

分类号 \_\_\_\_\_

密级 \_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

编号 \_\_\_\_\_

# 中国科学院研究生院 博士学位论文

自旋转矩的第一原理计算与全相对论下自旋极化  
的EMTO方法

王帅

指导教师 \_\_\_\_\_ 顾长志 研究员 夏钊 研究员

\_\_\_\_\_ 中国科学院物理研究所

申请学位级别 \_\_\_\_\_ 博士 \_\_\_\_\_ 学科专业名称 \_\_\_\_\_ 凝聚态物理学

论文提交日期 \_\_\_\_\_ 2010年4月 \_\_\_\_\_ 论文答辩日期 \_\_\_\_\_ 2010年5月

培养单位 \_\_\_\_\_ 中国科学院物理研究院

学位授予单位 \_\_\_\_\_ 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 \_\_\_\_\_

Typeset by L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2<sub>ε</sub> at May 13, 2010

With package C<sub>A</sub>St<sub>H</sub>esis v0.1j of C<sub>T</sub>E<sub>X</sub>.ORG

First principles study on the spin transfer  
torques and fully relativistic spin-polarized  
EMTO method

Shuai Wang

Supervisor:

Prof. Changzhi Gu Prof. Ke Xia

Institute of Physics  
Chinese Academy of Sciences

May, 2010

*Submitted in total fulfilment of the requirements for the degree of Ph.D.  
in Condensed Matter Physics*



## 摘 要

在纳米结构中,自旋极化的电流导致的自旋转矩是当前自旋电子学的研究的热门课题。对于实验中的隧道节和磁畴结构的体系,要求我们采用全量子的方法来解决。所以,我们发展了一套从第一原理出发,计算层状非共线磁结构的自旋转矩的方法。为了研究自旋轨道耦合效应,我们发展了一套全相对论下基于自旋极化的EMTO轨道,使用Green函数技术求解界面电子结构的方法。本论文主要由以下三部分组成:

(1) 我们发展了一套从第一原理出发,计算非共线磁结构的自旋转矩的方法。整个体系的散射态波函数是通过与电极中Bloch波函数匹配的边界条件求得。利用求出的散射态波函数,我们可以计算整个体系的自旋转矩。利用这种方法研究了铁磁材料的自旋阀结构下的自旋转矩分布,包括Co,Ni和Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>。不同材料的自旋转矩的分布可以通过Fermi面的形状特征来解释。Ni相比Co具有很长的自旋的入射深度。我们同时也研究了界面的无序的情况。研究结果表明界面的无序将提高自旋转矩的大小。

(2) 我们发展了一套计算非共线磁结构下铁磁/超导界面的自旋转矩的第一原理方法。利用这种方法研究了界面的自旋翻转引入的自旋三重态( $S_z=1$ )。我们发现在超导接触的自旋阀结构,当界面存在自旋翻转的时候,能出现巨磁阻效应。

(3) 我们发展了基于全相对论下EMTO轨道,自洽求解的层状结构的电子结构的方法。通过Green函数技术直接求解Dirac方程。同时,我们基于这个轨道也发展了相应的自旋输运的计算方法。我们所得到的能带的结果与VASP的计算结果基本符合。这套代码为今后研究无序体系的CPA近似和非平衡输运下Vertex修正提供了框架。

**关键词:** 非共线磁结构, Andreev反射, 自旋转矩, 磁畴, EMTO方法, 狄拉克方程



## Abstract

Spin polarized current induced spin transfer torques in nanostructure excites great interests in spintronics. Experiments on the tunneling system and magnetic domain wall call for a full quantum treatment of the problem. An efficient first-principles method was developed to calculate spin-transfer torques in layered system with noncollinear magnetization. And to deal with the increasingly important spin-orbit interaction, we developed a fully relativistic spin-polarized exact muffin-tin-orbital (FR-EMTO) method to calculate the electronic structure by Green's function techniques. The main works in this paper are as follows:

(1) An efficient first-principles method was developed to calculate spin-transfer torques in layered system with noncollinear magnetization. The complete scattering wave function is determined by matching the wave function in the scattering region with the Bloch states in the leads. The spin-transfer torques are obtained with the aid of the scattering wave function. We applied our method to the ferromagnetic spin valve and found that the material Co, Ni, and Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> dependence of the spin-transfer torques could be well understood by the Fermi surfaces. Ni has much longer spin injection penetration length than Co. Interfacial disorder is also considered. It is found that the spin-transfer torques could be enhanced by the interfacial disorder in some system.

(2) A first-principles method is developed to study the spin transfer torques in magnetic noncollinear textured ferromagnet-superconductor hetero-structure. We apply the method to study the long-range spin-triplet pairing ( $S_z=1$ ) induced by the spin-flip scattering near the ferromagnet-superconductor interface. We find that the giant magnetoresistance effect of a spin valve with a superconductor contact can be restored by a small amount of interfacial spin-flip scattering.

(3) We develop a fully relativistic generalization of the EMTO method in the layered system, which is based on the direct solution of the Dirac equation by Green function techniques. We also develop the spin transport method based on FR-EMTO. Our calculated band structures are consistent with VASP results. It

provides a framework for calculating disorder system with coherent potential approximation and non-equilibrium spin transport combined with vertex correction in the future.

**关键词:** Noncollinear magnetization, Andreev reflection, spin transfer torque, magnetic domain wall, EMTO method, Dirac equation



# 目 录

摘要 .....	i
Abstract .....	iii
目录 .....	v
第一章 引言 .....	1
1.1 自旋转矩与GMR效应 .....	1
1.2 LMTO方法的发展 .....	2
1.3 铁磁/超导体界面的Andreev反射 .....	4
1.4 相对论的DFT理论 .....	5
1.5 本文的工作 .....	7
第二章 第一原理方法研究非共线结构的自旋转矩 .....	9
2.1 研究背景 .....	9
2.2 理论模型 .....	10
2.2.1 Hamiltonian方程和散射态波函数 .....	10
2.2.2 粒子流 .....	14
2.2.3 自旋流和自旋转矩 .....	16
2.3 自旋转矩在Co/Cu/FM/Cu(111)自旋阀结构 .....	17
2.3.1 干净界面 .....	17
2.3.2 界面无序 .....	23
2.4 关于K点的收敛检查 .....	26
2.5 本章小结 .....	27

<b>第三章</b>	<b>Andreev反射下的自旋转矩的计算</b>	<b>29</b>
3.1	研究背景	29
3.2	Andreev反射输运计算公式	29
3.3	AR下的自旋转矩计算	33
3.4	Fe/Ag/Fe/Al(001) 自旋阀结构	34
3.5	本章小节	36
<b>第四章</b>	<b>FR-EMTO方法</b>	<b>39</b>
4.1	研究背景	39
4.2	FR-EMTO公式	39
4.2.1	Dirac方程	39
4.2.2	FR-EMTO轨道	41
4.2.3	kink消除方程	47
4.3	混合表象下的Green函数	48
4.3.1	矩阵的分块技术	48
4.3.2	表面Green函数	50
4.3.3	电极部分自能	52
4.3.4	高阶部分的Green函数	53
4.4	物理量的计算	53
4.4.1	态密度	53
4.4.2	电子密度	54
4.5	FR-EMTO界面电子自洽程序的数值实现	56
4.5.1	程序流程图	56
4.5.2	主要模块说明	59
4.5.3	部分矩阵角标说明	60
4.6	FR-EMTO输运和能带的计算	62
4.6.1	运动方程	62
4.6.2	电极的本征态	62
4.6.3	散射问题	63

---

4.7 程序流程图 .....	64
4.7.1 Dirac下输运程序的流程图 .....	64
4.7.2 Dirac下能带的流程图 .....	66
4.8 FR-EMTO下的能带 .....	66
<b>第五章 总结与展望 .....</b>	<b>71</b>
<b>附录 A 非共线LMTO轨道Hamiltonian .....</b>	<b>73</b>
<b>附录 B 自旋流公式的推导 .....</b>	<b>79</b>
<b>附录 C 关于<math>W_s</math>大小的计算 .....</b>	<b>83</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>87</b>
<b>发表文章目录 .....</b>	<b>99</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>101</b>



# 第一章 引言

## 1.1 自旋转矩与GMR效应

当电子通过铁磁材料时，电子的自旋会被极化。极化后的电子通过另一铁磁材料时，会与磁矩发生相互作用。作用的结果是，铁磁材料的磁矩会朝电子的自旋极化方向翻转。我们可以调节电子的极化方向，来控制铁磁材料中的磁矩方向。这种效应，就是目前研究的热点“自旋转矩”。

自从1986年，人们发现磁性层之间的交换耦合作用后，磁性材料的研究开始火热起来[1-3]。这种交换作用[4]指的是，当两个铁磁层中间被一个很薄的非磁材料分割的时候，这两个铁磁材料之间的相互作用。Grünberg的研究小组和Fert的研究小组在研究反铁磁体系Fe/Cr/Fe时候，发现了巨磁阻现象(GMR) [5, 6]。为此，他们也获得了2007年的Nobel物理学奖。GMR效应指的是，当改变两个铁磁材料的相对夹角变化的时候，体系的电阻会发生变化。当两个铁磁材料互相为反平行构型的时候，体系的电阻很大。我们可以通过外磁场改变其中一个铁磁层的磁矩方向，电阻随之变化。多数早期的GMR研究主要集中在CIP多层膜的体系。CIP指的是电流方向在多层膜面内。另一种研究的结构是CPP[7], CPP指电流的方向垂直与膜的表面。

自从1996年，Slonczewski[8]和Berger[9]不约而同的研究发现电流通过金属多层膜的时候，电流产生自旋转矩足以翻转磁性材料的磁矩方向。因为，多层膜相比隧道节电阻小，这样隧道节内的电流就可以携带更多的自旋转矩。Slonczewski研究发现，电流导致的自旋转矩可以激发两种不同类型的磁矩运动形式。一种把磁矩的方向翻转到别的方向。另一种是翻转后，磁矩不断的进动。

1995年，实验中观测隧道磁电阻(TMR)的现象[10, 11]后，科学家们开始研究在TMR中的自旋转矩。早期的隧道势垒是通过Al的氧化物制备而得。因为Al的氧化物是无序结构，所以，很难在理论上进行研究。在2001年，Butler等人、Mathon和Umerski计算Fe/MgO/Fe体系的隧道输运性质[12, 13]。体系具有良好的晶格匹配度和有序结构。他们研究发现系统的对称性和部分电子态可以产生极大的TMR。在2004年，文献[14, 15]给出了比以前都高的TMR值。

现代纳米技术的提高使得Al氧化物和MgO隧道势垒做得可以足够的薄。这样可以产生足够多的电流，来利用自旋转矩翻转磁矩[15, 16]。目前的工作主要研究在隧道结中自旋转矩驱动下的磁矩进动，其中主要的原因是，隧道结相比金属磁多层膜在各种应用上更加适合。因为TMR的大小往往比GMR要大得多。

基于GMR和TMR原理的电子器件已经被广泛的应用，例如，硬盘中的磁头。Slonczewski在1997年提出利用自旋转矩原理来制作电子器件[18]。应用自旋转矩来驱动磁矩运动的方式相比以前的磁场驱动，更加有效。其中，主要体现在驱动的电流量更加小。所以，能量的使用效率高。而且，这样做出的电子原器件尺度更小。目前，科学家们在研究利用自旋转矩驱动的磁畴。Parkin[19]提出了“Racetrack Memory”，利用在磁纳米线中，通过磁畴的排列方式来存储计算机中的bit信息。通过自旋转矩来驱动磁畴，通过读写探头来获得信息。

## 1.2 LMTO方法的发展

### 早期的LMTO-ASA方法

最早版本的Liner muffin-tin orbitals(LMTO)方法[20, 21]是简单的、快速的、使用ASA方法。这种方法与Korringa-Kohn-Rostoker(KKR)多重散射方法十分类似。与LMTO的方法不同，KKR方法的轨道依赖于本征能量 $E$ 。LMTO为了提高计算速度，采用对轨道线性化的方法，即在能量为 $E_v$ 处展开。LMTO的轨道在球内可以达到 $(E - E_v)$ 的精度，在间隙区可以达到 $(E - E_v)^0$ 的精度。LMTO方法的轨道可以写成径向波函数( $r$ )和球谐波函数( $lm$ )的乘积。波函数的系数可以通过求解“尾波消除方程”来间接的实现。如果使用spd轨道的时候，对于每个格点 $R$ 的单个自旋空间的轨道数为9个。

单电子的Hamiltonian矩阵 $H_{RL,R'L'}$ 和交叠积分矩阵 $O_{RL,R'L'}$ 可通过在LMTO框架下的“势能参数”、“结构常数矩阵 $S_{RL,R'L'}^0$ ”、ASA下的“combined correction”来获得。其中，势能参数 $C_{Rl}$ 、 $\Delta_{Rl}$ 、 $\gamma_{Rl}$ 和 $p_{Rl}$ 与径向波函数 $\varphi_{Rl}(E, r)$ 在球上 $s_R$ 的大小和斜率有关。

LMTO-ASA方法的主要缺点是计算的电荷密度的时候，忽略了原子球之间的交叠。这样计算的体系的总能，适合计算密堆积的高对称结构。同时，也可以计算压力。但是，不适合计算原子之间的力。

### Tight-Binding LMTO-ASA

前一节中LMTO的轨道取 $\kappa_v^2 \equiv 0$ 可以被转换成正交的, 紧束缚的, 最少的轨道 $|\chi^\alpha\rangle$ [22-24]。这些转换可以写成

$$|\chi^\alpha\rangle = |\chi^0\rangle (1 + \alpha S^\alpha), S^\alpha = S^0 (1 - \alpha S^0)^{-1} \quad (1.1)$$

这个过程, 可以被称作“屏蔽”的变换。在紧束缚的表象下, 结构常数矩阵 $S^\alpha$ 可以由 $S^0$ 变换而得。这里的屏蔽常数 $\{\alpha_{Rl}\}$ 可以产生短程的轨道。当我们选取 $\alpha_{Rl} \equiv \gamma_{Rl}$ 的时候, LMTO的轨道变成正交的。在正交的表象下, Hamiltonian可以表示成两中心的紧束缚Hamiltonian形式

$$h_{RL,R'L'}^\alpha \equiv (c_{Rl}^\alpha - E_{vRl}) \delta_{RR'} \delta_{LL'} + \sqrt{d_{Rl}^\alpha} S_{RL,R'L'}^\alpha \sqrt{d_{Rl}^\alpha} \quad (1.2)$$

其中,  $c$ 和 $d$ 为势参数, 可以通过球内的径向波函数 $\varphi(E_v, r)$ 获得。可以通过正交的表象, 通过Green函数来自洽求解。

在这套紧束缚的表象下, 可以采用“相干近似[25]”方法用来研究合金, 也可以处理表面和界面。对于原子数较多的体系, 由于长程的库仑相互作用使得自洽变得不稳定。Skriver和Rosengaard发展了利用二维BZ下的Green函数的技术, 通过围道积分进行求解。在TB-LMTO的方法下, 很难准确的计算总能。

### Full-Potential LMTO

全势下的LMTO轨道使用的是非屏蔽的、长程的LMTO轨道[26]。其中, 公式推导十分复杂。利用这个方法进行分子动力学的计算时, 会非常的耗时。其中, 不同格点的MT的势分布之间没有交叠, 是为了避免交叠带来的不确定性。

尽管这种方法可以达到很高的精确性, 但是, 和LMTO-ASA方法相比, FP-LMTO缺少效率性和简单性。由于使用了全势的形式, 所以, 使得全势下的LMTO的Hamiltonian矩阵更加复杂。

### EMTO

为了结合TB-LMTO和FP-LMTO的方法的优点, 发展了新的LMTO的方法。1994年, Anderson等人发展了第三代LMTO的方法[27-30]。这种方法相当于改进了的屏蔽的KKR方法。利用这种方法, 单电子的态可以通过交叠的势精确求解, 而且求解Poisson时候, 可以使用shape近似。计算的精度可以达到以前全势的方法, 而在计算的效率上没有任何损失。在本篇论文中, 我们在L. Vitos小组发展的针对计算晶体电子结构的全Dirac的“Exact muffin-tin-orbital”方法[31]进行了发展, 使其可以计算界面的电子结构。

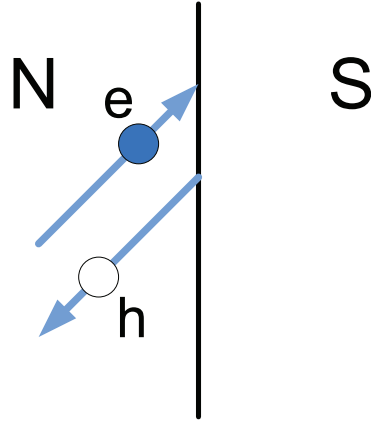


图 1.1: Andreev反射示意图

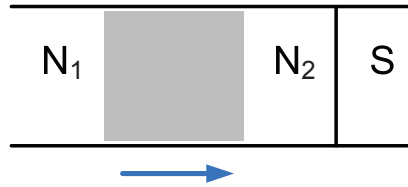


图 1.2: 正常金属/超导体接触的示意图。这里，阴影区域表示无序区域。

### 1.3 铁磁/超导体界面的Andreev反射

#### Andreev反射

1964年, Andreev发现在正常金属和超导材料的界面具有特殊的反射现象[32], 命名为“Andreev反射”。它的过程如下: 当Fermi面上一个自旋向上的电子从正常金属这边入射, 在超导和正常金属界面上, 会从自旋向下的能带中带走一个电子形成Cooper对。等效的描述成, 反射回一个Fermi面下的自旋向下的空穴。见图1.1。反射的空穴具有同入射电子大小相等, 方向相反的动量。

#### Bogoliubov-De Gennes 方程

正常金属和超导材料构成的界面, 如图1.2。这阴影部分表示的是在正常金属这一端的无序部分。无序的区域可以表示是隧道势垒或是中间区域的简化。为了建立散射问题的边界条件, 我们在无序区域左右插入两块虚拟的正常金属区域[33]。这两个区域没有散射。我们假设在N/S界面只存在Andreev反射。我们



认为所有的散射都发生在正常金属的无序区域。

在能量为 $\varepsilon$ 所对应的本征态所满足的方程为

$$\begin{pmatrix} H_0 & \Delta \\ \Delta & -H_0^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

被称作Bogoliubov-De Gennes方程[34]。这个方程由两个Schrödinger方程耦合而成。描述电子和空穴的波函数分别为 $u$ 和 $v$ 。其中耦合的能量为 $\Delta$ 。这里 $H_0$ 为单电子的Hamiltonian。这里我们不考虑自旋。这里 $\varepsilon$ 是相对于Fermi能量。

## 1.4 相对论的DFT理论

重金属体系存在自旋轨道耦合效应，非相对论的密度泛函理论不适合描述。对于这些体系，第一原理计算需要从相对论角度出发，对其进行数值求解。相对论的密度泛函理论最早是由Rajagopal和Callaway引入[35]。并由MacDonald和Vosko对理论进行了近似，使这个方程更适合求解。[36]

多体系统包括电子和声子的作用，可以利用Dirac方程，表示成

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) |\Psi\rangle = 0 \quad (1.4)$$

则Hamiltonian可以表示成

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{em} + \hat{U} + \hat{V} \quad (1.5)$$

这里

$$\hat{H}_0 = \int \varphi^\dagger(\mathbf{r}) (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.6)$$

$$\hat{H}_{em} = \frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} - \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.7)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \int \int \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \varphi^\dagger(\mathbf{r}') \hat{H}_B \varphi(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.8)$$

$$\hat{V} = -ec \int \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}^{ext}(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \varphi^\dagger(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.9)$$

公式1.6表示动能和系统的静止能量。 $\hat{H}_{em}$ 是声子的总能密度和声子的矢量势 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 同电子流密度 $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ 的相互作用。 $F_{\mu\nu}$ 是反对称场张量。 $\hat{U}$ 表示电子之间的

相互作用。 $\hat{V}$ 表示电子同外场的相互作用，采用流密度和场的四分量表示

$$\mathbf{J}^\mu = (J_x, J_y, J_z, c\rho)$$

$$\mathbf{A}^\mu = \left( A_x, A_y, A_z, \frac{\Phi}{c} \right)$$

可以简化成

$$\hat{V} = e \int \hat{\mathbf{J}}^\mu(\mathbf{r}) \mathbf{A}_\mu^{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.10)$$

所以， $\mathbf{A}_\mu^{ext}(\mathbf{r})$ 包括由原子核产生的静势场。则系统的总能可以写成

$$W[\mathbf{J}^\mu] = T[\mathbf{J}^\mu] + G[\mathbf{J}^\mu] - e \int \mathbf{J}^\mu(\mathbf{r}) \mathbf{A}_\mu^{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.11)$$

这里 $T[\mathbf{J}^\mu] = \langle \Psi | \hat{H}_0 + \hat{H}_{em} | \Psi \rangle$ 表示相对论下的动能和电子的静止能量，以及声子的能密度和它们之间的相互作用。 $G[\mathbf{J}^\mu] = \langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle$ 是势能项。利用Gordon分解的电流

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \mathbf{j}_{out} + \mathbf{j}_{in} \\ &= \frac{1}{2m} \begin{pmatrix} \bar{\varphi}^\dagger(\mathbf{r}, t) (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}) \varphi(\mathbf{r}, t) \\ -(\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}) \bar{\varphi}^\dagger(\mathbf{r}, t) \varphi(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \\ &\quad + \frac{\hbar}{2m} \begin{pmatrix} \nabla \times \bar{\varphi}^\dagger(\mathbf{r}, t) \tilde{\sigma} \varphi(\mathbf{r}, t) \\ -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \bar{\varphi}^\dagger(\mathbf{r}, t) i\tilde{\alpha} \varphi(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.12)$$

我们将电流分解代入方程1.11,引入下面的定义

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \bar{\varphi}^\dagger(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \\ m(\mathbf{r}) &= \frac{e\hbar}{2m} \langle \Psi | \bar{\varphi}^\dagger(\mathbf{r}) \tilde{\beta} \tilde{\sigma} \varphi(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \\ \mathcal{J}(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \frac{e}{2m} [\bar{\varphi}^\dagger(\mathbf{r}, t) (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}) \varphi(\mathbf{r}, t)] | \Psi \rangle \\ &\quad - \langle \Psi | \frac{e}{2m} [(\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}) \bar{\varphi}^\dagger(\mathbf{r}, t) \varphi(\mathbf{r}, t)] | \Psi \rangle \\ g(\mathbf{r}) &= \frac{ie\hbar}{2m} \langle \Psi | \tilde{\beta} \bar{\varphi}^\dagger(\mathbf{r}) \tilde{\alpha} \varphi(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \end{aligned}$$

将上面的定义代入，我们可以得到

$$\begin{aligned} W[\mathbf{J}^\mu] &= T[\mathbf{J}^\mu] + G[\mathbf{J}^\mu] \\ &\quad + \int \left( \begin{array}{l} n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) - m(\mathbf{r}) \cdot B(\mathbf{r}) \\ + \mathcal{J}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}^{ext}(\mathbf{r}) - \frac{1}{c} \frac{\partial g(\mathbf{r})}{\partial t} \cdot \mathbf{A}^{ext}(\mathbf{r}) \end{array} \right) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

我们忽略矢势  $\mathbf{A}^{ext}(\mathbf{r})$  的作用，总能可以写成

$$W[\mathbf{J}^\mu] = T[\mathbf{J}^\mu] + G[\mathbf{J}^\mu] + \int (n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) - \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.13)$$

单电子的方程可以写成

$$\left( c\tilde{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta}mc^2 + v^{eff}(\mathbf{r}) - \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{B}^{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = w_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

这里电子密度、磁矩、有效势和有效磁场可以表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{n}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N \varphi_i^\dagger(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \\ \mathbf{m}(\mathbf{r}) &= \mu_B \sum_{i=1}^N \varphi_i^\dagger(\mathbf{r}) \tilde{\beta} \tilde{\sigma} \varphi_i(\mathbf{r}) \\ v^{eff}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ \mathbf{B}^{eff}(\mathbf{r}) &= \mathbf{B}^{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})]}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r})} \end{aligned}$$

我们可以基于这套理论进行第一原理计算。

## 1.5 本文的工作

本文的工作主要是建立在第一原理的基础上，研究磁性材料的自旋转矩的方法。我们在第二章中讨论了第一原理计算非共线结构的自旋转矩的方法，并研究了一些铁磁材料的STT分布。第三章中，基于前一章的方法，在铁磁/超导体界面的Andreev反射情况下，发展了计算自旋转矩的方法。第四章中，详细的讨论了EMTO的方法计算相对论下的界面电子结构公式和技术细节。其中，包括相对论下的电子输运的计算方法。在第五章中，我们给出了本论文的结论与展望。另外，附录部分中给出了前几章中的部分公式推导的细节以及一些几何算法等。



## 第二章 第一原理方法研究非共线结构的自旋转矩

### 2.1 研究背景

电子可以传递自旋角动量从一个铁磁材料(FM)到另一个铁磁材料。这种行为称为自旋转矩(STT)。这个概念最早由Slonczewski[8]和Berger[9]几乎同时提出。他们的研究表明铁磁材料中的磁矩运动可以由电流所产生的转矩驱动完成。随后,在自旋阀结构中,翻转铁磁材料的试验中,确认了STT的存在[37]。紧接着这一实验激起了在实验和理论方向的广大兴趣[38–45]。

对于实验中的金属体系,一般采用量子理论方法[40–43]处理界面散射,或利用Boltzmann理论处理散射。尽管如此,最近的一些关于隧道结[46]和磁畴[47]的实验,为了研究这些体系,需要对于整个体系采用一种全量子体系的处理。其中,理论[48]表明散射态波函数是预测自旋转矩的衰减的重要依据。Edwards等人[44]采用了紧束缚的方法处理自旋阀体系。Haney等人[45]利用LCAO轨道和非平衡格林函数(NEGF)计算自旋转矩。

通过半经验方法和量子力学方法进行研究,表明在自旋阀结构中的非磁材料(NM)/铁磁界面附近,自旋转矩表现的十分明显。到目前为止,只有极少数的研究[49]表明自旋转矩对于材料的依赖性将是一个重要的问题。自旋输运主要受铁磁中的电子结构所影响[49, 50]。而且,以前的研究主要针对的是理想的界面,并没有考虑铁磁/非磁的界面无序,但是无序在真实材料中是存在的[51]。

这章的研究主要内容是提出在第一原理方法的框架下,发展出计算非共线磁结构下的STT方法。与格林函数方法[45, 52]不同,我们采用利用散射态波函数来求解STT[53, 54]。

在文献[43],计算STT采用的方法是在紧束缚表象下。对于计算多原子体系,例如磁畴,可以参考我们以前的工作[55]。在这章中,我们计算了Co|Cu|FM|Cu的自旋阀结构。在FM|NM的界面引入无序散射。研究表明,STT可以渗透到铁磁材料很深的地方,例如Ni材料。这与材料Co不同。同时发现,存在界面无序的体系的时候,平均的STT有了明显的提高。

这章的结构如下,在第二节中,我们具体的讨论了利用散射态波函数计算STT具体的公式形式。在第三节中,利用这个方法计算了在Co|Cu|FM|Cu(111)结

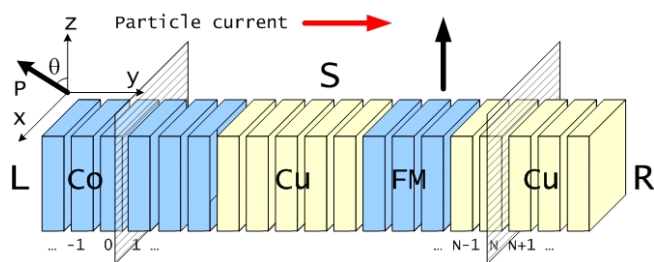


图 2.1: 电流翻转的体系结构。散射区连接着左右电极两部分。电极具有平移对称性。垂直输运方向的原子之间的相互作用可以按照Principle原子层的规则来描述。其中，散射区包括 $N$ 个Principle原子层。翻转的原子可以为Co, Ni,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 。

构下的电导和STT。其中，FM可以分别是Co, Ni和 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 。同时，讨论了存在界面无序时候的STT效应。在第四节讨论了K点的收敛的问题。在第五节中，给出研究结论。

## 2.2 理论模型

我们要研究的层状结构体系，如图2.1。整个体系由三部分组成。左(L)和右(R)电极，以及中间的散射区S。我们给散射区标号，从 $1 \leq I \leq N$ 。对于整个体系，在 $X-Z$ 的平面存在晶体的平移对称性。粒子流运动方向为沿着 $Y$ 方向。在整个散射区中，在粒子流的方向上没有平移对称性。在这里，原子的势是由紧束缚线性muffin-tin轨道(TB-LMTO)的表面格林函数法(SGF)来确定[56]。为了研究在自旋阀下的非共线体系的结构，我们这里使用刚性势模型。在这个近似下，我们在自旋空间中转动固定层的磁矩方向，来构造固定层和自由层的磁矩方向的夹角。这种近似适合被Cu层分开的两个磁性材料的结构。

基于以前发表的文章的方法[53]，我们发展了一套基于波函数匹配(WFM)计算STT的方法。在第2.2.1部分研究了非共线磁结构下的Hamiltonian和KKR方程。我们可以得到散射区完整的散射态波函数。在第2.2.2部分，我们讨论了基于TB-LMTO的电流和自旋流的公式。

### 2.2.1 Hamiltonian方程和散射态波函数

对于层状的结构，原子的相互作用可以考虑成principle层作用。当principle层足够厚的时候，我们只考虑 $I$ 和 $I \pm 1$ 之间的相互作用，如图2.2。其中，第 $I$ 层的

图 2.2: Hamiltonian的运动方程。只考虑近邻层之间的相互作用。

运动方程可以写成

$$\mathbf{H}_{I,I-1}\mathbf{a}_{I-1} + (\mathbf{H} - E)_{II}\mathbf{a}_I + \mathbf{H}_{I,I+1}\mathbf{a}_{I+1} = 0, \quad (2.1)$$

为计算输运，我们令 $E$ 是费米能量 $E_F$ 。 $\mathbf{a}_I$ 是基于 $|\mathbf{R}L\zeta\rangle$ 轨道，描述第 $I$ 层波幅的矢量。 $\mathbf{R}$ 是格点的指标。 $L$ 等于 $L \equiv (l, m)$ 。这里 $l$ 和 $m$ 为轨道的角动量指标。 $\zeta = \uparrow (\downarrow)$ 代表自旋空间中的轨道指标，分别代表平行和反平行两种情况。

