

含順磁雜質超導體中的束縛態*

于 濤

提 要

本文利用廣義正則變換和自洽場方法，討論了單個雜質對超導體的影響。證明在磁性雜質附近，可能形成一個束縛態的元激發，其能量位於能隙之中。求出了能級和波函數的解析表達式，並計算了束縛能級所引起的附加電磁吸收。討論了與此有關的隧道和高頻吸收實驗。此外，還討論了非磁性雜質對連續譜元激發的影響及雜質附近能隙的變化。

一、引 言

少量雜質（包括磁性和非磁性的）對超導體的轉變溫度 T_c 等特徵參量有一定的影響。在這方面已進行了不少理論與實驗工作（參看文獻 [1] 及其所引文獻）。這一問題的研究，有助於對超導電機構的進一步了解和討論一般非理想超導體的性質。摻雜度很低時，母體金屬的性質沒有根本性的變化，因此，這一問題從理論上處理比較簡單。

Serin 等人發現^[2]，很少量非磁性雜質一般引起 T_c 下降，其速度反比於電子自由程。在摻雜度較高時，變化比較複雜。現已基本上查明，僅是散射效應不會影響各向同性超導體的轉變溫度^[4,5]。Anderson 曾提出，散射可以消除能隙各向異性，因而使轉變溫度下降^[3]。最近的計算^[5]似乎証實了這一點。

磁性雜質引起的變化比較複雜，一般是使 T_c 下降，其速度與雜質自旋有關。這一事實已有定性的解釋^[4,6]。但若將少量 Fe 加入 Ti 中，可使轉變溫度急劇上升，而加入在 Mo-Re 中，則使 T_c 急劇下降。其原因都未查明。

我們認為要徹底搞清楚雜質對超導體的影響，必須首先查明單個雜質在超導體中引起的變化。對於半導體中的雜質已有了相當深入的研究。對於正常金屬中雜質附近形成的虛束縛態，由於最近關於局域磁矩的工作^[7]，也有了較深入的了解。超導體中的情況却很不清楚。這裡首先需要查明的是能隙在雜質附近的變化和雜質對激發態能譜的影響。當然，比較直接的方法是解在中心外場中定能隙的格林函數方程，但這樣作，在數學上有較大的困難。Suhl 等人^[8]曾提出，在雜質附近可能形成局域的超導態，但其物理圖象很不清楚，並且計算上不能自洽。

正常金屬中的雜質能級，一般位於連續譜中，但在超導體中却可能出現在能隙內，形成與半導體中類似的束縛態。本文中的計算表明，非磁性雜質附近不會形成這樣的束縛態，但在磁性雜質附近却可能存在。

為了簡單起見，本文中只討論了孤立雜質所引起的效應。至於這在多大程度上反映

* 1963年7月10日收到。

了包含許多个杂质的实际超导体的性质,尚有待于进一步的研究。

二、哈密頓量和广义自洽場近似

討論含有一个磁性杂质的超导体。在二次量子化表象中,体系的哈密頓可以写成(令 $\hbar = 1$)

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

$$H_0 = \sum_{\sigma} \int \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2m} - \mu \right) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}') \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}') \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (2)$$

其中 σ 是自旋量子数; μ 是化学势。由于交换虚声子引起的电子間有效吸引作用在坐标表象中是一个短程力,可以近似地认为 $U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = U_0 \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 。杂质引起的散射項和交换作用項可以写作

$$H_{\text{int}} = \int V(\mathbf{r}) [\psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} - \int J(\mathbf{r}) \{ \hat{S}_x [\psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})] + \hat{S}_+ \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \hat{S}_- \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \} d^3\mathbf{r}, \quad (3)$$

这里 $V(\mathbf{r})$ 是散射势; $J(\mathbf{r})$ 是交换积分, \hat{S}_x 和 $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ 是杂质原子的自旋分量算符。

为使討論簡單起見,假定杂质原子的自旋是由一个局域的内层电子形成的,从超导态变正常态时它沒有变化。它的自旋通过交换作用与传导电子相关联。利用 $S = \frac{1}{2}$ 的自旋算符与费米算符的关系:

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} (a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\uparrow} - a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\downarrow}), \quad \hat{S}_+ = a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\downarrow}, \quad \hat{S}_- = a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\uparrow}, \quad (4)$$

可以将与局域电子有关部分的哈密頓量写成

$$H' = \epsilon (a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\uparrow} + a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\downarrow}) - \frac{1}{2} \sigma_x (a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\uparrow} - a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\downarrow}) - \sigma_i (a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\downarrow} + a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\uparrow}), \quad (5)$$

这里 ϵ 是局域电子的能量,根据上面的討論,这里已經作了絕热近似; σ_x, σ_i 是自由电子自旋在超导态的平均值:

$$\sigma_x = \int J(\mathbf{r}) \langle [\psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})] \rangle d^3\mathbf{r}, \quad (6)$$

$$\sigma_i = \int J(\mathbf{r}) \langle \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \rangle d^3\mathbf{r} = \int J(\mathbf{r}) \langle \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \rangle d^3\mathbf{r}. \quad (7)$$

最后一式中平均值应取实数,否則可能差一相因子。討論束縛态时应对相应状态取平均,以使討論自洽。

用普通 u - v 变换方法,可以将二次型(5)对角化:

$$\left. \begin{aligned} a_{\uparrow} &= uc_1 + vc_2, \\ a_{\downarrow} &= uc_2 - vc_1. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

么正条件 $u^2 + v^2 = 1$ 可以保证 c_1, c_2 满足一般费米子交换关系.

$$\left. \begin{aligned} u^2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sigma_z}{\sqrt{4\sigma_i^2 + \sigma_s^2}} \right), \\ v^2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sigma_z}{\sqrt{4\sigma_i^2 + \sigma_s^2}} \right), \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

这样

$$H' = \left(\varepsilon + \frac{1}{2} \sqrt{4\sigma_i^2 + \sigma_s^2} \right) c_1^\dagger c_1 + \left(\varepsilon - \frac{1}{2} \sqrt{4\sigma_i^2 + \sigma_s^2} \right) c_2^\dagger c_2. \quad (5a)$$

由此可见, c_1^\dagger 产生的态能量较低. 这一状态中局域电子自旋的平均值是

$$\left. \begin{aligned} S_x &= \langle \hat{S}_x \rangle = \frac{1}{2} \frac{\sigma_z}{\sqrt{4\sigma_i^2 + \sigma_s^2}}, \\ S_i &= \langle \hat{S}_+ \rangle = \langle \hat{S}_- \rangle = \frac{\sigma_i}{\sqrt{4\sigma_i^2 + \sigma_s^2}}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

为了求解有杂质情形下的超导态, 进行广义的正则变换, 由 \mathbf{r} 表象换到一组有杂质存在时的本征表象 ω_1 与 ω_2 . 由于存在与局域电子交换自旋的可能, 除了超导理论中一般采用的破坏粒子数守恒的作法外, 这里还必须破坏自旋守恒. 这种一般的正则变换可以写成如下矩阵形式(对非磁性杂质类似的变换曾为 Suhl^[9] 所采用):

$$\begin{pmatrix} \psi_\uparrow(\mathbf{r}) \\ \psi_\downarrow(\mathbf{r}) \\ \psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r}) \\ \psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \sum_{\omega_1, \omega_2} \begin{pmatrix} f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) & f_{12}(\mathbf{r}, \omega_2) & g_{12}^*(\mathbf{r}, \omega_2) & g_{11}^*(\mathbf{r}, \omega_1) \\ f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) & f_{22}(\mathbf{r}, \omega_2) & g_{22}^*(\mathbf{r}, \omega_2) & g_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_1) \\ g_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) & g_{22}(\mathbf{r}, \omega_2) & f_{22}^*(\mathbf{r}, \omega_2) & f_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_1) \\ g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) & g_{12}(\mathbf{r}, \omega_2) & f_{12}^*(\mathbf{r}, \omega_2) & f_{11}^*(\mathbf{r}, \omega_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1(\omega_1) \\ \phi_2(\omega_2) \\ \phi_2^\dagger(\omega_2) \\ \phi_1^\dagger(\omega_1) \end{pmatrix}. \quad (11)$$

