et al., North-Holland, Amsterdam (1985).

[19] A. Zettl and G. Gruner, *Comments Cond. Mat. Phys.* **12** (1986) 265.

[20] S. E. Brown et al., *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 2277.

[21] G. Kriza et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1922.

[22] S. Martin and W. Martienssen, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1522.

[23] J. Stavans et al., *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 596; J. A. Glazier, *Phys. Rev.* A**34** (1986) 1621.

[24] P. Bak, *Rep. Prog. Phys.* **45** (1982) 587.

[25] J. von Boehm and P. Bak, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1978) 122; P. Bak and J. von Boehm, *Phys. Rev.* B**21** (1980) 5297; M. H. Jensen and P. Bak, *Phys. Rev.* B**27** (1983) 6853.

[26] S. Aubry, in Solitons and Condensed Matter Physics (eds. A. R. Bishop and T. Schneider), Springer-Verlag, Berlin (1978).

[27] P. Fischer et al., *J. Phys.* C**11** (1978) 345.

[28] J. Rossat-Mignod et al. *Phys. Rev.* B**16** (1977) 440.

[29] D. Gibbs et al., *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 234.

[30] R. A. Cowley et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1521.

[31] D. de Fontaine and J. Kulik, *Acta. Met.* **33** (1985) 145.

[32] C. Cheng et al., *Europhys. Lett.* **3** (1987) 475.

[33] P. Bak and R. Bruinsma, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 249; R. Bruinsma and P. Bak, *Phys. Rev.* B**27** (1983) 5824.

[34] A. Loiseau et al., *J. Physique* **46** (1985) 595.

[35] H. Zabel and P. C. Chou, *Comments Cond. Mat. Phys.* **12** (1985) 225.

[36] R. Bruinsma and A. Zangwill, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 214.

[37] M. J. Winokur and R. Clarko, *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986)2072.
[38] S. Aubry, *J. Phys.* C**16**(1983)2497.
[39] Y. Koyana and M. Ishimaru, *Phys. Rev.* B**42**(1990)8522.
[40] P. Bak, and C. Tang, *Phys. Today* **42**(1989)S-27.
[41] P. Dutta and P. M. Horn, *Rev. Mod. Phys.* **53**(1981)497.
[42] P. Bak et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**(1987)381.
[43] P. Bak et al., *Phys.Rev.* **A38**(1988)364.
[44] P. Bak et al., in Directions in Chaos, vol. 2 (ed. Hao Bai-lin), World Scientific, Singapore(1988).
[45] K. Wiesenfeld et al., *J. Stat. Phys.* **54**(1989)**1441**.
[46] P. G. de Gennes, *La Recherche* **10** (1979) 515. 转引自世界科学译刊, No·**12**(1979)30.
[47] S. Wolfram, Theory and Applications of Cellular Automata, World Scientific, Singapore(1986).
[48] L. D. Kadanoff et al. *Phys. Rev.* A**39**(1989)6524.
[49] K. Wiesenfeld et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990)949.
[50] B. McNamara and K. Wiesenfeld, *Phys. Rev.* A**41**(1990)1867.
[51] D. Dhar, *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990)1613.
[52] H. M. Jaeger et al., *Phys. Rev. Lett.* **62**(1989)40.
[53] G. A. Held et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990)1120.
[54] H. J. Jensen et al., *Phys Rev.* B**40**(1989)7425.
[55] C. Tang and P. Bak, *J. Stat. Phys.* **51**(1988) 797; *Phys. Rev. Lett.* **60**(1988)2347.
[56] P. Alstrom, *Phys. Rev.* A**38**(1988)4905.
[57] T. Hwa and M. Kardar, *Phys. Rev. Lett.* **62**(1989)1813.
[58] B. Grossmann et al., *Phys. Rev.* A**41**(1990)4195.
[59] D. Dhar and R. Ramaswamy, *Phys. Rev. Lett.* **63**(1989)1659.
[60] A. Erzan and S. Sinha, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)2750.
[61] Y. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **63**(1989)470.
[62] G. Grinstein et al., *Phys. Rev Lett.* **64**(1990)1927.
[63] G. Grinstein and D. H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)**177**.
[64] P. L. Garrido et al., *Phys. Rev.* A**42**(1990)1954.
[65] S. P. Obukhov, *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990)1395.
[66] J. M. Calson et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990)2547.
[67] L. Pietronero and N. P. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)2336.
[68] M. Gardiner, *Scient. Am.* **223**(1970)(4)120; (5)118; (6)114.
[69] P. Bak et al., *Nature* **342**(1989)780.
[70] C. Bennett and M. S. Bourzutschky, *Nature* **350**(1991)468.
[71] C. H. Scholz, *Nature* **338**(1989)459.

[72] B. G. Levi, *Phys. Today* **43**, No. 11(1990)17.
[73] J. M. Calson and J. S. Langer, *Phys. Rev. Lett.* **63**(1989)2632.
[74] P Bak and C. Tang, *J. Geophys. Res.* **95**(1989)15635.
[75] A. Sornette and D. Sornette. *Europhys. Lett.* **9**(1989)192.
[76] H. J. S. Feder and J. Feder, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)2669.
[77] P. Bak and K. Chen, *Sci. Am.* **264**(1991)26.
[78] P. G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, W. A. Benjamin, New York(1966).
[79] J. Souletie, *J. Physique* **44**(1983)1095.
[80] X. D. Che and H. Suhl, *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990)1670.
[81] K. L. Babcock and R. M. Westervelt, *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990)2168.
[82] T. J. Newman et al., *Phys Rev.* B**42**(1990)4514.
[83] J. Toner, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)679.
[84] P. Bak, K. Chen and C. Tang, *Phys. Lett.* A**147**(1990)297.
[85] G. Nicolis and I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium Systems, John Wiley and Sons, New York(1977).
[86] H. Haken, Advanced Syrergetics, Springer-Verlag, Berlin(1983).
[87] A. V. Gaponov-Grokhov et al. (eds.), Nonlinear Waves 1, Springer-Verlag, Berlin(1989).
[88] M. I. Rabinovitch and M. M. Sushchik, *Sov. Phys. USP.* **33**(1990)1.
[89] A. V. Gaponov-Grekhov and M. I. Rabinovitch, *Phys. Today* **43**, No.7 (1990)30.
[90] V. Croquette, *Contemp. Phys* **30**(1989)113; 153.
[91] F. H. Busse, in Hydrodynamic Instability and Transition to Turbulence, eds. H. L. Swinney and J. P. Gollub, Springer-Verlag, New York (1985).
[92] C. D. Andereck, S. S. Liu and H. L. Swinney, *J. Fluid Mech.* **164**(1986) 155.
[93] R. J. Wiener et al., *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990)1115.
[94] L. Ning et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**(1991)1575.
[95] J. S. Swift and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* A**15**(1977)319.
[96] 冯端等, 金属物理学 I, 科学出版社, 北京(1987).
[97] J. P. Eckmann and I. Procaccia, *Phys. Rev. Lett.* **66**(1990)891.
[98] A. V. Gaponov-Grokhov et al , *JETP Lett.* **44**(1986)310.
[99] V. V. Beloshapkin et al., *Nature* **337**(1989)133.
[100] A. A. Chernikov et al., *Physica* D**33**(1988)65.
[101] V. I. Arnold, *Physica* D**33**(1988)21.
[102] J. Sommeria, S. D. Meyers and H. L. Swinney, *Nature* **337**(1989)58
[103] T. H. Solomon and J. P. Gollub, *Phys. Fluids* **31**(1988)1372; *Phys. Rev.*

A**38**(1988)6282.

[104] I. S. Aranson et al., *Sov. Phys.* JETP**62**(1985)52.

[105] E. Manneville, ***J. Physique*** **44**(1983)759.

[106] Y. Pomeau and P. Manneville, *Phys. Lett* **75**A(1980)296.

[107] Y. Kuramoto, *Prog. Theo Phys. Shppl.* **64**(1978)346.

[108] G. I. Sivashisky, *Acta Astronautics* **6**(1979)569.

[109] P. C. Hohenberg and B. I. Shraiman, *Physica* D**37**(1986)109.

[110] I. S. Aranson et al., *Physica* D**33**(1988)1.

[111] V. V. Kozlov et al. *Phys. Lett.* A**128**(1988)9, **479.**

[112] K. Kaneko, *Physica* D**34**(1989)1.

[113] K. Kaneko, *Physica* D**37**(1989)60.

[114] U. Frisch, H. Hasslasher, Y. Pomeau, *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986)1505.

[115] B. Hasslasher, in Directions in Chaos, Vol. 2,(ed. Hao Bai-lin), World Scientific, Singapore(1988).

[116] U. Frisch and S. A. Orszag, *Phys. Today* **43**, No. 1(1990)30.

[117] L. F. Richardson, Weather Prediction by Numerical Process, Cambridge Univ. Press, Cambridge(1922).

[118] A. N. Kolmogorov, *Dokl. Akad. Nauk USSR* **30**(1947)299.

[119] H. L. Grant, R. W. Stewart and A. Moilliet, *J. Fluid Mech.* **12** (1962) 241.

[120] L. D. Landau, *Dokl. Akad. Nauk USSR* **44**(1944)339.

[121] E. Hopf, *Commun. Pure Appl. Math* **1**(1948)303.

[122] D. Ruelle and F. Takens, *Comm. Math. Phys.* **20**(1971)167.

[123] Hao Bai-lin(ed.), Chaos, World Scientific, Singapore(1984).

第 七 章

后　　语

本书从第二章到第六章重点论述了凝聚态物理学新进展中的15个问题. 这些题目都是在1989年冬确定下来的，显然，题目的选择带有很大的任意性，也遗漏了不少重要方面. 在本书成稿过程之中，新的进展又层出不穷，令人应接不暇. 我们考虑. 除了将一部分内容增补充实于前面的章节外，再选择一些问题在此作简略的论述，希望既能及时地介绍最新的动向；又可借此机会弥补一下本书疏漏之处，从而对于凝聚态物理学的现状给出一幅更加均衡的图象；并在某些方面，对于前景作一些展望.

