

有限晶体中的电子态^{*}

任 尚 元[†]

(北京大学物理学院 北京 100871)

摘 要 传统的固体物理中的电子态的理论实质上是无限晶体中的电子态的理论. 但是任何真实晶体的尺寸都是有限的. 文章简单介绍了作者最近提出的有限晶体中的电子态的理论的一些背景材料和主要的新结果. 其中一些结果和固体物理界的传统看法很不一样.

关键词 有限晶体, 电子态, 表面态, 周期性边条件.

Electronic states in finite crystals

REN Shang-Yuan[†]

(School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The theory of electronic states in the traditional solid state physics is essentially a theory of electronic states in crystals of infinite size. However, any real crystal always has a finite size. This article gives a brief summary of the background and major new results of the theory of electronic states in finite crystals recently developed by the author. Some of the results are quite different from what are traditionally believed in the solid state physics community.

Key words finite crystals, electronic states, surface states, periodic boundary conditions

1 固体中电子态的理论是现代固体物理的重要基础

固体物理是现代物理科学中和实际应用关系最密切、研究人员也最多的一个分支. 自从 20 世纪 20 年代量子力学产生以后不久, 现代固体物理科学便在此基础上迅速发展起来. 它的进步和成就所衍生出来的技术成果, 已经进入了人们生活的各个方面. 许多已经成为人们日常生活中不可或缺的一部分, 像半导体、电子元器件、磁性材料和器件, 计算机等.

固体中电子态的理论, 是现代固体物理的重要基础. 现代固体物理中最重要的一条定理叫作布洛赫定理, 就是关于固体中电子态的性质的. 它是建立在晶体势场的平移不变性的假定上的, 在此基础上发展起来的能带理论是整个现代固体物理中的电子态的理论的基础. 按照布洛赫定理, 晶体中的电子态

是一种被称为布洛赫波的特殊形式的波. 能带理论则认为, 这些布洛赫波只能有一些一定范围的能量值, 这些能量范围被称为允许能带. 不被允许的能量范围被称为禁带. 对于半导体来说, 禁带以下的允许能带被称为价带, 禁带以上的允许能带被称为导带. 半导体的所有最重要的物理过程都发生在禁带附近.

建立在布洛赫定理基础上的能带理论取得了巨大的成功. 许多不同固体材料的电学、光学、磁学和热学等物理性质和其中的物理过程都能在此基础上得到理解. 对不同固体材料的物理性质和其中的物理过程的充分认识, 导致了并将不断继续导致许多工业产品的出现, 其中有些甚至是革命性的, 改变了我们周围的世界. 如果说半导体、计算机等现代工业的神经中枢是建立在此基础上的, 是并不过分的. 因此能带理论被认为是现代物理科学在 20 世纪的最

^{*} 2003-05-15 收到

[†] E-mail: syren@pku.edu.cn

重大的成就之一。也正因为如此，布洛赫被人称为现代固体物理之父。

2 传统的固体中的电子态的理论实质上是无限晶体的电子态的理论

但是，传统的能带理论也有一些非常基本的困难。这是因为只有无限尺寸的晶体才可能真正有势场的平移不变性。布洛赫定理只有对于无限尺寸的晶体才成立。按照布洛赫定理，这些布洛赫波是所谓行波，它们会向各个不同的方向运动。只有对于无限尺寸的晶体，它们才会总是留在晶体里面。实际上任何真实晶体的尺寸都是有限的。如果它们的电子态是布洛赫波，这些行波会运动到晶体外面去，晶体里的电子会不断地流失，这当然是不符合事实的。因此有限晶体中的电子态不可能是布洛赫波。传统的能带理论处理这一困难的作法是，对有限尺寸的晶体假定一个所谓的周期性边条件，使得布洛赫定理也可以对具有周期性边条件的有限晶体成立。其含意是如果一个电子的布洛赫波从晶体的左面边界运动出去，它也就同时从晶体的右面边界运动进来。这当然是不符合事实的。

任何真实晶体都是有边界的。边界的存在有可能会引入新的与边界有关的电子态。早在 1932 年，塔姆利用一个特定的物理模型计算一个半无限的一维晶体时发现，半无限的一维晶体的禁带中会存在着一种不同于布洛赫波的新的电子态。这种新的电子态被称为表面态，因为它局域在半无限晶体的表面附近。从那时以来，有关表面态的研究到现在已经发展成为固体物理和化学中的一个非常大的领域。真实有限晶体会可能有表面态。假想的具有周期性边条件的有限晶体则不会有表面态，当然也不符合事实。

