

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
w Krakowie
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Praca doktorska

**Zastosowanie stochastycznego potencjału
efektywnego w obliczeniach struktury
elektronowej ciał stałych**

Tomasz Stopa

Praca wykonana
w **Zakładzie Fizyki Fazy Skondensowanej**
pod kierunkiem
prof. Stanisława Kaprzyka

Kraków 2007

Spis treści

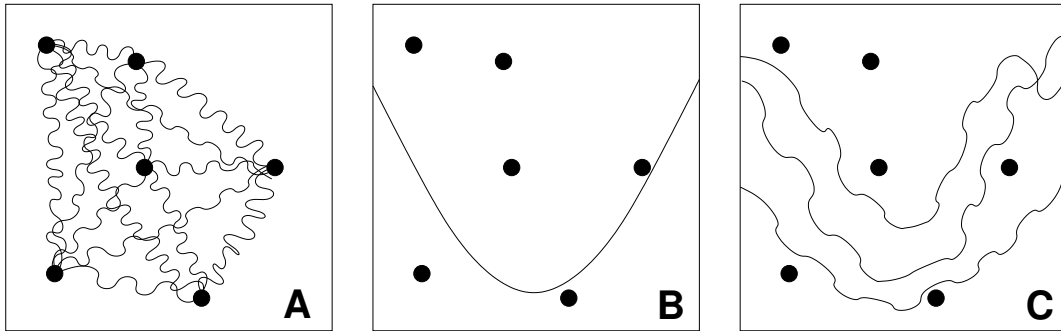
1	Wstęp	2
2	Faza skondensowana jako kwantowy problem wielu ciał	5
2.1	Postawienie problemu i założenia	5
2.2	Formalizm drugiego kwantowania	6
2.3	Twierdzenie Stratonowicza-Hubbarda i magnetyzm pasmowy . .	8
3	Teoria funkcjonałów gęstości i obliczenia samouzgodnione w jednym wymiarze	11
4	Formalizm wielokrotnego rozpraszania w jednym wymiarze	14
4.1	Sieć prosta	14
4.1.1	Standardowa metoda KKR w jednym wymiarze	15
4.1.2	Nowa postać macierzy KKR w jednym wymiarze	17
4.1.3	Jednowymiarowa formuła Lloyda	25
4.2	Sieć złożona	27
4.3	Obliczanie gęstości ładunku	28
5	Przybliżenie potencjału koherentnego (CPA)	29
6	Metoda potencjału stochastycznego (SPA)	33
6.1	Wyrażenie na funkcję rozdziału	33
6.2	Praktyczna realizacja potencjału stochastycznego	35
6.3	Wyniki obliczeń numerycznych	38
7	Obliczanie własności transportowych	51
7.1	Obliczenia transportowe w jednym wymiarze	51
7.1.1	Przykładowe wyniki obliczeń przewodności w jednowymiarowym kryształach	55
7.2	Obliczenia transportowe w trzech wymiarach	56
7.2.1	Formalizm	56
7.2.2	Własności transportowe stopów o strukturze pół-Heuslera	59
7.2.3	$\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiSb}$	60
7.2.4	$\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$	63
7.2.5	$\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiSb}$	70
7.2.6	$\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSn}$	71
8	Podsumowanie	78

Rozdział 1

Wstęp

Obliczenia struktury elektronowej makroskopowych układów atomowych, jakimi są ciała stałe, są możliwe tylko dzięki zastosowaniu odpowiednio uproszczonych modeli, mniej lub bardziej zbliżonych do rzeczywistości. Jedną z najbardziej użytecznych koncepcji w tego typu obliczeniach jest zastąpienie dwucząstkowych oddziaływań między elektronami zewnętrznym potencjałem efektywnym. W takim obrazie można cząstki rozpatrywać jako nieoddziałujące ze sobą. Koncepcja ta w pierwotnej wersji dała początek metodzie Hartree'go, która dla pól fermionowych przybrała postać metody Hartree-Focka. Jednocząstkowy potencjał efektywny jest przedstawiony za pomocą funkcji matematycznej, którą znajdujemy w sposób samouzgodniony. W metodzie Hartree-Focka potencjał efektywny jest zadany funkcją nielokalną, a jednocząstkowe funkcje falowe spełniają różniczkowo-całkowe równanie kwantowe. W wyniku obliczeń tą metodą otrzymujemy z dobrym przybliżeniem energie stanów wzbudzonych (bez czasów życia), czy gęstości spinowe. Metoda Hartree-Focka jest dobrym punktem wyjścia do obliczeń w układach kilkucząstkowych (np. kropki kwantowe, czy proste atomy), lecz nie sprawdziła się w przypadku ciał stałych, gdzie mamy do czynienia z praktycznie nieskończoną ilością atomów. Tutaj dużo bardziej skuteczna okazała się metoda LDA (Local Density Approximation) z lokalnym potencjałem efektywnym. Prowadzi ona do jednocząstkowych funkcji falowych spełniających równania różniczkowe o strukturze podobnej do równań Schrödingera, Pauliego czy Diraca.

Niestety, metoda LDA nie gwarantuje otrzymania poprawnego widma wzbudzeń jednocząstkowych w układzie. W przypadku wielu układów fizycznych stało się więc koniecznością wyjście poza ograniczenia metody LDA, tak jak ma to miejsce w metodach LDA+U czy GW (metoda Hartree-Focka z ekranowaniem). Jednak całkiem nowe podejście do problemu zostało wskazane w pionierskich pracach Stratonowicza [50] (1957) i Hubbarda [51] (1959). Podejście to polega na uogólnieniu lokalnego potencjału efektywnego, zadanego dotychczas pojedynczą funkcją matematyczną, na proces stochastyczny składający się z konkretnych realizacji potencjału wraz z prawdopodobieństwami ich występowania. Stratonowicz pokazał mianowicie, że wielocząstkową funkcję rozdziału można (używając całek funkcjonalnych) wyrazić formułami matematycznymi, których struktura jest taka sama jak dla nieoddziałujących pól fermionowo-bozonowych poddanych działaniu zewnętrznych pól stochastycznych z dwucząstkowymi funkcjami korelacji odpowiadającymi potencjałowi



Rysunek 1.1: Schematyczne przedstawienie układu wielu cząstek oddziałujących. Rysunek A przedstawia rzeczywisty układ z dwucząstkowymi oddziaływaniami pomiędzy wszystkimi cząstkami. Na rysunku B pokazano koncepcję efektywnego, lokalnego potencjału zewnętrznego w metodzie LDA. Stochastyczny potencjał efektywny jest pokazany na rysunku C. W tym ostatnim przypadku każda z realizacji potencjału ma przypisane pewne prawdopodobieństwo.

oddziaływania pomiędzy cząstkami. Schematycznie koncepcja potencjału stochastycznego jest przedstawiona na rysunku 1.1.

Metoda bazująca na twierdzeniu Stratonowicza-Hubbarda była do tej pory wykorzystywana jedynie do opisu magnetyzmu pasmowego w takich metalach jak żelazo czy nikiel [53]-[64]. Prace z tego nurtu mają jako główny cel uwzględnianie efektów korelacyjnych pomiędzy elektronami, które pozostają poza zasięgiem metod takich jak LDA, czy metoda Hartree-Focka.

Głównym celem tej rozprawy było zbadanie możliwości praktycznej realizacji koncepcji stochastycznego potencjału efektywnego do obliczeń struktury elektronowej w układach rzeczywistych. Wykorzystując stochastyczny potencjał efektywny, musimy zrezygnować z wyznaczania jednocząstkowych funkcji falowych zastępując je funkcją Greena i amplitudami przejścia. Z tego powodu nie mogliśmy wykorzystać żadnego z dostępnych, stabilnych programów bazujących na metodzie LAPW czy LMTO, gdyż centralnym obiektem w tych metodach jest blochowska funkcja falowa. Nowa metoda, nazwana roboczo SPA (Stochastic Potential Approximation), bazuje więc na metodzie KKR-CPA. W metodzie tej bowiem centralnym obiektem jest uśredniona po zespole stochastycznym funkcja Greena. Obliczenia metodą SPA polegają na zdefiniowaniu zbioru potencjałów wraz z prawdopodobieństwami ich występowania a następnie przeprowadzeniu obliczeń struktury elektronowej metodą funkcji Greena w przybliżeniu potencjału koherentnego.

Praca jest podzielona na dwie części. Pierwsza część zawiera obliczenia dla modelu jednowymiarowego: metodę wielokrotnego rozpraszania (KKR), formułę Lloyda, formalizm CPA, definicje potencjałów i prawdopodobieństw w metodzie SPA oraz wyniki uzyskane nową metodą wraz z ich interpretacją. Część druga pracy zawiera wyniki obliczeń transportowych dla rzeczywistych materiałów nieuporządkowanych przy pomocy metody KKR-CPA. Wyniki te pokazują przydatność formalizmu do tego typu obliczeń. Jest to ważne, gdyż dziedzina ta jest potencjalnym przyszłym obszarem zastosowań metody potencjału stochastycznego ze względu na istotną rolę elektronowych czasów życia,

które są elementem istotnie modyfikowanym w metodzie SPA.

Pierwsze wyniki uzyskane zostały metodą SPA na przykładzie modelu jednowymiarowego, który został wybrany z kilku powodów. Po pierwsze jest on dużo prostszy przy obliczeniach numerycznych. Po drugie, metoda KKR w jednym wymiarze jest dokładna. Istnieją bowiem tylko dwa analogi harmonik sferycznych, oraz stałe strukturalne można wyrazić analitycznie, co nie jest możliwe w przypadku przestrzeni trójwymiarowej. Po trzecie, obliczenia jednowymiarowe są o wiele szybsze, co w przypadku testowania nowej metody oraz uwzględnianiu wielu potencjałów fluktuujących ma niebagatelne znaczenie. Wreszcie po czwarte, formalizm jednowymiarowy jest w pełni analogiczny do swojego trójwymiarowego odpowiednika (z oczywistymi przeddefiniowaniami). Przeniesienie wszystkich uzyskanych tu wyników na trzy wymiary nie sprawia więc problemów koncepcyjnych, choć nie jest łatwe ze względów numerycznych.

Jednowymiarowa metoda KKR była po raz pierwszy zaprezentowana przez Butlera [6]. W obecnej pracy użyty przez niego formalizm został bardzo rozszerzony. Wyprowadzona została jednowymiarowa formuła Lloyda, oraz nowa macierz sekularna $P(E, k)$ z liniową zależnością wartości własnych od energii w pobliżu zera, używana zamiast standardowej macierzy KKR do znajdowania pasm energetycznych. W metodzie CPA została wprowadzona analogiczna macierz $\bar{P}(E, k)$ która służy do obliczania pasm zespolonych w przypadku materiałów nieuporządkowanych.

Druga część pracy, poświęcona obliczeniom własności transportowych, rozpoczyna się przedstawieniem formuł na przewodność elektryczną oraz współczynnik Seebecka zarówno w przypadku jedno jak i trójwymiarowym. Formalizm ten został po raz pierwszy użyty przez Butlera i Stocksa [69] do obliczenia siły termoelektrycznej w prostym binarnym stopie $Pd_{1-x}Ag_x$. Tutaj podajemy wyniki obliczeń dla kilku stopów o strukturze pół-Heuslera. Do wyznaczania powierzchni Fermiego w stopie używana jest macierz $\bar{P}(E, k)$ zamiast funkcji spektralnej, co sprawia, że obliczenia są analogiczne jak w przypadku kryształu periodycznego i dużo dokładniejsze. Uzyskane wartości siły termoelektrycznej są w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnym, co potwierdza przydatność użytej metody do obliczeń transportowych.

Niestety, z powodu zbyt dużej złożoności problemu, metoda SPA nie została zaimplementowana w trzech wymiarach. Jednak opracowana metodologia zastosowana w modelu jednowymiarowym oraz istniejący kod do obliczeń w materiałach rzeczywistych metodą KKR-CPA z pełnym potencjałem stanowią solidną podstawę do uzyskania pierwszych wyników w niedalekiej przyszłości.

Rozdział 2

Faza skondensowana jako kwantowy problem wielu ciał

2.1 Postawienie problemu i założenia

Dowolne ciało stałe jest złożone z N atomów umieszczonych w pewnych punktach przestrzeni $\{X_i\}$. W ogólności atomy mogą być różne i umieszczone nieperiodycznie. Zakładamy, że ciało stałe jako całość jest elektrycznie neutralne, oraz atom będący w położeniu X_i posiada jądro o ładunku eZ_i . Dodatkowo atomy wykonują ruchy termiczne wokół swoich położzeń równowagi. Przy rozważaniu takiego układu możemy zawsze zaniedbać oddziaływania inne niż elektromagnetyczne. Mimo to tak postawionego problemu wielu ciał (jąder i elektronów) nie da się rozwiązać ściśle w ramach mechaniki kwantowej. W niniejszej pracy będziemy więc przyjmowali zawsze następujące przybliżenia:

- na układ nie działają żadne zewnętrzne pola;
- jądra atomowe są 'zamrożone' w swoich położeniach (nie drgają termicznie); jest to tzw. przybliżenie Born-Oppenheimera (rezygnujemy tu więc z uwzględniania oddziaływania elektron-fonon);
- jądra atomowe są ułożone w przestrzeni w sposób periodyczny, natomiast rodzaje jąder mogą być różne w różnych węzłach sieci (nieporządek podstawieniowy);
- układ jest nieskończony ($N = \infty$);
- stosujemy formalizm nierelatywistyczny.

Należy tu zaznaczyć, że używany w tej pracy formalizm rozpraszania wielokrotnego pozwala na rozwiązywanie równanie Schrödingera dla dowolnego ułożenia potencjałów w przestrzeni, w związku z czym dwa ostatnie założenia nie są konieczne. Jednak chcemy tu rozwinąć nową metodę obliczania struktury elektronowej w kryształach i w związku z tym ograniczamy się do tego szczególnego przypadku.

Ponieważ rozważania dotyczące rzeczywistego układu trójwymiarowego można uzyskać bezpośrednio poprzez oczywiste uogólnienia jednowymiarowego modelu, w tym rozdziale ograniczymy się właśnie do przypadku jednowymiarowego. Zakładamy, że jednowymiarowe 'atomy' (potencjały) są rozmieszczone

periodycznie z okresem (stałą sieci) a . Przy powyższych założeniach możemy zapisać Hamiltonian układu jako:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ee}(|x_i - x_j|) + \sum_i V(x_i), \quad (2.1)$$

gdzie $V_{ee}(r)$ to potencjał oddziaływania pomiędzy elektronami, $V(x)$ jest zewnętrznym potencjałem wytworzonym przez nieruchome jądra w punkcie x , natomiast x_i jest położeniem i -tego elektronu. W rzeczywistym układzie V_{ee} jest potencjałem kulombowskim. Powyższy Hamiltonian został zapisany w jednostkach atomowych, gdzie $\hbar = 2m_e = 1$ a energia jest mierzona w Rydbergach. Takich jednostek będziemy używali w całej pracy.

2.2 Formalizm drugiego kwantowania

Aby przejść do formalizmu drugiego kwantowania, musimy najpierw zdefiniować zbiór kwantowych stanów jednocząstkowych. Oznaczmy jednoelektronowe funkcje falowe odpowiadające tym stanom jako:

$$\phi_n(x, \sigma) = \phi_n(x) \chi_\sigma. \quad (2.2)$$

$\phi_n(x)$ jest częścią przestrzenną funkcji falowej w stanie n natomiast χ_σ jest częścią spinową. Bazą taką może być na przykład zbiór funkcji Blocha cząstki w potencjale zewnętrznym pochodzącym od jąder. Dobrą liczbą kwantową jest wtedy wektor falowy k . Następnie definiujemy operator pola w następujący sposób:

$$\hat{\psi}_\sigma(x) = \sum_{\{n\}} \phi_n(x) \chi_\sigma \hat{a}_{n\sigma}, \quad (2.3)$$

gdzie $\{n\}$ oznacza komplet wszystkich liczb kwantowych bez spinu, natomiast $\hat{a}_{n\sigma}$ jest operatorem anihilacji cząstki w stanie $\{n, \sigma\}$. Analogiczną definicję można zapisać w języku funkcji Wanniera $W_i(x)$ (funkcje te są sieciowymi transformatami Fouriera z funkcji Blocha):

$$\hat{\psi}_\sigma(x) = \sum_i W_i(x) \chi_\sigma \hat{a}_{i\sigma}, \quad (2.4)$$

gdzie $\hat{a}_{i\sigma}$ jest operatorem anihilacji cząstki o spinie σ w węźle i .

Zgodnie z centralnym twierdzeniem o drugim kwantowaniu, hamiltonian (2.1) możemy zapisać jako

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_\sigma \int \frac{d}{dx} \hat{\psi}_\sigma^\dagger(x) \frac{d}{dx} \hat{\psi}_\sigma(x) dx + \sum_\sigma \int V(x) \hat{\psi}_\sigma^\dagger(x) \hat{\psi}_\sigma(x) dx + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int \hat{\psi}_\sigma^\dagger(x) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(x') V_{ee}(x-x') \hat{\psi}_{\sigma'}(x') \hat{\psi}_\sigma(x) dx dx'. \end{aligned} \quad (2.5)$$

W powyższym wyrażeniu pierwsze dwa człony są częścią jednocząstkową hamiltonianu, natomiast trzeci człon częścią dwucząstkową. Korzystając z definicji operatorów pola (2.3) możemy przepisać hamiltonian w następującej postaci:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (2.6)$$

gdzie

$$\hat{H}_1 = \sum_{k\sigma} E_k \hat{n}_{k\sigma} = \sum_{ij\sigma} T_{ij} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma}, \quad (2.7)$$

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma'}^\dagger \hat{a}_{l\sigma'} \hat{a}_{k\sigma}, \quad (2.8)$$

oraz

$$V_{ijkl} = \int \phi_i^*(x) \phi_j^*(x') V(x-x') \phi_k(x) \phi_l(x'). \quad (2.9)$$

Jak dotąd nie robiliśmy żadnych przybliżeń co do hamiltonianu i przy założeniach z początku rozdziału opisuje on dokładnie rozważany układ. Jednym ze sposobów uproszczenia problemu jest zaniedbanie niektórych współczynników V_{ijkl} . Słynny hamiltonian Hubbarda dostajemy zerując wszystkie współczynniki oprócz $V_{iii} = U$ dla dowolnego i :

$$\hat{H}_H = \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.10)$$

Dwa skrajne przypadki w tym modelu to przypadek elektronów zlokalizowanych ($T_{ij} = 0$) oraz przypadek cząstek oddziałujących wyłącznie z zewnętrznym potencjałem ($U = 0$).

Niestety, hamiltonianu Hubbarda nie potrafimy zdiagonalizować w przypadku ogólnym, a co za tym idzie jesteśmy zmuszeni do dokonywania dalszych uproszczeń. Przyjmując $U = 0$ w (2.10) dostajemy dobrze znaną i szeroko stosowaną we wszelkiego rodzaju obliczeniach struktury elektronowej teorię pasmową. Niestety, teoria pasmowa zawodzi w przypadku wielu materiałów takich jak izolatory, półprzewodniki czy wreszcie tzw. materiały silnie skorelowane, w których oddziaływanie pomiędzy elektronami ma wyjątkowo duże znaczenie. Metoda ta będzie szeroko omawiana w kolejnych rozdziałach. Chcąc iść dalej, musimy uwzględnić kolejne uproszczenia w modelu (2.10) aby móc uzyskany hamiltonian bezpośrednio zdiagonalizować.

W przypadku kryształu jednowymiarowego istnieją dobrze znane modele mające rozwiązanie analitycznie. Pierwszym z nich jest model Tomonagi [42] zakładający długozasięgowe oddziaływanie między cząstkami oraz pewne przybliżenia co do operatorów kreacji i anihilacji. Kolejny model zaproponował Luttinger [43]. Jego model opisuje cząstki bezmasowe z potencjałem oddziaływania spełniającym warunek

$$\bar{V}_{ee} \equiv \frac{1}{a} \int_0^a V_{ee}(x) dx = 0. \quad (2.11)$$

Założenie powyższe nie było już konieczne w uogólnionym przez Mattisa i Lieba [44] modelu Luttingera. Wreszcie Yang studiował układ elektronów w jednym wymiarze oddziałujących za pomocą potencjału w postaci delty Diraca [45]. Wszystkie opisane wyżej jednowymiarowe modele dają ciekawe, mniej lub bardziej ogólne wyniki. Jednak te oraz inne, podobne modele mają generalnie następujące wady:

- traktują oddziaływania kulombowskie w sposób przybliżony, przeważnie modelując je za pomocą pojedynczej wielkości U ;

- obliczeń nie można w łatwy sposób rozszerzyć na przypadek trójwymiarowy;
- przeważnie można je stosować tylko dla niewielkiej klasy układów modelowych (nie da się ich w sposób ciągły dostosować do dowolnych układów);
- przeważnie zawierają parametry (jak np. U), których wartości są przyjmowane na podstawie danych doświadczalnych.

W rozdziale 6 przedstawiona zostanie nowa metoda obliczeń struktury elektrowej dla jednowymiarowego kryształu. Metoda ta, wykorzystuje twierdzenie Stratonowicza-Hubbarda [50][51] i jest szczególnie interesująca z następujących względów:

- obliczenia można prowadzić dla prawie dowolnej postaci potencjału oddziaływania - z wyjątkiem potencjałów zawierających osobliwości
- obliczenia są prowadzone w sposób samouzgodniony, dzięki czemu można je stosować dla bardzo szerokiej gamy układów fizycznych
- praktycznie nie istnieje ograniczenie na wielkość stosunku U/T przy którym metoda może być stosowana
- w szczególnym przypadku (małego U) sprowadza się ona do zwykłej metody DFT
- nie ma koncepcyjnych trudności z rozszerzeniem jej na przypadek trójwymiarowy
- posiada kilka parametrów dzięki którym można kontrolować dokładność (i złożoność) obliczeń w zależności od potrzeb.

2.3 Twierdzenie Stratonowicza-Hubbarda i magnetyzm pasmowy

Poniżej pokażemy formalizm bazujący na twierdzeniu Stratonowicza-Hubbarda, który był z powodzeniem stosowany do obliczeń właściwości magnetycznych w materiałach wykazujących magnetyzm pasmowy (np. Fe, Ni) [53]-[67]. W formalizmie tym, używając hamiltonianu Hubbarda przedstawimy wyrażenie na kwantową funkcję rozdziału używając tożsamości operatorowej zaproponowanej po raz pierwszy przez Stratonowicza [50]. Z uzyskanych tu wyników i koncepcji będziemy korzystać formułując w szczegółach metodę SPA w rozdziale 6.

Aby móc zastosować tożsamość (2.18) będziemy chcieli przedstawić część hamiltonianu zawierającą oddziaływanie wewnątrzwęzłowe jako kwadrat jakiegoś wyrażenia. Możemy to oczywiście zrobić na nieskończenie wiele sposobów.

Ilustrują to następujące przykłady:

$$\begin{aligned}
Un_{i\uparrow}n_{i\downarrow} &= -\frac{1}{2}U(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^2 + \frac{1}{2}U(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) \\
&= \frac{1}{4}U(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})^2 - \frac{1}{4}U(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^2 \\
&= \frac{1}{2}U(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) - \frac{2}{3}U\hat{S}_i\hat{S}_i \\
&= \frac{1}{4}U(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})^2 - \frac{1}{3}U\hat{S}_i\hat{S}_i
\end{aligned} \tag{2.12}$$

gdzie \hat{S} jest operatorem spinu. Wyrażenie drugie spośród powyższych daje tzw. metodę dwupolową [65][63][67]. W dalszej części rozważań będziemy używać pierwszej formuły. Stosując ją w hamiltonianie Hubbarda (2.10) otrzymujemy:

$$H_H = \underbrace{\sum_{ij\sigma} \tilde{T}_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma}}_{H_0} - \underbrace{\frac{1}{2}U \sum_i (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^2}_{H_1}, \tag{2.13}$$

gdzie

$$\tilde{T}_{ij} \equiv T_{ij} + \frac{1}{2}U\delta_{ij}. \tag{2.14}$$

Niestety, ponieważ operatory H_0 i H_1 nie komutują, mamy

$$\exp(-\beta H_H) \neq \exp(-\beta H_0) \exp(-\beta H_1) \tag{2.15}$$

i musimy skorzystać z tzw. operatora uporządkowania chronologicznego T , dzięki któremu możemy zapisać:

$$\begin{aligned}
\exp(A + B) &\equiv T \exp \left[\int_0^1 d\tau (A_\tau + B_\tau) \right] \\
&= T \left[\exp \left(\int_0^1 d\tau A_\tau \right) \cdot \exp \left(\int_0^1 d\tau B_\tau \right) \right].
\end{aligned} \tag{2.16}$$

W powyższym wzorze τ jest fikcyjnym 'czasem', natomiast operator T ustawia iloczyn operatorów na które działa 'chronologicznie', czyli odpowiadające większej wartości τ do lewej. Operatory A_τ i B_τ można uważać za komutujące jeżeli tylko działa na nie operator T . Korzystając z (2.16) mamy:

$$\begin{aligned}
\exp(-\beta H_H) &= T \left[\exp \left(- \int_0^1 d\tau \beta H_0^\tau \right) \exp \left(- \int_0^1 d\tau \beta H_1^\tau \right) \right] \\
&= T \left[\exp \left(- \int_0^1 d\tau \beta H_0^\tau \right) \exp \left(\frac{1}{2} \beta U \sum_i \int_0^1 d\tau (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^2 \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Stosując do drugiej eksponenty w ostatnim wyrażeniu następującą tożsamość operatorową [50]

$$\exp(a^2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp(-\xi^2 + 2a\xi) \tag{2.18}$$

możemy zapisać funkcję rozdziału w następujący sposób

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta H_H) = \int \delta\xi(\tau) \exp \left[- \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 \xi^2(\tau) d\tau \right] Z[\xi] \tag{2.19}$$

$$Z[\xi] \equiv \text{Tr} T \exp \int_0^1 d\tau [-\beta H_0^\tau + C \sum_i \xi_i(\tau)(n_{i\uparrow}^\tau - n_{i\downarrow}^\tau)] \quad (2.20)$$

gdzie $C \equiv \sqrt{2\beta U/\pi}$, natomiast $\xi_i(\tau)$ jest nowym, zewnętrznym polem zależnym od położenia i czasu odpowiedzialnym za przenoszenie oddziaływań pomiędzy elektronami. Wzór (2.19) przedstawia średnią gaussowską z funkcjonału $Z[\xi]$ będącego funkcją rozdziału dla konkretnej realizacji pola $\xi(\tau) = \{\xi_1(\tau), \xi_2(\tau), \dots\}$, gdzie $\xi_i(\tau)$ oznacza wartość pola ξ w położeniu i -tego elektronu w 'czasie' τ .

Ponieważ model Hubbarda jest modelem sieciowym, również pole $\xi_i(\tau)$ jest dyskretne w zmiennych przestrzennych (indeksy węzłowe). W ogólnym przypadku będzie ono dane ciągłym procesem stochastycznym $\xi(\tau) = \xi(x, \tau)$.

Rozdział 3

Teoria funkcjonałów gęstości i obliczenia samouzgodnione w jednym wymiarze

Obecnie teoria funkcjonału gęstości elektronowej (Density Functional Theory - DFT) jest praktycznie jedyną metodą pozwalającą na obliczanie struktury elektronowej złożonych układów takich jak ciało stałe. Polega ona na samouzgodnionym poszukiwaniu efektywnego potencjału w jednoelektronowym równaniu Schrödingera korzystając z twierdzenia Hohenberga-Kohna [8]. Gęstość elektronową w wieloelektronowym stanie podstawowym $|\Psi\rangle$ możemy zdefiniować jako:

$$\rho = \sum_{\sigma} \langle \Psi | \psi_{\sigma}^{\dagger} \psi_{\sigma} | \Psi \rangle . \quad (3.1)$$

Z równania (2.5) widać, że jest ona funkcjonałem potencjału zewnętrznego $V(x)$:

$$\rho(x) = \rho[V(x)]. \quad (3.2)$$

Twierdzenie Hohenberga-Kohna mówi, że zachodzi również relacja odwrotna:

$$V(x) = V[\rho(x)]. \quad (3.3)$$

Ponieważ $V(x)$ jest jedynym parametrem hamiltonianu (2.5), więc również energia stanu podstawowego jest funkcjonałem gęstości elektronowej. Hohenberg i Kohn pokazali ponadto, że przyjmuje ona minimum dla rzeczywistej (poprawnej) gęstości ładunku.

Mamy zatem zasadę wariacyjną:

$$\delta E[n] = 0. \quad (3.4)$$

Energia całkowita wyraża się natomiast następującym wzorem:

$$E[\rho] = \int V(x)\rho(x)dx + \frac{1}{2} \int V_{ee}(x-x')\rho(x)\rho(x')dxdx' + T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.5)$$

gdzie $T[\rho]$ jest energią kinetyczną układu nieoddziałujących elektronów o gęstości ρ , natomiast $E_{xc}[\rho]$ jest tzw. energią wymiennie-korelacyjną. Kohn i

Sham pokazali [9], że przy pewnych założeniach można gęstość elektronową wyrazić jako

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2 \quad (3.6)$$

gdzie $\phi_i(x)$ są funkcjami własnymi jednoelektronowego równania Schrödingera (tzw. równania Kohna-Shama) z pewnym efektywnym potencjałem zewnętrznym $V_{eff}(x)$. Równania te rozwiązujemy w sposób samouzgodniony, ponieważ V_{eff} jest również funkcjonałem $\rho(x)$.

W przypadku uwzględniania spinu elektronu, funkcje ϕ_i stają się spinorami, a otrzymane równania mają postać nie jednocząstkowego równania Schrödingera, ale równania Pauliego.

Powyższą teorię można również uogólnić na skończone temperatury [10].

Opisany powyżej formalizm jest dokładny, jeżeli znana jest dokładna postać $E_{xc}[\rho]$, jak to wynika z twierdzenia Hohenberga-Kohna. Niestety nie jest znana ogólna postać tego funkcjonału zawierającego w sobie wszystkie efekty wielociałowe. Musimy więc robić przybliżenia co do jego postaci.

Zdecydowanie najpowszechniej stosowanym uproszczeniem jest tzw. przybliżenie LDA (Local Density Approximation). W tym przypadku funkcjonał $E_{xc}[\rho]$ zapisujemy w następującej formie:

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(x)]\rho(x)dx \quad (3.7)$$

gdzie ε_{xc} jest energią wymiennie-korelacyjną na jedną cząsteczkę jednorodnego gazu elektronowego o gęstości ρ . Mamy teraz:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{d}{d\rho(x)} \{ \varepsilon_{xc}[\rho(x)]\rho(x) \} = \mu_{xc}[\rho] \quad (3.8)$$

gdzie μ_{xc} jest wkładem wymiennie-korelacyjnym do potencjału chemicznego. W przybliżeniu LDA równania Kohna-Shama przybierają postać analogiczną do równań Hartree'ego, które już nie są trudne do rozwiązania. Pomimo, że przybliżenie LDA wydaje się słuszne jedynie dla wolno zmieniających się gęstości elektronowych, okazuje się, że może być stosowane z powodzeniem do układów niejednorodnych. Istnieje wiele różnych aproksymacji wielkości ε_{xc} .

Aby zamknąć pętlę samouzgodnienia, potrzebujemy jeszcze przepisu na to jak z danej gęstości elektronowej w komórce elementarnej konstruować nowy potencjał efektywny. Potencjał ten jest sumą potencjału zewnętrznego (wytwarzanego przez dodatnio naładowane jądra), potencjału oddziaływania pomiędzy elektronami (tzw. potencjał Hartree) oraz potencjału wymiennie-korelacyjnego. Ograniczając się do przypadku jednowymiarowego oraz zakładając, że w ogólności w komórce elementarnej jest p atomów znajdujących się w położeniach a_α , $\alpha = 1, \dots, p$, wyrażenie na potencjał efektywny w węzłach danej podsieci ma postać:

$$V^\alpha(x) = V_{ext}^\alpha(x) + V_h^\alpha(x) + V_{xc}^\alpha(x), \quad (3.9)$$

gdzie poszczególne składowe wynoszą:

$$V_{ext}^\alpha(x) = - \sum_{n=-n_{max}}^{n_{max}} \sum_{\alpha'} Z_{\alpha'} V_{ej}(|an + a_\alpha - a_{\alpha'} - x|), \quad (3.10)$$

$$V_h^\alpha(x) = \sum_{n=-n_{max}}^{n_{max}} \sum_{\alpha'} \int_{-S_{\alpha'}}^{S_{\alpha'}} dx' \rho_\alpha(x') V_{ee}(|an + a_\alpha - a_{\alpha'} - x + x'|), \quad (3.11)$$

$$V_{xc}^\alpha(x) = f(\rho_\alpha(x)). \quad (3.12)$$

$V_{ej}(r)$ jest wartością bezwzględną potencjału oddziaływania pomiędzy elektronem a protonem, natomiast V_{ee} wartością potencjału oddziaływania pomiędzy dwoma elektronami. W obliczeniach jednowymiarowych potencjał kulombowski jest istotnie singularny w tym sensie, że całka w (3.11) jest osobliwa, w przeciwieństwie do przypadku trójwymiarowego. Dlatego w całej pracy będziemy przyjmowali funkcje $V_{ee}(r)$ i $V_{ej}(r)$ o skończonych wartościach w zerze. Z_α jest liczbą atomową atomów na podsieci α . Jeśli chodzi o potencjał wymiennokorelacyjny, możemy powtórzyć rozumowanie Slatera z pracy [5] otrzymując dla przypadku jednowymiarowego wyrażenie:

$$V_{xc}^\alpha(x) = -6\beta\rho_\alpha(x), \quad (3.13)$$

gdzie $\beta = 1$ jest pewną stałą, którą można w praktyce dodatkowo modyfikować.

