

極 化 子 理 論*

黃 昆

(北京大學物理系)

引言

- 一、電子和晶格的哈密頓量
- 二、自陷態和別卡的強耦合理論
- 三、微擾論

四、一些變分計算的發展

- 五、反衝的耦合作用
- 六、統一各種耦合情況的嘗試
- 七、最低態和有效質量的計算結果

引 言

在 1933 年蘭道^[1]指出,電子在離子晶體中可以形成自陷狀態. 所謂自陷狀態可以這樣想像:設想電子在晶體中作類似於束縛態的局部運動,波函數為 $\varphi(x)$;對於運動遲緩的離子,迅速運動的電子猶如是一靜電荷分佈 $-e|\varphi(x)|^2$. 在這負電荷的作用下,晶體將產生極化,正離子被吸向 $|\varphi(x)|^2$ 中心,負離子被斥向外移,這樣便在 $|\varphi(x)|^2$ 的區域形成正的電勢 $V(x)$. 對於電子,這是一個負勢場 $-eV(x)$,有可能束縛電子,使電子作局部的量子化運動. 所以,自陷狀態便是這樣一個自洽的狀態,由電子雲 $-e|\varphi(x)|^2$ 所引起的極化靜電勢場 $-eV(x)$ 恰好能束縛電子作量子運動 $\varphi(x)$.

當時曾把自陷狀態看作類似晶體中雜質和缺陷所形成的束縛態,並且具體地和色心聯繫起來^[2]. 實際上,如果 $\varphi(x)$ 是以原點為中心的,那末,在任何其他點 ξ ,同樣可以形成自陷態 $\varphi(x - \xi)$,並且能量與 ξ 無關. 因此,電子與四週的極化在一起,應當可以在晶格中自由移動. 別卡(С. И. Пекар)把電子加上極化的整體稱為極化子. 他着重地指出極化子具有荷電的自由粒子的性質,而且,由於極化子是能量更低的穩定狀態,所以在離子晶體中荷帶電流的載流子不是一般想像的週期場中的電子(能帶電子),而是極化子^[3]. 自 1946 年開始,別卡對於自陷狀態進行了定量的計算,並且根據上述的觀點對於極化子的運動進行了系統的理論研究^[4].

自陷狀態的概念是有條件的. 為了形成自陷狀態,電子的運動必須比離子運動快得多,離子祇感受到電子在軌道運動中的平均作用,所以極化的結果形成環繞着電子雲中心的束縛勢場. 設想相反的情況,離子完全跟得上電子的軌道運動,那末,極化將時刻都以電子本身為中心,這樣當然就不能形成固定的束縛勢場了. 實際上這說明只有在電子和離子間的作用較強時,才能造成自陷. 因為,電子和離子間的作用愈弱,自陷狀態便愈淺,電子的軌道運動也就愈慢. 如果不斷減弱電子和離子間的作用,上述自陷狀態的先決條件最終必將遭到破壞.

但是,就是在電子和離子間的相互作用很弱、自陷態完全不能成立的條件下,仍舊存

* 1958 年 1 月 12 日下午在固體電子論報告會上報告.

在極化子的概念。一般地講,電子和離子間的相互作用的效果是把電子和離子的運動耦合起來。上面所描述的,以自陷態為基礎的極化子只是在強耦合作用下,耦合運動的特殊形式。在很弱的耦合作用下,可以把赤裸的電子看作 0-級近似,用微擾的方法計入耦合,結果仍舊得到伴隨着電子運動的極化。

自 1950 年弗約里希(H. Fröhlich)等的工作^[5]開始,弱耦合條件下極化子的研究也逐漸系統地展開。這一方面的工作特別促進了對於理論方法的研究;極化子問題便成為研究粒子和場作用的一個最單純的典型。

最近時期的一些工作把弱耦合和強耦合理論在一定程度上統一了起來。然而,在這些工作中是否已經適當地包含了對於中間區域的解答,目前還是很不明確的。

在這個報告中將扼要地介紹關於極化子波函數和能量的理論。這是到目前為止極化子研究中最為深入和有成就的部分。原來在會議上的報告主要着重在介紹目前理論中一些最主要的概念;本文則進一步對於具體進行這一方面工作所必需的基礎也作了適當的說明。

一、電子和晶格的哈密頓量

為了具體分析極化子問題,首先需要確定描述電子和晶格的哈密頓量;具體地講,這包含着電子在晶格週期場(離子在平衡點)中的哈密頓量,離子運動時的“彈性能”和動能,以及離子位移對於電子能量的修正。後者也就是把離子運動和電子運動耦合起來的相互作用能。

精確地寫出電子和晶格系統的哈密頓量是一個很複雜的問題。一般的極化子理論工作都是一方面把週期場中的電子看作具有一定有效質量 m^* 的自由粒子,另一方面則對於晶格根據以下的假設採取了宏觀的描述:

- (1) 所需要考慮的極化電場,在與晶格原胞大小可比擬的範圍內,可以看作是均勻的;
- (2) 只需要考慮由於離子位移所引起的宏觀庫倫電場對於電子的作用(即可以忽略由於離子的位移和離子本身的極化對於微觀週期場的修正);
- (3) 晶格是具有立方(或四面體)對稱的 A^+B^- 型晶體;
- (4) 離子的電子雲的極化可以認為是即時的,能夠無慣性地跟隨電場的變化。

在極化子問題中所需要考慮的離子運動,乃是可以引起極化的正負離子之間的相對位移。由於假設(1),就不必逐一地按原胞標明離子的位移,而可以把相對位移看作位坐標的一個連續函數。這種離子的極化運動在有任意宏觀電場(包含極化本身所引起的和外來的)的情況下,都可以用下列唯象方程概括^[6]:

$$\ddot{\mathbf{W}} = b_{11}\mathbf{W} + b_{12}\mathbf{E}, \quad (1.1)$$

同時,相應的極化強度也可以唯象地表示為

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{W} + b_{22}\mathbf{E} \quad (b_{12} = b_{21}). \quad (1.2)$$

上述方程並沒有包含任何額外的假設,只不過說明,離子相對位移的“恢復力”和極化強度都應該由位移本身和電場所完全決定(當然是在線性近似的限度內)。 $\mathbf{W}$ 基本上表示原胞內 A^+ 和 B^- 的相對位移(質心不動);但是為方程的對稱起見, $\mathbf{W}$ 具體選取為

$$\text{相對移位} \times \left(\frac{\text{相對運動的折合質量 } \bar{M}}{\text{原胞體積 } V_0} \right)^{1/2}. \quad (1.3)$$

(1.1) 和 (1.2) 的週期性解直接給出在週期性電場中的極化強度，結果和紅外色散公式比較，就可以把各係數用紅外吸收 [圓頻率 ω_0 ，靜電介質常數 ϵ_0 和高頻介電常數 ϵ_∞ = (折射係數)²] 表示出來：

$$b_{11} = -\omega_0^2, \quad b_{12} = b_{21} = \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} \omega_0, \quad b_{22} = \frac{(\epsilon_\infty - 1)}{4\pi}. \quad (1.4)$$

上列的方程一方面確定了離子極化運動本身所遵循的規律，其中包含着位移直接引起的彈性恢復作用，以及由於極化引起的宏觀電場反過來對離子的作用。另一方面，方程也描述了離子運動和外來的宏觀電場之間的作用。所以，根據上列方程可以導出關於離子運動的哈密頓量，以及離子和電子之間通過庫倫作用的耦合項。

像前面所指出的，爲了描述整個晶格中離子的極化運動，可以把 W 看作連續函數 $W(\mathbf{x})$ 。所以，從表面看來，所討論的是一個矢量場問題。但是，把 $W(\mathbf{x})$ 分成無旋和無散的兩部分：

$$W(\mathbf{x}) = W_l(\mathbf{x}) + W_t(\mathbf{x}) \quad (\nabla \times W_l = 0; \nabla \cdot W_t = 0) \quad (1.5)$$

以後，可以根據 (1.2) 和泊松方程很簡單地證明，對於 $W_l(\mathbf{x})$

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = -4\pi\mathbf{P}(\mathbf{x}) = -\left[4\pi\left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right)\right]^{1/2} \omega_l W_l(\mathbf{x}). \quad (1.6)$$

其中，我們以 (1.4) 消去了各 b 的係數，並且引入

$$\omega_l = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}\right)^{1/2} \omega_0, \quad (1.7)$$

無散部分的電場爲 0，對於電子沒有作用，因此，在極化子問題中不需要考慮。由於無旋部分 $W_l(\mathbf{x})$ 可以由一個標量勢表示：

$$W_l(\mathbf{x}) = \nabla \chi(\mathbf{x}), \quad (1.8)$$

所以極化子實質上祇涉及一個標量場 $\chi(\mathbf{x})$ 的問題。

首先考慮離子運動的哈密頓量。

由於 W 內已經包含了決定相對運動的質量 $\bar{M}$ 的平方根，所以每對離子的動能就等於

$$V_0 \times \frac{1}{2} |\mathbf{W}_l(\mathbf{x})|^2. \quad (1.9)$$

V_0 正是一對離子所佔的體積，所以 $\frac{1}{2} |\mathbf{W}_l(\mathbf{x})|^2$ 表示動能密度。整個晶格的動能可以表示爲積分：

$$\text{極化動能} = \frac{1}{2} \int |\mathbf{W}_l(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{-1} \omega_l^{-2} \int |\mathbf{P}(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}. \quad (1.10)$$

上式中，還根據 (1.6)，把動能也用極化強度表示出來。

對應於一定的極化 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 或 $\mathbf{W}_l(\mathbf{x})$ 的勢能，可以由建立起 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 或 $\mathbf{W}_l(\mathbf{x})$ 所需作的功得到。