7.1　新有序相的新进展

探索新有序相始终是近年来凝聚态物理学中最激动人心的课题，这一势头还在继续增长. C_{60} 团簇(也可称为分子)就以其高对称性、高度有序的结构而令人注目. 作为团簇聚集材料(cluster-assembled material)，C_{60} 固体又是高度有序的，当然这里所谓的有序是就其原子的位置序而言. 随后发现的掺杂 C_{60} 固体的超导性，表现出另一种长程序的特征.而且，其 T_c 一跃而越过常规超导体的 23.2k 的大关，为高 T_c 超导体家族增添一个新的成员，这一事件震动了科学界. 目前，已经存在多种非常规超导体，有的 T_c 高. 有的机制特殊，比较它们性质的异同问题又提到日程上来了. 最近的 μ 介子自旋弛豫的实验对此提供一些线索. 早在半个多世纪之前 Wigner 就提出服从量子规律的电子系统可能存在一种有序基态，即 Wigner 晶体. 在多年摸索以后，最近一段时期累积了

不少实验数据，足以证实二维 Wigner 晶体的存在. 另外铁磁/非磁多层膜的反铁磁层间耦合提供一种新型人工磁有序体系，由于巨磁致电阻效应的被发现受到科技界的重视.

7.1.1 C_{60} 固体

C_{60} 固体(参阅 5.2 节)是除了金刚石、石墨以外，又一种碳原子构成的有序固体[1]. 众所周知，金刚石中每一个碳原子周围有 4 个按四面体配位，以共价键结合，处于等效位置的碳原子，它们构成立方结构的晶体. 由于所有的键都是共价键，键合强度很高，因而金刚石是硬度最高的固体. 石墨的结构就不一样，碳原子构成六角网络式的平面，以共价键结合，由于碳原子只有三个近邻，就以单键与双键交替配置. 碳原子平面之间的近邻则是以弱的 van der Waals键结合起来. 因而石墨是高度各向异性的层状晶体，层内键合甚强，而层与层之间容易分开. C_{60} 固体与上述两种结构都不同，但可以设想从石墨结构出发，将碳原子层弯曲起来构成封闭的笼子，对应于 C_{60} 球体或 C_{70} 椭球体. 再将 C_{60} 团簇以 van der Waals 斯键结合起来，构成 C_{60} 固体. 相邻 C_{60} 团簇间碳原子的最近距离为 0.29 nm，只比石墨的碳层间距 0.335 nm 略小一些. 团簇内的碳原子近邻间距有两组数值；一为 0.1，40 nm，对应于

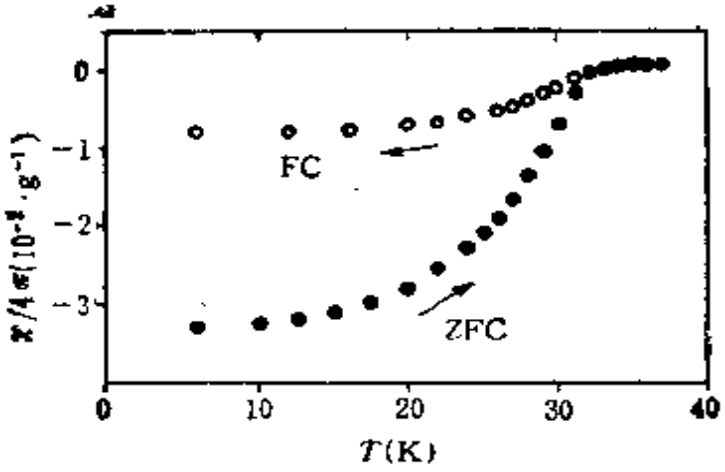


图 7.1.1 Cs_1RbC_{60} 的磁化率与温度的关系

FC 为有场冷却，ZFC 为零场冷却. 明确显示超导转变的 Meissner 效应

共享两个六角形的近邻对；另一为 0.145 nm，对应于共享一个六角形和一个五角形的近邻对.

固态核磁共振的测量表明，室温下 C_{60} 团簇在格位上作旋转，导致单一的窄谱线. 这导致用 X 射线衍射方法测定 C_{60} 团簇中原子位置发生困难. Hawkins 等将 OsO_4 分子嫁接在 C_{60} 团簇上，从而将 C_{60} 的取向固定下来，再应用单晶结构分析的手段，就将碳原子的位置逐一定出[3]，结果和理论预期相吻合. 将 C_{60} 固体降温到 247 K，出现了由 fcc 到 sc 的结构相变. 用碱金属掺杂之后，有迹象表明，金属离子处于团簇之间的间隙位置，并对于团簇的取向施加了限制[3,4].

纯 C_{60} 固体是绝缘体，用碱金属掺杂之后就成为具有金属性的导体[5] 适当的掺杂成分可以使 C_{60} 固体成为超导体. Hebard等首先发现了 K_3C_{60} 为 $Tc=18$ K 的超导体[6]；随后改变掺杂元素，获得了 Tc 更高的超导体：Rb_3C_{60} 为 2.8 K[7]；Cs_2RbC_{60} 为33K[8]，见图 7.1.1；$Rb_{2.7}Tl_{2.2}C_{60}$ 为 45 K[9]. 这些结果表明，掺杂 C_{60} 的 T_c 之高仅逊于铜氧化物超导体，C_{60} 研究的热潮即应运而来.

关于掺 K 对于 C_{60} 固体电子结构的影响已经有了不少研究[10~13]. 图 7.1.2 显示了 K_xC_{60} 价带光电子能谱的实验结果[10]，随着 C_{60} 暴露于 K 蒸汽中时间的增长，x 从 0 变为 6. 在纯 C_{60} 曲线的 E_F 以上为空缺的峰，对应于最低未占据分子轨道(LUMO)，E_F 之下的峰，对应于最高被占据分子轨道(HOMO)，因而纯 C_{60} 反映出绝缘体的特征. 随着 x 值增大，LUMO 被拉下来，构成未填满的导带，因而掺杂的 C_{60} 具有金属导电性. 当可容纳的金属原子全部进入 C_{60} 固体之后，由 LUMO 引出的能带全部填满，K_6C_{60} 重新变为绝缘体. 这一实验结果和理论计算结果大体相符[13].

在氧化物高 T_c 超导体的机制仍为悬案之际，C_{60} 超导体又冒出来，乃是对凝聚态理论物理学家的又一个挑战. 迄今提出的理论方案也大致可分为两类：一是沿用传统的电子－声子机制；另一是另辟蹊径，提出非传统的超导理论. 孰是孰非目前尚无定论.

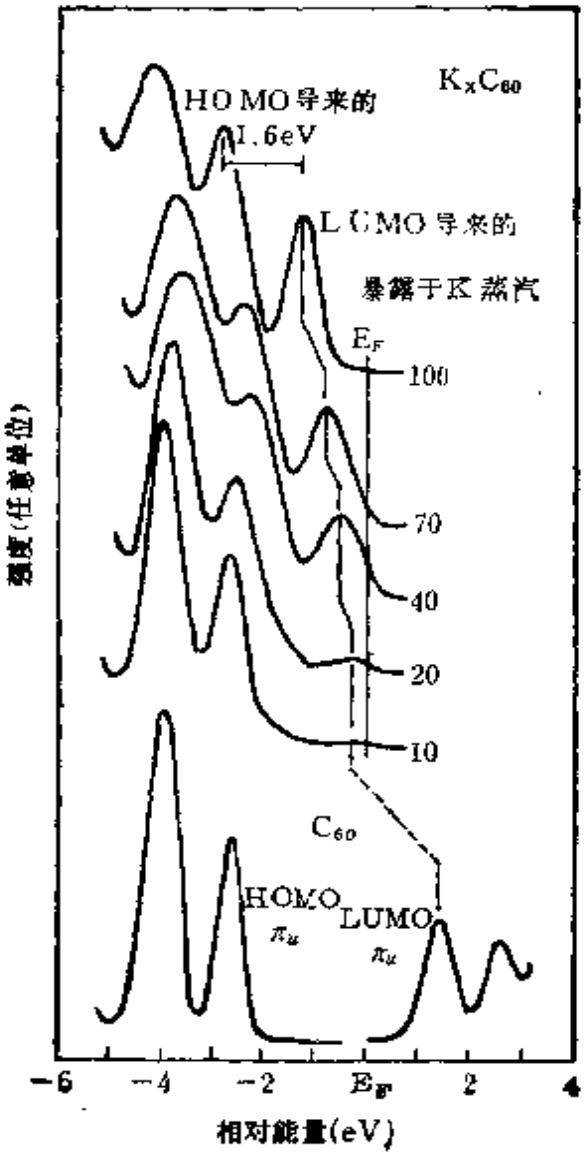


图 7.1.2 C_{60} 固体的光电子谱，显示随着暴露于 K 蒸汽时间加长而变化

除了超导性以外，C_{60} 固体还在低温下呈现铁磁性. 用有机还原剂 TDAE(tetrakis-dimethyl, amino-ethylene)作用于 C_{60} 固体，可以形成 $C_{60}(TDAE)_{0.86}$，它的铁磁性临界温度为 16.1K[14] 这在分子固体中算是很高的，见图 7.1.3. 另外，C_{60} 固体的三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}\approx 8.4\times10^{-16}(v/m)^2$，也相当高[15]. 关于 C_{60} 固体的物理性质的研究，才刚刚起步，正大有可为.

