

弗留里希-巴丁超導電理論*

程 開 甲

(南 京 大 學)

一、引論

- §1. 超導電現象概況的一般介紹
- §2. 幾個主要的微觀超導電理論

二、電子和離子運動的哈密頓式

- §3. 電子和離子間的相互作用
- §4. 電子的屏蔽作用
- §5. 電子經過離子偶合作用所引起的相互作用

三、弗留里希-巴丁超導電理論

- §6. 弗留里希超導電模型
- §7. 弗留里希理論的幾個困難的地方
- §8. 巴丁理論

四、總結

參考文獻

一、引 論

§1. 超導電現象概況的一般介紹

(1) 轉變溫度. 1911 年翁納斯(K. Onnes)發現: 銻在 4.22°K 以下電阻突然消失, 電流在導體中可以經數月而不消失. 後來發現許多金屬如鉛, 鋁, 鋅, 碳化錳, 鉍合金等都有這些現象, 稱為超導電現象. 當發生為超導態時, 金屬的比熱也發生不連續現象, 一般地, 在正常狀態, 比熱和絕對溫度一次方正比的變為和三次方正比. 轉變溫度稱為 λ 點, T_c .

(2) 超導態的變化是一種相變, 但是相變時熵不變化, 即不發生熱的吸收或放出, 屬於第二類相變.

(3) 在超導態時, 可以用一定強度的磁場破壞超導態, 使導體回復為正常導電態. 但是在超導態時, 金屬為完全逆磁體, 磁場不能進入導體的內部. 這個效應稱為邁斯納效應.

(4) 同位素效應. 轉變點溫度 T_c 和德拜溫度 Θ_D 正比, 即和離子的質量根號反比^[1]. 在實驗上, 利用不同的同位素所做成的超導體, 例如用錫的同位素 Sn^{116} , Sn^{118} , Sn^{120} 等做成超導體, 測定其轉變溫度 T_c , 發現

$$T_c \sim M^{-\frac{1}{2}}.$$

(5) 超導電的唯象理論, 不從基本的微觀理論出發, 而只在已知的若干現象的基礎上, 例如邁斯納效應等等, 建築起一個聯系各現象的理論. 這種唯象理論主要的有魯脫格(Rutgers)^[2], 戈特(Gorter)^[3]喀西密(Casimir)^[4]的熱力學理論, 應用熱力學來研究諸熱力學量之間的關係, 證明轉變是可逆變化, 並且得到許多和實驗相符的關係式.

倫敦(London, F.)^[5], 匹伯(Pippard)^[6], 蘭道(Ландау)^[7]金斯布(Гинсбург)^[8]等, 從超導體為完全逆磁性的基礎上提出了唯象的電磁理論. 倫敦假定在超導體中四個電位 A_μ 滿足下列電磁方程:

* 1958 年 1 月 12 日下午在固體電子論報告會上報告.

$$\square A_{\mu} = \lambda^{-2} A_{\mu} - 4\pi j_{\mu},$$

λ 為電磁場能穿入超導體內的深度。運用熱力學可以證明。

λ 和絕對溫度間滿足關係，

$$\lambda = \lambda_0 / \sqrt{(1 - T^4/T_c^4)}.$$

這是為實驗所證實的。

金斯布,喀西密,戈特等認為在超導體中有兩類電子,一種是正常電子,一種是凝聚態電子。凝聚態電子的熵為零。電子從凝聚態跳到正常態需要一個有限的能量差。如果承認這些,那末超導體的各種性質,如邁斯納效應等都可以加以說明,並且可以推導出倫敦方程^[9]。這種超導體模型稱為隙模型。

§2. 幾個主要的微觀超導電理論

從 1911 年發現超導電現象後,所提出的微觀的超導電理論有不下十個左右,其中主要的有海森堡-庫伯理論^[10],波恩-程^[11]理論,弗留里希-巴丁理論^[12]和最近提出的巴丁理論^[13]與博戈留波夫理論^[14]。關於弗留里希的理論將在後面着重講述;博戈留波夫的理論將有別的文章發表。以下先略提一下前面的兩個理論。

(1) 海森堡-庫伯(Heisenberg-Koppe)理論

他們認為超導態是由於在費密面上那些電子,通過它們之間強的庫倫相互作用而發生了有序化。費密面上的電子發生像凍結的剛型分佈。在凍結過程中,費密面上的電子部分凍結,於是在動量空間中產生不對稱的分佈,因此有了永久電流。這便是超導電的狀態。但是,由波姆-潘恩^[19]的理論知道,在費密球上的電子不能產生大的相互作用,因此不可能引起超導的突變。這是海森堡理論的一個弱點。

另外一個批評,認為從熱力學來講^[15,16],如果只考慮到電子之間的相互作用,有永久電流的狀態一定不會是自由能最低的狀態,因此不能穩定的。這樣,海森堡理論在原則上是被否定了。

