

* 学科发展 *

凝聚态物理学的回顾与展望

冯 端^{*}

(南京大学 南京 210093)

摘要 评述了凝聚态物理学的过去、现状及其未来的发展前景。讨论了复杂与简单的辩证关系和从固体物理学到凝聚态物理学所对应的范式之演变。

关键词 范式, 固体物理学, 凝聚态物理学, 简单, 复杂

1 学科发展的历史透视

凝聚态物质的尺度从几米到零点几纳米, 时间范围为几十年到 10^{15} 秒, 能量范围(以绝对温度来标志)从几千开到纳开, 粒子数通常在 10^{27} — 10^{21} (接近于热力学极限), 在有些特殊情况下也会遇到很少的粒子数(10^3 — 10^1)。这一物质层次的一部分是我们感官能够直接察觉到的, 而其中的许多细节则可以借助各种显微术来观察到。因而毫不奇怪, 这一物理学分支会影响到我们的日常生活。在这里, 原子核和电子被视为‘基本’粒子, 因为在所涉及的能量范围, 它们不能再分解。根据常识, 凝聚态物质就是固体和液体, 当然也包括两者之间的一些中介相。下面将从更基本的观点来仔细地查考凝聚态物质的范围和本质。

现代固体物理学建立在本世纪 30 年代前后。在此之前已累积了许多重要结果。例如完整的晶体对称性理论, X 射线衍射确证了晶体的周期结构; 固体比热理论, Born 学派建立了晶格动力学理论; 关于金属导电的自由电子理论, 包括 Drude 与 Lorentz 的经典自由电子理论以及 Pauli 与 Sommerfeld 发展的基于 Fermi 统计的自由电子理论等。

1928 年, Bloch 在处理周期结构中电子的传播时, 提出了能带理论, 从而使固体物理的范式基本建立, 其核心概念是周期结构中波的传播。弹性波或晶格波的传播, 属于晶格动力学; X 射线在晶格中的传播, 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, 这类似于能带理论。考虑电子系统填充, 若能带填满是绝缘体或半导体, 若能带未填满则是导体。固体能带论与晶格动力学构成固体物理学两大理论支柱。40 年代之后, 由于范式的建立, 固体物理学有了爆炸式的发展。

近年来, 此范式又有了新发展。人们关切电磁波的传播是否也存在能带和能隙。Yablonsvitch 等从实验上观察到, 对某种微结构存在着微波辐照上的完整带隙。目前有关光子的能带

* 中国科学院院士
收稿日期: 2000 年 10 月 19 日

和能隙结构已得到了证实。

固体物理学范式的进一步发展便是向非周期结构体系开拓。以合金为代表的取代无序体系的电子理论是能带理论的进一步发展,其保留了能带理论的框架,考虑多重散射,采用 CPA 方法,给出平均能带结构。1958 年,Anderson 明确提出无序导致电子局域化这一重要概念。无序达到一定程度,波不再传播,而产生局域化。Mott 对 Anderson 局域化理论作了物理解释,成功地阐明了非晶半导体中电子行为。Anderson 局域化理论成为固体电子理论的又一个里程碑。1984 年发现准周期结构以及分形结构中波的传播都存在一些新现象。在低温下考虑波的相干性,电输运现象会出现一些新结果,在介观物理领域中观测到一系列反映量子相干性的效应。

由此看来,固体物理学范式扩大,由周期结构到非周期结构,可以容纳许多物理学研究的新领域。

能带理论是建立在单电子近似的基础上的,也就是说忽略了电子间的相互作用。但实际上这种相互作用总是存在,因而在能带的计算中需要引入相应的修正项。50—60 年代发展起来的电子密度泛函理论较好地处理了这一问题,朗道的费米液体理论也表明了其元激发(准粒子)仍和费米气体相似,而相互作用则导致这些粒子“穿衣戴帽”。但是电子的相互作用也可能导致质的跃变;交换相互作用引起了铁磁性与反铁磁性,电子与声子相互作用导致了电子的配对(BCS 理论)而出现超导电性。另外,电子间的相互作用也引发了金属到绝缘体的转变(莫特转变)。这些工作引起科学家对相变问题的重视。也引导了从固体物理学渐变为凝聚态物理学。