取一级近似LMTO的Hamiltonian，在短程的TB-LMTO轨道下的 $\alpha$ 表象下[57, 58]，我们可以把它写成在全局坐标系下，

$$\mathbf{H}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^\alpha = U_{\mathbf{R}}\bar{\mathcal{C}}_{\mathbf{R}L}^\alpha U_{\mathbf{R}'}^\dagger \delta_{\mathbf{R}'L'\mathbf{R}L} + [U_{\mathbf{R}}(\bar{\Delta}_{\mathbf{R}L}^\alpha)^{\frac{1}{2}} U_{\mathbf{R}'}^\dagger S_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^\alpha U_{\mathbf{R}'}(\bar{\Delta}_{\mathbf{R}'L'}^\alpha)^{\frac{1}{2}} U_{\mathbf{R}}^\dagger], \quad (2.2)$$

这里 $\bar{\mathcal{C}}_{\mathbf{R}L}^\alpha$ 和 $\bar{\Delta}_{\mathbf{R}L}^\alpha$ 在自旋空间中是 $2 \times 2$ 的势参数矩阵。他们在局域自旋坐标系下为对角矩阵。关于非共线的Hamiltonian的具体公式的推导，请参看附录A。

其中，第 $I$ 层与第 $I-1$ 层的矩阵指标的排列见图2.3。这里A,B,C和D为原子的指标。这里的箭头代表自旋的空间。我们对于每层原子，先排列自旋空间，然后再排原子内的轨道。在图2.4中，给出两个原子的耦合矩阵的排列。其中，轨道为spd。

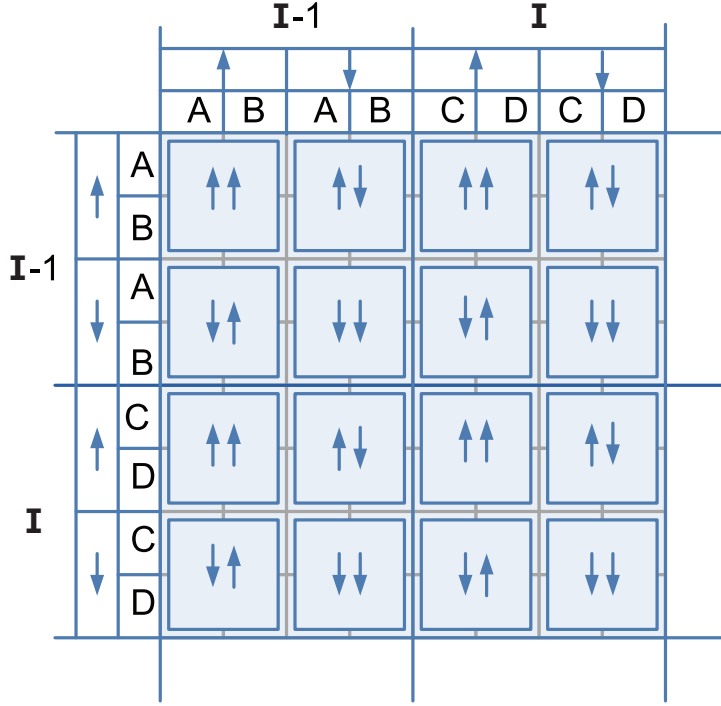


图 2.3: 第I层与第I-1层的矩阵元排列, 箭头代表不同的自旋空间。A,B,C,D代表不同的原子。

在 $\mathbf{R}$ 位置的单位转动矩阵可以写成

$$U_{\mathbf{R}}(\theta_{\mathbf{R}}, \varphi_{\mathbf{R}}) = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta_{\mathbf{R}}}{2} e^{-i\frac{\varphi_{\mathbf{R}}}{2}} & -\sin \frac{\theta_{\mathbf{R}}}{2} e^{-i\frac{\varphi_{\mathbf{R}}}{2}} \\ \sin \frac{\theta_{\mathbf{R}}}{2} e^{i\frac{\varphi_{\mathbf{R}}}{2}} & \cos \frac{\theta_{\mathbf{R}}}{2} e^{i\frac{\varphi_{\mathbf{R}}}{2}} \end{bmatrix}, \quad (2.3)$$

这里 $\theta_{\mathbf{R}}$ 和 $\varphi_{\mathbf{R}}$ 为在局域自旋坐标系下的方位角。屏蔽的结构常数矩阵 $S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}^{\alpha}$ 包括了所有的结构信息。在自旋空间中为块状的矩阵。

$$S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}^{\alpha} = \begin{bmatrix} s_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}^{\alpha} & 0 \\ 0 & s_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}^{\alpha} \end{bmatrix}. \quad (2.4)$$

注意这里的 $s_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}^{\alpha}$ 是自旋不相关的。在公式(2.2)中的本征值在一级近似下修正到 $(E - E_F)$ 。当我们取能量 $E = E_F$ 的时候, 便可以精确的描述体系。

这里的 $\bar{P}_{\mathbf{R}L}^{\alpha}(E)$ 是屏蔽的势函数矩阵, 包括了在格点 $\mathbf{R}$ 处的原子类型信息。



$H_{ss}$	$H_{sp}$	$H_{sd}$
$H_{ps}$	$H_{pp}$	$H_{pd}$
$H_{ds}$	$H_{dp}$	$H_{dd}$

图 2.4: 两个原子在某个自旋空间内的轨道排列。这里给出的是spd轨道的情况。

在局域坐标系下，它是对角矩阵，可以写成，

$$\bar{P}_{\mathbf{RL}}^{\alpha}(E) \equiv \begin{bmatrix} \bar{p}_{\mathbf{RL}}^{\alpha,\uparrow} & 0 \\ 0 & \bar{p}_{\mathbf{RL}}^{\alpha,\downarrow} \end{bmatrix}, \quad (2.5)$$

这里的  $\bar{p}_{\mathbf{RL}}^{\alpha,\uparrow(\downarrow)} \equiv (E - \bar{C}_{\mathbf{RL}}^{\alpha,\uparrow(\downarrow)}) (\bar{\Delta}_{\mathbf{RL}}^{\alpha,\uparrow(\downarrow)})^{-1}$ ，为了计算输运，我们取  $E$  等于  $E_F$ 。

对于开放体系的运动方程，通常两边是无穷长的。我们需要考虑两边电极的边界条件，这样散射问题可以变成解一系列的线性方程[53]。同时，我们也可以求解出散射态波函数。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{C}_0 \\ \mathbf{C}_1 \\ \mathbf{C}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{C}_N \\ \mathbf{C}_{N+1} \end{pmatrix} = (U\bar{\mathbf{P}}U^{\dagger} - \tilde{\mathbf{S}})^{-1} \times \begin{pmatrix} S_{1,-1} [F_L^{-1}(+) - F_L^{-1}(-)] \mathbf{C}_0(+) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

这里  $\tilde{\mathbf{S}}$  是对角块状的矩阵，包括自能部分  $\tilde{S}_{0,0}$  和  $\tilde{S}_{N+1,N+1}$ ，以及  $S_{I,J}$ 。这里

的 $\tilde{S}_{0,0}$ 和 $\tilde{S}_{N+1,N+1}$ 是考虑两边的边界条件后的结构常数矩阵[53]。其中,每个原子点上的磁矩的方向不同可以通过每个格点转动矩阵 $U$ 来实现。入射态 $\mathbf{C}_0(+)$ 必须是通过粒子流的归一化处理。利用从方程2.6求解的从0层到 $N+1$ 层波函数系数,我们可以用散射态波函数系数来计算粒子流和自旋流。

### 2.2.2 粒子流

我们首先考虑粒子流算符,对于准一维TB模型的一个特殊 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 矢量,当能量 $E = E_F$ 。MTO的轨道函数 $|\mathbf{R}L\zeta^{\mathbf{k}_{\parallel}}\rangle$ 可以通过Bloch的和求得。

$$|\mathbf{R}L\zeta^{\mathbf{k}_{\parallel}}\rangle = \sum_{\mathbf{T}_{\parallel}} e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{T}_{\parallel}} |\mathbf{R} + \mathbf{T}_{\parallel}, L\zeta^{\alpha}\rangle. \quad (2.7)$$

在位置为 $\mathbf{R}$ 的密度算符在混合表象下,对于一个特殊的 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 的矢量可以定义为

$$\hat{\rho}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \equiv \sum_{L\zeta} |\mathbf{R}L\zeta^{\mathbf{k}_{\parallel}}\rangle \langle \mathbf{R}L\zeta^{\mathbf{k}_{\parallel}}|. \quad (2.8)$$

忽略了电子在球内的运动,速度算符可以通过原子之间的相互作用描述[59]。速度算符可以定义为

$$\hat{\mathbf{V}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{H}}], \quad (2.9)$$

这里 $\hat{\mathbf{X}}$ 为坐标算符,在TB模型下,是对角的矩阵 $\hat{\mathbf{X}}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'} = \mathbf{X}_{\mathbf{R}}\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}\delta_{LL'}$  [59]。

通过公式(2.9),电流的算符 $\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}^{\mathbf{k}_{\parallel}}$ 从格点 $\mathbf{R}'$ 到 $\mathbf{R}$ 格点( $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ )到 $\mathbf{R}$ 格点的流算符可以写成

$$\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \sum_{LL'} \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} - h.c.]. \quad (2.10)$$

这里 $\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} = |\mathbf{R}L\zeta^{\mathbf{k}_{\parallel}}\rangle \mathbf{H}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \langle \mathbf{R}'L'\zeta^{\mathbf{k}_{\parallel}}|$ ,  $\mathbf{H}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}}$ 是Hamiltonian在自旋空间中的矩阵。它与公式(2.2)的关系为

$$\mathbf{H}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} = \sum_{\mathbf{T}_{\parallel}} \exp[i\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{T}_{\parallel}] \mathbf{H}_{\mathbf{R}L,(\mathbf{R}'+\mathbf{T}_{\parallel})L'}^{\alpha}. \quad (2.11)$$

算符 $\hat{\mathbf{A}}$ 的观测平均值为 $\langle \hat{\mathbf{A}} \rangle \equiv \langle \Psi | \hat{\mathbf{A}} | \Psi \rangle$ 。粒子流可以表示成

$$\langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle = \sum_{LL'} \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{a}_{\mathbf{R}L}^{\dagger}(\mathbf{k}_{\parallel}) \mathbf{H}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \mathbf{a}_{\mathbf{R}'L'}(\mathbf{k}_{\parallel}) - h.c.], \quad (2.12)$$

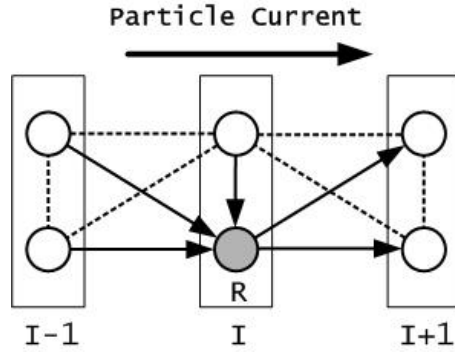


图 2.5: 对于格点 $\mathbf{R}$ , 进入和出去的粒子流描述。假设粒子流从 $I - 1$ 到 $I + 1$ 层。箭头表示关于 $\mathbf{R}$ 格点的电流走向。虚线表示与格点 $\mathbf{R}$ 之间的相互作用。

这里 $\mathbf{a}_{\mathbf{R}L}(\mathbf{k}_{\parallel}) = (\mathbf{a}_{\mathbf{R}L\uparrow}(\mathbf{k}_{\parallel}), \mathbf{a}_{\mathbf{R}L\downarrow}(\mathbf{k}_{\parallel}))^T$ , 和 $\mathbf{a}_{\mathbf{R}L\zeta}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \langle \mathbf{R}L\zeta^{\mathbf{k}_{\parallel}} | \Psi \rangle$ . 其中 $\mathbf{a}_{\mathbf{R}L}(\mathbf{k}_{\parallel})$ 与系数 $\mathbf{C}_{\mathbf{R}L}(\mathbf{k}_{\parallel})$ 的关系如下,

$$\mathbf{a}_{\mathbf{R}L}(\mathbf{k}_{\parallel}) = U_{\mathbf{R}} (\overline{\Delta}_{\mathbf{R}L}^{\alpha})^{-\frac{1}{2}} U_{\mathbf{R}}^{\dagger} \mathbf{C}_{\mathbf{R}L}(\mathbf{k}_{\parallel}). \quad (2.13)$$

系数 $\mathbf{C}_{\mathbf{R}L}(\mathbf{k}_{\parallel})$ 在特定 $k_{\parallel}$ 下可以通过公式(2.6)得到。在MTO公式下, 电流可以表示成结构常数矩阵[53]。

$$\langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle = \sum_{LL'} \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{C}_{\mathbf{R}L}^{\dagger}(\mathbf{k}_{\parallel}) S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \mathbf{C}_{\mathbf{R}'L'}(\mathbf{k}_{\parallel}) - h.c.]. \quad (2.14)$$

在 $I$ 原子层上的粒子流连续方程可以写成

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{R}' \in I-1, I} \langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle - \sum_{\mathbf{R}' \in I, I+1} \langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle \\ &= \frac{d \langle \hat{\rho}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \rangle}{dt}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

在公式(2.15)中的第一项表示对于格点 $\mathbf{R}$ 进入的流, 第二项格点 $\mathbf{R}$ 表示出去的流。

如图(2.5), 粒子流从 $I - 1$ 层到 $I + 1$ 层。对于格点 $\mathbf{R}$ , 进入的流包括 $I - 1$ 层的贡献, 也包括自身所在原子层 $I$ 上位置靠前的原子点贡献。如果与 $\mathbf{R}$ 位于在同一原子层中 ( $y$ 坐标相等), 如图2.5, 原子的流可以看成是从其他点进来的进来的

流。而出去的部分，则包括 $I + 1$ 和 $I$ 层中位置靠后的原子点。注意，对于相同 $y$ 坐标下的流定义并不会导致物理上异议。为了保证程序的正确性，我们对于粒子流的进行了测试，查看是否满足流守恒。电子密度不随时间演化，公式(2.15)等于0。

在线性响应的区域，粒子流在小偏压为 $V_b$ 零温度下，可以表示成为[60]

$$\mathbf{J}_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} = \frac{e}{h} \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} \langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle V_b, \quad (2.16)$$

这里的偏压通过两边电极的化学势差来确定，即 $eV_b = \mu_L - \mu_R$ ， $N_{\parallel}$ 是在2D布里渊区中的 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 点的个数。

### 2.2.3 自旋流和自旋转矩

自旋流的定义与在第2.2.2部分中的关于粒子流的定义中类似。考虑一个准一维的TB模型，对于一个特殊的 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 点，自旋的密度算符可以定义为

$$\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \equiv \sum_{L\zeta} |\mathbf{R}L\zeta^{\mathbf{k}_{\parallel}}\rangle \hat{\sigma} \langle \mathbf{R}L\zeta^{\mathbf{k}_{\parallel}}|, \quad (2.17)$$

这里 $\hat{\sigma}$ 是 $2 \times 2$ 的Pauli矩阵。自旋流算符一般定义为，

$$\hat{\mathcal{J}} \equiv \frac{1}{2} [\hat{\sigma} \otimes \hat{\mathbf{V}} + \hat{\mathbf{V}} \otimes \hat{\sigma}]. \quad (2.18)$$

注意，这里 $\hat{\mathcal{J}}$ 是一个张量。对于格点 $\mathbf{R}$ th 和 $\mathbf{R}'$ 之间的自旋流( $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ )，我们可以把 $\hat{\mathcal{J}}$ 投影到 $\mathbf{x}_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}$ 上，得到 $\hat{\mathcal{J}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}$ 。然后，我们得到了关于从 $\mathbf{R}'$ th 到 $\mathbf{R}$ th点( $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ )上的自旋流算符 $\hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R}',\mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel})$ 为

$$\hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R}',\mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \sum_{LL'} \frac{1}{2i\hbar} [\hat{\sigma} \hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} + \hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \hat{\sigma} - h.c.]. \quad (2.19)$$

这里 $\hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R}',\mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel})$ 在自旋空间为一个矢量。关于具体的推导过程，可以参考附录B中的讨论。

对于一个指定的态 $|\Psi\rangle$ ，可得到的测量值为

$$\begin{aligned} & \langle \hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R}',\mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle \\ &= \sum_{LL'} \frac{1}{2i\hbar} \left[ \mathbf{a}_{\mathbf{R}L}^{\dagger}(\mathbf{k}_{\parallel}) \hat{\sigma} \mathbf{H}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \mathbf{a}_{\mathbf{R}'L'}(\mathbf{k}_{\parallel}) + \mathbf{a}_{\mathbf{R}L}^{\dagger}(\mathbf{k}_{\parallel}) \mathbf{H}_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \hat{\sigma} \mathbf{a}_{\mathbf{R}'L'}(\mathbf{k}_{\parallel}) - h.c. \right]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

其中 $\text{STT}\langle\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}}^s(\mathbf{k}_{\parallel})\rangle$ 可以通过在上 $I$ 层上 $\mathbf{R}$ 处入射和出射的自旋流的差来确定, 可得

$$\begin{aligned} & \langle\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}}^s(\mathbf{k}_{\parallel})\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{R}'\in I-1,I} \langle\hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R}',\mathbf{R}}^s(\mathbf{k}_{\parallel})\rangle - \sum_{\mathbf{R}'\in I,I+1} \langle\hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}^s(\mathbf{k}_{\parallel})\rangle. \end{aligned} \quad (2.21)$$

这里的角标 $s$ 用来表示在局域量子化轴上入射态的自旋方向, 平行或是反平行。我们可以利用它来标示在铁磁材料中不同方向的自旋对于STT的贡献多少。这样的定义与文献[45]中的一样。STT的大小等于入射电流与局域磁矩的交换作用。当对BZ进行积分的时候, 作用在 $\mathbf{R}$ 上的STT可以表示成为

$$\mathbf{T}_{\mathbf{R}} = \left(\frac{\hbar}{2}\right) \frac{e}{2h} \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{s,\mathbf{k}_{\parallel}} \left[ \langle\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}}^s(\mathbf{k}_{\parallel})\rangle_{\mathcal{L}} - \langle\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}}^s(\mathbf{k}_{\parallel})\rangle_{\mathcal{R}} \right] V_b, \quad (2.22)$$

这里 $\mathcal{L}(\mathcal{R})$ 表示入射电子从左或右电极的STT的大小[61]。偏压可以由两边电极的化学势 $eV_b = \mu_L - \mu_R$ 来确定。

## 2.3 自旋转矩在Co/Cu/FM/Cu(111)自旋阀结构

### 2.3.1 干净界面

我们前面的方法计算Co|Cu|FM|Cu的自旋阀结构, 如图2.1。左边的电极是半无穷长的, 极化角度为 $\theta$ , 见图2.1。在固定层Co和自由层FM之间放入9层(ML)的Cu。我们可以改变自由层的厚度 $d$  ML。其中对于FM的材料可以是Co, Ni, 和 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 。

晶格常数在整个体系中, 我们取成一样的, 令 $a_{\text{Cu}} = a_{\text{FM}} = 3.54\text{\AA}$ 。而且, 输运方向是沿 $fcc[111]$ 。在计算中, 我们采用 $spd$ 轨道, 交换关联势为Vosko-Wilk-Nusair [62]。电子结构计算得到的磁矩为 $1.64\mu_B/\text{Co}$ ,  $2.60\mu_B/\text{Fe}$ 和 $0.62\mu_B/\text{Ni}$ 。对于计算输运的时候, 我们使用自动调节K的办法。图2.6(a)给出的结果是在整个BZ取了 $8 \times 10^6$   $k$ 点的个数。除此以外, 其中 $k$ 的积分网格宽度是一样的。关于 $k$ 的收敛问题在后面给出。

首先, 再图2.6 (b)给出了在自旋阀结构下, 总电导随角度变化的趋势。当随角度的增加, 电导呈现单调的减少, 这与以前的第一原理的计算结果符合[45]。

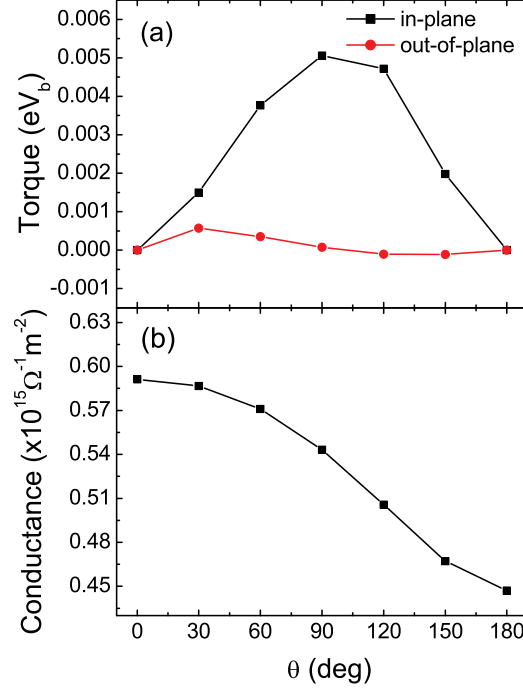


图 2.6: (a)在 $\text{Co}(\theta)|\text{Cu}(9\text{ML})|\text{Co}(15\text{ML})|\text{Cu}$ 体系中, 自由层的Co的总STT随角度的变化。此时, 电子从固定层入射到自由层。(b)系统的总电导随角度的变化。

巨磁阻(GMR) $GMR \equiv \frac{G(0deg)-G(180deg)}{G(180deg)} 100\%$ , 我们得到的结果为24%。当电子从固定层入射到自由层, 图2.6(a)给出自由层内总STT随夹角变化的趋势。在这个工作中, 这里面内 (in-plane) 和面外的 (out-of-plane) 的STT是根据固定层和自由层磁矩的方向来定义的。我们计算得到的STT的随角度变化的趋势与以前第一原理计算的文献[45]所得到的结果相同。也与理论计算[63]的结果相同。参考以前的解析工作, 面内的STT大约为 $1.0 \times 10^{-16} J/A$  (最大值依赖于Cu/Co的参数选取), 我们的工作所得到的结果为 $0.2 \times 10^{-16} J/A$ 。这里的差别主要来源于处理体系相位相关区域时候, 采用了扩散近似[63]。

电流所带面内的STT, 总是倾向于把自由层磁矩转向固定层磁矩的方向。由于自旋流的时间反演性的破缺, 导致自旋流从两边流入时, 可以使自由层磁矩平行或者反平行。

随层变化的STT

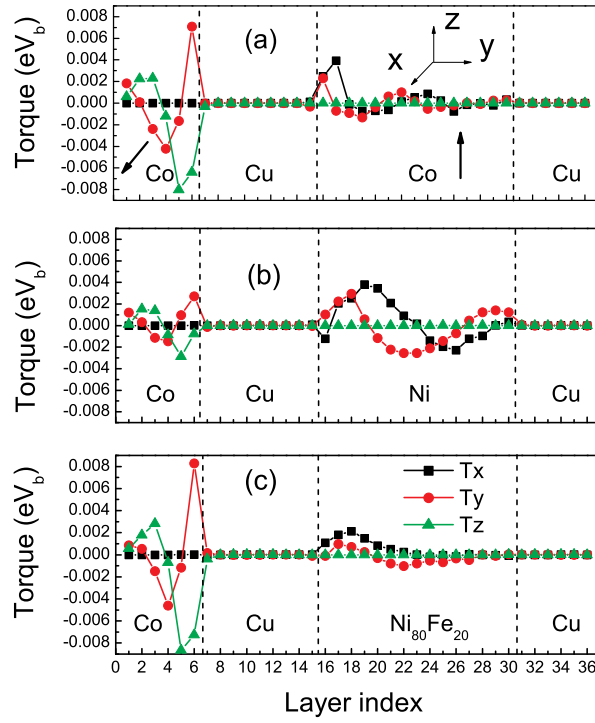


图 2.7: 在系统 $\text{Co}(\theta = 90^\circ)|\text{Cu}|\text{FM}|\text{Cu}$ , STT随层数变化。这里铁磁层FM可以是Co, Ni,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 。

随层变化的STT可以描述角动量在界面附近是否吸收。图2.7给出了对于铁磁层不同情况时候, 给出STT随层分布的不同情况。这里固定层的Co的磁矩可以设置为 $\theta = 90^\circ$ 。在我们研究的体系中, 我们取面内的STT为 $\mathbf{T}_x$ 。面外的STT为 $\mathbf{T}_y$ 。我们研究的体系, 随材料的不同, STT所呈现的衰减和振动的趋势不同。当自由层为Co时候, 如图2.7(a), 研究的结果重复了实验的结果[44, 45]。STT的在界面附近快速衰减意味着电流所携带的角动量被界面附近的原子所吸收。

对于当自由层为Ni原子的时候, 如图2.7(b)。STT出现的最大的地方不是在界面。而且STT的衰减十分的慢, 而且衰减长度非常长[63]。所得到的数值结果与我们以前的结论不同[64], 因为STT出现最大的地方不是在Cu/Ni的界面附近。在图2.7(c), 我们也可以得到类似的结果。这里, 自由层的磁性材料为 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ [65], 相比Ni材料相比, 振动的更快。

在图2.7, 随层变化的STT可以受到两边Cu的影响, 由于存在多重散射。

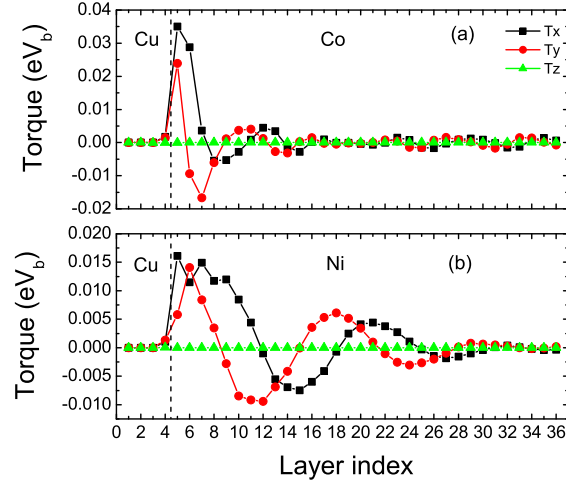


图 2.8: STT随层分布的形状, 考虑单界面(a) Cu|Co (b)Cu|Ni。

为了去掉存在多重散射的效果, 我们研究单界面的情况, 包括Cu( $90^\circ$ )|Co和Cu( $90^\circ$ )|Ni, 从Cu这边入射电子为100%的极化。这里, 我们取Cu( $90^\circ$ )为极化的方向。计算结果为图2.8所示。我们发现, 对于不同的界面材料时候, 在界面附近原子的STT为最大, 而且振动的谱线往往表现得更加光滑和清晰。振动的方式主要依赖于材料的种类。较大的STT出现在Cu|Co附近, 对于Cu|Ni界面, STT进入到Ni后, 出现的振动周期大概为14ML。比较图2.7和图2.8, 多重散射的影响导致在图2.7的STT最大值远离界面大概1~2 ML的距离。

在自由层中磁性材料的磁矩方向在转动的过程中是一致的。所以很容易求他们的所产生的总STT的结果, 直接求和。我们也研究了自由层总的的面内的STT随厚度变化的规律, 见图2.9。当增加自由层磁性材料的厚度的时候, Ni和Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>的总STT非常靠近, 并且比Co的要大。对于Ni, 面内的STT表现出了非常慢的衰减, 这种现在在图2.8(b)也可以看到。STT出现非常大振动, 将导致在磁方向翻转的时候的临界电流发生变化。对于不同层的Ni的时候, 结果是不同的。在金属结中, Co和Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>并没有表现出很大的振动。

#### FM材料中关于STT的简单模型

对于自旋阀结构下的层状结构, 从电极入射的态在2D BZ中利用 $\mathbf{k}_\parallel$ 来进行标定。一般来讲, 这些态会耦合到一起, 包括扩散态和衰减态。STT随层的变化



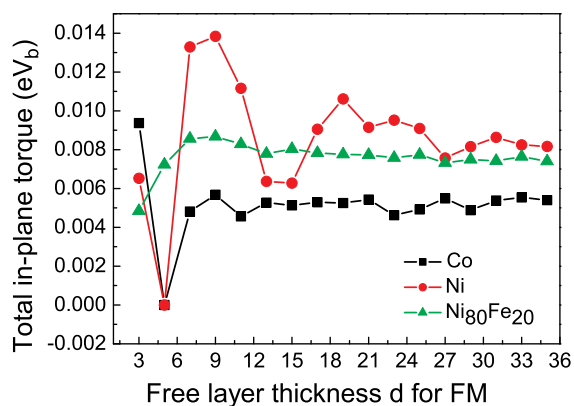


图 2.9: 面内自由层总的STT随厚度 $d$ 的变化。其中 $\theta = \pi/2$ 。我们在这里使用共线结构的Co(0deg)|Cu|FM|Cu的势函数。对于非共线结构,则采用刚性近似,因为我们认为这里的Cu足够后,可以忽略不同磁矩方向的相互影响。

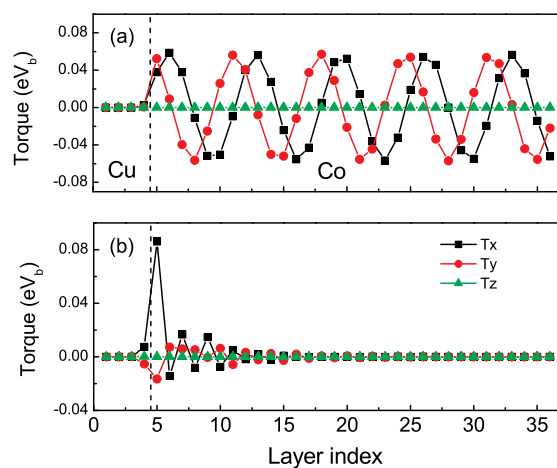


图 2.10: 对于单个Cu|Co界面,在2D BZ 中不同的 $k_{\parallel}$ 点, STT随层分布的形状(a)和(b)。

可以表示成

$$\Gamma \propto \sum_{\mu, \nu} C_{\mu\nu} e^{i[(k_{\mu}^{\downarrow} - k_{\nu}^{\uparrow})x + \varphi_{\mu\nu}]} + \mathfrak{S}_{decay}(x), \quad (2.23)$$

这里的第一项是代表扩散态所产生的贡献[43]。 $k_{\mu}^{\downarrow} - k_{\nu}^{\uparrow}$ 给出了空间的进动频率 $\Delta k_{\mu\nu}$ 。如图2.10(a)所示，STT所得到的扩散态的贡献随位置振动而且不衰减。由于整个2DBZ的区域中，由于不同位置的 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 的频率不同的。所以，不同频率的波相叠加。最后，求和后的总STT出现了衰减的样子。公式2.23中第二项， $\mathfrak{S}_{decay}(x)$ ，是衰减态的贡献。衰减态对粒子流没有贡献，但是这样的态对自旋流和STT有贡献。衰减态对STT有影响。对于Co|Cu|Co|Cu界面附近出现的STT的衰减，如图2.10(b)，主要是衰减态的影响。