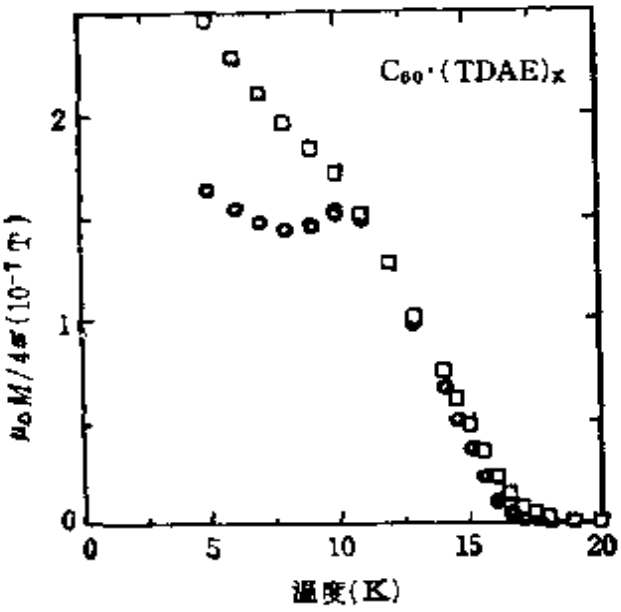


图 7.1.3 $C_{60}(TDAE)_{0.86}$ 的磁化强度与温度的关系。
○表示在场强为 10^{-4} T 冷却的结果，□表示在场强为 10^{-2}T 冷却的结果，10^{-4}T 的数据已乘上 100 倍，以便比较

7.1.2 非常规超导体的共性

近年来非常规超导体的研究一直是凝聚态物理学的一个热点. 这个家族的成员越来越多：氧化物超导体、有机超导体、重电子超导体和 C_{60} 超导体. 这些成员之间既有明显的不同之点，也有值得注意的某些共性.

首先来看氧化物超导体与 BEDT 为代表的有机超导体，两者有不少共同之点[16]：都具有准二维的层状结构，低浓度的载流子，高的上临界场强 H_{c2}，短的相干长度 ξ，特别是垂直层面方向 ξ_c，小于超导层的间距，导致这一方向的超导性可能是通过 Josephson 隧道效应来实现的. Uemura 等测量了不同超导材料的 μ 介子自旋弛豫(μSR) 时率 σ，从而提供了进一步的信息[17~20]. 他们将极化 μ 介子束射入磁化了的超导体中，极化丧失的时率 σ 取决于局域场强的大小，也和 London 穿透深度 λ 有关，存在关系

$$\sigma \propto \frac{1}{\lambda^2} \propto \frac{n_s}{m^*}.$$

这里的 n_s 为超导载流子的浓度，m* 为有效质量. 实验的结果表明，$T_C \propto \sigma$，见图 7.1.4，只有当载流子浓度超过一定值后，方始和正比关系有所偏离. 从 σ 的测量值还可以估计电子能的量级或称为有效 Fermi 能 $k_B T_F$. 在准二维系统中，

$$T_F = \frac{\hbar^2 \pi}{2} \frac{n_s}{m^*},$$

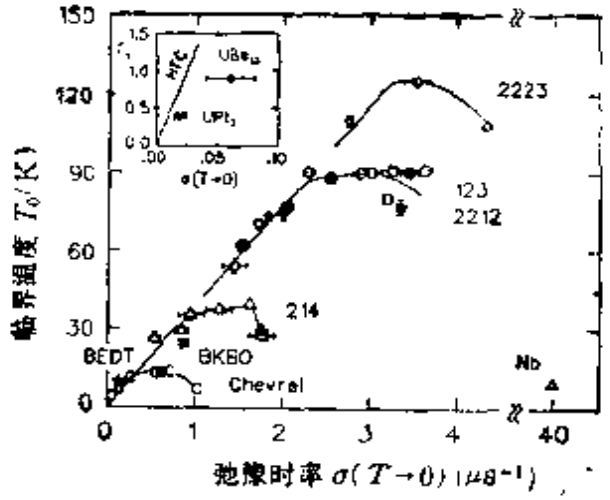


图 7.1.4 临界温度与 μ 介子弛豫时率的关系

对于高 T_C 氧化物，$T_F \sim 1000$ K，这一数值和自旋-自旋互作用能相近. 对于 BEDT 有机超导体，$T_F \sim 200$ K，正好是这一系统的金属-非金属转变温度. 对于三维系统，$T_F \propto n_s^{2/3}/m^*$，还需要利用其他数据来估计 m^*，方能求出 T_F.

从图 7.1.4 可以看出，一些三维系统的 T_C 与 σ 的关系也落在同一条直线上，如 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$(BKBO)、重电子化合物 UPt_3 与 UBe_{13}，Chevrel 相 $PbMo_6(SzSe_{8-z})$与 $SnMo_6(SySe_{8-y})$，也是当 n_s 高时产生偏离，K_3C_{60} 的结果也落在直线上. 对这些系统如果假设正常相是 Fermi 液体，那么就可以求出相应的 T_F 值. 对于重电子超导体，T_F 是自旋涨落温度的量级，而对于 BKBO 及 Chevrel 相也只稍高于金属-非金属转变和结构相变的温度，对于 K_3C_{60} 得出的 $T_F \sim 470$ K. 还可以求得 K_3C_{60} 的 $m^* = 11\, m_e$，$n_s = 1.4 \times 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$，表明能带也很窄，载流子浓度相当低. 图 7.1.5 画出了 T_C 对 T_F 的数据[20]，可以看出，这些非常规超导体也大致处在一条直线上，和常规超导体(如 Nb，Sn，Al，Zn)有较大的偏离.

λ 的测量值还可以用来估算 Bose 凝聚温度的上限 T_B. 非常规超导体的 T_B 约为 T_C 的 3—30 倍，而常规超导体的 T_B 则为 T_C

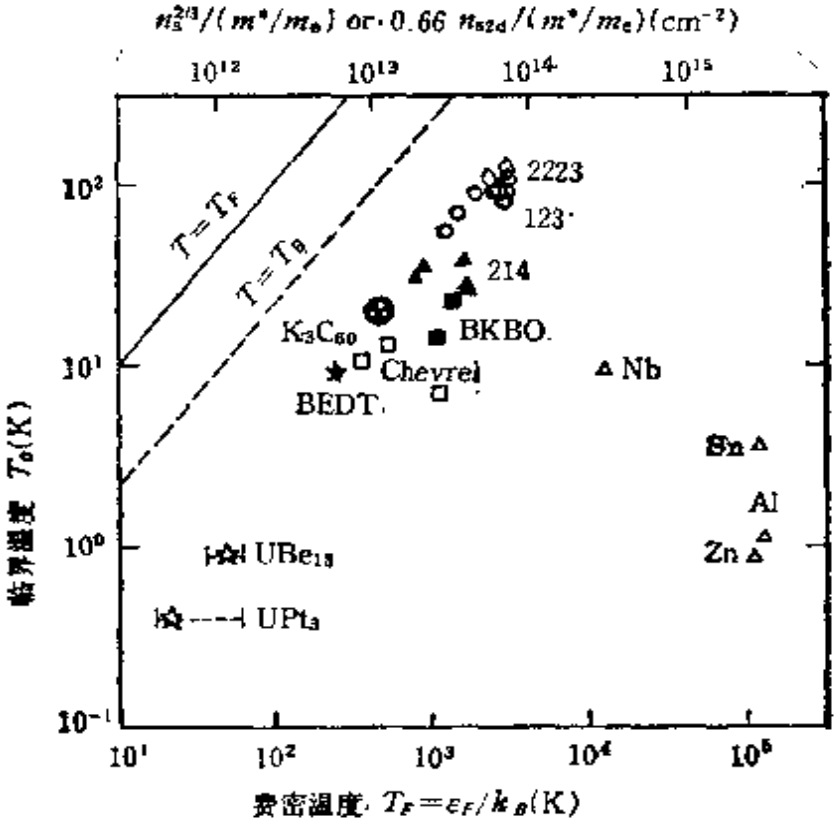


图 7.1.5 临界温度与 Fermi 温度的关系

的 10^4-10^5 倍，差别悬殊.

在非常规超导体中，T_c 正比于 T_F 和 T_B 的关系对强耦合超导模型(如 RVB，任意子，负 U 值 Hubbard 模型等)有利，这类模型多半假设配对的互作用是非滞后式的，而电子对是局域的. 至于为何当载流子浓度提高以后，和 T_c 的线性关系就发生偏离，还需要进一步探讨.

当然 μ 介子自旋弛豫只是一种实验，提供的信息也有局限性. 利用更多的实验手段，将不同类型的非常规超导体进行对照研究，发现其异同之处，将是很有意义的事，有利于最终澄清问题.

7.1.3 Wigner 晶体

原子系统中动能与势能的消长可以导致液相到固相的转变；电子系统亦应有类似的现象. 早在三十年代，Wigner 就探讨过电子按晶格排列的可能性[21]，这样的系统就被称为 Wigner 晶体.

考虑二维电子系统，电子间 Coulomb 互作用势能为 $V_c=e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon a$(这里的 a 为近邻电子的平均间距，$a=(\pi n_s)^{-\frac{1}{2}}$，$n_s$ 为电子密度)，每个电子的平均动能为 $K=k_BT$. 能否结晶就取决于参量 $\Gamma(=V_c/K=\pi^{\frac{1}{2}}(\varepsilon n_s)^{\frac{1}{2}}/4\pi\varepsilon_0\varepsilon k_BT)$的数值. 如果 $\Gamma>\Gamma_c\sim127$，就会形成经典的固体. 在液氦表面浮沾的电子系统 ($T<700\,mk$，$n_s<10^8\,cm^{-2}$)，曾被证明为这种类型的固体[22]. 如果密度提高或有效质量 m^* 较小，零点能($K_0=\hbar^2/m^*a^2$)要起可观的作用，甚至在 $T=0$ 也可以使固体熔化. 在这种情形下热力学性质就是 r_s ($=V_c/K_0=a/a_{Bohr}\sim n_s^{-\frac{1}{2}}$，$a_{Bohr}$ 为 Bohr 半径) 与 T 的函数. 理论估计表明，Wigner 晶体到液体的相变将出现于 $r_s\sim33$. 当今半导体量子阱中二维电子系统 $r_s\sim1$，电子密度远比 Wigner 晶体要高. 但是如果垂直加一强磁场，就使电子的零点运动挤缩于回旋轨道尺寸为 $l_c=(\hbar/\mu_0eH)^{\frac{1}{2}}$之内，从而使 Wigner 结晶的电子密度大幅度提高，进入实验可以探测的区域. 于是，就有不少科学家致力于探索二维电子系统的这一有序基态. 崔琦等发现分数量子 Hall 效应的实验原本动机即在于探索 Wigner 晶体. 分数量子 Hall 效应出现在 Landau 能级的填充因子 $\nu=hn/\mu_0eH$ 为一个小于 1 的有理分数 p/q(参见 4.1 节)时，分数量子 Hall 效应是不可压缩量子液体的特征，而探索 Wigner 晶体也在 $\nu<\nu_c<1$ 的范围内进行. 但多年探索，成效并不显著，虽则有过一些报道[23,24]，却不太令人信服. 关键在于样品质量问题. 近年来样品质量有明显的提高(迁移率为早期的 50 -100 倍)，关于 Wigner 晶体存在的证据陆续有所报道[25~29]，得到了科学界的重视.