(1.1) 實際上給出在一定電場和位移下，一對離子相對位移的恢復作用。由於 W 中所吸入的附加因子 (1.3)，爲得到相應的恢復力 f ，應以 $(V_0 \bar{M})^{1/2}$ 乘 (1.1) 式。因此， W 改變

$\delta \mathbf{W}$, 亦即相對位移改變 $(V_0/\bar{M})^{1/2}\delta \mathbf{W}$ 時, 對每對離子應作功

$$-f \cdot \left\{ \left(\frac{V_0}{\bar{M}} \right)^{1/2} \delta \mathbf{W} \right\} = - \{ (b_{11}\mathbf{W} + b_{12}\mathbf{E}) \cdot \delta \mathbf{W} \} V_0; \quad (1.11)$$

括號內的表達式顯然表示單位體積內作的功。設想緩慢地建立起 $\mathbf{W}_l(\mathbf{x})$ 如下:

$$\eta \mathbf{W}_l(\mathbf{x}) \quad \eta = 0 \rightarrow 1.$$

根據(1.11), 整個過程中所作的功可以表示為下列積分:

$$- \int d\mathbf{x} \left\{ \int_0^1 (b_{11}\eta \mathbf{W}_l(\mathbf{x}) + b_{12}\eta \mathbf{E}(\mathbf{x})) \cdot (\mathbf{W}_l(\mathbf{x}) d\eta) \right\},$$

其中 $\eta \mathbf{E}(\mathbf{x})$ 表示對應於 $\eta \mathbf{W}_l(\mathbf{x})$ 的電場[見(1.6)]。對 η 積分後, 用(1.6)消去 $\mathbf{E}(\mathbf{x})$, 就得到下列關於極化勢能的表達式:

$$\begin{aligned} \text{極化勢能} &= - \frac{1}{2} \int \mathbf{W}_l(\mathbf{x}) \cdot \{ b_{11}\mathbf{W}_l(\mathbf{x}) + b_{12}\mathbf{E}(\mathbf{x}) \} d\mathbf{x} = \\ &= \frac{1}{2} \omega_l^2 \int |\mathbf{W}_l(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{-1} \int |\mathbf{P}(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (1.12)$$

其中我們曾用(1.4)和(1.7)化簡, 還根據(1.6)把結果也以極化強度表示出來。

現在我們考慮把離子極化運動和電子耦合起來的相互作用能。這個耦合能可以寫為

$$-eV(\mathbf{x}),$$

$V(\mathbf{x})$ 表示極化電場(1.6)所決定的靜電勢。實際上, 電場(1.6)可以看作是極化電荷 $-\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x})$ 所產生的庫倫場, 所以耦合能可以按庫倫作用寫成:

$$\text{耦合能} = e \int \frac{\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x}_1)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}|} d\mathbf{x}_1, \quad (1.13)$$

其中 $\mathbf{x}$ 為電子坐標。利用格林定理, 上式也可以寫成¹⁾:

$$\text{耦合能} = - \int \left\{ \nabla_{\mathbf{x}_1} \left(\frac{e}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}|} \right) \right\} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1. \quad (1.14)$$

括號內顯然就是電子在 $\mathbf{x}_1$ 的庫倫場。

根據(1.10), (1.12)和(1.14)[或(1.13)], 以及電子的有效質量近似, 可以把系統的能量寫成:

$$\begin{aligned} &\frac{p^2}{2m^*} - \int \left\{ \nabla_{\mathbf{x}_1} \left(\frac{e}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}|} \right) \right\} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{-1} \frac{1}{\omega_l^2} \times \\ &\times \int \{ |\mathbf{P}(\mathbf{x})|^2 + \omega_l^2 |\mathbf{P}(\mathbf{x})|^2 \} d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

或者用 $\mathbf{W}_l(\mathbf{x})$ 表示:

$$\frac{p^2}{2m^*} + \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} e \omega_l \int \frac{\nabla \cdot \mathbf{W}_l(\mathbf{x}_1)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}|} d\mathbf{x}_1 + \frac{1}{2} \int \{ |\mathbf{W}_l|^2 + \omega_l^2 |\mathbf{W}_l|^2 \} d\mathbf{x}. \quad (1.16)$$

晶格部分的形式說明, 在沒有外作用時, 任何無旋極化都是以頻率 ω_l 作自由振動。為了研究晶格極化運動的方便, 一般常把 $\mathbf{W}_l(\mathbf{x})$ 分解為縱平面波²⁾, 用相應的簡正坐標來描述運動。首先把 $\mathbf{W}_l(\mathbf{x})$ 用複數坐標 Q_k 表示為

1) 這裏的結果, 對於有限的晶格, 都相當於不存在邊界或外電荷的影響。

2) 這顯然是可以的, 因為 $\mathbf{W}_l(\mathbf{x})$ 可以由一個標量勢導出, 如(1.8)。實際上(1.17)相當於標量勢的展開式:

$$\mathbf{x}(\mathbf{x}) = \frac{-i}{\sqrt{V}} \sum_k Q_k \left(\frac{1}{k} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}.$$

$$W_l(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} Q_{\mathbf{k}} \quad (Q_{-\mathbf{k}} = -Q_{\mathbf{k}}^*), \quad (1.17)$$

V 為晶格體積, $\mathbf{k}$ 則應按照一般晶格問題中的博恩-卡曼條件選取。用 $Q_{\mathbf{k}}$ 表示, (1.16) 成為

$$\frac{p^2}{2m^*} + \left[\frac{4\pi}{V} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} e\omega_l \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{i}{k} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} Q_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} \{ |\dot{Q}_{\mathbf{k}}|^2 + \omega_l^2 |Q_{\mathbf{k}}|^2 \}. \quad (1.18)$$

我們知道, 由複數 $Q_{\mathbf{k}}$ 可以有兩種方式引入實數振子坐標; 它們分別描述駐波和前進波。別卡的強耦合理論就是以前者為基礎的。駐波坐標基本上便是 $Q_{\mathbf{k}}$ 的實數和虛數部分:

$$Q_{\mathbf{k}} = -Q_{-\mathbf{k}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_{\mathbf{k}_1} + iq_{\mathbf{k}_2}). \quad (1.19)$$

(1.18) 中晶格極化部分如用 (1.19) 代入, 得到的便是以 $q_{\mathbf{k}_1}, q_{\mathbf{k}_2}$ 為坐標的諧振子哈密頓量之和, 寫成量子算符形式為

$$\sum_{\mathbf{k}i}^{(1/2)} \frac{1}{2} \left\{ -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q_{\mathbf{k}i}^2} + \omega_l^2 q_{\mathbf{k}i}^2 \right\}, \quad (i = 1, 2) \quad (1.20)$$

其中加式上角的 (1/2) 表示每對 $\mathbf{k}$ 和 $-\mathbf{k}$ 中只取其一。用駐波坐標的好處在於晶格的極化 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ [或 $W_l(\mathbf{x})$] 只是坐標 $q_{\mathbf{k}i}$ 的函數, 而不依賴於動量 $p_{\mathbf{k}i}$ 。

一般的討論則都是以前進波坐標 $q_{\mathbf{k}}$ 為基礎的。 $q_{\mathbf{k}}$ 和共軛動量 $p_{\mathbf{k}}$ 與複數坐標間的關係為:

$$\left. \begin{aligned} Q_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{2\omega_l} \{ (p_{-\mathbf{k}} + i\omega_l q_{-\mathbf{k}}) - (p_{\mathbf{k}} - i\omega_l q_{\mathbf{k}}) \}, \\ \dot{Q}_{\mathbf{k}} &= \frac{i}{2} \{ (p_{-\mathbf{k}} + i\omega_l q_{-\mathbf{k}}) + (p_{\mathbf{k}} - i\omega_l q_{\mathbf{k}}) \}. \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

後面的量子力學運算主要是利用產生和湮滅算符:

$$\left. \begin{aligned} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} &= -i \left(\frac{1}{2\hbar\omega_l} \right)^{1/2} (p_{\mathbf{k}} + i\omega_l q_{\mathbf{k}}), \\ b_{\mathbf{k}}^{-} &= (b_{\mathbf{k}}^{\dagger})^* = i \left(\frac{1}{2\hbar\omega_l} \right)^{1/2} (p_{\mathbf{k}} - i\omega_l q_{\mathbf{k}}). \end{aligned} \right\} \quad (1.22)$$

它們之間存在對易關係

$$[b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] = [b_{\mathbf{k}}^{-} b_{\mathbf{k}'}^{-}] = 0; \quad [b_{\mathbf{k}}^{-} b_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (1.23)$$

根據 (1.21) — (1.23), (1.18) 可以寫成下列的哈密頓量:

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \left[\frac{4\pi}{V} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} e \left(\frac{\hbar\omega_l}{2} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} (b_{\mathbf{k}}^{-} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + b_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}) + \\ & + \hbar\omega_l \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}^{-} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_l. \end{aligned} \quad (1.24)$$

最後一項所表示的 0-點振動能是一個常數, 為簡便計以下將不寫出。

為了計算方便, 常常把哈密頓量寫成無量綱的形式。如果以 $\hbar\omega_l$ 為能量的單位, 並且選某長度 l 為長度的單位, 則 (1.24) 可以改寫為

$$\begin{aligned} H = & -\left(\frac{\hbar}{2m^*\omega_l l^2} \right) \nabla^2 - \left[\frac{4\pi}{V} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{2\hbar\omega_l} \left(\frac{e^2}{l} \right) \right]^{1/2} + \\ & + \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} (b_{\mathbf{k}}^{-} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + b_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}) + \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}^{-}. \end{aligned}$$

選取 l 使 ∇^2 前的係數為 1, 即

$$l = \left(\frac{\hbar}{2m^*\omega_l} \right)^{1/2}, \quad (1.25)$$

則可以把哈密頓量寫為

$$H = -\nabla^2 - \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} (b_{\mathbf{k}}^- e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + b_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}) + \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}^-, \quad (1.26)$$