对于在界面附近的STT衰减主要有两点原因。(i)衰减态的影响。对于Cu|Co的界面，我们的研究表明，在入射界面附近，衰减态所产生的贡献大概为总STT贡献的10%左右。(ii)相消作用。在2D BZ中不同的 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 所产生STT，他们之间相互消减。[43]

对于不同材料的STT行为可以通过Fermi面的形状来解释，如Ni和Co。这里波矢量 $k_{\mu(\nu)}^{\downarrow(\uparrow)}$ 由铁磁材料的Fermi面上多子和少子波矢沿输运方向的投影。这里 $\mu$  ( $\nu$ )代表对于少子（多子）Fermi面上的不同壳层上的点。图2.11给出的是对于Co和Ni沿(111)方向多子和少子的Fermi面。其中对于Co的多子和少子的Fermi面的形状是十分不同的。入射电子的进动的频率 $\Delta k_{\mu\nu}$ 在2DBZ中，随 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 的不同而不同。对2D BZ进行积分，图2.7(a)和2.8(a)中存在很强的相消现象。

对于Cu|Ni，Ni的少子 $\mu = 6$ 和Cu的Fermi面相同。电子通过Cu|Ni的界面，主要通过通道( $\mu = 6$ )。Ni的电子进动的频率为 $\Delta k_{66}$ 。由于少子 $\mu = 6$ 的形状和多子 $\nu = 6$ 的形状类似，所以产生了大量一样频率的STT的叠加。把所有的态求和，相消作用很弱，所以大量的振动存在。对于Ni的能带，进动的频率为 $\Delta k_{66}$ ，约为 $\sim 0.75a_{Cu}^{-1}$ ，所对应的振幅周期为 $T = 2\pi / \Delta k_{66} \approx 14.5ML$ 。我们计算的结果，如图2.8(b)，与此基本符合。

由于Ni的STT出现很慢的衰减，Ni是弱磁，具有很长退相干长度[49]。Kovalev等人[67]也研究通过弱磁的自旋输运。从我们的计算结果表明，Cu|Ni|Cu可以作为测量自旋退相干长度的一个很好的例子[67]。

以上STT的图像理解，也可以使用到Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>材料上。对于Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>，能带的结构更加倾向于晶体Ni。由于掺入了Fe原子，所以，Fermi面的形式比Ni更加复

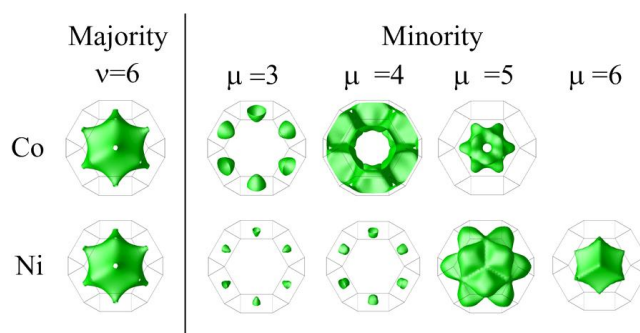


图 2.11: 第一行: 晶体Co的沿[111]方向的Fermi面投影。左边为多子, 右边为少子, 分别标记着3,4,5,6。第二行是晶体Ni的Fermi面投影。

杂。进动的频率 $\Delta k_{\mu\nu}$ 非常大, 而且相消作用更加强。STT衰减相比传统的铁磁材料Ni和Co更加快。自旋轨道耦合的效应在我们的计算中不考虑。

### 2.3.2 界面无序

界面无序往往存在真实材料中。在这一节中, 我们讨论界面无序对STT的影响。其中界面是由合金模拟得到。界面合金Cu和FM的势的计算方法在以前的文章中讨论过[53]。在运输的计算中, 合金是通过构造超级元胞来模拟, 一层中具有 $8 \times 8$ 原子。在这个计算中, 我们研究了5种构型。为了与干净的界面做比较, 通过FM取代在Cu原子层上面的部分原子位置, 使Cu和FM之间的比例为 $\text{Cu}_{1-x}\text{FM}_x$ 。为了保证体系的原子数目守恒, 我们在FM层上, 利用Cu取代FM原子, 达到 $\text{Cu}_x\text{FM}_{1-x}$ 。这样一来, 合金构成的过程中并没有改变原子的总数目。电子结构的自洽过程中, 磁矩的方向是共线的。

图2.12(a)中, 体系 $\text{Co}(\theta = 90\text{deg})|\text{Cu}|\text{FM}|\text{Cu}$ 电导随百分量 $x$ 的变化, 以及面内自由层STT(包括合金层)之和的大小。随着界面无序的增加, 我们发现电导减少, 意味着界面的无序将压制电导。但是, 在图2.12(b)中, 面内的STT随着界面的无序增加。对于Co, 提高了近50%。对于Ni, 提高了近30%。在我们的计算中, 不同的无序构型给出了电导的误差范围。对于Co|Cu界面, 误差范围为 $\pm 2\%$ 。对于Ni|Cu界面, 则为 $\pm 1\%$ 。对于面内的STT, 对于Co|Cu, 最大的不确定性在 $\pm 7\%$ 。对于Ni|Cu最大的确定性为 $\pm 3\%$ 。这么大的不确定性不影响随百分含量改变的物理规律。

对于体系 $\text{Co}(\theta = 90\text{deg})|\text{Cu}|\text{Co}|\text{Cu}$ , 其中界面无序 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ , 图2.13 (a)是STT随

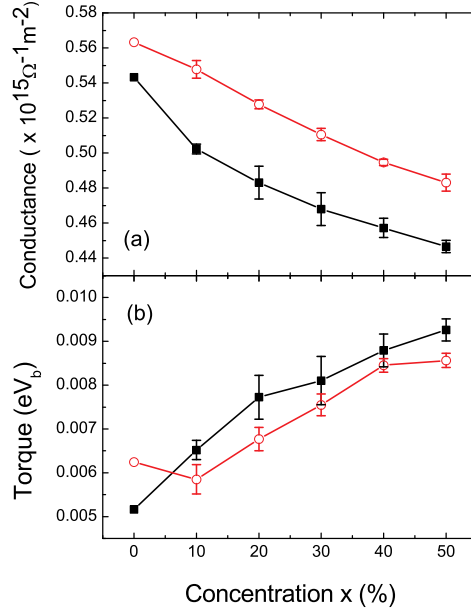


图 2.12: (a)含量为 $x\%$ 的电导。(b)在自旋阀结构 $\text{Co}(\theta = 90deg)|\text{Cu}|FM|\text{Cu}$ 中的自由层面内STT的和。其中，界面的无序为 $\text{Cu}_x\text{FM}_{1-x}$ 。这里实心点为Co。空心为Ni。误差范围在图中标定。误差主要来源于构型的不同所导致。

层变化的规律。与干净界面比较，图2.7(a)，对于界面无序，层与层的STT的形状并没有明显的改变。但是，作用在每个原子上的STT在自由层的前两层，相比干净的界面情况，有了增加。

对于合金的STT的增加的理解如下：由于在非磁材料Cu引入了磁性材料，导致在合金材料中的交换场要比在纯Cu层中小。对于这种有序体系，入射的自旋会减少进动的次数，很快跟随交换场的方向。主要的原因是存在很强的交换场。但是对于界面无序，交换的作用明显减少。入射的电子不能像在纯Cu材料中那样，很快的跟上交换场的方向。对于界面无序，面外的STT在合金材料中还是相当大的，因为面内的STT与面外的STT是正比关系的。在合金层中，作用在每个原子的STT要比在干净的界面的时候大。

为了确认以上物理图像，我们也研究了具有4层的界面无序的体系。研究发现，面内的STT相比两层的STT有明显的增加。而对于弱磁材料，如Ni,以上的

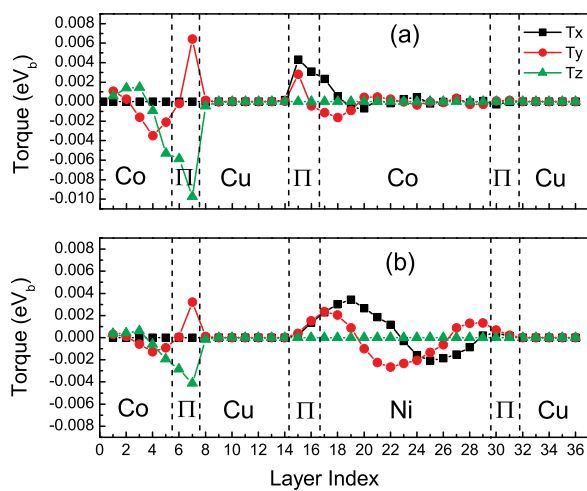


图 2.13: STT在 $\text{Co}(\theta = 90deg)|\text{Cu}|FM|\text{Cu}$ 结构中随层分布的变化趋势。这里引入了界面无序。其中, FM分别为(a)Co(b)Ni。其中标定 $\Pi$ 引入了无序合金 $\text{Cu}_{50}\text{FM}_{50}$ 。

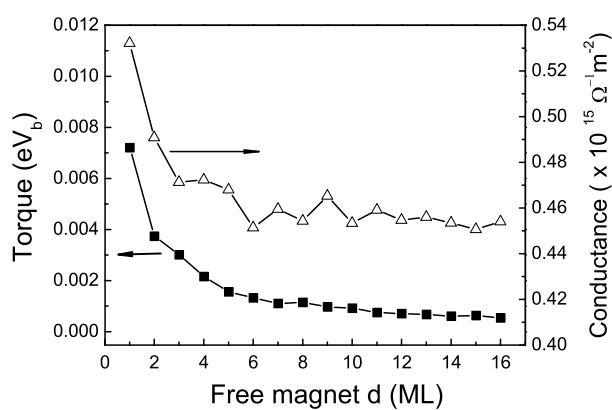


图 2.14: 改变自由层的厚度, 计算 $\text{Co}(\theta = 90deg)|\text{Cu}|\text{Co}|\text{Cu}$ 的STT和电导。左边坐标轴对应的是作用在每个原子上平均STT大小。右边坐标轴对应的是电导的大小。

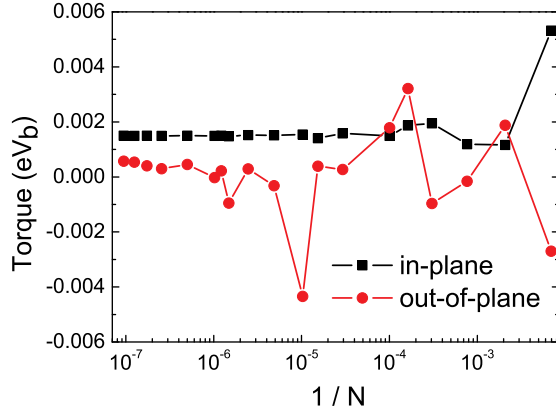


图 2.15: 对于Co|Cu|Co|Cu体系, 面内和面外的STT随归一化单位 $\Delta \mathbf{k}_{\parallel}/A_{BZ}$ 的变化规律。计算的结果是对2D BZ积分后的结果。 $\Delta \mathbf{k}_{\parallel}/A_{BZ}=1/N$ , 这里N是指BZ中K的总数。

效应可能没有在Co中那么强。因为, 在Ni材料的STT的贡献主要来源于自由层内部, 见图2.13。

当自旋阀中FM为Co的时候, 图2.14给出了总的电导和面内的STT随自由层厚度 $d$ 时候的变化趋势。图中的STT给出是平均作用到每个原子上的STT的大小。由于量子效应, 电导衰减, 产生很小的振动。当增大到足够大的厚度的时候, 趋于常数。

## 2.4 关于K点的收敛检查

为保证面内和面外的STT的收敛性, 我们计算了在Co( $\theta = 30deg$ )|Cu|Co|Cu体系下, STT随 $k$ 数目变化的趋势。在BZ中 $k$ 点的选择为均匀格点。图2.15给出的是对于干净界面的BZ积分的结果。横坐标随 $\Delta \mathbf{k}_{\parallel}/A_{BZ}$ , 为归一化的单个 $\mathbf{k}_{\parallel}/A_{BZ}$ 的面积元。当2D BZ被切成N个单元, 所以,  $\Delta \mathbf{k}_{\parallel}/A_{BZ}$ 等于 $1/N$ 。

对于面内STT,  $k$ 的收敛只需要很少的K点。但是, 对于面外分量的STT, 我们发现收敛的时候需要很多的K点[52]。主要的原因如下: 我们这里提到的STT是入射电子和局域磁矩的交换作用。所以, 对于2D BZ的某些K点, 面

外的STT可能出现一些数值很大的点，伴随着很短的振动周期。而对于面内的STT，这些STT的点被角动量的转移所限制了。

## 2.5 本章小结

我们发展了一套计算非共线体系磁结构的输运和STT的方法。我们发现，对于Co|Cu|FM|Cu的自旋阀结构，STT在材料Ni中的传播比较深。振动的周期可以通过Ni的Fermi面的形状特征解释。对于在NM|FM界面附近的衰减态产生的STT的理解非常复杂。在Co|Cu|Co|Cu的结构中，忽略体系界面附近的非共线无序，我们发现自由层界面附近的STT有很大的提高。这种提高可以解释成界面附近的交换场的稀释导致。





## 第三章 Andreev反射下的自旋转矩的计算

### 3.1 研究背景

铁磁/超导(F/S)界面的结构最近成为研究的热点[68–73]。当电子透过F/S的界面的时候,将会获得与自旋相关的相移[74]。长程的自旋三重态( $S_z = \pm 1$ )可以通过非共线的磁结构[71, 75, 76]或是磁进动获得[72]。与铁磁/正常金属(F/N)结构相比,自旋转矩(STTs)[8, 9]也同样存在铁磁/超导材料的结构中[77]。对于磁性材料与超导材料连接的结构中,对于自旋转矩,存在很多新的性质[78]。实验中,dc Josephson效应在SFNFS节的研究在文献有报道[68]。

事实上,在巨磁阻的研究上(GMR)中,对于F/S界面的研究存在有很多年。[83–85]相位相干理论在F/S结构中,由于Andreev反射(AR)存在电流的GMR效应。[86] 尽管如此,在两边为超导电极的材料中[87],磁多层膜存在GMR效应。当不考虑AR效应时候。我们的数值计算结果[88]与实验的测得的界面电阻基本一致。在F/S的系统中,自旋弛豫和自旋翻转可以导致GMR效应。但是,GMR效应的起因还不确定。

在正常/超导(N/S)以及F/S的器件中,文献[89]报道了AR的测量的实验。对于实验测得的结果可以解释成为库伯对的非弹性散射的破缺导致。由于F/S的界面的无序结构,很难比较实验的结果与计算的结果。Fe的bcc结构可以同Al的fcc匹配上,其中Al的晶格结构转动45度。对于超导材料Al和Fe构成的界面,我们可以用它来研究点接触下的AR谱。[69]

在这章中,我们利用了第一原理的散射波函数的方法[90]在Bogoliubov-de Gennes的变换下研究了AR的效应[91]。这节的讨论如下,在第二节中,我们推导了求解散射波函数的公式。第三节中,我们推导计算电子和空穴的STT的公式形式。在第四节中,我们计算了在Fe/Ag/Fe/Al的自旋阀结构中的GMR效应。其中GMR效应可以通过在Fe/Al界面附近的自旋翻转来实现。在第五节中给出了这章的结论。

### 3.2 Andreev反射输运计算公式

我们研究一下纳米尺度下铁磁结构的接触,如图3.1所示。其中磁矩的排列

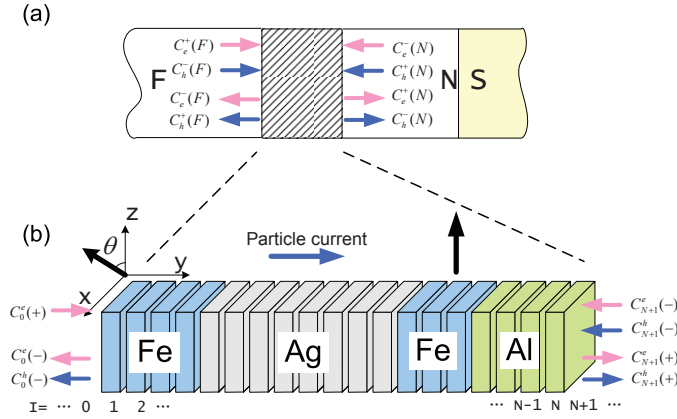


图 3.1: (a)F/S结的结构。在F和S区域中间插入一个虚拟的N金属。(b)在自旋阀Fe/Ag/Fe结构中，与超导材料相连，我们需要插入一个正常金属Al。

为非共线结构。Bogoliubov-de Gennes的公式[91]可以写成，

$$\begin{pmatrix} H_{0\uparrow\uparrow} & H_{0\uparrow\downarrow} & \Delta & 0 \\ H_{0\downarrow\uparrow} & H_{0\downarrow\downarrow} & 0 & \Delta \\ \Delta^* & 0 & -H_{0\downarrow\downarrow}^* & -H_{0\downarrow\uparrow}^* \\ 0 & \Delta^* & -H_{0\uparrow\downarrow}^* & -H_{0\uparrow\uparrow}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{e\uparrow} \\ c_{e\downarrow} \\ c_{h\downarrow} \\ c_{h\uparrow} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_{e\uparrow} \\ c_{e\downarrow} \\ c_{h\downarrow} \\ c_{h\uparrow} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

这里 $H_{0\sigma\sigma'}$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ )是非共线结构下的单电子Hamiltonian。这里 $c_{e\sigma}$  ( $c_{h\sigma}$ )是在轨道下电子(空穴)波函数的系数, 自旋指标是 $\sigma$ 。这里 $\Delta$ 是超导库伯对势。注意激发能 $\varepsilon$ 是相对于费米能量的。

由于体系具有2D的平移对称性, 运输的方向垂直这个面。所有的态可以用在2D的布里渊区中的波矢进行标度, 如 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 。对于电子的屏蔽KKR方程[93]在混合表象中可以表示如下, 其中我们利用 $I$ 来给出层的标号(见图3.1(b))。

$$-S_{I,I-1}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \mathbf{C}_{I-1}^e + \left( P_{I,I}^{\alpha}(\varepsilon) - S_{I,I}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \right) \mathbf{C}_I^e - S_{I,I+1}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \mathbf{C}_{I+1}^e = 0, \quad (3.2)$$

这里 $\mathbf{C}_I \equiv C_{Ii} \equiv C_{IRlm}c$ 描述在局域轨道下的波函数系数。这里 $i$ 是轨道和原子点的指标。 $\mathbf{C}_I$ 是描述第 $I$ 层 $2(l_{\max} + 1)^2 H \equiv 2M$ 系数。这里 $H$ 是格点的个数。每个格点具有 $2(l_{\max} + 1)^2$ 在自旋空间的轨道。这里 $P_{I,I}^{\alpha}$ 和 $S_{I,I}$ 是 $2M \times 2M$ 矩阵。

这里  $P_{I,I}^\alpha = U_I \bar{P}_I^\alpha U_I^\dagger$  是第  $I$  层的势函数矩阵。结构常数可以表示成

$$S_{I,J}^{\mathbf{k}_\parallel} = \sum_{\mathbf{T} \in \{\mathbf{T}_{I,J}\}} S^\alpha(\mathbf{T}) e^{i\mathbf{k}_\parallel \cdot \mathbf{T}}, \quad (3.3)$$

这里  $\{\mathbf{T}_{I,J}\}$  表示第  $I$  层与第  $J$  层之间的平移矢量。

我们也可以写出空穴的运动方程。同电子的波函数的KKR方程类似。空穴的KKR方程可以表示成电子波函数的共轭，可以表示成

$$-S_{I,I-1}^{\mathbf{k}_\parallel} \mathbf{C}_{I-1}^{h*} + \left( P_{I,I}^\alpha(-\varepsilon) - S_{I,I}^{\mathbf{k}_\parallel} \right) \mathbf{C}_I^{h*} - S_{I,I+1}^{\mathbf{k}_\parallel} \mathbf{C}_{I+1}^{h*} = 0. \quad (3.4)$$

其中关键的问题是解Bogoliubov-de Gennes公式，见公式3.1。采用Beenakker的方法[33]，在F和S材料之间插入一个虚拟的正常态非磁材料，见图3.1(a)。

当  $\Delta = 0$ ，公式3.1可以表示分为电子和空穴两部分。我们可以得到正常金属和磁性材料中的Bloch态。其中电子和空穴具有下面的关系，

$$\begin{pmatrix} c_{h\uparrow}(\varepsilon) \\ c_{h\downarrow}(\varepsilon) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{e\uparrow}^*(-\varepsilon) \\ c_{e\downarrow}^*(-\varepsilon) \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

对单个F/N界面，总的入射和出射的散射态波函数系数（电子和空穴）可以通过连接散射矩阵得到，即

$$\begin{pmatrix} c_e^-(F) \\ c_e^+(N) \\ c_h^+(F) \\ c_h^-(N) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11}^e & t_{12}^e & 0 & 0 \\ t_{21}^e & r_{22}^e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & r_{11}^h & t_{12}^h \\ 0 & 0 & t_{21}^h & r_{22}^h \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_e^+(F) \\ c_e^-(N) \\ c_h^-(F) \\ c_h^+(N) \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

这个矩阵可以通过基于LDA近似条件下，求解真实材料的获得[88]。在N/S的界面，我们考虑AR情况，系数  $c_e^+(N), c_h^+(N)$  和  $c_e^-(N), c_h^-(N)$  具有下面的关系

$$c_e^-(N) = \alpha c_h^-(N) e^{i\phi} \quad (3.7)$$

$$c_h^+(N) = \alpha c_e^+(N) e^{-i\phi} \quad (3.8)$$

这里  $\alpha$  描述波函数进入超导材料中的相移。当  $|\varepsilon| < \Delta_0$ ， $\alpha = \exp(-i \arccos(\varepsilon/\Delta_0))$ ， $|\varepsilon| > \Delta_0$ ， $\alpha = (\varepsilon - \text{sgn}(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon^2 - \Delta_0^2}) / \Delta_0$ ，其中  $\text{sgn}(x)$  是符号函数。在我们研究中，仅考虑s波的配对势。

当电子从左边的电极入射的时候，入射的波函数系数可以表示成 $\mathbf{C}_0^e(+)$ 。理想的电极具有Bloch态的特性，我们可以把无限的耦合方程变成有限维度的方程。电子满足的波函数为

$$\begin{pmatrix} \mathbf{C}_0^e \\ \mathbf{C}_1^e \\ \mathbf{C}_2^e \\ \dots \\ \mathbf{C}_N^e \\ \mathbf{C}_{N+1}^e \end{pmatrix} = (\mathbf{P} - \tilde{\mathbf{S}})^{-1} \begin{pmatrix} \hat{S}_{0,-1} [F_L^{-1}(+) - F_L^{-1}(-)] \mathbf{C}_0^e(+), \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ \hat{S}_{N+1,N+2} [F_R(-) - F_R(+)] \mathbf{C}_{N+1}^e(-) \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

等式的右边给出了边界条件。其中， $\mathbf{C}_{N+1}^e(-) = \alpha^2 (1 - \alpha^2 r_{22}^* r_{22})^{-1} r_{22}^* t_{21} \mathbf{C}_0^e(+)$ 。空穴的方程可以表示成

$$\begin{pmatrix} \mathbf{C}_0^{h*} \\ \mathbf{C}_1^{h*} \\ \mathbf{C}_2^{h*} \\ \dots \\ \mathbf{C}_N^{h*} \\ \mathbf{C}_{N+1}^{h*} \end{pmatrix} = (\mathbf{P} - \tilde{\mathbf{S}})^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ \hat{S}_{N+1,N+2} [F_R(-) - F_R(+)] \mathbf{C}_{N+1}^{h*}(-) \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

这里 $\mathbf{C}_{N+1}^{h*}(-) = \alpha e^{-i\phi} (1 - \alpha^2 r_{22} r_{22}^*)^{-1} t_{21} \mathbf{C}_0^e(+)$ 。

以上的线性方程也可以通过Green函数来进行求解[90]。通过散射波函数后，我们可以得到入射态和反射态的关系为

$$\begin{pmatrix} c_e^-(F) \\ c_h^+(F) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{ee} & R_{eh} \\ R_{he} & R_{hh} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_e^+(F) \\ c_h^-(F) \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

这里反射的矩阵元 $R_{ee}$ 和 $R_{eh}$ 可以通过第0层的波函数( $\mathbf{C}_0^e$  and  $\mathbf{C}_0^h$ )得到。这里 $R_{he}$ 和 $R_{hh}$ 定义空穴的反射矩阵。

在线性响应下，电导谱可以写成

$$G_{FS}(\varepsilon) = \frac{e^2}{h} \text{Tr} \left( 1 - R_{ee} R_{ee}^\dagger + R_{he} R_{he}^\dagger \right) \quad (3.12)$$

可以分成三部分，写成[94]

$$G_{FS}(\varepsilon) = G_{QP} + G_{AR} + G_{NAR} \quad (3.13)$$

这里 $G_{QP}$ ,  $G_{AR}$ 和 $G_{NAR}$ 定义为

$$\begin{aligned} G_{QP} &\equiv \frac{e^2}{h} \text{Tr} [1 - R_{ee} R_{ee}^\dagger] \\ G_{AR} &\equiv \frac{e^2}{h} \text{Tr} [R_{he}^{\downarrow\uparrow} R_{he}^{\downarrow\uparrow\dagger} + R_{he}^{\uparrow\downarrow} R_{he}^{\uparrow\downarrow\dagger}] \\ G_{NAR} &\equiv \frac{e^2}{h} \text{Tr} [R_{he}^{\downarrow\downarrow} R_{he}^{\downarrow\downarrow\dagger} + R_{he}^{\uparrow\uparrow} R_{he}^{\uparrow\uparrow\dagger}] \end{aligned}$$

$G_{QP}$ 是电子的正常电导。 $G_{AR}$ 是正常的AR, 包括了电子单态和三重态( $S_z=0$ )的Andreev反射[95]。当磁矩的方向为非共线的时候,  $G_{NAR}$ 是长程的三重态的AR反射。

AR谱可以通过散射态的波函数和散射矩阵获得[33, 96, 97]。在我们的计算中, 这两种方法可以得到相同的计算结果。计算STT的方法可以采用文献中Green函数方法[45, 98]。我们在这里采用散射态函数来计算STT。[54, 90]

### 3.3 AR下的自旋转矩计算

利用我们计算的散射态的波函数, 我们可以计算第 $\mathbf{R}$ 格点和 $\mathbf{R}'$ 格点( $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ )之间的自旋流。自旋流的算符 $\hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R}', \mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel})$ 从格点 $\mathbf{R}'$ 到格点 $\mathbf{R}$ ( $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ ), 可以表示为[90]

$$\hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R}', \mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \sum_{LL'} \frac{1}{2i\hbar} [\hat{\sigma} \hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} + \hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \hat{\sigma} - h.c.]. \quad (3.14)$$

在自旋空间 $\hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R}', \mathbf{R}}(\mathbf{k}_{\parallel})$ 是一个矢量。

对于一个给定的态 $|\Psi^{\mathbf{k}_{\parallel}}\rangle$ , 定义 $\langle \hat{\mathbf{O}} \rangle \equiv \langle \Psi^{\mathbf{k}_{\parallel}} | \hat{\mathbf{O}} | \Psi^{\mathbf{k}_{\parallel}} \rangle$ 。  $\langle \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}}^s(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle$  是 $I$ 层里格点 $\mathbf{R}$ 处的STT, 可以通过入射流和出射流的差, 表示为

$$\begin{aligned} &\langle \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}}^s(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{R}' \in I-1, I} \langle \hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R}', \mathbf{R}}^s(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle - \sum_{\mathbf{R}' \in I, I+1} \langle \hat{\mathcal{J}}_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}^s(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle. \end{aligned} \quad (3.15)$$

这里 $s$ 代表入射态与量子化轴平行或是反平行。通过2D的布里渊区积分, 格点 $\mathbf{R}$ 处的STTs可以表示成为

$$\mathbf{T}_{\mathbf{R}} = \left( \frac{\hbar}{2} \right) \frac{e}{h} \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{s, \mathbf{k}_{\parallel}} \langle \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}}^s(\mathbf{k}_{\parallel}) \rangle V_b, \quad (3.16)$$

这里的偏压是左右电极的化学势差得到  $eV_b = \mu_L - \mu_R$ 。

当存在AR时，总的STTs可以表示成电子和空穴的贡献的和，

$$\mathbf{T}_R = \mathbf{T}_R^e(+)+\mathbf{T}_R^h(-).$$

这里+(-)表示成左右电极的入射波函数的方向。 $\mathbf{T}_R^e(+)$ 可以通过解方程3.9得到的波函数获得。 $\mathbf{T}_R^h(-)$ 可以通过方程3.10求得。由于电子和空穴的关系，我们可以得到 $\mathbf{T}_R^h(-)=-\mathbf{T}_R^e(-)$ 。

在线性响应下，正常态下的面外STT可以通过朝右边运动电子产生的STT减去空穴的贡献[61, 90, 99, 100]。当存在AR的时候，如何描述从超导出向左边运动的空穴变成复杂。所以，我们在这里不研究面外的STT。

### 3.4 Fe/Ag/Fe/Al(001) 自旋阀结构

在这一节中，我们研究了自旋翻转散射导致的GMR效应。我们研究的体系为Fe/Ag/Fe/Al(001)的自旋阀结构，其中电流的极化方向为 $\theta$ ，见图3.1(b)。晶体fcc的Ag的晶格常数为4.09Å。这个与Al十分接近。在计算中，我们采用Al的晶格常数(4.05Å)。其中Fe/Ag的界面距离与Fe/Al相同。界面的无序可以通过两层的50%-50%界面合金构造。其他参数的选择同Fe/Al(001)的界面一样。

图3.2给出了GMR可以通过在真实材料中引入自旋翻转散射来实现。这里的GMR定义为 $GMR \equiv (G(0^\circ) - G(180^\circ))/G(0^\circ)$ 。上面的三个图给出了在0偏压时候，Fe/Ag/Fe/Al(001)的电导随相对角度的变化情况。其中讨论两种情况，一种为N接触，另一种为S接触。

