

n 元液态合金的相干势近似方程

沈玉堂 张昭庆

(中国科学院物理研究所)

1980年11月20日收到

提 要

本文用广义点阵-气体模型取极限的方法导出了 n 元液态合金的 CPA 方程。这种方法是
由 Yonezawa 和 Watabe 提出用在单元液态金属上。本文考虑了不同原子之间电子跳跃能
 t_{AB} 是 t_{AA} 和 t_{BB} 的几何平均。不考虑短程有序时,本文的结果与 Shiba 用 Coherent-Locator 方
法得到的结果一致。

在单格点近似下, CPA 是计算替代式无序系统中平均单粒子格林函数的最好方法^[1]。
1975 年 Yonezawa 和 Watabe^[2] (以下简称 YW) 采用对点阵-气体模型取极限的方法将
CPA 推广到短程有序的液态金属上,得到的方程与 Roth^[3] 用有效介质方法得到的 CPA
方程是一致的。本文将 YW 的方法推广到多元液态合金上,并考虑了跳跃能量对原子种
类的依赖性。假设电子在 AB 原子之间的跳跃能 t_{AB} 是 t_{AA} 和 t_{BB} 的几何平均,即 $t_{AB} =$
 $\sqrt{t_{AA}t_{BB}}$ 。在过渡族金属合金中这种假设是比较合乎实际情况的^[4]。

我们用广义的点阵-气体模型描述 n 元无序合金。设样品的体积为 Ω , 格点总数为
 N 。当取极限 $N \rightarrow \infty$ (Ω 固定) 时,这广义的点阵-气体模型可以过渡到 n 元液态合金。
设合金中有 $A_1 \cdots A_n$ 种原子,其浓度分别为 $c_1 \cdots c_n$,其占据的格点数分别为 $N_1 \cdots N_n$,
而 $N_i = c_i N$ 。因为有空格点存在,所以 $\sum_{i=1}^n c_i < 1$ 。若令电子在 A_i 原子上的能量为 Δ_i ,
则这广义的点阵-气体模型的单电子哈密顿量 H 可用紧束缚的哈密顿量表示为^[5]

$$H = H_0 + V, \tag{1}$$

而

$$H_0 = \sum_l |l\rangle \varepsilon(l) \langle l| = \sum_l |l\rangle \left(\sum_{i=1}^n \eta_i(l) \Delta_i \right) \langle l|, \tag{2}$$

$$V = \sum_{l \neq l'} |l\rangle \left[\sum_{i,j} \eta_i(l) t_{ij}(l') \eta_j(l') \right] \langle l'|. \tag{3}$$

这里取

$$t_{ij}(l') = \alpha_i^* t(l') \alpha_j. \tag{4}$$

$\eta_i(l)$ 是随机量,只有在 l 格点的原子为 A_i 时, $\eta_i(l) = 1$, 否则均为零。(4) 式中 α_i 代表
纯 A_i 原子时带宽的性质^[4,6]。 $t(l')$ 具有格点的平移不变性。 $t_{ij}(l')$ 则表示 l 格点为 A_i
原子, l' 格点为 A_j 原子时电子从 l' 格点跳到 l 格点的跳跃能。(4) 式等价于假设

$$t_{AB} = \sqrt{t_{AA}t_{BB}}.$$

单粒子格林函数可展开为

$$G = \frac{1}{E - H} = \frac{1}{E - H_0} + \frac{1}{E - H_0} V \frac{1}{E - H_0} + \dots \quad (5)$$

若利用随机量必须满足的下列性质:

$$1) \eta_a(l)\eta_b(l) = \eta_a\delta_{ab}, \quad (6)$$

$$2) \frac{1}{E - \sum_{i=1}^n \eta_i(l)\Delta_i} = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i(l)}{E - \Delta_i} + \frac{1 - \sum_{i=1}^n \eta_i(l)}{E}, \quad (7)$$

$$3) \left[1 - \sum_{i=1}^n \eta_i(l)\right] \eta_a(l) = 0, \quad (8)$$

并将平均格林函数 $\langle\langle l|G|l\rangle\rangle_c (= \langle G_{ll} \rangle_c)$ 写为 $\sum_i \langle \eta_i(l) G_{ll} \rangle_c$, 则电子在 A_i 原子上的平均格林函数 $\langle \eta_i(l) G_{ll} \rangle_c$ 可展开为

