

多元无序合金相干势近似的图形分析

张 昭 庆

(中国科学院物理研究所)

1980年5月15日收到

提 要

本文将处理二元无序合金电子性质的平均单粒子和双粒子格林函数的图形分析推广到多元无序合金。在单格点近似下,如果我们自洽地处理累积量中的多次占有修正,则从图形分析得到的平均单粒子和双粒子格林函数与相干势近似的结果相一致。

一、 引 言

1967年 Soven^[1] 及 Taylor^[2] 相继提出了相干势近似(CPA)的方法用以处理二元无序合金中电子的态密度后, Velicky^[3] 把它推广于有关电子输运性质的平均双粒子格林函数。之后 Nickel 等人^[4]和 Ducastelle^[5] 又考虑了集团的散射效应,得到广义的 CPA。多年来 CPA 方法不但已被广泛地应用到实际材料上(如稀土合金^[6]等),而且也推广到可以处理短程有序的液态金属^[7]。

无论在处理平均单粒子或双粒子格林函数时都有两种方法。一种是 Soven^[1] 最先提出,用有效媒质来计算的 CPA 方法。另一种是如 Leath^[8] 所用的图形分析的方法。在单格点近似下,若将累积量做自洽的处理,那么图形法得到的结果与 CPA 是一致的^[1,3,8,9]。

用 CPA 的方法很容易将 Soven^[1] 及 Velicky^[3] 的结果推广到多元无序合金上。至于图形分析的方法,一般认为也应该得到相同的结果。Scarfone^[10] 用图形方法算三元无序合金的平均单粒子格林函数,得到与 CPA 相同的结果。本文将系统而简单地推广 Leath^[8,9] 的图形方法来处理多元无序合金的平均单粒子和平均双粒子格林函数,并证明在单格点近似下,图形方法与 CPA 的结果是一致的。

二、 模型哈密顿量

为简单起见,我们取一个紧束缚的哈密顿量来描述多元无序合金中的电子系统。假设合金含有 $A_1, A_2, \dots, A_n$ 等 n 种元素,它们的成分为 $c_1, c_2, \dots, c_n$ 。在一定的组态下,单电子的哈密顿量可写为

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

而

$$H_0 = \sum_{l \neq l'} t_{ll'} a_l^\dagger a_{l'}, \quad (2)$$

$$V = \sum_l [\Delta_1 \eta_1(l) + \Delta_2 \eta_2(l) + \cdots + \Delta_{n-1} \eta_{n-1}(l)] a_l^\dagger a_l. \quad (3)$$

这里 $a_l^\dagger$ 和 a_l 分别是电子在 l 格点的产生和湮灭算符. $t_{ll'}$ 是电子从 l' 格点跳到 l 格点的跳跃能, 只与 l, l' 之间的距离有关而与在 l 及 l' 格点上的原子种类无关. 电子在格点 l 的能量, 由占据 l 格点的原子种类来决定. 设 $\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_{n-1}$ 为 $n-1$ 个有限制的无规变数, 当占据 l 格点的原子为 A_{i+n} 时, $\eta_i(l) = 1$ 同时其它 $n-2$ 个 $\eta_{j \neq i}(l)$ 为零, 若令电子在 A_i 原子上的能量为 Δ_i , 则 (3) 式中的 V 正代表 H 中的对角部分. 本文取 Δ_n 为

零而将 c_n 写为 $1 - \sum_{i=1}^{n-1} c_i$. 单粒子格林函数 G 可以展开为

$$G = [E - H]^{-1} = P + PVP + PVPVP + \cdots, \quad (4)$$

这里

$$P = [E - H_0]^{-1}. \quad (5)$$

若令 $G(l, l') = \langle l | G | l' \rangle$, 则可写 G 的平均值为

$$\begin{aligned} \langle G(l, l') \rangle &= P(l, l') + \sum_m P(l, m) \left\langle \sum_{i=1}^{n-1} \Delta_i \eta_i(m) \right\rangle P(m, l') \\ &+ \sum_{m, m'} P(l, m) \left\langle \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} \Delta_i \Delta_j \eta_i(m) \eta_j(m) \right\rangle P(m, m') P(m', l') + \cdots \\ &= P + P \Sigma \langle G \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

