第 30 卷 第 2 期　　物 理 学 报　　Vol. 30, No. 2
1981 年 2 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Feb., 1981

金属氢高温超导电性

朱宰万　　姜文植

(延边大学物理系)

1980 年 5 月 24 日收到

提　　要

本文利用晶体的平均电子半径 r_s、离子质量 M 和声速 v_l 等较少参量表示 Z 价金属的有效声子谱 $\alpha^2F(\omega)$、电声子耦合常数 λ 和谱面积 $\frac{\lambda}{2}\langle\omega\rangle$, 并用 Dynes 的 T_c 公式[1], 求得了金属氢、铅和铌的超导临界温度. 计算表明,在零压下金属氢的 $\lambda = 2.55$, $T_c = 162$K.

一

Switendick 指出[2],金属氢零压下的 r_s (Weigner-Seitz 元胞半径) $= 1.64$, Θ (Debye 温度) $= 1782$ K, $\lambda = 2.65$ 和 $T_c = 250$ K ($> 0.85\ \Theta/e^2$). 但是,该文并未给出对其它已知超导体的计算数据. T_c 的数值是由最初的 McMillan 半经验公式(参见文献[3]的(18)式)求出. 另外,在 λ 的计算中, $\alpha^2F(\omega)$ 的表示采用了由"松饼势" (Muffin-Tin Potential) 求得的、屏蔽的有效赝势.

本文给出 $\alpha^2F(\omega)$ 的具体表示式,并采用 Dynes 的 T_c 公式

$$T_c = \frac{\langle\omega\rangle}{1.20}\exp\{-1.04(1+\lambda)/[\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)]\}, \tag{1}$$

其中

$$\lambda = 2\int_0^\infty \alpha^2F(\omega)\ \frac{d\omega}{\omega}, \tag{2}$$

$$\langle\omega^n\rangle = \frac{2}{\lambda}\int_0^\infty \omega^{n-1}\alpha^2F(\omega)d\omega. \tag{3}$$

Dynes 公式的特点是: T_c 只与 λ, μ^* 和 $\langle\omega\rangle$ 有关,而与谱形变化灵敏的 $\alpha^2F(\omega)$ 的各级矩 $\langle\omega^n\rangle$ $(n > 1)$ 无关.

二

我们从 Allen-Dynes 对 $\alpha^2F(\omega)$ 的表示式着手,

$$\alpha^2F(\omega) = N(0)\sum_{jkk'}|M_j(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')|^2\delta(\omega - \omega(|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|;j))\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}})\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}'}) \Big/ \sum_{kk'}\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}})\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}'}), \tag{4}$$

式中 $\omega(|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|;j)$ 表示与 $\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'$ 电子态耦合的第 j 模的声子频率，ε_k 是电子的能量，$M_j(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$ 称为电声子耦合能量矩阵元，而 δ 函数表示把电子限制在金属费密面上．因此，利用以下变换：

$$\sum_k \to \frac{2\pi}{(2\pi)^3}\int \sin\theta d\theta \int k^2 dk = \frac{N(0)}{2}\int \sin\theta d\theta \int \left(\frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_F}\right)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_k, \tag{5}$$

将 (4) 式中的求和改写为在费密面上的积分，

$$\begin{aligned}\alpha^2F(\omega) &= \sum_{jk}|M_j(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'_F)|^2\delta(\omega-\omega(|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'_F|;j))\delta(\varepsilon_k)\\ &= \frac{N(0)}{2k_F^2}\sum_j\int QdQ|M_j(Q)|^2\delta(\omega-\omega(Q;j)),\end{aligned} \tag{6}$$

其中

$$M_j(Q) = -\boldsymbol{Q}\cdot \boldsymbol{e}_j(\boldsymbol{Q})\left[\frac{N}{2M\omega(Q;j)}\right]^{\frac{1}{2}}U(Q), \tag{7}$$

