

*Spin-orbita elkarrekintza eta
trukatzeko-korrelazio eremu eskalar
eta bektorialaren ab-initio
kalkuluak LAPW metodoaren
bidez: Bismutoaren adibidea*

Gratu Amaierako Lana

Jon Lafuente Bartolomé

Zuzendariak:

Idoia Garcia de Gurtubay Gállego eta Asier Eiguren Goienetxea

2014ko ekainaren 23an

Gaien Aurkibidea

Sarrera	1
1 Oinarri Teorikoa	3
1.1 Funtsezko hamiltondarra	3
1.1.1 Ioi finkoen hurbilketa	4
1.2 Dentsitatearen Funtzionalaren Teoria (DFT)	4
1.2.1 Hohenberg-Kohn (HK) formulazioa	5
1.2.2 Kohn-Sham (KS) ekuazioak	5
1.2.3 Tokian-tokiko dentsitatearen hurbilketa (LDA) eta Gradiente orokorren hurbilketa (GGA)	8
1.2.4 Spinore orokorraren DFT	9
1.2.5 Kohn-Sham ekuazioen ebazpen numerikoa	10
1.3 Linearizatutako uhin lau zabalduen oinarria (LAPW)	11
1.3.1 Elkarrekiko espazioa eta uhin lauen oinarria	11
1.3.2 Uhin lau zabalduen oinarria (APW)	12
1.3.3 Linearizatutako uhin lau zabalduen oinarria (LAPW)	14
1.4 Spin-orbita elkarrekintza	15
1.4.1 Dirac-en ekuazioaren garapena potentzial zentrolean	15
1.4.2 Spin-orbitaren inplementazioa. Bigarren bariazionalaren metodoa.	16
2 Bismuto kristalinoaren propietate elektronikoen <i>ab-initio</i> kalkulua. Spin-orbita elkarrekintza.	19
2.1 Sarrera	19
2.2 Egitura atomikoa	19
2.3 Konbergentziaren azterketa	20
2.4 Emaitzak	22
2.4.1 Karga dentsitatea	22
2.4.2 Banda egitura eta egoeren dentsitatea	25
2.4.3 Fermi-ren gainazala	28
2.4.4 Trukatze-korrelazio eremu bektoriala	29
3 Ondorioak	31
Bibliografia	33

Sarrera

Mekanika kuantikoak eskala atomikoan elektroiei eta ioientzat emandako oinarriko ekuazioetatik abiatuz, edozein materialek eskala mikroskopiko edo makroskopikoan erakutsiko lituzkeen propietateak ondorioztatzean dago materia kondentsatuaren fisika teorikoaren erronka nagusia. Aurreko mendeko 60. hamarkadatik aurrera noranzko honetan eman diren aurrerapausu teorikoak, eta azkeneko urteetako ordenagailuen eta metodo konputazionalen garapen ikaragarriak, funtsezkoak izan dira zenbait materialek erakusten dituzten ezaugarri bitxiak ulermenean, eta hauen aplikagarritasun teknologikoan. Hala ere, batzuetan, mekanika kuantiko ez-erlatibistak emandako ekuazioak ez dira gai solido batzuen deskribapen egoki bat emateko, eta, kasu hauetan, elektroiek solidoan duten higidura erlatibistaren eraginez agertzen diren efektuak kontuan hartu beharko ditugu; ez hori bakarrik, kalkulu praktikoak egitean efektu hauek ahalik eta era efizienteenean inplementatu beharko ditugu, emaitza zehatz eta azkarrak lortzeko.

Gradu amaierako lan honetan, LAPW metodoa aztertu da solidoen propietate elektronikokoak era teorikoan ikertzeko eta efektu erlatibistek hauengan duten eragina zenbatesteko tresna teoriko bezala. Konkretuki spin-orbita elkarrekintzan zentratu gara, eta hau konputazionalki inplementatzeko bigarren bariatzionalaren metodoa aztertu da. Bestalde, Spin-DFT teoriaren barruan spin-orbita kodifikatzen duen trukatzeko-korrelazio eremu bektorialaren azterketa labur bat egin da, ekarpen erlatibista beste ikuspuntu batetik aztertu eta informazio osagarria lortzeko asmoz.

Lanaren edukia hiru zati nagusitan banatu dezakegu. Lehenengoan, solidoen propietate elektronikoen *ab-initio* kalkuluen giltzarri den DFT-ari buruzko oinarri teorikoa eman da, LAPW metodoan zentratuz eta spin-orbita elkarrekintza inplementatzeko moduan sakonduz. Bigarrenean, oinarri teoriko hau praktikan jarri da; LAPW metodoaz baliatzen den kode konputazional bat erabiliz, bismutoaren propietate elektronikoen egindako kalkuluen emaitzak eman eta eztabaidatu dira. Spin-orbita elkarrekintzak propietate hauengan duen eragin nabarmena azpimarratu da, eta, trukatzeko-korrelazio eremu bektorialaren mapa bat egin da, materialaren propietate magnetiko bitxiak azalaratuz. Azkenik, hirugarren atalean, burututako lanaren inguruko hausnarketa bat egin da, lortutako emaitzen ondorioak atera eta lanean zehar ikasitakoa azalduz.

1. Kapituluia

Oinarri Teorikoa

1.1 Funtsezko hamiltondarra

Solidoak, negatiboki kargatutako partikula arinez (elektroiak), eta pisutsuagoak diren positiboki kargatutako partikulez (ioiak), osaturik dauden sistemak dira. Solido baten egoera elektronikoa ezagutzeko, beraz, sistema osatzen duten ioiak eta elektroiak izango dira kontuan hartu beharko direnak. Kontestu honetan, erabili beharreko formalismoa mekanika kuantikoa da, eta sistema osoari buruzko informazioa lortzeko, gorputz-anitzeko Schrödinger-en ekuazioa ebatzi beharko dugu,

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle . \quad (1.1)$$

Elkarrekintzan dauden elektroi eta ioiez osatutako sistema baten hamiltondar ez erlatibista (unitate atomikoetan ¹) honakoa da,

$$H = \sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_j -\frac{\nabla_j^2}{2M_j} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} . \quad (1.2)$$

Adierazpen honetan, lehenengo bi gaiak elektroien eta ioien energia zinetikoak dira, hurrenez hurren. Hirugarrena elektroi-ioi elkarrekintza Coulombearrari dagokiona da, eta azkeneko biak elektroi-elektroi elkarrekintzari eta ioi-ioi elkarrekintzari dagozkienak.

Modu honetara, uhin-funtzio totala elektroi eta ioi guztien posizioen funtzioa izango da,

$$\langle \{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\} | \Psi \rangle = \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) . \quad (1.3)$$

Honela, problema ondo planteatuta dago, baina elektroi-elektroi eta ioi-ioi elkarrekintza akoplatuengatik, 1.2 hamiltondarra ebatzetzina izango da, bai analitikoki baita numerikoki ere (magnitute makroskopikoetan $\sim 10^{23}$ atomo daude solidoan). Ikusiko dugun

¹ $m_e = e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$

bezala, ekuazio hau ebatzi ahal izateko hurbilketak egin beharko ditugu, hiru mailatan: (i) Ioi finkoen hurbilketa egiterakoan, (ii) dentsitatearen funtzionalaren teorian (ingelesez *Density Functional Theory*, DFT) trukatzeko-korrelazio (ingelesez, *exchange-correlation*, *xc*) potentziala aukeratzean eta, azkenik, (iii) Kohn-Sham (KS) ekuazioak ebazteko erabiliko dugun linealizatutako uhin lau zabalduen (ingelesez *Linearly Augmented Plane Wave*, LAPW) oinarria ebakitzean.

1.1.1 Ioi finkoen hurbilketa

Ioiak elektroiak baino askoz ere pisutsuagoak dira, eta ondorioz, motelagoak. Hurbilketa onargarria izango da, beraz, ioiek (sarearen bibrazioak direla eta) daukaten energia zinetikoa arbuigarritzat jotzea, elektroienarekin alderatuz. Modu honetara, ioiak espazioan finkoak daudela suposatuko dugu, eta beraz ioien $\{\mathbf{R}\}$ posizioak konstanteak izango dira elektroien uhin funtziorako hemendik aurrera.

Honela, (1.2) hamiltondarraren bigarren gaia anulatzen da, eta azkeneko gaia konstante bat bihurtzen da. Adierazpena honela geratuko da,

$$H = \sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} = T_e + V_{e-oi} + V_{e-e} . \quad (1.4)$$

1.2 Dentsitatearen Funtzionalaren Teoria (DFT)

Ioi finkoen hurbilketarekin, hasierako hamiltondarra asko sinplifikatu dugu, baina ez da nahikoa. V_{e-e} elektroiei elkarrekintza potentziala dela eta, problema oraindik ere ebaztezina da. 60. hamarkadan, P. Hohenberg, W. Kohn eta L.J. Sham-ek ikuspuntu berri batetik begiratu zuten problema hau: Elkarrekintzan dauden elektroiei anitzeko sistema zuzenean aztertu beharrean, elektroiei bakarreko sistema baliokide bat eraiki daiteke, non elektroia potentzial efektibo baten barnean higituko den. Potentzial efektibo horrek deskribatu beharko ditu, benetako sistemaren elektroiei jasaten dituzten elkarrekintzak (bai nukleoekin bai beste elektroiekin) ematen dituzten ekarpen guztiak. Sistema baliokide horren, eta benetako sistemaren arteko parekotasunak aztertzeke, aldiz, ez da gorputz-anitzen Schrödinger-en uhin funtzioa begiratu behar. Sistema baliokidetik lortu eta benetako sistemara eraman dezakegun informazioa, uhin-funtzioan egon beharrean, n elektroiei dentsitatean dago, eta hau izango da oinarritzeko aldagaia. N elektroiei dituen sistemaren elektroiei-dentsitatea honela definitzen da,

$$n = N \int |\Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)| \times d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N . \quad (1.5)$$

1.2.1 Hohenberg-Kohn (HK) formulazioa

1964an, P. Hohenberg eta W. Kohn-ek argitaratutako artikulu batean [1], ikuspuntu hau formalizatu zuten, literaturan era desberdinetan berridatzi diren bi teorema nagusi enuntziatu eta frogatuz:

1. Teorema. $n(\mathbf{r})$ dentsitatea oinarrizko aldagai bezala: *Elkarrekintzan eta $v_{ext}(\mathbf{r})$ kanpo-potentzial baten eraginpean dauden partikulez osatutako sistema batean, oinarritzko egoeraren $n(\mathbf{r})$ elektro-dentsitateak guztiz zehazten du $v_{ext}(\mathbf{r})$ kanpo-potentzial hau.*

Modu honetara, $n(\mathbf{r})$ oinarrizko egoeraren dentsitateak hamiltondar osoa definituko du, eta beraz, sistemaren propietate elektroniko guztiak bertatik zehaztu ahal izango ditugu (horregatik esango dugu $n(\mathbf{r})$ dentsitatea *oinarrizko aldagaia* izango dela).

2. Teorema. Hohenberg-Kohn printzipio bariazionala: *Sistemaren energia osoa, oinarritzko egoeraren dentsitatearen funtzionala da,*

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] , \quad (1.6)$$

*eta hau minimizatzen duen $n(\mathbf{r})$ dentsitatea izango da oinarritzko egoerari dagokion dentsitate zehatza. Energiaren minimoa sistemaren oinarritzko energia izango da.*²

Laburbiltzeko: printzipio bariazionala erabiliz, dentsitate posible guztietatik energia minimizatzen duena lortu dezakegu. Hau izango da sistemaren oinarritzko egoeraren dentsitatea, eta, 1. teoremari jarraituz, dentsitate honetatik printzipioz sistemaren edozein propietate ondorioztatu ahal izango dugu, oinarritzko egoeran.

1.2.2 Kohn-Sham (KS) ekuazioak

Teorema hauek argitaratu eta urtebete beranduago (1965), W. Kohn berak eta L.J Sham-ek proposatutako ekuazio autobateragarri batzuen bitartez (Kohn-Sham ekuazioak), DFT-ari erabilgarritasun praktikoa eman zioten, $n(r)$ dentsitatea lortzeko prozedura praktikoa bat garatuz [2].

Honetarako, Hartree 1928an atomo elektroianitzen egitura elektronikoa era hurbilduan azaltzeko aurkeztu zituen ekuazioetan oinarritu ziren [3], eta antzerako jokaera bat inplementatzen saiatu ziren DFT-aren barnean. Elkarrekintzan dauden elektroiez osatutako sistemaren baliokide bezala, elkarrekintzarik gabe eta v_{eff} potentzial efektibo batean murgilduta higitzen den elektro bakarreko sistema planteatu dezakegu; honi dagokion Schrödingeren itxurako ekuazioa ebatziz, eta bertatik lortutako elektro-bakarreko φ_j autofuntzioetatik abiatuz, benetako sistema osoaren $n(\mathbf{r})$ dentsitate banaketa lortu dezakegu, prozedura autobateragarri bat erabiliz [4].