(6) 式中的一般平均值 $\langle \eta_{i_1}(l_1) \eta_{i_2}(l_2) \cdots \eta_{i_m}(l_m) \rangle$ 可以用累积量展开为

$$\begin{aligned} \langle \eta_i(l) \rangle &= \langle \eta_i(l) \rangle_c, \\ \langle \eta_i(l) \eta_j(l') \rangle &= \langle \eta_i(l) \eta_j(l') \rangle_c + \langle \eta_i(l) \rangle_c \langle \eta_j(l') \rangle_c, \\ \langle \eta_i(l) \eta_j(l') \eta_k(l'') \rangle &= \langle \eta_i(l) \eta_j(l') \eta_k(l'') \rangle_c + \langle \eta_i(l) \eta_j(l') \rangle_c \langle \eta_k(l'') \rangle_c \\ &+ \langle \eta_i(l) \eta_k(l'') \rangle_c \langle \eta_j(l') \rangle_c + \langle \eta_i(l) \rangle_c \langle \eta_j(l') \eta_k(l'') \rangle_c \\ &+ \langle \eta_i(l) \rangle_c \langle \eta_j(l') \rangle_c \langle \eta_k(l'') \rangle_c, \end{aligned} \quad (7)$$

如果我们不考虑原子之间的短程序, 则一般项 $\langle \eta_{i_1}(l_1) \eta_{i_2}(l_2) \cdots \eta_{i_m}(l_m) \rangle_c$ 为零, 除非是 $l_1 = l_2 = \cdots = l_m$, 这时 $\langle \eta_{i_1}, \eta_{i_2}, \cdots, \eta_{i_m} \rangle_c$ 的值可从它的生成函数^[1]来求出. 后者是

$$\left\langle \exp \left[\sum_{i=1}^{n-1} \alpha_i \eta_i \right] \right\rangle = \exp \left[\sum'_{v_1, v_2, \dots, v_n} \left(\prod_{j=1}^{n-1} \frac{\alpha_j^{v_j}}{v_j!} K(v_1, v_2, \dots, v_n) \right) \right]. \quad (8)$$

这里 α_i 为参数, $K(v_1, v_2, \dots, v_{n-1}) = \langle \eta_1^{v_1}, \eta_2^{v_2}, \dots, \eta_{n-1}^{v_{n-1}} \rangle_c$.

若将 (8) 式的左边展开并取平均, 则 K 可求得为

$$\begin{aligned} K(v_1, v_2, \dots, v_{n-1}) &= \frac{\partial \sum_{i=1}^{n-1} v_i \log \left[1 - \sum_{i=1}^{n-1} (c_i - c_i \exp \alpha_i) \right]}{\prod_{i=1}^{n-1} \partial^{v_i} \alpha_i} \\ \alpha_1 = \alpha_2 = \cdots = \alpha_{n-1} &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

三、平均单粒子格林函数的图形展开

在用图形展开来表示(6)式时,为了方便,先考虑 $n = 3$ 的情形,然后不难推广到 $n > 3$ 的情形. 在图 1 中,我们将组成一个图形的每个元素表示出来. 直的实线代表在 A_1 原子上的散射,虚线代表在 A_2 原子上的散射. 若有 ν_1 条实线与 ν_2 条虚线同时交于一顶点,则这顶点的贡献是散射强度 $\Delta_1^{\nu_1} \Delta_2^{\nu_2}$ 乘上累积量 $K(\nu_1, \nu_2)$.

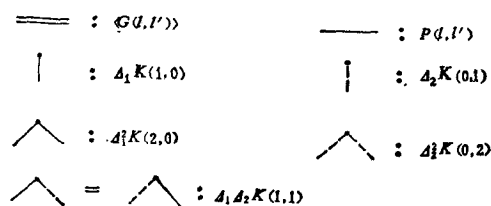


图 1 构成图形的元素

图 2 是按(6)–(9)式得到的 $\langle G(l, l') \rangle$ 的图形展式.

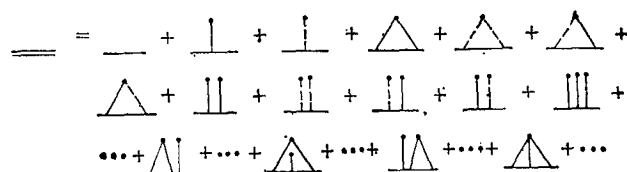


图 2 $\langle G(l, l') \rangle$ 的图形展开

在图 2 中每一种拓扑结构的图形实际上共有 2^s 个, 它们的区别在于实线与虚线的不同配置, 这里 s 为散射的次数. 为简单起见, 对于每一种拓扑结构的图形只画出一个, 其余的以“...”来表示.

