中国科学
1987 年 3 月　　A 辑　　第 3 期

C15 化合物 $ZrZn_2$ 和 ZrV_2 的磁性和超导性的自洽电子结构研究

黄美纯
(厦门大学物理系)

H. J. F. Jansen　A. J. Freeman
(美国西北大学物理系　洛沙拉莫斯国家实验所材料科学中心)

摘　　要

本文介绍了新发展的体能带全电子完整势线性缀加平面波(FLAPW)方法，在计算立方 Laves 相 C15 化合物 $ZrZn_2$ 和 ZrV_2 电子结构的首次应用. 这两种材料的磁性和超导性，已用能带结构的结果进行了计算和讨论. 计算分两种情况: (1)扭曲 Muffin-tin(MT) 势的自洽计算,(2)应用二次变分的完整势处理. 上述计算都在达到自洽后将自旋轨道耦合效应包括进去. 在 MT 球内的非球对称项对本征值的影响约为 1mRy 量级. 但是,由于在 Fermi 能级附近存在着平坦的能带,它可能对 E_F 处的态密度产生值得注意的影响. 分波态密度的仔细分析表明: $ZrZn_2$ 和 ZrV_2 之间最主要的差别是原子 Zr 和 V 产生的 d 带的位置不同.

本文通过计算广义 Stoner 因子,研究了这些材料的磁性. 结果发现, $ZrZn_2$ 存在着磁反常而 ZrV_2 是非磁性的. 这一结果同实验观察一致. 理论预言 ZrV_2 的超导转变温度 $T_c \sim 15K$,而 $ZrZn_2$ 约为 4 K. 同以前的各种计算比较,本文结果有大幅度的改进.

一、引　　言

计算能带结构的有力的理论方法和计算方法的发展，已经使人们能够运用第一性原理来确定材料的性质. 对于像 $ZrZn_2$ 和 ZrV_2 这种立方 Laves 相的 C15 化合物，从理论上阐明其磁性和超导性是特别有兴趣的. 这是由于 $ZrZn_2$ 具有磁不稳定性而 ZrV_2 则是 C15 化合物中的高温超导体.

对这些重要化合物，已有的计算包括: Jarlborg 和 Freeman 进行的自洽 LMTO 方法[1], de Groot、Koelling 和 Mueller 对 $ZrZn_2$ 进行的相对论性 APW 计算[2] 及最近由 Klein 等人所作的 APW 方法的计算[3].

这些较早的研究结果表明，这两种化合物提出了一个特殊的磁性和超导性的问题. 人们

本文 1985 年 7 月 29 日收到,1986 年 3 月 4 日收到修改稿.

面临处理一组非常复杂的能带，这些带在 Fermi 能附近是非常平坦的。因此，该处有一个很窄的高态密度峰．特别在不可约布里渊区 (IBZ) 的 L 点附近和沿 Γ-K 对称线上，$ZrZn_2$ 和 ZrV_2 都有这种复杂的能带．使得 L 点周围及沿 Γ-K 线上 Fermi 面的形状引进某种不确定性[1]．因而对这些化合物的物理性质，如 Stoner 因子和超导转变温度的计算值，由于总态密度和分波态密度在 E_F 处之值的误差而不很可靠．

本文介绍了两种材料的能带结构，磁性和超导性的 FLAPW 研究的最新结果．能带结构是用扭曲 Muffin-tin(MT) 势的 LAPW 程序计算之后[4-7]，又用新近发展的 FLAPW 方法重新得到的[8-10]．

二、计 算 方 法

在自洽的 LAPW 方法中[4,5]，为了保留波函数的解析性质，把原胞内的空间分为两个不同的区域：第一个区域包括原胞内围绕着每个原子的所有非交叠 MT 球内的一切点．第二区域是 MT 球外的间隙区．间隙区的势和电荷密度用平面波展开，而在 MT 球内，它们用球谐函数展开．这是一种自然的展开方式，较低级的项有最主要的贡献．势的交换关联部分采用 Hedin-Lundqvist 的表达式[11]．

我们的自洽计算分两步进行：第一步暂时忽略 MT 球内的非球对称项(即扭曲的 MT 方法)，第二步才用更加费机时的二次变分完整势处理．这样，对价电子的势和电荷密度都没有形状近似．这种处理方法对于 C15 这样复杂结构的材料研究，可以节省不少计算机时间．