W celu uzyskania zbieżności potencjału w samouzgodnionych obliczeniach, w większości przypadków musimy w każdej iteracji mieszać stary i nowy potencjał, analogicznie jak przy obliczeniach w rzeczywistych materiałach. Za proporcje mieszania będzie odpowiadał bezwymiarowy parametr $\gamma \in [0, 1]$, zdefiniowany poprzez równanie

$$V^\alpha(x) = \gamma V_{old}^\alpha(x) + (1 - \gamma) V_{new}^\alpha(x). \quad (3.14)$$

Jako kryterium zbieżności obliczeń można używać różnicy zarówno pomiędzy potencjałami jak i gęstościami ładunku przed i po każdej iteracji. W tej pracy będziemy używać wyłącznie różnicy między potencjałami. Definiujemy ją następująco:

$$\Delta V = \sum_{\alpha} \int_{-S_{\alpha}}^{S_{\alpha}} |V_{old}^\alpha(x) - V_{new}^\alpha(x)| dx \quad (3.15)$$

Energię całkowitą wyznaczamy z następującego, wzoru:

$$E_{tot} = \int_{-\infty}^{E_F} E \rho(E) dE + \frac{1}{2} \sum_n \int dx \int dx' \rho(x) \rho(x') V_{ee}(|an + x - x'|) - \sum_n \int dx Z \rho(x) V_{ej}(|an - x|) + \sum_{n \neq 0} Z^2 V_{jj}(|an|) + \int \rho(x) V_{xc}(x) dx. \quad (3.16)$$

W przypadku obliczeń numerycznych w rzeczywistych materiałach, do obliczania sum sieciowych w (3.16) wykorzystuje się metodę Ewalda. W przypadku jednowymiarowym okazuje się, że sumowanie można wykonywać bezpośrednio urywając szereg dla ok. $n_{max} = 100$ bez istotnych różnic w wynikach.

Rozdział 4

Formalizm wielokrotnego rozpraszania w jednym wymiarze

4.1 Sieć prosta

W tym paragrafie przedstawiona zostanie metoda KKR w zastosowaniu do jednowymiarowego kryształu z jednym 'atomem' w komórce elementarnej. Przypadek ten omawiany jest osobno ze względu na swoją prostotę oraz fakt, że większość wyników w tej pracy dotyczących zastosowania potencjału stochastycznego jest oparta właśnie o ten formalizm. Uogólnienie na dowolną ilość atomów w komórce jest względnie proste i zostanie zaprezentowane w paragrafie następnym.

Będziemy szukali rozwiązania jednocząstkowego, jednowymiarowego równania Schrödingera z zadaniem zewnętrznym potencjałem periodycznym. Hamiltonian w jednostkach atomowych (jednostką energii jest Rydberg, jednostką długości promień Bohra a_B) ma więc postać

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + V(x). \quad (4.1)$$

Potencjał w równaniu (4.1) jest periodyczny z okresem będącym stałą sieci a :

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} v(x - na). \quad (4.2)$$

Zakładamy ponadto, że $v(x)$ znika dla $|x| > S$, gdzie $S \leq a/2$. Jest to założenie konieczne, aby móc stosować klasyczny formalizm wielokrotnego rozpraszania. Możemy przedstawić potencjał $v(x)$ w równaniu (4.2) oraz funkcje falowe jako kombinację liniową parzystej i nieparzystej funkcji względem środka komórki elementarnej. Jest to analogia do rozwinięcia w szereg harmonik sferycznych w trzech wymiarach. Definiujemy więc współrzędne będące analogią współrzędnych sferycznych o środku w punkcie na :

$$x = \hat{x}r + na, \quad x \in \left[na - \frac{a}{2}, na + \frac{a}{2} \right], \quad (4.3)$$

gdzie $\hat{x} = \text{sgn}(x)$, oraz $r \in [0, a/2]$. Teraz możemy zdefiniować jednowymiarowe analogi harmonik sferycznych:

$$Y_0(\hat{x}) = 1/\sqrt{2} \quad Y_1(\hat{x}) = \hat{x}/\sqrt{2}. \quad (4.4)$$

Za ich pomocą dokonujemy rozwinięcia potencjału oraz funkcji falowych:

$$v(x) = \frac{1}{2}[v(r) + v(-r)] + \frac{\hat{x}}{2}[v(r) - v(-r)] = v_0(r)Y_0(\hat{x}) + v_1(r)Y_1(\hat{x}), \quad (4.5)$$

$$\psi(x) = \psi_0(r)Y_0(\hat{x}) + \psi_1(r)Y_1(\hat{x}). \quad (4.6)$$

Funkcje radialne swobodnego równania Schrödinger dane są poprzez następujące funkcje regularne

$$j_0(\sqrt{E}r) = \cos(\sqrt{E}r) \quad j_1(\sqrt{E}r) = \sin(\sqrt{E}r) \quad (4.7)$$

i 'nieregularne'

$$n_0(\sqrt{E}r) = \sin(\sqrt{E}r) \quad n_1(\sqrt{E}r) = -\cos(\sqrt{E}r). \quad (4.8)$$

Istnieją również analogi sferycznych funkcji Hankla zdefiniowanych jako $h_l(x) = j_l(x) + in_l(x)$:

$$h_0(\sqrt{E}r) = \exp(i\sqrt{E}r) \quad h_1(\sqrt{E}r) = -i \exp(i\sqrt{E}r). \quad (4.9)$$

Pierwiastek \sqrt{E} jest brany na płaszczyźnie zespolonej z cięciem wzdłuż dodatniej części osi rzeczywistej.

4.1.1 Standardowa metoda KKR w jednym wymiarze

Centralnym obiektem w formalizmie wielokrotnego rozpraszania jest funkcja Greena. Postępując analogicznie jak w pracach [16][32] możemy otrzymać następujące wyrażenie na funkcję Greena w postaci Blocha-Fouriera w jednowymiarowym potencjale periodycznym:

$$\begin{aligned} \langle x' | G(E, k) | x \rangle = & - \sum_l J_l(E, x_>) Z_l(E, x_<) \\ & + \sum_{\nu, l} Z_\nu(E, x') [t^{-1}(E) - B(E, k)]_{\nu l}^{-1} Z_l(E, x). \end{aligned} \quad (4.10)$$

W równaniu (4.10) $Z_l(E, x)$ i $J_l(E, x)$ są odpowiednio regularnym i nieregularnym rozwiązaniem równania Schrödingera, które dla ($r \geq S$) mają postać

$$[Z(E, r)]_{\nu l} = j_\nu(\sqrt{E}r) [t^{-1}(E)]_{\nu l} - \frac{i}{\sqrt{E}} h_l(\sqrt{E}r) \delta_{\nu l} \quad (4.11)$$

$$[J(E, r)]_{\nu l} = j_\nu(\sqrt{E}r) \delta_{\nu l}. \quad (4.12)$$

$B(E, k)$ jest macierzą stałych strukturalnych, która w postaci uogólnionej na przypadek sieci złożonej jest dana równaniami (4.94) i (4.95) w paragrafie następnym. Macierz $t(E)$ jest macierzą rozpraszania dla pojedynczego potencjału. Ponieważ mamy dwie liniowo niezależne funkcje falowe będące rozwiązaniem równania Schrödingera, każdą z nich możemy rozwinąć w szereg 'harmonik sferycznych' jak w równaniu (4.6) otrzymując:

$$\psi_l(E, x) = \sum_\nu Y_\nu(\hat{x}) [\psi(E, r)]_{\nu l} \quad (4.13)$$

Radialne rozwiązania spełniają tutaj następujący zbiór równań różniczkowych (równanie macierzowe):

$$\frac{d^2}{dr^2}\psi(E, r) + [E - \tilde{v}(r)]\psi(E, r) = 0, \quad (4.14)$$

z potencjałem $\tilde{v}(r)$ w formie macierzowej:

$$\tilde{v}(r) = \begin{bmatrix} v_s(r) & v_a(r) \\ v_a(r) & v_s(r) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} v_0(r) & v_1(r) \\ v_1(r) & v_0(r) \end{bmatrix}. \quad (4.15)$$

Funkcje $\psi(E, r)$ są uzyskiwane poprzez numeryczne całkowanie równania (4.14) zaczynając w środku układu współrzędnych ($r = 0$) od następujących funkcji:

$$[\psi(E, r)]_{\nu l} = r^l \delta_{\nu l}. \quad (4.16)$$

Dla $r \geq S$ funkcje te są kombinacją liniową dwóch liniowo-niezależnych rozwiązań swobodnego równania Schrödingera:

$$[\psi(E, r)]_{\nu l} = j_\nu(\sqrt{E}r)[C(E)]_{\nu l} - \frac{i}{\sqrt{E}}h_\nu(\sqrt{E}r)[S(E)]_{\nu l} \quad (4.17)$$

Macierze współczynników $[C(E)]$ oraz $[S(E)]$ można więc wyrazić w następujący sposób:

$$[C(E)]_{\nu l} = W \left\{ [\psi(E, r)]_{\nu l}, -\frac{i}{\sqrt{E}}h_\nu(\sqrt{E}r) \right\}_{r=S}, \quad (4.18)$$

$$[S(E)]_{\nu l} = W \left\{ j_\nu(\sqrt{E}r), [\psi(E, r)]_{\nu l} \right\}_{r=S}. \quad (4.19)$$

Wrońskian W w powyższych wzorach jest zdefiniowany w następujący sposób:

$$W\{f, g\} = f \frac{\partial}{\partial r}g - g \frac{\partial}{\partial r}f. \quad (4.20)$$

Porównując wzory (4.11) i (4.17) otrzymujemy następujące wyrażenie na macierz t :

$$t(E) = S(E)C^{-1}(E). \quad (4.21)$$

Biegunki funkcji Greena (4.10) dają krzywe dyspersji (pasma energetyczne). Są one zwykle znajdowane jako punkty w których zeruje się wyznacznik tzw. macierzy KKR, czyli z warunku:

$$\det |t^{-1}(E) - B(E, k)| = 0. \quad (4.22)$$

Zdefiniujmy teraz macierz pochodnych logarytmicznych funkcji falowej:

$$D(E, r) = \frac{\partial}{\partial r}[\psi(E, r)][\psi(E, r)]^{-1}. \quad (4.23)$$

Macierz $D(E, r)$ nie zależy od normalizacji funkcji $\psi(E, r)$. Ponadto jest macierzą symetryczną, czyli:

$$D^T(E, r) = D(E, r). \quad (4.24)$$

Można to pokazać zauważając, że macierz ta spełnia równanie Ricattiego:

$$\frac{\partial}{\partial r}D(E, r) + D^2(E, r) = v(r) - E \quad (4.25)$$

z symetryczną macierzą potencjału $\tilde{v}^T(r) = \tilde{v}(r)$. Na końcach odcinka 'muffin-tin' ($r = S$), mamy po prostu:

$$D(E) = \frac{\partial}{\partial r}[\psi(E, r)] \Big|_{r=S} [\psi(E, S)]^{-1}. \quad (4.26)$$

Macierz pochodnych logarytmicznych jest również bezpośrednio związana z macierzą t poprzez następującą relację:

$$\begin{aligned} [v_P^{-1}(E)]_{\nu l} &= j_\nu(\sqrt{E}S)[t^{-1}(E)]_{\nu l}j_l(\sqrt{E}S) \\ &\quad - \frac{i}{\sqrt{E}}h_\nu(\sqrt{E}S)j_l(\sqrt{E}S)\delta_{\nu l} \end{aligned} \quad (4.27)$$

przy czym tzw. macierz pseudopotencjału jest zdefiniowana następująco:

$$v_P^{-1}(E) = D(E) - D_0(E), \quad (4.28)$$

gdzie

$$D_0(E) = \frac{d}{dr} [j(\sqrt{E}r)] \Big|_{r=S} [j(\sqrt{E}S)]^{-1}, \quad (4.29)$$

$$[j(\sqrt{E}r)]_{\nu l} = j_l(\sqrt{E}r)\delta_{\nu l}.$$

4.1.2 Nowa postać macierzy KKR w jednym wymiarze

W standardowej metodzie KKR głównym problemem przy obliczaniu struktury pasmowej jest znajdowanie biegunów funkcji Greena (4.10) poprzez szukanie zer wyznacznika macierzy KKR (4.22). Wyznacznik ten się zeruje, gdy przynajmniej jedna z funkcji $\lambda_i(E, k)$ przechodzi przez zero przy ustalonym k . λ_i są tutaj wartościami własnymi macierzy KKR przy danej energii E i wektorze falowym k . Jednak warunek (4.22) pochodzi z analizy tylko drugiego członu we wzorze (4.10). Żeby obejść tę trudność, żądamy, aby pierwszy człon w wyrażeniu na funkcję Greena (4.10) zniknął na brzegach odcinka 'muffin-tin' ($r = S$). Możemy to uzyskać poprzez przejście od liniowo-niezależnych rozwiązań równania Schrödingera Z i J do nowych funkcji ξ i ζ zdefiniowanych następująco:

$$\xi(E, r) = Z(E, r)Z^{-1}(E, S) \quad (4.30)$$

$$\zeta(E, r) = J(E, r)Z^T(E, S) - Z(E, r)j(\sqrt{E}S). \quad (4.31)$$

Poprzez bezpośredni rachunek można pokazać, że Wrońskian zdefiniowany jako

$$W \{ \zeta(E, r), \xi(E, r) \}_{\nu l} = \left\{ \zeta^T(E, r) \frac{\partial}{\partial r} \xi(E, r) - \frac{\partial}{\partial r} \zeta^T(E, r) \xi(E, r) \right\}_{\nu l} \quad (4.32)$$

nie zmienia się przy tej transformacji i jest równy jedności:

$$W \{ \zeta(E, r), \xi(E, r) \} = W \{ J(E, r), Z(E, r) \} = \mathbf{1}. \quad (4.33)$$

Korzystając bezpośrednio z równań (4.30) i (4.31) oraz z faktu, że $t^T(E) = t(E)$ otrzymujemy

$$\xi(E, S) = \mathbf{1} \quad \zeta(E, S) = 0. \quad (4.34)$$

Będziemy chcieli teraz zapisać funkcję Greena (4.10) w nowej konwencji, używając funkcji ξ oraz ζ . Zapisujemy swobodną funkcję Greena z argumentami radialnymi na końcach odcinka 'muffin-tin' jako:

$$\begin{aligned} [g_0(E, k)]_{\nu l} &= -\frac{i}{\sqrt{E}} h_l(\sqrt{E}S) j_l(\sqrt{E}S) \delta_{\nu l} \\ &+ j_\nu(\sqrt{E}S) [B(E, k)]_{\nu l} j_l(\sqrt{E}S). \end{aligned} \quad (4.35)$$

Używając równania (4.27) możemy uzyskać następującą tożsamość operatorową:

$$v_P^{-1}(E) - g_0(E, k) = J(E, S) [t^{-1}(E) - B(E, k)] J(E, S), \quad (4.36)$$

którą przepiszemy w postaci

$$[t^{-1}(E) - B(E, k)]^{-1} = J(E, S) [v_P^{-1}(E) - g_0(E, k)]^{-1} J(E, S) \quad (4.37)$$

Człon po lewej stronie równania (4.37) występuje również w wyrażeniu na funkcję Greena (4.10). Możemy go dalej przekształcić za pomocą następującej tożsamości:

$$[A - B]^{-1} = A^{-1} + A^{-1} [B^{-1} - A^{-1}]^{-1} A^{-1}, \quad (4.38)$$

którą stosujemy do środkowego nawiasu po prawej stronie równania (4.37) otrzymując następujący wynik:

$$[t^{-1}(E) - B(E, k)]^{-1} = J(E, S) Z^{-1}(E, S) + Z^{-1}(E, S) [g_0^{-1}(E, k) - v_P(E)]^{-1} Z^{-1}(E, S) \quad (4.39)$$

przy czym skorzystaliśmy tutaj z zależności

$$v_P^{-1}(E) = Z(E, S) J(E, S) \quad (4.40)$$

którą można otrzymać przez bezpośredni rachunek używając równań (4.11) i (4.12). Wyrażenie (4.39) może być bezpośrednio wstawione do równania (4.10). Po wyliczeniu funkcji $Z(E, S)$ i $J(E, S)$ z równań (4.30) oraz (4.31) otrzymujemy następujący wynik

$$\langle x' | G(E, k) | x \rangle = \sum_{l_2 l_1} Y_{l_2}(\hat{x}') \langle l_2 r' | G(E, k) | l_1 r \rangle Y_{l_1}(\hat{x}) \quad (4.41)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \langle l_2 r' | G(E, k) | l_1 r \rangle &= - \sum_l [\zeta(E, r_>)]_{l_2 l} [\xi(E, r_<)]_{l l_1}^T \\ &+ \sum_{l'} [\xi(E, r')]_{l_2 l'} [g_0^{-1}(E, k) - v_P(E)]_{l' l_1}^{-1} [\xi(E, r)]_{l_1 l_1}^T. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Z (4.42) wynika, że funkcja Greena z radialnymi argumentami na brzegach odcinka "muffin-tin"

$$[g(E, k)]_{l_2 l_1} \equiv \langle l_2 S | G(E, k) | l_1 S \rangle \quad (4.43)$$

może być obliczona z równania algebraicznego typu równania Dysona:

$$g(E, k) = g_0(E, k) + g_0(E, k)v_P(E)g(E, k) \quad (4.44)$$

Bieguny funkcji $g(E, k)$ pokrywają się z biegunami pełnej funkcji Greena $\langle x'|G(E, k)|x \rangle$ w równaniu (4.10). Daje nam to nowy w porównaniu z równaniem (4.22) sposób znajdowania pasm energetycznych:

$$\det |g^{-1}(E, k)| = 0. \quad (4.45)$$

Poszukiwanie zer funkcji $\lambda_i(E)$ przy użyciu macierzy $g^{-1}(E, k)$ jest dużo prostsze ponieważ funkcje te monotonicznie rosną z energią. Jednak funkcje odpowiadające poszczególnym wartościom własnym przecinają oś energii pod różnymi kątami. W kolejnych krokach wyprowadzimy macierz, której wartości własne przecinają oś energii pod stałymi kątami 45 stopni.

Po pierwsze scałkujemy funkcję Greena (4.41) po całej komórce Wignera-Seiza aby usunąć zależność od zmiennych przestrzennych, która nie jest potrzebna przy szukaniu pasm energetycznych:

$$\begin{aligned} \int_{-a/2}^{a/2} dx \langle x|G(E, k)|x \rangle = & - \sum_l \int_{-a/2}^{a/2} dx \zeta_l(E, x)\xi_l(E, x) \\ & + \sum_{l'l} [g(E, k)]_{l'l} \int_{-a/2}^{a/2} dx \xi_{l'}(E, x)\xi_l(E, x). \end{aligned} \quad (4.46)$$

Scałkowanie pierwszego członu w (4.46) daje:

$$\begin{aligned} \int_{-a/2}^{a/2} dx \zeta_{l'}(E, x)\xi_l(E, x) = \\ \sum_{l_2 l_1} \int_0^S dr \sum_{\hat{x}} Y_{l_2}(\hat{x})Y_{l_1}(\hat{x})[\zeta(E, r)]_{l_2 l'} [\xi(E, r)]_{l_1 l} = \\ \int_0^S dr [\zeta^T(E, r)\xi(E, r)]_{l'l} \end{aligned} \quad (4.47)$$

Z równania Schrödingera wynika, że macierz $\zeta^T(E, r)$ oraz jej pochodna po energii $\frac{\partial}{\partial E}\xi(E, r) \equiv \dot{\xi}(E, r)$ spełniają odpowiednio następujące równania różniczkowe:

$$\frac{d^2}{dr^2}\zeta^T(E, r) = \zeta^T(E, r)[v(r) - E] \quad (4.48)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}\dot{\xi}(E, r) = [v(r) - E]\dot{\xi}(E, r) - \xi(E, r) \quad (4.49)$$

Mnożąc prawostronnie równanie (4.48) przez $\xi(E, r)$, natomiast równanie (4.49) lewostronnie przez $\zeta^T(E, r)$ i podstawiając jedno równanie do drugiego otrzymujemy:

$$\int_0^S dr \zeta^T(E, r)\xi(E, r) = W \left\{ \zeta(E, r), \dot{\xi}(E, r) \right\}_{r=0} \quad (4.50)$$

Ta całka może być obliczona używając funkcji $\psi(E, r)$ z równania (4.16). Z definicji funkcji $\xi(E, r)$ w równaniu (4.30) mamy:

$$\xi(E, r)\psi(E, S) = \psi(E, r), \quad (4.51)$$

$$\dot{\xi}(E, r)\psi(E, S) + \xi(E, r)\dot{\psi}(E, S) = \dot{\psi}(E, r) = 0 \quad (r \rightarrow 0), \quad (4.52)$$

Wstawiając $\dot{\xi}(E, r)$ z (4.52) do równania (4.50) otrzymujemy

$$\begin{aligned} W \left\{ \zeta(E, r), \dot{\xi}(E, r) \right\}_{r=0} = \\ W \left\{ \zeta(E, r), -\xi(E, r)\dot{\psi}(E, S)\psi^{-1}(E, S) \right\}_{r=0} = \\ -\dot{\psi}(E, S)\psi^{-1}(E, S) \end{aligned} \quad (4.53)$$

Korzystając z (4.50) i (4.53) mamy

$$\int_0^S dr \zeta^T(E, r)\xi(E, r) = -\dot{\psi}(E, S)\psi^{-1}(E, S). \quad (4.54)$$

Dla drugiej całki po prawej stronie w wyrażeniu (4.46) dostajemy:

$$\begin{aligned} \int_{-a/2}^{a/2} dx \xi_l(E, x)\xi_l(E, x) = \int_0^S dr [\xi^T(E, r)\xi(E, r)]_{ll} = \\ [N_\psi(E)\psi^{-1}(E, S)]^T [N_\psi(E)\psi^{-1}(E, S)] \end{aligned} \quad (4.55)$$

gdzie $N_\psi(E)$ jest zdefiniowane jako

$$\int_0^S dr \psi^T(E, r)\psi(E, r) = N_\psi^T(E)N_\psi(E). \quad (4.56)$$

Korzystając z równań (4.54) i (4.55) możemy przekształcić (4.46) do następującej postaci:

$$\begin{aligned} \int_{-a/2}^{a/2} dx \langle x | G(E, k) | x \rangle = \sum_l [\dot{\psi}(E, S)\psi^{-1}(E, S)]_{ll} + \\ \sum_l \left\{ [N_\psi(E)\psi^{-1}(E, S)]g(E, k)[N_\psi(E)\psi^{-1}(E, S)]^T \right\}_{ll} \equiv \\ \sum_l P_{ll}(E, k) \end{aligned} \quad (4.57)$$

Lewa strona tego równania jest równa śladowi macierzy $P(E, k)$. Macierz ta może być przekształcona dalej do następującej postaci:

$$P(E, k) = 1/2[Q(E, k) + Q^\dagger(E, k)], \quad (4.58)$$

gdzie

$$Q(E, k) = [\psi(E, S)N_\psi^{-1}(E)]^{-1}[\dot{\psi}(E, S)N_\psi^{-1}(E)] + N_\psi(E)\psi^{-1}(E, S)g(E, k)[N_\psi(E)\psi^{-1}(E, S)]^T. \quad (4.59)$$

Bieguny macierzy $P(E, k)$ dają nam teraz pasma energetyczne. Mogą one być wyznaczane jako zera następującego wyznacznika:

$$\det |P^{-1}(E, k)| = 0. \quad (4.60)$$

Ze struktury analitycznej funkcji Greena znanej jako własność Herglotza [22] można wnioskować, że wartości własne macierzy $P^{-1}(E, k)$ muszą rosnać monotonicznie z energią:

$$\frac{\partial}{\partial E} \lambda_i [P^{-1}(E, k)] \geq 0, \quad (4.61)$$

oraz że pochodna ta jest równa jedności w momencie przecinania osi energii. Jakikolwiek zaburzenia tego warunku mogłyby powodować ujemne wkłady do gęstości stanów. Formalnie, równanie (4.61) jest konsekwencją własności funkcji Greena danej równaniem (4.81), której będziemy używać przy wyprowadzaniu formuły Lloyda.

W równaniu (4.59) obecność macierzy $\psi^{-1}(E, S)$ może powodować trudności numeryczne w przypadku, gdy macierz $\psi(E, S)$ jest osobliwa, co może się zdarzyć w praktyce. Żeby uniknąć tej niedogodności, możemy zastosować następującą metodę. Po pierwsze obliczamy całkę w równaniu (4.56) używając triku z pochodną po energii, analogicznie jak w równaniach (4.48) i (4.49):

$$\frac{d^2}{dr^2} \psi^T(E, r) = \psi^T(E, r)[v(r) - E], \quad (4.62)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} \dot{\psi}(E, r) = [v(r) - E]\dot{\psi}(E, r) - \psi(E, r). \quad (4.63)$$

Następnie używając znanej już metody otrzymujemy:

$$\int_0^S dr \psi^T(E, r)\dot{\psi}(E, r) = -W \left\{ \psi(E, r), \dot{\psi}(E, r) \right\}_{r=S}. \quad (4.64)$$

W tym równaniu wkład od punktu $r = 0$ jest równy zeru ze względu na normalizację funkcji $\psi(E, r)$ danej równaniem (4.16). Przywołując definicję Wrońskianu (4.20) oraz macierzy pochodnych logarytmicznych (4.26) możemy przekształcić (4.64) do postaci

$$\int_0^S dr \psi^T(E, r)\dot{\psi}(E, r) = \psi^T(E, S) \{D_\psi(E) - D_{\dot{\psi}}(E)\} \dot{\psi}(E, S). \quad (4.65)$$

Z równań (4.65) i (4.56) wynika równość

$$[\psi(E, S)N_\psi^{-1}(E)]^T \{D_\psi(E) - D_{\dot{\psi}}(E)\} [\dot{\psi}(E, S)N_\psi^{-1}(E)] = 1, \quad (4.66)$$

której używamy do przekształcenia (4.59) do następującej postaci:

$$Q(E, k) = [\psi(E, S)N_\psi(E)]^{-1} \times \left\{ \dot{\psi}(E, S)N_\psi^{-1}(E) + g(E, k)[\psi(E, S)N_\psi^{-1}(E)]^{-1T} \right\} \quad (4.67)$$

Dalej, przy pomocy równania (4.66) otrzymujemy

$$Q(E, k) = [\psi(E, S)N_\psi(E)]^{-1} \times \left\{ [D_\psi(E) - D_{\dot{\psi}}(E)]^{-1} + g(E, k) \right\} [\psi(E, S)N_\psi^{-1}(E)]^{-1T} . \quad (4.68)$$

Korzystając następnie z równania (4.44) mamy

$$\begin{aligned} [D_\psi(E) - D_{\dot{\psi}}(E)]^{-1} + g(E, k) = \\ [g_0^{-1}(E, k) + D_0(E) - D_\psi(E)]^{-1} [g_0^{-1}(E, k) + D_0(E) - D_{\dot{\psi}}(E)] \times \\ [D_\psi(E) - D_{\dot{\psi}}(E)]^{-1}, \end{aligned} \quad (4.69)$$

co po wstawieniu do równania (4.68) daje

$$\begin{aligned} Q(E, k) = \\ \left\{ \psi(E, S)N_\psi^{-1}(E) + g_0(E, k)[D_0(E) - D_\psi(E)]\psi(E, S)N_\psi^{-1}(E) \right\}^{-1} \times \\ \left\{ \dot{\psi}(E, S)N_\psi^{-1}(E) + g_0(E, k)[D_0(E) - D_{\dot{\psi}}(E)]\dot{\psi}(E, S)N_\psi^{-1}(E) \right\} . \end{aligned} \quad (4.70)$$

Korzystając znowu z definicji Wrońskianu (4.20), możemy wyrażenie to uprościć do postaci

$$\begin{aligned} Q(E, k) = N_\psi(E) \left\{ \psi(E, S) + C(E, k)W^T[\psi, j] \right\}^{-1} \times \\ \left\{ \dot{\psi}(E, S) + C(E, k)W^T[\dot{\psi}, j] \right\} N_\psi^{-1}(E), \end{aligned} \quad (4.71)$$

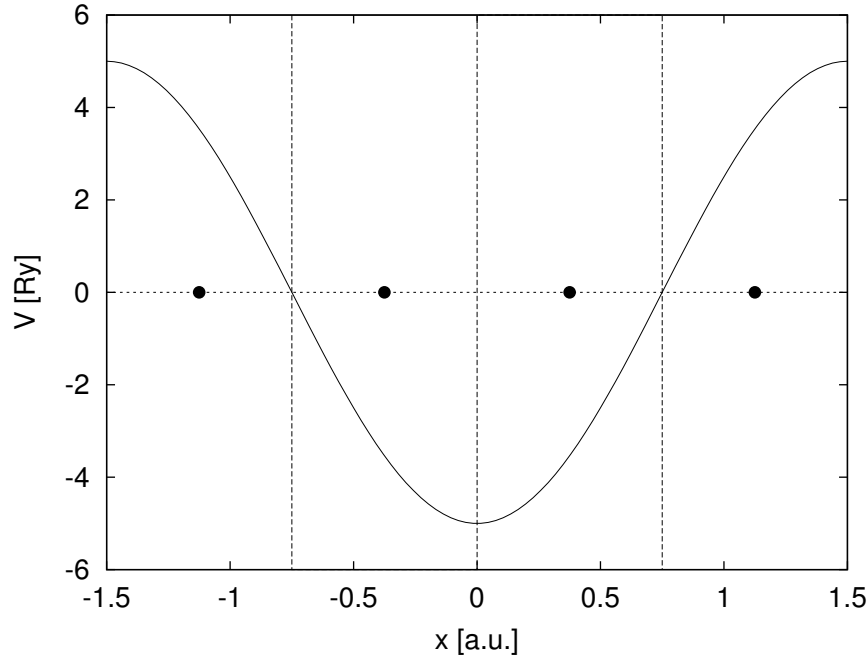
gdzie macierz $C(E, k)$ jest konstruowana z macierzy stałych strukturalnych $B(E, k)$ w następujący sposób:

$$[C(E, k)]_{\nu l} \equiv -\frac{i}{\sqrt{E}} h_\nu(\sqrt{E}S)\delta_{\nu l} + j_\nu(\sqrt{E}S)[B(E, k)]_{\nu l} \quad (4.72)$$

Ostatnie dwa równania dają najwygodniejszy sposób znajdowania nowej macierzy KKR $P(E, k)$ z żądanymi własnościami wartości własnych.

Przykład - potencjał Mathieu

Dla zilustrowania zalet macierzy $P(E, k)$ w porównaniu ze standardową macierzą KKR (4.22), pokażemy zależność wartości własnych od energii dla tzw. potencjału Mathieu [12]. Trójwymiarowy potencjał Mathieu jest często używany



Rysunek 4.1: Jednowymiarowy potencjał Mathieu dany równaniem 4.74 dla $U_0 = 5Ry$. Czarne punkty oznaczają cztery atomy w komórce elementarnej (patrz tekst). W przypadku jednego atomu w komórce jest on oczywiście umieszczony w środku.