$\langle G \rangle$ 的自能 Σ 可用所有不可约图形的总和来表示, 如图 3.

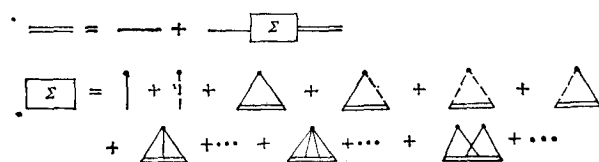


图 3 自能 Σ 的图形展式

在单格点近似下将所有的交叉图形(如图 3 的最后一个图)都予忽略. 这时我们必须像处理二元合金一样对累积量 $K(\nu_1, \nu_2)$ 做自洽的修正^[8,12], 变为 $Q(\nu_1, \nu_2)$. 修正后的累积量由图 4 的图形等式来决定.

在图 4 中, 右边所有交叉的图形均忽略, 而图形中实心的顶点“·”代表修正的累积量

$Q(\nu_1, \nu_2)$, 而空心的顶点“ $\circ$ ”代表系综的平均。“ $=$ ”在这里代表 $\langle G(l, l) \rangle$ 或简写为 G_0 。因为第 3 行的总和正是代表在单

格点近似下的自能, 需要将每一行的图形加起来来决定自能。第一行是对系综取平均, 其总和为 $(c_1 \Delta_1 / (1 - \Delta_1 G_0)) + (c_2 \Delta_2 / (1 - \Delta_2 G_0))$ 。这里, 我们引入一个新的传播子 r , 它满足

$$r = G_0 / [1 - \Sigma[r] G_0] \quad (10)$$

(10)式可用图 5 来表示。

利用(10)式和图 5 中 r 的图形表示则图 4 中第 2 行的总和可写为 $\Sigma[r] - \Sigma[G_0]$ 。第 4 行为 $\Sigma[r] \cdot G_0 \Sigma[r]$, 第 5 行为 $\Sigma[r] \cdot G_0 \Sigma[r] \cdot G_0 \Sigma[r]$, 如此类推, 由图 4 两边的总和相等得到

$$\begin{aligned} & \frac{c_1 \Delta_1}{1 - \Delta_1 G_0} + \frac{c_2 \Delta_2}{1 - \Delta_2 G_0} \\ &= \frac{\Sigma[r]}{1 - \Sigma[r] G_0}. \end{aligned} \quad (11)$$

若将(10)式改写为

$$G_0 = r / [1 + \Sigma[r] r], \quad (12)$$

将(12)式代入(11)式后并将所有的 r 用 G_0 取代, 得到

$$\frac{c_1 \Delta_1}{1 - (\Delta_1 - \Sigma) G_0} + \frac{c_2 \Delta_2}{1 - (\Delta_2 - \Sigma) G_0} = \Sigma[G_0] = \Sigma. \quad (13)$$

这里

$$G_0 = \langle G(l, l) \rangle = \langle l | (E - H_0 - \Sigma)^{-1} | l \rangle. \quad (14)$$

$$r = \text{---} + \text{---} \Sigma[r] \text{---}$$

$$\Sigma[r] = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots$$

图 5 r 的图形表示

在推广到 $n > 3$ 的情形时, 将有 $n - 1$ 种不同的直线代表在 $n - 1$ 种不同原子上的散射。这时无无论对于 $\langle G \rangle$ 或 Σ 来说每一种拓扑结构的图形中若总共有 s 次散射, 就有 $(n - 1)^s$ 个图形, 它们相当于对不同种类原子散射的各种可能性的组合。这种情况下, 我们将图 4 两边均推广到 $n > 3$ 的情况, 用同样的方法得到

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{c_i \Delta_i}{1 - (\Delta_i - \Sigma) G_0} = \Sigma. \quad (15)$$

(14)和(15)式就是用图解分析在单格点近似下所得到的解。在 CPA 中我们先假设

一个有效媒质,并具有相干势 σ , 则这媒质的格林函数 R 为

$$R = [E - H_0 - \sigma]^{-1}. \quad (16)$$

在有效媒质的影响下,在某一个格点 l 的原子散射 t 矩阵为

$$t(l) = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \Delta_i \eta_i(l) a_i^\dagger a_i - \sigma}{1 - \left[\sum_{i=1}^{n-1} \Delta_i \eta_i(l) a_i^\dagger a_i - \sigma \right] R}. \quad (17)$$