(2) 波恩-程(Born-Cheng)理論

他們考慮了電子間的相互作用和金屬中的能帶理論。認為當一個布里淵區幾乎填滿電子而尚未填滿的情況下容易產生超導態;具體的說,當費密球接近一個布里淵區的角頂時,許多金屬例如鋁以及許多兩價元素,四價元素,有很大的機會變為超導體。理論指出,某些合金如能滿足這樣的條件也可以變為超導體。

但是波恩-程的理論受到和海森堡理論相同的反對^[16];認為考慮了能帶仍舊不能存在有極小自由能而有永久電流的超導態。

最後,由於同位素效應的發現,一般認為超導電是由電子和離子的振動的相互作用所造成的結果。但是這個結論也是太快了一些。因為有同位素效應並不一定是超導電的原因。例如在極化子問題上,電子的有效質量可以和德拜溫度 Θ_D 成反比:

$$m^* \sim \Theta_D^{-1} \sim \sqrt{M}.$$

因此,只要轉變點 T_c 和 m^* 反比,同樣可以說明同位素效應的。例如在波恩-程理論中就可以有:

$$T_c \sim \frac{1}{2m^*} k^2 \hbar^2 \sim 1/\sqrt{M}.$$

其次，電子數較少時，電子集體屏蔽作用也會失效的[見三中的(3)節]，所以認為庫倫力不能對電子起強的影響也不一定正確。

所以超導電理論各有困難，但不能立即下判斷孰是孰非。以下我們將引述弗留里希-巴丁的超導電理論。

二、電子和離子運動的哈密頓式

爲了要說明弗留里希-巴丁理論，首先要研究電子和離子的振動間的互作用理論，因爲他們認爲這個互作用是產生超導電的基本原因。

§3. 電子離子間的互作用

作爲一個微擾的電子和離子振動的互作用能量爲

$$\delta V = - \sum_j u_j \cdot \nabla V(r - R_j), \quad (2.1)$$

其中 u_j 爲 j 離子的位移， $V(r - R_j)$ 爲電子和 j 離子間的互作用位能。近似地

$$V \simeq - \frac{ze^2}{|r - R_j|}. \quad (2.2)$$

根據一般的晶體振動理論知道

$$u_j = \frac{i}{\sqrt{NM}} \sum_K \epsilon_K q_K e^{i(K \cdot R_j)}. \quad (2.3)$$

用電子的二次量子化的表象，(2.1)關於所有的電子的互作用能量爲

$$\delta V = \sum_K q_K \rho_{-K} V_K^i, \quad (2.4)$$

其中

$$\rho_K = \sum_k a_{k+K}^* a_k, \quad (2.5)$$

$$V_K^i = \int \psi_{k+K}^* \delta V \psi_k dv = \frac{4\pi z e^2}{K} \sqrt{\frac{N}{M}}, \quad (2.6)$$

式中 N 爲離子的密度， M 爲離子的質量， z 爲離子的原子價， a_k ， a_k^* 爲電子的消滅和產生算符。於是哈密頓式爲

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} = & \sum_k \frac{1}{2m} (\hbar k)^2 a_k^* a_k + \frac{1}{2} \sum_k (p_k^* p_k + \Omega_K^2 q_K^* q_K) + \\ & + \sum_K q_K \rho_{-K} V_K^i + \frac{1}{2} \sum_K \frac{4\pi e^2}{K^2} \rho_K \rho_{-K}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

這兒 $\frac{1}{2} (p_k^* p_k + \Omega_K^2 q_K^* q_K)$ 代表離子集體振動的能量，而

$$\Omega_K^2 = \frac{4\pi N z^2 e^2}{M}, \quad (2.8)$$

Ω_K 爲集體振動的頻率。當然在(2.7)中還沒有考慮入電子的屏蔽作用，沒有採用電子的自符場作用。

§4. 電子的屏蔽作用

當電子集體振動的頻率 ω_p 比離子振動的頻率大的時候，我們可以應用弗朗克-康登

(Frank-Condon)原理。電子可以認為在固定的原子的位置間運動。利用費密統計，研究離子的位移所產生的影響的電子運動的自符場。把電子的密度 $\rho(x)$ 分為兩個部分，一部分為均勻的密度 n ，另一部分為受到微擾場作用而產生的漲落 $\delta\rho(x)$ 。

平均費密能 E_F 為

$$E_F = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \overline{\rho(x)^{5/3}} \cong \frac{2h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} n^{5/3} + \frac{h^2}{6mn} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \sum_k \rho_K \rho_{-K}, \quad (2.9)$$

其中 ρ_K 為 $\delta\rho(x)$ 的傅利葉系數。

$$\delta\rho(x) = \sum_K \rho_K e^{i(K \cdot x)}.$$

如此，將(2.9)代入(2.7)，得到哈密頓式

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{2} \sum_K \frac{4\pi e^2}{K^2} (1 + \eta_K) \rho_K^* \rho_K + \frac{1}{2} \sum_K (p_K^* p_K + \Omega_K^2 q_K^* q_K) + \sum_K q_K \rho_K^* V_K^i. \quad (2.10)$$

