

DIPLOMOVÁ PRÁCE:

**RELATIVISTICKÁ TEORIE TRANSPORTNÍCH
VLASTNOSTÍ MAGNETICKÝCH SLITIN**

Prohlašuji, že jsem tuto práci sepsal samostatně a využíval jsem pouze literaturu uvedenou na straně 35.

Tomáš Zálezák

V Brně dne 19. května 2008

Poděkování

Chtěl bych poděkovat doc. RNDr. Iljovi Turkovi, DrSc., který vedl moji práci, věnoval mi mnoho času ke konzultacím, poskytl mi potřebnou literaturu a řadu komentářů k textu práce.

Diplomová práce vznikla s částečnou finanční podporou Grantové agentury Akademie věd České republiky (projekt A100100616).

Tomáš Záležák

Anotace

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na teorii, popis numerického řešení a výsledky z prvních principů určovaných transportních vlastností substitučně neuspořádaných feromagnetických kovových slitin.

Vypracovaný postup je založen na Kubo-Greenwoodově teorii lineární odezvy, teorii funkcionálu hustoty, metodě linearizovaných muffin-tinových orbitalů a přiblížení koherentního potenciálu. Byl vyzkoušen na vybraných binárních systémech (Co-Ni, Cu-Ni) zejména s ohledem na anizotropii spontánní magnetorezistivity a spinorbitální interakci. Získané hodnoty byly srovnány s dostupnými měřeními i s dalšími teoretickými výsledky.

Annotation

The presented diploma thesis reviews theoretical backgrounds, details of numerical implementation and results of an ab initio approach to transport properties of disordered ferromagnetic metallic alloys.

The developed technique is based on the Kubo-Greenwood linear response theory, the density-functional formalism, the linear muffin-tin orbital method and the coherent potential approximation.

The scheme is applied to selected binary systems (Co-Ni, Cu-Ni) with particular focus on the spontaneous magnetoresistance anisotropy and on the effect of the spin-orbit interaction. The obtained results are compared to available experimental data as well as to other theoretical values.

OBSAH

I Úvod	1
II Transportní vlastnosti kovových slitin	2
II.1 Vodivost elektronového plynu	2
II.2 Kubova teorie lineární odezvy	3
II.2.1 Obecná formulace	3
II.2.2 Odvození vztahu pro elektrickou vodivost při nulové teplotě	5
II.2.3 Vyjádření tenzoru vodivosti pomocí Greenovy funkce	6
II.2.4 Vyjádření operátoru proudové hustoty	7
II.3 Platnost Kubo-Greenwoodova vzorce	8
III Elektronová struktura pevných látek	9
III.1 Teorie funkcionálu hustoty	9
III.2 Teorie linearizovaných muffin-tinových orbitalů	10
III.2.1 Aproximace atomových sfér	10
III.2.2 Schrödingerova rovnice	10
III.2.3 Jednouzlová úloha	11
III.2.4 Muffin-tinové orbitály	11
III.2.5 Mřížková Fourierova transformace	12
III.2.6 Variační princip	13
III.2.7 Linearizované muffin-tinové orbitály	13
III.2.8 Greenovy funkce	14
III.2.9 Těsnovazební linearizované muffin-tinové orbitály	15
III.3 Relativistická teorie	16
III.3.1 Kohnova-Shamova-Diracova rovnice	16
III.3.2 Spinorbitální interakce	16
III.3.3 Relativistická těsnovazební metoda linearizovaných muffin-tinových orbitalů	17
III.4 Substitučně neuspořádané slitiny	19
III.4.1 Přiblížení koherentního potenciálu	19
III.4.2 Vodivost substitučně neuspořádaných slitin	21
IV Numerické řešení	23
V Výsledky	26
V.1 Slitina kobalt-nikl	26
V.2 Slitina měď-nikl	30
VI Závěr	34

I. ÚVOD

Kovy a jejich slitiny se vyznačují tím, že velmi dobře vedou elektrický proud. Tato vlastnost je dána vazbami mezi jednotlivými atomy, která se odlišuje od většiny ostatních pevných látek, a proto je někdy nazývána *kovovou vazbou*. Zatímco u většiny jiných látek jsou valenční elektrony ke svým atomům pevně vázány, v kovech je toto působení slabší a elektrony mohou snadno přeskakovat z jednoho atomu na druhý. Kvalitativně to lze vysvětlit tak, že pásová struktura kovů prakticky neobsahuje žádný zakázaný pás, elektrony proto mohou přecházet mezi valenčním a vodivostním pásem a nahodile se pohybovat. Působí-li na ně navíc vnější elektrické pole, převažuje v jejich pohybech jeden směr, kovem prochází elektrický proud.

Schopnost vodiče vést elektrický proud závisí kromě vlastní elektronové struktury i na vnějších parametrech, např. na teplotě. Z experimentů a termodynamických úvah vyplývá, že pro většinu kovů elektrický odpor s teplotou narůstá. Vodivost některých materiálů se však měřitelně mění také v závislosti na vnějším magnetickém poli, a to jak jeho velikosti, tak jeho směru, což objevil už lord Kelvin roku 1857 [1]. Tento jev se nazývá *magnetorezistivita*.

Mnohem většího významu dosahuje *obří magnetorezistivita* objevená A. Fertem a P. Grünbergem, která nastává v magnetických multivrstvách. Tyto materiály jsou velmi citlivé i pro slabá magnetická pole, našly tedy uplatnění především ve čtecích hlavách pevných disků a umožnily řádově zvýšit jejich kapacitu. Za tento objev byla v roce 2007 udělena Nobelova cena za fyziku [2].

Tato diplomová práce je zaměřena na vodivost substitučně neuspořádaných slitin v pohledu relativistické teorie s ohledem na spinorbitální interakci. Elektronová struktura je popisována pomocí teorie funkcionálu hustoty, konkrétně přiblížení koherentního potenciálu (CPA) a těsnovazební verze linearizovaných muffin-tinových orbitalů (TB-LMTO). Vlastní vodivost je poté určena s pomocí Kubovy teorie lineární odezvy. Důležitou součástí práce je numerické řešení uplatněné na několik substitučně neuspořádaných slitin a srovnání výsledků jak s nerelativistickým řešením, tak s převzatými experimentálními výsledky a též s výsledky cizích numerických řešení.

II. TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI KOVOVÝCH SLITIN

II.1 Vodivost elektronového plynu

Nejprve bude popsána stejnosměrná vodivost pevné látky podle Drudeho modelu. Podrobnější výklad je v [3].

Za předpokladu, že volné elektrony v pevné látce (vodiči) tvoří ideální plyn, lze uvažovat, že na sebe mimo srážky nepůsobí.

Nachází-li se vodič v elektrostatickém poli, působí na každý elektron síla $F = -eE$. Pro rychlost elektronu potom platí

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0) + \frac{\mathbf{F}}{m}t = \mathbf{v}(0) - \frac{eE\mathbf{t}}{m}, \quad (\text{II.1})$$

kde $\mathbf{v}(0)$ označuje rychlost bezprostředně po srážce s jiným elektronem. Po středování dostaneme

$$\langle \mathbf{v}(t) \rangle = -\frac{eE\mathbf{t}}{m}, \quad (\text{II.2})$$

kde τ je střední doba mezi srážkami. Pomocí střední rychlosti lze určit hustotu elektrického proudu (n označuje objemovou hustotu elektronů)

$$\mathbf{j} = -ne\langle \mathbf{v}(t) \rangle = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right) \mathbf{E}. \quad (\text{II.3})$$

Podle Ohmova zákona platí vztah mezi elektrickým proudem a polem

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (\text{II.4})$$

Porovnáním potom nalezneme vztah pro stejnosměrnou elektrickou vodivost:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (\text{II.5})$$

Střední dobu mezi srážkami lze vypočítat jako podíl střední volné dráhy λ a střední kvadratické rychlosti v_K :

$$\tau = \frac{\lambda}{v_K}. \quad (\text{II.6})$$

Střední volná dráha je rovna

$$\lambda = \frac{1}{n \cdot \sigma_t}, \quad (\text{II.7})$$

kde $\sigma_t = \int f(\Omega) d\Omega$ je celkový účinný průřez rozptylu a $f(\Omega)$ je funkce charakterizující rozptyl a nezávisící na rychlosti. Střední kvadratická rychlost pro jednočásticový plyn je dána výrazem

$$v_K = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (\text{II.8})$$

Odtud již snadno dostaneme, že pro $T \rightarrow 0$ se střední doba mezi srážkami blíží limitně nekonečnu ($\tau \rightarrow \infty$), odtud potom plyne nekonečná vodivost a nulový odpor: $\sigma \rightarrow \infty$ a $\rho \rightarrow 0$. Podrobnější výklad teorie rozptylu je v [4], termodynamika pak v [5].

Drudeho model je možné využít jako fenomenologický popis ideálního jednoatomového krystalu, který je dokonale periodický. V takovém prostředí se volné elektrony mohou pohybovat bez srážek s krystalovou mříží, při nulové teplotě lze tedy očekávat nulový elektrický odpor. Skutečné vodiče jsou však obvykle polykrystalické a krystalové mříže obsahují poruchy, na nichž se elektrony rozptylují, takže ani při nulové teplotě nemají nulový odpor.

U substitučně neuspořádaných slitin rovněž není krystalová mříž dokonale periodická a tento jednoduchý popis proto není možné použít (není splněn předpoklad ideálního elektronového plynu o působení pouze během srážek). Je proto nutné použít jiné postupy. V této práci jde zejména o Kubovu teorii lineární odezvy a kvantově mechanický popis elektronové struktury.

II.2 Kubova teorie lineární odezvy

II.2.1 Obecná formulace

Rovnovážný stav popisuje hamiltonián \hat{H}_0 , poruchu způsobenou vnějším polem popisuje časově závislý operátor [6]

$$\hat{P}(t) = \hat{P}e^{-i\omega t + \eta t} + \hat{P}^\dagger e^{i\omega t + \eta t}. \quad (\text{II.9})$$

Pro $\eta \rightarrow 0+$ a počáteční čas $t \rightarrow -\infty$ dostaneme $\hat{H}(t) \rightarrow \hat{H}_0$. Soustavu potom popisuje Schrödingerova rovnice s hamiltoniánem $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{P}(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_m(t)\rangle = \hat{H} |\psi_m(t)\rangle. \quad (\text{II.10})$$

Pro soustavu bez poruchy platí bezčasová Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}_0 |\psi_m\rangle = E_m |\psi_m\rangle. \quad (\text{II.11})$$

Soustavu lze popisovat i maticí hustoty:

$$\hat{\rho}_0 = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}_0}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad Z = \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}_0}]. \quad (\text{II.12})$$

Matici hustoty lze zapsat i v bázi vlastních vektorů neporušeného hamiltoniánu:

$$\hat{\rho}_0 = \sum_m |\psi_m\rangle w_m \langle \psi_m|, \quad w_m = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m}. \quad (\text{II.13})$$

Analogicky lze maticí hustoty popsat celou soustavu, na níž působí i porucha:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_m |\psi_m(t)\rangle w_m \langle \psi_m(t)|. \quad (\text{II.14})$$

Přitom platí okrajové podmínky:

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} e^{iE_m t} |\psi_m(t)\rangle = |\psi_m\rangle, \quad \lim_{t \rightarrow -\infty} \hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0. \quad (\text{II.15})$$

Matice hustoty $\hat{\rho}$ dále splňuje *kvantovou Liouvillovu rovnici*, kterou lze odvodit ze Schrödingerovy rovnice (viz [7]):

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hat{P}(t), \hat{\rho}(t)]. \quad (\text{II.16})$$

Rozepíšme matici hustoty na rovnovážnou část a malou část ovlivněnou poruchou:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1(t), \quad \lim_{t \rightarrow -\infty} \hat{\rho}_1(t) = \hat{0}. \quad (\text{II.17})$$

Po dosazení do (II.16) dostaneme s omezením na poruchové členy 1. řádu

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_1(t)}{\partial t} = [\hat{H}_0, \hat{\rho}_1(t)] + [\hat{P}(t), \hat{\rho}_0]. \quad (\text{II.18})$$

Odtud dostaneme rovnici pro $\hat{\rho}_1(t)$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_1(t)}{\partial t} + [\hat{\rho}_1(t), \hat{H}_0] = [\hat{P}(t), \hat{\rho}_0] = [\hat{P}, \hat{\rho}_0] e^{-i\omega t + \eta t} + [\hat{P}^\dagger, \rho_0] e^{i\omega t + \eta t}. \quad (\text{II.19})$$

Očekáváme řešení ve tvaru

$$\hat{\rho}_1(t) = \hat{\alpha} e^{-i\omega t + \eta t} + \hat{\alpha}^\dagger e^{i\omega t + \eta t}. \quad (\text{II.20})$$

Po dosazení dostaneme vztahy

$$i\hbar(-i\omega + \eta)\hat{\alpha} + [\hat{\alpha}, \hat{H}_0] = [\hat{P}, \hat{\rho}_0], \quad i\hbar(i\omega + \eta)\hat{\alpha}^\dagger + [\hat{\alpha}^\dagger, \hat{H}_0] = [\hat{P}^\dagger, \hat{\rho}_0]. \quad (\text{II.21})$$

V bázi vlastních stavů hamiltoniánu \hat{H}_0 , kde $\langle \psi_s | \hat{\alpha} | \psi_r \rangle = \alpha_{sr}$ a $\langle \psi_s | \hat{P} | \psi_r \rangle = P_{sr}$, vyjde

$$\hbar(\omega + i\eta)\alpha_{sr} + \alpha_{sr}(E_r - E_s) = P_{sr}(w_r - w_s). \quad (\text{II.22})$$

Odtud dostaneme

$$\alpha_{sr} = P_{sr} \frac{w_r - w_s}{\hbar(\omega + i\eta) + E_r - E_s}. \quad (\text{II.23})$$

Máme-li fyzikální veličinu A s operátorem \hat{A} a soustavu s maticí hustoty $\hat{\rho}(t)$, je střední hodnota určena vztahem

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \text{Tr}[\hat{A}\hat{\rho}(t)] = \langle \hat{A}_0 \rangle + \langle \hat{A}_1 \rangle, \quad \langle \hat{A}_0 \rangle = \text{Tr}[\hat{A}\hat{\rho}_0], \quad \langle \hat{A}_1(t) \rangle = \text{Tr}[\hat{A}\hat{\rho}_1(t)]. \quad (\text{II.24})$$

Zabývejme se nyní střední hodnotou časově závislého příspěvku od poruchy:

$$\langle \hat{A}_1(t) \rangle = \text{Tr}[\hat{A}\hat{\alpha}] e^{-i\omega t + \eta t} + \text{Tr}[\hat{A}\hat{\alpha}^\dagger] e^{i\omega t + \eta t} = \sum_{r,s} A_{rs} \alpha_{sr} e^{-i\omega t + \eta t} + A_{rs} \alpha_{rs}^* e^{i\omega t + \eta t}. \quad (\text{II.25})$$

Zavedeme-li nyní susceptibilitu ve tvaru

$$\chi(\omega) = \sum_{r,s} A_{rs} P_{sr} \frac{w_r - w_s}{\hbar(\omega + i\eta) + E_r - E_s}, \quad (\text{II.26})$$

dostaneme dosazením do (II.25) s využitím (II.23)

$$\langle \hat{A}_1(t) \rangle = \chi(\omega) e^{-i\omega t + \eta t} + \chi^*(\omega) e^{i\omega t + \eta t}. \quad (\text{II.27})$$

Ve výrazu stále platí limita $\eta \rightarrow 0+$, stejně jako ve vztahu pro operátor poruchy (II.9).

II.2.2 Odvození vztahu pro elektrickou vodivost při nulové teplotě

Předchozí odstavce byly věnovány obecnému odvození. Následující vztahy předpokládají, že jak operátor poruchy \hat{P} , tak operátor zjišťované veličiny \hat{A} (zde proudové hustoty \hat{J}) jsou jedoelektronové. Hamiltonián \hat{H}_0 nezahrnuje interakční členy. Potom lze předchozí formulaci provést pouze pomocí stavů a operátorů jednočásticového Hilbertova prostoru. Energie E_r a E_s se pak vztahují k vlastním stavům jednočásticového hamiltoniánu \hat{H}_0 a veličiny w_r přejdou na Fermi-Diracova obsazovací čísla.