在 MT 球内，基矢的径向部分是由解 Dirac 方程得到的．对于价电子，自洽迭代的过程暂时忽略自旋轨道耦合项的贡献(即半相对论性近似)，但这个效应在最后的自洽结果中用微扰法进行了估计．对于芯电子，本方法是完全相对论性的．由于 LAPW 方法的线性化特点，我们只需在某些能量值下进行 Dirac 方程的数值积分．这些能量参数 E_l^t 依赖于角动量量子数 l 和原子类型 t．计算中所用的参数值见表 1．在波函数、势和电荷密度的展开式中，所用的 l 最大值为 8．

表 1　能量参数 E_l^t(Ry)，格常数 a(a.u.) 和 MT 球半径 R_{MT}(a.u.)之值

化合物 AB_2	原子 A 或 B	E_s^t	E_d^t	R_{MT}	格常数 a
$ZrZn_2$	Zr	0.6265	0.6904	3.02590	13.97604
	Zn	0.4327	−0.0033	2.47064	
ZrV_2	Zr	0.6703	0.7546	3.04358	14.05768
	V	0.7579	0.6681	2.48507	

间隙区的势和电荷密度用 165 个不同的星函数(平面波的完全对称化组合)展开．交换和关联势的展开系数由最小二乘方法拟合到间隙区的 300 个随机点 (Diophantine 点)所计算的实际值上．为了描述波函数，在所考虑的 $\boldsymbol{k}$ 点周围使用了半径为 K_m 的球内的所有倒格矢所决定的那些缀加平面波．收敛性的试验表明：由 $K_m \cdot \bar{R}_{MT} = 8$ 所决定的 K_m 值，对于本征值收敛到 1mRy 已经足够；$\bar{R}_{MT}$ 是 MT 半径的平均值．与此相应，每一个 $\boldsymbol{k}$ 点大约有 300 个基矢函数，具体数目取决于计算的 $\boldsymbol{k}$ 点本身．

在自洽循环的最初 10 次迭代中，为了节省计算时间，能带结构是用不可约布里渊区内的 4 个一般 $\boldsymbol{k}$ 点计算的．在后 10 次循环中，才把 IBZ 内的一般 $\boldsymbol{k}$ 点(等权重)数增加到 16．当预先给定的能量参数和计算得到的 Fermi 能值在相继的两次迭代中其差小于 0.05mRy 时，就认为该解已经自洽．LAPW 方式的自洽迭代过程，对 MT 势零点不断作出调整，根据能级填充规则求出的 E_F 同下面经布里渊区积分所得的精确值基本一致．

达到自洽后，利用得到的自洽势，在 IBZ 中作 136 个 $\boldsymbol{k}$ 点的能量本征值的最后一次计算．这些 $\boldsymbol{k}$ 点除 89 个点属于 IBZ 中的均匀立方网格点之外，为了精确地描述 Fermi 能，我们在高对称线附近有目的地选择了 47 个 $\boldsymbol{k}$ 点． 这 136 个 $\boldsymbol{k}$ 点的本征值被拟合到一个包含 54 个星函数 (O_h^7 空间群) 的 Fourier 级数展开式上． 拟合程序对每一个能带输出 54 个拟合系数，通过这些系数可以得到 IBZ 中任何一点在能窗内的所有拟合本征值． 拟合的 rms 误差均小于 1mRy．计算态密度时，采用四面体方法，把 IBZ 分为 $3 \times 8^3 = 1536$ 个小四面体，并考虑适当

