

杂化能带与电子-声子耦合的本征上限*

尹道乐 章立源 戴远东

(北京大学物理系)

提 要

本文用角动量分波表象的能带论方法研究了杂化导带的一般性质, 得出了电子态密度和分波含量的一般关系式。发现引用一个径向波函数 ϕ_l 的“相位函数” γ_l , 可以方便地对球对称势场造成的相移和 ϕ_l 的对数微商作解析近似处理。在此基础上研究了电子-声子耦合中的系数 η 的性质。论证了 η 有一个“本征上限”, 并估计了它的量级。讨论了影响 η 强弱的一般规律, 与实验现象作了比较。指出提高导带角动量杂化程度, 特别是提高 d 导带中的 l 分波含量, 以至试图实现似 l 导带, 可能是强化电子-声子耦合潜力较大的探索方向。

一、引 言

电子-声子相互作用的耦合强度到底有多大? 这是一个近年来讨论得很热烈的理论问题。超导工作者对此很关心, 因为电子-声子作用是目前唯一已得到明确实验验证的超导机制^[1]。显然它与探索高 T_c 超导体紧密相关。

电子-声子作用的强弱经常用一个称为“电子质量增强因子”的耦合常数 λ 表示, λ 可以写成如下形式^[2-5]:

$$\lambda = \eta / M \langle \omega^2 \rangle. \quad (1.1)$$

M 是原子质量; $\langle \omega^2 \rangle$ 是声子频率的方均值; η 是一个反映电子-声子相互作用中来自电子结构方面因素的因子。它的一般形式为

$$\eta = \frac{Q^2}{(2\pi)^6 N(\mathcal{E}_F)} \int d^3k \int d^3k' \int d^3r \int d^3r' \epsilon \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \cdot \epsilon \cdot \nabla V(\mathbf{r}') \cdot \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \cdot \delta(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_F) \delta(\mathcal{E}(\mathbf{k}') - \mathcal{E}_F), \quad (1.2)$$

其中 Q 是元胞体积, ϵ 是声子极化矢量, $N(\mathcal{E}_F)$ 是费米面上的电子态密度, $V(\mathbf{r})$ 是晶体势场。

关于 η 的知识对于了解电子-声子作用很重要。它的影响不仅限于(1.1)式的分子部分, 而且也渗透到分母部分。因为导体中的声子频率是一个被电子-晶格相互作用重正化的晶格振动频率。它可以近似地写成^[6, 7]

$$\langle \omega^2 \rangle = \langle \omega_l^2 \rangle - \frac{4}{3} \omega_l N(\mathcal{E}_F) \eta / M, \quad (1.3)$$

* 1978年9月21日收到。

其中 ω_0 代表未被重正化的“裸”声子频率, ω_c 是声子自能的虚部截止时的电子频率。因此, 说 η 是电子-声子作用中的核心要素并不过分。

那么, η 究竟有没有上限? 决定它的大小的规律性又如何呢?

McMillan^[2] 在 1968 年提出一个猜想: 对于每一种类型的材料, η 基本上是一个常数。他对于简单金属的情况就此作了粗略的论证。对于过渡金属和它们的合金以及化合物则并无论证。但是这概念当时还是被普遍接受了。因此近十年来, 许多人探索高 T_c 超导体都在低 $\langle\omega^2\rangle$ 上下功夫。不久前, 有些作者对此提出了不同的意见。例如 Allen 和 Dynes^[4] 认为, 既然当电子-声子耦合很强时, 超导 $T_c \propto [\lambda\langle\omega^2\rangle]^{\frac{1}{2}}$, 所以“原则上可以得到任意大的 T_c ”。就是说, 原则上 η 本身没有上限。

当然, Fröhlich^[8] 早在 1952 年就已指出, 强电子-声子耦合可以把导体中的晶格振动重正化到零频, 即 $\omega \rightarrow 0$ 。这样, 晶格就不稳定, 要发生相变, 使本来可以具有强的电子-声子耦合的相实际上不能存在。许多作者包括 Allen 和 Dynes 在内都是依据这个概念来讨论晶格不稳定性对电子-声子耦合强度所加的实际限制, 例如文献[4, 7, 9]。

本文中是要研究 η 本身的性质。证明 η 存在一个本征上限。也就是说, Fröhlich 不稳定性并不是电子-声子耦合强度有限性的必要条件。 η 有限是传导电子的一种基本属性。我们将定性估计 η 本征上限的量级, 指出影响 η 的一些因素。

二、杂化能带

讨论 η 必须分析传导电子的波函数。近年来能够普遍适用于密堆金属晶体(包括有过渡元素的情况)的能带论方法, 都可以把电子波函数按原子角动量表象展开, 写成

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} B_{l,m}^{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \theta(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \phi_l(\mathcal{E}, |\mathbf{r}-\mathbf{R}|) i^l Y_{l,m}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}}), \quad (2.1)$$

其中 $\phi_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|)$ 是格点 $\mathbf{R}$ 的角动量 l 的原子径向波函数, $Y_{l,m}$ 是球谐函数, 而

$$\theta(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \equiv \begin{cases} 0 & |\mathbf{r}-\mathbf{R}| > s, \\ 1 & |\mathbf{r}-\mathbf{R}| \leq s, \end{cases}$$

s 是原子球半径, $\frac{4\pi s^3}{3} = \Omega$ 。实际上, 可以按照晶体的对称性质, 把 $\sum_{l,m} B_{l,m}^{\mathbf{k}} Y_{l,m}$ 改写成

$$\sum_L B_L^{\mathbf{k}} Y_L \equiv \sum_{l,i} B_{l,i}^{\mathbf{k}} Y_{l,i},$$

其中

$$Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}) U_{im;l}^*, \quad (2.2)$$

