



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΑΘΗΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

# **Περιγραφή μαγνητικών υλικών σε υψηλή θερμοκρασία με βάση τη Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας**

Ελένη Στάη

Επιβλέπων: Φοίβος Μαυρόπουλος, Καθηγητής

Αθήνα 2020





NATIONAL AND KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF  
ATHENS  
SCHOOL OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF PHYSICS  
SECTION OF CONDENSED MATTER PHYSICS

# **Description of magnetic materials at elevated temperatures from Density Functional Theory**

Eleni Stai

Supervisor: Phivos Mavropoulos, Professor

Athens 2020



# Περιεχόμενα

Περίληψη	1
<b>Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή</b>	<b>5</b>
<b>Κεφάλαιο 2. Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας</b>	<b>7</b>
2.1 Μέθοδος Συναρτησιακού της Πυκνότητας	7
2.2 Θεώρημα Hohenberg-Kohn	8
2.3 Εξισώσεις Kohn-Sham	8
2.4 Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας σπιν	10
2.5 Μέθοδος Συναρτησιακού της Πυκνότητας με συνδέσμους (CDFT)	11
<b>Κεφάλαιο 3. KKR με τη μέθοδο συναρτήσεων Green</b>	<b>12</b>
3.1 Συναρτήσεις Green στη φυσική	12
3.2 Αναπαράσταση της KKR μέσω συναρτήσεων Green	15
3.3 Θεωρία απλής σκέδασης	17
3.4 Θεωρία πολλαπλής σκέδασης	18
3.5 Συναρτήσεις Green και μοντέλο απειροστών στροφών	19
<b>Κεφάλαιο 4. Πρόβλημα διεγέρσεων μαγνητικών συστημάτων</b>	<b>21</b>
4.1 Περιγραφή μαγνητισμού μέσω του μοντέλου του Heisenberg	21
4.2 Υπολογιστική διαδικασία	22
4.2.1 Προσθήκη εξωτερικού δυναμικού	22
4.2.2 Τροποποιήσεις προγράμματος	23
4.2.3 Μοντέλο περιγραφής των αποτελεσμάτων	25

<b>Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα υπολογισμών.....</b>	<b>27</b>
<b>Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα .....</b>	<b>36</b>
<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>37</b>



## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι μαγνητικές διεγέρσεις των στοιχειωδών σιδηρομαγνητών Fe, Co και Ni σε συνδυασμό με το στατιστικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της θερμοκρασίας Curie. Συγκεκριμένα ενώ για το Fe και το Co η ενεργειακή κλίμακα των διεγέρσεων ευνοεί τις εγκάρσιες διακυμάνσεις των μαγνητικών ροπών, στο Ni οι ενεργειακές κλίμακες των διαμηκών και εγκάρσιων διακυμάνσεων είναι συγκρίσιμες με αποτέλεσμα να πρέπει να ληφθούν υπόψιν και οι διαμήκεις διακυμάνσεις. Συνεπώς, ενώ στο Fe και στο Co υιοθετήθηκε το κλασικό μοντέλο του Heisenberg, στο Ni υιοθετήθηκε ένα επαυξημένο μοντέλο Heisenberg που καθιστά δυνατή τη μεταβολή του μήκους της τοπικής μαγνητικής ροπής. Οι παράμετροι των μοντέλων υπολογίστηκαν μέσω της θεωρίας συναρτησιακού της πυκνότητας με συνδέσμους (Constrained Density Functional Theory) και με βάση το φορμαλισμό της συνάρτησης Green των Korringa-Kohn-Rostoker (KKR).

Το έργο αυτό πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υπολογιστικού χρόνου που χορηγήθηκε από το Εθνικό Δίκτυο Υποδομών Τεχνολογίας και Έρευνας - ΕΔΥΤΕ Α.Ε (GRNET) στην εθνική υποδομή HPC-ARIS υπό το έργο με ID pr008032\_thin - MAGEL.





## **Abstract**

In the present master thesis magnetic excitations of element ferromagnets Fe, Co and Ni were studied in combination with a statistical model to find the Curie temperature. More precisely, while for Fe and Co the energy scale of the excitations favors the transverse fluctuations of magnetic moments, for Ni the energy scales of the transverse and the longitudinal fluctuations are comparable and as a result longitudinal fluctuations must be taken into consideration. Therefore, while for Fe and Co classical Heisenberg model was adopted, for Ni an extended Heisenberg model was adopted where the modulus of the atomic moments can vary. The parameters of both models were calculated from Constrained Density Functional Theory (CDFT) and Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green function method.

This work was supported by computational time granted from the Greek Research & Technology Network (GRNET) in the National HPC facility - ARIS - under project ID pr008032\_thin - MAGEL.



# Κεφάλαιο 1.

## Εισαγωγή

Η μελέτη του μαγνητισμού στα υλικά είναι ένα από τα παλαιότερα αλλά και από τα πιο σύγχρονα πεδία έρευνας στη Φυσική Συμπυκνωμένης Ύλης. Το αντίκτυπό του στην τεχνολογία είναι ευρέως γνωστό, όπως για παράδειγμα στα μαγνητικά στοιχεία μνήμης και στους πυρήνες των μετασηματιστών. Ο μαγνητισμός είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο το οποίο οφείλεται στο σπιν των ηλεκτρονίων, στην ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ τους καθώς και στην απαγορευτική αρχή του Pauli.

Ο προσδιορισμός διάφορων ιδιοτήτων των μαγνητικών υλικών είναι απαραίτητος για τη μελέτη τους. Μία σημαντική ώθηση στη μελέτη αυτή ήρθε από τη Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT) που είναι μία μέθοδος από πρώτες αρχές, δηλαδή δεν βασίζεται σε πειραματικά προσαρμοζόμενες παραμέτρους, αλλά στο φορτίο και τη μάζα του ηλεκτρονίου, τη σταθερά του Planck και τη ταχύτητα του φωτός στο κενό. Μέσω της DFT έγινε εφικτή η πρόβλεψη μαγνητικών καταστάσεων πληθώρας υλικών, όπως για παράδειγμα σιδηρομαγνητών, κραμάτων μετάλλων μετάβασης και μαγνητικών ημιαγωγών.

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας Curie, δηλαδή της θερμοκρασίας στην οποία παρατηρείται η μετάβαση του υλικού από σιδηρομαγνητικό σε παραμαγνητικό, είναι απαραίτητος για τον χαρακτηρισμό του υλικού αυτού. Η θερμοκρασία Curie έχει καθοριστικό ρόλο στην επιλογή του κατάλληλου υλικού για διάφορες εφαρμογές. Με την αύξηση της θερμοκρασίας επέρχεται μετάβαση του υλικού σε κάποια διεγερμένη κατάσταση, η εύρεση της οποίας αποτελεί προϋπόθεση για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας Curie. Έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην πρόβλεψη διεγερμένων καταστάσεων μέσω μοντέλων των οποίων οι παράμετροι υπολογίζονται από τη μέθοδο DFT.

Παρόλο που η μέθοδος DFT υπολογίζει παραμέτρους της βασικής κατάστασης του συστήματος που μελετάται, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον υπολογισμό παραμέτρων διεγερμένων καταστάσεων με το εξής τέχνασμα: δημιουργείται ένα τεχνητό σύστημα του οποίου η βασική κατάσταση συμπίπτει με τη διεγερμένη κατάσταση του συστήματος του οποίου μελετάται. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται DFT με συνδέσμους (Constrained DFT).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θεωρήθηκε μία υπερκυψελίδα (supercell) Νικελίου με περιοδικές συνοριακές συνθήκες, αποτελούμενη από 32 άτομα. Κάνοντας υπολογισμούς μέσω της μεθόδου Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) στο πλαίσιο της DFT, υπολογίστηκε η συνολική ενέργεια διαφορετικών διεγερμένων καταστάσεων του συστήματος αυτού και στη συνέχεια βρέθηκε η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων της υπερκυψελίδας. Πιο αναλυτικά, τροποποιήθηκε ο κώδικας JuKKR (κώδικας KKR του ερευνητικού κέντρου Jülich [1]). Έγιναν προσθήκες στον κώδικα ώστε να είναι εφικτή η εφαρμογή διαφορετικού μαγνητικού πεδίου σε καθένα από τα άτομα της υπό μελέτη υπερκυψελίδας. Η εφαρμογή διαφορετικού μαγνητικού πεδίου σε κάθε άτομο έχει ως συνέπεια την στροφή της μαγνητικής ροπής κάθε ατόμου κατά μία διαφορετική γωνία. Τα εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία επιλέχθηκαν μέσω μίας γεννήτριας παραγωγής τυχαίων αριθμών. Με τον τρόπο αυτό μπόρεσε να «κατασκευαστεί» μία διεγερμένη κατάσταση η οποία προσομοιάζει μία αντίστοιχη πειραματικά διεγερμένη κατάσταση του συστήματος σε υψηλή θερμοκρασία.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας με και έπειτα χωρίς συνδέσμους. Παρουσιάζονται επίσης το Θεώρημα Hohenberg-Kohn, οι εξισώσεις Kohn-Sham, από τις οποίες προσδιορίζεται η πυκνότητα της κατάστασης, καθώς και η προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας σπιν (LSDA).

Στο κεφάλαιο 3 περιγράφεται η προαναφερθείσα μέθοδος KKR η οποία είναι μία μέθοδος υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής υλικών. Γίνεται μία εισαγωγή των συναρτήσεων Green και στη συνέχεια παρατίθεται η θεωρία απλής αλλά και πολλαπλής σκέδασης.

Στο κεφάλαιο 4 αναλύεται η υπολογιστική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας και η τροποποίηση του κώδικα JuKKR. Επιπροσθέτως, περιγράφεται το μοντέλο της Χαμιλτονιανής του Heisenberg και ο όρος που προστέθηκε σε αυτήν ώστε να εισαχθεί η μεταβολή του μέτρου της μαγνητικής ροπής λόγω επίδρασης εξωτερικού μαγνητικού πεδίου σε κάθε άτομο.

Στο κεφάλαιο 5 περιγράφονται τα συστήματα που μελετήθηκαν στο πλαίσιο της εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, υπολογίστηκε η θερμοκρασία Curie για τα Fe και Co μέσω της μεθόδου απειροστών στροφών (LKAG). Για το Ni, υπολογίστηκε η θερμοκρασία Curie μέσω της μεθόδου LKAG αλλά και μέσω του επαυξημένου μοντέλου του Heisenberg και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Στο 6<sup>ο</sup> και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν.

## Κεφάλαιο 2.

### Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας

Ένας από τους βασικούς στόχους της φυσικής συμπεκνωμένης ύλης είναι η αντιμετώπιση και λύση προβλημάτων με πολλά αλληλεπιδρώντα σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για την επίλυση του προβλήματος  $N$  αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων τα οποία βρίσκονται μέσα σε ένα εξωτερικό δυναμικό. Το εξωτερικό αυτό δυναμικό είναι ουσιαστικά το δυναμικό που περιβάλλει κάθε ηλεκτρόνιο, το οποίο οφείλεται στην ύπαρξη των άλλων ηλεκτρονίων καθώς και των πυρήνων. Το πρόβλημα αυτό περιγράφεται μέσω της εξίσωσης Schrödinger ως εξής

$$\hat{H}|\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_n)\rangle = E_0|\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_n)\rangle \quad (2.1)$$

όπου  $\hat{H}$  ο τελεστής της Χαμιλτονιανής. Ο τελεστής της Χαμιλτονιανής περιλαμβάνει τα δυναμικά των πυρήνων των ατόμων (στην προσέγγιση Born-Oppenheimer), την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και σχετικιστικές διορθώσεις.

Η εξίσωση Schrödinger μπορεί να λυθεί για μικρά συστήματα, δηλαδή συστήματα με λίγα ηλεκτρόνια. Για μεγάλα συστήματα (που περιέχουν αρκετά ηλεκτρόνια) η επίλυση αυτού του προβλήματος είναι εξαιρετικά δύσκολη ακόμα και για τους πιο σύγχρονους υπερυπολογιστές δεδομένης της τεράστιας ποσότητας μνήμης που χρειάζεται για την αποθήκευση απλώς της κυματοσυνάρτησης των πολλών σωματιδίων,  $\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_n)$ . Για παράδειγμα, για ένα άτομο σιδήρου (Fe) το οποίο έχει 26 ηλεκτρόνια, δεδομένου ότι η θέση κάθε ατόμου προσδιορίζεται από ένα τρισδιάστατο άνυσμα, η κυματοσυνάρτηση των πολλών ηλεκτρονίων ορίζεται σε χώρο  $3 \cdot 26 = 78$  διαστάσεων. Διαμερίζοντας το χώρο με 10 σημεία ανά διάσταση εμφανίζεται η ανάγκη αποθήκευσης  $10^{78}$  αριθμών, ο οποίος είναι συγκρίσιμος με το συνολικό αριθμό των ατόμων του σύμπαντος.

Για το λόγο αυτό οποιαδήποτε απόπειρα χρήσης των κυματοσυναρτήσεων, χωρίς περαιτέρω προσεγγίσεις, για την επίλυση προβλημάτων συμπεκνωμένης ύλης θα αποτύχει. Η βάση της μεθόδου του συναρτησιακού της πυκνότητας είναι η χρήση της ηλεκτρονικής πυκνότητας,  $n(\underline{r})$ , αντί κυματοσυνάρτησης για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων της βασικής κατάστασης, δεδομένου ότι εξαρτάται από μόνο τις τρεις συνιστώσες της θέσης  $\underline{r}$ .

#### 2.1 Μέθοδος Συναρτησιακού της Πυκνότητας

Η θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) θεμελιώθηκε από τους Hohenberg και Kohn και είναι μία μέθοδος από πρώτες αρχές. Αυτό σημαίνει ότι η μέθοδος συναρτησιακού της πυκνότητας δεν βασίζεται σε πειραματικά προσαρμοζόμενες παραμέτρους εξαρτώμενες από το υλικό, αλλά σε θεμελιώδεις φυσικές ποσότητες: στο φορτίο και τη μάζα του ηλεκτρονίου, τη σταθερά του Planck και την ταχύτητα του φωτός στο κενό.

Στη μέθοδο συναρτησιακού της πυκνότητας η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι αυτή που θεωρείται ως κεντρική ποσότητα και όχι η κυματοσυνάρτηση [28]. Η πυκνότητα εξαρτάται μόνο από τις τρεις χωρικές διαστάσεις ( $\underline{r} = (x, y, z)^T$ ) σε αντίθεση με τη κυματοσυνάρτηση  $\psi$  όπου για  $N$  άτομα χρειάζονται  $3N$  διαστάσεις για τον προσδιορισμό της (τρεις διαστάσεις για κάθε άτομο). Η επίλυση του προβλήματος αυτού γίνεται εφικτή με τη πυκνότητα ως όρισμα των εξισώσεων. Η επιλογή της πυκνότητας ως βασικής μεταβλητής δικαιολογείται δεδομένου ότι η βασική κατάσταση ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων είναι, σύμφωνα με το θεώρημα Hohenberg-Kohn, συναρτησιακό της πυκνότητας.

## 2.2 Θεώρημα Hohenberg-Kohn

Οι Hohenberg και Kohn [11] έδειξαν από γενικές αρχές ότι η βασική κατάσταση οποιουδήποτε συστήματος ηλεκτρονίων μπορεί να εκφραστεί ως συναρτησιακό της ηλεκτρονικής πυκνότητας της βασικής κατάστασης του συστήματος,  $n_0(\mathbf{r})$ . Αυτό οφείλεται στην παρατήρηση ότι η πυκνότητα της βασικής κατάστασης περιέχει την ίδια πληροφορία με τη κυματοσυνάρτηση που την περιγράφει. Αυτό βέβαια ισχύει για μη εκφυλισμένες καταστάσεις. Αυτή η παρατήρηση ήταν εξαιρετικά σημαντική δεδομένου ότι η πυκνότητα της βασικής κατάστασης εξαρτάται από μία χωρική μεταβλητή για όλα τα σωματίδια σε αντίθεση με την κυματοσυνάρτηση η οποία εξαρτάται από μία μεταβλητή για κάθε σωματίδιο. Το θεώρημα Hohenberg και Kohn ορίζει την κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης ως ένα και μοναδικό συναρτησιακό της πυκνότητας

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \Psi_0[n]$$

όπου  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  η κυματοσυνάρτηση ορισμένη ως προς τις θέσεις των σωματιδίων, ενώ  $\Psi_0[n]$  η κυματοσυνάρτηση εκφρασμένη ως προς τη πυκνότητα της κατάστασης.

