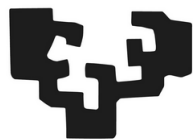


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Efektu anharmonikoak presio altuko litioan

Unai Aseginolaza Agirretxe

A.Bergara eta I.Erreak zuzendua

2015eko Ekainaren 23a

Aurkibidea

1	Oinarri teorikoa	4
1.1	Problema elektronikoa	6
1.1.1	Dentsitate funtzionalaren teoria (DFT)	6
1.1.2	Pseudopotentzialak	11
1.1.3	Bloch-en teorema	13
1.1.4	Uhin lauen oinarria	13
1.1.5	Metodo konputazionala	14
1.2	Problema nuklearra	15
1.2.1	Hurbilketa harmonikoa	16
1.2.2	Dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria	17
1.2.3	Efektu anharmonikoak solidoetan	19
1.2.4	Hurbilketa harmoniko autobateragarri estokastikoa	20
2	Emaitzak	27
2.1	Parametro elektronikoen optimizazioa	28
2.2	Kalkulu termodinamikoak	28
2.3	Energia bandak	30
2.4	Fonoi konbergentzia	32
2.5	Fonoi espektro harmonikoak	33
2.6	Modu normalaren energia profila	34
2.7	Fonoi espektro anharmonikoa SSCHA erabiliz	35
2.8	Efektu isotopikoa	37
3	Ondorioak	43

Sarrera

Litioa da presiorik gabe daukagun metalik arinena. Balentziako elektroi bakarra dauka eta elektroi ia askearen hurbilketan ondo deskribatzen dira litio solidoaren propietate elektronikoak. Beraz, metal sinpletzat hartu izan da beti. Baina, presioa igotzen dugun heinean, intuizioaren aurka doazen fenomenoak ikusten dira eta aztergai dugun materiala oso interesgarria bilakatzen da.

Presioa handitzen denean, elektroiaren energia zinetikoa arinago handitzen da elektroiaren arteko elkarrekintza energia baino, beraz, elektroiak gero eta askeagoak izatea espero dugu presioa handitu ahala. Hartree-Fock-en hurbilketaren arabera, elektroi askeen gas batean, elektroi bakoitzaren batez-besteko energia[1] ondorengo da:

$$\frac{E}{N} = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{r_s/a_0} \right] Ry. \quad (1)$$

Lehenengo terminoa energia zinetikoari dagokio eta bigarrena elektroiaren arteko elkarrekintzari. Presioa handitzean r_s txikitzen denez, energia zinetikoa azkarrago handitzen da elkarrekintza energia baino eta elektroiak gero eta askeagoak izango dira. Aurreko hau da espero duguna, baina, esperimenduek eta kalkulu teorikoek ez dute intuizioarekin bat egiten.

Gainera, honekin batera, nukleoek esfera trinkoen portaera izatea da espero duguna, gero eta egitura kristalino konpaktoagoak agertuz koordinazio-zenbaki handiagoarekin. Litioak, bcc-tik fcc-rako fase-trantsizio[20] bat pairatzen du 8 GPa inguruan. Baina, presioa gehiago igotzen badugu, beste fase-trantsizio batzuk gertatzen dira koordinazio-zenbaki txikiagoa duten fase konplexuagoetara. Portaera hau ezin da azaldu elektroi ia askeen hurbilketan.

Beraz, presioa handitu ahala, litioaren elektroiak gero eta askeagoak izan beharrean lokalizatu egiten dira. Honen ondorioz, propietate elektronikoak guztiz aldatzen dira eta metal-erdieroale fase-trantsizio[13] bat gertatzen da. Presio altuagoetan, beste fase-trantsizio bat pairatzen du eta propietate metalikoak berreskuratzen ditu.

Baina, propietate elektronikoak ez dira bitxiak diren bakarrak. Normalean, fusio kurbak malda positibo bat izaten du presioa igotzen dugunean. Oso material metaliko gutxi ezagutzen dira malda negatiboa dutenak. Litioaren kasuan, 40 eta 60 GPa artean, fusio tenperatura ikaragarri txikitzen da 190 K-ra arte.

Hau da metal sinpleen artean dagoen fusio tenperaturarik[10] baxuena. Gainera, fusio kurbaren minimoan dagoenean, litioa supereroalea da eta bere tenperatura kritikoa $T_c = 17$ K da. Beraz, egoera honetan fase likidoa eta supereroalea 175 K-gatik bakarrik daude bananduta. Hau da ezagutzen den tenperatura diferentziarik txikiena. Gainera, aipatu beharra dago, tenperatura kritiko hori nahiko altua dela beste metal sinpleen tenperatura kritikoekin erkatuta.

Supereroankortasunarekin erlazionatuta, orain dela gutxi Li6 eta Li7 isotopoen supereroankortasuna neurtu dute presio altuetan, 16 eta 26 GPa artean hain zuzen ere. Supereroankortasunaren teoria harmoniko batean, tenperatura kritikoa Debye-ren maiztasunaren proportzionala da eta beraz, isotopoaren masaren erro karratuaren alderantzizko proportzionala. Ondorioz, bi isotopoen tenperatura kritikoen arteko erlazioa ondorengoa da:

$$\frac{T_c^a}{T_c^b} = \left(\frac{M_b}{M_a} \right)^\alpha. \quad (2)$$

Non α -ri koefiziente isotopikoa deritzon. Aipaturiko hurbilketan, koefiziente isotopikoaren balioa $\alpha = 0.5$ izango da.

Ikusi dutena da, 21 GPa arte, efektu isotopiko arrunta neurtzen dela, baina, koefiziente isotopiko[22] nahiko handiarekin. Aldiz, 21 eta 26 GPa artean, alderantzizko koefiziente isotopikoa neurtu dute, hau da, α -ren balio negatiboa. Honek esan nahi du, sarearen dinamikan, tenperatura baxuko efektu kuantikoak garrantzitsuak direla.

Emaitza hauek guztiak litioa oso material bitxi eta interesgarria egiten dute. Horregatik, gradu amaierako lan honetan litioaren propietate elektroniko eta dinamikoak aztertu ditugu presiopean.

Kapitulua 1

Oinarri teorikoa

Materia atomoz osatuta dago eta euren arteko elkarrekintza ondo deskribatzeko, derrigor nukleo eta elektroien eskalaraino jeitsi behar gara. Materia modu desberdinetan ager daiteke naturan. Atomoen arteko loturak oso ahulak direnean, forma gaseosoan agertzen da. Baina, loturak estutuz doazen heinean likidoak edota solidoak sortzen dira. Azken hauek bi multzo handitan banatzen dira: solido amorfoak eta egitura kristalinoa dutenak.

Sistema hauetan erabiltzen dugun eskala dela eta, guztiz beharrezkoa da Schrödinger-en ekuazioa erabiltzea. N elektroiei eta M ioi dituen sistema batean, non elektroiak $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ posiziotan eta Z_j zenbaki atomikoko nukleoak $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$ posizioetan dauden, ebatzi beharreko autoegoera eta autobalioen problema ondorengoa da:

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.1)$$

Gure helburua, ekuazio horretatik Ψ autoegoerak lortzea izango da, hauek baitute sistemari buruzko informazio guztia. Kasu ez erlatibistan Hamiltondarren adierazpena ondorengoa da¹:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_j^M m_j \nabla_j^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = T_e + T_I + V_{e,I} + V_{I,I} + V_{e,e}. \quad (1.2)$$

Begi bistaz ikusten denez, $N + M$ partikula dauzkagu eta, beraz, gure sistemak $3(N + M)$ askatasun gradu ditu. Gainera, ekuazioak akoplatuta daude, euren artean termino Coulombarrak ($V_{e,I}$, $V_{I,I}$ eta $V_{e,e}$) direla eta. Normalean

¹Hemendik aurrera $\hbar = e = m_e = 1$ hartuko dugu.

egiten dena, gorputz anitzeko Hamiltondarrak partikula bakarrek Hamiltondarretan banatzea izaten da, baina, akoplamendua dela eta, hau ezinezkoa da. Arrazoi hauengatik partikula asko dituzten sistemak ($N, M \sim 10^{23}$) ebatzea oso zaila da eta hainbat hurbilketa erabiltzen dira problema sinplifikatzeko.

Erabiltzen den lehen hurbilketa Born-Oppenheimer hurbilketa (BOA) da. Elektroien masak nukleoena baino askoz txikiagoak direnez, elektroiak askoz azkarrago² higituko dira eta orduan, elektroiak nukleoena posizioetara berehala ohitzen direla suposatzen da. Horrela, uhin funtzioa bi zatitan banatu dezakegu: batetik, elektroien askatasun graduak dituen eta, bestetik, nukleoena. Hurbilketa adiabatikoa ere kontsideratuko da, hau da, ez da kitzikapen elektronikorik gertatuko nukleoena higidura dela eta. Beraz, (BOA) erabiliz autofuntzioak modu honetan adierazi ditzakegu:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)\phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.3)$$

Orduan, autofuntzioaren atal bakoitzarentzat ekuazio bat garatu dezakegu; atal elektronikoa dagokiona:

$$H^e \psi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_n^e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)\psi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.4)$$

Eta atal ionikoa dagokiona:

$$H_n^I \phi_m(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_{nm}^I \phi_m(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.5)$$

Non

$$H^e = T_e + V_{e,e} + V_{e,I} + V_{I,I}. \quad (1.6)$$

Eta

$$H_n^I = T_I + E_n^e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.7)$$

1.7 ekuaziotik ikus dezakegun moduan, nukleoena ekuazioaren soluzioa desberdina izango da soluzio elektronikoa bakoitzarentzat. Soluzio elektronikoa ezberdin

²Kristal harmonikoaren teoriak $10^6 m/s$ eta $10^3 m/s$ abiadurak auresaten ditu elektroia eta nukleoentzat, hurrenez hurren.

bat izango dugu $(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ posizio ionikoen sorta bakoitzarentzat non posizio hauek parametroak diren ekuazio elektronikoan. Hurbilketa adiabatikoa erabiliz kitzikapen elektronikorik ez denez egongo ioien higidura dela eta, erabiliko dugun soluzio elektronikoa oinarritzko egoera izango da.

Lehen pausoa ekuazio elektronikoa askatzea izango da.

1.1 Problema elektronikoa

Orain arte gai izan gara problema bi zatitan banatzen baina oraindik ere badugu arazo bat. Ekuazio elektronikoan Coulomb-en energiatic datorren terminoa dugu eta honek eletroi guztiak akoplatzen ditu, $\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ forma funtzionala dela eta. Arazo honi aurre egiteko dentsitate funtzioanalaren teoria (DFT) erabiliko dugu.

1.1.1 Dentsitate funtzionalaren teoria (DFT)

Teoria hau Kohn, Hohenberg eta Sham-ek[12] garatu zuten 60. hamarkadan. Garai hartan ez zen oso erabilgarria, konputazio-gaitasun handia eskatzen du-elako, baina, gaur egun fisika eta kimikaren tresna teoriko garrantzitsuenetako bat da. Arrazoi honengatik 30 urte beranduago teoriaren sortzaileek nobel saria jaso zuten.