$U_{lm;l}$ 是一个 $(2l+1)$ 维的么正矩阵的元。

Hopfield 指出^[3], 如果原子球内的势场是球对称的(对于密堆金属晶体, 这基本上是正确的), 则(1.2)式中的 $(\mathbf{e} \cdot \nabla V(\mathbf{r}))$ 作为方位角 $\hat{\mathbf{r}}$ 的函数具有 $P_l(\cos\theta)$ 的性质。因此, 电子-声子相互作用也遵守与光跃迁相似的选择定则。 η 可以写成

$$\eta = N(\mathcal{E}_F) \langle I^2 \rangle, \quad (2.3)$$

而

$$\langle I^2 \rangle = \sum_{l,i,i'} M_{l,i,l+1}^2 |B_{li}|^2 |\overline{B_{l+1,i'}}|^2, \quad (2.4)$$

$$M_{l,i,l+1}^2 = \left| \int_0^s \phi_l(\mathcal{E}_F, r) \frac{\partial V}{\partial r} \phi_{l+1}(\mathcal{E}_F, r) r^2 dr \right|^2 \cdot \left[\int_0^s \phi_l^2(\mathcal{E}_F, r) r^2 dr \int_0^s \phi_{l+1}^2(\mathcal{E}_F, r) r^2 dr \right]^{-1}. \quad (2.5)$$

由此我们看到,要讨论 η 的性质,就必须用一致的处理方法,相互联系起来考虑在一个杂化能带中 $N(\mathcal{E}_F)$, $M_{l,i,l+1}^2$ 和 $|B_l|^2 \cdot |\overline{B_{l+1}}|^2$ 三个因素变化消长的一般关系.

在我们的研究中,选用了“丸盒轨道线性组合”(linear combination of muffin-tin orbitals, 以下简称为 LMTO) 的处理和表示方法^[10]. 因为这个方法已经证明是计算效率较高而同时准确度也较好的方法,特别利于作自洽计算. 而且在这个方法中,晶体结构的信息与原子特性的信息区别得很清楚. 反映晶体结构信息的结构常数 $S_{l',li}^k$ 不随能量变化,对于同一种结构的晶体普遍适用. 这无论对于成批数值计算或定性分析都是很有利的.

在 LMTO 方法中,决定 B_L^k 的线性方程组为

$$\sum_L T_{LL}^k [D_{L'}(\mathcal{E}), D_L(\mathcal{E})] B_L^k = 0, \quad (2.6)$$

T_{LL}^k 是 LMTO 方法中的矩阵元,其定义式为

$$T_{LL}^k(D_{L'}, D_L) \equiv \frac{l' - D_{L'}}{2l' + 1} \left(\frac{S}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \phi_{l'}(D_{L'}) \left[-2(2l + 1) \frac{D_L + l + 1}{D_L - l} \delta_{L'L} + S_{L'L}^k \right] \cdot \frac{l - D_L}{2l + 1} \left(\frac{S}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \phi_l(D_L). \quad (2.7)$$

这里 $D_l(\mathcal{E})$ 是原子球边界上的径向波函数的对数微商,

$$D_l(\mathcal{E}) \equiv \frac{S \phi_l'(\mathcal{E}, S)}{\phi_l(\mathcal{E}, S)}. \quad (2.8)$$

而 $S_{L'L}^k$ 则是 LMTO 方法中的结构常数,它相当于 KKR 方法^[12]中的 $\mathcal{E} = V_{MTZ}$ 的结构常数:

$$S_{L'L}^k \equiv S_{l',li}^k = \sum_{l'm'} \sum_{lm} U_{l'm';l',i}^{k*} S_{l'm';lm}^k U_{lm;li}^k = \delta_{ll'} \delta_{ii'} S_{li}^k - (1 - \delta_{ll'}) S_{l',li}^k. \quad (2.9)$$

U^k 就是(2.2)式中的么正变换矩阵. 它使得原来 lm 表象的结构常数矩阵在每一个 $l' = l$ 的 $(2l + 1)$ 维的子方阵中对角化.

显然,(2.6)式有解的条件是行列式

$$\det |T_{LL}^k| = 0. \quad (2.10)$$

这就是 LMTO 方法中的能谱久期方程. 它决定传导电子的能量 $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, 从而决定态密度 $N(\mathcal{E})$.

如果忽略(2.10)式中的非对角元,就得到没有角动量杂化情况下的“纯 l 正则能带”的能谱:

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_n^k \equiv \mathcal{E}(D_l = D_n^k), \quad (2.11)$$

其中

$$2(2l+1)\frac{D_{li}^k+l+1}{D_{li}^k-l}-S_{li}^k=0. \quad (2.12)$$

我们是讨论电子-声子作用, 需要考虑有角动量杂化的一般情况, 不能略去非对角元. 因此, 我们研究了 $S_{lm'}^k$ 的一般性质(详见附录一). 发现久期方程(2.10)的一般解 $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ 可以写成如下形式:

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_L^k - \sum_{L'} \frac{|T_{L'L}^k|^2}{\mathcal{E}_{L'}^k - \mathcal{E}_L^k} + \mathcal{O}\left(\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_L^k}{\mathcal{E}_{L'}^k - \mathcal{E}_L^k}\right) + \dots \quad (2.13)$$

这里下标 $L \equiv li$, $\mathcal{E}_L^k$ 是和杂化带的 $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ 最接近的一个纯 L 正则能带的能量本征值. 这个杂化带可以称之为“似 L 带”, 其中各不同角动量 l' 及对称类型 i' 的分波成份的比例有如下近似关系(详见附录二):

$$\frac{|B_{li'}^k|^2}{|B_{li}^k|^2} \approx \frac{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{li}^k)}{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{li'}^k)}, \quad (2.14)$$

其中主要成分是 li 分波.

