

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK PRZYRODNICZYCH I ŚCISŁYCH DYSCYPLINA: NAUKI FIZYCZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

Badanie struktury elektronowej, oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa materiałów zawierających ciężkie pierwiastki

Autorka: Sylwia Gutowska

Promotorzy rozprawy:

dr hab. inż. Bartłomiej Wiendlocha, prof. AGH

prof. dr hab. inż. Tomasz Klimczuk, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

Miejsce wykonania pracy: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Kraków, 2023

Oświadczenie autora rozprawy:

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

data, podpis autora

Oświadczenie promotorów rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpisy promotorów rozprawy

Pragnę serdecznie podziękować moim promotorom, dr hab. inż. Bartłomiejowi Wiendlosze oraz prof. dr hab. inż. Tomaszowi Klimczukowi, za przekazaną wiedzę, cierpliwość i pomoc.

Dziękuję również moim rodzicom i teściom za wiarę we mnie i wsparcie oraz doktorantom z katedry Fizyki Materii Skondensowanej za wspólnie spędzony czas.

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej oraz przy wsparciu grantu Narodowego Centrum Nauki Sonatabis 7 "Rola stanów rezonansowych, sprzężenia spin-orbita i nieporządku w nadprzewodnictwie wybranych materiałów", nr projektu 2017/26/E/ST3/00119. Część obliczeń wykonano z wykorzystaniem infrastruktury PL-Grid.

Rozprawę dedykuję mojemu ukochanemu mężowi, Pawłowi Gutowskiemu.

Spis treści

		Cel i z	zawartość pracy	х		
		Wykaz	z skrótów i oznaczeń	xiv		
Ι	W	stęp t	eoretyczny	1		
1	Str	uktura	elektronowa	3		
	1.1	Teoria	ı funkcjonału gęstości DFT	3		
		1.1.1	Przybliżenie Borna-Oppenheimera	3		
		1.1.2	Twierdzenia Hohenberga-Kohna	4		
		1.1.3	Równania Kohna-Shama	5		
		1.1.4	Energia wymienno-korelacyjna	7		
	1.2	Funkc	ja falowa	9		
		1.2.1	Rozwinięcie w bazie fal płaskich	9		
		1.2.2	Metoda pseudopotencjału	10		
		1.2.3	Metoda LAPW	12		
2	Struktura fononowa					
	2.1	Defini	cja fononu	15		
	2.2	Metod	la DFPT	18		
		2.2.1	Rachunek zaburzeń a własności fononowe, czyli DFPT	18		
		2.2.2	Metoda DFPT a oddziaływanie elektron-fonon	23		
3	Ode	działyv	vanie elektron-fonon	25		
	3.1	Anom	alia Kohna i nesting powierzchni Fermiego	30		
4	Nac	lprzew	vodnictwo	33		
	4.1	Teoria	BCS	33		
		4.1.1	Przerwa energetyczna i temperatura krytyczna	35		
	4.2	Równa	ania Eliashberga	36		
		4.2.1	Wyprowadzenie równań Eliashberga	37		
		4.2.2	Równania Eliashberga	49		
		4.2.3	Uwzględnienie oddziaływania kulombowskiego	49		
		4.2.4	Uproszczenie wzorów Eliashberga	50		
		4.2.5	Funkcja Eliashberga	52		

		4.2.6 Izotropowe równania Eliashberga	53				
	4.3	Teoria funkcjonału gęstości dla nadprzewodnictwa	53				
	4.4	Przybliżone wzory na temperaturę krytyczną	57				
5	Korelacje elektronowe 5						
	5.1	DMFT - wstęp	59				
	5.2	Model Andersona	59				
		5.2.1 Energia własna i energia hybrydyzacji przy $U=0$	62				
		5.2.2 $U \neq 0$: Przybliżenie średniego pola	63				
		5.2.3 Funkcja spektralna	64				
		5.2.4 Własności funkcji spektralnej	64				
		5.2.5 "Niezaburzona" funkcja Greena	66				
	5.3	Model Hubbarda	66				
	5.4	DMFT	67				
	5.5	LDA+U	69				
	5.6	Jak obliczyć U_{eff} ?	71				
		5.6.1 LDA+U	71				
		5.6.2 DMFT	71				
6	Efekty relatywistyczne 73						
	6.1	Pojedynczy elektron swobodny i równanie Diraca	73				
		6.1.1 Spin	73				
		6.1.2 Liczby kwantowe i funkcja falowa	74				
		6.1.3 Poprawki relatywistyczne	75				
	6.2	Poprawki w atomie wodoropodobnym	76				
		6.2.1 Relatywistyczna kontrakcja funkcji falowej	77				
	6.3	Atom wieloelektronowy	77				
	6.4	Efekty relatywistyczne w krysztale	79				
7	Uży	wane oprogramowanie	31				
	7.1	Programy zewnętrzne	81				
	7.2	Programy własne	82				
		7.2.1 Mayavi-FS	82				
		7.2.2 PH-atom-motion	84				
		7.2.3 Program analizujący stałe siłowe	85				
тт	77	Juniki obliczoń)1				
11	V	ymrki obnozen	'1				
8	LiB	i	} 3				
	8.1	Struktura krystaliczna	94				
	8.2	Nadprzewodnictwo - wyniki doświadczalne	95				

8.	.4	Struktura elektronowa	8
		8.4.1 Dystorsja strukturalna i porównanie z NaBi	0
		8.4.2 Stany topologiczne	3
		8.4.3 Analiza elektronowego ciepła właściwego	5
8.	.5	Struktura fononowa i oddziaływanie elektron-fonon	5
		8.5.1 Fonony	5
		8.5.2 Oddziaływanie elektron-fonon	7
		8.5.3 Wpływ oddziaływania spin-orbita	8
		8.5.4 Porównanie z NaBi	9
8.	.6	Nadprzewodnictwo	0
8.	.7	Efekt izotopowy	1
8.	.8	Efekt ciśnienia	2
8.	.9	Podsumowanie	4
9 E	azv	/ Lavesa SrIr ₂ i SrBh ₂ 11'	7
9.	.1	Struktura krystaliczna	9
9.	.2	Wyniki badań doświadczalnych	0
9.	.3	Szczegóły obliczeniowe	2
9.	.4	Struktura elektronowa	3
		9.4.1 Wiazania atomowe i gestość ładunku	3
		9.4.2 Współczynnik sprężystości objętościowej	4
		9.4.3 Struktura pasmowa	5
		9.4.4 Powierzchnia Fermiego i sprzężenie spin-orbita	6
		9.4.5 Porównanie z Ir i Rh	8
		9.4.6 Analiza elektronowego ciepła właściwego	9
9.	.5	Struktura fononowa	0
		9.5.1 Inżynieria fononowa	2
		9.5.2 Sieciowe ciepło właściwe jako weryfikacja struktury fononowej 13	5
		9.5.3 Nesting i anomalia Kohna	6
9.	.6	Oddziaływanie elektron-fonon	7
9.	.7	Wpływ sprzężenia spin-orbita	1
9.	.8	Nadprzewodnictwo	2
		9.8.1 Ciepło właściwe w fazie nadprzewodzącej jako weryfikacja funkcji Eliash-	
		berga	3
9.	.9	Dyskusja wyników w kontekście innych faz Lavesa	4
9.	.10	Podsumowanie	4
		• Pb-Bi	7
10 S	top		
10 S 1	t o p 0.1	Szczegóły obliczeniowe	9
10 S 1(1(top 0.1 0.2	Szczegóły obliczeniowe	9 2
10 St 1(1(1(top 0.1 0.2 0.3	Szczegóły obliczeniowe149Struktura krystaliczna155Nadprzewodnictwo Pb-Bi - wyniki eksperymentalne155	9 2 5

	10.4.1 Struktura elektronowa Pb
	10.4.2~ Wpływ zmiany strukturalnej i sprzężenia spin-orbita na strukturę elek-
	tronową \ldots \ldots \ldots 158
	10.4.3 Struktura elektronowa stopu Pb-Bi
	10.4.4 Analiza elektronowego ciepła właściwego
10.5	Struktura fononowa oraz oddziaływanie elektron-fonon $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 164$
	10.5.1 Struktura fononowa Pb
	10.5.2 Struktura fononowa Pb-Bi
	10.5.3 Nesting i anomalia Kohna
10.6	Mechanizm obniżenia częstości w Pb-Bi
10.7	Stała sprzężenia elektron-fonon i nadprzewodnictwo
10.8	Przerwa nadprzewodząca
	10.8.1 Przerwa nadprzewodząca w podejściu izotropowym $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$ 175
	10.8.2 Przerwa nadprzewodząca w podejściu anizotropowym
10.9	Analiza ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym
10.1	0 Własności ołowiu w strukturze hcp pod ciśnieniem
10.1	1Podsumowanie
11 Th	Ir3 i Celr3 189
11.1	Struktura krystaliczna
11.2	Thlr ₃ : nadprzewodnictwo - wyniki eksperymentalne $\dots \dots \dots$
11.3	5 Thlr ₃ : struktura elektronowa
11.4	Thlr ₃ : wpływ sprzężenia spin-orbita $\dots \dots \dots$
11.5	$Thlr_3$: analiza elektronowego ciepła właściwego i T_c
11.6	Celr ₃ : nadprzewodnictwo - wyniki eksperymentalne
11.7	$Celr_3$: obsadzenie stanu 4 <i>f</i> - badania doświadczalne
11.8	G Celr ₃ : obliczenia metodami GGA i GGA+U
	11.8.1 Celr ₃ : analiza elektronowego ciepła właściwego przy wykorzystaniu GGA
	i GGA+U
	11.8.2 Celr ₃ : wpływ SOC na strukturę elektronową w obliczeniach GGA i GGA+U212
11.9) Celr ₃ : obliczenia metodą DMFT $\dots \dots \dots$
	11.9.1 CeIr ₃ : wyniki DMFT a parametr Sommerfelda i nadprzewodnictwo \ldots 218
	11.9.2 Celr ₃ : obsadzenie stanu $4f$ - obliczenia vs. eksperyment
11.1	0Podsumowanie
12 Por	lsumowanie 223

III	Dodat	ek	227
D.	1 Pseudo	opotencjał	. 229
	D.1.1	Wyznaczanie pseudopotencjału i efekty relatywistyczne	. 229
	D.1.2	Rodzaje i transferowalność pseudopotencjałów	. 230

D.2	Metody całkowania w przestrzeni odwrotnej	231
	D.2.1 Motywacja	231
	D.2.2 Metoda tetraedrów	232
	D.2.3 Metody rozmycia	236
D.3	Rachunek zaburzeń	237
D.4	Wyprowadzenie poprawek relatywistycznych	240
D.5	Metody analizy danych eksperymentalnych	242
	D.5.1 Podatność magnetyczna	242
	D.5.2 Oporność elektryczna	244
	D.5.3 Ciepło właściwe	245
D.6	Obliczenia transportowe	248
D.7	Znaczenie wyboru pseudopotencjału litu w LiBi	249
D.8	Wkład orbitalu d w Pb i Pb-Bi $\ldots \ldots \ldots$	250
Dor	obek naukowy autorki	254

Bibliografia

257

Cel i zawartość pracy

Nadprzewodniki to intrygujące materiały wykazujące zerowy opór elektryczny i idealny diamagnetyzm poniżej pewnej temperatury krytycznej, magnetycznego pola krytycznego i krytycznej gęstości prądu nadprzewodzącego. Warto je badać ze względu na piękno fizyki zjawiska nadprzewodnictwa oraz na ich zastosowania praktyczne. Dzięki swoim właściwościom są wykorzystywane na przykład w cewkach elektromagnesów stosowanych w medycynie [1] i nauce (w tym w Wielkim Zderzaczu Hadronów, LHC [2]).

Pomimo, że nadprzewodnictwo znane jest już od ponad 100 lat [3–5], wciąż prowadzone są intensywne badania w celu odkrycia nowych nadprzewodników, w szczególności o wyższych temperaturach krytycznych, a także pełnego zrozumienia mechanizmów nadprzewodnictwa w różnych klasach materiałów.

W większości przypadków, mechanizmem indukującym powstanie stanu nadprzewodzącego jest oddziaływanie elektron-fonon, które umożliwia łączenie się elektronów w pary Coopera. Tak jest między innymi w odkrywanych po 2015 roku wodorkach, poddanych gigantycznym ciśnieniom [6]. Są to nadprzewodniki o rekordowych temperaturach krytycznych, przekraczających 200 K i zbliżających się coraz bardziej ku temperaturze pokojowej. Jednak badanie oddziaływania elektron-fonon metodami eksperymentalnymi nie jest łatwe i dlatego tak cennymi w tej dziedzinie są przewidywania teoretyczne, w tym obliczenia *ab initio*. Pozwalają one nie tylko przewidzieć własności materiału, ale również zrozumieć mechanizmy je determinujące.

Celem niniejszej pracy jest teoretyczne zbadanie struktury elektronowej, oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa kilku różnych rodzin materiałów, zawierających ciężkie pierwiastki: związku binarnego LiBi, faz Lavesa SrIr₂ i SrRh₂, stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} oraz związków toru i ceru: ThIr₃ i CeIr₃. Dla porównań i pełniejszej analizy uzyskanych wyników, przeprowadzono ponadto obliczenia dla NaBi oraz elementarnych metali Ir, Rh i Pb.

Wspólną cechą tych materiałów jest występowanie niskotemperaturowego nadprzewodnictwa oraz obecność pierwiastków o wysokiej liczbie atomowej, zatem w materiałach tych spodziewamy się występowania silnych efektów oddziaływania spin-orbita, a ponadto, w związkach Ce i Th, silnych korelacji elektronowych. Dodatkowo badane materiały wykazują inne, ciekawe własności, wynikające z połączenia ich struktury krystalicznej i budowy atomowej. Wymienić tu można dystorsję tetragonalną w LiBi, rekordowo silne sprzężenie elektron-fonon w stopie Pb-Bi czy też realizację interesującego mechanizmu "inżynierii fononowej", prowadzącego do silnie sprzężonego nadprzewodnictwa w fazach Lavesa.

Głównymi celami tej pracy były: wyznaczenie struktury elektronowej i fononowej badanych materiałów, zbadanie wpływu sprzężenia spin-orbita, wyznaczenie parametrów oddziaływania elektron-fonon, potwierdzenie elektronowo-fononowego mechanizmu nadprzewodnictwa i dyskusja interesujących własności każdego z badanych materiałów. Prace teoretyczne były prowadzone we współpracy z grupami eksperymentatorów, prowadzącymi równolegle badania doświadczalne, w szczególności grupę z Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. Tomasza Klimczuka. Autorka w trakcie stażu odbytego w tej grupie uczestniczyła w części pomiarów, których wyniki będą przytoczone w pracy. Ponadto, w badania doświadczalne zaangażowane były zespoły prof. Dariusza Kaczorowskiego z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu oraz prof. Roberta Cavy z Uniwersytetu w Princeton. Dzięki tej współpracy wyniki teoretyczne zawsze zostały porównane z doświadczalnymi oraz stanowiły bazę do ich dalszej analizy.

Praca składa się z trzech części: Wstępu teoretycznego, Wyników badań oraz Dodatku.

Pierwszy rozdział części I przedstawia teorię funkcjonału gęstości DFT (*density functional theory*), oraz metody pseudopotencjału i fal płaskich oraz zlinearyzowanych dołączonych fal płaskich, zastosowane w obliczeniach struktury elektronowej. Następnie opisano perturbacyjną teorię funkcjonału gęstości DFPT (*density functional perturbation theory*), która została zastosowana do wyznaczenia dynamiki sieci krystalicznej oraz oddziaływania elektron-fonon.

W kolejnym rozdziale opisano oddziaływanie elektron-fonon. Wyprowadzono macierz oddziaływania elektron-fonon na podstawie hamiltonianu i przedstawiono inne używane w pracy wielkości, takie jak funkcja Eliashberga, poszerzenie linii fononowej i stałą sprzężenia elektronfonon λ . Następnie przedstawiono teorię BCS (Bardeena–Coopera–Schrieffera) nadprzewodnictwa oraz wyprowadzenie równań Eliashberga, które, w oparciu o funkcje Greena, uwzględniają rzeczywistą zależność oddziaływania elektron-fonon od widma fononowego oraz efekty opóźnienia w oddziaływaniu. W dalszej części opisano samouzgodnioną teorię funkcjonału gęstości dla nadprzewodnictwa SCDFT (*density functional theory for superconductors*), również uwzględniającą efekty retardacji, w której oddziaływania elektron-fonon jest uwzględnione jako kolejny potencjał w metodzie DFT, co prowadzi do samouzgodnionego równania na przerwę nadprzewodzącą analogicznego do tego z teorii BCS.

Następny rozdział wprowadza w zagadnienia silnych korelacji elektronowych, które okazały się istotne dla własności CeIr₃. Opisano metody LDA+U oraz teorii dynamicznego pola średniego DMFT (*dynamical mean field theory*), która okazała się konieczna do prawidłowego opisana jego struktury elektronowej i wyznaczenia parametru oddziaływania elektron-fonon.

W przedostatnim rozdziale wprowadzenia teoretycznego opisano pochodzenie poprawek relatywistycznych, w tym sprzężenia spin-orbita, w strukturze elektronowej materiałów, wychodząc od równania Diraca dla pojedynczego elektronu.

Część I kończy opis używanych programów komputerowych, zastosowanych w pracy. Poza pakietami zewnętrznymi, opisane zostały programy stworzone przez autorkę w celu poszerzenia analizy obliczanych wielkości fizycznych.

Druga część rozprawy zawiera 4 rozdziały, w których przedstawiono wyniki obliczeń uzyskane dla badanych materiałów.

Pierwszy rozdział części II poświęcony jest LiBi - związkowi najlżejszego i najcięższego stabilnego pierwiastka metalicznego, który krystalizuje w strukturze tetragonalnej, będącej dystorsją struktury regularnej. Jego temperatura krytyczna wynosi $T_c = 2.5$ K, a stała sprzężenia $\lambda = 0.66$. W tym przypadku celem badań, poza weryfikacją elektronowo-fononowego mechanizmu nadprzewodnictwa i zbadania roli oddziaływania spin-orbita, było sprawdzenie wpływu dystorsji strukturalnej na własności elektronowe, fononowe i oddziaływanie elektron-fonon, a w konsekwencji na nadprzewodnictwo. Zbadano wpływ ciśnienia na wyżej wymienione własności oraz efekt izotopowy. W odniesieniu do siostrzanego układu NaBi zbadano własności topologiczne LiBi. Drugi rozdział części II przedstawia fazy Lavesa SrIr₂ ($T_c = 6.1$ K) i SrRh₂ ($T_c = 5.4$ K) o dość silnym sprzężeniu elektron-fonon, $\lambda \sim 1$. Struktura krystaliczna tych związków daje się przedstawić jako zmodyfikowana struktura fcc Ir i Rh, które nadprzewodzą w bardzo niskich temperaturach ($T_c = 140$ mK dla Ir i $T_c = 0.3$ mK dla Rh) oraz wykazują słabe sprzężenie elektron-fonon ($\lambda \simeq 0.3$). Celem podjętych prac było między innymi wyjaśnienie w jaki sposób modyfikacja strukturalna prowadzi do znacznie silniejszego sprzężenia elektron-fonon i stosunkowo wysokiej T_c w fazach Lavesa. Udało się tutaj zidentyfikować ciekawy mechanizm "inżynierii fononowej", który prowadzi do zwiększenia siły sprzężenia i występuje również w innych układach o tej budowie. Porównanie wyników dla związków zawierających izoelektronowe pierwiastki Rh i Ir, o znacząco różnej liczbie porządkowej, dostarczyło ciekawych informacji na temat roli sprzężenia spin-orbita w obu materiałach. Dodatkowo wyjaśniono, dlaczego wprowadzenie lżejszego atomu M w fazach Lavesa AM_2 prowadzi do obniżenia T_c , co może wydawać się nieintuicyjne.

Trzeci rozdział części II przedstawia stop Pb_{0.64}Bi_{0.36}, wykazujący rekordowo wysoką wartość stałej sprzężenia elektron-fonom $\lambda = 2.05$ i silnie sprzężone nadprzewodnictwo, z $T_c = 8.6$ K. Są to wartości wyższe niż w przypadku już silnie sprzężonego ołowiu, którego temperatura krytyczna jest równa $T_c=7.2~{\rm K}$ a stała sprzężeni
a $\lambda\simeq 1.5.~{\rm Z}$ danych eksperymentalnych wiemy, że w stopie $Pb_{1-x}Bi_x$, przy wzroście koncentracji x powyżej około 30%, następuje przejście fazowe ze struktury fcc do hcp. W związku z tym dodatkowym zagadnieniem, poruszonymi w tym rozdziale, stało się zbadanie przyczyny występowania tego przejścia. Poprzez porównanie Pb i stopu $Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ zbadano jaki jest wpływ (1) zmiany struktury krystalicznej, (2) zmiany liczby elektronów w układzie oraz (3) sprzężenia spin-orbita na strukturę elektronowa i fononową oraz które z nich jest ważniejsze w podbiciu siły oddziaływania elektron-fonon i T_c . Kolejnym zagadnieniem, poruszonym w tym rozdziale, było teoretyczne wyznaczenie struktury przerwy nadprzewodzącej stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36}. Badania te podjęto, ponieważ według części opublikowanych badań, Pb charakteryzuje się dwoma przerwami nadprzewodzacymi. Uzyskane przez nasz zespół, i przy udziale autorki, wyniki doświadczalne dla stopu, również sugerowały wyjście poza jednoprzerwowe nadprzewodnictwo typu s. W tym celu obliczono anizotropowe własności oddziaływania elektron-fonon oraz przerwy nadprzewodzącej za pomocą równań Eliashberga oraz SCDFT. W przypadku drugiej z metod, w obliczeniach bezpośrednio uwzględniono wpływ oddziaływań kulombowskich na nadprzewodnictwo, co pozwala ominąć problem fenomenologicznego parametru Morela-Andersona μ^* , używanego w standardowym podejściu w połączeniu z równaniami Eliashberga.

Ostatni rozdział części II dotyczy związków ThIr₃ ($T_c = 4.5$ K, $\lambda = 0.74$) i CeIr₃ ($T_c = 2.5$ K, $\lambda = 0.63$), będących reprezentantami grupy związków metali z bloku f z metalami z bloku d. Przeanalizowano ich strukturę elektronową, gęstości ładunkowe i efekty sprzężenia spin-orbita. Parametr oddziaływania elektron-fonon wyznaczono poprzez analizę elektronowego ciepła właściwego. W obu materiałach połączenie wyników doświadczalnych i teoretycznych sugeruje występowanie umiarkowanie silnych oddziaływań elektron-paramagnon, które opisano fenomenologicznym parametrem fluktuacji spinowych. W przypadku tej grupy materiałów, ze względu na ich złożoną budowę i skomplikowane własności elektronowe, nie udało się wykonać

obliczeń fononowych. Dla CeIr₃, ze względu na obecność orbitali 4f, już wyznaczenie struktury elektronowej okazało się bardzo wymagającym zagadnieniem. Obliczenia pokazały konieczność wyjścia poza standardowe metody GGA i GGA+U, dopiero teoria dynamicznego pola średniego DMFT pozwoliła prawidłowo wyjaśnić wielkość parametrów elektronowego ciepła właściwego i sprzężenia elektron-fonon, oraz spójnie wyjaśnić obserwowane w pomiarach spektra fotoemisji elektronów i podatność magnetyczną. Powodem trudności w opisie CeIr₃ jest silna hybrydyzacja orbitalu 4f ze stanami d irydu, uchwycona prawidłowo dopiero w ramach DMFT.

W Dodatku zebrano istotne wiadomości uzupełniające, wyłączone z głównego ciągu rozprawy aby nie odciągać czytelnika od jej głównych treści. Najważniejsze wyniki pracy zebrano w podsumowaniu.

Uzyskane wyniki opublikowano w 5 pracach:

- 1. <u>S. Gutowska</u>, B. Wiendlocha "Electronic structure of CeIr₃ superconductor: DMFT studies", Journal of Magnetism and Magnetic Materials **547**, 168917 (2022).
- S. Gutowska, K. Górnicka, P. Wójcik, T. Klimczuk, B. Wiendlocha "Strong-coupling superconductivity of SrIr₂ and SrRh₂: Phonon engineering of metallic Ir and Rh", Physical Review B 104, 054505 (2021).
- K. Górnicka, <u>S. Gutowska</u>, M.J. Winiarski, B. Wiendlocha, W. Xie, R.J. Cava, T. Klimczuk, "Superconductivity on a Bi square net in LiBi", Chemistry of Materials **32**, 3150-3159 (2020).
- K. Górnicka, D. Das, <u>S. Gutowska</u>, B. Wiendlocha, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, D. Kaczorowski, "Iridium 5*d*-electron driven superconductivity in ThIr₃", Physical Review B 100, 214514 (2019).
- K. Górnicka, E. Carnicom, <u>S. Gołąb</u>, M. Łapinski, B Wiendlocha, W. Xie, D. Kaczorowski, R.J. Cava, T. Klimczuk, "CeIr₃: Superconductivity in a phase based on Tetragonally Close Packed (TCP) clusters", Superconductor Science and Technology **32**, 025008 (2019).

Kolejna publikacja, na temat stopu Pb-Bi, jest w przygotowaniu. Wykaz całego dorobku naukowego autorki dołączono na końcu rozprawy.

Wykaz skrótów i oznaczeń

DFT - teoria funkcjonału gęstości (ang. density functional theory) DFPT - perturbacyjna teoria funkcjonału gęstości (ang. density functional perturbation theory) DMFT - teoria dynamicznego pola średniego (ang. dynamical mean field theory) LDA - przybliżenie lokalnej gęstości (ang. local density approximation) GGA - uogólnione przybliżeniegradientów (ang. generalized gradient approximation) FS - powierzchnia Fermiego (ang. Fermi surface) SOC - oddziaływanie spin-orbita (ang. spin-orbit coupling) E_F - energia Fermiego DOS, N(E) - gestość stanów (ang. density of states) $\alpha^2 F(\omega)$ - funkcja Eliashberga $F(\omega)$ - fononowa gestość stanów γ - parametr elektronowego ciepła właściwego, tzw. parametr Sommerfelda $\gamma_{\rm pasm} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F)$ - parametr Sommerfelda obliczony na podstawie struktury pasmowej γ_{eksp} - parametr Sommerfelda wyznaczony z pomiarów ciepła właściwego λ - stała sprzężenia elektron-fonon λ_{γ} - współczynnik renormalizacji parametru Sommerfelda, $\gamma_{\text{eksp}} = \gamma_{\text{pasm}}(1 + \lambda_{\gamma})$ λ_{T_c} - stała sprzężenia elektron-fonon, wyliczona na podstawie doświadczalnej wartości T_c μ^* - parametr pseudopotencjału kulombowskiego T_c - temperatura krytyczna przejścia w stan nadprzewodzący Θ_D - temperatura Debye'a a_B - promień Bohra, $1a_B=0.529177$ Å H_c - pole krytyczne $\gamma_{{\pmb q}\nu}$ - szerokość linii fononowej dla wektora faloweg
o ${\pmb q}$ i modu fononowego ν k_B - stała Boltzmanna N_A - liczba Avogardo R - stała gazowa

Przy przeliczeniu jednostek częstości na temperaturę korzystamy z równości $\hbar\omega = k_B T$, co daje przelicznik 1 THz = 47.99 K.

Część I

Wstęp teoretyczny

Rozdział 1

Struktura elektronowa

1.1 Teoria funkcjonału gęstości DFT

Kryształ składa się z jonów, tworzących sieć krystaliczną oraz elektronów, poruszających się w tej sieci. Aby teoretycznie opisać własności kryształu, należałoby rozwiązać równanie Schrödingera takiego układu i wyznaczyć funkcję falową Ψ_{tot} , zależną od N_j wektorów położeń jonów, i N_{el} wektorów położeń elektronów obecnych w tym krysztale. Jest to oczywiście niemożliwe ze względu na ogromną wartość N_{el} i N_j , rzędu liczby Avogadro. Teoria funkcjonału gęstości DFT (ang. *density functional theory*) umożliwia obliczenie własności elektronowych kryształu w stanie podstawowym poprzez sprowadzenie tego wielociałowego problemu do układu równań jednocząstkowych.

1.1.1 Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Punktem wyjścia teorii DFT jest zauważenie, że jony mają dużo większą masę i rozmiar niż elektrony, wobec czego poruszają się znacznie wolniej. Oznacza to, że skala czasowa ruchu elektronów jest znacznie mniejsza niż ruchu jonów, a zatem z perspektywy elektronów jony niemal nie poruszają się. Można zatem założyć, że elektrony natychmiastowo wchodzą w stan kwantowy zadany przez potencjał jonowy, a zatem pominąć efekt retardacji. Dzięki temu można rozseparować funkcję falową układu elektronów i układu jonów

$$\Psi_{tot}(\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_{N_{el}}, \boldsymbol{R}_1, ..., \boldsymbol{R}_{N_i}) = \Psi_{el}(\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_{N_{el}}, \boldsymbol{R}_1, ..., \boldsymbol{R}_{N_i}) \times \Psi_N(\boldsymbol{R}_1, ..., \boldsymbol{R}_{N_i})$$
(1.1)

Jest to tzw. przybliżenie Borna-Oppenheimera. W stanie podstawowym zakładamy więc, że kryształ składa się z nieruchomych jonów oddziałujących ze sobą potencjałem kulombowskim U_N oraz poruszających się elektronów (z energią kinetyczną T) oddziałujących ze sobą i z jonami w sposób kulombowski potencjałem U i V. Hamiltonian kryształu ma więc postać:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{U_N} \tag{1.2}$$

gdzie [7]:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p^2}{2m} = -\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2$$

$$\hat{U} = \sum_{i \neq j} k_{el} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^{N} v_i = -\sum_{i=1}^{N} \sum_{I} \frac{2Z_I e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} = -\sum_{i=1}^{N} \sum_{I} \frac{2Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

$$\hat{U}_N = \sum_{I \neq J} \frac{2Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$
(1.3)

przy czym \mathbf{r}_i i v_i oznaczają kolejno położenie i-tego elektronu oraz jego potencjał oddziaływania z jonami sieci krystalicznej, natomiast N to liczba elektronów. Podobnie \mathbf{R}_I to położenie I-tego jonu.

W ostatecznych postaciach powyższych równań przyjęto atomowy układ jednostek, w których: $\hbar = 2m = k_{el} = 1$, jednostką energii jest 1 Ry = 13.60592 eV. Zgodnie z przybliżeniem Borna-Oppenheimera równanie Schrödingera kryształu $H_{tot}\Psi_{tot} = E_{tot}\Psi_{tot}$ sprowadza się do

$$H_{tot}[\Psi_{el}\Psi_N] = E_{tot}[\Psi_{el}\Psi_N] \tag{1.4}$$

Zauważmy jednak, że jeśli jony są nieruchome (tzn. w stanie podstawowym), to Ψ_N jest stała. Ponadto U_N nie zależy od stopni swobody elektronów. Wobec tego równanie Schrödingera elektronów upraszcza się do $(T + U + V)\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$.

Podsumowując, jeśli jesteśmy zainteresowani własnościami elektronowymi układu, wystarczy rozwiązać równanie Schrödingera

$$H\psi(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}, ..., r_{N}) = E\psi(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}, ..., \mathbf{r}_{N})$$
(1.5)

gdzie funkcja falowa $\psi\equiv\psi_{el}$ oraz hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \tag{1.6}$$

opisują układ elektronów poruszających się w krysztale i oddziałujących ze sobą i jonami tego kryształu.

1.1.2 Twierdzenia Hohenberga-Kohna

Elektronowa funkcja falowa jest zależna od położeń wszystkich elektronów w krysztale (a więc od $3N_{el}$ zmiennych), których liczba N_{el} jest rzędu liczby Avogadro, a więc nadal jest niemożliwa do obliczenia. Twierdzenia Hohenberga-Kohna, stanowiące podwaliny DFT, przedstawiają funkcję falową elektronów oraz ich energię jako funkcjonały gęstości elektronowej $n(\mathbf{r})$, która zależna jest tylko od 3 zmiennych (jednego wektora położenia). Są to dwa twierdzenia [8]:

1. Jeśli stan podstawowy układu jest niezdegenerowany, to energia tego układu jest funkcjonałem gęstości elektronowej:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n]$$
(1.7)

gdzie kolejne wyrazy opisują energię kinetyczną elektronów, energię oddziaływania elektronelektron oraz energię oddziaływania elektronów z zewnętrznym polem $v(\mathbf{r})$ (pochodzącym m.in. od jonów tworzących sieć krystaliczną):

$$V[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$
(1.8)

2. Zgodnie z rachunkiem wariacyjnym energia osiąga minimum dla prawdziwej gęstości elektronowej, o ile spełniony jest warunek:

$$N[n] = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N.$$
(1.9)

Energia stanu podstawowego układu jest również funkcjonałem funkcji falowej: $E[\psi_0]$. Oznacza to, że funkcja falowa $\psi_0(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N)$ też jest funkcjonałem gęstości elektronowej $n_0(\mathbf{r})$ [9], która jest zależna tylko od 3 zmiennych. Ponadto teoria ta przewiduje, że wszystkie obserwable są funkcjonałami gęstości elektronowej stanu podstawowego.

Oznacza to, że przestajemy patrzeć na elektrony w krysztale jak na układ N indywidualnych cząstek, a raczej jak na chmurę gęstości elektronowej.

1.1.3 Równania Kohna-Shama

Twierdzenia Hohenberga-Kohna definiują energię układu elektronów E[n] jako funkcjonał gęstości elektronowej. Nie można jednak na ich podstawie wyznaczyć tej energii, bowiem nie określają one dokładnej postaci zależności E[n]. Z tego powodu zaproponowano układ samouzgodnionych równań Kohna-Shama, wynikający z twierdzeń Hohenberga-Kohna, ale z określonym sposobem obliczania E[n]. Punktem wyjścia jest równanie (1.7), którego składowe T, U i V, które do tej pory poznaliśmy w zależności od położeń (Równanie 1.3), teraz postaramy się przedstawić jako funkcjonał gęstości.

Równanie (1.7) można przepisać jako:

$$E[n] = T[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' + E_{xc}[n] + \int v(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$
(1.10)

gdzie T jest energią kinetyczną nieoddziałujących ze sobą elektronów, drugi składnik to tzw. energia Hartreego - energia wzajemnego odpychania się elektronów typu gęstość-gęstość, natomiast E_{xc} to tzw. energia wymienno-korelacyjna. W E_{xc} zawarte są wszystkie efekty nieopisane przez pozostałe składniki, których nie potrafimy zdefiniować w sposób dokładny poprzez gęstość elektronową. Dlatego wymagają one pewnych przybliżeń, przedstawionych w następnej sekcji. Sednem tych przybliżeń jest sprowadzenie tej energii do postaci

$$E_{xc} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n) d\mathbf{r}, \qquad (1.11)$$

gdzie

$$\epsilon_{xc}(n) \equiv \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n) \tag{1.12}$$

to energia wymienno-korelacyjna pojedynczego elektronu. Dla uproszczenia pominięto w zapisie zależność gęstości elektronowej od położenia, $n \equiv n(\mathbf{r})$). Teraz z równania (1.10), obliczając wariację względem gęstości cząstek, uzyskuje się:

$$\delta E[n] = \int \delta n(\boldsymbol{r}) \{ v(\boldsymbol{r}) + \int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' + \frac{\delta T[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} + \epsilon_{xc}(n(\boldsymbol{r})) \} d\boldsymbol{r} = 0$$
(1.13)

Wyrażenie (1.13) jest takie samo, jak dla gazu nieoddziałujących elektronów, znajdujących się w potencjale

$$v_{eff}(\boldsymbol{r}) = v(\boldsymbol{r}) + \int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' + \mu_{xc}(n(\boldsymbol{r}))$$
(1.14)

gdzie potencjał wymienno-korelacyjny to

$$\mu_{xc}(n) \equiv \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \epsilon_{xc}(n) + n \frac{\partial \epsilon_{xc}(n)}{\partial n}.$$
(1.15)

Oznacza to, że jedno równanie Schrödingera na $\Psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N)$ - funkcję falową N elektronów oddziałujących ze sobą i jonami tworzącymi sieć krystaliczną, można sprowadzić do N jedno-cząstkowych równań Schrödingera

$$\{-\nabla^2 + v_{eff}(\boldsymbol{r})\}\Psi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\Psi_i(\boldsymbol{r})$$
(1.16)

na Ψ_i - funkcje falowe nieoddziałujących ze sobą cząstek, umieszczonych w potencjale efektywnym, tworzonym przez pozostałe elektrony oraz jony. Te jednocząstkowe funkcje falowe, nazywane orbitalami Kohna-Shama, muszą spełniać warunek

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2.$$
 (1.17)

Należy pamiętać, że Ψ_i nie są funkcjami falowymi elektronów w krysztale, zatem na ogół nie mają znaczenia fizycznego, w przeciwieństwie do gęstości elektronowej $n(\mathbf{r})$. Są za to funkcjami falowymi wolnych (tzn. nieoddziałujących) kwazicząstek, o masie efektywnej różnej od masy elektronów z powodu oddziaływania.

Równania (1.14), (1.16), (1.17) tworzą samouzgodniony układ równań Kohna-Shama, który rozwiązuje się poprzez założenie pewnej próbnej wartości $n(\mathbf{r})$ i iteracyjne obliczanie nowych wartości aż do uzyskania uzbieżnionego (poprawnego) wyniku. Algorytm ten nazywany jest metodą Kohna-Shama. Uzyskane w ten sposób $\Psi_i(\mathbf{r})$ pozwalają obliczyć obecną we wzorze (1.10) energię kinetyczną, zgodnie ze wzorem:

$$T[n] = -\sum_{i=1}^{N} \int d^3 r \Psi_i^*(\boldsymbol{r}) \nabla^2 \Psi_i(\boldsymbol{r}).$$
(1.18)

Równania Kohna-Shama redefiniują zatem układ N_{el} oddziałujących ze sobą elektronów jako układ nieoddziałujących ze sobą elektronów, z których każdy umieszczony jest w potencjale efektywnym, tworzonym przez pozostałe elektrony oraz sieć krystaliczną.

1.1.4 Energia wymienno-korelacyjna

Zastąpienie wielocząstkowej funkcji falowej wszystkich elektronów zestawem jednocząstkowych funkcji falowych oraz idea obliczania energii oddziaływań dwucząstkowych elektron-elektron poprzez jednocząstkowy wyraz elektron-pole powoduje, że tracimy wiele informacji na temat kwantowej natury układu. Tę stratę próbujemy skompensować wyliczając w sposób przybliżony energię wymienno-korelacyjną.

Efekty wymienne wynikają z zakazu Pauliego. Wielocząstkowa funkcja falowa identycznych fermionów musi być funkcją antysymetryczną, a zamiana miejscami cząstek powoduje jedynie zmianę znaku samej funkcji falowej, bez wpływu na gęstość cząstek i inne wielkości fizyczne. Przechodząc do opisu jednocząstkowego, tracimy te informacje na temat układu. W układzie wielocząstkowym, jeśli przeprowadzimy analizę przy pomocy metody Hartree-Focka, uwzględniającej antysymetryczność funkcji falowej, dojdziemy do wniosku, że efekty wymienne powodują unikanie się elektronów o tym samym spinie.

Podobnie, efekty korelacji wynikają z faktu, że oddziaływanie kulombowskie elektronów jest oddziaływaniem dwucząstkowym, zatem energia potencjalna oddziaływania elektronu jest sko-relowana z położeniami wszystkich pozostałych elektronów. Zastąpienie tego oddziaływaniem jednocząstkowym z polem efektywnym nie pozwala dokładnie uwzględnić faktu, że wieloelektronowa funkcja falowa odkształca się tak, by elektrony były jak najdalej od siebie. Efekt ten nie jest uwzględniony we wzorze (1.10, ponieważ $n(\mathbf{r})$ oblicza się z jednocząstkowej funkcji falowej.

Teoria funkcjonału gęstości pozwala obliczyć energię całkowitą układu z jednocząstkowych równań Schrödingera, "przesuwając" trudność na wyznaczenie energii wymienno-korelacyjnej. Nie jest możliwe jej dokładne wyznaczenie i korzystamy z przybliżeń, opisanych poniżej.

Przybliżenie lokalnej gęstości LDA

Przybliżenie lokalnej gęstości LDA (ang. *local density approximation*) opiera się na założeniu, że $n(\mathbf{r})$ jest funkcją wolnozmienną, a wtedy w każdym punkcie przestrzeni można przyjąć, że energia wymienno-korelacyjna jest taka sama jak dla jednorodnego gazu elektronów. Wówczas:

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\boldsymbol{r}) \epsilon_{xc}^{HEG}(n(\boldsymbol{r})) d\boldsymbol{r}, \qquad (1.19)$$

gdzie $\epsilon_{xc}^{HEG}(n) = \epsilon_x^{HEG}(n) + \epsilon_c^{HEG}(n)$ to energia wymienno-korelacyjna pojedynczego elektronu w jednorodnym gazie elektronów (ang. homogenous electron gas) o gęstości $n(\mathbf{r})$, mająca postać [10] (obliczoną analitycznie)

$$e_x^{HEG}(n) = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi}}^2 \frac{1}{r_s}$$

$$e_c^{HEG}(n) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8},$$
(1.20)

gdzie r_s to promień sfery zawierającej 1 elektron, zdefiniowany przez gęstość elektronową:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{3}{4}\pi r_s^3.$$
 (1.21)

Obliczenia wykonane w przybliżeniu LDA poprawnie określają geometryczne własności materiałów (z dokładnością rzędu 1%). Mniej dokładne są obliczenia energii jonizacji czy kohezji (z dokładnością 10%-20%). Ponadto przybliżenie LDA nie sprawdza się w przypadku związków ciężkofermionowych (tzn. takich, w których elektrony osiągają dużą masę efektywną) [10].

Przybliżenie LSDA (local spin density approximation)

Uogólnieniem metody LDA na przypadki materiałów spolaryzowanych spinowo jest LSDA [11, 12], w której gęstość elektronową separuje się na gęstości elektronowe dla spinu w górę i spinu w dół, $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$, gdzie $n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2$. Funkcje falowe $\Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})$ otrzymuje się poprzez rozwiązanie równania Schrödingera dla obu spinów osobno. Wprowadza się również pojęcie względnej polaryzacji spinowej $\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}$. Efekt wymiany w LSDA można obliczyć dla obu spinów osobno bezpośrednio ze wzorów stosowanych w LDA poprzez przeskalowanie gęstości elektronowej [12]

$$\epsilon_x^{LSDA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \epsilon_x^{LSDA}(n_{\uparrow}, 0) + \epsilon_x^{LSDA}(0, n_{\downarrow}) = \frac{1}{2}e_x^{HEG}(2n_{\uparrow}) + \frac{1}{2}e_x^{HEG}(2n_{\downarrow})$$
(1.22)

Efekt korelacji natomiast bezpośrednio dotyczy oddziaływań między cząstkami, toteż odseparowanie składowych spinowych nie jest możliwe. Tę część oblicza się najczęściej za pomocą metody RPA (ang. *random phase approximation*) [11].

Przybliżenie GGA (gradient-generalized approximation)

Dokładniejszym przybliżeniem jest GGA (gradient-generalized approximation). Opiera się ono na założeniu, że energia wymienno-korelacyjna pojedynczego elektronu ϵ_{xc} zależy nie tylko od gęstości elektronowej $n(\mathbf{r})$, ale też od jej gradientu $\nabla n(\mathbf{r})$, co umożliwia lepsze uwzględnienie zmienności $n(\mathbf{r})$. Wówczas:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int \epsilon_{xc}[n(\boldsymbol{r}), \nabla n(\boldsymbol{r})]n(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}.$$
(1.23)

Postać energii jednoelektronowej $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$ podlega parametryzacji. Najpopularniej stosowana parametryzacja PBE (Perdew-Burkow-Ernzerhof), wyprowadzona w pracy [13] i mająca ogólną postać

$$\epsilon_x[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{HEG}(n) F_{xc}(r_s, \zeta, s)$$

$$\epsilon_c[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] = \epsilon_c^{HEG}(n) + H(r_s, \zeta, s)$$
(1.24)

Jest ona równa energii wymiennej i korelacyjnej pojedynczego elektronu w jednorodnym gazie elektronowym, zrenormalizowana przez czynnik F_x oraz poprawiona o składnik H. Czynniki te zależą od bezwymiarowych czynników r_s i $s = |\nabla n|/2n\sqrt[3]{3\pi^2 n}$ (zależnych od gradientu gęstości elektronowej n), a także od względnej polaryzacji spinowej ζ . Powyższa postać ϵ odpowiada $\epsilon_{xc}(n)$ z LDA dla s = 0.

Inne przybliżenia

Przybliżenia LDA i GGA sprawdzają sie w przypadku materiałów cechujących się relatywnie słabymi oddziaływaniami elektron-elektron (tzw. słabe korelacje elektronowe). W przypadku materiałów o silnych korelacjach, takich jak zawierających pierwiastki z bloku 4f lub tlenków metali 3d, często potrzebne jest lepsze uwzględnienie oddziaływań. W takim przypadku stosuje się m.in. przybliżenie LDA+U lub przechodzi się do metody dynamicznej teorii pola średniego (DMFT). Oba te podejścia zostały opisane w dalszej części tej pracy.

Ponadto należy wspomnieć, że przybliżenia LDA i GGA często zaniżają wartość przerwy energetycznej w półprzewodnikach, i dlatego w ich przypadku stosuje się różnego rodzaju tzw. funkcjonały hybrydowe [14,15], w których poprawia się opis efektów wymiennych, korzystając częściowo z metody Hartree-Focka.

1.2 Funkcja falowa

1.2.1 Rozwinięcie w bazie fal płaskich

Równania Kohna-Shama umożliwiają obliczenie gęstości elektronowej i potencjału, a zatem również energii kryształu. Koniecznym jest jednak zdefiniowanie jednocząstkowych funkcji falowych Ψ_i . Jedną z możliwości jest rozwinięcie funkcji falowej w bazie fal płaskich.

Twierdzenie Blocha mówi, że rozwiązaniami równania Schrödingera dla elektronów w krysztale (tzn. w ośrodku periodycznym), są funkcje numerowane wektorem falowym k oraz numerem wartości własnej (indeksem pasma) j,

$$\psi_j^k = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_j^k(\boldsymbol{r}), \qquad (1.25)$$

przy czym funkcja $u_i^{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ jest funkcją periodyczną, tzn. spełniającą warunek

$$u_j^{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = u_j^{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{A}), \qquad (1.26)$$

gdzie A to kombinacja liniowa wektorów sieciowych: $A = \sum_{i=1}^{3} n_i a_i$ (a_i to wektory sieci krystalicznej, n_i to dowolne liczby całkowite). Oznacza to, że zamiast obliczać funkcje falowe dla wszystkich N elektronów w krysztale (N jest rzędu stałej Avogadro), wystarczy obliczyć funkcje falowe elektronów w jednej komórce prymitywnej.

Funkcję (1.26) można rozwinąć w szereg Fouriera [16]:

$$u_{j}^{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} C_{j\boldsymbol{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{r}}$$
(1.27)

gdzie Ω jest objętością komórki. Ponadto można zdefiniować falę płaską [17]:

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} = \frac{1}{\Omega} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \tag{1.28}$$

tak znormalizowaną wewnątrz komórki, by funkcje falowe dla różnych \mathbf{G} były ortogonalne. Wówczas funkcja falowa (1.25) ma postać

$$\psi_j^k = \sum_{\mathbf{G}} C_{j,k}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}^k \tag{1.29}$$

Jest to tzw. rozwinięcie funkcji falowej w bazie fal płaskich. Zaletą skorzystania z tego rozwinięcia jest fakt, że ma ono postać dyskretnej transformaty Fouriera, którą można szybko obliczyć numerycznie dzięki algorytmowi FFT (Fast Fourier Transformation). Liczba funkcji falowych, które należy uwzględnić w powyższym rozwinięciu, określona jest przez warunek: $\frac{\hbar^2 (\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G})^2}{2m} < E_{cut}$, gdzie E_{cut} jest pewną energią odcięcia. Wektory \boldsymbol{G} tworzą więc sferę w przestrzeni odwrotnej, przesuniętą względem układu współrzędnych o wektor \boldsymbol{k} .

W praktyce jednak, funkcja falowa elektronu nie wszędzie daje się opisać w bazie fal płaskich. Przestrzeń w krysztale można podzielić na:

- obszary rdzeniowe, czyli obszary blisko jąder atomowych;
- obszar pomiędzy rdzeniami.

Funkcje falowe elektronów walencyjnych dają się opisać falami płaskimi tylko w obszarze między rdzeniami, natomiast w obszarze rdzeniowym szybko oscylują, ponieważ muszą być ortogonalne do funkcji falowych elektronów poziomów rdzeniowych w atomie [16]. To powoduje, że do dokładnego opisu potrzebna jest ogromna liczba fal płaskich (rzędu milionów), co wyklucza takie rozwinięcie w praktyce.

Aby ten problem obejść, zaproponowano szereg metod, które w inny sposób radzą sobie z wymaganiem ortogonalizacji funkcji falowej elektronów walencyjnych ze stanami rdzeniowymi. Wśród nich jest metoda OPW (ortogonalnych fal płaskich) zakładająca funkcję bazową w postaci fali płaskiej ψ_{k} pomniejszonej o funkcje falowe rdzenia c_{k}^{i} :

$$\phi_{\boldsymbol{k}} = \psi_{\boldsymbol{k}} - \sum_{n} a_{i} c_{\boldsymbol{k}}^{n}(\boldsymbol{r})$$
(1.30)

Funkcja falowa, rozwinięta w bazie OPW, będzie ortogonalna do stanów rdzenia. Szerzej metoda ta jest opisana w pracy [18], tutaj natomiast omówimy dokładniej metodę pseudopotencjału, która w inny sposób radzi sobie z postawionym wyżej problemem.

1.2.2 Metoda pseudopotencjału

Metoda pseudopotencjału jest zaimplementowana w pakiecie Quantum Espresso [19,20], który był głównym narzędziem używanym w tej pracy. Oprócz przedstawionego wyżej podziału przestrzeni na obszar rdzeniowy (poniżej pewnego promienia odcięcia \mathbf{r}_c) i obszar międzyrdzeniowy, stosujemy podział elektronów na

- elektrony rdzeniowe, silnie związane z jądrem, nie budujące dyspersyjnych pasm, nie biorące udziału w tworzeniu wiązań chemicznych czy przewodnictwie;
- elektrony walencyjne, formujące wiązania chemiczne, budujące pasma i decydujące o własnościach elektronowych i fononowych materiału

Celem metody pseudopotencjału jest rozwiązanie problemu niemożności zastosowania bazy fal płaskich do opisu funkcji falowej elektronów walencyjnych, poprzez usunięcie z opisu elektronów rdzeniowych i uwzględnienie ich obecności jedynie poprzez modyfikację potencjału. Zgodnie z układem równań Kohna-Shama, funkcja falowa elektronu spełnia jednocząstkowe równanie Schrödingera (1.16) z potencjałem określonym we wzorze (1.14). To samo równanie

1.2. FUNKCJA FALOWA

Schrödingera można zastosować do funkcji falowej w postaci OPW (opisanej w poprzednim punkcie i nazywanej pseudofunkcją), jeśli zamieni się potencjał na tzw. pseudopotencjał. Aby to zweryfikować, należy przeprowadzić następujący rachunek [21].

Po przyjęciu oznaczenia $\hat{\mathcal{H}} \equiv \nabla^2 + v_{eff}$, dla funkcji falowej OPW w postaci (1.30) równanie (1.16) można przepisać jako:

$$\hat{\mathcal{H}}(\psi_k - \sum_n a_n c_k^n) = \epsilon_k \left(\psi_k - \sum_n a_n c_k^n\right)$$
(1.31)

Należy zwrócić uwagę, że w powyższym zapisie pominięto liczby kwantowe elektronu walencyjnego. Ze wzoru (1.30), po skorzystaniu z warunku ortogonalności pseudofunkcji falowej do funkcji falowej stanów rdzenia, można wyznaczyć:

$$a_{j} = \int d^{3}r c_{\boldsymbol{k}}^{j*}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \langle \psi_{\boldsymbol{k}} | c_{\boldsymbol{k}}^{j} \rangle$$
(1.32)

W powyższym równaniu jak i w dalszych rachunkach zastosowano notację Diraca w celu uproszczenia zapisu. Łącząc powyższe równanie z równaniem (1.30), otrzymuje się:

$$|\phi_{\boldsymbol{k}}\rangle = |\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle - \sum_{n} |c_{\boldsymbol{k}}^{n}\rangle \langle c_{\boldsymbol{k}}^{n} |\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle$$
(1.33)

Wówczas równanie (1.31) można przepisać jako:

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle - \hat{\mathcal{H}}\sum_{n} |c_{\boldsymbol{k}}^{n}\rangle \langle c_{\boldsymbol{k}}^{n}|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \epsilon_{\boldsymbol{k}} \left(|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle - \sum_{n} |c_{\boldsymbol{k}}^{n}\rangle \langle c_{\boldsymbol{k}}^{n}|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle\right)$$
(1.34)

Stąd wynika:

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle + \sum_{n} (\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \epsilon_{c^{n}})|c_{\boldsymbol{k}}^{n}\rangle\langle c_{\boldsymbol{k}}^{n}|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \epsilon_{\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}}$$
(1.35)

gdzie ϵ_{c^n} jest energią własną n-tego stanu rdzenia.

Równanie to można przepisać jako:

$$(\hat{\mathcal{H}} + \hat{V}_{nl})|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \epsilon_{\boldsymbol{k}}|\psi_{\boldsymbol{k}}\rangle \tag{1.36}$$

gdzie:

$$\hat{V}_{nl} = \sum_{n} (\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \epsilon_{c_{\boldsymbol{k}}^{n}}) |c_{\boldsymbol{k}}^{n}\rangle \langle c_{\boldsymbol{k}}^{n}|$$
(1.37)

Widać zatem, że funkcja falowa elektronu walencyjnego rozwinięta w bazie fal płaskich $\psi_{\mathbf{k}}$ spełnia równanie Kohna-Shama (typu jednocząstkowego równania Schrödingera) ze zmodyfikowanym hamiltonianem (lecz niezmienioną wartością własną $\epsilon_{\mathbf{k}}$). Modyfikacja polega na dodaniu potencjału V_{nl} , w którym uwzględnia się oddziaływanie ze stanami rdzenia.

Należy zaznaczyć, że liczba $n\equiv nl$ odnosi się do stanu r
dzenia określonego nie tylko liczbą główną, ale również orbitalną.

Potencjał:

$$V_{nl}^{PS}(r) = v_{nl}^{eff}(r) + V_{nl}(r)$$
(1.38)

nazywa się pseudopotencjałem dla danej liczby kwantowej l. Zakłada się, że jest on sferycznie symetryczny. Całkowity pseudopotencjał ma postać:

$$\hat{V}_{PS}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} V_{PS}^{l}(r)\hat{P}_{l}$$
(1.39)

gdzie $\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^{m=l} |ml\rangle \langle ml|$ to operator rzutu na *l*-ty moment pędu, $\langle \boldsymbol{r}|lm\rangle = Y_{lm}(\theta,\phi)$ to harmonika sferyczna.

Podsumowując, aby wyznaczyć strukturę pasmową $\epsilon_{\mathbf{k}}$ w danym związku należy rozwiązać jednocząstkowe równania Kohna-Shama w bazie fal płaskich, przy czym konieczne jest wcześniejsze wyznaczenie pseudopotencjałów dla każdego z atomów w danym związku. W pseudopotencjale uwzględnione są - poprzez V_{nl} - oddziaływania elektronów walencyjnych z elektronami rdzenia atomowego. Proces wyznaczania pseudopotencjału opisano w Dodatku D.1. W szczególności pokazano jak obliczyć pseudopotencjał nierelatywistyczny (na podstawie równania Schrödingera), relatywistyczny (na podstawie równania Diraca) i skalarno-relatywistyczny (na podstawie równania Diraca sprowadzonego do postaci równania Schrödingera poprzez uśrednienie oddziaływania spin-orbita). W Dodatku D.1 opisano też dwa rodzaje pseudopotencjałów, (norm-conserving i ultrasoft), oraz zagadnienie ich transferowalności.

Zaletą metody pseudopotencjałów jest jej szybkość i dzięki temu możliwość implementacji do obliczeń własności fizycznych materiału, będących pochodnymi struktury elektronowej. W szczególności dla celów tej pracy były to obliczenia fononowe i oddziaływań elektron-fonon, których przeprowadzenie wymaga wykonania setek bądź tysięcy cykli obliczeń elektronowych.

Wadą jest konieczność zastosowania wcześniej wygenerowanego pseudopotencjału, który niesie ze sobą w pewnym stopniu ukryte założenia np. co do podziału przestrzeni i rodzaju elektronów. Dlatego ważnym jest, aby na wstępie do obliczeń pseudopotencjałowych zweryfikować, czy przewidywana w tej metodzie struktura pasmowa odpowiada strukturze wyznaczanej metodami typu *all electron*, czyli uwzględniającymi wszystkie elektrony w układzie. W tej pracy weryfikację taką wykonywano przede wszystkim przy użyciu metody FP-LAPW (*full potential linearized augmented plane wave*), czyli zlinearyzowanych, dołączonych fal płaskich z pełnym potencjałem, która w skrócie zostanie opisana w następnym paragrafie.

1.2.3 Metoda LAPW

Metoda FP-LAPW zaimplementowana jest w pakiecie WIEN2k [22], który obok Quantum Espresso stanowił główne oprogramowanie wykorzystywane w rozprawie. W metodzie tej każde jądro w komórce elementarnej kryształu otacza się sferą *muffin tin* o promieniu R_{MT} , tak aby sfery nie nakładały się. Funkcja falowa jest rozwijana w bazie tzw. dołączonych fal płaskich

$$\psi_j^{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{n}=1}^{n_{max}} c_j^{\boldsymbol{k}_n} \phi_{\boldsymbol{k}_n}(\boldsymbol{r})$$
(1.40)

gdzie $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{G}_n$, gdzie \mathbf{G}_n to wektory sieciowe sieci odwrotnej, $\mathbf{G}_n = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{b}_i$ (n_i to liczby całkowite, \mathbf{b}_i to wektory bazowe sieci odwrotnej). Liczbę wyrazów rozwinięcia n_{max} ustala się tak, by $|\mathbf{k}_n| < \frac{m}{R_{MT}}$, gdzie R_{MT} jest promieniem sfery wokół rdzenia, a m to wybrana liczba całkowita z zakresu 6 – 9. W powyższym $c_j^{\mathbf{k}_n}$ to współczynniki rozwinięcia, j to numer pasma, natomiast funkcje bazowe definiujemy poniżej, w zależności od położenia względem sfer MT.

Wewnątrz sfery funkcję falową i potencjał krystaliczny rozwija się w bazie harmonik sfe-

1.2. FUNKCJA FALOWA

rycznych,

$$\begin{cases} \phi_{\boldsymbol{k}_n}(\boldsymbol{r}) = \sum_{lm} R_l^{\boldsymbol{k}_n}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \\ V(\boldsymbol{r}) = \sum_{lm} V_l(r) Y_{lm}(\hat{r}), \end{cases}$$
(1.41)

gdzie część radialna to kombinacja liniowa radialnej funkcji falowej $u_l(r, E_l)$ oraz jej pochodnej po energii $\dot{u}(r, E_l)$,

$$R_l^{\mathbf{k}_n}(r) = A_{lm}^{\mathbf{k}_n} u_l(r, E_l) + B_{lm}^{\mathbf{k}_n} \dot{u}(r, E_l), \qquad (1.42)$$

przy czym $A_{lm}^{\mathbf{k}_n}$ i $B_{lm}^{\mathbf{k}_n}$ to współczynniki rozwinięcia. Funkcja $u_l(r, E_l)$ to rozwiązanie radialnego równania Schrödingera przy zadanej energii własnej E_l i potencjale V(l) obliczonym z równania Poissona.

Na zewnątrz sfer, w tzw. obszarze międzywęzłowym, funkcjami bazowymi są fale płaskie, a potencjał rozwija się w szereg Fouriera,

$$\begin{cases} \phi_{\boldsymbol{k}_n}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_{bz}}} \exp(i\boldsymbol{k}_n \cdot \boldsymbol{r}) \\ V(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{K}} V_{\boldsymbol{K}} \exp(i\boldsymbol{K} \cdot \boldsymbol{r}). \end{cases}$$
(1.43)

Na funkcję nakłada się warunek ciągłości na brzegu sfery, dla $r = R_{MT}$. Metoda LAPW ma szereg dodatkowych usprawnień, między innymi stosuje się tzw. orbitale lokalne, pomocne w opisie stanów pół-rdzeniowych, czy relatywistyczne orbitale lokalne, poprawiające opis funkcji falowych p w ciężkich pierwiastkach. Dalsze wyjaśnienia tej metody dla jej implementacji zastosowanej w WIEN2k zawiera pozycja [23].

Rozdział 2

Struktura fononowa

2.1 Definicja fononu

Fonon to kwant rozchodzącej się w krysztale fali sprężystej, opisującej drgania jonów wokół ich położeń równowagi. Ponieważ jony oddziałują ze sobą, wychylenie z równowagi jednego jonu powoduje kolektywny ruch pozostałych i w ten sposób fala rozchodzi się w krysztale.

Aby zbadać dynamiczne własności sieci krystalicznej materiału i obliczyć częstotliwości drgań, należy wyjść od hamiltonianu i funkcji falowej układu jąder, tworzących tę sieć. Korzysta się tutaj z przybliżenia Borna-Oppenheimera, które umożliwia, jak wskazano na początku niniejszej pracy, odseparowanie funkcji falowej elektronów i układu jąder. Po obliczeniu elektronowych własności kryształu, hamiltonian układu jąder można zapisać jako:

$$\hat{H}_N = -\sum_I \frac{\hbar}{2M_I} \nabla^2_{R_I} + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + E_{el}.$$
(2.1)

Pierwszy wyraz to suma operatorów energii kinetycznej jąder o masach M_I , położeniach \mathbf{R}_I i ładunkach Z_I , drugi wyraz opisuje energię oddziaływania kulombowskiego pomiędzy jądrami, natomiast E_{el} jest energią stanu podstawowego układu elektronów, obliczoną z równania (1.5).

Energia całkowita to

$$E(\boldsymbol{X}) = E_{el} + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|}$$
(2.2)

gdzie $\boldsymbol{X} = (\boldsymbol{R}_1, ..., \boldsymbol{R}_{N_j})$ to zbiór współrzędnych jąder tworzących sieć krystaliczną. Oznaczmy ponadto położenia równowagi jąder przez \boldsymbol{X}^{eq} , a wychylenia jąder z położenia równowagi przez $\boldsymbol{u}_I = \boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_I^{eq}$.

Przy niewielkich wychyleniach jąder, energię można rozwinąć w szereg wokół położenia równowagi. Jeśli układ jąder osiąga równowagę w położeniach X^{eq} , to wówczas energia osiąga tam swoje minimum, zatem w rozwinięciu znika pierwsza pochodna. Wtedy w przybliżeniu harmonicznym szereg ten można zapisać [24] jako

$$E(\mathbf{X}) = E(\mathbf{X}^{eq}) + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^{eq})}{\partial R_{I,\alpha} \partial R_{J,\beta}} (R_{I,\alpha} - R_{I,\alpha}^{eq}) (R_{J,\beta} - R_{J,\beta}^{eq}) \equiv$$

$$\equiv E(\mathbf{X}^{eq}) + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^{eq})}{\partial u_{I,\alpha} \partial u_{J,\beta}} u_{I,\alpha} u_{J,\beta}$$
(2.3)

Zastosowanie przybliżenia harmonicznego oznacza, że sprowadzamy wyżej wypisany hamiltonian do hamiltonianu układu niezależnych oscylatorów harmonicznych.

Siłę działającą na I-te jądro określa się wzorem:

$$\boldsymbol{F}_{I} = -\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{R}_{I}} = -\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{u}_{I}}.$$
(2.4)

W przybliżeniu harmonicznym jest ona wypadkową sił proporcjonalnych do wychylenia

$$F_{I,\alpha} = \sum_{J,\beta} C^{IJ}_{\alpha\beta} u^{\beta}_{J}$$
(2.5)

gdzie współczynniki proporcjonalności

$$C_{\alpha\beta}^{IJ} \equiv -\frac{\partial F_{I,\alpha}(\mathbf{X}^{eq})}{\partial u_{J,\beta}} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^{eq})}{\partial u_{I,\alpha} \partial u_{J,\beta}}$$
(2.6)

to współczynniki macierzy międzyatomowych stałych siłowych (IFC). Określają one siłę działającą na J-ty atom w kierunku β po wychyleniu I -tego atomu w kierunku α .

Ze względu na dalekozasięgowy charakter oddziaływań kulombowskich, obliczenia stałych siłowych należy prowadzić w superkomórce złożonej z wielu komórek prymitywnych kryształu. Jeśli atomy I i J leżą w komórkach prymitywnych oddalonych od środka układu współrzędnych o wektory \mathbf{R}_l i \mathbf{R}_m , to wówczas ich położenie możemy opisać jako $\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_I^{eq,f.u.c.} + \mathbf{u}_I(\mathbf{R}_l) + \mathbf{R}_l$ i $\mathbf{R}_J = \mathbf{R}_J^{eq,f.u.c.} + \mathbf{u}_J(\mathbf{R}_m) + \mathbf{R}_m$, gdzie $\mathbf{R}_I^{eq,f.u.c.}$ to położenie równowagowe I-tego atomu w komórce prymitywnej leżącej w środku układu współrzędnych (ang. first unit cell). W ten sposób zależność stałych siłowych od położeń atomów separujemy na zależność od położeń komórek prymitywnych, w ramach superkomórki, oraz od położeń atomów w pierwszej komórce prymitywnej, $C_{\alpha\beta}^{IJ} \rightarrow C_{\alpha\beta}^{IJ}(\mathbf{R}_l, \mathbf{R}_m)$. Teraz indeksy I, J indeksują atomy tylko w komórce prymitywnej, na niezmienniczość translacyjną, zależność ta sprowadza się do $C_{\alpha\beta}^{IJ}(\mathbf{R})$, gdzie $\mathbf{R} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$. Uzuskujemy zatem wyrażenie na macierz stałych siłowych w postaci:

$$C_{\alpha\beta}^{IJ}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 E(\mathbf{X}^{eq})}{\partial u_{I,\alpha}(\mathbf{R}_l) \partial u_{J,\beta}(\mathbf{R}_m)}.$$
(2.7)

Transformata Fouriera z tej macierzy, podzielona przez pierwiastek z mas atomów, to tzw. macierz dynamiczna [7]

$$D_{\alpha\beta}^{IJ}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \sum_{\boldsymbol{R}} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}} C_{\alpha\beta}^{IJ}.$$
(2.8)

Wektor falowy \boldsymbol{q} (zdefiniowany w przestrzeni odwrotnej) jest zatem wektorem odwrotnym do wektora \boldsymbol{R} będącego różnicą położeń komórek prymitywnych w superkomórce (w przestrzeni prostej). Dlatego właśnie w obliczeniach metodą DFPT, omówioną poniżej, rozmiar siatki punktów \boldsymbol{q} odpowiada liczbie komórek prymitywnych w metodzie superkomórki.

Równanie ruchu, opisujące drgania *I*-tego jądra pod wpływem drgań pozostałych jąder w przybliżeniu harmonicznym ma następującą postać:

$$M_I \frac{\partial^2 u_I^{\alpha}}{\partial t^2} = -\sum_J \sum_{\beta} E_{\alpha\beta}^{\prime\prime} (\boldsymbol{R}_I^{eq} - \boldsymbol{R}_J^{eq}) u_J^{\beta}$$
(2.9)

gdzie [25]:

$$E_{\alpha\beta}^{\prime\prime}(\boldsymbol{R}_{I}^{eq}-\boldsymbol{R}_{J}^{eq})=E_{\alpha\beta}^{\prime\prime}(\boldsymbol{R}_{I}^{eq};\boldsymbol{R}_{J}^{eq})=C_{IJ}^{\alpha\beta}$$
(2.10)

Takie równanie ruchu rozwiązuje się dla każdej składowej wychylenia każdego z atomów, co daje w sumie 3N równań, gdzie N to liczba atomów w komórce prymitywnej. Poszukujemy rozwiązań w postaci fal płaskich [21]:

$$\boldsymbol{u}_{I}(\boldsymbol{R}_{I},t) = \frac{1}{\sqrt{M_{I}}} \boldsymbol{\epsilon}_{mI\boldsymbol{q}} e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{I}-\omega_{m\boldsymbol{q}}t)}$$
(2.11)

gdzie ϵ_{mIq} jest wektorem polaryzacji, opisującym przemieszczenie *I*-tego atomu pod wpływem fononu o wektorze falowym q i numerze m oraz częstotliwości ω_{mq} .

W efekcie, po podstawieniu równania 2.11 do równania 2.9 uzyskuje się zagadnienie własne

$$\omega_{m\boldsymbol{q}}^2 \epsilon_{mI\boldsymbol{q}}^\alpha = \sum_{\beta J} D_{\alpha\beta}^{IJ}(\boldsymbol{q}) \epsilon_{mJ\boldsymbol{q}}^\beta, \qquad (2.12)$$

a zatem kwadrat częstości fononowej jest wartością własną macierzy dynamicznej.

Z własności macierzy dynamicznej wynika [21], że rozwiązaniem dla danego *I*-tego atomu są trzy wektory własne ϵ_i i odpowiadające im trzy wartości własne ω_i^2 . Zatem dla każdego wektora falowego \boldsymbol{q} z każdego równania własnego otrzymuje się trzy fononowe mody normalne o częstościach ω_i , w sumie 3N fononowych relacji dyspersji. Wśród nich są trzy gałęzie akustyczne, które dla małych długości wektora \boldsymbol{q} (w pobliżu $\boldsymbol{q} = \Gamma$) charakteryzują się liniową relacją dyspersji oraz 3(N-1) gałęzi fononów optycznych, których relacja dyspersji dla małych długości wektora \boldsymbol{q} dąży do wartości stałej, różnej od zera.

Pomocnym w charakteryzacji struktury fononowej jest obliczenie średniej częstości fononowej oraz momentów jej rozkładu, na bazie fononowej gęstości stanów $F(\omega)$. Najczęściej używanymi wyrażeniami są [25]:

• *n*-ty moment częstości fononowej

$$\langle \omega^n \rangle = \int_0^{\omega_{\max}} \omega^{n-1} F(\omega) d\omega \left/ \int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) \frac{d\omega}{\omega} \right.$$
(2.13)

• średnia częstość fononowa

$$\langle \omega \rangle = \int_0^{\omega_{\max}} \omega F(\omega) d\omega \left/ \int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) d\omega \right.$$
(2.14)

• logarytmiczna średnia częstość fononowa

$$\langle \omega_{\log} \rangle = \exp\left(\int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) \ln \omega \frac{d\omega}{\omega} \middle/ \int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) \frac{d\omega}{\omega}\right),$$
 (2.15)

• logarytmiczna średnia częstość fononowa ważona funkcją Eliashberga, zdefiniowaną w następnym rozdziale (określającą oddziaływanie elektron-fonon)

$$\omega_{\log}^{\alpha^2 F} = \exp\left(\int_0^{\omega_{\max}} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega \frac{d\omega}{\omega} \middle/ \int_0^{\omega_{\max}} \alpha^2 F(\omega) \frac{d\omega}{\omega}\right).$$
(2.16)

Istnieją dwie główne metody wykonywania obliczeń fononowych, których rezultatem są fononowe relacje dyspersji $\omega(\mathbf{q})$ czy fononowe gęstości stanów $F(\omega)$:

- metoda bezpośrednia [26, 27] (zaimplementowana m.in. w programach PHONON [26] i phonopy [28]), w której tworzy się superkomórkę (poprzez powielenie komórki prymitywnej kryształu we wszystkich kierunkach), wychyla się w niej atomy o zadane z góry wychylenie i oblicza się siły działające na pozostałe atomy pod wpływem tego wychylenia. W ten sposób uzyskuje się macierz stałych siłowych. Na jej podstawie za pomocą transformaty Fouriera oblicza się macierz dynamiczną i rozwiązuje się zagadnienie własne, by uzyskać częstości fononowe. Ważnym jest, aby superkomórka była na tyle duża, by wychwycić wszystkie istotnie duże siły działające na atomy pod wpływem tego wychylenia.
- metoda DFPT [7] (density functional perturbation theory), czyli perturbacyjna teoria funkcjonału gęstości, zaimplementowana w Quantum Espresso. Umożliwia ona obliczenie macierzy dynamicznej (i obecnych w nich drugich pochodnych energii) poprzez zastosowanie rachunku zaburzeń drugiego rzędu. W przypadku tej metody, aby wychwycić wszystkie istotnie duże siły, należy obliczyć macierze dynamiczne na wystarczająco gęstej siatce punktów \boldsymbol{q} w przestrzeni odwrotnej (co jest analogiczne do zastosowania wystarczająco dużej superkomórki w przestrzeni prostej). Po obliczeniu macierzy dynamicznej, transformuje się ją do przestrzeni rzeczywistej, uzyskując macierz IFC. Następnie wykonuje się transformatę Fouriera, by uzyskać macierze dynamiczne na wybranej ścieżce lub siatce wektorów \boldsymbol{q} . Na końcu oblicza się częstości jako wartości własne macierzy dynamicznych.

2.2 Metoda DFPT

W rozdziale tym wprowadzona zostanie perturbacyjna teoria funkcjonału gęstości DFPT [7], jako główne narzędzie wykorzystywane do obliczeń fononowych w tej pracy. Ponadto, ponieważ DFPT opiera się o rachunek zaburzeń, w Dodatku D.3 przypomniano podstawy tego formalizmu.

2.2.1 Rachunek zaburzeń a własności fononowe, czyli DFPT

Zdefiniujmy element macierzy stałych siłowych $C_{st}^{\alpha,\beta}(\mathbf{R})$ jako stałą siły harmonicznej działającej na atom t w kierunku $\beta = x, y, z$ pod wpływem wychylenia atomu s w kierunku $\alpha = x, y, z$, przy czym atomy s i t są w komórkach prymitywnych oddalonych od środka układu współrzędnych kolejno o \mathbf{R}_l i \mathbf{R}_m ,

$$C_{st}^{\alpha,\beta}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha}(l) \partial u_t^{\beta}(m)},\tag{2.17}$$

gdzie $\mathbf{R} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$. Jego transformata Fouriera to

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{R}} \exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}) C_{st}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{R}).$$
(2.18)

2.2. METODA DFPT

Na tej podstawie jest zdefiniowana macierz dynamiczna (wyprowadzona w Równaniu 2.8)

$$D_{st}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \tilde{C}_{st}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q}).$$
(2.19)

Transformacji do przestrzeni odwrotnej podlegają również wychylenia atomów:

$$u_s(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N_{uc}} \sum_{\boldsymbol{R}} \exp(-i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}) u_s(\boldsymbol{R}).$$
(2.20)

gdzie N_{uc} to liczba komórek prymitywnych wziętych pod uwagę w obliczeniach. Za pomocą odwrotnej transformaty Fouriera możemy wrócić do przestrzeni prostej

$$u_s(\boldsymbol{R}) = \sum_{\boldsymbol{q}} \exp(i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}) u_s(\boldsymbol{q}), \qquad (2.21)$$

Pochodne energii całkowitej po wychyleniach możemy zatem obliczyć jako (dla przejrzystości zapisu indeksy α, β zostaną pominięte):

$$\frac{\partial E}{\partial u_s(l)} = \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{\partial E}{\partial u_s(\boldsymbol{q})} \frac{\partial u_s^{\alpha}(\boldsymbol{q})}{\partial u_s^{\alpha}(l)} = \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{\partial E}{\partial u_s(\boldsymbol{q})} \exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l) = \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{\partial E}{\partial u_s^*(\boldsymbol{q})} \exp(i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l) \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_s(l)\partial u_t(m)} = \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^*(\boldsymbol{q})\partial u_t(\boldsymbol{q})} \exp(i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{R}_m)) = \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^*(\boldsymbol{q})\partial u_t(\boldsymbol{q})} \exp(i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}) \quad (2.23)$$

Ostatecznie uzyskujemy wyrażenie na element macierzy stałych siłowych w przestrzeni odwrotnej:

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N_{uc}} \sum_{\boldsymbol{R}} \exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}) \sum_{\boldsymbol{q}'} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha*}(\boldsymbol{q}') \partial u_t^{\beta}(\boldsymbol{q}')} \exp(i\boldsymbol{q}'\cdot\boldsymbol{R}) =$$

$$= \frac{1}{N_{uc}} \sum_{\boldsymbol{R}} \sum_{\boldsymbol{q}'} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha*}(\boldsymbol{q}') \partial u_t^{\beta}(\boldsymbol{q}')} \exp(i(\boldsymbol{q}'-\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{R}) =$$

$$= \frac{1}{N_{uc}} \sum_{\boldsymbol{q}'} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha*}(\boldsymbol{q}') \partial u_t^{\beta}(\boldsymbol{q}')} \delta(\boldsymbol{q}'-\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N_{uc}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha*}(\boldsymbol{q}) \partial u_t^{\beta}(\boldsymbol{q})}.$$
(2.24)

Należy teraz znaleźć sposób obliczenia pochodnych energii całkowitej. Korzystamy tu z twierdzenia Hellmana-Feynmanna, dzięki któremu pochodna energii stanu podstawowego po dowolnej zmiennej może zostać obliczona jako wartość oczekiwana pochodnej hamiltonianu, co dla parametru od którego zależy jedynie potencjał daje:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} d^3 r.$$
(2.25)

Druga pochodna będzie równa:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \lambda_j} = \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} d^3 r + \int \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d^3 r.$$
(2.26)

W szczególności dla obliczeń fononowych parametrem są położenia jonów, zatem

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha*}(\boldsymbol{R}) \partial u_t^{\beta}(\boldsymbol{R})} = \int n(\boldsymbol{r}) \frac{\partial^2 V(\boldsymbol{r})}{\partial u_s^{\alpha*}(\boldsymbol{R}) \partial u_t^{\beta}(\boldsymbol{R})} d^3 r + \int \frac{\partial n(\boldsymbol{r})}{\partial u_s^{\alpha*}(\boldsymbol{R})} \frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial u_t^{\beta}(\boldsymbol{R})} d^3 r.$$
(2.27)

W powyższym wzorze występuje pochodna gęstości cząstek. Pochodną dowolnego funkcjonału F można obliczyć na podstawie jego wariacji za pomocą zależności

$$\delta F = \sum_{i} \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} \delta \lambda_i \tag{2.28}$$

Stosując ten przepis do gęstości cząstek uzyskamy

$$\delta n(\mathbf{r}) = \sum_{I} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{s}^{*}(\mathbf{R}_{I})} \delta u_{s}^{*}(\mathbf{R}_{I}).$$
(2.29)

Gęstość cząstek, przy założeniu degeneracji spinowej każdego z orbitali Kohna-Shama, można obliczyć jako:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N_{obsadzone}} |\psi_n^0(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_{n=1}^{N/2} f_n(\psi_n^0(\mathbf{r}))^* \psi_n^0(\mathbf{r}), \qquad (2.30)$$

gdzie $\psi_n^0(\mathbf{r})$ to niezaburzona funkcja, *n* numeruje stany (*N* to liczba stanów). Pierwsza suma jest po obsadzonych stanach (od najniższego do najwyższego obsadzonego $N_{obsadzone}$, a druga – po wszystkich stanach, przy czym f_n to obsadzenie stanu n ($f_n = 1$ gdy stan jest obsadzony i 0 gdy nie jest).

Jak pokazano w Dodatku D.3, wariacja gęstości cząstek jest równa

$$\delta n(\boldsymbol{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} f_n(\psi_n^0(\boldsymbol{r}))^* \delta \psi_n^0(\boldsymbol{r}), \qquad (2.31)$$

gdzie $\delta \psi_n^0(\mathbf{r})$ jest zaburzeniem funkcji falowej. Stosując to do wyznaczenia pochodnej gęstości cząstek mamy:

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r})}{\partial u_s^*(\boldsymbol{R})} = \frac{\delta n}{\delta u_s^*(\boldsymbol{R})} = \frac{4}{\delta u_s^*(\boldsymbol{R})} \sum_{n=1}^{N/2} f_n \psi_n^{0*}(\boldsymbol{r}) \delta \psi_n^0(\boldsymbol{r}).$$
(2.32)

Podstawiając wyrażenie na zaburzenie funkcji falowej, uzyskane na podstawie rachunku zaburzeń (zob. Dodatek D.3) mamy:

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r})}{\partial u_{s}^{*}(\boldsymbol{R})} = \frac{4}{\delta u_{s}^{*}(\boldsymbol{R})} \sum_{n=1}^{N/2} f_{n} \sum_{m \neq n} \frac{\psi_{n}^{0*}(\boldsymbol{r})\psi_{m}^{0}(\boldsymbol{r})\langle\psi_{m}^{0}|\delta V|\psi_{n}^{0}\rangle}{E_{n}^{0} - E_{m}^{0}} = 4\sum_{n=1}^{N/2} f_{n} \sum_{m \neq n} \frac{\psi_{n}^{0*}(\boldsymbol{r})\psi_{m}^{0}(\boldsymbol{r})\langle\psi_{m}^{0}|\frac{\delta V}{\delta u_{s}^{*}(\boldsymbol{R})}|\psi_{n}^{0}\rangle}{E_{n}^{0} - E_{m}^{0}} = 4\sum_{n=1}^{N/2} f_{n} \sum_{m \neq n} \frac{\langle\psi_{n}^{0}|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\psi_{m}^{0}\rangle\langle\psi_{m}^{0}|\frac{\delta V}{\delta u_{s}^{*}(\boldsymbol{R})}|\psi_{n}^{0}\rangle}{E_{n}^{0} - E_{m}^{0}} = 4\sum_{n=1}^{N/2} f_{n} \sum_{m \neq n} \frac{\langle\psi_{n}^{0}|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\psi_{m}^{0}\rangle\langle\psi_{m}^{0}|\frac{\delta V}{\delta u_{s}^{*}(\boldsymbol{R})}|\psi_{n}^{0}\rangle}{E_{n}^{0} - E_{m}^{0}}$$
(2.33)

gdzie użyto zależności

$$\langle \boldsymbol{r} | \psi_n \rangle = \psi_n(\boldsymbol{r}).$$
 (2.34)

Jak zauważono w równaniu 29 pracy [7], wkład od iloczynu stanów obsadzonych ($f_n = f_m =$ 1) jest zerowy, zatem interesują nas tylko takie wkłady, w których stan n jest obsadzony (co

już jest uwzględnione w definicji $n(\mathbf{r})$ poprzez uwzględnienie f_n), a stan m jest nieobsadzony. Fakt ten można uwzględnić symbolicznie, wycinając z sumy pom stany obsadzone albo poprzez pomnożenie wyrażenia przez czynnik $1 - f_m$, który jest równy zero, gdy stan m jest obsadzony. Wybierając tę drugą opcję, uzyskuje się

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r})}{\partial u_s^*(\boldsymbol{R})} = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} \langle \psi_n^0 | \boldsymbol{r} \rangle \langle \boldsymbol{r} | \psi_m^0 \rangle \langle \psi_m^0 | \frac{\partial V}{\partial u_s^*(\boldsymbol{R})} | \psi_n^0 \rangle \tag{2.35}$$

Dodatkowo:

$$\frac{\partial}{\partial u_s^*(\mathbf{R})} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \tag{2.36}$$

Zatem

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r})}{\partial \boldsymbol{R}} = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \frac{f_n(1 - f_m)}{E_n^0 - E_m^0} \langle \psi_n^0 | \boldsymbol{r} \rangle \langle \boldsymbol{r} | \psi_m^0 \rangle \langle \psi_m^0 | \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{R}} | \psi_n^0 \rangle$$
(2.37)

W tym momencie należy zaznaczyć, że n i m oznacza sumowanie po wszystkich liczbach kwantowych związanych ze stanami, tzn. nie tylko numerem stanu, ale również wektorze falowym k. Wypisując wprost pełniejsze oznaczenia:

$$n \to n, \mathbf{k}, \quad m \to m, \mathbf{k}'$$
 (2.38)

przy czym wektor k'można zapisać jako k' = k + q, gdzie q to dowolny wektor. Mamy zatem

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r})}{\partial \boldsymbol{R}} = \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}} 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \frac{f_{n,\boldsymbol{k}}(1 - f_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}})}{E_{n,\boldsymbol{k}}^{0} - E_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0}} \langle \psi_{n,\boldsymbol{k}}^{0} | \boldsymbol{r} \rangle \langle \boldsymbol{r} | \psi_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0} \rangle \langle \psi_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0} | \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{R}} | \psi_{n,\boldsymbol{k}}^{0} \rangle$$
(2.39)

gdzie sumowanie po $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q}$ od razu zamieniono na sumowanie po $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}$.

Można to przedstawić w reprezentacji położeniowej

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r})}{\partial \boldsymbol{R}} = 4 \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}} \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m\neq n} \frac{f_{n,\boldsymbol{k}}(1-f_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}})}{E_{n,\boldsymbol{k}}n^{0}-E_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0}} \int d^{3}r' \psi_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0}(\boldsymbol{r}) \psi_{n,\boldsymbol{k}}^{0*}(\boldsymbol{r}) \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{R}} \langle \psi_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0}|\boldsymbol{r}' \rangle \langle \boldsymbol{r}'|\psi_{n,\boldsymbol{k}}^{0} \rangle =
= 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m\neq n} \frac{f_{n,\boldsymbol{k}}(1-f_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}})}{E_{n,\boldsymbol{k}}^{0}-E_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0}} \int d^{3}r' \psi_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0}(\boldsymbol{r}) \psi_{n,\boldsymbol{k}}^{0*}(\boldsymbol{r}) \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{R}} \psi_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0*}(\boldsymbol{r}') \psi_{n,\boldsymbol{k}}^{0}(\boldsymbol{r}')$$

$$(2.40)$$

gdzie użyto zależności:

$$1 = \int d^3 r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \tag{2.41}$$

Powyższe symbolicznie zapisuje się jako

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{r})}{\partial \boldsymbol{R}} = \sum_{\boldsymbol{q}} \int d^3 r' \chi^0_{\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{R}}$$
(2.42)

gdzie

$$\chi_{\boldsymbol{q}}^{0}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = 4\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{n=1}^{N/2}\sum_{m\neq n}\frac{f_{n,\boldsymbol{k}}(1-f_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}})}{E_{n,\boldsymbol{k}}^{0}-E_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0}}\psi_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0}(\boldsymbol{r})\psi_{n,\boldsymbol{k}}^{0*}(\boldsymbol{r})\psi_{m,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{0}(\boldsymbol{r}')\psi_{n,\boldsymbol{k}}^{0}(\boldsymbol{r}')$$
(2.43)

Co jest zgodne z równaniami 50 i 51 pracy [29]. Autorzy nazywają tę funkcję polaryzowalnością elektronów niezależnych (ang. *independent-electron polarizability*).

Wróćmy do macierzy stałych siłowych i związanej z nią drugiej pochodnej energii, czyli do Równania 2.27 (przywracając jednocześnie indeksy α , β). Pierwszy składnik tamtej sumy można obliczyć jako:

$$\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial u_s^{\alpha*}(\mathbf{R}) \partial u_t^{\beta}(\mathbf{R})} d^3 r = \int \sum_n f_n(\psi_n^0(\mathbf{r}))^* \psi_n^0(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} d^3 r = \sum_n f_n \langle \psi_n^0 | \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} | \psi_n^0 \rangle$$
(2.44)

Natomiast drugi składnik:

$$\int \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_s^{\alpha*}(\mathbf{R})} \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial u_t^{\beta}(\mathbf{R})} d^3 r = \int 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} \langle \psi_n^0 | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_m^0 \rangle \langle \psi_m^0 | \frac{\partial V}{\partial u_s^{\alpha*}(\mathbf{R})} | \psi_n^0 \rangle \frac{\partial V}{\partial u_t^{\beta}(\mathbf{R})} d^3 r =$$

$$= 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} \langle \psi_n^0 | \psi_m^0 \rangle \langle \psi_m^0 | \frac{\partial V}{R_\alpha} | \psi_n^0 \rangle \frac{\partial V}{R_\beta} \int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | d^3 r =$$

$$= 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} \langle \psi_n^0 | (\nabla_{\mathbf{R}} V)_\alpha | \psi_m^0 \rangle \langle \psi_m^0 | (\nabla_{\mathbf{R}} V)_\beta | \psi_n^0 \rangle =$$

$$= 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} (\langle \psi_m^0 | (\nabla_{\mathbf{R}} V)_\alpha | \psi_n^0 \rangle)^* \langle \psi_m^0 (\nabla_{\mathbf{R}} V)_\beta | \psi_n^0 \rangle =$$

$$= 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} (\langle \psi_m^0 | (\nabla_{\mathbf{R}} V)_\alpha | \psi_n^0 \rangle)^* \langle \psi_m^0 (\nabla_{\mathbf{R}} V)_\beta | \psi_n^0 \rangle =$$

$$= 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} |\langle \psi_m^0 | \nabla_{\mathbf{R}} V | \psi_n^0 \rangle|_{\alpha\beta}^2.$$

$$(2.45)$$

Podsumowując, macierz stałych siłowych ma postać

$$C_{st}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{N_{uc}} \left(\sum_{n} f_n \langle \psi_n^0 | \frac{\partial^2 V(\boldsymbol{r})}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} | \psi_n^0 \rangle + 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \frac{f_n (1 - f_m)}{E_n^0 - E_m^0} | \langle \psi_m^0 | \nabla_{\boldsymbol{R}} V | \psi_n^0 \rangle |_{\alpha\beta}^2 \right), \quad (2.46)$$

zatem macierz dynamiczna

$$D_{st}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N_{uc}\sqrt{M_sM_t}} \sum_{\boldsymbol{R}} \exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}) \times \\ \times \left(\sum_{n} f_n \langle \psi_n^0 | \frac{\partial^2 V(\boldsymbol{r})}{\partial R_\alpha R_\beta} | \psi_n^0 \rangle + 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m\neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} | \langle \psi_m^0 | \nabla_{\boldsymbol{R}} V | \psi_n^0 \rangle |_{\alpha\beta}^2 \right).$$
(2.47)

W równaniu powyższym V to potencjał całkowity, który składa się z potencjału oddziaływania jon-jon $V_{ion-ion}$, elektron-jon V_{e-ion} i elektron-elektron V_{e-e} ,

$$V(\boldsymbol{r}) = V_{ion-ion}(\boldsymbol{r}) + V_{e-ion}(\boldsymbol{r}) + V_{e-e}(\boldsymbol{r})$$
(2.48)

gdzie

$$V_{ion-ion}(\boldsymbol{r}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|}$$
(2.49)
2.2. METODA DFPT

$$V_{e-ion}(\boldsymbol{r}) = -e^2 \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_I|}$$
(2.50)

a potencjał elektron-elektron jest przybliżony przez sumę oddziaływania elektron-gęstość elektronowa i potencjału wymienno-korelacyjnego

$$V_{e-e}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \simeq e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + v_{xc}(\mathbf{r})$$
(2.51)

Ponieważ V_{e-e} nie zależy od pozycji atomowych, a zatem również od $u_s(l)$, to jego wkład do macierzy stałych siłowych jest zerowy. Pozostają zatem dwa wkłady:

$$D_{st}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q}) = D_{st,e-ion}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q}) + D_{st,ion-ion}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q})$$
(2.52)

gdzie

$$D_{st,e-ion}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N_{uc}\sqrt{M_sM_t}} \sum_{\boldsymbol{R}} \exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}) \times \left(\sum_{n} f_n \langle \psi_n^0 | \frac{\partial^2 V_{e-ion}(\boldsymbol{r})}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} | \psi_n^0 \rangle + 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m\neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} | \langle \psi_m^0 | \nabla_{\boldsymbol{R}} V_{e-ion} | \psi_n^0 \rangle |_{\alpha\beta}^2 \right) \right)$$
$$D_{st,ion-ion}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N_{uc}\sqrt{M_sM_t}} \sum_{\boldsymbol{R}} \exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}) \times \left(\sum_{n} f_n \langle \psi_n^0 | \frac{\partial^2 V_{ion-ion}(\boldsymbol{r})}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} | \psi_n^0 \rangle + 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m\neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} | \langle \psi_m^0 | \nabla_{\boldsymbol{R}} V_{ion-ion} | \psi_n^0 \rangle |_{\alpha\beta}^2 \right) \right)$$
(2.53)

Równania te stanowią wzór na macierz dynamiczną w metodzie DFPT.

2.2.2 Metoda DFPT a oddziaływanie elektron-fonon

Warto tutaj wspomnieć, że element macierzowy $\langle \psi_m^0 | \nabla_{\mathbf{R}} V_{e-ion} | \psi_n^0 \rangle$, pojawiający się w macierzy dynamicznej $D_{st,e-ion}$, to tzw. element macierzy Blocha. Stanowi ona główną część macierzy oddziaływania elektron-fonon, którym zajmiemy się w następnym rozdziale. Pokazuje to wprost, że struktura fononowa zależy od oddziaływania elektron-fonon oraz że obliczenia fononowe przy użyciu metody DFPT zawsze to oddziaływanie wyznaczają. Z tego powodu Quantum Espresso, w którym metoda DFPT została zaimplementowana, jest wciąż jednym z nielicznych kodów obliczeniowych umożliwiających badanie sprzężenia elektron-fonon.

Rozdział 3

Oddziaływanie elektron-fonon

Oddziaływanie elektron-fonon jest jednym z najważniejszych procesów, zachodzących w kryształach metalicznych. Odpowiada m.in. za zjawiska oporności elektrycznej i nadprzewodnictwa tzw. konwencjonalnego (tzn. z wyłączeniem nadprzewodników miedziowo-tlenowych i podobnych, o najprawdopodobniej czysto elektronowym mechanizmie parowania). W teorii BCS, którą krótko omówimy z kolejnym rozdziale, uwzględnia się przyciągające oddziaływanie prowadzące do powstawania par elektronów w postaci stałego potencjału V i nie wnika się w szczegóły tego oddziaływania. Wówczas nie zostaje uwzględniony efekt opóźnienia w reakcji elektronu na lokalne wychylenie jonu (w porównaniu z prędkością elektronu, jon wychyla się wolno - maksymalne wychylenie uzyskuje po czasie $t = \frac{2\pi}{\omega_D}$). Efekt ten zostaje uwzględniony w teorii Eliashberga. Zanim jednak przejdziemy do nadprzewodnictwa, zdefiniujmy podstawowe wielkości opisujące oddziaływanie elektron-fonon. Najprościej mówiąc, polega ono na zmianie stanu kwantowego elektronu pod wpływem wychylenia jonu sieci krystalicznej z położenia równowagi.

Wróćmy do hamiltonianu całego kryształu, przedstawiającego się wzorem:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_{ion} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ion-ion} + \hat{V}_{e-ion}$$
(3.1)

gdzie kolejne wyrazy to operatory energii kinetycznej elektronów (opisane we wzorze (1.3)) i układu jąder (wzór (2.1)) oraz operatory energii potencjalnej oddziaływania: elektron-elektron (wzór (1.3)), jądro-jądro i elektron-jądro.

Najogólniej rzecz biorąc, oddziaływanie elektron-fonon jest opisane niediagonalnymi elementami macierzowymi hamiltonianu w postaci:

$$\langle m'n'|H_{tot}|mn\rangle,$$
 (3.2)

gdzie m i n są stanami elektronu i jonu przed ich oddziaływaniem, m' i n' są ich stanami po oddziaływaniu (stany są opisane funkcjami falowymi wypisanymi we wzorze (1.1)). Jeśli potencjał ΔV pojawiający się w krysztale pod wpływem wychylenia jonu sieci krystalicznej (pod wpływem rozchodzącej się fali - fononu) potraktujemy jako zaburzenie \hat{H}_{tot} , to prawdopodobieństwo przejścia między tymi stanami jest dane przez złotą regułę Fermiego,

$$\Gamma_{mn \to m'n'} = 2\pi N(E_F) |\langle m'n'|H'_{tot}|mn\rangle|^2 = 2\pi N(E_F) |\langle m'n'|\Delta V|mn\rangle|^2, \qquad (3.3)$$

gdzie $H'_{tot} = \Delta V$ to zaburzenie hamiltonianu H_{tot} , natomiast powyższy element macierzowy definiuje się jako element macierzowy oddziaływania elektron-fonon

$$g_{\boldsymbol{q}\nu}(\boldsymbol{k},m,m') \equiv \langle m'n' | \Delta V | mn \rangle.$$
(3.4)

gdzie zmiana stanu jonu znna n'jest związana z fononem o wektorze falowym ${\pmb q}$ i numerze modu $\nu.$

Aby obliczyć ΔV , przeprowadźmy następujące rozumowanie. Jeśli w krysztale jeden jon dozna wychylenia \boldsymbol{u}_J i wszystkie pozostałe jony utrzyma się w dotychczasowych pozycjach, to w krysztale pojawi się potencjał $\Delta V(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R}_J^0)$, który co do wartości jest równy zmianie energii V_{e-ion} elektronu oddziałującego z tym jonem

$$\Delta V(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R}_{J}^{0}) \equiv V_{e-ion}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R}_{J}^{0} + \boldsymbol{u}_{j}) - V_{e-ion}(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R}_{J}^{0})$$
(3.5)

gdzie \mathbf{R}_{J}^{0} jest położeniem równowagowym J-tego jądra.

Potencjał będący wynikiem oddziaływania z fononem, a więc kolektywnych drgań wszystkich atomów jest więc równy

$$\Delta V = \sum_{J} \Delta V(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R}_{J}^{0})$$
(3.6)

W tzw. przybliżeniu sztywnych jonów (*rigid ion*), w którym zakłada się, że ładunek efektywny i potencjał jonu przesuwa się "sztywno" razem z jonem, potencjał elektronu zależy tylko od jego odległości od wychylonego jonu. Dla małych przesunięć u_J jest więc prawdziwe:

$$\Delta V(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_{J}^{0}) = V_{e-ion}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{J}^{0}-\boldsymbol{u}_{J}) - V_{e-ion}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{J}^{0}) = -\boldsymbol{u}_{J}\cdot\nabla_{\boldsymbol{r}}V_{e-ion}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{J}^{0})$$
(3.7)

zatem macierz oddziaływania elektron-fonon jest równa:

$$\langle m'n'|\Delta V|mn\rangle = -\sum_{J} \langle m'n'|\boldsymbol{u}_{J} \cdot \nabla_{r} V_{e-ion}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{J}^{0})|mn\rangle = -\sum_{J} \langle n'|\boldsymbol{u}_{J}|n\rangle \langle m'|\nabla_{r} V_{e-ion}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{J}^{0})|m\rangle$$

$$(3.8)$$

Jest to zatem iloczyn dwóch elementów macierzowych. Pierwszy związany z kreacją/anihilacją fononu pod wpływem wychylenia jonu, a drugi - zmianą stanu elektronowego pod wpływem zmiany oddziaływania elektron-jon spowodowanej wychyleniem.

Ostatni z nich można przepisać jako

$$\langle m' | \nabla_r V_{e-ion}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_J^0) | m \rangle = \frac{1}{\Omega} e^{i(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \cdot \boldsymbol{R}_J^0} \int \psi_{\boldsymbol{k}'}^* (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_J^0) \nabla_r V_{e-ion}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_J^0) \psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_J^0) d^3(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_J^0) d$$

gdzie $\psi_{\mathbf{k}}$ to funkcja falowa elektronu typu funkcji Blocha (Ω to objętość komórki). Jest to zatem element macierzowy opisujący przejście elektronu ze stanu o wektorze falowym \mathbf{k} do stanu o wektorze \mathbf{k}' pod wpływem wychylenia atomu o położeniu równowagowym \mathbf{R}_{J}^{0} . Warto wprowadzić przydatne później oznaczenie całki w powyższym wzorze jako $I_{J}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ (element tzw. macierzy Blocha). Wówczas:

$$\langle m' | \nabla_r V_{e-ion}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j^0) | m \rangle = e^{i(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \cdot \boldsymbol{R}_j^0} I_J(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')$$
(3.10)

Dla obliczenia pierwszego elementu macierzowego ze wzoru (3.8), związanego z wychyleniem u_J , przechodzi się do pojęć drugiej kwantyzacji i do przestrzeni odwrotnej. Wówczas omawiane wychylenie ma postać:

$$\boldsymbol{u}_{J}(\boldsymbol{q},\nu) = \left(\frac{\hbar}{2M_{J}N\omega_{\boldsymbol{q}\nu}}\right)^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\epsilon}_{\boldsymbol{q}J\nu} \left(e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{J}^{0}}b(\boldsymbol{q},J) + e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{J}^{0}}b^{+}(\boldsymbol{q},J)\right)$$
(3.11)

gdzie $\epsilon_{qJ\nu}$ to wektor polaryzacji fononu o wektorze falowym q i indeksie ν związany z ruchem *J*-tego atomu, natomiast $\omega_{q\nu}$ to jego częstość. Operatory b^+, b to operatory kreacji i anihilacji fononu, spełniające relacje:

$$b^{+}|n\rangle = (N+1)^{\frac{1}{2}}|n+1\rangle$$

$$b|n\rangle = N^{\frac{1}{2}}|n-1\rangle$$
(3.12)

Dokładne postaci tych operatorów przedstawione są w [25]. W wyniku ich działania na stan n dostaje się odpowiednio n + 1 stan o energii E_{n+1} dla kreacji i (n - 1) stan o energii E_{n-1} dla anihilacji, przy czym $\langle n'|n'' \rangle = \delta_{n'n''}$ oraz $N = \langle n - 1|b^{\dagger}b|n \rangle$. Stąd:

$$\langle n' | \boldsymbol{u}_J | n \rangle = \left(\frac{\hbar}{2M_J \omega_{\boldsymbol{q}\nu}}\right)^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\epsilon}_{\boldsymbol{q}J\nu} e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_J^0}$$
(3.13)

Nakładając warunek zachowania kwazipędu w krysztale:

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} \pm \boldsymbol{q} + \boldsymbol{G}, \tag{3.14}$$

gdzie G to wektor sieci odwrotnej, to wówczas element macierzy elektron-fonon opisuje przejście elektronu ze stanu k do stanu k' = k + q + G pod wpływem zaabsorbowania fononu o wektorze q lub ze stanu k do stanu k' = k - q + G, emitując fonon o wektorze falowym q.

Podsumowując, element macierzowy oddziaływania elektron-fonon ma postać

$$g_{\boldsymbol{q}\nu}(\boldsymbol{k},i,j) = \sum_{J} \left(\frac{\hbar}{2M_{J}\omega_{\boldsymbol{q}\nu}}\right)^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\epsilon}_{\boldsymbol{q}J\nu} I_{J}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) =$$

$$= \sum_{J} \left(\frac{\hbar}{2M_{J}\omega_{\boldsymbol{q}\nu}}\right)^{\frac{1}{2}} \left\langle \psi_{j,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} \left| \boldsymbol{\epsilon}_{\boldsymbol{q}J\nu} \cdot \nabla_{r} V_{e-ion}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{J}^{0}) \right| \psi_{i,\boldsymbol{k}} \right\rangle$$
(3.15)

Opisuje on rozpraszanie elektronu na fononie o wektorze falowym q i indeksie ν . W wyniku tego rozpraszania elektron przechodzi ze stanu o wektorze falowym k do k + q w procesach normalnych i k + q + G w procesach *umklapp*.

Jeśli na funkcji sprzężenia dokona się średniowania po elektronowych stanach początkowych \mathbf{k} i końcowych $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ w pobliżu powierzchni Fermiego (w strefie Brillouina o objętości V_{bz}), to wówczas otrzymuje się tzw. fononowe poszerzenie linii [30]:

$$\gamma_{\boldsymbol{q}\nu} = 2\pi\omega_{\boldsymbol{q}\nu}\sum_{ij}\int \frac{d^3k}{V_{bz}}|g_{\boldsymbol{q}\nu}(\boldsymbol{k},i,j)|^2\delta(E_{\boldsymbol{k},i}-E_F)\delta(E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},j}-E_F).$$
(3.16)

Opisuje ono rozmycie poziomu energetycznego fononu (tutaj poprzez rozmycie częstości fononu) wokół wartości harmonicznej, spowodowane skończonym czasem życia fononu w danym stanie. Ponieważ stany fononowe opisujemy relacjami dyspersji $\omega(\mathbf{q})$, zwykle rysowanymi liniami na wykresach, wielkość tę nazwano poszerzeniem linii. Skończony czas życia fononu jest spowodowany absorpcją (lub emisją) fononu o pędzie $\hbar \mathbf{q}$ i energii $\hbar \omega_{\mathbf{q}\nu}$ powodującą rozpraszanie elektronu na powierzchni Fermiego ze stanu o pędzie $\hbar \mathbf{k}$ i energii $E_{\mathbf{k}}$ do stanu o pędzie $\hbar(\mathbf{k} \pm \mathbf{q})$ i energii $E_{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}} = E_{\mathbf{k}} \pm \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu}$ - również bliskiego powierzchni Fermiego. Fononowe poszerzenie linii jest odwrotnością czasu życia fononu. Oznacza to, że im większe poszerzenie, tym częściej fonon o wektorze falowym \mathbf{q} jest absorbowany lub emitowany w oddziaływaniu elektron-fonon. Warto jeszcze zauważyć, że parametr poszerzenia linii fononowej nie zależy wprost od częstości fononów, ponieważ czynnik ω , stojący przed całką w powyższym wzorze, jest kasowany przez czynnik $1/\omega$, który zawarty jest w definicji (3.15) elementu macierzowego g.

Na podstawie poszerzeń linii fononowych można zdefiniować funkcję spektralną Eliashberga:

$$\alpha^{2}F(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N(E_{F})} \sum_{\boldsymbol{q}\nu} \frac{\gamma_{\boldsymbol{q}\nu}}{\omega_{\boldsymbol{q}\nu}} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\boldsymbol{q}\nu}) =$$

$$= \frac{1}{\hbar N(E_{F})} \sum_{\nu\boldsymbol{q}ij} \int \frac{d^{3}k}{V_{bz}} |g_{\boldsymbol{q}\nu}(\boldsymbol{k}, i, j)|^{2} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\boldsymbol{q}\nu}) \delta(E_{\boldsymbol{k},i} - E_{F}) \delta(E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},j} - E_{F})$$
(3.17)

W powyższym wzorze $N(E_F)$ to elektronowa gęstość stanów na poziomie Fermiego.