$\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{k}_F-\boldsymbol{k}'_F$ 表示费密面附近的电子和声子相互作用时动量所发生的变化，$Q=|\boldsymbol{Q}|=2k_Fx$，$x=\sin(\theta/2)$，$e_j(\boldsymbol{Q})$ 表示单位极化矢量的 j 分量，$N=1/\Omega$，Ω 是晶体平均原子体积，而 $U(Q)$ 表示费密面附近电子与离子有效相互作用势能的傅里叶分量．根据文献[2]，由“松饼势”近似（以下简记为 M-T）给出的 $U(Q)$ 表示式为

$$U(Q) = -\frac{4\pi Ze^2}{Q^2\epsilon(Q)}\phi(Qr_{\text{M-T}}), \tag{8}$$

$$\phi(x) = (1-t)\frac{\sin x}{x} + 3t(\sin x - x\cos x)/x^3. \tag{9}$$

利用金属自由电子气介电常数的 $\epsilon(k)$ 的如下表示式[5]：

$$k^2\epsilon(k) = k^2 + k_s^2u(k/2k_F), \tag{10}$$

$$u(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x}\ln\left|\frac{1+x}{1-x}\right| \approx 1 - \frac{1}{3}x^2 - \frac{1}{15}x^4 - \cdots, \tag{11}$$

可将 (8) 式改写为

$$U(Q) = -\frac{4\pi Ze^2}{Q^2+k_s^2u(Q/2k_F)}\phi(Qr_{\text{M-T}}), \tag{12}$$

式中 Z 表示金属的有效离子价，其数值取决于参与屏蔽过程的有效电子数和费密面上的电子数密度 ($N_e=ZN$)，通常取为金属元素的最外层电子数．k_s 由下式定义：

$$b^2 = \left(\frac{k_s}{2k_F}\right)^2 = \frac{1}{\pi a_B k_F} = \left(\frac{2}{3\pi^2}\right)^{\frac{2}{3}} r_s = 0.166 r_s, \tag{13}$$

k_s 表示 Fermi-Thomas 屏蔽长度的倒数．函数 $\phi(x)$ 表示 M-T 模型对自由电子模型的修正项，其中势参量 $t=\frac{v_{\text{M-T}}}{\Omega}$ 表示 M-T 球体积 $v_{\text{M-T}}=\frac{4}{3}\pi r_{\text{M-T}}^3$ 与晶体单胞体积 Ω 之比．M-T 球半径 $r_{\text{M-T}}$，通常取为晶体点阵最近邻原子间距 R_0 的一半．因此，t 表示晶体点阵的致密度．对于常见的体心立方晶体 (b.c.c.)，$t=0.68$；面心立方晶体 (f.c.c.)，$t=0.74$．

将以上结果代入 (6) 式，并用 $\omega(Q;j)=v_jQ$ 近似，得到

$$\alpha^2F(\omega)=\frac{N(0)}{2k_F^2}\sum_j\int Q\,|\boldsymbol{Q}\cdot e_j(\boldsymbol{Q})|^2\frac{N}{2Mv_jQ}U^2(Q)\delta(\omega-v_jQ)dQ$$

$$=\frac{b^4}{2\beta^2}\sum_j\left(\frac{v_l}{v_j}\right)^2\frac{\left(\frac{\omega}{2k_Fv_j}\right)^2\phi^2\left(2k_Fr_{M-T}\frac{\omega}{2k_Fv_j}\right)}{\left[\left(\frac{\omega}{2k_Fv_j}\right)^2+b^2u\left(\frac{\omega}{2k_Fv_j}\right)\right]^2},\qquad\omega<2k_Fv_j.\tag{14}$$

这里,诸参量间的变换关系为

$$N(0)=\frac{mk_F}{2\pi^2}=\frac{3}{4\varepsilon_F},\quad N(0)\frac{\pi e^2}{k_F^2}=\frac{b^2}{2},\quad\varepsilon_F=\frac{k_F^2}{2m},\tag{15}$$

$$\beta^2=\frac{3Mv_l^2}{Zmv_F^2}\qquad(\beta\text{ 等于文献[6]中的 }\alpha).\tag{16}$$

$N(0)$ 表示以自由电子模型计算的单自旋的电子态密度,v_i 表示第 i 模的声速.