其中引入的無量綱的參數:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left(\frac{e^2}{\hbar \omega_l} \right) \quad (1.27)$$

常看作標誌耦合強度的耦合常數。我們注意,這裏的特徵長度 l 等於能量為 $\hbar\omega_l$ 的電子的德布羅意波長被 2π 除。相應地,我們也將以同樣電子的動量為動量的單位:

$$(2m^*\hbar\omega_l)^{1/2} = \frac{\hbar}{l}, \quad (1.28)$$

這樣,過渡到無量綱的形式:

$$\begin{aligned} \text{電子動量:} & \quad -i\hbar\nabla \quad \rightarrow \quad -i\nabla \\ \text{聲子的總動量:} & \quad \sum_{\mathbf{k}} (\hbar\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}^- \quad \rightarrow \quad \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}^-. \end{aligned} \quad (1.29)$$

二、自陷態和別卡的強耦合理論

別卡利用變分方法對自陷態進行了具體的計算。

根據(1.15),對任意的電子波函數 $\varphi(\mathbf{x})$ 和靜態極化 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$,系統的能量可以寫成

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int \varphi^* \nabla^2 \varphi d\mathbf{x} - e \int E(\mathbf{x}_1, \varphi) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{-1} \int |\mathbf{P}(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

其中

$$eE(\mathbf{x}_1, \varphi) = \int \nabla_{\mathbf{x}_1} \left(\frac{e}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}|} \right) |\varphi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}, \quad (2.2)$$

也就是電子雲 $-e|\varphi|^2$ 在 $\mathbf{x}_1$ 所產生的真空場強。

先對 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 變分求極值:

$$\int \left\{ -e\mathbf{E}(\mathbf{x}_1, \varphi) + \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{-1} \mathbf{P}(\mathbf{x}_1) \right\} \cdot \delta\mathbf{P}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = 0,$$

得到

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{x}_1) = \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right] e\mathbf{E}(\mathbf{x}_1, \varphi). \quad (2.3)$$

(2.3)也就是由靜電荷分佈 $-e|\varphi|^2$ 所引起的極化¹⁾。(2.3)代回(2.1),極化能恰好消去耦合項的一半,能量成為下列 φ 的泛函數:

1) 應當注意,這裏只包含離子位移所決定的極化(其中自然也包含了由離子位移所引起的電子雲極化),此外還有一個無慣性的,時刻都以電子為中心的電子雲極化。後面這部分極化是固定不變的,與電子運動情況無關,所以在我們的討論中,不特別提到。

$$J[\varphi] = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int \varphi^* \nabla^2 \varphi d\mathbf{x} - \frac{e^2}{2} \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right] \int |E(\mathbf{x}_1, \varphi)|^2 d\mathbf{x}_1. \quad (2.4)$$

按自陷態的概念，應當求出在固定的極化場中電子的波函數，這相當於在固定不變的極化 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 之下求能量對 φ 的變分極值。如果我們改而對 $J[\varphi]$ 求極值，區別只在於在變分中 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 是隨 φ 按(2.3)式改變的。但是由於(2.3)滿足極值條件，這附加的 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 的變化並不影響能量(2.1)。因此，問題也可以歸結為對 $J[\varphi]$ 求極值。

自陷態的能量如何依賴於耦合強度，可以由 $J[\varphi]$ 和電子雲的尺度之間的關係很簡單地求出。(2.4)中第二項的形式表明，它的數值和電子雲 $-e|\varphi|^2$ 的靜電庫倫能是成比例的¹⁾，因此和電子雲的尺度是成反比的。而電子動能，如我們所熟知，是和電子雲的尺度的平方成反比的。這說明，如果對 φ 引入尺度因子 r_0 ：

$$\varphi \rightarrow r_0^{-3/2} \varphi(r/r_0), \quad (2.5)$$

則 J 的兩項將分別與 r_0^2 和 r_0 成反比：

$$J[r_0^{-3/2} \varphi(r/r_0)] = -\left(\frac{\hbar^2}{2m^* r_0^2} \right) \int \varphi^* \nabla^2 \varphi d\mathbf{x} - \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{r_0} \right) \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right] \int |E(\mathbf{x}_1, \varphi)|^2 d\mathbf{x}_1. \quad (2.6)$$

對 r_0 變化的極值很容易求出為

$$J[r_m^{-3/2} \varphi(r/r_m)] = \frac{e^4}{16} \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^2 \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right) \left\{ \frac{[\int |E(\mathbf{x}_1, \varphi)|^2 d\mathbf{x}_1]^2}{\int \varphi^* \nabla^2 \varphi d\mathbf{x}_1} \right\}. \quad (2.7)$$

現在僅僅是括號內的部分與 φ 的形成有關。這是一個完全不包含任何描述系統的物理參數的純數。能量和耦合情況的關係完全表現在前面的因子中。用 $\hbar\omega_l$ 除(2.7)，亦即用聲子能量度量能量，我們立刻看到自陷態的能量與耦合常數 α 的平方成正比：

$$\frac{J[r_m^{-3/2} \varphi(r/r_m)]}{\hbar\omega_l} = \frac{1}{64\pi^2} \left\{ \frac{[\int |E(\mathbf{x}_1, \varphi)|^2 d\mathbf{x}_1]^2}{\int \varphi^* \nabla^2 \varphi d\mathbf{x}} \right\} \alpha^2. \quad (2.8)$$

為了得到自陷態的能量的具體數值必須求括號內表達式對 φ 的變分極值。別卡採用下列形式的變分函數：

$$\varphi_0(\mathbf{x}) = A(1 + \alpha r + \beta r^2)e^{-\alpha r}, \quad (2.9)$$

得到自陷態能量的近似值：

$$J_m = -0.109 \alpha^2 (\hbar\omega_l). \quad (2.10)$$

在離子運動用經典方法描述的限度內，自陷態嚴格地對應於系統的最低態。這是因為自陷態的推導祇作了靜態極化的假設，而這在經典的能量最低的狀態中是必然的。但是，根據經典理論處理離子運動祇有當聲子能量 $\hbar\omega_l \rightarrow 0$ 時才是精確的，這種情況正相當於耦合常數 $\alpha \rightarrow \infty$ 的極端。所以，要比自陷態更進一步，就必須根據量子力學考慮離子的運動。別卡由自陷態出發，根據離子運動比電子運動慢得多的假設，發展了以絕熱近似為基礎的量子理論。

我們知道，在絕熱近似中，原子的位形完全決定了電子態；在我們的問題中，這相當於在不變的(但是任意的) $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 下，確定使(2.1)式為極值的 φ 。如果 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 恰好相當於一個自陷的位形 $\mathbf{P}_0(\mathbf{x} - \xi)$ ，那末電子態當然也就是相應自陷態的 $\varphi_0(\mathbf{x} - \xi)$ 。別卡的絕熱近似理論的出發點是假設所需要考慮的 $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ 總是十分靠近某一個自陷的情形；具體地講，

1) 實際上按電場能量的結果，顯然可以把這一項根據電子雲的車輪作用更直接地用波函數表示：

$$\frac{1}{8\pi} \int |E(\mathbf{x}_1, \varphi)|^2 d\mathbf{x}_1 = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \frac{|\varphi(\mathbf{x}_1)|^2 |\varphi(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}.$$

就是說,總可以選擇 ξ ,使

$$P(x) = P_0(x - \xi) + P'(x) \quad (2.11)$$

中的 $P'(x)$ 很小,在0-級近似中可以忽略,相應的0-級電子波函數當然也就成為 $\varphi_0(x - \xi)$ 。只要我們把經典運動看作絕熱近似的極限(原子運動無限緩慢),並且考慮到,在經典情形,顯然只要能量足夠低,系統的狀態便可以無限地接近一個自陷態,那末,作為這樣一種極端情形的理論,別卡的假設就是完全可以理解的了。

由上述出發點作具體分析必須採用簡正坐標來描述原子的位形和運動。系統的哈密頓量可以用(1.18)的形式

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + \left[\frac{4\pi}{V} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} e\omega_l \sum_k \left(\frac{i}{k} \right) e^{ik \cdot x} Q_k + \sum_k \frac{1}{2} \{ |\dot{Q}_k|^2 + \omega_l^2 |Q_k|^2 \}. \quad (2.12)$$

按照絕熱近似,應當用前兩項作為決定電子波函數 φ 的哈密頓量。再後(2.12)在 φ^* 和 φ 之間積分就得到決定原子運動的哈密頓量。別卡通過下列步驟近似地解決了這個問題。

首先,如果令 $Q_k^0(\xi)$ 表示與自陷位形 $P_0(x - \xi)$ 對應的簡正坐標,則可以選 ξ ,使

$$Q_k = Q_k^0(\xi) + Q'_k \quad (2.13)$$

中的 Q'_k 看作很小[與(2.11)的意義等同]。把(2.12)耦合項中的 Q_k 以 $Q_k^0(\xi)$ 代替,求出的電子波函數顯然為 $\varphi_0(x - \xi)$,可以當作0-級近似。(2.12)在0-級波函數間積分,按微擾論的觀點(耦合項中 Q'_k 為微擾),可以得到一級近似的結果。別卡也就是以這樣的結果作為決定原子運動的近似哈密頓量 $\bar{H}$;具體寫出來

$$\begin{aligned} \bar{H} = \int \varphi_0^*(x - \xi) H \varphi_0(x - \xi) dx = & -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int \varphi_0^* \nabla^2 \varphi_0 dx + \\ & + \left[\frac{4\pi}{V} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} e\omega_l \sum_k \frac{i\rho_k^0 e^{ik \cdot \xi}}{k} Q_k + \sum_k \frac{1}{2} \{ |\dot{Q}_k|^2 + \omega_l^2 |Q_k|^2 \}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

