



任尚元, 北京大学教授, 长期从事固体物理理论、量子力学及其相关领域的教学和科研工作。提出一个理想低维系统和有限晶体的电子态的新理论, 并指出存在依赖于边界的电子态是 Bloch 波的量子限域的基本特征。

# 一个关于固体物理学基础的新理论 ——纪念黄昆先生诞辰 100 周年

任尚元

北京大学物理学院, 北京 100871

晶体中的电子态的理论是固体物理学的重要基础。传统的固体物理学的晶体中的电子态的理论实质上是一个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。在黄昆先生学术思想的引领下, 借助于有关数学定理, 作者提出了一个理想低维系统和有限晶体中的电子态的新理论, 得到许多与固体物理学界传统看法非常不同的新结论, 本文介绍新理论的有关背景和主要新成果, 将有关专著的新版献给黄昆先生和谢希德先生这两位中国固体物理学的奠基人。

## 1 晶体中的电子态的理论是固体物理学的重要基础

固体物理学是现代物理科学中研究各种固体的物理性质和其中的物理过程以及它们产生的原因的一个重要领域。除了它的基本的科学意义以外, 对于固体的不同物理性质和其中物理过程的清楚认识, 还使人们有可能在实际中应用这些有关的物理性质和物理过程。20 世纪中期以来, 这个领域中的许多研究成果已经为近代科学和技术的发

引用格式: 任尚元. 一个关于固体物理学基础的新理论——纪念黄昆先生诞辰 100 周年[J]. 科技导报, 2019, 37(17): 37-42; doi: 10.3981/j.

issn.1000-7857.2019.17.009

展作出了很大贡献,可以期望,该领域的进步和进展还会继续为人类和社会带来福利。

晶体中的电子态的理论是固体物理学的重要基础。量子力学建立以后不久,关于晶体中电子态的基本理论在此基础上发展起来。传统固体物理学的晶体中电子态的基本理论已经建立了近百年。Bloch 最早认识到,由于晶体里的原子排列具有平移对称性,晶体中的电子态应当是一种新的形式的波<sup>[1]</sup>,这种波后来被称作 Bloch 波,他建立的理论被称为 Bloch 定理,成为现代固体物理学里最基本和重要的定理之一。

现代固体物理学建立在 Bloch 定理基础之上。晶体里的 Bloch 波的能量形成能带,能带之间有 Bloch 波不能存在的禁带,由能带的配置决定晶体的各种物理性质。这一理论取得了巨大的成功,许多固体物质的电子学、电学、光学、磁学、热学,以及力学性质等都在这一理论的基础上得到了很好的认识。在这些认识的基础上,发展了许多新的电子元器件,例如晶体管以及半导体集成电路,已经对现代科学和技术的变革产生重大影响。许多现代科学和技术的发展得益于这个理论,并在此基础上继续发展,能带理论也被认为是物理学在 20 世纪最重大的成就之一。

建立在 Bloch 定理基础上的晶体中的电子态的理论实质上是一个无限晶体中的电子态的理论,只有在无限晶体里的所有原子的排列才具有平移对称性。因为任何真实晶体的尺寸都是有限的,这个传统的理论也就必然存在着一些非常基本的困难。特别是现在必须经常面对亚微米、纳米这样一些尺度比过去常见的小得多的晶体,困难就变得更加突出。

按照 Bloch 定理, Bloch 波是行波。这些行波会向各个方向运动,只有在晶体的尺度是无限大的情况下,它们才会总是留在晶体里面。任何真实晶体都有一定的大小和一定的边界。如果有限大小的晶体里的电子态是 Bloch 波,这些行波就会越过晶体的边界而流出,晶体里会不断地失去电子,所以有限大小的晶体中的电子态不可能是 Bloch 波。为了克服这一困难,固体物理学中普遍采用的办法是

对有限大小的晶体加上一个周期性边条件。它的含义实际上表明,如果一个电子从晶体的一个边界面流出,它就同时会从相对的边界面流进来。这显然不真实,在物理上也是不可能的。

任何一个真实的晶体都是有边界的。边界的存在有可能引起新的电子态的存在。1932 年, Tamm<sup>[2]</sup>发现在一个半无限晶体的边界处可能存在另外一种电子态。这种新型的电子态,在无限晶体中或在满足周期性边条件的晶体里是不存在的,被称为表面态,因为它们被局域在半无限晶体的表面附近。此后,对于表面态及其相关问题的研究得到了迅速发展,成为固体物理和化学中一个卓有成效的研究领域。