如果没有杂质存在, 这就是普通的 u - v 变换, 这一矩阵退化成

$$\begin{pmatrix} \psi_\uparrow(\mathbf{r}) \\ \psi_\downarrow(\mathbf{r}) \\ \psi_\uparrow^\dagger(\mathbf{r}) \\ \psi_\downarrow^\dagger(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{Q}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & 0 & v_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & u_{\mathbf{k}} & 0 & -v_{\mathbf{k}} \\ -v_{\mathbf{k}} & 0 & u_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & v_{\mathbf{k}} & 0 & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \alpha_{\mathbf{k}\downarrow} \\ \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ \alpha_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \end{pmatrix}. \quad (11a)$$

ω_1 和 ω_2 不一定是自旋的本征态, 而且可以彼此不同, 但应是有杂质存在时的本征完备组. 超导真空定义为

$$\phi_1(\omega_1)|0\rangle = \phi_2(\omega_2)|0\rangle = 0. \quad (12)$$

为了使 $\phi_1(\omega_1), \phi_2(\omega_2)$ 满足一般费米算符的交换关系: $\{\phi_1(\omega_1), \phi_1^\dagger(\omega_1)\} = \delta_{\omega_1\omega_1'}$, $\{\phi_2(\omega_2), \phi_2^\dagger(\omega_2)\} = \delta_{\omega_2\omega_2'}$, $\{\phi_1(\omega_1), \phi_2(\omega_2)\} = \{\phi_1(\omega_1), \phi_2^\dagger(\omega_2)\} = 0$ 等, 并使(11)的反变换成立, f, g 等函数应满足一系列么正条件, 如

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{\omega_1} f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) f_{11}^*(\mathbf{r}', \omega_1) + \sum_{\omega_2} f_{12}(\mathbf{r}, \omega_2) f_{12}^*(\mathbf{r}', \omega_2) + \sum_{\omega_2} g_{12}^*(\mathbf{r}, \omega_2) g_{12}(\mathbf{r}', \omega_2) + \\ & \quad + \sum_{\omega_1} g_{11}^*(\mathbf{r}, \omega_1) g_{11}(\mathbf{r}', \omega_1) = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ & \sum_{\omega_1} f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) g_{21}^*(\mathbf{r}', \omega_1) + \sum_{\omega_2} f_{12}(\mathbf{r}, \omega_2) g_{22}^*(\mathbf{r}', \omega_2) + \sum_{\omega_2} g_{12}^*(\mathbf{r}, \omega_2) f_{22}(\mathbf{r}', \omega_2) + \\ & \quad + \sum_{\omega_1} g_{11}^*(\mathbf{r}, \omega_1) f_{21}(\mathbf{r}', \omega_1) = 0, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} & \int \{f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) f_{11}^*(\mathbf{r}, \omega_1') + f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) f_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_1') + g_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) g_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_1') + \\ & \quad + g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) g_{11}^*(\mathbf{r}, \omega_1')\} d^3\mathbf{r} = \delta_{\omega_1 \omega_1'}, \\ & \int \{g_{12}^*(\mathbf{r}, \omega_2) f_{11}^*(\mathbf{r}, \omega_1) + f_{12}^*(\mathbf{r}, \omega_2) g_{11}^*(\mathbf{r}, \omega_1) + g_{22}^*(\mathbf{r}, \omega_2) f_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_1) + \\ & \quad + f_{22}^*(\mathbf{r}, \omega_2) g_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_1)\} d^3\mathbf{r} = 0 \end{aligned} \right\}$$

等等。这里没有写出全部的关系式，因为以后的计算中并不需要明显地利用它们。

为了确定函数 f, g ，作场算符的运动方程：

$$i \frac{\partial \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r})}{\partial t} = [\phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}), H] = \left(\frac{\nabla^2}{2m} + \mu \right) \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}) - U_0 \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}) \phi_{\downarrow}^+(\mathbf{r}) \phi_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \\ - V(\mathbf{r}) \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}) + J(\mathbf{r}) [\hat{S}_x \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}) + \hat{S}_+ \phi_{\downarrow}^+(\mathbf{r})], \quad (14a)$$

$$i \frac{\partial \psi_{\uparrow}(\mathbf{r})}{\partial t} = - \left(\frac{\nabla^2}{2m} + \mu \right) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) + U_0 \phi_{\downarrow}^+(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \\ - J(\mathbf{r}) [\hat{S}_x \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \hat{S}_- \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})], \quad (14b)$$

$$i \frac{\partial \phi_{\downarrow}^+(\mathbf{r})}{\partial t} = \left(\frac{\nabla^2}{2m} + \mu \right) \phi_{\downarrow}^+(\mathbf{r}) - U_0 \phi_{\downarrow}^+(\mathbf{r}) \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}) \phi_{\downarrow}(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}) \phi_{\downarrow}^+(\mathbf{r}) - \\ - J(\mathbf{r}) [\hat{S}_x \phi_{\downarrow}^+(\mathbf{r}) - \hat{S}_- \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r})], \quad (14c)$$

$$i \frac{\partial \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})}{\partial t} = - \left(\frac{\nabla^2}{2m} + \mu \right) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) + U_0 \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) + \\ + J(\mathbf{r}) [\hat{S}_x \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) - \hat{S}_+ \psi_{\uparrow}(\mathbf{r})]. \quad (14d)$$

为了求解这些方程，作广义自洽场近似，即在包含三个场算符乘积的项中，用平均值来代替其中两个算符的乘积。如所周知^[1,10]，一般的 Hartree-Фок 项 $\langle \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}) \phi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \rangle$ 仅能引起电子自能修正，可以略而不计。对超导现象重要的是反映对关联的项 $\langle \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}) \phi_{\downarrow}^+(\mathbf{r}) \rangle$ 。温度 $T = 0$ 时，这里是对超导基态取平均， $T \neq 0$ 时是对巨正则系综取平均。下面将只讨论 $T = 0$ 的情形。

$$\Delta(\mathbf{r}) = - U_0 \langle \phi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}) \phi_{\downarrow}^+(\mathbf{r}) \rangle = - U_0 \langle \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (15)$$

作为零级近似，将认为能隙不随空间位置而改变， $\Delta(\mathbf{r}) \approx \Delta_0$ 。这一点并不显然，因为在杂质附近，能隙可能产生畸变。Suhl 等人^[8]曾提出，在杂质附近可能出现 δ 型的能隙，即局域超导态。如引言中已指出的，他们的计算不能自洽，且物理图象很不清楚。在附录 I 中，我们将利用能隙为常数的条件下求出的 f, g 函数，反过来计算对能隙的修正，并证明它是一个小量。这样，就可以近似地认为计算是自洽的。或者，可以把能隙是常数看作是本文的基本假定。除此以外，还必须作绝热近似，即用局域电子自旋的平均值来代替方程中的自旋算符 $\hat{S}_x, \hat{S}_+, \hat{S}_-$ 。

取了上列近似后，将方程 (14) 两边的场算符作用在超导真空上。根据超导真空定义 (12) 及态矢量 $\phi_{\uparrow}^+(\omega_1)|0\rangle, \phi_{\downarrow}^+(\omega_2)|0\rangle$ 的正交性和

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_{\uparrow}^+(\omega_1)|0\rangle = -\omega_1 \phi_{\uparrow}^+(\omega_1)|0\rangle,$$

可以求出定 f, g 的方程：

$$-\omega_1 f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) = \left(\frac{\nabla^2}{2m} + \mu \right) f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) + \Delta_0 g_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) - V(\mathbf{r}) f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) +$$

$$+ J(\mathbf{r})[S_x f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) + S_y f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1)], \quad (16a)$$

$$- \omega_1 g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) = - \left(\frac{\nabla^2}{2m} + \mu \right) g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) - \Delta_0 f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) + V(\mathbf{r}) g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) - \\ - J(\mathbf{r})[S_x g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) + S_y g_{21}(\mathbf{r}, \omega_1)], \quad (16b)$$

$$- \omega_1 f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) = \left(\frac{\nabla^2}{2m} + \mu \right) f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) - \Delta_0 g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) - V(\mathbf{r}) f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) - \\ - J(\mathbf{r})[S_x f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) - S_y f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1)], \quad (16c)$$

$$- \omega_1 g_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) = - \left(\frac{\nabla^2}{2m} + \mu \right) g_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) + \Delta_0 f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) + V(\mathbf{r}) g_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) + \\ + J(\mathbf{r})[S_x g_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) - S_y g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1)]. \quad (16d)$$