² $F[n(\mathbf{r})]$ funtzionala orokorra izango da, elkarrekintzan dauden elektroiez osatutako eta $n(\mathbf{r})$ dentsitatea duen edozein sistemarentzat: $F[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})]$

Hasteko, elektroien arteko elkarrekintzarik ez dagoen ($V_{e-e} = 0$) eta $v(\mathbf{r})$ kanpo potentzial baten pean dagoen sistema hipotetiko batean, HK printzipio bariasionaleko energiaren adierazpenak honako itxura izango du,

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[n(\mathbf{r})] \geq E_0 , \quad (1.7)$$

non $T_s[n(\mathbf{r})]$ gaia, oinarritzko egoerako $n(\mathbf{r})$ dentsitate banaketa duten elkarrekintzarik gabeko elektroien energia zinetikoa den. Honelako sistema batentzat, oinarritzko egoerako $n(\mathbf{r})$ dentsitate banaketa lortu dezakegu, ondorengo partikula bakarreko eta elkarrekintzarik gabeko ekuazioan φ_j autofuntzioak eta ϵ_j autobalioak kalkulatu,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) - \epsilon_j \right\} \varphi_j(\mathbf{r}) = 0 , \quad (1.8)$$

eta

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (1.9)$$

izanik, non $\varphi_j(\mathbf{r})$ direlakoak (1.8) ekuazioaren lehenengo N autoegoerak diren, N betetako egoeren kopurua izanik.

Elkarrekintzan dauden sistemara bueltatuz, (1.6) ekuazioan agertzen den $F[n(\mathbf{r})]$ funtzionalak ondorengo itxura izatea proposatu zuten,

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] . \quad (1.10)$$

Adierazpen honetan $T_s[n(\mathbf{r})]$ gaia elkarrekintzarik gabeko elektroientzat energia zinetikoaren funtzionala izango da. Bigarren gaia Hartree-ren garapenean agerzen zenaren antzekoa da. Gai honek, sistema osatzen duten elektroien arteko elkarrekintza Coulombearra hartzen du barnean. Azkenik, trukatzeko-korrelazio (xc) gaia dugu, Hartree-ren gaiak kontuan hartzen ez dituen gorputz-anitzeko elkarrekintza efektuak barne hartzen dituena. Honela, elkarrekintzan dauden elektroien sistemarentzat, HK printzipio bariasionaleko ondorengo itxura hartuko du,

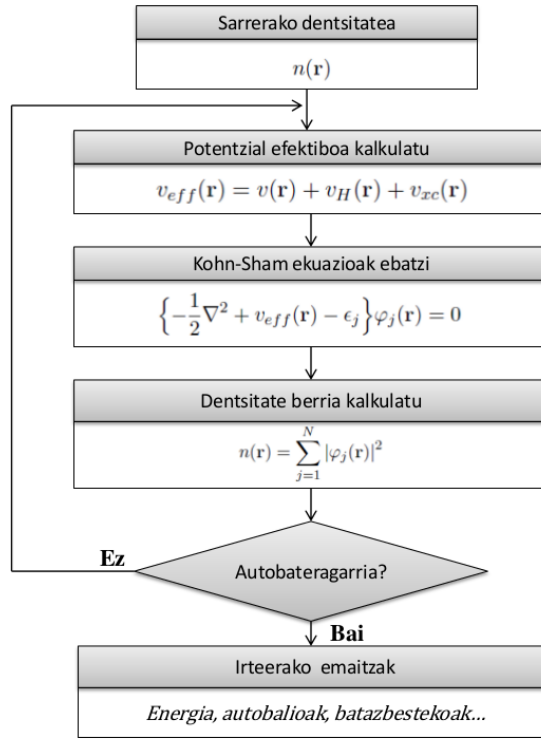
$$E[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \geq E_0 . \quad (1.11)$$

(1.11) ekuazioari dagozkion Euler-Lagrange ekuazioak idazten baditugu, eta (1.7) ekuazioari dagozkienekin konparatzen baditugu, ikusten dugu (1.11) adierazpena elkarrekintzan ez dauden elektroien sistema bati dagokiona dela, non elektroiak v_{eff} potentzial efektibo batean mugitzen diren. Potentzial efektibo honen adierazpena ondorengo dela ikusten da,

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} , \quad (1.12)$$

edo, gaiak identifikatuz,

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) , \quad (1.13)$$



1.1. IRUDIA: KS ekuazioen soluzioak lortzeko prozesu autobateragarriaren eskema.

non $v(\mathbf{r})$ kanpo potentziala den, bigarren gaiari (v_H) Hartree-ren potentziala deritzon eta hirugarren gaiari (v_{xc}) trukatzeko-korrelazio potentziala deritzon. Modu honetara, ondorioztatu dezakegu energia minimizatzen duen $n(\mathbf{r})$ oinarriko egoeraren dentsitate banaketa, ondorengo partikula bakarreko ekuazio diferentziala ebatziz lor dezakegula,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_j \right\} \varphi_j(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.14)$$

non betetako N egoera dituen sistema batentzat,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (1.15)$$

izango den, φ_j direlakoak (1.14) ekuazioko lehenengo N autoegoerak izanik.

Ikusten dugun bezala, problema autobateragarri baten aurrean gaude. Soluzioek (φ_j) ekuazioa bera definitzen dute (v_H eta v_{xc}) eta ekuazioa ezin da idatzi honen ebazpena eza-gutu arte. Arazo honetatik irtetzeko, prozesu iteratibo bat planteatzen da (ikusi 1.1 irudia). Hasteko, probazko $n(\mathbf{r})$ batekin hasiko gara, eta honekin v_H -a eta v_{xc} -a kalkulatu. Gero, (1.14) ekuazio diferentziala ebatzi beharko dugu eta $n(\mathbf{r})$ berri bat lortu (1.15) ekuaziotik. Lortutako $n(\mathbf{r})$ -a hasierakoaren desberdina bada, iteratzen jarraitu beharko dugu autobateragarritasuna lortu arte.

Orain arte azaldu dugun DFT teoria eta Kohn-Sham formulazioa, $n(\mathbf{r})$ dentsitate banaketa lortzeko eta egitura elektronikoa ikuspuntu honetatik aztertzeko garapen matematiko zehatza izan da, oinarriko egoerarentzat. Hasieran egin dugun ioi-finkoen hurbilketa gain, ez dugu beste hurbilketarik egin. Baina, orain arte gorputz-anitzeko elkarrekintza azaltzeko sartu dugun E_{xc} funtzionala ezaguntzat jo dugu, eta hau ez da egia. Puntu honetan egin beharko dugu hasieran aipatutako bigarren hurbilketa, E_{xc} gaiaren adierazpen hurbildua eman beharko baitugu, zehatzaren faltan. Hurrengo atalean, orokorrean erabilienak diren eta lan honetan kontsideratu diren tokian-tokiko dentsitatearen hurbilketa (ingelesez, *Local-Density Approximation*, LDA) eta gradiente orokorraren hurbilketa (ingelesez, *General Gradient Approximation*, GGA) adierazpen hurbilduak azalduko dira era laburrean.

1.2.3 Tokian-tokiko dentsitatearen hurbilketa (LDA) eta Gradiente orokorraren hurbilketa (GGA)

$E_{xc}[n]$ funtzionalaren adierazpen hurbilduetatik sinpleena, eta kasu askotan erabilgarriena, tokian-tokiko dentsitatearen hurbilketa (LDA) izenekoa da,

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d^3r , \quad (1.16)$$

non ϵ_{xc} gaiak partikulako trukatzeko-korrelazio energia adierazten duen, n dentsitateko elektroi-gas homogeneo batentzat [2, 4]. Hau da, sistemaren trukatzeko-korrelazio energia totala (E_{xc}), espazioa bolumen infinitesimala zatituz lor dezakegu, bolumen infinitesimal hauek dentsitate konstantedun elektroi-gas homogeneoz beteta egonik.

Trukatzeko (x) ekarpena ezaguna da elektroi-gas homogeneoarentzat, eta bibliografian aurkitu dezakegu [5]. Korrelazio (c) zatiarentzat parametrizazio desberdinak existitzen dira. Lan honetan erabili den Perdew-Zunger parametrizazioa izan da [6], Monte Carlo metodoak erabiliz lortu zutena [7]. Printzipioz, pentsatu daiteke LDA-k ondo funtzionatuko duela soilik dentsitate aldaketa leuna duten sistemetan. Hala ere, nahiko hurbilketa ona dela ikusten da sistema askotan. Dena den, kasu batzuetan hau ez da nahikoa izango, eta tokian-tokiko hurbilketa hobetu beharko dugu.

LDA-ren hurrengo pausoa, bolumen infinitesimal bakoitzaren ekarpenarentzat, ez bakarrik tokian-tokiko dentsitatea, baizik eta inguruneko dentsitatea ere kontuan hartzea izango litzateke (hurbilketa semi-lokala); hau da, dentsitatearen gradiente ere kontuan hartzea. Hurbilketa honen izena gradiente orokorraren hurbilketa (GGA) da:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)d\mathbf{r} . \quad (1.17)$$

Hala ere, beste kasu batzuetan gertatzen den bezala, ez da ezagutzen $f(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)$ -ren adierazpen esplizitu zehatz bat, eta literaturan parametrizazio desberdinak aurkitu daitezke. Lan honetan erabili den E_{xc}^{GGA} funtzionala PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [8] parametrizazioak emandakoa izan da.

1.2.4 Spinore orokorraren DFT

Orain arte garatu dugun Dentsitatearen Funtzionalaren Teorian, ez dugu elektroia-
ren spin askatasun graduarekiko inolako menpekotasunik erakutsi. 1.2.2 atalean garatutako
Kohn-Sham ekuazioetan, ez dago spinarekiko menpekotasuna ematen duen gairik, eta beraz
elektroiaren bi spin egoera posibleak endakatuta agertuko dira. Elektroia-
ren spin-egoera era orokorrean deskribatzen uhin funtzioa, aldiz, bi osagaiko spinore formakoa da,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi^{(+)}(\mathbf{r}) \\ \psi^{(-)}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (1.18)$$

non $\psi^{(+)}(\mathbf{r})$ eta $\psi^{(-)}(\mathbf{r})$ uhin-funtzioaren bi spin egoera posibleak izango diren, norabide
arbitrario batekiko.

U. von Barth eta L. Hedin-ek frogatu zuten bezala [9], Kohn-Sham ekuazioen orokorpe-
nak, spin askatasun graduak kontsideratzen direneko kasurako, uhin-funtzioaren bi osagaien-
tzat akoplatutako bi ekuazioen ebazpena eramaten gaitu. Hauek lortzeko, (1.13) ekuazioko
 v_{eff} potentzial eskalarra spinarekiko menpekotasuna duen 2×2 formako $V_{eff}^{\sigma\sigma'}$ potentzial ma-
trize batengatik ordezkatu beharko dugu, eta (1.15) ekuazioko $n(\mathbf{r})$ elektroi-dentsitate arrunta
 $\rho^{\sigma\sigma'}$ dentsitate-matrize batengatik. Ekuazio akoplatuek hartzen duten forma ondokoa da:

$$\sum_{\sigma'} \left[-\delta_{\sigma\sigma'} \frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{\sigma\sigma'} \right] \psi_j^{\sigma'}(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (1.19)$$

non $\rho^{\sigma\sigma'}$ dentsitate-matrizeak eta $V_{eff}^{\sigma\sigma'}$ potentzial matrizeak ondorengo adierazpena duten
notazio matrizealean, $\boldsymbol{\sigma}$ matrizeak Pauli-ren matrizeak izanik,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [n(\mathbf{r}) \mathbb{1} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r})] \quad (1.20)$$

eta

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [v_{eff}(\mathbf{r}) \mathbb{1} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})]. \quad (1.21)$$

(1.20) adierazpenean agertzen den $n(\mathbf{r})$, (1.15) ekuazioko elektroi-dentsitate arrunta da, eta,
 $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, magnetizazio dentsitatea adierazten duen magnitude bektoriala da,

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_{j,\sigma,\sigma'} \psi_j^{\sigma'}(\mathbf{r})^* \boldsymbol{\sigma}^{\sigma'\sigma} \psi_j^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (1.22)$$

(1.21) adierazpenean agertzen den $v_{eff}(\mathbf{r})$, 1.2.2 ataleko (1.13) potentzial eskalarra da, eta
 $\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})$ trukatzeko-korrelazio eremu bektoriala da, era formalean ondorengo adierazpenak eman-
dakoa [10]:

$$\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})]}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r})}. \quad (1.23)$$

Lan honetan erabili den $E_{xc}[n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})]$ trukatze-korrelazio energia funtzionala, spina polarizatua dagoen kasuetarako LDA-ren zabalpena den tokian-tokiko spin-dentsitatearen hurbilketa (ingelesez, *Local Spin-Density Approximation*, LSDA) [11] izan da.

1.2.5 Kohn-Sham ekuazioen ebazpen numerikoa

Aurreko ataletan DFT-aren garapen orokorra egin dugu, elektroien spin askatasun gradua kontuan hartu gabeko eta elektroien spina polarizatua egon daitekeen kasurako Kohn-Sham ekuazioak orokorki planteatuz. Datozen ataletan ekuazio hauek numerikoki nola ebazten diren ikusiko dugu. Atal honetako garapena elektroien spin askatasun gradua kontuan hartu gabeko kasurako egin da, azalpena sinplifikatzeko. Kontuan hartu behar dugu spina polarizatua egon daitekeen kasuan uhin-funtzioak bi osagaiko spinoreak bihurtuko direla, eta, beraz, matrizeen dimentsioak bikoiztu egingo direla.

