高等学校教材

固体物理学中格林函数法简介

杨先敏 著

兵器工业出版社

固体物理学中格林函数法简介

杨先敏　著

兵器工业出版社

固体物理学中格林函数法简介

杨先敏　著

※

兵器工业出版社 出版
（北京市海淀区车道沟10号）
新华书店总店科技发行所发行
各地新华书店经销
北方工业大学印刷厂印装

※

开本：787×1092　1/32　　印张：6.4　　字数：139 千字
1989年10月第1版　　1989年10月第1次印装
印数：1500　　定价：1.30元
ISBN　7-80038-68　-8/O・8(课)

内　容　简　介

量子场论中的格林函数方法，在固体物理学中有广泛的应用，是一个有力的数学工具。

本书比较系统地介绍格林函数在固体物理中的应用。全书共分二个部分，第一部分介绍格林函数方法的基本概念和相关原理，其中包括二次量子化方法、散射矩阵方法、费曼图技术等；第二部分重点编述了应用格林函数方法处理固体物理学中的一些典型问题，如理想量子气体、微弱振荡场的效应、介电响应函数、电导率、磁化率张量、金属中安德逊（Anderson）局域磁性态、铁磁共振、库柏不稳定性以及格林函数在能带论中的重整化群技术和格林函数的路径积分表示法等。

本书可供理工或师范院校的物理系，或化学系有关专业，作为教学参考书或教材；也可供具有量子力学和固体物理知识的读者，作为自学入门参考书。

前　　言

固体物理学是一个具有复杂相互作用的多粒子体系，在过去的20多年里，应用量子场论的格林函数方法处理固体物理中的问题，很有成效，已被普遍认为是处理多粒子体系的强有力的数学技术。鉴于多粒子体系又是材料科学中凝聚态物质的物理理论模型，因此作者试图通过本书对具有量子力学及固体物理基础，并有意钻研凝聚态物质深一层次理论和应用问题的读者，将格林函数方法作一简明扼要介绍，以期有所帮助。

现已见到的一些国内外有关文献[1～6]，对于格林函数有关的场论知识，介绍得有些零散和过于简略，对于一些比较活跃的应用课题，例如格林函数在能带论中与重正化群技术的基本概念应用，格林函数的路径积分表示法等，很少介绍。作者注意到这些需要，在本书中编进了一些必要的场论基础知识和上述三个课题的简要论述，希望对读者起到入门参考书的作用。作者着重物理概念的准确阐述，内容叙述理路清楚，明确扼要，以利于帮助读者深入理解。

全书分二部分共17节。

第一部分介绍固体物理中格林函数的概念、性质和量子场论的有关基础知识，叙述方法是从统计力学的系综理论入手，引入计算物理量平均值算符——密度矩阵。萨拉姆（A·Salam）据测不准原理，引入粒子数产生与消灭算符的关键性概念，到二次量子化方法。由吕德斯（G·

Lüders）1958年提出的五个普遍存在公设下，论证了自旋与统计法间的联系，采用传播子的性质，引入了格林函数概念。根据卡丹洛夫（L·P·Kadanoff）时间发展算符$e^{-\beta H}$与正则系综出现的平均值加权因子 $e^{\beta H}$形式上的等价性$t=-i\beta$，又引入了温度格林函数。

在粒子体系中，用微扰论求解薛定谔方程的近似情况下引用了散射矩阵算符。为了方便，还引入了成对（pairing）时序或编时积等量子场论概念，结合算符的对易与反对易关系，用归纳法推得维克定理（Wick theorem），可以大大简化微扰级数解的表达式，因而相应简化了计算手续。最后介绍格林函数的图解法，使微扰级数解的各项，按一定法则，唯一地联系着一个图形，将抽象的数学表示直观化，简单具体，易于分析、计算。

第二部分编述了格林函数法在固体物理中应用的有代表性课题，先从最简单的理想气体在平衡态时的模型，推出玻色子与费米子的分布函数。论证了久保（Kubo）公式，并用以推导出介电响应函数。论证了低杂质浓度的金属电导率；在原子极限下磁性体的临界现象，与用分子场理论得到的结果相符合。格林函数法在铁磁共振现象中应用得出合理的共振频率。在库柏（Cooper）不稳定性的论证中，用格林函数描述超导体二个电子间相互作用，用图形法得出积分方程，从格林函数的奇异性得到相变点的合理结果。本节附带提出一个处理临界现象的崭新而重要方法——重整化群技术。为了简化数学推导过程，本书只作简明概念上的介绍。应用格林函数法，还可以对某些材料计算能带结构，其计算方法简便，甚至可以用笔算完

