

隧道效应和化学键的等价性

陈成钧[†]

(哥伦比亚大学 美国纽约 10027)

摘要 用量子力学的含时微扰论来处理两个互相之间有弱耦合的原子系统 A 和 B, 可以同时得出隧道电导的表达式和化学键相互作用能的表达式. 将这两个表达式进行比较, 就可以得出隧道电导和化学键相互作用能之间的一个普遍关系式. 通过隧道效应和化学键力的同时测量, 这个关系式已被多次准确地证实. 由于隧道电导可以用 Bardeen 的曲面积分表达, 而在很多情况下, Bardeen 的曲面积分可以获得简单的解析表达式, 因此, 运用这个等价原理, 可以建立化学键和磁性现象的新的近似解析理论.

关键词 量子力学, 微扰论, 隧道效应, 化学键, 交换力

Equivalence of tunneling and chemical bond

CHEN C Julian

(Columbia University, New York, NY 10027, USA)

Abstract By treating a weakly coupled pair of atomic systems A and B using time-dependent quantum-mechanical perturbation theory, an expression of tunneling conductance and an expression of chemical-bond interaction energy can be obtained. By comparing those two expressions, a universal relation between tunneling conductance and chemical-bond interaction energy is established. This relation was repeatedly verified by numerous experiments. Because tunneling conductance can be expressed by the Bardeen surface integral, which often results in simple analytic results, the above equivalence relation can provide a new approximate analytic theory on the chemical bond and magnetic phenomena.

Keywords quantum mechanics, perturbation theory, tunneling, chemical bond, exchange force

1 引言

隧道效应和化学键相互作用能历来被看成是互不相干的两种微观物理现象, 历来用不同的方法来处理. 自从扫描隧道显微术 (scanning tunneling microscopy, STM) 和原子力显微术 (atomic force microscopy, AFM) 发明以来, 这两种微观物理现象可以在同一台仪器上同时直接观测^[1-4]. 从 1988 年起, 一系列的实验揭示了其中可能有定量关联^[5]. 这种关联牵涉到量子力学的一个普遍问题. 1991 年, Chen^[6] 用量子力学含时微扰论来处理两个互相之间有弱耦合的原子系统 A 和 B, 同时得出了隧

道电导的表达式和化学键相互作用能的表达式. 将这两个表达式进行比较, 得出一个可以用实验验证的普遍关系式:

$$G = f G_0 \rho_A(E_F) \rho_B(E_F) |\Delta E|^2, \quad (1)$$

其中 G 是两个系统之间的隧道电导, $G_0 = e^2 / \pi \hbar = 77.84 \mu\text{S}$ 是电导量子, $\rho_A(E_F)$ 是系统 A 在费米能级附近的态密度, $\rho_B(E_F)$ 是系统 B 在费米能级附近的态密度, ΔE 是原子系统 A 和 B 之间的化学键相互作用能. f 是只与两个原子系统的几何结构有关的、数量级为 1 的无量纲常数^[4,6].

2010-02-15 收到

[†] Email: jcc2161@columbia.edu

在 2000 年前后,世界上几个重要的纳米物理实验室组织了精密的实验,对隧道效应和化学键的等价关系(1)式进行了验证.瑞士 Basel 大学的 STM-AFM 中心用高真空扫描隧道显微镜组合动态原子力显微镜,用铜电极和钨探针,准确地证明了隧道电导和相互作用能之间的平方关系^[7].加拿大 McGill 大学和 IBM 苏黎世研究中心合作,用高真空扫描隧道显微镜组合静态原子力显微镜,用钨和金做电极,不但证明了隧道电导和相互作用能之间的平方关系,而且测定出来的比例系数与理论预测符合^[8].日本石川县的高等科学技术研究所进一步发现,用半导体硅做电极,电极之间的化学键相互作用能与偏压有非常敏感的关系,从而建立了原子力谱这一科学分支^[9].另一方面,从 90 年代起,用 STM 探针移动单个原子的大量实验,证明了移动单个原子的阈值相互作用能对应着一个十分确定的阈值隧道电导,与偏压的符号和数值无关^[10-12],因此可以用(1)式作完美的解释.2006 年,德国汉堡大学物理系把(1)式应用于一系列双原子分子,证明了通过这一方程,用 Bardeen 隧道效应理论中的曲面积分计算出来的两个化学键参数,离解能和振动频率与实验测出的结果相当符合^[13].因此,隧道效应和化学键的等价性已经有了比较严格的理论基础论和比较精密的实验证实.

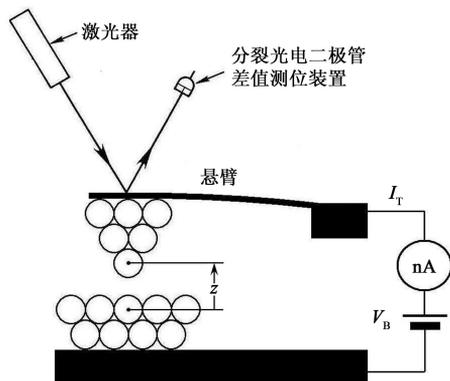


图 1 运用合并的扫描隧道显微镜和原子力显微镜,隧道电导和化学键相互作用能可以同时进行测量(图中 I_T 为隧道电流, V_B 为电极间的偏压)^[4]

从物理学史上看,等价关系的发现,常常是重大的突破.例如,光和电磁现象的等价性,质量和能量的等价性,万有引力和空间曲率的等价性.隧道效应和化学键的等价性,只是含时薛定谔(Schrödinger)方程的一个逻辑推论,其价值远低于上述的根本性的等价关系.但是,这个关系在研究隧道现象、化学键力、纳米现象和磁性现象方面,可能会有广阔的应用前景,值得继续研究.

