



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Praca doktorska

Maurycy Ornat

Stabilny kwantowy model przewodnictwa elektrycznego dwu- i wieloskładnikowych układów nieuporządkowanych

Promotor: **dr hab. Antoni Paja**

Kraków, 2011

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem(-am) osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem(-am) ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy

Spis treści

Spis treści	3
Wstęp	6
1 Podstawy teorii rozpraszania	9
1.1 Rozpraszanie cząstki	9
1.2 Przybliżenie Borna	11
1.2.1 Granica stosowalności	12
2 Struktura fazy skondensowanej	14
2.1 Funkcje rozkładu	14
2.2 Funkcja gęstości korelacji par	15
2.3 Czynniki strukturalny	16
2.3.1 Parcjalne czynniki strukturalne	18
2.4 Obliczanie czynników strukturalnych	19
2.4.1 Modelowe czynniki strukturalne	19
2.4.2 Dopasowanie parametrów modelu	21
2.4.3 Wpływ parametrów fizycznych na funkcję $S(q)$	27
2.5 Obliczanie funkcji gęstości korelacji par	27
2.5.1 Błędy numeryczne	28
2.5.2 Wpływ parametrów fizycznych na funkcję $g(r)$	32
3 Elementy teorii pseudopotencjału	34
3.1 Podstawy teorii pseudopotencjału	34
3.1.1 Metoda zortogonalizowanych fal płaskich	34
3.1.2 Wprowadzenie pseudopotencjału	35
3.2 Pseudopotencjały modelowe	37
3.2.1 Postacie modelowych pseudopotencjałów	37
3.3 Pseudopotencjały ekranowane	41

3.3.1	Postacie funkcji dielektrycznych	41
3.3.2	Lokalna funkcja korelacyjna	44
3.3.3	Układy wieloskładnikowe	45
4	Modele przewodnictwa układów nieuporządkowanych	46
4.1	Klasyczne modele przewodnictwa	47
4.1.1	Model Drudego	47
4.1.2	Model kinetyczny	48
4.1.3	Model dyfrakcyjny Fabera-Zimana	50
4.2	Rozproszenia wielokrotne	51
4.2.1	Interferencja kwantowa	51
4.2.2	Przejście metal–izolator	53
4.3	Model Morgana-Howsona-Šauba	56
4.3.1	Odniesienie do modelu Fabera-Zimana	58
4.4	Obliczanie oporu w modelach F-Z i MHŠ	60
5	Elektrony w potencjale miseczkowym	63
5.1	Potencjał miseczkowy	63
5.1.1	Wyznaczanie potencjału MT	64
5.1.2	Wpływ wybranych parametrów na kształt potencjału MT	69
5.2	Wyznaczanie przesunięć fazowych	71
5.3	Energia Fermiego	80
5.3.1	Model elektronów swobodnych	80
5.3.2	Metoda Dreiracha	81
5.3.3	Metoda Esposito	82
5.3.4	Zmodyfikowany algorytm postępowania	82
5.3.5	Czułość formuły Lloyda	83
6	Ulepszony model przewodnictwa	88
6.1	Model Evansa	88
6.2	Finalna postać modelu	89
6.2.1	Model zero-parametrowy	90
6.2.2	Model jedno-parametrowy	93
6.2.3	Model dwu-parametrowy	93
6.2.4	Model nie-universalny	93
6.3	Problemy bardziej złożone	100
6.3.1	Układy trójskładnikowe	100
6.3.2	Wodorowanie układów nieuporządkowanych	100

6.3.3	Modelowanie przejścia metal–izolator	103
6.4	Stabilność i błędy modelu	107
6.5	Podsumowanie	112
6.5.1	Zestawienie parametrów	112
Bibliografia		114
Skorowidz		118
A Jednostki miary		120
B Metody obliczeniowe		122
C Eksperymentalny opór właściwy		125
D Obliczanie czynników strukturalnych		126

Problem przewodnictwa elektrycznego w układach nieuporządkowanych był przedmiotem badań od lat sześćdziesiątych dwudziestego wieku, ciesząc się szczególnie dużą popularnością w swych początkach. Powstały wtedy liczne prace takich autorów jak Ziman [1, 2], Waseda [3], Dreirach [4, 5] czy Harrison [6]. W ramach problematyki transportu w układach nieuporządkowanych, rozwinięta została teoria opisu struktur nieuporządkowanych, a także modelowanie oddziaływania elektronów w systemach złożonych, nie wykazujących uporządkowania dalekiego zasięgu.

Pierwsze modele przewodnictwa formułowane przez Zimana, Fabera czy Dreiracha nie przewidywały istotności zjawisk kwantowych, w szczególności zjawiska lokalizacji, powodowanego kwantową interferencją elektronów w strukturach o dużym nieporządku. Dopiero w latach osiemdziesiątych dwudziestego wieku powstał model teoretyczny Morgana-Howsona-Šaubaa, który w pełni uwzględniał efekty kwantowe, a pierwsze prace Morgana i współpracowników pokazały jak istotnym może być to zjawisko w stopach wysoko-oporowych [7].

Niestety złożoność struktury układów nieuporządkowanych stawia problemy praktyczne na każdej płaszczyźnie. Każdy model przewodnictwa wymaga opisu oddziaływań między elektronami a siecią jonów. Modele przewodnictwa na ogół wykorzystywały do tego teorię pseudopotencjału, która zdaje się być dość radykalnym przybliżeniem, w którym oddziaływanie jon-elektron jest w całości oddawane poprzez pewną modelową formułę o licznych parametrach. Ponieważ ma to wyraźne przełożenie na jakość prowadzonych obliczeń, teoria pseudopotencjału stała się znaczącym elementem badań teoretycznych od samego początku fizyki transportu w materii nieuporządkowanej [6, 8].

Szczególne znaczenie, z punktu widzenia naszej pracy, miało podejście Evansa [9], który wyszedł poza pierwsze przybliżenie Borna w opisie rozpraszania używanym w modelu Fabera-Zimana, zastępując jawnie pojawiające się tam pseudopotencjały elementami macierzy rozpraszania, wyznaczanymi na podstawie przesunięć fazowych. Podejście takie okazało się konieczne dla pierwiastków o bardziej złożonej strukturze aniżeli metale alkaliczne.

Pierwsze spotkanie z problemem

Prowadzone prace rozpoczęliśmy od próby powtórzenia obliczeń wykonanych przez Hickeya i Morgana [7] dla układu Al-Ca. Po takiej kalibracji obliczeń i poznaniu modelu Morgana-Howsona-Šaubaa możliwe było rozpatrzenie problematyki wpływu temperatury oraz pola magnetycznego na indukowane nieporządkiem przejście metal-izolator (przejście Andersona), co zostało opisane w pracy [10]. Prace te miały charakter mocno teoretyczny, z niewielkim odniesieniem do danych eksperymentalnych.

Model Morgana-Howsona-Šauba jest mało popularny w literaturze, co wydaje się dość krzywdzącym dla tego podejścia, ponieważ przejście do niego, od popularnego modelu Fabera-Zimana jest w przypadku wykonywania obliczeń numerycznych zagadnieniem wyjątkowo prostym, mimo, iż oba modele posiadają różne podstawy teoretyczne¹. Wykonując jeden prosty krok można radykalnie polepszyć fizyczną zasadność modelu – uzupełniając go o efekty kwantowe, w szczególności wprowadzając do obliczeń efekt rozprożeń wielokrotnych.

Aby pokazać znaczenie zjawiska interferencji kwantowej, przeprowadziliśmy obliczenia dla szeregu układów dwuskładnikowych porównując wyniki kwaziklasycznego modelu Fabera-Zimana z kwantowym modelem Morgana-Howsona-Šauba, wyniki publikując w pracy [11]. Pokazaliśmy przy tym, że pomijane przez modele niekwantowe zjawiska mogą powodować znaczące różnice nawet dla stopów o mniejszym oporze właściwym, około $50 \mu\Omega\text{cm}$. Wskazaliśmy także na łatwość implementacji kwantowego modelu o solidniejszych podstawach fizycznych. Jednocześnie, podczas wykonywania obliczeń, zetknęliśmy się z szeregiem problemów, które nie były widoczne w samej strukturze teoretycznej modelu. W szczególności, najbardziej problematycznym elementem okazały się pseudopotencjały. Jak pokażemy w dalszej części tej pracy, parametryzacja pseudopotencjałów okazuje się na tyle istotna, że otrzymywane wyniki posiadają bardzo niewielką stabilność². Powoduje to szereg poważnych problemów:

- 1^o) Czułość na parametry pozwala dopasować obliczenia modelowe do większości wypadków – można uzyskać dopasowania zarówno w modelu Morgana-Howsona-Šauba jak i Fabera-Zimana do tych samych danych. Dalecy jesteśmy więc od pewności, że model oddaje faktyczną fizykę zjawiska (nie jesteśmy w stanie zobaczyć co pomijamy).
- 2^o) Niestabilne wyniki można dobrze dopasować do krzywych eksperymentalnych, ale nie można ich użyć jako przewidywań dla nowych układów.
- 3^o) Czułość na parametry oraz ich mnogość znacząco utrudnia możliwość generalizacji parametrów, celem osiągnięcia modelu bardziej uniwersalnego, dla którego parametry miałyby charakteryzować pojedyncze pierwiastki, niezależnie od związku w jakim się znajdują.

Na tle powyższego, problemy powodowane przez niedokładne wyznaczenie wielkości takich jak czynniki strukturalne czy gęstość, stają się mało widoczne, dlatego w pierwszym etapie uznaliśmy, że konieczne jest zmniejszenie liczby parametrów modelu, nawet za cenę pogorszenia wyników pośrednich, i docelowo starając się wyrugować pseudopotencjały z obliczeń. Naszym celem było przede wszystkim poprawienie stabilności obliczeń, gdyż ta poprawiała wiarygodność, a to z kolei przekłada się na możliwość zobaczenia fizyki problemu.

Zmiany w modelu

Dla modelu Fabera-Zimana alternatywnie dla bezpośredniego używania pseudopotencjałów znana jest poprawka Evansa, która wymaga wyznaczenia przesunięć fazowych pierwiastków. Algorytmika postępowania jest dobrze znana, jednak na ogół podaje się za jej podstawową zaletę możliwość zastosowania modelu dla cięższych metali przejściowych. My dostrzegliśmy w niej inną możliwość – eliminację źródła niestabilności.

Wprowadzenie analogicznego podejścia do używanego przez nas modelu Morgana-Howsona-Šauba okazało się być zgodne z oczekiwaniami. Liczba parametrów modelu zmniejszyła się o

¹Można to porównać do związku oporu właściwego z czasem relaksacji w modelach Drudego i Fabera-Zimana: sam związek wygląda jako równanie tak samo, chociaż teoria która się za tym kryje jest znacząco różna.

²Drobne zmiany parametrów powodują znaczne odchylenia finalnych wyników.

połowę, a wyniki okazały się znacznie stabilniejsze niż poprzednie. Udało się ponadto uzyskać dobrą zgodność obliczeń modelowych z danymi eksperymentalnymi w ramach modelu zero-parametrowego, czyli takiego, w którym wyrugowane zostały wszystkie parametry.

W takim modelu swoje znaczenie zaczęły ukazywać elementy do tej pory niewidoczne, dla których przeprowadziliśmy szereg drobniejszych analiz sukcesywnie wprowadzając kolejne poprawki. Należy zaznaczyć, że na celu mieliśmy uproszczenie modelu finalnego, i tak na przykład zamiast stosować trój-parametrowe dopasowania dla parcjalnych czynników strukturalnych, które pozwoliło nam uzyskać wyjątkową zgodność z danymi eksperymentalnymi, użyliśmy w ostatnich obliczeniach bez-parametrową regułę eksperymentalną, nie tracąc znacząco na jakości wyników.

Szczególne znaczenie dla obliczeń okazała się mieć poprawka do metody Esposito na obliczanie energii Fermiego, gdzie w naszej opinii konieczne było precyzyjne wyznaczanie przesunięć fazowych w granicy energii elektronów zmierzającej do zera. Problem ten zostanie dokładnie omówiony w rozdziale 5, jest to jeden z przypadków gdzie udało nam się jednocześnie zredukować liczbę parametrów i poprawić jakość obliczeń.

Efekty pracy

Ostatecznie uzyskaliśmy model oparty na modelu Morgana-Howsona-Šaubu, a więc w pełni kwantowy, a dodatkowo stabilny i wykraczający poza pierwsze przybliżenie Borna, dający możliwość prowadzenia obliczeń także dla metali przejściowych. Wprowadzając szereg poprawek udało nam się uzyskać model przewodnictwa całkowicie pozbawiony wolnych parametrów, dający nawet bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi dla lżejszych metali alkalicznych.

W optymalnym modelu wprowadziliśmy dwa parametry o ograniczonym przedziale zmienności cechujące każdy z pierwiastków. Wyniki nie tylko posiadają dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi, ale dodatkowo są stabilne i, co uważamy za duży sukces modelu, parametry charakteryzują pierwiastki niezależnie od układu, dając tym samym po raz pierwszy możliwość traktowania wyników obliczeń jako faktycznego przewidywania oporu w układach nieuporządkowanych.

Wykonaliśmy w ramach modeli obliczenia dla kilkudziesięciu układów dwuskładnikowych, prezentując w tej pracy kompleksowe dane od energii Fermiego, efektywnej walencyjności, po wykresy przesunięć fazowych dla pierwiastków oraz wykresy oporu właściwego w ramach kilku modeli.

Proponowany model został dodatkowo przez nas uogólniony na układy wieloskładnikowe, a w pracy pokazaliśmy przykładowe efekty obliczeń dla układów trójskładnikowych. Ich szczególnym przypadkiem są nieuporządkowane układy dwuskładnikowe, wodorowane. Jakkolwiek obliczenia w tym wypadku mają charakter czysto hipotetyczny, stanowią propozycję dla modelu przewodnictwa dla takich układów, pokazując wstępnie charakter zmian przewodnictwa na skutek obecności domieszek wodorowych.

Dodatkowo opierając się na modelu Morgana-Howsona-Šaubu [12] uwzględniliśmy w obliczeniach wpływ obecności zewnętrznego pola magnetycznego, skutecznie modelując indukowane polem magnetycznym przejście metal-izolator w układzie Gd-Si.

Rozdział 1

Podstawy teorii rozpraszania

Wprowadzenie

Oddziaływania elektronów z jonami opisuje teoria rozpraszania, skupiająca się na przedstawieniu zachowania cząstek w przestrzeni charakteryzowanej zadaniem potencjałem. Ponieważ obserwacja cząstek w skali problemów kwantowych odbywa się na ogół poprzez eksperymenty polegające na rozpraszaniu cząstek na innych, teoria ta ma solidne oparcie eksperymentalne.

W tym rozdziale ograniczymy się do problemu oddziaływania ze sobą pojedynczych cząstek, koncentrując się na rozpraszaniu elektronów przez ciężkie jony. W dalszych rozdziałach zostanie przedstawione uogólnienie na całą strukturę materiału. Należy przy tym podkreślić, że o ile analiza jedno-cząsteczkowa jest na ogół analitycznie prosta, to wraz z przejściem do złożonych układów jakimi są struktury nieuporządkowane, pojawiają się istotne problemy w opisie, które wymagają znacznych uśrednień i uproszczeń, tym samym obniżających jakość otrzymywanych wyników.

1.1 Rozpraszanie cząstki

Problem rozpraszania polega na określeniu dla cząstek zmiany rozkładu wektora pędu wskutek zderzenia z rozpatrywanym ośrodkiem rozpraszającym. Oddziaływanie między cząstkami padającymi oraz rozpraszającymi opisuje się poprzez zadany potencjał.

Przy założeniu elastyczności zderzeń, tak postawione zagadnienie może być interpretowane jako problem wyznaczenia różniczkowego przekroju czynnego $d\sigma(\theta, \phi)/d\Omega$ zdefiniowanego w taki sposób, że wielkość

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} d\Omega$$

oznacza stosunek liczby cząstek rozproszonych w jednostce czasu w kąt bryłowy $d\Omega$ do liczby cząstek padających w jednostce czasu na jednostkową powierzchnię [13].

Załóżmy sytuację, w której wiązka elektronów o energii E pada na ciężkie centrum rozproszeniowe¹. Jeżeli oddziaływanie opisuje potencjał $V(\mathbf{r})$ to problem rozpraszania sprowadza się do

¹Problem rozpatruje się w układzie środka masy, wobec czego w dalszych równaniach zamiast masy cząstki padającej winniśmy uwzględnić masę zredukowaną $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ gdzie indeksy odnoszą się do cząstki padającej i rozpraszającej. Ponieważ interesują nas rozproszenia elektronów na sieci jonów, a więc stosunek mas jest znaczny, mamy $\mu \approx m_e$.

rozwiązania równania Schroedingera:

$$\left(\nabla^2 + k^2\right) \psi(\mathbf{r}) = \frac{2m_e V(\mathbf{r})}{\hbar^2} \psi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

gdzie $k^2 = 2mE/\hbar^2$.

Funkcja falowa składa się z części związanej z płaską falą padającą ψ_a oraz rozproszoną ψ_b :

$$\psi = \psi_a + \psi_b. \quad (1.2)$$

Fale padające, z definicji nie uległy rozproszeniu, są falami płaskimi o postaci $\zeta(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, spełniającymi równanie (1.1) z zerowym potencjałem:

$$\left(\nabla^2 + k^2\right) \zeta(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.3)$$

oraz w tym wypadku, dla porządku zapisujemy $\psi_a = \zeta_a$.

Gęstość strumienia cząstek padających odpowiada więc prędkości ruchu względnego [14]:

$$\mathbf{j}_a = \frac{\hbar}{2m_e i} [\exp(-i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}) \nabla \exp(i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}) - \exp(i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}) \nabla \exp(-i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r})] = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_e}. \quad (1.4)$$

Aby określić strumień cząstek rozproszonych, zakładamy, że oddziaływanie potencjału jest ograniczone przestrzennie, czyli istnieje takie r_{\max} , że $V(r > r_{\max}) = 0$. Poza takim obszarem działania sił, a więc gdy ustawiamy detektor w punkcie $r \rightarrow \infty$, fale, które uległy rozproszeniu, również mogą być wyrażone jako kombinacje fal płaskich:

$$\psi(r \rightarrow \infty, \theta, \phi) = \zeta(r, \theta, \phi). \quad (1.5)$$

Rozwiązanie równania Schroedingera dla cząstek swobodnych (1.3), przy założeniu, że rozpraszanie jest elastyczne, a więc $k_a = k_b = k$ (por. rys. 2.2) przyjmuje postać:

$$\zeta_b = \sum_l \sum_m [A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr)] Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.6)$$

gdzie $Y_l^m(\theta, \phi)$ jest funkcją falową z wyłączoną częścią radialną, oraz sferyczne funkcje Bessela pierwszego i drugiego rodzaju dla $r \rightarrow \infty$ przyjmują postać:

$$j_l(kr) = \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} \quad (1.7)$$

$$n_l(kr) = -\frac{\cos(kr - l\pi/2)}{kr}. \quad (1.8)$$

Falę rozbiegającą się [13] postaci $\exp(ikr)/(kr)$ otrzymujemy gdy $A_l/B_l = -i$, wówczas:

$$\begin{aligned} \psi_b &= \frac{\exp(ikr)}{kr} \sum_l \sum_m (-i)^l (-B_l) Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= \frac{\exp(ikr)}{kr} f(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (1.9)$$

gdzie wprowadzono wielkość $f(\theta, \phi)$ nazywaną *amplitudą rozpraszania*. Zapisujemy także ogólne rozwiązanie równania Schroedingera jako:

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(ikz) + f(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (1.10)$$

gdzie w pierwszej eksponencie podano kierunek wzdłuż osi z , dla utrzymania zgodności w oznaczeniach kierunków między członami.

Gęstość strumienia cząstek rozproszonych wyraża wówczas równanie:

$$\mathbf{j}_b = \frac{\hbar}{2m_e i} (\psi_b^* \nabla \psi_b - \psi_b \nabla \psi_b^*). \quad (1.11)$$

Uwzględniając, że operator:

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{\partial}{r \partial \theta} + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

dla dużych wartości r sprowadza się do pierwszego wyrazu $\nabla \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r}$, radialna gęstość strumienia cząstek rozproszonych wyrażona jest równaniem:

$$j_b^r = \frac{\hbar}{2m_e i} \left(\psi_b^* \frac{\partial}{\partial r} \psi_b - \psi_b \frac{\partial}{\partial r} \psi_b^* \right) = \frac{\hbar k}{m_e r^2} |f(\theta, \phi)|^2. \quad (1.12)$$

Znając strumień cząstek padających i rozproszonych, wyznaczamy z definicji różniczkowy przekrój czynny jako:

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{j_b^r r^2 d\Omega}{|j_a|} = |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega.$$

1.2 Przybliżenie Borna

Swobodny charakter cząstek rozproszonych poza obszarem działania sił implikuje, jak uzasadnialiśmy w poprzedniej sekcji, by funkcje falowe tych cząstek w granicy dużych odległości od centrum rozpraszania stanowiły kombinacje liniowe fal płaskich. Jednocześnie funkcje takie muszą spełniać w ogólności równanie (1.1). Do uzyskania takich rozwiązań [14] można posłużyć się *funkcją Greena* G operatora przedstawionego z lewej strony równania (1.1), wówczas:

$$(\nabla^2 + \mathbf{k}^2)G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (1.13)$$

Przy założeniu powyższego, można przedstawić funkcje falowe spełniające równanie (1.1) jako

$$\psi(\mathbf{r}) = \zeta_a(\mathbf{r}) + \int d^3 r' G(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \frac{2m_e V(\mathbf{r}')}{\hbar^2} \psi(\mathbf{r}'). \quad (1.14)$$

Dla fal rozproszonych funkcja G przyjmuje postać [14] prowadzącą do równania:

$$\psi(\mathbf{r}) = \zeta_a(\mathbf{r}) - \int d^3 r' \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{2m_e V(\mathbf{r}')}{\hbar^2} \psi(\mathbf{r}'). \quad (1.15)$$

Dla dużych odległości, gdzie $k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx kr - \mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}'$, przy $\mathbf{k}_b = k\mathbf{r}/r$, funkcje falowe cząstek rozproszonych przyjmują podobnie jak poprzednio (równanie (1.10)) postać:

$$\psi(\mathbf{r}) = \zeta_a(\mathbf{r}) + f(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (1.16)$$

gdzie:

$$\begin{aligned}
f(\theta, \phi) &= -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \exp(-i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \\
&= -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \zeta_b(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \\
&= -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \langle \zeta_b | V | \psi \rangle .
\end{aligned} \tag{1.17}$$

Traktując potencjał $V(\mathbf{r})$ jako małe zaburzenie rozwiązania dla cząstki swobodnej, można zapisać [14]:

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \zeta_a(\mathbf{r}) - \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \zeta_a(\mathbf{r}') + \dots \tag{1.18}$$

co po wstawieniu do poprzedniego równania prowadzi do amplitudy rozpraszania w postaci:

$$\begin{aligned}
f(\theta, \phi) &= -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \langle \zeta_b | V | \zeta_a \rangle \\
&\quad + \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \int d^3r d^3r' \zeta_a^*(\mathbf{r}) \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}') \zeta_a(\mathbf{r}') + \dots
\end{aligned} \tag{1.19}$$

Jeżeli powyższy szereg jest zbieżny, to w przypadku ograniczenia do n wyrazów mówimy o n -tym *przybliżeniu Borna*. W szczególności powyższe równanie w pierwszym przybliżeniu Borna przyjmie postać:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \langle \zeta_a | V | \zeta_a \rangle . \tag{1.20}$$

Powyższe równanie przyjmuje szczególną postać dla rozprożeń elastycznych, gdy $k_a = k_b = k$. Oznaczając $\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a = \mathbf{q}$ mamy:

$$\begin{aligned}
f(\theta, \phi) &= -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int d^3r V(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a) \cdot \mathbf{r}) \\
&= -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int d^3r V(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})
\end{aligned} \tag{1.21}$$

a więc amplituda rozpraszania jest w pierwszym przybliżeniu Borna **transformatą Fouriera** potencjału rozpraszającego.

1.2.1 Granica stosowalności

Na podstawie równania (1.18) widocznym jest, że przybliżenie Borna jest dopuszczalne, gdy spełniony jest warunek [14]:

$$|\zeta_a(\mathbf{r})| \gg \left| \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \zeta_a(\mathbf{r}') \right|. \tag{1.22}$$

Potencjał $V(\mathbf{r})$ jest zwykle największy w punkcie $r = 0$. Jeżeli przepiszemy powyższą nierówność dla tego punktu, to otrzymamy:

$$\left| \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int d^3r \frac{V(\mathbf{r})}{r} \exp[i(kr + \mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r})] \right| \ll 1. \tag{1.23}$$

Powyższy warunek może być sprowadzony do prostszej formuły:

$$2m_e r_{\max}^2 V_0 \ll \hbar^2 \tag{1.24}$$

gdzie

$$V_0 = \frac{1}{4\pi r_{\max}^2} \left| \int d^3r \frac{1}{r} V(\mathbf{r}) \right|$$

oraz r_{\max} podobnie jak w sekcji 1.1 określa zasięg działania sił.

Rozdział 2

Struktura fazy skondensowanej

Wprowadzenie

Istnieją dwa czynniki decydujące o własnościach przewodnictwa elektrycznego w materii. Pierwszym jest struktura elektronowa elementów układu, drugim ich rozlokowanie. Wspólnie, czynniki te determinują rozkład potencjału w obrębie struktury, a ten decyduje o warunkach transportu ładunków elektrycznych. Struktura elektronowa jest cechą pierwiastka chemicznego, dlatego różne stopy posiadają różne przewodnictwo. Struktura systemu jest jednak cechą, która wpływa na oporność w tym samym stopniu. O ile krystaliczne (uporządkowane) materiały metaliczne cechują się znikomym oporem właściwym $\sim 1 \mu\Omega\text{cm}$, to układy nieuporządkowane mogą posiadać opór nawet powyżej $\sim 10^{20} \mu\Omega\text{cm}$. Dla przykładu amorficzny glin posiada oporność właściwą dziesięciokrotnie większą niż krystaliczny [15, 16]. W tej części zostanie omówiona problematyka opisu struktury ciał stałych, zorientowana na opis układów nieuporządkowanych.

Podział materii stałej na kryształy i szkła (układy amorficzne) opiera się na jakościowej różnicy w ich uporządkowaniu. Te pierwsze cechuje bardzo wysokie uporządkowanie zarówno bliskiego jak i dalekiego zasięgu, skutkując silną dyskretyzacją widm dyfrakcyjnych. Określenie struktury jest w tym wypadku możliwe poprzez podanie położenia elementów w obrębie komórki elementarnej, a cała struktura, dzięki symetrii translacyjnej, jest odtwarzana poprzez przesunięcia o wektory bazowe. W szklach uporządkowanie bliskiego zasięgu jest obecne ze względu na wysoką gęstość materii stałej, zanika ono jednak ze wzrostem odległości. Opisanie struktury poprzez podanie położenia cząstek przestaje być w tym wypadku użyteczne, a nawet staje się niemożliwe. W tym przypadku korzysta się z funkcji kolektywnych, uśredniających zależności między położeniami elementów. Zadeklarowane *funkcje rozkładu* są oczywiście użyteczne także dla opisu kryształów.

W tym rozdziale przedstawiany jest opis struktury materii nieuporządkowanej, w którym finalnym rezultatem jest prezentacja czynników strukturalnych oraz funkcji gęstości korelacji par, potrzebnych w dalszej analizie problemu przewodnictwa. Wszystkie dane eksperymentalne dla czynników strukturalnych, jakie przedstawiamy w tej pracy pochodzą z książki Wasedy [3].

2.1 Funkcje rozkładu

Rozkład cząstek w układzie o objętości V i liczbie cząstek N może być określony przez *jednocząstkową funkcję rozkładu* [17]:

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_i^N \delta_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle. \quad (2.1)$$

Suma objęta jest średnią konfiguracyjną, zaś \mathbf{r}_i jest położeniem i -tej cząstki.

Dla tak zdefiniowanej funkcji prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w objętości d^3r wynosi $n^{(1)}(\mathbf{r})d^3r$, a liczba cząstek w danej objętości jest całką podanego wyrażenia po tej objętości:

$$\int d^3r n^{(1)}(\mathbf{r}) = N.$$

W analogiczny sposób podaje się funkcje rozkładu wyższych rzędów. W szczególności istotną rolę odgrywa *dwucząstkowa funkcja rozkładu*, którą definiuje się jako [17]:

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^{N-1} \delta_i(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta_i(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_i) \right\rangle. \quad (2.2)$$

Wówczas wielkość $n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d^3r_1 d^3r_2$ jest interpretowana jako prawdopodobieństwo jednoczesnego znalezienia cząstek w położeniach \mathbf{r}_1 oraz \mathbf{r}_2 , ponadto:

$$\int d^3r_1 d^3r_2 n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1).$$

2.2 Funkcja gęstości korelacji par

Umieszczenie dwóch cząstek w przestrzeni, ze względu na ich niezerowe rozmiary, nie jest niezależne, wobec czego nie można przedstawić dwucząstkowej funkcji rozkładu w postaci iloczynu jednocząstkowych funkcji rozkładu¹:

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq n^{(1)}(\mathbf{r}_1)n^{(1)}(\mathbf{r}_2).$$

Rozkład cząstek w objętości V można wyrazić uwzględniając położenia względne, do opisu których służy *funkcja gęstości korelacji par* $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, wprowadzana za pomocą równości:

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^{(1)}(\mathbf{r}_1)n^{(1)}(\mathbf{r}_2)g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.3)$$

Funkcja ta wyraża prawdopodobieństwo znalezienia pary cząstek, których wzajemne położenie dane jest przez $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$.

W przypadku układu jednorodnego, dla którego $n^{(1)}(\mathbf{r}) = N/V = n_0$, możemy, całkując wyrażenie (2.3), zapisać:

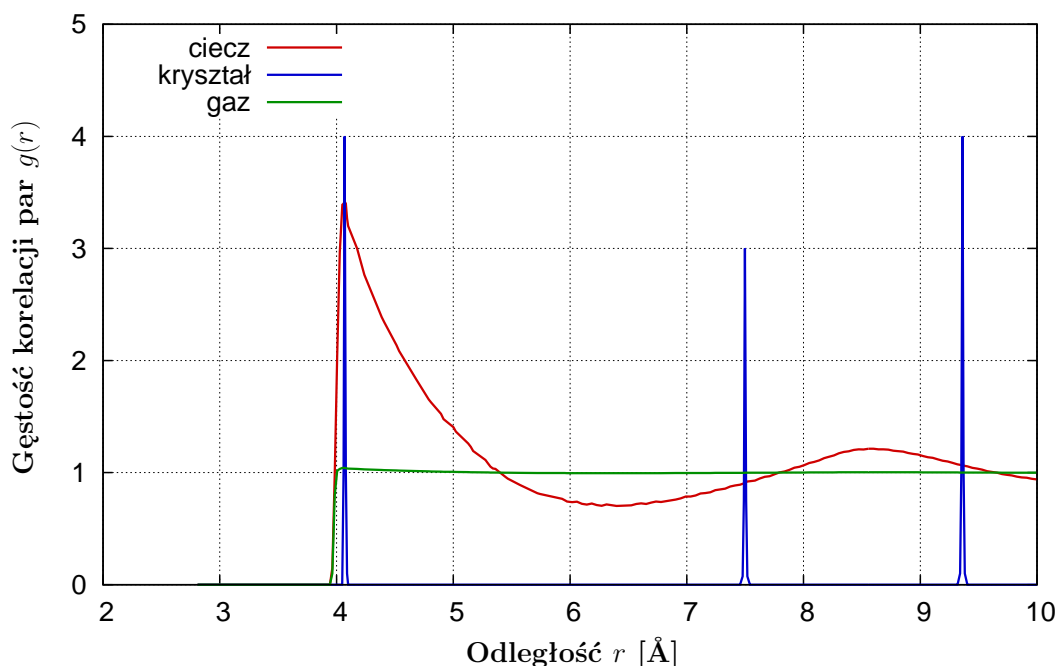
$$n_0 \int d^3r g^{(2)}(\mathbf{r}) = N - 1. \quad (2.4)$$

W przypadku struktur izotropowych, do jakich należą układy nieuporządkowane, nie jest istotny kierunek i rozpatruje się wówczas jedynie odległości międzycząsteczkowe. Zapisujemy wówczas funkcję gęstości korelacji par jako $g(r)$.

Za równanie definiujące funkcję gęstości korelacji par można przyjąć [18]:

$$n_0 g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \right\rangle - \delta(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

¹Równość taka byłaby spełniona wyłącznie dla gazu doskonałego, w którym cząstki posiadają rozmiary punktowe.



Rysunek 2.1: Kształt funkcji gęstości korelacji par dla różnych struktur. Dla układów amorficznych kształt tej funkcji jest zbliżony do przypadku cieczy.

Dla każdego układu, którego elementy posiadają niezerowe rozmiary istnieje taka minimalna odległość $r_{\min} > 0$, że spełniony jest warunek:

$$g(r < r_{\min}) = 0.$$

Wyraża to fakt, że cząstki nie mogą na siebie dowolnie nachodzić. Dla układów nieuporządkowanych (szkła i płyny) dodatkowo spełniany jest warunek:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$$

co wynika z jednorodności w dużej skali.

Na rysunku 2.1 przedstawiono przykładowy kształt funkcji gęstości korelacji par dla różnych typów struktur. W pracy zajmujemy się układami nieuporządkowanymi, co obejmuje metale amorficzne oraz ciekłe. Postacie funkcji $g(r)$ takich struktur są jakościowo bardzo zbliżone. Dla małych wartości argumentu r funkcja jest równa zero, dla pewnej wartości r silnie rośnie (pojawia się pierwszy, największy pik - ostry z lewej strony i łagodny z prawej), następnie funkcja oscyluje wokół jedności, przy czym amplituda oscylacji spada wraz z argumentem funkcji.

2.3 Czynniki strukturalny

Monochromatyczne promieniowanie o długości fali λ padając na materiał, ulega rozpraszaniu w sposób jaki został przedstawiony na rysunku 2.2.

Jeżeli rozproszenie jest sprężyste, wówczas $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2| = k$ oraz

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2| = 2k \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}.$$

Promienie przebywają różne drogi optyczne:

$$\Delta x = 2|\mathbf{r}_k| \cos \alpha \sin \theta$$

przez co interferując mają różne fazy $\Delta\phi = 2\pi\Delta x/\lambda$, co można zapisać jako:

$$\Delta\phi = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k. \quad (2.6)$$

Wobec tego amplituda promieniowania rozproszonego przyjmuje wartość:

$$A(\mathbf{q}) = \sum_k f_k(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k) \quad (2.7)$$

gdzie $f_k(\mathbf{q})$ jest atomowym czynnikiem rozpraszania, natomiast sumowanie odbywa się po wszystkich atomach w próbce.

Natężenie promieniowania wyraża się wzorem:

$$I(\mathbf{q}) = \langle |A(\mathbf{q})|^2 \rangle = \left\langle \sum_j \sum_k f_j(\mathbf{q}) f_k(\mathbf{q}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \right\rangle \quad (2.8)$$

przy czym w przypadku układów izotropowych zależy ono jedynie od długości wektora \mathbf{q} , a dla układów jednoskładnikowych atomowy czynnik rozpraszania nie zależy od struktury:

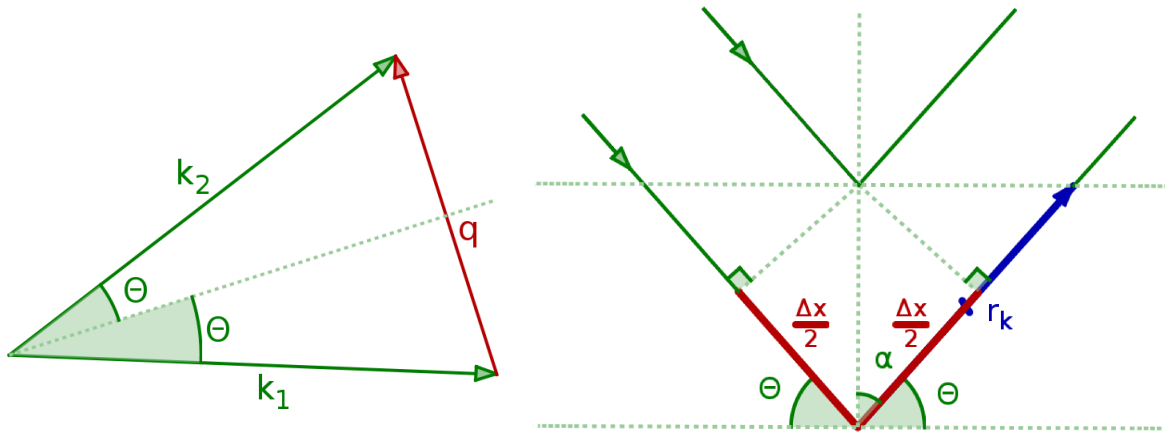
$$I(q) = f^2(q) \left\langle \sum_j \sum_k \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \right\rangle. \quad (2.9)$$

Czynnik w powyższym równaniu, który jest zależny od ułożenia atomów w materiale, nazywamy *czynnikiem strukturalnym*. Można go zapisać w postaci znormalizowanej, którą po odrzuceniu rozpraszania do przodu zapisujemy jako [18]:

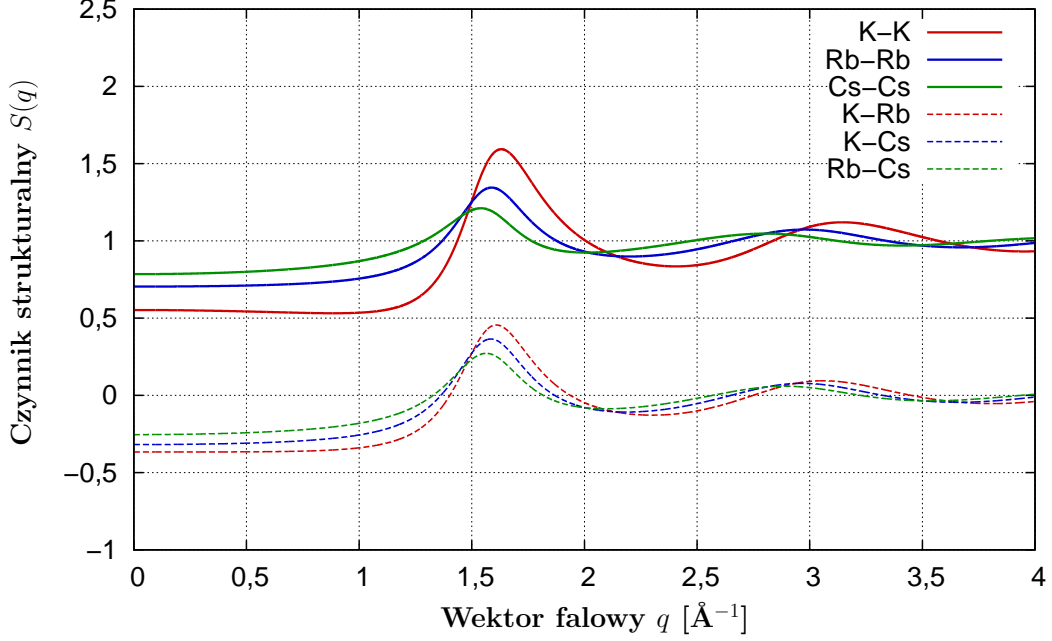
$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \right\rangle - N\delta_{\mathbf{q},\mathbf{0}}. \quad (2.10)$$

Ponadto można pokazać [18], że powyższe wyrażenie daje się sprowadzić do postaci zależnej od funkcji gęstości korelacji par:

$$S(\mathbf{q}) = 1 + n_0 \int d^3r [g(r) - 1] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}). \quad (2.11)$$



Rysunek 2.2: Dyfrakcja fali – definiowanie czynnika strukturalnego.



Rysunek 2.3: Parcjalne czynniki strukturalne Ashcrofta-Langretha na przykładzie układu $K_{0,5}Rb_{0,3}Cs_{0,2}$ w temperaturze 100°C . Parametry uzyskane przy parametrze upakowania η wyznaczonym z reguły eksperymentalnej (sekcja 2.4.2).

2.3.1 Parcjalne czynniki strukturalne

Dla izotropowego układu wieloskładnikowego wyrażenie (2.7) można zapisać w postaci:

$$A(q) = \sum_{\alpha} \left[f_{\alpha}(q) \sum_j^{N_{\alpha}} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\alpha j}) \right] \quad (2.12)$$

gdzie α numeruje składniki. W tym przypadku natężenie promieniowania wyraża się wzorem [18]:

$$I(q) = \sum_{\alpha} \left[f_{\alpha}^2(q) \left\langle \left| \sum_j^{N_{\alpha}} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha j})] \right|^2 \right\rangle \right] + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \left[f_{\alpha}(q) f_{\beta}(q) \left\langle \sum_j^{N_{\alpha}} \sum_k^{N_{\beta}} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha j} - \mathbf{r}_{\beta k})] \right\rangle \right]. \quad (2.13)$$

W takim układzie definiuje się czynniki strukturalne dla każdej możliwej pary, przy czym w ogólności można je podzielić na dwa rodzaje: takie, gdy oba składniki są tego samego ($\alpha = \beta$) lub różnego ($\alpha \neq \beta$) typu. Mówimy tu o *parcjalnych czynnikach strukturalnych*.

Podczas definiowania czynników parcjalnych istnieje pewna dowolność [18], w związku z czym istnieją różne formalizmy, przy czym postać czynników z każdego z nich może być sprowadzona do pozostałych. W tej pracy parcjalne czynniki strukturalne przedstawiane są w postaci Ashcrofta-Langretha [19]:

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha}N_{\beta}}} \left\langle \sum_j^{N_{\alpha}} \sum_k^{N_{\beta}} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha j} - \mathbf{r}_{\beta k})] \right\rangle - \sqrt{N_{\alpha}N_{\beta}} \delta_{\mathbf{q},0}. \quad (2.14)$$

Przy przyjętej definicji wyrażenie (2.13) upraszcza się do postaci [18]:

$$I(q) = N \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sqrt{c_{\alpha} c_{\beta}} f_{\alpha}(q) f_{\beta}(q) S_{\alpha\beta}(q) \quad (2.15)$$

gdzie $c_{\alpha} = N_{\alpha}/N$ oznacza koncentrację liczbową składnika.

Analogicznie jak dla czynnika jednoskładnikowego można powiązać parcjalne czynniki strukturalne z *parcjalnymi funkcjami gęstości korelacji par* $g_{\alpha\beta}(r)$:

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + \sqrt{n_{\alpha} n_{\beta}} \int d^3r [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.16)$$

gdzie $g_{\alpha\beta}(r)$ jest funkcją rozkładu prawdopodobieństwa znalezienia cząstki typu α w odległości r od cząstki typu β , oraz $n_{\alpha} = c_{\alpha} n_0$ stanowią gęstości liczbowe składników.

2.4 Obliczanie czynników strukturalnych

Parcjalne czynniki strukturalne są trudne do wyznaczenia eksperymentalnego, dlatego na ogół stosuje się ich przybliżenia modelowe. Takie podejście dobrze komponuje się z problematyką niniejszej pracy, gdyż tworzenie modelu, wymagającego dla każdego punktu obliczeń deklaracji znacznej ilości danych eksperymentalnych byłoby mało użyteczne. Powszechnie stosowany model teoretyczny opiera się na przybliżeniu twardych kul, zakładającym że cząstki stanowią nieoddziałujące kule, których swoboda rozmieszczenia ograniczona jest niemożnością zbliżenia na odległość mniejsza niż suma ich promieni.

2.4.1 Modelowe czynniki strukturalne

Dla układów dwuskładnikowych parcjalne czynniki strukturalne zostały wyprowadzone przez Ashcrofta i Langretha [19]. Formalizm ten został użyty do napisania algorytmu, zamieszczonego w książce Wasedy [3], którego używaliśmy w początkowych obliczeniach. Ponieważ w późniejszej pracy rozpatrywane były układy trójskładnikowe, poniżej prezentujemy metodologię bardziej ogólną, pozwalającą na wyznaczanie parcjalnych czynników strukturalnych układów o dowolnej ilości składników.

Metoda została przedstawiona przez Hoshino [20]. Kształt otrzymywanych na jej podstawie wykresów zweryfikowaliśmy porównując z niezależną pracą [21] dla układów trójskładnikowych oraz wcześniejszym algorytmem dla układów dwuskładnikowych, w obu wypadkach potwierdzając zgodność metod.

Hoshino przedstawia rozwiązanie na podstawie równania Orstein-Zernike z pracy [22]:

$$h_{ij} = c_{ij} + \sum_{\alpha=1}^m n_{\alpha} \int d^3r' h_{i\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) c_{\alpha j}(\mathbf{r}') \quad (2.17)$$

gdzie i oraz j numerują składniki oraz m oznacza łączną ich liczbę. c_{ij} oznacza *bezpośrednią funkcję korelacyjną* oraz $h_{ij}(\mathbf{r}) \equiv g_{ij}(\mathbf{r}) - 1$.

Wprowadzając oznaczenia dla transformat Fouriera:

$$\begin{aligned} \hat{S}_{ij}(q) &\equiv \sqrt{n_i n_j} \int d^3r h_{ij}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \\ &= S_{ij}(q) - \delta_{ij} \end{aligned} \quad (2.18)$$

oraz

$$\hat{c}_{ij}(q) \equiv \sqrt{n_i n_j} \int d^3 r h_{ij}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.19)$$

dokonyjemy transformaty równania (2.17), które po przemnożeniu przez $\sqrt{n_i n_j}$ zapisujemy jako:

$$\hat{S}_{ij}(q) = \hat{c}_{ij}(q) + \sum_{\alpha=1}^m \hat{S}_{ij}(q) \hat{c}_{ij}(q) \quad (2.20)$$

lub prościej, w postaci macierzowej:

$$\hat{\mathbf{S}}(q) = \hat{\mathbf{c}}(q) + \hat{\mathbf{S}}(q) \hat{\mathbf{c}}(q). \quad (2.21)$$

Z równania (2.18) mamy w zapisie macierzowym $\hat{\mathbf{S}}(q) = \mathbf{S}(q) - \mathbb{1}$, co pozwala na przedstawienie wyrażenia (2.21) jako:

$$\mathbf{S}(q) = [\mathbb{1} - \hat{\mathbf{c}}(q)]^{-1}. \quad (2.22)$$

Elementy powyższej macierzy są parcjalnymi czynnikiemami strukturalnymi i mogą być wyrażone poprzez równania:

$$S_{ij}(q) = \frac{|\mathbb{1} - \hat{\mathbf{c}}(q)|_{ij}}{|\mathbb{1} - \hat{\mathbf{c}}(q)|} \quad (2.23)$$

gdzie $|\mathbb{1} - \hat{\mathbf{c}}(q)|$ stanowi wyznacznik, a $|\mathbb{1} - \hat{\mathbf{c}}(q)|_{ij}$ są dopełnieniami algebraicznymi macierzy $\mathbb{1} - \hat{\mathbf{c}}(q)$.

Bezpośrednia funkcja korelacyjna

Wyznaczenie czynników strukturalnych wymaga znalezienia postaci funkcji c_{ij} , którego można dokonać w *modelu twardych kul* (HS) poprzez rozwiązanie równania Percusa–Yevicka. W modelu tym zakłada się, że cząstki są kulami o średnicach σ_i , których deklarowana twardość oznacza skokowy potencjał:

$$V_{\text{HS}} = \begin{cases} \infty & |r| \leq \frac{1}{2}\sigma_{\text{HS}} \\ 0 & |r| > \frac{1}{2}\sigma_{\text{HS}} \end{cases} \quad (2.24)$$

Rozwiązanie równania Percusa–Yevicka (przy numeracji elementów takiej, że średnice rosną wraz indeksem) prowadzi do równań [20]:

$$-c_{ii}(r) = a_i + b_i r + d r^3 \quad r < \sigma_i \quad (2.25)$$

$$-c_{ij}(r) = \begin{cases} a_i & r < \lambda_{ij} \\ a_i + b_i r + d r^3 & \lambda_{ij} < r < \sigma_{ij} \end{cases} \quad (2.26)$$

gdzie $c_{ij} = c_{ji}$, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$, $\lambda_{ij} = (\sigma_j - \sigma_i)/2$, $a_{ij} = (a_i + a_j)/2$ oraz $b_{ij} = (b_i + b_j)/2$. Wielkości a_i , b_i , d , f_{ij} , a także transformaty Fouriera funkcji c_{ii} i c_{ij} zostały przedstawione w pracy Hoshino [20].

Liczba parametrów koniecznych do wyznaczenia parcjalnych czynników strukturalnych układu m -elementowego wynosi $2m - 1$. Mogą być nimi średnice twardych kul σ_i oraz gęstości liczbowe² n_i .

Algorytm w języku C++ pozwalający wyznaczyć parcjalne czynniki strukturalne dla układu trójskładnikowego został zamieszczony w załączniku D.

Czynnik Debye’a–Wallera

Czynniki strukturalne wyznaczone zgodnie z omówioną metodą winny być skorygowane o czynnik Debye’a–Wallera (D-W) [18]. Jeśli S_{ij}^0 oznacza czynniki bez korekty D-W, wówczas:

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + (S_{ij}^0(q) - \delta_{ij}) \exp[-2W(q)] \quad (2.27)$$

gdzie

$$W(q) = q^2 \frac{3\hbar^2 T^2}{2Mk_B \Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} dx \left(\frac{1}{\exp(x) - 1} + \frac{1}{2} \right) x \quad (2.28)$$

M jest uśrednioną masą jonu w systemie, natomiast Θ_D oznacza temperaturę Debye’a.

2.4.2 Dopasowanie parametrów modelu

Obliczenie parcjalnych czynników strukturalnych wymaga zadeklarowania dla składników średnic twardych kul σ_{HS} , temperatur Debye’a Θ_D oraz gęstości liczbowych.

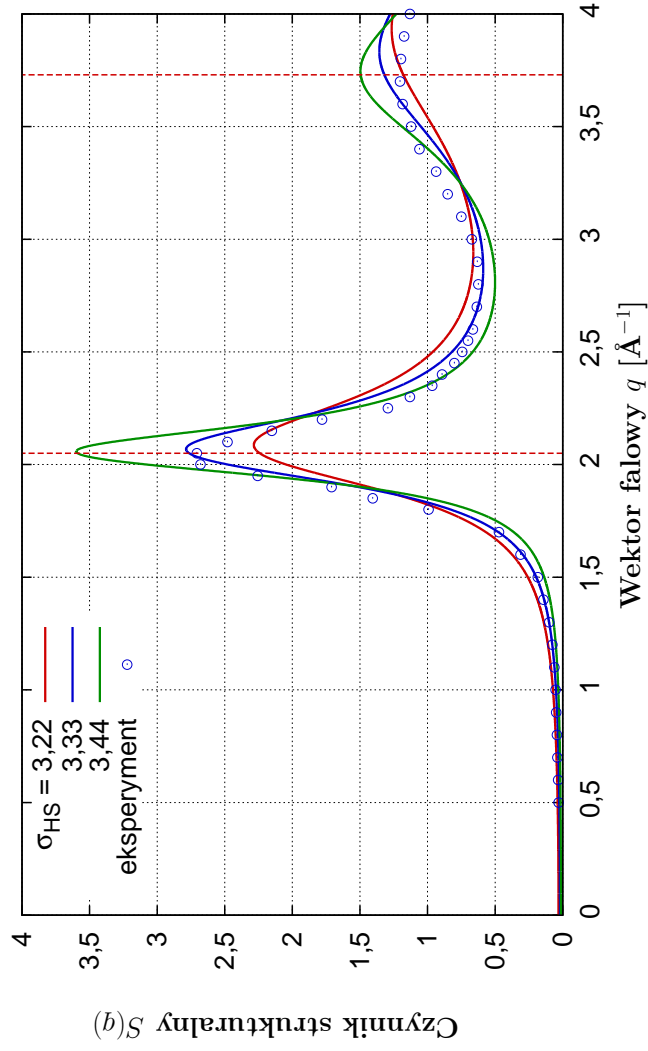
W układach wieloskładnikowych konieczne jest przyjęcie dodatkowego przybliżenia. O ile uzyskanie czynników strukturalnych dla układów jednoskładnikowych jest eksperymentalnie proste, to czynniki parcjalne sprawiają spore problemy i dane takie są niezwykle rzadkie. Skutkiem tego jest, że w przypadku prowadzenia obliczeń dla układów wieloskładnikowych, w praktyce konieczne jest przyjęcie parametrów dopasowania takich jak dla układów jednoskładnikowych i założenie, że w obszarze wieloskładnikowym nie ulegają one zmianie. Podejście takie z pewnością jest obciążone błędem, jednak wydaje się być postępowaniem optymalnym.

Z tego powodu wszystkie dopasowania parametrów realizowane są w ramach systemów jednoskładnikowych, następnie przyjmujemy, że średnice twardych kul są stałe, temperaturę Debye’a interpolujemy liniowo według koncentracji liczbowej składników, zaś gęstość liczbową jest przyjmowana jako

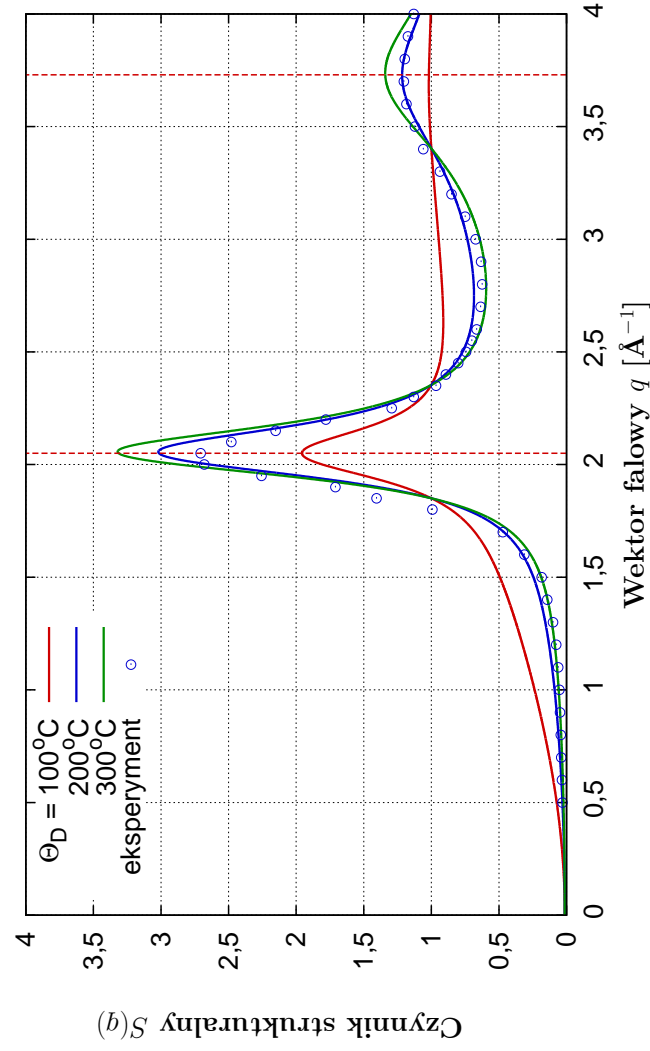
$$n_\alpha = N_A \frac{c_\alpha \rho_{m\alpha}}{M_{A\alpha}} \quad (2.29)$$

gdzie c_α jest koncentracją składnika, ρ_m jego gęstością (masową), $M_{A\alpha}$ masą atomową oraz N_A to liczba Avogadra. Ponadto kładziemy $n_0 = \sum_\alpha n_\alpha$.