1988 年 Andre 等测量了二维电子系统的射频谱，发现有一种与切变模量有关的无能隙低频激发(磁声子)，出现于 $\nu<1/5$ 区域. 这被认为是 Wigner 晶体的表征[25]，因为液体是没有切变模量的. 这作为证据，还不够直截了当. 更有说服力的是 Goldman 等在输运性质测量中发现了电压阈值和非线性导电特征[26]，

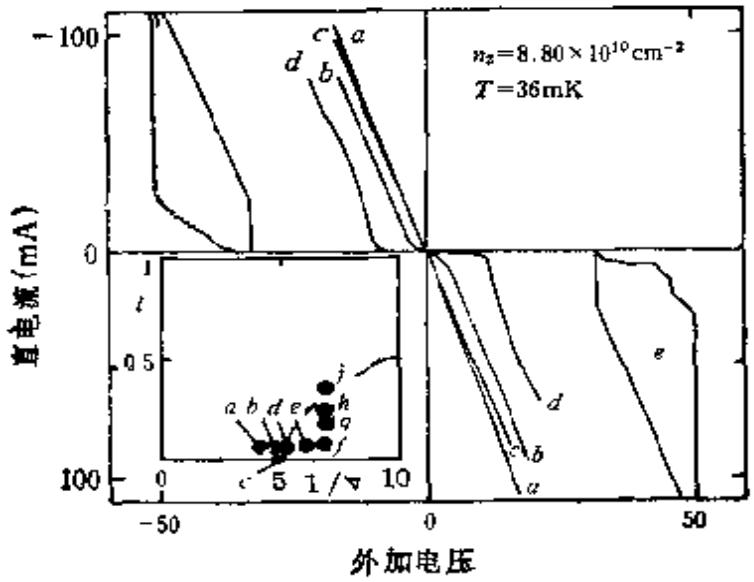


图 7.1.6 二维电子系统的电流-电压曲线
小插图显示了试样在相图中的位置

Wigner 晶体具有周期结构，如果它被缺陷钉扎，其导电行为应和被钉扎的电荷密度波相似，实验证实了这一点．图 7.1.6 画出了几个不同 ν 值所对应的电流-电压特性曲线，清楚地显示了电压阈值和非线性导电行为．出现电压阈值的 ν 值基本上在 $\nu<1/5$ 区域，但在 ν 略大于 1/5 处有一重入区．这大体上和射频谱的实验结果吻合．近来 Buhmann 等与 Clark 等测量了二维电子系统的磁光谱[28,29]，在分数量子 Hall 效应所对应的 ν 值处，出现能量为 E_1 的发光峰，是不可压缩量子液体的表征．如果以加大磁场来减小 ν 值，在特定场强达到后，出现另一能量的发光峰，这被认为是 Wigner 固体的特征．见图 7.1.7，两个峰强度的消长，就对应于 Wigner 结晶过程．另外，升温到一定温度也可以导致第二个峰消失．这样用第二个峰出现的 ν 值和消失的温度就可以定出 Wigner 晶体的相图，参见图 7.1.8．它比根据射频谱所得的熔化温度要高一些，而且在 $\nu=1/5$ 等处，明显地对应于不可压缩液体．

从上面几种方法所得到的证据，大体上是吻合的．于是，难于捉摸的 Wigner 晶体终于比较令人信服地被演示了．当然，存在

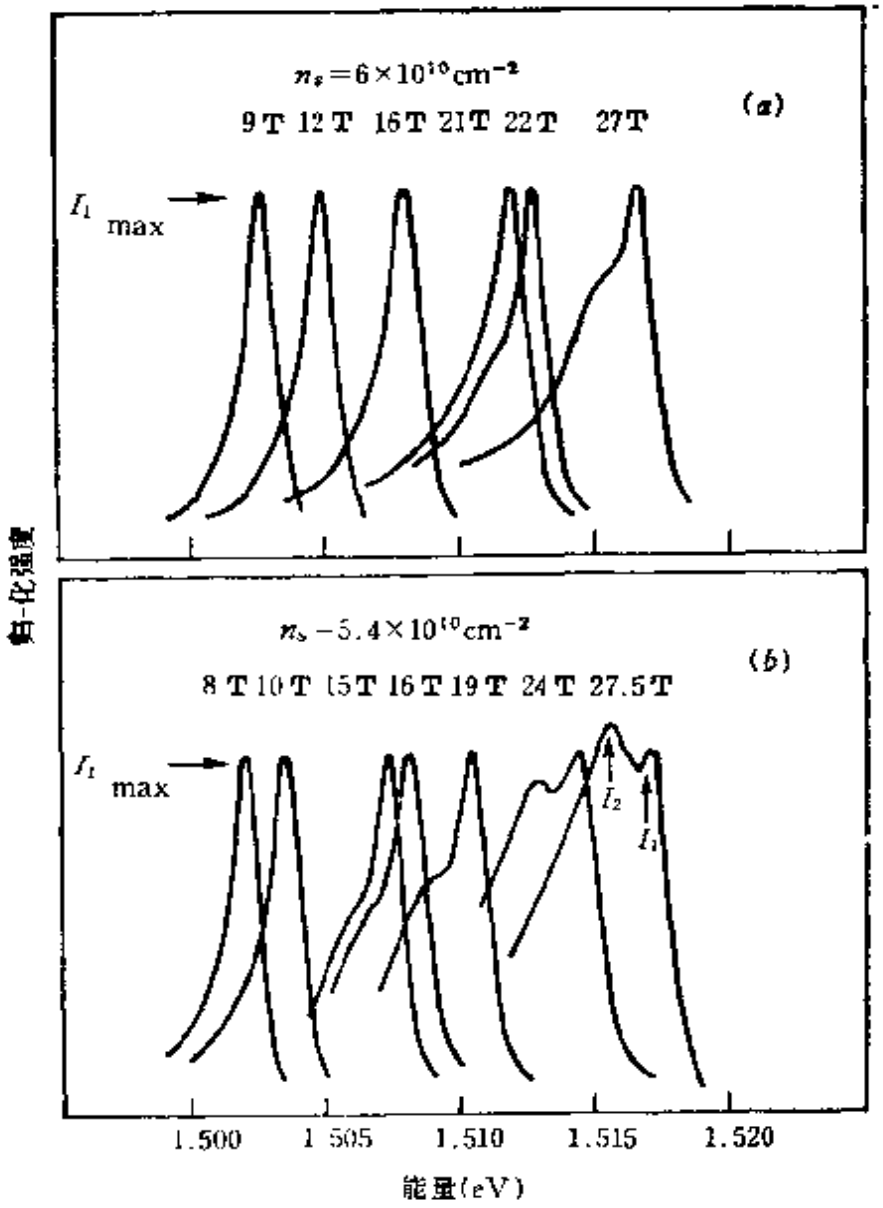


图 7.1.7 0.6K 下两种电子密度的发光谱

I_2 的突变出现在(a) 22T($\nu\sim1/9$)处; (b) 16T($\nu\sim1/7$)处

的问题也还不少: Wigner 晶体是如何熔化的? 是否存在 Wigner 玻璃? 这些都有待于进一步研究.

7.1.4 磁有序层间耦合的金属多层膜

金属多层膜(或超晶格)为人工微结构材料的一个新领域, 既在发展新型材料方面富有潜力, 也蕴含丰富的物理问题. 1986 年, Grünberg 首先用光散射发现了 Fe/Cr/Fe 多层膜中铁层之间

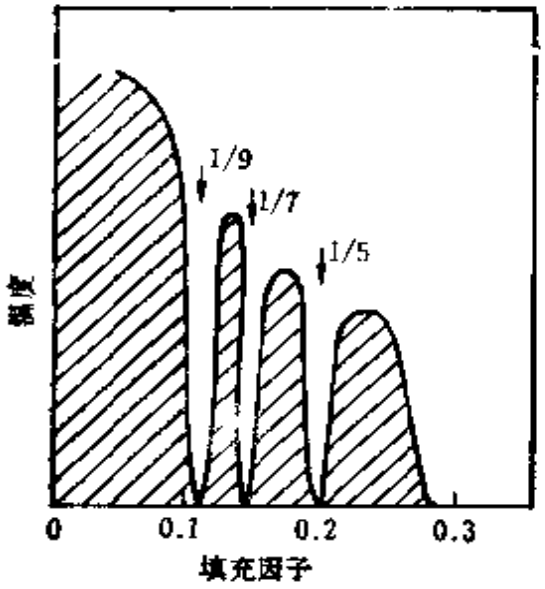


图 7.1.8 Wigner 晶体相图的示意图
(划线区域为 Wigner 晶体)