既然传统的能带理论存在着这样一些不符合事实的基本的困难，为什么又能取得了巨大的成功呢？这主要是因为多年以来人们所感兴趣的主要是宏观晶体材料的物理性质。宏观晶体材料中处于表面位置附近的原子数目相对于体内的原子数目总是少得很多很多，因此宏观晶体材料的物理性质对晶体的边界和晶体的尺寸所带来的影响比较不敏感。

因为布洛赫定理只有对于无限尺寸的晶体才成立，而所谓的周期性边条件并不符合任何真实晶体的实际情况。所以迄今为止的传统的固体中的电子态的理论，实质上是无限晶体的电子态的理论。虽然

现代固体物理已经发展了七十多年，但如果要问一个最简单的如图 1 所示的长方体形的有限晶体都有一些什么样的电子态问题，却是迄今为止的固体的电子态的理论所未能回答的。在传统的能带理论里，只是把这些电子态都当作是布洛赫波来对待。如前所述，这是不正确的。

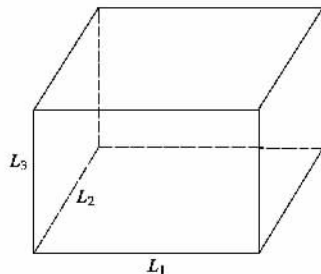


图 1 边长为 L_1 、 L_2 和 L_3 的长方形有限晶体

从探索自然的奥秘的基础科学研究的角度来讲，因为任何真实晶体都是有限的，一个正确的有限晶体中的电子态理论显然是会很有科学价值的。它必须克服前面所说的假想的具有周期性边条件的有限晶体的一些显然不符合事实的基本困难，也应当能够回答刚才问过的简单问题。直到现在，有关表面态的理论研究仍多采用半无限晶体的模型。因而目前现代固体物理中电子态理论的基本状况是，晶体内的电子态由无限晶体的电子态得来，表面态由半无限晶体的表面态得来，实际上是另外附加上去的。这和任何真实晶体都是有限的这一众所周知的客观事实形成了鲜明而又有趣的对比。

3 有限晶体中的电子态理论的主要困难

既然任何真实晶体都是有限的，而电子态理论又如此重要，为什么现代固体物理已经发展了七十多年，还没有人能提出一个正确的有限晶体的电子态理论，以至于像前面所问的那样简单而又基本的问题，也都回答不了呢？这是因为这问题看似简单，实际上一直被认为是非常困难的。

困难的关键在于有限晶体的势场不再具有平移对称性。无限晶体的电子态能够得到清楚的认识，是因为其晶体势场具有的平移对称性，使得问题能够利用布洛赫定理大大化简，从一个无限晶体中无穷多个原子体系的问题简化成一个实质上是一个晶体元胞里的少数几个原子体系的问题。有限晶体的势场不具有平移对称性，问题不能用布洛赫定理化简，

如果原子数目稍多一些,就显得非常困难.所以就物理世界而言,如果把物理系统按照原子数目的多少排列,少数几个原子的体系作为一端,具有无数原子的无限晶体作为另一端,这个体系谱的两端都可以被认识得比较清楚.而对其中间的最广阔范围的体系的认识则往往要困难得多.

4 边界效应和尺寸效应是影响亚微米以至纳米范围的晶体的物理性质的重要因素

自从 20 世纪 70 年代以来,对亚微米甚至是纳米范围的晶体的物理性质的研究迅猛发展,成为凝聚态物理学科的重要前沿之一.对这些晶体来说,边界效应和尺寸效应是非常重要的因素.正确认识边界和尺寸对其电子态的影响,是正确理解这些晶体的物理性质的重要基础.对于这样一些亚微米甚至是纳米范围的晶体,其电子态是不能再用布洛赫波来描述的.因而,相应地有大量的计算和理论研究工作.迄今为止大体上主要采取了两种不同的途径来研究这些小尺寸晶体的电子态.

第一种途径是近似方法.其中最主要的叫做有效质量近似方法.简单说来就是把在晶体中的电子当作一个具有有别于其静止质量的有效质量的自由电子来处理.这是一个半导体物理研究中早已用得非常广泛的近似.但是这个近似是有条件的,要求问题中的外场是弱的和缓变的.亚微米以至纳米范围的晶体的势场相当于在边界处存在着一个很强的和突变的外场(见图 2),因而恰恰完全违背了这个近似的前提条件.但许多研究工作者就把它直接搬过来了.用有效质量近似计算出的结果,和实验结果比较常常有较大的误差.在有些情况下,这个近似甚至有可能给出定性上也是错误的结果.