对于这个能带, 态密度 $N(\mathcal{E})$ 可以写成

$$N(\mathcal{E}) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int k^3 (\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E} \cdot \mathbf{k}) d\hat{\mathbf{k}} = \frac{1}{6\pi^2} \int (kS)^3 d\hat{\mathbf{k}} (\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E} \cdot \mathbf{k})^{-1}. \quad (2.15)$$

这里

$$\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E} \approx \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{li}^k = \left[\frac{1}{2(2l+1)} \nabla_{\mathbf{k}} S_{li}^k \right] / \dot{q}_l, \quad (2.16)$$

$$\dot{q}_l \equiv \frac{\partial q_l}{\partial \mathcal{E}}, \quad q_l \equiv \frac{2l+1}{D_l(\mathcal{E})-l}. \quad (2.17)$$

因此

$$N(\mathcal{E}) \approx \frac{1}{6\pi^2} \int (kS)^3 d\hat{\mathbf{k}} \cdot \left[\frac{2(2l+1)\dot{q}_l}{\nabla_{\mathbf{k}} S_{li}^k \cdot \mathbf{k}} \right]. \quad (2.18)$$

从这里我们看见, 态密度由两个因素决定. 一个是 $\dot{q}_l$, 它反映原子的特点. 其性质将在下节讨论. 另一个 $(\nabla_{\mathbf{k}} S_{li}^k \cdot \mathbf{k})$ 反映晶体结构的特点. 因为对角结构常数 S_{li}^k 随 $\mathbf{k}$ 的变化大致如 $(kS)^{-1} j_{2l-1}(kS)$ (见附录一), 是 k 的缓变函数, 而且 $0 \leq kS \leq \frac{\pi}{2}$. 所以 $(\nabla_{\mathbf{k}} S_{li}^k \cdot \mathbf{k})^{-1}$ 不会在 $N(\mathcal{E})$ 上造成发散的奇异性. Andersen 指出^[10]:

$$-2(2l+1)\left(1 + \frac{1}{l}\right) \lesssim S_{li}^k \lesssim 2(2l+1). \quad (2.19)$$

对于 $l \neq 0$ 的情形, 我们可以用它随 k 的平均变化率来作近似的量级估计:

$$\nabla_{\mathbf{k}} S_{li}^k \cdot \mathbf{k} \approx \frac{4(2l+1)}{2l+1} kS = 4kS. \quad (2.20)$$

三、径向波函数的相位函数及其性质

为了分析原子特点对 η 的影响, 我们还需进一步了解径向波函数 ϕ_l 的对数微商 $D_l(\mathcal{E})$ 或与它等效的 $q_l(\mathcal{E})$ 的性质. ϕ_l 是径向薛定谔方程的解:

$$-(r\phi_l)'' + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] (r\phi_l) = \mathcal{E} \cdot (r\phi_l). \quad (3.1)$$

定义原子球内任意点的对数微商函数

$$\mathcal{D}_l(\mathcal{E}, r) \equiv \frac{r\phi_l'(\mathcal{E}, r)}{\phi_l(\mathcal{E}, r)}. \quad (3.2)$$

显然, $\mathcal{D}_l(\mathcal{E}, r)$ 应该满足如下方程:

$$-r \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{D}_l(\mathcal{E}, r) = [\mathcal{D}_l(\mathcal{E}, r) + l + 1][\mathcal{D}_l(\mathcal{E}, r) - l] + [\mathcal{E} - V(r)]r^2. \quad (3.3)$$

上式是(3.1)式的另一种形式. 可以看出 $\mathcal{D}_l(\mathcal{E}, r)$ 类似于余切函数. $\mathcal{D}_l = \infty$ 对应于 ϕ_l 的一个波节. 当 $r \rightarrow 0$ 时, $\mathcal{D}_l \rightarrow l$.

为了讨论原子球边界上的 $D_l(\mathcal{E})$ 的一般性质, 我们希望得到一个近似的解析公式. 为此, 定义一个与 $\phi_l(\mathcal{E}, r)$ 和 $\mathcal{D}_l(\mathcal{E}, r)$ 对应的相位函数 $\mathcal{Y}_l(\mathcal{E}, r)$:

$$\mathcal{Y}_l(\mathcal{E}, r) \equiv \cot^{-1} \left[\frac{\mathcal{D}_l(\mathcal{E}, r) + \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}} \right] - \frac{\pi}{4}. \quad (3.4)$$

显然

$$\mathcal{Y}_l(\mathcal{E}, 0) = 0. \quad (3.5)$$

代入(3.3)式就得到以相位函数 $\mathcal{Y}_l$ 表示的径向薛定谔方程:

$$\frac{\partial \mathcal{Y}_l}{\partial r} = \frac{\mathcal{E} - V(r)}{2l+1} r + \left[\frac{\mathcal{E} - V(r)}{2l+1} r - \frac{2l+1}{2r} \right] \sin 2\mathcal{Y}_l. \quad (3.6)$$

这个形式比(3.1)和(3.3)式都更方便, 因为它是一个一级微分方程, 而且虽然是非线性方程, 但在整个原子球 $0 \leq r \leq S$ 没有奇异性, 便于作定积分计算得出近似的解析公式. 所以除了这里讨论的具体问题之外, 对其它的球对称问题可能也会有一定的用处.