Οι Hohenberg και Kohn απέδειξαν επίσης ότι η ολική ενέργεια ενός μη ομογενούς συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων στη βασική κατάσταση είναι μοναδικό οικουμενικό συναρτησιακό της πυκνότητας

$$E[n] = \langle \Psi[n] | H | \Psi[n] \rangle = T[n] + U[n] + V[n]$$

όπου  $T[n]$  το συναρτησιακό της κινητικής ενέργειας των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων,  $U[n]$  το συναρτησιακό της δυναμικής ενέργειας λόγω της αλληλεπίδρασης και  $V[n]$  το συναρτησιακό του δυναμικού που οφείλεται στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο.

Επισήμαναν επίσης ότι το συναρτησιακό από το οποίο καθορίζεται η ολική ενέργεια του συστήματος ελαχιστοποιείται για την πυκνότητα της βασικής κατάστασης. Δηλαδή αν ισχύει ότι

$$E[n_0] < E[n] \text{ για κάθε } n \neq n_0$$

τότε η πυκνότητα  $n_0$  είναι η πυκνότητα της βασικής κατάστασης. Επομένως, ελαχιστοποιώντας το συναρτησιακό της ενέργειας μπορούν να προσδιοριστούν: η πυκνότητα, η ενέργεια καθώς και άλλα παρατηρούμενα μεγέθη της βασικής κατάστασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο Levy [17] επέκτεινε το θεώρημα των Hohenberg και Kohn και για τις εκφυλισμένες καταστάσεις.

## 2.3 Εξισώσεις Kohn-Sham

Δυστυχώς, το συναρτησιακό της ενέργειας της βασικής κατάστασης δεν είναι γνωστό. Ένας έξυπνος τρόπος προσδιορισμού του είναι μέσω της εισαγωγής ενός τεχνητού συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων το οποίο έχει την ίδια πυκνότητα με το σύστημα των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων που είναι να μελετηθεί. Αυτό είναι το λεγόμενο σύστημα Kohn-Sham [14] των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, το οποίο επιτρέπει να γίνουν λογικές προσεγγίσεις του συναρτησιακού της ενέργειας [8]. Με τον τρόπο αυτό μεγάλο μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων αντιμετωπίζεται με ακρίβεια.

Το πρώτο βήμα είναι να ξαναγραφεί το ακριβές συναρτησιακό της ενέργειας στην εξής μορφή

$$\begin{aligned} E[n] &= T[n] + U[n] + V[n] \\ &= T_s[n] + E_H[n] + V[n] + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

όπου  $T_s[n]$  είναι το συναρτησιακό της κινητικής ενέργειας του μη αλληλοεπιδρώντος συστήματος,  $E_H[n]$  η ενέργεια Hartree,  $V[n]$  το εξωτερικό δυναμικό πεδίο και  $E_{xc}[n]$  είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού. Ο όρος της ενέργειας Hartree περιέχει την πληροφορία της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και περιγράφεται ακριβώς. Οι εναπομείναντες όροι αθροίζονται σε έναν άγνωστο όρο, οποίος ονομάζεται δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού (exchange-correlation), για το οποίο μπορούν να γίνουν λιγότερο εκλεπτυσμένες προσεγγίσεις. Όλοι αυτοί οι όροι αθροίζονται σε ένα ενεργό δυναμικό (effective) Kohn-Sham στο οποίο τα μη αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε κίνηση. Συγκεκριμένα οι παραπάνω όροι υπολογίζονται μέσω των σχέσεων:

$$T_s[n] = \sum_i^{E_F} \langle \varphi_i | -\nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.3.2)$$

$$E_H[n] = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.3.3)$$

$$V[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (2.3.4)$$

με την πυκνότητα καταστάσεων να ορίζεται ως

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{E_F} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3.5)$$

Η άθροιση στις εξισώσεις (2.3.2) και (2.3.5) γίνεται σε όλες τις ιδιοκαταστάσεις με ενέργεια μικρότερη ή ίση της ενέργειας Fermi. Δεδομένου ότι τα σωματίδια είναι μη αλληλεπιδρώντα, η λύση μπορεί να περιγράψει από τη κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου  $|\varphi_i\rangle$  και το συναρτησιακό της κινητικής ενέργειας,  $T_s[n]$ , μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα των κινητικών ενεργειών όλων των σωματιδίων. Ο διαχωρισμός της ολικής ενέργειας ως προς την πυκνότητα και η κανονικοποίηση της κυματοσυνάρτησης του ενός σωματιδίου οδηγούν στις εξισώσεις Kohn-Sham

$$\left( -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3.6)$$

όπου  $\varepsilon_i$  οι ιδιοτιμές της ενέργειας,  $\varphi_i$  οι κυματοσυναρτήσεις και το  $V_{\text{eff}}$  ενεργό δυναμικό το οποίο ορίζεται ως εξής

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.3.7)$$

Μέχρι το σημείο αυτό, οι εξισώσεις Kohn-Sham είναι ακριβείς και δεν έχει γίνει καμία προσέγγιση σε αυτές. Παρόλα αυτά, δεν μπορούν να λυθούν δεδομένου ότι ο ακριβής όρος της ανταλλαγής-συσχετισμού δεν είναι γνωστός. Η ιδέα του διαχωρισμού του συναρτησιακού της ενέργειας όπως φαίνεται στην εξίσωση (2.3.1), είναι ότι οι τρεις πρώτοι όροι περιέχουν μεγάλο μέρος της φυσικής πληροφορίας, είναι γνωστοί και μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια, ενώ ο τελευταίος όρος μπορεί να βρεθεί προσεγγίσιμα. Μία ιστορικά σημαντική προσέγγιση του όρου



αυτού είναι αυτή της τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation, LDA [14]) για μη μαγνητικά συστήματα και της τοπικής πυκνότητας σπιν (Local Spin Density Approximation, LSDA [5]) για μαγνητικά συστήματα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι εξισώσεις Kohn-Sham έχουν τη μορφή της εξίσωσης Schrödinger με μόνη διαφορά ότι στη θέση του πραγματικού δυναμικού μπαίνει το ενεργό δυναμικό. Μέσω του διαχωρισμού της ενέργειας όπως φαίνεται στην εξίσωση (2.3.1) και της χρήσης των εξισώσεων Kohn-Sham το αρχικά σύνθετο πρόβλημα απλοποιείται πολύ και ανάγεται σε μία αριθμητικά επιλύσιμη προσομοίωση με μεγάλη ακρίβεια.

Σημειώνεται ότι στις εξισώσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται οι ατομικές μονάδες Rydberg όπου οι ακόλουθες φυσικές σταθερές ορίζονται ως

$$\hbar^2 = 2m_e = \frac{e^2}{2} = 1$$

με  $m_e$  και  $e$  τη μάζα και το φορτίο του ηλεκτρονίου αντίστοιχα και  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  με  $h$  τη σταθερά του Plank. Αυτά έχουν σαν αποτέλεσμα τον επαναπροσδιορισμό του συστήματος μονάδων όλων των φυσικών ποσοτήτων. Η πιο σημαντικές από αυτές είναι

Μάζα	$m = [2m_e]$
Μήκος	$r = [\hbar/(m \cdot e^2)] \approx [5.29 \cdot 10^{-9} \text{cm}]$
Ενέργεια	$E = [1\text{Ry}] \approx [13.6058\text{eV}]$

## 2.4 Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας σπιν

Η προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας σπιν (LSDA) προέρχεται από την υπόθεση ότι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων μεταβάλλεται αργά. Παρόλο που η θεώρηση αυτή δεν ικανοποιείται στην πραγματικότητα, η μέθοδος έχει μεγάλη επιτυχία. Εάν γίνει η υπόθεση ότι τα φαινόμενα ανταλλαγής και συσχετισμού έχουν ένα τοπικό χαρακτήρα, τότε η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού μίας πυκνότητας  $n(\underline{r})$  σε ένα σημείο που χαρακτηρίζεται από το άνυσμα θέσης  $\underline{r}$  μπορεί να προσεγγιστεί από την ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού του ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου της ίδιας πυκνότητας,  $n_{\text{hom}} = n(\underline{r})$ . Για να βελτιωθεί η προσέγγιση αυτή, ήταν χρήσιμο πέραν του συναρτησιακού της πυκνότητας να παρέχεται πληροφορία για τη μαγνήτιση σπιν,  $m(\underline{r}) = n_{\uparrow}(\underline{r}) - n_{\downarrow}(\underline{r})$ . Αυτό έγινε από τους Barth και Hedin [5], οι οποίοι ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν τις ενέργειες ανταλλαγής-συσχετισμού  $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$  ανά άτομο του πολωμένου ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου. Ένας τρόπος προσδιορισμού του συναρτησιακού ανταλλαγής-συσχετισμού ενός ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου είναι μέσω υπολογισμών κβαντικού Monte-Carlo για διάφορες πυκνότητες σπιν

$$E_{\text{LSDA}}^{\text{xc}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d\underline{r} n(\underline{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n_{\uparrow}(\underline{r}), n_{\downarrow}(\underline{r}))$$

Η προσέγγιση LSDA είναι ικανοποιητική για αρκετά συστήματα [21]. Υπάρχουν βέβαια συστήματα στα οποία αποτυγχάνει και πρέπει να χρησιμοποιηθούν άλλες προσεγγίσεις [4],[9].

## 2.5 Μέθοδος Συναρτησιακού της Πυκνότητας με συνδέσμους (CDFT)

Η μέθοδος συναρτησιακού της πυκνότητας με συνδέσμους (Constrained Density Functional Theory, CDFT) περιλαμβάνει έναν επιπρόσθετο όρο στο συναρτησιακό της ενέργειας έτσι ώστε το σύστημα να έχει μία συγκεκριμένη διαμόρφωση. Η εξίσωση Kohn-Sham που περιγράφει το σύστημα που λύθηκε στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας είναι η εξής

$$\left( -\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \underline{B}_{xc}(\mathbf{r}) \cdot \underline{\sigma} - \sum_n \underline{B}_n \cdot \underline{\sigma} \right) \psi = \epsilon \psi \quad (2.5.1)$$

όπου  $\underline{B}_n$  τα (διαφορετικά) μαγνητικά πεδία που εφαρμόζονται σε κάθε μαγνητική ροπή  $\underline{m}_n$ . Τα  $\underline{B}_n$  είναι πολλαπλασιαστές Lagrange, οι οποίοι στην περίπτωση αυτή έχουν την ερμηνεία εξωτερικών μαγνητικών πεδίων Zeeman τα οποία δρουν στις ατομικές κυψελίδες  $n$ . Τα  $\underline{B}_n$  είναι μαγνητικά πεδία τα οποία προστέθηκαν στο πλαίσιο της εργασίας, έτσι ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί διαφορετικό μαγνητικό πεδίο σε κάθε άτομο. Το μαγνητικό πεδίο  $\underline{B}_{xc}$  προκύπτει από την αυτοσυνεπή επίλυση των εξισώσεων ως συναρτησιακό της πυκνότητας σπιν. Με  $\underline{\sigma}$  αναπαρίσταται ο πίνακας Pauli  $\underline{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  με

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Για προκαθορισμένη επιθυμητή τιμή της μαγνητικής ροπής ανά κυψελίδα, πρέπει να βρεθούν τα κατάλληλα τα  $\underline{B}_n$  τα οποία την παράγουν. Επίσης, ο αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος πρέπει να μένει σταθερός. Οι απαιτήσεις δηλαδή που πρέπει να ισχύουν για την εξίσωση (2.5.1) είναι

$$I. \int_{\text{cell } n} d^3r \underline{m}(\mathbf{r}) = \underline{m}_n \quad (2.5.2)$$

$$II. \int d^3r n(\mathbf{r}) = N \quad (2.5.3)$$

όπου  $\underline{m}_n$  η επιθυμητή μαγνητική ροπή της κυψελίδας  $n$ ,  $m(\mathbf{r})$  η μαγνήτιση,  $N$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων και  $n(\mathbf{r})$  η πυκνότητα. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι αυτός που καθορίζει την ενέργεια Fermi. Οι εξισώσεις (2.5.2) και (2.5.3) αποτελούν τους συνδέσμους της εξίσωσης (2.5.1). Στην περίπτωση της μεθόδου DFT το συναρτησιακό της ενέργειας δίνεται από τη σχέση

$$E_{\text{DFT}}[n, \underline{m}] = T_s[n] + U_H[n] + V[n] + E_{xc}[n] \quad (2.5.4)$$

Ελαχιστοποιώντας την εξίσωση (2.5.4) με δεσμό την εξίσωση (2.5.3) προκύπτει η εξίσωση

$$(-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \underline{B}_{xc}(\mathbf{r}) \cdot \underline{\sigma}) \psi = \epsilon \psi$$

Με παρόμοιο τρόπο, στην περίπτωση της μεθόδου CDFT το συναρτησιακό της ενέργειας δίνεται από τη σχέση [22]

$$E_{\text{CDFT}}[n, \underline{m}] = E_{\text{DFT}}[n, \underline{m}] - \sum_n \underline{B}_n \cdot \int d^3r [m(\mathbf{r}) - \underline{m}_n] \quad (2.5.5)$$

όπου  $\underline{B}_n$  πολλαπλασιαστές Lagrange. Ελαχιστοποιώντας την εξίσωση (2.5.5) με δεσμούς τις εξισώσεις (2.5.2) και (2.5.3) προκύπτει η εξίσωση (2.5.1).

## Κεφάλαιο 3.

### KKR με τη μέθοδο συναρτήσεων Green

Η μέθοδος Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [13], [15], [23] είναι μία μέθοδος υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής υλικών η οποία θεμελιώθηκε πάνω στις συναρτήσεις Green και στη πολλαπλή σκέδαση. Η μέθοδος αυτή είναι ιδανική για την περιγραφή «απομονωμένων» νανοδομών σε μακροσκοπικά υλικά καθώς και των επιφανειών τους, αλλά και μακροσκοπικών υλικών χωρίς ατέλειες ή τοπικά διαφοροποιημένες περιοχές.

#### 3.1 Συναρτήσεις Green στη φυσική

Για να επιτευχθεί ο προσδιορισμός των κβαντικών ιδιοτήτων ενός στερεού, και στο πλαίσιο της DFT, απαιτείται η επίλυση της εξίσωσης που περιέχει τη Χαμιλτονιανή του ενός σωματιδίου

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

όπου  $E$  οι ιδιοτιμές τις ενέργειας,  $|\psi\rangle$  οι ιδιοκαταστάσεις και  $\hat{H}$  η Χαμιλτονιανή. Στην περίπτωση των δέσμιων καταστάσεων το πρόβλημα αυτό ανάγεται σε ένα πρόβλημα διακριτών ιδιοτιμών το οποίο περιγράφεται από την εξίσωση

$$\hat{H}_n|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

όπου  $E_n$  είναι οι ιδιοτιμές και  $|\psi_n\rangle$  οι ιδιοκαταστάσεις. Όλες οι ιδιοκαταστάσεις αθροίζονται ως την υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση με ενέργεια την ενέργεια Fermi,  $E_F$ . Μέσω των κυματοσυναρτήσεων υπολογίζεται η πυκνότητα του συστήματος. Ένας άλλος τρόπος επίλυσης του προβλήματος (ο οποίος και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία) είναι μέσω του υπολογισμού της συνάρτησης Green [10] της διαφορικής εξίσωσης

$$(E-\hat{H})\hat{G}(E) = \mathbb{I} \quad \text{όπου } E = \varepsilon + i\delta, \quad \delta > 0 \quad (3.1.1)$$

όπου  $\mathbb{I}$  ο ταυτοτικός τελεστής,  $\hat{G}$  η συνάρτηση Green. Η συνάρτηση Green εξαρτάται από την ενέργεια. Το πραγματικό μέρος της ενέργειας,  $\varepsilon$ , είναι το μέρος φυσικού ενδιαφέροντος. Παρόλα αυτά, η ενέργεια εισάγεται ως μιγαδικός αριθμός μέσω ενός φανταστικού μέρους,  $\delta$ , διότι είναι μαθηματικά βολικότερο αλλά και από υπολογιστικής άποψης αναγκαίο. Η συνάρτηση Green παρουσιάζει ανωμαλίες στις πραγματικές ενέργειες, γεγονός που κάνει την αριθμητική ολοκλήρωση της ιδιαίτερα απαιτητική. Λόγω όμως του ότι η συνάρτηση είναι αναλυτική στο μιγαδικό επίπεδο, μπορεί να γίνει μιγαδική ολοκλήρωση ως προς την ενέργεια και να αντικαταστήσει το ολοκλήρωμα πάνω στον πραγματικό άξονα. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση των απαιτούμενων τιμών ενέργειας καθώς η συνάρτηση Green είναι ομαλή στο μιγαδικό επίπεδο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συνάρτηση Green περιέχει πολλές πληροφορίες για τις φυσικές ιδιότητες του συστήματος. Η αναμενόμενη τιμή οποιουδήποτε φυσικού μεγέθους που περιγράφεται από κάποιο τελεστή  $\hat{A}$  δίνεται από τη σχέση

$$\hat{A} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr}_\sigma[\hat{A}\hat{G}(E)] dE \quad (3.1.2)$$

όπου  $\text{Tr}_s$  το ίχνος ως προς σπιν. Μέσω της εξίσωσης (3.1.2) μπορεί να υπολογιστεί οποιαδήποτε παρατηρούμενη φυσική ποσότητα. Επομένως, η συνάρτηση Green του υπό μελέτη συστήματος περιέχει όσες πληροφορίες έχει και η κυματοσυνάρτηση που το περιγράφει.