我们先讨论有序—无序转变,它是多体系统的一般特征。本世纪初,Weiss 的分子场理论与 Van der Waals 的气液相变理论相继建立。20 年代 Ising 模型提出,1944 年 Onsager 做出 2 维 Ising 模型的严格解。30 年代 Landau 建立起二级相变理论,强调了对称的重要性。他认为对称相的存在与否是明确的,高对称相中某一对称元素消失,对应于项变的发生,导致低对称相出现。Anderson 也非常强调对称破缺,他说“对称不能连续变化:我称之为凝聚态物理学的第一定理”。在凝聚态物理学新的范式中,对称破缺占据了中心地位。如平移对称性破缺产生了晶体结构;空间反演对称性破缺产生了铁电体;时间反演对称性破缺产生了磁有序结构(铁磁体与反铁磁体);规范对称性(即波函数相位任意性)的破缺产生了超流体与超导体。

由于粒子具有波粒二象性,人们关注序的问题,即位置序与动量序哪种占主导地位。这要看粒子间距 a 与其 de Broglie 波长 $\lambda = h/mv$ 的比值。若令粒子动能等于平均热能,则温度界限用简并温度 T_0 表征,粗略估计为: $T = \frac{h^2}{3mk_B a^2} \equiv T_0$, 对于电子, $T_0 \approx 10^4 \text{ K}$, 主导表现波性即动量序;对于原子, $T_0 \approx 50/\text{AK}$, 低温下轻元素动量序占主导。对于气体, $T_0 \approx 0 \text{ K}$, 主要表现粒子性即位置序。无相互作用费米子系统基态是费米球,而理想 Bose 系统是所有粒子凝聚在能量最低态上,它是动量空间的凝聚。最近人们发现通过激光冷却蒸发在 $1\mu\text{K}$ 以下,碱金属原子,如 Rb、Na 等占据在单一量子态上,证实了 Bose-Einstein 凝聚的设想。这为超流体提供了一个几乎没有相互作用的同类。

凝聚态物理学从微观角度出发,研究由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的关系。凝聚态物理学的范式基于对称破缺这一核心概念建

立起来,包括了基态、元激发、缺陷和临界区域四个层次,它们之间相互关联。平行于对称破缺,还存在遍历破缺。系统在热平衡态应接近于遍历相空间的任意点。若遍历态发生破缺,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,后者处于冻结类。类似的还有液态—玻璃态转变和金属态—绝缘态转变。有关遍历破缺的研究引起人们很大关注。

2 学科生命力的根源

经过 70 多年的发展,凝聚态物理学仍然具有强劲的生命力,其根源何在? 其一是它与当代高技术的发展关系密切。晶体管与集成电路的发明,光通信技术磁存储与光存储技术,光显示技术的发展,莫不基于凝聚态物理学的研究。而且集成芯片的愈缩愈小,以及芯片厂的成本愈来愈高,到 2015 年左右,将难以为继,必然要用全新的技术来替代传统技术,这也期待着凝聚态物理学研究的突破。其二是它在定义学科中大有可为。凝聚态物理学的研究和材料科学与化学几乎密不可分: de Gennes 因液晶和高分子的研究获诺贝尔物理奖,而 W. Kohn 因密度泛函理论, A. Heger 因导电高分子研究而获诺贝尔化学奖。分子生物学的学科得以建立,物理学家也立了汗马功劳。凝聚态物理学的研究为跨学科的发展敞开了大门。

另外,凝聚态物理学仍然对人们的智力提出强有力的挑战。因为凝聚态物理学的基础是出于量子力学(而且主要是非相对论的量子力学)。为什么还会有层出不穷的新东西? 这就需要对于复杂与简单,多样性与统一性作出辩证的理解。

