

電子集體振動理論*

程 開 甲

(南 京 大 學)

一、引論

§1 等離子區振動現象和理論發展的一般概況

二、等離子區振動的經典理論

§2 電子氣體密度

§3 兩種漲落，熱運動和集體振動

§4 快速電子和集體振動的相互作用

三、量子理論

§5 集體振動和電子個別運動的分界

§6 消去等離子區振動電子間的相互作用表象

§7 K_D 的決定，相關能

四、離子週期場和離子振動的相互作用

§8 瓦夫-亞丹的理論

§9 弗留里希，黑巴特，莫脫等理論

§10 離子振動和電子集體振動的相互作用及其哈密頓形式

§11 消去相互作用能後，電子、離子振動的哈密頓式

§12 一個特殊電子和離子振動的相互作用問題

五、關於等離子區振動的實驗證據

§13 路突門和藍恩等實驗

§14 能量損耗的散射方向效應

§15 納埃脫的移動

六、結論幾點意見

參考文獻

一、引 論

§1. 等離子區振動現象和理論發展的一般概況

1929 年蘭格謀 (Langmuir) 和湯格斯 (Tonks)^[1] 研究了在真空放電中，等離子區電子的集體振盪，發現其中存在有微波的電磁輻射。他們把電子的運動考慮作為一個整體，在一個均勻正電荷的背景中作往復週期的振動。如果 u 代表電子整個的位移，那末，由此所產生的電場，正好像一個電容器中的位移所產生的電場，為

$$E = 4\pi ne u,$$

其中 n 為單位體積中電子的個數。這個電場作用在每個電子上一個力為

$$F = -4\pi ne^2 u.$$

於是電子的運動方程為

$$m\ddot{u} = -4\pi ne^2 u.$$

這是一種簡諧振動，稱為等離子區振動，其振動的頻率 ω_p 為：

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}.$$

蘭格謀等又指出，在一個電子的近旁，其他電荷的分佈隨着距離而變化，其統計分佈，像德拜-休甘爾稀電解溶液理論一樣，為下式所給：

$$\Delta\rho \approx \frac{e^2}{kT} \frac{1}{r} e^{-K_D r},$$

其中 $K_D = \left(\frac{4\pi e^2 n}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}$ 。 $r_D = K_D^{-1}$ 代表一個半徑，在 $r > r_D$ 以外每一個電子受到了所有

* 1958 年 1 月 11 日下午在固體電子論報告會上報告。

其他電子的完全的屏蔽作用。顯然，研究電子的運動可以從兩個不同角度來看。一個是從電子的集體的等離子區振動來看，在這裏，電子的個別性質完全表現在集體的行徑之中。另一方面，在相對於每一個電子在 $r < r_D$ 的範圍內，電子主要表現為統計的熱運動的漲落，這是由兩個因素所形成的；一方面電子間的庫倫排斥力構成了屏蔽作用，另一方面電子的熱運動有趨向使偏離這個屏蔽的平衡分佈。 r_D 是作為描述集體和個別粒子特性的一種距離的界限，稱為德拜長。

實際上，凡粒子的集體總是具有這樣的兩個方面的。分子運動的微觀描述為分子動力學，主要表現在自由程的數量級的範圍。此外，比自由程更大的範圍中，則集體的振動——聲波——，流體力學的描述就成為主要的內容。可以說，自由程便是劃分分子動力學和流體力學描述的一個界限。

電子的集體振動所不同於空氣中分子集體振動在於前者電子間的作用力是長程力，而後者分子間的作用力是短程力；前者的振動頻率和波長關係不大，而後者是和波長成反比。

這樣，一定存在着描述這種電子集體振動的流體力學的理論。符拉索夫^[2]，波姆^[3]，朝永振一郎^[4]以及波姆-潘恩^[5]等工作主要是建立了這種理論。下面我們將主要闡述波姆-潘恩的理論，因為這個理論在目前來說是最為完整的。

二、等離子區振動的經典理論

§2. 電子氣體密度的漲落

設電子氣體平均密度為 n 。在一個均勻正電荷 ne 的背景中在 x 地方密度的漲落為 $\rho(x)$ ，則

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^n \delta(x - x_i) - n. \quad (2.1)$$

其中 x_i 為 i 電子的位置。

利用富里葉展開(2.1)式，得到

$$\rho(x) = \sum_K \rho_K e^{i(K \cdot x)}, \quad (2.2)$$

$$\rho_K = \sum_{i=1}^n e^{-i(K \cdot x_i)},$$

其中 $(K \cdot x) = K_x x + K_y y + K_z z$ 。

§3. 兩種漲落，熱運動和集體振動

可以將 ρ_K 分為兩個部分： q_K 和 η_K 。 q_K 代表電子集體運動的漲落，而 η_K 為個別粒子熱運動的漲落， q_K 必須滿足振動方程

$$\ddot{q}_K + \omega_K^2 q_K = 0. \quad (2.3)$$

可以證明 q_K 滿足下列的關係：

$$q_K = 0, \quad K > K_D, \quad (2.4)$$

$$= \sum_i \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - (K \cdot V_i)^2} e^{-i(K \cdot x_i)}, \quad K < K_D, \quad (2.5)$$

其中

$$\omega_P^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}, \quad (2.6)$$

而 ω^2 滿足下面色散公式:

$$\frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{1}{\{\omega - (K \cdot V_i)\}^2} = 1, \quad (2.7)$$

其中 V_i 為 i 電子的速度。

式中 $K_D = (12\pi n e^2 / m \bar{V}^2)^{\frac{1}{2}}$ 為德拜波向量, 代表一個界限, 即當波長 λ 大於 K_D^{-1} 時, 主要的表現為集體振動; 在 (2.5) 中 $K < K_D$ 時用 q_K 來表述之。而當 λ 小於 K_D^{-1} 時, 則電子的運動主要表現為個別粒子的運動, 此時由 (2.4) 中 $K > K_D$, $q_K = 0$ 。

可以直接用微分證明, q_K , 作為一種簡諧集體振動坐標滿足 (2.3) 式。在證明 (2.3) 時需要用到電子的運動方程:

$$m \ddot{x}_i = -e^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right),$$

並且利用一個無相干的假定: 即作為第一次近似, 可以認為和值

$$\sum_j \left\{ \sum_{i=1}^n e^{i(K-K') \cdot x_i} \cdot e^{-iK \cdot x_j} \right\}_{K \neq K'}$$

比

$$\sum_j e^{-iK \cdot x_j}$$

來得小; 意思說, 電子的分佈近似地可以認為完全雜亂, 可以把括號內當 $K \neq K'$ 對 x_i 平均取為零。這是波姆-潘恩理論中的基本假定, 後來也可以證明基本上是正確的。

其次必須要研究 η_K 的部分, 即代表粒子個別運動的部分。 η_K 定義為

$$\begin{aligned} \eta_K = \rho_K - q_K &= \sum_i \frac{\omega^2 - \omega_P^2 - (K \cdot V_i)^2}{\omega^2 - (K \cdot V_i)^2} e^{-i(K \cdot x_i)} \quad \text{當 } K < K_D, \\ &= \sum_i e^{-i(K \cdot x_i)} \quad \text{當 } K > K_D. \end{aligned} \quad (2.8)$$