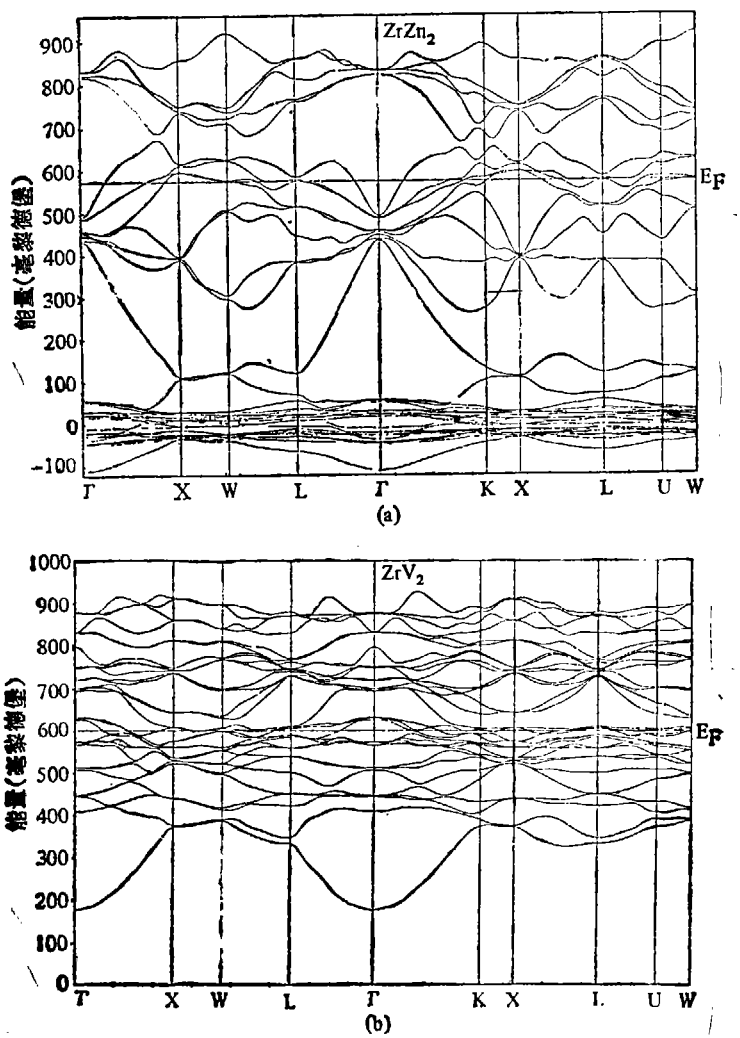

图 1 $ZrZn_2$ 和 ZrV_2 的能带结构，已计及自旋轨道耦合效应

的权重因子．利用同样的拟合系数，可得布里渊区积分所需的全部本征值．本计算所用的能量网格点数为 1001．用这个方法可以获得 Fermi 能级及其附近态密度的精确数值．

计算中所用的各原子的芯态和价态如表 2 所示．注意 Zn 的 10 个 $3d$ 电子必须包括在价态中，因为相对于芯态它们仍然有较大的色散．自旋轨道耦合对于这些态的影响预期是很小的，因为这些带是完全填满的．

三、结果和讨论

1. 能带结构

沿高对称线的能带结构如图(1a)和(1b)所示．在 Fermi 能附近两种材料都有一些几乎无色散的能带存在．只有精度足够高的计算才能确定能带与 E_F 相交点的确切位置．

表 2　原子 Zr，Zn 和 V 的芯态和价态

原子	Z	芯态	芯电子数/原胞	价态	价电子数/原胞
Zr	40	[Kr]	72	$4d^25s^2$	8
Zn	30	[Ar]	72	$3d^{10}4s^2$	48
V	23	[Ar]	72	$3d^34s^2$	20

对于 $ZrZn_2$，能量最低的 20 个能带来自 Zn 原子 d 轨道．在 Fermi 能级附近，能带的特征是由 Zr 原子的 d 轨道决定的，而 Zr 和 Zn 的 p 态在此贡献较小．另一方面，对 ZrV_2，Fermi 能附近的能带以 V 原子的 d 轨道为主，Zr 原子的 p 和 d 态及 V 原子的 p 态贡献较小．E_F 处 s 态的贡献是不重要的．这一结果可从其总态密度和分波态密度的对比中（注意纵坐标的标度不同）明显看出．

2. 态密度

用线性四面体方法[12-14]计算了 $ZrZn_2$ 和 ZrV_2 的 TDOS 和 PDOS．结果示于图 2．它们的 Fermi 能级都落在态密度的尖峰附近；其峰值对应于 E_F 附近那些平坦的能带．因此，要精确地计算物理性质，必须有尽可能准确的 E_F 值，磁性和超导转变温度的估计，都严格地取决于该处的态密度．表 3 给出了本方法计算的 TDOS 和 PDOS，同时也列出用 LMTO 和 APW 方法得到的结果．虽然本文的结果比其他结果低约 10%，但总的说，三种结果相仿．Fermi 能级处的 TDOS 相当高，例如 ZrV_2 有 2.28 态/电子伏-原子，此值可同超导金属钒(V)之值 2.17 态/电子伏-原子[15]相比拟．