对于理想界面情况，见图3.2(a)。当存在AR的时候，对于平行和反平行的电导只有极小的差别。正如Taddei所讨论那样[86]，AR使得电子通过磁多层膜两次，一次是多子的电子(空穴)，另一次是少子的空穴(电子)。存在极小的GMR，是主要因为界面的干涉效应。在下面的图中，给出了分别的贡献。平行和反平行的态的GMR主要来源于 $G_{QP}$ 和 $G_{AR}$ 。而 $G_{NAR}$ 的贡献为0。因为在共线的结构中，没有长程的自旋三重态( $S_z = \pm 1$ )的贡献。

当界面是无序的时候，见图3.2(b)，无序的相位被界面的无序散射消灭掉，导致平行态和反平行态时候的GMR为零。当夹角为 $\theta = 90$  (deg)的时候，所得到 $G_{AR}$ 为最小，而 $G_{NAR}$  ( $S_z = \pm 1$ )为最大。总的电导产生了很小的GMR。

图3.2(c)给出了当界面为无序和翻转散射的时候的电导谱。其中横坐标为夹角 $\theta$ 。界面的自旋翻转可以通过Gaussian的分布来构造Fe/Al的磁无序。在界面附近的磁无序的分布宽度为 $\Delta\theta = 60$  (deg)，其中平均的方向为其他层的方向。无序分布的宽度 $\Delta\theta = 60$  (deg)与理论计算的非共线的铁磁/金属的磁结构非常靠近。[102] 这两条电导谱线的几乎趋势相同，说明当存在AR,并且有足够的自旋翻转的情况时，GMR效应可以产生。当相对的角度从0到180 (deg)的时候， $G_{AR}$ 的大小没有改变很大。 $G_{NAR}(S_z = \pm 1)$ 改变将近14%。

插入在图3.2(c)中展现了0偏压时候，Fe/Ag/Fe/Al(001)的GMR效应随不同的分布宽度 $\Delta\theta$ 的变化情况。当出现自旋翻转的小角度的时候，GMR出现。GMR没有随宽度 $\Delta\theta$ 单调的减少。当 $\Delta\theta = 30$ (deg)，GMR在我们计算中达到最大值。

在图3.2(c)中，上面的图给出了Fe/Ag/Fe/Al(001)体系的GMR随能量的变化,其中宽度 $\Delta\theta = 60$  (deg)，相对角度 $\theta = 60$ (deg)。

下面我们研究AR下的STTs的改变情况。首先，让我们研究集中到0偏压的情况。图3.3(a)，给出了自由层面内总的STT随相对角度 $\theta$ 的变化。这里分别研究了N和S的接触。这里自由层Fe与Ag和Al的界面包括2ML的50%-50%的界面合金。当Al为正常态时候，自由层面内STTs随相对角度 $\theta$ 的变化趋势。这个形状与Co/Cu/Co/Cu的结果十分类似。[90] 当存在AR的时候，面内的STT从角度 $\theta$ 到 $180 - \theta$ 表现出对称。这个结果在模型的研究中也有体现[103]。与正常态的趋势STTs相比，AR效应并没有改变STTs的大小。

当存在AR的条件时，自旋翻转的散射的STT与正常态的相同。图3.3(b)给出了面内自由层的STT随角度 $\theta$ 的变化。考虑两种情况，一种是N接触，一种是S接触。在非共线的结构中，这里面内的STT是对所有自由层求和的结果。当考虑自旋翻转的情况时，两条曲线几乎相同。当 $\theta=0$ 或180的时候，面内的STT不是零，因为存在非共线的磁结构。

面内的STT随能量的变化在图3.4给出。面内的STT给出了AR随能量的变化趋势。这里的相对角度为 $\theta = 60$ (deg)。图3.4(a)给出了面内的STT在界面无序但不存在自旋翻转时候的情况。图3.4(b)给出了存在自旋翻转的面内的STT的情况。

### 3.5 本章小节

在存在AR条件时，我们发展一套计算非共线结构下的STTs的方法。我们可以利用这个方法研究自旋翻转下的长程三重态的AR和GMR效应。由于在Fe/Al(001)界面处的自旋翻转，出现了长程的自旋三重态( $S_z = \pm 1$ )。对于Fe/Ag/Fe/Al(001)的与S接触的自旋阀结构，当界面出现无序的非共线结构时候，将出现GMR效应。



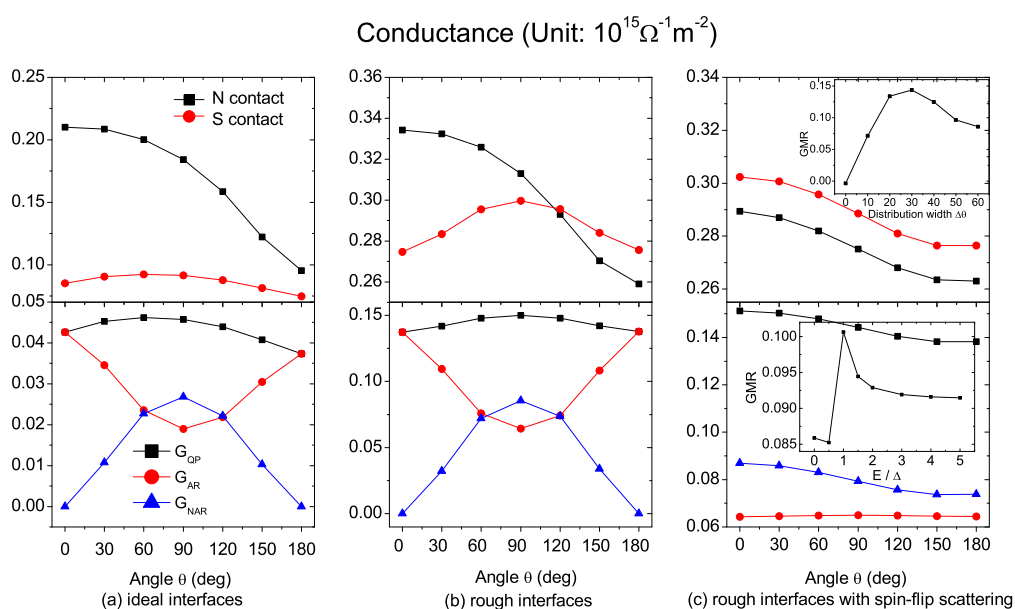


图 3.2: 上面三个图给出的是Fe/Ag/Fe/Al(001)结构的0偏压下, 电导随角度 $\theta$ 变化的趋势。分别给出了正常和超导接触两种情况。上面的三种的情况包括 (a) 理想界面 (b) 界面无序 (c) 自旋翻转的无序界面, 其中角度宽度 $\Delta\theta = 60(\text{deg})$ 。对于Andreev反射的各部分贡献如下图。它们分别是 $G_{\text{QP}}$ ,  $G_{\text{AR}}$  和 $G_{\text{NAR}}$ 。在图 (c) 中嵌入的小图给出了在Fe/Ag/Fe/Al(001)结构中, GMR随分布宽度的变化。下面的图表示的是在Fe/Ag/Fe/Al(001)结构中, GMR随能量的变化。其中分布的宽度为 $\Delta\theta = 60(\text{deg})$ 。磁结构的相对夹角为 $\theta = 60(\text{deg})$ 。

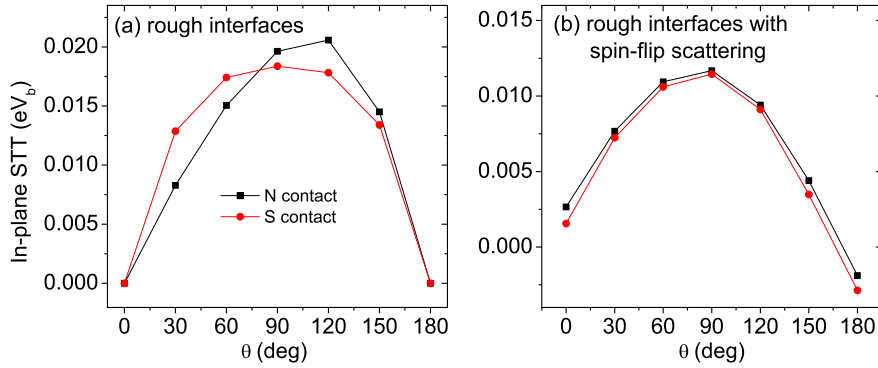


图 3.3: 在Fe/Ag/Fe/Al结构中, 面内STT随相对角度 $\theta$ 的变化。(a) 无序界面 (b) 无序界面加自旋翻转 $\Delta\theta=60$  (deg)。这里点接触为N和S态。

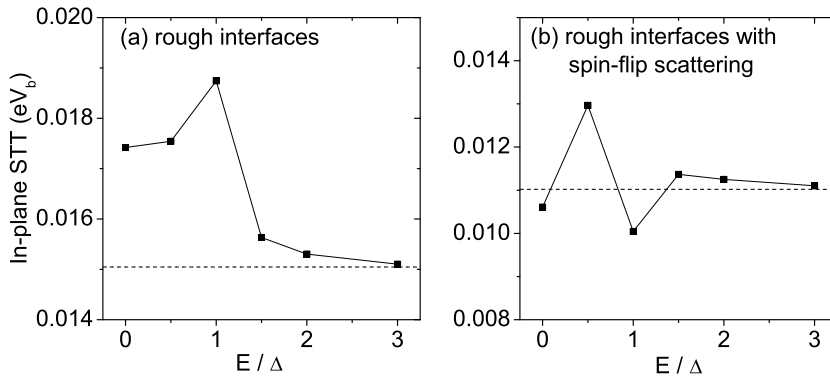


图 3.4: Fe/Ag/Fe/Al的结构, 面内的STT随能量的变化。(a)界面无序(b)自旋翻转散射角度的宽度 $\Delta\theta=60$  (deg)下的无序界面。这里的相对角度选成 $\theta = 60$ (deg)。点划线是正常接触的面内的STT。

## 第四章 FR-EMTO方法

### 4.1 研究背景

目前，大多数的电子结构计算程序，忽略了“自旋轨道耦合”。“自旋轨道耦合”是相对论效应。当计算重金属的时候，这种效应变得非常重要。利用这种方法可以研究轨道磁矩和磁晶格各向异性。

在“scalar”的狄拉克方法中，当考虑自旋轨道耦合效应时，是采用的微扰的方法。例如，目前的全势的LMTO程序包（LMTART）[134]和VASP程序[135]计算Dirac效应时候，采用的就是这种办法。当我们采用CPA方法考虑合金的Dirac效应的时候，需要我们采用一种全Dirac体系下的方法来研究。

在这章中，我们讨论全相对论下的EMTO轨道的方法来计算物质的电子结构。可以参考以前的KKR[136, 137]，LMTO方法[138]采用的都是全Dirac方法。

### 4.2 FR-EMTO公式

#### 4.2.1 Dirac方程

在磁场 $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})$ 时，单电子在势 $V(\mathbf{r})$ 下的Dirac的Hamiltonian可以表示成

$$\hat{H} = c\alpha \cdot \left[ \mathbf{p} - \left( \frac{e}{c} \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] + (\beta - I_4) mc^2 + V(\mathbf{r}) I_4 \quad (4.1)$$

交换和关联作用被包括在相对论下的DFT理论的框架下。交换和关联的能量 $E_{xc}[j]$ 是Lorentz标量，而且是相对的4分量电流 $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = (c\rho(\mathbf{r}), \mathbf{j}(\mathbf{r}))$ 的函数，包括了自旋和角动量的贡献。有效的四势 $A^{eff}(\mathbf{r}) = (V(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r}))$ 可以表示成

$$A^{eff}(\mathbf{r}) = A^{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{c} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + c \frac{\delta E_{xc}[j]}{\delta \mathbf{j}(\mathbf{r})} \quad (4.2)$$

这里 $A^{ext}(\mathbf{r})$ 对应有效外场。因为 $E_{xc}[j]$ 的表达式未知，而且计算量非常大。为了避免这些困难，MacDonald[36]提出了一种利用流的Gordon分解的近似方法。这个方法可以描述出磁场中的主要的相互作用，流的自旋部分保留，轨道部分的舍去。其中，忽略了反铁磁的性质。对于自旋密度，考虑了有效磁场的相互作用。

用。Kohn-Sham-Dirac的方程可以表示成

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_i &= E\Psi_i \\ \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1\end{aligned}\quad (4.3)$$

这里Hamiltonian的 $\hat{H}$ 包括了非磁性 $\hat{H}_0$ 和磁贡献项 $\hat{H}_1$ 。

$$\hat{H}_1 = \beta\Sigma \cdot \mathbf{B}^{eff}[\rho, \mathbf{m}] \quad (4.4)$$

这里 $\Sigma$ 可以表示成

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

$\mathbf{m}$ 是自旋密度。 $\hat{H}_0$ 是不在磁场下的Hamiltonian, 可以表示成

$$\hat{H}_0 = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - I_4)mc^2 + V(\mathbf{r})I_4 \quad (4.6)$$

其中, 满足体系的波函数

$$\Psi_i = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

这里 $\phi$ 是大量而 $\chi$ 是小量。这里的 $\alpha$ 和 $\beta$ 是Dirac矩阵。

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad \beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

$\sigma$ 为Pauli矩阵。 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ 为角动量算符。 $I_2$ 表示的是 $(2 \times 2)$ 的单位矩阵。能量 $E$ 定义为: 相对论能量 $W = E + mc^2$ 。 $mc^2$ 是电子的静止能量。这里我们采用Rydberg原子单位, 即 $\hbar = 1, m = 1/2, c = 274.071979$ 和 $e^2 = 2$ 。有效磁场 $\mathbf{B}^{eff}[\rho, \mathbf{m}]$ 可以表示成对自旋密度函数 $\mathbf{m}$ 的求导, 即

$$\mathbf{B}^{eff}[\rho, \mathbf{m}](\mathbf{r}) = \mu_B \mathbf{B}^{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho, \mathbf{m}]}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r})} \quad (4.9)$$

这里 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ 是Bohr磁子。在Rydberg单位下,  $\mu_B = \frac{\sqrt{2}}{c} = 0.060404276$ 。 $\mathbf{B}^{ext}$ 是真正的外场。 $\mathbf{B}^{eff}$ 是自旋有效势作用在电子上的有效场。

在EMTO轨道下, 我们采用优化的交叠的muffin-tin势近似[28, 115, 123],

$$V(\mathbf{r}) \approx V_{OOMT}(\mathbf{r}) \equiv V_0 + \sum_R [V_R(r_R) - V_0] \quad (4.10)$$

其中,  $V_R(r_R)$ 是交叠的muffin-tin势井, 而 $V_0$ 是势能球 $s_R$ 外的常数势。当交叠消失的时候, 则外面的常数势为0。

### 4.2.2 FR-EMTO轨道

#### 球内的轨道

在Dirac效应下, EMTO的轨道主要分两个区域进行描述, 一个是球内, 一个是球外的间隙区。磁场可以看成是在球内球形对称, 磁矩指向 $z$ 方向。球内Hamiltonian可以描述成

$$H = c\alpha\mathbf{p} + \frac{1}{2}(\beta - I_4)c^2 + V(r)I_4 + B(r)\beta\Sigma_z \quad (4.11)$$

这里的 $V(r)$ 和 $B(r)$ 为球形对称。上面的Dirac方程中, 对于能量 $E$ , 球内的轨道可以写成

$$\Phi_{\kappa\mu}(E, \mathbf{r}_R) = \begin{pmatrix} \phi_{\kappa\mu}^L(E, r_R)\Omega_{\kappa,\mu}(\hat{r}_R) \\ i\phi_{\kappa\mu}^S(E, r_R)\Omega_{-\kappa,\mu}(\hat{r}_R) \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

这里 $\Omega_{\kappa,\mu}(\hat{r}_R)$ 是自旋相关的球谐函数。它的定义为

$$\Omega_{\kappa,\mu}(\hat{r}_R) = \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} c \left( l j \frac{1}{2}; \mu - \sigma, \sigma \right) Y_{l,\mu-\sigma}(\hat{r}_R) \varphi_\sigma \quad (4.13)$$

这里 $\phi_{\kappa\mu}^L$ 和 $\phi_{\kappa\mu}^S$ 分别为大量和小量波函数。这里的 $\kappa$ 和 $\mu$ 分别轨道和磁相对论的量子数。其中 $\kappa$ 和 $\mu$ 满足下面的关系

$$\kappa = \begin{cases} -l-1 & j = l + 1/2 \\ l & j = l - 1/2 \end{cases}, \kappa = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$\mu = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots \quad -j \leq \mu \leq j, j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

径向的Dirac方程可以化简成两个一阶导的方程的耦合, 即

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{d}{dr} + \frac{1+\kappa}{r} \right) \phi_{\kappa\mu}^L(r) - \left( 1 + \frac{E-V(r)}{c^2} \right) c\phi_{\kappa\mu}^S(r) \\ -\frac{B(r)}{c^2} \sum_{\kappa'\mu'} \langle -\kappa\mu | \sigma_z | -\kappa'\mu' \rangle \phi_{\kappa'\mu'}^S(r) \end{array} \right\} = 0 \quad (4.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{d}{dr} + \frac{1-\kappa}{r} \right) c\phi_{\kappa\mu}^S(r) + (E - V(r)) \phi_{\kappa\mu}^L(r) \\ -B(r) \sum_{\kappa'\mu'} \langle \kappa\mu | \sigma_z | \kappa'\mu' \rangle \phi_{\kappa'\mu'}^L(r) \end{array} \right\} = 0 \quad (4.15)$$

其中耦合矩阵元  $\langle \kappa\mu | \sigma_z | \kappa'\mu' \rangle$  可以写成和Clobsch-Gordan系数

$$\begin{aligned}
\langle \kappa\mu | \sigma_z | \kappa'\mu' \rangle &= \delta_{\mu\mu'} \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \text{sgn}(s) C\left(l\frac{1}{2}j; \mu - s, s\right) C\left(l\frac{1}{2}j'; \mu - s, s\right) \\
&= C\left(l\frac{1}{2}j; \mu - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) C\left(l'\frac{1}{2}j'; \mu' - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\
&\quad - C\left(l\frac{1}{2}j; \mu + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) C\left(l'\frac{1}{2}j'; \mu' + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\
&= -\delta_{\mu\mu'} \left[ \frac{2\mu}{2\kappa + 1} \delta_{\kappa\kappa'} + \frac{\sqrt{(\kappa - \kappa')^2 - 4\mu^2}}{|\kappa - \kappa'|} \delta_{\kappa+\kappa', -1} \right]
\end{aligned}$$

从表达式中可以看到，耦合项存在于相同的  $\{l_\mu\}$  时， $\kappa$  取值为  $l$  和  $-l-1$ 。这样一来，我们可以把球内的波函数写成

$$\begin{aligned}
\Phi_{\kappa\mu}(E, \mathbf{r}_R) &= \sum_{\kappa'=l, -l-1} \Phi_{\kappa\kappa'\mu}(E, \mathbf{r}_R) \\
&= \sum_{\kappa'=l, -l-1} \begin{pmatrix} \phi_{\kappa\kappa'\mu}^L(E, r_R) \Omega_{\kappa, \mu}(\hat{r}_R) \\ i\phi_{\kappa\kappa'\mu}^S(E, r_R) \Omega_{-\kappa, \mu}(\hat{r}_R) \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

### 球外的轨道

在球外的间隙区，单电子的势场为常数，而且没有磁场，Dirac方程可以写成

$$\left[ c\alpha\mathbf{p} + \frac{1}{2}(\beta - \mathbf{I}_4) c^2 + V_0\mathbf{I}_4 \right] \psi(E, \mathbf{r}) = E\psi(E, \mathbf{r}) \quad (4.16)$$

这里的  $\psi(E, \mathbf{r})$  也是4分量的波函数。与非Dirac方程类似，我们可以设置轨道的解为

$$\begin{aligned}
\psi_{R\Lambda}^\alpha &= \begin{pmatrix} \psi_{R\Lambda}^{La}(k, \mathbf{r}_R) \\ \psi_{R\Lambda}^{Sa}(k, \mathbf{r}_R) \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} f_{R\kappa}^{La}(k, r_R) \Omega_{\kappa, \mu}(\hat{r}_R) \delta_{\Lambda\Lambda'} \delta_{RR''} + \sum_{\Lambda'} g_{R'\kappa'}^{La}(k, r_{R'}) \Omega_{\kappa', \mu'}(\hat{r}'_R) S_{R'\Lambda' R\Lambda}^a(k) \\ f_{R\kappa}^{Sa}(k, r_R) \Omega_{-\kappa, \mu}(\hat{r}_R) \delta_{\Lambda\Lambda'} \delta_{RR''} + \sum_{\Lambda'} g_{R'\kappa'}^{Sa}(k, r_{R'}) \Omega_{-\kappa', \mu'}(\hat{r}'_R) S_{R'\Lambda' R\Lambda}^a(k) \end{pmatrix} \quad (4.17)
\end{aligned}$$

这里  $\Lambda = \{\kappa\mu\}$ ,  $S_{R'\Lambda' R\Lambda}^a$  是相对论下的“slope”矩阵。我们可以通过在非相对论下的“slope”矩阵变换获得。

$$S_{R'\Lambda' R\Lambda}^a(k) = \sum_{s=\pm 1/2} C\left(l\frac{1}{2}j' : \mu' - s, s\right) S_{R'L' RL}^a(k) C\left(l'\frac{1}{2}j : \mu - s, s\right) \quad (4.18)$$

其中,  $\psi_{R\Lambda}^\alpha$  的“value”部分为  $f_{R\kappa\mu}^a = \{f_{R\kappa}^{La}\Omega_{\kappa, \mu}, f_{R\kappa}^{Sa}\Omega_{-\kappa, \mu}\}$  和“Slope”部分为  $g_{R\kappa\mu}^a = \{g_{R\kappa}^{La}\Omega_{\kappa, \mu}, g_{R\kappa}^{Sa}\Omega_{-\kappa, \mu}\}$ 。其中“value”部分满足的Dirac方程可以简化为

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \chi_\kappa^L}{\partial r} &= -\frac{1+\kappa}{r} \chi_\kappa^L + \frac{1}{c} (E - V_0 + c^2) \chi_\kappa^S \\
\frac{\partial \chi_\kappa^S}{\partial r} &= \frac{\kappa-1}{r} \chi_\kappa^S - \frac{1}{c} (E - V_0) \chi_\kappa^L
\end{aligned}$$

大量和小量波函数满足的边界条件和非相对论情况下类似, 即

$$\begin{aligned}
f_{R\kappa}^{La}|_{a_{Rl}} = 1 \quad \text{和} \quad f_{R\kappa}^{Sa}|_{a_{Rl}} &= \frac{\kappa+1}{\beta c a_{Rl}} \\
g_{R\kappa}^{La}|_{a_{Rl}} = 1 \quad \text{和} \quad g_{R\kappa}^{Sa}|_{a_{Rl}} &= \frac{1}{\beta c a_{Rl}}
\end{aligned}$$

其中这里  $\beta = \frac{E-V_0+c^2}{c^2}$ 。当  $c \rightarrow \infty$  的时候, 上面的条件自然过渡到非相对论时的边界条件。

### 连接波函数

整个的轨道由三部分组成, 由  $\phi, \varphi$  和  $\psi$  组成, 见图4.1。与非相对论的EMTO轨道类似, 在hard球的a和势球S之间, 我们可以通过自由电子的解  $\varphi$  来进行连接轨道, 即

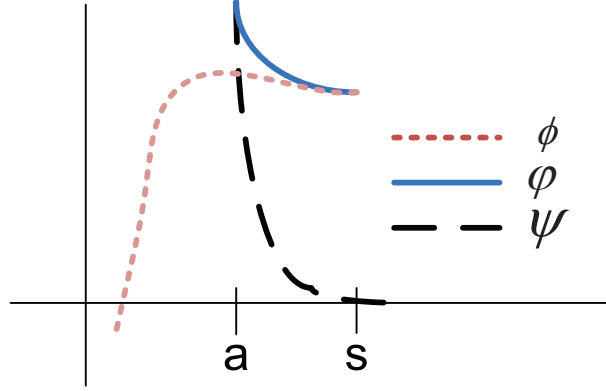


图 4.1: EMTO轨道由三部分组成,  $\phi$ ,  $\varphi$ 和 $\psi$ 。

$$\varphi_{R\Lambda}^a = \begin{pmatrix} \varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E, \mathbf{r}_R) \\ \varphi_{R\kappa\mu}^{Sa}(E, \mathbf{r}_R) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} f_{R\kappa}^{La}(k, r) \Omega_{\kappa,\mu}(\hat{r}_R) \\ f_{R\kappa}^{Sa}(k, r) \Omega_{-\kappa,\mu}(\hat{r}_R) \end{pmatrix} + D_{R\kappa\mu}^a(E) \begin{pmatrix} g_{R\kappa}^{La}(k, r) \Omega_{\kappa,\mu}(\hat{r}_R) \\ g_{R\kappa}^{Sa}(k, r) \Omega_{-\kappa,\mu}(\hat{r}_R) \end{pmatrix}$$

### Dirac下的EMTO轨道

通过连接上面三段轨道, 整个空间的轨道可以表示成为

$$\bar{\psi}_{\kappa\mu}^a(E, \mathbf{r}) = \sum_{\kappa'=\kappa, -\kappa-1} \begin{pmatrix} [\phi_{\kappa;\kappa'\mu}^{La}(E, r_R) - \varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E, r_R)] \Omega_{\kappa,\mu}(\hat{r}_R) \\ [i\phi_{\kappa;\kappa'\mu}^{Sa}(E, r_R) - \varphi_{R\kappa\mu}^{Sa}(E, r_R)] \Omega_{-\kappa,\mu}(\hat{r}_R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \psi_{R\kappa\mu}^{La}(\hat{r}_R) \\ i\psi_{R\kappa\mu}^{Sa}(\hat{r}_R) \end{pmatrix}$$

### 轨道连接条件

#### A. 不存在磁场

前面我们已经写出了轨道的形式, 现在我们需要连接这些轨道, 保证他们在空间的连续可导。从而确定在自由电子轨道上的 $D_{R\kappa\mu}^a(E)$ 。我们首先研究非磁时候的波函数的连接情况。我们考虑在势能球半径位置的 $S$ 处的波函数的对数导数的情况。前面推导出自由电子的大量部分满足的方程为

$$\frac{\partial \varphi_{R\kappa\mu}^{La}}{\partial r} = -\frac{1+\kappa}{r} \varphi_{R\kappa\mu}^{La} + \frac{1}{c} (E - V_0 + c^2) \varphi_{R\kappa\mu}^{Sa} \quad (4.19)$$

略去 $\frac{E-V_0}{c}$ 部分。我们可以得到

$$\frac{\partial \varphi_{R\kappa\mu}^{La}}{\partial r} + \frac{1+\kappa}{r} \varphi_{R\kappa\mu}^{La} - c \varphi_{R\kappa\mu}^{Sa} = 0 \quad (4.20)$$



整理此项, 当 $r = S$ 时候, 左右同时乘以 $\frac{S}{\varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S)}$ , 可得到

$$\frac{S}{\varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S)} \cdot \frac{\partial \varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S)}{\partial r} = S_C \frac{\varphi_{R\kappa\mu}^{Sa}(E,S)}{\varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S)} - 1 - \kappa \quad (4.21)$$

我们定义 $D(\varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S)) = \frac{S}{\varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S)} \cdot \frac{\partial \varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S)}{\partial r}$ , 则我们可以得到自由电子在 $S$ 处的对数导数为

$$D(\varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S)) = S_C \frac{\varphi_{R\kappa\mu}^{Sa}(E,S)}{\varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S)} - 1 - \kappa \quad (4.22)$$

另外球内的波函数的大量部分 $\phi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S)$ 要与之保持连续可导。则满足的条件可以写成

$$\begin{aligned} D(\varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S_R)) &= D(\phi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S_R)) \\ S_C \frac{f_{R\kappa}^{Sa}(E,S_R) + g_{R\kappa}^{Sa}(E,S_R) D_{R\kappa\mu}^a(E)}{f_{R\kappa}^{La}(E,S_R) + g_{R\kappa}^{La}(E,S_R) D_{R\kappa\mu}^a(E)} - 1 - \kappa &= D(\phi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S_R)) \end{aligned}$$

在半径为 $S_R$ 处要满足

$$\begin{aligned} \varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S_R) &= \phi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S_R) \\ \frac{\partial}{\partial r} \varphi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S_R) &= \frac{\partial}{\partial r} \phi_{R\kappa\mu}^{La}(E,S_R) \end{aligned} \quad (4.23)$$

我们可以推出

$$D_{R\kappa\mu}^a(E) = -\frac{f_{R\kappa}^{La}(k,S_R) D\{\phi_{R\kappa\mu}^L(E,S_R)\} - D\{f_{R\kappa}^{La}(k,S_R)\}}{g_{R\kappa}^{La}(k,S_R) D\{\phi_{R\kappa\mu}^L(E,S_R)\} - D\{g_{R\kappa}^{La}(k,S_R)\}} \quad (4.24)$$

## B. 存在磁场

下面我们研究在磁场下的波函数连续条件。首先, 由于磁场的存在, 所以非对角的波函数存在, 我们可以把球内的波函数写成矩阵的形式。它可以分成大量和小量两部分,

$$\phi_{\mathcal{L}}^L = \begin{pmatrix} \phi_{\kappa_1;\kappa'_1\mu}^L & \phi_{\kappa_1;\kappa'_2\mu}^L \\ \phi_{\kappa_2;\kappa'_1\mu}^L & \phi_{\kappa_2;\kappa'_2\mu}^L \end{pmatrix}, \phi_{\mathcal{L}}^S = \begin{pmatrix} \phi_{\kappa_1;\kappa'_1\mu}^S & \phi_{\kappa_1;\kappa'_2\mu}^S \\ \phi_{\kappa_2;\kappa'_1\mu}^S & \phi_{\kappa_2;\kappa'_2\mu}^S \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

这里指标 $\mathcal{L}$ 表示的 $\{\kappa; \kappa'\mu\}$ 。其中 $\kappa$ 和 $\kappa'$ 可以取值为 $\kappa_1 = \kappa'_1 = l$ 和 $\kappa_1 = \kappa'_1 =$

$-l - 1$ 。这里矩阵形式的波函数的在 $S$ 处的对数导数的定义可以通过波函数连续可导推出，设波函数 $2 \times 2$ 矩阵 $\phi$ 和 $\phi'$ 在 $S$ 处连续、可导。

$$\begin{aligned}\phi(S) &= \phi'(S) \\ r \frac{\partial}{\partial r} \phi|_{r=S} &= r \frac{\partial}{\partial r} \phi'|_{r=S}\end{aligned}$$

