



# 固体物理学大辞典

A Dictionary of  
Solid State Physics

冯端 主编

高等教育出版社

# 固体物理学大辞典

冯 端 主编

高等教育出版社

(京)112号

**固体物理学大辞典**

冯 端 主编

\*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

北京朝阳北苑印刷厂印装

高等教育出版社激光照排技术部

\*

开本 787×1092 1/16 印张 117.5 插页 1 字数 2 920 000

1995年2月第1版 1995年2月第1次印刷

印数 0001—1 710

ISBN 7-04-003983-4/O · 1164

定价 128.00 元

## 《固体物理学大辞典》编委会

顾问 葛庭燧 钱临照 谢希德 郭贻诚 芮清泉 赵凯华 方俊鑫

主编 冯端

副主编 龚昌德 甘子钊 孙鑫 梅良模 徐龙道

编委 (以姓氏汉语拼音字母为序)

戴道生	范印哲	方容川	冯端	甘子钊	龚昌德	韩汝琦	李正中	陆栋	梅良模
闵乃本	钱人元	阮刚	沈静姝	孙鑫	田德诚	王华馥	吴伯僖	肖序刚	肖鸣山
谢毓章	徐龙道	叶良修	俞文海	赵友昌	章立源	邹广田			

编者 (以姓氏汉语拼音字母为序)

鲍希茂	曹烈兆	陈金富	陈寿羲	陈兆甲	池元斌	初福明	崔启良	戴道生	戴国瑞
丁棣华	董树忠	董维义	杜家驹	范印哲	方际宇	方容川	冯端	甘子钊	龚昌德
桂嘉年	哈宽富	韩汝珊	韩汝琦	韩世莹	郝玲	<span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">何寿安</span>	洪静芬	胡安	胡岗
胡梅生	胡南琦	黄胜涛	姜璐	姜汉成	姜寿亭	蒋祺	蒋树声	金国钧	金准智
金曾孙	孔庆平	李伯臧	李从周	李德新	李德修	李发伸	李方华	李国栋	李建新
李景德	李振亚	李正中	林滨	林沛文	刘安生	刘惠周	刘明登	刘旗超	刘盛炎
刘式慵	刘兴芬	刘宜华	刘振先	楼立人	卢德馨	路权	路钢华	陆栋	陆大荣
陆怀先	陆祖宏	吕世骥	罗远芬	马本望	马洪磊	梅良模	孟进芳	孟庆安	闵乃本
欧阳钟灿	潘显政	潘孝仁	戚震中	漆宗能	钱昆明	钱人元	秦勇	全金富	任燕如
阮刚	沈惠敏	沈静姝	沈觉璠	石展之	苏全民	孙鑫	孙政民	汤庭鳌	唐景昌
田德诚	王华馥	王季陶	王家俭	王克明	王立中	王仁舟	<span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">王绍苓</span>	王文魁	王以铭
王荫君	王永令	王志明	王子孝	王煜明	卫崇德	吴伯僖	吴希俊	吴自勤	夏曰源
肖国屏	肖鸣山	肖序刚	谢毓章	熊诗杰	徐懋	徐瑞夫	徐龙道	徐约黄	徐至中
许少鸿	薛荣华	杨正	杨桂林	杨海滨	杨顺华	杨文修	杨展如	姚希贤	姚秀琛
应琦琮	叶春堂	叶良修	于志弘	虞丽生	俞文海	曾令之	詹文山	章立源	张金龙
张立德	张连生	张铁臣	张绪理	张裕恒	张在宣	张毓昌	赵永年	赵友昌	郑其经
郑有爻	周文生	周志刚	朱昂如	朱善农	朱沛臣	朱生传	邹广田	邹化民	邹宪武

钟维烈等

责任编辑 范印哲 特邀编辑 曹建庭

索引编制 范印哲 周鸣燕

封面设计 王喆

## 出版者前言

为适应高等学校固体物理学及其各分支学科课程教学的需要，高等学校物理教学指导委员会固体物理学教材建设组(原高等学校理科物理学教材编审委员会固体物理编审小组)和高等教育出版社组织编写了一套“固体物理教学丛书”共 30 本，其中包括固体物理学及其各分支学科的基础课程和实验课程的教学用书和一部《固体物理学大辞典》，并有与文字教材配套的电教教材。“固体物理教学丛书”是 1991—1995 年国家重点图书。这些书将由高等教育出版社陆续出版。

本书是这套丛书中的一本。

## 说 明

为了适应固体物理学科教学、科学研究和有关科技工作的迫切需要，我们编写了这部基础性的辞典。这部辞典内容包括固体物理的十多个亚分支学科领域，共1900多基本词条，其中包含固体物理学科各领域中的基本概念、基本理论、基本方法与技术以及它们的最新进展方面的内容。在这些词条的释文中又涉及到近10000多个名词、术语和科学家的人名。辞典中有近千幅插图，还有大量的数据和表格。为从事固体物理教学、科研和工程技术工作的广大教师、科技人员、高等学校有关专业的大学生和研究生等提供了一部具有理论与实用价值的工具书。

固体物理(广义一些讲是凝聚态物理)经过半个多世纪的迅速发展，已经成为当今物理学中的最重要的学科之一。固体物理在当代高新技术的发展中起着关键性作用，因为许多科学技术新领域(如微电子学、光电子学等)的兴起和发展，都是以固体物理为基础的。另一方面，在固体物理中发展起来的基本概念、基本理论和实验技术，正在朝向其他相邻学科领域渗透，从而将促进其他学科的发展。

从教学的角度来看，学习固体物理课程，对于理解和掌握几门重要的理论课以及培养学生运用这些理论分析和解决物理问题提供了系统的典范实例，固态物质是物质结构中最丰富的层次，对于这个层次物质结构及其性质的了解，对于培养学生的辩证思维能力和科学观念起着重要作用。

