

物理译丛

超导性理论

张祖绅等译

科学出版社

內 容 簡 介

本书收集英美杂志上有关巴丁(Bardeen)学派最近提出的超导微觀理論的論文七篇[关于苏联博戈留博夫学派的超导理論,已另有专著发表;讀者可参考博戈留博夫著“超导理論新方法”一书(中譯本1960年科学出版社出版)]。

本集第一、二篇是巴丁等理論的先鋒,提出了金属中声子-电子相互作用可以引起超导現象。第三篇討論一般金属中包括超导体中声子-电子相互作用,以及电子-电子間的庫仑作用,其中所用数学方法是最近巴丁等的超导理論的基础。第四篇提出了現代超导理論中最重要的一個概念,即某些金属中束縛电子对的存在,是导致超导的主因。在第五篇中巴丁等人根据束縛电子对的概念及第三篇中的数学方法,建立了最近的巴丁-庫柏-徐瑞弗的超导微觀理論。在第六篇中作者改进了巴丁等理論的数学方法,使之較易了解。第七篇是現代超导微觀理論(包括博戈留博夫学派的)的总结。

物 理 譯 丛

超 导 性 理 论

张 祖 神 等 譯

科学出版社出版 (北京朝阳門大街117号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

1961年11月第一版 书号:2437 字数:166,000
1961年11月第一次印刷 开本:850×1168 1/32
(京)0001-9,000 印张:6 1/2

定价:0.95元

編 者 前 言

超导体的应用,近来日見推广,尤其在电工电子学方面将起着特殊重要的作用¹⁾。其对国民經济及国防等的影响,不难想象。应用的改进与推广,离不开微观理論知識,这是我們介紹超导微观理論的第一个原因。第二个原因是属于理論方面的。超导本質問題是經歷四十余年才解决(1957年底)的重大物理問題。这种近代微观理論包含嶄新的物理概念与方法,无疑的必将推进其他理論物理問題的研究。最近就已有入将超导理論应用到液氮三(He³)問題²⁾、原子核物質理論³⁾及基本粒子的动力学模型理論⁴⁾中去。

本譯丛介紹的超导近代微观理論,主要是巴丁(Bardeen)等人建立的理論;博戈留博夫等的超导理論新方法,已另有專譯本⁵⁾,故此處未收入。譯丛中头两篇是微观理論首創人弗烈里希(Fröhlich)的工作。第三、四、五篇是有关巴丁等人建立的近代微观理論;其中第四、五两篇可說是超导理論的主要論文。第六篇提出了較严格而簡明的数学推导法。最后一篇是近代微观理論(包括一部分博戈留博夫等的理論)的总结。为了使一般讀者了解这种理論发展的經過及主要内容,茲簡略的介紹如下。

自从1911年卡末林-翁納斯(Kamerlingh-Onnes)发现超导金属在一定温度时(所謂轉变温度)电阻突然消失这一現象以后,直

1) Mendelsohn 編 *Progress in Cryogenics* Vol. I, (1959); Scientific American, March, 1960.

2) L. N. Cooper, R. L. Mills and A. M. Sessler, *Phys. Rev.* **114**, 1377 (1959).

3) 博戈留博夫,“第二屆和平利用原子能国际會議文獻”編号 A/CONE.15/P/2249, 苏联,或参考科学出版社印的“原子核物理学及仪器設備”2, 43 (1960).

4) I. Y. Nambu and G. Jona-Lasinis, *Phys. Rev. L.* **6**, 83 (1961).

5) 見“超导理論的新方法”,科学出版社,1959.

到1950年,有关超导本质的微观理论仍然没能建立。其中一个主要困难是:很难找出导致超导性的主因。布洛赫(Bloch)的金属电子理论能够很好地解释超导金属在转变温度上的许多电子性质,但不能说明转变温度下的超导性。于是大家揣想导致超导性的主因必然是与布洛赫理论中忽略了某种相互作用所引起的电子相关性有关。但是忽略的相互作用很多,例如电子间的库仑相互作用,自旋-自旋耦合作用,磁相互作用,自旋-轨道耦合,以及电子-晶格振动相互作用(或称电子-声子相互作用)等等,到底哪一种相互作用是导致超导性的主因呢?¹⁾