左右同时乘以矩阵 $\phi^{-1}$ 则可以得到

$$r \phi^{-1} \phi|_{r=S} = r \phi'^{-1} \phi'|_{r=S} \quad (4.26)$$

我们定义 $D(\phi) = r \phi^{-1} \phi$ ，则在 $S$ 位置波函数保证 $D(\phi(S)) = D(\phi'(S))$ 。同样自由电子的解也存在 $2 \times 2$ 矩阵，利用前面类似的方法，对自由电子满足的耦合方程，进行变形， $\frac{E-V_0}{c}$ 略去。左右同时乘以 $S(\varphi_{\mathcal{L}}^{La})^{-1}$ 矩阵，则我们可以得到

$$D(\varphi_{\mathcal{L}}^{La}(S_R)) = S_{RC} \varphi_{\mathcal{L}}^{Sa}(E, S_R) [\varphi_{\mathcal{L}}^{La}(E, S_R)]^{-1} - I_2 - \kappa \quad (4.27)$$

这里 $\kappa$ 为 $2 \times 2$ 矩阵。它的定义如下

$$\kappa = \begin{pmatrix} \kappa_1 & 0 \\ 0 & \kappa_2 \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

对于球内的波函数与自由电子的解满足

$$D(\varphi_{\mathcal{L}}^{La}(S_R)) = D(\phi_{\mathcal{L}}^{La}(S_R)) \quad (4.29)$$

$$D(\phi_{\mathcal{L}}^{La}(S_R)) = S_{RC} \phi_{\mathcal{L}}^{Sa}(E, S_R) [\phi_{\mathcal{L}}^{La}(E, S_R)]^{-1} - I_2 - \kappa \quad (4.30)$$

其中，球内的波函数和自由电子在 $S_R$ 处相等。利用自由电子和球内的波函数的连续可导条件，与非相对论下推导EMTO的自由电子的 $D_{RL}^{\alpha}(\varepsilon)$ 的方法类似，只是这里我们的波函数都用矩阵考虑。考虑大量波函数的连续和可导，可得到

$$\begin{aligned}D_{RC}^{\alpha} &= - [f_{RC}^{La}(k, S_R) (D\{\phi_{RC}^{La}(E, S_R)\} - D\{f_{RC}^{La}(E, S_R)\})] \\ &\quad \times [g_{RC}^{La}(k, S_R) (D\{\phi_{RC}^{La}(E, S_R)\} - D\{g_{RC}^{La}(E, S_R)\})]^{-1}\end{aligned}$$

这里的 $f_{RC}^{La}$ 和 $g_{RC}^{La}$ 为自由电子的 $2 \times 2$ 矩阵，它们是对角的。 $D\{\phi_{RC}^{La}(E, S_R)\}$ 由前面的公式4.30给出。得到 $D_{RC}^{\alpha}$ 后就可以代入“Kink”方程进行求解了。

### 4.2.3 kink消除方程

通过连接三段轨道波函数，同非相对论下EMTO一样，我们需要令球内波函数和自由电子的波函数在 $S_R$ 出连续可导，间隙区的波函数需保证和自由电子在 $a_R$ 处连续可导。在相对论下，电子的波函数是4分量的，可以写成

$$\bar{\psi}_{\kappa\mu}^a(E, r) = \sum_{\kappa'=\kappa, -\kappa-1} \left( \begin{array}{c} [\phi_{\kappa;\kappa'\mu}^{La}(E, r_R) - \varphi_{\kappa;\kappa'\mu}^{La}(E, r_R)] \Omega_{\kappa,\mu} \\ [i\phi_{\kappa;\kappa'\mu}^{Sa}(E, r_R) - \varphi_{\kappa;\kappa'\mu}^{Sa}(E, r_R)] \Omega_{-\kappa,\mu} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \psi_{R\kappa\mu}^{La}(k, \mathbf{r}_R) \\ i\psi_{R\kappa\mu}^{Sa}(k, \mathbf{r}_R) \end{array} \right) \quad (4.31)$$

通过轨道构成了整个空间的解为

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{R\Lambda} \bar{\psi}_{\kappa\mu}^a(E, r) v_{R\Lambda,j}^a$$

这里 $\Lambda = \{\kappa, \mu\}$ 。与非相对论下的EMTO类似，我们可以得到“Kink”方程为

$$\begin{aligned} & \sum_{\kappa\mu} K_{R\Lambda, R'\Lambda'}^a(E_j) v_{R\Lambda,j}^a \\ &= \sum_{\kappa\mu} a_{R'} [S_{R\Lambda, R'\Lambda'}^a(k_j^2) - \delta_{RR'} (\delta_{\kappa, \kappa'} + \delta_{\kappa, -\kappa'-1}) D_{R\kappa\kappa'\mu}^a] v_{R\Lambda,j}^a \\ &= 0 \end{aligned}$$

这里 $K_{R\Lambda, R'\Lambda'}^a(E_j)$ 为“Kink”矩阵。这个方程与非相对论下是基本一样，但是要注意，在存在磁场的时候， $D_{R\kappa\kappa'\mu}^a$ 矩阵不是对角的，由于存在 $\kappa$ 和 $-\kappa-1$ 的态存在。关于矩阵元 $D_R$ 的排列，请参看后面的第4.5.3节。

### 4.3 混合表象下的Green函数

在这节中，我们研究了对于2D平移对称性体系下，利用Green函数方法计算电子结构的方法。其中包括Green函数的“Principle”层的技术，电极自能的描述等。

在层状结构中，由于具有2D的平移对称性，所以，我们可以通过Fourier变换来定义辅助格林函数 $g_{B\Lambda, B'\Lambda'}^\alpha$

$$\sum_{B\Lambda, B'\Lambda'} K_{B\Lambda, B'\Lambda'}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) g_{B\Lambda, B'\Lambda'}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) = \delta_{BB'} \delta_{\Lambda\Lambda'} \quad (4.32)$$

其中 $K_{B\Lambda, B'\Lambda'}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z)$ 为“Kink”矩阵。则 $g_{B\Lambda, B'\Lambda'}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z)$ 等于“Kink”矩阵的逆，可以写成

$$g_{B\Lambda, B'\Lambda'}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) = \left\{ [a(S^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) - D^\alpha(z))]^{-1} \right\}_{B\Lambda, B'\Lambda'} \quad (4.33)$$

#### 4.3.1 矩阵的分块技术

为了减少计算量，确定每个原子点上的辅助Green函数 $g_{p,p'}^\alpha$ ，我们需要采用矩阵分块技术。采用的轨道短程、局域的时候，我们可以引入“Principle”层(主原子层)的概念。主要包括三点：(1)每个主原子层包括有限个数的原子。(2)整个体系可以利用一系列的主原子层的耦合表示，其中，利用 $p$ 来标定原子层序号。(3)系统中任意格点 $\mathbf{R} \equiv (p, \mathbf{B}, \mathbf{T}_\parallel)$ ，这里 $\mathbf{B}$ 为 $p$ 原子层的原子的基矢。 $\mathbf{T}_\parallel$ 为面内的平移矢，则面内任意的原子点 $\mathbf{R} = \mathbf{B} + \mathbf{T}_\parallel$ 。只考虑近邻层的相互作用。对于Slope矩阵，存在下列关系，当 $|p - p'| > 1$

$$S_{p,p'}^\alpha = 0 \quad (4.34)$$

首先定义矩阵 $A$ 和 $A^{-1}$ ，定义 $AA^{-1} = I$ ，其中定义子矩阵为

$$A = \begin{pmatrix} A_{II} & A_{IU} \\ A_{UI} & A_{UU} \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad A^{-1} = \begin{pmatrix} \xi_{II} & \xi_{IU} \\ \xi_{UI} & \xi_{UU} \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

由定义关系，可以得到

$$\begin{aligned} A_{II}\xi_{II} + A_{IU}\xi_{UI} &= 1_{II} \\ A_{UI}\xi_{II} + A_{UU}\xi_{UI} &= 0 \end{aligned}$$

则我们可以得到矩阵

$$\xi_{II} = (A^{-1})_{II} = \left[ A_{II} - A_{IU} (A_{UU})^{-1} A_{UI} \right]^{-1} \quad (4.36)$$

这种方法在文献中通常被称作“partitioning technique”。

我们采用这个方法来解决辅助格林函数  $g_{pB\Lambda, pB'\Lambda'}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z)$ ，定义为

$$\sum_{pB\Lambda} K_{pB'\Lambda', pB\Lambda}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z) g_{pB\Lambda, p''B''\Lambda''}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z) = \delta_{p'p''} \delta_{B'B''} \delta_{\Lambda'\Lambda''} \quad (4.37)$$

这里

$$\begin{aligned} & K_{pB\Lambda, p'B'\Lambda'}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z) \\ &= a_{p'B'} \left[ S_{pB\Lambda, p'B'\Lambda'}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z) - \delta_{pB} \delta_{p'B'} (\delta_{\kappa, \kappa'} + \delta_{\kappa, -\kappa'-1}) D_{pB\kappa\kappa'}^\alpha \right] \end{aligned} \quad (4.38)$$

其中，矩阵  $K^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z)$  为带状矩阵，则

$$K_{pp'}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z) = 0 \quad \text{如果 } |p - p'| > 1 \quad (4.39)$$

采用公式4.36，我们可以得到

$$\begin{aligned} g_{p,p}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z) &= \left\{ [K^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z)]^{-1} \right\}_{p,p} \\ &= \left\{ K_{p,p}^\alpha - K_{p,U}^\alpha [K_{U,U}^\alpha]^{-1} K_{U,p}^\alpha \right\}^{-1} \\ &= \left\{ a_p S_{pp}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z) - a_p D_p^\alpha - a_p S_{p,U}^\alpha [K_{U,U}^\alpha]^{-1} a_U S_{U,p}^\alpha \right\}^{-1} \end{aligned}$$

根据主原子层的定义，

$$S_{p,U}^\alpha = S_{p,p+1}^\alpha \quad \text{或} \quad S_{p,p-1}^\alpha \quad (4.40)$$

$K_{U,U}^\alpha$  可以看做原来的  $K^\alpha$ ，只是没有第  $p$  行和  $p$  列，可以写成

$$K_{U,U}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z) = \begin{bmatrix} K^{\alpha, p-1, <}(\mathbf{k}_{||}, z) & 0 \\ 0 & K^{\alpha, p+1, >}(\mathbf{k}_{||}, z) \end{bmatrix} \quad (4.41)$$

这里  $K_{U,U}^\alpha$  可以写成两部分，一部分是小于  $p$  层所有的矩阵，另一部分是大于  $p$  层的矩阵。则我们可以得到

$$g_{p,p}^{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) = \left\{ \begin{array}{c} a_p S_{pp}^{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) - a_p D_p^{\alpha} - a_p S_{p,p+1}^{\alpha} \left[ [K^{\alpha,p+1,>}]^{-1} \right]_{p+1,p+1} a_{p+1} S_{p+1,p}^{\alpha} \\ -a_p S_{p,p-1}^{\alpha} \left[ [K^{\alpha,p-1,<}]^{-1} \right]_{p-1,p-1} a_{p-1} S_{p-1,p}^{\alpha} \end{array} \right\}^{-1}$$

### 4.3.2 表面Green函数

对角的格林函数矩阵

我们定义表面格林函数  $\mathcal{G}_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{\parallel}, z)$

$$\mathcal{G}_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) = \left[ [K^{\alpha,p,<}(\mathbf{k}_{\parallel}, z)]^{-1} \right]_{p,p} \quad (4.42)$$

$$\mathcal{G}_p^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) = \left[ [K^{\alpha,p,>}(\mathbf{k}_{\parallel}, z)]^{-1} \right]_{p,p} \quad (4.43)$$

可以得到

$$g_{p,p}^{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) = \left\{ \begin{array}{c} a_p S_{pp}^{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) - a_p D_p^{\alpha} - a_p S_{p,p+1}^{\alpha} \mathcal{G}_{p+1}^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) a_{p+1} S_{p+1,p}^{\alpha} \\ -a_p S_{p,p-1}^{\alpha} \mathcal{G}_{p-1}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) a_{p-1} S_{p-1,p}^{\alpha} \end{array} \right\}^{-1}$$

定义

$$\Gamma_p^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) = a_p S_{p,p+1}^{\alpha} \mathcal{G}_{p+1}^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) a_{p+1} S_{p+1,p}^{\alpha} \quad (4.44)$$

$$\Gamma_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) = a_p S_{p,p-1}^{\alpha} \mathcal{G}_{p-1}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) a_{p-1} S_{p-1,p}^{\alpha} \quad (4.45)$$

可以得到

$$g_{p,p}^{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) = \left\{ a_p S_{pp}^{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) - a_p D_p^{\alpha} - \Gamma_p^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) - \Gamma_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) \right\}^{-1} \quad (4.46)$$

$D_p^{\alpha}$  和  $S_{pp}^{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel}, z)$  是只和  $p$  层有关的物理量, 而  $\Gamma_p^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{\parallel}, z)$  和  $\Gamma_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{\parallel}, z)$  相当于  $p$  层前后对其的作用。

利用“分块技术”研究 $\mathcal{G}_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{||}, z)$ , 利用关系4.36, 由于只有单个方向的耦合,  $p' < p$ , 所以可以得到

$$\begin{aligned}\mathcal{G}_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{||}, z) &= \left[ [K^{\alpha,p,<}(\mathbf{k}_{||}, z)]^{-1} \right]_{p,p} \\ &= \left\{ K_{p,p}^{\alpha} - K_{p,p-1}^{\alpha} [K^{\alpha,p-1,<}(\mathbf{k}_{||}, z)]_{p-1,p-1}^{-1} K_{p-1,p}^{\alpha} \right\}^{-1}\end{aligned}$$

利用表面格林函数和“Kink”方程的定义, 得到

$$\begin{aligned}\mathcal{G}_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{||}, z) &= \left\{ a_p S_{pp}^{\alpha}(\mathbf{k}_{||}, z) - a_p D_p^{\alpha} - a_p S_{p,p-1}^{\alpha} \mathcal{G}_{p-1}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{||}, z) a_{p-1} S_{p-1,p}^{\alpha} \right\}^{-1} \\ \mathcal{G}_p^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{||}, z) &= \left\{ a_p S_{pp}^{\alpha}(\mathbf{k}_{||}, z) - a_p D_p^{\alpha} - a_p S_{p,p+1}^{\alpha} \mathcal{G}_{p+1}^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{||}, z) a_{p+1} S_{p+1,p}^{\alpha} \right\}^{-1}\end{aligned}$$

改变指标, 并且, 左右分别乘以 $a_p S_{p,p'}$ 的矩阵, 化简得到

$$\Gamma_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{||}, z) = a_p S_{p,p-1}^{\alpha} \left[ a_{p-1} S_{p-1,p-1}^{\alpha}(\mathbf{k}_{||}, z) - a_{p-1} D_{p-1}^{\alpha} - \Gamma_{p-1}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{||}, z) \right] a_{p-1} S_{p-1,p}^{\alpha} \quad (4.47)$$

$$\Gamma_p^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{||}, z) = a_p S_{p,p+1}^{\alpha} \left[ a_{p+1} S_{p+1,p+1}^{\alpha}(\mathbf{k}_{||}, z) - a_{p+1} D_{p+1}^{\alpha} - \Gamma_{p+1}^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{||}, z) \right] a_{p+1} S_{p+1,p}^{\alpha} \quad (4.48)$$

### 非对角的Green函数表示

非对角的Green函数可以通过迭代关系进行求解。当考虑Green函数 $g_{p,p'}^{\alpha}$ , 当 $p > p'$ 的时候, 其中存在下面的关系

$$\begin{aligned}g_{p,p-1}^{\alpha} &= -g_{pp}^{\alpha} S_{p,p-1}^{\alpha} [K_{p-1}^{\alpha} - \Gamma_{p-1}^{\alpha,<}]^{-1} \\ g_{p,p-2}^{\alpha} &= -g_{pp-1}^{\alpha} S_{p-1,p-2}^{\alpha} [K_{p-2}^{\alpha} - \Gamma_{p-2}^{\alpha,<}]^{-1} \\ g_{p,p-3}^{\alpha} &= -g_{pp-2}^{\alpha} S_{p-2,p-3}^{\alpha} [K_{p-3}^{\alpha} - \Gamma_{p-3}^{\alpha,<}]^{-1} \\ &\vdots\end{aligned}$$

考虑另一种情况, 即 $p < p'$ 时候,

$$\begin{aligned}
g_{p,p+1}^\alpha &= -g_{pp}^\alpha S_{p,p+1}^\alpha [K_{p+1}^\alpha - \Gamma_{p+1}^{\alpha,>}]^{-1} \\
g_{p,p+2}^\alpha &= -g_{pp+1}^\alpha S_{p+1,p+2}^\alpha [K_{p+2}^\alpha - \Gamma_{p+2}^{\alpha,>}]^{-1} \\
g_{p,p+3}^\alpha &= -g_{pp+2}^\alpha S_{p+2,p+3}^\alpha [K_{p+3}^\alpha - \Gamma_{p+3}^{\alpha,>}]^{-1} \\
&\vdots
\end{aligned}$$

通过上面的公式，我们可以求得任意位置的Green函数。

### 4.3.3 电极部分自能

由于电极内具有电流方向的平移对称性，考虑左边的电极，当 $p \leq 0$ 的时候，具有下面的关系

$$\begin{aligned}
D_p^\alpha(z) &= D_0^\alpha(z) \\
S_{p-1,p}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) &= S_{-1,0}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) \\
S_{p,p}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) &= S_{00}^\beta(\mathbf{k}_\parallel, z) \\
S_{p,p-1}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) &= S_{0,-1}^\beta(\mathbf{k}_\parallel, z)
\end{aligned}$$

可以得到，当 $p \leq 0$ 时候，

$$\mathcal{G}_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_\parallel, z) = \mathcal{G}_{left}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_\parallel, z) \quad (4.49)$$

利用关系4.36， $\mathcal{G}_{left}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_\parallel, z)$ 满足

$$\mathcal{G}_{left}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_\parallel, z) = \{a_0 S_{00}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) - a_0 D_0^\alpha - a_0 S_{0,-1}^\alpha \mathcal{G}_{left}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_\parallel, z) a_{-1} S_{-1,0}^\alpha\}^{-1} \quad (4.50)$$

$$\Gamma_{left}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_\parallel, z) = a_0 S_{0,-1}^\alpha [a_{-1} S_{-1,-1}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) - a_{-1} D_{-1}^\alpha - \Gamma_{left}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_\parallel, z)] a_{-1} S_{-1,0}^\alpha \quad (4.51)$$

同样 $\mathcal{G}_{right}^{\alpha,>}(\mathbf{k}_\parallel, z)$ 满足

$$\mathcal{G}_{right}^{\alpha,>}(\mathbf{k}_\parallel, z) = \left\{ \begin{array}{l} a_{N+1} S_{N+1,N+1}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) - a_{N+1} D_{N+1}^\alpha \\ -a_{N+1} S_{N+1,N+1}^\alpha \mathcal{G}_{right}^{\alpha,>}(\mathbf{k}_\parallel, z) a_{N+2} S_{N+2,N+1}^\alpha \end{array} \right\}^{-1} \quad (4.52)$$

$$\Gamma_{right}^{\alpha,>}(\mathbf{k}_\parallel, z) = a_{N+1} S_{N+1,N+2}^\alpha \left[ \begin{array}{l} a_{N+2} S_{N+2,N+2}^\alpha(\mathbf{k}_\parallel, z) - a_{N+2} D_{N+2}^\alpha \\ -\Gamma_{right}^{\alpha,>}(\mathbf{k}_\parallel, z) \end{array} \right] a_{N+2} S_{N+2,N+1}^\alpha \quad (4.53)$$



在具体的程序中,我们首先通过自洽求解左右电极的 $\Gamma_{left}^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{||},z)$ 和 $\Gamma_{right}^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{||},z)$ 。然后通过耦合关系,把每个 $p$ 层下的 $\Gamma_p^{\alpha,<}(\mathbf{k}_{||},z)$ 和 $\Gamma_p^{\alpha,>}(\mathbf{k}_{||},z)$ ,然后代入方程4.46中求解每个 $p$ 层的 $g_{p,p}^{\alpha}(\mathbf{k}_{||},z)$ 。

#### 4.3.4 高阶部分的Green函数

为了求解高阶的电子密度,我们需要求解表面函数的 $\tilde{g}_{R\lambda\mu,R'\lambda'\mu'}^{\alpha}(z)$ ,当 $l,l' > l_{low}$ 。对于第 $p$ 层的 $\tilde{g}_{pp}$ 可以表示成

$$\tilde{g}_{pp} = \sum_{p',p''} S_{p,p'}^{\alpha} g_{p',p''}^{\alpha} S_{p'',p}^{\alpha} \quad (4.54)$$

其中,考虑近邻的相互作用, $p'$ 和 $p''$ 的取值为 $p, p+1$ 和 $p-1$ 。所以,上边的表达式中存在9项求和。而对于第1层和第 $N$ 层,我们可以图中4.2中的标示中,考虑包括lead在内的0层和 $N+1$ 层附近的Green函数。其中黑框中的块矩阵为散射区Green函数矩阵。其中 $S_{p,p'}^{\alpha}$ 的矩阵维度为 $(\mathbf{H} \times \mathbf{L})$ ,  $S_{p'',p}^{\alpha}$ 的矩阵维度为 $(\mathbf{L} \times \mathbf{H})$ ,和 $g_{p',p''}^{\alpha}$ 的矩阵维度为 $(\mathbf{L} \times \mathbf{L})$ 。这里 $\mathbf{L}$ 的角动量范围为 $l \leq l_{low}$ ,  $\mathbf{H}$ 部分的角动量为 $l > l_{low}$ 。

### 4.4 物理量的计算

#### 4.4.1 态密度

在计算电子结构的过程中,我们需要对态密度进行积分来得到电子数。其中,总的电子数可以表示成

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi i} \sum_{R'\Lambda'R\Lambda} \oint_{\tilde{E}_F} G_{R'\Lambda'R\Lambda}(z) dz \quad (4.55)$$

其中Green函数 $G_{R'\Lambda'R\Lambda}(z)$ 可以写成

$$G_{R'\Lambda'R\Lambda}(z) = g_{R'\kappa'\mu'R\kappa\mu}^a(z) \dot{K}_{R'\kappa'\mu'R\kappa\mu}^a(z) - \delta_{RR'} G_{R\kappa\kappa'\mu}^{a\dot{D}} \quad (4.56)$$

这里

等式的第一项中的 $\dot{K}_{R'\kappa'\mu'R\kappa\mu}^a$ 为能量的导数。第二项是为了去除非物理的奇点。

$$G_{RC}^{a\dot{D}} = [D_{RC}^a]^{-1} \dot{D}_{RC}^a(z) - \sum_{\varepsilon_{RC}^{|D|}} \frac{\det \left| D_{RC}^a(\varepsilon_{RC}^{|D|}) \right| \left[ D_{RC}^a(\varepsilon_{RC}^{|D|}) \right]^{-1} \dot{D}_{RC}^a(\varepsilon_{RC}^{|D|})}{\det \left| \dot{D}_{RC}^a(\varepsilon_{RC}^{|D|}) \right| z - \varepsilon_{RC}^{|D|}} \quad (4.57)$$

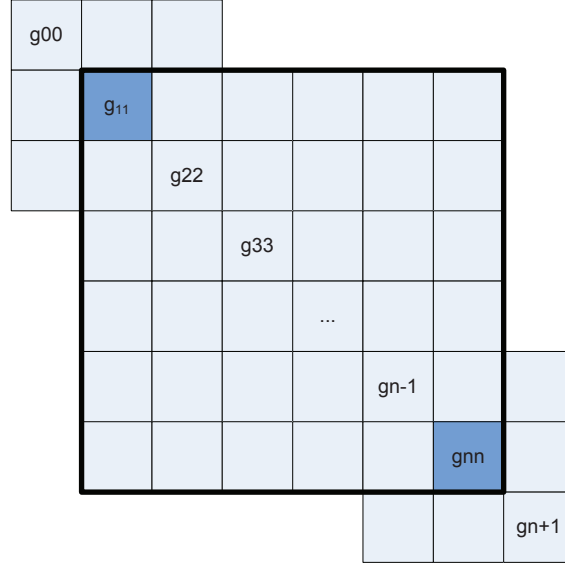


图 4.2: 高阶部分Green函数的第1层和第N层的处理。

$G_{RC}^{a\dot{D}}$  是一个  $2 \times 2$  的矩阵。  $\mathcal{L} = \{\kappa, \kappa'\mu\}$ 。 当存在磁场的时候,  $G_{RC}^{a\dot{D}}$  有非对角元存在。

对于第  $p$  层的  $gK$  仅需要考虑近邻原子层的相互作用。  $p$  层上的电子数可以表示成

$$N_p = \frac{1}{2\pi i} \oint_{E_F} G_{pp}(z) dz \quad (4.58)$$

其中

$$G_{pp}(z) = \sum_{p'} g_{pp'}^a(z) \dot{K}_{p'p}^a(z) - G_p^{a\dot{D}} \quad (4.59)$$

这里  $p'$  需要考虑  $p$  层的近邻相互作用, 可以取  $p' = p - 1, p, p + 1$ 。

#### 4.4.2 电子密度

前面我们已经推导了在Dirac下的格林函数和“Kink方程”, 我们利用Green函数表示它们的电子密度、角动量和自旋密度。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j^{\varepsilon \leq E_F} \Psi_j^\dagger(\mathbf{r}) \beta \hat{X} \Psi_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \oint_{E_F} \beta \hat{X} G(\mathbf{r}, z) dz \quad (4.60)$$

这里的 $\beta$ 是Dirac矩阵。我们要对Fermi面下所有的态进行求和。其中， $\hat{X}$ 为 $\beta, \Sigma$ 和 $l_z$ ，分别用来计算电子、自旋和角动量密度。总的物理量的贡献主要来源于大量和小量的贡献。整理上面的表达式，

$$n(\mathbf{r}) = \sum_R \sum_{\kappa\mu} \sum_{\kappa'\mu'} \sum_{\kappa''\mu''} \left[ \begin{array}{c} \mathcal{R}_{R\kappa\mu\kappa'\mu'}^L(r) \Omega_{\kappa\mu}(\hat{r}_R)^\dagger \Omega_{\kappa''\mu''}(\hat{r}_R) \langle \kappa''\mu'' | \hat{x}_L | \kappa'\mu' \rangle \\ - \mathcal{R}_{R\kappa\mu\kappa'\mu'}^S(r) \Omega_{-\kappa\mu}(\hat{r}_R)^\dagger \Omega_{-\kappa'\mu'}(\hat{r}_R) \langle -\kappa''\mu'' | \hat{x}_S | -\kappa'\mu' \rangle \end{array} \right]$$

对于大量（小量）波函数计算电子密度对应的算符 $\hat{x}_L$  ( $\hat{x}_S$ )可以取 $I_2$  ( $-I_2$ )。当计算自旋和角动量时，取 $\sigma$ 和 $l$ 。 $\mathcal{R}^L$ 和 $\mathcal{R}^S$ 可以表示成

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{R\kappa\mu\kappa'\mu'}^L(r) &= \sum_{\lambda\lambda'} \oint_{E_F} dz Z_{R\kappa,\lambda\mu}^{La}(z, r_R) \Gamma_{R\lambda\mu\lambda'\mu'} Z_{R\kappa',\lambda'\mu'}^{La}(z, r_R) \\ \mathcal{R}_{R\kappa\mu\kappa'\mu'}^S(r) &= \sum_{\lambda\lambda'} \oint_{E_F} dz Z_{R\kappa,\lambda\mu}^{La}(z, r_R) \Gamma_{R\lambda\mu\lambda'\mu'} Z_{R\kappa',\lambda'\mu'}^{La}(z, r_R) \end{aligned}$$

这里 $\Gamma_{R\lambda\mu\lambda'\mu'}$ 是路径算符反厄米部分

$$\Gamma_{R\lambda\mu\lambda'\mu'} = \frac{1}{2\pi} [\tilde{g}_{R\lambda\mu R\lambda'\mu'}^a - \tilde{g}_{R\lambda\mu R\lambda'\mu'}^{a*}] \quad (4.61)$$

其中的

$$\tilde{g}_{R\lambda\mu R\lambda'\mu'}^a = \begin{cases} g_{R\Lambda R'\Lambda'}^a(z) + \delta_{RR'} \delta_{\mathcal{L}\mathcal{L}'} G^{a\dot{D}} \left[ \dot{D}_{R\mathcal{L}}^a \right]^{-1} & l, l' \leq l_{\text{low}} \\ \sum_{R''\Lambda''} g_{R\Lambda R''\Lambda''}^a(z) S_{R''\Lambda'' R'\Lambda'}^a(k^2) & l' \leq l_{\text{low}}, l > l_{\text{low}} \\ \sum_{R''\Lambda''} \sum_{R'''\Lambda'''} S_{R\Lambda R''\Lambda''}^a(k^2) g_{R''\Lambda'' R'''\Lambda'''}^a(z) S_{R'''\Lambda'' R'\Lambda'\mu}^a(k^2) & l, l' > l_{\text{low}} \end{cases} \quad (4.62)$$

$$Z_{R\kappa,\lambda\mu}^{La} = \begin{cases} \phi_{R\kappa,\lambda\mu}^{La}(z, r_R) & l \leq l_{\text{low}} \quad r_R \leq s_R \\ \varphi_{R\kappa,\lambda\mu}^{La}(z, r_R) & l \leq l_{\text{low}} \quad r_R > s_R \\ -\delta_{\kappa\kappa'} j_l(kr_R) & l > l_{\text{low}} \end{cases} \quad (4.63)$$

$$Z_{R\kappa,\lambda\mu}^{Sa} = \begin{cases} \phi_{R\kappa,\lambda\mu}^{Sa}(z, r_R) & l \leq l_{\text{low}} \quad r_R \leq s_R \\ \varphi_{R\kappa,\lambda\mu}^{Sa}(z, r_R) & l \leq l_{\text{low}} \quad r_R > s_R \\ -\delta_{\kappa\lambda} \frac{ikcS_k}{E-V_0+c^2} j_l^-(kr_R) & l > l_{\text{low}} \end{cases} \quad (4.64)$$

其中，关于高阶项的矩阵乘积的讨论，请参考前面第4.3.4节的讨论。其中，关于计算WS球的大小的几何算法，请参考附录C。

## 4.5 FR-EMTO界面电子自洽程序的数值实现

这套程序是在全相对论下，基于EMTO轨道，利用Green函数的求解电子结构的方法。本程序是通过Fortran语言编写。其中，程序主要构架参考了Turek的IES程序。各个部分的子程序是在Vitos小组的EMTO的程序基础上进行修改的。这套程序，目前，只具有界面的电子结构的自洽计算的功能。为后面的实现CPA近似，以及计算非平衡输运，搭建了计算的平台。这套程序的主要特点为：