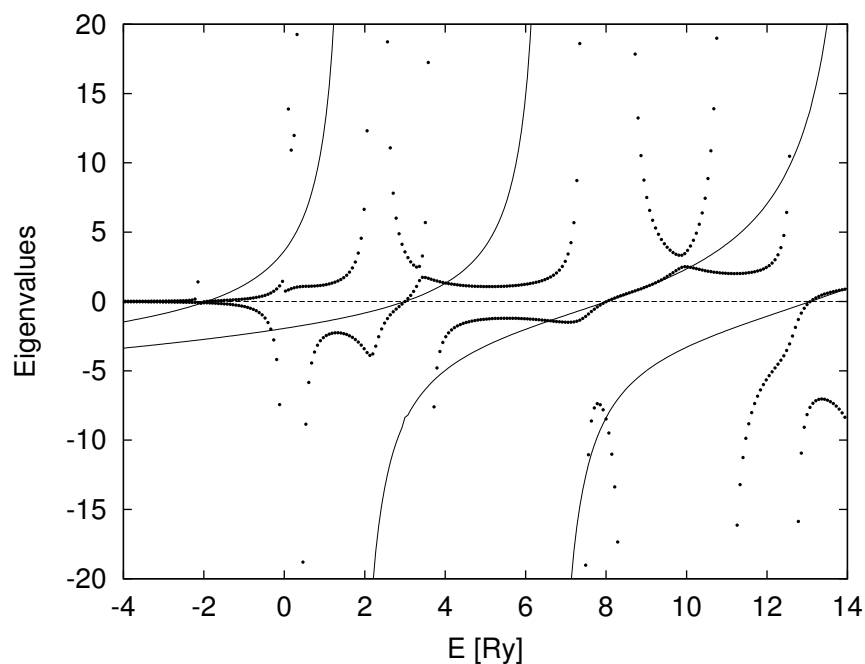
do testowania numerycznych metod obliczeniowych, gdyż posiada rozwiązanie analityczne. Potencjał ten ma postać:

$$V(x, y, z) = U_1 + U_2[\cos(2\pi x/a) + \cos(2\pi y/a) + \cos(2\pi z/a)] \quad (4.73)$$

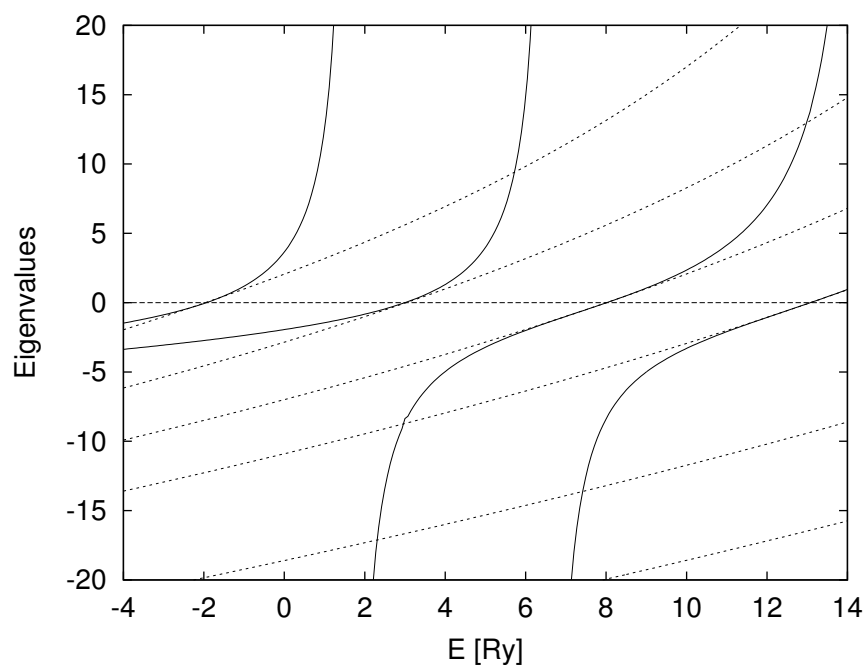
gdzie U_1 i U_2 są dowolnymi parametrami [12]. W przypadku jednowymiarowym będziemy więc rozważać potencjał postaci:

$$V(x) = -U_0 \cos(2\pi x/a) . \quad (4.74)$$

Potencjał ten jest przedstawiony na rysunku 4.1. Zależność wartości własnych standardowej macierzy KKR oraz macierzy $P(E, k)$ dla $k = 0.6\pi/a$ oraz $U_0 = 5Ry$ i $a = 3a_B$ jest przedstawiona na rysunku 4.2. Jak widać zera wartości własnych pokrywają się w obu metodach. Jednak w przypadku macierzy $P(E, k)$ krzywe wartości własnych nie przecinają się nawzajem, rosną monotonicznie i przecinają oś energii pod takim samym kątem. Numeryczne znajdowanie miejsc zerowych jest więc o wiele prostsze niż w przypadku standardowej macierzy KKR, gdzie żadna z powyższych własności nie jest spełniona. Ciekawe jest również to jak zmienia się kształt tych krzywych gdy rośnie ilość atomów w komórce elementarnej. W tym celu komórka elementarna została sztucznie podzielona na cztery równe części. W środku każdej części został umieszczony 'atom'. Oczywiście potencjał w każdym odcinku nie jest już symetryczny względem środka. Sytuacja ta została również przedstawiona na rysunku 4.1. Wartości własne macierzy $P(E, k)$ w obu przypadkach (jednego i czterech 'atomów') zostały pokazane na rysunku 4.3.



Rysunek 4.2: Porównanie zależności wartości własnych od energii przy $k = 0.6\pi/a$ dla standardowej macierzy KKR danej równaniem (4.22) - punkty, oraz macierzy $P(E, k)$ (4.60) - linie.



Rysunek 4.3: Zależność wartości własnych macierzy $P(E, k)$ od energii w przypadku jednego (linie ciągłe) oraz czterech (linie przerywane) 'atomów' w komórce elementarnej. Potencjał jest dany równaniem (4.74) oraz $k = 0.6\pi/a$.

Kąt pod którym krzywe przecinają oś energii jest oczywiście taki sam w obydwóch sytuacjach. Jednak krzywych w przypadku czterech atomów jest cztery razy więcej dla każdej wartości energii. Dzięki temu krzywe te jeszcze bardziej mogą się prostować. W granicznym przypadku, gdyby liczba atomów rosła do nieskończoności, krzywe stały by się prostymi o kącie nachylenia 45 stopni.

4.1.3 Jednowymiarowa formuła Lloyda

Formuła Lloyda jest często używana do obliczania ilości stanów elektronowych poniżej danej energii w przypadku potencjału typu 'muffin-tin' [17]. Wyprowadzimy ją tutaj w postaci podobnej do tej używanej w pracy [18].

W przypadku formalizmu funkcji Greena, ilość stanów poniżej danej energii $N(E)$ jest dana równaniem

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^E dE \sum_{k \in \text{BZ}} \int_{(WS)} dx \langle x | G(E, k) | x \rangle. \quad (4.75)$$

Pokażemy, że całka przestrzenna w równaniu (4.75) może być wyrażona jako pełna pochodna po energii, w związku z czym całka po energii może być wykonana w trywialny sposób.

Zaczynamy od równania (4.57) przepisując go w następującej postaci

$$\int_{-a/2}^{a/2} dx \langle x | G(E, k) | x \rangle = \text{Tr} \{ \psi^{-1}(E, S) \dot{\psi}(E, S) \} + \text{Tr} \{ g(E, k) [N_{\psi}(E) \psi^{-1}(E, S)]^T [N_{\psi}(E) \psi^{-1}(E, S)] \}. \quad (4.76)$$

Następnie, korzystając z (4.65) mamy (dla $r = S$)

$$N_{\psi}^T(E) N_{\psi}(E) = -\psi^T(E, S) \dot{D}_{\psi}(E) \psi(E, S). \quad (4.77)$$

Przy pomocy tego wyniku, równanie (4.76) może być zapisane w postaci

$$\int_{-a/2}^{a/2} dx \langle x | G(E, k) | x \rangle = \text{Tr} \{ \psi^{-1}(E, S) \dot{\psi}(E, S) \} - \text{Tr} \{ g(E, k) \dot{D}_{\psi}(E) \}. \quad (4.78)$$

Ostatni krok polega na wykazaniu równości

$$\frac{\partial}{\partial E} g(E, k) = g(E, k) \dot{D}_{\psi}(E) g(E, k), \quad (4.79)$$

która po wstawieniu do równania (4.78) daje wynik

$$\int_{-a/2}^{a/2} dx \langle x | G(E, k) | x \rangle = -\frac{\partial}{\partial E} \text{Tr} \ln [g(E, k) \psi^{-1}(E, S)]. \quad (4.80)$$

Równość (4.79) jest konsekwencją następującej własności funkcji Greena:

$$\frac{\partial}{\partial E}G(E) = -G(E)G(E). \quad (4.81)$$

Stosując (4.81) do funkcji Greena w postaci Blocha-Fouriera z argumentami radialnymi na brzegach odcinka "muffin-tin" dostajemy

$$\begin{aligned} & \langle \hat{x}_2 S | \frac{\partial}{\partial E} G(E, k) | \hat{x}_1 S \rangle = \\ & - \int_{-a/2}^{a/2} dx \langle \hat{x}_2 S | G(E, k) | x \rangle \langle x | G(E, k) | \hat{x}_1 S \rangle \end{aligned} \quad (4.82)$$

oraz dla części radialnej zdefiniowanej w (4.41)

$$\begin{aligned} & \langle l_2 S | \frac{\partial}{\partial E} G(E, k) | l_1 S \rangle = \\ & - \int_0^S dr \langle l_2 S | G(E, k) | l r \rangle \langle l r | G(E, k) | l_1 S \rangle. \end{aligned} \quad (4.83)$$

W równaniu (4.82) całkowanie jest wykonywane tylko po komórce Wignera-Seiza, ponieważ mamy do czynienia z funkcją Blocha-Fouriera, która jest periodyczna a jej argumenty są zdefiniowane tylko w ramach jednej komórki. Wstawiając odpowiednie argumenty radialne do (4.42) i używając równości (4.34) i (4.43) mamy równania

$$\langle l_2 S | G(E, k) | l r \rangle = [g(E, k) \zeta^T(E, r)]_{l_2 l}, \quad (4.84)$$

$$\langle l S | G(E, k) | l_1 r \rangle = [\xi(E, r) g(E, k)]_{l l_1}, \quad (4.85)$$

które pozwalają zapisać (4.83) jako

$$\frac{\partial}{\partial E} [g(E, k)] = -g(E, k) \left[\int_0^S dr \xi^T(E, r) \xi(E, r) \right] g(E, k). \quad (4.86)$$

Całkę w równaniu (4.86) można obliczyć korzystając z (4.77) otrzymując

$$\int_0^S dr \xi^T(E, r) \xi(E, r) = -\dot{D}_\xi(E) = -\dot{D}_\psi(E). \quad (4.87)$$

Wstawiając tą równość do (4.86) kończymy dowód równości (4.79). Całkowita ilość stanów z równania (4.75) może być teraz obliczona jako

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \ln(\det |\psi(E, S)|) - \frac{1}{\pi} \frac{1}{N_k} \sum_{k \in BZ} \text{Im} \ln \det |g(E, k)|. \quad (4.88)$$

Przechodząc z (4.80) do (4.88) użyliśmy tożsamości

$$\text{Tr} \ln[A] = \ln[\det |A|]. \quad (4.89)$$

W równaniu (4.88) pierwszy człon wyraża liczbę węzłów regularnej radialnej funkcji falowej, natomiast drugi człon zlicza wszystkie stany Blocha w każdym z N_k punktów k w strefie Brillouina.

4.2 Sieć złożona

W tym paragrafie uogólnimy przedstawiony powyżej jednowymiarowy formalizm wielokrotnego rozpraszania na przypadek sieci złożonej, czyli na przypadki gdzie w komórce elementarnej występuje wiele różnych 'atomów'. Chcemy więc rozwiązać równanie Schrödingera z następującym potencjałem:

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha=1}^p v_{\alpha}(x - na - a_{\alpha}), \quad (4.90)$$

gdzie a_{α} jest pozycją 'atomu' α , natomiast p oznacza ilość atomów w komórce elementarnej. Dla każdego odcinka 'muffin-tin' rozwiązujemy numerycznie radialne równanie Schrödingera zaczynając w środku od

$$[\psi^{\alpha}(E, r)]_{l'l} = r^l \delta_{l'l} \quad r \rightarrow 0. \quad (4.91)$$

Cała macierz ψ ma teraz następującą postać

$$[\psi(E, r)]_{\alpha'l', \alpha l} = [\psi^{\alpha}(E, r)]_{l'l} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (4.92)$$

i rozmiar $2p \times 2p$. W analogiczny sposób konstruujemy wszystkie inne macierze wprowadzone w przypadku formalizmu dla sieci prostej. Reprezentacja funkcji Greena przy użyciu funkcji ζ i ξ ma postać

$$\begin{aligned} &< x' + a_{\alpha'} | G(E, k) | x + a_{\alpha} > = \\ & - \sum_l \zeta_l^{\alpha}(E, x_{>}) \xi_l^{\alpha}(E, x_{<}) \delta_{\alpha\alpha'} \\ & + \sum_{l,l'} \xi_{l'}^{\alpha'}(E, x') [g_0^{-1}(E, k) - v_P(E)]_{\alpha'l', \alpha l}^{-1} \xi_l^{\alpha}(E, x). \end{aligned} \quad (4.93)$$

Macierz stałych strukturalnych w tym uogólnionym przypadku również można wyznaczyć bezpośrednio. Ma ona następujące elementy $[B(E, k)]_{\alpha'l', \alpha l}$:

$$\begin{aligned} [B(E, k)]_{\alpha 0, \alpha' 0} &= [B(E, k)]_{\alpha 1, \alpha' 1} = \\ & \frac{\exp(i\sqrt{E}a) \cos \sqrt{E}a_{\alpha\alpha'} - \cos(ka - \sqrt{E}a_{\alpha\alpha'})}{i\sqrt{E}[\cos ka - \cos \sqrt{E}a]} \end{aligned} \quad (4.94)$$

$$+ \frac{1}{i\sqrt{E}} \exp(i\sqrt{E}|a_{\alpha\alpha'}|)(1 - \delta_{\alpha\alpha'}),$$

$$\begin{aligned} [B(E, k)]_{\alpha 1, \alpha' 0} &= [B(E, k)]_{\alpha' 0, \alpha 1}^* = \\ & \frac{\exp(i\sqrt{E}a) \sin \sqrt{E}a_{\alpha\alpha'} + \sin(ka - \sqrt{E}a_{\alpha\alpha'})}{i\sqrt{E}[\cos ka - \cos \sqrt{E}a]} \end{aligned} \quad (4.95)$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{E}} \exp(i\sqrt{E}|a_{\alpha\alpha'}|) \operatorname{sgn}(-a_{\alpha\alpha'})(1 - \delta_{\alpha\alpha'}),$$

gdzie $a_{\alpha\alpha'} = a_\alpha - a_{\alpha'}$. Macierz $P(E, k)$ jest oczywiście zdefiniowana analogicznie jako

$$\sum_{\alpha} \int_{-S_\alpha}^{S_\alpha} dx \langle x + a_\alpha | G(E, k) | x + a_\alpha \rangle = \text{Tr}[P(E, k)] \quad (4.96)$$

gdzie S_α jest promieniem 'muffin-tin' atomu α . Wykonując analogiczne kroki jak w przypadku sieci prostej, możemy otrzymać wzory (4.58) i (4.59) z dodatkowymi indeksami atomowymi, podobnie jak dla macierzy stałych strukturalnych. Strukturę pasmową nadal możemy wyznaczać korzystając z równania (4.60). Gęstość stanów elektronowych jest oczywiście zdefiniowana jako

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^E dE \frac{1}{N_k} \sum_{k \in BZ} \sum_{\alpha=1}^p \int_{S_\alpha}^{S_\alpha} dx \langle x + a_\alpha | G(E, k) | x + a_\alpha \rangle . \quad (4.97)$$

Formuła Lloyda przyjmuje postać analogiczną do (4.88) przy odpowiednim przedefiniowaniu macierzy.

4.3 Obliczanie gęstości ładunku

Aby móc wykonywać obliczenia samouzgodnione, oprócz gęstości stanów (obliczanej przy użyciu formuły Lloyda) potrzebujemy gęstości ładunku. W przypadku kryształów możemy posłużyć się bezpośrednio funkcjami Blocha konstruowanymi przy pomocy funkcji 'atomowych' oraz wektorów własnych macierzy $P(E, k)$. W ogólnym przypadku sieci złożonej, funkcje Blocha będą miały następującą postać:

$$U_\alpha^{k,n}(x) = \sum_l L_{2\alpha-1+l}^{k,n} \phi_l^\alpha(E_n, x) , \quad (4.98)$$

gdzie $L^{k,n}$ jest wektorem własnym macierzy $P(E_{nk}, k)$ obliczonej dla energii n -tego pasma przy wektorze falowym k , odpowiadającym największej wartości własnej, czyli dla bieguna funkcji Greena. Funkcje $\phi_l^\alpha(E_n, x)$ dane są przez rozwinięcie multipolowe:

$$\phi_l^\alpha(E_n, x) = \sum_{\nu} Y_\nu(\hat{x}) \phi_{l\nu}^\alpha(E_n, r) . \quad (4.99)$$

Jak widać z powyższego, do obliczenia gęstości ładunku tą metodą konieczne jest wcześniejsze wyznaczenie pasm energetycznych. Gęstość ładunku na atomach w podsieci α będzie więc równa

$$\rho_\alpha(x) = \frac{1}{N_k} \sum_{k \in BZ} \sum_n |U_\alpha^{k,n}(x)|^2 . \quad (4.100)$$

Jak widać z powyższych formuł, do obliczenia gęstości ładunku tą metodą konieczne jest wcześniejsze wyznaczenie pasm energetycznych. Jeśli algorytm wyznaczania pasm energetycznych jest dokładny i stabilny, metoda ta sprawdza się bardzo dobrze. Niestety, w przypadku obliczeń dla stopów metodą CPA, nie umiemy w prosty sposób skonstruować funkcji falowych, a co za tym idzie także funkcji Blocha. Sposób wyliczania gęstości ładunku w tym przypadku będzie przedstawiony w rozdziale 5 przy okazji omawiania przybliżenia potencjału koherentnego.

Rozdział 5

Przybliżenie potencjału koherentnego (CPA)

Dla prostoty rozważmy jednowymiarową sieć o okresie a . W każdej komórce sieci potencjał może być jedną z funkcji $V_i(x)$ z prawdopodobieństwem c_i gdzie $i = 1, \dots, M$. Oczywiście zachodzi równość

$$\sum_{i=1}^M c_i = 1 \quad (5.1)$$

Jest to więc przypadek sieci prostej z nieporządkiem. Dla sieci złożonej, z wieloma 'atomami' w komórce oraz z nieporządkiem na dowolnej ilości podsieci można przedstawić poniżej formalizm prosto uogólnić. W tej pracy jednak byłoby to niecelowe i nie będziemy przedstawiać tego przypadku. Wyprowadzenie równań opisujących formalizm KKR-CPA w jednym wymiarze jest wykonywane analogicznie jak w przypadku trójwymiarowym. Szczegółowy opis można znaleźć na przykład w pracach [17] i [11]. Ponieważ jednak okazało się, że algorytm znajdowania w sposób samouzgodniony macierzy rozpraszania $t^c(E)$ jest dużo mniej stabilny niż w przypadku macierzy pochodnych logarytmicznych $D^c(E)$, standardowy formalizm został trochę zmodyfikowany.

Funkcję Greena dla kryształu można zapisać przy użyciu różnych baz funkcji falowych. W rozdziale 4 została ona zapisana w dwóch konwencjach: standardowej $\{Z, J\}$ (równania (4.10)-(4.12)) oraz $\{\xi, \zeta\}$ ((4.30), (4.31) oraz (4.42)). W tym paragrafie zostanie przedstawione wyrażenie na funkcję Greena w przybliżeniu CPA w nowej bazie $\{R, H\}$. Funkcje te zdefiniowane są następującymi macierzami:

$$[R(E, r)]_{\nu l} = [Z(E, r)]_{\nu l_1} [\tau(E)]_{l_1 l} = [J(E, r)]_{\nu l} + [H(E, r)]_{\nu l_1} [\tau(E)]_{l_1 l} \quad (5.2)$$

$$[H(E, r)]_{\nu l} = -\frac{i}{\sqrt{E}} h_l(\sqrt{E}r) \delta_{\nu l} \quad (5.3)$$

dla $r \geq S$. Funkcja Greena dla kryształu w powyższej reprezentacji ma następującą postać:

$$\langle x' | G(E, k) | x \rangle = - \sum_l R_l(E, x_>) H_l(E, x_<) + \sum_{\nu l} R_\nu(E, x') [B^{-1}(E, k) - \tau(E)]^{-1} R_l(E, x') \quad (5.4)$$

Wychodząc ze wzoru (5.4) możemy wyprowadzić wzór na funkcję Greena dla stopu w przybliżeniu CPA otrzymując następujące wyrażenie:

$$\begin{aligned}
 \langle x' | \bar{G}(E, k) | x \rangle &= \sum_i c_i \{ - \sum_l R_l^i(E, x_<) H_l^i(E, x_>) \\
 &\quad + \sum_{l'l} R_{l'}^i(E, x') [B_c^{-1}(E) + \tau_c(E) - \tau_i(E)]_{l'l}^{-1} R_l^i(E, x) \} \\
 &\quad + \sum_{l'l} R_{l'}^c(E, x') [B^{-1}(E, k) - \tau_c(E)]_{l'l}^{-1} R_l^c(E, x) \\
 &\quad - \sum_{l'l} R_{l'}^c(E, x') [B_c(E)]_{l'l} R_l^c(E, x)
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

gdzie

$$B_c(E) \equiv \frac{1}{N} \sum_k [B^{-1}(E, k) - \tau_c(E)]^{-1} \tag{5.6}$$

oraz

$$[R^c(E, r)]_{l'l} = [Z^c(E, r)]_{l'l} [\tau(E)]_{l'l} = [J(E, r)]_{l'l} + [H(E, r)]_{l'l} [\tau_c(E)]_{l'l} \tag{5.7}$$

Licząc średnią po k z obydwóch stron w równaniu (5.5) otrzymamy oczywiście:

$$\begin{aligned}
 \langle x' | \bar{G}(E) | x \rangle &= \sum_i c_i \{ - \sum_l R_l^i(E, x_<) H_l^i(E, x_>) \\
 &\quad + \sum_{l'l} R_{l'}^i(E, x') [B_c^{-1}(E) + \tau_c(E) - \tau_i(E)]_{l'l}^{-1} R_l^i(E, x) \}
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

lub wracając do reprezentacji $\{\xi, \zeta\}$:

$$\begin{aligned}
 \langle x' | \bar{G}(E) | x \rangle &= \sum_i c_i \{ - \sum_l \zeta_l^i(E, x_<) \xi_l^i(E, x_>) \\
 &\quad + \sum_{l'l} \xi_{l'}^i(E, x') G_{l'l}^i(E) \xi_{l'}^i(E, x') \} ,
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

gdzie funkcje ξ i ζ zostały zdefiniowane w rozdziale 4, natomiast macierze $G^i(E)$ są zdefiniowane jako

$$G^i(E) = [G^c(E)^{-1} + D^c(E) - D^i(E)]^{-1} . \tag{5.10}$$

Macierz $G^c(E)$ jest dana równaniem

$$G^c(E) = \frac{1}{N_k} \sum_k [G_0^{-1}(E, k) + D_0(E) - D^c(E)]^{-1} . \tag{5.11}$$

Jednocześnie z warunku CPA wynika, że

$$G^c(E) = \sum_i c_i G^i(E) . \tag{5.12}$$

Korzystając z tych dwóch ostatnich równań możemy skonstruować samouzgodniony schemat obliczania macierzy $D^c(E)$. Mamy więc:

$$(G_n^{c-1} + D_n^c - D_{n+1}^c)^{-1} = \sum_i c_i (G_n^{c-1} + D_n^c - D^i)^{-1} \tag{5.13}$$

Prawa strona tego równania zawiera wyłącznie wielkości znane z poprzedniej iteracji (brak indeksów $n + 1$). Oznaczmy więc prawą stronę jako θ_n :

$$\theta_n \equiv \sum_i c_i (G_n^{c-1} + D_n^c - D^i)^{-1} . \quad (5.14)$$

Wyliczając z równania (5.13) wielkość D_{n+1}^c otrzymujemy:

$$D_{n+1}^c = G_n^{c-1} + D_n^c - \theta_n^{-1} . \quad (5.15)$$

Jako początkową macierz $D^c(E)$ można wybrać dowolną macierz nieosobliwą, np. macierz jednostkową. Warto zaznaczyć, że macierzy $D^c(E)$ nie możemy znaleźć tą metodą dla energii czysto rzeczywistych. Mała część urojona rzędu 1 mRy musi być dodana do energii aby opisany algorytm był zbieżny.

Mając samouzgodnioną macierz $D^c(E)$, możemy znaleźć funkcję Greena ze wzoru (5.9), a następnie obliczyć gęstość stanów elektronowych korzystając z formuły Lloyda, która ma w tym przypadku następującą postać:

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\sum_i c_i \ln |\Psi^i(E)| - \sum_i c_i \ln |G^i(E)| - \ln G^c(E) + \frac{1}{N_k} \sum_{k \in BZ} \ln |G_0^{-1}(E, k) - D^c(E) + D_0(E)| \right] . \quad (5.16)$$

Wychodząc z definicji funkcji Greena, można łatwo pokazać, że gęstość ładunku wyraża się następującym równaniem [24]:

$$\rho(x) = - \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} G(x, x, E) dE = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Sigma} G(x, x, z) dz , \quad (5.17)$$

gdzie Σ jest zamkniętym konturem na płaszczyźnie zespolonej energii zawierającym w sobie wszystkie energie własne mniejsze od energii Fermiego. Można pokazać dalej, że zachodzi również następująca równość:

$$\rho(x) = \frac{1}{\pi} \int_{\Sigma_1} \text{Im} G(x, x, z) dz , \quad (5.18)$$

gdzie tym razem Σ_1 jest konturem przebiegającym w dolnej półpłaszczyźnie energii zespolonej, zaczynającym się na osi rzeczywistej poniżej wszystkich stanów własnych a kończącym się również na osi rzeczywistej na energii Fermiego. We wszystkich obliczeniach w tej pracy kontur ten był połową elipsy. W takim przypadku, ostateczne wyrażenie na gęstość ładunku przyjmuje postać:

$$\rho(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^0 G(x, x, z(\phi)) \sqrt{a^2 \sin^2 \phi + b^2 \cos^2 \phi} d\phi , \quad (5.19)$$

gdzie ϕ jest współrzędną kątową na płaszczyźnie energetycznej, natomiast z energią zespoloną. Całka powyższa jest wykonywana przy pomocy kwadratury Legendre'a.

Ponieważ w układzie z nieporządkiem brak jest symetrii translacyjnej, nie można więc w ogólności zdefiniować pasm energetycznych. Jednak w przypadku przybliżenia potencjału koherentnego, rzeczywisty układ nieuporządkowany zastępujemy układem periodycznym ale z uśrednionym, efektywnym

medium scharakteryzowanym przez macierz $D^c(E)$. Kosztem jest jednak to, że nowy, periodyczny potencjał jest zespolony. Otrzymujemy więc periodyczny układ, lecz macierz sekularna z której wyznaczamy strukturę pasmową nie będzie już hermitowska, lecz będzie tzw. macierzą normalną. Dostaniemy więc zespolone pasma energetyczne. Do ich znalezienia można używać funkcji spektralnej $A(E, k)$ [11] jak robili to Butler i Stocks[69]. Położenia pików w funkcji spektralnej definiują część rzeczywistą energii, natomiast ich szerokość jest proporcjonalna do części urojonej (odwrotnie proporcjonalna do czasu życia elektronu w danym stanie). Elegantszym jednak sposobem jest skonstruowanie, dla materiału nieuporządkowanego, macierzy analogicznej do macierzy $[P(E, k)]$ (4.57). Całkując obie strony równania (5.5) po zmiennych przestrzennych, możemy wyprowadzić, w sposób podobny jak to zostało zrobione dla kryształu w rozdziale 4, następujące wyrażenie:

$$\begin{aligned} [\bar{P}(E, k)] &= \sum_i c_i \left\{ [\dot{C}_i(E)][C_i(E)]^{-1} \right. \\ &\quad + [N_R^i(E)][B_c^{-1}(E) + \tau_c(E) - \tau_i(E)]^{-1}[N_R^i(E)]^T \} \\ &\quad - [N_R^c(E)][B_c(E)][N_R^c(E)]^T \\ &\quad \left. + [N_R^c(E)][B^{-1}(E, k) - \tau_c(E)]^{-1}[N_R^c(E)]^T \right. \end{aligned} \quad (5.20)$$

gdzie:

$$[C(E)] \equiv W \{ [\psi(E, r)], [H(E, r)] \}_{r=S}, \quad (5.21)$$

$$[\dot{C}(E)] \equiv W \{ [\dot{\psi}(E, r)], [H(E, r)] \}_{r=S}, \quad (5.22)$$

natomiast macierze $[N_R(E)]$ i $[N_R^c(E)]$ są zdefiniowane analogicznie do macierzy $[N_\psi(E)]$ w równaniu (4.56) lecz odpowiednio dla funkcji $R(E, r)$ i $R^c(E, r)$. Wartości energii odpowiadające zerom wyznacznika macierzy $[\bar{P}(E, k)]$ dla ustalonego k definiują pasma zespolone w stopie.

Opisany powyżej formalizm jest analogiczny dla układów rzeczywistych (trójwymiarowych) z oczywistymi zmianami w odpowiednich definicjach.

Nowe potencjały w formalizmie CPA konstruujemy z gęstości ładunku w następujący sposób:

$$V_i(x) = V_i^{ext}(x) + V_i^h(x) + V_i^{xc}(x) \quad (5.23)$$

gdzie

$$V_i^{ext}(x) = - \sum_{n=-n_{max}, n \neq 0}^{n_{max}} \langle Z \rangle V_{ej}(|na - x|) + Z_i V_{ej}(|x|), \quad (5.24)$$

$$V_i^h(x) = \sum_{n=-n_{max}, n \neq 0}^{n_{max}} \int_{-a/2}^{a/2} dx' \rho(x') V_{ee}(|na - x + x'|) + \int_{-a/2}^{a/2} dx' \rho(x') V_{ee}(|x - x'|), \quad (5.25)$$

natomiast potencjał wymiennie-korelacyjny wyraża się równaniami (3.12) lub (3.13).

Rozdział 6

Metoda potencjału stochastycznego (SPA)

6.1 Wyrażenie na funkcję rozdziału

W paragrafie 2.3 funkcję rozdziału dla układu oddziałujących elektronów przedstawiliśmy jako funkcję rozdziału dla cząstek nieoddziałujących między sobą ale poruszających się w dodatkowym polu fluktuującym w czasie i przestrzeni. W tym paragrafie będziemy chcieli przedstawić analogiczne wyrażenie wychodząc nie z modelu Hubbarda, ale z ogólnego hamiltonianu (2.1).