Μέσω της εξίσωσης (3.1.1), μπορεί να υπολογιστεί η συνάρτηση Green ως εξής

$$\widehat{G}_0(E) = (E - \widehat{H}_0)^{-1} \quad (3.1.3)$$

$$\widehat{G}_0(E)^{-1} = E - \widehat{H}_0 \quad (3.1.4)$$

Ένας πρακτικότερος τρόπος υπολογισμού της συνάρτησης Green βασίζεται στην εύρεση μίας σχέσης με μία γνωστή συνάρτηση Green. Έστω δύο διαφορικοί τελεστές που διαφέρουν κατά ένα όρο τότε έχουν συναρτήσεις Green που τους αντιστοιχούν συνδέονται μέσω ενός απλού μετασχηματισμού. Εάν ο τελεστής  $\widehat{H}$ , ενός διαταραγμένου συστήματος, συνδέεται με τον τελεστή  $\widehat{H}_0$  του αδιατάρακτου συστήματος μέσω ενός όρου  $\Delta V$ , αυτό μπορεί να γραφεί ως

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \Delta V \quad (3.1.5)$$

τότε, η συνάρτηση Green του διαταραγμένου συστήματος ορίζεται ως

$$\begin{aligned} \widehat{G}(E) &= (E - \widehat{H})^{-1} \Rightarrow \\ \widehat{G}(E)^{-1} &= E - \widehat{H} \stackrel{(3.1.5)}{\implies} \\ \widehat{G}(E)^{-1} &= E - \widehat{H}_0 - \Delta V \stackrel{(3.1.4)}{\implies} \\ \widehat{G}(E)^{-1} &= \widehat{G}_0(E)^{-1} - \Delta V \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

Η συνάρτηση Green του διαταραγμένου συστήματος,  $\widehat{G}$ , μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της συνάρτησης Green του αδιατάρακτου,  $\widehat{G}_0$ , με τον εξής τρόπο

$$\begin{aligned} (E - \widehat{H})\widehat{G}(E) &= \mathbb{I} \stackrel{(3.1.5)}{\implies} \\ (E - \widehat{H}_0 - \Delta V)\widehat{G}(E) &= \mathbb{I} \Rightarrow \\ (E - \widehat{H}_0)\widehat{G}(E) &= \mathbb{I} + \Delta V \widehat{G}(E) \Rightarrow \\ \widehat{G}(E) &= (E - \widehat{H}_0)^{-1} + (E - \widehat{H}_0)^{-1} \Delta V \widehat{G}(E) \stackrel{(3.1.3)}{\implies} \\ \widehat{G}(E) &= \widehat{G}_0(E) + \widehat{G}_0(E) \Delta V \widehat{G}(E) \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

Η εξίσωση (3.1.7) είναι γνωστή και ως εξίσωση Dyson. Η εξίσωση Dyson έχει κεντρικό ρόλο στη θεωρία KKR εκφρασμένη μέσω των συναρτήσεων Green. Επίσης, η εξίσωση (3.1.7) είναι κλειστή μορφή της εξίσωσης

$$\widehat{G} = \widehat{G}_0 + \widehat{G}_0(\Delta V + \Delta V \widehat{G}_0 \Delta V + \dots)\widehat{G}_0 \quad (3.1.8)$$

Οι λύσεις δύο διαφορικών εξισώσεων μπορούν να συσχετιστούν μέσω της εξίσωσης Lippmann-Schwinger. Για παράδειγμα, οι εξισώσεις του αδιατάρακτου και ενός διαταραγμένου συστήματος είναι αντίστοιχα

$$(E - \hat{H}_0)|\psi_0\rangle = 0 \quad (3.1.9)$$

$$(E - \hat{H}_0)|\psi\rangle = \Delta\hat{V}|\psi\rangle \quad (3.1.10)$$

όπου  $|\psi_0\rangle$  λύση του αδιατάρακτου συστήματος (της ομογενούς διαφορικής εξίσωσης) και  $|\psi\rangle$  του διαταραγμένου (μη ομογενούς). Η λύση του διαταραγμένου συστήματος  $|\psi\rangle$  μπορεί να γραφεί συναρτήσει του αδιατάρακτου συστήματος ως εξής

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \hat{G}_0(E)\Delta\hat{V}|\psi\rangle \quad (3.1.11)$$

Η εξίσωση (3.1.11) είναι γνωστή ως εξίσωση Lippmann-Schwinger. Η εξίσωση Lippmann-Schwinger καθώς και η εξίσωση Dyson είναι οι δύο κεντρικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται στη θεωρία KKR. Αναπτύσσοντας το δεξί μέλος της εξίσωσης Lippmann-Schwinger, οδηγούμαστε σε μία σειρά Born

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \hat{G}_0(E)\Delta\hat{V}|\psi_0\rangle + \hat{G}_0(E)\Delta\hat{V}\hat{G}_0(E)\Delta\hat{V}|\psi_0\rangle + \dots \quad (3.1.12)$$

Στην περίπτωση που η ενέργεια του διαταραγμένου συστήματος δεν ανήκει στο φάσμα της Χαμιλτονιανής του αδιατάρακτου συστήματος, τότε  $|\psi_0\rangle = 0$ , επομένως η εξίσωση (3.1.11) γίνεται

$$|\psi\rangle = \hat{G}_0(E)\Delta\hat{V}|\psi\rangle$$

Η έκφραση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βρεθεί το διακριτό φάσμα της Χαμιλτονιανής του διαταραγμένου συστήματος. Η άπειρη σειρά που εμφανίζεται στην εξίσωση (3.1.8) ερμηνεύεται ως μία σειρά από γεγονότα σκέδασης. Συχνά η σειρά αυτή αναφέρεται και ως τελεστής μετάβασης και ορίζεται ως

$$\hat{T} = \Delta\hat{V} + \Delta\hat{V}\hat{G}_0\Delta\hat{V} + \Delta\hat{V}\hat{G}_0\Delta\hat{V}\hat{G}_0\Delta\hat{V} + \dots \quad (3.1.13)$$

Ο πίνακας  $\hat{T}$  συσχετίζει τις καταστάσεις  $|\psi\rangle$  του διαταραγμένου συστήματος με τις καταστάσεις  $|\psi_0\rangle$  του αδιατάρακτου συστήματος μέσω της σχέσης

$$\Delta\hat{V}|\psi\rangle = \hat{T}(E)|\psi_0\rangle \quad (3.1.14)$$

Μέσω αυτού του ορισμού, η εξίσωση Lippmann-Schwinger μπορεί να γραφεί ως εξής

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \hat{G}_0(E)(\Delta\hat{V} + \hat{G}_0(E)\Delta\hat{V}\hat{G}_0(E)\Delta\hat{V} + \dots)|\psi_0\rangle \xrightarrow{(3.1.12)} \\ |\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \hat{G}_0(E)\hat{T}(E)|\psi_0\rangle \quad (3.1.15)$$

και η εξίσωση Dyson ως

$$\hat{G}(E) = \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E)\hat{T}(E)\hat{G}_0(E) \quad (3.1.16)$$

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι δοθείσας της συνάρτησης Green ενός συστήματος-υλικού μπορούν να βρεθούν ιδιότητες του υλικού, όπως για παράδειγμα η πυκνότητα και η μαγνήτιση μέσω των σχέσεων

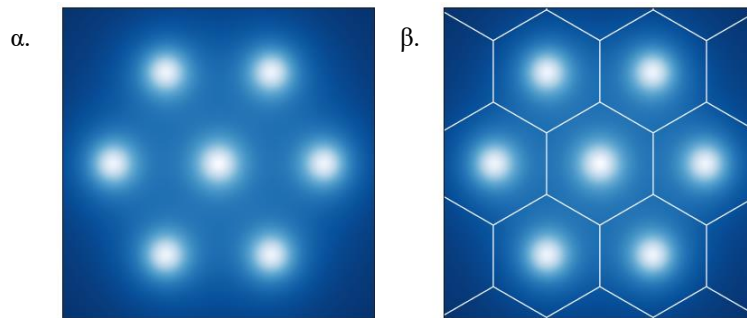
$$n(\underline{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr}_\sigma G(\underline{r}, \underline{r}; E) dE$$

$$\underline{m}(\underline{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr}_\sigma G(\underline{r}, \underline{r}; E) \cdot \underline{\sigma} dE$$

όπου η συνάρτηση Green είναι πίνακας  $2 \times 2$  στο χώρο των σπιν. Με  $\text{Tr}_\sigma$  συμβολίζεται το ίχνος του πίνακα της συνάρτησης Green ως προς σπιν και  $\underline{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  είναι ο πίνακας Pauli.

### 3.2 Αναπαράσταση της KKR μέσω συναρτήσεων Green

Για να μπορέσει να γίνει χρήση των συναρτήσεων Green, χρειάζεται να εκφραστούν σε μία αναπαράσταση η οποία να είναι συμβατή με τους υπολογισμούς που μπορεί να γίνουν από έναν υπολογιστή. Στο φορμαλισμό της μεθόδου KKR [19] ο τρισδιάστατος χώρος χωρίζεται σε κυψελίδες το κέντρο των οποίων είναι ο πυρήνας του κάθε ατόμου του υλικού. Για να υπολογιστούν αυτές οι κυψελίδες, χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας Voronoi [1], μέσω του οποίου κατασκευάζονται κυψελίδες σε σχήμα πολυέδρου έτσι ώστε να καλύπτεται όσο δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό του χώρου μεταξύ των ατόμων.



Εικόνα 3.2.1. α. Με φωτεινές κουκίδες αντιπροσωπεύονται οι θέσεις των πυρήνων 7 ατόμων και β. Ο διαχωρισμός του χώρου σε κυψελίδες που έχουν σχήμα πολυέδρου όπως γίνεται από το πρόγραμμα Voronoi. Το κέντρο της κάθε κυψελίδας ταυτίζεται με τον πυρήνα του κάθε ατόμου. [6]

Ο λόγος που γίνεται αυτός ο διαχωρισμός του χώρου είναι για να μπορέσει να γίνει υπολογισμός της συνάρτησης Green σε τοπικά προβλήματα (για κάθε κυψελίδα ξεχωριστά). Με τον τρόπο αυτό κάθε τοπικό πρόβλημα μπορεί να λυθεί ανεξάρτητα από τα άλλα και μετά να συσχετιστούν όλα μεταξύ τους. Για να μπορέσει να γίνει αυτό, ορίζεται ένα τοπικό άνυσμα  $\underline{r}$  σε κάθε κυψελίδα. Με τον τρόπο αυτό η συνάρτηση Green της κάθε κυψελίδας μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του εκάστοτε τοπικού ανύσματος, δηλαδή

$$G(\underline{x}, \underline{x}') \rightarrow G(\underline{R}^n + \underline{r}, \underline{R}^n + \underline{r}') \quad (3.2.1)$$

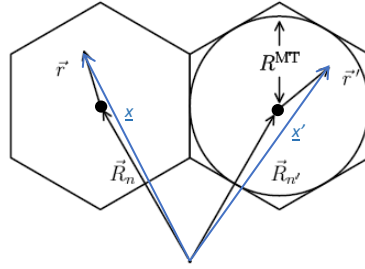
όπου  $\underline{x}$  το άνωμα θέσης της κυψελίδας  $n$ . Το  $\underline{x}$  αντικαθιστάται από το άνωμα  $\underline{R}^n + \underline{r}$ , όπου το  $\underline{R}^n$  ένα άνωμα που δείχνει στο κέντρο της κυψελίδας  $n$  και  $\underline{r}$  ένα τοπικό άνωμα μέσα στην κυψελίδα  $n$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι το άνωμα  $\underline{r}$  είναι μία συνεχής μεταβλητή ενώ το  $\underline{R}^n$  είναι διακριτή. Επομένως, τα δύο αυτά άνωματα καθορίζουν τη συνεχή μεταβολή της θέσης.

Με αντίστοιχο τρόπο χωρίζεται το δυναμικό σε τοπικά δυναμικά τα οποία μηδενίζονται έξω από την κυψελίδα. Συγκεκριμένα, δίνεται από τη σχέση

$$V(\underline{x}) = \sum_n V^n(\underline{x} - \underline{R}^n) = \sum_n V^n(\underline{r}) \quad (3.2.2)$$

όπου  $V^n(\underline{r})$  το δυναμικό της κυψελίδας  $n$  το οποίο έχει τη μορφή

$$V^n(\underline{r}) = \begin{cases} V(\underline{R}^n + \underline{r}) & , \text{ όταν το } \underline{r} \text{ βρίσκεται μέσα στην κυψελίδα} \\ 0 & , \text{ όταν το } \underline{r} \text{ βρίσκεται εκτός κυψελίδας} \end{cases} \quad (3.2.3)$$



Εικόνα 3.2.2. Ο διαχωρισμός του χώρου σε κυψελίδες  $n$  και  $n'$  έτσι όπως προκύπτουν από τον κώδικα Voronoi στις οποίες φαίνονται τα άνωματα θέσης  $\underline{x} = \underline{R}_n + \underline{r}$  και  $\underline{x}' = \underline{R}_{n'} + \underline{r}'$  αντίστοιχα. Με μαύρες κουκίδες έχουν σημειωθεί τα κέντρα των κυψελίδων (που ταυτίζονται με κέντρο του πυρήνα του κάθε ατόμου) και με  $R^{MT}$  η ακτίνα Muffin Tin. [6]

Αυτή η αποκοπή του δυναμικού στο όριο ατομικών κυψελίδων γίνεται μέσω της συνάρτησης σχήματος (shape function)  $\theta^n(\underline{r})$  [25]

$$\theta^n(\underline{r}) = \begin{cases} 1 & , \text{ εάν το } \underline{r} + \underline{R}_n \in \text{στην κυψελίδα} \\ 0 & , \text{ αλλιώς} \end{cases}$$

Η συνάρτηση Green μίας περιοδικής περιοχής με μη επικαλυπτόμενα δυναμικά προσδιορίζεται από τη σχέση

$$(-\nabla^2 + V^n(\underline{r}) - E) G(\underline{R}^n + \underline{r}, \underline{R}^{n'} + \underline{r}'; E) = -\delta_{nn'} \delta(\underline{r} - \underline{r}') \quad (3.2.4)$$

Για  $n \neq n'$  η συνάρτηση Green ικανοποιεί την ομογενή εξίσωση Schrödinger ενώ για  $n = n'$  προκύπτει η συνάρτηση Green για κεντρικό δυναμικό με συνοριακές συνθήκες που συμπεριλαμβάνουν την οπισθοσκέδαση από όλα τα άλλα δυναμικά του κρυστάλλου. Για να λυθεί το πρόβλημα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο KKR χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί η θεωρία πολλαπλής σκέδασης η οποία και εξηγείται στην παράγραφο 3.4.