第二种途径是用数值方法去解相应的量子力学方程.这种方法不像有效质量近似方法那样前提就有问题,因而比较准确.但是如前所述,这样的体系难以化简,常常计算工作量很大.如果计算对象比较大,经常就算不了.有时算出一些结果,又不容易理解为什么会是这样的结果.有时又是算出一大堆数据,不大好分析.因此从发展凝聚态物理的学科前沿和探索材料应用前景的角度来讲,也需要有一个正确的有限晶体的电子态理论,来理解和探索大量的有关亚微米甚至是纳米范围的晶体的物理性质的问题.

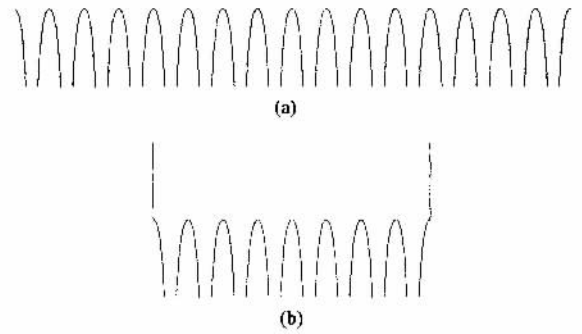


图 2 一维无限晶体的势场的一部分(a)和长度为 $L = 8a$ 的理想一维有限晶体的势场(b)的比较(两条竖直线表明在有限晶体的边界处存在着一个很强的和突变的外场)

5 理想一维有限晶体中的电子态的理论的一般结果

作者曾多次读过杨振宁先生的“物理学与美”演讲,深为大师们的研究工作所体现出的庄严和神圣的美感到震撼.作者自己略有体会的是海森伯的那句话:“数学能做出我们做不出的东西.”作者发现,虽然有限晶体的电子态的问题不再能用布洛赫定理简化,利用微分方程的数学理论,我们也有可能得到严格的和一般的解析解.

在历史上,对晶体中电子态的一些最基本的认识常常是通过分析一维晶体而得到的.现在的大多数固体物理教科书中,也常常是通过先对一维模型的分析来认识晶体的电子态的.要试图回答一个简单的三维有限晶体都有一些什么样的电子态的问题,我们首先需要清楚认识一个更简单的问题:一个一维有限晶体都有一些什么样的电子态?

一维有限晶体中的电子态相应的量子力学方程是二阶线性常微分方程.在英国数学家伊斯特姆前些年得到的有关周期性二阶线性常微分方程解的节点的几个定理^[1]的基础上,作者第一次对于这个看似简单实际上很基本的问题给出了一个严格的和一般性的回答^[2].和一维无限晶体中所有电子态都是布洛赫波不同,作者证明了任何一个长度为 Na (这里 N 是一个正整数, a 是晶体的晶格常数)的理想一维有限晶体[图 2(b)],都存在着两种不同的电子态:对应于布洛赫波的每一允许能带(图 3 中的实线),有限晶体中存在着 $N-1$ 个布洛赫波的驻波态(图 3 中的实心圆点),每一个驻波态的能量都只与晶体的长度有关而与晶体的边界位置无关,并且可以由布洛赫波的能量 ε 和波矢 k 的关系 $\varepsilon_n(k)$ 完

全确定,对应于布洛赫波的每一禁带,有限晶体中都存在着一个而且只有一个电子态(图 3 中空心圆点),它的能量只与晶体的边界位置有关而与晶体的长度无关.随着边界位置的不同,这个态可以集中在在一维有限晶体两端中的一端,形成一个表面态,也可以周期性地分布在整个有限晶体中,而并不集中在其中的任何一端,因而一维有限晶体每个禁带最多只有一个表面态.

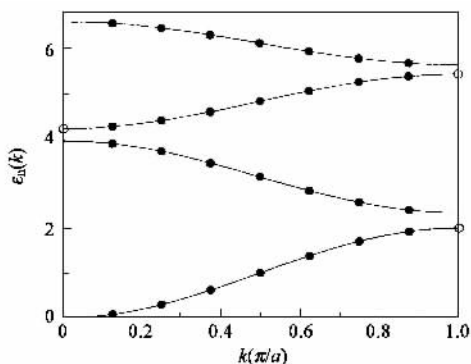


图 3 图 2(b) 的长度为 $L = Na$ (这里 $N = 8$) 的一维有限晶体的电子态的能量(圆点)和图 2(a)的一维无限晶体的电子态的能带 $\varepsilon_n(k)$ (实线) 的比较(实心圆点是布洛赫波的驻波态,相应的波矢为 $k_j = j\pi/L, j = 1, 2, \dots, N - 1$, 每一能带有 $N - 1$ 个,空心圆点是边界有关态,每个禁带有一个)