Počítejme, že vnější porucha pochází od elektrostatického ($\omega = 0$) pole E , které vyvolá polarizaci P , porucha je potom rovna¹

$$\hat{P} = -\hat{\Pi} \cdot E e^{\eta t}, \quad (\text{II.28})$$

kde $\hat{\Pi}$ je operátor polarizace (viz [9]). Odezvou na elektrostatické pole je elektrický proud²

$$\hat{J} = \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Pi} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\Pi}, \hat{H}_0]. \quad (\text{II.29})$$

Operátor proudové hustoty \hat{J} tedy stojí na místě operátoru $\hat{A}_1(t)$ v předchozích vztazích. Susceptibilitou je v tomto případě elektrická vodivost, v obecném případě pak tenzor elektrické vodivosti³. Ve složkovém zápisu se souřadnicovými indexy $\mu, \nu \in \{x, y, z\}$ má Ohmův zákon tuto podobu

$$j^\mu = \sum_\nu \sigma_{\mu\nu} E^\nu. \quad (\text{II.30})$$

Vraťme se k operátoru proudové hustoty:

$$\begin{aligned} \hat{J}^\mu &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{\Pi}^\mu, \hat{H}_0], \\ J_{sr}^\mu &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_s | [\hat{\Pi}^\mu, \hat{H}_0] | \psi_r \rangle = \frac{1}{i\hbar} \Pi_{sr}^\mu (E_r - E_s). \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

Pro tenzor elektrické vodivosti $\sigma^{\mu\nu}$ platí:

$$\sigma^{\mu\nu} = - \sum_{r,s} J_{rs}^\mu \Pi_{sr}^\nu \frac{w_r - w_s}{E_r - E_s + i\hbar\eta}. \quad (\text{II.32})$$

Stejně jako v předchozích výrazech označuje symbol η malou veličinu⁴. Pro tenzor

¹ Srov. $\delta W = - \int dV (\mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{E})$ (viz též [8]).

² Srov. $\mathbf{j} = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P}$ (viz též [8]).

³ Ve vztahu pro vodivost-susceptibilitu je třeba dosadit místo operátoru poruchy \hat{P} operátor polarizace $-\hat{\Pi}$, aby tato vodivost odpovídala Ohmovu zákonu (II.30).

⁴ Hlavní hodnota nevlastního integrálu (residua v horní polorovině z_k a na reálné ose x_l):

$$\wp \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \right\} = 2\pi i \sum_{\Im z_k > 0} \text{res } f(z_k) + \pi i \sum_{x_l \in \mathbb{R}} \text{res } f(x_l).$$

Potom platí:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{f(x)}{x - x_0 \pm i\eta} = \wp \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{f(x)}{x - x_0} \right\} \mp i\pi f(x_0).$$

Pro lomený výraz dostaneme:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x - x_0 \pm i\eta} = \wp \left\{ \frac{1}{x - x_0} \right\} \mp i\pi \delta(x - x_0). \quad (\text{II.33})$$

vodivosti dále s využitím (II.31) dostaneme pro limitu $\eta \rightarrow 0$:

$$\sigma^{\mu\nu} = -i\hbar \sum_{r,s} J_{rs}^\mu J_{sr}^\nu \frac{w_r - w_s}{E_r - E_s} \left[\wp \frac{1}{E_r - E_s} - i\pi\delta(E_r - E_s) \right]. \quad (\text{II.34})$$

Pro symetrickou část tenzoru vodivosti platí:

$$\sigma^{\mu\nu} + \sigma^{\nu\mu} = -i\hbar \sum_{r,s} \overbrace{(J_{rs}^\mu J_{sr}^\nu + J_{rs}^\nu J_{sr}^\mu)}{\spadesuit} \left[\overbrace{\frac{w_r - w_s}{E_r - E_s}}{\diamond} \wp \frac{1}{E_r - E_s} - \overbrace{\frac{w_r - w_s}{E_r - E_s}}{\clubsuit} i\pi\delta(E_r - E_s) \right]. \quad (\text{II.35})$$

Výměnou indexů $s \leftrightarrow r$ se nezmění člen \spadesuit , stejně tak se nezmění \clubsuit , u \diamond se však změní znaménko. Z toho plyne, že člen s hlavní hodnotou \diamond vypadne. Dostaneme:

$$\sigma^{\mu\nu} + \sigma^{\nu\mu} = -\hbar\pi \sum_{r,s} (J_{rs}^\mu J_{sr}^\nu + J_{rs}^\nu J_{sr}^\mu) \frac{w_r - w_s}{E_r - E_s} \delta(E_r - E_s). \quad (\text{II.36})$$

Hodnoty w_r, w_s jsou podle (II.13) určeny Fermiho-Diracovou statistikou, dosadíme tedy $w_r = f(E_r)$ a $w_s = f(E_s)$ a $f(E) = \left(1 + e^{(E-\mu)/k_B T}\right)^{-1}$. Lomený výraz odpovídá derivaci a v limitě $T \rightarrow 0$ K platí $\mu = E_F$ (chemický potenciál je roven Fermiho energii) a $(f(E_r) - f(E_s))/(E_r - E_s) = f'(E_s) = -\delta(E_s - E_F)$. Vyjde

$$\sigma^{\mu\nu} + \sigma^{\nu\mu} = \hbar\pi \sum_{r,s} (J_{rs}^\mu J_{sr}^\nu + J_{rs}^\nu J_{sr}^\mu) \delta(E_r - E_F) \delta(E_s - E_F). \quad (\text{II.37})$$

Protože součin δ -funkcí nezmění při výměně $s \leftrightarrow r$ znaménko, dostaneme nakonec

$$\frac{\sigma^{\mu\nu} + \sigma^{\nu\mu}}{2} = \hbar\pi \sum_{r,s} J_{rs}^\mu J_{sr}^\nu \delta(E_r - E_F) \delta(E_s - E_F). \quad (\text{II.38})$$

Výraz představuje symetrickou část tenzoru vodivosti. Aby se další výrazy zjednodušily, označme $\tilde{\sigma}^{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\sigma^{\mu\nu} + \sigma^{\nu\mu})$.

Přepišme dále maticové elementy zpět pomocí operátorů a vlastních stavů hamiltoniánu \hat{H}_0 :

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}^{\mu\nu} &= \hbar\pi \sum_{r,s} \langle \psi_r | \hat{J}^\mu | \psi_s \rangle \delta(E_s - E_F) \langle \psi_s | \hat{J}^\nu | \psi_r \rangle \delta(E_r - E_F) = \\ &= \hbar\pi \sum_{r,s} \text{Tr} \left[\hat{J}^\mu | \psi_s \rangle \delta(E_s - E_F) \langle \psi_s | \hat{J}^\nu | \psi_r \rangle \delta(E_r - E_F) \langle \psi_r | \right] = \\ &= \hbar\pi \text{Tr} \left[\hat{J}^\mu \left(\sum_s | \psi_s \rangle \delta(E_s - E_F) \langle \psi_s | \right) \hat{J}^\nu \left(\sum_r | \psi_r \rangle \delta(E_r - E_F) \langle \psi_r | \right) \right] = \\ &= \hbar\pi \text{Tr} \left[\hat{J}^\mu \delta(\hat{H}_0 - E_F) \hat{J}^\nu \delta(\hat{H}_0 - E_F) \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.39})$$

II.2.3 Vyjádření tenzoru vodivosti pomocí Greenovy funkce

Jednoelektronová Greenova funkce pro Schrödingerovu rovnici (II.11) splňuje vztah (viz [10])

$$(z - \hat{H}_0) \hat{G} = \hat{1}, \quad (\text{II.40})$$

kde z označuje komplexní hodnotu energie. V bázi vlastních vektorů hamiltoniánu lze psát:

$$\hat{G}(z) = \sum_m |\psi_m\rangle \frac{1}{z - E_m} \langle \psi_m|. \quad (\text{II.41})$$

Ke zjištění hodnot fyzikálních veličin je nutné přejít k reálným energiím. Pro $z = E \pm i\eta$, kde $\eta \rightarrow 0+$ a $E \in \mathbb{R}$ platí podle (II.33):

$$\lim_{\eta \rightarrow 0+} \frac{1}{E - E_m \pm i\eta} = \wp \left\{ \frac{1}{E - E_m} \right\} \mp i\pi\delta(E - E_m). \quad (\text{II.42})$$

Nyní spočítáme imaginární (tj. antihermitovskou) část Greenovy funkce pro energii E :

$$\Im \hat{G}(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0+} \frac{\hat{G}(E + i\eta) - \hat{G}(E - i\eta)}{2i} = - \sum_m |\psi_m\rangle \pi\delta(E - E_m) \langle \psi_m| = -\pi\delta(E - \hat{H}_0). \quad (\text{II.43})$$

Toto již lze dosadit do (II.39), čímž dostáváme vyjádření symetrické části tenzoru elektrické vodivosti pomocí Greenovy funkce:

$$\tilde{\sigma}^{\mu\nu} = \frac{\hbar}{\pi} \text{Tr} [\hat{j}^\mu \Im G(E_F) \hat{j}^\nu \Im G(E_F)]. \quad (\text{II.44})$$

Tento vztah se nazývá *Kubo-Greenwoodův vzorec*.

Podrobnější výklad k teorii lineární odezvy lze nalézt v [11].

II.2.4 Vyjádření operátoru proudové hustoty

Klasickou proudovou hustotu lze zapsat vztahem (II.3), jinak též

$$j = -ne\langle p(t) \rangle / m. \quad (\text{II.45})$$

Analogicky zavedeme jednočásticový operátor proudové hustoty:

$$\hat{j}^\mu = -\frac{e}{m} \hat{p}^\mu. \quad (\text{II.46})$$

Na základě známého vztahu $[\hat{x}^\mu, p^\nu] = i\hbar\delta^{\mu\nu}\hat{1}$ dostáváme $[\hat{x}^\mu, (\hat{p}^\mu)^2] = 2i\hbar\hat{p}^\mu$. Odtud plyne $\hat{p}^\mu = \frac{1}{i\hbar}[\hat{x}^\mu, \hat{H}_0]$ a pro operátor proudové hustoty vyjde

$$\hat{j}^\mu = \frac{e}{i\hbar m} [\hat{x}^\mu, \hat{H}_0]. \quad (\text{II.47})$$

Dosazením do Kubo-Greenwoodova vzorce (II.44) dostáváme

$$\tilde{\sigma}^{\mu\nu} = -\frac{e^2}{\pi\hbar m^2} \text{Tr} \{ [\hat{x}^\mu, \hat{H}_0] \Im G(E_F) [\hat{x}^\nu, \hat{H}_0] \Im G(E_F) \}. \quad (\text{II.48})$$

Toto není konečný vzorec pro vodivost. V numerickém řešení je použit tento vztah:

$$\tilde{\sigma}^{\mu\nu} \sim \text{Tr} \{ \Im g^\alpha [x^\mu, S^\alpha] \Im g^\alpha [x^\nu, S^\alpha] \}. \quad (\text{II.49})$$

Ve vzorci vystupuje pomocná Greenova funkce g^α , která se liší od fyzikální Greenovy funkce \hat{G} v předešlých vztazích, hamiltonián je dále nahrazen maticí strukturních konstant S^α . Vzorec bude vysvětlen v kapitole III o elektronové struktuře v části III.4.2. Podrobnosti lze nalézt též v článku [12].

II.3 Platnost Kubo-Greenwoodova vzorce

Kubo-Greenwoodův vzorec (II.44) tak, jak je zde zapsán a dále upravován, je možné vyčíslit pro všechny jeho složky. Tak je učiněno i ve zde popisovaném numerickém řešení. Takový postup však není správný, zde provedené odvození je v pořádku jen pro diagonální členy (viz [6]).

V dalším výkladu bude počítáno s kubickým materiálem a magnetizací ve směru osy z . Tenzor rezistivity má potom tuto podobu (viz např. [13]):

$$\rho_{\mu\nu} = \sigma^{-1} = \begin{pmatrix} \rho_{\perp} & -\rho_{\text{H}} & 0 \\ \rho_{\text{H}} & \rho_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.50})$$

Složky ρ_{xx} a ρ_{yy} se vztahují k rezistivitě kolmo na osu z , jsou shodné a označeny symbolem ρ_{\perp} , rezistivita podél osy z je pak označena ρ_{\parallel} . Nediagonální členy $\pm\rho_{\text{H}}$ odpovídají Hallově rezistivitě, kterou pomocí zde použité teorie není možné určit. Výsledkem numerického řešení pro kubický materiál jsou proto diagonální tenzory vodivosti a rezistivity:

$$\sigma^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} \sigma_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \rho_{\mu\nu} = \sigma^{-1} = \begin{pmatrix} \rho_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.51})$$

Skalární rezistivita je zavedena jako aritmetický průměr diagonálních členů:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{3} \text{Tr} \rho = \frac{1}{3} (2\rho_{\perp} + \rho_{\parallel}). \quad (\text{II.52})$$

Pro feromagnetické materiály se kolmé a rovnoběžné složky rezistivity liší, vykazují tzv. *anizotropní spontánní magnetorezistivitu (SMA)*. Je dána jako poměr rozdílu rovnoběžné a kolmé složky rezistivity ku skalární rezistivitě, tedy

$$\frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\bar{\rho}}. \quad (\text{II.53})$$

Rezistivita ve směru osy z může být vyšší než složky kolmé, potom je poměr kladný jako u slitin $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ a $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$, kterým je věnována kapitola V, může tomu však být i opačně, potom je poměr záporný, jako je tomu u slitiny $\text{Ni}_x\text{Cr}_{1-x}$ v [13].

III. ELEKTRONOVÁ STRUKTURA PEVNÝCH LÁTEK

III.1 Teorie funkcionálu hustoty

Pro řešení mnohaelektronového problému v pevné látce lze využít řadu přístupů, jedním z nich je teorie funkcionálu hustoty. Cílem je vypočítat energii základního stavu E_g pevné látky, v němž se elektrony nacházejí.

Teorie vychází ze dvou základních myšlenek:

- Celková energie soustavy závisí na elektronové hustotě. Máme funkcionál celkové energie soustavy $E[\rho(\mathbf{r})]$ a elektronovou hustotu $\rho(\mathbf{r})$.
- energii základního stavu E_g určíme minimalizací funkcionálu vzhledem k elektronové hustotě $\rho(\mathbf{r})$.

Hohenberg a Kohn dokázali dvě tvrzení, podle nichž jednočásticová hustota stačí k popisu základního stavu $\rho(\mathbf{r})$ (viz [14]):

- Necht' je $\rho(\mathbf{r})$ jednočásticová hustota nedegenerovaného základního stavu interagující elektronové soustavy ve vnějším potenciálu $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ a $\rho'(\mathbf{r})$ je pro $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Je-li $\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r})$, potom $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \text{konst.}$.

Je-li nalezena hustota elektronů v základním stavu, lze z ní určit i příslušný potenciál, který zase jednoznačně určuje mnohačásticový hamiltonián.

- Celková energie N -elektronové soustavy $E[\rho(\mathbf{r})]$ je minimalizována elektronovou hustotou základního stavu, přičemž hustota splňuje podmínku $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ a $N[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$.

Jednočásticovou hustotu lze získat řešením Kohnovy-Shamovy rovnice (formálně podobné Schrödingerově) [15]:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_i(\mathbf{r}) &= E_i\psi_i(\mathbf{r}), \\ \hat{H} &= \hat{p}^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

kde V_{eff} je efektivní potenciál (viz [10] a [16]). Jednoelektronovou hustotu dostaneme jako součet přes N nejnižších obsazených jednoelektronových stavů:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{III.2})$$

V následujícím textu budou používány atomové jednotky (někdy nazývané Rydbergovy). Zde jsou vypsány hodnoty použitých konstant v těchto jednotkách:

$$2m = 1, \quad \hbar = 1, \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2 \Rightarrow c \approx 2 \cdot 137, \quad c^2 \approx 75\,000.$$

III.2 Teorie linearizovaných muffin-tinových orbitalů

III.2.1 Aproximace atomových sfér

Řadu pevných látek lze popisovat tak, že se potenciál $V_0(\mathbf{r})$ nahradí řadou kulově souměrných potenciálů uvnitř muffin-tinových koulí, v jejichž střezech jsou umístěny jednotlivá jádra a konstantním potenciálem v intersticiálním prostoru mezi těmito koulemi. Odtud pochází název – *aproximace atomových sfér*¹. Řešení úlohy spočívá v integraci radiální Diracovy rovnice pro každou muffin-tinovou kouli a ve výpočtu strukturních konstant závislých na kinetické energii volných elektronů v intersticiálním prostoru [10].