3. Fermi 面

$ZrZn_2$ 和 ZrV_2 的 Fermi 面同不可约布里渊区对称面的交叉线如图 3 所示．可以看出二者的形状是非常不同的．这是因为能带与 Fermi 能的交叉有完全不同的来源（一个是 Zr 的 d 带，另一个是 V 的 d 带）．自旋轨道耦合效应使得 Γ 和 X 连线上的两个简并能带引入小的能隙．此外对于 $ZrZn_2$，L 点周围的 Fermi 面结构因自旋轨道耦合而有所变化．

ZrV_2 的 Fermi 面由许多片组成一种复杂的结构，它主要来自 E_F 附近那些几乎无色散的钒的 d 带．因此该处的态密度很高，但并没有强烈的巢状（nesting）特征．这一点正好同 ZrV_2 在低温下有超导性而没有磁不稳定性这一事实一致．另一方面，$ZrZn_2$ 的 Fermi 面在沿 Γ-X

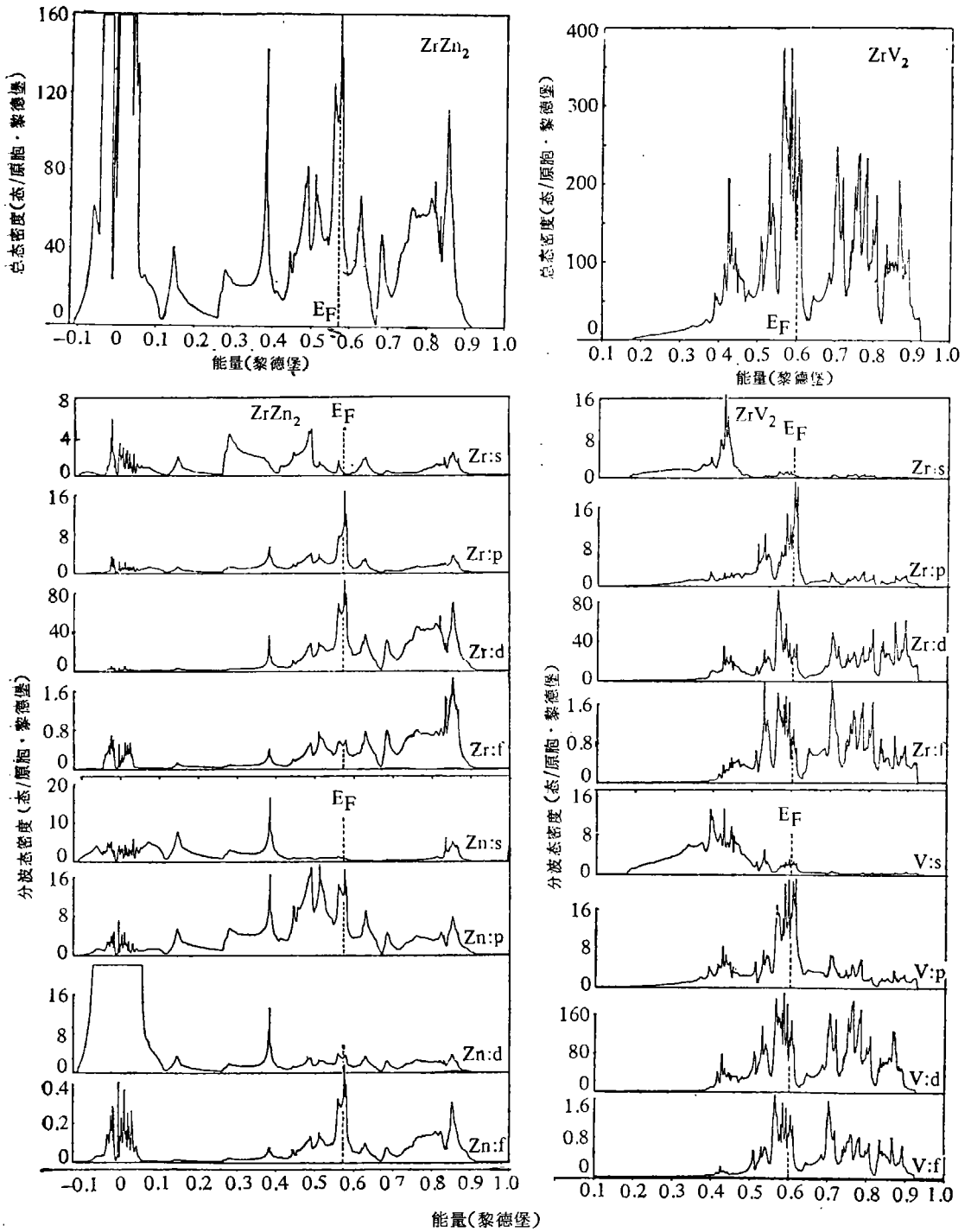

图 2 $ZrZn_2$ 和 ZrV_2 的总密度和分波态密度

和 Γ-K 方向上有强的巢状特征. 与实验上发现的磁不稳定性符合.