2 海森伯(Heisenberg)和泡令(Pauling)的共振概念

如所周知,对自然界存在的原子系统,量子力学只对两个单电子系统有精确解,就是氢原子和氢分子离子.对于有两个或两个以上电子的原子系统,不论是解析方法和数值方法,只能得到近似解.在氢原子问题被泡利(Pauli)用矩阵力学方法解出后,海森伯在 1926 年发表了一篇题为“Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantunmechanik”(量子力学多体问题与共振)的长文^[14],提出计算两个互相之间有弱耦合的原子系统的相互作用能的一种普遍的近似方法.海森伯首先由如下的哈密顿量描述了一个经典模型,一对互相之间有弱耦合的简谐振子:

$$H = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{m}{2}\omega^2q_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{m}{2}\omega^2q_2^2 + 2m\omega\lambda q_1q_2, \quad (2)$$

其中 m 是质量, ω 是孤立简谐振子的圆频率, λ 是耦合参数.弱耦合意味着 $\lambda \ll \omega$.在初始条件 $t=0$, $q_1=a$, $p_1=0$, $q_2=0$, $p_2=0$ 之下,(2)式的解代表振幅和机械能在两个简谐振子之间往复转移的过程,对应于隧道效应或共振现象.作一次坐标变换后,

$$q'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad q'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2), \quad (3)$$

表示哈密顿量 H 的(2)式就成为

$$H = \frac{1}{2m}p_1'^2 + \frac{m}{2}\omega_1^2q_1'^2 + \frac{1}{2m}p_2'^2 + \frac{m}{2}\omega_2^2q_2'^2. \quad (4)$$

此即为哈密顿量的(4)式,它代表两个互相独立的简谐振子,有两个新的圆频率

$$\omega_1 = \omega - \lambda, \quad \omega_2 = \omega + \lambda. \quad (5)$$

海森伯用对应原理把(5)式转换到量子力学.对于两个孤立的简谐振子系统,能量本征值是 $E_0 = \hbar\omega$.耦合 λ 引起了共振,使能级分裂成 $E_1 = E_0 - \hbar\lambda$ 和 $E_2 = E_0 + \hbar\lambda$.如果只有能量低的态被占据,整个系统的能量就降低了 $\Delta E = -\hbar\lambda$.泡令把海森伯的共振概念用于解释化学键的形成,获得了巨大的成功^[15].但是,泡令的化学键理论,以氢分子离子为实例开始,几乎都是定性的描述,缺少定量的解析理论^[15].

3 巴丁(Bardeen)的隧道效应理论

把海森伯和泡令的共振概念定量化,使之成为

表1 巴丁的隧道矩阵元;球谐函数展开式的系数

| 符号 | 波函数 $\chi(r)$ 的表达式 | 隧道矩阵元 |
|--------------------------|--|---|
| s | $C_{00}k_0(\kappa\rho)\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ | $\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m}\Psi(r_0)$ |
| p_z | $C_{10}k_1(\kappa\rho)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z-z_0}{\rho}$ | $\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m}\frac{\partial\Psi}{\partial z}(r_0)$ |
| p_x | $C_{11}^o k_1(\kappa\rho)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x-x_0}{\rho}$ | $\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m}\frac{\partial\Psi}{\partial x}(r_0)$ |
| p_y | $C_{11}^e k_1(\kappa\rho)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y-y_0}{\rho}$ | $\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m}\frac{\partial\Psi}{\partial y}(r_0)$ |
| d_{xz} | $C_{20}k_2(\kappa\rho)\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left(\frac{3}{2}\frac{(z-z_0)^2}{\rho^2}-\frac{1}{2}\right)$ | $\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial z\partial x}(r_0)$ |
| d_{zy} | $C_{21}^e k_2(\kappa\rho)\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{(x-x_0)(z-z_0)}{\rho^2}$ | $\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial z\partial y}(r_0)$ |
| d_{xy} | $C_{21}^o k_2(\kappa\rho)\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{(y-y_0)(z-z_0)}{\rho^2}$ | $\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\partial y}(r_0)$ |
| $d_{z^2-\frac{1}{3}r^2}$ | $C_{22}^e k_2(\kappa\rho)\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{(x-x_0)(y-y_0)}{\rho^2}$ | $\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}-\frac{1}{3}\kappa^2\Psi\right)(r_0)$ |
| $d_{x^2-y^2}$ | $C_{22}^o k_2(\kappa\rho)\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{(x-x_0)^2(y-y_0)^2}{\rho^2}$ | $\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}-\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}\right)(r_0)$ |

普遍而有效的理论方法的一个重要里程碑,是巴丁在 1961 创立的隧道效应的微扰理论^[16].在这之前,隧道效应的估算都是以势垒作为基础的.巴丁的理论,从一阶微扰论出发,运用格林(Green)定理,把隧道电导的估算归结到计算两个电极在势垒中的一个界面 Σ 上的波函数 Ψ_μ 和 χ_ν 的一个曲面积分,即计算所谓的隧道矩阵元(tunneling matrix element):

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{\Sigma} (\Psi_\mu \nabla \chi_\nu^* - \chi_\nu^* \nabla \Psi_\mu) \cdot dS. \quad (6)$$

如果两个电极之间的偏压不大,则隧道电导 G 可以用黄金律(golden rule)计算出来:

$$G = 2\pi^2 G_0 |M_{\mu\nu}|^2 \rho_B(E_F) \rho_A(E_F), \quad (7)$$

式中 $G_0 = e^2/\pi\hbar \cong 77.48\mu S$ 是电导量子, $\rho_B(E_F)$ 和 $\rho_A(E_F)$ 分别是两个电极在费米能级附近的态密度.根据黄金律,隧道电导与隧道矩阵元幅值的平方成正比.

巴丁的隧道矩阵元有非常有趣的性质.首先,如果隧道效应经过的区域是真空,那么,只要积分的曲面在真空的区域内,隧道矩阵元作为一个曲面积分与曲面的选择无关;其次,只要对波函数做一个简单的修正,就可以使二阶微扰的数值化为零,从而保证了一阶微扰计算的精度;最后,也是最重要的一点,

如果一个电极的波函数在真空位垒附近可以用球谐函数展开,隧道矩阵元就等于另一个电极的波函数在球谐函数展开的原点的一个偏微商.这个结果即所谓的微商定则(derivative rule),已经被反复验证和广泛应用.所以,尽管曲面积分(6)式看起来很复杂,实际计算是相当简单的.表1是一个电极的波函数用球谐函数展开后的 Bardeen 隧道矩阵元^[4].