Izenak berak dioen bezala, teoria honen oinarria dentsitate elektronikoa da:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle = N \int (\dots) \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.8)$$

Dentsitate funtzioanalaren teoriaren azpian Hohenberg eta Kohn-ek frogatu-tako bi teorema daude. Baina, metodoa bera Kohn eta Sham-ek garatu zuten. Puntu honetatik aurrera ez dugu posizio ionikoekiko $(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ menpekotasuna esplizituki adieraziko. Gainera, $V_{I,I}$ finkatua dago konfigurazio ioniko bakoitzerako, beraz, ez dugu azalpenean sartuko.

Hohenberg-Kohn teoremak

Hohenberg eta Kohn-ek ondorengo bi teorema eta euren korolarioak frogatu zituzten 1964. urtean:

- **Teorema:** euren artean elkarrekintza duten eta kanpo potentzial batenpean dauden partikula sistema batean, $V_{ext}(\mathbf{r})$ kanpo potentziala guztiz zehaztua da, konstante bat izan ezik, oinarritzko egoerako dentsitatearekin³.

³Frogapena bi pausotan egiten da absurdura eramanaz[12]: lehenik bi potentzial desberdinek oinarritzko egoera berdina ezin dutela eman frogatzen da, Schrödinger-en ekuazio ezberdinak betetzen dituztelako. Ondoren, bi uhin funtzio desberdinek bi oinarritzko egoera desberdin ematen dituztela frogatzen da.

- **Korolarioa:** oinarrizko egoerako dentsitatearen eta kanpo potentzialaren arteko erlazioa dela eta, dentsitatea ezaguna bada, Hamiltondarra ere guztiz zehaztuta dago, konstante bat izan ezik. Gainera, Hamiltondarrak sistemaren propietate guztiak zehazten dituzenez, edozein propietate elektronikoko dentsitate elektronikokoaren $n_0(\mathbf{r})$ funtzional gisa adierazi daiteke. Hala ere, normalean funtzional hauen adierazpenak oso kasu zehatzetan dira ezagunak.
- **Teorema:** sistemaren energia osoa dentsitate elektronikokoaren funtzional gisa adierazi daiteke kanpo potentziala edozein delarik. Oinarrizko egoeraren energia funtzional honen minimo globala da eta oinarrizko egoeraren dentsitatea energia minimizatzen duen $n_0(\mathbf{r})$ dentsitatea da. Funtzionala modu honetan idatzi daiteke:

$$E[n] = F[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext} n(\mathbf{r}). \quad (1.9)$$

Non $F[n]$ energia zinetikoaren eta elkarrekintza duten partikulen barne energia potentzialaren funtzional unibertsal bat den.

- **Korolarioa:** energiaren funtzionala nahikoa da oinarrizko egoeraren energia eta dentsitate elektronikoa zehazteko.

Orain, aurreko teoremak gure kasu partikularrean aplikatu ditzakegu, non kanpo potentziala $V_{e,I}$ izango den:

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_j^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}. \quad (1.10)$$

Kohn eta Sham-en formulazioa

Kohn eta Sham-ek sistema elektronikoa interpretatzeko modu berri bat proposatu zuten DFT teoria aplikatu ahal izateko. Elkarrekintza duen sistema elektronikoa ebatzi beharrean, elkarrekintza ez duen batekin ordezkatu zuten. Bi sistemen oinarrizko egoeraren dentsitate elektronikoa berdina da. Beraz, asmatutako sistemaren Hamiltondarra honako hau da:

$$H = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{KS}(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_i H_{KS}(\mathbf{r}_i). \quad (1.11)$$

Modu honetan, $\sim 10^{23}$ elektroi dituen sistema bat elektroi bakarreko sistema batean bilakatu dugu. Sistema honetan, Kohn eta Sham-en uhin funtzioek (ϕ_i) ondokoa betetzen dute :

$$H_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (1.12)$$

Orain, dentsitate elektronikoa eraiki dezakegu:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N_s} |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.13)$$

Elektroiak fermioiak direla eta, badakigu uhin funtzio osoak antisimetrikoa izan behar duela. Horretarako, funtzio antisimetrikoa eraikitzeko Slater-en determinantea erabiliko dugu:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}.$$

1.13 ekuazioko bi faktorea spinaren endakapenagatik agertzen da eta N_s beteta dauden orbitalen kopurua da.

Nahiz eta gure elektroik independenteek betetzen duten ekuazioa lortu dugun, oraindik ez dakigu zein den Hamiltondarraren forma funtzionala. 1.1.1 atalean idatzi dugun teorema erabilia elkarrekintza duten elektroien energiaren funtzionala adierazi dezakegu modu honetan:

$$F[n] = T_{KS}[n] + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n]. \quad (1.14)$$

Truke eta korrelazio terminoak (E_{XC}) bi energia ditu barnean. Batetik, uhin funtzio osoaren antisimetrizaziotik datorren energia eta, bestetik, elektroik asko izateagatik agertzen diren korrelazio efektuak.

1.9 ekuazioa erabiliz, elkarrekintza duen sistemaren energia ondorengoa da:

$$E_{int}[n] = T_{KS}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext} n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n]. \quad (1.15)$$

Orain, energia minimizatzen badugu dentsitatearekiko metodo barioazional bat erabiliz,

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left(E_{int}[n] - \mu_{int} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \right) = 0. \quad (1.16)$$

Eta

$$\mu_{int} = \frac{\delta T_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext} + \int d\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.17)$$

Gainera, elektroi independenteen sistemaren kasuan:

$$E_{ind}[n] = T_{KS} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{KS}. \quad (1.18)$$

Aurreko prozedura berdinarekin minimizatuz:

$$\mu_{ind} = \frac{\delta T_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{KS}. \quad (1.19)$$

$\mu_{ind} = \mu_{int}$ betetzen denez, V_{KS} finkatu dezakegu:

$$V_{KS} = V_{ext} + \int d\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.20)$$

Ondorioz, E_{XC} truke eta korrelazio terminoaren forma funtzionala ezagutuko bagenu, sistemaren oinarritzko energia ebazteko gai ginateke inolako hurbilketarik gabe. Baina, forma funtzional hori lortzeko hurbilketak guztiz beharrezkoak dira. Azken urteetan forma funtzional asko proposatu dira eta bakoitzak bere abantailak eta desabantailak dauzka. Printzipioz, termino honen analisi teorikoa ez da proiektu honen helburua eta laburpen moduan bi forma funtzional aztertuko ditugu. Bigarrena da gure kalkuluetan erabili dena.

LDA eta GGA funtzionalak

Hasiera batetik gehien erabili den hurbilketa *local density approximation* (LDA) delako izan da, dentsitate lokalaren hurbilketa euskaraz. Hurbilketa honen arabera, E_{XC} terminoa sistemaren puntu bakoitzeko dentsitatearen funtzionala da:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]. \quad (1.21)$$

Aurreko adierazpenean erabilitako HEG akronimoak *homogeneous electron gas* esan nahi du ingelesez, elektroien gas homogeneoa euskaraz. Izatez, solido askotan elektroien portaera elektroien gas homogeneo batenaren nahiko antzekoa

da. Beraz, suposatu dezakegu forma funtzionala berdina dela. Hau da, solidoaren truke eta korrelazio ekarpena kalkulatzeko lokalki n dentsitatea duen elektroi askeen sistema batena kontsideratzen da.

LDA-ko truke eta korrelazio energia modu honetan parametrizatzen da[1]:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{HEG}[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{HEG}[n(\mathbf{r})], \quad (1.22)$$

$$\epsilon_x^{HEG}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (1.23)$$

Non $n(\mathbf{r})$ elektroi dentsitatea den.

Korrelazio terminoa ere modu analitikoan parametrizatu daiteke dentsitate baxu eta altuetarako. Baina, Monte Carlo simulazioak beharrezkoak dira dentsitate datuak lortzeko bitartean[4]. Gaur egun, korrelazio termino hauek tabulatuta daude literaturan dentsitate desberdinetarako. Korrelazio terminoak ondorengo limite analitikoak bete behar ditu:

$$\epsilon_c^{HEG}[n(\mathbf{r})] = A \ln r_s + B + r_s(C \ln r_s + D) \text{Dentsitate altuko limitea.} \quad (1.24)$$

$$\epsilon_c^{HEG}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \dots \right) \text{Dentsitate baxuko limitea.} \quad (1.25)$$

Aurreko adierazpenetan $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$ da eta Wigner-Seitz-en erradioa deritzo.

Hurbilketen jatorria aztertuta pentsa genezake nahiko ondo funtzionatuko duela inhomogeneitateak ez badira oso altuak. Nahiz eta printzipioz nahiko hurbilketa simplea dirudien, hau erabiliz lortzen diren emaitzak espero baino hobeak dira. Hala eta guztiz ere baditu arazo batzuk, baina orokorrean eza-gunak dira. Esate baterako, lotura energia benetan dena baino handiagoa estimatzen du eta, ondorioz, benetakoak baino txikiagoak diren lotura luzerak lortzen dira hurbilketa honekin.

LDA hurbilketaren emaitza onak ikusita, dentsitate elektronikoak izan dezakeen homogeneotasun eza kontuan hartzeko hurbilketa semilokalak garatu ziztuzten. Hurbilketa hauetan termino ez lokalak gehitzen dira. Adibidez, *generalized gradient approximation* (GGA) hurbilketan, orokortutako gradientearen hurbilketa euskaraz, dentsitatearen gradientek duen zuzenketa sartzen da.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}, |\nabla n(\mathbf{r})|)]. \quad (1.26)$$

Gure kalkuluetan E_{XC} energiaren PBE parametrizazioa erabili dugu[16]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = E_x^{GGA}[n] + E_c^{GGA}[n]. \quad (1.27)$$

Truke terminoa:

$$E_x^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{HEG}[n(\mathbf{r})] F_x(s). \quad (1.28)$$

Non ϵ_x^{HEG} LDA hurbilketa erabiltzen duen terminoa den eta gradientearen zuzenketak $F_x(s) = 1 + 0.804(1 - [1 + 0.273s^2]^{-1})$ gehitzen duen. Termino hau gehitzeko $s = 0.1616|\nabla n|/n^{4/3}$ parametro adimentsionalaz baliatzen da. Zuzenean ikusten da gradientea 0-ra doanean LDA hurbilketa berreskuratzen dugula.

E_c terminoa, $t = 0.9669|\nabla n|/n^{3/2}$ parametroa erabiliz eraikitzen da,

$$E_c^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (\epsilon_c^{HEG}[n(\mathbf{r})] + F_c[n(\mathbf{r}), t]). \quad (1.29)$$

$F_c[n(\mathbf{r}), t]$ gaia limite zehatz batzuk betetzeko moduan eraikitzen da[16, 17, 7].