N cząstkową funkcję rozdziału definiujemy jako

$$Z(N, \beta, \Omega) = \text{Tr}[\exp(-\beta H)] , \quad (6.1)$$

przy czym $\beta \equiv 1/k_B T$, Ω jest obszarem przestrzeni w którym mogą poruszać się cząstki, a N jest liczbą cząstek. Wykonując ślad w powyższym równaniu otrzymamy

$$Z(N, \beta, \Omega) = \int_{\Omega} dx_1 \dots \int_{\Omega} dx_N \langle x_1, \dots, x_N | \exp(-\beta H) | x_1, \dots, x_N \rangle , \quad (6.2)$$

gdzie elementy macierzowe występujące pod całką są elementami diagonalnym tzw. N -cząstkowego propagatora zdefiniowanego jako

$$G(x_1, \dots, x_N, \beta; x'_1, \dots, x'_N, \beta') \equiv \langle x_1, \dots, x_N | \exp[-(\beta - \beta') H] | x'_1, \dots, x'_N \rangle . \quad (6.3)$$

Dla prostoty rozważmy najpierw propagator dla jednej cząstki w zewnętrznym potencjale $V(x)$:

$$G_V(x, \beta; x', \beta') = \langle x | \exp[-(\beta - \beta') H_1] | x' \rangle \quad (6.4)$$

dającego funkcję rozdziału dla jednej cząstki

$$Z(1, \beta, \Omega) = \int_{\Omega} dx G_V(x, \beta; x, 0) . \quad (6.5)$$

Jednocząstkowy propagator (6.4) spełnia następujące równanie Blocha

$$\left[\frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] G_V(x, \beta; x', \beta') = \delta(x - x') \delta(\beta - \beta') , \quad (6.6)$$

którego rozwiązanie można przedstawić za pomocą tzw. całki Wienera [52]:

$$G_V(x, \beta; x', \beta') = \int_{x', \beta'}^{x, \beta} \exp \left\{ - \int_{\beta'}^{\beta} \left[\frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{dx}{d\tau} \right)^2 + V(x) \right] d\tau \right\} \delta x(\tau) \quad (6.7)$$

Analogiczne rozwiązanie równania Blocha istnieje dla N -cząstkowego propagatora:

$$G(x_1, \dots, x_N, \beta; x'_1, \dots, x'_N, \beta') = \int_{x'_1, \beta'}^{x_1, \beta} \delta x_1(\tau) \dots \int_{x'_N, \beta'}^{x_N, \beta} \delta x_N(\tau) \times \exp \left\{ - \frac{m}{2\hbar^2} \int_{\beta'}^{\beta} \sum_{i=1}^N \left(\frac{dx_i}{d\tau} \right)^2 d\tau - \int_{\beta'}^{\beta} \sum_{i < j} V_{ee}(|x_i(\tau) - x_j(\tau)|) d\tau \right\}. \quad (6.8)$$

Funkcję rozdziału (6.2) możemy wyrazić więc następującą całką funkcjonalną:

$$Z(N, \beta, \Omega) = \int_{\Omega} dx_1 \dots \int_{\Omega} dx_N \int_{x_1, 0}^{x_1, \beta} \delta x_1(\tau) \dots \int_{x_N, 0}^{x_N, \beta} \delta x_N(\tau) \exp \left\{ - \frac{m}{2\hbar^2} \int_0^{\beta} \sum_{i=1}^N \left(\frac{dx_i}{d\tau} \right)^2 d\tau - \int_0^{\beta} \sum_{i < j} V_{ee}(x_i(\tau) - x_j(\tau)) d\tau \right\} \quad (6.9)$$

Rozważmy teraz gaussowskie pole skalarne $\phi(x, \tau)$ o zerowej średniej

$$\langle \phi(x, \tau) \rangle = 0, \quad (6.10)$$

oraz którego dwupunktowa funkcja korelacji dana jest przez oddziaływanie dwucząstkowe pomiędzy elektronami w następujący sposób:

$$\langle \phi(x, \tau) \phi(x', \tau') \rangle = -V_{ee}(|x - x'|) \delta(\tau - \tau'). \quad (6.11)$$

Funkcjonał charakterystyczny dla tego pola zdefiniowany jest jako

$$G[\xi(x, \tau)] \equiv \left\langle \exp \left\{ i \int d\tau \int dx \xi(x, \tau) \phi(x, \tau) \right\} \right\rangle. \quad (6.12)$$

Można pokazać [52], że dla pola gaussowskiego, funkcyjonał charakterystyczny zdeterminowany jest w zupełności jedynie poprzez dwupunktową funkcję korelacji. Zależność ta ma postać

$$G[\xi(x, \tau)] = \exp \left\{ - \frac{1}{2} \int dx \int d\tau \int dx' \int d\tau' \xi(x, \tau) \langle \phi(x, \tau) \phi(x', \tau') \rangle \xi(x', \tau') \right\}. \quad (6.13)$$

Założmy teraz szczególną postać funkcji $\xi(x, \tau)$:

$$\xi(x, \tau) = i \sum_{j=1}^N \delta(x - x_j(\tau)) \quad (6.14)$$

Wstawiając (6.14) do równania (6.12) dostajemy

$$G[\xi(x, \tau)] = \left\langle \exp \left\{ - \sum_{i=1}^N \int d\tau \phi(x_i(\tau), \tau) \right\} \right\rangle, \quad (6.15)$$

natomiast wstawiając (6.14) do równania (6.13) oraz korzystając z (6.11) otrzymujemy

$$G[\xi(x, \tau)] = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int d\tau V_{ee}(|x_i(\tau) - x_j(\tau)|) \right\}. \quad (6.16)$$

Przyrównując teraz prawe strony (6.15) i (6.16) mamy:

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\sum_{i<j} \int_0^\beta V(|x_i(\tau) - x_j(\tau)|) d\tau \right\} = \\ \exp \left\{ \frac{1}{2} N V_{ee}(0) \beta \right\} \left\langle \exp \left\{ -\sum_{j=1}^N \int d\tau \phi(x_j(\tau), \tau) \right\} \right\rangle. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Otrzymaną tożsamość możemy wykorzystać bezpośrednio we wzorze na funkcję rozdziału (6.9) dostając końcowe wyrażenie:

$$\begin{aligned} Z(N, \beta, \Omega) &= \int_{\Omega} dx_1 \dots \int_{\Omega} dx_N \int_{x_{1,0}}^{x_{1,\beta}} \delta x_1(\tau) \dots \int_{x_{N,0}}^{x_{N,\beta}} \delta x_N(\tau) \\ &\exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2} \int_0^\beta \sum_{i=1}^N \left(\frac{dx_i}{d\tau} \right)^2 d\tau \right\} \\ &\exp \left\{ \frac{1}{2} N V(0) \beta \right\} \\ &\left\langle \exp \left\{ -\sum_{j=1}^N \int d\tau \phi(x_j(\tau), \tau) \right\} \right\rangle. \end{aligned} \quad (6.18)$$

W równaniu (6.18) zastąpiliśmy oddziaływanie dwucząstkowe pomiędzy elektronami poprzez oddziaływanie z uśrednionym polem skalarnym fluktuującym w czasie. Jest to pole gaussowskie dla którego dwupunktowa funkcja korelacji dana jest postacią oddziaływania pomiędzy cząstkami. Wynik ten można łatwo zrozumieć dyskretyzując czas i patrząc na układ 'zamrożony' w danej chwili. Każda z cząstek widzi wtedy jakiś wypadkowy potencjał pochodzący od oddziaływania z innymi cząstkami. Naturalnie potencjał ten będzie inny w każdej następnej chwili czasu. Aby opis taki był dokładny musi uwzględniać oczywiście wszystkie funkcje $\phi(x, \tau)$. Należy jednak zauważyć, że istotny wkład do całki funkcjonalnej (6.18) mają tylko funkcje z pewnego określonego obszaru zmienności parametrów (x, τ) . Naszym celem w tym paragrafie będzie zdefiniowanie skończonego zbioru potencjałów wraz z odpowiadającymi im prawdopodobieństwami $\{(V_i, P_i)\}$ w taki sposób, aby ich uwzględnienie możliwie najdokładniej symulowało oddziaływanie pomiędzy elektronami. Otrzymamy sytuację analogiczną do tej w przypadku stopów gdzie również mamy do czynienia z kilkoma potencjałami mogącymi się realizować w każdej komórce elementarnej z danym prawdopodobieństwem. Problem kryształu w którym poruszają się oddziałujące cząstki zostanie więc sprowadzony do problemu stopu w przybliżeniu jednocząstkowym.

6.2 Praktyczna realizacja potencjału stochastycznego

Założmy, że mamy jednowymiarowy kryształ o stałej sieci a . Elektrony poruszają się w zewnętrznym potencjale $V(x)$ przy czym $V(x) = V(x + na)$

dla dowolnej liczby całkowitej n . Weźmy pod uwagę konkretną realizację procesu stochastycznego $\phi(x, \tau)$. Aby móc prowadzić obliczenia numeryczne, musimy proces ten zdyskretyzować. W tym celu dzielimy komórkę elementarną na n_x równych odcinków. Środki tych odcinków oznaczamy przez x_i gdzie $i = 1, \dots, n_x$. Następnie oznaczmy $\phi(x_i, \tau) = \phi_i(\tau)$. Dyskretny proces stochastyczny możemy teraz definiować podając n_x liczb $\phi_i(\tau)$ dla każdej wartości parametru τ . Kolejnym przybliżeniem będzie zaniedbanie zależności 'czasowej' pola ϕ . Ostatecznie więc, realizację pola ϕ zdefiniujemy podając n_x liczb $\phi_1, \dots, \phi_{n_x}$. Prawdopodobieństwo takiej konfiguracji możemy obliczyć z ogólnego wzoru [52]:

$$P(\phi_1, \dots, \phi_{n_x}) = (2\pi)^{-n_x} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{n_x} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n_x} \xi_i \langle \phi_i \phi_j \rangle \xi_j - i \sum_{j=1}^{n_x} \xi_j \phi_j \right\}, \quad (6.19)$$

który dla procesu gaussowskiego, z którym mamy tutaj do czynienia upraszcza się do postaci

$$P(\phi_1, \dots, \phi_{n_x}) \propto \frac{1}{N} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n_x} \phi_i \langle \phi_i \phi_j \rangle^{-1} \phi_j \right\} \quad (6.20)$$

gdzie $\langle \phi_i \phi_j \rangle^{-1}$ jest elementem ij macierzy odwrotnej do macierzy korelacji danej wzorem (6.11). Aby móc z tego wzoru skorzystać potrzebujemy wartości ładunków oddziałujących między sobą i umieszczonych w punktach x_i i x_j . Ponieważ, jak zostało już powiedziane, obliczenia metodą SPA bazują na wcześniejszych, obliczeniach w przybliżeniu LDA, dysponujemy więc periodycznym potencjałem samouzgodnionym oraz gęstością ładunku w komórce elementarnej. Ładunki w punktach x_i będziemy więc wyznaczać z następującego wzoru:

$$q_i = \int_{x_i - 0.5 \cdot a/n_x}^{x_i + 0.5 \cdot a/n_x} \rho(x) dx, \quad (6.21)$$

gdzie $\rho(x)$ jest gęstością ładunku.

Następnie zakładamy, że w każdym punkcie x_i pole ϕ może przyjmować jedną z n_v wartości:

$$\phi_i^j = -\kappa \left(1 - 2 \frac{j-1}{n_v-1} \right) \quad j = 1, \dots, n_v \quad (6.22)$$

gdzie κ jest stałą, zadaną amplitudą fluktuacji będącą parametrem obliczeń. Wartości te są rozłożone symetrycznie względem zera w każdym punkcie x_i (pole ϕ jest polem gaussowskim). Otrzymujemy więc

$$N_{pot} = n_v^{n_x} \quad (6.23)$$

konfiguracji pola ϕ możliwych do zrealizowania w każdej komórce elementarnej. Aby mając konkretną realizację fluktuującego pola ϕ (symulującego oddziaływanie pomiędzy elektronami) uzyskać odpowiadający mu przebieg całkowitego efektywnego potencjału w komórce elementarnej, musimy zsumować samouzgodniony potencjał efektywny uzyskany w przybliżeniu LDA oraz pole

ϕ . Otrzymamy w ten sposób N_{pot} potencjałów efektywnych. Każdy z nich jest w pełni scharakteryzowany poprzez podanie n_x wartości pola ϕ w poszczególnych punktach x_i :

$$V_{eff}(x_i) = V(x_i) + \phi(x_i) = V(x_i) + \phi_i \quad (6.24)$$

Dla każdego potencjału wartości w pozostałych punktach w komórce elementarnej wyznaczamy konstruując sklejkę trzeciego rzędu przechodzącą przez punkty $\{(x_i, V_{eff}(x_i))\}$ i żądając aby była ona funkcją periodyczną z okresem stałej sieci.

Liczbę możliwych potencjałów N_{pot} możemy dodatkowo mocno ograniczyć w przypadku jednego 'atomu' umieszczonego w środku komórki elementarnej zauważając, że wtedy potencjał efektywny musi być symetryczny. Biorąc to pod uwagę, dostajemy liczbę potencjałów równą

$$N'_{pot} = n_v^{\text{div}(n_x, 2)+1} \quad (6.25)$$

gdzie $\text{div}(a, b)$ jest wynikiem dzielenia bez reszty liczby a przez b .

Po skonstruowaniu zbioru potencjałów (6.24) wraz z prawdopodobieństwami danymi wzorem (6.20) obliczenia struktury elektronowej wykonujemy analogicznie jak w przypadku stopu nieuporządkowanego. Jediną różnicą jest ilość potencjałów branych pod uwagę. W metodzie SPA jest ona bowiem przeważnie bardzo duża. Ponieważ liczba możliwych potencjałów N_{pot} rośnie bardzo szybko z n_x , w praktyce uwzględnianie wszystkich jest niemożliwe. Kolejnym, obok (6.25), sposobem zmniejszenia ich liczby jest wybór spośród wszystkich N'_{pot} potencjałów tylko N_{max} takich, których prawdopodobieństwo występowania jest największe. Następnie normalizujemy uzyskane N_{max} prawdopodobieństw do jedynki i wykonujemy obliczenia.

Niestety najprostsza koncepcyjnie i obliczeniowo metoda tzw. kryształu wirtualnego (VCA - Virtual Crystal Approximation) nie może tutaj być zastosowana. W metodzie tej stop przybliża się kryształem z potencjałem efektywnym będącym średnią ważoną z potencjałów wchodzących w skład stopu. Jednak w przybliżeniu potencjału stochastycznego odchylenia od potencjału wyjściowego zarówno w 'górze' jak i w 'dół' mają takie same prawdopodobieństwa. Potencjał efektywny w metodzie VCA dawałby więc dokładnie potencjał wyjściowy.

Do obliczeń będziemy stosować więc metodę potencjału koherentnego (CPA) opisaną dokładnie w rozdziale 5. Metoda ta jest obecnie szeroko i z powodzeniem stosowana do obliczeń struktury elektronowej w materiałach nieuporządkowanych (przykłady takich obliczeń znajdują się w rozdziale 7).

6.3 Wyniki obliczeń numerycznych

Naszym celem będzie zbadanie na konkretnym przykładzie czy obliczenia struktury elektronowej używając metody KKR-SPA można samouzgodnić oraz jak jakościowo i ilościowo uzyskane wyniki mają się do obliczeń w przybliżeniu LDA. Poza tym należy zbadać zbieżność metody w zależności od n_x , n_v , κ oraz N_{max} . Powyższe cztery wielkości są jedynymi parametrami obliczeń przy użyciu stochastycznego potencjału efektywnego.

Rozważmy jednowymiarowy kryształ o stałej sieci $a = 4a_B$ z jednym atomem w komórce elementarnej o liczbie atomowej $Z = 2$. Potencjały oddziaływania V_{ee} , V_{ej} i V_{jj} zdefiniowane w rozdziale 3, oraz potencjał wymiennokorelacyjny V_{xc} przyjmujemy w następującej postaci (jednostki atomowe):

$$V_{ee}(r) = \frac{1}{\sqrt{r^2 + \epsilon_{ee}}}, \quad (6.26)$$

$$V_{ej}(r) = \frac{Z}{\sqrt{r^2 + \epsilon_{ej}}}, \quad (6.27)$$

$$V_{jj}(r) = \frac{Z^2}{\sqrt{r^2 + \epsilon_{jj}}}, \quad (6.28)$$

$$V_{xc}(x) = -6 \cdot \rho(x), \quad (6.29)$$

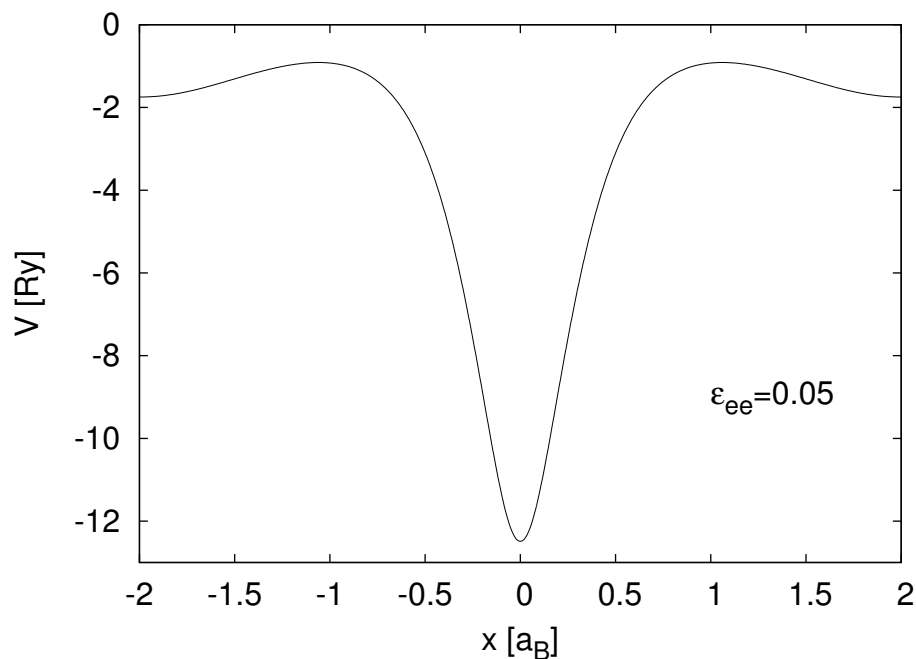
gdzie

$$\epsilon_{ee} = \epsilon_{ej} = \epsilon_{jj} = 0.05a_B^2 \quad (6.30)$$

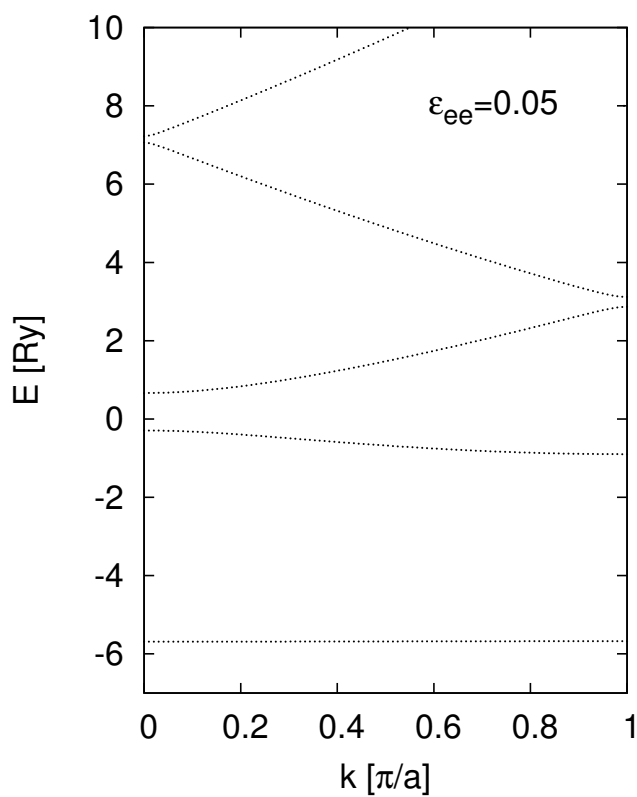
Pierwszym krokiem w obliczeniach jest uzyskanie samouzgodnionego potencjału metodą KKR-LDA. Iteracje były wykonywane aż do uzyskania różnicy potencjałów $\Delta V < 0.001 \text{ Ry} \cdot a_B$, co zajęło 23 iteracje.

Samouzgodniony potencjał oraz odpowiadające mu pasma energetyczne, gęstość stanów oraz gęstość ładunku są przedstawione odpowiednio na rysunkach 6.1-6.4. Potencjał i gęstość ładunku będą danymi wejściowymi dla obliczeń z potencjałem stochastycznym.

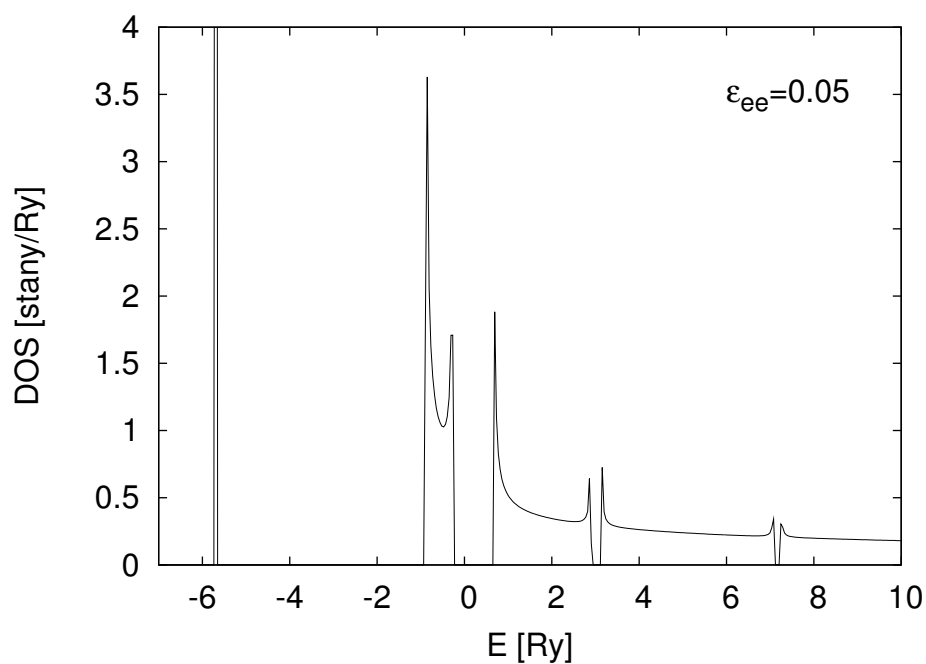
Korzystając z gęstości ładunku pokazanej na rysunku 6.4 możemy najpierw zbadać zależność rozkładu prawdopodobieństw od ilości punktów w których analizujemy fluktuacje n_x oraz maksymalnej możliwej amplitudy fluktuacji w każdym punkcie względem potencjału wyjściowego κ . Liczbę możliwych wartości potencjału w każdym punkcie przyjmujemy jako $n_v = 15$. Pokażemy wyniki dla $n_x = 7$ oraz $n_x = 13$ co zgodnie ze wzorem (6.25) daje liczbę wszystkich możliwych potencjałów odpowiednio $15^4 = 50625$ oraz $15^7 = 170859375$. Ponieważ są to liczby bardzo duże, będziemy w obydwóch przypadkach uwzględniać tylko $N_{max} = 101$ potencjałów o największych prawdopodobieństwach. Należy zaznaczyć, że konstruując potencjały jako sklejkę przechodzącą przez odpowiednie n_x punktów, n_x musi być liczbą nieparzystą (ze środkowym punktem w środku komórki elementarnej). W przeciwnym bowiem wypadku wartość potencjału w środku komórki byłaby dobrana w sposób niekontrolowany przez narzucone warunki gładkości funkcji. Powodowałyby to znaczne, sztuczne zmiany w wielkościach takich jak np. struktura pasmowa czy gęstość ładunku. Aby uniknąć błędów związanych z dyskretyzacją rozkładu prawdopodobieństwa potencjałów fluktuujących, który jest



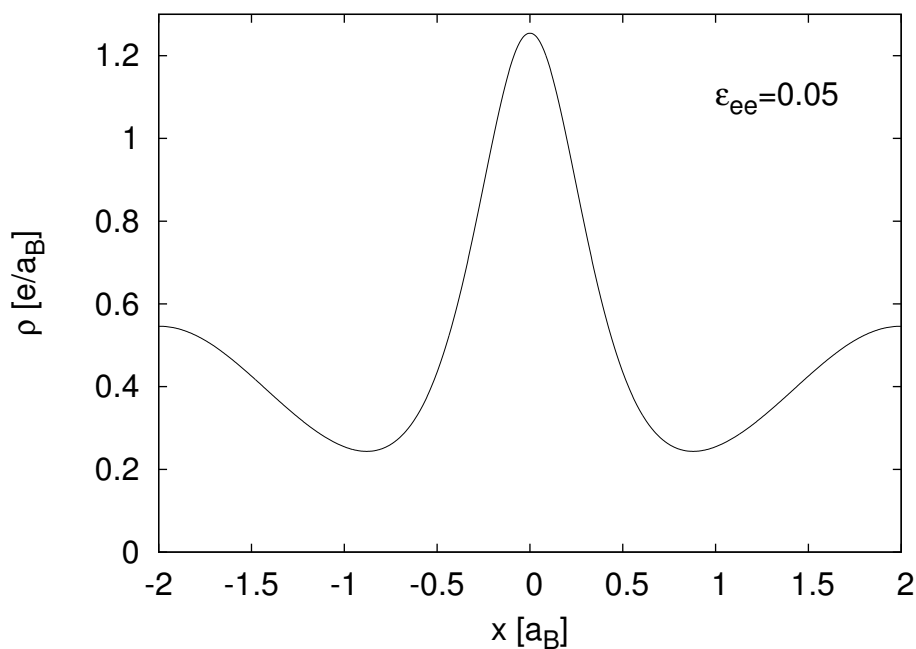
Rysunek 6.1: Samouzgodniony potencjał efektywny dla jednowymiarowego kryształu obliczony metodą KKR w przybliżeniu LDA. Parametry obliczeń dane są wzorami (6.26)-(6.30).



Rysunek 6.2: Pasma energetyczne wyznaczone metodą KKR w przybliżeniu LDA dla jednowymiarowego kryształu z periodycznym potencjałem pokazanym na rysunku 6.1.



Rysunek 6.3: Gęstość stanów w jednowymiarowym kryształach z potencjałem periodycznym pokazanym na rysunku 6.1, wyznaczona za pomocą formuły Lloyd'a.



Rysunek 6.4: Gęstość ładunku w jednowymiarowym kryształach z potencjałem periodycznym pokazanym na rysunku 6.1, wyznaczona przy użyciu funkcji Blocha.

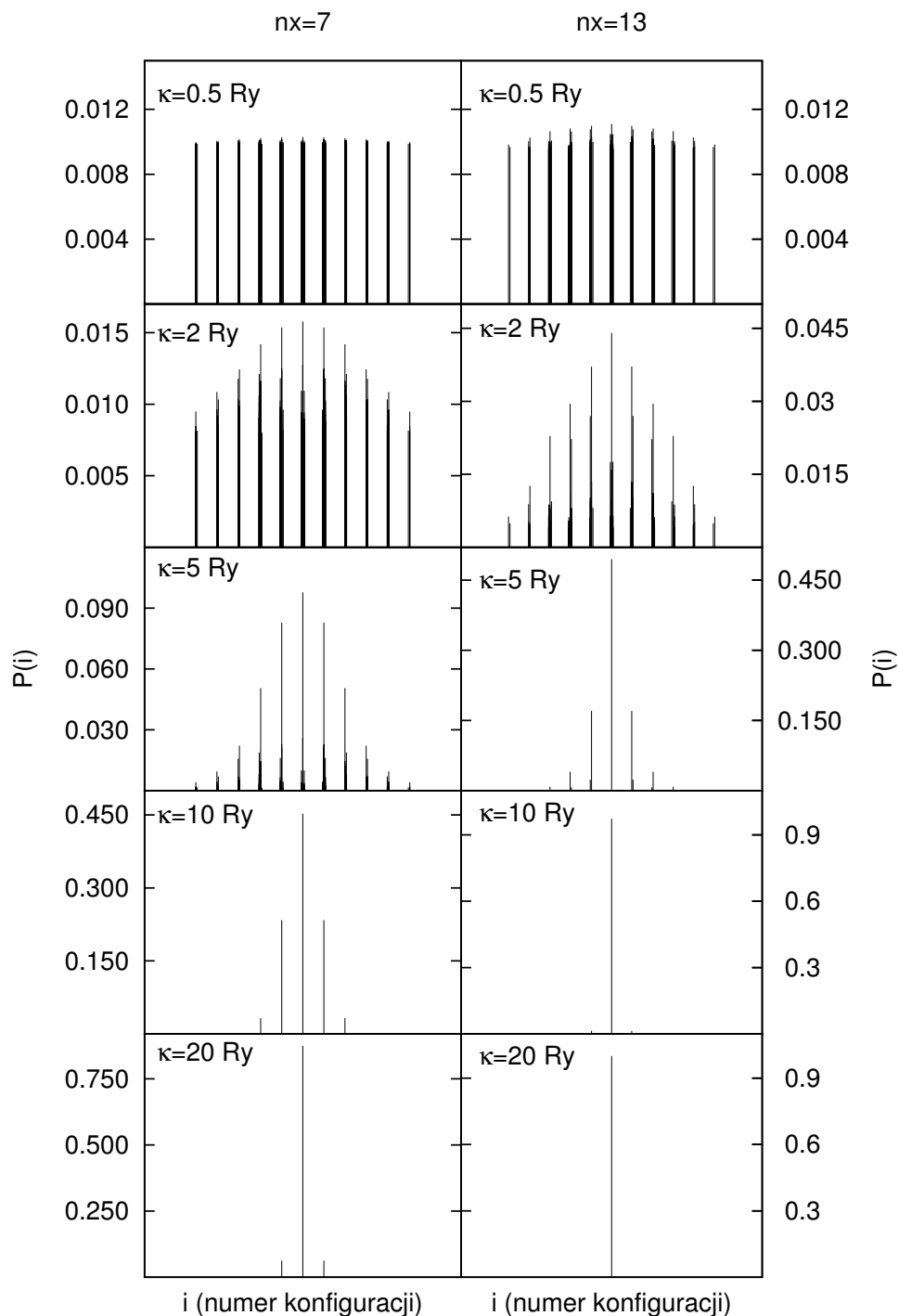
symetryczny, również N_{max} powinno być liczbą nieparzystą. Na rysunku 6.5 pokazane są rozkłady prawdopodobieństw występowania poszczególnych potencjałów dla pięciu wartości parametru $\kappa = 0.5, 2, 5, 10$ oraz 20 Ry. Na osi poziomej zaznaczony jest numer danego potencjału, czyli zakres tej osi wynosi $1 - 50625$ dla $n_x = 7$ oraz $1 - 170859375$ dla $n_x = 13$.

Na osi pionowej pokazane jest prawdopodobieństwo wystąpienia danego potencjału. Prawdopodobieństwo to jest znormalizowane na każdym rysunku w ten sposób, aby wszystkie $N_{max} = 101$ prawdopodobieństw sumowały się do jedności. Parametr oddziaływania między elektronami przy obliczaniu prawdopodobieństw na rysunku 6.5 wynosi $\epsilon_{ee} = 0.1a_B^2$.

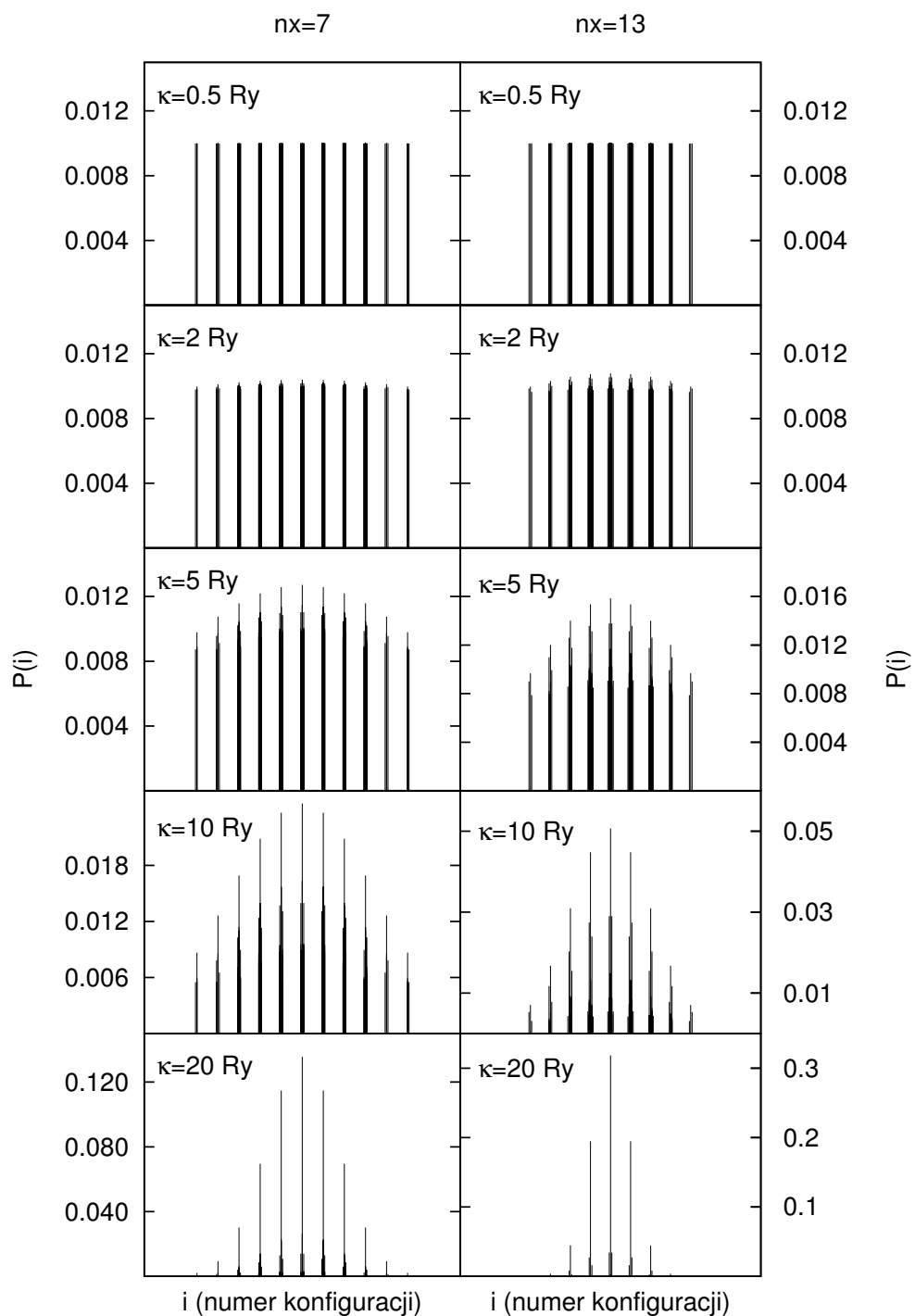
Jak widać, dla małych odchyłeń maksymalnych od potencjału wyjściowego (dla małych κ) rozkład prawdopodobieństw jest praktycznie jednorodny. Oznacza to, że wiele potencjałów wokół potencjału wyjściowego jest praktycznie tak samo prawdopodobnych. Zaburzanie potencjału małymi fluktuacjami jest więc korzystne i pożądane. W miarę jak amplituda fluktuacji rośnie, mają one coraz mniejsze znaczenie w porównaniu do potencjału wyjściowego (w środku). Rozkład prawdopodobieństw przyjmuje postać krzywej Gaussa. W szczególnym przypadku dla $n_x = 13$ i $\kappa = 20$ Ry potencjał wyjściowy ma prawdopodobieństwo praktycznie równe jedności, czyli przy przyjętych parametrach obliczeń przybliżenie SPA sprowadza się dokładnie do obliczeń w przybliżeniu LDA i potencjał efektywny nie jest zaburzany.

Na rysunku 6.6 przedstawione są wyniki analogiczne, lecz dla innej wartości parametru oddziaływania $\epsilon_{ee} = 0.001a_B^2$. Pozostałe parametry obliczeń są zachowane. W tym przypadku oddziaływanie pomiędzy elektronami jest dużo silniejsze. Jak widać prawdopodobieństwa występowania fluktuacji o dużej amplitudzie są dużo większe niż poprzednio. W szczególności dla $n_x = 13$ i $\kappa = 20$ Ry prawdopodobieństwo potencjału nie zaburzonego wynosi teraz niewiele ponad 0.3 i inne potencjały mają tutaj istotny wkład. Widać więc, że wyniki uzyskiwane przy użyciu metody SPA z potencjałem stochastycznym różnią się tym więcej od rezultatów w przybliżeniu LDA im silniej oddziałują ze sobą elektrony. W granicy braku oddziaływania, obie metody dają identyczne wyniki.