1950年弗烈里希考虑到超导转变能的微小,从场论的观点首先提出,导致金属理想电阻的电子-声子相互作用可能是导致超导性的主因。本译丛第一篇文章就介绍这种理论。作者应用普通微扰法计算金属中电子-声子相互作用引起的电子自能,发现这自能中有一部分 E_2 , 形式上(并非真的)代表两电子间由于交换虚声子而具有的吸引和排斥势能。根据这部分能量推出能量较低的基态是异于普通金属中费米电子分布的基态,称为超导基态;并预言了超导体的同位素效应——即转变温度与离子质量的平方根成反比的效应。这效应不久就为实验所证实,这是理论最有价值的结果。从此,多数人相信电子-声子相互作用必是导致超导性的主因,这就解决了超导微观理论的一大难关。

不过,该文的理论有一个主要缺点,就是所得的超导基态没有超导性——主要是电子合作性质,如在一般超导体的热学和电磁性质中显著表现的;这表明普通微扰法不能解决超导问题。本来电子-声子相互作用是微小的,但其影响波函数极大。怎样求出正确的超导态,数学上曾经遭遇很大困难,这是微观理论的第二大难关。直至1954年,弗烈里希创立的唯一的成功之处只是解释了同位素效应,以致人们开始怀疑电子-声子相互作用究竟是否是导致超导性的主因。为了除去这类怀疑而又避免数学困难,弗烈

1) R. Feynman, *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 205 (1957).

里希研究了一个不切实际的一維問題，假設电子-声子相互作用很强。第二篇論文就介紹这一工作。作者使用自洽場法，求得系統波函数，从而推出一些超導性，如持續电流、电子比热等。但是这模型認為离子是准靜止的，忽略了电子-声子相互作用的动力学性質，結果沒有同位素效应；而且所用的自洽場法不便于推广到实际三維問題或电子-声子相互作用較弱的情形(实际金属是这样)去。虽然如此，这篇論文却更显示了超導理論不能用普通微扰法得到，这从文中所得的正常态(超导体轉变前的态)与超導态能量差比例于 $e^{-3/F}$ 的結果可以看出(F 是电子-声子耦合恆量)，因为 $e^{-3/F}$ 在 $F = 0$ 附近是非解析性的。可見解决超導問題必須另找新方法，不能使用普通微扰論。誠如卡西米(Casimir)¹⁾所說，更重要的是先找超導态的物理图象，以作数学求解的前驅。

弗烈里希的理論尚有一个缺点，就是沒有考虑电子間的庫仑相互作用。庫仑相互作用虽然不是导致超導性的主因，如同位素效应实验所表明，但有可能阻止超導态的形成，因为电子間的庫仑排斥力可能抵消或大于电子-声子相互作用引起的电子-电子相互吸引力。巴丁和潘斯(Pines)在本譯丛第三篇中用玻姆-潘斯(Bohm-Pines)的电子集体描述法，分析了一般金属(包括超導金属)中电子庫仑相互作用的长波长部分对于电子-声子相互作用的影响。經過一系列正則变换得到电子离子耦合运动分离后的系統哈密頓式，其中包含电子集体运动产生的屏蔽短程庫仑作用²⁾，以及电子-声子相互作用导致的电子-电子相互作用，那就是后来巴丁等人建立近代超導微观理論所依据的哈密頓式。作者們在結論中并指出：要得到正确的超導理論，必須对超導态与正常态的差別有較好的物理图象。

庫柏(Cooper)認識到先找超導态物理图象的重要性，揣想金属中費米球表面附近的电子，在交換虛声子而得的相互吸引作用(非电子自能部分)及屏蔽的庫仑排斥作用下，可能形成束縛对，因

1) H. B. G. Casimir, *Physica*, **19**, 764 (1953).

2) 虽然这样处理电子庫仑作用很不严格，參看博戈留博夫等的超導理論新方法。

而产生超导性，如象玻色子凝聚而产生液氦的超流性一样¹⁾ (实际有所不同)。于是先考虑了一个简化的问题：一对具有给定总动量、自旋相反的电子，在费米球面附近通过上述的吸引和排斥作用形成束缚态的问题——本译丛第四篇论文。研究结果表明，如果电子间有净的吸引作用时，这对电子具有一个束缚态，其他本征态属于连续谱；这束缚态导致实际位置空间中电子的相关性；并且总动量为零的两电子束缚态具有最大的束缚能。在多电子系统的金属中，可能存在这种束缚电子对的集合态，导致超导性，这就是我们久想找到的超导态物理图象，而为建立近代微观理论最重要的物理概念。