传统物理学家持所谓“还原论”的哲学观点。即从复杂世界总结出最基本的简单规律,再由此规律出发通过数学或其它方法对复杂世界作全面了解。此观点的代表正如爱因斯坦的阐述:“物理学家的最终检验在于达到那些普遍性的基本定律,并从它们以演绎的方式来构筑宇宙。”随着科学的逐步发展,单纯的还原论观点似乎遇到了困难。由于不同物理系统据其结构分成不同层次,层次之间相互有关。如原子由原子核构成,但不能从核物理推出原子物理的全部。近年来发现顶夸克对粒子物理而言是重大进展,但对于原子物理和凝聚态物理则似乎没有影响。这便是所谓的“层间脱耦”(Decoupling of levels)。即各层次间既有耦合,但又可能出现脱耦的现象。例如在二级相变点附近存在临界现象,实验与理论模型推出存在标度律和普适性。普适性指临界性质与晶体结构及具体互作用物理本质关系不大,即与微观结构脱耦。标度律与普适性原则直接导致重整化群理论。K. G. Wilson 认为存在一个截止能量 Λ , 若考虑能量远小于 Λ , 则两次以上项可略去,这样互作用可用一简单有效势代替。由此重整化群理论的建立在某种意义上就论证了层间脱耦现象。

这样,单纯还原论就不能令人满意了。即使下层次物理完全清楚,也并不能完全推出上层次。每个层次都存在自己的规律。这便是所谓“层展性质”的观点(Emergent Properties)。1972 年, P. W. Anderson 将其阐述为:“将一切事物还原为简单的基本定律,并不蕴含着能从这些定律重建宇宙的本领。……当面临了尺度与复杂性两重困难,重构论的假设就破产了。大量基本粒子的复杂聚集体的行为是无法从少量粒子性质作简单外推来理解的。取代它的是在每一复杂性层次上会呈现全新的性质,而为此所做的研究,其基本性并不亚于其它研究。”Kadanoff 也指出,每一层次上都会有新的和激动人心的有效普遍规律,这些并不能从更加“基本”的科学

推导出来。

所谓层展性质,也就是粒子的简单聚集可以导致系统的复杂性质。我们讨论一个超导问题。超导现象不存在于单个原子之中,而存在于多体系统内,1911年,Onnes发现低温超导现象。1928年,Bloch建立了能带概念,解释正常导电性,他企图建立超导理论但未成功。1935年,Meissner效应发现,London提出了唯象电动力学理论。1947年,London猜想超导是宏观量子现象,应用宏观波函数描述,但其相位不是任意的,即存在规范破缺。1950年左右,Ginzberg和Landau建立了超导的唯象理论。与此同时,Frlich提出电声子相互作用机制,实验上发现了同位素效应。1957年,BCS理论建立,传统超导体微观机制问题得以解决。1962年Josephson预言了库柏对的隧穿效应,随后得到实验证实,并开拓了超导电子学这一技术领域。到80年代,发现了一系列非正规超导体,诸如重费米子超导体,有机超导体等。1986年Bednorz与Müller发现了铜氧化物高温超导体,数年内将超导临界温度提高到135K,引发了全球的超导研究热潮,但高温超导的机制问题至今尚悬而未决。这也说明了层展性质所带来对智力的严重挑战。

3 学科发展展望

通过半个多世纪的努力,凝聚态物质的研究已经取得了一系列令人瞩目的成果,其中既有重要的基础理论成果,如固体的能带理论、点阵动力学理论,磁性理论,超导电性理论,相变与临界现象理论等,又有震动世界的技术性成果,如半导体晶体管与激光器的诞生,新型铁磁性材料的发展等。仅半导体的研究就有11位科学家获得诺贝尔奖,超导体研究有8位科学家获得了诺贝尔奖,预期这一领域还会有人获奖。应该说多数成果还是在结构比较简单的材料中获得的,下一步应朝向物质结构复杂化的方向推进,这已成为科学界的共识。

下面分别介绍凝聚态物质结构复杂化的三条途径:

(1) 材料的微结构化。早在1959年著名理论物理学家费因曼就一针见血地指出,“毫无疑问,当我们得以对细微尺度的事物加以操纵的话,将会大大地扩充我们可能获得物性的范围”。几十年来的科学实践证实了这一预言。当然细微的具体尺度,要根据物性涉及的具体过程的要求而定,例如涉及物质的电子过程、费米能级的电子波长、隧穿层厚、磁相互作用的振荡周期等,这些一般在纳米尺度范围之内(大体为1—100纳米),因而纳米结构的研究,诸如隧道结、量子阱与超晶格、量子线、量子点等,成为当今的热门课题。

值得注意的是,除了“从大致小”制备路线外(这是物理学家习用的,如分子束外延等技术),近年来,反其道而行之,“从小到大”,通过化学自组装等方法,将原子聚集成较大的纳米结构,也受到重视,体现了这领域中物理学与化学的相互交叉。碳60笼状分子的发现并获诺贝尔奖,表明化学家在这一领域也大有可为。

量子点的尺寸在3个维度均进入纳米尺度,这表现了电荷与能量的量子化。在其邻近处配置电极,可以实现库仑阻塞下单电子隧穿,并已制出利用单电子隧穿效应的原型器件。从另一视角看,量子点的电子结构的特征和单个原子的电子结构十分相似,因而获得了人工原子的名称。如果量子点具有球形或盘形对称性,就会呈现原子一般的壳层结构。由于尺寸形状和电子的数目可以超出原子体系的范围,因而人工原子体系具有相当丰富的内涵。两个或数个

耦合起来的量子点相当于人工分子,大量量子点构成的列阵则相当于人工固体。这方面的研究正方兴未艾,可望在 21 世纪成为物理学、化学与材料科学的交汇点和生长点。

纳米尺寸不是唯一有意义的尺度,有许多物理学过程涉及到微米或亚微米尺度的匹配问题。例如我国科学家发展起来的通过周期和准周期结构来实现非线性光学的准位相匹配就是利用微米微结构的良好事例。近年来光波领域中的光子晶体研究也属这一范围之内的问题。

(2) 强关联电子体系的材料。使材料结构复杂化的另一条途径是将其电子结构复杂化,形成强关联电子体系。所谓电子关联,意味着电子和电子之间存在库仑相互作用,这一点也不稀奇,传统的能带理论在处理固体中的电子系统时,首先是忽略了电子之间相互作用,将电子系统视为相互独立的理想气体,考虑单电子与晶体的周期结构之间的相互作用,从而得到固体的能带结构,然后再引入电子间的相互作用加以修正。这样的理论处理显然适用于弱关联的电子体系,即高浓度的电子体系,其电子简并能大大超过电子之间库仑相互作用的势能,也就是通常的宽能带物质的情况。能带理论的巨大成功往往掩盖了这一理论的不足之处,即它并不适用于强关联的电子体系,即电子浓度甚小的物质,标志电子之间库仑相互作用的关联能的重要性被突出出来,这类材料往往具有很窄的能带,只比完全局域化的能级略宽一点。强的在位关联能可抑制极化涨落,产生关联能隙,并引起反铁磁耦合。后来这一类绝缘体即被称为莫特绝缘体。

莫特绝缘体为数不少,几乎占了 3d 过渡金属二元氧化物中的一半,还有难以数计的多元复杂氧化物和 4f 稀土化合物及 5f 锕系化合物。

强关联物质往往处于金属与绝缘体的界限附近,即电子处于完全离域化的扩展态和完全局域化的能级之间。在 80 年代之后,有多种具有异常物理性质的材料被认为是属强关联电子体系的:如重电子金属,它是 Ce、U、Np 等元素的合金,其低温比热异常大,从而推断其电子有效质量为自由电子的 100—1 000 倍。在低温下有些重电子合金进入具有反常行为的超导态。