Ponieważ ilość wszystkich potencjałów fluktuujących rośnie bardzo szybko z n_x oraz n_v , musimy ograniczać liczbę tych konfiguracji, które uwzględniamy w obliczeniach do N_{max} potencjałów o największych prawdopodobieństwach. Na rysunku 6.7 pokazana jest zależność całkowitej ilości stanów od energii oraz wynikająca z niej gęstość stanów energetycznych (DOS) w zależności od parametru N_{max} . Oddziaływanie pomiędzy elektronami dane jest równaniem (6.26), natomiast pozostałe parametry wynosiły: $\kappa = 10$ Ry, $n_v = 15$, $n_x = 7$. Pokazane gęstości stanów powinny być porównane z gęstością stanów otrzymaną w tym przypadku metodą LDA i pokazaną na rysunku 6.3. Pierwszą różnicą w porównaniu z metodą LDA jest rozmycie energetyczne całkiem płaskiego pasma znajdującego się w okolicach -6 Ry. Widać, że pojedynczy stan przechodzi w N_{max} stanów o różnych energiach. Jest to zjawisko analogiczne do pojawiania się stanów domieszkowych np. w półprzewodnikach. Wraz ze wzrostem N_{max} schodkowa postać funkcji ilości stanów staje się coraz bardziej gładka. W granicy będzie więc ona dawać szerokie, pojedyncze pasmo energetyczne w miejsce pików w gęstości stanów w metodzie LDA. Kolejnym efektem



Rysunek 6.5: Prawdopodobieństwa wystąpienia poszczególnych potencjałów fluktuujących w kryształach z potencjałem efektywnym pokazanym na rysunku 6.1 oraz odpowiadającą mu gęstością ładunku (rysunek 6.4). κ jest amplitudą fluktuacji zdefiniowaną równaniem 6.22. Parametr oddziaływania między elektronami wynosi $\epsilon_{ee} = 0.1a_B^2$. $n_V=15$, $N_{max}=101$.



Rysunek 6.6: Rysunek analogiczny do 6.5. Jediną różnicą jest inna wartość parametru oddziaływania: $\epsilon_{ee} = 0.001a_B^2$.

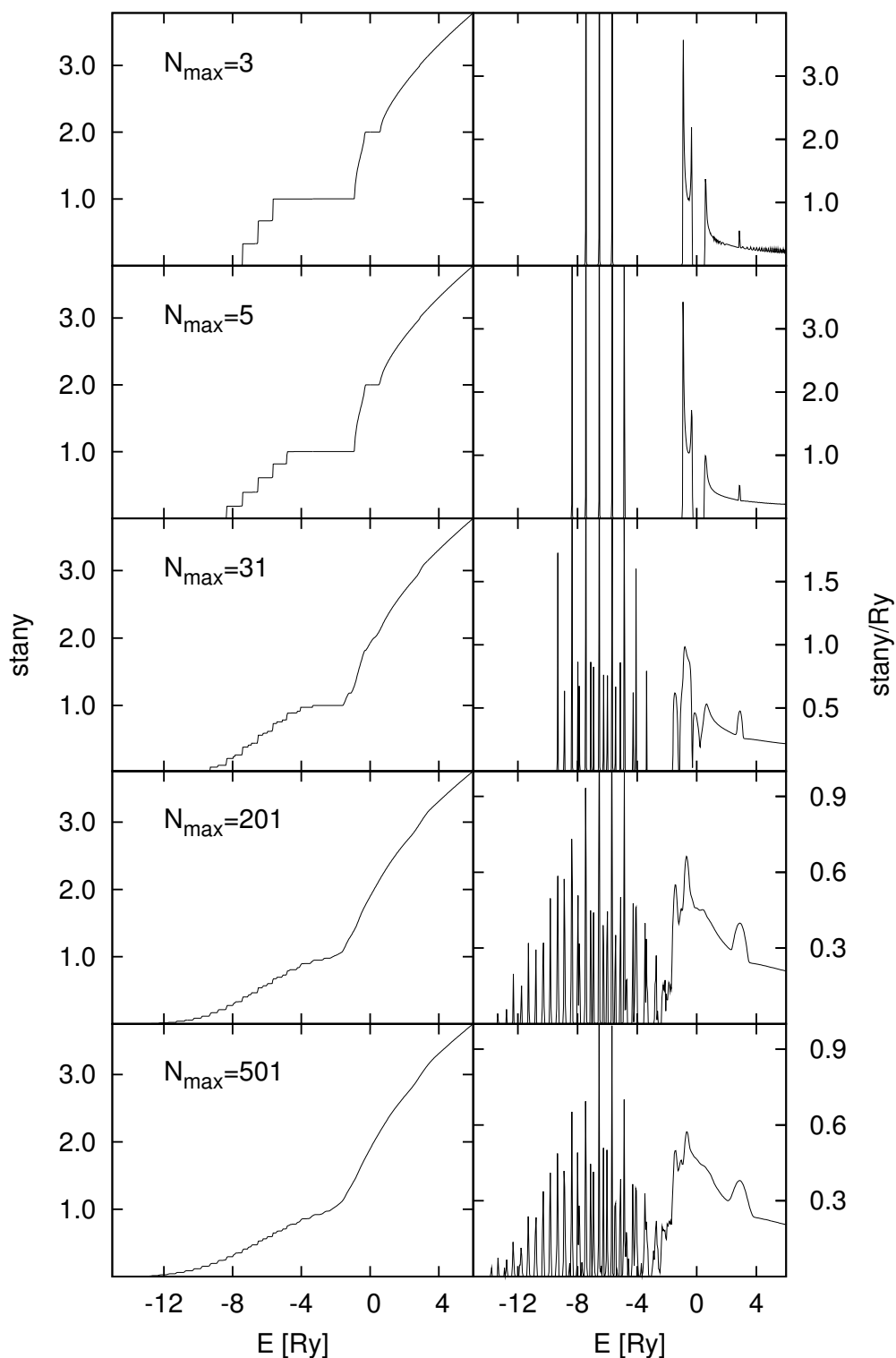
jest zanikanie przerwy energetycznej w okolicach -3 Ry . Ponieważ różnica w gęstościach stanów przy $N_{max} = 201$ i $N_{max} = 501$ jest niewielka, można wnioskować, że w praktycznych obliczeniach parametr ten powinien być rzędu kilkaset.

Kolejnym krokiem w badaniu przydatności metody SPA do obliczania struktury elektronowej kryształów było zbadanie wpływu na wyniki parametru n_v , czyli liczby możliwych wartości potencjału fluktuującego w każdym z n_x rozważanych punktów. W tym celu n_v było zwiększane z krokiem 2 przy jednoczesnym zwiększaniu parametru κ w taki sposób, aby każdy następny zbiór potencjałów fluktuujących zawierał w sobie dokładnie wszystkie potencjały z kroku poprzedniego plus potencjały nowe. Za każdym razem z danego zbioru potencjałów wybieranych jest do obliczeń tylko N_{max} funkcji o największym prawdopodobieństwie. Ponieważ prawdopodobieństwo danej konfiguracji maleje ze wzrostem odchylenia od potencjału wyjściowego, powinniśmy w końcu uzyskać zbiór N_{max} potencjałów który już nie zmienia się przy dalszym zwiększaniu pary n_v i κ . Niestety, ponieważ ilość potencjałów rośnie bardzo szybko ze zwiększaniem n_v , dla $n_x = 7$ maksymalna jego wartość umożliwiająca obliczenia w rozsądnym czasie wynosiła $n_v < 20$. Po osiągnięciu tej wartości, κ była zwiększana dalej (niekoniecznie z tym samym krokiem), natomiast n_v znowu zaczynało się od wartości 5. Była to jakby druga seria obliczeń, w której zbiór potencjałów nie zawierał już funkcji z serii poprzedniej. Uzyskane wartości energii całkowitej, energii Fermiego oraz różnicy potencjału efektywnego obliczonej według wzoru (3.15) po jednej iteracji zostały przedstawione w tabeli 6.1. Pozostałe parametry obliczeń to $n_x = 7$ oraz $N_{max} = 101$. Parametr oddziaływania elektron-elektron został przyjęty jako $\epsilon_{ee} = 0.05a_B^2$. Opisane powyżej dwie serie obliczeń oddzielono w tabeli poziomą kreską. Jak widać energia całkowita dla końcowych konfiguracji w obydwóch seriach jest bardzo zbliżona i wynosi około $E_{tot} = -13.84 \text{ Ry}$. Analogiczne obliczenia zostały przeprowadzone dla silniejszego oddziaływania pomiędzy elektronami $\epsilon_{ee} = 0.001 \text{ Ry}$, a wyniki przedstawia tabela 6.2. Jak widać energia całkowita jest w tym przypadku dużo większa, lecz również i tym razem końcowa jej wartość w obydwóch seriach obliczeń jest bardzo zbliżona, ok. $E_{tot} = -0.76 \text{ Ry}$. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że wyniki uzyskiwane w metodzie SPA w analizowanym prostym przykładzie nie zależą w większym stopniu od wartości parametrów n_v i κ !

Ostatecznym etapem testowania nowej metody jest uzyskanie za jej pomocą samouzgodnionego potencjału efektywnego w komórce elementarnej. Potencjałem wyjściowym w obliczeniach był potencjał samouzgodniony otrzymany z obliczeń metodą LDA (rysunek 6.1) oraz odpowiadająca mu gęstość ładunku. Pozostałe parametry to

$$n_x = 7, \quad n_v = 11, \quad \kappa = 1 \text{ Ry} \quad N_{max} = 101 \quad (6.31)$$

Różnica pomiędzy potencjałami przed i po iteracji wynosząca poniżej $0.001 \text{ Ry} \cdot a_B$ została w tym przypadku otrzymana po siedmiu iteracjach. Wartości tej różnicy po każdej iteracji pokazane są na rysunku 6.8, natomiast wartości energii całkowitej na rysunku 6.9. Finalny, samouzgodniony potencjał efektywny uzyskany przy użyciu metody SPA przedstawia rysunek 6.10. Oczywiście nie jest to potencjał widziany przez elektrony. W metodzie tej elektron widzi



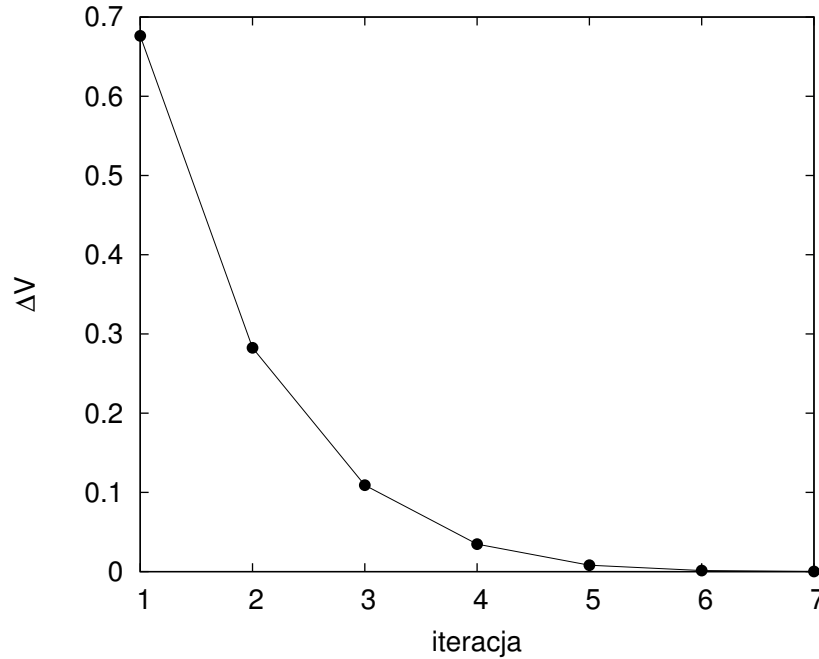
Rysunek 6.7: Całkowita ilość stanów (po lewej) oraz gęstość stanów (po prawej) obliczone metodą KKR-CPA. Obliczenia zostały wykonane dla wyjściowego potencjału efektywnego i gęstości ładunku pokazanych odpowiednio na rysunkach 6.1 i 6.4. We wszystkich przypadkach zostały użyte następujące parametry obliczeń: $\kappa = 10\text{Ry}$, $n_v = 15$, $n_x = 7$.

n_V	κ	E_F	ΔV	E_{tot}
5	0.4	0.104477463187844	0.670306439660561	-13.7580071006016
7	0.6	0.099818046681031	0.671816662280272	-13.7628314812436
9	0.8	0.099550311758958	0.667031862681234	-13.7624145104815
11	1.0	0.099914268533501	0.676296990851636	-13.7651974414133
15	1.4	0.099142685323756	0.666651494393179	-13.7623370962164
17	1.6	0.099142685332976	0.714351676348106	-13.7736085254405
19	1.8	0.099142685320697	0.585545911194804	-13.8392429242280
5	2.0	0.166167209425727	0.658886680631571	-13.8006357671239
7	3.0	0.174167070145359	0.695263912911886	-13.8132653727717
9	4.0	0.173866567440223	0.699184092290981	-13.7915985861008
11	5.0	0.173830846613106	0.697325674181907	-13.8307157157838
13	6.0	0.173830846610216	0.619952566692453	-13.7814643810031
15	7.0	0.173830846607397	0.642116565619626	-13.8361534104157

Tablica 6.1: Wartości energii Fermiego (E_F), różnicy potencjałów początkowego i końcowego (ΔV) oraz energii całkowitej (E_{tot}) po jednej iteracji dla $\epsilon_{ee} = 0.05a_B^2$ i $n_x = 7$. Wyjściowa gęstość ładunku i potencjał w komórce elementarnej pokazane są odpowiednio na rysunkach 6.4 i 6.1.

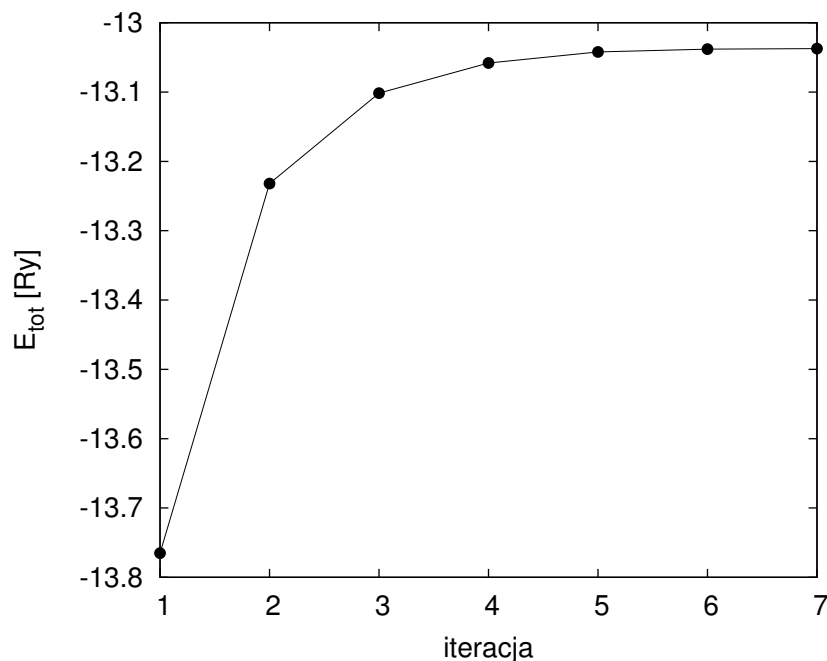
n_V	N_{max}	E_F	ΔV	E_{tot}
5	0.4	3.97033193834869	0.720852714819285	-0.767427084757876
7	0.6	3.97047883437508	0.728345794755404	-0.744664200365190
9	0.8	3.96984392050726	0.729585523573578	-0.766843111952981
11	1.0	3.96907567042081	0.745782280616043	-0.773664626890834
13	1.2	3.96907567042038	0.683326539949557	-0.769510102011700
15	1.4	3.96907567041917	0.730038260919305	-0.754638399439343
17	1.6	3.96907567042054	0.723904772839823	-0.790228299056271
19	1.8	3.96907567042054	0.750979340130443	-0.759068219705824
5	2.0	4.00385541744758	0.635592126906281	-0.805046390190751
7	3.0	3.99753906231540	0.471932752705869	-0.844369635187060
11	5.0	3.98300537340407	0.780799966532738	-0.756053667150789

Tablica 6.2: Tabela analogiczna do 6.1 ale dla silniejszego oddziaływania pomiędzy elektronami: $\epsilon_{ee} = 0.001a_B^2$.

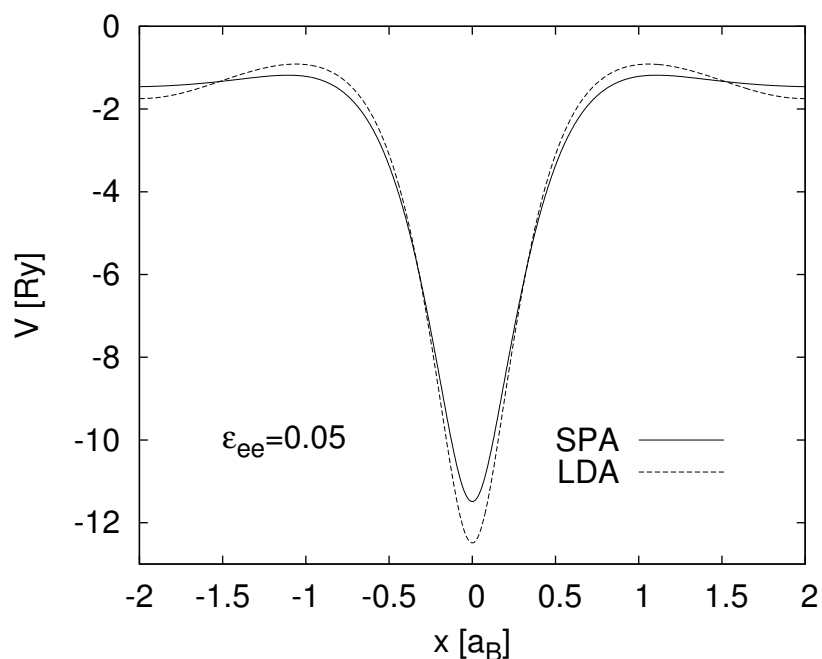


Rysunek 6.8: Różnica między potencjałem początkowym i końcowym zdefiniowana równaniem (3.15) w kolejnych iteracjach w metodzie KKR-SPA. Potencjałem wyjściowym był potencjał samouzgodniony w przybliżeniu LDA (rysunek 6.1). Pozostałe parametry obliczeń dane są w (6.31). Po siedmiu iteracjach różnica ta wynosiła $< 0.001 \text{ Ry} \cdot a_B$.

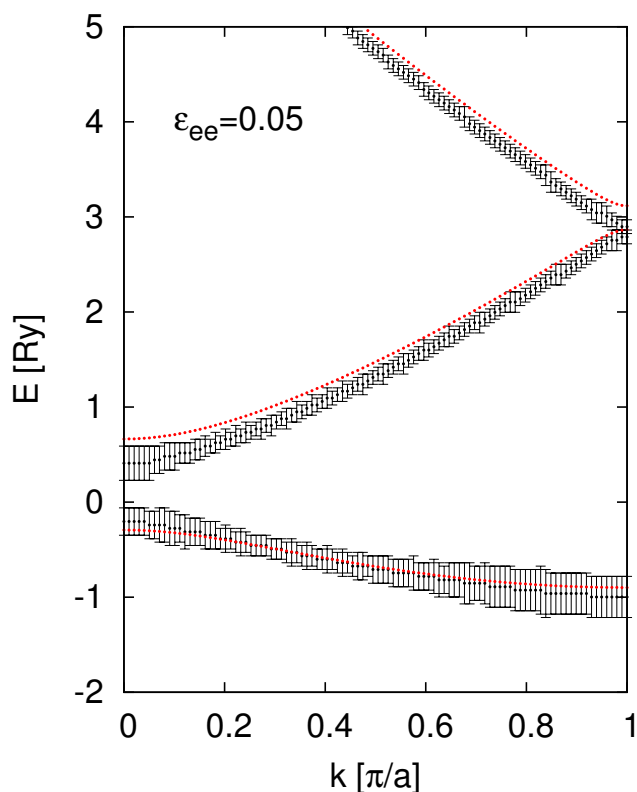
potencjał zewnętrzny dany gaussowskim procesem stochastycznym. Funkcja przedstawiona na rysunku 6.10 jest jedynie średnią ważoną ze wszystkich N_{max} potencjałów składających się na reprezentację procesu stochastycznego. Ponieważ rozkład prawdopodobieństw jest symetryczny ze względu na przesuwanie potencjału w 'dół' i w 'gorę' względem potencjału wyjściowego, średnia ta powinna dać dokładnie potencjał wyjściowy. Widoczne różnice z samouzgodnionym potencjałem w przybliżeniu LDA wynikają wyłącznie z niedokładności przybliżania całego przebiegu potencjału za pomocą funkcji sklepanej przechodzącej przez wartości funkcji w n_x rozpatrywanych punktach. Ponieważ $n_x = 7$ jest wartością bardzo małą, zastosowanie funkcji sklepanych daje więc dość dobre przybliżenie przebiegu każdego z N_{max} potencjałów modelujących proces stochastyczny. Największą jakościową różnicą w wynikach uzyskanych tutaj metodą SPA w porównaniu z przybliżeniem LDA jest pojawienie się urojonej części pasm energetycznych a co za tym idzie również skończonych czasów życia elektronów. Pasma zespolone dla omawianego przykładu pokazane są na rysunku 6.11. Jak widać, czasy życia cząstek są krótsze dla stanów o niskich energiach, jak również w środku oraz przy brzegu strefy Brillouina. Gęstość stanów obliczona za pomocą formuły Lloyda została przedstawiona na rysunku 6.12. Największą różnicą w porównaniu z gęstością stanów w przybliżeniu LDA (rys. 6.3) jest znaczne poszerzenie się najniższego pasma. Świadczy to o tym, że oddziaływanie jest najistotniejsze pomiędzy elektronami o małych energiach. Ciekawe jest również porównanie gęstości ładunku w metodach LDA i SPA przedstawione na rysunku 6.13. Jak można się było spodziewać, do-



Rysunek 6.9: Wartości energii całkowitej w kolejnych iteracjach w metodzie KKR-SPA. Parametry obliczeń opisane są równaniami (6.26)-(6.30) oraz (6.31).



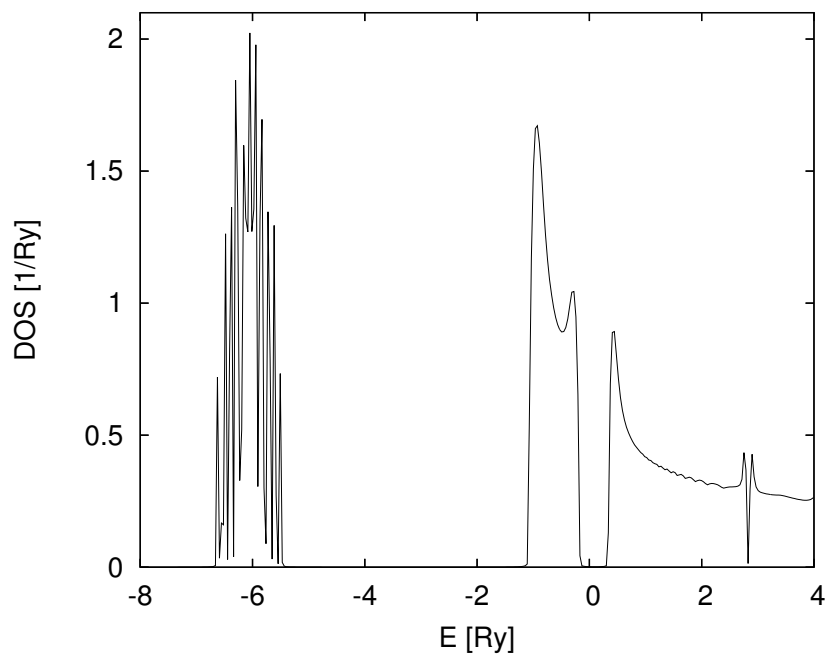
Rysunek 6.10: Potencjał dla jednowymiarowego kryształu w metodzie KKR-SPA skonstruowany jako średnia ważona z potencjałów składających się na proces stochastyczny po otrzymaniu samouzgodnienia - linia ciągła. Prawdziwy potencjał efektywny w tej metodzie jest zespolony. Parametry obliczeń dane są wzorami (6.26)-(6.30). Poza tym przyjęto: $n_v=11$, $n_x=7$, $\kappa=1$ Ry. Dla porównania pokazano również potencjał samouzgodniony obliczony metodą KKR w przybliżeniu LDA z rysunku 6.1 - linia przerywana.



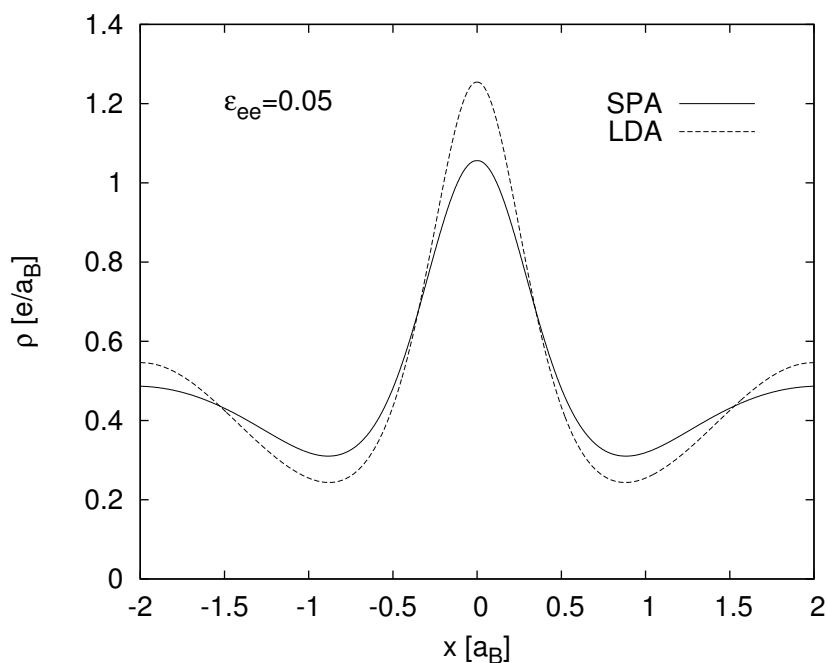
Rysunek 6.11: Zespolone pasma energetyczne wyznaczone metodą KKR z potencjałem stochastycznym (SPA) - czarne punkty. Szerokość pasm wynika z części urojonej energii i jest odwrotnie proporcjonalna do czasów życia elektronu w danym stanie. Parametry obliczeń dane są równaniami (6.26)-(6.30) oraz (6.31). Dla porównania pokazano również pasma wyznaczone przy analogicznych parametrach w przybliżeniu LDA - czerwone punkty.

kładniejsze uwzględnienie oddziaływania pomiędzy elektronami spowodowało wypłaszczenie się krzywej gęstości ładunku. Cząstki starają się przebywać jak najdalej od siebie. Cząstki z środka komórki elementarnej oraz z jej brzegów 'przesunęły się w okolice $x = \pm a_B$.

Podsumowując, metoda SPA zastosowana do jednowymiarowego modelu sieci krystalicznej daje wyniki zgodne z jakościowymi przewidywaniami. W porównaniu z metodą LDA energia całkowita się zwiększa, gęstość ładunku staje się bardziej równomierna, a czasy życia elektronów przestają być nieskończone. Niestety wyników tych nie można porównać z doświadczeniem, dopóki opisany formalizm nie zostanie uogólniony na przypadek trójwymiarowy.



Rysunek 6.12: Gęstość stanów w metodzie KKR-SPA odpowiadająca strukturze pasmowej przedstawionej na rysunku 6.11 wyznaczona za pomocą formuły Lloyda.



Rysunek 6.13: Gęstość ładunku w metodzie KKR-SPA dla jednowymiarowego kryształu wyznaczona przy pomocy formuły (5.19) - linia ciągła. Parametry obliczeń dane są równaniami (6.26)-(6.30) oraz (6.31). Dla porównania została pokazana również gęstość ładunku w przybliżeniu LDA z rysunku 6.13 - linia przerywana.

Rozdział 7

Obliczanie własności transportowych

Obliczanie własności transportowych ciał stałych ma obecnie ogromne zastosowanie. Szybki postęp w dziedzinie np. termoelektryków wymaga przewidywania własności materiałów równolegle lub nawet wyprzedzając badania eksperymentalne. Dokładne wykonywanie takich obliczeń w niezerowych temperaturach byłoby niezwykle złożone, gdyż wymaga uwzględnienia zarówno własności elektronowych jak i fononowych. Okazuje się jednak, że pewne własności termoelektryczne, jak np. współczynnik Seebecka (S) można obliczać z bardzo dobrym przybliżeniem stosując przybliżenie czasu relaksacji i zakładając prostą, liniową zależność temperaturową $S(T)$. Obliczenia siły termoelektrycznej jakie są obecnie wykonywane dla materiałów uporządkowanych najczęściej nie wymagają znajdowania czasów życia elektronów w danym stanie na powierzchni Fermiego. Jest to szczególnie prosta wersja teorii, zakładająca stały czas życia w każdym stanie k . W obecnej pracy zostanie zaprezentowany formalizm oraz wyniki dotyczące obliczeń współczynnika Seebecka w materiałach nieuporządkowanych przy użyciu metody CPA. Czasy życia są tutaj obliczane explicite dla każdego punktu na powierzchni Fermiego korzystając z części urojonej zespolonych pasm energetycznych. Ze względu na istotną rolę elektronowych czasów życia w obliczeniach tego typu, może to być jeden z pierwszych obszarów zastosowań metody SPA w niedalekiej przyszłości. W tym rozdziale najpierw wyprowadzimy formuły na przewodność elektryczną oraz współczynnik Seebecka wychodząc z równania Boltzmann'a oraz dokonując przybliżenia czasu relaksacji. Przedstawiony będzie formalizm jednowymiarowy, który następnie zostanie uogólniony do trzech wymiarów. Na końcu zostaną przedstawione obliczenia w rzeczywistych materiałach o strukturze pół-Heuslera porównane z wynikami eksperymentalnymi.

7.1 Obliczenia transportowe w jednym wymiarze

Wyprowadzimy teraz formuły na przewodność elektryczną jednowymiarowego materiału z nieporządkiem strukturalnym. Równanie Boltzmann'a w jednym

wymiarze ma następującą postać:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + V \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{e}{\hbar} E \frac{\partial f}{\partial k} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_S. \quad (7.1)$$

W równaniu tym człony po lewej stronie, to tzw. człony dryfowe, natomiast człon po stronie prawej to człon rozproszeniowy. Człon rozproszeniowy modelujemy tzw. przybliżeniem czasu relaksacji, które mówi, że prędkość z jaką f powraca na skutek rozprożeń do rozkładu równowagowego f_0 jest proporcjonalna do $|f - f_0|$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_S = -\frac{f(k) - f_0(k)}{\tau(k)}, \quad (7.2)$$

gdzie $\tau(k)$ jest czasem relaksacji. Gdy teraz założymy, że po pierwsze f nie zależy od położenia

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0, \quad (7.3)$$

a po drugie, że mamy do czynienia ze stanem stacjonarnym:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \quad (7.4)$$

to równanie Boltzmanna przyjmie postać

$$f(k) = f_0(k) + \frac{e}{\hbar} \tau(k) E \frac{\partial f}{\partial k}. \quad (7.5)$$

Dla małych pól E możemy więc zapisać:

$$f(k) = f_0(k) + \frac{e}{\hbar} \tau(k) E \frac{\partial f_0}{\partial k}. \quad (7.6)$$

Wkład elementu dk wokół k do gęstości prądu elektronów wynosi

$$dj(k) = V(k) \frac{dk}{2\pi} \quad (7.7)$$

gdzie $1/2\pi$ jest gęstością stanów. Gęstość prądu obliczamy więc ze wzoru

$$j = -\frac{e}{2\pi} \int_{BZ} dk V(k) f(k), \quad (7.8)$$

gdzie całkujemy po całej strefie Brillouina Korzystając teraz z wyniku (7.6) możemy napisać

$$j = -\frac{e^2}{2\pi} E \int_{BZ} dk V^2(k) \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E}, \quad (7.9)$$

gdzie skorzystaliśmy z faktu, że f_0 ma symetrię inwersyjną oraz

$$\frac{\partial f_0}{\partial k} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar V(k). \quad (7.10)$$

Ponieważ w dobrym przybliżeniu

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \approx -\delta(E - E_F), \quad (7.11)$$

to korzystając z prawa Ohma dostajemy następujące wyrażenie na przewodność elektryczną:

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi} \int_{BZ} dk V^2(k) \tau(k) \delta(E(k) - E_F). \quad (7.12)$$

Uogólnieniem przewodności elektrycznej jest tzw funkcja transportowa, zdefiniowana jako:

$$\sigma(E) = \frac{e^2}{2\pi} \int_{BZ} dk V^2(k) \tau(k) \delta(E(k) - E). \quad (7.13)$$

Korzystając ze wzoru

$$dk = \frac{1}{\hbar V} dE \quad (7.14)$$

i wykonując deltę Diraca, dostajemy ostatecznie

$$\sigma = \frac{e^2}{\pi \hbar} \sum_{k_F} V(k_F) \tau(k_F). \quad (7.15)$$

Uwzględniając spin elektronu otrzymaną wartość należy przemnożyć przez czynnik dwa.

