

高等学校教学参考书

固体物理中的 格林函数方法

卫崇德 章立源 刘福绥 编著

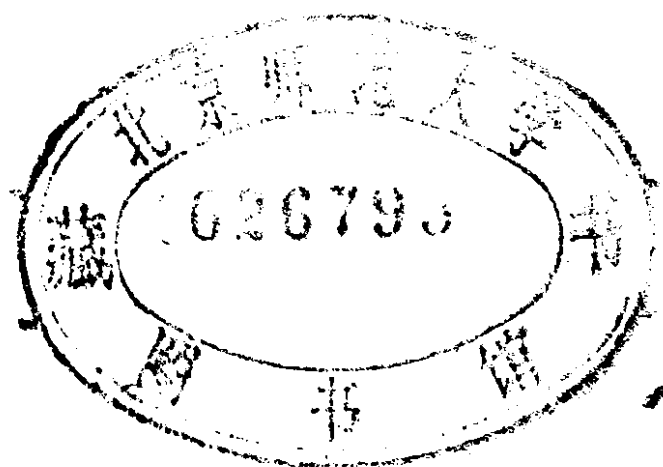
高等教育出版社

高等学校教学参考书

固体物理中的 格林函数方法

卫崇德 章立源 刘福绥 编著

711/51/12



高等教育出版社

(京)112号

高等学校教学参考书

固体物理中的格林函数方法

卫崇德 章立源 刘福绥 编著

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

国防工业出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张16.5 字数390 000

1992年7月第1版 1992年7月第1次印刷

印数 0001—2 211

ISBN 7-04-003274-0/O·994

定价10.25元

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学学科的教学参考书，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用的教学参考书和一部《固体物理学大辞典》。这些书将由高等教育出版社陆续出版。

本书是这套书中的一本。

前 言

从五十年代开始将量子场论中的格林函数方法用于研究统计物理学中的问题。到六十年代后期，格林函数理论已在许多方面取得了重要成就。现在，格林函数方法已成为研究固体物理中具有各种复杂的相互作用的多粒子系统的有力工具。固体物理的许多新发展都和它有关。国外已出了不少专著和为研究生写的教材。国内一些大学也开设了相应的课程。

本书是根据作者多年在北京大学物理系讲授《固体物理学中的格林函数方法》和《超导微观理论》两门课程的讲义加以修改和补充而成。主要介绍多粒子系统的格林函数理论及其在固体物理学中的应用。第一章和第二章介绍格林函数理论的基本原理。第三、四、五章分别介绍相互作用电子气、费密液体理论和电声子相互作用。这些基本相互作用的格林函数理论与固体物理中许多课题都有密切关系。第六章到第十二章介绍固体物理中的一些专题，也是近年来比较活跃的研究领域。其中多数是作者研究工作涉及的领域。包括：固体电导、超导电性、固体的磁性、固体的光学性质、无序系统、Kondo 效应、直接统计微扰论及其在变价理论中的应用。这些章节给初学者提供了有关领域中格林函数理论的基础知识，可以作为进一步研究工作的基础或出发点。由于篇幅限制，有些重要的课题没有包括进来。

本书可以作为固体物理研究生第一学年格林函数课程的教材或教学参考书。讲授时可根据具体情况对内容加以选择。书末的习题只供教师和学生参考。对于固体物理工作者和工科院校、师

范院校中与固体物理有关的教师和高年级学生，本书也可以作为了解固体中多粒子理论的基本参考书。

为了方便，本书采用 $k=1$ 的单位制。温度以能量为单位表示： k_B (Boltzmann 常数) = 1。若有例外，书中将有说明。

全书编写分工如下：第一章至第六章及第九章由卫崇德执笔。第七、八章及第十章由章立源执笔。第十一、十二章由刘福绥执笔。由于作者水平有限，错误与不妥之处请读者指正。

作 者

1988. 8. 于北京大学

重要符号表

A	磁矢势
a_q^+	声子产生算符
a_q	声子消灭算符
$a_{ns}(d_s, f_s)$	局域电子消灭算符
$C_{k\alpha}$	产生算符
$c_{k\alpha}$	消灭算符
$D(x, x')$	声子格林函数, 密度相关函数.
E	能量
E_F	费密能级
f	分布函数
G	格林函数
\mathcal{G}	松原函数
g^2	无量纲电荷
\hat{H}	哈密顿量
H	磁场强度
H_0	热力学临界场
\hat{j}	电流算符
J	s - d 交换作用积分
j	电流密度
k	波矢
K_0	费密子环
N	粒子数