这个结果首先确定地回答了一个一维有限晶体都有一些什么样的电子态的问题,它不存在周期性边界条件引起的基本困难.其次,它告诉我们,边界效应和尺寸效应是可以分开的:布洛赫波的驻波态只存在尺寸效应而边界有关态只存在边界效应.这是作者事先完全没有想到的.第三,因为每一个不同的正整数 N 相应于一个不同长度的一维有限晶体,它有一些什么样的电子态都是完全确定可知的,因而如果把一种一维有限晶体按其长度由短到长排列,随着 N 的增加,我们在第 3 节中所说的难以认识清楚的中间最广阔范围里的每一个物理体系都得到了和两端一样的清楚的认识.

一维有限晶体每个禁带最多只有一个表面态这个结论和很多人的想法完全不一样.很多人的想法是,既然有一个端点的半无限的一维晶体在一个禁带会有一个表面态,一维有限晶体有两个端点,就会在一个禁带中有两个表面态.这是固体物理学界的传统看法.我们的结果表明这个看法是错误的.国内外不同小组的数值计算结果完全证实了我们的结论.一个一维有限晶体虽然总是有两个端点,为什么

每个禁带却最多只有一个表面态呢?仔细的分析表明,一维有限晶体的两个端点很可能是不等价的,或是由于晶体内的势场的不对称或是由于晶体的边界的不对称.因此可能一个端点附近会有表面态而另一个端点没有.只有完全对称的一维有限晶体[见图 2(b)]的两个端点才是等价的,这时与晶体的边界位置有关的态是一个带边态(见图 3):在晶体体内,它的形式和一个无限晶体的带边态完全相同,周期性地分布在整个有限晶体里.

值得注意的是,我们这里得到的有限晶体中所有的电子态包括表面态等都是一齐算出来的.不像以前的传统作法,先算出能带,表面态是以后附加上去的.

所得到的结果也为认识清楚表面态的本质提供了新的思路.过去认为表面态就是分布在表面附近的电子态,比较来说,这还主要是从现象上看问题.如果把表面态当作是其物理性质由表面所决定的电子态,似乎更反映了问题的本质.如果我们这样定义表面态,那么一维有限晶体每个禁带就总是有一个表面态,即前面所说的由边界位置所决定的电子态.

相对表面态而言,布洛赫波的驻波态可以被称为体态:它们的能量与晶体边界位置完全无关,只取决于晶体的长度.

这里得到的严格的和一般性的结果清楚地表明,前面所说的有限晶体的势场不再具有平移对称性导致的困难实际上是可以克服的.对一维有限晶体的电子态的清楚认识,给进一步认清三维有限晶体中的电子态提供了重要的基础.

6 三维有限晶体中的电子态的理论的一些初步结果

三维有限晶体中的电子态是一个远为困难的问题.这是因为三维晶体中的电子态的相应的量子力学方程是偏微分方程,数学家们对偏微分方程的解的认识要比对常微分方程的解的认识要差很多.再加上三维晶体结构的复杂性和多样性,要想得到一个像一维有限晶体的电子态的那样的完全一般性的清楚认识,是非常困难的也许甚至是不可能的.

尽管如此,我们还是得到了一些重要晶体结构的三维有限晶体中的电子态的一般性的结果^[3].例如,一个面心立方结构的长方体形晶体,其六个面分别在 $(1, 1, 0)$, $(1, \bar{1}, 0)$ 和 $(0, 0, 1)$ 方向,在三个晶

格基矢方向的长度分别是晶格基矢长度的 N_1, N_2, N_3 倍. 则相应于无限晶体的每一能带, 此有限晶体共有:

$$\begin{aligned} &(N_1 - 1)(N_2 - 1)(N_3 - 1) \text{ 个体态,} \\ &(N_1 - 1)(N_2 - 1) + (N_2 - 1) \\ &\quad \cdot (N_3 - 1) + (N_3 - 1)(N_1 - 1) \text{ 表面态,} \\ &(N_1 - 1) + (N_2 - 1) + (N_3 - 1) \text{ 边态,} \\ &1 \text{ 个} \quad \quad \quad \text{顶角态,} \end{aligned}$$

虽然此有限晶体共有 6 个表面, 12 个边和 8 个顶角. 这里体态在 3 个方向都只有尺寸效应而无边界效应. 表面态在一个方向有边界效应而在两个方向有尺寸效应. 边态在两个方向有边界效应而在一个方向有尺寸效应. 顶角态在 3 个方向都只有边界效应而无尺寸效应.