顯然,

$$\eta_K + q_K = \rho_K.$$

可以證明 η_K 滿足條件, 即當電子間沒有作用力時 η_K 和 ρ_K 相同:

$$\ddot{\eta}_K = (\ddot{\rho}_K)_{\ddot{x}=0}.$$

這表示 η_K 為完全自由的、沒有相干粒子密度的運動方程。

從 η_K , 我們可以研究其在空間的分佈, 從而去了解其物理意義。把 (2.8) 代入 (2.2) 求 $\eta(x)$,

$$\eta(x) = \sum_K e^{i(K \cdot x)} \eta_K = \sum_i \eta_i(x), \quad (2.9)$$

其中 $\eta_i(x)$ 代表 i 電子的電荷密度分佈。具體代入 (2.8), 可以計算得

$$\eta_i(x) = \delta(x - x_i) - \frac{\alpha_i}{4\pi\lambda^2 R^*} e^{-\frac{R^*}{\lambda}}, \quad (2.10)$$

其中

$$\alpha_i = \frac{\bar{V}^2}{\bar{V}^2 - V_i^2}, \quad V_i^2 \ll \bar{V}^2,$$

$$R^{*2} = (x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + \alpha_i^2 (z - z_i)^2, \quad \lambda = \left(\frac{\bar{V}^2}{\omega_P^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.11)$$

z 為 V_i 的方向。

(2.10) 指出在 x_i 地方有一個點電荷再加上而在其週圍攜帶着有相反符號的電荷雲，使得電子受到了屏蔽作用。隨着粒子速度 V_i 的升高，這個電荷雲分佈沿 z 方向收縮成偏的橢圓體。事實上直接積分可以證明：

$$\int \eta_i(x) dv = 0,$$

表示電子整個的電荷是完全受到屏蔽了的。

§4. 快速電子和集體振動的互作用

有一個“0”電子，其速度很大，大於這些集體振動波的羣速。那末，電子便沿途上激發一種渦流；正像一個快速電子通過離子晶體時，其速度超過晶體中的光速時，便發出切林可夫的輻射；同樣地一個快速電子在電子集體中穿過時便放出了能量，這些能就變為集體振動的能量。

設在振動坐標 q_K 在(2.2)中不包含這個快速電子的坐標 $x_0 = V_0 t$ ，則 q_K 滿足下列方程：

$$\ddot{q}_K + \omega_K^2 q_K = -\omega_P^2 e^{-i(K \cdot V_0)t}. \quad (2.12)$$

(2.12)的特解為

$$q_K = -\frac{\omega_P^2}{\omega^2 - (K \cdot V_0)^2} e^{-i(K \cdot V_0)t}.$$

因此，由於快速電子的穿入所引起的集體振動的電荷密度的漲落為

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \sum_K q_K e^{i(K \cdot x)} \\ &= -\sum_{K < K_D} \frac{\omega_P^2}{\{\omega_P^2 + (K_x^2 + K_y^2)\bar{V}^2 + K_z^2(\bar{V}^2 - V_0^2)\}} \cdot e^{i\{(K \cdot x) - K_z V_0 t\}}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

其中 z 的方向為速度 V_0 的方向，並且假設了 $V_0^2 > \bar{V}^2$ 。

在(2.13)中，當 $z > V_0 t$ ，即在粒子的前面，可以證明：

$$\rho(x) = 0.$$

即在電子的前面不發生極化電荷，在粒子後面有了極化。並且，由於這個極化所產生的電場反過來作用於快速電子，其作用力為

$$\left(\frac{dE}{dz} \right) = \frac{\pi n e^4}{E_0} \ln \left\{ 1 + \frac{2V_0^2}{\bar{V}^2} \right\}.$$

這樣，一個快速粒子，當 $V_0^2 > \bar{V}^2$ ，則開始能夠輻射其能量為集體振動的能量。必須注意到，由於振動的量子化，振動的能量只能以 $\hbar \omega_P$ 的整倍數出現。於是，快速電子必然以 $\hbar \omega_P$ 的整倍數來消失其能量。這個現象的存在便是電子集體振動存在的有力的證據。這在第五節中將再述及。

三、量子理論

上面已經成功地把電子集體振動理論用經典理論來表達，以下就要把這個理論過渡到量子力學上去。電子的集體振動有橫振動和縱振動，兩者在處理上完全相似。但在具

體問題上，縱振動則重要得多，因為橫振動的作用強度在數量級上比縱振動小 v^2/c^2 。因此，金屬中便主要的研究縱振動。

§4. 集體振動的哈密頓形式

在縱振動中，電子的集體運動可以通過縱矢電位 $A(x)$ 來表示，

$$A(x) = i(4\pi e^2)^{\frac{1}{2}} \sum_K \epsilon_K q_K e^{i(K \cdot x)}, \quad (3.1)$$

其中

$$\epsilon_K = K/K, \quad q_K^* = q_{-K}, \quad \text{rot } A(x) = 0.$$

電場 $E(x)$ 為

$$E(x) = -\frac{1}{c} \dot{A} = -(4\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_K \epsilon_K p_{-K} e^{i(K \cdot x)},$$

其中

$$p_{-K} = \dot{q}_K.$$

電子及電場的總哈密頓 $\mathfrak{H}$ 為

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{2m} \sum_j \left(P_j + \frac{e}{c} A(x) \right)^2 + \frac{1}{8\pi} \int E^2 dv - 2\pi e^2 n \sum_k' \frac{1}{K^2}.$$

上式中最後一項是減去在第二項中所帶入的這些 n 個電子的自能。代入(3.1)(3.2)，則

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} = & \sum_j \frac{1}{2m} P_j^2 + \frac{1}{2} \sum_K (p_K p_K^* + \omega_P^2 q_K q_K^*) + \\ & + \frac{ie}{m} (4\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{j,K} \left\{ \epsilon_K \cdot \left(P_j - \frac{1}{2} \hbar K \right) \right\} q_K e^{i(K \cdot x_j)} - \\ & - \frac{2\pi e^2}{m} \sum_{j,K \neq l}' (\epsilon_K \cdot \epsilon_l) q_K q_l e^{i((K+l) \cdot x_j)} - 2\pi n e^2 \sum_K' \frac{1}{K^2}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

其中

$$\omega_P^2 = \frac{4\pi n e^2}{m},$$

n 為電子的密度。

注意到 q_K 和 x_j 間並非完全獨立，它們之間有麥克思韋方程的關係

$$\text{div } E = 4\pi \rho,$$

在動量表象中即為

$$\Omega_K = p_{-K} - \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j e^{-i(K \cdot x_j)} = 0. \quad (3.3)$$

在量子力學中，(3.3)必須代為限止波函數 Ψ 的方程

$$\Omega_K \Psi = 0, \quad (3.4)$$

$$\mathfrak{H} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (3.5)$$

注意到 $\mathfrak{H}$ 和 Ω_K 為交換的， $(\Omega_K, \mathfrak{H}) = 0$ ，所以(3.4)，(3.5)可以同時積分，有 Ψ 的解。

§5. 集體振動和電子個別運動的分界

現在也要像在經典中一樣，引入一個波向量 K_D ，使 $K > K_D$ 的項主要的為粒子個別的運動，而 $K < K_D$ 為表現集體振動。為此，引入一個么正變換¹⁾

1) 這裏我們用的 q_K 和波姆-潘恩的 q_K 相差一個虛數 i ，為的使式中每項的物理概念更為明確。

$$U = e^{is/\hbar},$$

$$S = - \sum_{\substack{K > K_D \\ j}} \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} q_K e^{i(K \cdot x_j)}, \quad (3.6)$$