Hasteko, behin $E_{xc}[n(r)]$ funtzionalaren adierazpen hurbildua dugula, bai LDA edo bai GGA erabiliz, 1.2.2 atalean planteatutako Kohn-Sham ekuazioak ebazteko moduan gaude,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} - \epsilon_j \right\} \varphi_j^{KS}(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.24)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j^{KS}(\mathbf{r})|^2. \quad (1.25)$$

(1.24) ekuazioa numerikoki ebazteko, φ_j^{KS} funtzioak ϕ_α oinarri finitu batean garatu beharko ditugu (aurrerago azalduko duguna):

$$\varphi_j^{KS} = \sum_{\alpha=1}^M c_\alpha^j \phi_\alpha. \quad (1.26)$$

Garapen honetan, φ_j^{KS} uhin funtzioak dimentsio infinituko Hilbert-en espazio batekoak dira. Beraz, (1.26) batuketan printzipioz $M = \infty$ izan beharko litzateke. Praktikan, funtzio kopuru mugatua duen oinarri bat erabili beharko dugu, eta (1.24) ekuazioa askatzeko ondorengo autobalio problema finitua ebatzi beharko dugu:

$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{c}_j = 0, \quad (1.27)$$

non \mathbf{H} hamiltondarraren matrizea izango den, ϕ_α oinarrian, eta \mathbf{S} gainezarmen matrizea (φ_j^{KS} funtzioak garatzeko aukeratzen den oinarria ortonormala bada $\mathbf{S} = \mathbb{1}$ identitate matrizea izango da). \mathbf{c}_j bektorea (1.26) garapenaren M koefizienteak dituen bektorea izango da, φ_j^{KS} bakoitzarentzat. Bai \mathbf{H} bai \mathbf{S} matrizeak $M \times M$ dimentsioko matrizeak dira. Beraz, gero eta ϕ_α gehiago behar izan φ_j^{KS} uhin-funtzioaren forma hurbildu egokia lortzeko, orduan eta garestiagoa izango da matrizeak diagonalizatzea.

φ_j^{KS} uhin-funtzioak adierazteko erabiltzen dugun oinarriaren arabera, metodo desberdinak sailkatu ditzakegu. Garapen hau ahalik eta zehatzena izatea da helburua (ϕ_α oinarrian egindako garapenak φ_j^{KS} uhin-funtzioaren propietate gehienak barne hartzea), programazio gastuak eta gastu konputazionalak minimizatuz. Hurrengo ataletan lan honetan erabili den linearizatutako uhin lau zabalduen (ingelesez, *Linearly Augmented Plane Wave*, LAPW) oinarria azalduko da. Honetarako, lehenengo uhin lau zabalduen (ingelesez, *Augmented Plane Wave*, APW) metodoa azalduko da, LAPW-ren jatorrizkoa dena, eta gero LAPW-ra hobekuntza egiteko arrazoi nagusiak aipatuko dira.

1.3 Linearizatutako uhin lau zabalduen oinarria (LAPW)

1.3.1 Elkarrekiko espazioa eta uhin lauen oinarria

Aurreko atalean azalduko (1.24)-(1.25) Kohn-Sham ekuazioak, normalean, –uhin funtzioen Fourier-en transformatuak adierazteko erabiltzen den– *elkarrekiko espazioa* deritzon espazioan ebatzen dira. Kristalek espazio errealean daukaten periodikotasunari esker³, elkarrekiko espazioko edozein \mathbf{k}_e puntu ondoko eran idatzi dezakegu:

$$\mathbf{k}_e = \mathbf{k} + \mathbf{G} , \quad (1.28)$$

non $\{\mathbf{G}\}$ bektoreek kristalaren elkarrekiko espazioko sare periodikoa (elkarrekiko sarea) ematen duten⁴; honela, $\{\mathbf{k}\}$ bektore multzoak elkarrekiko espazioko bektore independenteen multzoa adieraziko du, *Brillouin-en lehenengo zonaldea* deiturikoa.

Periodikoa den edozein hamiltondarren autofuntzioek, uhin lauen bidezko garapen zehatza onartzen dute [5]. Gure kasuan, kristalaren periodikotasuna (1.14) ekuazioko v_{eff} potentzialak edukiko du, eta beraz badirudi elkarrekiko espazioan φ_j^{KS} funtzioen garapen sinpleena uhin lauen oinarrian izango dela:

$$|\varphi_{\mathbf{k},n}^{KS}\rangle = \sum_{\mathbf{G}=1}^N c_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k},n} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle , \quad (1.29)$$

$$\varphi_{\mathbf{k},n}^{KS}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k},n}^{KS} \rangle = \sum_{\mathbf{G}=1}^N c_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k},n} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} , \quad (1.30)$$

non n azpi-indizea *banda-indizea* den, \mathbf{k} bakoitzerako (1.24) ekuaziotik lortutako autoegoera desberdinak izendatzen dituen, eta Ω gelaxka unitatearen bolumena den. Adierazpen honetan antzeman dezakegunez, (1.24) ekuazioa Brillouin-en lehenengo zonaldeko \mathbf{k} guztietarako ebatzi beharko dugu printzipioz, nahiz eta praktikan \mathbf{k} puntuen sare bat aukeratuko dugun, aurrerago ikusiko dugun bezala.

³ $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$, non $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, $n_i \in \mathbb{N}$ eta \mathbf{a}_i gelaxka unitateko bektoreak diren.

⁴ $\mathbf{G} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3$, $k_i \in \mathbb{N}$ eta $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ izanik.

Uhin lauen oinarriaren abantailen artean, oinarriaren ortogonaltasuna (eta beraz \mathbf{S} matrizea identitatea egitea, (1.24) ekuazioa sinplifikatuz), eta konputazionalki inplementatzeko erraztasuna daude. Gainera, lehen azaldu den bezala, praktikan oinarria nolabait mozte beharrezkoa izango dugu. Uhin lauen oinarrian erraz egin daiteke hau, (1.29) garapena $|\mathbf{G}| < |\mathbf{G}_{max}|$ betetzen duten \mathbf{G} bektoreetara mugatuz. Hala ere, oinarri honen arazoa φ^{KS} funtzioak era egokian deskribatzeko beharrezkoa den uhin lau kopuruan dago. Potentziala ahula den eremuetan (nukleoetatik urrun), uhin lau gutxirekin ondo deskribatu ahal izango dugu φ^{KS} uhin-funtzioa, hau leuna izango baita. Potentziala bortitzagoa den eremuetan (nukleoetatik hurbil), aldiz, uhin-funtzioa askoz ere oszilakorra da, eta, beraz, uhin lau asko beharko ditugu uhin-funtzioaren deskribapen egoki bat izateko (\mathbf{G}_{max} oso altua). 1.2.5 atalean azaldu bezala, honek \mathbf{H} matrizearen tamaina oso handia izatea egingo du, uhin lauen oinarria ez-efizientea eginez zonalde horietan.

Lan honetan erabili den LAPW oinarrian, uhin lauen zabalkuntza bat planteatzen da, nukleoetatik hurbil (potentziala bortitza den zonaldeetan) uhin-funtzio atomikoak erabiliz oinarri bezala, uhin lauak beharrean. Honela, problemaren ebazpen efiziente bat lortzen da, matrizeen tamaina txikituz (eta beraz konputazio kalkulua murriztuz), baina jatorrizko potentziala (eta beraz sistemari buruzko informazioa) aldatu gabe mantenduz.

1.3.2 Uhin lau zabalduen oinarria (APW)

J.C. Slater-ek 1937an argitaratutako artikulu batean [12], ondorengoa proposatu zuen: Espazioa bi zatitan banatzea. Batetik, gainezartzen ez diren eta nukleoetan zentratuta dauden R^{MT} erradioko “muffin tin” esferak (S), eta, bestetik, esfera hauen arteko zonalde interstiziala (I). Nukleoetatik urrun, elektroiak ia-askeak izango dira, eta beraz, uhin-funtzioa uhin lauekin adieraz dezakegu. Nukleoaren ingururuan, aldiz, potentziala askoz ere bortitzagoa da eta elektroiak atomo isolatuan egongo balitz bezala jokatu du. Zonalde honetan uhin-funtzioa funtzio atomikoetan garatuko dugu (ikusi 1.2 irudia).

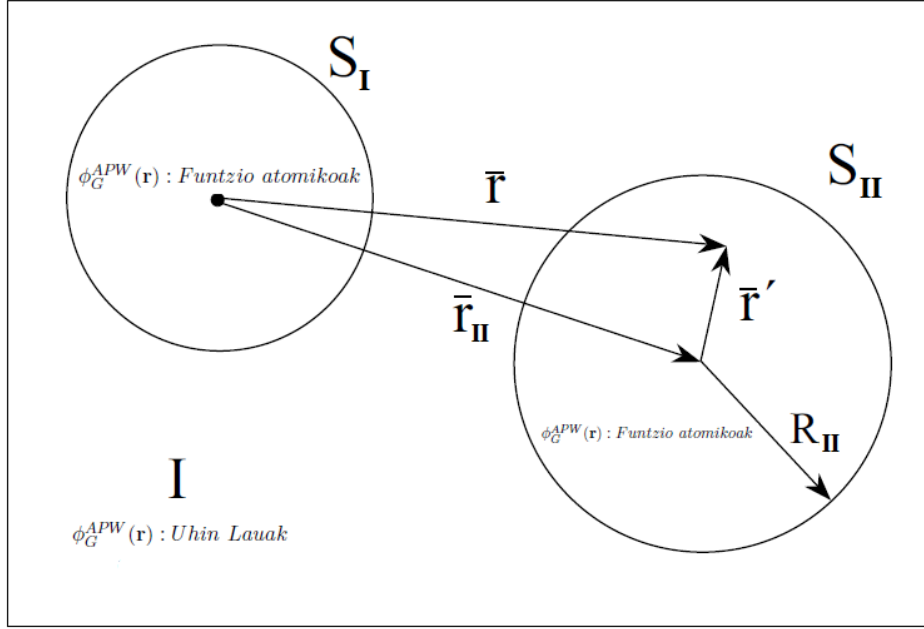
Modu honetara, (1.26) garapenean APW funtzioak erabiliko dira φ^{KS} uhin-funtzioak adierazteko:

$$\varphi_{\mathbf{k},n}^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=1}^N c_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k},n} \phi_{\mathbf{G}}^{APW}(\mathbf{r}), \quad (1.31)$$

non APW funtzio bakoitza,

$$\phi_{\mathbf{G}}^{APW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r', E) Y_{lm}(\theta, \phi) & \mathbf{r} \in \mathbf{S}_{\alpha} \end{cases} \quad (1.32)$$

izango den. Hemen, Ω gelaxka unitatearen bolumena da. u_l -ak atomo isolatu bakoitzarentzat Schrödinger-en ekuazioaren soluzio erradialak dira, E energian, eta Y_{lm} -ak harmoniko esferikoak dira. A_{lm} koefizienteak bi zonaldeetako funtzioak era jarraituan lotzen dituzten



1.2. IRUDIA: APW uhin funtzioen banaketaren eskema, bi atomo ezberdinen kasuan. Espazioa bi muffin-tin esferatan eta zonalde interstizialean banatu da. S_I -eko puntu beltza erreferentzia-sistemaren jatorria da. [13]

koefizienteak dira. S_α esfera bakoitzaren barruko posizioa $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha$ bektorearen bidez eman da, r' bektore horren zati erradiala eta (θ, ϕ) zati angeluarra izanik. Beraz, ikusten denez, oraindik ere finkatu gabeko bi parametro dauzkagu: A_{lm} eta E .

Dakigunez, uhin-funtzioa jarraitua izan behar da espazio osoan, energia zinetikoa ondo definitua egoteko. Beraz, esferaren gainazalean, uhin lauaren eta esferaren barruko funtzioaren arteko jarraitutasuna eskatuko dugu. APW metodoan, uhin lauak harmoniko esferikotan garatuz egiten da hau. Garapena S_α atomoaren zentruaren inguruan eginez,

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}_\alpha} 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r') Y_{lm}(\theta_{r'}, \phi_{r'}) Y_{lm}^*(\theta_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}, \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}) . \quad (1.33)$$

Garapen hau (1.32) ekuazioan sartuz eta S_α esferaren gainazalean jarraitutasuna eskatuz, esfera horretako A_{lm} koefizienteak balio hau hartzen duela ikusten da:

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} u_l(R_i, E)} i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R_i) Y_{lm}^*(\theta_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}, \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}) . \quad (1.34)$$

Orain A_{lm} ezagutzen dugula, parametro bakarra geratzen zaigu finkatzeko, E . Hau ezaguntzat jotzen badugu, (hau da E -ren balio bat finkatzen badugu), orduan $\phi_{\mathbf{G}}^{APW}(\mathbf{r})$ funtzioak oinarri bezala erabil ditzakegu, hauekin (1.27)-ko \mathbf{H} eta \mathbf{S} matrizeak kalkulatu (APW funtzioak ez dira ortogonalak eta beraz \mathbf{S} gainezarmen matrizea ez da identitatea izango), eta ekuazio sekularra ebatzi. Honen emaitzak $\varphi_{\mathbf{k},n}^{KS}(\mathbf{r})$ uhin-funtzioak eta hauen $\epsilon_{\mathbf{k},n}$ autobalioak emango dizkigu.

Baina $\phi_{\mathbf{G}}^{APW}(\mathbf{r})$ funtzioak bakarrik E energiarentzat dira Schrödinger-en ekuazioaren soluzioak esferaren barruan, eta beraz, ezin dituzte $\epsilon_{\mathbf{k},n}$ energia desberdindun uhin-funtzioak adierazi. Hau da, E energia $\epsilon_{\mathbf{k},n}$ autobalio bat izateko moduan finkatu behar da. Honetarako, (1.27) ekuazioko determinantea E -ren arabera idatzi beharko da eta honen erroak numerikoki bilatu ($\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$, \mathbf{H} eta \mathbf{S} E -ren funtzioak izanik), eta hau egiteko zama konputazionala oso handia izan daiteke. Gainera, erroak diren E energia bakoitzarekin eraiki eta ebatzi beharko dugu orain (1.27) ekuazio sekularra, \mathbf{k} puntu bakoitzerako $\varphi_{\mathbf{k},n}^{KS}(\mathbf{r})$ direlakoak lortzeko, eta hau eginezina da banda askoko sistementzat.