\hat{N}	粒子数算符
$N(0)$	在费密能级处的态密度
$\langle n_{a\uparrow} \rangle$	费密子数的平均值
\hat{O}	算符
P_N	投影算符
$Q(\omega)$	kondo 效应谱密度
R	电阻
S	S 矩阵
s	自旋
S_n	n 位置自旋算符
\hat{S}_+	n 位置自旋升算符
\hat{S}_-	n 位置自旋降算符
T	温度, 编时算符
Tr	阵迹
T_c	超导转变温度
$\hat{U}(t, t_0), \hat{U}(\tau, 0)$	时间演化算符
U	局域关联能
V	体积
Z	配分函数
α	自旋
β	自旋, $\beta = 1/T$
γ	自旋, 电子-空穴顶角部分
Γ	顶角部分
δ	自旋, 穿透深度
Δ	超导能隙
ϵ	复数介电常数
Θ_D	德拜温度

κ	介电常数
λ	耦合常数
μ	化学势
μ^*	库仑势
ξ	相干长度
Π	极化部分
$\rho(\mathbf{x})$	电子几率密度
ρ	统计算符
σ	电导
Σ	自能
τ	寿命, 弛豫时间
ϕ	波函数
$\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$	传导电子的 Bloch 函数
$\phi_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$	局域电子波函数空间部分
χ	磁化率
$\chi_s(\mathbf{s})$	单电子自旋函数
ψ	波函数
$ \Psi\rangle$	态矢量
$\hat{\psi}$	场算符
Ω	热力学势
ω	频率
ω_c	截断频率

目 录

重要符号表	1
第一章 绝对零度的格林函数	1
§ 1.1 相互作用多粒子系统, 元激发和准粒子	1
§ 1.2 相互作用绘景	8
§ 1.3 单粒子格林函数	19
§ 1.4 Wick 定理	42
§ 1.5 相互作用绘景中格林函数的级数解	50
§ 1.6 Dyson 方程	63
§ 1.7 线性响应理论 ($T=0$)	76
第二章 有限温度的格林函数	80
§ 2.1 松原函数	80
§ 2.2 有限温度的微扰论	91
§ 2.3 图解法的基本规则	99
§ 2.4 Dyson 方程	107
§ 2.5 实时格林函数	110
§ 2.6 线性响应理论 ($T>0$)	118
§ 2.7 闭路格林函数	127
第三章 相互作用电子气	146
§ 3.1 简并电子气	146
§ 3.2 电子自能	158
§ 3.3 稠密电子气的介电响应函数	173
§ 3.4 电子气对杂质原子的屏蔽	178
§ 3.5 电子气中的元激发	183
§ 3.6 热力学势的微扰计算和相关能	188
第四章 费密液体理论	206
§ 4.1 费密液体中的元激发	206

§ 4.2	准粒子的输运性质,集体模	213
§ 4.3	顶角函数和相互作用函数	217
§ 4.4	高密度电子气中的相互作用函数	225
第五章	电子-声子相互作用	229
§ 5.1	声子格林函数	229
§ 5.2	电子格林函数和声子格林函数的微扰展开	237
§ 5.3	Dyson方程	241
§ 5.4	耦合电声子系统	246
第六章	固体电导	254
§ 6.1	引言	254
§ 6.2	杂质系统的格林函数	258
§ 6.3	电导的线性响应理论	266
§ 6.4	Kubo 公式的近似解	271
第七章	超导电性	284
§ 7.1	BCS 理论概述	284
§ 7.2	$T=0$ K 下超导电性的格林函数理论	295
§ 7.3	$T>0$ K 下的超导电性的 Green 函数理论	306
§ 7.4	超导体热学性质	314
§ 7.5	弱恒定磁场中的超导体	324
§ 7.6	G-L方程的微观推导	336
§ 7.7	强耦合超导理论	352
第八章	固体的磁性	374
§ 8.1	Heisenberg 铁磁模型	374
§ 8.2	Hubbard 模型	379
§ 8.3	金属中的局域化磁态——Anderson 模型	392
第九章	固体的光学性质	403
§ 9.1	基本光学常数	403
§ 9.2	力-力相关函数	407
§ 9.3	带间跃迁	412
§ 9.4	金属的红外性质,杂质	414
§ 9.5	金属的红外性质,声子	419