則哈密頓變為：

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}' = U^+ \mathfrak{H} U = & \sum_j \frac{1}{2m} P_j^2 + 2\pi e^2 \sum_{\substack{i \neq j \\ K > K_D}} \frac{1}{K^2} e^{i(K \cdot (x_i - x_j))} + \sum_{K < K_D} \frac{1}{2} (p_K p_K^* + \omega_K^2 q_K q_K^*) + \\ & + \sum_{\substack{K < K_D \\ j}} \frac{i}{m} \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} (\mathfrak{s}_K \cdot (P_j - \frac{1}{2} \hbar K)) q_K e^{i(K \cdot x_j)} - 2\pi n e^2 \sum_{K < K_D} \frac{1}{K^2} - \\ & - \frac{2\pi e^2}{m} \sum_{\substack{l \neq K \\ j, K, l < K_D}} (\mathfrak{s}_K \cdot \mathfrak{s}_l) q_K q_l e^{i((K+l) \cdot x_j)}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

特別，使 $K_D = 0$ ，則

$$\mathfrak{H}' = \sum_j \frac{1}{2m} P_j^2 + 2\pi e^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{K^2} e^{i(K \cdot (x_i - x_j))},$$

還原為純粹由電子坐標來表示的哈密頓式。

給定一個適當的 K_D ，可以使在(3.7)中 $K < K_D$ 的範圍內有電子的集體的簡正振動， $\frac{1}{2} (p_K p_K^* + \omega_K^2 q_K q_K^*)$ 。(3.7)中第二項，代表受到屏蔽作用後的電子間個別運動的互作用。第四項為個別電子和集體振動的互作用。最後一項為非線型的集體振動間的耦合，一般地可以證明是較小的，可略而不計。

§6. 消去等離子區振動和電子間的互作用表象

用一個接觸變換，在海森堡表象中，可以消去電子和振動間互作用能量。

$$U_2 = e^{i\sigma/\hbar},$$

其中

$$\begin{aligned} \sigma = - \int \mathfrak{H}_{12} dt = & - \int \frac{ie(4\pi)^{\frac{1}{2}}}{m} \sum_{\substack{K < K_D \\ j}} (\mathfrak{s}_K \cdot (P_j - \frac{1}{2} \hbar K)) q_K e^{i(K \cdot x_j)} dt = \\ = & \frac{-ei(4\pi)^{\frac{1}{2}}}{m\hbar} \sum_{\substack{K < K_D \\ j}} \frac{1}{\omega - \frac{1}{m}(K \cdot P_j) + \frac{\hbar K^2}{2m}} (\mathfrak{s}_K \cdot (P_j - \frac{1}{2} \hbar K)) q_K e^{i(K \cdot x_j)}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

則

$$\mathfrak{H}'' = U^+ \mathfrak{H}' U = \mathfrak{H}_{\text{elec.}} + \mathfrak{H}_{\text{coll.}} + \mathfrak{H}_{\text{resp.}},$$

其中

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_{\text{elec.}} = & \sum_j \frac{1}{2m} P_j^2 - \frac{2\pi e^2}{m} \sum_{K < K_D} \frac{(\mathfrak{s}_K \cdot P_j)^2}{\left(\omega - \frac{\hbar K^2}{2m}\right)^2 - \left(\frac{K \cdot p_j}{m}\right)} + \\ & + 2\pi e^2 \sum'_{\substack{i \neq j \\ K > K_D}} \frac{1}{K^2} e^{i(K \cdot (x_i - x_j))} - \sum_{K < K_D} \frac{2\pi n e^2}{K^2}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

代表電子的能量，第二項和第一項合併使電子的質量寫成為由於集體振動而生的有效質量 m^* ，第三項為屏蔽的互作用庫倫能。

$$\mathfrak{H}_{\text{coll.}} = \frac{1}{2} \sum_{K < K_D} (p_K p_K^* + \omega_K^2 q_K q_K^*) \quad (3.10)$$

為集體振動的能量, ω_K 為振動的頻率, 由下式色散方程所決定

$$\frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{1}{(\omega - K \cdot P_j/m)^2 - \frac{\hbar^2 K^4}{4m^2}} = 1. \quad (3.11)$$

最後 $\bar{\mathfrak{S}}_{\text{resp.}}$ 為一項小的長程的電子間相互作用能量, 它是

$$\bar{\mathfrak{S}}_{\text{resp.}} = -\frac{\pi e^2}{m^2} \sum_{\substack{K < K_D \\ i \neq j}} \frac{\left(\epsilon_K \cdot \left(P_j - \frac{1}{2} \hbar K \right) \right) \left(\epsilon_K \cdot \left(P_j + \frac{1}{2} \hbar K \right) \right)}{\omega \left(\omega - (K \cdot P_j)/m - \frac{\hbar K^2}{2m} \right)} e^{i(K \cdot (x_j - x_i))} + \text{共軛量}. \quad (3.12)$$

§7. K_D 的決定, 相關能

用(3.9)–(3.12)可以決定在基態上平均的能量 $\bar{\mathfrak{S}}''$:

$$\bar{\mathfrak{S}}'' = \frac{3}{5} n E_0 + \sum_{K < K_D} \left(\frac{\hbar \omega_P}{2} - \frac{2\pi n e^2}{K^2} \right) + \bar{\mathfrak{S}}_{sr} + \dots, \quad (3.13)$$

其中忽略了有效質量的糾正, 近似地使 $\omega_P \approx \omega_K$, 並且略去了 $\bar{\mathfrak{S}}_{\text{resp.}}$ 的平均值. 它們一般地比(3.13)小得多. 於是

$$\bar{\mathfrak{S}}'' \approx \bar{H}_0 + \frac{0.866\beta^3}{r_s^{3/2}} - \frac{0.458\beta^2}{r_s} + 0.019 \frac{\beta^4}{r_s} - \{0.0254 - 0.0626 \ln \beta + 0.00637\beta^2\} \text{ ry}, \quad (3.14)$$

其中 $\bar{\mathfrak{S}}$ 為自由電子的平均能量, 包括一般的庫倫交換能, 用 ry 黎得堡為單位. r_s , 以氫原子半徑 a_H 為單位, 為下式所定義

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = (n^{-1} a_H^3),$$

β 定義為

$$\beta^2 \equiv 2r_s g^2 = 2r_s \left(\frac{K \cdot P_i}{m \omega_P} \right)^2 = \frac{6r_s}{25} \left(\frac{K_D P_0}{m \omega_P} \right)^2,$$

為對 K 及 P_i 的平均值.

從(3.14)中可以求出 $\bar{\mathfrak{S}}''$ 對於 β 的極小值, 得到

$$\beta = 0.353 r_s^{\frac{1}{2}}, \quad g^2 = \frac{\beta^2}{2r_s} \approx \frac{1}{16} \ll 1. \quad (3.15)$$

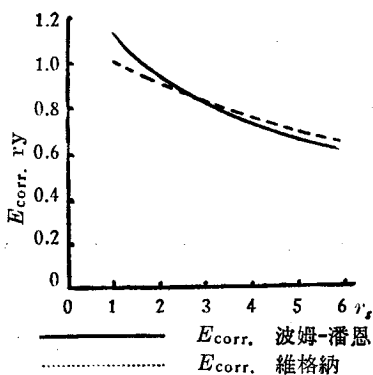
振動子的個數 n' 為

$$n' = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{4\pi}{3} K_D^3 = 0.022 r_s^{3/2} n, \quad n'/n \sim \ll 1,$$

即集體振動的自由度總數遠小於電子的總自由度. 將(3.14)代入(3.15)求出相關能 $E_{\text{corr.}}$:

$$E_{\text{corr.}} = \bar{\mathfrak{S}}'' - \bar{\mathfrak{S}}_0 = -\{0.114 - 0.0313 \ln r_s + 0.0005 r_s\} \text{ ry}. \quad (3.16)$$

在圖中畫出 $E_{\text{corr.}}$ 和 r_s 的曲線, 也畫出由維格納等 (Wigner-Seitz) 所計算出來的 $E_{\text{corr.}}$, 兩者很近. 估計 (3.16) 的精確度為 15%.