1.3.3 Linearizatutako uhin lau zabalduen oinarria (LAPW)

O.K. Andersen-ek, 1975ean argitaratutako lan batean [14], APW metodoaren hobekuntza bat proposatu zuen. Honetan, oinarria osatzen duten funtzioak zonalde interstizialean uhin-lauak izaten jarraituko dute, baina *muffin-tin* esferen barruan funtzio erradialen eta hauen energia-parametroarekiko (E) deribatuen (\dot{u}_l) konbinazio lineal bat izango dira. Honela zabalduetako uhin lauak LAPW-ak izango dira:

$$\phi_{\mathbf{G}}^{LAPW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r', E) + B_{lm} \dot{u}_l(r', E)] Y_{lm}(\theta, \phi) & \mathbf{r} \in \mathbf{S}_{\alpha} . \end{cases} \quad (1.35)$$

Hemen A_{lm} eta B_{lm} koefizienteak APW-an agertutakoen antzerakoak dira. Adierazpenak ezagutzeko, esferen erradioetan jarraitutasuna eskatuko da, bai funtzioetan bai hauen deribatuetan.

Modu honetara, esferen barruko uhin funtzioak malgutasun asko irabazten du ϵ banda-energiako egoerak adierazteko orduan, $u_l(r', \epsilon)$ -ren Taylor-en garapen bat eginez E -ren inguruan lortzen duguna funtzio erradialaren eta deribatuaren konbinazio lineal bat baita:

$$u_l(r', \epsilon) = u_l(r', E) + (\epsilon - E)\dot{u}_l(r', E) + O((\epsilon - E)^2) . \quad (1.36)$$

Adierazpen honetan ikusten denez, konbinazio linealaren errorea ($\epsilon - E$) energia diferentzian koadratikoa izango da. Honi esker, E jakin batean kalkulaturako LAPW-ak ondo adieraziko dituzte honen inguruko ϵ energia tarte handi bateko egoerak, eta beraz \mathbf{k} bakoitzerako egoera denak diagonalizazio bakar batekin lortu ahal izango dira. Honek APW-arekiko izugarritzko hobekuntza dakar, zeinetan egoera bakoitza lortzeko diagonalizazio bat egin behar genuen. Egoeren energia-tartea oso zabala den kasuetan hau tarte batzuetan zatitu daiteke eta E desberdinetan ebatzi. Sistema jakin batzuentzat, gerta daiteke l eta m jakin bateko balentzia egoerak (*muffin-tin* esferatik kanpo eragin handia duten egoerak, lotura kimikoetan parte hartzen dutenak) eta *semi-core* egoerak (balentzia egoerak baino energia maila baxuagoa dutenak baina ez daudenak guztiz *muffin-tin* esferaren barruan) energia tarte berean

era bateragarrian deskribatu nahi izatea. Kasu hauetan LAPW oinarria *Local Orbital* (LO) izeneko funtzio batzuekin handitu daiteke (gehiago jakiteko [15, 16]).

1.4 Spin-orbita elkarrekintza

Orain arte egindako azterketa guztian, ez dugu ezer aipatu elektroien izaera erlatibistaren inguruan. 1.1 atalean azaldu den elkarrekintzan dauden elektroiez osatutako sistemaren (1.1) hamiltondarra, ez-erlatibista da konstrukzioz. Azterketa hau egokia izango da elektroien abiadura txikia denean c argiaren abiadurarekin konparatuz, baina gerta daiteke kasu batzuetan hala ez izatea, eta solido askotan ikusten dugu efektu erlatibistek garrantzi handia hartzen dutela sistemaren propietateak deskribatzerakoan. Horrelako kasuetan, elektroien higidura deskribatzeko erabili beharko litzatekeen ekuazioa Dirac-en ekuazioa da, espazio osoan printzipioz. Praktikan, ikusten da solido gehienetan efektu erlatibistak atomoen inguruan zenbaki atomikoa handitzearekin garrantzi handiagoa hartzen doazela, eta, orokorrean, zonalde interstizialean efektu hauek arbuiatu daitezkeela.

1.4.1 Dirac-en ekuazioaren garapena potentzial zentrolean

Esan dugun bezala, efektu erlatibistak nabariak izango dira gehienbat atomoen inguruan; hau da, gure espazioaren banaketan, batez ere *muffin tin* esferen barnean. Hauetan, uhin funtzioak kalkulatzeko simetria esferikoa dugula, eta beraz bertan daukagun potentziala zentrala dela kontsideratu dugu.

Dirac-en ekuazioaren garapena egiten badugu potentzial zentral baten pean higitzen den elektro batentzat, eta $(v/c)^4$ gaiak arbuiatzen baditugu, ondorengo adierazpen hurbildua lortzen dugu [17]:

$$H = m_e c^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(r) - \frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(r) + \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (1.37)$$

non $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$ 2×2 -ko matrizeak diren, $\boldsymbol{\sigma}$ matrizeak Pauli-ren matrizeak izanik. Adierazpen horretan, lehenengo bi gaiak (elektroiaren pausaguneko energia kenduta) Schrödinger-en ekuazio ez erlatibistaren gai ezagunak dira (H_0). Hirugarren gaia (eta elektroien pausaguneko energien ekarpena), energia zinetikoaren zuzenketa erlatibista da, masa korrekzioa deiturikoa (H_m), eta laugarren gaiari Darwin-en gaia deritzo (H_D). Bai H_m masa korrekzioa bai H_D Darwin-en gaia ekarpen erlatibistak dira, baina eskalarrak. Azkeneko gaiari spin-orbita akoplamendua (H_{SO}) deritzo, eta ekarpen honek arreta berezia izango du lan honetan zehar. (1.37) adierazpena honela berridatzi dezakegu:

$$H = H_0 + H_m + H_D + H_{SO}. \quad (1.38)$$

(1.37) ekuazioan ikusten denez, spin-orbita gaia elektroaren momentu angeluar orbitalaren eta spin-aren arteko akoplamendu bat da. Honen jatorri fisikoa ondokoa da: Elektroia nukleoak sortutako eremu elektriko erradial baten pean \mathbf{v} abiadura batekin higitzen da. Eremu elektriko horren eraginez, elektroiak eremu magnetiko bat ikusiko du bere erreferentzia sisteman, honen adierazpena erlatibitate bereziak emanda. Elektroiak momentu magnetiko intrintseko bat duenez, eremu magnetikoarekin interakzionatzen du, energiari ekarpena eginez.

1.4.2 Spin-orbitaren implementazioa. Bigarren bariazionalaren metodoa.

Aurreko atalean idatzitako (1.37) hamiltondarraren autofuntzioak, $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ gaiaren eraginez, bi osagaiko spinoreak izango dira,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi^{(+)}(\mathbf{r}) \\ \psi^{(-)}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (1.39)$$

non $\psi^{(+)}(\mathbf{r})$ eta $\psi^{(-)}(\mathbf{r})$ uhin-funtzioaren bi spin egoera posibleak izango diren, norabide arbitrario batekiko.

(1.37) ekuazioaren ebazpenarekin hasteko, konturatu gaitetzen spin-aren menpekotasuna hamiltondarreko azkeneko terminoan (spin-orbit terminoan) soilik agertzen dela, aipatu dugun bezala. Honek esan nahi du, hamiltondarretik H_{SO} gaia kentzen badugu, bi spin egoerak endakatuta egongo direla. H_{SO} gairik ez duen hamiltondar honi hamiltondar erlatibista-eskalarra deritzo (H_r):

$$H_r = H_0 + H_m + H_D, \quad (1.40)$$

$$H = H_r + H_{SO}. \quad (1.41)$$

Lan honetan, spin-orbita elkarrekintza implementatzeko erabiliko den metodoa “bigarren bariazionalaren metodoa” deiturikoa da. Metodo honetan, (1.37) ekuazioa ebazteko, spin-orbita gairik gabeko H_r hamiltondar erlatibista-eskalarra hartzen da ekarpen nagusi bezala, H_{SO} spin-orbita gaia honekiko perturbazio bat bezala kontsideratuz. Honela, lehenengo pausuan (1.40) hamiltondarra ebazten da, spin-arekiko independenteak diren $\phi_i(\mathbf{r})$ autofuntzioak eta $\epsilon_{r,i}$ autobalioak lortuz. Hauekin,

$$\phi_i^{(+)}(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \phi_i^{(-)}(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.42)$$

spinoreak definitzen dira.

Bigarren pausuan, H_r eta H_{SO} matrizeak eraikitzen dira (1.42) spinoreak oinarri bezala hartuta. Oinarri honetan, H_r diagonal izango da, $\epsilon_{r,i}^{(+)}$ autobalio bakoitzeko beste $\epsilon_{r,i}^{(-)}$ autobalio endakatu bat izanik (bi autobalio endakatu hauek $\epsilon_{r,i}$ izendatuko ditugu). H_{SO}

matrizeak, aldiz, $\langle \phi_i^{(\sigma)}(\mathbf{r}) | H_{SO} | \phi_j^{(\sigma')}(\mathbf{r}) \rangle$ matrize elementu gurutzatu ez-nuluak izango ditu, baina eraikitzeke erraza izango da. Bi matrize hauek batzen dira orain, H osoa eraikiz:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{r,1} & & & & \\ & \ddots & & & \\ & & \epsilon_{r,i} & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \epsilon_{r,N} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \dots & & & & \\ \vdots & \langle \phi_i^{(+)} | H_{SO} | \phi_i^{(+)} \rangle & \langle \phi_i^{(+)} | H_{SO} | \phi_i^{(-)} \rangle & & \\ & \langle \phi_i^{(-)} | H_{SO} | \phi_i^{(+)} \rangle & \langle \phi_i^{(-)} | H_{SO} | \phi_i^{(-)} \rangle & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \dots \end{pmatrix} \quad (1.43)$$

Azkenik, H osoa diagonalizatzen da, Ψ_i autoegoerak eta ϵ_i autobalioak lortuz. Gure kasuan (1.37) hamiltondarra *muffin tin* esferen barruko LAPW oinarri funtzioak lortzeko erabiliko dugu, eta beraz azaldutako prozedura Brillouin-en lehenengo zonaldeko \mathbf{k} bakoitzerako errepikatu beharko da.

Bigarren bariazionalaren metodoaren abantaila nagusia, kalkuluaren konputazio denbora arintzeko aukeran dago. ϕ_i eta ϕ_j egoeren ϵ_i eta ϵ_j energien arteko diferentzia handia bada, bi egoera horien arteko H_{SO} matrize elementua (ez diagonal) oso txikia izango da. Guk ondo deskribatu nahi ditugun egoerak Fermi-ren mailaren ingurukoak dira, batez ere. Fermi-ren energiatik asko urruntzen diren egoeren eta Fermi-ren mailaren inguruko egoeren arteko energia diferentzia handia izango da, eta, beraz, hauen arteko $\langle \phi_i^{(\sigma)} | H_{SO} | \phi_j^{(\sigma')} \rangle$ matrize elementuak oso txikiak izango dira; hau da, oinarritzko egoeraren sistemaren deskribapenean aldaketa oso txikiak ekarriko dituzte, eta, beraz, mespretxatu ditzakegu. Honela, H_{SO} matrizearen elementu ez nuluen kopurua txikituko dugu, kalkuluaren konputazio denbora arinduz.

2. Kapituluua

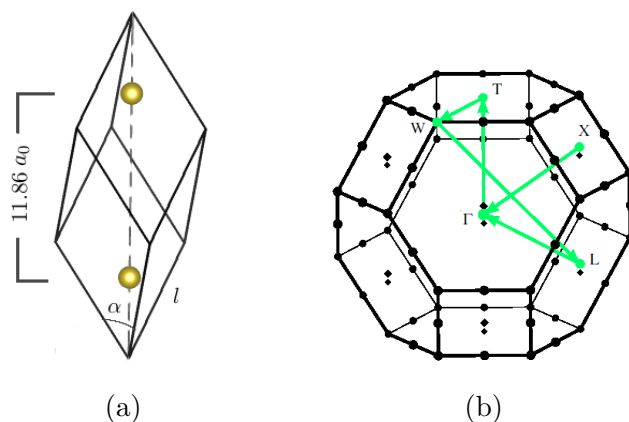
Bismuto kristalinoaren propietate elektronikoen *ab-initio* kalkulua. Spin-orbita elkarrekintza.

2.1 Sarrera

Behin LAPW-aren inguruko oinarri teoriko guztia dugula, eta spin-orbita elkarrekintza nola inplementatzen den ezagutzen dugula, lanaren bigarren kapituluuan hau dena praktikan jarriko da adibide batekin. Honetarako, LAPW metodoa erabiltzen duen ELK [18] kodea erabili da solido baten propietate elektronikoen kalkulua egiteko. Aztertu den solidoa bismuto (Bi) kristalinoa izan da, spin-orbitaren eragina nabarienetakoa duen materiala izateagatik. Bismutoaren zenbaki atomikoa $Z = 83$ da, eta honek efektu erlatibistak kontuan hartzea ezinbestekoa egiten du solidoaren egitura elektronikoa aztertzeke orduan. Definizioz, bismutoa metala da, nahiz eta praktikan erdieroletzat jo dezakegun, aurrerago ikusiko dugun bezala. Bere magnetizazio totala nulua da, denboraren-alderantzaketa simetria izateagatik, eta ezagutzen den material diamagnetikoenetakoa da. Lan honetan kalkulatu diren propietate elektronikoak zonalde interstizialeko karga-dentsitatearen banaketa, banda egitura, egoeren dentsitatea eta Fermi-ren gainazala izan dira. Atal honetako kalkulu guztiak egiteko erabili den trukatzeko-korrelazio funtzionala GGA [8] izan da. Azkeneko atalean, trukatzeko-korrelazio eremu bektorialaren mapa bat egin da, gelaxka unitatearen plano berezi batean. Honetarako erabili den trukatzeko-korrelazio funtzionala LSDA [11] izan da.