Warto zwrócić uwagę na podobieństwo funkcji Eliashberga do fononowej gęstości stanów:

$$F(\omega) = \sum_{\boldsymbol{q}\nu} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\boldsymbol{q}\nu}). \tag{3.18}$$

Okazuje się, że w wielu prostych związkach (np. Nb [31]) funkcja Eliashberga nie odbiega znacznie kształtem od gęstości stanów $F(\omega)$, zatem w przybliżeniu daje się opisać jako fononowa gęstość stanów przemnożona przez stałą:

$$\alpha^2 F(\omega) = \alpha^2 \cdot F(\omega). \tag{3.19}$$

Oznacza to, że

$$\frac{\gamma_{\boldsymbol{q}\nu}}{\omega_{\boldsymbol{q}\nu}} \equiv 2\pi \int \frac{d^3k}{V_{bz}} |g_{\boldsymbol{q}\nu}(\boldsymbol{k})|^2 \delta(E_{\boldsymbol{k}} - E_F) \delta(E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - E_F) \simeq const. = \alpha^2, \qquad (3.20)$$

czyli w przybliżeniu stałość $g_{q\nu}(\mathbf{k})$ w przestrzeni odwrotnej. W takich przypadkach skuteczne są dawniej stosowane techniki obliczeniowe, oparte o faktoryzację sprzężenia elektron-fonon na wkłady elektronowy i fononowy (w szczególności tzw. metoda RMTA, *rigid muffin tin approximation*) [31–34].

Na podstawie funkcji Eliashberga definiujemy parametr (stałą) sprzężenia elektron-fonon λ :

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{1}{\pi \hbar N(E_F)} \sum_{\boldsymbol{q}\nu} \frac{\gamma_{\boldsymbol{q}\nu}}{\omega_{\boldsymbol{q}\nu}^2}.$$
(3.21)

Jest on najważniejszym parametrem określającym całościowo siłę oddziaływania elektron-fonon w materiale. Z powyższego wzoru widzimy, że λ jest wprost proporcjonalna do poszerzeń linii fononowych i odwrotnie proporcjonalna do kwadratu częstości drgań. Z tego względu gałęzie fononowe o niskich częstościach będą szczególnie istotne dla wartości λ . Pakiet Quantum Espresso umożliwia obliczenie elementów macierzowych oddziaływania elektron-fonon, a na tej podstawie funkcji Eliashberga i parametru λ , zgodnie z powyższym wzorem.

Sama wartość λ , jak pokażemy w kolejnym rozdziale, determinuje wartość temperatury krytycznej przejścia w stan nadprzewodzący, T_c . Ale ponieważ oddziaływanie elektron-fonon istnieje również w stanie normalnym materiału, ten sam parametr λ określa wielkość renormalizacji elektronowego ciepła właściwego metalu, które w obecności oddziaływania elektron-fonon ulega zwiększeniu w stosunku do czysto pasmowej wartości. Jak wiadomo, elektronowe ciepło właściwe (w stanie normalnym) jest liniowo zależne do temperatury, a współczynnik proporcjonalności to tzw. parametr Sommerfelda γ :

$$C_{el} = \gamma T \tag{3.22}$$

Wartość uzyskaną z pomiaru ciepła właściwego oznaczać będziemy jako γ_{eksp} . Można go też obliczyć na podstawie struktury pasmowej:

$$\gamma_{\text{pasm}} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) \tag{3.23}$$

gdzie $N(E_F)$ jest całkowitą gęstością stanów na poziomie Fermiego. Wartość eksperymentalna zawiera nie tylko wkład czysto pasmowy, ale jest renormalizowana o czynnik $(1 + \lambda)$:

$$\gamma_{\text{eksp}} = (1+\lambda)\gamma_{\text{pasm}},\tag{3.24}$$

o ile w materiale nie występują inne, silne oddziaływania (np. elektron-elektron). Zatem z porównania pasmowej i doświadczalnej wartości γ można oszacować stałą sprzężenia λ :

$$\lambda = \frac{\gamma_{\text{eksp}}}{\gamma_{\text{pasm}}} - 1 \equiv \lambda_{\gamma}. \tag{3.25}$$

Porównanie to rutynowo wykonuje się jako wstęp do dyskusji oddziaływań elektron-fonon i nadprzewodnictwa w materiale, a tak uzyskaną wartość parametru renormalizacji będziemy oznaczać przez λ_{γ} .

W analizie wkładu poszczególnych modów do oddziaływania elektron-fonon przydatny jest tzw. kumulatywny parametr sprzężenia, wyrysowany w funkcji częstości,

$$\lambda(\omega) = 2 \int_0^\omega \frac{\alpha^2 F(\omega')}{\omega'} d\omega'.$$
(3.26)

Innym, pomocnym do analizy wyników parametrem, jest całka

$$I = \int_0^{\omega_{\max}} \omega \cdot \alpha^2 F(\omega) \mathrm{d}\omega.$$
 (3.27)

Wyraża ona "elektronowy" wkład do siły oddziaływania elektron-fonon, ponieważ dzięki przemnożeniu przez ω pod całką, usuwa bezpośrednią zależność parametru od częstości fononowych. W efekcie jest proporcjonalna do wysumowanych szerokości linii fononowych, zależnych jedynie od elementów macierzowych stanów elektronowych. Widać to po podstawieniu:

$$I = \frac{1}{2\pi\hbar N(E_F)} \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \sum_{\mathbf{q}\nu} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \gamma_{\mathbf{q}\nu} = \frac{1}{N(E_F)} \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \sum_{\mathbf{q}\nu} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \\ \times \sum_{ij} \int \frac{d^3k}{V_{BZ}} \left| \sum_J \frac{1}{\sqrt{2M_J}} \langle \psi_{i,\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \nabla_{\mathbf{r}} V_{SCF}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\epsilon}_{\nu J \mathbf{q}} | \psi_{j,\mathbf{k}} \rangle \right|^2$$

$$\times \delta(E_{\mathbf{k},j} - E_F) \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},i} - E_F).$$
(3.28)

Całki I będziemy używać przy różnych okazjach do analizy zmian w sile oddziaływania elektronfonon.

Warto dodać, że powyższa całka obliczana dla układu monoatomowego, prowadzi do tzw. parametru McMillana-Hopfielda $\eta = 2M_J I$ [32–36], który obliczany był, przy zastosowaniu szeregu dodatkowych uproszczeń, we wspomnianej technice RMTA. W tej pracy nie korzystamy z tego podejścia, ale wynik na η , uzyskany w przybliżeniu potencjału sferycznego, daje jakościowo użyteczną informację:

$$\eta = \sum_{l} \frac{2l+2}{(2l+1)(2l+3)} \frac{N_{l}(E_{F})N_{l+1}(E_{F})}{N(E_{F})} \left| \int dr r^{2} \frac{\partial V}{\partial r} u_{l}(E_{F},r)u_{l+1}(E_{F},r) \right|^{2}, \quad (3.29)$$

gdzie $N_l(E_F)$ to wkład *l*-tego orbitalu do gęstości stanów, $u_l(E_F, r)$ to funkcja radialna elektronu wewnątrz sfery *muffin tin.* Z wzoru tego widzimy, że siła sprzężenia elektron-fonon zależy od przekrywania się stanów typu *l* i *l* + 1 przy energii Fermiego, co wykorzystamy w analizie przerwy nadprzewodzącej Pb i stopu Pb-Bi.

3.1 Anomalia Kohna i nesting powierzchni Fermiego

Zanim przejdziemy do nadprzewodnictwa, zwróćmy uwagę, że oddziaływanie elektron-fonon wpływa również na same widmo fononowe. Może to prowadzić do dość szczególnych zmian w kształcie fononowej relacji dyspersji $\omega(\boldsymbol{q})$ w postaci lokalnych odgięć (obniżeń częstości) modu. Jak pokazano w pracy na temat rutenu [37], takie przegięcie wynika z obniżenia częstości fononowej w danym punkcie \boldsymbol{q} , co jest związane z dużą wartością (w tym punkcie) części macierzy dynamicznej związanej z oddziaływaniem elektron-fonon $D_{st,e-ion}^{\alpha,\beta}(\boldsymbol{q})$, którą przepiszmy do postaci:

$$\Phi(\mathbf{q})_{\alpha\beta} = \frac{4}{N_{uc}\sqrt{M_sM_t}} \sum_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}) \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m\neq n} \frac{f_n(1-f_m)}{E_n^0 - E_m^0} |\langle \psi_m^0 | \nabla_{\mathbf{R}} V_{e-ion} | \psi_n^0 \rangle|_{\alpha\beta}^2) =$$

$$= \frac{2}{N_{uc}} \sum_{nn'\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'} - f_{\mathbf{k},n}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'} - E_{\mathbf{k},n}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n',\mathbf{k},n}^{\alpha*} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n',\mathbf{k},n}^{\beta}$$
(3.30)

obliczona dla danego wektora falowego \mathbf{q} między dwoma stanami elektronowymi: jednym o energii Kohna-Shama $E_{\mathbf{k}n}$, obsadzeniu $f_{\mathbf{k},n}$ (wyrażonym przez rozkład Fermiego-Diraca pomnożony przez liczbę atomów w komórce, $f_{\mathbf{k},n} = f(E_{\mathbf{k},n})N$), wektorze falowym \mathbf{k} i numerze pasma n i drugim o energii $E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'}$, obsadzeniu $f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'})$, wektorze falowym $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ i numerze pasma n' $(g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n',\mathbf{k},n}^{\alpha}$ to element macierzy elektron-fonon, omówionej poniżej). Jej wartości są duże, gdy

- wartości macierzy oddziaływania elektron-fonon $g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n',\mathbf{k},n}$ są duże, co jest spowodowane wpływem drgań atomowych na potencjał elektronowy; można to zaobserwować na relacji dyspersji poprzez poszerzenie linii fononowej, choć należy pamiętać, że tam jest ona pomnożona przez częstość i wysumowana po powierzchni Fermiego
- część powyższego wzoru związana z geometrią powierzchni Fermiego, $\frac{f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'})-f(E_{\mathbf{k},n})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'}-E_{\mathbf{k},n}}$, jest duża. Wówczas jest to anomalia Kohna spowodowana nestingiem powierzchni Fermiego.

Nesting powierzchni Fermiego polega na istnieniu wektora nestingu \mathbf{q}_N łączącego wiele par punktów \mathbf{k} i $\mathbf{k} + \mathbf{q}_N$ na powierzchni Fermiego. Zazwyczaj jest to związane z istnieniem w powierzchni Fermiego ścian równoległych do siebie. Aby znaleźć wektor nestingu, ignoruje się efekt macierzy elektron-fonon, to znaczy zakłada się, że jest ona stała względem \mathbf{k} i wobec tego powyższą macierz można przepisać jako

$$\Phi(\mathbf{q})_{\alpha\beta} = \text{const.} \cdot \sum_{nn'\mathbf{k}} \frac{f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'}) - f(E_{\mathbf{k},n})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'} - E_{\mathbf{k},n}} = \text{const.} \cdot \chi(\mathbf{q})$$
(3.31)

gdzie

$$\chi(\mathbf{q}) = \sum_{nn'\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'} - f_{\mathbf{k},n}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'} - E_{\mathbf{k},n}} = 2 \sum_{n,\mathbf{k},n'} \frac{f(E_{n,\mathbf{k}})(1 - f(E_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}}))}{E_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n,\mathbf{k}}}$$
(3.32)

to tzw. uogólniona podatność. Zgodnie z powyższym wzorem brane pod uwagę są tylko stany w pobliżu poziomu Fermiego (bowiem jeden ze stanów musi być nad, a drugi pod poziomem Fermiego, by licznik nie był równy zero). Jeśli zachodzi nesting powierzchni Fermiego, to znaczy istnieje wektor \mathbf{q} , dla którego istnieje dużo punktów \mathbf{k} i $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ w których pasma n i n' mają energię bliską energii Fermiego, to wówczas mianownik dąży do zera, a zatem wartość $\chi(\mathbf{q})$ ma swoje maksimum, a wektor $\mathbf{q} \equiv \mathbf{q}_{\mathbf{N}}$ nazywamy wektorem nestingu. W granicy $\mathbf{q} \rightarrow (0,0,0)$ powyższa funkcja dąży do wartości $N(E_F)$. W przypadku gazu elektronów swobodnych wraz z oddalaniem się od punktu Γ maleje i na granicy strefy Brillouina dąży do 0. W uogólnionej podatności wyróżnia się wkład "intraband", czyli χ liczona tylko na pojedynczym płacie powierzchni Fermiego (n' = n), oraz "interband", czyli gdy punkty k i k + q leżą na dwóch innych płatach powierzchni Fermiego ($n' \neq n$).

Podsumowując, funkcja uogólnionej podatności jest użyteczna w celu zbadania, czy przegięcie modu fononowego jest wynikiem geometrii powierzchni Fermiego. Użyto jej na przykład w przypadku palladu i platyny [38].

W niniejszej pracy użyto jej do analizy anomalii Kohna w fazach Lavesa, Pb i Pb-Bi.

Rozdział 4

Nadprzewodnictwo

W rozdziale tym omówione zostaną podstawy mikroskopowych teorii nadprzewodnictwa: teorii BCS [39], teorii Migdala-Eliashberga [40] oraz teorii funkcjonału gęstości dla nadprzewodników [41] (SCDFT). Dla teorii BCS, aby nie powiększać nadmiernie objętości wstępu teoretycznego pracy oraz ponieważ nie korzystamy wprost z jej przewidywań, podane zostaną tylko kluczowe założenia i końcowe wyniki. Omówienie można znaleźć m.in. w podręczniku [42].

4.1 Teoria BCS

Teoria BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer, 1957) jest pierwszą, mikroskopową teorią nadprzewodnictwa. Zakłada się w niej, że nadprzewodnik jest metalem jednopasmowym, zatem zawiera gaz elektronowy, w którym występują oddziaływania 2-cząstkowe. W podstawowej wersji teoria BCS nie dyskutuje szczegółów źródła oddziaływania przyciągającego pomiędzy elektronami, prowadzącego do powstawania par Coopera i do nadprzewodnictwa, tylko zakłada, że takie oddziaływanie istnieje i pokazuje jakie to niesie konsekwencje. Oddziaływaniem prowadzącym do parowania elektronów, jest oddziaływanie elektron-fonon, co historycznie przewidziano m.in. po odkryciu efektu izotopowego [43]:

$$T_c \propto \frac{1}{M^{lpha}},$$
 (4.1)

gdzie $\alpha \simeq 0.5$. Izotopy tego samego pierwiastka nadprzewodzącego mają różne T_c , skalujące się zgodnie z powyższym równaniem, co wskazuje że drgania sieci krystalicznej są kluczowe dla nadprzewodnictwa. Od strony teoretycznej, ważnymi pracami badającymi oddziaływanie elektron-fonon były m.in. prace Fröchliha. Podał on postać hamiltonianu oddziałującego układu elektronów i fononów, którym będziemy zajmować się w rozdziale 4.2.

Hamiltonian w przestrzeni pędowej

Hamiltonian dla układu oddziałujących elektronów w metalu, zapisany w reprezentacji pędowej, ma postać:

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}\,\sigma} (\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu) \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\,\sigma} \hat{a}_{\boldsymbol{k}\,\sigma} + \sum_{\boldsymbol{k}\,\boldsymbol{k}\,'} V_{\boldsymbol{k}\,\boldsymbol{k}\,'} \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\,\uparrow} \hat{a}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\,\downarrow} \hat{a}_{-\boldsymbol{k}\,\downarrow} \hat{a}_{\boldsymbol{k}\,\prime\uparrow}, \qquad (4.2)$$

gdzie: $\hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma} \equiv \hat{n}_{\boldsymbol{k}\sigma}$ to operator liczby cząstek w stanie ($\boldsymbol{k}\sigma$), σ jest indeksem spinowym, $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$ to energia kinetyczna elektronu, a $V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$ to potencjał oddziaływania. W hamiltonianie zawarto dwa założenia teorii BCS:

- Do hamiltonianu dodajemy wyrażenie $-\mu N = -\mu \sum_{k\sigma} \hat{a}^{\dagger}_{k\sigma} \hat{a}_{k\sigma}$, gdzie N jest liczbą elektronów w układzie (kontrola liczby cząstek w formalizmie dużego rozkładu kanonicznego). Jest to równoważne liczeniu energii ϵ_k względem potencjału chemicznego μ . Zakładamy ponadto, że μ jest stałe i nie zmienia się w przejściu do stanu nadprzewodzącego.
- Oddziaływanie elektronów uwzględniamy tylko dla cząstek o przeciwnych spinach i wektorach falowych $|\mathbf{k}'\sigma\rangle$, $|-\mathbf{k}'\sigma'\rangle$, które rozpraszają się do stanów $|\mathbf{k}\sigma\rangle$, $|-\mathbf{k}\sigma'\rangle$, tworząc pary Coopera.

Następnie dokonujemy założeń i uproszczeń:

- Potencjał oddziaływania jest przyciągający, stały, tzn. $V_{kk'} = -V = \text{const. i różny od zera tylko dla wektorów falowych z okolicy powierzchni Fermiego, tzn. oddalonych o <math>\pm \Delta k_F$ od sfery Fermiego.
- Korzystamy z przybliżenia Hartree-Focka:

$$\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\downarrow}^{\dagger}\hat{a}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}'\uparrow} \simeq <\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow\uparrow}^{\dagger}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\downarrow}^{\dagger}>\hat{a}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}'\uparrow}+<\hat{a}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}'\uparrow}>\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow\uparrow}^{\dagger}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\downarrow}^{\dagger}-<\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow\uparrow}^{\dagger}\hat{a}_{\boldsymbol{k}\downarrow}^{\dagger}><\hat{a}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}'\uparrow}>$$

$$(4.3)$$

co wynika z założenia braku korelacji:

$$\left(\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow} - \langle \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow} \rangle\right) \left(\hat{a}_{-\boldsymbol{k}^{\prime}\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}^{\prime}\uparrow} - \langle \hat{a}_{-\boldsymbol{k}^{\prime}\downarrow}\hat{a}_{\boldsymbol{k}^{\prime}\uparrow} \rangle\right) = 0.$$

$$(4.4)$$

• Definiujemy przerwę nadprzewodzącą, która nie zależy od ${\boldsymbol k}$.:

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} \equiv \sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} < \hat{a}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} \hat{a}_{\boldsymbol{k}'\uparrow} > = -V \sum_{\boldsymbol{k}'} < \hat{a}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} \hat{a}_{\boldsymbol{k}'\uparrow} > \equiv \Delta = \Delta^* \,. \tag{4.5}$$

Uwzględniając powyższe, hamiltonian przekształca się do postaci:

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} (\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu) \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} \hat{a}_{\boldsymbol{k}\sigma} + \Delta \sum_{\boldsymbol{k}} (\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} \hat{a}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} + \hat{a}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}) + V \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} < \hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} \hat{a}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} > < \hat{a}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} \hat{a}_{\boldsymbol{k}'\uparrow} > .$$
(4.6)

Reprezentacja cząstkowo-dziurowa

Wygodnie jest teraz skorzystać z tzw. reprezentacji macierzowej Nambu. Wyraz kinetyczny hamiltonianu zapisujemy jako:

$$\sum_{\boldsymbol{k}\,\sigma} \epsilon_{\boldsymbol{k}} n_{\boldsymbol{k}\,\sigma} = \sum_{\boldsymbol{k}} (\epsilon_{\boldsymbol{k}} n_{\boldsymbol{k}\uparrow} + \epsilon_{\boldsymbol{k}} n_{-\boldsymbol{k}\downarrow}), \qquad (4.7)$$

gdzie przyjmujemy symetrię $\epsilon_{-k} = \epsilon_k$. Następnie wprowadzamy pseudowektory

$$(\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger}, \hat{a}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}) , \quad (\hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger}, \hat{a}_{-\boldsymbol{k}\downarrow})^{\dagger} = \begin{pmatrix} \hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ \hat{a}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} .$$

$$(4.8)$$

4.1. TEORIA BCS

Korzystając z nich hamiltonian przekształcamy do postaci:

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}} (\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}, \hat{a}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}) \begin{pmatrix} \epsilon_{\boldsymbol{k}} & \Delta \\ \Delta & -\epsilon_{\boldsymbol{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ \hat{a}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{pmatrix} + \text{const.}$$
(4.9)

Stały wyraz wynosi: $\sum_{k} \epsilon_{k} - V \sum_{kk'} \langle \hat{a}_{k\uparrow}^{\dagger} \hat{a}_{-k\downarrow}^{\dagger} \rangle \langle \hat{a}_{-k'\downarrow} \hat{a}_{k'\uparrow} \rangle = \text{const.}$ Diagonalizując macierz hamiltonianu otrzymamy wartości własne:

agonanzująć macierz nanintomanu otrzymaniy wartości wiasne.

$$E_{\boldsymbol{k}} = \pm \sqrt{\epsilon_{\boldsymbol{k}}^2 + \Delta^2} \,. \tag{4.10}$$

Stany własne, odpowiadające tym wartościom własnym, znaleźć można [42] poprzez transformację diagonalizującą, która prowadzi do operatorów $\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ oraz $\beta_{\mathbf{k}}$, będących superpozycją $\hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}$ i $\hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}$. Za ich pomocą można przepisać hamiltonian:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^{\dagger} + \text{const.}$$
(4.11)

Operatory $\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger}$, $\alpha_{\mathbf{k}}$ są operatorami kreacji i anihilacji cząstki dla $k > k_F$, a $\beta_{\mathbf{k}}$, $\beta_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ - to operatory anihilacji i kreacji dziury dla $k < k_F$. Para cząstka-dziura to tzw. kwazicząstki Bogoliubowa. Są one interpretowane jako stany zniszczonej pary Coopera.

Rysunek 4.1: Energie kwazicząstek Bogoliubowa $\pm E_k$ w zależności od energii jednocząstkowych w stanie normalnym $\pm \epsilon_k$.



4.1.1 Przerwa energetyczna i temperatura krytyczna

Jak pokazano na rys. 4.1, stany cząstkowe i dziurowe oddziela przerwa o wartości $2|\Delta|$. W teorii BCS wyznaczamy ją z równania 4.5. W tym celu operatory \hat{a}_{k} i \hat{a}_{k}^{\dagger} przedstawiamy za pomocą α_{k} i β_{k}^{\dagger} , i korzystamy z faktu, że wartość oczekiwaną operatora liczby kwazicząstek $\langle \alpha_{k}^{\dagger} \alpha_{k} \rangle$ możemy wyznaczyć na podstawie rozkładu Fermiego-Diraca: $n(E_{k} = \sqrt{\epsilon_{k}^{2} + \Delta^{2}}, T)$. W rezultacie otrzymujemy równanie na przerwę nadprzewodzącą [42]:

$$\Delta = V\Delta \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{2E_{\boldsymbol{k}}} \operatorname{tgh}\left(\frac{E_{\boldsymbol{k}}}{2k_BT}\right),\tag{4.12}$$

posiadające dwa rozwiązania: $\Delta = 0$ w stanie normalnym, oraz:

$$1 = V \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_{\boldsymbol{k}}^2 + \Delta^2}} \operatorname{tgh}\left(\frac{\sqrt{\epsilon_{\boldsymbol{k}}^2 + \Delta^2}}{2k_B T}\right)$$
(4.13)

w stanie nadprzewodzącym. Z powyższego równania oblicza się przerwę energetyczną Δ . W tym celu zamieniamy sumowanie po \boldsymbol{k} na całkę energetyczną, przy czym całkujemy tylko w obszarze o szerokości $\hbar\omega_D$ wokół potencjału chemicznego (ω_D to częstość Debye'a, ustalająca skalę energii oddziaływań elektronów z fononami):

$$\sum_{k} \to N(\mu) \int_{\mu-\hbar\omega_D}^{\mu+\hbar\omega_D} dE \,. \tag{4.14}$$

Założono, że w pobliżu $E = \mu$ gęstość stanów $N(E) = N(\mu) = N(E_F) = const.$ To daje nam równanie na szerokość przerwy nadprzewodzącej w zerowej temperaturze:

$$\Delta(T=0) = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{N(E_F)V}}.$$
(4.15)

Jeśli teraz w równaniu 4.13 podstawimy $\Delta = 0$, to wyliczymy temperaturę krytyczną przejścia w stan nadprzewodzący:

$$k_B T_c = 1.13\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{N(E_F)V}}.$$
(4.16)

Łącząc ostatnie dwa równania uzyskamy stosunek:

$$\frac{2\Delta(T=0)}{k_B T_C} = 3.53\tag{4.17}$$

który jest uniwersalną wartością w teorii BCS, zatem nie zależy od rodzaju materiału nadprzewodzącego. Stosunek taki wykazuje wiele nadprzewodników, m.in. cyna (3.6) czy wanad (3.4) [42].

Pojawiający się we wzorze na temperaturę krytyczną czynnik $N(E_F)V$ jest odpowiednikiem stałej sprzężenia elektron-fonon:

$$\lambda = N(E_F)V. \tag{4.18}$$

Ilościowo, teoria BCS sprawdza się w przypadku słabego oddziaływania, zwykle gdy wartość $\lambda < 0.5.$

Sukces teorii BCS spowodował rozwój teorii nadprzewodnictwa i powstanie bardziej zaawansowanych modeli, wychodzących poza przybliżenie stałego i słabego oddziaływania. W szczególności, dla oddziaływań elektron-fonon najważniejszą z nich jest teoria Migdala-Eliashberga, która łączy nadprzewodnictwo oraz funkcję Eliashberga opisaną w poprzednim rozdziale. Dzięki tej teorii możliwe stało się wyznaczanie właściwości nadprzewodników na podstawie obliczeń z zasad pierwszych.

4.2 Równania Eliashberga

Podobnie jak teoria BCS, równania Eliashberga pozwalają obliczyć przerwę nadprzewodzącą, ale w sposób bardziej dokładny, bowiem biorąc pod uwagę efekt opóźnienia (ang. retardation effect) odpowiedzi fononów poprzez uwzględnienie wyrazu fononowego w hamiltonianie. Temperaturę krytyczną definiuje się wtedy jako temperaturę, w której przerwa się zamyka (ma wartość 0). W swej pierwotnej formie równania te biorą również pod uwagę efekty anizotropowe (zależność od wektora \mathbf{k}), natomiast tzw. izotropowe równania Eliashberga pozwalają obliczyć uśrednioną po powierzchni Fermiego przerwę.

Warto zwrócić uwagę, że formalizm Eliashberga przeżywa w ostatnim czasie renesans zainteresowania po tym, jak z sukcesem pozwolił opisać nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe układów wodorowanych pod ciśnieniem, m.in. H_2S-H_3S , oraz pozwolił na prognozowanie wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa w innych tego typu materiałach [44–47].

Choć istnieje wiele źródeł ogólnie opisujących równania Eliashberga, autorka nie znalazła pracy, w której byłyby one dokładnie wyprowadzone. Dlatego w tym rozdziale wyprowadzenia zostaną zaprezentowane, w oparciu o źródła [40,48,49].

Aby tekst był bardziej klarowny, w zapisie będzie pomijany numer pasma, zatem należy pamiętać, że każdy indeks \boldsymbol{k} jest dodatkowo zrzeszony z indeksem pasma n ($\boldsymbol{k} \to \{n, \boldsymbol{k}\}$) i podobnie każde sumowanie po \boldsymbol{k} oznacza podwójną sumę: po \boldsymbol{k} i po n.

4.2.1 Wyprowadzenie równań Eliashberga

Hamiltonian

Punktem wyjścia Eliashberga był hamiltonian Fröchliha:

$$H = \underbrace{\sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}}_{=H_1 \text{ (elektrony swobodne)}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}}_{=H_2 \text{ (fonony)}} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} g(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (a_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} + a_{-(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}^{\dagger}) c_{\mathbf{k}'\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}}_{=H_3 \text{ (oddziaywanie elektron-fonon)}}$$
(4.19)

Pierwsza suma to energia kinetyczna elektronów, druga to energia fononów i wreszcie trzecia suma to oddziaływanie elektron-fonon, opisywane przez element macierzowy $g(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, przy czym uwzględnione są tutaj dwa procesy: pochłonięcie przez elektron o wektorze falowym \mathbf{k} fononu o wektorze $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, w wyniku którego elektron zmienia wektor falowy na $\mathbf{k} - \mathbf{q} = \mathbf{k}'$ oraz zmiana stanu elektronu z \mathbf{k} do \mathbf{k}' , w wyniku czego tworzy się fonon o wektorze falowym $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = -\mathbf{q}$.

Funkcja Greena

Naszym celem jest obliczenie elektronowej energii własnej Σ będącej rozwiązaniem równania Schrödingera $H|\phi\rangle = \Sigma |\phi\rangle$. Zostanie to zrobione za pomocą formalizmu funkcji Greena.

Zdefiniujmy więc funkcję Greena. Rozważmy układ o stanie podstawowym $|0\rangle$ i o stanie początkowym w momencie t: $|r,t\rangle = e^{iHt}|r\rangle$, który następnie w momencie t' będzie w stanie $|r',t'\rangle = e^{iHt'}|r'\rangle$ z amplitudą takiego przejścia równą

$$\langle rt|r't'\rangle = \langle 0|c(\boldsymbol{r},t)c^{\dagger}(\boldsymbol{r}',t')|0\rangle.$$
(4.20)

Amplituda ta to tzw. propagator Feynmana. Można też na nią patrzeć jako na wartość oczekiwaną operatora $c(r,t)c^{\dagger}(\mathbf{r}',t') \le T=0$ K. Zależność czasowa operatorów anihilacji (kreacji) w reprezentacji Heisenberga wyraża się następująco

$$c^{(\dagger)}(t) = e^{iHt/\hbar} c^{(\dagger)} e^{-iHt/\hbar}.$$
(4.21)

Funkcję Greena definiuje się jako odpowiedź impulsową równania różniczkowego, które w przypadku równania Schrödingera ma postać

$$H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \Sigma(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \tag{4.22}$$

$$H(\mathbf{r})G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{4.23}$$

Analogicznie funkcja Greena zależna od czasu wynika z równania Schrödingera zależnego od czasu i jest zdefiniowana poprzez

$$(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H(\mathbf{r}))G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t').$$
(4.24)

Równanie to jest spełnione dla funkcji

$$G(\mathbf{r},t;\mathbf{r}',t') = -i\Theta(t-t')\langle rt|r't'\rangle = -i\Theta(t-t')\langle 0|\{c(\mathbf{r}',t'),c^{\dagger}(\mathbf{r},t)\}|0\rangle$$
(4.25)

która w istocie jest omówioną wyżej amplitudą prawdopodobieństwa przejścia. Jest ona niezerowa tylko dla t > t', stąd jest nazywana opóźnioną (ang. *retarded*) funkcją Greena. W powyższym zapisie {} to antykomutator (dla bozonów byłby to komutator). Komplementarnie definiuje się przedwczesną (ang. *advanced*) funkcję Greena

$$G(\mathbf{r},t;\mathbf{r}',t') = -i\Theta(t'-t)\langle 0|\{c(\mathbf{r}',t'),c^{\dagger}(\mathbf{r},t)\}|0\rangle, \qquad (4.26)$$

która jest niezerowa dla t' > t'.

Ponadto definiuje się przyczynową funkcję Greena

$$G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t') = -i\big(\Theta(t-t')\langle 0|c(\boldsymbol{r}',t')c^{\dagger}(\boldsymbol{r},t)|0\rangle \pm \Theta(t'-t)\langle 0|c^{\dagger}(\boldsymbol{r},t)c(\boldsymbol{r}',t')|0\rangle\big)$$
(4.27)

równą $-i\langle 0|c(\mathbf{r}',t')c^{\dagger}(\mathbf{r},t)|0\rangle$ gdy t > t' i $-i \cdot \pm \langle 0|c^{\dagger}(\mathbf{r},t)c(\mathbf{r}',t')|0\rangle$ gdy t < t' (+ dla bozonów i – dla fermionów). Powyższą postać można wyrazić za pomocą tzw. operatora uporządkowania \hat{T} , który na dowolne operatory a i b działa następująco:

$$\hat{T}a(t')b(t) = \Theta(t-t')\langle 0|a(t')b(t)|0\rangle \pm \Theta(t'-t)\langle 0|b(t)a(t')|0\rangle$$
(4.28)

Wówczas

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -i\langle 0|T(c(\mathbf{r}', t')c^{\dagger}(\mathbf{r}, t))|0\rangle$$
(4.29)

Tę funkcję przeprowadzamy do przestrzeni pędowej za pomocą transformaty Fouriera operatorów kreacji i anihilacji

$$c(\mathbf{r},t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}}(t)$$

$$c^{\dagger}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t) .$$
(4.30)

Będziemy zainteresowani przejściami, które nie zmieniają wektora pędu $({\pmb k}'={\pmb k}),$ a więc

$$G(\mathbf{k}, t; t') = -i\langle 0|T(c_{\mathbf{k}}(t')c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t))|0\rangle$$
(4.31)

Ponadto, jeśli jesteśmy zainteresowani efektami temperaturowymi T > 0, to wówczas zamiast stanu podstawowego musimy rozważyć średnią temperaturową:

$$\langle O \rangle \equiv \frac{\sum_{n} \langle n|e^{-\beta H}O|n \rangle}{\sum_{n} \langle n|e^{-\beta H}|n \rangle} = \frac{\sum_{n} \langle n|e^{-\beta H}O|n \rangle}{e^{-\beta \Sigma} \sum_{n} \langle n|n \rangle} = \frac{\sum_{n} \langle n|e^{-\beta H}O|n \rangle}{Z}$$
(4.32)

gdzie $\beta \equiv \frac{1}{k_b T}, Z \equiv e^{-\beta \Sigma}.$

Zatem w przypadku funkcji Greena:

$$G(\mathbf{k},t;t') = -i\langle T(c_{\mathbf{k}'}(t')c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t))\rangle \equiv -i\sum_{n} \frac{e^{-\beta H}}{Z} \langle n|T(c_{\mathbf{k}'}(t')c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t))|n\rangle.$$
(4.33)

Jest to tzw. funkcja Matsubary-Greena. Ma ona dwie ważne własności:

1. zależność od czasów t i t' sprowadza się do zależności od różnicy t - t':

$$G(\mathbf{k}, t; t') = -i \langle T(e^{iHt} c_{\mathbf{k}'} e^{-iH(t-t')} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-iHt'}) \rangle = -i \langle T(e^{iH(t-t')} c_{\mathbf{k}'} e^{-iH(t-t')} c_{\mathbf{k}}^{\dagger}) \rangle = G(\mathbf{k}, t-t')$$
(4.34)

2. periodyczność $G({\boldsymbol k},t-t'\pm i\beta)=G({\boldsymbol k},t-t'),$ np. dlat>t':

$$G(\mathbf{k}, t - t' - i\beta) = -i\sum_{n} \frac{1}{Z} \langle n|e^{-\beta H} e^{iH(t - t' - i\beta)} c_{\mathbf{k}'} e^{-iH(t - t' - i\beta)} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} |n\rangle =$$

$$= -i\sum_{n} \frac{1}{Z} \langle n|c_{\mathbf{k}'}(t')e^{-iH\beta} c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t)|n\rangle =$$

$$= -i\sum_{n} \frac{1}{Z} \langle n| - e^{-iH\beta} c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t) c_{\mathbf{k}'}(t')|n\rangle = i\sum_{n} \frac{1}{Z} \langle n|e^{-iH\beta} c_{\mathbf{k}'}(t') c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t)|n\rangle = G(\mathbf{k}, t - t')$$

$$(4.35)$$

Z powodu drugiej z tych własności, kiedy będziemy całkować po czasie, będziemy to robić w granicach od 0 do $i\beta$.

Czas urojony

Defini
ujemy czas urojony $\tau \to it \ (\tau \in [0,\beta]).$ Wówczas funkcja Greena

$$G(\mathbf{k},\tau;\mathbf{k}',\tau') = -\langle T(c_{\mathbf{k}'}(\tau')c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\tau))\rangle, \qquad (4.36)$$

gdzie w reprezentacji Heisenberga

$$c_{\mathbf{k}}^{(\dagger)}(\tau) = e^{-H\tau/\hbar} c_{\mathbf{k}}^{(\dagger)} e^{H\tau/\hbar}.$$
(4.37)

Macierz funkcji Greena

W powyższej formie pominięto spin w zapisie operatorów kreacji i anihilicji. Jeśli się go uwzględni, wówczas funkcja Greena będzie macierzą

$$\hat{G}(\boldsymbol{k},\tau-\tau') = \begin{bmatrix} -\langle Tc_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau)c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger}(\tau')\rangle & -\langle Tc_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau)c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(\tau')\rangle \\ -\langle Tc_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^{\dagger}(\tau)c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger}(\tau')\rangle & -\langle Tc_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(\tau)c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^{\dagger}(\tau')\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G(\boldsymbol{k},\tau-\tau') & F(\boldsymbol{k},\tau-\tau') \\ F^{*}(\boldsymbol{k},\tau-\tau') & -G^{*}(\boldsymbol{k},\tau-\tau')\rangle \\ (4.38) \end{bmatrix}$$

gdzie użyto $\hat{G}_{21}(\boldsymbol{k},\tau-\tau') = -\langle Tc^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(\tau)c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau')\rangle = -\langle Tc^{*}_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau)c^{*}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(\tau')\rangle = \hat{G}_{12}^{*}(\boldsymbol{k},\tau-\tau')$ oraz $\hat{G}_{22}(\boldsymbol{k},\tau-\tau') = -\langle Tc_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(\tau)c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(\tau')\rangle = -\langle Tc^{\dagger*}_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau)c^{*}_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau')\rangle = -(\langle Tc^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau)c_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau')\rangle)^{*} = (\langle Tc_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau)c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau')\rangle)^{*} = -\hat{G}_{11}^{*}(\boldsymbol{k},\tau-\tau')$

W funkcji Greena elementy na diagonalii opisują jednocząstkową funkcję Greena (wynikającą

wyłącznie z H_1 , a więc bez uwzględnienia oddziaływania), natomiast elementy poza diagonalią są związane z tzw. amplitudą Gorkova, która wynika z oddziaływania.

W poniższych rozważaniach skupimy się najpierw na obliczeniu energii własnej związanej z $G(\boldsymbol{k},\tau-\tau')=\hat{G}_{11}(\boldsymbol{k},\tau-\tau')$ i dla wygody będziemy pomijać znak spinu

$$G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = -\langle Tc_{\mathbf{k}}(\tau)c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\tau')\rangle$$
(4.39)

Na końcu wrócimy do wyżej przedstawionej macierzy.

Równanie ruchu Heisenberga

Zgódnie z równaniem ruchu Heisenberga dla dowolnego operatora O:

$$\frac{i\partial O(t)}{\partial t} = [O(t), H] \Rightarrow \frac{\partial O(\tau)}{\partial \tau} = [H, O(\tau)]$$
(4.40)

W przypadku gdy mamy do czynienia z operatorem uporządkowania działającym na dwa operatory (jak to jest w funkcji Greena), to

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} (T \hat{O}(\tau) \hat{P}(\tau')) &= \\ &= \delta(\tau - \tau') \hat{O}(\tau) \hat{P}(\tau') + \Theta(\tau - \tau') \frac{\partial}{\partial \tau} (\hat{O}(\tau) \hat{P}(\tau')) \mp \delta(\tau' - \tau) \hat{P}(\tau') \hat{O}(\tau) \pm \Theta(\tau' - \tau) \frac{\partial}{\partial \tau} (\hat{P}(\tau') \hat{O}(\tau)) = \\ &= \delta(\tau - \tau') (\hat{O}(\tau) \hat{P}(\tau') \mp \hat{P}(\tau') \hat{O}(\tau)) + \Theta(\tau - \tau') \frac{\partial}{\partial \tau} (\hat{O}(\tau) \hat{P}(\tau')) \pm \Theta(\tau' - \tau) \frac{\partial}{\partial \tau} (\hat{P}(\tau') \hat{O}(\tau)) = \\ &= \delta(\tau - \tau') [\hat{O}(\tau), \hat{P}(\tau')]_{\pm} + T \frac{\partial}{\partial \tau} (\hat{O}(\tau) \hat{P}(\tau')) = \delta(\tau - \tau') [\hat{O}(\tau), \hat{P}(\tau')]_{\pm} + T [H, \hat{O}(\tau) \hat{P}(\tau')] \end{aligned}$$

$$(4.41)$$

gdzie [] $_{\pm}$ to komutator dla bozonów i antykomutator dla fermionów.

Dodatkowo zauważmy, że

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c_{\mathbf{k}}(\tau) = [H, c_{\mathbf{k}}(\tau)] = e^{-H\tau/\hbar} [H, c_{\mathbf{k}}] e^{H\tau/\hbar}.$$
(4.42)

Pochodna funkcji Greena

Zatem dla funkcji Greena (dla wygody zakładamy $\tau' = 0$):

$$\frac{\partial}{\partial \tau}G(\boldsymbol{k},\tau) = -\langle \delta(\tau)\{c_{\boldsymbol{k}}(\tau), c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}(0)\} + T\frac{\partial}{\partial \tau}c_{\boldsymbol{k}}(\tau)c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}(0)\rangle = -\delta(\tau) + -\langle T\frac{\partial}{\partial \tau}c_{\boldsymbol{k}}(\tau)c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}(0)\rangle \quad (4.43)$$

Obliczmy

$$[H, c_k] = Hc_k - c_k H \tag{4.44}$$

Zacznijmy od

$$[H_1, c_k] = \sum_{k_2} (\epsilon_{k_2} - \mu) c^{\dagger}_{k_2} c_{k_2} c_k - c_k \sum_{k_2} (\epsilon_{k_2} - \mu) c^{\dagger}_{k_2} c_{k_2}$$
(4.45)

gdzie

$$c_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}_{2}} (\epsilon_{\mathbf{k}_{2}} - \mu) c_{\mathbf{k}_{2}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_{2}} = \sum_{\mathbf{k}_{2}} (\epsilon_{\mathbf{k}_{2}} - \mu) c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}_{2}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_{2}} = \sum_{\mathbf{k}_{2}} (\epsilon_{\mathbf{k}_{2}} - \mu) (\delta_{\mathbf{k}_{2}\mathbf{k}} - c_{\mathbf{k}_{2}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}) c_{\mathbf{k}_{2}} = \sum_{\mathbf{k}_{2}} (\epsilon_{\mathbf{k}_{2}} - \mu) \delta_{\mathbf{k}_{2}\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}_{2}} - \sum_{\mathbf{k}_{2}} (\epsilon_{\mathbf{k}_{2}} - \mu) c_{\mathbf{k}_{2}}^{\dagger} \cdot (-c_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}_{2}}) = (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}_{2}} (\epsilon_{\mathbf{k}_{2}} - \mu) c_{\mathbf{k}_{2}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_{2}} c_$$

Zatem

$$[H_1, c_k] = \sum_{k_2} (\epsilon_{k_2} - \mu) c_{k_2}^{\dagger} c_{k_2} c_k - \left((\epsilon_k - \mu) c_k + \sum_{k_2} (\epsilon_{k_2} - \mu) c_{k_2}^{\dagger} c_{k_2} c_k \right) = -(\epsilon_k - \mu) c_k \quad (4.47)$$

Część fononowa:

$$[H_2, c_{\mathbf{k}}] = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\tau) a_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}} - c_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} (a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}}) = 0$$
(4.48)

$$[H_3, c_{\mathbf{k}}] = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}'} g(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}') A_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}'} g(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}') A_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2}$$
(4.49)

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie $A_{{\bm k}-{\bm k}'}=a_{{\bm k}-{\bm k}'}+a^\dagger_{-({\bm k}-{\bm k}')}.$ Obliczmy

$$c_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}'}^{\dagger}c_{\mathbf{k}_{2}} = (\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - c_{\mathbf{k}'}^{\dagger}c_{\mathbf{k}})c_{\mathbf{k}_{2}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}c_{\mathbf{k}_{2}} - c_{\mathbf{k}'}^{\dagger}c_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}_{2}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}c_{\mathbf{k}_{2}} - c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} \cdot (-c_{\mathbf{k}_{2}}c_{\mathbf{k}}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}c_{\mathbf{k}_{2}} + c_{\mathbf{k}'}^{\dagger}c_{\mathbf{k}_{2}}c_{\mathbf{k}_{2}}$$

$$(4.50)$$

Zatem

$$[H_3, c_{\mathbf{k}}] = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}'} g(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}') A_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}_2} = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2} g(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}) A_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}} c_{\mathbf{k}_2} =$$
(4.51)

Po zmianie oznaczeń: $k_2 \rightarrow k'$:

$$[H_3, c_{\boldsymbol{k}}] = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}'} g(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}) A_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}'}$$
(4.52)

Ostatecznie

$$[H, c_{\boldsymbol{k}}(\tau)] = e^{-iH\tau/\hbar} \Big(-(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu)c_{\boldsymbol{k}} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}'} g(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}) A_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}'} \Big) e^{iH\tau/\hbar} =$$

$$= -(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu)c_{\boldsymbol{k}}(\tau) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}'} g(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}) A_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}'}(\tau)$$

$$(4.53)$$

czyli

$$\frac{\partial}{\partial \tau}G(\boldsymbol{k},\tau) = -\delta(\tau) - \langle T\Big(-(\epsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu)c_{\boldsymbol{k}}(\tau) + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}'}g(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})A_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}}c_{\boldsymbol{k}'}(\tau)\Big)c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}(0)\rangle = \\
= -\delta(\tau) + (\epsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu)\langle Tc_{\boldsymbol{k}}(\tau)c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}(0)\rangle - \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}'}g(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\langle TU^{\dagger}(t,0)A_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}}c_{\boldsymbol{k}'}(0)U(t,0)c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}(0)\rangle = \\
= -\delta(\tau) - (\epsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu)G(\boldsymbol{k},\tau) - \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}'}g(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\langle TA_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}}(\tau)c_{\boldsymbol{k}'}(\tau)c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}(0)\rangle \tag{4.54}$$

Pochodna hybrydowej funkcji Greena

Definiujemy "hybrydową" funkcję Greena oddziaływania elektron-fonon:

$$G_2(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \tau, \tau_1) = \langle TA_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}}(\tau)c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_1)c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \rangle$$
(4.55)

i obliczamy jej pochodną czasową po τ :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} G_2(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \tau, \tau_1) = \langle TU^{\dagger}(\tau, 0) [H, A_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}}] U(\tau, 0) c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_1) c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \rangle.$$
(4.56)

W komutatorze $[H, A_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}]$ człon elektronowy hamiltonianu daje zerowy wkład: $[H_1, A_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}] = \sum_{\mathbf{k}_2} (\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \mu) c_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2} A_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} - \sum_{\mathbf{k}_2} (\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \mu) A_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2} = \sum_{\mathbf{k}_2} (\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \mu) (c_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2} A_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} - A_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2}) = \sum_{\mathbf{k}_2} (\epsilon_{\mathbf{k}_2} - \mu) (c_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2} A_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} - c_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2} A_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}) = 0$ Człon fononowy, po zmianie oznaczenia $A_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} = A_{\mathbf{q}} = a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}$:

$$[H_2, A_q] = \left[\sum_{q_2} \hbar \omega_{q_2} a^{\dagger}_{q_2} a_{q_2}, a_q + a^{\dagger}_{-q}\right] = \sum_{q_2} \hbar \omega_{q_2} (a^{\dagger}_{q_2} a_{q_2} a_q + a^{\dagger}_{q_2} a_{q_2} a^{\dagger}_{-q} - a_q a^{\dagger}_{q_2} a_{q_2} - a^{\dagger}_{-q} a^{\dagger}_{q_2} a_{q_2})$$

$$(4.57)$$

gdzie

$$a_{\boldsymbol{q}}a_{\boldsymbol{q}_{2}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{q}_{2}} = (\delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_{2}} + a_{\boldsymbol{q}_{2}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{q}})a_{\boldsymbol{q}_{2}} = \delta_{\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_{2}}a_{\boldsymbol{q}_{2}} + a_{\boldsymbol{q}_{2}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{q}_{2}}a_{\boldsymbol{q}}$$

$$a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{q}_{2}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{q}_{2}} = a_{\boldsymbol{q}_{2}}^{\dagger}a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{q}_{2}} = a_{\boldsymbol{q}_{2}}^{\dagger}(-\delta_{-\boldsymbol{q}\boldsymbol{q}_{2}} + a_{\boldsymbol{q}_{2}}a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger})$$
(4.58)

Zatem

$$[H_2, A_q] = \sum_{q_2} \hbar \omega_{q_2} (-\delta_{qq_2} a_{q_2} + \delta_{-qq_2} a_{q_2}^{\dagger}) = -\hbar (\omega_q a_q - \omega_{-q} a_{-q}^{\dagger}) = -\hbar \omega_q (a_q - a_{-qq}^{\dagger}). \quad (4.59)$$

W końcu część elektron-fonon:

$$[H_3, A_q] = \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}'} g(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}') A_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2}, A_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'}\right] = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}'} g(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2} (A_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'} A_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} - A_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'})$$

$$(4.60)$$

gdzie, korzystając z reguł komutacji dla bozonowych operatorów,

$$[A_{\boldsymbol{q}_2}, A_{\boldsymbol{q}}] = [a_{\boldsymbol{q}_2} + a_{-\boldsymbol{q}_2}^{\dagger}, a_{\boldsymbol{q}} + a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}] = [a_{\boldsymbol{q}_2}, a_{\boldsymbol{q}}] + [a_{\boldsymbol{q}_2}, a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}] + [a_{-\boldsymbol{q}_2}^{\dagger}, a_{\boldsymbol{q}}] + [a_{-\boldsymbol{q}_2}^{\dagger}, a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}] = \delta_{\boldsymbol{q}_2, -\boldsymbol{q}} - \delta_{-\boldsymbol{q}_2, \boldsymbol{q}} = 0$$

$$(4.61)$$

bo $\delta_{\boldsymbol{q}_2,-\boldsymbol{q}} = \delta_{-\boldsymbol{q}_2,\boldsymbol{q}}$. Zatem $[H_3, A_{\boldsymbol{q}}] = 0$.

Ostatecznie pochodna funkcji Greena wyniesie:

$$\frac{\partial}{\partial \tau}G_2(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \tau, \tau_1) = -\hbar\omega_q \langle TU^{\dagger}(\tau, 0)(a_{\boldsymbol{q}} - a^{\dagger}_{-\boldsymbol{q}})U(\tau, 0)c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_1)c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}} \rangle = -\hbar\omega_q \langle T(a_{\boldsymbol{q}}(\tau) - a^{\dagger}_{-\boldsymbol{q}}(\tau))c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_1)c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}} \rangle$$

$$(4.62)$$

Na tej podstawie policzymy teraz drugą pochodną:

$$\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} G_2(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \tau, \tau_1) = -\hbar \omega_q \langle T \frac{\partial}{\partial \tau} (a_{\boldsymbol{q}}(\tau) - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}(\tau)) c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_1) c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \rangle$$
(4.63)

Pochodną $\frac{\partial}{\partial \tau}(a_{q}(\tau) - a^{\dagger}_{-q}(\tau))$ policzmy znów za pomocą równania ruchu Heisenberga:

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(a_{\boldsymbol{q}}(\tau) - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}(\tau)) = U^{\dagger}(\tau, 0)[H, a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}]U(\tau, 0), \qquad (4.64)$$

przy czym wkład od elektronowego hamiltonianu H_1 jest zerowy tak jak w przypadku pierwszej pochodnej. Wkład fononowy:

$$[H_2, a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}] = \sum_{\boldsymbol{q}_2} \hbar \omega_{\boldsymbol{q}_2} [a_{\boldsymbol{q}_2}^{\dagger} a_{\boldsymbol{q}_2}, a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}].$$
(4.65)

Wykorzystamy reguły komutacji: $\left[AB,C\right]=A[B,C]+\left[A,C\right]B,$ co prowadzi do:

$$\begin{bmatrix} a_{q_2}^{\dagger} a_{q_2}, a_{q} - a_{-q}^{\dagger} \end{bmatrix} = a_{q_2}^{\dagger} \begin{bmatrix} a_{q_2}, a_{q} - a_{-q}^{\dagger} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} a_{q_2}^{\dagger}, a_{q} - a_{-q}^{\dagger} \end{bmatrix} a_{q_2} = = a_{q_2}^{\dagger} \begin{bmatrix} a_{q_2}, a_{q} \end{bmatrix} + a_{q_2}^{\dagger} \begin{bmatrix} a_{q_2}, -a_{-q}^{\dagger} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} a_{q_2}^{\dagger}, a_{q} \end{bmatrix} a_{q_2} + \begin{bmatrix} a_{q_2}^{\dagger}, -a_{-q}^{\dagger} \end{bmatrix} a_{q_2} = -a_{q_2}^{\dagger} \delta_{q_2, -q} - \delta_{q_2, q} a_{q_2}$$

$$(4.66)$$

gdzie wykorzystano reguły komutacji dla bozonowych operatorów. Zatem

$$[H_2, a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}] = \sum_{\boldsymbol{q}_2} \hbar \omega_{\boldsymbol{q}_2} (-a_{\boldsymbol{q}_2}^{\dagger} \delta_{\boldsymbol{q}_2, -\boldsymbol{q}} - \delta_{\boldsymbol{q}_2, \boldsymbol{q}} a_{\boldsymbol{q}_2}) = \hbar \omega_{\boldsymbol{q}} (-a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger} - a_{\boldsymbol{q}}) = -\hbar \omega_{\boldsymbol{q}} A_{\boldsymbol{q}}.$$
(4.67)

Teraz wkład od hamiltonianu elektron-fonon:

$$[H_3, a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}] = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}_2 \boldsymbol{k}''} g(\boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}'') [a_{\boldsymbol{q}_3} + a_{-\boldsymbol{q}_3}^{\dagger}, a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}] c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}_2}$$
(4.68)

gdzie $\boldsymbol{q}_3 = \boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}''.$ Mamy więc

$$[a_{q_3} + a^{\dagger}_{-q_3}, a_{q} - a^{\dagger}_{-q}] = [a_{q_3}, a_{q}] + [a_{q_3}, -a^{\dagger}_{-q}] + [a^{\dagger}_{-q_3}, a_{q}] + [a^{\dagger}_{-q_3}, -a^{\dagger}_{-q}] = -\delta_{q_3, -q} - \delta_{-q_3, q} = -2\delta_{q_3, -q}$$

$$(4.69)$$

gdzie $\delta_{\boldsymbol{q}_3,-\boldsymbol{q}}=\delta_{\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}^{\prime\prime},\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}^\prime}=\delta_{\boldsymbol{k}_2,\boldsymbol{k}^{\prime\prime}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}^\prime}$

$$[H_3, a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}] = -\frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}_2 \boldsymbol{k}''} g(\boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}'') \delta_{\boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'} c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}_2} = -\frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}''} g(\boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}'') c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'}$$

$$(4.70)$$

Wracając do drugiej pochodnej otrzymamy:

$$\frac{\partial^{2}}{\partial \tau^{2}}G_{2}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\tau,\tau_{1}) =$$

$$= -\hbar\omega_{q}\langle T(-\hbar\omega_{q}A_{q}(\tau) - \frac{2}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}''}g(\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'')c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger}(\tau)c_{\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}}(\tau))c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_{1})c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}\rangle =$$

$$= \hbar^{2}\omega_{q}^{2}\langle TA_{q}(\tau)c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_{1})c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}\rangle + \frac{2}{\sqrt{N}}\hbar\omega_{q}\langle T\sum_{\boldsymbol{k}''}g(\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}'')c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger}(\tau)c_{\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'}(\tau)c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_{1})c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}\rangle =$$

$$= \hbar^{2}\omega_{q}^{2}G_{2}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\tau,\tau_{1}) + \frac{2}{\sqrt{N}}\hbar\omega_{q}\langle T\sum_{\boldsymbol{k}''}g(\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}'')c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger}(\tau)c_{\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'}(\tau)c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_{1})c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}\rangle$$

$$(4.71)$$

Stąd

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial\tau^2} - \hbar^2 \omega_{\boldsymbol{q}}^2\right) G_2(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \tau, \tau_1) = \frac{2}{\sqrt{N}} \hbar \omega_{\boldsymbol{q}} \sum_{\boldsymbol{k}''} g(\boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}'') \langle T c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger}(\tau) c_{\boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'}(\tau) c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_1) c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \rangle.$$

$$(4.72)$$

Pochodna fononowej funkcji Greena

A teraz powtarzamy obliczenia dla funkcji Greena nieoddziałujących fononów. Definiujemy ją jako

$$D(\boldsymbol{q},\tau-\tau') = -\langle TA_{\boldsymbol{q}}(\tau)A_{-\boldsymbol{q}}(\tau')\rangle.$$
(4.73)

Jej równanie ruchu Heisenberga ma postać:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} D(\boldsymbol{q}, \tau - \tau') = -\langle \delta(\tau - \tau') [A_{\boldsymbol{q}}(\tau), A_{-\boldsymbol{q}}(\tau')] \rangle + \langle TU^{\dagger}(\tau, 0) [H_2, A_{\boldsymbol{q}}] U(\tau, 0) A_{-\boldsymbol{q}}(\tau') \rangle, \quad (4.74)$$

gdzie

$$[A_{\boldsymbol{q}}, A_{-\boldsymbol{q}}] = [a_{\boldsymbol{q}} + a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}, a_{-\boldsymbol{q}} + a_{\boldsymbol{q}}^{\dagger}] = [a_{\boldsymbol{q}}, a_{-\boldsymbol{q}}] + [a_{\boldsymbol{q}}, a_{\boldsymbol{q}}^{\dagger}] + [a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}, a_{-\boldsymbol{q}}] + [a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}, a_{\boldsymbol{q}}^{\dagger}] = 0 + 1 - 1 + 0 = 0$$

$$(4.75)$$

Ponadto zauważamy, że już obliczaliśmy komutator $[H,A_{\bm{q}}]$ przy liczeniu pierwszej pochodnej G_2 i jest on równy $[H,A_{\bm{q}}] = [H_2,A_{\bm{q}}] = -\hbar\omega_{\bm{q}}(a_{\bm{q}} - a_{-\bm{q}}^{\dagger})$. Mamy zatem:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} D(\boldsymbol{q}, \tau - \tau') = \langle TU^{\dagger}(\tau, 0) \hbar \omega_{\boldsymbol{q}}(a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}) U(\tau, 0) A_{-\boldsymbol{q}}(\tau') \rangle =
= \hbar \omega_{\boldsymbol{q}} \langle T(a_{\boldsymbol{q}}(\tau) - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}(\tau)) A_{-\boldsymbol{q}}(\tau') \rangle.$$
(4.76)

Teraz druga pochodna:

$$\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} D(\boldsymbol{q}, \tau - \tau') = \hbar \omega_{\boldsymbol{q}} \frac{\partial}{\partial \tau} \langle T \left(a_{\boldsymbol{q}}(\tau) - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}(\tau) \right) A_{-\boldsymbol{q}}(\tau') \rangle =
= \hbar \omega_{\boldsymbol{q}} \left[\delta(\tau - \tau') [a_{\boldsymbol{q}}(\tau) - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}(\tau), A_{-\boldsymbol{q}}(\tau')] - \langle T U^{\dagger}(\tau, 0) [H_2, (a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger})] U(\tau, 0) A_{-\boldsymbol{q}}(\tau') \rangle \right],$$
(4.77)

gdzie $[a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}, A_{-\boldsymbol{q}}] = [a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}, a_{-\boldsymbol{q}} + a_{\boldsymbol{q}}^{\dagger}] = [a_{\boldsymbol{q}}, a_{-\boldsymbol{q}}] + [a_{\boldsymbol{q}}, a_{\boldsymbol{q}}^{\dagger}] - [a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}, a_{-\boldsymbol{q}}] - [a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger}, a_{\boldsymbol{q}}^{\dagger}] = 2.$ Z wcześniejszych obliczeń wiemy, że $[H_2, (a_{\boldsymbol{q}} - a_{-\boldsymbol{q}}^{\dagger})] = -\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}A_{\boldsymbol{q}}$, więc

$$\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} D(\boldsymbol{q}, \tau - \tau') = 2\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}\delta(\tau - \tau') + \hbar^2\omega_{\boldsymbol{q}}^2 \langle TU^{\dagger}(\tau, 0)A_{\boldsymbol{q}}U(\tau, 0)A_{-\boldsymbol{q}}(0) \rangle = 2\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}\delta(\tau - \tau') + \hbar^2\omega_{\boldsymbol{q}}^2 D(\boldsymbol{q}, \tau)$$

$$\tag{4.78}$$

Po przekształceniu:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial\tau^2} - \hbar^2 \omega_{\boldsymbol{q}}^2\right) D(\boldsymbol{q}, \tau - \tau') = 2\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}\delta(\tau - \tau').$$
(4.79)

Obliczenie hybrydowej funkcji Greena

Teraz wracamy do Równania 4.72, by wykorzystać tożsamość $f(\tau) = \int_0^\beta d\tau' \delta(\tau - \tau') f(\tau')$, a następnie Równanie 4.79:

$$\begin{aligned} &(\frac{\partial^2}{\partial\tau^2} - \hbar^2 \omega_{\boldsymbol{q}}^2) G_2(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \tau, \tau_1) = \\ &= \int_0^\infty d\tau' \delta(\tau - \tau') \frac{2}{\sqrt{N}} \hbar \omega_{\boldsymbol{q}} \sum_{\boldsymbol{k}''} g(\boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}'') \langle T c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger}(\tau') c_{\boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'}(\tau') c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_1) c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \int_0^\infty d\tau' (\frac{\partial^2}{\partial\tau^2} - \hbar^2 \omega_{\boldsymbol{q}}^2) D(\boldsymbol{q}, \tau - \tau') \sum_{\boldsymbol{k}''} g(\boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}'') \langle T c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger}(\tau') c_{\boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'}(\tau') c_{\boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'' + \boldsymbol{k} - \boldsymbol$$

stąd

$$G_{2}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\tau,\tau_{1}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \int_{0}^{\infty} d\tau' D(\boldsymbol{q},\tau-\tau') \sum_{\boldsymbol{k}''} g(\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}'') \langle Tc_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger}(\tau')c_{\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'}(\tau')c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_{1})c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \rangle.$$

$$(4.80)$$

Wykorzystując definicję funkcji G_2 (Równanie 4.55):

$$\langle TA_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}}(\tau)c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_1)c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}\rangle = \int_0^\infty d\tau' D(\boldsymbol{q},\tau-\tau')\sum_{\boldsymbol{k}''} g(\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}'')\langle Tc_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger}(\tau')c_{\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'}(\tau')c_{\boldsymbol{k}'}(\tau_1)c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}\rangle$$

$$\tag{4.81}$$

Uproszczenie równania na funkcję Greena

To równanie wykorzystujemy w Równaniu 4.54 (gdzi
e $\tau_1=\tau):$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \tau} + (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)\right)G(\mathbf{k}, \tau) = \\
= -\delta(\tau) + \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}'}g(\mathbf{k}', \mathbf{k})\int_{0}^{\infty} d\tau' D(\mathbf{q}, \tau - \tau')\sum_{\mathbf{k}''}g(\mathbf{k}'' + \mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{k}'')\langle Tc^{\dagger}_{\mathbf{k}''}(\tau')c_{\mathbf{k}'' + \mathbf{k} - \mathbf{k}'}(\tau')c_{\mathbf{k}'}(\tau)c^{\dagger}_{\mathbf{k}}\rangle$$
(4.82)

Skupmy się teraz na $\langle Tc^{\dagger}_{\mathbf{k}''}(\tau')c_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}'-\mathbf{k}}(\tau')c^{\dagger}_{\mathbf{k}'}(\tau)c^{\dagger}_{\mathbf{k}}\rangle$. Zgodnie z twierdzeniem Wicka dla dowolnych operatorów A_i :

$$\langle TA_1A_2A_3A_4 \rangle = \langle TA_1A_2 \rangle \langle TA_3A_4 \rangle - \langle TA_1A_3 \rangle \langle TA_2A_4 \rangle + \langle TA_1A_4 \rangle \langle TA_2A_3 \rangle$$
(4.83)

przy czym niezerowy wkład dają tylko element
y $\langle c_k c_k^\dagger \rangle$ Mamy więc

$$\langle Tc_{\mathbf{k}''}^{\dagger}(\tau')c_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau')c_{\mathbf{k}'}(\tau)c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle = = \langle Tc_{\mathbf{k}''}^{\dagger}(\tau')c_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau')\rangle\langle Tc_{\mathbf{k}'}(\tau)c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle - \langle Tc_{\mathbf{k}''}^{\dagger}(\tau')c_{\mathbf{k}'}(\tau)\rangle\langle Tc_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau')c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle + + \langle Tc_{\mathbf{k}''}^{\dagger}(\tau')c_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau')\rangle\langle Tc_{\mathbf{k}'}(\tau)c_{\mathbf{k}'}(\tau) \rangle = = \langle Tc_{\mathbf{k}'',\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau')\rangle\langle Tc_{\mathbf{k}'}(\tau)c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle - \langle Tc_{\mathbf{k}''}^{\dagger}(\tau')c_{\mathbf{k}'}(\tau)\rangle\langle Tc_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau')c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle = = \langle T(-\delta_{\mathbf{k}'',\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}-c_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau')c_{\mathbf{k}''}^{\dagger}(\tau'))\rangle\langle Tc_{\mathbf{k}'}(\tau)c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle + - \langle T(-\delta_{\mathbf{k}'',\mathbf{k}'}-c_{\mathbf{k}'}(\tau)c_{\mathbf{k}''}^{\dagger}(\tau'))\rangle\langle Tc_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau')c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle = = -\langle Tc_{\mathbf{k}}(\tau)c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle - \langle Tc_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau')c_{\mathbf{k}''}^{\dagger}(\tau')\rangle\langle Tc_{\mathbf{k}'}(\tau)c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle + + \langle Tc_{\mathbf{k}}(\tau')c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle + \langle Tc_{\mathbf{k}'}(\tau)c_{\mathbf{k}''}^{\dagger}(\tau')\rangle\langle Tc_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau')c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle + + \langle G(\mathbf{k},\tau)\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}-\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}G(\mathbf{k}'',0)G(\mathbf{k},\tau) + + G(\mathbf{k},\tau')\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}'}\delta_{\mathbf{k}''+\mathbf{k}-\mathbf{k}',\mathbf{k}} + G(\mathbf{k}',\tau-\tau')G(\mathbf{k},\tau')\delta_{\mathbf{k}'',\mathbf{k}'} + G(\mathbf{k}',\tau-\tau')G(\mathbf{k},\tau')\delta_{\mathbf{k}'',\mathbf{k}'} \\ = -G(\mathbf{k},\tau)\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}-\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}G(\mathbf{k}'',0)G(\mathbf{k},\tau) + G(\mathbf{k},\tau')\delta_{\mathbf{k}'',\mathbf{k}'} + G(\mathbf{k}',\tau-\tau')G(\mathbf{k},\tau')\delta_{\mathbf{k}'',\mathbf{k}'} \end{cases}$$

gdzie użyliśmy

 $\langle Tc_{\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'}(\tau')c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger}(\tau')\rangle = \langle Tc_{\boldsymbol{k}''}(\tau')c_{\boldsymbol{k}''}^{\dagger}(\tau')\rangle\delta_{\boldsymbol{k}'',\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'} = G(\boldsymbol{k}'',\tau'-\tau')\delta_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} = G(\boldsymbol{k}'',0)\delta_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}$ oraz $\delta_{\boldsymbol{k}'',\boldsymbol{k}'}\delta_{\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} = \delta_{\boldsymbol{k}'',\boldsymbol{k}'}\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}} = \delta_{\boldsymbol{k}'',\boldsymbol{k}'}.$

Zatem otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial\tau} + (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)\right)G(\mathbf{k}, \tau) &= \\ &= -\delta(\tau) + \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''}g(\mathbf{k}', \mathbf{k})g(\mathbf{k}'' + \mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{k}'')\int_{0}^{\infty}d\tau' D(\mathbf{q}, \tau - \tau')G(\mathbf{k}', \tau - \tau')G(\mathbf{k}, \tau')\delta_{\mathbf{k}'', \mathbf{k}'} = \\ &= -\delta(\tau) + \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}'}g(\mathbf{k}', \mathbf{k})g(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\int_{0}^{\infty}d\tau' D(\mathbf{q}, \tau - \tau')G(\mathbf{k}', \tau - \tau')G(\mathbf{k}, \tau'). \end{aligned}$$

$$(4.85)$$

Transformata Fouriera równania na funkcję Greena

Przeprowadzimy transformatę Fouriera F_{τ} powyższego równania, przeprowadzając je z dziedziny urojonego czasu τ do dziedziny urojonych częstości $i\omega_m = (2m - 1)\pi k_B T$ w przypadku fermionów i $i\omega_m = 2m\pi k_B T$ w przypadku bozonów. Jest ona zdefiniowana poprzez

$$F(i\omega_m) \equiv F_\tau\{F(\tau)\} = \int_0^\beta d\tau F(\mathbf{k},\tau) e^{i\omega_m\tau}.$$
(4.86)

Należy przy tym pamiętać o podstawowych własnościach transformaty: $F_{\tau}\{f(\tau-\tau')\} = e^{i\omega_m\tau'}f(\omega_m)$ oraz $F_{\tau}\{\frac{\partial}{\partial\tau}f(\tau)\} = -i\omega f(i\omega)$ oraz $F_{\tau}\{\delta(\tau)\} = 1$. Wprowadzamy też oznaczenie $\beta = \frac{1}{k_BT}$. Transformatę robimy w następujących krokach:

1) Transformata Fouriera ze względu na
 τ :

$$(-i\omega_m + (\boldsymbol{\epsilon}_{\boldsymbol{k}} - \boldsymbol{\mu}))G(\boldsymbol{k}, i\omega_m) =$$

= $-1 + \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}'} g(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k})g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') \int_0^\infty d\tau' F_\tau \{D(\boldsymbol{q}, \tau - \tau')G(\boldsymbol{k}', \tau - \tau')\}G(\boldsymbol{k}, \tau'),$ (4.87)

gdzie

$$F_{\tau}\{D(\boldsymbol{q},\tau-\tau')G(\boldsymbol{k}',\tau-\tau')\} = F_{\tau}\{D(\boldsymbol{q},\tau-\tau')\} * F_{\tau}\{G(\boldsymbol{k}',\tau-\tau')\}, \quad (4.88)$$

a $f(i\omega_m) * g(i\omega_m) \equiv \frac{1}{\beta} \sum_{m'} f(\omega_m - i\omega_{m'}) g(i\omega_{m'})$ to konwolucja. Mamy więc

$$F_{\tau}\{D(\boldsymbol{q},\tau-\tau')G(\boldsymbol{k}',\tau-\tau')\} = (e^{i\omega_{m}\tau'}D(\boldsymbol{q},i\omega_{m})) * (e^{i\omega_{m}\tau'}G(\boldsymbol{k}',i\omega_{m})) = = \frac{1}{\beta}\sum_{m'}e^{i(\omega_{m}-\omega_{m'})\tau'}D(\boldsymbol{q},i\omega_{m}-i\omega_{m'})e^{i\omega_{m'}\tau'}G(\boldsymbol{k}',i\omega_{m'}) = \frac{1}{\beta}\sum_{m'}e^{i\omega_{m}\tau'}D(\boldsymbol{q},i\omega_{m}-i\omega_{m'})G(\boldsymbol{k}',i\omega_{m'}).$$

$$(4.89)$$

Zatem

$$(-i\omega_{m} + (\boldsymbol{\epsilon}_{\boldsymbol{k}} - \boldsymbol{\mu}))G(\boldsymbol{k}, i\omega_{m}) =$$

$$= -1 + \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'} g(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k})g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') \int_{0}^{\infty} d\tau' e^{i\omega_{m}\tau'} \sum_{m'} D(\boldsymbol{q}, i\omega_{m} - i\omega_{m'})G(\boldsymbol{k}', \omega_{m'})G(\boldsymbol{k}, \tau') =$$

$$-1 + \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} g(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k})g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')D(\boldsymbol{q}, i\omega_{m} - i\omega_{m'})G(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) \int_{0}^{\infty} d\tau' e^{i\omega_{m}\tau'}G(\boldsymbol{k}, \tau') =$$

$$-1 + \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} g(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k})g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')D(\boldsymbol{q}, \omega_{m} - i\omega_{m'})G(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})G(\boldsymbol{k}, i\omega_{m}),$$

$$(4.90)$$

4.2. RÓWNANIA ELIASHBERGA

gdzie wykorzystano fakt, że $F(\mathbf{k}, \omega_m) = \int_0^\beta d\tau F(\mathbf{k}, \tau) e^{i\omega_m \tau}$.

Po przemnożenie przez-1uzyskujemy

$$(i\omega_m - (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu))G(\mathbf{k}, i\omega_m) = 1 - \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{k}'m'} g(\mathbf{k}', \mathbf{k})g(\mathbf{k}, \mathbf{k}')D(\mathbf{q}, i\omega_m - i\omega_{m'})G(\mathbf{k}', i\omega_{m'})G(\mathbf{k}, i\omega_m)$$
(4.91)

Równanie Dysona i energia własna

W powyższym równaniu rozpoznajemy równanie Dysona:

$$G(\mathbf{k}, i\omega_m) = G_0(\mathbf{k}, i\omega_m) + G_0(\mathbf{k}, i\omega_m)\Sigma(\mathbf{k}, i\omega_m)G(\mathbf{k}, i\omega_m)$$
(4.92)

sprowadzone do postaci

$$G_0^{-1}(\boldsymbol{k}, i\omega_m)G(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = 1 + \Sigma(\boldsymbol{k}, i\omega_m)G(\boldsymbol{k}, i\omega_m)$$
(4.93)

gdzie Σ to energia własna. Mamy więc

$$\Sigma(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = -\frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} |g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')|^2 D(\boldsymbol{q}, i\omega_m - i\omega_{m'}) G(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}), \qquad (4.94)$$

gdzie wykorzystaliśmy fakt, że $g(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = g^*(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$.

Obliczenie funkcji Greena i energii własnej

Równanie 4.85 uogólniamy na pełną funkcję Greena

$$(-\frac{\partial}{\partial\tau}\hat{I} - (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)\hat{\Gamma}^{0})\hat{G}(\mathbf{k},\tau) = \hat{I} - \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}'}\int d\tau'\hat{\Gamma}_{0}|g(\mathbf{k},\mathbf{k}')|^{2}D(\mathbf{q},\tau-\tau')\hat{G}(\mathbf{k}',\tau-\tau')\hat{\Gamma}_{0}\hat{G}(\mathbf{k},\tau')$$
(4.95)

gdzie \hat{G} ma postać daną równaniem 4.38. Po transformacie Fouriera wykonanej dokładnie jak w równaniu 4.91 uzyskujemy postać

$$(i\omega\hat{I} - (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)\hat{\Gamma}^{0} - \hat{\Sigma}(\mathbf{k}, i\omega))\hat{G}(\mathbf{k}, i\omega) = \hat{I}$$
(4.96)

gdzie

$$\hat{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \hat{\Gamma} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \hat{G} = \begin{bmatrix} G(i\omega) & F(i\omega) \\ F^*(i\omega) & -G^*(i\omega) \end{bmatrix}.$$
(4.97)

Wykorzystano fakt, że $F_{\tau}(F^*(\tau)) = \int d\tau F^*(\tau) e^{i\omega\tau} = (\int d\tau F(\tau) e^{i\omega\tau})^* = F^*(i\omega)$ dla dowolnej funkcji F. Wobec tego

$$\hat{\Sigma} = -\frac{1}{N\beta}\hat{\Gamma}_0 \sum_{\boldsymbol{k}'m'} |g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')|^2 D(\boldsymbol{q}, i\omega_m - i\omega_{m'})\hat{G}(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})\hat{\Gamma}_0 = \begin{bmatrix} \Sigma_1(i\omega) & -\Sigma_2(i\omega) \\ -\Sigma_2^*(i\omega) & -\Sigma_1^*(i\omega) \end{bmatrix}, \quad (4.98)$$

gdzie wykorzystano, że $D(\boldsymbol{q}, i\omega_m) = F_{\tau} \langle TA_q(\tau) A_{-q}(\tau') \rangle = F_{\tau} \langle TA_q^*(\tau) A_{-q}^*(\tau') \rangle = D^*(\boldsymbol{q}, i\omega_m)$ bo wtedy $\Sigma_{21}(i\omega) = -\frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} |g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')|^2 D^*(\boldsymbol{q}, i\omega_m - i\omega_{m'}) \hat{F}^*(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) = \Sigma_{12}^*(i\omega)$ i podobnie z Σ_{22} . Od teraz, dla uproszczenia zapisu, pomijany będzie indeks k. Wykonując mnożenie macierzowe w Równaniu 4.96, uzyskujemy

$$\begin{bmatrix} XG(i\omega) + \Sigma_2(i\omega)F^*(i\omega) & XF(i\omega) - \Sigma_2(i\omega)G^*(i\omega) \\ YF^*(i\omega) + \Sigma_2^*(i\omega)G(i\omega) & \Sigma_2^*(i\omega)F(i\omega) - YG^*(i\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$
(4.99)

gdzie $X \equiv i\omega - (\epsilon - \mu) - \Sigma_1(i\omega), Y \equiv i\omega + \epsilon - \mu + \Sigma_1^*(i\omega)$. Przyrównywanie elementów macierzy po lewej i prawej strony daje układ równań

$$\begin{cases} XG(i\omega) + \Sigma_2(i\omega)F^*(i\omega) = 1\\ \Sigma_2^*(i\omega)F(i\omega) - YG^*(i\omega) = 1\\ XF(i\omega) - \Sigma_2(i\omega)G^*(i\omega) = 0\\ YF^*(i\omega) + \Sigma_2^*(i\omega)G(i\omega) = 0 \end{cases}$$
(4.100)

Z 3. równania wyliczamy $G^*(i\omega)=\frac{XF(i\omega)}{\Sigma_2(i\omega)},$ a wtedy z 2. równania:

$$F(i\omega) = -\frac{\Sigma_2(i\omega)}{XY - |\Sigma_2(i\omega)|^2}.$$
(4.101)

Z 4. równania wyliczamy $F^*(-i\omega) = \frac{-\Sigma_2^*(i\omega)G(i\omega)}{Y}$, a wtedy z 1. równania:

$$G(i\omega) = \frac{Y}{XY - \Sigma_2^2(i\omega)} = \frac{i\omega + \epsilon - \mu + \Sigma_1^*(i\omega)}{(i\omega - (\epsilon - \mu) - \Sigma_1(i\omega))(i\omega + \epsilon - \mu + \Sigma_1^*(i\omega)) - |\Sigma_2(i\omega)|^2}$$
(4.102)

Przywracając w zapisie indeks k:

$$G(\mathbf{k}, i\omega) = \frac{i\omega + \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \Sigma_1^*(\mathbf{k}, i\omega)}{(i\omega - (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) - \Sigma_1(\mathbf{k}, i\omega))(i\omega + \epsilon_{\mathbf{k}} + \mu + \Sigma_1^*(\mathbf{k}, i\omega)) - |\Sigma_2(\mathbf{k}, i\omega)|^2}.$$
 (4.103)

Wprowadzamy nowe funkcje:

$$i\omega(1 - Z(\boldsymbol{k}, i\omega)) = \frac{1}{2} (\Sigma_1(\boldsymbol{k}, i\omega) - \Sigma_1^*(\boldsymbol{k}, i\omega))$$

$$\chi(\boldsymbol{k}, i\omega) = \frac{1}{2} (\Sigma_1(\boldsymbol{k}, i\omega) + \Sigma_1^*(\boldsymbol{k}, i\omega))$$
(4.104)

 zatem

$$\Sigma_{1}(\boldsymbol{k}, i\omega) = i\omega(1 - Z(\boldsymbol{k}, i\omega)) + \chi(\boldsymbol{k}, i\omega)$$

$$\Sigma_{1}^{*}(\boldsymbol{k}, i\omega) = \chi(\boldsymbol{k}, i\omega) - i\omega(1 - Z(\boldsymbol{k}, i\omega))$$
(4.105)

Wtedy

$$G(\mathbf{k}, i\omega) = \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \chi(\mathbf{k}, i\omega) + i\omega Z(\mathbf{k}, i\omega)}{(-(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) - \chi(\mathbf{k}, i\omega) + i\omega Z(\mathbf{k}, i\omega))(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \chi(\mathbf{k}, i\omega) + i\omega Z(\mathbf{k}, i\omega)) - |\Sigma_{2}(\mathbf{k}, i\omega)|^{2}}$$
$$= -\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \chi(\mathbf{k}, i\omega) + i\omega Z(\mathbf{k}, i\omega)}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \chi(\mathbf{k}, i\omega))^{2} + \omega^{2} Z^{2}(\mathbf{k}, i\omega) + |\Sigma_{2}(\mathbf{k}, i\omega)|^{2}}$$
(4.106)

Tę funkcję Greena używamy w Równaniu 4.98 na $\hat{\Sigma}_{11} = \Sigma_1$:

$$\Sigma_1(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} |g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')|^2 D(\boldsymbol{q}, \omega_m - \omega_{m'}) G(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}), \qquad (4.107)$$

co daje

$$\chi(\boldsymbol{k}, i\omega_m) + i\omega_m (1 - Z(\boldsymbol{k}, i\omega_m)) = = -\frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} \frac{\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega_m - i\omega_{m'})}{N(E_F)} \frac{\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + i\omega_{m'}Z(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})}{(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}))^2 + \omega_{m'}Z^2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + |\Sigma_2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})|^2}.$$
(4.108)

Podobnie obliczymy $\Sigma_2 = -\hat{\Sigma}_{31}$ z równania 4.98

$$\Sigma_2(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} |g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')|^2 D(\boldsymbol{q}, \omega_m - \omega_{m'}) F(\boldsymbol{k}', \omega_{m'})$$
(4.109)

wykorzystując funkcję F wyrażoną równaniem 4.101, co daje

$$\Sigma_{2}(\boldsymbol{k}, i\omega_{m}) = -\sum_{\boldsymbol{k}'m'} \frac{\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega_{m} - i\omega_{m'})}{N\beta N(E_{F})} \frac{\Sigma_{2}(\boldsymbol{k}', i\omega'_{m})}{(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}))^{2} + \omega_{m'}Z^{2}(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + |\Sigma_{2}(\boldsymbol{k}, i\omega_{m'})|^{2}},$$
(4.110)

gdzie oznaczyliśmy

$$\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(i\omega) = N(E_F)|g(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')|^2 D(\boldsymbol{q},i\omega).$$
(4.111)

4.2.2 Równania Eliashberga

Po rozdzieleniu równania 4.108 na dwa osobne, uzyskujemy w sumie układ trzech samouzgodnionych równań

$$\begin{cases} \chi(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = -\frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} \frac{\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega_m - i\omega_{m'})}{N(E_F)} \frac{\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})}{(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}))^2 + \omega_{m'}^2 Z^2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + |\Sigma_2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})|^2} \\ Z(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = 1 + \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} \frac{\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega_m - i\omega_{m'})}{N(E_F)} \frac{\frac{\omega_m'}{\omega_m} Z(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})}{(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}))^2 + \omega_{m'} Z^2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + |\Sigma_2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}|^2)} \\ \Sigma_2(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} \frac{\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega_m - i\omega_{m'})}{N(E_F)} \frac{\Sigma_2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + |\Sigma_2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})|^2}{(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}))^2 + \omega_{m'} Z^2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + |\Sigma_2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})|^2} \end{cases}$$
(4.112)

Definiujemy nowy parametr porządku, będący przerwą energetyczną

$$\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_m) = \frac{\Sigma_2(\mathbf{k}, i\omega_m)}{Z(\mathbf{k}, i\omega_m)} \tag{4.113}$$

Wtedy powyższe równania przekształcają się do

$$\begin{cases} Z(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = 1 + \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} \frac{\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega_m - i\omega_{m'})}{N(E_F)} \frac{\frac{\omega_m'}{\omega_m} Z(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})}{(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}))^2 + \omega_m' Z^2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + |\Delta_{\boldsymbol{k}}(i\omega_m) Z(\boldsymbol{k}, i\omega_m)|^2)} \\ \Delta_{\boldsymbol{k}}(i\omega_m) Z(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} \frac{\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega_m - i\omega_{m'})}{N(E_F)} \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}'}(i\omega_{m'})^2 + \omega_{m'} Z^2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + \Delta_{\boldsymbol{k}'}(i\omega'_m) Z(\boldsymbol{k}', i\omega'_m)|^2}{(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}))^2 + \omega_{m'} Z^2(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + \Delta_{\boldsymbol{k}'}(i\omega'_m) Z(\boldsymbol{k}', i\omega'_m)|^2}). \end{cases}$$

$$\tag{4.114}$$

4.2.3 Uwzględnienie oddziaływania kulombowskiego

W rzeczywistym materiale krystalicznym, oprócz oddziaływania parującego elektron-fonon, występuje również oddziaływanie kulombowskie, odpychające elektrony. Uwzględnia się je poprzez kolejny wyraz (H_4) hamiltonianu:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 \tag{4.115}$$

gdzie

$$H_4 = \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'\boldsymbol{q}} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}'\downarrow} c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}.$$
(4.116)

Jest on związany z pozadiagonalnymi elementami funkcji Greena, a zatem z pozadiagonalnymi elementami energii własnej. To powoduje, że w obliczeniach na F przeprowadza się dokładnie takie same obliczenia jak dla G, ale z tym dodatkowym członem. To prowadzi do dodatkowego wyrazu w pozadiagonalnym elemencie energii własnej $\Sigma_{12} = -\Sigma_2$, równym teraz

$$\Sigma_2(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} \left(|g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')|^2 D(\boldsymbol{q}, \omega_m - \omega_{m'}) - V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \right) F(\boldsymbol{k}', \omega_{m'}).$$
(4.117)

Prowadzi to do równania

$$\Sigma_{2}(\boldsymbol{k}, i\omega_{m}) = \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} \left(\frac{\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega_{m} - i\omega_{m'})}{N(E_{F})} - V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\right) \frac{\Sigma_{2}(\boldsymbol{k}', i\omega'_{m})}{(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}))^{2} + \omega_{m'}Z^{2}(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + |\Sigma_{2}(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})|^{2}}$$

$$(4.118)$$

Jednakże najczęściej dynamicznie ekranowane oddziaływanie kulombowskie, ze względu na trudności numeryczne jego obliczania, zastępuje się semiempirycznym pseudopotencjałem Morela-Andersona

$$N(E_F)V_{kk'} \approx \mu^*, \tag{4.119}$$

co prowadzi do uproszczenia

$$\Sigma_{2}(\boldsymbol{k}, i\omega_{m}) = \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} \frac{\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega_{m} - i\omega_{m'}) - \mu^{*}}{N(E_{F})} \frac{\Sigma_{2}(\boldsymbol{k}', i\omega'_{m})}{(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \mu + \chi(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}))^{2} + \omega_{m'}Z^{2}(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}) + |\Sigma_{2}(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'})|^{2}}.$$

$$(4.120)$$

4.2.4 Uproszczenie wzorów Eliashberga

Następnie zakładamy, że obliczenia przeprowadzamy w pobliżu energii Fermiego, $\epsilon \approx \epsilon_F$, co jest uzasadnione, ponieważ skala energii fononów, z którymi oddziałują elektrony, jest znacznie mniejsza w porównaniu z energią Fermiego, $\hbar\omega \ll \epsilon_F$. To prowadzi do użytecznego wzoru $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\epsilon_k - \mu - \epsilon) = 1$. W związku z tym zakładamy, że $N(E_F)$ jest stała w rozważanym oknie obliczeniowym. Powyższego wzoru użyjemy w uzyskanych wzorach

$$\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_{m})Z(\mathbf{k},i\omega_{m}) = \sum_{\mathbf{k}'m'} \frac{\lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\omega_{m}-i\omega_{m'})-\mu^{*}}{N\beta N(E_{F})} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\delta(\epsilon_{\mathbf{k}'}-\mu-\epsilon)\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_{m})Z(\mathbf{k}',i\omega'_{m})}{(\epsilon_{\mathbf{k}'}-\mu+\chi(\mathbf{k}',i\omega_{m'}))^{2}+\omega_{m'}Z^{2}(\mathbf{k}',i\omega_{m'})+\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_{m})Z(\mathbf{k}',i\omega'_{m})|^{2}}$$
$$= \sum_{\mathbf{k}'m'} \frac{\lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\omega_{m}-i\omega_{m'})-\mu^{*}}{N\beta N(E_{F})} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\delta(\epsilon_{\mathbf{k}'}-\mu-\epsilon)\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_{m})Z(\mathbf{k}',i\omega'_{m})}{(\epsilon+\chi(\mathbf{k}',i\omega_{m'}))^{2}+\omega_{m'}Z^{2}(\mathbf{k}',i\omega_{m'})+|\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_{m})Z(\mathbf{k}',i\omega'_{m})|^{2}}$$
$$(4.121)$$

4.2. RÓWNANIA ELIASHBERGA

Tę całkę zamieniamy na całkę po konturze i przypominamy sobie twierdzenie o reziduach

$$\oint f(z)dz = 2\pi i \sum_{i} \operatorname{Res}(f, z_i) \tag{4.122}$$

gdzie z_i to bieguny funkcji f(z), a reziduum (jednokrotne) wyraża się równaniem $Res(f, z_i) = \lim_{z \to z_i} f(z)(z - z_i)$. Nasza funkcja podcałkowa

$$f(\epsilon) = \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \mu - \epsilon) \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_m) Z(\mathbf{k}', i\omega'_m)}{(\epsilon + \chi(\mathbf{k}', i\omega_{m'}))^2 - i^2(\omega_{m'}Z^2(\mathbf{k}', i\omega_{m'}) + |\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_m)Z(\mathbf{k}', i\omega'_m)|^2)} \quad (4.123)$$

ma dwa bieguny

$$\epsilon = \pm i \sqrt{\omega_{m'} Z^2(\mathbf{k}', i\omega_{m'}) + \Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega_m') Z(\mathbf{k}', i\omega_m')|^2} - \chi(\mathbf{k}', i\omega_{m'}) \equiv z_{\pm}$$
(4.124)

będziemy całkować po konturze przebiegającym tylko po górnej płaszczyźnie, zatem jedyne reziduum jest w z_{\pm} :

$$Res(f(\epsilon), z_{+}) = \frac{\delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_{m})Z(\mathbf{k}', i\omega'_{m})}{2\sqrt{\omega_{m'}Z^{2}(\mathbf{k}', i\omega_{m'}) + |\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_{m})Z(\mathbf{k}', i\omega'_{m})|^{2}}} = \frac{\delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_{m})}{2i\sqrt{\omega_{m'}Z^{2}(\mathbf{k}', i\omega_{m'}) + \Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_{m})^{2}}}$$
(4.125)

Stąd

$$\int f(\epsilon)d\epsilon = 2\pi i Res(f, z_{+}) = \pi \frac{\delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_{m})}{\sqrt{\omega_{m'}Z^{2}(\mathbf{k}', i\omega_{m'}) + \Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_{m})^{2}}}.$$
(4.126)

To wykorzystujemy w Równaniu 4.121 i uzyskujemy pierwsze z poniższych równań. Czyniąc podobnie dla pierwszego równania z układu 4.114, uzyskuje się układ równań samouzgodnionych na przerwę nadprzewodzącą i czynnik renormalizujący

$$\begin{cases}
\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_m)Z(\mathbf{k},i\omega_m) &= \frac{\pi}{N\beta}\sum_{\mathbf{k}'m'}\frac{\lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\omega_m-i\omega_{m'})-\mu^*}{N(E_F)}\frac{\delta(\epsilon_{\mathbf{k}'}-\mu)\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_m)}{\sqrt{\omega_{m'}Z^2(\mathbf{k}',i\omega_{m'})+\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_m)^2}} \\
Z(\mathbf{k},i\omega_m) &= 1 + \frac{\pi}{N\beta}\sum_{\mathbf{k}'m'}\frac{\lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\omega_m-i\omega_{m'})}{N(E_F)}\frac{\omega_{m'}}{\omega_m}\frac{\delta(\epsilon_{\mathbf{k}'}-\mu)}{\sqrt{\omega_{m'}Z^2(\mathbf{k}',i\omega_{m'})+\Delta_{\mathbf{k}'}(i\omega'_m)^2}}
\end{cases}$$
(4.127)

Te dwa równania są zaimplementowane w kodzie obliczeniowym EPW, który wykorzystano w części dotyczącej stopu ołów-bizmut do wyznaczania przerwy nadprzewodzącej.

Podobne obliczenia dla równania na $\chi(\mathbf{k}, i\omega_m)$ prowadzą do wyniku $\chi(\mathbf{k}, i\omega_m) = 0$, ponieważ jest to nieparzysta funkcja energii.

Aby zrozumieć, dlaczego Δ gra rolę przerwy, a Z jest nazywana funkcją renormalizacji, wróćmy do równania 4.106 na funkcję Greena

$$G(\mathbf{k}, i\omega) = -\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu + i\omega Z(\mathbf{k}, i\omega)}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + \omega^2 Z^2(\mathbf{k}, i\omega) + |\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega)Z(\mathbf{k}, i\omega)|^2}$$
(4.128)

która po analitycznym rozszerzeniu do dziedziny rzeczywistej $(i\omega \rightarrow \omega + i\eta)$ ma postać

$$G(\mathbf{k},\omega) = -\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \omega Z(\mathbf{k},\omega)}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + -\omega^2 Z^2(\mathbf{k},\omega) + |\Delta_{\mathbf{k}}(\omega) Z(\mathbf{k},\omega)|^2}.$$
(4.129)

Jej biegun to

$$E_{\boldsymbol{k}} = \sqrt{\frac{(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu)^2}{Z^2(\boldsymbol{k}, \omega)} + \Delta_{\boldsymbol{k}}(\omega)^2}.$$
(4.130)

Część rzeczywista i urojona biegunu są równe energii i czasowi życia stanu elektronowego znormalizowanego przez oddziaływanie elektron-fonon. Widzimy zatem analogię do energii uzyskanej z BCS, $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + \Delta}$, stąd funkcja $\Delta_{\mathbf{k}}(\omega)$ jest nazwana przerwą, natomiast jednocząstkowa energia elektronu jest dodatkowo zrenormalizowana przez funkcję $Z(\mathbf{k}, \omega)$, stąd jej nazwa: funkcja renormalizacji masy.

Temperaturę krytyczną definiujemy jako temperaturę, w które
j $\Delta_{\boldsymbol{k}}(\omega)$ jest równa zero.

4.2.5 Funkcja Eliashberga

Obliczmy spektralną funkcję oddziaływania elektron-fonon na podstawie energii własnej za pomocą równania (4.107). Funkcja spektralna dla dowolnej funkcji Greena $Y(i\omega)$ to funkcja $A(\omega)$ spełniająca

$$Y(i\omega) = \int d\omega' \frac{A(\omega')}{i\omega - \omega'} = -\int d\omega' \frac{A(\omega')(i\omega + \omega')}{\omega^2 + \omega'^2}.$$
(4.131)

Musimy najpierw policzyć pojawiającą się tam fononową funkcję Greena, zdefiniowaną równaniem 4.79. Transformata Fouriera tego równania

$$((i\omega_m)^2 - \omega_q^2)D(\boldsymbol{q}, i\omega_m) = 2\omega_q \tag{4.132}$$

prowadzi do równania

$$D(\boldsymbol{q}, i(\omega_m)) = -\frac{2\omega_{\boldsymbol{q}}}{\omega_m^2 + \omega_{\boldsymbol{q}}^2}.$$
(4.133)

Wykorzystując, że $\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\delta(\omega-\omega_{\bm{q}})=1$ uzyskamy:

$$D(\boldsymbol{q}, i\omega_m) = -\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \delta(\omega - \omega_{\boldsymbol{q}}) \frac{2\omega_{\boldsymbol{q}}}{\omega_m^2 + \omega_{\boldsymbol{q}}^2} = -\int_{-\infty}^{\infty} d\omega B_{\boldsymbol{q}}(\omega) \frac{2\omega}{\omega_m^2 + \omega^2}, \quad (4.134)$$

gdzie $B_q(\omega) \equiv \delta(\omega - \omega_m)$ to fononowa funkcja spektralna czyli fononowa gęstość stanów. Teraz równanie (4.107) ma postać

$$\Sigma(\boldsymbol{k}, i\omega_m) = \frac{1}{N\beta} \sum_{\boldsymbol{k}'m'} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')|^2 B_{\boldsymbol{q}}(\omega) \frac{2\omega}{(\omega_m - \omega_{m'})^2 + \omega^2} G(\boldsymbol{k}', i\omega_{m'}), \qquad (4.135)$$

a zatem funkcja spektralna oddziaływania elektron-fonon ma postać

$$\alpha^2 F_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega) = N(E_F) |g(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')|^2 B_{\boldsymbol{q}}(\omega)$$
(4.136)

Jest to funkcja Eliashberga zależna od częstości oraz $(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$. Zauważmy, że jest ona związana z parametrem oddziaływania elektron-fonon, zdefiniowanym równaniem 4.111:

$$\lambda_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(i\omega_m) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \alpha^2 F_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega) \frac{2\omega}{\omega_m^2 + \omega^2} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \alpha^2 F_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega) D(\boldsymbol{q}, i\omega)$$
(4.137)

Definiuje się również funkcje Eliashberga wycałkowane po powierzchni Fermiego

$$\alpha^2 F_{\boldsymbol{k}}(\omega) = \frac{1}{N(E_F)} \sum_{\boldsymbol{k}'} \alpha^2 F_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega) \delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - E_F)$$
(4.138)

oraz zależną tylko od częstości fononowej:

$$\alpha^{2}F(\omega) = \frac{1}{N^{2}(E_{F})} \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \alpha^{2}F_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(\omega)\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - E_{F})\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - E_{F}) =$$

$$= \frac{1}{N(E_{F})} \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} |g(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')|^{2}\delta(\omega_{\boldsymbol{q}} - \omega)\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - E_{F})\delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - E_{F})$$

$$(4.139)$$

Jest to ta sama funkcja, którą opisaliśmy w poprzednim rozdziale (przy czym w tamtym rozdziale element macierzy elektron fonon oznaczano przez $g_{q\nu}(\mathbf{k}, i, j)$ gdzie $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, w powyższym zaś zapisie pominięto numery pasm i, j). W dalszej części pracy przez funkcję Eliashberga będziemy najczęściej rozumieć tę ostatnią wymienioną, a zatem wycałkowaną po przestrzeni wektorów \mathbf{k} i \mathbf{k}' .

4.2.6 Izotropowe równania Eliashberga

Równania Eliashberga, ze względu na zależność od \mathbf{k} i \mathbf{k}' , są trudne i czasochłonne do rozwiązania. Dlatego często rozwiązuje się tzw. izotropowe równania Eliashberga, a zatem niezależne od wektorów \mathbf{k} i \mathbf{k}' . Konstruuje się je poprzez wycałkowanie wszystkich funkcji w równaniach Eliashberga po powierzchni Fermiego w przestrzeniach \mathbf{k} i \mathbf{k}' . Ich rozwiązanie jest dużo szybsze, ale za to traci się informację na temat anizotropowości przerwy nadprzewodzącej i wkładu przerwy od różnych pasm elektronowych (efekty wielopasmowe).

Definiujemy więc funkcje

1

$$\begin{cases} Z(i\omega_m) = \frac{1}{N(E_F)} \sum_{\mathbf{k}} Z(\mathbf{k}, i\omega_m) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F) \\ \Delta(i\omega_m) = \frac{1}{N(E_F)} \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}, i\omega_m) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F) \\ \lambda(i\omega_m) = \frac{1}{N^2(E_F)} \sum_{\mathbf{kk'}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F) \delta(\epsilon_{\mathbf{k'}} - E_F) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \alpha^2 F_{\mathbf{kk'}}(\omega) \frac{2\omega}{\omega_m^2 + \omega^2} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \alpha^2 F(\omega) \frac{2\omega}{\omega_m^2 + \omega^2} \end{cases}$$
(4.140)

Podstawiamy je w pierwszym równaniu z układu równań Eliashberga 4.127, uzyskując

$$\Delta(i\omega_m)Z(i\omega_m) = \frac{\pi}{N\beta} \sum_{m'} \frac{\lambda(\omega_m - i\omega_{m'}) - \mu^*}{N(E_F)} \frac{\sum_{k'} \delta(\epsilon_{k'} - E_F)\Delta(i\omega'_m)}{\sqrt{\omega_{m'}Z^2(i\omega_{m'}) + \Delta(i\omega'_m)^2}}.$$
(4.141)

Następnie wykorzystujemy, że $\sum_{\mathbf{k}'} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \mu) = N(E_F)$ i uzyskujemy pierwsze z poniższych równań. Czyniąc podobnie z drugim równaniem z układu równań Eliashberga 4.127 uzyskujemy układ izotropowych równań Eliashberga

$$\begin{cases} \Delta(i\omega_m)Z(i\omega_m) &= \frac{\pi}{N\beta} \sum_{m'} \frac{(\alpha^2 F(\omega_m - i\omega_{m'}) - \mu^*)\Delta(i\omega'_m)}{\sqrt{\omega_{m'}Z^2(i\omega_{m'}) + \Delta(i\omega'_m)^2}} \\ Z(i\omega_m) &= 1 + \frac{\pi}{N\beta} \sum_{m'} \frac{\omega_{m'}}{\omega_m} \frac{\alpha^2 F(\omega_m - i\omega_{m'})}{\sqrt{\omega_{m'}Z^2(i\omega_{m'}) + \Delta(i\omega'_m)^2}}. \end{cases}$$
(4.142)

4.3 Teoria funkcjonału gęstości dla nadprzewodnictwa

Alternatywnym sposobem do obliczenia przerwy nadprzewodzącej jest zastosowanie teorii funkcjonału gęstości do stanu nadprzewodnictwa. Przytoczę jej opis w oparciu o prace [50,51]. Aby tekst był bardziej klarowny, w zapisie będzie pomijany numer pasma, zatem należy pamiętać, że każdy indeks ${\pmb k}$ jest dodatkowo zrzeszony z indeksem pasma n

$$\boldsymbol{k} \to \{n, \boldsymbol{k}\},\tag{4.143}$$

i podobnie każde sumowanie po ${\pmb k}$ oznacza podwójną sumę: po ${\pmb k}$ i pon.Startuje się tutaj od hamiltonianu

$$H = T^{e} + T^{n} + U^{en} + U^{ee} + V_{ext} + V^{e}_{ext} + V^{n}_{ext}$$
(4.144)

gdzie wyszczególniamy kolejno: energię kinetyczną elektronów (T^e) i jonów (T^n) , potencjał oddziaływania jon-gęstość elektronowa U^{en} , elektron-elektron U^{ee} i potencjał zewnętrzny odpowiedzialny za parowanie V_{ext} (wprowadzony by złamać symetrię hamiltonianu, inaczej nadprzewodnictwo z powodu symetrii nie mogłoby się pojawić), oddziaływanie elektronów (V_{ext}^e) i jonów (V_{ext}^e) z tym potencjałem.

Wyrazy T^e, T^n, U^{en}, U^{ee} mają formę taką, jak w teorii DFT, w szczególności U^{ee} podobnie jak w DFT. Pozostałe natomiast mają formę

$$V_{ext} = -\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta_{ext}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}') + h.c.$$

$$V_{ext}^e = -\int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) \sum_{\sigma} \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r})$$

$$V_{ext}^n = -\int \prod_j d\mathbf{R}_j W_{ext}(\{\mathbf{R}\}) \Phi^{\dagger}(\mathbf{R}_j) \Phi(\mathbf{R}_j)$$
(4.145)

w związku z tym oprócz standardowej gęstości elektronowej $n(\mathbf{r})$ mamy anomalną gęstość $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, będącą parametrem porządku opisującym singlet nadprzewodzący (równym zero w stanie normalnym) oraz gęstość jonową $\Gamma({\mathbf{R}})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \langle \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \rangle$$

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}') \rangle$$

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \langle \prod_{j} \Phi^{\dagger}(\mathbf{R}_{j}) \Phi(\mathbf{R}_{j}) \rangle.$$
(4.146)

Separujemy powyższy hamiltonian na część jonową oraz elektronową, mającą postać:

$$H_e = T^e + U^{ee} + \int d^3r \int d^3r' (\Delta_s^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')\Psi_{\uparrow}(\boldsymbol{r})\Psi_{\downarrow}(\boldsymbol{r}') + h.c.)$$
(4.147)

gdzie potencjał parowania ma dodatkową część uwzględniającą efekty wymienno-korelacyjne:

$$\Delta_s(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \Delta_{ext}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') + \Delta_{xc}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = -\frac{\chi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \Delta_{xc}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$$
(4.148)

Przejście do drugiej kwantyzacji to

$$\Psi^{(\dagger)}(\mathbf{r}) = \sum_{i} \psi_{i}^{(*)}(\mathbf{r}) c_{i}^{(\dagger)}$$
(4.149)

Ale tutaj, podobnie jak w teorii BCS, korzystamy z transformacji Bogoliubova, która umożliwia zdefiniowanie operatorów kwazicząstek Bogoliubova, na podstawie operatorów fermionowych

$$\gamma_i = u_i c_i + v_i c_i^{\dagger}$$

$$\gamma_i^{\dagger} = u_i^* c_i^{\dagger} - v_i^* c_i$$
(4.150)

i wówczas

$$\Psi_{\sigma}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i} \left(u_{i}(\boldsymbol{r})\gamma_{i\sigma} - sgn(\sigma)v_{i}(\boldsymbol{r})\gamma_{i\sigma}^{\dagger} \right).$$
(4.151)

Równanie Schrödingera na stan elektronowy (związane z H_e) separuje się na dwa równania

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\boldsymbol{r}) - \mu\right) u_i(\boldsymbol{r}) + \int d^3 r' \Delta_s(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') v_i(\boldsymbol{r}') = E_i u_i(\boldsymbol{r}) - \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\boldsymbol{r}) - \mu\right) u_i(\boldsymbol{r}) + \int d^3 r' \Delta_s^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') v_i(\boldsymbol{r}') = E_i v_i(\boldsymbol{r})$$
(4.152)

podczas gdy w stanie normalnym

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\boldsymbol{r}) - \mu\right)\psi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}), \qquad (4.153)$$

gdzie $v_s(\mathbf{r}) = -Z \sum_{\alpha} \int d^3 R \frac{\Gamma(\mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r})$ to potencjał działający na elektron, składający się z potencjału Hartree oddziaływania elektron-gęstość jonowa, elektron-gęstość elektronowa oraz z efektów wymienno-korelacyjnych. Gęstości elektronowa i anomalna mają teraz postać

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_{i} \left(|u_i(\mathbf{r})|^2 f(E_i) + |v_i(\mathbf{r})|^2 f(-E_i) \right)$$

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i} \left(u_i(\mathbf{r}) v_i^*(\mathbf{r}') f(-E_i) - v_i^*(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}') f(E_i) \right).$$
(4.154)

Te równania, po przeprowadzeniu do przestrzeni pędowej wystarczają do rozwiązania i uzyskania przerwy energetycznej. Najczęściej jednak, by uprościć obliczenia, stosuje się przybliżenie rozsprzęgające (ang. *decoupling approximation*), tzn. poniższe szeregi zatrzymuje się na pierwszym elemencie

$$u_{i}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}} u_{i\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \approx u_{\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

$$v_{i}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}} v_{i\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \approx v_{\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

$$\Delta_{s}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \Delta_{s\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}') \approx \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\Delta_{s}\psi_{\boldsymbol{k}}\psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}') = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\Delta_{s\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}').$$
(4.155)

Wówczas powyższe równania zyskują prostą formę

$$(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)u_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} = E_{i}u_{\mathbf{k}}$$

$$-(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)v_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}}^{*}u_{\mathbf{k}} = E_{i}v_{\mathbf{k}}.$$
 (4.156)

Stąd wynika wprost energia kwazicząstek Bogoliubova i wzór na współczynniki:

$$E_{\mathbf{k}} = \pm \sqrt{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}$$

$$u_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} sgn(E_{\mathbf{k}}) e^{i\phi_{\mathbf{k}}} \sqrt{1 + \frac{\epsilon - \mu}{E_{\mathbf{k}}}}$$

$$v_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{\epsilon - \mu}{E_{\mathbf{k}}}},$$
(4.157)

gdzie $e^{i\phi_{\bm{k}}}=\frac{\Delta_{\bm{k}}}{|\Delta_{\bm{k}}|},$ zatem $\phi_{\bm{k}}=\tanh(\frac{\Delta_{\bm{k}}}{|\Delta_{\bm{k}}|})$ i

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} \equiv \int d^3r \int d^3r' \Delta_{\boldsymbol{s}\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}').$$
(4.158)

Wykorzystując obliczone u_i, v_i , obliczamy gęstości:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}} \left(1 - \frac{\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu}{E_{\boldsymbol{k}}} \tanh(\frac{\beta E_{\boldsymbol{k}}}{2}) \right) |\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^{2}$$

$$\chi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k}} \left(\frac{\Delta_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}}} \tanh(\frac{\beta E_{\boldsymbol{k}}}{2}) \psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \psi_{\boldsymbol{k}}^{*}(\boldsymbol{r}') \right).$$
(4.159)

Dodatkowo przerwę rozwijamy w szereg względem χ i ucinamy go na pierwszym wyrazie

$$\Delta_{s,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \approx \sum_{\boldsymbol{k}'} \chi_{\boldsymbol{k}'} \frac{\delta \Delta_{s,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{\delta \chi_{\boldsymbol{k}'}}|_{\chi=0} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k}'} \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}'}} \tanh(\frac{\beta E_{\boldsymbol{k}'}}{2}) \psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}) \psi_{\boldsymbol{k}'}^*(\boldsymbol{r}') \frac{\delta \Delta_{xc,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{\delta \chi_{\boldsymbol{k}'}}|_{\chi=0} \approx \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k}'} \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}'}} \tanh(\frac{\beta E_{\boldsymbol{k}'}}{2}) \psi_{\boldsymbol{k}'}\boldsymbol{r}) \psi_{\boldsymbol{k}'}^*(\boldsymbol{r}') \frac{\delta \Delta_{xc,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{\delta \chi_{\boldsymbol{k}'}}|_{\chi=0}.$$

$$(4.160)$$

Zatem uzyskujemy

$$\begin{aligned} \Delta_{\boldsymbol{k}} &= \int d^3 r \int d^3 r' \Delta_{xc,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \approx -\frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \sum_{j} \frac{\tanh(\frac{\beta E_{\boldsymbol{k}'}}{2})}{E-\mu} \psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}) \psi_{\boldsymbol{k}'}^*(\boldsymbol{r}') \frac{\delta \Delta_{xc,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{\delta \chi_{\boldsymbol{k}'}}|_{\chi=0} \Delta_{\boldsymbol{k}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k}'} K_{ij} \frac{\tanh(\frac{\beta E_{\boldsymbol{k}'}}{2})}{E_{\boldsymbol{k}'}-\mu} \Delta_{\boldsymbol{k}'}, \end{aligned}$$

$$(4.161)$$

gdzie

$$K_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} = \int d^3r \int d^3r' \psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}) \psi_{\boldsymbol{k}'}^*(\boldsymbol{r}') \frac{\delta \Delta_{xc,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{\delta \chi_{\boldsymbol{k}'}}|_{\chi=0}$$
(4.162)

zależy od tego, jakie przybliżenie Δ_{xc} (a więc jakie przybliżenie dla potencjału wymiennokorelacyjnego) wybierzemy.