Czasy życia elektronów $\tau(k_F)$ można wyliczyć na dwa sposoby: albo używając do tego celu funkcji spektralnej w której szerokość pików jest odwrotnie proporcjonalna do czasów życia, albo korzystając z uogólnionej macierzy $\bar{P}(E, k)$ (5.20) z której, w analogiczny sposób jak dla kryształów uporządkowanych, możemy wyliczyć pasma energetyczne, które tym razem mają wartości zespolone. Pierwszy sposób będzie używany do obliczeń dla kryształów jednowymiarowych, natomiast drugi, opisany w rozdziale 5, w przypadku materiałów rzeczywistych.

W celu obliczenia siły termoelektrycznej, najpierw znajdziemy wyrażenie na gęstość strumienia cieplnego j^Q . Rozważmy mały obszar ciała stałego, w którym temperaturę można przyjąć za stałą. Ponieważ objętość tego obszaru nie będzie się zmieniać, możemy zapisać:

$$dQ = dU - \mu dN, \quad (7.16)$$

lub za pomocą gęstości prądów jako

$$j^Q = j^E - \mu j^N \quad (7.17)$$

gdzie j^E jest gęstością strumienia energii, natomiast j^N gęstością strumienia elektronów. Te dwie wielkości zapisujemy z pomocą następujących prostych wzorów

$$j^E = \sum_n \int \frac{dk}{2\pi} E_n(k) v_n(k) f_n(k) \quad (7.18)$$

$$j^N = \sum_n \int \frac{dk}{2\pi} v_n(k) f_n(k). \quad (7.19)$$

Podstawiając (7.18) i (7.19) do (7.17) dostajemy

$$j^Q = \sum_n \int \frac{dk}{2\pi} [E_n(k) - \mu] v_n(k) f_n(k) \quad (7.20)$$

Gęstość prądu elektrycznego oraz gęstość strumienia cieplnego możemy teraz zapisać wspólnie jako

$$j = L^{11}E + L^{12}(-\nabla T) \quad (7.21)$$

$$j^Q = L^{21}E + L^{22}(-\nabla T) \quad (7.22)$$

gdzie L^{ij} wyrażamy za pomocą wielkości Λ^α zdefiniowanej jako:

$$\Lambda^\alpha \equiv e^2 \int \frac{dk}{2\pi} \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) \tau_k v_k \cdot (E(k) - \mu)^\alpha \quad (7.23)$$

w następujący sposób

$$L^{11} = \Lambda^0 \quad (7.24)$$

$$L^{21} = TL^{12} = -\frac{1}{e}\Lambda^1 \quad (7.25)$$

$$L^{22} = \frac{1}{e^2 T}\Lambda^2 \quad (7.26)$$

Korzystając z funkcji transportowej $\sigma(E)$ zdefiniowanej równaniem (7.13) możemy wyrażenie na Λ^α uprościć do postaci

$$\Lambda^\alpha = \int dE \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) (E - \mu)^\alpha \sigma(E) . \quad (7.27)$$

Z dokładnością do wyrazów rzędu $(k_B T/E_F)^2$ możemy zapisać:

$$L^{11} = \sigma(E_F) = \sigma \quad (7.28)$$

$$L^{21} = TL^{12} = -\frac{\pi^2}{3e}(k_B T)^2 \left. \frac{d\sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (7.29)$$

$$L^{22} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e^2} \sigma . \quad (7.30)$$

Siła termoelektryczna S jest zdefiniowana równaniem

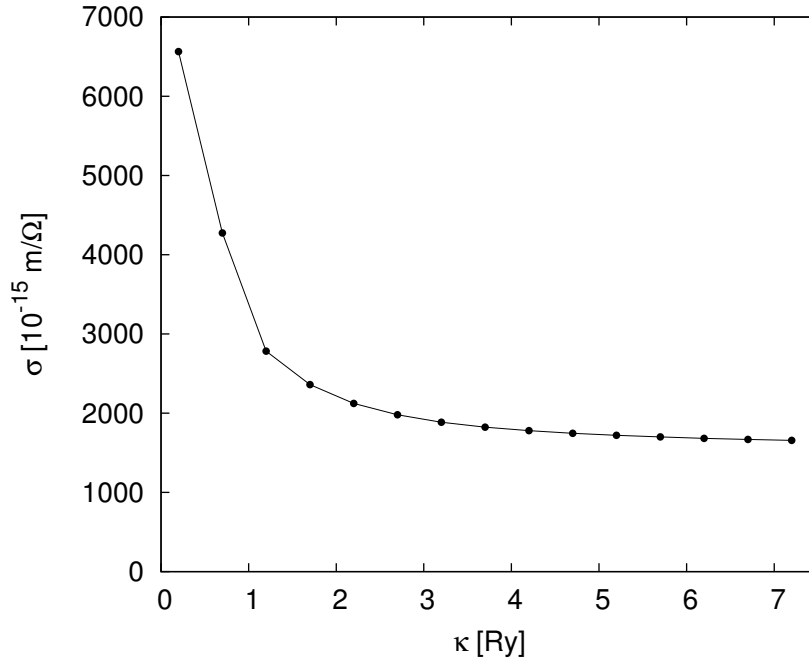
$$E = S\nabla T . \quad (7.31)$$

Ponieważ przy pomiarach napięcia w obwodzie przepływają znikomo małe prądy, więc korzystając z równań (7.21) i (7.22) możemy zapisać

$$S = \frac{L^{12}}{L^{11}}, \quad (7.32)$$

a po skorzystaniu ze związków (7.28) i (7.29) dostajemy ostatecznie

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} . \quad (7.33)$$



Rysunek 7.1: Przewodność elektryczna dla jednowymiarowego modelu kryształu obliczona za pomocą metody KKR-SPA. Parametry obliczeń są szczegółowo opisane w tekście. Jak widać metoda jest zbieżna ze względu na wielkość fluktuacji potencjału efektywnego.

7.1.1 Przykładowe wyniki obliczeń przewodności w jednowymiarowym kryształu

Jako przykład wykorzystania formalizmu przedstawionego w poprzednim paragrafie, przedstawimy wyniki obliczeń dla jednowymiarowego modelu kryształu. Parametry obliczeń są analogiczne do tych używanych w paragrafie 6.3, tzn. w komórce elementarnej jest tylko jeden atom, stała sieci wynosi $a = 4a_B$ natomiast potencjały oddziaływania w układzie są dane równaniami (6.26)-(6.30). Ponieważ rozważamy elektrony bezspinowe (na każdym paśmie energetycznym może być tylko jeden elektron), w celu uzyskania niezerowej gęstości stanów na poziomie Fermiego, liczba atomowa musi być ułamkowa. W tym przykładzie wynosi ona $Z = 2.5$. Obliczeń przewodności elektrycznej dla kryształów nie da się wykonać przy użyciu przybliżenia LDA. Ponieważ w przybliżeniu potencjału efektywnego elektrony nie oddziałują ze sobą więc czasy życia w każdym stanie kwantowym (a zatem i przewodność) są nieskończone. Metoda KKR-SPA wprowadza skończone czasy życia cząstek przez co takie obliczenia są możliwe przy jej użyciu. W tym przykładzie parametry metody KKR-SPA są następujące (patrz paragraf 6.2): $n_x = 7$, $N_{max} = 101$, natomiast $n_V \in [5, 33]$ oraz $\kappa \in [0.2, 7.2]$ Ry. Wartości n_V oraz κ były zwiększane równocześnie w taki sposób, aby dla każdej wartości κ nowy zbiór potencjałów fluktuujących zawierał w sobie zbiór potencjałów dla wartości poprzedniej. Uzyskane wartości przewodności elektrycznej zostały przedstawione na rysunku 7.1. Jak widać na rysunku, wartość przewodności maleje wraz ze wzrostem amplitudy fluktuacji potencjału. Dla wartości $\kappa = 7$ Ry wielkość ta ustala się na poziomie około

$\sigma = 1650 \cdot 10^{-15} m/\Omega$. Wynik ten potwierdza również zbieżność nowej metody ze względu na parametry obliczeń.

7.2 Obliczenia transportowe w trzech wymiarach

Obliczenia własności transportowych ciał stałych przy użyciu metody CPA po raz pierwszy wykonane były przez Butlera i Stocksa [69]. Obliczenia te nie są zbyt powszechne ze względu na konieczność wyznaczania powierzchni Fermiego w stopie korzystając z funkcji spektralnej. Dla materiałów uporządkowanych natomiast obliczenia takie są prostsze. Przeważnie zakłada się w nich, w celu wyznaczenia współczynnika Seebecka, czasy życia niezależne ani od wektora falowego ani od energii. Przy takim założeniu czasu tego nie trzeba wyznaczać, gdyż skraca się przy obliczaniu współczynnika Seebecka jako pochodnej logarytmicznej po energii z przewodności. Poza tym duży wybór komercyjnych i darmowych programów do wyznaczania struktury elektronicznej kryształów daje możliwość wybrania najdogodniejszej dla siebie metody. W pracy tej zostaną przedstawione wyłącznie wyniki obliczeń dla materiałów nieuporządkowanych przy użyciu metody CPA i formalizmu zespolonych pasm energetycznych.

7.2.1 Formalizm

Formuły na przewodność elektryczną i współczynnik Seebecka dla stopów rzeczywistych możemy uzyskać w analogiczny sposób jak w przypadku jednowymiarowym w paragrafie poprzednim. Przedstawimy więc tylko wyniki końcowe. Przewodność elektryczną obliczamy ze wzoru:

$$\sigma(E) = \frac{2e^2}{3(2\pi)^3\hbar} \int_{\Sigma(E)} dS_k v_k \tau_k, \quad (7.34)$$

natomiast termosila dana jest równaniem:

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left. \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right|_{E_F}. \quad (7.35)$$

We wzorze (7.34) całkowanie wykonywane jest po powierzchni izoenergetycznej $\Sigma(E)$, a dS_k jest skierowanym elementem tej powierzchni. Prędkości elektronów oraz czasy życia wyznaczamy z następujących zależności:

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \nabla_k [Re E(k)], \quad (7.36)$$

$$\tau_k = \frac{\hbar}{Im E(k)}. \quad (7.37)$$

Oczywiście w obliczeniach nie znajdujemy bezpośrednio współczynnika Seebecka lecz nachylenie krzywej $S(T)$ w niskich temperaturach $S(T)/T|_{T \rightarrow 0}$, jak wynika to ze wzoru (7.35). Stosunek S/T można także obliczyć wykorzystując inną, bardzo prostą i przydatną, formułę wykorzystującą tylko gęstość stanów w pobliżu energii Fermiego. Możemy założyć, że przewodność elektryczna $\sigma(E)$ jest proporcjonalna do gęstości stanów $n(E)$ oraz ruchliwości

elektronów $\mu(E)$. Następnie zakładając, że ruchliwość jest wolno zmieniającą się funkcją w pobliżu $E = E_F$ i przyjmując ją za stałą μ_0 , dostaniemy

$$\sigma(E) \propto n(E)\mu_0. \quad (7.38)$$

Używając powyższego wyrażenia we wzorze (7.35) dostajemy następujące wyrażenie

$$S/T = -2.877 \times 10^{-2} \left. \frac{d \ln n(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (7.39)$$

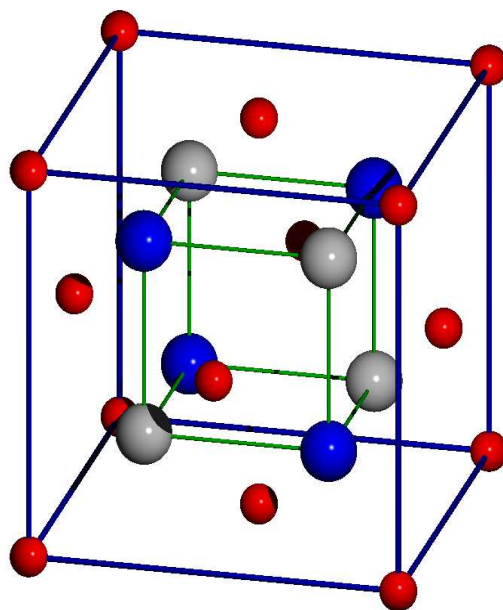
W formule tej S/T jest wyrażone w V/K^2 gdy $n(E)$ jest wyrażone w stanach/Ry, a energia w Ry.

Algorytm którego używaliśmy do wyznaczania przewodności i termosiły jest więc następujący:

1. wykonać obliczenia metodą KKR-CPA i uzyskać samouzgodniony potencjał typu muffin-tin,
2. skonstruować zbiór odcinków w przestrzeni odwrotnej przechodzących przez powierzchnię Fermiego,
3. przy użyciu samouzgodnionego potencjału wyznaczyć pasma zespolone wzdłuż tych promieni,
4. korzystając z części rzeczywistej pasm energetycznych, wyznaczyć punkty w których promienie przecinają powierzchnię Fermiego,
5. uzyskane punkty połączyć odpowiednio w trójkąty, które będą tworzyły całą powierzchnię Fermiego,
6. w środku każdego trójkąta wyznaczyć prostopadłą do powierzchni Fermiego składową prędkości poprzez obliczenie wartości pasm energetycznych w dwóch punktach leżących po obydwóch stronach powierzchni Fermiego i tworzących odcinek do niej prostopadły, a następnie wykorzystanie wzoru (7.36),
7. korzystając z części urojonej energii obliczyć ze wzoru (7.37) czasy życia elektronów w punktach przecięcia promieni z powierzchnią Fermiego (w narożnikach trójkątów),
8. korzystając ze wzoru (7.34) wyznaczyć przewodność elektryczną $\sigma(E_F)$,
9. wszystkie powyższe kroki wykonać dla powierzchni izoenergetycznej o energii bliskiej energii Fermiego wyznaczając drugą wartość funkcji transportowej $\sigma(E_F \pm \Delta E)$,
10. mając dwie wartości σ wykonać pochodną logarytmiczną we wzorze (7.35) obliczając współczynnik Seebecka.

Został napisany zbiór programów realizujących powyższe kroki. Pełne zautomatyzowanie tej procedury jest jednak bardzo trudne. Dlatego wymaga ona ciągłej wizualizacji i czuwania nad poprawnością wykonania poszczególnych kroków. W tym celu zostały również stworzone programy generujące

pliki wejściowe do środowiska GeomView. Dzięki nim w kilka sekund można zobaczyć na ekranie efekty obliczeń. Do końcowej wizualizacji powierzchni Fermiego został napisany program generujący kod w języku PovRay. Pozwala on również od razu uzyskać wyrenderowaną powierzchnię Fermiego. Wszystkie wizualizacje powierzchni Fermiego w dalszej części pracy zostały wykonane przy pomocy tego narzędzia.



Rysunek 7.2: Struktura przestrzenna typu pół-Heuslera ($F-43m$). Składa się ona z trzech przekrywających się sieci fcc. Współrzędne atomów w jednostkach stałych sieci to $(0, 0, 0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$ i $(3/4, 3/4, 3/4)$. W porównaniu z pełnym Heuslerem, brakuje czwartej podsieci $(1/2, 1/2, 1/2)$.

7.2.2 Własności transportowe stopów o strukturze pół-Heuslera

Jednym z zastosowań praktycznych stochastycznego potencjału efektywnego mogą być obliczenia własności transportowych. W tej pracy zostaną przedstawione wyniki obliczeń przewodności elektrycznej i współczynnika Seebecka dla wybranych termoelektryków o strukturze pół-Heuslera.

Wśród wielu grup materiałów o dobrych własnościach termoelektrycznych takich jak skuterudyty czy fazy Chevrela, materiały o strukturze pół-Heuslera zajmują, ze względu na swoje własności, miejsce szczególne. Po pierwsze obliczenia numeryczne są w ich przypadku względnie proste i szybkie ze względu na nieskomplikowaną strukturę krystaliczną. Jest to struktura typu MgAgAs o grupie przestrzennej $F-43m$. Strukturę taką możemy otrzymać wychodząc ze struktury pełnego Heuslera (grupa $Fm3m$) składającej się z czterech sieci fcc przesuniętych względem siebie o wektor $(1/4, 1/4, 1/4)$ (w jednostkach stałych sieci) poprzez usunięcie jednej z podsieci. W komórce elementarnej znajdują się więc 3 atomy. Struktura taka została przedstawiona na rysunku (7.2).

W przypadku materiałów o strukturze pół-Heuslera typu XYZ, przeważnie pierwiastki X i Y to metale przejściowe (również ziemie rzadkie i metale szlachetne), natomiast Z jest metaloidem (As, Sn, Sb, Bi). Materiały te są więc również tanie w produkcji. Charakteryzuje je ponadto wyjątkowe bogactwo własności fizycznych. Są wśród nich półprzewodniki, półmetale, metale

Pauliego, słabe ferromagnetyki, antyferromagnetyki oraz silne, półmetaliczne ferromagnetyki. Wykazują także takie własności fizyczne jak gigantyczny magnetoopór, efekty lokalizacyjne, czy przejście metal-półprzewodnik w wyniku domieszkowania. Domieszkowanie tutaj generalnie mocno wpływa np. na własności transportowe i może być stosowane w celu uzyskania żądanych wartości parametrów fizycznych.

Taka różnorodność własności jest uzyskiwana poprzez silną zmianę struktury elektronowej w pobliżu energii Fermiego przy zmianie liczby elektronów walencyjnych w trakcie domieszkowania. Przeważnie wąska przerwa energetyczna występuje po 9 zajętych pasmach, czyli przy 18 elektronach walencyjnych. Materiały o takiej liczbie elektronów walencyjnych są w zdecydowanej przewadze wśród termoelektryków. Są to między innymi: NiMSn ($M=Ti, Zr, Hf$), CoMSb ($M=Ti, Zr, Hf$) czy FeMSb ($M=V, Nb$). Szerokość przerwy energetycznej waha się pomiędzy 0.29eV w NiYSb a 0.95eV w CoTiSb.

Ze względu na powyższe własności, obliczenia parametrów transportowych w stopach o strukturze pół-Heuslera metodą KKR-CPA są bardzo interesujące i przyszłościowe. W kolejnych podrozdziałach zostanie przedstawionych kilka przykładów tego typu obliczeń wraz z porównaniem z danymi eksperymentalnymi.

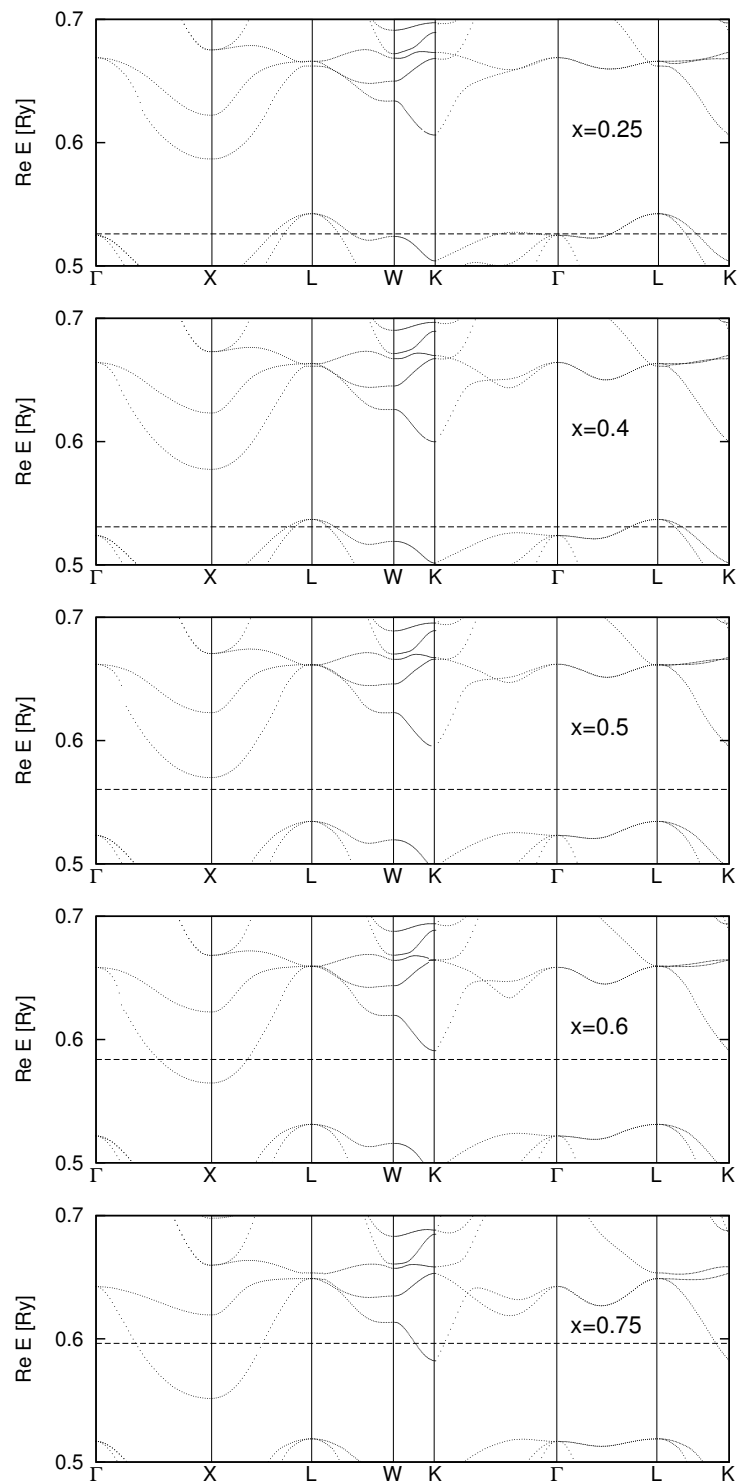
7.2.3 $Fe_{1-x}Ni_xTiSb$

Ponieważ w kryształach o strukturze pół-Heuslera przerwa energetyczna pojawia się przeważnie po 9 zajętych pasmach (18 elektronów walencyjnych), spodziewano się więc, że właśnie przy tej liczbie elektronów przerwę energetyczną można będzie zaobserwować również w materiałach nieuporządkowanych. Sytuację taką można prześledzić na przykładzie stopu $Fe_{1-x}Ni_xTiSb$. W skrajnych przypadkach liczba elektronów walencyjnych wynosi 17 w FeTiSb oraz 19 w NiTiSb. Obliczenia struktury elektronowej, przewodności resztkowej oraz współczynnika Seebecka zostały wykonane przy użyciu formalizmu KKR-CPA opisanego w powyższych rozdziałach dla koncentracji $x = 0.25, 0.4, 0.5, 0.6$ i 0.75 . Dla zwiększenia współczynnika upakowania (do 68%), dodatkowa pusta sfera o promieniu $R_{MT} = \sqrt{3}/8a$ została dodana na podsięci brakującej w stosunku do struktury Heuslera. Wartości stałych sieci zostały wzięte z pracy [74] i znajdują się w tabeli 7.1

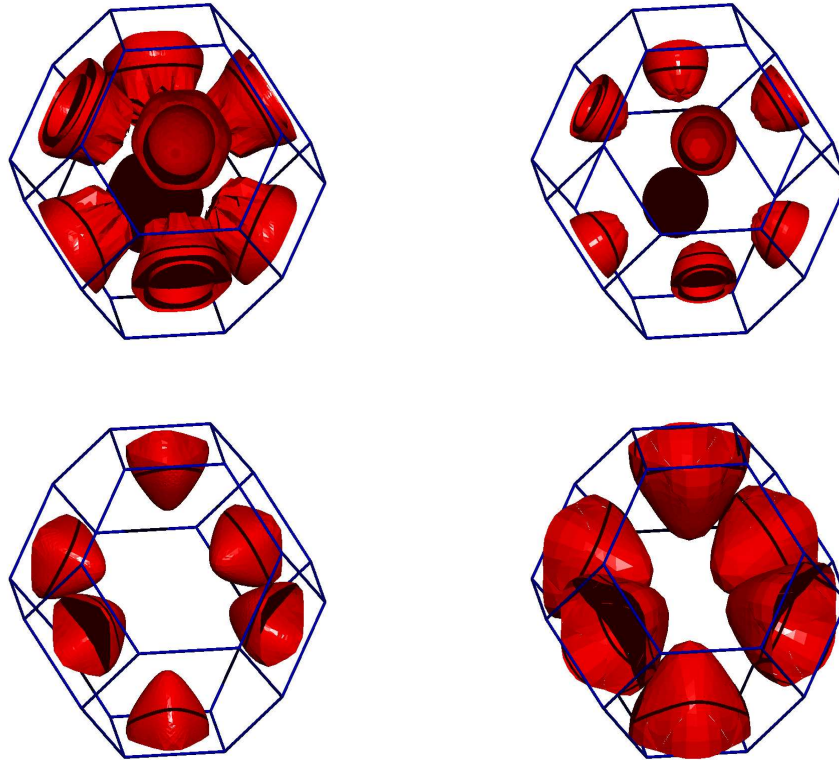
Obliczona struktura pasmowa jest przedstawiona na rysunku 7.3, przy czym pokazane została tylko rzeczywista część energii.

Jak widać, dla $x = 0.5$ poziom Fermiego leży wewnątrz przerwy energetycznej i układ jest półprzewodnikiem. Dla $x < 0.5$ układ jest metalem. Dwa pasma przecinają poziom Fermiego, więc powierzchnia Fermiego składa się z dwóch płatów. Dla $x > 0.5$ również dostajemy zachowanie metaliczne, lecz teraz tylko jedno pasmo przechodzi przez E_F . Obserwujemy tu więc przejście metal-półprzewodnik-metal, obserwowane również doświadczalnie [74].

Trójwymiarowe powierzchnie Fermiego dla wybranych koncentracji zostały przedstawione na rysunku 7.3. W rzeczywistości powierzchnie te są rozmyte ze względu na urojoną część energii. Dla $x < 0.5$ powierzchnia ta składa się z podwójnych elipsoidalnych płatów o środku w punkcie L . Przy wzroście koncentracji niklu, powierzchnia Fermiego kurczy się, znikając całkowicie dla $x = 0.5$.

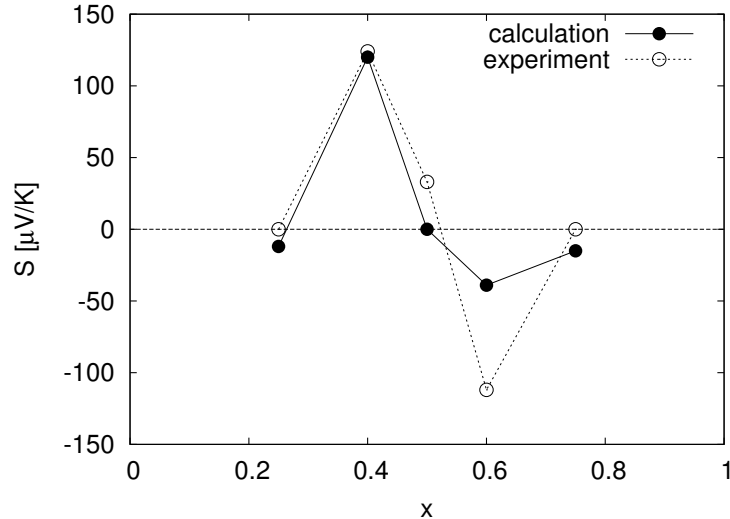


Rysunek 7.3: Ewolucja struktury pasmowej z koncentracją niklu w $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiSb}$. Tylko część rzeczywista energii została pokazana.



Rysunek 7.4: Powierzchnie Fermiego w $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiSb}$ dla czterech różnych koncentracji: $x = 0.25$ (u góry po lewej), $x = 0.4$ (u góry po prawej), $x = 0.6$ (na dole po lewej) oraz $x = 0.75$ (na dole po prawej). Dla $x = 0.5$ powierzchnia Fermiego nie istnieje, ponieważ poziom Fermiego leży w przerwie energetycznej (patrz rys. 7.3).

Powyżej tej wartości objętość powierzchni Fermiego znowu rośnie. Tym razem składa się ona jednak z pojedynczego płata o środku w punkcie X . Powierzchnia Fermiego zmienia się więc z dziurowej na elektronową, co powoduje zmianę znaku współczynnika Seebecka przy przejściu przez $x = 0.5$. Porównanie obliczonych wartości współczynnika Seebecka w temperaturze 300K z wartościami eksperymentalnymi [74] znajduje się na rysunku 7.5.



Rysunek 7.5: Porównanie obliczonych wartości współczynnika Seebecka w $T = 300K$ (czarne kółka) z wartościami eksperymentalnymi [74] (puste kółka).

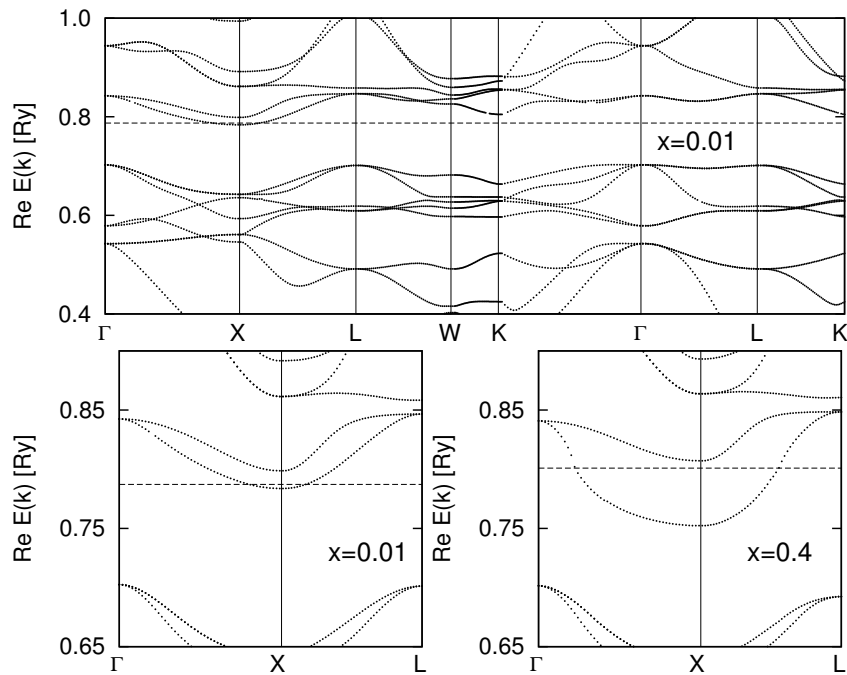
Jak widać zależność doświadczalna jest bardzo dobrze odtworzona mimo przyjęcia założenia o liniowej zależności $S(T)$. Największa różnica jest obserwowana dla $x = 0.6$. Niestety brak pomiarów oporności w niskich temperaturach nie pozwala na bezpośrednie porównanie z eksperymentem obliczonych oporności resztkowych. Wartości liczbowe wszystkich obliczonych wielkości zostały zebrane w tabeli 7.1.