假如这样来取相干势,使得 t 矩阵的系综平均为零,则得到 CPA 的结果为

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{c_i (\Delta_i - \sigma)}{1 - (\Delta_i - \sigma) R(0)} - \frac{\left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} c_i\right) \sigma}{1 + \sigma R(0)} = 0. \quad (18)$$

这里 $R(0) = \langle l | R | l \rangle_0$, 利用等式

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{c_i}{1 - (\Delta_i - \sigma) R(0)} + \frac{\left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} c_i\right)}{1 + \sigma R(0)} = 1, \quad (19)$$

得到

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{c_i \Delta_i}{1 - (\Delta_i - \sigma) R(0)} = \sigma. \quad (20)$$

若将 σ 写成 Σ , $R(0)$ 写成 G_0 , (20) 式正好等于 (15) 式. 所以我们证明了平均单粒子格林函数的图形解在单格点近似下与 CPA 是一致的.

四、平均双粒子格林函数的图形展开

在计算无序系统的电子输运性质时,我们必须用双粒子格林函数的系综平均. 双粒子格林函数可写为

$$G^{(2)}(lm, yp) = G(l, y)G(mp) \quad (21)$$

或者表示成算符形式

$$G^{(2)} = G \cdot G. \quad (22)$$

将(4)式代入上式,展开后取系综平均可得

$$\langle G^{(2)} \rangle = P \cdot P + P \langle V \rangle P \cdot P + P \cdot P \langle V \rangle P + P \langle VP \cdot PV \rangle P + \dots. \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \overline{\left[\begin{array}{c} l \\ \boxed{G^{(2)}} \\ m \end{array} \right]}_p^y &= \overline{\begin{array}{c} l \\ \text{---} \\ m \end{array}}_p^y + \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \dots \\ &+ \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \dots \\ &+ \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \overline{\begin{array}{c} \text{---} \\ \downarrow \\ \text{---} \end{array}}_p^y + \dots \end{aligned}$$

图6 $\langle G^{(2)}(lm, yp) \rangle$ 的图形展开

都加起来,便得到下列等式:

$$\begin{aligned} & c_1 \left[\frac{\Delta_1}{1 - \Delta_1 G_0} \right]^2 + c_2 \left[\frac{\Delta_2}{1 - \Delta_2 G_0} \right]^2 \\ &= \left[\frac{\Sigma[\gamma]}{1 - G_0 \Sigma[\gamma]} \right]^2 + \frac{\Lambda[\gamma]}{[1 - \Lambda[\gamma] \gamma^2][1 - \Sigma[\gamma] G_0]^4}. \end{aligned} \quad (25)$$

将(12)式代入上式后,并将 γ 用 G_0 取代,将 $\Sigma[G_0]$ 及 $\Lambda[G_0]$ 简写为 Σ 及 Λ . 则(25)式变为

$$\begin{aligned} & c_1 \left[\frac{\Delta_1}{1 - (\Delta_1 - \Sigma) G_0} \right]^2 + c_2 \left[\frac{\Delta_2}{1 - (\Delta_2 - \Sigma) G_0} \right]^2 \\ &= \Sigma^2 + \frac{\Lambda(1 + G_0 \Sigma)^2}{1 - \Lambda G_0^2}. \end{aligned} \quad (26)$$

现在很容易推广到 $n > 3$ 的情形. 按照第三节的方法, 图 8 右边诸行的图形总和的形式仍然不变, 而左边的系综平均则变为 $n - 1$ 项. 最后(26)式成为

$$\sum_{i=1}^{n-1} c_i \left[\frac{\Delta_i}{1 - (\Delta_i - \Sigma) G_0} \right]^2 = \Sigma^2 + \frac{\Lambda[1 + G_0 \Sigma]^2}{1 - \Lambda G_0^2}. \quad (27)$$

(27)式所决定的 Λ 就是在单格点近似下平均双粒子格林函数(24)式的形式解. (27)式中的 G_0 和 Σ 则由(14)和(15)式决定.