Należy zauważyć, że powyższe równanie przerwy jest analogiczne do równania na przerwę wynikającego z teorii BCS, z tym że przyjęty w BCS stały potencjał V zamieniony jest na jądro całkowania $K_{kk'}$.

W użytym w tej rozprawie kodzie SCTK [50], w którym zaimplementowano powyższe równanie na przerwę, jądro całkowania przedstawia się w postaci

$$K_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} = \frac{K^{ep}_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(g_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'},\omega_{\boldsymbol{q}},\epsilon_{\boldsymbol{k}},\epsilon_{\boldsymbol{k}'}) + K^{ee}_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}[V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}](\epsilon_{\boldsymbol{k}},\epsilon_{\boldsymbol{k}'})}{1 + Z_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}(g_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'},\omega_{\boldsymbol{q}},\epsilon_{\boldsymbol{k}})},$$
(4.163)

gdzie $K_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{ep}$ to część opisująca parowanie za pośrednictwem fononów i oprócz energii elektronowej jest zależna od macierzy elektron-fonon $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ i częstości fononowych $\omega_{\mathbf{q}}$, natomiast $K_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{ee}$ jest funkcjonałem funkcji $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ opisującej ekranowane oddziaływanie kulombowskie. Warto zaznaczyć, że oddziaływanie to nie jest tu przybliżane pseudopotencjałem μ^* i jest wyznaczane na podstawie obliczonej struktury elektronowej w przybliżeniu RPA. Dzięki temu możliwe jest wyznaczenie temperatury krytycznej i przerwy nadprzewodzącej całkowicie z zasad pierwszych, bez stosowania jakichkolwiek parametrów zewnętrznych (oczywiście w ramach przybliżeń zawartych w DFT). $Z_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ to funkcja renormalizacji masy analogiczna do tej z teorii Eliashberga. Dokładne formy tych funkcji są podane w literaturze [50].

4.4 Przybliżone wzory na temperaturę krytyczną

Ponieważ obliczenia przerwy nadprzewodzącej są czasochłonne i skomplikowane, oraz możliwe numerycznie stosunkowo od niedawna, na podstawie równań Eliashberga powstały przybliżone wzory, pozwalające na obliczenie temperatury krytycznej nadprzewodnictwa i powiązanie jej m.in. ze stałą sprzężenia elektron-fonon λ .

Pierwszym z nich był tzw. wzór McMillana [34], który powstał poprzez znalezienie T_c za pomocą numerycznego rozwiązania równań Eliashberga przy użyciu fononowej gęstości stanów niobu i założonych różnych stałych sprzężenia λ . Następnie McMillan dopasował wyniki do funkcji, której postać była podobna do wyniku teorii BCS:

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right].$$
 (4.164)

Jako charakterystyczną energię fononów przyjął $k_B \Theta_D$, gdzie Θ_D to temperatura Debye'a. Wzór ten jest szeroko stosowany do dziś do obliczenia λ na podstawie danych eksperymentalnych: T_c i Θ_D , zwykle przyjmuje się rekomendowaną przez McMillana wartość $\mu^* = 0.13$, generalnie $\mu^* = 0.10 - 0.15$, choć nie brak przypadków, w których stosowano $\mu^* \sim 0.20$ [52].

Niedługo później, Allen i Dynes [53] zmodyfikowali wzór McMillana, używając podobnej procedury, ale stosując próbne widma fononowe w postaci widma ołowiu, rtęci oraz modelu Einsteina. Powstał wzór:

$$T_c = \frac{\omega_{\log}^{\alpha^2 F}}{1.20} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right].$$
(4.165)

Zaletą tego wzoru jest brak temperatury Debye'a, której definicja dla kryształów o więcej niż 1 atomie na komórkę prymitywną nie jest jednoznacznie określona, oraz która nie jest reprezentatywną wielkością dla spektrum fononowego kryształu wieloatomowego. Parametr $\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$ to tzw. średnia częstość logarytmiczna

$$\omega_{\log}^{\alpha^2 F} = \lim_{n \to 0} \sqrt[n]{\langle \omega^n \rangle} = \exp\left(\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d\omega \alpha^2 F(\omega) \frac{\ln \omega}{\omega}\right)$$
(4.166)

gdzie $\langle \omega^n \rangle$ to tzw. *n*-ty moment częstości, ale definiowany w dość specyficzny sposób za pomocą funkcji Eliashberga:

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{2}{\lambda} \int d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \omega^n.$$
 (4.167)

W powyższej postaci wzór Allena-Dynesa jest stosowany dla $\lambda < 1$. Natomiast dla materiałów z silniejszym sprzężeniem ($\lambda > 1$) w podobny sposób wyznaczono wzór:

$$T_c = \frac{f_1 f_2 \omega_{\log}^{\alpha^2 F}}{1.20} \exp{-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1+0.62\lambda)}}$$
(4.168)

gdzie

$$f_1 = \left(1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^{3/2}\right)^{1/3}$$

$$f_2 = 1 + \frac{\left(\frac{\sqrt{\langle\omega^2\rangle}}{\omega_{\log}^{\alpha^2 F}} - 1\right)\lambda^2}{\lambda^2 + \lambda_2^2}$$
(4.169)

przy czym $\lambda_1 = 2.46(1 + 3.8\mu^*)$ i $\lambda_2 = 1.82(1 + 6.3\mu^*) \frac{\sqrt{\langle \omega^2 \rangle}}{\omega_{\log}^{\alpha^2 F}}$.

Wzory Allena-Dynesa mają tę zaletę, że można je bezpośrednio zastosować gdy obliczona zostanie funkcja Eliashberga, bez konieczności rozwiązywania równań Eliashberga. Aby móc je zastosować w połączeniu z danymi doświadczalnymi, celem wyznaczenia λ , potrzebne jest ustalenie $\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$. Można ją oszacować, bazując na przybliżonym rozwiązaniu równań Eliashberga na skok ciepła w przejściu nadprzewodzącym [54]:

$$\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 1.43 \left(1 + 53 \left(\frac{T_c}{\omega_{\log}^{\alpha^2 F}} \right)^2 \ln \left(\frac{\omega_{\log}^{\alpha^2 F}}{3T_c} \right) \right).$$
(4.170)

Na koniec skomentujemy jeszcze problem wyboru wartości parametru ekranowanego oddziaływania kulombowskiego μ^* , oryginalnie wprowadzonego przez Morela i Andersona [55]. Przy konstrukcji swego wzoru, McMillan [34] postulował używanie $\mu^* = 0.13$ dla metali przejściowych i $\mu^* = 0.10$ dla układów "o prawie swobodnych elektronach". Allen i Dynes [53] używali $\mu^* = 0.10$. Generalnie uznaje się, m.in. na podstawie pracy Garlanda i Bennemanna [56], że μ^* skaluje się z gęstością stanów na poziomie Fermiego, zatem w układach z dominującymi elektronami s i p (o niższych gęstościach stanów) przyjmowane są niższe wartości, a w układach z metalami przejściowymi wyższe. Zakres $\mu^* = 0.10 - 0.15$ uznaje się za typowy, tzn. dla wielu materiałów temperatura krytyczna zostaje odtworzona, na podstawie λ obliczonej lub oszacowanej z ciepła właściwego, ze wzorów McMillana lub Allena-Dynesa przy μ^* mieszczącym się w tym przedziale.

Rozwój metod obliczeniowych dla nadprzewodników zmierza w kierunku bezpośredniego uwzględnienia odpychania elektron-elektron w obliczeniach T_c , co usunie konieczność postulowania parametru μ^* , tak jak w obliczeniach metodą SCDFT, użytą dla stopu Pb-Bi w tej pracy.
Rozdział 5

Korelacje elektronowe

W rozdziale tym przedstawimy dwie metody, które stosuje się do obliczeń struktury elektronowej układów z silnymi oddziaływaniami elektronowymi (korelacjami elektronowymi): DMFT i LDA+U. Zostały one zastosowane w tej pracy do obliczeń struktury elektronowej CeIr₃.

5.1 DMFT - wstęp

Teoria dynamicznego pola średniego DMFT (dynamical mean field theory) umożliwia uwzględnienie oddziaływania kulombowskiego silnie skorelowanych elektronów oraz ich hybrydyzacji z pozostałymi stanami elektronowymi w krysztale (w sposób dynamiczny, co pozwala uwzględnić stany o mieszanej walencyjności). Jak wiemy, wzięcie pod uwagę pełnej wielocząstkowej funkcji falowej elektronów w krysztale i uwzględnienie w hamiltonianie oddziaływania każdego elektronu z każdym jest niemożliwe. W teorii funkcjonału gęstości DFT ten problem wielocząstkowy zastępuje się problemem jednocząstkowym, a w hamiltonianie wszystkie oddziaływania typu elektron-elektron zastępuje się oddziaływaniem elektron - pole efektywne, wprowadzając poprawki wymienno-korelacyjne. W DMFT natomiast, stosuje się mapowanie problemu wielocząstkowego na jednocząstkowy za pomocą modelu domieszki (*impurity model*) w postaci modelu Andersona. Model ten uwzględnia silnie skorelowany orbital elektronowy (typu d lub f) jako domieszkę w niemagnetycznym materiale i opiera się na skonstruowaniu jednocząstkowej funkcji Greena dla tej domieszki. Ponieważ jest on sercem DMFT, omówimy go w kolejnym paragrafie.

5.2 Model Andersona

Model Andersona zostanie tutaj opisany na podstawie notatek z wykładu Dr. Jensa Michelsena [57]. Model ten opisuje obecność domieszki magnetycznej w niemagnetycznym materiale. Stany elektronowe tego materiału będziemy nazywać stanami matrycy (w literaturze używa się określenia *host*). Hamiltonian modelu ma postać:

$$H = H_c + H_d + H_t + H_U, (5.1)$$

gdzie

- $H_c = \sum_{k\sigma} \xi_k c^{\dagger}_{k\sigma} c_{k\sigma}$ i $H_d = \sum_{\sigma} \xi_d c^{\dagger}_{d\sigma} c_{d\sigma}$ to niezaburzony hamiltonian elektronów matrycy i domieszki (odpowiadający ich energii kinetycznej, bez oddziaływań); przyjęto $\xi_k = \epsilon_k \mu$, gdzie ϵ_k to energia jednocząstkowa, a μ to potencjał chemiczny
- $H_t = \sum_{k\sigma} t_k c^{\dagger}_{k\sigma} c_{d\sigma} + \sum_{k\sigma} t^*_k c^{\dagger}_{d\sigma} c_{k\sigma}$ opisuje *hopping* elektronów między matrycą a domieszką, czyli ich hybrydyzację (określoną przez parametr t_k)
- $H_U = U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}$ (gdzie $n_{d\sigma} = c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma}$ to operator liczby cząstek) to potencjał oddziaływania kulombowskiego on site domieszki (określonego przez parametr U)

Jego idea została zilustrowana na Rys. (5.1).



Rysunek 5.1: Idea modelu Andersona [58]: domieszka o poziomie energetyczynm ξ_d o oddziaływaniu kulombowskim U jest zanurzona w morzu cząstek matrycy o jednocząstkowych energiach ξ_k , przez co hybrydyzuje z nimi (miarą hybrydyzacji jest t_k). Na tej podstawie obliczana jest funkcja Greena, a stąd gęstość stanów (DOS) i pozostałe własności.

Zdefiniujmy dwie funkcje Greena:

1. funkcja Greena pasm przewodnictwa materiału matrycy

$$G_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) = -\langle T_{\tau}c_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau)c_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger}(0)\rangle, \qquad (5.2)$$

w reprezentacji położeniowej spełniająca równanie $(H + \frac{\partial}{\partial \tau})G_{k\sigma}(x,\tau) = \delta(r)\delta(t);$

2. funkcja Greena elektronu domieszki:

$$G_{d\sigma}(\tau) = -\langle T_{\tau}c_{d\sigma}(\tau)c_{d\sigma}^{\dagger}(0)\rangle, \qquad (5.3)$$

w reprezentacji położeniowej spełniająca równanie $(H + \frac{\partial}{\partial \tau})G_{d\sigma}(x,\tau) = \delta(\boldsymbol{r})\delta(t).$

Równanie ruchu Heisenberga funkcji Greena, jak pokazano w rozdziale o równaniach Eliashberga, ma postać

$$\frac{\partial}{\partial \tau} G_{d\sigma}(\tau) = [H, G_{d\sigma}(\tau)] = -\delta(\tau) \{ c_{d\sigma}(\tau), c_{d\sigma}^{\dagger}(0) \} - \langle T \frac{\partial}{\partial \tau} c_{d\sigma}(\tau) c_{d\sigma}^{\dagger}(0) \rangle,$$
(5.4)

przy czym operator anihilacji spełnia równanie ruchu

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c_{d\sigma}(\tau) = [H, c_{d\sigma}(\tau)] = e^{\tau H} [H, c_{d\sigma}] e^{-\tau H}.$$
(5.5)

5.2. MODEL ANDERSONA

Kolejne wyrazy hamiltonianu (biorąc pod uwagę reguły antykomutacji) dają

$$[H_c, c_{d\sigma}] = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma'} \xi_{\boldsymbol{k}} (c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{d\sigma} - c_{d\sigma} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{\boldsymbol{k}\sigma'}) = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma'} \xi_{\boldsymbol{k}} (c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{d\sigma} - c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{d\sigma}) = 0 \qquad (5.6)$$

$$[H_d, c_{d\sigma}] = \sum_{\sigma} \xi_{d'} (c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} - c_{d\sigma} c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d'\sigma'}) = \sum_{\sigma} \xi_{d'} \left(-c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - (\delta_{dd'} \delta_{\sigma\sigma'} - c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d\sigma}) c_{d'\sigma'} \right) = -\xi_d c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - (\delta_{dd'} \delta_{\sigma\sigma'} - c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d\sigma}) c_{d'\sigma'} = -\xi_d c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - (\delta_{dd'} \delta_{\sigma\sigma'} - c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d\sigma}) c_{d'\sigma'} \right) = -\xi_d c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - (\delta_{dd'} \delta_{\sigma\sigma'} - c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d\sigma}) c_{d'\sigma'} = -\xi_d c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - (\delta_{dd'} \delta_{\sigma\sigma'} - c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d\sigma}) c_{d'\sigma'} = -\xi_d c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - (\delta_{dd'} \delta_{\sigma\sigma'} - c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d\sigma}) c_{d'\sigma'} = -\xi_d c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - (\delta_{dd'} \delta_{\sigma\sigma'} - c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d\sigma}) c_{d'\sigma'} = -\xi_d c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - (\delta_{dd'} \delta_{\sigma\sigma'} - c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d\sigma}) c_{d'\sigma'} = -\xi_d c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - (\delta_{dd'} \delta_{\sigma\sigma'} - c^{\dagger}_{d'\sigma'} c_{d\sigma}) c_{d'\sigma'} = -\xi_d c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} c_{d'\sigma'}$$

$$[H_{t}, c_{d\sigma}] = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma'} (t_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}\sigma'}^{\dagger} c_{d'\sigma'} c_{d\sigma} + t_{\boldsymbol{k}}^{*} c_{d'\sigma'}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{d\sigma} - t_{\boldsymbol{k}} c_{d\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma'}^{\dagger} c_{d'\sigma'} - t_{\boldsymbol{k}}^{*} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}\sigma}) = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma'} (-t_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}\sigma'}^{\dagger} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - t_{\boldsymbol{k}}^{*} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d'\sigma'} - t_{\boldsymbol{k}}^{*} c_{d\sigma} c_{d'\sigma'} - t_{\boldsymbol{k}}^{*} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{d\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} - t_{\boldsymbol{k}}^{*} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} - t_{\boldsymbol{k}}^{*} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} - t_{\boldsymbol{k}}^{*} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} -$$

oraz

$$[H_U, c_{d\sigma}] = -U n_{d-\sigma} c_{d\sigma}.$$
(5.9)

Można to pokazać rozważając obydwa przypadki spinów z osobna:

$$\frac{1}{U}[H_U, c_{d\uparrow}] =^{\dagger}_{d'\uparrow} c_{d'\uparrow} c^{\dagger}_{d'\downarrow} c_{d'\downarrow} c_{d\uparrow} - c_{d\uparrow} c^{\dagger}_{d'\uparrow} c_{d'\uparrow} c^{\dagger}_{d'\downarrow} c_{d'\downarrow} = -n_{d\downarrow} c_{d\uparrow}$$
(5.10)

oraz podobnie

$$\frac{1}{U}[H_U, c_{d\downarrow}] =^{\dagger}_{d'\uparrow} c_{d'\uparrow} c^{\dagger}_{d'\downarrow} c_{d\downarrow} - c_{d\downarrow} c^{\dagger}_{d'\uparrow} c_{d'\uparrow} c_{d'\downarrow} c_{d'\downarrow} = -n_{d\uparrow} c_{d\downarrow}$$
(5.11)

Zatem pochodna operatora anihilacji wyraża się równaniem:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c_{d\sigma}(\tau) = e^{\tau H} (-\xi_d c_{d\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} t^*_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} + U c_{d\sigma} n_{d-\sigma}) e^{-\tau H} = -\xi_d c_{d\sigma}(\tau) - \sum_{\mathbf{k}} t^*_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) - U n_{d-\sigma}(\tau) c_{d\sigma}(\tau)$$
(5.12)

Analogicznie

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) = -\xi_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) - t_{\boldsymbol{k}} c_{d\sigma}(\tau).$$
(5.13)

Korzystając z równań 5.12 i 5.4 wracamy do funkcji Greena:

$$\frac{\partial}{\partial \tau}G_{d\sigma}(\tau) = -\delta(\tau) + \xi_d \langle Tc_{d\sigma}(\tau)c^{\dagger}_{d\sigma}(0) \rangle + \sum_{\boldsymbol{k}} t^*_{\boldsymbol{k}} \langle Tc_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau)c^{\dagger}_{d\sigma}(0) \rangle + U \langle Tn_{d-\sigma}(\tau)c_{d\sigma}(\tau)c^{\dagger}_{d\sigma}(0) \rangle.$$
(5.14)

Po przekształceniu:

$$(-\frac{\partial}{\partial\tau}-\xi_d)G_{d\sigma}(\tau) = \delta(\tau) - \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}}^* \langle Tc_{\mathbf{k}\sigma}(\tau)c_{d\sigma}^{\dagger}(0) \rangle = \delta(\tau) + \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}}^* F_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) - U \langle Tn_{d-\sigma}(\tau)c_{d\sigma}(\tau)c_{d\sigma}^{\dagger}(0) \rangle$$

$$(5.15)$$

gdzie

$$F_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) = -\langle Tc_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau)c_{d\sigma}^{\dagger}(0)\rangle$$
(5.16)

to nowa funkcja Greena, której równanie ruchu (analogicznie do Równania 5.4) ma postać:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} F_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) = -\delta(\tau) \{ c_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau), c_{d\sigma}^{\dagger}(0) \} - \langle T(\xi_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) - t_{\boldsymbol{k}} c_{d\sigma}(\tau)) c_{d\sigma}^{\dagger}(0) \rangle.$$
(5.17)

Po przekształceniu otrzymamy

$$\left(-\frac{\partial}{\partial\tau} - \xi_{\mathbf{k}}\right)F_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) = t_{\mathbf{k}}G_{d\sigma}(\tau).$$
(5.18)

Analogicznie niezaburzona funkcja Greena pasm $G_{0,k\sigma}(\tau)$ (związana tylko z hamiltonianem H_c odpowiadającym energii kinetycznej kwazicząstek - bez domieszki i bez potencjału oddziaływań) spełnia równanie ruchu Heisenberga:

$$\frac{\partial}{\partial \tau}G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) = [H_c, G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(\tau)] = -\delta(\tau)\{c_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau), c_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger}(0)\} - \langle T\frac{\partial}{\partial \tau}c_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau)c_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger}(0)\rangle = -\delta(\tau) + \xi_{\boldsymbol{k}}G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(\tau)$$
(5.19)

gdzie $\frac{\partial}{\partial \tau} c_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) = [H_c, c_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(\tau)] = e^{\tau H_c} [H_c, c_{0,\boldsymbol{k}\sigma}] e^{-\tau H_c} = -\xi_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}\sigma}$ analogicznie do równania 5.7. Podobnie niezaburzona funkcja Greena domieszki $G_{d\sigma}(\tau)$ (związana tylko z hamiltonianem H_d odpowiadającym energii kinetycznej domieszki) spełnia równanie ruchu Heisenberga:

$$\frac{\partial}{\partial \tau}G_{d\sigma}(\tau) = [H_d, G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(\tau)] = -\delta(\tau)\{c_{d\sigma}(\tau), c_{d\sigma}^{\dagger}(0)\} - \langle T\frac{\partial}{\partial \tau}c_{d\sigma}(\tau)c_{d\sigma}^{\dagger}(0)\rangle = -\delta(\tau) + \xi_d G_{0,d\sigma}(\tau).$$
(5.20)

Dostajemy zatem układ równań na funkcje Greena:

$$\begin{cases}
\left(-\frac{\partial}{\partial\tau} - \xi_{d}\right)G_{d\sigma}(\tau) &= \delta(\tau) + \sum_{\boldsymbol{k}} t_{\boldsymbol{k}}^{*}F_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) - U\langle Tn_{d-\sigma}(\tau)c_{d\sigma}(\tau)c_{d\sigma}^{\dagger}(0)\rangle \\
\left(-\frac{\partial}{\partial\tau} - \xi_{\boldsymbol{k}}\right)F_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) &= t_{\boldsymbol{k}}G_{d\sigma}(\tau) \\
\left(-\frac{\partial}{\partial\tau} - \xi_{\boldsymbol{k}}\right)G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) &= \delta(\tau) \\
\left(-\frac{\partial}{\partial\tau} - \xi_{d}\right)G_{0,\boldsymbol{d}\sigma}(\tau) &= \delta(\tau).
\end{cases}$$
(5.21)

5.2.1 Energia własna i energia hybrydyzacji przy U = 0

Przeprowadźmy transformatę Fouriera F_{τ} tych równań podobnie, jak robiliśmy to w rozdziale o równaniach Eliashberga, czyli pamiętając, że $F_{\tau}\{\frac{\partial}{\partial \tau}f(\tau)\} = -i\omega f(i\omega)$ oraz $F_{\tau}\{\delta(\tau)\} = 1$. Na razie dokonajmy tego przy założeniu U = 0 (brak oddziaływań kulombowskich):

$$\begin{cases}
(i\omega_n - \xi_d)G_{d\sigma}(i\omega_n) &= 1 + \sum_{\boldsymbol{k}} t_{\boldsymbol{k}}^* F_{\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n) \\
(i\omega_n - \xi_{\boldsymbol{k}})F_{\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n) &= t_{\boldsymbol{k}}G_{d\sigma}(i\omega_n) \\
(i\omega_n - \xi_{\boldsymbol{k}})G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n) &= 1 \\
(i\omega_n - \xi_d)G_{0,d\sigma}(i\omega_n) &= 1
\end{cases}$$
(5.22)

Co sprowadza się do

$$\begin{cases} G_{0,d\sigma}^{-1}(i\omega_n)G_{d\sigma}(i\omega_n) &= 1 + \sum_{\boldsymbol{k}} t_{\boldsymbol{k}}^* F_{\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n) \\ F_{\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n) &= t_{\boldsymbol{k}}G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n)G_{d\sigma}(i\omega_n) \end{cases}$$
(5.23)

a stąd:

$$G_{0,d\sigma}^{-1}(i\omega_n)G_{d\sigma}(i\omega_n) = 1 + \sum_{\boldsymbol{k}} |t_{\boldsymbol{k}}|^2 G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n)G_{d\sigma}(i\omega_n).$$
(5.24)

5.2. MODEL ANDERSONA

Przepiszmy to do postaci:

$$G_{d\sigma}(i\omega_n) = \frac{1}{G_{0,d\sigma}^{-1}(i\omega_n) - \sum_{\boldsymbol{k}} |t_{\boldsymbol{k}}|^2 G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n)} \equiv \frac{1}{G_{0,d\sigma}^{-1}(i\omega_n) - \Delta_{\sigma}(i\omega_n)},\tag{5.25}$$

a zatem energia własna ma postać

$$\Delta_{\sigma}(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} |t_{\mathbf{k}}|^2 G_{0,\mathbf{k}\sigma}(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|t_{\mathbf{k}}|^2}{i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}}}$$
(5.26)

i jest nazywana funkcją hybrydyzacji.

Zauważmy, że jest to uśrednienie hybrydyzacji po przestrzeni k, dlatego funkcję tą nazywa się polem średnim, a ponieważ zależy od częstości (a w przestrzeni rzeczywistej - od czasu), jest dynamicznym polem średnim. Funkcję tę można zapisać jako

$$\Delta_{\sigma}(i\omega_n) = \sum_{\boldsymbol{k}} \int d\xi \delta(\xi - \xi_{\boldsymbol{k}}) \frac{|\boldsymbol{t}_{\boldsymbol{k}}|^2}{i\omega_n - \xi} = \int d\xi \sum_{\boldsymbol{k}} \delta(\xi - \xi_{\boldsymbol{k}}) \frac{|\boldsymbol{t}_{\boldsymbol{k}(\xi)}|^2}{i\omega_n - \xi} = \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)}{i\omega_n - \xi}, \quad (5.27)$$

gdzie $\Gamma(\xi) = \sum_{k} \delta(\xi - \xi_{k}) |t_{k(\xi)}|^2$ to energia hybrydyzacji.

5.2.2 $U \neq 0$: Przybliżenie średniego pola

Podobne wyliczenie energii własnej przy $U \neq 0$ jest trudne, ponieważ próba wyliczenia dwucząstkowej funkcji Greena związaną z wyrazem z U w równaniach 5.21 prowadziłaby do powstania trzycząstkowej funkcji Greena, itd. Dlatego, aby pozostać przy jednocząstkowej funkcji Greena, wprowadza się przybliżenie pola średniego ¹

$$U\langle Tn_{d-\sigma}(\tau)c_{d\sigma}(\tau)c_{d\sigma}^{\dagger}(0)\rangle = U\langle Tc_{d-\sigma}^{\dagger}(\tau)c_{d-\sigma}(\tau)c_{d\sigma}(\tau)c_{d\sigma}^{\dagger}(0)\rangle \simeq$$

$$\simeq U\langle Tc_{d-\sigma}^{\dagger}(\tau)c_{d-\sigma}(\tau)\rangle\langle Tc_{d\sigma}(\tau)c_{d\sigma}^{\dagger}(0)\rangle = -U\langle n_{d-\sigma}\rangle G_{d\sigma}(\tau)$$
(5.29)

Wówczas transformata Fouriera równań 5.21 ma postać:

$$\begin{cases}
(i\omega_n - \xi_d)G_{d\sigma}(i\omega_n) &= 1 + \sum_{\boldsymbol{k}} t_{\boldsymbol{k}}^* F_{\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n) + U\langle n_{d-\sigma}\rangle G_{d\sigma}(i\omega_n) \\
(i\omega_n - \xi_{\boldsymbol{k}})F_{\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n) &= t_{\boldsymbol{k}}G_{d\sigma}(i\omega_n) \\
(i\omega_n - \xi_{\boldsymbol{k}})G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n) &= 1 \\
(i\omega_n - \xi_d)G_{0,d\sigma}(i\omega_n) &= 1,
\end{cases}$$
(5.30)

co daje

$$G_{d\sigma}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \xi_d - U\langle n_{d-\sigma} \rangle - \sum_{\boldsymbol{k}} |t_{\boldsymbol{k}}|^2 G_{0,\boldsymbol{k}\sigma}(i\omega_n)} \equiv \frac{1}{G_{0,d\sigma}^{-1}(i\omega_n) - \Sigma_{\sigma}^{SIAM}(i\omega_n)}.$$
 (5.31)

W powyższym równaniu nowa energia własna jest równa:

$$\Sigma_{\sigma}^{SIAM}(i\omega_n) = \Delta_{\sigma}(i\omega_n) + U\langle n_{d-\sigma} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|t_{\mathbf{k}}|^2}{i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}}} + U\langle n_{d-\sigma} \rangle.$$
(5.32)

 $^1{\rm Ten}$ sam wynik uzyskali
byśmy, gdyby w początkowym hamiltonianie założyć uśrednione oddziaływanie kulom
bowskie

$$H_U \simeq U(\langle n_{d\uparrow} \rangle n_{d\downarrow} + n_{d\uparrow} \langle n_{d\downarrow} \rangle) \tag{5.28}$$

stąd nazwa przybliżenia pola średniego.

Funkcja spektralna 5.2.3

Przeprowadzając analityczne rozszerzenie $(i\omega \rightarrow \omega + i\eta)$ powyższej funkcji Greena uzyskamy:

$$G_{d\sigma}(\omega) = \frac{1}{\omega + i\eta - \xi_d - U\langle n_{d-\sigma} \rangle - \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)}{\omega + i\eta - \xi}}.$$
(5.33)

Przyjmijmy $M_{d\sigma} \equiv \xi_d + U \langle n_{d-\sigma} \rangle$ oraz zauważmy, że $\int d\xi \frac{\Gamma(\xi)}{\omega + i\eta - \xi} = \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)(\omega - \epsilon - i\eta)}{(\omega - \xi)^2 + \eta^2}$, zatem

$$G_{d\sigma}(\omega) = \frac{1}{\omega - M_{d\sigma} - \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)(\omega-\epsilon)}{(\omega-\xi)^2 + \eta^2} + i\eta(1 + \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)}{(\omega-\xi)^2 + \eta^2})}$$

$$= \frac{\omega - M_{d\sigma} - \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)(\omega-\epsilon)}{(\omega-\xi)^2 + \eta^2} - i\eta(1 + \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)}{(\omega-\xi)^2 + \eta^2})}{(\omega - M_{d\sigma} - \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)(\omega-\epsilon)}{(\omega-\xi)^2 + \eta^2})^2 + \eta^2(1 + \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)}{(\omega-\xi)^2 + \eta^2})^2}$$
(5.34)

Obliczmy jej funkcję spektralną, tzn. funkcję

$$A_{d\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \Im(G_{d\sigma}(\omega)) = \frac{1}{\pi} \frac{2(\eta + \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)\eta}{(\omega - \xi)^2 + \eta^2})}{(\omega - M_{d\sigma} - \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)(\omega - \epsilon)}{(\omega - \xi)^2 + \eta^2})^2 + (\eta + \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)\eta}{(\omega - \xi)^2 + \eta^2})^2}$$
(5.35)

Przy $\eta \to 0$:

$$A_{d\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \Im(G_{d\sigma}(\omega)) = \frac{1}{\pi} \frac{2 \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)\eta}{(\omega-\xi)^2 + \eta^2}}{(\omega - M_{d\sigma} - \int d\xi \frac{\Gamma(\xi)}{\omega-\xi})^2 + (\int d\xi \frac{\Gamma(\xi)\eta}{(\omega-\xi)^2 + \eta^2})^2}|_{\eta \to 0}$$
(5.36)

Jeśli $\Gamma(\xi) = \Gamma = const.$, wówczas $\int d\xi \frac{\Gamma(\xi)\eta}{(\omega-\xi)^2+\eta^2}|_{\eta\to 0} = -\Gamma \frac{\arctan(\frac{\omega-\xi}{\eta})}{\eta}|_{\eta\to 0} = -\Gamma$ oraz $\int d\xi \frac{\Gamma(\xi)}{\omega-\xi} = \Gamma \int d\xi \frac{1}{\omega-\xi} = -\Gamma \ln(\omega-\xi), \text{ przy czym jeśli przedział całkowania jest symetryczny, to} \\ \int_{-D}^{D} d\xi \frac{\Gamma(\xi)}{\omega-\xi} = \ln \frac{\omega+D}{\omega-D} \to 0, \text{ jeśli } \omega << D.$

Wówczas funkcja spektralna zyskuje ostateczną postać:

$$A_{d\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi}\Im(G_{d\sigma}(\omega)) = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma}{(\omega - M_{d\sigma})^2 + \Gamma^2} \equiv \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma}{(\omega - \xi_d - U\langle n_{d-\sigma}\rangle)^2 + \Gamma^2}$$
(5.37)

o kształcie funkcji Lorenza. Zauważmy, że ponieważ zależność od k została wycałkowana, to $A_{d\sigma}(\omega)$ jest gęstością stanów domieszki.

5.2.4Własności funkcji spektralnej

Załóżmy najpierw U = 0, tzn. skupmy się na efekcie hybrydyzacji. Wówczas funkcja spektralna ma postać:

$$A_{d\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{2\Gamma}{(\omega - \xi_d)^2 + \Gamma^2}$$
(5.38)

Można zauważyć, że pik funkcji spektralnej występuje dla energii poziomu domieszki $\omega = \xi_d$. W tym punkcie $A(\omega = \xi_d) = \frac{2}{\Gamma}$, zatem im większa hybrydyzacja Γ , tym większe rozmycie tego piku. Analogiczną sytuację znamy z badań "zwykłej" struktury pasmowej kryształów, gdzie zwiększanie hybrydyzacji pomiędzy stanami elektronowymi (np. poprzez przyłożenie ciśnienia) powoduje zwiększanie dyspersji pasm w przestrzeni k i wygładzanie funkcji gęstości stanów.

Wróćmy teraz do pełnej postaci funkcji spektralnej, uwzględniającej oddziaływanie kulombowskie. Wydawać by się mogło, że przesuwa ono pik o wartość $U\langle n_{d-\sigma}\rangle$. Należy jednak pamiętać, że jest to gęstość stanów na spin σ . Całkowita gęstość stanów to suma ²

$$A(\omega) = A_{d\sigma}(\omega) + A_{d-\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{2\Gamma}{(\omega - \xi_d - U\langle n_{d-\sigma} \rangle)^2 + \Gamma^2} + \frac{1}{\pi} \frac{2\Gamma}{(\omega - \xi_d - U\langle n_{d\sigma} \rangle)^2 + \Gamma^2}$$
(5.40)

gdzie $N = \langle n_{d\sigma} + n_{d-\sigma} \rangle$ to całkowite obsadzenie stanu domieszki.

Gdy materiał jest niespolaryzowany spinowo $(\langle n_{d\sigma} \rangle = \langle n_{d-\sigma} \rangle = \frac{N}{2})$, gęstość stanów ma pik w $\omega_1 = \xi_d + \frac{1}{2}UN$. Gdy materiał jest spolaryzowany spinowo (magnetyzacja $M = \langle n_{d\uparrow} \rangle - \langle n_{d\downarrow} \rangle \neq 0$), to pojawiają się dwa piki - tzw. pasma Hubbarda rozłożone symetrycznie wokół ω_1 , w $\omega_2 = \xi_d + Un_{\sigma} = \omega_1 + U(n_{\sigma} - \frac{N}{2})$ oraz $\omega_3 = \xi_d + Un_{-\sigma} = \xi_d + UN - Un_{\sigma} = \omega_1 - U(n_{\sigma} - \frac{N}{2})$. Ich położenie zależy zatem zarówno od U, jak i obsadzenia n_{σ} . Ich rozmycie natomiast zależy od hybrydyzacji Γ podobnie jak w przypadku bez U. Widać to na Rys. 5.2, gdzie przedstawiono funkcję spektralną z równania 5.40 przy różnych wartościach parametrów.



Rysunek 5.2: Funkcja spektralna domieszki obliczona z równania 5.40 przy założeniu N = 1 oraz: a) U=20, $\Gamma = 4$ i różnych obsadzeń n_{σ} ; b) $\Gamma = 4$, $n_{\sigma} = 0.15$ i różnych U (miary oddziaływania kulombowskiego); c) U = 20, $n_{\sigma} = 15$ i różnych Γ (miary hybrydyzacji).

Należy pamiętać, że gęstość stanów domieszki w realnym materiale nakłada się na gęstość stanów pozostałych elektronów. Aby ją obliczyć, należałoby obliczyć ich funkcję Greena $G_{k\sigma}$. Obliczenia byłyby podobne do powyższych, z tym że bez U (które dotyczy tylko domieszki). Gęstość stanów ma zatem pik w $\omega = 0$ (na poziomie Fermiego) i jest to tzw. pik Kondo.

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{0} \frac{d\omega}{2\pi} (\omega) A_{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \arctan(\frac{\Gamma}{\xi_d + U \langle n_{d-\sigma} \rangle})$$
(5.39)

Jest to warunek, który musi spełniać funkcja spektralna $A(\omega)$. Zauważmy na przykład, że materiał nie jest spolaryzowany spinowo $(\langle n_{d\sigma} \rangle = \langle n_{d-\sigma} \rangle = \frac{N}{2})$ dla $\xi_d + \frac{UN}{2} = 0$, zatem $\xi_d = -\frac{UN}{2}$.

²To równanie w swej istocie jest samouzgodnione. Na podstawie gęstości stanów można bowiem policzyć obsadzenie (górna granica całkowania wynika z faktu, że energia jednocząstkowa jest już przesunięta względem energii Fermiego $\xi_d = \epsilon_d - \mu$)

Prowadzi to do charakterystycznej 3-pikowej struktury DOS, której schemat przedstawiono na poniższym rysunku.



Rysunek 5.3: Schematyczna gęstość stanów całkowita: bez U (po lewej) i z U (po prawej). DOS po prawej ma charakterystyczny pik Kondo w $\omega = E_F$ i dwa pasma Hubbarda. Rysunek na podstawie [59].

5.2.5 "Niezaburzona" funkcja Greena

Na potrzeby DMFT zdefiniujmy również niezaburzoną funkcję Greena. Jak pamiętamy, niezaburzona funkcja Greena $G_{0d\sigma}(i\omega_n)$ odpowiada stanowi bez oddziaływań, a funkcja Greena $G_{d\sigma}(i\omega_n)$ w przypadku modelu Andersona odpowiada stanowi "udekorowanemu" oddziaływaniem domieszki z matrycą oraz oddziaływaniem kulombowskim. Niezaburzona funkcja Greena $G_{0d\sigma}^{SIAM}(i\omega_n)$ odpowiada stanowi "udekorowanemu" tylko oddziaływaniem domieszki z matrycą, a zatem odpowiada tej z równania 5.25,

$$\tilde{G}_{0\sigma}(i\omega_n) \equiv \frac{1}{G_{0,d\sigma}^{-1}(i\omega_n) - \Delta_{\sigma}(i\omega_n)} = \frac{1}{i\omega_n - \xi_d - \sum_{\mathbf{k}} \frac{|t_{\mathbf{k}}|^2}{i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}}}}.$$
(5.41)

Na taką funkcję Greena można patrzeć jak na funkcję, z której odseparowano zjawisko lokalne jakim jest oddziaływanie kulombowskie *on-site*, a zależność od nielokalnych zjawisk (hoppingu między pozycjami atomowymi, który po przejściu do przestrzeni pędów powoduje dyspersję w funkcji wektora \boldsymbol{k}) została wysumowana. Wówczas pełną funkcję Greena można zapisać jako

$$G_{\sigma}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \xi_d - \Delta_{\sigma}(i\omega_n) - U\langle n_{d-\sigma}\rangle} \equiv \frac{1}{\tilde{G}_{0d\sigma}(i\omega_n) - \tilde{\Sigma}_{d\sigma}},$$
(5.42)

gdzie

$$\tilde{\Sigma}_{d\sigma} = U \langle n_{d-\sigma} \rangle = U \langle T c^{\dagger}_{d-\sigma} c_{d-\sigma} \rangle.$$
(5.43)

5.3 Model Hubbarda

Ogólniejszym od modelu Andersona jest model Hubbarda, który opisuje układ cząstek oddziałujących ze sobą kulombowsko. Jego hamiltonian to

$$H = H_c + H_U, (5.44)$$

gdzie

• $H_c = \sum_{k\sigma} \xi_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma}$ to niezaburzony hamiltonian wszystkich cząstek układu (odpowiadający ich energii kinetycznej, bez oddziaływań); • $H_U = \frac{U}{N} \sum_{\boldsymbol{k} p \boldsymbol{q}} c^{\dagger}_{\mathbf{p}-\boldsymbol{q}\uparrow} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\mathbf{p}\uparrow}$ to potencjał oddziaływania kulombowskiego wszystkich cząstek (określonego przez parametr U). Najczęściej przyjmuje się oddziaływanie typu on-site, $H_U = U \sum_{\boldsymbol{k}} n_{\boldsymbol{k}\uparrow} n_{\boldsymbol{k}\downarrow}$.

Model Andersona to uproszczony model Hubbarda, w którym orbitale atomowe podzielono na te należące do matrycy (gdzie korelacje elektronowe są małe) oraz na domieszkę (o silnych korelacjach), a oddziaływanie kulombowskie wszystkich orbitali zostało zamienione na oddziaływanie kulombowskie *on-site* domieszki (bo tylko dla niej korelacje są silne) oraz hybrydyzację domieszki z matrycą (oddziaływanie typu *hopping*). Takie uproszczenie umożliwiło obliczenie energii własnej i funkcji spektralnej domieszki.

W przypadku model Hubbarda funkcja Greena ma postać

$$G_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau) = -\langle T_{\tau}c_{\boldsymbol{k}\sigma}(\tau)c_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger}(0)\rangle$$
(5.45)

i spełnia równanie Schrodingera $(H + \frac{\partial}{\partial \tau})G_{k\sigma}(\tau) = \delta(\tau)$. Transformacja Fouriera tego równania daje

$$(-\xi_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\mathbf{k}}(i\omega_n) + i\omega_n)G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 1$$
(5.46)

co daje

$$G_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \xi_{\boldsymbol{k}} - \Sigma_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n)} \equiv \frac{1}{G_{0,\boldsymbol{k}}^{-1}(i\omega_n) - \Sigma_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n)}.$$
(5.47)

Wyrażenie to jest podobne do funkcji Greena domieszki w modelu Andersona (równanie 5.31), ale tutaj zachowana jest zależność od \mathbf{k} . Wobec tego funkcja spektralna $A_{\mathbf{k}}(\omega)$ obliczona na jej podstawie również zależy od \mathbf{k} i można ją wyrysować wzdłuż kierunków wysokiej symetrii, podobnie jak strukturę pasmową. Jednak w przeciwieństwie do modelu Andersona nie jesteśmy w stanie obliczyć energii własnej $\Sigma_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ ze względu na skomplikowany charakter oddziaływania. Uśrednienie tej funkcji po wszystkich punktach \mathbf{k} daje tzw. lokalną funkcję Greena:

$$G_{ii}(i\omega_n) = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}} G_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n) = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{i\omega_n - \xi_{\boldsymbol{k}} - \Sigma_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n)}.$$
(5.48)

5.4 DMFT

Ideą DMFT [59] jest zmapowanie problemu całego kryształu, w którym wszystkie atomy oddziałują kulombowsko (jak w modelu Hubbarda) do problemu pojedynczego orbitalu atomowego, dla którego korelacje chcemy uwzględnić w sposób dokładny, zanurzonego w "morzu" elektronów pozostałych atomów i dla tego orbitalu rozwiązuje się model Andersona. Oznacza to rozwiązanie modelu Hubbarda przy założeniu, że jego niezaburzona lokalna funkcja Greena $G_{0,ii}$ jest równa niezaburzonej funkcji Greena \tilde{G}_0 domieszki z modelu Andersona [60]. Podobnie czynimy z energią własną

$$\begin{cases} G_{0,ii}(i\omega_n) &= \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{i\omega_n - \xi_{\boldsymbol{k}}} = \tilde{G}_{0,d\sigma}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \xi_d - \Delta_{\sigma}(i\omega_n)} \\ \Sigma_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n) &\simeq \tilde{\Sigma}_{d\sigma}(i\omega_n) \end{cases}$$
(5.49)



Rysunek 5.4: Schemat ideowy DMFT [59]: kryształ, czyli nieskończoną sieć atomów, zastępujemy problemem pojedynczego atomu (domieszki), który w sposób dynamiczny (zależny od czasu) oddziałuje z morzem elektronów pozostałych atomów, dzięki czemu jest możliwy hopping elektronów pomiędzy domieszką a pozostałymi atomami. Na schemacie widoczny jest przykład: orbital *s* domieszki, który najpierw jest w stanie $|0\rangle$ (orbital nieobsadzony), następnie w stanie $|\uparrow\rangle$, czyli jest obsadzony jednym elektronem, a potem w stanie $|\uparrow\downarrow\rangle$, czyli jest obsadzony dwoma elektronami.

a zatem

$$\begin{cases} G_{ii}(i\omega_n) &= \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{i\omega_n - \xi_{\boldsymbol{k}} - \Sigma_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n)} = G_{d\sigma}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \xi_d - \Delta_{\sigma}(i\omega_n) - \tilde{\Sigma}_{\sigma}} \\ \Sigma_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n) &\simeq \tilde{\Sigma}_{d\sigma}(i\omega_n). \end{cases}$$
(5.50)

Stąd uzyskujemy funkcję Greena

$$G_{ii}(i\omega_n) = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{i\omega_n - \xi_{\boldsymbol{k}} - \tilde{\Sigma}_{d\sigma}} = \frac{1}{i\omega_n - \xi_d - \Delta_{\sigma}(i\omega_n) - \tilde{\Sigma}_{d\sigma}}.$$
 (5.51)

W ten sposób niemożliwy do rozwiązania problem wszystkich cząstek oddziałujących kulombowsko zastępujemy problemem cząstki (o której wiemy, że charakteryzuje się silnymi korelacjami) "udekorowanej" uśrednioną hybrydyzacją z pozostałymi cząstkami i tylko dla tej cząstki uwzględniamy oddziaływanie kulombowskie *on-site*. Hybrydyzacja - jak pokazano powyżej - w języku modelu Andersona wynika z *hoppingu* między domieszką a matrycą (w języku DMFT to samo zjawisko nazywa się oddziaływaniem - "kąpielą" - tej domieszki w morzu pozostałych cząstek).

Hopping ten jest uwzględniony w sposób dynamiczny, tzn. jak pokazano przy dyskusji modelu Andersona, funkcja hybrydyzacji jest zależna od czasu (częstości). Ponadto jest ona uśredniona po przestrzeni \mathbf{k} , co czyni ją dynamicznym polem średnim, od czego powstała nazwa DMFT (*dynamical mean field theory*).

Dzięki uwzględnieniu *hoppingu* w sposób dynamiczny możliwe jest symulowanie układów o mieszanej walencyjności, bowiem z czasem obsadzenie orbitalu atomowego domieszki może się zmieniać. Idea DMFT jest podsumowana na Rys. 5.4.

Aby obliczyć funkcję Greena i energię własną domieszki (z których następnie można obliczyć funkcję spektralną i inne własności), stosuje się następujący schemat DMFT [61]

- 1. Zakładamy pewne Σ i $\xi_{\boldsymbol{k}}$
- 2. Obliczamy funkcję Greena G_{ii} z modelu Hubbarda (Równanie 5.48 przy $\Sigma_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \simeq \Sigma$).
- 3. Z Równania 5.51 obliczamy funkcję hybrydyzacji Δ_σ i energię jednocząstkową domieszki ξ_d
- 4. Są to dane wejściowe do modelu Andersona. Na ich podstawie obliczamy funkcję Greena domieszki i jej energię własną $\tilde{G}_{0,d\sigma}$, zdefiniowane równaniem 5.42. Algorytmy służące do tego nazywane są *impurity solver* [62].
- 5. Sprawdzamy warunek zbieżności $|\tilde{\Sigma} \Sigma| < \epsilon$. Jeśli nie jest spełniony, to zakładamy $\Sigma = \tilde{\Sigma}$ i powtarzamy kroki (2-5).

Jednak do rozwiązania należy jeszcze obliczyć energie jednocząstkowe ξ_k . W podejściu łączącym DMFT z obliczeniami *ab initio*, DFT+DMFT, oblicza się je za pomocą standardowych metod teorii funkcjonału gęstości. To jednak powoduje, że korelacje są uwzględnione dwukrotnie - raz przy rozwiązywaniu równań Kohna-Shama (w potencjale wymienno-korelacyjnym), a drugi raz w modelu Hubbarda. Zjawisko to nazywa się *double-counting* [63] i wymaga odjęcia od $\tilde{\Sigma}$ potencjału związanego z korelacją uwzględnioną w równaniach Kohna-Shama, $\tilde{\Sigma} \to \tilde{\Sigma} - V_{DC}$. Schemat obliczeń DFT+DMFT wygląda następująco:

- 1. Przeprowadza się zwykły cykl samouzgodniony w ramach DFT, czyli na podstawie przyjętej gęstości elektronowej, za pomocą układu równań Kohna-Shama uzyskuje się uzbieżnioną gęstość elektronową i energie jednocząstkowe ξ_k danego układu.
- 2. Przeprowadza się obliczenia DMFT w
g. wcześniej podanego schematu, z uwzględnieniem obliczonych
 ξ_k i zjawiska double-counting
- 3. Na podstawie uzyskanej energii własnej oblicza się nową gęstość elektronową
- 4. Powtarza się kroki (1-3)

Dalsze szczegóły implementacji metody DMFT, w tym zasad działania *impurity solver* i sposobu obliczania funkcji Greena, zostały opisane w artykułach [60, 62–65].

5.5 LDA+U

DMFT jest skomplikowaną procedurą, wymagającą wielokrotnie dłuższego czasu obliczeniowego, niż standardowe obliczenia DFT. Prostszą i najczęściej używaną metodą, mającą poprawić opis układów z silnymi oddziaływaniami elektronowymi (w szczególności zawierających pierwiastki ziem rzadkich) jest tzw. LDA+U. W podejściu tym uwzględnia się oddziaływanie kulombowskie on-site dla "domieszki" (atomu o silnych korelacjach) poprzez wyraz zależny od średniego obsadzenia stanu "silnie skorelowanego". W przeciwieństwie do DMFT nie uwzględnia się hybrydyzacji z pozostałymi elektronami w układzie (parametr hoppingu $t_{\mathbf{k}} = 0$). W ten sposób model Hubbarda upraszcza się do hamiltonianu w przybliżeniu lokalnej gęstości, LDA, od którego odejmuje się część, która w sposób przybliżony uwzględniała efekt oddziaływania kulombowskiego on-site "domieszki" oraz dodaje się wyraz typu Hubbarda, który uwzględnia to oddziaływanie dokładniej - w postaci H_U w przybliżeniu pola średniego,

$$H = H_c + H_U \simeq H^{LDA} - \frac{U}{2} \langle n_d \rangle (\langle n_d \rangle - 1) + U \langle n_{d\uparrow} \rangle \langle n_{d\downarrow} \rangle$$
(5.52)

gdzie $n_d = n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}$ to obsadzenie stanu "domieszki". W tym schemacie U jest parametrem wejściowym. Warto zauważyć, że wyraz $-\frac{U}{2}\langle n_d \rangle (\langle n_d \rangle - 1)$ sprowadza się do poprawienia hamiltonianu z kwadratowej zależności energii od obsadzenia do fizycznie poprawnej liniowej zależności, co przedstawiono na Rys. 5.5.



Rysunek 5.5: Zależność potencjału korelacyjnego od obsadzenia orbitalu w podejściu LDA jest kwadratowa (czarna linia), a powinna być liniowa (czerwona linia) i LDA+U wnosi tę poprawkę. Rysunek pochodzi z [66].

Zastanówmy się, jaki jest wpływ metody LDA+U na strukturę elektronową. Przypomnijmy, że w modelu Andersona pod wpływem oddziaływania kulombowskiego w przypadku niespolaryzowanym spinowo pojawia się pik w gęstości stanów, odległy od energii jednocząstkowej domieszki o $\frac{1}{2}Un_d$, rozmyty o efekt hybrydyzacji. W przypadku LDA+U również pojawi się ten pik, ale nie będzie on rozmyty. Oznacza to, że uwzględnienie wyrazu Hubbarda przesuwa stan "domieszki" o sztywną wartość proporcjonalną do parametru U.

Jest to najprostsze podejście do metody LDA+U. Szybko jednak zauważono, że wynik nie jest niezależny od obrotu bazy atomowych funkcji falowych [66,67]. Aby to poprawić, zmodyfikowano powyższy wzór i wprowadzono dodatkowy parametr wymiany J. Okazuje się jednak, że ostatecznie wynik zależny jest od $U_{eff} = U - J$, zatem w obliczeniach można definiować właśnie U_{eff} zamiast U i J osobno [67].

5.6 Jak obliczyć U_{eff} ?

5.6.1 LDA+U

W literaturze, w większości obliczeń metodą LDA+U, (określane też jako GGA+U, jeśli stosuje się funkcjonał wymienno-korelacyjny, obliczany z poprawkami gradientowymi), parametr U jest parametrem swobodnym. Jeżeli jest taka możliwość, to wartość U dobiera się aby odtworzyć kształt widm fotoemisji, wartości momentów magnetycznych czy typ uporządkowania magnetycznego. Ale można również próbować wyliczyć wartość U. Jak zauważono wyżej, w hamiltonianie LDA oddziaływanie kulombowskie jest opisane przez wyraz $\frac{U_{eff}}{2}n(n-1)$ (gdzie $n \equiv \langle n_d \rangle$ to obsadzenie "domieszki"), co oznacza, że różnica energii całkowitej układu o $n + \frac{1}{2}$ i o $n - \frac{1}{2}$ cząstkach wynosi $\Delta E = E(n + \frac{1}{2}) - E(n - \frac{1}{2}) = U_{eff}(n - \frac{1}{2})$, zatem $\frac{\partial(\Delta E)}{\partial n} = U_{eff}$. W metodzie opisanej przez Madsena i Novaka [67, 68] parametr U można więc obliczyć jako

$$U_{eff} \equiv \frac{\partial E(n+\frac{1}{2})}{\partial n} - \frac{\partial E(n-\frac{1}{2})}{\partial n} = \xi_{d\uparrow}((n+1)/2, n/2) - \xi_{d\uparrow}((n+1)/2, n/2 - 1), \quad (5.53)$$

gdzie $\xi_{d\uparrow}(n_1, n_2) \equiv \epsilon_{d\uparrow}(n_1, n_2) - \epsilon_F(n_1, n_2)$ to poziom energetyczny orbitalu *d* o spinie \uparrow (gdzie przez *d* rozumie się orbital o silnych korelacjach, czyli najczęściej orbital *d* lub *f*) przy obsadzeniu równym kolejno n_1 i n_2 dla spinu \uparrow i dla spinu \downarrow , obliczony względem energii Fermiego ϵ_F .

W powyższym równaniu wykorzystano tzw. twierdzenie Janaka [67,68], czyli równość $\frac{\partial E(n_1+n_2)}{\partial n} = \xi_{d\uparrow}(n_1, n_2)$, która umożliwia obliczenie poziomu energetycznego orbitalu na podstawie energii całkowitej $E(n_1 + n_2)$ układu obliczonej w funkcji obsadzenia orbitalu d, równego $n_1 + n_2$.

W praktyce w kodach obliczeniowych typu *all-electron* liczenie U_{eff} polega to na stworzeniu superkomórki materiału i wyróżnieniu jednego atomu jako "domieszki". Dla tego atomu zmienia się charakter n_1 elektronów walencyjnych orbitalu d o spinie \uparrow oraz n_2 elektronów walencyjnych orbitalu d o spinie \downarrow na elektrony rdzeniowe (aby uniknąć ich hybrydyzacji z pozostałymi orbitalami) i oblicza się ich poziom energetyczny $\epsilon_{d\sigma}$. Dokładna instrukcja dla kodu obliczeniowego WIEN2k jest podana w źródle [68].

5.6.2 DMFT

W DMFT również definiuje się parametry U i J, ale mają one inny charakter.

W DMFT człon oddziaływania kulombowskiego jest liczony dokładnie (nie przez przybliżenie typu on-site) i wobec tego U nie jest stałym parametrem. Człon ten w drugiej kwantyzacji ma postać [69,70]

$$H_U = \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4} U_{m_1 m_2 m_3 m_4} \psi^{\dagger}_{m_1 \uparrow} \psi^{\dagger}_{m_1 \uparrow} \psi^{\dagger}_{m_2 \downarrow} \psi_{m_3 \uparrow} \psi_{m_4 \downarrow}$$
(5.54)

gdzie ψ_{ms} to operatory pola, natomiast $U_{m_1m_2m_3m_4}$ oblicza się w bazie funkcji atomowych $\{R_{lm} = u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})\},$

$$U_{m_1m_2m_3m_4} \equiv \langle R_{lm1}(\mathbf{r}) R_{lm2}(\mathbf{r}') | V_{DMFT}(\mathbf{r}) | R_{lm3}(\mathbf{r}') R_{lm4}(\mathbf{r}) \rangle.$$
(5.55)

ROZDZIAŁ 5. KORELACJE ELEKTRONOWE

Jeśli potencjał ma charakter potencjału Yukawy $V_{DMFT} = \frac{\exp(-\alpha |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}$, to wówczas daje się to uprościć do postaci

$$\sum_{mn} \frac{4\pi}{2n+1} \langle Y_{lm_1} | Y_{nm} | Y_{lm_4} \rangle \langle Y_{lm_2} | Y_{nm}^* | Y_{lm_3} \rangle F^n$$
(5.56)

gdzie F^n to tzw. całki Slatera (zdefiniowane w pracy [70]), których wartość zależy od α . Jednak w praktyce parametrem wprowadzanym do programu jest $U \equiv F^0$, a na tej podstawie jest obliczane α . Parametr J daje się wyliczyć z pozostałych całek Slatera i np. dla Ce dla U = 6 eV uzyskuje się J = 0.7 eV, co daje $U_{eff} = U - J \simeq 5$ eV używane w GGA+U. W praktyce, ponieważ wartość J dla danego U jest ustalona, to zamiast wyliczać go w programie, podaje się go jako parametr podobnie jak U, by zaoszczędzić czas obliczeniowy.

Parametr U dla DMFT można obliczyć analogicznie jak dla GGA+U, z tym że dla DMFT twierdzenie Janaka nie jest słuszne i dlatego należy obliczyć wprost z

$$U = U_{eff} + J \equiv \frac{1}{2} \Big(E(n+1) - E(n) \Big) - \Big(E(n) - E(n-1) \Big) = \frac{1}{2} (E(n+1) - 2E(n) + E(n-1)) + J,$$
(5.57)

gdzie

$$-J \equiv (E(n, s_z = 1) - E(n, s_z = 0)) = \left(E(n_{\uparrow} = \frac{n}{2} + 1, n_{\downarrow} = \frac{n}{2} - 1) - E(n_{\uparrow} = \frac{n}{2}, n_{\downarrow} = \frac{n}{2}).$$
(5.58)

Rozdział 6

Efekty relatywistyczne

W rozdziale tym krótko opisano równanie Diraca oraz wynikające z niego relatywistyczne poprawki, mające wpływ na strukturę elektronową kryształów. Do efektów tych, w szczególności sprzężenia spin-orbita, będziemy się odnosić wielokrotnie w dalszej części rozprawy.

6.1 Pojedynczy elektron swobodny i równanie Diraca

Równanie Diraca, czyli relatywistyczne, kwantowe równanie falowe opisujące elektron, może zostać wyprowadzone metodą kwantyzacji klasycznego hamiltonianu cząstki swobodnej w wersji relatywistycznej [71,72]. Równanie Diraca dla cząstki swobodnej ma postać [73]:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = H_D\psi. \tag{6.1}$$

Jest ono niezmiennicze względem transformacji Lorentza. H_D to hamiltonian Diraca:

$$H_D = c \sum_{i=1}^{3} \alpha_i p_i + \beta m c^2 = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p} + \beta m c^2, \qquad (6.2)$$

gdzie c to prędkość światła, \boldsymbol{p} - wektorowy operator pędu, ψ - czterokomponentowa funkcja falowa, α_i i β to macierze spełniające reguły antykomutacji,

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ \sigma_3 & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix}$$
(6.3)

gdzie 1 to macierz jednostkowa o wymiarach 2x2, a σ_i to macierze Pauliego

6.1.1 Spin

W odróżnieniu od równania Schrödingera, spin pojawia się w równaniu Diraca dla cząstki w polu elektromagnetycznym określonym przez czteropotencjał $A^{\mu} = (A_0, \mathbf{A})$, gdzie $V = cA_0$ to skalarny potencjał elektrostatyczny, natomiast \mathbf{A} to wektorowy potencjał pola magnetycznego. Uwzględnienie tego pola w równaniu 6.1 polega na zamianie $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + eA_0$ oraz $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + e\mathbf{A}$. W efekcie uzyskuje się:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + eA_0\right)\psi = \left(c\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{p} + e\boldsymbol{A}) + \beta mc^2\right)\psi \equiv H_D\psi.$$
(6.4)

Hamiltonian Diraca można wtedy sprowadzić do postaci $H_D = H_1 + mc^2$, gdzie

$$H_1 = \frac{1}{2m} (\boldsymbol{p} + e\boldsymbol{A})^2 + \frac{\hbar e}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}.$$
 (6.5)

Ma on taką samą postać jak hamiltonian nierelatywistycznej cząstki w polu elektromagnetycznym, poza jednym dodatkowym składnikiem: $\frac{\hbar e}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}$, który stanowi dodatkową energię potencjalną elektronu, związaną ze spinowym momentem magnetycznym elektronu:

$$\mu = -\frac{\hbar e}{2m}\boldsymbol{\sigma} = -\frac{e}{m}\boldsymbol{S},\tag{6.6}$$

gdzie $S = \frac{1}{2}\hbar\sigma$ to spinowy moment pędu.

6.1.2 Liczby kwantowe i funkcja falowa

W mechanice nierelatywistycznej, hamiltonian Schrödinera cząstki swobodnej komutuje z kwadratem oraz z-ową składową orbitalnego i spinowego momentu pędu ($[X, H_{schr}] = 0$, gdzie $X = \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z$). Wobec tego ich wartości własne, określone przez

$$\boldsymbol{L}^{2}\psi = \hbar^{2}l(l+1)\psi, \quad L_{z}\psi = \hbar m_{l}\psi, \quad \boldsymbol{S}^{2}\psi = \hbar^{2}s(s+1)\psi, \quad S_{z}\psi = \hbar m_{s}\psi$$
(6.7)

są całkami ruchu. Stan własny elektronu jest opisany przez zestaw liczb kwantowych (n, l, m_l, s, m_s) , gdzie $n, l = 0, 1, ..., n - 1, m_l = -l, ..., l, s = \frac{1}{2}$ i $m_s = \pm \frac{1}{2}$ to kolejno główna, poboczna, magnetyczna, spinowa i magnetyczna spinowa liczba kwantowa.

W mechanice relatywistycznej, z powodu zależności od $\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p}$, a więc również od $\boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}$ (tzw. oddziaływanie spin-orbita opisane poniżej), hamiltonian Diraca nie komutuje z z-ową składową orbitalnego ani spinowego momentu pędu ($[L_z, H_D] = i\hbar c(\alpha_1 p_2 - \alpha_2 p_1) \neq 0$), natomiast komutuje z z-ową składową operatora całkowitego momentu pędu,

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} , \quad [J_z, H] = 0. \tag{6.8}$$

Liczbami kwantowymi opisującymi stan relatywistycznego elektronu są zatem (n, l, s, j, m_j) , gdzie j i m_j są są związane z operatorem całkowitego momentu pędu

$$\boldsymbol{J}^{2}\psi = \hbar^{2}j(j+1)\psi, \quad J_{z}\psi = \hbar m_{j}\psi$$
(6.9)

gdzie $j = |l \pm \frac{1}{2}|, m_j = -j, ..., j^{-1}.$

Aby uwzględnić spin w formalizmie nierelatywistycznym, funkcję falową w równaniu Schrödingera przemnażamy przez dwukomponentowy spinor Pauliego:

$$\psi_{nlm_lm_s} = \psi_{nlm_l}\chi_{m_s} , \quad \chi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix} , \quad \chi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix}.$$
 (6.10)

W przypadku relatywistycznym stanami własnymi elektronu są czterokomponentowe bispinory:

$$\psi_{nlsjm_j} = \begin{pmatrix} \phi \\ \xi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi^+ \\ \phi^- \\ \xi^+ \\ \xi^- \end{pmatrix}$$
(6.11)

¹Warto zauważyć, że liczby kwantowe *l* i *j* są w obliczeniach często zastąpione jedną liczbą $\kappa = \mp (j + \frac{1}{2})$ (dla $j = |j \pm \frac{1}{2}|$), dzięki czemu liczba liczb kwantowych jest zredukowana

złożone z dwóch spinorów: "dużego" ϕ i "małego" ξ . Każdy z nich złożony jest ze składowej dla spinu w górę ($m_s = 1/2$) i w dół ($m_s = -1/2$). Nazwy te są odbiciem faktu, że w przybliżeniu rzędu $\frac{1}{c^2}$ spinor mały: $\xi \simeq \frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{p} - eA_0)\phi$ jest o rząd $\frac{v}{c}$ mniejszy od spinora dużego. Gęstość cząstek (gęstość prawdopodobieństwa) obliczamy wzorem $\rho(\boldsymbol{r}) = \phi^{\dagger}\phi + \xi^{\dagger}\xi$.

6.1.3 Poprawki relatywistyczne

Dla celów interpretacji wyników oraz dla stworzenia efektywnego schematu obliczeniowego hamiltonian Diraca przedstawia się w postaci hamiltonianu Schrödingera, uzupełnionego o trzy poprawki:

$$H_D^{\text{approx}} = H_{schr} + H_m + H_{dar} + H_{so}.$$
(6.12)

Procedurę wyprowadzenia powyższego wzoru przedstawiono w Dodatku D.4. Kolejnymi poprawkami są:

• Poprawka "relatywistycznego wzrostu masy":

$$H_m \equiv -\frac{\boldsymbol{p}^4}{8m^3c^2},\tag{6.13}$$

gdzie masa w powyższym równaniu jest równa $m = \gamma m_0$; m_0 jest masą spoczynkową, a $\gamma = (1 - \frac{v^2}{c^2})^{-1/2}$ to czynnik Lorenza. Konsekwencją "wzrost masy" jest skrócenie efektywnego promienia Bohra w atomie wodoru: $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{me^2}$. Prowadzi to do obniżenia energii stanu podstawowego $E_0 = -\frac{Zke^2}{a_0}$.

• Poprawka Darwina:

$$H_{dar} \equiv -\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \cdot \boldsymbol{E} = -\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V.$$
(6.14)

Dla pola elektrostatycznego ładunku punktowego $\nabla^2 V = -4\pi Z e^2 \delta(\mathbf{r})$ i wówczas poprawka Darwina działa tylko na stany *s*, ponieważ tylko funkcja falowa stanu *s* jest niezerowa w miejscu $\mathbf{r} = 0$, gdzie położone jest źródło potencjału elektrostatycznego. Fizyczna interpretacja pochodzenia poprawki Darwina to zjawisko *Zitterbewegung* (niem. ruch drżący) [74]. Wartość własną operatora położenia w mechanice relatywistycznej, $\langle \psi_{nlsjm_j} | \mathbf{r} | \psi_{nlsjm_j} \rangle$, można rozłożyć na składową opisującą tor cząstki (tak jak nierelatywistyczny $\langle \psi_{nlm_lsm_l} | \mathbf{r} | \psi_{nlm_lsm_l} \rangle$) oraz na składową oscylującą - cząstka oscyluje wokół swojego położenia.

• Oddziaływanie (sprzężenie) spin-orbita SOC (*spin-orbit coupling*):

$$H_{so} \equiv -\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\left(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{p}\right) = -\frac{1}{2m^2c^2}\left(\nabla V\times\boldsymbol{p}\right)\cdot\boldsymbol{S} = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}$$
(6.15)

gdzie ostatnia równość jest spełniona, jeśli pole elektrostatyczne ma symetrię sferyczną: $E = -\frac{r}{er} \frac{dV(r)}{dr}$. Oddziaływanie spin-orbita można interpretować klasycznie jako poprawkę wynikającą z transformacji Lorentza dla szybko poruszającej się cząstki w polu elektrycznym. Elektron poruszający się z dużą prędkością v w polu elektrycznym E (np. pochodzącym od jądra atomu), odczuwa obecność pola magnetycznego $B = \frac{1}{c^2} E \times v$ [75]. Dla potencjału centralnego: $\boldsymbol{E} = -\frac{\boldsymbol{r}}{r}\frac{dV}{dr}$, a zatem:

$$\boldsymbol{B} = -\frac{1}{rc^2}\frac{dV}{dr}\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{v} = -\frac{1}{mrc^2}\frac{dV}{dr}\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} = -\frac{1}{mrc^2}\frac{dV}{dr}\boldsymbol{L}.$$
(6.16)

Energia oddziaływania momentu magnetycznego elektronu z polem:

$$U = -\mu \boldsymbol{B} = \frac{\mu}{mrc^2} \frac{dV}{dr} \boldsymbol{L} = \frac{e}{rm^2c^2} \frac{dV}{dr} \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{L}.$$
(6.17)

Powyższy wynik należy podzielić przez dwa, aby był w zgodności z równaniem 6.15. To obniżenie energii jest spowodowane precesją Thomasa [76] - poruszające się ciało jest widziane przez nieruchomy, inercjalny układ, jako obiekt obracający się ze zmiennym kątem obrotu. Orbitale elektronowe, dzięki sprzężeniu spin-orbita, ulegają rozszczepieniu ze względu na spin. Taki efekt jest zatem analogiczny do efektu Zeemana rozszczepienia poziomów poprzez zewnętrzne pole magnetyczne. Tutaj jednak rozszczepienie zachodzi pod wpływem "wewnętrznego pola magnetycznego". Warto zauważyć, że iloczyn $\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{L} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2 - \boldsymbol{L}^2 - \boldsymbol{S}^2).$

Poprawki H_m i H_{dar} nie zależą od spinu, zatem względnie łatwo można je wprowadzić do nierelatywistycznego potencjału V. Są one głównym składnikiem tzw. przybliżenia skalarnorelatywistycznego, w którym w polu centralnym nadal dobrymi liczbami kwantowymi są (n, l, m_l, s, m_s) , a funkcje falowe mają postać spinorów 6.10. Poprawka H_{so} zawiera operator spinu, zatem nierelatywistyczne liczby kwantowe należy zastąpić relatywistycznymi (n, l, s, j, m_j) , które uwzględniają całkowity moment pędu. Funkcja falowa uzyskuje postać 6.11.

6.2 Poprawki w atomie wodoropodobnym

Aby zilustrować wpływ poprawek relatywistycznych na stany kwantowe układu warto prześledzić je dla elektronu w atomie wodoropodobnym (tzn. z jednym elektronem). Rozwiązanie nierelatywistyczne daje widmo energetyczne o wartościach $E_n = \frac{Z^2}{2n^2}E_0$, gdzie Z to liczba atomowa, $E_0 = -\frac{ke^2}{a_0} = -mc^2\alpha^2 = -27.211 \text{ eV}$ to energia potencjalna w stanie podstawowym dla atomu wodoru, $\alpha \simeq \frac{1}{137}$ to stała struktury subtelnej.

Analityczne rozwiązanie równania Diraca dla atomu wodoropodobnego podał sam Dirac [72]:

$$E_{nj} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{Z\alpha}{n-j-\frac{1}{2} + \sqrt{(j+\frac{1}{2})^2 - (Z\alpha)^2}}\right)^2}}.$$
(6.18)

Poziomy energetyczne elektronu relatywistycznego nie zależą już tylko od głównej liczby kwantowej, ale również od całkowitego momentu pędu. Rozwinięcie tego wzoru w szereg Taylora do wyrazów rzędu $(Z\alpha)^4$ daje:

$$E_{nj} = mc^2 + E_n + \Delta E_{nj}, \qquad (6.19)$$

gdzie $\Delta E_{nj} = \Delta E_m + \Delta E_{dar} + \Delta E_{so}$ to wymienione powyżej poprawki:

• $\Delta E_m = -\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} |E_n| \left(\frac{n}{l} + \frac{1}{2} - \frac{3}{4}\right) < 0$,

która znosi degenerację ze względu na orbitalny moment pędu;

•
$$\Delta E_{dar} = \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} |E_n| \delta_{l0}$$

która powoduje przesunięcie poziomów energetycznych \boldsymbol{s} do góry;

•
$$\Delta E_{so} = \begin{cases} (\frac{(Z\alpha)^2}{n} |E_n| \frac{1}{2l+1} \cdot \begin{cases} \frac{1}{l+1} , & \text{gdy } j = l + \frac{1}{2} , & l \neq 0 \\ -\frac{1}{l} , & \text{gdy } j = l - \frac{1}{2} , & l \neq 0 \end{cases}$$

0, $\text{gdy } l = 0$

która rozszczepia poziomy z różnymi całkowitymi momentami pędu j, nie dotyczy to orbitalu s. Wielkość tej poprawkki maleje ze wzrostem l dla danej wartości głównej liczby kwantowej n.

,

Wartość bezwzględna wszystkich poprawek rośnie z liczbą atomową, jak Z^4 (ponieważ $|E_n| \sim (Z\alpha)^2$), a względem $|E_n|$ jak Z^2 .

6.2.1 Relatywistyczna kontrakcja funkcji falowej

Jak wspomniano powyżej, efekty relatywistyczne działają tak, jakby rosła masa elektronu, co skraca efektywny promień Bohra, który narzuca skalę odległości w atomie. Skrócenie tej "jednostki" prowadzi to do tzw. kontrakcji (skrócenia) funkcji falowej i orbitali, tzn. maksima gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu pojawiają się bliżej jądra, niż w przypadku nierelatywistycznym. Oznacza to, że elektron, który znajduje się bliżej jądra, odczuwa teraz bardziej ujemny potencjał kulombowski, co obniża jego energię. Jest to tzw. zjawisko relatywistycznej stabilizacji orbitalu [75]. Na Rys. 6.1(b) przedstawiono przykład kontrakcji funkcji falowej dla orbitalu *s* i *p*.

6.3 Atom wieloelektronowy

W atomach wieloelektronowych, wyżej wymienione poprawki relatywistyczne mają analogiczną postać, jednak dochodzi pewien ważny efekt, jakościowo nieobecny w atomie wodoropodobnym. Dla elektronów z "dalszych orbit" oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy elektronem a jądrem jest ekranowane przez pozostałe elektrony. To powoduje, że potencjał jest mniej przyciągający, a energia orbitalu rośnie. Zjawisko ekranowania staje się silniejsze wraz z odległością od jądra \boldsymbol{r} , a zatem im dalej od jądra, tym efekty związane z ekranowaniem będą większe. Ekranowanie wpływa na:

- Oddziaływanie spin-orbita, bowiem osłabia potencjał znajdujący się we wzorze 6.15. Tak jak w przypadku atomu wodoropodobnego, w atomie wieloelektronowym oddziaływanie spin-orbita prowadzi do rozszczepienia orbitalu ze względu na całkowity moment pędu. I tak np. orbital p ulega rozszczepieniu na orbital o mniejszej energii $p_{j=1/2}$ i o wyższej energii $p_{j=3/2}$, jak na Rys. 6.1(a), ale przez ekranowanie to rozszczepienie jest mniejsze.
- Kontrakcję funkcji falowych. Jak wspomniano, ekranowanie generalnie jest silniejsze dla większych odległości od jądra r, a słabsze dla głębszych poziomów. W atomie wieloelektronowym, orbitale $s_{1/2}$ i $p_{1/2}$, które mają niezerową gęstość w pobliżu jądra, podlegają

nadal takiej samej lub nawet większej (bo większe Z) kontrakcji, niż w przypadku atomu wodoru. Wpłynie to zmniejszająco na kontrakcję orbitali d i f, ponieważ przez swoją kontrakcję orbitale s i p silniej ekranują potencjał przyciągający jądra. W ten sposób dochodzi do relatywistycznej *ekspansji* orbitalu. Przedstawiono to na Rys. 6.1(b-c) na przykładzie orbitalu 5d złota. Ta tzw. destabilizacja orbitalu należy do pośrednich efektów relatywistycznych (tzn. nie jest to jedna z trzech, bezpośrednich poprawek, wyprowadzonych powyżej) [74].

Bezpośrednie i pośrednie efekty relatywistyczne zilustrowano na Rys. 6.1. Poprawki bezpośrednie (z pominięciem poprawki spin-orbita) całościowo obniżają energię orbitalu, a poprawki pośrednie podwyższają ją.



Rysunek 6.1: Efekty relatywistyczne w złocie: a) poziomy energetyczne atomu Au obliczone nie- i relatywistycznie, b) funkcja radialna pomnożona przez odległość od jonu r i podniesiona do kwadratu wyrysowana w zależności od r dla kolejnych l, obliczona z poprawkami relatywistycznymi (przerywana linia) i bez nich (ciągła linia), c) radialna część potencjału sferycznego ($V_{00}(r)$), pomnożona przez r^2 i wyrysowana w zależności od r, d) to samo co w (b) ale wyrysowane bez poprawek relatywistycznych (przerywana linia) oraz z poprawkami dla różnych liczb kwantowych j, co obrazuje efekt SOC, dzięki któremu poziomy o różnych j są rozszczepione, (e) gęstość stanów (DOS) kryształu fcc Au, obliczona nierelatywistycznie (NREL), skalarno-relatywistycznie (REL) i w pełni relatywistycznie (REL+SOC, tzn. z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita). Obliczenia wykonane przez autorkę przy pomocy pakietu WIEN2k.

6.4 Efekty relatywistyczne w krysztale

W krysztale struktura elektronowa nie jest zdefiniowana przez dyskretne poziomy energetyczne, ale przez strukturę pasmową. Efekty relatywistyczne są jakościowo analogiczne do tych w atomie, natomiast różnice wynikają m.in. z faktu, że elektrony walencyjne średnio rzecz biorąc znajdują się dość daleko od jąder atomów. W związku z tym dużą rolę odgrywają pośrednie efekty relatywistyczne, wynikające z ekranowania, nierzadko większą niż efekty bezpośrednie. Ponadto w przypadku kryształów posiadających środek inwersji, oddziaływanie spin-orbita nie rozszczepia pasm o różnych spinach (tzn. nie znosi tzw. degeneracji Kramera), a tylko zmienia ich energię.

W obliczeniach pasmowych często nie jest koniecznym uwzględnianie wszystkich poprawek relatywistycznych. Jest to ważne, ponieważ obliczenia z uwzględnieniem oddziaływania spinorbita są znacząco dłuższe. Obliczenia, w których uwzględnia się poprawkę masową i Darwina, natomiast efekty spin-orbita uśrednia się, nazywa się obliczeniami skalarno-relatywistycznymi (*scalar-relativistic*). Natomiast obliczenia z uwzględnieniem efektów spin-orbita nazywa się całkowicie relatywistycznymi (*fully-relativistic*).

Oddziaływanie spin-orbita można zaimplementować w różny sposób. W pakiecie WIEN2k jest ono uwzględnione w tzw. metodzie wariacyjnej drugiego rzędu [77], gdzie najpierw oblicza się funkcje falowe skalarno-relatywistycznie, a następnie rozwiązuje się równanie własne w pełni relatywistycznego hamiltonianu (uwzględniającego wyraz oddziaływania spin-orbita), ale z wektorami własnymi będącymi skalarno-relatywistycznymi funkcjami falowymi. Dzięki temu magnetyczna spinowa liczba magnetyczna jest nadal dobrą liczbą kwantową (spiny są skierowane w górę lub w dół). W pakiecie Quantum Espresso brana jest pod uwagę niekolinearność spinów, tzn. że mogą być nierównoległe do siebie pod wpływem oddziaływania spin-orbita, dzięki czemu możliwe jest obliczanie w pełni relatywistycznych funkcji falowych.

Na koniec przytoczymy dwa, najbardziej znane przykłady efektów relatywistycznych. Pierwszym jest kolor złota. Przesunięcia pasm pod wpływem efektów relatywistycznych (widoczne na gęstości stanów na Rys. 6.1(d)) prowadzi do tego, że kryształ złota pochłania fotony z zakresu światła niebieskiego. Usunięcie ich z widma światła białego powoduje, że złoto jest żółte. W przypadku nierelatywistycznym, pochłonięte zostałoby światło o wyższej energii - z zakresu promieniowania UV, co prowadziłoby do szarego, metalicznego koloru. Drugim przykładem jest struktura krystaliczna ołowiu. W grupie IV układu okresowego, C, Si, Ge mają strukturę diamentu, stabilizowaną przez wiązanie (hybrydyzację) sp^3 . Natomiast Pb ma strukturę regularną typu fcc, ponieważ efekty relatywistyczne - poprzez przesunięcie stanów s do niższych energii - powodują, że formowanie wiązania sp^3 staje się niekorzystne, zatem korzystniejsze jest pozostanie przy konfiguracji s^2p^2 [78], sprzyjającej geometrii sieci fcc.

Rozdział 7

Używane oprogramowanie

7.1 Programy zewnętrzne

W obliczeniach przeprowadzonych w tej rozprawie wykorzystywano przede wszystkim pakiety obliczeniowe Quantum Espresso [19, 20] oraz Wien2k [22], służące do obliczeń samouzgodnionych w ramach teorii funkcjonału gęstości.

Pakiet Quantum Espresso wykorzystuje metody rozwinięcia w bazie fal płaskich i pseudopotencjałów i jest to zbiór wielu programów, z których w szczególności wykorzystywano:

- program atomic, umożliwiający stworzenie pseudopotencjału. Pliki wejściowe są dostępne w bibliotece PSlibrary [79].
- program PWscf (*Plane-Wave self-consistent field* służący do obliczeń samouzgodnionych przy użyciu fal płaskich i metody pseudopotencjału. Na wejściu podaje się parametry charakteryzujące komórkę (m.in. grupę przestrzenną, stałe sieci, pozycje jonów w komórce), wybrany pseudopotencjał oraz E_{cutwfc} i E_{cutrho}, czyli energie odcięcia funkcji falowej i gęstości (określające ilość fal płaskich potrzebnych w rozwinięciu funkcji falowej). Pakiet umożliwia obliczenie funkcji falowych i gęstości elektronowej, będących podstawą do obliczeń dla pozostałych pakietów. Możliwe jest również "zoptymalizowanie"/"zrelaksowanie" komórki, tzn. przy zadanym pseudopotencjale i energiach odcięcia, program dostosowuje parametry komórki i pozycje jonów w komórce tak, by ciśnienie działające na jony w komórce było jak najmniejsze.
- zbiór programów PP (*Post Processing*) umożliwiający m.in. obliczenie pasm, powierzchni Fermiego, gęstości stanów.
- program PH (*PHonon*) i programy z nim stowarzyszone, umożliwiające obliczenie macierzy dynamicznych metodą DFPT, a z nich - macierzy międzyatomowych stałych siłowych IFC, fononowych relacji dyspersji, gęstości stanów, poszerzenia linii fononowych, stałej sprzężenia elektron-fonon, funkcji Eliashberga.
- pakiet EPW [49], który umożliwia rozwiązanie równań Eliashberga (osobny pakiet programów obecnie włączony do środowiska QE).
- pakiet SCTK, umożliwiający obliczenie przerwy nadprzewodzącej za pomocą teorii SCDFT (osobny pakiet programów, korzystający z procedur z QE).

W obliczeniach przyjmuje się pewną siatkę punktów w przestrzeni wektora falowego \boldsymbol{k} . Całki po przestrzeni odwrotnej, zawierające delty Diraca (w tym gęstość stanów) obliczono metodą tetraedrów, chyba że zaznaczono inaczej. Wyjątkiem są funkcje Eliashberga, które obliczono metodą rozmycia, ze względu na zbyt rzadką siatkę punktów \boldsymbol{k} , by całkowanie metodą tetraedrów było dokładne. W Dodatku D.2 wyjaśniono różnicę miedzy wymienionymi metodami.

Ponadto wykorzystano program Sort-Phon [80], który służy do porządkowania częstości fononowych w relacjach dyspersji ze względu na przynależność do danej gałęzi ν (a nie jedynie w kolejności rosnących częstości) oraz do obliczania wkładu w fononową relację dyspersji, pochodzącego od poszczególnych atomów kryształu. Program jest oparty na fononowym twierdzeniu $k \cdot p$ [80].

Do wizualizacji struktury krystalicznej, ładunku walencyjnego oraz powierzchni Fermiego użyto programów XCrySDen [81] oraz Fermisurfer [82].

Pakiet Wien2k [22] opiera się na metodzie LAPW. Używano go do weryfikacji struktury elektronowej, obliczonej w Quantum Espresso. Ponadto, stanowił on główne narzędzie w rozdziale poświęconym CeIr₃, ponieważ umożliwiał wykonanie obliczeń przy użyciu teorii dynamicznego pola średniego DMFT w programie e-DMFT [83].

W rozdziale poświęconym stopowi ołów-bizmut, do weryfikacji metody mieszania pseudopotencjałów, użyto kodu RCPA005, napisanego w Katedrze Fizyki Materii Skondensowanej przez prof. Stanisława Kaprzyka [84–87]. Program ten wykorzystuje metodę Korringi-Kohna-Rostokera z przybliżeniem potencjału koherentnego (KKR-CPA) i jest przeznaczony do badania struktury elektronowej stopów z nieporządkiem podstawieniowym.

Ponadto użyto pakietu Boltztrap [88] do obliczenia funkcji transportowych i Critic2 [89] do przeprowadzenia analizy Badera.

7.2 Programy własne

Autorka napisała kilka własnych programów, służących do analizy uzyskanych wyników.

7.2.1 Mayavi-FS

Program napisany w języku Python z użyciem biblioteki Mayavi. Służy do wizualizacji powierzchni Fermiego, z opcją naniesienia dowolnej wartości zależnej od wektora k jako kolor tej powierzchni (np. wkładu danego orbitalu atomowego).

Program odczytuje energie jednocząstkowe obliczone za pomocą Quantum Espresso. W procesie obliczeń wykorzystane są symetrie kryształu. Dla danej regularnej siatki punktów \mathbf{k} o rozmiarze (n_{k1}, n_{k2}, n_{k3}) (tworzących prostopadłościan we współrzędnych krystalicznych oraz na ogół nieprostopadłościenną komórkę prymitywną we współrzędnych kartezjańskich), wybierany jest zbiór A_{irr} tzw. nieredukowalnych punktów \mathbf{k} (tzn. zbiór, w którym nie ma żadnej pary punktów \mathbf{k} , które dałyby się sprowadzić do jednego punktu za pomocą operacji symetrii kryształu) i tylko dla nich liczone są energie jednocząstkowe $\epsilon_{\mathbf{k},n}$ (dla wszystkich pasm numerowanych przez n). Energie w pozostałych punktach są równe energiom obliczonym w jednych z tych nieredukowalnych punktów.

7.2. PROGRAMY WŁASNE



Rysunek 7.1: a) Menu programu Mayavi-FS, b) widok perspektywiczny, c) widok równoległy (z zachowaniem kątów).

Program Mayavi-FS odczytuje ten zbiór $\{\mathbf{k} \in A_{irr}, \{\epsilon_{\mathbf{k},n}\}\}$. Następnie, za pomocą operacji symetrii \hat{S} , znalezione są pozostałe punkty \mathbf{k} tworzące zbiór $A = \{\mathbf{k}' = \hat{S}\mathbf{k} : \mathbf{k} \in A_{irr}\}$ o rozmiarze (n_{k1}, n_{k2}, n_{k3}) . Tak uzyskuje się zbiór $\{\mathbf{k} \in A, \{\epsilon_{\mathbf{k},n}\}\}$ tworzący komórkę prymitywną, przy czym powierzchnię Fermiego rysuje się w strefie Brillouina. Jej ściany są ustalone w ten sposób, że są to powierzchnie prostopadłe do wszystkich trzech wektorów sieciowych \mathbf{a}_i , a więc ich wektory normalne N_j są równoległe do wektorów sieciowych, $\mathbf{N}_j \parallel \mathbf{a}_i$ dla każdego i = 1, 2, 3. Następnie z uzyskanego zbioru punktów A należy znaleźć takie, które są w strefie Brillouina, tzn spełniają warunek warunek $(\mathbf{k} - \mathbf{N}_j) \cdot \mathbf{N}_j \leq 0$ dla każdego j. W kolejnym kroku znajdowana jest powierzchnia Fermiego jako izopowierzchni. Służy do tego wbudowana funkcja biblioteki Mayavi, która wymaga, aby punkty \mathbf{k} tworzyły sześcian (we współrzędnych kartezjańskich), wobec czego strefę Brillouina otacza się sześcianem, a brakujące punkty tego sześcianu są uzupełniane za pomocą operacji symetrii. Następnie znaleziona jest izopowierzchnia. Na koniec nakładana jest maska na punkty sześcianu wychodzące poza strefę Brillouina.

Zaletą używania tego programu jest rozległe GUI (przedstawione na Rys. 7.1(a)) oferowane przez bibliotekę Mayavi, umożliwiające modyfikację wizualizacji nie tylko całej powierzchni, ale również kolejnych płatów. Wadą jest dłuższy czas obliczeń niż konkurencyjny Fermisurfer. Jednak Fermisurfer oferuje wizualizację 3D z użyciem perspektywy (tzw. widok perspektywiczny, Rys. 7.1(b)), co w niektórych przypadkach utrudnia analizę powierzchni Fermiego (ponieważ odległości między punktami z tyłu bryły są wyświetlane jako mniejsze niż odległości w przodzie bryły). Utrudnia to analizę np. równoległych do siebie części powierzchni Fermiego. Mayavi-FS oferuje wizualizację bez perspektywy (tzw. rzut równoległy, Rys. 7.1(c)).

7.2.2 PH-atom-motion

Program napisany w języku Python za pomocą biblioteki VPython, dostępny w repozytorium Github autorki [90]. Program służy do wizualizacji fononów jako ruchu atomów w przestrzeni rzeczywistej.



Rysunek 7.2: a) Menu programu PH-atom-motion, b) włączony tryb tetraedrów, c) włączony tryb dynamiczny.

Równanie ruchu s-tego atomu o położeniu R_s :

$$\boldsymbol{r}_{s}(t) = \Re(\hat{\epsilon}_{\nu s} \exp(i(\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_{s} - \omega_{\nu} t))) = \Re(\hat{\epsilon}_{\nu s}) \cos(\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_{s} - \omega_{\nu} t) + \Im(\hat{\epsilon}_{\nu s}) \sin(\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_{s} - \omega_{\nu} t) \quad (7.1)$$

gdzie $\hat{\epsilon}_{\nu s}$ to wektor polaryzacji tego atomu związany z ν -tym fononowym modem o częstości ω_{ν} w punkcie q. Warto zauważyć, że gdy jedna z części (rzeczywista lub urojona) wektora polaryzacji jest równa zero, to atomy drgają wzdłuż linii. Gdy obydwie części są niezerowe, to trajektorią jest elipsa. Jeśli są sobie równe, to wówczas trajektorią jest okrąg. Takie mody fononowe mogą być tzw. fononami chiralnymi, które są postulowane m.in. w opisanych w tej rozprawie fazach Lavesa.



Rysunek 7.3: Przykładowa superkomórka fcc złożona z 2x2x2 komórek prymitywnych z zaznaczonymi atomami z komórek odległych o $u_n = 1$ (żółte) i $u_n = 2$ (czerwone atomy), b) stałe siłowe w fcc Pb, c) stałe siłowe w bcc Nb

Program wczytuje częstości fononowe i wektory polaryzacji, a także strukturę krystaliczną w postaci komórki prymitywnej. Następnie używa operacji symetrii, by zwizualizować komórkę elementarną. Użytkownik może zmienić kolory atomów, wyrysować wiązania atomowe, czworościany tworzone przez najbliższych sąsiadów. Może również (dla danego wektora q wybranego już w momencie uruchomienia programu) wybrać mod, który będzie pokazany. Po włączeniu, program wizualizuje wektor polaryzacji jako strzałkę zaczepioną na atomie. Można również włączyć tryb dynamiczny, który pozwala zobaczyć ruch atomów w czasie.

7.2.3 Program analizujący stałe siłowe

Ewolucja stałych siłowych w superkomórce

Jednym z testów, czy struktura fononowa jest poprawnie wyznaczona (czy wybrano wystarczająco gęstą siatkę punktów q), jest sprawdzenie, czy w kolejnych komórkach prymitywnych wartość stałej siłowej spada o minimum trzy rzędy wielkości. Wymaga to wyrysowania stałych siłowych pary atomów w zależności od numeru komórki prymitywnej.

Macierz stałych siłowych to macierz 3x3 zdefiniowana zdefiniowana w ten sposób, że dla wychylenia atomu $I \ge u_n$ -tej komórki prymitywnej w kierunku α podana jest stała siłowa dla atomu $J \ge u_m$ -tej komórki prymitywnej w kierunku β . Mamy zatem $9N_{uc}^2N_at^2$ wartości liczbowych, gdzie N_{UC} to liczba komórek prymitywnych równa liczbie punktów q, w których obliczano macierze dynamiczne, N_at to liczba atomów w komórce prymitywnej. Komórki prymitywne są definiowane w każdym z kierunków wyznaczonych przez wektory sieci krystalicznej i numerowane w każdym z tych kierunków $u_n \equiv (u_i, u_j, u_k)$. Kierunki α , β są we współrzędnych kartezjańskich (o osiach prostopadłych do siebie), natomiast wektory sieciowe komórki prymitywnej zazwyczaj nie są prostopadłe do siebie (np. w strukturze fcc). Wobec tego, analiza tej macierzy nie jest łatwa.

W programie założono, że $\alpha = \beta$, tzn. kierunek wychylenia atomu I i kierunek reakcji atomu J są takie same. Ponadto zdefiniowano, że u_n -ta komórka (z której jest atom J) to taka, która w kierunku α jest odległa o u_n , a w reszcie kierunków - , np. gdy $\alpha = x$, to wówczas $u_n = (u_i = u_n, 1, 1)$. Przykład wyboru atomów pokazano w superkomórce fcc na Rys. 7.3(a). Tak wytypowane wartości liczbowe pokazano na przykładzie Pb i Nb na Rys. 7.3(b, c). W

przypadku Pb kierunki x, y, z nie pokrywają się dlatego, że kierunki krystalograficzne, wzdłuż których wybierane są stałe siłowe, nie są kierunkami kartezjańskimi. Jednak takie zestawienie jest wystarczające, by ocenić, czy wybrano odpowiednio dużo punktów \boldsymbol{q} wzdłuż wszystkich kierunków krystalograficznych.

Stałe siłowe a wiązania chemiczne

W rozdziale dotyczącym faz Lavesa interesującym zagadnieniem stało się jaki jest związek zmiany częstości fononowych ze zmianą otoczenia chemicznego. Pewnego rodzaju łącznikiem są stałe siłowe, które z jednej strony definiują macierz dynamiczną, z której oblicza się częstości, a z drugiej - określają siłę między atomami, zależną od wiązań chemicznych. Im silniejsze wiązania chemiczne, tym większe stałe siłowe [91] (w przypadku molekuł jest to związane z tzw. zasadą Badgera [92]), a to przekłada się na wyższe częstości fononowe. Stałe siłowe mogą więc być przydatne w analizie wpływu wiązań chemicznych na strukturę fononową.

Jednak uzyskanie stałych siłowych między dwoma atomami jest problematyczne, bowiem, jak omówiono, stałe siłowe są podane w kierunkach kartezjańskich, a nie wzdłuż tych wiązań. Dlatego macierz stałych siłowych należy przetransformować ze współrzędnych kartezjańskich do nowych, dogodnych współrzędnych za pomocą transformacji o ogólnym wzorze 7.4.

W ramach przykładu zostanie przedstawiony proces, w jaki uzyskano stałe siłowe przedstawione w rozdziale o wynikach na temat Pb o strukturze fcc i Pb-Bi o strukturze hcp. Ich stałe siłowe zostały przedstawione w Tabeli 7.1 w postaci $k_{m,i-j}$, która określa stałą siłową wzdłuż m-tego kierunku, między atomami i i j. Wartości te zostały wybrane z całej macierzy stałych siłowych $\hat{k}_{u_1,u_2,u_3,i,j} = [k_{u_1,u_2,u_3,i,j,m,n}]_{m,n\in 1,2,3}$, która definiuje jak wychylenie atomu j w kierunku $n \in (x, y, z)$ działa na atom i w kierunku $m \in (x, y, z)$. Należy przy tym pamiętać, że stałe siłowe są zdefiniowane w superkomórce złożonej z liczby komórek prymitywnych równej liczbie punktów q, w których liczymy macierze dynamiczne. W przypadku Pb określono siatkę punktów q o wielkości $(nq_1, nq_2, nq_3) = (8, 8, 8)$, co oznacza, że stałe siłowe są zdefiniowane w superkomórce o rozmiarach $(nu_1, nu_2, nu_3) = (8, 8, 8)$ komórek prymitywnych. Numer komórki określony jest liczbami (u_1, u_2, u_3) , gdzie u_k oznacza liczbę komórek powielonych wzdłuż danego wektora sieci \mathbf{a}_k i przebiega od $-nu_k/2$ do $nu_k/2$, tak by pierwotna komórka prymitywna była w centrum superkomórki. Wychylany atom j pochodzi z tej pierwotnej komórki (o numerze (0, 0, 0)), natomiast atom i z komórki (u_1, u_2, u_3) .

Wartości $k_{m,i-j}$ (spośród wszystkich elementów macierzy stałych siłowych) zostały wybrane w następujący sposób. Załóżmy, że atomy *i* i *j* to reprezentanci dwóch rodzin atomów równoważnych w danej komórce, $i \in I, j \in J$. W przypadku *hcp* są to rodziny wyznaczone przez dwie nierównoważne pozycje atomowe powielane w kolejnych komórkach superkomórki. W przypadku *fcc* jest tylko jedna pozycja nierównoważna, zatem I = J. Gdy atom *j* jest wychylany w kierunku *m*, to bada się reakcję atomu *i* w tym samym kierunku (n = m), przy czym atom *i* jest atomem z rodziny *I* będącym najbliższej atomu *j* w tym kierunku, np. gdy atom *j* jest wychylany w kierunku *x*, to brany pod uwagę atom *i* pochodzi z komórki $u_1, u_2, u_3 = 1, 0, 0$. Należy jednak zwrócić uwagę, że tak samo odległy jest atom z komórki $u_1, u_2, u_3 = -1, 0, 0$.

7.2. PROGRAMY WŁASNE

Tabela 7.1: Stałe siłowe wyrażone w mRy/ a_B^2 , czyli współczynnik sprężystości wiązania pary atomów. $k_{m,i-j}$ oznacza stałą siły działającą na atom j w kierunku m = x, y, z, gdy atom i jest wychylony w kierunku m. w przypadku fcc Pb jest tylko jeden atom w komórce, podczas gdy w Pb-Bi (oraz hcpPb, który jest ołowiem liczonym w strukturze Pb-Bi) są dwa atomy na komórkę i wówczas $k_{m,1-1}$ oznacza oddziaływanie atomów z tej samej płaszczyzny, a $k_{m,1-2}$ - między płaszczyznami. Ponadto przedstawiono $k_{i-j} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$, aby móc bezpośrednio porównać stałe siłowe. Podobnie efektywny współczynnik sprężystości wiązań atomu Λ_m to stała siły wypadkowej, działającej na atom w kierunku m po jego wychyleniu w tym kierunku, a $\Lambda = \sqrt{\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2}$ obliczono dla porównań.

	efektywne wiązanie atomu w krysztale			v	viązanie	atomu z	wiązanie atomu z atomem z innej płaszczyzny					
				sąsia	ıdem w p	ołaszczyź						
	$\Lambda_x = \Lambda_y$	Λ_z	Λ	$k_{x,1-1'}$	$k_{y,1-1'}$	$k_{z,1-1'}$	$k_{1-1'}$	$k_{x,1-2}$	$k_{x,1-2}$	$k_{z,1-2}$	k_{1-2}	
						Pb						
fcc	37.3	37.3	64.6	-4.8	-4.8	2.1	7.1					
hcp	32.3	28.5	53.9	-9.5	-6.8	0.7	11.7	-1.0	0.3	-5.3	5.4	
				stop Pb-Bi								
z SOC	31.7	31.2	54.5	-8.5	-5.8	1.0	10.3	-0.5	0.7	-5.1	5.2	
bez SOC	36.6	36.5	63.3	-9.5	-6.7	2.1	11.8	-0.8	0.4	-6.0	6.1	

Dlatego $k_{m,i-j}$ to średnia naprzeciw
ległych wartości. Podsumowując, dla kierunku x mamy:

$$k_{1,i-j} = (k_{1,0,0,i,j,1,1} + k_{-1,0,0,i,j,1,1})/2$$
(7.2)

a dla kierunku y:

$$k_{2,i-j} = (k_{0,1,0,i,j,1,1} + k_{0,-1,0,i,j,1,1})/2$$
(7.3)

Należy przy tym zauważyć, że komórki w superkomórce są powielane wzdłuż wektorów sieci krystalicznej, a stałe siłowe są podane we współrzędnych kartezjańskich. Oznacza to, że na ogół nie są one badane wzdłuż wiązań atomowych. W szczególności w strukturze fcc żaden z wektorów sieci nie pokrywa się z wersorem układu kartezjańskiego. W przypadku hcp wektory $\mathbf{a_1}$ i $\mathbf{a_3}$ są wzdłuż osi x i z, natomiast y nie jest wzdłuż $\mathbf{a_2}$. Przedstawiono to na Rys. 7.4(a-b), gdzie czerwonym kolorem oznaczono układ kartezjański, a zielonym - wektory sieci krystalicznej. W takiej sytuacji trudno porównać stałe siłowe struktury fcc i hcp, jeśli w jednym przypadku badamy je wzdłuż wiązania, a w innym nie.

Aby uniknąć tej sytuacji, przekonwertowano macierz stałych siłowych do współrzędnych krystalicznych, zgodnie ze wzorem

$$\hat{k}'_{u_1,u_2,u_3,i,j} = \hat{a}\hat{k}_{u_1,u_2,u_3,i,j}\hat{a}^{-1}$$
(7.4)

gdzie \hat{a} to macierz, której wierszami są wektory sieci krystalicznej, a nowa macierz stałych siłowych to $\hat{k}'_{u_1,u_2,u_3,i,j} = [k'_{u_1,u_2,u_3,i,j,m,n}]_{m,n\in 1,2,3}$. Teraz kierunki m,n są liczone wzdłuż wektorów

	$g_x = g_y$	g_z	g	$k_{x,1-1'}$	$k_{z,1-1'}$	$k_{1-1'}$	$k_{x,1-2}$	$k_{z,1-2}$	k_{1-2}
fcc Pb	37.3	37.3	64.6	-10.7	-10.7	18.6			
hcp Pb	32.3	28.5	53.9	-9.5	0.7	13.4	-0.3	-5.3	5.3
$Pb-Bi \ge SOC$	31.7	31.2	54.5	-8.5	1.0	12.0	0.1	-5.1	5.1
Pb-Bi bez SOC	36.6	36.5	63.3	-9.5	2.1	13.6	-0.2	-6.0	6.0

Tabela 7.2: Wartości stałych siłowych, obliczonych wzdłuż kierunków krystalograficznych. Oznaczenia podobnie jak w Tabeli 7.1.

sieci krystalicznej (zaznaczonych na Rys. 7.4(a-b) zielonym kolorem): n = 1 oznacza wychylenie wzdłuż $\mathbf{a_1}$ itd.

Wartości takiej $k'_{m,i-j}$, obliczone dokładnie jak $k_{1,i-j}$ ale na podstawie macierzy \hat{k}' , są przedstawione w Tabeli 7.2. Teraz wartości wzdłuż $\mathbf{a_1}$ i $\mathbf{a_2}$ są sobie równe zarówno w fcc jak i hcpi w obydwóch przypadkach kierunki te są równoległe do wiązań atomów w płaszczyznach atomowych. Tak jest również dla $\mathbf{a_3}$ w przypadku fcc. Niestety we współrzędnych krystalicznych w przypadku hcp oś $\mathbf{a_3}$ nie jest wzdłuż wiązania między atomami z dwóch płaszczyzn.