若取近似

$$u(x)=1-\frac{1}{3}x^2,$$

并作参数替换,

$$a^2=b^2\Big/\left(1-\frac{1}{3}x^2\right),\tag{17}$$

那么,Z 价金属的有效声子谱 $\alpha^2F(\omega)$ 可表示如下:

$$\alpha^2F(\omega)=\frac{a^4}{2\beta^2}\sum_j\left(\frac{v_l}{v_j}\right)^2\frac{\left(\frac{\omega}{2k_Fv_j}\right)^2\phi^2\left(2k_Fr_{M-T}\frac{\omega}{2k_Fv_j}\right)}{\left[\left(\frac{\omega}{2k_Fv_j}\right)^2+a^2\right]^2}.\tag{18}$$

实际上,对于各向同性的弹性固体,将 $\alpha^2F(\omega)$ 可分解为三个偏振方向上的分量,即一个纵向模(用 l 表示)和两个横向模(用 t 表示)的贡献之和. 因此,得到

$$\alpha^2F(\omega)=\alpha^2F_l(\omega)+2\alpha^2F_t(\omega),\tag{19}$$

其中

$$\alpha^2F_l(\omega)=\frac{a^4}{2\beta^2}\frac{\left(\frac{\omega}{2k_Fv_l}\right)^2\phi^2\left(2k_Fr_{M-T}\frac{\omega}{2k_Fv_l}\right)}{\left[\left(\frac{\omega}{2k_Fv_l}\right)^2+a^2\right]^2},\tag{20}$$

$$\alpha^2F_t(\omega)=\frac{a^4}{2\beta^2}\frac{\left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2\left(\frac{\omega}{2k_Fv_t}\right)^2\phi^2\left(2k_Fr_{M-T}\frac{\omega}{2k_Fv_t}\right)}{\left[\left(\frac{\omega}{2k_Fv_t}\right)^2+a^2\right]^2}.\tag{21}$$

同样可以写出 λ 和 $\langle\omega^n\rangle$ 的分解形式:

$$\lambda=\lambda_l+2\lambda_t,\tag{22}$$

$$\langle\omega^n\rangle=\langle\omega^n\rangle_l+2\langle\omega^n\rangle_t,\tag{23}$$

式中 λ_j 和 $\langle\omega^n\rangle_j$ 称为 λ 和 $\langle\omega^n\rangle$ 的第 j 分量,其积分表示式如下:

$$\lambda_j=2\int_0^{2k_Fv_j}\alpha^2F_j(\omega)\frac{d\omega}{\omega}\quad j=l,t,\tag{24}$$

$$\langle\omega^n\rangle_i = \frac{2}{\lambda}\int_0^{2k_F v_i} \omega^n \alpha^2 F_i(\omega)\,\frac{d\omega}{\omega}. \tag{25}$$

由于 λ_i 和 $\langle\omega^n\rangle_i$ 的计算,其积分变数

$$\frac{\omega}{2k_F v_i} = \frac{Q}{2k_F} = x$$

与 i 无关,故将 (22) 和 (23) 式改写为

$$\lambda = (1 + 2S^2)\lambda_l, \tag{26}$$

$$\langle\omega^n\rangle = (1 + 2S^{2-n})\langle\omega^n\rangle_l, \tag{27}$$

其中

$$S = \frac{v_l}{v_t} = \left[\frac{2(1-\sigma)}{1-2\sigma}\right]^{\frac{1}{2}}$$

是与金属的泊松比 σ 有关,而

$$\lambda_l = 2\int_0^{2k_F v_l} \alpha^2 F_l(\omega)\,\frac{d\omega}{\omega} = \frac{a^4}{\beta^2}\int_0^1 \frac{x\phi^2(2k_F r_{M-T}x)}{(x^2+a^2)^2}\,dx, \tag{28}$$

$$\langle\omega^n\rangle_l = \frac{2}{\lambda}\int_0^{2k_F v_l} \omega^n\alpha^2 F_l(\omega)\,\frac{d\omega}{\omega} = \frac{a^4}{\lambda\beta^2}(2k_F v_l)^n\int_0^1 \frac{x^{n+1}\phi^2(2k_F r_{M-T}x)}{(x^2+a^2)^2}\,dx. \tag{29}$$