1.1.2 Pseudopotentzialak

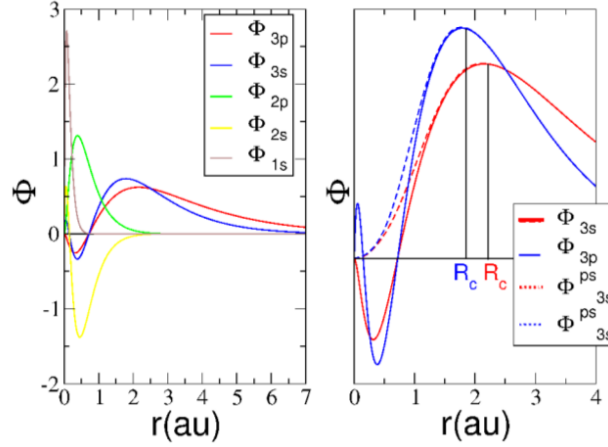
Orain arte, sistema nukleo eta elektroien multzo bat bezala kontsideratu dugu. Baina, kasu askotan oso lagungarria izan daiteke barneko geruzetako eta balentzia elektroiak bakoitza bere aldetik aztertzea. Modu honetan materia ioi (nukleoa eta barneko elektroiak) eta balentzia elektroiez (nukleotik urrutien dauden elektroiak, erreakzio kimikoen egileak direnak) osatuta egongo litzateke.

Hala ere, ioiak posizio finkoak dituzten puntu kargadunak direla kontsideratzea nahiko hurbilketa kaxkarra da. Izatez, V_{ext} potentzial Coulombarra gure ekuazioan sartzeak dakarrena da ez dagoela elkarrekintzarik gertuko eta balentziako elektroien artean. Honetaz gain, badakigu elektroien uhin funtzioak Pauli-ren eskusio printzipioa bete behar dutela mailak betetzerako orduan, beraz, efektu hau ere baztertzen ari gara balentzia elektroien kasuan.

Aipaturiko arazo guztiak konpontzeko pseudopotentzialak eraikitzen dira. Lehenik eta behin atomo bakan baten konfigurazio elektronikoa kalkulatu

da DFT teoria erabiliz. Ondoren, gure sistema edo, nahi dugun zehaztasun mailaren arabera, balentzia elektroiak zein izango diren aukeratuko dugu. Puntu honetan egiten dena azaltzeko adibide bat erabiliko dugu.

Adibidetzat silizio atomoa erabiliko dugu. Silizioaren kasuan 3s eta 3p dira balentzia elektroitzat hartuko direnak. Honen arrazoia da hauek direla nukleotik urrunen daudenak.



Irudia 1.1: Silizio atomoaren autoegoerak eta pseudopotenzialen metodoan egiten den hurbilketa.

Mekanika kuantikotik dakigun bezala, uhin funtzio bati dagokion energia handiagoa izango da duen nodo kopurua handiagoa bada. Ortogonalitatea dela eta, uhin funtzioek asko oszilatzen⁴ dute modu lokalean nukleotik gertu. Oszilazio hauek kalkulu-denbora gehiago eskatzen dute, beraz, suposatuko dugu uhin funtzioaren zati horrek eragin txikia duela sisteman eta oszilazio horien ordeztu funtzio leun bat erabiliko dugu. 1.1 irudian ikusten den bezala, funtzio honek eta benetako uhin funtzioak balio berbera edukiko dute guk aukeratzen dugun R_c puntuan eta hortik aurrera benetako funtzioa erabiliko dugu.

Behin balentzia-elektroien pseudo uhin funtzioak ditugula, ondorengoa ebatziz,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_i^{ps}(\mathbf{r})\right)\phi_i^{ps}(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i^{ps}(\mathbf{r}), \quad (1.30)$$

lortu ditugu $V_i^{ps}(\mathbf{r})$ potentzialak $i = 3s, 3p$ kanal bakoitzerako. Hori da gero V_{ext} bezala erabiliko dugun pseudopotenziala eta honek barneko elektroiak ere kontuan hartzen ditu.

⁴Oszilazio hauek garatzeko uhin lauen oinarria erabiltzen badugu, energia altuko uhin lauek beharko ditugu, hau da, oinarri handi bat beharko dugu eta, beraz, konputazio-denbora handiagoa.

1.1.3 Bloch-en teorema

Gure kristalaren egitura periodikoaz baliatuko gara hamiltondarraren autofuntzioen forma funtzionala zein den ondorioztatzeko.

Egitura periodikoa izateak, Hamiltondarra ere periodikoa izatea eragiten du. Modu honetan, elektroiek ikusten duten $V(\mathbf{r})$ potentzialak (V_{KS} gure DFT kalkulueta) kristalaren egitura periodikoa izango du. Kristal sareko \mathbf{R} edozein bektorerentzat,

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}). \quad (1.31)$$

Bloch-en teoremak frogatzen duena da gure elektroik bakarreko autoegoerak ondorengo itxura izango dutela[1]:

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.32)$$

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.33)$$

Non $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ funtzioak kristal sarearen periodizitatea duen, n bandaren indizea eta \mathbf{k} elektroien uhin bektorea. Born eta Von Karman-en mugalde baldintzak ezartzen baditugu, \mathbf{k} -ren balioen kopurua N gelaxka kopurua izango da:

$$\mathbf{k} = \sum_i^3 m_i/N_i \mathbf{b}_i, m_i \in [0, N_i - 1]. \quad (1.34)$$

\mathbf{b}_i elkarrekiko sarearen oinarriko bektoreak dira eta N_i ($\sim 10^{23}$) i norabidean dagoen gelaxka-unitate kopurua. Notazio berri honetan, Hamiltondarren autobalioak $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ dira eta egitura elektronikoa guztia ezaguna izango da autobalio hauek irudikatzen baditugu Brillouin-en lehenengo zonaldeko uhin bektore guztientzako. Hauek dira independenteak diren uhin bektore guztiak.

1.1.4 Uhin lauen oinarria

Dakigun moduan, edozein oinarri oso erabil dezakegu gure autofuntzioak idazteko. Kasu honetan 1.32 ekuazioko uhin funtzioak ikusita aukera logikoa dirudi uhin lauen oinarria erabiltzea. Hamiltondarra oinarri honetan idazten badugu⁵:

$$\langle \mathbf{k} | H(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle. \quad (1.35)$$

⁵ $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$

V_{ext} periodikoa eta $\tau(\mathbf{R})$ translazio eragilea izanik:

$$\langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle = \langle \mathbf{k} | \tau^{-1}(\mathbf{R}) V(\mathbf{r}) \tau(\mathbf{R}) | \mathbf{k}' \rangle = e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle. \quad (1.36)$$

Beraz, berdintza mantenduz:

$$e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} = 1 \Rightarrow \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{K}. \quad (1.37)$$

Ondorioztatzen duguna da potentzial periodikoak akoplatzen dituen uhin bektore bakarrak elkarrekiko sareko bektore bateko diferentzia dutenak direla. Gainera,

$$V(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{r} \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{K}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} - \mathbf{K} \rangle \langle \mathbf{k} - \mathbf{K} | \mathbf{r} \rangle = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.38)$$

Beraz, akoplamendu balioak $V_{\mathbf{K}}$ fourier-en terminoak dira eta bakoitza akoplatzen diren bi bektoreen diferentzia den elkarrekiko sareko bektoreari dagokio.

Blokeka diagonal den Hamiltondar bat lortu dugunez, blokeka (bakoitza \mathbf{K} bektore bati dagokio) diagonalizatu dezakegu:

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^{(n)} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.39)$$

Zuzenean ikusten da lortutako autofuntzioak Bloch-en uhin funtzioak direla, behar den bezala.

1.1.5 Metodo konputazionala

Atal honetan aurreko teoria guztia nola inplementatzen den aztertuko dugu. Kalkulu elektronikoko guztiak *Quantum Espresso*[8] *software* sorta erabiliz egin dira. Horretarako *pw.x* paketea erabili da, Hamiltondar elektronikoa diagonalizatzen duelako uhin lauen oinarria erabiliz. Erabiltzen duen prozedura 1.2 irudian ikus daiteke. Hasieran, dentsitate elektronikoa osatzen da atomo bakoitzeko balentzia elektroikiak erabiliz. Dentsitate hori erabiliz gai da V_{KS} potentziala kalkulatzeko eta beraz, Kohn eta Sham-en autobalio ekuazioa askatzeko. Autofuntzio berrietatik dentsitate elektronikoko berria kalkulatu dezakegu eta horrela ziklo autobateragarri bat eratu. Zikloa amaituko da energia osoan edota Fermi-ren energian guk nahi dugun zehaztasuna lortutakoan.

Prozesu hau erraz paralelizatzen da uhin bektoreak independenteak direla kontuan izanik. Beraz, *cluster* bat erabili dugu kalkulu guztiak burutzeko eta prozesagailu guztiak konektatuta daude kalkulua azkartzeko.

1.38 ekuazioan ikus dezakegun moduan, Kohn eta Sham-en egoera lortzeko batukari bat infinituraino eraman behar da. Hau ezinezkoa denez, energia limite bat ezarri behar da E_{cutwf} izeneko, uhin lauen oinarria finitua bilakatzeko. Energia honek uhin lauen oinarrian dagoen uhin lauen kopurua finkatzen du eta optimizatu egin behar da nahi dugun zehaztasuna lortzeko.

Bestetik, badakigu Brillouin-en lehenengo zonaldea $\sim 10^{23}$ \mathbf{k} puntutan banatzea ezinezkoa dela. Ondorioz, puntu kopuru finitu batean zatituko dugu eta hau ere optimizatu egin behar da nahi dugun zehaztasuna lortzeko.

1.2 Problema nuklearra

Ikusi dugu DFT erabiliz problema elektronikoa ebatzi dugula hainbat hurbilketa erabiliz. Orain, Born-Oppenheimer-en hurbilketak eta hurbilketa adiabatikoak emandako beste problema ebatzi behar dugu, hau da, problema nuklearra. Nahiz eta solidoen propietate asko ebazpen elektronikoarekin ulertzen diren, badaude beste batzuk askatasun gradu nuklearren ondorioa direnak. Esate baterako eroankortasun termikoa eta supereroankortasuna.

Hamiltondar nuklearrari begirada bat botatzen badiogu, ikus dezakegu honen potentziala aurreko atalean ebatzi dugun energia elektronikoa dela. Energia honi, Born-Oppenheimer *energy surface* (BOES) deritzo ingelesez eta euskaraz Born-Oppenheimer energia gainazala. Energia gainazal hau desberdina da egoera elektronikoko bakoitzeko, baina, guk oinarritzko egoerari dagokiona saiatuko gara ebazten lehen atalean azaldu dugun moduan.

1.7 ekuaziotik ikusten dugu potentzial ionikoa $U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \equiv E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ dela. Posizioa ionikoak orain ez dira finkoak. Ioiak oreka posizioa baten inguruan higitzen dira eta n gelaxka unitateko s ioiaren posizioa ondorengo moduan idatzi dezakegu:

$$\mathbf{r}_{ns} = \mathbf{R}_n + \tau_s + \mathbf{u}_s(\mathbf{R}_n). \quad (1.40)$$

Non \mathbf{R}_n n gelaxka unitateko jatorrira doan sareko bektorea den, τ_s gelaxka barruko s atomoaren posizio bektorea eta $\mathbf{u}_s(\mathbf{R}_n)$ atomo horrek duen desplazamendu bektorea orekako posizioarekiko.