§ 9.6	Drude 公式	424
第十章	无序系统	427
§ 10.1	无序种类	427
§ 10.2	模型哈密顿量 无序系统中的格林函数	428
§ 10.3	虚晶体近似(VCA)	432
§ 10.4	平均 t 矩阵近似	433
§ 10.5	相干势近似(CPA)	436
第十一章	Kondo 效应	441
§ 11.1	Kondo 效应	441
§ 11.2	重整化群	455
§ 11.3	Kondo 效应的重整化群理论	464
第十二章	直接统计微扰论及其在变价理论中的应用	477
§ 12.1	直接统计微扰论	477
§ 12.2	变价问题的应用	495
习题		502
索引		505

第一章 绝对零度的格林函数

§ 1.1 相互作用多粒子系统, 元激发和准粒子

固体是由电子、离子组成的多粒子系统, 它的性质由粒子之间的相互作用决定. 本节先以多电子系统为例说明粒子之间相互作用所产生的效应, 然后讨论元激发和准粒子.

一、相互作用电子气

若考虑电子之间的库仑相互作用, 则电子系统的哈密顿量是

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_0(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(i, j)$$
$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \quad (1.1.1)$$

$$V(i, j) = \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$$

因为电子之间有相互作用, 任何电子的运动都与其它电子的运动状态有关, 每个电子感受到的势依赖于其它电子的位置, 严格讲并不存在单个电子的态. 我们遇到的是一个多体问题, 严格求解是非常困难的. 为了讨论相互作用的效应, 下面介绍 Hartree-Fock 近似的结果. 电子服从费密统计, 将电子系统的波函数写为

$$\psi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(q_1) & \phi_1(q_2) & \dots & \phi_1(q_N) \\ \phi_2(q_1) & \phi_2(q_2) & \dots & \phi_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(q_1) & \phi_N(q_2) & \dots & \phi_N(q_N) \end{vmatrix}$$

q 表示坐标和自旋变量, $\phi_i(q)$ 是单电子波函数. $\phi_i(q)$ 满足正交归一化条件

$$\int \phi_i^*(q) \phi_j(q) d\tau = \delta_{ij} \quad (1.1.2)$$

上式中的积分表示对坐标的积分和对自旋的求和。\$\hat{H}\$ 的平均值是

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(q) \hat{H}_0(q) \phi_i(q) d\tau \\ &+ \sum_{i,j}^N \frac{1}{2} \iint |\phi_i(q_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} |\phi_j(q_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \\ &- \sum_{i,j}^N \frac{1}{2} \iint \phi_i^*(q_1) \phi_j^*(q_2) \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \phi_j(q_1) \phi_i(q_2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

上式右边第三项是粒子全同性和费密统计性质的反映，称作交换能。

在(1.1.2)式条件下求(1.1.3)式的极小，得到决定 \$\phi_i\$ 的方程

$$\begin{aligned} &\left[\hat{H}_0(1) + \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} |\phi_j(q_2)|^2 d\tau_2 \right] \phi_i(q_1) \\ &- \sum_{j=1}^N \left[\int \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \phi_j^*(q_2) \phi_i(q_2) d\tau_2 \right] \phi_j(q_1) \\ &= E_i \phi_i(q_1) \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