定义一个积分

$$I_n = a^{2-n}\int_0^1 \frac{x^{n+1}\phi^2(2k_F r_{M-T}x)}{(x^2+a^2)^2}\,dx = c^{2-n}\int_0^{2k_F r_{M-T}} \frac{y^{n+1}\phi^2(y)}{(y^2+c^2)^2}\,dy, \tag{30}$$

并用 $\omega_D = q_D v_s$ (v_s 是平均声速), $2k_F = (4Z)^{\frac{1}{3}}q_D$ 关系[5],代入 (28) 式和 (29) 式,得到

$$\lambda_l = \frac{a^2}{\beta^2} I_0, \tag{31}$$

$$\langle\omega^n\rangle_l = \frac{a^2}{\lambda\beta^2}\left[(4Z)^{\frac{1}{3}}a\,\frac{v_l}{v_s}\right]^n \omega_D^n I_n. \tag{32}$$

由此得到

$$\lambda = (1 + 2S^2)\,\frac{a^2}{\beta^2} I_0, \tag{33}$$

$$\langle\omega\rangle = (1 + 2S)\,\frac{a^2}{\lambda\beta^2}\left[(4Z)^{\frac{1}{3}}a\,\frac{v_l}{v_s}\right] I_1. \tag{34}$$

可见,如果知道积分 I_n 中的参量 $c = 2k_F r_{M-T}a = (4Z)^{\frac{1}{3}}aq_D r_{M-T}$, 就可以算出(1)式 T_c 方程所需要的 λ 和 $\langle\omega\rangle$ 值. 这里, 金属的 Debye 波矢量 q_D 与 M-T 球半径 r_{M-T} 的乘积,在以 $r_{M-T} = R_0/2$ 的取值之下,对于一些常见的晶型,具有如下的数值:

$$2q_D r_{M-T} = 4.253(\text{b.c.c.}), \quad 2q_D r_{M-T} = 4.375(\text{f.c.c.}).$$

由上述结果可知, 只要已知材料的金属价 Z, 晶体的平均电子半径 r_s, 离子质量 M 和声速 v_l, 就可确定该金属的有效声子谱, 并由 $\alpha^2F(\omega)$ 的表示式和 μ^* 数据, 利用 T_c 方程计算超导临界温度.

三

表 1 列出金属氢、铌和铅三种超导体的计算数据. 其中过渡金属铌的 μ^* 数据取实验

表 1　金属氢、铌、铅的超导临界温度的计算数据表

结构		金属氢 b.c.c.	铌 b.c.c.	铅 f.c.c.	算式	文献
原始数据[6]	Z	1	5	4		
	r_s	1.686	1.796	2.303		
	v_l(km/sec)	1.63	5.081	2.196		
	v_t(km/sec)	7.822	2.095	0.8649		
	v_s(km/sec)	8.792	2.370	0.9802		
	Θ(K)	1820	269.4	93.6		
理论计算	α^2	0.3089	0.3307	0.4380	(17)	
	β^2	0.236	0.484	0.414	(16)	
	t	0.68	0.68	0.74		
	$2q_D r_{M-T}$	4.253	4.253	4.375		
	C	1.875	3.320	3.648		
	S	2.084	2.426	2.539		
	λ	2.55	0.925	1.407	(33)	
	$\langle\omega\rangle/\omega_D$	0.5446	0.6443	0.6404	(34)	
	μ	0.223	0.230	0.260	(36)	[7]
	μ^*	0.109	0.13	0.0916	金属氢，铅(35)	铌[3]
	T_c(McMillan) (K)	246	11.6	8.51	文献[3]的(18)式	
	T_c(Dynes) (K)	162	8.99	6.59	(1)	[1]
	Θ(K)	1782	277	105		金属氢[2]，[3]
	μ^*	0.11	0.13	0.105		金属氢[9]，[4]
	T_c(McMillan) (K)	242	11.9	9.16	文献[3]的(18)式	
	T_c(Dynes) (K)	159	9.25	7.09	(1)	[1]
	T_c (实验)	?	9.2	7.2		