4. 磁性

我们已通过计算广义 Stoner 参数 S_{tot} 研究了磁不稳定性的可能性. 交换增强的磁化率

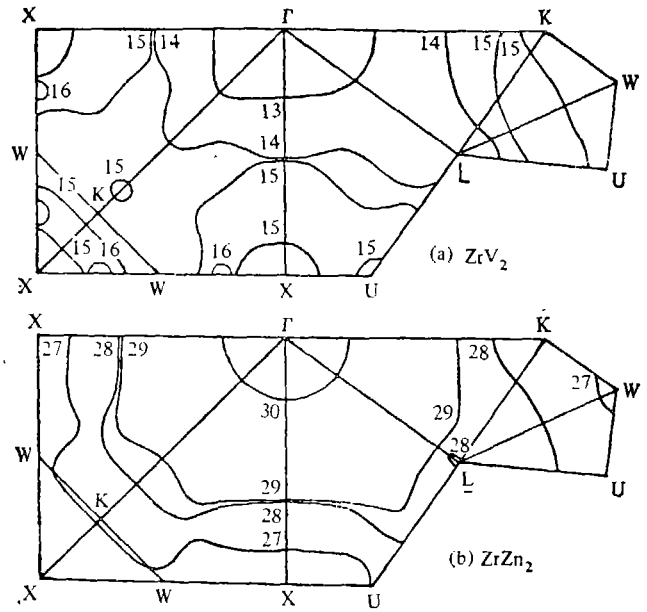

图 3　$ZrZn_2$ 和 ZrV_2 的 Fermi 面截面图

（自旋轨道耦合效应使 $ZrZn_2$ 的 Γ-X 线和 Γ-L 线上能带 28 和 29 分裂．同样使 ZrV_2 的 Γ-X 上的带 14 和 15 分裂）

与 S_{tot} 有为下关系[1]：

$$\chi = \chi_0(1 - S_{tot})^{-1} = \chi_0 S, \tag{1}$$

其中 S 是交换增强因子或 Stoner 因子．通常把 S_{tot} 分解为有效电子-电子相互作用同 E_F 处 TDOS 的乘积 $N(E_F)I$．对于化合物 AB_2，可以计算各类原子的贡献 S_A 和 S_B 及其总和 S_{tot}．其中 $S_i(i = A,B)$ 是由分波态密度和径向波函数决定的．这些量都已经从能带计算中得到．

计算结果列于表 4，其他方法所得的也同时给出．根据磁不稳定性的判据 $S_{tot} \geqslant 1$，从 Fermi 面的分析所预言的结果证实了所有的计算都揭示 $ZrZn_2$ 有磁不稳定性，而 ZrV_2 则没有．这同实验是一致的．但本文的 LAPW 结果同 LMTO 对比，在数值上有相当大的差异（注意 LMTO 计算的 S_{tot} 仅在临界值附近），这反映着计算方法的细节不同．显然，本文的结果给出了更加可靠的定性结论．

表 3　Fermi 能级处的总态密度 $N_{tot}(E_F)$ 和分波态密度 $N_l^i(E_F)$，单位用态数/Ry-原胞-双自旋

（本计算之值已考虑了自旋轨道互作用效应．其他方法的计算结果也列于表中以资对比）

化合物 AB_2	N_s^A	N_p^A	N_d^A	N_f^A	N_s^B	N_p^B	N_d^B	N_f^B	$\sum_{i,l} N_l^i(E_F)$	$N_{tot}(E_F)$	Method
$ZrZn_2$	0.1371	13.79	80.96	0.5041	1.141	15.46	3.208	0.8570	116.1	117.2	LAPW[a]
	0.2	23	79	—	1.2	20	3	—	126	126	LMTO[b]
ZrV_2	0.8012	11.98	23.38	0.8774	2.117	14.90	106.0	0.8736	160.9	185.9	LAPW[a]
	0.7403	14.75	29.62	1.022	2.219	18.40	111.8	1.057	179.6	222.1	APW[c]
	0.9	28	30	—	3.0	29	122	—	213	213	LMTO[b]

a 本文，b 参考文献[1]，c 参考文献[3]