III.2.2 Schrödingerova rovnice

V pevných látkách (ale i v molekulách a atomech), kde je efektivní jednoelektronová úloha popisována pomocí aproximace lokální hustoty (LDA) či lokální spinové hustoty (LSDA) (viz [10]), je třeba řešit jednoelektronovou Schrödingerovu rovnici (v souřadnicové reprezentaci a v atomových jednotkách):

$$[-\Delta + V(\mathbf{r}) - E]\psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{III.3})$$

V přiblížení ASA se rozdělí na dva případy:

$$\begin{aligned} [-\Delta + V(\mathbf{r}) - E]\psi(\mathbf{r}) &= 0, & \mathbf{r} \in \mathcal{A}, \\ -\Delta\psi(\mathbf{r}) &= 0, & \mathbf{r} \in \mathcal{I}, \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

kde \mathcal{A} značí atomovou sféru a \mathcal{I} intersticiální prostor.

Pro případ bez atomových sfér platí v celém prostoru Laplaceova rovnice. Její řešení lze vyjádřit jako

$$\psi(\mathbf{r}) = a_l(r)Y_L(\mathbf{r}_0), \quad (\text{III.5})$$

kde $a_l(r)$ je radiální amplituda, $Y_L(r_0)$ je reálná sférická harmonická funkce a $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}/r$ a $L = (l, m)$ je index orbitálního momentu hybnosti, magnetické kvantové číslo splňuje obvyklý vztah $|m| < l$. Radiální složka splňuje rovnici

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] a_l(r) = 0. \quad (\text{III.6})$$

Rovnice má regulární řešení $J_L(\mathbf{r})$ a singulární² řešení $K_L(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} a) \quad J_L(\mathbf{r}) &= J_l(r)Y_L(\mathbf{r}_0), & J_l(r) &= \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{w}\right)^l, \\ b) \quad K_L(\mathbf{r}) &= K_l(r)Y_L(\mathbf{r}_0), & K_l(r) &= \left(\frac{r}{w}\right)^{-l-1}. \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

Reálné sférické harmonické funkce splňují ortonormální podmínku

$$\int d^2\mathbf{r}_0 Y_L(\mathbf{r}_0)Y_{L'}(\mathbf{r}_0) = \delta_{LL'}. \quad (\text{III.8})$$

¹Anglicky *atomic sphere approximation* – ASA.

²Regularita a singularita se posuzuje vzhledem k $r \rightarrow 0$.

Neregulární řešení $K_L(\mathbf{r}_R)$, kde $\mathbf{r}_R = \mathbf{r} - \mathbf{R}$, pro sféru se středem v \mathbf{R} lze vyjádřit vzhledem k jiné sféře \mathbf{R}' takto:

$$K_L(\mathbf{r}_R) = - \sum_{L'} S_{RL,R'L'}^0 J_{L'}(\mathbf{r}_{R'}), \quad (\text{III.9})$$

kde $S_{RL,R'L'}^0$ jsou kanonické strukturní konstanty dané vztahem

$$S_{R'L',R''L''}^0 = \sum_L (-1)^{l''+1} \frac{8\pi(2l-1)!! C_{LL'L''}}{(2l'-1)!!(2l''-1)!!} K_L(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}') \quad (\text{III.10})$$

s podmínkou $l = l' + l''$ a $C_{LL'L''}$ jsou Gauntovy součinitele

$$C_{LL'L''} = \int d^2\mathbf{r}_0 Y_L(\mathbf{r}_0) Y_{L'}(\mathbf{r}_0) Y_{L''}(\mathbf{r}_0). \quad (\text{III.11})$$

Strukturní konstanty jsou symetrické vzhledem k RL a $R'L'$:

$$S_{RL,R'L'}^0 = S_{R'L',RL}^0. \quad (\text{III.12})$$

III.2.3 Jednouzlová úloha

Mějme Schrödingerovu rovnici v ASA přiblížení a s jediným kulově souměrným potenciálem $V_R(r)$ definovaný pro $r < s_R$, kde s_R je Wigner-Seitzův poloměr \mathbf{R} -té atomové koule a \mathbf{R} je poloha jejího středu. Rovnice má potom tuto podobu:

$$[-\Delta + V_R(r) - E]\phi_{RL}(\mathbf{R}, E) = 0. \quad (\text{III.13})$$

Řešení lze rozdělit na radiální a úhlovou složku

$$\phi_{RL}(\mathbf{R}, E) = \phi_{RL}(r, E) Y_L(\mathbf{r}_0). \quad (\text{III.14})$$

III.2.4 Muffin-tinové orbitály

Řešení Schrödingerovy rovnice (III.4) pro více sfér je možné řešit pomocí lineární kombinace tzv. *muffin-tinových* orbitalů $\Psi_{RL}(\mathbf{r}, E)$ (viz [10]):

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{R,L} a_{RL} \Psi_{RL}(\mathbf{r}, E), \quad (\text{III.15})$$

kde

$$\Psi_{RL}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} N_{RI}^0(E) \phi_{RL}(\mathbf{r}_R, E) + P_{RI}^0(E) J_L(\mathbf{r}_R) & \Leftrightarrow r_R \leq s_R, \\ K_L(\mathbf{r}_R) & \Leftrightarrow r_R \geq s_R. \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

Zde $N_{RI}^0(E)$ jsou tzv. normalizační funkce a $P_{RI}^0(E)$ jsou potenciálové funkce.

Muffin-tinové orbitály obecně nesplňují Schrödingerovu rovnici (III.4) uvnitř atomových sfér. Funkci (III.16) se středem v jedné atomové kouli \mathbf{R} lze vyjádřit vzhledem k jiné atomové kouli \mathbf{R}' s využitím (III.9) takto:

$$\Psi_{RL}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} N_{RI}^0(E) \phi_{RL}(\mathbf{r}_R, E) + P_{RI}^0(E) J_L(\mathbf{r}_R) & \Leftrightarrow r_R \leq s_R, \\ - \sum_{L'} S_{RL,R'L'}^0 J_{L'}(\mathbf{r}_{R'}) & \Leftrightarrow r_{R'} \leq s_R \wedge (\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}), \\ K_L(\mathbf{r}_R) & \Leftrightarrow \mathbf{r} \in \mathcal{I}. \end{cases} \quad (\text{III.17})$$

Po dosazení (III.17) do (III.15) je třeba k vyřešení Schrödingerovy rovnice (III.4) v R' -té atomové sféře, aby byly funkce $J_{L'}(\mathbf{r}_{R'})$ nulové. To vede k rovnici

$$\sum_{RL} a_{RL} \left[P_{Rl}^0(E) \delta_{RL,R'l'} - S_{RL,R'l'}^0 \right] = 0, \quad (\text{III.18})$$

přičemž kanonické strukturní konstanty na jednotlivých uzlech jsou nulové, tedy

$$S_{RL,Rl'}^0 = 0. \quad (\text{III.19})$$

Z podmínky řešitelnosti (III.18) plyne sekulární rovnice

$$\det \left[P_{Rl}^0(E) \delta_{RL,R'l'} - S_{RL,R'l'}^0 \right] = 0. \quad (\text{III.20})$$

Odtud lze získat i spektrum energií Schrödingerovy rovnice v přiblížení atomových sfér (III.4).

Vlastnosti atomových sfér popisují potenciálové funkce $P_{Rl}^0(E)$, jejich polohu potom strukturní konstanty $S_{RL,R'l'}^0$. Výhodou je, že strukturní konstanty $S_{RL,R'l'}^0$ nezávisí na energii. Izotropní zvětšení či zmenšení krystalu lze popsat parametrem w ve vztazích (III.7), takže se strukturní konstanty nezmění. Pro nekonečný trojrozměrný krystal je volen jako Wigner-Seitzův poloměr

$$w = \sqrt[3]{\frac{3\Omega_0}{4\pi}}, \quad (\text{III.21})$$

kde Ω_0 je střední objem jedné atomové koule.

Potíže při řešení rovnice (III.20) spočívá v nelinearitě funkcí $P_{Rl}^0(E)$. Toto odstraňují linearizované muffin-tinové orbitály.

III.2.5 Mřížková Fourierova transformace

Uvažujme trojrozměrnou krystalovou mřížku s translační symetrií. Polohu uzlů lze zaplat jako $\mathbf{R} = \mathbf{B} + \mathbf{T}$, kde \mathbf{B} je bázeový vektor a \mathbf{T} je vektor posunutí. Díky translační invarianci platí Blochův teorém a umožňuje zavést reciproký prostor, reciprokou mřížku a Brillouinovy zóny. Translačně invariantní veličiny splňují vztah

$$X_{(\mathbf{R}+\mathbf{T})L,(\mathbf{R}'+\mathbf{T})L'} = X_{RL,R'l'}, \quad (\text{III.22})$$

toto platí např. pro $S_{RL,R'l'}$. Mřížkovou Fourierovou transformací je lze zobrazit do reciprokého prostoru

$$X_{BL,B'l'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} X_{BL,(\mathbf{B}'+\mathbf{T})L'}, \quad (\text{III.23})$$

kde \mathbf{k} je vektor z 1. Brillouinovy zóny. Zpětná transformace (integrace přes 1. Brillouinovu zónu) je

$$X_{BL,(\mathbf{B}'+\mathbf{T})L'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} X_{BL,B'l'}(\mathbf{k}). \quad (\text{III.24})$$

Použití mřížkové Fourierovy transformace v teorii linearizovaných muffin-tinových orbitalů je uvedeno v knize [10].

III.2.6 Variační princip

Řešení Schrödingerovy rovnice (III.3) lze nalézt i variační metodou:

$$\delta \int d^3\mathbf{r} \psi(\mathbf{r})[-\Delta + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) \quad \text{s normováním} \quad \int d^3\mathbf{r} \psi^2(\mathbf{r}) = 1. \quad (\text{III.25})$$

Energie E je zde Lagrangeovým multiplikátorem. Z této variační úlohy plyne sekulární rovnice:

$$\det(EO_{ij} - H_{ij}) = 0, \quad (\text{III.26})$$

kde H_{ij} jsou maticové elementy hamiltoniánu a O_{ij} matice překryvu³:

$$H_{ij} = \int d^3\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})[-\Delta + V(\mathbf{r})]\chi_j(\mathbf{r}), \quad O_{ij} = \int d^3\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}). \quad (\text{III.27})$$

Obdobně lze postupovat v aproximaci atomových sfér (III.4):

$$\delta \left\{ \int_{\mathcal{A}} d^3\mathbf{r} \psi(\mathbf{r})[-\Delta + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) + \int_{\mathcal{I}} d^3\mathbf{r} \psi(\mathbf{r})(-\Delta)\psi(\mathbf{r}) \right\} = 0, \quad \int_{\mathcal{A}} d^3\mathbf{r} \psi^2(\mathbf{r}) = 1. \quad (\text{III.28})$$

Vyjde sekulární rovnice (III.26) s maticovými elementy

$$H_{ij} = \int_{\mathcal{A}} d^3\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})[-\Delta + V(\mathbf{r})]\chi_j(\mathbf{r}) + \int_{\mathcal{I}} d^3\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})(-\Delta)\chi_j(\mathbf{r}), \quad O_{ij} = \int d^3\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}). \quad (\text{III.29})$$

Od původního řešení diferenciální rovnice tak lze přejít k algebraické úloze. Bázové funkce $\chi_i(\mathbf{r})$ však nesmějí záviset na energii.

III.2.7 Linearizované muffin-tinové orbitaly

Řešení (III.7b) radiální rovnice (III.6) $K_L(\mathbf{r}_R)$ lze s využitím (III.9) rozvinout obdobně jako (III.17):

$$K_L(\mathbf{r}_R) = \begin{cases} K_L(\mathbf{r}_R) & \Leftrightarrow r_R \leq s_R, \\ -\sum_{L'} S_{RL,R',L'}^0 J_{L'}(\mathbf{r}_{R'}) & \Leftrightarrow r_{R'} \leq s_R \wedge (R' \neq R), \\ K_L(\mathbf{r}_R) & \Leftrightarrow \mathbf{r} \in \mathcal{I}. \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

Pro každou atomovou sféru provedeme sešití $K_l(r)$ a $J_l(r)$ s lineární kombinací funkcí $\phi_{Rl}(r)$ a $\dot{\phi}_{Rl}(r)$:

$$\begin{aligned} K_l(r) &\rightarrow -\{K, \dot{\phi}\}_{R,l} \phi_{Rl}(r) + \{K, \phi\}_{Rl} \dot{\phi}_{Rl}(r), \\ J_l(r) &\rightarrow -\{J, \dot{\phi}\}_{R,l} \phi_{Rl}(r) + \{J, \phi\}_{Rl} \dot{\phi}_{Rl}(r), \end{aligned} \quad (\text{III.31})$$

kde je použito zkrácené značení wronskiánu

$$\{K, \phi\}_{RLs} = \{K_l(r), \phi_{RLs}(r)\}|_{r=s_R}. \quad (\text{III.32})$$

³Orbitaly $\chi_i(\mathbf{r})$ jsou reálné, proto se ve vzorcích nevyskytuje obvyklé komplexní sdružení.

Linearizované muffin-tinové orbitály dostaneme z obáلكové funkce $K_L(\mathbf{r}_R)$ záměnou radiálních amplitud $K_l(r)$ a $J_l(r)$ ve všech atomových sférách podle (III.31):

$$\chi_{RL}(\mathbf{r}) \begin{cases} = -\{K, \dot{\phi}\}_{Rl} \phi_{RL}(\mathbf{r}_R) + \{K, \phi\}_{Rl} \dot{\phi}_{RL}(\mathbf{r}_R) & \Leftrightarrow r_R \leq s_R, \\ = -\sum_{L'} S_{RL, R', L'}^0 [\{J, \dot{\phi}\}_{R'l'} \phi_{R'l'}(\mathbf{r}_{R'}) - \\ \quad - \{J, \phi\}_{R'l'} \dot{\phi}_{R'l'}(\mathbf{r}_{R'})] & \Leftrightarrow r_{R'} \leq s_R \wedge (R' \neq R), \\ = K_L(\mathbf{r}_R) & \Leftrightarrow \mathbf{r} \in \mathcal{I}. \end{cases} \quad (\text{III.33})$$

Standardní metoda LMTO pak odpovídá použití LMTO orbitalů (III.33) ve variačním principu podle části III.2.6 (viz [10]).

To vede k tzv. ortonormálnímu hamiltoniánu danému vztahem (III.60) v části III.3.3.

III.2.8 Greenovy funkce

Jednoelektronová Greenova funkce $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ pro Schrödingerovu rovnici (III.3) splňuje rovnice

$$\begin{aligned} [z + \Delta_{\mathbf{r}} - V(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ [z + \Delta_{\mathbf{r}'} - V(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

Greenova funkce je holomorfní funkce komplexní energie z kromě pólů a řezů na reálné ose, je symetrická vzhledem k \mathbf{r}, \mathbf{r}' (tedy $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; z)$), pro $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ splňuje pro proměnné \mathbf{r} i \mathbf{r}' homogenní Schrödingerovu rovnici pro zadaný potenciál $V(\mathbf{r})$ a energii z , dále je to pro $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ hladká funkce vzhledem k proměnným \mathbf{r} i \mathbf{r}' (kromě poloh jader, která jsou vyjádřena bodovými náboji).

V operátorovém zápisu platí pro Greenovu funkci tato rovnost:

$$\hat{L}\hat{G} = \hat{G}\hat{L} = \hat{1}, \quad \hat{L} = [z + \Delta_{\mathbf{r}} - V(\mathbf{r})]\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = (z - \hat{H})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{III.35})$$

kde \hat{H} označuje hamiltonián rovnice (III.3).