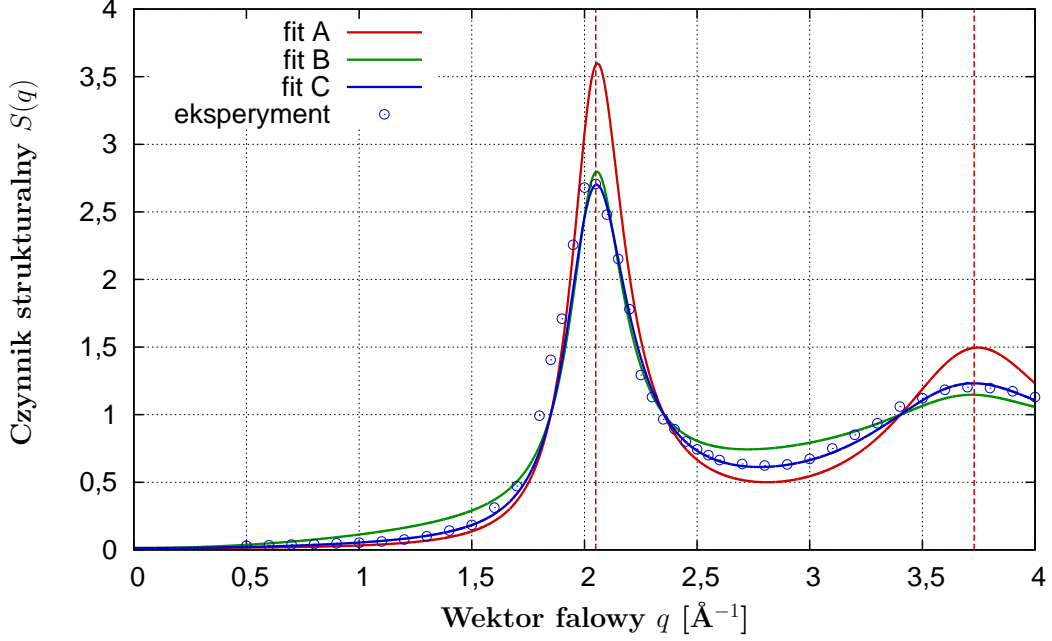
²Takie zestawienie daje jeden parametr nadmiarowy. Zwykle definiuje się czynniki w oparciu o stosunki kolejnych średnic $\alpha_i = \sigma_j/\sigma_i$ (których jest o jeden mniej), jednak z punktu widzenia modelowania prowadzonego w tej pracy równie wygodnie jest użyć średnic oraz gęstości liczbowych. Wielkości tych użyto jako argumentów funkcji przedstawionej w załączniku D.



Rysunek 2.4: Wpływ średnicy twardej kuli σ_{HS} (wartości podane w \AA) na kształt czynnika strukturalnego na przykładzie sodu (układ jednoskładnikowy w temperaturze 100°C).



Rysunek 2.5: Wpływ temperatury Debye'a Θ_{D} na kształt czynnika strukturalnego na przykładzie sodu (układ jednoskładnikowy w temperaturze 100°C).



Rysunek 2.6: Kroki dopasowania wyznaczanego czynnika strukturalnego: fit A – wyłącznie dopasowanie średnic twardych kul, fit B – wprowadzony czynnik Debye’a–Wallera, fit C – wprowadzona korekta kształtu. Przykładowa prezentacja dla sodu.

Ręczne dostosowanie parametrów

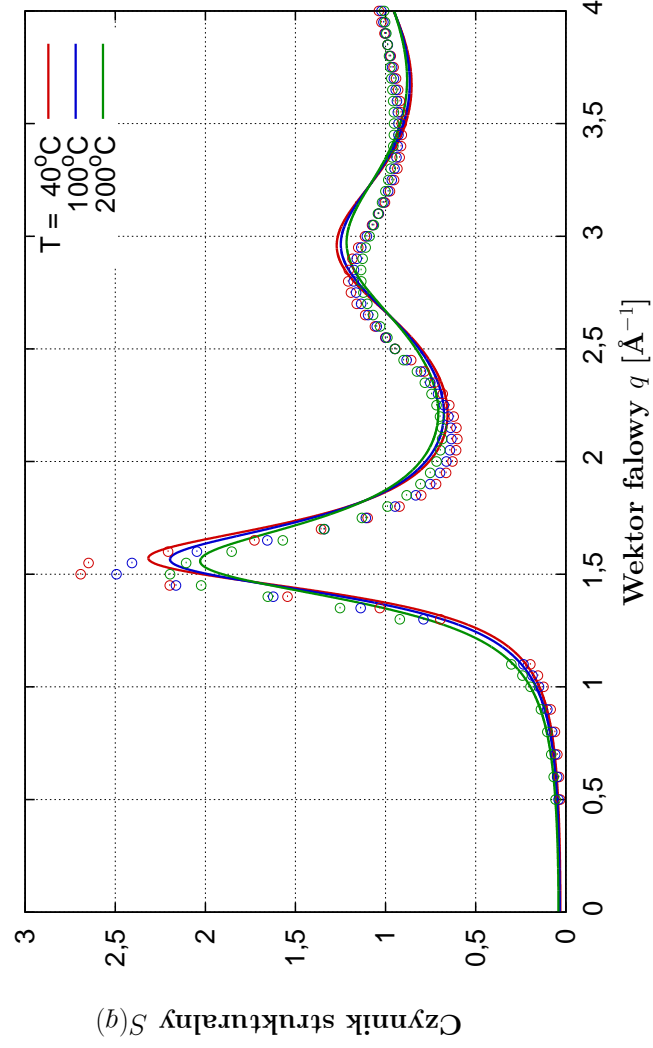
Metodą pozwalającą na uzyskanie najlepszej zgodności pomiędzy wyliczeniami modelowymi a danymi eksperymentalnymi, jest potraktowanie σ_{HS} oraz Θ_{D} jako parametrów modelu, a następnie dopasowanie uzyskiwanego wykresu do danych eksperymentalnych. Uzyskane w ten sposób czynniki cechuje dobra jakość dopasowania dla układu jednoskładnikowego i w zakresie temperatur zbliżonych do temperatury układu fitowanego. Znaczniejsze zmiany temperatury w obliczeniach powodują utratę jakości dopasowania.

Aby wyznaczyć σ_{HS} oraz Θ_{D} układu jednoskładnikowego dokonujemy prostego dopasowania parametrów aż do uzyskania zgodności. Ponieważ Θ_{D} praktycznie nie zmienia położenia pików, a jedynie wpływa na jego wysokość, w pierwszym kroku dokonujemy dopasowania takiego, by położenia pików czynnika obliczonego były zgodne z eksperymentalnym (zaniedbując wysokość). Wpływ wartości σ_{HS} na kształt czynnika pokazuje rysunek 2.4. Następnie przyjmujemy taką Θ_{D} która pozwala na uzyskanie dopasowania wysokości głównego pików. W trakcie postępowania zwracamy uwagę aby dobierane wartości utrzymywały sens fizyczny³.

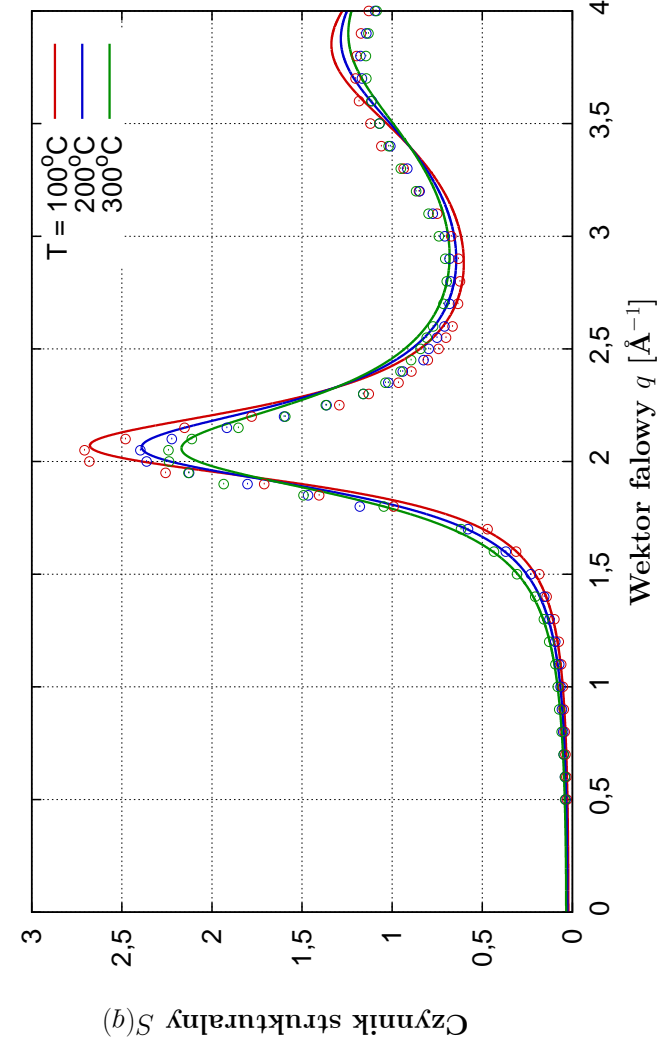
Wykonując wielokrotne dopasowania dostrzegliśmy możliwość polepszenia modelu. Wprowadziliśmy w tym celu modyfikację wagi w czynniku Debye’a–Wallera, sprowadzając równanie (2.28) do postaci:

$$W(q) = \frac{1 + S(q)}{4} q^2 \frac{3\hbar^2 T^2}{2Mk_{\text{B}}\theta_{\text{D}}^3} \int_0^{\theta_{\text{D}}/T} dx \left(\frac{1}{\exp(x) - 1} + \frac{1}{2} \right) x. \quad (2.30)$$

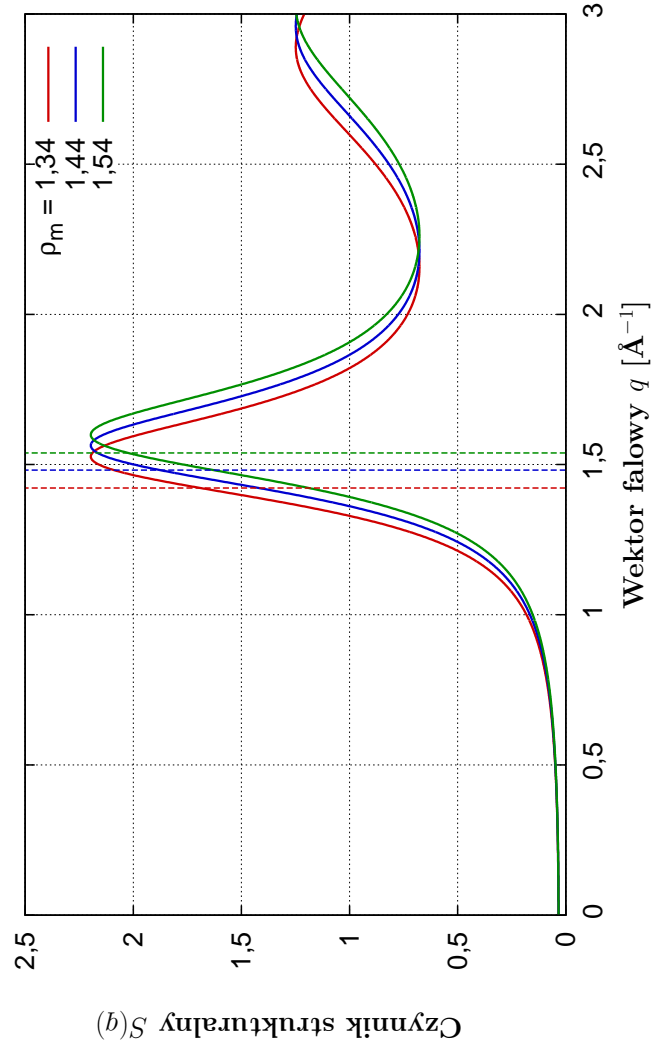
³Przykładowo Θ_{D} rzędu kilku K byłaby wielkością raczej abstrakcyjną dla rozpatrywanych metali. Jako punkt odniesienia przyjmujemy wartości podane w książce [23].



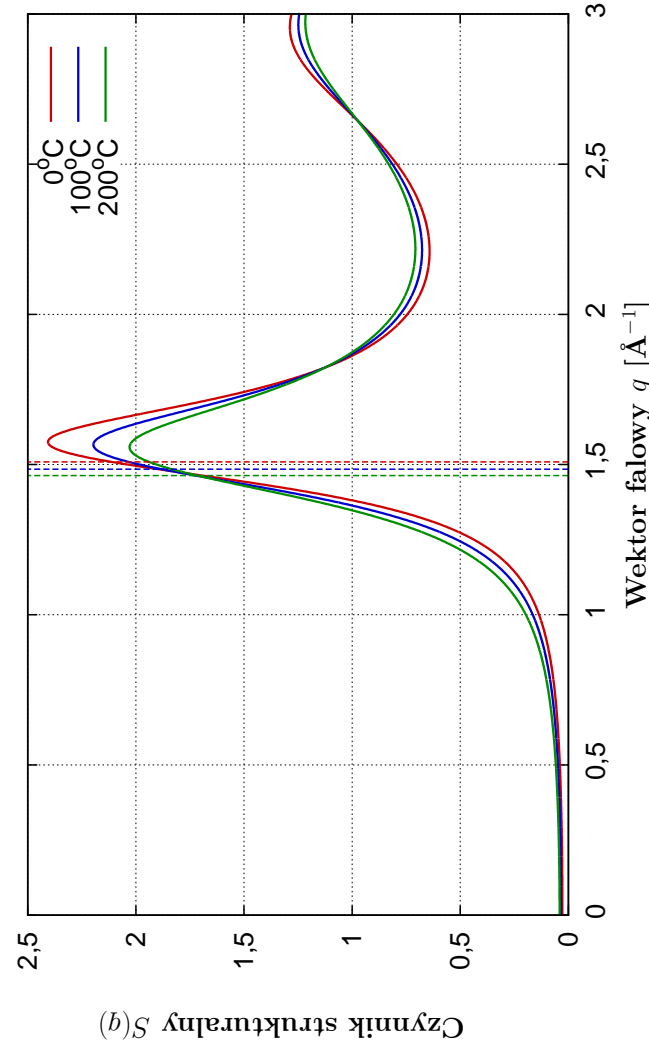
Rysunek 2.7: Jakość dopasowania czynnika strukturalnego rubidu w oparciu o regułę eksperymentalną dla upakowania. Punktami oznaczono wartości eksperymentalne.



Rysunek 2.8: Jakość dopasowania czynnika strukturalnego sodu w oparciu o regułę eksperymentalną dla upakowania. Punktami oznaczono wartości eksperymentalne.



Rysunek 2.9: Wpływ gęstości na czynniki strukturalne na przykładzie rubidu (gęstość podana w g/cm^3). Dodatkowo zaznaczono punkty wektora falowego odpowiadającego $2k_F$.



Rysunek 2.10: Wpływ temperatury na czynniki strukturalne na przykładzie rubidu. Dodatkowo zaznaczono punkty wektora falowego odpowiadającego $2k_F$.

Poprawka ma charakter techniczny i oparta jest na spostrzeżeniu, iż odchylenie od danych eksperymentalnych koreluje z wartością czynnika. Ponieważ cały czas operujemy w ramach modelu którego założenia oddają jedynie przybliżenie rzeczywistości, uważamy poprawkę za akceptowalną bez uzasadnienia teoretycznego, ze względu na uzyskiwaną poprawę jakości dopasowania.

Dokładną procedurę uzyskania dopasowania, wraz z korzyścią otrzymywaną przez wprowadzenie powyższej poprawki, przedstawia rysunek 2.6. Pierwszy wykres (fit A) pokazuje kształt czynnika po ustaleniu średnicy (oczekiwana jedynie zgodność położenia pików), wykres drugi (fit B) przedstawia kształt czynnika po wprowadzeniu temperatury Debye'a zaś wykres trzeci (fit C) to dopasowanie w formie z poprawką (2.30). Rysunek pokazuje dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Widocznym jest, że czynnik D-W daje istotny wpływ na kształt wykresu modelowego czynnika strukturalnego, a także, że zasugerowana poprawka znacząco polepsza kształt dopasowania na całej dziedzinie wykresu.

Reguła eksperymentalna

W książce Wasedy [3] zaprezentowano empiryczną zasadę określającą *parametr upakowania* układu (stosunek objętości wypełnianej przez cząstki do całkowitej objętości) w funkcji temperatury:

$$\eta = Ae^{-BT} \quad (2.31)$$

gdzie A i B są wielkościami charakterystycznymi dla pierwiastka chemicznego, a wyznaczone eksperymentalnie wartości podano⁴ w książce [3]. Przy znanej gęstości liczbowej układu (2.29) średnice twardych kul są wyznaczone na podstawie relacji (wielkości przyjmowane są na podstawie układu jednoskładnikowego):

$$\sigma^3 = \frac{6\eta}{\pi n_0}. \quad (2.32)$$

Wyznaczone w ten sposób czynniki strukturalne pomijają czynnik D-W⁵ i w takim wypadku jest on zaniewany.

Dopasowanie uzyskiwane w ten sposób ma cztery podstawowe zalety:

- jest proste i szybkie w implementacji,
- nie wymaga znajomości czynników eksperymentalnych,
- automatycznie dopasowuje się do zmian temperatury,
- redukuje liczbę parametrów dopasowania w ogólnym modelu.

Jakościowa zgodność kształtu czynników strukturalnych z eksperymentem jest **gorsza** niż w przypadku dopasowania ręcznego, co widać wyraźnie na rysunku 2.7 dla rubidu, chociaż w ogólności dopasowania są raczej dobre jak dla sodu (rysunek 2.8). Należy przy tym zwrócić uwagę, że większość punktów w jakich wykonywane są obliczenia, znajduje się w obszarze **niejednoskładnikowym**, dla którego, nawet w przypadku dokładnego dopasowania dla punktów skrajnych (jeden składnik) potwierdzenie zgodności lub ustalenie zależności parametrów jest praktycznie niewykonalne. Uniwersalność i prostota tej metody skłoniła nas do **przyjęcia** jej w **ostatecznym modelu**, mimo iż pierwsze obliczenia były wykonywane przy wartościach dopasowywanych.

⁴Parametry te, dla pierwiastków rozpatrywanych w pracy, zostały przedstawione w tabeli 6.1.

⁵Parametry A i B przyjmują takie wartości, że kształt modelowej funkcji $S(q)$ jest zbliżony do danych eksperymentalnych. Wprowadzanie tu czynnika D-W co do zasady nie poprawia jakości dopasowania.

2.4.3 Wpływ parametrów fizycznych na funkcję $S(q)$

Dwa czynniki fizyczne mają szczególne znaczenie podczas prowadzenia obliczeń. Są nimi gęstość i temperatura, wpływające na czynniki strukturalne poprzez średnice twardych kul oraz czynnik D-W. Jest prawdopodobne, że gęstość w układach nie jest określana precyzyjnie (szczegóły zostaną omówione w sekcji 6.4), z kolei temperatura jest przyjmowana różna dla różnych układów, a więc jest istotne, aby wiedzieć, poprzez które elementy modelu jej wpływ jest znaczący i jaki ma charakter. Jeżeli parametry czynników strukturalnych są dopasowywane ręcznie, wówczas zgodność dla układu jednoskładnikowego jest uzyskiwana z założenia, chociaż w przypadku gdy następują zmiany wraz z mieszaniami z drugim składnikiem, odstępstwa z pewnością następują. W przypadku użycia reguły eksperymentalnej dla upakowania (sekcja 2.4.2), zmiany gęstości i temperatury skutkują przesunięciami wykresów⁶. Efekt ten jest widoczny rysunkach 2.9 oraz 2.10, na podstawie których zapisujemy następujące spostrzeżenia:

1. Zmiany analizowanych wielkości nie powodują zmian jakościowych wykresu czynnika strukturalnego.
2. Zmiany gęstości powodują przesunięcie wykresu, bez widocznego wpływu na wysokości pików.
3. Głównym efektem zmian temperatury jest zmiana wysokości pików, następuje także nieznaczne przesunięcie wykresu.
4. Skala zmian jest widoczna i należy spodziewać się istotnego wpływu zarówno temperatury jak i gęstości na wielkość oporu właściwego.

2.5 Obliczanie funkcji gęstości korelacji par

Transformata Fouriera w trzech wymiarach przyjmuje postać:

$$\hat{f}(\mathbf{q}) = \int d^3r f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$$

z kolei transformata odwrotna:

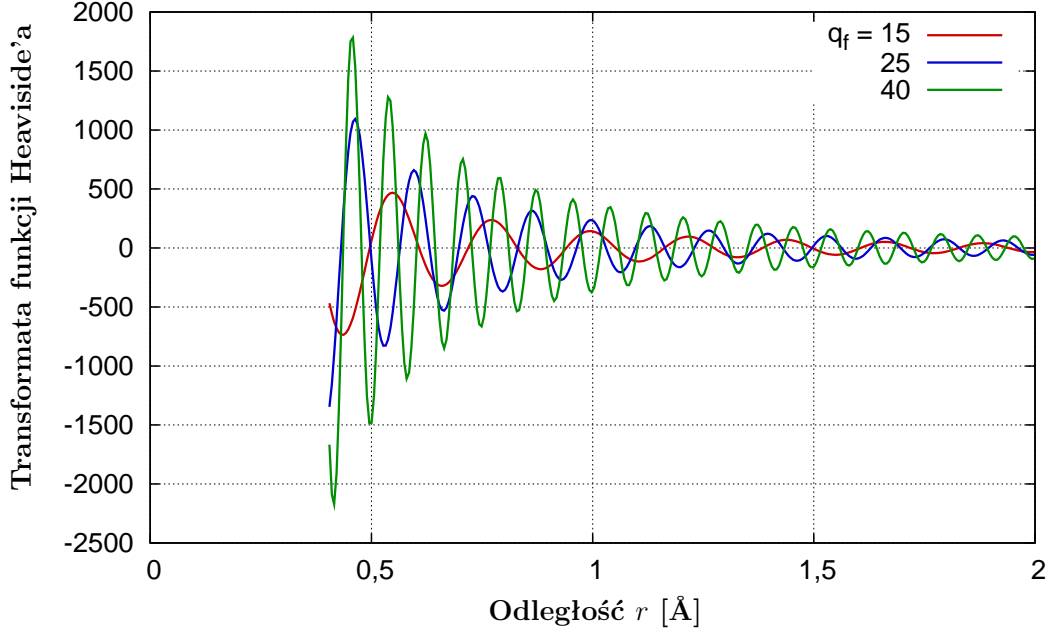
$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \hat{f}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}).$$

Przyjmując $f(\mathbf{q}) = S_{\alpha\beta}(q) - \delta_{\alpha\beta}$ oraz $\hat{f}(\mathbf{r}) = \sqrt{n_\alpha n_\beta} [g_{\alpha\beta}(r) - 1]$, można interpretować relację (2.16) jako transformatę Fouriera. Wyznaczenie funkcji gęstości korelacji par przy znajomości czynnika strukturalnego, jest tym samym możliwe poprzez transformatę odwrotną:

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \sqrt{n_\alpha n_\beta}} \int d^3q [S_{\alpha\beta}(q) - \delta_{\alpha\beta}] \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}). \quad (2.33)$$

W przypadku układów izotropowych powyższe wyrażenie można uprościć do postaci:

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{n_\alpha n_\beta}} \int dq [S_{\alpha\beta}(q) - \delta_{\alpha\beta}] r^2 \frac{\sin(qr)}{qr}. \quad (2.34)$$



Rysunek 2.11: Transformata Fouriera funkcji Heaviside'a, dla różnych punktów skoku q_f (wartości podano w a.u., obcięto silne oscylacje dla małych wartości r).

2.5.1 Błędy numeryczne

W trakcie obliczeń numerycznych istotne znaczenie mogą mieć dwa efekty: 1° zastąpienie całki sumą (krok staje się nie-infinitesimalny), 2° konieczność obcięcia obliczeń (niemożność sumowania do nieskończoności). Drugi efekt ma szczególne znaczenie w przypadku transformaty Fouriera, mimo że funkcja podcałkowa jest wówczas bliska zeru. Matematycznie realizowana jest transformata o następującej postaci:

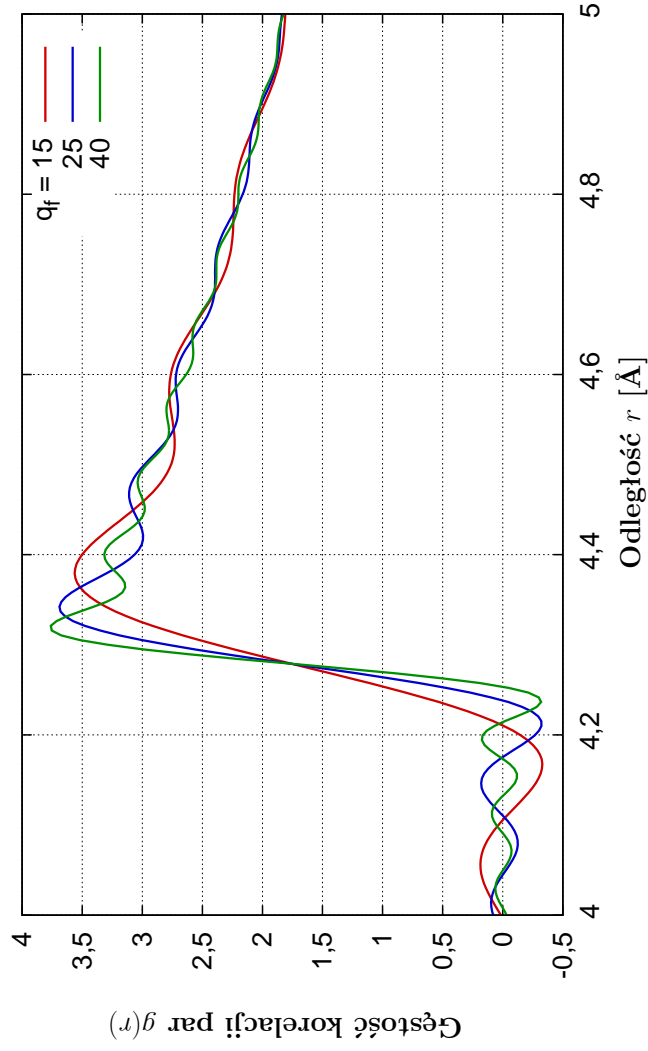
$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{n_\alpha n_\beta}} \int_0^\infty dq [S_{\alpha\beta}(q) - \delta_{\alpha\beta}] \frac{\sin(qr)}{qr} H(q_f - q)$$

przy q_f oznaczającym limit danych numerycznych do sumowania, oraz $H(q)$ będącym funkcją skokową Heaviside'a:

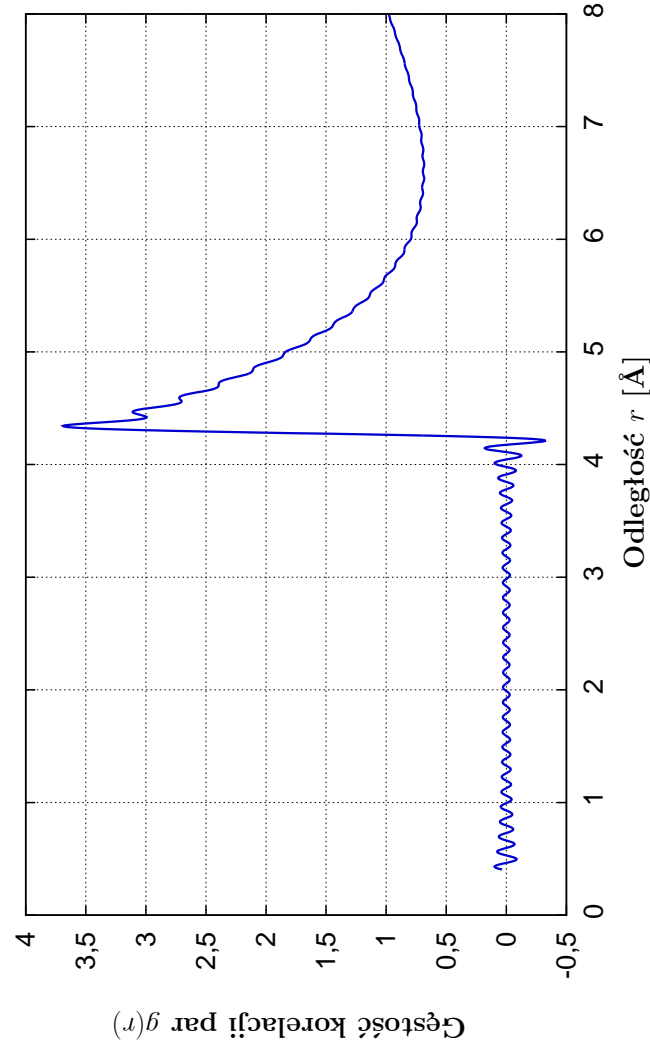
$$H(q) = \begin{cases} 0 & q < 0 \\ 1 & q \geq 0 \end{cases} \quad (2.35)$$

Transformata funkcji $H(q - q_f)$ dla różnych punktów skoku została przedstawiona na rysunku 2.11. Widoczne są silne oscylacje, których częstotliwość i amplituda zwiększają się wraz ze zwiększaniem wartości punktu skoku. Dla małych wartości argumentu oscylacje silnie wzrastają – ze względu na czytelność wykresu obcięto wykres funkcji dla małych wartości, jednak trend jest zgodny widocznym w dalszej części.

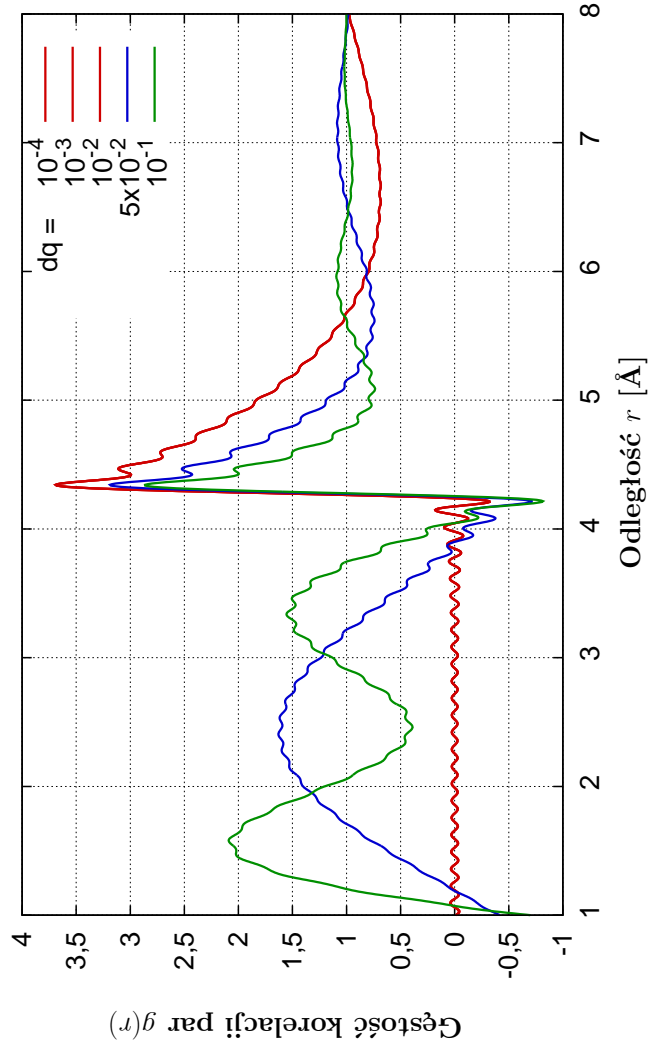
⁶Ta metoda dopasowania czynników została przez nas przyjęta za optymalną dla finalnego modelu - mimo iż mogą się pojawiać niezgodności, to jednak model posiada dwa swobodne parametry mniej. Dokładniej problem omówiono w sekcji 2.4.2.



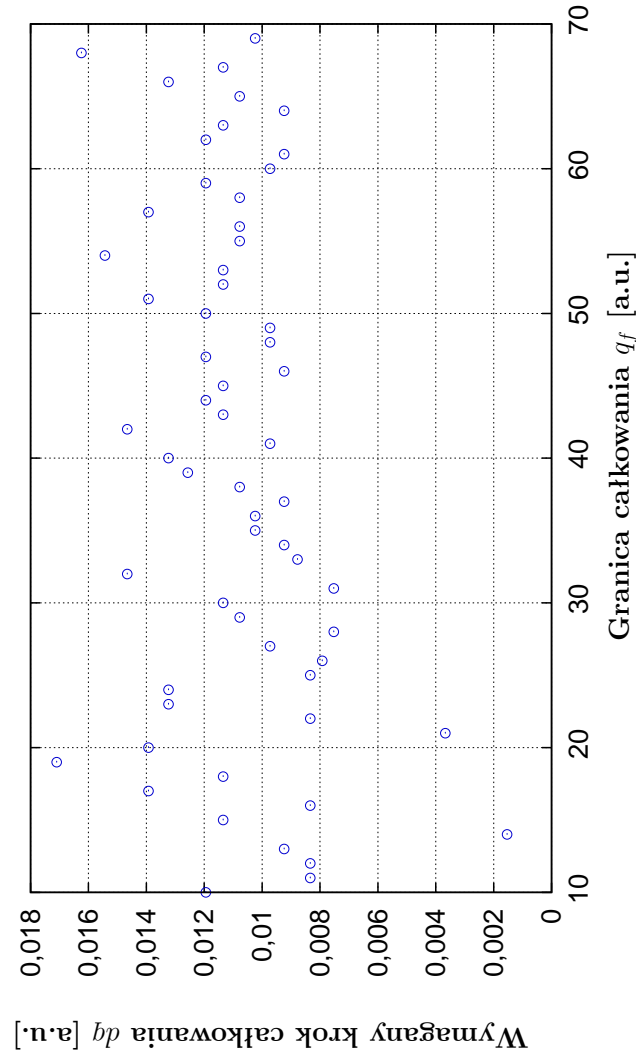
Rysunek 2.12: Wpływ skończonej granicy całkowania (q_f , wartości podano w a.u.) na otrzymywaną funkcję gęstości korelacji par.



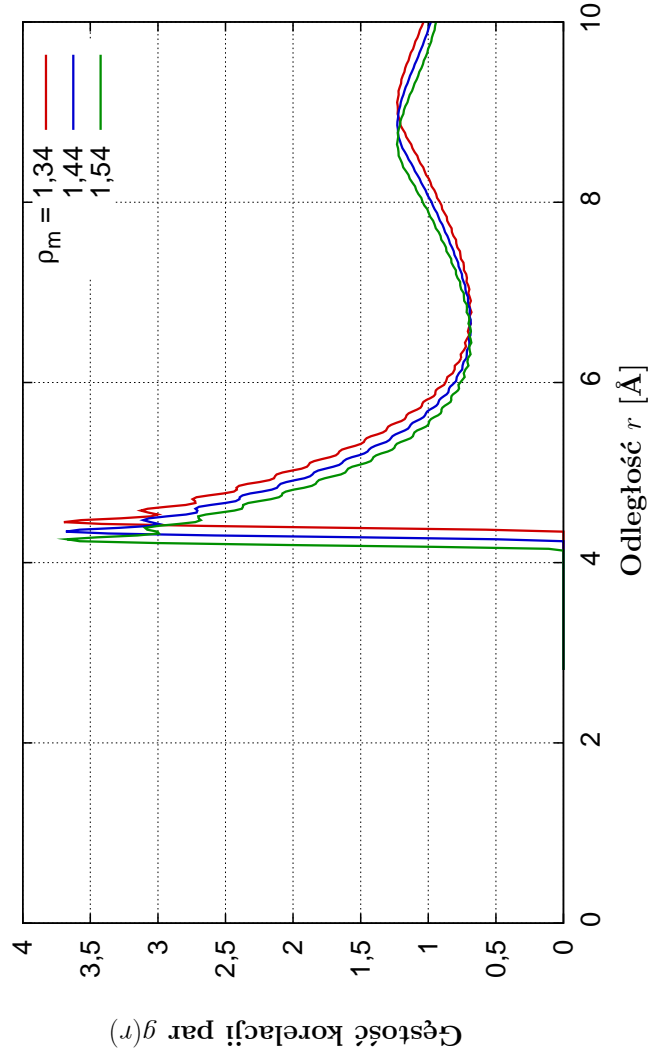
Rysunek 2.13: Funkcja gęstości korelacji par otrzymana przez transformatę Fouriera, z widocznymi oscylacjami powodowanymi funkcją skokową ($q_f = 25$ a.u.).



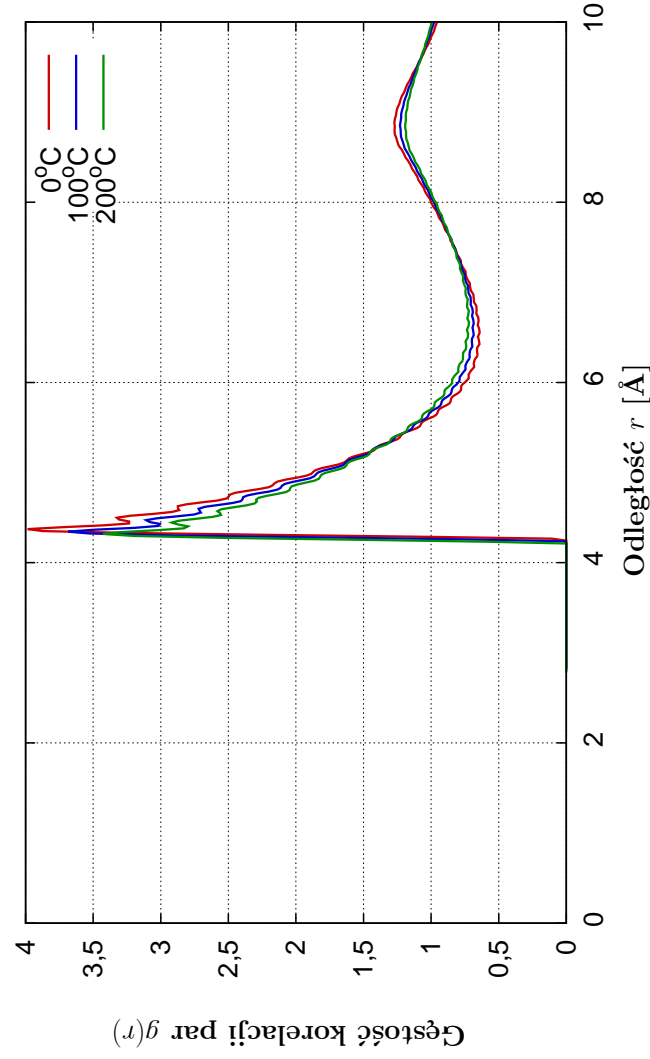
Rysunek 2.14: Wpływ kroku całkowania (dq , wartości podano w a.u.) na otrzymaną funkcję gęstości korelacji par. Dla mniejszych wartości kroku wykres pozostaje niezmienny.



Rysunek 2.15: Szacunkowy krok całkowania dq potrzebny do uzyskania czynnika strukturalnego dla różnych q_f . Obliczenia dla rubidu w punkcie $r_t \approx 4,7 \text{ \AA}$.



Rysunek 2.16: Wpływ gęstości na funkcję gęstości korelacji par na przykładzie rubidu (gęstość podana w g/cm^3).



Rysunek 2.17: Wpływ temperatury na funkcję gęstości korelacji par na przykładzie rubidu.

Obcięcie całkowania powoduje, że na funkcję gęstości korelacji par otrzymywaną poprzez transformatę Fouriera nałożone są oscylacje. Kształt otrzymywanej funkcji jest widoczny na rysunku 2.13. Oscylacje mają szczególne znaczenie dla małych wartości argumentu oraz na pierwszym pikcie funkcji, nie są one jednak porównywalne ze skalą oscylacji w przypadku transformaty samodzielnej funkcji skokowej. Ponieważ rzeczywista funkcja $g(r)$ jest zerowa przed wystąpieniem pierwszego piktu (sekcja 2.2), w obliczeniach kładziemy $g(r < r_i) = 0$ przy r_i oznaczającym ostatni punkt dla którego obliczona $g(r_i) < 0$ oraz r_i jest mniejsze niż położenie największego piktu funkcji⁷. Ograniczenie wpływu obcięcia całkowania w dalszej części wymaga zoptymalizowania obliczeń.

Wykres 2.12 pokazuje w jakim stopniu zmiana granicy całkowania (a więc punkt skoku funkcji Heaviside'a q_f) wpływa na kształt wyznaczonej funkcji gęstości korelacji par. W przeciwieństwie do prezentowanej wcześniej (rys. 2.11) transformaty samej funkcji $H(q_f - q)$, w tym wypadku oscylacje są **najmniejsze dla dużych wartości q_f** , co zgadza się z oczekiwaniami. Obserwowane zmiany nie są duże, a szybkość poprawy wyników zmniejsza się wraz ze wzrostem wartości q_f , jednocześnie czas obliczeń zwiększa się wówczas znacząco.

Błąd numeryczny powstający na skutek nie-infinitesimalnego kroku sumowania może być praktycznie wyeliminowany podczas obliczeń, co pokazuje rysunek 2.14. Widocznym jest, że dla dużych kroków oscylacje wynikające z funkcji skokowej (mimo jednakowej granicy) są znaczące, co więcej kształt funkcji $g(r)$ nie jest poprawnie odtwarzany. Po zmniejszeniu kroku poniżej określonej wartości (w tym wypadku $dq < 10^{-2}$ a.u.) kształt wykresu pozostaje niezmienny.

Aby zoptymalizować algorytm obliczania funkcji gęstości korelacji par oszacowaliśmy w jakim stopniu zmiana granicy całkowania q_f wpływa na wielkość kroku dq konieczną do uzyskania poprawnego kształtu funkcji $g(r)$. Aby oszacować czy istnieje zależność, przyjęliśmy (por. rys. 2.14) za kryterium zgodność wartości funkcji w punkcie na prawym zboczku pierwszego piktu ($r_t \approx 4, 7$). Jako zgodność przyjęto sytuację gdy zmniejszenie kroku o 5% powoduje zmianę wartości $g(r_t)$ o mniej niż $5 \cdot 10^{-5}$. Wyniki obliczeń przedstawia rysunek 2.15. Widoczny jest tu silny rozrzut punktów z niewielkim wzrostem wartości kroku wraz z granicą całkowania. Trend jest na tyle nieznaczny, iż uznajemy, że zwiększanie q_f nie pozwala na podnoszenie kroku całkowania, a tym samym nie można zmniejszyć szybkości przyrostu liczby punktów obliczania czynnika strukturalnego.

Na podstawie przeprowadzonej analizy ustalono jako optymalne parametry $q_f = 25$ a.u. oraz $dq = 5 \cdot 10^{-4}$ a.u.

2.5.2 Wpływ parametrów fizycznych na funkcję $g(r)$

Funkcja gęstości korelacji par zależy od dwóch parametrów fizycznych wprowadzanych do układu, których zgodność z danymi eksperymentalnymi może nie być pełna, ze względu na ograniczenia modelowe. Są nimi **gęstość ρ_m** i **temperatura T** , wpływające na średnice twardych kul σ_{HS} oraz gęstości liczbowe składników n_i , które z kolei wpływają na kształt czynnika strukturalnego $S(q)$. Gęstość liczbową pojawia się także bezpośrednio w transformacie Fouriera czynnika

⁷Drugi warunek jest nakładany ze względu na możliwe przekraczanie zera przez numeryczną funkcję $g(r)$ w zakresie powyżej pierwszego piktu. W przypadku rzeczywistym taka sytuacja nie jest możliwa, jednak istnienie oscylacji może spowodować przesunięcie poniżej zera gdy funkcja ma nieznaczną wartość. W takim wypadku kładziemy wartość zerową dla funkcji, przybliżając się do rzeczywistości. Należy podkreślić, że przypadki takie występują niezwykle rzadko, szczególnie przy właściwym zmniejszeniu oscylacji.

⁸Bardziej precyzyjne stwierdzenie zgodności nie jest konieczne ze względu na szacunkowy charakter obliczeń, którego celem jest jedynie określenie trendu.

strukturalnego (2.34). Uwagi na temat przyczyn rozbieżności zostały przedstawione wcześniej w sekcji 2.4.3.

Rysunki 2.16 oraz 2.17 pokazują⁹ w jaki sposób niewielkie odchylenia wartości gęstości oraz temperatury wpływają na używany kształt funkcji (por. rys. 2.9 oraz 2.10 dla czynników strukturalnych).

1. Zmiany analizowanych wielkości nie powodują zmian jakościowych wykresu czynnika strukturalnego.
2. Zmiany gęstości powodują przesunięcie wykresu, bez widocznego wpływu na wysokości pików.
3. Głównym efektem zmian temperatury jest zmiana wysokości pików, następuje także minimalne przesunięcie wykresu, podobnie jak w wypadku czynnika strukturalnego.
4. Skala i charakter zmian są widocznym następstwem zmian kształtu czynnika strukturalnego.

Duża zbieżność pomiędzy zmianami w charakterze czynnika strukturalnego i funkcji gęstości korelacji par na skutek odchyień rozpatrywanych parametrów pokazuje, że problem wpływu parametrów fizycznych za pośrednictwem tych funkcji na wyniki finalne może być zredukowany do tylko jednej z nich.

⁹Podczas tworzenia wykresów skorygowano zakres przed pierwszym pikiem sprowadzając wartości do zera zgodnie z metodą podaną wcześniej.

Rozdział 3

Elementy teorii pseudopotencjału

Wprowadzenie

Opis przewodnictwa ciał stałych wymaga uwzględnienia oddziaływań elektronów z atomami układu w którym się znajdują. Ponieważ rozpatrywanie faktycznych potencjałów układu jest problemem o dużej złożoności, co stanowi problem nawet istotniejszy w układach nieuporządkowanych, w obliczeniach stosuje się przybliżenia dotyczące zarówno pojedynczych atomów jak i całej struktury. Jedną z metod rozwiązania tego problemu jest teoria pseudopotencjału, powstała jako rozwinięcie metody zortogonalizowanych fal płaskich. Teoria ta jest wykorzystywana w modelach przewodnictwa układów nieuporządkowanych i jako taka zostanie w zarysie przedstawiona w niniejszym rozdziale.

Metoda pseudopotencjału była przez nas wykorzystana w pierwszych obliczeniach, jednak, jak pokażemy w dalszej części, stosowanie jej skutkuje dużą niestabilnością obliczeń i w dalszej pracy zastąpiliśmy tę metodologię poprzez użycie macierzy rozpraszania wyznaczonej w oparciu o przesunięcia fazowe.

3.1 Podstawy teorii pseudopotencjału

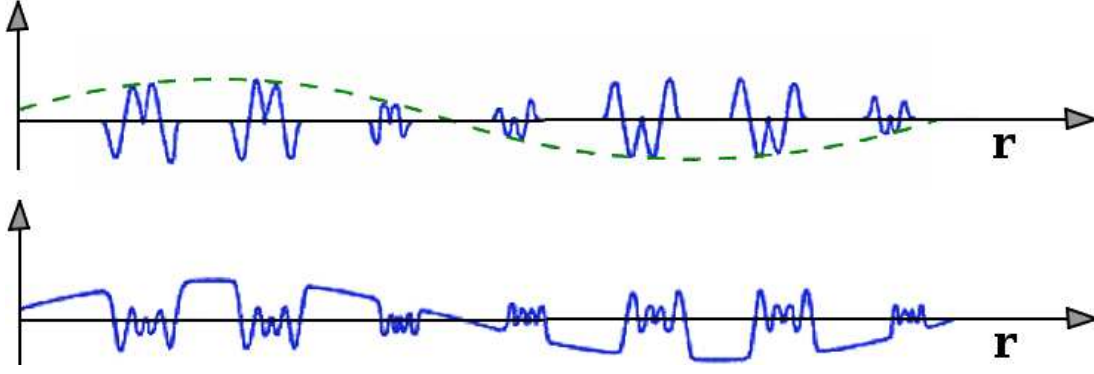
Własności fizyczne i chemiczne ciał stałych są w znacznym stopniu zależne od słabo związanych *elektronów walencyjnych*. Funkcje falowe elektronów rdzenia przyjmują wartości niezerowe jedynie w pobliżu atomu, gdzie występują silne oscylacje (rys. 3.1). W efekcie funkcje falowe elektronów walencyjnych również oscylują w tym obszarze, w stopniu silniejszym ze względu na większe energie kinetyczne [24]. W obszarach międzywęzłowych przyjmują one postać fal płaskich.

3.1.1 Metoda zortogonalizowanych fal płaskich

Jedną z metod godzących oscylacyjny charakter funkcji falowej w obszarze rdzenia z charakterem fali płaskiej poza tym obszarem jest wprowadzona przez Herringa [25] *metoda zortogonalizowanych fal płaskich* (OPW¹).

Metoda polega na przedstawieniu funkcji falowych elektronów walencyjnych jako kombinacji niewielkiej ilości fal płaskich, przy czym zakłada się, że muszą one być zortogonalizowane

¹ang. Orthogonalized Plane Waves



Rysunek 3.1: Zależność przestrzenna funkcji falowej elektronów rdzenia (wyżej) oraz elektronów walencyjnych (niżej) [24].

względem funkcji falowych elektronów rdzenia (zazwyczaj dobrze określonych i zlokalizowanych wokół jąder atomowych), stąd ogólna postać funkcji falowej w metodzie OPW jest dana wyrażeniem [24]:

$$\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}] - \sum_t a_{t,\mathbf{k}+\mathbf{g}} \varphi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich obsadzonych stanach rdzenia t . Współczynniki rozwinięcia $a_{t,\mathbf{k}+\mathbf{g}}$ określane są warunkiem ortogonalności:

$$\int d^3r \varphi_{t,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.2)$$

skąd:

$$a_{t,\mathbf{k}+\mathbf{g}} = \int d^3r \varphi_{t,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (3.3)$$

Przy takiej konstrukcji w obszarze rdzenia funkcje falowe $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ silnie oscylują, natomiast w obszarach międzywęzłowych, ze względu na niewielką wartość drugiego wyrazu w równaniu (3.1), funkcja falowa sprowadza się do postaci fali płaskiej. Ponadto, co jest największą zaletą metody OPW, rozwinięcia względem funkcji falowych $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ są szybko zbieżne, w przeciwieństwie do wszelkich rozwinięć względem fal płaskich [24].

OPW spełniają warunek Blocha, ponieważ jest on spełniany zarówno przez funkcje $\varphi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ stanów rdzenia jak i fale płaskie $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$. Tym samym na mocy twierdzenia Blocha funkcje falowe elektronów walencyjnych mogą być przedstawione jako [24]:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich wektorach \mathbf{g} sieci odwrotnej układu.

3.1.2 Wprowadzenie pseudopotencjału

Równanie (3.4) może być zapisane jako:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} \left[u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) - \sum_t a_{t,\mathbf{k}+\mathbf{g}} \varphi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right], \quad (3.5)$$

gdzie dla wyrazu reprezentującego falę płaską użyto oznaczenia:

$$u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (3.6)$$

Z drugiej strony funkcje falowe $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ są rozwiązaniami równania Schroedingera:

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

gdzie

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Podstawiając funkcję falową daną wzorem (3.5) do równania (3.7), otrzymamy

$$\sum_{\mathbf{g}} \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} \left[\hat{H}u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{t}} a_{\mathbf{t},\mathbf{k}+\mathbf{g}} \hat{H}\varphi_{\mathbf{t},\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] = E \sum_{\mathbf{g}} \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} \left[u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{t}} a_{\mathbf{t},\mathbf{k}+\mathbf{g}} \varphi_{\mathbf{t},\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] \quad (3.9)$$

przy czym

$$\hat{H}\varphi_{\mathbf{t},\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{t},\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{t},\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.10)$$

Wobec tego, mamy

$$\hat{H}u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{t}} a_{\mathbf{t},\mathbf{k}+\mathbf{g}}(E - E_{\mathbf{t},\mathbf{k}})\varphi_{\mathbf{t},\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Eu_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}). \quad (3.11)$$

Formalnie, drugi składnik lewej części powyższego równania możemy zapisać w postaci

$$\sum_{\mathbf{t}} a_{\mathbf{t},\mathbf{k}+\mathbf{g}}(E - E_{\mathbf{t},\mathbf{k}})\varphi_{\mathbf{t},\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv V_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}), \quad (3.12)$$

dzięki czemu otrzymujemy równanie Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) + [V(\mathbf{r}) + V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})] u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = Eu_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}). \quad (3.13)$$

Pozwala ono na wyznaczenie składowej $u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ funkcji falowej elektronów walencyjnych. Składowa ta winna dać się przedstawić jako kombinacja liniowa niewielkiej ilości fal płaskich i ma ona swój odpowiednik w teorii elektronów prawie swobodnych [24].

Suma

$$V(\mathbf{r}) + V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = W(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

nazywana jest *pseudopotencjałem*.

W dalszych rozdziałach będziemy korzystać z transformaty Fouriera pseudopotencjału, w literaturze polskiej także nazywanej pseudopotencjałem² [8]:

$$U(\mathbf{k}) = n_0 \int d^3r W(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.15)$$

gdzie $n_0 = N/V$ jest gęstością liczbową.

²W literaturze angielskiej używa się odpowiednio nazw *pseudopotential* oraz *formfactor*.

Interpretacja operatora $V_R(\mathbf{r})$

Operator $V_R(\mathbf{r})$ zdefiniowany wyrażeniem (3.12) może być zapisany jako:

$$V_R\psi(\mathbf{r})u_{\mathbf{k}+g}(\mathbf{r}) = \sum_t a_{t,\mathbf{k}+g}(E - E_{t,\mathbf{k}})\varphi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \int d^3r \varphi_{t,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})u_{\mathbf{k}+g}(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

lub prościej:

$$V_R\psi(\mathbf{r})u_{\mathbf{k}+g}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \nu_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}')u_{\mathbf{k}+g}(\mathbf{r}') \quad (3.17)$$

gdzie wprowadzono element macierzowy operatora:

$$\nu_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_t (E - E_{t,\mathbf{k}})\varphi_{t,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}')\varphi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Z powyższego wynika, że $V_R(\mathbf{r})$ jest operatorem nielokalnym, zależnym od energii oraz wektora falowego. Ponieważ energie poziomów walencyjnych E są zawsze większe od energii poziomów rdzenia $E_{t,\mathbf{k}}$, element macierzowy będzie zawsze dodatni [24], a tym samym wpływ operatora $V_R(\mathbf{r})$ będzie taki jak potencjału odpychającego elektrony walencyjne od rdzenia.

3.2 Pseudopotencjały modelowe

Pierwsze prace nad pseudopotencjałami były prowadzone przy skromnej mocy obliczeniowej komputerów, przez co wygodnym było stosowanie *pseudopotencjałów modelowych*. Idea polega na przyjęciu pseudopotencjału w określonej postaci i doborze parametrów tak aby otrzymać zgodność z danymi eksperymentalnymi. Proces odbywa się w trzech etapach:

1. Określenie postaci potencjału gołego jonu.
2. Uwzględnienie ekranowania.
3. Dopasowanie parametrów do wielkości mierzalnych.

Poniżej omawiane są różne postaci pseudopotencjałów modelowych i uwzględniane ekranowanie. Wizualizację przedstawianych równań stanowią załączone wykresy: rysunek 3.2 pokazuje kształt pseudopotencjałów $W^b(r)$ Ashcrofta (EC³) i Heinego–Abarenkova (HA), z kolei ich transformaty Fouriera $U^b(q)$ zostały przedstawione na rysunku 3.3. Kolejne trzy rysunki: 3.4, 3.5 oraz 3.6 pokazują w jaki sposób liczba atomowa oraz parametry pseudopotencjału HA wpływają na jego kształt w przestrzeni wektora falowego.

3.2.1 Postacie modelowych pseudopotencjałów

Postać Heinego–Abarenkova

W pracy Heinego i Abarenkova [26] zaproponowano formułę:

$$W^b(r) = \begin{cases} -A & r \leq R_c \\ -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{r} & r > R_c \end{cases} \quad (3.19)$$

³ang. Empty Core

gdzie z jest liczbą elektronów walencyjnych, $A = \sum_l A_l(E)P_l$ oraz A_l są wielkościami wolno zmieniającymi się wraz z energią, niezależnymi od r , zaś P_l stanowi operator rzutowania harmoniki l na funkcję falową. Tak sformułowany pseudopotencjał przyjmuje postać studni dla $r \leq R_c$ oraz zależność kulombowską dla $r > R_c$

W przestrzeni wektora falowego postać pseudopotencjału jest następująca [8]:

$$U^b(q) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}4\pi n_0 \frac{q(ze^2 - AR_c) \cos(qR_c) + A \sin(qR_c)}{q^3}. \quad (3.20)$$

Tak sformułowany pseudopotencjał posiada dwa parametry: *głębokość studni* potencjału A oraz *promień odcięcia* R_c .