为了编写这部辞典，固体物理教材编审小组和高等教育出版社于1984年成立了《固体物理学大辞典》编委会，后来由山东大学物理系组织十多个院校和科研单位的同志收集固体物理学名词，并组织了“固体物理学名词术语学术讨论会”，就名词、概念的统一和规范化及辞典的选词范围、标准等进行了讨论。并在此基础上出版了一本《英汉固体物理词汇》。后来由南京大学又专门组织了编选词条的论证工作，选出了2000余词条，并进行了分类，分成以下12个学科和领域：固体理论与低维物理、晶体学与晶体物理、金属物理、半导体物理、电介质物理，固体的光学性质、磁学、低温物理、表面物理、液晶物理、高分子物理、高压物理等。之后在复旦大学召开了辞典编写工作会议，由高等教育出版社提出了《固体物理学大辞典》编写体例，会议确定了编写样条和进度要求。成稿后又经过反复审稿。参加编写的同志都是长期从事固体物理教学和科研工作的。在编写过程中我们参考了大量的固体物理学经典的著作和有影响的学术论文。在稿件接近发排时我们又增加了一些反映最新进展的词条。但由于本辞典涉及学科广泛且发展又很快，这部辞典也很难做到收罗齐全，阐述完备。

这部辞典是按上述十二个分支学科和领域编写的，有些词条有交叉，同一个名词术语在不同的学科中都可能出现。在学科分类索引中给出的词条分类并不是十分严格的，当时主要是从编写分工的目的出发而进行分类的。

本辞典采用SI制，有的个别词条中引用的是早期的实验结果或数据，在相应的地方给出

了与 SI 制的换算关系。

这部辞典的全部词条是按汉语拼音字母的顺序排列的。为了便于读者查找，还编了学科索引和主题与主题相关索引。后一个索引是把每个词条释文中涉及到的主要名词、材料和人名都看成一个主题，把它们全部按英文字母顺序排列，并给出了相应的中文名称(人名除外)。同时给出了与每个主题相关的词条，这实际上给出了概念之间的联系。从中可以看出一个概念的基本定义及在不同学科中的应用和发展，从而可加深对它的理解。对于一本工具书，这样增强了它的整体使用功能。

由于这部辞典中涉及到的人名比较多，为统一起见，一般都是用其英文译名。参考文献都附在每个词条释文的后面。

这部辞典是多方面同志共同合作的成果。我们对为编写和出版这部辞典作出贡献的各位科学顾问、固体物理教材编审小组的历届编委、参加编写和编辑出版工作的各高等学校、科研单位和高等教育出版社的有关同志一并致谢。

尽管许多同志为这部辞典作了大量工作，但不妥之处在所难免，望广大读者批评指正。

《固体物理学大辞典》编委会

1991. 12.

# 前 言

冯 端

以固体物理学为主干的凝聚态物理学，通过半个多世纪的迅速发展，已经成为当今物理学中最庞大，而且也是最重要的分支学科。庞大乃是就数量而言，有关从业科学家的人数和发表论文篇数的统计，凝聚态物理学一直遥遥领先，稳居诸分支学科的榜首；重要性乃是就质量而言，七十年代之前，凝聚态物理学家获得诺贝尔物理奖的并不算多，近二十年内，情形大为改观，获物理奖的人数和次数激增，跃居诸分支学科的前列。考虑到凝聚态物理学家还有不少染指其它的诺贝尔奖的，因此现在说它的重要性也居诸分支学科之冠，一点也不嫌过分。就历史发展而言，凝聚态物理学是固体物理学的向外延拓。由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术已在许多非固体材料中广泛应用而且卓有成效。这样，研究的对象已经超出了固体(从完整晶体到无序的玻璃)的范围，也包括液体，以及介于固体与液体之间的物态(如液晶、聚合物、分子膜、凝胶等)，乃至反映低温下特殊量子相干态的超流体。在学科的延伸和发展之际，物质结构在概念上的统一性得到了充分的演示，并且愈来愈为人们所注意和认识。在此基础上，科学家也对于原来的理论框架进行了澄清和改建。因此，凝聚态物理学这一名称应运而生，从学科角度来看，用它来取代传统的固体物理学显然是顺理成章的。应该指出，凝聚态物理学之所以重要：一方面，显然是由于它在生产实践之中，已经发挥了重要的作用，而且还富有巨大的潜力，毫无疑问，它将是一系列新材料、新器件和新工艺的源泉；另一方面，它的内容丰富多彩、层次重迭、错综复杂，在基础理论领域之中不断地涌现出崭新的甚至于意想不到的问题，构成了对人们的智力强有力的挑战；还有，它的概念、方法与技术，还在继续朝向相邻的学科领域渗透，在孕育和促进材料科学、非线性科学、化学物理、生物物理和地球物理等交叉学科的发展之中显示出强大的生命力。但是由于固体物理学这一名称早已为人们所熟知，在许多场合仍然继续沿用，实质上需要从广义的角度来理解它，即作为凝聚态物理学的同义词。本辞典采用《固体物理学大辞典》这一名称，同样应如此来理解。它所包括的内容显然要比传统的固体物理学广泛得多，与凝聚态物理学的范围相一致。

## 周期结构中波的传播及其推广

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，相当于其史前时期，在下述的几个方面为学科的建立奠定了基础。

其一是有悠久历史的晶体学研究。早在十八世纪 R. J. Haüy 等通过矿石等天然晶体外形的观测数据，总结出几何晶体学的基本规律，开始了晶体学的科学研究。到十九世纪中，Hessel 推导出 32 种晶体学点群；A. Bravais 推导出 14 种点阵(或平移群)；到十九世纪末 Fedorov 与 Schönflies 分别独立地推导出 230 种空间群，从而全面奠定了晶体对称性理论的基础。这一理论影响深远，广为应用。讨论对称性问题的科学语言是数学上的群论。应用对称群的理论，可以使不少固体理论问题的计算得到了简化。应该指出，晶体的空间群理论是建立在晶体具有周期结构的基础上的。但直到二十世纪初，这还只是一个合理的假设，缺乏实证的