$$\begin{aligned} \langle \eta_i(l) G_{ll} \rangle_c &= g_i \langle \eta_i(l) \rangle_c + g_i \sum_{l'a} \langle \eta_i(l) \eta_a(l') \rangle_c \\ &\quad \times \tilde{i}(l'l') \mathcal{L}_a^{-1} \mathcal{L}_i^{-1} + g_i \sum_{l'l''} \langle \eta_i(l) \eta_a(l') \eta_b(l'') \rangle_c \\ &\quad \times \tilde{i}(l'l') \tilde{i}(l'l'') \tilde{i}(l''l) \mathcal{L}_a^{-1} \mathcal{L}_b^{-1} \mathcal{L}_i^{-1} + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

上式中

$$g_i = \frac{1}{E - \Delta_i}; \quad \mathcal{L}_i^{-1} = \frac{|\alpha_i|^2}{E - \Delta_i}, \quad (10)$$

$$\tilde{i}(l'l') = i(l'l')(1 - \delta_{ll'}). \quad (11)$$

若将 $\eta_i(l)$ 等的系综平均值用 c_i 来表示^[5], 并定义 ξ_i 满足下式:

$$|\alpha_i|^2 \langle \eta_i(l) G_{ll} \rangle = c_i \mathcal{L}_i^{-1} \xi_i, \quad (12)$$

则(9)式可写为

$$\begin{aligned} \xi_i &= 1 + \sum_{l'a} c_a \tilde{i}(l'l') \mathcal{L}_a^{-1} \mathcal{L}_i^{-1} \\ &\quad + \sum_{l'l''} c_a c_b \tilde{i}(l'l') \tilde{i}(l'l'') \tilde{i}(l''l) \mathcal{L}_a^{-1} \mathcal{L}_b^{-1} \mathcal{L}_i^{-1} \\ &\quad + \sum_{l'l''l'''} c_a c_b c_c \tilde{i}(l'l') \tilde{i}(l'l'') \tilde{i}(l''l''') \\ &\quad \times (1 - \delta_{ll''}) (1 - \delta_{l'l'''}) \mathcal{L}_a^{-1} \mathcal{L}_b^{-1} \mathcal{L}_c^{-1} \mathcal{L}_i^{-1} \\ &\quad + \sum_{l'l''} c_a c_b \tilde{i}(l'l') \tilde{i}(l'l'') \tilde{i}(l''l) \tilde{i}(l'l) \\ &\quad \times (1 - \delta_{ll''}) \mathcal{L}_a^{-1} \mathcal{L}_a^{-1} \mathcal{L}_b^{-1} \mathcal{L}_i^{-1} \\ &\quad + \sum_{l'l''} c_a c_b \tilde{i}(l'l') \tilde{i}(l'l) \tilde{i}(l'l'') \tilde{i}(l'l) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times (1 - \delta_{l'l''}) \mathcal{L}_a^{-1} \mathcal{L}_i^{-1} \mathcal{L}_b^{-1} \mathcal{L}_i^{-1} \\ & + \dots \end{aligned} \tag{13}$$