Postać Ashcrofta

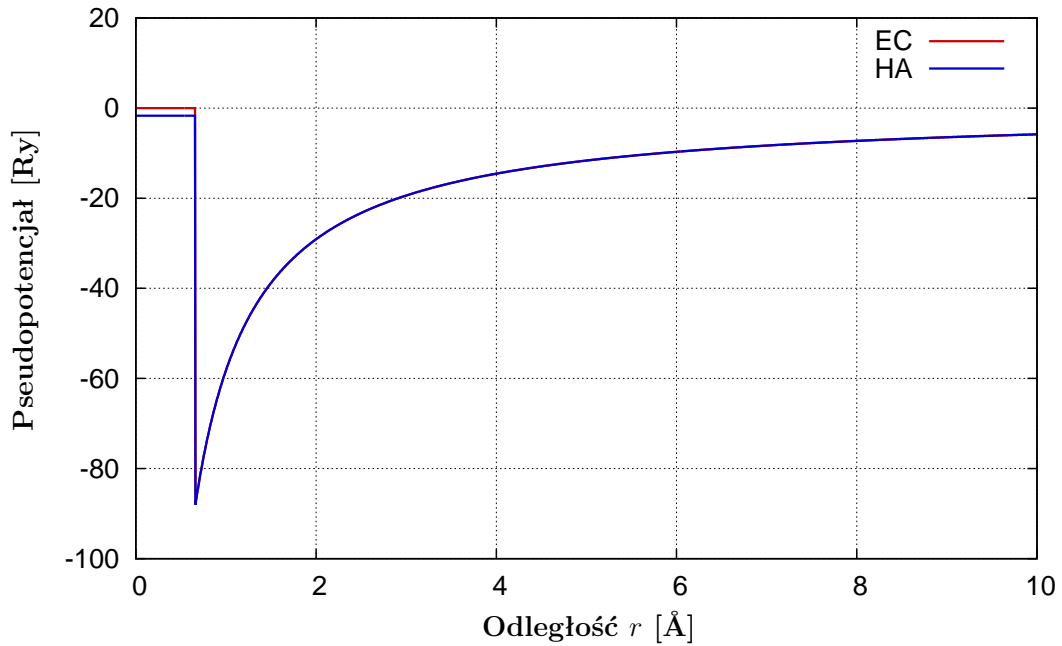
Pseudopotencjał Ashcrofta z pustym rdzeniem jest to szczególny przypadek pseudopotencjału HA, w którym założono brak oddziaływań dla $r < R_c$ (a więc $A = 0$). W takim wypadku:

$$W^b(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R_c \\ -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{r} & r > R_c \end{cases} \quad (3.21)$$

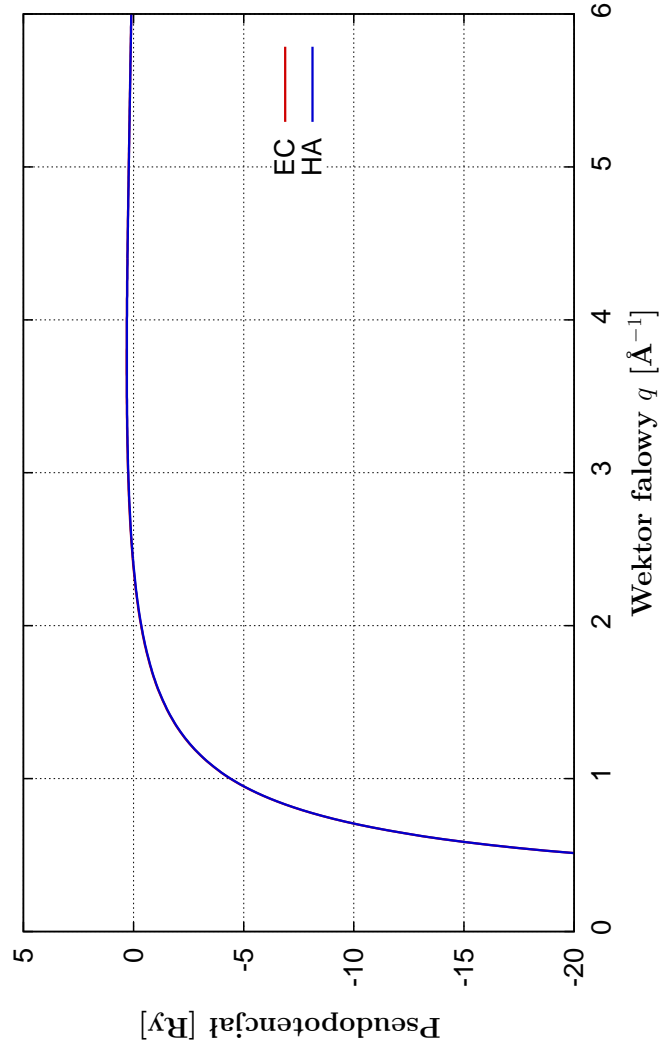
Transformata Fouriera powyższego wyrażenia prowadzi do postaci:

$$U^b(q) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}4\pi n_0 \frac{ze^2 \cos(qR_c)}{q^2}. \quad (3.22)$$

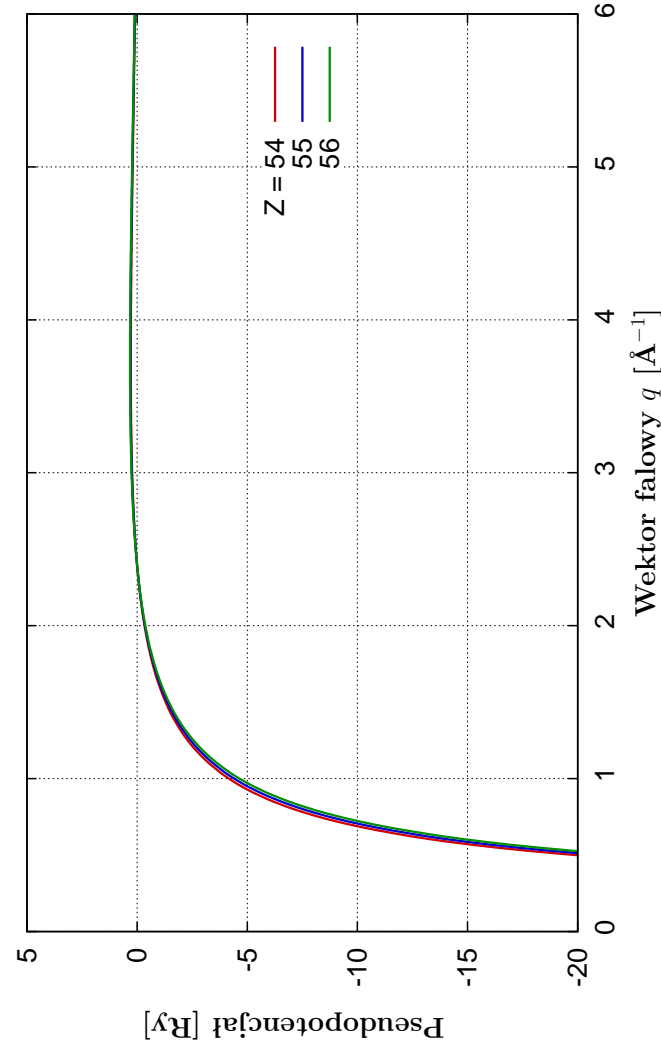
Formuła posiada jeden parametr, którym jest promień odcięcia R_c .



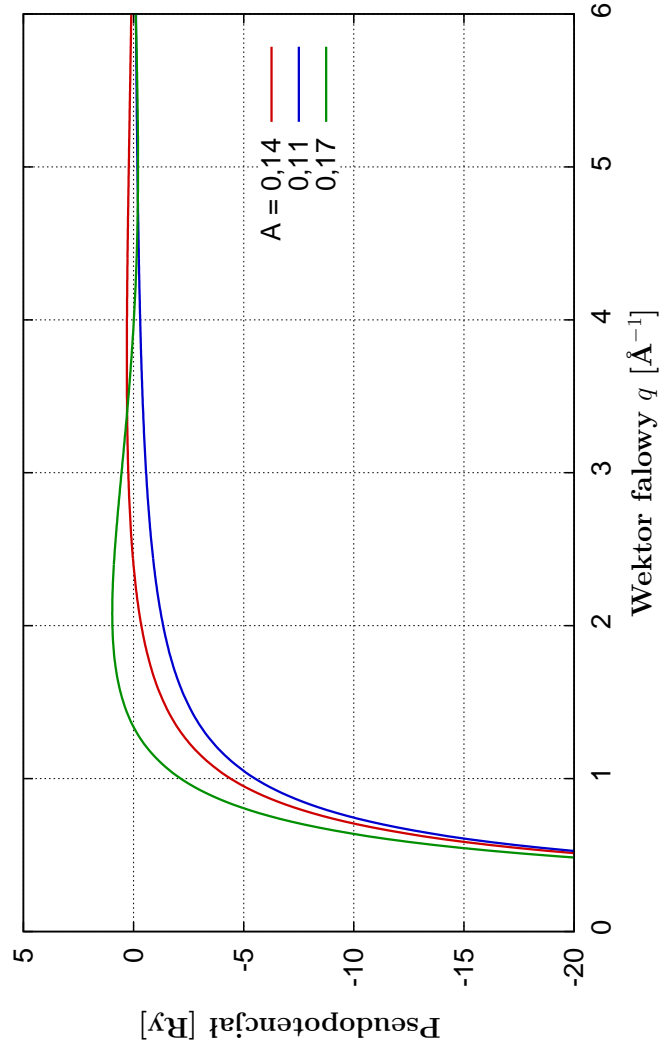
Rysunek 3.2: Przykładowe pseudopotencjały modelowe w przestrzeni rzeczywistej, oparte na parametrach cezu.



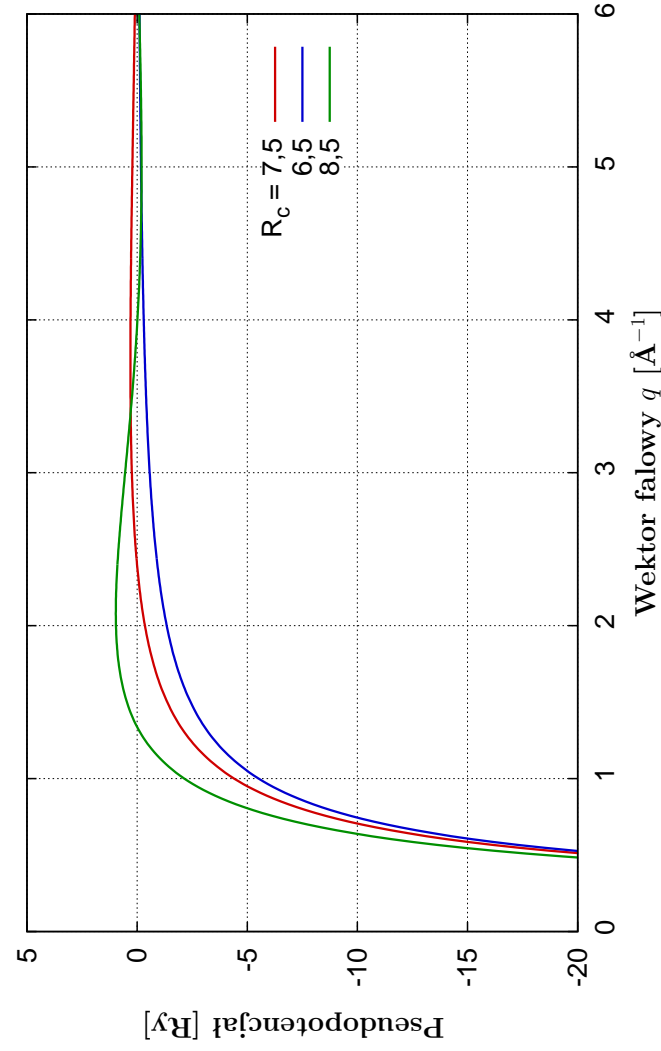
Rysunek 3.3: Przykładowe pseudopotencjały modelowe w przestrzeni wektora falowego oparte na parametrach cezu.



Rysunek 3.4: Wpływ liczby atomowej Z na kształt pseudopotencjału HA. Przykład oparty na parametrach cezu.



Rysunek 3.5: Wpływ głębokości studni A na kształt pseudopotencjału HA. Przykład oparty na parametrach cezu.



Rysunek 3.6: Wpływ promienia odcięcia R_c na kształt pseudopotencjału HA. Przykład oparty na parametrach cezu.

Postać Shaw'a

Pseudopotencjał Shaw'a jest drugim szczególnym wypadkiem pseudopotencjału HA, w którym nakłada się warunek ciągłości:

$$A = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{R_c}. \quad (3.23)$$

Postacie pseudopotencjałów są zgodne z wyrażeniami (3.19) oraz (3.20) i posiadają one jeden parametr jakim jest promień odcięcia R_c .

3.3 Pseudopotencjały ekranowane

Sformułowanie finalnej postaci pseudopotencjału wymaga uwzględnienia odpychającego potencjału chmury elektronowej W^s , dającego wkład do potencjału efektywnego:

$$W^*(r) = W^b(r) + W^s(r). \quad (3.24)$$

W przestrzeni wektora falowego pseudopotencjał ekranowany wyraża się najczęściej przy użyciu *funkcji dielektrycznej* $\epsilon(\mathbf{q})$ [24]:

$$U(\mathbf{q}) = \frac{U^b(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})}. \quad (3.25)$$

3.3.1 Postacie funkcji dielektrycznych

Poniżej omawiamy metody uwzględniania ekranowania, prezentując przykłady obliczeń na wykresach. Rysunek 3.7 pokazuje kształt lokalnej funkcji korelacyjnej, rysunek 3.8 przedstawia przykładowy kształt funkcji dielektrycznej $\epsilon(q)$ w modelu Thomasa-Fermiego (TF) oraz Hartree. Uwzględnienie ekranowania w obu modelach pokazuje rysunek 3.9, z kolei rysunek 3.10 przedstawia porównanie ekranowanych (typ Hartree) pseudopotencjałów EC i HA. Wyjaśnienie tych terminów, oraz ich opis znajduje się poniżej.

Ekranowanie Thomasa-Fermiego

Wprowadzenie ekranowania metodą Thomasa-Fermiego jest (TF) jest jedną z najprostszych implementacji. Funkcja dielektryczna przyjmuje tu postać [8, 24]:

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{2} \frac{4\pi ze^2 n_0}{q^2 E_F} \quad (3.26)$$

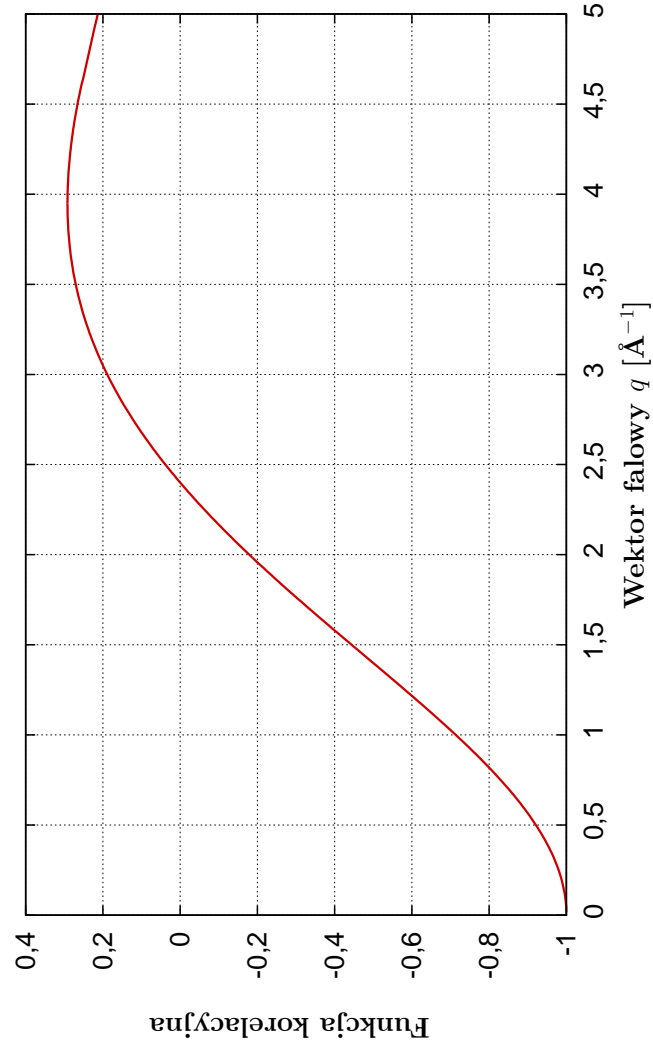
przy E_F oznaczającym energię Fermiego.

Wprowadzając promień ekranowania TF zdefiniowany jako:

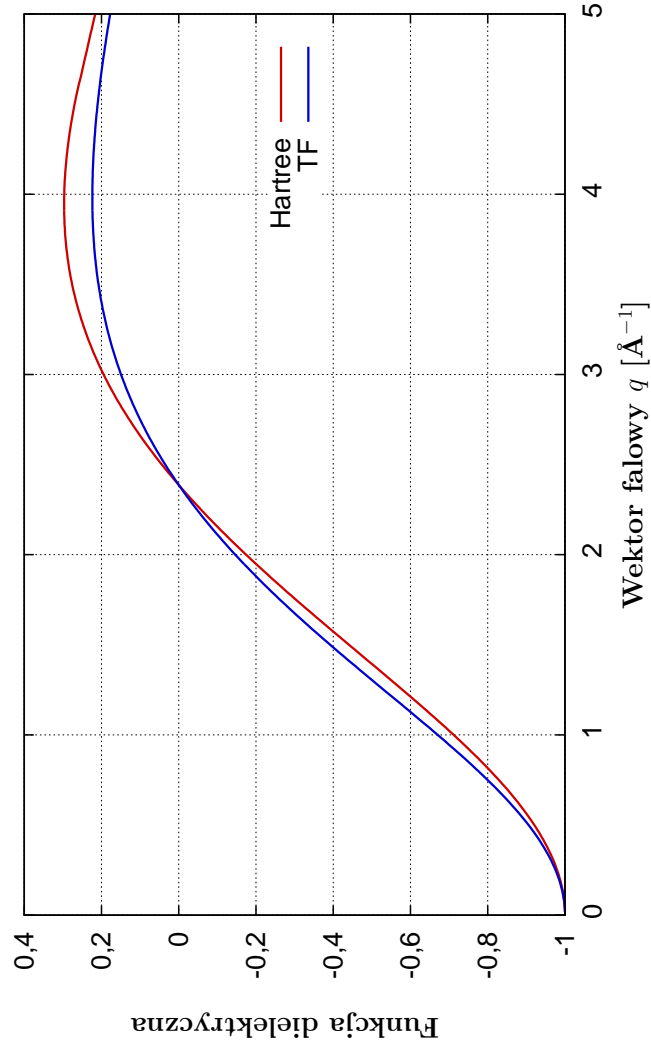
$$k_s = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{2} \frac{4\pi ze^2 n_0}{E_F}} \quad (3.27)$$

funkcję dielektryczną zapisać można prościej, jako:

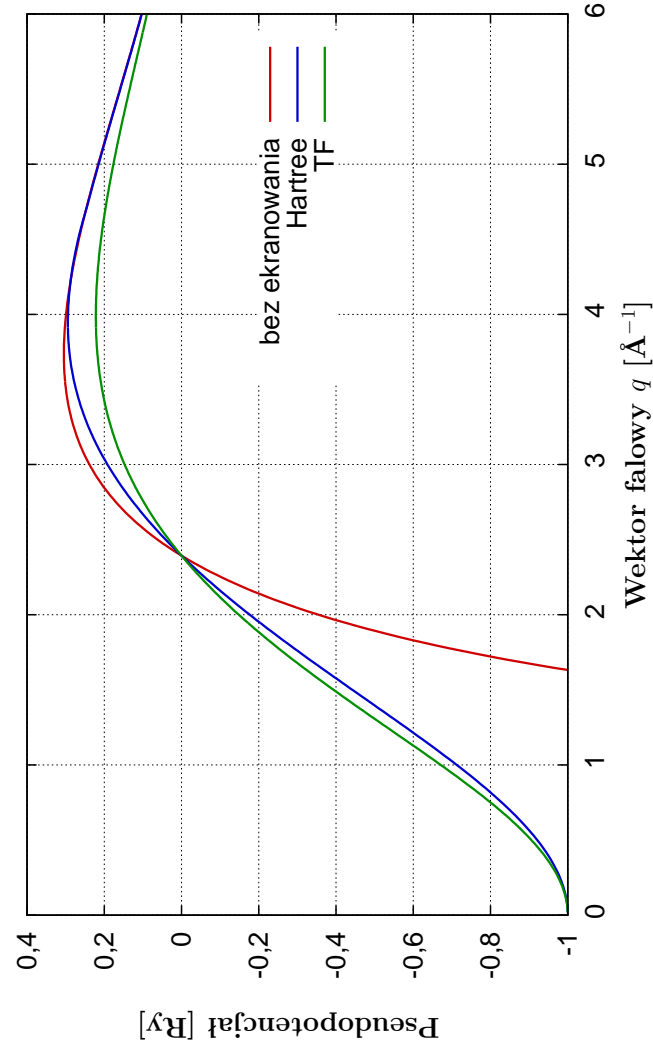
$$\epsilon(q) = 1 + \frac{k_s^2}{q^2}. \quad (3.28)$$



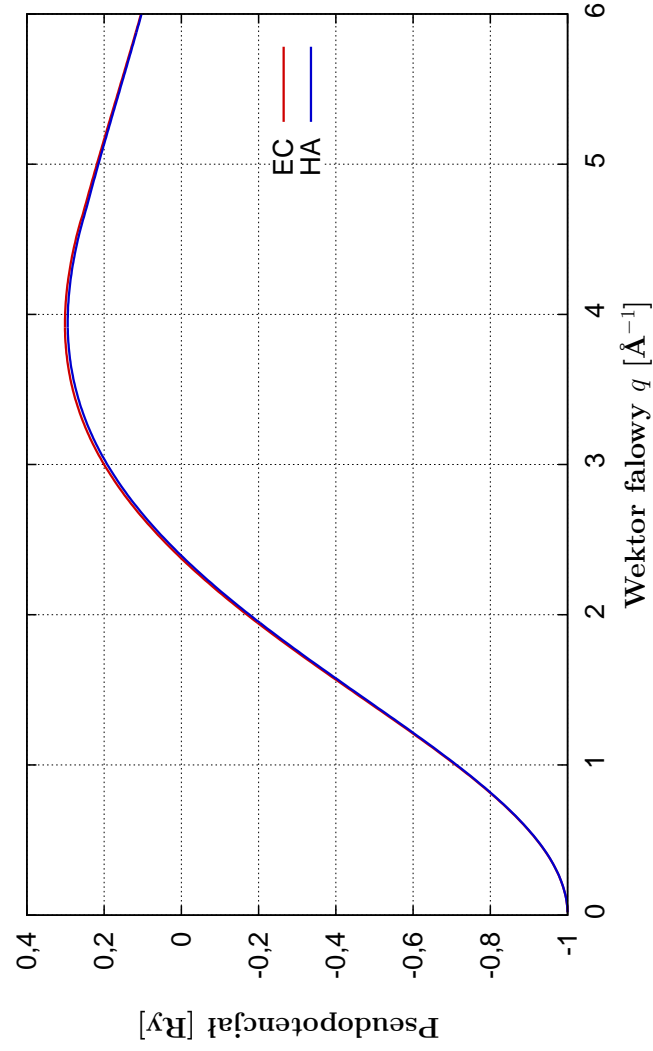
Rysunek 3.7: Lokalna funkcja korelacyjna. Przykład oparty na parametrach cezu.



Rysunek 3.8: Funkcja dielektryczna $\epsilon(q)$. Przykład oparty na parametrach cezu.



Rysunek 3.9: Wprowadzenie ekranowania dla pseudopotencjału HA. Przykład oparty na parametrach cezu.



Rysunek 3.10: Ekranowany pseudopotencjał HA. Przykład oparty na parametrach cezu.

Ekranowanie Hartree

Bardziej złożoną metodą uwzględnienia ekranowania, którą stosujemy w obliczeniach, jest użycie *zmodyfikowanej funkcji dielektrycznej Hartree*[24, 27, 28]:

$$\varepsilon(q) = 1 + (\varepsilon_H(q) - 1) \times (1 - G(q)). \quad (3.29)$$

$G(q)$ nazywana jest *lokalną funkcją korelacyjną* (sekcja 3.3.2), zaś $\varepsilon_H(q)$ jest statyczną funkcją dielektryczną Hartree [6]:

$$\varepsilon_H(q) = 1 + \frac{m_e e^2}{2\pi k_F \hbar^2 Q^2} \left(\frac{1 - Q^2}{2Q} \ln \left| \frac{1 + Q}{1 - Q} \right| + 1 \right) \quad (3.30)$$

gdzie $Q = q/(2k_F)$.

Ekranowanie Hartree z funkcją Lindharda

Alternatywnie funkcja dielektryczna może być przedstawiona w postaci [29, 6]:

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{yf(q)}{1 + yf(q)G(q)} \quad (3.31)$$

gdzie $y = 4k_F/(\pi q^2)$ oraz:

$$f(q) = \frac{1}{2} + \frac{Q^2 - 1}{4Q} \ln \left| \frac{1 - Q}{1 + Q} \right|. \quad (3.32)$$

Taka forma ekranowania jest nazywana metodą Hartree z funkcją Lindharda.

3.3.2 Lokalna funkcja korelacyjna

Ekranowanie Hartree wymaga zadeklarowania postaci lokalnej funkcji korelacyjnej. Spośród różnych formuł przedstawiających tę funkcję, wybraliśmy jako optymalną *postać Ishimaru-Utsumi* [30]. Funkcja jest zdefiniowana poprzez następujące równania:

$$G(q) = u_1 Q^4 + u_2 Q^2 + u_3 + \left[u_1 Q^4 + \left(u_2 + \frac{8}{3} u_1 \right) Q^2 - u_3 \right] \times \frac{4 - Q^2}{4Q} \ln \left| \frac{2 + Q}{2 - Q} \right| \quad (3.33)$$

$$u_1 = 0,029 \quad (0 \leq r_s \leq 15) \quad (3.34)$$

$$u_2 = \frac{9}{16} \gamma_0 - \frac{3}{64} [1 - g(0)] - \frac{16}{15} u_1 \quad (3.35)$$

$$u_3 = -\frac{3}{4} \gamma_0 + \frac{9}{16} [1 - g(0)] - \frac{16}{5} u_1 \quad (3.36)$$

$$\gamma_0 = \frac{1}{4} \frac{\pi \alpha}{24} r_s^5 \frac{d}{dr_s} \left[\frac{1}{r_s^2} \frac{d}{dr_s} E_c(r_s) \right] \quad (3.37)$$

gdzie⁴ $\alpha \equiv (4\pi/9)^{1/3}$, oraz:

$$r_s \frac{dE_c(r_s)}{dr_s} = b_0 \frac{1 + b_1 x}{1 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3} \quad (3.38)$$

gdzie oznaczono $x \equiv \sqrt{r_s}$, oraz $b_0 = 0,0621814$, $b_1 = 9,81379$, $b_2 = 2,82224$, $b_3 = 0,736411$,

$$g(0) = \frac{1}{8} \left[\frac{t}{I_1(t)} \right]^2 \quad (3.39)$$

przy $t \equiv 4(\alpha r_s/\pi)^{1/2}$. $I_1(t)$ oznacza zmodyfikowaną funkcję Bessel'a pierwszego rzędu. Wielkość oznaczana jako r_s jest to promień kuli o objętości przypadającej na jeden elektron w układzie:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (3.40)$$

gdzie $n = N_e/V$ oznacza liczbową gęstość elektronów.

3.3.3 Układy wieloskładnikowe

Pseudopotencjał układu złożonego z więcej niż jednego rodzaju atomów może być przedstawiony przy użyciu czynnika strukturalnego [8]:

$$U(q) = S(q) \frac{\sum_{\alpha} c_{\alpha} U_{\alpha}^b}{\varepsilon^*(q)} \quad (3.41)$$

gdzie c_{α} jest koncentracją liczbową cząstek oraz $\varepsilon^*(q)$ jest funkcją dielektryczną wyznaczaną na podstawie średniej liczby elektronów walencyjnych $\sum_{\alpha} c_{\alpha} z_{\alpha}$.

Separacja wyrazów pozwala na przedstawienie pseudopotencjałów pojedynczych składników jako:

$$U_{\alpha}(q) = \frac{U_{\alpha}^b(q)}{\varepsilon^*(q)}. \quad (3.42)$$

Oznacza to, że pseudopotencjał w układach wieloskładnikowych różni się od przypadku jednoskładnikowego jedynie ekranowaniem, które określone jest poprzez funkcję dielektryczną wyznaczoną na podstawie uśrednionej liczby elektronów walencyjnych przypadających na jon w systemie.

⁴Po wykonaniu obliczeń można znaleźć że: $\gamma_0 = \frac{1}{4} + \frac{b_0 x^2 \alpha \pi (6b_1^2 x^2 + b_1 x (7b_2 x^2 + 4(2b_3 x^3 + 3)) + 8b_2 x^2 + 3(3b_3 x^3 + 2))}{48(b_1 x + b_2 r + b_3 x^3 + 1)^2}$

Rozdział 4

Modele przewodnictwa układów nieuporządkowanych

Wprowadzenie

Opis transportu elektronów w układach nieuporządkowanych stanowi problem znacznie bardziej złożony niż w przypadku struktur krystalicznych. Podstawową przeszkodą w prowadzeniu obliczeń jest brak możliwości precyzyjnego oddania struktury, którą w kryształach łatwo jest zadeklarować poprzez komórkę elementarną. Kiedy jednak uporządkowanie dalekiego zasięgu znika, układy wymagają traktowania uśrednionego. Z jednej strony pozwala to na szereg generalizacji, ze względu na izotropię oraz równomierność rozkładu, z drugiej jednak takie przybliżenia mają swoją cenę w dokładności obliczeń. Przykładowo powierzchnia Fermiego jest traktowana jako sfera, w rzeczywistości przyjmując kształt bardziej złożony, podobnie rozkład potencjału wokół atomu jest uśredniany sferycznie, redukując równania Schroedingera do jego części radialnej, jednak tracona jest jakość otrzymywanych rozwiązań.

Jakkolwiek pożądana, perspektywa modelowania numerycznego systemów nieuporządkowanych, która dawałaby możliwość uwzględnienia lokalnych anizotropii, rozpatrując wszystkie unikalne elementy układu, wciąż jest przy obecnej mocy obliczeniowej komputerów praktycznie niemożliwa. Konieczne byłoby bowiem tworzenie systemów złożonych z wielu tysięcy elementów, tymczasem dziś obliczenia tego typu, wykonywane dla nanostruktur są ze względu na możliwości obliczeniowe ograniczane do zaledwie kilku czy kilkunastu atomów.

Kolektywne spojrzenie wymaga także innej teorii aniżeli spojrzenie bardziej skupione na pojedynczych elementach układu. O ile transport elektronów może być bez względu na uporządkowanie opisywany poprzez dyfrakcję fal elektronów na sieci jonów, to w wypadku struktur nieuporządkowanych występuje szczególne zjawisko nazywane lokalizacją (słabą lub silną), wynikającą ze znaczącego wkładu interferencji kwantowej w układach, gdzie średnia droga swobodna jest niewielka. Zjawiska te prowadzą do znacznego wzrostu oporu właściwego wraz z nieporządkiem, w skrajnym wypadku prowadząc do indukowanego nieporządkiem przejścia metal–izolator.

Złożoność problemu transportu elektronów w układach nieuporządkowanych skutkuje znacznie większym dystansem do wyników teoretycznych niż w wypadku kryształów.

Układy wieloskładnikowe

Oryginalny formalizm Fabera-Zimana oraz MHS przewidziany był dla układów dwuskładnikowych. Ponieważ w pracy zajmujemy się układami wieloskładnikowymi, równania w niniejszym

rozdziale zostały uogólnione i prezentowane w formule bardziej uniwersalnej. Formuły oryginalne można uzyskać ograniczając występujące sumy po składnikach do dwóch.

4.1 Klasyczne modele przewodnictwa

Poniżej prezentujemy podejście do przewodnictwa w ujęciu klasycznym. Wyjątkiem jest tu model Fabera-Zimana (sekcja 4.1.3), gdzie możemy mówić o kwaziklasyczności ze względu na uwzględnienie falowej natury elektronów, jednak także i ten model jest oparty na niekwantowej teorii transportu. Prezentowane poniżej modele tracą na skuteczności wraz ze wzrostem nieporządku analizowanych układów. W szczególności, jak pokażemy dalej, fundamentalne znaczenia ma pomijanie rozprożeń wielokrotnych. Niemniej modele te stanowią podstawę dla rozważań teoretycznych na temat przewodnictwa elektrycznego i jako takie są tutaj prezentowane.

Granice stosowalności modeli nie-kwantowych wyznacza *kryterium Ioffego-Regela*:

$$k_F l \gg 1, \quad (4.1)$$

które wymaga by średnia droga swobodna l elektronu była znacząco większa od długości jego fali na powierzchni Fermiego $\lambda_F = 2\pi/k_F$. Kiedy wielkości te stają się porównywalne, obserwowany jest znaczny wzrost oporu właściwego, a następnie dochodzi do przejścia metal–izolator, które to zjawiska nie są przewidywane przez formalizm nie-kwantowy.

W modelach omawianych niżej przyjmowane mogą być pewne przybliżenia: zaniechanie wzajemnych oddziaływań elektronów nazywane jest *przybliżeniem elektronów niezależnych*, zaniechanie z kolei oddziaływań elektronów z jonami określa się mianem *przybliżenia elektronów swobodnych*.

4.1.1 Model Drudego

Pierwszym znaczącym etapem zmierzającym do poznania natury przewodnictwa elektrycznego metali było sformułowanie *modelu Drudego*, w którym transport elektronów opisany został jak klasyczna dyfuzja cząstek w sieci twardych kul. Poniżej przedstawiane są założenia modelu [24].

1. Atomy metalu ulegają samorzutnej jonizacji. Oderwane elektrony walencyjne tworzą gaz elektronów przewodnictwa. Przepływ ładunku elektrycznego odbywa się na drodze dyfuzji elektronów przewodnictwa w materiale.
2. Elektrony nie oddziałują wzajemnie (przybliżenie elektronów swobodnych). Oddziaływanie elektronów z jonami ograniczone jest do momentalnych zderzeń (przybliżenie elektronów niezależnych). Poza zderzeniami ruch elektronów jest opisany w sposób klasyczny (zgodnie z dynamiką Newtona), w którym przyłożenie pola elektrycznego powoduje przyspieszenie elektronu.
3. Z prawdopodobieństwem $1/\tau$ na jednostkę czasu zachodzą zderzenia elektronów z ciężkimi jonami. Zderzenia są momentalne, a ich dokładny mechanizm nie jest rozpatrywany. W trakcie zderzeń elektron zmienia pęd i jest rozpraszany w losowym kierunku. Parametr τ nazywany jest *czasem relaksacji* i interpretowany jest w rozpatrywanym modelu jako średni czas między zderzeniami.
4. Równowaga cieplna z otoczeniem osiągnana jest wyłącznie dzięki procesom zderzeń. Prędkość rozproszanego elektronu wynika wyłącznie z lokalnej temperatury układu.

W oparciu o wymienione założenia, można pokazać, że przewodnictwo elektryczne wyraża się wzorem:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (4.2)$$

gdzie m_e stanowi masę efektywną elektronu oraz n oznacza liczbę elektronów przewodnictwa w jednostce objętości:

$$n = n_0 Z = n_0 \sum_{\alpha} c_{\alpha} z_{\alpha} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} z_{\alpha}$$

gdzie Z oznacza średnią ilość elektronów walencyjnych przypadającą na jeden atom oraz z_{α} jest walencyjnością składnika α .

Model Drudego został uogólniony przez Sommerfelda, który wprowadził do opisu gazu elektronów statystykę Fermiego-Diraca, jednak nawet z tymi poprawkami pozostały liczne niezgodności z eksperymentem. Ukazuje to konieczność uwzględnienia oddziaływania elektronów z jonami, co realizuje przybliżenie elektronów niezależnych, w którym sformułowany został omawiany w dalszej części model Fabera-Zimana.

4.1.2 Model kinetyczny

Gęstość prądu elektrycznego może być wyznaczona jako średni iloczyn ładunku $-e$ i prędkości $v(\mathbf{k})$ [24]:

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \sum_{\mathbf{k}} \int d^3r \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \quad (4.3)$$

gdzie $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ jest nierównowagową funkcją rozkładu elektronów taką, że $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d^3r d^3k / 4\pi^3$ stanowi liczbę elektronów w objętości $d^3r d^3k$. W stanie równowagowym funkcja ta sprowadza się do rozkładu Fermiego:

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r})}{k_B T(\mathbf{r})}\right] + 1}. \quad (4.4)$$

Funkcja rozkładu ulega zmianie poprzez dyfuzję elektronów, pod wpływem przyłożonego pola oraz na skutek zderzeń (odpowiednio indeksy d, p, z), co ujmuje równanie Boltzmanna [31]:

$$\frac{df(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{dt} = \left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|_d + \left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|_p + \left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|_z. \quad (4.5)$$

Wyraz określający zmiany funkcji rozkładu na drodze dyfuzji opisuje wyrażenie:

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|_d = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t). \quad (4.6)$$

Zmiany funkcji rozkładu pod wpływem zewnętrznych pól, wyraża się jako [31]:

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|_p = -\frac{e}{\hbar} [\mathbf{E} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}] \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \quad (4.7)$$

gdzie \mathbf{E} jest natężeniem pola elektrycznego, natomiast \mathbf{B} indukcją pola magnetycznego. Wyraz rozproszeniowy zapisuje się w postaci:

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|_z = - \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \left\{ W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) [1 - f(\mathbf{r}, \mathbf{k}', t)] - W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f(\mathbf{r}, \mathbf{k}', t) [1 - f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)] \right\} \quad (4.8)$$

gdzie operator $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ wyraża prawdopodobieństwo rozproszenia elektronu ze stanu \mathbf{k} do \mathbf{k}' . Wyrażenie po prawej stronie równania (4.8) nazywane jest *całką zderzeń* i w dalszej części będzie oznaczane przez $\mathbf{I}[f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)]$.

Wstawiając do równania (4.5) wyrażenia (4.6) i (4.7), a następnie zakładając, że układ znajduje się w stanie stacjonarnym otrzymujemy *stacjonarne równanie Boltzmanna* w postaci:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \frac{e}{\hbar} [\mathbf{E} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}] \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \mathbf{I}[f(\mathbf{r}, \mathbf{k})]. \quad (4.9)$$

Przybliżenie czasu relaksacji

Rozpatrując elektrony jako cząstki ulegające rozproszeniom na atomach materiału, uzasadnione jest sformułowanie następujących założeń [24]:

1. Rozkład elektronów zaraz po zderzeniu nie zależy od postaci nierównowagowej funkcji rozkładu $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ tuż przed zderzeniem. Oznacza to, że cała informacja o postaci nierównowagowej funkcji rozkładu jest tracona w momencie zderzenia.
2. Jeśli w otoczeniu pewnego punktu \mathbf{r} elektrony mają rozkład równowagowy (4.4), odpowiadający temperaturze lokalnej $T(\mathbf{r})$ to zderzenia nie mogą zmieniać tam postaci funkcji rozkładu (czyli zderzenia w sytuacji ustalonej temperatury podtrzymują równowagę termodynamiczną).

Ponadto zakładając, że prawdopodobieństwa prostych i odwrotnych przejść są jednakowe $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ można wyrazić całkę zderzeń w *przybliżeniu czasu relaksacji* [24]:

$$\mathbf{I}[f(\mathbf{r}, \mathbf{k})] = - \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\tau(\mathbf{r}, \mathbf{k})} \quad (4.10)$$

gdzie $\tau(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ jest *czasem relaksacji*.

Przewodnictwo elektryczne

Przewodnictwo elektryczne stanowi w ogólności tensor zdefiniowany przez *mikroskopowe prawo Ohma* [24]:

$$j_{\mu} = \sum_{\nu} \sigma_{\mu\nu} E_{\nu} \quad (4.11)$$

gdzie j_{μ} jest składową gęstości prądu w kierunku μ , natomiast E_{ν} jest polem elektrycznym w kierunku ν .

W układach izotropowych wyrażenie (4.11) redukuje się do postaci:

$$j_{\mu} = \sigma E_{\mu}. \quad (4.12)$$

Tym samym przewodnictwo sprowadza się do wielkości skalarnej σ , która może być wyznaczona z równania (4.3). Konieczna jest w tym wypadku znajomość funkcji rozkładu, którą wyznacza się na podstawie równania Boltzmanna (4.9). Równanie to dla układu jednorodnego, przy zaniebaniu zewnętrznych pól magnetycznych oraz w przybliżeniu czasu relaksacji (4.10), przyjmuje postać:

$$-\frac{e}{\hbar}\mathbf{E}\nabla_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k}) = -\frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (4.13)$$

Ograniczając się do liniowego przybliżenia gradientu funkcji rozkładu $\nabla_{\mathbf{k}}f(\mathbf{k}) \approx \nabla_{\mathbf{k}}f_0(\mathbf{k})$, otrzymuje się wyrażenie:

$$f(\mathbf{k}) \approx f_0(\mathbf{k}) + \frac{eE}{\hbar}\tau(\mathbf{k}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}f_0(\mathbf{k}). \quad (4.14)$$

Wstawiając formułę (4.14) do równania (4.3), a następnie uwzględniając równanie (4.11) otrzymujemy wyrażenie na przewodnictwo (lub opór właściwy ρ) w postaci:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2}{m_e}\tau_{\text{tr}} \quad (4.15)$$

gdzie τ_{tr} nazywamy uśrednionym *transportowym czasem relaksacji*.

Równaniem określającym odwrotność transportowego czasu relaksacji jest wyrażenie:

$$\tau_{\text{tr}}^{-1}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}'} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [1 - \cos \theta] \quad (4.16)$$

gdzie kąt θ jest zawarty między wektorami \mathbf{k} oraz \mathbf{k}' .

4.1.3 Model dyfrakcyjny Fabera-Zimana

Model Fabera-Zimana [2] został wprowadzony do opisu własności transportowych cieczy metalicznych i sprawdza się w także dla układów nieuporządkowanych w stanie stałym. Charakterystycznym dla układów tego typu jest niewielka (w porównaniu z kryształami) średnia droga swobodna elektronu. Dużego znaczenia nabierają wówczas efekty dyfrakcyjne fali elektronowej.

W modelu przyjęte są następujące założenia [32]:

1. Przyjmowane jest przybliżenie elektronów niezależnych. Oddziaływania elektronów z jonami opisuje się poprzez pseudopotencjał $U(q)$ (rozdział 3).
2. Przewodnictwo wyznaczone jest na podstawie modelu kinetycznego, w przybliżeniu czasu relaksacji (równanie (4.15)).
3. Przekrój czynny na rozpraszanie jest przyjmowany w pierwszym przybliżeniu Borna.
4. Zaniedbuje się rozproszenia wielokrotne (sekcja 4.2).
5. Zaniedbuje się rozpraszania nieelastyczne.

Uwzględnienie tych założeń prowadzi do równania na opór właściwy w postaci [18]:

$$\rho = \frac{3\pi m_e^2}{4e^2 \hbar^3 k_F^6 n_0} \int_0^{2k_F} dq S(q) |U(q)|^2 q^3 \quad (4.17)$$

gdzie k_F jest promieniem Fermiego oraz w modelu elektronów swobodnych spełniane jest:

$$k_F = 3\pi^2 n \quad (4.18)$$

przy n oznaczającym liczbową gęstość elektronów

Model F-Z zdefiniowany został dla przypadku dwuskładnikowego, podczas gdy w pracy rozpatrujemy także układy bardziej złożone. Z tego powodu dokonaliśmy uogólnienia równania (4.17) na przypadek wieloskładnikowy:

$$\rho = \frac{3\pi m_e^2}{4e^2 \hbar^3 k_F^6 n_0} \int_0^{2k_F} dq \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sqrt{c_{\alpha} c_{\beta}} S_{\alpha\beta}(q) U_{\alpha}(q) U_{\beta}(q) q^3 \quad (4.19)$$

gdzie wskaźniki α i β przebiegają zbiór wartości o dowolnej liczebności.

Powyższe równania zostały wyprowadzone przy założeniu parcjalnych czynników strukturalnych Ashcrofta-Langretha, natomiast można się spotkać z równoważną formułą, opartą na czynnikach Fabera-Zimana [7] (prezentujemy od razu w formie uogólnionej):

$$\rho = \frac{3\pi m_e^2 n_0}{4e^2 \hbar^3 k_F^6} \int_0^{2k_F} dq \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sqrt{c_{\alpha} c_{\beta}} [S_{\alpha\beta}(q) - 1] U_{\alpha}(q) U_{\beta}(q) q^3. \quad (4.20)$$

W dalszej części korzystać będziemy z czasu relaksacji w modelu Fabera-Zimana, powiązane go z oporem właściwym równaniem (4.15). Dla układu wieloskładnikowego jest on wyrażony wzorem:

$$\frac{1}{\tau_{tr}^{FZ}} = \frac{m_e}{4\pi \hbar^3 k_F^3 n_0} \int_0^{2k_F} dq \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sqrt{c_{\alpha} c_{\beta}} S_{\alpha\beta}(q) U_{\alpha}(q) U_{\beta}(q) q^3. \quad (4.21)$$

4.2 Rozproszenia wielokrotne

Wzrost nieuporządkowania powoduje skrócenie średniej drogi swobodnej wewnątrz materiału. Takie zmniejszenie skali powoduje drastyczny wzrost znaczenia zjawisk kwantowych, skutkiem czego zaniedbywane w modelu Fabera-Zimana *rozproszenia wielokrotne* radykalnie zmieniają obraz przewodnictwa układów nieuporządkowanych, powodując w szczególności zjawisko *słabej lokalizacji*.

4.2.1 Interferencja kwantowa

Słaba lokalizacja ma swoje źródło w zjawisku *interferencji kwantowej* jakie zachodzi na skutek rozproszeń wielokrotnych. Modelowo można zjawisko wytłumaczyć rozpatrując propagację elektronu od położenia \mathbf{r} do położenia \mathbf{r}' . Do opisu takiego procesu użyjemy zespolonej amplitudy prawdopodobieństwa przejścia $A(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t)$, z którą możemy związać prawdopodobieństwo przejścia [33]:

$$|A(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t)|^2 = \left| \sum_i A_i(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) \right|^2 \quad (4.22)$$

gdzie indeks i numeruje różne trajektorie łączące \mathbf{r} oraz \mathbf{r}' .

Z wyrażenia (4.22) wynika, że prawdopodobieństwo przejścia elektronu z \mathbf{r} do \mathbf{r}' można przedstawić w postaci sumy dwóch składników

$$\begin{aligned} |A(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t)|^2 &= \sum_i \sum_j A_i(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) A_j^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) \\ &= \sum_i |A_i(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t)|^2 + \sum_{i \neq j} A_i(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) A_j^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (4.23)$$

gdzie wyraz pozadiagonalny (drugi składnik powyższej sumy) opisuje interferencję pomiędzy różnymi trajektoriami łączącymi punkt początkowy z punktem końcowym.

Każdy z tych składników zależy od konfiguracji przypadkowo rozmieszczonych centrów rozpraszania (nieporządek strukturalny). Wobec tego, należy wykonać średniowanie po wszystkich możliwych konfiguracjach nieporządku i w rezultacie otrzymamy:

$$\langle |A(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t)|^2 \rangle = \sum_i \langle |A_i(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t)|^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle A_i(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) A_j^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) \rangle. \quad (4.24)$$

Pierwszy składnik odpowiada klasycznemu prawdopodobieństwu i jest rozwiązaniem fundamentalnym równania dyfuzji [34]:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - D \nabla^2 \right] P_{\text{cl}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(t' - t). \quad (4.25)$$

W związku z tym możemy napisać, że:

$$\sum_i \langle |A_i(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t)|^2 \rangle = P_{\text{cl}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{4\pi Dt} \right)^{3/2} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2/(4Dt)} \quad (4.26)$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji. Powyższe stanowi wynik klasyczny, opisujący dyfuzję elektronu w układzie nieuporządkowanym (wielokrotne niekoherentne rozpraszanie).

Drugi składnik sumy w równaniu (4.24) dla $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ średniuje się praktycznie do zera, ponieważ fazy amplitud prawdopodobieństwa A_i oraz A_j są całkowicie przypadkowe. Szczególna sytuacja powstaje, gdy rozpatrujemy prawdopodobieństwo powrotu elektronu do punktu wyjścia, co odpowiada podstawieniu $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. Wtedy równanie (4.24) przyjmuje postać:

$$\langle |A(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t)|^2 \rangle = \sum_i \langle |A_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t)|^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle A_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t) A_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t) \rangle. \quad (4.27)$$

Jeżeli sytuacja fizyczna pozwala na założenie odwracalności w czasie (rozproszenia wyłącznie elastyczne, brak zaburzeń zewnętrznych), to dla każdej zamkniętej trajektorii i istnieje taka zamknięta trajektoria j , że $A_j = A_i$, a wtedy drugi składnik sumy w równaniu (4.27) staje się dokładnie równy pierwszemu.

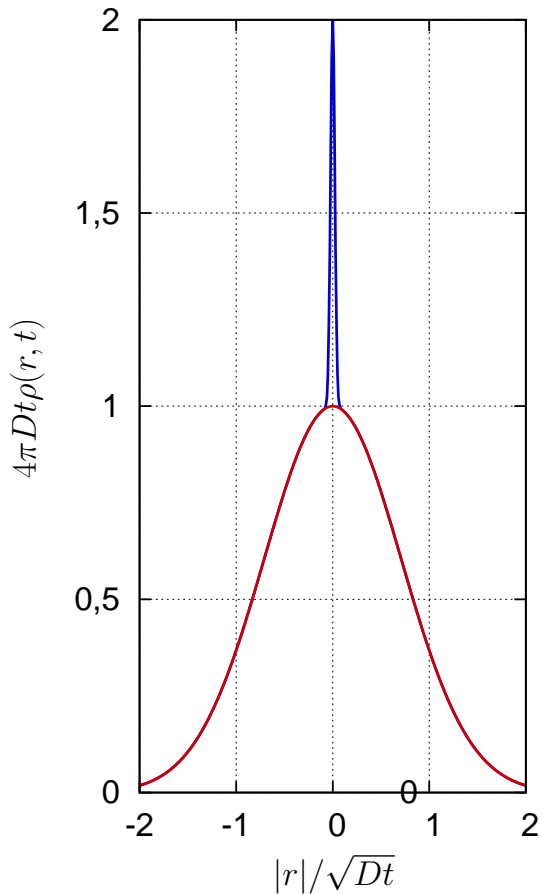
W rezultacie możemy przepisać równanie (4.23) w postaci:

$$P(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) = P_{\text{cl}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) + P_{\text{qi}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) \quad (4.28)$$

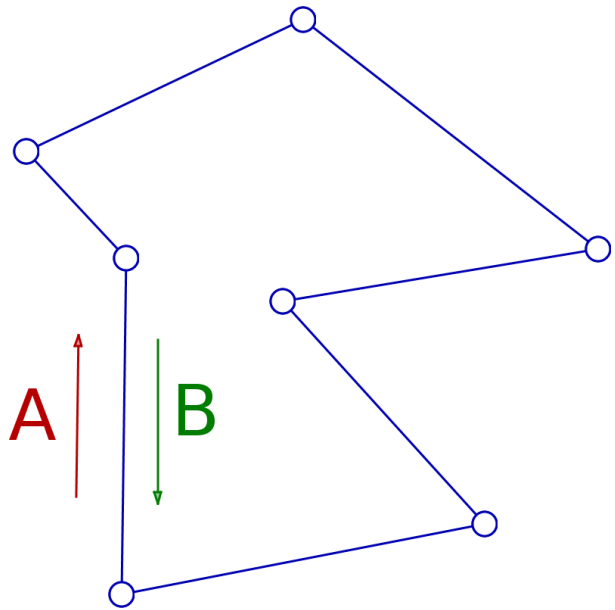
gdzie składnik $P_{\text{qi}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t)$ odpowiada kwantowej dyfuzji (wynikającej z interferencji odpowiednich trajektorii) mającej źródło w wielokrotnym koherentnym rozpraszaniu. Odpowiedni rozkład prawdopodobieństwa uwzględniający tę poprawkę został przedstawiony na rysunku 4.1.

Wyraz związany z interferencją kwantową ma dwie ważne własności [36]:

- 1° Jeżeli $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$, to $P_{\text{cl}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t) > P_{\text{qi}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t)$, czyli wyraz interferencyjny jest zawsze mniejszy niż wyraz klasyczny.



Rysunek 4.1: Rozkład elektronów po czasie t , w funkcji odległości od punktu wyjścia r . Dodatkowy pik przedstawia poprawkę wynikającą z interferencji kwantowej [35].



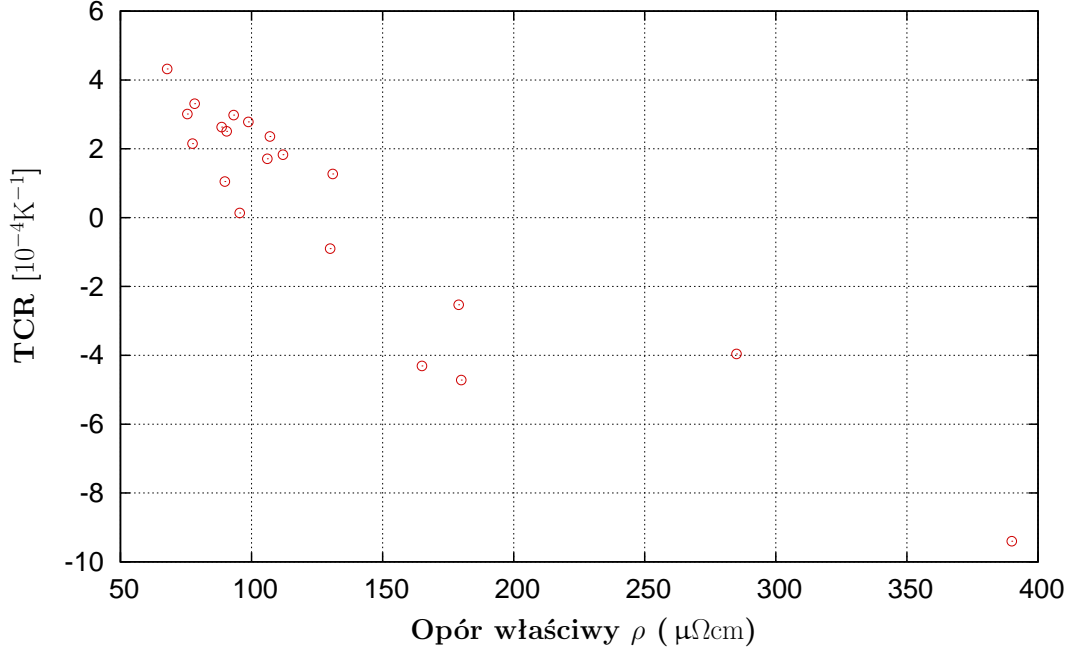
Rysunek 4.2: Zamknięta ścieżka elektronu może być realizowana w dwóch kierunkach oznaczonych jako A oraz B.

2° W sytuacji, gdy $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$, mamy $P_{cl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t) = P_{qi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{4\pi Dt}\right)^{3/2}$, czyli wkład wyrazu interferencyjnego do procesu dyfuzji elektronu staje się porównywalny z wyrazem klasycznym. Fizycznie odpowiada to uwzględnieniu, w opisie teoretycznym, zamkniętych trajektorii elektronu (rys. 4.2). Dzięki temu prawdopodobieństwo powrotu elektronu do punktu wyjścia jest dwukrotnie większe niż prawdopodobieństwo wynikające z klasycznej dyfuzji.

Kiedy średnia droga swobodna elektronu na powierzchni Fermiego staje się porównywalna ze średnią odległością między centrami rozpraszającymi, wówczas proces słabego lokalizowania elektronów nabiera znaczenia. Ponieważ prawdopodobieństwo realizowania zamkniętych trajektorii jest zwiększone w stosunku do innych, zmniejsza się prawdopodobieństwo propagacji w stronę natężenia pola elektrycznego, czego obserwowalnym eksperymentalnie efektem jest indukowany nieporządkiem wzrost oporu właściwego.

4.2.2 Przejście metal–izolator

Dalszy wzrost nieporządku powoduje masowe występowanie słabej lokalizacji, co w skrajnym wypadku może doprowadzić do przejścia ze stanu metalicznego do stanu izolatora. Zjawisko



Rysunek 4.3: Reguła Mooij: temperaturowy współczynnik oporu zmienia się wraz z wartością oporu [38].

takie jest nazywane silną lokalizacją lub *lokalizacją Andersona*. Ma ona podłoże w masowo występującej słabej lokalizacji i jako taka jest indukowana nieporządkiem.

Reguła Mooij

Mooij zauważył [37], że znak temperaturowego współczynnika oporu właściwego jest związany z jego wartością oporu (rys. 4.3). Stwierdził, że istnieje wielkość krytyczna $\rho_M \approx 150 \mu\Omega\text{cm}$, taka że:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dT} &> 0 && \text{dla } \rho < \rho_M \\ \frac{d\rho}{dT} &< 0 && \text{dla } \rho > \rho_M \end{aligned} \quad (4.29)$$

Zasada ta znana jest pod nazwą *reguły Mooij*.