依据。到1912年M. von Laue等发现了晶体对于入射的X射线产生了衍射现象，从而确定了晶体具有类似于三维光栅的周期结构。随后Bragg父子采用X射线衍射方法确定了KCl及NaCl等晶体的结构，揭开了晶体结构分析的序幕。接着晶体结构分析的方法得到系统的发展，大量的晶体结构被测定出来了，这样就为固体物理学发展铺平了道路。晶体的X射线衍射有它本身的理论问题，即电磁波在周期结构中的传播。当衍射束强远小于入射束强时，它们之间的相互作用可以忽略不计，这就是结构分析中采用的运动学衍射理论。如果进一步计及衍射光束与入射光束的相互作用，就导致了动力学衍射理论，这是P. P. Ewald于X射线衍射现象发现之前就提出来作为光的双折射现象的微观解释。在固体物理学建立之后，晶体学仍然保持相当的独立性，作为一门学科在继续发展。结构分析的理论 and 实践均有长足的进展，晶胞中存在成千上万个原子的复杂结构也被测定了出来。肌红蛋白与DNA结构的测定引起了分子生物学的革命。四十年代A. V. Shubnikov提出了反对称性的概念，后来发展为色对称群理论，用以描述磁有序结构的磁对称群理论即为其一个特例。电子衍射和中子衍射的相继发现均构成结构分析手段的重要补充。电子衍射特别适宜于微小晶体的结构研究，而中子衍射的特长则在于测定轻原子的位置和磁有序结构中磁矩的排列。六、七十年代低能电子衍射技术得到了发展，成为测定晶体表面结构的有力工具。从五十年代末到八十年代，发展了一系列直接观测空间中晶体结构的实验手段，其中高分辨率电子显微术、场离子显微术及扫描隧道显微术都取得了优良的结果，足以分辨晶体结构的原子细节。而且和基于衍射方法的结构分析不同，所观测到的不是平均结构，而是特定的局域结构，因而对于揭示缺陷结构特别有效。

晶格的概念不仅应用于纯粹晶体学方面的问题，也用来解释一些静态和动态的物理性质，如晶体的键合、弹性、热容与热导等。对于晶体键合的初等理论处理采用原子间的中心力近似，这对于范德瓦耳斯晶体和离子晶体不失为有效的方法。早在十九世纪，Dulong与Petit就表述了固体热容的经典规律。考虑晶格上的原子作为一组相互独立的振子，应用能量均分原理就很容易导出这一结果。但有些固体(如金刚石)明显地和这一规律有偏离。在低温技术发展以后，就发现低温固体的热容并不服从Dulong-Petit律，而是随了 $T \rightarrow 0$ ，热容也趋于零。1906年爱因斯坦提出了振子能量是量子化的比热理论，取得了固体热容随 $T \rightarrow 0$ 也趋于零的结果。以后P. Debye放弃了独立振子的假定，取得了和实验数据符合得更好的结果。1916年M. Born与T. von Karman提出了晶体中的原子振动应以格波形式存在的重要论文，奠定了晶格动力学理论的基础。随后Born学派对于晶体动力学理论进行了系统的发展，早期的工作采用了中心力近似，后期则放弃这一近似，而基于更加普遍的量子力学的绝热近似，并对于晶体的热力学性质、热导、介电和光学性质进行了仔细的推导，其主要成果总结在Born与黄昆合著的《晶格动力学理论》一书之中。关于晶格动力学现象的实验观测，早期主要来自红外光谱和X射线漫散射；六十年代以后，中子非弹性散射和激光非弹性散射(Raman散射和Brillouin散射)则提供了有关色散曲线和振动模式的更加直接的证据。

固体中的电导现象早在十九世纪已为人们所注意研究。G. H. Wiedemann与R. Franz发现了金属中电导率与热导率成正比的经典规律，金属电导率随温度下降而升高也是众所周知的，Faraday早就发现了AgS的电导率随温度下降而减小的反常现象，这是首次观测到半导体的电导性质。Hall效应的发现提供了用以鉴别载流子所带电荷正负的手段。本世纪初

P. K. L. Drude 与 H. A. Lorentz 提出了基于经典统计的自由电子模型, 但很难从物理上来理解为何通常金属的电导率是如此之高, 而另一方面自由电子对热容的贡献却那样微不足道; 虽然也能从形式上得出 Wiedemann - Franz 关系式, 看来是由于巧合. 1927 — 1928 年 W. Pauli 与 A. Sommerfeld 发展了基于 Fermi 统计的自由电子理论, 成功地解释了金属的顺磁性、热容以及 Wiedemann - Franz 关系式, 解决了经典理论残留的一些疑难问题, 但还不足以从根本上来解决固体的电导问题. 1928 年 F. Bloch 在一篇题为《论晶格中电子的量子力学》的重要论文, 处理了周期场中德布罗意波的传播, 为固体的能带理论奠定了基础. 随后 L. Brillouin 与 A. H. Wilson 对于能带理论的基本内容给予更加清楚的阐述, 建立了 Bloch 波, Brillouin 区等重要概念, 并引伸来全面解释不同类型固体(包括金属、半导体和绝缘体等)中的导电性质. 固体能带理论的建立标志着固体物理学的成熟. 它的主题或范式(*paradigm*, 借用 T. S. Kuhn 的术语)乃是周期结构中波的传播(这是 Brillouin 于 1946 年出版的一本书的题目): 德布罗意波在周期结构中的传播导致了能带理论, 电磁波在周期结构中的传播导致了晶体衍射动力学, 格波在周期结构中的传播则导致了晶格动力学.

早期的能带理论是建立在两种近似的基础上的: 其一是近自由电子近似, 周期势场作为对自由电子运动的微扰, 使得本来是连续的波矢与能量的关系中出现位于 Brillouin 区边界处的能隙. 另一是紧束缚近似, 由于相邻原子能级的交迭, 展宽为能带. 能带理论建立之后即用来解释金属与合金的物理性质和半导体的电导特征, 成效显著. 1947 年底 Brattain, Bardeen, Shockley 发明了半导体晶体管, 为微电子学革命揭开了序幕. 这一重大发现充分体现了固体物理学在生产实践中的重要性.