以 $\mathcal{Y}_l$ 表示对数微商, 在前面的公式中很简洁方便. 代入(2.17)式可得

$$q_l(\mathcal{E}) \equiv \frac{2l+1}{D_l(\mathcal{E}) - l} = -[1 + \cot \mathcal{Y}_l(\mathcal{E}, S)]. \quad (3.7)$$

而 LMTO 的能谱久期方程(2.10)也可写成

$$|2(2l+1) \cot \mathcal{Y}_l(\mathcal{E}, S) \delta_{ll'} \delta_{ll'} + S_{ll', ll'}^k| = 0. \quad (3.8)$$

由前述的(2.19)式可以看出, 角动量 l 的纯正则导带相当于原子球边界上的相位

$$\left(n_l + \frac{1}{4} \right) \pi \lesssim \mathcal{Y}_l(\mathcal{E}, S) \lesssim \left(n_l + \frac{3}{4} \right) \pi, \quad (3.9)$$

n_l 是 ϕ_l 在原子球内的波节数. LMTO 方法以 C_l 表示纯 l 正则导带的中心能量:

$$D_l(\mathcal{E} = C_l) = -l - 1, \quad (3.10)$$

相应的

$$\mathcal{Y}_l(C_l, S) = \left(n_l + \frac{1}{2} \right) \pi. \quad (3.11)$$

从(3.6)式出发, 可以得到一些近似的关系式(详见附录三):

$$\mathcal{Y}_l(S) \approx \int_0^S \frac{\mathcal{E} - V(r)}{2l+1} r dr - \frac{(2l+1)}{2} \int_0^{2\mathcal{Y}_l(S)} \frac{\sin x}{x} dx + a \sin^2 \mathcal{Y}_l(S), \quad (3.12)$$

其中

$$a \equiv \mathcal{Y}_l^{-1}(S) \cdot \frac{\mathcal{E} - V(S)}{2l+1} S^2. \quad (3.13)$$

一般情况下, $a \ll 1$, 而

$$\frac{\partial \mathcal{Y}_l(S)}{\partial \mathcal{E}} \approx \frac{S^2}{2(2l+1)} [1 - a \sin 2\mathcal{Y}_l(S)]^{-1} \approx \frac{S^2}{2(2l+1)}. \quad (3.14)$$

这些关系对后面的讨论是很有用的.

四、 η 的本征上限

综合(2.3), (2.4)两式:

$$\eta = N(\mathcal{E}_F) \sum_{l,i,i'} M_{l,l+1}^2 f_{li} f_{l+1,i'}, \quad f_{li} \equiv |B_{li}|^2, \quad (4.1)$$

其中 $N(\mathcal{E}_F)$ 和 f_l 的性质都已在第二节中讨论, 而 $M_{l,l+1}^2$ 则可写成

$$M_{l,l+1}^2 = \frac{[(\mathcal{E}_F - V(S)) S^2 q_l(\mathcal{E}_F) q_{l+1}(\mathcal{E}_F) + (q_{l+1}(\mathcal{E}_F) + 1)(2l+1)(2l+3)]^2}{S^2(2l+1)(2l+3) q_l(\mathcal{E}_F) q_{l+1}(\mathcal{E}_F)}. \quad (4.2)$$

(详见附录四). 其中 q_l, q_l 的性质可利用第三节中得到的关系式分析, 现在就可以全面地分析 η 的性质.

我们知道, 电子波函数归一化要求

$$\sum_{l,i} |B_{li}^k|^2 = 1. \quad (4.3)$$

显然

$$\sum_{l,i,i'} |B_{li}^k|^2 |B_{l+1,i'}^k|^2 \leq \frac{1}{4}. \quad (4.4)$$

它在杂化导带中只含 li 与 $l+1, i'$ 两种角动量分波时最有利. 所以为了讨论 η 的上限, 我们考虑这种二分波杂化的近似情况, 并设杂化能带是一似 li 带, 即 $\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx \mathcal{E}_{li}^k$. 这时可把 η 写成

$$\eta = \frac{1}{6\pi^2} \int (S\mathbf{k})^3 \zeta(\mathbf{k}) d\mathbf{k}, \quad (4.5)$$

其中

$$\zeta(\mathbf{k}) = [\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E} \cdot \mathbf{k}]^{-1} M_{l,l+1}^2 f_{li} f_{l+1,i'}. \quad (4.6)$$

利用(3.7), (3.9)式, 我们知道对于似 l 导带 $-2 \leq q_l(\mathcal{E}_F) \leq 0$, 而且 $(\mathcal{E}_F - V(S))$ 按原子单位一般在 10^{-1} 的量级, 所以对于 $l \neq 0$ 的情况一般有

$$|[\mathcal{E}_F - V(S)] q_l(\mathcal{E}_F)| < \frac{(2l+1)(2l+3)}{S^2}. \quad (4.7)$$

代入(4.2)式, 略去右边分子中的第一项, 再运用(2.16), (3.14)式就得到

$$[\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E} \cdot \mathbf{k}]^{-1} [M_{l,l+1}]^2 \lesssim 4(2l+1)^2 (2l+3)^2 S^{-4} [\nabla_{\mathbf{k}} S_{li}^k \cdot \mathbf{k} (1 + \cot^{-2} \mathcal{Y}_l(S))]^{-1}. \quad (4.8)$$

这样,就看到 $[\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E} \cdot \mathbf{k}]^{-1} M_{l,l+1}^2$ 这两个因素对 η 的贡献也是有限的. 这是因为孤立的(2.16)式和(4.2)式中所包含的可能发散的因子 $q_l(\mathcal{E})$, $q_{l+1}(\mathcal{E})$, $q_{l+1}(\mathcal{E})$ 等,在我们把 $N(\mathcal{E}_F)$ 和 $M_{l,l+1}^2$ 联系起来考虑时,正好互相抵消掉了. 这说明,在不限于简单金属的一般情况, $N(\mathcal{E}_F)$ 与 $\langle I^2 \rangle$ 这两个因素之间也的确存在着一种此长彼消的内在联系. 这种内在联系的物理根据在于传导电子波函数的性质是反映晶格结构的平移对称性与原子特性的统一. 正是传导电子基本性质的矛盾统一使得态密度(反映布里渊区中的等能面的分布)不能孤立地变化而要受到原子势场的制约,从而与另一个由原子势场决定的因素 $M_{l,l+1}^2$ 紧密关连. 所以说, η 的有限性是传导电子本质的一种反映,是它的基本属性之一. 作为一种一般规律,它并不需要 Fröhlich 失稳^[8]来作自己的必要条件. 因此,这种上限可以称之为 η 的本征上限.