其中第三项可重写为

$$- \left[\sum_{j=1}^N \int \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \phi_j^*(q_2) \phi_i(q_2) d\tau_2 \frac{\phi_j(q_1)}{\phi_i(q_1)} \right] \phi_i(q_1) \quad (1.1.5)$$

此式又可写为 \$\hat{V}_{\text{ex}} \phi_i(q_1)\$ 的形式。(1.1.4)式左边的第二项是库仑势，第三项称为交换势。(1.1.4)式称为 Hartree-Fock 方程。若取

$$\phi_i(q) = \psi_i(\mathbf{x}) \eta_i(\sigma)$$

$\psi_i(\mathbf{x})$ 是空间波函数; $\eta_i(\sigma)$ 是自旋波函数, 可取 $\alpha\left(s_z = \frac{\hbar}{2}\right)$ 和 $\beta\left(s_z = -\frac{\hbar}{2}\right)$ 中的一个. 进一步设想 $i=1, 2, \dots, p$ 时 $\eta_i(\sigma)$ 取 α , $i=p+1, \dots, N$ 时 $\eta_i(\sigma)$ 取 β , 则(1.1.4)式可写为

$$\begin{aligned} & \left[\hat{H}_0(1) + \int \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \rho(\mathbf{x}_2) d^3x_2 \right] \psi_i(\mathbf{x}_1) \\ & - \sum_{j=1}^p \left[\int \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_i(\mathbf{x}_2) d^3x_2 \right] \psi_j(\mathbf{x}_1) \\ & = E_i \psi_i(\mathbf{x}_1) \quad i=1, 2, \dots, p. \\ & \left[H_0(1) + \int \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \rho(\mathbf{x}_2) d^3x_2 \right] \psi_i(\mathbf{x}_1) \\ & - \sum_{j=p+1}^N \left[\int \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_i(\mathbf{x}_2) d^3x_2 \right] \psi_j(\mathbf{x}_1) \\ & = E_i \psi_i(\mathbf{x}_1) \quad i=p+1, \dots, N \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

其中

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{x})|^2 \quad (1.1.7)$$

$\rho(\mathbf{x})$ 是 \mathbf{x} 处的电子几率密度. (1.1.6)式表明, 交换作用只存在于相同自旋状态之间. 根据 Koopman 定理, Hartree-Fock 方程中 E_i 的物理意义是, 在系统中取出状态为 ϕ_i 的电子并保持其它电子的状态不变时, 系统能量的变化. 在这个意义上也可以说 E_i 是状态为 ϕ_i 的电子的“能量”. 实际上当一个电子的状态发生变化时, 要保持其他电子的状态不变是不可能的, 只有在一定近似下才能这样讲, 所以对 E_i 赋予状态 ϕ_i 的电子的能量本征值的意义是有条件的.

考虑密度为 n 的自由电子气, 假定电子气处于均匀分布的正

电荷基底中，整个系统是电中性的(称为凝胶模型)。单电子波函数可选为

$$\phi_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \eta(\sigma) \quad (1.1.8)$$

$\eta(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha$ 或 $\eta(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \beta$, \mathbf{k} 是波矢, 每个波矢量有两个自旋状态. (1.1.4)式右边第二项是电子之间的库仑作用, 它和电子与正电荷背景之间的相互作用能互相抵消. 现在讨论交换项. 根据(1.1.5)式, 对波矢量为 \mathbf{k} 的电子有

$$V_{\text{ex},k} = \sum_{\substack{|\mathbf{k}'| < |\mathbf{k}_F| \\ \text{自旋平行}}} \int \left(-\frac{e^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \right) e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot(\mathbf{x}'-\mathbf{x})} d^3x' \quad (1.1.9)$$

完成对 \mathbf{k}' 的求和, 记 $\mathbf{R} = \mathbf{x}' - \mathbf{x}$, 得到

$$V_{\text{ex},k} = - \int d^3R \frac{e^2}{R} \frac{1}{2\pi^2 R^3} (\sin k_F R - k_F R \cos k_F R) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