成，结果也比较准确。本书的最后介绍了格林函数的路径积分表示法，在费曼公设与量子力学原理等价性的基础上，推导出格林函数的路径积分表达式，并用以论证了自由粒子的配分函数及离子晶体中极化子的基态能量。

作者对刘福绥教授审阅本书并提出宝贵意见表示感谢，在编写修改整理过程中，我院宁国斌同志热情帮助，谨此致谢。限于水平，不妥与错误之处请读者指正。

作者

1981年1月

文献角标释例：

〔1～6〕 表示本书参考文献编号1，…6号。

〔5〕27 表示参考文献〔5〕的27页。

目　录

第一部分　固体物理学中的格林函数

第二部分 格林函数在固体物理学中的应用

第一部分 固体物理学中的格林函数

§1 绪论

场论和统计物理学研究的对象都是具有复杂相互作用的多粒子体系，因此处理的问题有许多共同之处。从微观机制看，固体物理也是一个具有复杂相互作用的多粒子体系，用传统的统计物理方法处理固体物理问题，已取得十分满意的成就，但最近20多年以来，许多学者又把量子场论中的二次量子化的方法、散射矩阵、格林函数、费曼图形技术等方法成功地移用到固体物理学中来，也取得相当成功的效果，而格林函数方法是更加引人注目的方法。在量子场论中，格林函数是对体系基态取平均值，在统计物理中常用的是对巨正则系综取平均值[7]，这是二者的主要差别。

在大的方面，格林函数法的优点，正如A·B·米格达尔[8]所说，对许多准粒子问题，只须知道参加过程中的少数粒子的初态与末态波函数的跃迁振幅（相应的格林函数），不必求解粒子体系的薛定谔方程，就能推导出现象的一些特征，再用整体系的粒子行为来论述，避免了求解多粒子体系薛定谔方程带来的麻烦。

格林函数法，跟实际物理问题有较为密切的联系，便

于理解物理意义。

为简明起见，先引进一些数学关系式，其概念含意，本书后面详细阐明。

若单粒子格林函数取下式[4]42

$$G(\vec{r},\ \vec{r}';z)=\sum_{n}\frac{\phi_n(\vec{r})\ \ \phi^*(\vec{r}')}{z-E_n},\quad z=E+is \tag{1.1}$$

此处：$G(\vec{r},\ \vec{r}';\ z)$简记为$G(z)$。

ϕ_n 为体系哈密顿量 $\hat{H}$ 完全正交归一化的本征函数组，E_n为相应的本征值。

格林函数的奇异性，出现在z轴的实轴上，因此：

1．$G(z)$的极点位置，决定了$\hat{H}$的分立本征值，即$\hat{H}$的能谱；反之，每一分立能谱，必对应格林函数奇点。

2．在$G(z)$的极点 E_n 处的留数为$\sum\limits_{i}\phi_i(\vec{r})\phi_i^*(\vec{r}')$，它的和数目项就是$E_n$的$f_n$度简并本征函数取和。

3．简并度由下式求出：

$$\begin{aligned}f_n&=\int d\vec{r}\,\mathrm{Re\,s}\{G(\vec{r},\ \vec{r}';\ E_n)\}\\&=T_r\left\{\mathrm{Re\cdot s}[G(E_n)]\right\}\end{aligned} \tag{1.2}$$

Res为留数符号，T_r为矩阵迹的符号。

4．$G(z)$沿z实轴分枝切割（branchcust）为$\hat{H}$的本征值连续谱，倒过来也是正确的。

5．在$\vec{r}$处单位体积中能量为E的态密度$\rho(\vec{r},E)$由下式给出：

$$\rho(\vec{r},E)=\mp\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\left[G^{\pm}(\vec{r},\ \vec{r}';\ E)\right] \qquad (1.3)$$