### 3.3 Θεωρία απλής σκέδασης

Έχοντας γίνει ο διαχωρισμός του χώρου μέσω του προγράμματος Voronoi, μπορεί να βρεθεί η συνάρτηση Green της κάθε κυψελίδας. Συγκεκριμένα, για κάθε κυψελίδα  $n$  υπολογίζεται η συνάρτηση Green,  $G_s^n(\underline{r}, \underline{r}')$ , η οποία αφορά μία Χαμιλτονιανή με τοπικά δυναμικά  $V^n(\underline{r})$  για κάθε κυψελίδα. Έστω ότι δίνεται μία εξίσωση απλής σκέδασης της μορφής

$$(E - \hat{H}_0 - V^n(\underline{r})) |\psi\rangle = 0 \quad (3.3.1)$$

όπου  $V^n(\underline{r})$  δίνεται από το πεπερασμένο δυναμικό γύρω από τον πυρήνα του ατόμου και μηδενίζεται πέρα από κάποια ακτίνα  $R_{\max}$ . Τότε, σύμφωνα με τον Zeller [27], η συνάρτηση Green δίνεται από το γραμμικό συνδυασμό των ανεξάρτητων λύσεων σκέδασης  $R_L(\underline{r})$ ,  $\bar{R}_L(\underline{r})$  και  $S_L(\underline{r})$ ,  $\bar{S}_L(\underline{r})$

$$G(\underline{r}, \underline{r}') = \sqrt{E} \sum_L [\theta(r' - r) R_L(\underline{r}) \bar{S}_L(\underline{r}') + \theta(r - r') S_L(\underline{r}) \bar{R}_L(\underline{r}')] \quad (3.3.2)$$

όπου

$$R_L^n(\underline{r}) = J_L(\underline{r}) + \int_0^R d\underline{r}'' G_0(\underline{r}, \underline{r}'') V^n(\underline{r}'') R_L^n(\underline{r}'') \quad (3.3.3)$$

$$S_L^n(\underline{r}) = \sum_{L'} H_{L'L}(\underline{r}) \beta_{L'L} + \int_0^R d\underline{r}'' G_0(\underline{r}, \underline{r}'') V^n(\underline{r}'') S_L^n(\underline{r}'') \quad (3.3.4)$$

$$\bar{R}_L^n(\underline{r}) = \bar{J}_L(\underline{r}) + \int_0^R d\underline{r}'' \bar{R}_L^n(\underline{r}'') V^n(\underline{r}'') G_0(\underline{r}'', \underline{r}) \quad (3.3.5)$$

$$\bar{S}_L^n(\underline{r}) = \sum_{L'} \bar{\beta}_{L'L} \bar{H}_{L'L}(\underline{r}) + \int_0^R d\underline{r}'' \bar{S}_L^n(\underline{r}'') V^n(\underline{r}'') G_0(\underline{r}'', \underline{r}) \quad (3.3.6)$$

Οι  $R_L(\underline{r})$  και  $S_L(\underline{r})$  είναι οι δύο ανεξάρτητες λύσεις της εξίσωσης (3.3.1). Η  $R_L(\underline{r})$  ονομάζεται ομαλή λύση της διαφορικής εξίσωσης (3.3.1) για συγκεκριμένη ενέργεια και είναι πεπερασμένη στην αρχή (δηλ. για  $r \rightarrow 0$ ). Επίσης, η  $R_L(\underline{r})$  αντιστοιχεί στην ομαλή λύση,  $J_L(\underline{r})$ , όταν δεν υπάρχει δυναμικό η οποία είναι γινόμενο σφαιρικής συνάρτησης Bessel επί σφαιρική αρμονική. Η συνάρτηση  $S_L(\underline{r})$  ονομάζεται ανώμαλη λύση δεδομένου ότι αποκλίνει στην αρχή και αντιστοιχεί στη λύση Hankel,  $H_L(\underline{r})$ , για μία Χαμιλτονιανή στην οποία δεν υπάρχει δυναμικό. Οι λύσεις  $\bar{R}_L(\underline{r})$  και  $\bar{S}_L(\underline{r})$  ονομάζονται λύσεις εξ αριστερών, αφού είναι λύσεις της διαφορικής εξίσωσης στην οποία η Χαμιλτονιανή δρα στο αριστερό μέλος. Και οι τέσσερις αυτές λύσεις έχουν εκφραστεί μέσω των εξισώσεων Lippmann-Schwinger. Το  $G_0$  που εμφανίζεται στις εξισώσεις (3.3.3) έως και (3.3.6) δίνεται από τη συνάρτηση Green απλής σκέδασης χωρίς δυναμικό (συνάρτηση Green ελεύθερου χώρου).

Αυτές οι λύσεις για την περίπτωση της απλής σκέδασης έχουν διατυπωθεί με τρόπο ώστε να ικανοποιούν τις σωστές συνοριακές συνθήκες των κυματοσυναρτήσεων. Αν θεωρηθεί ότι αυτές οι περιοδικές συνθήκες περιλαμβάνονται στις λύσεις  $J_L(\underline{r})$ ,  $H_L(\underline{r})$ ,  $\bar{J}_L(\underline{r})$ ,  $\bar{H}_L(\underline{r})$  όταν δεν υπάρχει δυναμικό τότε οι συνοριακές συνθήκες που χρειάζεται να εφαρμοστούν συμπεριλαμβάνονται έμμεσα. Αυτό διασφαλίζεται για τις ανώμαλες λύσεις μέσω των πινάκων



$$\beta_{L'L} = \delta_{LL'} - \kappa \int_0^R d\underline{r} \bar{J}_L(\underline{r}) V(\underline{r}) S_{L'}(\underline{r})$$

$$\bar{\beta}_{LL'} = \delta_{LL'} - \kappa \int_0^R d\underline{r} \bar{S}_L(\underline{r}) V(\underline{r}) J_{L'}(\underline{r})$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συνάρτηση Green όπως και όλες οι λύσεις είναι εξαρτώμενες από την ενέργεια και έχουν ένα δείκτη E ο οποίος παραλείπεται αλλά δεν πρέπει να αγνοείται η ύπαρξη του.

### 3.4 Θεωρία πολλαπλής σκέδασης

Έχοντας βρεθεί η συνάρτηση Green για το πρόβλημα απλής σκέδασης, μπορεί να υπολογιστεί μία γενική συνάρτηση Green στην οποία υπεισέρχονται οι συντελεστές δομής (structural Green function) οι οποίοι συνδέονται με την πολλαπλή σκέδαση. Στη θεωρία πολλαπλής σκέδασης το προσπίπτον κύμα μπορεί να ανακλαστεί πάνω από μία φορά σε πάνω από ένα από τα δυναμικά σκέδασης των ατόμων, το οποίο είναι και αυτό που συμβαίνει πραγματικά μέσα σε ένα υλικό.

Η γενική μορφή της συνάρτησης Green μίας Χαμιλτονιανής χωρίς εξωτερικό δυναμικό έχει τη μορφή

$$g(\underline{r} + \underline{R}^n, \underline{r}' + \underline{R}^{n'}) = \delta_{nn'} g_s^n(\underline{r}, \underline{r}') + \sum_{LL'} J_L(\underline{r}) g_{LL'}^{nn'} J_{L'}(\underline{r}) \quad (3.4.1)$$

όπου

$$g_s^n(\underline{r}, \underline{r}') = \Theta(\underline{r}' - \underline{r}) \kappa \sum_L J_L(\underline{r}) H_L(\underline{r}') + \Theta(\underline{r} - \underline{r}') \kappa \sum_L H_L(\underline{r}) J_L(\underline{r}')$$

Η συνάρτηση  $\Theta$ , ονομάζεται συνάρτηση βήματος και ορίζεται ως

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases}$$

Μία παρόμοια έκφραση δίνεται για τη συνάρτηση Green στην περίπτωση ύπαρξης πεπερασμένου δυναμικού  $V(\underline{r})$  μεταξύ των σημείων-σκεδαστών  $n$  και  $n'$

$$G(\underline{r} + \underline{R}^n, \underline{r}' + \underline{R}^{n'}) = \delta_{nn'} G_s^n(\underline{r}, \underline{r}') + \sum_{LL'} R_L^n(\underline{r}) G_{LL'}^{nn'} R_L^{n'}(\underline{r}') \quad (3.4.2)$$

Ο όρος  $G_s^n(\underline{r}, \underline{r}')$  είναι η συνάρτηση Green της απλής σκέδασης από ένα σημείο  $n$  και δίνεται από τη σχέση (3.3.2). Στο δεύτερο όρο της εξίσωσης (3.4.2) υπάρχει ένα γινόμενο μεταξύ της ομαλής λύσης της εξίσωσης Schrödinger και των συντελεστών δομής  $G_{LL'}^{nn'}$ , οι οποίοι προσδιορίζονται από την επίλυση της αλγεβρικής εξίσωσης Dyson. Οι συντελεστές δομής δίνονται από τη σχέση

$$G_{LL'}^{nn'} = g_{LL'}^{nn'} + \sum_{n''} \sum_{L''L'''} g_{LL''}^{nn''} t_{L''L'''}^{n''} G_{L''L'''}^{n''n'} \quad (3.4.3)$$

όπου  $t_{L''L'''}^{n''}$  ο t-matrix της απλής σκέδασης από το άτομο  $n$  που ορίζεται ως εξής

$$t_{L''L'''}^{n''} = \int d\underline{r} \bar{J}_{L''}(\underline{r}) V^{n''}(\underline{r}) R_{L'''}^{n''}(\underline{r}) R_{L''}(\underline{r})$$

### 3.5 Συναρτήσεις Green και μοντέλο απειροστών στροφών

Για διαταραχές οι οποίες είναι περιορισμένες στο χώρο, η μέθοδος των συναρτήσεων Green είναι η καταλληλότερη για τον υπολογισμό των ενεργειών. Η μέθοδος απειροστών στροφών ή αλλιώς LKAG (Liechtenstein, Katsnelson, Antropov και Gubanov) [18] είναι μία προσέγγιση της CDFT. Η μέθοδος LKAG χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση Green επιτυγχάνει τον υπολογισμό της μεταβολής ενέργειας λόγω στροφής των τοπικών μαγνητικών ροπών μέσω του χαμηλότερου σε τάξη όρου ενός διαταρακτικού αναπτύγματος [20].

Η εξίσωση Kohn-Sham που περιγράφει το σύστημα είναι

$$(-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\underline{r}) - \underline{\sigma} \cdot \underline{B}_{\text{eff}}(\underline{r}) - E_i) \begin{pmatrix} \Psi_{i\uparrow}(\underline{r}) \\ \Psi_{i\downarrow}(\underline{r}) \end{pmatrix} = 0 \quad (3.5.1)$$

με  $\Psi_{i\uparrow}(\underline{r}, E)$  την ιδιοσυνάρτηση του ενός σωματιδίου (ανεξάρτητη για σπιν-πάνω ( $\uparrow$ ) ή για σπιν-κάτω ( $\downarrow$ )) ως προς μία τοπική διεύθυνση μαγνήτισης σπιν παράλληλης στο  $\underline{B}_{\text{eff}}$ ,  $\underline{V}_{\text{eff}}$  το ενεργό δυναμικό και  $E_i$  οι ιδιοενέργειες του βοηθητικού συστήματος μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων.

Η συνάρτηση Green  $G(\underline{r}, \underline{r}'; E)$  που αντιστοιχεί στην εξίσωση (3.5.1) είναι ένας πίνακας  $2 \times 2$  στο χώρο των σπιν ο οποίος ικανοποιεί την εξίσωση

$$(-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\underline{r}) - \underline{\sigma} \cdot \underline{B}_{\text{eff}}(\underline{r}) - E) \begin{pmatrix} G_{\uparrow\uparrow}(\underline{r}, \underline{r}'; E) & G_{\uparrow\downarrow}(\underline{r}, \underline{r}'; E) \\ G_{\downarrow\uparrow}(\underline{r}, \underline{r}'; E) & G_{\downarrow\downarrow}(\underline{r}, \underline{r}'; E) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \delta(\underline{r} - \underline{r}') \quad (3.5.2)$$

όπου  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  με  $h$  τη σταθερά του Plank,  $V_{\text{eff}}$  το ενεργό δυναμικό,  $\underline{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  ο πίνακας Pauli και  $E$  η ιδιοενέργεια. Το πεδίο  $\underline{B}_{\text{eff}}$  ορίζεται ως  $\underline{B}_{\text{eff}} = \underline{B}_{\text{xc}} + \underline{B}_n$ , όπου  $\underline{B}_{\text{xc}}$  το μαγνητικό πεδίο ανταλλαγής-συσχετισμού και  $\underline{B}_n$  το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση που δεν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $\underline{B}_{\text{eff}} \equiv \underline{B}_{\text{xc}}$ . Με κάποια μικρή αναμόρφωση η εξίσωση Dyson μπορεί να αποτελέσει τη βάση της μεθόδου KKR μέσω των συναρτήσεων Green για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής των στερεών αλλά και των ατελειών τους. Στο πλαίσιο της μεθόδου KKR η συνάρτηση Green αναπτύσσεται σε όρους της ομαλής,  $R_{s;L}^n(\underline{r}; E)$ , και της ανώμαλης,  $H_{s;L}^n(\underline{r}; E)$ , λύσης σκέδασης της εξίσωσης Schrödinger για τα ατομικά δυναμικά στον ελεύθερο χώρο, όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 3.3. Ο δείκτης  $n$  δηλώνει το άτομο, το  $s$  είναι το σπιν με δυνατές τιμές σπιν-πάνω ( $\uparrow$ ) ή σπιν-κάτω ( $\downarrow$ ) και το  $L = (l, m)$  είναι ένας μεικτός δείκτης για τη στροφορμή ενός σφαιρικού κύματος. Σε ένα μαγνητικό σύστημα με συγγραμμική μαγνήτιση υπάρχουν μόνο διαγώνια στοιχεία σπιν στην εξίσωση Green,  $G_{ss'} = G_s \delta_{ss'}$ , στην εξίσωση (3.5.2) η οποία γράφεται

$$G_s(\underline{r} + \underline{R}^n, \underline{r}' + \underline{R}^{n'}; E) = -i\sqrt{E} \sum_L R_{s;L}^n(\underline{r}; E) \bar{S}_{s;L}^n(\underline{r}'; E) \delta_{nn'} + \sum_{LL'} R_{s;L}^n(\underline{r}; E) G_{s;LL'}^{nn'}(E) \bar{R}_{s;L'}^{n'}(\underline{r}'; E)$$

για  $|\underline{r}| < |\underline{r}'|$  (ενώ για  $|\underline{r}| > |\underline{r}'|$  πρέπει να εναλλαγή των ορισμάτων στον 1<sup>ο</sup> όρο του δεξιού μέλους). Με  $G_{s;LL'}^{nn'}$  συμβολίζονται οι συντελεστές δομής που έχουν οριστεί στο κεφάλαιο 3.4. Στην περίπτωση της μη καθολικά συγγραμμικής μαγνητικής διαταραχής σε ένα σιδηρομαγνητικό σύστημα, η μέθοδος μπορεί να γενικευτεί οπότε η συνάρτηση Green αποκτά και μη διαγώνιους όρους ως προς το σπιν.

Παρόλα αυτά, στο όριο των απειροστών στροφών των μαγνητικών ροπών  $\{\underline{m}_n\}$ , η θεωρία διαταραχών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βρεθεί η αλλαγή της πυκνότητας των καταστάσεων και να βρεθεί η αλλαγή στη συνολική ενέργεια.

Ιδιαίτερου ενδιαφέροντος είναι η μεταβολή της συνολικής ενέργειας σε 2<sup>η</sup> τάξη όταν οι δύο μαγνητικές ροπές  $\underline{m}_n$  και  $\underline{m}_{n'}$  είναι στραμμένες απειροστά

$$\frac{\delta^2 E}{\delta \underline{m}_n \delta \underline{m}_{n'}} = \frac{1}{8\pi |\underline{m}_n| |\underline{m}_{n'}|} \text{Im} \int^{E_F} dE \text{Tr}_L \left[ G_{\uparrow}^{nn'} (t_{\uparrow}^{n'} - t_{\downarrow}^{n'}) G_{\uparrow}^{n'n} (t_{\uparrow}^n - t_{\downarrow}^n) \right]$$

με  $\text{Tr}_L$  συμβολίζεται το ίχνος στους κβαντικούς αριθμούς της στροφορμής. Οι παράγωγοι στην εξίσωση γίνεται ως προς τις γωνίες απειροστής στροφής των μαγνητίσεων  $\underline{m}_n$  και  $\underline{m}_{n'}$  και όχι ως το μέτρο τους.

Η κλασσική Χαμιλτονιανή του Heisenberg είναι

$$H = - \sum_{nn'} J_{nn'} \underline{m}_n \cdot \underline{m}_{n'}$$

όπου  $J_{nn'}$  ο συντελεστής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μαγνητικών ροπών. Η αναλογία που μπορεί να γίνει με τη μέθοδο συναρτησιακού της πυκνότητας είναι μέσω της παρατήρησης ότι

$$J_{nn'} = -2 \frac{\delta^2 H}{\delta \underline{m}_n \delta \underline{m}_{n'}}$$

Επομένως, μέθοδος των απειροστών στροφών είναι ακριβής στον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων  $J_{nn'}$  μόνο για μικρές γωνίες στροφής. Σε υψηλές θερμοκρασίες, κοντά στη θερμοκρασία Curie, οι γωνίες κατά τις οποίες στρέφονται οι μαγνητικές ροπές δεν είναι απειροστά μικρές και το μέτρο τους αλλάζει, πράγματα τα οποία δεν συμπεριλαμβάνονται στη μέθοδο αυτή [7].

## Κεφάλαιο 4

### Πρόβλημα διεγέρσεων μαγνητικών συστημάτων

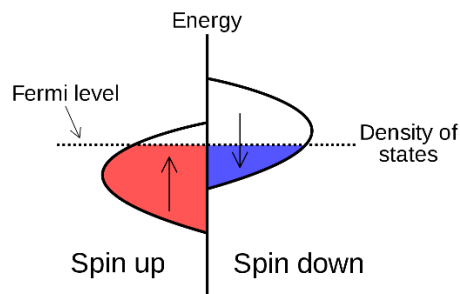
Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται το μοντέλο του Heisenberg που χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή του συστήματος. Επιπροσθέτως εξηγείται πως έγινε η προσθήκη του όρου που περιέχει τη δράση του διαφορετικού εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε κάθε άτομο στη Χαμιλτονιανή. Τέλος, παρατίθενται τα μοντέλα περιγραφής των αποτελεσμάτων.