7.2.4 $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$

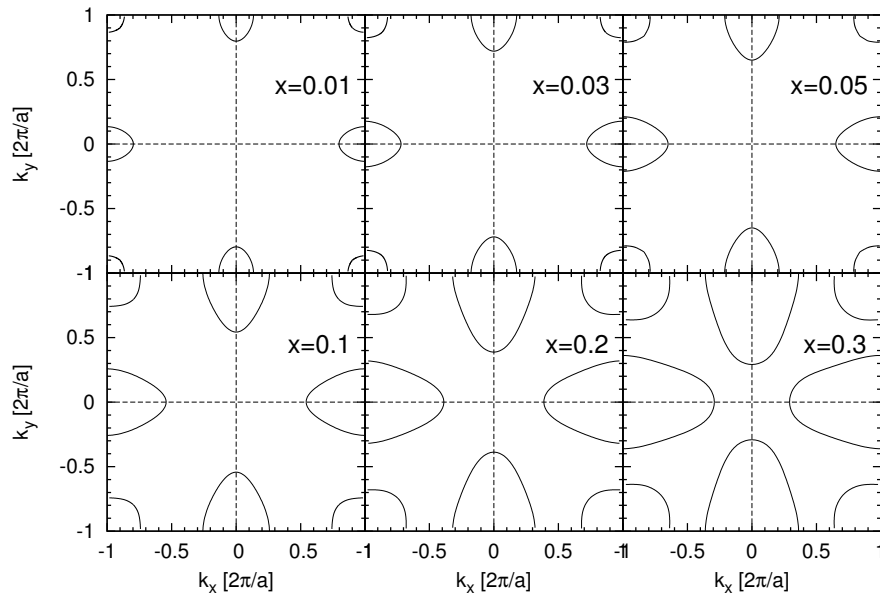
Kolejnym ciekawym materiałem o strukturze pół-Heuslera jest $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$. Jak wynika z pomiarów eksperymentalnych [75], struktura pół-Heuslera jest tutaj zachowywana tylko do około $x = 0.5$. Stała sieci w tym zakresie koncentracji miedzi zmienia się nieznacznie ($\Delta a < 0.001 \text{ nm}$) i niemonotonicznie. W obliczeniach przyjęliśmy więc stałą, średnią wartość $a = 5.882 \text{ \AA}$ dla wszystkich rozpatrywanych koncentracji. Ponieważ w przypadku krańcowego CoTiSb poziom Fermiego leży w przerwie energetycznej, więc przy najmniejszej nawet domieszce miedzi układ będzie przechodził do stanu metalicznego. Takie przejście półprzewodnik-metal jest obserwowane również eksperymentalnie. Przerwa energetyczna w CoTiSb jest ukośna ($X-\Gamma$) i wynosi $E_g \approx 1 \text{ eV}$. Ciekawym, a jednocześnie trudnym do odtworzenia numerycznego, zachowaniem jest tutaj bardzo szybki spadek bezwzględnej wartości współczynnika Seebecka z koncentracją Cu. Dla TiCoSb wynosi on $\approx -350 \mu\text{V/K}$ i spada prawie do zera dla $x \approx 0.5$ nie zmieniając znaku [75]. Ze względu na takie gwałtowne zachowanie w okolicach $x \approx 0$, obliczenia własności transportowych zostały przeprowadzone dla $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ i 0.4 . W całym tym zakresie, struktura pasmowa zmienia się nieznacznie. Poziom Fermiego jest prawie stały, a jedyną znaczącą zmianą jest zachowanie się pasma energetycznego przechodzącego przez poziom Fermiego. Jest to widoczne na rysunku 7.6 gdzie zostały przedstawione krzywe dyspersji dla $x = 0.01$ oraz ich porów-

x	a [Å]	ρ_{calc}^{0K} [$\mu\Omega m$]	ρ_{exp}^{300K} [$\mu\Omega m$]	S/T [$\mu V/K^2$]	S_{calc}^{300K} [$\mu V/K$]	S_{exp}^{300K} [$\mu V/K$]
0.25	5.924	0.15	4.1	-0.04	-12	≈ 0
0.4	5.917	0.64	19.1	0.4	120	124
0.5	5.910	∞	134.7	0	0	33
0.6	5.906	1.13	90.8	-0.13	-39	-112
0.75	5.907	0.31	4.2	-0.05	-15	≈ 0

Tablica 7.1: Obliczone i doświadczalne [74] parametry transportowe dla $Fe_{1-x}Ni_xTiSb$. a oznacza stałą sieci, ρ_{calc}^{0K} jest obliczoną opornością resztkową, ρ_{exp}^{300K} jest opornością zmierzoną w temperaturze 300K, S/T jest obliczonym nachyleniem krzywej $S(T)$. S_{calc}^{300K} jest wartością S/T pomnożoną przez 300K, natomiast S_{exp}^{300K} jest zmierzoną wartością współczynnika Seebecka w tej temperaturze.



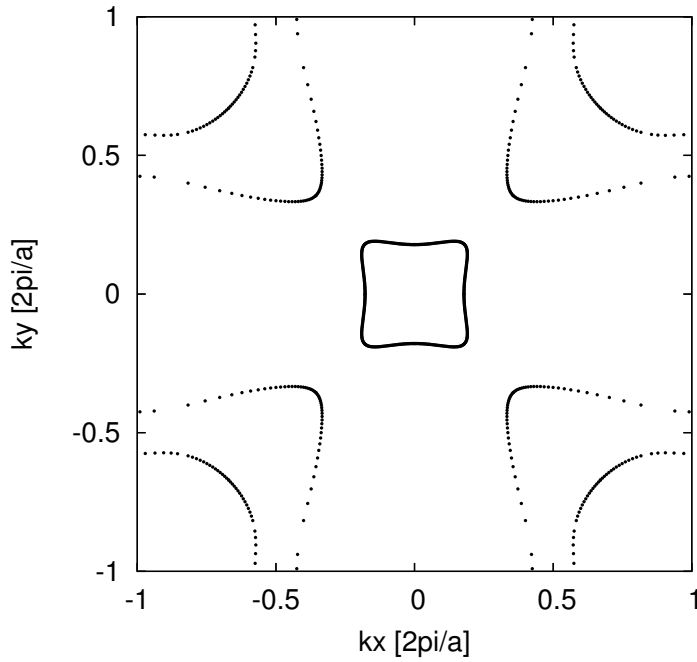
Rysunek 7.6: Krzywe dyspersji (tylko część rzeczywista energii) wzdłuż wybranych kierunków o wysokiej symetrii w strefie Brillouina dla $Co_{1-x}Cu_xTiSb$. Górny panel przedstawia pasma dla $x = 0.01$. Dolne panele pokazują porównanie obszaru w którym pasmo przechodzi przez energię Fermiego dla $x = 0.01$ i $x = 0.4$. Jak widać poza kształtem tego jednego pasma krzywe dyspersji są prawie nie zmienione.



Rysunek 7.7: Przekroje w płaszczyźnie $k_z = 0$ przez powierzchnie Fermiego w $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$ dla analizowanych koncentracji. Powierzchnia Fermiego składa się z pojedynczego, eliptycznego płata o środku w punkcie X . Jego objętość rośnie monotonicznie z zawartością miedzi.

nanie z $x = 0.4$. Pasma tworzące powierzchnię Fermiego obniża się powodując jej wzrost z koncentracją miedzi. Dokładnie efekt ten widać na rysunku 7.7 przedstawiającym przekroje powierzchni Fermiego w płaszczyźnie $k_z = 0$ dla wszystkich rozpatrywanych koncentracji z wyjątkiem $x = 0.4$. W tym ostatnim przypadku rysunek wygląda niemal identycznie jak dla $x = 0.3$. Widać, że powierzchnia Fermiego składa się z jednego, eliptycznego płata o środku w punkcie X i zwiększa się monotonicznie. Przekrój przez powierzchnię Fermiego został obliczony również dla $x = 0.5$, przy założeniu struktury pół-Heuslera. Jest on przedstawiony na rysunku 7.8. W tym przypadku powierzchnia Fermiego wygląda zupełnie inaczej. Powstał nowy płat wycentrowany w punkcie Γ , a rozdzielone dotąd płaty o środku w X połączyły się i nie tworzą już elipsoid lecz strukturę rozciągającą się na całą przestrzeń odwrotną. Efekt ten może być związany ze zmianą struktury przestrzennej w okolicach $x = 0.5$. Trójwymiarowe wizualizacje powierzchni Fermiego przedstawia rysunek 7.9. Oczywiście z przyczyn technicznych na żadnym rysunku nie zostało przedstawione rozmycie wynikające z urojonej części energii. Obliczone współczynniki transportowe przedstawia tabela 7.2. Malejący opór reztkowy potwierdza obserwowane przejście półprzewodnik-metal. Dla lepszego zobrazowania, średnie wartości po powierzchni Fermiego z prędkości oraz czasów życia elektronów zostały przedstawione odpowiednio na rysunkach 7.10 i 7.11.

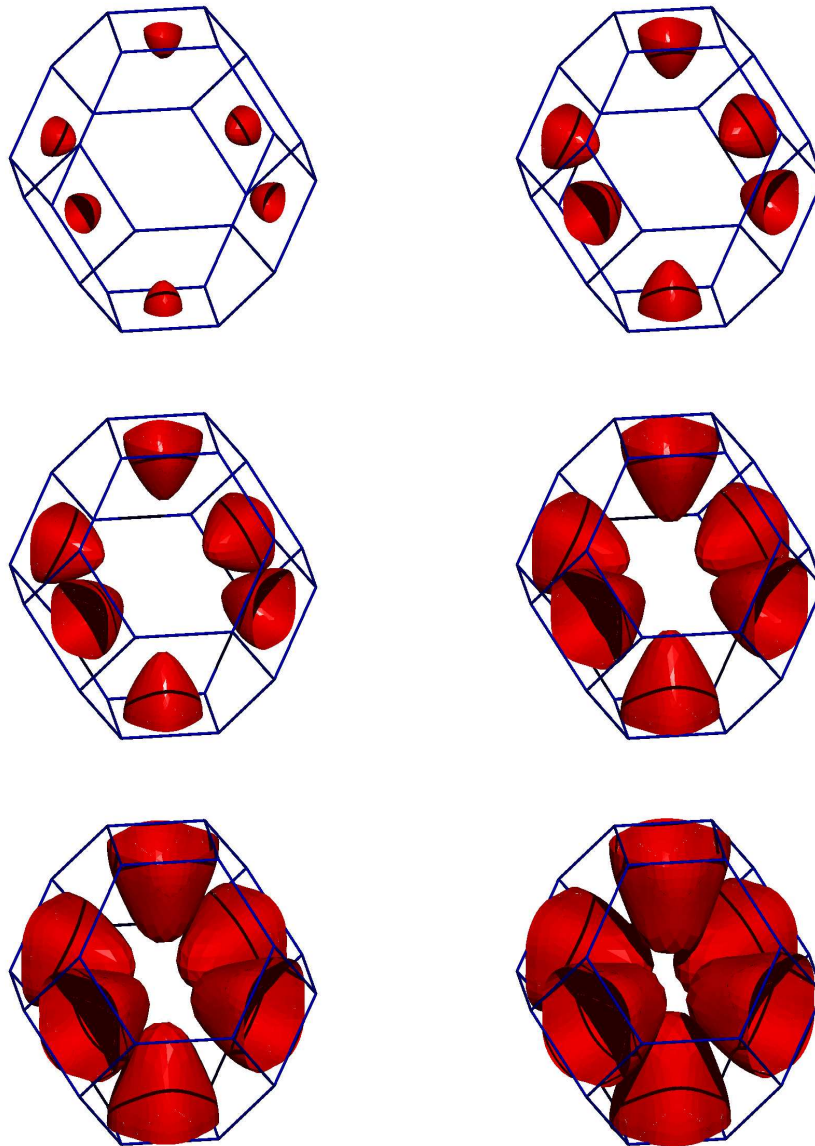
Pochodna po energii we wzorze na współczynnik Seebecka (7.35) była zawsze obliczana numerycznie z dwupunktowego wzoru wykorzystując wartości $\sigma(E_F)$ i $\sigma(E_F + 0.005\text{Ry})$. W celu zweryfikowania dokładności tego wzoru i wpływu sposobu obliczania pochodnej po energii na wartość współczynnika Se-



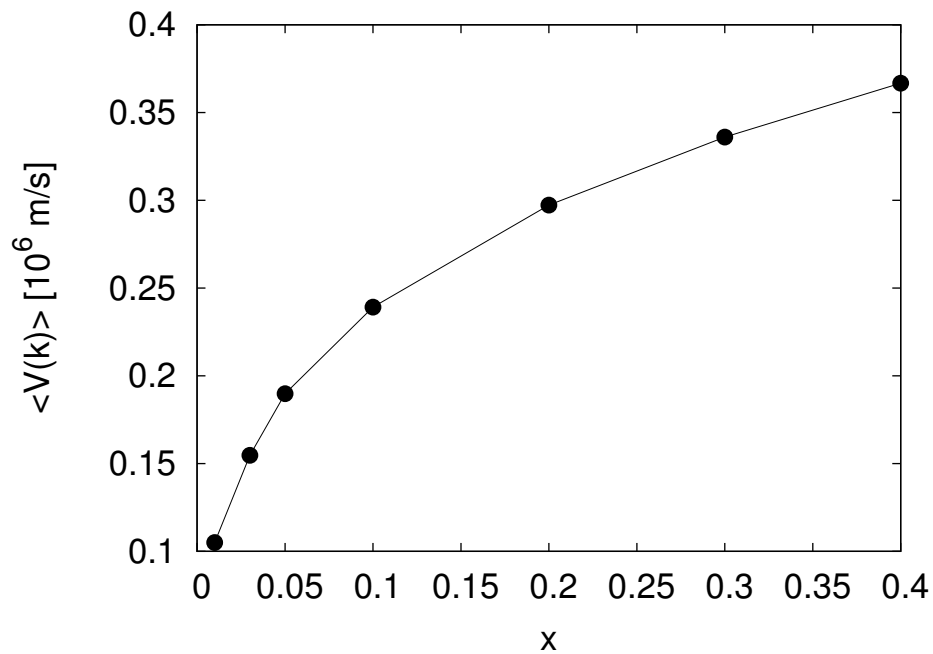
Rysunek 7.8: Przekrój przez powierzchnię Fermiego w płaszczyźnie $k_z = 0$ dla $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{TiSb}$. W porównaniu do mniejszych koncentracji (rys. 7.7) dodatkowy płat pojawił się w środku strefy Brillouina. Eliptyczne płyty o środku w punkcie X połączyły się ze sobą tworząc strukturę rozciągającą się przez całą przestrzeń odwrotną.

x	E_F [Ry]	ρ [$\mu\Omega\text{m}$]	$\langle V \rangle$ [10^6m/s]	$\langle \tau \rangle$ [10^{-15}s]	$S_{calc}(300\text{K})$ [$\mu\text{V/K}$]
0.01	0.787147	3.0689	0.1050	297.96	-235.2
0.03	0.787665	3.1662	0.1553	109.60	-108.8
0.05	0.789608	2.5923	0.1898	72.64	-77.0
0.1	0.791122	2.0695	0.2391	46.68	50.1
0.2	0.794774	1.3964	0.2973	34.33	-29.8
0.3	0.797738	1.0619	0.3360	30.49	-22.4
0.4	0.800883	0.8281	0.3667	29.52	-15.4

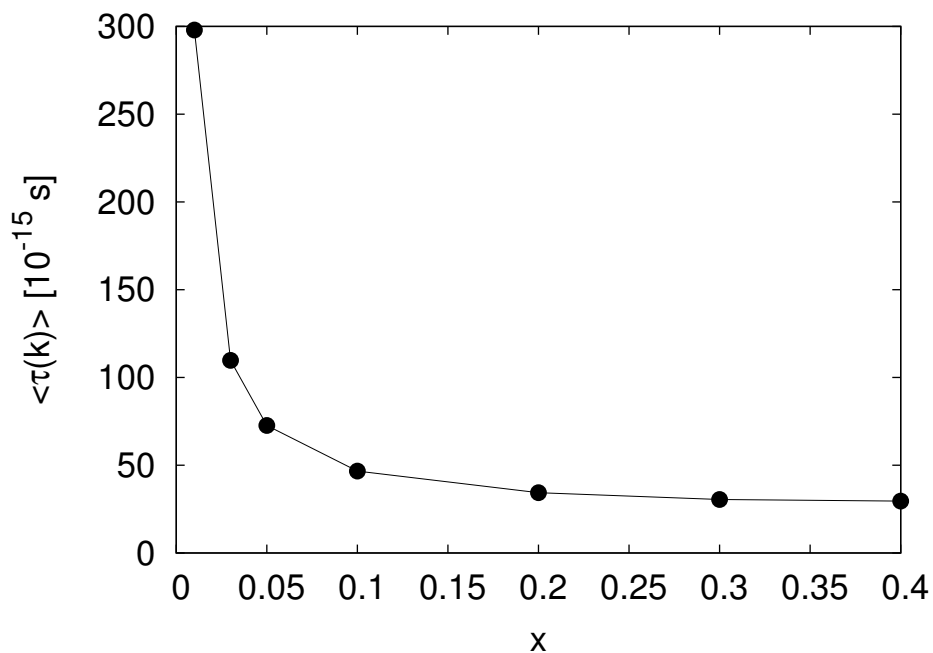
Tablica 7.2: Obliczone wartości energii Fermiego (E_F), oporności resztkowej (ρ), średniej po powierzchni Fermiego z prędkości elektronowej ($\langle V \rangle$) oraz czasu życia elektronów ($\langle \tau \rangle$) oraz wartość współczynnika Seebecka ekstrapolowana do temperatury 300K w $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$.



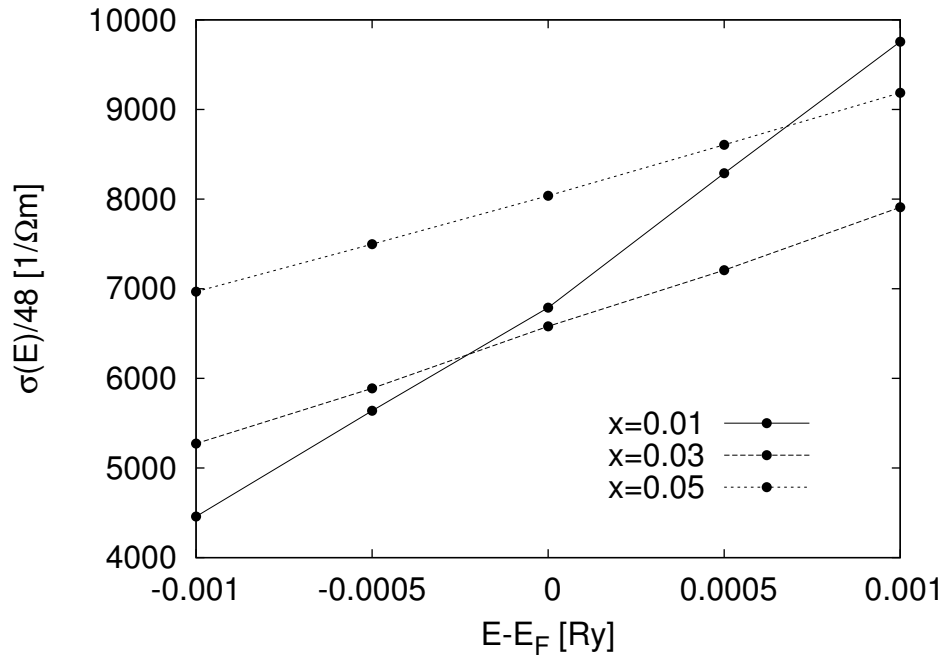
Rysunek 7.9: Trójwymiarowe wizualizacje powierzchni Fermiego w $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$. Od góry w poziomych rzędach po kolei dla $x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ i 0.4 . Rozmycie ze względu na urojoną część energii nie zostało pokazane.



Rysunek 7.10: Średnie z prędkości po całej powierzchni Fermiego w $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$. Tylko składowe prostopadłe do powierzchni Fermiego były brane pod uwagę.



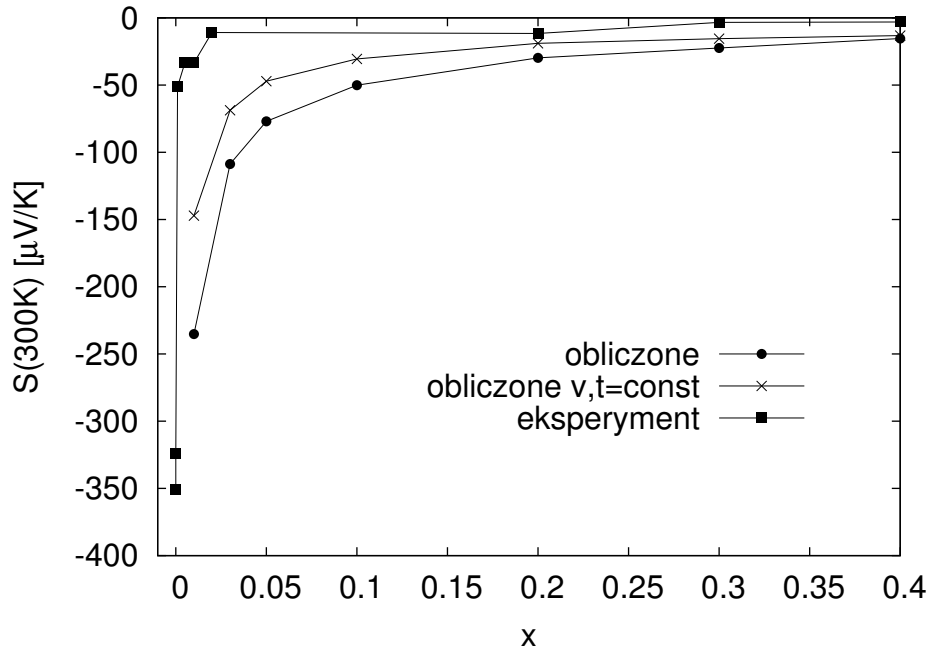
Rysunek 7.11: Średnie po całej powierzchni Fermiego z czasów życia elektronów w $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$. Oczywiście tylko czas życia związany z nieporządkiem chemicznym został uwzględniony.



Rysunek 7.12: Kształt funkcji transportowej $\sigma(E)$ w $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$ w otoczeniu energii Fermiego dla trzech początkowych koncentracji $x = 0.01, 0.03$ i 0.05 . We wszystkich trzech przypadkach funkcja ta jest prawie linią prostą.

ebecka, obliczono wartość funkcji transportowej $\sigma(E)$ również w innych punktach energii wokół E_F . Przykładowe wyniki dla $x = 0.01, 0.02$ i 0.03 przedstawia rysunek 7.12. Jak się okazało, dla każdej koncentracji punkty leżą niemal dokładnie na prostej której nachylenie maleje z koncentracją atomów domieszki. Jak więc widać, wybór metody numerycznego wykonywania pochodnej energetycznej nie ma w tym przypadku praktycznie znaczenia.

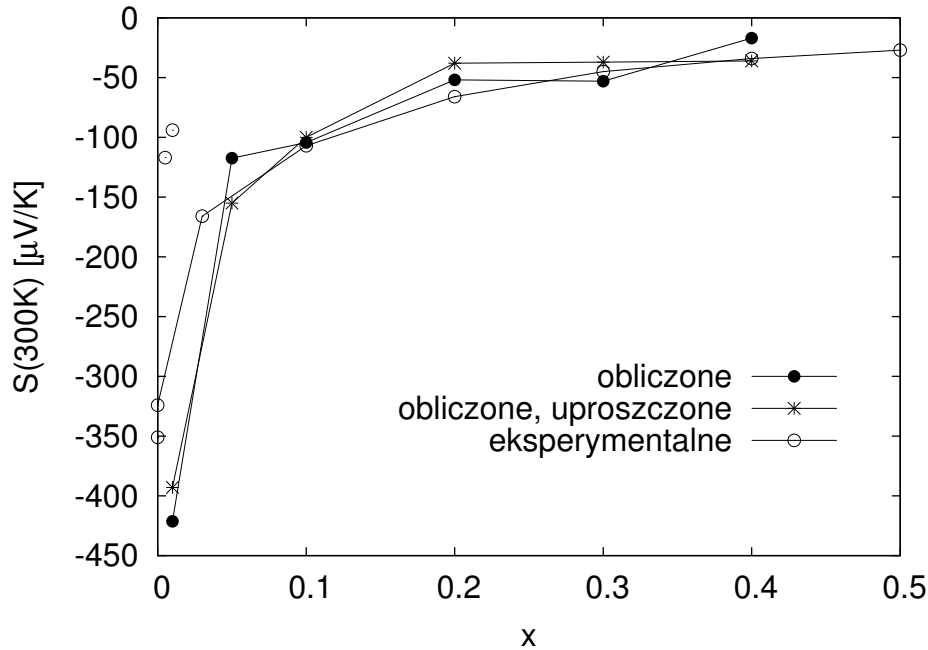
Porównanie obliczonych wartości termosiły z wynikami doświadczalnymi w $T=300\text{K}$ przedstawia rysunek 7.13. Jak widać wartość bezwzględna współczynnika Seebecka spada bardzo szybko dla małych wartości x . Takie zachowanie jest praktycznie niemożliwe do odtworzenia w obliczeniach metodą CPA, gdyż formalizm ten dla tak małych koncentracji jest niedokładny i niestabilny numerycznie. Co ciekawe obliczenia przy użyciu prostej formuły (7.39) dają praktycznie identyczne wyniki (co nie zostało pokazane na wykresie ze względu na zbyt małe różnice). Wzór (7.39) opiera się na założeniu o stałości ruchliwości elektronów od energii $\mu(E)$. Ponieważ ruchliwość zależy od prędkości i czasów życia, zostały wykonane obliczenia współczynnika Seebecka zakładając, że jedynie kształt powierzchni izoenergetycznej się zmienia, podczas gdy prędkości i czasy życia są stałe i równe swoim wartościom na powierzchni Fermiego w analogicznych punktach k . W obliczeniach polega to na przyjęciu tych wielkości jako stałych na całym odcinku w przestrzeni odwrotnej przecinającym powierzchnie Fermiego i inne powierzchnie izoenergetyczne. Efektem tych obliczeń jest trzecia krzywa na rysunku 7.13 (opisana w legendzie jako 'obliczone, $v, t = \text{const}$ '). Jak widać jest ona bliższa krzywej doświadczalnej.



Rysunek 7.13: Porównanie obliczonych i eksperymentalnych [75] wartości współczynnika Seebecka w $T = 300K$ dla $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$. Wartości teoretyczne obliczono ze wzoru (7.35) (czarne kółka) lub zakładając stałość prędkości i czasów życia elektronów na wszystkich powierzchniach izoenergetycznych (krzyżyki, patrz tekst).

7.2.5 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiSb}$

Podobnym układem do rozważanego w poprzednim paragrafie $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$ jest $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiSb}$. Zależność termosiły od koncentracji domieszek jest podobna z tą różnicą, że spadek wartości $|S|$ dla małych x -ów jest mniej gwałtowny. Dawało to nadzieje na lepszą zgodność obliczeń z danymi eksperymentalnymi [70]. W tym przypadku nie obserwujemy zmiany struktury przestrzennej. W całym przedziale koncentracji $0 < x < 1$ układ ma strukturę typu AgMgAs . Stałe sieci prawie się nie zmieniły w porównaniu do układu domieszkowanego miedzią, ponieważ promienie atomowe dla Cu i Ni są prawie takie same. Obserwujemy natomiast mniejszą przerwę energetyczną o szerokości $E_g = 0.19\text{eV}$. Uzyskaną zależność współczynnika Seebecka od koncentracji dla $T=300\text{K}$ pokazano na rysunku 7.14. Rzeczywiście, dzięki łagodniejszym zmianom S dla małych koncentracji niklu, wartości obliczone lepiej oddają rzeczywiste zachowanie. Wykonane zostały również obliczenia S przy użyciu uproszczonej formuły (7.39) wykorzystującej tylko gęstość stanów. Tym razem wyniki nie są już takie same i zostały również przedstawione na rysunku 7.14. Nie zmienia to faktu, że to duże przybliżenie również bardzo dobrze się dopasowuje do danych doświadczalnych.



Rysunek 7.14: Porównanie obliczonych i eksperymentalnych [70] wartości współczynnika Seebecka w $T = 300K$ dla $Co_{1-x}Ni_xTiSb$. Wartości teoretyczne obliczono ze wzoru (7.35) (czarne kółka) lub (7.39) (krzyżyki). Zgodność obydwóch metod z doświadczeniem jest bardzo dobra.

7.2.6 $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$

$Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ również zmienia charakter pod wpływem domieszkowania z półprzewodzącego na metaliczny. Jest to potwierdzone zarówno doświadczalnie [73] jak i teoretycznie [76]. $TiNiSn$ jest półprzewodnikiem ze skośną przerwą energetyczną rzędu 0.4-0.5eV pomiędzy punktami X i Γ . Podczas domieszkowania skandem, układ przechodzi zmianę struktury przestrzennej z kubicznej ($F\bar{4}3m$) do ortorombowej ($Pnma$) przy $x \approx 0.6$.

Aby potwierdzić obserwowaną zmianę struktury przestrzennej, dla krańcowych związków ($TiNiSn$ i $ScNiSn$) wykonano obliczenia samouzgodnione metodą KKR z pełnym potencjałem w komórce elementarnej. W obydwóch przypadkach przyjęta została raz struktura kubiczna, a raz ortorombowa. Dla $ScNiSn$ o strukturze ortorombowej przyjęto eksperymentalne stałe sieci: $a = 6.625\text{\AA}$, $b = 4.333\text{\AA}$, $c = 7.536\text{\AA}$. Położenia atomów w jednostkach stałych sieci to Sc 4c: (0.538, 0.25, 0.285), Ni 4c: (0.802, 0.25, 0.569), Sn 4c: (0.2161, 0.25, 0.592). Dla hipotetycznej struktury kubicznej przyjęto ekstrapolowaną stałą sieci $a = 6.17\text{\AA}$. Analogiczne obliczenia wykonane zostały dla $TiNiSn$. Wartości energii całkowitej na komórkę elementarną przedstawia tabela 7.3. Jak widać preferencje wynikające z analizy energii całkowitej zgadzają się z obserwowaną zmianą struktury z $F\bar{4}3m$ na $Pnma$ przy przejściu z $TiNiSn$ do $ScNiSn$.

W celu oceny jaki wpływ na uzyskiwane wyniki ma przybliżenie muffin-tin używane w przypadku materiałów nieuporządkowanych, wykonano również obliczenia metodą KKR z potencjałem typu muffin-tin dla $TiNiSn$. Wyznaczona

	$E(F - 43m)$	$E(Pnma)$	ΔE
TiNiSn	-68354.612 Ry	-68354.272 Ry	-0.340 Ry
ScNiSn	-67638.632 Ry	-67638.864 Ry	+0.232 Ry

Tablica 7.3: Całkowite energie na komórkę elementarną obliczone metodą KKR z pełnym potencjałem dla TiNiSn i ScNiSn przy założeniu struktury kubicznej i ortorombowej.

przerwa energetyczna wynosi 0.53eV w przypadku pełnego potencjału i 0.47eV w przypadku potencjału sferycznie symetrycznego. Porównanie struktury pasmowej jest przedstawione na pierwszym panelu na rysunku 7.15.

Jak widać, pasma położone blisko poziomu Fermiego i odpowiedzialne za własności transportowe różnią się bardzo niewiele. Większe różnice są widoczne w pozostałych obszarach energii. Wynik ten potwierdza przydatność i dokładność przybliżenia muffin-tin w obliczeniach własności transportowych w $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$, a także może być argumentem na rzecz używania tej postaci potencjału w obliczeniach dla innych podobnych materiałów o strukturze pół-Heuslera.

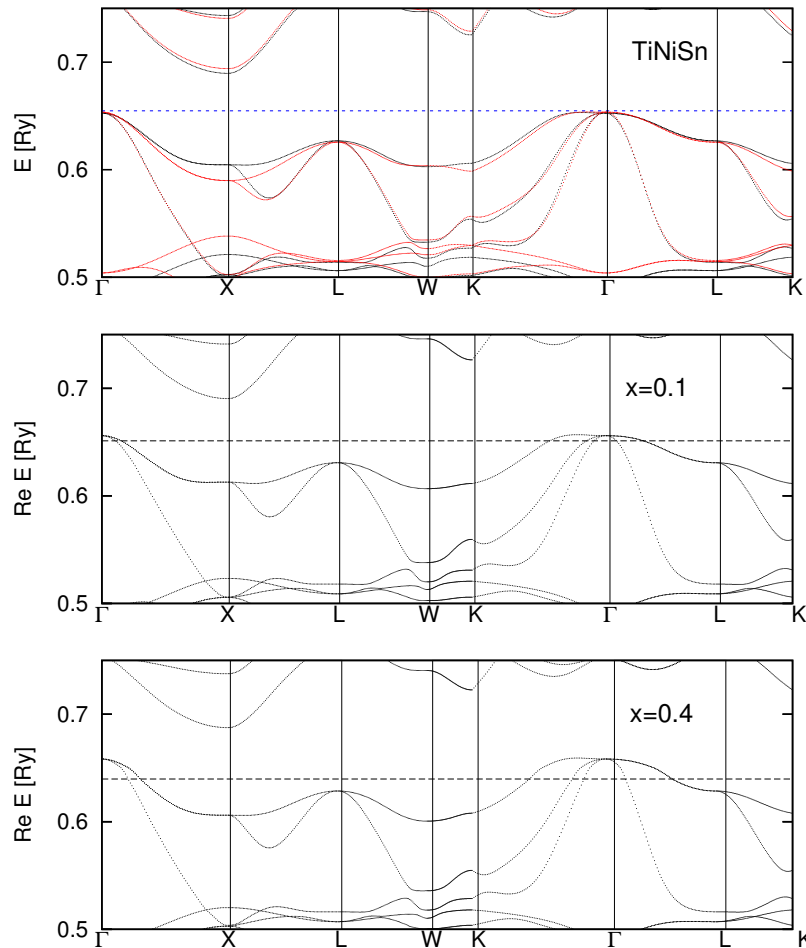
Obliczenia własności transportowych w $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ zostały wykonane dla $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ i 0.6 . Na dwóch ostatnich panelach rysunku 7.15 przedstawione są części rzeczywiste energii własnych dla $x = 0.1$ i $x = 0.4$ wzdłuż wybranych kierunków o wysokiej symetrii w strefie Brillouina. W obydwóch przypadkach trzy pasma przechodzą przez $E = E_F$. Widać, że ze wzrostem zawartości skandu, poziom Fermiego obniża się, powodując wzrost wszystkich trzech płatów powierzchni Fermiego. Ewolucję powierzchni Fermiego najlepiej pokazują przekroje w płaszczyźnie $k_z = 0$ pokazane na rysunku 7.16.