Istnienie krytycznej wartości ρ_M można powiązać z kryterium Ioffego-Regela, podanym równaniem (4.1). Wzrost oporu właściwego wiąże się ze zmniejszeniem średniej drogi swobodnej elektronów w układzie. Kiedy staje się ona porównywalna z długością fali elektronowej na poziomie Fermiego, wówczas znaczenia nabierają zaniedbywane w poprzednich modelach koherentne rozproszenia wielokrotne. Dochodzi wówczas do zjawisk lokalizacji i w konsekwencji może nastąpić przejście do stanu izolatora. Pod ich wpływem układ może także wykazywać między innymi ujemny współczynnik oporu właściwego, czyli ujemny magnetoopór.

Opisu tego efektu dostarcza także wprowadzone przez Motta [39] *minimalne przewodnictwo metaliczne*:

$$\sigma_{\min} = c \frac{e^2}{\hbar a} \quad (4.30)$$

gdzie a oznacza średnią odległość między jonami, natomiast c jest czynnikiem liczbowym rzędu $0,025 \div 0,1$, którego wielkość zależy od kryterium przejścia metal–izolator.

Wielkość σ_{\min} odpowiada krytycznemu oporowi właściwemu ρ_M .

Kiedy kryterium Ioffego-Regela nie jest spełniane, istotnymi stają się rozproszenia wielokrotne elektronów. Obliczając wówczas przewodnictwo, konieczne jest wprowadzenie poprawek kwantowych $\Delta\sigma_{QC}$, co w ogólności zapisujemy jako [40]:

$$\sigma = \sigma_D + \Delta\sigma_{QC} \quad (4.31)$$

gdzie σ_D jest przewodnictwem z modelu Drudego.

Badania czynników wpływających na wielkość poprawek kwantowych doprowadziły do wyszczególnienia dwóch podstawowych składników:

$$\Delta\sigma_{QC} = \Delta\sigma_{wl} + \Delta\sigma_{ee} + \dots \quad (4.32)$$

$\Delta\sigma_{wl}$ ujmuje efekty związane z lokalizacją, zaś $\Delta\sigma_{ee}$ wiąże się z wzajemnym oddziaływaniem elektronów.

Słaba lokalizacja

W układach silnie nieuporządkowanych, w których średnia droga swobodna elektronu jest porównywalna z długością fali na poziomie Fermiego, znaczący staje się wyraz interferencyjny w równaniu (4.28). Na skutek koherentnych rozproszeń wielokrotnych zwiększa się prawdopodobieństwo zlokalizowania elektronu w niewielkim obszarze i tym samym opór właściwy jest większy aniżeli liczony w oparciu o model klasyczny. Takie przestrzenne ograniczenie położenia elektronów nazywane jest słabą lokalizacją.

Ponieważ wyraz interferencyjny przyjmuje największą wartość, gdy dla koherentnych rozproszeń wielokrotnych występuje symetria względem odwrócenia czasu, czynniki zewnętrzne takie jak drgania termiczne czy pole magnetyczne będą zaburzać lokalizację elektronów. W konsekwencji zaobserwować można ujemny temperaturowy współczynnik oporu właściwego oraz ujemny magnetoopór.

Silna lokalizacja i przejście Andersona

W odróżnieniu od stanów krystalicznych, w układach nieuporządkowanych z nieporządkiem podstawieniowym studnie potencjału reprezentujące węzły atomowe mają zmieniające się statystycznie głębokości. Z kolei w układach o nieporządku strukturalnym rozmieszczenie studni potencjału jest przypadkowe.

Dla nieporządku podstawieniowego, rozkład głębokości studni można opisać poprzez podanie jego szerokości W , określającej fluktuacje energii potencjalnej. Jeżeli oznaczymy szerokość pasma przez B , wówczas stosunek

$$\delta = \frac{W}{B} \quad (4.33)$$

będzie miarą nieuporządkowania [41]. Określa on także znaczenie energii potencjalnej w stosunku do kinetycznej. Kiedy pierwsza z nich przeważa przemieszczanie się elektronów jest silnie ograniczone. *Przejściem Andersona* nazywane jest przejście metal–izolator związane z lokalizacją indukowaną nieporządkiem [42]. Kryterium tego przejścia jest określone nierównością

$$\delta > \delta_c \quad (4.34)$$

gdzie δ_c jest wartością krytyczną nieporządku.

Przyczyną istnienia przejścia Andersona jest lokalizacja stanów elektronowych na skutek rozprożeń wielokrotnych.

Stany blochowskie mają charakter rozciągły umożliwiając transport elektronów, gdy pasma nie są w pełni zapełnione. Wraz ze wzrostem nieuporządkowania część stanów zmienia charakter na zlokalizowany. W takim wypadku prawdopodobieństwo znalezienia elektronu ograniczane jest w praktyce do niewielkiej objętości, gdyż amplituda funkcji falowej zanika wykładniczo: $\psi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) \exp(-|\mathbf{r}|/\xi)$, gdzie ξ jest *długością lokalizacji* [43]. Po przekroczeniu wielkości krytycznej nieuporządkowania δ_c wszystkie stany elektronowe lokalizują się i układ staje się izolatorem.

Lokalizację taką, nazywaną **silną** można rozumieć jako zachodzące masowo słabe lokalizacje elektronu, ograniczające jego ruch do wydzielonego obszaru. Tym samym przejście Andersona jest ściśle związane ze słabą lokalizacją.

4.3 Model Morgana-Howsona-Šaubā

Model rozpraszania ‘ $2k_F$ ’, zwany także modelem Morgana-Howsona-Šaubā (MHS) jest całkowicie kwantowym, uwzględniającym rozproszona wielokrotne, sposobem opisu przewodnictwa w układach nieuporządkowanych. Punktem wyjściowym modelu jest kwantowe równanie kinetyczne [12]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \nabla}{m_e} + \varepsilon \right) \rho_W(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \frac{2}{\hbar} \sum_q \Im \{ u_T(q) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \} \rho_W \left(\mathbf{r}, \mathbf{k} + \frac{\mathbf{q}}{2} \right) \\ = -e\mathbf{E} \cdot \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_e} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{k}), \end{aligned} \quad (4.35)$$

gdzie $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ jest pochodną funkcji Fermiego-Diraca względem hamiltonianu, zapisaną w reprezentacji Wignera, $u(q)$ jest transformatą Fouriera potencjału statycznego $u(r) = \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, stała ε opisuje adiabatyczne włączenie pola \mathbf{E} , zaś $\rho_W(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ jest funkcją Wignera:

$$\rho_W(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{V} \sum_q \left\langle \mathbf{k} + \frac{1}{2}\mathbf{q} \left| \hat{\rho} \right| \mathbf{k} - \frac{1}{2}\mathbf{q} \right\rangle \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.36)$$

gdzie $\hat{\rho}$ jest operatorem gęstości.

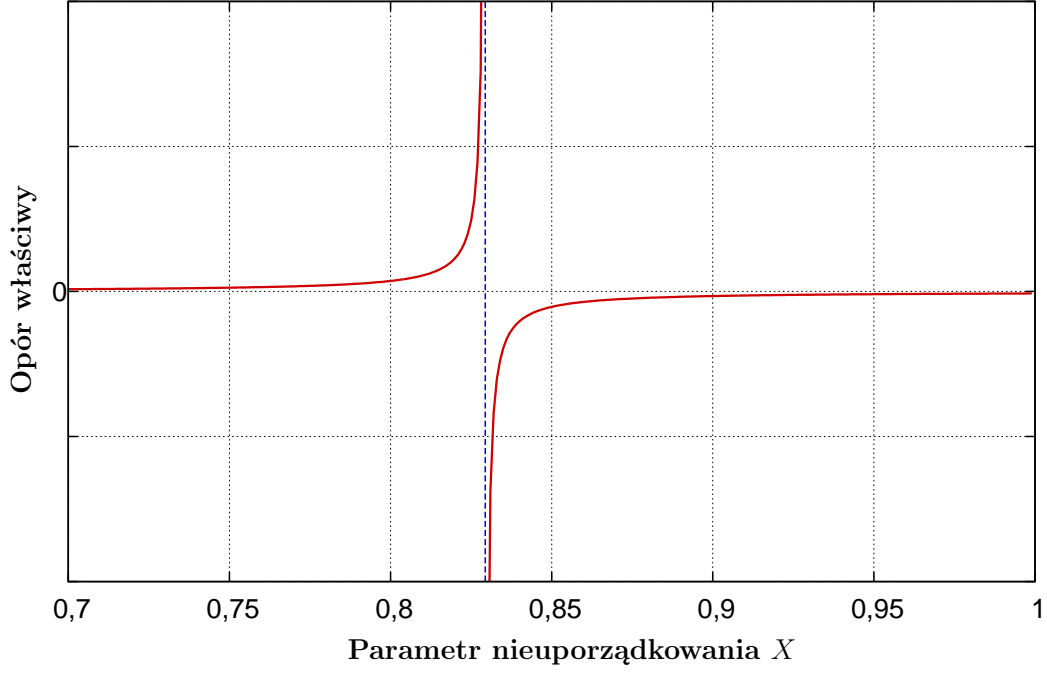
Dokonując separacji funkcji Wignera na część uśrednioną $\rho_W^A(\mathbf{k})$ oraz część fluktuującą $\rho_W^F(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, wyprowadza się równanie podobne do zlinearyzowanego równania Boltzmanna [12]:

$$\varepsilon \rho_W^A(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}'} T(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [\rho_W^A(\mathbf{k}) - \rho_W^A(\mathbf{k}')] = -e\mathbf{E} \cdot \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_e} \phi^A(\mathbf{k}) [1 + \gamma(\mathbf{k})] \quad (4.37)$$

gdzie $\gamma(\mathbf{k})$ jest czynnikiem opisującym korelacje między początkowym polem elektrycznym, a potencjałem wytworzonym przez jony. $T(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ stanowi *uogólniony operator rozpraszania* wyrażający prawdopodobieństwo rozproszona elektronu ze stanu \mathbf{k} do \mathbf{k}' .

Model MHS koncentruje się na badaniu wielkości $T(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ jako że, analogicznie do równania (4.16), pozwala on na wyznaczenie transportowego czasu relaksacji [40]:

$$\tau_{tr}^{-1}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}'} T(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [1 - \cos \theta]. \quad (4.38)$$



Rysunek 4.4: Przejście metal–izolator zachodzi w $X_{\text{cr}} = 0,8294$. Wartości oporu właściwego na prawo od punktu krytycznego (ujemne) są **niefizyczne** - w tym obszarze układ jest izolatorem.

Jak to zostało przedstawione w pracy [12] możliwe jest wyrażenie uogólnionego operatora rozpraszania w postaci:

$$T(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = T_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + T_2(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + T_3(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (4.39)$$

gdzie wyraz $T_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ wyraża rozpraszanie w opisie boltzmannowskim (prowadzące do modelu Fabera-Zimana), wyraz $T_2(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ zawiera informacje o tzw. *rozpraszaniu do tyłu* (ma ostre maksimum dla rozpraszania $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$) i tym samym jest odpowiedzialne za zjawiska związane z lokalizacją, oraz wyraz $T_3(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ ujmuje pozostałe rodzaje rozproszeń wielokrotnych, posiadając maksimum dla rozpraszania w przód.

Ze względu na małe znaczenie $T_3(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ oraz znajomość $T_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ z modelu Fabera-Zimana, wprowadzenie poprawek kwantowych ogranicza się do wyznaczenia wielkości $T_2(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$. Zagadnienie to zostało omówione w pracy [12].

W wyniku przeprowadzonych obliczeń otrzymano wyrażenie na transportowy czas relaksacji. Definiując parametr:

$$X = \frac{\hbar}{\tau E_F} \quad (4.40)$$

oraz funkcję:

$$\sqrt{F_{\text{MHS}}(X)} = \ln \left\{ \left[\frac{\sqrt{1+X^2} + 1 + \sqrt{2(\sqrt{1+X^2} + 1)}}{\sqrt{1+X^2} + 1 - \sqrt{2(\sqrt{1+X^2} + 1)}} \right]^2 \right\} \quad (4.41)$$

otrzymano:

$$\frac{1}{\tau_{\text{tr}}} = \frac{1}{\tau_{\text{tr}}^{\text{FZ}}} \frac{1 + \frac{1}{2} \frac{\tau_{\text{tr}}^{\text{FZ}}}{\tau} X^2 \sqrt{F_{\text{MHS}}(X)}}{1 - \frac{3}{64} X^4 F_{\text{MHS}}(X)} \quad (4.42)$$

przy czym uogólniony czas relaksacji:

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \sum_{\mathbf{k}'} T_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (4.43)$$

w postaci uśrednionej może być wyznaczony z równania [7]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{m_e}{2\pi\hbar^3 k_{\text{F}} n_0} \int_0^{2k_{\text{F}}} dq \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sqrt{c_{\alpha} c_{\beta}} S_{\alpha\beta}(q) U_{\alpha}(q) U_{\beta}(q) q. \quad (4.44)$$

W omawianym modelu zanik dyfuzji elektronów przewodnictwa wynikający z silnej lokalizacji jest tożsamy ze wzrostem oporu do nieskończoności. Punktem krytycznym w którym następuje przejście metal–izolator jest wartość $X_{\text{cr}} = 0,8294$ (rys. 4.4).

4.3.1 Odniesienie do modelu Fabera-Zimana

Wielką zaletą modelu MHS³, z punktu widzenia wykonywania obliczeń numerycznych, jest jego nadzwyczaj prosty związek z wartościami wyznaczanymi w ramach modelu F-Z. Autorzy na ogół korzystają z dobrze znanego modelu F-Z oraz modelu Evansa¹, podczas gdy przejście od nich do mającego znacznie silniejsze ugruntowanie fizyczne modelu rozpraszania $2k_{\text{F}}$ wymaga jedynie drobnej modyfikacji.

Wygodnie jest przepisać równania na czasy relaksacji (4.21) oraz (4.44) jako:

$$\frac{1}{\tau_{\text{tr}}^{\text{FZ}}} = \frac{m_e}{4\pi\hbar^3 k_{\text{F}}^3 n_0} \int_0^{2k_{\text{F}}} dq \lambda(q) q^3 \quad (4.45)$$

oraz

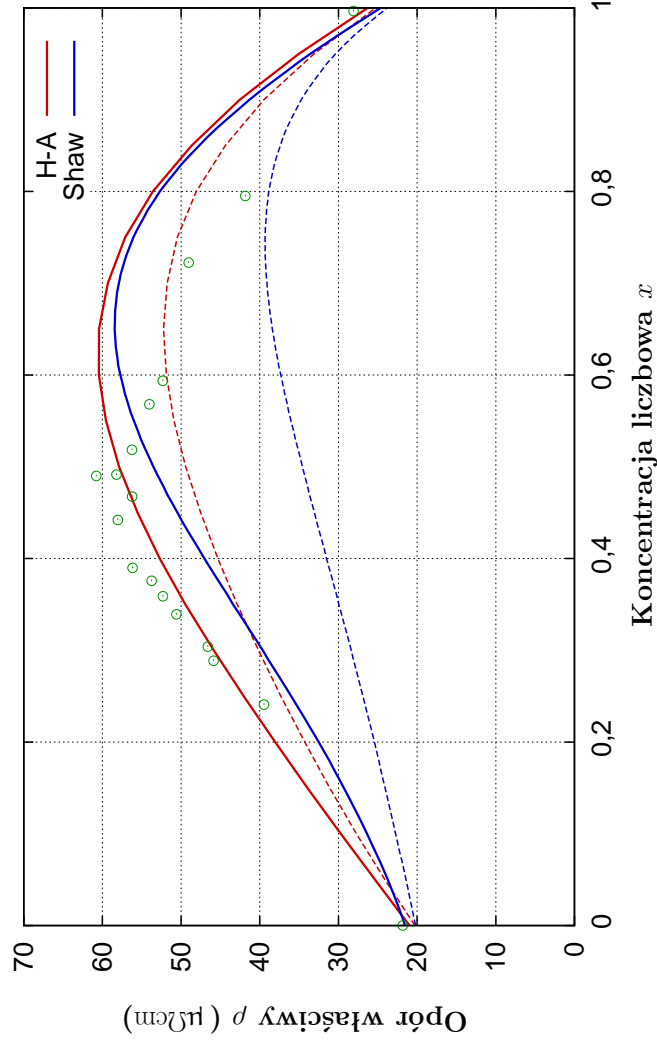
$$\frac{1}{\tau} = \frac{m_e}{2\pi\hbar^3 k_{\text{F}} n_0} \int_0^{2k_{\text{F}}} dq \lambda(q) q \quad (4.46)$$

gdzie:

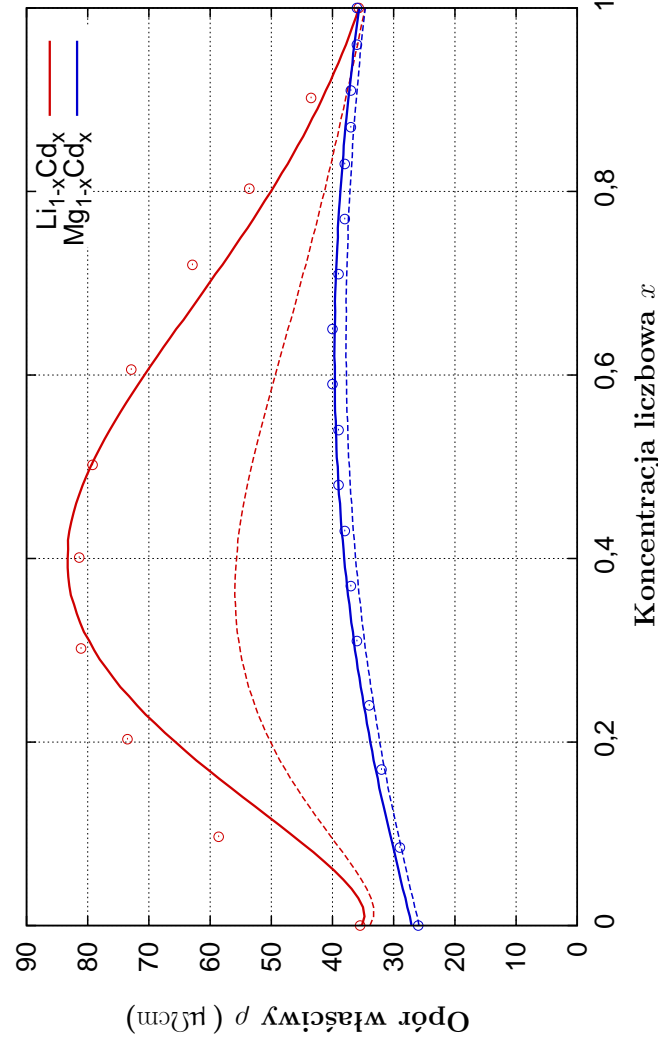
$$\lambda(q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sqrt{c_{\alpha} c_{\beta}} S_{\alpha\beta}(q) U_{\alpha}(q) U_{\beta}(q). \quad (4.47)$$

Widocznym jest, że wielkości te można łatwo obliczać jednocześnie, a przy ich znajomości, wyznaczenie transportowego czasu relaksacji τ_{tr} modelu MHS³ jest już formalnością, zgodnie z równaniem (4.42). Przejście od tej wielkości do oporu właściwego ρ lub przewodnictwa σ wymaga formuły analogicznej² jak w modelu F-Z (równanie (4.15)):

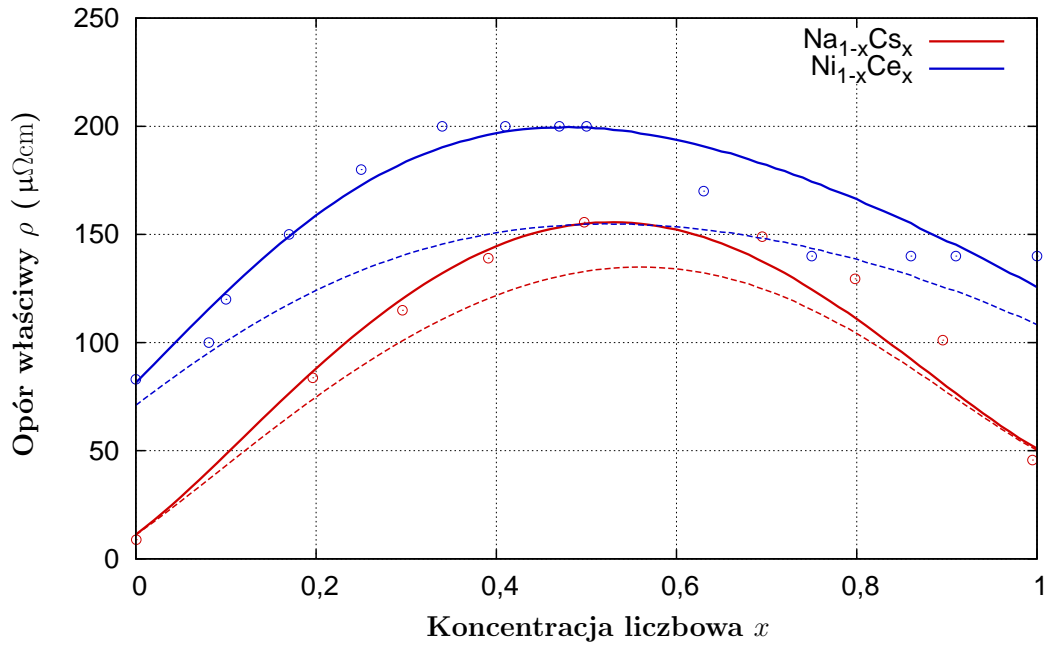
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2}{m_e} \tau_{\text{tr}}. \quad (4.48)$$



Rysunek 4.5: Opór właściwy układu $\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x$ wyznaczony przy użyciu dla glinu pseudopotencjałów HA oraz Shawa. Linie ciągłe przedstawiają opór w modelu MHS, przerywane w modelu F-Z zaś punktami zaznaczono wartości eksperymentalne.



Rysunek 4.6: Opór właściwy układów $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_x$ oraz $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x$ wyznaczony w modelach F-Z (linia przerywana) oraz MHS (linia ciągła). Punkty oznaczają wartości eksperymentalne.



Rysunek 4.7: Opór właściwy układów $\text{Na}_{1-x}\text{Cs}_x$ oraz $\text{Ni}_{1-x}\text{Ce}_x$ wyznaczony w modelach F-Z (linia przerywana) oraz MHŠ (linia ciągła). Punkty oznaczają wartości eksperymentalne.

4.4 Obliczanie oporu w modelach F-Z i MHŠ

Obliczenia oporu właściwego w ramach modelu F-Z i MHŠ, które wykonaliśmy, zostały zaprezentowane w pracy [11]. Zestawienie prezentowanych tam wyników zostało przedstawione na rysunkach 4.5, 4.6 oraz 4.7, zaś parametry przyjęte do obliczeń zostały zebrane w tabeli 4.1 (wartości oporu eksperymentalnego wraz ze źródłami literaturowymi przedstawiamy w załączniku C).

Metodologia obliczeń została przyjęta w sposób następujący:

1. Opór właściwy wyznaczono zgodnie z modelem F-Z (sekcja 4.1.3) oraz MHŠ (sekcja 4.3.1).
2. Czynniki strukturalne zostały wyznaczone na podstawie algorytmu przedstawionego w książce Wasedy [3], który dla układów dwuskładnikowych jest zgodny z algorytmem omawianym w sekcji 2.3.
3. Parametry czynników strukturalnych zostały uzyskane poprzez dopasowanie do danych eksperymentalnych dla temperatury najbliższej badaniom oporu dla rozpatrywanych stopów (sekcja 2.4.2). Uwzględniony został czynnik Debye’a–Wallera w postaci oryginalnej (bez poprawki polepszającej dopasowanie). Temperatura Deby’a została przyjęta na podstawie [23].
4. Zastosowano pseudopotencjały Heinego-Abarenkova z parametrami uzyskanymi poprzez dopasowanie. Dla glinu użyto dodatkowo dla porównania pseudopotencjał Shawa [44]. Uwzględniono ekranowanie Hartree z funkcją korelacyjną Ishimaru-Utsumi (sekcja 3.2.1).

¹Model Evansa zostanie omówiony w rozdziale 6.1. Przedstawione tutaj uwagi można odnosić w równym stopniu do obu modeli.

²Należy podkreślić, że formuła ta, mimo że posiada tę samą postać, **nie jest tą samą**. Jest ona wyprowadzona na podstawie innego formalizmu i zawiera inną postać czasu relaksacji.

układ	T [K]	pierwiastek	σ_{HS} [au]	R_c [au]	A [au]	θ_D [K]
Al-Mg	770	Al	4,87	–	–	428
		Mg	6,50	–	–	400
Al-Mg	770	Al	4,87	3,30	1,500	428
		Mg	6,50	1,50	0,350	400
Li-Cd	820	Li	5,32	4,50	0,095	344
		Cd	5,22	3,00	0,600	209
Mg-Cd	970	Mg	5,46	1,50	0,350	300
		Cd	5,22	3,00	0,600	209
Na-Cs	400	Na	6,50	3,80	0,260	158
		Cs	9,35	7,50	0,140	38
Ni-Ce	1770	Ni	4,24	2,66	0,260	450
		Ce	5,82	2,40	0,430	120

Tabela 4.1: Parametry używane podczas obliczania oporu właściwego w ramach modeli F-Z i MHS̄. Parametry pseudopotencjału odnoszą się do postaci HA. Brak wartości oznacza użycie pseudopotencjału Shawa z pracy [44]. Temperatury Debye’a określono na podstawie [23], oraz dla Ce wartość interpolowano.

5. Przyjęto, że masa efektywna jest równa masie elektronu. Gęstość elektronów przewodnictwa, energię i wektor Fermiego wyznaczono na podstawie modelu elektronów swobodnych.
6. Wielkości dla układu (gęstość, liczba elektronów przewodnictwa, energia Fermiego, masa jonu) zostały interpolowane liniowo na podstawie wartości dla układów jednoskładnikowych.

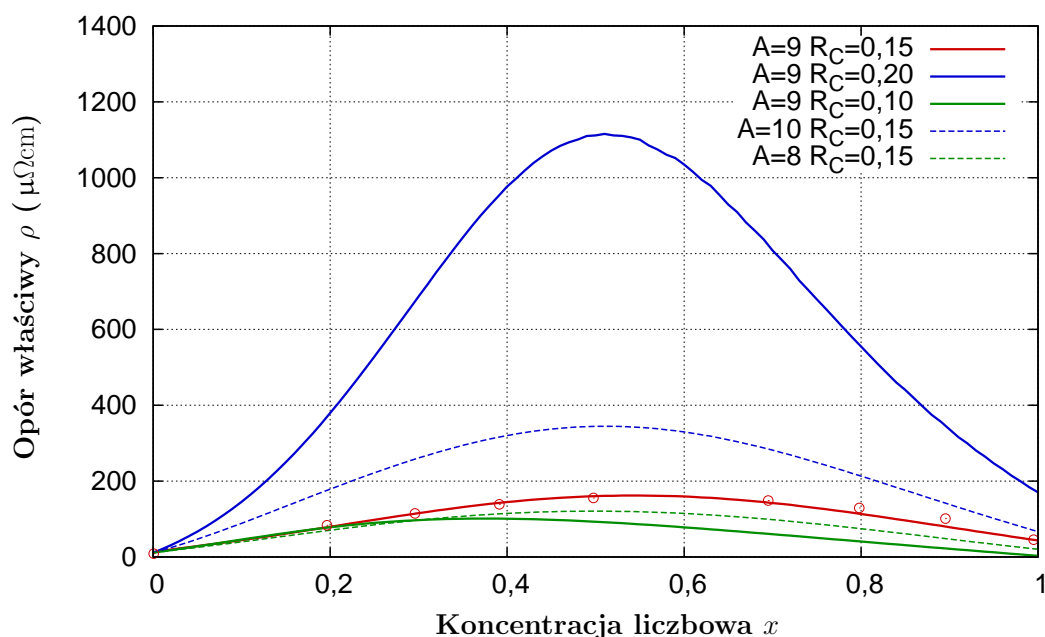
Przeprowadzone obliczenia pokazują skuteczność modelu MHS̄, jednak najistotniejszym jest zobrazowanie znaczenia interferencji kwantowej. Przedstawione wykresy pokazują różnice pomiędzy oporem w modelu F-Z oraz MHS̄, za które odpowiedzialne jest uwzględnienie rozprożeń wielokrotnych. Widocznym jest, że efekty te mogą być znaczące nawet dla niewielkich wartości oporu właściwego rzędu $50 \mu\Omega\text{cm}$. Ta obserwacja, przy uwzględnieniu prostoty przejścia od modelu F-Z do MHS̄ skłoniła nas do sformułowania postulatu o wskazanym użyciu modelu w pełni kwantowego, którego podstawy fizyczne są znacznie silniejsze aniżeli kwaziklasycznego modelu F-Z.

Niestabilność wyników

Podczas wykonywania obliczeń w ramach przedstawianych w niniejszym rozdziale modeli zaktęliśmy się z dwoma problemami, których znaczenie - z punktu widzenia użyteczności - uważamy za najistotniejsze.

- 1° Wyniki obliczeń silnie zależą od parametrów pseudopotencjału, a także od samego wyboru jego postaci.
- 2° Model posiada dużą liczbę parametrów wymagających dopasowania, co obejmuje w szczególności pseudopotencjały oraz czynniki strukturalne.

Aby pokazać stopień wpływu parametrów pseudopotencjału na uzyskiwane wyniki, prezentujemy na rysunku 4.8 jak zmienia się kształt wykresu przy niewielkiej zmianie głębokości studni A oraz promienia odcięcia R_c pseudopotencjału H-A dla cuzu. Widocznym jest, że nawet niewielkie zmiany parametrów powodują drastyczne zmiany wartości oporu w układzie. Ponadto,



Rysunek 4.8: Wpływ parametrów pseudopotencjału cezu na opór właściwy układu $\text{Na}_{1-x}\text{Cs}_x$.

badając wiele układów, zaobserwowaliśmy, że podobna zmiana parametrów może powodować poza przeskalowaniem wysokości wykresu, także radykalne zmiany kształtu, również z lokalnymi minimami.

Poza doбором parametrów pseudopotencjału znaczący wpływ na wyniki obliczeń mają także: wybór postaci pseudopotencjału, wybór funkcji ekranującej i funkcji korelacyjnej, a także wartość promienia Fermiego i kształt czynników strukturalnych. Czynniki te powodują, że otrzymywane wyniki są w stopniu znaczącym niestabilne i jakkolwiek możliwe jest dopasowanie wartości obliczanych do danych eksperymentalnych, to wiarygodność tak uzyskanych wyników jest dyskusyjna.

Przykładowym efektem, wpływającym na interpretację wyników, jest możliwość dopasowania do danych eksperymentalnych zarówno krzywej modelu F-Z jak i MHS. Różnica między tymi modelami ma podłoże ściśle fizyczne, którego skala została już przedstawiona, i musi ona faktycznie wpływać na mierzony opór właściwy. Ponieważ jednak można uzyskać dopasowanie w ramach modelu F-Z, jego stosowanie może ukrywać faktyczne zjawisko fizyczne. Z drugiej strony, model MHS w ujęciu takim jak zostało przedstawione, mimo że jest bardziej bliski rzeczywistości fizycznej, posiada tę samą wadę, tym samym możliwe jest, że pewne dalsze efekty fizyczne nie są widoczne.

Silna niestabilność podważa wiarygodność wyników i uniemożliwia stosowanie modelu do przewidywania wartości na podstawie obliczeń teoretycznych. W dalszych rozdziałach pokażemy jak można ulepszyć model, tak aby ograniczyć przedstawione tu problemy.

Rozdział 5

Elektrony w potencjale miseczkowym

Wprowadzenie

Opis oddziaływania elektronów z siecią jonów poprzez pseudopotencjał, jak pokazaliśmy w poprzednim rozdziale, niesie ze sobą poważne problemy z punktu widzenia modelowania przewodnictwa. Rozwiązaniem ich może być poprawa metody obliczeniowej wychodząca poza pierwsze przybliżenie Borna. Jeżeli znane są *przesunięcia fazowe* dla wszystkich fal parcjalnych i wszystkich energii to możemy wyznaczyć wówczas macierz rozpraszania, której znaczenie zostało omówione w rozdziale 1.1, omijając pierwsze przybliżenie Borna.

Metoda taka wymaga jednak znajomości potencjału struktury jonów, na którą przenoszony jest teraz ciężar jakości wyznaczenia. Powszechnie znaną i użyteczną z perspektywy przeprowadzonych obliczeń metodą, jest zastosowanie *potencjału miseczkowego*, którego konstrukcja zostanie omówiona poniżej. Po jego wprowadzeniu jest możliwe znalezienie funkcji falowych elektronów rozproszonych w przybliżeniu sferycznym. Przybliżenie takie jest oczywiście dalekie od stanu faktycznego, jednak, jak już było to omawiane w poprzednich rozdziałach, w przypadku struktur nieuporządkowanych, każda kolektywna konstrukcja nieuchronnie sprowadza się do takiego przybliżenia.

Ostatecznie otrzymana amplituda rozpraszania posłuży nam do konstrukcji skorygowanego modelu co zostanie omówione w rozdziale 6.

5.1 Potencjał miseczkowy

Przedstawiając podstawy metody OPW (rozdział 3.1.1), zwracaliśmy uwagę na dwojaki charakter funkcji falowej elektronów w ciele stałym: silnie oscylującej w obszarze najbliższym jonom, oraz zbliżony do fali płaskiej w obszarach międzywęzłowych (rys. 3.1). Poszukiwania funkcji falowej o postaci (3.1) i spełniających warunek ortogonalności (3.2) doprowadziło nas do wprowadzenia pseudopotencjału, będącego matematyczną konstrukcją, która w obliczeniach daje podobny efekt jak potencjał odpychający zlokalizowany wokół jonu.

Matematycznie można do problemu podejść w nieco zmodyfikowany sposób poprzez zastosowanie *potencjału miseczkowego* MT (ang. muffin-tin). Konstrukcja opiera się na założeniu, że potencjały jonów są każdorazowo sferycznie symetryczne i skupione wokół położenia jonów. Zakładamy przy tym, że zasięg potencjału r_{MT} jest mniejszy od promienia kuli Wignera-Seitza r_{WS} , czyli kule nie przekrywają się. W przestrzeni pomiędzy kulami zakładamy stały potencjał V_0 nazywany *zerem potencjału miseczkowego*. Konstrukcja taka z racji swego wyglądu dla



Rysunek 5.1: Miseczka do pieczenia ciastek będąca pierwowzorem kształtu potencjału MT.

struktur krystalicznych określana jest nazwą nawiązującą do formy na ciastka o tym samym kształcie (rys. 5.1).

Poszukiwane funkcje falowe otrzymujemy poprzez zszycie ścisłych rozwiązań radialnego równania Schroedingera wewnątrz każdej z kul:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_{\text{MT}}(r) - E \right] y_l(r) = 0 \quad (5.1)$$

gdzie E oznacza energię rozpatrywanego stanu, z falą płaską postaci $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ w obszarze międzywęzłowym.

W przypadku obliczeń numerycznych radialną część funkcji falowej $y_l(r)$ cząstki rozproszonej będziemy znajdować poprzez numeryczne rozwiązanie równania (5.1) z potencjałem V_{MT} zdefiniowanym odpowiednio dla rozpatrywanej struktury.

5.1.1 Wyznaczanie potencjału MT

Konstrukcja potencjału miseczkowego dla układów nieuporządkowanych jest dobrze znana i została opisana w pracach [45, 46]. Procedura realizowana jest w etapach, które zostały opisane poniżej. Dla opisu struktury metoda wymaga znajomości rozkładu cząstek, zadanego poprzez funkcję gęstości korelacji par, której metodologia wyznaczenia została szczegółowo przeanalizowana w rozdziale 2.5.

Wyznaczanie funkcji falowych

Określenie potencjałów jonów wymaga znajomości kształtu ich funkcji falowych. Wielkości te pobieramy z zewnętrznego programu Herman-Skillman [47], który jest dobrze znanym programem rozwiązującym równanie Hartree-Focka-Slater'a.

W metodzie rozpatrywany jest układ wieloelektronowy (w ramach jednego atomu) o przybliżonym hamiltonianie:

$$H_{\text{F}} = \sum_{i=1}^{N_e} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g_{ij} \quad (5.2)$$

gdzie h_i jest hamiltonianem jednocząstkowym dla którego $h_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i$, g_{ij} stanowi energię oddziaływania kulombowskiego między parą elektronów, oraz N_e oznacza liczbę elektronów w systemie.

Całkowita funkcja falowa układu dana jest wówczas przez wyznacznik Slatera:

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1 & \phi_2 & \dots & \phi_N \\ \phi_1 & \phi_2 & \dots & \phi_N \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1 & \phi_2 & \dots & \phi_N \end{vmatrix} \quad (5.3)$$

Metoda jest iteracyjną metodą samouzgodnioną, której procedura jest następująca:

1. Zakładany jest wstępny, przybliżony rozkład ładunku w systemie.
2. Rozwiązywane jest równanie własne dla przybliżonego hamiltonianu układu (5.2).
3. Obsadzane są stany o najniższych energiach i wyznacza się energię całkowitą.
4. Nowo otrzymane funkcje falowe używa się do obliczenia rozkładu ładunku, którego używa się w kolejnej iteracji.

Procedura jest powtarzana dopóki różnica energii całkowitej w kolejnych krokach nie spadnie poniżej pożądanej dokładności.

Rozkład ładunku wokół atomu

Wyznaczenie potencjału wymaga znajomości rozkładu ładunków w układzie. Punktem wyjściowym jest wyznaczenie rozkładu ładunków dla pojedynczego atomu. W tym wypadku, pomijając ładunek jądra, który w skali problemu można uznać za punktowy i znajdujący się w początku układu odniesienia, obliczenia opiera się o znajomość funkcji falowych elektronów związanych. Zakładając symetrię sferyczną, wystarczającym jest rozpatrywanie znormalizowanych radialnych funkcji falowych $p_{nl} = rR_{nl}(r)$ (gdzie n oraz l numerują poziomy energetyczne). Przykładowy kształt funkcji p_{nl} dla magnezu został przedstawiony na rysunku 5.2.

Rozkład radialny ładunku elektronów wokół jądra wyrażony jest jako:

$$\sigma_C = -e \sum_{n,l} g_{nl} p_{nl}^2 \quad (5.4)$$

gdzie g_{nl} oznacza liczbę elektronów na poziomie identyfikowanym przez liczby kwantowe n, l . Gęstość ładunku w przestrzeni otrzymujemy poprzez podzielenie powyższego przez całą powierzchnię rozpatrywanej sfery:

$$\rho_C(r) = \frac{\sigma_C(r)}{4\pi r^2}. \quad (5.5)$$

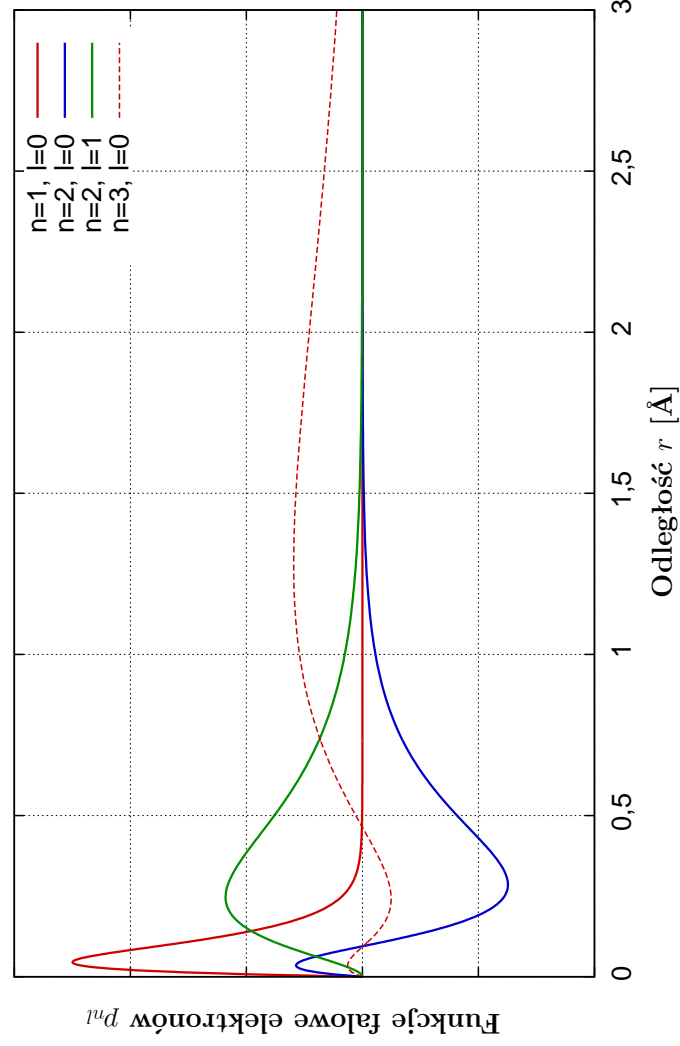
Przykładowy rozkład ładunku elektronów wokół magnezu przedstawiony został na rysunku 5.3.

Potencjał neutralnego atomu

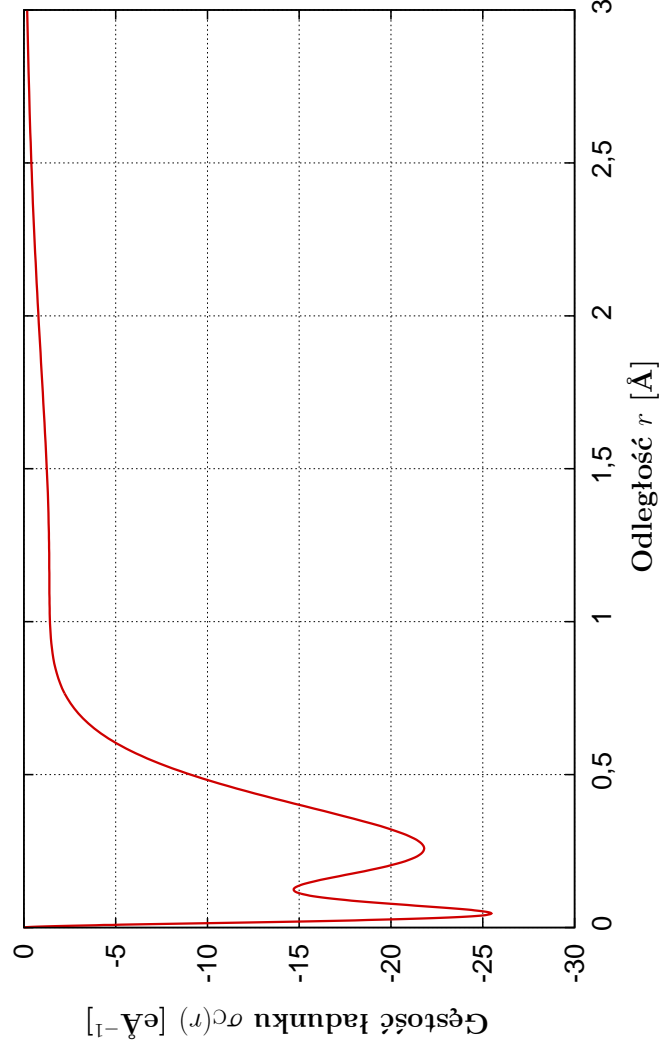
Potencjał neutralnego atomu $v(r)$ może być przedstawiony jako suma:

$$v(r) = v_C(r) + v_{\text{ex}}(r) \quad (5.6)$$

gdzie $v_C(r)$ oznacza składową kulombowską zaś $v_{\text{ex}}(r)$ jest *potencjałem wymiennie-korelacyjnym*.



Rysunek 5.2: Funkcje falowe elektronów p_{nl} atomu magnezu ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) – przykład utworzony przy pomocy programu Herman-Skillman.



Rysunek 5.3: Rozkład gęstości ładunku $\sigma_C(r)$ na przykładzie magnezu.

W oparciu o równanie Poissona $\nabla^2 v_C = -\rho_C/\varepsilon_0$, w układzie izotropowym (do jakich należą rozpatrywane systemy nieuporządkowane), potencjał kulombowski wyznaczany jest jako:

$$v_C(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left[\frac{Z}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r dR \sigma_C(R) + \int_r^\infty dR \frac{\sigma_C(R)}{R} \right] \quad (5.7)$$

gdzie kolejne składniki sumy odpowiadają za potencjały pochodzące od ładunku jądra, ładunku wewnątrz kuli o promieniu r oraz ładunku na zewnątrz tej kuli.

Potencjał wymiennie-korelacyjny określa równanie:

$$v_{\text{ex}}(r) = -3\alpha e^2 \left[\frac{3}{8\pi} \rho_C(r) \right]^{1/3}. \quad (5.8)$$

gdzie α jest *współczynnikiem Slatera*.

Potencjały w układzie

Całkowity potencjał kulombowski $V_C(r)$ oraz całkowity rozkład ładunku $\rho_T(r)$ mogą być wyznaczone zgodnie z zasadą superpozycji poprzez zsumowanie tych wielkości dla wszystkich elementów układu. W przypadku systemów nieuporządkowanych sumy te mogą być uproszczone przez użycie funkcji gęstości korelacji par, określającej względne położenia atomów:

$$V_C(r) = v_C(r) + \frac{2\pi n_0}{r} \int_0^\infty dR R g(R) \int_{|R-r|}^{|R+r|} dt t v_C(t) \quad (5.9)$$

oraz

$$\rho_T(r) = \rho_C(r) + \frac{2\pi n_0}{r} \int_0^\infty dR R g(R) \int_{|R-r|}^{|R+r|} dt t \rho_C(t). \quad (5.10)$$

Potencjał wymiennie-korelacyjny układu jest wyznaczany na podstawie całkowitej gęstości ładunku:

$$V_{\text{ex}}(r) = -3\alpha e^2 \left[\frac{3}{8\pi} \rho_T(r) \right]^{1/3} \quad (5.11)$$

zaś całkowity potencjał stanowi suma:

$$V(r) = V_C + V_{\text{ex}}. \quad (5.12)$$

Potencjał miseczkowy

Poziom zera potencjału MT wyznacza się jako [46]:

$$V_0 = \frac{3}{(r_{\text{WS}})^3 - (r_{\text{MT}})^3} \int_{r_{\text{MT}}}^{r_{\text{WS}}} dr r^2 V(r) \quad (5.13)$$

gdzie promień Wignera-Seitza:

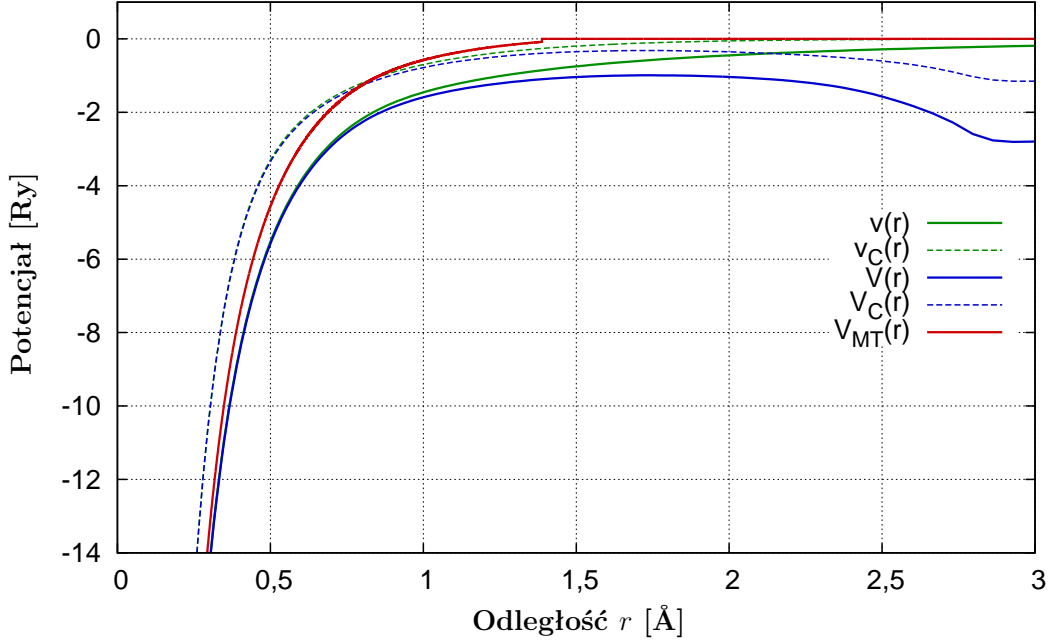
$$r_{\text{WS}} = \left(\frac{3}{4\pi n_0} \right)^{1/3} \quad (5.14)$$

z kolei promień r_{MT} jest przyjmowany jako połowa odległości pomiędzy początkiem układu odniesienia a położeniem pierwszego piksu funkcji gęstości korelacji par $g(r)$.

Ostatecznie potencjał MT przyjmuje postać:

$$V_{\text{MT}} = \begin{cases} V(r) - V_0 & r < r_{\text{MT}} \\ 0 & r \geq r_{\text{MT}} \end{cases} \quad (5.15)$$

Przykład konstrukcji potencjału MT dla magnezu został przedstawiony na rysunku 5.4.



Rysunek 5.4: Konstrukcja potencjału MT magnezu. Przedstawiono potencjał neutralnego atomu $v(r)$ i jego składową kulombowską $v_C(r)$, potencjał całkowity układu $V(r)$ i jego składową kulombowską $V_C(r)$, oraz finalny potencjał miseczkowy $V_{MT}(r)$.

Układy wieloskładnikowe

Dla układów wieloskładnikowych równania wymagają uwzględnienia różnych potencjałów $v^i(r)$ i różnych gęstości ładunku $\rho_C^i(r)$ dla każdego z typów cząstek. Taka zmiana prowadzi do uogólnienia równań (5.9) oraz (5.10) do postaci:

$$V_C^i(r) = v_C^i(r) + \frac{2\pi n_i}{r} \int_0^\infty dR R \sum_j g_{ij}(R) \int_{|R-r|}^{|R+r|} dt t v_C^j(t) \quad (5.16)$$

oraz

$$\rho_T^i(r) = \rho_C^i(r) + \frac{2\pi n_i}{r} \int_0^\infty dR R \sum_j g_{ij}(R) \int_{|R-r|}^{|R+r|} dt t \rho_C^j(t). \quad (5.17)$$

gdzie i oraz j numerują składniki układu, $n_i = c_i n_0$ są gęstościami liczbowymi, zaś $g_{ij}(R)$ są funkcjami gęstości korelacji par.

Na podstawie powyższych wielkości można obliczyć potencjały dla każdego ze składników analogicznie jak poprzednio, korzystając z relacji (5.11) oraz (5.12), z tym, że potencjały dotyczyć będą pojedynczych składników wewnątrz układu.

Konstrukcja potencjału miseczkowego wymaga przyjęcia poziomu zera, który obliczamy w tym wypadku jako

$$V_0 = \sum_i c_i V_0^i \quad (5.18)$$

gdzie V_0^i oznacza poziom zera wyznaczony dla pojedynczego składnika według równania (5.13).

Promień r_{MT} przyjmujemy różny dla poszczególnych elementów. W każdym wypadku obliczany jest jako połowa odległości pierwszego piku parcjalej homogenicznej (tj. postaci $g_{ii}(r)$) funkcji gęstości korelacji par od początku układu odniesienia.

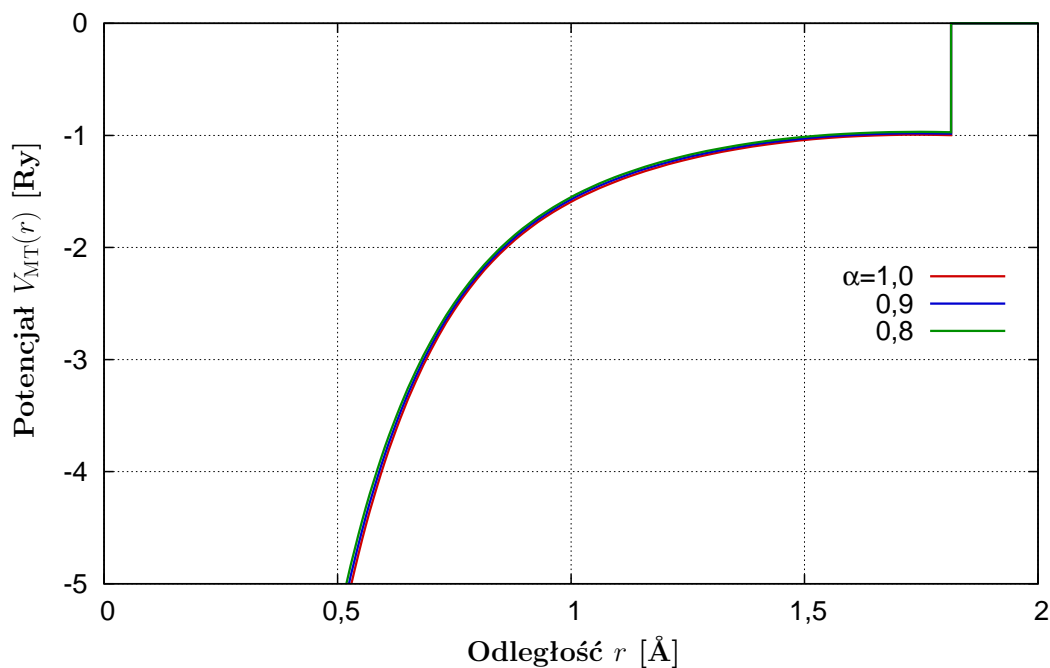
Ostatecznie otrzymujemy dla każdego ze składników

$$V_{\text{MT}}^i = \begin{cases} V^i(r) - V_0 & r < r_{\text{MT}}^i \\ 0 & r \geq r_{\text{MT}}^i \end{cases} \quad (5.19)$$

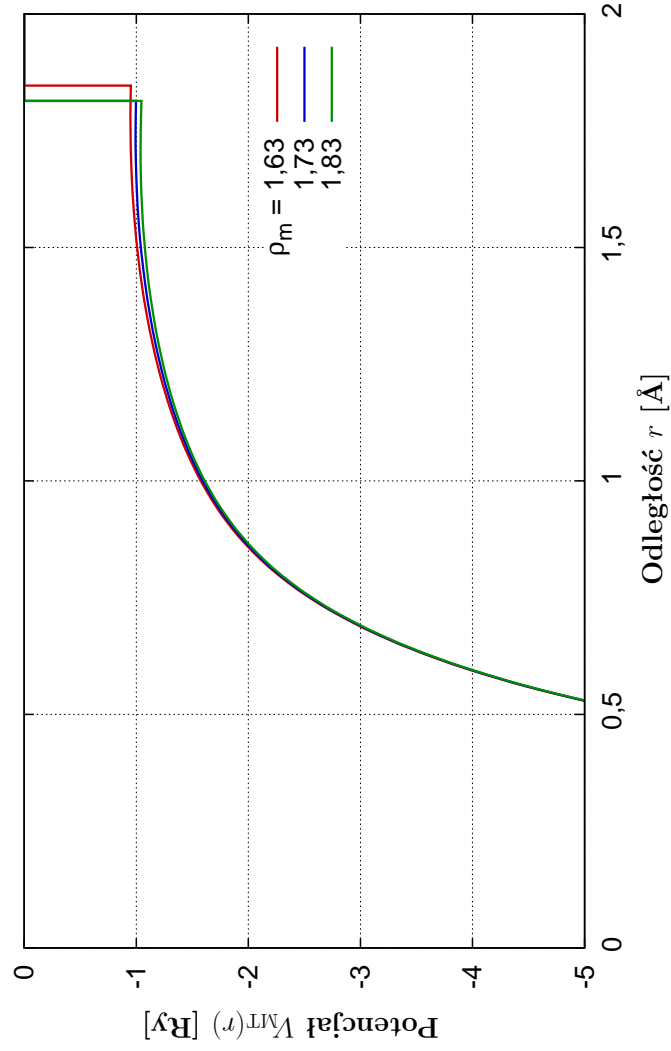
5.1.2 Wpływ wybranych parametrów na kształt potencjału MT

Potencjał MT jest zależny od dwóch elementów modelu: współczynnika Slatera α oraz funkcji gęstości korelacji par $g(r)$. Wpływ z pierwszej z tych wielkości przedstawia rysunek 5.5. Widoczny jest niewielki wpływ parametru na kształt potencjału.