其中 ρ_k^0 表示 $|\varphi_0(x)|^2$ 的福里哀係數:

$$\rho_k^0 = \int |\varphi_0(x)|^2 e^{-ik \cdot x} dx. \quad (2.15)$$

其次,我們注意,(2.12)如果略去含 $\dot{Q}_k$ 的項便和討論自陷態所用的能量式(2.1)完全相同。而所謂自陷位形 $P_0(x - \xi)$ 就是能量式(2.1)在 $\varphi_0^*(x - \xi)$ 和 $\varphi_0(x - \xi)$ 間積分以後通過求極值而確定的。因此,與 $P_0(x - \xi)$ 相對應的簡正坐標 $Q_k^0(\xi)$ 可以由(2.14)的極值條件(不考慮其中含 $\dot{Q}_k$ 的項)得到。具體寫出來,極值條件為

$$\left[\frac{4\pi}{V} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} e\omega_l \sum_k \left(\frac{i\rho_{-k}^0}{k} \right) e^{ik \cdot \xi} \delta Q_k - \omega_l^2 \sum_k Q_{-k} \delta Q_k = 0.$$

其中,我們曾利用 $Q_{-k} = -Q'_k$ 化簡第二項。這樣我們就得到 $Q_k^0(\xi)$ 的具體表達式

$$Q_k^0(\xi) = - \left[\frac{4\pi}{V} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} \frac{e}{\omega_l} \left(\frac{i\rho_k^0}{k} \right) e^{-ik \cdot \xi}. \quad (2.16)$$

假使(2.14)中 Q_k 都以這極值位形代替,則除去含 $\dot{Q}_k$ 的項,其餘部分顯然就是前面所考慮的自陷態能量 J_m 。現在把 Q_k 寫成(2.13)的形式,則還有 Q'_k 的綫性項和二次項;但由於 $Q_k^0(\xi)$ 對應於極值,綫性項等於0,實際上多增的只有由於 $|Q_k|^2$ 所引起的二次項。因此,決定原子運動的哈密頓量(2.14)可以寫成

$$\bar{H} = J_m + \sum_k \frac{1}{2} \{ |\dot{Q}_k|^2 + \omega_l^2 |Q'_k|^2 \}, \quad (2.17)$$

利用(2.10)寫出 J_m 的具體值,並且把原子運動的部分作為量子算符,用駐波坐標寫出

$$\bar{H} = -0.109 \alpha^2 \hbar \omega_l + \sum_{ki}^{(1/2)} \frac{1}{2} \left\{ -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial q_{ki}} \right)^2 + \omega_l^2 (q_{ki} - q_{ki}^0(\xi))^2 \right\}, \quad (2.18)$$

其中 $q_{ki}^0(\xi)$ 是和 $Q_k^0(\xi)$ 相對應的坐標值;或者說 $q_{ki}^0(\xi)$ 表示,在 ξ 的自陷態中振子的平衡點。

(2.18) 具有很複雜的性質,因為 ξ 本身便是原子位形的函數。 ξ 實際上是描述在一定的原子位形下電子狀態的參數(即電子雲的中心位置如何)。前面已指出,電子態應當由(2.12)的前兩項來決定。現在我們實際上假設電子波函數必須具有自陷狀態的形式 φ_0 , 唯一未確定的參數 ξ 顯然應當根據變分原理由(2.14)前兩項的極值條件確定。這樣我們得到:

$$\sum_k \left(\frac{k}{l} \right) \rho_{-k}^0 e^{ik \cdot \xi} Q_k = 0. \quad (2.19)$$

(2.19) 決定 ξ 為所有簡正坐標的函數,所以(2.18)和(2.19)在一起在理論上完全確定了晶格離子的絕熱運動方程。但是這樣還完全看不出極化子的運動。別卡進一步引入了新的坐標來描述離子運動。如果,振子的總數為 N ,顯然我們也可以選取 ξ 以及任意另外 $(N-3)$ 個 q_{ki} 的獨立函數來描述離子運動。根據這個概念,別卡在 ξ 之外選擇了任意三個 k 值,把原來的 6 個坐標 q_{ki} 綜合為三個坐標:

$$q'_{kl} = (q_{kl1}^2 + q_{kl2}^2)^{1/2} \quad (l = 1, 2, 3).$$

對其他 k 值則簡單地取以極化位形為原點的簡正坐標:

$$q'_{k'i} = q_{k'i} - q_{k'i}^0(\xi) \quad (k' \text{ 為 } k_l \text{ 以外各 } k \text{ 值}).$$

經過相當繁複的運算,別卡證明,(2.18)用新坐標表示,在 0-級近似具有下列形式:

$$\begin{aligned} \bar{H} = & -0.109 \hbar \omega_l - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\xi}^2 + \sum_{k'i}^{(1/2)} \frac{1}{2} \left\{ -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial q'_{k'i}} \right)^2 + \right. \\ & \left. + \omega_l^2 (q'_{k'i})^2 \right\} + \sum_l \frac{1}{2} \left\{ -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial q'_{kl}} \right)^2 + \omega_l^2 (q'_{kl})^2 \right\}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

其中 M 為下列常數:

$$M = \frac{e^2}{4\pi\omega_l^2} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \int \left(\frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{x}, \varphi_0)}{\partial \mathbf{x}} \right)^2 d\mathbf{x}. \quad (2.21)$$

$\bar{H}$ 的形式說明,極化子(中心的坐標為 ξ)的運動正如同一個具有質量 M 的自由粒子。此外, $\bar{H}$ 還描述着 $(N-3)$ 個頻率為 ω_l 的諧振子。按(2.20)系統的最低態相當於極化子動能為 0, 各振子都在最低態,只有零點能 $\frac{1}{2} \hbar \omega_l$ 。和不形成極化子的情況比較,除去自陷態能量之外,還由於振子數減少三個,零點能共降低 $\frac{3}{2} \hbar \omega_l$ 。因此,系統最低態的能量(和前面一樣,以能帶電子為標準)為

$$- \left(0.109 \alpha^2 + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega_l. \quad (2.22)$$

在上述理論中,假設了“硬”的電子雲 $|\varphi_0|^2$, 沒有考慮到,電子雲隨着離子振動所可能有的絕熱變化。或者說,所計入的絕熱變化僅限於電子雲整體的移動(ξ 的改變)。博戈留波夫^[7](Н. Н. Боголюбов)和恰布里科夫^[8,9](С. В. Тябликов)則發展了嚴格的絕

熱理論。如果把能量看作對 α 的降冪級數, 則他們的結果首項是和(2.22)相同的, 都對應於自陷態的能量。但是 α^0 項則除去別卡理論中的 $3/2$, 還有一附加項, 顯然是由於電子雲變化所引起的修正。

關於這個問題奧爾考克^[9](G. R. Allcock)最近進行了一些形象比較鮮明, 但是不嚴格的分析。他認為能量展開式中的 α^0 次項可以看作是對於自陷態的兩項修正所構成的。一方面, 針對基本上固定的自陷態, 如果計入離子的 0-點振動所引起電子雲的絕熱變化, 那末對於平均振動能就得到一定的修正。假使, 這裏電子雲的絕熱變化也只限於整體的移動, 得到的修正為 $-\frac{3}{4}\hbar\omega_l$ 。另一方面, 自陷態有如是一個自由粒子(極化子), 被局限起來, 相當於把若干不同動量的狀態組合成為波包, 因此和實際的最低態(動量 = 0 的極化子)比較, 有一個多餘的能量, 這一項按他計算等於 $\frac{3}{4}\hbar\omega$ 。這樣兩項合起來正好說明別卡理論中的 $\frac{3}{2}\hbar\omega_l$ 。另外, 他在零點振動能修正中, 又近似地計入電子雲一般的絕熱變化, 就得到 $(-3\ln 2)\hbar\omega_l$, 代替了 $-\frac{3}{4}\hbar\omega_l$ 。但是他的結果的可靠性還有待於澄清。嚴格地講, 零點振動引起的電子雲變化, 本身就會導致自陷態的傳播。把這絕熱變化分割為兩部分, 究竟在怎樣的近似限度內是可以的, 並不明確。同時, 他的結果和恰布里科夫的結果之間還存在着一定分歧。

(2.21)所給出的有效質量有一個很簡單的解釋。

在別卡的理論中, 晶格的極化實際上被分解為一系列平面波, 以及一個特定的位形 $P_0(\mathbf{x} - \xi)$ (可以說是一個脈衝)。所謂極化子運動也就是這一位形的移動。由這一認識出發, 可以得到對有效質量 M 的一個簡單的經典解釋。在上面所考慮的近似中, 在極化子運動時, 電子雲 $|\varphi_0|^2$ 和極化 P_0 本身都不變形, 而且相對位置也不變, 所以和靜止的情況比較, 能量上的差別顯然就是由於極化位形 P_0 的通過意味着強迫離子必須按一定方式運動, 而有一定的動能。這個動能很容易計算。設想極化子沿 x 方向以速度 v 運動, 那末晶格中的極化函數可以寫成

$$P(\mathbf{x}) = P_0(x - vt, y, z),$$

從而得到

$$\dot{P}(\mathbf{x}) = -v \frac{\partial P_0(x - vt, y, z)}{\partial x}.$$

代入動能的一般公式(1.10)中, 並且選 $x - vt, y, z$ 為積分變數, 就得到

$$\text{動能} = \frac{v^2}{2} \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{-1} \omega_l^{-2} \int \left(\frac{\partial P_0(\mathbf{x})}{\partial x} \right)^2 d\mathbf{x}.$$