Řešení hledáme tak, že (podobně jako hamiltonián) rozložíme operátor \hat{L} na část \hat{L}^0 bez poruchy a poruchu \hat{U} . Obdobně rozdělíme i Greenovu funkci. Neporušená část Greenovy funkce \hat{G}^0 splňuje vztah

$$\hat{L}^0 \hat{G}^0 = \hat{G}^0 \hat{L}^0 = \hat{1}. \quad (\text{III.36})$$

Greenova funkce s poruchou splňuje Dysonovu rovnici:

$$\hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \hat{U} \hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G} \hat{U} \hat{G}^0. \quad (\text{III.37})$$

Tato rovnice zřejmě vede k nekonečné řadě. Lze ji však vyjádřit i jinak:

$$\hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \hat{T} \hat{G}^0. \quad (\text{III.38})$$

Zde \hat{T} je tzv. T -operátor či T -matice splňující vztah

$$\hat{T} = \hat{U} + \hat{U} \hat{G}^0 \hat{T} = \hat{U}(\hat{1} - \hat{G}^0 \hat{U})^{-1} = (\hat{1} - \hat{U} \hat{G}^0)^{-1} \hat{U}. \quad (\text{III.39})$$

Využití Greenovy funkce v metodě linearizovaných muffin-tinových orbitalů lze nalézt v [10].

III.2.9 Těsnovazební linearizované muffin-tinové orbitaly

Uvažujme o konečném počtu atomových sfér s kulově souměrným potenciálem $V_{\mathbf{R}}(r)$ a potenciálových parametrech $P_{\mathbf{R}l}^0(z)$. Uspořádání představují kanonické strukturní konstanty $S_{\mathbf{R}l, \mathbf{R}'l'}$. Zavedme reálné konstanty $\alpha_{\mathbf{R}l}$, tzv. *stínící konstanty*, které umožňují vytvořit stíněné potenciálové funkce a strukturní konstanty:

$$\begin{aligned} a) \quad P_{\mathbf{R}l}^\alpha(z) &= P_{\mathbf{R}l}^0(z) + P_{\mathbf{R}l}^0(z)\alpha_{\mathbf{R}l}P_{\mathbf{R}l}^\alpha(z), \\ b) \quad S_{\mathbf{R}'l', \mathbf{R}''l''}^\alpha &= S_{\mathbf{R}'l', \mathbf{R}''l''}^0 + \sum_{\mathbf{R}, l} S_{\mathbf{R}'l', \mathbf{R}l}^0 \alpha_{\mathbf{R}l} S_{\mathbf{R}l, \mathbf{R}''l''}^\alpha. \end{aligned} \quad (\text{III.40})$$

Rovnice lze vyjádřit maticově:

$$\begin{aligned} a) \quad P^\alpha(z) &= P^0(z) + P(z)\alpha P^\alpha(z), \\ b) \quad S^\alpha &= S + S\alpha S^\alpha, \end{aligned} \quad (\text{III.41})$$

kde α je diagonální matice se členy $\alpha_{\mathbf{R}l}$. Stíněné veličiny lze vyjádřit ještě takto:

$$\begin{aligned} a) \quad P^\alpha(z) &= [1 - P^0(z)\alpha]^{-1}P^0(z), \\ b) \quad S^\alpha &= [1 - S^0\alpha]^{-1}S = S[1 - \alpha S]^{-1} = -\alpha^{-1} + \alpha^{-1}(\alpha^{-1} - S)^{-1}\alpha^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{III.42})$$

I stíněné strukturní konstanty jsou symetrické vzhledem k $\mathbf{R}l$ a $\mathbf{R}'l'$ jako (III.12)

$$S_{\mathbf{R}l, \mathbf{R}'l'}^\alpha = S_{\mathbf{R}'l', \mathbf{R}l}^\alpha. \quad (\text{III.43})$$

Stíněné strukturní konstanty na jednotlivých uzlech však na rozdíl od kanonických (III.19) nejsou obecně rovny nule a popisují situaci v konkrétním uzlu \mathbf{R} .

Obdobně jako u kanonických veličin (viz [10]) lze i pro stíněný případ zavést nediagonální matici $g^\alpha(z)$ a diagonální matice $\mu^\alpha(z)$ a $\lambda^\alpha(z)$:

$$\begin{aligned} g^\alpha(z) &= [P^\alpha(z) - S^\alpha]^{-1}, \\ \mu^\alpha(z) &= \sqrt{\dot{P}^\alpha(z)}, \\ \lambda^\alpha(z) &= -\frac{1}{2} \frac{\ddot{P}^\alpha(z)}{\dot{P}^\alpha(z)}. \end{aligned} \quad (\text{III.44})$$

Pro $\alpha_{\mathbf{R}l} = 0$ potom dostaneme vztahy pro kanonické nestíněné veličiny.

Nediagonální matice $g^\alpha(z)$ se nazývá pomocná Greenova funkce. Fyzikální veličiny však bezprostředně souvisejí s resolventou LMTO hamiltoniánu – tzv. fyzikální Greenovou funkcí. Obě funkce jsou propojeny vztahem

$$G(z) = -\frac{1}{2} \frac{\ddot{P}^\alpha(z)}{\dot{P}^\alpha(z)} + \sqrt{\dot{P}^\alpha(z)} [P^\alpha(z) - S^\alpha]^{-1} \sqrt{\dot{P}^\alpha(z)} = \lambda^\alpha(z) + \mu^\alpha(z) g^\alpha(z) \mu^\alpha(z). \quad (\text{III.45})$$

Význam stínící procedury se projeví při numerické implementaci, neboť mřížková Fourierova transformace stíněných strukturních konstant $S_{\mathbf{R}l, \mathbf{R}'l'}^\alpha$ nevyžaduje využití žádných speciálních technik (Ewaldova sumační metoda), které jsou v případě kanonických strukturních konstant $S_{\mathbf{R}l, \mathbf{R}'l'}^0$ nevyhnutelné [10].

Další výhodou této procedury a zavedení pomocné Greenovy funkce je oddělení náhodné části ($P^\alpha(z)$) od nenáhodné (S^α) v případě substitučně neuspořádaných slitin. Toto oddělení však není možné na úrovni LMTO hamiltoniánu.

III.3 Relativistická teorie

Vyvstane-li potřeba popisovat těžké prvky, případně materiály z prvků lehčích, které jsou feromagnetické, k čemuž směřuje tato práce, je vhodné přejít k relativistické kvantové teorii, v které je přirozeně zahrnuta spinorbitální interakce, která je pro popis těchto materiálů klíčová.

III.3.1 Kohnova-Shamova-Diracova rovnice

Podobně jako je Diracova rovnice relativistickou obdobou Schrödingerovy rovnice (viz [16]), tak je Kohnova-Shamova-Diracova rovnice v relativistické teorii funkcionálu hustoty obdobou Kohnovy-Shamovy rovnice (III.1) v nerelativistické teorii.

Problém jednoho elektronu v efektivním vnějším na spinu závislém potenciálu je dán Kohnovou-Shamovou-Diracovou rovnicí [17]:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= E\Psi, \\ \hat{H} &= c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + (\beta - I_4)mc^2 + \hat{V}_0(\mathbf{r})I_4 + \mathbf{B}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\Sigma}\beta.\end{aligned}\quad (\text{III.46})$$

V rovnici vystupují čtyřvektory, matice jsou 4×4 (zde značeny po blocích 2×2):

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{pmatrix}, \quad I_4 = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & I_2 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix}, \quad I_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.47})$$

V rovnici dále vystupuje vektor Pauliho spinových matic $\boldsymbol{\sigma}$.

Spinově závislá část potenciálu je značena $\hat{V}_0(\mathbf{r})$, výměnné korelační magnetické pole $\mathbf{B}_{\text{xc}}(\mathbf{r})$. Zapišme vlnový čtyřvektor pomocí dvou složek jako tzv. *bispinor*, kde ϕ je tzv. velká komponenta a χ malá komponenta:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix}. \quad (\text{III.48})$$

Po dosazení do (III.46) dostaneme pro spinory:

$$\begin{aligned}a) \quad & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\chi + \hat{V}_0(\mathbf{r})\phi + \mathbf{B}_{\text{xc}} \cdot \boldsymbol{\sigma}\phi = E\phi, \\ b) \quad & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\phi - 2mc^2\chi + \hat{V}_0(\mathbf{r})\chi - \mathbf{B}_{\text{xc}} \cdot \boldsymbol{\sigma}\chi = E\chi.\end{aligned}\quad (\text{III.49})$$

Vyjádřením χ z (III.49b) a dosazením do (III.49a) dostaneme

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{eff}}(E)\phi &= E\phi, \\ \hat{H}_{\text{eff}}(E) &= (\hat{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \frac{c^2}{2mc^2 + E - \hat{V}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{\sigma}) + \hat{V}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}.\end{aligned}\quad (\text{III.50})$$

III.3.2 Spinorbitální interakce

Valenční elektrony dosahují energií okolo 1 Ry (měřeno od E_F), výměnné štěpení B_{xc} se pohybuje kolem 0,1 Ry. Proto lze ve vztahu (III.50) zanedbat E a B_{xc} vzhledem k c^2 . Dostaneme tak přibližnou rovnici

$$\begin{aligned}\hat{H}'_{\text{eff}}\phi &= E\phi, \\ \hat{H}'_{\text{eff}} &= (\hat{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{\sigma})\omega^{-1}(\mathbf{r})(\hat{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{\sigma}) + \hat{V}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \\ \omega(\mathbf{r}) &= 1 + c^{-2}[E_0 - V_0(\mathbf{r})].\end{aligned}\quad (\text{III.51})$$

Skalárně-relativistický hamiltonián (skalárně-relativistické přiblížení)

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{SRA}}\phi &= E\phi, \\ \hat{H}_{\text{SRA}} &= \hat{\mathbf{p}} \cdot \omega^{-1}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}} + \hat{V}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}.\end{aligned}\quad (\text{III.52})$$

Magnetické pole pevného směru \mathbf{B}_{xc} (např. ve směru osy z) komutuje s hamiltoniánem \hat{H}_{SRA} a spinové indexy jsou v rovnici odděleny.

Ve skalárně-relativistickému vztahu byla zanedbána spinorbitální interakce. Rozdílem (III.50) a (III.52) lze určit její vyjádření:

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \hat{H}'_{\text{eff}} - \hat{H}_{\text{SRA}} = \{ [\nabla\omega^{-1}(\mathbf{r})] \times \hat{\mathbf{p}} \} \cdot \boldsymbol{\sigma}.\quad (\text{III.53})$$

Spinorbitální interakci lze považovat za poruchu přidanou ke skalárně-relativistickému hamiltoniánu \hat{H}_{SRA} [17].

III.3.3 Relativistická těsnovazební metoda linearizovaných muffin-tinových orbitalů

Tato část je zaměřena na maticové vyjádření hamiltoniánů \hat{H}_{SRA} , \hat{H}_{SO} a \hat{H}'_{eff} v rámci těsnovazební metody linearizovaných muffin-tinových orbitalů v přiblížení atomových sfér a spinově polarizovaném systému s kolineární spinovou strukturou a spinovou polarizací ve směru osy z (viz [17]).

LMTO orbitály $\chi_{RLs}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \chi_{RLs} \rangle$ lze odvodit z \hat{H}_{SRA} podobně jako v předešlém výkladu v části III.2. Zde jsou navíc spinové indexy a je použit zkrácený maticový zápis:

$$|\chi_{R'L's'}\rangle = - \sum_{RLs} |\phi_{RLs}\rangle (\dot{K} - \dot{J}S^0)_{RLs,R'L's'} + \sum_{RLs} |\phi_{RLs}\rangle (K - JS^0)_{RLs,R'L's'}.\quad (\text{III.54})$$

Poloha uzlu je \mathbf{R} , $L = (l, m)$ je orbitální index, $s \in \{\uparrow, \downarrow\}$ je index spinu a $|\phi_{RLs}\rangle$, $|\dot{\phi}_{RLs}\rangle$ značí orbitály, tečka je derivace podle energie. S^0 je matice kanonických strukturálních konstant

$$S^0_{RLs,R'L's'} = \delta_{ss'} S^0_{RL,R'L'},\quad (\text{III.55})$$

dále J, K, \dot{J}, \dot{K} jsou wronskiány:

$$\begin{aligned}J_{RLs,R'L's'} &= \delta_{RLs,R'L's'} \{J, \phi\}_{RLs}, & K_{RLs,R'L's'} &= \delta_{RLs,R'L's'} \{K, \phi\}_{RLs}, \\ \dot{J}_{RLs,R'L's'} &= \delta_{RLs,R'L's'} \{\dot{J}, \dot{\phi}\}_{RLs}, & \dot{K}_{RLs,R'L's'} &= \delta_{RLs,R'L's'} \{\dot{K}, \dot{\phi}\}_{RLs}.\end{aligned}\quad (\text{III.56})$$

Matice $(K - JS^0)$ a $(\dot{K} - \dot{J}S^0)$ jsou ve spinovém indexu diagonální, což plyne ze vztahů (III.55) a (III.56).

Úhlová část $\langle \mathbf{r} | \phi_{RLs} \rangle$ a $\langle \mathbf{r} | \dot{\phi}_{RLs} \rangle$ je dána reálnou sférickou harmonickou funkcí $Y_L(\hat{r})$, radiální amplituda je $g_{RLs}(r)$ a $\dot{g}_{RLs}(r)$.

Orbitály $|\chi_{RLs}\rangle$, $|\phi_{RLs}\rangle$ a $|\dot{\phi}_{RLs}\rangle$ jsou nerelativistické spinory, splňují tedy následující vztahy:

$$\langle \mathbf{r}' | \phi_{RLs} \rangle = \delta_{ss'} \langle \mathbf{r} | \phi_{RLs} \rangle, \quad \langle \mathbf{r}' | \dot{\phi}_{RLs} \rangle = \delta_{ss'} \langle \mathbf{r} | \dot{\phi}_{RLs} \rangle, \quad \langle \mathbf{r}' | \chi_{RLs} \rangle = \delta_{ss'} \langle \mathbf{r} | \chi_{RLs} \rangle = \delta_{ss'} \chi_{RLs}(\mathbf{r}).\quad (\text{III.57})$$

Matice překryvu O a matice skalárně-relativistického hamiltoniánu v bázi LMTO orbitalů $|\chi_{RLs}\rangle$ jsou dány výrazy

$$\begin{aligned}O &= (\dot{K} - S^0 \dot{J})(\dot{K} - \dot{J}S^0), \\ H_{\text{SRA}} &= (\dot{K} - S^0 \dot{J})E_v(\dot{K} - \dot{J}S^0) - (\dot{K} - S^0 \dot{J})(K - JS^0),\end{aligned}\quad (\text{III.58})$$

kde E_ν je diagonální matice energií $E_{\nu,RLS}$ sloužící k linearizaci. K odvození těchto vztahů jsou třeba podmínky ortonormality pro spinorbitály:

$$\langle \phi_{RLs} | \phi_{R'L's'} \rangle = \delta_{RR'} \delta_{LL'} \delta_{ss'}, \quad \langle \dot{\phi}_{RLs} | \phi_{R'L's'} \rangle = 0. \quad (\text{III.59})$$

Ze vztahů (III.58) dostaneme hamiltonián v ortonormální bázi LMTO:

$$\hat{H}_{\text{SRA}}^{\text{ON}} = C + \sqrt{\Delta} S^0 (1 - \gamma S^0)^{-1} \sqrt{\Delta}, \quad (\text{III.60})$$

kde C , Δ a γ jsou diagonální matice potenciálových parametrů C_{RLs} , Δ_{RLs} , γ_{RLs} .