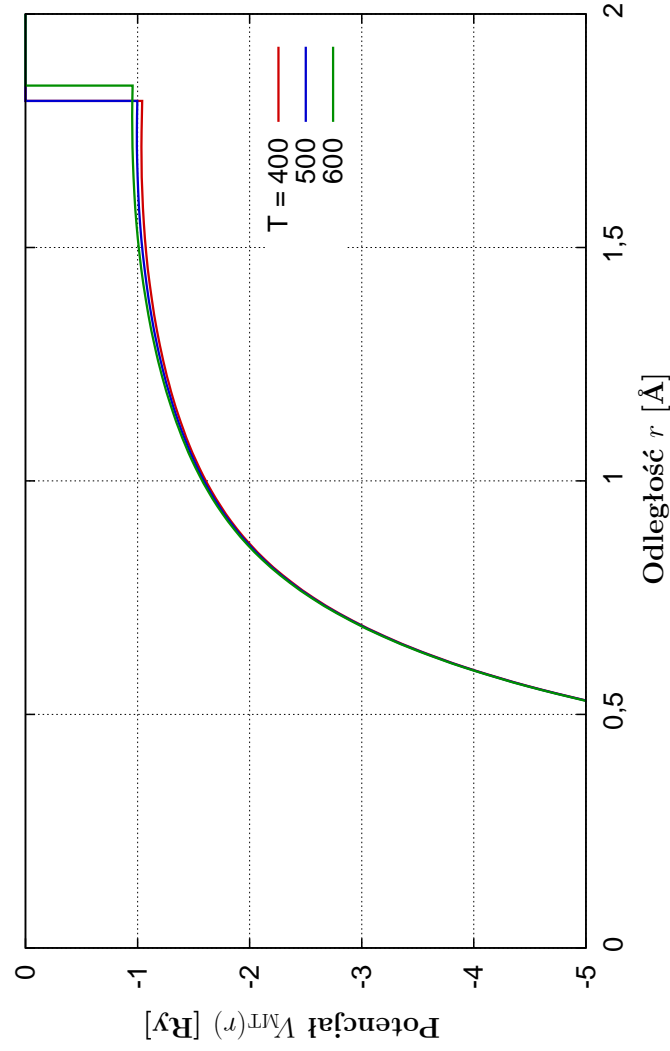
W przypadku funkcji $g(r)$ znaczenie mają wielkości, które wpływają na tę funkcję. Ponieważ w prowadzonych obliczeniach gęstość korelacji par wyznaczana jest zgodnie z metodą przedstawioną w sekcji 2.4.2, w oparciu o średnice wyznaczone na podstawie reguły parametrycznej, jedynymi parametrami, które uznajemy za mogące mieć znaczenie, są gęstość (masowa) układu oraz temperatura. Wpływ tych wielkości na kształt potencjału MT został zaprezentowany na rysunkach 5.6 oraz 5.7. W obu wypadkach widoczne jest nieznaczne przesunięcie wykresu dla większych odległości od początku układu, a także promienia r_{MT} . Efekty są wynikiem zmiany średnic twardych kul, która przesuwa piki w funkcji gęstości korelacji par (por. sekcja 2.5.2). Tym samym wpływ sąsiednich atomów jest przesunięty przestrzennie. Ponieważ średnice twardych kul determinują położenie pierwszego piku, a promień r_{MT} jest połową wartości położenia tego piku, to oczywistą konsekwencją jest przesuwanie tej wielkości. Przyczyną, dla której na



Rysunek 5.5: Wpływ czynnika Slatera α na kształt potencjału MT.



Rysunek 5.6: Wpływ gęstości na kształt potencjału MT (gęstość podana w g/cm³).



Rysunek 5.7: Wpływ temperatury na kształt potencjału MT. Temperatura podana w kelwinach.

prezentowanych rysunkach wielkość ta nie jest zawsze przesunięta, jest krok obliczeń numerycznych, który dla większych odległości jest na tyle duży, że widoczna zmiana obejmuje tylko jeden krok.

5.2 Wyznaczanie przesunięć fazowych

Funkcje falowe elektronów w układzie spełniają radialne równanie Schroedingera :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2(E - V_{\text{MT}}(r)) \right] y_l(r) = 0 \quad (5.20)$$

przy czym dla elektronu swobodnego potencjał V_{MT} jest oczywiście pomijany. W tym wypadku rozwiązanie równania jest analityczne i jest kombinacją liniową rozwiązań $krj_l(kr)$ oraz $krr_n_l(kr)$, przy uwzględnieniu zależności między energią i wektorem falowym: $2m_e E = \hbar^2 k^2$, gdzie $j_l(x)$ i $n_l(x)$ oznaczają sferyczne funkcje Bessela pierwszego i drugiego rodzaju.

Dla elektronu rozproszonego rozwiązanie równania (5.20) jest znajdowane numerycznie. Ponieważ jednak zwykle potencjał V_{MT} dąży do zera znacznie szybciej niż wyraz centryfugalny $l(l+1)/r^2$, to dla dużych odległości ten drugi ma dominujące znaczenie. W takim asymptotycznym obszarze, funkcja falowa przyjmuje postać taką jak dla elektronu swobodnego, z tym, że jest ona przesunięta względem niej w fazie:

$$\begin{aligned} y_l(r) &\approx Akrj_l(kr) - Bkrr_n_l(kr) \\ &\approx C \left[\sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) + \text{tg } \delta_l \cos \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.21)$$

gdzie δ_l jest nazywane *przesunięciem fazowym*.

Na rysunku 5.8 przedstawiono przykładowe funkcje falowe elektronów: swobodnego i rozproszonego. Porównanie jest prezentowane na przykładzie rozproszenia zerowej harmoniki w cenie. Widoczna jest silna oscylacja funkcji falowej elektronu rozproszonego dla niewielkich odległości od jądra, z kolei dla większych wartości funkcja uzyskuje kształt zgodny z funkcją elektronu swobodnego¹. Na skutek tych początkowych oscylacji funkcje są przesunięte w fazie, a skala tego przesunięcia jest widoczna przez porównanie położenia kolejnych ekstremów - na rysunku porównano szóste z nich. Ich odległość odpowiada przesunięciu fazowemu nieco powyżej 4π . Dokładnego wyznaczenia tej wielkości dokonujemy dwuetapowo.

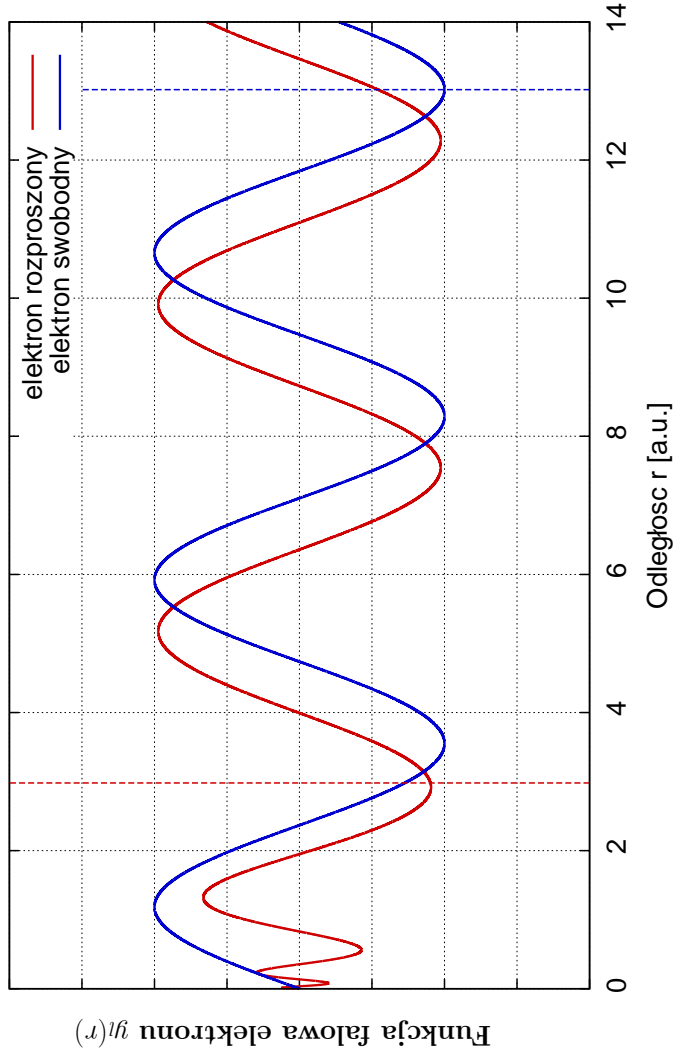
1. Wyznaczamy przesunięcie fazowe w obszarze asymptotycznym (w rozpatrywanym wypadku wystarczającym jest $r > 10$ a.u.), wybierając dowolne dwa różne od siebie punkty r_1 oraz r_2 i obliczając przesunięcie fazowe na podstawie równania (5.21):

$$\text{tg } \delta_l = \frac{y_l(r_1)S_l(r_2) - y_l(r_2)S_l(r_1)}{y_l(r_2)C_l(r_1) - y_l(r_1)C_l(r_2)} \quad (5.22)$$

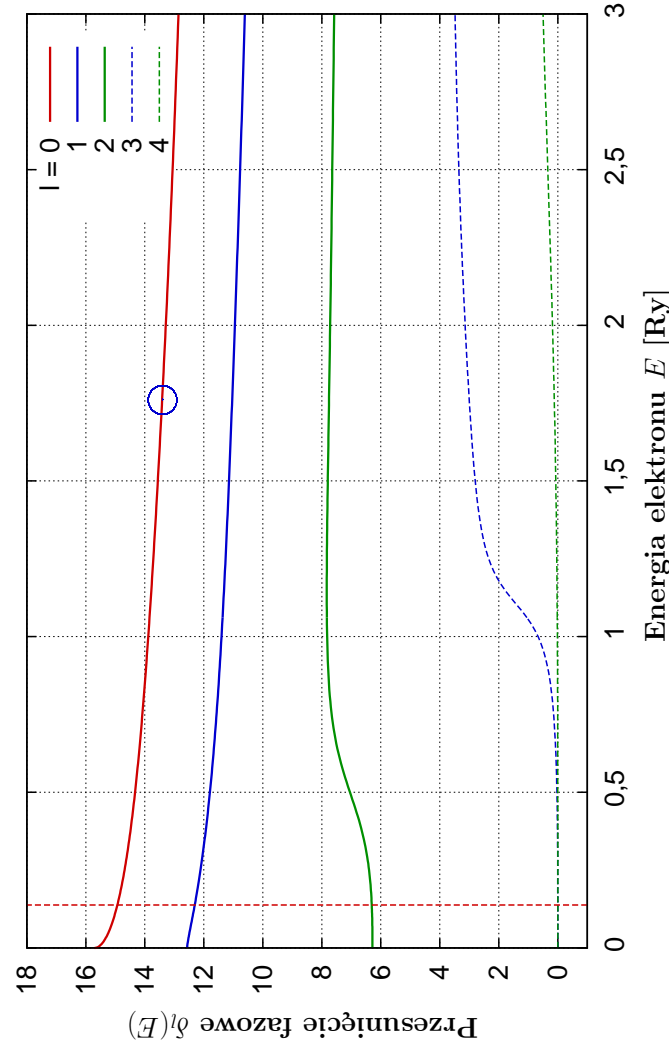
gdzie wprowadzono oznaczenia $S_l(r) = krj_l(kr)$ oraz $C_l(r) = krr_n_l(kr)$.

Przeciwdziedzina funkcji arcus tangens to zakres $(-\pi/2, \pi/2)$, i, co jest zgodne z konstrukcją metody, przesunięcie wyznaczone jako arcus tangens równania (5.22) odpowiada

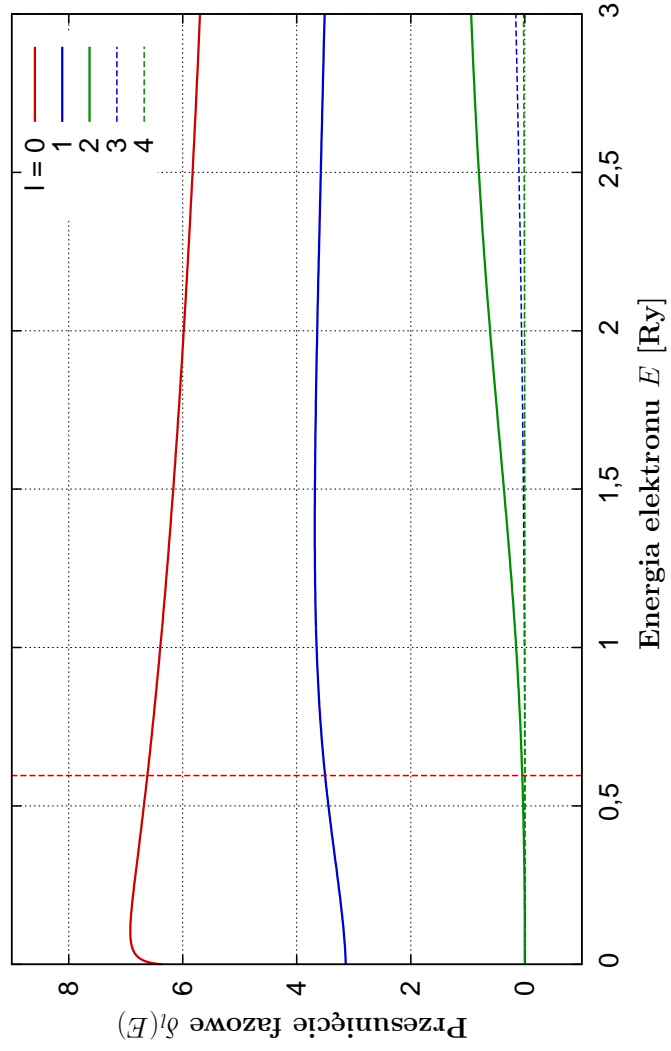
¹Amplituda jest tu drugorzędna. W przypadku rozwiązywania równania różniczkowego metodami numerycznymi amplitudę określa się poprzez normalizację, która nie jest konieczna podczas wyznaczania przesunięcia fazowego.



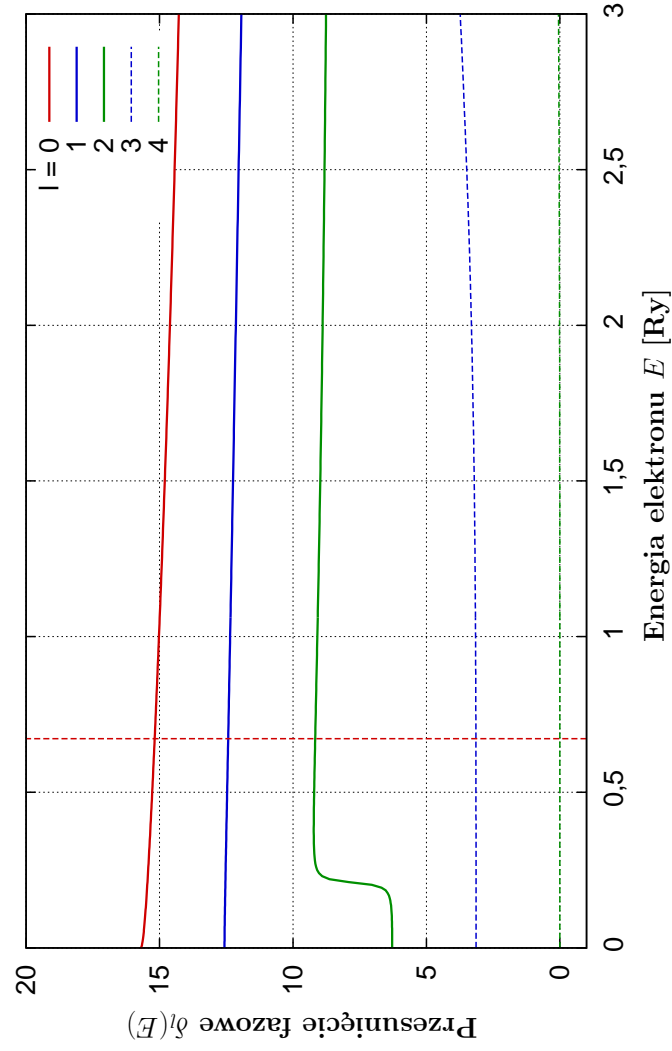
Rysunek 5.8: Porównanie kształtu funkcji falowej $y_l(r)$ elektronu rozproszonego i swobodnego na przykładzie cezu, dla harmoniki $l = 0$, na poziomie energii około 1,7 Ry. Liniami pionowymi zaznaczono położenie szóstego ekstremum dla obu funkcji.



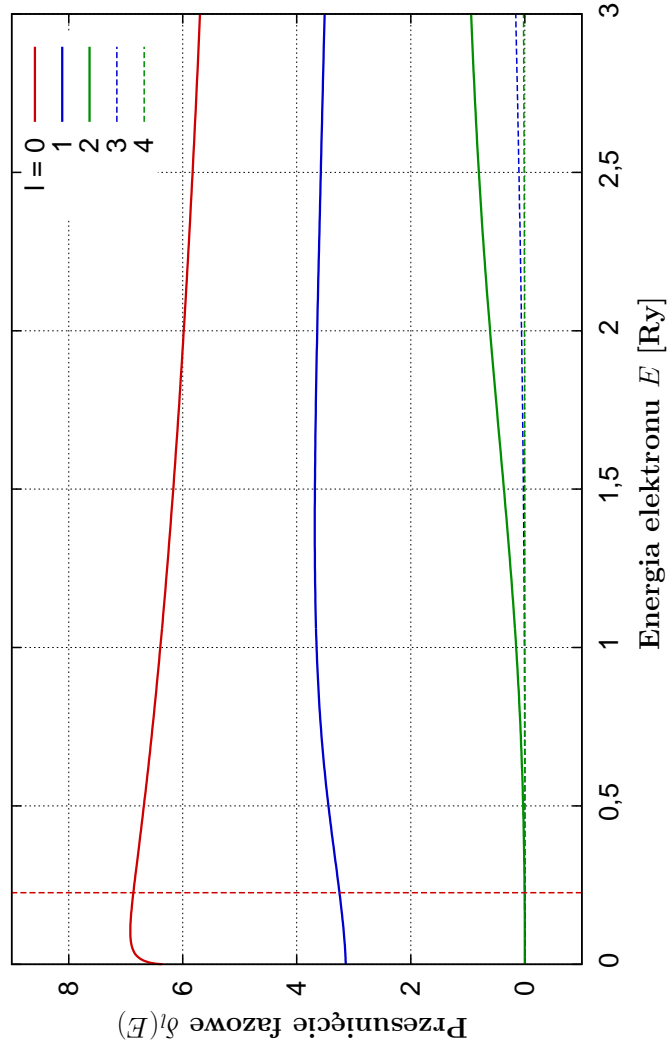
Rysunek 5.9: Kształt przesunięć fazowych na przykładzie cezu. Linia pionową oznaczono energię Fermiego ($E_F = 0, 138$ Ry). Okręgiem oznaczono punkt, dla którego wyznaczone zostały funkcje falowe przedstawione na rys. 5.8.



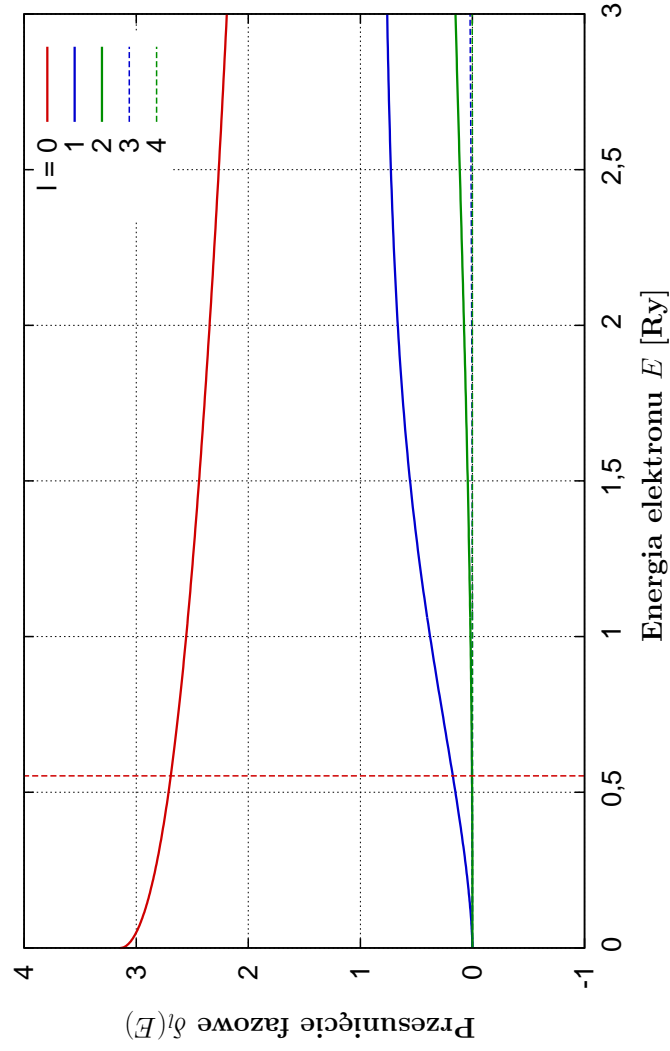
Rysunek 5.10: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik glinu. Linia pionową oznaczono poziomem Fermiego.



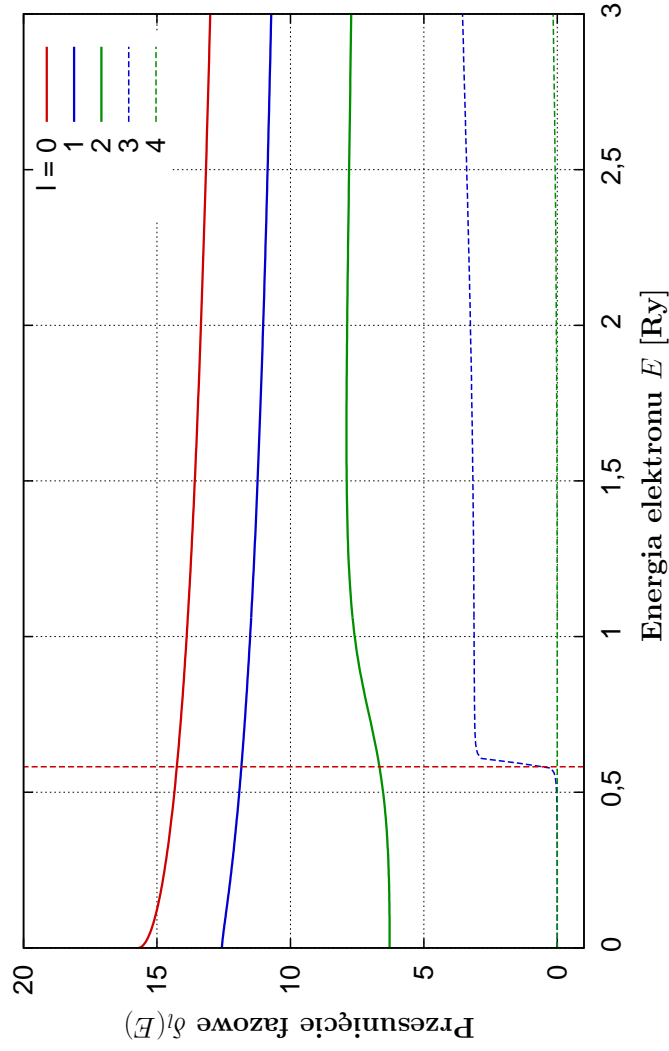
Rysunek 5.11: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik złota. Linia pionową oznaczono poziomem Fermiego.



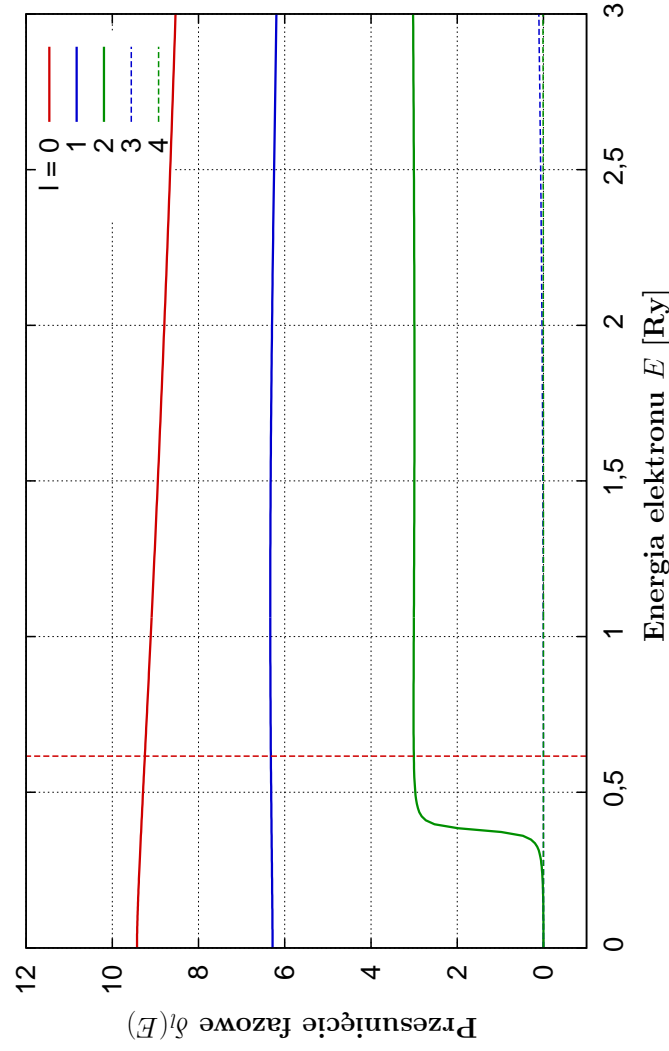
Rysunek 5.12: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik wapnia. Linia pionową oznaczono poziom Fermiego.



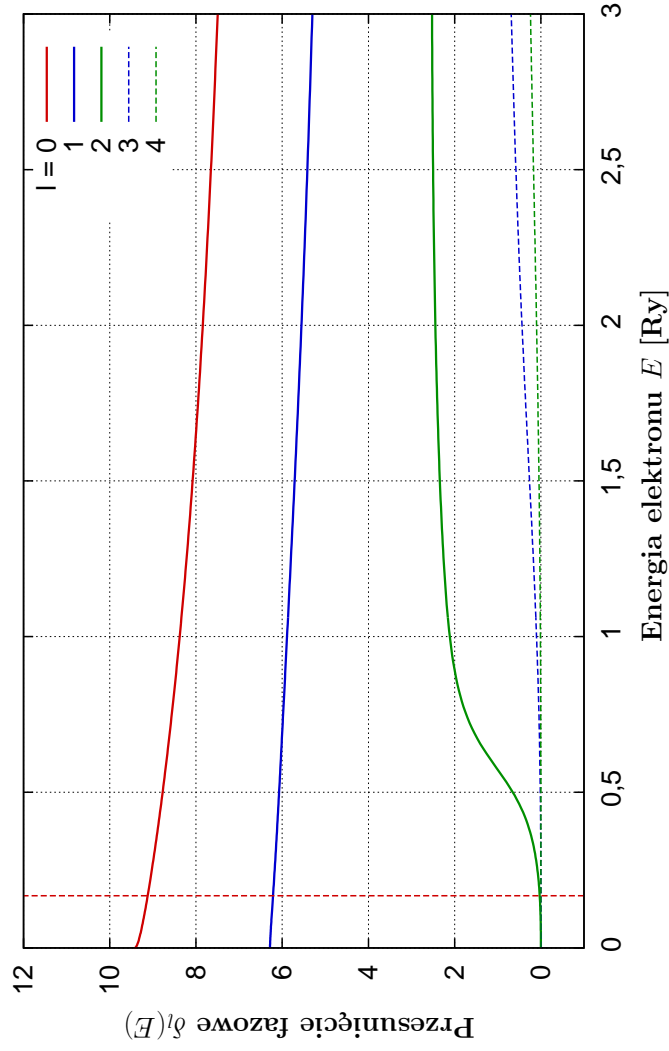
Rysunek 5.13: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik kadmu. Linia pionową oznaczono poziom Fermiego.



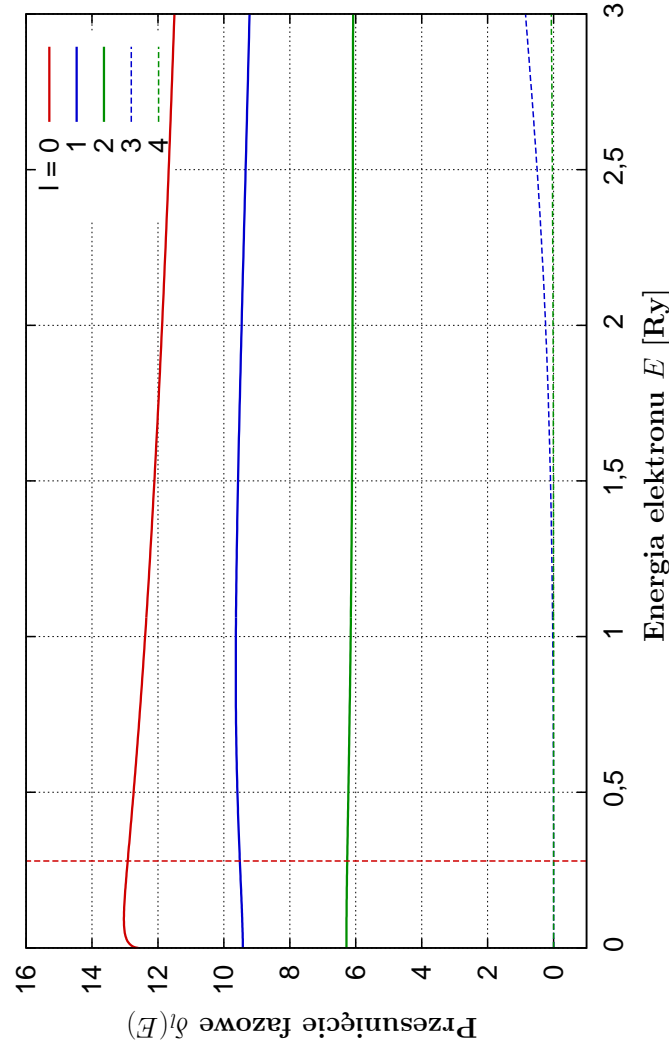
Rysunek 5.14: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik ceru. Linia pionową oznaczono poziom Fermiego.



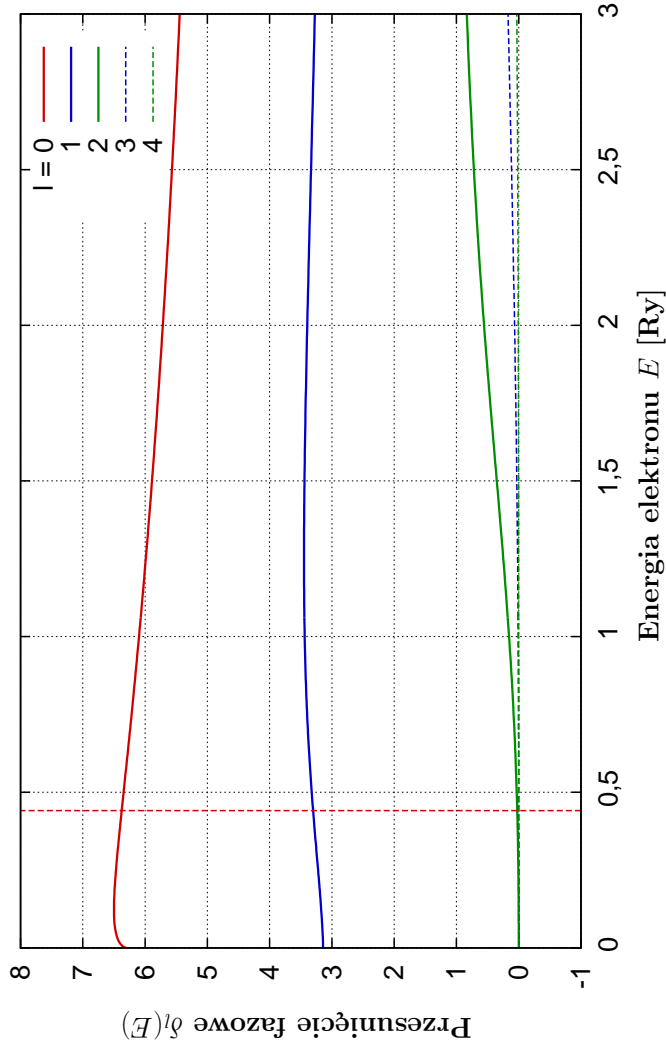
Rysunek 5.15: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik miedzi. Linia pionową oznaczono poziom Fermiego.



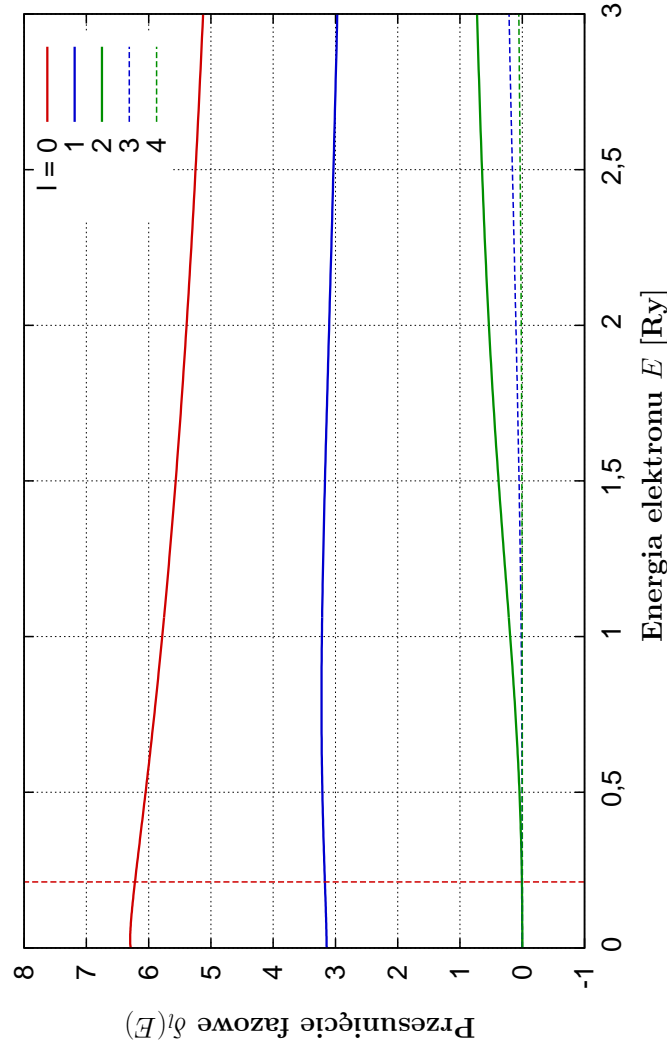
Rysunek 5.16: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik potasu. Linia pionową oznaczono poziom Fermiego.



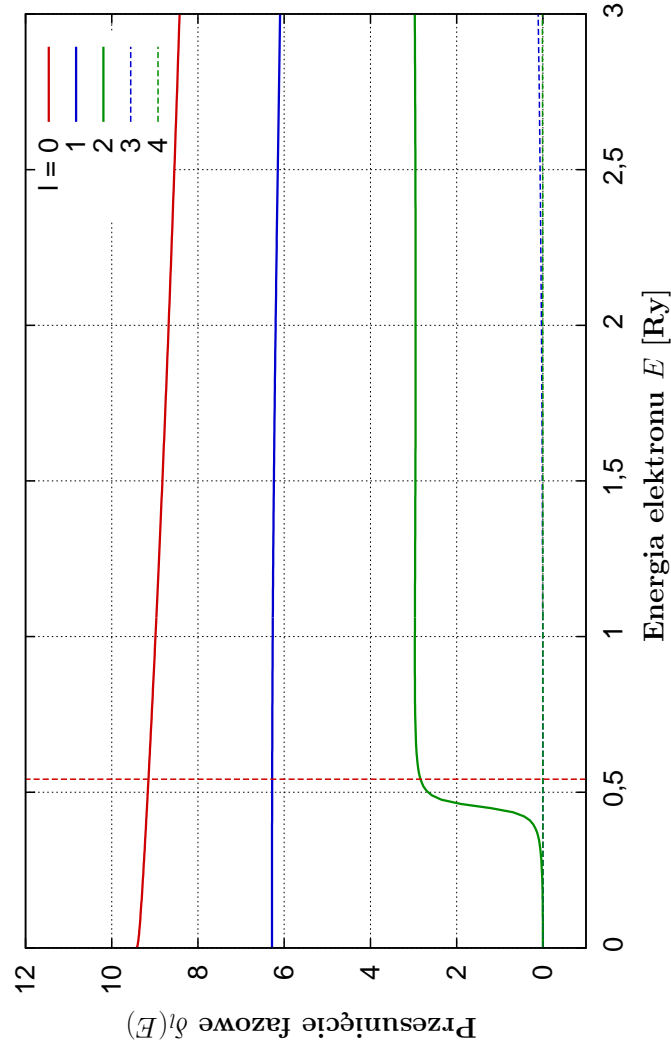
Rysunek 5.17: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik litu. Linia pionową oznaczono poziom Fermiego.



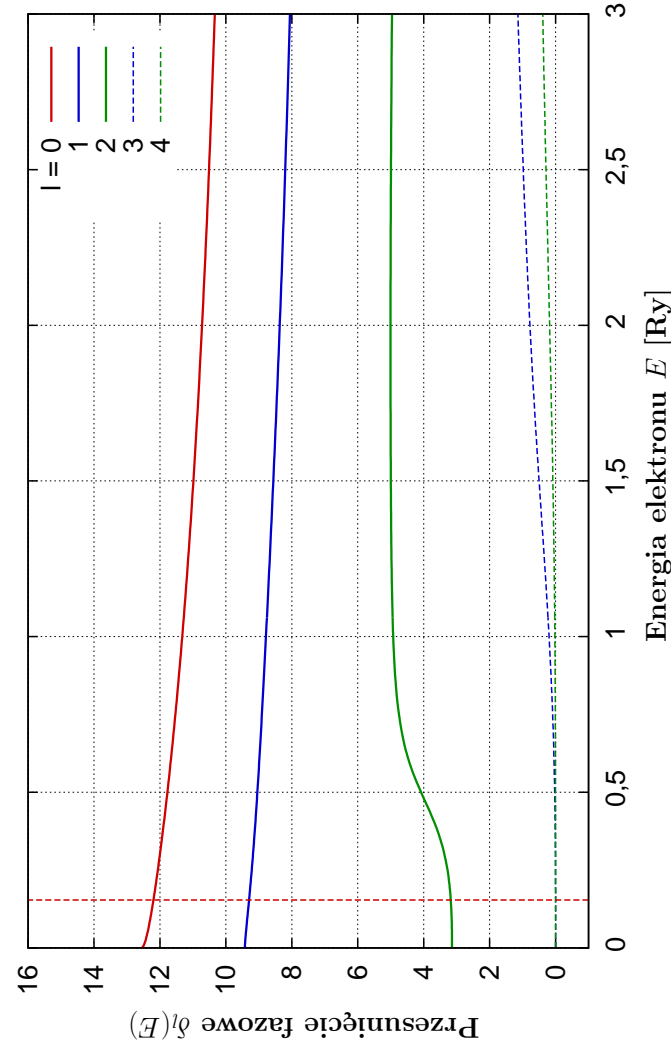
Rysunek 5.18: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik magnezu. Linia pionową oznaczono poziomem Fermiego.



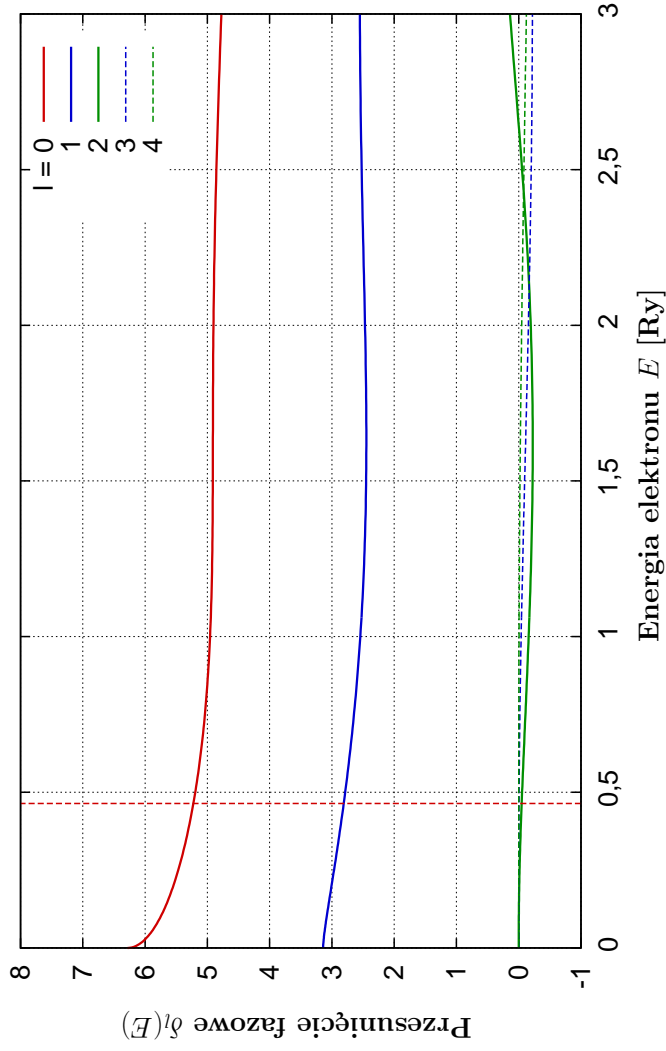
Rysunek 5.19: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik sodu. Linia pionową oznaczono poziomem Fermiego.



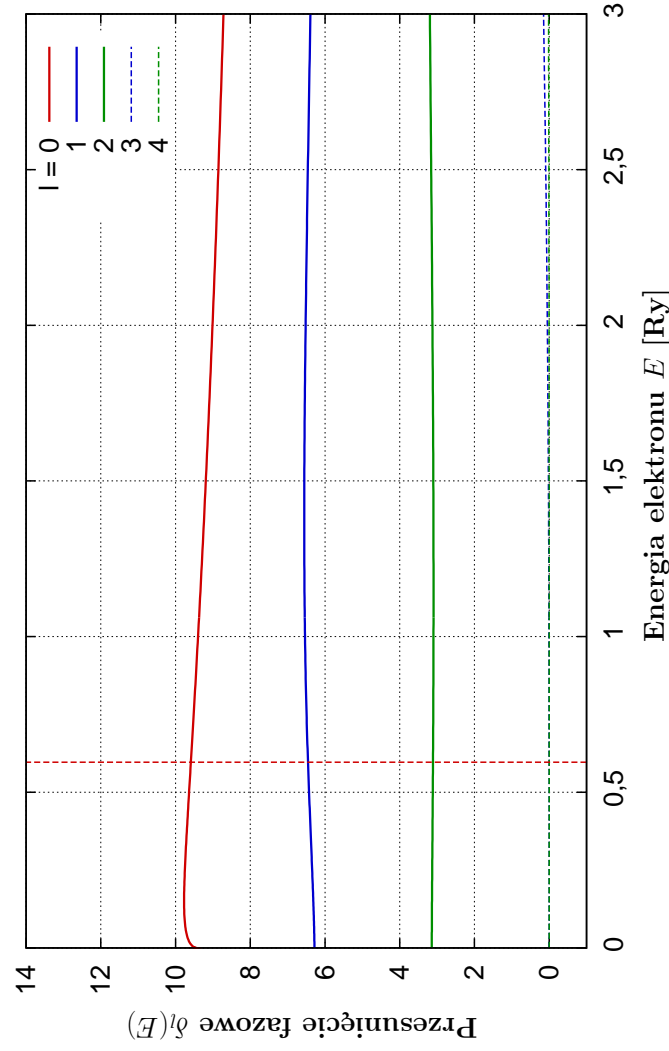
Rysunek 5.20: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik niklu. Linia pionową oznaczono poziom Fermiego.



Rysunek 5.21: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik rubidu. Linia pionową oznaczono poziom Fermiego.



Rysunek 5.22: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik cyny. Linia pionową oznaczono poziomem Fermiego.



Rysunek 5.23: Przesunięcia fazowe wyznaczone dla pięciu pierwszych harmonik cynku. Linia pionową oznaczono poziomem Fermiego.

różnicy położenia najbliższych odpowiednich sobie punktów (np. najbliższych sobie ekstremów)².

2. Dokonujemy zliczenia oscylacji obu funkcji przed osiągnięciem zakresu asymptotycznego. Porównanie tych liczb pozwala na oszacowanie wielkości przesunięcia z dokładnością do π (będącą półokresem funkcji elektronu nierozproszonego – por. równanie (5.21)). Dodając odpowiednią wielokrotność π do wyniku otrzymanego w punkcie poprzednim uzyskujemy precyzyjną wartość przesunięcia fazowego.

Przykładowe wyniki obliczeń przesunięć fazowych, także dla cezu, zostały przedstawione na rysunku 5.9. Widocznym jest, że dla $l = 0$ przesunięcie, zgodnie z oczekiwaniami, jest nieco powyżej 4π .

Przesunięcia fazowe rozpatrywanych pierwiastków

Obliczanie przewodnictwa w finalnym modelu opiera się na przesunięciach fazowych na poziomie Fermiego, wyznaczanych w każdym rozpatrywanym punkcie, każdego z rozpatrywanych układów. Wyniki obliczeń, przy wartości współczynnika Slatera α zgodnej z dopasowaniem w ramach modelu dwu-parametrowego opisanego w rozdziale 6, prezentujemy na kolejnych wykresach: dla glinu 5.10, złota 5.11, wapnia 5.12, kadmu 5.13, ceru 5.14, miedzi 5.15, potasu 5.16, litu 5.17, magnezu 5.18, sodu 5.19, niklu 5.20, rubidu 5.21, cyny 5.22 oraz cynku 5.23, a także dla cezu na prezentowanym wcześniej rysunku 5.9. Każdorazowo wyznaczamy przesunięcia fazowe dla pierwszych pięciu harmonik oraz oznaczamy energię Fermiego.

5.3 Energia Fermiego

Energia Fermiego stanowi wielkość szczególnie istotną w obliczeniach przewodnictwa elektrycznego. Jak pokażemy w tym rozdziale, jej wartość ma silny wpływ na wyniki finalne. Podstawową przyczyną tego są dwa miejsca w których wartość ta występuje. Pierwszym z nich jest poziom, na którym wyznaczone są przesunięcia fazowe rozpraszanych elektronów w ramach modelu przewodnictwa Evansa (omawianego w rozdziale 6). Drugim jest ograniczenie energii elektronów przewodnictwa, co ma fundamentalny wpływ na przewodnictwo. Duża czułość sprawia, że dokładne określenie energii Fermiego należy do najistotniejszych elementów w prowadzonych obliczeniach.

5.3.1 Model elektronów swobodnych

W przybliżeniu elektronów swobodnych, zakłada się, że istnieją w metalu *elektrony przewodnictwa* (walencyjne), dla których zaniedbywane są zarówno oddziaływania wzajemne, jak też ich oddziaływania z jonami. Liczba takich elektronów w układzie zdeterminowana jest efektywną walencyjnością pierwiastków.

Jeśli dla pojedynczego atomu liczba elektronów walencyjnych oznaczona jest jako z , oraz n_0 stanowi liczbę atomów na jednostkę objętości (gęstość liczbowa), to dla jednoskładnikowego

²Ze względu na zgodność asymptotyczną, a nie zwykłą kształtu funkcji oraz biorąc pod uwagę, że funkcje falowe wyznaczone są numerycznie a nie ściśle, należy zachować ostrożność w przyjmowaniu założenia, że wyznaczone przesunięcie odpowiada punktom najbliższym. Zdarzają się bowiem sytuacje, gdy będą to drugie punkty odpowiadające (przesunięte o π w jedną ze stron). Algorytm obliczający musi uwzględniać taką możliwość.

układu gęstość liczbowa elektronów walencyjnych wyraża się prostym iloczynem zn_0 . W przypadku układów wieloskładnikowych, charakteryzowanych przez parcjalne gęstości liczbowe n_i oraz liczby elektronów walencyjnych każdego z pierwiastków z_i mamy

$$n = \sum_i z_i n_i. \quad (5.23)$$

Promień Fermiego jest tutaj zdefiniowany jako promień kuli (w przestrzeni wektora falowego), w której mieszczą się wszystkie obsadzone stany elektronów. Definicja taka prowadzi to relacji z liczbową gęstością elektronów:

$$k_F^3 = 3\pi^2 n. \quad (5.24)$$

Energia Fermiego jest w tym wypadku energią największego obsadzonego stanu:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e}. \quad (5.25)$$

Przybliżenie elektronów swobodnych nie pozwala na osiągnięcie dokładności, która może być uznana za satysfakcjonującą z punktu widzenia problematyki wyznaczania oporu właściwego układów nieuporządkowanych.

Wartości energii oraz promienia Fermiego w ramach modelu elektronów swobodnych zostały przedstawione w tabeli 6.1 jako odniesienie szacunkowe, dla porównania z wartościami wyznaczanymi metodami o większej precyzji.

5.3.2 Metoda Dreiracha

Pierwsza z dwóch popularnie stosowanych metod wychodzących poza przybliżenie elektronów swobodnych, nazywana metodą Dreiracha [4], zakłada, że elektrony przewodnictwa są **swobodne**, ale poziomem odniesienia jest dla nich, podobnie jak w teorii pasmowej struktur krystalicznych, dno pasma przewodnictwa E_B , obliczane jako wielkość niezależna od struktury. Zarówno energia Fermiego E_F jak i poziom dna pasma E_B są liczone w odniesieniu do poziomu zera potencjału miseczkowego V_0 (sekcja 5.1.1).

Energia Fermiego jest w tym wypadku wyznaczana z równania [4]:

$$E_F = E_B + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e^*} \quad (5.26)$$

gdzie k_F jest promieniem Fermiego wyznaczonym w ramach modelu elektronów swobodnych, m_e^* jest masą efektywną elektronu wyznaczaną na podstawie struktury pasmowej w stanie krystalicznym, oraz E_B jest energią dna pasma wyznaczaną z równania:

$$E_B = \kappa_0^2 = -\frac{4\pi N_0}{\kappa_0} \left(\text{ctg } \eta_0 - \frac{n_0(\kappa_0 r_{\text{MT}})}{j_0(\kappa_0 r_{\text{MT}})} \right)^{-1} \left(\frac{j_0(0)}{j_0(\kappa_0 r_{\text{MT}})} \right)^2 \quad (5.27)$$

gdzie r_{MT} jest promieniem potencjału miseczkowego (sekcja 5.1.1), η_0 jest przesunięciem fazowym na poziomie Fermiego (sekcja 5.2), oraz $j_0(x)$ i $n_0(x)$ są sferycznymi funkcjami Bessela odpowiednio pierwszego i drugiego rodzaju.

Metodę z powodzeniem zastosowano między innymi w znanej pracy [5], gdzie przeprowadzono obliczenia modelowe przewodnictwa ciekłych stopów metali szlachetnych oraz przejściowych, w ramach modelu Evansa (omówionego w sekcji 6.1).

5.3.3 Metoda Esposito

Metoda Esposito [48] jest samouzgodnioną metodą pozwalającą na jednoczesne wyznaczenie energii Fermiego E_F oraz efektywnej walencyjności Z^* . Jej dużą zaletą jest brak konieczności wprowadzania dodatkowych parametrów.

Interpretacja przedstawiona w pracy [48] jest oparta na *formule Lloyda* [49] na liczbę stanów przypadającą na jeden atom:

$$N(E) = N_0(E) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \eta_l + N_m(E) \quad (5.28)$$

gdzie $N_0(E)$ jest liczbą stanów modelu elektronów swobodnych:

$$\begin{aligned} N_0(E) &= \int_{-\infty}^E dE g(E) \\ &= \int_0^E dE \frac{(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} \\ &= \frac{(2m_e)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} E^{3/2} \end{aligned}$$

przy $g(E)$ oznaczającym gęstość stanów. $N_m(E)$ z kolei jest czynnikiem odpowiedzialnym za rozproszenia wielokrotne. W metodzie Esposito ostatni człon jest pomijany, wówczas liczba elektronów wyraża się jako:

$$Z = N(E_F) \approx N_0(E_F) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \eta_l. \quad (5.29)$$

Promień Fermiego jest powiązany z energią Fermiego zależnością

$$k_F = \frac{(2m_e E_F)^{1/2}}{\hbar} \quad (5.30)$$

zaś efektywna walencyjność wyraża się wzorem:

$$Z^* = \frac{k_F^3}{3\pi^2 n_0} = N_0(E_F). \quad (5.31)$$

i jest ona przyrównana do liczby stanów na poziomie Fermiego.

Wartość energii Fermiego powinna spełniać równanie (5.29) przy Z oznaczającym liczbę elektronów. Wyznaczanie tych wielkości dokonuje się wielokrotnie, w kolejnych krokach weryfikując otrzymane wielkości i korygując energię tak aby uzyskać zgodność w formule Lloyda.

5.3.4 Zmodyfikowany algorytm postępowania

W naszej pracy używamy metody Esposito, do której wprowadzamy korektę, która redukuje liczbę parametrów modelu i poprawia stabilność wyników.

Podczas wyznaczania przesunięć fazowych, autorzy na ogół dokonują obcięcia fazy, zakładając że przesunięcia winny być ciągłe i w granicy małych energii zmierzać do zera. W przypadku równania (5.29) ma to fundamentalne znaczenie, ponieważ przesunięcie fazowe pojawia się tam wprost, a nie jako argument funkcji periodycznej, która byłaby obojętna na fazę argumentu. Problematyka wyznaczania przesunięcia fazowego została przedstawiona w sekcji 5.2, gdzie

pokazaliśmy, w jaki sposób wyznaczać przesunięcie, bez niebezpiecznego obciążenia wielokrotności π .

W przypadku gdy pomija się wielokrotność π w wartości przesunięcia fazowego, to najistotniejszy staje się element η_2 . W niektórych pracach autorzy ograniczali z tego powodu sumę po harmonikach do jednego wyrazu powiązanego z $l = 2$. Ponieważ przesunięcia dla wyższych harmonik, liczone modulo π , są praktycznie równe zeru, to nawet w wypadkach, gdy wyrazy nie były ograniczone do jednego, sumowanie kończono przy $l = 2$.

Wyższe powłoki

Spoglądając na kształt wykresów przesunięć fazowych przedstawionych w sekcji 5.2, widocznym jest, że dla niektórych pierwiastków, wartości dla $l > 2$ są różne od zera, a te w sumie (5.29) są one mnożone przez największe czynniki $(2l + 1)$. Z tego powodu, precyzyjne obliczenia winny uwzględniać wartości przesunięć także dla wyższych powłok. W naszych obliczeniach, z tego powodu, dokonujemy sumowania dla wszystkich $l \leq 4$.

Liczba elektronów

W pracy Esposito [48] jest silna sugestia, by suma (5.29) uzgadniana była z liczbą elektronów z pasm s , p oraz d . Wraz z rozszerzeniem sumowania na wyższe powłoki, które na skutek liczenia bez obciążenia wielokrotności π okazały się mieć większy wpływ niż dotychczas, na skutek obserwowanych wyników obliczeń wprowadziliśmy korektę liczby elektronów, dokonując uzgodnienia z całkowitą liczbą elektronów atomu. Takie postępowanie pozwoliło wyeliminować jeden parametr, jakim była wymieniana wyżej nominalna walencyjność, a także poprawiło jakość i stabilność otrzymywanych wyników.