#### 4.1 Περιγραφή μαγνητισμού μέσω του μοντέλου του Heisenberg

Ένας τρόπος περιγραφής ενός μαγνητικού συστήματος είναι μέσω της Χαμιλτονιανής του Heisenberg. Στη συγκεκριμένη εργασία θεωρήθηκε ότι ισχύει το επαυξημένο μοντέλο στο οποίο υπάρχουν μέχρι  $4^{15}$  τάξης όροι ως προς τη μαγνήτιση σπιν και μεταβολή του μήκους της μαγνητικής ροπής. Η μεταβολή του μήκους της μαγνητικής ροπής εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή δομή του κάθε υλικού. Μια ένδειξη για τη σταθερότητα του μέτρου της μαγνητικής ροπής προκύπτει από το κριτήριο του Stoner. Σε ένα μη μαγνητικό σύστημα, ο αριθμός των ηλεκτρονίων σπιν-πάνω είναι ο ίδιος αυτόν των σπιν-κάτω. Για την ύπαρξη σιδηρομαγνητισμού οι αριθμοί αυτοί πρέπει να είναι άνισοι. Ο τρόπος με τον οποίο κατανέμονται τα σπιν και προκύπτει η μετατόπιση των ζωνών στην περίπτωση ενός σιδηρομαγνητικού υλικού δίνεται από το κριτήριο του Stoner [12]

$$I \cdot n(E_F) > 1$$

με  $I$  το ολοκλήρωμα ανταλλαγής και  $n(E_F)$  την πυκνότητα καταστάσεων της παραμαγνητικής (μη μαγνητικής) κατάστασης στην  $E_F$ . Όταν ικανοποιείται το κριτήριο του Stoner, όταν δηλαδή η τιμή της πυκνότητας καταστάσεων είναι υψηλή στην ενέργεια Fermi τότε το σύστημα μεταβαίνει αυθόρμητα από τη παραμαγνητική στη σιδηρομαγνητική κατάσταση. Υψηλή τιμή του γινομένου  $I \cdot n(E_F)$  σημαίνει μεγαλύτερη ευστάθεια του μέτρου της τοπικής μαγνητικής ροπής.



Εικόνα 4.1.1. Σχηματική αναπαράσταση της δομής των ζωνών βάσει του μοντέλου του Stoner για σιδηρομαγνητικά υλικά. Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής έχει προκαλέσει μετατόπιση της ενέργειας καταστάσεων διαφορετικού σπιν. Οι καταστάσεις κοντά στην ενέργεια Fermi,  $E_F$ , είναι πολωμένες. [3]

## 4.2 Υπολογιστική διαδικασία

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η θεωρητική προσέγγιση που έγινε και η μετέπειτα τροποποίηση του κώδικα. Το υπολογιστικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Jülich KKR (JuKKR [1]), το οποίο περιλαμβάνει κώδικες που υπολογίζουν την ηλεκτρονική δομή υλικών μέσω της θεωρίας DFT που είναι βασισμένη στη μέθοδο KKR με συναρτήσεις Green. Συγκεκριμένα, οι κώδικες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο Voronoi και ο KKRhost.

Ο κώδικας Voronoi υπολογίζει το αρχικό δυναμικό του προς μελέτη συστήματος καθώς και τη συνάρτηση σχήματος (shape function). Τα κύρια χαρακτηριστικά του κώδικα είναι:

- Η παραγωγή των αρχικών δυναμικών μέσω του προτύπου Jellium.
- Η παραγωγή των shape functions για το ακριβές σχήμα του δυναμικού του κάθε ατόμου του υλικού.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το δυναμικό που παράγεται μέσω του Voronoi είναι ένα αρχικό δυναμικό που παράγεται μέσω μιας βάσης δεδομένων και είναι το αρχικό δυναμικό που εισάγεται στον αυτοσυνεπή κύκλο της DFT. Οι shape functions εξαρτώνται από τη γεωμετρία των ατόμων μέσα στο υλικό, επομένως δεν αλλάζουν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του προγράμματος.

Ο κώδικας KKRhost χρησιμοποιεί τη μέθοδο KKR με συναρτήσεις Green και βασίζεται στη θεωρία πολλαπλής σκέδασης. Τα κύρια χαρακτηριστικά του κώδικα είναι:

- Δυνατότητα πλήρους δυναμικού (full-potential) δηλαδή υπολογισμοί χωρίς την προσέγγιση σφαιρικά συμμετρικού δυναμικού γύρω από τον πυρήνα.
- Δυνατότητα σχετικιστικών υπολογισμών που λαμβάνουν υπόψιν τη σύζευξη σπιν-τροχιάς (spin-orbit coupling).
- Εξαγωγή μαγνητικών παραμέτρων που αφορούν την αλληλεπίδραση.
- Μέθοδος CPA (Coherent Potential Approximation) για κράματα.
- Δυνατότητα υπολογισμού επιφανιών και διεπιφανειών.
- Παράλληλη εκτέλεση σε πολλούς επεξεργαστές.

### 4.2.1 Προσθήκη εξωτερικού δυναμικού

Με τη χρήση παραμέτρων που παράχθηκαν κατά τη μέθοδο CDFT και DFT μπορούσαν να υπολογιστούν οι ενέργειες των μαγνητικά διεγερμένων και μη καταστάσεων του Ni, αντίστοιχα, όπως εξηγήθηκε στο κεφάλαιο 2.5 (βλ. εξισώσεις 2.5.1 και 2.5.5). Η εξίσωση Kohn-Sham (2.5.5) που επιλύεται

$$\left( -\nabla^2 + V(\underline{r}) - \mathbf{B}_{xc}(\underline{r}) \cdot \underline{\sigma} - \sum_n \mathbf{B}_n \cdot \underline{\sigma} \right) \psi = \epsilon \psi \quad (4.2.1.1)$$

όπου  $\mathbf{B}_n$  οι πολλαπλασιαστές Lagrange, οι οποίοι στην περίπτωση αυτή έχουν την ερμηνεία εξωτερικών μαγνητικών πεδίων Zeeman. Τα τυχαία (αλλά προκαθορισμένα) μαγνητικά πεδία  $\mathbf{B}_n$  επιλέχθηκαν μέσω μίας γεννήτριας τυχαίων αριθμών, επομένως ήταν πεδία τα οποία είχαν τυχαίες μεταξύ τους διευθύνσεις. Ο δεύτερος μαζί με τον τρίτο όρο του 1<sup>ου</sup> μέλους της σχέσης (4.2.1.1) αποτελούν το δυναμικό του συστήματος το οποίο και υπολόγιζε ο κώδικας JuKKR πριν την προσθήκη του τέταρτου όρου που είναι ο όρος του δυναμικού που προστέθηκε στον κώδικα στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Δεδομένου μαγνητικού πεδίου  $\underline{B}_n$ , επιλύοντας την εξίσωση (4.2.1.1) προκύπτει η πυκνότητα του συστήματος καθώς και η μαγνητική ροπή του κάθε ατόμου. Στη συνέχεια μέσω της ολοκλήρωσης της μαγνητικής ροπής κάθε ατόμου στη μοναδιαία κυψελίδα προέκυψε η μαγνήτιση της κυψελίδας

$$\int_{\text{cell } n} d^3r \underline{m}(r) = \underline{m}_n \quad (4.2.1.2)$$

Από τη διαφορά της βασικής κατάστασης του συστήματος όταν υπάρχει μαγνητικό πεδίο με αυτή όταν δεν υπάρχει προκύπτει η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ακολουθία μαγνητίσεων  $\underline{m}_n$ .

$$E_{\text{CDFT}}^0 - E_{\text{DFT}}^0 \equiv \Delta E[\{\underline{m}_n\}] \quad (4.2.1.3)$$

όπου  $E_{\text{CDFT}}^0$  η ενέργεια της βασικής κατάστασης της εξίσωσης (4.2.2.1) όταν υπάρχει το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $\underline{B}_n$ , ενώ  $E_{\text{DFT}}^0$  αυτή όταν δεν υπάρχει.

Βάσει αυτών, έγινε η προσπάθεια μοντελοποίησης του συστήματος όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.2.3. Σημειώνεται ότι η γωνία κατά την οποία στρέφεται η ροπή του κάθε ατόμου μπορεί να είναι διαφορετική δεδομένου ότι το εφαρμοζόμενο πεδίο μπορεί να είναι διαφορετικό από άτομο σε άτομο. Η επιλογή των γωνιών κατά την οποία στρέφεται η κάθε μαγνητική ροπή, γίνεται έμμεσα μέσω της επιλογής του μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται σε αυτή. Ωστόσο, οι δύο γωνίες (του εξωτερικού πεδίου και της μαγνητικής ροπής) διαφέρουν, λόγω της παρουσίας του εσωτερικού πεδίου ανταλλαγής και συσχετισμού.

## 4.2.2 Τροποποιήσεις προγράμματος

Η προσθήκη του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου,  $\underline{B}_n$ , στον κώδικα αλλάζει την υπολογιζόμενη πυκνότητα του συστήματος όπως φαίνεται από τις εξισώσεις του κεφαλαίου 2.3. Κατά συνέπεια αλλάζει η κινητική ενέργεια (T), η ενέργεια Hartree ( $E_H$ ) και η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού ( $E_{xc}$ ). Επίσης αλλάζει λίγο και η ενέργεια μεταξύ ηλεκτρονίου-πυρήνα ( $E_{eN}$ ) αφού το φορτίο της βασικής κατάστασης μεταβάλλεται. Η αλληλεπίδραση πυρήνα-πυρήνα ( $E_{NN}$ ) παραμένει η ίδια.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται συνολική ενέργεια του συστήματος συναρτήσει των παραπάνω όρων ώστε να γίνει κατανοητό πως επηρεάζει το εξωτερικό δυναμικό που προστέθηκε την ενέργεια του συστήματος,  $E_{\text{tot}}$ .

$$E_{\text{tot}} = T + E_H + E_{xc} + E_{NN} + E_{\text{ext}} \quad (4.2.2.1)$$

Η ενέργεια του εξωτερικού πεδίου,  $E_{\text{ext}}$ , ορίζεται ως  $E_{\text{ext}} = E_{eB} + E_{eN}$ . Με  $E_{eN}$  συμβολίζεται η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ ηλεκτρονίου-πυρήνα και με  $E_{eB}$  η ενέργεια αλληλεπίδρασης του ηλεκτρονίου με το εξωτερικό πεδίο. Η μεταβολή του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου έχει ως συνέπεια τη μεταβολή της μαγνήτισης. Επομένως, επηρεάζονται όλοι οι όροι της εξίσωσης (4.2.2.1) εκτός από την ενέργεια μεταξύ των πυρήνων διότι το πεδίο που εφαρμόζεται είναι μαγνητικό και όχι ηλεκτρικό. Η εξίσωση (4.2.2.1) μπορεί να γραφεί μέσω του ορισμού της  $E_{\text{ext}}$  ως εξής

$$E_{\text{tot}} = T + E_H + E_{xc} + E_{NN} + E_{eB} + E_{eN}$$

με τα  $E_{eB}$  και  $E_{eN}$  να ορίζονται ως εξής

$$E_{eB} = \int_{MT} (-\underline{B}_n \cdot \underline{m}) d^3r \quad \text{και} \quad E_{eN} = \int_{cell} (V_n \cdot \rho) d^3r$$

με το πρώτο ολοκλήρωμα να είναι στη σφαίρα Muffin-tin ενώ το δεύτερο στην κυψελίδα Voronoi. Το  $V_n$  είναι το δυναμικό λόγω της αλληλεπίδρασης του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου με τα ηλεκτρόνια. Βάσει αυτών η εξίσωση (4.2.2.1) μπορεί να γραφεί ως εξής

$$E_{tot} = T + E_H + E_{xc} + E_{NN} + \int_{MT} (-\underline{B}_n \cdot \underline{m}) d^3r + \int_{cell} (V_n \cdot \rho) d^3r \quad (4.2.2.2)$$

Στη συνέχεια γίνεται η προσθαφαίρεση του ολοκληρώματος του γινομένου  $V_{int} \cdot \rho$  μέσα στην κυψελίδα muffin-tin, όπου με  $V_{int}$  συμβολίζεται το εσωτερικό δυναμικό που υπολογίζεται μέσω της μεθόδου LSDA.

$$E_{tot} = T + E_H + E_{xc} + E_{NN} + \int_{MT} (-\underline{B}_n \cdot \underline{m}) d^3r + \int_{cell} (V_n \cdot \rho) d^3r + \int_{cell} (V_{int} \cdot \rho) d^3r - \int_{cell} (V_{int} \cdot \rho) d^3r \Rightarrow$$

$$E_{tot} = T + E_H + E_{xc} + E_{NN} + \int_{MT} (-\underline{B}_n \cdot \underline{m}) d^3r + \int_{cell} (V_n + V_{int}) \cdot \rho d^3r - \int_{cell} (V_{int} \cdot \rho) d^3r$$

Δεδομένου ότι  $T + \int (-\underline{B}_n \cdot \underline{m}) d^3r + \int (V_n + V_{int}) \cdot \rho d^3r = \sum_n \epsilon_n$ , η εξίσωση γίνεται:

$$E_{tot} = \sum_n \epsilon_n + E_H + E_{xc} + E_{NN} - \int_{cell} (V_{int} \cdot \rho) d^3r \quad (4.2.2.3)$$

όπου  $\sum \epsilon_n$  το άθροισμα των ενεργειών των μονοσωματιδιακών σταθμών. Η εσωτερική ενέργεια ορίζεται ως εξής:

$$E_{int} = T + E_H + E_{xc}$$

η οποία μέσω της εξίσωσης (4.2.2.2) μπορεί να γραφεί ως

$$E_{int} = E_{tot} - \int_{cell} (V_n \cdot \rho) d^3r - \int_{MT} (-\underline{B}_n \cdot \underline{m}) d^3r - E_{NN} \quad (4.2.2.4)$$

Η κεντρική προσέγγιση της μεθόδου είναι ότι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας λόγω εξωτερικού πεδίου ισούται με την ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης. Δεδομένου ότι ο κώδικας JuKKR υπολογίζει την ολική ενέργεια του συστήματος και όχι την εσωτερική ενέργεια, έπρεπε να προστεθεί ένα κομμάτι κώδικα το οποίο υπολογίζει την εσωτερική ενέργεια του συστήματος. Αυτό έγινε μέσω της εισαγωγής της εξίσωσης (4.2.2.4) στον κώδικα JuKKR.

### 4.2.3 Μοντέλο περιγραφής των αποτελεσμάτων

Ο υπολογισμός των ενεργειών των διεγερμένων καταστάσεων βασίζεται συνήθως στο μοντέλο του Heisenberg. Εδώ, ειδικά για την περίπτωση του Ni, χρησιμοποιήθηκε ένα επαυξημένο μοντέλο Heisenberg με Χαμιλτονιανή

$$H = - \sum_{ij} J(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|) \underline{m}_i \cdot \underline{m}_j + \sum_i (am_i^2 + bm_i^4) \quad (4.2.3.1)$$

όπου  $J(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|)$  ο συντελεστής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μαγνητικών ροπών. Με  $m_i$ ,  $m_j$  συμβολίζονται οι μαγνητικές ροπές  $i$  και  $j$  αντίστοιχα που υπολογίζονται μέσω της μεθόδου DFT. Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (4.2.3.1) προστέθηκε στη Χαμιλτονιανή ώστε να ληφθεί υπόψιν και η επιμήκυνση των μαγνητικών ροπών των ατόμων του Ni εξαιτίας της εφαρμογής του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου,  $B_n$ , σε καθένα από αυτά. Τα  $a$  και  $b$  είναι σταθερές, με  $a < 0$  ενώ  $b > 0$  ώστε να υπάρχει ελάχιστο της ενέργειας για μία συγκεκριμένη μαγνήτιση.

Μέσω της εξίσωσης (4.2.3.1) μπορεί να βρεθεί η ενέργεια που απαιτείται για να μεταβεί το σύστημα από τη θεμελιώδη κατάσταση σε κάποια διεγερμένη με τον εξής τρόπο

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\Delta K} - E_{\Pi K} \\ \Delta E &= - \sum_{ij} J_{\Delta K}(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|) m_i m_j + \sum_i (am_i^2 + bm_i^4) \end{aligned} \quad (4.2.3.2)$$

με  $E_{\Delta K}$  την ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης και  $E_{\Pi K}$  η ενέργεια της παραμαγνητικής κατάστασης (όπου το μέτρο της μαγνήτισης κάθε ατόμου είναι μηδενικό).

