

# 一维晶体理论中的边界问题

李 景 德

(中山大学物理系)

## 一、引 言

在理论工作中,通常把晶体看成无限大.但事实上不存在无限大的晶体,因此研究一个自由的有限晶体的理论是有意义的.由于许多理论问题只能在一维情况下精确求解,所以将限于讨论一维有限晶体中哪些类型的问题有别于无限晶体.一维精确解可以提供有用的物理图象,用来分析有关的更高维问题.一个单晶体无非是一个大分子.含有 $N$ 个结构单元的晶体理论必须与分子理论一致,即容许 $N$ 值很小,乃至 $N \geq 2$ .另一极限情况下,当 $N$ 很大时,晶体的行为必须象一个连续的有限体积的介质,而不是象无限介质.

在一维理论中常用的边界条件有两种:无限边界和循环边界.后者常称为 Born-Karman 条件<sup>[1]</sup>.本文将侧重讨论有限晶体的自由边界条件.就是说,考虑由同一种结构单元重复排列组成的一个无限长链、一个环和一个有限长链.从几何上看,一条无限直线、一个圆和一个有限长闭线段是彼此拓扑不等价的.从化学上看,无限长链和 $N$ 值太大的环的聚合物分子是不存在的;而对于有限长链,不难找到聚合度为 2 乃至  $10^6$  的各种  $N$  值的大量实际高分子.因此,可以预期不同的边界条件将严重地影响计算结果.

## 二、一维晶格振动

设质量为  $m$  的  $N$  个点等距安置在一条线段或一个圆周上,分别组成链和环.对于链,从一

端开始依次给各点以标号  $\alpha = 1, 2 \cdots N$ ; 第 1 和第  $N$  个点都是自由端点,即它们不受来自链以外的作用.对于环,从其中任一点起给以标号  $\alpha = 1, 2 \cdots N$ ; 第 1 和第  $N$  个点互为最近邻,环设有端点.链和环的拓扑性质可以用连接矩阵  $C$  和  $R$  标志.一个分子网络图的连接矩阵  $S$  定义<sup>[2]</sup>为:若第  $\alpha$  和  $\alpha'$  个点互为最近邻,它的元素  $S_{\alpha\alpha'} = 1$ ; 否则  $S_{\alpha\alpha'} = 0$ . 因此,容易直接写出  $N \times N$  矩阵:

$$C = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \end{bmatrix},$$

$$R = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (1)$$

第  $\alpha$  个点沿键振动位移写为  $U_\alpha = A_\alpha \exp(i\omega t)$ . 则环和链的振动方程可用矩阵形式写为

$$(2 - m\omega^2/f)A = RA, \quad (\text{环}) \quad (2)$$

$$(2 - m\omega^2/f)A = (C + B)A, \quad (\text{链}) \quad (3)$$

其中  $f$  为力系数,这里只考虑最近邻相互作用; $A$  为以  $A_\alpha$  为元素的列矩阵.称  $B$  为自由边界矩阵,是个  $N \times N$  方阵,它的元素  $B_{11} = B_{NN} = 1$ , 其余元素均为 0.

容易看出,  $R$  和  $(C + B)$  是不可对易的,所以环和链的本征矢和本征值都不相同.可以证明:

对于环

$$\begin{cases} A_\alpha = \exp[2\pi i(\alpha h/N)], \\ \alpha = 1, 2, \dots, N; \\ \omega = [(4f/m) \sin^2(h\pi/N)]^{1/2}, \\ h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm [(N-1)/2]; \end{cases} \quad (4)$$

对于链

$$\begin{cases} A_\alpha = \cos(h\pi/N)[\alpha - (1/2)], \\ \alpha = 1, 2, \dots, N; \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} \omega = [(4f/m) \sin^2(h\pi/2N)]^{1/2}, \\ h = 0, 1, 2, \dots, (N-1). \end{cases} \quad (7)$$