變分 ρ_K 使(2.10)為極小，

$$\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial \rho_K} = 0 \quad K < K_D.$$

因此得到

$$\begin{aligned} \rho_K^* &= -\frac{V_K^i}{1 + \eta_K} \frac{K^2}{4\pi e^2}, \\ \eta_K &= \frac{K^2 m V_0^2}{12\pi n e^2}, \quad K < K_D. \end{aligned} \quad (2.11)$$

受到電子屏蔽後的離子振動哈密頓式為

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{2} \sum_K (p_K^* p_K + \omega_K^2 q_K^* q_K) \quad K < K_D, \quad (2.12)$$

其中

$$\begin{aligned} \omega_K^2 &= \Omega_K^2 \eta_K (1 + \eta_K), \\ c &= \omega_K / K = \sqrt{\frac{zm}{3M}} V_0. \end{aligned} \quad (2.13)$$

V_0 為電子最大的速率， c 為聲波的速率。

(2.12) 代表消去了電子離子間相互作用的離子振動能量。但是在非平衡態中，使 $\rho_K \rightarrow \rho_K + \rho'_K$ ， ρ'_K 為偏離平衡的電荷密度，得到

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} &= \frac{1}{2} \sum_{K < K_D} (p_K^* p_K + \omega_K^2 q_K^* q_K) + \sum_{K < K_D} q_K \rho_K'^* V_K + \sum_K a_K^* a_K E(K) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{K > K_D} (p_K^* p_K + \Omega_K^2 q_K^* q_K) + \sum_{K > K_D} q_K \rho_K V_K^i, \end{aligned} \quad (2.14)$$

其中 a_K^* , a_K 為電子的產生和消滅算符， $E(K)$ 為 K 能級上電子的能量，

$$V_K = \frac{\eta_K}{1 + \eta_K} V_K^i. \quad (2.15)$$

(2.14) 中第二、五項代表電子和離子間的相互作用，一種是未受屏蔽的以 V_K^i 表示，一種是受到屏蔽的 ($K < K_D$) 以 V_K 表示其耦合系數。

§5. 電子經過離子耦合作用所引起的互作用

從(2.14)可以求出由於量子漲落所引起的電子間互作用能量。 $\sum_{K < K_D} q_K \rho_K^* V_K$ 的二次微擾能量為

$$\Delta E_2 = \sum_{\substack{K, k \\ K < K_D}} \frac{V_K^2 \left(\frac{\hbar}{2\omega_K} \right) n(k)(1 - n(k+K))}{(E_k - E_{k+K} - \hbar\omega_K)} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k, K < K_D} \times$$

$$\times \frac{V_K^2 n(k)n(k+K)}{(E_k - E_{k+K})^2 - (\hbar\omega_K)^2} + \sum_{k, K < K_D} \frac{V_K^2 \hbar}{2\omega_K} \frac{n(k)}{(E_k - E_{k+K} - \hbar\omega_K)} \quad (2.16)$$

式中 $n(k)$ 為在 k 上的電子佔據數，按照泡里原理 $n(k) \leq 1$ 。(2.16) 中後一項代表由於互作用所引起的能級的改變，約為

$$- \sum_K \frac{m^4 V_0^4}{6M\hbar^2} \frac{1}{K^2} n(k) \approx -\frac{m}{M} n E_F, \quad (2.17)$$

相當於改變電子的有效質量為 $m / \left(1 + \frac{5}{2} \frac{m}{M} \right)$ 。

所以在考慮電子間的互作用時，(2.17) 的能量可以不必再深入去研究。重要的是(2.16)中的第一項，有着特殊的意義。他是含有因子 $n(k)n(k+K)$ ，代表在動量空間中兩個電子的互作用能量。在動量空間中兩個電子有動量 $k, k+K$ ，若

$$|E_k - E_{k+K}| > \hbar\omega_K,$$

則依照(2.16)式這兩個電子為互相吸引，減少能量。相反地，當

$$|E_k - E_{k+K}| < \hbar\omega_K,$$

則兩個電子互相排斥。這樣，有相近能量的電子有互相分開的趨勢。似乎把費密球分裂成為若干同心球層般的分佈會使總能量降低的。這便是引起弗留里希超導電理論的原因。

三、弗留里希-巴丁超導電理論

§6. 弗留里希超導電模型

依照(2.16)中 ΔE_2 ，電子互作用能量為

$$\Delta E_{2F} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{K < K_D} \frac{V_K^2 n(k)n(k+K)}{(E_k - E_{k+K})^2 - \hbar^2 \omega_K^2}. \quad (3.1)$$