(1) 采用Fortran中MODULE功能。不同的MODULE属于不同的计算集。这些计算集按不同的物理量进行分类。

(2) 其中内存的分配，都采用大量的动态内存分配，以免计算大体系的时候，避免出现静态内存分布的错误。

(3) 程序的编写以及调试主要是在Windows下的Compad visual Fortran下实现完成。不需要链接其它库函数。已经把一些常用的Lapack的函数，直接编写到程序中。所以整个程序具有良好的平台移植性。

(4) 保留着大量的变量的接口，为以后程序的升级，实现其他功能，例如，CPA和非平衡电子结构的计算实现提供了方便。

### 4.5.1 程序流程图

程序主要分成两部分，其中第一部分为电子结构的自洽做准备，计算各种物理参数。其中，包括slope矩阵、对数导数矩阵和Madelung矩阵等。第二部分为电子结构的自洽循环。物理体系主要分成三部分，左边的Vacuum (V) 区域，右边的bulk (B) 区域以及中间的散射区 (I)。见图4.3，图中的主循环为电子自洽部分。循环的停止主要通过这次计算的 $\Omega_n$ 和上次循环的 $\Omega_n$ 的差来判定。两次 $\Omega$ 所有矩阵元的相对误差的模的和，小于一定的相对误差时，即判定为收敛。其中 $\Omega_R$ 的定义为

$$\Omega_R = D_R + g_{RR}^{-1} \quad (4.65)$$

Pini: 设置文件的开关。

Setcst: 设置计算过程中使用的常数。

Setdrc: 设置求解Dirac方程中使用的常数。

Rall: 输入输出文件，例如，计算原子结构和原子势文件。

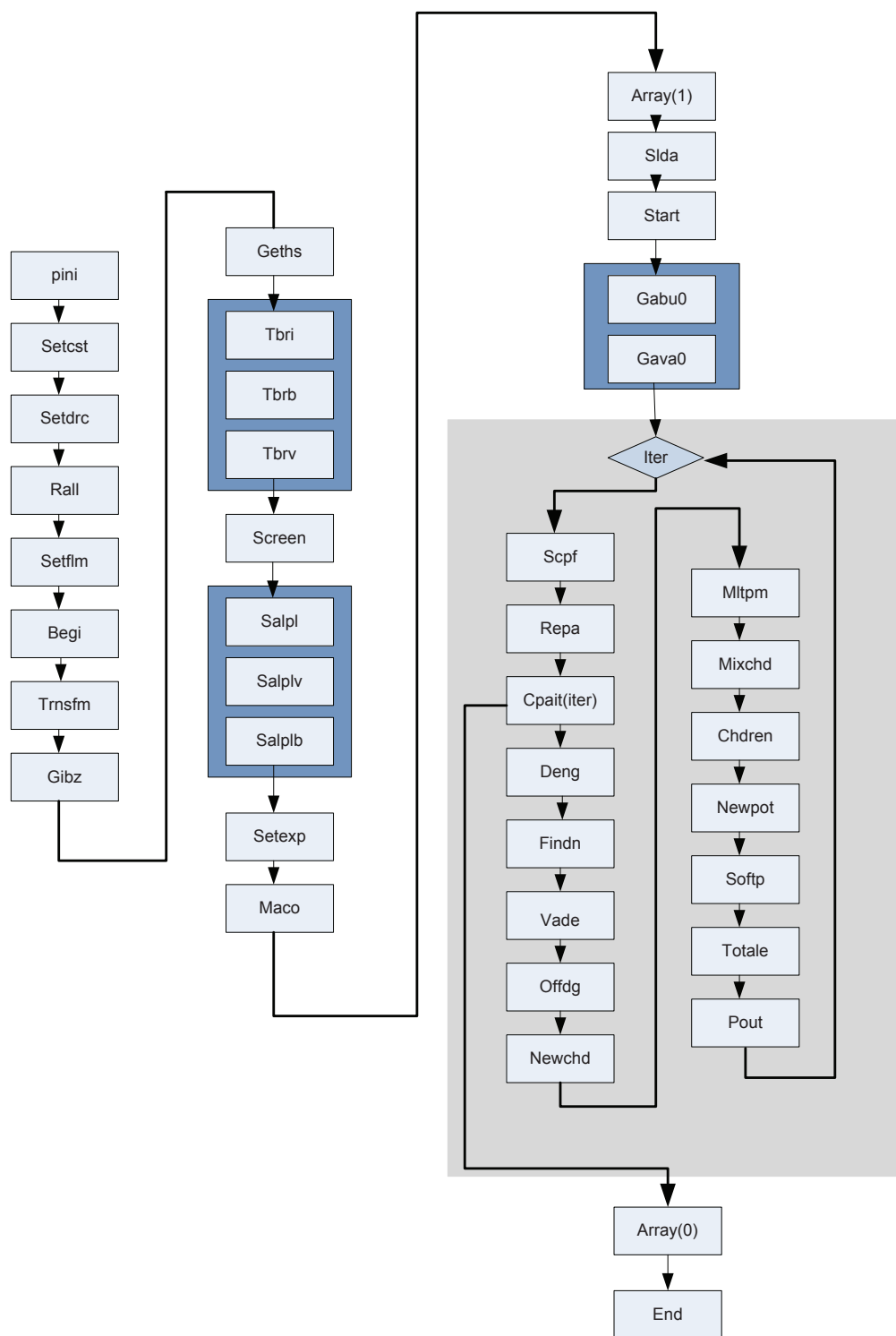


图 4.3: Emto电子自洽程序流程图

- Setflm: 设置球谐函数的因子。
- Begi: 设置能量积分的围道。
- Trnsfm: 设置实数和复数的球谐函数的转换矩阵。
- Gibz: 设置二维BZ的K点分布以及对称性。
- Geths: 设置Hard sphere的球半径的相乘矩阵。
- Tbri,Tbrb,Tbrv: 不同区域中原子的实空间Cluster大小。
- Screen: 设置watson球的大小。
- Salpl,Salplv,Salplb: 计算三个区域的实空间在某一能量上的结构常数。
- Setexp: 设置结构常数Taylor展开的系数。
- Maco: 计算Madelung常数矩阵。
- Array(1): 为电子自洽计算分配内存。
- Slda: 计算不同原子球的势参数, 为做电子自洽做准备。
- Start: 设置电子密度的归一化函数。
- Gabu0: 计算Bulk内的自能。
- Gava0: 计算Vacuum中的自能。
- Scpf: 计算对数导数矩阵 $D_R$ 。
- Repa: 计算辅助Green函数 $g_{p,p}$ 和 $g_{p,p'}$ 。
- Cpait: 判断每个格点的函数 $\Omega_R$ 是否收敛。
- Deng: 计算不同能量上的态密度。
- Findn: 计算每个不同格点上的电子数和能量的moment。
- Vade: 计算价电子的电子密度。
- Offdg: 计算非对角的Green函数矩阵元。
- Newchd: 计算总的电子密度。
- Mltpm: 计算原子的多极矩。
- Mixchd: 为下一步电子计算, 混合电子密度。
- Chdren: 归一化电子密度。
- Newpot: 为下一步电子自洽生成新的球内势分布。
- Softp: 生成新的内核的电子密度。

Totale: 计算系统的电子总能。

Pout: 打印出每次自洽的结果。

Array(0): 释放所有的内存。

End: 程序结束。

#### 4.5.2 主要模块说明

suv: 晶格平面矢量, 倒格矢

Gepo, BGepo, VGepo: 原子在不同区域的位置, 原子球大小, 截断长度。

Kmesh: BZ中格点分布有关的参数。

Scr, Bscr, Vscr: 实空间的原子的近邻Cluster的原子信息。

Sck, Bsck, Vsck: 在一个给定的 $\mathbf{k}$ 点, 不同区域的“slope”矩阵。

Datdim: 基本的输入信息, 例如, 轨道个数、收敛精度等。

Rewr: 输入和输出文件的设备号。

Gfg: Green函数矩阵, 高阶Green函数矩阵。

Cpf: 对数导数矩阵 $D$ 。

Omg: 判定收敛的矩阵 $\Omega$ 。

Cnw: 围道积分参数。

Csts: 自洽计算所需的常数。

Realgaunt, Realgaunt2: Gaunt系数。

Stemporary: 计算slope矩阵采用的临时变量。

Popa, Bpopa, Vpopa: 计算Dos, 对数导数变量区。

pottmp: 计算对数导数所需要的临时变量接口

diracdata: 求解Dirac方程所需要的变量。

Taylor: Taylor展开得到的系数。

Bgam0: bulk区的自能(K,IE)。

wavef: 单个原子位置上的波函数。

Edensity: 单个原子球的电子密度、轨道和自旋角动量。

Amad: Madelung计算矩阵。

Xctmp: 交换关联矩阵。

poissonp: 解poisson方程用到的变量。

Newp: new势函数参数。

totalE: 计算得到单原子的总能。

### 4.5.3 部分矩阵角标说明

假设磁矩指到 $z$ 方向上, 对数导数矩阵元表示, 见图4.4。其中, 这里的 $x,y$ 矩阵元不为0。





## 4.6 FR-EMTO输运和能带的计算

### 4.6.1 运动方程

由于系统在实空间存在2D的平移对称性，所以每个入射态在2D的BZ具有波矢 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 。整个体系的可以描述成“principle”层的耦合，

$$-a_I S_{I,I-1}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \mathbf{V}_{I-1}(\mathbf{k}_{\parallel}) + \left( U_I a_I \bar{D}_{I,I}(E_F) U_I^\dagger - S_{I,I}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \right) \mathbf{V}_I(\mathbf{k}_{\parallel}) - a_I S_{I,I+1}^{\mathbf{k}_{\parallel}} \mathbf{V}_{I+1}(\mathbf{k}_{\parallel}) = 0, \quad (4.66)$$

这里利用 $\mathbf{V}_I(\mathbf{k}_{\parallel})$ 描述第 $I$ 层的波函数系数。如果第 $I$ 层具有 $h$ 个原子，波函数系数的维度为 $2(l_{\max} + 1)^2 h = 2M$ 。 $\bar{D}_{I,I}$ 是一个 $2M \times 2M$ 的矩阵。 $S_{I,I}^{\mathbf{k}_{\parallel}}$ 为“Slope”矩阵，其中的矩阵元定义为

$$S_{\mathbf{R}\Lambda, \mathbf{R}'\Lambda'}^{\mathbf{k}_{\parallel}} = \sum_{\mathbf{T}_{\parallel}} \exp[i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{T}_{\parallel}] S_{\mathbf{R}\Lambda, (\mathbf{R}'+\mathbf{T}_{\parallel})\Lambda'}^{\alpha} \quad \begin{array}{l} \mathbf{R} \in I \\ \mathbf{R}'+\mathbf{T}_{\parallel} \in I' \end{array}, \quad (4.67)$$

$I$ 和 $I'$ 为“principle”层的指标， $\mathbf{T}_{\parallel}$ 是2D的平移矢量。

### 4.6.2 电极的本征态

我们通过求解电极中能量为 $E_F$ 的Bloch态作为散射问题的入射态。在电极中，由于具有平移对称性，所以可以把电极自身的运动方程改写成

$$\begin{pmatrix} S_{0,1}^{-1} (\bar{D}_{00} - S_{0,0}) & -S_{0,1}^{-1} S_{1,0} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{V}}_0 \\ \bar{\mathbf{V}}_{-1} \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{V}}_0 \\ \bar{\mathbf{V}}_{-1} \end{pmatrix}. \quad (4.68)$$

电极中的波函数满足Bloch定理，所以，系数满足关系 $\bar{\mathbf{V}}_n = \lambda^n \bar{\mathbf{V}}_0$ 。我们可以利用上面的公式求解输运方向的能带描述不同能量 $E$ 得到不同的K点。关于能带的计算结果，请参考第4.8节。

电极的局域坐标系下求出本征态，然后利用变换矩阵构造任意方向的入射态，即 $\mathbf{V}_0 = U_0 \bar{\mathbf{V}}_0$ 。电极中的本征态分成扩散态和衰减态。我们这里利用 $(+)$ 和 $(-)$ 来标定不同方向的传播波函数。 $\bar{\mathbf{w}}_{\mu}(\pm)$ 表示 $\bar{\mathbf{V}}$ 的不同本征解，分别

对应本征值 $\lambda_\mu(\pm)$ 。则矩阵 $\mathbf{W}(\pm)$ 构造成

$$\begin{aligned}\mathbf{W}(\pm) &= U_0 \overline{\mathbf{W}}(\pm) \\ &\equiv U_0 [\overline{\mathbf{w}}_1(\pm), \overline{\mathbf{w}}_2(\pm) \cdots, \overline{\mathbf{w}}_{2M}(\pm)]\end{aligned}\quad (4.69)$$

然后, 构造的Bloch因子的矩阵为

$$F(\pm) \equiv \mathbf{W}(\pm) \mathbf{\Lambda}(\pm) \mathbf{W}^{-1}(\pm) \quad (4.70)$$

这里 $\mathbf{\Lambda}(\pm)$ 为对角矩阵, 其中的矩阵元排列为 $[\lambda_1(\pm), \lambda_2(\pm) \cdots, \cdots, \lambda_{2M}(\pm)]$ 。在局域的量子化轴下, 具有关系

$$\overline{\mathbf{V}}_I(\pm) = \overline{F}^{I-J}(\pm) \overline{\mathbf{V}}_J(\pm) \quad (4.71)$$

在全局量子化轴下也同样满足类似的关系

$$\mathbf{V}_I(\pm) = F(\pm)^{I-J} \mathbf{V}_J(\pm) \quad (4.72)$$

Bloch因子的矩阵 $F(\pm)$ 表示着第 $I$ 层和第 $J$ 层的波函数关系。

### 4.6.3 散射问题

前面讨论的运动方程包含了无限的维度, 因为左右电极为开放体系。所以, 我们考虑把边界条件, 把散射方程化简成有限维度的线性方程进行求解。首先, 考虑左边的电极, 当电子入射的时候, 对于第 $I = 0$ 层原子层存在

$$\begin{aligned}(\overline{D}_{0,0} - \tilde{S}_{0,0}) \mathbf{V}_0 - S_{0,1} \mathbf{V}_1 \\ = S_{0,-1} [F_L^{-1}(+) - F_L^{-1}(-)] \mathbf{V}_0(+),\end{aligned}\quad (4.73)$$

这里 $L$ 代表左边的电极, 其中 $\tilde{S}_{0,0} \equiv S_{0,0} + S_{0,-1} F_L^{-1}(-)$ 。这里的 $S_{0,-1} F_L^{-1}(-)$ 为左边电极的自能。右边的电极, 第 $(N+1)$ 层的波函数可以写成

$$(U_{N+1} \overline{D}_{N+1,N+1} U_{N+1}^\dagger - \tilde{S}_{N+1,N+1}) \mathbf{V}_{N+1} - S_{N+1,N} \mathbf{V}_N = 0, \quad (4.74)$$

这里同样 $\tilde{S}_{N+1,N+1} = S_{N+1,N+1} + S_{N+1,N+2} F_R(+)$ 。  $S_{N+1,N+2} F_R(+)$ 是右边电极的自能部分。使用第0层和第 $(N+1)$ 层的边界条件, 散射态波函数可以写成

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V}_0 \\ \mathbf{V}_1 \\ \mathbf{V}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{V}_N \\ \mathbf{V}_{N+1} \end{pmatrix} = (\mathbf{A}\bar{\mathbf{D}} - \mathbf{A}\tilde{\mathbf{S}})^{-1} \times \begin{pmatrix} a_1 S_{1,-1} [F_L^{-1}(+) - F_L^{-1}(-)] \mathbf{V}_0(+) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.75)$$

这里 $\tilde{\mathbf{S}}$ 是带状的矩阵，其中包括 $\tilde{S}_{0,0}$ 和 $\tilde{S}_{N+1,N+1}$ 。不同格点的自旋方向可以通过转动矩阵 $U$ 来进行变换。整个散射方程需要在方程2.6中给定 $\mathbf{V}_0(+)$ 。 $\mathbf{V}_0(+)$ 可以通过求解 $\mathbf{w}_\lambda(+)$ 来给定，但是需要对 $\mathbf{w}_\lambda(+)$ 进行流归一化处理。求解透射矩阵的方法同以前的方法类似[53]。

## 4.7 程序流程图

### 4.7.1 Dirac下输运程序的流程图

在Dirac方程下计算电子的输运主要分成两部分。第一部分为计算输运作参数输入。第二部分为在计算每个K点下的输运，最后对所有的K点进行积分。其中，每个子程序的功能为：

- setcst: 常数输入。
- open\_output\_file: 打开输入输出文件。
- input: 计算参数的输入。
- trnsfm:  $lm$ 和 $\kappa, \mu$ 转换参数。
- kmu\_lm\_mat:  $\kappa, \mu$ 转换 $lm$ 矩阵。
- sigma\_mat:  $\sigma$ 矩阵
- read\_region: 计算不同区域的结构和势文件输入。
- shift\_pot: 不同区域的势的平移。
- bessinit: Bessel函数的输入准备。
- ifit: 级数阶乘的矩阵。
- setflm: Gaunt系数的计算。

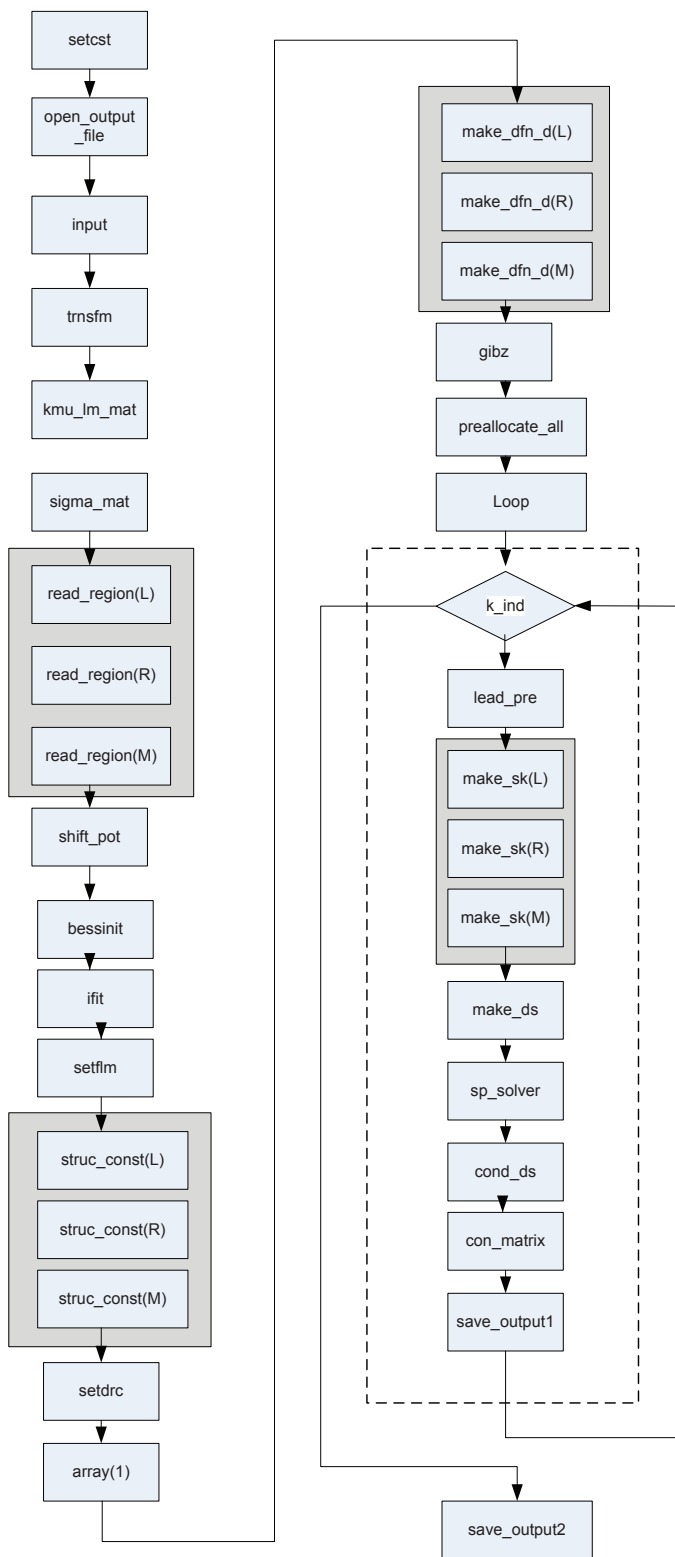


图 4.5: Dirac方程下计算输运程序的流程图

struc\_const: L,M,R区域的结构常数计算。  
setdrc: dirac参数的计算。  
array(1): 矩阵的内存分配。  
make\_dfn\_d: 计算势函数。  
gibz: BZ的格点分布。  
preallocate\_all: 数组内存的分配。  
lead\_pre: 计算Bloch态函数。  
make\_sk: 计算在 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 下的结构常数矩阵。  
make\_ds: 计算a(D-S)矩阵。  
sp\_solver: 求解单个 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 的运动方程。  
cond\_ds: 计算散射矩阵。  
con\_matrix: 分割透射矩阵贡献。  
save\_output1: 保存每个 $\mathbf{k}_{\parallel}$ 下的透射率。  
save\_output2: 保存最后的透射率的大小。

#### 4.7.2 Dirac下能带的流程图

关于计算能带程序的主要子程序与计算输运的相同。其中计算能带的主要原理是，利用Bloch定理，计算输运方向上不同能量下的Bloch态，保存k点的信息。这样，不同能量下k点便连成了能带，见图4.6。

## 4.8 FR-EMTO下的能带

为了核对能带的计算结果，计算Fe,Co和Ni的能带结构。我们分别计算了不同磁矩方向的能带结构。并且同VASP所得到的结果做对比。计算的结果表明，所得到的能带可以同VASP的计算结果基本符合。

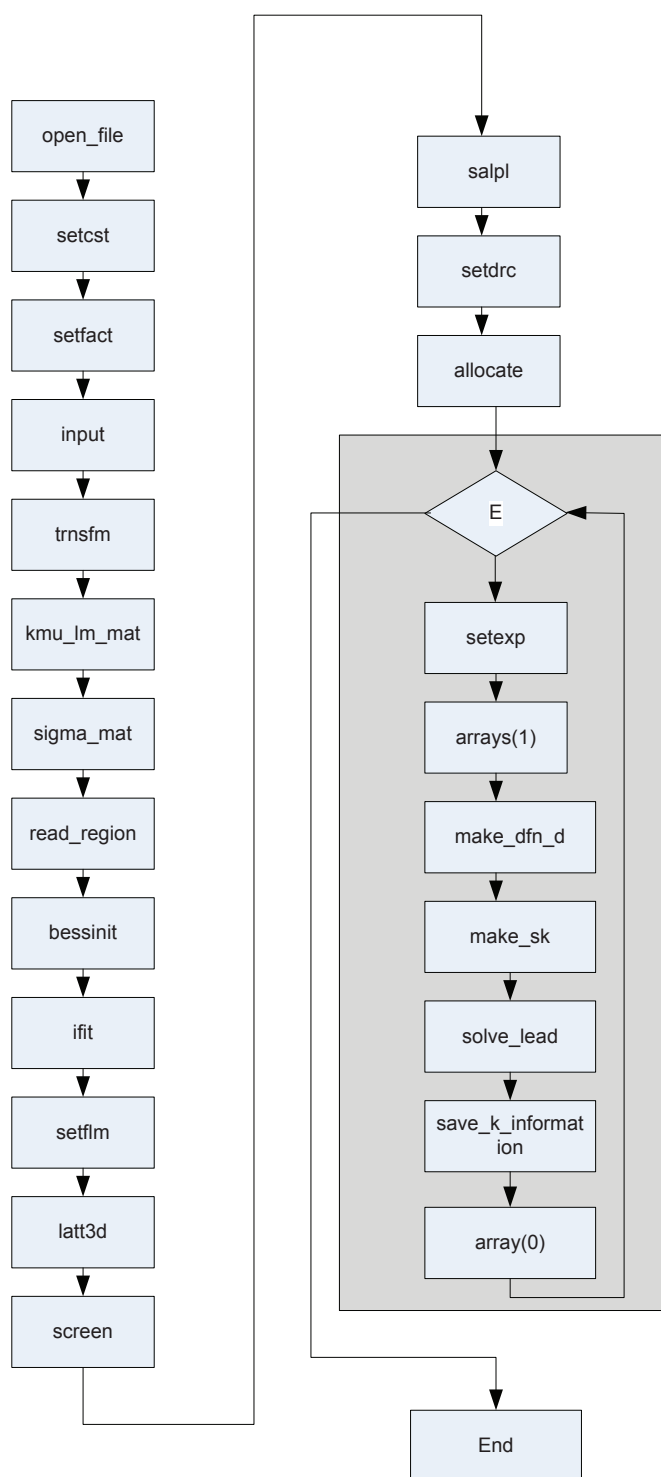


图 4.6: Dirac方程下计算能带程序流程图

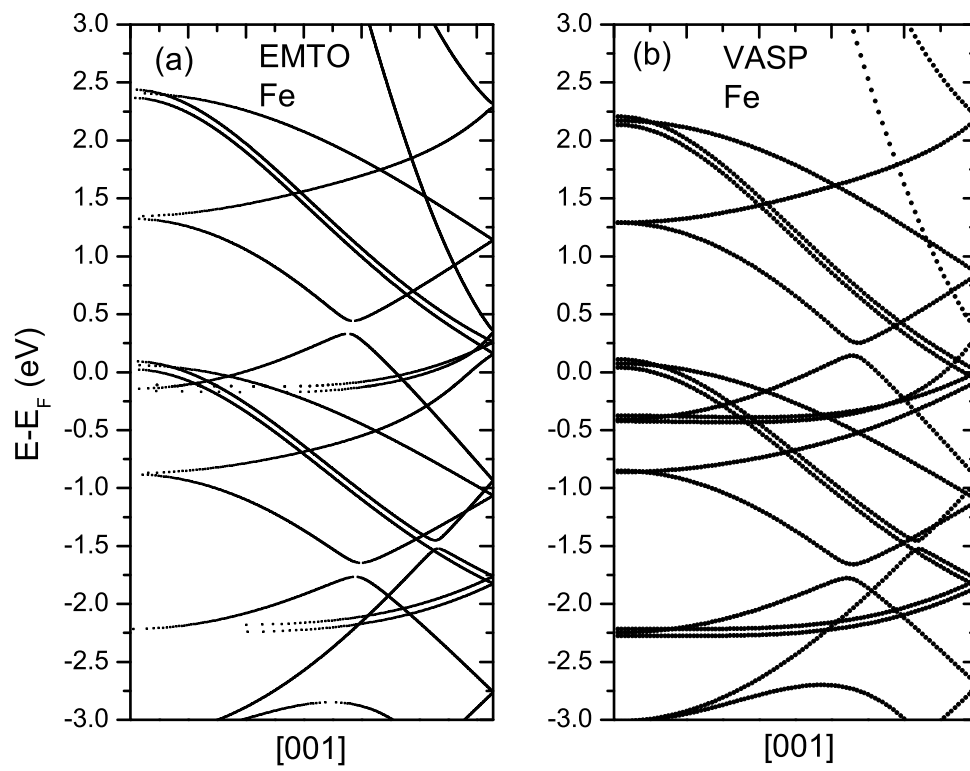


图 4.7: Fe的能带沿[001], 磁矩方向 $\mathbf{B} \parallel [001]$ 。(a)FR-EMTO方法, (b)VASP方法。



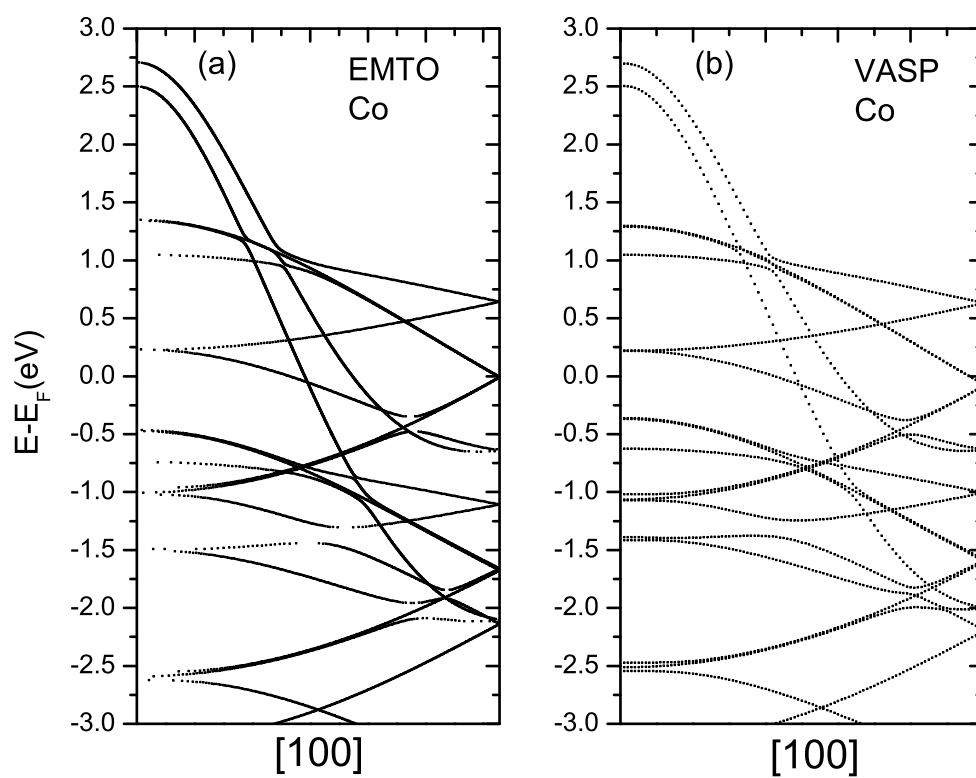


图 4.8: Co的能带沿[100], 磁矩方向 $\mathbf{B}||[001]$ 。(a)FR-EMTO方法, (b)VASP方法。

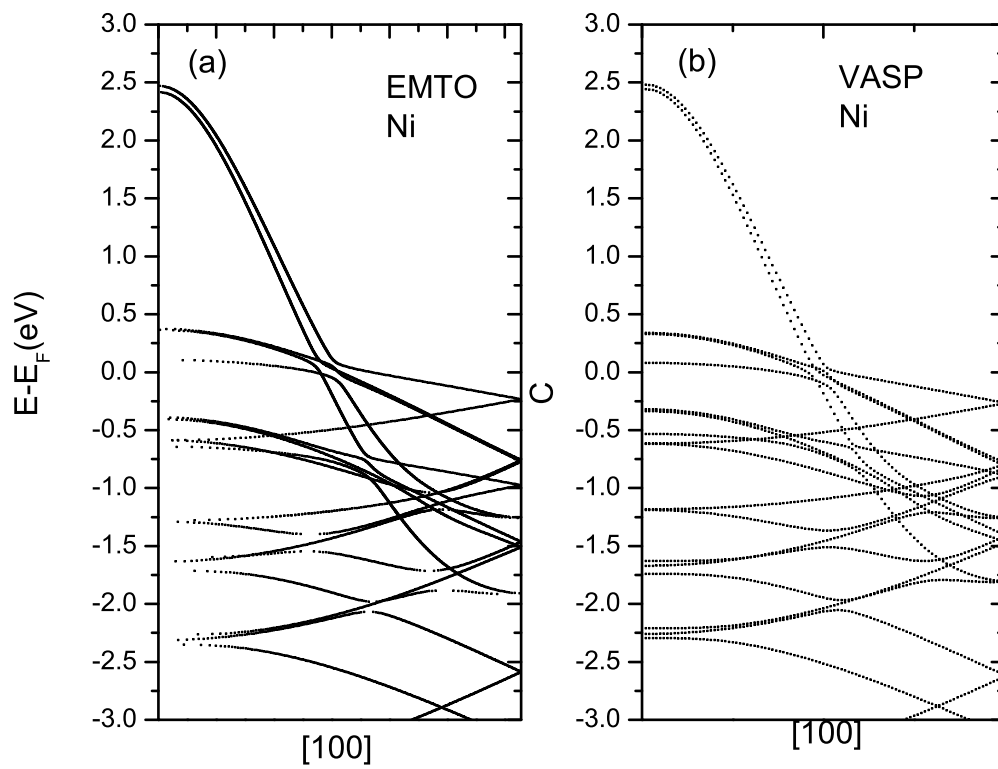


图 4.9: Ni的能带沿[100], 磁矩方向 $\mathbf{B}||[001]$ 。(a)FR-EMTO方法, (b)VASP方法。

## 第五章 总结与展望

本文试图从真实材料的第一原理出发，计算自旋转矩，以及发展了全相对论下自旋极化的EMTO轨道下，计算界面的电子结构方法。

在第二章中，我们发展了一套计算非共线体系磁结构的输运和自旋转矩的方法。我们发现，对于Co|Cu|FM|Cu的自旋阀结构，STT在材料Ni中的传播比较深。振动的周期可以通过Ni的Fermi面的形状特征解释。对于在NM|FM界面附近的衰减态产生的STT的理解非常复杂。在Co|Cu|Co|Cu的结构中，忽略体系界面附近的非共线无序，我们发现自由层界面附近的STT有很大的提高。这种提高可以解释成界面附近的交换场的稀释所导致。