上式可以用图形来表示。构成图形的每一部分示于图 1 中。

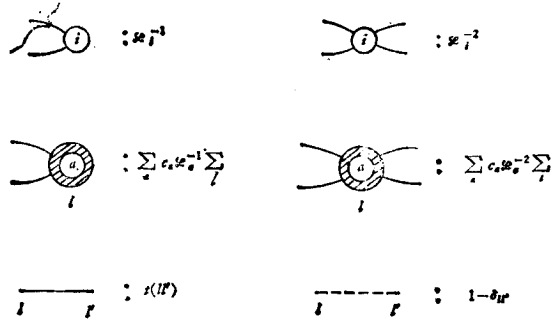


图 1

图 2 中的 (a) (b) (c) (d) (e) 则表示 (13) 式右边的第 2, 3, 4, 5, 6 项。

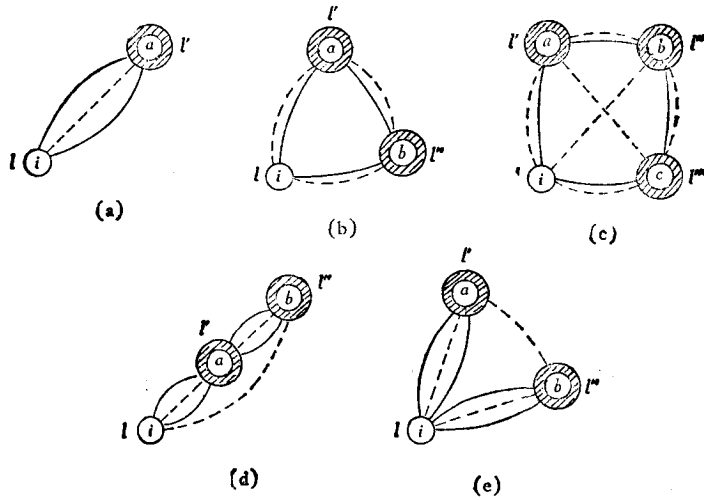


图 2

若将 $(1 - \delta_{ll''})(1 - \delta_{l'l''''})$ 展开并用点线 $l \cdots \cdots l'$ 来代表 $-\delta_{ll'}$, 则在单格点近似下只保留 CPA 图形, 自持 (Self-Contained) 地考虑多重占据修正^[2], ξ_i 的前几项可用图 3 来表示。

图 3 的图形可以用重整化的图形来表示(如图 4)。

并可用方程式表示如下:

$$\begin{aligned} T(l'l'') &= \tilde{i}(ll'') + \sum_m T(lm) FT(ml'') (-\delta_{ll'}) \\ &+ \sum_{mm'} T(lm) FT(mm') FT(m'l'') (-\delta_{ll'}) + \dots, \tag{14} \\ x_i &= \sum_m \mathcal{L}_i^{-1} \tilde{i}(lm) Ft(ml) + \sum_{mm'} \mathcal{L}_i^{-1} T(lm) FT(mm') \tilde{F}i(m'l) \end{aligned}$$

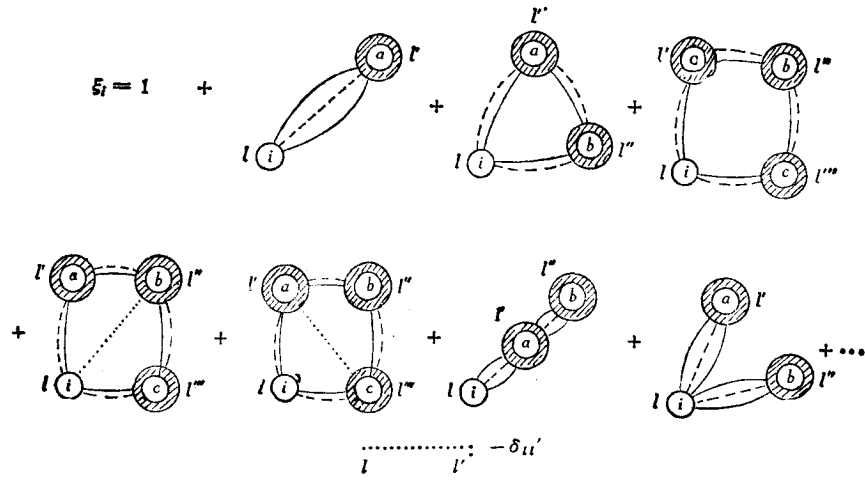


图 3

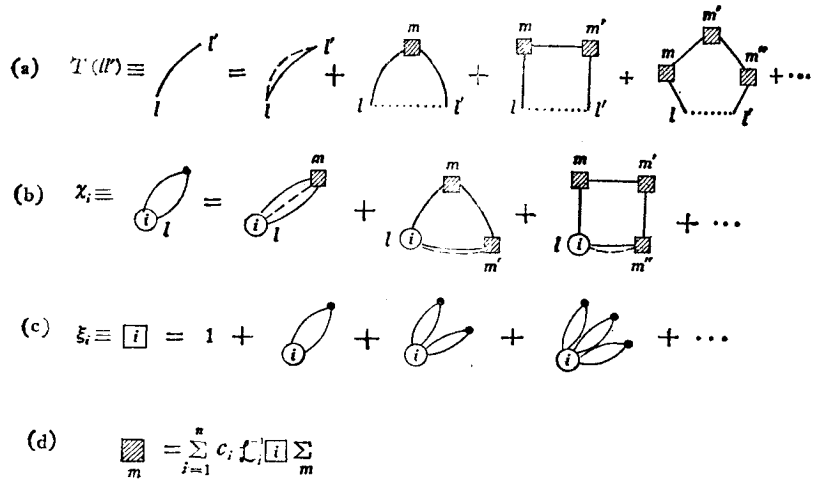


图 4

$$+ \sum_{mm'm''} \mathcal{L}_i^{-1} T(lm) FT(mm') FT(m'm'') F\bar{i}(m''l) + \dots, \quad (15)$$

