

Budapesti Műszaki és  
Gazdaságtudományi Egyetem

Elméleti Fizika Tanszék

---

# Spindinamika vékonyrétegekben

BALOGH LÁSZLÓ

Témavezető:

DR. UDVARDI LÁSZLÓ

**Budapest, 2008.**

# Témakiírás

Napjainkban nagy az érdeklődés a különböző hordozókon kialakított mágneses vékonyrétegek iránt, amely elsősorban a nagysűrűségű adattárolásban való alkalmazásoknak köszönhető. A vékonyrétegekben kialakuló mágneses mintázatokat, domén szerkezeteket az anizotrópia és a különböző mágneses kölcsönhatások, mint pl. a dipól-dipól, és a izotróp és anizotróp kicserélődési kölcsönhatások, határozzák meg. A mágneses szerkezetet sikeresen írhatjuk le egy kiterjesztett klasszikus Heisenberg modell segítségével, amelyben az egyes paramétereket *ab-initio* határozzuk meg. A mágneses anizotrópia energiát és a kicserélődési csatolásokat a KKR módszer alkalmazásával számítjuk ki.

A diplomamunka során meg kell ismerkedni a KKR elektronszerkezet számító módszer alapjaival és annak alkalmazásával. Kifejlesztettünk egy Monte Carlo kódot, amely segítségével és továbbfejlesztésével tervezzük tanulmányozni különböző mágneses vékonyrétegek alapállapotú mintázatát illetve viselkedését véges hőmérsékleten.

# Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Lazarovits Bencének, aki a felhasznált potenciál-fájlokat elkészítette, illetve a klaszter-kódot rendelkezésemre bocsátotta.

Köszönöm Pipek Jánosnak az 1. fejezet áttanulmányozását, helyesbítését.

Köszönöm Szunyogh Lászlónak a 2. és a 3. fejezet alapos lektorálását, hasznos tanácsait.

Végül, de nem utolsósorban szeretném megköszönni témavezetőmnek, Udvardi Lászlónak a szakmai támogatáson túl programozóként, rendszergazdaként nyújtott segítségét és türelmét.

A szimulációk az Elméleti Fizika Tanszék számítógép-klaszterén futottak.

# Tartalomjegyzék

|                                                                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Bevezetés</b>                                                                                            | <b>3</b>  |
| <b>1. Sűrűségfukcionál elmélet</b>                                                                          | <b>5</b>  |
| 1.1. Sűrűségfukcionál elmélet az alapállapotú energia variációja alapján.<br>Kohn–Sham-egyenletek . . . . . | 6         |
| 1.2. Relativisztikus sűrűségfukcionál elmélet.<br>Kohn–Sham–Dirac-egyenlet . . . . .                        | 9         |
| <b>2. Többszörös szóráselmélet</b>                                                                          | <b>11</b> |
| 2.1. Várható értékek, Lloyd-formula . . . . .                                                               | 12        |
| 2.2. Többszörös szórás . . . . .                                                                            | 13        |
| <b>3. Mágneses anizotrópia</b>                                                                              | <b>16</b> |
| 3.1. Mágneses anizotrópia a sűrűségfukcionál elméletben.<br>Lokális spinsűrűség közelítés . . . . .         | 17        |
| 3.2. Mágneses erő elmélet<br>( <i>Magnetic Force Theorem</i> ) . . . . .                                    | 18        |
| 3.3. Energia és szög szerinti deriváltjai . . . . .                                                         | 19        |
| <b>4. Monte Carlo szimuláció</b>                                                                            | <b>21</b> |
| 4.1. Az energia másodrendű Taylor-sor közelítése . . . . .                                                  | 22        |
| 4.2. Az SKKR-modul eredményeinek felhasználása . . . . .                                                    | 23        |
| 4.3. Elemi lépések . . . . .                                                                                | 25        |
| 4.4. A szimuláció menete . . . . .                                                                          | 26        |
| <b>5. Szimulációk</b>                                                                                       | <b>29</b> |
| 5.1. Cr trimer . . . . .                                                                                    | 29        |
| 5.2. Antiferromágneses rendszerek . . . . .                                                                 | 32        |
| 5.3. Ferromágneses rendszerek . . . . .                                                                     | 34        |
| <b>Összefoglalás</b>                                                                                        | <b>37</b> |

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| TARTALOMJEGYZÉK                   | 2  |
| A. Atomi mértékegységek (Hartree) | 38 |
| B. A Dirac-mátrixok definíciói    | 39 |
| Irodalomjegyzék                   | 41 |

# Bevezetés

Napjainkban komoly erőfeszítéseket tesznek a mágneses nanoszerkezetek viselkedésének feltárására mind a kísérleti, mind az elméleti fizikában. Tudományos szempontból a mágneses szerkezetek alapelvekből történő megértése bír nagy jelentőséggel, míg a technika számára a növekvő adattárolási sűrűség miatt fontos a nanoméretű mágneses rendszerek megértése. A mágneses háttértárolókon illetve mágneses memóriákban elért sűrűség már akkora, hogy egy bitet néhány száz atomon tárolnak.<sup>1</sup> Ez a mérettartomány a mai számítási teljesítmények mellett *ab initio* módszerekkel szimulálható. Fontos tulajdonsága egy ilyen rendszernek a mágneses alapállapot (ferromágneses, antiferromágneses, *in-plane*, *out-of-plane*), ennek a stabilitása rákapcsolt külső tér esetén, az átfordításhoz szükséges tér nagysága, és a szerkezet változása a hőmérséklet függvényében.

Manapság ezen rendszerek kísérleti vizsgálata is igen magas színvonalra fejlődött. Spinpolarizált STM-mel vagy ferromágneses AFM-mel elérhető az atomi felbontású mágneses szerkezetvizsgálat. [1] (Ezek a módszerek csak felületi vizsgálatokra alkalmasak.)

Jelen dolgozatban nemmágneses fém hordozóra helyezett néhány (3–36) mágneses atomból álló klasztert tanulmányoztunk. A felületre helyezett klasztereknek alacsony a szimmetriája: a diszkrét eltolási invariancia a felület normálisának irányában már a hordozó miatt is sérül, a hordozó felület síkjában a véges klaszter miatt nincsen translációs szimmetria, továbbá a klaszter alakjától függően többnyire a pontcsoport is csökken. Emiatt ezekben a rendszerekben sokkal nagyobb mágneses anizotrópia energiák jelennek meg, mint tömbi anyagban, vagy végtelen rétegekben. A spinek kölcsönhatásának matematikai alakja sem ismert.

A különböző mágneses rendszerek viselkedését gyakran írják le a Heisenberg-modell segítségével, amelyben rögzíteni kell a spinek csatolásának alakját, illetve a csatolási állandókat mérési vagy számítási adatokra kell

---

<sup>1</sup> 67 GB/cm<sup>2</sup> adatsűrűség esetén 39 nm × 39 nm-es terület jut 1 bitnek, (Seagate, 2006., kereskedelmi forgalomban) 160 GB/cm<sup>2</sup> adatsűrűség esetén 25 nm × 25 nm. (Fujitsu, 2007., fejlesztés alatt)

illeszteni. Viszont nincsen garancia arra, hogy az összes járulékot figyelembe vettük a modellenergia felírásakor.

Ezért a dolgozat keretein belül olyan módszert igyekeztünk kidolgozni, amely mentes egy *a priori* modell felállításától és minden tekintetben *ab initio* számítások eredményeire támaszkodik. A diplomamunka során egy olyan Monte Carlo sémát dolgoztunk ki, amelyben a szimuláció során szükséges energiaváltozásokat közvetlenül a *ab initio* elektronszerkezet-számításokból nyerjük. Az elektronszerkezet meghatározására az ún. *SKKR-módszert* használtuk. Ennek segítségével vizsgálhatjuk a rendszer alapállapotát, illetve a hőmérséklet függvényében a mágnesezettséget. Ez a konstrukció a mágneses anizotrópiát nemperturbatív módon veszi figyelembe.

A diplomamunka során a Tanszéken fejlesztett SKKR kódhoz kellett hozzáírnom a Monte Carlo lépéseket és elvégezni a szimulációkat.

Néhány helyen utalok továbbfejlesztési lehetőségekre, ezeket doktori munka keretén belül tervezem megvalósítani.

A dolgozatban végig *atomi egységrendszerben (Hartree)* dolgozunk, a definíciókat és átszámításokat lásd: az A. függelékben.

Az első 3 fejezetben (Sűrűségfunkcionál elmélet, Többszörös szóráselmélet, Mágneses anizotrópia) áttekintem a módszerhez alapját képező elméletet. A 4. fejezetben (Monte Carlo szimuláció) részletezem az elektronszerkezet-számító modul felhasználását, beépítését, ill. a számítás menetét. A Szimulációk c. fejezetben foglalom össze a szimuláció során kapott eredményeket.

# 1. fejezet

## Sűrűségfunkcionál elmélet

A kvantummechanikában egy sokrészecske rendszert a sokváltozós hullámfüggvénnyel írunk le. Erre megoldani a Schrödinger- (Dirac-) egyenletet a probléma csillagászati dimenziószámánál fogva teljes mértékben esélytelen. A *sűrűségfunkcionál elmélet (Density Functional Theory, DFT)* alap gondolata, hogy az elektronrendszerről minden információt hordoz az elektronsűrűség, ezért elegendő ezzel dolgozni. Megvan az elvi lehetőségünk, hogy – atomos rendszerek<sup>1</sup> esetén – az alapállapotú elektronsűrűségből a teljes rendszert rekonstruáljuk. Ez merész gondolat, hiszen a sokrészecskes hullámfüggvény egy  $3N$  változós függvény, rengeteg információ elveszik, miközben a sűrűséget képezzük belőle. Az optimizmusunkat a következő elvi lehetőségeinkre alapozzuk: a sűrűség egész térre vett integrálja megadja az elektronszámot; a Kato-féle „cusp-feltétel” [3] pedig lehetőséget ad az atommagok  $\mathbf{R}_\alpha$  helykoordinátáinak, és  $Z_\alpha$  töltéseinek meghatározására. Ezen információk elegendőek a Hamilton-operátor felépítéséhez, vagyis elvben minden információt megismerhetünk a rendszerről.

A DFT-től azt várjuk, hogy a rendszer állapotát a sűrűségfüggvénnyel írja le, és adjon egy egyenletet, amelyet megoldva megkaphatjuk a rendszer alapállapotát. Mivel a sűrűség tényleg jól leírja a rendszert, ezért azt várjuk, hogy létezzen egy  $E_0[\rho(\mathbf{r})]$  funkcionál, mely a  $\rho(\mathbf{r})$  sűrűséggel jellemzett rendszer  $E_0$  alapállapotú energiáját adja meg. A megoldás pedig a  $\min_{\rho \in \mathcal{N}} E_0[\rho]$  feltételből kapható. (Ahol  $\mathcal{N}$  a *v-reprezentábilis*  $\rho$ -k halmazát jelenti. Az  $\mathcal{N}$  halmaz nem alkalmas arra, hogy rajta gyakorlatban is működő minimumkeresést vezessünk be, ezért másképpen fogunk energiafunkcionált definiálni – lásd később.)

Hohenberg és Kohn [4] foglalkoztak a kvantummechanika sűrűségfüggvényre alapozásával (a hullámfüggvény helyett). *V-reprezentábilis*  $\rho$ -ra, nem-

---

<sup>0</sup> Irodalom: [2].

<sup>1</sup> A Hamilton operátor (1.1) alakú és a külső potenciál Coulomb-potenciál.



degenerált alapállapot esetén megmutatták, hogy különböző  $\rho$  és  $\rho'$  sűrűségfüggvényekhez fizikailag különböző kell hogy legyen az a  $V$  és  $V'$  potenciál, amelyben ez előbbi sűrűségfüggvények alapállapotú sűrűségek.