在第三章中，我们发展一套计算非共线结构下的STT的方法。我们可以利用这个方法研究自旋翻转下的长程三重态的AR和GMR效应。对于Fe/Ag/Fe/Al(001)的与S接触的自旋阀结构，当界面出现无序的非共线结构时候，将出现GMR效应。

在第四章中，我们发展了一套全相对论下基于EMTO轨道，计算界面电子结构的方法。这套方法是基于Turek小组的IES程序和Vitos小组的FR-EMTO的程序的基础上修改的。同时，这套程序为日后实现计算无序体系CPA近似和非平衡电子输运搭建了平台。

今后的工作，我们可以主要围绕这套全相对论EMTO电子自洽程序展开，在目前完成的程序的基础上添加下列功能：

1. CPA电子结构计算。
2. 非平衡的电子结构自洽功能。
3. 考虑非平衡下CPA的Vertex correction 。
4. 考虑计算Dirac下的自旋转矩。



## 附录 A 非共线LMTO轨道Hamiltonian

在这里我们首先构造非共线的LMTO轨道, 然后推导非共线的Hamiltonian和交叠矩阵。同时, 也可以推导出“tail-cancelation”方程与Hamiltonian方程的关系。

### 系统的Hamiltonian

我们考虑的体系是非共线系统, 非共线的Hamiltonian可以描述成

$$H = -\nabla^2 + U^\dagger \begin{bmatrix} V_\uparrow & 0 \\ 0 & V_\downarrow \end{bmatrix} U \quad (\text{A.1})$$

### 非共线的LMTO轨道

关于公式的角标, 我们采用Turek的公式体系[104], 非共线下的LMTO的轨道 $\chi_{\mathbf{R}L}(\mathbf{r})$ 可以描述如下[105]

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r}) &= U_{\mathbf{R}}^\dagger \bar{\chi}_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r}) \\ &= -\left\{K, \dot{\phi}\right\}_{\mathbf{R}L\sigma} \phi_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) \left(U_{\mathbf{R}}^\dagger \eta_\sigma\right) + \left\{K, \phi\right\}_{\mathbf{R}L\sigma} \dot{\phi}_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) \left(U_{\mathbf{R}}^\dagger \eta_\sigma\right) \quad r_{\mathbf{R}} \leq s_{\mathbf{R}} \\ &= \sum_{L'\sigma'} \left(U_{\mathbf{R}}^\dagger \bar{S}_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'} U_{\mathbf{R}'}\right)_{\sigma\sigma'} \begin{bmatrix} \left\{J, \dot{\phi}\right\}_{\mathbf{R}'L'\sigma'} \phi_{\mathbf{R}'L'\sigma'}(r_{\mathbf{R}'}) U_{\mathbf{R}'}^\dagger \eta_{\sigma'} \\ -\left\{J, \phi\right\}_{\mathbf{R}'L'\sigma'} \dot{\phi}_{\mathbf{R}'L'\sigma'}(r_{\mathbf{R}'}) U_{\mathbf{R}'}^\dagger \eta_{\sigma'} \end{bmatrix} \quad r_{\mathbf{R}'} \leq s_{\mathbf{R}'} \quad (\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}) \end{aligned}$$

$\bar{\chi}_{\mathbf{R}L\sigma}$ 上面的横线表示的局域量子化轴下的轨道,  $\sigma$ 是自旋的指标。 $\chi_\sigma$ 在这里是一个二分量的函数, 自旋部分为

$$\eta_{\uparrow(\downarrow)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ 或 } \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

转动矩阵定义如下,

$$U_{\mathbf{R}} = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta_{\mathbf{R}}}{2} e^{-i\varphi_{\mathbf{R}}/2} & -\sin \frac{\theta_{\mathbf{R}}}{2} e^{-i\varphi_{\mathbf{R}}/2} \\ \sin \frac{\theta_{\mathbf{R}}}{2} e^{i\varphi_{\mathbf{R}}/2} & \cos \frac{\theta_{\mathbf{R}}}{2} e^{i\varphi_{\mathbf{R}}/2} \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

### Hamiltonian和交叠矩阵元

对于R处的原子球，不同的积分元如下

$$\langle \Phi_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) | \Phi_{\mathbf{R}L'\sigma'}(r_{\mathbf{R}}) \rangle = \delta_{LL',\sigma\sigma'} \quad (\text{A.3})$$

$$\langle \Phi_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) | \dot{\Phi}_{\mathbf{R}L'\sigma'}(r_{\mathbf{R}}) \rangle = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\langle \dot{\Phi}_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) | \dot{\Phi}_{\mathbf{R}L'\sigma'}(r_{\mathbf{R}}) \rangle = p_{\mathbf{R}L\sigma} \delta_{L'\sigma\sigma'} \quad (\text{A.5})$$

这里  $\Phi_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) = \phi_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) (U_R^\dagger \eta_\sigma)$  和  $\dot{\Phi}_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) = \dot{\phi}_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) (U_R^\dagger \eta_\sigma)$ 。在非共线下的交叠积分的矩阵元可以表示成为

$$\begin{aligned} O_{\mathbf{R}L\sigma, \mathbf{R}'L'\sigma'} &= \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{\mathbf{R}L\sigma}^2 \delta_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'} - \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{\mathbf{R}L\sigma} \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{\mathbf{R}L\sigma} S_{\mathbf{R}L\sigma, \mathbf{R}'L'\sigma'} \quad (\text{A.6}) \\ &\quad - S_{\mathbf{R}L\sigma, \mathbf{R}'L'\sigma'} \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{\mathbf{R}'L'\sigma'} \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{\mathbf{R}'L'\sigma'} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{R}''L''\sigma''} S_{\mathbf{R}L\sigma, \mathbf{R}''L''\sigma''} \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{\mathbf{R}''L''\sigma''}^2 S_{\mathbf{R}''L''\sigma'', \mathbf{R}L\sigma} + O_{\mathbf{R}'L'\sigma', \mathbf{R}L\sigma}^{(p)} \end{aligned}$$

这里结构常数矩阵  $S_{\mathbf{R}L\sigma, \mathbf{R}'L'\sigma'} = \left( U_R^\dagger S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'} U_{R'} \right)_{\sigma\sigma'}$ 。忽略上面  $O_{\mathbf{R}L\sigma, \mathbf{R}'L'\sigma'}$  的最后一项。等式A.6可以写成矩阵的形式，如下

$$O = \left( \left\{ K, \dot{\phi} \right\} - S \left\{ J, \dot{\phi} \right\} \right) \left( \left\{ K, \dot{\phi} \right\} - \left\{ J, \dot{\phi} \right\} S \right) \quad (\text{A.7})$$

这里  $S = U^\dagger \bar{S} U$ 。Hamiltonian矩阵可以转变成多个单个原子球内的积分。主要的积分矩阵元如下：

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) | -\nabla^2 + U^\dagger V_R U | \Phi_{\mathbf{R}L'\sigma'}(r_{\mathbf{R}}) \rangle &= E_{v, \mathbf{R}L\sigma} \delta_{L'\sigma\sigma'} \\ \langle \dot{\Phi}_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) | -\nabla^2 + U^\dagger V_R U | \Phi_{\mathbf{R}L'\sigma'}(r_{\mathbf{R}}) \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) | -\nabla^2 + U^\dagger V_R U | \dot{\Phi}_{\mathbf{R}L'\sigma'}(r_{\mathbf{R}}) \rangle &= \delta_{LL',\sigma\sigma'} \\ \langle \dot{\Phi}_{\mathbf{R}L\sigma}(r_{\mathbf{R}}) | -\nabla^2 + U^\dagger V_R U | \dot{\Phi}_{\mathbf{R}L'\sigma'}(r_{\mathbf{R}}) \rangle &= E_{v, \mathbf{R}L\sigma} p_{\mathbf{R}L\sigma} \delta_{L'\sigma\sigma'} \end{aligned}$$

最后推导得到的Hamiltonian矩阵元为：

$$\begin{aligned}
H_{Rl\sigma, R'l'\sigma'} &= \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{Rl\sigma}^2 \delta_{Rl\sigma, R'l'\sigma'} E_{v, Rl\sigma} - S_{Rl\sigma, R'l'\sigma'} \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{R'l'\sigma'} E_{v, R'l'\sigma'} \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{R'l'\sigma'} \\
&\quad - \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{Rl\sigma} \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{Rl\sigma} E_{v, Rl\sigma} S_{Rl\sigma, R'l'\sigma'} \\
&\quad + \sum_{R''L''\sigma''} S_{RL\sigma, R''L''\sigma''} E_{v, R''L''\sigma''} \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{R''L''\sigma''}^2 S_{R''L''\sigma'', RL\sigma} \\
&\quad - \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{Rl\sigma} \left\{ K, \phi \right\}_{Rl\sigma} \delta_{Rl\sigma, R'l'\sigma'} + S_{Rl\sigma, R'l'\sigma'} \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{R'l'\sigma'} \left\{ K, \phi \right\}_{R'l'\sigma'} \\
&\quad + \left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{Rl\sigma} \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{Rl\sigma} S_{Rl\sigma, R'l'\sigma'} \\
&\quad - \sum_{R''L''\sigma''} S_{RL\sigma, R''L''\sigma''} \left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{R''L''\sigma''} \left\{ J, \phi \right\}_{R''L''\sigma''} S_{R''L''\sigma'', RL\sigma} + H(p)
\end{aligned}$$

这里我们忽略 $H(p)$ 。Hamiltonian矩阵可以表示成，

$$\begin{aligned}
H &= \left( \left\{ K, \dot{\phi} \right\} - S \left\{ J, \dot{\phi} \right\} \right) E_v \left( \left\{ K, \dot{\phi} \right\} - \left\{ J, \dot{\phi} \right\} S \right) \\
&\quad - \left( \left\{ K, \dot{\phi} \right\} - S \right) \left( \left\{ K, \phi \right\} - \left\{ J, \phi \right\} S \right)
\end{aligned} \tag{A.8}$$

我们可以得到正交的Hamiltonian的 $H^{orth}$ 矩阵，两边进行变换

$$\begin{aligned}
H^{orth} &= (M^T)^{-1} H M^{-1} = (M^T)^{-1} (M^T E_v M - M^T B) M^{-1} \\
&= E_v - B M^{-1} \\
&= E_v - \frac{\left\{ K, \phi \right\}}{\left\{ K, \dot{\phi} \right\}} + \frac{\omega}{2} \frac{1}{\left\{ K, \dot{\phi} \right\}} S \left( 1 - \frac{\left\{ J, \dot{\phi} \right\}}{\left\{ K, \dot{\phi} \right\}} S \right)^{-1} \frac{1}{\left\{ K, \dot{\phi} \right\}}
\end{aligned} \tag{A.9}$$

这里

$$C_{Rl\sigma} = E_v - \frac{\left\{ K, \phi \right\}_{Rl\sigma}}{\left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{Rl\sigma}} \tag{A.10}$$

$$\Delta_{Rl\sigma} = \frac{\omega}{2} \frac{1}{\left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{Rl\sigma}^2} \tag{A.11}$$

$$\gamma_{Rl\sigma} = \frac{\left\{ J, \dot{\phi} \right\}_{Rl\sigma}}{\left\{ K, \dot{\phi} \right\}_{Rl\sigma}} \tag{A.12}$$

$C_{Rl\sigma}$ ,  $\Delta_{Rl\sigma}$  和  $\gamma_{Rl\sigma}$  都是对角的矩阵。正交的Hamiltonian可以表示成为

$$H^{orth} = C + \sqrt{\Delta}S(1 - \gamma S)^{-1} \sqrt{\Delta} \quad (\text{A.13})$$

这里  $S = U\bar{S}U^\dagger$ 。

### “Tail-cancelation”方程

我们可以从  $(E - H^{orth})a = 0$  推导得到“tail-cancelation”方程。这里  $a$  是波函数在非共线  $\chi_{\mathbf{R}L\sigma}(\mathbf{r})$  轨道下面的展开系数。

$$\left[ E - C - \sqrt{\Delta}S(1 - \gamma S)^{-1} \sqrt{\Delta} \right] a = 0 \quad (\text{A.14})$$

我们可以插入单位矩阵

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta}}(1 - \gamma S)(1 - \gamma S)^{-1} \sqrt{\Delta} = I$$

左边乘以  $\frac{\sqrt{\Delta}}{\Delta + \gamma(E - C)}$ , 可以得到

$$\left\{ \begin{array}{l} \times \left[ E - C - \frac{\sqrt{\Delta}}{\Delta + \gamma(E - C)} \sqrt{\Delta}S(1 - \gamma S)^{-1} \sqrt{\Delta} \right] \\ \times \left[ \frac{1}{\sqrt{\Delta}}(1 - \gamma S)(1 - \gamma S)^{-1} \sqrt{\Delta} \right] a \end{array} \right\} = 0 \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{(E - C)(1 - \gamma S) - \Delta S}{\Delta + \gamma(E - C)} \times \left[ (1 - \gamma S)^{-1} \sqrt{\Delta} a \right] = 0$$

我们可以把左边的项整理得到

$$\frac{(E - C)(1 - \gamma S) - \Delta S}{\Delta + \gamma(E - C)} \quad (\text{A.16})$$

$$= \frac{E - C - \gamma(E - C)S - \Delta S}{\Delta + \gamma(E - C)} \quad (\text{A.17})$$

$$= \frac{E - C}{\Delta + \gamma(E - C)} - S \quad (\text{A.18})$$

$$= P - S \quad (\text{A.19})$$

方程A.14可以等价于“tail-cancelation”方程。

$$(P - S)\mathbf{C} = \mathbf{0} \quad (\text{A.20})$$



这里各个变量定义为

$$P = \frac{E - C}{\Delta + \gamma(E - C)} \quad (\text{A.21})$$

$$S = U\bar{S}U^\dagger \quad (\text{A.22})$$

$$\mathbf{C} = (1 - \gamma S)^{-1} \sqrt{\Delta} a \quad (\text{A.23})$$

我们插入单位矩阵 $U^\dagger U = I$ ，则非共线轨道 $\chi_{\mathbf{RL}\sigma}$ 可以转变成局域量子化轴下共线轨道 $\bar{\chi}_{\mathbf{RL}\sigma}$

$$(P - U^\dagger \bar{S}U) \mathbf{C} = \mathbf{0} \quad (\text{A.24})$$

$$[UPU^\dagger - \bar{S}] U \mathbf{C} = 0 \quad (\text{A.25})$$

这个结果与Turek的结果[106]符合。所以，非共线下的“tail-cancelation”的等式具有两种表达形式，如公式A.24和A.25。它们分别使用了不同的轨道 $\chi_{\mathbf{RL}\sigma}$ 和 $\bar{\chi}_{\mathbf{RL}\sigma}$ 。

我们可以把Hamiltonian矩阵 $H^{orth}$ 从非共线的轨道 $\chi_{\mathbf{RL}\sigma}$ 到共线的轨道 $\bar{\chi}_{\mathbf{RL}\sigma}$ 。可以采用插入单位矩阵 $U^\dagger U = I$ 。

$$\begin{aligned} H^{orth} a &= E a \\ [UH^{orth}U^\dagger] U a &= E U a \\ U [C + \sqrt{\Delta} U \bar{S} U^\dagger (1 - \gamma U \bar{S} U^\dagger)^{-1} \sqrt{\Delta}] U^\dagger U a &= E U a \\ \tilde{\mathbf{H}}^{orth} U a &= E U a \end{aligned}$$

其中矩阵 $\tilde{\mathbf{H}}^{orth}$ 可以表示成

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}}^{orth} &= U [C + \sqrt{\Delta} U \bar{S} U^\dagger (1 - \gamma U \bar{S} U^\dagger)^{-1} \sqrt{\Delta}] U^\dagger \\ &= U C U^\dagger + U \sqrt{\Delta} U^\dagger \bar{S} U (1 - \gamma U^\dagger \bar{S} U)^{-1} \sqrt{\Delta} U^\dagger \\ &= U C U^\dagger + [U \sqrt{\Delta} U^\dagger] \bar{S} U (1 - \gamma U^\dagger \bar{S} U)^{-1} U^\dagger [U \sqrt{\Delta} U^\dagger] \\ &= U C U^\dagger + [U \sqrt{\Delta} U^\dagger] \bar{S} (U^\dagger)^{-1} (1 - \gamma U^\dagger \bar{S} U)^{-1} U^{-1} [U \sqrt{\Delta} U^\dagger] \\ &= U C U^\dagger + [U \sqrt{\Delta} U^\dagger] \bar{S} (U (1 - \gamma U^\dagger \bar{S} U) U^\dagger)^{-1} [U \sqrt{\Delta} U^\dagger] \\ &= U C U^\dagger + [U \sqrt{\Delta} U^\dagger] \bar{S} ((1 - [U \gamma U^\dagger] \bar{S}))^{-1} [U \sqrt{\Delta} U^\dagger] \end{aligned}$$

最后 $\tilde{\mathbf{H}}^{orth}$ 表示成

$$\tilde{\mathbf{H}}^{orth} = C' + \sqrt{\Delta'} \bar{S} (1 - \gamma' \bar{S})^{-1} \sqrt{\Delta'}$$

这里 $C' = UCU^\dagger$ ,  $\sqrt{\Delta'} = U\sqrt{\Delta}U^\dagger$  和 $\gamma' = U\gamma U^\dagger$ 。在 $\alpha$ 表象下, 则化简成

$$\tilde{\mathbf{H}}^\alpha = C' + \sqrt{\Delta'} \bar{S} \sqrt{\Delta'}$$

矩阵 $\tilde{\mathbf{H}}^\alpha$ 的矩阵元 $\tilde{\mathbf{H}}_{RlmR'l'm'}^\alpha$ 可以表示成

$$\tilde{\mathbf{H}}_{RlmR'l'm'}^\alpha = U_R C U_{R'}^\dagger \delta_{RR'l'l'} + \left( U \sqrt{\Delta} U^\dagger \right)_{Rlm} \bar{S}_{Rlm,R'l'm'} \left( U \sqrt{\Delta} U^\dagger \right)_{R'l'm'}$$

这里的结构常数 $\bar{S}_{Rlm,R'l'm'}$ 在自旋空间表示成

$$\bar{S}_{Rlm,R'l'm'} = \begin{bmatrix} S_{Rlm,R'l'm'} & 0 \\ 0 & S_{Rlm,R'l'm'} \end{bmatrix}$$

## 附录 B 自旋流公式的推导

首先自旋流的算符定义为，

$$\hat{\mathcal{J}} \equiv \frac{1}{2} \left[ \hat{\sigma} \otimes \hat{\mathbf{V}} + \hat{\mathbf{V}} \otimes \hat{\sigma} \right]. \quad (\text{B.1})$$

这里我们要推导的算符是准一维TB轨道下 $|nLs\rangle$ 表示的。这里 $n$ 、 $L$ 和 $s$ 分别代表主原子层，角动量和自旋指标。算符 $\hat{\sigma}$ 和 $\hat{\mathbf{V}}$ 的矩阵元为

$$\langle nLs | \hat{\sigma} | n'L's' \rangle = \sigma_{ss'} \delta_{n,n'} \delta_{L,L'}, \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} & \langle nLs | \hat{\mathbf{V}} | n'L's' \rangle \\ &= \langle nLs | \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathbf{X}}, \hat{H}] | n'L's' \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_p \sum_{L_1, L_2} \sum_{s_1, s_2} \langle nLs | \hat{H}_{p+1, L_1, s_1, p, L_2, s_2} - \hat{H}_{p, L_1, s_1, p+1, L_2, s_2} | n'L's' \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} (h_{n, L, s, n'L's'} \delta_{n', n-1} - h_{n, L, s, n'L's'} \delta_{n', n+1}). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{J}} &= \frac{1}{2} \sum_{n, L, s} \sum_{n', L', s'} \sum_{n'', L'', s''} \left[ |nLs\rangle \langle nLs | \hat{\sigma} | n'L's' \rangle \langle n'L's' | \hat{\mathbf{V}} | n''L''s'' \rangle \langle n''L''s'' | \right. \\ & \quad \left. + |nLs\rangle \langle nLs | \hat{\mathbf{V}} | n'L's' \rangle \langle n'L's' | \hat{\sigma} | n''L''s'' \rangle \langle n''L''s'' | \right] \\ &= \frac{1}{2i\hbar} \sum_{n, L, s} \sum_{n', L', s'} \sum_{n'', L'', s''} \left[ |nLs\rangle \langle n''L''s'' | \sigma_{s, s'} \delta_{n, n'} \delta_{L, L'} \right. \\ & \quad \times (h_{n', L', s', n'', L'', s''} \delta_{n'', n'-1} - h_{n', L', s', n'', L'', s''} \delta_{n'', n'+1}) \\ & \quad \left. + \frac{1}{2i\hbar} \sum_{n, L, s} \sum_{n', L', s'} \sum_{n'', L'', s''} \left[ |nLs\rangle \langle n''L''s'' | \sigma_{s', s''} \delta_{n', n''} \delta_{L', L''} \right. \right. \\ & \quad \left. \times (h_{n, L, s, n', L', s'} \delta_{n', n-1} - h_{n, L, s, n', L', s'} \delta_{n', n+1}) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2i\hbar} \sum_n \sum_{L,L''} \sum_{s,s',s''} (|nLs\rangle \langle n-1L''s''| \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} h_{n,L,s',n-1,L'',s''} \\
&\quad - |nLs\rangle \langle n+1L''s''| \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} h_{n,L,s',n+1,L'',s''}) \\
&\quad + \frac{1}{2i\hbar} \sum_n \sum_{L,L'} \sum_{s,s',s''} (|nLs\rangle \langle n-1L's''| h_{n,L,s',n-1,L',s'} \boldsymbol{\sigma}_{s',s''} \\
&\quad - |nLs\rangle \langle n+1L's''| h_{n,L,s',n+1,L',s'} \boldsymbol{\sigma}_{s',s''}) \\
&= \frac{1}{2i\hbar} \sum_n \sum_{L,L'} \sum_{s,s',s''} (h_{n,L,s,n-1,L',s'} \boldsymbol{\sigma}_{s',s''} |nLs\rangle \langle n-1L's''| \\
&\quad - h_{n,L,s,n+1,L',s'} \boldsymbol{\sigma}_{s',s''} |nLs\rangle \langle n+1L's''| \\
&\quad + \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} h_{n,L,s',n-1,L',s''} |nLs\rangle \langle n-1L's''| \\
&\quad - \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} h_{n,L,s',n+1,L',s''} |nLs\rangle \langle n+1L's''|) \\
&= \frac{1}{2i\hbar} \sum_n \sum_{L,L'} \sum_{s,s',s''} (h_{n+1,L,s,n,L',s'} \boldsymbol{\sigma}_{s',s''} |n+1Ls\rangle \langle nL's''| \\
&\quad - h_{n,L,s,n+1,L',s'} \boldsymbol{\sigma}_{s',s''} |nLs\rangle \langle n+1L's''| \\
&\quad + \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} h_{n+1,L,s',n,L',s''} |n+1Ls\rangle \langle nL's''| \\
&\quad - \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} h_{n,L,s',n+1,L',s''} |nLs\rangle \langle n+1L's''|). \tag{B.4}
\end{aligned}$$

这里的 $\hat{\mathcal{J}}$ 是一个张量，我们可以把 $\hat{\mathcal{J}}$ 投影到 $\hat{\mathbf{x}}_{n,n+1}$ 上，得到 $\hat{\mathcal{J}} \cdot \hat{\mathbf{x}}_{n,n+1}$ ，得到的自旋流可以表示为

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{j}}_{n+1,n} &= \frac{1}{2i\hbar} \sum_{L,L'} \sum_{s,s',s''} (h_{n+1,L,s,n,L',s'} \boldsymbol{\sigma}_{s',s''} |n+1Ls\rangle \langle nL's''| \\
&\quad - h_{n,L,s,n+1,L',s'} \boldsymbol{\sigma}_{s',s''} |nLs\rangle \langle n+1L's''| \\
&\quad + \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} h_{n+1,L,s',n,L',s''} |n+1Ls\rangle \langle nL's''| \\
&\quad - \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} h_{n,L,s',n+1,L',s''} |nLs\rangle \langle n+1L's''|). \tag{B.5}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{j}}_{n,n+1} &= \frac{1}{2i\hbar} \sum_{L,L'} \sum_{s,s',s''} (h_{n,L,s,n+1,L',s'} \boldsymbol{\sigma}_{s',s''} |nLs\rangle \langle n+1L's''| \\
&\quad - h_{n+1,L,s,n,L',s'} \boldsymbol{\sigma}_{s',s''} |n+1Ls\rangle \langle nL's''| \\
&\quad + \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} h_{n,L,s',n+1,L',s''} |nLs\rangle \langle n+1L's''| \\
&\quad - \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} h_{n+1,L,s',n,L',s''} |n+1Ls\rangle \langle nL's''|) \\
&= -\hat{\mathbf{j}}_{n+1,n}.
\end{aligned} \tag{B.6}$$



## 附录 C 关于Ws大小的计算

在这节里，我们讨论了为精确计算总能时，确定内球、外球以及WS半径所采用的方法。

### 过三平面的顶点

假设有三个点，坐标分别为 $(x_1, y_1, z_1)$ ,  $(x_2, y_2, z_2)$ 和 $(x_3, y_3, z_3)$ ，从坐标原点 $(0, 0)$ 引出三条直线的方程为

$$\begin{aligned}\frac{x}{x_1} &= \frac{y}{y_1} = \frac{z}{z_1} \\ \frac{x}{x_2} &= \frac{y}{y_2} = \frac{z}{z_2} \\ \frac{x}{x_3} &= \frac{y}{y_3} = \frac{z}{z_3}\end{aligned}$$

其中过这三点并与之垂直的平面为

$$\begin{aligned}x_1(x - x_1) + y_1(y - y_1) + z_1(z - z_1) &= 0 \\ x_2(x - x_2) + y_2(y - y_2) + z_2(z - z_2) &= 0 \\ x_3(x - x_3) + y_3(y - y_3) + z_3(z - z_3) &= 0\end{aligned}$$

可以化简为

$$\begin{aligned}x_1x + y_1y + z_1z - r_1^2 &= 0 \\ x_2x + y_2y + z_2z - r_2^2 &= 0 \\ x_3x + y_3y + z_3z - r_3^2 &= 0\end{aligned}$$

这里 $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$ 。这三个平面所构成的顶点为，

$$x = -\frac{\begin{vmatrix} -r_1^2 & y_1 & z_1 \\ -r_2^2 & y_2 & z_2 \\ -r_3^2 & y_3 & z_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix}}, \quad y = -\frac{\begin{vmatrix} x_1 & -r_1^2 & z_1 \\ x_2 & -r_2^2 & z_2 \\ x_3 & -r_3^2 & z_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix}}, \quad z = -\frac{\begin{vmatrix} x_1 & y_1 & -r_1^2 \\ x_2 & y_2 & -r_2^2 \\ x_3 & y_3 & -r_3^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix}}$$

### 平面方程

有三个平面方程为，其中 $A$ ,  $B$ ,  $C$ 和 $D$ 为方程参数。

$$A_1x + B_1y + C_1z + D_1 = 0$$

$$A_2x + B_2y + C_2z + D_2 = 0$$

$$A_3x + B_3y + C_3z + D_3 = 0$$

三个平面的交点为

$$x = -\frac{\begin{vmatrix} D_1 & B_1 & C_1 \\ D_2 & B_2 & C_2 \\ D_3 & B_3 & C_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_1 & B_1 & C_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 \\ A_3 & B_3 & C_3 \end{vmatrix}}, \quad y = -\frac{\begin{vmatrix} A_1 & D_1 & C_1 \\ A_2 & D_2 & C_2 \\ A_3 & D_3 & C_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_1 & B_1 & C_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 \\ A_3 & B_3 & C_3 \end{vmatrix}}, \quad z = -\frac{\begin{vmatrix} A_1 & B_1 & D_1 \\ A_2 & B_2 & D_2 \\ A_3 & B_3 & D_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_1 & B_1 & C_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 \\ A_3 & B_3 & C_3 \end{vmatrix}}$$