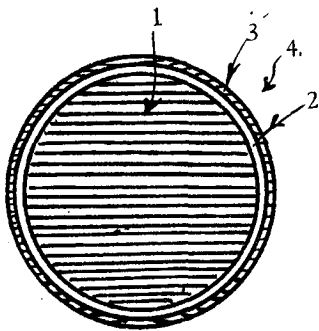


圖 1

可以證明，如圖 1 中的分佈的能量比費密球分佈的能量要低一些：

第一區中 1: $n(k) = 1 \quad k < k_0 - \epsilon,$

第二區中 2: $n(k) = 0 \quad k - \epsilon < k < k_0,$

第三區中 3: $n(k) = 1 \quad k_0 < k < k_0 + \epsilon',$

第四區中 4: $n(k) = 0 \quad k_0 + \epsilon' < k.$

這樣的分佈比費密球分佈要相差一些能量，一部分由於費密動能的增加，一部分則由於(3.1)中的互作用能的改變。第二部分可以寫成

$$\Delta E_{2F} = (\Delta E_{2F})_1 - (\Delta E_{2F})_2 = \hbar^2 \sum_{\substack{k, K \\ k \in 2, \\ k+K \in 3}} \frac{|V_K|^2}{(E_{k+K} - E_k)^2 - \hbar^2 \omega_K^2} n(k) n(k+K).$$

在求和中,先固定 k , 變化 K . 由於 ϵ, ϵ' 很小, $|E_{k+K} - E_k| \ll \hbar \omega_K$, 則

$$\Delta E_{2F} \approx - \left| \frac{V_K}{\omega_K} \right|^2 \sum_{\substack{k \\ \text{在 } 2}} n(k) \sum_{\substack{K \\ \text{在 } 3}} n(k+K).$$

使 k_0 為費密球的半徑, K_0 為聲子的最大波向量. 通常

$$k_0 > K_0,$$

所以 K 的積分只能限於費密球面的一部分上, (見圖 2). 於是

$$\sum_K n(k+K) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 4\pi k_0^2 \epsilon \frac{1}{2} (1 - \cos \theta).$$

而

$$(1 - \cos \theta) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{K_0}{k_0} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{z} \right)^{2/3},$$

所以

$$\sum_K n(k+K) = \frac{k_0^2 \epsilon}{8\pi^2} \left(\frac{2}{z} \right)^{2/3}.$$

但是

$$\sum_k n(k) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 4\pi k_0^2 \epsilon;$$

於是

$$\Delta E_{2F} = - \frac{2}{(2\pi)^4} \left(\frac{2}{z} \right)^{2/3} k_0^4 \epsilon^2 \left(\frac{V_K}{\omega_K} \right)^2 + \dots,$$

其中的 2 倍是由於兩種自旋而來的, 化簡後則得

$$\Delta E_{2F} = - \left(\frac{2}{z} \right)^{2/3} \frac{3\hbar^2 N(\epsilon) n}{4m} \left| \frac{V_K}{\omega_K} \right|^2 \epsilon^2 + \dots, \quad (3.2)$$

其中 $N(\epsilon)$ 為每一種自旋電子的能級密度.

另一方面, 由於分佈的改變, 使費密動能有所改變, 改變量為

$$\Delta E_F = \frac{3n\hbar^2 \epsilon^2}{m}.$$

所以總的能量的改變為

$$\Delta E = \frac{3\hbar^2 n \epsilon^2}{m} \left\{ 1 - \left(\frac{2}{z} \right)^{2/3} \frac{N(\epsilon)}{4} \left(\frac{V_K}{\omega_K} \right)^2 \right\} + \dots \quad (3.3)$$

要使得新的分佈比舊的費密分佈更為穩定, 則必須

$$\Delta E < 0$$

或

$$\frac{N(\epsilon)}{2} \left| \left(\frac{V_K}{\omega_K} \right) \right|^2 > 2 \left(\frac{z^2}{4} \right)^{1/3}. \quad (3.4)$$

(3.4) 的條件可以化成為電阻 ρ 的一種條件:

$$\rho n z^{5/3} > 4 n_{Ag} \rho_{Ag}, \quad (3.5)$$

其中 ρ 為電阻, n 為電子密度, $\rho_{Ag} n_{Ag}$ 為銀中的電阻及電子的密度 (在 273°K). 可以看

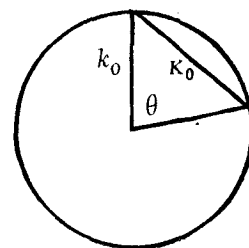


圖 2

到, (3.5) 對許多超導體比較能滿足的。例如下面表中所列出的若干金屬的比值 $\rho n z^{5/3} / 4(\rho_{Ag} n_{Ag})$:

	Zn	Hg	Al	Pb	Ag*	Sr*
$n \times 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$	6.60	4.40	6.06	3.32	5.90	1.8
$\rho^{-1} \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} (273^\circ \text{K})$	18	4.4	34	5.2	67	3.3
$\frac{\rho n z^{5/3}}{4 \rho_{Ag} n_{Ag}}$	1.05	2.8	0.5	1.8	0.25	1.6