如果说研究重电子合金的兴趣主要是由于其理论上的意义,那么,氧化物高温超导体的发现,就因其潜在巨大实际意义而轰动全球。La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Cu-O, Hg-Ba-Ca-Cu-O 等相继问世,这些都是掺杂的莫特绝缘体, T_c 值已达到 133K。在这些材料中,准二维的铜氧平面起了关键性作用。以 La-Sr-Cu-O 系的相图来看,掺杂浓度 x 为零的材料是反铁磁序的莫特绝缘体,随着 x 的增大,发生绝缘体到金属的转变,其在低温就具有超导电性,随着 x 的增大, T_c 达到一峰值之后,又逐渐下降。高温超导体的正常态的电子性质都十分异常,这也是强关联材料的一种特性。

值得注意的是,近年来在另一类掺杂莫特绝缘体 La-Ca-Mn-O 系的材料中又发现了庞(colossal)磁电阻效应,加上磁场后的电阻变化率 $\Delta R/R$ 值可达到 10^3 — 10^6 。这种材料铁磁性的根源是双交换相互作用,而且磁性转变与绝缘体—金属转变相邻近。磁场在这类材料引起的电阻变化的量级达到 10^6 。显而易见,这种异常的物理性质将会得到技术上的应用。

应该指出,我们对于强关联体系的科学认识尚不完备,这方面的研究,无论是实验上还是理论上都尚待深入。从材料研究的角度看,这些多元复杂结构的氧化物是尚待探清的新材料的“富矿区”。

(3) 有机物质。具有复杂结构的有机物历来是化学家的领地,物理学家很少问津。固体物理学在对结构简单的金属和半导体等材料的研究取得巨大成功之后,就企图突破简单结构物

质的框架,关注结构更为复杂的物质。固体物理学向凝聚态物理学的发展就反映了这一动向。这一发展体现为理论范式的重建,通过对称破缺这一主线,以基态、元激发、缺陷和临界现象为基本内容,就可将在简单体系中行之有效的许多概念和方法延拓到复杂结构的体系之中。液晶物理和高分子物理学的日趋成熟,表明了这种努力收到了实效。许多著名的凝聚态物理学家,如 de Gennes、Edwards、Schrieffer 等都参与了这项工作。

液晶研究是一个富于成效的领域,现在基础理论澄清了许多有关有序相及其间的相变问题,并发展成广泛应用的光显示技术。目前基础研究还在向双亲分子膜的自组装体系延伸,乃至涉及到和生命密切相关的生命膜的问题。

有机分子的电子性质研究也卓有成效,在对有机导体、有机超导体、有机铁磁体的基础研究基础上,发展了有机晶体管、有机发光管、有机激光器等富于应用前景的新型电子器件。

聚合物研究是另一有成效的领域,物理化学家与物理学家的携手合作,使这一学科面貌焕然一新。临界现象的标度律澄清了聚合物溶液构形理论,引入处理缠结的聚合物的新概念,促进了聚合物动力学理论的发展。

如果说统计理论可以胜任处理普通聚合物的构形问题,对于生物聚合物就远远不够了。遗传物质如 DNA 与 RNA 分子存在碱基配对的序列,而蛋白质的分子中存在氨基酸的序列。如果生物聚合物是由信息密码所控制的分子组成,则将涉及更加复杂的问题。如何处理这一类的问题,是对科学家的一项挑战。诺贝尔奖获得者 Gilbert 说过这样一段话:“传统生物学解决问题的方式是完全实验的,而正在建立的新模式是:基于全部基因都将知晓,并以电子技术可操作的方式驻留在数据库中,生物学研究模式的出发点,应是理论的。一个科学家将从理论推测出假定,然后再返回到实验中去,追踪或验证这些理论假定。”近年来有关基因序列、蛋白质构形乃至神经网络等理论研究已蓬勃展开,这表明了凝聚态物质的研究者对此挑战已做出积极响应,力图抓住机遇,为建立新的理论生物学做贡献。

参考文献

- 1 冯端,金国钧. 物理学进展, 2000, 20: 1—31.
- 2 Kuhn T S. The Structure of Scientific Revolution, Chicago: University of Chicago Press, 1962.
- 3 Schwweber S S. Phys. Today, Nov. 1993, 46: 34—40.
- 4 Anderson P W. Science, 1972, 177: 393—398.
- 5 Gilbert S W. Nature, 1991, 347: 99.