$$\xi_i = 1 + x_i + x_i^2 + \dots = \frac{1}{1 - x_i} = 1 + x_i \xi_i, \quad (16)$$

$$F = \sum_{i=1}^n c_i \mathcal{L}_i^{-1} \xi_i. \quad (17)$$

令函数 $h(l'l') = -\delta_{ll'}$, 并作如下 Fourier 变换:

$$T(l'l') = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} T(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})}, \quad (18)$$

$$h(l'l') = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} h(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})}, \quad (19)$$

$$x(l'l') = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})}, \quad (20)$$

$$\tilde{z}(ll') = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{E}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})}. \quad (21)$$

利用(14)–(21)式,经过一些运算后,可得到广义点阵-气体模型的 CPA 解为下列方程与(16)、(17)式组成的联立方程的解:

$$x_i = \mathcal{L}_i^{-1} \frac{F}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left[\tilde{E}(\mathbf{k}) E(\mathbf{k}) + \frac{T^2(\mathbf{k}) \tilde{E}(\mathbf{k})}{F^{-1} - T(\mathbf{k})} \right], \quad (22)$$

$$T(\mathbf{k}) = \tilde{E}(\mathbf{k}) + \sigma(\mathbf{k}), \quad (23)$$

$$\sigma(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} h(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{FT^2(\mathbf{k}')}{1 - FT(\mathbf{k}')}. \quad (24)$$

不考虑短程有序时, $h(ll') = -\delta_{ll'}$, 这时 $h(\mathbf{k}) = -1$, $\tilde{E}(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})$. 若令 $t(00) = 0$, 则

$$\begin{aligned} T(\mathbf{k}) &= \tilde{E}(\mathbf{k}) + \sigma(\mathbf{k}) \\ &= \tilde{E}(\mathbf{k}) - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{FT^2(\mathbf{k}')}{1 - FT(\mathbf{k}')} \\ &= \tilde{E}(\mathbf{k}) - \frac{F^{-2}}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{F^{-1} - T(\mathbf{k}')} + F^{-1} + T(00). \end{aligned} \quad (25)$$

$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}}$ 作用在上式两边,并注意

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} T(\mathbf{k}) = T(00), \quad (26)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{E}(\mathbf{k}) = \tilde{z}(00) = 0, \quad (27)$$

可得到

$$F = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{F^{-1} - T(\mathbf{k})}. \quad (28)$$

将(28)式代入(25)式

$$T(\mathbf{k}) = \tilde{E}(\mathbf{k}) + T(00). \quad (29)$$

因此

$$F = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{F^{-1} - T(00) - E(\mathbf{k})}. \quad (30)$$

由(22)式,利用(27)和(29)式,可得到

$$x_i = \mathcal{L}_i^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \frac{F^{-1} \tilde{E}(\mathbf{k})}{F^{-1} - T(\mathbf{k})}. \quad (31)$$

(31)式中 $\tilde{E}(\mathbf{k})$ 用 $(T(\mathbf{k}) - T(00))$ 代入,并利用(28)式,则

$$x_i = -\mathcal{L}_i^{-1} T(00). \quad (32)$$

由(17)、(16)及(32)式,可得

$$F = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\mathcal{L}_i + T(00)}. \quad (33)$$

若令 $\mathcal{L} = F^{-1} - T(00)$, 则(30)和(33)式可写为

$$F = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\mathcal{L} - E(\mathbf{k})}, \quad (34)$$

$$F = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{F^{-1} - \mathcal{L} + \mathcal{L}_i}. \quad (35)$$

(34) 和 (35) 式正是文献 [6] 中 (2.15) 及 (2.13) 式的推广. 这里的 \mathcal{L} 正是 Shiba 的 Coherent-Locator.