根據(2.3)用電子雲的真空場 $\mathbf{E}(\mathbf{x}\varphi)$ 表示 $P_0(\mathbf{x})$, 就得到

$$\text{動能} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{e^2}{4\pi\omega_l^2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \int \left(\frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{x}\varphi_0)}{\partial x} \right)^2 d\mathbf{x} \right\} v^2. \quad (2.23)$$

括號內的表達式在這經典考慮中顯然可以看作有效質量, 和上面絕熱理論的結果(2.21)完全一致。

恰布里科夫^[8]用近似的變分函數(2.9), 根據(2.21)計算出的有效質量為

$$\frac{M}{m^*} = 0.0208 \alpha^4. \quad (2.24)$$

如果把 (M/m^*) 看作對 α 的降冪級數, 則(2.21)是和嚴格的絕熱理論中的首項 (α^4) 一致的。至於(2.24)中的數值係數, 當然還和所選取的近似變分函數 φ_0 的形式有關。

三、微 擾 論

把哈密頓量[見(1.26)]

$$H = -\nabla^2 - \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} (b_{\mathbf{k}}^- e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + b_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}) + \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}^-, \quad (3.1)$$

中耦合項看作微擾, 可以很簡單地得到適用於弱耦合極端的結果。作為微擾計算出發點的 0-級波函數可以寫成下列無量綱形式:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x} \Phi_0}. \quad (3.2)$$

晶格波函數 Φ_0 表示沒有聲子的基態; $\mathbf{K}$ 是電子的動量[動量 $\mathbf{p} = (\hbar \mathbf{K})/l$]。 Ψ_0 的本徵值為

$$E_0 = K^2 \quad [\sim (\hbar \omega_l) K^2 = p^2/(2m^*)]. \quad (3.3)$$

一級波函數應當包含耦合項作用於 Φ_0 所引起的下列各函數:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{k} \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} (b_{\mathbf{k}}^+ \Phi_0) \right\}, \quad (3.4)$$

$(b_{\mathbf{k}}^+ \Phi_0)$ 描述晶格中只存在一個 $\mathbf{k}$ 聲子。這裏電子動量的改變 ($\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K} - \mathbf{k}$) 正好補償聲子的動量。這說明微擾函數所描述的極化子的動量(電子 + 聲子)就等於 0-級函數中電子的動量 $\mathbf{K}_0$ 。 $\Psi_{\mathbf{k}}$ 的能量(0-級)顯然等於

$$E_{\mathbf{k}} = (\mathbf{K} - \mathbf{k})^2 + 1. \quad (3.5)$$

由於(3.4)括號內的表達式正是一個 0-級波函數, 所以括號前的因子就是相應的微擾矩陣元。這樣, 由(3.4)和(3.5)可以寫出二級微擾的能量(一級微擾顯然為 0):

$$-\frac{4\pi\alpha}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{1}{(\mathbf{K} - \mathbf{k})^2 + 1 - K^2} \right\} \frac{1}{k^2}.$$

按玻恩-卡曼所容許的 $\mathbf{k}$ 值, 把加式寫為積分 $\left(\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \right)$; 然後對角度積分後, 再展開為 K 的級數, 就得到:

$$\begin{aligned} & -\left(\frac{\alpha}{\pi}\right) \int_0^\infty \frac{dk}{2Kk} \ln \left(\frac{1 + k^2 + 2Kk}{1 + k^2 - 2Kk} \right) = \\ & = -\frac{\alpha}{\pi} \left\{ 2 \int_0^\infty \frac{dk}{1 + k^2} + \frac{8K^2}{3} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{(1 + k^2)^3} + \dots \right\} = -\alpha \left(1 + \frac{K^2}{6} \right) + \dots. \end{aligned} \quad (3.6)$$

把(3.6)與 0-級能量合起來, 並用平常單位表示, 就得到下列微擾後的能量表達式:

$$-\alpha(\hbar \omega_l) + \left(1 - \frac{\alpha}{6}\right) \frac{p^2}{2m^*} + \dots. \quad (3.7)$$

(3.7) 首項表示最低態的能量(極化子速度 $\rightarrow 0$)。由 p^2 項可以和一般有效質量理論一樣¹⁾ 得到極化子的有效質量 M :

1) 參見文獻[5].

$$\frac{M}{m^*} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\alpha}{6}\right)} \approx 1 + \frac{\alpha}{6}. \quad (3.8)$$

根據(3.4), (3.5)和(3.3)可以直接寫出微擾波函數:

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_0 + \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{1}{E_{\mathbf{k}} - E_0} \right) \Psi_{\mathbf{k}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} \left\{ \Phi_0 - \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k(k^2 + 1 - 2\mathbf{K} \cdot \mathbf{k})} (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger}) \Phi_0 \right\}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

我們注意, 波函數中最多只有一個虛聲子。各個不同的單聲子態 $b_{\mathbf{k}}^{\dagger} \Phi_0$ 的出現, 實際上描述着聲子的狀態。除去規一化因子外, 各聲子態的係數基本上描述着聲子在 $\mathbf{k}$ 表象中的波函數。

波函數(3.9)還可以由另一角度加以討論。

設想在引入振子坐標(1.17)時, 我們選取了另一 ξ 當作坐標系 $\mathbf{x}' (\mathbf{x}' = \mathbf{x} - \xi)$ 的原點, 那末引入的振子坐標 $Q'_{\mathbf{k}}$ 將與 $Q_{\mathbf{k}}$ 間有下列的關係:

$$W_l(\mathbf{x}') = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}'} Q'_{\mathbf{k}} = W(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} Q_{\mathbf{k}}$$

或

$$Q'_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \xi} Q_{\mathbf{k}}. \quad (3.10)$$

根據(1.22)和(1.21), 相應地

$$b_{\mathbf{k}}'^- = e^{i\mathbf{k} \cdot \xi} b_{\mathbf{k}}^-; \quad b_{\mathbf{k}}'^+ = e^{-i\mathbf{k} \cdot \xi} b_{\mathbf{k}}^+. \quad (3.11)$$

這說明 $e^{i\mathbf{k} \cdot \xi} b_{\mathbf{k}}^-$ 和 $e^{-i\mathbf{k} \cdot \xi} b_{\mathbf{k}}^+$ 對於以 ξ 為原點的坐標系來講, 具有和 $b_{\mathbf{k}}^-, b_{\mathbf{k}}^+$ 在原坐標系中一樣的意義。這樣, 我們就看到, 出現在波函數(3.9)中的正是以電子坐標為原點的產生算符。所以, 聲子場的情況相對於電子講是不變的, 或者說, 聲子場伴隨着電子的運動。具體計算證明^[5], 波函數描述環繞電子有一定的平均極化, 極化電荷基本上集中在半徑為 1 [按平常單位即 $l = (\hbar/(2m^*\omega))^{1/2}$] 的區域之內。

四、一些變分計算的發展

弗約里希等^[5]為了改進微擾論的方法, 曾把微擾函數(3.9)中各項係數看作可變參數, 根據變分原理分析極化子問題。然而, 這樣的變分函數仍舊最多只容許一個聲子, 因此並不適合較強耦合的情形。為此, 古拉列^[10](M. Gurari)和李政道等^[11]進一步發展了包含多數虛聲子的變分計算。

如果變分計算的目的祇在於求出最低態, 變分函數的選擇可以不考慮任何約束。但是為了計算運動的極化子, 變分計算需要在給定的動量的條件下進行。這個條件可以這樣表示¹⁾: 如果動量為 $\mathbf{K}$, 那末如果把波函數中電子的坐標以及聲子場均向前移動 ξ , 波函數只改變一個位相因子 $e^{i\mathbf{K} \cdot \xi}$ 。

為了便於引入上述的條件, 可以採用么正變換的方法。令

$$H' = S^{-1}HS, \quad \Psi' = S^{-1}\Psi, \quad (4.1)$$

1) 這是由於動量和位移算符間的關係: 用沒有量綱形式表示, 如果 $\mathbf{M}$ 為動量算符, 表示位移 ξ 的算符為 $T_{\xi} = e^{i\xi \cdot \mathbf{M}}$ 。

可以證明: 所謂聲子動量正是這樣和聲子場(不是晶格本身)的位移聯系的。

其中

$$S = \exp \left\{ -i \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{x} \right\}. \quad (4.2)$$

可以根據對易關係(1.23)證明

$$S^{-1} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} S = b_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}; \quad S^{-1} b_{\mathbf{k}} S = b_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}. \quad (4.3)$$

$$S^{-1} (-i\nabla) S = -i\nabla - \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}. \quad (4.4)$$

因此,經過么正變換,哈密頓量(3.1)成為

$$H' = S^{-1} H S = \left\{ -i\nabla - \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} \right\}^2 - \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} (b_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^{\dagger}) + \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}. \quad (4.5)$$

我們看到,么正變換的效果是把 $b_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$ 以 $b_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ 所代替, $b_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$ 以 $b_{\mathbf{k}}$ 所代替。如前節指出, $b_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$, $b_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$ 表示以 $\mathbf{x}$ 為原點的產生和湮滅算符。因此上面的么正變換可以看作是改用另一表象,其中振子坐標是以電子為原點而定義的。此外我們還看到,在(4.5)中電子的動能等於 $-i\nabla$ 減去聲子的動量:

$$\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}.$$

這顯然說明,在這個表象中 $(-i\nabla)$ 不再表示電子的動量;而是表示系統的總動量。由於這個緣故,動量為 $\mathbf{K}$ 的極化子波函數顯然可以寫成

$$\Psi'_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} \Phi; \quad (4.6)$$

Φ 只與振子坐標有關。

按照一般變分原理並引用(4.1), (4.6)和(4.5),就得到關於 Φ 的變分原理:

$$0 = \delta(\Psi'^* H \Psi) = \delta(\Psi'^* H' \Psi') = \delta(\Phi^* H(\mathbf{K}) \Phi), \quad (4.7)$$