A sűrűségfüggvény elméletben Born–Oppenheimer-közelítést használunk, ez azt jelenti, hogy az atommagok helyét rögzítettnek tekintjük, elhanyagoljuk azok mozgását. A rendszer Hamilton-operátorát atomi egységekben a következő alakban írhatjuk fel:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.1)$$

ahol a  $V(\mathbf{r})$  potenciál az atommagoktól eredő Coulomb-potenciál,  $i$  és  $j$  az egyes elektronokat indexelik. Az egyes tagok rendre a kinetikus energia, potenciális energia és az elektron–elektron taszítás. Szokásos jelölésekkel:

$$H = T + V + W. \quad (1.2)$$

## 1.1. Sűrűségfüggvény elmélet az alapállapotú energia variációja alapján. Kohn–Sham-egyenletek

Az alapállapotot keressük, az energiafüggvényét kell minimalizálni:

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\Psi \in \mathcal{H}} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \\ &= \min_{\Psi \in \mathcal{H}} \langle \Psi | T + V + W | \Psi \rangle = \\ &= \min_{\Psi \in \mathcal{H}} \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle + \min_{\Psi \in \mathcal{H}} \langle \Psi | V | \Psi \rangle = \\ &= \min_{\rho \in \mathcal{F}} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle \right\} + \min_{\rho \in \mathcal{F}} \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.3)$$

(Ahol  $\mathcal{H}$  a hullámfüggvények Hilbert-terét jelenti,  $\mathcal{F}$  a fizikai sűrűségek halmazát,  $\min_{\Psi \rightarrow \rho}$  pedig minimalizálást jelent azon hullámfüggvények között, melyekből az – immár adott –  $\rho$  sűrűség származik.) A minimalizálás mellékfeltétele a normálás:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N \quad (1.4)$$

A fenti ötlet alapján definiáljuk a *Levy–Lieb-függvényét*:

$$F_{LL}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle, \quad (1.5)$$

ezzel:

$$E[\rho] = F_{\text{LL}}[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (1.6)$$

és

$$E_0 = \min_{\rho \in \mathcal{F}} \left\{ F_{\text{LL}}[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right\}. \quad (1.7)$$

A sűrűségfukcionál elmélet alapegyenletét megkaphatjuk az energiafukcionál minimumának variációs felírásával, ha figyelembe vesszük az (1.4) normálást:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \mu, \quad (1.8)$$

ahol  $\mu$  a mellékfeltételt figyelembe vevő Lagrange-multiplikátor, fizikai jelentése a kémiai potenciál.

Kohn és Sham ötlete az volt, hogy független részecske képben („S” indexszel fogjuk jelölni) állítsuk elő az eredeti rendszer alapállapotú elektronsűrűségét. [2, 4.1 és 4.2 szakasz] Azaz tekintsünk egy modellrendszert, amelyben az elektronok nem hatnak kölcsön:  $W_S = 0$ , egy (kiszámítandó)  $V_S$  modellpotenciálban mozognak, az elektronok száma itt is  $N$ . A modellrendszerrel kell előállítanunk az eredeti rendszer alapállapotú elektronsűrűségét. (Az egyező elektronszám miatt:  $T_S = T$ .)

$$\begin{aligned} H &= T + V + W \rightarrow \rho \\ H_S &= T_S + V_S \rightarrow \rho \end{aligned} \quad (1.9)$$

Erre a (modell)rendszerre egyszerű kiszámítani a Levy–Lieb-fukcionált: [5]

$$F_{\text{LL}}^{(S)}[\rho] = \min_{\Psi_S \rightarrow \rho} \langle \Psi_S | T_S | \Psi_S \rangle \stackrel{\text{jel.}}{=} T_S[\rho] \quad (1.10)$$

Az eredeti rendszerre nem definiálható külön  $T[\rho]$  ill.  $W[\rho]$ , azonban munkahipotézisként ezeket le fogjuk írni, a nemlétezésre felső indexbe tett „!” jellel utalunk.

Az „S” rendszer nem tartalmaz kölcsönhatási tagot, vagyis a sokrészecskés hullámfüggvény az egyrészecske megoldásokból felépített Slater-determináns alakban írható fel ( $\mathbf{x}$  kompozit koordináta, a spin is beleértendő):

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta + V_S(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \varphi_i(\mathbf{x}_j) \} \quad (1.11)$$

A Slater-determinánsban szereplő hullámfüggvényeket ortonormálnak kell választanunk. Ekkor az (1.4) egyenlet a

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.12)$$

alakot ölti.

A rendszer energiefunkcionálját

$$E[\rho] = T^1[\rho] + W^1[\rho] + V[\rho] \quad (1.13)$$

alakban vesszük fel,  $T^1[\rho]$ -t  $T_S[\rho]$ -val helyettesítjük,  $W^1[\rho]$ -t pedig  $J[\rho]$ -val, majd precízzé tesszük az egyenletet:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + \underbrace{\left( T^1[\rho] - T_S[\rho] + W^1[\rho] - J[\rho] \right)}_{E_{xc}[\rho]} + V[\rho]. \quad (1.14)$$

Itt  $J[\rho]$  a klasszikus elektron–elektron kölcsönhatási energiát jelenti:

$$J[\rho] \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' . \quad (1.15)$$

A nagy zárójel tartalmát fogjuk  $E_{xc}[\rho]$  *kicserélődési–korrelációs energiának* nevezni. Fontos, hogy ez egy jól definiált mennyiség, hiszen az (1.14) egyenlet bal oldala ill. a jobb oldalon az  $E_{xc}$  tagot leszámítva minden tag jól definiált, következésképp  $E_{xc}$  is az. (Habár (1.14)-ben vannak felkiáltójeles mennyiségek, azok csak a szemléltetéshez kellene, a definícióhoz nem.)

Az „xc” funkcionál alakja nem ismert általánosan, ezért ezt a tagot közelítjük. Egy DFT módszer ereje manapság gyakorlatilag a közelítő  $E_{xc}$  minőségén múlik. Mivel  $E_{xc}$ -t úgyis közelítjük, tekintsük úgy, hogy a funkcionálderiváltját,  $V_{xc}$ -t (*kicserélődési–korrelációs potenciál*) közelítjük.

Gyakori közelítés a *lokális sűrűség közelítés (local density approximation, LDA)*, melyben az  $E_{xc}[\rho]$  funkcionált lokálisan a homogén elektrongáz kicserélődési–korrelációs energiájával közelítjük – amelyet elméleti megközelítések alapján számolhatunk, vagy pl. kvantum Monte Carlo szimulációból vehetünk:

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (1.16)$$

ahol  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  jelenti a  $\rho$  sűrűségű homogén elektrongáz kicserélődési–korrelációs energiasűrűségét.

Írjuk fel az (1.8) egyenletet, úgy, hogy  $E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho]$  -t beírjuk,  $\mu$ -t 0-nak választjuk, hiszen ezzel csak az  $\varepsilon_i$ -ket tolnánk el egy konstanssal:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (1.17)$$

A fenti funkcionálderiváltak kiszámíthatók:

$$\frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho} = -V_S(\mathbf{r}) \quad \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = V_{xc}(\mathbf{r}) \quad \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho} = V(\mathbf{r}). \quad (1.18)$$

(1.17)-ből  $V_S(\mathbf{r})$ -et kifejezzük, és behelyettesítjük (1.11)-be:

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (1.19)$$

Ezek a *Kohn–Sham-egyenletek*.

A Kohn–Sham-egyenletek a sokrészecske problémát egyrészecske problémává transzformálják. Megoldásuk iterációval történik, hiszen az (1.19)-ben szereplő effektív potenciálban szükség van az (1.12) sűrűségfüggvényre:

$$\begin{aligned} & \{V_{xc}(\mathbf{r}), J(\mathbf{r})\}^{(0)} \xrightarrow{(1.19)} \\ & \xrightarrow{(1.19)} \{\varphi_i(\mathbf{r})\}^{(1)} \xrightarrow{(1.12)} \{\rho(\mathbf{r})\}^{(1)} \longrightarrow \{V_{xc}(\mathbf{r}), J(\mathbf{r})\}^{(1)} \xrightarrow{(1.19)} \\ & \xrightarrow{(1.19)} \{\varphi_i(\mathbf{r})\}^{(2)} \xrightarrow{(1.12)} \{\rho(\mathbf{r})\}^{(2)} \longrightarrow \{V_{xc}(\mathbf{r}), J(\mathbf{r})\}^{(2)} \xrightarrow{(1.19)} \dots \end{aligned} \quad (1.20)$$

## 1.2. Relativisztikus sűrűségfüggvény elmélet. Kohn–Sham–Dirac-egyenlet

Relativisztikus esetben a rendszer Hamilton-operátora:

$$H = -ic\vec{\alpha}\vec{\nabla} + \beta c^2 - i\beta\gamma_i A_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

ahol  $\vec{\alpha}, \beta, \gamma_i$  a standard Dirac-mátrixok,<sup>2</sup>  $\vec{A}$  a vektorpotenciál.

Most az alapállapot energiája a négyesáram-sűrűség funkcionálja lesz. Az LDA közelítés relativisztikus megfelelője a lokális spin-sűrűség közelítés (*local spin density approximation, LSDA*). Ez azt jelenti, hogy a kicserélődési-korrelációs tereket a homogén elektrongáz kicserélődési-korrelációs tereivel közelítjük. Mivel a homogén elektrongázban a pályamomentum-sűrűség nulla, ezért az LSDA elhanyagolja az áram–áram kölcsönhatásokat. A jelenleg tanulmányozott átmeneti fémek esetén ez nem súlyos elhanyagolás, mert a pályamomentum mágneses járuléka kicsi a spin járulékához képest. A Kohn–Sham egyenletek megfelelője a *Kohn–Sham–Dirac-egyenletek*, LSDA közelítésben az alábbi egyszerű alakot ölti: [6]

$$\left( -ic\vec{\alpha}\vec{\nabla} + \beta c^2 + V(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + J(\mathbf{r}) + \mu_B \vec{\Sigma} \left( \vec{B}(\mathbf{r}) + \vec{B}_{xc}(\mathbf{r}) \right) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.22)$$

ahol  $V$  a külső potenciál,  $J$  a klasszikus elektron–elektron tasztítás (lásd: (1.15)-ös egyenlet),  $\vec{\Sigma}$  a  $4 \times 4$ -es Pauli-mátrixokból képezett vektor.  $\vec{B}$  a külső mágneses tér, és itt már elhanyagoltuk a pályamomentumra való hatá-

<sup>2</sup> Definíciókat lásd: a B. függelékben.

sát.  $\vec{s}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{2} \psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \beta \vec{\Sigma} \psi_i(\mathbf{r})$  a spinsűrűség várható értéke. A kicserélődési-korrelációs terek pedig az alábbiak:

$$\vec{B}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}), \vec{s}(\mathbf{r}))}{\delta \vec{s}(\mathbf{r})}, \quad V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}), \vec{s}(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.23)$$

Gömbszimmetrikus potenciál esetén a radiális Dirac-Hamilton-operátor [7] a

$$H = ic\gamma_5\sigma_r \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} - \frac{\beta}{r}K \right) + \beta c^2 - ec\beta\gamma^\mu A_\mu(r) \quad (1.24)$$

alakot ölti, ahol  $\sigma_r = \frac{1}{r}\vec{r}\vec{\sigma}$  és  $K = \beta(\vec{\sigma}\vec{L} + 1)$ .

A Kohn–Sham–Dirac-egyenletnek is felírhatjuk a radiális alakját [8], továbbá a koordinátarendszert úgy választjuk meg, hogy  $\vec{B}_{\text{eff}} \parallel \hat{z}$  legyen:

$$\left( ic\gamma_5\sigma_r \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} - \frac{\beta}{r}K \right) + V_{\text{eff}}(r) + \beta c^2 + \mu_B\beta\Sigma_z B_{\text{eff}}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r), \quad (1.25)$$

ahol a potenciálokat effektív potenciálokba sűrítettük:  $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + V_{\text{xc}}(r) + J(r)$  és  $B_{\text{eff}}(r) = B(r) + B_{\text{xc}}(r)$ .

## 2. fejezet

# Többszörös szóráselmélet

A többszörös szóráselmélet (*multiple scattering theory, MST*) egy potenciálban mozgó részecske kvantummechanikai problémáját oldja meg. Az eljárást először Korringa vezette be 1947-ben, majd Kohn és Rostoker (1954.) ugyanezen módszer variációs interpretációját közöltkék, ezért ez az elektron-szerkezet számítási módszer *Korringa–Kohn–Rostoker-módszer* néven vonult be a szakirodalomba.

A program teljesen relativisztikus kvantumproblémát old meg (a Dirac-egyenletet), azonban az előző fejezethez hasonlóan a nemrelativisztikus formalizmust ismertetjük, majd a fejezet végén utalunk a relativisztikus kiterjesztésre.