存在反铁磁耦合[30]. 1988 年 Baibich 等利用分子束外延制备出 Fe/Cr 超晶格，发现了巨磁致电阻效应，即磁致电阻值随着磁场增

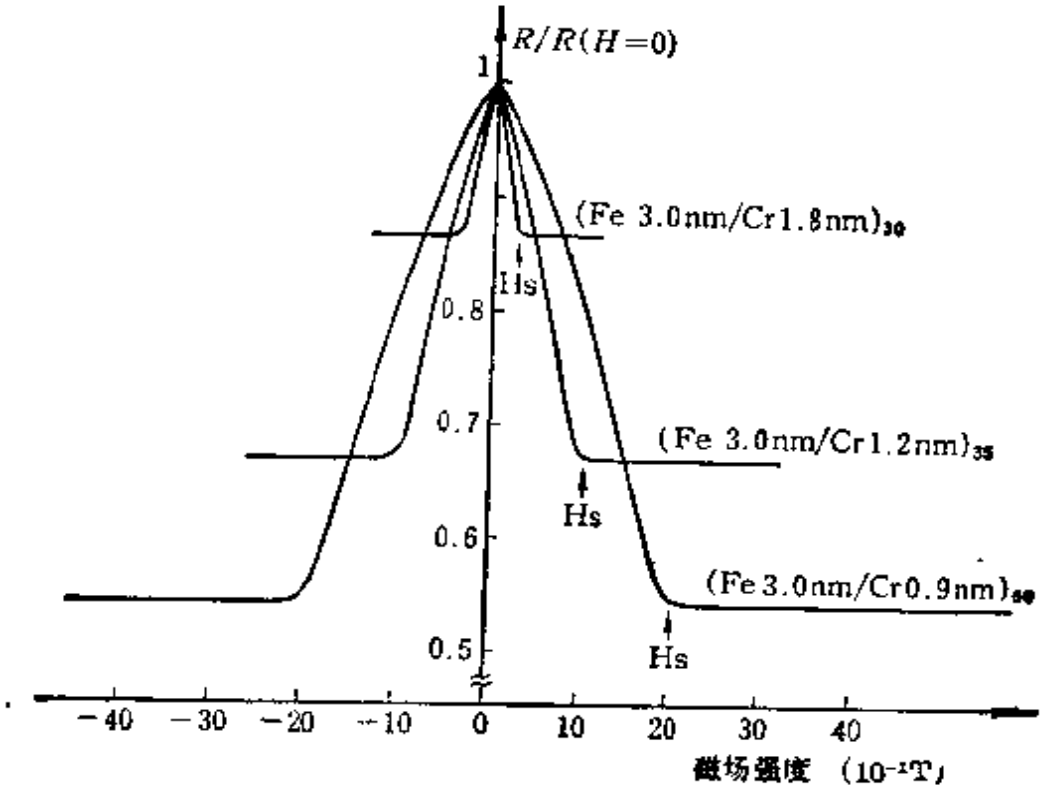


图 7.1.9 4.2K 下三个 Fe/Cr 超晶格的磁致电阻，
磁场及电流方向均沿层面内的[110]轴

大而大幅度减小，见图 7.1.9. 在达到饱和磁化以后，下降的幅度在 4.2K 最高，可达 50%，当然下降的幅度是随着 Cr 层的厚度不同而有差异的. 1991 年，Parkin 等用溅射法制备了 Co/Cu 多层膜(结构多晶)，具有更大幅度的磁致电阻变化，在 300 K，高达 65%[31]. 由于磁致电阻可用于磁记录的读出，还可以用作传感器，故多层膜巨磁致电阻的发现构成了技术上的突破.

巨磁致电阻出现于相邻铁磁层的耦合是反铁磁型的，耦合的中介却是顺磁-抗磁或弱反铁磁金属(Cr 是弱反铁磁金属的唯一的例子，但在其 Néel 温度以上，仍可导致耦合效应). 由磁致电阻随耦合层厚变化的测量表明，相邻铁磁层的耦合是振荡式的反铁磁与铁磁耦合区交替出现，如图 7.1.10 所示. 形式上这与磁性离子的 RKKY 耦合有些相像，但周期要长得多，达到纳米的量级[32]. Petroff等发现，Co/Cu 和 Fe/Cu 虽然同样都是振荡式的，但一根曲线的峰对应于另一根曲线的谷，仿佛有 180° 的相位差[33]. Parkin 更加广泛地研究了不同元素的层间耦合关系，以 Fe、Co、Ni 及 Ni 基合金分别作为铁磁层，而用其他的过渡金属作耦合层[34]，测出的振荡周期和晶体结构以及元素在周期表上的位置无关，都大约

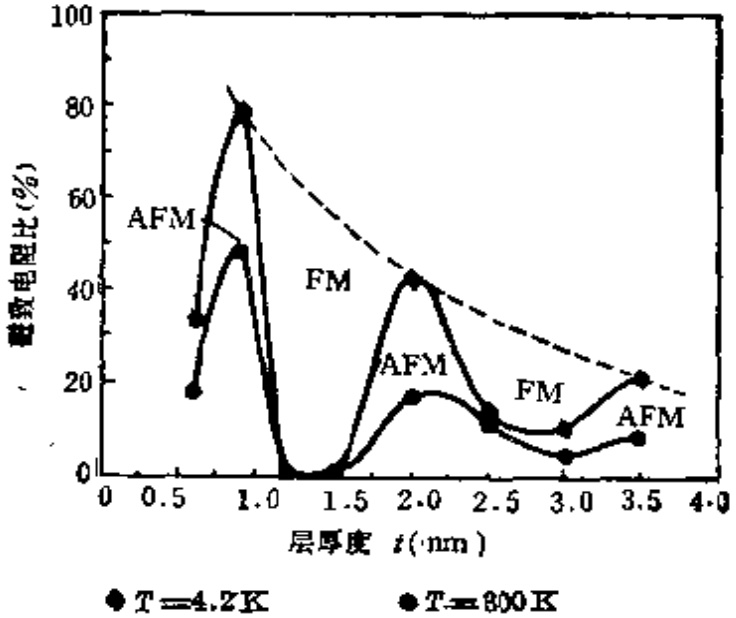


图 7.1.10 Co/Cu 多层膜的磁致电阻比与铜层厚度的关系(Co层厚1.5nm)
显示反铁磁(AFM)与铁磁(FM)耦合区交替出现

等于 1.0 nm，只有 Cr 是例外，等于 1.8 nm. 层间交换耦合强度则随 5d→4d→3d 序列而增加，在同一周期中，则随 d 电子数而增长. 这些结果对理论施加了约束条件.

目前，关于巨磁致电阻效应还只有初步的理论[35,36]. Edwards 与 Mathon 采用单轨道的 Hubbard 模型，假设在铁磁层内 U 值为无限大，而在非磁层中为零，得到交换耦合随间隔层的原子层数 N 而振荡的结果，而且振幅随 $1/N^2$ 衰减，在数量级上与实验结果相符. 更加细致的理论则尚待建立.

7.2 细小体系的新进展

第五章中我们已经论述过细小体系的若干物理问题. 近年来对纳米科技的发展呼声很高，细小体系的研究的日新月异. 这里着重介绍前面没有论述过的新物理效应，也强调一下技术上的应用前景. 多孔硅发光现象的发现表明，量子尺寸效应具有丰富的物理内容，而且显示了硅材料在光子技术方面还有不少潜力. 细超导线具有特高的临界电流得到证实，表明不同类型的缺陷确实具有共性；而另一方面，也原则上显示了高温超导体在微电子技术中应用的可行性. 至于细小体系的下限为单个原子，扫描隧道显微镜的进展不仅能使单个原子成象，还可以操纵单个原子的运动. 原子开关原型的制成，表明物理学家所掌握的操纵单个原子运动的技术，将会导致纳米科技中出现一系列全新的器件，前景未可限量.

7.2.1 多孔硅

晶态硅是当代微电子技术的核心材料. 通过多年的深入细致的研究，人们对于它的物理化学性质可以说已经是了如指掌. 1990 年 L.T.Canham 发现了多孔硅在光激发下可以产生相当强的可见光发射，而发射波长的峰值随着侵蚀时间的加长而向短波长方向偏移[37]，见图 7.2.1. 这一报道使人们感到意外，引起震动. 我们

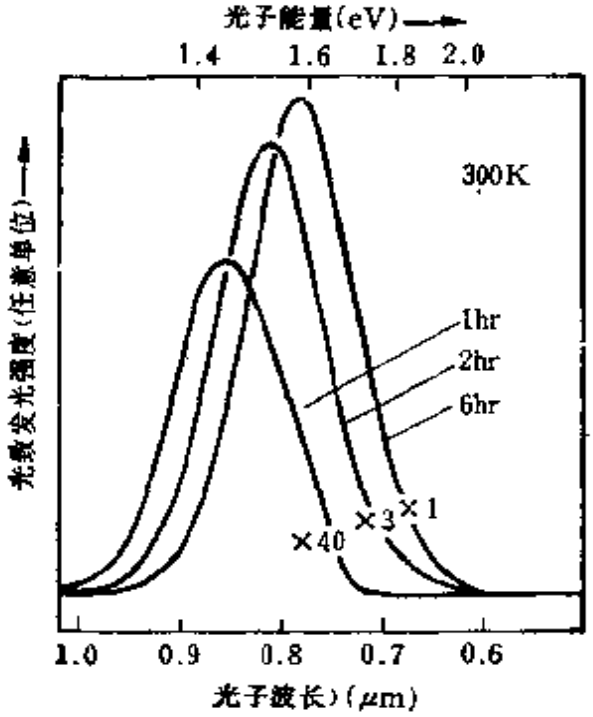


图 7.2.1 阳极化 p^- 硅片的室温光致发光谱
激发光波长 514.5nm，功率 200mW，未聚焦
曲线上所标时间是浸于 40%HF 水溶液中的时间

知道，硅的能隙不大(~1.09 eV)，而且是间接能隙，大块的硅只能发射微弱的红外光. 因而在光子技术中硅是没有地位的，只有让化合物半导体如 GaAs 与 InP 等称雄于这一领域. 实际上，对多孔硅的研究也不是新招，早在 1956 年就于电解侵蚀硅阳极中为人发现了[38]. 现在，Canham 对他的实验结果的解译是由于电解侵蚀的各向异性，在硅表面形成平行的柱状蚀沟行列，随着蚀沟的发展，使得残余的硅柱的直径逐渐减小，达到几个纳米的量级. 由于平移对称性的丧失，使得间接能隙对于发光的选择法则不起作用了，而量子尺寸效应导致发光谱线的蓝移. 新近的电子显微镜观测证实了这一设想[39]，确实可在发光试样中看到直径为 3－5 纳米的晶态硅细柱. Halimaoui 等报道了多孔硅在阳极氧化过程中的电致发光，也观测到随阳极氧化时间的加长，峰值波长蓝移发光强度经历一极大值后又下降[40]，就像图 7.2.2 所示 Takagi 等报道了玻璃中 3－5 纳米尺寸的微晶硅的光致发光[41]，和多孔硅的结