表 4 计算的广义 Stoner 参数 S_{tot}. 不同方法的计算结果得到相同的定性结论
(本文的 LAPW 值同它预言的性质与实验符合得很好. Stoner 因子定义为 $S\equiv(1-S_{tot})^{-1}$, Stoner 参数为 $S_{tot}\equiv N(E_F)I$)

化合物 AB_2	n_AS_A	n_BS_B	S_{tot}	S	方 法	预期的性质
$ZrZn_2$	1.070	0.049	1.119	−8.403	LAPW[a]	磁反常或磁不稳定性
	0.96	0.06	1.01	−100	LMTO[b]	($\because S_{tot}>1$)
ZrV_2	0.108	0.628	0.736	3.788	LAPW[a]	非磁性
	0.20	0.73	0.92	12.5	LMTO[b]	($\because S_{tot}<1$)
	0.135	0.598	0.733	3.745	APW[c]	

a 本文, b 参看文献[1], c 参看文献[3]

5. 电声子耦合和超导电性

理论上计算超导转变温度的一个基本要素是电子-声子相互作用. 其强度习惯上用电声子耦合参数或电子质量增强因子 λ 表示. 但无论理论或实验都难以精确地决定其数值[16]. 所以大多数现有的理论都采用刚性离子近似[17]. 对于原胞中只有一个原子的材料, λ 可以分解为电子的和声子的贡献,并表为

$$\lambda=\frac{\eta}{M\langle\omega^2\rangle}. \tag{2}$$

这里M是原子的质量,$\langle\omega^2\rangle$是声子频率的平方平均值,η是电子-离子相互作用常数. $\langle\omega^2\rangle$可此从热容量或中子衍射测量得到. η只依赖于计算的能带结构输出量. 对于化合物, 则有若干计算 λ 的公式[1,3,18]:

$$\lambda=\sum_t\frac{n_t\eta_t}{M_t\langle\omega_t^2\rangle}, \tag{3A}$$

$$\lambda=\frac{\Sigma_t n_t\eta_t}{\bar{M}\langle\omega^2\rangle}, \tag{3B}$$

$$\lambda=\sum_t\frac{n_t\eta_t}{M_t\langle\omega^2\rangle}. \tag{3C}$$

下标 t 表示原子类型,n_t 是 t 类原子的数目, M_t 是 t 位上的原子质量, $\bar{M}$ 表示原子质量的平均值. $\langle\omega^2\rangle$ 是化合物的声子频率平方的平均值, 而 $\langle\omega_t^2\rangle$ 是它在 t 位上的投影值. t 位上的 η_t 是由刚性 MT 近似下的 Gaspari-Gyorffy 公式计算的[17].

计算结果列于表 5,可以再次看到,这些结果同 LMTO 方法所得的有很大差别而同 APW 计算则非常靠近. 已用公式 (3A)—(3C) 计算了 λ 值, 列于表 6. 为了使用式 (3A), 假定 $\langle\omega_t^2\rangle^{1/2}$ 之值可以用纯元素固体的 Debye 温度表示,即用

$$\langle\omega_t^2\rangle^{1/2}=c\Theta_t \tag{4A}$$

及

$$\sum_t n_t\langle\omega_t^2\rangle^{1/2}=\sum_t n_t\langle\omega^2\rangle^{1/2} \tag{4B}$$

计算 $\langle\omega_t^2\rangle$. 列于表 6 的结果表明,用不同公式所得的 λ 相差在 10—20%. 而表 5 表明, 不同能带计算的结果之间的差异可能要大得多, 尽管 APW 和 LAPW 之间相差仅在 10% 之内.