2.2 Egitura atomikoa

Bismuto kristalinoak A7 egitura Ronboedrikoa du. Bere talde espaziala $R-3m$ (166) da, gelaxka unitateko bi atomo izanik (ikus 2.1 irudia). Bi parametroren bidez guztiz definitu



2.1. IRUDIA: (a) Bismuto kristalinoaren gelaxka unitatea; A7 Ronboedrikoa, gelaxka unitateko bi atomekin. Ardatz trigonala lerro etenaren bidez adierazi da. (b) Dagokion Brillouin-en 1. zonaldea, bandak kalkulatzeko erabili den ibilbidea adieraziz.

dezakegu gelaxka unitatea: gelaxkako bektoreen l luzeera eta hauen arteko α angelua. Gelaxka unitateko bi atomoak $2c$ Wyckoff posiziotan daude: (x, x, x) , $(-x, -x, -x)$. Lan honetan parametro kristalografikoen balio esperimentalak [19] erabili dira, 2.1 taulan jaso direnak.

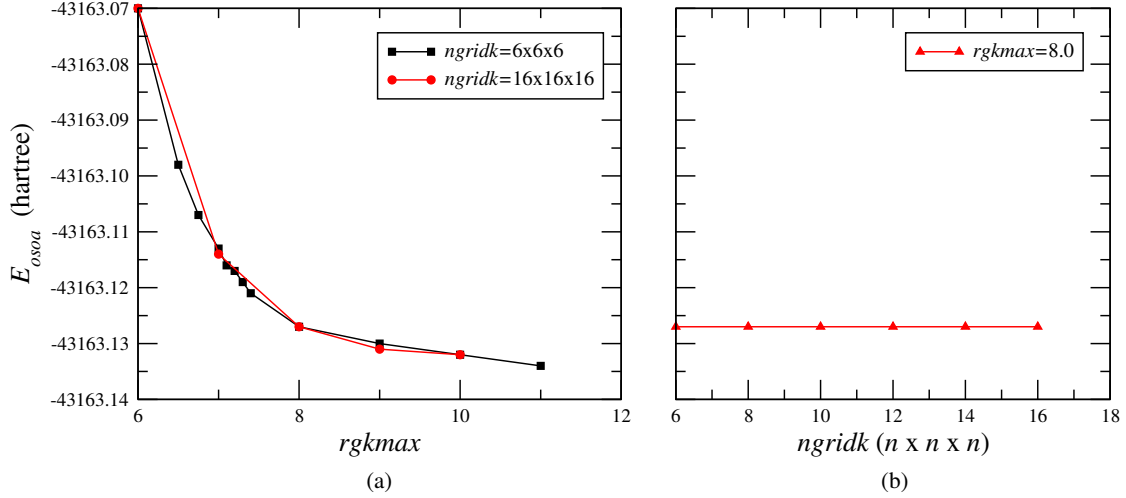
Printzipioz, ELK kodeak geometriaren optimizazioa egiteko aukera ematen du, gelaxka parametroak (l eta α) eta posizio atomikoak aldatuz energia minimoaren konfigurazioa lortu arte. Kode konputazionala idatzia dago erlajazio hau inplementatzeko sistemaren jatorrizko simetria apurtu gabe. Hala ere, sistema honetan geometria optimizazioa egiten saiatzerakoan, hasierako $R-3m$ simetria apurtzen dela ikusten da. Beste lan batzuetan egindako bismutoaren *ab initio* geometria optimizazio kalkulua kontsultatuta [20], parametro esperimentaletatik ematen den aldaketa txikia dela ikusten da. Emaitzen zehaztasun kuantitatibo zorrotza lan honen helburuetatik kanpo geratzen denez, erabaki da geometria optimizazio prozesu hau eskuz egitea lan honen ezaugarrietatik kanpo geratzen dela, eta horregatik parametro kristalografiko esperimentalak erabili dira kalkuluak egiteko hemendik aurrera.

l (a_0)	α (deg)	x
8.9293	57.35	0.23407

2.1. TAULA: Bismutoaren gelaxka unitatearen parametro kristalografiko esperimentalak [19].

2.3 Konbergentziaren azterketa

Aztergai dugun Bismutoaren propietate elektronikoen kalkuluekin hasi baino lehen, beharrezkoa da parametro batzuekiko konbergentzia aztertzea, emaitzen fidagarritasuna ziurtatzeko ahalik eta konputazio-denbora laburrena erabiliz. Lan honetan ELK programako inputean aldatu daitezkeen bi parametroren konbergentzia aztertu da: *ngridk*, eta *rgkmax*.



2.2. IRUDIA: Konbergentziaren azterketa. (a) Energia osoa $rgkmax$ -ren balio desberdinentzat. (b) Energia osoa $ngridk$ -ren balio desberdinentzat. Energiaren aldaketa oso txikia da; sistema konbergitua dago.

Lehenengoak ($ngridk$) elkarrekiko espazioaren zatiketa egiterakoan programak erabilitako \mathbf{k} puntuen kopurua finkatzen du. Printzipioz, (1.24) ekuazioa Brillouin-en lehenengo zonaldeko \mathbf{k} bektore independente guztientzat ebatzi behar da, hauetariko bakoitzerako $n(r)$ bat eta beraz v_{eff} bat lortuz. Nahiz eta kristal makroskopiko batean Brillouinen lehenengo zonaldean dauden \mathbf{k} bektore kopurua $\sim 10^{23}$ izan, kalkuluak konputazionalki egiteko zonalde hau nolabait zatitu behar da. Zatiketa hau zenbat eta handiagoa izan, egindako kalkulua hainbat eta zehatzagoa izango da, baina \mathbf{H} eta \mathbf{S} matrizeen diagonalizazioa \mathbf{k} bakoitzera-ko egiten denez, kostu konputazionala (eta beraz kalkulu denbora) ere asko handituko da. Modu honetara, zatiketa hau ahalik eta txikiena izatea saiatu behar gara (hau da \mathbf{k} puntu gutxi erabiltzen saiatu behar gara), beti ere kalkuluaren zehaztasuna nahi bezain ona dela ziurtatuz. Input fitxategian $ngridk$ parametroa $n_1 \times n_2 \times n_3$ moduan sartzen da, elkarrekiko espazioko norabide bakoitzean erabilitako puntu kopurua (n_i) adieraziz.

Bigarrenak ($rgkmax$) (1.35) ekuazioko $|\mathbf{G} + \mathbf{k}|$ balio maximoaren eta *muffin tin* esferen batez besteko erradioaren (R^{MT}) arteko biderkadura finkatzen du. ELK kodean, elementu bakoitzaren atomoentzat erabilitako *muffin tin* erradioaren balioa defektuz emanda dago, eta beraz parametro honekin finkatzen duguna uhin lauen $|\mathbf{G} + \mathbf{k}|_{max}$ izango da (nahi izanez gero *muffin-tin* esferen erradioak eskuz alda daitezke, edota batez besteko erradioa hartu beharrean guztietatik txikiena edo elementu jakin batena aukeratu daiteke). $rgkmax$ handitzeak, beraz, \mathbf{H} eta \mathbf{S} matrizeen tamaina (eta beraz konputazio denbora) handitzea dakar. Honegatik komeni zaiguna $rgkmax$ ahalik eta txikiena izatea da, bilatzen dugun zehaztasunaren barruan. Input fitxategian zenbaki erreal bat bezala sartu behar da.

2.2 irudian, energia osoaren konbergentzia adierazi da, aipatutako parametroen funtzioan. Lehenengo grafikan, energia osoaren aldaketa erakusten da $rgkmax$ parametroarekiko, $6 \times 6 \times 6$ $ngridk$ zatiketarentzat (karratu beltzak). Itxaron bezala, $rgkmax$ handitzen

doan heinean, kalkulua konbergitzen doa, emaitzaren desberdintasuna gero eta txikiagoa izanez kalkulu batetik bestera. Ziur egoteko, prozesu bera errepikatu da *ngridk* zatiketaren balio altuago bat erabiliz (zirkulu gorriak), eta antzerako emaitzak lortu dira. Hau ikusita, $rgkmax = 8.0$ balioa egokitzen jo da kalkuluak egiteko, hemendik aurrera emaitzen arteko desberdintasunak oso txikiak baitira, eta beraz parametroaren balio altuago batek konputazio denbora handitu besterik ez duelako egingo. Bigarren grafikan, energia osoa *ngridk* zatiketaren funtzioan erakusten da, $rgkmax = 8.0$ balio finkorako (triangelu gorriak). Ikusten denez, *ngridk* parametroa handitzeak aldaketa oso txikiak ekartzen ditu lortutako energia osoaren emaitzan, erabilitako eskala honetan antzeman ere egiten ez direnak. Dena den, aldeztu aurretik jakinda solido honen Fermi-ren gainazala oso txikia dela (ikus 2.4.3 atala), eta beraz kalkulua eskatuko duen zehaztasun handia kontuan hartuta \mathbf{k} espazioan, balio altu bat aukeratu da *ngridk*-rentzat ($ngridk = 16 \times 16 \times 16$), nahiz eta honek konputazio denbora handitzen duen.

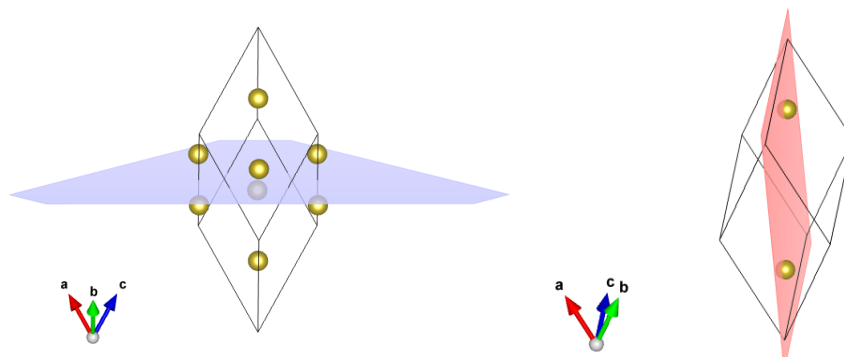
Azkenik, 1.4.2 atalean azaldu den bezala, aztertu beharreko beste parametro bat H_{SO} spin-orbita matrizea eraikitzeke orduan kontuan hartuko ditugun Fermi-ren mailaren gaineko egoera kopurua izango da. Proba batzuk eginda, ikusten da Fermi-ren mailaren gainetik 4 banda hartuta nahikoa dela emaitza konbergituta egoteko, eta beraz hau aukeratu da kalkulua egiteko. ELK kodean parametro hau *nempty* input sarreraren bidez kontrolatzen da.

2.4 Emaitzak

Aztergai dugun solidoaren egitura atomikoa (gelaxka unitatea, simetria taldea eta posizio atomikoak) finkatuta edukita, eta parametro garrantzitsuenen konbergentzia aztertuta, interesatzen zaizkigun propietate elektronikoen kalkulurako prest gaudela esan dezakegu. Atal honetan burututako lanaren emaitzak eman eta aztertuko dira, eta spin-orbita akoplamentuak Bismutoaren propietate elektronikoetan duen garrantzia azpimarratuko da. 2.4.1 eta 2.4.2 ataletako emaitzak X. Gonze, J.-P. Michenaud eta J.-P. Vigneron-ek pseudopotenzialen metodoa erabiliz egindako kalkulu batzuekin [21] konparatu dira, lortutako emaitzen baliogarritasuna kontrastatzeko.

2.4.1 Karga dentsitatea

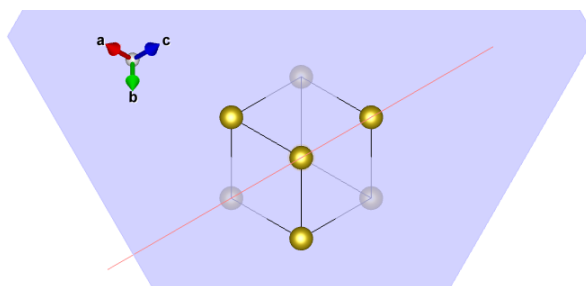
Kalkulatu dugun lehenengo propietatea zonalde interstizialeko karga dentsitatea izan da. Erabilitako $rgkmax$ eta *ngridk* parametroak 2.3 atalean adierazitakoak dira (8.0 eta $16 \times 16 \times 16$ hurrenez hurren), eta spin-orbita elkarrekintza kontuan hartu da. Karga dentsitatea irudikatzeke 2 dimentsioko bi plano berezi aukeratu dira, bata (111) norabidearekiko (eta, beraz, ardatz trigonalarekiko) perpendikularra eta bestea ($1\bar{1}0$) norabidearekiko perpendikularra (ikus 2.3 irudia).