现在来估计一下 η 本征上限的量级.

因为对角结构常数 S_l^k 与 $\mathbf{k}$ 的关系近似于 $(kS)^{-1} j_{2l-1}(kS) Y_{2l,0}^*(\hat{\mathbf{k}})$, 而 $(kS) \lesssim \frac{\pi}{2}$. 所以(4.8)式中的因子 $(\nabla_{\mathbf{k}} S_l^k \cdot \mathbf{k})^{-1}$ 代入(4.5)式后也是一个缓变因素. 作量级估计时可近似取其平均值

$$\nabla_{\mathbf{k}} S_l^k \cdot \mathbf{k} \approx \frac{4(2l+1)}{2l+1} kS = 4kS. \quad (4.9)$$

于是得到

$$\eta \approx \frac{(2l+1)^2(2l+3)^2}{6\pi^2 S^4} \int (Sk)^2 f_{ll+1,i} d\hat{\mathbf{k}}. \quad (4.10)$$

如果设 $l=2$ (d 导带), $S=2.5$, $(Sk) \approx 1$, $f_{ll+1,i} \approx (0.5)^2$ 即可估计得本征上限的量级 $\eta_{\max}$

$$\eta \leq \eta_{\max} \approx 2 \text{ 原子单位}. \quad (4.11)$$

Butler 等^[11]用 KKR 方法对 $4d$ 过渡金属的 $N(\mathcal{E}_F)$ 和 $\langle I^2 \rangle$ 作了定量的数值计算. 其结果与从实验数据推得的 $\langle I^2 \rangle$, η 的经验值大体相符. 表 1 中列出了他们的部分计算结果. 可以看出,我们从一般关系式估计的 $\eta_{\max} \cdot (0.5)^{-2} \approx 8$ 原子单位与他们计算的 $\eta_{d,f_2} f_3^{-1}$ 量级相符.

表 1 一些 $4d$ 金属的数值计算结果^[11]

金 属	η , 原子单位		$\eta_{d,f_2}^{\text{计算}}$, 原子单位	f_2	f_3	$\frac{\eta_{d,f_2}^{\text{计算}}}{f_2 f_3}$
	经验值	计算值				
Y	0.019	0.0395	0.0254	0.829	0.021	1.5
Zr	0.045	0.0795	0.0505	0.758	0.033	2.0
Nb	0.125	0.1520	0.098	0.749	0.037	3.5
Mo	0.111	0.1018	0.0845	0.792	0.049	2.2
Tc	0.170	0.2288	0.0212	0.922	0.030	7.7
Ru	0.106	0.1414	0.127	0.920	0.0173	8.0
Rh	0.058	0.0953	0.09	0.947	0.011	8.6

在此不妨把根据(1.3)式估计的由于声子软化造成失稳对 η 的限制 $\eta_{\max}^{\text{失稳}}$ 与我们得到的本征上限作一粗略比较. 因为 $\langle \omega^2 \rangle \geq 0$, 所以

$$\eta \leq \eta_{\max}^{\text{失稳}} = \frac{3}{4} \frac{M \langle \omega_0^2 \rangle}{\omega_c \cdot N(\mathcal{E}_F)}. \quad (4.12)$$

$\langle \omega_0^2 \rangle$ 可以按正离子实的等离子体频率来估计^[14]:

$$M \langle \omega_0^2 \rangle \approx 4\pi\rho_+ e^2, \quad (4.13)$$

ρ_+ 是正电荷密度. 而 $\omega_c \approx 10\omega_D$ ^[15], ω_D 是德拜频率. 所以

$$\eta_{\max}^{\text{失稳}} \approx \frac{\rho_+ e^2}{\omega_D N(\mathcal{E}_F)}. \quad (4.14)$$

对于 $N(\mathcal{E}_F)$ 特别高(10^2 原子单位量级)的情况, 可能出现 $\eta_{\max}^{\text{失稳}} < \eta_{\max}^{\text{本征}}$. 至于一般 $N(\mathcal{E}_F) \sim 10^0 - 10^1$, 则是 η 的本征上限较低.

对本征上限的分析, 也使我们看出某些影响 η 强弱的一般规律和提高 η 的方向.

(4.10) 式清楚地显示: 导带 l , $(l+1)$ 杂化程度愈强, 则 η 愈大; 杂化导带主要分波的角动量 l , $(l+1)$ 愈大, 则 η 也愈大. 这和目前已知的经验规律是吻合的. 例如第 I 族碱金属和贵金属的电子-声子耦合很弱, 一般不超导; 有 d 导带的过渡金属的 η 普遍高于简单金属.

在过渡金属中, $4d$ 周期元素(例如 Nb)的 η 和 T_c 普遍高于 $3d$ 周期的同族元素(例如 V). 这一事实从本文的讨论也可以得出合理的解释. 从(2.14)式可知, 角动量 l 与 $(l+1)$ 的纯正带能量愈相近, l , $(l+1)$ 杂化也愈强. 而从附录三中对相位函数 $\mathcal{D}_l$ 的分析可以推出, 当 $\mathcal{D}_l(S) = \frac{3\pi}{2}$, 而 $\mathcal{D}_{l+1}(S) = \frac{\pi}{2}$ 时, 纯 l 正则带的中心能量 C_l 与纯 $(l+1)$ 正则带中心能量 C_{l+1} 之差 $(C_{l+1} - C_l)$ 最小. 因此可以预期会出现较强的杂化. 这种条件相当于 $(2s - 2p)$, $(3p - 3d)$, $(4d - 4f)$ 之间的杂化. 到目前为止, 实际上存在的主要分波 l 值最高的导带是 d 导带. 因此最强的电子-声子耦合在 $4d$ 金属中发现也就不奇怪了.