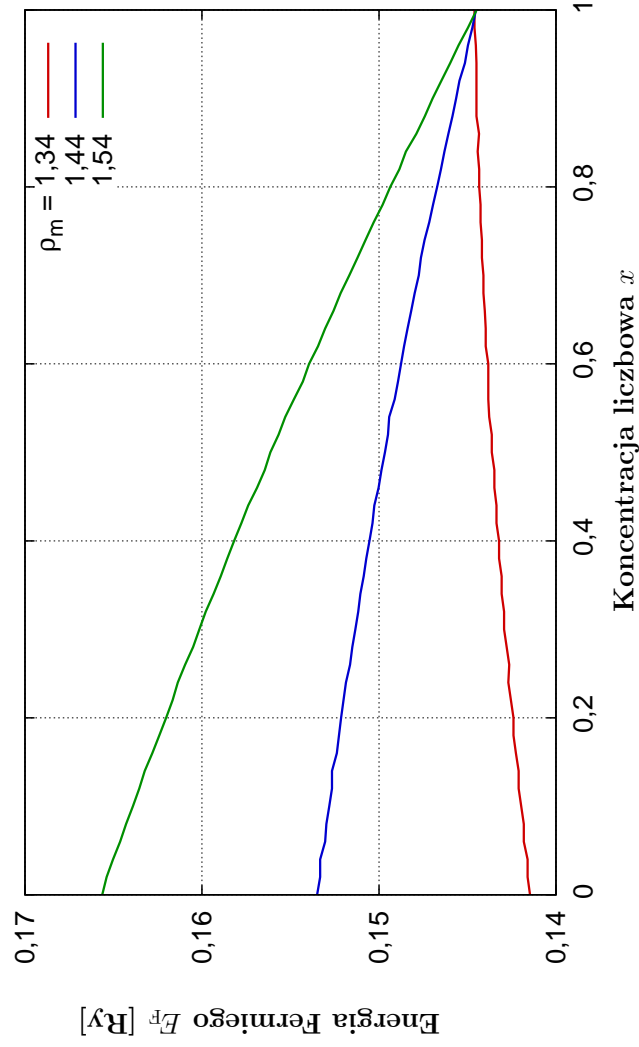
5.3.5 Czulość formuły Lloyda

Formuła Lloyda (5.29), na której oparte jest wyznaczenie energii Fermiego oraz efektywnej walencyjności, opiera się na przesunięciach fazowych, których metodologia obliczeń została przedstawiona w sekcji 5.2. Przesunięcia fazowe zależne są od potencjału miseczkowego, na który wpływ ma potencjał atomowy, w którego wypadku jedynym parametrem zmiennym w ramach modelu jest czynnik Slatera α , oraz struktura układu, uwzględniana poprzez funkcję gęstości korelacji par, na jaką z kolei wpływ mają gęstość ρ_m , temperatura T oraz średnice twardych kul σ_{HS} . Wpływ ostatniej z wielkości może być z łatwością oszacowany na podstawie pozostałych wykresów, biorąc pod uwagę, że wpływ tych wielkości na funkcje rozkładu jest porównywalny i został omówiony w rozdziale 2.

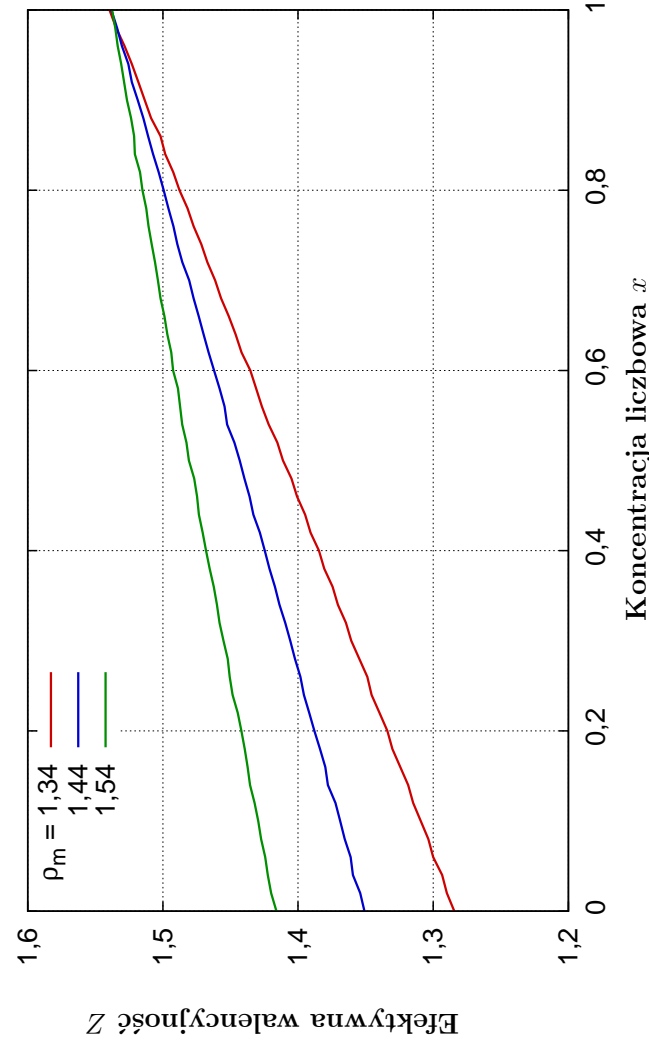
Wartości E_F oraz Z^* powiązane relacją 5.31 dobierane są metodą iteracyjną, tak aby spełniane było równanie 5.29. Formułę uznajemy za zgodną gdy

$$Z - N_0(E_F) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \eta_l < \delta Z_{\max} \quad (5.32)$$

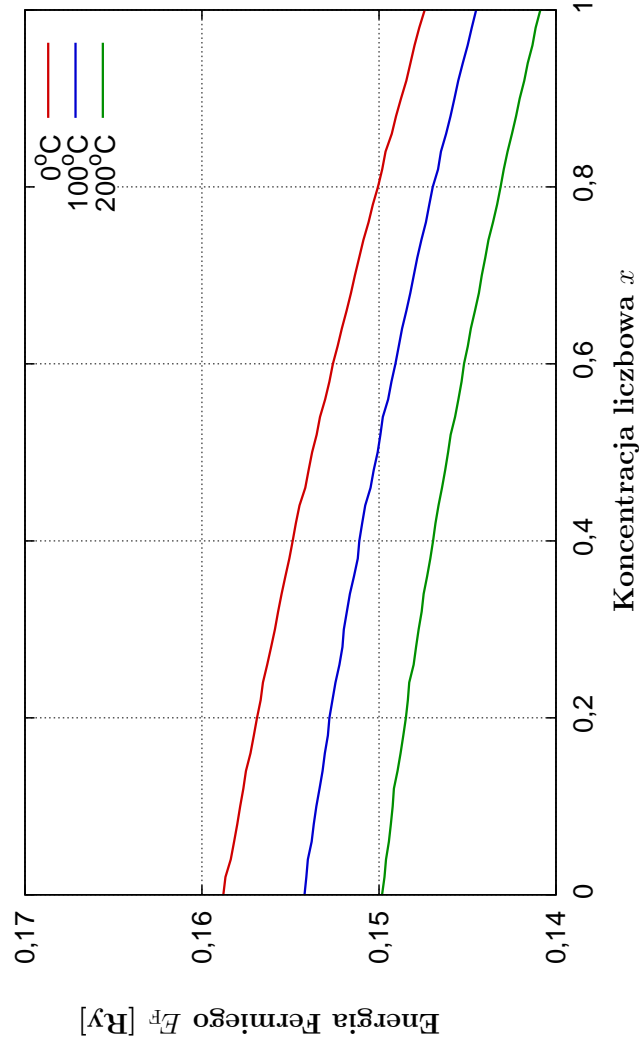
oraz przyjmujemy $\delta Z_{\max} = 0,001$ (kryterium to stosujemy we wszystkich obliczeniach, także w kolejnym rozdziale). Wielkość taka, mimo osiągnięcia dużej dokładności, powoduje nieznaczne, ale zauważalne falowanie wykresów przedstawianych na kolejnych rysunkach.



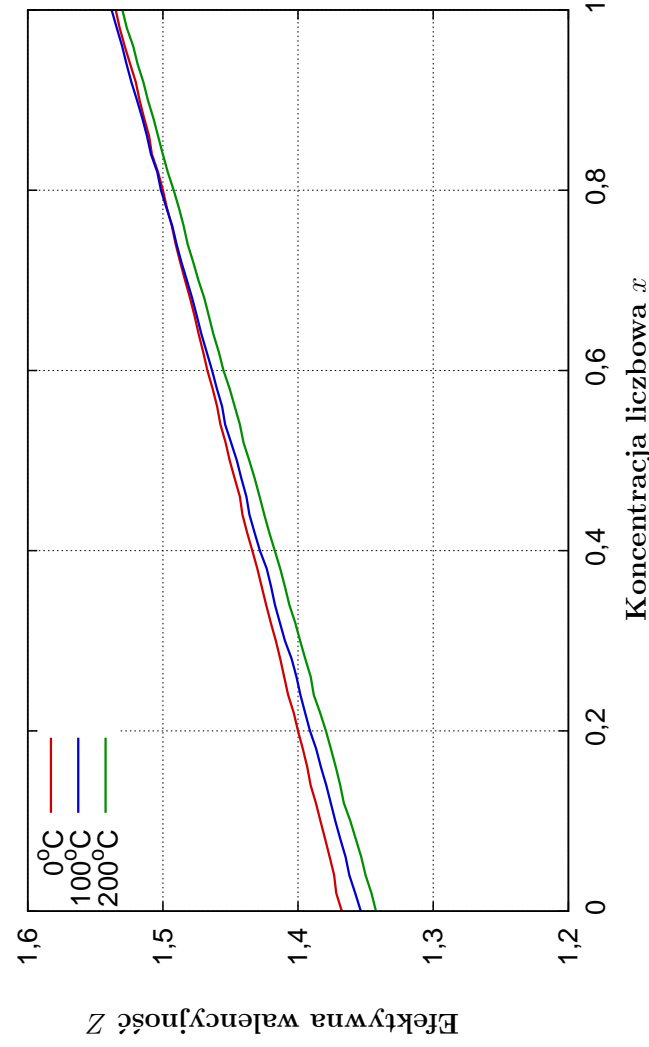
Rysunek 5.24: Wpływ gęstości na energię Fermiego. Przykład na podstawie układu $Rb_{1-x}Cs_x$. Zmienne gęstości dotyczą rubidu, w g/cm^3



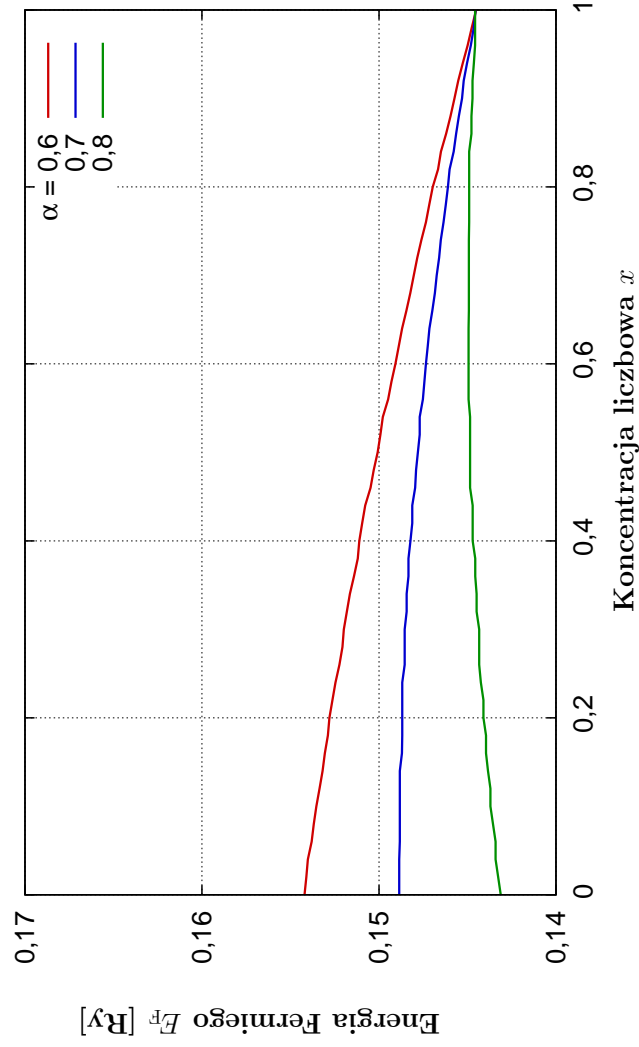
Rysunek 5.25: Wpływ gęstości na efektywną walencyjność na przykładzie rubidu (gęstość podana w g/cm^3).



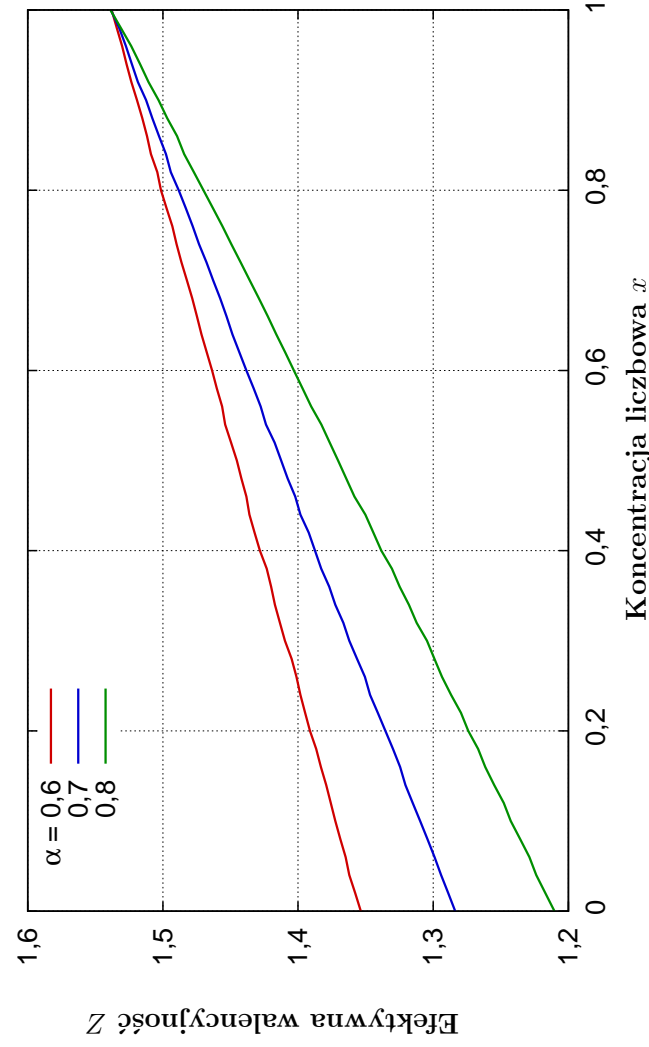
Rysunek 5.26: Wpływ temperatury na energię Fermiego układu. Przykład na podstawie układu $Rb_{1-x}Cs_x$.



Rysunek 5.27: Wpływ temperatury na efektywną walencyjność układu. Przykład na podstawie układu $Rb_{1-x}Cs_x$.



Rysunek 5.28: Wpływ czynnika Slatera na energię Fermiego. Przykład na podstawie układu $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x$. Zmieniane czynniki Slatera dotyczą rubidu.



Rysunek 5.29: Wpływ czynnika Slatera na energię Fermiego. Przykład na podstawie układu $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x$. Zmieniane czynniki Slatera dotyczą rubidu.

Wpływ wybranych wielkości na energię Fermiego

Wykresy 5.24, 5.26 oraz 5.28 pokazują jak energia Fermiego zmienia się ze składem w układzie dwuskładnikowym oraz jaki jest wpływ wymienionych wyżej parametrów.

1. Zmienność energii Fermiego ze składem może być przybliżona zależnością liniową z błędem nie przekraczającym 1% .
2. Odchylenie wartości gęstości o 10% powoduje zmianę wartości wyznaczonej energii Fermiego o porównywalnym stopniu. Wyznaczana wartość rośnie wraz z gęstością.
3. Zmiana temperatury powoduje zmiany wartości E_F dwukrotnie mniejsze niż gęstość. Wyznaczana wartość maleje ze wzrostem temperatury.
4. Czynniki Slatera powoduje zmiany trzykrotnie mniejsze niż gęstość. Energia Fermiego maleje wraz ze wzrostem wartości α .

Wpływ wybranych wielkości na efektywną walencyjność

Wykresy 5.25, 5.27 oraz 5.29 pokazują jak efektywna walencyjność zmienia się ze składem w układzie dwuskładnikowym oraz jaki jest wpływ wymienionych wyżej parametrów.

1. Zależność efektywnej walencyjności od składu jest w przybliżeniu liniowa.
2. Czułość wyznaczonej walencyjności na rozpatrywane wielkości ma analogiczny charakter jak dla energii Fermiego, przy czym skala jest mniejsza.
3. Przyjęte kryterium zgodności $\delta Z_{\max} = 0,001$ jest znacznie mniejsze od zmian powodowanych przez zmiany rozpatrywanych wielkości.

Rozdział 6

Ulepszony model przewodnictwa

Wprowadzenie

Prezentowane w poprzednich rozdziałach obliczenia przewodnictwa prowadzone były w oparciu o modele Fabera-Zimana oraz rozpraszania $2k_F$. Podczas wykonywania obliczeń zetknęliśmy się z problemami, które zostały omówione w rozdziałach wcześniejszych, szczególną uwagę zwracając na problem niestabilności wyników, który został pokazany w rozdziale 4.4. Jak sugerowaliśmy wprowadzając przesunięcia fazowe w rozdziale 5, poprawy jakości wyników można się spodziewać poprzez wyjście poza pierwsze przybliżenie Borna. Rozwiązanie takie zostało zaproponowane przez Evansa, celem uzyskania możliwości prowadzenia obliczeń dla metali przejściowych.

Z naszego punktu widzenia, zastosowanie poprawki Evansa ma inną fundamentalną zaletę, którą jest wyrugowanie jawnie zadawanego pseudopotencjału z formuły obliczania przewodnictwa. Jak pokazaliśmy wcześniej, pseudopotencjał stanowi najsłabszy element modeli F-Z i MHŠ, z punktu widzenia ich stabilności, a co za tym idzie także i wiarygodności, jako taki więc winien być zastąpiony przez precyzyjniejsze rozwiązanie.

W rozdziale tym pokażemy jak otrzymaliśmy finalny model przewodnictwa, który pozwolił na przeprowadzenie obliczeń o dużej stabilności. W oparciu o przedstawioną w poprzednich rozdziałach teorię oraz wprowadzając dodatkowo poprawkę Evansa do modelu MHŠ udało nam się stworzyć optymalny model o tylko dwu parametrach, charakteryzujących każdy z pierwiastków, w taki sposób, że parametry te są niezależne od układu, stanowiąc tym samym rozwiązanie o pożądanej uniwersalności. Model pozwolił na wykonanie obliczeń przewodnictwa dla licznych układów dwu- i trójskładnikowych, co zostało opublikowane w pracy [50], a także stanowi propozycję modelu przewodnictwa układów wodorowanych.

Wartości eksperymentalne oporu właściwego wraz z informacją o temperaturze oraz źródła literaturowe przedstawione są w załączniku C.

6.1 Model Evansa

Metoda Evansa [9] wychodzi poza pierwsze przybliżenie Borna, zastępując pseudopotencjały w modelu F-Z (równanie (4.21)) przez element macierzowy operatora rozpraszania. W uogólnieniu na przypadek wieloskładnikowy, zapisujemy:

$$\frac{1}{\tau_{tr}^{FZ}} = \frac{m_e^*}{4\pi n_0 \hbar^3 k_F^3} \int_0^{2k_F} dq \lambda(q) q^3 \quad (6.1)$$

gdzie:

$$\lambda(q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sqrt{c_{\alpha}c_{\beta}} S_{\alpha\beta}(q) t_{\alpha}(q) t_{\beta}^*(q) \quad (6.2)$$

oraz *element macierzowy operatora rozpraszania* na poziomie Fermiego:

$$t(q) = -\frac{2\pi n_0 \hbar^3}{m_e^* k_F} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l e^{im_l} P_l(\cos \theta) \quad (6.3)$$

gdzie P_l oznaczają wielomiany Legendre'a, $\cos \theta = 1 - q^2 / (2k_F)^2$, natomiast η_l jest przesunięciem fazowym na poziomie Fermiego dla l -tej harmoniki rozpatrywanego składnika.

Wykonując obliczenia zauważyliśmy, że wraz z przyjęciem poprawki Evansa znacząco poprawiła się stabilność uzyskiwanych obliczeń. O ile nawet niewielkie zmiany parametrów pseudopotencjałów powodują znaczne zmiany wartości oporu właściwego, to w przypadku użycia macierzy rozpraszania otrzymywane wyniki są stabilne, co więcej w modelu eliminowane są parametry związane z dopasowaniem pseudopotencjału.

6.2 Finalna postać modelu

Finalny model jakiego używamy dla obliczania przewodnictwa nieuporządkowanych ciał stałych oparty jest na modelu MHS, który uważamy za najlepszą teoretyczną podstawę dla obliczeń tego typu, jako opartego na teorii w pełni kwantowej, w przeciwieństwie do innych modeli. Do modelu wprowadzamy modyfikację w postaci poprawki Evansa oraz obliczamy wielkości pośrednie zgodnie z uwagami poniżej.

Poprawka Evansa

Model Evansa oparty jest bezpośrednio na modelu F-Z, podczas gdy, jak pokazaliśmy wcześniej, zaniedbywanie interferencji kwantowej może powodować znaczne różnice w wynikach. Bezdyskusyjnym jest z tego powodu użycie kwantowego modelu MHS. Ponieważ rola pseudopotencjału jest w tym modelu dokładnie taka sama jak w wypadku modelu F-Z, co więcej wyniki mogą być przedstawiane jako przeskalowane z modelu F-Z, wprowadziliśmy poprawkę Evansa dokładnie tak samo jak to zostało przedstawione dla modelu F-Z.

Równania na przewodnictwo w postaci pozwalającej na czytelne porównanie modeli zostały przedstawione w sekcji 4.3.1. W naszym finalnym modelu posługiwać się będziemy dokładnie takimi formułami, z tym, że występująca pod całkami (4.45) oraz (4.46) funkcja $\lambda(q)$ będzie wyznaczana w oparciu o przesunięcia fazowe, zgodnie z modelem Evansa (6.2).

Energia Fermiego

Energia Fermiego ma silny wpływ na wyznaczany opór właściwy, co zostanie pokazane podczas analizy stabilności modelu w sekcji 6.4. Metody obliczeniowe tej wielkości zostały omówione w sekcji 5.3. W obliczeniach stosujemy metodę Esposito, która nie wprowadza dodatkowych parametrów do modelu, daje dobre wyniki oraz nie stanowi problemu w implementacji, jeżeli wyznaczone są przesunięcia fazowe.

W metodzie wprowadzamy korektę wyznaczenia efektywnej liczby elektronów oraz przesunięć fazowych, zgodnie z sekcją 5.3.4, prowadząc obliczenia dla pierwszych pięciu powłok.

Wielkości interpolowane

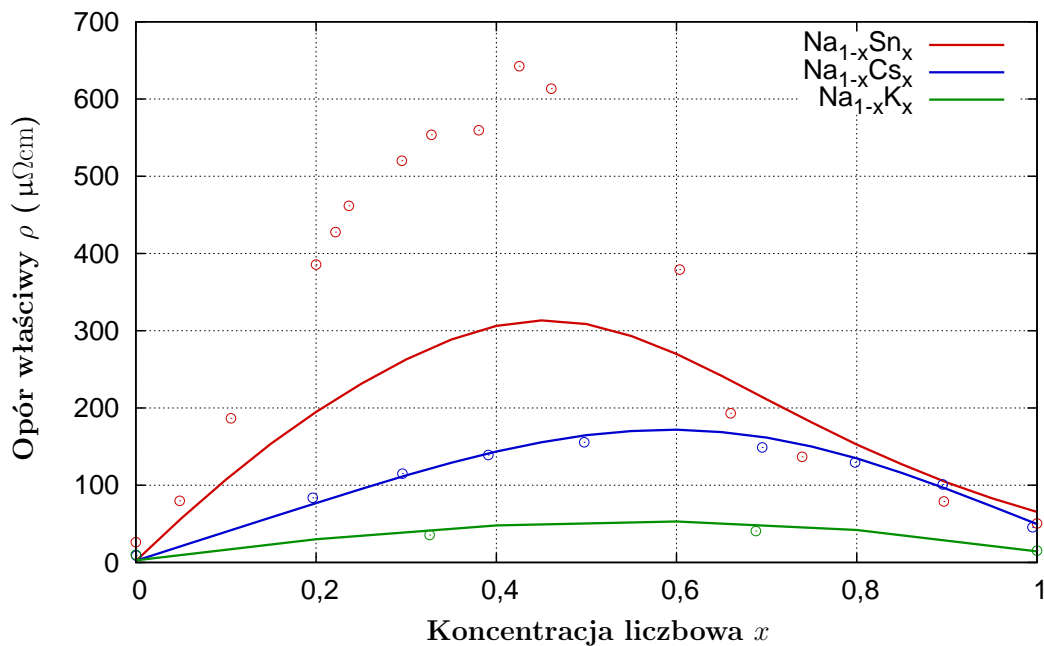
W układzie złożonym z atomów więcej niż jednego pierwiastka gęstość układu oraz parametry m_e i α są wyznaczone poprzez liniową interpolację. Przybliżenie takie pociąga za sobą błąd wyznaczenia zależny od układu. O ile parametry są przyjmowane arbitralnie, to w wypadku gęstości przybliżenie jest niewątpliwym źródłem błędu, co zostanie omówione w sekcji 6.4. Liczbowa gęstość układu dla każdego z elementów określona jest równaniem (2.29), zaś gęstość liczbowa układu wyrażamy jako $n_0 = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$.

6.2.1 Model zero-parametrowy

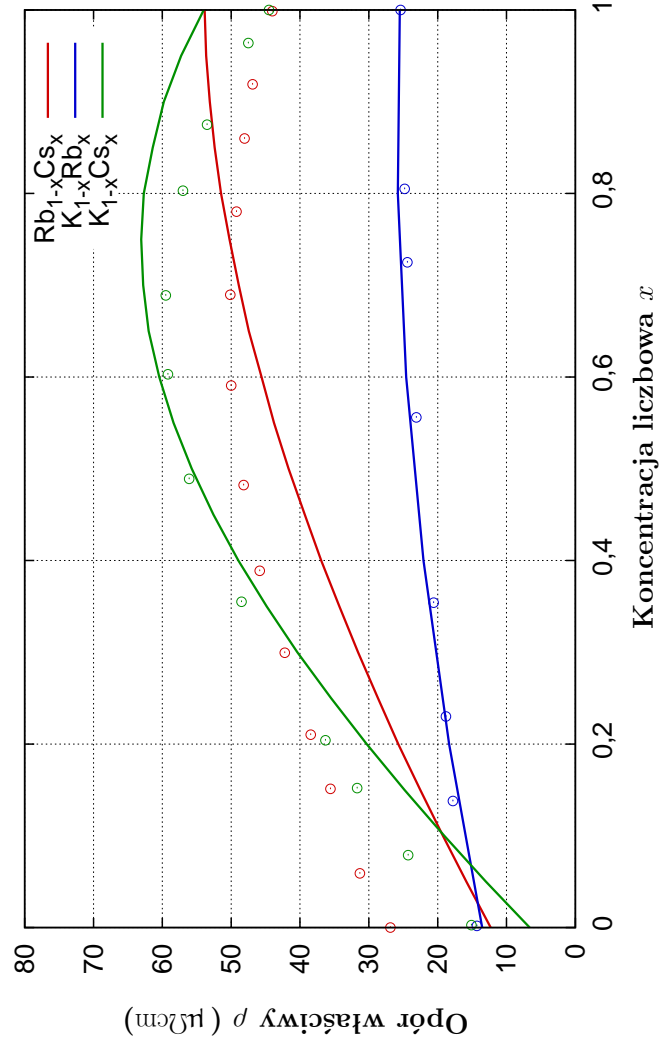
Najlepszym ideowo modelem jaki możemy sobie wyobrazić, jest taki, w którym nie istnieją żadne parametry dopasowania. Jeżeli w ramach prezentowanego wyżej modelu, założymy masę efektywną równą masie elektronu, przyjmiemy średnice twardych kul obliczane według reguły eksperymentalnej (rozdział 2.4.2) oraz weźmiemy wielkości czynnika Slatera na podstawie wybranej, niezależnej metody wyznaczenia [51], wówczas model zostanie pozbawiony wszystkich swobodnych parametrów.

Wyniki obliczeń wykonane w ramach modelu zero-parametrowego zostały przedstawione na kolejnych rysunkach: 6.1 do 6.5. Widoczne jest, że dla części układów zgodność z danymi eksperymentalnymi jest bardzo dobra, w tym Na-Cs, Na-K, K-Rb, K-Cs, Li-Cd, dla części układów pojawia się niezgodność, jednak charakter zależności jest utrzymany: Na-Sn, Rb-Cs, Ca-Al, Mg-Al, Mg-Cd, Mg-Zn, oraz dla Ni-Au, Ni-Cu, Cu-Au nie ma zgodności.

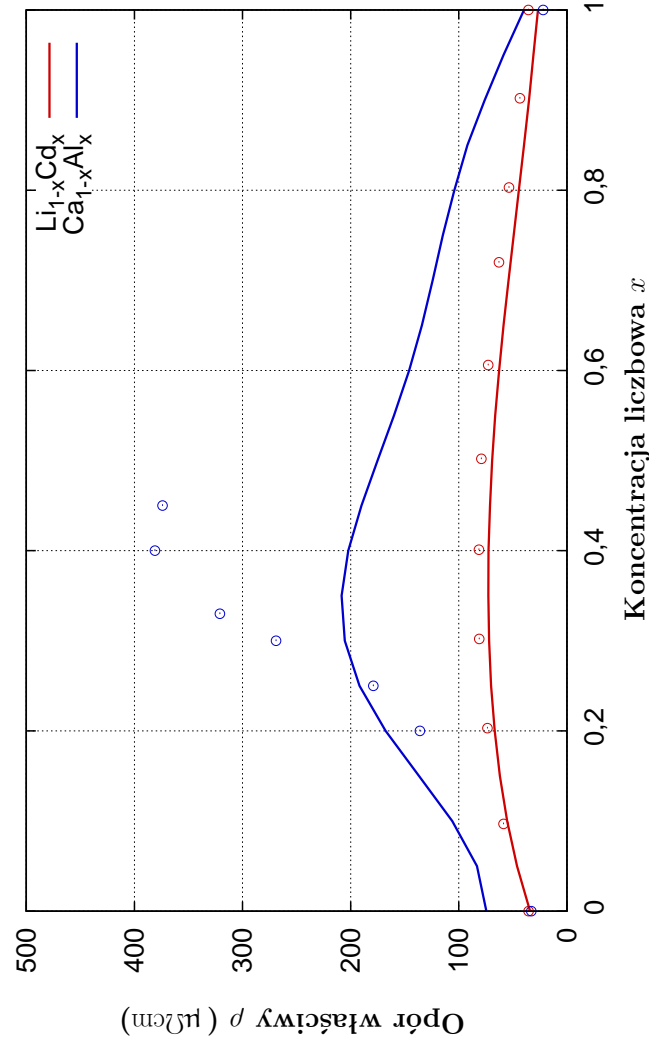
Upatrując przyczyn niezgodności w pierwiastkach, a nie układach, należy wskazać, że pomniejsze problemy sprawiać mogą głównie: Sn, Rb, Ca, Mg, natomiast bardziej problematyczne są Ni, Au oraz Cu.



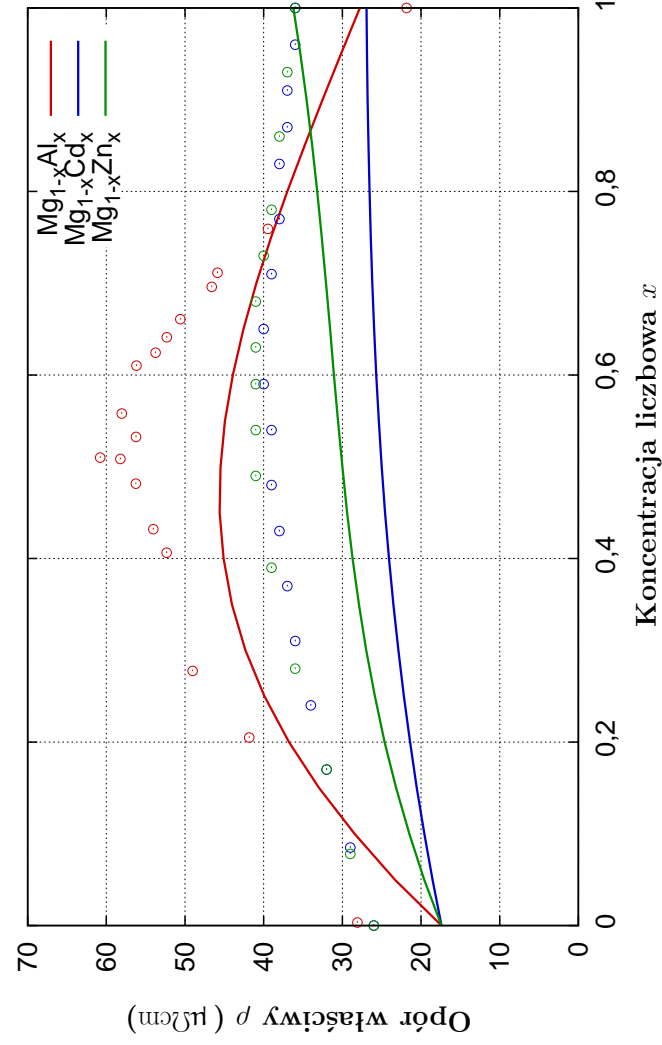
Rysunek 6.1: Opór właściwy wyznaczony w modelu zero-parametrowym.



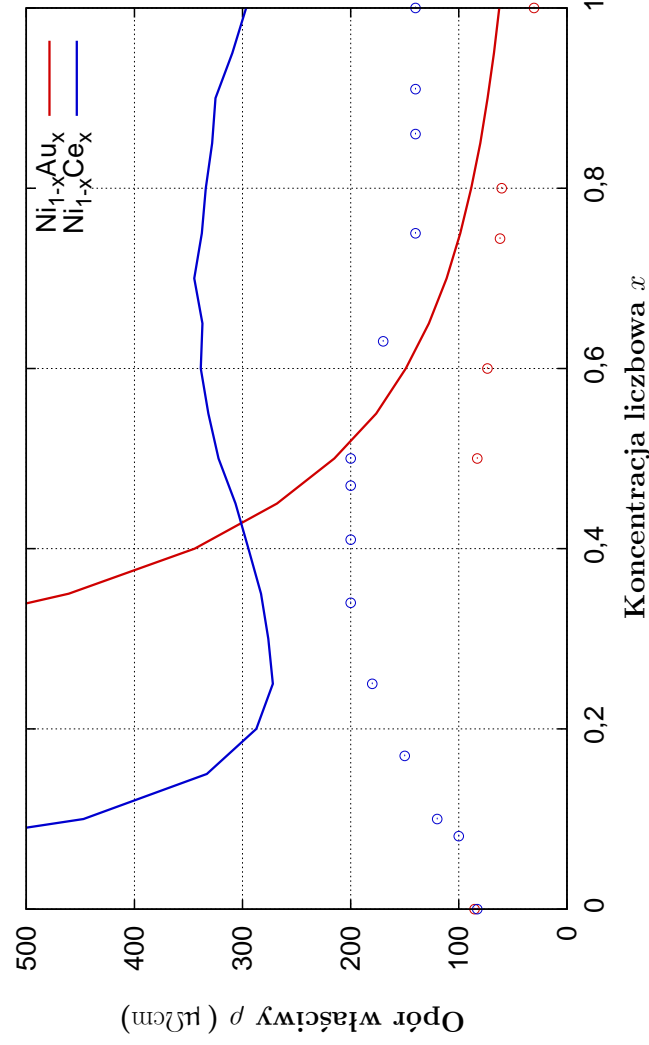
Rysunek 6.2: Opór właściwy wyznaczony w modelu zero-parametrowym.



Rysunek 6.3: Opór właściwy wyznaczony w modelu zero-parametrowym.



Rysunek 6.4: Opór właściwy wyznaczony w modelu zero-parametrowym.



Rysunek 6.5: Opór właściwy wyznaczony w modelu zero-parametrowym.

6.2.2 Model jedno-parametrowy

Zgodność wyników w modelu zero-parametrowym jest daleka od satysfakcjonującej. Przyczyn można upatrywać w kilku czynnikach, które zostaną omówione w dalszej części. Aby stworzyć model użyteczny decydujemy się na wprowadzenie do niego parametrów. Nakładamy przy tym warunek by parametry były cechą pierwiastków chemicznych, a nie układów w jakich te pierwiastki występują. Innymi słowy parametr raz przypisany do pierwiastka pozostaje niezmiennym dla wszystkich układów w jakich ten występuje.

Pierwszym typem dla parametru jest masa efektywna, która w modelu została wprowadzona w równaniach (4.45), (4.46) oraz (4.48).

Rysunki 6.6 do 6.10 przedstawiają wyniki obliczeń dla modelu jedno-parametrowego. Wielkości charakteryzujące pierwiastki zostały zamieszczone w tabeli 6.1.

Widoczna jest poprawa jakości dopasowania, w szczególności dla związków magnezu, a także dla układu Ni-Au. Duże niezgodności obserwujemy nadal dla związków Na-Sn, Al-Ca oraz Ni-Ce.

6.2.3 Model dwu-parametrowy

Za optymalne rozwiązanie uważamy model dwu-parametrowy. Jeżeli decydujemy się na prowadzenie obliczeń sparametryzowanych, to dwie wielkości, o niewielkim zakresie swobody stanowią narzędzie, które pozwala otrzymać dobre wyniki przy utrzymaniu ideowej spójności modelu. Drugim parametrem, poza wprowadzoną wcześniej masą efektywną, jest współczynnik Slatera α (rozdział 5.1.1).

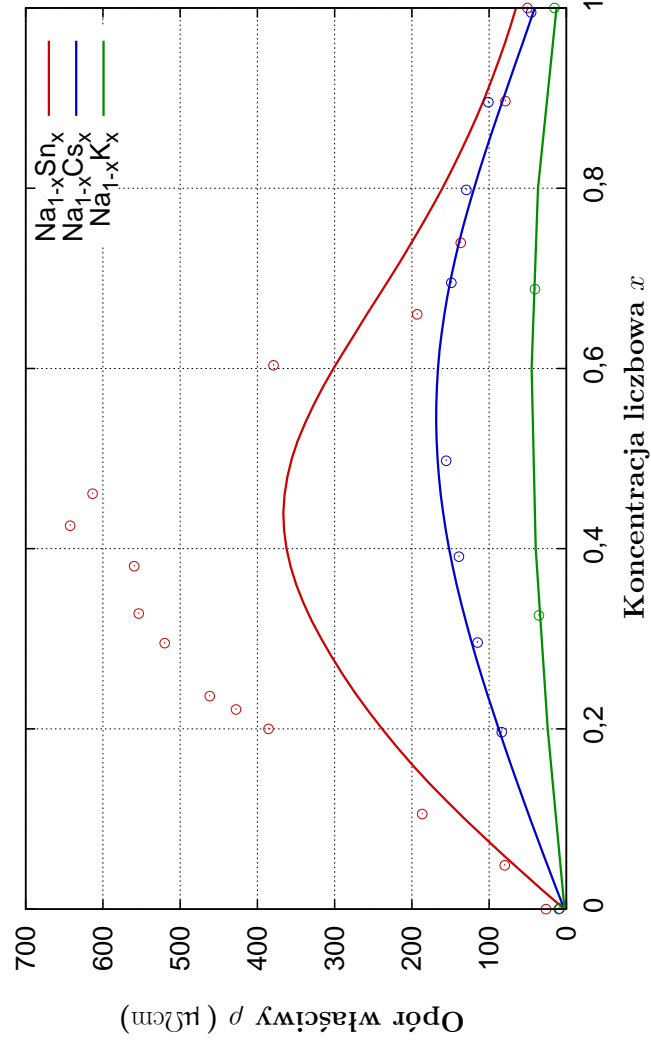
Formuły takiej używamy jako finalnej, także w dalszych obliczeniach dotyczących układów trójskładnikowych oraz analizy wpływu pola magnetycznego.

Obliczenia dla układów dwuskładnikowych przedstawiono na rysunkach 6.11 do 6.15. Widoczna jest znacząca poprawa dopasowań, w stosunku do modeli o mniejszej parametryzacji, pozwalająca na stwierdzenie zgodności obliczeń modelowych z danymi eksperymentalnymi dla układów: Na-Cs, Na-K, Rb-Cs, K-Rb, K-Cs, Li-Cd, Mg-Cd, Mg-Zn, Cu-Au oraz Ni-Au. W przypadku układów Na-Sn, Ca-Al, Mg-Al zgodność nie jest pełna jednak dopasowanie jest widoczne, gorsze wyniki otrzymujemy dla układu Ni-Ce.

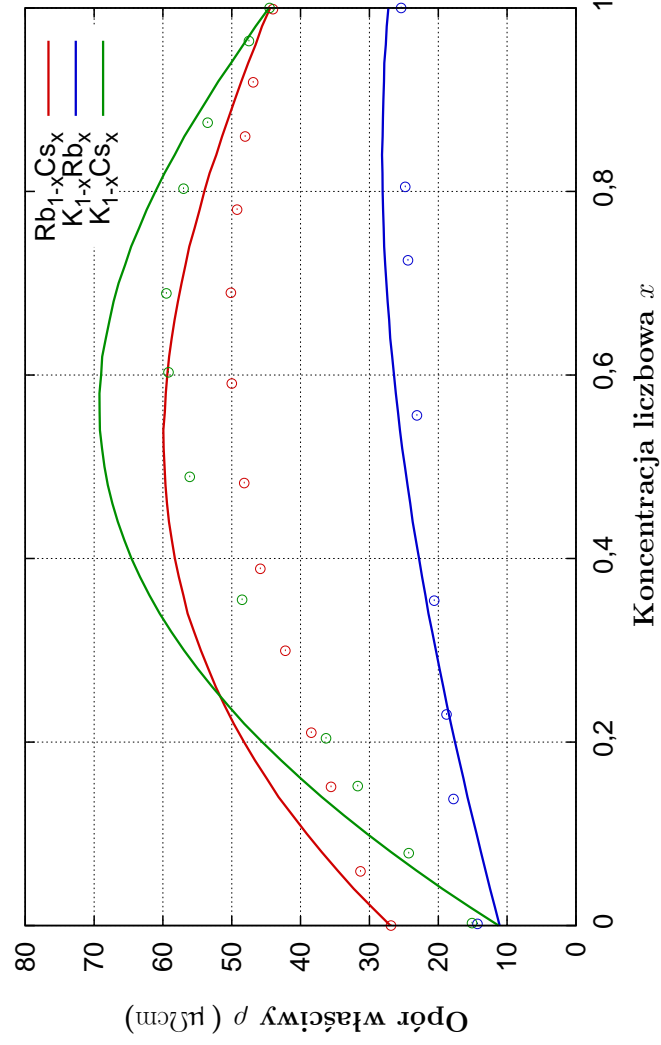
6.2.4 Model nie-uniwiersalny

W dotychczasowych obliczeniach zakładaliśmy, że parametry winny charakteryzować pierwiastek niezależnie od układu w jakim wykonywane są obliczenia. Jakkolwiek obliczenia wykonane w ten sposób uważamy za optymalne, to istnieje możliwość poprawy dopasowań przy dostosowaniu parametrów. Postępowanie takie jest szczególnie istotne przy obliczeniach prowadzonych dla związków znacznie różniących się temperaturą, która jak pokazują obliczenia, nie jest w dostatecznym stopniu uwzględniana w ramach modelu.

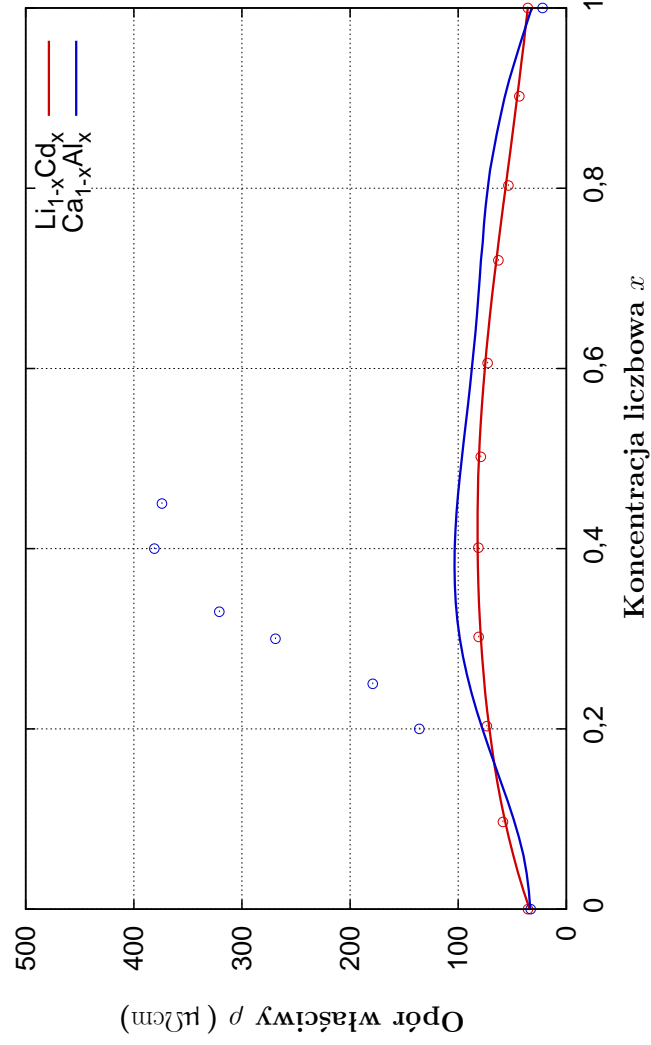
Na rysunkach 6.16 oraz 6.17 zaprezentowano wyniki obliczeń wykonane dla czterech stopów, dla których możemy poprawić jakość dopasowania, wskutek uwolnienia parametrów. Widzimy bardzo dobrą zgodność wyników obliczeń dla układów K-Na oraz K-Cs. Dodatkowe dwa wykresy dla układów Na-Bi oraz Rb-Bi prezentują ogólną zgodność charakteru wykresu, bez dokładnego dopasowania. Układy te charakteryzują się wyższym niż rozpatrywane poprzednio oporem właściwym i są problematyczne w obliczeniach bez uwolnienia parametrów sodu oraz rubidu.



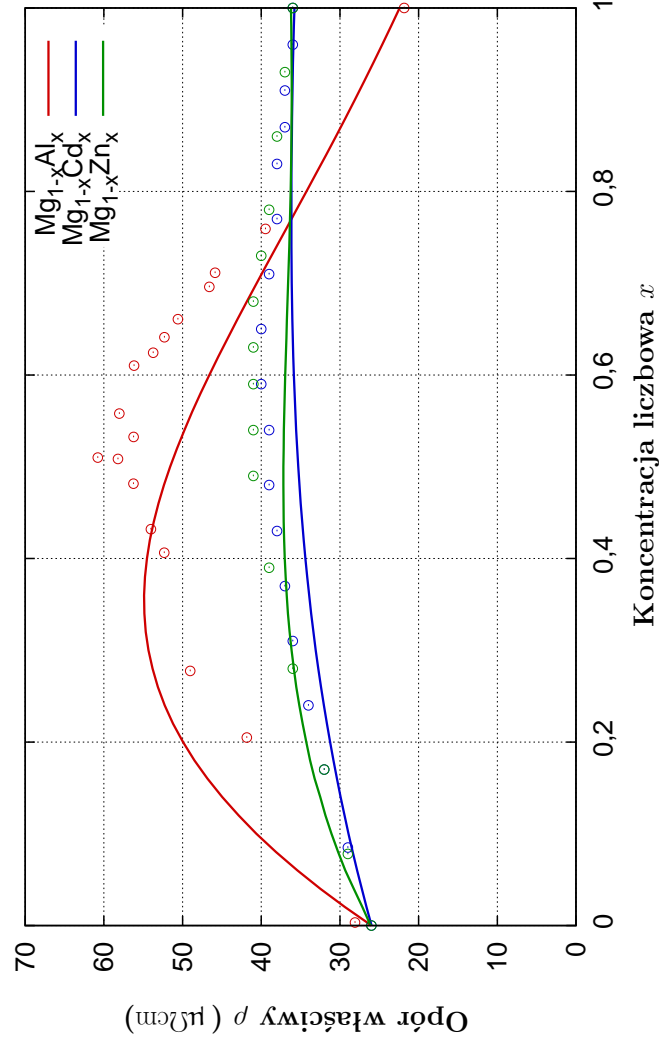
Rysunek 6.6: Opór właściwy wyznaczony w modelu jedno-parametrowym.



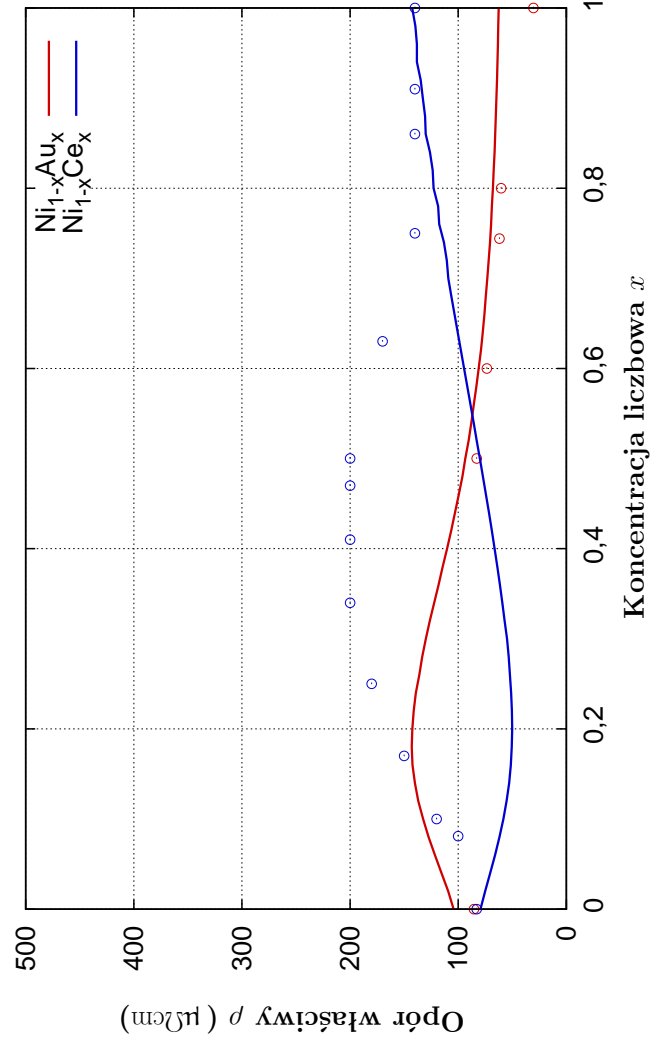
Rysunek 6.7: Opór właściwy wyznaczony w modelu jedno-parametrowym.



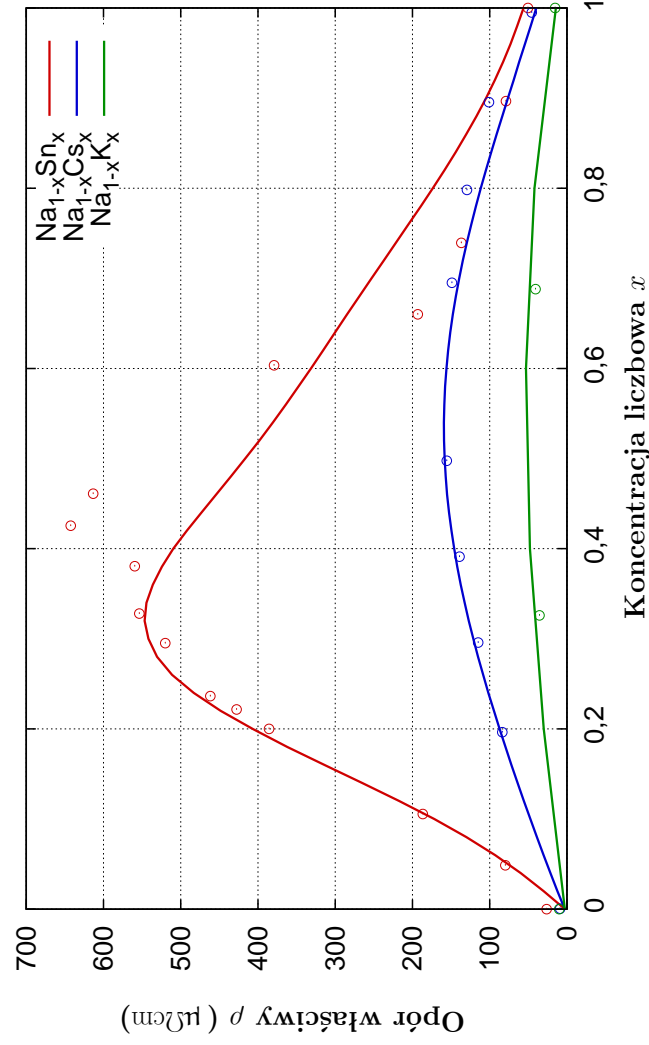
Rysunek 6.8: Opór właściwy wyznaczony w modelu jedno-parametrowym.



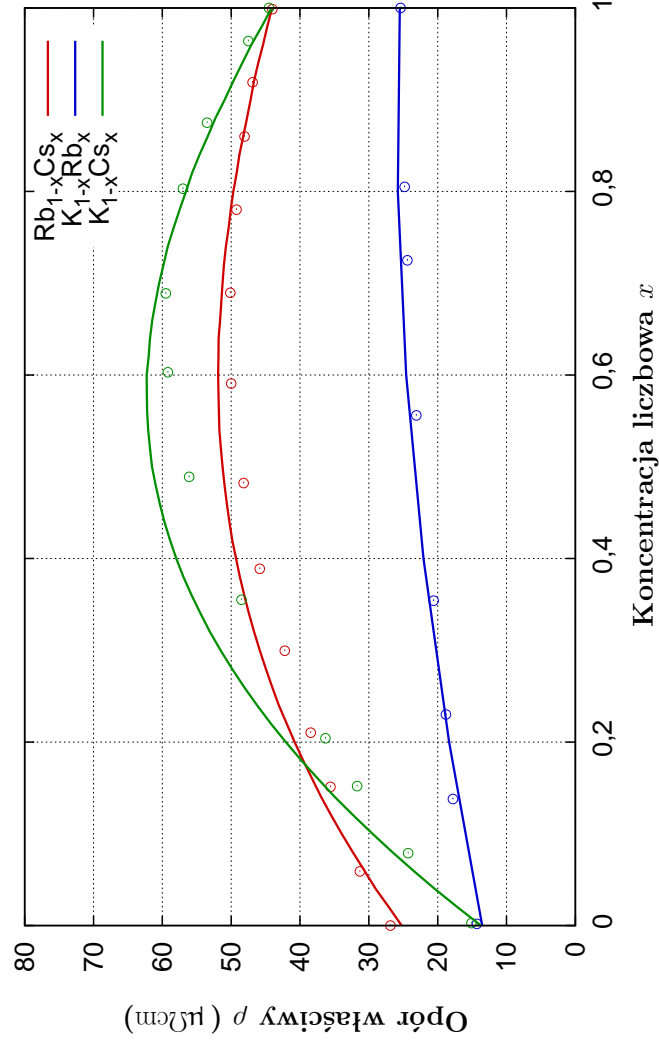
Rysunek 6.9: Opór właściwy wyznaczony w modelu jedno-parametrowym.



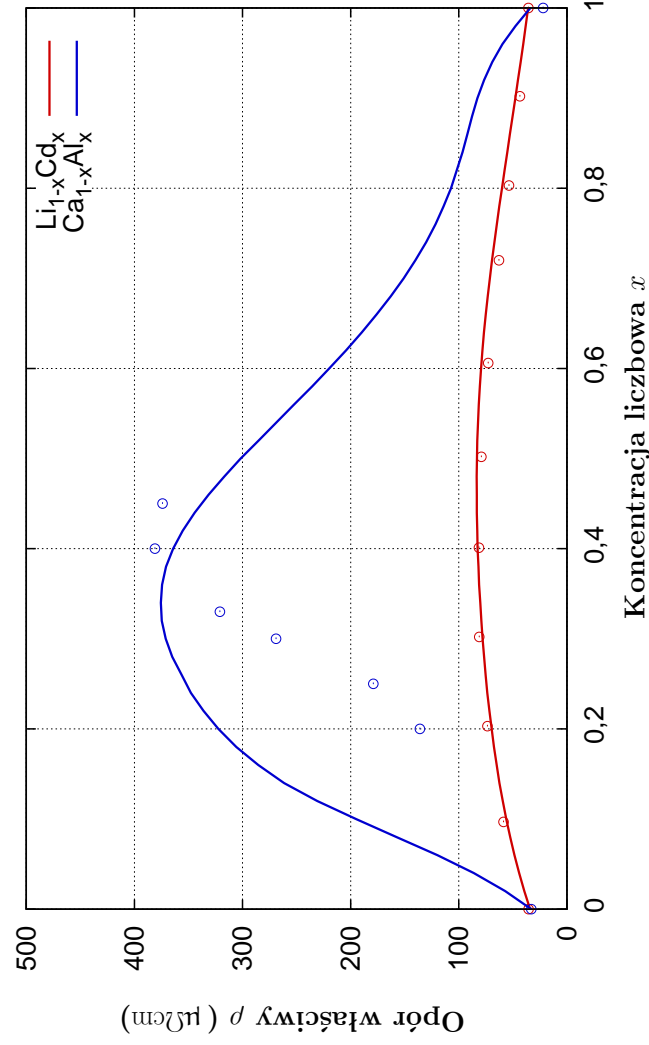
Rysunek 6.10: Opór właściwy wyznaczony w modelu jedno-parametrowym.