Το μοντέλο αυτό δεν ανταποκρίνεται πλήρως στην πραγματικότητα, άλλα είναι σε πρώτη προσέγγιση ικανοποιητικό. Οι προσεγγίσεις που έγιναν είναι συγκεντρωτικά οι εξής:

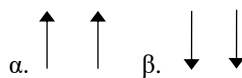
- i. Η αλληλεπίδραση,  $J$ , μεταξύ των ατόμων εξαρτάται μόνο από το μέτρο του διανύσματος που ορίζεται μεταξύ των ατόμων (connecting vector.),  $|\underline{R}_i - \underline{R}_j|$ .
- ii. Η αλληλεπίδραση,  $J$ , μεταξύ των ατόμων παραμένει η ίδια είτε το σύστημα βρίσκεται στη βασική κατάσταση είτε σε κάποια διεγερμένη.

Ο συντελεστής αλληλεπίδρασης,  $J$ , επιλέγεται έτσι ώστε να γίνεται η καλύτερη δυνατή προσαρμογή του μοντέλου στα αποτελέσματα των υπολογισμών. Στην πραγματικότητα, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων του υλικού επηρεάζεται από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται, δηλαδή από το αν το σύστημα βρίσκεται σε κάποια διεγερμένη κατάσταση ή όχι αλλά και από τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται. Οι υπολογισμοί έγιναν μη λαμβάνοντας υπόψιν την επίδραση που θα είχε η θερμοκρασία αλλά και η μεταβολή της στο προς μελέτη σύστημα.

Το μοντέλο που περιγράφεται μέσω της εξίσωσης (4.2.3.2) συγκρίνει την απόλυτη τιμή του connecting vector δύο ατόμων και θεωρεί ότι άτομα που απέχουν ίδια απόσταση αλληλεπιδρούν με τον ίδιο τρόπο. Αυτό δεν είναι καθολικά σωστό, γιατί μπορεί δύο διαφορετικά ανύσματα που δεν προκύπτει το ένα ως προς το άλλο μέσω κάποιας στροφής συμμετρίας, να έχουν το ίδιο μέτρο  $|\underline{R}_i - \underline{R}_j|$  όμως να μην έχουν την ίδια αλληλεπίδραση. Στην περίπτωση του συστήματος που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, δεν προκύπτει αυτό το θέμα.

Επίσης, στο μοντέλο δεν εισάχθηκαν όροι περιττής τάξης ως προς τη μαγνήτιση. Αυτό έγινε διότι αν γινόταν στροφή των μαγνητικών ροπών η ενέργεια του συστήματος θα ήταν διαφορετική ενώ θα έπρεπε να είναι η ίδια. Για παράδειγμα, ενώ τα συστήματα που φαίνονται στην εικόνα 4.2.3.1 έχουν την ίδια ενέργεια, αν εισάγονταν περιττοί όροι θα έβγαινε διαφορετική η ενέργεια των δύο αυτών συστημάτων, πράγμα που δεν ισχύει.



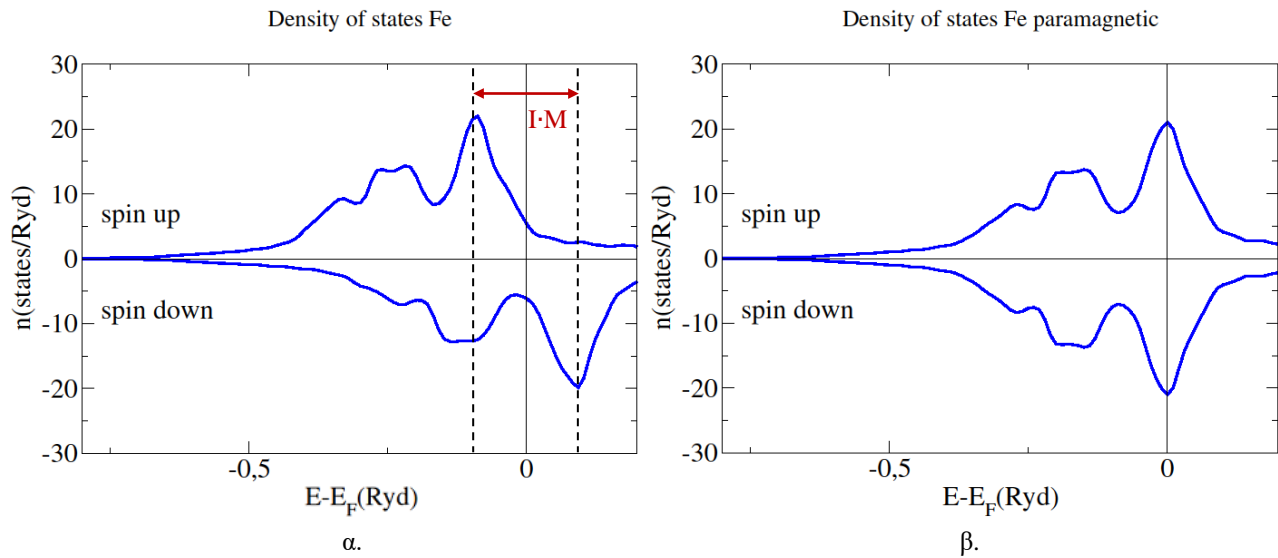


Εικόνα 4.2.3.1. Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος δύο μαγνητικών ροπών με α. σπιν-πάνω και β. σπιν-κάτω.

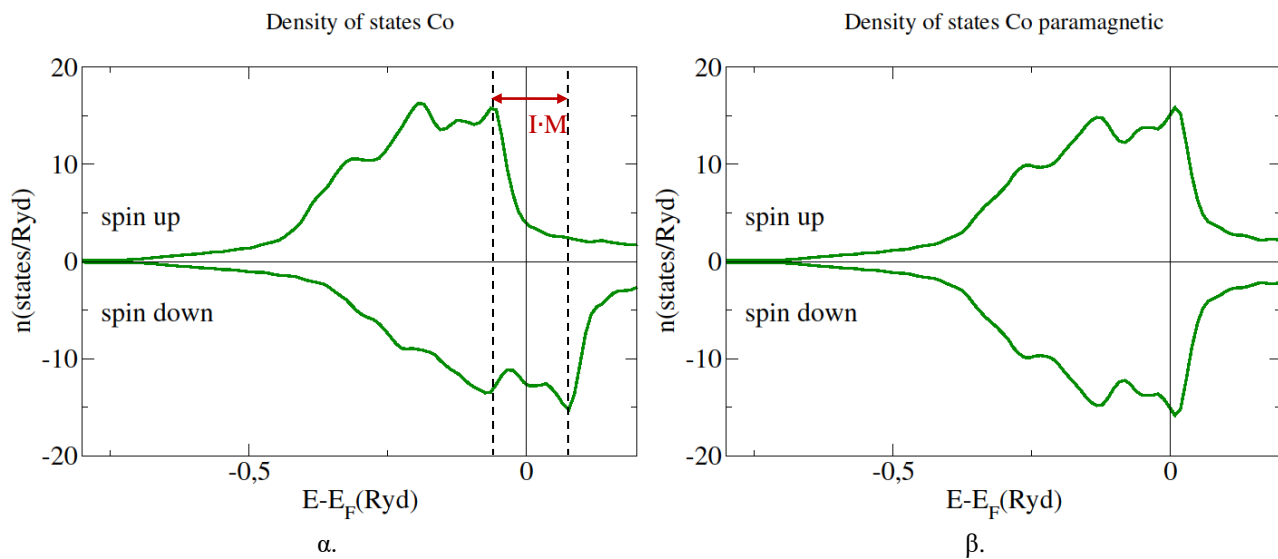
Τέλος, η εξίσωση περιέχει μέχρι όρους  $4^{15}$  τάξης ως προς τη μαγνήτιση και όχι μεγαλύτερους, διότι η προσαρμογή των αποτελεσμάτων υπολογισμένων με DFT δείχνει ότι σε καλή προσέγγιση επαρκεί αυτό το ανάπτυγμα. Η μορφή που έχει η γραφική παράσταση της ενέργειας είναι μία καμπύλη  $4^{\text{ου}}$  βαθμού με ελάχιστο σε μία μαγνήτιση. Ουσιαστικά τα α και β φανερώνουν το ενεργειακό κόστος που έχει η μεταβολή του μήκους των μαγνητικών ροπών.

## Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα υπολογισμών

Η μελέτη ξεκίνησε από τον υπολογισμό της πυκνότητας καταστάσεων για τα Fe, Co και Ni μέσω της μεθόδου DFT για τη σιδηρομαγνητική και την παραμαγνητική τους κατάσταση. Με τον όρο παραμαγνητική κατάσταση εννοείται η κατάσταση του συστήματος στην οποία το μέτρο όλων των μαγνητικών ροπών σπιν του υλικού είναι μηδενικό.



Διάγραμμα 5.1. Στα διαγράμματα α. και β αναπαρίσταται η πυκνότητα καταστάσεων του Fe για τη σιδηρομαγνητική και την παραμαγνητική κατάσταση αντίστοιχα, υπολογισμένα μέσω της μεθόδου DFT.

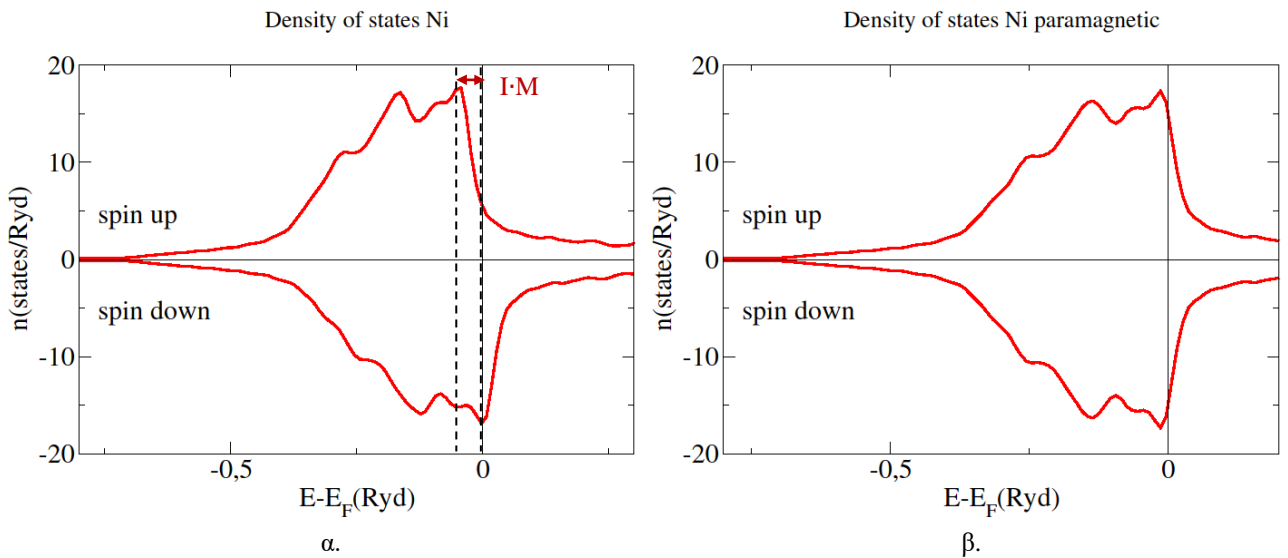


Διάγραμμα 5.2. Στα διαγράμματα α και β αναπαρίσταται η πυκνότητα καταστάσεων του Co για τη σιδηρομαγνητική και την παραμαγνητική κατάσταση αντίστοιχα, υπολογισμένα μέσω της μεθόδου DFT.

Η παραμαγνητική κατάσταση δεν είναι σταθερή. Σε περίπτωση που βρεθεί το σύστημα στην κατάσταση αυτή με ένα απειροελάχιστο μαγνητικό πεδίο μεταβαίνει από την παραμαγνητική κατάσταση στη σιδηρομαγνητική που είναι και ευσταθής.

Παρατηρείται ότι ικανοποιείται το κριτήριο του Stoner για τη παραμαγνητική κατάσταση και του Co και του Fe, δηλαδή ότι η πυκνότητα καταστάσεων είναι υψηλή στην ενέργεια Fermi ( $E_F$ ). Αυτό έχει ως συνέπεια την αυθόρμητη μαγνήτιση όταν εφαρμοστεί στα υλικά ένα απειροελάχιστο μαγνητικό πεδίο. Η ενέργεια που κερδίζει το σύστημα μεταβαίνοντας από τη παραμαγνητική κατάσταση στη σιδηρομαγνητική, με το σχηματισμό δηλαδή μαγνήτισης, είναι ανάλογη του  $I \cdot M$ . Όπου  $I$  το ολοκλήρωμα ανταλλαγής και  $M$  η μαγνήτιση του υλικού. Το ολοκλήρωμα ανταλλαγής για τα μέταλλα μετάβασης 3d είναι περίπου  $1\text{eV}$  ( $0.07\text{Ryd}$ ).

Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα καταστάσεων στην  $E_F$ , τόσο μεγαλύτερος είναι ο διαχωρισμός της πυκνότητας καταστάσεων των ηλεκτρονίων με σπιν-πάνω από αυτά με σπιν-κάτω. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κάθε υλικό θέλει να «χαμηλώσει» την ενέργειά του και να βρεθεί σε μία ευσταθή κατάσταση. Τέλος, πρέπει να διευκρινιστεί ότι η πυκνότητα καταστάσεων είναι μία θετική ποσότητα και ο λόγος που για τα σπιν-κάτω (spin-down) εμφανίζεται στα διαγράμματα αρνητική είναι για λόγους απεικόνισης σε ανεστραμμένο άξονα.



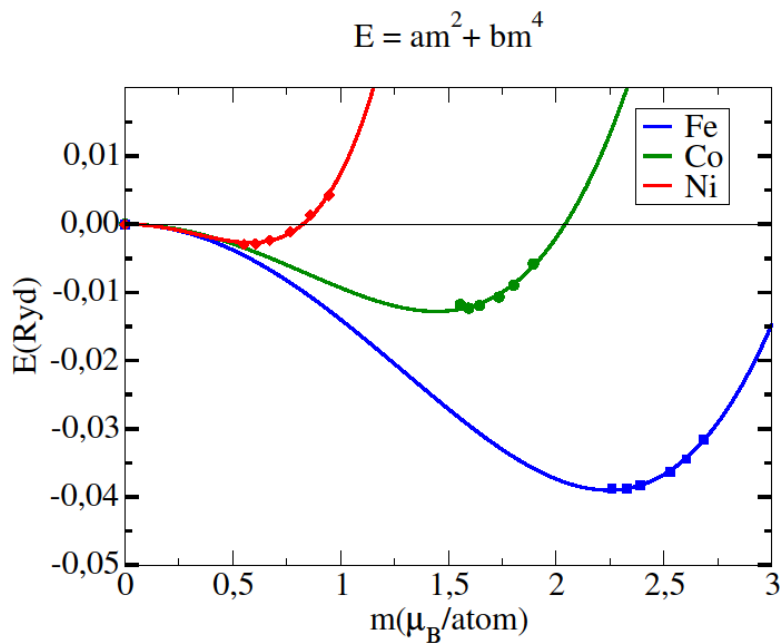
Διάγραμμα 5.3. Στα διαγράμματα α. και β. αναπαρίσταται η πυκνότητα καταστάσεων του Ni για τη σιδηρομαγνητική και την παραμαγνητική κατάσταση αντίστοιχα, υπολογισμένα μέσω της μεθόδου DFT.

Στο Ni παρατηρείται ότι ο διαχωρισμός της πυκνότητας των σπιν-πάνω από τα σπιν κάτω στην σιδηρομαγνητική κατάσταση είναι μικρή. Αυτό σημαίνει ότι με μία μικρή μεταβολή της ενέργειας το σύστημα μπορεί να μεταβεί από τη σιδηρομαγνητική στη παραμαγνητική κατάσταση και αντιστρόφως. Σε αντίθεση με τα Fe και Co η ενέργεια που χρειάζεται για τη μετάβαση αυτή είναι αρκετά μικρότερη. Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας της πυκνότητας καταστάσεων στην  $E_F$  καθώς και της τιμής  $I \cdot M$  και για τα τρία υλικά.

Υλικό	n (states/Ryd)	I·M (Ryd)
Fe	41.5	0.18
Co	30.2	0.13
Ni	30.2	0.04

Πίνακας 5.1. Ενέργεια Fermi και πυκνότητα καταστάσεων στην  $E_F$  για τα Fe, Co και Ni για τη παραμαγνητική κατάσταση.

Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη της ενεργειακής κλίμακας των διεγερμένων καταστάσεων μέσω της μεθόδου CDFT για τα Fe, Co και Ni. Εφαρμόστηκαν μαγνητικά πεδία 5mRyd, 10mRyd, 20mRyd, 30mRyd και 40mRyd με κατεύθυνση παράλληλη στον άξονα z και στα τρία υλικά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.4 με τετράγωνα, κύκλους και ρόμβους για τα Fe, Co και Ni αντίστοιχα. Στη συνέχεια έγινε προσαρμογή των αποτελεσμάτων και βρέθηκε ότι οι καμπύλες της μορφής  $E=am^2+bm^4$  περιγράφουν ικανοποιητικά τα αποτελέσματα.

