第21卷 第1期 物理学报 Vol. 21, No. 1
1965年1月 ACTA PHYSICA SINICA January, 1965

# 含順磁杂質超导体中的束縛态*

于 渌

**提 要**

本文利用广义正則变换和自洽場方法，討論了单个杂質对超导体的影响．証明在磁性杂質附近，可能形成一个束縛态的元激发，其能量位于能隙之中．求出了能級和波函数的解析表达式，并計算了束縛能級所引起的附加电磁吸收．討論了与此有关的隧道和高頻吸收实驗．此外，还討論了非磁性杂質对連續譜元激发的影响及杂質附近能隙的变化．

## 一、引 言

少量杂質（包括磁性和非磁性的）对超导体的轉变温度 $T_C$ 等特征参量有一定的影响．在这方面已进行了不少理論与实驗工作(参看文献 [1] 及其所引文献)．这一問題的研究，有助于对超导电机构的进一步了解和討論一般非理想超导体的性質．摻杂度很低时，母体金属的性質沒有根本性的变化，因此，这一問題从理論上处理比較簡单．

Serin 等人发現[2]，很少量非磁性杂質一般引起 $T_C$ 下降，其速度反比于电子自由程．在摻杂度較高时，变化比較复杂．現已基本上查明，仅是散射效应不会影响各向同性超导体的轉变温度[4,5]． Anderson 曾提出，散射可以消除能隙各向异性，因而使轉变温度下降[3]．最近的計算[5]似乎証实了这一点．

磁性杂質引起的变化比較复杂，一般是使 $T_C$ 下降，其速度与杂質自旋有关．这一事实已有定性的解释[4,6]．但若将少量 Fe 加入 Ti 中，可使轉变温度急剧上升，而加入在 Mo-Re 中，則使 $T_C$ 急剧下降．其原因都未查明．

我們認为要彻底搞清楚杂質对超导体的影响，必須首先查明单个杂質在超导体中引起的变化．对于半导体中的杂質已有了相当深入的研究．对于正常金属中杂質附近形成的虛束縛态，由于最近关于局域磁矩的工作[7]，也有了較深入的了解．超导体中的情况却很不清楚．这里首先需要查明的是能隙在杂質附近的变化和杂質对激发态能譜的影响．当然，比較直接的方法是解在中心外場中定能隙的格林函数方程，但这样作，在数学上有較大的困难．Suhl 等人[8]曾提出，在杂質附近可能形成局域的超导态，但其物理图象很不清楚，并且計算上不能自洽．

正常金属中的杂質能級，一般位于連續譜中，但在超导体中却可能出現在能隙內，形成与半导体中类似的束縛态．本文中的計算表明，非磁性杂質附近不会形成这样的束縛态，但在磁性杂質附近却可能存在．

为了簡单起見，本文中只討論了孤立杂質所引起的效应．至于这在多大程度上反映

* 1963年7月10日收到．

了包含許多个杂质的实际超导体的性質，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質的超导体. 在二次量子化表象中，体系的哈密頓可以写成(令 $\hbar = 1$)

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \tag{1}$$

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

其中 $\sigma$ 是自旋量子数；$\mu$ 是化学势. 由于交换虛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，可以近似地認为 $U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = U_0 \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. 杂質引起的散射項和交換作用項可以写作

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

这里 $V(\mathbf{r})$ 是散射势；$J(\mathbf{r})$ 是交換积分，$\hat{S}_z$ 和 $\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ 是杂質原子的自旋分量算符.

为使討論簡单起見，假定杂質原子的自旋是由一个局域的內层电子形成的，从超导态变正常态时它沒有变化. 它的自旋通过交換作用与传导电子相关联. 利用 $S = \frac{1}{2}$ 的自旋算符与費米算符的关系：

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

可以将与局域电子有关部分的哈密頓量写成

$$H' = \varepsilon (a_\uparrow^+ a_\uparrow + a_\downarrow^+ a_\downarrow) - \frac{1}{2} \sigma_z (a_\uparrow^+ a_\uparrow - a_\downarrow^+ a_\downarrow) - \sigma_t (a_\uparrow^+ a_\downarrow + a_\downarrow^+ a_\uparrow), \tag{5}$$

这里 $\varepsilon$ 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；$\sigma_z$, $\sigma_t$ 是自由电子自旋在超导态的平均值：

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

$$\sigma_t = \int J(\mathbf{r}) \langle \psi_\uparrow^+(\mathbf{r}) \psi_\downarrow(\mathbf{r}) \rangle d^3\mathbf{r} = \int J(\mathbf{r}) \langle \psi_\downarrow^+(\mathbf{r}) \psi_\uparrow(\mathbf{r}) \rangle d^3\mathbf{r}. \tag{7}$$