用类似方法可以写出与 $\phi_2(\omega_2)$ 有关的一组方程。由于金属中自由电子的屏蔽作用, 杂质散射势和交换作用实际上只局限在一个原胞内, 因此可以近似地认为

$$V(\mathbf{r}) = V_0 \Omega_0 \delta^3(\mathbf{r}), \quad J(\mathbf{r}) = J_0 \Omega_0 \delta^3(\mathbf{r}), \quad (17)$$

这里 Ω_0 是原胞体积。

下一节中将讨论方程组(16)相应于束縛态的解。由于在求得定 f, g 的方程时, 已运用了态矢量的正交条件, 么正条件(13)应自动满足(除了归一因子外)。在简单的情形下, 这一点也很容易直接检验。

三、束縛态及其波函数

連續譜中的元激发在杂质場中产生畸变, 它是入射平面波 $f_{11}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{u_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, $g_{21}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{v_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ 与散射波的迭加。如果 $f_{11}^{(0)} = g_{21}^{(0)} = 0$ 时, 齐次方程组(16)仍有非零解, 这相应于杂质附近的束縛态, 其能量应低于連續譜的下界 Δ_0 。

下面将证明, 若 $J_0 > 0$, 在 ω_1 一支元激发中 ($J_0 < 0$ 时在 ω_2 中), 有一个这样的束縛态, 令其能量为 ω_0 。

在方程组(16)中进行傅氏变换:

$$f_{ij}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} f_{ij}(\mathbf{k}, \omega_0),$$

$$f_{ij}(\mathbf{k}, \omega_0) = \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} f_{ij}(\mathbf{r}, \omega_0) d^3\mathbf{r}.$$

$$(\omega_0 - \xi_{\mathbf{k}}) f_{11}(\mathbf{k}, \omega_0) + \Delta_0 g_{21}(\mathbf{k}, \omega_0) = \Omega_0 [(V_0 - J_0 S_x) f_{11}(0) - J_0 S_y f_{21}(0)], \quad (18a)$$

$$\Delta_0 f_{11}(\mathbf{k}, \omega_0) + (\omega_0 + \xi_{\mathbf{k}}) g_{21}(\mathbf{k}, \omega_0) = \Omega_0 [-(V_0 + J_0 S_x) g_{21}(0) + J_0 S_y g_{11}(0)], \quad (18b)$$

$$(\omega_0 + \xi_{\mathbf{k}}) g_{11}(\mathbf{k}, \omega_0) - \Delta_0 f_{21}(\mathbf{k}, \omega_0) = \Omega_0 [-(V_0 - J_0 S_x) g_{11}(0) + J_0 S_y g_{21}(0)], \quad (18c)$$

$$- \Delta_0 g_{11}(\mathbf{k}, \omega_0) + (\omega_0 - \xi_{\mathbf{k}}) f_{21}(\mathbf{k}, \omega_0) = \Omega_0 [(V_0 + J_0 S_x) f_{21}(0) - J_0 S_y f_{11}(0)], \quad (18d)$$

其中 $\xi_{\mathbf{k}} = \frac{k^2}{2m} - \mu$, $f(0) \equiv f(0, \omega_0)$ 是函数在坐标原点的值。从方程组(18)中可以求解出 $f_{11}(\mathbf{k}, \omega_0)$ 等函数, 再进行反富氏变换后, 即可求得坐标空間的表达式。

$$f_{11}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{(\omega_0 + \xi_{\mathbf{k}})}{\omega_0^2 - \xi_{\mathbf{k}}^2} [(V_0 - J_0 S_x) f_{11}(0) - J_0 S_y f_{21}(0)] +$$

$$+ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\Delta_0}{\omega_0^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^2} [(V_0 + J_0 S_x) g_{21}(0) - J_0 S_z g_{11}(0)], \quad (19a)$$

$$g_{21}(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{(\omega_0 - \xi_{\mathbf{k}})}{\omega_0^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^2} [-(V_0 + J_0 S_x) g_{21}(0) + J_0 S_z g_{11}(0)] - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\Delta_0}{\omega_0^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^2} [(V_0 - J_0 S_x) f_{11}(0) - J_0 S_z f_{21}(0)], \quad (19b)$$

其中 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_0^2}$, N 是原胞数. f_{21} , g_{11} 的表达式也类似, 这里不再写出.

令 $\mathbf{r} = 0$, 可以求得定 $f_{11}(0)$ 等数值的齐次方程. 为此需要计算积分:

$$I_1 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\omega_0 - \xi_{\mathbf{k}}}{\omega_0^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^2},$$

$$I_2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\omega_0 + \xi_{\mathbf{k}}}{\omega_0^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^2},$$

$$I_3 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta_0}{\omega_0^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^2}.$$

由于对积分的贡献主要来自费米面附近, 可以忽略具体能带结构的影响, 以费米面上的常数态密度代入. 附录 II 中将证明, 考虑具体能带结构并不影响定性的结果. 由于积分收敛很快, 可以将能带上下界的切断延至无穷. 计算结果是

$$\left. \begin{aligned} I_1 = I_2 = -A^{-1}\omega_0, \quad I_3 = -A^{-1}\Delta_0, \\ A = \frac{N\sqrt{\Delta_0^2 - \omega_0^2}}{\pi\eta_0}, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

其中 η_0 是费米面上电子的态密度(未对自旋求和). $I_1 = I_2$ 的事实与这里选择的费米面上上下对称的具体模型有关, 一般情形下并不成立.

将上述积分值代入后, 可以求得齐次方程组:

$$\left. \begin{aligned} f_{11}(0)[A + \omega_0(V_0 - J_0 S_x)] + g_{21}(0)\Delta_0(V_0 + J_0 S_x) - \\ - f_{21}(0)J_0 S_z \omega_0 - g_{11}(0)J_0 S_z \Delta_0 = 0, \\ - f_{11}(0)\Delta_0(V_0 - J_0 S_x) + g_{21}(0)[A - \omega_0(V_0 + J_0 S_x)] + \\ + f_{21}(0)J_0 S_z \Delta_0 + g_{11}(0)J_0 S_z \omega_0 = 0, \\ - f_{11}(0)J_0 S_z \omega_0 + g_{21}(0)J_0 S_z \Delta_0 + f_{21}(0)[A + \omega_0(V_0 + J_0 S_x)] - \\ - g_{11}(0)\Delta_0(V_0 - J_0 S_x) = 0, \\ - f_{11}(0)J_0 S_z \Delta_0 + g_{21}(0)J_0 S_z \omega_0 + f_{21}(0)\Delta_0(V_0 + J_0 S_x) + \\ + g_{11}(0)[A - \omega_0(V_0 - J_0 S_x)] = 0. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

其存在非零解的条件是:

$$\begin{vmatrix} A + \omega_0(V_0 - J_0 S_x) & \Delta_0(V_0 + J_0 S_x) & -J_0 S_z \omega_0 & -J_0 S_z \Delta_0 \\ -\Delta_0(V_0 - J_0 S_x) & A - \omega_0(V_0 + J_0 S_x) & J_0 S_z \Delta_0 & J_0 S_z \omega_0 \\ -J_0 S_z \omega_0 & J_0 S_z \Delta_0 & A + \omega_0(V_0 + J_0 S_x) & -\Delta_0(V_0 - J_0 S_x) \\ -J_0 S_z \Delta_0 & J_0 S_z \omega_0 & \Delta_0(V_0 + J_0 S_x) & A - \omega_0(V_0 - J_0 S_x) \end{vmatrix} = 0. \quad (22)$$