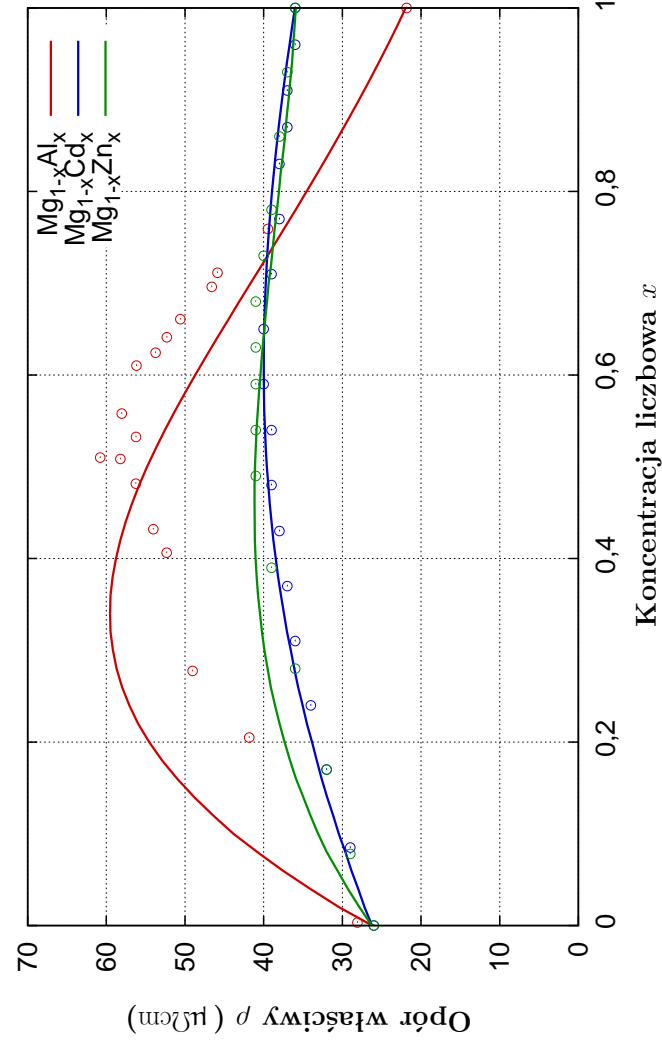
Rysunek 6.11: Opór właściwy wyznaczony w modelu dwu-parametrowym.



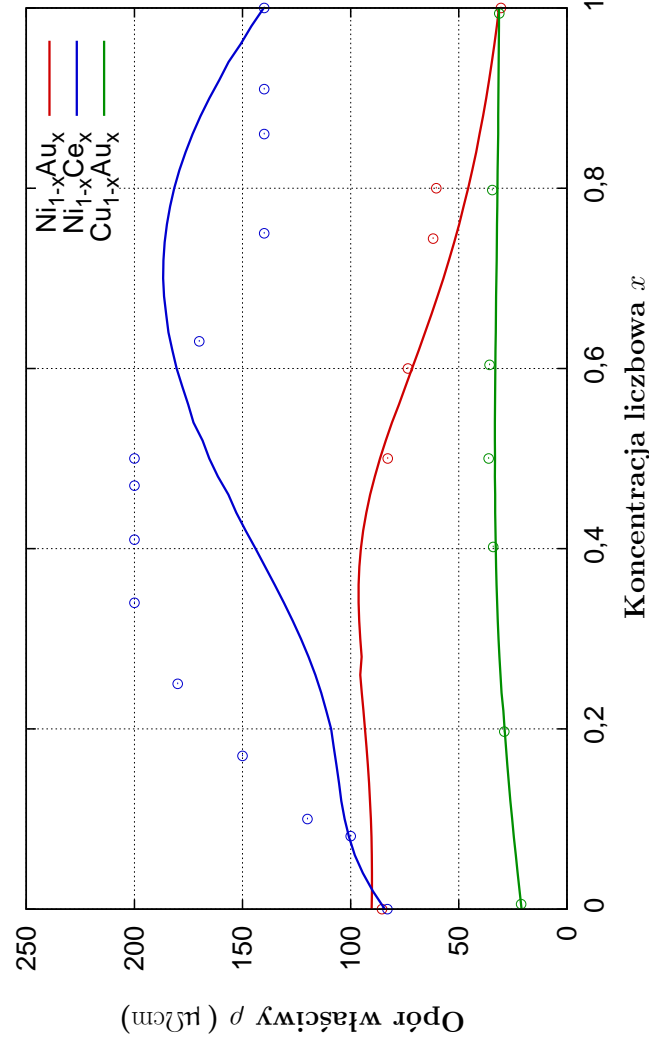
Rysunek 6.12: Opór właściwy wyznaczony w modelu dwu-parametrowym.



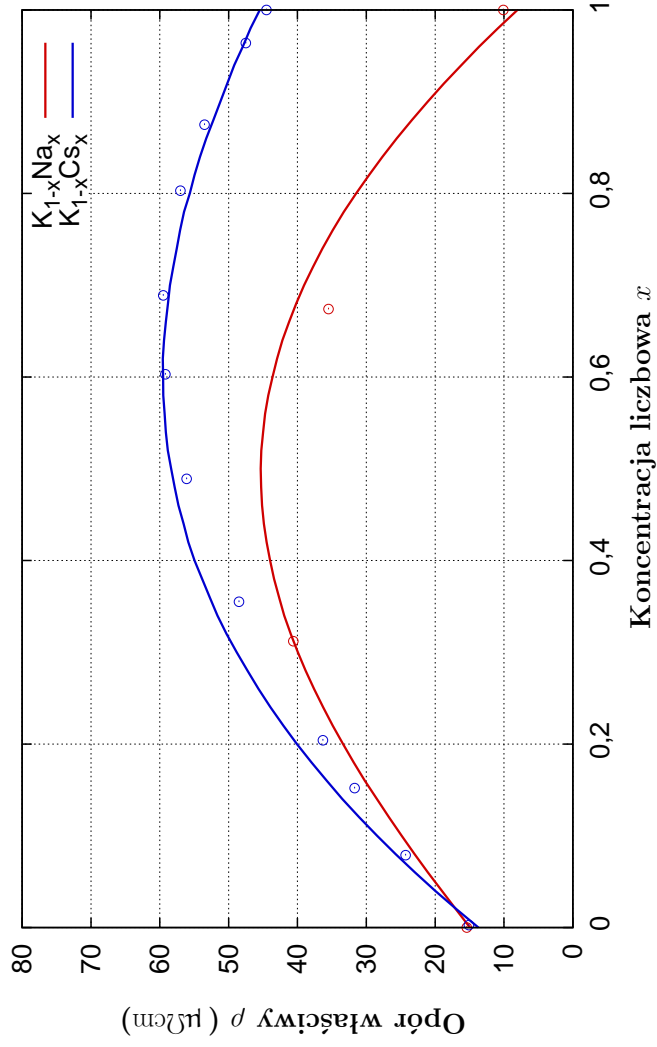
Rysunek 6.13: Opór właściwy wyznaczony w modelu dwu-parametrowym.



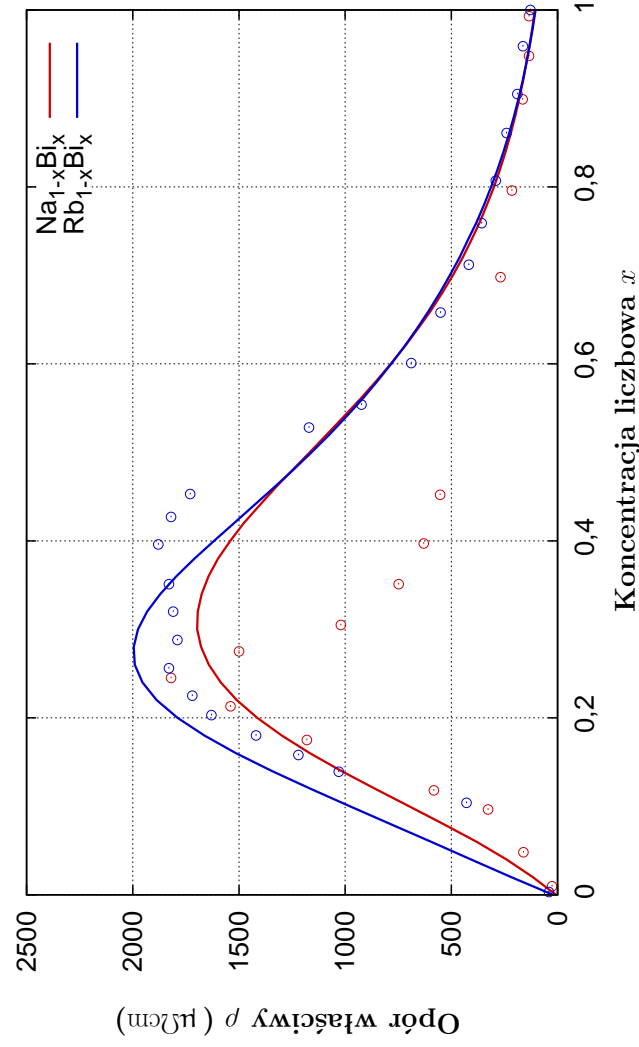
Rysunek 6.14: Opór właściwy wyznaczony w modelu dwu-parametrowym.



Rysunek 6.15: Opór właściwy wyznaczony w modelu dwu-parametrowym.



Rysunek 6.16: Obliczenia wyznaczone w ramach modelu z parametrami zmiennymi między układami. Na-K ($\alpha_{Na} = 0,7$, $m_{eNa}^* = 1,9$, $\alpha_K = 0,88$, $m_{eK}^* = 2,0$) K-Cs ($\alpha_K = 0,6$, $m_{eK}^* = 1,2$, $\alpha_{Na} = 0,7$, $m_{eNa}^* = 0,92$)



Rysunek 6.17: Obliczenia wyznaczone w ramach modelu z parametrami zmiennymi między układami. Rb-Bi ($\alpha_{Rb} = 0,98$, $m_{eRb}^* = 2,4$, $\alpha_{Bi} = 0,6$, $m_{eBi}^* = 1,0$) Na-Bi ($\alpha_{Na} = 0,7$, $m_{eNa}^* = 2,0$, $\alpha_{Bi} = 0,6$, $m_{eBi}^* = 1,0$)

Dla pozostałych układów uwolnienie parametrów nie powoduje istotnej poprawy, co potwierdza ich uniwersalność. Taki stan rzeczy uważamy za korzystny:

1. Wyniki obliczeń przy wyznaczonych parametrach są stabilne. Wyznaczenie parametrów przy uwzględnieniu większej ilości stopów pozwala na określenie uniwersalnych parametrów w sposób optymalny.
2. Istnienie zgodności dla charakterystycznej grupy pierwiastków, przy jednoczesnej niezgodności dla innych wskazuje, że niezgodność ma podłoże fizyczne, a nie numeryczne. Tym samym model może być interpretowany za wystarczający dla ograniczonej grupy cząstek, wymagający rozszerzenia dla pozostałych rodzajów.

6.3 Problemy bardziej złożone

Sformułowany model został użyty do przeprowadzenia dalszych obliczeń, obejmujących układy trójskładnikowe, w tym wodorki stopów amorficznych oraz rozszerzenie modelu na wpływ pola magnetycznego.

6.3.1 Układy trójskładnikowe

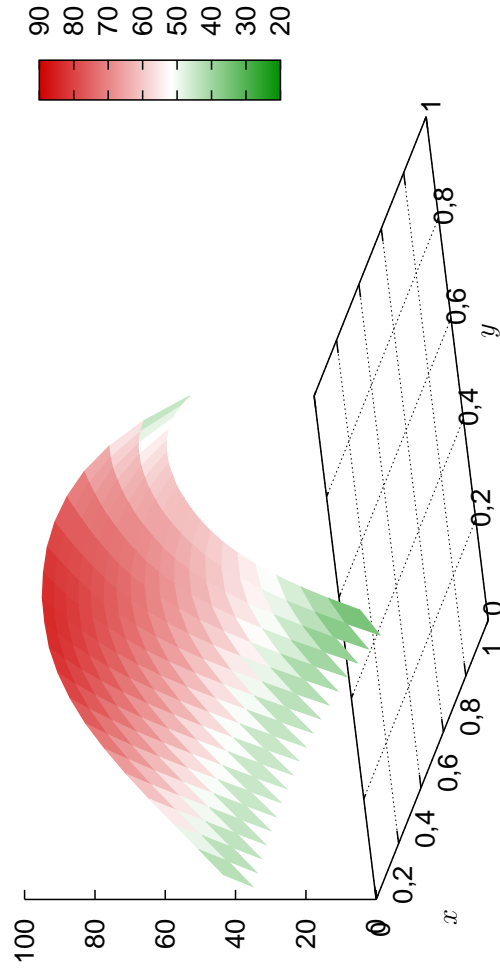
W oparciu o model dwu-parametrowy przeprowadziliśmy obliczenia dwóch przykładowych układów trójskładnikowych. Dysponując jedynie skrajnymi danymi eksperymentalnymi (dla układów dwuskładnikowych) nie możemy potwierdzić jakości obliczeń, jednak nie spodziewamy się odchylenia jakościowych.

Wyniki prezentujemy na rysunkach 6.18 dla układu Mg-Li-Cd oraz 6.19 dla układu K-Rb-Cs. Najistotniejszą obserwacją jakiej dokonujemy, jest stwierdzenie, iż układ trójskładnikowy ma opór właściwy zawsze mniejszy niż dwuskładnikowy układ z największą opornością. Innymi słowy poszukiwanie układów o maksymalnym oporze może być ograniczone do układów dwuskładnikowych. Oczywiście nie jesteśmy w stanie potwierdzić ogólności tego twierdzenia, jednak wykonując obliczenia dla liczniejszych niż prezentowane układów testowych, nie zaobserwowaliśmy odchylenia od tej zasady.

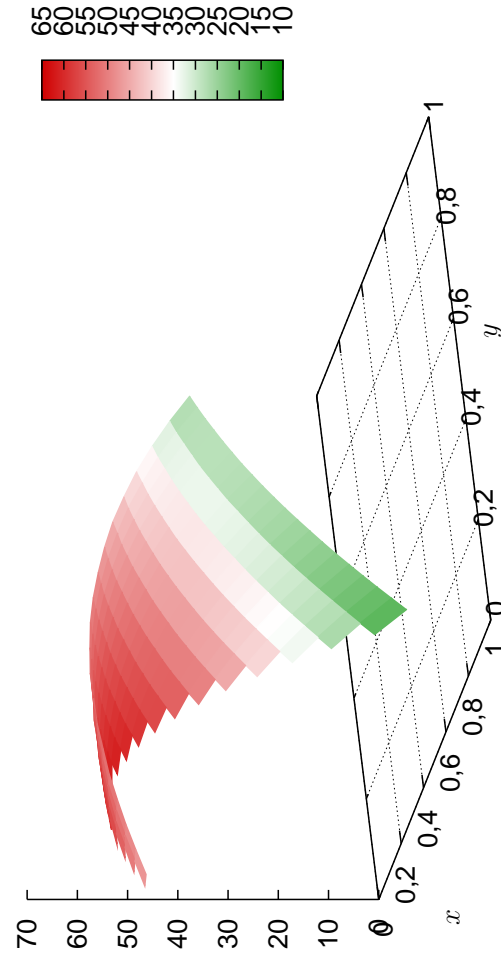
6.3.2 Wodorowanie układów nieuporządkowanych

Szczególnym przypadkiem układów trójskładnikowych są takie, w których mamy do czynienia z wodorowanym układem dwuskładnikowym. Są to metale i ich stopy łatwo absorbujące wodór, mogące występować w postaci krystalicznej lub amorficznej. W szczególności stworzenie modelu przewodnictwa dla amorficznych wodorków jest zagadnieniem pożądanym. Ponadto model dla układów litych może stanowić podstawę dla modelu przewodnictwa wodorków cienkich warstw amorficznych.

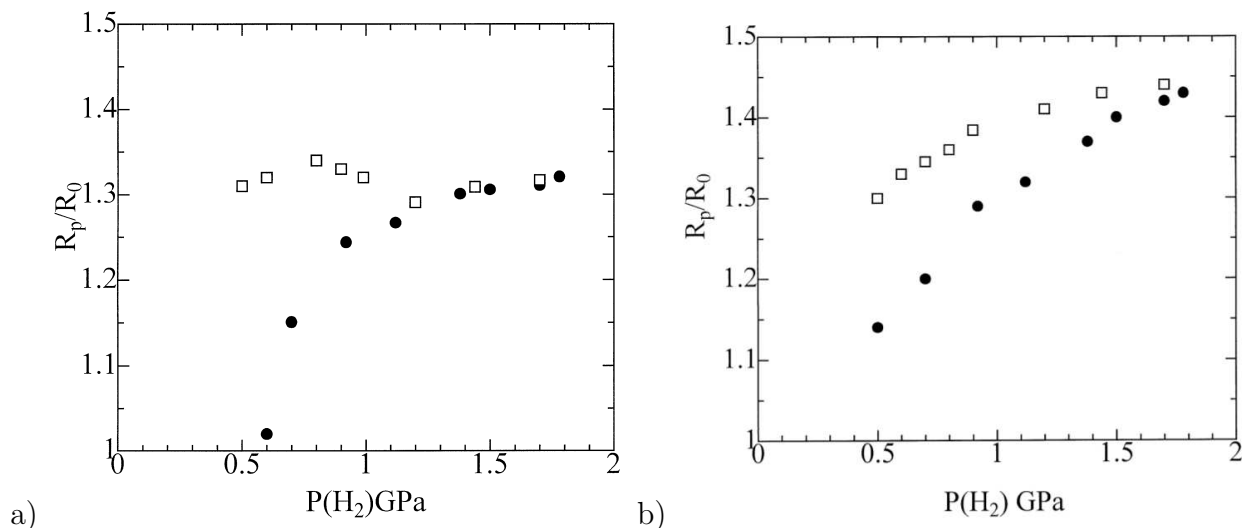
Dla ilustracji badań eksperymentalnych wybrano wyniki opublikowane w pracach [52, 53, 54, 55] dla różnych układów, które przedstawione są na rysunkach 6.20 oraz 6.21. Na wykresach przedstawionych na rysunku 6.20 widoczny jest wzrost oporu w funkcji ciśnienia wodoru dla układu $Ni_{91}Zr_9$ zarówno w stanie krystalicznym jak i amorficznym [54]. Natomiast spadek przewodnictwa wraz ze zwiększeniem ilości wodoru obserwowany jest w monowarstwach Mg/Co [52].



Rysunek 6.18: Opór właściwy układu $Mg_xLi_yCd_{1-x-y}$ w ramach modelu dwu-parametrowego.



Rysunek 6.19: Opór właściwy układu $K_xRb_yCs_{1-x-y}$ w ramach modelu dwu-parametrowego.



Rysunek 6.20: Przykładowe dane eksperymentalne wpływu wodorowania na opór elektryczny układu $\text{Ni}_{91}\text{Zr}_9$ a) krystalicznego b) amorficznego. Przedstawiony jest opór układu nawodorowanego w stosunku do niewodorowanego w funkcji ciśnienia wodorowania [54].

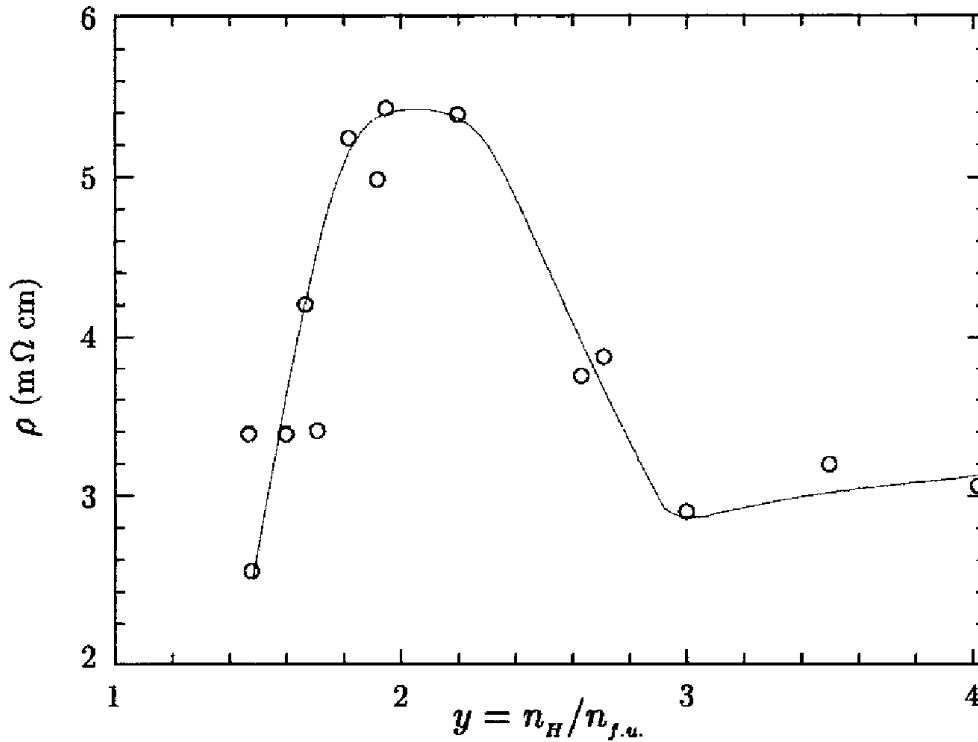
Odmienny charakter zmian widoczny jest na wykresie 6.21 dla układu $\text{Zr}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{Fe}_3$ o strukturze krystalicznej [55], gdzie widoczny jest początkowy wzrost, a następnie spadek oporu właściwego wraz ze zwiększaniem koncentracji wodoru. Analogiczne wyniki otrzymano dla wodoru krystalicznego cyrkonu [53].

Model wpływu wodorowania na opór właściwy układu amorficznego jest tu przedstawiony na przykładzie układu Li-Cd, dla którego otrzymana została dobra zgodność z danymi eksperymentalnymi w układzie niewodorowanym (sekcja 6.2.3). Wodór jest dodany jako trzeci składnik, przy czym, ze względu na znajomość analitycznych postaci jego funkcji falowych, rozkład potencjału wokół atomu wodoru jest liczony analitycznie, a nie w oparciu o program Herman-Skillman. Jednocześnie, jako że nie są mi znane dane eksperymentalne dla układów wodorowanych, które mogłyby posłużyć do kalibracji modelu, parametry wodoru zostały przyjęte w sposób najprostszy z możliwych, czyli kładąc jednostkowy stosunek masy efektywnej do masy elektronu oraz typową przybliżoną wartość współczynnika Slatera wynoszącą 0,7.

Na wykresie 6.22 przedstawiono wyliczony w ramach modelu wzrost oporu właściwego układu w funkcji koncentracji wodoru. Widoczny jest monotoniczny wzrost oporności wraz ze zwiększaniem ilości wodoru w układzie. Szybkość zmian jest zależna od składu układu, co zostało zaprezentowane także na rysunku 6.23. Najszybszy wzrost oporu jest w tym wypadku widoczny dla czystego litu. Jest to odzwierciedleniem zasady omawianej w sekcji 6.3.1, mówiącej, że układy trójskładnikowe osiągają maksymalny opór dla jednej ze skrajnych koncentracji składników w układzie dwuskładnikowym.

Pomiary eksperymentalnego oporu właściwego przedstawia się często w funkcji ciśnienia wodoru. Koncentracja wodoru w materiale nie jest prostą funkcją ciśnienia, co przedstawia się poprzez krzywe PCT – zależności pomiędzy uzyskiwanym stosunkiem liczby atomów wodoru na jeden atom metalu, a ciśnieniem dla zadanej temperatury. Krzywa taka szybko wzrasta w początkowej fazie, a następnie stabilizuje się, przypominając kształtem wykres na rysunku 6.20. Brak znajomości krzywej PCT dla prezentowanego układu $\text{Ni}_{91}\text{Zr}_9$, uniemożliwia bezpośrednie porównanie prezentowanych wyników eksperymentalnych z wynikami obliczeń modelowych. Znajomość kształtu pozwala jednak na porównanie szacunkowe.

Ponieważ kształt krzywej PCT i zależności oporu od ciśnienia jest zbliżony, przy czym koncentracja winna rosnać wolniej w funkcji ciśnienia niż prezentowany opór właściwy, można wnioskować



Rysunek 6.21: Eksperymentalna zależność oporu właściwego od koncentracji wodoru wprowadzonego do układu $Zr_{0,2}Tb_{0,8}Fe_3$ [55].

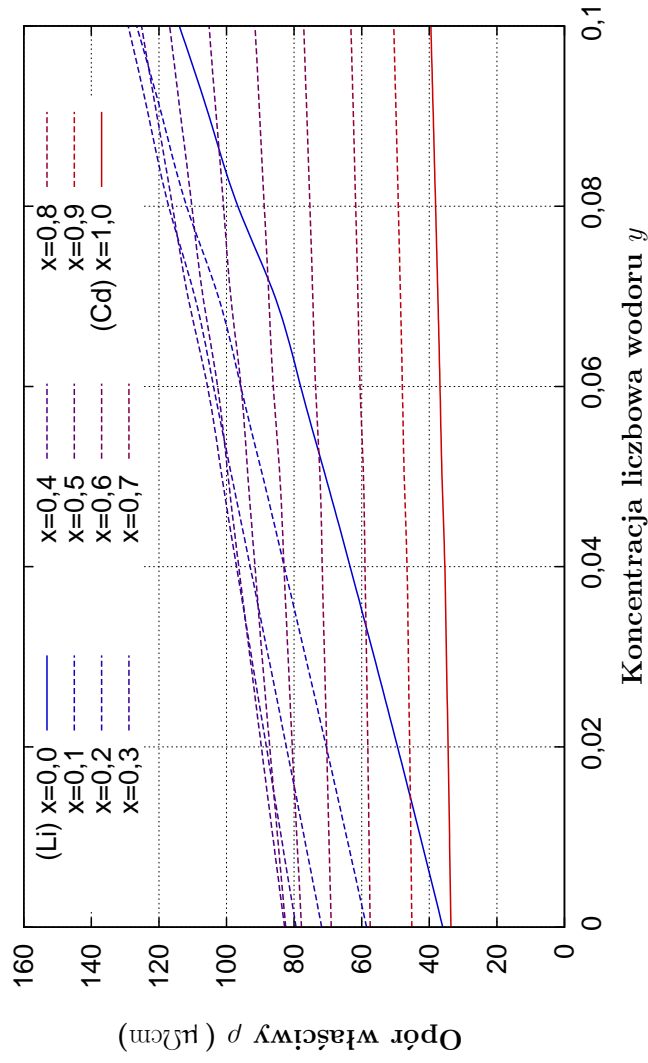
wać, że zależność eksperymentalna oporu właściwego od koncentracji wodoru winna być rosnąca szybciej niż liniowo. Wynik taki otrzymany został w obliczeniach modelowych (rys. 6.22).

Analiza taka sugeruje ideową zgodność z wynikami eksperymentalnymi dla przykładowego układu amorficznego. Z pewnością model w prezentowanej postaci nie znajdzie zastosowania w układach, w których znaczący jest przepływ prądu elektrycznego poprzez przemieszczanie się jonów wodoru, gdyż niniejsze obliczenia ograniczają się do transportu elektronowego. Duży prąd jonowy może prowadzić do wzrostu przewodnictwa na skutek wprowadzania wodoru do układu jak na rysunku 6.21. Dla analizowanych układów amorficznych przemieszczanie jonów wodoru jest utrudnione, można więc wyciągnąć wniosek, że zaproponowany model oddaje zmiany fizyczne przynajmniej jakościowo.

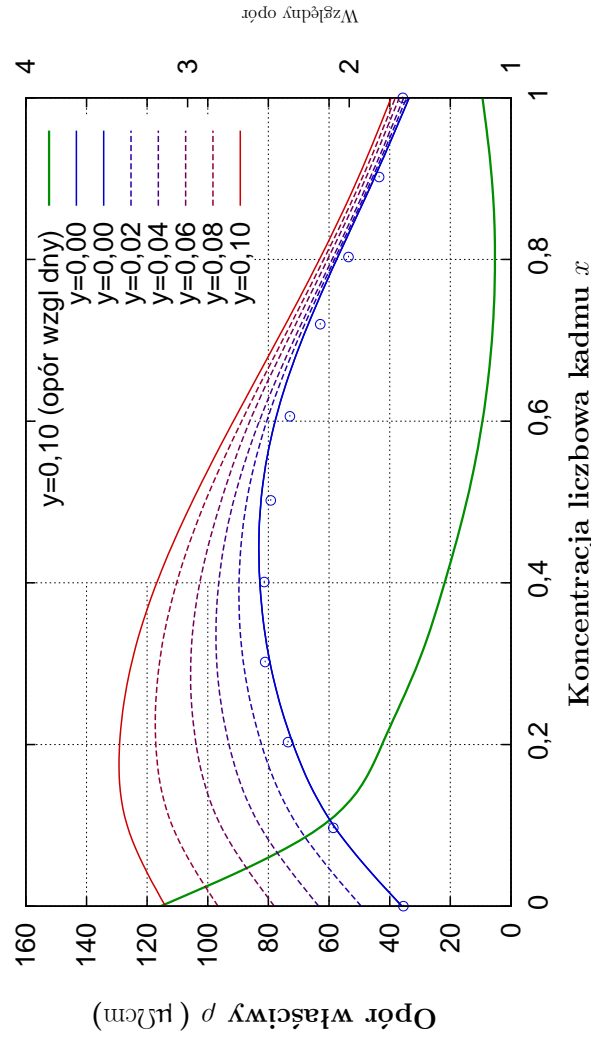
6.3.3 Modelowanie przejścia metal–izolator

Interferencja kwantowa, omawiana w rozdziale 4.2.1 może być zaburzana przez czynniki zewnętrzne takie jak temperatura, pole magnetyczne czy oddziaływania elektronów. Tym samym czynniki te dodatkowo wpływają na przewodnictwo na poziomie kwantowym, zwiększając je poprzez dekoherencję stanów elektronowych, co prowadzi do delokalizacji. Próby uwzględnienia tych efektów zostały podjęte przez Morgana i współpracowników w cyklu prac [56, 57, 18, 40].

Ponieważ wpływ tych wielkości nie jest znaczący, z punktu widzenia modelowania przewodnictwa układów rozpatrywanych w tej pracy, efekty dekoherencyjne mogą być pominięte, bez szkody dla jakości obliczeń. Istnieją jednak układy, w których przewodnictwo na skutek istnienia silnej lokalizacji jest ograniczone. Ponieważ nieprzewodzący stan metalu jest wynikiem działania interferencji kwantowej, niszczenie jej powoduje przechodzenie do stanu przewodnika. Tym samym indukowane nieporządkiem przejście metal–izolator (Andersona) może być odwrócone



Rysunek 6.22: Wpływ wodorowania na opór właściwy stopu nieuporządkowanego, na przykładzie układu $(\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{H}_y$.



Rysunek 6.23: Opór właściwy przykładowego układu wodorowanego $(\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{H}_y$. Opór względny prezentowany jako $\rho_{y=0,1}/\rho_{y=0}$. Punktami są oznaczone wielkości eksperymentalne dla układu niewodorowanego.

czynnikami zaburzającymi. W tej pracy przeanalizowaliśmy uwzględnienie pola magnetycznego dla modelowania przejścia metal–izolator w układzie Gd-Si.

Uogólniony model rozpraszania ‘ $2k_F$ ’

Uwzględnienie pola magnetycznego w modelu MHS zostało wprowadzone poprzez dodanie poprawek $\eta_1(\mathbf{B})$ oraz $\eta_2(\mathbf{B})$ do całkowitego uogólnionego czasu relaksacji [57]:

$$\tau_T^{-1} = \tau^{-1} + \eta_1^{-1}(\mathbf{B}) + \eta_2^{-1}(\mathbf{B}) \quad (6.4)$$

przy czym pokazano, że $\eta_1^{-1}(\mathbf{B}) = 0$, natomiast:

$$\eta_2^{-1}(\mathbf{B}) \approx -\lambda B^2 \quad (6.5)$$

gdzie $\lambda \sim 10^{11} \text{T}^{-2} \text{s}^{-1}$ stanowi parametr modelu.

Szczegółowe obliczenia przeprowadzone w [57] pozwoliły na wyznaczenie wartości transportowego czasu relaksacji w postaci:

$$\frac{1}{\tau_{\text{tr}}^*} = \frac{1}{\tau_{\text{tr}}^{\text{FZ}}} \frac{1 + \frac{1}{2} \frac{\tau_{\text{tr}}^{\text{FZ}} Y^3}{\tau} \sqrt{F_{\text{MHP}}(Y)}}{1 - \frac{3}{64} X Y^3 \sqrt{F_{\text{MHS}}(X)} \sqrt{F_{\text{MHP}}(Y)}} \quad (6.6)$$

gdzie przyjęto oznaczenia: $X = \hbar/(E_F \tau)$ oraz $Y = \hbar/(E_F \tau_T) = X [1 + (\eta_2 \tau)^{-1}]$.

Funkcja $F_{\text{MHS}}^{1/2}(X)$ została zdefiniowana równaniem (4.41), zaś funkcja $F_{\text{MHP}}^{1/2}(Y)$ dla wartości $A > 0$ przyjmuje, przy oznaczeniu $\sqrt{1 + Y^2} = y$ postać:

$$F_{\text{MHP}}^{1/2}(Y) = \ln \left\{ \frac{y + 1 + \sqrt{2(y+1)} + 2Y \sqrt{\frac{A}{1-A}} \sqrt{y-1} + 2Y^2 \frac{A}{1-A}}{y + 1 - \sqrt{2(y+1)} + 2Y \sqrt{\frac{A}{1-A}} \sqrt{y-1} + 2Y^2 \frac{A}{1-A}} \right\}^2 \quad (6.7)$$

oraz, gdy $A < 0$:

$$F_{\text{MHP}}^{1/2}(Y) = \ln \frac{\left[y + 1 + 2Y^2 \frac{|A|}{1-A} + \sqrt{2(y+1)} \right]^2 - 2Y^2 \frac{|A|}{1-A} \left[\sqrt{2(y+1)} + 2 \right]^2}{\left[y + 1 + 2Y^2 \frac{|A|}{1-A} - \sqrt{2(y+1)} \right]^2 - 2Y^2 \frac{|A|}{1-A} \left[-\sqrt{2(y+1)} + 2 \right]^2} \quad (6.8)$$

przy czym A można wyrazić wzorem [57]:

$$A = 1 - (1 + \alpha) \frac{\tau_T}{\tau} \quad (6.9)$$

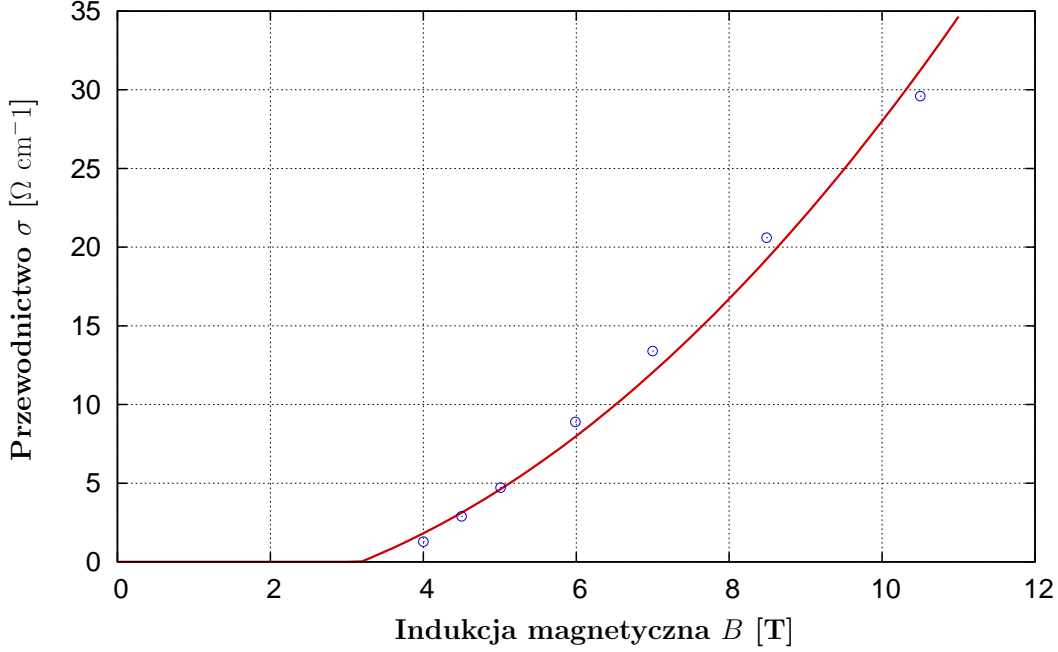
gdzie parametr $|\alpha| < 1$.

W ogólności A może być powiązane z dowolnym czynnikiem niszczącym interferencję kwantową [40]. W szczególności możemy przyjąć, że:

$$A = 1 - (1 + \alpha) \tau_T (\tau^{-1} + \tau_{\text{deph}}^{-1}) \quad (6.10)$$

gdzie τ_{deph}^{-1} jest związane z procesami dekoherencji. W szczególności procesem takim mogą być drgania termiczne, dla których przyjmuje się, że odwrotność transportowego czasu relaksacji τ_{deph}^{-1} ma postać [57]:

$$\tau_{\text{deph}}^{-1} = \beta T \quad (6.11)$$



Rysunek 6.24: Przejście metal–izolator w układzie $\text{Gd}_{0,14}\text{Si}_{0,86}$, w temperaturze zera bezwzględnego, indukowane polem magnetycznym. W obliczeniach modelowych przyjęto parametry $\alpha_{\text{Gd}} = 0,7$, $m_{\text{eGd}}^* = 1,0$, $\alpha_{\text{Si}} = 0,9045$, $m_{\text{eSi}}^* = 1,0$, oraz $\lambda = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ T}^{-2}\text{s}^{-1}$. Dane eksperymentalne [58] oznaczono punktami.

gdzie $\beta = 7,85 \cdot 10^{11} \text{ K}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Na podstawie uogólnionego modelu MHS można wyznaczyć poprawkę do przewodnictwa wynikającą z obecności pola magnetycznego lub temperatury według wzoru:

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\rho}{\rho^2}. \quad (6.12)$$

Szczególnym przypadkiem tej poprawki jest $\Delta\sigma_{\text{M}}(B, T) = \sigma(B, T) - \sigma(0, T)$ nazywana *magnetoprzewodnictwem*.

Przejście Andersona w układzie Gd-Si

Dysponując danymi eksperymentalnymi dla przejścia metal–izolator [58] w układzie $\text{Gd}_{0,14}\text{Si}_{0,86}$ podjęliśmy próbę opisu tego zjawiska, wyznaczając magnetoprzewodnictwo poprzez sformułowany przez nas model, zastępując transportowy czas relaksacji τ_{tr} występujący w równaniach w sekcji 4.3.1 przez jego zmodyfikowaną postać τ_{tr}^* zadaną równaniem (6.6). Utrzymane przy tym zostały formuły na transportowy czas relaksacji $\tau_{\text{tr}}^{\text{FZ}}$ oraz uogólniony czas relaksacji τ , które wykorzystywaliśmy dotychczas (sekcja 4.3.1), używając przy tym opartej na przesunięciach fazowych postaci funkcji podcałkowej $\lambda(q)$ z modelu Evansa (6.2).

Sformułowania takiego używamy do wyznaczenia zmiany oporu właściwego na skutek wprowadzenia pola magnetycznego. Wielkość ta jest doliczana do oporu właściwego wyznaczonego w ramach modelu nie uwzględniającego pola magnetycznego, którego używaliśmy w niniejszym

rozdziale:

$$\frac{1}{\rho(B)} = \frac{1}{\rho_{\text{MHS}}} + \frac{1}{\rho_{\text{MHP}}(B)} - \frac{1}{\rho_{\text{MHP}}(B=0)} \quad (6.13)$$

gdzie ρ jest wyznaczanym oporem właściwym, ρ_{MHS} oznacza opór w modelu nieuwzględniającym pola magnetycznego oraz ρ_{MHP} jest oporem w modelu opisanym w tej sekcji, uwzględniającym pole magnetyczne.

Temperatura w jakiej zachodzi przejście w układzie Gd-Si jest zbliżona do zera bezwzględnego. Ponieważ jednak wpływ temperatury w ramach modelu nie jest dobrze oddawany (stałość naszych parametrów dla różnych temperatur jest wątpliwa) podjęliśmy próbę dopasowania się do danych jedynie dla jednej temperatury. Oczywiście podobne wyniki można otrzymać także dla innych wartości, jednak ze względu na duże zmiany względne temperatur, mogą one wymagać także zmiany wartości parametrów, tym samym dopasowanie w innej temperaturze byłoby powtórzeniem wyników, a nie modelowaniem zmian indukowanych temperaturą.

Obliczeń dokonujemy przyjmując możliwie proste parametry, których wartości podano w opisie rysunku 6.24, na którym przedstawiono wyniki obliczeń. Przewodnictwo jako odwrotność oporu właściwego, jest wyznaczana niezależnie w każdym punkcie, oraz w wypadku uzyskania wartości niefizycznych, mniejszych od zera (por. rys. 4.4), dla których układ jest izolatorem, kładziemy wartość przewodnictwa równą zero.

Rysunek 6.24 pokazuje dobrą zgodność obliczeń modelowych z danymi eksperymentalnymi, co sugeruje, że fizyka w modelu dobrze oddaje faktycznie zachodzące zjawisko, a model może z powodzeniem być stosowany do prowadzenia obliczeń w zakresie przejścia metal–izolator. Wynik taki wskazuje też, że przejście w układzie Gd-Si jest związane z niszczeniem interferencji kwantowej zachodzącej na skutek wysokiego nieuporządkowania systemu, a więc jest to przejście Andersona.

6.4 Stabilność i błędy modelu

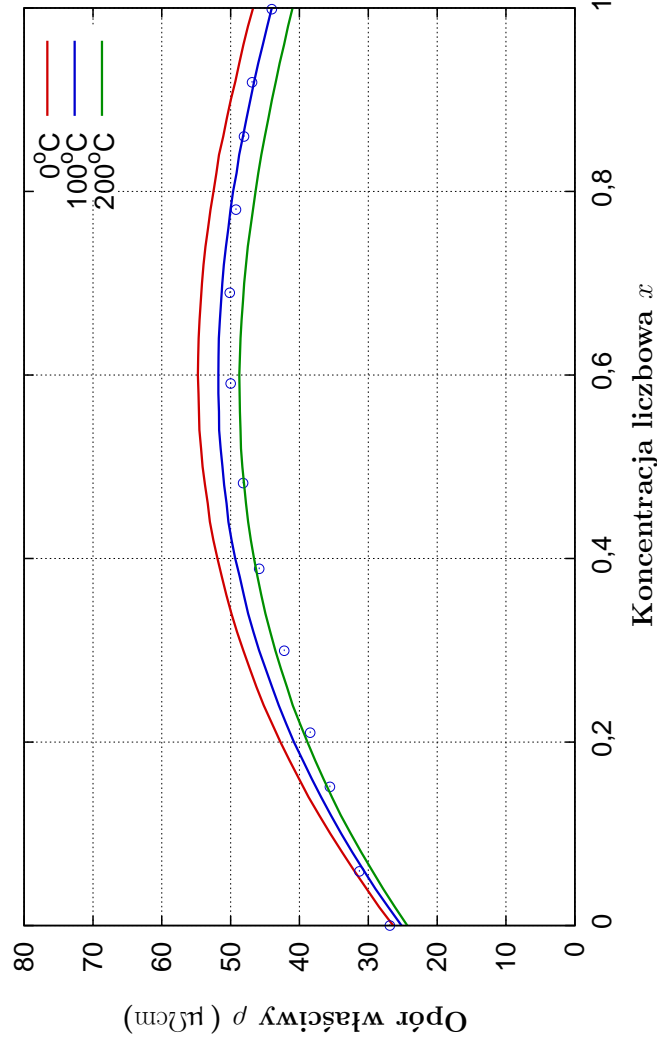
Cechą modelu, którą uważamy za fundamentalną dla jego użytkowania, jest jego stabilność. Jak pokazaliśmy w rozdziale (4.4), modele, w których oddziaływanie opisane jest poprzez pseudopotencjał cechują się dużą czułością na parametry. Proponowany przez nas model w finalnej postaci cechuje się znacznie mniejszą parametryzacją, a otrzymywane wyniki są stabilne. Kolejne wykresy prezentują w jakim stopniu wielkości używane do wyznaczenia oporności wpływają na ostateczny wynik. Prezentowane są wyniki oparte na przykładzie układu $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x$.

Parametry fizyczne

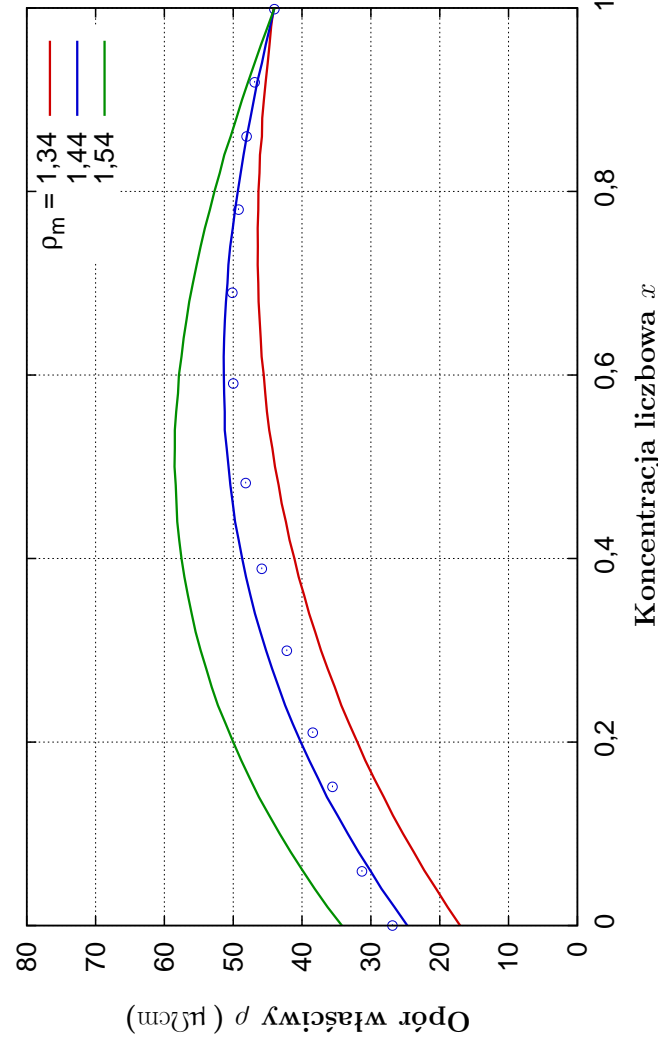
Wpływ temperatury na obliczenia modelowe zaprezentowano na rysunku 6.25. Zmiany temperatury o 100 K powodują zmiany oporu mniejsze niż 10% , a rezystancja zmienia się przeciwnie do temperatury.

Na wykresie 6.26 przedstawiono wpływ gęstości układu. W prezentowanym przykładzie zmiana gęstości o około 7% powoduje zmianę wartości oporu o około 30%, co stanowi znaczącą niedokładność. Zmiana nie wpływa na wykres jakościowo. Opór ma tendencję do wzrostu przy zmniejszeniu gęstości układu.

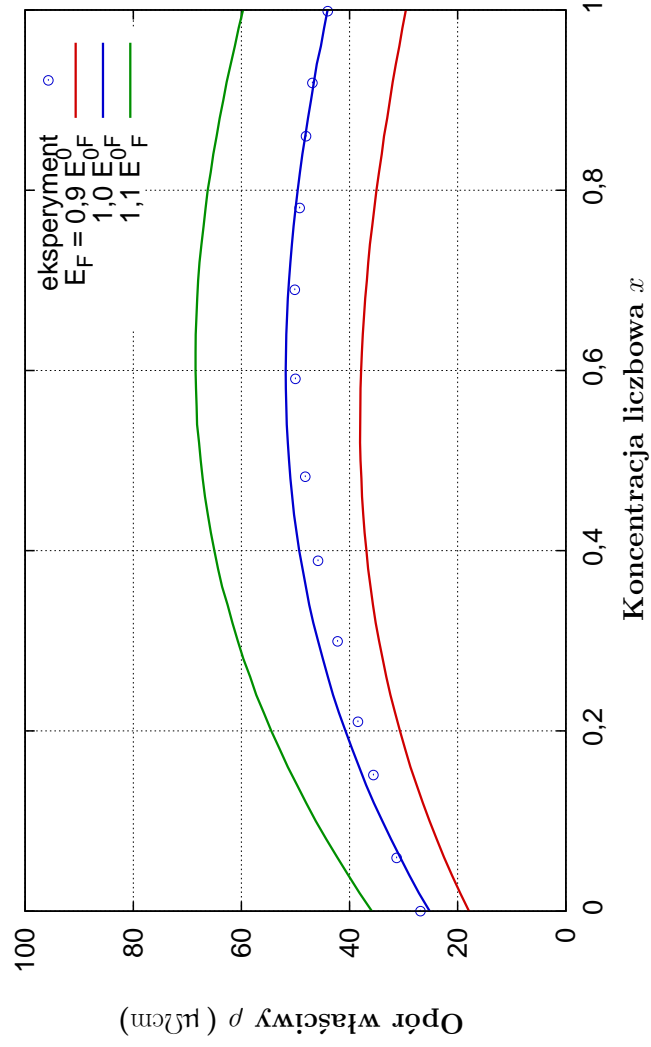
Określenie gęstości układu ma jak widać spore znaczenie, tymczasem wyznaczane w ramach modelu wartości mogą być obarczone błędem, który posiada kilka przyczyn. 1° Gęstość zmienia



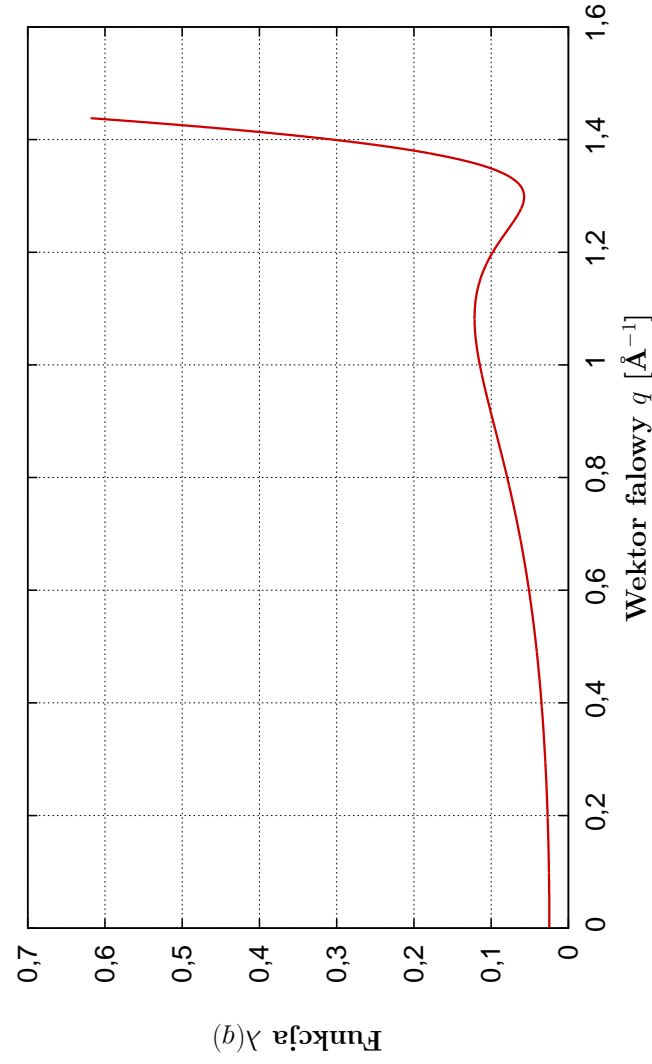
Rysunek 6.25: Wpływ temperatury na opór właściwy układu. Przykład na podstawie układu $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x$.



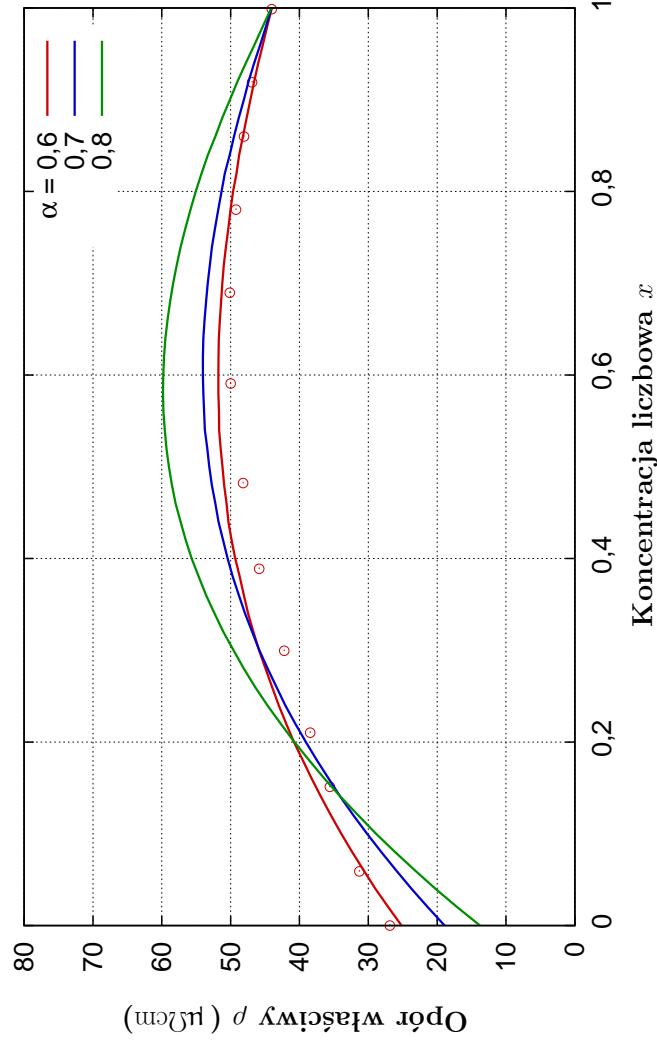
Rysunek 6.26: Wpływu gęstości na opór właściwy układu. Przykład na podstawie układu $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x$. Zmieniane gęstości dotyczą rubidu, w g/cm^3



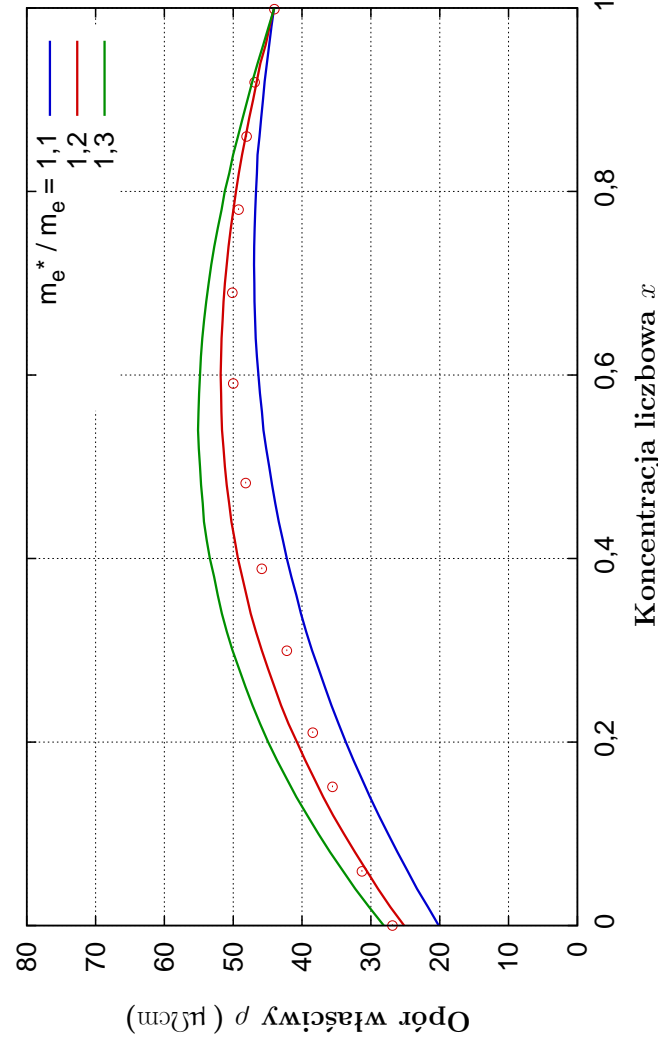
Rysunek 6.27: Wpływ energii Fermiego na opór właściwy układu $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x$. E_F^0 oznacza oryginalnie wyznaczoną energię Fermiego.