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 $u$-$v$ 变換方法，可以将二次型(5)对角化：

$$\left. \begin{aligned} a_\uparrow &= u c_1 + v c_2, \\ a_\downarrow &= u c_2 - v c_1. \end{aligned} \right\} \tag{8}$$

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

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

这样

$$H'=\left(\varepsilon+\frac{1}{2}\sqrt{4\sigma_t^2+\sigma_z^2}\right)c_1^+c_1+\left(\varepsilon-\frac{1}{2}\sqrt{4\sigma_t^2+\sigma_z^2}\right)c_2^+c_2. \tag{5a}$$

由此可見，$c_2^+$ 产生的态能量較低. 这一状态中局域电子自旋的平均值是

$$\left.\begin{aligned} S_z&=\langle\hat{S}_z\rangle=\frac{1}{2}\frac{\sigma_z}{\sqrt{4\sigma_t^2+\sigma_z^2}},\\ S_t&=\langle\hat{S}_+\rangle=\langle\hat{S}_-\rangle=\frac{\sigma_t}{\sqrt{4\sigma_t^2+\sigma_z^2}}.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

为了求解有杂质情形下的超导态，进行广义的正則变换，由 $\mathbf{r}$ 表象换到一組有杂質存在时的本征表象 $\omega_1$ 与 $\omega_2$. 由于存在与局域电子交换自旋的可能，除了超导理論中一般采用的破坏粒子数守恆的作法外，这里还必須破坏自旋守恆. 这种一般的正則变换可以写成如下矩陣形式(对非磁性杂質类似的变换曾为 Suhl[9] 所采用)：

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

如果沒有杂質存在，这就是普通的 $u$-$v$ 变换，这一矩陣退化成

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

$\omega_1$ 和 $\omega_2$ 不一定是自旋的本征态，而且可以彼此不同，但应是有杂質存在时的本征完备組. 超导真空定义为

$$\phi_1(\omega_1)|0\rangle=\phi_2(\omega_2)|0\rangle=0. \tag{12}$$

为了使 $\phi_1(\omega_1)$, $\phi_2(\omega_2)$ 满足一般費米算符的交换关系：$\{\phi_1(\omega_1),\ \phi_1^+(\omega_1')\}=\delta_{\omega_1\omega_1'}$, $\{\phi_2(\omega_2),\ \phi_2^+(\omega_2')\}=\delta_{\omega_2\omega_2'}$, $\{\phi_1(\omega_1),\ \phi_2(\omega_2)\}=\{\phi_1(\omega_1),\ \phi_2^+(\omega_2)\}=0$ 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

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

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

等等．这里沒有写出全部的关系式，因为以后的計算中并不需要明显地利用它們．

为了确定函数 $f$, $g$，作場算符的运动方程：

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

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

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

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

为了求解这些方程，作广义自洽場近似，即在包含三个場算符乘积的項中，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 項 $\langle\psi_\uparrow^+(\mathbf{r})\psi_\uparrow(\mathbf{r})\rangle$ 仅能引起电子自能修正，可以略而不計．对超导現象重要的是反映对关联的項 $\langle\psi_\uparrow^+(\mathbf{r})\psi_\downarrow^+(\mathbf{r})\rangle$．温度 $T=0$ 时，这里是对超导基态取平均，$T\neq0$ 时是对巨正則系綜取平均．下面将只討論 $T=0$ 的情形．

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

作为零級近似，将認为能隙不随空間位置而改变．$\Delta(\mathbf{r})\approx\Delta_0$．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，在杂質附近可能出現 $\delta$ 型的能隙，即局域超导态．如引言中已指出的，他們的計算不能自洽，且物理图象很不清楚．在附录 I 中，我們将利用能隙为常数的条件下求出的 $f$, $g$ 函数，反过来計算对能隙的修正，并証明它是一个小量．这样，就可以近似地認为計算是自洽的．或者，可以把能隙是常数看作是本文的基本假定．除此以外，还必須作絕热近似，即用局域电子自旋的平均值来代替方程中的自旋算符 $\hat{S}_z$, $\hat{S}_+$, $\hat{S}_-$．

取了上列近似后，将方程 (14) 两边的場算符作用在超导真空上．根据超导真空定义 (12) 及态矢量 $\phi_1^+(\omega_1)|0\rangle$, $\phi_2^+(\omega_2)|0\rangle$ 的正交性和

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi_1^+(\omega_1)|0\rangle=-\omega_1|\omega_1\rangle,$$