能带理论本身也获得了进一步的发展. Wigner 与 Seitz 提出了元胞法, 对碱金属的结合能的计算取得较为满意的结果. 随后, 正交平面波法、缀加平面波法, 格林函数法, 赝势法等不同的能带计算方案应运而生, 并被应用于多种具体材料中的能带计算. 应该指出, 能带理论是一种单电子近似, 忽略了电子与电子之间存在的相互作用. 如何从多粒子系统出发得到单电子近似的依据和相应相互作用的修正项, 就是一个相当重要的问题. 早年的工作多半基于 Hartree - Fock 的自洽场近似; 六十年代之后, Hohenberg, Kohn 与沈吕九的密度泛函理论为能带计算奠定了更可靠的理论基础. 由于计算技术的高度发展, 对于结构比较复杂晶体的能带的从头(*ab initio*)计算已属可能. 而且计算出的结合能、原子平衡间距、压缩率等物理参量的精度达到实验值的 10% 以内.

平行于能带理论的进展, 关于固体电子结构的实验研究也在广泛开展. 早年有关能带结构的实验数据主要来自软 X 射线谱, 近年来已为更加精确的光电子能谱所取代. 金属能带结构的特征在于有明确的 Fermi 面. 从五十年代后利用 de Haas - van Alphen 效应等多种方法, 发展了 Fermi 探测技术, 取得了丰硕的成果. 回旋共振等技术被用来测定能带载流子的有效质量. 大量的实验结果表明, 能带不仅是理论的构想, 而是可以在实验室中用多种手段来检测的实体.

能带理论在半导体中应用的巨大成功, 导致人工控制超晶格材料的诞生. 1969 年江琦与朱兆祥提出超晶格的理论设想, 即在通常晶格周期上再加上超晶格周期(为纳米量级, 小于电子的平均自由程), 从而影响电子能态, 使它具有突出的电导或光学性能. 七十年代分子束外延及金属有机体化学汽相沉积等技术的发展使得制备半导体异质结、量子阱和超晶格成为现

实。张立纲等一系列基础的实验证实了一维的势阱与势垒系统中电子运动的规律完全符合量子力学理论的预期。目前,超晶格的品种繁多(组分调制,掺杂调制,应变等),在光学性能与输运性能方面显示其优越性来。可以预期,在基础研究和实用化的器件方面将不断有新的成果涌现。

能带理论是只适用具有平移对称性的周期晶体,平移对称性的受到破坏,就会导致能带理论的失效。在合金中晶格虽然保留,但座位上的原子排列却是杂乱的,这是一种较轻微的无序系统——替代无序。有关替代无序系统的电子理论通常是用适当的平均晶体来取代实际的合金,虚晶近似、相干势近似等属之。这样的做法实际上是将无序的效应予以抹平,套用了能带理论的结果,虽则也很有效,但回避了无序体系的实质问题。1958年P.W.Anderson在“若干无规点阵中扩散的缺席”这一著名论文中首先提出无序导致电子的德布罗意波局域化的概念,构成了无序体系理论的重大突破。六十年代末N.F.Mott对于Anderson局域化进行了物理的引伸,引入迁移率边的概念,对无序半导体的电子现象以及无序导致的金属—非金属转变(Anderson转变)进行了成功的解释。七十年代中W.E.Spear用辉光放电法制备了具有掺杂性能的非晶硅,触发了对非晶半导体研究的热潮。

氧化物玻璃已经有了悠久的历史,它是人类最早知道的具有拓扑无序的非晶材料。P.Duwez在六十年代初采用从液态急冷的实验手段制备了金属玻璃。有关玻璃的结构模型,最早是1938年W.H.Zachariasen提出了无规网络模型,适用于有明显价键的氧化物玻璃和非晶半导体;另一是1959年J.D.Bernal所提出的硬球无规密集模型,则适用于金属玻璃。

1984年Schechtman等在急冷Al—Mn合金中获得了具有五重对称轴而且斑点明锐的电子衍射图,定出其点对称性为二十面体群( $m\bar{3}5$ ),这是与周期结构不相容的。Levine与Steinhardt认为这是具有非晶体学点对称性的三维准周期结构,相当于早先Penrose拼砌(Penrose tiling)向三维的推广,定名为准晶(quasicrystal)。物理学家接触到准周期结构始自非公度调制结构,但其调制深度甚浅,因而其基本结构仍然保留晶体学的对称性,准晶发现以后,即成为一个活跃的新研究领域。自七十年代中起B.Mandelbrot系统地阐述分形(fractal)几何学的理论,描述了空疏的,可能具有分数维的结构。将数学家的案头珍品与物理现象联系起来,成为描述多孔介质、气凝胶、聚合物、聚集系统极为有用的新概念。有关准周期结构与分形结构的振动谱与电子能谱也为人们所注意研究,离域化与局域化也起了关键的作用。

根据能带理论来计算固体的电导时,通常采用统计物理中的Boltzmann方程来进行计算。这意味着将Bloch波视为不相干的来进行处理。但Anderson局域化实质上是无规点阵散射的电子的德布罗意波相干叠加的结果。七十年代末就观测到金属中无规杂质所引起的弱局域化的效应,就表明在某些情况下需要考虑量子相干效应。微刻技术的进展,使得在八十年代中能够制备出微小的线圈,其直径约微米量级而线宽为数十纳米量级。冷却到1K以下,就观测到一系列现象,反映了电子波的量子相干效应,如Aharonov—Bohm效应,普适电导涨落等。这样,就开辟了介观(mesoscopic)物理这一新领域。

### 键、能带与窄带现象

在能带理论提出的同时,为量子化学奠定基础的氢分子键合的理论也提出来了。一是Heitler与London的价键理论,另一是Hund与Mulliken的分子轨道理论。这些理论的进一

步发展,特别是分子轨道理论,成为量子化学的主流.和着眼于动量空间中能量与波矢关系的能带理论不同,量子化学强调了实空间中原子相关性,电子密度的集中与电荷的转移.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、介电性质等方面有用的信息.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,但对于处理固体键合这类问题,往往不如量子化学方法那么直截了当.应该指出,量子化学方法也有其明显的不足之处.它采用一个个原子叠加起来处理问题,随了原子数的增大,计算难度急骤增加,而且它无法正确估计原子数趋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.实际上键和能带是相互补充的概念,完全忽略其中的一方面,并不明智.有些事例说明彼此之间相互启发是有益的:L. Pauling 关于芳香族有机化合物的共振价键的理论,后来成为P. W. Anderson 处理二维自旋液体(近来推广到高 $T_c$ 超导体)理论的原型.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,在各自范围也都是卓有成效的.这样,就平行地存在两套处理固体中电子态的范式:其一是能带理论,强调周期结构,主要处理扩展态,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,化学键的形成,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、低维体系领域,给予后一种方法更多重视也是完全必要的.