其中有 * 者表示非超導體。除了 Al, Sr 是表中的例外, 一般地是超導體者的比值大於 1, 即(3.5)的條件是滿足的。

另外, 由臨界磁場 H_c 的定義, 從(3.3)的能量數值上等於磁能 $\frac{H_c^2}{8\pi}$ 時, 可以求出 H_c :

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{-3\hbar^2 \epsilon^2 n}{m} \left\{ 1 - \left(\frac{2}{z} \right)^{2/3} \frac{1}{4} N(\epsilon) \left(\frac{V_K}{\omega_K} \right)^2 \right\} \approx \frac{3\hbar^2 n N(\epsilon)}{4m} \left(\frac{2}{z} \right)^{2/3} \left(\frac{V_K}{\omega_K} \right)^2 \epsilon^2.$$

代入 $\left(\frac{V_K}{\omega_K} \right)^2 = \frac{m V_0^2}{3n}$, 則

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{\hbar^2}{4} N(\epsilon) \left(\frac{2}{z} \right)^{2/3} V_0^2 \epsilon^2. \quad (3.6)$$

經過更詳細地計算出(3.3)為 ϵ 的高次幕的函數, 再求(3.3)為 ϵ 變分的極小值, 得到

$$\epsilon = \beta \frac{m \omega_0}{\hbar k_0},$$

其中 β 為略小於一的常數。這樣把 ϵ 代入(3.6), 決定

$$H_c \sim \frac{1}{\sqrt{M}}.$$

但是 $H_c \sim T_c$, 則

$$T_c \sqrt{M} = \text{常數}. \quad (3.7)$$

這樣弗留里希的理論可以說明同位素效應。又可以從另一方面來看這個問題, 可以把(3.6)寫為下列形式:

$$\Delta E = \frac{\beta^2}{4} \left(\frac{2}{z} \right)^{2/3} N(\epsilon) (\hbar \omega_D)^2. \quad (3.8)$$

和電子在溫度 T 下的熱運動能量

$$\Delta Q = \frac{\pi^2}{6} N(\epsilon) (kT)^2$$

相比較, 可見轉變溫度 T_c 約為

$$T_c \cong \frac{\hbar \omega_D}{k} = \Theta_D,$$

Θ_D 為德拜溫度, 也說明有同位素效應。

§7. 弗留里希理論的幾個困難地方

這個理論雖然有不少成功之處, 但困難的地方也不少, 而且是很嚴重的。茲分別討論如下:

(1) 在(3.8)中指出轉變溫度和德拜溫度為同一個數量級。但是實驗上 $T_c \sim 1^\circ \text{K}$, $\Theta_D \sim 300^\circ \text{K}$, 因此在理論上, T_c 值的數量太大, 雖則 β 小於 1, 但也不足以挽救這個困難。

(2) (3.4)式爲有超導電的條件,但是這個條件恰恰正是普通微擾方法不適用的條件.因爲可以用二次微擾的條件爲

$$\sum_K \left| \frac{V_K}{E_k - E_{k+K} - \hbar\omega_K} \right|^2 \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_K}} \right)^2 < 1,$$

即

$$\sum_{\Delta E < \hbar\omega_K} \left| \frac{V_K}{\omega_K} \right|^2 \frac{1}{\hbar\omega_K} = N(\epsilon) \left| \frac{V_K}{\omega_K} \right|^2 < 1. \quad (3.9)$$

可見(3.9)和(3.4)是相違背的.這樣一來,弗留里希理論的可靠性完全沒有根據了;即當理論成立的時候便是他所用的方法爲失敗的時候.因此,如果要證明這個理論的正確性,就有必要創造出一個嚴密的數學方法;不用二次微擾法而直接算出弗留里希模型中的能量下降.這正是一個難題.

(3) 溫采的批評^[17]. 溫采(Wentzel)引入朝永振一郎^[18] (Tomonaga) 在一維空間的電子集體振動理論來討論和離子振動的耦合作用. 使 n 代表在一維空間中費密表面上附近一個電子跳到一個激發態間的能級相差數, $n \approx \Delta K$, 則電子振動的頻率 Ω_K (若不太大) 滿足

$$\Omega_K^2 = \omega_p^2 + \left(\frac{\hbar k_0 \Delta K}{m} \right)^2 \approx \left(\frac{\hbar k_0 \Delta K}{m} \right)^2.$$

因此

$$\hbar\Omega_K = \Delta K \frac{dE}{dn} = KN(\epsilon),$$

其中 E 爲在費密面上的電子能量, $N(\epsilon)$ 爲能級密度. 於是電子離子及其耦合作用的哈密頓式爲

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{2} \sum_K (p_K^* p_K + \Omega_K^2 q_K^* q_K) + \frac{1}{2} \sum_K (P_K^* P_K + \omega_K^2 Q_K^* Q_K) + \sum_K C_K q_K Q_K. \quad (3.10)$$

這個哈密頓式給出了兩種在耦合作用下的振動頻率:

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Omega_K^2 + \omega_K^2 \pm \sqrt{(\Omega_K^2 - \omega_K^2)^2 + 4C_K^2} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (3.11)$$

這兩個 ω 比 Ω_K, ω_K 中高者爲高, 比低者爲低.