Rysunek 6.28: Przykładowa funkcja podcałkowa $\lambda(q)$ dana równaniem (6.2) dla cezu. Dzielzona funkcji ograniczona z góry poziomem $2k_F$



Rysunek 6.29: Wpływ czynnika Slatera na opór właściwy układu. Przykład na podstawie układu $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x$. Zmieniane czynniki Slatera dotyczą rubidu.



Rysunek 6.30: Wpływ wartości m_e^* na opór właściwy układu. Przykład na podstawie układu $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x$. Zmieniane wartości dotyczą rubidu.

się z temperaturą. Określenie jej wymaga interpolacji w ramach posiadanych danych eksperymentalnych. W wypadku braku danych pojawia się dodatkowo konieczność przyjęcia wielkości zbliżonych, danych dla innej niż rozpatrywana temperatury. 2° W układach dwuskładnikowych gęstość nie zmienia się liniowo ze składem, jak to zakładamy na potrzeby prowadzonych obliczeń. W rzeczywistości charakter zmian może być przybliżony wielomianem drugiego rzędu. Oczywiście jest przy tym, że różne pary cząstek będą wykazywały innego charakteru zmienność, która winna być w przybliżeniu zależna od stosunku średnic. Uzyskanie dopasowania wymagałoby znajomości gęstości w kilku punktach każdego z rozpatrywanych układów, co więcej punkty eksperymentalne musiałyby być podane dla kilku temperatur, ze względu na jej znaczący wpływ. Problem staje się jeszcze bardziej złożony, gdy rozpatrzyć układ więcej niż dwuskładnikowy. 3°) Eksperymentalne wielkości oporu właściwego prezentowane przez autorów prac, z jakich czerpiemy dane, wyznaczane są dla próbek, których gęstości niejednokrotnie różnią się, gdyż badane stopy są otrzymywane w różnych warunkach technologicznych.

Jakkolwiek określenie gęstości posiada duże znaczenie, to złożoność problemu poprawy jakości jej wyznaczenia w stosunku do możliwej do uzyskania poprawy jest na tyle znaczna, że nie podjęliśmy się próby poprawienia jakości obliczeń tą drogą.

Wyznaczenie energii Fermiego

Duży wpływ na oporność ma wyznaczana wartość energii Fermiego co przedstawiono na wykresie 6.27. Wyniki prezentujemy zmieniając wartość energii Fermiego o 10% w stosunku do wyznaczonej oryginalnie. Zmiany tej skali mogą zmieniać opór właściwy o blisko 30%, a przyczynę tak dużego wpływu obrazuje wykres 6.28 funkcji podcałkowej $\lambda(q)$. Ponieważ wartość energii Fermiego determinuje między innymi poziom Fermiego, a ten określa górną granicę całkowania po funkcji $\lambda(q)$. Ze względu na silną zmienność funkcji dla wartości wektora falowego bliskiego $2k_F$, wyniki są czułe na zmiany tej wielkości.

Parametry modelu

Rysunek 6.29 przedstawia czułość oporności modelowej na parametr α . Widocznym jest, że zmiana parametru powoduje zmiany wypukłości wykresu. Całkowity zakres zmienności parametru jaki dopuszczamy realizując dopasowanie to 0,6 do 1,0. Widocznym jest, że nawet znaczne zmiany parametru nie powodują drastycznej zmiany jakościowej lub ilościowej kształtu wykresu. Mimo, że parametr wpływa na wartość silniej aniżeli temperatura czy gęstość, to czułość modelu jest w tym wypadku znacznie mniejsza aniżeli w przypadku użycia pseudopotencjałów (rysunek 4.8).

Wpływ parametru m_e^* pokazano na rysunku 6.30. Obserwowany wpływ jest niewielki. Nie następuje zmiana znacząca kształtu wykresu. Obserwowane są zmiany wartości o kierunku zgodnym ze zmianami parametru. Skala zmian wynosi tu około 15% przy zmianie m_e^* o około 10%.

Wnioski

Powyższe spostrzeżenia prowadzą do następującego podsumowania:

1. Parametry modelu pozwalają na niewielkie dostosowanie obliczeń do danych eksperymentalnych. Wpływ na wyniki w przedziale przyjętej zmienności jest radykalnie mniejszy niż wypadku użycia pseudopotencjałów.

2. Znaczący wpływ na wyniki obliczeń pochodzi od gęstości. Ze względu na liniowe przybliżenie gęstości dla układu, a także przyjęcie wartości tablicowych dla danych temperatur, czynnik ten może być znaczącym źródłem odchyleń uzyskiwanych wyników.
3. Energia Fermiego jest drugim kluczowym czynnikiem wpływającym na obliczane wartości oporu. Uzyskanie najlepszych wartości jest więc istotnym elementem procesu obliczeń, wymagającym znacznej uwagi. Przyjęta metoda wydaje się dawać dobre wyniki, przyjmujemy także wysoką precyzję wyznaczania wartości dla otrzymania jak najlepszych wyników.

6.5 Podsumowanie

Wprowadzony model przewodnictwa jest oparty na w pełni kwantowym modelu MHS. Wprowadzenie poprawki Evansa w obliczaniu czasów relaksacji pozwoliło na radykalną poprawę stabilności otrzymywanych wyników, a także, przy uwzględnieniu skorygowanej metody Esposito wyznaczania energii Fermiego, na ograniczenie liczby parametrów modelu. Efektywnie liczba parametrów została zmniejszona do dwóch charakteryzujących każdy z pierwiastków chemicznych. Są nimi masa efektywna m_e^* oraz współczynnik Slatera α , oba posiadające wąski przedział dopuszczalnej zmienności. Parametry modelu wpływają na otrzymywane wyniki w niewielkim stopniu, w porównaniu z modelami opartymi na pseudopotencjałach, oraz z wielkościami fizycznymi, charakteryzującymi pierwiastki chemiczne. Ponadto parametry te mają charakter uniwersalny, będąc niezmiennymi w różnych układach.

Krytycznym dla obliczeń jest precyzyjne wyznaczenie energii Fermiego, której wielkość wpływa na otrzymywane wyniki w stopniu porównywalnym z parametrami modelu.

Znaczące błędy wyliczeń mogą pochodzić od niedokładności wyznaczenia gęstości, której wpływ na otrzymywane wyniki jest znaczący, a której wyznaczenie dla stopu, jest oparte na tablicowych wielkościach znanych dla układów jednoskładnikowych i jest obciążone błędem mającym znaczenie w ostatecznym rachunku.

Parametry modelu mogą zostać przyjęte w sposób pomijający dopasowanie do danych eksperymentalnych. Tak radykalne uproszczenie modelu pozwala na uzyskanie dobrych wyników dla części stopów i wynika bezpośrednio z niewielkiej czułości modelu na zmiany wielkości, które traktujemy jako parametry. Dzięki temu, a także w wypadku modelu posiadającego parametry, możliwe jest przewidywanie szacunkowej oporności stopów zestawiając zweryfikowane pierwiastki.

Model został uogólniony na układy wieloskładnikowe, a przykładowe obliczenia zostały zaprezentowane dla dwu układów złożonych z cząstek trzech typów, a także stanowi propozycję dla modelu przewodnictwa dla potencjalnych amorficznych wodorków.

Rozszerzenie modelu pozwala uwzględnić wpływ pola magnetycznego, co pozwoliło na modelowe odtworzenie obserwowanego eksperymentalnie przejścia metal–izolator, zachodzącego w układzie Gd-Si.

6.5.1 Zestawienie parametrów

W tabeli 6.1 zostały zestawione parametry oraz wielkości fizyczne charakteryzujące pierwiastki dla których obliczenia były omawiane w niniejszym rozdziale. Przedstawiane są:

	E_F	E_F^{free}	Z^*	A	B	σ_{HS}	Θ_D	a	b	α_0	m_{el}^*	α	m_e^*
Al	0,760	0,860	1,94	0,613	3,44	2,58	428	2,64	2,620	0,73	0,90	0,92	0,81
Au	0,672	0,407	2,39	0,582	1,80	3,22	165	7,56	18,28	-	1,00	0,95	0,72
Ca	0,226	0,345	1,19	0,631	2,84	-	-	0	1,373	0,72	0,68	0,98	0,78
Cd	0,552	0,549	2,20	0,518	3,22	-	-	0	7,954	-	1,15	0,75	1,18
Ce	0,582	-	3,61	0,668	4,47	2,91	300	2,22	6,924	-	0,77	1,00	0,62
Cs	0,138	0,117	1,53	0,507	5,35	4,73	170	5,82	2,014	-	0,91	0,60	0,82
Cu	0,616	0,514	1,47	0,605	1,99	2,30	400	7,90	9,965	0,71	-	1,00	0,53
K	0,168	0,159	1,24	0,522	5,65	4,26	90	2,25	0,904	0,72	1,30	0,60	1,20
Li	0,280	0,348	0,83	-	-	2,70	-	1,17	0,566	0,78	1,00	1,00	1,13
Mg	0,442	0,520	1,56	0,617	3,26	2,89	400	1,03	2,527	0,73	1,22	1,00	1,37
Na	0,212	0,238	0,96	0,569	5,50	3,44	165	2,33	1,015	0,73	1,10	0,70	1,10
Ni	0,542	-	1,15	0,699	2,60	2,23	550	11,7	9,799	0,71	0,45	0,81	0,70
Rb	0,154	0,136	1,35	0,506	5,10	4,55	85	4,95	1,632	0,71	1,48	0,60	1,23
Sn	0,464	0,750	2,23	0,488	2,57	2,91	130	5,26	7,194	-	1,00	1,00	0,63
Zn	0,596	0,696	1,66	0,544	2,52	-	-	9,05	7,564	0,71	1,00	0,95	1,24

Tabela 6.1: Zestawienie wielkości charakteryzujących pierwiastki chemiczne w prezentowanych układach.

- E_F Energia Fermiego [Ry] wyznaczona w modelu dwu-parametrowym zgodnie ze skorygowaną metodą Esposito,
- Z^* efektywna walencyjność wyznaczona w modelu dwu-parametrowym, także wyznaczana skorygowaną metodą Esposito,
- E_F^{free} Energia Fermiego [Ry] w modelu elektronów swobodnych [24],
- A, B parametry reguły eksperymentalnej dla upakowania (2.31), na podstawie [3],
- $\sigma_{\text{HS}}, \Theta_D$ średnica twardej kuli [Å] i temperatura Debye'a [K] uzyskane przez dopasowanie czynnika strukturalnego,
- a, b parametry wyznaczenia gęstości w funkcji temperatury ($\rho_d = -a \cdot 10^{-4} \cdot T + b$) uzyskane poprzez dopasowanie do wartości literaturowych [3],
- α_0 współczynnik Slatera [51] używany w modelu zero- i jedno-parametrowym (zaokrąglono do dwóch cyfr po przecinku),
- m_{el}^* masa atomowa [a.u.] uzyskana przez dopasowanie w modelu jedno-parametrowym,
- α, m_e^* współczynnik Slatera i masa efektywna elektronu [a.u.] uzyskane przez dopasowanie w modelu dwu-parametrowym

Bibliografia

- [1] Ziman, J. M. (1961) *Phil. Mag.*, **6**, 1013.
- [2] Faber, T. E. and Ziman, J. M. (1965) A theory of the electrical properties of liquid metals III. the resistivity of binary alloys. *Philos. Mag.*, **11**, 153–173.
- [3] Waseda, Y. (1980) *The Structure of Non-Crystalline Materials*. Mc Graw-Hill.
- [4] Dreirach, O. (1971) Calculation of the transport properties of liquid noble metals. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **1**, L40.
- [5] Dreirach, O., Evans, R., Guntherodt, H.-J., and Kunzi, H.-U. (1972) Calculation of the transport properties of liquid noble metals. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **2**, 709.
- [6] Harrison, W. A. (1970) *Solid State Theory*. Mc Graw-Hill.
- [7] Howson, M. A., Hickey, B. J., and Morgan, G. J. (1988) Quantum interference effects and the magnitude of resistivity and thermopower of Ca-Al metallic glasses. *Phys. Rev. B*, **38**, 5267.
- [8] Yastrebov, L. I. and Katsnelson, A. A. (1987) *Foundations of one-electron theory of solids*. Mir Publishers.
- [9] Evans, R., Greenwood, D. A., and Lloyd, P. (1971) Calculations of the transport properties of liquid transition metals. *Phys. Lett.*, **35A**, 57.
- [10] Ornat, M. (2007) *Wpływ pola magnetycznego na przejście Andersona*. Praca magisterska.
- [11] Ornat, M. and Paja, A. (2008) Electrical resistivity of liquid Mg–Al, Na–Cs, Ni–Ce, Li–Cd and Mg–Cd alloys within the '2kF' scattering model. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 375102.
- [12] Morgan, G. J., Howson, M. A., and Šaub, K. (1985) A generalized kinetic equation for electrons in disordered solids. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **15**, 2157.
- [13] Shankar, R. (2006) *Mechanika kwantowa*. PWN.
- [14] Dawydow, A. S. (1967) *Mechanika kwantowa*. PWN.
- [15] Cutnell, J. D. and Johnson, K. W. (1995) *Physics, Third Edition*. John Wiley & Sons Inc.
- [16] Steeb, S. and Woerner, S. (1965) *Z. Metallk.*, **56**, 771.

- [17] Toda, M., Kubo, R., and Saito, N. (1991) *Fizyka statystyczna 1: mechanika statystyczna stanów równowagowych*. PWN.
- [18] Paja, A. (1991) *Przewodnictwo elektryczne stopów amorficznych*. Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej nr 1435.
- [19] Ashcroft, N. W. and Langreth, D. C. (1967) Structure of Binary Liquid Mixtures. *Phys. Rev.*, **159**, 685.
- [20] Hoshino, K. (1983) Structure of multi-component hard-sphere mixtures – application to the liquid Li-Pb alloy. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **13**, 1981.
- [21] König, A. and Ashcroft, N. W. (2001) Structure and effective interactions in three-component hard sphere liquids. *Phys. Rev. E*, **63**, 041203.
- [22] Lebowitz, J. L. (1964) Exact Solution of Generalized Percus–Yevick Equation for a Mixture of Hard Spheres. *Phys. Rev.*, **133**, A895.
- [23] Kittel, C. (1996) *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc.
- [24] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1986) *Fizyka ciała stałego*. PWN.
- [25] Herring, C. (1940) A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Phys. Rev.*, **57**, 1169.
- [26] Heine, V. and Abarenkov, I. (1964) A New Method for the Electronic Structure of Metals. *Phil. Mag.*, **11**, 451.
- [27] Wax, J.-F., Jakse, N., and Charpentier, I. (2003) Static structure of liquid alloys of alkali metals. *Physica B: Condensed Matter*, **337**, 154.
- [28] Shyu, W.-M. and Gaspari, G. D. (1967) Modified Interionic Potential for the Alkali Metals. *Phys. Rev.*, **163**, 667.
- [29] Singh, R. N., Jaju, R. P., and Ali, I. (2001) Effective pair potential, structure and heat capacity of undercooled liquid rubidium. *Physica B*, **299**, 108.
- [30] Ichimaru, S. and Utsumi, K. (1981) Analytic expression for the dielectric screening function of strongly coupled electron liquids at metallic and lower densities. *Phys. Rev. B*, **24**, 7385.
- [31] Ziman, J. M. (1977) *Wstęp do teorii ciała stałego*. PWN.
- [32] Dugdale, J. S. (1995) *The electrical properties of disordered metals*. wyd. Cambridge University Press, Cambridge.
- [33] Dittrich, T., Hänggi, P., Ingold, G. L., Kramer, B., Schön, G., and Zwirger, W. (1998) *Quantum transport and dissipation*. Wyd. Wiley-VCH.
- [34] Byron, F. W. and Fuller, R. W. (1975) *Matematyka w fizyce klasycznej i kwantowej, tom 2*. PWN.
- [35] Bergmann, G. (1984) Weak localization in thin films - a time-of-flight experiment with conduction electrons. *Phys. Rep.*, **107**, 1.
- [36] Kramer, B. and MacKinnon, A. (1993) Localization: theory and experiment. *Rep. Prog. Phys.*, **56**, 1469.

- [37] Mooij, J. H. (1977) Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys. *phys. stat. sol. (A)*, **17**, 521.
- [38] Elliott, G. S., Gromko, A. D., VandeVeegaete, F., Johnson, C. D., and David, C. J. (1998) Layer-thickness dependence of the conductive properties of Mo/Si multilayers. *Phys. Rev. B*, **58**, 8805.
- [39] Mott, N. F. *Postępy fizyki - wykład noblowski*.
- [40] Spisak, B. (2002) Wpływ oddziaływania spin-orbita na przewodnictwo elektryczne w układach nieuporządkowanych. *Praca doktorska, Kraków*.
- [41] Gebhard, F. (2000) *The Mott Metal-Insulator Transition*. Springer.
- [42] Anderson, P. W. (1958) Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.*, **109**, 1492.
- [43] Zallen, R. (1994) *Fizyka ciał amorficznych*. PWN.
- [44] Shyu, W.-M., Wehling, J. H., Cordes, M. R., and Gaspari, G. D. (1971) Pseudopotential Form Factor and Interionic Potential in Simple Metals: Many-Electron Effects. *Phys. Rev. B*, **4**, 1802.
- [45] Mattheiss, L. F. (1964) Energy Bands for Solid Argon. *Phys. Rev.*, **133**, A1399.
- [46] Mukhopadhyay, G., Jain, A., and Ratti, V. K. (1973) Construction of muffin-tin potentials for liquid metals. *Solid State Commun.*, **13**, 1623.
- [47] Herman, F. and Skillman, S. (1963) *Atomic Structure Calculations*. Prentice-Hall, Inc.
- [48] Esposito, E., Ehrenreich, H., and Gelatt, C. D. (1978) Electrical transport in transition-metal liquids and metallic glasses. *Phys. Rev. B*, **18**, 3913.
- [49] Lloyd, P. (1967) Wave propagation through an assembly of spheres: III. the density of states in a liquid. *Proc. Phys. Soc.*, **90**, 217.
- [50] Ornat, M. and Paja, A. (2011) Electrical resistivity of liquid binary and ternary alloys. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **102**, 379, 10.1007/s00339-010-6016-2.
- [51] Schwarz, K. (1972) Optimization of the statistical exchange parameter α for the Free Atoms H through Nb. *Phys. Rev. B*, **5**, 2466.
- [52] Jangid, M. K., Nehra, S. P., and Singh, M. (2010) Hydrogenation Effect on Mg/Co Multi-layer Thin Films. *International Journal of Engineering Science and Technology*, **2**, 6131.
- [53] Bickel, P. W. and Berlincourt, T. G. (1970) Electrical Properties of Hydrides and Deuterides of Zirconium. *Phys. Rev. B*, **2**, 4807.
- [54] Filipek, S. M., Bakonyi, I., and Szummer, A. (1999) Absorption of hydrogen in zr based amorphous alloys under high pressures of gaseous hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, **293-295**, 7.
- [55] Sivakumar, R., Ramaprabhu, S., and Rao, K. V. S. R. (2001) Electrical resistivity studies on $\text{zr}_x\text{tb}_{1-x}\text{fe}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) hydrides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**, 4155.

- [56] Bruce, N. A. and Morgan, G. J. (1995) Quantum interference in liquid metals. *Phys. Rev. B*, **51**, 12313.
- [57] Paja, A. and Morgan, G. J. (1998) Quantum interference effects, magnetoresistance and localization in disordered systems. *phys. stat. sol. (b)*, **208**, 701.
- [58] Teizer, W., Hellman, F., and Dynes, R. C. (2000) Magnetic field induced insulator to metal transition in amorphous-Gd_xSi_{1-x}. *Solid State Communications*, **114**, 81–86.
- [59] Abramowitz, M. and Stegun, I. A. (1964) *Handbook of Mathematical Functions*. Dover.
- [60] Love, D. P., Wang, F. C., Naugle, D. G., Tsai, C. L., Giessen, B. C., and Callaway, T. O. (1982) Electrical properties of Ca_{1-x}Al_x metallic glasses. *Physics Letters A*, **90**, 303.
- [61] Hennephof, J., van der Marel, C., and van der Lugt, W. (1978) The electrical resistivity of liquid potassium-rubidium, rubidium-caesium and sodium-potassium alloys. *Physica B+C*, **94**, 101.
- [62] van der Marel, C. and van der Lugt, W. (1980) Physical properties of liquid Li-Cd alloys and of the solid compound LiCd. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **10**, 1177.
- [63] Walhout, M., Haarsma, L., and Zytveld, J. B. V. (1989) Electrical resistivity and thermopower of the liquid alloy MgZn. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1**, 2923.
- [64] Solodovnikov, V. M., V. V. Signer, I. Z. R., and Geld, P. V. (1983) *Ukr. Fiz. Zhurnal*, **28**, 1375—9.
- [65] Kurnakow, N. S. and Nikitinsky, A. J. (1972) *Z. Anorg. Allgem. Chem*, **61**, 146.
- [66] Enderby, J., Zytveld, J. V., Howe, R., and Mian, A. (1968) The thermoelectric power of liquid alloys. *Physics Letters A*, **28**, 144.
- [67] Hennephof, J., Lugt, W. V. D., Wright, G. W., and Mariën, T. (1972) The electrical resistivity of liquid sodium-caesium and potassium-caesium alloys. *Physica*, **61**, 146.
- [68] van der Marel, C., van Oosten, A. B., Gertsma, W., and van der Lugt, W. (1982) The electrical resistivity of liquid Li-Sn, Na-Sn and Na-Pb alloys: strong effects of chemical interactions. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **12**, 2349.

- amplituda rozpraszania, 10, 63
- atomowy czynnik rozpraszania, 17
- bezpośrednia funkcja korelacyjna, 19
- całka zderzeń, 49
- czas relaksacji, 47, 49, 105
 - transportowy, 50, 56, 58
 - uogólniony, 58
- czynnik
 - Debye'a–Wallera, 21, 23, 60
 - Slatera, 83, 90
 - strukturalny, 16, 45
- długość lokalizacji, 56
- efektywna walencyjność, 82
- ekranowanie, 37, 41, 45
 - Hartree, 44
 - Thomasa-Fermiego, 41
- elektrony
 - swobodne, 36
 - walencyjne, 34, 37, 38, 45, 47, 48, 80
- element macierzowy operatora rozpraszania, 88
- energia Fermiego, 61, 80, 89, 111
- formfactor, 36
- formuła Lloyda, 82, 83
- funkcja
 - dielektryczna, 41
 - gęstości korelacji par, 15, 17, 64, 67, 69, 83
 - Greena, 11
 - Heaviside'a, 28
 - Ishimaru-Utsumi, 44, 60
 - Lindharda, 44
 - Wignera, 56
- funkcja rozkładu
 - dwucząstkowa, 15
 - jednocząstkowa, 14, 15
 - nierównowagowa, 48, 49
- gęstość liczbowa, 15, 19, 21, 26, 32, 36, 68
 - elektronów, 45, 48, 51, 81
 - układu, 90
- gęstość prądu elektrycznego, 48
- goły jon, 37
- hamiltonian, 64
- interferencja kwantowa, 51, 61, 103
- koncentracja liczbowa, 19, 45
- kryterium Ioffego-Regela, 47, 54
- krytyczna wartość
 - nieporządku, 56
 - oporu, 54
- kwantowe równanie kinetyczne, 56
- lokalizacja
 - Andersona, *zob.* lokalizacja silna
 - słaba, 51, 53, 55
 - silna, 54, 55, 58, 103
- lokalna funkcja korelacyjna, 44
- macierz rozpraszania, 63, 89
- magnetoopór, 54, 55
- masa efektywna, 48, 61, 81, 90, 93, 102, 111–113
- mikroskopowe prawo Ohma, 49
- minimalne przewodnictwo metaliczne, 54
- model
 - Dreiracha, 81
 - Drudego, 47, 55
 - elektronów swobodnych, 51, 61, 82
 - Esposito, 82, 89
 - Evansa, 58, 81, 88
 - Fabera-Zimana, 47, 50, 57, 58, 61, 88
 - kinetyczny, 48, 50
 - Morgana-Howsona-Šauba, *zob.* model rozpraszania ' $2k_F$ '
 - rozpraszania ' $2k_F$ ', 56, 89, 105
 - uogólniony, 105
 - Sommerfelda, 48
 - stowarzyszonych fal płaskich, 63

twardych kul, 20, 32, 47, 69, 83, 90
 nieporządek, 55
 podstawieniowy, 55
 strukturalny, 52, 55
 oddziaływanie kulombowskie, 64, 67
 parametr upakowania, 26
 parcjalne
 czynniki strukturalne, 18, 19, 51
 funkcje gęstości korelacji par, 19
 pierwsze przybliżenie Borna, 50, 63, 88
 pole
 elektryczne, 49, 53, 56
 magnetyczne, 49, 50, 93, 100, 105
 potencjał, 9, 14, 34, 63
 mieczkowy, 63
 wymienno-korelacyjny, 65
 powierzchnia Fermiego, 46, 47, 53, 81, 89
 poziom Fermiego, 54
 promień
 ekranowania Thomasa-Fermiego, 41
 Fermiego, 51, 61, 81
 potencjału mieczkowego, 67, 81
 Wignera-Seitza, 63, 67
 przejście
 Andersona, *zob.* lokalizacja silna
 metal–izolator, 47, 53, 54, 57, 103
 przesunięcia fazowe, 71, 81, 82, 89
 przewodnictwo elektryczne, 14, 48, 49, 80, 89
 przybliżenie
 Borna, 12
 czasu relaksacji, 49, 50
 elektronów niezależnych, 47, 50
 elektronów swobodnych, 47, 80, 81
 pseudopotencjał, 34, 36, 50, 61, 63, 88, 112
 Ashcrofta, 38
 Heinego–Abarenkova, 37
 Heinego–Abarenkova, 60
 modelowy, 37
 Shaw’a, 41
 różniczkowy przekrój czynny, 9
 równanie
 Boltzmann, 48, 49, 56
 Hartree-Focka-Slater, 64
 Orstein-Zernike, 19
 Percusa–Yevicka, 20
 Poissona, 67
 radialne równanie Schroedinger, 46, 64, 71
 reguła Mooij, 54
 rozkład
 Fermiego, 48
 gęstości ładunku, 65
 rozpraszania
 nieelastyczne, 50
 wielokrotne, 47, 50, 51, 56, 82
 sferyczne funkcje Bessela, 71, 81
 statyczna funkcja dielektryczna Hartree, 44
 struktura elektronowa, 14
 średnia droga swobodna, 47, 50, 51, 53, 54
 temperatura
 Debye’a, 21, 61
 układu, 47, 49, 54, 69, 83, 93, 106
 teoria rozpraszania, 9
 transformata Fouriera, 12, 19, 27, 28, 37, 56
 twardych kul
 średnice, 20, 21, 26
 model, *zob.* model twardych kul
 twierdzenie Blocha, 35
 układ
 izotropowy, 17, 18, 27, 46, 49, 67
 jednorodny, 15
 jednoskładnikowy, 17
 trójskładnikowy, 19, 21, 93, 100, 102
 wieloskładnikowy, 18, 46, 51, 68, 81
 uogólniony operator rozpraszania, 56
 uporządkowanie, 14, 46
 warunek Blocha, 35
 wodorki, 100
 współczynnik Slater, 67, 69, 93, 112
 zero potencjału mieczkowego, 63, 67
 zmodyfikowana funkcja dielektryczna Hartree,
 44
 zortogonalizowane fale płaskie, 34

Dodatek A

Jednostki miary

Jednostki atomowe

Jednostki atomowe (a.u.) stanowią najwygodniejszą miarę dla wielkości fizycznych podczas wykonywania obliczeń w tematyce pracy. Upraszczają one większość równań używanych w obliczeniach w skali fizyki atomowej, a także, w dużej mierze sprowadzają wartości do wielkości o mniejszych wykładnikach.

Bazę dla jednostek stanowią cztery wielkości: masa elektronu m_e , ładunek elementarny e , promień Bohra a_B oraz stała Plancka \hbar . Wielkości te przyrównywane są do jedności:

$$m_e = e = a_B = \hbar = 1 \quad (\text{A.1})$$

Dodatkowo, podobnie jak w układzie SI, przyjmuje się dla temperatury jako jednostkę kelwin K oraz dla ilości materii mol, a także radian rad jako miarę kąta płaskiego. Ponadto, przenikalność elektryczna próżni spełnia równość $4\pi\epsilon_0 = 1$.

Tabela A.1 przedstawia wartości wielkości bazowych układu jednostek atomowych wyrażone w jednostkach systemu SI. W tabeli A.2 zaprezentowano wartości wybranych stałych fizycznych, używanych w obliczeniach. Tabela A.3 zawiera listę przeliczników dla jednostek używanych w obliczeniach.

Tabela A.1: Wartości wielkości bazowych systemu jednostek atomowych w SI.

	WIELKOŚĆ BAZOWA A.U.	WARTOŚĆ W SI
a_B	promień Bohra	$5,291772 \cdot 10^{-11}$ m
m_e	masa elektronu	$9,109381 \cdot 10^{-31}$ kg
e	ładunek elementarny	$1,602176 \cdot 10^{-19}$ C
\hbar	stała Plancka	$1,054571 \cdot 10^{-34}$ Js
ϵ_0	przenikalność dielektryczna	$0,079577 \cdot 10^{-34}$ Js
K	kelwin	1 K
mol	mol	1 mol
rad	radian	1 rad

Wartości wejściowe dla obliczeń są przeliczane na jednostki atomowe, w których wykonywane są obliczenia numeryczne.

Tabela A.2: Wybrane stałe w jednostkach atomowych.

STAŁA		WARTOŚĆ W A.U.
k_B	stała Boltzmannna	$3,166815 \cdot 10^{-6} \hbar^2 K a_B^{-2} m_e$
N_A	liczba Avogadro	$6,022142 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
μ_B	magneton Bohra	$0,5 \hbar m_e^{-1}$

Tabela A.3: Przeliczniki wielkości używanych w obliczeniach: $\nu_{\text{a.u.}} = \alpha\nu$, gdzie ν oznacza wartość, oraz indeksy odnoszą się do wymienianych układów jednostek miar.

WIELKOŚĆ FIZYCZNA	JEDNOSTKA	α	α^{-1}
odległość	metr	$1,88972613 \cdot 10^{10}$	$5,29177209 \cdot 10^{-11}$
	angstrom	$1,88972613$	$5,29177209 \cdot 10^{-1}$
indukcja magnetyczna	tesla	$4,25438255 \cdot 10^{-6}$	$2,35051735 \cdot 10^5$
	gauss	$4,25438255 \cdot 10^{-10}$	$2,35051735 \cdot 10^9$
energia	elektronowolt	$3,67493259 \cdot 10^{-2}$	$2,72113842 \cdot 10$
	rydberg	$2,0$	$0,5$
czas	sekunda	$4,13413734 \cdot 10^{16}$	$2,41888432 \cdot 10^{-17}$
opór elektryczny	om	$2,43413479 \cdot 10^{-4}$	$4,10823593 \cdot 10^3$
masa	kilogram	$1,07769325 \cdot 10^{24}$	$9,27907825 \cdot 10^{-25}$
	jednostka masy atomowej	$1,82288848 \cdot 10^3$	$5,48579911 \cdot 10^{-4}$

Prezentowanie wyników

Wielkości prezentowane w pracy prezentowane są w jednostkach zależnych od potrzeb, na ogół po przeliczeniu z jednostek atomowych do jednostek używanych przez innych autorów.

- Czynniki strukturalne oraz funkcja gęstości korelacji par są bezwymiarowe.
- Wektor falowy podawany jest w odwrotnych angstromach, w których przyjmuje on wielkości rzędu jednościami w zakresie prowadzonych obliczeń.
- Odległości prezentowane są w angstromach. Takiego wyboru dokonano aby utrzymać zgodność ze standardami literaturowymi. Wartości są przy takim doborze rzędu jednościami i jest to porównywalne z wypadkiem użycia jednostek atomowych.
- Wartości potencjałów i pseudopotencjałów podajemy w Rydbergach dla utrzymania zgodności ze standardami literaturowymi.
- Opór właściwy jest podawany, zgodnie z literaturą w $\mu\Omega\text{cm}$. Jednostki takie pozwalają na łatwą interpretację wyników.
- Przesunięcia fazowe są bezwymiarowe.

Poza wymienionymi przypadkami pozostałe wartości prezentowane są albo w zgodzie ze standardami literaturowymi lub w jednostkach SI. Jednostki atomowe, poza pojedynczymi wypadkami, są używane głównie do obliczeń, nie do przedstawiania danych.

Dodatek B

Metody obliczeniowe

Program Herman-Skillman

Funkcje falowe neutralnych atomów, potrzebne do wyznaczenia gęstości ładunku wyznaczone są za pomocą zewnętrznego programu, w oryginale przedstawionego w książce [47]. Kod został później skorygowany i jest udostępniany na stronach University of Wisconsin-Milwaukee.

Program został przez nas nieznacznie zmodyfikowany pod względem technicznym, aby umożliwić integracje z programem obliczającym opór właściwy.

Całkowanie numeryczne

Większość funkcji występujących w modelu jest podawana krokowo, bez analitycznej formuły. Obliczenie oporu właściwego wymaga wykonania licznych całkowań, spośród których można rozróżnić dwa szczególne przypadki funkcji podcałkowych: takie w których wartości podawane są ze stałym krokiem oraz takie w których krok ulega zmianie. Drugi przypadek funkcji występuje w konsekwencji użycia jako wejściowych danych z programu Herman-Skillman, a także w wypadku konieczności obliczania funkcji w dużym zasięgu przy malejącej zmienności¹.

- Czynniki strukturalny liczony jest do tablicy o rozmiarze $5 \cdot 10^4$ elementów, ze stałym krokiem $5 \cdot 10^{-4}$ a.u. ($\sim 9,5 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$). Zasięg obliczeń wynosi około $\sim 47 \text{Å}^{-1}$.
- Funkcja gęstości korelacji par jest liczona do tablicy o rozmiarze $3 \cdot 10^2$ elementów, z krokiem początkowym $1 \cdot 10^{-2}$ a.u. ($\sim 5,3 \cdot 10^{-3} \text{Å}$). Wielkość ta jest podwajana co 100 kroków. Całkowity zasięg obliczeń wynosi około $\sim 9,3 \text{Å}$, powyżej tej wielkości przyjmowana jest wartość asymptotyczna (1 lub 0 w zależności od typu funkcji).
- Kroki dla obliczeń gęstości ładunku oraz potencjału są zdefiniowane działaniem programu Herman-Skillman. Wielkość kroku jest zależna od rodzaju pierwiastka i jest zwiększana wraz z odległością od początku układu. Liczba kroków jest rzędu 400.
- Na potrzeby metody Numerova wyznaczony potencjał miseczkowy jest sprowadzany do postaci ze stałym krokiem, który został ustalony na $5 \cdot 10^{-4}$ a.u. Zasięg przeliczenia jest zadany promieniem r_{MT} (powyżej tej wielkości potencjał jest stały).

¹Przykładowo funkcja gęstości korelacji par jest silnie zmienna dla pierwszych pików. Oscylacje zmniejszają się wraz ze wzrostem argumentu, można więc dla nich stosować większy krok. Zastosowanie zmiennego kroku jest w tym wypadku wygodne, ze względu na konieczność uwzględniania wartości tej funkcji dla dużych argumentów podczas obliczania potencjałów.

Metody całkowania funkcji o stałym kroku są znane jako *kwadratury Newtona-Cotesa*. W obliczeniach wykorzystujemy kwadraturę drugiego rzędu, nazywaną *metodą Simpsona*. Całka jest w tym wypadku przybliżana sumą o postaci:

$$\int_{x-h}^{x+h} \approx \frac{h}{3} [f(x-1) + f(x) + f(x+h)]$$

W przypadku metod całkowania ze zmiennym krokiem mówimy o *kwadraturach Gaussa*. W tym wypadku również posługujemy się metodą drugiego rzędu, interpolując w każdym kroku funkcję podcałkową parabolą $W(x) = ax^2 + bx + c$. Dopasowanie realizujemy w każdym kroku metodą eliminacji Gaussa rozwiązując układ:

$$W(x_{i-1}) = f(x_{i-1})W(x_i) = f(x_i)W(x_{i+1}) = f(x_{i+1})$$

Następnie dokonujemy przybliżenia:

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} f(x) \approx \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} W(x) = \frac{1}{3}a(x_{i+1}^3 - x_{i-1}^3) + \frac{1}{2}b(x_{i+1}^2 - x_{i-1}^2) + c(x_{i+1} - x_{i-1}).$$

Wykonując testy dokładności obliczeń, poprzez zwiększenie rzędu kwadratur, nie zaobserwowaliśmy znaczących zmian wyników obliczeń, dlatego uznaliśmy przedstawione metody za wystarczające.

Metoda Numerova

Wyznaczenie funkcji falowych elektronów $y_l(r)$ rozproszonych w wyznaczonym potencjale V_{MT} wymaga rozwiązania różniczkowego równania Schroedingera (sferycznie symetrycznego), które w jednostkach atomowych przyjmuje postać:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2(E - V_{\text{MT}}) \right] y_l(r) = 0 \quad (\text{B.1})$$

gdzie l jest numerem harmoniki oraz $E = k^2/2$ jest energią elektronu, przy k oznaczającym wektor falowy elektronu.

Metoda Numerova jest to algorytm stworzony do rozwiązywania równań różniczkowych postaci:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + f(x) \right] y(x) = 0$$

a więc nadaje się do rozwiązywania równania (B.1). Jest to metoda czwartego rzędu, cechująca się więc wysoką precyzją. Rozwiązania wyznaczane są dla kolejnych kroków jako:

$$y_{i+1} = \frac{\left(2 - \frac{5h^2}{6}f_i\right)y_i - \left(1 + \frac{h^2}{12}f_{i-1}\right)y_{i-1}}{1 + \frac{h^2}{12}f_{i+1}}$$

gdzie, dla równania (B.1):

$$f_i = \frac{l(l+1)}{r_i^2} - 2(E - V_{\text{MT}})$$

Sferyczne funkcje Bessela

W obliczeniach przesunięć fazowych używane są sferyczne funkcje Bessela, które mogą być zdefiniowane jako [59]:

$$j_l(x) = (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x} \quad (\text{B.2})$$

$$n_l(x) = -(-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x} \quad (\text{B.3})$$

Funkcja te nazywa się funkcjami Bessela odpowiednio pierwszego i drugiego rodzaju. Funkcje $n_l(x)$ nazywane są także sferycznymi funkcjami Neumanna. Liczba l określa rząd funkcji, w obliczeniach używamy funkcje od zerowego do czwartego rzędu. Poniżej przedstawiamy ich jawną postać;

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x} \quad (\text{B.4})$$

$$j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos(x)}{x} \quad (\text{B.5})$$

$$j_2(x) = \left(\frac{3}{x^2} - 1 \right) \frac{\sin(x)}{x} - \frac{3 \cos(x)}{x^2} \quad (\text{B.6})$$

$$j_3(x) = (15 - 6x^2) \frac{\sin(x)}{x^4} - (15x - x^3) \frac{\cos(x)}{x^4} \quad (\text{B.7})$$

$$j_4(x) = (x^4 - 45x^2 + 105) \frac{\sin(x)}{x^5} + (10x^3 - 105x) \frac{\cos(x)}{x^5} \quad (\text{B.8})$$

$$j_5(x) = (15x^4 - 420x^2 + 945) \frac{\sin(x)}{x^6} + (-x^5 + 105x^3 - 945x) \frac{\cos(x)}{x^6} \quad (\text{B.9})$$

$$n_0(x) = -\frac{\cos(x)}{x} \quad (\text{B.10})$$

$$n_1(x) = -\frac{\cos(x)}{x^2} - \frac{\sin(x)}{x} \quad (\text{B.11})$$

$$n_2(x) = (x^2 - 3) \frac{\cos(x)}{x^3} - 3 \frac{\sin(x)}{x^2} \quad (\text{B.12})$$

$$n_3(x) = (6x^2 - 15) \frac{\cos(x)}{x^4} + (x^3 - 15 * x) \frac{\sin(x)}{x^4} \quad (\text{B.13})$$

$$n_4(x) = (-x^4 + 45x^2 - 105) \frac{\cos(x)}{x^5} + (10x^3 - 105x) \frac{\sin(x)}{x^5} \quad (\text{B.14})$$

$$n_5(x) = (15x^4 - 420x^2 + 945) \frac{\cos(x)}{x^6} + (x^5 - 105x^3 + 945x) \frac{\sin(x)}{x^6} \quad (\text{B.15})$$

Dodatek C

Eksperymentalny opór właściwy

Tabela przedstawia dane eksperymentalne wykorzystywane w pracy. Wielkości mogą się różnić od oryginalnych ze względu na odczytywanie z wykresów. Wartości oporu wyrażono w $\mu\Omega\text{cm}$.

$\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x$ 500°C [16]		$\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$ 1200°C [5]		$\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_x$ 550°C [62]		$\text{Ni}_{1-x}\text{Ce}_x$ 1500°C [64]		$\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x$ 500°C [66]		$\text{Na}_{1-x}\text{Sn}_x$ 70°C [68]	
x	ρ	x	ρ	x	ρ	x	ρ	x	ρ	x	ρ
0,00	21,8	0,01	21,2	0,00	35,5	0,00	140,0	0,00	26,0	0,00	26,3
0,24	39,5	0,20	29,0	0,10	58,6	0,09	140,0	0,09	29,0	0,05	79,8
0,29	45,9	0,40	34,1	0,20	73,5	0,14	140,0	0,17	32,0	0,11	186,6
0,30	46,6	0,50	36,2	0,30	81,1	0,25	140,0	0,24	34,0	0,20	385,6
0,34	50,6	0,60	35,8	0,40	81,4	0,37	170,0	0,31	36,0	0,22	427,6
0,36	52,3	0,80	34,5	0,50	79,2	0,50	200,0	0,37	37,0	0,24	461,6
0,38	53,7	0,99	31,3	0,61	72,9	0,53	200,0	0,43	38,0	0,30	520,0
0,39	56,2			0,72	62,9	0,59	200,0	0,48	39,0	0,33	553,6
0,44	58,0	$\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x$ 1200°C [5]		0,80	53,6	0,66	200,0	0,54	39,0	0,38	559,6
0,47	56,2	x	ρ	0,90	43,5	0,75	180,0	0,59	40,0	0,43	642,5
0,49	58,2	0,00	30,5	1,00	35,7	0,83	150,0	0,65	40,0	0,46	613,4
0,49	60,8	0,20	60,4	$\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x$ 700°C [63]		0,90	120,0	0,71	39,0	0,60	379,1
0,52	56,3	0,26	61,9	x	ρ	0,92	100,0	0,77	38,0	0,66	193,0
0,57	54,0	0,40	73,5	0,00	26,0	1,00	83,0	0,83	38,0	0,74	136,8
0,59	52,3	0,50	82,9	0,08	29,0	$\text{Na}_{1-x}\text{K}_x$ 100°C [19]		0,87	37,0	0,90	78,9
0,72	49,0	1,00	85,5	0,17	32,0	x	ρ	0,91	37,0	1,00	50,4
0,80	41,8	$\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x$ 100°C [61]		0,28	36,0	0,00	10,1	0,96	36,0	$\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x$ 100°C [67]	
1,00	28,1	x	ρ	0,39	39,0	0,33	35,5	1,00	36,0	x	ρ
$\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_x$ 20°C [60]		0,00	26,9	0,49	41,0	0,69	40,6	$\text{Na}_{1-x}\text{Cs}_x$ 100°C [67]		0,00	15,1
x	ρ	0,06	31,3	0,54	41,0	1,00	15,4	x	ρ	0,08	24,3
0,00	33,0	0,15	35,6	0,59	41,0	$\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x$ 75°C [65]		0,00	8,9	0,15	31,7
0,20	136,0	0,21	38,4	0,63	41,0	x	ρ	0,20	83,7	0,20	36,3
0,25	179,0	0,30	42,2	0,68	41,0	0,00	14,3	0,30	114,9	0,36	48,5
0,30	269,0	0,39	45,8	0,73	40,0	0,14	17,8	0,39	139,0	0,49	56,1
0,33	321,0	0,48	48,2	0,78	39,0	0,23	18,8	0,50	155,6	0,60	59,2
0,40	381,0	0,59	50,0	0,86	38,0	0,35	20,6	0,70	148,9	0,69	59,5
0,45	374,0	0,69	50,1	0,93	37,0	0,56	23,1	0,80	129,4	0,80	57,0
1,00	22,0	0,78	49,2	1,00	36,0	0,73	24,4	0,90	101,1	0,88	53,5
		0,86	48,1			0,81	24,8	0,99	45,7	0,96	47,5
		0,92	46,9			1,00	25,4			1,00	44,5
		1,00	44,0								

Dodatek D

Obliczanie czynników strukturalnych

Do wyznaczania oporu właściwego posłużono się parcjalnymi czynnikami strukturalnymi w formalizmie Ashcrofta–Langretha. Poniższy fragment kodu w języku C++ pozwala na wyznaczenie tych czynników układach trójskładnikowych w oparciu o formuły podane przez Hoshino [20].

Argumenty funkcji oznaczają: dq – krok argumentu czynnika, $n1$, $n2$, $n3$ – liczby cząstek kolejnych typów w jednostce objętości, oraz $d1$, $d2$, $d3$ – średnice twardych kul kolejnych składników (w kolejności takiej, że $d1 < d2 < d3$). Zwracana jest tablica s z parcjalnymi czynnikami w kolejności S_{11} , S_{22} , S_{33} , S_{12} , S_{13} , S_{23} .

```
#define S_tab_size 50000

double PSF3(double dq, double n1, double n2, double n3, double d1, double d2, double d3 ){
    int k;
    double qm, rt_n1, rt_n2, rt_n3, n1, n2, n3, E1, E2, E3, E, rt_E1, rt_E2, rt_E3, EN1, EN2, EN3, EN4,
    c11, c12, c13, c22, c23, c33, c12_br, c13_br, c23_br,
    sn1, sn2, sn3, cs1, cs2, cs3, sn12, sn13, sn23, cs12, cs13, cs23, sn113, sn123, csl12, csl13, csl23,
    a, b, c, d, D, Z0, Z1, Z2, Z3, q1, q2, q3, q12, q13, q23, l12, l13, l23, sn112,
    a1, a2, a3, a12, a13, a23, b1, b2, b3, b12, b13, b23, f12, f13, f23, sg12, sg13, sg23,
    q112, q113, q123, q112_2, q112_3, q112_4, q113_2, q113_3, q113_4, q123_2, q123_3, q123_4,
    q12_2, q12_3, q12_4, q13_2, q13_3, q13_4, q23_2, q23_3, q23_4, s [6] [ S_tab_size ];

    rt_n1=sqrt(n1);
    rt_n2=sqrt(n2);
    rt_n3=sqrt(n3);
    sg12=0.5*(d1+d2);
    sg13=0.5*(d1+d3);
    sg23=0.5*(d2+d3);
    l12=0.5*(d2-d1);
    l13=0.5*(d3-d1);
    l23=0.5*(d3-d2);
    E1=PI*n1/6.0;
    E2=PI*n2/6.0;
    E3=PI*n3/6.0;
    rt_E1=sqrt(E1);
    rt_E2=sqrt(E2);
    rt_E3=sqrt(E3);
    E =E1*d1*d1*d1 +E2*d2*d2*d2 +E3*d3*d3*d3;
    EN1=(1.0-E);
    EN2=EN1*EN1;
    EN3=EN2*EN1;
    EN4=EN3*EN1;
    Z0=PI*(n1+n2+n3)/6.0;
    Z1=PI*(n1*d1+n2*d2+n3*d3)/6.0;
    Z2=PI*(n1*d1*d1+n2*d2*d2+n3*d3*d3)/6.0;
    Z3=PI*(n1*d1*d1*d1+n2*d2*d2*d2+n3*d3*d3*d3)/6.0;
    a=3.0*Z2/EN2;
    b=3.0*((Z1/EN2)+(3.0*Z2*Z2/EN3));
    c=3.0*((Z0/EN2)+(6.0*Z1*Z2/EN3)+(9.0*Z2*Z2*Z2/EN4));
    d=(Z0+2.0*(3.0*Z1*Z2-Z0*E)+(Z0*E*E-6.0*Z1*Z2*E+9.0*Z2*Z2*Z2))/(2.0*EN4);
    a1=(1.0/EN1)+a*d1+b*d1*d1+(c/3.0)*d1*d1*d1;
    a2=(1.0/EN1)+a*d2+b*d2*d2+(c/3.0)*d2*d2*d2;
    a3=(1.0/EN1)+a*d3+b*d3*d3+(c/3.0)*d3*d3*d3;
    a12=0.5*(a1+a2);
```

```

a13=0.5*(a1+a3);
a23=0.5*(a2+a3);
b1=-0.5*a-b*d1-0.5*c*d1*d1;
b2=-0.5*a-b*d2-0.5*c*d2*d2;
b3=-0.5*a-b*d3-0.5*c*d3*d3;
b12=0.5*(b1+b2);
b13=0.5*(b1+b3);
b23=0.5*(b2+b3);
f12=-1.0*(d2-d1)*(d2-d1)*(a+b*(d1+d2)+0.25*c*(d1+d2)*(d1+d2))/8.0;
f13=-1.0*(d3-d1)*(d3-d1)*(a+b*(d1+d3)+0.25*c*(d1+d3)*(d1+d3))/8.0;
f23=-1.0*(d3-d2)*(d3-d2)*(a+b*(d2+d3)+0.25*c*(d2+d3)*(d2+d3))/8.0;

for(k=0;k<S_tab_size;k++){
    q=k*dq;
    q1=q*d1;    q2=q*d2;    q3=q*d3;    q12=q*sg12;    q13=q*sg13;    q23=q*sg23;
    sn1=sn(q1); sn2=sn(q2); sn3=sn(q3); sn12=sn(q12); sn13=sn(q13); sn23=sn(q23);
    cs1=cs(q1); cs2=cs(q2); cs3=cs(q3); cs12=cs(q12); cs13=cs(q13); cs23=cs(q23);
    sn112=sn(q*112); sn113=sn(q*113); sn123=sn(q*123);
    cs112=cs(q*112); cs113=cs(q*113); cs123=cs(q*123);
    q112=q*112; q112_2=q112*q112; q112_3=q112_2*q112; q112_4=q112_3*q112;
    q113=q*113; q113_2=q113*q113; q113_3=q113_2*q113; q113_4=q113_3*q113;
    q123=q*123; q123_2=q123*q123; q123_3=q123_2*q123; q123_4=q123_3*q123;
    q12_2=q12*q12; q12_3=q12_2*q12; q12_4=q12_3*q12;
    q13_2=q13*q13; q13_3=q13_2*q13; q13_4=q13_3*q13;
    q23_2=q23*q23; q23_3=q23_2*q23; q23_4=q23_3*q23;

    c11=(-24.0*E1/(q*q*q*n1))*(a1*(sn1-q1*cs1)+(b1/q)*((2.0*q1*sn1)-(q1*q1-2.0)*cs1-2.0)
        +(d/(q*q*q))*((4.0*q1*q1*q1-24.0*q1)*sn1-(q1*q1*q1*q1-12.0*q1*q1+24.0)*cs1+24.0));
    c22=(-24.0*E2/(q*q*q*n2))*(a2*(sn2-q2*cs2)+(b2/q)*((2.0*q2*sn2)-(q2*q2-2.0)*cs2-2.0)
        +(d/(q*q*q))*((4.0*q2*q2*q2-24.0*q2)*sn2-(q2*q2*q2*q2-12.0*q2*q2+24.0)*cs2+24.0));
    c33=(-24.0*E3/(q*q*q*n3))*(a3*(sn3-q3*cs3)+(b3/q)*((2.0*q3*sn3)-(q3*q3-2.0)*cs3-2.0)
        +(d/(q*q*q))*((4.0*q3*q3*q3-24.0*q3)*sn3-(q3*q3*q3*q3-12.0*q3*q3+24.0)*cs3+24.0));

    c12_br=(a1/q112_3)*(sn112-q112*cs112)+(a12/q112_3)*(sn12-snl12-q12*cs12+q112*cs112)
        +(b12/(q*q112_3))
        *(2.0*(cs12-cs112)+2.0*(q12*sn12-q112*sn112)-q12_2*cs12+q112_2*cs112)
        +(f12/(q112_2*112))*(cs112-cs12)+(d/(q*q*q*q112_3))*
        (-24.0*(cs12-cs112)-24.0*(q12*sn12-q112*sn112)+12.0*(q12_2*cs12-q112_2*cs112)
        +4.0*(q12_3*sn12-q112_3*sn112)-q12_4*cs12+q112_4*cs112);
    c13_br=(a1/q113_3)*(sn113-q113*cs113)+(a13/q113_3)*(sn13-snl13-q13*cs13+q113*cs113)
        +(b13/(q*q113_3))
        *(2.0*(cs13-cs113)+2.0*(q13*sn13-q113*sn113)-q13_2*cs13+q113_2*cs113)
        +(f13/(q113_2*113))*(cs113-cs13)+(d/(q*q*q*q113_3))*
        (-24.0*(cs13-cs113)-24.0*(q13*sn13-q113*sn113)+12.0*(q13_2*cs13-q113_2*cs113)
        +4.0*(q13_3*sn13-q113_3*sn113)-q13_4*cs13+q113_4*cs113);
    c23_br=(a2/q123_3)*(sn123-q123*cs123)+(a23/q123_3)*(sn23-snl23-q23*cs23+q123*cs123)
        +(b23/(q*q123_3))
        *(2.0*(cs23-cs123)+2.0*(q23*sn23-q123*sn123)-q23_2*cs23+q123_2*cs123)
        +(f23/(q123_2*123))*(cs123-cs23)+(d/(q*q*q*q123_3))*
        (-24.0*(cs23-cs123)-24.0*(q23*sn23-q123*sn123)+12.0*(q23_2*cs23-q123_2*cs123)
        +4.0*(q23_3*sn23-q123_3*sn123)-q23_4*cs23+q123_4*cs123);

    c12=(-3.0/(rt_n1*rt_n2))*E2*d2*d2*d2*(1.0-(d1/d2))*(1.0-(d1/d2))*(1.0-(d1/d2))
        *(rt_n1/rt_n2)*c12_br;
    c13=(-3.0/(rt_n1*rt_n3))*E3*d3*d3*d3*(1.0-(d1/d3))*(1.0-(d1/d3))*(1.0-(d1/d3))
        *(rt_n1/rt_n3)*c13_br;
    c23=(-3.0/(rt_n2*rt_n3))*E3*d3*d3*d3*(1.0-(d2/d3))*(1.0-(d2/d3))*(1.0-(d2/d3))
        *(rt_n2/rt_n3)*c23_br;

    D=(1.0-n1*c11)*(1.0-n2*c22)*(1.0-n3*c33)-2.0*n1*n2*n3*c12*c13*c23
        -n1*n3*(1.0-n2*c22)*c13*c13-n2*n3*(1.0-n1*c11)*c23*c23-n1*n2*(1.0-n3*c33)*c12*c12;

    s[0][k]=((1.0-(n2*c22))*(1.0-n3*c33)-n2*n3*c23*c23)/D;
    s[1][k]=((1.0-(n1*c11))*(1.0-n3*c33)-n1*n3*c13*c13)/D;
    s[2][k]=((1.0-(n1*c11))*(1.0-n2*c22)-n1*n2*c12*c12)/D;
    s[3][k]=((1.0-(n3*c33))*rt_n1*rt_n2*c12+n3*rt_n1*rt_n2*c13*c23)/D;
    s[4][k]=((1.0-(n2*c22))*rt_n1*rt_n3*c13+n2*rt_n1*rt_n3*c12*c23)/D;
    s[5][k]=((1.0-(n1*c11))*rt_n2*rt_n3*c23+n1*rt_n2*rt_n3*c12*c13)/D;
}
return s;
}

```