

當前物理學界對於超導性的研究存在像薛丁格方程式等級的第一原理方程式嗎？BCS 理論和薛丁格方程式有關係嗎？前沿的研究現況大概是怎麼樣？

我會把問題分成三層：嚴格的多體第一原理方程式、BCS 作為有效理論的位置，以及目前前沿在「可計算預測」上卡在哪裡。

已思考 8s >

有。最根本的第一原理方程式仍然是多體薛丁格方程式 / 相對論性量子場論；電子、離子與電磁場的哈密頓量原則上已經包含超導性。但若您問的是「像單電子薛丁格方程式那樣，給定材料結構就能可靠算出是否超導、配對機制、 T_c 的通用方程式」，答案是：對常規聲子媒介超導已有相當成熟的第一原理框架；對高溫 / 非常規超導還沒有公認的、普遍可預測理論。

1. 超導性有「第一原理方程式」嗎？

最嚴格地說，材料中的超導性來自電子與離子組成的量子多體問題：

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots) = E\Psi.$$

這是「薛丁格方程式等級」的第一原理起點。問題不在於沒有方程式，而在於它是強交互作用、多體、費米子、含聲子與庫倫排斥的問題，直接求解幾乎不可能。

實務上目前有幾個層次：

層次	主要用途	是否算第一原理
多體薛丁格方程式	原則上的完整描述	是，但不可直接用於真實材料
DFT + 聲子 + 電子-聲子耦合	常規超導材料	實務上最常用的 ab initio 路線
Migdal-Eliashberg 理論	強化版 BCS，處理頻率依賴聲子膠水	半第一原理到第一原理皆可
Superconducting DFT, SCDF	直接以超導序參量 / anomalous density 為變數	現代第一原理超導理論之一
Hubbard / t - J / spin-fluctuation / DFT+DMFT	銅氧化物、鐵基、鎳酸鹽等非常規超導	常是有效模型或半第一原理

層次	主要用途	是否算第一原理
QMC, tensor network, cluster DMFT	強關聯模型的數值「準精確」解	對模型可靠，對真實材料仍難

近年的綜述明確指出，現代 ab initio 方法已能有效描述與預測許多聲子媒介超導體，尤其是 Eliashberg theory、SCDFT、McMillan/Allen–Dynes 型公式這一套方法；但同時也強調庫倫作用、收斂性與近似的處理仍會造成明顯誤差。 [Nature +1](#)

2. BCS 理論和薛丁格方程式有什麼關係？

BCS 不是取代薛丁格方程式，而是從多體薛丁格方程式 / 二次量子化哈密頓量出發後，對某種有效吸引作用作平均場近似得到的理論。

它的典型起點不是單粒子薛丁格方程式，而是多體哈密頓量：

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}.$$

BCS 的關鍵是承認基態不是固定粒子數的費米海，而是含有 Cooper pair 凝聚的多體波函數：

$$|\Psi_{\text{BCS}}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle.$$

所以可以這樣對學生說：

單電子薛丁格方程式給我們能帶；BCS 是在能帶上的多電子配對理論。BCS 的根仍是量子力學，但它是多體薛丁格方程式的有效平均場解，而不是單粒子方程式本身。

3. BCS 為什麼不等於「完整第一原理」？

BCS 假設已經有一個有效吸引作用 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ 。在常規超導裡，這個吸引作用主要來自電子-聲子交互作用：電子使晶格變形，另一個電子感受到這個變形，兩者形成延遲性的有效吸引。

但 BCS 原始形式通常不直接告訴您：

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

從哪裡來、大小是多少、如何受材料化學鍵結與聲子頻譜影響。這就是後來 McMillan、Allen–Dynes、Migdal–Eliashberg、DFT phonon calculation、SCDFT 等方法要補上的部分。現在常規超導材料的第一原理預測，通常會計算聲子頻譜、電子-聲子耦合函數 $\alpha^2 F(\omega)$ 、耦合常數 λ 、庫倫偽勢 μ^* ，再估算 T_c 。Eliashberg 理論被廣泛用來解釋大多數常規超導體的 T_c 與相關性質。 [Springer](#)

4. 常規超導：目前已相當「可計算」

對傳統的 s-wave、聲子媒介超導，例如 Pb、Al、Nb、MgB₂、高壓氫化物等，現代流程大致是：

1. DFT 算電子能帶；
2. DFPT 或 frozen phonon 算聲子；
3. 算電子-聲子耦合；
4. 用 Allen–Dynes / Eliashberg / SCDFPT 算 T_c 、能隙、同位素效應等。

這類方法近年在高壓 hydrides 的搜尋中非常重要。材料資訊學與機器學習的綜述也指出，過去二十年大量氫化物超導預測是由 first-principles Migdal–Eliashberg 電子-聲子計算推動，雖然多數需要數百 GPa 的高壓，且實驗驗證與可重現性仍有爭議。 [arXiv +1](#)