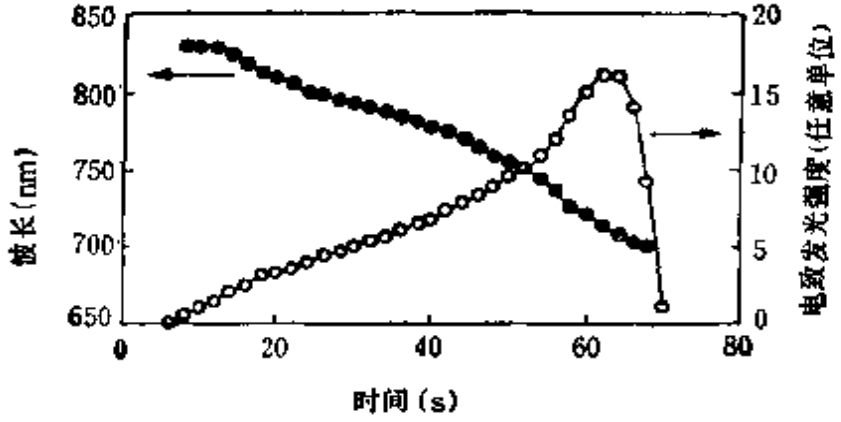


图 7.2.2 硅阳极氧化过程中电致发光的峰值波长和强度随氧化时间的变化

果颇为相似，看来也是量子尺寸效应所引起的.

量子线和量子点是当前凝聚态物理学的热门课题. 过去常以为这类问题非高技术莫属. 多孔硅的出现表明，有时候普通的技术也会做出相当惊人的结果. 当然电化学过程相当复杂，如何精确控制，如对产物进行表征，尚是没有解决的问题. 电化学过程会和纳米技术密切相关，是前所未料的. 有人还提出，量子尺寸效应反过来会影响侵蚀反应和产物的形貌[4.20]，也是值得探索的问题. 多孔硅所揭示的硅的发光，表明硅在光子技术中还有可资利用的潜力. 当然，在技术上如何利用，采用什么工艺手段，都是尚待解决的问题，值得密切注视.

7.2.2 超导微桥的临界电流

在 1.3 节中我们曾经讨论了金属的强度、铁磁体的磁化过程和二类超导体的临界电流都受到缺陷的控制，起关键作用的分别是位错、磁畴壁和磁通(或涡旋)点阵. 因而提高强度、矫顽力和临界电流的工艺方法亦具有共性：钉扎或阻塞相应的缺陷，使之难以运动. 但是从物理机制上来看，还存在另一种可能性，这在铁磁体的情况特别明显. 如果微粒的尺寸小于一定的限度(~15 nm)后，畴壁就不可能存在，从而获得单畴的铁磁体，具有甚高的矫顽力；

在固体强度的问题上，无位错的晶须具有高的屈服强度也得到实验的证实；那么在提高超导体的临界电流方面，是否也可以采取相应的技术途径呢？这里要谈的微桥问题正好对此作了解答．我们知道，量子磁通线的直径约为 London 穿透深度 λ 的量级，若能制备出宽度 L 小于 λ 的微桥，将由于甚高的势垒，使磁通线难于通过，从而使得临界电流作大幅度的提高．在高 T_c 超导体 Y123 相中，λ～100 nm．Tahara 等曾经对 Y123 薄膜制备的微桥的临界电流进行了研究[43]，在 $L>\lambda$ 的范围内，已发现随宽度的减小临界电流上升的现象，他们获得最高的 $J_c\approx 2.4\times 10^7\ \mathrm{A\,cm^{-2}}$，因而预期在 $L<\lambda$ 情况下，J_c 将进一步提高．Jiang 等工作证实了这一预言[44]，他们制备了三个微桥，参看图 7.2.3：(a) $L=400$ nm，厚 $l=500$ nm．(b) $L=50$ nm．$l=500$ nm，(c) $L=50$ nm，$l=200$ nm．它们的临界电流与温度的关系显示在图 7.2.4 之中．在 77 K，(a)，(b)，(c)三个微桥的临界电流值分别为 5×10^7，3.6×10^8，$1.3\times 10^9\ \mathrm{A\,cm^{-2}}$．最后一个数值打破了所有超导体临界电流的记录．已经逼近 Y123 相临界电流的理论值，即根据穿透深



图 7.2.3 用 Y123 相薄膜制备的宽度为 50 nm 微桥的显微照片

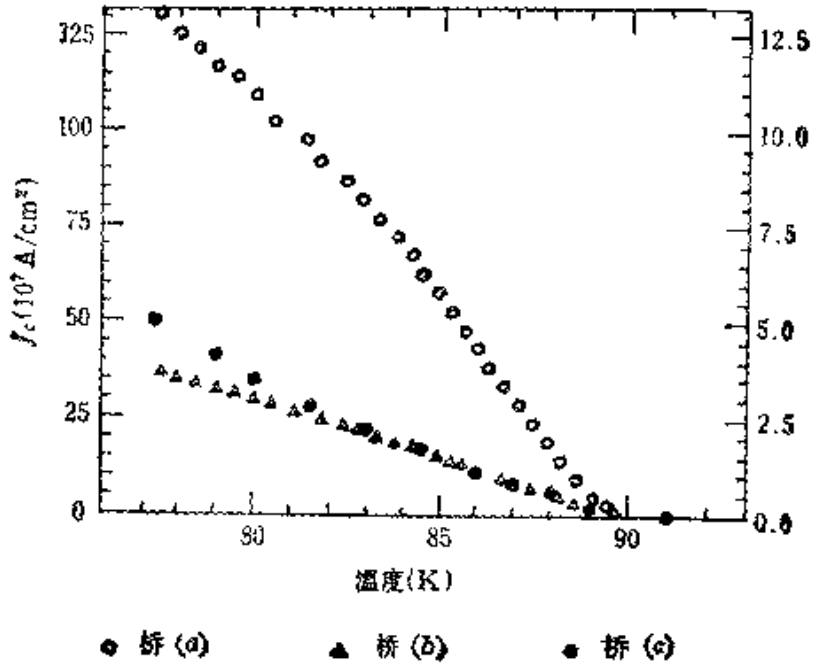


图 7.2.4 3个微桥的临界电流密度与温度的关系

度和相干长度的实验值来估计的拆对(depairing)临界电流 $J_0 \sim 3\times10^{10}\,\mathrm{Acm^{-2}}$.

但值得注意的是,试样(b)与(c)宽度相同,厚度不同,临界电流值还有相当大的差异. 这似乎是导线的截面积不同所产生的效应,意味着还有另一个因素对临界电流起限制作用. Jiang 等借用了 ^{4}He 超流体中 Onsager-Feynman 的涡旋产生机制来加以说明[145]: 细则由于能量缘故,微桥中不可能出现涡旋,但当临界电流足够大时,可以在微桥出口处产生许多涡旋圈或一对正反的涡旋圈,起作用的就不仅是微桥宽度 L,而是计及截面积的有效宽度 L_{eff}. 当然,对于这一新机制还需要作进一步的实验和理论来检验. 另外,从实践的角度来看,通过细化导线来获得高临界电流也很有意义,因为这和集成电路芯片采用高温超导体作连接线的实际问题有关.

7.2.3 操纵原子的技术

G. Binnig 与 H. Rohrer 因发明扫描隧道显微镜(STM)而获

得诺贝尔物理奖，STM 原子成象技术已经为凝聚态物理学作出了重要贡献. 但 STM 的发明者还预言，“这些局域探针的本领将超越出原始原子成象的应用”[46]，这已为新近发展起来的利用 STM 来操纵原子运动的技术所证实.

利用 STM 来控制原子运动的首次报道出现于 1987 年.