Dlatego właśnie w przypadku *hcp* zdecydowano się wykonać transformację do zmodyfikowanych współrzędnych krystalicznych \hat{a}' - takich, w których wektory $\mathbf{a}'_1 = \mathbf{a}_1$ i $\mathbf{a}'_2 = \mathbf{a}_2$ pozostają bez zmian, natomiast \mathbf{a}_3 modyfikuje się tak, by wskazywał kierunek wiązania atomów z dwóch różnych warstw, czyli $\mathbf{a}'_3 = 1/3\mathbf{a}_1 - 1/3\mathbf{a}_2 + 0.5\mathbf{a}_3$ (jest to różnica współrzędnych obydwóch atomów). Taki układ współrzędnych przedstawiono na Rys. 7.4(b) granatowym kolorem. Następnie wykonano transformację stałych siłowych

$$\hat{k}_{u_1,u_2,u_3,i,j}'' = \hat{a'} \hat{k}_{u_1,u_2,u_3,i,j} \hat{a'}^{-1}$$
(7.5)

Wyniki przedstawiono w Tabeli 10.5 w rozdziale z wynikami obliczeń własności Pb-Bi. Teraz zarówno w przypadku struktury fcc jak i hcp wyznaczają one stałe siłowe wzdłuż wiązań między



Rysunek 7.4: Stałe siłowe przedstawione w Tabelach 7.1–10.5 są obliczone w różnych układach współrzędnych, oznaczonych różnymi kolorami w przypadku a) fcc Pb i b) hcp Pb-Bi : w Tabeli 7.1 użyto współrzędnych kartezjańskich (układ oznaczono na rysunkach na czerwono), w Tabeli 7.2 - współrzędnych krystalograficznych (zielony układ), a w Tabeli 10.5 - układu wzdłuż wiązań najbliższych sąsiadów w komórce (zielony układ w panelu a i niebieski w panelu b)

atomami, a zatem można je ze sobą porównać.

Podobnie można obliczyć siłę działającą na atom, gdy jest wychylany, podzieloną przez długość wychylenia, a zatem $\Lambda_{i,m} = k_{u_1=0,u_2=0,u_3=0,i,i,m,m}$. Taki parametr określa sumaryczny efekt działania wszystkich wiązań tego atomu z całym kryształem i w tekście będzie nazywany efektywnym współczynnikiem sprężystości wiązań atomu. Zarówno w przypadku *fcc*, jak i *hcp*, wszystkie atomy mają ten sam efektywny współczynnik sprężystości wiązań, wobec czego jest on dalej oznaczany jako Λ_m , gdzie *m* to kierunek. W tabelach 7.1,7.2 zostały przedstawione wartości we współrzędnych kartezjańskich i krystalicznych, a tabeli 10.5 - wzdłuż wiązań atomowych $\Lambda''_{i,m}$ (w tym przypadku we wszystkich kierunkach *m* wartość efektywnego współczynnik sprężystości wiązań jest taka sama).

Część II

Wyniki obliczeń

Rozdział 8

LiBi

Li
Bi to niskotemperaturowy nadprzewodnik I rodzaju o temperaturze krytycznej
 $T_c = 2.48$ K, krystalizujący w strukturze tetragonalnej typu CuA
u, którą można postrzegać jako komórkę regularną typu CsCl, częstą wśród związków binarnych, która ulega dystorsji.

Należy do dużej rodziny związków dwuskładnikowych metalu alkalicznego z metalem bloku p lub d. Do tej rodziny należą również omawiane w tej rozprawie fazy Lavesa SrIr₂ i SrRh₂, zawierające metal przejściowy, a także fazy Lavesa RbBi₂, CsBi₂ i zdystortowaną fazę Lavesa CaBi₂, które zostały opisane z udziałem autorki w pracach [93–95]. Rodzina ta charakteryzuje się występowaniem wiązania jonowo-kowalencyjnego metalu przejściowego z metalem alkalicznym, ze względu na znaczną różnicę elektroujemności pierwiastków.

LiBi jest w pewnym sensie związkiem wyjątkowym, ponieważ jest zbudowany z najlżejszego i najcięższego spośród stabilnych (nieradioaktywnych) pierwiastków, występujących w przyrodzie w fazie stałej (czas połowicznego rozpadu Bi to 1.9×10^{19} lat [96]). Obecność bizmutu powoduje, że można spodziewać się występowania silnych efektów oddziaływania spin-orbita, które są obiektem zainteresowania niniejszej pracy. Ponadto o ile struktura i nadprzewodnictwo tego związku zostały odkryte już w latach 50. XX wieku [97], to nie powstała wcześniej analiza teoretyczna jego własności. Tę przedstawiono w niniejszym rozdziale. W szczególności podjęto próbę przeanalizowania jaki jest związek między oddziaływaniem spin-orbita i dystorsją strukturalną oraz jak te czynniki wpływają na strukturę elektronową i fononową oraz nadprzewodnictwo LiBi.

Dyskusja wyników teoretycznych zostanie poprzedzona opisem badań eksperymentalnych tego materiału, wykonanych przez zespoły z Politechniki Gdańskiej, Uniwersytetu w Luizjanie (Stany Zjednoczone) oraz Uniwersytetu w Princeton (Stany Zjednoczone).

Najważniejsze z wyników przedstawionych w tym rozdziale zostały opublikowane w pracy pt. "Superconductivity on a Bi Square Net in LiBi", Karolina Górnicka, Sylwia Gutowska, Michał J. Winiarski, Bartlomiej Wiendlocha, Weiwei Xie, R. J. Cava, Tomasz Klimczuk, Chemistry of Materials **32**, 3150 (2020) [98].

8.1 Struktura krystaliczna

LiBi krystalizuje w strukturze tetragonalnej (grupa przestrzenna nr 123, a = 3.36, c = 4.25 Å) typu CuAu, w której występują charakterystyczne kwadratowe płaszczyzny bizmutowe, odseparowane płaszczyznami litu. Rysunki 8.1(c,f) przedstawiają komórkę elementarną oraz superkomórkę, by uwydatnić charakter płaszczyzn.

Grupę przestrzenną potwierdzono w analizie proszkowych dyfraktogramów rentgenowskich, przedstawionego na rysunku 8.1(g). Na strukturę tę można patrzeć jak na powstałą poprzez dystorsję komórki regularnej typu CsCl (rysunek 8.1(b, e)), która ulega wydłużeniu w kierunku osi z, ze wzrostem stosunku c/a z 1.0 do c/a = 1.26. Dystorsja ta, jak pokazano poniżej, jest możliwa, ponieważ jest korzystna energetycznie dzięki zmniejszeniu obsadzenia orbitali antywiążących.

Patrząc na pozostałe związki bizmutu z metalami alkalicznymi, NaBi również krystalizuje w strukturze tetragonalnej, ale dystorsja jest większa (c/a = 1.39). Z kolei KBi krystalizuje w strukturze jednoskośnej (rysunek 8.1(a, d)), w której atomy bizmutu tworzą łańcuchy o kształcie spirali. W przypadku LiBi najbliższymi sąsiadami Bi są atomy Li,a w przypadku KBi - inne atomy Bi. Pierwszym, nasuwającym się wyjaśnieniem tej różnicy w strukturze, jest różny promień atomowy pierwiastków: promień Li i Na są porównywalne z Bi, natomiast promień K jest dużo większy (promienie empiryczne $r_{\rm Li} = 145$ pm, $r_{\rm Na} = 180$ pm, $r_{\rm Bi} = 160$ pm, $r_{\rm K} = 220$ pm). Jednakże w pracy [99] argumentowano, że w przypadku obsadzenia ns²np⁴ (które jest realizowane w przypadku *M*Bi (M=Li, K, Na), gdzie *M* oddaje swój elektron *s* bizmutowi i ten wówczas ma konfigurację Bi⁻: $6s^26p^4$) układ bizmutu w siatce kwadratowej jest niestabilny i powinien ulec dystorsji do spirali, obserwowanej w KBi. Dlaczego tak się nie dzieje w przypadku LiBi i NaBi? W pracy [99] zasugerowano, że jest to spowodowane efektami relatywistycznymi,



d) KBi (superkomórka 1x4x1) e) CsCl (superkomórka 2x2x3) f) LiBi (superkomórka 2x2x3) g) Widmo dyfrakcyjne LiBi

Rysunek 8.1: Struktura krystaliczna: komórka elementarna a) KBi (struktura jednoskośna); b) CsCl (struktura regularna); c) LiBi (struktura tetragonalna); oraz ich superkomórki o rozmiarach: (d) 1x4x1; e) 2x2x3; f) LiBi w postaci komórki 2x2x3; g) dyfraktogram rentgenowski LiBi. Czerwonym kolorem oznaczono atomy Bi (Cl), a niebieskim - Li (K/Cs). W (d) wyróżniono fioletowym kolorem atomy tworzące spiralę, a zieloną strzałką - jej oś.
które powodują (1) kontrakcję funkcji falowej typu s atomu M, co zmniejsza hybrydyzację sp^3 oraz (2) rozszczepienie orbitali p nie na p_x , p_y i p_z , ale na niższy energetycznie, sferyczny $p_{1/2}$ i dwa wyższe energetycznie $p_{3/2}$. Zostanie to zweryfikowane w sekcji dotyczącej struktury elektronowej.

8.2 Nadprzewodnictwo - wyniki doświadczalne

Monokryształ LiBi został uzyskany za pomocą metody wzrostu z fazy ciekłej. Przejście w stan nadprzewodzący stwierdzono w pomiarze podatności magnetycznej oraz ciepła właściwego, co pokazano na rysunku 8.2 oraz rysunku 8.3¹.



Rysunek 8.2: Własności magnetyczne LiBi: a) temperaturowa zależność podatności magnetycznej χ_V (poprawionej o czynnik demagnetyzujący 1 - N, gdzie N = 0.75) zmierzona w polu magnetycznym H = 10 Oe w dwóch trybach: po schłodzeniu z włączonym polem magnetycznym (FC) i wyłączonym (ZFC) polem magnetycznym. Czerwone kreski wyznaczają punkt przejścia w stan nadprzewodzący. Dodatkowy wykres przedstawia pętlę histerezy zmierzoną w T = 1.7 K; b) temperaturowa zależność pola krytycznego H_c (kropki) wraz z dopasowaniem zależności kwadratowej (czerwona krzywa); H_c wyznacza się na podstawie zależności magnetyzacji M od przyłożonego pola magnetycznego w różnych temperaturach, co przedstawia wstawka w panelu (b). Wykresy pochodzą z pracy [98].

Pomiar zależności podatności magnetycznej od temperatury w niewielkim polu magnetycznym H = 10 Oe (rysunek 8.2(a)) pokazuje przejście do stanu diamagnetycznego $\chi = -1$ w temperaturze krytycznej $T_c = 2.38$ K. Następnie wykonano pomiar w różnych polach magnetycznych i przeliczono na zależność magnetyzacji od przyłożonego pola magnetycznego jak widać we wstawce na rysunku 8.2(b). Na tej podstawie obliczono zależność temperaturową termodynamicznego pola krytycznego (zob. Dodatek D.5), przedstawioną na rysunku 8.2(b). Do tej zależności dopasowano krzywą $H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)$ uzyskując temperaturę krytyczną $T_c = 2.43$ K i krytyczne pole magnetyczne w zerowej temperaturze $H_c(0) = 157$ Oe.

¹Dodatek D.5 przedstawia szczegóły metodologiczne analizy wyników pomiarów, na podstawie których określano własności nadprzewodzące materiałów badanych w ramach tej pracy. Procedury opisano tam na przykładzie wyników dla stopu Pb-Bi.



Rysunek 8.3: Ciepło właściwe LiBi: a) temperaturowa zależność ciepła właściwego zmierzona bez pola magnetycznego, na której widać skok ciepła właściwego, charakterystyczny dla przejścia w stan nadprzewodzący. Wstawka pokazuje ciepło właściwe w stanie normalnym (w polu H = 1 kOe); b) temperaturowa zależność ciepła właściwego, zmierzona w polach magnetycznych od 0 do 50 Oe.

Wykres temperaturowej zależności ciepła właściwego podzielonego przez temperaturę (rysunek 8.3(a)) ujawnia przejście w stan nadprzewodzący w temperaturze krytycznej $T_c = 2.48$ K (w doskonałej zgodności z wartością wyznaczoną z pomiarów magnetycznych) w postaci skoku o wartości znormalizowanej do wartości elektronowego ciepła właściwego w stanie normalnym $\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 1.49$, bliskiej wartości 1.43, wynikającej z teorii BCS ze słabym sprzężeniem elektronfonon.

Wartość γ wyznaczono na podstawie pomiaru temperaturowej zależności ciepła właściwego w stanie normalnym, co uzyskano poprzez przyłożenie pola magnetycznego H = 1 kOe, wyższego niż pole krytyczne, co przedstawiono we wstawce w panelu (a). Zależność tę dopasowano krzywą $C = \gamma T + \beta T^3$, gdzie γT to część elektronowa, a βT^3 to część fononowa. Parametr Sommerfelda wynosi² $\gamma_{\text{eksp}} = 2.9 \text{ mJ/(mol·K}^2)$, natomiast $\beta = 1.64 \text{ mJ/(mol·K}^4)$. Na tej podstawie obliczono temperaturę Debye'a $\Theta_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4}{5\beta}nR} = 133$ K, a następnie parametr sprzężenia elektron-fonon³ λ_{T_c} zgodnie ze wzorem McMillana (4.164) i uzyskano wartość $\lambda_{T_c} = 0.66 \text{ przy}$ przyjęciu typowej wartości parametru $\mu^* = 0.13$. Oznacza to, że siła sprzężenia elektron-fonon jest w tym materiale umiarkowana, co jest zgodne z niską wartością zredukowanego skoku ciepła właściwego.

Pomiar skoku ciepła właściwego w funkcji pola magnetycznego (rysunek 8.3(b)) pokazał, że skok zmierzony w polu 10 Oe jest wyższy, niż ten zmierzony bez przyłożonego pola, co jest charakterystyczne dla nadprzewodników I rodzaju [100].

Porównajmy wyżej wyznaczone parametry LiBi do uzyskanych dla izostrukturalnego i izo-

²Ponieważ wartość parametru Sommerfelda jest wyznaczana z eksperymentu oraz obliczeń, tę uzyskaną z pomiaru ciepła właściwego oznaczamy indeksem "eksp".

³Wartości parametru λ będą wyznaczane na kilka sposobów, co oznaczane jest odpowiednim indeksem: T_c na podstawie doświadczalnej wartości temperatury krytycznej i wzoru McMillana lub Allena-Dynesa, γ z renormalizacji współczynnika Sommerfelda i bez indeksu jako wartość obliczona z funkcji Eliashberga, jeśli nie doprecyzowano inaczej.

elektronowego NaBi [101]. W jego przypadku stała sprzężenia elektron-fonon i temperatura krytyczna są niższe (0.62 i 2.14 K). Parametr Sommerfelda jest wyższy, równy 3.4 mJ/(mol·K²), sugerując wyższą wartość gęstości stanów na poziomie Fermiego, a temperatura Debye'a jest porównywalna (140 K). Należy jednak zauważyć, że pomiar w pracy [101] mógł nie być precyzyjny, jako że zmierzony zredukowany skok ciepła właściwego był dużo niższy od wartości BCS (0.78 zamiast 1.43). Najpewniej jest to związane ze zbyt dużą wartością γ_{eksp} , w której uwzględniono ciepło elektronowe zanieczyszczeń próbki (NaBi jest wyjątkowo niestabilny w powietrzu). Dlatego w części teoretycznej zdecydowano się obliczyć również parametr sprzężenia elektron-fonon dla NaBi, aby móc je lepiej porównać z LiBi.

8.3 Szczegóły obliczeniowe

Obliczenia przeprowadzono za pomocą pakietu Quantum Espresso. Zastosowano funkcjonał wymienno-korelacyjny PBE, pseudopotencjały typu ultrasoft z bazy pslibrary-0.3.1 [102], gdzie zastosowano konfigurację walencyjną Li: $2s^2$ (i analogicznie dla Na i K) oraz Bi: $6s^26p^3$. Znaczenie wyboru pseudopotencjału Li omówiono w Dodatku D.7.

Dla wszystkich związków przeprowadzono optymalizację komórki elementarnej, wyniki porównano z danymi eksperymentalnymi w tabeli 8.1. Następnie przeprowadzono cykl samouzgodniony na siatce 18³ punktów k. Gęstość stanów i powierzchnię Fermiego obliczono na siatce 48³ punktów. Strukturę fononową obliczono metodą DFPT, używając obliczeń elektronowych na wyżej wymienionej siatce. Zastosowano siatkę 6³ punktów \mathbf{q} , co przekłada się na konieczność wyznaczenia macierzy dynamicznych dla 40 nieredukowalnych punktów \mathbf{q} . Na tej podstawie obliczono parametry sprzężenia elektron-fonon, używając technik interpolacji wyników bezpośrednich obliczeń do dwa razy gęstszej siatki elektronowej (36³ punktów \mathbf{k}). Całki zawierające deltę Diraca (metody całkowania wyjaśniono w Dodatku D.2) obliczono metodą *cold smearing* z parametrem rozmycia 0.04 Ry, wybranym tak, by $N(E_F)$ zgadzał się z tym obliczonym metodą tetraedrów. Ponadto użyto pakietu Boltztrap [88] do obliczenia funkcji transportowych i Critic2 [89] do przeprowadzenia analizy Badera.

Tabela 8.1: Zestawienie obliczonych i zmierzonych [98, 101] stałych sieci dla: LiBi w strukturze tetragonalnej, LiBi w hipotetycznej strukturze regularnej, LiBi pod ciśnieniem P = 10 GPa, NaBi w strukturze tetragonalnej i KBi w hipotetycznej strukturze tetragonalnej.

	obliczone a (Å)	obliczone c/a	zmierzone $a~({\rm \AA})$	zmierzone c/a
LiBi	3.37	1.25	3.37	1.26
LiBi (str. regularna)	3.61	1.00		
LiBi pod ciśnieniem	3.44	0.96		
NaBi	3.41	1.42	3.46	1.39
KBi	3.53	1.58	(struktura je	dnoskośna)

8.4 Struktura elektronowa

Na rysunku 8.4 przedstawiono strukturę pasmową LiBi z naniesionym charakterem orbitalnym pasm w postaci pogrubionej linii, całkowitą i parcjalną gęstość stanów (DOS). Obliczenia wykonano bez i z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita (SOC). W obydwu przypadkach, w przedziale energii od -12 eV do -8 eV (w odniesieniu do energii Fermiego, E_F) widoczne jest głębsze pasmo elektronów 6s bizmutu. Główne pasma walencyjne zaczynają się 5 eV poniżej energii Fermiego i są zbudowane przede wszystkim przez orbitale trzech elektronów 6p bizmutu, nieznacznie zhybrydyzowane z orbitalem 2s litu. Najniższe z nich jest w pełni zapełnione (nie przecina energii Fermiego), zatem jest obsadzone dwoma elektronami, a pozostały elektron 6pbizmutu, wraz z elektronem 2s litu, obsadzają pozostałe dwa pasma. Aby zbadać charakter wiązania Li-Bi, w tabeli 8.2 przedstawiono obsadzenie orbitali obliczone jako całka z gestości stanów. Konfiguracja elektronowa litu [He] $2s^1$ oraz bizmutu [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ daje kolejno 1 elektron walencyjny od litu i 5 elektronów walencyjnych od bizmutu $(4f^{14}5d^{10}$ to stany rdzeniowe) w LiBi. Obsadzenie orbitalu 2s litu jest mniejsze od 1, a bizmutu - większe od 5, co potwierdza charakter jonowy wiązania Li-Bi. Jest to zgodne również z analizą Badera wykonaną za pomocą programu Critic2, zgodnie z którą 0.85 elektronu Li zostaje przetransferowana do Bi.

Oddziaływanie spin-orbita nie zmienia obsadzeń orbitali s i p. Warto jednak zwrócić uwagę na obsadzenie rozszczepionego orbitalu p, aby zweryfikować wspomnianą we wstępie hipotezę, że brak dystorsji do struktury jednoskośnej wynika z efektów relatywistycznych. W przypadku nierelatywistycznym obsadzenie orbitalu p_x (który, ze względu na tetragonalną strukturę krystaliczną, jest zdegenerowany z p_y) jest niższe niż p_z . Podobnie gęstość stanów (rysunek 8.4(b i d)), pochodząca od p_z jest na poziomie Fermiego większa niż od p_x (p_y). W przypadku relatywistycznym stan p rozszczepia się na niższy energetycznie, bardziej obsadzony $p_{1/2}$ oraz wyższy energetycznie, podwójny, ale z niższym obsadzeniem (w przeliczeniu na orbital) $p_{3/2}$. Gęstość stanów, pochodząca od p_{z} , jest większa niż od $p_{1/2}$. Warto jednak porównać gęstość stanów nierelatywistyczną, od p_z , i relatywistyczną, od $p_{3/2}$. W pierwszym przypadku poziom Fermiego jest na zboczu opadającym, a w drugim - wyraźnie część stanów, z okolic poziomu



Rysunek 8.4: Struktura elektronowa LiBi obliczona bez sprzężenia spin-orbita (SOC) (a-b) i z SOC (c-d): pasma wraz z charakterem orbitalnym, zaznaczonym pogrubioną linią (panele a i c) oraz gęstość stanów (DOS), całkowita oraz parcjalna (panele b i d).

		Bi					I	i
	s	р	$px{=}py~(p_{1/2})$	pz $(p_{3/2}/2)$	całkowite	2s	2p	całkowite
bez SOC	1.86	3.62	1.11	1.41	5.49	0.39	0	0.39
z SOC	1.86	3.65	1.49	1.08	5.51	0.38	0	0.38
w atomie	2	3			5	1	0	1
analiza Badera					5.85			0.15

Tabela 8.2: Obsadzenie orbitali elektronowych w LiBi obliczone bez SOC i z SOC, zestawione z obsadzeniem atomowym oraz z wynikami analizy Badera.

Fermiego, została przeniesiona poniżej poziomu Fermiego, powodując powstanie lokalnego minimum. To przesunięcie zwiększa obsadzenie orbitali wiążących (w przybliżeniu pik powyżej E_F jest związany ze stanami antywiążącymi, a poniżej - ze stanami wiążącymi, bowiem stany antywiążące są wyżej energetycznie niż atomowy poziom energetyczny orbitalu, a stanu wiążące - poniżej). W tym sensie SOC faktycznie może prowadzić do formowania się LiBi w strukturze tetragonalnej.

Sprzężenie spin-orbita prowadzi również do efektów tzw. anticrossingu (odpychania pasm, separującego pasma od siebie nawet o 1 eV) w wielu miejscach strefy Brillouina, co widać na rysunku 8.4, a szczegółowo zaznaczono strzałkami na rysunku 8.5(a-b), gdzie przedstawiono pasma posortowane zgodnie z symetrią (a nie według energii jednocząstkowych). W szczególności, powoduje to zupełne odseparowanie najniższego pasma z głównego pasma walencyjnego.



Rysunek 8.5: Wpływ SOC na strukturę pasmową LiBi: struktura pasmowa wyrysowana wzdłuż kierunków wysokiej symetrii bez SOC (a) i z SOC (b) z oznaczonymi punktami crossingu i anticrossingu, powierzchnia Fermiego obliczona bez SOC (d) i z SOC (e), strefa Brillouina z oznaczonymi punktami wysokiej symetrii (f) oraz rzut z góry na powierzchnię Fermiego bez SOC (g) i z SOC (h). Na strukturze pasmowej (a-b) pasma zostały połączone w linię przy wykorzystaniu analizy symetrii i różnym kolorem oznaczono pasma o ustalonej symetrii.

Ponadto w punkcie M, w okolicy 2 eV powyżej E_F , dochodzi do inwersji pasm o charakterze p i s, spowodowanej sprzężeniem spin-orbita. Co jednak ciekawsze, w punkcie Γ pod wpływem SOC inwersja pasm, obserwowana w okolicy 2 eV, jest usunięta, ponieważ pasmo o charakterze p przesunęło się w dół na skutek anticrossingu, zachodzącego w okolicy tego punktu.

Sprzężenie spin-orbita ma istotny wpływ na kształt powierzchni Fermiego, przedstawionej na rysunku 8.5(d-e). W obu przypadkach dwa pasma przecinają E_F , dając dwa płaty powierzchni Fermiego. Obydwa płaty dają podobny wkład do gęstości stanów $N(E_F)$ (kolejno, 0.16 i 0.18 eV⁻¹ na spin). Pierwszy płat składa się z cylindrycznej części, otwartej w kierunku z oraz kieszeni, centrowanej w punkcie X. Drugi płat ma kształt kieszeni centrowanej w punkcie A, przy czym bez SOC kieszenie te są połączone ze sobą, a z SOC, z powodu anticrossingu, są one rozdzielone. Ponadto w widoku z góry na powierzchnię Fermiego, przedstawionym na rysunku 8.5(g-h) widać, że bez SOC pierwszy i drugi płat stykają się ze sobą, a z SOC - zostają odseparowane. Ma to wpływ na własności topologiczne struktury pasmowej, omówione niżej w kontekście NaBi.

Dość zaskakująco, pomimo tak znaczących zmian w strukturze pasmowej, mających odzwierciedlenie również w kształcie funkcji gęstości stanów przedstawionej na rysunku 8.5(c), sama wartość gęstość stanów na poziomie Fermiego jest niemal identyczna w obliczeniach skalarnorelatywistycznych $(N(E_F) = 0.68 \text{ eV}^{-1})$ jak i relatywistycznych $(N(E_F) = 0.67 \text{ eV}^{-1})$.

8.4.1 Dystorsja strukturalna i porównanie z NaBi

Kształt powierzchni Fermiego w LiBi jest związany z dystorsją strukturalną z symetrii regularnej do tetragonalnej. Dystorsja ta jest pokazana na rysunku 8.6, który przedstawia jak zmienia



Rysunek 8.6: Wpływ dystorsji strukturalnej na elektronową gęstość ładunkową i powierzchnię Fermiego: elektronowa gęstość ładunkowa w płaszczyźnie (001) i (100) dla LiBi w modelowej strukturze regularnej (a-b), LiBi w realnej strukturze tetragonalnej (d-e) i NaBi (g-h), a także rzut z góry na ich powierzchnie Fermiego (c, f, i). We wszystkich przypadkach strukturę zoptymalizowano poprzez minimalizację ciśnienia (otrzymane stałe sieci przedstawiono w tabeli 8.1).

się struktura, zaczynając od hipotetycznej struktury sześciennej (c/a = 1), poprzez wydłużoną w kierunku [001] strukturę tetragonalną LiBi (c/a = 1.26) do jeszcze silniej zdeformowanej struktury tetragonalnej NaBi (c/a = 1.39). Dystorsja powoduje zmiany w elektronowej gęstości ładunkowej, przedstawionej na tym samym rysunku. W przypadku symetrii regularnej (panele a i b) gęstość ładunkowa na wszystkich ścianach komórki jest taka sama - widać na nich metaliczne wiązania Bi-Bi. Po dystorsji do komórki tetragonalnej LiBi (panele d i e), następuje separacja warstw: występują metaliczne warstwy Bi-Bi odseparowane warstwami zjonizowanych Li. W przypadku NaBi (panele g i h), gdy komórka jest jeszcze bardziej wydłużona w kierunku z, separacja ładunkowa warstw jest jeszcze bardziej widoczna.

Jest to powiązane ze zmianami powierzchni Fermiego, której rzut z góry jest dołączony na rysunku 8.6. Widać, że wraz z dystorsją, a więc wraz z separacją warstw, zmniejsza się pole powierzchni Fermiego, co przekłada się na zmniejszenie $N(E_F)$.

Bardziej wnikliwa analiza jest możliwa za pomocą rysunku 8.7, gdzie przedstawiono pełny widok powierzchni Fermiego, strukturę pasmową i gęstość stanów struktury regularnej LiBi, i tetragonalnej LiBi oraz NaBi. Gdyby LiBi krystalizowało w strukturze regularnej, to pierwszy płat powierzchni Fermiego byłby otwarty zarówno w kierunku z jak i x i y. Dzieje się to z powodu symetrii - punkty Z i X w tej symetrii stają się równoważne, podobnie jak R i M, co widać na wykresie pasm na rysunku 8.7(a). Po dystorsji do struktury tetragonalnej strefa Brillouina zmniejsza się w kierunku z i punkty Z i X stają się rozróżnialne. Pasmo w kierunku $\Gamma - X$ się obniża (rysunek 8.7(b)), powodując zamknięcie pierwszego płatu powierzchni Fermiego w tym kierunku i stworzenie kieszeni wokół X. W wyniku tworzy się kwazi-dwuwymiarowa tuba powierzchni Fermiego w kierunku osi z, związana z powstaniem układu płaszczyzn bizmutu,



Rysunek 8.7: Wpływ dystorsji strukturalnej na strukturę elektronową: struktura pasmowa modelowego LiBi w strukturze regularnej (a), LiBi w prawdziwej strukturze tetragonalnej (b), NaBi (c), wraz z ich gęstościami stanów (d) oraz powierzchniami Fermiego (e-f, g-h, i-j), kolorem oznaczono wkład orbitalu p bizmutu n_p (wkład orbitalu 2s litu to $1 - n_p$).



Rysunek 8.8: Wpływ dystorsji strukturalnej: gęstość stanów całkowita oraz wkład od orbitali $p_{3/2}$ i $p_{1/2}$, obliczone dla LiBi w modelowej strukturze regularnej (a), prawdziwej strukturze tetragonalnej (b) i NaBi (c); na panelu (d) przedstawiono przewodnictwo elektryczne w T = 0 K, podzielone przez czas relaksacji, dla LiBi, obliczone w jego prawdziwej strukturze tetragonalnej i wyrysowane w zależności od potencjału chemicznego.

prostopadłych do tej osi. Zmniejsza to przewodnictwo elektronowe w kierunku z w porównaniu z przewodnictwem w płaszczyźnie xy w przestrzeni rzeczywistej (zauważmy, że w przypadku struktury tetragonalnej, kierunki w przestrzeni rzeczywistej i odwrotnej są takie same). Potwierdza to funkcja transportowa (zależna od energii funkcja przewodnictwa elektrycznego, zob. Dodatek D.6) obliczona za pomocą pakietu Boltztrap w przybliżeniu stałego czasu relaksacji, pokazana na rysunku 8.8(d). Ponadto porównanie struktury pasmowej ujawnia pojawienie się hybrydyzacji sp pasma w okolicy 2 eV.

W przypadku dalszej dystorsji do NaBi (rysunek 8.7(c)), powstałe kieszenie pierwszego płatu powierzchni Fermiego zanikają. Ponadto wspomniane zhybrydyzowane pasmo obniża się w punkcie Γ i uczestniczy w inwersji pasm, skutkując powstaniem stanu topologicznego, omówionego poniżej.

Tabela 8.3: Obsadzenie orbitali LiBi w modelowej strukturze regularnej, w prawdziwej strukturze tetragonalnej (LiBi), NaBi w prawdziwej strukturze tetragonalnej oraz KBi w modelowej strukturze tetragonalnej. Obliczenia przeprowadzone z SOC.

		Bi					$M{=}{\rm Li},{\rm Na}$		
	S	р	$p_{1/2}$	$p_{3/2}/2$	suma	2s	2p	suma	
LiBi w str. regularnej	1.87	3.65	1.51	1.07	5.51	0.37	0.0	0.38	
LiBi	1.86	3.65	1.49	1.08	5.51	0.38	0.0	0.38	
NaBi	1.87	3.67	1.52	1.08	5.54	0.39	0.01	0.40	
KBi	1.85	3.68	1.55	1.07	5.54	0.32	0.05	0.37	

Wykres gęstości stanów (rysunek 8.7(d)) potwierdza, że wraz ze zmniejszaniem się powierzchni Fermiego pod wpływem dystorsji strukturalnej, zmniejsza się wartość $N(E_F)$. Nie jest to jedyna zmiana w gęstości stanów. Na rysunku 8.8(a-c) przedstawiono DOS wraz z wkładem orbitali $p_{3/2}$ i $p_{1/2}$. Widać wyraźnie, że na skutek dystorsji w okolicy Fermiego dochodzi do transferu stanów $p_{3/2}$ z pasma przewodnictwa (powyżej E_F) do pasma walencyjnego (poniżej E_F).

Zmiany te nie wpłynęły w sposób znaczny na obsadzenie orbitali, jak przedstawiono w tabeli 8.3. Uwzględniono w niej wspomniany we wstępie KBi, który krystalizuje w innej strukturze, ale tutaj dla porównania wykonano obliczenia w komórce tetragonalnej. W drodze optymalizacji takiej komórki uzyskano stosunek c/a = 1.58, większy niż w przypadku NaBi i LiBi. Również w tym przypadku obsadzenie orbitali jest podobne jak w strukturze regularnej. Oznacza to, że wydłużanie komórki następuje w celu utrzymania odpowiedniego obsadzenia orbitali (w przypadku KBi oznacza to tak duże wydłużenie, że dystorsja tetragonalna już nie wystarcza do ustabilizowania struktury i staje się niestabilna). Jest to realizowane poprzez przesuwanie stanów $p_{3/2}$ poniżej poziom Fermiego. Z chemicznego punktu widzenia oznacza to wzmocnienie wiązań poprzez wzrost obsadzenia orbitali wiążących.

8.4.2 Stany topologiczne

Na podstawie obliczeń niezmiennika topologicznego Z_2 dla każdego z pasm elektronowych, w pracy [101] postulowano istnienie stanów topologicznych w NaBi. Niezmiennik $Z_2 = \prod_{\boldsymbol{k}} p_{n,\boldsymbol{k}}$ danego pasma *n* wyznaczono jako iloczyn parzystości $p_{n,\boldsymbol{k}}$ tego pasma w tzw. punktach TRIM: $\boldsymbol{k} \in \{\Gamma, X, M, R, Z, A\}$ (metoda opisana w [103]). Parzystość pasma *n* w punkcie \boldsymbol{k} to $p_{n,\boldsymbol{k}} \equiv \langle \psi_{n\boldsymbol{k}} | P | \psi_{n\boldsymbol{k}} \rangle = \int d^3 r \psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \psi_{n\boldsymbol{k}}(-\boldsymbol{r}) = \pm 1$, gdzie *P* to operator parzystości: $P \psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \psi_{n\boldsymbol{k}}(-\boldsymbol{r}))^4$.

Jeśli Z_2 jest równy -1, to mamy do czynienia z pasmem nietrywialnym topologicznie. Autorka przeprowadziła analogiczne obliczenia dla NaBi i LiBi, wyniki są podane w tabeli 8.4. Przed ich analizą należy jednak zauważyć, że zastosowana w [101] (i przytoczona tutaj) metoda liczenia Z_2 jest słuszna tylko dla pasma odseparowanego od innych pasm, (pasma indeksuje się w danym punkcie **k** od najmniejszej do najwyższej energii i gdyby dochodziło do przecięcia pasm, to numeracja nie odpowiadałaby numeracji zadanej symetrią funkcji falowych). Dlatego w tabeli podano również najmniejszy dystans (w całej strefie Brillouina) pomiędzy pasmami.

W tabeli widać, że drugie pasmo z głównego bloku walencyjnego (dające pierwszy płat powierzchni Fermiego) jest odseparowane od pozostałych pasm oraz ma $Z_2 = -1$, co oznacza, że jest nietrywialne topologicznie, zgodnie z wnioskiem autorów pracy [101]. Podobne obliczenia przeprowadzono dla LiBi i przedstawiono w tabeli 8.4. Widać w niej, że obydwa pasma prze-

 $^{^4\}mathrm{Warto}$ zwrócić uwagę, że jeśli funkcję falową zapisze się w bazie atomowej

 $[\]psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{lm} A_{lm}(\boldsymbol{k}) R_l(r) Y_{lm}(\hat{r})$, to weedy

 $[\]psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm}(\mathbf{k}) R_l(r) Y_{lm}(-\hat{r}) = \sum_{lm} A_{lm}(\mathbf{k}) R_l(r) Y_{lm}(\hat{r}) \cdot (-1)^l$ (z własności sferyk harmonicznych Y_{lm}). Czynnik $(-1)^l$ oznacza, że pasma o charakterze s (l=0) będą mieć parzystość 1, a pasma typu p (l=1) będą mieć parzystość -1. Dlatego inwersja pasm (np. pod wpływem anticrossingu spowodowanego SOC) jest kluczowa w zjawiskach topologicznych.

Tabela 8.4: Parzystość pasm LiBi i NaBi a niezmiennik topologiczny: w pierwszej kolumnie podano energię rozważanych pasm w punkcie Γ , by móc te pasma zidentyfikować na rysunku struktury pasmowej; w kolejnych kolumnach podano symetrię tych pasm w 6 punktach TRIM (znakiem \pm oznaczona jest parzystość); następnie podano ich iloczyn, który jest równy Z_2 pod warunkiem, że pasma się nie przecinają; w ostatniej kolumnie podany jest najmniejszy dystans (obliczony w całej strefie Brillouina) między pasmami, by zidentyfikować, czy są odseparowane.

$E-E_F \le \Gamma$ (eV)	Г	М	Х	Ζ	А	R	Z_2	odległość od poprz. pasma (eV)
					NaBi			
-2.19	G_{6} -	G_{6} -	G_{5} -	G_{6} -	G_{6} -	G_{5} -	1	5.30
0.50	$G_6 +$	G_{7} -	G_{5} -	G_{6} -	G_{7} -	G_{5} -	-1	0.96
2.11	G_{6} -	G_{6} -	G_5+	G_{7} -	G_{6} -	G_5+	1	0.11
3.76	G ₇ -	$G_7 +$	G_{5} -	$G_6 +$	$G_7 +$	G_{5} -	-1	0.00
6.27	$G_6 +$	$G_6 +$	$G_5 +$	G_{6} -	$G_6 +$	G_{5} -	1	0.03
6.80	G_7+	G_{6} -	G_5 -	G_7+	$G_7 +$	G_5+	1	0.01
					LiBi			
-1.84	G_{6} -	G_{6} -	G_{5} -	G_{6} -	G_{6} -	G_{5} -	1	4.91
1.78	G_{6} -	G_{7} -	G_{5} -	G_{6} -	G_{7} -	G_{5} -	1	0.95
1.85	$G_6 +$	$G_7 +$	$G_5 +$	G_{7} -	G_{6} -	$G_5 +$	1	0.07
3.16	G ₇ -	G_{6} -	G_5+	$G_6 +$	$G_6 +$	G_{5} -	-1	0.03
6.36	$G_6 +$	G_{6} -	G_{5} -	$G_6 +$	$G_7 +$	G_{5} -	-1	0.01
6.89	$G_7 +$	G_{7} -	G_{5} -	$G_7 +$	$G_7 +$	G_{5} -	-1	0.04

cinające poziom Fermiego są trywialne topologicznie. Własności nietrywialnie topologicznie mogłyby dać pasma będące wysoko ponad poziomem Fermiego. Aby zrozumieć dlaczego zachodzi ta zmiana między LiBi a NaBi, parzystości oznaczono na rysunku 8.9. Jak widać, to, co czyni NaBi materiałem z nietrywialnym niezmiennikiem topologicznym, jest wyżej wspomniana inwersja pasm w punkcie Γ , która nie jest obecna w LiBi.



Rysunek 8.9: Parzystość pasm w punktach wysokiej symetrii (oznaczona znakiem + dla parzystości +1 i – dla parzystości -1) naniesiona na strukturę pasmową obliczoną z SOC dla NaBi (a) i LiBi (b).

8.4.3 Analiza elektronowego ciepła właściwego

Na podstawie obliczonej gęstości stanów elektronowych i zmierzonego współczynnika Sommerfelda elektronowego ciepła właściwego γ , przy założeniu braku innych oddziaływań powodujących renormalizację ciepła elektronowego, wyznaczono stałą sprzężenia elektron-fonon λ_{γ} (równanie 3.25). Wyniki dla LiBi i NaBi zostały przedstawione w tabeli 8.5. W przypadku LiBi wartość $N(E_F) = 0.67 \text{ eV}^{-1}$ (na formułę chemiczną) daje wartość współczynnika Sommerfelda $\gamma_{\text{pasm}} = 1.59$, co w porównaniu z eksperymentalną wartością $\gamma_{\text{eksp}} = 2.90 \frac{\text{mJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2}$ daje parametr sprzężenia $\lambda_{\gamma} = 0.82$ wyższy, niż obliczony na podstawie wzoru McMillana ($\lambda_{T_c} = 0.66$). Jak skomentowano powyżej, choć SOC zmienia strukturę pasmową, to jednak nie wpływa znacznie na wartość $N(E_F)$, tym samym nie zmienia parametru sprzężenia.

W przypadku NaBi nieznacznie niższa $N(E_F)$ (w porównaniu z LiBi) prowadzi do niższego współczynnika Sommerfelda w przeciwieństwie do wartości eksperymentalnej [101], która dla NaBi jest wyższa niż dla LiBi. To prowadzi do parametru renormalizacji $\lambda_{\gamma} = 1.36$ ponad dwa razy wyższego, niż wartość wynikająca z oddziaływania elektron-fonon, sugerowana przez wzór McMillana i wartość T_c . Może to wynikać z niedoskonałości próbki lub dopasowania krzywej do danych eksperymentalnych. Aby upewnić się, czy błąd leży w wyznaczaniu temperatury Debye'a, co wpływa na wartość ze wzoru McMillana, czy w wyznaczaniu współczynnika Sommerfelda, obliczono własności oddziaływania elektron-fonon dla NaBi (wyniki przedstawione są poniżej) i potwierdzono słuszność wartości wynikającej ze wzoru McMillana.

Tabela 8.5: Gęstość stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$ (z SOC) i parametr Sommerfelda obliczone ze struktury elektronowej oraz parametr Sommerfelda z danych eksperymentalnych, a także stała sprzężenia elektron-fonon λ_{γ} , obliczona na ich podstawie. W ostatnim wierszu λ_{T_c} wyznaczona ze wzoru McMillana z danych eksperymentalnych.

Parametr	Jednostka	LiBi	NaBi
$N(E_F)$	$\mathrm{eV^{-1}/f.u}$	0.67	0.61
$\gamma_{ m pasm}$	$\frac{mJ}{mol \cdot K^2}$	1.59	1.53
$\gamma_{ m eksp}$	$\frac{mJ}{mol \cdot K^2}$	2.90	3.4 [101]
$\lambda_{\gamma} = rac{\gamma_{ ext{eksp}}}{\gamma_{ ext{pasm}}} - 1$		0.82	1.36
λ_{T_c} (McMillan)		0.66	0.62

8.5 Struktura fononowa i oddziaływanie elektron-fonon

8.5.1 Fonony

Fononowe relacje dyspersji i gęstości stanów $F(\omega)$ przedstawiono na rysunku 8.10. Zamieszczono tam również poszerzenie linii fononowych i funkcję Eliashberga, związane z oddziaływaniem elektron-fonon, które zostaną omówione poniżej. W komórce elementarnej LiBi znajdują się 2 atomy, co generuje sześć gałęzi fononowych relacji dyspersji, w zakresie od 0 do 7 THz, ze średnią częstością $\langle \omega \rangle = 3.77$ THz. W zakresie od 0 do 2.5 THz występują trzy gałęzie



Rysunek 8.10: Struktura fononowa i oddziaływanie elektron-fonon LiBi w postaci: relacji dyspersji wyrysowanej wzdłuż kierunków wysokiej symetrii z naniesionym poszerzeniem linii fononowej w postaci pogrubionej linii (a), fononowej gęstości stanów (całkowita i parcjalna) wraz z funkcją Eliashberga (b), fononowa gęstość stanów kolejnych modów (c) oraz kumulatywna wartość parametru sprzężenia $\lambda(\omega)$.

akustyczne, związane z drganiami atomów bizmutu, a w zakresie od 4.5 THz do 7 THz - trzy gałęzie optyczne, związane z atomami litu. Są one odseparowane od siebie dużą przerwą, około 2 THz, co jest konsekwencją dużej różnicy mas obu pierwiastków ($m_{\rm Bi} \simeq 30 m_{\rm Li}$). Średnia częstość modów bizmutowych wynosi 1.61 THz, a litowych: 5.92 THz. Różne momenty rozkładu częstości drgań, obliczone zgodnie z wzorami 2.13–2.16, zostały przedstawione w tabeli 8.6.

Omówiona struktura fononowa została obliczona na podstawie stałych siłowych, które dają informację na temat siły wiązań międzyatomowych, co omówiono w rozdziale 7.2.3 oraz artykule [91]. Im większe stałe siłowe, tym silniejsze jest wiązanie chemiczne. Przedstawiono je w tabeli 8.7. Wynika z niej, że najmocniej ze sobą związane są atomy bizmutu w płaszczyźnie XY. Z litem są one związane (w kierunku z) czterokrotnie słabiej, a atomy litu są ze sobą związane siedmiokrotnie słabiej. Potwierdza to separację płaszczyzn bizmutowych spowodowaną dystorsją strukturalną i zauważoną wyżej na podstawie gęstości ładunkowej i kształtu powierzchni

Tabela 8.6: Całkowita średnia częstość fononowa LiBi oraz średnia częstość atomów Bi i Li przedstawiona w postaci pierwszego momentu częstości, pierwiastka drugiego momentu, wartości oczekiwanej, średniej logarytmicznej i średniej logarytmicznej obliczonej na podstawie funkcji Eliashberga. Podane w THz. W nawiasach umieszczono wartości obliczone bez SOC.

	$\langle \omega^1 \rangle$	$\sqrt{\langle \omega^2 \rangle}$	$\langle \omega \rangle$	$\omega_{ m log}$	$\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$
Całkowita	2.24(2.35)	2.90(3.04)	3.77(3.93)	1.70(1.80)	1.80 (1.88)
Bi	1.40(1.47)	1.50(1.57)	1.61(1.68)	1.28(1.36)	
Li	5.59(5.82)	5.75(6.00)	5.92(6.18)	5.24(5.47)	

Tabela 8.7: Stałe siłowe LiBi w kierunku x równoważnym z y oraz kierunku z. Stałe siłowe k_{IJ} dają informację na temat siły reakcji atomu J na wychylenie atomu I. W tabeli przedstawiono efektywny współczynnik sprężystości wiązań Λ atomu Bi, a także współczynnik reakcji sąsiedniego atomu Bi w płaszczyźnie bizmutowej (stała siłowa Bi – sąsiedni Bi) na to wychylenie; podobnie dla Li i sąsiedniego Li w płaszczyźnie litowej (stała siłowa Li – sąsiedni Li); pokazano również stałą siłową między atomem Li i Bi (między płaszczyznami).

	wsp. sprężystości Λ	stała siłowa	wsp. sprężystości Λ	stała siłowa	stała siłowa
	Bi	Bi – sąsiedni Bi	Li	Li – sąsiedni Li	Li–Bi
х	0.059	0.016	0.018	0.0023	0.0016
\mathbf{Z}	0.043	0.003	0.027	0.0001	0.0038

Fermiego.

8.5.2 Oddziaływanie elektron-fonon

Na rysunku 8.10(a) przedstawione jest poszerzenie linii fononowej jako pogrubiona linia, naniesiona na fononowe relacje dyspersji. Wyraźnie widać, że największe sprzężenie obserwujemy dla najwyższego, optycznego modu, w punkcie $\mathbf{q} = (0, 0, 1)$ (punkt Z). Aby zrozumieć, dlaczego akurat ten mod wykazuje tak silne sprzężenie elektron-fonon, na rysunku 8.11 przedstawiono wizualizację wychyleń atomów we wszystkich sześciu modach w punkcie Z. Fonon najsilniej sprzężony jest drganiem podłużnym, w którym atom litu porusza się równolegle do wektora q, w kierunku płaszczyzn bizmutowych. Rozkład ładunku w tych płaszczyznach (rysunek 8.6(e)) ma charakter dość jednorodny, świadczący o ich metalicznym charakterze. Ruch litu w kierunku metalicznych płaszczyzn Bi zaburza gęstość elektronową w tych płaszczyznach, co jakościowo tłumaczy silne oddziaływanie elektron-fonon w opisanym modzie.



Rysunek 8.11: Wektory polaryzacji modów fononowych LiBi w punkcie Z ($\mathbf{q} = (0, 0, 1)$) zobrazowane w przestrzeni rzeczywistej jako strzałki zaczepione na atomach. Żółty atom to Li, a czerwony to Bi.

Na podstawie poszerzenia linii fononowej podzielonej przez częstość, obliczona jest funkcja Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$ (równanie 3.17), przedstawiona na rysunku 8.10(b). W celu lepszej wizualizacji, znormalizowano ją do fononowej gęstości stanów $F(\omega)$, aby pokazać czy oddziaływanie elektron-fonon jest silnie zależne od częstości. W przypadku braku takiej zależności, funkcja Eliashberga byłaby proporcjonalna do fononowej gęstości stanów, tzn. $\alpha^2 F(\omega) \simeq \alpha^2 \cdot F(\omega)$. Widzimy jednak, że funkcja Eliashberga jest wyższa niż $F(\omega)$ w zakresie bizmutowych modów akustycznych, oraz niższa w okolicy 4.8 THz, w zakresie modów litowych. Naturalnie wynika to z faktu, że ruch atomów Bi silnie zaburza gęstość ładunkową w płaszczyźnie bizmutowej, prowadząc do silnego oddziaływania elektron-fonon, a dodatkowo niska częstość tych drgań podbija wartość $\alpha^2 F(\omega)$.

Zgodnie z równaniem (3.21), wycałkowana po całym widmie funkcja Eliashberga podzielona przez częstość, daje wartość stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda = 0.66$. Tzw. kumulatywny parametr sprzężenia $\lambda(\omega)$ (równanie 3.26), przedstawiony na rysunku 8.10(d) pokazuje, że 85% całkowitej wartości λ pochodzi od modów bizmutowych. Uzyskana wartość stałej sprzężenia jest nieco niższa od wartości oszacowanej na podstawie pomiarów elektronowego ciepła właściwego (0.82), zob. Tabela 8.5. Z drugiej strony, jak omówione zostanie poniżej, prowadzi do temperatury krytycznej będącej w doskonałej zgodności z danymi eksperymentalnymi.

8.5.3 Wpływ oddziaływania spin-orbita

Jak przedstawiono powyżej, struktura elektronowa zmienia się znacznie pod wpływem oddziaływania spin-orbita, choć $N(E_F)$ jest zbliżone w obu przypadkach. Zobaczmy teraz, jak SOC zmienia strukturę fononową. Na rysunku 8.12 przedstawiono strukturę fononową i wielkości charakteryzujące oddziaływanie elektron-fonon obliczone bez SOC. Przebieg relacji dyspersji, fononowej gęstości stanów, jak również funkcji Eliashberga jest zbliżony do obliczonych w pełni relatywistycznie. Najwyraźniejszym efektem SOC jest obniżenie częstości drgań, zwłaszcza modów litowych. Średnia częstość fononowa jest obniżona z $\langle \omega \rangle = 3.93$ THz bez SOC do $\langle \omega \rangle = 3.77$ THz z SOC (pozostałe wartości momentów rozkładu częstości, obliczone bez SOC, są przedstawione w tabeli 8.6 w nawiasach). Relatywistyczne obniżenie częstości drgań jest związane z osłabieniem wiązań międzyatomowych pod wpływem kontrakcji elektronowych funkcji falowych. Efekt ten widoczny jest na rysunku 8.12(d), gdzie przedstawiono różnicę elektronowej gęstości ładunkowej obliczonej z SOC i bez SOC. Ujemne wartości między atomami świadczą o tym, że nastąpiła kontrakcja funkcji falowej, co osłabia metaliczne wiązania atomów Bi.

Kontrakcja funkcji falowej prowadzi również do zwiększenia elektronowego wkładu do oddziaływania elektron-fonon, określonego całką $I = \int_0^{\omega_{\max}} \omega \cdot \alpha^2 F(\omega)$ (równanie 3.28). Wkład ten jest - poprzez macierz elektron-fonon - zależny od gradientu potencjału (który jest najszybciej zmienny w okolicy centrum atomu) pomnożonego przez funkcje falowe. Wartość ta rośnie wraz z dodaniem SOC z I = 2.56 THz² do 2.60 THz².

Obniżenie częstości, wraz ze wzmocnieniem elektronowego wkładu do sprzężenia elektronfonon, prowadzi do zwiększenia stałej sprzężenia λ z wartości 0.62 przy zaniedbaniu oddziaływania spin-orbita, do 0.66, gdy SOC zostaje włączone do obliczeń.



Rysunek 8.12: Struktura fononowa i oddziaływanie elektron-fonon LiBi bez SOC: relacja dyspersji wraz z poszerzeniem linii fononowej w formie pogrubionej linii (a), fononowa gęstość stanów wraz z funkcją Eliashberga (dla porównania dołączono fononową gęstość stanów obliczoną z SOC) (b) oraz kumulatywna stała sprzężenia $\lambda(\omega)$ (c); dołączono również różnicę gęstości ładunkowej obliczonej z SOC i bez SOC, by ujawnić wpływ kontrakcji funkcji falowej na wiązania atomowe, co przekłada się na stałe siłowe, a w konsekwencji - na częstości fononowe.

8.5.4 Porównanie z NaBi

Struktura fononowa wraz z poszerzeniem linii fononowych i funkcją Eliashberga dla NaBi zostały przedstawione na rysunku 8.13. Najważniejszym efektem zamiany Li na Na jest znaczne obniżenie częstości drgań, średnia maleje z $\langle \omega \rangle = 3.77$ do $\langle \omega \rangle = 2.67$ THz. Jest to oczywiście spowodowane wzrostem masy, sód jest niemal trzykrotnie cięższy niż lit ($m_{Na} \simeq 3.3 m_{Li}$). Co ciekawe, już prosty model łańcucha dwuatomowego ...-Bi-Li-Bi-Li-... może być pomocny w analizie uzyskanych wyników. Częstość fononu o wektorze falowym \boldsymbol{q} w takim łańcuchu wynosi

$$\omega = \sqrt{k} \sqrt{\frac{1}{M_{\rm Li}} + \frac{1}{M_{\rm Bi}}} \pm \sqrt{\frac{1}{M_{\rm Li}^2} + \frac{1}{M_{\rm Bi}^2} + \frac{2}{M_{\rm Li}M_{\rm Bi}}} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}), \tag{8.1}$$

gdzie **a** to różnica położeń atomów. W punkcie Γ (gdzie $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = 0$) $\omega = 0$ dla modów akustycznych i $\omega = \sqrt{2k}\sqrt{\frac{1}{M_{\text{Li}}} + \frac{1}{M_{\text{Bi}}}} = 0.386\sqrt{2k}$ dla optycznych (k to stała siłowa wiązania). Podobnie dla łańcucha...-Bi-Na-Bi-Na-... częstość modu optycznego $\omega = \sqrt{2k}\sqrt{\frac{1}{M_{\text{Na}}} + \frac{1}{M_{\text{Bi}}}}$. Zakładając tę samą stałą siłową w obydwu związkach, stosunek częstości tego modu wynosi $\frac{\omega_{\text{LiBi}}}{\omega_{\text{NaBi}}} = \frac{0.386}{0.220} = 1.75$.

W przypadku LiBi i NaBi mamy jednak dwie częstości optyczne w Γ, ponieważ dwa mody są zdegenerowane, podczas gdy trzeci mod nie jest. Mody te są zobrazowane na rysunku 8.13(d). Stosunek częstości niższego modu optycznego (związanego z ruchem Li/Na w płaszczyźnie atomów alkalicznych) wynosi $\frac{\omega_{\text{LiBi}}}{\omega_{\text{NaBi}}} = 1.72$, a więc jest zgodny z wartością wyznaczoną z modelu łańcuchowego. Stosunek częstości najwyższego modu (związanego z ruchem Li w kierunku płaszczyzny atomów bizmutu) jest mniejszy $\frac{\omega_{\text{LiBi}}}{\omega_{\text{NaBi}}} = 1.58$. Jest to spowodowane faktem



Rysunek 8.13: Struktura fononowa i oddziaływanie elektron-fonon NaBi w postaci relacji dyspersji wraz z poszerzeniem linii fononowej oznaczonym pogrubioną linią (a), fononowej gęstości stanów i funkcji Eliashberga (dla porównania dołączono fononową gęstość stanów LiBi) (b) i kumulatywnej stałej sprzężenia $\lambda(\omega)$ (c). Dołączono również wizualizacje modów optycznych w punkcie Γ (d).

wydłużenia komórki elementarnej NaBi (w porównaniu z LiBi) w kierunku z, które zmienia stałą siłową k w tym kierunku, podczas gdy stała siłowa w płaszczyźnie litowej pozostaje taka sama.

Przechodząc teraz do analizy oddziaływania elektron-fonon, w porównaniu z LiBi poszerzenie linii fononowej w NaBi staje się bardziej anizotropowe. W zakresie modów optycznych duże wartości obserwujemy jedynie w punktach X i Z, co prowadzi do redukcji wkładu do stałej sprzężenia od modów optycznych oraz silnej zależności oddziaływania elektron-fonon od częstości (istnieje znaczna różnica pomiędzy kształtem $\alpha^2 F(\omega)$ i $F(\omega)$ na rysunku 8.13). Ma to związek z redukcją powierzchni Fermiego pod wpływem zwiększonej dystorsji strukturalnej w NaBi. Podkreśla to wartość całki $I = \int_0^{\omega_{\text{max}}} \omega \cdot \alpha^2 F(\omega)$ określająca elektronowy wkład do oddziaływania elektron-fonon (równanie 3.28) i będąca w przypadku NaBi trzy razy mniejsza niż w LiBi (równa kolejno 0.9 i i 2.6 THz²).

Z drugiej strony obniżenie częstości fononowych zwiększa wkład danych modów do stałej sprzężenia λ . W efekcie czynniki zmniejszenia szerokości linii i spadku ω się kompensują, prowadząc do wartości stałej sprzężenia $\lambda = 0.62$ (z czego 94% pochodzi od modów akustycznych (bizmutowych)), bardzo zbliżonej do tej dla LiBi $\lambda = 0.66$. W LiBi 85% wartości λ pochodzi od modów akustycznych, więc wkład od metalu alkalicznego jest tutaj istotniejszy.

8.6 Nadprzewodnictwo

Korzystając z wzoru Allena-Dynesa (równanie 4.165), obliczonych stałej sprzężenia λ oraz średniej logarytmicznej częstości fononowej $\omega_{\ln}^{\alpha^2 F}$ (równanie 2.16) wyznaczono temperaturę krytyczną przejścia w stan nadprzewodzący. W tabeli 8.8 podano T_c obliczone dla najczęściej

Tabela 8.8: Porównanie własności nadprzewodzących wynikających z obliczeń z wartościami eksperymentalnymi dla LiBi z SOC i bez SOC, NaBi i Li⁶Bi. Wartość eksperymentalna λ została wyznaczona ze wzoru McMillana z wartością $\mu^* = 0.13$; wartość teoretyczna T_c została wyznaczona za pomocą wzoru Allena-Dynesa.

Parametr	Jednostka	LiBi	LiBi	LiBi	NaBi	NaBi	Li ⁶ Bi
		z SOC	bez SOC	Dośw.	z SOC	Dośw.	z SOC
λ		0.66	0.61	0.66	0.62	0.62 [101]	0.66
$\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$	THz	1.80	1.88		1.48	1.82	
$T_c, \mu^* = 0.10$	Κ	2.70	2.28		1.82		2.75
$T_c,\mu^*=0.11$	Κ	2.48	2.06	2.48	1.67	2.15 [101]	2.51
$T_c,\mu^*=0.13$	Κ	2.03	1.63		1.33		2.05

używanych wartość pseudopotencjału kulombowskiego, z zakresu $\mu^* = 0.10 - 0.13$ dla LiBi (skalarno-relatywistyczne oraz z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita) oraz NaBi (tylko z SOC). W LiBi, jak skomentowano powyżej, SOC obniża częstość fononową, co prowadzi do podwyższenia λ , a to z kolei podwyższa temperaturę krytyczną. Dla wyników relatywistycznych, w przedstawionym zakresie wartości μ^* uzyskiwana T_c mieści się w przedziale 2.0 - 2.6 K, a wartość zgodną z doświadczalną $T_c = 2.48$ K uzyskujemy dla $\mu^* = 0.11$. W przypadku NaBi, pomimo obniżenia częstości w stosunku do LiBi, redukcja oddziaływania elektron-fonon w wielu kierunkach przestrzeni odwrotnej prowadzi do zmniejszenia λ , a to redukuje obliczoną temperaturę krytyczną do 1.67 K dla $\mu^* = 0.11$. Choć wynik ten stoi w mniejszej zgodności z wartością eksperymentalną $T_c = 2.15$ K (zapewne z powodu silniejszej anizotropii,⁵), to jednak jest bardzo blisko tej wartości i potwierdza trend obniżenia temperatury krytycznej przy zamianie Li na Na oraz występowanie mechanizmu elektronowo-fononowego jako źródła nadprzewodnictwa w obu materiałach.

Warto również wspomnieć, że λ obliczona w tej pracy (0.62) jest w lepszej zgodności z oszacowaniami eksperymentalnymi ($\lambda = 0.62$), niż wartość obliczona w pracy [101] ($\lambda = 0.84$), która prowadziła do przeszacowania temperatury krytycznej.

8.7 Efekt izotopowy

Występowanie efektu izotopowego jest jednym ze sposobów na potwierdzenie, że źródłem nadprzewodnictwa jest oddziaływanie elektron-fonon. Zgodnie z teorią BCS, przy założeniu stałego oddziaływania parującego, izotopy tego samego pierwiastka zmieniają swoją temperaturę krytyczną tak, że $M^pT_c = \text{const..}$ Teoria BCS [39] przewiduje wartość wykładnika p = 0.50, co dobrze zgadza się z badaniami na temat np. rtęci czy talu [104], lecz już we wczesnych pracach pokazano, że w wielu przypadkach jest ona inna [105], np. w ołowiu. Niemniej, podstawienie

⁵Wzór analityczny Allena-Dynesa jest rezultatem przybliżonych rozwiązań izotropowych równań Eliashberga. Możliwe jest również, że ze względu na około 10% niższą wartość $N(E_F)$ dla NaBi parametr μ^* jest nieco niższy.

lżejszego izotopu powinno podwyższać temperaturę krytyczną. W przypadku LiBi, w latach 70. zbadano próbkę Li⁶Bi, wprowadzając lżejszy izotop Li⁶ (o abundancji 7.5%) zamiast Li⁷ (o abundancji 92.5%). Uzyskano wówczas nieznaczne podwyższenie temperatury krytycznej o 0.02 K [106]. Efekt izotopowy można dokładnie zasymulować przy użyciu stosowanych w rozprawie metod, zmieniając odpowiednio masy atomowe przed etapem diagonalizacji macierzy dynamicznych. Jak pokazano na rysunku 8.14, gdzie porównano fononową gęstość stanów, podstawienie lżejszego izotopu litu prowadzi do znacznego podwyższenia częstości drgań modów optycznych, ich średnia częstość rośnie z 5.92 do 6.35 THz. Jednocześnie, mody bizmutowe, które są kluczowe dla wielkości λ , nie przesuwają się, w związku z czym stała sprzężenia nie ulega zmianie (Tabela 8.8). Podbicie częstości modów Li zwiększa nieznacznie logarytmiczną średnią częstość, co przekłada się na wzrost T_c , wyznaczony na podstawie wzoru Allena-Dynesa dla $\mu^* = 0.11$, z $T_c^{\text{Li}^7\text{Bi}} = 2.48$ do $T_c^{\text{Li}^6\text{Bi}} = 2.51$ K, zgodnie z wynikiem eksperymentalnym [106]. Podsumowując, postulowany przez eksperyment [106] nadprzewodzący efekt izotopowy w LiBi został potwierdzony teoretycznie, a ich bardzo dobra zgodność ilościowa potwierdza prawidłowość przeprowadzonych obliczeń.



Rysunek 8.14: Wpływ zmiany izotopu litu z Li^7 na Li^6 na fononową gęstość stanów LiBi.

8.8 Efekt ciśnienia

W literaturze istnieje wzmianka o tym, że ciśnienie hydrostatyczne, przyłożone do próbki LiBi, zmniejsza temperaturę krytyczną [107], jednak praca źródłowa poxostaje niedostępna i z tego powodu dalsze szczegóły są nieznane. Aby określić wpływ ciśnienia na nadprzewodnictwo LiBi, w szczególności określić kierunek zmian $T_c(p)$, za pomocą procedury optymalizacji ustalono stałe sieci krystalicznej LiBi pod ciśnieniem P = 10 GPa oraz obliczono jego własności elektronowe, fononowe i zbadano siłę sprzężenia elektron-fonon.

Optymalizacja komórki elementarnej wykazała, że ciśnienie powoduje nieizotropowe zmiany w jej kształcie. Obliczenia sugerują skrócenie stałej sieci c, co prowadzi do zmniejszenia stosunku c/a z wartości 1.26 (warunki normalne) do 0.96 (w P = 10 GPa), a więc struktura pod założonym ciśnieniem staje się niemal regularna. W takiej sytuacji struktura elektronowa, przedstawiona na rysunku 8.15, przypomina tę obliczoną dla struktury regularnej z c/a = 1



Rysunek 8.15: Struktura pasmowa (a), gęstość stanów (b) i powierzchnia Fermiego (d) LiBi pod ciśnieniem 10 GPa; na panelu (c) porównano DOS bez i z przyłożonym ciśnieniem.

(rysunek 8.7(a)), zwłaszcza w okolicy poziomu Fermiego. Można jednak wyszczególnić pewne różnice. W strukturze regularnej kierunki X i Z są zdegenerowane. Ponadto dwa pasma pochodzące od bizmutu, w okolicy 1.5 eV nad E_F , w punkcie Γ są zdegenerowane (a w kierunku X = Z są rozseparowane). W przypadku struktury tetragonalnej ta degeneracja jest zniesiona i pasma w Γ są rozseparowane w wyniku przesunięcia wyższego z pasm. W LiBi pod ciśnieniem, pod wpływem skrócenia komórki w kierunku z, pasmo jest przeniesione w dół, przez co wzdłuż $\Gamma - Z$ przecina się z drugim pasmem (w przypadku LiBi w warunkach normalnych, pod wpływem wydłużenia komórki w kierunku z, pasmo jest przeniesione w górę, tak iż nie przecina się z drugim).

Najważniejsze jest jednak porównanie przedstawianej tu struktury elektronowej pod ciśnieniem z tą bez ciśnienia omówioną wcześniej. Pod wpływem ciśnienia powierzchnia Fermiego staje się bardziej symetryczna, a gęstość stanów w okolicy poziomu Fermiego wypłaszacza się, prowadząc do zmniejszenia $N(E_F)$ z 0.67 do 0.59 eV⁻¹.

Struktura fononowa i oddziaływanie elektron-fonon Struktura fononowa LiBi pod ciśnieniem została przedstawiona na rysunku 8.16 i można ją porównać do tej bez ciśnienia (rysunek 8.10). Najważniejsze jej cechy to (1) brak urojonych częstości, co potwierdza stabilność tej struktury pod ciśnieniem oraz (2) podniesienie częstości fononowej na skutek zmniejszenia dystansu międzyatomowego. Ogólna średnia częstość fononowa zwiększyła się o 40% (do 5.29 THz), przy czym częstości fononowe litu zwiększyły się o 55% (do 8.52 THz), a bizmutu o 28% (do 2.06 THz). Logarytmiczna częstość $\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$ wzrosła o zaledwie 5% (do 1.80 THz).

Przechodząc do analizy oddziaływania elektron-fonon pod ciśnieniem, widzimy większą izotropię poszerzenia linii fononowej (w kierunku X jest teraz podobne do tego w kierunku Z) spowodowaną zbliżeniem stosunku c/a do jedności. Powoduje to powstanie dużego maksimum w funkcji Eliashberga w okolicy 9 THz. Poza tym funkcja Eliashberga podąża kształtem za fononową gęstością stanów, potwierdzając znaczną izotropię oddziaływania elektron-fonon. Pod wpływem zwiększenia częstości fononowych maleje stała sprzężenia λ , z 0.66 do 0.62, z czego udział modów bizmutowych wzrasta do 89%.



Rysunek 8.16: Struktura fononowa i oddziaływanie elektron fonon LiBi pod ciśnieniem 10 GPa: relacja dyspersji wraz z poszerzeniem linii fononowej (a), fononowa gęstość stanów (porównana z tą obliczoną bez ciśnienia) i funkcja Eliashberga (b), wkład do gęstości stanów od kolejnych modów (c), kumulatywny parametr sprzężenia $\lambda(\omega)$ (d).

Nadprzewodnictwo Na podstawie powyższych obliczeń, stosując wzór Allena-Dynesa przewidujemy, że pod wpływem ciśnienia 10 GPa temperatura krytyczna zmaleje z 2.48 K do 1.93 K (założono $\mu^* = 0.11$). Jest to skutek zmniejszenia komórki elementarnej, co usztywnia wiązania atomowe, prowadząc do wyższych częstości drgań, co z kolei zmniejsza stałą sprzężenia λ o 6%. Efekt ten nie jest niwelowany przez wzrost logarytmicznej częstości fononowej, bowiem rośnie ona tylko o 5%, a więc dużo mniej niż średnia częstość. Eksponencjalna zależność T_c od λ , występująca we wzorze Allena-Dynesa, powoduje oczywiście dużo silniejszy wpływ zmiany T_c z λ niż z $\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$, od której T_c zależy liniowo.

8.9 Podsumowanie

W rozdziale przeprowadzono analizę struktury krystalicznej, elektronowej, fononowej, oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa LiBi, który jest związkiem najlżejszego i najcięższego stabilnego pierwiastka metalicznego. Pokazano najpierw, że jego struktura tetragonalna składa się z płaszczyzn bizmutowych przedzielonych płaszczyznami litowymi i powstaje na skutek dystorsji struktury regularnej. Następnie odwołano się do pracy eksperymentalnej [98], gdzie opisaliśmy własności nadprzewodzące LiBi, w tym $T_c = 2.48$ K i stała sprzężenia elektron-fonon $\lambda_{T_c} = 0.66$. Przedyskutowano jak dystorsja strukturalna jest związana ze strukturą elektronową, udowodniono charakter jonowo-kowalencyjny wiązań Li-Bi i metaliczność płaszczyzn Bi oraz omówiono wpływ sprzężenia spin-orbita, które prowadzi do licznych zmian w strukturze pasmowej materiału. Wyniki porównano z uzyskanymi dla izostrukturalnego NaBi, który cechuje się większym wydłużeniem komórki elementarnej wzdłuż osi z. Pokazano, jak pod wpływem dalszej dystorsji zmienia się powierzchnia Fermiego i wyjaśniono, dlaczego w LiBi nie spodziewamy się zaobserwowania zjawisk topologicznych, w przeciwieństwie do prognoz opublikowanych dla NaBi.

W badaniach struktury fononowej pokazano, że mody fononowe, pochodzące od bizmutu, mają dużo niższe częstości i są odseparowane od modów litu z powodu różnicy mas tych pierwiastków. Zbadano oddziaływanie elektron-fonon w LiBi, pokazując, że jest ono szczególnie silne dla podłużnego modu optycznego w okolicach punktu $\mathbf{q} = Z$. Efekt ten jest związany z ruchem atomów litu w kierunku płaszczyzn bizmutowych, silnie zaburzając ich gęstość ładunkową. Całościowo, oddziaływanie elektron-fonon okazało się być umiarkowanie silne, ze stałą sprzężenia $\lambda = 0.66$. Przeanalizowano wpływ sprzężenia spin-orbita na własności elektronowofononowe i stwierdzono, że obniża ono częstości drgań. Jest to spowodowane relatywistyczną kontrakcją funkcji falowej, co "rozluźnia" wiązania, prowadząc do niższych stałych siłowych. Poza tym wpływ SOC okazał się nie tak znaczny, ponieważ stany elektronowe przy poziomie Fermiego nie doznały istotnych zmian, a to właśnie one mają największy wpływ na strukturę fononową.

Następnie zestawiono strukturę fononową LiBi i NaBi pokazując, że głównym czynnikiem różnicującym te dwa związki międzymetaliczne jest zmniejszenie częstości drgań metalu alkalicznego, gdzie Na jest cięższy niż Li. Ponadto silniejsza dystorsja tetragonalna komórki, obecna w NaBi, powoduje silniejszą anizotropię oddziaływania elektron-fonon oraz zmniejsza szerokość linii fononowych w niektórych obszarach strefy Brillouina, obniżając tym samym elektronowy wkład do oddziaływania. To powoduje, że stała sprzężenia elektron-fonon λ w NaBi nie wzrasta w porównaniu z LiBi, choć można by się tego spodziewać, biorąc pod uwagę zmniejszenie częstości drgań metalu alkalicznego.

Temperaturę krytyczną nadprzewodnictwa dla LiBi i NaBi obliczono ze wzoru Allena-Dynesa, uzyskując bardzo dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi i potwierdzając, że oba związki są nadprzewodnikami elektronowo-fononowymi dobrze opisywanymi przez izotropową teorię Eliashberga. Potwierdziła to analiza nadprzewodzącego efektu izotopowego, przewidując nieznaczny wzrost T_c przy podstawieniu naturalnie dominującego izotopu Li⁷ lżejszym Li⁶.

Na koniec zbadano efekt przyłożonego ciśnienia 10 GPa na własności LiBi, aby określić kierunek zmian T_c pod ciśnieniem. Optymalizacja sieci krystalicznej prowadzi do wniosku, że pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego dochodzi do anizotropowych zmian w strukturze krystalicznej. Komórka elementarna LiBi zmienia się najbardziej w kierunku z, prostopadłym do płaszczyzn bizmutowych, prowadząc do stosunku stałych sieci c/a = 0.96. To powoduje, że powierzchnia Fermiego staje się bardziej izotropowa, a gęstość stanów na poziomie Fermiego maleje. Ponadto zmniejszenie odległości międzyatomowych prowadzi do usztywnienia struktury i wzrostu częstości fononowych, co skutkuje zmniejszeniem stałej sprzężenia elektron-fonon do $\lambda = 0.62$ i temperatury krytycznej do $T_c = 1.93$ K.

Najważniejsze z przedstawionych tutaj wyników opublikowano w artykule [98] oraz autorka prezentowała je na konferencjach:

- 1. European C-MetAC Days 2021 (referat online);
- 2. Virtual DPG spring meeting 2021 (poster online);

- 3. XIX Krajowa Konferencja Nadprzewodnictwa, Bronisławów 2019 (referat);
- 4. V workshop on ab initio phonon calculations, Kraków, 2019 (referat).

Rozdział 9

Fazy Lavesa SrIr₂ i SrRh₂

Fazy Lavesa [108,109] to duża rodzina związków o formule AM_2 , charakteryzująca się strukturą typu MgCu₂ (Fd-3m, grupa przestrzenna nr 227) lub MgZn₂ (P6₃/mmc, grupa przestrzenna nr 194). Około 95% związków AM_2 krystalizuje właśnie w tych strukturach. Kolejne 3% krystalizuje w strukturze MgNi₂ (również P6₃/mmc, ale o innych pozycjach atomowych), którą również czasem zalicza się do grona faz Lavesa [110]. Wszystkie wymienione typy struktur pokazano na rysunku 9.1. Ich wspólną cechą jest ułożenie atomów M w tetraedry M_4 (o nieznacznej dystorsji w przypadku struktur heksagonalnych), co skutkuje pojawianiem się heksagonalnych płaszczyzn atomowych (tzw. płaszczyzn kagome), a różni je sekwencja tych płaszczyzn w komórce. To między innymi dzięki swojej strukturze krystalicznej fazy Lavesa charakteryzują się różnymi, interesującymi własnościami fizycznymi, takimi jak wysoka twardość, odporność na korozję, zdolność do magazynowania wodoru, magnetoelastyczne przejścia fazowe, czy nadprzewodnictwo. Warto dodać, że zaproponowano wiele zastosowań przemysłowych dla faz Lavesa [111,112].



Rysunek 9.1: Struktura krystaliczna faz Lavesa: a) heksagonalna typu MgZn₂, b) *fcc* typu MgCu₂ i c) heksagonalna typu MgNi₂. Czerwonym kolorem oznaczono atomy Zn, Cu i Ni, a niebieskim - atomy Mg.

Rozdział ten poświęcony jest dwóm, izostrukturalnym związkom międzymetalicznym z rodziny faz Lavesa: SrIr₂ i SrRh₂, formującym się w strukturze regularnej typu MgCu₂. Przeanalizowana zostanie ich struktura elektronowa, fononowa, oddziaływanie elektron-fonon, nadprzewodnictwo i wpływ sprzężenia spin-orbita na własności fizyczne. Wymienione związki należą do grupy nadprzewodników AM_2 , gdzie A to ziemie alkaliczne Ca, Sr, Ba, a M to metal przejściowy z bloku d, M =Ir,Rh (przy czym BaIr₂ został zsyntetyzowany dopiero w 2022 roku [113]). Wśród nich to właśnie SrIr₂ ma najwyższą temperaturę krytyczną T_c [113]. Co ciekawe, nadprzewodnictwo niektórych z nich było zgłaszane już w latach 50. zeszłego stulecia przez B. Matthiasa [114], a mimo to dopiero ostatnie lata doprowadziły do korekty niektórych z wcześniej raportowanych wyników. W szczególności, ostatnie prace doświadczalne pokazały, że SrIr₂ jest nadprzewodnikiem o wyższym T_c niż SrRh₂ (z temperaturą krytyczną podawaną w zakresie $T_c = 5.9 - 6.6$ K [115,116], w porównaniu do 5.4 K w związku z Rh [117]) - odwrotnie, niż podawał Matthias [114] (kolejno 5.7 K i 6.2 K), oraz że są to nadprzewodniki z silnym sprzężeniem elektron-fonon ($\lambda \simeq 1$).

Niezwykle ciekawym aspektem przeprowadzonych badań okazał się związek struktury krystalicznej $\operatorname{Sr} M_2$ ($M = \operatorname{Ir}$, Rh) i ich własności nadprzewodzących, ze strukturą i własnościami pierwiastków irydu i rodu, krystalizujących w monoatomowej strukturze fcc. Podjęto próbę odpowiedzi na pytanie, jak zmiana struktury powoduje, że nadprzewodniki Ir i Rh o bardzo niskich T_c (0.14 K i 0.3 mK) i słabym sprzężeniu elektron-fonon ($\lambda \simeq 0.3$), po dodaniu Sr, stają się nadprzewodnikami o wielokrotnie wyższej temperaturze krytycznej i silnym sprzężeniu elektron-fonon? Pytanie to jest zasadne w świetle stwierdzonych licznych podobieństw struktury elektronowej i fononowej. Dyskusja ta zostanie poprzedzona analizą struktury krystalicznej oraz omówieniem wyników eksperymentalnych, uzyskanych przez dr inż. Karolinę Górnicką z Politechniki Gdańskiej. Prezentowane tutaj wyniki zostały w większości opublikowane w pracy pt. "Strong-coupling superconductivity of SrIr₂ and SrRh₂: Phonon engineering of metallic Ir and Rh", Sylwia Gutowska, Karolina Górnicka, Paweł Wójcik, Tomasz Klimczuk, Bartlomiej Wiendlocha, Physical Review B **104**, 054505 (2021) [118].



Rysunek 9.2: Podobieństwo struktury fcc Ir/Rh i faz Lavesa SrIr₂ i SrRh₂: a) superkomórka utworzona z komórki konwencjonalnej fcc Ir powielonej 2 razy w każdą stronę - można ją postrzegać jako ciasno upakowane tetraedry atomów Ir₄, b) połowa tetraedrów zostaje usunięta, c) w miejsce usuniętych tetraedrów zostają wstawione atomy Sr i powstaje komórka elementarna fazy Lavesa SrIr₂, d) schemat zastąpienia tetraedru Ir₄ przez Sr.



Rysunek 9.3: Trójkątne płaszczyzny atomowe fcc Ir i siatki kagome fazy Lavesa SrIr₂ (atomy Ir oznaczono czerwonym kolorem, Sr - niebieskim): a) płaszczyzna (111) zaznaczona w superkomórce Ir, b) płaszczyzna (111) zaznaczona w komórce SrIr₂, c) trzy sąsiednie płaszczyzny (111) fcc Ir, których atomy tworzą tetraedry, d) rzut z góry pokazuje, że w tych płaszczyznach atomy tworzą sieć trójkątną, e) warstwy atomowe (111) w SrIr₂ - powstają one na bazie płaszczyzn z panelu (c) w ten sposób, że czarne tetraedry zostają zastąpione przez Sr, zielone przez to zanikają, natomiast pomarańczowe przetrwają, f) rzut z góry pokazuje tworzenie się sieci kagome w płaszczyźnie (111) SrIr₂. W fazie Lavesa pozostaje podsieć tetraedrów atomu M, ale jest ona "rozrzedzona" przestrzenią wokół atomów Sr.

9.1 Struktura krystaliczna

Jak wspomniano, $\operatorname{Sr}M_2$ krystalizują w grupie przestrzennej ściennie centrowanej Fd-3m, gdzie Sr jest w pozycji (8b), a Ir w (16c). Stałe sieci krystalicznej $\operatorname{Sr}M_2$ to, kolejno, 7.75 i 7.78 Å dla M= Ir, Rh, a komórka prymitywna zawiera dwie formuły chemiczne $\operatorname{Sr}M_2$ (6 atomów). Na rysunku 9.1 pokazano, że struktura ta zbudowana jest z płaszczyzn heksagonalnych metali M. Jednak lepsze zrozumienie własności tych układów zyskamy, patrząc na tę strukturę jak na zbudowaną z tetraedrów M_4 , przeplatanych atomami Sr. Zobaczymy wówczas jej związek ze strukturą fcc typu Fm-3m pierwiastków Ir i Rh (stałe sieci, kolejno 3.88 i 3.84 Å), która jest układem gęsto upakowanych tetraedrów. Przedstawiono to na rysunku 9.2 na przykładzie SrIr₂. Jeśli w superkomórce 2x2x2 sześciennej komórki Ir połowę tetraedrów Ir₄ podstawimy atomami Sr, położonymi w środku tetraedrów, uzyskamy strukturę krystaliczną fazy Lavesa SrIr₂. W ten sposób ze struktury fcc M=Ir, Rh, w której atomy M mają 12 sąsiadów w pierwszej strefie koordynacyjnej, stworzona zostaje faza Lavesa, w której M mają 6 najbliższych sąsiadów, a odległości międzyatomowe metali M tylko nieznacznie się zwiększają: z 2.72 do 2.74 Å dla Ir-Ir i 2.72 do 2.75 Å dla Rh-Rh.

Aby dokładniej zrozumieć jaka jest różnica pomiędzy układem atomów w fcc Ir i fazie Lavesa SrIr₂, na rysunku 9.3(c) przedstawiono płaszczyzny (111) Ir. W tych płaszczyznach atomy Ir tworzą sieć trójkątną i wobec tego atomy sąsiadujących ze sobą płaszczyzn tworzą tetraedry.

Czarnym kolorem oznaczono tetraedry, które przy przejściu do $SrIr_2$ zostaną zamienione na Sr, zielonym - te których częścią są usunięte atomy Ir, pomarańczowym - tetraedry, które przetrwają. Na rysunku 9.3(d) przedstawiono uzyskaną w ten sposób strukturę $SrIr_2$. Gdzie zamiast części tetraedrów powstają sześciokąty atomów Ir, nad którymi umieszczone są atomy Sr. Rzut z góry na rysunku 9.3(d) pokazuje, że taki układ atomów to tzw. siatka kagome.

Taka zmiana strukturalna okaże się mieć decydujący wpływ na dynamikę sieci krystalicznej materiału, a co za tym idzie również na nadprzewodnictwo.

9.2 Wyniki badań doświadczalnych

Próbki polikrystaliczne SrIr₂ i SrRh₂ uzyskano metodą dwustopniowej reakcji w fazie stałej, a struktura krystaliczna próbek została potwierdzona metodą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej, dając stałe sieci równe, kolejno, 7.79 Å i 7.71 Å [118]. Następnie wykonano pomiary podatności magnetycznej, ciepła właściwego i oporu elektrycznego, aby potwierdzić występowanie nadprzewodnictwa w próbkach. Na rysunku 9.4 przedstawiono wyniki pomiaru podatności magnetycznej w zależności od temperatury, w słabym polu magnetycznym H = 10 Oe. Można odnotować przejście do stanu nadprzewodzącego jako pojawienie się stanu diamagnetycznego, w temperaturze 6.03 K i 5.36 K dla SrIr₂ i SrRh₂. Następnie przeprowadzono pomiary w różnych polach magnetycznych i na tej podstawie obliczono zależność temperaturową dolnego pola krytycznego. Dopasowanie zależności kwadratowej $H_{c1}^*(T) = H_{c1}^*(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)$ prowadzi do temperatury krytycznej i pola krytycznego równych $T_c = 6.13$ K i $H_c = \frac{H_c^*(0)}{1-N} = 522$ Oe dla SrIr₂ oraz $T_c = 5.47$ K i $H_c = 298$ Oe dla SrRh₂ (N jest stałą demagnetyzacji, zob. Dodatek D.5).

Wyniki pomiaru ciepła właściwego w funkcji temperatury $C_p(T)$ przedstawiono na rysunku 9.5(a-b). Widać przejście do stanu nadprzewodzącego jako skok $\frac{\Delta C_p(T)}{T}$ w temperaturze krytycz-



Rysunek 9.4: Pomiary własności magnetycznych faz Lavesa SrIr₂ i SrRh₂: a) temperaturowa zależność podatności magnetycznej w polu H = 10 Oe, zaznaczona kolejno czarnymi i zielonymi kropkami; czerwone/pomarańczowe linie wyznaczają temperaturę krytyczną; b) zależność temperaturowa dolnego pola krytycznego SrIr₂ wraz z dopasowaną parabolą (czerwona linia); we wstawce przedstawiono zależność magnetyzacji od przyłożonego pola magnetycznego zmierzoną w różnych temperaturach, co posłużyło do wyznaczenia pola krytycznego; c) analogiczne wyniki dla SrRh₂.



Rysunek 9.5: Ciepło właściwe w funkcji temperatury dla SrIr₂ (a) i SrRh₂ (b), z widocznym skokiem przy przejściu fazowym do stanu nadprzewodzącego; skok ten zamodelowano niebieskimi liniami zgodnie z zasadą równej entropii; c) ciepło właściwe w stanie normalnym (w polu magnetycznym 6 T dla SrIr₂ i 4 T dla SrRh₂) z dopasowaniem liniowym funkcji $C/T = \gamma T + \beta T^2$.

nej, równej 6.07 K i 5.41 K dla SrIr₂ i SrRh₂, w zgodzie z wynikami pomiarów magnetycznych. Ponadto określono wielkość skoku ciepła elektronowego, znormalizowaną do ciepła właściwego w stanie normalnym $\frac{\Delta C_e}{\gamma T_c}$. Uzyskano wartości 2.08 (M =Ir) i 1.80 (M =Rh), znacznie wyższe, niż wartość wynikająca z teorii BCS (1.43), co sugeruje silne oddziaływanie elektron-fonon w tych układach. Na rysunku 9.5(c) przedstawiono ciepło właściwe obydwu materiałów w stanie normalnym, osiągniętym poprzez przyłożenie silnego pola magnetycznego (kolejno 6 i 4 T). Z dopasowania krzywą $\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2$ uzyskano wartości współczynnika elektronowego ciepła właściwego (Sommerfelda) γ oraz temperatury Debye'a (zob. Dodatek D.5) wynoszące $\gamma = 15.5 \frac{\text{mJ}}{\text{mol·K}^2}, \Theta_D = 214 \text{ K}$ (SrIr₂) oraz $\gamma = 27.3 \frac{\text{mJ}}{\text{mol·K}^2}, \Theta_D = 250 \text{ K}$ (SrRh₂).

Na podstawie wyznaczonych parametrów, korzystając ze wzoru McMillana 4.164 i przyjmując typową wartość pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* = 0.13$, obliczono stałą sprzężenia elektron-fonon równą, kolejno $\lambda = 0.77$ i 0.70. Wartości te sugerowałyby raczej umiarkowaną siłę sprzężenia, wbrew obserwowanemu, wysokiemu skokowi ciepła właściwego przy przejściu w stan nadprzewodzący. Wynika to z faktu, że wzór McMillana 4.164 nie jest dokładny dla silnie sprzężonych nadprzewodników, w szczególności o złożonym spektrum fononowym, dla którego temperatura Debye'a, do której proporcjonalne jest T_c , nie stanowi parametru odzwierciedlającego dobrze cechy widma fononowego. W takim przypadku lepiej zastosować wzór Allena-Dynesa 4.165, w którym jednak zamiast doświadczalnie określanej temperatury Debye'a występuje średnia logarytmiczna częstość fononowa. Można ją jednakże określić z danych doświadczalnych, stosując wzór Marsiglio-Carbotte 4.170 na skok ciepła właściwego, będący wynikiem przybliżonego rozwiązania równań Eliashberga. Uzyskano wartości $\omega_{\log}^{\alpha^2 F} = 79 \text{ K i}$ 104 K dla SrIr₂ i SrRh₂. Wówczas ze wzoru Allena-Dynesa 4.168 uzyskuje się kolejno $\lambda = 1.17$ i 0.93 (dla $\mu^* = 0.13$), co sugeruje już silne sprzężenie elektron-fonon w tych związkach.

Na rysunku 9.6(a-b) przedstawiono wyniki pomiaru temperaturowej zależności oporności elektrycznej w Sr M_2 , z wyraźnie widocznym przejściem nadprzewodzącym. Temperatura krytyczna, zdefiniowana jako temperatura, w której opór spada o 50%, wynosi kolejno $T_c = 6.14 \text{ K}$ i 5.4 K w zgodzie z wynikami pomiarów magnetycznych i ciepła właściwego. W badanych próbkach stosunek $RRR = \frac{\rho(300 \text{ K})}{\rho(10 \text{ K})}$ wyniósł 5.9 i 2.9, co wynika z ich polikrystaliczności. Aby wyznaczyć górne pole krytyczne H_{c2} , zmierzono zależność temperaturową oporności elektrycznej w



Rysunek 9.6: Oporność właściwa $SrIr_2$ (a) i $SrRh_2$ (b) w funkcji temperatury, w zerowym polu magnetycznym oraz (we wstawkach) w różnych polach magnetycznych; (c) uzyskana zależność górnego pola magnetycznego od temperatury.

różnych polach magnetycznych, jak pokazano we wstawce na rysunku 9.6(b). Wyniki zostały zebrane na rysunku 9.6(c). Dopasowano do nich wzór Ginzburga-Landaua $H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \frac{1-(\frac{T}{T_c})^2}{1+(\frac{T}{T_c})^2}$ i uzyskano wartości $H_{c2}(0) = 6.51 \text{ K}$ i 4.43 K kolejno dla SrIr₂ i SrRh₂. Wartości pola krytycznego umożliwiają obliczenie długości koherencji i długości penetracji na podstawie samouzgodnionego układu dwóch równań $\epsilon_{GL} = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}}}$ i $\frac{4\pi H_{c1}}{\phi_0} \lambda_{GL}^2 = \ln \frac{\lambda_{GL}}{\epsilon_{GL}}$. Uzyskano $\epsilon_{GL} = 71 \text{ Å}$ i $\lambda_{GL} = 890 \text{ Å}$ dla SrIr₂ oraz $\epsilon_{GL} = 86 \text{ Å}$ i $\lambda_{GL} = 1210 \text{ Å}$ dla SrRh₂. Parametr Ginzburga-Landaua $\kappa_{GL} = \frac{\lambda_{GL}}{\epsilon_{GL}}$ wynosi 13 (M = Ir) i 14 (M = Rh) i jest dużo większy od $\frac{1}{\sqrt{2}}$, potwierdzając, że są to nadprzewodniki II rodzaju.

Podsumowując, pomiary wskazują, że SrIr₂ to nadprzewodnik o temperaturze krytycznej $T_c = 6.1 \text{ K}$ i stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda \simeq 1.17$, natomiast SrRh₂ ma $T_c = 5.4 \text{ K}$ i $\lambda \simeq 0.93$. Obydwa układy to nadprzewodniki drugiego rodzaju.

9.3 Szczegóły obliczeniowe

Do obliczeń struktury elektronowej i fononowej użyto pakietu Quantum Espresso. Wybrano pseudopotencjały typu *ultrasoft*, z funkcjonałem wymienno-korelacyjnym PBE (z biblioteki PSlibrary wersji 1.0.0. dla Sr oraz z pakietu atomic dla Ir i Rh). Obliczenia wykonano z parametrem odcięcia energii i gęstości ładunkowej 55 Ry i 570 Ry. Wyniki struktury elektronowej zweryfikowano metodą LAPW (pakiet Wien2k), uzyskując doskonałą zgodność.

W celu wykonania obliczeń fononowych przeprowadzono optymalizację komórek elementarnych wszystkich badanych tutaj materiałów: kryształów pierwiastków Ir i Rh oraz związków SrIr₂ i SrRh₂. Wyniki zebrano w tabeli 9.1. Podczas optymalizacji, w stosunku do danych eksperymentalnych, stała sieci SrIr₂ zmniejszyła się o 0.5%, a SrRh₂ zwiększyła o 1%. W przypadku Ir i Rh stałe sieci zwiększyły się o 1.3% i 1.7%. Są to typowe wartości dla przybliżenia GGA.

Obliczenia samouzgodnione dla faz Lavesa przeprowadzono na siatce 12^3 punktów **k**, aby uzyskać gęstość ładunkową. Następnie obliczono pasma elektronowe, gęstość stanów i powierzchnię Fermiego na siatce 48^3 punktów **k**. Strukturę fononową obliczono metodą DFPT na siatce 6^3 punktów **q**, co dało 16 macierzy dynamicznych do obliczenia. Parametry oddziaływania elektron-fonon obliczono interpolując elementy macierzowe do siatki dwa razy gęstszej niż w

	a doświadczalne	a obliczone	odległość $M-M$	odległość $M{-}\mathrm{Sr}$	odległość Sr-Sr
$SrIr_2$	7.793	7.753	2.775	3.254	3.399
SrRh_2	7.707	7.781	2.721	3.190	3.332
Ir	3.838	3.883	2.714	—	—
Rh	3.803	3.866	2.689	_	

Tabela 9.1: Stałe sieci SrIr₂, SrRh₂, Ir i Rh, wartości doświadczalne [118,119] i obliczone (podane w Å). Odległości pomiędzy najbliższymi sąsiadami M-M (M=Ir, Rh), M i Sr oraz Sr i Sr (dla obliczonej wartości a).

cyklu samouzgodnionym (24^3 punktów **k**).

Dla Ir i Rh, z powodu ich mniejszej stałej sieci krystalicznej, konieczne było zastosowanie gęstszych siatek w przestrzeni odwrotnej. Do obliczeń samouzgodnionych użyto 16^3 punktów **k**, do gęstości stanów - 48^3 punktów, obliczenia fononowe przeprowadzono dla 8^3 punktów **q** (29 nierównoważnych macierzy dynamicznych). Macierze oddziaływania elektron-fonon interpolowano do siatki 32^3 punktów **k**.

9.4 Struktura elektronowa

9.4.1 Wiązania atomowe i gęstość ładunku

W duchu pytania, jak strukturalne zmiany "słabo" nadprzewodzących Ir i Rh prowadzą do silnie sprzężonych faz Lavesa, warto zacząć od analizy wiązań atomowych tych układów. Dyskusję przeprowadzimy na przykładzie Ir i SrIr₂, których elektronowa gęstość ładunkowa jest przedstawiona na rysunku 9.7. Porównując panele (a) i (b) można zauważyć, że gęsto upakowana płaszczyzna (111) o charakterze metalicznym, obecna w fcc Ir, zmienia się w SrIr₂ przez usunięcie z układu połowy atomów irydu, w mniej upakowaną płaszczyznę typu kagome. Na-



Rysunek 9.7: Elektronowa gęstość ładunkowa Ir i SrIr₂ uwidaczniająca charakter wiązań: a) gęstość ładunkowa Ir w płaszczyźnie (111) wyrysowana w superkomórce, b) analogicznie dla SrIr₂); c) gęstość ładunkowa Ir w płaszczyźnie (110), d) analogicznie dla SrIr₂.

dal jednak widoczna jest znaczna delokalizacja ładunku między pozostałymi atomami irydu, świadcząca o utrzymaniu metalicznego charakteru tych płaszczyzn, niemniej z obniżoną gęstością elektronową. Należy przy tym pamiętać, że omawiane struktury są o symetrii regularnej, zatem płaszczyzny nie są odseparowane od siebie i równoważne płaszczyzny można wyróżnić w innych kierunkach. Zatem nie mamy tu do czynienia z warstwowym układem płaszczyzn metalicznych, jak w przypadku tetragonalnego LiBi, ale trójwymiarowym szkieletem atomowym o wiązaniach metalicznych. Ponadto jak przedstawiono w tabeli 9.1, odległości atomowe Ir-Ir są mniejsze w Ir niż w SrIr₂, co sugeruje silniejsze wiązania w krysztale pierwiastka Ir. Są to jednak różnice na tyle małe, że nie dostrzega się ich na rysunku gęstości ładunkowych.

Aby zrozumieć rolę atomu Sr, skupmy się na panelu (d). Widzimy wówczas, że atomy Sr są odizolowane zarówno od siebie, jak i od atomów Ir. Wyjaśnia to analiza Badera, która pokazuje, że 1.27 z 2 elektronów 5s Sr jest przetransferowane do Ir, a więc wiązania Sr-Ir mają charakter kowalencyjno-jonowy. Jest to zgodne z elektroujemnością tych pierwiastków, równą 2.20 dla Ir i 0.95 dla Sr [120] (skala Paulinga). Podobnie w przypadku SrRh₂: 1.24 elektronu jest transferowane z Sr do Rh, a więc mniej niż w przypadku SrIr₂, zgodnie z mniejszym powinowactwem elektronowym Rh (1.14 eV), w porównaniu z Ir (1.57 eV). Porównując panele (c) i (d) można zauważyć, że zamiana tetraedrów Ir na Sr powoduje powstanie miejsc w komórce o bardzo niskiej gęstości ładunkowej.

Podsumowując, struktura Ir składa się z gęsto upakowanych tetraedrów irydu o wiązaniach metalicznych. Przy czym gęste upakowanie ma tu podwójne znaczenie: 4 atomy Ir są gęsto upakowane, budując tetraedr, oraz tetraedry są gęsto upakowane w przestrzeni. W przypadku SrIr₂, połowa z tych tetraedrów zostaje zastąpiona atomami Sr. W efekcie atomy irydu, połączone wiązaniami metalicznymi, dalej tworzą gęsto upakowane tetraedry o charakterze metalicznym, ale są przestrzennie rozrzedzone "pustymi" obszarami wokół Sr, które są związane z atomami Ir wiązaniem kowalencyjno-jonowym. Podobnie jest w przypadku Rh i SrRh₂.

9.4.2 Współczynnik sprężystości objętościowej

Fakt, że struktura SrIr₂ jest luźniej upakowana niż struktura fcc Ir, powinien przekładać się na jej własności mechaniczne. Aby to zweryfikować, obliczono współczynnik sprężystości objętościowej K_0 (ang. *bulk modulus*) poprzez obliczenie jakie ciśnienie P powstaje w układzie, jeśli zmienia się objętość komórki elementarnej związków V i dopasowując do wyników równanie Murnaghana [121]

$$P(V) = \frac{K_0}{K'_0} \left(\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-K'_0} - 1 \right).$$
(9.1)

Współczynnik $K'_0 = \frac{\partial K_0}{\partial P}|_{P=0}$. Zmniejszenie upakowania struktury drastycznie redukuje współczynnik sprężystości objętościowej, z $K_0 = 324$ GPa dla Ir do 138 GPa dla SrIr₂ (w dobrej zgodności z eksperymentalnie zmierzoną wartością 148.7 GPa [116]) oraz z 244 GPa dla Rh do 105 GPa dla SrRh₂. W obu przypadkach redukcja wynosi aż około 60%.

Tabela 9.2: O	osadzenie orbita	li s i d atomu	M = Ir,Rh or	az Sr w $SrIr_2$	$i \operatorname{SrRh}_2 po$	oliczone jako	całka z
gęstości stanów.	. W nawiasie po	dane obsadze	enie zgodne z	konfiguracją	elektronow	ą pierwiastkó	w.

	M: s	M: d	Sr: s
SrIr_2	0.84(2)	8.11 (7)	0.46(2)
SrRh_2	0.51(1)	9.31(8)	0.35(2)

9.4.3 Struktura pasmowa

Pasma elektronowe i gęstości stanów $\text{Sr}M_2$ zostały przestawione na rysunku 9.8 (z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita, którego efekty omówione zostaną w kolejnych paragrafach). Układy są izoelektronowe i widać ich podobieństwo, choć zakres energetyczny pasm SrRh_2 jest mniejszy niż w SrIr_2 , ze względu na mniejszy rdzeń atomowy Rh (orbitale 4*d* są bardziej zlokalizowane niż 5*d*). Struktura pasmowa (panele a, c) jest dość skomplikowana, ponieważ komórka prymitywna $\text{Sr}M_2$ zawiera 6 atomów: 4 atomy *M* i 2 atomy Sr. Każdy z metali *d* wnosi po 9 elektronów walencyjnych: iryd 7 elektronów 5*d* i 2 elektrony 6*s* (konfiguracja elektronowa atomu to $[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$), rod ($[\text{Kr}]4d^86s^1$) 8 elektronów 4*d* i 1 elektron 5*s*. Atom Sr ($[\text{Kr}]5s^2$) wnosi 2 elektrony 5*s*, co daje w sumie 40 elektronów walencyjnych na komórkę prymitywną związku. Uwzględniając degenerację spinową, oczekujemy zatem utworzenia przynajmniej 20 pasm. W rzeczywistości, najniższe pasmo jest nieco odseparowane, a pozostała struktura jest zbudowana z 20 pasm, z czego 14 (16) jest całkowicie wypełnionych w SrIr₂ (SrRh₂).

Jak pokazuje parcjalna gęstość stanów, zgodnie z oczekiwaniami struktura pasmowa jest zdominowana przez orbitale d Ir/Rh. W tabeli 9.2 przedstawiono obsadzenie orbitali obliczone jako całka z parcjalnych gęstości stanów, potwierdzające transfer ładunku od Sr do metalu d, zgodnie z wynikami analizy Badera.

Z perspektywy oddziaływania elektron-fonon interesuje nas struktura pasmowa w bezpośrednim sąsiedztwie energii Fermiego. Przedyskutujmy ją w szczegółach w kolejnych paragrafach.



a) struktura pasmowa $SrIr_2$ b) całkowity i parcjalny DOS (eV⁻¹) c) struktura pasmowa $SrRh_2$ d) całkowity i parcjalny DOS (eV⁻¹)

Rysunek 9.8: Struktura elektronowa $SrIr_2$ (a-b) i $SrRh_2$ (c-d): pasma wzdłuż kierunków wysokiej symetrii (a, c) oraz całkowita i parcjalna gęstość stanów (b, d).

9.4.4 Powierzchnia Fermiego i sprzężenie spin-orbita

SrIr₂ Detale struktury elektronowej SrIr₂ przy energii Fermiego przedstawione są na rysunku 9.9. Pokazano tam relacje dyspersji, gęstość stanów oraz powierzchnię Fermiego, na której kolorami zaznaczono wartości prędkości Fermiego. Na rysunku podano również średnie wartości prędkości Fermiego, $\langle v \rangle$, oraz gęstość stanów dla poszczególnych płatów. Aby zbadać wpływ sprzężenia spin-orbita, przedstawiono wyniki obliczeń wykonanych bez i z uwzględnieniem tego efektu.

W przypadku skalarno-relatywistycznym, energia Fermiego leży na zboczu piku gęstości stanów (panel b). Poziom Fermiego przecina 4 pasma (panel a), co daje 4 płaty powierzchni Fermiego, przedstawione na panelach (c-f). Dwie kieszenie, scentrowane w Γ (panele c-d), mają charakter dziurowy. Mniejsza z nich, (c), charakteryzuje się dużą prędkością Fermiego, a więc daje mały wkład do całkowitej gęstości stanów $N(E_F)$, równy 0.06 eV⁻¹. Płat (d), o mniejszej $\langle v \rangle$ i większej powierzchni (posiada dodatkowe cylindry w kierunku L) daje większy wkład do $N(E_F)$ (1.29 eV⁻¹). Pozostałe 2 kieszenie (panele e-f) mają charakter elektronowy i są scentrowane w X, z czego większa, (e), o najniższej $\langle v \rangle$ zapewnia największy wkład do $N(E_F)$ (2.82 eV⁻¹), a mniejsza, (f), daje tylko 0.19 eV⁻¹.

Gdy uwzględnione zostanie oddziaływanie spin-orbita (panel g), podobnie jak obserwowa-



Rysunek 9.9: Struktura elektronowa SrIr₂: a) struktura pasmowa wyrysowana wzdłuż kierunków wysokiej symetrii (różne kolory oznaczają punkty połączone w linie zgodnie z analizą symetrii); b) gęstość stanów (DOS) wraz z wkładem orbitalnym i atomowym; (c-f) powierzchnia Fermiego z zaznaczoną kolorem prędkością Fermiego. Podano średnią prędkością Fermiego $\langle v \rangle$ i gęstość stanów poszczególnych płatów. (a-f) wyniki bez SOC; (g-n) z SOC.

liśmy w LiBi, w wielu punktach strefy Brillouina dochodzi do efektów odpychania pasm (anticrossing). Dotyczy to również pasm formujących powierzchnię Fermiego, np. w kierunku $\Gamma - L$ pasma separują się o 0.2 eV. Dochodzi także do przesunięć pasm. W efekcie, zmianie ulega kształt gęstości stanów (panel h) - teraz pik przy poziomie Fermiego rozszczepia się na dwa, a E_F lokuje się w dolinie między nimi. SOC powoduje powstanie dwóch, nowych kieszeni dziurowych w powierzchni Fermiego, scentrowanych w Γ (panele i-j). Są jednak małe i ich wkład do $N(E_F)$ jest niewielki. Pozostałe płaty (panele k-n) są dość zbliżone do tych bez SOC, choć dwa z nich (panele l-m) zmniejszają swoją powierzchnię i rośnie ich prędkość Fermiego, przez co zmniejsza się ich gęstość stanów. Całkowita gęstość stanów na poziomie Fermiego zmniejsza się z 4.63 eV⁻¹ do 3.27 eV⁻¹.