Velicky 在二元无序合金中由 CPA 所得到的 Λ 的解为

$$\frac{\Lambda}{1 - \Lambda G_0^2} = \langle \rho^2(l) \rangle. \quad (28)$$

将它推展到 n 元无序合金时, 将(17)式代入上式并将 σ 及 $R(0)$ 写为 Σ 及 G_0 , 则(28)式变为

$$\frac{\Lambda}{1 - \Lambda G_0^2} = \sum_{i=1}^{n-1} c_i \frac{(\Delta_i - \Sigma)^2}{[1 - (\Delta_i - \Sigma) G_0]^2} + \frac{\left[1 - \sum_{i=1}^{n-1} c_i \right] \Sigma^2}{[1 + \Sigma G_0]^2}. \quad (29)$$

合并(29)式右边的 c_i 项, 则(29)式可改写为

$$\frac{\Lambda}{1 - \Lambda G_0^2} = \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \left[\frac{c_i \Delta_i^2}{1 - (\Delta_i - \Sigma) G_0^2} - \frac{2c_i \Delta_i \Sigma}{1 - (\Delta_i - \Sigma) G_0} \right] + \Sigma^2 \right\} (1 + \Sigma G_0)^{-2}. \quad (30)$$

利用(15)式, 就可将(30)式写为(27)式的形式. 所以在单格点近似下图形法与 CPA 所得到的平均双粒子格林函数也是一致的.

最后证明(27)或(28)式, 满足能量及质点数量守恒所要求的 Ward^[13] 恒等式. 在紧束缚的哈密顿量情况下 Ward 恒等式可写为

$$\Lambda(lm, yp) = \frac{\delta \Sigma(l, y)}{\delta \langle G(m, p) \rangle} = \frac{\delta \Sigma(m, p)}{\delta \langle G(l, y) \rangle}. \quad (31)$$

在单格点近似下(31)式变为

$$\Lambda(l, l) = \frac{\delta \Sigma(l, l)}{\delta \langle G(l, l) \rangle} = \frac{\delta \Sigma}{\delta G_0}. \quad (32)$$

将(18)式对 G_0 取变分可得

$$\sum_{i=1}^{n-1} c_i \frac{[-\Lambda' + (\Delta_i - \Sigma)^2]}{[1 - (\Delta_i - \Sigma)G_0]^2} + \left[1 - \sum_{i=1}^{n-1} c_i\right] \frac{[-\Lambda' + \Sigma^2]}{[1 + \Sigma G_0]^2} = 0. \quad (33)$$

上式中 $\Lambda' = \frac{\delta \Sigma}{\delta G_0}$. 利用(17)式, 可将(33)式写为

$$\Lambda' \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \left[\frac{c_i}{[1 - (\Delta_i - \Sigma)G_0]^2} + \frac{\left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} c_i\right)}{(1 + \Sigma G_0)^2} \right] \right\} = \langle i^2(l) \rangle. \quad (34)$$

合并(34)式左边的 c_i 项, 并利用(17)–(19)式, 可将(34)式写为

$$\frac{\Lambda'}{1 - \Lambda' G_0^2} = \langle i^2(l) \rangle. \quad (35)$$

这正好是(28)式, 所以 Λ 是满足 Ward 恒等式.

参 考 文 献

- [1] P. Soven, *Phys. Rev.*, **156**(1967), 809.
- [2] D. W. Taylor, *Phys. Rev.*, **156**(1967), 1017.
- [3] B. Velicky, *Phys. Rev.*, **184**(1969), 614.
- [4] B. G. Nickel and J. A. Krumhansl, *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 4354.
- [5] F. Ducastelle, *J. Phys.*, **F2**(1972), 468.
- [6] E. Balanovski, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 5094.
- [7] F. Yonezawa and M. Watabe, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 4746 and 4753.
- [8] P. L. Leath, *Phys. Rev.*, **171**(1968), 725.
- [9] P. L. Leath, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 3078.
- [10] L. M. Scarfone, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 4435.
- [11] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**(1962), 1100.
- [12] F. Yonezawa, *Prog. Theor. Phys.*, **39**(1968), 1076; **40**(1968), 734.
- [13] G. Baym, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 1391.

DIAGRAMMATIC EQUIVALENT OF COHERENT POTENTIAL APPROXIMATION FOR DISORDERED n-COMPONENT ALLOYS

ZHANG ZHAO-QING

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The method of cumulants expansion for both averaged singleparticle and two-particle Green's functions for a disordered binary alloy is extended to treat a disordered n-component alloy. Within the single-site approximation, if the multipleoccupancy corrections are treated self-consistently, it is shown that both averaged single-particle and two-particle Green's function agree with the results of coherent potential approximation.