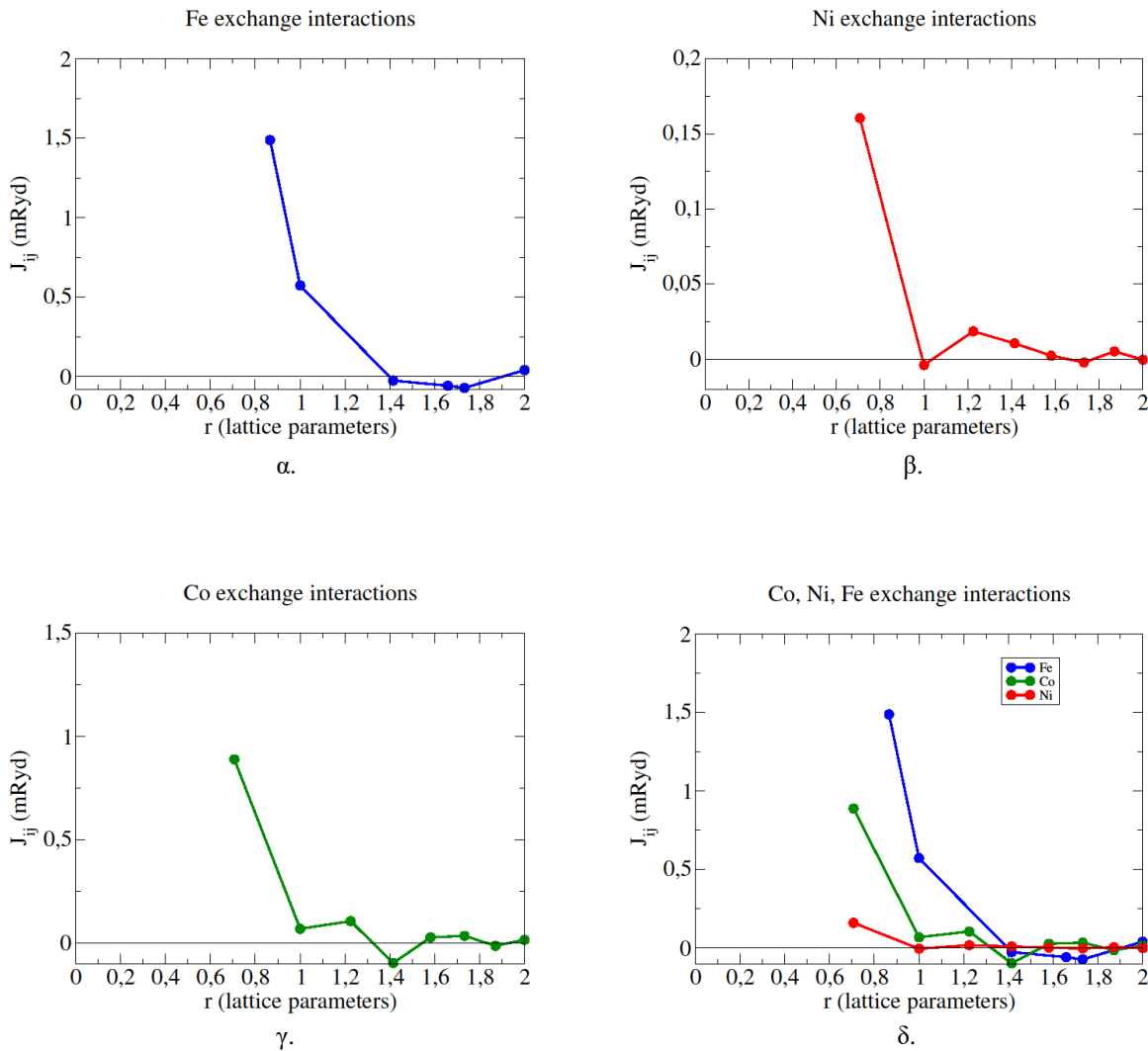


Διάγραμμα 5.4. Καμπύλες ενέργειας συναρτήσει της μαγνήτισης για τα Fe, Co και Ni. Η καμπύλες έχουν προσαρμοστεί σύμφωνα με το μοντέλο  $E=am^2+bm^4$  για συγγραμικές μαγνητικές ροπές και τα σημεία έχουν προέλθει από τη μέθοδο CDFT.

Παρατηρείται πέρα από το διάγραμμα 5.3 και στο διάγραμμα 5.4 ότι μία μικρή μεταβολή της ενέργειας του Ni, εν αντιθέσει με τα Fe και Co, μπορεί να προκαλέσει σημαντική μεταβολή της μαγνητικής κατάστασης. Αυτό οδήγησε στην υπόθεση ότι μπορεί να επηρεάζουν σημαντικά και οι διαμήκεις διακυμάνσεις των μαγνητικών ροπών τη διεγερμένη κατάσταση στην οποία μεταβαίνει το σύστημα.

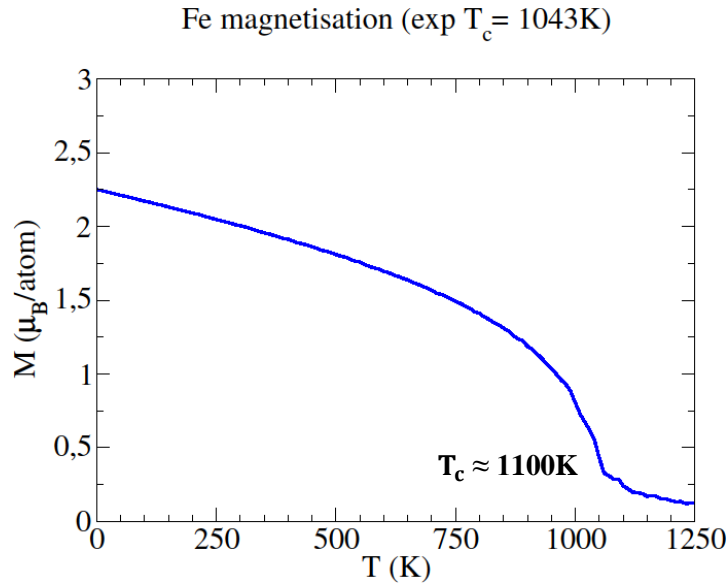
Η περαιτέρω μελέτη των τριών αυτών υλικών συνεχίστηκε μέσω της μεθόδου απειροστών στροφών LGAK. Η μέθοδος LKAG, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 3.5 θεωρεί ότι οι μαγνητικές ροπές στρέφονται μόνο κατά μία απειροστή στροφή και δεν υπάρχει μεταβολή του μέτρου τους. Ο λόγος που η μελέτη των Fe, Co και Ni συνεχίστηκε με μία μέθοδο η οποία δεν λαμβάνει υπόψιν τη μεταβολή του μήκους των μαγνητικών ροπών είναι για να προσδιοριστεί η κλίμακα της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων των υλικών όταν η μαγνητική τους ροπή στρέφεται μόνο κατά μία απειροστή γωνία.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα της αλληλεπίδρασης των ατόμων συναρτήσει της απόστασης τους για τα Fe, Co και Ni.

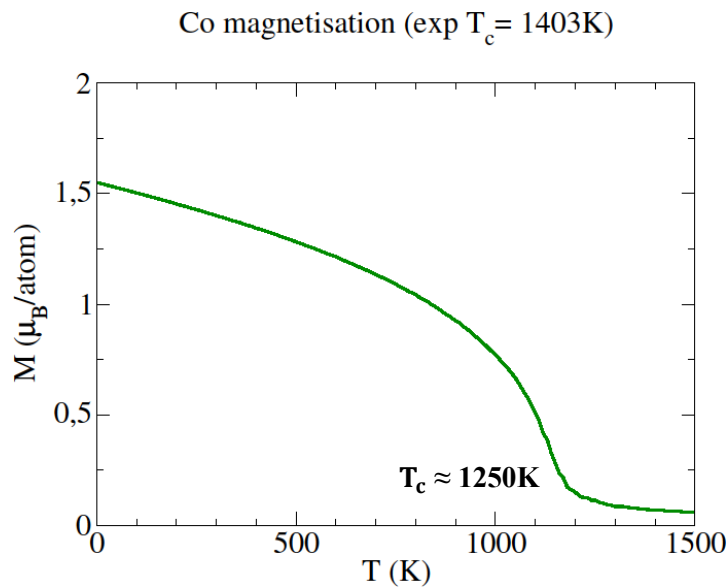


Διάγραμμα 5.5. Στα διαγράμματα α έως δ παρουσιάζεται η ενέργεια αλληλεπίδρασης  $J_{ij}$  ανά άτομο συναρτήσει της απόστασης για τα άτομα του κάθε υλικού (απόσταση έως δύο πλεγματικές σταθερές). Για τα Ni και Co φαίνεται η ενέργεια αλληλεπίδρασης μέχρι και τους 8<sup>ους</sup> γείτονες ενώ για το Fe μέχρι τους 6<sup>ους</sup>.

Οι αλληλεπιδράσεις υπολογίστηκαν μέσω της LKAG στην περίπτωση του απλού μοντέλου του Heisenberg για απόσταση μεταξύ των ατόμων μέχρι δύο πλεγματικές σταθερές. Παρατηρείται ότι στο Fe η μεγαλύτερη συνεισφορά προέρχεται από τους 1<sup>ους</sup> αλλά και από τους 2<sup>ους</sup> γείτονες, ενώ στο Co κυρίως από τους 1<sup>ους</sup>. Στο Ni η συνεισφορά προέρχεται κυρίως από τους 1<sup>ους</sup> και 3<sup>ους</sup> γείτονες. Τα δεδομένα που εξάχθηκαν από τη μέθοδο απειροστών στρωφών LKAG για τα Fe, Co και Ni εισάχθηκαν στον αλγόριθμο Metropolis της μεθόδου Monte Carlo μέσω της οποίας υπολογίστηκε η μαγνήτιση και των τριών υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας.



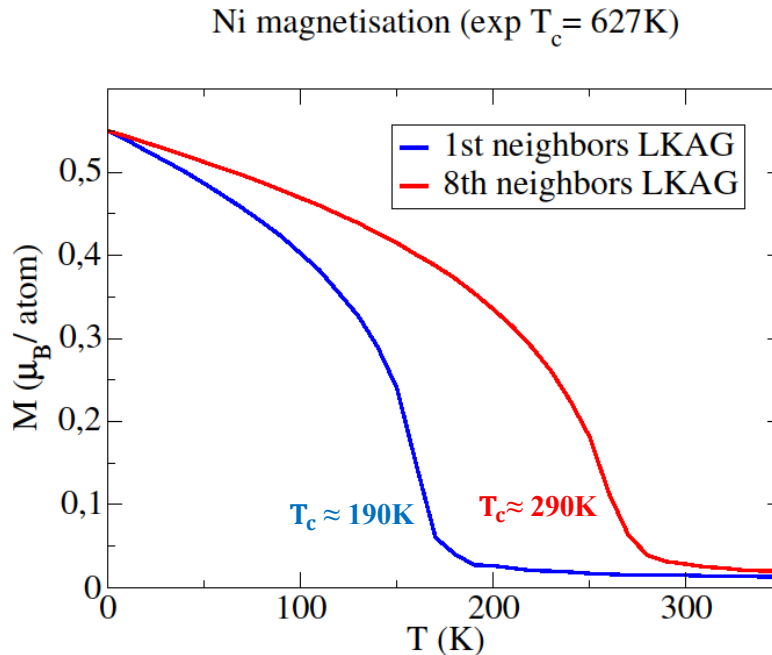
Διάγραμμα 5.6. Καμπύλη μαγνήτισης Fe μέσω της μεθόδου LKAG λαμβάνοντας υπόψιν μέχρι και τους 6<sup>ους</sup> γείτονες.



Διάγραμμα 5.7. Καμπύλη μαγνήτισης Co μέσω της μεθόδου LKAG λαμβάνοντας υπόψιν μέχρι και τους 8<sup>ους</sup> γείτονες.

Παρατηρείται ότι μέθοδος των απειροστών στροφών LKAG είναι ικανοποιητική για τα Fe και Co, δεδομένου ότι η θερμοκρασία Curie η οποία υπολογίστηκε μέσω του σημείου καμπής των διαγραμμάτων μαγνήτισης προσεγγίζει αρκετά τις πειραματικά μετρούμενες τιμές. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία Curie μέσω των υπολογισμών για τη μέθοδο LKAG προκύπτει  $T_c^{Fe} \approx 1100K$  και  $T_c^{Co} \approx 1250K$  για τα Fe και Co αντίστοιχα, ενώ οι πειραματικά μετρούμενες τιμές είναι  $T_c^{Fe,exp} \approx 1043K$  και  $T_c^{Co,exp} \approx 1403K$ .

Η απόκλιση της θερμοκρασίας Curie που προκύπτει μέσω των υπολογισμών από την πειραματικά μετρούμενη οφείλεται κατά κύριο λόγο στον αριθμό των γειτόνων που λήφθηκαν υπόψιν κατά τους υπολογισμούς.



Διάγραμμα 5.8. Καμπύλη μαγνήτισης Ni μέσω της μεθόδου LKAG λαμβάνοντας υπόψιν μέχρι και τους 1<sup>ους</sup> και μέχρι τους 8<sup>ους</sup> γείτονες.

Στο διάγραμμα 5.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας που προέκυψαν για τα αποτελέσματα που παράχθηκαν μέσω της μεθόδου LKAG λαμβάνοντας υπόψιν μέχρι τους 1<sup>ους</sup> γείτονες (μπλε γραμμή) και μέχρι τους 8<sup>ους</sup> γείτονες (κόκκινη γραμμή). Παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις η κρίσιμη θερμοκρασία που προκύπτει από τους υπολογισμούς αποκλίνει κατά ένα παράγοντα 2 στην περίπτωση που λαμβάνονται υπόψιν μέχρι οι 8<sup>οι</sup> γείτονες και κατά παράγοντα 3 όταν λαμβάνονται υπόψιν μόνο οι 1<sup>οι</sup> γείτονες.

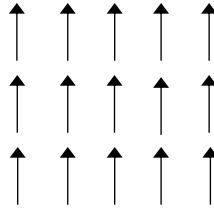
Λόγω όλων των παρατηρήσεων που αναφέρθηκαν κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης των διαμηκών διακυμάνσεων στο Ni κατά τη μετάβαση του από τη βασική σε κάποια διεγερμένη κατάσταση δεδομένου ότι η μέθοδος των απειροστών στροφών φαίνεται να μην εξηγεί και τόσο καλά τη συμπεριφορά του Ni. Δεδομένης της κλίμακας της ενέργειας διέγερσης του Ni θεωρήθηκε ότι οι διαμήκεις διακυμάνσεις, οι οποίες δε λαμβάνονται υπόψιν στη μέθοδο LKAG, παίζουν καθοριστικό ρόλο στο Ni.

Δεδομένου ότι ο κώδικας JuKKR δεν περιείχε τη δυνατότητα μεταβολής του μήκους της μαγνητικής ροπής κατά τους υπολογισμούς CDFT, έγινε η τροποποίηση του και η προσθήκη του όρου του δυναμικού που περιεγράφηκε στο κεφάλαιο 4.2.1 ο οποίος επιτρέπει τη μεταβολή του μήκους των μαγνητικών ροπών.

Για τη περαιτέρω μελέτη του Ni (κρυσταλλική δομή fcc), θεωρήθηκε ένα supercell 32 ατόμων διάστασης  $2 \times 2 \times 2$  πλεγματικές σταθερές στο οποίο εφαρμόστηκαν περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Ο λόγος που επιλέχθηκε το supercell να αποτελείται από 32 άτομα και όχι λιγότερα, ήταν για να υπάρχει μικρότερη συσχέτιση μεταξύ των ατόμων, η οποία θα ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση των λιγότερων ατόμων λόγω των συνοριακών συνθηκών που επιβλήθηκαν.

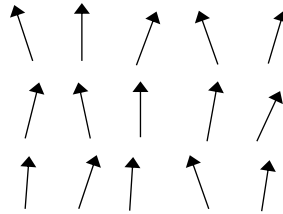
Μέσω της μεθόδου KKR στο πλαίσιο της CDFΤ, με συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχετισμού LSDA με παραμετροποίηση των Vosko, Wilk και Nussair [26], έγινε υπολογισμός της ενέργειας, της μαγνήτισης και της πυκνότητας κάθε διαφορετικού συστήματος-snapshot του Ni καθώς και η μαγνήτιση κάθε ατόμου. Εφαρμόζοντας συνδέσμους με τη μορφή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (του οποίου το μέτρο είναι ίδιο για κάθε άτομο, αλλά διαφοροποιείται η κατεύθυνση), η μαγνητική ροπή κάθε ατόμου μέσα στο supercell στρέφεται κατά μία γωνία και αλλάζει το μέτρο της. Αυτό ορίζει μία μαγνητική κατάσταση την οποία ονομάζουμε snapshot και είναι χαρακτηριστική της εκάστοτε διαταραχής των μαγνητικών ροπών.