四、離子週期場和離子振動的相互作用

以上沒有考慮能帶和有效質量的影響，即離子所產生的週期場的效應，也沒有考慮入離子振動的影響。雖則所考慮的集體振動的波長一般為很長，由於一般金屬中等離子區振動的頻率 ω_P 高於能帶間的躍遷頻率，因此電子集體振動的影響也必須滲加入能帶結構的性質中去。

黑巴特 (Hubbard)^[6]，瓦夫 (Wolff)^[7]，亞當 (Adams)^[8] 等嘗試從能帶結構的特性來看電子集體振動的現象。一般可以得到結論：能帶結構對集體振動影響很大。

§8. 瓦夫-亞當 (Wolff-Adams) 的理論

利用布洛赫 (Bloch) 函數及晶體坐標，可以寫出考慮入電子間的相互作用庫倫能的哈密頓式：

$$\mathcal{H} = \sum_i E(P_i) + \sum_{K, j} \frac{2ne^2}{K^2} q(P_i, K) q(P_j, -K) e^{iK \cdot (x_i - x_j)}, \quad (4.1)$$

其中

$$q(P_i, K) \equiv \int \psi_{n, P_i + \hbar K}^*(x) e^{i(K \cdot x)} \psi_{n', P_i}(x) dv, \quad (4.2)$$

n, n' 代表不同能帶的足符。

同第三節中所講的辦法完全相似，在 (4.1) 中加入一項 $\frac{1}{2} \sum_{K < K_D} p_K p_K^*$ ，再經過一個接觸變換 $S = - \sum_{k, \mu} \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^{\frac{1}{2}} Q_K e^{i(k \cdot x_\mu)}$ ， $U = e^{iS/\hbar}$ 得到有等離子區振動坐標混合表象的哈密頓式：

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \sum_i E(P_i) + \sum_{\substack{K < K_D \\ K < K_D}} \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \{ i(K \cdot V(P_i)), e^{i(K \cdot x_i)} \}_+ Q_K + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{K < K_D} (p_K p_K^* + \omega_{0K}^2 Q_K Q_K^*) - \sum_{K < K_D} 2\pi e^2 \frac{1}{K^2} + H'_1, \end{aligned} \quad (4.3)$$

其中

$$H'_1 = \sum_{K < K_D} p_K \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j e^{i(k \cdot x_j)} (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{X}(P_j)) + C.C.$$

$X_j(P_j)$ 為 P 的共軛坐標，又式中

$$V(P_j) = \frac{\partial E}{\partial P_j},$$

$$\omega_{0K}^2 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\alpha, \beta} \frac{m \partial^2 E}{\partial P_{j\alpha} \partial P_{j\beta}} K_\alpha K_\beta / K^2, \quad (4.4)$$

並且補助條件變為

$$\Omega_K \Psi = \left\{ P_K - \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j q(P_i, -K) e^{-i(K \cdot x_i)} \right\} \Psi = 0. \quad (4.5)$$

另外還有一種變換，是用相似於(三)中的接觸變換：

$$U = e^{iS/\hbar},$$

$$S = - \sum_{K, i} \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} q(P_i, K) e^{i(K \cdot x_i)} Q_K, \quad (4.6)$$

得到的相似於(3.7)式。將所得的結果(4.3)用微擾法求出電子和振動的能量,可以看到振動子的零點振動能量有所改變。在二次微擾近似的程度內,這個變化比沒有能帶結構的變化要多出 $\delta\omega_K$ 。今分兩種情形來考慮:

(1) 當 $\hbar\omega_K \gg E_{nn'}$, 由(4.3)經過二次微擾得到

$$\frac{\delta\omega_K}{\omega_K} \approx \sum_i (\alpha_K(P_i) - 1) / \sum_i 2\alpha_K(P_i), \quad (4.7)$$

其中

$$\alpha_K(P_i) \equiv \sum \frac{m\partial^2 E}{\partial P_{ja}\partial P_{j\beta}} K_a K_\beta / K^2, \quad (4.8)$$

說明變化不是很小的。

(2) 當 $\hbar\omega_K \ll E_{nn'}$, 則

$$\frac{\delta\omega_K}{\omega_K} \approx \left(\sqrt{\frac{m}{m^*}} - 1 \right), \quad (4.9)$$

表示 $\delta\omega_K$ 為有效質量 m^* 的函數,亦即

$$\omega_K^2 \cong \frac{4\pi ne^2}{m^*}. \quad (4.10)$$

這樣,有效質量定理在這裏仍可以應用。

至於 $\hbar\omega_K \approx E_{nn'}$ 則問題顯得更複雜。沒有什麼一定處理的辦法。但可以斷言,能帶的影響一定很大的。

§9. 弗留里希 (Fröhlich), 黑巴特 (Hubbard), 莫脫 (Mott) 等理論

這些理論是從電子的極化系數來考慮的。弗留里希, 黑巴特等應用了量子力學方法對哈密頓(3.7)式求出了電子的極化介電張量 ϵ_{ω_K} :

$$\epsilon_{\omega_K} = 1 + 4\pi\alpha_{\omega_K} + \frac{4\pi}{i\omega} \sigma_{\omega_K}, \quad (4.11)$$

其中

$$\alpha_{\omega_K} \equiv K \cdot a_{\omega_K} \cdot K / K^2 = -\frac{Ne^2}{m\omega^2} + \frac{2e^2}{m^2\hbar} \sum_{K'n'} \frac{N_{K'n} f_{K+K',n';K',n}}{(\omega_{K+K',n';K',n} - \omega^2)}, \quad (4.12)$$

其中

$$f_{K+K',n';K',n} = \frac{\omega_{K+K',n';K',n}}{K^2\omega^2} \left| \int \psi_{K+K',n';K',n}^* e^{i(K \cdot x)} K \cdot \left(P + \frac{1}{2}\hbar K \right) \psi_{K',n} dv \right|^2,$$

$N_{K'n}$ 為在 (K', n) 能級上的電子佔據數。

他們認為有集體振動的條件即為

$$1 + 4\pi\alpha_{\omega_K} = 0,$$

即變為完全介電質的條件; 凡是電場均能完全屏蔽。於是可得到等離子區振動的共振頻率 ω , 為下列色散公式所給:

$$\frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{1}{\left(\omega - \frac{(K \cdot P_j)^2}{m} \right) - \frac{\hbar^2 K^4}{4m^2}} = 1. \quad (4.13)$$

同樣地也可以計算出導電率 $\sigma_{\mu K}$ 等, 並且從此可以算出快速電子金屬中所損耗能量的強度。

而另一方面莫脫從一般能帶內和能帶之間振動子的振動子強度 f_{Kn} ，及位移 $x_{K,n}$ 的理論，唯象地來研究集體振動的方程。例如設 $x_{K,n}$ 為振動子從 $(0, K)$ 到 (n, K) 的振幅，他們使滿足集體振動方程：

$$m\ddot{x}_{Kn} = -m\omega_{Kn}^2 x_{Kn} - 4\pi ne^2 \sum_{K'n'} f_{K'n'} x_{K'n'},$$

其中振動子強度 f_{Kn} 滿足條件

$$\sum_{n,K} f_{Kn} = 1.$$

從上式可以立刻證明振動本征值滿足下面色散公式：

$$\frac{4\pi ne^2}{m} \sum_{K,n} \frac{f_{Kn}}{\omega^2 - \omega_{Kn}^2} = 1. \quad (4.14)$$