库柏电子对(束缚对)发现不久，巴丁、库柏及徐瑞弗 (Schrieffer) 三人就将这概念应用到多电子系统的超导问题，1957 年底完成近代超导微观理论，这即是本译丛的第五篇论文。为了充分利用束缚电子对与对间通过净吸引相互作用而具有的相关性，以便得到能量最低的基态，作者们选用了许多费米球表面附近虚激发的特殊库柏电子对(总动量均为零，自旋相反的电子对)同时占据成对的布洛赫态组成的各种形态的线性组合，作为超导基态试探波函数，根据第三篇文章中巴丁与潘斯所得并简化后的哈密顿式——式中只有特殊库柏电子对与对相关连的相互作用部分，以变分法(非普通微扰法)求出超导基态，并应用正交关系造成超导单粒子型激发态²⁾，从而导出同位素效应及许多其他超导性质：如单粒子激发能谱中的能隙，超导电子比热，转变温度时的二级相变，以及有名的迈斯纳(Meissner)效应³⁾，即完全抗磁性等等，结果都与实验符合得很好。根据他们的理论，金属具有超导性的条件为交

1) V. L. Ginzburg. *Uspekhi Fiz. Nauk*, **48**, 25 (1952); M. R. Schafroth, *Phys. Rev.*, **100**, 463 (1955); M. R. Schafroth, S. T. Butler and J. M. Blatt, *Helv. Phys. Acta*, **30**, 93 (1957).

2) 巴丁等的方法不能得到博戈留博夫等推出的集体激发态。

3) 这里的证明不遵守普遍的规范不变性，曾经一段时期的怀疑，后来安德逊 (P. W. Anderson)，博戈留博夫 (N. N. Bogoluihov) 及瑞开则 (G. Rickayzen) 等较严格的推导表明，巴丁等的结果基本上是正确的。

換虛聲子引起的電子-電子吸引作用平均矩陣元大於電子間屏蔽庫倫作用的平均矩陣元。更清楚的超導基態物理圖象是這樣：它具有模糊的費米球面，其附近存在虛激發的庫柏電子對及空穴對（總動量為零，自旋相反的两電子或空穴）；這種電子對或空穴對不適合玻色或費米-狄拉克統計，它們的統計分布（電子對的和空穴對的）對於費米球面是對稱的。態中電子對間有淨的吸引作用，空穴對間也有淨的吸引作用。由於這種吸引作用而導致的電子對間或空穴對間的散射過程必須遵守動量守恆及泡利原理，所有這些對偶在動量空間是互相關連的。這就顯示了超導基態的電子合作性質——超導的基本性質。從這裡可看出，所謂庫柏電子對或空穴對不是孤立的對偶，不能簡單看成好似二原子組成的分子。事實上，在電子的實際位置空間中，距離某位置的一個給定自旋的電子約為 10^{-4} 厘米處仍有機會發現相關連的反自旋電子。至於超導單粒子型激發態的圖象，態中包含一部分實激發的單電子和空穴，它們遵守費米-狄拉克式統計，或同時含一部分實激發的電子對與空穴對（就能量講，相當於實激發兩個單電子和單空穴），其餘的電子同空穴仍成虛激發的庫柏對偶，如在超導基態中一樣。從基態實激發一個單粒子（即一對電子-空穴）需要一定的能量，這就造成了單粒子激發能譜中的能隙；這能隙的產生，是由於激發態中虛激發的庫柏電子對或空穴對不能躍入單粒子占據的態，以致減少激發態的吸引相互作用能的結果。可見，在有溫度時，能隙的大小隨系統具有熱激發的單粒子數目而變；溫度愈高，單激發粒子數目增加，因而能隙隨之減小。當溫度增至轉變溫度時，能隙消失（庫柏對偶消失），結果超導相變成了正常相，超導金屬的性質就同普通金屬一樣。有了虛激發的庫柏對偶的關鍵性及其導致的能隙，就能解釋超導體的許多性質如熱學和電磁性質等等。

巴丁等人的理論在數學上欠嚴格，它是經過許多令人懷疑的簡化方法而得到的。在第六篇文章中，作者在某些方面採用了較嚴格的數學推導法，澄清了一些懷疑。文中引入“准粒子”或“集體費米子”變數——它們是真實電子（屬於總動量為零，自旋相反的