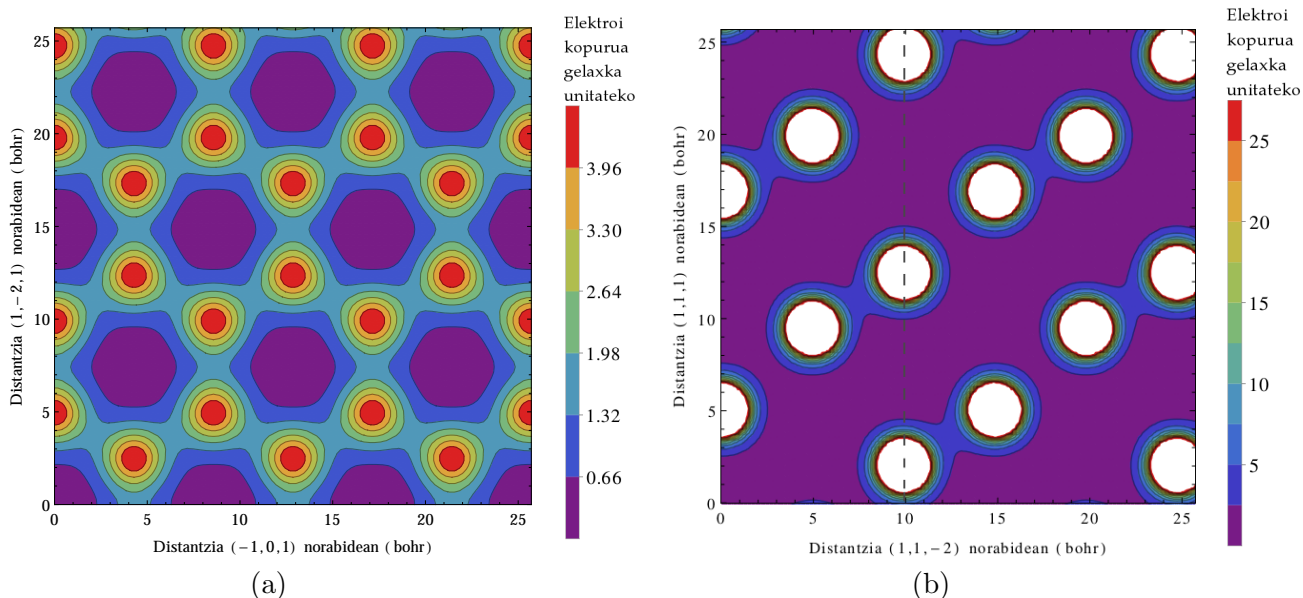
2.3. IRUDIA: Karga dentsitatea marraztuko den planoen irudikapena gelaxka unitatean. (a) (111) plano, jatorria atomoen arteko erdiko puntuan kokatua. (b) $(\bar{1}\bar{1}0)$ plano; jatorria ardatz trigonala planotik pasatzeko moduan kokatu da.

Lehenengo planoak $-(111)$ planoak— ardatz trigonalarekiko perpendikularra denez, simetria trigonala planoko karga dentsitatean islatuta ikustea espero dugu, 120 graduko biraketan bidez lortutako hiru posizio simetriko antzemanaz. Gainera, planoaren jatorria bi atomoen erdiko puntuan kokatzen badugu, planoak posizio berezi batean edukiko dugu. Planotik distantzia berdinerantz izango ditugu hiru atomo goian posizio simetriko trigonaletan eta beste hiru behean. Honela, kalkulatuak karga dentsitatean sei posizio baliokide antzematea espero beharko genuke, simetria hexagonal “faltsu” bat ikusiz (ikusi 2.4 irudia).

Bigarren planoak $-(\bar{1}\bar{1}0)$ planoak—, planoaren jatorria gelaxka unitatearen jatorrian kokatzen badugu, ardatz trigonala eta gelaxka unitateko bi atomoak izango ditu bere barne, 2.3 irudian ikusten den bezala. Beraz, karga dentsitatean atomoen dagozkien *muffin tin* esferen ebaketak ikustea esperoko dugu, eta hauen inguruan karga dentsitatearen aldaketa azkarra ikustea, atomoetatik urrun ia-nulua izanik. Bestalde, ardatz trigonalaren norabidean $-(111)$ norabidean— zehar ikusiko dugun atomoen arteko distantziak parametro kristalografikoek emandakoak izan beharko lirakeke, hau da, $11.86 a_0$ eta $10.44 a_0$. Planoaren jatorria ardatz trigonala bertatik pasatzeko moduan jartzeak beste berezitasun bat emango dio; $(\bar{1}\bar{1}0)$ planoak “ispilu” plano bat izango da, hau da, sistemak islapen simetria izango du plano honekiko (ikusi 2.4 irudia).



2.4. IRUDIA: Gelaxka unitatearen goitiko bista. Plano urdina atomoen erdiko puntuan kokatua dagoen (111) planoak da. Plano gorria ardatz trigonaletik pasatzen den $(\bar{1}\bar{1}0)$ “ispilu” planoak da.

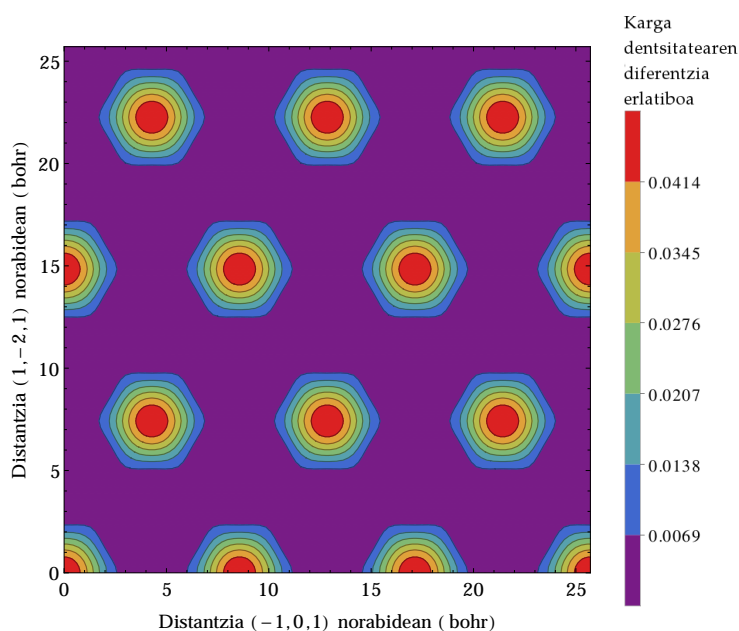


2.5. IRUDIA: Bismutoaren zonalde interstizialeko karga dentsitatearen irudikapena, 2.3 irudian adierazi diren (111) planoan (a) eta ($\bar{1}\bar{1}0$) planoan (b). Distantziak bohr-en erradiotan daude emanda. Kolore aldaketak gelaxka unitateko elektroi kopurutan daude emanda. Lerro etenak ardatz trigonala adierazten du.

Lortutako emaitzak 2.5 irudian eman dira. Bi planoetan espero genituen emaitzak lortu ditugu. Hasteko, (111) planoarentzat argi ikusten da aipatu dugun simetria hexagonal “faltsua”. Karga dentsitate altuagoa duten sei posizio baliokide ikusten ditugu gelaxka unitate bakoitzeko ondoko gelaxketako atomoen inguruan, 60 graduko biraketak eginez planoarekiko perpendikularra den ardatzarekiko (ikusi 2.5(a) irudia). Beraz, zentzuzkoa ematen duen beste ondorio bat atera dezakegu irudi honetatik: atomoen inguruko *muffin tin* esferetatik gertu geratzen den zonalde-interstizialeko karga dentsitatea handiagoa da atomoetatik urrun geratzen den zonaldean baino (kasu honetan gelaxkaren zentrua, adibidez). Emaitza hau are eta nabariago ikusten da ($\bar{1}\bar{1}0$) planoko karga dentsitatearen irudian (ikusi 2.5(b) irudia). Bertan, espero genuen bezala, atomoen inguruko *muffin tin* esferen ebaketak ikusten ditugu txuriz (karga dentsitatea zonalde interstizialean bakarrik ematen da). Hauen inguruan karga dentsitate dena pilatzen dela ikusten dugu, eta atomoetatik urruntzen goazen heinean azkar jaisten dela, bi atomoen arteko erdiko puntuan ia nulua izanik. Bestalde, espero bezala baita ere, bi *muffin tin* esferen arteko distantziak ardatz trigonalean zehar 2.2 atalean azaldutako parametro kristalografikoek emandakoak direla ikusten dugu, 11.86 bohr eta 10.44 bohr.

Azkenik, spin-orbitaren eragina aztertu dugu karga dentsitatean. Honetarako, spin-orbitarekin eta spin-orbita gabe lortutako karga dentsitateen arteko diferentzia erlatiboa irudikatu dugu 2.3 irudian adierazitako (111) planoan. Kalkulua spin-orbitarekin edo gabe egitean bakoitza bere aldetik, desberdintasuna nabari ezina da irudietan. Hala ere, bien arteko diferentzia erlatiboa kalkulatzeko, spin-orbitaren eragina ez dela arbuigarria ikusi dugu. Lortutako emaitza 2.6 irudian eman da. Irudikatu dena karga dentsitateen kenketaren balio absolutua izan da, SO-arekin lortutako karga dentsitatearekin zatituta. Bertan ikusten dugu

zonalde batzuetan desberdintasuna %4-koa izatera iristen dela, eta beraz, kontuan hartzekoa. Emaitza honen bitxitasuna ondokoan dago: 1.4 atalean ikusi dugun bezala, spin-orbita zuzenketa LAPW oinarri funtzioen *muffin tin* esferen barruko funtzio erradialak kalkulatzeko sartu dugu; ez dugu hitz egin zonalde interstizialeko spin-orbitari buruz. Dena den, *muffin tin* esferen barruko eta zonalde interstizialeko funtzioak lotuta daude, A_{lm} eta B_{lm} koefizienteen bidez, eta, beraz, spin-orbitaren eragina nolabait transmititua izango da zonalde interstizialera. Emaitza honetan ikusten duguna da, Bismutoaren (111) planoko karga dentsitatearen -planoaren jatorria atomoen erdiko puntuan kokatua egonik-, spin-orbitaren eragin nabariena gelaxkaren zentruan dagoela, atomoetatik (eta, beraz, *muffin tin* esferetatik) urrunen dagoen zonaldean. Honek esaten digu, nahiz eta SO zuzenketa zonalde interstizialean explizituki ez sartu, spin-orbitak izan dezakeen eragina bertara transmititu egiten dela, eta kasu batzuetan kontuan hartzekoa izango dela, *muffin tin* esferetatik urrun egonda ere.



2.6. IRUDIA: Bismutoaren zonalde interstizialeko karga dentsitatearen aldaketaren irudikapena (111) planoan, kalkulua SO-rekin eta SO gabe egitearen artean. Distantziak bohr-en erradiotan daude emanda. Kolore eskala karga dentsitatearen balioaren diferentzia erlatibotatik dago emanda ($\frac{|SO_{rekin} - SO_{gabe}|}{SO_{rekin}}$).

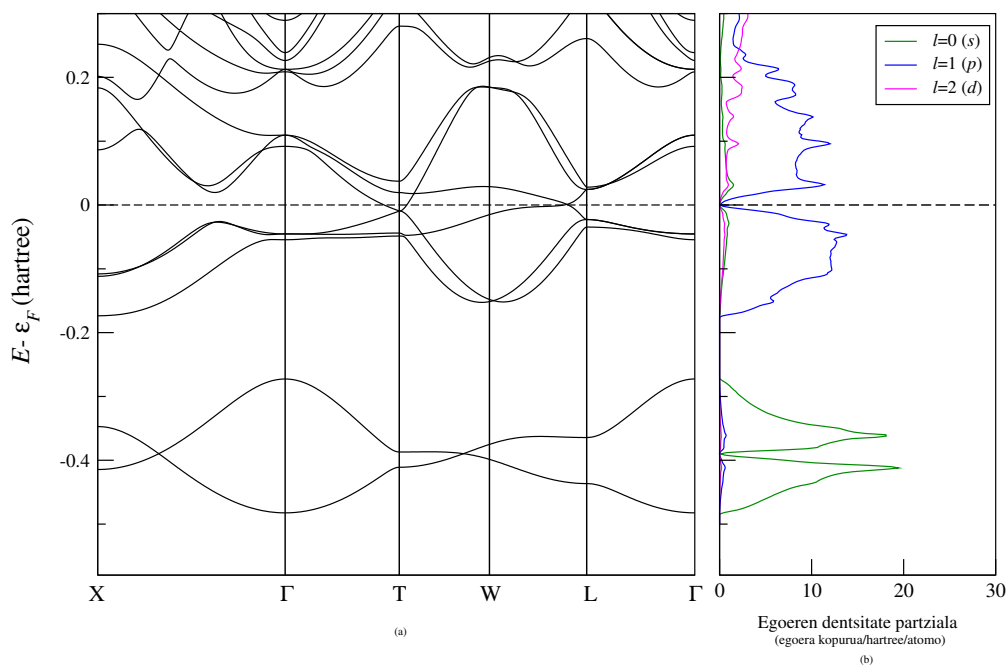
2.4.2 Banda egitura eta egoeren dentsitatea

Aztertu dugun hurrengo propietatea Bismutoaren banda egitura eta egoeren dentsitatea izan da. Kalkulu hau burutu ahal izateko, lehenengo oinarrizko egoeraren kalkulu autobateragarria egin behar da, v_{eff} lortu ahal izateko. Honetarako erabili diren parametroak 2.3 atalean aipatutakoak izan dira (Brillouin-en lehenengo zonaldearen *ngridk* banaketa $16 \times 16 \times 16$ eta oinarriaren mozketak $rgkmax = 8.0$). Behin oinarrizko egoera kalkulatu, banda egituraren irudikapena lortzeko, \mathbf{k} uhin bektoreak jarraitzen duen bidea simetria altuko puntuetan zehar (2.1 irudian adierazitakoa) 600 puntutan banatu da, eta bakoitzerako

(1.27) ekuazioko autobalioak kalkulatu eta irudikatu dira, bata bestearen jarraian. Azkenik, puntuak lotu dira banden irudi jarraituak lortzeko.