現在根據不同情形分別來討論(4.14)式：

(1) 當 $\omega^2 \gg \omega_{Kn}^2$ ，則略去 ω_{Kn}^2 ，得到

$$\omega^2 \approx \omega_0^2.$$

這是為自由電子的等離區振動，即能帶結構不影響集體振動。

(2) 當 $\omega^2 \ll \omega_{Kn}^2$ ，由於

$$f_{K,0} \approx \frac{m}{nm^*} = \frac{m}{3n\hbar^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial K_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial K_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial K_z^2} \right) E(K),$$

若 $E(K) \approx \frac{\hbar^2}{2m^*} K^2$ ，在(4.14)中略去所有的 $n \neq 0$ 的項，則(4.14)變為

$$\omega^2 = \frac{m}{m^*} \omega_0^2.$$

這符合於有效質量理論(4.10)。但是必須注意到，這個條件在電子數較少、電子費密能比能帶間躍遷能小得多的條件下才成立。

(3) 對於絕緣體中電子和內層殼電子躍遷的集體振動。將(4.14)擴充到包括內層殼電子間的躍遷，則(4.14)變為下列形式：

$$\frac{4\pi ne^2}{m} \sum_{K,n} \frac{f_{K,n}}{\omega^2 - \omega_{Kn}^2} + \frac{4\pi n_c e^2}{m} \sum \frac{f_c}{\omega^2 - \omega_c^2} = 1, \quad (4.15)$$

其中 ω_c 為層殼電子躍遷到自由能級間的躍遷頻率； n_c 為層殼電子的密度。

(4.15) 式中有一個近似解為

$$\omega^2 \approx \omega_c^2 + \frac{4\pi n_c e^2}{m}.$$

當 $\omega_c^2 \ll \frac{4\pi n_c e^2}{m}$ ，則內層殼電子的集體運動和自由電子一樣有相同的頻率，這是因為集體振動的頻率比能級間的躍遷頻率高，所以近似可以將各個能級看作為連續的能級。這和(1)所得的情況相仿。

這裏必須提出一個問題。瓦夫認為在滿帶中不能有集體振動，這和上述有了矛盾。為了說明這個分歧的來由，我們首先研究數值：

$$\begin{aligned} \sum_K f_{K0} &= \frac{1}{3} \frac{m}{n\hbar^2} \int \Delta_K E(K) \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 d^3K = \\ &= \frac{m}{24\pi^3 \hbar^2 n} \int \text{grad}_K E(K) \cdot dS_K. \end{aligned} \quad (4.16)$$

在一般情形下, 當電子為自由電子時,

$$\frac{1}{\hbar^2} m \frac{\partial E}{\partial K} = K,$$

因此

$$\sum_K f_{K0} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} K_0^3 \cdot \frac{1}{n} = 1.$$

所以由(4.14),

$$\omega^2 \approx \frac{4\pi n e^2}{m}.$$

但當電子在一個滿帶中或接近滿帶, $dS_K \cdot \frac{\partial E}{\partial K} \approx 0$, 於是

$$\sum_K f_{K0} \approx 0.$$

因此由(4.14)式知

$$\omega \approx 0.$$

這個結果也可以直接從(4.4) 瓦夫的結果中看出來, 因為在(4.4) 的求和也是(4.16) 的求和的形式, 這時在一個能帶的內部的躍遷不能產生集體振動. 但是由於對所有能帶 $\sum_{Kn} f_{Kn} = 1$, 而對於能帶之間躍遷還是可以有的. 例如當 $n = 0$ 到 $n = 1$, $\sum_K f_{K1} \approx 1$, 那末(4.14)變為

$$1 = \frac{4\pi n e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2 - \omega_{01}^2},$$

$$\omega^2 \approx \omega_0^2 + \omega_{01}^2,$$

和(4.15)中的結論符合. 而一般地 $\omega_{01} \approx \omega_0$, 所以由於帶之間的躍遷仍舊可以發生等離子區振動, 其頻率為自由電子的頻率. 但必須注意, 這個振動是由不同能帶中跳動而產生的, 所以不能產生相似的屏蔽作用, 而帶內電子不能作集體的干涉也不能發生屏蔽. 關於這點至今尚未完全清楚. 這關係於半導體、超導體理論很大, 所以有必要再作深入的研究.

這樣, 關於一個近滿帶中的集體運動的研究, 對於固體性質的了解是有重大的意義的.

§10. 離子振動和電子集體振動的互作用及其哈密頓形式

這方面有巴丁 (Bardeen)^[9], 斯塔浮 (Staver)^[10] 和潘恩 (Pines)^[11], 拿加傑麥 (Nakajima)^[12] 等工作. 他們引入哈密頓

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_{\text{ion-ion}}, \quad (4.17)$$

$$\mathfrak{H}_1 = \mathfrak{H}_{\text{elec}} + \mathfrak{H}_{\text{ph}} + \mathfrak{H}_{\text{int}} + \mathfrak{H}_{\text{coul}}, \quad (4.18)$$

$$\mathfrak{H}_{\text{elec}} = \sum_{Ks} a_{Ks}^* a_{Ks} \left(\frac{1}{2m} P^2 + V(r) \right)_{KK}. \quad (4.19)$$

K 代表布洛赫態表象的動量; a_{Ks}^* , a_{Ks} 為電子產生和消滅的算符.

$$\mathfrak{H}_{\text{ph}} = \frac{1}{2} \sum (p_K p_K^* + Q_K^2 q_K q_K^*),$$

$$Q_K^2 \simeq \frac{4\pi N e^2 z^2}{M}. \quad (4.20)$$

$\mathfrak{H}_{ph}$ 為聲子的能量，其中沒有考慮入電子所產生的電場和聲子振動中的庫倫相互作用能。 N 為離子的密度， M 為離子的質量， z 為元子價，電子離子間互作用的能量 $\mathfrak{H}_{inter}$ 為

$$\mathfrak{H}_{inter} = \sum_K q_K V_K \rho_{-K}, \quad (4.21)$$

其中

$$\rho_{-K} = \sum_{K's} a_{K'+K,s}^* a_{K'}, \quad (4.22)$$

$$V_K = \frac{-i}{\sqrt{NM}} \int \psi_{K+K'}^+ \left(\sum_j (\mathbf{e}_K \cdot \nabla_r) V(r - R_j) e^{-iK \cdot R_j} \right) \psi_{K'} dv, \quad (4.23)$$

$$V(r - R_j) \approx \frac{-ze^2}{|r - R_j|},$$

而電子間相互作用庫倫位能為

$$\mathfrak{H}_{coul} = \frac{1}{2} \sum_K \frac{4\pi e^2}{K^2} \rho_K \rho_{-K}. \quad (4.24)$$

今在 $\mathfrak{H}$ 中加入一項

$$\mathfrak{H}_{ad} = \sum_{K < K_D} \frac{P_K P_K^*}{2} + \sum_{K < K_D} \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} P_K^* \rho_K,$$

和附帶補助條件

$$P_K \Psi = 0.$$

引入變換

$$U = e^{\frac{i}{2} S}, \quad S = \sum_{K < K_D} \left\{ - \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} Q_K \rho_K^* + u_K q_K^* Q_K \right\}, \quad (4.25)$$