若在(3.11)中

$$C_K > \Omega_K \omega_K, \quad (3.12)$$

則其中一個根爲虛根; 當 $\omega_K < \Omega_K$, 則原來電子集體振動的頻率變爲虛值, 因此電子的振動變爲不穩定. 所以, 溫采認爲有必要在超導電問題上考慮入庫侖位能作用. 這就是說電子的屏蔽作用在此消失了, 而海森堡, 波恩-程等理論尚有考慮餘地.

(3.12)的條件可以寫爲

$$C_K^2 \geq \omega_K^2 \frac{K\Omega_K}{\hbar N(\epsilon)}, \quad (3.13)$$

若 $K \left(\frac{\hbar V_K^2}{2\omega_K} \right)$ 爲躍遷矩陣元素平方, 依此, 則從(3.10)相對比得到

$$C_K^2 \frac{\hbar^2}{4\omega_K \Omega_K} = \frac{K\hbar V_K^2}{2\omega_K}.$$

比較(3.13), 得到

$$N(\varepsilon) \left(\frac{V_K}{\omega_K} \right)^2 > \frac{1}{2}. \quad (3.14)$$

因此, 弗留里希的超導電條件成立時, (3.11) 沒有解; 即其中一種振動為不穩定的. (3.14) 的條件和超導條件是相牴觸的. 當 $\Omega < \omega$, 則離子振動不穩定; 當 $\omega_K < \Omega_K$, 則電子振動不穩定. 因此, 必須考慮庫倫位能作用.

但是在溫采的考慮中, 一方面是限止在一維空間, 另一方面他的耦合項也是不準確的. 我們採用波姆-潘恩^[9] 的理論, 用下面三維空間的哈密頓式:

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} = & \frac{1}{2} \sum_{K < K_D} (p_K^* p_K + \Omega_K^2 q_K^* q_K) + \frac{1}{2} \sum_{K < K_D} (P_K^* P_K (1 + \eta_K) + \omega_K^2 Q_K^* Q_K) + \\ & + \sum_{K < K_D} P_K q_K \left(\frac{K^2}{4\pi e^2} \right)^{\frac{1}{2}} V_K^i. \end{aligned} \quad (3.15)$$

在(3.15)中, 應用經典理論可以求出耦合振動的頻率:

$$\begin{aligned} \dot{p}_K^* &= -(\Omega_K^2 q_K + \Omega_0 P_K^*), \quad \dot{P}_K^* = -\omega_K^2 Q_K, \\ \dot{q}_K &= p_K^*, \quad \dot{Q}_K = \Omega_0 q_K + (1 + \eta_K) P_K^*. \end{aligned} \quad (3.16)$$

消去 P_K, p_K , 得到

$$\begin{aligned} \ddot{q}_K + \frac{\eta_K \Omega_0^2}{1 + \eta_K} q_K &= -\frac{\Omega_0}{1 + \eta_K} \dot{Q}_K, \\ \ddot{Q}_K + (1 + \eta_K) \omega_K^2 Q_K &= \Omega_0 \dot{q}_K. \end{aligned} \quad (3.17)$$

使

$$Q_K = Q_{K_0} e^{i\omega t}, \quad q_K = q_{K_0} e^{i\omega t},$$

代入(3.17), 得

$$\begin{aligned} \left(\left(\frac{\eta_K}{1 + \eta_K} \right) \Omega_0^2 - \omega^2 \right) q_{K_0} + \frac{i\omega \Omega_0}{1 + \eta_K} Q_{K_0} &= 0, \\ -i\omega \Omega_0 q_{K_0} + ((1 + \eta_K) \omega_0^2 - \omega^2) Q_{K_0} &= 0, \end{aligned} \quad (3.18)$$

和

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \{ (\Omega_0^2 + (1 + \eta_K) \omega_0^2) \pm [(\Omega_0^2 + (1 + \eta_K) \omega_0^2)^2 - 4\Omega_0^2 \omega_0^2 \eta_K]^{\frac{1}{2}} \}. \quad (3.19)$$

(3.19) 的兩個根永遠是正的實數. 因為

$$(1 + \eta_K) y^2 - 2\eta_K^{\frac{1}{2}} y + 1 > 0 \quad \left(y = \frac{\omega_0}{\Omega_0} \right)$$