Egoeren dentsitatea (ingelesez, *density of states*, DOS) lortzeko energia bakoitzari dagokion \mathbf{k} egoera denak zenbatu eta batu dira. Irudikatzeko y ardatzean banden irudian erabilitako energia berak jarri dira eta x ardatzean egoera kopurua jarri da; honela gelaxka unitateko energia jakin bat duten egoeren kopurua lortzen dugu. Gainera, LAPW metodoak DOS-aren momentu angeluar orbital (l) desberdinen proiektzioa banaka irudikatzea ahalbidetzen du. ϕ^{LAPW} oinarri funtzioak *muffin tin* esferen barruan funtzio atomikoen bitartez garatzen direnez, hauen proiektzioak Y_{lm} oinarrian lortu daitezke, eta atomo bakoitzeko l eta m desberdinen ekarpena DOS-ean zenbatetsi.

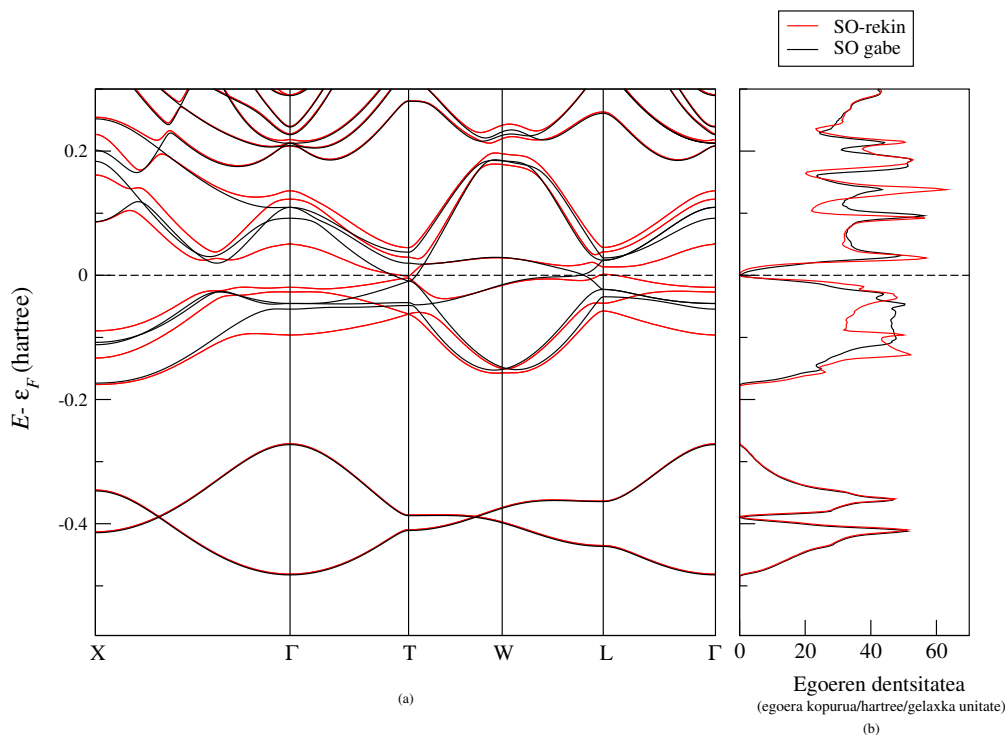
Lortutako emaitzak 2.7 eta 2.8 irudietan eman dira. Lehenengo irudian, 2.7 irudian, banda egitura eta DOS-aren kalkulua spin-orbitarik gabe egin da. Ezkerreko partean banda egitura irudikatu da beltzez. \mathbf{k} uhin bektoreak jarraitzen duen bidea simetria altuko puntuetan zehar 2.1 irudian adierazitakoa da. Eskubiko aldean, atomo bati dagokion *muffin tin* esferaren egoeren dentsitatearen proiektzioak irudikatu dira energia tarte berean, l desberdinentzat (berdez $l = 0$ (s), urdinez $l = 1$ (p) eta magentaz $l = 2$ (d)). l bakoitzeko m guztien ekarpenak batu egin dira. Irudi honetan argi ikusten da Fermi-ren mailaren inguruan dauden sei banden izaera nagusia p dela, energia horietan DOS-aren proiektzioa $l = 1$ -ean nabarmenki handiena baita, hauetatik hiru banda Fermi-ren mailaren gainetik eta beste hirurak azpitik



2.7. IRUDIA: Bismutoaren (a) banda egitura eta (b) Egoeren dentsitatearen l desberdinen proiektzioak (egoeren dentsitate partzialak), spin-orbita elkarrekintza kontuan hartu gabe. Banda egitura irudikatzeko erabili den \mathbf{k} uhin bektorearen bidea 2.1 irudian adierazi da. Energia (E) Fermi-ren energiarekiko (ε_F) eman da. Fermi-ren energia (ε_F) lerro etenez adierazi da.

geratzen direlarik. Era berean, beheagoko beste bi banden izaera nagusia s dela identifikatu dezakegu; energia tarte horretan $l = 0$ -aren proiektzioa egoeren dentsitatean nabarmenki handiena da. Emaizta hau esperotakoarekin bat dator, Bismuto atomoaren konfigurazio elektronikoa begiratuta ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$), ikusten baitugu betetako azken geruzaren hiru balentzia elektroiak p izaerakoak direla.

Bigarren irudian, 2.8 irudian, spin-orbita elkarrekintzak Bismutoaren banda egituran duen garrantzia nabarmendu nahi izan da. Honetarako, spin-orbita elkarrekintza kontuan hartuta kalkulaturako bandak (gorriz), spin-orbita gabe kalkulaturakoekin batera (beltzez) irudikatu dira. Hauekin batera egoeren dentsitate totalak irudikatu dira energia tarte berean (gorriz SO-rekin lortutakoak eta beltzez SO gabe lortutakoak). Hasteko, ikusi dezakegu Fermi-ren mailaren azpitik geratzen diren bi s izaerako bandak spin-orbitaren eragina ez dutela ia jasaten. Honek zentzuzkoa dirudi, 1.4 atalean azaldu bezala, spin-orbita akoplamendu terminoa $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ forman sartzen baita. Bestalde, hauen gaineko sei p izaerako bandetan spin-orbitaren eragina oso nabaria dela ikusi dezakegu. Ikusten dugu nola X- Γ eta L- Γ tartetan, ϵ_F -ren azpitik bi banda eta gainetik beste bi banda endakatuak agertzen diren SO gabeko kalkuluan, baina nola SO korrekzioa sartzerakoan zabaltzen diren. Bestalde, Γ -T eta L- Γ tartetan ikusten dugu nola SO-ak p izaerako banden hirukote bakoitzean goiko bi banden eta behekoaren arteko tartea zabaltzen duen. Azkenik, ikusten dugu SO korrekzioak simetria altuko Γ , W eta L puntuetan banden artean ematen ziren gurutzaketak zabaltzen dituela, baina ez duela hala egiten T puntuan.

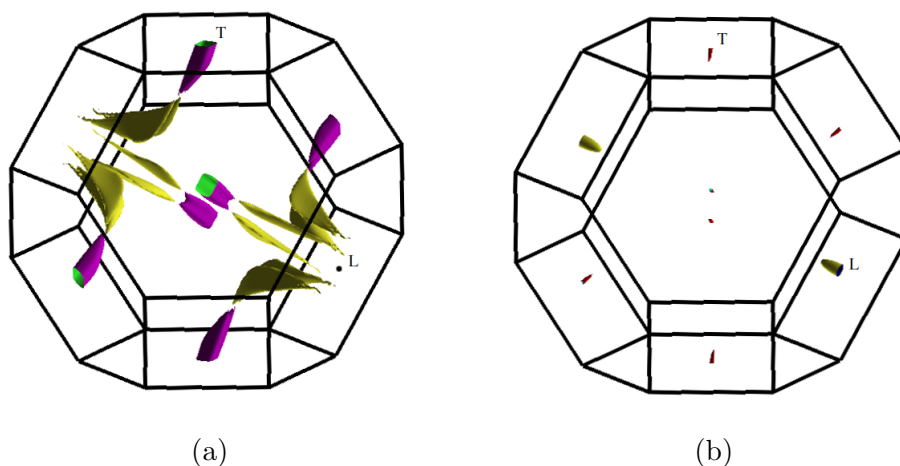


2.8. IRUDIA: Bismutoaren (a) banda egitura eta (b) egoeren dentsitate totalaren irudikapena, spin-orbita elkarrekintza kontuan hartuta (gorriz) eta kontuan hartu gabe (beltzez). Banda egitura irudikatzeko erabili den \mathbf{k} uhin bektorearen bidea 2.1 irudian adierazi da. Energia (E) Fermi-ren energiarekiko (ϵ_F) eman da. Fermi-ren energia (ϵ_F) lerro etenez adierazi da.

2.4.3 Fermi-ren gainazala

Aztertu den hurrengo propietate elektronikoa bismuto kristalinoaren Fermi-ren gainazala izan da. Sistema oinarritzko egoeran dagoenean, okupatutako egoeren artean energia-maila altuena (Fermi-ren energia) duten egoeren \mathbf{k} puntuek elkarrekiko espazioan sortzen duten azalera da Fermi-ren gainazala. Fermi-ren gainazalaren determinazioak berebiziko papera jokatzeko du metal baten propietate elektronikoen azterketan. Esate baterako, solido baten kitzikapen elektronikoak aztertzean, kitzikatzeko probabilitate gehien dituzten elektroiak betetako azken egoeran daudenak izango dira, erraztasun gehien izango dutelako energia altuagoko maila batera pasatzeko. Beraz, Fermi-ren gainazalaren itxurak hein handi batean kitzikapen elektronikoen natura kontrolatzen du, beste gauza batzuen artean.

Fermi-ren gainazala kalkulatzeko, lehenengo oinarritzko egoerari dagokion kalkulu autobateragarria egiten da. Honetarako erabili diren parametroak 2.3 atalean azaldu direnak izan dira, $ngridk = 16 \times 16 \times 16$ eta $rgkmax = 8.0$ hain zuzen ere. Kalkulu honetan behar den zehaztasuna oso handia denez, bi hauetaz gain beste parametro bat finkatu dugu. KS ziklo autobateragarrian (ikus 1.1 irudia) konbergentzia irizpidea zorroztu dugu energia osoarentzat, diferentzia balio absolutuan 1×10^{-7} hartree-tan finkatuz. ELK kodean irizpide hau *epsengy* input sarrerarekin kontrolatu daiteke. Gero, Brillouin-en zonaldea $120 \times 120 \times 120$ puntutan zatitu da eta hauetariko bakoitzarentzat diagonalizazioa egin da, \mathbf{k} puntu bakoitzari dagozkion autobalioak (energiak) lortuz. \mathbf{k} denetatik Fermi-ren energiarekin bat datozen autobalioak dituztenak aukeratu dira eta fitxategi batean idatzi dira, bandaka sailkatuz. Azkenik, fitxategi hau 3D grafikoak irudikatzeko programa batekin [22] zabaldu da, programak puntuen artean interpolazioa eginez gainazal leunak lortzeko.



2.9. IRUDIA: Bismutoaren Fermi-ren gainazalaren irudikapena (a) spin-orbita elkarrekintza kontuan hartu gabe eta (b) spin-orbita elkarrekintza kontuan hartuta. Kolore desberdinez irudikatutako gainazalak banda desberdinei dagozkien Fermi-ren gainazalaren “adarrak” dira. Poliedro beltzak Brillouin-en lehenengo zonaldea adierazten du. T eta L simetria altuko puntuak adierazi dira (ikus 2.1 irudia).

Lortutako emaitzak 2.9 irudian eman dira. Bertan argi ikusten denez, spin-orbita elkarrekintzaren garrantzia bismutoaren Fermi-ren gainazalean oso handia da. SO elkarrekintza kontuan hartzerakoan, Fermi-ren gainazalaren forma eta tamaina guztiz aldatu da. Emaitza hau 2.4.2 atalean banda egiturarako lortutako emaitzekin bat dator. Lehenik eta behin, spin-orbita gabeko kalkuluan T simetria altuko puntuaren inguruan banda batek (beltzez) Fermi-ren energia (ε_F) gurutzatzen du bi aldiz (ikusi 2.8 irudia), eta 2.9(a) irudian banda horri dagozkion gainazal moreak ikusi ditzakegu. Spin-orbita elkarrekintza sartzerako orduan, 2.8 irudian ikusten dugu nola T puntuko banden arteko gurutzaketa energiaz igotzen den (gorriz). Honen ondorioz, banda berdinak ε_F energia gurutzatzen du bi aldiz, baina oraingoan T puntutik askoz ere gertuago. Gurutzaketa hauri dagokien gainazal txikiak ikusi ditzakegu 2.9(b) irudian, T simetria altuko puntutik oso gertu. Bestalde, simetria altuko L puntutik hurbil ere ikusi dezakegu nola SO gabeko banden (beltzez) arteko gurutzaketa bat ematen den ε_F energian. Honek sorturiko lau gainazal handiak ikusi ditzakegu 2.9(a) irudian. SO-rekin lortutako bandetan (gorriz), aldiz, gurutzaketa hori zabaltzen dela ikusten dugu, bakarrik banda batek ε_F energia gurutzaraziz bi aldiz, L simetria puntutik oso gertu. Hau bat dator 2.9(b) irudian ikusten ditugun L puntuaren inguruko elipsoide-erdi formako gainazal txiki horiekin.