則 $\mathfrak{H}$ 經(4.25)的變換後，得到(4.17)為

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} = & \sum_i \frac{1}{2m} P_i^2 + \sum_{K < K_D} \frac{1}{2} \{ p_K p_K^* + (\Omega_K^2 - u_K^2) q_K q_K^* \} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{K < K_D} \frac{1}{2} \{ P_K P_K^* + (\omega_0^2 + u_K^2) Q_K Q_K^* \} + \\ & + \sum_{K < K_D} \left\{ V_K + \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} U_K \right\} q_K \rho_K^* + \sum_{K < K_D} u_K p_K^* Q_K + \\ & + \sum_{K > K_D} \frac{1}{2} (p_K p_K^* + \Omega_K^2 q_K q_K^*) + \sum_{K > K_D} V_K q_K \rho_K^* + \sum_{K > K_D} \frac{2\pi e^2}{K^2} \rho_K \rho_K^*. \end{aligned} \quad (4.26)$$

而附帶條件變為：

$$\left(P_K - \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_K^* + u_K q_K^* \right) \Psi = 0 \quad K < K_D. \quad (4.27)$$

§11. 消去相互作用能後，電子、離子振動的哈密頓式

在自由電子的情形，從(4.22)式中可以證明 V_K 為

$$V_K = \frac{4\pi e^2 z}{K} \sqrt{\frac{N}{M}}. \quad (4.28)$$

一般在金屬中 $\omega_P > \Omega_0$ ，所以 $q_K \rho_K^*$ 的矩陣躍遷元素比 $Q_K p_K$ 要大得多，約為 ω_P / Ω_0 之比。因此離子振動和電子振動的相互作用項主要為(4.26)中 $q_K \rho_K^*$ 的一項。

利用(4.27)式消除(4.26)中電子和電子集體振動間的相互作用項,則

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} = & \sum_i \frac{1}{2m} P_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{K < K_D} \left\{ p_K p_K^* + \left[\Omega_K^2 - u_K^2 + 2u_K V_K \left(\frac{K^2}{4\pi e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] q_K q_K^* \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{K < K_D} \{ P_K P_K^* + (\omega_0^2 + u_K^2) Q_K Q_K^* \} + \sum_{K < K_D} V_K \left(\frac{K^2}{4\pi e^2} \right)^{\frac{1}{2}} q_K P_K + \\ & + \sum_{K < K_D} u_K p_K^* Q_K + \dots, \end{aligned}$$

其中

$$V_K \equiv \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} u_K + v_K. \quad (4.29)$$

利用費密統計寫出電子的費密動能 $\mathfrak{H}_F$ 為

$$\mathfrak{H}_F = \sum_i \frac{1}{2m} P_i^2 = \frac{3}{10} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \rho^{5/3} = \frac{3}{5} n E_F + \frac{1}{2} \eta \sum_K \rho_K \rho_K^*, \quad (4.30)$$

其中

$$\begin{aligned} \rho &= n + \sum_K \rho_K e^{i(K \cdot x)}; \rho_K = 0, K = 0, \\ \eta &= \frac{K^2 E_F}{6\pi n e^2} = \frac{K^2 V_0^2}{3\omega_0^2}, \quad E_F = \frac{1}{2m} P_0^2 = \frac{1}{2} m V_0^2. \end{aligned}$$

利用(4.27)消去(4.30)中的 ρ_K , 使變為 P_K 及 q_K 的變數的函數。代入(4.30)後, 於是(4.29)變為

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} = & \frac{1}{2} \sum_{K < K_D} \left\{ p_K p_K^* + \left(\Omega_K^2 - u_K^2 + \eta u_K^2 + 2V_K u_K \left(\frac{K^2}{4\pi e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \cdot q_K q_K^* + \right. \\ & + (1 + \eta) P_K P_K^* + (\omega_0^2 + u_K^2) Q_K Q_K^* \left. \right\} + \\ & + \sum_{K < K_D} P_K q_K \left(\eta u_K + V_K \left(\frac{K^2}{4\pi e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right) + \sum_{K < K_D} u_K p_K^* Q_K + \dots. \end{aligned} \quad (4.31)$$

其中定義

$$V_K = V_K^i + \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} u_K.$$

要消去 $P_K q_K$ 的相互作用項, 必須這樣決定 u_K , 使係數

$$\eta u_K + V_K \left(\frac{K^2}{4\pi e^2} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,$$

得到

$$u_K = -\frac{\Omega_K}{1 + \eta_K}, \quad V_K = \left(\frac{4\pi e^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} \Omega_K \eta_K / (1 + \eta_K) = \frac{k}{3} m V_0^2 \sqrt{\frac{N}{n^2 M}} z. \quad (4.32)$$

因此代入(4.32)到(4.31), 得到消去了互作用的哈密頓式:

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{2} \sum_{K < K_D} \left\{ p_K p_K^* + \omega_K^2 q_K q_K^* + P_K P_K^* (1 + \eta) + \left(\omega_0^2 + \frac{\Omega_K^2}{(1 + \eta)^2} \right) Q_K Q_K^* \right\} + \dots, \quad (4.33)$$

$$\omega_K^2 = \frac{\eta}{1 + \eta} \Omega_K^2$$

或

$$(\omega_K/K)^2 = c^2 = \frac{zmV_0^2}{3M},$$

c 為聲速, 即

$$c = \sqrt{\frac{zm}{3M}} V_0, \quad (4.34)$$

(4.34) 為許多實驗數據所證實。

§12. 一個特殊電子和離子振動的互作用問題

當考慮一個特定的電子和振動互作用時, (4.31) 中便不加入由於這個外界電子所貢獻的 $P_K q_K \eta u_K$ 的一項, 因為這是從費米能來的, 而這個電子不算在電子的費米集體之中。這些電子是例如說在費密面上的電子, 他們的 k 很大, 不能考慮入集體振動的集體中。他們以個別運動為突出的; 必須考慮入為個別的運動範圍。因此互作用項應該採用 (4.26) 中 $\left(V_K + \left(\frac{4\pi e^2}{K^2}\right)^{\frac{1}{2}} u_K\right) q_K \rho_{eK}^*$, 其中 ρ_{eK}^* 為外界電荷的密度。因此互作用的微擾為

$$\mathfrak{H}_X = V_K q_K \rho_{eK}^* = \frac{mV_0^2}{3} \sqrt{\frac{z}{M}} K q_K \rho_{eK}^*. \quad (4.35)$$

電子集體振動的頻率只有在自由電子下才為 $\omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m}}$, 這是比 Ω_0 大。但在一般情形下, ω_0 未見得一定比 Ω_0 大。這時上述所有的近似都不能適用, 這正是如溫采 (Wentzel)^[13] 提出有關於超導體的條件問題。他指出, 當 $\omega_0 < \Omega_0$, 電子的集體振動不能穩定; 也就是說只能用個別電子運動來描述。但這些結果尚沒有很好地研究過。在固體理論上, 這是一個要求解決的問題。

可以證明, 用嚴格的接觸變換後, 消去了電子和離子間的互作用項, (4.29) 變為

$$\mathfrak{H} = \sum_i \frac{1}{2m} P_i^2 + \sum_{K < K_D} \frac{1}{2} [p_K p_K^* + \omega_K^2 q_K q_K^* + P_K P_K^* + (\omega_0^2 + u_K^2) Q_K Q_K^*] + E_2 + \dots, \quad (4.36)$$

$$E_2 = \hbar^2 \sum_{K, k} \frac{|V_K|^2 n(k) (1 - n(k - K))}{(E_k - E_{k-K})^2 - (\hbar \omega_K)^2}; \quad (4.37)$$

其中 u_K 及 ω_K 要滿足

$$\begin{aligned} u_K &= -V_K \left(\frac{4\pi e^2}{K^2}\right)^{\frac{1}{2}} 2 \sum_k \frac{n(k - K) (1 - n(k))}{(E_{k-K} - E_k + \hbar \omega_K)}, \\ \omega_K^2 &= \Omega_K^2 - u_K^2 + 2V_K^2 \sum_k \frac{n(k - K) (1 - n(k))}{(E_{k-K} - E_k - \hbar \omega_K)}, \end{aligned} \quad (4.38)$$