电子对)的产生与消灭算符的綫性組合¹⁾,用以描述来自超导基态的元激发(准粒子激发即前述单粒子激发),使激发态的结构簡明化,并使实际計算方便得多。尤其应用統計算符討論有关温度的問題,使理論更易于了解。

最后一篇論文是近代微观理論的总結。文中闡述了微观理論发展的經過,評論了巴丁等人的理論的优缺点,指出博戈留博夫新方法的优点,并討論現代理論所能解释的超导問題。最后提到一些悬而未决的超导基本問題,虽然有的現已基本上解决,如迈斯納效应。当然,还有些值得解决的重要問題未被提及,如有关超导合金、化合物及薄膜等的理論,这些对超导体的实用也是很需要的。

张 祖 紳

1) 等同于博戈留博夫的“准粒子”变换(参看博戈留博夫等著的“超导理論新方法”。)

目 录

編者前言	(v)
超导态的理論：在絕對零度下的基态	H. 弗烈里希 (1)
关于超导性理論：一維情况	H. 弗烈里希 (26)
金属中的电子-声子相互作用	J. 巴丁、D. 潘斯 (40)
退化費米气体中的束縛电子对	L. N. 庫柏 (65)
超导性理論	J. 巴丁 L. N. 庫柏 J. R. 徐瑞弗 (69)
超导性理論評論	J. G. 凡勒亭 (134)
超导性理論	C. G. 考柏 (148)

超导态的理論

在絕對零度下的基态*

H. 弗烈里希

在布洛赫 (Bloch) 的电子导电理論中, 电子受晶格振动的散射, 是和振动量子的吸收或发射有关的。如在場論中一样, 这引起了一种自能 (self-energy), 而这种自能是可用微扰論計算的。由于泡利原理, 最有意义的項在动量 (k) 空間具有一种电子相互作用的形式。当两个电子的能量差与其本身的能量相比甚小时, 則其間的相互作用有着最有兴趣的角度依賴关系。粗略言之, 对于相等的能量但方向互异的 k , 相互作用是排斥的; 而在其它情况下則是吸引的。如果相互作用足够强, 就会在基态中导致动量空間一个新的分布, 和正常的分布 (費密分布) 不同。如果情况是这样, 就会存在激发态, 在这种状态中, 一些 (ΔZ 个) 电子由于动量空間中的相互作用而集中在 k 空間的一个狭窄的区域内。就移动一个电子需要能量这一意义讲, 这些状态是稳定的。它們的能量比基态的能量要高出 一个与 $(\Delta Z)^2$ 成比例的項。

实现上述基态 (認作超导态) 的条件是要求电子与晶格振动的相互作用超过某一定值。借助于高温导电的理論, 这个条件能用 0°C 时的电阻率 ρ 来表示。研究发现, $\rho n \nu^{5/3}$ ($1/n$ = 原子的体积; ν = 每个原子的自由电子数) 必須超过一个只与普适恆量有关的数值。如果假定 $\nu = 1$, 則除鋰 (Li) 以外, 所有的单价金属都不满足要求的条件, 但大多数的超导体却能滿足。在絕對零度, 正常状态和超导状态間的能量差約为 ms^2 / 每个电子 (s = 声速)。因此, 这能量差具有正确的数量級, 相当于絕對温度几分之一度。对于較高

* 譯自 H. Fröhlich, *Phys. Rev.*, **79**, 845 (1950).

溫度或有外場影响的情形,上述理論的应用至今尚未作出。

一、引 論

在布洛赫首先发展的金属导电理論中^[1], 认为电子除了受到晶格振动的偶然散射之外, 是在晶格内自由运动的。这种散射与振动量子之吸收或发射有关系。任何一个熟悉近代場論的人都会立刻断定, 在这种振动場中, 电子将具有自能, 因为电子产生了晶格的形变而后者又反作用于电子上。在极化晶格中, 这种自能最近已用場論方法算出^[2]; 这是由于电子与电子本身产生的晶格极化相互作用而产生的。在金属中就需要把所有的电子一起考虑。不久将証明, 通过泡利原理的影响, 电子和振动場的相互作用能是和他們在动量空間的分布有关系的; 而且, 如果相互作用是足够強, 将看到这情形导出一种新的分布(留待以后証实), 将被認作是超导态。于是我們應該預期, 声速在这里将起重要的作用, 同时, 一个以声速运动着的电子的能量, 和参与正常态和超导态間轉变的每个电子能量同为一个数量級, 这并不是意外的。良导体不成为超导体也是很自然的, 因为所需較強的电子和晶格振动的相互作用, 发生很大的正常电阻。