Orduan, lan egiteko modua ondorengoa da: BOES-ak kalkulatu ditugu konfigurazio elektronikoko desberdinetarako eta gero ekuazio nuklearrak ebatziko ditugu. Baina, $\sim 10^{23}$ askatasun graduak direla eta aipaturiko prozedura ez da posible. Arazo hau konpontzeko, desplazamenduak atomoen arteko distantziak baina askoz ere txikiagoak direlako Taylor-en orden baxuko garapen bat erabiltzen da.

1.2.1 Hurbilketa harmonikoa

Behin ioien orekako posizioak finkatu ditugula, egin dezakegun orden baxueneko hurbilketa ioien desplazamenduan bigarren ordenakoa da. Dakigun bezala, orekaren inguruan ari garenez garapena egiten, lehen ordenako hurbilketa identikoki nulua da. Beraz, hau izango litzateke potentzialaren garapena bigarren ordeneraino:

$$U = U_0 + \sum_{ns\alpha} \Phi_s^\alpha(\mathbf{R}_n) u_s^\alpha(\mathbf{R}_n) + \frac{1}{2} \sum_{ns\alpha} \sum_{n's'\alpha'} \Phi_{ss'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_{n'}) u_s^\alpha(\mathbf{R}_n) u_{s'}^{\alpha'}(\mathbf{R}_{n'}) \quad (1.41)$$

Bigarren terminoa da aipatu dugun termino nulua eta lehenengoa egoera elektronikoen oinarritzko energia da. Bigarren ordenako terminoan agertzen diren indar-konstante atomikoak ondokoak dira:

$$\Phi_{ss'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_{n'}) \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{R}_n) \partial u_{s'}^{\alpha'}(\mathbf{R}_{n'})} \Big|_{eq}. \quad (1.42)$$

α eta α' hizkiek koordenatu kartesiarrak izendatzen dituzte x , y eta z . Potentziala ezaguna izanik, Hamiltondarra elkarrekiko espazioan adierazi dezakegu. Horretarako ondorengo transformazioa[15] definituko dugu:

$$\Phi_{ss'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \sum_n \Phi_{ss'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}_n) e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n)}. \quad (1.43)$$

Non aurrekoa idazteko adierazpen hau beharrezkoa den:

$$\Phi_{ss'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}) = \frac{\partial^2 U}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{R}_n) \partial u_{s'}^{\alpha'}(\mathbf{R}_{n'})} \Big|_{eq}. \quad (1.44)$$

Lortu dugun matrizeari matrize dinamiko deritzo. Behin transformazioa definitu dugula, gai guztien transformatuak kalkulatu,

$$H_{harm} = \sum_{s\alpha\mathbf{q}} \frac{|P_s^\alpha(\mathbf{q})|^2}{2M_s} + \frac{1}{2} \sum_{s\alpha} \sum_{s'\alpha'} \sum_{\mathbf{q}} u_s^{\alpha*}(\mathbf{q}) \Phi_{ss'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) u_{s'}^{\alpha'}(\mathbf{q}). \quad (1.45)$$

Hamiltondar hau $\omega_\mu(\mathbf{q})$ fonoi maiztasun eta $\epsilon_{\mu s}^\alpha(\mathbf{q})$ polarizazio bektoreek diagonalizatzen badute, erlazioa ondorengoa da:

$$\sum_{s'\alpha'} \frac{\phi_{ss'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q})}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \epsilon_{\mu s'}^{\alpha'}(\mathbf{q}) = \omega_\mu^2(\mathbf{q}) \epsilon_{\mu s}^\alpha(\mathbf{q}). \quad (1.46)$$

Hamiltondarra forma diagonalean idatzi nahi baldin badugu, ondorengo transformazioak definitu behar ditugu:

$$u_s^\alpha(\mathbf{q}) = \sum_\mu \sqrt{\frac{\hbar}{2M_s \omega_\mu(\mathbf{q})}} \epsilon_{\mu s}^\alpha(\mathbf{q}) [b_\mu(\mathbf{q}) + b_\mu^\dagger(-\mathbf{q})], \quad (1.47)$$

$$P_s^\alpha(\mathbf{q}) = \frac{1}{i} \sum_\mu \sqrt{\frac{\hbar}{2M_s \omega_\mu(\mathbf{q})}} \epsilon_{\mu s}^\alpha(\mathbf{q}) [b_\mu(\mathbf{q}) - b_\mu^\dagger(-\mathbf{q})]. \quad (1.48)$$

Non b eta b^\dagger deuseztatzaile eta sortzaile eragileak diren.

Transformazio hauekin Hamiltondarra lehen aipatutako forma diagonalean adierazi daiteke:

$$H_{harm} = \sum_{\mathbf{q}\mu} \hbar \omega_\mu(\mathbf{q}) \left(b_\mu^\dagger(\mathbf{q}) b_\mu(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right). \quad (1.49)$$

Modu honetan, Hamiltondarra osziladore harmoniko kuantikoen batura bat bezala idaztea lortu dugu.

Osziladore harmoniko kuantiko batean, ikusten dugunez, energia mailak diskretoak dira eta maila batetik bestera energia kuantu bat dago. Energia kuantu horietako bakoitzari fonoi deritzogu eta $n_{\mu\mathbf{q}}$ ⁶ zenbakiak modu batek duen fonoi kopurua adierazten digu. Solido kristalino baten fonoiak aztertu nahi baditugu, fonoiaren maiztasunak uhin bektorearen funtzioan irudikatu ditzakegu Brillouin-en 1.zonaldearen norabide batean. Horrelako irudiei fonoi espektro deritze eta hauek kalkulatzeko DFPT delakoa erabiliko dugu (dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria).

1.2.2 Dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria

Aurreko atalean landu dugun moduan, matrize dinamikoak lortzeko beharrezkoa da U potentzialaren bigarren deribatuak kalkulatzeko desplazamenduekiko. Deribatu hauek lehen printzipioetatik kalkulatzeko ikaragarri garestia litzateke konputazionalki, baina printzipioz egin daiteke. Lehen deribatuak modu honetan kalkulatu daitezke Hellman-Feynman-en teorema[6, 11] erabiliz:

⁶Osziladore harmoniko kuantiko baten energia honela idazten da: $E_{\mu\mathbf{q}} = (1/2 + n_{\mu\mathbf{q}})\hbar\omega_\mu(\mathbf{q})$

$$\frac{\partial U}{\partial u_s^\alpha} = \langle \psi | \frac{\partial H^e}{\partial u_s^\alpha} | \psi \rangle = \frac{\partial V_{I,I}}{\partial u_s^\alpha} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{e,I}(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha}. \quad (1.50)$$

Eta bigarren deribatua orduan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial u_s^\alpha \partial u_t^\beta} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha} \frac{\partial V_{e,I}(\mathbf{r})}{\partial u_t^\beta} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{e,I}(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha \partial u_t^\beta} + \frac{\partial^2 V_{I,I}}{\partial u_s^\alpha \partial u_t^\beta}. \quad (1.51)$$

Non aurreko adierazpen guztiak orekaren inguruan kalkulatu behar diren. Ikusten dugunez, lehenago aipatutako kalkulu garestia dentsitate elektronikoaren lehen deribatua datza. Baina, printzipioz solido baten propietate elektronikoak ezagunak badira, gai gara fonoi espektroak kalkulatzeko[18].

Dentsitatearen deribatuaren kalkulua egiteko DFPT-k[3, 9, 2] lehen ordenako perturbazio teoria aplikatzen du Kohn eta Sham-en orbitalen aldaketa kalkulatzeko ioiak euren oreka posiziotik mugitzen direnean. Kohn eta Sham-en ekuazioa eta dentsitate elektronikoa 1.12 eta 1.13 ekuazioetan definitu ditugu, hurrenez hurren.

Taylor-en lehen ordenako garapen bat definitzen badugu ondorengo funtzioar-entzat:

$$\Delta f(x) = \sum_s \sum_\alpha \frac{\partial f(x)}{\partial u_s^\alpha} u_s^\alpha. \quad (1.52)$$

- $H_{KS} \rightarrow H_{KS} + \Delta H_{KS}$.
- $\epsilon_{n\mathbf{k}} \rightarrow \epsilon_{n\mathbf{k}} + \Delta \epsilon_{n\mathbf{k}}$.
- $|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle \rightarrow |\phi_{n\mathbf{k}} + \Delta \phi_{n\mathbf{k}}\rangle$.
- $n(\mathbf{r}) \rightarrow n(\mathbf{r}) + \Delta n(\mathbf{r})$.

Non $\langle \mathbf{r} | \Delta \phi_{n\mathbf{k}} \rangle = \Delta \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Ikusten dugunez, autobektore eta autobalioen problema bat lortu dugu gai linealetan. Adierazpenaren itxura ondorengoa da:

$$(H_{KS} - \epsilon_{n\mathbf{K}}) |\Delta \phi_{n\mathbf{k}}\rangle = -(\Delta H_{KS} - \Delta \epsilon_{n\mathbf{k}}) |\phi_{n\mathbf{k}}\rangle. \quad (1.53)$$

Eta karga dentsitatea:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 2Re \sum_n \sum_{\mathbf{k}}^{1BZ} f_{n\mathbf{k}} \phi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Delta \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.54)$$

Non $f_{n\mathbf{k}}$ Fermi-Dirac-en distribuzio funtzioa den. 1.53 ekuazioari Sternheimer-en[23] ekuazioa deritzo eta 1.12 ekuazioaren bertsio perturbatua da. Azkenik, Hamiltondarraren aldaketa lineala, ΔH_{KS} , deribatu funtzionalak erabiliz kalkulatu daiteke:

$$\Delta H_{KS}(\mathbf{r}) = \Delta V_{e,I}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) \Delta n(\mathbf{r}'). \quad (1.55)$$

Hurrengo pausoa 1.53, 1.54 eta 1.55 ekuazioak konbinatzea da ziklo autobat-eragarri bat eratzeko eta horrela sistema perturbatuaren soluzioa kalkulatzeko.

Behin dentsitatearen deribatua kalkulatzeko teoria garatu dugula, teoria hori inplementatzen duen *ph.x* (*Quantum Espresso*) kodigoa erabiliko dugu matrize dinamikoak kalkulatzeko. Nahiz eta printzipioz badugun modu bat matrize dinamikoak kalkulatzeko, berez, $\sim 10^{23}$ matrize dinamiko ezberdin kalkulatu beharko genituzke Brillouin-en lehenengo zonaldean. Argi dago kalkulu hori ezinezkoa dela eta beraz, Brillouin-en lehenengo zonaldea \mathbf{q} puntuen sare batean banatuko dugu eta matrize dinamikoak kalkulatu ditugu puntu horietan. Behin elkarrekiko sarean matrize dinamikoak ditugula, Fourier-en tranformatu bat egin dezakegu indar konstanteen matrizeak lortzeko. Azkenik, berriro ere elkarrekiko sarera itzul gaitezke Fourier-en antitransformatua eginez, baina, orain nahi dugun \mathbf{q} punturako. Azken bi pauso hauek *q2r.x* eta *matdyn.x* kodigoeekin egiten dira (*Quantum Espresso*).