4 量子力学中共振概念的定量表述

运用类似于巴丁的隧道效应理论的含时微扰方法^[16],可以将海森伯和泡令的共振概念定量化.这个理论发展的主要结果,是证明了对于一对原子态,海森伯共振论中的能级分裂值,恒等于巴丁隧道效应理论中的隧道矩阵元的绝对值^[6].由于巴丁的隧道矩阵元的曲面积分可以用微商定则得出简单的解析表达式,两个量子力学子系统之间的相互作用能也就可以用简单的解析式表达.因此,海森伯的共振概念就成为一种有效的理论方法.这个恒等关系导致了一个隧道电导和相互作用能之间的可以直接定量验证的关系式^[4,6].这个关系式已经多次被 STM 和 AFM 的实验证实^[5,7-12].

考虑一个量子力学系统,该系统由两个互相之

间有弱耦合的子系统 A 和 B 组成,如图 2(a)所示. 在单个电子近似下,整个系统的势能函数是 U , 如图 2(b). 用一个曲面 Σ 把系统 A 和 B 隔开,形成两个子空间 Ω_A 和 Ω_B . 现在,运用弱耦合的条件来定义两个子系统. 在 Ω_A 内,子系统 A 的势能函数 U_A 与整个系统的势能函数 U 相同,而在 Ω_B 内, $U_A = 0$, 见图 2(c). 在 Ω_B 内,子系统 B 的势能函数 U_B 与整个系统的势能函数 U 相同,而在 Ω_A 内, $U_B = 0$, 见图 2(d). 在整个空间里, $U_A + U_B = U$, 而且 $U_A U_B = 0$.

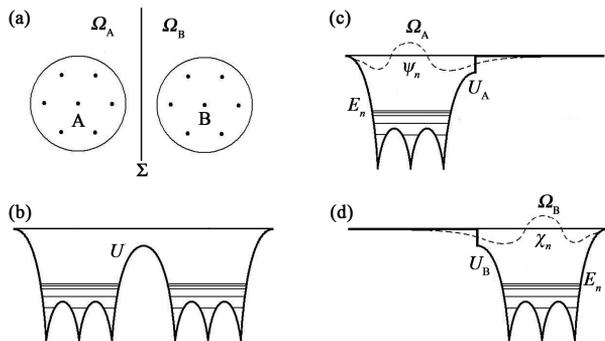


图 2 用一阶微扰论计算两个原子系统之间的化学键相互作用能

两个子系统的本征值方程式分别是:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_A \right] \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (8)$$

和

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_B \right] \chi_n = E_n \chi_n. \quad (9)$$

整个系统的(含时)波函数 Φ 满足下列薛定谔方程,

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_A + U_B \right] \Phi. \quad (10)$$

现在我们来推导薛定谔方程(10)式如下形式的解:

$$\Phi = [c_A(t) \Psi_n + c_B(t) \chi_n] e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (11)$$

这里的时间函数 $c_A(t)$ 和 $c_B(t)$ 由(8), (9) 和(10)式确定. 以下的推导过程, 与巴丁的隧道效应理论的推导过程十分相似^[4,16]. 弱耦合的条件给出了以下的“几乎正交”的条件:

$$\int \Psi_n^* \chi_n d\tau \cong 0. \quad (12)$$

两个子系统的势能函数的定义给出了以下的近似等式:

$$\int \Psi_n^* U_B \Psi_n d\tau \cong 0,$$

$$\int \chi_n^* U_A \chi_n d\tau \cong 0. \quad (13)$$

以上的近似关系式(12) 和(13)从图 2(c)和 2(d)上

也可以清楚地看出. 把假设解(11)式代入(10)式, 运用(8)式, (9)式和以上的近似关系式, 我们得到决定时间函数 $c_A(t)$ 和 $c_B(t)$ 的一对微分方程:

$$i\hbar \frac{dc_A(t)}{dt} = M_B c_B(t),$$

$$i\hbar \frac{dc_B(t)}{dt} = M_A c_A(t). \quad (14)$$

其中的系数是,

$$M_A = \int_{\Omega_A} \chi_n^* U_A \Psi_n d\tau,$$

$$M_B = \int_{\Omega_B} \Psi_n^* U_B \chi_n d\tau. \quad (15)$$

下面,我们继续跟从巴丁的隧道效应理论的推演过程,来化简以上的三维空间中的体积积分. 运用(8)式,就得到

$$M_A = \int_{\Omega_A} \left[\chi_n^* E_n \Psi_n + \frac{\hbar^2}{2m_e} \chi_n^* \nabla^2 \Psi_n \right] d\tau. \quad (16)$$

再把(9)式运用于(16)式,注意到在 Ω_A 内, $U_B = 0$, 因此

$$E_n \chi_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \chi_n, \quad (17)$$

取(17)式的复共轭,代入(16)式,就得到

$$M_A = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{\Omega_A} [\chi_n^* \nabla^2 \Psi_n - \Psi_n \nabla^2 \chi_n^*] d\tau. \quad (18)$$

运用格林定理,以上的体积积分可以转换成在曲面 Σ 上的面积分:

$$M_A = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{\Sigma} [\chi_n^* \nabla \Psi_n - \Psi_n \nabla \chi_n^*] \cdot dS. \quad (19)$$

用同样的方法, M_B 也可以转换成类似的面积分. 把两个波函数的位相加以调整,可以使两个系数 M_A 和 M_B 都成为正实数. 从问题的对称性容易看到,它们是相等的,可以用同一个符号代表,即

$$M = |M_A| = |M_B|. \quad (20)$$

这样,(14)式就有以下的解:

$$\Phi_1 = [\cos(Mt/\hbar) \Psi_n + i \sin(Mt/\hbar) \chi_n] e^{-iE_n t/\hbar},$$

$$\Phi_2 = [\cos(Mt/\hbar) \chi_n + i \sin(Mt/\hbar) \Psi_n] e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (21)$$

式中 i 是虚数单位. 这两个解对应着海森伯经典模型中的能量转移模式, 即(3)式. 运用这一组解的线性组合,可以形成两个定态解:

$$\Phi_e = \frac{\Phi_1 + \Phi_2}{\sqrt{2}} = \frac{\Psi_n + \chi_n}{\sqrt{2}} e^{-i(E_n - M)t/\hbar},$$

$$\Phi_o = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{\sqrt{2}} = \frac{\Psi_n - \chi_n}{\sqrt{2}} e^{-i(E_n + M)t/\hbar}. \quad (22)$$

这两个解对应着海森伯经典模型中的两个本征振动模式,见(5)式. 第一个解是对称解,能级本征值是 $E_n - M$,比分离的系统低. 从化学的角度看,是形成了共价键. 第二个解是反对称解,能级本征值是 $E_n + M$,比分离的系统高. 从化学的角度看,是形成了反共价键. 这个推导得到的最重要的结论是:共价键相互作用能等于巴丁隧道矩阵元的绝对值. 因此,这个理论在隧道现象和共价键相互作用能之间搭起了一座直通的桥梁. 进而言之,计算隧道矩阵元的方法,可以直接用来计算共价键相互作用能.