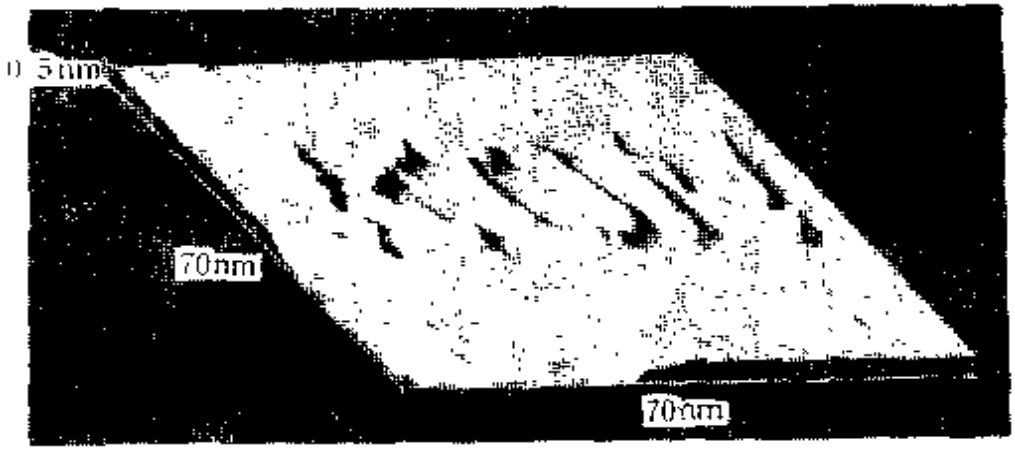


图 7.2.5 STM 在硅片上书写的字母

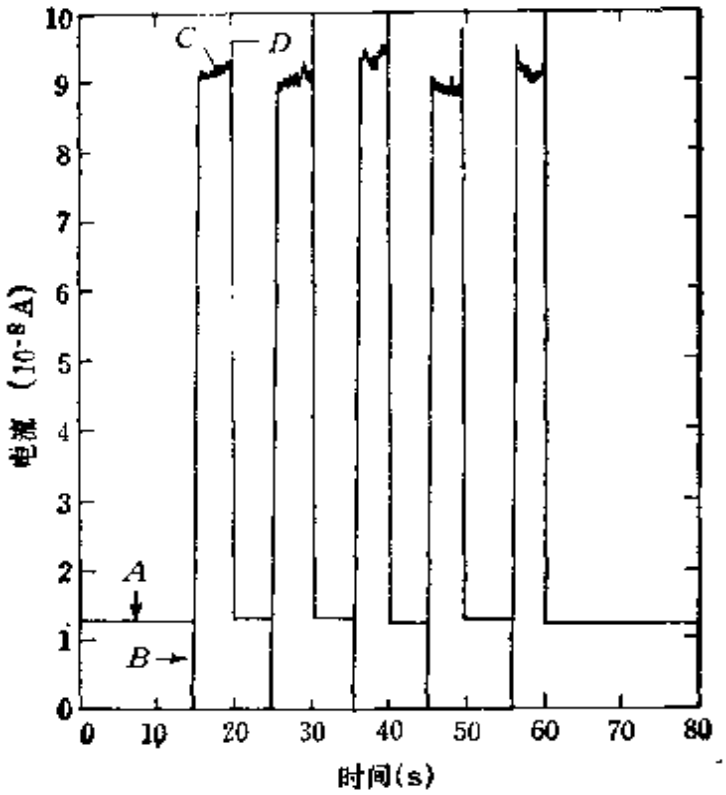


图 7.2.6 原子开关的电流与时间的关系

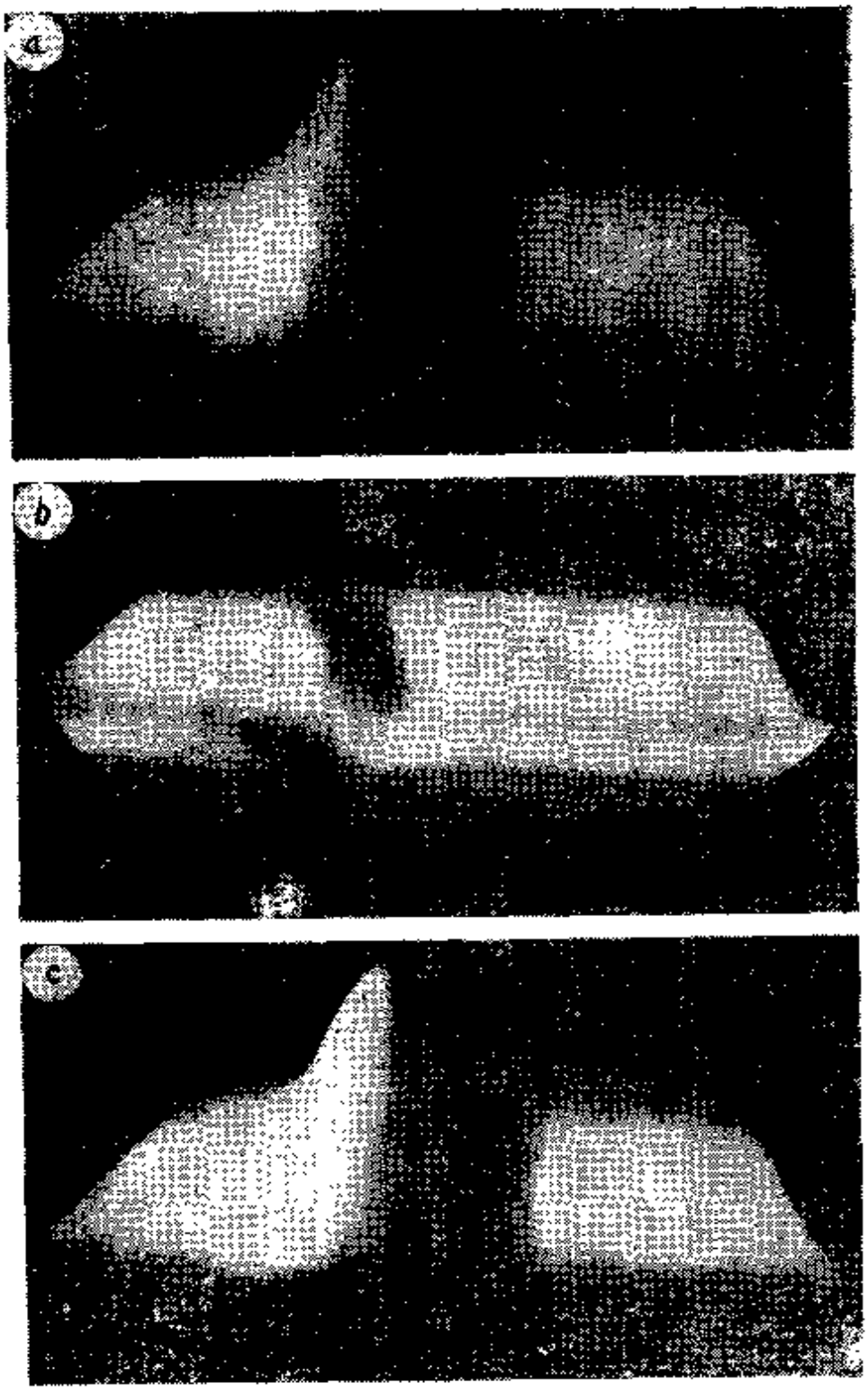


图 7.2.7 一系列 STM 的 2.5×2.5 nm²象，显示了原子开关动作时的可逆转移

Becker 等将针尖上的一个锗原子转移到基底上[47]. 随后 Lyo 与 Avouris 报道了对基底加一脉冲电压，可使硅(111)面的一个原子转移到针尖上，然后再加一反向电压，又使这个原子回到基底上[48]. Mortensen 与 Bensenberger 采用类似的技术在硅片上画出 5nm 宽的字母图象[49]，如图 7.2.5 所示. Eigler 等则利用 STM 制出了原子开关，即由单个原子运动来实现的双稳态开关[50]. 开关的两端分别为镍的表面和 STM 针尖. 通过施加适当的电压脉冲可以使氙原子在两端间来回移动. 开关的两个状态可以由两端的电导值来判定，见图 7.2.6.开始时为低电导态 A，此时针尖偏压为 −0.02 V，氙原子附着子基底上. 施加一电压脉冲(持续时间为 64 ms) +0.8 V 于针尖上，就使氙原子由基底转移到针尖上. 这一过程对应于图 7.2.6 中的电流尖峰 B，从而建立了高电导态 C. 再施加一反向电压脉冲 −0.8 V 于针尖上，使得氙原子重新回到基底上，对应于电流尖峰 D，再次恢复低电导态. 图 7.2.7 为 STM 象，(a)、(c)显示了基底上有氙原子对应于 *A* 态，(b)显示了基底上没有氙原子，对应于 *C* 态.

上述的例子显示了 STM 具有操纵单个原子的本领，而且人们制出了单原子器件的原型. 当然，这一类器件要付诸实践，并不容易，响应速率是一个限制因素. 但无论如何，这已显示了操纵原子技术的巨大潜力. 正如 LBM 公司的首席科学家 Armstrong 所说的，"我相信纳米科技将在信息时代的下一阶段占中心地位，并发挥革命的作用，正如自七十年代初以来微米科技已经起的作用那样"[51].

7.3 凝聚态物理学新领域的开拓

1991 年诺贝尔物理学奖授予 de Gennes 是一桩有意义的事件. 它不仅肯定了 de Gennes 本人对科学的贡献，也标志了他参与开拓的一些凝聚态物理学新领域的成熟. 回顾一下 de Gennes 所走过的科学道路，是富有启迪性的. 他的研究生涯始于五十年

代末. 早期工作的课题为稀土金属的电子结构和磁性，还加上超导电性的研究. 这些均属于凝聚态物理学的主流. 他通过创造性的研究工作抓住了凝聚态物理学范式的核心问题：对称破缺，有序与无序. 尽管以后他的研究范围极其广泛，对象十分复杂，但万变不离其宗，还是在这一个主题上做文章. 他虽然是一位理论物理学家，却总密切注视着实验室里出现的新结果. 他和实验物理学家密切合作，为他们出题目，也充分理解在实验室里能做些什么，会碰到什么困难. 以他在"Orsay 超导组"的工作为例证. 当时他以二类超导体的特征为主攻方面，往往引发新的实验结果. 例如，他对表面超导性的研究，预言了在上临界场 H_{c2} 之上还可能保持表面超导性，随即得到了实验证实. 他还建议用中子衍射方法来探测二类超导体混合态中的磁通点阵，不久就有人付诸实施. 他在 Orsay 所作的系列演讲也是他和研究组相互作用的见证. 这些系列讲演后来在 1966 年以"金属与合金的超导性"为题出版[52]. 这本书显示了他特有的风格：突出物理概念，回避繁琐计算. 实验工作者看得懂，而理论工作者也能从中得到启发. 这种深入浅出的风格，也保持在他以后所出版的几本专著之中. 正当他在超导领域取得成果之际，他就转而研究液晶. 液晶的分子结构相当复杂，会叫一般的物理学家望而生畏. 但 de Gennes 抓住了序参量这条主线，将朗道的二级相变理论推广到液晶的弱一级相变；他又洞察近晶 A 相与超导体在序参量上有相似性，从而成功地建立近晶 A 相到向列相的相变理论. 他不满足于单纯的理论工作，还在 Orsay 组织了有物理学家、化学家和材料科学家参加的研究组来共同围攻液晶物理学的问题，使 Orsay 液晶组世界闻名，在相变、缺陷和不稳定性的研究上硕果累累. 1974 年，他的专著《液晶物理学》问世[53]，立刻成为这一领域的经典著作. 他为液晶物理学奠定基础后，就转攻高聚合物方面的物理问题. 聚合物的结构更加复杂无规，着手似乎更加困难. 他敏锐地察觉，聚合物溶液与相变临界现象内在上有其相似之处，尽管表面上迥然不同：它们都遵循某种标度律，而且这一关系还具有普适性，与材料具体化学成分和结构特征无关；