Hamiltonián spinorbitální interakce je vyjádřen vztahem (III.53). Maticové elementy pro orbitály $|\phi_{RLs}\rangle$ a $|\phi_{R'L's'}\rangle$, kde $\langle \mathbf{r} | \phi_{RLs} \rangle = g_{ls}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}_0)$ se zanedbáním závislosti na \mathbf{R} a kulově souměrným potenciálem $V_{\mathbf{R}}(r)$ uvnitř \mathbf{R} -té atomové koule jsou

$$\begin{aligned} \langle \phi_{L's'} | \hat{H}_{\text{SO}} | \phi_{Ls} \rangle &= \sum_{\mu\nu\lambda} \varepsilon_{\mu\nu\lambda} \langle s' | \sigma_\lambda | s \rangle \int d^3\mathbf{r} g_{l's'}(r) Y_{l'm'}(\mathbf{r}_0) \frac{r_\mu}{r} \frac{d\omega^{-1}(r)}{dr} p_\nu g_{ls}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}_0) = \\ &= \sum_{\lambda} \langle s' | \sigma_\lambda | s \rangle \int d^2\mathbf{r}_0 Y_{l'm'}(\mathbf{r}_0) L_\lambda Y_{lm}(\mathbf{r}_0) \int dr r g_{l's'}(r) g_{ls}(r) \frac{d\omega^{-1}(r)}{dr}, \end{aligned} \quad (\text{III.61})$$

kde L_λ jsou složky operátoru orbitálního momentu hybnosti $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$. Maticové elementy jsou nulové pro $l \neq l'$. Konečný výraz lze zapsat takto:

$$\langle \phi_{R'L's'} | \hat{H}_{\text{SO}} | \phi_{RLs} \rangle = \delta_{R'R} \delta_{l'l'} \zeta_{Rl,s's} \langle L's' | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | Ls \rangle. \quad (\text{III.62})$$

Ve vztahu (III.62) vystupuje operátor spinu $\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \hat{\sigma}$ a spinorbitální parametry

$$\zeta_{Rl,s's} = 2 \int_0^{sR} dr r g_{Rl's'}(r) g_{Rls}(r) \frac{d\omega_{\mathbf{R}}^{-1}(r)}{dr}. \quad (\text{III.63})$$

Maticové elementy \hat{H}_{SO} pro LMTO orbitály $|\chi_{RLs}\rangle$ lze zkráceně zapsat takto:

$$H_{\text{SO}} = (\dot{K} - S^0 j) \zeta (\dot{K} - j S^0), \quad (\text{III.64})$$

kde ζ je uzlově diagonální matice spinorbitálních parametrů $\zeta_{R',s's}$ podle vztahu (III.63). Zanedbány byly členy $\langle \dot{\phi}_{R'L's'} | \hat{H}_{\text{SO}} | \phi_{RLs} \rangle$ a $\langle \dot{\phi}_{R'L's'} | \hat{H}_{\text{SO}} | \dot{\phi}_{RLs} \rangle$, jinak by neplatily jednoduché vztahy teorie TB-LMTO. Maticové elementy úplného hamiltoniánu (III.51) v ortonormální bázi LMTO jsou

$$\hat{H}^{\text{ON}} = \underline{C} + \sqrt{\Delta} S^0 (1 - \gamma S^0)^{-1} \sqrt{\Delta}, \quad \underline{C} = C + \zeta. \quad (\text{III.65})$$

Spinorbitální interakce má povahu poruchy a projeví se změnou matice potenciálových parametrů. Skalárně-relativistická matice C diagonální v indexech \mathbf{R} , L a s je nahrazena maticí \underline{C} diagonální v indexech \mathbf{R} a l .

Zavedme matici potenciálových funkcí $P^0(z)$ v kanonické reprezentaci LMTO (viz [10])

$$P^0(z) = [\sqrt{\Delta}(z - \underline{C})^{-1} \sqrt{\Delta} + \gamma]^{-1}, \quad (\text{III.66})$$

kde z je komplexní energie. Transformace mezi kanonickou a stíněnou reprezentací se provede podle vztahu (III.42). Dohromady dostaneme pro potenciálovou funkci

$$P^\alpha(z) = [\sqrt{\Delta}(z - \underline{C})^{-1} \sqrt{\Delta} + \gamma - \alpha]^{-1}. \quad (\text{III.67})$$

Zavedme matici pro pomocnou Greenovu funkci

$$g^\alpha(z) = [P^\alpha(z) - S^\alpha]^{-1}. \quad (\text{III.68})$$

Fyzikální Greenova funkce je resolventa hamiltoniánu v ortonormální reprezentaci LMTO

$$G(z) = (z - \hat{H}^{\text{ON}})^{-1}. \quad (\text{III.69})$$

Vztah mezi pomocnou a fyzikální Greenovou funkcí je

$$G(z) = \lambda^\alpha(z) + \mu^\alpha(z)g^\alpha(z)\tilde{\mu}^\alpha(z), \quad (\text{III.70})$$

kde

$$\begin{aligned} \mu^\alpha(z) &= \frac{1}{\sqrt{\Delta}}[1 + (\alpha - \gamma)P^\alpha(z)], \\ \lambda^\alpha(z) &= \mu^\alpha(z)\frac{\gamma - \alpha}{\sqrt{\Delta}}, \\ \tilde{\mu}^\alpha(z) &= [1 + P^\alpha(z)(\alpha - \gamma)]\frac{1}{\sqrt{\Delta}}. \end{aligned} \quad (\text{III.71})$$

Tyto vztahy jsou analogické ke vztahům (III.44), jediným rozdílem je nediagonálnost matic $P^\alpha(z)$, $\mu^\alpha(z)$, $\lambda^\alpha(z)$ způsobená spinorbitální interakcí.

III.4 Substitučně neuspořádané slitiny

Substitučně neuspořádaná slitina má v jednotlivých uzlech krystalové mřížky různé atomy. I když sama mřížka periodická je, po obsazení uzlů atomy periodicitu ztrácí. Proto je problém zjednodušen tak, že je skutečný krystal nahrazen ideálním krystalem, jenž je popsán středními hodnotami skutečného krystalu. K tomu slouží přiblížení koherentního potenciálu⁴ [18].

III.4.1 Přiblížení koherentního potenciálu

Počítejme nyní s nejjednodušším modelem substitučně neuspořádané slitiny. Necht' obsahuje několik různých složek (atomů) označených indexem Q , které náhodně zaujímají místo v uzlech R nehybné krystalové mřížky s pravděpodobnostmi c_R^Q splňujícími podmínku

$$\sum_Q c_R^Q = 1. \quad (\text{III.72})$$

Neuvažujeme jakoukoli závislost obsazení jednotlivých uzlů a počítáme, že jednoelektronové potenciály v R -té atomové sféře závisí jen na obsazení daného uzlu. Formálně lze toto vyjádřit zavedením obsazovacího čísla η_R^Q nabývajícího hodnoty 1, je-li v uzlu R atom Q , a 0, když tam není. Každou konfiguraci substitučně neuspořádané slitiny lze jednoznačně vyjádřit vztahy

$$\sum_Q \eta_R^Q = 1, \quad \eta_R^Q \eta_R^{Q'} = \eta^Q \mathbf{R} \delta^{QQ'}. \quad (\text{III.73})$$

⁴ Anglicky *coherent potential approximation* – CPA.

Jeden uzel totiž nemohou obsadit dva různé atomy současně. Dále zavedme konfigurační středování:

$$\langle \eta_R^Q \rangle = c_R^Q, \quad \langle \eta_R^Q \eta_{R'}^{Q'} \rangle = c_R^Q \delta_{RR'} \delta^{QQ'} + c_R^Q c_{R'}^{Q'} (1 - \delta_{RR'}). \quad (\text{III.74})$$

Druhý vztah vyjadřuje nezávislost obsazení jednotlivých uzlů. Dále zavedeme náhodně potenciálové funkce $P_{Rl}^\alpha(z)$:

$$P_{Rl}^\alpha(z) = \sum_Q \eta_R^Q P_{Rl}^{\alpha,Q}(z), \quad (\text{III.75})$$

kde $P_{Rl}^{\alpha,Q}(z)$ je nenáhodná potenciálová funkce pro atom Q v uzlu R . Vztah (III.75) vyjadřuje důležitý předpoklad modelu, obdobné vztahy platí také pro $\mu^\alpha(z)$, $\lambda^\alpha(z)$, které jsou rovněž náhodné, a nenáhodné veličiny $\lambda_{Rl}^{\alpha,Q}(z)$ a $\mu_{Rl}^{\alpha,Q}(z)$ pro atom Q .

Dále předpokládáme, že stínící konstanty α_{Rl} nezávisí na konfiguraci, jsou tedy nenáhodné, potom ani matice strukturálních konstant $S_{RL,R'L'}^\alpha$ není náhodná.

V následujícím textu budou pro zjednodušení vztahů vypuštěny indexy orbitálního momentu hybnosti L, L' .

Provedeme-li konfigurační středování Greenovy funkce, dostaneme

$$\langle g_{R,R'}^\alpha(z) \rangle = \bar{g}_{R,R'}^\alpha(z) = \{[\mathcal{P}^\alpha(z) - S^\alpha]^{-1}\}_{R,R'}. \quad (\text{III.76})$$

Tímto výrazem zavádíme tzv. *koherentní potenciálovou funkci* $\mathcal{P}_{R',R''}^\alpha$, již lze nahradit konfigurační středování přes celý krystal. V jednouzlovém přiblížení zanedbáváme uzlově nedиагонаální členy, proto

$$\mathcal{P}_{R,R'}^\alpha(z) = \mathcal{P}_R^\alpha(z) \delta_{RR'}. \quad (\text{III.77})$$

Taková koherentní potenciálová funkce popisuje rozptyl na efektivním atomu v uzlu R krystalové mříže. Středovaná Greenova funkce (III.76) popisuje pravidelně uspořádanou pevnou látku, která má v uzlech pevné krystalové mříže umístěn jediný druh efektivního atomu.

Jednouzlové přiblížení koherentního potenciálu je možné zavést více způsoby, zde bude použit ten popisovaný v [18]. Počítejme s krystalem, jehož krystalová mříž má všechny uzly obsazeny efektivními atomy až na jeden uzel R , v němž se nachází atom Q . Pomocná Greenova funkce pro homogenní efektivní krystal je $\bar{g}^\alpha(z)$ (III.76), pro krystal s jedním atomem Q je to $\bar{g}^{\alpha,(RQ)}(z)$. Krystaly se liší o poruchu $P_R^{\alpha,Q}(z) - \mathcal{P}_R^\alpha(z)$ v jednom uzlu R . Neporušenou a porušenou Greenovu funkci spojuje Dysonova rovnice (III.37), při omezení na poruchové členy 1. řádu dostaneme

$$\bar{g}_{R',R''}^{\alpha,(RQ)}(z) = \bar{g}_{R',R''}^\alpha(z) - \bar{g}_{R',R}^\alpha(z) t_R^{\alpha,Q}(z) \bar{g}_{R,R''}^\alpha(z), \quad (\text{III.78})$$

kde $t_R^{\alpha,Q}(z)$ je jednouzlová t -matice vyjadřující rozptyl na příměsi Q v efektivním krystalu. Vyjádřit ji lze vzorcem

$$t_R^{\alpha,Q}(z) = f_R^{\alpha,Q}(z) [P_R^{\alpha,Q}(z) - \mathcal{P}_R^\alpha(z)] = [P_R^{\alpha,Q}(z) - \mathcal{P}_R^\alpha(z)] \tilde{f}_R^{\alpha,Q}(z), \quad (\text{III.79})$$

kde

$$\begin{aligned} f_R^{\alpha,Q} &= \left\{ 1 + [P_R^{\alpha,Q}(z) - \mathcal{P}_R^\alpha(z)] \bar{g}_{R,R}^\alpha(z) \right\}^{-1}, \\ \tilde{f}_R^{\alpha,Q} &= \left\{ 1 + \bar{g}_{R,R}^\alpha(z) [P_R^{\alpha,Q}(z) - \mathcal{P}_R^\alpha(z)] \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{III.80})$$

Koherentní potenciálové funkce musejí splňovat podmínku

$$\sum_Q c_R^Q \bar{g}_{R',R''}^{\alpha,(RQ)}(z) = \bar{g}_{R',R''}^{\alpha}(z). \quad (\text{III.81})$$

Dosadíme-li (III.79) do (III.81) dostaneme

$$\sum_Q c_R^Q t_R^{\alpha,Q}(z) = 0, \quad (\text{III.82})$$

což je podmínka vymizení rozptylu od příměsí Q v efektivním krystalu po středování.

Rovnice (III.82) je obvyklou podobou selfkonzistentní podmínky CPA, která implicitně zavádí koherentní potenciálové funkce $\mathcal{P}_R^{\alpha}(z)$. Obecně jsou matice $\mathcal{P}_{R,LL'}^{\alpha}(z)$ nedíagonální v indexech L, L' na rozdíl od dílčích funkcí $P_{R,LL'}^{\alpha,Q}(z) = P_{Rl}^{\alpha,Q}(z)\delta_{LL'}$. Podmínka (III.82) musí být splněna ve všech uzlech, v jednoduzlových t -maticích (III.79), (III.80) vystupují uzlově diagonální bloky maticové inverze, která určuje středovanou Greenovu funkci (III.76). Toto lze provést jen tehdy, je-li možné popsat mřížku konečným počtem neekvivalentních uzlů.

III.4.2 Vodivost substitučně neuspořádaných slitin

Kapitola II je věnována obecnému odvození symetrické části tenzoru vodivosti, které vede ke Kubo-Greenwoodovu vzorci (II.44) a vztahu (II.48):

$$\tilde{\sigma}_{\mu\nu} = -\frac{e^2}{\pi \hbar m^2} \text{Tr} \left\{ [\hat{x}^{\mu}, \hat{H}^{\text{ON}}] \Im G(E_F) [\hat{x}^{\nu}, \hat{H}^{\text{ON}}] \Im G(E_F) \right\}. \quad (\text{III.83})$$

Lze ukázat, že pomocná a fyzikální Greenova funkce splňují nejen vztah III.70, ale také

$$G(z) = \frac{1}{\sqrt{\Delta}} [1 + (\alpha - \gamma)S^{\alpha}] (\alpha - \gamma) \frac{1}{\sqrt{\Delta}} + \frac{1}{\sqrt{\Delta}} [1 + (\alpha - \gamma)S^{\alpha}] g^{\alpha}(z) [1 + S^{\alpha}(\alpha - \gamma)] \frac{1}{\sqrt{\Delta}}. \quad (\text{III.84})$$

Imaginární (antihermitovské) části Greenových funkcí jsou spojeny výrazem

$$\Im G = \frac{1}{\sqrt{\Delta}} [1 + (\alpha - \gamma)S^{\alpha}] \Im g^{\alpha} [1 + S^{\alpha}(\alpha - \gamma)] \frac{1}{\sqrt{\Delta}}. \quad (\text{III.85})$$

Hamiltonián \hat{H}^{ON} (III.65) lze přepsat pomocí stíněných strukturních konstant (III.42b) takto:

$$\hat{H}^{\text{ON}} = \underline{C} + \sqrt{\Delta} S^{\alpha} [1 + (\alpha - \gamma)S^{\alpha}]^{-1} \sqrt{\Delta}. \quad (\text{III.86})$$

Potom lze přepsat komutátor $[\hat{x}^{\mu}, \hat{H}^{\text{ON}}]$ do této podoby:

$$[\hat{x}^{\mu}, \hat{H}^{\text{ON}}] = \sqrt{\Delta} [1 + S^{\alpha}(\alpha - \gamma)]^{-1} [X^{\mu}, S^{\alpha}] [1 + (\alpha - \gamma)S^{\alpha}]^{-1} \sqrt{\Delta}. \quad (\text{III.87})$$

Operátor souřadnice \hat{x}^{μ} je nahrazen diagonální maticí (viz [12]):

$$(X^{\mu})_{RLs,R'L's'} = \delta_{RR'} \delta_{LL'} \delta_{ss'} X_R^{\mu}, \quad (\text{III.88})$$

kde X_R^{μ} je μ -tá složka vektoru R .

Pro symetrickou část tenzoru vodivosti potom po dosazení (III.85) a (III.87) do (III.83) dostáváme v atomových jednotkách (viz [12])

$$\sigma^{\mu\nu} = -\frac{e^2}{\pi\hbar V_0 N} \text{Tr} \{ \mathfrak{S} \bar{g}^\alpha(E_F) [X^\mu, S^\alpha] \mathfrak{S} \bar{g}^\alpha(E_F) [X^\nu, S^\alpha] \}. \quad (\text{III.89})$$

Vzorec (III.89) odpovídá transportu nahlíženému jako posloupnost přeskoků elektronu mezi sousedními Wigner-Seitzovými buňkami (viz [12]) na rozdíl od tradičního pojetí založeného na spojitém pohybu elektronu v konfiguračním prostoru (viz [6], [13], [21]).

IV. NUMERICKÉ ŘEŠENÍ

Součástí práce bylo také upravit program pro nerelativistický výpočet zbytkové vodivosti tak, aby zahrnoval relativistické efekty popsané v kapitole III.

Před zahájením výpočtu tímto programem je třeba připravit vstupní hodnoty. Těmito jsou kromě chemického složení a krystalové mřížky slitiny také potenciálové parametry C, Δ, γ (viz část III.3.3). Tyto jsou jedním z výstupů programu pro výpočet elektronové struktury slitin (jeho vypracování nebylo součástí této práce).

Dalším ze vstupů je jemnost dělení komplexní energiové roviny a počet kroků při analytickém prodlužování (to se týká výpočtu koherentního potenciálu) a dvě úrovně dělení 1. Brillouinovy zóny, první pro výpočet koherentního potenciálu a druhé, jemnější, pro výpočet elektrické vodivosti.