5 氢分子离子和双原子分子问题

氢分子离子问题是很少的几个在量子力学中有解析解的问题. 泡令把它当成化学键理论的起始点^[15]. John Slater 把它当成凝聚态物理理论的起始点^[17]. 它的解析解虽然存在,数学结构是相当复杂的,很难推广到更复杂的情况. 但是,解析解的存在,使它成为各种近似理论的理想试验系统. 如果一种化学键的近似理论可以很好地逼近氢分子离子问题的解析解,就可能成为处理复杂问题的有效工具.

从氢原子的解析解出发,把以上的一阶微扰方法用于氢分子离子问题,可以得到它的能量曲线的精确的一级近似. 氢分子离子问题的巴丁曲面积分在1960年由朗道(Landau)^[18]和 Herring^[19]各自独立地计算出来. 详细的计算过程见文献[4]第104页至114页. 计算结果是:

共价键态时:

$$\Delta E(1\sigma_g) = -\frac{9e^2 r_B^3}{4R^4} - \frac{2e^2 R}{r_B^2} \exp\left\{-\frac{R}{r_B} - 1\right\}; \quad (23)$$

反共价键态时:

$$\Delta E(1\sigma_u) = -\frac{9e^2 r_B^3}{4R^4} + \frac{2e^2 R}{r_B^2} \exp\left\{-\frac{R}{r_B} - 1\right\}. \quad (24)$$

其中第一项是范德瓦尔斯(van der Waals)相互作用能,第二项是共价键相互作用能,是氢分子离子的精确解的渐进展开的第一项. 与精确解相比,距离从0.25nm起以上,相对误差不超过0.02^[20],见图3.

所以,这个一阶微扰近似是相当准确的.

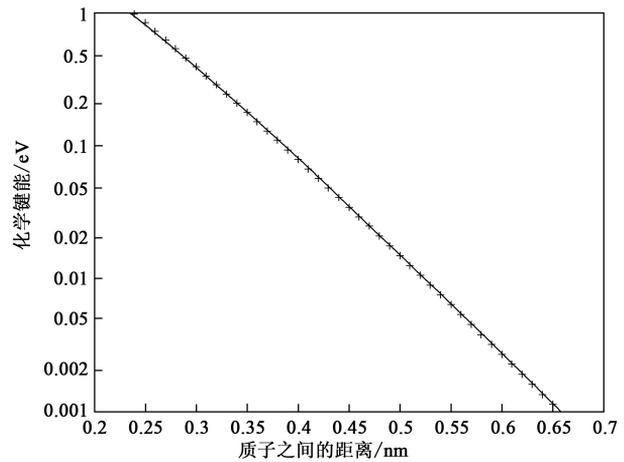


图3 氢原子离子的化学键能:一阶微扰理论和精确解的比较^[20]

以上的一阶微扰方法可以应用到一般的双原子分子的问题. 因为除了氢原子以外,所有的原子波函数都没有解析解,最好的出发点是已经成为公认标准的 Hartree-Fock-Roothaan 原子波函数^[13]. 用一阶微扰方法,采用 muffin-tin 近似和 Morse 函数作为位能曲线的表达式,根据泡利原理,可计算出周期表前18种对称双原子分子的位能曲线. 根据理论计算出的位能曲线,可以预测出双原子分子离解能和振动频率. 图4是与18种双原子分子的理论值和实验值的比较. 从图4看出,理论和实验符合相当好^[13].

6 隧道电导和化学键相互作用能的等价关系式

由于共价键相互作用能就是巴丁隧道矩阵元的绝对值,如果只考虑费米能级附近的一对电子态,巴丁的隧道电导表达式(6)式就成为^[6]

$$G = 2\pi^2 G_0 \rho_B(E_F) \rho_A(E_F) |\Delta E|^2. \quad (25)$$

在考虑多个电子态时,我们注意到,相互作用能是相加的,隧道电导也是相加的. 如果有 N 个相同的电子态对,每一个电子态对的相互作用能是 ΔE_n ,总的相互作用能是

$$\Delta E = \sum_{n=1}^N \Delta E_n. \quad (26)$$

根据(25)式,第 n 个电子态对引起的隧道电导是

$$G_n = 2\pi^2 G_0 \rho_B(E_F) \rho_A(E_F) |\Delta E_n|^2. \quad (27)$$

总的隧道电导是

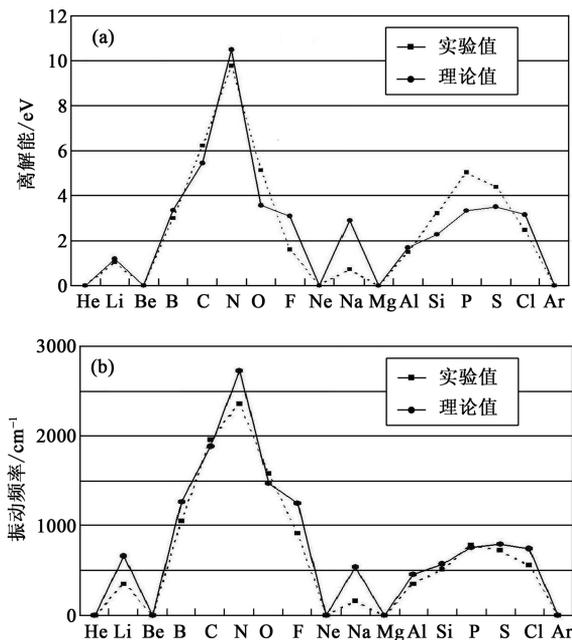


图4 18种双原子分子的化学键能:一阶微扰理论和实验结果的比较 (a) 离解能的理论值和实验值;(b) 振动频率的理论值和实验值 [13]

$$G = \sum_{n=1}^N G_n = 2\pi^2 G_0 \rho_B(E_F) \rho_A(E_F) \sum_{n=1}^N |\Delta E_n|^2 \quad (28)$$