实质上都是有长程关联的无序系统. 当时正好是重正化群理论在处理临界现象上取得很大的成功, 他将这一理论方法借用过来处理聚合物亚浓溶液问题, 就旗开得胜. 他也不停留于单纯的理论工作及联系本实验室的工作, 还将 Strasbourg 大学, Saclay 研究中心和他本人所在的 College de France 搞聚合物研究的科学家组织起来, 以"STRASACOL"命名的研究组活跃于世. 他还越出聚合物静态构形问题, 去涉足更为困难的缠结的长链分子的动力学问题. 他所提出的"蛇行(reptation)"模型也成为理解聚合物动力学性质的关键. 1979 年他的专著«聚合物物理学中的标度概念»的出版标志了聚合物科学进入了一个新阶段[54]. 近十年来, 他又率先进入微乳胶(microemulsions)这一更加复杂的体系, 这是水、油和表面活性剂构成的多元体系, 它的相图中存在多种形式的微结构——如胶束、层状相、双连续相等. 他采用简化的点阵模型来处理这种复杂系统也卓有成效[55]. 近年来他还关注于"浸润"等问题[56]. 将聚合物动力学研究扩大到蛋白质的结构和液体的铺开等新领域[57]. 从 de Gennes 的科学工作来看, 他已经掌握了凝聚态物理学范式的精髓, 从而将处理简单系统中卓有成效的理论方法推广处理十分复杂的系统, 善于在许多表面上毫不相干的系统之中找到它们之间共同的内在规律.

de Gennes 的科学道路给我们不少启发. 他早年从事的领域, 对应于凝聚态物理学主流的超导有序和磁有序的物理学, 其泉源并没有涸竭, 而由于扩大了材料研究范围, 联系了高技术发展的应用前景, 目前依然生机盎然, 还在蓬勃发展; 而他参与开拓的一些领域, 如液晶物理学和聚合物物理学正日趋成熟, 会吸引更多的物理学家进入这些领域深耕细作. 与此同时, 我们的时代还需要有更多的凝聚物理学家能效法 de Gennes 的开拓精神, 致力于为凝聚态物理学征服更多新的领域.

参 考 文 献

[1] D.R.Huffman, *Phys. Today* **44** No.11 (1991) **22**.

[2] J. M. Hawkins et al., *Science* **252** (1991) 312.
[3] O. Zhou et al., *Nature* **351** (1991) 462.
[4] P. W. Stephens et al., *Nature* **351** (1991) 632.
[5] R. C. Haddon et al., *Nature* **350** (1991) 320.
[6] A. F. Hebard et al., *Nature* **350** (1991) 600.
[7] M. J. Rosseinsky et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2830.
[8] K. Tanigaki et al., *Nature* **352** (1991) 222.
[9] Z. Iqbal et al, *Science*, **254** (1991) 826.
[10] P. J. Binning et al., *Science* **252** (1991) 1417.
[11] G. K. Werthein et al., *Science* **252** (1991) 1419.
[12] C. T. Chen et al., *Nature* **352** (1991) 603.
[13] J. L. Martins and N. Trouler, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) **1741.**
[14] P. M. Allemand et al., *Science* **258** (1991) 302.
[15] W. J. Blau et al., *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1423.
[16] J. M. Williams et al., *Science* **252** (991) 1501.
[17] Y. J. Uemura et al., *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2317.
[18] Y. J. Uemura et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2665.
[19] Y. J. Uemura, *Physica* B**169**(1991) 99.
[20] Y. J. Uemura et al., *Nature* **352** (1991) 605.
[21] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **46** (1934) 1002.
[22] C. C. Grimes and G. Adams, *Phys. Rev. Lett*, **42** (1979) **795.**
[23] E. E. Mendez et al., *Phys. Rev.* B**30** (1984) 7310.
[24] R. L. Willet et al., *Phys. Rev.* B**38** (1988) 7881.
[25] E. Y. Andre et al., *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2765.
[26] D. C. Glattli et al., *Physica* B**169** (1991) 328.
[27] V. J. Goldman et al., *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2189.
[28] H. Buhmann et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 926.
[29] R. G. Clark et al., *Physica* B**169** (1991) 169.
[30] P. Grünberg et al, *Phys Rev, Lett.* **57** (1986) 2442.
[31] M. N. Baibich et al, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2472.
[32] S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 2710.
[33] F. Petroff et al, *Phys. Rev.* B**44** (1991) 5355.
[34] S. S. P. Parkin et al, *Phys. Rev. Lett.*, to be published.
[35] D. M. Edwards and J. Mathon, *J. M. M. M.*, **93** (1991) 85.
[36] P. E. Levy and Shufeng Zhang, *J. M. M. M.*, **93** (1991) 67.
[37] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046.
[38] A. Uhlir, *Bell Syst. Tech. J.* **35** (1956) 333.
[39] A. G. Cullis and L. T. Canham, *Nature* **353** (1991) 335.
[40] A. Halimaoji et al., *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 304.

[41] H. Takagi et al., *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990), 2379.
[42] V. Lehmann and V. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 856.
[43] S. Tahara et al., *Phys. Rev.* B**41** (1990) 11203.
[44] H. Jiang et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1785.
[45] R. P Feynman, in Progress in Low Temperature Physics I (ed. C. J. Gorter), North Holland, Amsterdam (1955).
[46] G. Binnig and H. Rohrer, *IBM J. Res. Develop.* **30** (1986) 355.
[47] R. S. Becker et al., *Nature* **325** (1987) 419.
[48] I. W. Lyo and P. Avouris, *Science* **253** (1991) 173.
[49] C. F. Quate, *Nature* **352** (1991) 571.
[50] D. M. Eigler, C. P. Lutz and W. E. Rudge, Nature **352** (1991) 600.
[51] J. A. Armstrong, *Creativity* **10** (1991) 2.
[52] P. G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin, New York (1966).
[53] P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford (1974).
[54] P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell Univ. Press, Ithaca (1979).
[55] P. G. de Gennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2294.
[56] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57** (1985) 57.
[57] P. G. de Gennes, Introduction to Polymer Dynamics, Cambridge Univ Press, Cambridge (1991).

[41] H. Takagi et al., *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990), 2379.
[42] V. Lehmann and V. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 856.
[43] S. Tahara et al., *Phys. Rev.* B**41** (1990) 11203.
[44] H. Jiang et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1785.
[45] R. P Feynman, in Progress in Low Temperature Physics I (ed. C. J. Gorter), North Holland, Amsterdam (1955).
[46] G. Binnig and H. Rohrer, *IBM J. Res. Develop.* **30** (1986) 355.
[47] R. S. Becker et al., *Nature* **325** (1987) 419.
[48] I. W. Lyo and P. Avouris, *Science* **253** (1991) 173.
[49] C. F. Quate, *Nature* **352** (1991) 571.
[50] D. M. Eigler, C. P. Lutz and W. E. Rudge, Nature **352** (1991) 600.
[51] J. A. Armstrong, *Creativity* **10** (1991) 2.
[52] P. G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin, New York (1966).
[53] P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford (1974).
[54] P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell Univ. Press, Ithaca (1979).
[55] P. G. de Gennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2294.
[56] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57** (1985) 57.
[57] P. G. de Gennes, Introduction to Polymer Dynamics, Cambridge Univ Press, Cambridge (1991).

[41] H. Takagi et al., *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990), 2379.
[42] V. Lehmann and V. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 856.
[43] S. Tahara et al., *Phys. Rev.* B**41** (1990) 11203.
[44] H. Jiang et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1785.
[45] R. P Feynman, in Progress in Low Temperature Physics I (ed. C. J. Gorter), North Holland, Amsterdam (1955).
[46] G. Binnig and H. Rohrer, *IBM J. Res. Develop.* **30** (1986) 355.
[47] R. S. Becker et al., *Nature* **325** (1987) 419.
[48] I. W. Lyo and P. Avouris, *Science* **253** (1991) 173.
[49] C. F. Quate, *Nature* **352** (1991) 571.
[50] D. M. Eigler, C. P. Lutz and W. E. Rudge, Nature **352** (1991) 600.
[51] J. A. Armstrong, *Creativity* **10** (1991) 2.
[52] P. G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin, New York (1966).
[53] P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford (1974).
[54] P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell Univ. Press, Ithaca (1979).
[55] P. G. de Gennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2294.
[56] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57** (1985) 57.
[57] P. G. de Gennes, Introduction to Polymer Dynamics, Cambridge Univ Press, Cambridge (1991).

[41] H. Takagi et al., *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990), 2379.
[42] V. Lehmann and V. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 856.
[43] S. Tahara et al., *Phys. Rev.* B**41** (1990) 11203.
[44] H. Jiang et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1785.
[45] R. P Feynman, in Progress in Low Temperature Physics I (ed. C. J. Gorter), North Holland, Amsterdam (1955).
[46] G. Binnig and H. Rohrer, *IBM J. Res. Develop.* **30** (1986) 355.
[47] R. S. Becker et al., *Nature* **325** (1987) 419.
[48] I. W. Lyo and P. Avouris, *Science* **253** (1991) 173.
[49] C. F. Quate, *Nature* **352** (1991) 571.
[50] D. M. Eigler, C. P. Lutz and W. E. Rudge, Nature **352** (1991) 600.
[51] J. A. Armstrong, *Creativity* **10** (1991) 2.
[52] P. G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin, New York (1966).
[53] P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford (1974).
[54] P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell Univ. Press, Ithaca (1979).
[55] P. G. de Gennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2294.
[56] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57** (1985) 57.
[57] P. G. de Gennes, Introduction to Polymer Dynamics, Cambridge Univ Press, Cambridge (1991).