可以求出定 $f$, $g$ 的方程：

$$-\omega_1f_{11}(\mathbf{r},\omega_1)=\left(\frac{\nabla^2}{2m}+\mu\right)f_{11}(\mathbf{r},\omega_1)+\Delta_0g_{21}(\mathbf{r},\omega_1)-V(\mathbf{r})f_{11}(\mathbf{r},\omega_1)+$$

$$+ J(\mathbf{r})[S_z f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) + S_t f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1)], \tag{16a}$$

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

$$- J(\mathbf{r})[S_z g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1) + S_t g_{21}(\mathbf{r}, \omega_1)], \tag{16b}$$

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

$$- J(\mathbf{r})[S_z f_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) - S_t f_{11}(\mathbf{r}, \omega_1)], \tag{16c}$$

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

$$+ J(\mathbf{r})[S_z g_{21}(\mathbf{r}, \omega_1) - S_t g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1)]. \tag{16d}$$

用类似方法可以写出与 $\phi_2(\omega_2)$ 有关的一組方程．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內，因此可以近似地認为

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

这里 $\Omega_0$ 是原胞体积．

下一节中将討論方程組(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)．在簡单的情形下，这一点也很容易直接检驗．

## 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 $f_{11}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{u_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{kr}}$, $g_{21}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{v_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{kr}}$ 与散射波的迭加．如果 $f_{11}^{(0)} = g_{21}^{(0)} = 0$ 时，齐次方程組(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 $\Delta_0$．

下面将証明，若 $J_0 > 0$，在 $\omega_1$ 一支元激发中 ($J_0 < 0$ 时在 $\omega_2$ 中)．有一个这样的束縛态，令其能量为 $\omega_0$．

在方程組(16)中进行傅氏变换：

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

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

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

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

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

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

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値．从方程組 (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．

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

$$+\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\frac{\Delta_0}{\omega_0^2-\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}[(V_0+J_0S_z)g_{21}(0)-J_0S_tg_{11}(0)], \qquad (19a)$$

$$g_{21}(\mathbf{r},\omega_0)=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\frac{(\omega_0-\xi_{\mathbf{k}})}{\omega_0^2-\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}[-(V_0+J_0S_z)g_{21}(0)+J_0S_tg_{11}(0)]-$$
$$-\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\frac{\Delta_0}{\omega_0^2-\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}[(V_0-J_0S_z)f_{11}(0)-J_0S_tf_{21}(0)], \qquad (19b)$$

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. 为此需要計算积分:

$$I_1=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\omega_0-\xi_{\mathbf{k}}}{\omega_0^2-\varepsilon_{\mathbf{k}}^2},$$
$$I_2=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\omega_0+\xi_{\mathbf{k}}}{\omega_0^2-\varepsilon_{\mathbf{k}}^2},$$
$$I_3=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\Delta_0}{\omega_0^2-\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}.$$

由于对积分的貢献主要来自費米面附近,可以忽略具体能带結构的影响,以費米面上的常数态密度代入. 附录 II 中将証明,考虑具体能带結构并不影响定性的結果. 由于积分收斂很快,可以将能带上下界的切断延至无穷. 計算結果是

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

其中 $\eta_0$ 是費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費米面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,可以求得齐次方程組:

$$\left.\begin{aligned}&f_{11}(0)[A+\omega_0(V_0-J_0S_z)]+g_{21}(0)\Delta_0(V_0+J_0S_z)-\\&\qquad-f_{21}(0)J_0S_t\omega_0-g_{11}(0)J_0S_t\Delta_0=0,\\&-f_{11}(0)\Delta_0(V_0-J_0S_z)+g_{21}(0)[A-\omega_0(V_0+J_0S_z)]+\\&\qquad+f_{21}(0)J_0S_t\Delta_0+g_{11}(0)J_0S_t\omega_0=0,\\&-f_{11}(0)J_0S_t\omega_0+g_{21}(0)J_0S_t\Delta_0+f_{21}(0)[A+\omega_0(V_0+J_0S_z)]-\\&\qquad-g_{11}(0)\Delta_0(V_0-J_0S_z)=0,\\&-f_{11}(0)J_0S_t\Delta_0+g_{21}(0)J_0S_t\omega_0+f_{21}(0)\Delta_0(V_0+J_0S_z)+\\&\qquad+g_{11}(0)[A-\omega_0(V_0-J_0S_z)]=0.\end{aligned}\right\}\qquad(21)$$