6．对所有$\vec{r}$求积分得E的态密度：

$$N(E)=\int \mathrm{d}\vec{r}\ \rho(\vec{r},E)=\mp\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}$$

$$\left\{T_rG^{\pm}(E)\right\} \qquad (1.4)$$

7．由格林函数是相应微分方程的基本解这个关系，则：

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t}-\hat{H}\right)\Psi\ (t)=0 \qquad (1.5)$$

其解可写为：

$$\Psi(\vec{r},\ t)=ih/2\pi\int G(\vec{r},\ \vec{r}';\ t-t_0)\Psi(\vec{r}',t_0)\ \mathrm{d}\vec{r}'$$

$$(1.6)$$

由此可见，格林函数体现了粒子由$\Psi(\vec{r}',\ t_0)$态传播（或跃迁）到$\Psi(\vec{r},\ t)$态的作用。

8．如下形式的格林函数：[1]60

$$iG(\vec{p},\ t)\approx ae^{-iE(\vec{p})t-rt} \qquad r>0\ (1.7)$$

表示动量为$\vec{p}$能量为$E(\vec{p})$的波包（准粒子）传播按e^{-rt}规律衰减，通常称$1/r$为准粒子的平均寿命，以此作为相对寿命的标志，是不难理解的。

综合格林函数的这些特点，从现象的微观观点出发，揭示本质，经过合理的构想（理论模型）引用某些数学技

巧，在固体物理学中获得了不少好的结果。诸如对下列各种现象，找到了不同程度令人满意的解释：

1．根据表征有相互作用粒子体系的格林函数[3]247，在复数能量平面中的解析性质，解释了：

（1）振动着的原子非调和晶体系能级移动。[3]27

（2）由自能的解析延拓推出：电子波在随机分布的杂质介质中传播时，出现的阻尼现象。[3]109

（3） 在低于某一温度时，顺磁体中有斥力相互作用的电子气体出现的磁学性质不稳定性，使顺磁性变为铁磁性[3]157。

2．对于具有复杂相互作用的粒子体系，在外加微扰时，得到了线性响应函数（是一滞后格林函数）的久保（Kubo）公式[3]112，由此可以计算电导率、磁化率、介电函数[3]118等的数值。

3．还对于：

（1）金属内部发射的短自由程光电子，由于受到金属表面条件的局域性影响，而出现光电发射的X射线奇异性[3]200。

（2）微量顺磁杂质，由于受到局域性自旋相互作用结果，影响了杂质对导电电子的散射，而在绝对零度附近若干度内，使合金出现电阻率极小值的近藤效应（Kondo effect）[3]212。

4．对有些现象，由于提出了跟实际相接近的理论模型，得出相应哈密顿量的格林函数，再由格林函数的奇异性，表示物理过程的传播情况（或跃迁幅）发生了突变，意味着有相变出现。值得提出的如金属—绝缘体转变（莫

特转变）[3]184，超导体的出现等，现在都仍在进一步研究中。

5．在分析多粒子系的行为中，引入准粒子的概念，是极为重要的。借助于这样的概念，可以用一个等价的弱相互作用的准粒子体系，代替强相互作用的粒子体系，使问题的处理简化[4]177，格林函数与图形技术，是处理准粒子体系最有效的方法[8]268，例如由顺磁子格林函数的极点位置，可以推出钯及合金的比热和电子低温有效质量的不稳定性[3]171,173。

6．在实际问题中，有时还遇到高杂质浓度（每立方厘米中杂质原子数接近或超过10^{22}个）的材料，需要用统计力学中的组态平均格林函数[10]299。

7．在半导体的杂质与缺陷的研究中

（1）对深能级的杂质，选用格林函数紧束缚展开式的基函数组，可以得到较好的结果[11]476。

（2）对于晶体缺陷，用格林函数法计算比较简单，而且准确性较高。

8．在固体能带理论中，用格林函数法计算波函数和本征值，其结果是现有的能带计算的方法中，精确度最高的，收敛也最迅速。最适合于晶体势表示为松饼罐势近似的固体，对于大多数固体物质，经过用松饼罐近似的微扰修正后跟真实晶体势相差甚小[12]1786。

9．由于时间发展算符$e^{-i\hat{H}t}$ 与巨正则系综取平均值法中的权因子 $e^{-\beta H}$，有着形式上的极大类似性，自然有$t=i\beta$的对应关系，因而发展出温度格林函数，用热力学