值 0.13，而对于非过渡族金属铅和金属氢的 μ^* 数据，由下式的同一个计算方法得到

$$\mu^* = \mu \Big/ \left(1 + \mu \ln \frac{\varepsilon_F}{k_B\Theta}\right), \tag{35}$$

其中 $\mu = N(0)V_c$ 的计算，本文采用文献 [7] 的较为精确的表示式：

$$\mu = \frac{a^2}{2}\ln\frac{a^2+1}{a^2}. \tag{36}$$

由表 1 看到，对于已知的超导体铌、铅的 λ，$\langle\omega\rangle$ 和 T_c 的计算值与实验值符合较好．金属氢零压下的 $T_c = 162\,\text{K}$ 也在太阳系中含氢量最多（78%）的木星温度范围之间（100—200K）[8]．金属氢的 T_c 的计算值似乎与 Shneicler 和 Stoll[9] 的结果相一致．可是，他们的理论计算方法有以下几点与本文不同：1. 氢离子半径 $r_c = 0$，相当于 $\phi(0) = 1$ 的近似．2. 略去横向振动模（$j = 2, 3$）对 $\alpha^2F(\omega)$ 的贡献，而本文的计算指出，横振动较之纵振动对 λ 的贡献大 $(1 + 2S^2)$ 倍，对 $\langle\omega\rangle$ 的贡献大 $(1 + 2S)$ 倍．3. 对介电常数 $\varepsilon(k)$ 的表示式所用的近似与本文不同，他们取

$$[Q^2 \cdot \varepsilon(Q)]^2 \approx (2k_F x)^4\left(1 + \frac{2b^2}{x^2}\right), \tag{37}$$

而我们取

$$Q^2 \cdot \varepsilon(Q) \approx 4k_F^2 \frac{b^2}{a^2}(x^2 + a^2). \tag{38}$$

4. T_c 方程使用了最初的 McMillan 公式

$$T_c = \omega_0 \exp\left\{-(1+\lambda)\Big/\left[\lambda - \mu^*\left(1 + \frac{\langle\omega\rangle}{\omega_0}\lambda\right)\right]\right\}. \tag{39}$$

参 考 文 献

[1] R. C. Dynes, Solid State Commum., **10**(1973), 615.
[2] A. C. Switendick, Superconductivity in d-and f-Band Metals, edited by D. H. Douglass, (1976), p. 539.
[3] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167**(1968), 331.
[4] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev.*, **B12** (1975), 905.
[5] D. Pines, *Phys. Rev.*, **109**(1958), 280.
[6] 朱宰万、徐济安，物理学报，**27**，(1978)，112.
[7] 朱宰万，延边大学学报（自然科学版），(1) (1980).
[8] C. Wendell and DeMarcuss, *The Astronomical Journal*, **63**(1958), 2.
[9] T. Shneicler and E. Stoll, *Phys.*, **55**(1971), 702.

HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVITY IN METALLIC HYDROGEN

ZHU ZAI-WAN JIANG WEN-ZHI

(Department of Physics, Yenben University)

ABSTRACT

The present paper gives an expression of the effective phonon spectrum $\alpha^2F(\omega)$, spectrum area $\frac{\lambda}{2}\langle\omega\rangle$ and electron-phonon coupling constant λ of the metal with valence Z in terms of a few parameters, such as average electronic radius r_s, lon mass M and sound velocity v_j. Using the formula of Dynes, we have calculated the superconducting transition temperature T_c for matalic hydrogen, lead and niobium. It is shown that matalic hydrogen has $\lambda = 2.55$ and $T_c = 162\,\mathrm{K}$ at zero pressure.