把 η 的本征上限与 $4d$ 金属的数值比较(表 1), 可以看出 η 的提高还有相当的潜力. 这个潜力主要来自 $d-f$ 杂化导带中的 f 分波含量. 从表 1 中可见, 目前超导 T_c 最高的元素如铌, 钨等, d 导带中的 f 分波都只占 $\sim 3\%$. 比最佳杂化条件小了一个量级. 这就是目前纯金属的实际 η 与我们估计的本征上限 $\eta_{\max}$ 之间差一个量级的主要原因. 如果能用某种办法提高 d 导带中的 f 分波含量, 或甚至于实现以 f 分波为主的导带, η 将可显著增长. 在以后的工作中我们将研究实现这一设想的条件.

附 录 一

结构常数 $S_{l'm';lm}^k$ 的一些性质

LMTO 方法中的结构常数 $S_{l'm';lm}^k$ 的表达式为

$$S_{l'm';lm}^k = g_{l'm';lm} \Sigma_{l+l',m'-m}^k, \quad (A1.1)$$

其中

$$\Sigma_{l,\mu}^k \equiv \sum_{R \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left(\frac{S}{R} \right)^{\lambda+1} [(4\pi)^{1/2} Y_{\lambda\mu}(\hat{\mathbf{R}})]^*, \quad (A1.2)$$

$$\lambda \equiv l' + l, \quad \mu \equiv m' - m$$

而

$$g_{l'm';lm} \equiv (-1)^{m+1/2} \left[\frac{(2l'+1)(2l+1)}{2\lambda+1} \cdot \frac{(\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)!}{(l'+m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!} \right]^{1/2} \quad (\text{A1.3})$$

显然, $S_{l'm';lm}^k$ 具有厄米性质。

对于 $\lambda \geq 2$ 的情况, 把 $\Sigma_{l\mu}^k$ 中对 $R \neq 0$ 的级数和近似地当作积分处理时, $\Sigma_{l\mu}^k$ 收敛。把(A1.2)式中的 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ 按球谐函数展开, 并考虑到球谐函数的正交性即得到

$$\begin{aligned} \Sigma_{l\mu}^k &\approx (4\pi)^{1/2} Y_{l\mu}^*(\hat{\mathbf{k}}) \sum_{R \neq 0} \left(\frac{S}{R} \right)^{\lambda+1} j_{\lambda}(kR) \\ &\approx 3(4\pi)^{1/2} Y_{l\mu}^*(\hat{\mathbf{k}}) (kS)^{-1} j_{\lambda-1}(kS). \end{aligned} \quad (\text{A1.4})$$

由此看到, LMTO 方法中各个不同的结构常数矩阵元大体上相当于同一宗量 k 的许多互相正交的函数, 经过么正变换后的 $S_{l',i';li}^k$ 也不改变这种“正交性”。因此在久期方程(2.10)式中, 包含不同的非对角元数目愈多的乘积项的贡献也愈小, 收敛很快。

这样, 我们将行列式换写成对角元表现为 $(\mathcal{E}_L^k - \mathcal{E})$ 的形式, 并按各项乘积中所包含的不同的非对角元的数目来排列, 取到第一级, 即可得到(2.13)式的结果。

附 录 二

杂化能带中的分波比例

LMTO 方法中的方程组(2.6)式还可写成另一种形式^[10], 即

$$\sum_i \left\{ [\mathcal{E}_{li}^k - \mathcal{E}] \frac{\mathcal{E}_{li}^k - \mathcal{E}_i(l)}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_i(l)} \delta_{l'i'} \delta_{i'i} + T_{l'i',li}^k (D_{l'i'}^k; D_{li}^k) \right\} B_{li}^k = 0, \quad (\text{A2.1})$$

其中

$$B_{li}^k \equiv B_{li}^k \frac{\phi_i(\mathcal{E}, S)}{\phi_i(\mathcal{E}_{li}^k, S)} \frac{l - D_i(\mathcal{E})}{l - D_{li}^k}. \quad (\text{A2.2})$$

下面以 $T_{L'L}^k$ 表示 $T_{l'i',li}^k (D_{l'i'}^k; D_{li}^k)$ 。能谱久期方程可以写成

$$\det \left\{ (\mathcal{E}_L^k - \mathcal{E}) \frac{[\mathcal{E}_L^k - \mathcal{E}_i(l)]}{[\mathcal{E} - \mathcal{E}_i(l)]} \delta_{L'L} + T_{L'L}^k \right\} = 0. \quad (\text{A2.3})$$

上式解出的 $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ 代入(A2.1)和(A2.2)式即可得出 B_{li}^k 。

把(A2.3)式写成

$$\Delta = 0, \quad (\text{A2.4})$$

以 $\Delta_{\beta\gamma}$ 表示从行列式 Δ 中删去 β 行 γ 列以后的行列式。以 $\Delta_{\beta\gamma, \delta\epsilon}$ 表示删去 β 行 γ 列后又删去 δ 行 ϵ 列的行列式。

显然, 从方程(A2.1)可得

$$B_{\beta}^k / B_{\gamma}^k = (\Delta_{j\beta} / \Delta_{j\gamma}) (-1)^{\beta-\gamma}. \quad (\text{A2.5})$$

由于 $T_{L'L}^k$ 的厄米性质, 有

$$\Delta_{\beta\gamma} = \Delta_{\gamma\beta}^*. \quad (\text{A2.6})$$

所以

$$|B_{\beta}^k|^2 / |B_{\gamma}^k|^2 = |\Delta_{\beta\beta} / \Delta_{\gamma\gamma}|. \quad (\text{A2.7})$$

考虑到结构常数矩阵元的近似正交性, 略去 Δ 中含有两个以上的不同的非对角元的乘积项。并注意到有关系式

$$S\phi_i^2[\mathcal{E}(D_i), S] = -\frac{d\mathcal{E}}{dD_i}. \quad (\text{A2.8})$$