所以，對「常規超導」可以說：

已經接近材料科學中所謂的第一原理預測，雖然不是無近似。

5. 非常規超導：目前還沒有薛丁格方程式那種「一把鑰匙」

對銅氧化物、鐵基超導、重費米子、有機超導、某些鎳酸鹽、扭轉雙層石墨烯等，問題通常不只是電子-聲子耦合，而是涉及：

- 強電子關聯；
- 反鐵磁漲落；
- Hund coupling；
- 多軌域效應；
- Mott physics；
- pseudogap；
- nematicity；
- charge/spin density wave；
- disorder 與界面效應。

這些系統中，BCS 的「Cooper pair 凝聚」概念仍常有用，但「誰提供配對膠水」以及如何定量預測 T_c 還沒有統一答案。以近年的鎳酸鹽為例，2025 年的綜述仍把合成、結構分類、電子與磁性、與銅氧化物及鐵基超導的比較列為開放議題；另有近期評論直接指出，非常規高溫超導的可預測機制理論仍未完成。 [Nature +2](#)

所以對學生最準確的說法是：

非常規超導不是沒有基本方程式，而是我們還不知道如何從真實材料的多體哈密頓量，穩健地降階成一個可計算、可預測、可普遍驗證的理論。

6. Bogoliubov–de Gennes 方程式算不算「薛丁格方程式等級」？

BdG 方程式很像超導版本的單粒子薛丁格方程式。它描述準粒子在超導序參量 $\Delta(\mathbf{r})$ 中運動：

$$\begin{pmatrix} H_0 - \mu & \Delta(\mathbf{r}) \\ \Delta^*(\mathbf{r}) & -(H_0 - \mu)^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix}.$$

這個式子非常重要，特別適合處理 vortex、界面、Josephson junction、近接效應、不均匀超導等。近年也有把 BdG 與 DFT 結合的 first-principles 實作，例如 SIESTA-BdG，將 BdG 與 DFT 同時求解，用於材料層級的超導模擬。 [arXiv +1](#)

但 BdG 通常仍需要給定或自洽求得 Δ 。若 Δ 的物理來源未知，BdG 本身不會自動解釋配對機制。

7. 前沿研究現況可以概括成四條主線

第一條：常規超導的 ab initio 精緻化。

研究者正在改善 Eliashberg 與 SCDFT 中對庫倫排斥、頻率依賴、動量依賴、非絕熱效應、強耦合、anharmonic phonon 的處理。近期也有工作發展從 SCDFT 第一原理計算 coherence length 與 penetration depth 等超導基本長度尺度。 [arXiv +2](#)

第二條：非常規超導的機制問題。

銅氧化物、鐵基、鎳酸鹽仍是核心。大家普遍相信電子關聯與磁性漲落重要，但不同材料族的有效模型、軌域角色、配對對稱性與 competing orders 仍在爭論。鎳酸鹽近年特別活躍，因為它可能提供銅氧化物與鐵基超導之間的橋樑，但材料製備與樣品差異仍是大問題。

[Nature +2](#)

第三條：高壓氫化物與材料搜尋。

高壓 LaH_{10} 、 H_3S 類系統使第一原理預測真正進入超導材料發現流程。不過它們多半需要極高壓，離常壓應用還有距離，且部分實驗聲稱曾引發爭議。材料資訊學綜述指出，AI/ML 正在加入這個流程，但可靠性、資料品質與物理解釋性仍是瓶頸。 [arXiv +2](#)

第四條：AI/機器學習輔助超導發現。

ML 可用於篩選候選材料、預測 T_c 、建立描述符、加速 DFT/Eliashberg 流程，但它目前更像「搜尋引擎與排序器」，還不是取代物理機制的理論。2025–2026 年已有多篇機器學習超導材料發現與 T_c 預測的綜述與工作，但也明確指出非常規超導缺乏完整定量理論仍是核心挑戰。 [Springer +2](#)

一句話總結給學生

可以這樣講：

超導性當然包含在多體薛丁格方程式裡；BCS 是從這個多體問題降階後得到的配對平均場理論。對聲子媒介的常規超導，今天已經有相當成熟的第一原理計算方法；但對高溫與非常規超導，物理學界仍沒有像「解薛丁格方程式得到氫原子光譜」那樣乾淨、通用、可預測的理論。

更精煉的教學比喻是：

薛丁格方程式是根本語言；BCS 是低溫金屬中電子配對的一種有效文法；Eliashberg/SCDFT 是把這套文法接到真實材料計算；非常規超導則是我們還在學的新語言。

📄📄📄 資料來源