在一般情形下讨论这一久期方程的解比较复杂. 注意到一个特殊情形 $S_z = 0$. 这时方程组(21)中前两个方程与后两个方程不再耦合. 前两个方程具有非零解的条件给出:

$$A^2 + (\Delta_0^2 - \omega_0^2)(V_0^2 - J_0^2 S_x^2) - 2A\omega_0 J_0 S_x = 0.$$

引入无量纲参量 $V'_0 = V_0 \frac{\pi\eta_0}{N}$, $J'_0 = \frac{J_0\pi\eta_0}{N}$ 后, 求得

$$\omega_0 = \frac{\Delta_0(1 + V_0'^2 - J_0'^2 S_z^2)}{\sqrt{4J_0'^2 S_z^2 + (1 + V_0'^2 - J_0'^2 S_z^2)^2}}. \quad (23)$$

$\Delta_0 > \omega_0 > 0$ 的条件是 $J'_0 \neq 0$. 在 $J_0'^2 \ll 1$ 的近似下:

$$\omega_0 = \Delta_0 \left(1 - \frac{2J_0'^2 S_z^2}{(1 + V_0'^2)^2} \right). \quad (24)$$

重要的是检验这个解是否与体系的整个方程组自洽. 方程组(21)中后两个方程在 $J_0 > 0$ 的条件下只有零解 ($J_0 < 0$ 时前两个方程只有零解) $f_{21}(0) = g_{11}(0) = 0$. 由(18c), (18d) 看出, $g_{11}(\mathbf{k}, \omega_0) = f_{21}(\mathbf{k}, \omega_0) = 0$, 除非 $\omega_0 = \pm \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_0^2}$. 由于有杂质存在时, 能级有移动, 这一条件不满足, 因此只有平庸解:

$$g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) = f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) = 0.$$

根据定义(7), $\sigma_i = \int J(\mathbf{r}) \langle \psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \rangle d^3\mathbf{r}$, 这里为了自洽, 应对有一个束缚电子的状态取平均:

$$\begin{aligned} \sigma_i^{(b)} = & \int J(\mathbf{r}) \left\{ f_{21}(\mathbf{r}, \omega_0) f_{11}^*(\mathbf{r}, \omega_0) - g_{11}(\mathbf{r}, \omega_0) g_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_0) + \right. \\ & \left. + \sum_{\omega_2} g_{12}(\mathbf{r}, \omega_2) g_{22}^*(\mathbf{r}, \omega_2) + \sum_{\omega_1} g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) g_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_1) \right\} d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (25)$$

在超导真空状态的平均值:

$$\sigma_i^{(V)} = \int J(\mathbf{r}) \left\{ \sum_{\omega_2} g_{12}(\mathbf{r}, \omega_2) g_{22}^*(\mathbf{r}, \omega_2) + \sum_{\omega_1} g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) g_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_1) \right\} d^3\mathbf{r}. \quad (26)$$

根据现有超导理论的假定, 反向自旋电子在基态应该配对. 因此, $\sigma_i^{(V)} = 0$. 根据上面的讨论, $f_{21} = g_{11} = 0$, 由此看出 $\sigma_i^{(b)} = 0$. 再根据(10)式求出 $S_i = 0$. 这样就证明了这里所求得的束缚态解是自洽的.

$S_i \approx 0$ 的情形, 这里不打算讨论, 但久期方程(22)一般不会有有一个以上的解, 因为 δ 型散射势一般只能从连续谱中分出一个孤立能级. 从下面的物理讨论中可以看出, $S_i = 0$, $S_x = \frac{1}{2}$ 相应于能量最低的态.

现在讨论束缚态的波函数. 由于 $f_{21} = g_{11} = 0$ 以后只写一个足标. 准确到 J'_0 的一次项可以求得:

$$\frac{g_1(0, \omega_0)}{f_1(0, \omega_0)} = - \frac{\left(V_0' - \frac{1}{2} J_0' \right) (1 + V_0'^2) + J_0'}{\left(V_0' + \frac{1}{2} J_0' \right) (1 + V_0'^2)}. \quad (27)$$

代入方程(19a), (19b), 求出束缚态波函数

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{r}, \omega_0) = & f_1(0, \omega_0) \left\{ \frac{\left(V_0' - \frac{1}{2} J_0' \right)}{\pi\eta_0} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\omega_0 + \xi_{\mathbf{k}} - \Delta_0}{\omega_0^2 - \xi_{\mathbf{k}}^2} - \right. \\ & \left. - \frac{J_0'}{\pi\eta_0(1 + V_0'^2)} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\Delta_0}{\omega_0^2 - \xi_{\mathbf{k}}^2} \right\}, \end{aligned} \quad (28a)$$

$$g_1(\mathbf{r}, \omega_0) = f_1(0, \omega_0) \left\{ \frac{V'_0 - \frac{1}{2} J'_0}{\pi \eta_0} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\omega_0 - \xi_{\mathbf{k}} - \Delta_0}{\omega_0^2 - \epsilon_{\mathbf{k}}^2} + \frac{J'_0}{\pi \eta_0 (1 + V'_0{}^2)} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\Delta_0}{\omega_0^2 - \epsilon_{\mathbf{k}}^2} \right\}, \quad (28b)$$

其中 $f_1(0, \omega_0)$ 由归一条件:

$$\int d^3\mathbf{r} [f_1(\mathbf{r}, \omega_0) f_1^*(\mathbf{r}, \omega_0) + g_1(\mathbf{r}, \omega_0) g_1^*(\mathbf{r}, \omega_0)] = 1$$

确定。经过计算, 准到 J_0 最低次项可以求得

$$f_1(\mathbf{r}, \omega_0) = -g_1(\mathbf{r}, \omega_0) \approx f_1(0, \omega_0) \left[\frac{\sin k_F r}{k_F r} - \frac{V'_0 \cos k_F r}{k_F r} \right] e^{-\sqrt{\Delta_0^2 - \omega_0^2} \frac{r}{v_F}}, \quad (29)$$

$$f_1(0, \omega_0) = \sqrt{\frac{J'_0 \eta_0 \Delta_0 \pi}{\Omega}} \frac{1}{1 + V'_0{}^2}. \quad (30)$$

k_F 与 v_F 分别为费米动量和费米速度。在求得(29)式时, 由于积分收敛很快, 可将积分上限延至 $k = \infty$, 用留数法计算积分。注意到, 波函数在 $\mathbf{r} = 0$ 处有奇异性, 这是由于 δ 型势场引起的。但这一奇异性是可积的, 因此可由归一条件来确定 $f_1(0, \omega_0)$ 。由于指数因子的衰减长度约为 $r \approx \xi_0 \frac{J_0}{\epsilon_F}$ ($\xi_0 \approx 10^{-7}$ cm 是超导体的相关长度), 波函数的扩展范围很大, 只是随空间位置的变化很快振荡。

现在简单地讨论一下束缚态的物理图象: 没有杂质时, 一个准粒子 $\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^+ |0\rangle$ 的状态代表自旋向上电子云的密度比自旋向下的电子云多 $\frac{1}{\Omega}$ 。

$$n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}) = \langle \alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^+ | [\psi_{\uparrow}^+(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \psi_{\downarrow}^+(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})] | \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \frac{1}{\Omega}.$$

有杂质存在时, 一个束缚态元激发 ω_0 代表在杂质附近自旋向上电子云密度较高。

$$\Delta n(\mathbf{r}) = f_1(\mathbf{r}, \omega_0) f_1^*(\mathbf{r}, \omega_0) + g_1(\mathbf{r}, \omega_0) g_1^*(\mathbf{r}, \omega_0). \quad (31)$$

这里根据现有超导理论的概念, 假定在超导基态自旋向上和自旋向下电子云密度相等。由于 $J_0 > 0$ 时自旋向上电子能量较低, 形成束缚态是有利的。对非磁性杂质 $J_0 = 0$ 。由(23)式看出, $\omega_0 = \Delta_0$, 即正好在连续谱边上, 不是束缚态。从物理上看, 这是由于杂质附近, 两个方向自旋电子的能量一样, 电子云的局域化不能使能量降低。