下面仅仅研究絕對零度下的性質; 对于較高温度和或有外場存在的情形的推广, 将在以后作出。

二、电子和振动場的相互作用

在沒有和振动場相互作用时, 电子将被認为是自由的。于是, 一个电子的波函数就是平面波, 其波矢量将以 \mathbf{k} (有时用 \mathbf{q}) 表示。相应的能量是 $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ ($m =$ 电子質量, $2\pi\hbar =$ 普郎克恆量)。在最低状态下, 这些电子充滿在 \mathbf{k} 空間以 k_0 为半径的球内, 故

$$2 [4\pi k_0^3 / 3 (2\pi)^3] = 4k_0^3 / 3 (2\pi)^2 = n_{\text{电子}}, \quad (2.1)$$

式中 $n_{\text{电子}}$ 是每单位体积內的电子数。这里用到了这样的条件; 即一个电子的状态数是 $1/(2\pi)^3$ 乘上 \mathbf{k} 空間的体积, 且每个状态可

被两个电子(两种自旋)所占据。如所周知, 费密能

$$\zeta = \hbar^2 k_0^2 / 2m \quad (2.2)$$

有着 10 电子伏的数量。

振动场也将用波数为 \mathbf{w} 的平面波来描写。相应的能量是 $\hbar\omega_s$, 在此认为声速 s 与 ω 无关。由于横波和电子没有相互作用, 所以我们只对纵波有兴趣。在德拜的近似中, ω 的极大值, 记作 ω_0 , 满足关系

$$2 \omega_0^3 / 3 (2\pi)^2 = n, \quad (2.3)$$

这里, n 是每单位体积内的原子数。如果假定纵波和横波的声速相等, 则德拜温度 θ_l 由下式给出:

$$K\theta_l = \hbar\omega_0 s \quad (2.4)$$

其中 K 是玻耳兹曼恒量。

由电子的项和振动场的项组合所得的一些量将是重要的。它们是: 每个原子的电子数目,

$$v = n_{\text{电子}} / n; \quad (2.5)$$

以声速运动着的一个电子的波数

$$\sigma_0 = ms / \hbar; \quad (2.6)$$

以及比率

$$\sigma_0^2 / k_0^2 = ms^2 / 2\zeta = (2^{1/3} v^{2/3} / 8) (K\theta_l / \zeta)^2, \quad (2.7)$$

其数量级为 10^{-5} 。

一个电子吸收或发射一个振动量子的矩阵元 M_w , 完全决定电子和振动场间的相互作用。布洛赫^[1] 曾经算过这些矩阵元, 用相互作用恒量 C 表出。在贝特^[3] 的表示法中,

$$|M_w|^2 = \left(\frac{4C^2 \hbar\omega}{9nVMs} \right) \left(\frac{n_w}{1 + n_w} \right), \quad (2.8)$$

这里, n_w 是波数为 \mathbf{w} 的量子数。在绝对零度, $n_w = 0$; V 是体积, 而 M 是原子的质量, 这两种可能性分别是指一个量子的吸收 ($\propto n_w$) 或发射。因为保持动量, 于是电子跳入 $\mathbf{k} + \mathbf{w}$ 态或 $\mathbf{k} - \mathbf{w}$ 态。

相互作用恒量 C 具有能量的量纲, 其数量级和 ζ 相似, 亦为 10 电子伏。它的大小在以后将有根本的重要性。因为它仅出现

在比率 C^2/M 中, 定义一个无量纲而数量级为 1 的恒量是方便的,

$$F = C^2/(3\zeta Ms^2). \quad (2.9)$$

往后将会发现, 这个恒量的精确数值决定一种金属能否成为超导的。

如果将相互作用当作一个很小的量, 则二级微扰论导出能量的变化 E 。从一种形式的观点来看, 这能量可归结为振动量子的虚发射和再吸收, 恰象在辐射的理论中一样。因此, 在 \mathbf{k} 状态的一个电子发射一个量子 $\hbar\omega$, 迁移到一个具有波矢量