Vlastní běh programu znázorňuje obr. IV.1. Nejprve jsou načteny všechny vstupní soubory a hodnoty v nich obsažené a jsou nastaveny potřebné konstanty vystupující ve vzorcích.

Nejprve jsou počítány strukturní konstanty v přímém prostoru, v dalších výpočtech jsou transformovány do reciprokého prostoru.

Další částí je výpočet koherentního potenciálu. Výpočet se nedrží přímo vztahů uvedených v části III.4.1, k výpočtu je použit tzv. *koherentní interaktor* $\Omega_{\mathbf{R}}^{\alpha}(z)$, který je uzlově diagonální a splňuje následující vztahy [10]:

$$\begin{aligned} a) \quad \bar{g}_{\mathbf{R},\mathbf{R}}^{\alpha}(z) &= [\mathcal{P}_{\mathbf{R}}^{\alpha}(z) - \Omega_{\mathbf{R}}^{\alpha}(z)]^{-1}, \\ b) \quad \Omega_{\mathbf{R}}^{\alpha}(z) &= \mathcal{P}_{\mathbf{R}}^{\alpha}(z) - [\bar{g}_{\mathbf{R},\mathbf{R}}^{\alpha}(z)]^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{IV.1})$$

Výpočet koherentního potenciálu je prováděn iterativně. Na počátku je nastavena nulová hodnota $\Omega_{\mathbf{R}}^{(0)}$. Pro přechod od $\Omega_{\mathbf{R}}^{(n)}$ k $\Omega_{\mathbf{R}}^{(n+1)}$ jsou třeba tři kroky:

1. Koherentní potenciálová funkce $\mathcal{P}_{\mathbf{R}}^{(n)}$ je ve všech uzlech vyjádřena pomocí $\Omega_{\mathbf{R}}^{(n)}$ a potenciálových funkcí $P_{\mathbf{R}}^{\mathbf{Q}}$ a koncentrací $c_{\mathbf{R}}^{\mathbf{Q}}$:

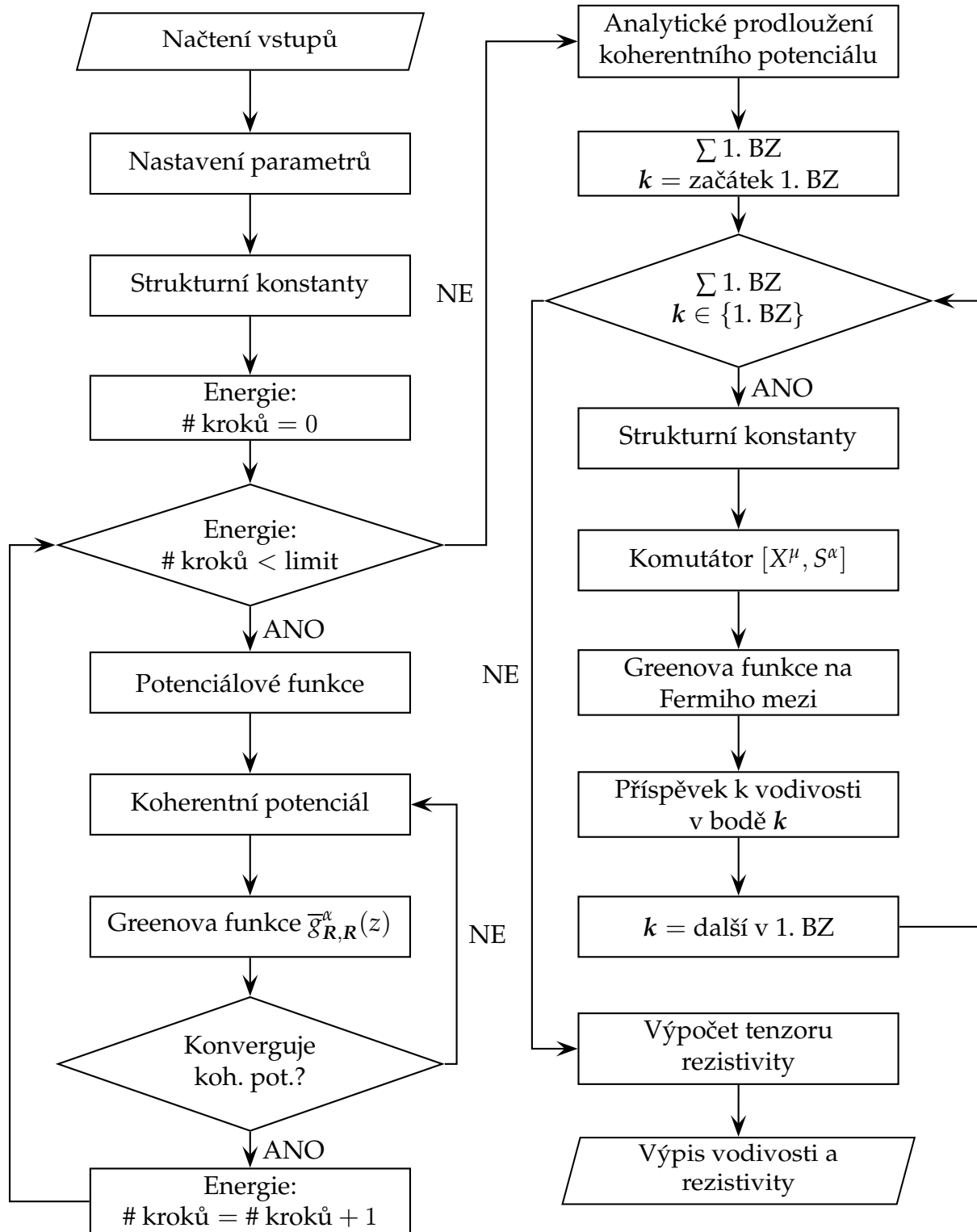
$$\begin{aligned} a) \quad [\mathcal{P}_{\mathbf{R}}^{(n)} - \Omega_{\mathbf{R}}^{(n)}]^{-1} &= \sum_{\mathbf{Q}} c_{\mathbf{R}}^{\mathbf{Q}} [P_{\mathbf{R}}^{\mathbf{Q}} - \Omega_{\mathbf{R}}^{(n)}]^{-1}, \\ b) \quad \mathcal{P}_{\mathbf{R}}^{(n)} &= \left\{ \sum_{\mathbf{Q}} c_{\mathbf{R}}^{\mathbf{Q}} [P_{\mathbf{R}}^{\mathbf{Q}} - \Omega_{\mathbf{R}}^{(n)}]^{-1} \right\}^{-1} + \Omega_{\mathbf{R}}^{(n)}. \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

2. Z koherentní potenciálové funkce jsou vypočítány uzlové bloky $\bar{g}_{\mathbf{R},\mathbf{R}}$ pomocné Greenovy funkce:

$$\bar{g}_{\mathbf{R},\mathbf{R}}^{(n)} = \left\{ [\mathcal{P}^{(n)} - S]^{-1} \right\}_{\mathbf{R},\mathbf{R}}. \quad (\text{IV.3})$$

3. Nová hodnota koherentního interaktoru v každém uzlu \mathbf{R} je stanovena výrazy

$$\begin{aligned} a) \quad [\mathcal{P}_{\mathbf{R}}^{(n)} - \Omega_{\mathbf{R}}^{(n+1)}]^{-1} &= \bar{g}_{\mathbf{R},\mathbf{R}}^{(n)}, \\ b) \quad \Omega_{\mathbf{R}}^{(n+1)} &= \mathcal{P}_{\mathbf{R}}^{(n)} - [\bar{g}_{\mathbf{R},\mathbf{R}}^{(n)}]^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$



Obrázek IV.1: Blokové schéma programu.

Iterativní výpočet koherentního potenciálu a pomocných Greenových funkcí probíhá v recipročním prostoru. Veličiny je potřeba nejprve převést z přímého prostoru pomocí mřížkové Fourierovy transformace (viz část III.2.5), Greenova funkce je poté dána integrálem přes 1. Brillouinovu zónu z výrazu (IV.3) (viz též [18]).

Koherentní potenciál je však počítán v komplexní rovině. Greenova funkce na reálné ose totiž představuje rychle se měnící funkci. Proto jsou vypočítány hodnoty koherentního potenciálu v několika řadách v blízkosti reálné osy. Tyto hodnoty poté slouží k provedení analytického prodloužení na reálnou osu. Koherentní potenciál po analytickém prodloužení lze použít k výpočtu Greenovy funkce na Fermiho mezi, která je potřebná při výpočtu zbytkové rezistivity.

Poslední částí programu je samotný výpočet zbytkové rezistivity. Pro každý k -bod Brillouinovy zóny jsou vypočítány strukturní konstanty a komutátory s operátorem souřadnice. Z koherentních potenciálových funkcí a strukturních konstant je dále určena vystředovaná pomocná Greenova funkce na Fermiho mezi. Výsledná symetrická část tenzoru vodivosti je pak dána součtem (integrálem) přes 1. Brillouinovu zónu [12]:

$$\sigma_{\text{celková}}^{\mu\nu} = -\frac{e^2}{\pi\hbar V_0} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} \{ \Im \bar{g}^{\alpha}(\mathbf{k}, E_F) [X^{\mu}, S^{\alpha}](\mathbf{k}) \Im \bar{g}^{\alpha}(\mathbf{k}, E_F) [X^{\nu}, S^{\alpha}](\mathbf{k}) \}, \quad (\text{IV.5})$$

kde součet stopy je proveden v indexech B, L, s , kde B označuje bázeový vektor.

Po vyčíslení tenzoru vodivosti v atomových jednotkách je proveden přepočít do jednotek SI a maticová inverze, čímž dostaneme tenzor zbytkové rezistivity v jednotkách $\Omega \cdot m$.

V. VÝSLEDKY

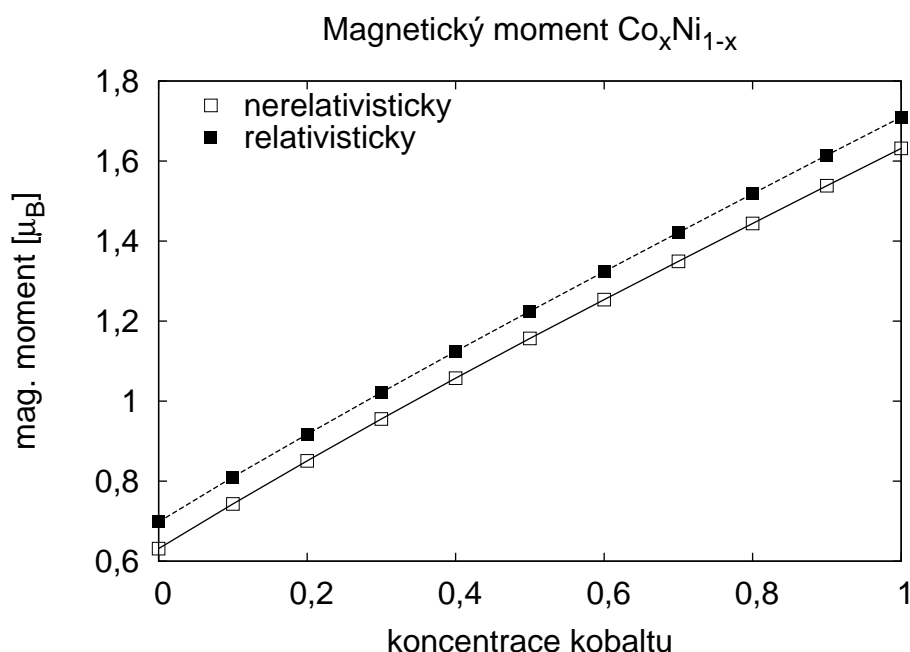
Zde popisované numerické řešení bylo aplikováno na dvě substitučně neuspořádané slitiny, feromagnetickou slitinu kobaltu a niklu a dále na slitinu mědi a niklu, u níž lze očekávat fázový přechod mezi paramagnetismem a feromagnetismem v závislosti na koncentraci složek. Obě slitiny mají kubickou plošně centrovanou (fcc) mřížku¹.

V následujícím textu bude pojednáno o tenzorech vodivosti a rezistivity, přičemž bude odkazováno na předchozí vzorce z kapitoly II. Zde však jde ve skutečnosti o měrnou vodivost a měrnou rezistivitu, pro přehlednost však bude značena stejnými symboly jako vodivost a rezistivita.

V.1 Slitina kobalt-nikl

Nejprve byl proveden výpočet elektronové struktury již hotovým relativistickým i nerelativistickým programem (jejich vypracování nebylo součástí práce).

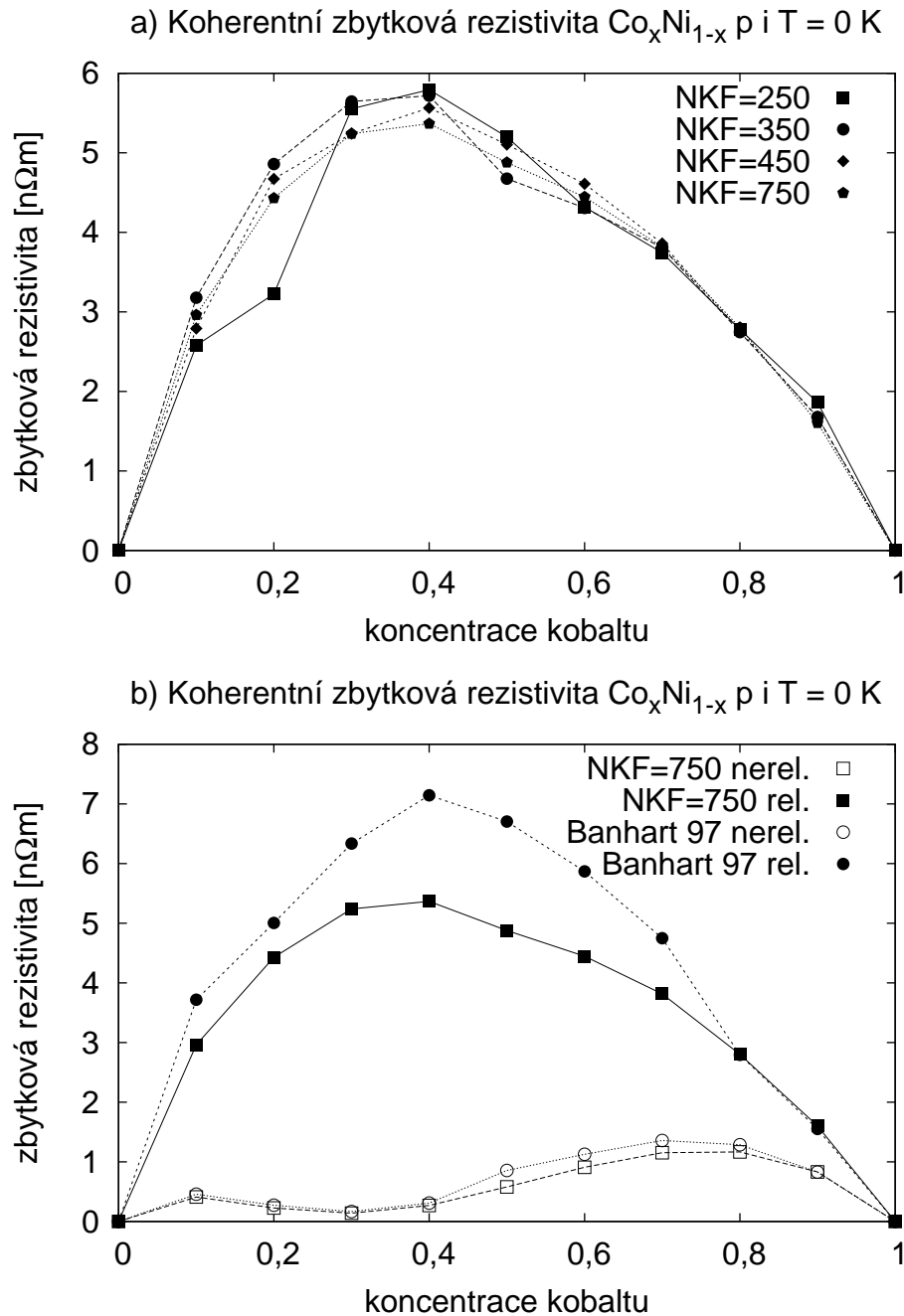
Jedním z výstupů těchto programů je magnetický moment vztážený na jeden atom.