$n(K)$ 為在 k 上的電子佔據數。

這個結果和 (4.32) — (4.34) 相同。

五、關於等離子區振動的實驗證據

§13. 路突門 (Ruthemann)^[14] 和蘭恩 (Lang)^[15] 等實驗

用某些金屬, 像 Mg, Al, Be 等, 做成薄膜, 讓一束快電子穿過, 發現快電子的能量可以有 $\hbar \omega_p$ 的整數倍的消失, 這 $\hbar \omega_p$ 和理論計算值相近, 例如在下表中所示:

金 屬	Al	Be	Cr	Ag	Cu	Zn
$\hbar\omega_P$ 實驗值, ev	14.7	19.0	24.0	23	20	23
$\hbar\omega_P$ 理論值, ev	16.0	19.0	25.0	9	11	13

可見在週期中, 凡在過渡金屬後面的 B 羣元素, 兩個 $\hbar\omega_P$ 符合得不好, 如 Cu, Ag 等等, 而 A 羣中則符合得好, 如 Al, Be 等。

但是這裏有一個問題。這種能量損失也可能由於個別電子的躍遷所引起的, 因此單從這些數據不能完全肯定這些是否從集體振動而來的。要做全面的肯定, 必須研究吸收譜的寬度和金屬薄膜的厚度的關係。因為對於個別電子躍遷的吸收譜, 金屬薄膜的厚薄一般不會影響吸收綫的寬度, 而對於集體振動, 則 ω_K 和 K 即和厚度有關。從這些試驗便有可能區別孰是孰非。但是作金屬薄膜試驗在技術上困難很多, 一時很難下斷語。最近茄卜 (Gabor)^[16], 里奚 (Ritche)^[17] 比較詳細地研究這些問題, 但離解決的目標尚很遠。

§14. 能量損耗的散射方向效應

從能量和動量守恆原理可以看見快速電子經過金屬薄膜後的能量損失和方向偏轉的關係。例如有動量為 P 的電子放出了一個有動量 $K\hbar$ 、能量 $\hbar\omega_K$ 的振動子, 它的方向要偏轉 ϑ 。則由動量守恆原理知

$$\vartheta \approx \frac{\hbar K}{P}, \quad E = \frac{1}{2m} P^2.$$

但集體振動的頻率為(3.11)所給, 近似地為

$$\omega_K^2 = \omega_P^2 + 2 \frac{\hbar^2 K^2}{m\gamma} \omega_P, \quad \gamma = \frac{5}{3} \frac{\hbar\omega_P}{E_F}.$$

代入 ϑ , 則得到 ϑ 和 ω_K 的曲綫為一個雙曲綫。

$$-\vartheta^2 + \frac{\gamma E}{\hbar\omega_0} x^2 = \frac{\gamma}{4} \frac{\hbar\omega_0}{E}, \quad x = \frac{\hbar\omega_K}{2E}. \quad (5.1)$$

從(5.1)估計出實驗的 γ 值, 可以和理論值相比。瓦塔那勃 (Wantanabe) 做了一系列的實驗^[18], 其結果所得的 γ 值列在下表中:

金 屬	γ 理 論	γ 實 驗
Be	2.2	$2.4 \pm .2$
Mg	2.6	$1.6 \pm .1$
Al	2.2	$2.0 \pm .2$
Ge	2.2	$1.2 \pm .2$

這是一個有力的證據, 說明電子在金屬中有集體振動的存在。

§15. 納埃脫 (Knight) 的移動

電子在外加磁場中產生了自旋部分的順磁性, 可以根據相關能交換能的計算來算出自旋部分透磁率 χ_s 。

由於這些電子的 χ_s , 可以產生磁矩 $H\chi_s$ 。根據費密 (Fermi) 的計算, 這些電子在核子上產生了的增加磁場為 ΔH , 和 H 的比值為

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\Delta E \Omega_0}{\mu_I \mu (2I + 1)} \frac{P_F}{P_A} \chi_s. \quad (5.2)$$

其中 μ_I 為核子的磁矩, I 為核子角動量, μ 為電子磁矩, ΔE 為在自由元子中在 S 態上超

精細結構的分裂寬度, Ω_0 為元子體積, P_F 為金屬中電子在核子上的幾率, P_A 為自由電子中電子在核子上的幾率. α_s 值是可以計算的, ΔH 可以用磁共振來測定, 則 P_F/P_A 可以從實驗中測出. 另一方面 P_F/P_A 可以從理論計算來得到^[19]. 今將 P_F/P_A 的兩種數值列在下表中:

	$\alpha_s \times 10^6$ (計算)	P_F/P_A (實驗)	P_F/P_A (計算)
Li	1.87	0.49	0.49
Na	0.84	0.80	0.80

六、結論幾點意見

用電子集體運動的觀念來研究金屬中多電子問題確是在理論上一個大的躍進, 基本上解決了金屬中電子間相互作用位能問題, 並提出了電子集體宏觀振動的存在, 指出了微觀運動和宏觀運動的界限. 從理論和實驗兩方面來看, 都是支持這個理論的. 並且理論本身也有了數學技術上的進展, 能够接觸具體問題和實驗數據相比較, 也能預測有不連續的集體振動能級存在. 所以可以肯定這個效應是存在的.

但理論本身尚有幾個問題值得再深入探討:

(1) 關於在滿帶中或近滿帶中的集體運動問題, 尚待深入. 必須研究能帶對於集體振動的影響在這個關鍵問題上的表現是什麼樣的. 研究滿帶中有否屏蔽作用, 不同能帶的屏蔽作用是怎樣的?

特別是各種能帶間電子的分佈對於振動的頻率有何關係.

(2) 關於 K_D 的選擇是否有更恰當的準則. 因為依靠變分理論來求 δ'' 極小以求 K_D 的準則並不能作為定出 K_D 的物理準則, 而變為一種方便的準則, 這樣 K_D 的德拜波長物理意義便不够明確. 而且在金屬中 K_D^{-1} 比原子間距離小得多, 對原子的影響有必要作仔細的考慮. 這實際上便是能帶的影響, 需要深入了解.

(3) 關於 $\omega_0^2 < \Omega_0^2$ 的區域要加以研究, 因為 $\omega_0^2 < \Omega_0^2$ 也就相似於溫采反對超導電中弗留里希-巴丁理論上的根據.

(4) 關於計算結合能方面的精確度, 用波姆-潘恩理論並不比維格納-賽茲 (Wigner-Seitz) 的方法好多少. 因此有必要在這方面研究解決精確度的方法.

此外, 有關集體振動理論可以發展方向方面, 尚有幾個可以研究的問題. 例如:

(1) 研究正則變換

$$U = e^{\frac{i}{\hbar} \int \mathfrak{H}_{\text{inter}} dt}.$$

這和朝永振一郎的相互作用表象相反, 可以稱之為“無作用表象”的問題. 這種變換的特性如何? 有否一般理論可提出來?

(2) 對於電動力學中, 負能級電子也可以發生集體振動. 固然其頻率

$$\omega^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m}, \quad n \rightarrow \infty$$

為無窮大, 但是可以利用重正化的技術來研究. 問題是這些振動表現在場論中是什麼東西? 有沒有新的內容?