其中

$$H(\mathbf{K}) = \left\{ \mathbf{K} - \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} \right\}^2 - \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} (b_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^{\dagger}) + \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}. \quad (4.8)$$

這樣,我們便解決了限定動量的問題,並且同時消去了電子的坐標,只剩下振子函數 Φ 。 $H(\mathbf{K})$ 就是決定 Φ 的哈密頓量。

李政道,勒歐(F. E. Low)和潘恩(D. Pines)採用了下列形式的變分函數(古拉利作了實質上相同的計算):

$$\Phi = U \Phi_0. \quad (4.9)$$

Φ_0 仍舊表示沒有聲子的基態; U 為下列么正算符:

$$U = \exp \left\{ \sum_{\mathbf{k}} (f(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}}^{\dagger} - f^*(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}}) \right\}. \quad (4.10)$$

$f(\mathbf{k})$ 是計算中的可變函數。我們在下面還要指出,么正變換 U 實際上相當於改變振子的平衡點;它具有下列性質:

$$U^{-1} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} U = b_{\mathbf{k}}^{\dagger} + f^*(\mathbf{k}), \quad U^{-1} b_{\mathbf{k}} U = b_{\mathbf{k}} + f(\mathbf{k}). \quad (4.11)$$

現在變分計算歸結為

$$\delta(\Phi_0^* \{U^{-1} H(\mathbf{K}) U\} \Phi_0) = 0.$$

應用(4.11)進行具體變分計算的細節沒有必要在這裏介紹。計算結果得到的能量為:

$$-\alpha + \frac{K^2}{\left(1 + \frac{\alpha}{6}\right)} + OK^4 + \dots, \quad (4.12)$$

或者用一般單位表示

$$-\alpha(\hbar\omega_l) + \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*\left(1 + \frac{\alpha}{6}\right)} + OK^4. \quad (4.13)$$

我們看到,這裏所得到的最低態的能量和有效質量和微擾計算的結果是相同的。

變分計算的關鍵當然就在於變分函數的選擇。現在我們看一下變分函數(4.9)的涵義。可以證明 U 作用於 Φ_0 也可以寫成下列形式:

$$U\Phi_0 = \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}|f(\mathbf{k})|^2\right\}\left\{\exp\left(\sum_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k})b_{\mathbf{k}}^+\right)\right\}\Phi_0. \quad (4.14)$$

把指數展開:

$$U\Phi_0 = \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}|f(\mathbf{k})|^2\right\}\left\{1 + \left[\sum_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k})b_{\mathbf{k}}^+\right] + \frac{1}{2}\left[\sum_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k})b_{\mathbf{k}}^+\right]\left[\sum_{\mathbf{k}'}f(\mathbf{k}')b_{\mathbf{k}'}^+\right]\dots\right\}\Phi_0. \quad (4.15)$$

綫性項和在微擾論的情形一樣表示一個虛聲子的狀態;係數 $f(\mathbf{k})$ 描述聲子的性質。二次項則表示有兩個聲子的狀態;聲子仍舊由 $f(\mathbf{k})$ 所描述……。所以這裏的波函數包含了多聲子的情形,但是所有聲子都是相同的。實際上,上述變分函數的提出就是根據了這樣的設想:假使可以忽略發射虛聲子對於電子產生的反衝(見下節),那末,不同聲子的發射之間就不存在任何聯繫,每個聲子發射的條件都是相同的。

李政道和潘恩^[12]爲了計入反衝的影響,他們改進了所用的變分函數。我們用 $\mathbf{K} = 0$ (即最低態的計算)的情形簡略地說明他們所用的波函數的特徵。

很明顯,在 $\mathbf{K} = 0$ 的情形,問題是各向同性的,在前面用的變分函數中, $f(\mathbf{k})$ 必然祇與 k 有關。實際上,變分計算得到的結果是

$$f(k) = \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \frac{1}{k(1+k^2)}. \quad (4.16)$$

因此,虛聲子對應於球形對稱的波,用習用的標誌,便是 S -波。李政道和潘恩主要是在由

$$F = \sum_{\mathbf{k}} f(k)b_{\mathbf{k}}^+ \quad (4.17)$$

所定義的 S 聲子之外,引入了由

$$G_x = \sum_{\mathbf{k}} g(k)k_x b_{\mathbf{k}}^+, \quad G_y = \sum_{\mathbf{k}} g(k)k_y b_{\mathbf{k}}^+, \quad G_z = \sum_{\mathbf{k}} g(k)k_z b_{\mathbf{k}}^+ \quad (4.18)$$

定義的三種 P 聲子。具體計算所採用的是下列形式的變分函數:

$$\Phi_{\infty} \{\exp F\} \Gamma(G_x, G_y, G_z), \quad (4.19)$$

其中 Γ 是任意的函數。

他們的計算最後必須用數值方法,結果不能用解析形式表達。在 $\alpha = 5-15$ 的範圍中,所得到的能量比之 $-\alpha(\hbar\omega_l)$ 低約 5—20%。

五、反衝的耦合作用

由哈密頓量(4.8)可以清楚地看到,在晶格能量和耦合項中,不同 $\mathbf{k}$ 的各項是相加的;

只有在電子動能的一項之中,不同 $\mathbf{k}$ 的算符才交乘在一起,把不同的 $\mathbf{k}$ 耦合起來。另一方面,聲子的算符出現在電子動能之內,正是由於產生聲子對於電子的反衝作用。所以,聲子之間的耦合根源就在於發射聲子對於電子的反衝。

變分函數(4.9)和忽略反衝的耦合作用是直接聯繫着的。我們以計算最低態的問題來說明這一點。我們略去電子動能中不同 $\mathbf{k}$ 之間之交乘項,就有下列近似公式:

$$H'(0) \approx \sum_{\mathbf{k}} k^2 b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} - \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} (b_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^{\dagger}) + \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}. \quad (5.1)$$

把第一項改寫如下:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} k^2 b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{k}} k^2 b_{\mathbf{k}}^{\dagger} (b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + 1) b_{\mathbf{k}} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} k^2 b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} k^2 b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

其中第一項是可以略去的。這一項只有對於至少有兩個聲子都在同一 $\mathbf{k}$ 態才不等於 0。但是,由於不同的 $\mathbf{k}$ 狀態有 N 個,聲子波函數應當與 $1/\sqrt{N}$ 成比例[見例如(4.16)],其中 $V \propto N$, 所以(5.2)中前一項應當屬於更高一級。這樣,我們可以把(5.1)改寫為

$$\begin{aligned} H'(0) &\approx \sum_{\mathbf{k}} \left\{ (1 + k^2) b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} - \frac{1}{k} \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} (b_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^{\dagger}) \right\} \approx \\ &\approx \sum_{\mathbf{k}} (1 + k^2) \left\{ b_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \frac{1}{k(1 + k^2)} \right\} \left\{ b_{\mathbf{k}} - \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \frac{1}{k(1 + k^2)} \right\} - \\ &\quad - \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right) \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k^2(1 + k^2)}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

利用么正變換(4.10),

$$\bar{H}(0) = U^{-1} H'(0) U, \quad (5.4)$$

$$\bar{\Phi} = U^{-1} \Phi \quad (5.5)$$

可以把問題化簡。根據(4.11),上述變換的效果是使 $b_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ 增加一個 $f^*(\mathbf{k})$, 同時使 $b_{\mathbf{k}}$ 增加 $f(\mathbf{k})$ 。所以,如果取

$$f(\mathbf{k}) = f^*(\mathbf{k}) = \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \frac{1}{k(1 + k^2)}, \quad (5.6)$$

正好可以消去(5.3)中括號中的常數,使

$$\bar{H}(0) = U^{-1} H'(0) U = \sum_{\mathbf{k}} (1 + k^2) b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} - \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right) \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k^2(1 + k^2)}. \quad (5.7)$$

顯然相應的最低態就是沒有聲子的基態:

$$\bar{\Phi} = \Phi_0. \quad (5.8)$$

對於基態,(5.7)的前一項為 0。因此,最低態能量就是(5.7)的末項。和微擾計算(3.6)比較($\mathbf{K} = 0$),立刻看到,這個能量和微擾計算的結果是一樣的,應當等於 $-\alpha$; 因此也和李政道等變分計算的結果是相同的。而且比較(4.16)和(5.6),我們就看到,這裏所用的變換正和變分計算所求出的相同。這說明,上面所用的波函數[(5.5)和(5.8)]實際上和李政道等所用的波函數也是完全一樣的。

上面的簡單分析說明,李政道等的波函數就是略去交乘項以後的哈密頓量(5.3)的基態。

很容易想到,我們可以利用上述近似哈密頓量的本徵態作為 0-級近似來進行進一步

的微擾計算。哈伽(E. Haga)便曾經作了這樣的工作^[13]。

前面已經說過,么正變換 U 相當於變更振子的平衡點。結合 §1 中引入振子坐標的各式(1.21)和(1.22),很容易看到,如果改變坐標的原點如下,

$$\bar{Q}_k = Q_k - Q_k^0 \quad [Q_k^0 = -(Q_{-k}^0)^*], \quad (5.9)$$

則相應的產生和湮滅算符爲

$$\left. \begin{aligned} \bar{b}_k^+ &= b_k^+ + \frac{i}{2} \left(\frac{2\omega_l}{\hbar} \right)^{1/2} (Q_k^0)^*, \\ \bar{b}_k^- &= b_k^- - \frac{i}{2} \left(\frac{2\omega_l}{\hbar} \right)^{1/2} Q_k^0. \end{aligned} \right\} \quad (5.10)$$

比較(4.11)和(5.10)就知道,如果令么正變換 U 之中的函數

$$f(k) = \frac{i}{2} \left(\frac{2\omega_l}{\hbar} \right)^{1/2} Q_k^0, \quad (5.11)$$