其中假设了  $N$  为奇数；对于偶数的  $N$ ，结果相同，只是 (4) 式和 (5) 式中  $h$  的最后一个可能取值为  $N/2$ 。(4) 式至 (7) 式表明，环中出现的是行波，频率都是两重简并的；行波有两个行进方向，分别用量子数  $h$  的正负标志。链中出现的是驻波， $N$  个频率都互不相同。

### 三、粒子数 $N$ 的极限情况

当  $N$  值较小时，环和链的振动频谱的差别是很大的。环的  $(N-1)/2$  对二重简并频率与链的对称解 ( $h$  为偶数) 的频率一致。而链的反对称解 ( $h$  为奇数) 相应的频率在环中消失了。链的精确解 (6) 式和 (7) 式与分子振动问题一致， $N$  值小至等于 2 仍成立。然而环的解当  $N$  太小时，显得失去实际意义。

设链的晶格常数为  $a$ ，晶体总长

$$L = Na. \quad (8)$$

当  $N$  很大而  $L$  保持为有限时，令

$$\lambda = \frac{2L}{h}, \quad h = 0, 1, 2, \dots, (N-1); \quad (9)$$

及

$$x = \left[ \alpha - \left( \frac{1}{2} \right) \right] a, \quad \frac{a}{2} \leq x \leq \left[ N - \left( \frac{1}{2} \right) \right] a. \quad (10)$$

对于  $h \ll N$ ，(6) 式和 (7) 式可近似写为

$$\begin{cases} A_x = \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right), \\ \omega^2 = \left(\frac{2\pi h}{2L}\right)^2 \cdot \frac{fa}{Nm/L}, \\ h = 0, 1, 2, \dots \ll N. \end{cases} \quad (11)$$

(11) 式和 (12) 式正是自由杆纵向振动问题的

物理

解；其中  $fa$  为杨氏模量， $Nm/L$  为杆的线密度。

无限边界条件实质上是略去了边界效应。在环和链的解中，令  $N \rightarrow \infty$  就得到两组不同的解。这表明略去边界效应，导致问题的解不能完全确定。

### 四、无限晶体

在固体理论中，无论是晶格动力学或电子理论，都是先将晶体看成无限大，然后用 Born-Karman 条件来使波矢量量子化。因此，Born-Karman 条件实质上是固体理论中的量子化条件。众所周知，在量子力学中量子化是作为理论的结果而不是作为假设出现的。在一维情况下，波矢量就是波数  $1/\lambda$ 。现在，由 (9) 式也可以看到，波矢量的量子化也是作为理论的结果出现。这里无需附加其它的假定，只要如实地把晶体看成是有限就可以了；连接矩阵的方法可以给出问题的精确解。(9) 式还表明，当  $L \rightarrow \infty$  时，相邻两个波矢量之差  $(2L)^{-1} \rightarrow 0$ ；就是说，如果晶体被看成无限大，则波矢量应可连续变化而不应出现量子化。因此通常在固体理论中，先后对同一问题使用无限和循环边界条件的做法显然是自相矛盾的。连接矩阵方法使得保留这种由于贪图数学上的方便，而引起的矛盾也成为不必要了。

众所周知，波矢量在倒格子空间的周期性是晶体结构的断续性所引起的。上面的讨论证明了波矢量的断续性，即其量子化是晶体体积的有限性所决定的。如果应用声子的概念，并把声子看成是一种遵从量子力学的粒子，则把不确定关系式用于声子时所得结果与上述讨论一致。

顺便指出，一个三维真实晶体总是有限的，它的声子频谱中有六个零频率；其中三个相应于平移运动，还有三个相应于旋转。然而通常在晶格动力学中，由于首先将晶体看成无限大，结果只余下声频支声子中的三个平移零频率，而三个旋转零频率失去了。因为无限大晶体不