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{w}. \quad (2.10)$$

的中间态, 从这个状态, 电子再吸收这个量子而返回开始的状态。为了满足泡利原理, 这种跃迁必须正比于 \mathbf{k} 状态被占据的几率 $f_{\mathbf{k}} (\leq 1)$, 以及状态 \mathbf{q} 是空着的几率 $(1 - f_{\mathbf{q}})$ 。因此, 由众所周知的公式

$$E = -2 \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|M_{\mathbf{w}}|^2 f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{q}})}{\epsilon_{\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \hbar s \mathbf{w}} \quad (2.11)$$

或者应用 (2.8), (2.9) 和 (2.6) 式

$$E = -\frac{16 F \zeta \sigma_0}{3 n V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{w}} \frac{\omega f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{q}})}{q^2 - k^2 + \sigma_0 \omega}. \quad (2.12)$$

求和是对所有的 \mathbf{k} 和 \mathbf{w} 值, 实际上是积分。(2.11) 式中的因子 2 是由于考虑到能够独立处理的两种自旋系统。

可以把能量写成两项的和:

$$E_1 = -\frac{16 F \zeta \sigma_0}{3 n V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{w}} \frac{\omega f_{\mathbf{k}}}{q^2 - k^2 + \sigma_0 \omega} \quad (2.13)$$

和

$$E_2 = +\frac{16 F \zeta \sigma_0}{3 n V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{w}} \frac{\omega f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}}}{q^2 - k^2 + \sigma_0 \omega}. \quad (2.14)$$

能量 E_1 的计算是简单的, 将在另外的机会发表。这项能量从我们现在的观点来看是没有兴趣的, 因为可以认为它单单引起电子能级一个小的移动。这项能量的数量级是每个电子 $\zeta \sigma_0 / k_0 \approx 10^{-3} \zeta$ 。

但是, 第二项能量 E_2 具有非常有意义的特点。注意, $\mathbf{q} = \mathbf{k} -$

— w 可以引作求和指标以代 w 。因为 $w = |\mathbf{q} - \mathbf{k}|$ ，因而对 \mathbf{k} 和 \mathbf{q} 求和有着完全的对称。由于

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}} w}{q^2 - k^2 + \sigma_0 w} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}} w}{k^2 - q^2 + \sigma_0 w},$$

于是我們得到：

$$\begin{aligned} E_2 &= \frac{8 F \zeta \sigma_0}{3 n V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \frac{w}{q^2 - k^2 + \sigma_0 w} - \frac{w}{q^2 - k^2 - \sigma_0 w} \right\} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}} = \\ &= - \frac{16 F \zeta \sigma_0^2}{3 n V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}} w^2}{(q^2 - k^2)^2 - \sigma_0^2 w^2}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

从形式上来看，这求和中的每一项可认为代表 \mathbf{k} 空间中分别具有密度 $f_{\mathbf{k}}$ 和 $f_{\mathbf{q}}$ 的两点 \mathbf{k} 和 \mathbf{q} 之间的相互作用。当 $(q^2 - k^2)$ 是小的时候，这个相互作用是正的，但当这个量是大的时候则是负的。这有使 $q - k$ 的数量级接近 σ_0 的趋势。

下一节的目的将是寻找一个分布 $f_{\mathbf{k}}$ ，使我们系统的总能有最小值。作法是从分布函数 f_0 出发—— f_0 分布函数是使零级总能（半径为 k_0 的球）为极小的分布，然后引进微小的改变。

显然，这样的改变将只发生在分布的表面附近。因此，我们以后常用坐标

$$x = k - k_0, \quad y = q - k_0 \quad (2.16)$$

以及极角 θ_k, θ_q 与方位角 φ_k, φ_q ，以代 \mathbf{k} 和 \mathbf{q} 。于是：

$$f_0(x) = 1, \quad \text{如 } -k_0 \leq x \leq 0. \quad (2.17)$$

在其它情形下， $f_0(x) = 0$ 。同时，分布中的一个变化 $f(x)$ 将被定义为

$$\left. \begin{aligned} f_{\mathbf{k}} &= f_0(x) + f(x, \theta_k, \varphi_k); \\ f(x) &\geq 0 \quad \text{如 } x \geq 0; \\ f(x) &\leq 0 \quad \text{如 } x \leq 0, \end{aligned} \right\} \quad (2.18)$$