(3) 離子振動和電子振動的相互關係，離子振動中有極化子，電子振動也有極化子。這兩種極化子的消長，從一種過渡到第二種的過渡形式是什麼？有沒有一個過渡參數？這過渡點是什麼？它和超導電有沒有關係？

這是提出來的一些問題。這些問題的解決將有助於金屬半導體及離子晶體中許多現象的說明，也能指出新的晶體中的特性，或者也可能解決超導電的問題。

參 考 文 獻

- [1] Tonks, L. and Langmuir, I., *Phys. Rev.* **33** (1929), 195.
- [2] Vlasov, A., *J. Phys. (USSR)* **9**, 25 (1945), 130.
- [3] Bohm and Gross, E. P., *Phys. Rev.* **75** (1949), 1851, 1864.
- [4] Tomonaga, S., *Progr. Theor. Phys.* **5** (1950), 544.
- [5] Bohm, D. and Pines, D., *Phys. Rev.* **82** (1951), 625. *Phys. Rev.* **85** (1952), 338; *Phys. Rev.* **92** (1953), 609. 又 *Solid State Phys.* **1**, p. 367—450.
- [6] Hubbard, J., *Proc. Phys. Soc.* **A67** (1954), 1058.
- [7] Wolff, P. A., *Phys. Rev.* **92** (1953), 18.
- [8] Adams, E. N., *Phys. Rev.* **98** (1955), 947.
- [9] Bardeen, J. and Pines, D., *Phys. Rev.* **89** (1955), 1140.
- [10] Staver, T. and Bohm, D., *Phys. Rev.* **84** (1952), 836.
- [11] Pines, D., *Phys. Rev.* **82** (1953), 626.
- [12] Nakajima, S., *Proc. 1953, Intern. Conf. Theor. Phys. Tokyo* (1954), 916.
- [13] Wentzel, G., *Phys. Rev.* **83** (1951), 168.
- [14] Ruthemann, G., *Naturwissenschaften*, **29** (1941), 648. *Ann. Physik* [6], **2** (1948), 113.
- [15] Lang, W., *Optik*, **3** (1948), 233.
- [16] Gabor, D. and Jull, G. n. *Nature*, **175** (1955), 778.
- [17] Ritchie, R. H., *Phys. Rev.* **106** (1957), 874.
- [18] Wantanabe, J., *Phys. Soc. Japan*, **10** (1955), 321.
- [19] Kjeldaa, T. and Kohn, W., *Bull. Am. Phys. Soc.* **30** (1955).

討 論

彭桓武 不明確 λ_D 能够定義的區域； ρ 能下定義的區域要大於 λ_D 。 λ_D 和背景正電荷相互間的平均距離有沒有關係？ λ_D 比它大還是小？

程開甲 從理論本身講，應該有關係。 λ_D 如小於原子間距，則平均的正電荷分佈就沒有意義了。原則上 λ_D 應當大於原子間距 r_i ，但事實上在金屬裏 $\lambda_D \sim 0.6\text{\AA}$ ，而 $r_i \sim 3\text{\AA}$ 。這裏實則涉及能帶的問題，因為 $\hbar\omega$ 很大，一定要涉及能帶結構。

張承修 最近 Ichikawa 發表了一篇關於固體中電子集體運動的論文 (Ichikawa, Y. H., *Prog. Theoret. Phys.* **18** (1957), 247)。他不用 Bohm 和 Pines 所用的正則變換方法，而由電子密度的起伏定義電子集體運動的坐標。他的方法有下面的優點：(1)可以避免引入輔助條件所導致的困難；(2)可以用於庫倫勢以外的別種勢能；(3)把固體中週期場考慮了進去；(4)對於離子實電子和價電子作同樣處理，因此可以討論離子實的極化影響；(5)由於用了二次量子化，所以考慮了電子的費密統計性。

程開甲 Bohm 和 Pines 也用二次量子化作過。據他們的意見，用二次量子化再用 Heisenberg 表象是不方便的。通常我們希望是能用哈密頓來表示。

楊立銘 用不用二次量子化對用正則變換沒有什麼影響。日本人自有一套引進集體運動的方式。

原子核中的集體運動是另一種形式，所以報告中所說，理論有在這方面解決問題的可能性，我想未必有根據。

張承修 把這種集體運動的描述用於核中的核子，在某些相當於體積振動的核激發態是可以的 (Ferentz, M., Gell-Mann, M. and Pines, D., *Phys. Rev.* **92** (1953), 836)。但是較易激發的低

能核態屬於表面振動，對於這種情形下的核子便不能用上述的集體運動描述 (Pines, D., Solid State Physics Vol. 1, 1955, 449 頁)。

張宗燧 假定哈密頓用電動力學 E^2 的形式不好，可以直接考慮電子離子間的相互作用，用二次量子化。這樣可以避免輔助條件。在量子論中把 H 分成 $\lambda > \lambda_D$ 和 $\lambda < \lambda_D$ ，由而把它分成集體和個別運動都有些湊答案的意味，因為原來的哈密頓和輔助條件都與 λ_D 沒有關係。照我看，最主要的關鍵是分開兩種運動——集體和個別的——的標準。在這一點上，我對經典部分不太同意。把集體和個別運動 ρ ， η 區別，其標準不能看 η 和 ρ 是否滿足一個簡單方程而定。理論中 ρ 的個體部分 η 和原來的 ρ 的差別只是在各個電子上加一個相同的屏蔽，因此 η 也應該可以分成集體和個別兩部分，所以 η 中也有集體的成分。分開二種運動的理論不是僅自牛頓公式出發，應當討論兩個電子運動的相關性，用來作為這樣一個標準。

黃 昆 我想 λ_D 的根據是否就是實際上可以使集體運動部分中個別運動項很小，個別運動部分中集體運動項很小。看起來似乎變分法的目的也就是把這些項弄成最小作為劃分點 λ_D 最適當的選擇辦法。當然兩者中間的劃分本來也不可能是完全嚴格的。

關於 Bohm-Pines 理論的意義還想補充一點自己的了解。過去電子之間的相互作用是用一個平均場來代替的。平均場顯然沒有解決相互作用的問題，因為以平均場中的解當作 0-級近似，再以相互作用當作微擾，結果引起了發散的困難。Bohm-Pines 從完全不同的角度解決了這一個問題，因為一般情況下頻率很高的集體振動並不激發，剩下來的所謂個別運動就如同是以屏蔽庫侖力相作用的電子。所以過去把電子基本上看作是自由電子的假設找到了解答；自由電子雖不是赤裸裸的，但相互間只有屏蔽庫侖力(大大減弱了的短距作用)。馮索夫斯基就曾經指出多電子理論研究的一個目標便是說明單電子理論為何有很大的成功。我覺得 Bohm-Pines 理論基本上做到了這一點。

程開甲 λ_D 可以看作普通變分法中的可變參數，變分使第一次近似最小。

李蔭遠 實驗和理論上都沒有提到用電磁波激發等離子區振動是否可能。不知程先生考慮過這個問題沒有？

程開甲 沒有考慮過。Pines 曾考慮過電磁波穿過太薄的金屬片時不能激發振動。

黃 昆 電磁波激發是否要考慮橫波？橫波頻率比較低，不知低到什麼範圍。

程開甲 同一個數量級。

張承修 程先生在黑板上寫的 A 的縱波展開中 q 是縱波光子的湮滅算符，而後來 q 又出現在 H 中作為集體振動坐標。

程開甲 q 裏含 a^- , a^+ (湮滅和產生算符)。

張承修 我的問題是，等離子區振子(plasmon)是否可以看做縱波光子？

程開甲 可以。

彭桓武 不過這個縱光子可以和輔助條件聯繫起來，很大一部分問題放在輔助條件裏面看不出來。

張宗燧 這是電磁場的一個特殊規範： $\phi = 0$, $A \neq 0$ ，正和尋常量子電動力學所用的辦法相反。