目前,研究人员已经清楚地认识到,表面态的存在及其性质,可能对固体的物理性质和固体中的物理过程有着重要影响。周期性边条件的假设是完全消除晶体边界效应的一个重大简化,它不符合任何真实晶体的实际状况,完全不能说明表面态的存在。这样一些非 Bloch 波态的存在必须要基于另外不同的理论考虑,这是固体物理学传统的电子态的理论的另一个基本困难。

一个真实有限晶体中的电子态与晶体中 Bloch 波之间的差别会随着晶体的尺寸减小而变得愈加显著,认识一个真实的有限尺度晶体里的电子态,在理论上和实际上都具有重要意义。

20 世纪 70 年代以来,对于在亚微米、纳米尺度范围的低维系统(例如量子阱、量子线、量子点)的研究迅速发展。研究人员发现,在这些低维系统中,当系统的尺度变化时,半导体晶体的物理性质会有显著的变化,尺度变小所测量到的光学禁带宽会增加;一些间接半导体(如硅)可能会变成发光体;而一些直接半导体(例如砷化镓)反倒有可能会变成间接半导体。这些半导体物理性质的尺度效应,既为将来可能有的实际应用提供了重要前景,也对固体物理的基本理论提出了重大挑战,因为基于 Bloch 定理的传统固体物理学是完全无法解释这些尺度效应的。

但是,建立一个有边界的低维系统或有限尺度晶体里的电子态的普遍理论一直被认为是一个相

当困难的问题,其主要障碍在于低维系统或有限晶体的原子排列不再具有平移对称性。而正是因为利用了无限晶体里原子排列的平移对称性,Bloch定理一方面给传统固体物理学的晶体中的电子态的理论提供了一个理论框架,另一方面也大大简化了求解相应的量子力学方程的数学问题。没有建立在Bloch定理上的这个理论框架和数学上的简化,求解相应的具有边界的低维系统和有限晶体中电子态的问题就变得相当困难。因此,过去绝大多数对于低维系统中电子态的理论研究,都是采用近似方法或者用数值方法求解,而且通常只针对某一特定材料和(或)采用一个特定模型,其中最广泛采用的近似方法之一就是有效质量近似方法。

## 2 量子限域是量子力学里的基本问题之一

量子限域是量子力学中最基本,也最能显示量子力学的特征的问题之一。

一个几乎在任何初等量子力学教科书中都会讨论的问题——方势阱问题,实际上就是简单的平面波的量子限域的问题,是量子力学里早已被认识清楚的问题,得到的普遍结论是:当电子被完全限制在一个一定宽度的方势阱里时,得到的所有的电子态都是驻波态。电子态的能量(从方势阱的底部算起)只能取不为零的分立值,它们都随着势阱的宽度变小而增加。由量子限域问题得到的一些有关概念和基本认识常被广泛地用于许多涉及量子力学的有关问题中。

低维系统或有限晶体中的电子态的理论问题也可以看做是一个Bloch波的量子限域的理论问题。Bloch波可以被看作是一种比平面波更加普遍的波的形式。对于这种更加普遍的形式,固体物理学界除了一些最基本的认识以外,实际上认识得相当有限。

因此,对于Bloch波的量子限域,固体物理学界最常用的做法就是直接采用平面波的量子限域的已有结果,只是把晶体里的电子当作一个具有由特定晶体所决定的有限质量的电子,这就是广泛采用

的有效质量近似方法。这种做法严格来说在理论上经不住推敲,但因为缺乏对Bloch波的量子限域的认识,这种做法相当普遍。得到的结果有时与实验结果或用数值方法求解结果相差甚远,甚至有可能完全矛盾,其根本原因就在于Bloch波并不是简单的平面波。