SrRh₂ Analogiczne detale struktury elektronowej SrRh₂ przy energii Fermiego przedstawione są na rysunku 9.10, wyniki bez SOC na panelach (a-f) i z SOC na panelach (g-l). W przypadku skalarno-relatywistycznym, struktura pasmowa przypomina tę obliczoną dla SrIr₂, przy czym poziom Fermiego jest przesunięty na drugą stronę piku gęstości stanów (por. rysunek 9.10(ab) i 9.9(a-b)). Z tego powodu powierzchnia Fermiego się zmienia, ale nadal jest złożona z kieszeni elektronowej centrowanej w Γ (panel c) i dwóch kieszeni dziurowych, centrowanych w X (d, f). Największa zmiana zachodzi w trzecim płacie powierzchni Fermiego (e), którego pole



Rysunek 9.10: Struktura elektronowa SrRh₂: a) struktura pasmowa wyrysowana wzdłuż kierunków wysokiej symetrii (różne kolory oznaczają punkty połączone w linie zgodnie z analizą symetrii); b) gęstość stanów (DOS) wraz z wkładem orbitalnym i atomowym; (c-f) powierzchnia Fermiego z zaznaczoną kolorem prędkością Fermiego. Podano średnią prędkością Fermiego $\langle v \rangle$ i gęstość stanów poszczególnych płatów. (a-f) wyniki bez SOC; (g-l) z SOC.

powierzchni znacznie rośnie, przez co jego wkład do gęstości stanów staje się niemal dwukrotnie większy niż w SrIr₂. Całkowita gęstość stanów na poziomie Fermiego rośnie do 5.52 eV^{-1} .

Wpływ oddziaływania spin-orbita na strukturę elektronową SrRh₂ jest mniejszy niż w przypadku SrIr₂, ponieważ Rh jest lżejszym pierwiastkiem. Wciąż jednak pojawia się zjawisko anticrossingu (np. w kierunku $\Gamma - K$), a degeneracja wypłaszczonych pasm w punkcie L zostaje zniesiona, przez co pik w gęstości stanów przy E_F się rozszczepia, a poziom Fermiego wpada na zbocze większego z nich. Zniesienie degeneracji w L powoduje, że trzeci płat powierzchni Fermiego, (k), otwiera się w kierunku punktu L. Nie prowadzi to jednak do spadku $N(E_F)$, gdyż z powodu spadku nachylenia pasma związanego z tym płatem (a co za tym idzie spadku średniej prędkości Fermiego) gęstość stanów rośnie. Sumarycznie, pod wpływem sprzężenia spin-orbita całkowita gęstość stanów na poziomie Fermiego wzrasta do 5.58 eV⁻¹.

9.4.5 Porównanie z Ir i Rh

Związki strukturalne faz Lavesa SrM_2 z ich "macierzystymi" metalami M oraz lokalne podobieństwa w rozkładzie gęstości elektronowej pozwalają przypuszczać, że wystąpią pewne podobieństwa w ich strukturze pasmowej. Na rysunku 9.11 przedstawiono struktury pasmowe, gęstości stanów i powierzchnie Fermiego kryształów Ir (a-f) oraz Rh (g-l). Można je porównać ze strukturą pasmową i powierzchniami Fermiego faz Lavesa (rysunki 9.8, 9.10(i-n) oraz 9.9(i-l)).

Ze względu na prostą strukturę krystaliczną, z jednym atomem w komórce prymitywnej, struktura pasmowa Ir jest mniej złożona niż $SrIr_2$. Ponadto komórka prymitywna $SrIr_2$ jest dwa razy większa, a zatem zachodzi tutaj tzw. efekt foldingu (składania pasm do pierwszej strefy Brillouina), przez co trudno jest bezpośrednio porównać obie struktury. W Ir 9 elektro-



Rysunek 9.11: Struktura elektronowa Ir i Rh. (a) pasma elektronowe Ir pogrupowane kolorami zgodnie z analizą symetrii; (b) gęstość stanów Ir wraz z wkładem orbitalu 5*d*; (c-f) powierzchnia Fermiego z zaznaczoną prędkością Fermiego, średnią prędkością i wkładem płatu do $N(E_F)$; (g-l) to samo dla Rh, w panelu (h) naniesiono wkład orbitalu 4*d*.

nów walencyjnych tworzy 6 pasm, z czego cztery przecinają poziom Fermiego. Powierzchnia ta wykazuje podobieństwa do powierzchni Fermiego SrIr₂ - również jest zbudowana z 2 kieszeni centrowanych w Γ i dwóch centrowanych w X. Łatwiej porównać gęstości stanów obu materiałów, przy czym istotne są tutaj rejony przy E_F . W Ir możemy wyróżnić pik w gęstości stanów tuż powyżej poziomu Fermiego, analogiczny pik obserwowaliśmy w SiIr₂, przy czym tam E_F znajdowała się przy maksimum piku w przypadku skalarno-relatywistycznym, a następnie pik został rozszczepiony przez sprzężenie spin-orbita. Pokazuje to, że dodatkowe elektrony dostarczane przez Sr przesuwają poziom Fermiego w stronę wyższych energii, potwierdzając, że Sr w tej strukturze działa jako donor elektronów. Dzięki temu przesunięciu $N(E_F)$ (w przeliczeni na atom Ir) rośnie, z 0.93 eV⁻¹ dla Ir do 1.63 eV⁻¹ dla SrIr₂. Analogiczne związki występują pomiędzy SrRh₂ i Rh, gdzie, ze względu na słabsze efekty oddziaływania spin-orbita, podobieństwa np. powierzchni Fermiego są nawet lepiej widoczne. Również tutaj Sr jest donorem elektronów, przesuwając E_F do piku gęstości stanów, widocznego w strukturze Rh.

9.4.6 Analiza elektronowego ciepła właściwego

W tabeli 9.3 na podstawie obliczonych wartości $N(E_F)$ wyliczony został parametr Sommerfelda elektronowego ciepła właściwego γ_{pasm} i porównany z wartością eksperymentalną γ_{eksp} . Na tej podstawie, zakładając, że oddziaływanie elektron-fonon jest jedynym czynnikiem renormalizującym elektronowe ciepło właściwe, oszacowano stałą sprzężenia elektron-fonon λ jako $\lambda_{\gamma} = \frac{\gamma_{\text{eksp}}}{\gamma_{\text{pasm}}} - 1$. Uzyskane wartości: $\lambda_{\gamma} = 1.01$ dla SrIr₂ i 1.08 dla SrRh₂ są w dobrej zgodności z wartościami oszacowanymi wcześniej na podstawie temperatury krytycznej, $\lambda_{T_c} = 1.17$ dla SrIr₂ i 0.93 dla SrRh₂. Warto zauważyć, że gdyby nie uwzględniono sprzężenia spin-orbita, wartość λ_{γ} dla SrIr₂ byłaby znacznie niedoszacowana, równa 0.42, co pokazuje ważność efek-

Tabela 9.3: Analiza elektronowego ciepła właściwego: gęstość stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$ (w jednostkach eV⁻¹ na formułę chemiczną), parametr Sommerfelda obliczony na podstawie struktury pasmowej γ_{pasm} oraz wartość eksperymentalna γ_{eksp} (w jednostce $\frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$); współczynnik renormalizacji λ_{γ} obliczony na podstawie obydwu wartości parametru Sommerfelda (w przypadku Rh w nawiasie podano przedyskutowaną poniżej wartość uzyskaną po odjęciu parametru fluktuacji spinowych). Wartości λ_{T_c} uzyskano dla ($\mu^* = 0.13$), w fazach Lavesa zgodnie z opisem w części doświadczalnej, w Ir ze wzoru McMillana, w Rh dodatkowo zakładając obecność fluktuacji spinowych z $\lambda_{\text{sf}} \sim 0.1$.

	bez SOC		z SOC		z SOC	
	SrIr_2	SrRh_2	SrIr_2	SrRh_2	Ir	Rh
$N(E_F)$	4.63	5.52	3.27	5.58	0.93	1.42
γ_{pasm}	10.92	13.02	7.72	13.14	2.20	3.35
$\gamma_{ m eksp}$			15.50	27.30	3.20 [34], 3.27 [122]	4.65 [122]
λ_γ	0.42	1.10	1.01	1.08	0.45, 0.49	$0.39\ (0.33)$
$\lambda_{T_c} \ (\mu^* = 0.13)$			1.17	0.93	0.34 [34]	$\sim 0.3 \; [123, 124]$

tów relatywistycznych dla analizy tego związku. W przypadku SrRh₂ różnica nie jest tak duża. Podobnie, na podstawie literaturowych danych dotyczących ciepła właściwego dla Ir i Rh, obliczono $\lambda_{\gamma} = 0.45 - 0.49$ w Ir i 0.39 w Rh. Dla Ir wartość wyznaczona na podstawie T_c ze wzoru McMillana, $\lambda_{T_c} = 0.34$ ($\mu^* = 0.13$) jest nieco niższa. Sytuacja jest bardziej skomplikowana dla rodu. Jak dyskutowano w pracach [123–125] przyczyną bardzo niskiej temperatury krytycznej rodu, dużo niższej, niż w Ir, są oddziaływania elektron-paramagnon (fluktuacje spinowe), które konkurują z nadprzewodnictwem, obniżając T_c (Allen nazywa Rh "prawie" ferromagnetycznym [123]). Obserwowano to również w pomiarach podatności magnetycznej [126]. Uwzględnienie ich poprzez dodatkowy parametr $\lambda_{\rm sf} \sim 0.1$ daje $\lambda_{T_c} \sim 0.3$ [123, 124] i pozwala wyjaśnić wartość T_c oraz współczynnika Sommerfelda. Korzysta się tutaj ze zmodyfikowanego wzoru McMillana [127],

$$T_{\rm c,eff} = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda_{\rm eff})}{\lambda_{\rm eff} - \mu_{\rm eff}^*(1+0.62\lambda_{\rm eff})}\right).$$
(9.2)

gdzie wpływ oddziaływania elektron-paramagnon (mierzonego parametrem λ_{sf}) uwzględnia się poprzez renormalizację stałej sprzężenia λ :

$$\lambda_{\rm eff} = \frac{\lambda}{1 + \lambda_{\rm sf}} \tag{9.3}$$

oraz pseudopotencjału kulombowskiego μ^* :

$$\mu_{\rm eff}^* = \frac{\mu^* + \lambda_{\rm sf}}{1 + \lambda_{\rm sf}}.\tag{9.4}$$

Parametr fluktuacji podnosi wartość elektronowego ciepła właściwego, $\gamma_{\text{eksp}} = \gamma_{\text{pasm}}(1 + \lambda + \lambda_{\text{sf}})$, gdzie λ pochodzi od oddziaływań elektron-fonon. Startując z $\lambda_{\gamma} = 0.39$ dla wartości $\lambda_{\text{sf}} = 0.06$ i $\mu^* = 0.13$ uzyskujemy eksperymentalną $T_c = 0.3$ mK oraz $\lambda = 0.33$.

9.5 Struktura fononowa

SrIr₂ Fononowe relacje dyspersji i gęstości stanów SrIr₂ przedstawione są na rysunku 9.12(ab), a w tabeli 9.4 przedstawiono charakterystyczne parametry widma częstości drgań. Przeanalizujemy najpierw widma uzyskane w obliczeniach relatywistycznych, a wpływ sprzężenia spin-orbita zostanie omówiony w paragrafie 9.7. W komórce prymitywnej SrIr₂ mamy 6 atomów, zatem na rysunku fononowych relacji dyspersji widocznych jest 18 modów: 3 akustyczne i 15 optycznych. W widmie widać podział na dwie grupy: niższe mody, o częstościach poniżej 3.5 THz, pochodzą od drgań irydu, wyższe od drgań strontu (zakres 3.5 - 5.5 THz). Co ciekawe, najwyższy z modów, o "dzwonowatej" relacji dyspersji z maksimum w punkcie Γ ponownie pochodzi od Ir. Modem tym zajmiemy się w szczegółach później. Średnia częstość drgań wynosi 3.38 THz, przy czym średnia częstość Ir to 2.96 THz, a Sr 4.22 THz. Niższa częstość Ir jest oczywiście spowodowana jego większą masą ($M_{\rm Ir} = 192$ u) w porównaniu do Sr ($M_{\rm Sr} = 88$ u). Zauważmy, że pierwiastek stosunku tych mas, równy 1.48, jest bardzo zbliżony do odwrotności stosunku średnich częstości drgań tych atomów, równego 1.43. Zgodność byłaby jeszcze lepsza, gdyby nie najwyższy mod irydowy.


Rysunek 9.12: Struktura fononowa SrIr₂ i SrRh₂: a) fononowa relacja dyspersji SrIr₂ wyrysowana w przestrzeni **q** wzdłuż kierunków wysokiej symetrii, z zaznaczonym kolorem wkładem atomowym oraz b) fononowa gęstość stanów wraz z wkładem atomowym; c-d) to samo dla SrRh₂.

 \mathbf{SrRh}_2 Struktura fononowa SrRh₂ jest pokazana na rysunku 9.12(c-d). W przeciwieństwie do SrIr₂, w przypadku SrRh₂ nie obserwuje się separacji modów fononowych Sr i Rh. Są one wymieszane w zakresie do 5.25 THz, przy czym do 4 THz przeważają mody Rh, a od 4 do 5.25 THz - mody Sr. W zakresie od 5.25 do 7 THz, analogicznie jak w SrIr₂, pojawia się "dzwonowaty" mod drgań cięższego z pierwiastków.

Średnia częstość fononowa wynosi 3.51 THz, przy czym częstość Sr to 3.74 THz, a Rh - to 3.40 THz, ponownie skalują się zgodnie z odwrotnością pierwiastka masy (stosunek częstości jest równy 1.10, natomiast pierwiastek odwrotności mas atomowych to 1.08). W porównaniu do SrIr₂ doszło do podwyższenia częstości metalu przejściowego (ponieważ Rh jest lżejszy niż Ir), ale jest to częściowo kompensowane przez zmniejszenie częstości Sr, przez co średnia częstość całkowita wzrosła tylko o 4%. Wartości średnich częstości dyskutowanych faz Lavesa zostały zestawione w Tab. 9.4 wraz z odpowiednimi parametrami dla Ir i Rh, które omówiono w kolejnym paragrafie.

Ir i Rh Struktura fononowa Ir i Rh została przedstawiona na rysunku 9.13 wraz z poszerzeniami linii fononowych i funkcją sprzężenia elektron-fonon, do których odniesiemy się w późniejszej dyskusji. Monoatomowa budowa powoduje, że w widmie obserwujemy tylko 3 gałęzie drgań akustycznych. W przypadku Ir ich częstości mieszczą się w zakresie do 6.5 THz, ze średnią częstością równą 4.65 THz. Fonony Rh sięgają 7 THz, ze średnią częstością 5.17 THz. Warto zauważyć, że stosunek średniej częstości Rh i Ir równy $\frac{\langle \omega \rangle_{\rm Rh}}{\langle \omega \rangle_{\rm Ir}} = 1.11$ jest mniejszy niż pierwiastek odwrotności stosunku ich mas atomowych $\sqrt{\frac{M_{\rm Ir}}{M_{\rm Rh}}} = 1.37$. Świadczy to o tym, że zmiana środowiska elektronowego przy przejściu z Ir do Rh częściowo kompensuje wzrost częstości spowodowany mniejszą masą. Częstości drgań atomów w fazach Lavesa Sr M_2 są niższe niż w kryształach pierwiastków M, pomimo, że do struktury zostaje wprowadzony lżejszy pierwiastek. Aby zobaczyć, jak zmiana w geometrii i upakowaniu sieci tetraedrów metalu Mdeterminuje fononowe własności faz Lavesa, w kolejnym paragrafie przeanalizujemy fono nowe relacje dyspersji dla superkomórek Ir i Rh, które będzie można bezpośrednio porównać z Sr M_2 .



Rysunek 9.13: Struktura fononowa i oddziaływanie elektron-fonon fcc Ir i Rh: a) fononowa relacja dyspersji Ir, wraz z poszerzeniem linii fononowej; b) fononowa gęstość stanów $F(\omega)$ wraz z wkładem kolejnych modów oraz funkcja Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$; c-d) to samo dla Rh.

9.5.1 Inżynieria fononowa

Przypomnijmy, że komórka elementarna (i prymitywna) faz Lavesa Sr M_2 daje się przedstawić jako superkomórka 2x2x2 kryształów pierwiastków M, w której połowa tetraedrów złożonych z atomów M została zastąpiona przez Sr. W ten sposób powstaje struktura złożona z tetraedrów M_4 rozdzielanych atomami Sr, położonymi w stosunkowo "pustej" przestrzeni. Na rysunku 9.14 zestawiono strukturę fononową superkomórki 2x2x2 Ir i strukturę fononową SrIr₂. Relacje dyspersji w superkomórce Ir zawierają teraz osiem razy więcej gałęzi fononowych, ze względu na zmniejszenie strefy Brillouina (efekt *foldingu*). Poprzez podwojenie komórki w każdym kierunku w sieci prostej, wektory sieci odwrotnej maleją dwukrotnie: $\mathbf{G}_{sc} = \frac{1}{2}\mathbf{G}$) i pasmo, które przekracza granicę nowej strefy Brillouina jest przesuwane do pierwszej strefy zgodnie z zasadą periodyczności $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_{sc}}$.

	$\left<\omega^1\right>$	$\sqrt{\left< \omega^2 \right>}$	$\langle \omega \rangle$	$\langle \omega_{ m log} \rangle$	$\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$	$\left<\omega^1\right>$	$\sqrt{\left< \omega^2 \right>}$	$\langle \omega \rangle$	$\langle \omega_{\log} \rangle$	$\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$
		$SrIr_2$ bez SOC (THz)				$SrRh_2$ bez SOC (THz)				
całkowita	nies	stabilny	(urojor	ne często	ości)	2.98	3.21	3.44	2.74	2.24
	$SrIr_2 z SOC (THz)$					SrRh_2	z SOC	(THz)		
całkowita	2.88	3.12	3.38	2.62	2.02	3.08	3.29	3.51	2.85	2.52
Sr	3.78	4.00	4.22	3.47		3.28	3.50	3.74	3.00	
M	2.57	2.76	2.96	2.38		3.00	3.19	3.40	2.78	

Tabela 9.4: Średnie częstości fononowe (całkowite i atomowe) oraz inne momenty rozkładu częstości fononowych SrM_2 i kryształów pierwiastków M = Ir i Rh, obliczone za pomocą wzorów 2.13–2.16.



Rysunek 9.14: Inżynieria fononowa: (a) fononowa relacja dyspersji SrIr₂ (przerywana linia) oraz Ir obliczona dla superkomórki 2x2x2 (czerwona linia); (b) ich fononowa gęstość stanów; (c-d) wektor polaryzacji najwyższego modu w Γ wyrysowany w przestrzeni rzeczywistej w postaci strzałek zaczepionych na atomach dla Ir (c); oraz SrIr₂ (d) (czerwone atomy to Ir, niebieskie to Sr); (e-f) analogicznie: wektory polaryzacji dla modu akustycznego w punkcie L dla Ir (e) i SrIr₂ (f); (g) fononowa relacja dyspersji SrRh₂ (przerywana linia) oraz Rh obliczona dla superkomórki 2x2x2 (czerwona linia) i ich fononowa gęstość stanów (h).

Oprócz tego widać dwa efekty:

- Zarówno w SrIr₂, jak i w Ir, modem o najwyższej częstości jest charakterystyczny, dzwonowaty mod optyczny z maksimum w punkcie Γ. W przypadku SrIr₂ jest jedynym modem Ir, który ma wyższą częstość od modów dużo lżejszego Sr. Dodatkowo jego częstość uległa pewnemu obniżeniu w stosunku do kryształu Ir, ale w znacznie mniejszym stopniu niż dla pozostałych modów Ir.
- 2. Pozostałe mody irydowe w SrIr₂ mają dużo niższe częstości niż w przypadku kryształu Ir. Zwłaszcza mody akustyczne i niższe mody optyczne, które w SrIr₂ mają maksymalną częstość na granicy strefy równą około 3.5 THz, a w superkomórce Ir 5.25 THz.

Aby wyjaśnić te efekty, przeanalizowano charakter modów fononowych w przestrzeni rzeczywistej, zaznaczając wychylenia atomów (fononowe wektory polaryzacji) na rysunku 9.14. Na panelach (c) i (d) przedstawiono najwyższy "dzwonowaty" mod. W przypadku SrIr₂ jest on związany z ruchem Ir do środka gęsto upakowanego tetraedru Ir₄. Z powodu ciasnego upakowania, taki ruch generuje dużą siłę zwrotną (stałe siłowe wiązań między tymi atomami są duże), co prowadzi do wysokich częstości tego typu drgania. Z tego względu opisane drganie ma wyższą częstość nawet niż mody Sr, bo choć te atomy są lżejsze, to jednak są słabiej związane z otoczeniem, toteż ich stałe siłowe są mniejsze. W literaturze tego typu mod nazywany jest



Rysunek 9.15: a) Siły działające między atomem Ir z pozycji (0) i jego najbliższymi sąsiadami, gdy atom zostanie wychylony w kierunku osi x, w SrIr₂ (zielony kolor) i krysztale Ir (czerwony kolor). Wartości podzielone przez wartość siły "zwrotnej" działającej na atom Ir w krysztale tego pierwiastka. b) Analogiczny wykres dla SrRh₂ (zielony kolor) i Rh (czerwony kolor).

lattice-breath mode i był już opisywany w fazie Lavesa CaPd₂, gdzie analizowano go pod kątem ciśnienia chemicznego. W takim ujęciu w ciasno upakowanym tetraedrze występuje wysokie ciśnienie chemiczne, prowadzące do wysokiej częstości drgań atomów.

Z drugiej strony, częstości propagacji większości innych wzbudzeń fononowych w sieci tetraedrów irydu w SrIr₂ ulegają znacznemu obniżeniu, w porównaniu do modów w krysztale Ir. Dla przykładu na rysunku 9.14(e-f) porównano wychylenia atomowe dla pierwszej gałęzi akustycznej w punkcie L. W strukturze Ir opisuje ona kolektywne ruchy co drugiego atomu Ir w gęsto upakowanej płaszczyźnie atomowej. W SrIr₂ (rysunek 9.14(f)) są to z kolei wychylenia atomów Ir w kierunku "pustych" przestrzeni wokół Sr, powstałych poprzez usunięcie tetraedrów Ir₄. Ich ponad dwukrotnie niższa częstość, w stosunku do fononu w Ir, naturalnie teraz objawia się jako wynik zastąpienia Ir₄ atomem Sr, przez co sieć tetraedrów rozluźnia się.

Tę wizualną interpretację potwierdza analiza sił, działających na wychylane atomy w Ir i SrIr₂, przedstawiona na rysunku 9.15(a). Przedstawiono tam wartość siły sprężystości, jaka działa na atom Ir w pozycji (0) i jego najbliższych sąsiadów, gdy zostanie on wychylony w kierunku osi x, w strukturze Ir i SrIr₂. Dla przejrzystości, siła ta jest podzielona przez wartość siły działającej na atom (0) w krysztale Ir. Widzimy, że na wychylony atom Ir w SrIr₂ działa dwukrotnie mniejsza siła niż w krysztale irydu. Co ważne, wygenerowana tym ruchem siła, działająca na jego najbliższego sąsiada, jest praktycznie identyczna, jak w krysztale Ir, co pokazuje że siły wiązań metalicznych wewnątrz tetraedrów Ir_4 nie zmieniają się. Spadek wartości siły zawracającej atom Ir do pozycji (0) bierze się z dwukrotnego spadku liczby najbliższych sąsiadów Ir-Ir. Z kolei atom Sr, który znajduje się nieco dalej, doznaje działania mniejszej siły, ze względu na słabsze wiązanie z Ir. W ten sposób wstawienie do struktury atomów strontu powoduje silne zmiany w propagacji fononów w krysztale, co będzie miało daleko idące skutki dla oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa. Efekt ten określiliśmy mianem *inżynierii fononowej*, i analogiczna sytuacja występuje w przypadku SrRh₂, co pokazano na rysunku 9.14(b) i rysunku 9.15(b).

9.5.2 Sieciowe ciepło właściwe jako weryfikacja struktury fononowej

Tak znaczne modyfikacje widma fononowego powinny być widoczne w sieciowym cieple właściwym badanych materiałów. Na podstawie obliczonych fononowych gęstości stanów faz Lavesa oraz pierwiastków Ir i Rh, obliczono fononowe ciepło właściwe przy stałej objętości C_V [25]:

$$C_{v}(T) = R \int_{0}^{\omega_{\max}} d\omega F(\omega) \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}\right)^{2} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}\right) - 1\right)^{2}},$$
(9.5)

gdzie R to stała gazowa, i zestawiono je z wynikami eksperymentalnymi na rysunku 9.16 (w cieple zmierzonym odjęto część elektronową). Należy tu zaznaczyć, że wielkością mierzoną jest



Rysunek 9.16: Porównanie obliczonego i eksperymentalnego fononowego ciepła właściwego: a) zależność temperaturowa fononowego ciepła właściwego obliczonego na podstawie fononowej gęstości stanów dla SrIr₂ (czarna linia), *fcc* Ir (niebieska linia) oraz dane eksperymentalne uzyskane poprzez odjęcie od całkowitego zmierzonego ciepła właściwego części elektronowej γT (podane kropką); b) to samo dla SrRh₂ i *fcc* Rh; c) zależność fononowego ciepła właściwego podzielonego przez temperaturę od kwadratu temperatury dla wszystkich wymienionych materiałów. Dane eksperymentalne dla Ir i Rh pochodzą z pracy [122].

ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, C_p , które w wyższych temperaturach rośnie w stosunku do C_V z powodu efektów anharmonicznych (rozszerzalność termiczna). Niemniej, zarówno w przypadku Sr M_2 , jak i M widać dobrą zgodność danych obliczonych i zmierzonych, co jest potwierdzeniem poprawności wyliczonych fononowych gęstości stanów. Wykres C/T wyrysowany w zależności od T^2 pokazuje, że ciepło właściwe SrRh₂ jest przeszacowane o około 8% w okolicy 60 K, co sugeruje że obliczone spektrum fononowe w zakresie niższych częstości jest nieznacznie zmiękczone. Natomiast to, co bez wątpienia potwierdzają eksperymentalne krzywe ciepła właściwego, jest obniżenie częstości licznych gałęzi fononowych w Sr M_2 w porównaniu do kryształów pierwiastków M. Zwiększenie populacji niskoenergetycznych stanów fononowych, które łatwiej mogą zostać wzbudzone, powoduje, że sieć krystaliczna może absorbować znaczne ilości energii w niższych temperaturach. W efekcie ciepło sieciowe w niższych temperaturach jest znacznie wyższe w Sr M_2 niż w M, i ulega szybszemu nasyceniu do granicy 3R na mol atomów.

9.5.3 Nesting i anomalia Kohna

Zarówno w przypadku Ir, jak i w SrIr₂ (w przeciwieństwie do Rh i SrRh₂) obserwuje się dodatkowy efekt zmiękczenia (przegięcia) niektórych modów fononowych. Aby znaleźć ich źródło, obliczono uogólnioną podatność elektronową $\chi(\mathbf{q})$, której maksimum oznacza pojawienie się zjawiska nestingu w danym punkcie \mathbf{q} (tzn. zjawiska istnienia wielu punktów powierzchni Fermiego, które dają się połączyć tym samym wektorem \mathbf{q}), które prowadzi do tzw. anomalii Kohna, będącej właśnie przegięciem modu fononowego. Rezultaty przedstawiono na rysunku 9.17, gdzie zielonymi strzałkami oznaczono maksima uogólnionej podatności, które naniesiono również na fononowe relacje dyspersji w punktach \mathbf{q} , w których owe maksima się pojawiają. W przypadku Ir maksimum podatności pojawiające się nieopodal punktu K, pochodzące od trzech z czterech płatów powierzchni Fermiego, daje przegięcie w fononowej relacji dyspersji - zarówno obliczonej, jak i zmierzonej eksperymentalnie, co potwierdza, że jest to anomalia Kohna.

Podobnie w przypadku SrIr₂ w $\mathbf{q} = (0.4, 0, 0)$ pojawia się zarówno maksimum uogólnionej podatności pochodzące od piątego płatu powierzchni Fermiego, jak i przegięcie modu fononowego (podobnie przegięcia na ścieżce $\Gamma - U$ dają się powiązać z maksimami podatności), co oznacza, że jest to anomalia Kohna. Również w okolicy punktu L czwarty płat powierzchni Fermiego ma dużą podatność, co jest związane z wypłaszczeniem się najniższego modu akustycznego.



Rysunek 9.17: Uogólniona podatność elektronowa $\chi(\mathbf{q})$ obliczona dla kolejnych płatów powierzchni Fermiego Ir (a-d) i wyrysowana w postaci mapy 2D będącej przecięciem strefy Brillouina; zielonymi strzałkami zaznaczono maksima $\chi(\mathbf{q})$; e) obliczona (ciągła linia) i zmierzona (kropki) fononowa relacja dyspersji, gdzie strzałką oznaczono wektor \mathbf{q} , dla którego znaleziono maksimum $\chi(\mathbf{q})$; f-j) to samo dla SrIr₂ (pominięto pierwsze dwa płaty powierzchni Fermiego ze względu na ich niewielki rozmiar i wkład do $N(E_F)$); k) wektor polaryzacji modu SrIr₂ w punkcie \mathbf{q} , dla którego znaleziono maksimum $\chi(\mathbf{q})$; l) to samo dla Ir.

9.6 Oddziaływanie elektron-fonon

Analizę oddziaływania elektron-fonon warto rozpocząć od kryształów pierwiastków Ir i Rh. Na rysunku 9.13 przedstawiono poszerzenia linii fononowej (zdefiniowanego wzorem 3.16) i funkcje Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$ (wzór 3.17), które zestawiono z fononowymi gęstościami stanów $F(\omega)$ (znormalizowanymi do tego samego pola powierzchni, które mają funkcje Eliashberga). W obydwu przypadkach funkcja Eliashberga podąża kształtem za fononową gęstością stanów, co



Rysunek 9.18: Własności oddziaływania elektron-fonon SrIr₂ i SrRh₂: a) fononowa relacja dyspersji SrIr₂ wraz z poszerzeniem linii fononowej zaznaczonym pogrubieniem linii; b) fononowa gęstość stanów $F(\omega)$ wraz z wkładem atomowym, znormalizowana do funkcji Eliashberga oraz funkcja Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$; c-d) to samo dla SrRh₂.

oznacza, że siła oddziaływania elektron-fonon praktycznie nie zależy od częstości, tzn. $\alpha^2 F(\omega) = \alpha^2 \cdot F(\omega)$.

Na podstawie funkcji Eliashberga obliczono stałą sprzężenia elektron-fonon λ , która jest równa 0.36 zarówno dla Ir, jak i Rh. Wynik ten pozostaje w dobrej zgodności z wartościami uzyskanymi na podstawie T_c z wzoru McMillana oraz jako renormalizację elektronowego ciepła właściwego (tabela 9.3). Wskazuje to na dość słabe sprzężenie elektron-fonon w tych materiałach, co jest spowodowane tym, że oddziaływanie jest silne jedynie w rejonie wysokich częstości (przypomnijmy, że parametr sprzężenia λ (równanie 3.21) efektywnie zależy od poszerzenia linii fononowej podzielonej przez kwadrat częstości $\frac{\gamma_{q\nu}}{\omega_{q\nu}^2}$).

Warto porównać to z parametrami charakteryzującymi oddziaływanie elektron-fonon w fazach Lavesa, które przedstawiono na rysunku 9.18(a-b) dla SrIr₂ i rysunku 9.20(c-d) dla SrRh₂. Zarówno w przypadku SrIr₂, jak i SrRh₂, poszerzenie linii fononowej jest szczególnie duże w zakresie niższych modów metalu przejściowego (do ok. 3 THz), które, jak wyjaśniono wyżej, pojawiają się w materiałach z powodu zmian strukturalnych. W efekcie, silnemu podbiciu ulega funkcja Eliashberga w tym zakresie częstości, a oddziaływanie elektron-fonon zaczyna wyraźnie zależeć od ω . Silne oddziaływanie w niskich częstościach przekłada się na wysoką wartość stałej sprzężenia λ , obliczonej na podstawie funkcji Eliashberga. Wynosi ona 1.09 dla SrIr₂ i 0.90 dla SrRh₂, co pozostaje w dobrej zgodności z wartościami obliczonymi na podstawie danych eksperymentalnych (tabela 9.3).

Dla uchwycenia kluczowej roli opisanego mechanizmu "inżynierii fononowej" w podbiciu stałej sprzężenia elektron-fonon, pomiędzy kryształem pierwiastka M, a fazą Lavesa Sr M_2 , na rysunku 9.19 pokazano poszerzenie linii fononowej superkomórki Ir oraz SrIr₂ naniesione na fononowe relacje dyspersji (a, b) a także w postaci dwuwymiarowej mapy w przestrzeni odwrotnej (po zsumowaniu po modach). Z mapy wynika, że najsilniejszy lokalnie wkład do oddziaływania elektron-fonon (duże wartości szerokości linii fononowych) w krysztale Ir pochodzą od fononów z okolic punktu L, a w przypadku SrIr₂ - od punktu (0.6,0,0) (położonego na linii



Rysunek 9.19: Wpływ inżynierii fononowej na oddziaływanie elektron-fonon: a) fononowa relacja dyspersji superkomórki 2x2x2 Ir wraz z poszerzeniem linii fononowej naniesionym pogrubioną linią; b) to samo dla komórki prymitywnej SrIr₂; c) ich funkcje Eliashberga; d) poszerzenie linii fononowej Ir zsumowane po modach i wyrysowane w postaci mapy; e) to samo dla SrIr₂; f) poszerzenie linii fononowej Ir podzielone przez częstość i zsumowane po modach; g) to samo dla SrIr₂; h) wektor polaryzacji modu o największym poszerzeniu linii fononowej (zaznaczonego na (a) niebieską strzałką); i) to samo dla SrIr₂.

 $\Gamma - X$). Podobnie wskazuje mapa poszerzenia linii fononowej podzielonego przez częstość (od czego efektywnie zależy funkcja Eliashberga). Na fononowej relacji dyspersji strzałką wskazano, od których modów to poszerzenie pochodzi. W przypadku Ir jest to wysoko położony mod optyczny, a w SrIr₂ - najniższy mod optyczny, mający we wskazanym punkcie minimum częstotliwości. Na panelach (h) i (i) zobrazowano wektory własne wskazanych modów w przestrzeni rzeczywistej. W przypadku kryształu irydu są to ruchy atomów Ir prostopadłe do siebie, w kierunku ścian tetraedrów Ir₄. Takie drganie silnie zaburza gęstość elektronową metalicznych wiązań Ir-Ir, prowadząc do silnego oddziaływania elektron-fonon. W przypadku SrIr₂ wskazany mod prowadzi do deformacji wiązań w tetraedrach Ir oraz Ir-Sr, ale ponieważ część atomów Ir drga w kierunku pustych przestrzeni wokół Sr, częstość tego modu jest znacznie niższa.

Warto zauważyć, że taki sam charakter drgań atomowych jest związany z tym modem również w innych miejscach strefy Brillouina, np. w punkcie L, w którym ten mod podobnie wykazuje silne oddziaływanie elektron-fonon.

Drugą rzeczą, którą warto zauważyć porównując rysunki 9.19(a-b) jest to, że szerokości linii fononowych w Ir i SrIr₂ są zbliżone, zatem sam elektronowy wkład do oddziaływania wydaje się być podobny w obu materiałach. Aby to potwierdzić w sposób ilościowy, obliczono całkę $I = \int_0^{\omega_{max}} \omega \cdot \alpha^2 F(\omega)$, która, jak wyjaśniono w rozdziale 3, jest wygodną miarą wkładu

Tabela 9.5: Całka $I = \int_0^{\omega_{max}} \omega \cdot \alpha^2 F(\omega)$, będąca miarą elektronowego wkładu do stałej sprzężenia elektron-fonon (w jednostkach THz²).

	SrIr_2	Ir	SrRh_2	$\mathbf{R}\mathbf{h}$
Ι	2.84	4.14	3.46	4.97

elektronowego do stałej sprzężenia, gdyż stanowi jedną liczbę (oblicza się ją poprzez sumowanie szerokości linii fononowych po częstościach fononowych), co ułatwia porównywanie różnych układów. Wartości I zostały przedstawione w tabeli 9.5. Jak się okazuje, kryształ Ir ma nawet większy parametr I niż SrIr₂. Patrząc na obraz silnie sprzężonych drgań w krysztale Ir wynik ten nie dziwi - gęstsze upakowanie atomów, większa liczba najbliższych sąsiadów i silniejsze metaliczne własności powodują, że odpowiedź otoczenia elektronowego na zaburzenie fononowe jest silniejsza. Z drugiej jednak strony gęste upakowanie powoduje, że sieć jest sztywniejsza, co prowadzi do miskiej stałej sprzężenia $\lambda \propto \frac{\gamma_{\rm qv}}{\omega^2}$. Z kolei w fazie Lavesa, ubytek części tetraedrów Ir₄ prowadzi do zmniejszenia całki I, jednakże dzięki utrzymaniu silnego oddziaływania elektron-fonon w modach fononowych pozostałej podsieci tetraedrów, przy jednoczesnym obniżeniu ich częstości drgań, uzyskujemy materiał o wysokiej stałej sprzężenia elektron-fonon λ , a co za tym idzie silnie sprzężony nadprzewodnik o wielokrotnie wyższej T_c .

Zupełnie analogiczny mechanizm stoi za podniesieniem stałej sprzężenia λ w SrRh₂, w stosunku do kryształu Rh. Rysunek 9.18(c-d) pokazuje obecność silnie sprzężonych modów Rh o dużej szerokości linii fononowej, podbijających funkcję Eliashberga w zakresie niskich częstości drgań. Źródłem tych silnie sprzężonych modów są drgania Rh, zaburzające metaliczne wiązania Rh-Rh, analogicznie jak w krysztale rodu, który również wykazuje większą wartość elektronowego wkładu do oddziaływania I (tabela 9.5). Jednakże kryształ rodu ma zbyt wysokie częstości drgań fononowych, i dopiero dzięki mechanizmowi "inżynierii fononowej" w fazie Lavesa podbiciu ulega stała sprzężenia λ oraz temperatura krytyczna T_c . Mechanizm ten podsumowuje rysunek 9.20, na którym przedstawiono kumulatywną stałą sprzężenia $\lambda(\omega)$ dla metali M i faz Sr M_2 . W fazach Lavesa większość (powyżej 90%) wartości λ pochodzi od niższych modów



Rysunek 9.20: Kumulatywna $\lambda(\omega)$ a) fcc Ir oraz SrIr₂ oraz b) fcc Rh i SrRh₂.

kryształów pierwiastków M, w zakresie częstości, w którym w metalicznej fazie stała sprzężenia jest bardzo niska. W efekcie, w Sr M_2 dochodzi do trzykrotnego podbicia parametru sprzężenia elektron-fonon λ .

9.7 Wpływ sprzężenia spin-orbita

Zanim przejdziemy do dyskusji wyników dotyczących temperatury krytycznej, warto przyjrzeć się roli sprzężenia spin-orbita w kształtowaniu własności fononowych i oddziaływania elektronfonom w SrM_2 .

Jak pokazano wcześniej, wpływ oddziaływania spin-orbita na strukturę elektronową jest oczywiście silniejszy w SrIr₂ niż SrRh₂. W przypadku SrIr₂ SOC prowadzi do powstania dwóch dodatkowych kieszeni powierzchni Fermiego, ale poprzez podwyższenie prędkości Fermiego w dwóch innych (i największych) płatach, wartość $N(E_F)$ zostaje obniżona. W przypadku SrRh₂ powierzchnia Fermiego niewiele się zmienia, a $N(E_F)$ nieznacznie rośnie. Podobnie, wpływ sprzężenia spin-orbita na fonony w SrIr₂ jest dużo silniejszy niż dla SrRh₂. Zilustrowano to na rysunku 9.21, gdzie pokazano fononowe relacje dyspersji, wraz z poszerzeniem linii fononowych, gęstości stanów i funkcje Eliashberga, obliczone przy zaniedbaniu SOC. Można je porównać z rysunkiem 9.18, przedstawiającym wyniki relatywistyczne.

Dla SrIr₂ zaniedbanie SOC prowadzi do niestabilności struktury krystalicznej, co ujawnia się poprzez obecność urojonych częstości fononowych (tutaj zaznaczonych jako ujemne). Niestabilność ta, sięgająca 1 THz, pochodzi od dwóch najniższych modów optycznych i pojawia się w punktach Γ i L. Mody te, w obliczeniach relatywistycznych, mają częstości równe około 1.8 THz i 1.2 THz. Warto zauważyć, że mod w punkcie L charakteryzuje się bardzo dużym poszerzeniem linii fononowej (jak pokazano w sekcji 9.6), co podkreśla elektronowe pochodzenie tej niestabilności. Należy również zauważyć, że kierunek $\Gamma - L$, czyli kierunek [1,1,1] jest zgodny z kierunkiem dystorsji struktury fcc do hcp fazy Lavesa. Usunięcie niestabilności fononowej w tym kierunku, poprzez sprzężenie spin-orbita, stabilizuje zatem sześcienną strukturę SrIr₂. W



a) fononowe poszerzenie linii SrIr, bez SOC b) Eliashberg f. c) fononowe poszerzenie linii SrRh, bez SOC d) Eliashberg f.

Rysunek 9.21: Skalarno-relatywistyczne rezultaty obliczeń: (a,c) fononowe relacje dyspersji, pogrubione zgodnie z poszerzeniem linii fononowej; (b, d) funkcje Eliashberga oarz fononowe gęstości stanów; wyniki dla $SrIr_2$ (a,b) i $SrRh_2$ (c,d).

przypadku SrRh₂ struktura fononowa niewiele się zmienia pod wpływem sprzężenia spin-orbita. Średnia częstość fononowa bez SOC wynosi 3.44 THz i jest nieznacznie niższa niż z SOC (3.51 THz). Można było się spodziewać, że efekt SOC poprzez kontrakcję funkcji falowej spowoduje, że wiązania są słabsze, co prowadziłoby do mniej sztywnej sieci (mniejsze stałe siłowe) i niższych częstości. Jednak, jak wskazano we wstępie teoretycznym tej pracy na przykładzie złota, orbitale d mają tendencję do ekspansji (nie kontrakcji), ponieważ orbitale s i p pod wpływem swojej kontrakcji silniej ekranują jądro atomowe, wobec czego orbitale d są mniej przyciągane przez to jądro. Ta ekspansja prowadzi do silniejszych wiązań – subtelne modyfikacje powierzchni Fermiego, spowodowane efektami anticrossingu, prowadzą do zwiększenia gęstości stanów i do nieznacznego usztywnienia sieci.

W kwestii sprzężenia elektron-fonon, dla SrIr₂, ze względu na niestabilność widma, nie można wiarygodnie ocenić wpływu oddziaływania spin-orbita na siłę sprzężenia elektron-fonon. Dla SrRh₂, przy zaniedbaniu SOC "elektronowa" całka I = 3.52 THz² jest nieznacznie wyższa niż w przypadku w pełni relatywistycznym. W połączeniu z obniżeniem częstości drgań (niższą średnią częstością) prowadzi to do znacząco wyższej stałej sprzężenia elektron-fonon dla przypadku skalarno-relatywistycznego, $\lambda = 1.12$, niż przy uwzględnieniu SOC ($\lambda = 0.90$). Widzimy zatem, że oddziaływanie spin-orbita prowadzi tu do obniżenia stałej sprzężenia elektron-fonon, co będzie niekorzystne dla nadprzewodnictwa.

9.8 Nadprzewodnictwo

Obliczone powyżej stałe sprzężenia oraz logarytmiczna częstość fononowa (przedstawiona w tabeli 9.4) posłużyły do wyznaczenia temperatury krytycznej T_c za pomocą wzoru Allena-Dynesa

Tabela 9.6: Własności nadprzewodzące SrIr₂, SrRh₂, Ir i Rh: parametr sprzężenia elektron-fonon λ , obliczony z funkcji Eliashberga, temperatura krytyczna T_c , obliczona na podstawie wzoru Allena-Dynesa (z założonym pseudopotencjałem kulombowskim $\mu^* = 0.13$). W przypadku Faz Lavesa eksperymentalna wartość λ została obliczona w na podstawie T_c w rozdziale 9.2, dla Ir i Rh dane pochodzą z pracy [125], gdzie zastosowano wzór McMillana. Wyjątkowo niską wartość T_c w przypadku Rh wytłumaczono obecnością fluktuacji spinowych, o parametrze sprzężenia $\lambda_{sf} \sim 0.1$.

	Obli	iczenia	Eks	Eksperyment		
	λ	T_c (K)	λ	T_c (K)		
$SrIr_2$ bez SOC	niest	tabilny				
$SrIr_2 \ge SOC$	1.09	6.88	1.17	6.07		
SrRh_2 bez SOC	1.12	8.00				
$\mathrm{SrRh}_2 \ge \mathrm{SOC}$	0.90	5.93	0.93	5.41		
Ir z SOC	0.36	0.17	0.34	0.14		
Rh z SOC	0.36	0.19	0.34	0.3×10^{-3}		

4.165, przyjęto $\mu^* = 0.13$. Wyniki są zebrane w tabeli 9.6 w zestawieniu z danymi eksperymentalnymi. Dla SrIr₂ z $\omega_{\log}^{\alpha^2 F} = 2.02$ THz i $\lambda = 1.09$ obliczona temperatura krytyczna $T_c = 6.88$ K w dobrej zgodności z wartością eksperymentalną (6.07 K). SrRh₂ ma wyższą częstość $\omega_{\log}^{\alpha^2 F} = 2.52$ THz, ale niższą $\lambda = 0.90$, co skutkuje mniejszą temperaturą krytyczną 5.93 K zgodną ze zmierzoną wartością (5.41) K. Jak wspomniano w poprzednim paragrafie, sprzężenie spin-orbita nie sprzyja oddziaływaniu elektron-fonon w SrRh₂. W przypadku skalarno-relatywistycznym uzyskujemy $\omega_{\log}^{\alpha^2 F} = 2.24$ THz i $\lambda = 1.12$, co dałoby znacznie wyższą temperaturę krytyczną 8.00 K, przeszacowaną w stosunku do eksperymentu. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku innych faz Lavesa: RbBi₂ [95] i CaIr₂ [128], jak również ortorombowej struktury CaBi₂ [93].

Dla kryształów pierwiastków Ir i Rh obliczone wartości temperatury krytycznej wynoszą, odpowiednio, 0.17 K i 0.19 K. Uzyskany wynik pozostaje w dobrej zgodności z wartością doświadczalną 0.14 K dla irydu, natomiast, jak wspomniano wcześniej, T_c w rodzie jest dużo niższe (0.3 mK) ze względu na obecność fluktuacji spinowych, zaniedbanych w naszych obliczeniach.

9.8.1 Ciepło właściwe w fazie nadprzewodzącej jako weryfikacja funkcji Eliashberga

Na koniec dodajmy, że obliczone w tym rozdziale funkcje Eliashberga nie tylko prawidłowo opisały wartość nadprzewodzącej temperatury krytycznej SrM_2 , ale również z powodzeniem użyto ich do opisu przebiegu elektronowego ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym. Przy użyciu równań Eliashberga, we wspólnej pracy [118] dr hab. Paweł Wójcik z WFiIS AGH obliczył elektronowe ciepło właściwe w stanie nadprzewodzącym, według metodologii opisanej w pracy [129]. Obliczenia porównano z wynikami pomiarów ciepła, od których odjęto wkład fononowy. Wyniki przedstawiono na rysunku 9.22. Zgodność kształtu, a w szczególności wysokości skoku ciepła właściwego, potwierdza prawidłowość obliczonych funkcji Eliashberga oraz stosowalność izotropowego formalizmu Eliashberga do nadprzewodnictwa SrIr₂ i SrRh₂.



Rysunek 9.22: Elektronowa część ciepła właściwego obliczona na podstawie funkcji Eliashberga (czerwona linia) oraz z danych eksperymentalnych (czarne kropki) w przypadku a) SrIr₂ i b) SrRh₂.

9.9 Dyskusja wyników w kontekście innych faz Lavesa

Porównajmy własności nadprzewodzące omówionych $SrIr_2$ i $SrRh_2$ z innymi nadprzewodnikami z rodziny faz Lavesa - w szczególności takimi, w których albo Sr albo Ir zostaje zamieniony na inny pierwiastek. Dzięki temu można sprawdzić, czy mechanizm "inżynierii fononowej" jest obecny również w tych przypadkach.

Gdy atom Sr zostaje zamieniony na lżejszy Ca, to wówczas temperatura krytyczna maleje do 5.8 K dla CaIr₂ [130] i 5.1 K dla CaRh₂ [131]. Jednak parametr sprzężenia pozostaje wysoki, $\lambda \sim 1$, podobnie jak w Sr M_2 . Porównując widma fononowe oraz funkcje sprzężenia Ca M_2 , obliczone w pracy [128] do wyżej przedstawionych Sr M_2 , można zauważyć szereg podobieństw. Silne sprzężenie elektron-fonon pochodzi głównie od modów związanych z atomami Ir/Rh, których częstości są znacznie niższe niż w przypadku fcc Ir/Rh pod wpływem zamiany połowy tetraedrów Ir/Rh na Ca, zatem zachodzi tutaj taki sam mechanizm.

Zarówno w serii Ca M_2 , jak i Sr M_2 , zamiana lżejszego pierwiastka M na cięższy - z następnej grupy układu okresowego (Rh \rightarrow Ir) - prowadzi do zwiększenia T_c o 10%. Z kolei w serii ARh₂ (gdzie A=Ca, Sr, Ba) temperatura krytyczna rośnie o 5% wraz z przejściem do następnej grupy układu okresowego, z najwyższą temperaturą krytyczną $T_c = 5.6$ K dla BaRh₂ [117] - układu z pierwiastkiem o największej masie molowej.

Efekt zamiany A jest zatem słabszy niż zamiany M, co potwierdza znaczenie tych ostatnich dla nadprzewodnictwa faz Lavesa. Natomiast dla obu podsieci wzrost T_c w izoelektronowych seriach materiałów, powodowany wzrostem masy danego atomu, wynika z obniżenia częstości drgań fononowych.

Finalnie, w przypadku wszystkich przytoczonych faz Lavesa AM_2 , znaczne podwyższenie T_c w porównaniu z kryształami pierwiastków M wynika ze wzrostu λ . Ta z kolei jest rezultatem obniżenia częstości fononowych, co jest spowodowane "rozluźnieniem" sieci tetraedrów metalu, w porównaniu z ciasno upakowaną strukturą fcc, jednak przy zachowaniu silnego, elektronowego wkładu do oddziaływania. Inżynieria fononowa jest zatem obiecującym kierunkiem badań w poszukiwaniu silnie sprzężonych nadprzewodników.

9.10 Podsumowanie

W rozdziale tym omówiono strukturę krystaliczną, elektronową, fononową, oraz własności nadprzewodzące faz Lavesa SrIr₂ ($T_c \simeq 6.1 \text{ K}$) i SrRh₂ ($T_c \simeq 5.4 \text{ K}$). W badaniach eksperymentalnych zauważono wysoką wartość skoku ciepła właściwego przy przejściu w stan nadprzewodzący, $\frac{\Delta C}{\gamma T_c}$, odpowiednio 2.08 i 1.80, co w połączeniu z innymi wynikami pomiarów wskazuje na silne sprzężenie elektron-fonon w tych związkach, $\lambda \sim 1$ (nieco silniejsze w SrIr₂).

Wyniki te kontrastują z nadprzewodnictwem o bardzo niskich temperaturach krytycznych i słabym sprzężeniem elektron-fonon w metalach M = Ir, Rh, których struktura krystaliczna jest silnie powiązana z budową faz Lavesa Sr M_2 . Zauważono bowiem, że struktura Sr M_2 powstaje z superkomórki fcc kryształów pierwiastków M, w której połowę atomowych tetraedrów M_4 zamieniono na metal Sr. Dalsze podobieństwa pomiędzy kryształem pierwiastka M a fazą Lavesa Sr M_2 widoczne są w strukturze elektronowej i fononowej obu rodzin związków, w których w dalszym ciągu decydującą rolę odgrywa podsieć tetraedrów metalu przejściowego. Te obserwacje zrodziły pytanie, które stało się myślą przewodnią tego rozdziału: w jaki sposób "słabo" nadprzewodzące metale M, pod wpływem modyfikacji geometrii sieci, stają się silnie sprzężonymi nadprzewodnikami Sr M_2 ?

Aby na nie odpowiedzieć, najpierw przeanalizowano gęstość ładunkową, ujawniając ten sam, metaliczny charakter wiązań M - M, których jednak w przypadku faz Lavesa jest mniej ze względu na wymianę tetraedrów M_4 na atomy Sr, tworzące z metalem M wiązania o częściowo jonowym charakterze. W ten sposób atomy M w fazach Lavesa tworzą heksagonalne siatki kagome, zamiast siatki trójkątnej występującej w krysztale pierwiastka M, co m.in. powoduje spadek modułu sprężystości objętościowej o około 60%.

Następnie pokazano, że struktura elektronowa $\mathrm{Sr}M_2$ jest zdominowana przez stany d metalu M, a gęstość stanów elektronowych jest podobna do obserwowanej w metalu M, z przesuniętym poziomem Fermiego. W strukturze fononowej $\mathrm{Sr}M_2$ zidentyfikowano wysokoczęstościowe mody drgań metalu M, które są charakterystyczne dla sieci tetraedrów i są obecne również w kryształach pierwiastków Ir i Rh. Z drugiej strony, część fononów propagujących się w "rozluźnionej" sieci tetraedrów fazy Lavesa znacznie obniża swoje częstości, ze względu na zerwanie części wiązań w tej sieci i pojawienie się pustych przestrzeni wokół Sr.

Obliczenia funkcji sprzężenia potwierdziły silny charakter oddziaływania elektron-fonon w fazach Lavesa, które wynika z połączenia cech elektronowych gęsto upakowanej struktury kryształu pierwiastków M (wysoki elektronowy wkład do stałej sprzężenia) i fononowych "luźnej" sieci tetraedrów. Prowadzi to do znacznego podbicia siły sprzężenia elektron-fonon w rejonie niskich częstości. To zjawisko nazwano "inżynierią fononową", która poprzez obniżenie częstości kluczowych dla nadprzewodnictwa gałęzi fononowych, przy zachowaniu ich silnego sprzężenia elektronowego (mierzonego poszerzeniem linii fononowej $\gamma_{\mathbf{q}\nu}$) prowadzi do dużej wartości $\lambda \propto \gamma_{\mathbf{q}\nu}/\omega_{\mathbf{q}\nu}^2$.

Obliczone wartości λ : 1.09 i 0.90, oraz T_c : 6.88 K i 5.93 K, odpowiednio dla SrIr₂ i SrRh₂, uzyskano w dobrej zgodności z wynikami doświadczalnymi.

Analogiczny mechanizm podbicia wartości λ i T_c zauważono, analizując dostępne w literaturze wyniki badań nad fazami Lavesa CaIr₂ i CaRh₂, co pokazuje, że mechanizm ten ma szersze znaczenie, ale nie został wcześniej zauważony.

Ponadto, w $SrIr_2$ i Ir zidentyfikowano obecność anomalii Kohna i potwierdzono ich charakter badaniem uogólnionej podatności elektronowej.

Najważniejsze z przedstawionych tutaj wyników opublikowano w [118] oraz autorka prezentowała na konferencjach:

- Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S) conference, Vancouver, Kanada, 2022 (plakat);
- 2. The 22nd International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2021 (referat online);
- 3. Virtual school on electron-phonon physics and the EPW code, 2021 (plakat online).

Rozdział 10

Stop Pb-Bi

Ołów jest pierwiastkiem z bloku p, krystalizującym w gęsto upakowanej strukturze regularnej ściennie centrowanej fcc. Jedna z najwyższych temperatur przejścia w stan nadprzewodzący wśród kryształów pierwiastkowych ($T_c = 7.2 \text{ K}$) oraz silne sprzężenie elektron-fonon (stała sprzężenia elektron-fonon $\lambda \sim 1.5$) czyni go modelowym, silnie sprzężonym nadprzewodnikiem. Allen i Dynes [53] używali widma fononowego Pb do konstrukcji swojego słynnego wzoru analitycznego na T_c dla układów silnie sprzężonych.

Temperatura krytyczna ołowiu może zostać zwiększona poprzez utworzenie stopu z bizmutem. Nadprzewodnictwo stopów $Pb_{1-x}Bi_x$ jest znane przynajmniej od 1930 roku [132], przy czym najwyższą temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący odnotowano w stopie o procentowym udziale Bi równym x = 35% [133]. Relatywnie wysokie pole krytyczne i temperatura przejścia w stan nadprzewodzący, a także łatwość produkcji powodują, że do dziś stopy te są standardowo używane jako złącza nadprzewodzące [134] zarówno w nauce, jak i w przemyśle, np. w nadprzewodzących magnesach. Takie złącza działają przy natężeniu prądu aż do 1000 A w polu magnetycznym do 1 T [134]. Wyjątkowe własności nadprzewodzące stopów Pb-Bi spowodowały, że stały się tematem badań wielu prac eksperymentalnych, w tym wielu fundamentalnych dla historii nadprzewodnictwa, zatem warto prześledzić historię badań tego układu.

W 1936 roku zbadano diagram fazowy Pb-Bi [135], który następnie został udokładniony w latach 70. [136] i przedstawiony jest na rysunku 10.1. Przy niskich koncentracjach Bi, stopy krystalizują w strukturze fcc (tzw. faza α), natomiast dla wyższych (>25%) - w strukturze heksagonalnej ciasnego upakowania hcp (tzw. faza ϵ).

W 1937 roku doniesiono o badaniach efektu Meissnera oraz ciepła właściwego Pb-Bi [137], jednak autorzy ze względu na problemy techniczne nie opublikowali wyników [138].

W 1950 roku, na przykładzie przewodnictwa cieplnego w Pb-Bi zauważono, że mechanizm nadprzewodnictwa może być podobny do mechanizmu powodującego wysokie przewodnictwo cieplne ciekłego helu II [139].

W latach 60. Pb-Bi był modelowym nadprzewodnikiem II rodzaju, na podstawie którego badano worteksy Abrikosova [140].

Praktyczne zastosowania Pb-Bi były proponowane już w 1958, gdzie testowano ich zastosowanie jako tarczy nadprzewodzących w elektromagnesie [141,142]. Kolejnym zastosowaniem były jamy nadprzewodzące w akceleratorze [142], zaproponowano również użycie Pb-Bi w spektrometrze fononowym [143].

Potencjał Pb-Bi jako złączy lub kabli był badany w latach 60. [144, 145]. Prace te kontynuowano w następnych dziesięcioleciach i Pb-Bi stały się standardowo używanymi złączami nadprzewodzącymi, do dziś nie znajdującymi lepszej alternatywy [134, 146].

W 1970 roku zbadano ciepło właściwe Pb-Bi w fazie α [147] i pokazano, że współczynnik Sommerfelda rośnie, a temperatura Debye'a maleje wraz z koncentracją atomów Bi x.

W ostatnim czasie stopy Pb-Bi są intensywnie studiowane jako potencjalne chłodziwo jądrowe w reaktorach jądrowych IV generacji [148–150] (ale nie ze względu na własności nadprzewodzące).

Z perspektywy zrozumienia nadprzewodnictwa Pb-Bi, najważniejsza jest wspomniana praca Allena i Dynesa z 1975 roku [53], w której zaproponowano słynny wzór na T_c wiążący temperaturę krytyczną z częstością fononową i stałą sprzężenia elektron-fonon, "aktualizujący" wynik McMillana z 1968 roku [34]. Poza częścią teoretyczną, w pracy tej zmierzono efekt tunelowa-



Rysunek 10.1: Diagram fazowy Pb i Pb-Bi: (a) diagram fazowy Pb w zależności od ciśnienia w dużym zakresie oraz w (b) małym zakresie ciśnień (rysunki pochodzą z pracy [151]); (c) zależność temperatury przejścia w stan nadprzewodzący Pb w zależności od zmiany objętości, która liniowo zależy od ciśnienia (rysunek pochodzi z pracy [152]), które zostało przyłożone w zakresie od 0 do 3 GPa; (d) diagram fazowy Pb-Bi (z pracy [136]); (e) temperatura przejścia w stan nadprzewodzący Pb-Bi w zależności od koncentracji Pb (na podstawie rysunku z [153]).

nia w Pb-Bi dla różnych x (zarówno w fazie α jak i ϵ) i na tej podstawie obliczono średnią częstość fononową i stałą sprzężenia elektron fonon, pokazując, że λ rośnie do wartości ponad 2, a $\langle \omega \rangle$ nieznacznie maleje wraz z x, prowadząc do wzrostu temperatury krytycznej wraz z x aż to x = 35%. Ponadto pokazano, że dolne i górne magnetyczne pola krytyczne rosną z x do wartości $H_{c1} = 141$ Oe i $H_{c2} = 17.7$ kOe odnotowanych dla x = 40%.

W pracy z 1987 roku, na podstawie badań skaningowym mikroskopem tunelowym (STM) pokazano, że przerwa nadprzewodząca Pb-Bi (dla x = 0.3 - 0.1) jest typu BCS [154]. Jednak podobnie wykazano w tej pracy dla Pb, a późniejsze, dokładniejsze analizy za pomocą STM wykazały w Pb istnienie dwóch przerw [155]. Warto zatem zbadać przerwę nadprzewodzącą w Pb-Bi.

W ostatnim dziesięcioleciu wrócono do badań podstawowych nad Pb-Bi [153]. Po raz kolejny udokładniono diagram fazowy i podano szczegółową zależność $T_c(x)$ w pełnym zakresie x od 0 do 100%, potwierdzając, że najwyższą temperaturę krytyczną ma stop z zawartością Bi na poziomie x = 35%.

Mimo ogromnego postępu w badaniach nadprzewodnictwa i odkryciu setek nowych nadprzewodników, zgodnie z wiedzą autorki stopy Pb-Bi nadal pozostają nadprzewodnikami o najsilniejszym sprzężeniu elektron fonon i największym skoku ciepła właściwego (wartość zrenormalizowanego skoku ciepła $\frac{\Delta C}{\gamma T_c} \simeq 3$ w porównaniu z wartością BCS równą 1.43, natomiast znormalizowana szerokość przerwy nadprzewodzącej $\frac{2\Delta}{k_B T_c} > 5$ w porównaniu z wartością BCS równą 3.53), jakie zarejestrowano w nadprzewodnikach pod ciśnieniem atmosferycznym.

Ponadto pomimo całego, streszczonego wyżej dorobku eksperymentalnego, na temat stopu $Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ nie powstały prace teoretyczne, które na podstawie badań *ab initio* starałaby się wyjaśnić dlaczego silnie sprzężony nadprzewodnik Pb osiąga rekordowo silne sprzężenie po stopieniu z Bi i przejściu do fazy heksagonalnej. W pracy [156] badano stop Pb-Bi do Pb_{0.80}Bi_{0.20}, tzn. w zakresie struktury regularnej i zaobserwowano wzrost stałej λ do około 1.8, ale nie rozszerzono badań o fazę heksagonalną oraz nie dyskutowano problemu anizotropii przerwy nadprzewodzącej.

Pytanie o mechanizm podbicia λ aż do wartości ponad 2 stało się główną motywacją dla podjęcia tematyki heksagonalnego stopu Pb-Bi w ramach niniejszej rozprawy. Praca ta została wsparta przez badania eksperymentalne: zsyntetyzowano serię próbek Pb_{1-x}Bi_x i według naszych badań najwyższą temperaturę krytyczną ma stop Pb_{0.64}Bi_{0.36}. Zmierzono zależność oporu elektrycznego i ciepła właściwego od temperatury oraz podatność magnetyczną Pb_{0.64}Bi_{0.36}, przy czym zgodnie ze stanem wiedzy autorki ciepło właściwe tego stopu zostało opublikowane tutaj po raz pierwszy. W części teoretycznej koncentrować się będziemy na porównaniu Pb właśnie ze stopem Pb_{0.64}Bi_{0.36}.

10.1 Szczegóły obliczeniowe

Obliczenia teoretyczne przeprowadzono za pomocą pakietu Quantum Espresso. Zastosowano pseudopotencjały typu *ultrasoft*, z funkcjonałem wymienno-korelacyjnym PBE [13], wygenerowanym z pomocą PSlibrary. Dla nieuporządkowanego stopu Pb-Bi nie jest możliwe bezpośrednie zastosowanie metody pseudopotencjałów. Jednakże, ponieważ Pb i Bi są sąsiadami w układzie okresowym i różnią się jednym elektronem walencyjnym, przy podobnych rdzeniach atomowych, możliwe było zastosowanie metody mieszania pseudopotencjałów, która jest w pewnym stopniu analogiem przybliżenia wirtualnego kryształu VCA [157] (virtual crystal approximation). W tej metodzie, na podstawie pseudopotencjałów pierwiastków wyjściowych (tu Pb i Bi) generowany jest pseudopotencjał będący "średnią ważoną" pseudopotencjałów, a wagi to ich udział procentowy w stopie [158]. Przybliżenie VCA zastosowano we wspomnianej pracy [156], w której badano strukturę elektronową i sprzężenie elektron-fonon w stopie Pb-Bi do 20% podstawienia Bi (w zakresie istnienia fazy regularnej). Poprawność zastosowania techniki mieszanych pseudopotencjałów w opisie struktury elektronowej heksagonalnego Pb_{0.64}Bi_{0.36} w tej pracy została zweryfikowana przy użyciu metody KKR-CPA (Korringa-Kohn-Rostorer z przybliżeniem potencjału koherentnego), zaimplementowanej w kodzie RCPA005 autorstwa prof. Stanisława Kaprzyka [84–87]. Metod ta, oparta na teorii rozpraszania wielokrotnego, nie korzysta z przybliżeń pseudopotencjałowych i jest obecnie najdokładniejszą metodą badania struktury elektronowej nieuporządkowanych stopów.

Obliczenia cyklu samouzgodnionego wykonano na siatce 16^3 punktów \mathbf{k} w przestrzeni odwrotnej. Na tej podstawie obliczono funkcje falowe i energie stanów jednocząstkowych na siatce 48^3 punktów \mathbf{k} , które posłużyły do wyznaczenia gęstości stanów i powierzchni Fermiego. Obliczenia fononowe przeprowadzono na siatce 8^3 punktów w przestrzeni odwrotnej \mathbf{q} , co daje 50 (w przypadku struktury *hcp* Pb-Bi) oraz 29 (w przypadku *fcc* Pb) niezależnych macierzy dynamicznych. Warto zauważyć, że przybliżenie VCA można tu rozszerzyć na fonony, ze względu na niewielką różnicę mas Pb i Bi, równe kolejno 207.2 u i 208.98 u, co w przypadku Pb_{0.64}Bi_{0.36} daje średnią ważoną 207.84 u. Elementy macierzowe oddziaływania elektron-fonon $g(\mathbf{k}, \mathbf{k'})$ obliczono interpolując wyniki do siatki 32^3 punktów \mathbf{k} , a całkowania wykonano stosując parametr rozmycia 0.02 Ry.

W rozdziale tym, ze względu na hipotezę wieloprzerwowego lub anizotropowego nadprzewodnictwa, która pojawiła się po analizie wyników doświadczalnych, rozszerzono teoretyczne badania nadprzewodnictwa poza metody stosowane w poprzednich dwóch rozdziałach. Było to również wykonalne dzięki prostej strukturze krystalicznej stopu Pb-Bi. Przeprowadzono obliczenia przerwy nadprzewodzącej przy użyciu dwóch metod. Najpierw użyto pakiet SCTK [50], w którym zaimplementowana jest teoria funkcjonału gęstości dla nadprzewodnictwa SCDFT, którą opisano we wstępie teoretycznym tej rozprawy. Pakiet wymaga użycia pseudopotencjałów typu norm-conserving, które wygenerowano również przy użyciu PSLibrary. Ponadto obliczenia w tym pakiecie wymagają siatek przesuniętych, tzn. nie zawierających punktu q = (0, 0, 0)(ponieważ obliczenia w tym punkcie nie są zbieżne). Dlatego ponowiono obliczenia fononowe na siatce 8^3 punktów \boldsymbol{q} , ale z uwzględnieniem przesunięcia, co powoduje, że należało obliczyć aż 80 macierzy dynamicznych. Należy odnotować, że w tym przypadku nie trzeba definiować parametru rozmycia, bowiem wszystkie całki w pakiecie są obliczone za pomocą metody tetraedrów, która jest metodą dokładną przy odpowiednio gęstej siatce punktów k. W wyniku uzyskano zależność przerwy energetycznej oraz parametru sprzężenia λ od wektora przestrzeni odwrotnej \boldsymbol{k} , co pozwala badać efekty anizotropowe.



Rysunek 10.2: Wanieryzacja w EPW: zamrożone (zielony obszar) i zewnętrzne okno wanieryzacji (czerwony obszar), jakie wybrano w przypadku a) Pb i b) Pb-Bi.

Wyniki obliczeń przerwy zweryfikowano za pomocą pakietu EPW [49] (electron-phonon using Wannier function), gdzie rozwiązuje się równania Eliashberga, opisane we wstępie tej pracy. Najpierw jednak, w celu udokładnienia wyników, interpoluje się wyniki uzyskane w cyklu fononowym na gęstszą siatkę, używając funkcji Wanniera. Robi się to poprzez przeprowadzenie wyników uzyskanych w bazie fal płaskich do bazy funkcji Wanniera (jest to tzw. wanieryzacja), a następnie wraca się do bazy fal płaskich stosując gęstszą siatkę. Taka interpolacja jest dokładniejsza, niż standardowo używana interpolacja poprzez przeprowadzenie podwójnej transformaty Fouriera (z przestrzeni k do \mathbf{r} i ponownie do k na gęstszej siatce), ponieważ uwzględnia charakter orbitalny. Wymaga jednak ustalenia szeregu parametrów. Po pierwsze należy ustalić tzw. zamrożone (frozen) okno wanieryzacji (parametry dis froz min i dis froz max), czyli zakres energii, który będziemy brać pod uwagę w późniejszych obliczeniach, a zatem w procesie wanieryzacji chcemy, aby pasma w tym oknie były odwzorowane w sposób dokładny. Okno to zazwyczaj nie zawiera całych pasm, a jedynie ich wycinek. Dlatego definiuje się również zewnętrzne okno wanieryzacji (parametry dis win min i dis win max), w którym mieszczą się w całości te pasma, których wycinek jest w oknie zamrożonym, tak aby móc w procesie wanieryzacji uzyskać całe pasmo. Zazwyczaj zamrożone okno ustala się blisko poziomu Fermiego, bowiem w późniejszych obliczeniach właśnie te stany będą nas interesować, natomiast zewnętrzne ustala się zgodnie z zakresem energetycznym wszystkich pasm przecinajacych poziom Fermiego. Wybrane okna w przypadku Pb i Pb-Bi pokazano na rysunku 10.2. Oczywiście idealnym by było wziąć jak najszersze zamrożone okno wanieryzacji, jednak obliczenia są bardzo wymagające numerycznie a wielkość okienka przekłada się na wielkość pamięci RAM w późniejszych obliczeniach i to powoduje, że musimy ograniczać je do minimum (pomimo prowadzenia obliczeń na superkomputerach w ACK Cyfronet AGH). Ponadto ustala się charakter orbitali (i ich hybrydyzację), jaki chcemy nadać początkowym funkcjom Wanniera, jednak jeśli ich nie znamy, możemy użyć losowych funkcji, które następnie zostaną dopasowane.

W ten sposób interpolowano wyniki zarówno elektronowe jak i fononowe na siatkę 20³ punktów \mathbf{k} i 20³ punktów \mathbf{q} . W dalszych obliczeniach należy jeszcze ustalić dodatkowe okno (parametrem *fsthick*), z którego stany będą brane pod uwagę podczas całkowania funkcji z deltą Diraca, którą przybliża się funkcją podobną do Gaussowskiej. W przypadku Pb przyjęto *fsthick* równy 6 eV, natomiast w przypadku Pb-Bi, aby zredukować zużycie pamięci RAM do dostępnych zasobów, parametr ten przyjęto jako 0.4 eV. To powoduje, że uzyskane własności, jak np. stałą sprzężenia czy przerwa nie są obliczone w każdym punkcie k (ponieważ w niektórych punktach nie ma pasma w tym oknie). Autorka zinterpolowała (metodą liniową) wartości, aby móc je wyrysować na powierzchni Fermiego. Wybrano również parametr rozmycia całek po wektorze k, degaussw, równy 0.025 eV i po wektorze q, degaussq, równy 0.1 meV. W końcu należy wybrać zakres częstości Matsubary, po którym się sumuje, opisany parametrem wscut ustawionym na 0.1 eV. Parametry te zastosowano do rozwiązania izotropowych i anizotropowych równań Eliashberga, uzyskując zależność parametru sprzężenia (i przerwy energetycznej) od wektora sieci odwrotnej k (i temperatury). Należy przy tym pamiętać, że równania Eliashberga dają się rozwiązać dla temperatur mniejszych od temperatury krytycznej oraz im niższa temperatura, tym dłuższy czas rozwiązania, ponieważ wzrasta parametr $\beta = 1/(k_BT)$. Wyniki te uzupełniają zatem rezultaty z SCTK, który pozwala obliczyć te parametry tylko w T = 0 K.

10.2 Struktura krystaliczna

Na rysunku 10.1 przedstawiono diagramy fazowe ołowiu (w zależności od ciśnienia) oraz stopów Pb-Bi (w zależności od koncentracji atomów Bi), a także zależność temperatury przejścia w stan nadprzewodzący tych materiałów od wymienionych czynników.

Jak wspomniano, ołów pod ciśnieniem atmosferycznym krystalizuje w strukturze fcc, natomiast pod ciśnieniem większym niż 15 GPa zmienia strukturę na hcp. Wraz ze zwiększającym się ciśnieniem temperatura przejścia w stan nadprzewodzący maleje. Zależność liniowa widoczna na rysunku 10.1(c) powoduje, że Pb jest stosowany w komorach ciśnieniowych do wyznaczenia ciśnienia przyłożonego do innych próbek [159]. Zależność ta została ustalona tylko dla fazy fcc, natomiast obliczenia przeprowadzone w dalszej części pracy pokazują, że w fazie hcp temperatura przejścia również jest mniejsza niż w Pb bez przyłożonego ciśnienia.

Diagram fazowy stopów $Pb_{1-x}Bi_x$, widoczny na rysunku 10.1(d), wyróżnia trzy fazy:

- faza α , charakteryzująca się strukturą krystaliczną fcc (grupa przestrzenna Fm 3m numer 225), występująca w stopach z niskim procentowym udziałem Bi (x < 20%)
- faza ϵ (nazywana też fazą γ) o strukturze heksagonalnej ciasnego upakowania hcp (grupa przestrzenna $P6_3/mmc$ numer 194), występująca poniżej 180° C dla 25% < x < 35% oraz współistniejąca z fazą α przy 20% < x < 25%
- faza β o strukturze romboedrycznej bizmutu, współistniejąca z fazą ϵ przy x > 35% (grupa przestrzenna R 3m numer 166).

W pracy [153] doniesiono, że również w zakresie 25% < x < 35% fazy α i ϵ współistnieją, ale badanie XRD naszej próbki Pb_{0.64}Bi_{0.36} pokazuje istnienie jedynie fazy ϵ . Podobnie, istnienie pojedynczej fazy ϵ dla x = 29% zgłaszano w [160].

Ponieważ strukturalne przejście stopu Pb-Bi z fazy fcc do hcp wydaje się odgrywać ważną rolę w ustaleniu szczególnych własności nadprzewodzących tego materiału, badania teoretyczne

w tym rozdziale zostały rozszerzone również o próbę wyjaśnienia dlaczego przemiana ta zachodzi i jak wpływa na własności elektronowe i fononowe.

Struktury krystaliczne monoatomowych faz fcc i hcp są dobrze znane, niemniej przypomnimy je tutaj dla spójności pracy na rysunku 10.3. Struktura fcc zawiera 1 atom w komórce prymitywnej, natomiast hcp - 2 atomy. Jak omówiono dla przypadku irydu w poprzednim rozdziale, w strukturze fcc sąsiadujące atomy są równoodległe i tworzą się między nimi takie same metaliczne wiązania, co obrazuje rysunek 10.3(c) gęstości ładunkowej. Atomy są upakowane w przylegające do siebie tetraedry, przy czym każdy atom ma 12 najbliższych sąsiadów, 6 w płaszczyźnie [111] oraz po 3 z sąsiadujących płaszczyzn, co pokazano schematycznie na rysunku 10.3(e). Alternatywnie na taką strukturę możemy patrzeć jako na powtarzające się sekwencje A-B-C-A-B-C-... trzech warstw atomowych, ułożonych w płaszczyźnie [111] (rysunek 10.3(e)).

Struktura *hcp* powstaje poprzez ułożenie w/w warstw w sekwencji A-B-A-B-..., zatem są tylko 2 różne warstwy atomów, jak pokazano na rysunku 10.3(f)). Obie struktury są tzw. strukturami gęstego upakowania, gdzie współczynnik wypełnienia przestrzeni jest największy możliwy dla struktur jednoskładnikowych (74%). Przy czym w rzeczywistych strukturach *hcp* zachodzi to tylko w przypadku idealnym, w którym odległości atomowe w płaszczyźnie są takie same, jak odległości atomów między warstwami, co ma miejsce dla stosunku stałych sieciowych c/a = 1.63. W przypadku stopów Pb-Bi, stosunek wynosi c/a = 1.65, co oznacza lekką dystorsję w kierunku z. Wobec tego każdy atom ma 6 najbliższych sąsiadów (w płaszczyźnie *xy*, oznaczonych zielonymi sferami na rysunku 10.3(f)), natomiast z atomami z sąsiednich płaszczyzn (oznaczonych szarymi sferami na rysunku 10.3(f)) tworzy lekko zdeformowane czworościany. Ta deformacja odznacza się w gęstości ładunkowej, przedstawionej na rysunku 10.3(d), gdzie wiązania metaliczne w płaszczyźnie *xy* są nieco silniejsze niż w kierunku z.

Przeprowadzone w pracy [161] obliczenia teoretyczne energii całkowitej potwierdziły ciśnieniowy diagram fazowy ołowiu i wskazały istotną rolę efektów relatywistycznych, które (1) poprzez osłabienie hybrydyzacji sp^3 , powodują, że w ciśnieniu atmosferycznym to właśnie struktura *fcc* jest preferowana, a nie struktura diamentu (charakterystyczna dla pozostałych pierwiastków w grupie IV) oraz (2) podwyższają ciśnienie krytyczne, w którym zachodzi przemiana fazowa.

W niniejszej rozprawie, celem zbadania źródła przemiany strukturalnej stopu $Pb_{1-x}Bi_x$, wykonane zostały w tej pracy obliczenia energii formowania stopu, zdefiniowanej jako

$$\Delta E = E_{\rm Pb-Bi} - x E_{\rm Bi} - (1 - x) E_{\rm Pb}.$$
(10.1)

 E_{Pb-Bi} to energia całkowita stopu, natomiast E_{Bi} i E_{Pb} to energie całkowite bizmutu w strukturze trygonalnej (romboedrycznej) oraz ołowiu w strukturze *fcc*. Wyniki w postaci różnicy energii formowania fazy *fcc* i *hcp* przedstawiono na rysunku 10.3(g). W przypadku obliczeń skalarnorelatywistycznych, struktura *hcp* jest preferowana dla x > 0.24%, natomiast po uwzględnieniu sprzężenia spin-orbita ta granica przesuwa się do x = 28%, co jest zgodne z wynikami eksperymentalnymi, wskazującymi na graniczną wartość x = 25% (przy czym badania prowadzono z rozdzielczością co 5%).



Rysunek 10.3: Struktura krystaliczna fazy ołowiu i stopu Pb-Bi: (a) komórka prymitywna struktury fcc ołowiu, (b) komórka prymitywna struktury hcp Pb-Bi, powielona dwukrotnie w kierunku x i y w celu pokazania podobieństwa do komórki z rysunku (a), (c) komórka elementarna struktury fcc ołowiu wraz z elektronową gęstością ładunkową i odległościami międzyatomowymi, (d) to samo dla Pb-Bi pokazane w komórce podwojonej w kierunku y, (e) komórka prymitywna fcc potrojona w każdym kierunku, aby uwidocznić porządek warstw atomowych oraz schematyczny rysunek atomu i otaczających go najbliższych sąsiadów, (f) to samo dla struktury hcp, (g) różnica energii formacji struktury fcc i struktury hcp obliczona skalarno- i relatywistycznie. Wartości mniejsze niż zero oznaczają, że struktura fcc jest faworyzowana.

Pojawianie się fazy hcp ołowiu pod wpływem ciśnienia mogłoby sugerować, że pojawienie się takiej samej fazy w stopie Pb-Bi wiąże się z ciśnieniem chemicznym, jakie wywierają atomy Bi, jednakże atomy Bi mają empiryczny promień atomowy mniejszy niż Pb (160 i 180 pm), a ich kowalencyjne promienie atomowe są zbliżone do siebie (146 i 1 148 pm). Ponadto odległości atomowe w Pb-Bi są bardzo zbliżone do tych w fcc Pb. Dlatego postanowiono poszukać innego źródła tej przemiany. W tym celu należy przyjrzeć się samemu bizmutowi, którego związki takie jak LiBi bądź badany wcześniej przez autorkę związek CaBi₂, często mają strukturę zdystortowaną. Sam bizmut, mając w połowie wypełnioną powłokę p (konfiguracja $6s^26p^3$) podlega tzw. dystorsji Peierlsa, przez którą zyskuje strukturę romboedryczną dwuatomową, przez co pasma p są niemal wypełnione i bizmut staje się półmetalem.

Podobnie, jak zostanie pokazane w sekcji o strukturze elektronowej, wypełnianie powłoki p poprzez dodawanie bizmutu do stopu powoduje, że w strukturze fcc obsadzane zostają orbitale antywiążące i energetycznie korzystne staje się przejście do dwuatomowej struktury hcp.

10.3 Nadprzewodnictwo Pb-Bi - wyniki eksperymentalne

Badania doświadczalne wykonane zostały na Politechnice Gdańskiej wspólnie przez autorkę (w trakcie stażu) i dr inż. Karoliną Górnicką. Z wykonanej serii próbek najlepsze własności uzyskano dla składu Pb_{0.64}Bi_{0.36}. Badania strukturalne wykonane za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej wykonano na świeżo przygotowanych cienkich płatkach stopu. Analiza LeBail potwierdziła występowanie Pb_{0.64}Bi_{0.36} w strukturze *hcp* (P6/mmmc, grupa numer 194) a oszacowane stałe sieci krystalicznej są równe a = 3.51Å i c = 5.80Å, a zatem stosunek c/a = 1.65.

Następnie przeprowadzono pomiary oporności elektrycznej (rysunek D.6), podatności magnetycznej (rysunek D.5) i ciepła właściwego (rysunek D.7). Wyniki (w tym wspomniane rysunki) i metody analizy omówiono w szczegółach Dodatku D.5 i podsumowano w tabeli 10.1, gdzie zestawiono je z wartościami dla Pb zebranymi w literaturze.

Najważniejszymi wynikami są: temperatura krytyczna równa $T_c = 8.6$ K, wyższa niż w przypadku Pb (7.2 K); bardzo wysoka wartość skoku ciepła właściwego przy przejściu nadprzewodzącym $\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 2.9$, dużo wyższa od wartości dla słabego sprzężenia w teorii BCS (1.43) i większa niż w przypadku Pb (2.66); bardzo silne sprzężenie elektron-fonon (stała sprzężenia równa 2.09, wyższa niż w Pb, gdzie $\lambda \simeq 1.6$).

Ponadto charakter temperaturowej zależności od dolnego pola krytycznego (widoczna na rysunku D.5(d)) wskazuje na nieizotropową lub więcej niż jedną przerwę nadprzewodzącą.

	Jednostka	$\mathrm{Pb}_{0.64}\mathrm{Bi}_{0.36}$	Pb
T_c	Κ	8.6	7.2 [162]
$\mu_0 H_{c_2}(0)$	Т	2.23	
$\mu_0 H_{c_1}(0)$	mT	20	
λ_{T_c}		2.09	1.60
λ_{tun}		2.13 ^a	1.55 [53]
$\xi_{GL}(0)$	Å	118	
$\lambda_{GL}(0)$	Å	1460	
κ		13	0.24 [163]
$\gamma_{ m eksp}$	$mJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$	4.1	$3.13 \ [162], \ 3.0 \ [164]$
β_{eksp}	$mJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-4}$	1.47	
Θ_D	Κ	139	$96\ [162],\ 105\ [164]$
$\Delta C/(\gamma T_c)$		2.9	2.66 [162]
Δ_{SC}	meV	1.84 ^{<i>a</i>}	1.40 [53]

Tabela 10.1: Własności nadprzewodzące $Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ i Pb uzyskane na podstawie danych doświadczalnych.

 $^a\mathbf{z}$ pomiarów tunelowania [53] dla $\mathrm{Pb}_{0.65}\mathrm{Bi}_{0.35}$

10.4 Struktura elektronowa

Na rysunku 10.4 przedstawiono strukturę elektronową Pb oraz stopu Pb-Bi w szerokim zakresie energii, ich szczegóły będą omawiane w kolejnych paragrafach. Na wykresie elektronowych relacji dyspersji i gęstości stanów ołowiu wyróżnić możemy dwa obszary. Niżej położone, pojedyncze pasmo, ulokowane w zakresie od -12 eV do -8 eV pod poziomem Fermiego, jest głównie budowane przez orbital 6s i obsadzone przez dwa elektrony. Główne pasmo walencyjne, formowane przez orbitale 6p z niewielką domieszką stanów 6s, zaczyna się 4 eV pod poziomem Fermiego. E_F jest ulokowana w płaskim rejonie gęstości stanów, której wartość na poziomie Fermiego jest równa $N(E_F) = 0.55 \,\mathrm{eV}^{-1}$.

Bizmut posiada o jeden elektron walencyjny więcej niż ołów (ich konfiguracje elektronowe to kolejno $6s^26p^3$ i $6s^26p^2$, zatem poprzez zamianę x atomów ołowiu na bizmut, dodaje się do układu x elektronów.

Struktura pasmowa stopu Pb-Bi składa się z dwa razy większej liczby pasm niż ołów, ponieważ komórka prymitywna tego stopu zawiera 2 atomy, natomiast widoczne jest duże podobieństwo do struktury elektronowej Pb. Tutaj również można wydzielić dwa obszary stanów elektronowych. Dwa głębsze pasma, ulokowane w przedziale od -12 eV do -8 eV mają głównie charakter orbitalny 6s i obsadzone są 4 elektronami. Główny obszar stanów walencyjnych, o przeważającym charakterze 6p, zaczyna się również około 4 eV pod poziomem Fermiego i złożony jest z czterech pasm, obsadzanych całościowo przez 4.72 elektronów (2.36 na formułę chemiczną: 2 od atomu Pb i 3 od atomu Bi, które są zawarte w stopie w stosunku 0.64:0.36). Poziom Fermiego jest teraz ulokowany na zboczu małego piku gęstości stanów, położonego między dwoma lokalnymi maksimami.

Zanim przejdziemy do szczegółowego porównania tych dwóch układów, przyjrzyjmy się głównemu pasmu walencyjnemu ołowiu.



Rysunek 10.4: Struktura elektronowa (a) fcc Pb oraz (b) hcp Pb_{0.64}Bi_{0.36} przedstawiona w szerokim zakresie energii: elektronowe relacje dyspersji oraz całkowite i orbitalne gęstości stanów.

10.4.1 Struktura elektronowa Pb

Struktura elektronowa ołowiu w pobliżu energii Fermiego została przedstawiona na rysunku 10.5, gdzie pokazano pasma wzdłuż kierunków wysokiej symetrii w przestrzeni odwrotnej, całkowitą gęstość stanów, jej projekcję na orbitale p (pozostała część gęstości stanów pochodzi od zhybrydyzowanych z nimi orbitali s i d) oraz powierzchnię Fermiego. Zestawiono wyniki obliczeń skalarno-relatywistycznych (panele a-b) oraz relatywistycznych (c-d), aby zbadać wpływ sprzężenia spin-orbita. W przypadku skalarno-relatywistycznym pasmo walencyjne jest zbudowane głównie przez orbitale p_x, p_y, p_z , które dają ten sam wkład do gęstości stanów z powodu sześciennej symetrii kryształu. W przypadku relatywistycznym, orbital p jest rozszczepiony na jeden, sferyczny orbital $p_{1/2}$, i dwa anizotropowe $p_{3/2}$ o różnym wkładzie do gęstości stanów. Jak widać na panelu (d), w przeliczeniu na orbital, $p_{1/2}$ daje większy wkład do DOS. W obydwu przypadkach, poziom Fermiego przecina dwa pasma, dając dwa płaty powierzchni Fermiego, przedstawione na panelach (e-f/g-h) bez SOC/z SOC. Na tych powierzchniach kolorem zaznaczono predkość Fermiego, która jest proporcjonalna do nachylenia pasm, a zatem jest odwrotnie proporcjonalna do masy efektywnej i wkładu do gęstości stanów. Ponadto na panelach (i-k) powtórzono powierzchnię Fermiego obliczoną z SOC, ale tym razem zaznaczono na niej wkłady kolejnych orbitali s, p i d (którego niezerowy wkład wynika z hybrydyzacji)¹.

Pierwszym płatem powierzchni Fermiego jest kieszeń scentrowana w punkcie Γ (panele e, i/g, k), ze ścianami równoległymi do płaszczyzny (111). Tworzy ją pasmo związane z orbitalem $p_x + p_y$ w przypadku bez SOC oraz $p_{1/2}$ w przypadku relatywistycznym, zhybrydyzowane z orbitalem s. Drugi płat (panele f, j/h, l) tworzy sieć walców, biegnących wzdłuż brzegów strefy Brillouina, które są rozcięte przez granicę strefy. Ich charakter orbitalny to głównie p_z ($p_{3/2}$ z SOC), zhybrydyzowany z d. Drugi płat ma większy wkład do gęstości stanów na poziomie Fermiego. Dzieje się tak przez wysoką prędkość Fermiego ścian pierwszego płatu, która świadczy o stromości pasma z nim związanego (i jego niskiej masie efektywnej) i która powoduje niższy wkład do DOS.

Omawiana powierzchnia Fermiego może w przybliżeniu być postrzegana jako sferyczna powierzchnia Fermiego 4 elektronów swobodnych. Taka powierzchnia wystaje poza pierwszą strefę Brillouina i obserwowane dwa płaty są efektem zmapowania jej z powrotem do pierwszej strefy, wraz z efektem "wygładzenia" spowodowanym otwarciem się przerwy na granicy strefy [165].

¹ Wkład orbitalu d jest niedoszacowany, ponieważ uzyskuje się go poprzez rzutowanie fal płaskich na bazę pseudofunkcji atomowych. Jak przedstawiono w Dodatku D.8, metoda *all-electron* z rozwinięciem funkcji falowej w bazie atomowej pokazuje, że udział orbitalu d w $N(E_F)$ jest zbliżony do udziału orbitalu s. Autorka zdecydowała się pokazać wyniki uzyskane metodą fal płaskich, ponieważ daje ona dokładniejsze oszacowanie udziału orbitalu p, który dominuje w strukturze elektronowej Pb. Jego udział liczony metodą *all-electron* jest niedoszacowany, ponieważ charakter orbitalny pasm jest tam liczony tylko w sferach otaczających atom, z pominięciem przestrzeni między sferami, co staje się problemem w przypadku silnie zdelokalizowanych elektronów. Obydwie metody prowadzą jednak do takiego samego charakteru orbitalnego powierzchni Fermiego - zmieniają się tylko wartości na skali. Co najważniejsze, rzutowanie na bazę atomową jest pomocniczym krokiem do analizy wyników, natomiast pełne funkcje falowe, od których zależą całościowe wyniki struktury pasmowej, gęstości stanów czy funkcji sprzężenia elektron-fonon, zawierają wkłady wychodzące poza rozkład na atomowe orbitale s, p, d, i są wolne od problemu rzutowania.



Rysunek 10.5: Struktura elektronowa ołowiu w strukturze fcc w okolicach energii Fermiego: (a,c) pasma z zaznaczonym charakterem orbitalnym; (b,d) gęstości stanów; (e-f/g-h) powierzchnia Fermiego obliczona bez SOC/z SOC, na której kolorem zaznaczono prędkość Fermiego; (i-k) powierzchnia Fermiego obliczona z SOC, na której kolorem zaznaczono wkład orbitali s, p i d. Warto zwrócić uwagę, że wkład orbitalu d, pojawiający się przez hybrydyzację z pozostałymi orbitalami, jest poprawnie oznaczony na powierzchni Fermiego, ale jego wartość jest niedoszacowana i w rzeczywistości jest zbliżona do wkładu orbitalu s (przypis 1).

10.4.2 Wpływ zmiany strukturalnej i sprzężenia spin-orbita na strukturę elektronową

Aby zrozumieć mechanizm przejścia strukturalnego stopu Pb-Bi do fazy heksagonalnej, porównamy strukturę elektronową ołowiu fcc z hipotetyczną strukturą, jaką miałby ołów w komórce hcp stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} (ten przypadek będzie określany mianem ołowiu w strukturze Pb-Bi). Przedstawia to rysunek 10.6. Zieloną kreską oznaczono poziom Fermiego odpowiadający ołowiowi, tzn. jest to energia, dla której całka pod krzywą gęstości stanów jest równa 4 w strukturze fcc i 8 w strukturze hcp. Fioletową kreską zaznaczono przesunięty poziom Fermiego odpowiadający liczbie elektronów w stopie Pb_{0.64}Bi_{0.36}, czyli 4.36 w komórce sześciennej i 8.72 w heksagonalnej.

W przypadku ołowiu w strukturze Pb-Bi poziom Fermiego (zielona linia w panelu f) lokuje się na zboczu dużego piku w DOS i m.in. dlatego ta struktura jest mniej stabilna niż fcc, w której poziom Fermiego przypada na płaski rejon gęstości stanów (zielona linia w panelu b). W strukturze fcc zwiększenie liczby elektronów walencyjnych do liczby takiej jak w Pb_{0.64}Bi_{0.36}



Rysunek 10.6: Porównanie struktury elektronowej ołowiu w komórce fcc (a-d) oraz komórce Pb-Bi (e-j). Panel (a): struktura pasmowa bez SOC (przerywana linia, cieniowana zgodnie z charakterem pasm) oraz z SOC (czarna linia); panel (b) całkowita oraz zrzutowana na orbital p gęstość stanów (pozostała część gęstości stanów pochodzi od zhybrydyzowanych orbitali s i d); panele (c-d) przedstawiają powierzchnię Fermiego z zaznaczoną kolorem prędkością Fermiego; panel (e): struktura pasmowa ołowiu w komórce Pb-Bi bez SOC (przerywana linia) i z SOC (czarna linia), panel (f): gęstość stanów; panele (g-j) powierzchnia Fermiego.

lokowałoby poziom Fermiego również w niekorzystnym położeniu, na zboczu rozleg
łego piku DOS. Sugeruje to, że dodatkowe elektrony obsadzały
by wyższe energetycznie orbitale antywiążące, co destabilizuje strukturę
 fcc.

Z kolei, w strukturze heksagonalnej, po dodaniu elektronów walencyjnych w takiej liczbie jak w Pb_{0.64}Bi_{0.36}, poziom Fermiego jest ulokowany na dużo niższym piku (który tworzy się pomiędzy dwoma dużymi pikami). Dzięki temu dla takiej liczby elektronów ta struktura jest bardziej preferowana. To również sugeruje, dlaczego struktura hcp istnieje samodzielnie tylko w wąskim zakresie 25% < x < 35%, ponieważ przy wyższych zawartościach bizmutu poziom Fermiego przesuwa się ze wspomnianego małego piku na większy, analogiczny do piku orbitali antywiążących w Pb.

Na rysunku 10.6 zaznaczono również wkłady poszczególnych orbitali do gęstości stanów, a ich wartości przedstawiono w tabeli 10.2. W przypadku skalarno-relatywistycznych obliczeń fcc Pb, orbitale p_x , p_y , p_z dają ten sam wkład z powodu symetrii struktury krystalicznej, natomiast w przypadku relatywistycznym na poziomie Fermiego dominuje $p_{1/2}$. Gdybyśmy przesuwali się z energią wzdłuż krzywej gęstości stanów z rysunku 10.6(b) symulując wzrost liczby elektronów w komórce elementarnej, wkład orbitalu $p_{3/2}$ malałby wraz z przesuwaniem się do wyższych energii aż do punktu, w którym wkład $p_{3/2}$ zacząłby rosnąć. Ten punkt w przybliżeniu odpowiada koncentracji elektronów, w którym zachodzi przemiana strukturalna w stopie Pb-Bi. W przypadku Pb w strukturze Pb-Bi poziom Fermiego przypada w rejonie, w którym dominują skalarno-relatywistyczne orbitale p_z i relatywistyczne $p_{3/2}$. Ponieważ są one wyżej energetycznie

Tabela 10.2: Wkład atomowych orbitali $N_i(E_F)$ (gdzie $i = 6p_x, 6p_y, 6p_z$ w obliczeniach skalarnorelatywistycznych i $i = 6p_{1/2}, 6p_{3/2}$ w obliczeniach relatywistycznych) do całkowitej gęstości stanów $N_{tot}(E_F)$ oraz ich obsadzenia $n_i = \int_{-\infty}^{E_F} N_i(E) dE$ obliczone dla Pb fcc (w którym atomowe obsadzenie orbitalu p jest równe $n_p = 2$), stopu hcp Pb_{0.64}Bi_{0.36} (w którym średnie atomowe $n_p = 2.36$) i Pb w strukturze Pb-Bi. Różnica między $N_{tot}(E_F)$ i $\sum \equiv \sum_i N_i(E_F)$ pochodzi od orbitali s i d.

		bez SOC				z SOC				
	p_z	$p_x = p_y$	\sum	$N_{tot}(E_F)$	$p_{1/2}$	$\frac{p_{3/2}}{2}$	\sum	$N_{tot}(E_F)$		
		Pb fcc								
$N_i(E_F)$	0.15	0.15	0.45	0.52	0.18	0.15	0.48	0.55		
n_i	0.71	0.71	2.13		0.96	0.60	2.16			
		Pb w strukturze Pb-Bi								
$N_i(E_F)$	0.18	0.15	0.48	0.56	0.21	0.25	0.71	0.78		
n_i	0.72	0.71	2.14	0.97	0.60	2.17				
	$Pb_{0.64}Bi_{0.36}$									
$N_i(E_F)$	0.18	0.18	0.54	0.60	0.19	0.18	0.55	0.61		
n_i	0.83	0.81	2.45		1.11	0.67	2.45			

w atomie Pb niż p_x, p_y i $p_{1/2}$, ich większy udział sprawia, że taka struktura dla Pb nie jest faworyzowana energetycznie. Gdy na tej krzywej DOS przesuwamy się wraz z energią symulując wzrost liczby elektronów (a zatem wzrost koncentracji atomów Bi w stopie Pb-Bi), to widzimy, że przemiana do tej struktury zachodzi, gdy udział orbitali p_x, p_y, p_z staje się równy (podobnie w przypadku relatywistycznym udział $p_{1/2}$ i $p_{3/2}$).

10.4.3 Struktura elektronowa stopu Pb-Bi

Omawianie struktury elektronowej stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} rozpoczniemy od weryfikacji metody mieszanych pseudopotencjałów, zastosowanej w tej pracy. W tym celu wyznaczono skalarno-relatywistyczną strukturę pasmową Pb_{0.64}Bi_{0.36} za pomocą metody KKR-CPA [84–87], która, jak wspomniano na początku rozdziału, umożliwia symulowanie chemicznego nieporządku w stopie za pomocą formalizmu funkcji Greena. W układzie nieuporządkowanym, ze względu na rozpraszanie elektronów na atomach domieszki, pasma elektronowe zyskują skończone rozmycie ΔE , które jest tym większe, im silniejsze są efekty rozpraszania na nieporządku. Rozmycie to jest odwrotnie proporcjonalne do czasu życia stanów elektronowych w stopie, $\tau = \hbar/\Delta E$, im silniejsze rozpraszanie tym krótszy czas życia danego stanu. Stosowana implementacja metody KKR-CPA, poprzez tzw. technikę pasm zespolonych, pozwala wyznaczyć część rzeczywistą energii (opisującą środek pasma) i część zespoloną energii, która jest równa połowie szerokości Blochowskiej funkcji spektralnej, opisującej stan elektronowy w stopie [166] i jest miarą rozmycia pasm, $2\Im(E) = \Delta E$. Na rysunku 10.7 przedstawione jest porównanie wyników metody KKR-CPA z uzyskanymi przy pomocy mieszanych pseudopotencjałów i pakietu QE. Zgodność obu metod jest bardzo dobra. Zauważmy również, że zespolona część energii pasm, zazna-



Rysunek 10.7: Struktura pasmowa stopu $Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ obliczona za pomocą kodu RCPA (czarne kropki) i QE z mieszanym pseudopotencjałem (czerwona linia), obliczenia bez sprzężenia spin-orbita. Promień kropek w metodzie RCPA jest równy wartości części zespolonej energii i opisuje stopień rozmycia pasm pod wpływem nieporządku. W pobliżu E_F pasma nie są rozmyte, dlatego metoda mieszanych pseudopotencjałów się sprawdza.

czona rozmiarem punktów na wykresie, jest w okolicy E_F bardzo mała, zatem rozpraszanie elektronów na nieporządku jest słabe. Dzięki temu powierzchnia Fermiego stopu będzie dobrze zdefiniowana i możliwe będzie zastosowanie metod obliczeniowych, przeznaczonych dla układów uporządkowanych. Jest to spowodowane podobieństwem atomów Pb i Bi.

W dalszej części omawiać będziemy wyniki obliczeń metodą mieszanych pseudopotencjałów i pakietu QE. Na rysunku 10.8 przedstawiono strukturę elektronową stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} w pobliżu energii Fermiego, z obliczeń skalarno-relatywistycznych (a-f) i relatywistycznych (g-k). Zgodnie z tym co pokazało porównanie metod KKR-CPA i mieszanych pseudopotencjałów, struktura elektronowa stopu z rysunku 10.8(g-h) jest bardzo zbliżona ze strukturą elektronową ołowiu, obliczona w komórce Pb-Bi z przesuniętym poziomem Fermiego, rysunek 10.6(e-f). Zatem przybliżenie sztywnego pasma byłoby również stosowalne do opisu własności elektronowych stopu Pb-Bi, jeśli tylko uwzględniona zostanie zmiana struktury krystalicznej.

Powierzchnia Fermiego Pb-Bi, obliczona przy zaniedbaniu sprzężenia spin-orbita, składa się z czterech płatów. Dwa pierwsze wspólnie tworzą kieszeń scentrowaną w Γ , przeciętą przez granicę strefy Brillouina, tak iż niewielkie przesunięcie poziomu Fermiego scaliłoby te dwa płaty w jeden. Jest to kieszeń analogiczna do pierwszego płatu powierzchni Fermiego fcc Pb i podobnie jak tam - jej ściany są równoległe do ścian strefy Brillouina. Ze względu na wydłużenie komórki krystalicznej wzdłuż osi z, strefa Brillouina w tym kierunku zmniejszyła się, przecinając kieszeń na dwie części. Dalej występuje rozbudowany płat, analogiczny do drugiego płatu fccPb, będący połączonym systemem kwazi-cylindrów otwartych w kierunku $\Gamma - A$ (kierunek z) oraz w kierunku A - L (w płaszczyźnie xy). Ma on najniższą prędkość Fermiego i największy wkład do gęstości stanów na poziomie Fermiego. Ostatni płat ma charakter paraboliczny kieszeni scentrowanych na punkcie H, połączonych z kieszenią w punkcie K.



Rysunek 10.8: Struktura elektronowa stopu $Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ w pobliżu energii Fermiego i wpływ sprzężenia spin-orbita: pasma (a/g); całkowita oraz parcjalna gęstość stanów (b/h); powierzchnia Fermiego (c-f/i-k) z zaznaczoną prędkością Fermiego. Obliczenia bez (a-f) i ze (g-k) sprzężeniem spin-orbita.

Pod wpływem oddziaływania spin-orbita w wielu punktach przestrzeni odwrotnej zachodzi przesuwanie pasm lub *anticrossing*, usuwający degenerację, co wpływa na powierzchnię Fermiego. Składa się ona teraz z trzech płatów. Pierwszy powstaje z połączenia wcześniej omówionych kieszeni, scentrowanych w Γ i tworzy go pasmo zhybrydyzowanych stanów s i p. Drugi płat nie zmienia swojej topologii pod wpływem SOC, ale obniżeniu ulega prędkość elektronów, przez co rośnie jego wkład do gęstości stanów. Podobnie trzeci płat - choć jego powierzchnia się zmniejsza, to z powodu anticrossingu w okolicy punktu K pasmo się wypłaszacza, jego prędkość Fermiego maleje, co z kolei podwyższa $N(E_F)$. W efekcie końcowym, mimo sporych zmian w topologii powierzchni Fermiego, pod wpływem oddziaływania spin-orbita całkowita $N(E_F)$ nie zmienia się.

Orbitalny charakter powierzchni Fermiego, który okaże się ważny dla własności nadprzewodzących, jest przedstawiony na rysunku 10.9. Można wyraźnie dostrzec tutaj mieszany charakter poszczególnych płatów. Płaszczyzna xy pierwszego płatu jest wynikiem hybrydyzacji $s \ge p_z$ (w przypadku relatywistycznym $p_{1/2}$), natomiast część cylindryczna wokół osi [001] ma charakter $p_x + p_y$ (w przypadku relatywistycznym $p_{3/2}$). Część cylindryczna wokół [001] drugiego płatu jest wynikiem hybrydyzacji $s \ge p_x + p_y$ (w przypadku relatywistycznym $p_{1/2}$), natomiast część cylindryczna wokół [100] ma charakter p. Wreszcie trzeci płat ma charakter p (w przypadku relatywistycznym głównie $p_{3/2}$), zhybrydyzowany z d. Na poziomie Fermiego wkłady orbitali p_x , p_y , p_z do gęstości stanów są jednakowe (tabela 10.2), podobnie jak wkłady orbitali $p_{1/2}$ i $p_{3/2}$ w przypadku relatywistycznym.



Rysunek 10.9: Orbitalny charakter powierzchni Fermiego. Panele a–d to wyniki bez SOC w postaci wkładu od orbitali s, p_z , $p_x = p_y$ i d; panele e–h to wyniki z SOC dla orbitali s, $p_{1/2}$, $p_{3/2}$ i d. Płaty drugi i trzeci zebrano na jednym rysunku. Warto zwrócić uwagę, że wkład orbitalu d jest niedoszacowany i w rzeczywistości jego wkład do $N(E_F)$ jest równy wkładowi orbitalu s (zob. przypis 1 i dodatek D.8).

10.4.4 Analiza elektronowego ciepła właściwego

Jak widzieliśmy na rysunku 10.4, w strukturze elektronowej stopu Pb-Bi pojawia się pik w gęstości stanów przy poziomie Fermiego, przez co $N(E_F)$ rośnie w stosunku do wartości dla ołowiu. Przekłada się to na wartość współczynnika Sommerfelda $\gamma_{\text{pasm}} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F)$ równą 1.23 i 1.46 $\frac{\text{mJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2}$ kolejno dla Pb i Pb-Bi. Porównując to z wartościami eksperymentalnymi, zebranymi w tabeli 10.3, możemy oszacować stałe sprzężenia elektron-fonon $\gamma_{\text{eksp}} = (1 + \lambda_{\gamma})\gamma_{\text{pasm}}$. Uzyskujemy $\lambda_{\gamma} = 1.42$ i 1.93, w dobrej zgodności z wartościami oszacowanymi na podstawie temperatury krytycznej (jak wspomniano na początku rozdziału, około 1.5 i 2.0).