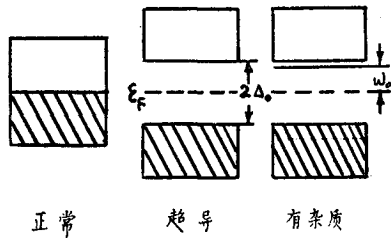


图 1

在有杂质和没有杂质存在的条件下, 金属由正常态转变至超导态时, 能谱的变化可由图 1 上看出。若以费米面作为能量起点, 正常态时, 负能量的部分被填满。转变到超导态以后, 能谱中出现了能隙。如果正能量部分的准粒子相应于自旋向上的元激发, 则负能量部分相应于自旋向下的元激发。

若引入二分量子旋量的有效波函数 $|\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$, 则薛定谔方程可写作

$$\left[\left(-\frac{\nabla^2}{2m} - \mu \right) \tau_3 + \Delta_0 \tau_1 \right] |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle, \quad (32)$$

τ_1, τ_3 是泡利矩阵。很容易求得方程(32)的解:

$$\left. \begin{aligned} \omega_{\mathbf{k}}^{(1)} &= \varepsilon_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_0^2}, & |\varphi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r})\rangle &= \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}; \\ \omega_{\mathbf{k}}^{(2)} &= -\varepsilon_{\mathbf{k}}, & |\varphi_{\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{r})\rangle &= \begin{pmatrix} -v_{\mathbf{k}} \\ u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}; \\ u_{\mathbf{k}}^2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}} \right), & v_{\mathbf{k}}^2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}} \right). \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

加入杂质后,所有能级都产生迁移。杂质势引起的正能量部分的矩阵元为

$$W_1 = \langle \varphi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r}) \tau_3 | \varphi_{\mathbf{k}'}^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{V_0}{N} (u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} - v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'}).$$

如果 $V_0 < 0$, 则当 $k, k' > k_F$ 时, $W_1 < 0$, 而 $k, k' < k_F$ 时, $W_1 > 0$, 总的积分效果为零。因此非磁性杂质不能形成束缚能级。与此相反,交换作用引起的矩阵元

$$W_2 = \langle \varphi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}) | J(\mathbf{r}) | \varphi_{\mathbf{k}'}^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{J_0}{N} (u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} < 0,$$

如果 $J_0 > 0$ 。这样每个能级无穷小下降的迭加产生了能隙中的束缚能级。(实际上还应考虑到正负能级间非对角矩阵元的影响,这在计算中是自动包括了)。

这里采用的数学形式还考虑了超导电子与局域电子多次相互散射过程中自旋反向的可能。既然仍旧可以找到一个束缚态的解,说明这种过程并不影响这一个状态的存在。从物理上看,超导电子的自旋绝热地跟着局域电子自旋变化,保持平行,使能量最低。

四、电磁吸收

束缚能级的存在,会引起附加的电磁吸收。绝对零度时,对此有贡献的过程是由真空中产生一个束缚能级和一个连续谱中的元激发。从真空中产生两个束缚态元激发的过程被自旋守恒所禁戒。跃迁到自旋反向的两个束缚态的过程也是被禁戒的,因为超导真空和束缚态都是空间反演不变态。在 $T \approx 0$ 时,还有由束缚能级跃迁至连续谱所引起的吸收。为简单起见,只限于讨论 $T = 0$ 的情形。对连续谱中的波函数,将仍旧采用平面波近似,因为由连续谱波函数在杂质场中畸变所产生的效应可以通过一般散射方法处理^[1]。这里的讨论当然略去了可能有的相干效应。

若采用横向规范 $\text{div } \mathbf{A} = 0$, 电磁作用哈密顿可以写成

$$\hat{H}_1 = -\frac{1}{c} \int \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

电流密度算符

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{e}{2mi} \sum_{\sigma, \mathbf{r}'=\mathbf{r}} (\nabla_{\mathbf{r}} - \nabla_{\mathbf{r}'}) \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (34)$$

若取单色波

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega t} \mathbf{A}(\mathbf{r}),$$

则

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}.$$

根据线性输运系数一般公式:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\{ \langle 0 | \hat{H}_1 (H_0 - E_0 + \omega + i\delta)^{-1} \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) (H_0 - E_0 - \omega - i\delta)^{-1} \hat{H}_1 | 0 \rangle \} - \frac{e^2}{mc} N \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (35)$$

由于束缚态的存在所引起的附加电流:

$$\delta \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\left\{ \sum_{\omega_2} \langle 0 | \hat{H}_1 | \omega_2, \omega_0 \rangle (H_0 - E_0 + \omega + i\delta)^{-1} \langle \omega_0, \omega_2 | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | 0 \rangle + \sum_{\omega_2} \langle 0 | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \omega_2, \omega_0 \rangle (H_0 - E_0 - \omega - i\delta)^{-1} \langle \omega_0, \omega_2 | \hat{H}_1 | 0 \rangle \right\}. \quad (36)$$

将 ψ 算符进行么正变换以后, 上式可改写成

$$\begin{aligned} \delta j_\mu(\mathbf{r}) = & -\frac{e^2}{4m^2c} \int d^3\mathbf{r}_1 \mathbf{A}_\nu(\mathbf{r}_1) \int_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}} (\nabla_{\mathbf{r}} - \nabla_{\mathbf{r}'})_\mu (\nabla_{\mathbf{r}_1} - \nabla_{\mathbf{r}'_1})_\nu \times \\ & \times \left\{ \sum_{\mathbf{k}} [g(\mathbf{r}'_1, \mathbf{k}) f_1(\mathbf{r}_1, \omega_0) + f(\mathbf{r}_1, \mathbf{k}) g_1(\mathbf{r}'_1, \omega_0)] \times \right. \\ & \times [f_1^*(\mathbf{r}', \omega_0) g^*(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + f^*(\mathbf{r}', \mathbf{k}) g_1^*(\mathbf{r}, \omega_0)] \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} + \omega_0 + \omega + i\delta} + \\ & + \sum_{\mathbf{k}} [g(\mathbf{r}', \mathbf{k}) f_1(\mathbf{r}, \omega_0) + f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) g_1(\mathbf{r}', \omega_0)] \times \\ & \left. \times [f_1^*(\mathbf{r}'_1, \omega_0) g^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{k}) + f^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{k}) g_1^*(\mathbf{r}_1, \omega_0)] \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} + \omega_0 - \omega - i\delta} \right\}. \quad (37) \end{aligned}$$

这里对两次重复的指标应进行求和. 由于吸收只与虚部有关, 下面仅限于计算运输系数的虚部, 且令 $\omega > 0$.

作傅氏展开:

$$\begin{aligned} A_\nu(\mathbf{r}_1) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}_1} e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_1} A_\nu(\mathbf{q}_1), \\ \delta j_\mu(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \mathbf{r}} \delta j_\mu(\mathbf{q}), \end{aligned}$$

并利用横向规范和电荷守恒条件

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{q} &= 0, \\ \delta \mathbf{j}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{q} &= 0. \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{j}(\mathbf{q}) = & \frac{ie^2\pi}{m^2c} \sum_{\mathbf{q}_1 \mathbf{k}} (\mathbf{A}(\mathbf{q}_1) \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k} [v_{\mathbf{k}} (AX_1(\mathbf{k} - \mathbf{q}_1) + BX_2(\mathbf{k} - \mathbf{q}_1)) - \\ & - u_{\mathbf{k}} (CX_1(\mathbf{k} - \mathbf{q}_1) + DX_2(\mathbf{k} - \mathbf{q}_1))] [v_{\mathbf{k}} (AX_1(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \\ & + BX_2(\mathbf{k} - \mathbf{q})) - u_{\mathbf{k}} (CX_1(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + DX_2(\mathbf{k} - \mathbf{q}))] \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} + \omega_0 - \omega). \quad (38) \end{aligned}$$