在这里有

$$\sum_{\mathbf{k}} f(x) = 0. \quad (2.19)$$

为简单起见，我们常把 $f(x, \theta_k, \varphi_k)$ 写为 $f(x)$ ，但是，这并不是说必需与 θ_k 和 φ_k 无关。 $f(x)$ 不为零的 x 区域和 k_0 比较起来必须

是很小的。因此，量 x/k_0 将被当作小的数量级 $\sigma_0/k_0 \approx 10^{-3}$ 。于是，在好的近似中应有 (2.16) 和 (2.10) 式，

$$q^2 - k^2 = 2k_0(y - x), \quad \omega^2 = 4k_0^2 \sin^2 \theta/2, \quad (2.20)$$

式中 θ 是 \mathbf{q} 与 \mathbf{k} 间的夹角。并且，我们计算 \mathbf{k} 空间中重新排列所引起的能量 E_2 的变化时，必须以 [用 (2.18) 式]

$$f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}} - f_0(k) f_0(q) = f_0(x) f(y) + f_0(y) f(x) + f(x) f(y) \quad (2.21)$$

代替 (2.15) 中的 $f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}}$ 。

\mathbf{k} 空间中零级最低位形(费密分布)的重新排列引起的每单位体积内的总能的变化 S ，是三项之和，即

$$S = S_1 + S_2 + S_3, \quad (2.22)$$

在此，

$$S_1 = - \frac{16 F \zeta}{3 n V^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} f_0(x) f(y) \psi(x, y) \quad (2.23)$$

和

$$S_2 = - \frac{16 F \zeta}{3 n V^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2} f(x) f(y) \psi(x, y) \quad (2.24)$$

代表每单位体积内 E_2 的变化。而

$$\psi(x, y) = \frac{2\sigma_0^2 \sin^2 \theta/2}{(y-x)^2 - \sigma_0^2 \sin^2 \theta/2} \quad (2.25)$$

在这里用到了 (2.15), (2.20) 和 (2.21) 式以及 x 和 y 的对称性。 S_3 代表在每单位体积内零级能量的变化。再把 x/k_0 当作很小，并应用方程 (2.16), (2.18), (2.19) 和 (2.2)，我们有(因子 2 由于两种自旋)

$$S_3 = (2/V) (\hbar^2/2m) \sum_{\mathbf{k}} k^2 f(x) = (4 \zeta/V k_0) \sum_{\mathbf{k}} x f(x). \quad (2.26)$$

函数 $[-\psi(x, y)]$ 代表 \mathbf{k} 空间中两个电子之间的相互作用。它具有一种显著的角度相依性: 如果 $\sin^2 \theta/2 > (y-x)^2/\sigma_0^2$, 则它为正(在 \mathbf{k} 空间中相斥), 否则就为负(相吸)。倘使 $(y-x)^2 < \sigma_0^2$, 这就有使电子集中在同一运动方向的趋势。

在计算上面的公式以前，应该谈谈关于微扰论的应用。对于某些 \mathbf{q} 值与 \mathbf{k} 值，(2.12) 式中求和项的分母将等于零。但是，如

果使用主值，則积分常常能够算出，而且最后的表达式是收敛的。一个等于零的分母意味着，在零级近似中，从能量的观点来看，向一个不同的分布 f_k 的跃迁是可能的。但是在取二级能量时，对于最低能量的分布，这种跃迁由于能量不够是被除开的。在这种情况下，微扰理论应可希望给出合理的好结果。关于亚稳定的 f_k 分布（在这种分布中，仅移动少数一些电子至不同 k 值的态不能增加能量），其情况应该预期是相同的。

三、积 分

在这一节，将作出计算能量所需的积分，但关于所得结果的讨论将留在下一节。因为对于表达式 (2.23) 和 (2.24) 的一切重要贡献来自很小的 x 和 y 值，所以我们可以用 $k^2 dk = k_0^2 dk$ 的近似。因此，求和变为积分的转换是：

$$\sum_{\mathbf{k}} \{\dots\} = [V k_0^2 / (2\pi)^3] \int dx d\cos\theta_k d\varphi_k \{\dots\}. \quad (3.1)$$