严格的平移对称性只可能在无限大的晶体中才能实现,由于晶格周期比普通晶体尺寸小7到8个数量级,因此常常忽略掉晶体的尺寸的限制,将它近似地看为无限大.但如果要研究晶体的表面,显然就不能这样看了.由于一个方向周期结构被截断,造成了表面层内结构的异常(弛豫与重构)以及表面所特有的能谱.很显然,表面物理这一新的分支学科的建立和超高真空技术的进展以及一系列研究清洁表面结构与能谱的仪器(如低能衍射仪,俄歇能谱仪、光电子能谱仪等)的问世密切相关的.这样,就从过去无从触及的清洁表面上取得第一手的资料,对于这些资料的探讨和阐明,构成了当今表面物理的主流.在探讨表面电子态的问题,需要考虑局域于表面的表面态和体内的扩展态的相互作用问题.如果晶体在三个方向尺寸都很小,就形成了超细微粒,其中表面原子数所占比重将尺寸的缩小而增大.在亚微米量级的微粒,由于Mie散射,导致其光谱性质与大块材料有明显差异,进一步缩小粒子尺寸到纳米量级.就要显示量子尺寸效应.这些考虑从大块物体的理论出发,引入尺寸效应而取得的结果.当然也可以采取另一途径,即从单个原子出发,逐步增加键合的原子数,即量子化学的方法.八十年代以后,原子团簇的研究得到了发展.实验上利用蒸汽化的源通过超声喷注而冷却,再进行质谱分析,观察到一系列和特定原子数所对应的质谱丰度峰,被称为幻数,它显然和团簇的壳层结构有关.对于惰性元素团簇,这取决于原子排列的几何结构;而对于金属团簇,这就取决于电子动量序所对应的壳层结构.至于共价团簇,几何因素和电子结构均扮演了重要角色.在碳的团簇研究中发现60个碳原子及70个碳原子所构成团簇 $C_{60}$ 及 $C_{70}$ . $C_{60}$ 的结构被设想为具有二十面体对称性,它由碳原子组成20个6边形,再加上不相接触的12个5边形,被称为富氏团(fullerene).这样的结构被实验证实,和基于富氏团的固体随后被发现,掀起了凝聚态物理学研究的一个新的热潮.

但是应该注意到还存在一些领域,这两种范式的理论均不太有效,窄带现象可以作为代表.早在三十年代后期,科学家就发现现象NiO、MnO、CoO等氧化物,按照能带理论,能带并未填满,应为金属,但实测的结果却都绝缘体.按照N. F. Mott,这些过渡金属氧化物的绝缘性来自强的 $d-d$ 库仑相互作用,形成了相关能隙.因而这些都被称为Mott绝缘体.Mott进而

讨论  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  等材料中当温度或压力改变时会产生绝缘体—金属的相变, 这就是电子关联导致的 Mott 转变. 用以处理 Mott 绝缘体等的理论模型最重要的推 Hubbard 哈密顿量, 引入在位库仑排斥能  $U$  和在  $i, j$  坐位间跃迁的单电子矩阵元  $t_{ij}$ . 如果  $U \gg t_{ij}$ , 就出现能隙使半填满能带的材料成为 Mott 绝缘体.

另一类窄带现象涉及局域态与扩展态之间的相互作用. 正常金属中磁性杂质的问题, 这是一个著名的例子. 五十年代 J. Friedel 曾经处理了正常金属中的过渡金属的杂质原子, 揭示了虚束缚态(或  $d$  电子共振态)的存在. 后来 P. W. Anderson 提出了 Anderson 哈密顿量来处理磁性杂质的局域磁矩能否保存的问题, 涉及  $s-d$  电子的混合. 实验上早就发现非磁性金属中溶有少量磁性杂质会引起电阻率—温度曲线上存在极小值. 这就是近藤效应. 其初步理论解释是近藤于 1964 年作出的, 即认为低温上电阻的增加乃是磁性原子对传导电子散射的结果. 近藤问题是一个极其复杂的多体问题, 它的解决曾经耗费了众多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 和 Wiegmann 则将问题映象于一维问题, 采用一维 Bethe 方案的严格解, 方始求出了近藤问题的解析解.

窄带现象涉及局域态与扩展态之间的相互作用, 具有丰富的物理内容. 但是处理这类问题的比较成功的理论, 都是象 Hubbard 模型或 Anderson 模型这类的模型哈密顿量, 而不是根据第一性原理推导出来的. 往往只能就事论事地处理问题, 缺乏具有普遍意义的预见性. 所以这一领域中, 反常效应和未经预见的现象一再出现: 例如稀土元素化合物中的混价(mixed valence)效应, 有效质量为自由电子 100 倍以上的重电子金属, 铜氧化合物的高  $T_c$  超导体, 为凝聚态物理学的实验和理论研究者带来了挑战和希望.

### 对称破缺

四十年代以后多体理论有了很大发展, 例如金属电子论中的等离子振荡, Bardeen, Cooper 与 Schrieffer 的超导微观理论, Landau 的超流理论、Fermi 液体理论, 都是在凝聚态领域的重大突破. 另外, 从统计物理的角度来讨论多体问题, 其中反映自旋有序化的伊率模型受到了重视. 1944 年 L. Onsager 严格解出二维的 Ising 模型, 从而促使相变和临界现象的研究有长足的进展. 这些事例说明了凝聚态物理学就本质而言, 是一个多体问题, 将相互作用掩盖掉的单粒子近似, 不能充分反映凝聚态物理学丰富多彩的内容. 因而凝聚态物理学的理论框架或范式需要改建. 通过 Landau 与 P. W. Anderson 等的努力, 新的范式已经有了眉目: 它的基点在于对称破缺导致有序相的出现, 在这一问题上粒子间的相互作用起了首要的作用, 而不仅是一个修正项. 我们知道, 高温下的物质是气态或等离子态. 在这种状态中表现出均匀性和各向同性, 它的对称性显然符合于控制相互作用的基本方程所具有对称性. 但固体(实际上是晶体)就截然不同了. 原子位置的周期性破坏了任意平移的对称性, 因此不妨称固体为平移对称破缺的产物. Landau 的相变理论强调了对称的重要性, 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的突然消失, 导致相变的发生, 和低对称性相的出现. 因而对称破缺意味着序参量不为零的有序相的出现.