把(A2.7)式与(A2.2)和(A2.3)式结合起来就得到

$$|B_{L'}^k|^2 / |B_L^k|^2 \approx |(\mathcal{E} - \mathcal{E}_L^k) / (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{L'}^k)|. \quad (\text{A2.9})$$

附 录 三

径向波函数的相位 φ_l 的近似积分

按(3.4)式定义的相位函数 $\varphi_l(\mathcal{E}, r)$ 应满足方程:

$$\frac{\partial \mathcal{Y}_l}{\partial r} = \frac{\mathcal{E} - V(r)}{2l+1} r + \left[\frac{\mathcal{E} - V(r)}{2l+1} r - \frac{2l+1}{2r} \right] \sin 2\mathcal{Y}_l. \quad (\text{A3.1})$$

而且当 $r=0$ 时, $\mathcal{Y}_l(\mathcal{E}, 0) = 0$.

为了对(A3.1)式作定积分计算,需知道原子势 $V(r)$, 它具有如下形式:

$$V(r) = V_c(r) + V_{ex}(r)$$

$$V_c(r) = -\frac{z_s}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r 4\pi r'^2 \rho(r') dr' + \int_r^S 4\pi r' \rho(r') dr', \quad (\text{A3.2})$$

其中 V_c 是库仑势, z_s 是原子核的正电荷数, ρ 是电子密度, $V_{ex}(r)$ 表示交换与相关作用改正项. 通常用 Slater 的 $\rho^{1/3}$ 律^[13]近似考虑.

当 $r \rightarrow 0$ 时, 方程(A3.1)可写成

$$\frac{\partial \mathcal{Y}_l}{\partial r} \approx \frac{z_s}{2l+1} - \frac{2l+1}{r} \mathcal{Y}_l. \quad (\text{A3.3})$$

解得

$$\lim_{r \rightarrow 0} [\mathcal{Y}_l(r)/r] = \frac{z_s}{2(2l+1)(l+1)}. \quad (\text{A3.4})$$

把方程(A3.1)在 $0 \leq r \leq S$ 作定积分就得到

$$\mathcal{Y}_l(S) = \int_0^S \frac{\mathcal{E} - V(r)}{2l+1} r dr + I_1 + I_2, \quad (\text{A3.5})$$

其中

$$I_1 = -\frac{2l+1}{2} \int_0^{2\mathcal{Y}_l(S)} \frac{\sin 2\mathcal{Y}_l}{2\mathcal{Y}_l} d(2\mathcal{Y}_l) \cdot (1 + \beta_l), \quad (\text{A3.6})$$

$$I_2 = \int_0^{2\mathcal{Y}_l(S)} \frac{\sin 2\mathcal{Y}_l}{2\mathcal{Y}_l} d(2\mathcal{Y}_l) (1 + \beta_l) \left[\frac{\mathcal{E} - V(r)}{2l+1} r^2 \right], \quad (\text{A3.7})$$

$$(1 + \beta_l) \equiv \frac{\partial \ln r}{\partial \ln \mathcal{Y}_l}. \quad (\text{A3.8})$$

积分 I_1 可以写成

$$I_1 = -\frac{2l+1}{2} \int_0^{2\mathcal{Y}_l(S)} \frac{\sin x}{x} dx + \Delta I_1$$

$$\Delta I_1 = -\frac{2l+1}{2} \int_0^{2\mathcal{Y}_l(S)} \frac{\sin 2\mathcal{Y}_l}{2\mathcal{Y}_l} \beta_l d(2\mathcal{Y}_l). \quad (\text{A3.9})$$

因为 $V(r)$ 是一个渐变的函数, 而且 $r \rightarrow 0$ 时, $\beta \rightarrow 0$, 所以

$$|\Delta I_1| < \left| \frac{2l+1}{2} \int_0^{2\mathcal{Y}_l(S)} \beta_l \frac{d\mathcal{Y}_l}{\mathcal{Y}_l} \right| = \left| \frac{2l+1}{2} \ln \left[\frac{z_s \cdot S}{2(l+1)(2l+1)\mathcal{Y}_l(S)} \right] \right|. \quad (\text{A3.10})$$

对于大多数元素的导带, $\left| \int_0^{2\mathcal{Y}_l(S)} \beta_l \frac{d\mathcal{Y}_l}{\mathcal{Y}_l} \right| \ll \int_0^{2\mathcal{Y}_l(S)} \frac{\sin x}{x} dx \approx \frac{\pi}{2}$, 所以作为粗略近似, 可以略去(A3.6)和(A3.7)式中的 β_l ,

$$I_1 \approx -\frac{2l+1}{2} \int_0^{2\mathcal{Y}_l(S)} \frac{\sin x}{x} dx \approx -\frac{(2l+1)}{4} \pi. \quad (\text{A3.11})$$

再看(A3.7)式中的积分 I_2 , 它的被积函数中有一个因子 $\frac{\mathcal{E} - V(r)}{2l+1} r^2$, 从 $V(r)$ 的性质, 我们知道, 当 $r \rightarrow 0$ 时, 它也是零. 在 $0 \leq r \leq S$ 时, 它是缓变函数. 所以可以近似地写成

$$\frac{\mathcal{E} - V(r)}{2l+1} r^2 = f(\mathcal{Y}_l) \approx a\mathcal{Y}_l + b \sin \left[\pi \frac{\mathcal{Y}_l}{\mathcal{Y}_l(S)} \right], \quad (\text{A3.12})$$

其中

$$a = \mathcal{Y}_l^{-1}(S) \left[\frac{\mathcal{E} - V(S)}{2l+1} \right] S^2. \quad (\text{A3.13})$$