Tabela 10.3: Gęstość stanów na poziomie Fermiego $N(E_F) \left(\frac{1}{\text{eV}}\right)$, obliczone i eksperymentalne współczynniki Sommerfelda $\gamma \left(\frac{\text{mJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2}\right)$ i oszacowana na ich podstawie stała sprzężenia elektron-fonon λ_{γ} .

	$\gamma_{\rm eksp}$	$N(E_F)$	$\gamma_{\rm pasm}$	λ_γ
Pb z SOC	3.14	0.55	1.3	1.42
Pb bez SOC		0.52	1.23	1.56
$Pb_{0.64}Bi_{0.36} \ge SOC$	4.10	0.61	1.45	1.83
$Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ bez SOC		0.60	1.41	1.90

10.5 Struktura fononowa oraz oddziaływanie elektron-fonon

Podobnie jak w przypadku struktury elektronowej, porównamy tutaj wyniki obliczeń fononowych ołowiu w strukturze fcc, ołowiu w strukturze heksagonalnej stopu Pb-Bi oraz stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} aby wyjaśnić, co jest czynnikiem najbardziej wpływającym na wzmocnienie sprzężenia elektron-fonon Pb_{0.64}Bi_{0.36} w porównaniu z Pb. Przeanalizowane też zostaną efekty sprzężenia spin-orbita.

10.5.1 Struktura fononowa Pb

Struktura fononowa ołowiu fcc w postaci relacji dyspersji $\omega(q)$, wyrysowanej wzdłuż kierunków wysokiej symetrii, wraz z naniesionymi danymi eksperymentalnymi oraz fononową gęstością stanów $F(\omega)$ została przedstawiona na rysunku 10.10. Ponieważ jest to struktura jednoatomowa, fononowa relacja dyspersji składa się z 3 modów akustycznych. W przypadku skalarnorelatywistycznym, częstości fononowe sięgają wartości 2.4 THz, ze średnią wartością 1.53 THz. Po uwzględnieniu sprzężenia spin-orbita, częstości fononowe obniżają się: maksymalna do wartości 2.2 THz, a średnia do 1.39 THz. Kształt relacji dyspersji znacznie zmienia się pod wpływem SOC, a konieczność uwzględnienia oddziaływania spin-orbita w analizie własności fononowych Pb uwidacznia się po porównaniu obliczeń z wynikami doświadczalnymi - dobre odwzorowanie relacji dyspersji, wraz z anomaliami Kohna, omówionymi poniżej, staje się możliwe wyłącznie w obliczeniach w pełni relatywistycznych (panel c). Zgodność z danymi eksperymentalnymi nie jest jednak stuprocentowa, co dyskutowano w literaturze [167].

Sprzężenie spin-orbita silnie wpływa również na oddziaływanie elektron-fonon. Na relacje dyspersji naniesiono obliczone poszerzenie linii fononowych (równanie 3.16), a na rysunkach obok przedstawiono funkcje Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$ wraz z fononową gęstością stanów $F(\omega)$. Podobnie jak w poprzednich rozdziałach, gęstość stanów jest zrenormalizowana aby pole pod



Rysunek 10.10: Ołów: fononowa relacja dyspersji z naniesionym poszerzeniem linii fononowej (pomnożonym przez 16) w postaci pogrubienia gałęzi fononowych (a/c) oraz fononowa gęstość stanów (THz⁻¹) razem z funkcją Eliashberga (b/d), obliczone bez SOC/ z SOC. Na obliczoną relację dyspersji naniesiono kropkami dane eksperymentalne [168] wyznaczone w T=100 K. Wzdłuż OX żółtym kolorem wyrysowano również poszerzenie linii fononowej wysumowane po modach.

krzywą $F(\omega)$ było równe polu pod wykresem funkcji Eliashberga. Pozwala to zobaczyć, jak silnie oddziaływanie elektron-fonon zależy od częstości i w jakich rejonach jest wzmocnione (bądź osłabione). Widzimy, że generalnie kształt obu funkcji jest dość zbliżony. Poszerzenie linii fononowej jest większe w wyższych częstościach, co powoduje wzrost funkcji Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$ ponad zrenormalizowaną gęstość stanów $F(\omega)$.

Przechodząc do obliczenia stałej sprzężenia elektron-fonon λ , przy zaniedbaniu oddziaływania spin-orbita uzyskujemy $\lambda = 0.96$, znacząco poniżej spodziewanej wartości ~ 1.5, natomiast obliczenia relatywistyczne dają już wartość zgodną z oczekiwaniami, $\lambda = 1.47$. Tak duże niedoszacowanie λ w obliczeniach skalarno-relatywistycznych jest wynikiem współgrania dwóch efektów: obniżenia szerokości linii fononowych, o czym świadczy spadek wartości całki $I = \int_0^{\omega_{\text{max}}} \omega \alpha^2 F(\omega) \omega d\omega$ (zob. tabela 10.6), oraz zawyżenia częstości fononowych, obniżających funkcję Eliashberga i parametr $\lambda = 2 \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega$.

10.5.2 Struktura fononowa Pb-Bi

Rysunek 10.11 przedstawia ewolucję struktury fononowej badanych materiałów: wychodząc od ołowiu fcc (panele a,b), poprzez hipotetyczny ołów hcp w strukturze Pb-Bi (panele c,d) do stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} (panele g,h). Ponadto na panelach (e,f) przedstawiono wyniki obliczeń dla stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} przy zaniedbaniu sprzężenia spin-orbita. Rysunek ten możemy analizować w trzech kierunkach: (1) zmiany struktury krystalicznej $fcc \rightarrow hcp$ (panele a-b \rightarrow c-d), (2) zmiany liczby elektronów walencyjnych Pb \rightarrow Pb-Bi (panele c-d \rightarrow g-h) i wreszcie (3) włączenia oddziaływania spin-orbita (panele e-f \rightarrow g-h). Średnie częstości fononowe wszystkich rozważanych przypadków podsumowano w tabeli 10.4.

Zmiana struktury z fcc do hcp powoduje podwojenie liczby modów drgań, ponieważ podwaja się liczba atomów w komórce prymitywnej. W relacji dyspersji hcp Pb widać zatem 3 mody akustyczne i 3 optyczne. Nie są one jednak odseparowane od siebie. Częstość fononów obniża się ze średniej 1.39 dla fcc Pb do 1.26 THz dla hcp Pb. Poszerzenie linii fononowej jest teraz duże nie tylko w wysokich częstościach jak w fcc Pb, ale również w okolicy 0.75 THz, głównie przez niskie mody optyczne w Γ .

Domieszkowanie struktury heksagonalnej bizmutem prowadzi do znacznych zmian w relacjach dyspersji. Na przykład w wysokich częstościach fonony w punkcie L obniżają się w stosunku do pozostałych, powodując rozszczepienie piku w gęstości stanów.

Pomimo tego, średnia częstość nie ulega zmianom, co jest zgodne z trendem mas: Bi jest tylko nieznacznie (o 0.8%) cięższym pierwiastkiem niż Pb, zatem można oczekiwać obniżenia częstości o 0.2%, czyli o 0.003 THz. Co ciekawe, inne momenty rozkładu częstości stopu Pb-Bi są nieznacznie wyższe niż Pb. Dzieje się tak, ponieważ Bi wprowadza do układu dodatkowy elektron, który powoduje silniejsze wiązanie atom-atom, co zwiększa częstość fononową. Widać to w tabeli 10.5, że efektywny współczynnik sprężystości wiązań atomu Λ (określony poprzez całkowitą siłę, działającą na atom po jego wychyleniu z położenia równowagi, jak opisano w rozdziale 7.2.3) jest większy w przypadku Pb-Bi niż samego Pb, co bardziej szczegółowo omówiono poniżej.



Rysunek 10.11: Porównanie struktury fononowej *fcc* Pb (a-b), *hcp* Pb (c-d) oraz Pb-Bi obliczonej bez SOC (e-f) i z SOC (g-h) w postaci fononowej relacji dyspersji z naniesionym poszerzeniem linii fononowej (pomnożonym przez 8), gęstości stanów i funkcji Eliashberga. Na panelu (h) czerwoną linią naniesiono funkcję Eliashberga obliczoną na podstawie danych uzyskanych z eksperymentu tunelowania [53].

Podobnie jak w Pb, poszerzenie linii fononowych w Pb-Bi jest znaczne w rejonie wysokich częstości, gdzie możemy zauważyć podbicie funkcji Eliashberga ponad fononową gęstość stanów. Podobnie wyróżnia się silnie sprzężony, wypłaszczony mod wokół punktu K przy częstościach około 1.4 THz. W rejonie niższych częstości widzimy silniejsze rozmycie optycznych modów fononowych w Γ oraz M. Obliczona na tej podstawie funkcja Eliashberga, zaprezentowana na rysunku 10.11(h), jest porównana z wynikami pomiarów Allena i Dynesa [169] dla Pb_{0.65}Bi_{0.35} (czerwona linia). Jakościowo wyniki są zgodne, jednak niska rozdzielczość wyniku doświadczalnego pozwala jedynie potwierdzić obecność dwóch maksimów w $\alpha^2 F(\omega)$ i sugeruje, że doświadczalne widmo może rozciągać się do nieco wyższych częstości.

Przechodząc do analizy wpływu sprzężenia spin-orbita na własności fononowe Pb-Bi, z porównania paneli (e-f) i (g-h) widzimy podobny efekt jak dla Pb. Całościowemu obniżeniu ulegają częstość drgań, z wyraźnie widocznym spadkiem częstości maksymalnej i średnią malejącą o niecałe 10%, z 1.38 THz to 1.26 THz. Sam kształt funkcji gęstości stanów i Eliashberga nie
	$\left<\omega^1\right>$	$\sqrt{\left< \omega^2 \right>}$	$\langle \omega \rangle$	$\langle \omega_{\log} \rangle$
$Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ bez SOC	1.22	1.3	1.38	1.13
$Pb_{0.64}Bi_{0.36} \ge SOC$	1.11	1.18	1.26	1.02
hcp Pb z SOC	1.07	1.16	1.26	0.97
fcc Pb bez SOC	1.35	1.44	1.53	1.24
fcc Pb z SOC	1.21	1.29	1.39	1.11

Tabela 10.4: Średnie częstości fononowe i jej momenty, obliczone zgodnie ze wzorami 2.13–2.16 opisywanych w tekście materiałów, obliczonych bez lub z SOC.

zmienia się znacznie, widać natomiast efekt ściśnięcia w mniejszym zakresie ω . Ponieważ efekty te mają istotne znaczenie dla nadprzewodnictwa, poniżej przeanalizujemy je dodatkowo pod kątem stałych siłowych i wiązań atomowych, najpierw jednak przyjrzymy się anomaliom Kohna, występującym w widmach badanych materiałów.

10.5.3 Nesting i anomalia Kohna

Anomalie Kohna zaobserwowano doświadczalnie w ołowiu a ich pochodzenie dyskutowano w literaturze w kontekście modelu elektronów swobodnych [170–172]. Zasugerowano, że wynikają one z nestingu wewnątrz-pasmowego ("intraband") drugiego płatu powierzchni Fermiego, który ma kształt cylindrów biegnących wokół brzegów strefy Brillouina (przedstawionych na rysunku 10.5(h) w strefie Brillouina oraz na rysunku 10.12(o) w komórce prymitywnej). Jako ciekawostkę można dodać, że na podstawie pomiarów poszerzenia linii fononowej, znaleziono zbieżność wartości przerwy nadprzewodzącej $\Delta(T = 0)$ i wartości energii fononu w punkcie anomalii Kohna $\hbar\omega$ [171], jednak zbieżność tych wartości jest raczej przypadkowa [171]. Zgodnie z wiedzą autorki, nie opublikowano natomiast obliczeń uogólnionej podatności i nie analizowano jej pod kątem anomalii w fononowych relacjach dyspersji, co jednoznacznie potwierdziłoby, że są to anomalie typu Kohna.

Patrząc na rysunki powierzchni Fermiego (rysunek 10.5 w pierwszej strefie Brillouina, rysunek 10.12(n-o) w komórce prymitywnej) na pierwszy rzut oka można by się spodziewać, że warunek nestingu, czyli istnienia płaskich, równoległych ścian powierzchni Fermiego spełnia pierwszy płat (panel g). Należy jednak pamiętać, że płat ten charakteryzuje się dużą prędkością Fermiego właśnie na płaskich ścianach, co powoduje, że dają one mały wkład do gęstości stanów, a zatem niewiele jest stanów, które pochodzą właśnie od tych rejonów powierzchni Fermiego i konieczna jest dokładna analiza podatności.

Uogólniona podatność ołowiu, obliczona na podstawie Równania 3.32 (zaimplementowanego w programie autorstwa dr Kamila Kutorasińskiego z KFMS WFiIS AGH) jest pokazana na rysunku 10.12. Zaprezentowano ją w postaci dwuwymiarowej mapy na płaszczyźnie (111) w przestrzeni wektora \mathbf{q} (panel a), oraz na wybranych ścieżkach wzdłuż kierunków wysokiej symetrii (panel f). Piki tej funkcji, zaznaczone strzałką na panelu (f), mogą sugerować nesting



Rysunek 10.12: Nesting i anomalie Kohna: podatność elektronowa przedstawiona w postaci mapy w płaszczyźnie (111) w Pb (a) oraz (002) (przechodzącej przez Γ) i (001) (przechodzącej przez A) w Pb-Bi (b-c). Fononowa relacja dyspersji z poszerzeniem linii fononowej (pomnożonym przez 16), z zaznaczonymi punktami z możliwą anomalią Kohna, obliczona dla Pb (d) i Pb-Bi (e). Całkowita, międzypasmowa i wewnątrzpasmowa podatność elektronowa wyrysowana wzdłuż kierunków wysokiej symetrii dla Pb (f) i Pb-Bi (g). Poszerzenie linii fononowej zsumowane po modach, wyrysowane w płaszczyźnie (111) w Pb (h) oraz (002) i (001) w Pb-Bi (i-j). Stała sprzężenia elektron-fonon λ zsumowana po modach, ale nie zsumowana po wektorze q, wyrysowana w płaszczyźnie (111) w Pb (k) oraz (002) i (001) w Pb-Bi (l-m). Dołączono również powierzchnię Fermiego Pb (n-o) i Pb-Bi (p-s) wyrysowaną w komórce prymitywnej.

powierzchni Fermiego w danym punkcie \mathbf{q} prowadzący do anomalii Kohna, które są zaznaczone strzałką na fononowej relacji dyspersji (panel d).

Jak widać na mapie, uogólniona podatność jest szczególnie duża wzdłuż $\Gamma - X$, $\Gamma - K$ oraz wzdłuż linii niebędącej kierunkiem wysokiej symetrii, ale przecinanej przez $\Gamma - L$, co skutkuje pojawieniem się piku w tym kierunku. Pik ten pochodzi od drugiego płatu powierzchni Fermiego i jest związany z przegięciem najniższego, poprzecznego modu fononowego w tym kierunku. Podobnie wzdłuż $\Gamma - K$ pojawiają się dwa piki związane z przegięciem najniższego, transwersalnego oraz najwyższego, podłużnego modu fononowego. Należy zauważyć, że funkcja uogólnionej podatności sugeruje, że wcześniej omawiana anomalia modu podłużnego nie wynika z nestingu drugiego płatu powierzchni Fermiego, jak sugerowano w literaturze [172], ale pierwszego oraz nestingu międzypasmowego. Anomalia poprzecznego modu wynika natomiast z nestingu drugiego płatu. na rysunku 10.12 zaznaczono proponowane wektory nestingu, wyznaczone na podstawie informacji uzyskanych z uogólnionej podatności. Ponadto piki uogólnionej podatności obserwuje się w kierunku $\Gamma - W$. Pochodzą one od drugiego płata powierzchni Fermiego i również dają się powiązać z przegięciami modów fononowych.

Anomalia w relacji dyspersji fononowej może pojawiać się nie tylko z powodu zajścia "geometrycznego" nestingu na powierzchni Fermiego, ale również w wyniku wystąpienia dużej wartości elementu macierzowego oddziaływania elektron-fonon (któremu nesting sprzyja). Aby to zweryfikować, na rysunku 10.12(h) przedstawiono poszerzenie linii fononowej zsumowane po wszystkich modach w formie dwuwymiarowej mapy w płaszczyźnie (111) w przestrzeni wektora falowego \mathbf{q} , czyli $\gamma(\mathbf{q}) = \sum_{\nu} \gamma_{\nu}(\mathbf{q})$. Widać na nim, że poszerzenie jest największe w pobliżu punktów X, a także w U i K. Za anomalią w pobliżu X stoi zatem i nesting powierzchni Fermiego, i silne oddziaływanie elektron-fonon. Natomiast wektory \mathbf{q} w kierunkach $\Gamma - K$ i $\Gamma - X$, dla których uogólniona podatność odznacza się pikiem, nie charakteryzują się dużym oddziaływaniem-elektron fonon i stąd można uznać, że są one anomaliami Kohna spowodowanymi nestingiem powierzchni Fermiego.

Jak wielokrotnie już wspominano w tej pracy, obniżenie częstości fononowych prowadzi do podwyższenia stałej sprzężenia elektron fonon λ . Efekt ten widać na mapie $\lambda_{\mathbf{q}}$ zaprezentowanej na rysunku 10.12(k), z której wynika, że dzięki obniżeniu częstości punkt X daje główny wkład do tejże wielkości.

W przypadku stopu Pb-Bi powierzchnia Fermiego (rysunek 10.12(p-s)) składa się z trzech płatów i jest znacznie bardziej skomplikowana. Dlatego trudno wyśledzić wektory nestingu i niezbędnym jest ustalenie ich obecności na podstawie uogólnionej podatności. Przedstawiono ją na rysunku 10.12 w formie map w płaszczyznach (002) i (001) na panelach (b-c) oraz wzdłuż kierunków wysokiej symetrii na panelu (g). Znalezione w niej piki, zaznaczone strzałką, można powiązać z przegięciami fononowych relacji dyspersji, zaznaczonymi strzałkami na panelu (e).

W kierunku $\Gamma - K$ zidentyfikowano co najmniej 4 anomalie, pochodzące głównie od drugiego i trzeciego płatu powierzchni Fermiego. Ponadto anomalie można zauważyć w kierunku $\Gamma - M$ i $\Gamma - L$, a w punktach M i H można zaobserwować piki uogólnionej podatności, powiązane z obniżonymi częstościami modu akustycznego. Z perspektywy nadprzewodnictwa w Pb-Bi ważny jest pik uogólnionej podatności w punkcie K. Daje się on powiązać z najwyższym modem akustycznym, który jest wyraźnie zmiękczony w tym punkcie i charakteryzuje się największym w całej strefie Brillouina poszerzeniem linii fononowej. Widzimy to na mapach poszerzenia linii fononowej, zsumowanego po modach fononowych, wyrysowanych w dwóch płaszczyznach na panelach (i) i (j) rysunku 10.12. Maksimum na tych mapach widoczne jest w punkcie K, wysoka jest również wartość w punkcie L. Jeśli jednak przeanalizujemy mapę wkładu do stałej sprzężenia elektron-fonon, przedstawioną na rysunku 10.12(l-m), efekt podbicia λ przez mody o niskich częstościach powoduje, że najwyższe wartości notujemy w punktach M i H, z powodu wspomnianej wyżej anomalii Kohna, polegającej na obniżeniu modu (poprzez jego przegięcie) w pobliży granicy strefy Brillouina.

Widzimy tutaj, jak bardzo detale struktury elektronowej wpływają na własności fononowe materiału i determinują oddziaływanie elektron-fonon.

10.6 Mechanizm obniżenia częstości w Pb-Bi

Spróbujmy teraz zrozumieć dlaczego zmiana strukturalna z komórki fcc do hcp powoduje tak istotne dla stałej sprzężenia elektron-fonon obniżenie częstości drgań. W tabeli 10.5 przedstawiono stałe siłowe obliczone na podstawie siły, jaka działa na atom po wychyleniu innego atomu, podzielonej przez długość tego wychylenia. Stałe siłowe są obliczane w kierunkach wyznaczonych przez osie kartezjańskiego układu współrzędnych, jednak autorka przetransformowała je do układu współrzędnych, którego osie są równoległe do prostych wytyczonych przez pary atomów. Szczegóły tych obliczeń zawarto w rozdziale 7.2.3. Dzięki temu uzyskuje się stałą siłową niosącą informację o oddziaływaniach atomów z najbliższymi sąsiadami w badanych strukturach. W przypadku fcc oznacza to atomy z płaszczyzn (111), a w hcp - z płaszczyzn (001). Widzimy, że poprzez przemianę strukturalną ołowiu z fcc do hcp stałe siłowe zmniejszają się (a zatem wiązania słabną) zarówno w płaszczyźnie atomowej, jak i między płaszczyznami. Jest to efekt zwiększenia parametru sieciowego, który rośnie w płaszczyźnie oraz w kierunku osi z.

Tabela 10.5: Wartości stałych siłowych, obliczonych wzdłuż wiązań atomowych. Oznaczenia podobnie jak w tabeli 7.1. Λ to efektywny współczynnik sprężystości wiązań atomu, określający siłę działającej na atom ze strony sieci krystalicznej po jego wychyleniu, $k''_{1,1'}$ to stała siły działającej na atom po wychyleniu jego najbliższego sąsiada, $k''_{1,2}$ to stała siły działającej na atom po wychyleniu jego drugiego najbliższego sąsiada. W Przypadku *fcc* Pb najbliższy sąsiad jest w płaszczyźnie (111), natomiast w przypadku *hcp* najbliższy sąsiad jest w płaszczyźnie (002), a drugi najbliższy - jest w sąsiedniej płaszczyźnie.

	Λ	$k_{1,1'}''$	$k_{1,2}''$
fcc Pb z SOC	37.3	-10.7	
hcp Pb z SOC (struktura Pb-Bi)	32.3	-9.5	-5.3
$Pb_{0.64}Bi_{0.36} \ge SOC$	31.7	-8.5	-8.2
$Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ bez SOC	36.6	-9.5	-9.3

Ponadto w przypadku hcp, stała siłowa wiążąca atomy pomiędzy dwoma płaszczyznami jest niemal dwa razy mniejsza niż ta w płaszczyźnie. Pamiętając o metalicznej naturze wiązań, możemy to skorelować z pokazaną przewagą obsadzenia orbitali p_x i p_y nad p_z po przejściu strukturalnym. Zmniejszenie siły wiązań prowadzi do obniżenia częstości.

Gdy w tym układzie część atomów Pb zostaje zamieniona na Bi, stałe siłowe w płaszczyźnie maleją, ale między płaszczyznami rosną, zgodnie z tym, że obsadzenie orbitali p_x , p_y i p_z wyrównuje się po wprowadzeniu dodatkowych elektronów do układu. Widać to na rysunku 10.13(c), gdzie przedstawiono różnicę w elektronowej gęstości ładunkowej pomiędzy Pb-Bi i *hcp* Pb. Ponieważ do układu dodano 0.36 elektronu na atom, średnio gęstość ładunkowa wzrasta o $0.0008e/a_0^3$. Widać jednak, że w kierunku z wzrasta więcej, niż w płaszczyźnie x, y, co sugeruje wzmocnienie wiązań w kierunku z. Wciąż jednak stałe siłowe w płaszczyźnie są większe niż między płaszczyznami i obydwie wartości są mniejsze od stałych siłowych w *fcc* ołowiu, prowadząc do mniejszych sił, generowanych wychyleniem atomów, a zatem do niższych częstości.

Warto również omówić jaką rolę w tym procesie odgrywa oddziaływanie spin-orbita. Porównując wartości skalarno-relatywistyczne i relatywistyczne widzimy, że stałe siłowe przy zaniedbaniu SOC są większe, co odpowiada za wyższe częstości uzyskane w obliczeniach. Oznacza to, że wiązania w przypadku relatywistycznym są słabsze, co jest spowodowane kontrakcją funkcji falowej, która zmniejsza efekt nakładania się orbitali. Widać to na rysunku 10.13(d), gdzie przedstawiono różnicę w elektronowej gęstości ładunkowej Pb-Bi obliczonego relatywistycznie i skalarno-relatywistycznie. Można zauważyć, że w przestrzeni międzyatomowej różnica jest ujemna, co oznacza, że gęstość elektronowa jest skoncentrowana bardziej wokół atomów niż w przestrzeni międzyatomowej.

Podobne wnioski można wyciągnąć na podstawie analizy efektywnego współczynnika sprężystości wiązań atomu Λ (również umieszczony w tabeli 10.5), czyli siły zwrotnej działającej ze strony kryształu, gdy atom zostanie wychylony, podzielonej przez długość wychylenia. Widać tutaj, że przy przejściu z fcc do hcp siła ta maleje, następnie po domieszkowaniu hcp Pb



Rysunek 10.13: a) różnica gęstości elektronowej (w skali e/a_B^3) między Pb-Bi i Pb pokazująca, że dodatkowe elektrony pochodzące od bizmutu lokują się głównie między warstwami atomowymi (wzdłuż osi z); b) różnica gęstości elektronowej Pb-Bi obliczona z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita i bez niego, by pokazać, że zachodzi kontrakcja funkcji falowej pod wpływem SOC (w przestrzeni międzyatomowej jest mniej ładunku, gdy jest on obliczony w pełni relatywistycznie, niż gdy jest wyznaczony bez SOC). do Pb-Bi nie zmienia się, natomiast efekt sprzężenia spin-orbita znacznie obniża jej wartość. Współgranie wyżej opisanych efektów prowadzi do mięknięcia struktury fononowej stopu Pb-Bi, co znacznie przyczynia się do podbicia parametru sprzężenia elektron-fonon do rekordowych wartości.

10.7 Stała sprzężenia elektron-fonon i nadprzewodnictwo

Na podstawie funkcji Eliashberga dla badanych materiałów obliczone zostały stałe sprzężenia elektron-fonon λ oraz logarytmiczne średnie częstości fononowe $\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$ (wzory 2.16 i 3.21). Wyniki zestawiono w tabeli 10.6. Rozkład częstościowy stałej sprzężenia w postaci $\lambda(\omega)$ (obliczony ze wzoru 3.26) przedstawiono na rysunku 10.14.

Jak wspomniano wcześniej, w przypadku ołowiu $fcc \lambda = 1.47$, zgodnie z danymi eksperymentalnymi, przy czym wkład wysokich modów (powyżej 1.75 THz) wynosi 22%. Logarytmiczna średnia częstość fononowa wynosi 1.18 THz (54.7 K), co ze "zwykłego" równania Allena-Dynesa daje temperaturą krytyczną 6.68 K (przy $\mu^* = 0.1$). Jednakże, jak wspomniano w sekcji dotyczącej danych eksperymentalnych, dla nadprzewodników o λ wyraźnie powyżej 1.0 Allen i Dynes zmodyfikowali swoją formułę na T_c (równanie 4.168, różnice w wartościach T_c ze zwykłego i zmodyfikowanego wzoru są pomijalne dla $\lambda \leq 1.0$). Tak obliczona wartość jest równa 7.48 K, w dobrej zgodności z wartością eksperymentalną 7.2 K.

Częstości fononowe ołowiu w strukturze hcp stopu Pb-Bi są obniżone w porównaniu z fcc, obniża się również logarytmiczna średnia częstość fononowa, do wartości 0.99 THz (47.5 K), natomiast λ jest wyraźnie podbita i rośnie do wartości 2.03, przy czym 81% pochodzi od niskich modów (poniżej 1.6 THz - ta granica również uległa obniżeniu w porównaniu do fcc). Ołów w tej strukturze miałby temperaturę krytyczną równą 8.2 K (na podstawie zmodyfikowanego wzoru Allena-Dynesa), podbitą w stosunku do rzeczywistej fazy fcc.

Tabela 10.6: Własności nadprzewodzące obliczone na podstawie funkcji Eliashberga: stała sprzężenia elektron-fonon λ (równanie 3.21), częstość logarytmiczna $\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$ (Thz) (równanie 2.16), temperatura krytyczna (przy $\mu^* = 0.1$) obliczona za pomocą wzoru Allena-Dynesa $T_{c,1}$ (równanie 4.165) i wzoru zmodyfikowanego T_c (K) (równanie 4.168) oraz całka I (THz²) (równanie 3.27). Wartość $T_{c,1}$ podana jest aby pokazać wpływ poprawki na T_c , która staje się istotna gdy $\lambda \sim 1.0 - 1.5$, a właściwym wynikiem jest T_c .

	λ	$\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$	$T_{c,1}$	T_c	Ι
$Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ bez SOC	1.56	1.18	6.68	7.48	1.37
$Pb_{0.64}Bi_{0.36} \ge SOC$	2.05	1.06	7.44	8.67	1.45
hcp Pb z SOC	2.03	0.99	6.93	8.21	1.37
fcc Pb bez SOC	1	1.38	4.58	4.86	1.17
fcc Pb z SOC	1.47	1.19	6.41	7.1	1.32



Rysunek 10.14: Kumulatywna stała sprzężenia elektron-fonon $\lambda(\omega)$ w przypadku *fcc* Pb (a); Pb w strukturze *hcp* Pb-Bi (b); *hcp* Pb-Bi bez SOC (c); *hcp* Pb-Bi z SOC. Ponadto poziomą linią oznaczono wartość stałej sprzężenia $\lambda = \lambda(\omega_{\text{max}})$ oraz wartość wyznaczoną z danych eksperymentalnych (na podstawie T_c).

W stopie Pb_{0.64}Bi_{0.36} stała sprzężenia elektron-fonon jest podobnie zwiększona, $\lambda = 2.05$, w dobrej zgodności z oszacowaniami na podstawie danych eksperymentalnych. Wkład wysokich modów (powyżej 1.6 THz) wynosi 20%. Parametr logarytmicznej średniej częstości jest wyższy niż w hipotetycznym, heksagonalnym Pb, osiągając wartość 1.06 THz (50.9 K). Prowadzi to do temperatury krytycznej 8.67 K, najwyższej pośród badanych w tym rozdziale materiałów, i pozostającej w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi ($T_c = 8.6$ K).

Podwyższenie stałej sprzężenia i T_c jest nie tylko wynikiem obniżenia częstości fononowych, ale również podniesienia elektronowego wkładu do parametru oddziaływania λ . Jak już wspominano, parametrem który wygodnie pozwala to przeanalizować jest wartość całki $I = \int_0^{\omega_{\text{max}}} \alpha^2 F(\omega) \cdot \omega d\omega$, a $\lambda \propto \frac{I}{\langle \omega^2 \rangle}$. Jej wartości przedstawiono w tabeli 10.6 i widzimy, że jest najmniejsza w przypadku fcc Pb (1.32 THz²), wzrasta po zmianie komórki do hekasgonalnej dla Pb (1.37 THz²) i osiąga maksimum dla stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} (1.45 THz²). W ramach tej wąskiej grupy materiałów o podobnej strukturze pasmowej i innych własnościach można tę tendencję jakościowo skorelować z większą gęstością elektronową stopu Pb-Bi, w związku z czym odpowiedź struktury elektronowej na drgania jest silniejsza. Należy jednak zawsze pamiętać, że mechanizm oddziaływań jest dużo bardziej skomplikowany, zależny od stanów elektronowych z powierzchni Fermiego, więc tego typu analiza, choć pomocna dla intuicyjnego zrozumienia pewnych efektów, musi być poparta precyzyjnymi obliczeniami.

Warto ponadto zauważyć, że sprzężenie spin-orbita jest dodatkowym czynnikiem, sprzyjającym silnemu oddziaływaniu elektron-fonon w rodzinie Pb-Bi. Podobny efekt zaobserwowano w LiBi, a przeciwny w fazach Lavesa Sr M_2 (i wielu innych materiałach, np. CaBi₂ [93]). Zarówno w przypadku Pb-Bi, jak i Pb, efekt SOC podnosi wartość całki *I*. Przy niewielkich zmianach w geometrii powierzchni Fermiego, indukowanych SOC, efekt ten wynika ze wzrostu wartości elementów macierzowych $g_{q\lambda}(\mathbf{k})$, zdefiniowanych równaniem (3.15). Element ten zależy od iloczynu elektronowych funkcji falowych i gradientu potencjału $v(\mathbf{r})$, który jest najszybciej zmienny bliżej rdzenia atomowego. Kontrakcja funkcji falowej prowadzi do większego wkładu do *I* od tych punktów \mathbf{r} , prowadząc do zwiększenia wartości tego elementu macierzowego i w konsekwencji - całki *I*.

10.8 Przerwa nadprzewodząca

Wyniki zaprezentowane dotychczas pozwalają sklasyfikować Pb i Pb-Bi jako silnie sprzężone nadprzewodniki i wyjaśnić dlaczego w stopie Pb-Bi rośnie globalna siła oddziaływań elektronfonon. Natomiast przejście od względnie dokładnych obliczeń parametrów oddziaływania elektronfonon, wykonywanych w sposób anizotropowy w przestrzeni odwrotnej, do wyznaczenia temperatury krytycznej nadprzewodnictwa odbyło się przy użyciu uproszczonego wzoru Allena-Dynesa, bazującego na izotropowej teorii Eliashberga i dodatkowo, z zastosowaniem pół-empirycznego parametru retardowanego oddziaływania kulombowskiego μ^* . Mimo niewątpliwego sukcesu, jakim jest bardzo dobra zgodność przewidywanej temperatury krytycznej z eksperymentem, podejście to nie pozwala powiedzieć wiele na temat potencjalnej anizotropowości i wieloprzerwowej natury nadprzewodnictwa w badanych układach. Zgodność uzyskanej T_c jest wskazówką, że formalizm izotropowy jest skuteczny przynajmniej do określenia punktu, w którym przerwa nadprzewodząca (bądź przerwy) zanikają, lecz zawsze jest to obarczone problemem arbitralnego przyjęcia parametru μ^* .

Jak wspomnieliśmy, zaobserwowaliśmy odstępstwo wyników doświadczalnych dolnego pola krytycznego dla Pb-Bi od przewidywań modeli izotropowych nadprzewodnictwa (rysunek D.5(d) w Dodatku D.5). Podobnie dla ołowiu, w literaturze toczy się dyskusja czy jest to nadprzewodnik jedno, czy dwuprzerwowy. Z tego względu pracę tę rozszerzono o zagadnienie badania przerwy nadprzewodzącej w Pb i Pb-Bi, które jest pierwszym krokiem ku w pełni anizotropowemu opisowi termodynamiki stanu nadprzewodzącego. Zastosowano dwie metody, opisane we wstępie teoretycznym. Pierwsza, oparta na teorii funkcjonału gęstości dla nadprzewodników SCDFT i pakiecie SCTK pozwala obliczyć przerwę w przestrzeni odwrotnej w sposób samouzgodniony. Zaletą tej metody jest brak dodatkowych parametrów i uwzględnienie odpychania kulombowskiego elektron-elektron w przybliżeniu RPA, dzięki czemu nie korzysta się z arbitralnie przyjętego parametru μ^* . Druga metoda, zaimplementowana w pakiecie EPW, polega na rozwiązaniu równań Eliashberga, izotropowych lub anizotropowych, po uprzedniej interpolacji macierzy oddziaływania elektron-fonon za pomocą funkcji Wanniera. Interpolacja ta jest dokładniejsza niż standardowo używana interpolacja liniowa. Niestety w tym przypadku oddziaływania kulombowskie są przybliżane parametrem μ^* , a dodatkowo całki zawierające delty Diraca są obliczane metodami przybliżonymi, wymagającymi przyjęcia pewnego parametru rozmycia.

10.8.1 Przerwa nadprzewodząca w podejściu izotropowym

Najprostszym podejściem do obliczenia przerwy nadprzewodzącej jest podejście izotropowe, zakładające tzw. przerwę typu s, tzn. stałą w przestrzeni odwrotnej. W przypadku kodu EPW oznacza to użycie izotropowego równania Eliashberga, gdzie jądro całkowe jest uśrednione po przestrzeni k. W przypadku SCTK przerwa nadprzewodząca jest obliczana w sposób anizotropowy a następnie uśredniana po powierzchni Fermiego. Tak uśredniona przerwa jest użyta do wyznaczenia temperatury krytycznej, a zależność temperaturowa $\Delta(T)$ jest wyznaczana wyłącznie dla uśrednionej przerwy.

Dla ołowiu, rozwiązanie izotropowych równań Eliashberga z $\mu^* = 0.13$ daje $T_c = 7.27$ K natomiast obliczenia metodą SCDFT przewidują $T_c = 7.30$ K (μ^* nie jest tutaj zakładane, ponieważ jest obliczane metodą RPA). Obydwie metody poprawnie przewidują temperaturę krytyczną ołowiu. Wymienione temperatury krytyczne zostały zostały obliczone jako temperatury, w których zamyka się przerwa nadprzewodząca. Zależność temperaturowa przerwy nadprzewodzącej została pokazana na rysunku 10.15(a). Widać na niej zgodność wyników z SCTK oraz EPW, a także ich zgodność z danymi eksperymentalnymi (uzyskanymi z pomiarów tunelowania [53]): szerokość przerwy nadprzewodzącej w T = 0 K wynosi 1.44 meV a temperatura krytyczna wynosi T = 7.2 K. Stosunek $\frac{2\Delta(0)}{k_BT} = 4.6$ znacznie przekracza wartość 3.53 przewidywaną przez teorię BCS.

Warto zwrócić uwagę, że pseudopotencjał kulombowski μ^* omawiany w tej sekcji nie jest dokładnie tym samym, który jest używany we wzorze Allena-Dynesa. Jak omówiono w pracy [53], ponieważ równania na przerwę nadprzewodzącą są rozwiązywane w reprezentacji Matsubary, wartość μ^* zależy od liczby użytych częstości Matsubary, kontrolowanej przez maksymalną czę-



Rysunek 10.15: Przerwa nadprzewodząca obliczona za pomocą izotropowego równania Eliashberga zaimplementowanego w EPW (fioletowa linia) oraz uśredniona przerwa z metody SCDFT zaimplementowanej w SCTK (kropki) dla Pb (lewy panel) i Pb_{0.64}Bi_{0.36} (prawy panel). W przypadku Pb-Bi zaprezentowano przerwę obliczoną dla różnych pseudopotencjałów kulombowskich μ^* . Ponadto na obu panelach zaznaczono wartości eksperymentalne $\Delta(\omega = 0)$ [53] (pozioma linia przerywana) oraz T_C (pionowa linia przerywana).

stość $\hbar\omega_c = 0.2$ eV. Wartość tę można porównać z wartością używaną w równaniu Allena-Dynesa tylko po przeskalowaniu

$$\tilde{\mu}^* = \frac{1}{\frac{1}{\mu^*} + \ln \frac{\omega_c}{\omega_{max}}},$$
(10.2)

gdzie ω_{max} to najwyższa częstość widma fononowego w badanym związku.

W przypadku P
b wartość $\mu^* = 0.13$ odpowiada wartości $\tilde{\mu}^* = 0.09$ w konwencji w
zoru Allena-Dynesa i dla takiego $\tilde{\mu}$ wzór ten daje jedynie nieznacznie wyższ
ą $T_c = 7.35$ K.

Dla stopu Pb-Bi, rozwiązanie izotropowych równań Eliashberga z $\mu^* = 0.13$ (tutaj skalującą się do $\tilde{\mu}^* = 0.10$) daje $T_c = 9.1$ K, a z $\mu^* = 0.16$ (odpowiadająca $\tilde{\mu}^* = 0.11$) - $T_c = 9$ K. Obliczenia metodą SCDFT (czyli bez arbitralnego parametru μ^*) przewidują wyższą $T_c = 9.6$ K. Obie metody w podejściu izotropowym nieznacznie przeszacowują temperaturę krytyczną, w porównaniu do eksperymentu ($T_c = 8.6$ K).

Zależność temperaturowa przerwy nadprzewodzącej w podejściu izotropowym dla stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} została przedstawiona na rysunku 10.15(b). Widać tutaj różnicę między wynikami uzyskanymi z SCTK i EPW. Szerokość przerwy nadprzewodzącej w T = 0 K jest zgodna z danymi eksperymentalnymi [53] $\Delta(0) = 1.8$ meV (co daje $\frac{2\Delta}{k_B T_c} = 4.9$). Zaprezentowano również zależność wyników EPW od wartości pseudopotencjału μ^* określającego oddziaływanie kulombowskie. Większa wartość tego parametru nieznacznie obniża zarówno $\Delta(0)$ jak i T_c .

10.8.2 Przerwa nadprzewodząca w podejściu anizotropowym

Powyższa metoda obliczania przerwy nadprzewodzącej zaniedbuje efekty anizotropowe, tzn. zależne od wektora sieci odwrotnej \mathbf{k} , które mogą prowadzić na przykład do istnienia więcej niż jednej przerwy nadprzewodzącej (z powodu różnych własności oddziaływania elektron-fonon różnych płatów powierzchni Fermiego). Wieloprzerwowość prowadzi do więcej niż jednego piku w gęstości stanów elektronów w stanie nadprzewodzącym, lecz z powodu oddziaływań między-pasmowych temperatura krytyczna jest jedna.

Jak wspomniano, w przypadku ołowiu od dłuższego czasu toczy się dyskusja na temat wpływu anizotropowych efektów na własności nadprzewodzące. Czołowym argumentem są tutaj wyniki eksperymentu spektroskopii tunelowania. W pomiarze tym przykładane jest napięcie do jednej z elektrod (przy uziemianiu drugiej) w układzie metal-izolator-nadprzewodnik (normal-insulator-superconductor, w skrócie NIS) lub nadprzewodnik-izolator-nadprzewodnik (superconductor-insulator-superconductor, w skrócie SIS) i wykonywany jest pomiar płynącego w złączu prądu. Schemat ich działania przedstawiono na rysunku 10.16. W przypadku NIS, gdy nadprzewodnik jest w stanie normalnym (w $T > T_c$), to układ jest układem typu metal-izolator-metal (rysunek 10.16(a)). Jeśli do metalu o energii Fermiego E_F przykłada się napięcie V, a drugi się uziemia (rysunek 10.16(b)), to wówczas tunelują elektrony o energii $E_F - eV < E < E_F$, zatem liczba elektronów, które tunelują, jest proporcjonalna do przyłożonego napięcia, stąd zależność prądu tunelującego od napięcia I(V) jest liniowa (rysunek 10.16(c)). Natomiast w $T < T_c$ w nadprzewodniku otwiera się przerwa nadprzewodząca 2 Δ wokół $E_{F,2}$ (rysunek 10.16(d)). W T = 0 oznacza to, że aby zaszło tunelowanie, należy przyłożyć napięcie większe niż przerwa $V > \Delta$ (rysunek 10.16(e)), natomiast dla mniejszych napięć prąd



Rysunek 10.16: Schemat działania spektroskopii tunelowania [173]. W przypadku złącza metal izolator - metal (N-I-N, gdzie N symbolizuje stan normalny), gdy przykłada się napięcie do jednego z metali (panel b), to prąd tunelowania jest proporcjonalny do V (panel c). W przypadku złącza metal-izolator-nadprzewodnik (N-I-S) (panel e) w T = 0 dla napięć mniejszych niż przerwa nadprzewodząca $|V| < \Delta/e$ tunelowanie nie zachodzi (czarna linia panelu f), natomiast w T > 0 tunelowanie częściowo zachodzi (czerwona linia panelu f) z powodu termalnego rozmycia rozkładu stanów elektronowych (danego rozkładem Fermiego-Diraca). Podobnie w przypadku złącza nadprzewodnik-izolatornadprzewodnik (panel h) w T = 0 tunelowanie zachodzi tylko dla napięć większych niż suma przerw nadprzewodzących nadprzewodników $V > (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ (czarna linia panelu i), natomiast w T > 0 z powodu rozmycia termicznego rozkładu elektronów tunelowanie zachodzi również dla $V \simeq (\Delta_2 - \Delta_1)/e$.

tunelowania jest zerowy (czarna krzywa na rysunku 10.16(f)). Gdy T > 0, rozkład stanów rozmywa się (zgodnie z rozkładem Fermiego-Diraca) i dlatego również dla $V < \Delta$ niewielka ilość elektronów tuneluje dla napięć mniejszych niż przerwa ($V < \Delta$), co widoczne jest w charakterystyce prądowo-napięciowej (czerwona krzywa na rysunku 10.16(f)). Podobnie w układzie nadprzewodnik-izolator-nadprzewodnik (rysunek 10.16(g)) tunelowanie w T = 0 zachodzi tylko dla napięcia większego niż suma przerw nadprzewodników, $eV > \Delta_1 + \Delta_2$ (czarna krzywa na rysunku 10.16(i)). W T > 0 rozmycie termiczne rozkładu stanów elektronowych) obydwu nadprzewodników powoduje powstanie dodatkowego piku w $eV = \Delta_2 - \Delta_1$ (czerwona krzywa na rysunku 10.16(i)).

Jednakże charakterystyka I:V w układzie tantal-bariera-ołów uzyskana z pomiaru tunelowania w 1960 roku [174] i pokazana na rysunku 10.17(a) zawiera dwa piki zamiast jednego, co sugeruje, że jeden z nadprzewodników ma dwie przerwy nadprzewodzące. Nie było jednak do końca jasnym, jaka jest rola tantalu w tym zjawisku, choć autorzy argumentowali, że efekt pochodzi wyłącznie od ołowiu. Potwierdza to charakterystyka dI/dV : V tożsama z gęstością stanów, uzyskana za pomocą metody skaningowej spektroskopii tunelowej (STS, *scanning*



Rysunek 10.17: Dane eksperymentalne na temat przerwy nadprzewodzącej Pb. a) charakterystyka prądowo-napięciowa uzyskana ze spektroskopii tunelowania w złączu Ta-izolator-Pb [174]; b) charakterystyka dI/dV vs. V uzyskana ze skaningowej spektroskopii tunelowej ołowiu [175]; c) termodynamiczne pole krytyczne $B_c(T)$ obliczone na podstawie danych ze spektroskopii mionowej [176]; d) odchylenie $B_c(T)$ od zależności parabolicznej obliczone na podstawie danych z tunelowania (kolorowe części obrazka) oraz z danych ze spektroskopii mionowej (czarne kropki) [176].

tunneling spectroscopy) w 2015 roku [175]. Eksperyment ten polega na skanowaniu metalowym ostrzem powierzchni próbki bez dotykania jej, tak by zachodziło tunelowanie elektronów pomiędzy materiałem a ostrzem. Uzyskaną charakterystykę pokazano na rysunku 10.17(b). Zawiera ona dwa piki, co sugeruje istnienie dwóch przerw. Dodatkowo wskazuje, że różnica między pikami, równa różnicy w potencjale parowania, wynosi 150 μ V. Ten sam wynik uzyskano dla powierzchni wykonanych wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych.

Z drugiej strony pomiar efektu Meissnera za pomocą techniki rotacji spinów mionów μSR [176], wykonany w 2021 roku, sugeruje pojedynczą, izotropową przerwę nadprzewodzącą. Eksperyment ten polega na kierowaniu strumienia mionów na próbkę, gdzie miony precesują z częstotliwością proporcjonalną do pola magnetycznego próbki zanim rozpadną się na pozytrony, które emitowane są wzdłuż kierunku spinu mionu. Badanie anizotropii rozkładu tych pozytronów daje zatem informację o własnościach magnetycznych próbki. Metody tej używa się do pomiarów własności magnetycznych z uwagi na określony moment magnetyczny mionów (wystarczająco duży, by móc go mierzyć, ale wystarczająco mały, by nie zaburzać własności magnetycznych próbki). W omawianym eksperymencie do próbki przykładano pole magnetyczne wzdłuż różnych osi krystalograficznych, aby zbadać anizotropowe własności. Uzyskana zależność termodynamicznego magnetycznego pola krytycznego od temperatury pokazana na rysunku 10.17(c) jest bliska zależności parabolicznej i jest taka sama dla każdego kierunku przyłożonego pola, a odchylenie od zależności parabolicznej z rysunku 10.17(d) jest zgodne z

10.8. PRZERWA NADPRZEWODZĄCA

przewidywaniami dla dużej przerwy nadprzewodzącej, a nie dwóch przerw, wskazując na pojedynczą, izotropową przerwę nadprzewodzącą. Autorzy zaznaczają jednak, że różnicę między ich rezultatami i tymi uzyskanymi z tunelowania można wyjaśnić, zwracając uwagę, że w pomiarze relaksacji mionów oddziaływanie między pasmami elektronowymi jest silniejsze niż w pomiarze tunelowania, co może prowadzić do zrównania obserwowanych wartości obu przerw nadprzewodzących.

Oprócz danych eksperymentalnych, istnieje kilka prac teoretycznych, których wynikiem jest przewidywanie podwójnej przerwy nadprzewodzącej w Pb, m.in. za pomocą stosowanej tutaj teorii funkcjonału gęstości dla nadprzewodników [177, 178].

Powyższa dyskusja dotyczy ołowiu. W przypadku stopu Pb-Bi, zgodnie z wiedzą autorki,



Rysunek 10.18: Anizotropia przerwy nadprzewodzącej Pb i Pb_{0.64}Bi_{0.36}. Na panelach (a-b) i (c-e) zaprezentowano powierzchnię Fermiego Pb i Pb-Bi z zaznaczoną kolorem wartością parametru sprzężenia λ , panele (f-g) i (h-j) - wartością przerwy. Na panelach (k) i (l) zaprezentowano histogramy rozkładu wartości przerwy dla Pb i Pb-Bi. Panel (m) obrazuje inwersję pasm w Pb-Bi, powodowaną sprzężeniem spin-orbita. Panele (n-o) i (p-s) prezentują powierzchnię Fermiego Pb i Pb-Bi z zaznaczonym kolorem wkładem orbitalu p (w prezentowanej skali wartości 1 to 100% udział stanów p).

nie istnieją żadne badania anizotropowych własności przerwy nadprzewodzącej. Pomiary tunelowania złącza glin-izolator-stop zrobione przez Dynesa [169] zostały wykonane dla napięć większych niż 3 eV, zatem niemożliwym jest zobaczenie w nich piku przypadającego dla napięcia równego różnicy przerw nadprzewodzących stopu i glinu ($\Delta_{Pb-Bi} - \Delta_{Al} \simeq 1.5 \text{ meV}$), który dałby informację na temat ewentualnej wieloprzerwowości tego stopu.

Przejdźmy do wyników obliczeń. Wartości przerwy nadprzewodzącej $\Delta_{b,k}$ pochodzącej od danego punktu przestrzeni odwrotnej **k** i danego pasma *b* przedstawiono na rysunku 10.18 w skali koloru na powierzchni Fermiego (panele f-j). Ponadto wartości przerwy przedstawiono w formie histogramu podając, w ilu punktach **k** uzyskano daną wartość przerwy (panele k-l). Wyniki pochodzą z metody SCDFT.

W przypadku ołowiu (panele f-g) widocznym jest, że dwa płaty powierzchni Fermiego charakteryzują się różną przerwą nadprzewodzącą. Na pierwszym płacie obserwujemy mniejsze wartości przerwy, w zakresie od 1.24 meV do 1.37 meV. Średnia wartość mniejszej przerwy wynosi 1.30 meV z odchyleniem standardowym 0.027 meV. Na drugim płacie powstaje większa przerwa - występują tu wartości od 1.39 meV do 1.47 meV, ze średnią 1.44 meV i odchyleniem standardowym 0.016 meV)² Widać to na histogramie wartości przerwy (panel k), gdzie rozkład wartości przerwy formuje dwa, odseparowane piki, dla każdego z płatów, zatem można tutaj mówić o istnieniu dwóch, odseparowanych przerw. Obie przerwy dają stosunek $\frac{2\Delta}{k_BT_c}$ znacznie większy niż wartość BCS (3.53), równy kolejno 4.2 i 4.6.

W przypadku stopu Pb-Bi sytuacja jest bardziej skomplikowana. Na pierwszym i drugim płacie przerwa nadprzewodząca ma generalnie mniejsze wartości, ze średnią kolejno 1.87 meV i 1.88 meV ($\frac{2\Delta}{k_BT_c} = 5.0$). Są jednak punkty **k**, w których przerwy znacznie odbiegają od wartości średniej (wartości mieszczą się w zakresach kolejno 1.67–1.95 i 1.74–1.97 meV z odchyleniem standardowym równym 0.072 meV i 0.044 meV (ponad dwukrotnie wyższym niż w Pb). Trzeci płat ma średnią przerwę równą 1.93 meV ($\frac{2\Delta}{k_BT_c} = 5.2$), z dużo mniejszym odchyleniem standardowym 0.024 meV i wartościami mieszczącymi w zakresie 1.87–2.00 meV. Niejednorodność rozkładu przerwy widać na rysunku 10.18(1), gdzie zamiast odseparowanych maksimów, jak w przypadku Pb, widzimy trzy nakładające się, szerokie rozkłady. Po zsumowaniu tworzą strukturę z trzema, przekrywającymi się pikami. Globalna wartość średnia (która nie opisuje dobrze tego złożonego rozkładu) wynosi 1.89 meV z odchyleniem standardowym 0.13 meV. Zatem w stopie Pb_{0.64}Bi_{0.36} możemy mówić o silnie anizotropowej przerwie z trójmodalnym rozkładem wartości.

Przyczyną skomplikowanego rozkładu przerwy nadprzewodzącej w strefie Brillouina jest mieszany charakter orbitalny stanów elektronowych, budujących kolejne płaty powierzchni Fermiego. Jest to konsekwencja inwersji pasm, zachodzącej w Pb-Bi, pokazanej na przykładowym wycinku struktury pasmowej na rysunku 10.18(m). Na ścieżce między punktami wysokiej symetrii Γ i M pasma o charakterze $p_{x,y}$ i $s - p_{xy}$, związane z dwoma pierwszymi płatami powierzchni Fermiego, przecinają się z trzecim pasmem (o charakterze p_z , gdy zaniedbamy sprzężenie spinorbita. Po uwzględnieniu SOC ich charakter zmienia się na kolejno $p_{3/2}$, $s - p_{1/2}$ i $p_{3/2}$. Ponadto

 $^{^2 \}rm Należy$ sprecyzować, że średnia jest obliczona jako średnia ważona wkładem do gęstości stanów danego pasma na poziomie Fermiego.

SOC powoduje odepchnięcie pasm tworzących powierzchnię Fermiego od trzeciego pasma, ale w taki sposób, że charakter orbitalny pozostaje niezmieniony. W ten sposób anticrossing powoduje inwersję charakteru orbitalnego pasma przecinającego poziom Fermiego.

Charakter orbitalny jest związany z przerwą nadprzewodzącą - zarówno w przypadku Pb, jak i Pb-Bi, większą wartość przerwy nadprzewodzącej wykazują rejony powierzchni Fermiego na których dominują stany p. Rejony z silniejszą hybrydyzacją sp wykazują mniejsze wartości przerwy, co widać po porównaniu rysunku powierzchni Fermiego z zaznaczoną kolorem wartością przerwy (rysunek 10.18(a-e)) oraz zgodnie z wkładem orbitalu p (rysunek 10.18(i-m)). W przypadku Pb pierwszy płat (z mniejszą przerwą), związany jest z orbitalem zhybrydyzowanym (blisko 33% pochodzi od orbitalu s), a drugi (z większą przerwą) wykazuje niemal 100% charakter typu p (zhybrydyzowany w niewielkim stopniu z d).

W przypadku Pb-Bi charakter orbitalny płatów powierzchni Fermiego jest zmieszany, ale nadal widoczna jest zależność wskazująca, że części płatów, które wykazują większy charakter p, mają wyższą wartość przerwy nadprzewodzącej, a największą mają te części, które dodatkowo są zhybrydyzowane z d. Te części pierwszego i drugiego płatu, których wkład orbitalu pmieści się w przedziale 75-80%, dają przerwę ok. 1.8 meV, a te z wkładem w przedziale 80-90% - przerwę niemal 1.9 meV. Trzeci płat, oraz niektóre części drugiego płatu, w których wkład orbitalu p jest powyżej 90% (i które są delikatnie zhybrydyzowane z d), mają przerwę ok. 1.95 meV. W konsekwencji, zróżnicowanie charakteru p w ramach każdego z płatów powierzchni Fermiego generuje trzy, nachodzące na siebie maksima w rozkładzie przerwy nadprzewodzącej w strefie Brillouina. Niewątpliwie ciekawą dyskusję można by toczyć czy taki rozkład przerwy pozwala nazwać stop Pb_{0.64}Bi_{0.36} nadprzewodnikiem trójprzerwowym, czy jednoprzerwowym o silnie zróżnicowanej szerokości przerwy, więc powstrzymamy się tutaj od jednoznacznej klasyfikacji, traktując rysunek 10.18(g) jako właściwą charakterystykę. Z pewnością nie można go nazwać izotropowym nadprzewodnikiem z pojedynczą przerwą typu s, co potwierdza analiza elektronowego ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym, zaprezentowana poniżej.

Spróbujmy zrozumieć, dlaczego charakter orbitalny ma decydujący wpływ na przerwę nadprzewodzącą zarówno w Pb jak i Pb-Bi. Przerwa nadprzewodząca jest proporcjonalna do parametru sprzężenia elektron-fonon $\lambda_{b,\mathbf{k}}$, którego wartości przedstawiono w skali koloru na powierzchni Fermiego Pb i Pb-Bi na rysunku 10.18(a-e). Rozkład wartości $\lambda_{b,\mathbf{k}}$ jest jakościowo taki sam jak w przypadku przerwy, co pokazuje, że to jest właśnie decydujący czynnik wpływający na przerwę nadprzewodzącą. Analiza roli orbitalnych wkładów jest możliwa poprzez odwołanie do "sferycznego" współczynnika McMillana-Hopfielda (3.29). Wycałkowanie orbitalnych stopni swobody prowadzi do zależności elektronowego wkładu do stałej sprzężenia elektron-fonon od gradientu potencjału, radialnych funkcji falowych o liczbach orbitalnych l i l+1, a także parcjalnych gęstości stanów na poziomie Fermiego $N_l(E_F)$ i $N_{l+1}(E_F)$. Oznacza to, że oddziaływanie elektron-fonon zachodzi w tzw. kanałach rozpraszania: między s i p oraz p i d. Dlatego właśnie zróżnicowana orbitalnie hybrydyzacja prowadzi do różnych wartości $\lambda_{b,\mathbf{k}}$, a w konsekwencji do różnych wartości przerwy.

Na rysunku 10.19 przedstawiono temperaturową ewolucję rozkładu przerwy nadprzewodzącej w Pb-Bi, obliczoną z anizotropowych równań Eliashberga (kod EPW) przy $\mu^* = 0.16$



Rysunek 10.19: Ewolucja temperaturowa przerwy nadprzewodzącej Pb-Bi (histogram wartości przerwy w funkcji k). Kolory odpowiadają kolejnym pasmom, podobne jak na rysunku
10.18(g). W T=0 K wynik uzyskano za pomocą SCTK, a w T > 0 K - za pomocą EPW.

(odpowiadająca $\tilde{\mu}^* = 0.11$ dla równania Allena-Dynesa)³. Wraz z temperaturą, przerwy dla wszystkich trzech pasm zmniejszają swoją wartość, oraz ich rozkład się zawęża (tzn. rozrzut wartości staje się mniejszy). Względne położenie maksimów jest zachowane.

Na rysunku 10.20 przedstawiono ewolucję temperaturową średniej wartości przerwy dla każdego z pasm. Jest ona obliczona z równania:

$$\Delta_b(T) = \frac{\sum_{\boldsymbol{k}} \Delta_{\boldsymbol{k}b}(T) \delta(E_{\boldsymbol{k}b} - E_F)}{\sum_{\boldsymbol{k}} \delta(E_{\boldsymbol{k}b} - E_F)}.$$
(10.3)

gdzie b jest indeksem pasma. Porównano ją z wynikiem dla formalizmu izotropowego.

Anizotropowy formalizm Eliashberga przewiduje nieco niższą temperaturę krytyczną $T_c =$ 8.7 K - przy tej samej wartości pseudopotencjału μ^* równania izotropowe dawały wartość $T_c = 9.0$ K. Ponadto, zależność temperaturowa $\Delta(T)$ jest podobna do tej z teorii BCS. Niestety w chwili obecnej nie jest możliwe w pełni anizotropowe wyznaczenie temperatury krytycznej przy użyciu "bezparametrowej" metody SCDFT. Jak wspomniano, w kodzie SCTK przy obliczaniu T_c anizotropowa przerwa, wyznaczona dla każdego z pasm i każdego wektora falowego

 $^{^{3}}$ Niestety kod SCTK umożliwia wyznaczenie ewolucji temperaturowej jedynie dla uśrednionej przerwy, dyskutowanej w poprzednim paragrafie.



Rysunek 10.20: Ewolucja temperaturowa przerwy nadprzewodzącej Pb-Bi dla poszczególnych pasm $b, \Delta_b(T)$. Kolory odpowiadają kolejnym pasmom, podobne jak na rysunku 10.19. Dołączono również wykres przerwy obliczonej z izotropowych równań Eliashberga (fioletowa przerywana linia), oraz zaznaczono doświadczalną temperaturę krytyczną (pomarańczowa przerywana linia). Wyniki uzyskane za pomocą pakietu EPW, w którym dla temperatur bliskich zera oraz T_c trudno jest uzyskać stabilne rozwiązania. Niemniej rysunek wyraźnie pokazuje, że przerwy nadprzewodzące w anizotropowym podejściu zmierzają do zera dla niższych temperatur, bliższych eksperymentalnej T_c , niż dla izotropowego równania Eliashberga.

 \boldsymbol{k} jest uśredniana po całej powierzchni Fermiego i $\Delta(T)$ oraz T_c wyznaczana jest wyłącznie dla uśrednionej przerwy. Takiego podejścia nie można nazwać w pełni anizotropowym. Jak pokazały powyższe wyniki, uzyskane w formalizmie Eliashberga, anizotropia w Pb-Bi prowadzi do obniżenia T_c , zatem jej częściowe zaniedbanie w SCTK na etapie wyznaczania T_c może tłumaczyć nieznaczne zawyżenie temperatury krytycznej (obliczone w poprzednim paragrafie $T_c = 9.6$ K).

Zgodnie z wynikami z anizotropowych równań Eliashberga, przerwa z trzeciego pasma ma większą wartość niż ta pochodząca od dwóch pozostałych, w większości przedziału temperaturowego $(0, T_c)$. W temperaturach bliskich T_c krzywe $\Delta(T)$ nakładają się, zbiegając się ku zerowej wartości dla $T = T_c$. Uzyskana zależność temperaturowa jakościowo tłumaczy, dlaczego dolne pole krytyczne, przedstawione na rysunku D.5, odbiega od typowej, parabolicznej zależności od temperatury, tylko w niskich temperaturach. Dzieje się tak, ponieważ tylko w niskich temperaturach przerwy, pochodzące od kolejnych pasm, mają istotnie różne wartości.

10.9 Analiza ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym

Analiza elektronowego ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym może dostarczyć informacji na temat charakteru przerwy nadprzewodzącej. Na rysunku 10.21 przedstawiono elektronową część ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym, znormalizowaną do ciepła elektronowego w stanie normalnym $\frac{C_e}{\gamma T}$ stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36}. Wartość C_e uzyskano z pomiaru ciepła w stanie nad-



Rysunek 10.21: Elektronowe ciepło właściwe: porównanie danych eksperymentalnych z a) modelem α oraz b) wynikiem izotropowych równań Eliashberga.

przewodzącym po odjęciu ciepła sieciowego C_{ph} . Ciepło sieciowe uzyskano w osobnym pomiarze, przeprowadzonym w tym samym zakresie temperatur ale w stanie normalnym (w silnym polu magnetycznym), po odjęciu od mierzonego ciepła części elektronowej γT . Z rysunku można odczytać, że stabilizacja pomiaru w okolicach temperatury przejścia nie była idealna, bowiem wartość $\frac{C_e}{\gamma T}$ dla $T > T_c$ nie jest równa 1.

Na tak otrzymane ciepło eksperymentalne naniesiono model α [179], opisujący ciepło właściwe w stanie nadprzewodzącym. W modelu tym zakłada się, że przerwa jest izotropowa jak w modelu BCS (równanie 4.13) i również entropia ma postać jak w modelu BCS,

$$S(T) = \frac{-6}{\pi^2 k_b T_c} \int f \log(f) + (1 - f) \log(1 - f) d\epsilon$$
(10.4)

gdzie $f = \frac{1}{\exp(\frac{E}{k_BT}+1)}$, przy czym $E = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}$ (ϵ to energia jednocząstkowa). Jedyne, czym model ten różni się od BCS, to wartość parametru $\alpha = \frac{\Delta}{k_BT_C}$, która w teorii BCS jest równa 1.73, a w modelu jest parametrem wolnym. Na tej podstawie obliczono ciepło właściwe,

$$C_e(T) = T \frac{\partial S(T)}{\partial T} \tag{10.5}$$

dla różnych wartości przerwy (Δ =1.8 i 2 meV) i przedstawiono na rysunku 10.21(a). Można zauważyć, że dla żadnej z tych przerw uzyskane ciepło nie odwzorowuje skomplikowanego kształtu krzywej eksperymentalnej. Przerwa Δ =1.8 meV jest lepiej dopasowana w wyższych T, ale przeszacowuje ciepło w niskich T, natomiast dla Δ =2.0 meV - jest odwrotnie.

Na rysunek naniesiono również model dwuprzerwowy, będący ważoną sumą modeli jednoprzerwowych. Ten model również nie odwzorowuje krzywej eksperymentalnej, choć nieco poprawia wynik. Może to sugerować, że w $Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ zamiast scenariusza wieloprzerwowego nadprzewodnictwa, występuje raczej efekt silnej anizotropii.

Podobne do modelu α , eksperymentalnego wyniku nie odtwarzają obliczenia ciepła właściwego przy użyciu izotropowego formalizmu Eliashberga, przedstawione na rysunku 10.21(b). Obliczenia, podobnie jak dla faz Lavesa, wykonał dr hab. Paweł Wójcik z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH według metodologii opisanej w pracy [129]. Tutaj również widzimy niedoszacowanie C_e w niższych temperaturach i przeszacowanie w wyższych, przy czym sam skok ciepła w punkcie przemiany, 3.07, odtworzony jest dość dobrze (2.9 z pomiarów). Niestety na ten moment nie udało się obliczyć elektronowego ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym przy użyciu formalizmu anizotropowego, będzie to temat przyszłych prac. Niemniej zaprezentowane wyniki potwierdzają, że ciepło właściwe w stanie nadprzewodzącym w Pb_{0.64}Bi_{0.36} nie daje się opisać jedno- czy dwuprzerwowym modelem izotropowym, potwierdzając wniosek o silnie anizotropowej przerwie nadprzewodzącej.

10.10 Własności ołowiu w strukturze hcp pod ciśnieniem

Na koniec rozważań nad ołowiem i stopem ołowiu z bizmutem krótko poruszone zostanie jeszcze jedno zagadnienie, dotyczące roli ciśnienia w tym układzie. Jak wspomniano wcześniej, jednym z rozważanych powodów, dla których $Pb_{1-x}Bi_x$ przechodzi ze wzrostem x do fazy hcp, charakteryzującej się silnym sprzężeniem elektron-fonon i wyższą temperaturą krytyczną, miałoby być ciśnienie chemiczne, jakie mogłyby wytwarzać atomy Bi po wprowadzeniu do materiału. Przedstawione w tym rozdziale obliczenia pokazały już, że czynnikiem decydującym o przemianie jest wzrost liczby elektronów. Dodatkowym potwierdzeniem, że domieszkowanie Bi nie jest równoważne przyłożeniu ciśnienia do materiału będzie przedstawienie własności ołowiu w strukturze hcp, do jakiej przechodzi pod wpływem ciśnienia około 15 GPa. Symetria struktury jest identyczna do tej w stopie Pb-Bi, ale maleją oczywiście stałe sieci. Za pomocą relaksacji struktury metodami ab initio, wyznaczono stałe sieci a = 3.29 Å i c/a = 1.65 dla hcp Pb pod ciśnieniem, w porównaniu do a = 3.51 Å i c/a = 1.65 dla Pb-Bi, zatem odległości atomowe w płaszczyźnie xy są znacznie mniejsze w pierwszym przypadku.

W pracy [159] zmierzono zależność temperatury krytycznej ołowiu od ciśnienia w zakresie 0-30 GPa. Wraz ze wzrostem ciśnienia poniżej 15 GPa (a zatem w strukturze fcc) temperatura krytyczna ołowiu maleje liniowo, a powyżej tego granicznego ciśnienia (w strukturze hcp) maleje w przybliżeniu parabolicznie. Dla p = 15 GPa zmierzona T_c w fazie hcp wynosi 3.3 K, i poza temperaturą krytyczną oraz strukturą krystaliczną nie określono innych własności materiału. Nie badano również jego struktury elektronowej i fononowej.

Na rysunku 10.22 przedstawiono strukturę elektronową ołowiu hcp pod ciśnieniem p = 15 GPa, a na rysunku 10.23 jego strukturę fononową. Pasma elektronowe i gęstość stanów, podobnie jak w poprzednich paragrafach, zaprezentowano dla przypadku skalarno-relatywistycznego oraz relatywistycznego. Na gęstości stanów zaznaczono również wkład parcjalny od orbitali $p_{x,y}$ i p_z (w przypadku relatywistycznym: $p_{1/2}$ i $p_{3/2}$) oraz naniesiono gęstość stanów ołowiu w warunkach normalnych (w strukturze fcc) oraz ołowiu obliczonego w strukturze hcp stopu Pb-Bi.

Zarówno w przypadku skalarno-relatywistycznym, jak i relatywistycznym, struktura pasmowa i gęstość stanów są zbliżone do uzyskanych dla ołowiu *hcp*, ale są rozciągnięte na około 25% większy zakres energii. Jest to spowodowane większą hybrydyzacją orbitali atomowych, dzięki zmniejszeniu odległości, co prowadzi do systematycznego obniżenia gęstości stanów w całym zakresie energii. Ponadto podobnie jak w przypadku Pb-Bi (ale nie Pb w hipotetycznej struk-



Rysunek 10.22: Struktura elektronowa Pb pod ciśnieniem p = 15 GPa w postaci relacji dyspersji i gęstości stanów, obliczonych bez SOC (a-b) i z SOC (c-d). Dla porównania na panele b i d naniesiono gęstość stanów Pb w p = 0 w strukturze fcc oraz strukturze hcp stopu Pb-Bi.

turze Pb-Bi), wkład orbitalny p_x i p_z (a w przypadku relatywistycznym: $p_{1/2}$ i $p_{3/2}$) jest równy na poziomie Fermiego, potwierdzając, że jest to ważny czynnik dla przejścia do struktury *hcp*. W stopie Pb-Bi jest on realizowany poprzez wzrost liczby elektronów, w monoatomowym Pb konieczne jest przyłożenie dużego, zewnętrznego ciśnienia.

Zewnętrzne ciśnienie wprowadza znaczne różnice do struktury fononowej. Na rysunku 10.23 przedstawiono fononowe relacje dyspersji wraz z poszerzeniem linii fononowych, gęstość stanów oraz funkcję Eliashberga. Dla porównania dodano fononową gęstość stanów dla ołowiu fcc i ołowiu w strukturze Pb-Bi.

Brak urojonych częstości potwierdza, że struktura jest stabilna pod ciśnieniem. Widzimy, typowy dla materiału pod ciśnieniem, efekt wzrostu częstości drgań. Częstość maksymalna rośnie do 3.5 THz, znacznie powyżej przypadku fcc Pb (2.2 THz) i hcp Pb w strukturze Pb-Bi (2 THz). Poza przeskalowaniem do innego zakresu częstości, relacje dyspersji i rozkład poszerzenia



Rysunek 10.23: Fononowa relacja dyspersji z naniesionym poszerzeniem linii fononowej (a) oraz fononowa gęstość stanów i funkcja Eliashberga Pb w p = 15 GPa. Dla porównania umieszczono gęstości stanów Pb w p = 0 GPa oraz Pb w strukturze Pb-Bi.

fononowego są podobne, jak w przypadku *hcp* Pb, poza najwyższym modem, który jest mniej zmiękczony. W związku z tym fononowa gęstość stanów i funkcja Eliashberga przypominają rozciągnięte funkcje dla Pb w komórce *hcp* Pb-Bi. Ze względu na zwiększenie się częstości pod wpływem ciśnienia, rośnie średnia logarytmiczna częstość do $\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$ do 1.71 THz i maleje stała sprzężenia elektron-fonon, z 1.47 dla Pb *fcc* (i 2.03 dla hipotetycznego *hcp* Pb w strukturze Pb-Bi) do 0.82 w Pb *hcp* pod ciśnieniem p = 15 GPa. Co ciekawe, elektronowy wkład do stałej sprzężenia, określony całką I = 1.67 THz² wzrasta (por. tabela 10.6), zatem efekt pochodzi wyłącznie od silnego wzrostu częstości drgań atomów. Powoduje to spadek obliczonej temperatury krytycznej do 4.2 K (przyjmując niezmienione $\mu^* = 0.10$), nieco przeszacowując eksperymentalną wartość 3.3 K, ale utwierdzając w konkluzji, że samo ciśnienie negatywnie wpływa na własności nadprzewodzące ołowiu.

10.11 Podsumowanie

W rozdziale przedstawiono analizę struktury krystalicznej, własności elektronowych, fononowych i nadprzewodzących dla ołowiu i stopu $Pb_{0.64}Bi_{0.36}$, który jest nadprzewodnikiem o najwyższej (zgodnie z wiedzą autorki) stałej sprzężenia elektron-fonon wśród materiałów pod ciśnieniem atmosferycznym. Na podstawie badań doświadczalnych pokazano, że stop Pb-Bi wykazuje silniejsze sprzężenie elektron-fonon i większą przerwę nadprzewodzącą w porównaniu do Pb. Zaobserwowano odchylenie zależności temperaturowej pola krytycznego od paraboli, co zasugerowało anizotropię przerwy nadprzewodzącej.

Wykonane w rozdziale obliczenia pokazały, że przejście ołowiu ze struktury *fcc* do *hcp* wraz z dodaniem bizmutu wynika z efektu dodawania elektronów do układu, przy czym dla stabilizacji struktury heksagonalnej bardzo istotny jest charakter orbitalny obsadzanych stanów elektronowych. Z porównania struktur elektronowych Pb i Pb-Bi i pokazano, że ewolucja struktury pasmowej przy tworzeniu stopu nie odbiega znacząco od modelu sztywnego pasma, jeśli uwzględniona zostanie zmiana struktury krystalicznej. Omówiono wpływ sprzężenia spinorbita na strukturę elektronową, gdzie m.in. zaobserwowano efekty inwersji pasm w przypadku Pb-Bi. Rezultaty obliczeń gęstości stanów elektronowych zweryfikowano porównując obliczone i eksperymentalne współczynniki Sommerfelda elektronowego ciepła właściwego.

Obliczenia struktury fononowej pokazały, że przejście do struktury heksagonalnej jest konsekwencją zmiany w wiązaniach międzyatomowych, co w konsekwencji istotnie wpływa na stałe siłowe w materiale, prowadząc do obniżenia częstości drgań atomów. Podobnie na widmo fononowe wpływa oddziaływanie spin-orbita, które, z powodu kontrakcji funkcji falowej, obniża częstości fononowe. Poprzez analizę uogólnionej podatności elektronowej przeanalizowano również nesting powierzchni Fermiego i przedyskutowano jego rolę w powstawaniu anomalii Kohna. Zaobserwowane efekty prowadzą do wzrostu siły oddziaływania elektron-fonon, podbijając stałą sprzężenia λ w Pb_{0.64}Bi_{0.36} do wartości 2.05, pozostającej w dobrej zgodności z oszacowaniami na podstawie wyników doświadczalnych. Efektem podbicia wartości λ jest wzrost temperatury krytycznej nadprzewodnictwa.

Następnie skupiono się na analizie anizotropii przerwy nadprzewodzącej. Mimo, że model

izotropowy dość dobrze opisuje samą wartość T_c , to wcześniejsze badania doświadczalne i teoretyczne wskazywały, że w Pb istnieją dwie przerwy nadprzewodzące. Wynik ten odtworzono w pracy, pokazując że formują się dwie przerwy, pochodzące od dwóch różnych płatów powierzchni Fermiego, wykazujących się innym charakterem orbitalnym. W przypadku Pb-Bi obliczenia wykazały bardziej skomplikowany orbitalny charakter powierzchni Fermiego, budowanej przez trzy pasma, z dodatkowo zachodzącym efektem inwersji. W efekcie powstaje silnie anizotropowa przerwa o szerokim rozkładzie wartości i trzech maksimach. Zbadanie struktury przerwy nadprzewodzącej w stopie Pb-Bi i obliczenie temperatury krytycznej bez użycia parametrów swobodnych uznać można za jeden z najważniejszych wyników tej rozprawy.

Na zakończenie pokazano, że choć ołów pod ciśnieniem również przechodzi w strukturę *hcp*, to jednak mechanizm domieszkowania bizmutem nie może być uznany za analogiczny do efektu ciśnienia, które powoduje spadek stałej sprzężenia elektron-fonon i jest niekorzystne dla nadprzewodnictwa.

Najważniejsze z przedstawionych tutaj wyników autorka prezentowała na konferencjach:

- 1. Psi-k conference, Lozanna, Szwajcaria 2022 (plakat);
- 2. XLVII Zjazd Fizyków Polskich, Bydgoszcz 2021 (referat).

Manuskrypt publikacji na bazie tego rozdziału jest w opracowaniu.

Rozdział 11

$ThIr_3 i CeIr_3$

Szczególną klasą materiałów zawierających ciężkie pierwiastki są związki ziem rzadkich RE (ang. rare earth) z metalami przejściowymi. Cieszą się one dużym zainteresowaniem naukowców ze względu na unikalne własności, jakie mogą wygenerować niezapełnione powłoki f pierwiastków ziem rzadkich i ich hybrydyzacja ze stanami d metalu przejściowego. Wymienić tutaj możemy efekt Kondo, ciężkofermionowe nadprzewodnictwo (odkryte w CeCu₂Si₂ z T_c=0.5 K [180] i obserwowane m.in. w CeCoIn₅ z T_c=2.3 K [181], natomiast spośród związków z cerem i irydem można wymienić CeIrIn₅ [182] z T_c=0.4 K), współzawodnictwo uporządkowania magnetycznego i nadprzewodnictwa (np. przejście antyferromagnetyk-nadprzewodnik w ciężkofermionowym CePb₃ [183]), czy mieszana walencyjność, np. w nadprzewodnikach CeRu₂ i CeCo₂ [184], ale także w nienadprzewodzących CePd₃, CeSn₃ [185] i wielu innych reprezentantach rodziny CeM₃. W związkach o mieszanej walencyjności część atomów Ce ma obsadzony stan 4 f^1 (jon Ce⁺³) a część nie (jon Ce⁺⁴, stan 4 f^0). Szczególnym przypadkiem jest walencyjność pośrednia (ang. *intermediate valence*), która polega na fluktuacji walencyjności atomu Ce między tymi dwoma stanami.

Do rodziny CeM_3 należy również nadprzewodnik $CeIr_3$, który zostanie opisany w tym rozdziale. Jego romboedryczna struktura krystaliczna typu PuNi₃ została określona w 1974 roku [186], a nadprzewodnictwo (z $T_c \simeq 3 \text{ K}$) w 1985 roku [187]. W ostatniej z tych prac posłużono się wartościami T_c do wyznaczenia walencyjności atomu Ce, którą określono na 3.6, co zalicza CeIr₃ w szereg związków o mieszanej walencyjności. Należy jednak zaznaczyć, że zastosowana metoda zawierała wiele założeń. W 2018 roku zsyntetyzowano monokryształ $CeIr_3$ [188] i potwierdzono jego nadprzewodnictwo z $T_c = 3.4$ K, a także wspomniano zagadnienie wpływu obsadzenia stanu f jako intrygujące, lecz nie podjęto nad nim badań. Równolegle, nad $CeIr_3$ współpracowały wspólnie zespoły z Politechniki Gdańskiej, Uniwersytetu w Princeton, Uniwersytetu w Luizjanie, Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu oraz AGH w Krakowie [189]. Zsyntetyzowana polikrystaliczna próbka CeIr₃ wykazywała nadprzewodnictwo z temperaturą krytyczną $T_c = 2.5$ K i została poddana pomiarom przewodnictwa elektrycznego, podatności magnetycznej, ciepła właściwego i spektroskopii XPS. Przedstawiono również, wykonane przez autorkę przy pomocy metody LDA+U, obliczenia struktury elektronowej. Zastosowano je m.in. do analizy elektronowego ciepła właściwego, jednakże uzyskano zupełnie niewiarygodny wynik stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda_{\gamma} = 3.4$.



Rysunek 11.1: Fragment układu okresowego z naniesionym promieniem atomowym pierwiastków oraz typem struktury, jaką te pierwiastki tworzą w związku REIr₃; dodatkowo przedstawiono objętości komórek elementarnych tych struktur w zależności od promienia atomowego pierwiastka RE. Choć nie jest to zależność monotoniczna, to widać tendencję wzrostu objętości wraz z promieniem atomowym.

Aby dokładniej zbadać problem obsadzenia poziomów 4f, elektronowego ciepła właściwego i stałej sprzężenia λ , autorka wykonała obliczenia za pomocą teorii dynamicznego pola średniego (DMFT), opublikowane następnie w pracy [190]. Obliczenia te wykazały silną hybrydyzację stanów 4f, oraz pozwoliły na prawidłowy opis elektronowego ciepła właściwego, dając stałą sprzężenia $\lambda_{\gamma} < 1$ w zgodności z danymi eksperymentalnymi.

Równolegle z naszymi badaniami, japońska grupa [191] wykonała pomiary anizotropii pola krytycznego H_{c2} , wnioskując o istnieniu więcej niż jednej przerwy nadprzewodzącej. Z kolei badania spektroskopii mionowej [192] pokazały, że nadprzewodnictwo w tym materiale jest typu s (przerwa nadprzewodząca jest izotropowa) i zasugerowały istnienie słabych fluktuacji spinowych w tym materiale.

Poza CeIr₃, w grupach REIr₃ lub AnIr₃ (An - aktynowiec) znajdziemy inne nadprzewodniki: LaIr₃ ($T_c = 2.5$ -3.5 K z izotropową przerwą energetyczną [193, 194]), YIr₃ ($T_c \simeq 4$ K), ThIr₃ ($T_c \simeq 5$ K) oraz materiały w których La, Y, Ce i Th zostają częściowo podstawione Gd i U (co obniża T_c) [195]. Wszystkie te nadprzewodniki są izostrukturalne z CeIr₃. Spośród nich ThIr₃ ma najwyższą temperaturę krytyczną, ale oprócz określenia struktury krystalicznej i T_c w 1965 roku [196], nie badano tego związku. Badania ThIr₃ podjęliśmy w ramach współpracy pomiędzy Politechniką Gdańską, Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu oraz AGH w Krakowie, najważniejsze wyniki ukazały się w [197].

Należy zaznaczyć, w tym rozdziale analiza będzie prowadzona wyłącznie w oparciu o strukturę elektronową. We wstępnych obliczeniach fononowych uzyskiwano urojone częstości, a dalsze próby nie były kontynuowane ze względu na długi czas obliczeniowy, spowodowany dużą liczbą atomów w komórce i koniecznością uwzględnienia oddziaływania spin-orbita.

11.1 Struktura krystaliczna

Rozdział ten rozpoczniemy krótkim przedstawieniem struktury krystalicznej rodziny $REIr_3$. W grupie lantanowców tworzących związki $REIr_3$ można wyróżnić dwie grupy: RE_H =La, Ce, Pr, Nd, których związki krystalizują w strukturze romboedrycznej, typu PuNi₃ [198], oraz RE_F =Gd, Tb, Ho, Dy, Nd, które krystalizują w strukturze regularnej, typu AuCu₃ [199, 200]. NdIr₃ [198] znalazł się w obu grupach, bowiem został on odkryty [200] w strukturze regularnej, ale późniejsze badania wskazały na strukturę romboedryczną [198] lub współistnienie dwóch faz regularnych [201]. Różnice te argumentuje się innymi warunkami syntezy [201].

W grupie aktynowców ThIr₃ występuje w strukturze romboedrycznej, podczas gdy UIr₃ w regularnej [202]. W strukturze regularnej krystalizuje również szereg materiałów MIr₃, gdzie M=Zr, Cr, Hf, Sc, Ti. Co ciekawe, ze wszystkich wymienionych, nadprzewodzące są tylko związki o strukturze romboedrycznej. Jak przedstawiono na rysunku 11.1 wszystkie spośród atomów M mają znacznie mniejszy promień atomowy niż ziemie rzadkie. Wśród ziem rzadkich RE_H mają większy rozmiar niż RE_F , co może sugerować, że to właśnie rozmiar atomu powoduje przejście do struktury romboedrycznej. Nd może zatem być przypadkiem granicznym. Wyjątkiem jest jednak Y, którego związek krystalizuje w strukturze PuNi₃, a jego promień atomowy jest mniejszy niż tych z grupy RE_F .

Na rysunku 11.2 są pokazane obie struktury. Struktura typu AuCu₃ (rysunek 11.2a) to struktura regularna prosta (grupa przestrzenna Pm-3m, nr 221) gdzie atomy są równoodległe. Struktura typu PuNi₃ (rysunek 11.2b) to struktura romboedryczna (grupa przestrzenna R-3m, nr 166). Można ją przedstawić we współrzędnych heksagonalnych, rysunek 11.2(c) z 5 atomami nierównoważnymi: Ir jest na pozycjach 3b, 6c, 18h, a RE - na pozycjach 3a i 6c. N pierwszy rzut oka można w niej wyróżnić trzy typy warstw:



Rysunek 11.2: Struktury krystaliczne związków $REIr_3$ a) typu AuCu₃, b) typu PuNi₃, c) superkomórka struktury (a) w celu unaocznienia analogii warstw atomowych w obu strukturach. Czarnym prostokątem zaznaczono płaszczyznę atomów RE-Ir w strukturze typu AuCu₃, która w strukturze typu PuNi₃ ulega dystorsji, tworząc warstwę płaszczyznę atomów Ir(18h) i płaszczyznę atomów RE(6c).

	wymiary komórki					odległość między atomami A i B				
	a	с	c/a	atom A	Ir(18h)	Ir(18h)	Ir(18h)	$\mathrm{Ir}(18\mathrm{h})/\mathrm{Ir}(6\mathrm{c})$	Ir(6c)	
				atom B	Ir(18h)	Ir(6c)	Ir(3b)	${ m Ce}(6{ m c})/{ m Ir}(6{ m c})$	Ce(3a)	
$\mathrm{Th}\mathrm{Ir}_3$	5.34	26.42	4.95		2.668	2.665	2.709	3.064	3.083	
CeIr_3	5.29	26.22	4.95		2.637	2.653	2.680	3.032	3.057	
$LaIr_3$	5.37	26.42	4.92		2.682	2.677	2.698	3.096	3.100	

Tabela 11.1: Dane krystalograficzne wybranych materiałów o strukturze romboedrycznej (typu PuNi₃): stałe sieci krystalicznej (w Å), ich stosunek i odległości między sąsiadami (w Å, podano 5 najmniejszych odległości). Dane dla LaIr₃ pochodzą z pracy [203], a dla CeIr₃ i ThIr₃ z [189] i [197].

- A: płaszczyzna atomów RE(3a)-Ir(6c) (niebieskie i czerwone atomy)
- B: płaszczyzna atomów Ir(18h) (pomarańczowe atomy)
- C: warstwa RE(6c)-Ir(3b) (granatowe i żółte atomy).

Analiza odległości międzyatomowych, podsumowanych w tabeli 11.1 pokazuje, że najbliższymi sąsiadami w komórce są atomy Ir w płaszczyźnie B oraz Ir z dwóch różnych płaszczyzn A i B ($d_{Ir(18h)-Ir(18h)} \simeq d_{Ir(18h)-Ir(6c)}$), które są bliżej siebie niż atomy Ir w płaszczyźnie B. Oznacza to, że płaszczyzny A i B tworzą blok, w którym irydy tworzą lekko zdystortowane tetraedry, które są "przerzedzone" przez atomy *RE*. Bloki te są przedzielone warstwą C ($d_{Ir(18h)-Ir(6c)} > d_{Ir(18h)-Ir(3b)}$). Taki wniosek płynie również z analizy gęstości ładunkowej, przedstawionej poniżej.

Zauważmy, że w strukturze regularnej można wyróżnić równoodległe płaszczyzny (111) RE-Ir, gdzie RE leży w środku sześciokąta, stworzonego przez atomy Ir. Aby to uwidocznić, na rysunku 11.2(d) zamieszczono superkomórkę tej struktury zorientowaną w kierunku [111], a jedną z omawianych płaszczyzn zaznaczono szarym prostokątem. Analogiczną warstwą do niej w strukturze heksagonalnej (rysunek 11.2(c)) jest warstwa RE-Ir (granatowy i pomarańczowy atom), gdzie atom RE został wysunięty poza płaszczyznę, pozostawiając gęsto upakowaną sieć Ir typu Kagome (przykładową warstwę zaznaczono czarnym prostokątem). W płaszczyźnie RE-Ir (warstwa A: niebieskie i czerwone atomy) również znajdziemy sześciokąty atomów Ir otaczające RE, ale ich upakowanie jest inne - w tej płaszczyźnie atom Ir sąsiaduje z trzema RE i trzema Ir, a w strukturze regularnej są to dwa RE i cztery Ir w płaszczyźnie. Brakujące atomy Ir (żółty atom) są pomiędzy wysuniętymi atomami RE (granatowe na rysunku).

Przejście ze struktury regularnej do heksagonalnej można zatem rozumieć w ten sposób, że atomy RE, ze względu na dużo większy promień atomowy niż Ir, "wyskoczyły" z niektórych płaszczyzn RE-Ir do przestrzeni między płaszczyznami.

W tym rozdziale omawiać będziemy trzy związki o strukturze PuNi₃: ThIr₃ i CeIr₃ oraz LaIr₃ (dla porównania). W tabeli 11.1 przedstawiono ich parametry sieci krystalicznej, które można skonfrontować z rysunkiem 11.1, gdzie widoczne są promienie atomowe Th, Ce i Ir, spośród których Ce ma najmniejszy promień. Przekłada się to na najmniejsze parametry sieci

- zarówno a, jak i c. Ich stosunek za to jest taki sam jak w przypadku ThIr₃ i większy niż w LaIr₃.

11.2 ThIr₃: nadprzewodnictwo - wyniki eksperymentalne

Analizę zaczniemy od prostszego przypadku związku ThIr₃ (swobodny atom toru nie ma obsadzonej powłoki f, konfiguracja elektronowa [Rn] $6d^27s^2$). Próbkę wykonano metodą topienia łukiem elektrycznym. Strukturę typu PUNi₃ potwierdzono za pomocą metody proszkowej dy-



Rysunek 11.3: Wyniki badań eksperymentalnych ThIr₃: a) temperaturowa zależność podatności magnetycznej (z uwzględnionym współczynnikiem demagnetyzacji), zmierzona w polu magnetycznym H = 20 Oe dla próbki chłodzonej w polu (FC) i bez pola (ZFC); na mniejszym wykresie pokazano zależność temperaturową dolnego pola magnetycznego obliczoną na podstawie pomiaru magnetyzacji w różnych polach magnetycznych, jak wyjaśniono w Dodatku D.5; b) temperaturowa zależność ciepła właściwego w pobliżu temperatury krytycznej: kropkami oznaczono wyniki eksperymentu, niebieskie linie dodano w celu wyznaczenia temperatury krytycznej zgodnie z zasadą równej entropii; c) ciepło właściwe podzielone przez temperaturę w zależności od kwadratu temperatury (kropki) zmierzone w stanie normalnym (w polu H = 60 kOe), czerwona linia to dopasowanie $\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2$; d) temperaturowa zależność elektronowej części ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym wraz z dopasowaniem funkcją eksponencjalną (zob. tekst); e) temperaturowa zależność oporności; wstawka: górne pole krytyczne wraz z dopasowaniem; f) oporność w stanie normalnym (w polu 40 kOe) wraz z dopasowaniem; g) wyniki pomiaru dyfrakcji proszkowej (kropki) wraz z dopasowaniem LeBaila (czerwona linia); refleksy ThIr₃ są dodatkowo zaznaczone zielonymi kreskami, a ThO₂ - czerwonymi.

frakcji rentgenowskiej (rysunek 11.3(g)) i przystąpiono do badań własności nadprzewodzących poprzez pomiar magnetyzacji, oporności i ciepła właściwego. Wyniki przedstawiono na rysunku 11.3(a-f).

O przejściu w stan nadprzewodzący świadczą:

- pomiary podatności magnetycznej (rysunek 11.3a), gdzie widzimy przejście do stanu diamagnetycznego w $T_c = 4.5$ K;
- pomiary oporności elektrycznej (rysunek 11.3e) ze spadkiem oporu do wartości bliskiej zeru w $T_c = 4.4$ K (określone jako temperatura w której spadek oporności wynosi 90%);
- pomiary ciepła właściwego (rysune
k ${\bf 11.3b})$ z widocznym skokiem ciepła w $T_c=4.41$ K.

Na podstawie pomiarów magnetyzacji w różnych polach obliczono $H_{c1}(T)$ (wstawka w rysunku 11.3a), a dopasowanie parabolą $H_{c1}(T) = H_{c1}(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)$ daje pole krytyczne $H_{c1}(0) = 60$ Oe (z uwzględnieniem efektu demagnetyzacji).

Górne pole krytyczne $H_{c2}(T)$ określono na podstawie pomiarów oporu w różnych polach magnetycznych (wstawka w rysunku 11.3e), a następnie za pomocą wzoru Werthamera-Helfanda-Hohenberga obliczono $H_{c2}(0) = 47$ kOe. Interesującym jest również, że w stanie normalnym (uzyskanym poprzez przyłożenie pola większego niż krytyczne) oporność w niskich temperaturach ma zależność kwadratową, $\rho = \rho_0 + AT^2$, gdzie ρ_0 jest opornością resztkową, a wyraz AT^2 może świadczyć o istotnych oddziaływaniach elektron-elektron.

Znormalizowany skok ciepła właściwego w przejściu nadprzewodzącym (rysunek 11.3b) wynosi 1.6, nieco więcej niż wartość przewidywana dla słabego oddziaływania elektron-fonon w modelu BCS (1.43). Ciepło właściwe w stanie normalnym (w polu H = 60 kOe, większym niż pole krytyczne), rysunek 11.3c), dopasowano zależnością $\frac{C}{T} = \gamma_{\text{eksp}} + \beta_{\text{eksp}} T^2$ i otrzymano $\gamma_{\rm eksp}=19.4~{\rm mJ/(mol\cdot K)^2}$ oraz $\beta=1.59~{\rm mJ/(mol\cdot K)^4}.$ Wyznaczona wartość parametru Sommerfelda zawiera zarówno elektronowe ciepło $ThIr_3$ jak również zanieczyszczeń tlenku toru, którego obecność widać w badaniu XRD na rysunku 11.3g). Od ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym odjęto fononowe ciepło właściwe, rysunek 11.3d) (zakłada się, że nie zmienia się ona przy przejściu nadprzewodzącym) aby wyznaczyć elektronowe ciepło właściwe w stanie nadprzewodzącym $C_{el}(T) = C(T) - \beta_{\text{eksp}}T^3$. Wynik dopasowano funkcją $C_{el}(T) = \gamma_{imp}T + B \exp(-\Delta/k_B T)$, gdzie $\gamma_{imp}T$ to elektronowe ciepło nienadprzewodzących zanieczyszczeń, a $B \exp(-\Delta/k_B T)$ to tzw. model α ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym, wywodzący się z teorii BCS. W ten sposób wyznaczono $\gamma_{\rm imp} = 1.8 \text{ mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})^2$ oraz przerwę nadprzewodzącą $\Delta = 0.50$ meV, przy czym z teorii BCS wartość ta wynosi $\Delta = 1.76 k_B T_c = 0.67$ meV. Ostatecznie więc współczynnik Sommerfelda ThIr₃ określono na $\gamma_{\mathrm{ThIr}_3} = \gamma - \gamma_{\mathrm{imp}} = 17.6 \mathrm{~mJ/(mol\cdot K)^2}$. Na podstawie wartości parametru β wyznaczono temperaturę Debye'a, $\Theta_D = \left(\frac{12\pi^4}{5\beta_{\text{eksp}}}nR\right)^{1/3} = 169$ K. Ze wzoru McMillana i wartości T_c określono stałą sprzężenia elektron-fono
n $\lambda_{T_c} = 0.74,$ przy założeniu typowej wartości pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* = 0.13$.

Tabela 11.2: Parametry sieci krystalicznej (typ *R-3m*, grupa przestrzenna nr 166) i pozycje atomowe ThIr₃ wyznaczone eksperymentalnie oraz obliczone w procesie optymalizacji komórki elementarnej (podane we współrzędnych heksagonalnych). Pozycje Th(3a)=(0,0,0) i Ir(3b)=(0,0,0.5) są ustalone przez symetrię.

	zmierzone						obliczone			
	a	С	Х	У	Z	a	С	Х	У	Z
stałe sieci	5.339	26.423				5.324	26.225			
Th(6c)			0	0	0.1396			0	0	0.1392
Ir(6c)			0	0	0.3333			0	0	0.3333
Ir(18h)			0.4995	0.5005	0.0829			0.4999	0.5001	0.0823

11.3 ThIr₃: struktura elektronowa

Strukturę elektronową ThIr₃ obliczono metodą pseudopotencjałów, korzystając z Quantum Espresso. Użyto pseudopotencjałów typu *ultrasoft* z potencjałem wymienno-korelacyjnym PBE, uzyskanych z biblioteki PSlibrary 1.0.0. Parametry odcięcia energii i gęstości ładunkowej ustalono odpowiednio na 60 Ry i 600 Ry. Objętość komórki elementarnej i pozycje atomowe zrelaksowano, uzyskując parametry sieci zmienione o -0.28% i -0.75% w porównaniu z danymi eksperymentalnymi (tabela 11.2). Obliczenia cyklu samouzgodnionego wykonano na siatce 12^3 punktów **k** przestrzeni odwrotnej, gęstość stanów obliczono na siatce 36^3 punktów **k**. Wyniki obliczeń pseudopotencjałowych zweryfikowano wykonując obliczenia metodą pełnego potencjału LAPW w pakiecie WIEN2k.

Na rysunku 11.4 przedstawiono gęstość stanów ThIr₃ (gęstości stanów podawane będą na formułę chemiczną, komórka prymitywna zawiera 3 f.u.). Na panelu (a) jest przedstawiona całkowita gęstość stanów oraz zrzutowana na orbitale atomowe Th i Ir. Widzimy dominację stanów elektronowych irydu.

Na rysunku 11.4(b-f) przedstawiono wkłady od kolejnych pozycji atomowych oraz wynik rzutowania na orbitale atomowe, uwzględnione w pseudopotencjałach. Konfiguracja elektronowa Ir to $[Xe]4f^{14}5d^76s^2$, przy czym w pełni obsadzone orbitale 4f tworzą głębsze pasma pół-rdzeniowe. Pasma walencyjne powstają ze zhybrydyzowanych orbitali 6s i 5d. Swobodny atom toru ma konfigurację elektronową $[Rn]6d^27s^2$, w gęstościach stanów elektronowych, poza

Tabela 11.3: Atomowa $(N_i(E_F))$ i całkowita $(N(E_F))$ gęstość stanów na poziomie Fermiego obliczone dla ThIr₃ bez SOC i z SOC.

			bez SOG	C				z SOC		
	Ir(3b)	Ir(6c)	Ir(18h)	Th(3a)	Th(6c)	Ir(3b)	Ir(6c)	Ir(18h)	Th(3a)	Th(6c)
$N_i(E_F)$	0.47	0.71	0.61	0.67	0.44	0.65	1.29	0.77	0.93	0.62
$N(E_F)$			2.45					3.46		

stanami s, p, d widzimy wkłady częściowo obsadzanych stanów 5f. W tabeli 11.3 przedstawiono wkłady do całkowitej gęstości stanów $N(E_F)$ od kolejnych atomów. Największy wkład do $N(E_F)$ (w przeliczeniu na atom) pochodzi od Ir(6c) i Th(3a) - oba atomy budują płaszczyznę torowo-irydową w strukturze krystalicznej. Trzeci największy wkład pochodzi od Ir(18h) z płaszczyzn irydowych.

Analiza ładunków Badera wykonana za pomocą programu Critic2 prowadzi do wniosku, że jeden atom Th oddaje 1.7 elektronu (a zatem prawie całość z dwóch elektronów na powłoce d) irydom (0.7 dla Ir w płaszczyznach Th-Ir i Ir-Ir oraz 0.4 dla Ir w izolowanej warstwie Th-Ir). Taka częściowa jonizacja toru jest zgodna z dość dużą różnicą elektroujemności tych dwóch pierwiastków (kolejno 1.3 i 2.2 dla Th i Ir [120]).

Szczegóły struktury elektronowej ThIr₃ są pokazane na rysunku 11.5, w postaci relacji dyspersji i gęstości stanów w pobliżu energii Fermiego, rozkładu ładunku, funkcji transportowej przewodnictwa elektrycznego i powierzchni Fermiego. W komórce prymitywnej ThIr₃ mamy 3 atomy Th i 9 atomów Ir, oznacza to aż N = 63 elektrony walencyjne, dając przynajmniej $N/2 \simeq 32$ pasma, co jest zbyt skomplikowaną strukturą, aby można ją było odczytać z rysunku. Dlatego skupimy się na zakresie od -1 do 1 eV wokół energii Fermiego, najważniejszym z



Rysunek 11.4: Gęstość stanów ThIr₃ (obliczona z SOC): a) całkowita i atomowa gęstość stanów; (b-f) gęstości stanów dla kolejnych, nierównoważnych atomów, wraz z projekcją na orbitale atomowe.

perspektywy nadprzewodnictwa.

Na rysunku 11.5(a) pokazano strukturę pasmową wzdłuż kierunków wysokiej symetrii, które są zaznaczone w strefie Brillouina na panelu (j). Poziom Fermiego przecina 4 pasma, na rysunku zaznaczone kolorem, co daje 4 płaty powierzchni Fermiego, widoczne na panelach (f-i). Dwie kieszenie dziurowe (panele f, g), scentrowane w Γ , są związane z czerwonym i niebieskim pasmem. Bardziej rozbudowany płat (panel h), związany z fioletowym pasmem, składa się z cylindrycznych powierzchni, otwartych w kierunku z oraz kieszeni scentrowanych w T. Ostatni płat (panel i) to małe kieszenie elektronowe, związane z pasmem wyrysowanym kolorem pomarańczowym.

Cylindry otwarte w kierunku z w powierzchni Fermiego są zazwyczaj związane z kwazidwuwymiarowością struktury krystalicznej, tzn. z istnieniem warstw atomowych, odizolowanych od siebie. Na rysunku 11.5(c) wyrysowano gęstość elektronową w superkomórce ThIr₃. Jak wiemy z opisu struktury krystalicznej, można tutaj wyróżnić trzy warstwy, A, B i C:

- A: płaszczyzny atomów Th(3a)-Ir(6c), wyrysowane na panelu (d), gdzie wiązania Ir-Th są bardziej metaliczne niż Ir-Ir;
- B: metaliczne płaszczyzny atomów Ir(18h);
- C: warstwy Th(6c)-Ir(3b) o charakterze wiązań podobnym do płaszczyzny A.

Budują one komórkę elementarną w sekwencji zaznaczonej na rysunku.

Najgęściej upakowana i najbardziej metaliczna jest warstwa B, ale jest ona powiązana z pozostałymi warstwami (choć więcej wiązań wyróżnić można w płaszczyźnie niż między płasz-



Rysunek 11.5: Struktura elektronowa ThIr₃ (obliczenia z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita): a) pasma wzdłuż kierunków wysokiej symetrii (pasma przecinające poziom Fermiego zaznaczono kolorem); b) gęstość stanów, c) elektronowa gęstość ładunkowa wyrysowana w dwóch komórkach elementarnych w płaszczyźnie (010); d) elektronowa gęstość ładunkowa wyrysowana w płaszczyźnie (001); e) tensor przewodnictwa elektrycznego w przybliżeniu stałego czasu relaksacji $\sigma(E)/\tau$; (f-i) powierzchnia Fermiego; j) strefa Brillouina z punktami wysokiej symetrii.

czyznami). Skala izolacji płaszczyzn nie jest zatem znacząca. Potwierdzają to obliczenia funkcji transportowej, tzn. zależnego od energii tensora przewodnictwa elektrycznego, który wyznaczono w przybliżeniu stałego czasu relaksacji przy pomocy programu BoltzTraP (zob. Dodatek D.6). Na rysunku 11.5(e) widzimy, że przewodnictwo elektronowe wzdłuż kierunków x i y jest tylko 7% większe niż w kierunku z, a zatem nie można mówić o znaczącej kwazidwuwymiarowości ThIr₃.

11.4 ThIr₃: wpływ sprzężenia spin-orbita

Th i Ir są ciężkimi pierwiastkami, można się zatem spodziewać znacznego wpływu sprzężenia spin-orbita na strukturę elektronową ThIr₃. Na Rysunku 11.6 zestawiono gęstość stanów, obliczoną bez i z uwzględnieniem SOC. Choć ich ogólny kształt jest podobny, w pobliżu energii Fermiego widzimy przesunięcia pików, które powodują, że w przypadku skalarno-relatywistycznym energia Fermiego wypada niemalże między pikami, natomiast po uwzględnieniu SOC pik spod energii Fermiego przesuwa się częściowo nad nią, i E_F wypada na jego zboczu.

Na Rysunku 11.7 zestawiono pasma elektronowe oraz gęstość stanów w mniejszym zakresie energii. Widoczne jest zjawisko odpychania pasm (anticrossing), prowadzące do inwersji pasm w różnych punktach strefy Brillouina pod wpływem SOC. Na szczególną uwagę zasługują te w okolicy E_F , zachodzące głównie w płaszczyźnie T-Y-C. Ponadto pod wpływem SOC dochodzi do przesunięć pasm, co w okolicy energii Fermiego widzimy w punkcie Γ . Prowadzi to do znacznej zmiany powierzchni Fermiego. Bez SOC składa się ona z 3 płatów - kieszeni wokół Γ , cylindra wzdłuż $\Gamma - T$ (otwartego wzdłuż kierunku [001]) i kieszonek wokół L. Pod wpływem SOC kieszeń wokół Γ zmniejsza się, a także pojawia się druga kieszeń wokół tego punktu. Cylinder staje się otwarty wzdłuż granicy strefy Brillouina (w kierunku [110]) i ma kolejną swoją część w postaci kieszeni wokół T (przez co staje się częściowo zamknięty w kierunku [001]). Przypomnijmy, że powierzchnia Fermiego otwarta w jednym z kierunków, będąca jednocześnie zamknięta wzdłuż innych (co jest realizowane w przypadku cylindrycznego kształtu) świadczy



Rysunek 11.6: Wpływ sprzężenia spin-orbita na gęstość stanów ThIr₃: a) obliczenia bez SOC; b) z SOC.