表 5　计算的电子-离子相互作用常数 $\eta_{tot}=\sum_t n_t\eta_t$
（由 LMTO 和 APW 方法所得之值也一并列出）

化合物 AB_2	$n_A\eta_A$	$n_B\eta_B$	η_{tot}	方　法
$ZrZn_2$	7.4070	0.2721	7.6791	LAPW[a]
	16.1	0.04	16.14	LMTO[b]
ZrV_2	1.7204	5.3892	7.1096	LAPW[a]
	2.07	5.79	7.86	APW[c]
	3.9	6.9	10.8	LMTO[b]

a 本文，b 参看文献 [1]，c 参看文献[3]

表 6　利用方程式 (3A)—(3C) 计算的电子质量增强因子 λ
（计算中所用的元素的 Debye 温度 Θ_A 和 Θ_B 取自文献[18]）

化合物 AB_2	Θ_A	Θ_B	$\langle\omega^2\rangle^{1/2}$	$\langle\omega_A^2\rangle^{1/2}$	$\langle\omega_B^2\rangle^{1/2}$	λ (3A)	(3B)	(3C)
$ZrZn_2$	290	309	280	268.3	285.9	0.659	0.740	0.609
ZrV_2	290	399	225	179.9	247.5	1.291	1.220	1.377

为了估计超导转变温度 T_c，采用了 McMillan 方程的 Allen-Dynes 修正形式[19,20]：

$$T_c=\frac{\langle\omega_0^2\rangle^{1/2}}{1.20}\exp\left\{-\frac{1.04(1+\lambda+\mu_{sp})}{\lambda-(\mu^*+\mu_{sp})(1+0.62\lambda)}\right\}. \tag{5}$$

式中 $\langle\omega_0^2\rangle^{1/2}$ 是平均声子频率，用 $\Theta_D/\sqrt{2}$ 和 $0.8\langle\omega^2\rangle^{1/2}$ 分别表示对 $\langle\omega_0^2\rangle^{1/2}$ 的两个近似式．所得

表 7　计算的超导转变温度 T_c
（表中 $T_c(1)$ 和 $T_c(2)$ 分别表示用 $\Theta_D/\sqrt{2}$ 和 $0.8\langle\omega^2\rangle^{1/2}$ 近似代表 $\langle\omega_0^2\rangle^{1/2}$ 时的结果．(A)，(B) 和 (C) 之值对应于用 (3A)—(3C) 的 λ 值计算的结果．表中括号内的数值系相同参数条件下由其他方法得到的结果）

化合物 AB_2	μ_{sp}	μ^*	$T_c(1)$ (A)	$T_c(1)$ (B)	$T_c(1)$ (C)	$T_c(2)$ (A)	$T_c(2)$ (B)	$T_c(2)$ (C)	"平均" T_c^{calc}	T_c^{exp}
$ZrZn_2$	0.0	0.1087	6.16	8.31	4.87	7.20	9.70	5.69 (~24)[a]	3.8	铁磁性
	0.0	0.13	4.97	6.97	3.80	5.81	8.14	4.44		
	0.10	0.1087	1.24	2.31	0.74	1.45	2.69	0.86 (~12)[a]		
	0.10	0.13	0.79	1.65	0.42	0.93	1.92	0.49		
ZrV_2	0.0	0.13	15.7	14.6 (~17)[b]	17.0	17.9	16.6	19.4	14.7	8.8[c]
	0.0	0.1385	15.2	14.1	16.5	17.3	16.1	18.8 (~32)[a]		
	0.05	0.13	12.1	11.0	13.3	13.8	12.5	15.2		
	0.05	0.1385	11.6	10.5	12.9	13.2	12.0	14.6 (~26)[a]		

a 参看文献[1]，b 参看文献[3]，c 参看文献[21]

的 T_c 值的差别也在 10%量级. 为了能同已有的其他计算对比,我们用了两种不同的电子自旋耦合常数 μ_{sp} 值. 对于大多数过渡金属,Coulomb 势赝 μ^* 一般取 0.13[19],也可以从 Bennemann 和 Garland 导出的经验公式计算[15],由此将给出稍微不同的 μ^* 和 T_c.

表 7 给出了各种参数下的 T_c. $T_c(1)$ 和 $T_c(2)$ 分别代表用 $\Theta_D/\sqrt{2}$ 和 $0.8\langle\omega^2\rangle^{1/2}$ 表示 $\langle\omega_0^2\rangle^{1/2}$ 时之 T_c 值;A, B 和C 列的数据分别表示用方程 (3A)—(3C) 的计算结果. 括号中的数据取自文献[1,3]. 可再次看出,本文结果与 APW 方法靠近,同 LMTO 的结果比较,则有很大的改进.