完成角度积分后得到

$$V_{\text{ex},k} = - \int dR 4\pi R^2 \frac{e^2}{R} \rho_{\text{ex},k}(R) \quad (1.1.10)$$

$$\rho_{\text{ex},k}(R) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\sin kR}{kR} [\sin k_F R - k_F R \cos k_F R]$$

此式表明, 交换势就像围绕每个电子周围有一团密度为 $-\rho_{\text{ex},k}(R)$ 的电荷所产生的势. 交换势与 \mathbf{k} 有关, 即依赖于电子自身的状态. 将(1.1.10)式中的 $\rho_{\text{ex},k}(R)$ 对 \mathbf{k} 求平均, 得到

$$\bar{\rho}_{\text{ex}}(R) = -\frac{9}{2} n \left[\frac{k_F R \cos k_F R - \sin k_F R}{(k_F R)^3} \right]^2 \quad (1.1.11)$$

这样, 对 \mathbf{x} 处的一个电子, 其周围的平均电子密度变为

$$\bar{\rho} = n + \bar{\rho}_{\text{ex}}(R)$$

$$= n \left[1 - \frac{9}{2} \left(\frac{k_F R \cos k_F R - \sin k_F R}{(k_F R)^3} \right)^2 \right] \quad (1.1.12)$$

$\bar{\rho}$ 随 R 的变化表示在图 1.1 中. 在 $R=0$ 处, 平均电子密度只有远

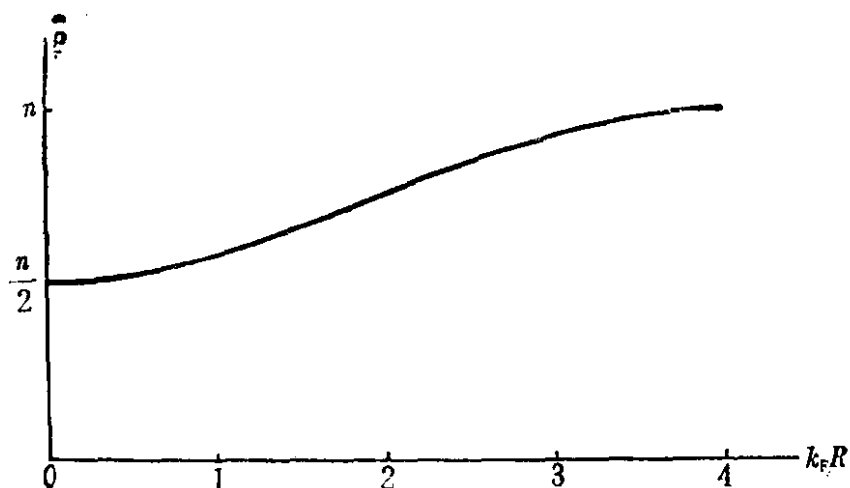


图 1.1

处的一半。其物理意义是容易理解的：由于 Pauli 原理，自旋平行的电子位于空间同一点的几率等于零，即在很小的距离同时发现这两个电子的几率是很小的。这好像在每个电子周围出现了“空穴”，称为交换空穴或费密空穴。对带电粒子，则形成局部的电荷亏损，并导致电子静电势的变化。交换势即表示这种“交换空穴”对单电子态的影响。

由 Hartree-Fock 近似算出的单电子态密度与实验并不符合，Hartree-Fock 波函数并不是多电子系统真实波函数的很好近似。但后来的研究证明，“交换空穴”事实上是存在的。为了更好的解决多电子问题，我们应该进一步考虑电子之间相互关联所引起的物理效应。仍考虑凝胶模型，选一个特定的电子，考虑它对其它电子的影响。如果略去量子效应，则在经典的静电势作用下，其它电子将远离这个电子，直到出现相等的正电荷（背景电荷）使这个特定电子在远处的电场被抵消。换句话说，电子运动的相互关联使这个特定电子的电场被屏蔽。在电子周围产生电荷密度的空穴。交换空穴只包含一半电子电荷，自旋反平行的那一半电子密度不受交换作用的影响，但受库仑作用的影响。这样，交换作用和库仑作用有相同的结果，即在试验电子周围产生电子密度的空穴。