那末么正變換的效果便是把 $\bar{b}_k^+$ 和 $\bar{b}_k^-$ 用 b_k^+ 和 b_k^- 替代。這說明,么正變換 U 相當於選取另一個表象,其中振子坐標實際上是指以 Q_k^0 作爲原點的振子。

把這個結果用到前面所討論的問題上,我們就知道,李政道等的波函數實際上表示以[見(5.6)]

$$Q_k^0 = -2i \left(\frac{\hbar}{2\omega_l} \right)^{1/2} f(k) = -2i \left(\frac{\hbar}{2\omega_l} \right)^{1/2} \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right)^{1/2} \frac{1}{k(1+k^2)} \quad (k, V \text{ 無量綱}) \quad (5.12)$$

爲原點的振子處於基態 Φ_0 [見(5.8)]。正如我們在 §2 所看到的,振子平衡點的移動 Q_k^0 描述一定的靜態形變,所以,李政道等的波函數標誌着電子四周存在一定的靜態形變(振子則在這形變位形附近作0點振動——振子基態)。

由於(5.12)式中 $f(k)$ 是用無量綱的 k 和 V 所表示的,然而, Q_k^0 在前面一直是用一般的單位。因此,如果把(5.12)中 k 和 V 改爲一般的單位[見(1.25)和(1.27)]:

$$Q_k^0 = -2i \left(\frac{\hbar}{2\omega_l} \right)^{1/2} \left(\frac{4\pi\alpha l}{V} \right)^{1/2} \frac{1}{k(1+k^2 l^2)} = -i \left(\frac{4\pi}{V} \right)^{1/2} \frac{e}{\omega_l} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{k \left\{ 1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} / (\hbar\omega_l) \right\}}. \quad (5.13)$$

這個結果和描述絕熱理論中極化子四周極化的(2.16)式在 k 足夠大時是一致的[在(2.16)中,顯然當 $1/k \gg$ 電子雲半徑時, $\rho_k \rightarrow 1$]。這實際上說明,兩種情況下,遠處的極化是相同的。

六、統一各種耦合情況的嘗試

恰布里科夫^[14], 伐伊曼^[15](R. P. Feynman)和何約勒^[16-18](G. Höhler)的工作都足以說明,李政道等對於弱耦合理論的進一步發展,不如原來所想像,並不適用於強耦合的情形。前面已經指出,強耦合情況下的能量展開爲 α 的降冪級數,首項是 α 的平方項,然而,李政道和潘恩的變分函數却得到 $\alpha^{1/3}$ 的首項。

上述的作者都發展了可以同時包括強耦合與弱耦合兩個極端在內的變分方法。伐伊曼採用了他在場論工作中所發展的路徑積分的方法。目前,從結果看,在強耦合的一端,他的方法似乎是有優異之處的。但是方法的抽象形式却不利於進一步探討選擇變分函數的問題。恰布里科夫和何約勒的工作是十分相似的。他們提出的變分函數與前面所討論

的弱耦合與強耦合理論都有很明顯的聯繫。下面我們主要介紹他們統一了強和弱耦合的變分函數可以怎樣建立起來。

首先我們考慮怎樣根據自陷態寫出適合於強耦合的具體波函數（前面看到別卡理論並未明顯地給出波函數）。所得到的結果將直接指出如何得到統一的波函數。

前面已經詳細地討論了自陷態的極化 $P_0(x - \xi)$ ，並且寫出對應的振子坐標 $Q_k^0(\xi)$ [見(2.16)]。如果介紹以 $Q_k^0(\xi)$ 為原點的振子坐標，那末，對應於新坐標晶格應處於沒有聲子的基態 Φ_0 。根據前節的討論，這種情況下晶格的波函數可以通過么正變換 U 直接寫出來[見(5.5)和(5.8)]

$$\Phi = U\Phi_0 = \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_k f(k)\right\}\left\{\exp\left[\sum_k f(k)b_k^+\right]\right\}\Phi_0. \quad (6.1)$$

函數 $f(k)$ 可以按(5.11)根據振子原點的位移 $Q_k^0(\xi)$ 具體寫出。為了下面便於和弱耦合理論比較，首先在原來 $Q_k^0(\xi)$ 的表達式中改用無量綱的波函數 k 和位移 ξ ：

$$Q_k^0(\xi) = -\left[\frac{4\pi}{e^2V}\left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}\right)\right]^{1/2} \frac{e}{\omega_l} \left(\frac{i\rho_k^0}{(k/l)}\right) e^{-ik \cdot \xi} = -i\left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \left(\frac{2\hbar}{\omega_l}\right)^{1/2} \frac{\rho_k^0}{k} e^{-ik \cdot \xi}. \quad (6.2)$$

把(6.2)代入(5.11)，得到

$$f(k) = \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \frac{\rho_k^0}{k} e^{-ik \cdot \xi}. \quad (6.3)$$

因此，根據(6.1)，以 ξ 為原點的自陷態的波函數（電子 + 晶格）可以寫成：

$$\Psi_\xi = \varphi_0(x - \xi) \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)\sum_k \frac{|\rho_k^0|^2}{k^2}\right\} \exp\left\{\left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2}\sum_k \frac{\rho_k^0}{k} e^{-ik \cdot \xi} b_k^+\right\} \Phi_0. \quad (6.4)$$

由(6.4)可以按照一般組成布洛赫函數的方法寫出下列動量的本徵態：

$$\Psi_K = \frac{1}{\sqrt{V}} \int e^{iK \cdot \xi} \Psi_\xi d\xi. \quad (6.5)$$

很容易證明(6.5)是動量的本徵態。因為把電子和聲子場都移 η 顯然就相當於在波函數(6.4)中用 $\xi + \eta$ 替代 ξ 。這樣

$$\Psi_K \rightarrow \frac{1}{\sqrt{V}} \int e^{iK \cdot \xi} \Psi_{\xi+\eta} d\xi = \frac{1}{\sqrt{V}} \int e^{iK(\xi'-\eta)} \Psi_{\xi'} d\xi' = e^{-iK \cdot \eta} \Psi_K. \quad (6.6)$$

我們很自然地會想到用上述波函數來描述強耦合作用情況下的極化子（動量 = K ）。實際上，對於 $K = 0$ 的情形，用(6.5)計算最低態的能量^[14,16]，結果寫成 α 的降冪級數，則前兩項與別卡絕熱理論的結果(2.22)是完全一致的。然而，對於一般情形的計算，由能量中 K^2 項所得到的有效質量 M 的展開式的首項却只有絕熱理論所給出的嚴格值的一半。這說明，對於 $K \neq 0$ 的情形，根據(6.4)得到的能量比絕熱理論的結果高。按變分原理判斷，這表明(6.5)不如絕熱理論精確。

在(6.4)中， φ_0 本來表示自陷態的波函數。何約勒^[17]證明，假使把(6.6)當作變分計算的基礎，以 φ_0 作為可變的函數，則在強耦合情況，最低態能量展開成 α 降冪級數，結果前二項仍舊和絕熱理論相同。但是，針對弱耦合情況，把結果展開成 α 的昇冪級數，則首項是和 α 成比例的，和弱耦合理論一致（雖然係數不同）。因此，(6.5)當作變分函數已經在一定程度上可以適合這兩個極端的情形。

為了把上面的波函數和李政道等所採用的振子函數 Φ 作直接的比較，首先需要按照

(4.1)作么正變換,然後再除去[見(4.6)]

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}. \quad (6.7)$$

但是,前面已經指出,么正變換(4.1)相當於把波函數用以 $\mathbf{x}$ 為原點的坐標系中的振子來表示。這樣,我們在(6.4)中作下列代換:

$$b_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \rightarrow b_{\mathbf{k}}^{\dagger},$$

代入(6.5),然後用指數因子(6.7)除,就得到

$$\Phi_{\mathbf{K}} = \int e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}(\xi-\mathbf{x})} \varphi_0(\mathbf{x}-\xi) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right) \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\rho_{\mathbf{k}}^0|^2}{k^2} \right\} \\ \exp \left\{ \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\rho_{\mathbf{k}}^0}{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\xi-\mathbf{x})} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} \right\} d\xi \Phi_0.$$

引入新積分變數 $\eta = \mathbf{x} - \xi$,則有

$$\Phi_{\mathbf{K}} = \int e^{-i\mathbf{K} \cdot \eta} \varphi_0(\eta) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right) \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\rho_{\mathbf{k}}^0|^2}{k^2} \right\} \exp \left\{ \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\rho_{\mathbf{k}}^0}{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot \eta} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} \right\} d\eta \Phi_0. \quad (6.8)$$

(6.8)便是可以和李政道等所用的 Φ 直接比較的波函數。

假使我們令 φ_0 為 δ -函數,

$$\varphi_0 \rightarrow \delta(\eta),$$

同時把 $\rho_{\mathbf{k}}^0$ 看作一個任意的可變函數,我們立刻看到,在這種情況下,(6.8)變為和李政道等所用的變分函數(4.14)完全相同[這裏的 $\left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \frac{\rho_{\mathbf{k}}^0}{k}$ 和那裏的 $f(\mathbf{k})$ 相當]。由此可見,如果把 φ_0 和 $\rho_{\mathbf{k}}^0$ 看作相互獨立的可變函數,以(6.8)為基礎的變分計算可以相當好地概括了強耦合和弱耦合的兩個極端。

何約勒一方面曾用上述函數,以及稍加修改的函數,對於最低態的計算進行了若干嘗試。另一方面,他根據下列形式的函數^[18]:

$$\Phi = \int G(\eta) \exp \left\{ \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}, \eta) b_{\mathbf{k}}^{\dagger} \right\} d\eta. \quad (6.9)$$