Legyen  $H$  a rendszer Hamilton-operátora, tetszőleges  $z$  komplex (energia)értékre, mely nem  $H$  sajátértéke definiálható a *rezolvens operátor*:

$$G(z) = (zI - H)^{-1}. \quad (2.1)$$

Valós  $\varepsilon$  energia esetén definiálni kell az alábbi határértékeket:<sup>1, 2</sup>

$$G^\pm(\varepsilon) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} G(\varepsilon \pm i\delta). \quad (2.2)$$

A Hamilton-operátorban leválasztjuk a szabad elektron részt, amelyet  $H_0$ -lal fogunk jelölni:

$$H = H_0 + V, \quad (2.3)$$

---

<sup>0</sup> A többszörös szóráselmélet részletes leírását a [9] könyvben találhatjuk.

<sup>1</sup> A rezolvens operátorból származó további operátoroknak is van „+”-os és „-”-os változata, azonban ezt csak akkor fogom jelölni, ha lényeges, vagy elhagyása ellentmondást okozna.

<sup>2</sup> A  $z$  változó komplex energiaváltozót jelent, az  $\varepsilon$  valósat; a későbbiekben a triviális energiafüggést nem fogom jelölni, azonban odaértendő.

ahol  $V$  jelöli a potenciált. Értelemszerűen a  $H_0$ -hoz a  $G_0(z) = (zI - H_0)^{-1}$  rezolvens operátor tartozik.

Bevezetve a  $T$ -operátort:

$$T(z) \stackrel{\text{def.}}{=} V + VG_0(z)V + VG_0(z)VG_0(z)V + \dots, \quad (2.4)$$

kifejezhető a teljes rezolvens operátor:

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)T(z)G_0(z). \quad (2.5)$$

## 2.1. Várható értékek, Lloyd-formula

Mérhető mennyiségek várható értékét kiszámíthatjuk a rezolvens operátor ismeretében. A későbbiekben nagykanonikus sokaságot kell használnunk a statisztikus fizikai leíráshoz – a részecske- és a hőtartályt is a szubsztrát biztosítja. Nagykanonikus sokaságban, véges hőmérsékleten egy mennyiség várható értékét az alábbi formula adja:

$$\langle A \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) \text{Tr} (AG^+(\varepsilon)) d\varepsilon, \quad (2.6)$$

ahol  $f(\varepsilon)$  a Fermi-függvény. Ha  $A$  helyébe  $I$ -t (identitás) írunk, akkor az elektronok számát kapjuk:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) \text{Tr} G^+(\varepsilon) d\varepsilon, \\ \langle N \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon, \end{aligned} \quad (2.7)$$

innen pedig az állapotsűrűséget tudjuk kiolvasni (*density of states, DOS*):

$$n(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} G^+(\varepsilon). \quad (2.8)$$

Az állapotsűrűségből is leválaszthatjuk a „szabad elektron részt”:

$$n(\varepsilon) = n_0(\varepsilon) + \delta n(\varepsilon), \quad n_0(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} G_0^+(\varepsilon), \quad (2.9)$$

ekkor  $\delta n(\varepsilon)$ -t a  $T$ -operátor segítségével állíthatjuk elő:

$$\delta n(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \det T^+(\varepsilon) \right). \quad (2.10)$$

A integrált állapotsűrűség  $\left(N(\varepsilon) \stackrel{\text{def.}}{=} \int_{-\infty}^{\varepsilon} n(\varepsilon') d\varepsilon'\right)$  (2.10) alapján kifejezhető: [9, 3.1.5. szakasz]

$$\delta N(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \det T^+(\varepsilon). \quad (2.11)$$

A szimulációk során az elektronrendszer szabadenergiája ( $F = E - \mu N$ ) játssza a kulcsszerepet. (Csak a  $\delta F$  fog számítani, mivel  $F_0$  csak egy konstanssal eltolja az energiaszintet. Továbbá az elektronrendszer szempontjából tekinthető nulla hőmérsékletűnek a rendszer.)

$$F_0 = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} (\varepsilon - \varepsilon_F) n_0(\varepsilon) d\varepsilon \quad \delta F = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} (\varepsilon - \varepsilon_F) \delta n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.12)$$

$$\delta F = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} (\varepsilon - \varepsilon_F) \delta n(\varepsilon) d\varepsilon = \left[ (\varepsilon - \varepsilon_F) \delta N(\varepsilon) \right]_{-\infty}^{\varepsilon_F} - \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \delta N(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.13)$$

Itt az első tag 0, vagyis:

$$\delta F = - \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} \ln (T^+(\varepsilon)) d\varepsilon. \quad (2.14)$$

## 2.2. Többszörös szórás

Szilárd testekben a potenciál az alábbi módon jellemezhető:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i V_i(\mathbf{r}), \quad V_i(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(\mathbf{r}) & \text{ha } \mathbf{r} \in \Omega_i, \\ 0 & \text{ha } \mathbf{r} \notin \Omega_i. \end{cases} \quad (2.15)$$

ahol  $\Omega_i$ -vel az  $i$ -edik elemi cellát jelöltük. Ezt a felbontást az biztosítja, hogy az elemi cellák diszjunkt módon kitöltik a teret.

Habár az MST bármilyen reguláris potenciálra működik, az egyszerűség kedvéért bevezetjük az ún. *muffin-tin* potenciál konstrukciót:

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} V_i(r_i) & \text{ha } r_i < S_i, \\ 0 & \text{egyébként,} \end{cases} \quad (2.16)$$

ahol  $S_i$  az ún. *muffin-tin sugár*, ezen belül az atomi potenciált gömbszimmetrikusnak tesszük fel, ezen kívül pedig nullának. Az  $S_i$  sugarakat az atomi gömb közelítés szerint választjuk (*atomic sphere approximation, ASA*),



vagyis a muffin-tin gömb térfogata egyenlő a megfelelő Wigner–Seitz cella térfogatával.

Az egyes rácspontokhoz tartozó potenciálokhoz (2.4) alapján bevezethetjük az ún. *single-site t-operátort*:

$$t^i = V_i + V_i G_0 V_i + V_i G_0 V_i G_0 V_i + \dots, \quad (2.17)$$

ennek segítségével pedig a *szórási út operátort* (*scattering path operator, SPO*):

$$\tau^{ij} \stackrel{\text{def.}}{=} t^i \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) t^i G_0 t^j + \sum_k (1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{jk}) t^i G_0 t^k G_0 t^j + \dots, \quad (2.18)$$

amely szemléletesen azt jelenti, hogy milyen utat jár be az elektron, miközben a szórópotenciálok rácsában halad. Az SPO-val kifejezhető a T-operátor (így pl. a Lloyd-formula alkalmazható a  $\tau$ -operátorral is):

$$T = \sum_{ij} \tau^{ij} \quad (2.19)$$

Az operátorokról át kell térnünk mátrixreprezentációra. Ez a [9, 3.4.3. szakasz]-ban leírt *két-centrum kifejtés* alapján tehető meg. A potenciál konstrukcióját figyelembe véve (rácshelyenként adott gömbszimmetrikus atomi potenciálok összege) site- és impulzusmomentum-indexei lesznek a mátrixoknak. (Relativisztikus esetben a teljes impulzusmomentum sajátértékei lesznek jó kvantumszámok.)

$$\mathbf{t} = \left[ t_{LL'}^i \delta_{ij} \right] \quad \boldsymbol{\tau} = \left[ \tau_{LL'}^{ij} \right] \quad \mathbf{G}_0 = \left[ G_{0LL'}^{ij} (1 - \delta_{ij}) \right] \quad (2.20)$$

(Itt  $L \equiv (l, m)$  kompozit index:  $A_L \equiv A_{l,m}$  és  $\sum_L \equiv \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l$ .)  $\mathbf{G}_0$ -át szokás *struktúrakonstansnak* nevezni. A fenti mennyiségek közül  $\mathbf{t}$  csak a szórópotenciáltól,  $\mathbf{G}_0$  csak a rácsgometriától függ.<sup>3</sup>

Ezekkel a deficiciókkal levezethető a többszörös szóráselmélet alapegyenlete:

$$\boldsymbol{\tau} = (\mathbf{t}^{-1} - \mathbf{G}_0)^{-1}. \quad (2.21)$$

<sup>3</sup> A többszörös szóráselméletben a rácshelyek egyetlen rácsnak az elemei, vagyis még ha különböző rétegekből, atomklaszterekből építjük is fel a rendszerünket, akkor is a hordozó rácsának a folytatásába kerülnek az extra atomok. *Rácsrelaxációnak* nevezik azt a jelenséget, amikor hordozóra növesztett szennyező rétegek, klaszterek egy bizonyos rétegvastagságig ténylegesen folytatják a hordozó rácsát, viszont egyre növelve a rétegek számát, a szennyező anyag felveszi a saját tömbi anyagára jellemző szerkezetet. Az általunk használt KKR implementáció nem veszi figyelembe a rácsrelaxációt.

Ez az egyenlet adja a Korringa–Kohn–Rostoker módszer alapját, melyben a potenciálmentes teret használják referenciarendszerként. Ennek az a hátránya, hogy a  $\mathbf{G}_0$  struktúrakonstans térbeli lecsengése hatványfüggvény-szerű, ami réteges rendszerek esetén numerikus nehézséget jelent. Referenciarendszernek választható egy konstans taszító potenciál, amivel elérhető, hogy a struktúrakonstans lecsengése exponenciális legyen. Itt a *screened* és a *fizikai* reprezentáció közötti átszámítás igényel többletfeladatot. Ezt az eljárást nevezzük *screened KKR (SKKR)* módszernek. A referenciarendszer potenciálját  $V_r$ -rel jelöljük, a hozzá tartozó  $t$ - ill. tau-mátrixok  $\mathbf{t}_r$ , ill.  $\boldsymbol{\tau}_r$ . A (2.21) egyenlet alapján:

$$\boldsymbol{\tau}_r = (\mathbf{t}_r^{-1} - \mathbf{G}_0)^{-1}. \quad (2.22)$$

Ennek felhasználásával a (2.21) egyenlet így rendezhető át:

$$\boldsymbol{\tau} = (\boldsymbol{\tau}_r^{-1} - \Delta \mathbf{t}^{-1})^{-1}, \quad (2.23)$$

ahol  $\Delta \mathbf{t}^{-1} \equiv \mathbf{t}_r^{-1} - \mathbf{t}^{-1}$ . A fenti formula több helyen is használható: alapját adja a rétegszámításoknak és klaszterszámításoknak.

Tömbi rendszerek esetén kihasználható a rács eltolási szimmetriája és reciprok térben érdemes dolgozni (Fourier-transzformáljuk a struktúrakonstansot). Réteges rendszerekben (ha a rétegek az  $xy$  síkban fekszenek) a 3-dimenziós translációs szimmetria  $z$  irányban sérül, csak a rétegeken belül végezhető el a Fourier-transzformáció. Egy felületi rendszer a  $z$  irány mentén egy félvégtelen tömbi hordozóból, egy átmeneti rétegből és egy félvégtelen vákuumból építhető fel. Az átmeneti réteg (egy *principális réteg*) több atomréteget tartalmaz a hordozóból és több „atomréteget” a vákuumból annak érdekében, hogy figyelembe vegyük a felületi effektusokat.<sup>4</sup> [10] [11]

Klaszterek számításához először szükségünk van a hordozó  $\tau$ -mátrixára (a fenti rétegszámítási technikával határozzuk meg), majd ennek ismeretében a rendszer  $\tau$ -mátrixa (2.23) alapján megkapható. [12]

---

<sup>4</sup> Jelen szimulációkban 9–12 atomrétegből áll az átmeneti réteg.

## 3. fejezet

# Mágneses anizotrópia

Mágneses anizotrópia alatt a rendszer különböző mágneses irányítottsága közötti energiakülönbséget értjük. Eszerint *könnyű* (minimális energiájú) és *nehéz* (magasabb energiájú) irányokat különböztethetünk meg. A mágneses anizotrópia származhat a minta alakjából (*shape anisotropy*), illetve a spin-pálya csatolásból (*crystalline anisotropy*). Jelen munkában csak az utóbbival foglalkozunk.