為正定值, 即

$$(2\eta_K^{\frac{1}{2}})^2 - 4(1 + \eta_K) = -4 < 0.$$

因此, 溫采的結論不能成立. 但是有一點必須指出, 當 $\omega_0 < \Omega_0$ 時, 耦合的結果使得電子的振動反而受到離子振動的屏蔽作用, 電子的振動變為短程力, 振動頻率 ω 和波向量為正比,

$$\omega = \omega_0 \sqrt{\eta_K} \sim K.$$

電子振動傳遞速率

$$c = \omega/K = V_0 / \sqrt{3}$$

為一個常數。可以這樣講, 當 $\omega_0 < \Omega_0$ 時, 電子的振動和離子振動耦合為聲波, 而離子振動則可以獨立不受電子的屏蔽。這和 $\omega_0 > \Omega_0$ 時的情形相反; 那時電子集體屏蔽離子的振動。當由條件 $\Omega_0 < \omega_0$ 轉入 $\Omega_0 > \omega_0$ 的情形下, 電子屏蔽變為離子屏蔽; 也就是說, 從電子的集體極化作用變為離子的極化作用。這裏是一個值得深入考慮的問題, 研究超導電的問題, 同時有必要研究極化子的問題。

(4) 關於邁斯納 (Meissner) 效應 弗留里希理論不能作出肯定的關於邁斯納效應的說明, 夏弗洛^[9] (Shafroth) 證明弗留里希模型不能說明完全逆磁性。而理論本身又不能得出一個永久電流存在的證明。因此, 在邁斯納效應上弗留里希的理論尚是不充足的。

§8. 巴丁 (Bardeen)^[21] 理論

巴丁有兩個理論: 第一個理論基本上是和弗留里希理論相似的, 考慮電子和離子振動的互作用, 應用弗郎克-康登原理, 用變分法求電子間互作用的二次微擾能量。巴丁認為當條件

$$\sum_{\Delta E < \hbar \omega_K} \frac{|V_{KQK}|^2}{|E_k - E_{k+K} - \hbar \omega_K|^2} > 1 \quad (3.20)$$

滿足時, 電子的分佈起大的變化, 形成超導電狀態。實際上, (3.20) 就是弗留里希理論的 (3.4) 的條件。所以, 這個理論基本上和弗留里希理論一樣, 所遭遇的困難也是完全相同的。

最近, 巴丁又提出一個新的理論^[13]。這個理論認為必須考慮電子間由離子振動及庫倫作用所引起的互作用能量的非對角項

$$V = - \sum \left(\frac{|V_K|^2}{\omega_K} + \frac{4\pi e^2}{K^2} \right) a_{k'-K}^* a_k' a_{k+K}^* a_k, \quad (3.21)$$

其中 a_K, a_K^* 為電子的消滅和產生算符。

電子在費密面附近 $|E_k - E_{k+K}| < \hbar \omega_K$ 中為簡併化的, 設在離開費密面能級有 ϵ 的分佈為 $g(\epsilon)$, 則可以求出由 (3.21) 所引起的簡併化微擾能為

$$W^{(1)} = -4N(E)^2 V_0 \int_0^{\hbar \omega} \int_0^{\hbar \omega} \Gamma(\epsilon) \Gamma(\epsilon') d\epsilon d\epsilon', \quad (3.22)$$

其中

$\Gamma(\epsilon) = \{g(\epsilon)(1 - g(\epsilon))\}^{\frac{1}{2}}$ 是由於考慮在躍遷幾率分佈中泡里原理而來的, 而

$V_0 = \left(|V_K|^2 / \omega_K - \frac{4\pi e^2}{K^2} \right)$, $N(E)$ 為費密面上能級密度。

這樣的分佈比費密分佈所增加的動能為

$$W^{(2)} = 4N(E) \int_0^{\hbar \omega} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.23)$$

(3.22) 及 (3.23) 之和給出正常態和超導態的總能量差, $W^{(1)} + W^{(2)}$ 。再應用變分法, 變分 $g(\epsilon)$ 使 $W^{(1)} + W^{(2)}$ 為極小, 得到

$$W_{\min} = -2N(E)(\hbar \omega)^2 \left\{ e^{\frac{2}{NV_0}} - 1 \right\}^{-1}, \quad (3.24)$$

其中

$$V_0 = \left(\frac{V_K}{\omega_K} \right)^2;$$

同時得到使 $W_{\min}$ 的 $g(\epsilon)$ 為

$$g(\epsilon) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\epsilon}{\sqrt{\theta^2 + \epsilon^2}} \right\}, \quad \theta = \omega \left\{ \sinh \frac{1}{NV_0} \right\}^{-1}. \quad (3.25)$$

這些結果和博戈留波夫的理论完全相似。

並且巴丁似乎證明，從極小的基態上激發一個電子到正常態所需能量為有限的，即能級為不連續的。

這些便說明了存在一個超導態，並且說明了：

(1) 超導態上費密的正常分佈的能量要低，(3.24)式給出了降低的數值。

(2) 同電子熱能比較，(3.24)給出轉變溫度為

$$T_c \sim \hbar\omega/k e^{-\frac{1}{V_0 N}}.$$

若 $V_0 N$ 適當小，則 T_c 亦很小，可以比德拜溫度 θ_D 小得多。這便克服了弗留里希理論中一個大的困難。

(3) 這理論不受微擾是否可用的限止，而且因為庫倫作用在金屬中一般很小可以不計，於是對任何小的 V_0 都能有一個超導態，即凡金屬都能為超導態。所不同的，轉變溫度的大小而已。