平衡态时的性质，若平衡粒子体系受扰动时，产生若干非平衡现象的响应过程，借助温度格林函数，经过解析延拓，比较容易得到结果。例如电子气体对杂质效应的屏蔽作用和电子气体中的等离子区的振荡等[13]。

1971年 Wilson[14]提出一个崭新而且重要的研究统计物理和粒子物理的方法，有人称为重整化群技术（renormalization group technique）。这个方法虽然数学基础不够严谨，但已非常成功地解释了不少凝聚物质的性质与一些临界现象，例如用数值法推算了在临界点附近的自由能，比热等的变化，磁性物质二维情况的临界指数等重要结果。现已扩展应用于高分子溶液的性质，s-d相互扩展问题，乱流理论等方面，获得了较好的结果。此法自建立以来都用到格林函数和有类似性质的相关函数（corrlation function）[15]。本书在§15中[18]概要地介绍了简化重整化法的基本概念。

作者为了说明格林函数的重要性，汇集了一些以往在固体物理学中的应用成就，在本书中，只能从简到繁，从易到难地，选取其中少数有代表性的现象，加以论述。

§2 密度矩阵

2.1 密度矩阵

密度矩阵[16]109又名统计矩阵。在算符作用中，又名统计算符。是1927年冯纽曼（Von Neumann）首先提出的，曾用以阐述量子力学中统计学概念。1960年前后，

已在许多方面得到应用，特别在磁学问题上。

物理体系几乎是极大数目的粒子体系，不可能就逐个粒子的状态进行论述；实际上只能对粒子体系的少数参量的了解，运用统计学的方法来推导粒子体系的真实行为。物理量期望值，取决于对相应粒子系状态求平均值的计算方法。在量子力学中是采用波函数计算出现的几率作出预言，一个物理量的数字依赖于状态出现几率分布来断定的。这样的统计学处理，是由于缺乏对具体物理过程细节的完整了解及对量子力学的几率性本质了解的缘故。应用密度矩阵的统计学处理法，类似于经典统计力学中的系综密度。密度矩阵亦如量子力学中的所有物理量一样，是一个算符，能够实现计算体系任何物理量的平均值，以及这些物理量不同取值的几率。

考虑含有N个体系的系综。设第k个体系用归一化的波函数Ψ^{k}（$k=1, 2, \cdots, N$中之一）来描述。又设Ψ^{k}可用一组完全正交归一化的函数ϕ_n表示：

$$\Psi^{k} = \sum_{n} a_{n}^{k}\phi_n \quad (k=1, 2, \cdots, N) \qquad (2.1.1)$$

系综里的体系状态，可用Ψ^{k}描述，也可用a_n^k描述，取决于所取的表象。

在此还须指出，关于任何函数$f(x)$用本征函数的线性组合的表示问题。在一定条件下，按特征函数展开的傅里叶级数，或广义傅里叶展开有关论述，可以借鉴或则直接引用到量子力学的态迭加原理中[17]13。

物理量A，在k体系的平均值由下式给出：

$$A_k=\int \Psi^{-k^*}\ \hat{A}\ \Psi \mathrm{d}\tau \qquad (2.1.2)$$

式中$\hat{A}$相当于经典量A的量子力学算符，$\int\cdots \mathrm{d}\tau$为对所有$\Psi^k$的综量积分。

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{N}\sum_k A_k$$

$$=\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} \int \Psi^{k^*}\ \hat{A}\ \ \Psi^{-k}\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{1}{N}\sum_k\sum_{m,n} a_m^{k^*}\ a_n^k A_{mn}$$

$$k=1,\ 2,\ \cdots,\ N \qquad (2.1.3)$$

其中$\hat{A}$的矩阵元：

$$A_{mn}=\int \phi_m^k \hat{A}\ \phi_n \mathrm{d}\tau \qquad (2.1.4)$$

这些矩元 A_{mn} 结合关系式（2.1.3），可以得出一个矩阵ρ，它在ϕ_n的表象中矩阵元为：

$$\rho_{mn}=\frac{1}{N}\sum_k a_n^{k^*}\ a_m^k$$

$$=\overline{a_n^{k*}\ a_m^k} \qquad (2.1.5)$$

据式（2.1.3）可得：

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{m,n} A_{mn}\rho_{mn}$$