Klasszikus Heisenberg-modellt használva, a rendszer energiája invariáns az összes spin együttes elforgatására nézve, így a mágnesezettség nem mutat preferált irányt. Relativisztikusan a spin- és a pályamomentum csatolódik. Ezen a spin-pálya csatoláson keresztül a kristálytér hatással van a mágnesezettségre és anizotrópiát okoz. A Pauli-Schrödinger egyenlet  $\frac{1}{c^2}$  szerint másodrendben figyelembe veszi a spin-pálya csatolást, azonban magas szimmetriájú rendszerekben (pl. köbös esetben) szimmetriai okokból csak magasabb rendű energiakorrekciók jelenhetnek meg. Ilyen rendszerekre megkérdőjelezhető a Pauli-Schrödinger-egyenlet használata. Spin-pálya csatolás esetén a Pauli-Schrödinger egyenletek megoldása az origóban divergens, emiatt a többszörös szóráselmélet nem alkalmazható. Vagyis érdemes a mágneses anizotrópia tanulmányozásához relativisztikus kvantummechanikát használni, azaz a Dirac-egyenletet megoldani.

A mágneses anizotrópia energia (*magnetic anisotropy energy, MAE*) numerikus számítása komoly kihívás, hiszen egymáshoz közel lévő nagy energiákban kell kimutatni 4–6 nagyságrenddel kisebb különbséget. Az MAE *ab initio* számítása gyakorlatilag mindig a sűrűségfüggő elméletre épül.

A mágneses anizotrópia kísérleti meghatározása az alábbi definíció alapján történik: olyan erős külső teret alkalmazunk, mely telíti a mágnesezettséget. Az alkalmazott térnek az irányát és nagyságát változtatjuk, ekkor az energia nyilvánvalóan függeni fog az alkalmazott tértől. Az energia térfüggését nulla térre extrapolálva megkaphatjuk a kérdéses irányokban a spontán

mágneszettség energiajárulékát. Ezt szimulációban nem egyszerű kivitelezni, helyette a *mágneses erő elmélet (magnetic force theorem, MFT)* közelítést alkalmazzuk.

### 3.1. Mágneses anizotrópia a sűrűségfunkcionál elméletben.

#### Lokális spinsűrűség közelítés

A spontán mágneszettség irányát mi fogjuk beállítani, és ezzel a rögzített iránnyal számoljuk ki az energiát. Rögzített irány esetén, az alapállapot energiája:

$$E_0(\hat{M}_0) = \min_{\vec{m}} \{T_S[\rho, \vec{m}] + J[\rho] + E_{xc}[\rho, \vec{m}] + V[\rho]\}, \quad (3.1)$$

ahol  $\hat{M}_0$  az általunk rögzített irányba mutató egységvektor,  $\vec{m}$  a mágneszettség sűrűség, a minimumkeresés azon  $\vec{m}$ -ek között történik, melyekre  $\int \vec{m}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \parallel \hat{M}_0$ .

Relativisztikus esetben az LDA megfelelője a lokális spinsűrűség közelítés (*local spin-density approximation, LSDA*).

$$E_{xc}^{\text{LSDA}} = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \vec{s}(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (3.2)$$

Itt  $\varepsilon_{xc}(\rho, \vec{s})$  jelöli a  $\rho$  sűrűségű,  $\vec{s}$  spinsűrűségű homogén elektrongáz kicserélődési-korrelációs energiasűrűségét. Az LSDA kicserélődési-korrelációs energia csak a spinsűrűségtől függ, a pályamomentum mágneses járulékát elhanyagoljuk. Emiatt a közelítés főleg az átmeneti fémekre alkalmazható, ahol maga a rendszer is ilyen: a pályamomentum mágneses járuléka kicsi a spinéhez képest.<sup>1</sup>

A spin- és pályamomentumot célszerű külön kezelni:

$$E_0(\hat{M}_0) = \min_{\vec{m}_{\text{orb}}, \vec{m}_{\text{spin}}} \{T_S[\rho, \vec{m}_{\text{orb}}, \vec{m}_{\text{spin}}] + J[\rho] + E_{xc}[\rho, \vec{s}] + V[\rho]\} \quad (3.3)$$

Látható, hogy a pályamomentum csak a nemkölcsonható kinetikus energiában szerepel, ezért új jelölésként bevezetjük  $T_S[\rho, \vec{s}, \hat{M}_0]$ -át: ami a nemkölcsonható kinetikus energiát jelenti úgy, hogy a spinsűrűség a rögzített  $\vec{s}$ , az

<sup>1</sup> Au(111) felületre helyezett Cr atomra [13] szerint  $m_{\text{spin}} = 4,45 \mu_B$  és  $m_{\text{orb}} = -0,02 \mu_B$ . De pl. ritka földfémekre ez a közelítés nem alkalmazható.

összmágnesezettség iránya  $\hat{M}_0$ , a pályamomentum (fennmaradó szabadsági fokaira) pedig elvégeztük a minimalizálást:

$$E_0(\hat{M}_0) = \min_{\hat{M}_0} \{T_S[\rho, \vec{s}, \hat{M}_0] + J[\rho] + E_{xc}[\rho, \vec{s}] + V[\rho]\}. \quad (3.4)$$

A minimalizálást variációs feladatként megoldva a Kohn–Sham–Dirac-egyenletet kapjuk (lásd: (1.22) egyenlet). Az LSDA közelítés miatt a kicserélődési-korrelációs energia csak a spin nagyságától függ, tehát az (1.23) egyenlet helyett:

$$\vec{B}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r}))}{\delta s(\mathbf{r})} \hat{s}(\mathbf{r}), \quad V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.5)$$

Ha a külső mágneses tér nulla (most csak ezzel az esettel foglalkozunk), akkor az effektív tér és a spinsűrűség alapállapotban egyirányú. Korábban feltettük, hogy a mágnesezettséghez a spin adja a lényeges járulékot. Nem alapállapotra is feltesszük, hogy  $\vec{B}_{xc} \parallel \vec{s}$ . Most válasszuk szét a minimalizálást: a Kohn–Sham–Dirac egyenletben legyen rögzített  $\vec{B}_{xc}$  iránya:  $\hat{B}_0$ , ennél az iránynál végrehajtjuk az önkonzisztens megoldást, így minden egyes  $\hat{B}_0$  irányra kapunk egy energiaminimumot. Ezek közül  $\hat{B}_0$  forgatásával ki kell választanunk az igazi alapállapotot.<sup>2</sup> Másképp nézve a procedúrát, kézzel beállított mágneses konfigurációkra számolunk minimumenergiát a Kohn–Sham–Dirac egyenletekből, majd a konfiguráció változtatásával (ez lesz a program Monte Carlo blokkja) keressük meg az alapállapotot.

A megoldandó Kohn–Sham–Dirac-egyenletek tehát:

$$\left(-i\alpha\vec{\nabla} + \beta c^2 + V(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + J(\mathbf{r}) + \mu_B \vec{\Sigma} B_{xc}(\mathbf{r}) \hat{B}_0\right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

$$B_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r}))}{\delta s(\mathbf{r})}, \quad V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.7)$$

Numerikusan a Kohn–Sham–Dirac-egyenletet úgy oldjuk meg, hogy  $\hat{B}_0 \parallel \hat{z}$ , és a kívánt konfigurációt a t-mátrixok forgatási transzformációjával állítjuk be.

## 3.2. Mágneses erő elmélet (*Magnetic Force Theorem*)

A mágneses erő elmélet azt fejezi ki, hogy az eddig vázolt esetben az alapállapot energiája  $\hat{B}_0$  szerinti deriváltját kiszámíthatjuk a Kohn–Sham–Dirac-

<sup>2</sup> Megjegyezzük, hogy a többszörös szóráselmélet számára az *on-site* t-mátrixok szükségesek. Minden egyes rácshelyen egymástól függetlenül meghatározhatjuk a kívánt mágnesezettség-irányt, azaz egy mágneses konfigurációt állítunk be.

egyenlet sajátenergiájának deriváltjaként. A levezetés megtalálható [14, Appendix A.]-ban.

$$\frac{dE_0}{d\hat{B}_0} = \frac{\partial}{\partial \hat{B}_0} \sum_i \varepsilon_i, \quad (3.8)$$

ahol  $\varepsilon_i$  az  $i$ -edik sajátérték, és az összegzés a betöltött pályákra megy, a  $\sum_i \varepsilon_i$  mennyiséget *sávenergiának* is szokás nevezni.

Szükségünk van még az energia második deriváltjára is a mágnesezettség iránya szerint, erre már nem teljesül a mágneses erő emélet, azonban jó közelítésként a második deriváltra is alkalmazzuk.

### 3.3. Energia és szög szerinti deriváltjai

Az elektronrendszer szabadenergiája (egy, a potenciálmentes rendszertől származó, konstans tagot leszámítva) a (2.14), (2.19) és a (2.20) egyenletek alapján: [15]

$$F = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{Tr} \ln (\boldsymbol{\tau}(\varepsilon)) d\varepsilon. \quad (3.9)$$

A  $t$ -mátrixot olyan koordináta-rendszerben lehet egyszerűen kiszámítani, ahol az effektív mágneses tér (jelen közelítések miatt ezzel együtt a mágnesezettség is)  $z$  irányú. [8] Minden egyes atomra egy ilyen lokális rendszerben számoljuk ki a  $t$ -mátrixot. Jelölje  $m_i^0$  a lokális rendszerbeli  $t$ -mátrix inverzét:

$$m_i^0 \equiv (t^i)^{-1} \Big|_{\vec{B}_{\text{eff}}(\mathbf{R}_i) \parallel \hat{z}} \quad (3.10)$$

Ebből a lokális rendszerből laborrendszerbe kell transzformálni a  $t$ -mátrixokat. Tulajdonképpen ezzel lépéssel állítjuk be az egyes atomokon a mágnesezettség irányát. A  $t$ -mátrix transzformációs képlete [16] szerint:

$$(t^i)^{-1} \equiv m_i = R(\vartheta_i, \varphi_i) m_i^0 R^\dagger(\vartheta_i, \varphi_i), \quad (3.11)$$

ahol  $i$  a szennyező atom indexe,  $(\vartheta_i, \varphi_i)$  ezen az atomon a mágnesezettség iránya,  $R(\vartheta_i, \varphi_i)$  pedig a  $(\vartheta_i, \varphi_i)$  irányból a  $z$  irányba való spinorforgatás mátrixa,  $R^\dagger$  az adjungáltmátrix.

A későbbiekhez szükségünk lesz a szabadenergia irány szerinti deriváltjaira. (3.9)-ből és (3.11)-ből látható, hogy a deriváltakhoz az  $R(\vartheta_i, \varphi_i)$  transzformációs mátrixok szög szerinti deriváltjai szükségesek.

Az  $i$ -edik atomi mágnesezettséget infinitezimálisan megváltoztatva az inverz single-site  $t$ -mátrix megváltozása első rendben:

$$\Delta m_i^{(1)} = m_i^\vartheta \Delta \vartheta_i + m_i^\varphi \Delta \varphi_i, \quad (3.12)$$

ahol:

$$\begin{aligned} m_i^\vartheta &\equiv \frac{\partial m_i}{\partial \vartheta_i} = \frac{\partial R_i}{\partial \vartheta_i} m_i^0 R_i^\dagger + R_i m_i^0 \frac{\partial R_i^\dagger}{\partial \vartheta_i}, \\ m_i^\varphi &\equiv \frac{\partial m_i}{\partial \varphi_i} = \frac{\partial R_i}{\partial \varphi_i} m_i^0 R_i^\dagger + R_i m_i^0 \frac{\partial R_i^\dagger}{\partial \varphi_i}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Levezethető,<sup>3</sup> hogy ekkor a szabadenergia deriváltjai a szögek szerint:

$$\frac{\partial F}{\partial \vartheta_i} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{Tr} \left( -\tau^{ii} m_i^\vartheta \right) d\varepsilon, \quad \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{Tr} \left( -\tau^{ii} m_i^\varphi \right) d\varepsilon. \quad (3.14)$$

A második deriváltak ugyanezzel a gondolatmenettel megkaphatók, lásd: [15].

---

<sup>3</sup> A logaritmusfüggvény  $\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$  sorfejtését kell felhasználni.