Wszystkie trzy płaty są zamknięte i mają środek w punkcie Γ . Pierwszy (najmniejszy) płat ma kształt zbliżony do ośmiościanu i nie styka się nigdy z pozostałymi dwoma. Drugi i trzeci płat stykają się ze sobą wzdłuż kierunków o wysokiej symetrii. Aż do $x = 0.5$ rozmiar wszystkich trzech płatów rośnie. Jednak powyżej $x = 0.5$ powierzchnia Fermiego zaczyna się kurczyć. Ten efekt jest prawdopodobnie spowodowany zmianą struktury przestrzennej przy $x = 0.6$. Trójwymiarowe wizualizacje wszystkich trzech płatów z osobna dla przykładowej koncentracji $x = 0.3$ zostały pokazane na rysunku 7.17.

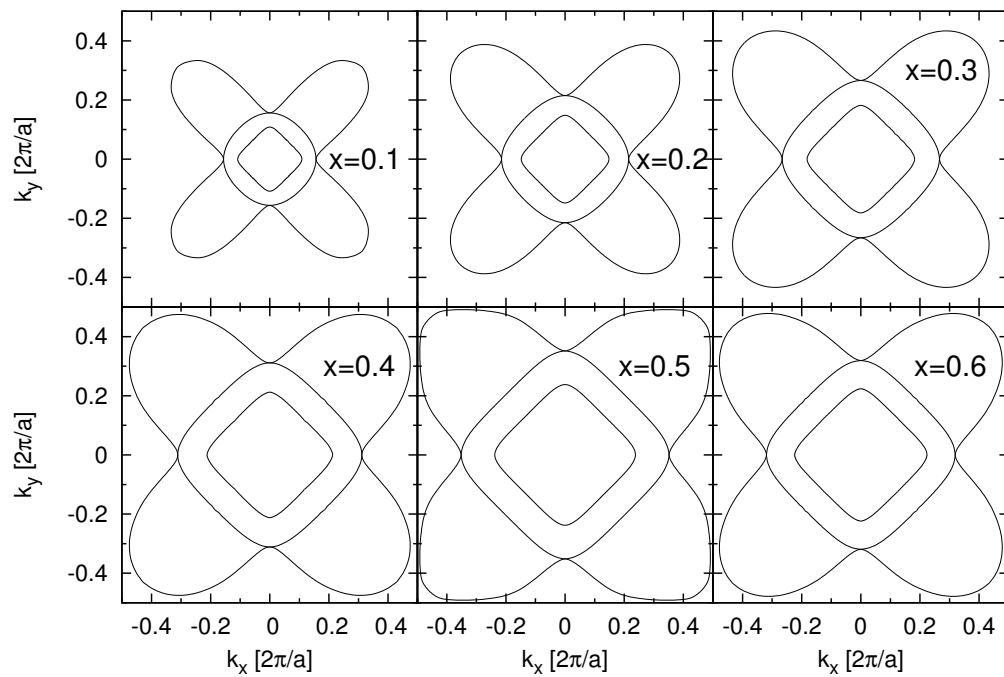
Obliczona oporność resztkowa dla poszczególnych koncentracji została pokazana na rysunku 7.18. Malejące wartości potwierdzają obserwowane przejście półprzewodnik metal. Niestety brak danych pomiarowych w niskich temperaturach uniemożliwiają porównanie tych wartości z doświadczeniem.

Średnie wartości prędkości elektronów oraz czasów życia przedstawiają odpowiednio rysunki 7.19 i 7.20. Największe prędkości elektrony mają na pierwszym, najbardziej wewnętrznym płacie (o największej krzywiznie) i są one ponad dwa razy większe niż na pozostałych dwóch płatach. Prędkości te rosną z zawartością skandu, lecz przed $x = 0.6$ zaczynają nieznacznie maleć. Średnia prędkość po całej powierzchni Fermiego osiąga maksymalną wartość około 0.5×10^6 m/s dla $x = 0.4$ co odpowiada minimum czasu życia rzędu 10^{-10} s.

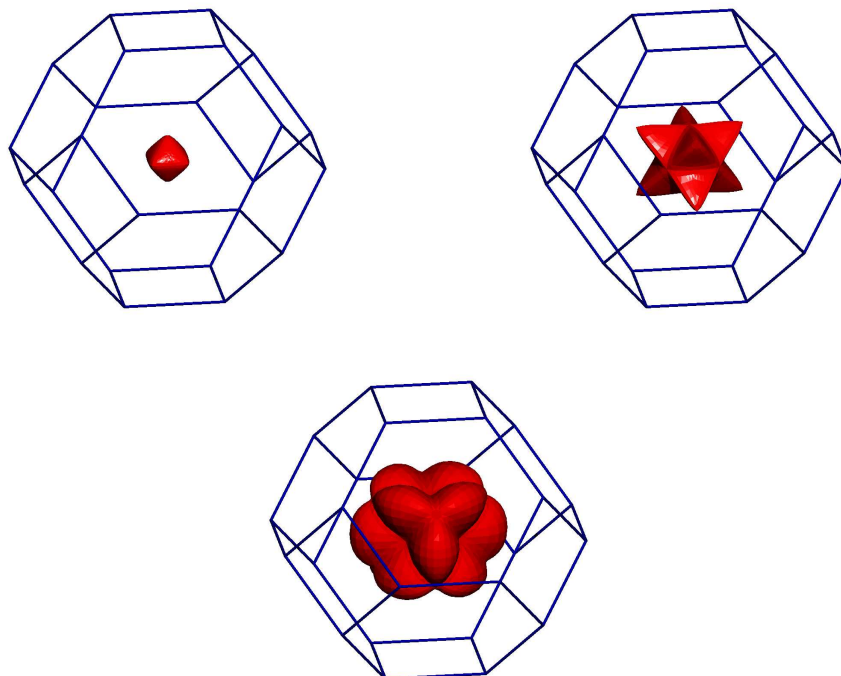
Porównanie obliczonych wartości współczynnika Seebecka ekstrapolowa-



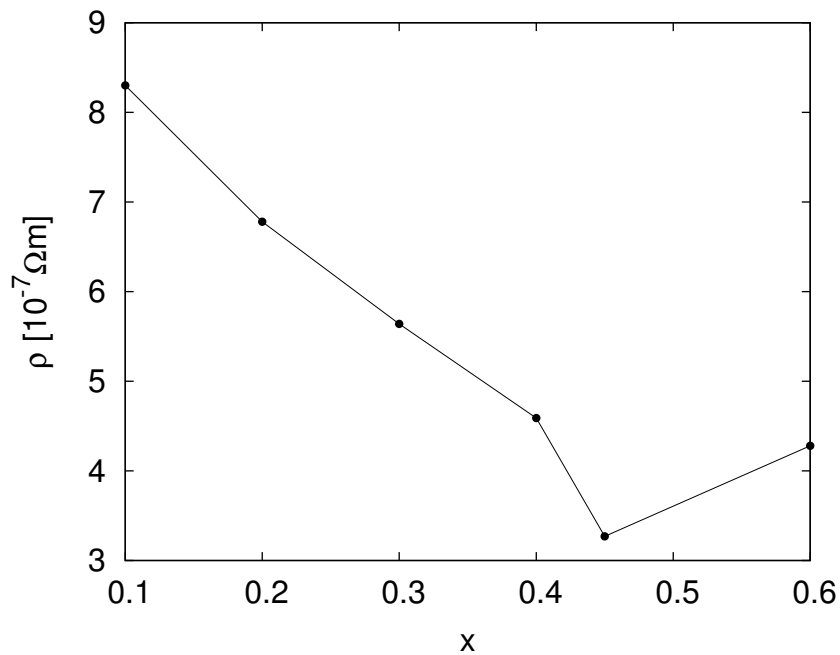
Rysunek 7.15: Górny panel przedstawia porównanie struktury pasmowej w TiNiSn obliczonej metodą KKR z pełnym potencjałem (czerwone linie) oraz z potencjałem typu "muffin-tin"(czarne linie). W pobliżu E_F różnice są bardzo małe. Dwa dolne panele pokazują część rzeczywistą pasm odpowiednio dla $\text{Ti}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{NiSn}$ i $\text{Ti}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{NiSn}$. Trzy pasma przecinają poziom Fermiego.



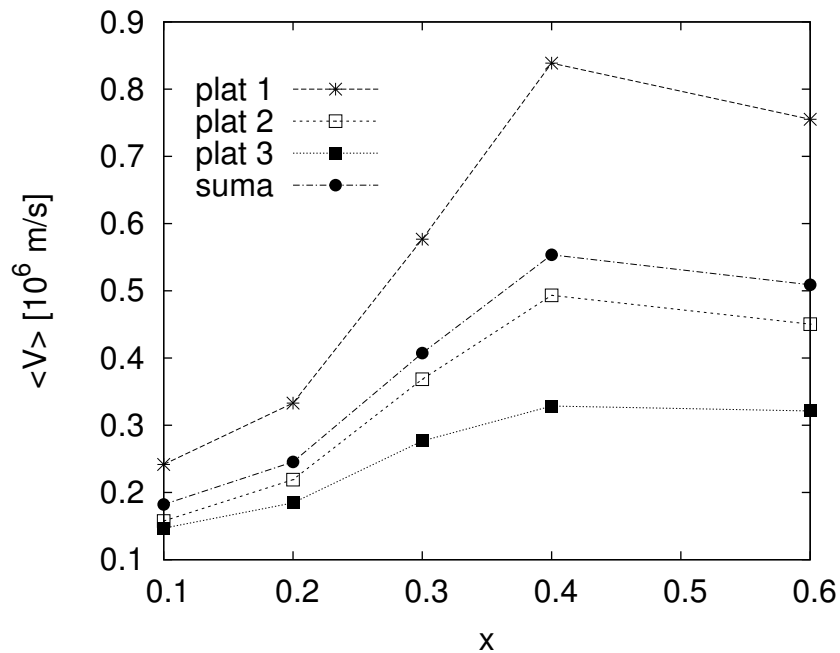
Rysunek 7.16: Ewolucja powierzchni Fermiego w $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSn}$. Rysunki przedstawiają przekroje poprzeczne w płaszczyźnie $k_z = 0$. Objętość wszystkich płatów rośnie aż do $x = 0.5$. Następnie powierzchnia Fermiego się kurczy.



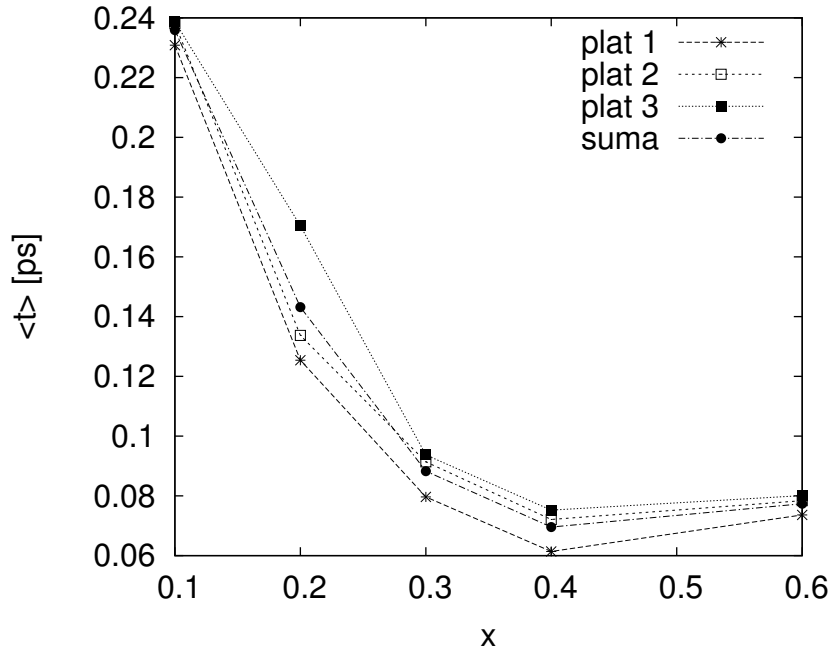
Rysunek 7.17: Trzy kolejne płaty (od góry od lewej) składające się na powierzchnię Fermiego w $\text{Ti}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{NiSn}$. W rzeczywistości płaty są rozmyte ze względu na niezerową urojoną część energii.



Rysunek 7.18: Zależność oporności resztkowej w $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ od koncentracji skandu. Wyniki otrzymano przy użyciu wzoru (7.34).



Rysunek 7.19: Średnie prędkości elektronów prostopadłe do powierzchni Fermiego w $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$. Zostały pokazane średnie po poszczególnych płytach oraz średnia po całej powierzchni Fermiego. Największe prędkości mają elektrony na pierwszym, najbardziej wewnętrznym płacie, który ma największą krzywiznę.



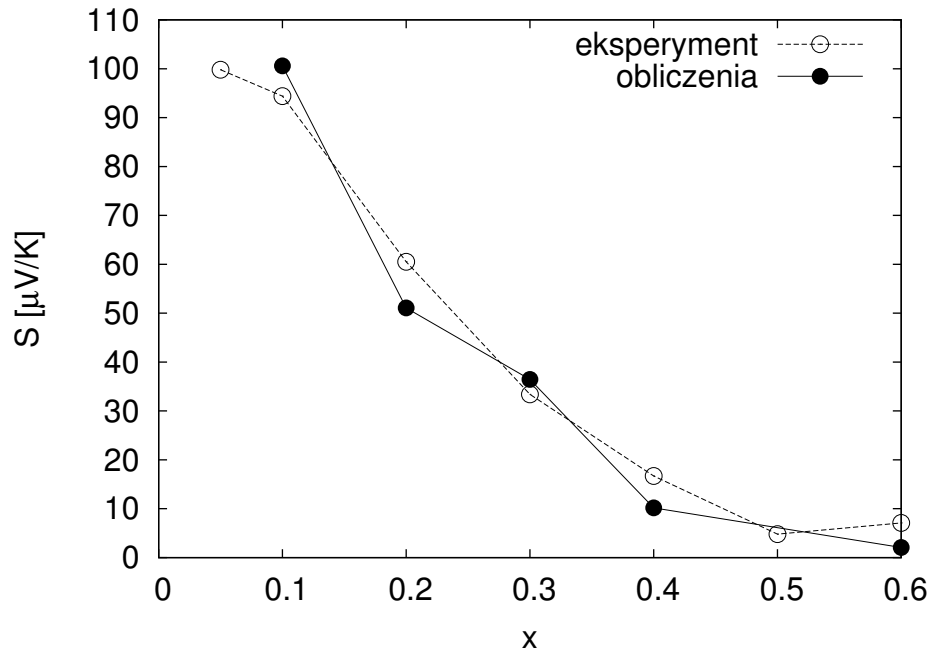
Rysunek 7.20: Średnie czasy życia elektronów na poszczególnych płatach powierzchni Fermiego w $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ wraz ze średnią po całej powierzchni Fermiego.

nych do 90K oraz 300K z wynikami doświadczalnymi pokazuje tabela 7.4. Dla $T=300K$ porównanie to jest również pokazane na rysunku 7.21. Dobra zgodność z danymi eksperymentalnymi jest dowodem na to, że własności transportowe w $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ są zdeterminowane przez nieporządek chemiczny.

W przypadku omawianego stopu, wyniki uzyskane przy pomocy wzoru (7.39) nie są już tak dokładne jak w przypadku $Co_{1-x}Cu_xTiSb$. Wartości nachylenia S/T w $\mu V/K^2$ wynoszą 0.356, 0.278, 0.122 i 0.088 odpowiednio dla $x = 0.1, 0.2, 0.4$ i 0.6 . Wartości współczynników Seebecka w 90K wynoszą więc odpowiednio 32, 25, 11 i $8 \mu V/K$. Porównując te liczby z danymi w tabeli 7.4 widzimy, że założenie niezależnej od energii ruchliwości elektronów znacznie

x	S_{exp}^{90K} [$\mu V/K$]	S_{calc}^{90K} [$\mu V/K$]	S_{exp}^{300K} [$\mu V/K$]	S_{calc}^{90K} [$\mu V/K$]
0.1	29.8	30.3	94.4	100.6
0.2	12.6	15.3	60.5	51.1
0.3	4.6	10.0	33.4	36.5
0.4	-0.4	0.6	7.1	2.1

Tablica 7.4: Obliczone ze wzoru (7.35) i ekstrapolowane do $T = 90K$ i $T = 300K$ wartości współczynnika Seebecka w $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ porównane z danymi doświadczalnymi [72, 73].



Rysunek 7.21: Porównanie obliczonych oraz doświadczalnych [73] wartości współczynników Seebecka dla $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSn}$ w temperaturze 300K .

zawyża wartości obliczonej termosiły dla wszystkich koncentracji, przy czym różnice są tym większe im większa jest zawartość skandu.

Rozdział 8

Podsumowanie

Celem niniejszej rozprawy było przedstawienie nowej metody obliczeń struktury elektronowej w ciałach stałych. Metoda ta, wykorzystująca koncepcję potencjału stochastycznego Stratonowicza-Hubbarda i nazwana SPA (Stochastic Potential Approximation) ma dawać istotnie lepsze wyniki obliczeń w materiałach silnie skorelowanych niż powszechnie stosowana metoda funkcjonalów gęstości w przybliżeniu LDA. Nowy formalizm bazuje na twierdzeniu Stratonowicza-Hubbarda, zgodnie z którym, dwucząstkowe oddziaływania pomiędzy elektronami można modelować zewnętrznym potencjałem efektywnym fluktuującym w przestrzeni i czasie. Żeby uzyskać pierwsze wyniki przy pomocy metody SPA, została ona, z kilku względów, zastosowana do układów jednowymiarowych. Głównymi zaletami w tym przypadku są szybkość i prostota obliczeń w porównaniu w układami rzeczywistymi, a także pełna analogia formalizmu w jednym i trzech wymiarach. W celu uzyskania jak największej dokładności i szybkości obliczeń, standardowa macierz KKR została zastąpiona nową macierzą $P(E, k)$ z prawie liniową zależnością wartości własnych od energii. Macierz tą można analogicznie konstruować w przypadku trójwymiarowym. Jest ona już z powodzeniem stosowana do obliczeń w rzeczywistych układach z wieloma (kilkudziesięcioma) atomami w komórce elementarnej. Przedstawiona jednowymiarowa implementacja metody KKR pozwala uzyskać dokładne, samouzgodnione wyniki obliczeń. Gęstość stanów jest wyznaczana z formuły Lloyd'a, a potencjał wymiennie-korelacyjny został skonstruowany w sposób analogiczny do trójwymiarowego potencjału Slatera.

Następnie został podany przepis na konstruowanie zbioru potencjałów efektywnych wraz z prawdopodobieństwami ich występowania bazując na wynikach obliczeń w przybliżeniu LDA w taki sposób, aby możliwie najdokładniej modelowały dwucząstkowe oddziaływanie pomiędzy elektronami. Obliczenia z tak zadany potencjałem stochastycznym zostały wykonane metodą KKR w przybliżeniu potencjału koherentnego (CPA). Również w tym procesie udało się otrzymać samouzgodnienie, przeciętnie w około kilkunastu iteracjach.

Najważniejszą jakościowo różnicą w wynikach uzyskiwanych metodą SPA w porównaniu z przybliżeniem LDA jest pojawienie się skończonych czasów życia elektronów w poszczególnych stanach kwantowych. Ma to szczególnie duże znaczenie w obliczeniach własności transportowych, gdzie czasy życia wchodzi bezpośrednio do formuł na przewodność elektryczną czy współczynnik Seebecka. Dzięki temu obliczenia tego typu będą możliwe nie tylko w stopach

ale również w materiałach uporządkowanych.

W drugiej części pracy zostały przedstawione wyniki obliczeń transportowych dla rzeczywistych stopów o strukturze pół-Heuslera. W przypadku stopów skończone czasy życia wynikają z nieporządku strukturalnego, z oddziaływania elektron-elektron oraz elektron-fonon. W zaprezentowanych obliczeniach na razie uwzględniany jest tylko pierwszy mechanizm. W celu uwzględnienia oddziaływania elektron-elektron, należy wykonać obliczenia metodą SPA. Niestety, zastosowanie opisanego tutaj formalizmu do rzeczywistych materiałów nieuporządkowanych okazało się bardzo skomplikowane numerycznie i nie zostało przedstawione w niniejszej pracy. Jak się jednak okazuje, nawet uwzględnienie wyłącznie nieporządku podstawieniowego przy obliczaniu czasów życia daje bardzo dobrą zgodność obliczeń siły termoelektrycznej z doświadczeniem. Unikalną zaletą zastosowania metody KKR-CPA w tego typu obliczeniach jest możliwość wyznaczania powierzchni Fermiego i czasów życia w dowolnym jej punkcie. W przypadku obliczeń współczynnika Seebecka np. metodą LAPW, czas życia przyjmuje się jako stały na całej powierzchni Fermiego, w związku z czym nie występuje on w ogóle w formule (7.35).

Metoda SPA wykorzystująca potencjał efektywny zadany procesem stochastycznym po doświadczeniach w jednym wymiarze jest możliwa do zaimplementowania w rozsądnym czasie także w układach trójwymiarowych. W niniejszej rozprawie zostały przedstawione podstawy fizyczne metody SPA, niezbędny do jej implementacji formalizm matematyczny i numeryczny oraz konieczne do praktycznej realizacji uproszczenia. Praca zawiera również pierwsze wyniki dla jednowymiarowego modelu sieci krystalicznej oraz potencjalni obszar przyszłych zastosowań. Podobieństwo formalizmu wielokrotnego rozpraszania w jednym i trzech wymiarach oraz istniejący trójwymiarowy kod KKR-CPA z pełnym potencjałem dają gwarancję pierwszych sukcesów metody SPA w obliczeniach struktury elektronowej rzeczywistych ciał stałych w niedalekiej przyszłości.

Niniejsza praca była finansowana z grantu promotorskiego nr 1P03B 162 29.

Publikacje własne

- [1] T.Stopa, S.Kaprzyk, J.Toboła, 'Linear aspects of the Korringa-Kohn-Rostoker formalism', *J.Phys.: Condens. Matter* **16**, 4921 (2004)
- [2] Yu.Stadnyk, A.Horyn, V.Sechovsky, L.Romaka, Ya.Mudryk, J.Tobola, T.Stopa, S.Kaprzyk and A.Kolomiets, 'Crystal structure, electrical transport properties and electronic structure of the $VFe_{1-x}Cu_xSb$ solid solution', *J. Alloys Comp.* **402**, 30 (2005)
- [3] T.Stopa, J.Tobola, S.Kaprzyk, E.K.Hlil and D.Fruchart, 'Resistivity and thermopower calculations in half-Heusler $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ alloys from the KKR-CPA method', *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6379 (2006)
- [4] T.Stopa, B.Szafran, M.B.Tavernier and F.M.Peeters, 'Dependence of the vortex structure in quantum dots on the range of the inter-electron interaction', *Phys. Rev. B* **73**, 75315 (2006)

Wystąpienia konferencyjne

- [1] F.M.Peeters, M.B.Tavernier, T.Stopa, E.Anisimovas and B.Szafran, 'Vortex structure of few electron quantum dots in high magnetic fields', EuroMagNET Theory Group Workshop, Drezno, 2006
- [2] T.Stopa, J.Tobola and S.Kaprzyk, 'Effect of Fermi surface shape on transport properties in $Fe_{1-x}Ni_xTiSb$ half-Heusler alloys', 2nd European Conference on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [3] T.Stopa, J.Tobola, S.Kaprzyk, E.K.Hlil and D.Fruchart, 'Electron transport properties in $M_{1-x}Sc_xNiSn$ ($M = Ti$ and Zr) from KKR-CPA calculations', 3rd European Conference on Thermoelectrics, Nancy, str. 168, 2005
- [4] T.Stopa, J.Tobola and S.Kaprzyk, 'Residual conductivity and Seebeck coefficient calculations in $TiCo_{1-x}Cu_xSb$ alloys', Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics, str. 132, 2006
- [5] E.K.Hlil, J.Tobola, T.Stopa, S.Kaprzyk, D.Fruchart and L.Romaka, 'Site dependent disorder effect on electronic structure and transport properties in half-Heusler systems', Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics, Wiedeń, 2006
- [6] J.Tobola, T.Stopa, B.Wiendlocha, A.Bansil and S.Kaprzyk, 'Electronic structure of disordered $Fe_{3-x}Cr_xSi$ by KKR-CPA method', Proceedings of the 15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Kraków, 2006

Literatura

- [1] T.Stopa, S.Kaprzyk, J.Toboła, J.Phys.: Condens. Matter **16**, 4921 (2004)
- [2] W.Kohn, N.Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954)
- [3] B.Segall, Phys. Rev. **105**, 108 (1957)
- [4] F.S.Ham, B.Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961)
- [5] J.C.Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- [6] W.H.Butler, Phys. Rev. B **14**, 468 (1976)
- [7] J.Schwitalla, B.L.Gyorffy, J.Phys.: Condens. Matter **10**, 10955 (1998)
- [8] P.Hohenberg, W.Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964)
- [9] W.Kohn, L.J.Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965)
- [10] N.D. Mermin, Phys. Rev. **137**, 1441 (1965)
- [11] P.Weinberger, Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter, Clarendon Press, Oxford 1990
- [12] I.I.Gegusin and L.I.Leontieva, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 5689 (1990)
- [13] J.Minar, L.Chioncel, A.Perlov, M.I.Katsnelson and A.I.Lichtenstein, Phys. Rev. B **72**, 045125 (2005)
- [14] A.Gonis, W.Butler, "Multiple Scattering in Solids", Springer
- [15] P.Soven, Phys. Rev. **156**, 809 (1967)
- [16] J.S.Faulkner, G.M.Stocks, Phys. Rev. B **21**, 3222 (1980)
- [17] A.Bansil, S.Kaprzyk, P.E.Mijnarends, J.Toboła, Phys. Rev. B **60**, 13396 (1999)
- [18] S.Kaprzyk, A.Bansil, Phys. Rev. B **42**, 7358 (1990)
- [19] S.Kaprzyk and A.Bansil, Phys. Rev. B **26**, 367 (1982)
- [20] S.Kaprzyk, Acta Physica Polonica A **91**, 135 (1997)
- [21] S.Kaprzyk, Zeszyty Naukowe AGH **4**, 1985

- [22] R.Mills and P.Ratanavararaksa, Phys. Rev. B **18**, 5291 (1978)
- [23] A.R.Williams, P.J.Feibelman, N.D.Lang, Phys. Rev. B **26**, 5433 (1982)
- [24] D.D.Johnson, F.J.Pinski, Phys. Rev. B **30**, 5508 (1984)
- [25] F.Ducastelle, J.Phys. C: Solid State Phys. **7**, 1795 (1974)
- [26] D.D.Johnson, D.M.Nicholson, F.J.Pinski, B.L.Gyorffy and G.M.Stocks, Phys. Rev. B **41**, 9701 (1990)
- [27] D.D.Johnson, D.M.Nicholson, F.J.Pinski, B.L.Gyorffy and G.M.Stocks, Phys. Rev. Lett. **56**, 2088 (1986)
- [28] D.A.Rowlands, J.B.Staunton and B.L.Gyorffy, Phys. Rev. B **67**, 115109 (2003)
- [29] P.Lloyd, Proc. Phys. Soc. **90**, 207 (1967)
- [30] A.Gonis and G.M.Stocks, Phys. Rev. B **25**, 659 (1982)
- [31] B.L.Gyorffy, Phys. Rev. B **5**, 2382 (1972)
- [32] R.Mills, L.J.Gray and T.Kaplan, Phys. Rev. B **27**, 3252 (1983)
- [33] V.I.Anisimov, F.Aryasetiawan and A.I.Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997)
- [34] A.B.Shick, A.I.Lichtenstein and W.E.Pickett, preprint, arXiv:cond-mat/9903439 (1999)
- [35] W.Kohn, Phys. Rev. **115**, 809 (1959)
- [36] A.Luther and I.Peschel, Phys. Rev. Lett. **32**, 992 (1974)
- [37] H.R.Zeller, Phys. Rev. Lett. **28**, 1452 (1972)
- [38] A.B.Alfonso and G.Q.Hai, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 6701 (2003)
- [39] J.S.Faulkner and J.Korringa, Phys. Rev. **122**, 390 (1961)
- [40] H.Q.Lin, D.K.Campbell and R.T.Clay, Chinese Journal of Physics **38** (2000)
- [41] J.E.Hirsch, R.L.Sugar, D.J.Scalapino and R.Blankenbecler, Phys. Rev. B **26**, 5033 (1982)
- [42] S.Tomonaga, Progr. of Theor. Phys. **5**, 544 (1950)
- [43] J.M.Luttinger, J. Math. Phys. **4**, 1154 (1963)
- [44] D.C.Mattis and E.H.Lieb, J. Math. Phys. **6**, 304 (1965)
- [45] C.N.Yang, Phys. Rev. Lett. **19**, 1312 (1967)
- [46] J.Callaway, X.Zou and D.Bagayoko, Phys. Rev. B **27**, 631 (1983)

- [47] M.Weinert, E.Wimmer and A.J.Freeman, Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982)
- [48] O.Gunnarsson and B.I.Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976)
- [49] C.Filippi, C.J.Umrigar and X.Gonze, preprint, arXiv:cond-mat/9607045 (1996)
- [50] R.L.Stratonovich, Sov. Phys. Dok. **2**, 416 (1958)
- [51] J.Hubbard, Phys. Rev. Lett. **3**, 77 (1959)
- [52] F.W.Wiegel and J.Hijmans, Kroninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen - Proceedings, Series B, **77** , No 3 (1974)
- [53] J.Hubbard, Phys. Rev. B **23**, 5974 (1981)
- [54] J.Hubbard, Phys. Rev. B **19**, 2626 (1979)
- [55] J.Hubbard, Phys. Rev. B **20**, 4584 (1979)
- [56] D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett. **23**, 95 (1969)
- [57] M.Cyrot, Phys. Rev. Lett. **25**, 871 (1970)
- [58] S.Q.Wang, W.E.Evenson and J.R.Schrieffer, Phys. Rev. Lett. **23**, 92 (1969)
- [59] W.E.Evenson, J.R.Schrieffer and S.Q.Wang, J. Appl. Phys. **41**, 1199 (1970)
- [60] V.Korenman, J.L.Murray and R.E.Prange, Phys. Rev. B **16**, 4032 (1977)
- [61] V.Korenman, J.L.Murray and R.E.Prange, Phys. Rev. B **16**, 4048 (1977)
- [62] V.Korenman, J.L.Murray and R.E.Prange, Phys. Rev. B **16**, 4058 (1977)
- [63] R.E.Prange and V.Korenman, Phys. Rev. B **19**, 4691 (1979)
- [64] C.S.Wang, R.E.Prange and V.Korenman, Phys. Rev. B **25**, 5766 (1982)
- [65] H.Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 802 (1981)
- [66] M.A.Klenin and J.A.Hertz, Phys. Rev. B **14**, 3024 (1976)
- [67] F.Shi and T.Lin, Phys. Rev. B **48**, 12795 (1993)
- [68] Feynman, Hibbs, 'Quantum Mechanics and Path Integrals', McGraw-Hill (1965)
- [69] W.H.Butler and G.M.Stocks, Phys. Rev. B **29**, 4217 (1984)
- [70] Yu.Stadnyk, Yu.Gorelenko, A.Tkachuk, A.Goryn, V.Davydov and O.Bodak, J. Alloys Comp. **329**, 37 (2001)
- [71] Yu.Stadnyk, A.Horyn, V.Sechovsky, L.Romaka, Ya.Mudryk, J.Tobola, T.Stopa, S.Kaprzyk and A.Kolomiets, J. Alloys Comp. **402**, 30 (2005)

- [72] L.Romaka, Yu.Stadnyk, A.Horyn, M.G.Shelyapina, V.S.Kasperovich, D.Fruchart, E.K.Hlil, P.Wolfers, *J. Alloys Comp.* **396**, 64 (2005)
- [73] A.Horyn, O.Bodak, L.Romaka, Yu.Gorelenko, A.Tkachuk, V.Davydow and Yu.Stadnyk, *J. Alloys Comp.* **363**, 10 (2004)
- [74] J.Tobola, L.Jodin, P.Pecheur, H.Scherrer, G.Venturini, B.Malaman, and S.Kaprzyk, *Phys. Rev. B* **64**, 155103 (2001)
- [75] A.Horyn, Yu.Stadnyk, L.Romaka, Yu.Gorelenko and J.Tobola, 4th European Conference on Thermoelectrics, Cardiff, 2006
- [76] T.Stopa, J.Tobola, S.Kaprzyk, E.K.Hlil and D.Fruchart, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6379 (2006)
- [77] T.Stopa, J.Tobola and S.Kaprzyk, 2nd European Conference on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [78] T.Stopa, J.Tobola, S.Kaprzyk, E.K.Hlil and D.Fruchart, 3rd European Conference on Thermoelectrics, Nancy, 2005, str. 168
- [79] T.Stopa, J.Tobola and S.Kaprzyk, 25th International Conference on Thermoelectrics, Wiedeń, p.132 (2006)
- [80] E.K.Hlil, J.Tobola, T.Stopa, S.Kaprzyk, D.Fruchart and L.Romaka, Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics, (2006)
- [81] S.Sahrokpori, B.Barbiellini, R.S.Markiewicz, S.Kaprzyk, M.Lindroos and A.Bansil, *Phys. Rev. B* **61**, 7388 (1999)
- [82] N.I.Kulikov, M.Alouani, M.A.Khan and M.V.Magnitskaya, *Phys. Rev. B* **36**, 929 (1987)