## 3 Bloch波的完全量子限域可能产生两种不同类型的电子态

在周期性微分方程数学理论<sup>[3]</sup>的基础上,我提出了一个Bloch波的完全量子限域的新理论<sup>[4-6]</sup>。

我认识到,一维Bloch波的完全量子限域的问题可以在数学上严格解析求解。高维情况下则一般要困难得多。但是在许多简单而又重要的情况下,许多重要结论可以从有关数学定理再加上物理直观推断得到。所得到的最基本的认识是:不同于平面波的量子限域的电子态都是驻波,在一些简单而重要的情况下,Bloch波的完全量子限域可能产生两种完全不同类型的电子态,即依赖于边界的电子态或依赖于尺度的电子态。

依赖于尺度的电子态是Bloch波的驻波态,其数量、性质和能量由量子限域的尺度决定,与量子限域的边界位置无关。相应于Bloch波的每个能带都有且只有一个依赖于边界的电子态,这是一种不同类型的电子态,其性质和能量由量子限域的边界位置决定,与量子限域的尺度无关,并且可以处于Bloch波不能存在的禁带中,这首先在一维情况得到的结果,后来在高维情况也得到了类似的认识。

正是由于Bloch波的量子限域里由边界决定的电子态的存在,使得Bloch波的量子限域与平面波的量子限域——所有电子态都是与尺度有关的驻波态大不相同,也与传统固体物理学里普遍采用的周期性边条件的结果——禁带里是不能存在电子态的大不相同。因此,存在由边界决定的电子态是Bloch波的量子限域的基本特征。

由于Bloch波可以看作是一种比平面波更加普遍的波的形式。Bloch波的完全量子限域的新理论也比相应的平面波的量子限域——量子力学里的

方势阱问题,更为普遍。

由于量子力学的基本意义,任何可以严格解析求解的量子力学里的问题常常都可能具有十分重要的价值。量子力学已发展了近百年,经过无数人的努力工作,到现在能够严格解析求解的新问题已经不多见了。一维 Bloch 波的完全量子限域可以在数学上严格解析求解,增添了一个重要的、有相当普遍意义的例子。

#### 4 理想低维系统和有限晶体中电子态有着远为丰富的物理内容

理想低维系统和有限晶体是最简单的低维系统和有限晶体。在认识 Bloch 波的量子限域的基础上,我和我的团队建立了一个理想低维系统和有限晶体中的电子态的新理论。

这个理论完全放弃了过去普遍采用的周期性边界条件,因而不存在传统固体物理学理论中的晶体中的电子态理论的基本困难。作为一个单电子和无自旋的理论,它能够包容相应的传统固体物理学的晶体中的电子态的理论,说明和解释相应的传统固体物理学的晶体中的电子态理论所能说明和解释的所有问题,此外,也可以解释相应的传统固体物理学的晶体中的电子态理论完全不能说明的一些问题。

其中,最基本的结论是:与传统固体物理学的晶体中电子态的理论里所有电子态都是 Bloch 波的结论不同, Bloch 波的量子限域里两种完全不同类型的电子态导致了低维系统和有限晶体中电子态的远为丰富的物理内容。正是由于有依赖于边界的电子态的存在,低维系统和有限晶体中的电子态的性质可能与在固体物理学界里被广泛接受的有关低维系统中的电子态的一些认识(例如由有效质量近似而得来的一些认识),有根本性的区别。在此基础上,有可能可以探索和理解低维系统和有限尺度晶体中电子态的一些最基本和最普遍的物理问题:表面态和其它有关电子态的存在及其性质,是这个理论的自然结论;尺寸效应以及一些之前数值计算研工作中得到的与有效质量近似完全矛盾、

完全无法解释的结果都很容易地得到认识和澄清;这个理论对于许多固体物理学的传统重要观念,例如关于表面态的观念,关于立方半导体的理想低维系统中禁带宽的观念等也提出了一些全新的看法。另外,也针对许多问题作出了新的预言。其中一个预言是,一个立方半导体的低维系统甚至有可能具有金属的导电性。这表明,在晶体尺寸变得很小,与边界有关的电子态的作用变得重要而需要加以考虑时,存在于宏观金属晶体和宏观半导体晶体之间的根本差别就可能会变得模糊。

关于这个新理论,这里只能作最概括和简单的介绍<sup>[4-6]</sup>。我提出的许多新的和固体物理学界传统看法大不相同的观念和预言,一些已被其他作者的后续研究所逐渐证实<sup>[6]</sup>。