这里

$$\left. \begin{aligned} A &= f_1(0, \omega_0) \frac{1}{N} \left[\left(V_0 - \frac{1}{2} J_0 \right) (\Delta_0 - \omega_0) + \frac{J_0}{1 + V_0'^2} \Delta_0 \right], \\ B &= -f_1(0, \omega_0) \frac{1}{N} \left(V_0 - \frac{1}{2} J_0 \right), \\ C &= f_1(0, \omega_0) \frac{1}{N} \left[-\left(V_0 - \frac{1}{2} J_0 \right) (\Delta_0 - \omega_0) + \frac{J_0}{1 + V_0'^2} \omega_0 \right], \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

$$D = -f_1(0, \omega_0) \frac{1}{N} \left[\left(V_0 - \frac{1}{2} J_0 \right) + \frac{J_0}{1 + V_0'^2} \right],$$

$$x_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 - \omega_0^2},$$

$$x_2(\mathbf{k}) = \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 - \omega_0^2}.$$

在一般情形下, 計算(38)式比較複雜。為了滿足自洽條件, 必須將電流密度表示式代入麥克斯韋方程, 結果得到一個定 $\mathbf{A}(\mathbf{q})$ 的雙重積分方程, 很難直接求解。為簡單起見, 只限於討論 London 極限, 即 $\Delta_0 \tau \ll 1$, τ 是電子自由行程時間。這一情形下可以認為外場是均勻的, 即 $\mathbf{A}(\mathbf{q}) = \mathbf{A} \delta_{\mathbf{q},0}$ ^[11]。注意到, 由於束縛態是平面波的迭加, 沒有動量守恆的條件, 一般說來 $\delta \mathbf{j}(\mathbf{q}) \approx \delta \mathbf{j} \cdot \delta_{\mathbf{q},0}$ 。但是為了估計吸收強度, 可以只計算電流的空間均勻部分。

若引入 $y = \frac{1}{\Delta_0} (\omega - \omega_0 - \Delta_0)$, 在 $y \ll 1$ 的條件下, 展到 y 的最低次項, 可以求得

$$\delta \mathbf{j} = K \mathbf{A},$$

$$\text{Im } K = \frac{N e^2 \pi}{4 m c} \frac{1}{\sqrt{2y}} \frac{1}{(\Delta_0^2 - \omega_0^2)^2} (A - C) \{ A - C - 2\sqrt{2y} [(B - D)\Delta_0 - A - C] \}.$$
(40)

$y = 0$ 時的發散是由於連續譜態密度在能隙邊上的發散引起的, 引入有限綫寬後, 這一發散即可消除。修正了的態密度為

$$\left. \begin{aligned} \rho(E, \delta E) &= \int_{\Delta}^{\infty} \rho(E') C(E - E') dE', \\ \rho(E') &= \frac{E'}{\sqrt{E'^2 - \Delta_0^2}}, \\ \int_{-\infty}^{\infty} C(E') dE' &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

最簡單的作法是把 $C(E)$ 設為寬 $2\delta E$ 、高 $(2\delta E)^{-1}$ 的方塊函數。

$$\rho(E, \delta E) = \frac{1}{2\delta E} \begin{cases} \sqrt{(E + \delta E)^2 - \Delta_0^2} - \sqrt{(E - \delta E)^2 - \Delta_0^2} & E - \Delta_0 > \delta E, \\ \sqrt{(E + \delta E)^2 - \Delta_0^2} & E - \Delta_0 < \delta E. \end{cases} \quad (42)$$

不考慮束縛態的貢獻時, 在 $\omega \gtrsim 2\Delta_0$ 附近, London 極限下的吸收強度為^[11]

$$Q(\omega) = \frac{n e^2 \tau \pi}{m c} \left(\frac{\omega}{2} - \Delta_0 \right). \quad (43)$$

若計算相對吸收強度, 令 $Q(\omega) = \frac{y_1}{2}$, $y_1 = \frac{\omega - 2\Delta_0}{\Delta_0}$, 則因束縛能級引起的附加吸收

$$\delta Q(\omega) = P \frac{1}{\sqrt{2\delta E'}} \begin{cases} \sqrt{y + \delta E'} - \sqrt{y - \delta E'} & y > \delta E', \\ \sqrt{y + \delta E'} & y < \delta E', \end{cases} \quad (44)$$

其中

$$\delta E' = \frac{\delta E}{\Delta_0},$$

$$P = \frac{n_1 V_0'^2 J_0'}{4\pi \tau \Delta_0^2 (1 + V_0'^2) \eta_0},$$

n_1 为杂质原子数; $\eta_0 = \frac{3}{4} \frac{zN}{\epsilon_F}$; z 为价电子数; N 为原胞数. 若设 $V'_0 \approx 1$, $J'_0 \approx \frac{1}{5}$, $\Delta_0 \tau \approx \frac{1}{5}$, $\frac{\Delta_0}{\epsilon_F} \approx 10^{-4}$, 则

$$P \approx \frac{10^2}{z} P_1, \quad (45)$$

P_1 是杂质原子百分浓度.

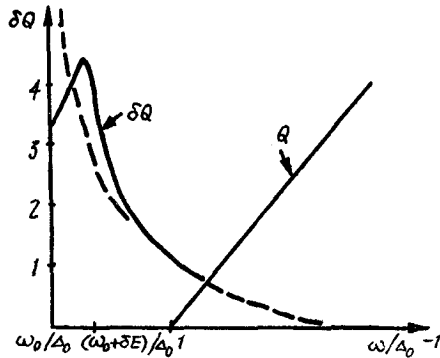


图 2

相对吸收强度大致如图 2 所示 (两条实线比例不同). 设 $\delta E' = \frac{1}{20}$, 且 $\delta E < \Delta_0 - \omega_0$, 即当束缚能级与连续谱下界的距离超过能级本身的宽度时, 在电磁吸收曲线上会出现一个附加的吸收峰.

注意到, 虽然附加吸收正比于杂质浓度, 但比例系数很大. 这一点原可预期, 因为束缚态波函数的扩展范围很大. 在计算中, 我们认为超导体总的附加吸收是每个杂质上束缚能级所引起吸收的迭加, 这样就略去了可能有的相干

效应. 看来, 至少在低密度情形下, 这不会影响这里所估计的吸收强度数量级.

五、讨 论

上面的计算只给出磁性杂质都可能引起束缚能级的结果. 至于能级位置等参量与具体能带结构及交换作用强弱有关. 希土金属中 $s-f$ 交换作用较小, 束缚能级距离连续谱边缘较近, 不易观察到. $3d$ 金属 (如 Fe 等) 在 $4d$ 金属中, 交换作用较强 (特别是在能形成局域磁矩的条件下), 孤立能级距离连续谱下界较远. 因此, 在低掺杂时, 可能观察到孤立能级的存在.

前面已经提到, 由于元激发波函数重迭很大, 实际上不是一个孤立的能级, 而是形成一种虚的能带. 至于这一能带的宽度、它随温度的变化及对 T_c 等超导体特征参量的影响, 有待于进一步的研究.

高频吸收是观察束缚能级最有效的方法, 因为吸收截面很大, 只要加少量杂质即可. Tinkham 等人^[12]在红外测量中发现 Pb 与 Hg 中有一附加吸收峰. 这一事实不能用能隙各向异性或集体激发来解释^[13]. 至于是否与顺磁杂质能级有关, 还需要进一步检验. 为了与本文中计算结果直接比较, 最好要再加入一些非磁性杂质, 使超导体变成 London 型的.