磁有序相是人类最早认识到的有序相. 十九世纪 P. Curie 就发现了标志铁磁性转变温度的居里点. 二十世纪初 P. Weiss 引入了分子场的概念, 建立了铁磁相变的平均场理论. 至于不具有宏观自发磁矩的反铁磁体, 则要等到 1932 年方为 Néel 所发现. 随后又发现了一系列

磁矩作反平行排列,但宏观磁矩不为零的亚铁磁体,技术上有重要应用的铁氧体就属于这一类。Heisenberg 首先建立了以局域磁矩为基础的铁磁性量子理论。Kramers 与 Anderson 则提出氧离子耦合的超交换作用来解释一些氧化物的反铁磁性,成为铁氧体磁性材料的理论基础。稀土族金属中出现多种磁有序结构,包括复杂的螺旋磁性(helimagnetism)。其理论解释可以归结为局域的  $4f$  数层的磁矩,通过传导电子的自旋极化而耦合起来,也就所谓 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasaya-Yoshida) 效应。和上述局域磁矩相对立的是完全离域化的铁磁性,其代表为六十年代 Mathias 等发现的  $ZrZn_3$  和  $Sc_3In$  这两种合金的弱铁磁性,其居里点分别为 25K 及 6K。中子衍射发现它们的自旋密度在原子间的区域反而更高些,明显地表现出磁矩的非局域性。需要考虑交换增强的自旋密度涨落来改进 Stoner 的铁磁性能带模型,从而相当成功地解释了弱铁磁性问题。至于处于这两个极端之间的乃是最早发现的过渡金属  $Fe_x$ 、Ni、Co 的铁磁性,需要采用巡游电子的物理图象。即认为对磁性起主要贡献的  $d$  电子,既非完全局域,又非完全自由,它们是在各原子轨道上依次巡游,起主要作用的是在各原子内部电子间的交换相互作用。这一复杂的理论问题,虽然已经有不少理论处理,但解决得还不够彻底。磁有序结构涉及了时间反演对称性的破缺,空间反演对称性破缺则导致晶体中电偶极矩的有序排列,即铁电体和反铁电体。另一类重要的有序相牵涉到规范对称性的破缺。规范对称性意味着波函数相位的任意性。而规范对称性的破缺即表现为相位的相干性。因而可以用宏观波函数来描述这一类量子现象。超导现象就是一个突出的例证。早在 1911 年超导现象即为 K. Onnes 所发现,但长期以来,未能获得理论的解释,成为科学上有名的悬案。1933 年发现了 Meissner 效应,从而确立超导态是作为一种热力学平衡态存在的。随后 F. London 正确地指出超导是一种宏观量子现象,并给出了有关超导电动力学的正确的唯象描述。1950 年 Ginzburg 与 Landau 将超导体的宏观波函数作为系统的复序参量,采用自由能极小条件,导出了非线性的 Ginzburg-Landau 方程,成功地描述了非均匀的超导体。1950 年同位素效应被发现, H. Fröhlich 提出了电子与晶格振动耦合的超导机制。终于在 1957 年 BCS 理论的问世,即认为电子与晶格振动的互作用,使 Fermi 面附近的动量为  $k$ 、 $-k$  的电子配对,构成了超导的基态。电子对的能隙随即为实验所证实,不久 Gor'kov 又从微观理论导出了 Ginzburg-Landau 方程,使 BCS 理论的正确性得到确认。1962 年 B. Josephson 理论上预言了电子对的隧道效应,随即为实验所证实,开辟了超导电子学这一新领域。

在玻色液体中若有一个宏观被占的动量态,就规定了一个特殊的参考系,从而破坏了伽里略不变性。在量子力学中,伽里略不变性是与粒子的波函数有任意的相位因子相关联的。这类规范对称性的破缺,造成在 2.17 K 以下的  $^4He$  超流态。超流现象首先为 Kapitsa 与 Allen 等所发现,而其理论则为 Landau 与 Feynman 所创建。一般情形下  $^3He$  是 Fermi 液体。七十年代初 Osheroff, Richardson 与 Lee 发现在低于 2 mK,  $^3He$  也呈现超流态。和超导相似,这也涉及 Fermi 粒子的配对的问题。但超导是  $1s$  态的配对,而  $^3He$  超流则是  $3p$  态的配对,后者显然要复杂得多。 $^3He$  超流体是各向异性的量子液体,存在不只一种有序相,而且有磁效应。

八十年代初发现有一些重电子金属如  $CeCu_2Si_2$ ,  $UBe_{13}$ ,  $UPt_3$  在低温下 ( $T_c$  小于 1K) 也进入超导态。显示出若干非常规的超导性质:如在 Fermi 面上存在超导能隙等于零的节线或节点,可能不是简单的  $s$  态配对,而且  $UPt_3$  中发现有两个不同的超导相,可能是反铁磁序与超导耦合的结果。这些反常的现象意味着可能存在非常规的超导机制。

1964年A. Little提出了在长链分子构成的有机材料中寻找高温超导体的理论设想,引起了科学界的兴趣.后来Ginzburg也对这个问题进行了理论探讨,并且断言,高温(最终将达到室温)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.

对于有机超导体的探索,没有达到预期的效果.一维链式的有机体中虽然发现了超导电性,但 $T_c$ 只有1K左右, $T_c$ 较高的却是(BEDT-TTF) $_2$ X族的两维有机化合物,目前 $T_c$ 的记录达到12.8 K.