一个理想的低维系统或有限晶体是一个真实的低维系统或有限晶体的简单化模型。对于理想低维系统和有限晶体中的电子态的清楚认识是认识真实低维系统和有限晶体中电子态及其相关的物理性质的第一步和基础。

正如 Anderson 在诺贝尔物理学奖(1977)获奖演说中所说<sup>[7]</sup>:“一个简单化的模型常常能比任何数量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,也常常包含过多的细节,因而掩盖了而不是揭示了真理。能够计算或测量得过于准确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。”

真实低维系统和有限晶体当然比这个理论处理的理想低维系统和有限晶体更为复杂。然而与无限晶体相比,理想低维系统和有限晶体显然远为更接近于真实低维系统和有限晶体的物理现实。因此,我们有理由期待,由理想低维系统和有限晶体中获得的一些认识对于清楚地认识真实的低维系统和有限晶体迈出了重要的一步。

#### 5 黄昆先生是我进入固体物理学研究领域的领路人

多年前,我是北京大学物理系的学生。大概是

大学四年级的时候,黄昆先生给我们上固体物理课,这是我第一次接触到固体物理学。在学习这门课时,曾觉得其中有关周期性边条件的普遍应用并不很令人信服,对于这样一个重大简化的影响,学界应该能有清晰的认识。后来我发现许多同学也有同样的感觉,在许多固体物理学的书中,我只发现在 Born 和黄昆合著的《Dynamic Theory of Crystal Lattices》<sup>[8]</sup>这一经典著作的附录中对此问题有一个比较仔细的讨论。

1963 年大学毕业后,我继续留在北京大学作黄昆先生的研究生,是黄昆先生引领我进入了固体物理学的研究领域。从那以后,我在学术领域里的每一步成长都离不开黄昆先生的引领、指导和谆谆教诲。

1965 年,由于一些原因我不得不中断了研究生的学业,此后很多年再也未能有机会和黄昆先生在一起做研究工作,作为他的学生,这是我终生的遗憾。1978 年秋,我作为中国科学院遴选的 6 名最早的访美学者之一,被派往斯坦福大学访问学习,这是我中断了 10 多年物理工作之后又重新回到理论固体物理的研究领域,也是黄昆先生为我写的推荐信。此后近 30 年,由于研究工作基本上是在同一领域,我无数次的近距离得到了黄昆先生的教导和帮助(图 1)。

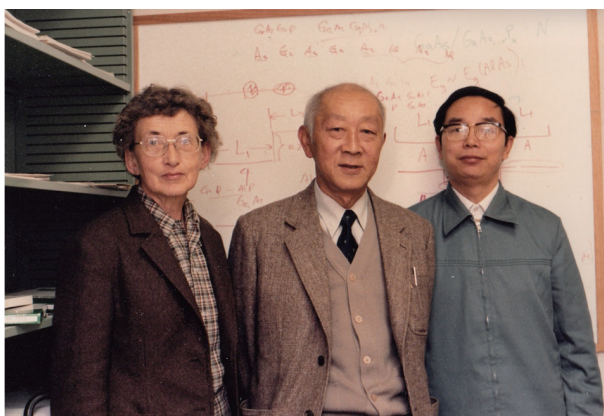


图 1 1984 年秋,黄昆先生(中)和李爱扶先生(左)访问美国圣母大学时与任尚元(右)

我在北京大学的宿舍正好在黄昆先生的隔壁,因为住得近,带来的极大方便是我有了一些物理上

的想法或工作结果,便常去和黄昆先生讨论。黄昆先生对讨论的态度既是严格的,又是平等的。我的一些想法或工作如果他不赞同,常会毫不留情面的给予批评,我如果不同意他的看法,也常常敢于与他争论。每次讨论的结果,我都觉得很有收获。因此,常常觉得和黄昆先生住得这样近,能经常得到他的指教,实在是一种难得的幸运。