## 4. fejezet

# Monte Carlo szimuláció

Monte Carlo szimuláción (a továbbiakban gyakran MC szimuláció) sztochasztikus szimulációt értünk, mellyel egy klasszikus rendszer dinamikáját vizsgáljuk. A dinamikát nem a mozgásegyenlet megoldása szolgáltatja,<sup>1</sup> hanem statisztikus fizikai megfontolások alapján egy megfelelő sztochasztikus dinamikát definiálunk, mely szerint vezérelve a rendszert jó termodinamikai minták nyerhetők.

Jelen esetben, habár a rendszert a Dirac egyenlettel kezeljük, az MC szimuláció számára a probléma klasszikus, hiszen az SKKR módszer kimenetele az elektronrendszer szabadenergiája a mágneses konfiguráció függvényében. Továbbá a hőmérséklet a spinekre vonatkozik, az elektronrendszer szempontjából alapállapotot keresünk.

A sztochasztikus dinamika a következő: a rendszer egy  $\mathcal{S}_i$  állapotából egy  $\mathcal{S}_f$  állapotba  $w(\mathcal{S}_i \rightarrow \mathcal{S}_f)$  valószínűséggel lép. Egy elemi lépés során ezt az átmenetet az előbbi valószínűséggel realizáljuk, és ilyen elemi lépések sorozatát hajtjuk végre. Az így kapott  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2, \dots$  állapotok szolgáltatják a mintát a statisztikus fizikai átlagokhoz. Egy Hamilton-függvénnyel megadott rendszer esetében a helyes sztochasztikus dinamika *ergodikus* és tudja a *részletes egyensúlyt*. Jelen munkában a Metropolis-algoritmust használjuk:

$$w(\mathcal{S}_i \rightarrow \mathcal{S}_f) = \begin{cases} 1, & \text{ha } E_f < E_i, \\ e^{-\beta(E_f - E_i)}, & \text{ha } E_f > E_i. \end{cases} \quad (4.1)$$

Ez tudja a részletes egyensúlyt, az ergodicitást az elemi lépések biztosítják (lásd később).

---

<sup>1</sup> [17] a mozgásegyenlet megoldásával oldja meg ugyenezt a problémát.



## 4.1. Az energia másodrendű Taylor-sor közelítése

Az energiát ismerve a mágneses konfiguráció függvényében, több módszer kínálkozik az alapállapot meghatározására.

Mágneses rendszerek viselkedését gyakran írják le egy klasszikus Heisenberg-modell segítségével (és ennek különféle változataival):

$$H_{\text{eff}}^{(\text{kl.})} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{e}_i \vec{e}_j, \quad (4.2)$$

ahol  $J_{ij}$  a csatolási állandó az  $i$ -edik és a  $j$ -edik spin között,  $\vec{e}_i$  az  $i$ -edik spin irányvektora.

A [18] cikkben a fenti energiát használják szabad vas klaszterek leírására. A  $J_{ij}$  csatolási állandókat spinpolarizált KKR módszerrel, a Liechtenstein-formula [19] alapján határozzák meg, majd ezzel a modellenergiával végeznek Monte Carlo szimulációt a klaszter mágneses szerkezetének hőmérsékletfüggésére vonatkozóan. Ez a modell nem tudja figyelembe venni a magasabbrendű csatolásokat és az anizotrópiát sem.<sup>2</sup>

Antal A. és munkatársai [17]-ben a következő modellt használták Au(111) felületre helyezett Cr-trimer vizsgálatára:

$$H_{\text{eff}}^{(4)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \vec{e}_i \mathbf{J}_{ij} \vec{e}_j + \sum_i \vec{e}_i \mathbf{K}_i \vec{e}_j + \sum_{(i < j, k < l)} Q_{ijkl} (\vec{e}_i \vec{e}_j) (\vec{e}_k \vec{e}_l), \quad (4.3)$$

ahol a csatolási együttható  $3 \times 3$ -as mátrix, ezáltal figyelembe lehet venni az izotróp csatolást, az anizotróp szimmetrikus csatolást<sup>3</sup> és a Dzyaloshinsky–Moriya kölcsönhatást, a  $\mathbf{K}_i$  mátrix veszi figyelembe az *on-site* anizotrópiát, továbbá szerepel még egy negyedrendű csatolás is. Cikkükben kimutatják, hogy minden tagra szükség van, ha a modellenergiát a számolt energiához akarjuk illeszteni. Ebben a cikkben a modellparamétereket sok véletlenszerű konfiguráció energiájához illesztik legkisebb négyzetek értelemben. A kapott modellparamétereket felhasználva a csillapított Landau–Lifshitz–Gilbert-egyenletek megoldásával keresik meg az alapállapotot. A módszer kis klaszterekre működik, nagyobb klaszterekre kivitelezhetetlen a paraméterillesztés.

A diplomamunkámban arra törekedtünk, hogy végig megtartsuk az *ab initio* módszert. Az a cél, hogy modellrendszerre való áttérés nélkül, közvetlenül az SKKR eredmények felhasználásával hajtsunk egy MC szimulációt,

<sup>2</sup> Az általunk szimulált, felületre helyezett klaszterekben sokkal nagyobbak a mágneses anizotrópia energiák, mint szabad klaszterek esetén.

<sup>3</sup> *Pseudodipoláris kölcsönhatásnak* is nevezik.

mely az alapállapotot keresi meg. (A későbbiekben cél, hogy a rendszert ne csak alapállapotban, hanem véges hőmérsékleten is le tudjuk írni.)

Az MC szimuláció egy lépése nagyságrendekkel gyorsabb az SKKR energiaszámításánál, ezért az SKKR lépés eredményét több MC lépésben is felhasználjuk. Ehhez egy Taylor-sorfejtéssel közelítjük az energiafüggvényt, hiszen korábban láttuk, hogy az SKKR-ből nem csak az energia kapható meg, hanem a szög szerinti deriváltak is. A Taylor-sor (első néhány tagja) nem csak egy konfigurációban adja meg a energiát, hanem hozzá közeli konfigurációkra is jó közelítés. Az elsőrendű tagok:

$$F = F_0 + \sum_i \frac{\partial F}{\partial \vartheta_i} \Delta \vartheta_i + \sum_i \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \Delta \varphi_i. \quad (4.4)$$

Látható, hogy ebben az esetben nincsenek összecsatolva az egyes spinek. Annyit nyernénk, hogy egy MC-lépést végrehajthatunk mindegyik spinre, de azután meg kell ismételnünk az SKKR számolást hogy a spinek csatolását is figyelembe vegyük.

A másodrendű közelítés már tartalmaz spincsatolásokat. Másrészt távolabbi konfigurációkig ad jó közelítést, mint az elsőrendű. Tehát az SKKR-energiát egy adott konfiguráció körül másodrendű Taylor-sorba fejtjük, ezt használjuk a közeli konfigurációk energiájának közelítéseként. Elegendő MC lépés végrehajtása után az új konfigurációra újraszámoljuk az energiát, első és második deriváltakat.

## 4.2. Az SKKR-modul eredményeinek felhasználása

Az SKKR módszer kimenete az  $F$  egy adott konfigurációban, továbbá a 3.3 szakaszban leírtakkal kibővítve a  $\frac{\partial F}{\partial \vartheta_i}$ ,  $\frac{\partial F}{\partial \varphi_i}$ ,  $\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_i \partial \vartheta_j}$ ,  $\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j}$  és  $\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_i \partial \varphi_j}$  deriváltak. Ezek ismeretében a szabadenergiára alkalmazott másodrendű sorfejtés közelítés megadható.

Jelölje  $\{(\vartheta_i, \varphi_j)\}_{i,j=1}^N$  azt a konfigurációt, amelyben az SKKR modul kiszámította a szükséges mennyiségeket, ebben a konfigurációban a szabadenergia  $F$ . Jelölje  $\{(\Delta \vartheta_i, \Delta \varphi_j)\}_{i,j=1}^N$  azokat a szögmegváltozásokat, amik néhány MC lépés után jellemzik a konfigurációt. Ekkor a szabadenergia  $F + \Delta F$ . A má-

sodrendű közelítés szerint:

$$\begin{aligned} \Delta F &= \sum_i \frac{\partial F}{\partial \vartheta_i} \Delta \vartheta_i + \sum_i \frac{\partial F}{\partial \varphi_i} \Delta \varphi_i + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_i \partial \vartheta_j} \Delta \vartheta_i \Delta \vartheta_j + \sum_{i,j} \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_i \partial \varphi_j} \Delta \vartheta_i \Delta \varphi_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j} \Delta \varphi_i \Delta \varphi_j \end{aligned} \quad (4.5)$$

Tegyük fel, hogy az MC lépés során a  $p$ -edik spin irányát készülünk megváltoztatni. Az irányának megváltozása:  $(\Delta \vartheta_p, \Delta \varphi_p) \rightarrow (\Delta \vartheta'_p, \Delta \varphi'_p)$ , az új konfiguráció energiája:  $F + \Delta F'$ . Az energia kiszámításában felesleges a fenti összegeket újra kiszámítani, hiszen csak néhány tag nem lesz ugyanaz. Ehelyett hatékonyabb bevezetni és tárolni az alábbi  $L$  és  $Q$  (lineáris ill. kvadratikus) *effektív tereket*:

$$L_p^\vartheta = \frac{\partial F}{\partial \vartheta_p} + \sum_{i \neq p} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_i \partial \vartheta_p} \Delta \vartheta_i + \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_p \partial \varphi_i} \Delta \varphi_i \right) \quad (4.6)$$

$$L_p^\varphi = \frac{\partial F}{\partial \varphi_p} + \sum_{i \neq p} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_i \partial \varphi_p} \Delta \varphi_i + \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_p \partial \vartheta_i} \Delta \vartheta_i \right)$$

$$Q_p^{\vartheta\vartheta} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_p \partial \vartheta_p} \quad Q_p^{\varphi\varphi} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_p \partial \varphi_p} \quad Q_p^{\vartheta\varphi} = \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_p \partial \varphi_p} \quad (4.7)$$

Ezek segítségével az új energia:

$$\begin{aligned} \Delta F' &= \Delta F + L_p^\vartheta (\Delta \vartheta'_p - \Delta \vartheta_p) + L_p^\varphi (\Delta \varphi'_p - \Delta \varphi_p) + \\ &+ Q_p^{\vartheta\vartheta} (\Delta \vartheta_p'^2 - \Delta \vartheta_p^2) + Q_p^{\varphi\varphi} (\Delta \varphi_p'^2 - \Delta \varphi_p^2) + Q_p^{\vartheta\varphi} (\Delta \vartheta'_p \Delta \varphi'_p - \Delta \vartheta_p \Delta \varphi_p) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Ha elfogadtuk az MC lépést, akkor a virtuális tereket is aktualizálni kell.  $Q$ -n nincs mit aktualizálni,  $L$ -ben pedig ismét sok tag megegyezik, a változás az alábbiak szerint számolható:

$$\begin{aligned} L_i^{\vartheta'} &= L_i^\vartheta + \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_p \partial \vartheta_i} (\Delta \vartheta'_p - \Delta \vartheta_p) + \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_i \partial \varphi_p} (\Delta \varphi'_p - \Delta \varphi_p) \quad \forall i \neq p\text{-re} \\ L_i^{\varphi'} &= L_i^\varphi + \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_p \partial \varphi_i} (\Delta \varphi'_p - \Delta \varphi_p) + \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_i \partial \vartheta_p} (\Delta \vartheta'_p - \Delta \vartheta_p) \quad \forall i \neq p\text{-re} \end{aligned} \quad (4.9)$$

### 4.3. Elemi lépések

A Monte Carlo elemi lépéseknek ergodikusknak kell lenni: egyenletesen be kell tudnunk járni a teljes konfigurációs teret. A termodinamikai sokaságnak megfelelő súlyozást a (4.1) átmeneti valószínűségek biztosítják. Esetünkben a teljes konfigurációs tér az egyes spinek tetszőleges iránya.

A másodrendű közelítés miatt nem változtathatjuk meg nagyon a konfigurációt, hiszen akkor a közelítés érvényét vesztené. A programban  $\vartheta_{\max} = 0,02\pi = 3,6^\circ$  az a maximális szög, amekkorát a kiindulási, és a végső irány bezárhat. Az egyes elfogadott MC lépések során a konfiguráció természetesen változik, azonban az említett megszorításokat mindig a legelső konfigurációhoz képest alkalmazzuk. (Az energia újraszámolásakor a „legelső” konfiguráció is frissül.)