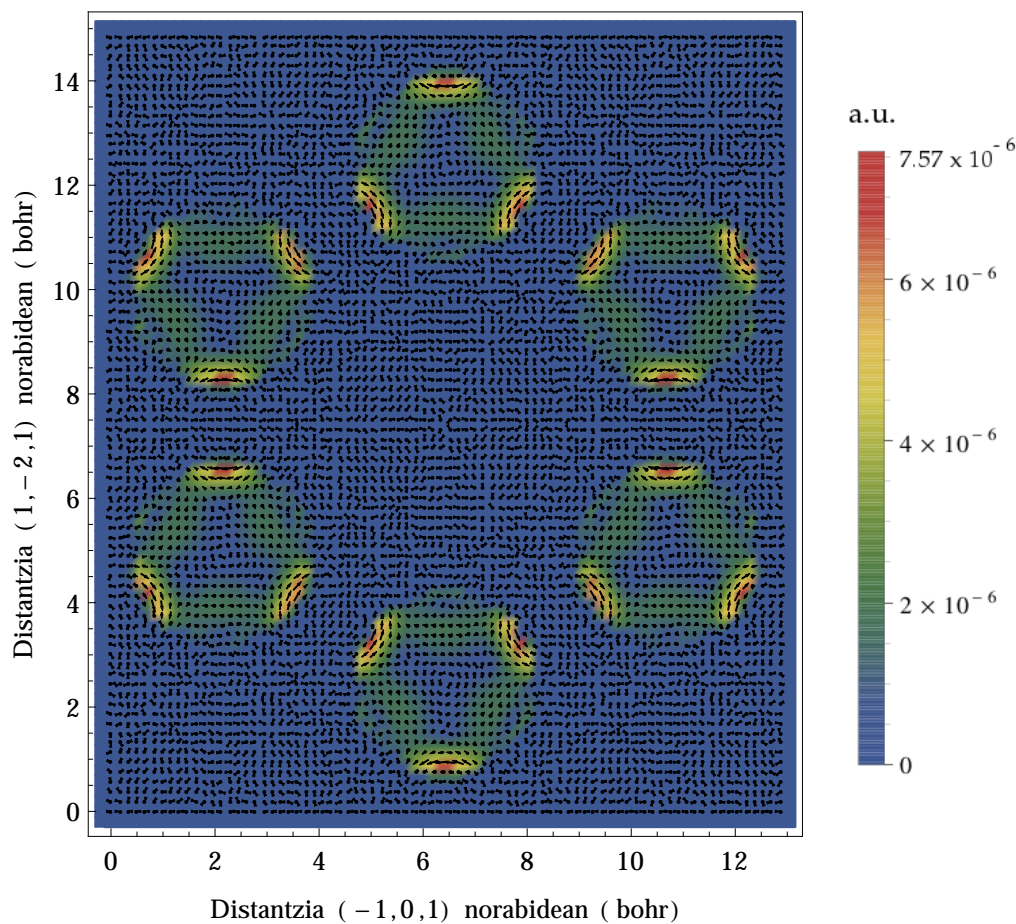
2.4.4 Trukatze-korrelazio eremu bektoriala

Aztertu dugun bismutoaren azkeneko propietatea, (1.19)-(1.23) ekuazioetan azaldu-tako $\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})$ trukatzeko-korrelazio eremu magnetiko bektoriala izan da, magnetizazio osoarekin batera ($\mathbf{M} = \frac{1}{\Omega} \int \mathbf{m}(\mathbf{r}) d^3r$). Magnitude hauek aztertzeke, eremu bektorialaren proiektzio bat kontsideratu da gelaxka unitatearen plano berezi batean. Aukeratu den plano, jatorria gelaxka unitateko bi atomoen artean dituen (111) plano izan da (ikusi 2.3 irudia). Oinarrizko egoeraren kalkulua egiteko erabili diren parametroak 2.3 atalean emandakoak dira (Brillouin-en lehenengo zonaldearen banaketa $ngridk = 16 \times 16 \times 16$, eta oinarriaren ebaketa bider *muffin tin* esferen erradioa $rgkmax = 8.0$). Oraingoan, aldiz, bigarren bariazionalaren metodoan (ikusi 1.4.2 atala), Fermi-ren mailaren gainetik sartzen diren banda kopurua 10 izan da, $\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})$ eremuaren deskribapen zehatzagoa lortzeko asmoz.

Lortutako emaitzak ondokoak izan dira: bismutoaren magnetizazio osoaren balio nulua lortu dugu ($\mathbf{M} = 0$), baina $\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})$ eremuarentzat balio esanguratsuak lortu ditugu (ikusi 2.10 irudia). 2.10 irudian argi ikusten dugu nola $\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})$ eremua askoz ere indartsuagoa den atomoetatik hurbil dauden zonaldeetan. Ikusten dugu baita ere sistemaren simetria trigonala, bai bektorearen moduluan baita noranzkoan ere; irudiak 120 graduko biraketa simetria dauka planoarekiko perpendikularra den ardatzarekiko. Hala ere, karga dentsitatean ikusten genuen simetria hexagonal itxurakoa apurtuta geratzen da. Nahiz eta eremuaren magnitudean (kolorean emanda) sei posizio baliokide ikusi, bektoreen noranzkoan arreta jartzen badugu, ikusten dugu horietatik hiru posizioen inguruko bektoreek noranzko bat daukatela, eta beste hiru posizioen inguruko bektoreek justu aurkako noranzkoa dutela. Emaitzak fisikoki onargarria

izateko baldintzak betetzen ditu; sistemaren simetria betetzen du, eta indartsuagoa da atomoen *muffin tin* esferetatik gertu, non printzipioz spin-orbitaren eragin nabariagoa espero dugun. (1.19) eta (1.21) ekuazioetan ikusten dugunez, spinaren simetria apurtzen duen gai bakarra $\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})$ gaia da, eta beraz spin-orbita elkarrekintza kodifikatua dago \mathbf{B}_{xc} eremuaren bitartez.

Amaitzeko, azpimarratu beharra dago Bismutoaren ondorengo propietate magnetiko berezia, emaitza honetan islatua ikusten duguna: kapitulu honen sarreran aipatu dugun bezala, bismutoak denboraren alderanzketa simetria du, eta, beraz, bere magnetizazio totala nulua da ($\mathbf{M} = 0$). Hala ere, lan honetan argi ikusi dugun bezala, spin-orbitaren eraginak bere propietate elektronikoa azaltzeko orduan berebiziko garrantzia hartzen du. Beraz, spin-orbita elkarrekintza \mathbf{B}_{xc} eremuaren barne kodifikatuta dagoenez, eremu magnetiko honen balioa espazio errealean ez nulua eta indartsua izan behar da (eta hala lortu dugu). Honek materialaren propietate magnetiko berezi batzuk erakusten ditu, oraindik azterketa prozesuan dauzkagunak.



2.10. IRUDIA: Bismutoaren $\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})$ trukatzeko-korrelazio eremu bektorialaren proiektzioaren irudikapena (111) planoan. Distantziak bohr-en erradiotan daude emanda. Koloreak eremuaren magnitudea ematen du, unitate atomikoetan ($1 \text{ a.u.} = 2.35 \times 10^5 \text{ T}$).

3. Kapituluia

Ondorioak

Gradu amaierako lan honetan, LAPW metodoa aztertu da, solidoen propietate elektronikoak era teorikoan kalkulatzeko tresna teoriko gisa, eta spin-orbita efektu erlatibistak propietate elektroniko hauetan izan dezakeen eragina zenbatesteko tresna gisa. Adibide bezala, bismuto kristalinoaren propietate elektronikoaren *ab-initio* kalkulua egin dira, LAPW metodoaz baliatzen den ELK kodea erabiliz. Hurrengo lerroetan, lanean zehar ateratako ondorio batzuk azalduko dira:

- **LAPW oinarria Kohn-Sham uhin funtzioak garatzeko oinarri efiziente bat da.** Metodo honetan planteatzen den espazioaren banaketak, abantailak ematen dizkio beste metodo batzuekiko. Honela, beste metodo batzuetan gertatzen ez den bezala –pseudopotenzialen metodoa kasu–, sistemaren jatorrizko potentziala aldatu gabe utzi dezakegu nukleoetatik gertu, *all electron* deskribapen bat lortuz. Praktikan, emaitza oso onak lortu ditugu bismutoaren propietate elektronikoentzat, pseudopotenzialen metodoa erabiliz lortutako kalkulu batzuekin [21] konparazioa oso ona izanik. Beraz, LAPW metodoa erabilgarria eta konpetitiboa dela frogatu dugu, eta metodo hau erabiliz beste material eta konposatu batzuen azterketa lan honen jarraipen zuzen bezala kontsideratzen dugu.
- **Spin-orbita elkarrekintzaren eragina oso nabarmena izan daiteke solidoetan, eta honen deskribapen egokia lortu dezakegu LAPW metodoaren bidez.** Spin-orbita elkarrekintza era efizientean kontsideratu dugu gure kalkuluetan, bigarren bariatzionalaren metodoa erabiliz *muffin tin* esferen barruan. Honek efektu erlatibistaren garrantzi handia ikustea eta zenbatestea ahalbidetu digu bismutoaren egitura elektronikoan. Lortutako emaitzetan ikusi dugunez, spin-orbita elkarrekintza kontuan hartzeak nabarmen aldatu ditu karga-dentsitatea, banda egitura eta Fermi-ren gainazala. Emaitza interesgarria lortu dugu karga-dentsitatean, zeinetan spin-orbitaren eragina zonalde interstizialera ere transmititzen dela ikusi dugun, A_{lm} eta B_{lm} koefizienteen bitartez.
- **Trukatze-korrelazio eremuaren azterketak informazio osagarria eman dezake.** Azaldu dugun bezala, 2.10 irudian emandako emaitzak fisikoki onargarria izateko

baldintzak betetzen ditu. Hala ere, emaitza interesgarri honen interpretazio sakonago batek bismutoaren elektroien izaera erlatibistari edo honen propietate magnetiko bitxieri buruzko informazio gehiago eman dezakelakoan gaude, eta azterketa prozesu honetan jarraitzen dugu.

Guztira, lanaren hasieran finkatutako helburuak bete direla uste dut, eta ez bakarrik orain arte aipatutako helburu teknikoak. Urtea aurrera joan ahala, hainbat esparrutan asko ikasten joan naizela ikusi ahal izan dut. Graduan zehar, fisika kuantikoa, metodo konputazionalak edota egoera solidoaren fisika bezalako ikasgaietan ikusitakoa praktikan jarri behar izan dut, bai lanaren zati teorikoan baita praktikoan ere. Honetaz aparte, lanaren ezaugarriek teoria orokorraren eta kode konputazionalaren oinarritzko ulermena eskatu didate alde batetik, eta aplikazio praktiko bat ikusteko aukera eman didate bestetik, materia kondentsatuaren fisika teorikoan sarrera bat egiteko oso lan aproposa izan delarik. Nire lehenengo *ab-initio* kalkuluak egin ahal izan ditut, eta lortutako emaitzen interpretazio fisikoak egin behar izan ditut, lagungarri izan zaizkidan programa desberdinen funtzionamendua ikasten joan naizen bitartean. Honek denak fisikaren arlo honekiko interesa piztu dit, eta, lanean jarraitzeko eta gehiago jakiteko gogoarekin utzi nau.

Bibliografia

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [3] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:89–110, 1928.
- [4] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253–1266, Oct 1999.
- [5] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning Inc., 1976.
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, May 1981.
- [7] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [9] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 5:1629, 1972.
- [10] S. Sharma, J. K. Dewhurst, C. Ambrosch-Draxl, S. Kurth, N. Helbig, S. Pittalis, S. Shallcross, L. Nordström, and E. K. U. Gross. First-principles approach to non-collinear magnetism: Towards spin dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 98:196405, May 2007.
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992.
- [12] J. C. Slater. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, 51:846–851, May 1937.
- [13] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002.

-
- [14] O. K. Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060–3083, Oct 1975.
- [15] D. J. Singh and L. Nordström. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer, 2nd edition, 2006.
- [16] D. J. Singh. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Phys. Rev. B*, 43:6388–6392, Mar 1991.
- [17] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantum mechanics*. Wiley-VCH, 1992.
- [18] Elk code. URL <http://elk.sourceforge.net/>.
- [19] D. Schiferl and C. S. Barrett. The crystal structure of arsenic, antimony and bismuth at 4.2, 78 and 299K. *J. Appl. Crystallogr.*, 2:30–36, 1969.
- [20] L. E. Díaz-Sánchez, A. H. Romero, and X. Gonze. Phonon band structure and interatomic force constants for bismuth: Crucial role of spin-orbit interaction. *Phys. Rev. B*, 76:104302, Sep 2007.
- [21] X. Gonze, J.-P. Michenaud, and J.-P. Vigneron. First-principles study of As, Sb, and Bi electronic properties. *Phys. Rev. B*, 41:11827–11836, Jun 1990.
- [22] A. Kokalj. Xcrysden. *Comp. Mater. Sci.*, 28:155, 2003. URL <http://www.xcrysden.org/>.