Πιο συγκεκριμένα, υπολογίστηκε η ολική ενέργεια,  $\Delta E$ , για 320 διαφορετικά στιγμιότυπα, δηλαδή για 320 διαφορετικές διεγερμένες καταστάσεις. Η μορφή που είχε η αρχική κατάσταση του supercell φαίνεται στην Εικόνα 5.1.



Εικόνα 5.1. Αρχική κατάσταση του supercell με τις μαγνητικές ροπές να είναι προσανατολισμένες όλες προς την ίδια διεύθυνση.

Ένα στιγμιότυπο μίας διεγερμένης κατάστασης του supercell της Εικόνας 5.1 θα μπορούσε να είναι το εξής



Εικόνα 5.2. Κάποια διεγερμένη κατάσταση του supercell με τις μαγνητικές ροπές να είναι προσανατολισμένες σε διαφορετικές διευθύνσεις και με το μήκος τους να έχει μεταβληθεί.

Εφαρμόστηκε εγκάρσιο μαγνητικό πεδίο μέτρου 0.5mRyd σε τυχαίες διευθύνσεις πάνω στο επίπεδο xy (τυχαία γωνία  $\varphi$ ) σε καθένα από τα 32 άτομα. Στη συνέχεια μέσω του τροποποιημένου κώδικα ο οποίος επιλύει την εξίσωση Kohn-Sham όπως αυτή διαμορφώθηκε με τον επιπρόσθετο όρο (εξίσωση (4.2.2.3)) υπολογίστηκε η ενέργεια διαφορετικά διεγερμένων καταστάσεων. Κάθε διεγερμένη κατάσταση χαρακτηρίζεται από μία διαφορετική ακολουθία μαγνητικών ροπών οι οποίες διαφέρουν κατά τη γωνία στροφής αλλά και το μέτρο μαγνητικής ροπής κάθε ατόμου.

Με την εφαρμογή του πεδίου, οι μαγνητικές ροπές των ατόμων απέκτησαν γωνίες  $\theta$  και  $\varphi$  και μέτρα διαφορετικά μεταξύ τους. Τυπικά, οι γωνίες  $\theta$  ήταν της τάξης των  $25^\circ$  και το μέτρο των μαγνητικών ροπών μεταβλήθηκε κατά 22%.



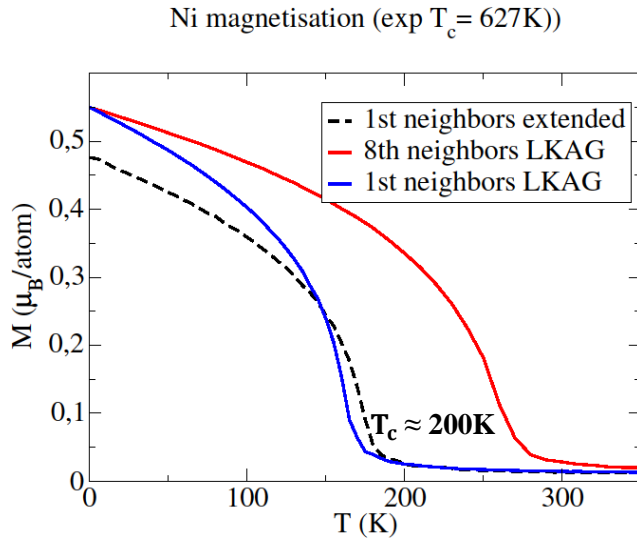
Κατάσταση, i	Ακολουθία μαγνητίσεων, { $\underline{m}_n$ }	Ενέργεια συστήματος, $\Delta E(i)$
1	$\underline{m}_1, \underline{m}_2, \dots, \underline{m}_{32}$	$\Delta E(1)$
2	$\underline{m}_1, \underline{m}_2, \dots, \underline{m}_{32}$	$\Delta E(2)$
3	$\underline{m}_1, \underline{m}_2, \dots, \underline{m}_{32}$	$\Delta E(3)$
..	..	..

Πίνακας 5.2. Πίνακας αναπαράστασης των υπολογισμών που έγιναν.

Δημιουργήθηκαν 320 διαφορετικές διεγερμένες καταστάσεις και μέσω του τροποποιημένου προγράμματος υπολογίστηκε η ενέργεια και η μαγνήτιση των καταστάσεων αυτών. Στη συνέχεια υπολογίστηκε η διαφορά  $E_{\text{CDFT}}^0 - E_{\text{DFT}}^0 \equiv \Delta E[\{\underline{m}_n\}]$ , όπου  $E_{\text{CDFT}}^0$  η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης και  $E_{\text{DFT}}^0$  η ενέργεια της βασικής κατάστασης. Η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης υπολογίστηκε μέσω της μεθόδου CDFT, ενώ της βασικής μέσω της μεθόδου DFT. Έπειτα υπολογίστηκε η διαφορά  $\Delta E = E_{\Delta K} - E_{\text{PK}}$ , όπου  $E_{\Delta K}$  η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης και  $E_{\text{PK}}$  η ενέργεια της παραμαγνητικής κατάστασης και έγινε προσπάθεια περιγραφής των αποτελεσμάτων με το μοντέλο που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 4.2.3.

$$\Delta E = - \sum_{ij} J(|\underline{R}_i - \underline{R}_j|) \underline{m}_i \cdot \underline{m}_j + a m_i^2 + b m_i^4$$

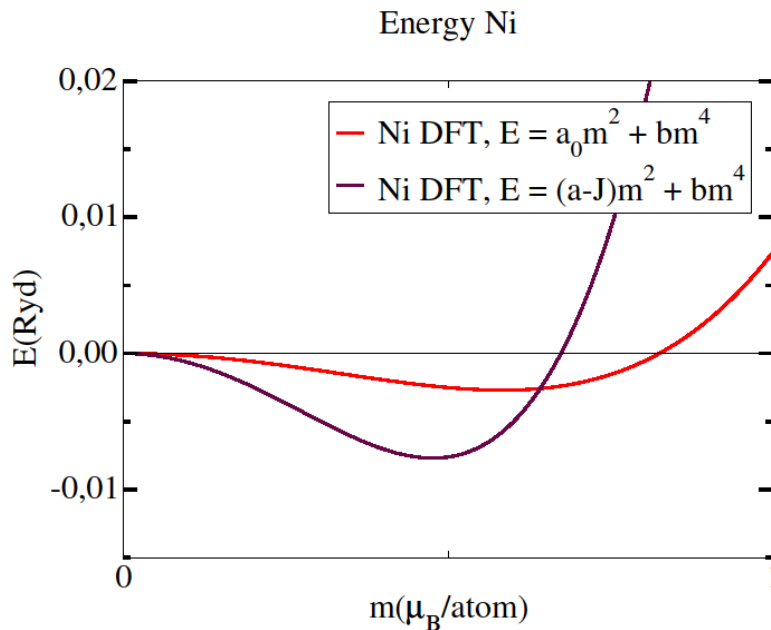
Δεδομένου ότι το μοντέλο αυτό δεν είναι πιστή αναπαράσταση της μεθόδου CDFT, χρειάστηκε να γίνει μία προσαρμογή των παραμέτρων της για να βρεθεί η βέλτιστη δυνατή προσέγγιση. Αυτό έγινε μέσω της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων. Προς τούτο χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας DGELS από τη βιβλιοθήκη LAPACK [2]. Με τον τρόπο αυτό υπολογίστηκαν οι παράμετροι J, a και b της εξίσωσης. Η αλληλεπίδραση J μεταξύ των ατόμων υπολογίστηκε μόνο μέχρι τους 1<sup>ους</sup> γείτονες διότι μέσω της εφαρμογής των περιοδικών συνοριακών συνθηκών στο supercell των 32 ατόμων υπήρχε πρόβλημα υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων για γείτονες πέραν των 1<sup>ων</sup>. Εισάγοντας κατόπιν τα αποτελέσματα αυτά στον αλγόριθμο Metropolis της μεθόδου Monte Carlo υπολογίστηκε η μαγνήτιση του Ni συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 5.9. Συγκριτικά αποτελέσματα της καμπύλη μαγνήτισης Ni μέσω της μεθόδου LKAG υπόψιν μέχρι τους 1<sup>ους</sup> και μέχρι τους 8<sup>ους</sup> γείτονες και μέσω του εκτεταμένου μοντέλου του Heisenberg (extended) μέχρι και τους 1<sup>ους</sup>.

Παρατηρείται ότι υπάρχει παρόμοια συμπεριφορά για τη μαγνήτιση που προήλθε από τα αποτελέσματα μέσω της μεθόδου LKAG με αυτά που υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου CDFT που επιλύει το εκτεταμένο μοντέλο Heisenberg. Παρόλα αυτά, και οι δύο προσεγγίσεις δεν υπολογίζουν σωστά τη θερμοκρασία Curie. Επομένως σε πρώτη προσέγγιση η υπόθεση ότι οι διαμήκεις διακυμάνσεις είναι αυτές που διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στις διεγέρσεις του Ni φαίνεται να αποτυγχάνει δεδομένου ότι δεν προσεγγίζει καλύτερα τη θερμοκρασία Curie συγκριτικά με το μοντέλο LKAG που λαμβάνει υπόψιν μόνο εγκάρσιες διακυμάνσεις.

Τέλος, στο διάγραμμα 5.10 παρουσιάζεται η καμπύλη της ενέργειας για το Ni συναρτήσει της μαγνήτισης βάσει των δύο διαφορετικών μοντέλων. Με κόκκινο έχει σημειωθεί η καμπύλη που προέκυψε μέσω της μεθόδου LKAG όπως περιεγράφηκε παραπάνω και με μωβ όπως προέκυψε από το supercell των 32 ατόμων.



Διάγραμμα 5.10. Καμπύλες ενέργειας Ni προσαρμοσμένες βάσει δύο διαφορετικών μοντέλων. Η κόκκινη καμπύλη έχει προσαρμοστεί σύμφωνα με το μοντέλο  $E = a_0 m^2 + b m^4$  για συγγραμικές μαγνητικές ροπές ενώ η μωβ σύμφωνα με το εκτεταμένο μοντέλο του Heisenberg για μη συγγραμικές μαγνητικές ροπές.

Παρατηρείται ότι υπάρχει κάποια διαφορά μεταξύ των δύο καμπυλών, αλλά η τάξη μεγέθους μαγνητικής ροπής στο ελάχιστο καθώς και η θέση του ελαχίστου είναι παρόμοιες.

## Κεφάλαιο 6.

### Συμπεράσματα

Λαμβάνοντας υπόψιν και τις διαμήκεις διακυμάνσεις παρατηρήθηκε ότι δεν παρουσιάζεται κάποια σημαντική βελτίωση της περιγραφής διεγερμένων καταστάσεων του Ni. Παρόλα αυτά είναι κάτι το οποίο τίθεται υπό περαιτέρω εξέταση. Πιθανές διορθώσεις που θα μπορούσαν να γίνουν για τη διόρθωση των αποτελεσμάτων είναι οι εξής:

- Η δημιουργία συσχετισμένων διεγερμένων καταστάσεων του υλικού. Η κατασκευή των διεγερμένων καταστάσεων έγινε εφαρμόζοντας τυχαία μαγνητικά πεδία σε κάθε άτομο του υλικού. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του μήκους αλλά και τη στροφή κατά μία τυχαία γωνία της μαγνήτισης. Στην πραγματικότητα, μέσα σε ένα υλικό η κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής κάθε ατόμου δεν είναι ανεξάρτητη από τις υπόλοιπες, αλλά υπάρχει κάποιος συσχετισμός μεταξύ γειτονικών μαγνητικών ροπών ο οποίος δε λήφθηκε υπόψιν στον τρόπο με τον οποίο δημιουργήθηκαν στην παρούσα εργασία οι διεγερμένες καταστάσεις. Η δημιουργία διεγερμένων καταστάσεων με άτομα που συσχετίζονται μεταξύ τους μπορεί να δημιουργηθεί μέσω μιας επαναληπτικής διαδικασίας, λαμβάνοντας το συσχετισμό ως αποτέλεσμα της μεθόδου Monte Carlo και επανατροφοδοτώντας τον στη μέθοδο CDFT, παράγοντας νέες τιμές J οι οποίες επανατροφοδοτούνται στη μέθοδο Monte Carlo, κ.ο.κ.
- Εφαρμογή ισχυρότερων μαγνητικών πεδίων σε τυχαίες διευθύνσεις. Τα πεδία που εφαρμόστηκαν ήταν μέτρου 0.5 mRyd με διεύθυνση πάνω στο επίπεδο xy. Η τυχειότητα στη διεύθυνση εφαρμογής των μαγνητικών πεδίων καθώς και η μεγαλύτερη μεταβολή του μήκους των μαγνητικών ροπών ίσως δημιουργούσαν μία πιο αντιπροσωπευτική διεγερμένη κατάσταση κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία.
- Κατασκευή μεγαλύτερου supercell. Αντί για ένα supercell από 32 άτομα να κατασκευαστεί ένα supercell από 108 άτομα. Αυτή η προσέγγιση θα έδινε τη δυνατότητα μελέτης και αλληλεπιδράσεων πέρα από τους 1<sup>ους</sup> γείτονες.
- Άλλο μοντέλο προσαρμογής των αποτελεσμάτων. Προσθήκη όρων μεγαλύτερης από 4<sup>ης</sup> τάξης στο επαυξημένο μοντέλο του Heisenberg.

# Βιβλιογραφία

- [1] The full-potential relativistic KKR Green function code Jukkr, <https://jukkr.fz-juelich.de/>
- [2] <https://www.netlib.org/lapack/lug/node27.html>
- [3] [https://en.wikipedia.org/wiki/Stoner\\_criterion](https://en.wikipedia.org/wiki/Stoner_criterion)
- [4] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A.I. Lichtenstein, “First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method”, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [5] U. von Barth and L. Hedin, “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i”, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
- [6] D. S. G. Bauer, “Development of a relativistic full-potential first-principles multiple scattering Green function method applied to complex magnetic textures of nanostructures at surfaces”, PhD thesis (RWTH Aachen, 2013).
- [7] P. Bruno, “Exchange Interaction Parameters and Adiabatic Spin-Wave Spectra of Ferromagnets: A “Renormalized Magnetic Force Theorem””, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 087205 (2003).
- [8] D.M. Ceperley and B.J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [9] P. Dederichs, B. Drittler, and R. Zeller, “A Full-Potential KKR Green’s Function Method for Impurities in Metals”, *MRS Proceedings* 253, 185 (1991).
- [10] E. N. Economou, “Greens Functions in Quantum Physics”, New York: Springer (1979).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [12] H. Ibach and H. Lüth, “An Introduction to Principles of Materials Science”, 4<sup>th</sup> Edition (Springer, 2009).
- [13] W. Kohn and N. Rostoker, “Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium”, *Phys. Rev. B* **94**, 1111 (1954).
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138 (1965).
- [15] J. Koringa, “On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal”, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [16] D.P. Landau and K. Binder, “A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics”, Cambridge University Press (2000).
- [17] M. Levy, “Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 76(12), 6062–6065 (1979).

- [18] A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, and V.A. Gubanov, “Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys”, *J. Magn. Magn. Mater.* **67** 65 (1987).
- [19] P. Mavropoulos and N. Papanikolaou, “The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green function method I. Electronic structure of periodic systems”, in *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, edited by J. Grotendorst, S. Blügel, and D. Marx, NIC Series vol 31 (John von Neumann Institute for Computing, Forschungszentrum Jülich, 2006), pp. 131-158.
- [20] P. Mavropoulos, “Multiscale Modelling of Magnetic Materials: From the Total Energy of the Homogeneous Electron Gas to the Curie Temperature of Ferromagnets” published in *Multiscale Simulation Methods in Molecular Sciences*, J. Grotendorst, N. Attig, S. Blügel, D. Marx (Eds.), Institute for Advanced Simulation, Forschungszentrum Jülich, NIC Series, Vol. 42, ISBN 978-3-9810843-8-2, pp. 271-290, 2009.
- [21] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, “Calculated electronic properties of metals” (Pergamon, New York 1978).
- [22] A. Oswald, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 1247 (1986); N. Stefanou and N. Papanikolaou, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 5663 (1993).
- [23] N. Papanikolaou, R. Zeller, and P. H. Dederichs, “Conceptual improvements of the KKR method”, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2799 (2002).
- [24] N. Stefanou, and R. Zeller, “Calculation of shape-truncation functions for Voronoi polyhedra”, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, pp 7599-7606 (1991).
- [25] S.V. Tyablikov, “Methods of Quantum Theory of Magnetism” (Plenum Press, New York (1967).
- [26] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can.*, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [27] R. Zeller, Private notes (2011).
- [28] B. C. Zimmermann, “Ab initio of description of transverse transport due to impurity scattering in transition-metals”, PhD thesis (RWTH Aachen, 2014).