容许任何旋转, 否则离旋转轴足够远处的原子的速度将超过光速。

## 五、 $\pi$ 电子理论

聚合物高分子是真实的一维晶格, 例如我们来观察分子  $(\text{CH})_N$  中电子的运动。由于  $\sigma$  电子的成键和反键状态的能级距很大, 因此在绝热近似下可以单独考虑  $\pi$  电子的运动。于是, 出现了分别应用自由和循环边界条件的电子理论的客观真实例子:  $(\text{CH})_N$  环和  $(\text{CH})_N$  链中  $\pi$  电子的运动。两个实例中的任一个均可应用 Hückel 分子轨道 (HMO) 方法<sup>[3]</sup>。对于  $N > 2$  的任何有限  $N$  值, 均可得出问题的精确解而无需附加其它任何条件。在矩阵形式下, 上述问题就是要寻找 Hückel 哈密顿矩阵  $H$  的本征矢和本征值。一般地,  $H$  与所讨论的分子的 Hückel 图的连接矩阵是可对易的<sup>[4]</sup>。后者对于环和链就分别是 (1) 式中的  $R$  和  $C$ 。由于  $R$  和  $C$  不可对易, 它们所决定的环和链中  $\pi$  电子运动的本征矢将有所区别, 由  $\pi$  电子决定的环和链的性质也应不同。事实的确如此, 链的  $\pi$  电子总能量具有相加性<sup>[5]</sup>。而对于环, 其结构稳定性与  $N$  值有关<sup>[6]</sup>。因此, 在聚合物高分子链的  $\pi$  电子理论中, 即使是聚合度  $N$  很大, 也绝不容许使用 Born-Karman 条件。因为循环边界条件改变了分子的连接矩阵, 实际上把链看成是环而得出与问题不相干的不同的结果。

## 六、亚稳态统计理论

按照 Ising 模型的热平衡统计理论, 一维条件下不可能出现有序。然而, 若认为晶体结构本身就是某种有序状态的话, 则  $(\text{CH})_N$  类型高分子的聚合反应过程就是真实存在的一维有序转变。这个事实与一维 Ising 理论的结果并无矛盾。因为 Ising 理论以往只用来处理热平衡统计, 其结论只表明  $N/2$  个  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子装在一个容器中, 仅由于热运动和温度变化, 不会自发地聚合成  $(\text{CH})_N$  分子。确实如此, 热运动并不

足以打开  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子的双键而引起聚合反应, 必须借助于外加的激活剂和催化剂。

在聚合物中, 只要没有其它作用引起新的反应, 通常各种聚合度的分子以及单体都可共存。每一聚合度的分子都处于一种亚稳态。系统在各亚稳态之间的分布数, 不遵从任何热平衡统计规律。系统的一个态可用位形空间 (configuration space) 的一个点代表, 亚稳态相应的代表点上系统的自由能有极小值。位形空间有许多这样的自由能的极小点, 每个点都代表一种可能的亚稳态。不同极小点之间的过渡要借助于外加作用来克服位垒。当这种作用存在时, 系统将趋向于固定温度下自由能最小的那个极小点。温度下降时, 这个极小点的位置发生变化而在位形空间描绘出一条降温轨道<sup>[6]</sup>。

利用亚稳态统计的降温轨道理论可以证明, 对于环, 降温轨道终止于位形空间的开边界而不能到达有序状态。但是对于链, 理论表明当温度降至

$$T_c = 2J/k \ln(N/2), \quad (13)$$

其中  $k$  为玻耳兹曼常数,  $2J$  为紧邻相互作用能, 降温轨道到达了完全有序状态。理论正确解释了聚合反应中被称为上限温度 (ceiling temperature) 的  $T_c$  的存在。由此得到的链的平均分子量与反应温度关系是和实验结果一致的。(13) 式表明当  $N \rightarrow \infty$  时,  $T_c \rightarrow 0$ ; 因此无限大的一维晶格是不存在的。迄今所发现的环状分子的结构单元数目  $N$  都还很小, 约二、三十左右。这样小的粒子数还不足以达到可以使用统计方法。应用亚稳态统计方法处理 Ising 模型的结果表明,  $N$  值太大的聚合物环是不存在的。