Obrázek V.1: Magnetický moment na jeden atom pro slitinu kobalt-nikl.

Relativisticky vypočítané hodnoty (obr. V.1) se pohybují v rozsahu od $0,81 \mu_B$ pro $\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$ do $1,61 \mu_B$ pro $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$. Toto odpovídá hodnotám na Slater-Paulingově křivce, které se pohybují v rozpětí 0,8 do 1,6 (podle grafů uvedených v [19] a [20]).

¹ Přestože uvedená slitina je kubická plošně centrovaná (fcc) jen do koncentrace $x \leq 0,7$ a pro vyšší koncentrace přechází v hexagonální těsně uspořádanou (hcp) – tuto strukturu má nikl při nízkých teplotách – lze výsledky pro koncentrace $x > 0,7$ použít alespoň pro srovnání s jinými numerickými řešeními, jako to bylo provedeno zde.



Obrázek V.2: Grafy koherentní zbytkové rezistivity při $T = 0 \text{ K}$: a) relativistické výpočty pro různě jemné dělení 1. BZ, b) srovnání relativistického a nerelativistického výpočtu pro $NKF = 750$ s výsledky J. Banharta (viz [21]).

Protože i hodnoty lokálních magnetických momentů obou atomů jsou kladné, jde o feromagnetickou slitinu. Porovnání s literaturou slouží jako orientační kontrola tohoto výpočtu, který dále slouží pro další výpočet zbytkové rezistivity.

Dále byl proveden výpočet zbytkové rezistivity při nulové teplotě. Dělení energiové mřížky pro výpočet analytického prodloužení činilo $1,7 \text{ meV}$, práh konvergence pro koherentní potenciál byl roven 10^{-9} . Významným parametrem je dělení 1. Brillouinovy zóny (dále značeno NKF), které činilo 40 dílků v jednom směru pro výpočet koherentního potenciálu. Potud jsou všechny parametry společné všem provedeným výpočtům. Výpočet příspěvků k vodivosti v jednotlivých k -bodech netrvá dlouho, ale jejich velké

množství si vyžádalo většinu využitého času. Proto byla nejprve sledována konvergence rezistivity pro jednu koncentraci ($\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$). Poté bylo zvoleno dělení NKF rovno 250, 350, 450 a 750, pro něž byla vypočítána rezistivita pro koncentrace $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ v rozsahu od $x = 0,1$ do $x = 0,9$ s krokem 0,1.

Na obr. V.2a jsou průběhy skalární (celkové) rezistivity v závislosti na koncentraci pro jednotlivá dělení. Konvergence byla pro některé koncentrace (zejména $x \in \{0,7, 0,8\}$) překvapivě rychlá, pro jiné ($x = 0,2$) se hodnoty měnily značně.

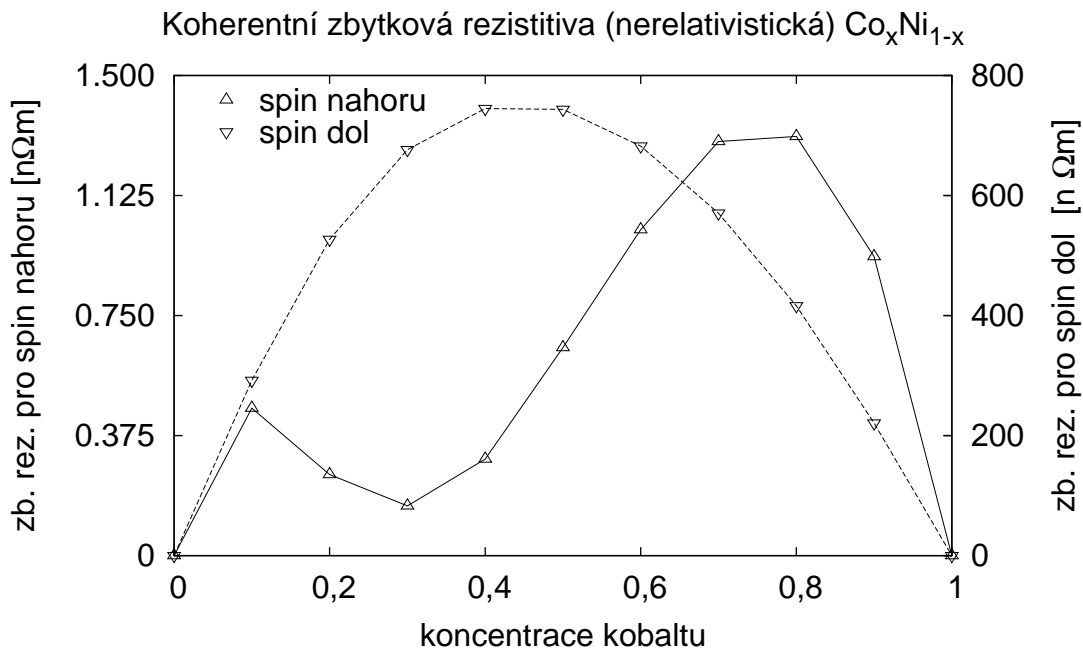
Zde vypočítané hodnoty rezistivity pro nejjemnější dělení byly vyneseny do jednoho grafu (obr. V.2b) s výsledky J. Banharta (viz [21]). Pro okrajové hodnoty koncentrací je patrná poměrně velká shoda, v okolí největší rezistivity je shoda pouze kvalitativní, shodná je alespoň poloha maxima pro $x = 0,4$. S ohledem na odlišný postup výpočtu použitý v této práci lze rozdíly očekávat. Důležitá je však řádová shoda výsledků a značný nárůst hodnot oproti nerelativistickému řešení.

x	ρ [nΩm]
10	22
20	32
30	39

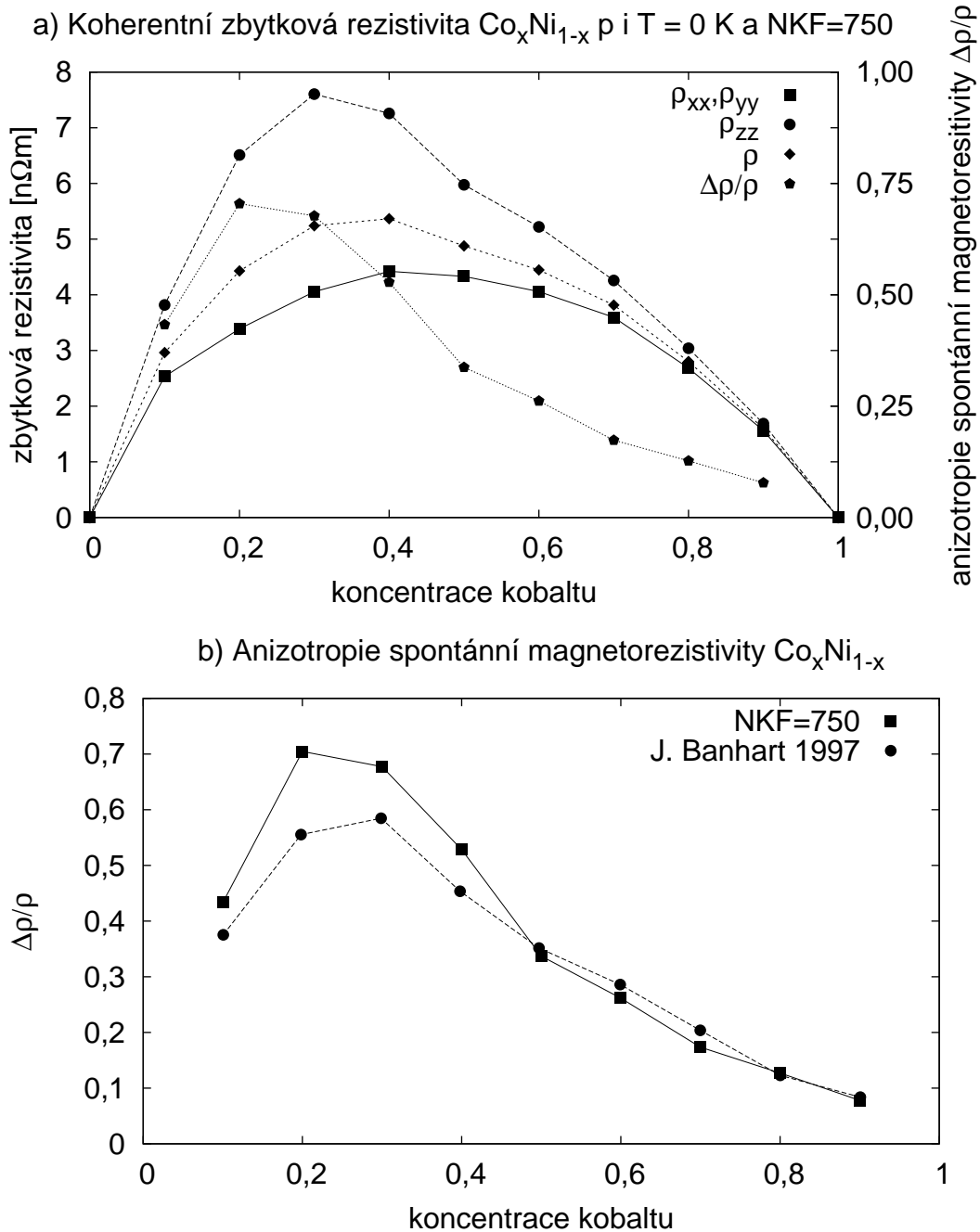
Tabulka V.1: Rezistivita $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ při $T = 20$ K.

Naprosto odlišné jsou však experimentální výsledky získané z tabulek Landolt-Börnstein [22] uvedené v tabulce V.1. Tyto hodnoty byly naměřeny při teplotě $T = 20$ K, které by měly být blízké zbytkové rezistivitě při teplotě $T = 0$ K. Rozdíl je téměř řádový, spinorbitální interakce k dostatečnému popisu zřejmě nepostačuje.

Výrazný rozdíl oproti nerelativistickému řešení plyne z nepřítomnosti spinorbitální interakce (použito bylo stejné dělení $NKF = 750$), elektrony se spinem nahoru a dolů



Obrázek V.3: Závislost rezistivity na koncentraci pro oddělené spinové kanály.



Obrázek V.4: Anizotropie spontánní magnetoresistivity: a) relativistický výpočet pro $\text{NKF} = 750$, $\rho_{xx} = \rho_{yy} = \rho_{\perp}$, $\rho_{zz} = \rho_{\parallel}$, b) srovnání s výsledky J. Banharta z roku 1997 [21].

jsou tak popisovány zcela odděleně. Pro názornost je ještě doplněn graf rezistivity pro oba spinové kanály (obr. V.3).

Silná neuspořádanost se projevuje v kanálu pro spin dolů, což vede k vysokým hodnotám odporu, zato kanál pro spin nahoru je vodivý velmi dobře, takže výsledný odpor je nízký a kvalitativně odpovídá kanálu pro spin nahoru. Spinorbitální interakce v relativistickém řešení nedovoluje elektrony podle spinu oddělit, projev silné neuspořádanosti je proto vyšší, což přispívá k celkové rezistivitě.

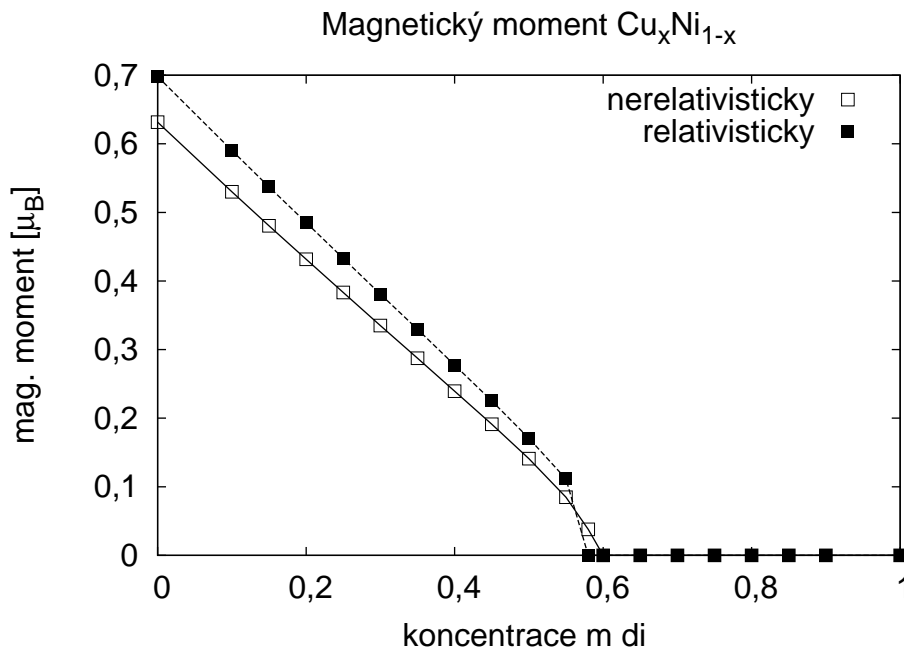
V relativistickém řešení se však objevuje navíc anizotropie spontánní magnetoresistivity. Magnetizace materiálu směřuje ve směru osy z , což se projevuje tím, že rezistivita

ve směru magnetizace je jiná než kolmo na něj, složky kolmé na tento směr jsou přitom stejné (II.50). Za tímto jevem stojí spinorbitální interakce. Ukazuje se, že rezistivita ve směru magnetizace je větší než kolmo na něj. Poměr SMA je zaveden výrazem (II.53) jako poměr rozdílu rovnoběžné a kolmé složky ku skalární rezistivitě – průměru diagonálních členů (II.52). Graf anizotropie spontánní magnetorezistivity v závislosti na koncentraci kobaltu doplněný též o závislost kolmé a rovnoběžné složky tenzoru rezistivity a závislost skalární rezistivity je na obr. V.4a. V dalším grafu na obr. V.4b je srovnání anizotropie s výsledky J. Banharta z roku 1997 (viz článek [21]). Průběh je velmi podobný, hodnoty jsou si velmi blízké od koncentrace kobaltu $x = 0,5$ výše. Anizotropie rovněž kvalitativně odpovídá měření lorda Kelvina (viz [1]), který u niklu rovněž naměřil větší rezistivitu ve směru magnetizace. V jeho případě však nešlo o měření za nízkých teplot.

V.2 Slitina měď-nikl

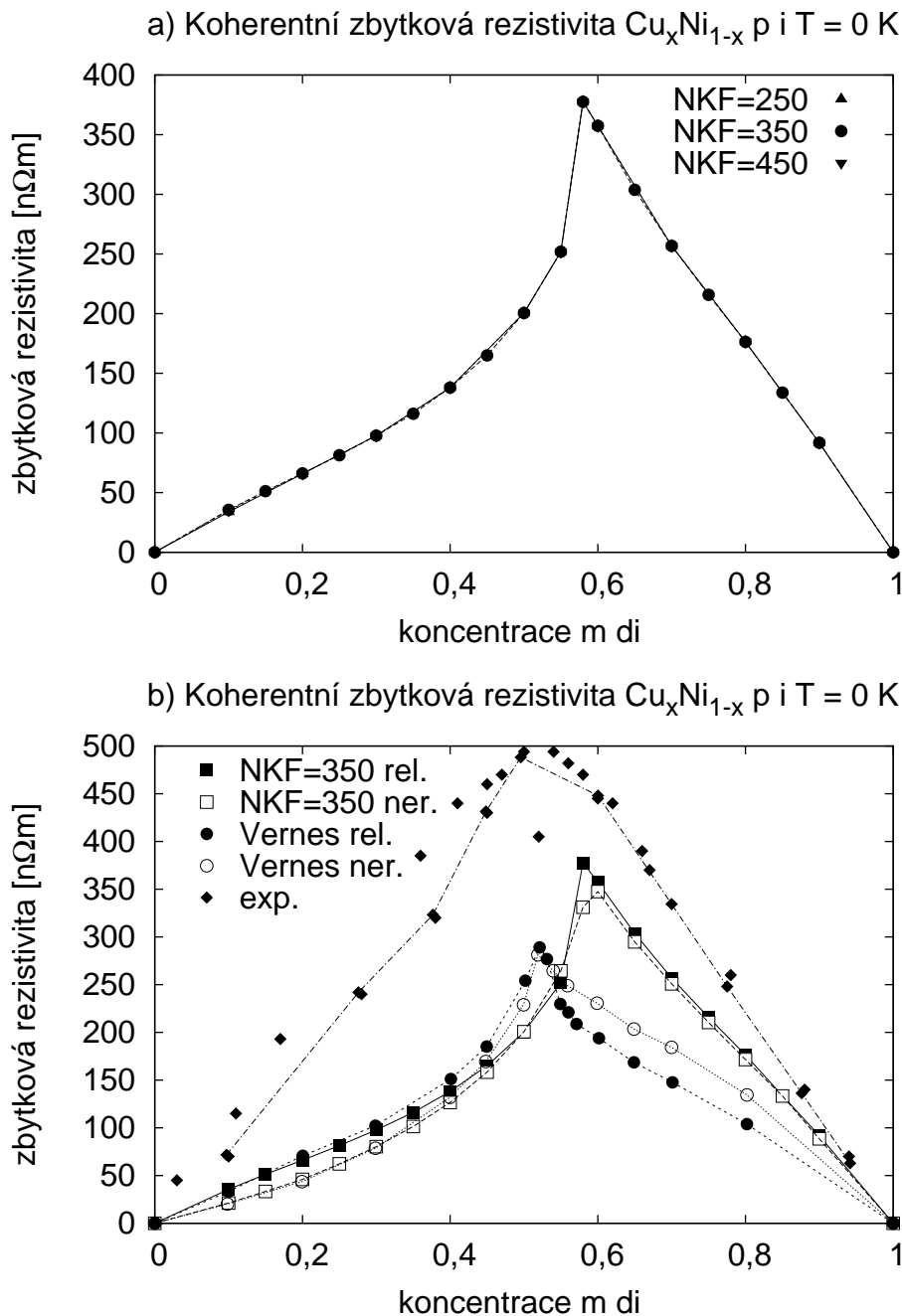
Postup výpočtu byl obdobný jako u slitiny $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$. Opět byl proveden výpočet elektronové struktury relativistickým i nerelativistickým programem. Výstupem je též magnetický moment vztažený na jeden atom.