20 世纪 90 年代初期,我发展了一套利用群论来计算原子团簇的电子态的新方法,因为利用群论大大地减少了计算工作量,能计算原子团簇的大小比当年国际同行们所通常能作的要大很多,引起了同行的关注。当时我自己对此很为高兴。黄昆先生就向我指出:“你的目标不应该是往大作,而是应该是往小作。”黄先生的意思是:往大作无非是更接近大块晶体,而大块晶体的电子态是认识得比较清楚的。往小作则是更接近亚微米和纳米晶体,相比较而言,人们对亚微米和纳米晶体的电子态的认识要差得很多。从那以后,我的研究工作就集中在亚微米和纳米晶体的电子态方面。1996 年,我的一项关于亚微米和纳米晶体的电子态的研究工作得到黄昆先生的欣赏,并在半导体研究所作学术报告,我讲完后,他对着听众说:“我曾经多次和研究生说过,作研究工作要有 3 个善于(即善于提出问题,善于寻找正确的途径去解决问题,善于从结果中寻找更有普遍意义的结论),这 3 个善于在任尚元的报告中都反映得很充分。”报告会我去他的办公室向他告别,他又鼓励我,说报告“很精彩”,黄昆先生的鼓励与支持,一直是我科学研究道路上莫大的精神支柱。

1999 年春我被发现患有重病,虽经手术和放疗化疗,当时还是前景难以预料。因为受到黄昆先生“往小作”的思想引领和多年来自己对周期性边条件疑惑的影响,我将其它一切事情都放在一边,专心考虑过去一直没有想清楚,也没有时间仔细考虑的一个基本问题:有没有可能彻底放弃周期性边条件,建立一个关于低维系统和有限晶体中的电子态的新理论?

我探索了几种途径,都未能取得实质上的进展。一次偶然的机,我看到了 Eastham 的书<sup>[9]</sup>。

开始时我对于那些看来很困难的数学有些望而生畏,后来我作了一些努力去读懂这本书,并把新学到的数学知识应用于有关的物理问题上,最先解决了一维 Bloch 波的完全量子限域在数学上严格解析求解的问题。

由于新得到的一些理论结果与固体物理学界的传统认识和普遍看法大不相同,黄昆先生在世时,我曾就有关问题和黄昆先生进行过多次讨论,得到了黄先生充分肯定和鼓励。在此基础上,将后来发展的理想低维系统和有限晶体中的电子态的理论写成了由 Springer 出版的一本专著<sup>[4]</sup>。写书期间,黄先生逐渐病重。黄先生的夫人李爱扶先生在照顾病人的百忙之中,还为我细心修改英文书稿,除了我本人以外,李先生是当时唯一的一位逐字逐句仔细读过我的全部英文书稿的人。她作了许多英语语法和文字上的修改,使得我的书稿在英文上有了很大的改进,我深深地感谢她。书正式出版前,黄昆先生就过早仙逝。未能将成书呈献在先生面前,这是我深感遗憾的。

在作了一些充实和改进以后,2017 年秋该书出了第二版<sup>[6]</sup>。我将本书的新版献给黄昆先生和谢希德先生这两位中国现代固体物理学的奠基人。作者曾有幸在做人和做物理这两方面都亲身受教于他们,获益终身。

从事数学或理论物理这样严格的科学研究的人都知道,“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。

一个从事科学研究的人能有幸在一片前人很少或甚至从未涉足的领域里耕耘,呼吸到的是完全新鲜的空气和泥土的芳香,还能略有所获,心中的愉悦,是难以用言语形容的。也是非学问中人难以领会的。如果所获能再实在和出人意料一些,就更是非常幸运的事。

### 参考文献 (References)

- [1] Bloch F. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern[J]. Physics, 1928, 52(7/8): 555-600.
- [2] Tamm I. On the possible bound states of electrons on a crystal surfaces[J]. Physics, 1932(1): 733-746.
- [3] Eastham M S P. The spectral theory of periodic differential equations[M]. Edinburgh: Scottish Academic Press, 1973.
- [4] Ren S Y. Electronic states in crystals of finite size, Quantum confinement of Bloch waves[M]. New York: Springer, 2006.
- [5] 任尚元. 有限晶体中的电子态 Bloch 波的量子限域[M]. 北京: 北京大学出版社, 2006.
- [6] Ren S Y. Electronic states in crystals of finite size, Quantum confinement of Bloch waves[M]. The 2nd Edition. Singapore: Springer Nature, 2017.
- [7] Anderson P W. Local moments and localized states[J]. Physical Review Research, 1978, 50(2): 191-201.
- [8] Born M, Huang K. Dynamic theory of crystal lattices[M]. Oxford: Clarendon Press, 1954.

(责任编辑 卫夏雯)