Szokásosan használt módszer, hogy egymás után minden spin irányát izotróp sorsolással átállítják egy másik irányba. A programban ezt alkalmazzuk azzal a megszorítással, hogy az új irány sorsolása az eredeti irány körüli  $2\vartheta_{\max}$  nyílásszögű kúpon belül történik izotróp eloszlással.

A mágneses anizotrópia energia  $0,01 - 0,1$  mRyd nagyságrendjébe esik, a csatolási állandók  $1 - 10$  mRyd nagyságúak, viszont a sávenergia  $1 - 10$  Ryd. A mágneses anizotrópia kimutatása tehát  $10^{-4} - 10^{-6}$ -os pontosságot követel meg.

A valóságos rendszerek nagyságrendekkel gyorsabbak ahhoz képest az időhöz, amit számítógéppel szimulálni lehet. Habár Monte Carlo szimuláció esetén nincs tiszta átváltás az eltelt fizikai idő és a végrehajtott MC lépések száma között, az mindenképp igaz, hogy a fizikai rendszer túl gyors (a szimuláció túl lassú). Ez azt eredményezi, hogy a szimuláció során az egyes energiaskálák szétválnak: a spinek egymáshoz csatolódása viszonylag hamar megtalálja az alapállapotot (ferromágneses, antiferromágneses), viszont a csatolási energiáknál kisebb skálán (az anizotrópia energia skáláján) a konfiguráció energiája a spinek együttes elforgatására nézve invariáns. A mágneses anizotrópia az, amely végül az „összefagyott” spineket beállítaná a kristálytani irányokhoz képest az alapállapotba (*in-plane*, *out-of-plane*). Az együttes elfordulásra a fenti MC lépések esetében csak akkor van lehetőség, ha a kisorsolt irányváltások mind egyirányúak. Ugyanis, ha nem együtt forognak a spinek, akkor az egymáshoz csatolódás nagy energiatöbblete miatt az MC lépés visszautasításra kerül. Ha a szimulációra elegendő idő áll rendelkezésre, ezzel nincs probléma, előbb-utóbb a rendszer beáll az alapállapotba. Látni fogjuk, hogy esetünkben nincs idő kivárni, amíg a fenti MC lépések eljuttatják a rendszert az alapállapotba.

A probléma áthidalására bevezettünk egy másik típusú Monte Carlo lépést: térben izotróp irányeloszlással kiválasztunk egy véletlen irányt, és az

összes spint egyszerre elforgatjuk az adott irány, mint forgástengely körül pozitív irányban egy  $\vartheta \in [0, \vartheta_{\max}]$  véletlen szöggel. Az ilyen típusú lépésekkel megadjuk a lehetőséget az összefagyott spineknek, hogy a kristályhoz képesti orientációjuk együtt változzon, és így gyorsabban megtalálhatjuk az alapállapotot.

A két típusú lépést együtt alkalmazzuk: spinenkénti forgatásokkal végigszkenneljük a teljes klasztert, majd alkalmazunk egy globális forgatást. Ez a két lépés felváltva alkalmazva még ergodikus, az átmeneti valószínűségeket ugyanúgy meg tudjuk határozni az energiaváltozás alapján.

A továbbiakban egy MC lépés alatt mindkét típusú lépés egymás utáni végrehajtását értjük – ha mást nem mondunk.

#### 4.4. A szimuláció menete

Az SKKR modul futásának időigénye miatt több Monte Carlo lépést hajtunk végre egyazon sorfejtés felhasználásával. Bizonyos lépésszám után viszont meg kell ismételni az SKKR számolást, hogy az új konfiguráció körül egy új közelítést kiszámolva továbbléphessünk a spinek forgatásával és bejárhassuk a teljes konfigurációs teret. A 4.1 ábrán, folyamatábraként összefoglaljuk a számítás algoritmusát.

A folyamatábrán a folytonos vonal a vezérlés (programfutas) útja, a szaggatott vonalak az egyes blokkok közti adatáramlás irányát jelzik, a  $\langle C \rangle$ -vel és  $\langle \text{Metropolis} \rangle$ -szal jelölt vezérlőblokkok működését a szövegben magyarázzuk el.

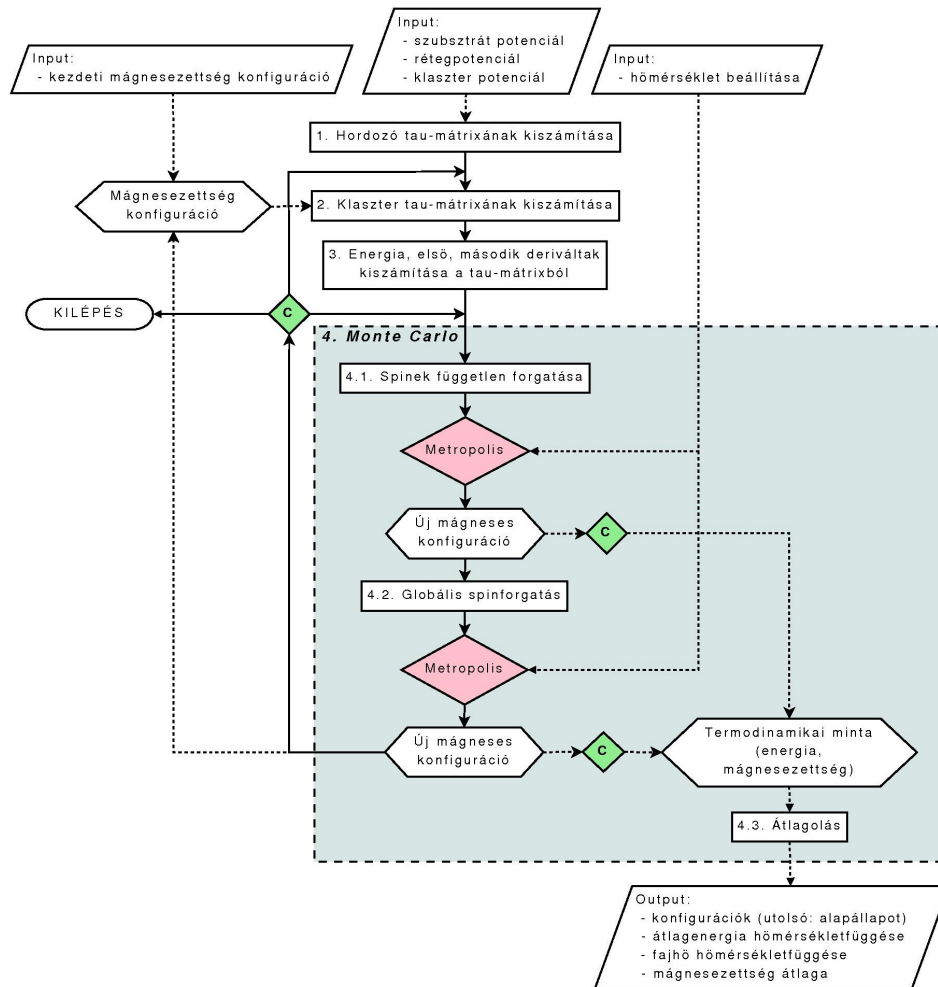
Az 1-es lépésben a szubsztrát és a felső rétegek potenciáljának ismeretében meghatározzuk a beágyazó rendszer  $\tau$ -mátrixát. A szubsztrát- és rétegpotenciálokat a megfelelő klaszterrel együtt egy külön futás során önkonzisztensen kiszámítottuk, majd az így kapott potenciálokat adjuk az 1-es lépés bemenetére. A beágyazó rendszer  $\tau$ -mátrixát többször nem számoljuk újra, mindig az elsőt használjuk a teljes rendszer  $\tau$ -mátrixának meghatározásához. Ezt a módszert *befagyasztott potenciál közelítésnek (frozen potential approximation)* nevezzük.

A mágneses konfigurációk<sup>4</sup> ismeretében az on-site  $t$ -mátrixokat a (3.11) egyenlet alapján laborrendszerbe kell transzformálni, majd (2.23) alapján előállítani a  $\tau$ -mátrixot. Ezt végzi a 2-es lépés.

(3.9) és (3.14) alapján számítjuk ki az energiát, és a deriváltjait. (3-as lépés)

---

<sup>4</sup> Ez vagy a kezdeti konfiguráció, vagy az MC blokk által szolgáltatott, már megváltozott konfiguráció.



4.1. ábra. A számítás algoritmusa

Az Elemi lépések c. szakaszban leírt lépéseket hajtja végre a folyamatában 4.1-gyel és 4.2-vel jelölt blokk. A forgatási műveletek után ki kell számítanunk az energiaváltozást. A 4.1-es, független spinforgatás esetén (4.8)-at praktikus használni; a 4.2-es, globális forgatás esetén viszont (4.5)-öt – hiszen ugyanis megváltozik az összes irány.

A ⟨Metropolis⟩-szal jelölt blokk vezérli a végrehajtott MC lépések elfogadását vagy visszautasítását (4.1) alapján.

A ciklusokat a következő szempontok alapján kell szervezni: meg kell oldanunk a folyamatos hűtést; mielőtt újraszámolnánk a deriváltakat, sok Monte Carlo lépést el kell végeznünk, amelyekből eltároljuk a termodinamikai mintát; viszont az egyes hőmérsékletpontok szimulálásának elején egy darabig

ne tároljuk az adatokat, hogy a rendszernek legyen ideje termalizálódni. A ciklusok vezérlését a folyamatábrán a  $\langle C \rangle$ -vel jelölt elágazások szabályozzák az alábbiak szerint.

Két energiaszámolás között  $N_{MC}$  darab MC lépést hajtunk végre.  $N_{\text{therm}}$ -szer végezzük el az energiaszámolás  $\rightarrow$  MC lépések  $\rightarrow \dots$  ciklust anélkül, hogy elmentenénk az adatokat. (A konfiguráció változását természetesen nyomon követjük, csak a termodinamikai adatokat nem rögzítjük.) Ezután  $N_{\text{step}}$ -szer hajtjuk végre az energiaszámolás  $\rightarrow$  MC lépések  $\rightarrow \dots$  ciklust úgy, hogy közben minden konfiguráció (elfogadott és visszautasított változtatások után egyaránt) termodinamikai adatait elmentjük. Ezután szimuláljuk a következő hőmérsékletpontot. A hőmérsékletet  $T_0$ -ról  $T_1$ -ig  $\Delta T$  lépésenként változtatjuk. Az  $N_{\text{therm}}$ ,  $N_{MC}$ ,  $N_{\text{step}}$ ,  $T_0$ ,  $T_1$  és  $\Delta T$  paraméterek a program input fájljában adhatók meg.<sup>5</sup>

Az átlagolás során az egy hőmérsékletponthoz tartozó adatokat kell feldolgozni. Mentésre kerülnek az atomonként különátlagolt mágnesezettség irányok, az atomi átlagolt mágnesezettség irányok összege,<sup>6</sup> a sávenaergia átlaga, és a számított fajhő. A fajhőt az energia szórásából határozzuk meg:

$$C = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}, \quad (4.10)$$

ahol  $E$  az elmentett sávenaergiaértékek sokasága,  $\langle \dots \rangle$  erre a sokaságra számított átlag,  $k_B$  a Boltzmann-állandó,  $T$  a hőmérséklet.

---

<sup>5</sup> Tipikus értékeik:  $N_{\text{therm}} = 5$ ,  $N_{MC} = 5000$ ,  $N_{\text{step}} = 40$ ,  $T_0 = 300$  K,  $T_1 = 0$  K és  $\Delta T = -10$  K. Memóriakorlátok miatt  $N_{MC} \cdot N_{\text{step}} \leq 200\,000$  kell hogy legyen. Ezzel az előbbi paraméterekre a memóriaigény nagyságrendileg 400 MB és a futásidő kb. 1 nap–1 hét klasztermérettől függően.

<sup>6</sup> A klaszteren belül a mágnesezettségek hossza atomról atomra kicsit változik. A későbbiekben azonban célszerű ezt is figyelembe venni, a mágnesezettség hosszakkal súlyozni az irányokat, és úgy átlagolni. Ezzel az egész klaszter összmágnesezettsége numerikusan korrektül vizsgálható.