这样, I_z 就可以近似地写成

$$I_z \approx a \sin^2 \vartheta_l(S) + \Delta I_z, \quad (A3.14)$$

$$\Delta I_z = b \int_0^{2\vartheta_l(S)} \frac{\sin x}{x} \sin \left[\frac{\pi x}{2\vartheta_l(S)} \right] dx.$$

在 $\vartheta_l(S)$ 与 $\frac{\pi}{2}$ 不接近的情况下, ΔI_z 很小, 可以忽略, 即得

$$\vartheta_l(S) \approx \int_0^S \frac{\mathcal{E} - V(r)}{2l+1} r dr - \frac{(2l+1)}{2} \int_0^{2\vartheta_l(S)} \frac{\sin x}{x} dx + a \sin^2 \vartheta_l(S). \quad (A3.15)$$

如果不忽略 ΔI_z , 我们看到, 在 $\vartheta_l(S) = \frac{\pi}{2}$ 时, 本征能量 $\mathcal{E}_l$ 将有一个最大的负偏移.

附录四

$M_{l,l+1}^2$ 的表达式

$$M_{l,l+1}^2 \equiv \left[\int_0^S \phi_l \frac{\partial V}{\partial r} \phi_{l+1} r^2 dr \right]^2 \left[\int_0^S \phi_l^2 r^2 dr \cdot \int_0^S \phi_{l+1}^2 r^2 dr \right]^{-1}. \quad (A4.1)$$

如果定义 ϕ_l, ϕ_{l+1} 在原子球内归一化, 并令

$$u_l \equiv r \phi_l, \quad (A4.2)$$

就得

$$M_{l,l+1}^2 = \left\{ \left[\frac{1}{2} (u_{l+1}' u_l + u_l' u_{l+1}) - u_l' u_{l+1}' + \frac{l+1}{r} (u_{l+1}' u_l - u_l' u_{l+1}) \right]_{r=0}^{r=S} \right\}^2. \quad (A4.3)$$

因为 u_l 满足方程

$$-u_l''(r) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] u_l(r) = \mathcal{E} u_l(r). \quad (A4.4)$$

而根据 $D_l(\mathcal{E})$ 的定义有

$$\frac{u_l'}{u_l} \Big|_{r=S} = (D_l + 1)/S. \quad (A4.5)$$

于是(A4.3)式可写成

$$M_{l,l+1}^2 = S^{-4} u_l^2 u_{l+1}^2 |_{r=S} [(V(S) - \mathcal{E})S^2 - (D_{l+1} + l + 2)(D_l - l)]^2. \quad (A4.6)$$

对于在原子球内归一化的 ϕ_l, ϕ_{l+1} , 有

$$S \phi_l^2(\mathcal{E}, S) = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial D_l}. \quad (A4.7)$$

所以

$$M_{l,l+1}^2 = S^{-2} \left(\frac{\partial D_l}{\partial \mathcal{E}} \right)^{-1} \left(\frac{\partial D_{l+1}}{\partial \mathcal{E}} \right)^{-1} [(V(S) - \mathcal{E})S^2 - (D_{l+1} + l + 2)(D_l - l)]^2. \quad (A4.8)$$

定义

$$q_l \equiv \frac{2l+1}{D_l - l}, \quad (A4.9)$$

代入(A4.8)式就得到

$$M_{l,l+1}^2 = \frac{[(V(S) - \mathcal{E})S^2 q_l q_{l+1} - (1 + q_{l+1})(2l+1)(2l+3)]^2}{S^2(2l+1)(2l+3) \frac{\partial q_l}{\partial \mathcal{E}} \frac{\partial q_{l+1}}{\partial \mathcal{E}}}. \quad (A4.10)$$

参 考 文 献

- [1] J. Bardeen *et al.*, *Phys. Rev.*, **108** (1957), 1175.
- [2] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167** (1968), 331.
- [3] J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **186** (1969), 443.
- [4] P. B. Allen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B12** (1975), 905.
- [5] G. D. Gaspari *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972), 801; R. Evans *et al.*, *J. Phys.*, **F3** (1973), 39.
- [6] I. R. Gomersall *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **33** (1974), 1286.
- [7] C. R. Leavans, *J. Phys.*, **F7** (1977), 1911.
- [8] H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc.*, **A215** (1952), 291.
- [9] M. L. Cohen *et al.*, "AIP Conf. Proc", No. 4 (1971), 17.
- [10] O. K. Andersen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B12** (1975), 3060; *Physica*, **B + C 91** (1977), 317.
- [11] W. H. Butler *et al.*, *Phys. Rev.*, **B15** (1977), 5267; **B14** (1976), 3823.
- [12] J. Koringa, *Physica*, **13** (1947), 392; W. Kohn *et al.*, *Phys. Rev.*, **94** (1954), 1111.
- [13] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81** (1951), 385.
- [14] J. Bardeen *et al.*, *Phys. Rev.*, **99** (1955), 1140.
- [15] J. R. Schriffer, "Theory of Superconductivity" (1964).

ON HYBRIDIZED BAND AND THE INTRINSIC UPPER LIMIT OF ELECTRON-PHONON COUPLING

YIN DAO-LO ZHANG LI-YUAN DAI YUAN-DONG

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

The general properties of hybridized conduction bands were studied in the LMTO representation. General expressions of the density of states $N(E)$ and partial weights $|B_H^k|^2$ were derived. Introducing a "phase function" y_i which corresponds to a certain radial wave function ϕ_i , it permits one to derive an analytical approximation for the logarithmic derivative of ϕ_i and the phase shift due to a spherically symmetrical potential. Then the analytical behaviour of electronic factor η in electron-phonon coupling was studied. We verified the presence of an "intrinsic upper limit" for η and evaluated its order of magnitude. Discussions were given for the general rules affecting η and the comparison with experiment. As for the relation to searching for strong coupling and high T_c , we emphasized the role of magnitude of hybridization, especially enhancing the f -component in a d -like conduction band.