最后, 我们取 $N \rightarrow \infty$ 极限, 将这广义的点阵-气体模型过渡到有短程序的 n 元液态合金上. 同样我们按照 YW 的方法, 固定体积 \mathcal{Q} , 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 令 $c_i \rightarrow 0$, 而单位体积内 A_i 原子的数密度 $\rho_i = N_i/\mathcal{Q}$ 保持固定, 并作如下替代:

$$c_i \sum_l \rightarrow \frac{N_i}{\mathcal{Q}} \int d\mathbf{R}_l = \rho_i \int d\mathbf{R}_l, \quad (36)$$

$$i(l'l') \rightarrow i(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|)g(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|), \quad (37)$$

$$h(l'l') \rightarrow h(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|) \equiv g(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|) - 1, \quad (38)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{c_i}{\rho_i} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}. \quad (39)$$

(37) 和 (38) 式中的 $g(r)$ 是原子的径向分布函数. 在这里不考虑不同原子之间径向分布函数的不同而假设都是一样的, 这对电子的态密度影响不大. (39) 式中可令 $c_i/\rho_i = \mathcal{Q}/N = y$, 由 (18)–(24) 式, 在 $N \rightarrow \infty$ 极限下, 可得到 n 元液态合金的 CPA 方程.

$$\bar{h}(\mathbf{k}) = y h(\mathbf{k}) = \int d^3R h(R) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (40)$$

$$\bar{E}(\mathbf{k}) = y E(\mathbf{k}) = \int d^3R t(R) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (41)$$

$$\bar{E}_g(\mathbf{k}) = y \bar{E}(\mathbf{k}) = \int d^3R t(R) g(R) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (42)$$

$$\bar{\sigma}(\mathbf{k}) = y \sigma(\mathbf{k}), \quad (43)$$

$$\bar{T}(\mathbf{k}) = \bar{E}_g(\mathbf{k}) + \bar{\sigma}(\mathbf{k}) = y T(\mathbf{k}), \quad (44)$$

$$\bar{F} = \frac{1}{y} F = \sum_{i=1}^n \rho_i \mathcal{L}_i^{-1} \xi_i, \quad (45)$$

$$\rho_i \mathcal{L}_i^{-1} \xi_i = \rho_i \mathcal{L}_i^{-1} + \rho_i \mathcal{L}_i^{-1} \xi_i \mathcal{L}_i^{-1} \bar{F} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[\bar{E}_g(\mathbf{k}) \bar{E}(\mathbf{k}) + \frac{\bar{T}^2(\mathbf{k}) \bar{E}_g(\mathbf{k})}{\bar{F}^{-1} - \bar{T}(\mathbf{k})} \right], \quad (46)$$

$$\bar{\sigma}(\mathbf{k}) = \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \bar{h}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{[\bar{E}_g(\mathbf{k}') + \bar{\sigma}(\mathbf{k}')]^2}{\bar{F}^{-1} - \bar{E}_g(\mathbf{k}') - \bar{\sigma}(\mathbf{k}')}. \quad (47)$$

从以上方程可解出 ξ_i , 单位体积的平均电子态密度 $D(E)$ 可由下式给出:

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} I_m \sum_{i=1}^n \rho_i g_i \xi_i. \quad (48)$$

参 考 文 献

- [1] R. J. Elliott, J. A. Krumhausl and P. L. Leath, *Rev. Mod. Phys.*, **46**(1974), 465.
- [2] F. Yonezawa and M. Watabe, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 4746.
- [3] L. Roth, *Phys. Rev.* **B9**(1974), 2476.

- [4] F. M. Mueller, *Phys. Rev.*, 153(1967), 659; J. Hubbard. *Proc. Phys. Soc.*, 92(1967), 921; *J. Phys.*, C2(1969), 1222.
[5] 张昭庆, 物理学报, 30(1981), 99.
[6] H. Shiba, *Prog. Theor. Phys.*, 46(1971), 77.

COHERENT POTENTIAL APPROXIMATIONS FOR n -COMPONENT LIQUID ALLOYS

SHEN YU-TANG ZHANG ZHAO-QING
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Coherent Potential Approximation (CPA) for a n -component liquid alloy is derived by taking the limit of a generalized lattice-gas model, originally formulated by Yonezawa and Watabe. We have taken the transfer integral t_{AB} between atoms A and B as the geometrical mean of t_{AA} and t_{BB} . In the absence of short range order, our results are consistent with that obtained by Shiba using a coherent locator method.