## 5. fejezet

# Szimulációk

A szimulációkban nemmágneses hordozóra (arany vagy réz) helyezett mágneses atomokból álló klaszterek mágneses szerkezetét vizsgáltuk. Az arany és a réz is *fcc* rácsban kristályosodik, mi az  $(111)$  felületet használjuk hordozóként. A felületre helyezett atomok króm vagy kobalt atomok, mindkettő a  $3-d$  mező eleme. Nagy lokalizált momentummal rendelkeznek, de a  $d$ -pályák eléggé átfednek ahhoz, hogy a szomszédos atomok mágneses momentumai kölcsönhassanak. Kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a  $\text{Cr}_{(1 \text{ réteg})}|\text{Ag}(111)$  antiferromágneses *in-plane*, a  $\text{Co}_{(1 \text{ réteg})}|\text{Au}(111)$  ferromágneses *out-of-plane* alapállapotú. [20] [21]

### 5.1. Cr trimer

Első tesztként a [17]-ben is vizsgált króm trimert tanulmányoztuk.  $\text{Au}(111)$  felületre helyeztünk el 3 Cr-atomot szomszédos, szabályos háromszöget alkotó rácsponthozban. (A továbbiakban  $\text{Cr}_3|\text{Au}(111)$ -ként jelöljük az atomklasztereket.<sup>1</sup>) Az alapállapotot [17]-ben, más módszerrel  $120^\circ$ -os Néel-típusúnak találták. A dolgozatban ismertetett módszerrel is ugyanezt az eredményt kaptuk.

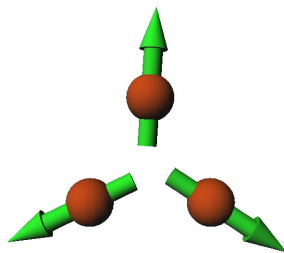
Demonstrálni szeretnénk, hogy a 4.3 szakaszban leírt extra lépés valóban javítja a módszer „alapállapot megtaláló képességét”. Ennek érdekében ugyanazon a rendszeren, ugyanolyan paraméterezéssel lefuttattuk a számítást, egyik esetben benne volt a globális spinforgató lépés, másikban nem. Azt tapasztaltuk, hogy az extra lépés nélküli esetben is beáll a  $120^\circ$ -os Néel-típusú állapot, viszont helytelenül nem *in-plane* a spinek állása. Ez is jelzi,

---

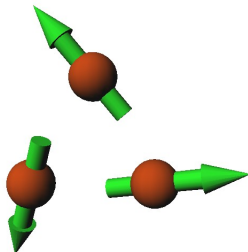
<sup>1</sup> A szakirodalomban ugyanezzel a jelöléssel a hordozóra helyezett 3 Cr-réteget is szokták jelölni. Dolgozatomban végig klaszterekkel foglalkozom, ezért remélem nem félrevezető ez a jelölés.



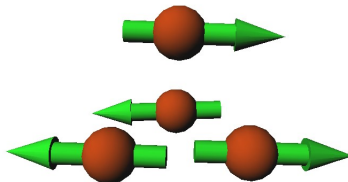
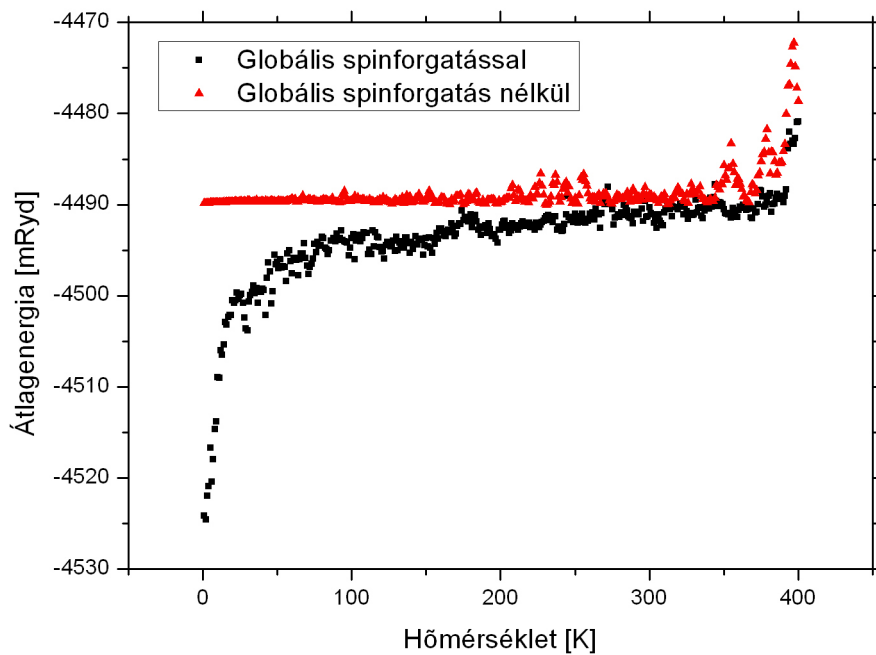
hogy a globális spinforgatás nélkül valóban az „összefagyott spinek problémájába” ütközünk, és a program csak sokszoros (legalább háromszoros) lépésszám esetén találja meg a helyes alapállapotot. A megtalált alapállapotok az 5.1 és az 5.2 ábrán láthatók. Az érdekesség kedvéért megmutatjuk egy tetraéderben elrendezett  $\text{Cr}_4|\text{Cu}(111)$  alapállapotát: 5.3 ábra.



**5.1. ábra.** Cr trimer alapállapota globális spinforgatás használatával: helyes alapállapot



**5.2. ábra.** Cr trimer alapállapota globális spinforgatás nélkül. Látható, hogy a spinek „összefagytak”, az anizotrópia energia kicsi ahhoz, hogy ennyi idő alatt a kristályhoz képest elforduljanak a spinek.

5.3. ábra.  $\text{Cr}_4|\text{Cu}(111)$  tetraéder alapállapota

5.4. ábra. Cr trimer energiájának hőmérsékletfüggése a két módszerrel számolva. A grafikonon is látható, hogy ekkora lépésszám esetén globális spinforgatás nélkül a rendszer nem találja meg az alapállapotot. A fenti alapállapotú mágnesezettség ábrák alapján megérthető, mi történik: az MC lépések során az összefagyott  $120^\circ$ -os Néel állapot csak úgy állhat be *in-plane* irányba, ha mindhárom spin egyszerre fordul, mert különben az egymáshoz való erős csatolás nagy energiátöbblete miatt nem fogadjuk el a lépést. A globális spinforgatós lépéssel lényegében mesterségesen felgyorsítjuk a rendszert, ennek segítségével megtaláljuk a helyes alapállapotot.

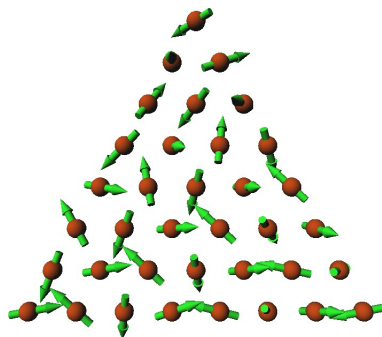
## 5.2. Antiferromágneses rendszerek

A Heisenberg-modell szintjén a ferromágnesek és az antiferromágnesek csak a csatolási állandó előjelében térnek el egymástól, azonban fizikailag nagyon is különbözőek. A ferromágneses alapállapot robosztusabb, ha egy spin el akarna fordulni, az összes szomszédjával energetikailag kedvezőtlen helyzetbe kerül. Négyzetrácson az antiferromágneses rendszer is ugyanígy viselkedik. Háromszögrácson azonban *frusztráció* lép fel, az alapállapot az előző szakaszban említett  $120^\circ$ -os Néel-állapot nem csak 3 atom esetén, teljes háromszögrácson is. A mágneses anizotrópia a magas szimmetriájú irányok valamelyikében rögzíti az egyes alrácson a mágneszettség irányát. A Dzyaloshinsky-Moriya kölcsönhatás miatt a különböző kiralitású állapotok energiája is eltérhet (ez teljes rácson nem tud érvényesülni, kis klaszterekben igen).

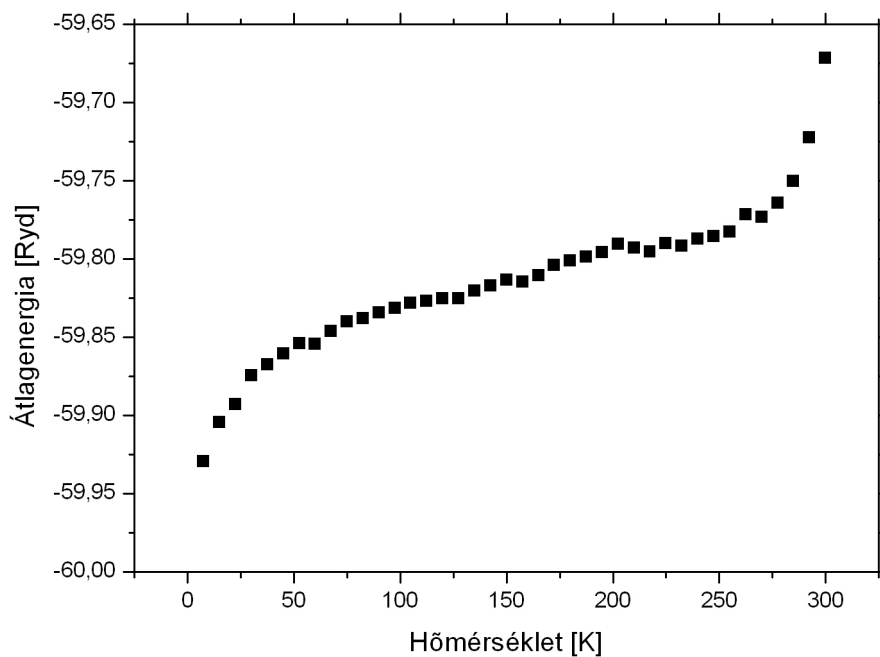
A kiterjedt Néel-állapot megjelenését várjuk a következő szimulációban:  $\text{Cr}_{36}|\text{Au}(111)$  klasztert vizsgáltunk,<sup>2</sup> az alapállapot az 5.5 ábrán, az energia hőmérsékletfüggése az 5.6 ábrán látható. Antiferromágneses minta esetén az összmágneszettségben az egyes atomok kiejtik egymást, az atomonkénti mágneszettség átlaga pedig az alábbi alapállapotnak megfelelő, a szórások közül a legnagyobb 0,02.

---

<sup>2</sup> Ebben a szimulációban a teljes klaszterrel nem végeztünk önkonzisztens potenciálkonvergáltatást, a klaszter atomjainak a potenciálja a  $\text{Cr}_3|\text{Au}(111)$  klaszter atomjainak a potenciálja. Mint az eredményből látszik, szerencsésebb lett volna elvégezni az önkonzisztens számítást.



**5.5. ábra.**  $\text{Cr}_{36}|\text{Au}(111)$  klaszter végállapota 300-ról 0 K-re történő hűtés esetén. Mint utaltunk rá, a teljes klaszterre nem végeztük el az önkonzisztens megoldást, és valószínűleg a lépések száma is kevés volt egy ekkora méretű frusztrált rendszerhez képest, ezért nem kaptuk meg a jó alapállapotot. Szomszédos spinháromasonként ezen az ábrán is fel lehet fedezni a Néel-állapot kezdeményeit. Reméljük, a későbbiekben lesz lehetőségünk teljes értékű klaszterpotenciállal, hosszabb szimulációt is végezni.



**5.6. ábra.**  $\text{Cr}_{36}|\text{Au}(111)$  klaszter átlagenergiája a hőmérséklet függvényében.

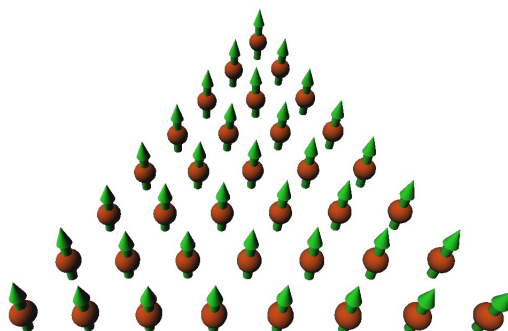
### 5.3. Ferromágneses rendszerek

Ferromágneses rendszerekből a következőket tanulmányoztuk:  $\text{Co}_9|\text{Au}(111)$  és  $\text{Co}_{16}|\text{Au}(111)$  klaszterek  $3 \times 3$ -as és  $4 \times 4$ -es ferde négyzetben elrendezve,  $\text{Co}_{10}|\text{Au}(111)$ ,  $\text{Co}_{21}|\text{Au}(111)$ ,  $\text{Co}_{28}|\text{Au}(111)$  és  $\text{Co}_{36}|\text{Au}(111)$  klaszterek háromszögben elrendezve.