另一方面,总的相互作用能的平方是

$$|\Delta E|^2 = \left| \sum_{n=1}^N \Delta E_n \right|^2 = N \sum_{n=1}^N |\Delta E_n|^2 \quad (29)$$

所以,对于整个系统而言,等价关系式成为

$$G = \frac{2\pi^2}{N} G_0 \rho_B(E_F) \rho_A(E_F) |\Delta E|^2 \quad (30)$$

因此,在存在多个电子态时,(25)式形式上仍然正确,但是有一个与具体的原子结构有关的、数量接近于1的无量纲常数 f ,即

$$G = f G_0 \rho_B(E_F) \rho_A(E_F) |\Delta E|^2 \quad (31)$$

当实验条件确定后,这个常数 f 就确定了.在一般情况下, f 很接近1.这个关系式,特别是各个变量之间的依赖关系,是可以直接用实验验证的. STM 实验证明,在超高真空条件下,隧道电导 G 和极间距离 z 之间呈指数关系,

$$G = G_0 e^{-2\kappa z} \quad (32)$$

其中的衰减常数 κ 由电极(原子系统)的功函数 φ 决定,

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\varphi}}{\hbar} \quad (33)$$

其中 m 是电子质量,所以化学键能 ΔE 和极间距离 z 之间也呈指数关系,

$$\Delta E = -\text{const.} \times e^{-2\kappa z} \quad (34)$$

负号表示吸引力.除了化学键力之外,两个原子系统之间的力还有两种无所不在的力:van der Waals 力和原子实之间的排斥力.原子实之间的排斥力在距离非常短的情况下占主导地位.最常用的表达方法是用 Morse 函数来同时代表化学键吸引能和排斥能 [4],

$$U = U_0 (e^{-2\kappa z} - 2e^{-\kappa z}) \quad (35)$$

从上式很容易证明, U_0 是离解能, $z=0$ 是平衡距离. van der Waals 力是长程力,强度比化学键力小一个数量级,而且只有在距离 $z > 1\text{nm}$ 时才占主导地位.如果探针的端部半径是 R ,探针和样品之间的 van der Waals 相互作用能的渐进表达式是

$$U = -\frac{HR}{6z} \quad (36)$$

其中 H 是 Hamaker 常数.对许多常见的金属, $H \cong 2-3\text{eV}$ [4].

7 等价关系的实验验证

7.1 IBM 苏黎世实验室的早期实验

1988年,IBM 苏黎世实验室的 Dürig, Zuger 和 Pohl 做了一组精心设计的实验,第一次同时测定了隧道电导和相互作用力 [5].见图5.

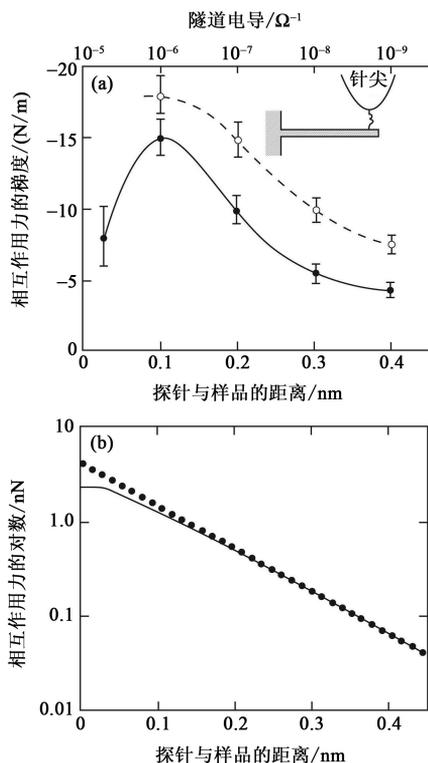


图5 隧道电导和相互作用能的同时测量:平方关系的初步验证 [5]

他们测定相互作用力的方法,是利用探针和悬臂之间的力随距离的变化率对悬臂共振频率的影响.把探针和悬臂之间的力函数 $F(z)$ 用泰勒级数展开,悬臂的牛顿方程是

$$M \frac{d^2 z}{dt^2} + Kz = F(0) + F'(0)z, \quad (37)$$

如果探针和悬臂之间的力不随距离而变化, $F'(0)=0$, 悬臂的共振频率是

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}. \quad (38)$$

如果探针和悬臂之间的力随距离而变化, $F'(0) \neq 0$, 悬臂的共振频率变为

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M} - \frac{F'(0)}{M}} \cong f_0 - \frac{f_0}{2K} F'(0). \quad (39)$$

由于频率可以测量得非常精确,毫微牛顿 (nN) 数量级的力的微小变化可以准确地测量出来. Dürig, Zuger 和 Pohl 从实验中发现,在从半纳米到实际接触的距离范围内,探针和样品之间的吸引力和距离的关系并不是平方反比律,而是指数律.实验表明,吸引力的衰减常数是隧道电流的衰减常数的一半:

$$F(z) = F(0)e^{-\lambda z}. \quad (40)$$

同时,力的大小比理论预测的 van der Waals 力要大一个数量级.因此,探针和样品之间的微小吸引力不是 van der Waals 力^[5].

7.2 瑞士 Basel 大学的实验

1990 年代,用调频方法 (frequency modulation mode) 测量微小的力的技术获得了充分的发展,实现了原子尺度上的解像度,形成了一个无接触原子力显微术 (non-contact atomic force microscopy) 的新学科.利用量子力学的数值计算理论,证明了这种原子尺度上的解像度的机理,是由于探针尖端的电子态和样品上的电子态之间形成的化学键^[4].2000 年,瑞士 Basel 大学研究组以自行设计的精密无接触原子力显微镜,用金属探针在金属表面上同时做原子力和隧道效应的实验,证实了共价键力和隧道电导之间的平方关系^[7].