在 S_1 的表达式 (2.23) 中， $f_0(x)$ 是与 θ_k 和 φ_k 无关的，如果首先引进 \mathbf{k} 积分，则可用 \mathbf{q} 作轴，于是引入

$$u = \sigma_0 \sin\theta/2, \quad (3.2)$$

就得到 [见 (2.25) 式]

$$\sum_{\mathbf{k}} \psi f_0(x) = [4 k_0^2 V / (2\pi)^2 \sigma_0^2] \int_{-k_0}^0 dx \int_0^\sigma \psi u du. \quad (3.3)$$

因 θ 是 \mathbf{k} 和 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{w}$ 之间的夹角，故若 $\omega_0 > 2k_0$ ，则上限 σ 为 σ_0 。但通常是 $2k_0 > \omega_0$ ，并且 θ 的范围必须有所限制，因而 $\sigma = \sigma_0 \omega_0 / 2k_0$ ，或者应用 (2.1)，(2.3) 和 (2.5) 式，

$$\left. \begin{aligned} \sigma_0^3 / \sigma^3 = 4n_{\text{电子}} / n = 4\nu, \text{ 如 } (4\nu > 1); \\ \text{在其它情形 } \sigma_0^3 / \sigma^3 = 1 \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

在正常情况下，这将影响径向积分的积分限，不过，在我们积分范围很小的情形下，这个影响是可以忽略的。假使用到 $\beta = 0$ 和 $\alpha = -k_0 (\rightarrow -\infty)$ ，则由于¹⁾ (2.25) 式：

1) 对数函数的宗量绝对值是经常要用的。

$$\begin{aligned}
 - \int_a^\beta dx \int_0^\sigma \psi u du &= - \int_a^\beta dx \int_0^\sigma \frac{2u^3 du}{(y-x)^2 - u^2} = \\
 &= \int_a^\beta \left[\sigma^2 + (y-x)^2 \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{(y-x)^2} \right) \right] dx = \\
 &= \frac{1}{3} \left[\sigma^2 x + (x-y)^3 \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{(y-x)^2} \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \sigma^3 \ln \frac{x-y-\sigma}{x-y+\sigma} \right]_{x=a}^\beta, \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

于是

$$- \sum_a f(y) \sum_k f_0(x) \psi = - \frac{4k_0^2 V \sigma^3}{(2\pi)^2 \sigma_0^2} \sum_\eta L(y) f(y), \quad (3.6)$$

在这里

$$L(y) = \frac{1}{3} \left\{ \frac{y}{\sigma} + \frac{y^3}{\sigma^3} \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{y^2} \right) + \ln \left(\frac{y+\sigma}{y-\sigma} \right) \right\}. \quad (3.7)$$

由(2.23)式可以看出,当从 k_0 表面移动一个电子到距离 y 时, $-L(y)$ 就给出相互作用能与 y 的相依关系。由图 1a 可以看出它是负的,

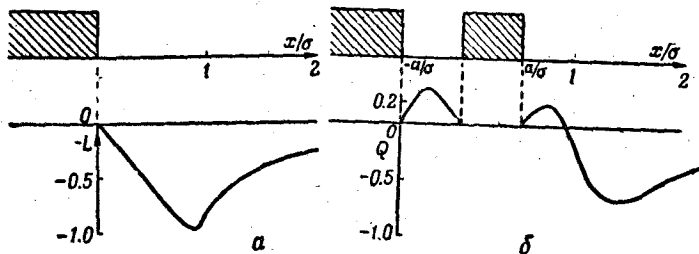


图 1. (a) 从正常分布 f_0 的表面移去一个电子所需要的能量 ($\propto -L$); (b) 从 f_1 分布的表面移去一个电子所需要的能量 ($\propto -Q$). 占有的 x 值由阴影表明

因而有从表面排出电子的趋势。因此,我们现在计算当所有在 $x = -a$ 和 $x = 0$ 间的壳层内的电子外移到 $x = 0$ 和 $x = a$ 间的壳层(如图 2a 所示)时,能量 S 的变化。这样就有

$$\left. \begin{aligned}
 f(x) &= -1 && \text{如 } -a \leq x \leq 0; \\
 f(x) &= 1 && \text{如 } 0 \leq x \leq a.
 \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

然后注意,下面的公式成立:

$$\int_{-a}^a \psi f(x) dx = \left(- \int_{-a}^0 + \int_0^a \right) \psi dx = \left(\int_0^a + \int_0^{-a} \right) \psi dx. \quad (3.9)$$