其存在非零解的条件是:

$$\begin{vmatrix}A+\omega_0(V_0-J_0S_z) & \Delta_0(V_0+J_0S_z) & -J_0S_t\omega_0 & -J_0S_t\Delta_0\\ -\Delta_0(V_0-J_0S_z) & A-\omega_0(V_0+J_0S_z) & J_0S_t\Delta_0 & J_0S_t\omega_0\\ -J_0S_t\omega_0 & J_0S_t\Delta_0 & A+\omega_0(V_0+J_0S_z) & -\Delta_0(V_0-J_0S_z)\\ -J_0S_t\Delta_0 & J_0S_t\omega_0 & \Delta_0(V_0+J_0S_z) & A-\omega_0(V_0-J_0S_z)\end{vmatrix}=0. \qquad (22)$$

在一般情形下討論这一久期方程的解比較复杂. 注意到一个特殊情形 $S_t=0$. 这时方程組(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給出:

$$A^2+(\Delta_0^2-\omega_0^2)(V_0^2-J_0^2S_z^2)-2A\omega_0J_0S_z=0.$$

引入无量綱参量 $V_0' = V_0 \frac{\pi\eta_0}{N}$, $J_0' = \frac{J_0\pi\eta_0}{N}$ 后，求得

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

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

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

重要的是检驗这个解是否与体系的整个方程組自洽. 方程組(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 $\omega_0 = \pm\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_0^2}$. 由于有杂質存在时，能級有移动，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), $\sigma_t = \int J(\mathbf{r})\langle\psi_\uparrow^+(\mathbf{r})\psi_\downarrow(\mathbf{r})\rangle d^3\mathbf{r}$, 这里为了自洽，应对有一个束縛电子的状态取平均:

$$\sigma_t^{(b)} = \int J(\mathbf{r})\Big\{f_{21}(\mathbf{r}, \omega_0)f_{11}^*(\mathbf{r}, \omega_0) - g_{11}(\mathbf{r}, \omega_0)g_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_0) + \\ + \sum_{\omega_2} g_{12}(\mathbf{r}, \omega_2)g_{22}^*(\mathbf{r}, \omega_2) + \sum_{\omega_1} g_{11}(\mathbf{r}, \omega_1)g_{21}^*(\mathbf{r}, \omega_1)\Big\}d^3\mathbf{r}. \tag{25}$$

在超导真空状态的平均值:

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

根据現有超导理論的假定，反向自旋电子在基态应該配对. 因此, $\sigma_t^{(V)} = 0$. 根据上面的討論, $f_{21} = g_{11} = 0$, 由此看出 $\sigma_t^{(b)} = 0$. 再根据 (10) 式求出 $S_t = 0$. 这样就証明了这里所求得的束縛态解是自洽的.

$S_t \neq 0$ 的情形，这里不打算討論，但久期方程 (22) 一般不会有一个以上的解，因为 $\delta$ 型散射势一般只能从連續譜中分出一个孤立能級. 从下面的物理討論中可以看出, $S_t = 0$, $S_z = \frac{1}{2}$ 相应于能量最低的态.

現在討論束縛态的波函数. 由于 $f_{21} = g_{11} = 0$ 以后只写一个足标. 准确到 $J_0'$ 的一次項可以求得:

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

代入方程 (19a), (19b), 求出束縛态波函数

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

$$g_1(\mathbf{r},\omega_0)=f_1(0,\omega_0)\left\{\frac{V_0'-\frac{1}{2}J_0'}{\pi\eta_0}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\frac{\omega_0-\xi_{\mathbf{k}}-\Delta_0}{\omega_0^2-\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}+\right.$$

$$\left.+\frac{J_0'}{\pi\eta_0(1+V_0'^2)}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\frac{\Delta_0}{\omega_0^2-\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}\right\},\tag{28b}$$

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. 經过計算,准到 $J_0$ 最低次項可以求得

$$f_1(\mathbf{r},\omega_0)=-g_1(\mathbf{r},\omega_0)\approx f_1(0,\omega_0)\left[\frac{\sin k_Fr}{k_Fr}-\frac{V_0'\cos k_Fr}{k_Fr}\right]e^{-\sqrt{\Delta_0^2-\omega_0^2}\,\frac{r}{v_F}},\tag{29}$$

$$f_1(0,\omega_0)=\sqrt{\frac{J_0'\eta_0\Delta_0\pi}{\Omega}}\frac{1}{1+V_0'^2}.\tag{30}$$

$k_F$ 与 $v_F$ 分别为費米动量和費米速度. 在求得(29)式时, 由于积分收斂很快, 可将积分上限延至 $k=\infty$, 用留数法計算积分. 注意到,波函数在 $\mathbf{r}=0$ 处有奇异性, 这是由于 $\delta$ 型势場引起的. 但这一奇异性是可积的, 因此可由归一条件来确定 $f_1(0,\omega_0)$. 由于指数因子的衰減长度約为 $r\approx\xi_0\frac{J_0}{\varepsilon_F}$($\xi_0\approx10^{-4}$cm 是超导体的相关长度),波函数的扩展范围很大,只是随空間位置的变化很快振蕩.