1.2.3 Efektu anharmonikoak solidoetan

Hurbilketa harmonikoa erabiltzen dugunean, suposatzen dugu ioiak oso gutxi higitzen direla euren orekako posizioen inguruan. Printzipioz, solido bat kontsideratzen dugunean, hurbilketa honek zentzuzkoa dirudi eta oso egokia da lehenago deskribatu ditugun fonoiaren maiztasunak kalkulatzeko. Baina, kasu askotan hurbilketa hau ez da nahikoa. Ioien bibrazioen ondorioz solidoek dituzten propietate asko ezin dira teorikoki azaldu hurbilketa harmonikoa bakarrik kontsideratuta.

Esate baterako, ioiek pairatzen duten potentziala guztiz harmonikoa bada, Hamiltondarraren autoegoerak[1] modu harmonikoak izango dira eta sistema horietako egoera batean dagoenean, horrela egongo da betirako. Honek esan nahi du fonoiaren bizitza denborak infinitoa izango direla eta gainera, libreki barreiatzen direnez kristalean barrena, eroankortasun termikoa ere infinitoa izango da.

Aipaturiko hauek eta beste batzuk ezin dira azaldu hurbilketa harmonikoa bakarrik kontsideratuta. Problema honi aurre egiteko modu bat perturbazio teoria izan daiteke. Hau da, Taylor-en garapenean dauden orden altuagoko gaiak hartu ditzakegu eta hauekin perturbazio teoria aplikatu. Baina, badakigu honek konputazio-denbora asko luzatuko lukeela. Gainera, kontuz ibili behar da perturbazio teoriarekin. Metodo hau baliagarria izateko, orden altuagoko gaiak termino harmonikoa baina askoz ere txikiagoak izan behar dira, bestela,

ez dauka inongo zentzurik. Azkeneko hau kasu askotan ez da betetzen, esate baterako, tenperatura altua denean edo ioiak oso arinak direnean.

Problema hau beste modu batean lantzeko, metodo bariazional bat erabili dezakegu. Lan honetan metodo bariazional bat erabili dugu eta kalkuluak modu estokastiko batean egin dira. Aipaturikoa implementatzen duen kodigoa (SSCHA) izanik, ingelesez, stochastic self-consistent harmonic approximation[15, 5] eta euskaraz, hurbilketa harmoniko autobateragarri estokastikoa.

1.2.4 Hurbilketa harmoniko autobateragarri estokastikoa

SSCHA metodoan, Hamiltondar ionikoaren energia askea minimizatzen da Hamiltondarrean dauden parametro ezberdinekiko. Energia askea honela idatz dezakegu:

$$F_H = \text{tr}(\rho_H H) + \frac{1}{\beta} \text{tr}(\rho_H \ln \rho_H). \quad (1.56)$$

Non ρ_H dentsitate matrizea den eta $\beta = 1/k_B T$. Hemen, metodo bariazionala erabiliko dugu eta dentsitate matrize arbitrario bat definituko dugu aurrekoa ordezkatzeko duena. Dentsitate matrize berria $\rho_{\mathcal{H}}$ da eta $\mathcal{H} = T + \mathcal{V}$ Hamiltondarrak definitzen du. Orduan,

$$\mathcal{F}_H(\mathcal{H}) = \text{tr}(\rho_{\mathcal{H}} H) + \frac{1}{\beta} \text{tr}(\rho_{\mathcal{H}} \ln \rho_{\mathcal{H}}). \quad (1.57)$$

Eta Gibbs-Bogoliubov-en desberdintza erabiliz badakigu ondorengoa betetzen dela:

$$F_H \leq \mathcal{F}_H(\mathcal{H}). \quad (1.58)$$

1.57 ekuazioan $\text{tr}(\rho_{\mathcal{H}} \mathcal{H})$ gehituz eta kenduz, zuzenean frogatu daiteke,

$$\mathcal{F}_H(\mathcal{H}) = F_{\mathcal{H}} + \text{tr}[\rho_{\mathcal{H}}(V - \mathcal{V})] \quad (1.59)$$

betetzen dela. Beraz, definitu dugu problema bariazionala ausazko Hamiltondarrarekiko. Metodo honen mamiak ondorengoan datza: aukeratuko dugun Hamiltondar arbitrarioa, Hamiltondar harmoniko bat izango da eta orduan, modu honetan adierazi dezakegu⁷:

⁷ $\Phi_{st}^{\alpha\beta} \equiv \Phi^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_s, \mathbf{R}_t)$

$$\mathcal{H} = \sum_{s=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{(P^{s\alpha})^2}{2M_s} + \frac{1}{2} \sum_{st}^N \sum_{\alpha\beta}^3 u^{s\alpha} \Phi_{st}^{\alpha\beta} u^{t\beta}. \quad (1.60)$$

Hamiltondarraren aukeraketa honek garapena dexente errazten du, energia askea eta dentsitate matrizea nahiko modu konpaktoan idatzi daitezkeelako koordenatu normalak erabiliz:

$$F_{\mathcal{H}} = \sum_{\mu=1}^{3N} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_{\mu\mathcal{H}} - \frac{1}{\beta} \ln[1 + n_B(\omega_{\mu\mathcal{H}})] \right]. \quad (1.61)$$

Ondoren, (1.59) ekuazioa eta $tr(\rho_{\mathcal{H}}O) = \int d\mathbf{R} O(\mathbf{R}) \rho_{\mathcal{H}}(\mathbf{R})$ adierazpena erabiliz, energia askea modu honetan adierazi daiteke.

$$\mathcal{F}_H(\mathcal{H}) = F_{\mathcal{H}} + \int d\mathbf{R} [V(\mathbf{R}) - \mathcal{V}(\mathbf{R})] \rho_{\mathcal{H}}(\mathbf{R}). \quad (1.62)$$

Non $\rho_{\mathcal{H}}(\mathbf{R})$, sistema $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M\}$ konfigurazioan aurkitzeko probabilitate-dentsitatea den. Probabilitate-dentsitate hori gausiarren biderketa bat besterik ez da koordenatu normaletan idazten badugu.

Metodo honen hurrengo pausoa energia askearen minimizazioa da eta horretarako gradienteak kalkulatu beharko dugu. Minimizazio honetan gradiente-konjokatuaren algoritmo bat erabili da eta honek energia askearen gradientearen ezagutza eskatzen du Hamiltondarrean dauden parametro guztiekiko. Hamiltondar arbitrarioak bi motako parametroak dauzka, alde batetik, orekako posizioak daude, \mathbf{R}_{eq} , eta bestetik, indar konstanteen matrizeak ($\Phi_{st}^{\alpha\beta}$). Honako hau da energia askearen gradienteak:

$$\nabla \mathcal{F}_H(\mathcal{H}) = [\nabla_{\mathbf{R}_{eq}} \mathcal{F}_H(\mathcal{H}), \nabla_{\Phi} \mathcal{F}_H(\mathcal{H})]. \quad (1.63)$$

Non bakoitza modu honetan idatzi daitekeen:

$$\nabla_{\mathbf{R}_{eq}} \mathcal{F}_H(\mathcal{H}) = - \int d\mathbf{R} [\mathbf{f}(\mathbf{R}) - \mathbf{f}_{\mathcal{H}}(\mathbf{R})] \rho_{\mathcal{H}}(\mathbf{R}). \quad (1.64)$$

Aurreko adierazpenean, $\mathbf{f}(\mathbf{R})$, \mathbf{R} konfigurazioan indar atomiko guztiek sortutako bektoreak dira. Aldiz, $\mathbf{f}_{\mathcal{H}}(\mathbf{R})$, ausazko Hamiltondarrari dagokion indar bektorea da.

$$\begin{aligned} \nabla_{\Phi} \mathcal{F}_H(\mathcal{H}) = & - \sum_{st\alpha\beta\mu} \sqrt{\frac{M_t}{M_s}} (\epsilon_{\mu\mathcal{H}}^{s\alpha} \nabla_{\Phi} \ln(a_{\mu\mathcal{H}}) + \nabla_{\Phi} \epsilon_{\mu h}^{s\alpha}) \epsilon_{\mu h}^{t\beta} \times \\ & \int d\mathbf{R} [f^{s\alpha}(\mathbf{R}) - f_{\mathcal{H}}^{s\alpha}(\mathbf{R})] (R^{t\beta} - R_{eq}^{t\beta}) \rho_{\mathcal{H}}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (1.65)$$

Ekuzio honetan, $a_{\mu\mathcal{H}} = \sqrt{\hbar \coth(\beta \hbar \omega_{\mu\mathcal{H}}/2) / (2\omega_{\mu\mathcal{H}})}$ μ modoaren luzera normala⁸ da eta $(\nabla_{\Phi} a_{\mu\mathcal{H}}, \nabla_{\Phi} \epsilon_{\mu\mathcal{H}}^{s\alpha})$ bikotea, fonioen maiztasunen eta polarizazio bektoreen funtzio analitiko bat da.

Aurreko adierazpen guztiak ezagunak izanda, orain posible da gradiente-konjokatuaren metodoa aplikatzea. Metodo honetan, ausazko \mathcal{H}_0 Hamiltondar batetik hasiko gara non \mathbf{R}_{eq} hasierako orekako posizioak eta hasierako $\Phi(0)$ indar konstanteak finkatuta dauden⁹. (1.64) eta (1.65) adierazpenak erabiliz gradienteak kalkulatu da eta lehen pauso honek orekako posizio \mathbf{R}_{eq1} eta $\Phi(1)$ indar konstante berriak emango dizkigu. Horrela pausoka-pausoka aurrera egin dezakegu printzipioz gradiente nulua egiten den arte. Pauso bakoitzean askatasun gradu kopurua oso handia da eta, beraz, minimizazioa kristalaren simetria kontserbatzen duen azpiespazio batean egiten da. Gainera, Φ eta \mathbf{R}_{eq} simetrizatutako bektore oinarri batean idazten dira eta kodigoak oinarri hori optimizatu egiten du. Arrazoi honengatik, aztertzen dugun sistemaren arabera lortuko dugun koefiziente independenteen kopurua desberdina izango da.

Egindako garapenean, analitikoak ez diren adierazpenak integralak dira. Printzipioz, integral hauek kalkulatzeko beharrezkoa da goi ordenako $\Phi_{s_1, \dots, s_n}^{\alpha_1, \dots, \alpha_n}$ koefiziente anharmonikoak ezagutzea, baina, termino hauek kalkulatzeko ikaragarri garestia da konputazionalki. Beraz, metodo honetan integralak modu estokastiko batean kalkulatu dira. Lehenago aipatu bezala, ausazko Hamiltondar batetik hasiko gara eta horrela $\{\mathbf{R}_I\}_{I=1, \dots, N_c}$ konfigurazio sortuko ditugu $\rho_{\mathcal{H}_0}(\mathbf{R})$ distribuzioaren arabera. Distribuzio hau orekako posizioek eta indar konstanteek zehazten dute eta azken hauek zenbaki aleatorioak erabiliz sor daitezke. Erabili dugun teknika dela eta, edozein batez-besteko estatistiko kuantiko modu honetan kalkulatu daiteke soilik posizio atomikoen funtzioa bada:

$$\int d\mathbf{R} O(\mathbf{R}) \rho_{\mathcal{H}_0} \simeq \frac{1}{N_c} \sum_{I=1}^{N_c} O(\mathbf{R}_I) \equiv \langle O \rangle. \quad (1.66)$$

Non $O(\mathbf{R}_I)$, $O(\mathbf{R})$ eragilearen balioa den \mathbf{R}_I konfigurazioan. Beraz, aurreko paragrafoan aipatutako integralak modu honetan kalkulatu ditugu, horretarako, sortutako konfigurazioetan $V(\mathbf{R}_I)$ eta $\mathbf{f}(\mathbf{R}_I)$ ebaluatuko ditugu. Horrela, gradienteak kalkulatu dezakegu eta gradiente-konjokatuaren lehen pausoa eman.