图 6(a)显示了直接测得的力和距离 z 的关系.由于化学键力与距离呈指数关系,当探针和样品的距离 z 大于 2.5nm 时,与距离平方成反比的 van der Waals 力占绝对优势.利用这段数据,可以算出在整个范围内的 van der Waals 力.扣除 van der Waals 力后剩下的力,可以准确地用 Morse 曲线代表,如图 6(b)所示. Morse 曲线可以分解为化学键吸引力和原子实之间的排斥力两项.把化学键吸引

力的表达式

$$F = F_0 \exp\left\{-\frac{z}{\lambda_F}\right\} \quad (41)$$

与实验数据对照,可以获得力衰减常数 λ_F .另一方面,在电极之间的偏压为固定的情况下,隧道电导与隧道电流成正比.从隧道电流与距离的实验关系式

$$I = I_0 \exp\left\{-\frac{z}{\lambda_T}\right\}, \quad (42)$$

可以获得隧道电流衰减常数 λ_T ,也就是隧道电导的衰减常数. Basel 大学的数据准确表明 $\lambda_F = 2\lambda_T$.因此,隧道电导与化学键吸引力呈平方关系^[7],

$$G \propto F^2. \quad (43)$$

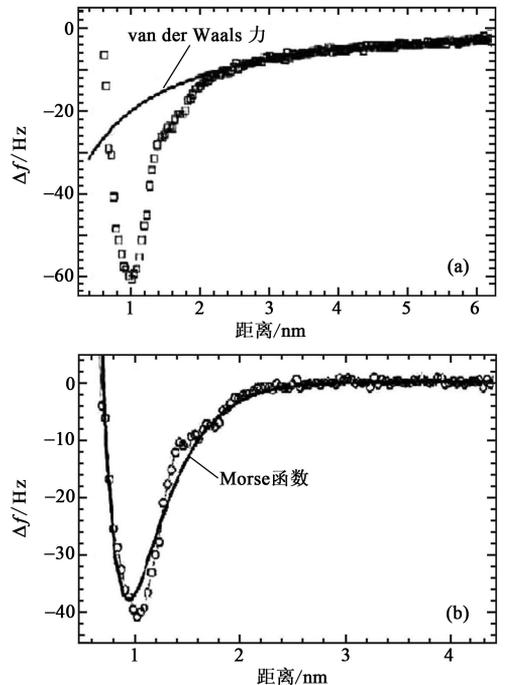


图 6 隧道电导和化学键相互作用能的同时测量:平方关系的精确实验验证^[7].相互作用力是通过悬臂自振频率的偏移 Δf 测定的(见文献[4]).(a)是实测的力;(b)是扣除了 van der Waals 力后的化学键力,可以用 Morse 函数表示

7.3 加拿大 McGill 大学和 IBM 苏黎世研究中心的联合实验

同年,加拿大 McGill 大学和 IBM 苏黎世研究中心合作,用一台精心设计的一体的静态原子力显微镜和扫描隧道显微镜,对隧道电导和化学键力做了大量的同时测量^[8].不但验证了隧道电导与化学键吸引力呈平方关系,而且根据 (29) 式的比例常数找出的态密度 $\rho_A(E_F)$ 与理论估计值相符.所有的测量都是在 100mV 偏压条件下测定的,在这篇原始文献中,所有的原始数据都是隧道电流.图 7 是隧道电流与化学键力与极间距离的关系.图 8 是化学键力的平方与隧道电流的关系,从斜率中找出的态密

度 $\rho_A(E_F)$ 的值是每个原子每电子伏特 0.5, 与理论估计相合.

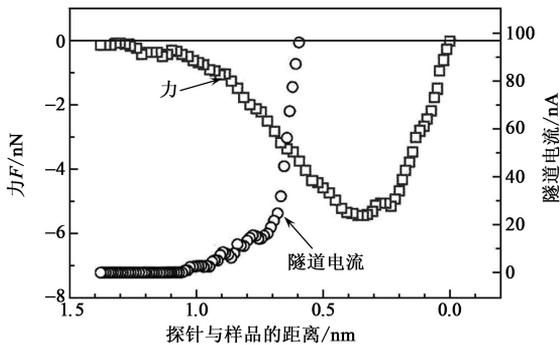


图 7 隧道电流与化学键力的同时测量:原始数据与极间距离的关系(见文献[8])

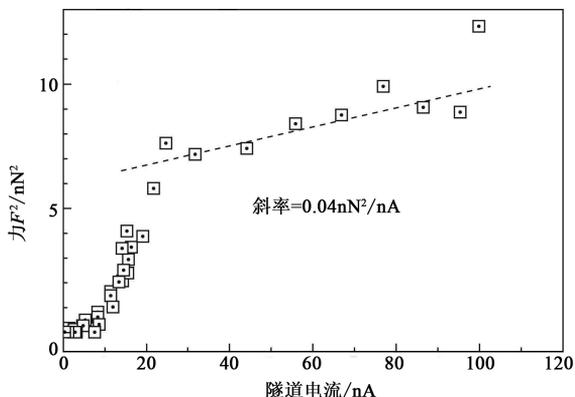


图 8 隧道电流与化学键力(F)的同时测量:化学键力(F)与隧道电流平方关系的验证(见文献[8])

在探针与样品距离大于 1 nm 时, van der Waals 力逐渐成为主要的相互作用力. 把图 7 中的原始数据用最小二乘法处理, 可以把化学键力和 van der Waals 力分开. 结果表明, 图 7 中的原始数据可以完美地用化学键力和 van der Waals 力相加来解释^[8], 如图 9 所示. 图 9(a) 是图 7 中的原始数据用最小二乘法分解为化学键力和 van der Waals 力的结果^[21]. 图 9(b) 与图 8 相似, 只是纵坐标是相互作用力, 而不是相互作用力的平方. 理论与实验相当符合^[20].

7.4 搬动原子实验中的阈值隧道电导

自从 1990 年 IBM 的 Don Eigler 的实验组首次实现用 STM 搬动单个原子来组成人工设计的原子图像以来, 世界上许多 STM 实验室也相继宣布实验成功, 并对搬动单个原子的机理做了详细的研究^[10-12].