### 关于寻找WS的顶角的方法

已知原子的位置 $O(0,0,0)$ ，和周围紧邻的原子 $(x_i, y_i, z_i)$ 的中垂面的点为 $\tilde{\mathbf{R}}_i = \frac{1}{2}(x_i, y_i, z_i)$ 。可以由其中任意的三个中垂面通过上的公式，确定一个顶点 $\tilde{\mathbf{r}}_j = (X_j, Y_j, Z_j)$ 。然后找到最近的顶点。主要通过的办法是，假设给定一个顶点 $\tilde{\mathbf{r}}_j$ ，将顶点矢量向中垂面矢量上投影得到长度（知道考虑投影为正的情况），即 $d_{ij} = \tilde{\mathbf{R}}_i \cdot \tilde{\mathbf{r}}_j > 0$ 。如果该点比任意中垂面的距离 $|\tilde{\mathbf{R}}_k|$ 短，则舍弃该点。通过这样的办法筛选后的点为WS的顶点。然后通过对比这些点，过滤掉重复的点。最后，保存这些顶点的信息（坐标和个数）。



从这些保存的顶点中测试其所属的面，如果该面存在两个以上的顶点，则保存这个面的中垂点信息（坐标、距离、在面上点的序号和面的个数）。为了计算WS的体积，我们需要对现有的面上的点进行排列。对于中垂点为 $\tilde{\mathbf{R}}$ 的面，假设第一个点的坐标是 $\tilde{\mathbf{M}}_1(x_1, y_1, z_1)$ ，第二个点的坐标为 $\tilde{\mathbf{M}}_2(x_2, y_2, z_2)$ 。取第三点的坐标为 $\tilde{\mathbf{M}}_i(x_i, y_i, z_i)$ ，共有 $(N-2)$ 种可能。测试所有的第三个点是否满足 $\left[ (\tilde{\mathbf{M}}_2 - \tilde{\mathbf{M}}_1) \times (\tilde{\mathbf{M}}_i - \tilde{\mathbf{M}}_1) \right] \cdot \tilde{\mathbf{R}} > 0$ 。

- 1.如果满足，说明 $\tilde{\mathbf{M}}_1$ 和 $\tilde{\mathbf{M}}_2$ 的连线是WS的边界，并且保存第二个点。
- 2.如果不满足，说明 $\tilde{\mathbf{M}}_2$ 不是 $\tilde{\mathbf{M}}_1$ 的紧邻点，需要重新设定第二个点 $\tilde{\mathbf{M}}_2$ 。

其中，对于EMTO的内球的半径的大小取决于最近的中垂面的距离。外球的半径大小取决于WS的最远的顶点。WS的球的大小由WS的体积计算而得。

WS的体积可以通过顶点和面上的中垂点，将WS分成若干个四面体，最后求体积之和。然后由WS的体积来求得WS的半径 $R_{WS}$ 。

#### 关于已知四个点的四面体的体积

已知道四个点的坐标 $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), (x_3, y_3, z_3)$ 和 $(x_4, y_4, z_4)$ ，则四面体的体积为

$$V = \frac{1}{6} \times \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \\ z_1 & z_2 & z_3 & z_4 \end{vmatrix}$$

#### 关于两个球交叠程度的定义

设两个原子球的半径分别为 $r_1$ 和 $r_2$ ，球的中心分别为 $\mathbf{R}_1$ 和 $\mathbf{R}_2$ ，两个原子球交叠程度定义为

$$w\% = \left( \frac{r_1 + r_2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - 1 \right) \times 100\%$$



## 参考文献

- [1] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, Phys. Rev. Lett. **57**, 2442 (1986).
- [2] C. F. Majkrzak, J.W. Cable, J. Kwo, M. Hong, D. B. McWhan, Y. Yafet, J. V. Waszcak, and C. Vettier, Phys. Rev. Lett. **56**, 2700 (1986).
- [3] M. B. Salamon, S. Sinha, J. J. Rhyne, J. E. Cunningham, R. W. Erwin, J. Borchers, and C. P. Flynn, Phys. Rev. Lett. **56**, 259 (1986).
- [4] M. D. Stiles, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 322 (1999)
- [5] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [6] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [7] W. P. Pratt, S.-F. Lee, J. M. Slaughter, R. Loloee, P. A. Schroeder, and J. Bass, Phys. Rev. Lett. **66**, 3060 (1991).
- [8] J. Slonczewski, J. Magn. Magn. Mater. **159**, L1 (1996).
- [9] L. Berger, Phys. Rev. B **54**, 9353 (1996).
- [10] T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater. **139**, L231 (1995).
- [11] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
- [12] W. H. Butler, X.-G. Zhang, and T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001).
- [13] J. Mathon and A. Umerski, Phys. Rev. B **63**, 220403(R) (2001).

- [14] S. S. P. Parkin, Christian Kaiser, Alex Panchula, Philip M. Rice, Brian Hughes, Mahesh Samant, and See-Hun Yang, *Nature Mater.* **3**, 862 (2004).
- [15] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando, *Nature Mater.* **3**, 868 (2004).
- [16] Y. Huai, F. Albert, P. Nguyen, M. Pakala, and T. Valet, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3118 (2004).
- [17] G. D. Fuchs, N. C. Emley, I. N. Krivorotov, P. M. Braganca, E. M. Ryan, S. I. Kiselev, J. C. Sankey, D. C. Ralph, R. A. Buhrman, and J. A. Katine, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1205 (2004).
- [18] J. Slonczewski, United States Patent 5,695,864, December 9, 1997.
- [19] S. S. P. Parkin United States Patent 6,834,005, December 21, 2004.
- [20] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975)
- [21] Skriver, H. L., *The LMTO Method*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo (1984)
- [22] O. K. Anderson and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2571 (1984)
- [23] O. K. Anderson, in *The Electronic Structure of Complex Systems*, W. Temerman and P. Phariseau (1998)
- [24] O. K. Anderson, O. Jepsen, and D. Glötzel, in *Highlights of condensed-matter theory*. (North-Holland, New York, 1985)
- [25] Ilja Turek, et al, *electronic structure of disordered alloys, surfaces and interfaces*. (Boston/London/Dordrecht )
- [26] K. H. Weyrich, *Phys. Rev. B* **37**, 10269 (1998)
- [27] Andersen, O. K., Jepsen, O., Krier, G., In, Kumar, V., Andersen, O. K., Mookerjee, A. (eds) *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations*, World Scientific Publishing Co., Singapore, **63** (1994)

- [28] Andersen, O. K., Arcangeli, C., Tank, R. W., Saha-Dasgupta, T., Krier, G., Jepsen, O., Dasgupta, I., In *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **491**, 3(1998)
- [29] Andersen, O. K., Saha-Dasgupta, T., *Phys. Rev. B* **62**, R16219 (2000)
- [30] Andersen, O. K., Saha-Dasgupta, T., Tank, R. W., Arcangeli, C., Jepsen, O., Krier, G., Developing the MTO Formalism. In, Dreysa, H. (ed.) *Lecture Notes in Physics, Electronic Structure and Physical Properties of Solids*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo (2000)
- [31] L. V. Pourovskii, A. V. Ruban, L. Vitos, H. Ebert, B. Johansson, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **71**, 094415(2005)
- [32] Andreev, A. F., 1964, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 46, 1823, *Sov. Phys. JETP* 19, 1228.
- [33] C.W.J. Beenakker, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 731 (1997).
- [34] De Gennes, P. G., 1966, *Superconductivity of Metals and Alloys* (Benjamin, New York).
- [35] Rajagopal A. K. and Callaway J., *Phys. Rev. B*, **7**, 1912(1973)
- [36] MacDonald A. H. and Vosko S. H., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 3869(1979)
- [37] M. Tsoi, A. G. M. Jansen, J. Bass, W. -C. Chiang, M. Seck, V. Tsoi, and P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4281 (1998); M. Tsoi, A. G. M. Jansen, J. Bass, W. -C. Chiang, V. Tsoi, and P. Wyder, *Nature (London)* **406**, 46 (2000); E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie, and R. A. Buhrman, *Science* **285**, 867 (1999).
- [38] J. Z. Sun, *Phys. Rev. B* **62**, 570 (2000).
- [39] Y. B. Bazaliy, B. A. Jones, and S. -C. Zhang, *Phys. Rev. B* **57**, R3213 (1998).

- [40] X. Waintal, E. B. Myers, P. W. Brouwer, and D. C. Ralph, *Phys. Rev. B* **62**, 12317 (2000).
- [41] A. Brataas, Yu. V. Nazarov, and Gerrit E. W. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2481 (2000); *Eur. Phys. J. B* **22**, 99 (2001).
- [42] M. D. Stiles, A. Zangwill, *J. Appl. Phys.* **91**, 6812 (2002).
- [43] M. D. Stiles, A. Zangwill, *Phys. Rev. B* **66**, 014407 (2002).
- [44] D. M. Edwards, F. Federici, J. Mathon, A. Umerski, *Phys. Rev. B* **71**, 054407 (2005).
- [45] P. M. Haney, D. Waldron, R. A. Duine, A. S. Núñez, H. Guo, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **76**, 024404 (2007).
- [46] G. D. Fuchs, J. A. Katine, S. I. Kiselev, D. Mauri, K. S. Wooley, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 186603 (2006); Hao Meng, Jianguo Wang, and Jian-Ping Wang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 082504 (2006).
- [47] Masamitsu Hayashi, Luc Thomas, Charles Rettner, Rai Moriya, Yaroslav B. Bazaliy, and Stuart S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 037204(2007); M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, T. Dietl, and H. Ohno, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 096601(2006).
- [48] Jianwei Zhang, Peter M. Levy, Shufeng Zhang, and Vladimir Antropov, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 256602 (2004); Peter M. Levy, and Jianwei Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S5601 (2004); Jianwei Zhang, and Peter M. Levy, *Phys. Rev. B* **71**, 184426 (2005);
- [49] K. Carva and I. Turek, *Phys. Rev. B* **76**, 104409 (2007).
- [50] Maciej Zwierzycki, Yaroslav Tserkovnyak, Paul J. Kelly, Arne Brataas, and Gerrit E. W. Bauer, *Phys. Rev. B* **71**, 064420 (2005).
- [51] J. Bass and W. P. Pratt Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 274 (1999).

- [52] Christian Heiliger, Michael Czerner, Bogdan Yu. Yavorsky, Ingrid Mertig, and Mark D. Stiles, *J. Appl. Phys.* **103**, 07A709 (2008).
- [53] K. Xia, M. Zwierzycki, M. Talanana, P. J. Kelly, and G. E. W. Bauer, *Phys. Rev. B* **73**, 064420 (2006).
- [54] P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. Karpan, M. Zwierzycki, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B* **72**, 035450 (2005)
- [55] Yuan Xu, Shuai Wang, and Ke Xia, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226602(2008).
- [56] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šob, and P. Weinberger, *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces* (Kluwer, Boston-London-Dordrecht, 1997).
- [57] J. Kudrnovský, V. Drchal, C. Blaas, P. Weinberger, I. Turek, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **62**, 15084 (2000).
- [58] O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glözel, in *Highlights of Condensed Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi and M. P. Tosi (North-Holland, Amsterdam, 1985), pp. 59-176.
- [59] I. Turek, J. Kudrnovský, V. Drchal, L. Szunyogh, and P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **65**, 125101 (2002).
- [60] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [61] D. C. Ralph and M. D. Stiles, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 1190 (2008).
- [62] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [63] Brataas A, Bauer GEW, Kelly P J, *Physics reprints-review section of physics letters* **427**,157,(2006).
- [64] K. Xia, P. J. Kelly, G. E. W. Bauer, A. Brataas, and I. Turek *Phys. Rev. B* **65**, 220401(R) (2002).

- [65] In the transport calculation, substitutional alloy  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  is modelled in each layer by  $8 \times 8$  lateral supercell with the atomic sphere potentials of Ni and Fe atoms distributed at random. The atomic potentials were obtained in the frame of coherent potential approximation(details can be found in Ref.[53]). The concentration of the alloy is carefully maintained in each layer and the configuration of the disorder in those  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  layers are different from each other.
- [66] G. E. W. Bauer, Y. Tserkovnyak, D. Huertas-Hernando, and A. Brataas, Phys. Rev. B **67**, 094421 (2003).
- [67] Alexey A. Kovalev, Gerrit E. W. Bauer, and Arne Brataas, Phys. Rev. B **73**, 054407 (2006).
- [68] C. Bell, S. Milikisyants, M. Huber, and J. Aarts, Phys. Rev. Lett. **100**, 047002(2008).
- [69] M. Stokmaier, G. Goll, D. Weissenberger, C. Sürgers, and H. v. Löhneysen, Phys. Rev. Lett. **101**, 147005(2008).
- [70] V. Braude and Ya.M. Blanter, Phys. Rev. Lett. **100**, 207001(2008).
- [71] F. Konschelle and A. Buzdin, Phys. Rev. Lett. **102**, 017001(2009).
- [72] Takehito Yokoyama and Yaroslav Tserkovnyak, Phys. Rev. B **80**, 104416(2009).
- [73] Erhai Zhao and J. A. Sauls, Phys. Rev. B **78**, 174511(2008).
- [74] A. Cottet and W. Belzig, Phys. Rev. B **72**, 180503(2005), *ibid.* **77**, 064517(2008).
- [75] F. S. Bergeret, , A. F. Volkov, K. B. Efetov, Phys. Rev. Lett. **86**, 4096(2001), Rev. Mod. Phys. **77**, 1321(2005).
- [76] J. Linder and A. Sudbø, Phys. Rev. B **75**, 134509 (2007).
- [77] J. Linder, T. Yokoyama, and A. Sudbo, Phys. Rev. B **79**, 224504 (2009).



- [78] X. Waintal and P. W. Brouwer, Phys. Rev. B **65**, 054407(R)(2002).
- [79] X. Waintal, E. B. Myers, P. W. Brouwer, and D. C. Ralph, Phys. Rev. B **62**, 12317 (2000)
- [80] A. Brataas, Yu. V. Nazarov, and Gerrit E. W. Bauer, Phys. Rev. Lett. **84**, 2481 (2000); Eur. Phys. J. B **22**, 99 (2001)
- [81] M. D. Stiles and A. Zangwill, J. Appl. Phys. **91**, 6812 (2002)
- [82] M. D. Stiles and A. Zangwill, Phys. Rev. B **66**, 014407 (2002)
- [83] M.J.M. de Jong and C.W.J. Beenakker, Phys. Rev. Lett. **74**, 1657(1995).
- [84] S. K. Upadhyay, A. Palanisami, R. N. Louie and R. A. Buhrman, Phys. Rev. Lett. **81**, 3247(1998).
- [85] R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. D. Coey, Science **282**, 85(1998).
- [86] F. Taddei, S. Sanvito, J. H. Jefferson, C. J. Lambert, Phys. Rev. Lett. **82**, 4938(1999).
- [87] W. P. Pratt, Jr., S.-F. Lee, J. M. Slaughter, R. Loloee, P. A. Schroeder, and J. Bass, Phys. Rev. Lett. **66**, 3060(1991).
- [88] K. Xia, P. J. Kelly, G. E. W. Bauer, I. Turek, J. Kudrnovský, and V. Drchal, Phys. Rev. B **63**, 064407(2001).
- [89] P. Chalsani, S. K. Upadhyay, O. Ozatay, and R. A. Buhrman, Phys. Rev. B **75**, 094417(2007)
- [90] S. Wang, Y. Xu, and K. Xia, Phys. Rev. B **77**, 184430(2008).
- [91] P.G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys (Addison-Wesley, Reading, MA, 1966).

- [92] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šob, and P. Weinberger, *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces* (Kluwer, Boston-London-Dordrecht, 1997).
- [93] O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzel, in *Highlights in Condensed Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi and M. P. Tosi (North-Holland, Amsterdam, 1985), p. 59.
- [94] Z. P. Niu and D. Y. Xing, Phys. Rev. Lett. **98**, 057005(2007).
- [95] F. S. Bergeret, A. F. Volkov and K. B. Efetov, Rev. Mod. Phys. **77**, 1321(2005).
- [96] G. B. Lesovik, A.L. Fauchère, and G. Blatter, Phys. Rev. B **55**,3146(1997).
- [97] K. Xia, P. J. Kelly, G. E. W. Bauer, and I. Turek, Phys. Rev. Lett. **89**, 166603(2002).
- [98] Christian Heiliger, Michael Czerner, Bogdan Yu. Yavorsky, Ingrid Mertig, and Mark D. Stiles, J. Appl. Phys. **103**, 07A709 (2008).
- [99] Christian Heiliger and M. D. Stiles, Phys. Rev. Lett. **100**, 186805(2008).
- [100] I. Theodonis, N. Kioussis, A. Kalitsov, M. Chshiev, and W. H. Butler, Phys. Rev. Lett. **97**, 237205(2006).
- [101] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629(1972).
- [102] A. B. Oparin, D. M. C. Nicholson, X. -G. Zhang, W. H. Butler, W. A. Shelton, and G. M. Stocks, and Yang Wang, J. Appl. Phys. **85**, 4548(1999).
- [103] X. Waintal and P. W. Brouwer, Phys. Rev. B **63**, 220407(R)(2001).
- [104] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šob, and P. Weinberger, *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces* (Kluwer, Boston-London-Dordrecht, 1997).
- [105] Akimasa Sakuma, Journal of the physical society of Japan, JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN **69**, 3072 (2000).

- [106] J. Kudrnovský, V. Drchal, C. Blaas, P. Weinberger, I. Turek, and P. Bruno, Phys. Rev. B **62**, 15084 (2000).
- [107] Asato, M., Settels, A., Hoshino, T., Asada, T., Blügel, S., Zeller, R., Dederichs, P.H.: Phys. Rev. B **60**, 5202 (1999)
- [108] Andersen, O. K., Jepsen, O., Sob, M.: Linearized Band Structure Methods. In: Yussouff, M. (ed.) Lecture Notes in Physics: Electronic Band Structure and Its Applications. Springer-Verlag, Berlin (1987)
- [109] Kollár, J., Vitos, L., Skriver, H. L.: From ASA Towards the Full Potential. In: Dreyssá, H. (ed.) Lecture Notes in Physics: Electronic Structure and Physical Properties of Solids. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo (2000)
- [110] Vitos, L., Kollár, J., Skriver, H. L.: Phys. Rev. B **55**, 13521 (1997)
- [111] Vitos, L., Kollár, J., Skriver, H. L.: Phys. Rev. B **49**, 16694 (1994)
- [112] Vitos, L., Kollár, J., Skriver, H. L.: Phys. Rev. B **55**, 4947 (1997)
- [113] Szunyogh, L., Újfalussy, B., Weinberger, P., Kollár, J.: Phys. Rev. B **49**, 2721 (1994)
- [114] Andersen, O. K., Postnikov, A. V., Savrasov, S. Y.: In Butler, W. H., Dederichs, P. H., Gonis, A., Weaver, R. L. (eds) Applications of Multiple Scattering Theory in Materials Science. Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1992)
- [115] Vitos, L.: Phys. Rev. B **64**, 014107 (2001)
- [116] Vitos, L., Skriver, H. L., Johansson, B., Kollár, J.: Comput. Mater. Sci. **18**, 24 (2000)
- [117] Korringa, J.: Physica **13**, 392 (1947)
- [118] Kohn, W., N. Rostoker, N.: Phys. Rev. **94**, 1111 (1954)

- [119] Jackson, J.D.: Classical Electrodynamics. Wiley, New York (1975)
- [120] Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., Akimitsu, J.: Nature **410**, 63 (2001)
- [121] Slusky, J. S., Rogado, N., Regan, et al.: Nature **410**, 343 (2001)
- [122] Renker, B., Bohnen, K. B., Heid, R., Ernst, D., Schober, H., Koza, M., et al.: Phys. Rev. Lett. **88**, 067001 (2002)
- [123] L. Vitos, Recent Research Developments in Physics (Transworld Research Network Publisher, Trivandrum, India, 2004), **5**, pp. 103.
- [124] J. Kollár, L. Vitos, J. M. Osorio-Guillén, and R. Ahuja, Phys. Rev. B **68**, 245417 (2003).
- [125] L. Chioncel, L. Vitos, I. A. Abrikosov, J. Kollár, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **67**, 235106 (2003).
- [126] B. Magyari-Köpe, L. Vitos, G. Grimvall, B. Johansson, and J. Kollár, Phys. Rev. B **65**, 193107 (2002).
- [127] L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **87**, 156401 (2001).
- [128] B. Magyari-Köpe, G. Grimvall, and L. Vitos, Phys. Rev. B **66**, 064210 (2002).
- [129] L. Vitos, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **88**, 155501 (2002).
- [130] L. Vitos, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson, Nat. Mater. **2**, 25(2003).
- [131] P. Olsson, I. A. Abrikosov, L. Vitos, and J. Wallenius, J. Nucl. Mater. **321**, 84 (2003).
- [132] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaya, F. Langenhorst, D. Dobson, D. Rubie, C. Geshman, I. A. Abrikosov, B. Johansson, V. I. Baykov, L. Vitos, T. Le

- Bihan, W. A. Crichton, V. Dmitriev, and H.-P. Weber, *Nature sLondond* **422**, 58 (2003).
- [133] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [134] J. M. Wills, O. Eriksson, M. Alouani, and P. L. Price, in *Lecture Notes in Physics: Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, edited by H. Dryessé(Springer-Verlag, Berlin, 2000), p. 148.
- [135] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, R558 (1993); **49**,14 251 (1994); G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [136] P. Strange, J. B. Staunton, and B. L. Gyorffy, *J. Phys. C* **17**, 3355(1984).
- [137] R. Feder, F. Rosicky, and B. Ackermann, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **52**, 31 (1983).
- [138] H. Ebert, *Phys. Rev. B* **38**, 9390 (1988).
- [139] T. Huhne, C. Zecha, H. Ebert, P. H. Dederichs, and R. Zeller, *Phys. Rev. B* **58**, 10 236 (1998).
- [140] A. H.MacDonald and S. H.Vosko, *J. Phys. C* **65**, 205125 (2002).
- [141] P. Strange, H. Ebert, J. B. Staunton, and B. L. Gyorffy, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 2959 (1989); **1**, 2947 (1989).
- [142] P. Strange, *Relativistic Quantum Mechanics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [143] R. Hultgren, P. D. Desal, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (ASM, Metals Park, OH, 1973).
- [144] I. A. Abrikosov, P. James, O. Eriksson, P. Söderlind, A. V. Ruban,H. L. Skriver, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **54**, 3380(1996).
- [145] P., O. Eriksson, B. Johansson, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **59**, 419 (1999).



## 发表文章目录

- [1] Shuai Wang, Yuan Xu, Ke Xia, First principles study on the spin transfer torques, Phys. Rev. B 77, 184430 (2008)
- [2] Shuai Wang, Ling tang, Ke Xia, Spin transfer torque in the presence of Andreev reflection, Phys. Rev. B 81, 094404 (2010)
- [3] Yuan Xu, Shuai Wang, Ke Xia, Spin-transfer torque in antiferromagnetic metals from first principles, Phys. Rev. Lett. 100, 226602 (2008)
- [4] Z. Yuan, Shuai Wang, Ke Xia, Thermal spin-transfer torques on magnetic domain walls, Solid State Communications 150 (2010) 548-551
- [5] Ling Tang, Shuai Wang, First Principle Noncollinear Transport Calculation and Interfacial Spin-flipping of Cu/Co Multilayers, Modern Physics Letters B, Volume 22, 2553-2560 (2008).
- [6] Ben-hu Zhou, Y. Xu, S. Wang, Guanghui Zhou,, K. Xia, An ab initio investigation on boundary resistance for metallic grains, Solid State Communications(2010),to be published
- [7] Sharma, N. Theodoropoulou, Shuai Wang, Ke Xia, W. P. Pratt, Jr., and J. Bass, Sensitivity of Ag/Al interface specific resistances to interfacial intermixing, Journal of Applied Physics 105, 123920(2009).
- [8] Y. Z. Wu, C. Won, J. Wu, Y. Xu, S. Wang, Ke Xia, E. Rotenberg, and Z. Q. Qiu, Effect of inserting Ni and Co layers on the quantum well states of a thin Cu film grown on Co/Cu(001), Phys. Rev. B 80, 205426 (2009)
- [9] R. Acharyya, H. Y. T. Nguyen, R. Loloee, W. P. Pratt, Jr., J. Bass, Shuai Wang, and Ke Xia, Specific resistance of Pd/Ir interfaces, Applied Physics Letters 94, 022112(2009).

- [10] Shuai Wang, Ke Xia, Fully relativistic generalization of the EMTO method in the layered system, in preparation.
- [11] Shuai Wang, Ke Xia, P. J. Kelly and G. E. W. Bauer, CPP Co/Ni Multilayers, in preparation.
- [12] Shuai Wang, Zhe Yuan, Ke Xia, P. J. Kelly, and G. E. W. Bauer, Spin transfer Torques in CIP domain wall, in preparation.



## 致 谢

五年的硕博时间是如此的充实，充满了那么多的回忆。遇到的人，遇到的事，我永远难以忘记。

### 老师篇

首先，最要感谢的是导师夏钊研究员。夏老师，正直的人品、对待科学的严谨态度和对学生的严格要求，给我留下了深刻的印象。

在工作中，夏老师要求我们具有对待科学的严谨态度。因为这是做科研的“游戏规则”。夏老师对我们要求很严格。通过五年的不断努力，最后我终于用行动证明了“严师出高徒”的含义。

在生活中，夏老师对我们生活非常关心。他总是细心的发现我们生活中的遇到的各种问题，帮助我们积极的解决。他总是告诉我们，科研只不过是生活的一部分而已，更重要的是要学会生活、学会调节工作和休息。

我最喜欢的是夏老师正直的人品。他总是很乐意帮助别人解决困难，对待学生严厉但不乏慈爱。通过夏老师这五年的对我的各方面的训练，使我在物理的专业知识和学习能力有了非常大的提高。更宝贵的是，让我现在面对无论是生活中还是工作上的困难，保持平静的心态、开阔的胸襟、积极的去解决问题。夏老师，感谢您!

感谢窦艳老师，对我在物理所学习生活上的帮助。窦老师，认真的工作态度、无私的奉献精神，给我留下了深刻的印象。

感谢吕文刚老师，如同兄长般对我的照顾，我会怀念和您一起工作的日子。

感谢北京大学的马中水教授，您的深厚的物理功底和温文尔雅的传统文化底蕴让我对物理教授有了新的认识。

感谢哥德堡大学的高世武教授，您优雅的气质和充满激情的科研态度，让我眼前一亮。

感谢顾长志研究员对我工作上给予的照顾。感谢表面五组的孟胜研究员、赵继民研究员、陆兴华研究员,和你们这些优秀的海归聊天，让我体会到了异域的文化、增长了见识。

感谢周英老师、臧龙菊老师给予我的热心帮助。感谢研究生部李继伟、索艾光、纪海鸿老师的热心帮助。

感谢我大学时候的导师和领导郭连权院长，感谢您对我的照顾，为我本科毕业后破格成为大学老师提供了机会。感谢您鼓励我报考物理所，让我树立了更加远大的职业理想。

### 同学篇

感谢我的师兄徐鹏翔、徐源、唐令和王永。在这样一个小组，我感到非常的幸福。来这个组之前，我没有感觉，合作是这么的重要。尽管工作很辛苦，但是大家一起高兴，一起面对困难，正是这样，大家建立了深厚的友谊。

在我们这个小组里，犹如一个特种部队，我们每个人都扮演着不同的角色。我们大家每个人都有着不同的特点，徐源广泛的专业物理知识，唐令的快速学习能力，王永超强的解析能力，徐鹏翔的开创精神。与他们接触，让我学习到了每个人的优点。尤其要感谢我亲爱的徐源和唐令师兄，他们总是热情的帮助我、鼓励我，与我讨论问题。他们开阔的胸怀和乐观性格深深感染了我。他们对我的热心帮助，为我以后成为一名合格的师兄树立了榜样。

因为夏老师工作的调换的关系，让我认识了北京师范大学的师弟、师妹们。这里有勤劳肯干的刘凯，爱热心帮助别人的贾兴涛，一直在努力的柳玲玲师妹，古灵精怪的黎颖师妹。认识你们，我真的很高兴！

同时，我也很高兴认识北京大学的王诚，典型的阳光高个男孩，你的文艺和blue情怀，陶冶了我的情操。哥德堡大学的袁喆同学，超强的综合物理能力，高超的羽毛球球技，深深的感染了我。总是在深夜的MSN才能见到，柯友启同学(加拿大Mcgill大学)，感谢你对我计算机程序上的帮助。

感谢来过我们组学习的周本胡、赵亚尼、王春雷、刘建同学。尽管时间很短暂，但是我不会忘记。

感谢高世武、孟胜老师组内的同学。将近五年的时间，我们一直相伴，尽管我们不是一个研究方向，但是这并不妨碍我们建立深厚的感情。感谢你们对我学习的帮助，让我在物理所的最后一年不寂寞。我从你们身上学到了很多专业知识，你们不仅仅是未来优秀的物理工作者，而且，给我更多感触是物理以外的东西。王瑞，幽默有趣。严俊，超级大玩家，旅游家。高逸，悠远历史情怀。丁子敬，热爱中国的传统文化，超级广的知识面。宋鹏，热爱文艺的小青年。焦阳，活泼开朗。刘凯(物理所)，乐于帮助别人。

同时，我也很高兴在物理所的最后这段时间，能认识新来的小同学，朱重钦，让我感受到了优秀的温州人文化。高飞，感谢你吧实验室打扫得五年来的第一次这么干净。

### 合作篇

感谢荷兰Delft大学的Gerrit E. W. Bauer和Twente大学的P. J. Kelly的教授。感谢加拿大Mcgill大学的郭洪教授。感谢日本Osaka大学G. Tatara和H. Kohno教授。感谢美国Illinois大学的Jack Bass教授。

### 家人篇

感谢我的父母，对我任何重大决定的支持。当我面对困难的时候，总是鼓励我，让我勇敢的面对。而且，感谢你们从小对我的教育就让我具有了一个宽阔的胸怀，让我总是用包容的心去看待一切。我想这是我生活快乐的最大原因。

感谢我的爱人宋开颜，感谢你为我做出的牺牲，研究生毕业后来北京陪伴我学习和生活。感谢你对我工作上的鼓励与信任。从你身上我学到了很多，懂得了从女性的眼中看世界，使我对这个世界的认识更加完整。自从“多了一个你”，生活是如此的丰富多彩和充满激情。