⁸Nahiz eta $[LM^{1/2}]$ dimentsioak dituen.

⁹Normalean DFPT erabiliz kalkulatuakoa erabiltzen da.

Puntu honetan beste hurbilketa bat egitea beharrezkoa da. Printzipioz, gradiente-konjokatuaren pauso bakoitzean beharrezkoa litzateke orekako posizio eta matrize dinamiko berriekin konfigurazio berriak lortzea eta hauetan BO energiak eta indarrak kalkulatzeko. Baina, gradiente-konjokatuaren metodoan litekeena da ehundaka pauso eman behar izatea eta orduan, metodoa konputazionalki ezinezkoa bihurtzen zaigu. Hau konpontzeko ondorengoa egin dezakegu: modu estokastikoan j pausoen egiten diren integraletan $\frac{\rho_{\mathcal{H}_j}(\mathbf{R})}{\rho_{\mathcal{H}_0}(\mathbf{R})}$ terminoa gehituko dugu. $j = 0$ pausoen termino horren balioa 1 izango da eta pauso honetan integralaren balioa aurreko atalean izan dugunaren berdina izango da. Beraz, j pausoen modu honetan kalkulatu dugu integrala,

$$\int d\mathbf{R} O(\mathbf{R}) \rho_{\mathcal{H}_j} \simeq \frac{1}{N_c} \sum_{I=1}^{N_c} O(\mathbf{R}_I) \frac{\rho_{\mathcal{H}_j}(\mathbf{R}_I)}{\rho_{\mathcal{H}_0}(\mathbf{R}_I)} = \langle O \rho_{\mathcal{H}_j} / \rho_{\mathcal{H}_0} \rangle. \quad (1.67)$$

Beraz, energia askea j pausoen honako hau izango da:

$$\mathcal{F}_{H_j} \simeq F_{\mathcal{H}_j} + \frac{1}{N_c} \sum_{I=1}^{N_c} [V(\mathbf{R}_I) - \mathcal{V}_j(\mathbf{R}_I)] \frac{\rho_{\mathcal{H}_j}(\mathbf{R}_I)}{\rho_{\mathcal{H}_0}(\mathbf{R}_I)}. \quad (1.68)$$

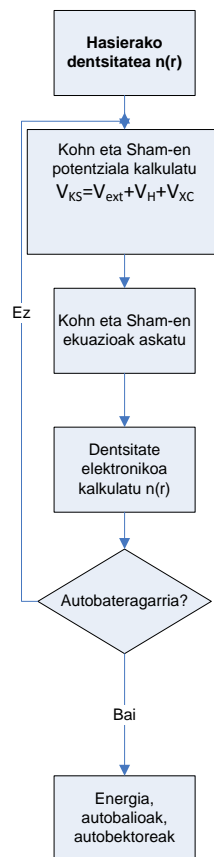
Azken adierazpen honetatik zuzenean ondorioztatu daitezke energia askearen gradientearen adierazpenak.

Honaino egindakoaren arabera, metodoarekin nahi dugun zehaztasuna lor dezakegu egin ditugun hurbilketak kontuan hartuz. Beraz, gelditzeko kriterio batzuk eman behar dizkiogu programari. Lehen kriterioa guk nahi dugun zehaztasunaren arabera da. Hau da, metodoak pauso bakoitzean gradientearen balio nulua bilatzen du, baina, ez da inoiz guztiz nulua izango. Orduan, guk *input* moduan emandako balio bat baino txikiagoa denean, programa gelditu egingo da. Bestetik, integraletan sartu dugun $\langle \rho_{\mathcal{H}_j} / \rho_{\mathcal{H}_0} \rangle$ 1-tik asko hurruntzen (hau ere *input* moduan emango diogu kodigoari) bada, gelditu egingo da programa. Azken honen justifikazioa da, balio hori 1-etik asko hurruntzen bada, egiten ari garen kalkuluak errore estatistiko handia duela.

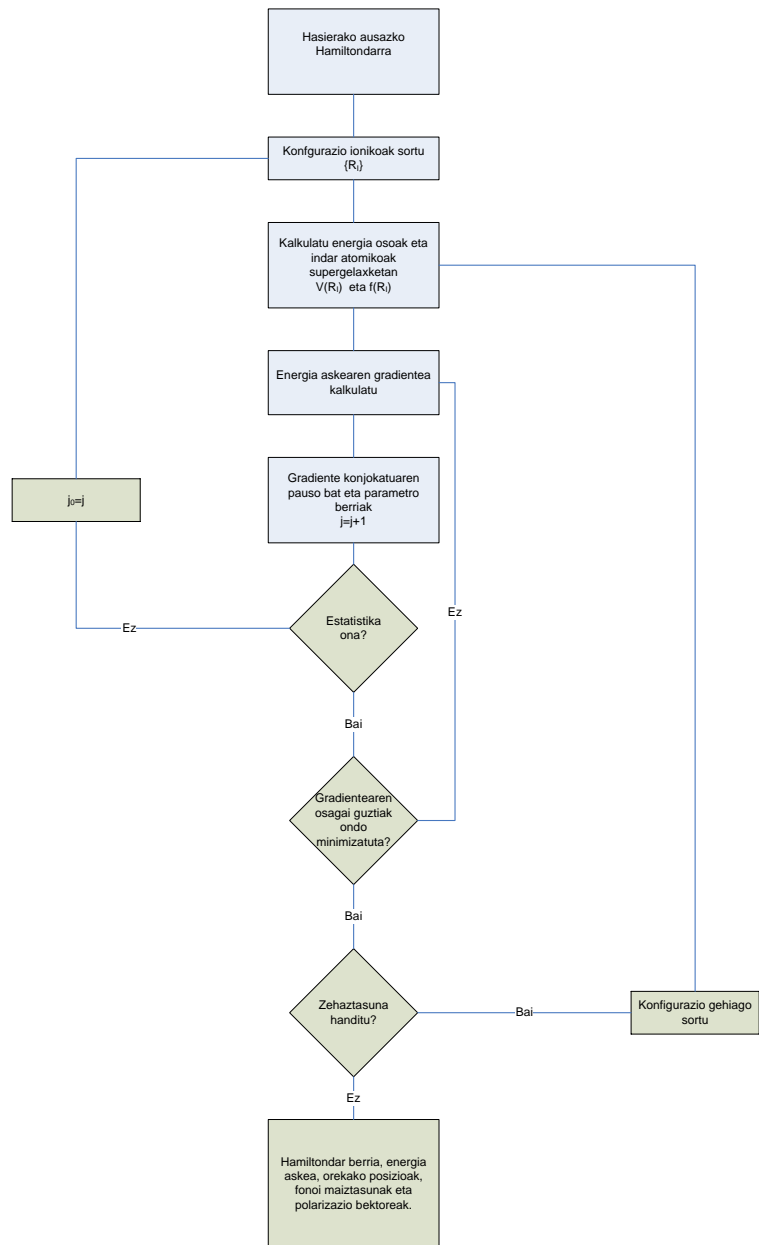
1.3 irudian programaren pausuen eskema argi bat ikus dezakegu.

Metodo hau erabiliz, dimentsio bateko problema bat ebatzi dezakegu ideia simple bat izateko. $V(x) = ax^2 + bx^4$ potentziala hartzen badugu non $a = 0.001$ Ha a.u⁻², $b = 0.00875$ Ha a.u⁻⁴ eta masa $m = 1.00794$ m.a.u Hidrogeno atomaren masa den. Datu hauekin lortzen den emaitza 1.4 irudian ikus dezakegu.

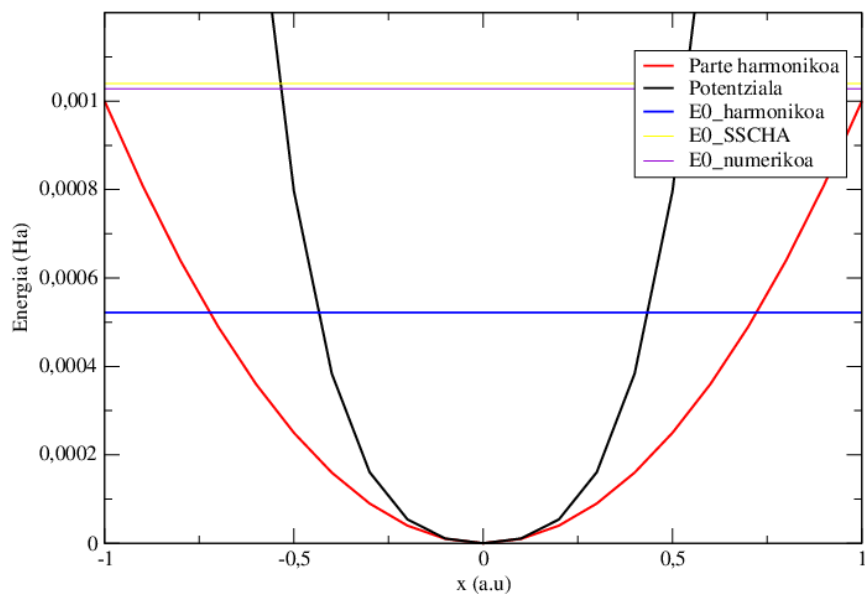
Ikus dezakegun moduan, potentzialaren profila nahiko anharmonikoa da eta potentzial harmonikoaren soluzioa ez da bateragarria potentzial osoarekin. Baina, SSCHA metodoa erabiliz lortutako emaitza aldiz, numerikoki kalkulatu-takoaren oso antzekoa da eta beraz, baliagarria kalkulu anharmonikoak egiteko.



Irudia 1.2: *pw.x* paketeak burutzen duen ziklo autobateragarria.



Irudia 1.3: SSCHA kodigoak burutzen duen ziklo autobateragarria.



Irudia 1.4: Potenzial osoa, parte harmonikoa. Oinarrizko energia kalkulaturak: Harmonikoa, SSCHA erabiliz eta numerikoki kalkulaturak.