Závislost magnetického momentu přibližně odpovídá Slater-Paulingově křivce (viz grafy v [19] a [20]). Důležité je vymizení magnetického momentu pro koncentraci $x = 0,58$ pro relativistický, popř. $x = 0,60$ pro nerelativistický výpočet. To odpovídá přechodu mezi feromagnetismem a paramagnetismem. Lze očekávat, že v oblasti paramagnetismu budou potlačeny jevy způsobené spinorbitální interakcí.



Obrázek V.5: Magnetický moment na jeden atom pro slitinu měď-nikl.

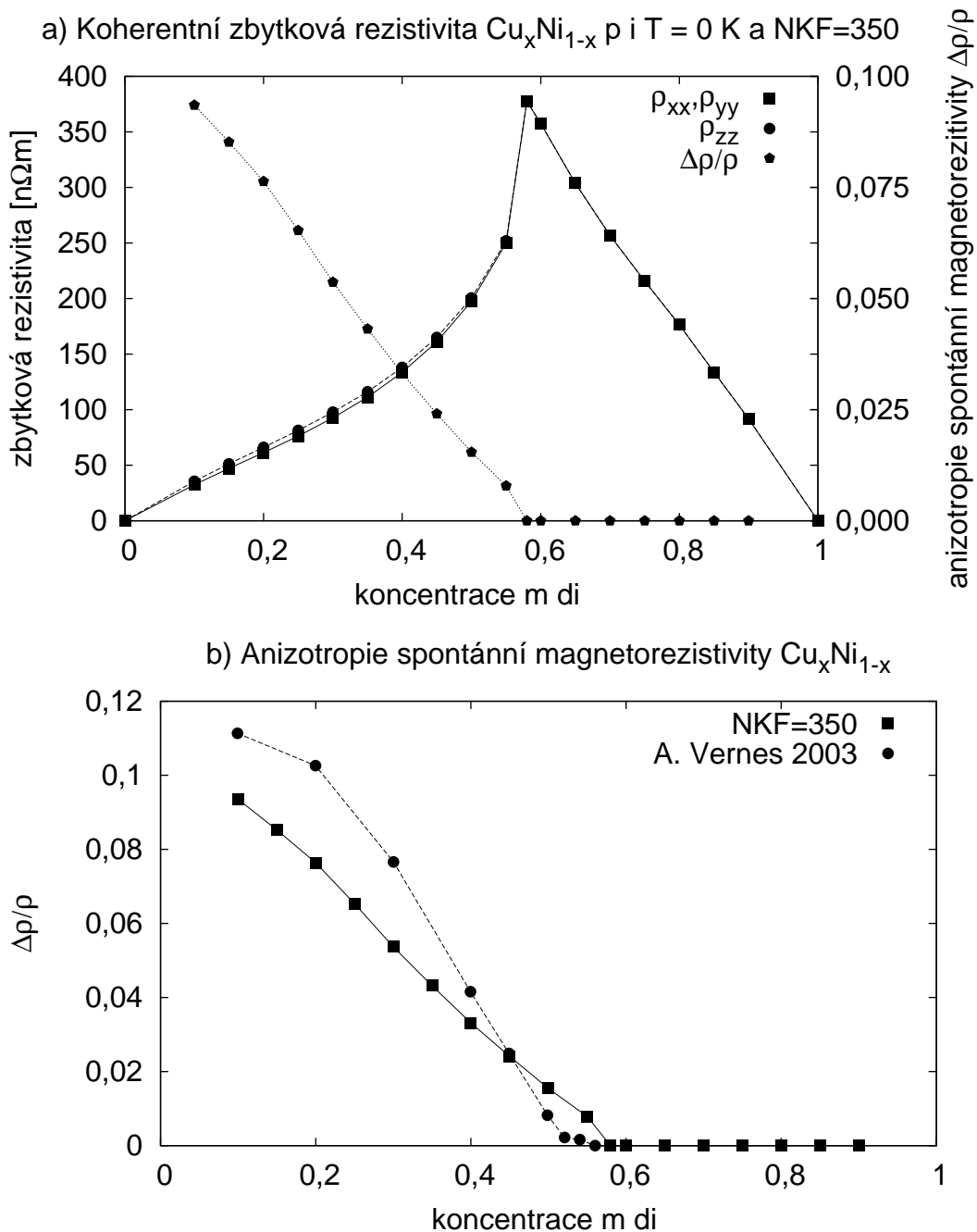
Na obr. V.6a je znázorněna skalární rezistivita pro různé dělení 1. Brillouinovy zóny. Výpočet byl prováděn v rozsahu koncentrací $x = 0,1$ až $x = 0,9$ s krokem $x = 0,1$. Při zjemňování dělení od $NKF = 250$ přes $NKF = 350$ až po $NKF = 450$ se hodnoty měnily jen velmi málo, což je patrné z grafu. Poté byl pro dělení $NKF = 350$ zjemněn krok koncentrace na $x = 0,05$ a byla doplněna ještě koncentrace $x = 0,58$. Ještě byly



Obrázek V.6: Grafy koherentní zbytkové rezistivity při $T = 0$ K: a) relativistické výpočty pro různě jemné dělení 1. BZ, b) srovnání relativistického a nerelativistického výpočtu pro $NKF = 350$ s výsledky A. Vernese a exp. výsledky, které cituje (viz [13]).

dopočítány hodnoty rezistivity pro koncentrace $x \in \{0,55; 0,58\}$ i pro zbývající dělení, aby byla prověřena konvergence i pro fázový přechod.

Následně byla počítána rezistivita i nerelativisticky pro dělení $NKF = 350$. Ta je vynesena do grafu na obr. V.6b spolu relativistickým i nerelativistickým řešením A. Vernese (viz článek [13]). V paramagnetické oblasti do koncentrace mědi cca $x = 0,5$ se hodnoty přibližně shodují, neodpovídají si však polohy maxim a hodnoty pro feromagnetickou fázi. Ani zde vypočítané hodnoty, ani hodnoty A. Vernese se neshodují s hodnotami

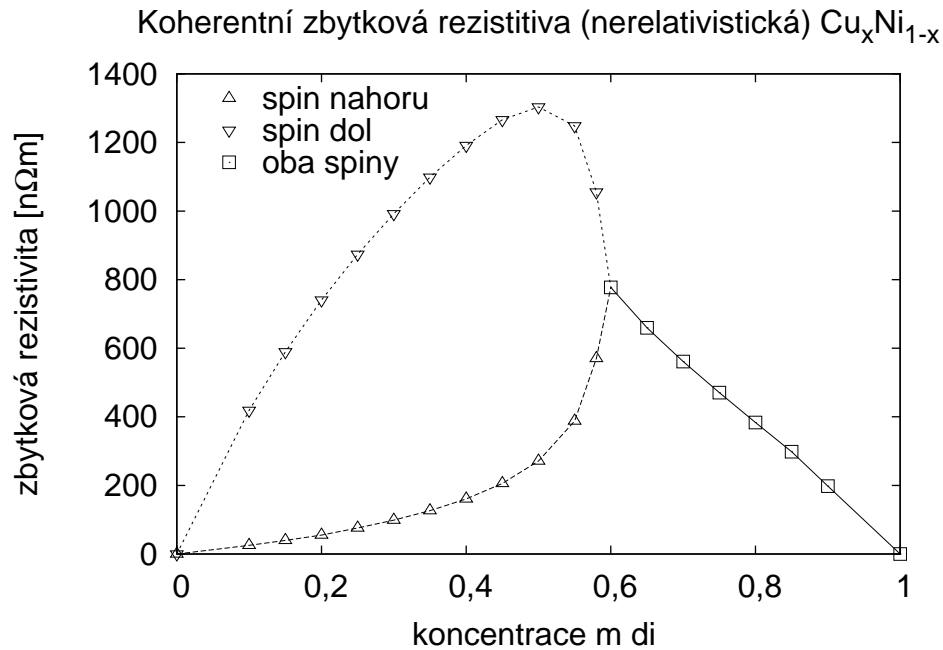


Obrázek V.7: Anizotropie spontánní magnetorezistivity: a) relativistický výpočet pro $\text{NKF} = 350$, $\rho_{xx} = \rho_{yy} = \rho_{\perp}$, $\rho_{zz} = \rho_{\parallel}$, b) srovnání s výsledky A. Vernese z roku 2003 [13].

získanými experimentálně, mají pouze podobný průběh.

Anizotropie spontánní magnetorezistivity je vynesena do grafu na obr. V.7a. Pro přehlednost je vynechána skalární rezistivita $\bar{\rho}$, neboť leží mezi závislostmi ρ_{\parallel} a ρ_{\perp} . Z grafu lze vyčíst, že od koncentrace mědi $x = 0,58$ anizotropie tenzoru rezistivity mizí, což odpovídá fázovému přechodu k paramagnetické látce a vymizení magnetického momentu. U nerelativistického výpočtu se objevuje rovnocennost kanálů pro spin nahoru a dolů (obr. V.8), kde se však fázový přechod nachází na $x = 0,60$ v souladu s vymize-

ním magnetického momentu v nerelativistickém výpočtu. Na obr. V.7b je srovnání zde vypočítané anizotropie s výsledky A. Vernese z roku 2003 [13]. Hodnoty se poněkud liší, patrná je zejména rozdílná koncentrace, při níž anizotropie vymizí. Ta odpovídá polohám maxima rezistivity v grafu na obr. V.6b a fázovému přechodu, výsledky v této práci i výsledky A. Vernese jsou tak konzistentní.



Obrázek V.8: Závislost rezistivity na koncentraci pro oddělené spinové kanály.

VI. ZÁVĚR

V této práci byl představen postup vedoucí k určení zbytkové rezistivity substitučně neuspořádaných slitin. Je založen na Kubo-Greenwoodově teorii lineární odezvy popsané v části II.2, která navazuje na metodu linearizovaných muffin-tinových orbitalů v přiblížení koherentního potenciálu. Důraz byl kladen zejména na spinorbitální interakci, která byla zahrnuta jako oprava ke skalárně-relativistickému formalismu, což je shrnuto v kapitole III.

Součástí práce je i numerické řešení problému nastíněné v kapitole IV, které bylo použito na dvě substitučně neuspořádané slitiny Co-Ni a Cu-Ni. Výsledky jsou shrnuty v kapitole V.

Významným výsledkem je zejména řádový nárůst zbytkové rezistivity u slitiny Co-Ni oproti nerelativistickému řešení. Hodnoty se sice značně liší od experimentálních výsledků (viz [22]), nicméně jsou srovnatelné s dalšími numerickými řešeními (viz [21]). Podobné hodnoty má i zjištěná anizotropie spontánní magnetorezistivity.

Pro slitinu Cu-Ni byl prozkoumány rozdíly mezi feromagnetickou a paramagnetickou fází, které se blíží dalším teoretickým výsledkům a kvalitativně odpovídají i výsledkům experimentálním (viz [13]). Shoda v oblasti teoretických výsledků je zejména v anizotropii spontánní magnetorezistivity.

U obou slitin byl zjištěn výrazný rozdíl teoretických a experimentálních hodnot zbytkové rezistivity, z čehož lze usuzovat, že spinorbitální interakce nepředstavuje jediný významný příspěvek, který je třeba zohlednit (kromě rozptylu elektronů na náhodném potenciálu slitiny).

LITERATURA

- [1] Kelvin, W. F. R. S.: *On the Electro-dynamic Qualities of Metals*, Proceedings of the Royal Society of London, Vol. 8, 1857, str. 546-550
- [2] Thompson, S. M.: *The discovery, development and future of GMR: The Nobel Prize 2007*, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 093001
- [3] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D.: *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, 1976
- [4] Landau, L. D., Lifšic, E. M.: *Mechanics (3rd edition)*, Pergamon Press, 1976
- [5] Landau, L. D., Lifšic, E. M., Pitajevskij, L. P.: *Statistical Physics Part 1 (Third revised and enlarged edition)*, Pergamon Press, 1980
- [6] Banhart, J.: *Transporteigenschaften ungeordneter metallischer Systeme*, Verlag Metall Innovation Technologie, 1997
- [7] Formánek, J.: *Úvod do kvantové teorie*, 2. vydání, Academia, 2004
- [8] Sedlák, B., Štoll, I.: *Elektřina a magnetismus*, Academia, 2002
- [9] Allen, P. B.: *Linear Response Theory and Kubo Formulas, Transport in Solids (Background Notes)*, Lausanne, 1995
- [10] Turek, I., Drchal, V., Kudrnovský, J., Šob., M., Weinberger, P.: *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces*, Kluwer Academic Publishers, 1996
- [11] Kubo, R., Toda, M., Hašicume, N.: *Statistical Physics II – Nonequilibrium Statistical Mechanics (Second edition)*, Springer, 1991
- [12] Turek, I., Kudrnovský, J., Drchal, V., Szunyogh, L., Weinberger, P.: *Interatomic electron transport by semiempirical and ab initio tight-binding approaches*, Physical Review B 65, 125101
- [13] Vernes, A., Ebert, H., Banhart, J.: *Electronic conductivity in Ni_xCr_{1-x} and Ni_xCu_{1-x} fcc alloy systems*, Physical Review B 68, 134404, 2003
- [14] Hohenberg, P., Kohn, W.: *Inhomogenous electron gas*, Physical Review 136, B864, 1964
- [15] Kohn, W., Sham, L. J.: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review 140, A1133, 1965
- [16] Strange, P.: *Relativistic Quantum Mechanics*, Cambridge University Press, 1998
- [17] Turek, I., Drchal, V., Kudrnovský, J.: *Relativistic LMTO method for systems of light elements*, Philosophical Magazine, 2008 (zasláno k publikaci)
- [18] Turek, I., Kudrnovský, J., Drchal, V., in: Dreyssé, H. (ed.): *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, Vol. 535 of Lecture Notes in Physics, Springer, 2000, str. 349

- [19] Mohn, P.: *Magnetism in the Solid State – An Introduction*, Springer, 2003
- [20] Kübler, J.: *Theory of Itinerant Electron Magnetism*, Clarendon Press, 2000
- [21] Banhart, J., Ebert, H., Vernes., A.: *Applicability of the two-current model for systems with strong spin-dependent disorder*, *Physical Review B* 56, 10 166, 1997
- [22] Hellwege, K. H., Hellwege, A.M. a kol.: *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen (sechste Auflage) – II. Band: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen – 6. Teil: Elektrische eingenschaften I*, Springer, 1959