現在簡单地討論一下束縛态的物理图象: 沒有杂质时,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,一个束縛态元激发 $\omega_0$ 代表在杂质附近自旋向上电子云密度較高.

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

这里根据現有超导理論的概念, 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較低,形成束縛态是有利的. 对非磁性杂質 $J_0=0$. 由(23)式看出, $\omega_0=\Delta_0$, 卽正好在連續譜边上, 不是束縛态. 从物理上看, 这是由于杂質附近,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.

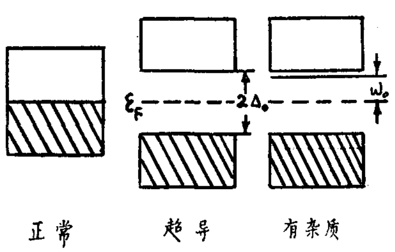


图 1

在有杂質和沒有杂質存在的条件下, 金属由正常态轉变至超导态时,能譜的变化可由图 1 上看出. 若以費米面作为能量起点, 正常态时, 负能量的部分被填滿. 轉变到超导态以后,能譜中出現了能隙. 如果正能量部分的准粒子相应于自旋向上的元激发,則負能量部分相应于自旋向下的元激发.

若引入二分量旋量的有效波函数 $|\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$, 則薛定諤方程可写作

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

$\tau_1, \tau_3$ 是泡利矩陣．很容易求得方程(32)的解：

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

加入杂質后，所有能級都产生迁移．杂質势引起的正能量部分的矩陣元为

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

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．因此非磁性杂質不能形成束縛能級．与此相反，交換作用引起的矩陣元

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

如果 $J_0 > 0$．这样每个能級无穷小下降的迭加产生了能隙中的束縛能級．(实际上还应考虑到正負能級間非对角矩陣元的影响，这在計算中是自动包括了的)．

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縛态的解，說明这种过程并不影响这一个状态的存在．从物理上看，超导电子的自旋絕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

束縛能級的存在，会引起附加的电磁吸收．絕对零度时，对此有貢献的过程是由眞空中产生一个束縛能級和一个連續譜中的元激发．从眞空中产生两个束縛态元激发的过程被自旋守恆所禁戒．跃迁到自旋反向的两个束縛态的过程也是被禁戒的，因为超导眞空和束縛态都是空間反演不变态．在 $T \neq 0$ 时，还有由束縛能級跃迁至連續譜所引起的吸收．为簡单起見，只限于討論 $T = 0$ 的情形．对連續譜中的波函数，将仍旧采用平面波近似，因为由連續譜波函数在杂質場中畸变所产生的效应可以通过一般散射方法处理[11]．这里的討論当然略去了可能有的相干效应．

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

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

电流密度算符

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

若取单色波

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

则

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

根据綫性輸运系数一般公式：

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

由于束縛态的存在所引起的附加电流:

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

将 $\psi$ 算符进行么正变换以后,上式可改写成

$$\delta j_\mu(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4m^2c}\int d^3\mathbf{r}_1\mathbf{A}_\nu(\mathbf{r}_1)_{\substack{\mathbf{r}_1'=\mathbf{r}_1\\ \mathbf{r}'=\mathbf{r}}}(\nabla_\mathbf{r} - \nabla_{\mathbf{r}'})_\mu(\nabla_{\mathbf{r}_1} - \nabla_{\mathbf{r}_1'})_\nu \times \\ \times \Big\{\sum_\mathbf{k}[g(\mathbf{r}_1', \mathbf{k})f_1(\mathbf{r}_1, \omega_0) + f(\mathbf{r}_1, \mathbf{k})g_1(\mathbf{r}_1', \omega_0)] \times \\ \times [f_1^*(\mathbf{r}', \omega_0)g^*(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + f^*(\mathbf{r}', \mathbf{k})g_1^*(\mathbf{r}, \omega_0)]\frac{1}{\varepsilon_\mathbf{k} + \omega_0 + \omega + i\delta} + \\ + \sum_\mathbf{k}[g(\mathbf{r}', \mathbf{k})f_1(\mathbf{r}, \omega_0) + f(\mathbf{r}, \mathbf{k})g_1(\mathbf{r}', \omega_0)] \times \\ \times [f_1^*(\mathbf{r}_1', \omega_0)g^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{k}) + f^*(\mathbf{r}_1', \mathbf{k})g_1^*(\mathbf{r}_1, \omega_0)]\frac{1}{\varepsilon_\mathbf{k} + \omega_0 - \omega - i\delta}\Big\}. \tag{37}$$

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，下面仅限于計算輸运系数的虚部,且令 $\omega > 0$.