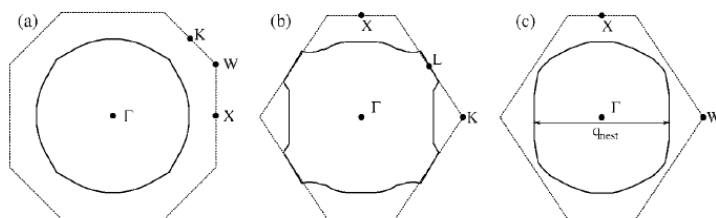
Kapitulua 2

Emaitzak

Litioa bezalako metal alkalino arinak metal sinpletzat hartu dira beti, beraien monobalentzia, eroankortasun handia eta simetria altuko kristalizazioak direla eta. Solidoen egitura elektronikoa aztertzeke oinarritzko modu bat Fermi-ren gainazalaren topologiaren azterketa da. Beraz, litioaren kasuan forma esferikoa duen Fermi-ren gainazal bat espero dugu, ioien eta elektroien arteko elkarrekintza ahula delako. Hori da ikusten dena kalkulu teorikoetan presiorik[20] eragiten ez badiogu.

Presioa handitzen dugun heinean, gure balentziako elektroiak gero eta askeagoak izatea espero dugu, presioa handitzean, elektroien energia zinetikoa arinago handitzen delako elektroien arteko elkarrekintza energia baino. Baina, hori ez da kalkuluak aurreratu dutena. Kalkulu teorikoen arabera, presioa handitzearekin batera, Fermi-ren gainazalak itxura esferikoa galtzen du eta 8 GPa-tan Brillouin-en lehenengo zonaldea[20] ukitzen du N puntuan. Presio honen inguruan, litioak fase trantsizio bat pairatzen du bcc-tik fcc-ra. Presioa handitzen jarraitzen badugu, 25 GPa-tik gora kobre moduko lepoak agertzen dira Fermi-ren gainazalean ΓW norabidean.

Kobre moduko lepo hauen ondorioz, \mathbf{k} puntuen *nesting* bat sortzen da eta honek egoera elektronikoa asko akoplatzen ditu. Akoplamendu hau dela eta, litioaren propietate elektronikoak guztiz aldatzen dira fonoiatan ere aldaketak eraginez. *Nesting*-a ikus dezakegu 2.1 irudian.



Irudia 2.1: Fermi-ren gainazalaren ebakidurak planoekin 30 GPa-tan.

Esperimentuen arabera, litioaren fcc fasea egonkorra da 40 GPa arte gutxienez[10]. Baina, aurreko paragrafoan aipaturiko arrazoiagatik, fonioen espektroan modu ez-egonkor bat agertzen da hain zuzen ere *nesting* horretako \mathbf{k} punturako. Beraz, lan honen atal honetan, fcc litioaren egonkortasuna aztertuko dugu 25 GPa-tan. Horretarako, kalkulu harmonikoak eta anharmonikoak egingo ditugu, azken hauen beharra guztiz justifikatuz.

2.1 Parametro elektronikoen optimizazioa

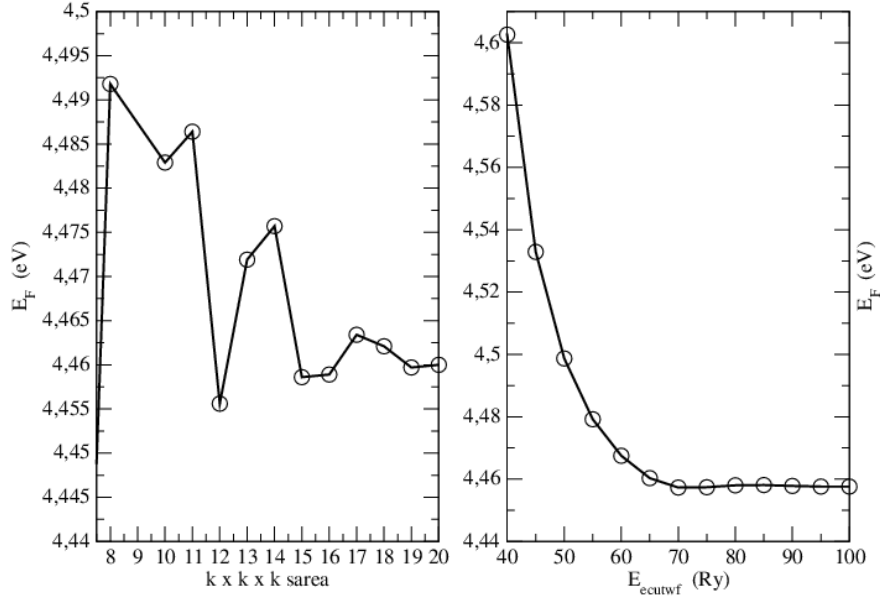
Egindako kalkuluetan, PBE[16] moduko pseudopotenzial bat erabili dugu. QE-ko librerietatik atera dugu eta RRKJUS metodoarekin[19] dago eraikita. E_{cutwf} eta \mathbf{k} puntuen sarea gure kalkulu elektronikoetarako optimizatzeko, Fermi-ren energia irudikatu dugu aipaturiko parametroen balio ezberdinetarako.

Lehenik eta behin \mathbf{k} puntuen sarea optimizatzen dugu Fermi-ren energia sare ezberdinetarako irudikatuz E_{cutwf} -ren balio zehatz bat hartuz. Modu honetan, ikusten dugu $16 \times 16 \times 16$ -ko sarea nahikoa dela 0.001 eV-ko zehaztasuna lortzeko. Ondoren, sare hau erabilia, Fermi-ren energia irudikatzen dugu E_{cutwf} -en balio desberdinetarako. Azken honetan erabilitako balioa $E_{cutwf} = 68 Ry$ izan da, ikus dezakegunez, balio honetarako Fermi-ren energia guztiz konbergitua dago. Hau guztia ondo ikusten da 2.2 irudian. Interesatzen zaizkigun energiak nahi dugun konbergentziarekin konbergituak daudenez, hauek dira erabiliko ditugun parametroak gure kalkuluetan.

Dakigun moduan, material metaliko batekin ari gara lanean. Beraz, banda batzuk Fermi-ren maila zeharkatzen dute. Fermi-ren gainazala da beteta eta hutsik dauden egoerak banatzen dituen gainazala. Baina, gu \mathbf{k} puntuen sare finitu bat ari gara erabiltzen. Honen ondorioz, iterazio autobateragarri bakoitzaren ostean dentsitate aldaketa handiak egon daitezke Fermi-ren mailaren inguruan. Soluzio bat, \mathbf{k} puntuen sare dentsuago bat erabiltzea litzateke, baina, honek asko handitzen du konputazio-denbora. Orduan, normalean egiten dena *smearing* funtzio bat sartzea da, Fermi-ren mailaren inguruko egoeren okupazio-maila kontrolatzen duena. Horretarako solidoari benetakoa ez den tenperatura finito bat jartzen zaio, esate baterako, Dirac-en deltak gaussiarren bidez ordezkatzeko dira eta hauen zabalera da tenperatura finito hori. Guk Methfessel-Paxton[14] *smearing*-a erabili dugu eta energiaren zabalera 2.4 atalean optimizatuko dugun beste parametro bat da.

2.2 Kalkulu termodinamikoak

Fonoi-kalkuluak 25 GPa-tan egin nahi ditugunez, presio horri dagokion sare-parametroa kalkulatu behar dugu. Gure sistema oso sinplea da, aurpegietan zentratutako egitura kubiko bat daukagu eta, beraz, sare parametro bakarra kalkulatu behar dugu. Horretarako, egitura erlaxatu behar da gradiente-konjokatuaren metodoa erabiliz. Metodo hori inplementatzen duen softwarea *Quantum Espresso*-ko *pw.x*-ren 'vc-relax' tresna da. Lortutako sare parametroa $a = 6.59223 a_0$ da.



Irudia 2.2: Optimizazioen irudikapenak, Fermi-ren energia $k \times k \times k$ sarearen eta E_{cutwF} -ren funtzioan.

Hala ere, badago beste modu bat interesatzen zaigun presioari dagokion sare-parametroa kalkulatzeko. Lehenik eta behin, kristalaren energia osoa kalkulatu dezakegu sare parametroaren funtzioan, hau da, gelaxka unitatearen bolumenaren funtzioan¹. Ondoren, badakigu ondorengo berdintza betetzen dela:

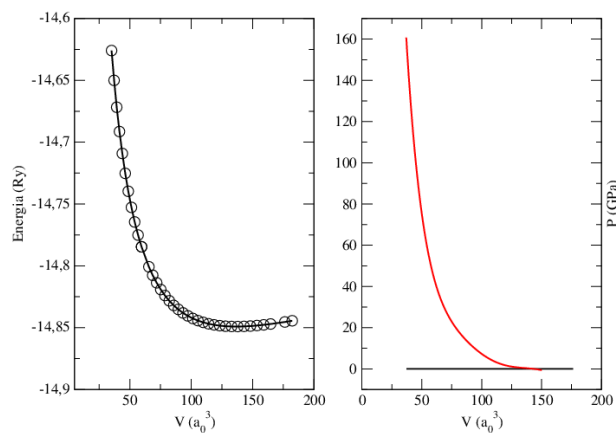
$$P = -\frac{\partial E}{\partial V}. \quad (2.1)$$

Beraz, energiaren deribatua kalkulatu dezakegu bolumenarekiko numerikoki eta zuzenean presioa lortzen dugu. Emaitza hauek ikus ditzakegu 2.3 irudian. Modu honetan kalkulatu dugun sare-parametroa $a = 6.59 a_0$ ingurukoa da, beraz, baditugu bi metodo presio bati dagokion sare-parametroa kalkulatzeko.

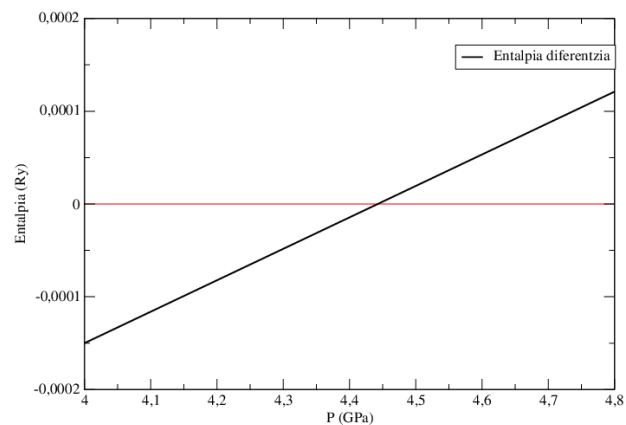
Aztertutako sistemaren egonkortasuna aztertzeko, entalpia kalkulu batzuk ere burutu ditugu. Horretarako, litioaren bcc eta fcc faseen entalpiak kalkulatu ditugu presio ezberdinetarako. Modu honetan ikusi dugu, 0 GPa-tan bcc fasearen entalpia baxuagoa dela, baina presioa igo ahala, 5 GPa inguruan, fcc fasearen entalpia bcc fasearena baino baxuagoa da. Beraz, bi faseetan egonkorrena fcc fasea da presio horretatik aurrera. Emaitza esperimentalen arabera,

¹fcc egitura bat dugunez, sare parametroak gelaxka-unitatearen bolumena zehazten digu.

fase trantsizioa 8 GPa inguruan[10] gertatzen da, beraz, gure emaitza nahiko ona dela esan dezakegu; kontuan izanik, gure kalkuluak $T = 0$ K temperaturan eginiko kalkuluak direla. 2.4 irudian ikus ditzakegu entalpien diferentziak.