## 七、讨 论

以上讨论说明了不同边界条件严重地影响理论的结果。在许多问题上, 自由边界条件比无限和循环边界条件所导致的结果更符合实际。同时, 在数学方法上自由边界条件比之常用的另两个条件对于精确求解也不会更为麻烦。可以预期, 凡是另两个条件能够求解的问

题,在自由边界条件下同样也能解决。例如,在循环边界条件下,一维 Ising 模型的配分函数

$$Z = \left[ 2 \operatorname{ch} \left( \frac{J}{kT} \right) \right]^N. \quad (14)$$

可以证明,在自由边界条件下也不难精确得到

$$Z = 2 \left[ 2 \operatorname{ch} \left( \frac{J}{kT} \right) \right]^{N-1}. \quad (15)$$

然而,当需要计及边界作用时,常用的两个条件显得无能为力。但在自由边界条件基础上,再计入边界作用不至于碰到太大困难。

在凝聚态理论中,许多问题涉及有限体积中的有序化,并且经常要计入边界作用。前述高分子链的聚合过程中,端基决定了有序过程的开始和终止,边界作用不能忽略。在铁电有序中,电矩的排列也只是在一个电畴内部而不是整个单晶体有序化。铁电转变时自发形成的畴结构图案是各种各样的,每种图案相当于晶体的一个亚稳态,可以用人工极化方法使一个铁电单晶单畴化。但单畴单晶体也无非是许多亚稳态中的一个,而且显然它相应的自由能只

是极小而不是最小,即不是最稳定的亚稳态。在一维情况下,(13)式给出在居里点  $T_c$  所形成的电畴可能达到的最大体积为

$$N = 2e^{2J/kT_c}. \quad (16)$$

在外电场作用下所观察到的电畴生长规律表明,晶体中的缺陷、界面以及所俘获的电荷决定了电畴生长过程的开始和终止。这种边界条件的作用是不能忽略的。

### 参 考 文 献

- [1] M. Born, T. Von Karman, *Z. Physik*, **13** (1912), 297.
- [2] K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954), 1878.
- [3] E. Hückel, *Z. Physik*, **70** (1931), 204; **72** (1931), 310; **76** (1932), 628.
- [4] B. A. Hess, Jr. and L. J. Schaad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971), 305, 2413.
- [5] Jun-ichi. Aihara, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976), 2750.
- [6] 李景德,中山大学学报(自然科学版), 4(1982), 50.

(上接第 589 页)

弱流的发现,是粒子物理的重大突破。为此, Weinberg, Salam 和 Glashow 获得了 1979 年诺贝尔物理学奖。

但弱电统一理论也有不足的地方。首先,从某种意义上说,这还不是一个真正统一理论,因其中含有两个规范群,有两个独立的耦合常数  $g$  和  $g'$ 。第二,没有解释为何电荷是量子化的;第三,其中含有太多的参量,主要是标量粒子的各种自作用耦合常数以及标量粒子与各费米子间的耦合常数。这就给粒子物理提出了新的研究课题,理论物理学家们正对这些问题作

进一步的探索。

### 参 考 文 献

- [1] E. S. Abers and B. W. Lee, *Phys. Rep.*, **9**, (1973), 1.
- [2] J. C. Taylor, *Gauge Theories of Weak Interactions*, Cambridge University Press, (1976).
- [3] S. Weinberg, *Rev. Mod. Phys.*, **52** (1980), 515.
- [4] A. Salam, *Rev. Mod. Phys.*, **52** (1980), 525.
- [5] S. L. Glashow, *Rev. Mod. Phys.*, **52** (1980), 539.
- [6] S. Coleman, *Science*, **206** (1979), 1290.