Rysunek 11.7: Wpływ sprzężenia spin-orbita na strukturę pasmową ThIr₃: a) obliczenia bez SOC; b) z SOC; pasma połączono w linie za pomocą analizy symetrii i każde oznaczono innym kolorem, aby uwidocznić zjawisko anticrossingu, dodatkowo oznaczone strzałkami. Prostokątem oznaczono rejon w którym pasma przesuwają się pod wpływem SOC; c) gęstość stanów bez SOC i z SOC; d) powierzchnia Fermiego obliczona bez SOC; e) różnica elektronowej gęstości ładunkowej policzonej z SOC i bez SOC, wyrysowana w komórce elementarnej; dodatkowymi prostokątami zaznaczono kolejne warstwy atomowe w strukturze.

o kwazidwuwymiarym charakterze kryształu. Omówione zniekształcenie cylindrycznego płatu i pojawienie się dodatkowej kieszeni wokół Γ świadczy o tym, że SOC zmniejsza charakter kwazidwuwymiarowy ThIr₃. Widać to na rysunku przedstawiającym różnicę elektronowej gęstości ładunkowej. Ładunek między atomami Th z sąsiednich płaszczyzn, a także między atomami Ir z sąsiednich płaszczyzn, jest większy w obliczeniach z SOC niż bez SOC, kosztem ładunku między Th i Ir w płaszczyźnie. Oznacza to, że międzypłaszczyznowe wiązania metaliczne są wzmocnione przez oddziaływanie spin-orbita, redukując separację płaszczyzn. Ponadto rośnie gęstość ładunkowa metalicznych płaszczyzn Ir-Ir. Prowadzi to do zwiększenia gęstości stanów na poziomie Fermiego, $N(E_F)$, z wartości 2.45 do 3.46 eV⁻¹/f.u., co przedstawiono w tabeli 11.3. Umieszczono w niej również $N(E_F)$ pochodzące od kolejnych atomów, dzięki czemu można zaobserwować, że wzrost pochodzi głównie od atomów Ir(6c) i Th(3a), tworzących płaszczyznę torowo-irydową.

11.5 ThIr₃: analiza elektronowego ciepła właściwego i T_c

Parametr Sommerfelda, obliczony na podstawie gęstości stanów elektronowych, wynosi 8.15 mJ/(mol $\rm K^2)$ z SOC i 5.76 mJ/(mol $\rm K^2)$ bez SOC. Przypomnijmy, że wartość ekspe

rymentalna jest równa $\gamma_{\rm eksp} = 17.6 \text{ mJ/(mol K}^2)$, co poprzez relację $\gamma_{\rm eksp} = (1 + \lambda_{\gamma})\gamma_{\rm pasm}$ daje oszacowanie stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda_{\gamma} = 1.16$ z SOC (i 2.06 bez SOC). Jest to wartość znacząco większa od tej, uzyskanej ze wzoru McMillana i temperatury krytycznej, $\lambda_{T_c} = 0.74$. Niestety, dla ThIr₃ nie udało się przeprowadzić obliczeń fononowych oraz funkcji sprzężenia Eliashberga, zatem nie możliwe było uzyskanie dodatkowego źródła informacji na temat λ . Przyjmując wartość $\lambda = 1.16$, wzór McMillana (przy standardowym $\mu^* = 0.13$) dałby temperaturę krytyczną $T_{c,0} = 10.6 \text{ K}$ dużo powyżej eksperymentalnej $T_c \simeq 4.5 \text{ K}$.

Przyczyną obniżenia temperatury krytycznej może być oddziaływanie elektron-elektron, które przejawia się w danych eksperymentalnych w postaci kwadratowej zależności oporu od temperatury, jak również w zwiększonej wartości podatności magnetycznej: wartość zmierzona $\chi = 40 \cdot 10^{-5}$ emu/mol jest cztery razy większa, niż podatność paramagnetyczna Pauliego wyznaczona na podstawie struktury elektronowej, $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F) = 11 \cdot 10^{-5}$ emu/mol.

W takim przypadku zwiększone efekty deparujące oddziaływań elektronowych można, w pół-empiryczny sposób, wziąć pod uwagę wprowadzając parametr sprzężenia fluktuacji spinowych $\lambda_{\rm sf}$, podobnie jak w metalicznym Rh, dyskutowanym w rozdziale dotyczącym faz Lavesa. Przypomnijmy, aby wziąć to pod uwagę w oszacowaniu λ , korzysta się ze zmodyfikowanego wzoru McMillana [127],

$$T_{\rm c,eff} = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda_{\rm eff})}{\lambda_{\rm eff} - \mu_{\rm eff}^*(1+0.62\lambda_{\rm eff})}\right).$$
 (11.1)

gdzie parametr $\lambda_{\rm sf}$ uwzględnia się poprzez renormalizację stałej sprzężenia λ :

$$\lambda_{\rm eff} = \frac{\lambda}{1 + \lambda_{\rm sf}} \tag{11.2}$$

oraz pseudopotencjału kulombowskiego μ^* :

$$\mu_{\rm eff}^* = \frac{\mu^* + \lambda_{\rm sf}}{1 + \lambda_{\rm sf}}.$$
(11.3)

Obecność fluktuacji spinowych prowadzi do obniżenia T_c ale również do podwyższenia elektronowego ciepła właściwego. W takim przypadku $\gamma_{\text{eksp}} = \gamma_{\text{pasm}}(1 + \lambda + \lambda_{\text{sf}})$, gdzie λ pochodzi od oddziaływań elektron-fonon. Przyjmując niewielką $\lambda_{\text{sf}} = 0.1$ z wartości $\lambda_{\gamma} = 1.158$ uzyskalibyśmy $\lambda = 1.058$. Daje to zamiast standardowego $\mu^* = 0.13$ zrenormalizowaną wartość $\mu_{\text{eff}}^* = 0.209$ oraz $\lambda_{\text{eff}} = 0.96$. W efekcie obniżeniu ulega temperatura krytyczna, do wartości $T_{\text{c,eff}} = 4.5$ K, równej eksperymentalnej. Zatem przyjęcie, że w ThIr₃ mamy do czynienia z zachowaniem typu cieczy Fermiego (podbicie podatności magnetycznej, kwadratowa zależność oporu od temperatury, dodatkowa renormalizacja elektronowego ciepła właściwego) i uwzględnienie silniejszych oddziaływań elektronowych poprzez pół-empiryczny parametr $\lambda_{\text{sf}} = 0.1$ pozwala konsystentnie wyjaśnić wartości temperatury krytycznej oraz elektronowego ciepła właściwego.

11.6 CeIr₃: nadprzewodnictwo - wyniki eksperymentalne

Przejdźmy teraz do analizy własności elektronowych i nadprzewodzących CeIr₃ i zbadania, jak silne okażą się w tym materiale korelacje elektronowe. Zaczniemy od przedstawienia własności

nadprzewodzących. Polikrystaliczna próbka CeIr₃ została wykonana metodą topienia za pomocą łuku elektrycznego. Analiza dyfraktogramu na rysunku 11.8(e) pokazała, że CeIr₃ to jedyna faza w tej próbce oraz potwierdziła jej romboedryczną strukturę krystaliczną. Następnie zmierzono jej podatność magnetyczną, ciepło właściwe i oporność elektryczną. Na rysunku 11.8 przedstawiono wyniki pomiarów.

Przejście w stan nadprzewodzący przejawia się jako przejście w stan diamagnetyczny w $T_c = 2.47$ K, skok ciepła właściwego w $T_c = 2.46$ K oraz jako nagły spadek oporu do wartości bliskiej zeru w $T_c = 2.75$ K. Z pomiaru ciepła właściwego w stanie normalnym wyznaczono współczynnik Sommerfelda $\gamma_{\text{eksp}} = 25.1 \text{ mJ/(mol}\cdot\text{K}^2)$ oraz temperaturę Debye'a 142 K. Na tej podstawie, za pomocą wzoru McMillana, wyznaczono stałą sprzężenia elektron-fonon $\lambda_{T_c} = 0.63$ (przy pseudopotencjale kulombowskim $\mu^* = 0.13$), co sugeruje słabe bądź umiarkowane oddziaływanie elektron-fonon w tym materiale.

Uzyskano znormalizowany skok ciepła właściwego $\frac{\Delta C(T_c)}{\gamma T_c} = 1.24$ poniżej wartości granicznej, wynikającej z teorii BCS (1.43). Potwierdza to słabe sprzężenie elektron-fonon w CeIr₃ oraz może sugerować podbicie wartości γ . Sama wartość γ , choć jest dość wysoka, nie kwalifikuje CeIr₃ jako ciężkofermionowego nadprzewodnika. Przyjmuje się, że ciężkofermionowe materiały to takie, dla których γ jest większa niż 100 mJ/(mol·K²) [204]. Warto dodać, że skok ciepła poniżej wartości 1.43 obserwowano m.in. w niecentrosymetrycznych nadprzewodnikach zawie-



Rysunek 11.8: Pomiary nadprzewodnictwa w CeIr₃: a) podatność magnetyczna, b) ciepło właściwe, c) ciepło właściwe w stanie normalnym, d) oporność. Oznaczenia wyjaśniono w podpisie rysunku 11.3.

rających tor: Th₇Fe₃ [205] czy ThCoC₂ [206], w których postuluje się obecność dwóch przerw nadprzewodzących (Th₇Fe₃) lub przerwy typu d (ThCoC₂ [207]). Jak wspomniano wcześniej, w CeIr₃ pomiary μ SR [192] sugerują jednak obecność przerwy typu s i jednocześnie sugerują obecność fluktuacji spinowych.

Na podstawie pomiarów magnetyzacji w różnych polach magnetycznych uzyskano dolne pole krytyczne $H_{c1}(T = 0) = 173$ Oe (po uwzględnieniu czynnika demagnetyzującego), a na podstawie pomiarów oporu w różnych polach magnetycznych: $H_{c2} \simeq 3.6$ T. Obliczony na tej podstawie [189] parametr Ginzburga-Landaua jest równy 17, co wskazuje na nadprzewodnictwo II rodzaju.

11.7 CeIr₃: obsadzenie stanu 4f - badania doświadczalne

W celu ustalenia walencyjności ceru w CeIr₃, dr inż. Marcin Łapiński z Politechniki Gdańskiej wykonał pomiary metodą core XPS (ang. X-ray photoelectron spectroscopy) na omawianych próbkach. Wyniki przedstawiono na rysunku 11.9(a). Pomiar core XPS polega na naświetlaniu próbki promieniami X, aby doprowadzić do efektu fotoelektrycznego, tzn. wybicia elektronów z próbki (tutaj ze stanów rdzeniowych), oraz pomiarze energii kinetycznej wybitych elektronów. W efekcie uzyskuje się widmo strumienia fotoelektronów w zależności od ich energii kinetycznej, co można przeliczyć na zależność od energii wiazania na poziomach rdzeniowych. Energia wiązania tych elektronów zależy od ich środowiska elektronowego, a zatem po pozycji piku możemy rozpoznać, jakiego pierwiastka i jakiego stanu elektronowego dane maksimum intensywności dotyczy. Intensywność pików daje ilościową informację na temat koncentracji pierwiastków w materiale lub obsadzenia ich orbitali. W omawianym przypadku dobrano zakres promieniowania tak, aby efekt fotoelektryczny dotyczył elektronów 3d ceru, obsadzających rozszczepione stany $3d_{5/2}$ i $3d_{3/2}$. W konsekwencji, na widmie widać sześć pików - dla każdego obsadzenia stanu 4fw konfiguracji $3d^94f^0$, $3d^94f^1$ i $3d^94f^2$. Zauważmy, że pojawienie się jednocześnie pików f^0 i f^1 świadczy o walencyjności pośredniej, natomiast pik f^2 pochodzi od ekranowania dziury po wybitym elektronie przez pasma walencyjne przed stanami f, a zatem jego obecność świadczy o hybrydyzacji stanów f z pasmami walencyjnymi [208].

Najprostszym sposobem obliczenia obsadzenia orbitalu f jest względna intensywność piku f^1 równa $n(f^1) = I(f^1)/(I(f^0) + I(f^1) + I(f^2)) = 0.62$, co sugerowałoby że Ce w CeIr₃ jest istotnie w stanie walencyjności pośredniej między Ce⁺³ i Ce⁺⁴ (stan f częściowo obsadzony).

Z drugiej strony teoria Gunnarssona-Schonhammera [209] mówi, aby obsadzenie to liczyć na podstawie względnej intensywności piku f^0 , a wówczas $n_f = I(f^0)/(I(f^0) + I(f^1) + I(f^2)) =$ 0.05, co sugerowałoby niemal wyłączną obecność stanów Ce⁺⁴ (brak obsadzenia stanu f). Ponadto względna intensywność piku f^2 równa $I(f^2)/(I(f^0)+I(f^1)+I(f^2)) = 0.31$ daje informację o hybrydyzacji [209] równej $\Delta = 200$ meV.

Na rysunku 11.9(b) przedstawiono widmo XPS znanego związku o pośredniej walencyjności CePd₃ [209] który, inaczej niż CeIr₃, krystalizuje w strukturze regularnej. Ich widma są jednak podobne, ze zbliżonym stosunkiem intensywności pików $I(f^0) : I(f^1) : I(f^2) = 0.05 : 0.65 : 0.3$, w związku z czym obsadzenie stanu f zgodnie z teorią Gunnarssona-Schonhammera jest tu


Rysunek 11.9: Dane eksperymentalne na temat obsadzenia stanu 4f: a) spektrum 3d core XPS, które zostało poddane dekonwolucji w celu znalezieniu pików odpowiadających kolejnym stanom $4f^0$, $4f^1$, $4f^2$; b) dla porównania - spektrum 3d core XPS dla CePd₃ [209]; podobieństwo tego spektrum do CeIr₃ ujawnia podobieństwo w obsadzeniu stanu 4f w tych materiałach (w obu jest duża energia hybrydyzacji); c) spektrum uzyskane metodą LIII XAS (*X-ray absorption spectrum*) dla różnych związków ceru [210, 211], wraz z obliczoną na tej podstawie walencyjnością, równą $4 - n_f$; kolorem oznaczono materiału typu Ce M_3 ; d) podatność magnetyczna wraz z dopasowanym modelem opisanym w tekście, uwzględniającym pośrednią walencyjność.

również bliskie zeru. Z drugiej strony, widmo badania XAS (ang. X-ray absorption spectroscopy) CePd₃, pokazane na rysunku 11.9(c), wskazuje na obsadzenie stanu f równe 0.77 [211].

Na rysunku 11.9(c) widoczne są również widma XAS ceru w jego dwóch fazach γ i α oraz innych związków ceru wraz z liczbą wskazującą ich walencyjność v, przy czym obsadzenie stanu f jest liczone jako n(f) = 4 - v. Związki Ce M_3 zostały oznaczone kolorami. Z wyjątkiem CeSn₃, która ma obsadzenie n(f) bliskie 1 (podobnie jak Ce w fazie α), wszystkie te związki mają n(f)w przedziale 0.64-0.76 (podobnie jak Ce w fazie α). Spośród przedstawionych związków tylko CeCo₃ krystalizuje w strukturze romboedrycznej, a zatem jest izostrukturalny i izoelektronowy z CeIr₃. W CeCo₃ stwierdzono obsadzenie n(f) = 0.64, podobne do obsadzenia w CeIr₃ liczonego na podstawie intensywności piku f^1 , co mogłoby potwierdzać wyższość tego podejścia nad podejściem Gunnarssona-Schonhammera.

Obsadzenia na podobnym poziomie postulowano również we wcześniejszych pracach w stopach na bazie CeIr₃. Analiza zależności temperatury krytycznej od zawartości Ce [187] w związkach $\operatorname{Ce}_{x}\operatorname{La}_{1-x}\operatorname{Ir}_{3}$ i $\operatorname{Ce}_{x}\operatorname{Th}_{1-x}\operatorname{Ir}_{3}$ sugeruje obsadzenie stanu 4f na poziomie $n_{f} = 0.6$. Badania te opierały się założeniu, że obsadzenie stanu 4f konkuruje ze stanem nadprzewodzącym i że temperatura krytyczna spada liniowo wraz ze wzrostem obsadzenia stanu 4f.

Z drugiej strony analiza podatności magnetycznej CeIr₃ sugeruje obsadzenie poziomu 4fbliskie zeru. Podatność magnetyczną, zmierzoną w stanie normalnym (przy przyłożonym polu przekraczającym pole krytyczne) przedstawiono na rysunku 11.9(b). Niestety problemem analizy podatności jest fakt, że zakłada ona silnie "atomowy" obraz własności magnetycznych jonów Ce, w którym przyjmujemy, że obsadzony poziom $4f^1$ jest źródłem momentu magnetycznego 2.54 μ_B . Efekty hybrydyzacyjne są uwzględniane w sposób mocno przybliżony, głównie jako czynnik obniżający obsadzenie "atomowych" stanów f, a nie opisujący ich pasmowy charakter. W konsekwencji dopasowuje się tutaj model

$$\chi(T) = \chi_0 + \chi_{\rm imp}(T) + \chi_{ICF}(T), \qquad (11.4)$$

który zakłada obecność 3 wkładów do podatności magnetycznej: (1) składowe podatności niezależne od temperatury χ_0 (typu Pauliego); (2) podatność typu Curie-Weissa, pochodzącą od paramagnetycznych tlenków ceru bądź nieskompensowanych jonów Ce³⁺ na granicach ziaren polikrystalicznych (jeśli są obecne) $\chi_{imp}(T) = \frac{C_{imp}}{T - T_{imp}}$; oraz (3) podatność wynikającą z walencyjności pośredniej, opisaną modelem ICF (ang. *inter-configuration fluctuation*), $\chi_{ICF}(T)$.

Postać tej ostatniej została zapostulowana w artykule [212] dla atomów, które mają obsadzenie orbitala 4f pośrednie między stanem n-1 i n, przy czym poziomy energetyczne E_n i E_{n-1} różnią się o $E_{\text{ex}} = E_n - E_{n-1}$. Bierze ona pod uwagę przejście między stanami ze względu fluktuacje termiczne, a także ze względu na hybrydyzację z innymi pasmami przewodnictwa w strukturze elektronowej. Uwzględnia się to poprzez wprowadzenie efektywnej temperatury $T' = T + T_{\text{sf}}$ w sumie statystycznej $Z = \sum_i \exp(-\frac{E_i}{k_B T'}) \simeq N \exp(-\frac{E_{\text{ex}}}{k_B (T+T_{\text{sf}})})$, co prowadzi do wzoru

$$\chi_{ICF}(T) = N \frac{\mu_n^2 \nu(T) + \mu_{n-1}^2 (1 - \nu(T))}{3k_B (T + T_{\rm sf})}$$
(11.5)

gdzie

• częściowe obsadzenie $\nu(T)$ stanu $4f^n$ jest dane wzorem

$$\nu(T) = \frac{2J_n + 1}{2J_n + 1 + (2J_{n-1} + 1)\exp\{-E_{\rm ex}/(k_B(T + T_{\rm sf}))\}};$$
(11.6)

- $T_{\rm sf}$ to temperatura fluktuacji spinowych, związana z hybrydyzacją stanu 4f z pasmami przewodnictwa wzorem $k_B T_{\rm sf} = \Delta \exp(\frac{-E_{\rm ex}}{\Delta})$, gdzie Δ to energia hybrydyzacji;
- μ_n to efektywny moment magnetyczny $\mu_n = g\sqrt{J_n(J_n+1)}$, gdzie w g uwzględniamy sprzężenie spin-orbita, $g = \frac{3J_n(J_n+1)+S_n(S_n+1)-L_n(L_n+1)}{2J_n(J_n+1)}$.

W przypadku Ce, jak widać na widmie XPS (rysunek 11.9a) stan $4f^0$ (oznaczający walencyjność Ce⁺⁴) jest wyżej energetycznie niż $4f^1$ (oznaczający walencyjność Ce⁺³), a zatem $n = \text{Ce}^{+4}$ i $n - 1 = \text{Ce}^{+3}$. Dla stanu Ce⁺³ (z obsadzonym orbitalem 4f) mamy moment orbitalny L = 3 i spinowy S = 1/2, co daje całkowity moment orbitalny $J_1 = 5/2$ i w konsekwencji $\mu_{Ce^{+3}} \equiv \mu_{n-1} = 2.54 \mu_B$. Dla Ce⁺⁴ (z nieobsadzonym orbitalem 4f) mamy $J_0 = 0$ i $\mu_{Ce^{+4}} \equiv \mu_n = 0$.

Dla Ce mamy więc

$$\chi_{ICF}(T) = N \frac{\mu_{Ce^{+3}}^2 (1 - \nu(T))}{3k_B (T + T_{sf})}$$
(11.7)

oraz

$$\nu(T) = \frac{1}{1 + 6 \exp\{-E_{\rm ex}/(k_B(T + T_{\rm sf}))\}}$$
(11.8)

gdzie częściowe obsadzenie $\nu(T)$ utożsamiamy z prawdopodobieństwem konfiguracji $4f^0$, a $1 - \nu(T)$ będzie obsadzeniem poziomu $4f^1$.

W wyniku dopasowania modelu do zmierzonej podatności otrzymano $T_{\rm sf} = 223$ K, $E_{\rm ex} = 260$ meV, $C_{\rm imp} = 0.004$ emu·K/mol, $T_{\rm imp} = -3$ K i $\chi_0 = 5.5 \cdot 10^{-5}$ emu/mol. Obliczone na tej podstawie obsadzenie wynosi $1 - \nu(T) = 0$ dla T = 0 K i tylko nieznacznie zmienia się z temperaturą, co w modelu jest zgodne z występowaniem ceru w stanie Ce⁴⁺. Taki wynik modelu jest spowodowany niemagnetycznym charakterem związku, większość magnetycznego sygnału model przypisał zanieczyszczeniom. Ponadto obliczona na podstawie $T_{\rm sf}$ i $E_{\rm ex}$ energia hybrydyzacji wynosi $\Delta = 135$ meV, a zatem jest niższa, niż uzyskana na podstawie pomiarów XPS. Obsadzenie poziomu 4f stało się zatem kolejną własnością CeIr₃, którą będziemy weryfikować obliczeniami *ab initio*.

11.8 CeIr₃: obliczenia metodami GGA i GGA+U

Ponieważ orbitale 4f są znacznie zlokalizowane, prowadzić to może do występowania silnych oddziaływań kulombowskich pomiędzy elektronami (tzw. silnych korelacji elektronowych). Z tego powodu w materiałach zawierających pierwiastki z częściowo obsadzonymi orbitalami 4f, przybliżenia potencjału wymienno-korelacyjnego typu lokalnej gęstości (LDA czy GGA) zwykle nie są wystarczające do poprawnego opisu oddziaływań kulombowskich. W takiej sytuacji najczęściej korzysta się z metody GGA+U, która oprócz potencjału wymienno-korelacyjnego GGA umożliwia dodanie oddziaływania kulombowskiego *on-site* stanów 4f, mierzonego parametrem U, ale ze znacznym pominięciem efektów hybrydyzacji tych stanów z pozostałymi pasmami. W efekcie, dodanie parametru U często obniża obsadzenie stanów 4f, przesuwając piki ich gęstości stanów powyżej poziomu Fermiego. W tym podrozdziale przedstawiona zostanie struktura elektronowa CeIr₃, obliczoną metodami GGA i GGA+U. Uzyskano je za pomocą metody LAPW z pełnym potencjałem, zaimplementowanej w pakiecie WIEN2k. Użyto potencjału wymiennokorelacyjnego GGA w parametryzacji PBE, promienie sfer MT (*muffin-tin*) ustalono na 2.48 a_0 dla Ir i 2.90 a_0 dla Ce.

Obliczenia rozpoczęto od optymalizacji komórki elementarnej poprzez obliczenia energii całkowitej dla różnych parametrów sieci i dopasowanie równania stanu, a także relaksację pozycji atomowych poprzez minimalizację sił działających na atomy. Wyniki przedstawiono w tabeli 11.4), gdzie zestawiono je z danymi eksperymentalnymi. Uzyskane stałe sieci a i c są większe kolejno o 0.66% i 1.1% w stosunku do danych eksperymentalnych.

0.55007

0.4993

0.0829

							· ·			
	zmierzone				obliczone					
	a	с	Х	У	\mathbf{Z}	a	с	х	у	\mathbf{Z}
stałe sieci	5.280	26.166				5.315	26.454			
Ce(6c)			0	0	0.1395			0	0	0.1392
Ir(6c)			0	0	0.3334			0	0	0.3332

0.0824

0.5007

0.4993

Tabela 11.4: Parametry sieci krystalicznej (typ R - 3m, grupa przestrzenna nr 166) i pozycje atomowe CeIr₃ wyznaczone eksperymentalnie oraz obliczone w procesie optymalizacji sieci (podane we współrzędnych heksagonalnych). Pozycje Ce(3a)=(0,0,0) i Ir(3b)=(0,0,0.5) są ustalone przez symetrię.

Następnie obliczono parametr U metodą domieszki (metoda Novaka, przedstawiona we wstępie). Uzyskano $U_{\text{eff}} = U - J = 5$ eV, co pokrywa się z typową, stosowaną dla ceru (wynikającą z obliczeń i eksperymentów wykonanych dla wielu związków cerowych [66]) wartością U = 6 eV i $J = 1 \text{ eV}^1$ Następnie przystąpiono do wyboru sposobu uwzględniania tzw. efektu podwójnego liczenia (double-counting), tzn. podwójnego uwzględnienia oddziaływania kulombowskiego w hamiltonianie: poprzez nowy wyraz związany z U oraz poprzez potencjał wymienno-korelacyjny, uwzględniany w GGA. Najpopularniejszymi metodami są SIC (self-interaction correction) oraz AMF (around mean field). Przetestowano obie metody, a wynik w postaci gestości stanów jest przedstawiony na rysunku 11.10. Metoda AMF prowadziła do niezerowego momentu magnetycznego Ce (0.1 μ_B na atom), w sprzeczności z pomiarami podatności magnetycznej CeIr₃. Dla metody SIC zbadano wpływ doboru wartości parametru U, co pokazuje rysunek 11.10(a,d). Dla U = 0, pik w gestości stanów, związany ze zlokalizowanymi stanami 4f, jest ulokowany tuż ponad poziomem Fermiego, tak iż jego "ogon" jeszcze ma wkład w $N(E_F)$. Dla niezerowego U pik ten jest po pierwsze rozszczepiony na dwa piki, a po drugie jest przesunięty (o U/2) dalej powyżej poziomu Fermiego - tym dalej, im większe jest U. Jest to zgodne z dyskutowanymi we wstępie teoretycznym przewidywaniami. Poza GGA+U, przetestowano metodę hybrydowego funkcjonału Hartree-Focka, który uwzględnia efekt wymiany w sposób dokładny (zakładając standardowy parametr $\alpha = 0.25$ określający część potencjału wymienno-korelacyjnego, jaka ma być zamieniony na funkcjonał Hartree-Focka). Wynik w postaci gęstości stanów umieszczony jest na rysunku 11.10(c, f) i jest zbieżny z wynikiem metody SIC dla niewielkiego U.

Ostatecznie dalsze obliczenia prowadzono dla GGA+U z metodą SIC i wartością U = 5 eV.

Na rysunku 11.11 przedstawiono gęstość stanów CeIr₃ obliczoną bez U, z U = 5 eV oraz - jako referencję - LaIr₃, który jest izostrukturalny z CeIr₃ i różni się tylko brakiem elektronu f (pierwiastki La i Ce sąsiadują w układzie okresowym). Na rysunku 11.12 przedstawiono orbitalne wkłady do gęstości stanów CeIr₃, obliczone z uwzględnieniem U.

Gęstość stanów LaIr₃, podobnie jak w przypadku wcześniej omówionego ThIr₃, składa się ze stanów s irydu o energii od -8 do -6 eV poniżej E_F oraz pasma walencyjnego uformowanego przez stany d irydu. Stany La mają mniejszy wkład. W przypadku CeIr₃ (liczonego bez U)

Ir(18h)

¹Zgodnie z rekomendacjami pakietu WIEN2k, stosowano wartość efektywną parametru $U_{\text{eff}} = U - J$, oznaczaną dalej jako U i brano J = 0.



Rysunek 11.10: Porównanie różnych zastosowanych metod obliczeniowych w CeIr₃: gęstość stanów dla spinu w górę (dodatnie wartości) i spinu w dół (oznaczany jako ujemny) obliczony a) metodą GGA+U SIC dla różnych wartości U; b) metodą GGA+U AMF dla U = 5 eV; c) metodą hybrydowego funkcjonału Hartree-Focka (dla $\alpha = 0.25$) oraz (d-f) to samo ale w mniejszym zakresie energii. Na panelu (e) na gęstość stanów spinu w górę naniesiono fioletową linią wartość dla spinu w dół, aby ujawnić, że w tym przypadku nie są one sobie równe (jest to jedyny taki przypadek), co oznacza, że moment magnetyczny nie jest zerowy przy obliczeniach metodą AMF.

gęstość stanów wygląda bardzo podobnie, z tym że poziom Fermiego jest przesunięty w stronę wyższych energii (ponieważ Ce ma o 1 elektron więcej niż La) oraz pojawiają się dodatkowe stany 4f ceru, które formują pik w DOS w okolicach poziomu Fermiego (z centrum piku w okolicy 0.75 eV powyżej E_F). Gdy uwzględnione jest oddziaływanie kulombowskie poprzez parametr U, stany f są przesuwane powyżej poziomu Fermiego tak, iż nie ma ich na poziomie Fermiego. Wówczas gęstość stanów CeIr₃ w pobliżu energii Fermiego, w porównaniu z LaIr₃, wygląda jakby został zastosowany model sztywnego pasma, tzn. pasma mają ten sam kształt, ale przesuwa się E_F .

Efekt przesunięcia stanów f powyżej poziomu Fermiego potwierdza tabela 11.5, gdzie przedstawiono obsadzenie orbitali CeIr₃ (obliczone jako całki z gęstości stanów wewnątrz sfer MT, dla U = 0 i U = 5 eV) oraz LaIr₃. Gdy U nie jest uwzględnione, stany o charakterze f dla Ce obsadza sumarycznie około 1 elektron (na atom), niemniej stan ten ma charakter pasmowy, z równym rozłożeniem pomiędzy dwa kierunki spinu, dając zerowy moment magnetyczny. Gdy włącza się U, obsadzenie to spada do około 0.2 i wzrasta obsadzenie orbitali d. Należy zauważyć, że żadna z tych wartości nie jest zgodna z danymi eksperymentalnymi - ani z badaniami XPS, ani z analizą podatności magnetycznej.

W przypadku La
Ir $_3$ obsadzenie fjest na poziomie oblicz
onego zU (a orbitalu d - takie jak

bez U), a ponieważ La w konfiguracji elektronowej ma pusty stan 4f, to to częściowe obsadzenie wynika z efektu hybrydyzacji stanów d z pustymi stanami f. W przypadku CeIr₃ obliczonego z U można więc założyć podobny scenariusz, a wyższe obsadzenie orbitalu d w porównaniu z LaIr₃ wynika z faktu, że elektron z orbitalu f ceru został oddany orbitalowi d irydu.

Warto przy tym zwrócić uwagę, że we wszystkich przypadkach spośród atomów ziem rzadkich, najmniej elektronów w sferze otaczającej atom (zwłaszcza o orbitalnym charakterze d) ma atom w pozycji (3a). Jest to atom należący do płaszczyzny RE-Ir, a zatem transfer ładunku może być wynikiem częściowo jonowego charakteru wiązań RE-Ir.

Uwzględnienie oddziaływań kulombowskich wyraźnie wpływa na wartość gęstości stanów na poziomie Fermiego, $N(E_F)$. Dla U = 0 największy wkład do $N(E_F)$ pochodzi od atomów Ce, natomiast spośród Ir największe wkłady mają atomy w pozycji 18h i 6c, a zatem te należące do płaszczyzn Ir-Ir i Ce-Ir. Dla U = 5 eV, z powodu przesunięcia stanów 4f powyżej E_F , wkład do $N(E_F)$ od stanów 4f maleje 6-krotnie, maleją również wkłady pochodzące od atomów Ir z pozycji 18h i 3b. Największą gęstość na poziomie Fermiego ma teraz Ir z pozycji 6c, a zatem ten w płaszczyźnie Ce-Ir. Podobnie jest w przypadku LaIr₃.

Na Rysunku 11.13 przedstawiono strukturę pasmową CeIr₃ w wąskim zakresie energii wokół E_F oraz powierzchnie Fermiego. Gdy nie uwzględniamy U, a więc korelacje elektronowe są uwzględnione tylko przez potencjał wymienno-korelacyjny GGA, poziom Fermiego przecinają



Rysunek 11.11: Całkowita oraz parcjalna gęstość stanów obliczona dla: a) CeIr₃ metodą GGA (U = 0); b) CeIr₃ metodą GGA+U (U = 5 eV); c) LaIr₃ metodą GGA. W drugim rzędzie pokazano zbliżenie na zakres przy energii Fermiego.



Rysunek 11.12: Wkład orbitalny do gęstości stanów od nierównoważnych atomów w CeIr₃, obliczony metodą GGA+U (U = 5 eV).

cztery pasma, tworząc czteropłatową powierzchnię Fermiego. Na kolejnych panelach (a-d) wyróżnić możemy: (a) małą kieszeń dziurową, centrowaną w Γ , związaną z pasmem wyrysowanym kolorem czerwonym; (b) większą kieszeń dziurową, centrowaną w Γ i połączoną z tubami rozciągającymi się w kierunku z, związane z niebieskim pasmem; (c) dziurowy cylinder wokół osi z, połączony z cylindrami w kierunkach osi xy, centrowanymi na ścianie strefy Brilloina, związane z fioletowym pasmem; oraz (d) małe kieszenie elektronowe na ścianach strefy Brillouina wokół punktu L, związane z pomarańczowym pasmem. Zauważmy, że pasma te są zdegenerowane w różnych punktach wokół Γ , natomiast wokół punktu T związanego z kierunkiem z w strukturze - odseparowane od siebie. Ponadto pasma wzdłuż kierunku C - C' związanego z płaszczyzną xyw strukturze mają paraboliczny kształt, podobnie jak elektrony swobodne. Jest to związane z warstwowym charakterem tej struktury, w której mamy metaliczne warstwy Ir, w których ładunek płynie swobodnie, natomiast wzdłuż osi z transport ładunkowy jest utrudniony. Potwierdza to również cylindryczny kształt trzeciego płatu powierzchni Fermiego. Wszystkie, wyróżnione powyżej pasma, mieszczą się w zakresie energetycznym od -0.4 eV do 0.2 eV wokół E_F . Powyżej tego zakresu znajdziemy płaskie pasma silniej zlokalizowanych stanów 4f.

Gdy włączamy U = 5 eV, stany 4f są przesunięte daleko poza E_F i zwiększa się dyspersyjność pasm przecinających E_F , które teraz obejmują zakres od -0.4 eV do 0.8 eV wokół E_F . Rośnie też prędkość Fermiego. W związku ze zmianami pasm, pod wpływem U zanika pierwszy płat powierzchni Fermiego, a pozostałe zmieniają swoją topologię. W drugim płacie dodatkowe cylindry odrywają się od części głównej, tworząc osobne kieszenie; w trzecim płacie zamyka-

Tabela 11.5: Obsadzenie orbitali CeIr₃ bez U i z U oraz LaIr₃: dla każdego atomu nierównoważnego przedstawiono liczbę jego elektronów walencyjnych wynikającą z konfiguracji elektronowej (VEC) oraz całkowity ładunek Q i obsadzenia orbitali n_i (*i*- nr orbitalu) obliczone jako całka z gęstości stanów (wyrażone w jednostkach ładunku elektronu e) obliczona wewnątrz sfery otaczającej atom (wobec czego ładunek znajdujący się pomiędzy sferami nie jest wliczany), a także wkład tych orbitali do $N(E_F)$.

	${ m CeIr3~GGA+SOC}$				CeIr3 GGA+SOC+U					
	Ce(6c)	Ce(3a)	Ir(18h)	Ir(6c)	Ir(3b)	Ce(6c)	Ce(3a)	Ir(18h)	Ir(6c)	Ir(3b)
VEC	4	4	9	9	9	4	4	9	9	9
Q(e)	2.69	2.50	7.52	7.52	7.48	2.08	1.85	7.67	7.67	7.69
n_s	0.18	0.15	0.55	0.55	0.54	0.19	0.15	0.55	0.52	0.54
n_p	0.33	0.31	0.42	0.42	0.39	0.33	0.31	0.43	0.39	0.40
n_d	1.11	0.98	6.48	6.48	6.48	1.32	1.16	6.62	6.68	6.69
n_f	1.04	1.05				0.21	0.20			
$N(E_F)$	1.21	2.22	0.72	0.72	0.61	0.22	0.28	0.59	0.74	0.52
	$\fbox{LaIr3 GGA + SOC}$				-					
	La(6c)	La(3a)	Ir(18h)	Ir(6c)	Ir(3b)					
VEC	3	3	9	9	9					
Q(e)	1.17	1.05	7.51	7.46	7.50					
n_s	0.08	0.07	0.55	0.52	0.55					
n_p	0.32	0.31	0.40	0.37	0.37					
n_d	0.61	0.53	6.49	6.51	6.51					
n_f	0.15	0.14								
$N(E_F)$	0.16	0.20	0.94	1.29	1.27					

ją się poziome cylindry, a za to pojawia się dodatkowa elektronowa kieszeń centrowana w T; czwarty płat nieznacznie się powiększa.

Podsumowując, gdy struktura elektronowa CeIr₃ jest obliczona ze standardowym potencjałem wymienno-korelacyjnym GGA, stany 4f są silnie zlokalizowane. Tworzy się wyraźny pik w gęstości stanów, zahaczający o poziom Fermiego, z obsadzeniem równym około jeden. Gdy uwzględnia się silne korelacje poprzez uwzględnienie oddziaływania kulombowskiego *on-site* dla atomów Ce za pomocą metody GGA+U (która nie uwzględnia poprawki na hybrydyzację stanów f z pozostałymi pasmami), stany f są przesunięte wysoko ponad poziom Fermiego, tak iż poziom ich obsadzenia jest niski i podobny jak w LaIr₃, którego obsadzenie stanu f wynika wyłącznie z hybrydyzacji. Dzięki temu pasma w pobliżu energii Fermiego są bardziej dyspersyjne, a zatem mają większą prędkość Fermiego, dodatkowo jedna z kieszeni powierzchni Fermiego zanika. Zmniejsza to wartość gęstości stanów na poziomie Fermiego - bez U jest ona równa 4.31 eV^{-1} , a po uwzględnieniu U wynosi 2.42 eV^{-1} . LaIr₃ ma pośrednią wartość, wynoszącą 3.9 eV^{-1} .



Rysunek 11.13: Struktura elektronowa CeIr₃: powierzchnia Fermiego obliczona metodą GGA (U = 0) (a-d) oraz metodą GGA+U (U = 5 eV) (e-h), a także struktura pasmowa wyrysowana wzdłuż wybranych kierunków wysokiej symetrii (oznaczonych zgodnie z rysunkiem 11.5(h)) obliczona metodą GGA (i) i z GGA+U (j). Pasma zostały połączone w linie z pomocą analizy symetrii. Kolorami zaznaczono pasma przecinające poziom Fermiego.

11.8.1 CeIr₃: analiza elektronowego ciepła właściwego przy wykorzystaniu GGA i GGA+U

O niedokładności w opisie stanów elektronowych CeIr₃ przy wykorzystaniu GGA i GGA+U (w obu przypadkach uwzględniono sprzężenie spin-orbita) przekonuje analiza obliczonych współczynników Sommerfelda i porównanie z wynikami pomiarów elektronowego ciepła właściwego. W przypadku CeIr₃ GGA daje wartość 10.16 mJ/(mol·K²). Obliczając wielkość renormalizacji otrzymujemy $\lambda_{\gamma} = \frac{\gamma_{\text{eksp}}}{\gamma_{\text{pasm}}} - 1 = 1.47$, a zatem ponad dwa razy więcej, niż wartość stałej sprzężenia elektron-fonon, wyznaczona ze wzoru McMillana $\lambda_{T_c} = 0.63$. Chcąc wytłumaczyć tę rozbieżność poprzez parametr fluktuacji spinowych, podobnie jak w przypadku ThIr₃, konieczne byłoby użycie bardzo wysokiej wartości $\lambda_{\text{sf}} = 0.21$. Ponadto należy pamiętać, że w przypadku obliczeń GGA uzyskujemy obsadzenie orbitala 4*f* równe 1, co stoi w sprzeczności z danymi eksperymentalnymi.

Gdy uwzględni się korelacje elektronowe metodą GGA+U, to $N(E_F)$ jest dwa razy mniejsza,

Tabela 11.6: Własności nadprzewodzące CeIr₃ obliczone metodą GGA (U = 0), GGA+U (U = 5 eV) oraz LaIr₃, wszędzie z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita: gęstość stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$ (eV), współczynnik Sommerfelda γ_{pasm} (mJ/(mol·K²)) obliczony na podstawie $N(E_F)$ oraz wyznaczony z danych eksperymentalnych γ_{eksp}), parametr renormalizacji współczynnika Sommerfelda λ_{γ} oraz na podstawie danych eksperymentalnych i wzoru McMillana λ_{T_c}) oraz temperatura krytyczna T_c (K) wyznaczona z danych eksperymentalnych.

	${\rm CeIr3~GGA}{+}{\rm SOC}$	${\rm CeIr3~GGA}{+}{\rm SOC}{+}{\rm U}$	LaIr3 GGA $+$ SOC
$N(E_F)$	4.31	2.42	3.9
γ_{pasm}	10.16	5.71	9.2
γ_{eksp}		25.1	$11.5 \ [194], \ 15.3 \ [193]$
λ_γ	1.47	3.4	0.25,0.66
λ_{T_c}		0.63	$0.55 \ [194], \ 0.50 \ [193]$
T_c		2.5	3.32 [194], 2.5 [193]

dając współczynnik Sommerfelda równy 5.71 mJ/(mol·K²). To daje parametr renormalizacji równy $\lambda_{\gamma} = 3.4$. Tak duża renormalizacja nie może być efektem oddziaływań elektronowofononowych, gdzie spodziewamy się co najwyżej $\lambda \sim 1$. Trudno się również spodziewać tak dużej korekty poprzez uwzględnienie parametru fluktuacji spinowych. Kontrolnie, wykonano obliczenia dla wartości U = 2.5 eV i 3 eV i jakościowo konkluzje były podobne - nie jest możliwe poprawne odtworzenie struktury elektronowej i w szczególności elektronowego ciepła właściwego w metodach GGA i GGA+U. Dla porównania, w przypadku LaIr₃ obliczona $\lambda_{\gamma} = 0.50$ jest w dobrej zgodności z wartością wyznaczoną z T_c za pomocą wzoru McMillana, $\lambda_{T_c} = 0.66$, potwierdzając, że jest to materiał o słabym oddziaływaniu elektron-fonon. Wniosek ten został potwierdzony za pomocą spektroskopii mionów [193].

11.8.2 CeIr₃: wpływ SOC na strukturę elektronową w obliczeniach GGA i GGA+U

Przyjrzyjmy się jeszcze efektom oddziaływania spin-orbita. Na rysunku 11.14 przedstawiono gęstość stanów, obliczoną bez SOC oraz z SOC w przypadku z U = 0 i U = 5 eV. Bez SOC (i bez U) stany 4f są nieco bardziej wysunięte ponad poziom Fermiego tak, że E_F wypada w minimum pomiędzy zakresem dominacji stanów d irydu i zakresem dominacji stanów f ceru. Uwzględnienie oddziaływania spin-orbita sprawia, że rośnie udział stanów f na poziomie Fermiego. Jest to spowodowane faktem rozszczepienia orbitala 4f rozszczepia się na $4f_{5/2}$ i $4f_{7/2}$, których piki częściowo nakładają się, tworząc wspólny pik, szerszy niż bez SOC, i częściowo wchodzący pod E_F .

Ma to olbrzymie znaczenie gdy uwzględnia się oddziaływanie kulombowskie dla stanów f. W przypadku skalarno-relatywistycznym (bez rozszczepienia orbitali f), położenie piku stanów 4f zmienia się niewiele, o 0.2 eV. Natomiast z SOC rozszczepienie orbitalu 4f staje się jeszcze wyraźniejsze, a ponadto obydwa piki są przesunięte średnio o U/2. Wpływa to na $N(E_F)$, która



Rysunek 11.14: Wpływ SOC na strukturę elektronową CeIr₃: DOS obliczony bez SOC metodą GGA (a), z SOC metodą GGA (b), bez SOC metodą GGA+U (c), z SOC metodą GGA+U (d).

w przypadku U = 0 i bez SOC ma wartość 3.52 eV⁻¹/f.u., a zatem jest mniejsza niż z SOC (4.35 eV⁻¹/f.u.). Jest to spowodowane rozszczepieniem orbitali f pod wpływem sprzężenia spinorbita, co rozmywa pik w gęstości stanów. W przypadku z U = 5 eV bez SOC wartość gęstości stanów jest równa 3.05 eV⁻¹/f.u., a zatem jest większa niż z SOC (2.42 eV⁻¹/f.u.), ponieważ w skalarno-relatywistycznym przypadku stany f są mniej wypchnięte z poziomu Fermiego.

Wpływ sprzężenia spin-orbita na obecność stanów 4f na poziomie Fermiego jest widoczny również na pasmach, wyrysowanych wzdłuż kierunków wysokiej symetrii, na które naniesiono wkład orbitalu f pogrubioną linią (rysunek 11.15). Gdy U nie jest brane pod uwagę, to zarówno bez SOC jak i z SOC stany f są częściowo obsadzone. W punkcie T przy poziomie Fermiego widać efekt inwersji pasm pod wpływem anticrossingu. Gdy U jest brane pod uwagę, to bez SOC stany f w niewielkiej części są nadal obsadzone, pasma przecinające poziom Fermiego w pobliżu punktu L są wynikiem hybrydyzacji stanów d (dominujących na poziomie Fermiego) i f. Gdy poprawka relatywistyczna SOC jest uwzględniona, stany f są zupełnie wypchnięte poza poziom Fermiego albo poprzez przesunięcie pasm o charakterze f wyżej (jak w punkcie T) albo poprzez zanik hybrydyzacji (jak w punkcie L). Wówczas pasma przy poziomie Fermiego, jako że nie są już zhybrydyzowane ze zlokalizowanym stanem f, są bardziej dyspersyjne.

Podsumowując ten podrozdział należy stwierdzić, że efekty silnych oddziaływań kulombowskich, generowane przez elektrony 4f ceru w CeIr₃, są na tyle silne, że nie dają się prawidłowo opisać przy pomocy przybliżenia GGA. Jednocześnie zastosowanie poprawki GGA+U prowa-



Rysunek 11.15: Wpływ SOC na strukturę pasmową CeIr₃: pasma wyrysowane wzdłuż kierunków wysokiej symetrii wraz z wkładem orbitala 4f, zaznaczonym w postaci punktów, których promień jest proporcjonalny do wkładu. Obliczenia wykonane: a) metodą GGA bez SOC; b) metodą GGA z SOC; c) metodą GGA+U bez SOC; d) metodą GGA+U z SOC (U = 5 eV).

dzi do zbyt silnego wypchnięcia stanów 4f ponad poziom Fermiego, co zaniża gęstość stanów elektronowych i nie pozwala prawidłowo opisać np. elektronowego ciepła właściwego materiału. Aby rozwiązać ten problem, w kolejnym etapie badań wykorzystana została metoda teorii dynamicznego pola średniego DMFT (ang. dynamical mean field theory), która pozwala uwzględnić nie tylko oddziaływanie kulombowskie on-site elektronów 4f (jak w przypadku GGA+U), ale również ich hybrydyzację z pozostałymi pasmami.

11.9 CeIr₃: obliczenia metodą DMFT

Obliczenia metodą teorii dynamicznego pola średniego przeprowadzono przy użyciu programu DFT+eDMFT [83], który korzysta ze wstępnie wyznaczonej struktury elektronowej materiału, wyznaczonej w pakiecie WIEN2k. Rozwiązanie modelu Andersona (tzw. *impurity solver*) uzyskuje się popularną metodą CTQMC (*continous-time quantum Monte Carlo*), a problem podwójnego wliczenia korelacji elektronowych (w drodze potencjału wymienno-korelacyjnego w DFT oraz w drodze rozwiązania modelu Andersona) rozwiązano bez przybliżeń (tzw. *exact double-counting scheme*). Parametr Slatera ustalono na $F_0 = U = 6$ eV, ponieważ metodą domieszki (inaczej metodą Novaka, opisaną we wstępie pracy) uzyskano $U_{eff} = U - J = 5$ eV, przy czym $J \simeq 1$ eV. Temperatura elektronowa, związana z faktem, że używamy metod funkcji Greena zależnych od czasu, w których temperatura wyznacza nam liczbę częstości Matsubary, została ustalona na 116 K, podobnie jak zrobiono to w innych obliczeniach dla Ce [213, 214]. Niższa temperatura wymagałaby uwzględnienia większej liczby częstości Matsubary, co powoduje, że czas obliczeń przekracza możliwości obliczeniowe. Zweryfikowano ponadto, że obliczenia w T = 300 K prowadzą do tych samych rezultatów, zatem można uznać, że wyniki odpowiadają stanowi podstawowemu układu. W obliczeniach cyklu samouzgodnionego użyto siatki 21³ punktów \mathbf{k} oraz zrelaksowanych stałych sieci i pozycji atomowych, uzyskanych w poprzednim rozdziale.

Na rysunku 11.16 porównano gęstość stanów (całkowitą oraz pochodzącą od Ce i Ir) obliczoną wcześniej metodami GGA i GGA+U, z wynikiem metody DMFT, wszystkie z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita, co przejawia się rozszczepieniem piku gęstości stanów f na częściowo nakładające się $f_{5/2}$ i $f_{7/2}$. Umieszczono tam również tzw. funkcję hybrydyzacji atomów Ce, strukturę pasmową $E(\mathbf{k})$ obliczoną przy użyciu GGA oraz funkcję spektralną $A(\mathbf{k}, \omega)$, obliczoną DMFT. Maksima tej funkcji określają strukturę pasmową, a rozmycie pasm (będące odwrotnie proporcjonalne do czasu życia kwazicząstki) jest związane z rozpraszaniem na "domieszce", jaką są stany 4f.

We wszystkich przypadkach gęstość stanów poniżej poziomu Fermiego jest zdominowana przez stany d Ir, a stany 4f Ce znajdują się przy lub tuż nad E_F . Ich położenie jest główną cechą, różnicującą przedstawione wyniki obliczeń. Jak przedyskutowano wcześniej, w przypadku GGA (rysunek 11.16a) stany 4f tworzą pik w gęstości stanów, który jest częściowo poniżej poziomu Fermiego i stąd stan ten ma wysokie obsadzenie. GGA+U (rysunek 11.16b) poszerza ten pik i przesuwa go znacznie powyżej poziomu Fermiego, obniżając obsadzenie 4f. W przypadku DMFT (rysunek 11.16c), pik gęstości stanów 4f okazuje się być ulokowany bliżej poziomu Fermiego niż nawet w metodzie GGA, ponadto jest nieznacznie węższy, a schematyczny przebieg gęstości stanów z metody DMFT jest bliższy wynikowi GGA, niż GGA+U. Powodem tych faktów jest silna hybrydyzacja stanów 4f z pozostałymi stanami, zatrzymująca je przy energii Fermiego, w przeciwieństwie do odpychania kulombowskiego U, które dąży do wypchnięcia ich ponad E_F . W tym sensie efekty hybrydyzacji stają się istotniejsze, niż odpychanie kulombowskie. Funkcja hybrydyzacji (rysunek 11.16d) pokazuje, że na poziomie Fermiego większą hybrydyzację ma stan 4f atomu Ce w pozycji 3a niż w pozycji 6c, a zatem ten z płaszczyzn Ir-Th.

Na rysunku pasm obliczonych metodą GGA (rysunek 11.16e) widać, że omawiany pik stanów 4f w DOS pochodzi od płaskich pasm zlokalizowanych stanów 4f tuż nad poziomem Fermiego, oraz pasm na poziomie Fermiego, które mają charakter dyspersyjny (a zatem są efektem hybrydyzacji stanów f i stanów d). W przypadku funkcji spektralnej obliczonej metodą DMFT (rysunek 11.16f), jej maksima wyznaczają strukturę pasmową zbliżoną do tej uzyskanej w GGA. Widać na niej dyspersyjne, nierozmyte (i niezwiązane ze stanami 4f) pasma poniżej poziomu Fermiego oraz rozmyte pasma tuż nad poziomem Fermiego, biegnące w nieco węższym oknie energetycznym (bardziej zlokalizowane), niż analogiczne pasma obliczone w GGA.

Aby przeanalizować, strukturę elektronową w okolicy poziomu Fermiego, na rysunku 11.17 pokazano rezultaty obliczeń w węższym oknie energetycznym. Przy metodzie GGA (rysunek



Rysunek 11.16: Struktura elektronowa CeIr₃: GGA *vs.* DMFT: gęstość stanów całkowita i parcjalna, obliczona metodą a) GGA; b) GGA+U; c) DMFT; a także d) część urojona funkcji hybrydyzacji $-\frac{1}{\pi}\Im\Delta(\omega)$, pochodząca od obydwu nierównoważnych atomów Ce w CeIr₃; e) pasma obliczone metodą GGA wzdłuż kierunków wysokiej symetrii z wkładem orbitalu *f* oznaczonego pogrubieniem linii; f) funkcja spektralna $A(\mathbf{k}, \omega)$ obliczona metodą DMFT, z energią ω na osi *OY*, natomiast same wartości funkcji są oznaczone skalą kolorów. Warto zauważyć, że ω są wyrysowane względem potencjału chemicznego (zakładamy, że wyniki są analogiczne do stanu podstawowego, a zatem potencjał chemiczny jest równy energii Fermiego).

11.17b), jak już przedyskutowano, charakter pasm wskazuje na udział stanów d i f przy poziomie Fermiego. W przypadku DMFT (rysunek 11.17d) można zauważyć, że stany 4f tworzą dwa osobne, silnie rozmyte zakresy pasm od 0.1 eV do 0.3 eV oraz od 0.4 eV do 0.7 eV, pochodzące od orbitalu f rozszczepionego na $f_{5/2}$ i $f_{7/2}$. Na poziomie Fermiego pasma przypominają kształtem pasma obliczone metodą GGA, choć na ogół są mniej dyspersyjne, zatem mają większą masę

Tabela 11.7: Elektronowe własności CeIr₃ obliczone metodami GGA, GGA+U i DMFT: obsadzenie stanu 4f, n(4f) (w przypadku obliczeń GGA(+U) obliczone jako całka z gęstości stanów, w DMFT obliczone jako prawdopodobieństwo obsadzenia stanu f, a zatem jako procentowy udział atomów z obsadzonym f w klastrze atomowym), oraz całkowita i parcjalna wartość gęstości stanów na poziomie Fermiego (eV⁻¹ per f.u.).

	GGA	GGA+U	DMFT
n(4f)	1.05	0.2	0.67
$N(E_F)$	4.31	2.42	5.83
$N_{3Ir}(E_F)$	2.32	2.02	3.17
$N_{Ce}(E_F)$	1.51	0.36	2.66

efektywną (co jest spowodowane faktem, że stany f się nieco obniżyły). Potwierdza to wartość masy efektywnej obliczonej na podstawie nachylenia urojonej części energii własnej (rysunek 11.17e), równa 1.7 m_e. Pasma te nie są rozmyte i pochodzą od stanów d irydu. Wyjątkiem są pasma z okolic punktów T i Γ , które są rozmyte, co oznacza, że są zhybrydyzowane ze stanami 4f. Są to te same pasma, które w obliczeniach GGA wykazywały silny udział orbitalu 4f Ce. Również pozostałe pasma przecinające poziom Fermiego najbardziej zmieniły swój kształt (w porównaniu z GGA) właśnie w pobliżu tych punktów. W punkcie Γ oraz na ścieżce $\Gamma - T$ doszło do rozszczepienia pasm, w wyniku czego najsilniej zhybrydyzowane ze stanami 4f pasmo w punkcie T jest obsadzone (jest poniżej poziomu Fermiego, w przeciwieństwie do wyników uzyskanych metodą GGA). To rozszczepienie oraz przesunięcie pasma typu 4f poniżej poziom Fermiego powoduje, że związany z nim płat powierzchni Fermiego staje się otwarty w kierunku $\Gamma - T$. Oznacza to zatem wzmocnienie charakteru kwazi-dwuwymiarowego CeIr₃ pod wpływem hybrydyzacji stanów 4f ze stanami 5d irydu. Choć może wydawać się to zaskakujące w pierwszej chwili, to potwierdza to funkcja hybrydyzacji na poziomie Fermiego, rysunek 11.17e). Wynika z niej, że hybrydyzacja jest niemal dwa razy silniejsza dla atomów Ce w płaszczyźnie Ce-Ir (w pozycji 3a) niż dla pozostałych atomów Ce (w pozycji 6c), przyjmując wartości kolejno 130 meV i 80 meV. Na rysunku dodatkowo umieszczono gęstości stanów tych atomów, aby pokazać, że silniejsza hybrydyzacja Ce(3a) nie wynika z większej gestości stanów $(N(E_F))$ obu atomów są sobie równe).

Omówione zmiany struktury pasmowej prowadzą do istotnych zmian w gęstości stanów, w szczególności na poziomie Fermiego. Wartości $N(E_F)$ zostały podane w tabeli 11.7. Przy metodzie GGA (rysunek 11.17a) na poziomie Fermiego dominują orbitale *d* atomu Ir. W DMFT (rysunek 11.17c), pod wpływem przesunięcia pasm o charakterze 4*f* poniżej E_F , rośnie udział atomów Ce, który niemal dorównuje udziałowi Ir. Warto zauważyć, że również $N(E_F)$ pochodzący od atomów Ir wzrasta, ponieważ masa efektywna pasm przecinających poziom Fermiego wzrosła (a zatem ich prędkość Fermiego zmalała). W efekcie całkowita wartość $N(E_F)$ wzrosła z 4.31 eV⁻¹ (GGA) do 5.83 eV⁻¹ (DMFT).



Rysunek 11.17: Struktura elektronowa CeIr₃: GGA vs. DMFT w węższym zakresie energetycznym: gęstość stanów, całkowita i parcjalna, obliczona metodą a) GGA i c) DMFT; e) część urojona funkcji hybrydyzacji $-\frac{1}{\pi}\Im\Delta(\omega)$ pochodząca od obu nierównoważnych atomów Ce w CeIr₃, wraz z naniesioną gęstością stanów pochodzącą od tych atomów; b) pasma obliczone metodą GGA; d) funkcja spektralna $A(\mathbf{k}, \omega)$ obliczona metodą DMFT, z wartościami oznaczonymi skalą kolorów; e) część urojona energii własnej $\Im(\Sigma(\omega))$ obliczonej DMFT. Masa efektywna została obliczona jako $\frac{m^*}{m_e} = 1 - \frac{\partial \Im(\Sigma(\omega))}{\partial \omega}|_{\omega=0} = 1.7$.

11.9.1 CeIr₃: wyniki DMFT a parametr Sommerfelda i nadprzewodnictwo

Przeanalizujmy teraz rezultaty obliczeń DMFT w świetle wcześniejszych problemów z analizą elektronowego ciepła właściwego w stanie normalnym i oszacowania stałej sprzężenia elektronfonon. Wzrost $N(E_F)$ pociąga za sobą wzrost pasmowej wartości parametru Sommerfelda, do 13.74 $\frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$, co teraz przekłada się na wartość parametru renormalizacji $\lambda_{\gamma} = 0.83$ (zob. tabela 11.8). Wartość taka jest już zupełnie akceptowalna i zgodna z przewidywaniami dla nad**Tabela 11.8:** Analiza wyników obliczeń GGA, GGA+U i DMFT: gęstości stanów $N(E_F)$ (eV⁻¹ per f.u.), współczynniki Sommerfelda obliczone na podstawie struktury elektronowej γ_{pasm} oraz wynik eksperymentalny γ_{eksp} ($\frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$), parametr renormalizacji współczynnika Sommerfelda λ_{γ} , stała sprzężenia elektron-fonon przy założeniu występowania fluktuacji spinowych ($\lambda = \lambda_{\gamma} - \lambda_{\text{sf}}$), a także λ obliczona na podstawie danych eksperymentalnych ze wzoru McMillana (λ_{T_c}) przy $\mu^* = 0.13$ bez uwzględnienia dodatkowych efektów.

	GGA	GGA+U	DMFT
$N(E_F)$	4.31	2.42	5.83
$\gamma_{\rm pasm}$	10.16	5.71	13.74
γ_{eksp}		25.1	
λ_γ	1.47	3.4	0.83
λ			0.77
λ_{T_c}		0.65	

przewodnika o umiarkowanej sile oddziaływania elektron-fonon i umiarkowanych korelacjach elektronowych. Hybrydyzacja stanów 4f odgrywa zatem ważną rolę w strukturze elektronowej CeIr₃ i jej poprawne uwzględnienie jest kluczowe dla obliczeń *ab initio* przeprowadzanych dla tego materiału.

Jeśli przyjąć, że wyznaczona jako parametr renormalizacji ciepła elektronowego stała sprzężenia $\lambda_{\gamma} = 0.83$ jest w całości determinowana oddziaływaniem elektron-fonon, wówczas jej wartość byłaby o około 30% większa od wartości wyznaczonej ze wzoru McMillana na podstawie T_c ($\lambda = 0.65$). Nie jest to duża rozbieżność, i można by zakończyć dalszą analizę przyjmując, że niedokładność wynika zarówno z przybliżonej natury wzoru McMillana, jak i nieuwzględnienia silniejszych niż w typowym związku międzymetalicznym, oddziaływań kulombowskich.

Można jednak przeprowadzić analizę z uwzględnieniem fluktuacji spinowych podobną do tej wykonanej dla ThIr₃, ponieważ również w CeIr₃ wartość obliczonej podatności paramagnetycznej Pauliego $\chi = 18 \cdot 10^{-5}$ emu/mol odbiega od zmierzonej wartości $\chi = 67 \cdot 10^{-5}$ emu/mol (nie przeanalizowano niestety oporu elektrycznego pod tym kątem), tym bardziej, że obecność fluktuacji spinowych w CeIr₃ postulowano na podstawie pomiarów μ SR.

Wprowadźmy parametr λ_{sf} i dopasowujmy wartość λ od oddziaływań elektron-fonon i λ_{sf} tak, by $\lambda + \lambda_{sf} = \lambda_{\gamma} = 0.83$ oraz by zmodyfikowany wzór McMillana odtwarzał eksperymentalną wartość temperatury krytycznej, co przedstawiono na rysunku 11.18. W ten sposób uzyskamy wartości $\lambda_{sf} = 0.05$ i $\lambda = 0.77$. Wartość parametru fluktuacji spinowych świadczy o słabym charakterze tego zjawiska (zgodnie z danymi eksperymentalnymi), natomiast stała sprzężenia elektron-fonon $\lambda = 0.77$ świadczy o umiarkowanym sprzężeniu, w zgodności z danymi eksperymentalnymi.

11.9.2 CeIr₃: obsadzenie stanu 4f - obliczenia vs. eksperyment

Wróćmy na koniec do zagadnienia obsadzenia stanu 4f w CeIr₃, które było dyskutowane powyżej na podstawie danych eksperymentalnych. W zależności od przyjętego modelu do interpretacji wyników uzyskuje się obsadzenie równe 0.65 lub 0. Metody GGA i GGA+U dają obsadzenie kolejno 1 i 0.2, co nie jest zgodne z żadną z powyższych wartości. W analizie wyników metody DMFT podano już, że obsadzenie to przewidywane jest na 0.67. Ponieważ jest to ważne zagadnienie, warto skomentować jak jest wyznaczane.

Na rysunku 11.19 przedstawiono obsadzenie orbitalu 4f obliczane za pomocą metody DMFT. Zastosowana metoda implementacji DMFT, oparta na przeprowadzaniu obliczeń w klastrze wielu atomów Ce (dzięki czemu uwzględnia się krótkozasięgowe korelacje elektronowe), pozwala na obliczenie statystyki obsadzenia. Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu $4f^1$ jest równe 0.67, a prawdopodobieństwo, że jest stan jest nieobsadzony wynosi 0.27 (prawdopobieństwo stanu



Rysunek 11.18: Porównanie wartości temperatury krytycznej obliczonej ze zmodyfikowanego wzoru McMillana 11.1 dla różnych wartości parametru określającego fluktuacje spinowe λ_{sf} z temperaturą wyznaczoną eksperymentalnie.



Rysunek 11.19: Prawdopodobieństwo stanu f^0 , f^1 i f^2 w CeIr₃ wyznaczone na podstawie obliczeń DMFT. W obliczeniach przyjęto klaster, w którym jest 100 atomów Ce. W wyniku obliczeń 27 z nich było w stanie f^0 (nieobsadzony orbital f), 67 - w stanie f^1 (obsadzony orbital f) i 6 - w stanie f^2 (podwójnie obsadzony orbital f). Przekłada się to na prawdopodobieństwo pojawienia się tych stanów w realnym materiale równe kolejno 0.27, 0.67 i 0.06.

 $4f^2$ jest niskie i wynosi 0.06). Oznacza to pośrednią walencyjność równą 0.67. Jest to zgodne z obsadzeniem obliczonym na podstawie względnej intensywności piku $4f^1$ w pomiarze XPS. Dlaczego zatem analiza podatności magnetycznej za pomocą modelu ICF daje inny wynik?

Otóż analiza ta opierała się na założeniu, że obsadzenie orbitalu 4f będzie powodowało pojawienie się momentu magnetycznego (z powodu pojawienia się niesparowanego spinu). Tak by się działo, gdyby obsadzenie to było efektem termalnym i właśnie na tym tamta analiza się skupiała (dodając do tego w modelowy sposób hybrydyzację z pasmami przewodnictwa).

W przypadku CeIr₃ stany 4f mają charakter pasmowy, wynikający z hybrydyzacji z orbitalami d ceru i irydu, zatem elektron 4f nie musi oznaczać występowania pojedynczego niesparowanego spinu, możliwe jest ułamkowe obsadzenie spinów "w górę" i "w dół", dające zerowy moment magnetyczny. Dlatego model ICF nie znalazł tutaj zastosowania.

11.10 Podsumowanie

W rozdziale przedstawiono wyniki badań nad własnościami elektronowymi i nadprzewodzącymi izostrukturalnych związków ThIr₃ i CeIr₃. Wyniki eksperymentalne potwierdziły, że ThIr₃ jest nadprzewodnikiem o $T_c \simeq 4.5$ K oraz $\Delta C/\gamma T_c = 1.6$. Zastosowanie formuły McMillana oraz typowo używanej wielkości parametru oddziaływań kulombowskich $\mu^* = 0.13$ sugeruje średnią siłę sprzężenia elektron-fonon, z parametrem $\lambda = 0.74$.

Obliczenia struktury elektronowej, wykonane w ramach rozprawy pokazały, że struktura elektronowa jest zdominowana przez elektrony 5*d* irydu i 6*d* toru, oraz zaobserwowano częściowe obsadzanie stanów 5*f* Th o pasmowym charakterze. Pokazano, że warstwowa budowa ThIr₃ znajduje odbicie w strukturze elektronowej, gęstościach ładunkowych i budowie powierzchni Fermiego, co świadczy o metalicznym charakterze wiązań Ir-Ir i częściowo jonowym wiązaniu Th-Ir. Pokazano silny wpływ sprzężenia spin-orbita na strukturę elektronową, zwiększające gęstość stanów na poziomie Fermiego o ponad 40%. Następnie przeanalizowano obliczony i zmierzony współczynnik γ elektronowego ciepła właściwego w stanie normalnym i pokazano, że trudno wyjaśnić jednocześnie wielkość γ i T_c zakładając, że dla ich wartości w materiale istotne są jedynie oddziaływania elektron-fonon. Ze względu na obserwację w pomiarach kwadratowej zależności oporności elektrycznej od temperatury oraz podbitej wartości podatności magnetycznej zapostulowano obecność fluktuacji spinowych, obniżających T_c i podbijających wartość γ . Przyjmując $\lambda_{\rm sf} = 0.10$ uzyskano wartość stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda = 1.06$ oraz odtworzono eksperymentalną wartość temperatury krytycznej nadprzewodnictwa.

Drugą część rozdziału poświęcono CeIr₃, który jest nadprzewodnikiem z $T_c = 2.45$ K. Pomiary dały dość nietypową wartość skoku ciepła w przejściu nadprzewodzącym, $\Delta C/\gamma T_c = 1.24$, a zastosowanie wzoru McMillana do T_c , przy standardowej wartości $\mu^* = 0.13$, przewiduje stałą sprzężenia elektron-fonon $\lambda = 0.65$. Walencyjność atomu Ce została zbadana pomiarami XPS, które w zależności od przyjętego modelu, dają obsadzenie poziomu 4f równe 0.65 lub 0. Analiza podatności magnetycznej pokazuje niemagnetyczny charakter związku. Wyniki te zestawiono z badaniami XAS innych materiałów typu Ce M_3 (M - metal przejściowy), z których większość wykazuje obsadzenie poziomu 4f powyżej 0.60. Obliczenia *ab initio* dla CeIr₃ wykonano w dwóch etapach. W pierwszej kolejności zastosowano standardowe metody uchwycające korelacje elektronowe poprzez potencjał wymiennokorelacyjny (GGA) lub poprzez uwzględnienie oddziaływania kulombowskiego *on-site* (GGA+U). Głównym wynikiem włączenia poprawki U było przesunięcie stanów 4f Ce powyżej poziomu Fermiego, natomiast sprzężenie spin-orbita prowadziło do rozszczepienia stanów 4f na $4f_{5/2}$ i $4f_{7/2}$. W zależności, czy poprawka U była uwzględniona, czy nie, SOC prowadziło do podwyższenia gęstości stanów na poziomie Fermiego (o około 20% dla U = 0) lub jej obniżenia (również o około 20% dla U = 5 eV). Niemniej, kluczowym rezultatem było pokazanie, że metody te są nieskuteczne w CeIr₃, ponieważ analiza obliczonego współczynnika Sommerfelda w porównaniu z eksperymentem daje parametr renormalizacji λ_{γ} równy kolejno 1.47 (U = 0) i 3.4 (U = 5 eV). Takich wartości, w połączeniu z obserwowaną temperaturą krytyczną, nie da się wyjaśnić ani przyjmując, że odpowiada za nie wyłącznie oddziaływanie elektron-fonon, ani dodając wkład od efektów czysto elektronowych. Ponadto, obsadzenie orbitalu 4f (równe kolejno 1 i 0.2) jest niezgodne z analizą danych eksperymentalnych.

W dalszym etapie, obliczenia prowadzono za pomocą teorii dynamicznego pola średniego (DMFT), która dokładniej uwzględnia silne oddziaływanie kulombowskie elektronów 4f oraz hybrydyzację stanów 4f z pozostałymi pasmami. Obliczenia prowadzono wyłącznie z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita. Uzyskano stan niemagnetyczny związku, w zgodzie z pomiarami. Pokazano silną hybrydyzację stanów 4f Ce ze stanami 5d irydu, która powoduje zwiększenie obecności stanów 4f (o charakterze pasmowym) na poziomie Fermiego, w porównaniu z wynikami GGA i GGA+U. To podwyższa całkowitą gęstość stanów i przewiduje współczynnik renormalizacji elektronowego ciepła właściwego na akceptowalnym poziomie $\lambda_{\gamma} = 0.83$. Dodatkowo, uwzględnienie silniejszych oddziaływań elektronowych poprzez parametr fluktuacji spinowych $\lambda_{\rm sf} = 0.05$ pozwala odtworzyć zarówno wartość T_c , jak i współczynnika Sommerfelda γ , przewidując stałą sprzężenia elektron-fonon $\lambda = 0.77$. Klasyfikuje to CeIr₃ jako elektronowo-fononowy nadprzewodnik o umiarkowanym sprzężeniu.

Na podstawie obliczeń DMFT obliczono także obsadzenie stanu 4f równe 0.67, zaznaczając, że na skutek hybrydyzacji obsadzone stany 4f nie mają tu charakteru niesparowanego spinu, który prowadziłby do niezerowego momentu magnetycznego Ce. Pozostaje to w zgodzie z pomiarami podatności magnetycznej oraz pokazuje, że model ICF nie ma zastosowania do jej analizy w tym przypadku.

Wyniki tutaj przedstawione zostały w większości opublikowane w pracach [189, 190, 197] oraz autorka prezentowała je na konferencjach:

- 1. the European conference Physics of Magnetism PM'21 (referat online), 2021;
- 2. Cracow Colloquium on f-electron systems CCFES2021 (referat online), 2021;
- 3. The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES (plakat online), 2021.

Rozdział 12

Podsumowanie

W niniejszej pracy przestudiowano własności strukturalne, elektronowe, fononowe i nadprzewodzące wybranych materiałów, zawierających ciężkie pierwiastki.

W części I pracy przedstawiono podstawy teoretyczne stosowanych metod obliczeniowych oraz badanych zjawisk fizycznych. Opisano teorię funkcjonału gęstości (DFT), pozwalającą obliczać strukturę elektronową materiału, oraz jej rozszerzenie o rachunek zaburzeń (DFPT), zastosowane do obliczania struktury fononowej. Opisano oddziaływanie elektron-fonon, a także równania Eliashberga i teorię funkcjonału gęstości dla nadprzewodnictwa (SCDFT). Na koniec przedstawiono teorię dynamicznego pola średniego (DMFT), stosowaną do badania materiałów wykazujących silne oddziaływania elektronowe.

Część II pracy przedstawia wyniki, uzyskane dla czterech grupy materiałów. We wszystkich przypadkach przeprowadzono analizę struktury elektronowej materiałów i jak wpływa na nią sprzężenie spin-orbita.

Za najważniejsze wyniki rozprawy można uznać:

- dla LiBi:
 - 1. Potwierdzenie elektronowo-fononowego mechanizmu nadprzewodnictwa, ze stałą sprzężenia $\lambda = 0.66$ i $T_c = 2.48$ K z decydującym wkładem podsieci bizmutu.
 - 2. Wyjaśnienie trywialnej topologicznie struktury elektronowej LiBi, w przeciwieństwie do nietrywialnej topologicznie struktury elektronowej NaBi.
 - Dyskusję wpływu zamiany atomu Li na cięższy Na na strukturę krystaliczną i nadprzewodnictwo, a także wpływ dystorsji strukturalnej i przyłożonego ciśnienia na badane własności fizyczne.
 - 4. Określenie efektu izotopowego, w zgodzie z wynikami doświadczalnymi.
- dla faz Lavesa $\operatorname{Sr} M_2$ ($M = \operatorname{Ir} i \operatorname{Rh}$):
 - 1. Potwierdzenie elektronowo-fononowego mechanizmu nadprzewodnictwa, ze stałymi sprzężenia odpowiednio $\lambda = 1.09, 0.90$ i $T_c = 6.9, 5.9$ K (w zgodności z danymi eksperymentalnymi: $\lambda = 1.17, 0.93$ i $T_c = 6.1, 5.4$ K) dla SrIr₂ i SrRh₂.

- 2. Zauważenie kluczowej roli podsieci tetra
edrów atomu M dla własności Sr M_2 i porównanie ich z własności
ami elementarnych metali M.
- 3. Uchwycenie mechanizmu "inżynierii fononowej", w którym poprzez "rozluźnienie" sieci tetraedrów, w porównaniu do metalu M, następuje obniżenie częstości drgań kluczowych dla nadprzewodnictwa gałęzi fononowych, przy zachowaniu silnego, elektronowego wkładu do stałej sprzężenia λ . Tłumaczy to wysokie wartości λ i T_c w fazach Lavesa, w porównaniu do metalu M, i okazuje się być ogólniejszym mechanizmem, występującym w innych fazach Lavesa.
- 4. Wyjaśnienie obecności anomalii Kohna w $SrIr_2$.
- 5. Pokazanie istotnej roli sprzężenia spin-orbita dla stabilności struktury regularnej SrIr₂.
- dla stopu $Pb_{0.64}Bi_{0.36}$:
 - 1. Wyjaśnienie przyczyny występowania przejścia strukturalnego fcc-hcp wraz ze wzrostem koncentracji bizmutu w stopie $Pb_{1-x}Bi_x$, w oparciu o analizę energii całkowitej, zmian w strukturze elektronowej i obsadzeniu orbitali 6p.
 - 2. Potwierdzenie silnie sprzężonego, elektronowo-fononowego mechanizmu nadprzewodnictwa, ze stałą sprzężenia $\lambda = 2.05$, $T_c = 8.65$ K.
 - 3. Wyjaśnienie mechanizmów wzrostu λ i T_c w Pb-Bi w porównaniu do Pb.
 - 4. Zidentyfikowanie i opisanie fononowych anomalii Kohna.
 - 5. Wykazanie silnej anizotropii przerwy nadprzewodzącej w Pb-Bi (ze średnią znormalizowaną wartością w T = 0 K równą $\frac{\Delta}{k_B T_c} \sim 5$) i jej analiza w odniesieniu do Pb.
 - 6. Pokazanie, że własności Pb-Bi nie są determinowane poprzez ciśnienie chemiczne atomów Bi i potwierdzenie elektronowego mechanizmu zmian w stosunku do Pb.
- dla ThIr₃ i CeIr₃:
 - 1. Przeprowadzenie analizy struktury elektronowej i efektów relatywistycznych w kontekście heksagonalnej budowy materiałów.
 - 2. Wyjaśnienie wartości temperatury krytycznej $T_c = 4.5$ K i parametru renormalizacji elektronowego ciepła właściwego $\lambda_{\gamma} = 1.16$ w ThIr₃ przy założeniu obecności oddziaływań elektron-fonon o stałej sprzężenia $\lambda = 1.06$ oraz elektron-paramagnon, z $\lambda_{\rm sf} = 0.1$. Obecność fluktuacji spinowych (paramagnonów) sugeruje również podbita wartość podatności magnetycznej oraz kwadratowa zależność oporności elektrycznej od temperatury.
 - 3. Wykazanie, że w CeIr₃ struktura elektronowa, obliczona za pomocą metod GGA i GGA+U prowadzi kolejno do wartości $\lambda_{\gamma} = 1.47$ i 3.4 niedających się wyjaśnić przy obserwowanej wartości T_c (na podstawie której $\lambda = 0.65$) przy założeniu występowania oddziaływań elektron-fonon (i ewentualnie elektron-paramagnon).

- 4. Obliczenie struktury elektronowej CeIr₃ przy użyciu teorii dynamicznego pola średniego DMFT i uzyskanie wiarygodnych wartości parametrów oddziaływania elektronfonon $\lambda = 0.83$ (lub $\lambda = 0.77$ przy założeniu występowania fluktuacji spinowych z $\lambda_{\rm sf} = 0.05$).
- 5. Wyznaczenie obsadzenia poziomów 4f Ce (0.67) i wyjaśnienie pozornie sprzecznych wyników pomiarów XPS i podatności magnetycznej.

Aby graficznie podsumować wpływ sprzężenia spin-orbita na własności badanych materiałów, sporządzono rysunek 12.1, gdzie pokazano względną zmianę najważniejszych parametrów pod wpływem SOC. Zmianę obliczono jako:

$$\frac{A_{SOC} - A_{bez \ SOC}}{A_{bez \ SOC}} \tag{12.1}$$

gdzie A to: gęstość stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$, całka I określająca elektronowy wkład do oddziaływania elektron-fonon, logarytmiczna średnia częstość fononowa $\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$, stała sprzężenia elektron-fonon λ i temperatura krytyczna T_c (ostatnie parametry tam gdzie możliwe było ich określenie na podstawie obliczeń).

W przypadku LiBi, Pb i Pb-Bi (zawierające metale z bloku p) sprzężenie spin-orbita powoduje wzmocnienia odpowiedzi elektronowej w oddziaływaniu elektron-fonon (parametr I) oraz obniżenie częstości fononowych, dzięki czemu wzrasta stała sprzężenia λ , a w konsekwencji temperatura krytyczna. SOC ma więc pozytywny wpływ na własności nadprzewodzące tych materiałów. Jak zauważono, ma to związek z kontrakcją funkcji falowej pod wpływem SOC, co prowadzi do osłabienia wiązań chemicznych i niższych częstości fononowych.



Rysunek 12.1: Względna zmiana elektronowej gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$, całki I określającej elektronowy wkład w oddziaływanie elektron-fonon (równanie 3.28), średniej logarytmicznej częstości fononowej $\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$, stałej sprzężenia elektron-fonon (na podstawie funkcji Eliashberga) λ oraz temperatury krytycznej obliczonej na podstawie częstości fononowej i λ ze wzoru Allena-Dynesa.

W przeciwieństwie do tych związków, w przypadku SrRh₂ (zawierającego metal z bloku d), SOC powoduje obniżenie odpowiedzi elektronowej w oddziaływaniu elektron-fonon i podwyższenie częstości, prowadząc do mniejszego parametru sprzężenia λ i niższej temperatury krytycznej. Efekty relatywistyczne prowadzą bowiem do ekspansji orbitalu d poprzez zwiększenie ekranowania ładunku jonu przez orbitale s i p podlegające kontrakcji. Ekspansja orbitalu prowadzi do podwyższenia częstości fononowej.

Jakościowo najistotniejszy wpływ sprzężenia spin-orbita obserwuje się w SrIr₂, ponieważ stabilizuje ono strukturę regularną tego związku (struktura fononowa, obliczona z pominięciem SOC, ma urojone częstości). Jest to skorelowane z dużym obniżeniem gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$. W pozostałych związkach $N(E_F)$ prawie nie zmienia się lub rośnie, a największy wzrost zachodzi w ThIr₃, ze względu na obecność aktynowca Th o liczbie atomowej Z = 90.

Część III

Dodatek

D.1 Pseudopotencjał

Dodatek przedstawia iddę wyznaczania pseudopotencjałów, szersze omówienie tego tematu można znaleźć w [21, 215].

D.1.1 Wyznaczanie pseudopotencjału i efekty relatywistyczne

Pseudopotencjał zależy tylko od konfiguracji elektronowej danego atomu. Aby go wyznaczyć, startuje się od samouzgodnionych obliczeń atomowych w postaci równania Kohna-Shama z efektywnym potencjałem typu LDA lub GGA:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}\right)\left|\psi_{nl}^{at}\right\rangle = \epsilon_{nl}\left|\psi_{nl}^{at}\right\rangle \tag{D.2}$$

z którego wyznacza się orbitale atomowe oraz poziomy energetyczne, numerowane liczbami kwantowymi nl. Ponadto definiuje się, które elektrony są rdzeniowe, a które walencyjne i określa ładunek rdzenia. Dla walencyjnych wyznacza się tzw. pseudoorbitale na podstawie równania Kohna-Shama:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_l^{PS}\right)|\psi_{nl}^{ps}\rangle = \epsilon_{nl} |\psi_{nl}^{ps}\rangle \tag{D.3}$$

przy czym wartości własne atomowej funkcji falowej i pseudofunkcji ϵ_{nl} muszą być sobie równe. Z tak uzyskanej pseudofunkcji falowej ψ_{nl}^{ps} oblicza się pseudopotencjał ("odwracając" numerycznie równanie Schrödingera). Następnie od uzyskanego pseudopotencjału odejmuje się potencjał oddziaływania gęstość-gęstość oraz potencjał wymienno-korelacyjny elektronów walencyjnych, tak by uzyskać efektywną wartość potencjału samego rdzenia. Na pseudofunkcję falową nakłada się ponadto żądanie, aby powyżej pewnego promienia odcięcia była równa prawdziwej funkcji, natomiast warunki nakładane poniżej tego promienia są zależne od typu pseudopotencjału.

Przepisując powyższe równanie w reprezentacji położeniowej we współrzędnych sferycznych $\psi_{nlm} = \frac{R_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\hat{r})$ separujemy je na część kątową, opisaną harmonikami sferycznymi, oraz część radialną:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) + V_l^{PS}(r)\right\}R_{nl}(r) = \epsilon_{nl}R_{nl}(r) \tag{D.4}$$

W ten sposób uzyskuje się pseudopotencjał nierelatywistyczny, znajdujący zastosowanie tylko dla lekkich pierwiastków.

Dla ciężkich pierwiastków wyznaczyć trzeba pseudopotencjał relatywistyczny. Uzyskuje się go z równań Kohna-Shama (wyznaczonych z równania Diraca) na tzw. duży R_{nlj} i mały $S_{nlj}(r)$ spinor:

$$\left\{\frac{d}{dr} + \frac{\kappa_{lj}}{r}\right\} R_{nlj}(r) = \alpha \left\{\frac{2}{\alpha^2} + \epsilon_{nl} - V(r)\right\} S_{nlj}(r)$$

$$\left\{\frac{d}{dr} - \frac{\kappa_{lj}}{r}\right\} S_{nlj}(r) = -\alpha \left\{\epsilon_{nl} - V(r)\right\} R_{nlj}(r)$$
(D.5)

gdzie pojawia się relatywistyczna liczba kwantowa
 $j,\,\alpha\simeq\frac{1}{137}$ to stała struktury subtelnej,

$$\kappa_{lj} = \begin{cases} l , & \text{gdy } j = l - \frac{1}{2} , \quad l \neq 0 \\ -(l+1) , & \text{gdy } j = l + \frac{1}{2} , \quad l \neq 0 \\ -1 , & \text{gdy } l = 0 \end{cases}$$
(D.6)

to wartość własna operatora $\hat{\kappa}_{lj} = -(1 + \sigma \cdot \mathbf{L})$, wynikająca ze sprzężenia spin-orbita. Równania podano w jednostkach atomowych.

Równania D.5 tworzą układ sprzężony. Jeśli jednak z pierwszego równania wyliczy się mały spinor i wynik wstawi się do drugiego, to uzyskuje się jedno równanie [216]:

$$\left\{-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\alpha^2}{4M}\frac{dV(r)}{dr}\left[\frac{d}{dr} - \frac{\kappa_{lj}}{r}\right] + \left[\frac{\kappa_{lj}(\kappa_{lj}+1)}{2r^2} + M(V(r) - \epsilon_{nl})\right]\right\}R_{nlj}(r) = 0, \quad (D.7)$$

gdzie $M = 1 - \frac{1}{2}\alpha^2 (V(r) - \epsilon_{nl}).$

Co ważne, $\kappa_{lj}(\kappa_{lj}+1) = l(l+1)$ nie zależy od j, a więc również od spinu. Zależnym od spinu pozostaje wyłącznie 3. wyraz (zawierający κ_{lj}) - opisujący efekty spin-orbita.

Ze względu na zależność od j (a więc również od spinu), obliczenia z tak uzyskanym pseudopotencjałem relatywistycznym należy przeprowadzić z uwzględnieniem efektów niekolinearnych (a więc z efektem nierównoległych spinów), co wydłuża obliczenia przynajmniej dwukrotnie.

Jednak zależność tę można wyeliminować poprzez uśrednienie równania dla sąsiednich stanów j, a wówczas (biorąc pod uwagę, że $\langle \kappa_{lj} \rangle = -1$)

$$\left\{-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\alpha^2}{4M}\frac{dV(r)}{dr}\left[\frac{d}{dr} + \frac{1}{r}\right] + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + M(V(r) - \epsilon_{nl})\right]\right\}R_{nlj}(r) = 0$$
(D.8)

Jest to równanie typu Schrödingera i służy do wyznaczenia pseudopotencjału skalarnorelatywistycznego. Jest to pseudopotencjał, w którym uwzględnia się w sposób dokładny dwa z trzech efektów relatywistycznych: Darwina i wzrostu masy, natomiast efekt oddziaływania spin-orbita jest uśredniony, dzięki czemu obliczenia przeprowadzane z tym pseudopotencjałem nie zależą od spinu. Stosuje się go w przypadku pierwiastków na tyle lekkich że efekty oddziaływania spin-orbita (dla elektronów walencyjnych) są zaniedbywalnie małe, ale na tyle ciężkich, że pseudopotencjał nierelatywistyczny nie jest wystarczający. W praktyce zresztą, jako że obliczenia z pseudopotencjałem skalar- i nierelatywistycznym trwają tak samo długo, ten pierwszy stosuje się nawet w przypadku pierwiastków lżejszych.

D.1.2 Rodzaje i transferowalność pseudopotencjałów

Istnieje kilka implementacji metody pseudopotencjałów. Jedną z pierwszych jest metoda pseudopotencjału zachowującego normę (pseudopotencjał *norm-conserving*) opisana szerzej w [17]. W tym podejściu pseudofunkcja falowa poniżej promienia odcięcia ma mieć normę równą normie prawdziwej funkcji atomowej, z zachowaniem ciągłości i różniczkowalności w punkcie odcięcia. Im większy promień odcięcia, tym pseudopotencjał jest bardziej "miękki", czyli wymaga mniejszej liczby fal płaskich w rozwinięciu.

Pseudopotencjał typu *norm conserving* sprawdza się w przypadku pierwiastków bloku *p*, lecz dla metali przejściowych wymagałaby zbyt dużej liczby fal płaskich. Aby temu zaradzić, stworzono tzw. pseudopotencjały *ultrasoft*, w których przy generacji pseudopotencjału znosi się warunek ortogonalności stanów rdzenia do stanów walencyjnych. Utracone własności odzyskuje się wprowadzając odpowiednie operatory przekrywania, zależne od położenia jonów, kosztem bardziej skomplikowanej postaci pseudopotencjału [7]. Najnowszym typem pseudopotencjałów

są tzw. pseudopotencjały PAW (*projector augmented wave*) [217, 218], które łączą metodę zlinearyzowanych dołączonych fal płaskich (LAPW) z techniką pseudopotencjałów.

Aby pseudopotencjały mogły być stosowane do obliczeń w różnych materiałach, tzn. dobrze opisywać atom w różnych środowiskach chemicznych, muszą być *transferowalne*. Aby to osiągnąć na pseudofunkcję nakłada się warunek dotyczący jej pochodnej logarytmicznej. Dla pewnego zakresu energii wymagamy, aby pochodna ta dla pseudofunkcji była równa tej dla funkcji atomowej. Zauważono bowiem, że w obszarze rdzenia gęstość elektronowa nie zależy od środowiska chemicznego i wobec tego energia wyrysowana w funkcji logarytmicznej pochodnej wyznaczona na podstawie pseudopotencjału będzie taka sama zawsze, a jej prawidłowa wartość to taka, która jest zgodna z wartością referencyjną [219]. Transferowalność pseudopotencjału zależy od promienia odcięcia - im jest większy, tym pseudopotencjał jest mniej transferowalny. Dlatego wybór promienia odcięcia jest pewnym konsensusem pomiędzy wartością na tyle dużą, by potrzebna była mniejsza energia odcięcia, ale na tyle małą, by pseudopotencjał był transferowalny.

D.2 Metody całkowania w przestrzeni odwrotnej

D.2.1 Motywacja

Z obliczeń DFT uzyskuje się energie jednocząstkowe obliczone na pewnej dyskretnej siatce punktów \mathbf{k} , $\epsilon(\mathbf{k}_i)$. Aby obliczyć wartość oczekiwaną wybranej własności F, koniecznym jest całkowanie po przestrzeni odwrotnej,

$$\langle F \rangle = \int d^3 k F(\mathbf{k}) \Theta(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_F) = \int d^3 k F(\mathbf{k}) \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \delta(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon) =$$
 (D.9)

$$= \int_{0}^{\epsilon_{F}} \mathrm{d}\epsilon \int \mathrm{d}^{3}\mathbf{k} F(\boldsymbol{k})\delta(\epsilon(\boldsymbol{k}) - \epsilon) = \int_{0}^{\epsilon_{F}} \mathrm{d}\epsilon Y(\epsilon)$$
(D.10)

Na przykład, aby obliczyć liczbę elektronów, należy obliczyć całkę z gęstości stanów (DOS),

$$N = \int_0^{\epsilon_F} \mathrm{d}\epsilon \int \mathrm{d}^3 \mathbf{k} \delta(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon) = \int_0^{\epsilon_F} \mathrm{d}\epsilon DOS(\epsilon) \tag{D.11}$$

Jednak jak obliczyć całkę

$$Y(\epsilon) = \int d^3 \mathbf{k} F(\mathbf{k}) \delta(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon)$$
 (D.12)

mając wartości $F(\mathbf{k})$ i $E(\mathbf{k})$ obliczone na dyskretnej siatce punktów \mathbf{k} ? Istnieją następujące metody:

- metoda histogramu
- metoda rozmycia (ang. *smearing*) gdzie deltę Diraca δ zastępuje się funkcją o podobnych własnościach, np. funkcją Gaussa lub funkcją do niej podobną. Jest to metoda przybliżona, stosowana zwłaszcza dla mało gęstych siatek punktów \boldsymbol{k} .

• metoda tetraedrów - gdzie przestrzeń dzieli się na tetraedry, których wierzchołkami są punkty wybranej siatki k i stosuje się analitycznie uzyskane wzory (wzory te wraz z ich wyprowadzeniem przytoczono poniżej) na wyżej wymienione całki. Jest to więc metoda dokładna. Jedynym przybliżeniem jest linearyzowanie energii w każdym tetraedrze (z ewentualną poprawką Blöchla na kwadratowy wyraz rozwinięcia), co pokazano w poniższym wyprowadzeniu tej metody. Dlatego ta metoda sprawdza się tylko w przypadku gęstych siatek punktów k.

D.2.2 Metoda tetraedrów

Metoda tetraedrów została zaproponowana przez Lehmanna i Tauta [220]. Aby ją zrozumieć, warto przeanalizować przypadek $F(\mathbf{k}) = 1$, czyli obliczenie DOS,

$$DOS(\epsilon) = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k})) \,\mathrm{d}^{3}\mathrm{k}$$
(D.13)

1. Zamiana całki na całkę powierzchniową

Dla problemów jednowymiarowych $\epsilon(x)$ można rozwinąć w szereg wokół x_0 tak że $\epsilon(x_0) = \epsilon$:

$$\epsilon(x) \simeq \epsilon(x_0) + \epsilon'(x_0)(x - x_0) \Rightarrow \epsilon(x) - \epsilon = \epsilon'(x_0)(x - x_0)$$
(D.14)

$$DOS(\epsilon) = \int \delta(\epsilon - \epsilon(x)) dx = \int \delta(\epsilon'(x_0)(x - x_0)) dx = \frac{1}{|\epsilon'(x_0)|}$$
(D.15)

Analogicznie dla problemów trójwymiarowych

$$\epsilon(\mathbf{k}) \simeq \epsilon(\mathbf{k}_0) + \nabla \epsilon(\mathbf{k}_0)(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) , \quad \epsilon(\mathbf{k}_0) = \epsilon$$
 (D.16)

$$DOS(\epsilon) = \frac{1}{V} \int_{\epsilon(\mathbf{k})=\epsilon} \frac{\mathrm{d}S}{|\nabla\epsilon(\mathbf{k})|}$$
(D.17)

2. Podział przestrzeni na tetraedry

Najpierw dzieli się przestrzeń odwrotną na sześciany (rysunek D.2(a)). Każdy zbiór ośmiu najbliższych punktów \boldsymbol{k} to wierzchołki pewnego sześcianu (warto zauważyć, że mowa tutaj o punktach \boldsymbol{k} we współrzędnych krystalicznych, w których punkty \boldsymbol{k} zawsze tworzą sieć kubiczną, ewentualnie prostopadłościenną). Każdy sześcian jest następnie dzielony na sześć tetraedrów, z których każdy ma cztery wierzchołki: $(\boldsymbol{k}_0, \epsilon_0)$, $(\boldsymbol{k}_1, \epsilon_1)$, $(\boldsymbol{k}_2, \epsilon_2)$, $(\boldsymbol{k}_3, \epsilon_3)$ (rysunek D.2(c)).

Wierzchołki w danym tetraedrze numeruje się zgodnie z wartością energii obliczonej w tych wierzchołkach: $\epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3$.

Wówczas całka po przestrzeni odwrotnej zamienia się na sumę całek po tetraedrach,

$$DOS(\epsilon) = \frac{1}{V} \sum_{t} d_t(\epsilon)$$
 (D.18)

gdzie $d_t(\epsilon)$ to całka po *i*-tym tetraedrze,

$$d_t(\epsilon) = \int_{\substack{\text{(powierzchnia przecięcia powierzchni } \epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon \\ z \text{ tetraedrem}}} \frac{dS}{|\nabla \epsilon(\mathbf{k})|}$$
(D.19)



Rysunek D.2: a) Siatka punktów \boldsymbol{k} (we współrzędnych krystalicznych, nie kartezjańskich) podzielona na sześciany, b) schematyczny podział sześcianu na tetrahedry, c) jeden tetraedr, którego wierzchołkami są punkty \boldsymbol{k} .

3. Linearyzacja energii w tetraedrze

Ważnym krokiem jest linearyzacja energii wewnątrz każdego z tetraedrów,

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + \mathbf{b} \cdot \mathbf{k} \quad , \quad \epsilon_i = \epsilon(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_0) \quad , \quad i = 0, 1, 2, 3 \tag{D.20}$$

przy czym należy jeszcze obliczyć $\boldsymbol{b}.$ Wiadomo, że spełnia ono warunek

$$\boldsymbol{b} \cdot (\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_0) = \epsilon(\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_0) - \epsilon_0 = \epsilon_i - \epsilon_0 \tag{D.21}$$

Przydatnymi są wektory sieci odwrotnej ($a_1 = \frac{(k_2 - k_0) \times (k_3 - k_0)}{V_{tetra}}$ itd.), spełniające warunek

$$\boldsymbol{a}_i \cdot (\boldsymbol{k}_j - \boldsymbol{k}_0) = \delta_{ij} \tag{D.22}$$

a zatem

$$\boldsymbol{b} = \sum_{i=1}^{3} (\epsilon_i - \epsilon_0) \boldsymbol{a}_i \tag{D.23}$$

Wobec tego

$$\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{k}_{0i} = \sum_{j=1}^{3} (\epsilon_j - \epsilon_0) \boldsymbol{a}_j \cdot \boldsymbol{k}_{0i} = \epsilon_i - \epsilon_0$$
(D.24)

4. Analityczne obliczenie $DOS(\epsilon)$

Podsumowując, $DOS(\epsilon)$ pochodzący od pojedynczego tetraedru ma wartość

$$d_t(\epsilon) = \int_{\epsilon(\mathbf{k})=\epsilon} \frac{\mathrm{d}S}{|\nabla(\epsilon_0 + \mathbf{b} \cdot \mathbf{k})|} = \int_{\epsilon(\mathbf{k})=\epsilon} \frac{\mathrm{d}S}{|\mathbf{b}|} = \frac{S(\epsilon)}{|\mathbf{b}|}$$
(D.25)

gdzie $S(\epsilon)$ to powierzchnia przecięcia powierzchni $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon$ z tetraedrem (pokazana na rysunku D.3). Ponieważ energia jest zlinearyzowana, to ta powierzchnia jest trójkątem. Istnieją trzy przypadki:

$$\begin{cases} \epsilon_0 < \epsilon < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3 \\ \epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon < \epsilon_2 < \epsilon_3 \\ \epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon < \epsilon_3 \end{cases}$$
(D.26)



Rysunek D.3: Po lewej: trzy różne powierzchnie przecięcia (w zależności od wartości ϵ), po prawej: wektory \mathbf{r}_i definiujące powierzchnię przecięcia

W przypadku $\epsilon_0 < \epsilon < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3$ powierzchnia przecięcia:

$$S = f_0 = \frac{1}{2} |(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \times (\boldsymbol{r}_3 - \boldsymbol{r}_2)|)$$
(D.27)

przy czym \boldsymbol{r}_i (pokazane na rysunku D.3) można obliczyć z proporcji

$$\frac{\boldsymbol{r}_1}{\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_0} = \frac{\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_0}{\boldsymbol{\epsilon}_i - \boldsymbol{\epsilon}_0} \Rightarrow \boldsymbol{r}_i = \frac{\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_0}{\boldsymbol{\epsilon}_i - \boldsymbol{\epsilon}_0} (\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_0)$$
(D.28)

Wiedząc, że $\boldsymbol{a}_1 = \frac{\boldsymbol{k}_2 \times \boldsymbol{k}_3}{V_{tetra}}$ itd. oraz $\boldsymbol{b} = \sum_{i=1}^3 (\epsilon_i - \epsilon_0) \boldsymbol{a}_i$, uzyskuje się

$$S = \frac{1}{2} \frac{(\epsilon - \epsilon_0)^2}{(\epsilon_1 - \epsilon_0)(\epsilon_2 - \epsilon_0)(\epsilon_3 - \epsilon_0)} V_{tetra} |\boldsymbol{b}|$$
(D.29)

Podobnie dla pozostałych przypadków. Wobec tego DOS pochodzący od jednego tetraedru,

$$d_{t}(\epsilon) = \begin{cases} \frac{V_{tetra}}{2} \frac{(\epsilon-\epsilon_{0})^{2}}{(\epsilon_{1}-\epsilon_{0})(\epsilon_{2}-\epsilon_{0})(\epsilon_{3}-\epsilon_{0})} & \text{if } \epsilon_{0} < \epsilon < \epsilon_{1} < \epsilon_{2} < \epsilon_{3} \\ \frac{V_{tetra}}{2} \left(\frac{(\epsilon-\epsilon_{0})^{2}}{(\epsilon_{1}-\epsilon_{0})(\epsilon_{2}-\epsilon_{0})(\epsilon_{3}-\epsilon_{0})} - \frac{(\epsilon-\epsilon_{1})^{2}}{(\epsilon_{1}-\epsilon_{0})(\epsilon_{2}-\epsilon_{1})(\epsilon_{3}-\epsilon_{1})} \right) & \text{if } \epsilon_{1} < \epsilon < \epsilon_{2} \\ \frac{V_{tetra}}{2} \frac{(\epsilon-\epsilon_{3})^{2}}{(\epsilon_{3}-\epsilon_{0})(\epsilon_{3}-\epsilon_{1})(\epsilon_{3}-\epsilon_{2})} & \text{if } \epsilon_{0} < \epsilon_{1} < \epsilon_{2} < \epsilon < \epsilon_{3} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$
(D.30)

oraz całkowity DOS

$$DOS(\epsilon) = \frac{1}{V} \sum_{t} d_t(\epsilon)$$
(D.31)

Oznacza to, że DOS można obliczyć znając jedynie siatkę wartości energii. Nie zależy on od siatki punktów k i kształtu tetraedrów.

Obliczenie całki funkcji

Do tej pory pokazano jak obliczyć DOS. Podobnie warto rozważyć całkę

$$Y(\epsilon) = \frac{1}{V} \int_{\Omega} F(\boldsymbol{k}) \delta(\epsilon - \epsilon(\boldsymbol{k})) \mathrm{d}^{3} \boldsymbol{k} = \frac{1}{V} \int_{\epsilon(\boldsymbol{k})=\epsilon} \frac{\mathrm{d}S}{|\nabla\epsilon(\boldsymbol{k})|} F(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{V} \sum_{t} y_{t}(\epsilon)$$
(D.32)

Najpierw linearyzuje się energię oraz funkcję $F(\mathbf{k})$ w tetraedrze:

$$\epsilon(\mathbf{k}) \simeq \epsilon_0 + \mathbf{b} \cdot \mathbf{k}$$
 (D.33)

$$f_t(\mathbf{k}) \simeq f_0 + \mathbf{f} \cdot \mathbf{k}$$
 (D.34)

gdzie $f = \sum_{i=1}^{3} (F(k_i) - F(k_0)) a_i$ analogicznie do b. Wobec tego wartość całki w pojedynczym tetraedrze

$$y_t(\epsilon) = \int_{\epsilon(\mathbf{k})=\epsilon} \frac{\mathrm{d}S}{|\mathbf{b}|} (f_0 + \mathbf{f} \cdot \mathbf{k})$$
 (D.35)

$$\int_{\epsilon(\mathbf{k})=\epsilon} \frac{\mathrm{d}S}{|\mathbf{b}|} = d_t(\epsilon) \tag{D.36}$$

$$\int_{\epsilon(\mathbf{k})=\epsilon} \frac{\mathrm{d}S}{|\mathbf{b}|} \mathbf{k} = \underbrace{d_t(\epsilon)}_{\mathrm{DOS}} \cdot \underbrace{\mathbf{c}_t(\epsilon)}_{\text{środek ciężkości trójkąta}}$$
(D.37)

Masa powierzchni to $m = \int_S dS$, więc środek ciężkości trójkąta to $\mathbf{c} = \frac{\int_S \mathbf{r} dS}{m}$. Ostatecznie więc

$$y_t(\epsilon) = d_t(\epsilon)(f_0 + \mathbf{f} \cdot \mathbf{c}_t(\epsilon)) \tag{D.38}$$

Środek ciężkości t-tego trójkąta zależy od punktów k:

$$\mathbf{c}_t(\epsilon) = \mathbf{k}_t + \frac{1}{3} \sum_{j \neq t} \mathbf{r}_j = \mathbf{k}_t + \frac{\epsilon - \epsilon_t}{3} \sum_{j \neq t} \frac{\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_t}{\epsilon_j - \epsilon_t}$$
(D.39)

Wobec tego

$$y_t(\epsilon) = d_t(\epsilon)(F(\mathbf{k}_0) + \sum_{i=1}^3 (F(\mathbf{k}_i) - F(\mathbf{k}_0))\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{k}_t + \frac{\epsilon - \epsilon_t}{3} \sum_{j \neq t} \frac{\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_t}{\epsilon_j - \epsilon_t}) = d_t(\epsilon) \Big(F(\mathbf{k}_t) + \frac{1}{3} \sum_{i \neq t} (F(\mathbf{k}_i) - F(\mathbf{k}_0)) \frac{\epsilon - \epsilon_i}{\epsilon_j - \epsilon_i} \Big)$$
(D.40)

Ostatecznie całka

$$Y(\epsilon) = \frac{1}{V} \sum_{t} y_t(\epsilon) \tag{D.41}$$

Obliczenie wartości oczekiwanej

Na początku przyjęto pewną siatkę punktów \mathbf{k}_i , które stały się wierzchołkami tetraedrów i następnie zlinearyzowano funkcję (i energie) wewnątrz tetraedru. Następnie zdefiniowano wartości całki tej funkcji jako sumę po trójkątach. Następnie można się zastanowić jak obliczyć wartość funkcji w dowolnym punkcie \mathbf{k} . Mianowicie każdy punkt \mathbf{k} leży w jednym z tetraedrów, i wobec tego $f(\mathbf{k})$ można zapisać jako ważoną sumą wartości funkcji w wierzchołkach tego tetraedru,

$$F(\mathbf{k}) = F(\mathbf{k}_0) + \mathbf{f} \cdot \mathbf{k} = \sum_j F(\mathbf{k}_j) w_j(\mathbf{k}) , \quad w_j(\mathbf{k}) = \begin{cases} 1 \text{ if } \mathbf{k} = \mathbf{k}_j \\ 0 \text{ if } \mathbf{k} = \mathbf{k}_i , \quad i \neq j \\ w_0 + \mathbf{w}_j \cdot \mathbf{k} , \quad \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases}$$
(D.42)

gdzie $\boldsymbol{w}_j = \sum_{i=1}^3 (w_j(\boldsymbol{k}_i) - w_j(\boldsymbol{k}_0)) \boldsymbol{a}_i$ analogicznie do \boldsymbol{b} . Biorąc pod uwagę postać $w_j(\boldsymbol{k})$: $\boldsymbol{w}_j = \boldsymbol{a}_j$. Tetraedr na rysunku D.2(c) jest kolorowany zgodnie z wartością $w_j(\boldsymbol{k})$. Wówczas wartość oczekiwana

$$\langle F \rangle = \int \mathrm{d}\epsilon Y(\epsilon) = \int \mathrm{d}^3 k F(\mathbf{k}) \Theta(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_F) = \sum_j F(\mathbf{k}_j) w_j$$
 (D.43)

$$w_j = \frac{1}{V} \int_{\Omega} d^3 k w_j(\boldsymbol{k}) \Theta(\epsilon(\boldsymbol{k}) - \epsilon_F) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon I(\epsilon)$$
(D.44)

236

gdzie $I(\epsilon) = \int d^3 k w_j(\mathbf{k}) \delta(\epsilon(\mathbf{k})\epsilon)$ można obliczyć metodą tetraedrów, czyli ze wzoru D.41. Tak obliczone w_j są zależne tylko od energii wierzchołków (podobnie jak DOS) i mają uniwersalnie określone wartości, które można zaimplementować w programie, np. dla $\epsilon_0 < \epsilon_F < \epsilon_1$ mamy $w_j = \frac{V_T}{4V} \frac{(\epsilon_F - \epsilon_0)^4}{(\epsilon_1 - \epsilon_0)(\epsilon_2 - \epsilon_0)(\epsilon_3 - \epsilon_0)} \frac{1}{\epsilon_j - \epsilon_0}$, j=0,1,2,3.