作傅氏展开:

$$A_\nu(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\Omega}\sum_{\mathbf{q}_1} e^{i\mathbf{q}_1\mathbf{r}_1}A_\nu(\mathbf{q}_1),$$

$$\delta j_\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega}\sum_\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}\delta j_\mu(\mathbf{q}),$$

并利用横向规范和电荷守恆条件

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

则

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

这里

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

$$\left.\begin{aligned}D &= -f_1(0,\omega_0)\frac{1}{N}\left[\left(V_0-\frac{1}{2}J_0\right)+\frac{J_0}{1+V_0'^2}\right],\\ x_1(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2-\omega_0^2},\\ x_2(\mathbf{k}) &= \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2-\omega_0^2}.\end{aligned}\right\}$$

在一般情形下,計算(38)式比較复杂. 为了滿足自洽条件,必須将电流密度表示式代入麦克斯韦方程,結果得到一个定 $\mathbf{A}(\mathbf{q})$ 的双重积分方程,很难直接求解. 为簡单起見,只限于討論 London 极限, 卽 $\Delta_0\tau \ll 1$, $\tau$ 是电子自由行程时間. 这一情形下可以認为外場是均匀的, 卽 $\mathbf{A}(\mathbf{q}) = \mathbf{A}\delta_{\mathbf{q},0}$[11]. 注意到, 由于束縛态是平面波的迭加, 沒有动量守恆的条件,一般說来 $\delta\mathbf{j}(\mathbf{q}) \neq \delta\mathbf{j}\cdot\delta_{\mathbf{q},0}$. 但是为了估計吸收強度,可以只計算电流的空間均匀部分.

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

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

$$\operatorname{Im} K = \frac{Ne^2\pi}{4mc}\frac{1}{\sqrt{2y}}\frac{1}{(\Delta_0^2-\omega_0^2)^2}(A-C)\{A-C-2\sqrt{2y}[(B-D)\Delta_0-A-C]\}. \tag{40}$$

$y = 0$ 时的发散是由于連續譜态密度在能隙边上的发散引起的,引入有限綫寬后,这一发散卽可消除. 修正了的态密度为

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

最簡单的作法是把 $C(E)$ 設为寬 $2\delta E$、高 $(2\delta E)^{-1}$ 的方块函数.

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

不考慮束縛态的貢献时,在 $\omega \gtrsim 2\Delta_0$ 附近, London 极限下的吸收強度为[11]

$$Q(\omega) = \frac{ne^2\tau\pi}{mc}\left(\frac{\omega}{2}-\Delta_0\right). \tag{43}$$

若計算相对吸收強度, 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

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

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；$\eta_0 = \frac{3}{4}\frac{zN}{\varepsilon_F}$；$z$ 为价电子数；$N$ 为原胞数．若設 $V_0' \approx 1$，$J_0' \approx \frac{1}{5}$，$\Delta_0\tau \approx \frac{1}{5}$，$\frac{\Delta_0}{\varepsilon_F} \approx 10^{-4}$，則

$$P \approx \frac{10^2}{z} P_1, \tag{45}$$

$P_1$ 是杂质原子百分浓度．

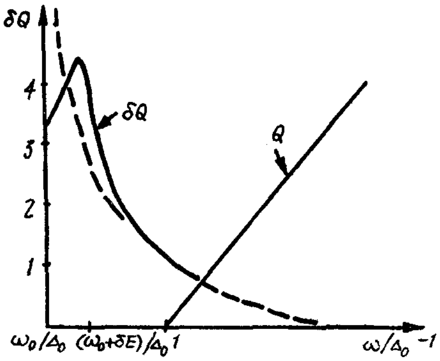


图 2

相对吸收強度大致如图 2 所示（两条实綫比例不同）．設 $\delta E' = \frac{1}{20}$，且 $\delta E < \Delta_0 - \omega_0$，卽当束縛能級与連續譜下界的距离超过能級本身的寬度时，在电磁吸收曲綫上会出現一个附加的吸收峯．

注意到，虽然附加吸收正比于杂質浓度，但比例系数很大．这一点原可預期，因为束縛态波函数的扩展范围很大．在計算中，我們認为超导体总的附加吸收是每个杂質上束縛能級所引起吸收的迭加，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計的吸收強度数量級．