图 10 是用 STM 搬动单个原子的过程. 开始的时候, 需要搬动的原子处在表面晶格的一个势阱中, 通常是三个表面原子的中点. 具体搬动步骤如下: 步

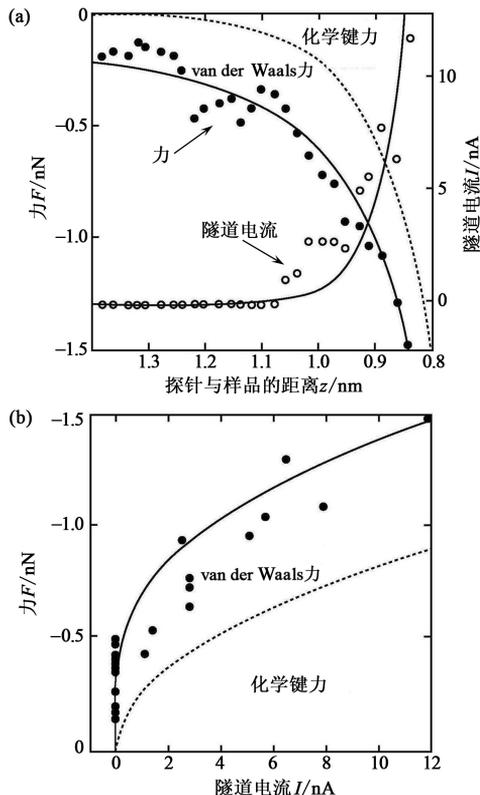


图 9 (a) 图 7 中的原始数据在探针与样品的距离大时是化学键力和 van der Waals 力之和(图中的空心点是测量出的隧道电流数据, 实心圆点是测量出的力的数据); (b) 测量到的力(分解为化学键力和 van der Waals 力)与隧道电流的依赖关系^[21]

骤 A, 把探针对准这个原子, 逐渐增加探针和原子之间的相互作用能; 步骤 B, 当相互作用能大于表面晶格势阱能量 E_d 时, 把探针作横向移动, 原子就会跟着探针一起移动; 步骤 C, 当原子搬动到预定的地点时, 通常也是三个表面原子的中点, 把探针和原子之间的相互作用能减小, 原子的位置就固定了.

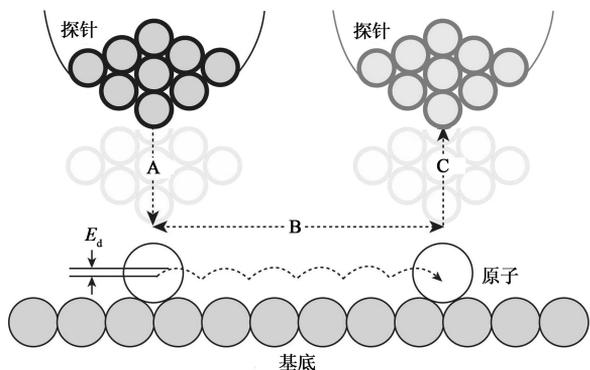


图 10 用 STM 搬动单个原子的过程(步骤 A, 逐渐增加探针和原子的相互作用能; 步骤 B, 当 $\Delta E > E_d$ 时, 用探针移动原子; 步骤 C, 减小探针和原子的相互作用能, 原子的位置就固定了^[4])

搬动单个原子的关键是控制探针和原子之间的相互作用能. 但是这种相互作用能是无法直接测定的. 从搬动单个原子实验的开始阶段起, 就发现隧道

电导和相互作用能有一一对应的关系^[10,11]；而且，这种对应关系与偏压的大小和正负都没有关系. 搬动原子的条件是隧道电导大于一个固定的阈值 (threshold tunneling conductance). 2003 年, 德国洪堡大学的以 Rieder 为首的研究组用计算机控制的 STM 做了大量的自动实验, 使搬动原子过程中的阈值隧道电导概念得到了充分的统计证明^[12].

洪堡大学的实验过程和结果示于图 11. 用一套计算机控制的自动系统, 在许多不同的偏压 U 和隧道电流给定值 I 之下, 横向移动探针, 观察原子是否被搬动. 原子开始被搬动的隧道电流, 就是在给定偏压之下的阈值隧道电流. 在做了大量的实验之后, 把阈值隧道电流和偏压画在一张图上. 结果清楚地表明, 搬动原子的条件是要有一个固定的阈值隧道电导, 并与偏压的大小和正负无关^[12].

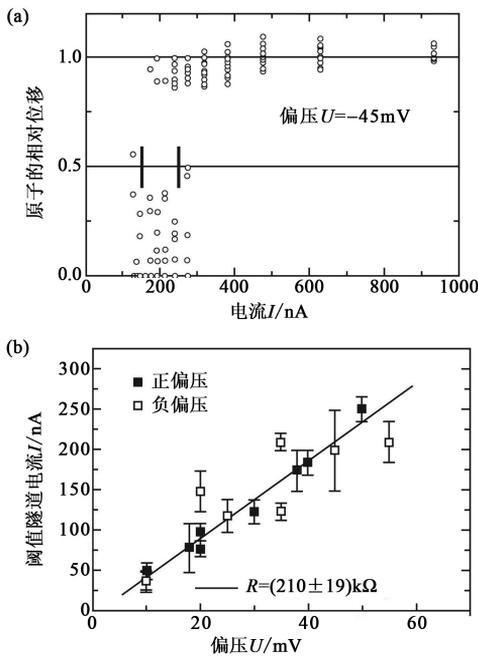


图 11 搬动原子过程中的阈值隧道电导的统计研究 ((a) 在固定的偏压 U 下, 逐步增加隧道电流 I 的给定值, 在每一个电流给定值之下, 横向移动探针, 然后观察原子是否被搬动. 对成功的搬动, 原子移动的距离是 1. 从图上得到的阈值隧道电流 I 是 200 ± 50 nA; (b) 变动偏压 U 的大小和正负, 重复上述的实验. 将结果画在 I 和 U 的关系图上. 从图上可以清楚地看出, 搬动原子的阈值隧道电阻 $R = 210$ k Ω , 或者阈值隧道电导是 4.56μ S, 与偏压的大小和正负无关)

在晶体表面上移动原子需要克服的位能 E_d 就是原子扩散的活化能. 它可以用表面扩散实验独立地测量出来. 通过 (31) 式, 可以获得态密度的估计值. 例如, 在钨表面上做的实验, 根据现有的数据, 态密度的估计值是 $0.6 / \text{eV}$, 与理论值相符.