另一个比较灵敏的方法是隧道效应实验, 因为它能直接测量态密度. Reif 和 Woolf^[14]将 Fe 加入 In 中时发现, 在浓度 $C > 0.8\%$ 时, In 虽仍处于超导态, 但用隧道效应测出的能隙为零. 将 Gd 加入 Pb 中也得到类似的结果. 但在 In 中, 加入 Zn, 或在 Pb 中加入 Te (浓度高至 10%), 仍有明显的能隙. 这里讨论的束缚态提供了一种可能的解释: 磁性杂质形成的束缚能级随浓度增加形成能带, 最后将能隙填满. 由于束缚能级态密度

正比于雜質濃度,不是所有電子都能進行躍遷,金屬作為整體仍舊處於超導態。非磁性雜質不能引起束縛能級,故能隙仍舊清晰可見。為了肯定這一效應確實由雜質能級引起,必須根據伏安曲線確定態密度。根據已有報導^[4],還不能對這點作出判斷。

Абрикосов 和 Горьков^[4] 在 Born 近似下,用對雜質無規分布進行平均的方法也得出磁性雜質濃度高於一定臨界值後能隙消失,但仍舊處於超導態的結果。最近,Phillips^[15] 討論了這一結果的物理意義及它和 Reif 等人實驗的關係。Абрикосов 等人是從光學模型出發來討論雜質對能譜影響的,本文是從孤立雜質原子上的能級出發的。實際上這兩種效應都存在,如何同時考慮它們還有待於進一步的研究。這裡的情形與半導體中類似^[16]。Phillips 把 Suhl 等人討論的局域態^[8]誤認為 Pippard 極限下的能級。文獻[8]中討論的是局域化的能隙,而且不一定是磁性雜質。

Matthias 等人^[6]認為,磁性雜質只有在形成局域磁矩時才能使 T_c 降低,反之影響不大,甚至可使 T_c 上升。本文中的討論,提供了直接檢驗這一假定的可能性。第二種情況下不應形成束縛能級。

還想指出,本文中討論的束縛能級可能會對鐵磁超導體的性質有影響。在雜質自旋有序排列的條件下,束縛態更應存在,並且反過來會對局域自旋間的作用有影響。這些問題有待於進一步的研究。

最後,作者感謝霍裕平,吳杭生,陳春先,陳式剛等同志在工作過程中的幫助與討論。

附錄 I. 連續譜和能隙的變化

根據(15)式,能隙的定義是

$$\Delta(\mathbf{r}) = -U_0 \langle \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \rangle.$$

如果不考慮破壞自旋守恆的可能,正則變換可以寫成

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) &= \sum_{\omega_1} f_1(\mathbf{r}, \omega_1) \phi_1(\omega_1) + \sum_{\omega_2} g_2^*(\mathbf{r}, \omega_2) \phi_2^{\dagger}(\omega_2), \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) &= \sum_{\omega_2} f_2(\mathbf{r}, \omega_2) \phi_2(\omega_2) - \sum_{\omega_1} g_1^*(\mathbf{r}, \omega_1) \phi_1^{\dagger}(\omega_1). \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.1})$$

對超導真空態取平均後,

$$\Delta(\mathbf{r}) = -U_0 \sum_{\omega_2} g_2(\mathbf{r}, \omega_2) f_2^*(\mathbf{r}, \omega_2). \quad (\text{I.2})$$

由於能隙隨空間位置的變化,可以通過沒有束縛態的一支元激發波函數表示出來。下面為簡單起見,只討論非磁性雜質的情形,看來這不會有定性的差別。Suhl^[9] 曾作過這種計算,但未得到最後結果,而且運算中有錯誤,這裡將重新進行計算。

對非磁性雜質, $\omega_1 = \omega_2$, $f_1 = f_2$, $g_1 = g_2$ 。由於雜質的存在,空間平移不變性被破壞, \mathbf{k} 不再是好量子數,只是連續譜中一個能級的標記。

由場算符的運動方程、超導真空的定義及態矢量的正交性,可以求出定元激發波函數的方程。由於具體計算與第二節類似,這裡只寫出最後結果。有雜質時的本征態是入射平面波與球面散射波的迭加。為了保證這是散射波,還必須在能量分母中加一個無窮小的虛部,其符號可以由至正常態的過渡來確定。從最後結果也可以直接檢驗。

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{V}{N} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \frac{(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}'}) f_{\mathbf{k}}(0) - \Delta_0 g_{\mathbf{k}}(0)}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^2 + i\delta \operatorname{sgn} \xi_{\mathbf{k}'}} \quad (\text{I.3a})$$

$$g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} v_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{V}{N} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \frac{\Delta_0 f_{\mathbf{k}}(0) - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'}) g_{\mathbf{k}}(0)}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^2 + i\delta \operatorname{sgn} \xi_{\mathbf{k}'}} \quad (\text{I.3b})$$

令 $\mathbf{r} = 0$, 求得定坐标原点波函数的方程:

$$\left. \begin{aligned} f_{\mathbf{k}}(0) \left(1 - \frac{V}{N} A\right) + g_{\mathbf{k}}(0) \frac{V}{N} B &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} u_{\mathbf{k}}, \\ -f_{\mathbf{k}}(0) \frac{V}{N} B + g_{\mathbf{k}}(0) \left(1 + \frac{V}{N} C\right) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} v_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.4})$$

如果仍旧用平面波近似, 以费米面上的常数态密度代入, 并在能带上、下限 $\pm\varepsilon$ 处作切断, 可以求得

$$\begin{aligned} A &= \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}'}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^2 + i\delta \operatorname{sgn} \xi_{\mathbf{k}'}} = -i\pi\eta_0 + \eta_0 \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\xi_{\mathbf{k}}} \ln \left| \frac{\varepsilon + \xi_{\mathbf{k}}}{\varepsilon - \xi_{\mathbf{k}}} \right|, \\ B &= \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta_0}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^2 + i\delta \operatorname{sgn} \xi_{\mathbf{k}'}} = \eta_0 \frac{\Delta_0}{\xi_{\mathbf{k}}} \ln \left| \frac{\varepsilon + \xi_{\mathbf{k}}}{\varepsilon - \xi_{\mathbf{k}}} \right|, \\ C &= \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^2 + i\delta \operatorname{sgn} \xi_{\mathbf{k}'}} = i\pi\eta_0 + \eta_0 \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\xi_{\mathbf{k}}} \ln \left| \frac{\varepsilon + \xi_{\mathbf{k}}}{\varepsilon - \xi_{\mathbf{k}}} \right|. \end{aligned}$$

如果不考虑费米面附近可能产生的虚共振态, 可以在 $\ln \left| \frac{\varepsilon + \xi_{\mathbf{k}}}{\varepsilon - \xi_{\mathbf{k}}} \right|$ 中对 $\xi_{\mathbf{k}}$ 展开, 略去 A , B , C 中实部. 如果在费米面上有虚共振态, 则必须考虑具体的能带结构.

$$\left. \begin{aligned} f_{\mathbf{k}}(0) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} u_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 + iV'}, \\ g_{\mathbf{k}}(0) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} v_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 + iV'}, \\ V' &= \frac{V\pi\eta_0}{N}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.5})$$

注意到, 有杂质时, $\frac{f_{\mathbf{k}}(0)}{g_{\mathbf{k}}(0)} = \frac{u_{\mathbf{k}}}{v_{\mathbf{k}}}$ 的关系仍旧近似地保持. 利用这一关系可以将 (I.3)

大大简化:

$$\left. \begin{aligned} f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{u_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{V}{N} f_{\mathbf{k}}(0) \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'} + i\delta}, \\ g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{v_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{V}{N} g_{\mathbf{k}}(0) \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'} + i\delta}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.6})$$

经过计算可以求得

$$\frac{f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{u_{\mathbf{k}}} = \frac{g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{v_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{V\Omega m}{N2\pi r(1 + iV')} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right). \quad (\text{I.7})$$

根据 (I.2) 式求出能隙的变化:

$$\frac{\delta\Delta(\mathbf{r})}{\Delta_0} = \frac{b}{r^2} \left[V' \int \frac{kdk \cos 2k\mathbf{r}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}} - \int \frac{kdk \sin 2k\mathbf{r}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}} \right], \quad (\text{I.8})$$

其中

$$b = \frac{Vm\Omega^2}{N\eta_0 \ln \frac{2\omega}{\Delta_0} (1+V'^2)8\pi^3}.$$

当 $r \gg \xi_0$ 时, 可将积分限延至 $(0, \infty)$, 则

$$\frac{\delta\Delta(\mathbf{r})}{\Delta_0} = \frac{b2m}{r^2} (V' \cos 2k_F r - \sin 2k_F r) \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\xi_0}{r}} e^{-\frac{2r}{\xi_0}}. \quad (\text{I.9})$$

当 $r \ll \xi_0$ 时, $\cos 2kr$ 等可提出积分限, 有

$$\frac{\delta\Delta(\mathbf{r})}{\Delta_0} = \frac{b2m}{r^2} \ln \frac{2\omega}{\Delta_0} (V' \cos 2k_F r - \sin 2k_F r). \quad (\text{I.10})$$

估计在一个原胞边上能隙的变化

$$\left| \frac{\delta\Delta(r_0)}{\Delta_0} \right| \approx \frac{1}{3} \frac{V}{\epsilon_F} \frac{1}{1+V'^2} r_0 k_F.$$

其中 $r_0 k_F = \sqrt{\frac{9\pi z}{4}}$, $V' = \frac{V}{\epsilon_F} \frac{3\pi z}{4}$, z 是价电子数. 若设 $\frac{V}{\epsilon_F} = \frac{1}{5}$, $z = 3$, 则 $\left| \frac{\delta\Delta(r_0)}{\Delta_0} \right| \approx \frac{1}{15}$, 这确是一个小量.