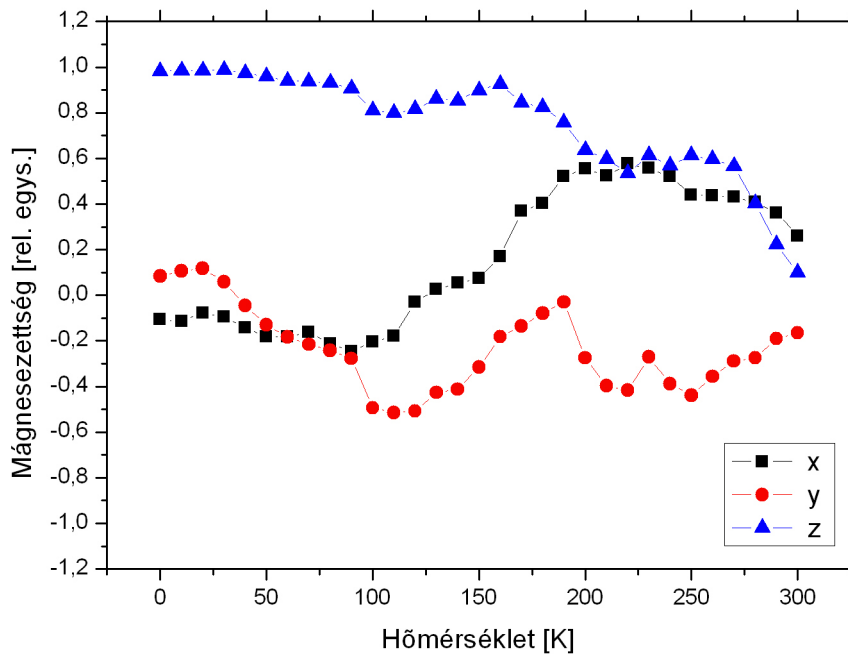
Ferromágneses esetben a rendszer rendeződését a mágnesezettségen keresztül lehet megfigyelni. A szimuláció során az egyes atomok mágnesezettség irányát elmentettük, átlagoltuk, majd összegeztük az atomokra. Így – feltételezve, hogy az atomi mágnesezettség hosszak közel egyformák (lásd: 28 oldal, 6-os lábjegyzet) – a klaszter mágnesezettségével arányos vektort kapunk. Az atomi mágnesezettségek egységnyi hossza miatt az összmágnesezettséget az atomok számával normalizáljuk a grafikonokon.

A  $\text{Co}_{36}|\text{Au}(111)$ -re a síkra merőleges alapállapotot kaptunk. ( $\text{Co}_{(1 \text{ réteg})}|\text{Au}(111)$  alapállapota szintén a felületre merőleges. [1]) viszont a 150–200 K hőmérséklettartományon egy elfordulást tapasztaltunk: a spinek megőrzik a ferromágneses rendet, de elfordulnak az *out-of-plane* irányból.

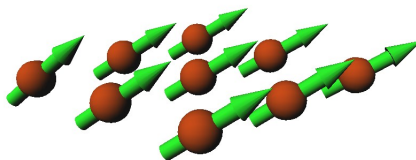
$\text{Co}_9|\text{Au}(111)$  klaszter esetén pedig ferde kollineáris stuktúra adódott alapállapotként.



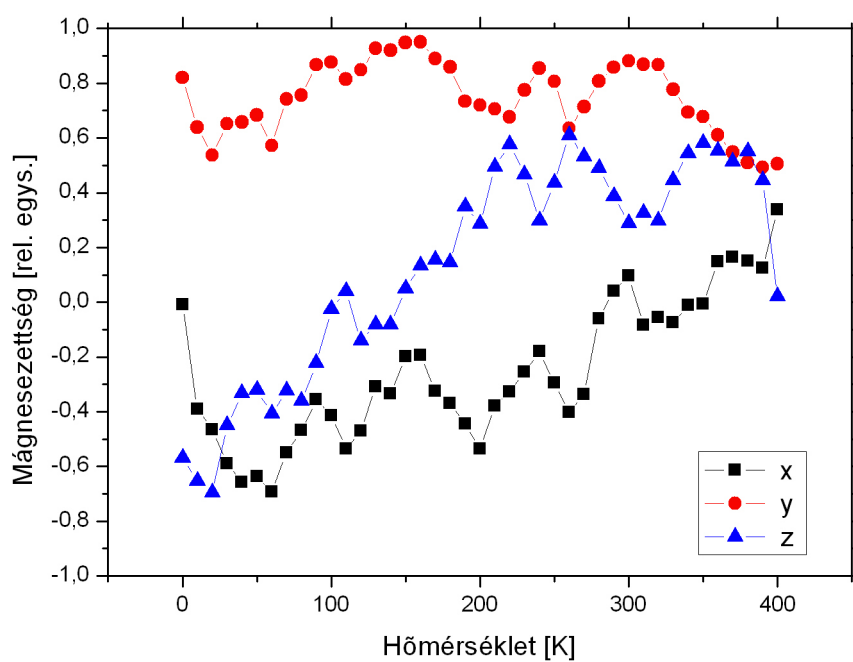
**5.7. ábra.**  $\text{Co}_{36}|\text{Au}(111)$  klaszter alapállapota: ferromágneses, *out-of-plane*. Az  $x$  komponensek  $-0,04$  és  $-0,17$  közöttiek, szórásuk  $0,01$  alatti; az  $y$  komponensek  $-0,04$  és  $0,17$  közöttiek, a maximális szórás  $0,02$ .



**5.8. ábra.** Mágnesezettség komponensei a hőmérséklet függvényében  $\text{Co}_{36}|\text{Au}(111)$  klaszterben. A mágnesezettséget egy atomra normáltuk. Látható, hogy 100 K körül állnak be a spinek *out-of-plane* irányba. 150–200 K körül reorientációt figyelhetünk meg: a *z* komponens lecsökken, míg az *in-plane* komponensek nőni kezdenek a hőmérséklet növelésével, miközben a ferromágneses szerkezet megmarad. Az *in-plane* komponensek megnövelése lényegében entrópiánövekedést jelent a rendszer számára.



**5.9. ábra.**  $\text{Co}_9|\text{Au}(111)$  klaszter ferde kollineáris alapállapota



**5.10. ábra.** Mágnesezettség komponensei a hőmérséklet függvényében  $\text{Co}_9|\text{Au}(111)$  klaszterben. Az alapállapot itt már nem egyértelműen normális irányú, ez következhet a klaszter alakjából. A kisebb méret miatt a fluktuációk nagyobbak, mint a  $\text{Cr}_{36}$  esetében.

# Összefoglalás

*Ab. initio* alapokon nyugvó mágneses szerkezetek tanulmányozására alkalmas Monte Carlo szimulációt fejlesztettünk. Az elektronszerkezetet SKKR módszerrel határozzuk meg, ennek az eredményei alapján a rendszer energiáját másodrendű Taylor-sorral közelítjük. Mutattunk egy gyorsítási lépést, amellyel frusztrált rendszerek alapállapota hatékonyabban határozható meg.

Ferromágneses és antiferromágneses klasztereken is teszteltük a programot, jó egyezést kaptunk a kísérleti és más elveken működő elméleti munkákkal.

A módszerben további lehetőségeket látunk a gyorsításra (algoritmikus lehetőségek, párhuzamosítás), ezáltal lehetővé válik nagyobb klaszterek szimulálása. Nagyobb klaszterekben a termodinamikai mennyiségek egyre inkább jól definiáltak, jelentéssel bíró mennyiségek lesznek; elérhetőnek tartjuk a mai technológiában alkalmazott mágneses adattárolás bitjeinek méretét is.



# A. függelék

## Atomi mértékegységek (Hartree)

**A.1. táblázat.** Atomi egységek, mennyiségek átszámítása

| Mennyiség | Atomi egységrendszerben                                                                 | SI-ben                                                                                                                     |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $e$       | 1 a.u.                                                                                  | $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$                                                                                        |
| $m$       | 1 a.u.                                                                                  | $m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$                                                                                       |
| $\hbar$   | 1 a.u.                                                                                  | $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$                                                                                  |
| energia   | $E_{\text{Hartree}} = \frac{me^4}{\hbar^2}$<br>$E_{\text{Ryd}} = \frac{me^4}{2\hbar^2}$ | 1 Hartree = $4,37 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27,3 \text{ eV}$<br>1 Ryd = $2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,7 \text{ eV}$ |

Atomos elektronrendszerre a Schrödinger–Hamilton operátor CGS egységrendszerben:

$$\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + \sum_i eV(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{A.1})$$

Atomos elektronrendszerre a Schrödinger–Hamilton operátor atomi egységrendszerben:

$$\sum_i -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{A.2})$$

A Dirac–Hamilton-operátor CGS egységrendszerben (egy elektronra):

$$-i\hbar c \vec{\alpha} \vec{\nabla} - ie\beta\gamma_i A_i + eV + mc^2\beta \quad (\text{A.3})$$

A Dirac–Hamilton-operátor atomi egységrendszerben (egy elektronra):

$$-ic\vec{\alpha}\vec{\nabla} - i\beta\gamma_i A_i + V + c^2\beta \quad (\text{A.4})$$

## B. függelék

### A Dirac-mátrixok definíciói

A Pauli-mátrixok:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

A  $4 \times 4$ -es  $\Sigma$ -mátrixok  $2 \times 2$ -es blokkmátrixként felírva:

$$\Sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_i & \\ & \sigma_i \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

A  $\gamma$ -mátrixok (szintén  $2 \times 2$ -es blokkmátrixként):

$$\gamma_i = i \begin{pmatrix} & -\sigma_i \\ \sigma_i & \end{pmatrix} \quad \gamma_4 = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \quad \gamma_5 = \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \quad (\text{B.3})$$

Az  $\alpha$  és  $\beta$  mátrixok:

$$\alpha_i = i\gamma_4\gamma_i \quad \beta \equiv \gamma_4 \quad (\text{B.4})$$

# Irodalomjegyzék

- [1] M. Bode *et al.*, Nature **447**, 193 (2007).
- [2] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin, etc., 1990).
- [3] T. Kato, Comm. Pure Appl. Math. **10**, 151 (1957).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [5] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. **76**, 6062 (1979).
- [6] B. Lazarovits, Ph.D. thesis, Technischen Universität Wien, 2003.
- [7] M. E. Rose, *Relativistic Electron Theory* (Willey, New York, 1961).
- [8] P. Strange, J. Staunton, and B. L. Györfy, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 3355 (1984).
- [9] J. Zabloudil, R. Hammerling, L. Szunyogh, and P. Weinberger, *Electron Scattering in Solid Matter* (Springer, Berlin, etc., 2005).
- [10] L. Szunyogh, B. Újfalussy, P. Weinberger, and J. Kollár, Phys. Rev. B **49**, 2721 (1994).
- [11] R. Zeller *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 8807 (1995).
- [12] B. Lazarovits, L. Szunyogh, and P. Weinberger, Phys. Rev. B **65**, 104441 (2002).
- [13] P. Ohresser *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 195901 (2005).
- [14] H. J. F. Jansen, Phys. Rev. B **59**, 4699 (1999).
- [15] L. Udvardi, L. Szunyogh, K. Palotás, and P. Weinberger, Phys. Rev. B **68**, 104436 (2003).

- [16] L. Szunyogh, B. Újfalussy, and P. Weinberger, Phys. Rev. B **51**, 9552 (1995).
- [17] A. Antal *et al.*, Phys. Rev. B (2008), accepted, arXiv:0802.3113v1.
- [18] O. Šipr, S. Polesya, J. Minár, and H. Ebert, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 446205 (2007).
- [19] A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov, J. Magn. Magn. Mat. **67**, 65 (1987).
- [20] D. Wortmann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4132 (2001).
- [21] P. Beauvillain *et al.*, J. Appl. Phys. **76**, 6078 (1994).