$T_c$ 壁障的突破却来自氧化物超导体的研究.1964年发现SrTiO $_3$ 的 $T_c$ 为0.4 K,一点也不起眼,十年后发现Li $_{1+x}$ Ti $_{2-x}$ O $_4$ 及BaPb $_{1-x}$ Bi $_x$ O $_8$ 的 $T_c$ 接近13 K.1984年Bednorz与Müller发现了La $_{2-x}$ Ba $_x$ CuO $_4$ 的 $T_c$ 达到35 K,突破了传统金属与合金的 $T_c$ 记录22.3K.1987年吴茂昆、朱经武等和赵忠贤等独立地发现YBa $_2$ Cu $_3$ O $_{7-\delta}$ 的 $T_c \sim 90$  K,进入了液氮温区.1988年又发现了Bi $_2$ Sr $_2$ Ca $_{n-1}$ Cu $_n$ O $_y$ 和Tl $_2$ Ba $_2$ Ca $_{n-1}$ Cu $_n$ O $_y$  ( $n=1, 2, 3$ )超导体,目前最高 $T_c$ 的记录为125K.氧化物高 $T_c$ 超导体的研究成为席卷全球的热潮,持续了几年.目前对于氧化物超导体的超导特征已经有所了解,它是 $s$ 态配对的超导体,其宏观超导性质可以用各向异性的Ginzburg-Landau方程来描述.在结构中CuO $_2$ 层是起导电的作用.其结构原型如La $_2$ CuO $_4$ 与YBa $_2$ Cu $_3$ O $_6$ 为具有反铁磁性的Mott绝缘体,通过掺杂而获得金属性乃至于超导性.虽然经过大量研究其超导机制仍然不清楚.

1991年发现基于C $_{60}$ 团簇密堆成的固体,通过碱金属的掺杂可以获得超导体.掺K的 $T_c$ 达到18K,掺Rb的 $T_c$ 达28K,掺Ce, Rb的,则 $T_c$ 达到33K.也是一种颇有前景的非常规超导体.这一系列非常规超导体的先后被发现,展示了凝聚态物理学一片兴旺发达的景象.

除了上述的磁有序结构和超导性以外,金属中还可能存在其他的由于多粒子相互作用所造成的基态.E. Wigner早就设想过,在低浓度下,金属中电子按规则晶格排列的一种基态,称为Wigner晶格.Overhauser则提出自旋密度波(SDW)和电荷密度波(CDW)这两种基态.SDW就是每一种自旋的电子密度具有周期性的空间变化,但两种自旋变化的相位相反,从而保持总的电荷密度均匀.也可能两种自旋的电子密度变化保持相同的相位,这样就不出现净的自旋,而出现电荷密度的空间调制,即CDW.实验观测到金属铬的基态存在自旋密度波.而在许多准二维或准一维的材料中,也观测到SDW与CDW.至于三维Wigner晶格是否存在,迄今尚未确证.但在二维电子气中,却观测到Wigner晶格存在的迹象,一是浮沾于液氮表面的电子体系,另一是观测到整数和分数的量子Hall效应的拘囿于量子阱中的二维电子体系.

经过长期经验的积累,人们一般认为一个多粒子系统的基态是具有某种对称破缺的有序相,虽然理论尚难以给出严格的证明.在实际体系中,由于零点能的量子力学效应,或相互作用太微弱,乃至物质组分的影响,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.P. G. de Gennes将对称破缺的概念引伸到液晶的相变,取得了很好的成效.

基态一般是体系在 $T=0$ 的状态.因而要描述一个体系的具体物理行为,仅了解其基态是不够的,还需要了解其激发态.多粒子系统的基态的计算已经是一个极其复杂的问题,至于其激发态,更令人望而生畏.元激发概念的引入,却使问题大为简化.元激发的概念最早的应用可溯源于Debye的比热理论(声子概念的雏形),使之系统化和普遍化要数Landau四、五十年代的工作.每个元激发具有量子化的能量与动量,这样,多粒子系统的低能激发态可以简化为接近于理想气体的准粒子系统.

元激发大体可以分为两类：一类为单粒子激发，它们和 Hartree-Fock 近似的单电子波函数描述的粒子相类似，并和体系中个别粒子具有相同的互易律和电荷，通常它们是 Fermi 子；另一类元激发为集体激发，主要表现为序参量在空间和时间范围内的微量涨落，一般是 Bose 子。

作为集体激发最早的例子是晶格振动的格波(声子)，和对应于磁序涨落的自旋波(磁振子)。在这两个例子中，互作用力都是短程的，随了波矢  $k \rightarrow 0$ ，元激发的频率亦趋于零。这种元激发相当于零质量的粒子，叫做 Goldstone 玻色子。在相变过程之中，体系的对称性发生了破缺，因而低对称性相中的元激发可以视为恢复对称的先声。在结构相变可以通过特定模式的声子频率趋于零，被称为软模相变，显示了元激发与相变的密切关联。

至于电子-电子互作用的体系，也可以导致单粒子型的元激发。在金属之中，价电子在离子实的正电荷背景上运动，在宏观尺度上保持电中性。由于价电子易动，因而体系在微观尺度上必然存在着电子密度的起伏。但由于长程库仑势的作用，使局域的电子密度起伏将和整个体系中电子的运动耦合起来，形成了等离子体的集体振荡，所对应的元激发，被称为等离激元(plasmon)。当波矢  $k \rightarrow 0$ ，等离激元的频率并不趋于零，对应的能量一般为 5-30 eV。在这一场合，它是质量不为零的粒子。借用粒子物理的术语，这相当于 Higgs Bose 子。与电子气的振荡密切关系着的是屏蔽效应。库仑作用及交换作用使得电子排开邻近的电荷或使周围产生自旋极化。这样，在每个电子周围形成了相关与交换互作用形成的屏蔽区，伴随了激发它的电子一起运动。电子与屏蔽区加在一起构成了准电子。这是一种 Fermi 型的元激发，它们的数目与电子数一致，并且服从 Fermi 统计。在这里我们可以理解，在单电子近似的能带理论中，将电子视为无相互作用的粒子的集合，实质上这意味着对应于准电子的集合。按照 Fermi 液体理论，它的元激发和理想电子气体一一对应。