附录 II. 能带结构对束缚能级的影响

考虑一个具体的模型. 令能带区间是 $(-\epsilon, \epsilon)$, 态密度是

$$\eta(E) = \eta_0 \left(1 - \frac{E^2}{\epsilon^2}\right). \quad (\text{II.1})$$

这一简单模型在一定程度上反映了实际能带的特点. 归一条件给出 $\eta_0 = \frac{3}{8} \frac{zN}{\epsilon}$.

确定能级位置的方程是

$$\left. \begin{aligned} \left[1 - \frac{V_0 - \frac{1}{2} J_0}{N} A\right] f_1(0, \omega_0) + \frac{V_0 + \frac{1}{2} J_0}{N} B g_1(0, \omega_0) &= 0, \\ -\frac{V_0 - \frac{1}{2} J_0}{N} B f_1(0, \omega_0) + \left[1 + \frac{V_0 + \frac{1}{2} J_0}{N} C\right] g_1(0, \omega_0) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.2})$$

其中的积分可以简单地算出:

$$\left. \begin{aligned} A &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\xi_{\mathbf{k}} + \omega_0}{\omega_0^2 - \epsilon_{\mathbf{k}}^2} = \eta_0 \left[2E_F - (1 - E_F^2) \ln \left| \frac{1 - E_F}{1 + E_F} \right| - \frac{\pi\omega_0}{\sqrt{\Delta_0^2 - \omega_0^2}} (1 - E_F^2) \right], \\ B &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta_0}{\omega_0^2 - \epsilon_{\mathbf{k}}^2} = \eta_0 \left[2\Delta_0 + 2E_F \Delta_0 \ln \left| \frac{1 - E_F}{1 + E_F} \right| - \frac{\pi\Delta_0}{\sqrt{\Delta_0^2 - \omega_0^2}} (1 - E_F^2) \right], \\ C &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\omega_0 - \xi_{\mathbf{k}}}{\omega_0^2 - \epsilon_{\mathbf{k}}^2} = \eta_0 \left[-2E_F + (1 - E_F^2) \ln \left| \frac{1 - E_F}{1 + E_F} \right| - \frac{\pi\omega_0}{\sqrt{\Delta_0^2 - \omega_0^2}} (1 - E_F^2) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.3})$$

这里能量都以 ϵ 作单位, 故为无量纲量. E_F 是费米能.

久期方程的解是

$$\frac{\omega_0}{\sqrt{\Delta_0^2 - \omega_0^2}} = \frac{1 - 2V_0'x + \left(V_0'^2 - \frac{1}{4} J_0'^2\right)(x^2 + y^2)}{J_0'y}, \quad (\text{II.4})$$

其中

$$V'_0 = \frac{3V_0x}{8\epsilon},$$

$$J'_0 = \frac{3J_0x}{8\epsilon},$$

$$x = 2E_F - (1 - E_F^2) \ln \left| \frac{1 - E_F}{1 + E_F} \right|,$$

$$y = \pi(1 - E_F^2).$$

如果考虑到被电子屏蔽了的杂质散射势应满足自洽条件^[17](令电荷差 $\Delta z = 1$)

$$\frac{V_0}{N} = \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{\eta(z) dz}{E_F - z}, \quad \text{即} \quad xV'_0 = 1. \quad (\text{II.5})$$

方程 (II.4) 可改写成

$$\frac{\omega_0}{\sqrt{\Delta_0^2 - \omega_0^2}} = \frac{V_0'^2 y^2 - \frac{1}{4} J_0'^2 (x^2 + y^2)}{J_0' y}. \quad (\text{II.6})$$

展至 J_0' 最低次项, 可以求得

$$\omega_0 \approx \Delta_0 \left(1 - \frac{J_0'^2}{2V_0'^2 y^2} \right). \quad (\text{II.7})$$

由此可见, 交换作用强 (J_0 大), 费米能级靠近能带边 (y 很小), 可以使束缚能级距连续谱下界较远. 比较 (II.7) 与 (24) 式可以看出, 具体能带结构对束缚能级的存在和位置没有重要的影响.

应该指出, 采用非平方色散律 (如所周知, 态密度与色散律是相互单值确定的), 实际上并不与前面所用的平面波展开矛盾. 在一般情况下, 应对 Bloch 波展开, 而后者在 Wannier 表象中的展开系数为 $\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik \cdot \mathbf{R}_i}$, \mathbf{R}_i 是正格的矢量. 因此, 只要在所有公式中作代换 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_i$ 即可.

参 考 文 献

- [1] Anderson, P. W., Proc. VII Inter. Conf. on Low Temp. Phys., Toronto (1960), p. 298.
- [2] Serin, B., *ibid*, p. 391 及所引文献.
- [3] Anderson, P. W., *Phys. Chem. of Solids*, **11** (1959), 26.
- [4] Абрикосов, А. А., Горьков, Л. П., *ЖЭТФ*, **39** (1960), 1781.
- [5] Tsuneto, T., *Progr. Theor. Phys.*, **28** (1962), 857; Zuckermann, M. J., Brink, D. M., *Phys. Lett.*, **4** (1963), 76.
- [6] Suhl, H., Matthias, B. T., *Phys. Rev.*, **114** (1959), 977.
- [7] Anderson, P. W., *Phys. Rev.*, **124** (1961), 41; Woolf, P. A., *Phys. Rev.*, **124** (1961), 1030.
- [8] Suhl, H., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **9** (1962), 63.
- [9] Suhl, H., Proc. of Inter. Conf. on Magn. and Crys., Japan (1962), p. 106.
- [10] Горьков, Л. П., *ЖЭТФ*, **34** (1958), 735; Nambu, Y., *Phys. Rev.*, **117** (1960), 648.
- [11] Абрикосов, А. А., Горьков, Л. П., *ЖЭТФ*, **35** (1958), 1158.
- [12] Ginsberg, D. M., Tinkham, M., *Phys. Rev.*, **118** (1960), 990; Richards, P. L., Tinkham, M., *Phys. Rev.*, **119** (1960), 575.
- [13] Maki, K., Tsuneto, T., *Progr. Theor. Phys.*, **28** (1962), 163.
- [14] Reif, F., Woolf, M., *Phys. Rev. Lett.*, **9** (1962), 315.

- [15] Phillips, J. C., *Phys. Rev. Lett.*, **10** (1963), 96.
[16] Matthias, B. T., *IBM Jour.*, **6** (1962), 250.
[17] Clogston, M. A., *Phys. Rev.*, **125** (1962), 439.
[18] Lax, M., Phillips, J. C., *Phys. Rev.*, **110** (1958), 41.

BOUND STATE IN SUPERCONDUCTORS WITH PARAMAGNETIC IMPURITIES

YU LUH

ABSTRACT

A generalized canonical transformation and a SCF method have been used to investigate the influence of isolated impurity atoms on the properties of superconductors. It has been found that a bound state of excitation exists around a paramagnetic impurity with its energy level in the energy gap. An analytical expression has been obtained for the corresponding wave function. The effect of electromagnetic absorption due to the bound state should appear as a precursory peak. The possible experimental verifications of the bound state through tunnelling effect and infrared absorption are discussed.

Futhermore, the excitations of continuous spectra around a nonmagnetic impurity and the spatial variation of the energy gap parameter have been considered.