四、结 论

用 FLAPW 方法仔细计算 Laves 相 $ZrZn_2$ 和 ZrV_2 的电子结构表明: MT 球内的非球对称项对本征值的效应很小,约为 1mRy 量级. 但由于 E_F 附近有些能带很窄, 这个效应可能影响到 E_F 处的态密度,因而也影响 Stoner 因子和 T_c 等物理量. 对这些量的非球项修正的计算和讨论将另文发表[22].

$ZrZn_2$ 和 ZrV_2 之间最重要的差别是 AB_2 中 B 原子所构成的 d 带位置不同. Zn 的 d 带位于 Fermi 能的下方相当深处,而V 的 d 带则在 Fermi 能级处. 因此它们有完全不同的 Fermi 面形状,$ZrZn_2$ 显示出强的巢状特征而 ZrV_2 则不然. ZrV_2 的 E_F 总态密度由于V 原子 d 带的参与大约是 $ZrZn_2$ 的两倍,这表明它有某种类型的电子不稳定性.

通过计算广义 Stoner 因子,预言了 $ZrZn_2$ 的磁反常或磁不稳定性(其 $S_{tot} > 1$). 不管其 Fermi 面的巢状特征是否足够强, 要产生某种类型的反铁磁序只能在计算广义磁化率之后才能决定. 对于 ZrV_2,其 $S_{tot} < 1$, 不出现磁不稳定性. 这些结果都同实验观察一致. "平均"超导转变温度的理论估算值对于 ZrV_2 约为 15K (实验值~9 K),而 $ZrZn_2$ 约 4K. 当然,对后者,超导性的转变由于磁不稳定性而受抑制. 理论值偏高主要来自理论模型的近似性,精确的完整势计算将表明这些近似将产生多大的偏离.

作者衷心感谢 Koelling 博士多次十分有益的讨论. 这项工作得到美国空军科学研究局 (AFOSR) 的资助.

参 考 文 献

[1] Jarlborg, T. & Freeman, A. J., *Phys. Rev.*, **B22** (1980), 2332.
[2] de Groot, R. A., Koelling, D. D. & Mueller, F. M., *J. Phys. F Metal Phys.*, **10**(1980), L235.
[3] Klein, B. M., Pickett, W. E., Papaconstantopoulos, D. A. & Boyer, L. L., *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 6721.
[4] Andersen, O. K., *Phys. Rev.*, **B12** (1975), 3060.
[5] Koelling, D. D. & Arbman, G. O., *J. Phys. F. Metal Phys.*, **5**(1975), 2041.
[6] Koelling, D. D. & Harmon, B. N., *J. Phys.*, **C10**(1977), 3107.
[7] Krakauer, H., Posternak, M. & Freeman, A. J., *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 1706.
[8] Jansen, H. J. F. & Freeman, A. J., *Phys. Rev.*, **B30** (1984), 561.
[9] Huang, Mei-chun, ab initio Band Calculations, Condensed matter physics group's thesis, Xiamen University (1984).
[10] Huang, Mei-chun, Jansen, H. J. F. & Freeman, A. J., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **28**(1983), 343.
[11] Hedin, L. & Lundqvist, B. I., *J. Phys.*, **C4**(1971), 2064.
[12] Lehmann, G., Rennert, P., Taut, M. & Wonn, H., *Phys. Stat. Sol.*, **27**(1970), K27.

[13] Rath, J. & Freeman, A. J., *Phys. Rev.*, **B11** (1975), 2109.
[14] Lehmann, G. & Taut, M., *Phys. Stat. Sol.*, (**b**) **54** (1972), 469.
[15] Bennemann, K. H. & Garland, J. W., AIF Conference Preceedings (Ed. Douglass, D. H.), No. 4. American Institute of Physics, New York, 1972, p103.
[16] Radousky, H. B., Jarlborg, T., Knapp, G. S. & Freeman, A. J., *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 1208.
[17] Gaspari, G. D. & Gyorffy, B. L., *Phys. Rev. Lett.*, **13** (1972), 801.
[18] Gomersall, I. R. & Gyorffy, B. L., *J. Phys. F. Metal Phys.*, **4**(1974), 1204.
[19] McMillan, W. L., *Phys. Rev.*, **167**(1968), 331.
[20] Allen, P. B. & Dynes, R .C., *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 905.
[21] Matthias, B. T. et al., *J. Phys. Chem. Solid*, 19(1961), 130.
[22] Huang, Mei-chun, Jansen, H. J. F. & Freeman, A. J., (to be published).