对同一能带而言, 还存在着以下的一般关系式: 顶角态的能量 > 边态的能量 > 有关的表面态的能量 > 有关的体态的能量.

作者相信, 这是迄今为止有关三维有限晶体中的电子态的最明确的和一般性的结果. 它显然包含了比一维有限晶体的电子态的结果远为丰富的物理内容, 在此基础上也可以理解许多过去从数值计算已经得到但未能解释的结果. 虽然认真分析这些结果是非常有趣的, 但已经超出了本文的范围. 得到的结果也再次表明, 前面所说的有限晶体的势场不具有平移对称性导致的困难实际上是可以克服的.

严格说来, 作者所得到的是理想有限晶体中的电

子态. 理想有限晶体是真实晶体的一个简单化的模型, 真实晶体的电子态的情况还会更复杂一些. 但是和无限晶体相比, 理想有限晶体还是显然远为更接近于真实晶体. 因此我们得到的一些严格的和一般性的结论, 应当可以作为认识真实晶体中电子态的一个基础和出发点. 1977 年的诺贝尔物理学奖获得者 P. W. 安德森在他的获奖演说中说道: “一个简单化的模型常常能比任何个数的个别情况的从头计算都更好地说明自然的真谛. 这些计算即使正确, 也常常包含着过多的细节, 因而是掩盖了而不是揭示了真理. 能够计算或测量得过于准确有可能是坏事而不是好事, 因为所测量或计算的常常与机理无关. 总之, 完美的计算只是重复自然, 并不能解释自然.”

凡是做数学或理论物理这样的严格科学的研究的人都知道, “无限”和“有限”之间常常是存在着一个很高的门槛甚至是一道壁垒的. 跨过这个门槛, 穿越这道壁垒, 就又是一个繁花似锦的崭新天地.

致谢 本工作得到了黄昆先生, 杨乐, 余树祥, 韩汝珊, 张平文等教授和宣宇琳同学的许多帮助, 谨致衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] Eastham M S P. The Spectral Theory of Periodic Differential Equations. Edinburgh : Scottish Academic Press, 1973
- [2] Ren S Y. Annals of Physics (New York) 2002 301 22
- [3] Ren S Y. 待发表. 有兴趣的读者请与作者联系

.....

《固体物理基础》第 2 版出版 (阎守胜编著, 北京大学出版社出版)

《固体物理基础》是北京大学物理学丛书中的一本. 该书第一版出版于 2000 年, 全书分两部分. 第一部分为理想晶体, 采用从有关固体最简单的模型——金属自由电子气体模型出发, 逐渐加以丰富完善的体系, 系统讲述了有关固体晶格结构、电子能带论、晶格振动、输运现象、原子间的键合和固体中的缺陷等方面的内容. 近三十年固体物理的新发展, 除在第一部分中有所反映外, 集中地反映在第二部分的无序、尺寸、维度和关联四章中. 和传统的固体物理教科书相比, 增添了许多新的内容, 包括无序体系中电子的定域化, 弱定域化, 介观体系的物理, 纳米微粒, 团簇, 库仑阻塞, 半导体低维体系, 拓扑缺陷, 二维体系中的相变, 准一维导体, 密度泛函理论和强关联初步等. 由于体系和内容新颖, 物理图像清晰, 并着重于固体中基本的、共性的问题, 该书出版以来,

受到读者广泛的关注和欢迎.
在第二版中除对第一部分做了少量订正更改外, 主要是在作者连续三年为北京大学物理学院四年级学生开设《现代固体物理》课程的基础上, 对第二部分做了修订. 重写了相当多的地方, 改变了讲述的方法和次序. 在内容添加方面, 主要是扩充了对高温超导性的讲述, 同时增加了一节, 对人们十分关注的分数量子霍尔效应体系, 对 Laughlin 波函数、分数电荷和复合费米子等概念做了入门的介绍. 其它内容的添加和删除大体相抵, 维持了原书的篇幅. 整个讲述更加准确, 清晰, 简洁和有特色. 此外, 还对参考文献做了必要的补充, 也增加了一些习题.
该书可作为各类大学物理系固体物理学及现代固体物理学课程的教科书或参考书, 也可供有关研究人员参考.

定价 29.5 元
邮购方式 北京大学校内北大书店 100871
电话 010 - 62752015