## 五、討 論

上面的計算只給出磁性杂質都可能引起束縛能級的結果．至于能級位置等参量与具体能帶結构及交換作用強弱有关．希土金属中 $s$-$f$ 交換作用較小，束縛能級距离連續譜边緣較近，不易观察到．$3d$ 金属（如 Fe 等）在 $4d$ 金属中，交換作用較強（特别是在能形成局域磁矩的条件下），孤立能級距离連續譜下界較远．因此，在低摻杂时，可能观察到孤立能級的存在．

前面已經提到，由于元激发波函数重迭很大，实际上不是一个孤立的能級，而是形成一种虛的能帶．至于这一能帶的寬度、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．

高頻吸收是观察束縛能級最有效的方法，因为吸收截面很大，只要加少量杂質卽可．Tinkham 等人[12]在紅外測量中发現 Pb 与 Hg 中有一附加吸收峯．这一事实不能用能隙各向异性或集体激发来解释[13]．至于是否与順磁杂質能級有关，还需要进一步检驗．为了与本文中計算結果直接比較，最好要再加入一些非磁性杂質，使超导体变成 London 型的．

另一个比較灵敏的方法是隧道效应实驗，因为它能直接测量态密度．Reif 和 Woolf[14] 将 Fe 加入 In 中时发現，在浓度 $C > 0.8\%$ 时，In 虽仍处于超导态，但用隧道效应測出的能隙为零．将 Gd 加入 Pb 中也得到类似的結果．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．这里討論的束縛态提供了一种可能的解释：磁性杂質形成的束縛能級随浓度增加形成能帶，最后将能隙填满．由于束縛能級态密度

正比于杂質浓度，不是所有电子都能进行跃迁，金属作为整体仍旧处于超导态．非磁性杂質不能引起束縛能級，故能隙仍旧清晰可見．为了肯定这一效应确实由杂質能級引起，必須根据伏安曲綫确定态密度．根据已有报导[14]，还不能对这点作出判断．

Абрикосов 和 Горьков[4] 在 Born 近似下，用对杂質无規分布进行平均的方法也得出磁性杂質浓度高于一定临界値后能隙消失，但仍旧处于超导态的結果．最近，Phillips[15] 討論了这一結果的物理意义及它和 Reif 等人实验的关系．Абрикосов 等人是从光学模型出发来討論杂質对能譜影响的，本文是从孤立杂質原子上的能級出发的．实际上这两种效应都存在，如何同时考虑它們还有待于进一步的研究．这里的情形与半导体中类似[18]．Phillips 把 Suhl 等人討論的局域态[8]誤認为 Pippard 极限下的能級．文献[8]中討論的是局域化的能隙，而且不一定是磁性杂質．

Matthias 等人[16]認为，磁性杂質只有在形成局域磁矩时才能使 $T_c$ 降低，反之影响不大，甚至可使 $T_c$ 上升．本文中的討論，提供了直接检驗这一假定的可能性．第二种情况下不应形成束縛能級．

还想指出，本文中討論的束縛能級可能会对鉄磁超导体的性質有影响．在杂質自旋有序排列的条件下，束縛态更应存在，并且反过来会对局域自旋間的作用有影响．这些問題有待于进一步的研究．

最后，作者感謝霍裕平，吳杭生，陈春先，陈式刚等同志在工作过程中的帮助与討論．

## 附录 I.　連續譜和能隙的变化

根据(15)式，能隙的定义是

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

如果不考虑破坏自旋守恆的可能，正則变換可以写成

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

对超导眞空态取平均后，

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

由于能隙随空間位置的变化，可以通过沒有束縛态的一支元激发波函数表示出来．下面为簡单起見，只討論非磁性杂質的情形，看来这不会有定性的差别．Suhl[9] 曾作过这种計算，但未得到最后結果，而且运算中有錯誤，这里将重新进行計算．

对非磁性杂質，$\omega_1=\omega_2$，$f_1=f_2$，$g_1=g_2$．由于杂質的存在，空間平移不变性被破坏，$\mathbf{k}$ 不再是好量子数，只是連續譜中一个能級的标記．

由場算符的运动方程、超导眞空的定义及态矢量的正交性，可以求出定元激发波函数的方程．由于具体計算与第二节类似，这里只写出最后結果．有杂質时的本征态是入射平面波与球面散射波的迭加．为了保証这是散射波，还必須在能量分母中加一个无穷小的虛部，其符号可以由至正常态的过渡来确定．从最后結果也可以直接检驗．

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

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

令 $\mathbf{r}=0$，求得定坐标原点波函数的方程:

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

如果仍旧用平面波近似，以費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

$$A=\sum_{\mathbf{k}'}\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}+\xi_{\mathbf{k}'}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2-\varepsilon_{\mathbf{k}'}^2+i\delta\operatorname{sgn}\xi_{\mathbf{k}'}}=-i\pi\eta_0+\eta_0\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\xi_{\mathbf{k}}}\ln\left|\frac{\epsilon+\xi_{\mathbf{k}}}{\epsilon-\xi_{\mathbf{k}}}\right|,$$

$$B=\sum_{\mathbf{k}'}\frac{\Delta_0}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2-\varepsilon_{\mathbf{k}'}^2+i\delta\operatorname{sgn}\xi_{\mathbf{k}'}}=\eta_0\frac{\Delta_0}{\xi_{\mathbf{k}}}\ln\left|\frac{\epsilon+\xi_{\mathbf{k}}}{\epsilon-\xi_{\mathbf{k}}}\right|,$$

$$C=\sum_{\mathbf{k}'}\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\xi_{\mathbf{k}'}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2-\varepsilon_{\mathbf{k}'}^2+i\delta\operatorname{sgn}\xi_{\mathbf{k}'}}=i\pi\eta_0+\eta_0\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\xi_{\mathbf{k}}}\ln\left|\frac{\epsilon+\xi_{\mathbf{k}}}{\epsilon-\xi_{\mathbf{k}}}\right|.$$

如果不考虑費米面附近可能产生的虛共振态，可以在 $\ln\left|\frac{\epsilon+\xi_{\mathbf{k}}}{\epsilon-\xi_{\mathbf{k}}}\right|$ 中对 $\xi_{\mathbf{k}}$ 展开，略去 $A$, $B$, $C$ 中实部. 如果在費米面上有虛共振态，則必須考虑具体的能带結构.

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

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) 大大簡化:

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

經过計算可以求得

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

根据 (I.2) 式求出能隙的变化:

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

其中

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

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

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

当 $r\ll\xi_0$ 时，$\cos 2kr$ 等可提出积分限，有

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

估計在一个原胞边上能隙的变化

$$\left|\frac{\delta\Delta(r_0)}{\Delta_0}\right|\approx\frac{1}{3}\frac{V}{\varepsilon_F}\frac{1}{1+V'^2}r_0k_F.$$

其中 $r_0k_F=\sqrt{\dfrac{9\pi z}{4}}$，$V'=\dfrac{V}{\varepsilon_F}\dfrac{3\pi z}{4}$，$z$ 是价电子数．若設 $\dfrac{V}{\varepsilon_F}=\dfrac{1}{5}$，$z=3$，則 $\left|\dfrac{\delta\Delta(r_0)}{\Delta_0}\right|\approx\dfrac{1}{15}$，这确是一个小量．

## 附录 II．能带結构对束縛能級的影响

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

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

这一簡单模型在一定程度上反映了实际能带的特点．归一条件給出 $\eta_0=\dfrac{3}{8}\dfrac{zN}{\epsilon}$.

确定能級位置的方程是

$$\left.\begin{aligned}&\left[1-\frac{V_0-\frac{1}{2}J_0}{N}A\right]f_1(0,\omega_0)+\frac{V_0+\frac{1}{2}J_0}{N}Bg_1(0,\omega_0)=0,\\&-\frac{V_0-\frac{1}{2}J_0}{N}Bf_1(0,\omega_0)+\left[1+\frac{V_0+\frac{1}{2}J_0}{N}C\right]g_1(0,\omega_0)=0,\end{aligned}\right\} \tag{II.2}$$

其中的积分可以簡单地算出：

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

这里能量都以 $\epsilon$ 作单位，故为无量綱量．$E_F$ 是費米能．

久期方程的解是

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

其中

$$V_0' = \frac{3V_0 z}{8\epsilon},$$

$$J_0' = \frac{3J_0 z}{8\epsilon},$$

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

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

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

$$\frac{V_0}{N} = \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{\eta(z)dz}{E_F - z}, \quad \text{即} \quad xV_0' = 1. \tag{II.5}$$

方程 (II4) 可改写成

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

展至 $J_0'$ 最低次項,可以求得

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

由此可見,交換作用強 ($J_0$ 大), 費米能級靠近能带边($y$ 很小), 可以使束縛能級距連續譜下界較远. 比較 (II.7) 与 (24) 式可以看出,具体能带結构对束縛能級的存在和位置沒有重要的影响.

应該指出,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 $\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$, $\mathbf{R}_i$ 是正格的矢量. 因此,只要在所有公式中作代換 $\mathbf{r} \to \mathbf{R}_i$ 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.