下面讨论非金属中电子能谱中的元激发。如果将电子从价带通过能隙激发到导带上去，将出现彼此独立地运动的电子与空穴，也都是 Fermi 型的元激发。电子与空穴间存在库仑相互作用，可能构成束缚的电子-空穴对，即激子，这是 Bose 型的元激发。激子的光谱和氢原子光谱相似，因而有关激子的实验证据乃是由晶体光谱中获得的。还有，电子与晶格振动的相互作用使得电子周围的晶格发生畸变。这样，电子与周围的晶格畸变耦合在一起，构成了极化子这种元激发。

除了以上讨论的元激发外，还存在复合型的元激发。黄昆于 1951 年首先讨论了电磁波与晶格振动相耦合的效应。特别是当光子频率与横光学模声子的频率  $\omega_l$  ( $\sim 10^{13}$  秒<sup>-1</sup>) 相近时，两者耦合甚强，使其色散曲线发生很大的变化，形成了光子-横光学模声子的耦合模式，其量子被称为极化激元，这是离子晶体中的一种复合的元激发。六十年代后，利用激光技术人们观测到多种极化激元(包括光子-声子或光子-激子相耦合的)，以及相应的表面极化激元。

在低浓度下，元激发的集合可以视为无相互作用的理想气体，这使理论处理极为简便，不难从温场或电磁场中元激发的行为来计算对应的物理性质。但在高浓度下，情况又有所不同。例如，在低温下利用高强度激光的照射，可以在晶体中产生高浓度的激子，形成了激光分子和电子-空穴液滴。后者是在激子浓度达到  $10^{17}$  厘米<sup>-3</sup> 量级后的产物，使原来中性 Bose 子的集体转变为由 Fermi 子电子与空穴所构成的等离子体，具有金属的导电性。电子-空穴液滴



这种新型的量子体系,具有一系列特异的性质,它的相图和凝聚过程都为人们所注意研究。

各种类型元激发的发现和阐明过程尚在继续进行之中。特别值得注意的是在某些一维或二维体系之中,近年来提出了一些性质相当特别的准粒子:例如在聚乙炔中,可能存在自旋与电荷脱耦的准粒子,如载荷的 Bose 子与中性的 Fermi 子;在二维电子气中, von Klitzing 等发现了整数量子 Hall 效应,即在强磁场中霍尔电导  $\sigma_H = ne^2/h$ , 这里  $n$  为整数,  $e$  为电子电荷,  $h$  为普朗克常数。随后崔琦等又发现了分数量子 Hall 效应,即  $n$  等于  $1/3, 2/3$  等有理分数。整数量子 Hall 效应可以应用 Landau 能级的被占来进行解释,而分数量子 Hall 效应,按照 R. Laughlin, 其基态为一种量子液体,其元激发具有分数电荷,也得初步的实验证实。在二维体系中,也提出了有别于 Fermi 子与 Bose 子的元激发,即任意子(anyon),它相当于电子与量子磁通耦合在一起,服从分数统计(fractional statistics)。它是否存在,尚有待于进一步的研究。

集体型的元激发对应于有序结构非局域性的微扰。如果有序结构遭受严重的破坏,将导致序参量在某些局域内出现异常,甚至于具有奇异性(singularity)。这些序参量为奇异性的场所对应于有序媒质中的缺陷,或拓扑式的激发。缺陷的构形可能具有不同的维数:零维的点缺陷如晶体中的空位与填隙原子;一维的线缺陷如晶体中的位错,超导体与超流体中的量子涡旋线;二维的面缺陷如晶体中的层错与反相畴界,铁磁体中的磁畴界和铁电体中的电畴界。

面缺陷最容易被观测到,因而铁磁体中的磁畴和畴界的存在早已确认。三十年代中 F. Bloch, Landau 与 Lifshitz 就提出了唯象磁畴理论,可用于说明磁化过程、磁滞回线等现象,这是最早确立的线缺陷理论。至于线缺陷的观察,就要困难得多。理论的提出到确认往往要经过迂回曲折的坎坷历程。范性形变的位错理论就是一个例子。1914年 C. G. Darwin 提出了 X 射线动力学衍射理论后,就和晶体衍射强度的实验数据进行对比,发现多数实际晶体是不完整的,但无法判明其缺陷的具体性质。二十年代中对于金属单晶体拉伸的实验研究表明金属范性形变的主要方式为滑移。Frenkel 对金属滑移的理论强度进行了估计,表明它比测出的强度大了一千倍。这就导致科学家去设想一些容易产生滑移的缺陷构形。到1934年 G. I. Taylor 等明确地提出位错的设想,并说明它与滑移与硬化过程的联系,从而奠定了位错理论的基础。但是科学界还是将信将疑。直到五十年代发展了多种直接观测位错的技术之后,才使反对者偃旗息鼓。二类超导体的量子涡线点阵理论也有类似的经历。三十年代后期 L. W. Shubnikov 就已从实验中获得了二类超导体的磁化曲线的特征。在 Ginzburg-Landau 的唯象超导理论提出之后, A. A. Abrikosov 就提出了量子磁通点阵的理论,发表于1957年。到六十年代初能负载强电流的硬超导体被发现之后,要寻求理论解释, Abrikosov 的理论开始为人们所重视,直到六十年代中,用中子小角度散射和缀饰法相继观测到磁通点阵之后,理论方始得到了全面的证实。

位错这种缺陷的存在是和晶体具有刚度相密切联系的。刚度的被破坏不是一蹴而就的,乃是通过位错的滑移这一耗散过程来实现的。Anderson 提出有序相具有广义刚度这一重要概念。广义刚度的破坏在铁磁体中对应于畴界的运动;而在超导体中,对应于磁通点阵的运动。因而提高强度、矫顽力和临界电流的有效途径在于对于相应的缺陷进行钉扎。当然,还可能存在另一条途径,就是将缺陷消除干净,如无位错的晶须和单磁畴的超细微粒。

由于缺陷物理学的发展道路比较特殊,不容易看清楚它和凝聚态物理学其他部分的联系。但近年来情况已经有所改变:缺陷对应于拓扑式的激发,又和广义刚度密切相关。七十年代后期