7.5 原子力谱

以上的实验都是用金属探针在金属样品上进行的. 如果探针和样品都是半导体, 在费米能级上可能没有电子态. 但是, 加上适当的偏压以后, 可以把原来不在费米能级上的电子态调到费米能级上, 从而通过共振产生化学键力. 在这种情况下, 化学键力的强度是偏压的函数. 2002—2004 年, 新井丰子 (Toyoko Arai) 和富取正彦 (Masahiko Tomitori) 从实验上发现了这种原子力随偏压变化的原子力谱^[9]. 现在已经成为一种研究半导体表面电子态的新的实验方法. 图 12 是原子力谱原理的示意图.

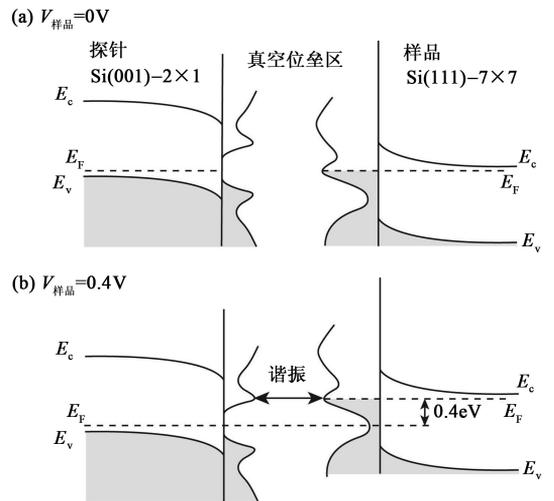


图 12 原子力谱的原理 (探针具有 Si(001) 2×1 结构, 在费米能级附近没有电子态, 但是在费米能级以上 0.4 eV 处有一个悬挂键. 样品表面具有 Si(111) 7×7 结构, 电子态与探针所指向的原子有关. (a) 当偏压是 0 V 时, 没有隧道电流, 也没有共价键力; (b) 当偏压是 0.4 V 时, 电子态能级处于同一能量水平上, 可能发生共振, 产生隧道电流和共价键力)

原子力谱实验结果的例子见图 13. 由于在 Si (111) 7×7 表面上, 有不同的表面原子. 在不同的表面原子上观测到的原子力谱也不相同. 因此, 原子力谱实验提供了一种研究固体表面电子态的新方法, 并且具有原子尺度上的解像力.

8 结束语

隧道效应和化学键历来被看成是互不相干的两种微观物理现象. 在此文中, 我们阐明了用量子力学的含时微扰论处理两个互相之间有弱耦合的原子系统, 可以得出隧道电导和化学键相互作用能的一个普遍关系式. 因此, 隧道效应和化学键是等价的. 多年来, 通过一系列隧道电导和化学键力的同时测量,

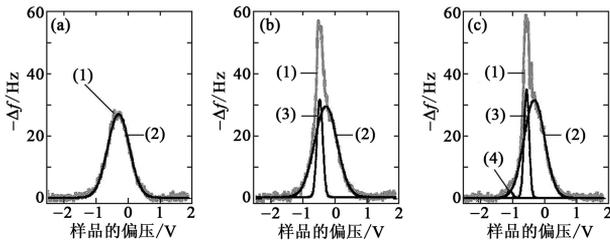


图 13 原子力谱实验结果的例子((a)在整个 Si (111)7×7 表面上,观察到的原子力谱是中点在-0.2 V 的宽峰(2);(b)在增原子(adatom)上,原子力谱有一个中点在-0.4V 的窄峰(3);(c)在固定原子(rest atom)上,原子力谱有一个中点在-0.4V 的窄峰(3)和一个中点在-1.0V 的窄峰(4);观察到的原子力谱与理论的预示相呼应^[9].在所有的图中,峰(1)是实验直接测得的原始数据,用悬臂自振频率的偏移 Δf 表示,峰(2),(3),(4)是用高斯曲线做的分析)

这个关系式已被准确地证实.由于隧道电导可以用巴丁的曲面积分表达,一般情况下可以获得简单的解析表达式,运用这个等价原理,可以建立化学键的新的近似解析理论.由于磁性现象的基础也是原子系统之间的交换力^[19],运用这个等价原理,也可以建立磁性现象的新的近似解析理论.

参考文献

- [1] Binnig G, Rohrer H, Gerber C *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1982,40:178
- [2] Binnig G, Rohrer H, Gerber C *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1982,49:578
- [3] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Phys. Rev. Lett. , 1986,56:930
- [4] Chen C J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy (2nd Edition). Oxford:Oxford University Press,2007;Oxford Scholarship Online,2007
- [5] Dürig U, Zuger O, Pohl D W. J. Microscopy, 1988, 152 (Part D): 259
- [6] Chen C J. J. Phys. Cond. Matter, 1991,3:1227
- [7] Loppacher C *et al.* Phys. Rev. B, 2000,62:16944
- [8] Schirmeisen A *et al.* New. J. Phys. , 2000,2:29
- [9] Arai T, Tomitori M. Phys. Rev. Lett. , 2004,93:256101
- [10] Stroscio J A, Eigler D M. Science,1991,254:1319
- [11] Zeppenfeld P, Lutz C P, Eigler D M. Ultramicroscopy,1992, 42—44:128
- [12] Hla S H, Braun K F, Rieder K H. Phys. Rev. B,2003,67: 201402 (R)
- [13] Chen C J. Wiesendanger R. Phys. Rev. B, 2006,74:113102 (B)
- [14] Heisenberg W. Z. Phys. ,1926,38:411
- [15] Pauling L. Nature of the Chemical Bond(3rd Edition). New York;Cornell University Press,1977
- [16] Bardeen J. Phys. Rev. Lett. , 1961,6:57
- [17] Slater J C. Introduction to Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 1, New York; McGraw-Hill, 1963
- [18] Landau L D, Lifshitz E M. Quantum Mechanics(3rd Edition). Pergamon Press,1977,81, 特别是 314—316 页
- [19] Herring C. Rev. Mod. Phys. ,1962,34:631
- [20] Chen C J. Nanotechnology, 2006,16:S27
- [21] Chen C J. Phys. Rev. Lett. ,2006,96:069701