Poprawka Blöchla

W wyprowadzaniu powyższych wzorów dokonano linearyzacji funkcji,

$$f_t^L(\boldsymbol{k}) = f_0 + \mathbf{f} \cdot \boldsymbol{k} \tag{D.45}$$

Jeśli uwzględni się również wyraz kwadratowy rozwinięcia,

$$f_t^Q(\boldsymbol{k}) = f_0 + \mathbf{f} \cdot \boldsymbol{k} + \frac{1}{2} \boldsymbol{k} \cdot \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{k}$$
(D.46)

to wówczas błąd popełniony przez zatrzymanie się na liniowym wyrazie wynosi

$$\delta < f >= \int_{\Omega} X(\boldsymbol{k})^Q - X(\boldsymbol{k})^L \tag{D.47}$$

na jeden tetraedr. Jak pokazali Blöchl i in. [221]

$$\delta \langle F \rangle = \sum_{t} \delta \langle f_t \rangle = \frac{1}{40} \sum_{t} d_t(\epsilon_F) \sum_{i=0}^3 F(\mathbf{k}_i) \sum_{j=0}^3 (\epsilon_j - \epsilon_0)$$
(D.48)

$$\langle F \rangle + \delta \langle F \rangle = \sum_{i} F(\mathbf{k}_{i})(w_{i} + \delta w_{i})$$
 (D.49)

$$\delta w_i = \frac{1}{40} \sum_t d_T(\epsilon_F) \sum_{j=0}^3 (\epsilon_j - \epsilon_0)$$
 (D.50)

Gdzie ostatni wzór jest poprawką do w_j bardzo prostą do wprowadzenia.

D.2.3 Metody rozmycia

W tych metodach przybliża się deltę Diraca wybraną funkcją. W najprostszej wersji, przybliża się ją gaussianem. Istnieją jednak bardziej optymalne metody, jak używana w tej pracy tzw. cold smearing (metoda Marzari-Vanderbilt-DeVita-Payne) [222], gdzie

$$\delta(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon) \simeq \frac{\frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-(\frac{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon}{\sigma} - \frac{1}{\sqrt{2}})^2)(2 - \sqrt{2}\frac{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon}{\sigma})}{\sigma}$$
(D.51)

gdzie σ to parametr rozmycia, którego wartość należy dobrać zależnie od rozmiaru siatki (gęstsza siatka wymaga mniejszego parametru rozmycia), niestety jednak wybór ten zawsze zawiera element arbitralności.



Rysunek D.4: Funkcja D.51 dla różnych parametrów rozmycia σ (σ jest w jednostkach ϵ).

D.3 Rachunek zaburzeń

Rachunek zaburzeń stanowi podstawę metody DFPT, w tym Dodatku przypominamy jego wzory i wyprowadzamy wzór na poprawkę do gęstości ładunku, używany w rozdziale 2.2.1. Mamy dany niezaburzony hamiltonian H_0 ze znanymi wartościami własnymi $E_1^0, E_2^0, ..., E_i^0, ...$ odpowiadającymi wektorom własnym $\psi_{1,\alpha}^0, \psi_{2,\alpha}^0, ..., \psi_{i,\alpha}^0, ...$, przy czym α to liczba kwantowa odróżniająca stany zdegenerowane. Spełnione jest zatem

$$H_0|\psi_{i,\alpha}^0\rangle = E_i^0|\psi_{i,\alpha}^0\rangle \tag{D.52}$$

oraz

$$H_0|\psi^0_\alpha\rangle = E^0|\psi^0_\alpha\rangle \tag{D.53}$$

gdzie $\psi_{\alpha}^{0} = \sum_{i} \psi_{i,\alpha}^{0}$ i $E^{0} = \sum_{i} E_{i}^{0}$ to całkowita energia układu.

W poniższych rozważaniach α będzie pomijane

$$i, \alpha \to i$$
 (D.54)

w zapisie dla lepszej klarowności, ale należy pamiętać, że sumowanie po stanach zawsze wiąże się z sumowaniem po wszystkich liczbach kwantowych.

Zgodnie z teorią zaburzeń, zaburzony hamiltonian definiujemy jako:

$$H = H_0 + \lambda V \tag{D.55}$$

gdzie λ to liczba rzeczywista, a λV to potencjał zaburzenia. Wektor własny ψ_i tego hamiltonianu definiujemy przez równanie własne

$$H|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \tag{D.56}$$

przy czym

$$\langle \psi_i^0 | \psi \rangle = \langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle = 1 \tag{D.57}$$

238

Jeśli zaburzenie λV jest małe, to energię układu, czyli wartość własną E_i i wektor własny ψ_i można rozwinąć w szereg potęgowy.

$$E_i = E_i^0 + \lambda \epsilon_1 + \lambda^2 \epsilon_2 + \dots = \sum_{m=0} \lambda^m \epsilon_m$$
(D.58)

oraz

$$|\psi_i\rangle = |\psi_i^0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots = \sum_{m=0} |m\rangle$$
 (D.59)

przy czym $\epsilon_0 = E_i^0$ i $|0\rangle = |\psi_i^0\rangle$. Ponadto z Równania D.57 wynika, że jeśli $m \neq 0$, to

$$\langle \psi_i^0 | m \rangle = 0 \tag{D.60}$$

W przybliżeniu pierwszego rzędu (liniowym), sprowadza się to do zatrzymania sumy na $m=1{\rm :}$

$$E_i = E_i^0 + \lambda \epsilon_1 \tag{D.61}$$

oraz

$$|\psi_i\rangle = |\psi_i^0\rangle + \lambda|1\rangle \tag{D.62}$$

Wtedy Równanie D.55 zyskuje postać:

$$(H_0 + \lambda V)(|\psi_i^0\rangle + \lambda |1\rangle) = (E_i^0 + \lambda \epsilon_1)(|\psi_i^0\rangle + \lambda |1\rangle)$$
(D.63)

$$H_0|\psi_i^0\rangle + \lambda V|\psi_i^0\rangle + \lambda H_0|1\rangle + \lambda^2 V|1\rangle = E_i^0|\psi_i^0\rangle + \lambda \epsilon_1|\psi_i^0\rangle + \lambda E_i^0|1\rangle + \lambda^2 \epsilon_1|1\rangle$$
(D.64)

Ponieważ przyjmujemy przybliżenie pierwszego rzędu, zatrzymujemy tylko elementy z λ^i gdziei=0,1:

$$H_0|\psi_i^0\rangle + \lambda V|\psi_i^0\rangle + \lambda H_0|1\rangle = E_i^0|\psi_i^0\rangle + \lambda\epsilon_1|\psi_i^0\rangle + \lambda E_i^0|1\rangle$$
(D.65)

Aby równość była spełniona, elementy przy odpowiednich potęgach parametru λ powinny być się zerować:

$$\begin{cases} H_0|\psi_i^0\rangle = E_i^0|\psi_i^0\rangle \\ \lambda V|\psi_i^0\rangle + \lambda H_0|1\rangle - \lambda \epsilon_1|\psi_i^0\rangle - \lambda E_i^0|1\rangle = 0 \end{cases}$$
(D.66)

Co prowadzi do warunków:

$$\begin{cases} (H_0 - E_i^0) |\psi_i^0\rangle = 0 \\ (H_0 - E_i^0) |1\rangle + (V - \epsilon_1) |\psi_i^0\rangle = 0 \end{cases}$$
(D.67)

Rzutując drugi z tych warunków na stan $\langle \psi_i^0 |$

$$\langle \psi_i^0 | (H_0 - E_i^0) | 1 \rangle + \langle \psi_i^0 | (V - \epsilon_1) | \psi_i^0 \rangle = \langle \psi_i^0 | H_0 | 1 \rangle - \langle \psi_i^0 | E_i^0 | 1 \rangle + \langle \psi_i^0 | V | \psi_i^0 \rangle - \langle \psi_i^0 | \epsilon_1 | \psi_i^0 \rangle = 0$$
(D.68)

gdzie z wiedzy, że $\langle \psi_i^0 | H_0 = (H_0 | \psi_i^0 \rangle)^= (E_i^0 | \psi_i^0 \rangle)^= E_i^0 \langle \psi_i^0 |$ oraz z Równania D.60 wynika:

$$\langle \psi_i^0 | H_0 | 1 \rangle = E_i^0 \langle \psi_i^0 | 1 \rangle = 0$$
 (D.69)

Podobnie

$$\langle \psi_i^0 | E_i^0 | 1 \rangle = E_i^0 \psi_i^0 | 1 \rangle = 0$$
 (D.70)
oraz

$$\langle \psi_i^0 | \epsilon_1 | \psi_i^0 \rangle = \epsilon_1 \langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle = \epsilon_1 \tag{D.71}$$

Łącząc Równania (D.68–D.71) uzyskuje się:

$$\langle \psi_i^0 | V | \psi_i^0 \rangle = \langle \psi_i^0 | \epsilon_1 | \psi_i^0 \rangle = \epsilon_1 \tag{D.72}$$

Wykonując zaś rzut na dowolny stan $\langle \psi_m^0 |$, gdy w ogólności $m \neq i$, dostaje się:

$$\langle \psi_m^0 | (H_0 - E_i^0) | 1 \rangle + \langle \psi_m^0 | (V - \epsilon_1) | \psi_i^0 \rangle = \langle \psi_m^0 | H_0 | 1 \rangle - \langle \psi_m^0 | E_i^0 | 1 \rangle + \langle \psi_m^0 | (V - \epsilon_1) | \psi_i^0 \rangle = E_m^0 \langle \psi_m^0 | 1 \rangle - E_i^0 \langle \psi_m^0 | 1 \rangle + \langle \psi_m^0 | (V - \epsilon_1) | \psi_i^0 \rangle = \langle \psi_m^0 | \left((E_m^0 - E_i^0) | 1 \rangle + (V - \epsilon_1) | \psi_i^0 \rangle \right) = 0$$
(D.73)

$$(E_m^0 - E_i^0)|1\rangle + (V - \epsilon_1)|\psi_i^0\rangle = 0$$
 (D.74)

Ostatecznie:

$$\langle \psi_m^0 | 1 \rangle = \frac{1}{E_i^0 - E_m^0} \langle \psi_m^0 | (V - \epsilon_1) | \psi_i^0 \rangle$$
 (D.75)

Przy czym:

1) jeślim = i, to $\langle \psi_m^0 | (V - \epsilon_1) | \psi_i^0 \rangle = \psi_i^0 | (V - \epsilon_1) | \psi_i^0 \rangle = 0$ na mocy równania D.72 2) jeśli $m \neq i$, to $\langle \psi_m^0 | (V - \epsilon_1) | \psi_i^0 \rangle = \langle \psi_m^0 | V | \psi_i^0 \rangle - \epsilon_1 \langle \psi_m^0 | \psi_i^0 \rangle = \langle \psi_m^0 | (V) | \psi_i^0 \rangle$ Ostatecznie więc:

$$\langle \psi_{m}^{0} | 1 \rangle = \begin{cases} \frac{1}{E_{i}^{0} - E_{m}^{0}} \langle \psi_{m}^{0} | V | \psi_{i}^{0} \rangle, & m \neq i \\ 0, & m = i \end{cases}$$
(D.76)

Obliczmy teraz $\delta \psi_n(\mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{r}) - \psi_n^0(\mathbf{r}) = \lambda \langle r|1 \rangle$ tak by wyrazić go poprzez zaburzenie potencjału, $\delta V(\mathbf{r}) = V - V_0 = \lambda V$.

Korzystając z Równania D.76 oraz własności 1 = $\sum_{m} |\psi_m^0\rangle \langle \psi_m^0|$ uzyskujemy:

$$\delta\psi_{n}(\boldsymbol{r}) = \lambda \langle \boldsymbol{r}|1\rangle = \sum_{m} \langle \boldsymbol{r}|\psi_{m}^{0}\rangle \langle \psi_{m}^{0}|1\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{1}{E_{n}^{0} - E_{m}^{0}} \langle \boldsymbol{r}|\psi_{m}^{0}\rangle \langle \psi_{m}^{0}|\lambda V|\psi_{n}^{0}\rangle =$$
$$= \sum_{m\neq n} \frac{1}{E_{n}^{0} - E_{m}^{0}} \psi_{m}^{0}(\boldsymbol{r}) \langle \psi_{m}^{0}|\delta V|\psi_{n}^{0}\rangle$$
(D.77)

Na tej podstawie można obliczyć wariację gęstości, która wyraża się wzorem

$$n(\mathbf{r}) = 2\sum_{v} |\psi_{v}^{0}(\mathbf{r})|^{2} = 2\sum_{n=1}^{N/2} f_{n}(\psi_{n}^{0}(\mathbf{r}))^{*}\psi_{n}^{0}(\mathbf{r})$$
(D.78)

gdzie pierwsza suma jest po obsadzonych stanach numerowanych przez ν , a druga - po wszystkich N/2 stanach (numerowanych przez n, N - liczba elektronów), przy czym f_n to obsadzenie stanu n ($f_n = 1$ gdy stan jest obsadzony i 0 gdy nie jest).

$$\delta n(\boldsymbol{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \delta(f_n(\psi_n^0(\boldsymbol{r}))^* \psi_n^0(\boldsymbol{r})) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} f_n(\delta(\psi_n^0(\boldsymbol{r}))^* \psi_n^0(\boldsymbol{r}) + (\psi_n^0(\boldsymbol{r}))^* \delta\psi_n^0(\boldsymbol{r})) =$$

$$= 2 \sum_{n=1}^{N/2} f_n \delta(\Re[\psi_n^0(\boldsymbol{r}))\Re[\psi_n^0(\boldsymbol{r}) + \delta(\Re[\psi_n^0(\boldsymbol{r})])\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] - \delta(\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})])\Re[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] - \delta(\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})])\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] - \delta(\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})])\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] - \Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] \delta\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] - \Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] \delta\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] - \Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] \delta\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] =$$

$$= 2 \sum_{n=1}^{N/2} 2 f_n \delta(\Re[\psi_n^0(\boldsymbol{r})])\Re[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] - 2\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] \delta\Im[\psi_n^0(\boldsymbol{r})] = 4 \sum_{n=1}^{N/2} f_n \Re[(\psi_n^0(\boldsymbol{r}))^* \delta\psi_n^0(\boldsymbol{r})] =$$

$$= 4 \sum_{n=1}^{N/2} f_n(\psi_n^0(\boldsymbol{r}))^* \delta\psi_n^0(\boldsymbol{r}), \qquad (D.79)$$

gdzie wykorzystano, że $\Im[(\psi_n^0(\boldsymbol{r})^{\delta}\psi_n^0(\boldsymbol{r})] = 0.$

D.4 Wyprowadzenie poprawek relatywistycznych

Dodatek przedstawia, jak z wychodząc od równania Diraca uzyskać równanie typu Schrödingera z poprawkami relatywistycznymi. Punktem wyjścia jest równanie Diraca cząstki w polu elektromagnetycznym:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + eA_0\right)\psi = \left(c\vec{\alpha}\cdot(\boldsymbol{p} + e\vec{A}) + \beta mc^2\right)\psi \tag{D.80}$$

Stanami własnymi są bispinory złożone z dwóch spinorów: ϕ i ξ , z których każdy ma dwie składowe odpowiadające spinowi, którego rzut skierowany jest w górę ($m_s = +1$) lub w dół ($m_s = -1$).

$$\psi_{nlsjm_j} = \begin{pmatrix} \phi \\ \xi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi^+ \\ \xi^- \\ \phi^{S+} \\ \xi^- \end{pmatrix}$$
(D.81)

Gęstość elektronowa wyraża się wzorem:

$$\rho(\mathbf{r}) = \phi^{\dagger}\phi + \xi^{\dagger}\xi. \tag{D.82}$$

Hamiltonian Diraca w przybliżeniu można zapisać w postaci hamiltonianu Schrödingera uzupełnionego o trzy poprawki:

$$H_D = H_{schr} + H_m + H_{dar} + H_{so} \tag{D.83}$$

Aby dojść do tej postaci posłużymy się procedurą Landaua [73]. Startujemy od równania D.80. Bispinor spełniający to równanie przekształca się do postaci:

$$\psi = \psi' e^{-\frac{imc^2t}{\hbar}} \tag{D.84}$$

Wtedy:

$$(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + mc^2)\psi' = \left(c\vec{\alpha}(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\vec{A}) + \beta mc^2 + eA_0\right)\psi'$$
(D.85)

Korzystając z postaci macierzy α i β zgodnie z 6.3, powyższe równanie można zapisać w postaci układu równań:

$$(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - eA_0)\phi' = c\boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{p} - e\vec{A})\xi'$$

$$(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - eA_0 + 2mc^2)\xi' = c\boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{p} - e\vec{A})\phi'$$
(D.86)

gdzie ϕ' i ξ' to spinory będące elementami bispinora ψ . Drugie z tych równań, przy założeniu, że cząstka nie jest umieszczona w polu magnetycznym: $\vec{A} = 0$, można przekształcić do postaci:

$$\xi' = \frac{1}{2mc} \frac{1}{1 - \frac{-i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + eA_0}{2mc^2}} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p} \, \phi' \simeq \frac{1}{2mc} \left(1 + \frac{-i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + eA_0}{2mc^2} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p} \, \phi' \tag{D.87}$$

przy czym skorzystano z rozwinięcia Taylora: $\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^2 \simeq 1+x$, zatrzymanym na wyrazach do rzędu $\frac{1}{c^2}$. Aby sprowadzić równanie Diraca do postaci podobnej do równania Schrödingera, należy tak przekształcić bispinor, by gęstość elektronowa nie wyrażała się wzorem $\rho(\mathbf{r}) = \phi^{\dagger}\phi + \xi^{\dagger}\xi$, ale raczej: $\rho_{schr} = |\phi_{schr}|^2$. Jak pokazał Landau, równość $\rho_{schr} = \rho$ jest spełniona dla:

$$\phi' = (1 - \frac{p^2}{8m^2c^2})\phi_{schr}$$
(D.88)

Tę postać wstawia się do równania D.87, a następnie D.87 do pierwszego równania z D.86. Jeśli pominie się przy tym wyrazy rzędu wyższego niż $\frac{1}{c^2}$ i skorzysta się z przytoczonego powyżej rozwinięcia $\frac{1}{1+x}$, uzyskuje się:

$$(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - eA_0)(1 - \frac{\boldsymbol{p}^2}{8m^2c^2})\phi_{schr} = \boldsymbol{\sigma}\,\boldsymbol{p}\,(\frac{1}{2m} + \frac{-i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + eA_0}{4m^2c^2})\boldsymbol{\sigma}\,\boldsymbol{p}\,(1 - \frac{\boldsymbol{p}^2}{8m^2c^2})\phi_{schr} \qquad (D.89)$$

Po przemnożeniu, pomija się składnik rzędu wyższego niż $\frac{1}{c^2}$, czyli składnik o mianowniku $32m^4c^4$:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(1 + \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\,)^2}{4m^2c^2} - \frac{\boldsymbol{p}\,^2}{8m^2c^2}\right)\right)\phi_{schr} = \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\,)^2}{2m} + \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\,)eA_0(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\,)}{4m^2c^2} - \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\,)(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\,)^3}{16m^3}c^2 + eA_0 - eA_0\frac{\boldsymbol{p}\,^2}{8m^2c^2}\phi_{schr}$$

$$(D.90)$$

To wyrażenie obustronnie się dzieli przez czynnik stojący przy $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi_{schr} = \frac{1}{1 - \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2c^2} + \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^2}{4m^2c^2}} \times \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^2}{2m} + \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})eA_0(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})}{4m^2c^2} - \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^3}{16m^3}c^2 + eA_0 - eA_0\frac{\boldsymbol{p}^2}{8m^2c^2}\right)\phi_{schr}$$
(D.91)

Tutaj rozpoznaje się równanie Schrödingera:

$$H\phi_{schr} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\phi_{schr} \tag{D.92}$$

Następnie korzysta się z już przytoczonego rozwinięcia $\frac{1}{1-x}\simeq 1+x.$

$$H\phi_{schr} = \left(1 - \frac{\boldsymbol{p}^2}{8m^2c^2} + \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^2}{4m^2c^2}\right) \times \\ \times \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^2}{2m} + \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})eA_0(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})}{4m^2c^2} - \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})^3}{16m^3}c^2 + eA_0 - eA_0\frac{\boldsymbol{p}^2}{8m^2c^2}\right)\phi_{schr}$$
(D.93)

Przy mnożeniu znów pomija się wyrazy rzędu wyższego ni
ż $\frac{1}{c^2}:$

$$H = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{2m} + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})eA_0(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})}{4m^2c^2} - \underbrace{\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})\boldsymbol{p}^2}{16m^3c^2}}_{-\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2eA_0}{4m^2c^2}} + eA_0 - eA_0\frac{\boldsymbol{p}^2}{8m^2c^2} - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^4}{8m^3c^2} + \underbrace{\frac{\boldsymbol{p}^2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{16m^3c^2}}_{-\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{4m^2c^2}} + \underbrace{\frac{\boldsymbol{p}^2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{16m^3c^2}}_{-\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{4m^2c^2}} + \underbrace{\frac{\boldsymbol{p}^2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{8m^2c^2}}_{-\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{4m^2c^2}} + \underbrace{\frac{\boldsymbol{p}^2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{16m^3c^2}}_{-\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{4m^2c^2}} + \underbrace{\frac{\boldsymbol{p}^2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{8m^2c^2}}_{-\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{8m^2c^2}} + \underbrace{\frac{\boldsymbol{p}^2(\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{p})^2}{8m^2c^2}}_{-\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{8m^2c^2}}_{-\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}{8m^2c^2}}_{-\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2}_{-\frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})^2$$

W efekcie:

$$H = \frac{\mathbf{p}^{2}}{2m} + \frac{e}{4m^{2}c^{2}} \left((\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p}) A_{0}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p}) - \frac{1}{2} (\boldsymbol{p}^{2}A_{0} + A_{0}\boldsymbol{p}^{2}) \right) + eA_{0} - \frac{\boldsymbol{p}^{4}}{8m^{3}c^{2}}$$
(D.95)

Ponieważ $p = -i\hbar \nabla$, to jeden ze składników można rozpisać jako pochodną iloczynu:

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})[A_0(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})] = A_0 \boldsymbol{p}^2 + [(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})A_0](\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p}) = A_0 \boldsymbol{p}^2 + i\hbar[\boldsymbol{\sigma}\,\vec{E}](\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})$$
(D.96)

Następnie należy skorzystać z tożsamości:

$$A_0 \boldsymbol{p}^2 - \boldsymbol{p}^2 A_0 = \hbar^2 \nabla^2 A_0 - 2i\hbar \vec{E} \cdot \boldsymbol{p} = -\hbar^2 \nabla \cdot \vec{E} - 2i\hbar \vec{E} \cdot \boldsymbol{p}$$
(D.97)

Wówczas otrzymuje się:

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + eA_0 - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla \cdot E - \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\left(\vec{E}\cdot\boldsymbol{p}\right),\tag{D.98}$$

czyli poszukiwany hamiltonian nierelatywistyczny (dwa pierwsze wyrazy) uzupełniony o poprawkę "masową", Darwina i oddziaływanie spin-orbita.

D.5 Metody analizy danych eksperymentalnych na przykładzie Pb-Bi

Dodatek przedstawia szczegóły metodologiczne analizy wyników pomiarów, na podstawie których określano własności nadprzewodzące materiałów badanych w ramach niniejszej rozprawy. Procedury opisano na przykładzie wyników dla stopu Pb-Bi.

D.5.1 Podatność magnetyczna

Zależność temperaturową podatności magnetycznej próbki $Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ zmierzoną w niskim polu H = 10 Oe, poprawioną o czynnik demagnetyzacji N (omówiony poniżej), przedstawiono na



Rysunek D.5: Podatność magnetyczna stopu Pb-Bi: (a) podatność magnetyczna zmierzona w polu magnetycznym o natężeniu 10 Oe, skorygowana o czynnik demagnetyzacji, zmierzono sposobami FC i ZFC; (b) zależność magnetyzacji od przyłożonego pola krytycznego zmierzona w T = 1.7 K, pokazująca pętlę histerezy; (c) Magnetyzacja w zależności od pola magnetycznego zmierzona w różnych temperaturach; (d) Wyznaczone dolne pole krytyczne (kropki) wraz z dopasowaniem modelowym opisanym w tekście. Rozbieżność danych eksperymentalnych i modelu można wyjaśnić zakładając anizotropię przerwy nadprzewodzącej bądź istnienie więcej niż jednej przerwy [223].

rysunku D.5(a), gdzie widoczne są dwie krzywe - podatność zmierzona po schłodzeniu próbki w polu magnetycznym (FC, ang. *field cooling*) oraz po chłodzeniu przy wyłączonym polu magnetycznym (ZFC, ang. zero field cooling). Ponieważ jest to próbka polikrystaliczna, krzywa FC jest znacznie wyżej niż ZFC. Obydwie jednak wskazują na przejście w stan diamagnetyczny. Temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący wyznacza się jako temperaturę, w której przecina się prosta dopasowana do podatności magnetycznej w stanie normalnym oraz prosta dopasowana do najbardziej stromego obszaru w przejściu w stan nadprzewodzący. W ten sposób, dla Pb_{0.64}Bi_{0.36} określono temperaturę krytyczną $T_c = 8.47$ K. Dodatkowo na rysunku D.5(b) pokazano pętlę histerezy zmierzoną w temperaturze T = 1.7 K.

Następnie, w celu wyznaczenia dolnego pola krytycznego, zmierzono zależność magnetyzacji od pola magnetycznego w różnych temperaturach. Uzyskano w ten sposób serię krzywych $M(H)|_{T=T_1,T_2,...}$, pokazanych na rysunku D.5(c).

Pole krytyczne $H^{\ast}_{c_1}(T)$ definiuje się jako pole, poniżej którego do wnętrza próbki nie wnika

pole magnetyczne, co oznacza liniową odpowiedź na zewnętrzne pole H. Dlatego do każdej z uzyskanych krzywych $M(H)_T$ dopasowano prostą $M_{fit}(H)|_T = a + bH$ i obliczono różnicę między danymi pomiarowymi i danymi z dopasowania $\Delta M(H)|_T = M(H)|_T - M_{fit}(H)|_T$. Poniżej dolnego pola krytycznego (w stanie Meissnera) dopasowanie prostej powinno być dobre (zatem $\Delta M(H)|_T = 0$), natomiast powyżej $H^*_{c_1}(T)$ różnica $\Delta M(H)|_T$ wzrasta. Pole krytyczne $H^*_{c_1}(T)$ w temperaturze T wyznacza się jako pole, w którym $\Delta M(H)|_T$ przyjmuje pewną graniczną (arbitralnie ustaloną) wartość ΔM_{max} , taką samą dla wszystkich pomiarów, $H^*_{c_1}(T) = H : \Delta M(H)|_T = \Delta M_{max}$. Następnie wyrysowano tak uzyskane wartości $H^*_{c_1}(T)$ w zależności od temperatury. Zgodnie z modelem BCS, powinny one układać się na krzywej $H^*_{c_1}(T) = 1.74H^*_{c_1}(0)\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$, ale empirycznie wzór ten uogólniono do powszechnie używanej postaci $H^*_{C_1}(T) = H^*_{c_1}(0)\left(1 - (\frac{T}{T_c})^2\right)$. Tę krzywą dopasowano do wyznaczonych punktów, ale dopasowanie nie jest satysfakcjonujące. Powyższe równanie uogólnia się, pozwalając na inny niż

2 stopień wielomianu, $H_{c_1}^*(T) = H_{c_1}^*(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^n\right)$, gdzie stopień *n* staje się kolejnym, oprócz wartości pola krytycznego w T = 0 K, parametrem dopasowania. Krzywa $H_{c_1}^*(T)$ wraz z dopasowaniem powyższego wyrażenia jest przedstawiona na rysunku

Nizywa $H_{c_1}(T)$ wraz z dopasowalnem powyzszego wyrazema jest przedstawiona na rysunku D.5(d). Wynika z niej pole krytyczne $H_{c_1}^*(0) = 84$ Oe oraz stopień wielomianu n = 4.2. Jednakże dopasowanie to jest dobrej jakości w temperaturach T > 4 K. Poniżej tej temperatury widać wzrost pola krytycznego. Ten wzrost był motywacją do podjęcia teoretycznego badania anizotropii (bądź podwójnej struktury) przerwy nadprzewodzącej w Pb-Bi.

W wyznaczonym polu krytycznym $H_{c_1}^*$ nie uwzględniono efektu demagnetyzacji (dlatego oznaczane jest przez "*"), w związku z którym pole magnetyczne w próbce $H = H_z - H_d$ jest różne od pola zewnętrznego H_z o pole demagnetyzacji $H_d = -NM$. Czynnik demagnetyzacji N (przyjmujący wartości N = 0 dla podłużnych próbek ustawionych wzdłuż pola H_z oraz N = 1 w jednostkach SI dla płaskich próbek ustawionych prostopadle do pola H_z) można wyznaczyć na podstawie współczynnika kierunkowego dopasowanej prostej M_{fit} zgodnie ze wzorem $b = \frac{1}{4\pi(1-N)}$. W przypadku stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} uzyskano N = 0.58.

Dolne pole krytyczne $Pb_{0.64}Bi_{0.36}$ poprawione o czynnik demagnetyzacji jest więc równe $H_{c_1}(0) = \frac{H_{c_1}^*(0)}{1-N} = 200$ Oe.

D.5.2 Oporność elektryczna

Zmierzoną zależność oporu próbki od temperatury, $\rho(T)$, przedstawiono na rysunku D.6. Pomiar wykonany bez przyłożonego pola magnetycznego (rysunek D.6(a)) wskazuje spadek oporu do wartości bliskich zeru, czyli pojawienie się stanu nadprzewodzącego, w temperaturze krytycznej $T_c = 8.48$ K (określonej jako temperatura, w której opór spada o 50%). Następnie, w celu wyznaczenia górnego pola krytycznego, wykonano pomiar w różnych polach magnetycznych, uzyskując krzywe $\{\rho(T)|_H\}_{H_1,H_2,...}$, przedstawione na rysunku D.6(b). W stanie normalnym, w niskich temperaturach, próbka wykazuje głównie opór resztkowy ρ_0 (ten sam dla każdej krzywej), natomiast w stanie nadprzewodzącym opór spada do wartości bliskich zeru. Temperaturę, w której opór zmierzony w danym polu H spada o połowę wartości ρ_0 , traktuje się jako temperaturę, w której to pole jest górnym polem krytycznym: $H_{c_2}(T) : H : \rho(T)|_H = \frac{1}{2}\rho_0$.



Rysunek D.6: Zależność temperaturowa oporności Pb-Bi a) bez przyłożonego pola magnetycznego, b) w różnych polach magnetycznych; c) obliczona na tej podstawie zależność temperaturowa górnego pola krytycznego.

Tak uzyskane punkty tworzą krzywą $H_{c_2}(T)$, którą dopasowuje się funkcją $H_{c_2}(T) = H_{c_2}(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)$, jak pokazano na rysunku D.6(c). Poprzez takie dopasowanie wy-znaczono wartość górnego pola krytycznego $\mu_0 H_{c_2}(0) = 2.75(6)$ T.

D.5.3 Ciepło właściwe

Zmierzona zależność temperaturowa ciepła właściwego jest przedstawiona na rysunku D.7. Najpierw wykonano pomiar bez zewnętrznego pola magnetycznego w szerokim zakresie temperaturowym. Uzyskane ciepło właściwe przedstawiono na rysunku D.7(a). W wysokich temperaturach osiąga wartość $3NR = 25 \frac{J}{\text{mol-K}} (R$ - stała gazowa, N - liczba atomów w formule chemicznej) zgodnie z prawem Dulonga-Petita. Następnie wykonano pomiar w polu magnetycznym o natężeniu $\mu_0 H = 5T$, przewyższającym górne pole krytyczne. Uzyskane dane przedstawiono na rysunku D.7(b). W takim polu próbka jest w stanie normalnym w całym zakresie temperatur i wówczas można założyć, że ciepło właściwe składa się z części elektronowej, która liniowo zależy od temperatury oraz części fononowej, która, zgodnie z modelem Debye'a, zależy od kolejnych nieparzystych potęg temperatury,

$$C_P(T) = C_{el} + C_{ph}, \ C_{el} = \gamma T, \ C_{ph} = \beta T^3 + \delta T^5 + \dots$$
 (D.99)

gdzie pojawiają się parametry: współczynnik Somerfelda γ , współczynnik Debye'a β oraz dalsze parametry opisujące część fononową, δ , ... (dla $T < \frac{T_D}{50}$ rozwinięcie zatrzymuje się na βT^3). W praktyce dopasowuje się krzywą $\frac{C_P(T)}{T} = \gamma + \beta x + \delta x^2 + ...$, gdzie $x = T^2$.

Wynik takiego dopasowania wraz z danymi pomiarowymi przedstawiono na rysunku D.7(c). Stopień powyższego wielomianu wybiera się tak, by uwzględnienie jeszcze wyższych wyrazów wielomianu nie zmieniało znacząco wyniku. W przypadku Pb-Bi wystarcza drugi stopień wielomianu, zatem pozostają do wyznaczenia trzy parametry. Dopasowanie wykonano w zakresie temperatur do 4.5 K. W wyniku uzyskano współczynnik Sommerfelda równy $\gamma = 4.1 \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot K^2}$ i współczynnik Debye'a równy $\beta = 1.47 \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot K^4}$ oraz $\delta = 0.1 \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot K^6}$. Na podstawie wartości β wyznaczono temperaturę Debye'a

$$\Theta_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 N N_A k_B}{5\beta}} = 138 \text{ K.}$$
(D.100)



Rysunek D.7: Ciepło właściwe C_P stopu Pb-Bi: (a) $C_P(T)$ zmierzone w polu magnetycznym o indukcji 5 T oraz (b) te same dane, ale wyrysowane jako $C_P/T(T^2)$ (w niskim zakresie temperatur): białe punkty do dane eksperymentalne, a czerwona linia to dopasowana krzywa określona równaniem D.99; (c) porównanie zależności $C_P/T(T)$ zmierzonej w polu magnetycznym i bez pola, (d) $C_P/T(T)$ zmierzone bez pola magnetycznego: białe punkty to dane eksperymentalne, natomiast niebieskie linie to krzywe K_1 , K_2 i T_C wspomniane w tekście. Obszary zaznaczone na niebiesko to obszar między danymi eksperymentalnymi a wspomnianymi krzywymi. Pola tych obszarów są równe entropii i krzywą T_C dopasowano tak, by te pola były sobie równe.

W powyższym wzorze k_B to stała Boltzmanna, N_A to liczba Avogadro, N = 2 to liczba atomów na komórkę prymitywną.

Następnie wykonano pomiar ciepła właściwego bez pola magnetycznego. Wyniki zamieszczono na rysunku D.7(d). W takiej sytuacji w temperaturze krytycznej T_c pojawia się skok ciepła właściwego ΔC . Powyżej tej temperatury próbka jest w stanie normalnym, zatem wartość ciepła właściwego pokrywa się z tym zmierzonym w polu magnetycznym. Poniżej temperatury krytycznej próbka jest w stanie nadprzewodzącym i wówczas ciepło właściwe składa się z takiej samej części fononowej, jaką obserwuje się w stanie normalnym oraz z części elektronowej, która w przypadku nadprzewodników o przerwie typu s ma charakter eksponencjalny.

Na podstawie danych ciepła właściwego zmierzonego w pobliżu przejścia w stan nadprzewodzący wyznacza się temperaturę krytyczną T_c , co jest przedstawione na rysunku D.7(d). Stosuje się przy tym tzw. konstrukcję równej entropii, zgodnie z którą do danych pomiarowych $\frac{C_P^{expt}(T)}{T}$ w pobliżu przejścia w stan nadprzewodzący (w wybranym przedziale $[T_1, T_2] : T_1 < T_c \wedge T_2 > T_c$ dopasowuje się modelowe ciepło właściwego $\frac{C_P^{fit}(T)}{T}$ (zaznaczone na rysunku niebieskimi liniami), dobierając T_c tak, by różnica entropii układu idealnego oraz układu mierzonego była najmniejsza. Model składa się z dwóch linii $K_1(T)$ i $K_2(T)$ dopasowanej do punktów w stanie nadprzewodzącym i normalnym (kolejno w przedziałach $[T_1, T_c]$ i $[T_c, T_2]$) oraz pionowej linii T_c . Zmianę entropii przy przejściu z temperatury T_1 do T_2 można wyznaczyć z ciepła właściwego zgodnie z równaniem:

$$\Delta S_{T_1,T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)}{T} dt.$$
 (D.101)

a zatem jest to pole obszaru pod wykresem $\frac{C_P(T)}{T}$ w przedziale $T \in [T_1, T_2]$. W przypadku modelowego $\frac{C_P^{fit}(T)}{T}$, wartość $\Delta S_{T_1,T_2}^{fit}$ to pole pod wykresem prostych $K_1(T)$ i $K_2(T)$, a w przypadku zmierzonego $\frac{C_P^{expt}(T)}{T}$ wielkość $\Delta S_{T_1,T_2}^{expt}$ to pole pod krzywą $\frac{C_P(T)}{T}$. Teraz zasadę równej entropii można zdefiniować jako warunek

$$\Delta S'_{T_1,T_2} = \Delta S^{fit}_{T_1,T_2} - \Delta S^{expt}_{T_1,T_2} = 0 \tag{D.102}$$

Dzieląc przedział $[T_1, T_2]$ na dwa przedziały: $[T_1, T_c]$ i T_c, T_2] uzyskuje się warunek, by:

$$\Delta S'_{T_1,T_c} + \Delta S'_{T_c,T_2} = 0 \tag{D.103}$$

a zatem

$$\Delta S'_{T_1,T_c} = -\Delta S'_{T_c,T_2} \tag{D.104}$$

Na rysunku na niebiesko oznaczono obszar podcałkowy $\Delta S'_{T_1,T_c}$ jako S_1 oraz obszar podcałkowy $\Delta S'_{T_c,T_2}$ jako S_2 . Jak widać, poniżej T_c zachodzi $\frac{C_P^{fit}(T)}{T} > \frac{C_P^{expt}(T)}{T}$, a zatem pole obszaru podcałkowego $|S_1| = |\Delta S'_{T_1,T_c}| = \Delta S'_{T_1,T_c}$, natomiast powyżej T_c jest $\frac{C_P^{fit}(T)}{T} < \frac{C_P^{expt}(T)}{T}$, zatem pole obszaru podcałkowego $|S_2| = |\Delta S'_{T_c,T_2}| = -\Delta S'_{T_c,T_2}$. Ostatecznie zatem warunek D.104 można zapisać jako:

$$|S_1| = |S_2| \tag{D.105}$$

a zatem obszary S_1 i S_2 muszą mieć równe pole.

W ten sposób uzyskano wartość temperatury krytycznej T = 8.6 K. Ponadto odległość między punktami $K_1(T_c)$ oraz $K_2(T_c)$ wyznacza skok właściwego, którego znormalizowana wartość w modelu BCS wynosi $\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 1.43$. Pomiar dla stopu Pb-Bi daje natomiast wartość dużo wyższą, $\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 2.9$, co jest dowodem na silne oddziaływanie elektron-fonon.

Na podstawie zmierzonej temperatury Debye'a i temperatury krytycznej T_c zwykle dalej wyznacza się parametr oddziaływania elektron-fonon, na podstawie wzoru McMillana 4.164. W przypadku Pb-Bi uzyskuje się wartość $\lambda = 1.15$. Jest to wartość znacznie niższa niż uzyskana z pomiarów tunelowania $\lambda = 2.13$ [53] dla Pb_{0.65}Bi_{0.35}. Pokazuje to, że stosowana procedura jest niedokładna w stopie Pb-Bi ze względu na silne sprzężenie oraz stosowanie częstości Debye'a jako charakterystycznej częstości widma fononowego we wzorze McMillana (temperatura Debye'a jest dobrze zdefiniowana tylko dla układów jednoatomowych). Dla układów o $\lambda > 1$ należy użyć wzoru Allena-Dynesa 4.165. Ma on postać zbliżoną do wzoru McMillana, lecz zamiast temperatury Debye'a, jest tam logarytmiczna częstość fononowa $\omega_{\log}^{\alpha^2 F}$, zdefiniowana przy użyciu funkcji Eliashberga. Częstość tę można obliczyć na podstawie wartości skoku ciepła właściwego

ze wzoru 4.170, dyskutowanego m.in. w pracy [54]. Wzór ten jest przybliżonym analitycznym wynikiem na skok ciepła, uzyskanym z rozwiązań równań Eliashberga w podobny sposób do wzoru Allena-Dynesa na T_c .

Tak wyznaczona wartość jest równa $\omega_{\log}^{\alpha^2 F} = 51 \text{ K}$. Wówczas ze standardowego wzoru Allena-Dynesa 4.165 uzyskalibyśmy wyjątkowo wysoką wartość $\lambda = 2.62$, która wykracza poza zakres stosowalności równania na T_c w postaci 4.165. Dla tak silnie sprzężonych nadprzewodników $(\lambda > 1.5, \frac{\Delta C}{\gamma T_c} \gg 1.43)$ Allen i Dynes [53] pokazali konieczność modyfikacji mnożnika eksponenty do postaci 4.168. Uwzględnia on dodatkowe czynniki zależne od częstości fononowej. Ten wzór daje wartość $\lambda = 2.09$ w doskonałej zgodności z danymi pomiarowymi z tunelowania (oraz przedstawionymi w pracy wynikami obliczeń).

D.6 Obliczenia transportowe

Tensor mikroskopowego przewodnictwa elektrycznego można obliczyć z półklasycznego równania Boltzmanna. Ma on postać [88]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(i,\boldsymbol{k}) = e^2 \tau_{i,\boldsymbol{k}} v_{\alpha}(i,\boldsymbol{k}) v_{\beta}(i,\boldsymbol{k})$$
(D.106)

gdzie i, \mathbf{k} to numer pasma i punkt sieci odwrotnej, $\tau_{i,\mathbf{k}}$ to czas relaksacji elektronów, związany z ich rozproszeniami pod wpływem wszelkich zaburzeń (fonony, defekty), a $\mathbf{v}(i, \mathbf{k})$ to prędkość, wyznaczana bezpośrednio ze struktury pasmowej materiału jako gradient z energii

$$\boldsymbol{v}(i,\boldsymbol{k}) = \nabla \epsilon_i(\boldsymbol{k}) = \left[\frac{\partial \epsilon_i}{\partial k_x}, \frac{\partial \epsilon_i}{\partial k_y}, \frac{\partial \epsilon_i}{\partial k_z}\right],\tag{D.107}$$

gdzie ϵ_n to energia jednocząstkowa (uzyskana z DFT).

Po wycałkowaniu po wszystkich wektorach falowych uzyskujemy tensor przewodnictwa zależny od energii (tzw. funkcja transportowa):

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,\mathbf{k}} \sigma_{\alpha\beta}(i,\mathbf{k}) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i\mathbf{k}})}{d\epsilon}.$$
 (D.108)

Determinuje ona własności transportowe materiału, takie jak przewodnictwo elektryczne w funkcji temperatury czy termosiła. W T = 0 przewodnictwo elektryczne zależy od wartości funkcji transportowej na poziomie Fermiego:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T=0) = \frac{1}{V} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon_F) d\epsilon$$
 (D.109)

gdzie $\delta(\epsilon - \epsilon_F) = -\frac{\partial \Theta(\epsilon - \epsilon_F)}{\partial \epsilon}$ gdzie $\Theta(\epsilon - \epsilon_F)$ to skok jednostkowy (funkcja Heaviside'a), której równy jest rozkład Fermiego-Diraca $f_{\mu}(T; \epsilon)$ dla T = 0 (gdy potencjał chemiczny $\mu = \epsilon_F$). Makroskopowo mierzalna wartość przewodnictwa elektrycznego w danej temperaturze jest z kolei całką z funkcji transportowej:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T;\mu) = \frac{1}{V} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_{\mu}(T;\epsilon)}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon.$$
(D.110)



Rysunek D.8: Struktura elektronowa LiBi obliczona z pseudopotencjałem litu zawierającym orbital 2p: struktura pasmowa i DOS wraz z DOS parcjalnym obliczone bez SOC (a-b) oraz z SOC (c-d). Warto zwrócić uwagę na duże obsadzenie orbitalu 2p litu.

D.7 Znaczenie wyboru pseudopotencjału litu w LiBi

W pierwszych obliczeniach przeprowadzonych dla LiBi w rozprawie zastosowano pseudopotencjał litu z bazy PSlibrary w wersji 1.0.0, gdzie lit ma konfigurację elektronową $1s^22s^12p^0$, tzn. z dodanym, pustym orbitalem 2p. Wynik przedstawiony jest poniżej. Kształt gęstości stanów oraz przebieg pasm jest zgodny z przedstawionymi w rozdziale 8 na rysunku 8.4, gdzie zastosowano pseudopotencjał Li o konfiguracji $1s^22s^1$, co dowodzi transferowalności obu potencjałów i niezależności samouzgodnionego wyniku końcowego od wyboru jednej z wersji pseudopotencjałów. Różnice natomiast pojawiają się, jeśli funkcję falową (wyznaczaną w rozwinięciu na fale płaskie) chcemy zrzutować na bazę atomową, aby określić wkłady orbitalne do gęstości stanów, ponieważ rzutowanie odbywa się wyłącznie na funkcje użyte do generacji pseudopotencjału. Ponadto, procedura ta niestety nigdy jest dokładna, ponieważ pełna funkcja falowa nie da się rozwinąć w ograniczonej bazie atomowej, w szczególności jeśli jest złożeniem tysięcy fal płaskich w obszarach międzywęzłowych. Dlatego interpretacja wyników w postaci obsadzenia orbitali s, p, d, choć jest bardzo pomocna i intuicyjna, zawsze jest nieco przybliżona, a w przypadku metody pseudopotencjałów dochodzi zależność od bazy atomowej, użytej w danym pseudopotencjałe.

Widać to w przypadku LiBi. W tabeli D.1 przedstawiono obsadzenie orbitali obliczone jako całka z gęstości stanów przy użyciu pseudopotencjału zawierającego pusty stan 2p. Widać w niej, że z rzutowania dostajemy obsadzone stany 2p litu, widoczne również w DOS, co sugerowałoby, że to Li przyjmuje elektron od Bi. Jest niezgodne z różnicą elektroujemności tych pierwiastków i analizą Badera. W tabeli 8.2 przedstawione były wyniki otrzymane przy użyciu pseudopotencjału ze zbioru pslibrary w wersji 0.3.1, bez orbitala 2p, w związku z czym ładunek nie jest na niego rzutowany. Uzyskujemy tu rozkład ładunku, wg. którego to Li oddaje elektrony do Bi. Wprowadzenie orbitalu 2p w Li jest zasadne w innych typach związków, gdzie nie dochodzi do jonizacji litu i wówczas orbital 2s hybrydyzuje z orbitalem 2p. W przypadku NaBi ten problem nie występuje.

Tabela D.1: Obsadzenie orbitali LiBi obliczone z pseudopotencjałem Li zawierającym stany 2p. Warto zwrócić uwagę na duże obsadzenie 2p litu prowadzące do wniosku, że to bizmut oddaje elektrony litowi wbrew elektroujemności tych pierwiastków.

			Li					
	s	p	$p_x = p_y \ (p_{1/2})$	$p_z \ (p_{3/2}/2)$	tot	2s	2p	tot
bez SOC	1.62	3.05	0.48	0.56	4.67	0.29	0.97	1.26
z SOC	1.61	3.09	(1.32)	(0.88)	4.70	0.29	0.95	1.24
w atomie	2	3			5	1	0	1
Bader					5.85			0.15

D.8 Wkład orbitalu d w Pb i Pb-Bi

W rozdziale dotyczącym Pb i Pb-Bi wykonano obliczenia struktury elektronowej metodą pseudopotencjału i rozwinięcia w bazie fal płaskich, zaimplementowaną w Quantum Espresso. Użyto pseudopotencjałów, w których uwzględniono pół-rdzeniowe orbitale 5d oraz walencyjne 6s i 6p.

Obliczoną w ten sposób strukturę elektronową zweryfikowano za pomocą metody FP-LAPW (zob. rozdział 1.2.3), zaimplementowanej w WIEN2k. W tej metodzie brane są pod uwagę wszystkie elektrony i rzeczywisty potencjał jądra atomowego oraz stosowane jest rozwinięcie funkcji falowej w bazie harmonik sferycznych (wewnątrz ustalonej sfery otaczającej atom) oraz fal płaskich (pomiędzy sferami). Użyto takich samych stałych sieci, promienie sfer ustalono na największe możliwe (3.3 a_B), a parametry RKmax = 9 i Gmax = 14. Własności stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} symulowano samouzgodnioną metodą wirtualnego kryształu VCA (z ułamkową liczbą atomową 82.36).

Całkowita gęstość stanów, obliczona obiema metodami, jest przedstawiona na rysunku D.9. Zarówno dla Pb, jak i stopu Pb-Bi, wyniki są niemal identyczne, różnice w przebiegu krzywej N(E) z obu metod są pomijalne. To, co jest inne, to wkład orbitalny w gęstości stanów, podobnie do problemu dyskutowanego w Dodatku D.7 dla LiBi. Jest to spowodowane różnym sposobem uzyskiwania wkładu orbitalnego oraz w pewnym stopniu arbitralnym przyporządkowaniem danego obszaru przestrzeni (i elektronów wypełniających tę przestrzeń) do danego atomu (pamiętajmy, że elektrony są nierozróżnialne!). Problem ten można sklasyfikować jako problem techniczny:



Rysunek D.9: Porównanie całkowitego i parcjalnego DOS obliczonego za pomocą (a,c) WIEN2k, (b, d) Quantum Espresso dla (a-b) Pb i (c-d) stopu Pb-Bi.

- 1. W metodzie pseudopotencjału, wkład orbitalny do gęstości stanów uzyskuje się poprzez rzutowanie funkcji falowej na pseudofunkcje atomowe, użyte do konstrukcji pseudopotencjału. Funkcja falowa nie będzie rzutowana na orbitale nieuwzględnione jako walencyjne.
- 2. W WIEN2k wkład orbitalny do gęstości stanów jest liczony tylko z funkcji falowej wewnątrz sfer otaczających atom, gdzie używa się bazy harmonik sferycznych, przy czym rozwinięcie sięga aż do $l_{\rm max} \sim 10$. Elektrony z obszarów międzywęzłowych, opisane w bazie fal płaskich, nie są wliczane w rozkład orbitalny DOS.

Z tego powodu na rysunku D.9 widoczne są różnice we wkładach orbitalnych s, p, d do gęstości stanów (oznaczone kolorem). Podział przestrzeni na sfery + obszar międzywęzłowy w WIEN2k powoduje, że duża część z gęstości stanów nie jest przypisana do żadnego z charakterów "atomowych" s, p, d, ponieważ ładunek znajduje się pomiędzy sferami. Taka reprezentacja funkcji falowej z kolei lepiej nadaje się do opisu stanów o większej lokalizacji, jakimi są np. stany typu d. Z drugiej strony, dla metody fal płaskich i pseudopotencjału, cały obszar jest rzutowany na bazę atomową, dlatego "brakujących" stanów o danym charakterze orbitalnym jest mniej, niż w FP-LAPW. Metoda ta lepiej zatem opisuje charakter zdelokalizowanych w całej objętości komórki elektronów. Ale ze względu na małe znaczenie orbitalu d dla konstrukcji pseudopotencjałów Pb i Bi, stany te są zwykle pomijane w pseudopotencjale. Włączenie ich do rzutowania na charakter orbitalny pokaże ich niewielki udział.

W tabeli D.2 przedstawiono wkłady orbitalne do $N(E_F)$ oraz obsadzenie orbitali, jako całki z gęstości stanów. Dla Pb, obsadzenia orbitali powinny sumować się do 4 (w związku z konfiguracją $6s^26p^2$). W przypadku wyników z WIEN2k, sumują do 3.06, co oznacza, że średnio 1 elektron na atom jest w przestrzeni między sferami i nie jest wliczony do żadnego z $N_l(E_F)$. W przypadku Quantum Espresso obsadzenia orbitali sumują się niemal do 4, przy czym obsadzenie orbitala p wzrosło o dokładnie 1 (w porównaniu z WIEN2k), a zatem to elektrony z orbitala psą głównie zdelokalizowane w przestrzeni między sferami. Obsadzenie orbitala s niemal się nie zmieniło, natomiast w przypadku orbitala d - zmalało o 0.1.

Porównajmy wkłady orbitali do $N(E_F)$ - w WIEN2k wkłady od s i d są bardzo zbliżone i 10-krotnie mniejsze niż wkład od p. Suma $N_i(E_F)$ jest 0.17 eV⁻¹ niższa od całkowitego $N(E_F)$. W Quantum Espresso $N_i(E_F)$ stanów p jest większy dokładnie o 0.14 eV⁻¹. Wkład od s jest 20-krotnie wyższy niż od d oraz 8-krotnie niższy niż od p. Oznacza to, że wkład orbitalu s jest zawyżony, kosztem orbitalu d, natomiast wartość całkowitej gęstości stanów jest identyczna w obu metodach. Podobnie zaobserwowano dla Pb-Bi.

Na rysunku D.10 przedstawiono powierzchnię Fermiego z zaznaczonym kolorem wkładem kolejnych orbitali, obliczoną w Quantum Espresso i WIEN2k. Można zauważyć, że mimo różnych wartości $N_l(E_F)$, wkłady s i d w powierzchnię Fermiego mają dokładnie ten sam rozkład w obydwu metodach. Różnią się tylko wartości na skali. Podobnie jest z orbitalem p. Analogicznie jest w przypadku stopu Pb-Bi, co przedstawiono na rysunku D.11. Dzięki temu wiadomo, że jakościowa dyskusja przeprowadzona na temat wpływu hybrydyzacji orbitali na strukturę elektronową i nadprzewodnictwo, jest prawidłowa, mimo potencjalnego niedoszacowania wartości wkładu orbitala d.

	Pb						
	s	p	d	s + p + d	całkowita $N(E_F)$		
$N_i(E_F)$ - WIEN2k	0.03	0.30	0.04	0.37	0.54		
$N_i(E_F)$ - QE	0.06	0.47	0.003	0.54	0.54		
n_i - WIEN2k	1.78	1.15	0.13	3.06	4		
n_i - QE	1.80	2.15	0.02	3.97	4		

Tabela D.2: Pb: gęstość stanów $N_i(E_F)$ od orbitali i = s, p, d, a także obsadzenie tych orbitali n_i obliczone z całkowania gęstości stanów za pomocą WIEN2k i Quantum Espresso (QE).



Rysunek D.10: Powierzchnia Fermiego Pb z zaznaczonym kolorem wkładem orbitali s, p, d, obliczona WIEN2k (a-c) i Quantum Espresso (d-f).

Co chcielibyśmy ponownie zaznaczyć, rzutowanie na bazę atomową w celu uzyskania rozkładów orbitalnych jest pomocniczym krokiem do analizy wyników, natomiast pełne funkcje falowe, od których zależą całościowe wyniki struktury pasmowej, gęstości stanów czy funkcji sprzężenia elektron-fonon, zawierają wkłady wychodzące poza rozkład na atomowe orbitale s, p, d, i są wolne od problemu rzutowania. Dlatego różne metody obliczeniowe, działające w oparciu o różne bazy do rozwijania funkcji falowych, dają finalnie te same wyniki w odniesieniu do własności fizycznych materiału (m.in. całkowita gęstość stanów dla Pb



Rysunek D.11: Powierzchnia Fermiego stopu Pb-Bi z zaznaczonym kolorem wkładem orbitali s, p, d, obliczona WIEN2k (a-c) i Quantum Espresso (d-f).

Dorobek naukowy Sylwii Gutowskiej

Prace opublikowane

- 1. <u>S. Gutowska</u>, B. Wiendlocha "Electronic structure of CeIr₃ superconductor: DMFT studies", Journal of Magnetism and Magnetic Materials **547**, 168917 (2022)
- S. Gutowska, K. Górnicka, P. Wójcik, T. Klimczuk, B. Wiendlocha "Strong-coupling superconductivity of SrIr₂ and SrRh₂: Phonon engineering of metallic Ir and Rh", Physical Review B 104, 054505 (2021).
- K. Górnicka, <u>S. Gutowska</u>, M.J. Winiarski, B. Wiendlocha, W. Xie, R.J. Cava, T. Klimczuk, "Superconductivity on a Bi square net in LiBi", Chemistry of Materials, **32**, 3150-3159 (2020).
- K. Górnicka, D. Das, <u>S. Gutowska</u>, B. Wiendlocha, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, D. Kaczorowski, "Iridium 5*d*-electron driven superconductivity in ThIr₃", Physical Review B 100, 214514 (2019).
- 5. <u>S. Gołąb</u>, B. Wiendlocha, "Electron-phonon superconductivity in CaBi₂ and the role of spin-orbit interaction", Physical Review B **99** 104520 (2019)
- K. Górnicka, E. Carnicom, <u>S. Gołąb</u>, M. Łapinski, B Wiendlocha, W. Xie, D. Kaczorowski, R.J. Cava, T. Klimczuk, "CeIr₃: Superconductivity in a phase based on Tetragonally Close Packed (TCP) clusters", Superconductor Science and Technology **32**, 025008 (2019).
- T. Kong, K. Górnicka, <u>S. Gołąb</u>, B. Wiendlocha, T. Klimczuk, R. Cava, "A Family of Pb-based Superconductors with Variable Cubic to Hexagonal Packing", Journal of the Physical Society of Japan 87, 074711 (2018)
- M.J. Winiarski, B. Wiendlocha, <u>S. Gołąb</u>, S.K. Kushwaha, P. Wisniewski, D. Kaczorowski, J. Thompson, R. Cava, T. Klimczuk, "Superconductivity in CaBi₂", Physical Chemistry Chemical Physics **18**, 21737 (2016).

Prace w przygotowaniu i wysłane

- 1. <u>S. Gutowska</u>, K. Górnicka, P. Wójcik, T. Klimczuk, B. Wiendlocha "Strong-coupling superconductivity of a disordered Pb-Bi alloy and anisotropy of its superconducting gap", w przygotowaniu
- 2. <u>S. Gutowska</u>, B. Wiendlocha, T. Klimczuk, M. Winiarski, "Superconductivity in bismuth pyrochlore lattice compounds RbBi₂ and CsBi₂: the role of relativistic effects", doi: 10.26434/chemrxiv-2022-7x625, w recenzji

Konferencje (jako autor prezentujący)

- 1. Plakat: Anisotropy of superconducting gap of Pb-Bi alloy, Psi-k conference, Lozanna, Szwajcaria 2022
- Plakat: The superconductivity of the SrIr₂ and SrRh₂ Laves phase compounds phonon engineering of Ir and Rh, Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S) conference, Vancouver, Kanada 2022
- 3. Plakat: Crystal growth and physical properties of TbM_2Al_{20} (M=Cr, Ti, V), Polish Conference on Crystal Growth, **Gdańsk 2022**
- 4. Referat: The interplay of 4f state and superconductivity in CeIr₃: DMFT study, the European conference Physics of Magnetism PM'21 online, 2021
- 5. Referat: The interplay of 4f states and superconductivity in CeIr₃: DMFT study, Cracow Colloquium on f-electron systems CCFES2021 online, **2021**
- Referat: The superconductivity of the SrIr₂ and SrRh₂ Laves phase compounds phonon engineering of Ir and Rh, The 22nd International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2021 online, 2021
- 7. Referat: *Electron-phonon mediated superconductivity of LiBi*, European C-MetAC Days 2020, online, **2021**
- 8. Plakat: The electron-phonon scenario of superconductivity of LiBi, Virtual DPG spring meeting, online, 2021
- Plakat: The interplay of 4f states and superconductivity in CeIr₃: DMFT study, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES 2020 online, 2021
- Plakat: The superconductivity of the SrIr₂ and SrRh₂ Laves phase compounds phonon engineering of Ir and Rh, Virtual school on Electron-phonon physics and the EPW code online, 2021
- Referat: Strong electron-phonon coupling in Pb-Bi superconducting alloy: ab initio studies, XLVII zjazd fizyków polskich, Bydgoszcz 2021
- 12. Referat: *Electron-phonon driven superconductivity of LiBi*, XIX Krajowa Konferencja Nadprzewodnictwa, **Bronisławów 2019**
- 13. Referat: *Electron-phonon driven superconductivity of LiBi*, V workshop on ab initio phonon calculations: **Kraków 2019**
- 14. Plakat: The influence of the spin-orbit coupling on the electron-phonon coupling in superconductors, Workshop on Electron-phonon coupling, Szwajcaria, 2019

- 15. Plakat: Wpływ rozpraszania spin-orbita na oddziaływanie elektron-fonon w nadprzewodnikach, XLV zjazd fizyków polskich, **Kraków**, **2019**
- 16. Referat: Superconductivity of Pb-based compounds with tetragonal to hexagonal phase transition, ECMetAC Days, **Poznań**, **2018**
- 17. Plakat: DFT calculations of surface states of topological insulators and Weyl semimetal using slab method, Bad Honnef Physics School "Gauge theory and topological quantum matter", Niemcy, 2018
- Plakat: Superconductivity of ABi₂ compounds (A=Rb, Cs, Ca): the role of Bi and the influence of the spin-orbit coupling, M2S-HTSC-XII: the 12th international conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors, Pekin, Chiny, 2018
- 19. Plakat: Visualization of the Fermi surface, C-MAC Euroschool: Physical Properties II : Electrons, Phonons and Interactions in Complex Systems, Kraków, 2018
- 20. Referat: Wpływ oddziaływania spin-orbita na własności elektronowe i nadprzewodzące materiałów z rodziny XBi₂, XVIII Krajowa Konferencja Nadprzewodnictwa, Krynica Morska, 2017

Staże i szkolenia

- 1. 3-miesięczny **staż** w grupie prof. dr hab. inż. Tomasza Klimczuka, Politechnika Gdańska, **Gdańsk, 2021**
- 26th WIEN2k-Workshop DFT based simulations of solids with the WIEN2k code, Wiedeń, Austria 2019
- 3. Elk Workshop, Halle, Niemcy, 2018

Granty i projekty

- 1. Uczestnik Interdyscyplinarnych Środowiskowych Studiów Doktoranckich "Fizyczne, Chemiczne i Biofizyczne Podstawy Nowoczesnych Technologii i Inżynierii Materiałowej" (FCB) finansowane z funduszu POWER przyznanego przez NCBiR.
- 2. Stypendystka w grancie Sonata bis 7: Rola stanów rezonansowych, sprzężenia spin-orbita i nieporządku w nadprzewodnictwie wybranych materiałów, 2018-2023

Nagrody i wyróżnienia

- 1. **Wyróżnienie:** najlepsza prezentacja w kategorii młodych naukowców na konferencji EC-MetAC Days online 2020.
- 2. Stypendia: wielokrotne stypendia jakościowe i dziekańskie w trakcie studiów.

D.8. WKŁAD ORBITALU d W PB I PB-BI

- 3. Wyróżnienie: Rektora AGH zespołowe III stopnia, za osiągnięcia naukowe.
- 4. **Nagroda:** drugie miejsce w konkursie "Diamenty AGH" na najlepsze prace magisterskie, XIX edycja, 2017 rok, w kategorii prac teoretycznych.

Bibliografia

- S. Ali and M. Zulqarnain, "Superconductors for medical applications," Superconductors: Materials and Applications, vol. 132, p. 211, 2022.
- [2] G. J. Wiener, J. Woithe, A. Brown, and K. Jende, "Introducing the lhc in the classroom: an overview of education resources available," *Physics Education*, vol. 51, no. 3, p. 035001, 2016.
- [3] H. Kamerlingh Onnes Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl., vol. 29, 1911.
- [4] H. Kamerlingh Onnes, "Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium," *Nobel lecture*, vol. 4, pp. 306–336, 1913.
- [5] K. I. Wysokiński, "Nadprzewodnictwo pierwsze 100 lat," *Postępy fizyki*, vol. 62, p. 222, 2011.
- [6] A. Drozdov, M. Eremets, I. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, "Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system," *Nature*, vol. 525, no. 7567, pp. 73–76, 2015.
- [7] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, pp. 515–562, Jul 2001.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review B*, vol. 136, p. 864–871, 1964.
- K. Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory," Brazilian Journal of Physics, vol. 36, p. 1318–1343, 2006. ArXiv.org: cond-mat/0211443.
- [10] W. Kohn, "Electronic structure of matter- wave functions and density functionals," Reviews of Modern Physics, vol. 71, pp. 213–237, 1999. Nobel Lecture.
- [11] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [12] G. Oliver and J. Perdew, "Spin-density gradient expansion for the kinetic energy," *Physical Review A*, vol. 20, no. 2, p. 397, 1979.

- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [14] J. Muscat, A. Wander, and N. Harrison, "On the prediction of band gaps from hybrid functional theory," *Chemical Physics Letters*, vol. 342, no. 3-4, pp. 397–401, 2001.
- [15] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Improving the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 85, no. 15, p. 155109, 2012.
- [16] A. Kiejna, "Fizyka materiałów i powierzchni z pierwszych zasad," Postępy Fizyki, vol. 49, no. 3, pp. 110–117, 2008.
- [17] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules Theory and Computational Methods. Cambridge: University Press, 2006.
- [18] J. Kübler, Theory of Itinerant Electron Magnetism. Oxford: Clarendon Press, 2000.
- [19] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502 (19pp), 2009.
- [20] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, "Advanced capabilities for materials modelling with quantum ESPRESSO," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, p. 465901, oct 2017.
- [21] N. Ashcroft and N. Mermin, *Fizyka ciała stałego*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1986.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. Madsen, and L. D. Marks, "Wien2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 7, p. 074101, 2020.
- [23] S. Cottenier *et al.*, "Density functional theory and the family of (l) apw-methods: a stepby-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica*, KU Leuven, Belgium, vol. 4, no. 0, p. 41, 2002.

- [24] M. Springborg, Methods of Electronic-Structure Calculations: From Molecules to Solids. John Wiley & Sons, 2000.
- [25] G. Grimvall, *The electron-phonon interaction in metals*. North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [26] K. Parlinski, Z. Li, and Y. Kawazoe, "First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 21, p. 4063, 1997. Program PHONON jest opisany na http://www.computingformaterials.com.
- [27] P. Piekarz, K. Parlinski, and A. M. Oleś, "Origin of the verwey transition in magnetite: Group theory, electronic structure, and lattice dynamics study," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 165124, Oct 2007.
- [28] A. Togo and I. Tanaka, "First principles phonon calculations in materials science," Scr. Mater., vol. 108, pp. 1–5, Nov 2015. Program phonopy jest dostępny na https: //phonopy.github.io/phonopy/.
- [29] F. Giustino, "Electron-phonon interactions from first principles," Rev. Mod. Phys., vol. 89, p. 015003, Feb 2017.
- [30] P. Allen, "Neutron spectroscopy of superconductors," *Physical Review B*, vol. 6, no. 7, p. 2577, 1972.
- [31] S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, "Electron-phonon interactions and related physical properties of metals from linear-response theory," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 16487–16501, Dec 1996.
- [32] J. J. Hopfield, "Angular Momentum and Transition-Metal Superconductivity," Phys. Rev., vol. 186, pp. 443–451, Oct 1969.
- [33] G. D. Gaspari and B. L. Györffy, "Electron-Phonon Interactions, d Resonances, and Superconductivity in Transition Metals," Phys. Rev. Lett., vol. 28, pp. 801–805, Mar 1972.
- [34] W. L. McMillan, "Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors," Phys. Rev., vol. 167, pp. 331–344, Mar 1968.
- [35] S. S. Rajput, R. Prasad, R. M. Singru, S. Kaprzyk, and A. Bansil, "Electronic structure of disordered Nb - Mo alloys studied using the charge-self-consistent Korringa -Kohn - Rostoker coherent potential approximation," J. Phys.: Cond. Matt., vol. 8, no. 17, pp. 2929–2944, 1996.
- [36] B. Wiendlocha, J. Tobola, and S. Kaprzyk, "Search for Sc₃XB (X = In, Tl, Ga, Al) perovskites superconductors and proximity of weak ferromagnetism," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 13, p. 134522, 2006.
- [37] R. Heid, L. Pintschovius, W. Reichardt, and K.-P. Bohnen, "Anomalous lattice dynamics of ruthenium," *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 12059–12062, May 2000.

- [38] A. Freeman, T. Watson-Yang, and J. Rath, "Generalized susceptibilities and phonon anomalies in Pd and Pt metals," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 12, no. 2, pp. 140–148, 1979.
- [39] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of superconductivity," *Physical review*, vol. 108, no. 5, p. 1175, 1957.
- [40] G. Eliashberg, "Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor," Sov. Phys. JETP, vol. 11, no. 3, pp. 696–702, 1960.
- [41] L. N. d. Oliveira, E. Gross, and W. Kohn, "Density-functional theory for superconductors," *Physical review letters*, vol. 60, no. 23, p. 2430, 1988.
- [42] J. Spałek, Wstęp do fizyki materii skondensowanej. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1 ed., 2015.
- [43] J. Bardeen, Electron-Phonon Interactions and Superconductivity. World Scientific Publishing Co., Singapore, 1992.
- [44] I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, and F. Mauri, "High-Pressure Hydrogen Sulfide from First Principles: A Strongly Anharmonic Phonon-Mediated Superconductor," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, p. 157004, Apr 2015.
- [45] A. P. Durajski, R. Szczęśniak, and Y. Li, "Non-BCS thermodynamic properties of H₂S superconductor," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 515, pp. 1–6, 2015.
- [46] A. Sanna, J. A. Flores-Livas, A. Davydov, G. Profeta, K. Dewhurst, S. Sharma, and E. K. U. Gross, "Ab initio Eliashberg Theory: Making Genuine Predictions of Superconducting Features," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 87, no. 4, p. 041012, 2018.
- [47] F. Peng, Y. Sun, C. J. Pickard, R. J. Needs, Q. Wu, and Y. Ma, "Hydrogen Clathrate Structures in Rare Earth Hydrides at High Pressures: Possible Route to Room-Temperature Superconductivity," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, p. 107001, Sep 2017.
- [48] F. Marsiglio, "Eliashberg theory: A short review," Annals of Physics, vol. 417, p. 168102, jun 2020.
- [49] S. Poncé, E. R. Margine, C. Verdi, and F. Giustino, "EPW: Electron-phonon coupling, transport and superconducting properties using maximally localized Wannier functions," *Computer Physics Communications*, vol. 209, pp. 116–133, 2016.
- [50] M. Kawamura, R. Akashi, and S. Tsuneyuki, "Anisotropic superconducting gaps in YNi₂B₂C: A first-principles investigation," *Physical Review B*, vol. 95, no. 5, p. 054506, 2017.

- [51] M. Lüders, M. Marques, N. Lathiotakis, A. Floris, G. Profeta, L. Fast, A. Continenza, S. Massidda, and E. Gross, "Ab initio theory of superconductivity. I. density functional formalism and approximate functionals," *Physical Review B*, vol. 72, no. 2, p. 024545, 2005.
- [52] J. Bauer, J. E. Han, and O. Gunnarsson, "The theory of electron-phonon superconductivity: does retardation really lead to a small coulomb pseudopotential?," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, no. 49, p. 492202, 2012.
- [53] P. B. Allen and R. C. Dynes, "Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed," *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 905–922, Aug 1975.
- [54] F. Marsiglio and J. P. Carbotte, "Strong-coupling corrections to Bardeen-Cooper-Schrieffer ratios," Phys. Rev. B, vol. 33, pp. 6141–6146, May 1986.
- [55] P. Morel and P. W. Anderson, "Calculation of the superconducting state parameters with retarded electron-phonon interaction," *Phys. Rev.*, vol. 125, p. 1263, 1962.
- [56] J. W. Garland and K. H. Bennemann, "Theory for the pressure dependence of tc for narrow-band superconductors," *AIP Conference Proceedings*, vol. 4, no. 1, pp. 255–292, 1972.
- [57] J. Michelsen, "TKM II: Equation of motion technique Anderson model and screening (RPA),"
- [58] L.-F. m. c. Arsenault, A. Lopez-Bezanilla, O. A. von Lilienfeld, and A. J. Millis, "Machine learning for many-body physics: The case of the anderson impurity model," *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 155136, Oct 2014.
- [59] G. Kotliar and D. Vollhardt, "Strongly correlated materials: Insights from dynamical mean-field theory," *Physics today*, vol. 57, no. 3, pp. 53–60, 2004.
- [60] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, "Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions," *Reviews of Modern Physics*, vol. 68, no. 1, p. 13, 1996.
- [61] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. Marianetti, "Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory," *Reviews of Modern Physics*, vol. 78, no. 3, p. 865, 2006.
- [62] K. Haule, "Quantum Monte Carlo impurity solver for cluster dynamical mean-field theory and electronic structure calculations with adjustable cluster base," *Physical Review B*, vol. 75, no. 15, p. 155113, 2007.
- [63] K. Haule, "Exact double counting in combining the dynamical mean field theory and the density functional theory," *Physical review letters*, vol. 115, no. 19, p. 196403, 2015.

- [64] K. Haule, C.-H. Yee, and K. Kim, "Dynamical mean-field theory within the full-potential methods: Electronic structure of CeIrIn₅, CeCoIn₅, and CeRhIn₅," *Physical Review B*, vol. 81, no. 19, p. 195107, 2010.
- [65] K. Haule and T. Birol, "Free energy from stationary implementation of the dft+dmft functional," *Physical review letters*, vol. 115, no. 25, p. 256402, 2015.
- [66] M. Cococcioni, "The LDA+U approach: a simple hubbard correction for correlated ground states," Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation, vol. 2, 2012.
- [67] G. K. H. Madsen and P. Novak, "Charge order in magnetite. an LDA+U study," EPL (Europhysics Letters), vol. 69, no. 5, p. 777, 2005.
- [68] "Calculating the effective U in APW methods. NiO by georg k. h. madsen and pavel novak." http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/Constraint_U.pdf. Accessed: 2022-11-21.
- [69] K. Haule, "How is Coulomb U implemented in EDMFTF code,"
- [70] K. Haule and T. Birol, "Supplementary information: free energy from stationary implementation of the DFT+ DMFT functional,"
- [71] P. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics. International series of monographs on physics, Oxford University Press, 4 ed., 1958.
- [72] P. A. M. Dirac, "The quantum theory of the electron," Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 117, no. 778, pp. 610– 624, 1928.
- [73] W. Bierestecki, E. Lifszyc, and L. Pitajewski, *Relatywistyczna Teoria Kwantów*. Fizyka Teoretyczna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1972.
- [74] W. H. E. Schwarz, An Introduction to Relativistic Quantum Chemistry, pp. 1–62. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010.
- [75] P. Pyykkö, "Relativistic effects in chemistry: More common than you thought," Annual Review of Physical Chemistry, vol. 63, pp. 45–64, 2012.
- [76] A. Dragan and T. Odrzygóźdź, "A half-page derivation of the Thomas precession," American Journal of Physics, vol. 81, no. 8, pp. 631–632, 2013.
- [77] P. Novák, "Calculation of spin-orbit coupling." http://www.wien2k.at/reg_user/ textbooks/novak_lecture_on_spinorbit.pdf, 1997.
- [78] N. Christensen, "Chapter 15 relativistic solid state theory," in *Relativistic Electronic Structure Theory. Part 1: Fundamentals* (P. Schwerdtfeger, ed.), vol. 11 of *Theoretical and Computational Chemistry*, pp. 863 918, Elsevier, 2002.

- [79] A. Dal Corso, "Pseudopotentials periodic table: From H to Pu," Computational Materials Science, vol. 95, pp. 337–350, 2014.
- [80] L. Huang, P. Gong, and Z. Zeng, "Correlation between structure, phonon spectra, thermal expansion, and thermomechanics of single-layer MoS₂," *Physical Review B*, vol. 90, p. 045409, 2014. Program Sort-Phon wraz z opisem jest dostępny na stronie internetowej: http://blog.sciencenet.cn/blog-345795-422819.html [16.08.2017].
- [81] A. Kokalj, "XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities," *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 17, pp. 176–179, 1999.
- [82] M. Kawamura, "Fermisurfer: Fermi-surface viewer providing multiple representation schemes," Computer Physics Communications, vol. 239, pp. 197–203, 2019.
- [83] K. Haule, "DFT + Embedded DMFT (eDMFT) software." http://hauleweb.rutgers. edu/tutorials/whatis.html, 2022. [Online; accessed 15-January-2023].
- [84] T. Stopa, S. Kaprzyk, and J. Toboła, "Linear aspects of the Korringa–Kohn–Rostoker formalism," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 28, p. 4921, 2004.
- [85] S. Kaprzyk and A. Bansil, "Green's function and a generalized lloyd formula for the density of states in disordered muffin-tin alloys," *Physical Review B*, vol. 42, no. 12, p. 7358, 1990.
- [86] A. Bansil, S. Kaprzyk, P. Mijnarends, and J. Toboła, "Electronic structure and magnetism of $fe_{3-x} v_x x$ (x= si, ga, and al) alloys by the kkr-cpa method," *Physical Review B*, vol. 60, no. 19, p. 13396, 1999.
- [87] P. Soven, "Coherent-potential model of substitutional disordered alloys," *Physical Review*, vol. 156, no. 3, p. 809, 1967.
- [88] G. K. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP. a code for calculating band-structure dependent quantities," *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, 2006.
- [89] A. O. de-la Roza, E. R. Johnson, and V. Luaña, "Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids," *Computer Physics Communications*, vol. 185, no. 3, pp. 1007 – 1018, 2014.
- [90] S. Gutowska, "Własne programy dostępne w repozytorium Github." https://github. com/sylwiagutowska. [Online; accessed 15-Jan-2023].
- [91] G. Somayajulu, "Dependence of force constant on electronegativity, bond strength, and bond order. VII," The Journal of Chemical Physics, vol. 28, no. 5, pp. 814–821, 1958.
- [92] M. A. Boyer, O. Marsalek, J. P. Heindel, T. E. Markland, A. B. McCoy, and S. S. Xantheas, "Beyond Badger's rule: The origins and generality of the structure–spectra relationship of aqueous hydrogen bonds," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, no. 5, pp. 918–924, 2019.

- [93] S. Gołab and B. Wiendlocha, "Electron-phonon superconductivity in CaBi₂ and the role of spin-orbit interaction," *Physical Review B*, vol. 99, no. 10, p. 104520, 2019.
- [94] M. J. Winiarski, B. Wiendlocha, S. Gołąb, S. K. Kushwaha, P. Wiśniewski, D. Kaczorowski, J. D. Thompson, R. J. Cava, and T. Klimczuk, "Superconductivity in CaBi₂," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 31, pp. 21737–21745, 2016.
- [95] S. Gutowska, B. Wiendlocha, T. Klimczuk, and M. Winiarski, "Superconductivity in bismuth pyrochlore lattice compounds RbBi₂ and CsBi₂: the role of relativistic effects," *chemrxiv.org*, 2022.
- [96] P. De Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, and J.-P. Moalic, "Experimental detection of α-particles from the radioactive decay of natural bismuth," *Nature*, vol. 422, no. 6934, pp. 876–878, 2003.
- [97] B. Matthias and J. Hulm, "A search for new superconducting compounds," *Physical Review*, vol. 87, no. 5, p. 799, 1952.
- [98] K. Górnicka, S. Gutowska, M. J. Winiarski, B. Wiendlocha, W. Xie, R. Cava, and T. Klimczuk, "Superconductivity on a Bi square net in LiBi," *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 7, pp. 3150–3159, 2020.
- [99] R. Nesper, "Structure and chemical bonding in zintl-phases containing lithium," Progress in solid state chemistry, vol. 20, no. 1, pp. 1–45, 1990.
- [100] S. Sun, K. Liu, and H. Lei, "Type-I superconductivity in KBi₂ single crystals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, no. 8, p. 085701, 2016.
- [101] R. Li, X. Cheng, Q. Xie, Y. Sun, D. Li, Y. Li, and X.-Q. Chen, "Topological metal of NaBi with ultralow lattice thermal conductivity and electron-phonon superconductivity," *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1–6, 2015.
- [102] A. Dal Corso, "Pseudopotentials periodic table: From H to Pu," Computational Materials Science, vol. 95, pp. 337 – 350, 2014.
- [103] L. Fu and C. L. Kane, "Topological insulators with inversion symmetry," *Physical Review B*, vol. 76, no. 4, p. 045302, 2007.
- [104] E. Maxwell, "Isotope effect in the superconductivity of mercury," *Physical Review*, vol. 78, no. 4, p. 477, 1950.
- [105] J. de Launay, "The isotope effect in superconductivity," Phys. Rev., vol. 93, pp. 661–665, Feb 1954.
- [106] T. Sambongi, "Superconductivity of LiBi," Journal of the Physical Society of Japan, vol. 30, no. 1, pp. 294–294, 1971.

- [107] P. Chester and G. Jones, "CXXXIV. superconductivity at very high pressures," The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 44, no. 358, pp. 1281–1290, 1953.
- [108] F. Laves and K. Löhberg, Die Kristallstruktur von intermetallischen Verbindungen der Formel AB₂. Weidmann, 1934.
- [109] G. E. Schulze, "Zur Kristallchemie der intermetallischen AB₂-Verbindungen (Laves-Phasen)," Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, vol. 45, no. 12, pp. 849–865, 1939.
- [110] K. A. Gschneidner Jr and V. K. Pecharsky, "Binary rare earth Laves phases—an overview," Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials, vol. 221, no. 5-7, pp. 375– 381, 2006.
- [111] C. Liu, J. Zhu, M. Brady, C. McKamey, and L. Pike, "Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys," *Intermetallics*, vol. 8, no. 9-11, pp. 1119–1129, 2000.
- [112] C. Liu, J. Zhu, M. Brady, C. McKamey, and L. Pike, "Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys," *Intermetallics*, vol. 8, no. 9-11, pp. 1119–1129, 2000.
- [113] T. Koshinuma, H. Ninomiya, I. Hase, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Kawashima, S. Ishida, Y. Yoshida, H. Eisaki, T. Nishio, *et al.*, "High-pressure synthesis and superconductivity of the novel Laves phase BaIr₂," *Intermetallics*, vol. 148, p. 107643, 2022.
- [114] B. T. Matthias and E. Corenzwit, "Superconducting Alkaline Earth Compounds," Phys. Rev., vol. 107, pp. 1558–1558, Sep 1957.
- [115] R. Horie, K. Horigane, S. Nishiyama, M. Akimitsu, K. Kobayashi, S. Onari, T. Kambe, Y. Kubozono, and J. Akimitsu, "Superconductivity in 5d transition metal Laves phase SrIr₂," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 17, p. 175703, 2020.
- [116] X. Yang, H. Li, T. He, T. Taguchi, Y. Wang, H. Goto, R. Eguchi, R. Horie, K. Horigane, K. Kobayashi, et al., "Superconducting behavior of a new metal iridate compound, SrIr₂, under pressure," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 32, no. 2, p. 025704, 2019.
- [117] C. Gong, Q. Wang, S. Wang, and H. Lei, "Superconducting properties of MgCu₂-type Laves phase compounds SrRh₂ and BaRh₂," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 29, p. 295601, 2020.
- [118] S. Gutowska, K. Górnicka, P. Wójcik, T. Klimczuk, and B. Wiendlocha, "Strong-coupling superconductivity of SrIr₂ and SrRh₂: Phonon engineering of metallic Ir and Rh," *Physical Review B*, vol. 104, no. 5, p. 054505, 2021.

- [119] H. Singh, "Determination of thermal expansion of germanium, rhodium and iridium by X-rays," Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, vol. 24, no. 4, pp. 469–471, 1968.
- [120] A. L. Allred, "Electronegativity values from thermochemical data," Journal of inorganic and nuclear chemistry, vol. 17, no. 3-4, pp. 215–221, 1961.
- [121] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 30, no. 9, pp. 244–247, 1944.
- [122] G. T. Furukawa, M. L. Reilly, and J. S. Gallagher, "Critical Analysis of Heat—Capacity Data and Evaluation of Thermodynamic Properties of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium, and Platinum from 0 to 300K. A Survey of the Literature Data on Osmium.," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 3, no. 1, pp. 163–209, 1974.
- [123] P. B. Allen, "Empirical electron-phonon λ values from resistivity of cubic metallic elements," *Physical Review B*, vol. 36, no. 5, p. 2920, 1987.
- [124] S. Tewari and P. K. G. Bedi, "Study of superconductivity in rhodium," Pramana, vol. 96, no. 3, pp. 1–8, 2022.
- [125] C. Buchal, F. Pobell, R. Mueller, M. Kubota, and J. Owers-Bradley, "Superconductivity of rhodium at ultralow temperatures," *Physical Review Letters*, vol. 50, no. 1, p. 64, 1983.
- [126] J. Abart, W. Sänger, and J. Voitländer, "On the temperature dependence of the magnetic susceptibility of rhodium," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 28, no. 3, pp. 282–284, 1982.
- [127] J. M. Daams, B. Mitrović, and J. P. Carbotte, "Simulation of the effects of paramagnons on a superconductor by a simple rescaling," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 46, pp. 65–68, Jan 1981.
- [128] H. M. Tütüncü, H. Y. Uzunok, E. Karaca, E. Arslan, and G. Srivastava, "Effects of spin-orbit coupling on the electron-phonon superconductivity in the cubic Laves-phase compounds CaIr₂ and CaRh₂," *Physical Review B*, vol. 96, no. 13, p. 134514, 2017.
- [129] G. Kuderowicz, P. Wójcik, and B. Wiendlocha, "Electronic structure, electron-phonon coupling, and superconductivity in noncentrosymmetric ThCoC₂ from ab initio calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 094502, Sep 2021.
- [130] N. Haldolaarachchige, Q. Gibson, L. M. Schoop, H. Luo, and R. Cava, "Characterization of the heavy metal pyrochlore lattice superconductor CaIr₂," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 18, p. 185701, 2015.
- [131] K. Górnicka, R. J. Cava, and T. Klimczuk, "The electronic characterization of the cubic Laves-phase superconductor CaRh₂," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 793, pp. 393– 399, 2019.

- [132] J. C. McLennan, A. Burton, A. Pitt, and J. Wilhelm, "Further experiments on superconductivity with alternating currents of high frequency," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 138, no. 834, pp. 245–258, 1932.
- [133] H. King, C. Russell, and J. Hulbert, "Superconducting transition temperatures in ϵ -phase Pb-Bi alloys," *Physics Letters*, vol. 20, no. 6, pp. 600–601, 1966.
- [134] G. D. Brittles, T. Mousavi, C. R. M. Grovenor, C. Aksoy, and S. C. Speller, "Persistent current joints between technological superconductors," *Superconductor Science and Technology*, vol. 28, p. 093001, aug 2015.
- [135] H. S. Strickler and H. Seltz, "A thermodynamic study of the lead-bismuth system," Journal of the American Chemical Society, vol. 58, no. 11, pp. 2084–2093, 1936.
- [136] J. Evetts and J. Wade, "Superconducting properties and the phase diagrams of the PbBi and PbIn alloy systems," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 31, no. 5, pp. 973–982, 1970.
- [137] F. B. Silsbee, "Explorations in the superconducting state," Journal of the Washington Academy of Sciences, vol. 27, no. 6, pp. 225–244, 1937.
- [138] L. Shubnikov, V. Khotkevich, Y. D. Shepelev, and Y. N. Ryabinin, "Magnetic properties of superconducting metals and alloys," *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, vol. 7, p. 221, 1937.
- [139] K. Mendelssohn and J. Olsen, "Heat flow in superconductive alloys," Proceedings of the Physical Society. Section A, vol. 63, no. 10, p. 1182, 1950.
- [140] P. Borcherds, C. Gough, W. Vinen, and A. Warren, "The motion of abrikosov vortices in a type II superconductor," *Philosophical Magazine*, vol. 10, no. 104, pp. 349–354, 1964.
- [141] H. Ball and E. Schulz-DuBois, "An electromagnet with inductive superconducting shielding," *Cryogenics*, vol. 9, no. 3, pp. 201–208, 1969.
- [142] P. Cioffi, "Approach to the ideal magnetic circuit concept through superconductivity," *Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. 3, pp. 875–879, 1962.
- [143] "Superconducting phonon spectrometer," *Physics Bulletin*, vol. 29, pp. 254–254, jun 1978.
- [144] D. Coon and M. D. Fiske, "Josephson ac and step structure in the supercurrent tunneling characteristic," *Physical Review*, vol. 138, no. 3A, p. A744, 1965.
- [145] J. R. Birchak, Alternating currents in superconducting wires Doctoral dissertation. PhD thesis, Rice University, 1964.
- [146] T. Mousavi, W. Darby, C. Aksoy, T. Davies, G. Brittles, C. Grovenor, and S. Speller, "Novel superconducting joints for persistent mode magnet applications," *MRS Advances*, vol. 1, no. 51, pp. 3483–3488, 2016.

- [147] L. C. Clune and B. A. Green Jr, "Rigid-band behavior in the specific heats of PbTl and PbBi alloys: Electron-phonon enhancement effects," *Physical Review B*, vol. 1, no. 4, p. 1459, 1970.
- [148] J.-E. Chang, K. Y. Suh, and I. S. Hwang, "Natural circulation capability of Pb-Bi cooled fast reactor: PEACER," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 37, no. 1-4, pp. 211–216, 2000.
- [149] X. Liu, Z. Kang, Y. Shi, H. Liu, Y. Zhang, and M. He, "Binary and ternary phase diagrams of lead, bismuth, and lead oxide," *Fluid Phase Equilibria*, p. 113461, 2022.
- [150] V. Martins, T. Nagasima, L. Eleno, and C. Schön, "Experimental investigation of the epsilon phase in Pb–Bi system," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 38, no. 3, pp. 195–200, 2017.
- [151] N. A. Smirnov, "Ab initio calculations of the phase diagrams of tin and lead under pressures up to a few TPa," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 33, no. 3, p. 035402, 2020.
- [152] T. Smith and C. Chu, "Will pressure destroy superconductivity?," *Physical Review*, vol. 159, no. 2, p. 353, 1967.
- [153] A. C. Gandhi, T. S. Chan, and S. Y. Wu, "Phase diagram of PbBi alloys: structureproperty relations and the superconducting coupling," *Superconductor Science and Technology*, vol. 30, p. 105010, sep 2017.
- [154] H. G. Le Duc, W. J. Kaiser, and J. A. Stern, "Energy-gap spectroscopy of superconductors using a tunneling microscope," *Applied Physics Letters*, vol. 50, no. 26, pp. 1921–1923, 1987.
- [155] M. Ruby, B. W. Heinrich, J. I. Pascual, and K. J. Franke, "Experimental demonstration of a two-band superconducting state for lead using scanning tunneling spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, p. 157001, Apr 2015.
- [156] O. De la Peña Seaman, R. Heid, and K.-P. Bohnen, "Electron-phonon interaction and superconductivity in tl-pb-bi alloys from first principles: Importance of spin-orbit coupling," *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 184507, Nov 2012.
- [157] L. Bellaiche and D. Vanderbilt, "Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites," *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 7877– 7882, Mar 2000.
- [158] "Quantum ESPRESSO documentation," 2023. Dostęp: http://www.quantum-espresso. org/documentation [08.01.2023].
- [159] B. Bireckoven and J. Wittig, "A diamond anvil cell for the investigation of superconductivity under pressures of up to 50 GPa: Pb as a low temperature manometer," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 21, no. 9, p. 841, 1988.

- [160] V. Martins, T. Nagasima, L. Eleno, and C. Schön, "Experimental investigation of the epsilon phase in Pb–Bi system," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 38, no. 3, pp. 195–200, 2017.
- [161] N. Christensen, S. Satpathy, and Z. Pawlowska, "First-principles theory of tetrahedral bonding and crystal structure of lead," *Physical Review B*, vol. 34, no. 8, p. 5977, 1986.
- [162] G. Chanin and J. P. Torre, "Critical-field curve of superconducting lead," Phys. Rev. B, vol. 5, pp. 4357–4364, Jun 1972.
- [163] F. Smith, A. Baratoff, and M. Cardona, "Superheating, supercooling, surface superconductivity and Ginzburg-Landau parameters of pure type-I superconductors and their alloys," *Physik der kondensierten Materie*, vol. 12, no. 2, pp. 145–192, 1970.
- [164] N. E. Phillips, M. H. Lambert, and W. R. Gardner, "Lattice heat capacity of superconducting mercury and lead," *Reviews of Modern Physics*, vol. 36, no. 1, p. 131, 1964.
- [165] B. N. Brockhouse, K. R. Rao, and A. D. B. Woods, "Image of the fermi surface in the lattice vibrations of lead," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, pp. 93–95, Aug 1961.
- [166] B. Wiendlocha, "Thermopower of thermoelectric materials with resonant levels: Pbte:tl versus pbte:na and $cu_{1-x}ni_x$," *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 205203, May 2018.
- [167] R. Heid, K.-P. Bohnen, I. Y. Sklyadneva, and E. V. Chulkov, "Effect of spin-orbit coupling on the electron-phonon interaction of the superconductors Pb and Tl," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 174527, May 2010.
- [168] B. N. Brockhouse, T. Arase, G. Caglioti, K. R. Rao, and A. D. B. Woods, "Crystal dynamics of lead. i. dispersion curves at 100°k," *Phys. Rev.*, vol. 128, pp. 1099–1111, Nov 1962.
- [169] R. C. Dynes and J. M. Rowell, "Influence of electrons-per-atom ratio and phonon frequencies on the superconducting transition temperature of lead alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 11, pp. 1884–1894, Mar 1975.
- [170] B. N. Brockhouse, T. Arase, G. Caglioti, K. R. Rao, and A. D. B. Woods, "Crystal dynamics of lead. I. dispersion curves at 100°K," *Phys. Rev.*, vol. 128, pp. 1099–1111, Nov 1962.
- [171] S. Johnston, A. P. Sorini, B. Moritz, T. P. Devereaux, and D. J. Scalapino, "Coincidence between energy gaps and Kohn anomalies in conventional superconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 174523, Nov 2011.
- [172] P. L. Taylor, "Theory of Kohn anomalies in the phonon spectra of metals," Phys. Rev., vol. 131, pp. 1995–1999, Sep 1963.
- [173] C. Poole, R. Prozorov, H. Farach, and R. Creswick, *Energy Gap and Tunneling*, pp. 501– 576. 12 2014.

- [174] P. Townsend and J. Sutton, "Investigation by electron tunneling of the superconducting energy gaps in Nb, Ta, Sn, and Pb," *Phys. Rev.*, vol. 128, pp. 591–595, Oct 1962.
- [175] M. Ruby, B. W. Heinrich, J. I. Pascual, and K. J. Franke, "Experimental demonstration of a two-band superconducting state for lead using scanning tunneling spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, p. 157001, Apr 2015.
- [176] R. Khasanov, D. Das, D. J. Gawryluk, R. Gupta, and C. Mielke, "Isotropic single-gap superconductivity of elemental Pb," *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. L100508, Sep 2021.
- [177] A. Floris, A. Sanna, S. Massidda, and E. Gross, "Two-band superconductivity in Pb from ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 75, no. 5, p. 054508, 2007.
- [178] T. G. Saunderson, J. F. Annett, B. Újfalussy, G. Csire, and M. Gradhand, "Gap anisotropy in multiband superconductors based on multiple scattering theory," *Physical Review B*, vol. 101, no. 6, p. 064510, 2020.
- [179] D. C. Johnston, "Elaboration of the α -model derived from the bcs theory of superconductivity," Superconductor Science and Technology, vol. 26, no. 11, p. 115011, 2013.
- [180] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, "Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: CeCu₂Si₂," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1892–1896, Dec 1979.
- [181] C. Petrovic, P. Pagliuso, M. Hundley, R. Movshovich, J. Sarrao, J. Thompson, Z. Fisk, and P. Monthoux, "Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn₅ at 2.3 k," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, no. 17, p. L337, 2001.
- [182] C. Petrovic, R. Movshovich, M. Jaime, P. Pagliuso, M. Hundley, J. Sarrao, Z. Fisk, and J. Thompson, "A new heavy-fermion superconductor CeIrIn₅: A relative of the cuprates?," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 53, no. 3, p. 354, 2001.
- [183] C. Lin, J. Crow, T. Mihalisin, J. Brooks, G. Stewart, and A. Abou-Aly, "CePb₃: A heavy fermion antiferromagnet that becomes superconducting in high magnetic fields," *Journal* of magnetism and magnetic materials, vol. 54, pp. 379–380, 1986.
- [184] J. Allen, S.-J. Oh, I. Lindau, M. Maple, J. Suassuna, and S. Hagström, "CeRu₂ and CeCo₂: Superconductors with 4f electrons," *Physical Review B*, vol. 26, no. 1, p. 445, 1982.
- [185] J. Sereni, "Evidence for valence fluctuation in the CeSn₃ compound," Journal of Physics F: Metal Physics, vol. 10, no. 12, p. 2831, 1980.
- [186] H. Okamoto, "The Ce-Ir (cerium-iridium) system," Journal of phase equilibria, vol. 12, no. 5, pp. 563–565, 1991.
- [187] M. Hakimi and J. Huber, "The valence of Ce in CeRu₂ and CeIr₃ thru superconductivity," *Physica* B+C, vol. 135, no. 1-3, pp. 434–437, 1985.

- [188] Y. J. Sato, A. Nakamura, Y. Shimizu, A. Maurya, Y. Homma, D. Li, F. Honda, and D. Aoki, "Superconducting properties of CeIr₃ single crystal," *journal of the physical society of japan*, vol. 87, no. 5, p. 053704, 2018.
- [189] K. Górnicka, E. M. Carnicom, S. Gołąb, M. Łapiński, B. Wiendlocha, W. Xie, D. Kaczorowski, R. J. Cava, and T. Klimczuk, "CeIr₃: superconductivity in a phase based on tetragonally close packed clusters," *Superconductor Science and Technology*, vol. 32, no. 2, p. 025008, 2019.
- [190] S. Gutowska and B. Wiendlocha, "Electronic structure of CeIr₃ superconductor: DMFT studies," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 547, p. 168917, 2022.
- [191] Y. J. Sato, F. Honda, Y. Shimizu, A. Nakamura, Y. Homma, A. Maurya, D. Li, T. Koizumi, and D. Aoki, "Anisotropy of upper critical field and surface superconducting state in the intermediate-valence superconductor CeIr₃," *Physical Review B*, vol. 102, no. 17, p. 174503, 2020.
- [192] D. Adroja, A. Bhattacharyya, Y. Sato, M. Lees, P. Biswas, K. Panda, V. Anand, G. B. Stenning, A. Hillier, and D. Aoki, "Pairing symmetry of an intermediate valence superconductor CeIr₃ investigated using μ sr measurements," *Physical Review B*, vol. 103, no. 10, p. 104514, 2021.
- [193] A. Bhattacharyya, D. Adroja, P. Biswas, Y. Sato, M. Lees, D. Aoki, and A. Hillier, "Ir 5dband derived superconductivity in LaIr₃," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 6, p. 065602, 2019.
- [194] N. Haldolaarachchige, L. Schoop, M. A. Khan, W. Huang, H. Ji, K. Hettiarachchilage, and D. P. Young, "Ir d-band derived superconductivity in the lanthanum-iridium system LaIr₃," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 47, p. 475602, 2017.
- [195] J. Huber, "Probing d-band superconductivity in XIr₃ compounds," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 163, no. 1-3, pp. 219–223, 1990.
- [196] T. Geballe, B. Matthias, V. Compton, E. Corenzwit, G. Hull Jr, and L. D. Longinotti, "Superconductivity in binary alloy systems of the rare earths and of thorium with Ptgroup metals," *Physical Review*, vol. 137, no. 1A, p. A119, 1965.
- [197] K. Górnicka, D. Das, S. Gutowska, B. Wiendlocha, M. J. Winiarski, T. Klimczuk, and D. Kaczorowski, "Iridium 5 d-electron driven superconductivity in ThIr₃," *Physical Review B*, vol. 100, no. 21, p. 214514, 2019.
- [198] K. Górnicka, W. Xie, E. M. Carnicom, R. J. Cava, and T. Klimczuk, "Synthesis and physical properties of the 10.6 K ferromagnet NdIr₃," *Physical Review B*, vol. 99, no. 10, p. 104430, 2019.

- [199] P. Shukla and S. Singh, "Structural, electronic, elastic and magnetic properties of heavier REIr₃ (RE = Gd, Tb and Ho) intermetallic compounds," *Pramana*, vol. 94, no. 1, pp. 1–8, 2020.
- [200] B. Mondal, S. Dan, S. Mondal, R. Bhowmik, R. Ranganathan, and C. Mazumdar, "Physical properties of RIr₃ (R= Gd, Tb, Ho) compounds with coexisting polymorphic phases," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 31, pp. 16923–16936, 2019.
- [201] S. Dan, B. Mondal, S. K. Saha, S. Mondal, R. Ranganathan, M. Kumar, and C. Mazumdar, "Similar and dissimilar properties of polymorphic phases of NdIr₃," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, no. 38, pp. 16514–16521, 2022.
- [202] W. A. Dujana, A. Podder, O. Das, M. Solayman, M. Nasir, M. Rashid, M. Saiduzzaman, and M. Hadi, "Structural, electronic, mechanical, thermal, and optical properties of UIr₃ under pressure: A comprehensive dft study," *AIP Advances*, vol. 11, no. 10, p. 105205, 2021.
- [203] V. Dmitrieva, V. Vorob'ev, L. Varekha, V. Domashev, and B. Gusynin, "Phase diagram of the lanthanum-iridium alloy system," *Metallofizika*, pp. 121–123, 1974.
- [204] E. Bauer and J. Thompson, "Plutonium-based heavy-fermion systems," Annu. Rev. Condens. Matter Phys., vol. 6, no. 1, pp. 137–153, 2015.
- [205] V. Tran and M. Sahakyan, "Specific heat, electrical resistivity and electronic band structure properties of noncentrosymmetric Th₇Fe₃ superconductor," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–12, 2017.
- [206] T. Grant, A. Machado, D. Kim, and Z. Fisk, "Superconductivity in non-centrosymmetric ThCoC₂," *Superconductor Science and Technology*, vol. 27, no. 3, p. 035004, 2014.
- [207] A. Bhattacharyya, D. Adroja, K. Panda, S. Saha, T. Das, A. Machado, O. Cigarroa, T. Grant, Z. Fisk, A. Hillier, *et al.*, "Evidence of a nodal line in the superconducting gap symmetry of noncentrosymmetric ThCoC₂," *Physical review letters*, vol. 122, no. 14, p. 147001, 2019.
- [208] M. Gamża, A. Ślebarski, and J. Deniszczyk, "Electronic structure of $Ce_n M_m In_{2m+3n}$, where n= 1, 2; m= 0, 1; M= Co, Rh or Ir: experiment and calculations," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 11, p. 115202, 2008.
- [209] J. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierek, and R. Lässer, "Electronic structure of Ce and its intermetallic compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 7330, pp. 10–1103, 1983.
- [210] D. Wohlleben and J. Röhler, "The valence of cerium in metals," Journal of Applied Physics, vol. 55, no. 6, pp. 1904–1909, 1984.
- [211] M. Stange, V. Paul-Boncour, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, O. Isnard, and V. Yartys, "Ce-valence state and hydrogen-induced volume effects in Ce-based intermetallic compounds and their hydrides," *Journal of alloys and compounds*, vol. 404, pp. 144–149, 2005.
- [212] B. Sales and D. Wohlleben, "Susceptibility of interconfiguration-fluctuation compounds," *Physical Review Letters*, vol. 35, no. 18, p. 1240, 1975.
- [213] B. Chakrabarti, M. E. Pezzoli, G. Sordi, K. Haule, and G. Kotliar, "α-γ transition in cerium: Magnetic form factor and dynamic magnetic susceptibility in dynamical meanfield theory," *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 125113, Mar 2014.
- [214] R. Xie and H. Zhang, "Mixed valence nature of the Ce 4f state in CeCo₅ based on spin-polarized DFT + DMFT calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 106, p. 224411, Dec 2022.
- [215] P. Gianozzi, Notes on pseudopotential generation, 2017. Dokument jest częścią oprogramowania Quantum Espresso. Dostęp: http://www.quantum-espresso.org/wp-content/ uploads/Doc/pseudo-gen.pdf [16.08.2017].
- [216] D. Koelling and B. Harmon, "A technique for relativistic spin-polarised calculations," Journal of Physics C Solid State Physics, vol. 10, pp. 3107–3114, 1977.
- [217] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," Phys. Rev. B, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [218] A. Dal Corso, "Projector augmented-wave method: Application to relativistic spin-density functional theory," *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 075116, Aug 2010.
- [219] S. Goedecker and K. Maschke, "Transferability of pseudopotentials," Phys. Rev. A, vol. 45, pp. 88–93, Jan 1992.
- [220] G. Lehmann and M. Taut, "On the numerical calculation of the density of states and related properties," *physica status solidi* (b), vol. 54, no. 2, pp. 469–477, 1972.
- [221] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouinzone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 16223–16233, Jun 1994.
- [222] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, and M. Payne, "Thermal contraction and disordering of the Al (110) surface," *Physical review letters*, vol. 82, no. 16, p. 3296, 1999.
- [223] K. Sasmal, B. Lv, Z. Tang, F. Y. Wei, Y. Y. Xue, A. M. Guloy, and C. W. Chu, "Lower critical field, anisotropy, and two-gap features of lifeas," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 144512, Apr 2010.