對於最低態的計算作了具有一般性的分析。他證明(6.9)可以概括李政道-潘恩,以及格若斯(E. P. Gross)的計算^[19]。他特別着重地討論了各種角對稱的虛聲子的貢獻。他指出,在強耦合極端,決定能量展開式首項的只是 S, P 聲子,並且推斷李政道-潘恩和格若斯的工作之所以不能適應強耦合的情形,可能主要是由於未曾計入 S, P 聲子運動狀態之間的相互關聯[例如(4.19)中 S 聲子和 P 聲子的算符是簡單相乘的,表明它們的運動是相互獨立的]。

七、最低態和有效質量的計算結果

按目前工作的結果來看,對各種耦合下最低態的能量已經可以有比較可靠的估計。表1是根據一些典型結果所計算出的最低態的能量。

表1中李-勒-潘(ii)是根據前面§4中的函數,再加上微擾的修正;估計可用於 $\alpha < 6$ 的範圍。伐伊曼(i),(ii)是變分的結果;估計可以分別用於 $\alpha \lesssim 5$ 和 $\alpha \gtrsim 5$ 。別卡的結果作為絕熱理論的結果,本來是比較難於很具體地估計適用的範圍的。但是§6中提到何

表 1. 最低態能量(絕對值)

$\alpha =$	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20
李-勒-潘 (i)	1	2	3	4	5	6				
(ii)	1.01	2.06	3.13	4.22	5.35	6.5				
伐伊曼 (i)	1.01	2.04	3.11	4.20	5.32	6.5				
(ii)					5.5	6.6	9.6	13.4	26.6	45
別卡					4.2	5.4	8.5	12.4	26	45.0
李-潘					5.52			11.17		17.5

(李-勒-潘 (i) $-\alpha$, (ii) $-\alpha - 1.4 \left(\frac{\alpha}{10}\right)^2$; 伐伊曼 (i) $-\alpha - 0.98 \left(\frac{\alpha}{10}\right)^2 - 0.6 \left(\frac{\alpha}{10}\right)^3 \dots$ (ii) $- 0.106\alpha^2 - 2.83$; 別卡 $- 0.109 - 3/2$)

約勒用(6.5)所進行的計算,作為 α 降幕級數,前兩項與別卡的結果相同。他對第三項所給的近似結果: $-5.2\alpha^{-2}$ 在 $\alpha = 10$ 時,等於表1中別卡值的 $\sim 0.5\%$,在 $\alpha = 5$ 時,等於表1所列值的 $\sim 5\%$ 。

表1所列數值說明,由兩個極端出發所得到的結果在中間區域基本上是銜接起來的。如果把伐伊曼對於 $\alpha \lesssim 5$ 和 $\alpha \gtrsim 5$ 的結果表示在同一圖上,就會看到,兩部分幾乎銜接為一條光滑的圖綫。表1最後一行特別給出前面提到過的李政道和潘恩的計算結果;可以看出,他們的結果並沒有很成功地把變分計算延伸到強耦合的區域。

關於有效質量的計算,情況是很不相同的。在弱耦合與強耦合之間,對於有效質量的值數還沒有任何可靠的估計。下表是根據一些典型結果所計算的數值。

表 2. M/m^*

α	1	2	3	4	5	6	10	15
李-勒-潘	1.16	1.33	1.5	1.67	1.83	2		
伐伊曼	1.18	1.43	1.72	2.07	2.4	2.9		
李-潘					~ 2.2		3.96	6.35
別卡					(13)	27	208	1050

[李-勒-潘 $1 + \frac{\alpha}{6}$; 伐伊曼 $1 + \frac{\alpha}{6} + 2.5 \left(\frac{\alpha}{10}\right)^2$; 別卡 $0.0208\alpha^4$]

由表列的數值可以看到,根據別卡結果所計算的值和由弱耦合方面發展出來的一些結果是完全無從比擬的。別卡結果給出遠遠更高的有效質量。實際上從強耦合理論本身來看,這種情況也是可以理解的。何約勒根據(6.5)近似計算出的 M/m^* 的展開式為^[17]

$$\frac{M}{m^*} = 0.0100\alpha^4 - 0.655\alpha^2 + \dots$$

別卡的結果應當理解為這樣一個展開式的首項。我們可以用何約勒的結果(首項只有嚴格值的一半)很粗略地估計一下其餘項的貢獻。我們看到在 $\alpha = 6$ 時,上式第二項反而更大。在 $\alpha = 10$ 時,兩項相差不多;即使在 $\alpha = 20$ 時,第二項仍舊有首項的 $\sim 16\%$ 。根據奧爾考克,他曾對伐伊曼的強耦合結果 $0.0200\alpha^4$,作了進一步計算得到

$$0.0200\alpha^4 - |.20|\alpha^2 + \dots$$

兩項之比與何約勒的結果是差不多的。這些結果說明,表示為 α 降幕級數的強耦合結果只適用於計算 $\alpha \gtrsim 20$ 的強耦合範圍($M/m^* \gtrsim 3000$)。同時,到目前為止,由弱耦合極端出發的計算估計可靠應用的範圍是 $\alpha \lesssim 6$,這樣留下了 $\alpha \approx 6-20$ 的中間區域,有效質量還無從估計。

最後提一下實際晶體的情形。一般來講, 實際晶體是比較接近弱耦合一方面的^[20]。在表 3 中, 我們列出有關數據已知的一些晶體的耦合常數, 以及計算所需的 $\left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0}\right)$ 和頻率 ω_l 。但是需要注意, 由於對電子有效質量 m^* 沒有可能作可靠的估計, 計算 α 值時採用了自由電子質量 m 。由於 α 是和 m^* 的平方根成正比的, 所以嚴格講, 表列各值還應乘以 $(m^*/m)^{1/2}$ 。

表 3.¹⁾

	$\omega_l(/秒) \times 10^{-13}$	$\left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0}\right)$	α		$\omega_l(/秒) \times 10^{-13}$	$\left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0}\right)$	α
LiF	12.7	0.41	5.3	CsBr	2.16	0.206	6.4
NaF	8.6	0.40	6.2	TlCl	4.0	0.164	3.7
NaCl	4.85	0.267	5.5	TlBr	2.8	0.163	4.4
NaBr	3.8	0.215	5.0	CuCl	5.9	0.180	3.4
NaI	3.3	0.192	4.8	CuBr	4.6	0.120	2.5
KCl	3.95	0.256	5.8	AgCl	3.4	0.167	4.2
KBr	3.04	0.221	5.8	AgBr	2.42	0.140	4.1
KI	2.50	0.270	7.8	MgO	19.8	0.237	2.4
RbCl	3.35	0.255	6.3	CaO	13	0.220	2.8
RbBr	2.42	0.230	6.7	SrO	8.0	0.227	3.7
RbI	2.0	0.180	5.8	ZnS	7.3	0.077	1.3
CsCl	3.08	0.245	6.4				

強耦合理論所給出的很高的有效質量往往引起很大的興趣。但是, 按照上表所列的 α 值, 再結合前面的分析, 顯然強耦合理論的結論並不適用。當然還可以設想電子有效質量 m^* 本來比較高的情形(例如 $\sim 10 m$)。但是在這種情況下必須考慮到理論所採用的模型的限制。自陷態的半徑可以近似地寫成^[4]

$$r_p \approx \frac{10\hbar^2}{m^* e^2} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{-1}.$$

如果用

$$\left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) = 0.25,$$

則

$$r_p \approx 21 \left(\frac{m}{m^*} \right),$$

因此在上述情況中, 有可能與原子間距變為同樣大小。

應當指出, 在文獻方面, 並沒有求全, 而祇列入最重要的工作。本文準備的時間很倉促, 也有個別的重要的原始工作還沒有很仔細地讀。一切錯誤和不恰當之處, 希望得到批評和指正。

參 考 文 獻

- [1] Landau, L., *Phys. Zeits. d. Sowjetunion* **3** (1933), 664.
 [2] von Hippel, A., *Zeit. f. Phys.* **161** (1936), 680. Gurney, R. W., Mott, N. F., *Proc. Phys.*

1) 所用數據見文獻[6] 85 頁。

- Soc.* **49**, extra part, **32** (1937).
- [3] Пекар, С. И., *ЖЭТФ* **17** (1947), 868; **18** (1948), 105.
- [4] 參見 Пекар, С. И., Исследования по электронной теории кристаллов (1951). Пекар, С. И., *УФН* **50** (1953), 197.
- [5] Fröhlich, H., Pelzer, H., Zienau, S., *Phil. Mag.* **41** (1950), 221.
- [6] 參見 Born, M., Huang, K. (黃昆), *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, §§ 7—8 (1954).
- [7] Боголюбов, Н. Н., *Український математический журнал* **2** (1950), 3.
- [8] Тябликов, С. В., *ЖЭТФ* **21** (1951), 377; *Український математический журнал*.
- [9] Allcock, G. R., *Advances in Physics* **5** (1956), 412.
- [10] Gurari, M., *Phil. Mag.* **44** (1953), 329.
- [11] Lee, T. D., (李政道), Low, F. E., Pines, D., *Phys. Rev.* **90** (1953), 297.
- [12] Lee, T. D., (李政道), Pines, D., *Phys. Rev.* **92** (1953), 883.
- [13] Haga, E., *Progr. Theo. Phys.* **11** (1954), 449.
- [14] Тябликов, С. В., *ЖЭТФ* **25** (1953), 688.
- [15] Feynman, R. P., *Phys. Rev.* **97** (1955), 660.
- [16] Höhler, G., *Zeit. f. Phys.* **140** (1955), 192.
- [17] Höhler, G., *Zeit. f. Phys.* **146** (1956), 372.
- [18] Höhler, G., *Zeit. f. Phys.* **146** (1956), 571.
- [19] Gross, E. P., *Phys. Rev.* **100** (1955), 1571.
- [20] Fröhlich, H., *Advances in Physics* **3** (1954), 325.