但是儘管如此，這理論也不能認為滿意的；

(1) 理論不能有一個明確區別導體和超導體的準則，幾乎凡導體一定為超導體，似乎和現有事實不符的。

(2) 證明能級的不連續是有問題的。因為既然 $g(\epsilon)$, $W_{\min}$ 的求得是建築在微分變分的基礎上的，那末有不連續的出現是意味着理論本身上就有矛盾。可以說這個不連續的結果多少是不真實的。可能博戈留波夫的文也有類似的問題。這些有待以後仔細研究。

四、總 結

(1) 弗留里希-巴丁理論認為超導電的來由是由電子和離子振動的互作用，改變了費密面上電子分佈而產生的。

在作用很強時，所求出發生超導電的條件也就是普通微擾不能適用的條件。所以要證明理論正確性有待於更好的數學工具。

(2) 理論預言轉變溫度 T_c 和德拜溫度成正比，實驗上有同位素效應，即

$$T_c \sim 1/\sqrt{M},$$

這是對理論一個強力的支持。然而理論 T_c 值和實驗 T_c 值數量級相差太大。

並且，有同位素效應也並不能下結論，超導電一定是由於電子和離子振動作用的結果。例如在波恩-程的理論中，

$$T_c \sim \frac{1}{2m} \hbar^2 k_0^2.$$

當電子數少時， m 要用離子振動的極化子質量 m^* 來代替，

$$m^* \sim m\alpha^2, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar V_0} \left(\frac{m V_0^2}{\hbar \omega_D} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right),$$

於是

$$m^* \sim \omega_D^{-1} \sim \sqrt{M},$$

$$T_c \sim 1/\sqrt{M},$$

同樣也可以說明有同位素效應。我認為，同位素效應是在電子數較少時（例如許多超導體

是這樣),產生離子極化作用的結果。但並不能說一定是產生超導電的基本原因。

(3) 弗留里希理論不能說明邁斯納效應。最近,巴丁,博戈留波夫等從另一個角度來看電子和離子振動的互作用,得到比弗留里希理論更為滿意的超導電理論。超導電理論在最近期內將有大的進展。

但是最後解決超導電理論,必須深入了解集體的電子屏蔽作用和離子的屏蔽作用的相互關係,同時也應該考慮能帶作用。發生有超導的金屬有迹象,其霍爾系數接近為零,說明有正穴及電子同時存在的^[21]。總之,超導電微觀理論是一個極複雜的和極困難的理論,需要從各方面加以更多的分析和研究的。

參 考 文 獻

- [1] Serin, B. and Reynolds, C. A. and others, *Phys. Rev.* **78** (1950), 487.
- [2] Rutgers, A. J., *Physica Haag* **1** (1934), 1055, **3** (1936), 999.
- [3] Gorter, C. J., *Arch. Mus. Teyler* **7** (1933), 378.
- [4] Gorter, C. J. and Casimir, H. B. G., *Phys. Z.* **35** (1934), 963, *Physica Haag* **1** (1934), 306.
- [5] London, F., *Proc. Roy. Soc.* **149** (1935), 71, *Physica Haag* **2** (1935), 341.
- [6] Pippard, A. B., *Proc. Roy. Soc.* **216** (1953), 547.
- [7] Ландау, Л. Д., *Phys. Z. Sowjet.* **11** (1937), 129.
- [8] Гинсбург, Ландау, *ЖЭТФ*. **20** (1950), 1064.
- [9] Schafroth, M. R., *Hel. phys. Acta* **24** (1951), 645.
- [10] Koppe, H., *Ergebn. exact Naturw* **23** (1950), 845.
- [11] Born, M. and Cheng, K. C. (程), *J. Phys. Radium* **9** (1948), 249.
- [12] Fröhlich, H., *Phys. Rev.* **79** (1950), 845. Bardeen, J., *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951), 261; *Handbuch der Physik* **15**, II, Low Temperature Physics (1956).
- [13] Bardeen, J., Cooper, L. N. and Schrieffer, J. R., *Phys. Rev.* **106** (1957), 162.
- [14] Боголюбов, Н. Н., 付印中。
- [15] Born, M., and Cheng, K. C., *Nature* **161** (1948), 968.
- [16] Bohm, D., *Phys. Rev.* **75** (1949), 502.
- [17] Wentzel, G., *Phys. Rev.* **83** (1951), 168.
- [18] Tomonaga, S., *Prog. Theor. Phys.* **5** (1950), 544.
- [19] Pines, D., *Solid State Physics*, 1, New York (1955), 367, 或見本期物理學報,關於電子集體運動(4.26)式,其中令 $U_k=0$ 。
- [20] Bardeen, J., *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951), 261.
- [21] Feynman, R. P., *Rev. Mod. Phys.* **29** (1957), 205.