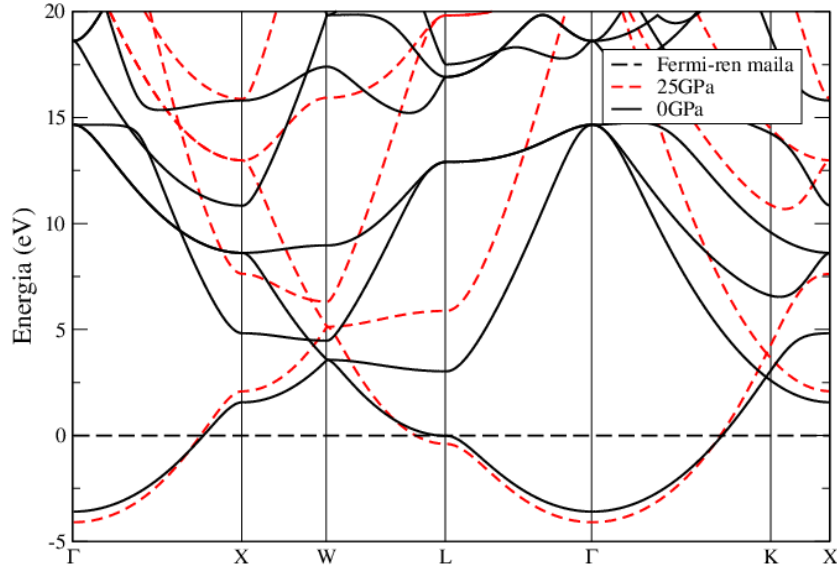
Irudia 2.3: Energia eta presioa gelaxka unitatearen bolumenaren funtzioan.



Irudia 2.4: Entalpien diferentzia ($\Delta H = H_{bcc} - H_{fcc}$).

2.3 Energia bandak

Aipaturako baldintzetan gure sistemaren egitura elektronikoa nolakoa den aztertzeko, elektroien energia bandak irudikatu ditzakegu gero fonoi-kalkuluak egingo ditugun k bide berean.



Irudia 2.5: Litioaren energia bandak 0 eta 25 GPa-tan.

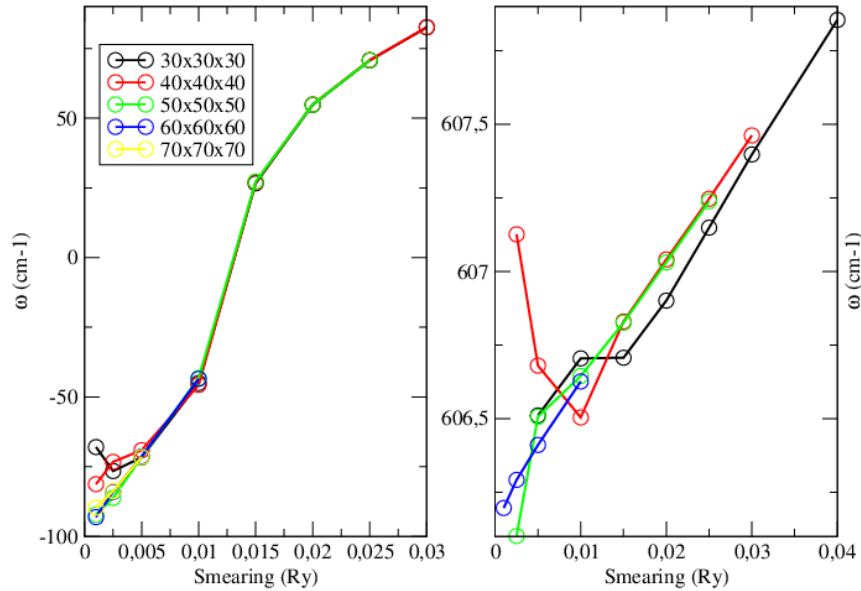
2.5 irudian ikus dezakegunez, energia banda batek Fermi-ren maila zeharkatzen du eta beraz, gure sistemak espero genuen izaera metalikoa dauka. Baina, aipatu beharreko desberdintasun bat dago bi presioetan eginiko irudikapenetan. Ikus dezakegun moduan, ΓL bidean, 0GPa-tan, itxura parabolikoa duen energia banda bat daukagu eta forma hori mantentzen du Fermi-ren mailara arte. Horrek esan nahi du, Fermi-ren gainazala esferikoa² dela eta elektroiak ia askeak direla.

Aldiz, presiopean eginiko kalkuluan, energia bandak ez du Fermi-ren maila zeharkatzen ΓL norabidean. Honen arrazoia zera da, Fermi-ren gainazalean kobre moduko lepo batzuk agertu dira norabide honetan, eta orduan, norabide honetan ez da Fermi-ren maila zeharkatzen. Beraz, presiopean Fermi-ren gainazalak esferikotasuna galdu du eta elektroiak ezin ditugu elektroia askeztat hartu, espero genuen bezala. Gertatutakoa elektroien lokalizazioaren ondorioa da, solidoari presioa eragiten diogunean elektroiak leku interstizialean[21] lokalizatzen direlako. Arrazoi honengatik ere, energia banden irudikapenean ikus dezakegun moduan, L puntuan energia tartea asko handitzen da lehenengo eta bigarren bandaren artean. Egindako irudikapenean 2.5 eV-tik 5 eV-ra pasatzen da.

²Fermi-ren gainazal esferikoaren erradioa ΓL distantzia izango da.

2.4 Fonoien konbergentzia

Fonoi kalkuluak egiteko beste parametro batzuk optimizatu behar ditugu. Ikusi dugu, presioa 25GPa-tik gora handitzen dugunean, Fermi-ren gainazalean kobre moduko lepoak agertzen direla eta hauen ondorioz \mathbf{k} puntuen *nesting* bat sortzen dela. Honek egoera elektroniko asko akoplatzen ditu eta beraz, egitura elektronikoa guztiz aldatzen da. Egitura elektronikoak eragin zuzena duenez fonoietan, hain zuzen ere *nesting*-aren \mathbf{k} bektorea duen lehen modu normala ezegonkorra da. Lehen modu anomaloa modu transbertsal bat da, eta ondorengo biak, bata tranbertsala eta bestea longitudinala dira. Lizioaren egonkortasuna aztertu nahi dugunez, modu anomaloa da konbergituko duguna. Modu anomalo hau $\mathbf{q} = 2\pi/a(2/3, 0, 2/3)^3$ puntuan dago (edo honekin simetria eragiketen bidez erlazionatutako puntuetan) eta beraz, \mathbf{q} puntu horretako lehen hiru moduen maiztasunak kalkulatu ditugu \mathbf{k} sare eta smearing-aren balio ezberdinak erabiliz. Printzipioz, parametroak ondo konbergituta daudenean, fonoi maiztasuna smearing-aren funtzioan irudikatzen dugunean *plateau* itxurako forma bat espero dugu. Lehen modu normalaren kasuan ez gara gai izan plateau hori lortzeko, baina bai energia altueneko moduan. Orduan, parametroak aukeratzeko kriterioa energia altueneko moduan *plateau* hori lortzea izan da. 2.6 irudian ikus daiteke $30 \times 30 \times 30$ -ko \mathbf{k} sare batekin eta 0.01 Ry-ko *smearing* batekin *plateau* gunean gaudela.



Irudia 2.6: Lehenengo eta hirugarren modu normalen maiztasunak ordenean, biak transbertsalak, irudikatuta *smearing*-aren funtzioan.

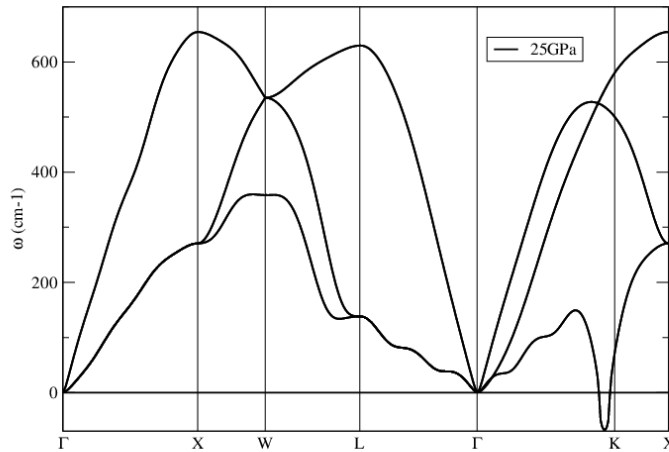
³Koordenatu kartesiarretan idatzita.

Ondoren, fonoi espektro harmonikoak irudikatzeko lehenengo konbergentzia kalkulu batzuk egin ditugu \mathbf{q} sare ezberdinak erabiliz⁴. 1.2.2 atalaren amaieran aztertu dugu sareak ondoren interpolazioak egiteko erabiltzen direla. Egin dugun kalkulurik pisutsuena $9 \times 9 \times 9$ -ko sare batean izan da.

Aipatu behar dugu egin ditugun irudikapen guztietan ΓK norabidean jatorri fisikoa ez duten oszilazio batzuk agertu direla. Oszilazio hauek interpolazioen ondorioa dira, hau da, \mathbf{q} puntuen sare finitu bat erabiltzen dugunez, erabili dugun programa ez da gai maiztasun negatiboaren aurretik dagoen kurba ondo interpolatzeko.

2.5 Fono espektro harmonikoak

Konbergentzia guztiak egin ostean, lortutako fonoi espektro harmonikoa ikus dezakegu 2.7 irudian.



Irudia 2.7: Fono espektro harmonikoa $9 \times 9 \times 9$ -ko \mathbf{q} sare bat erabilia.

Fonoien kalkulu harmoniko bat egingo bagenu, atomoak \mathbf{q} modu baten arabera higituko genituzke supergelaxka batean eta horrela modu horren energia profila lortuko genuke. Behin energia profila daukagula, oreka puntuko bigarren deribatutik zuzenean modu horren maiztasuna lor dezakegu. Orduan, maiztasunaren zeinua bigarren deribatuaren arabera da. Guk kalkulaturako espektroan maiztasunen bat negatiboa bada, horrek esan nahi du bigarren deribatua negatiboa dela, eta beraz, energia profilaren maximo baten inguruan gaude.

⁴ $q \times q \times q$ sare batean kalkuluak egiteak esan nahi du q aldiz handiagoa den supergelaxka batean egiten direla indar konstanteen kalkuluak.

2.7 irudiari begiratzeko badiogu, argi dago lehen aipatu dugun \mathbf{q} puntuan lehen modua ez-egonkorra dela. Baina zer esan nahi dugu esaten dugunean modu bat ez-egonkorra dela? Sistema klasiko batekin egingo bagenu lan, maximo baten inguruan baldin badago, bere joera minimorantz joatea izango da eta beraz, sistema ez-egonkorra dela esaten dugu. Baina sistema kuantikoa denean gauzak aldatu egiten dira. Sistema kuantikoetan fluktuazio kuantikoak gertatzen dira eta orduan, nahiz eta maximo baten inguruan egon ez du zertan ez-egonkorra izan.

Gainera, kasu askotan kontu handiz aztertu behar da emaitza harmonikoa. Energia profilararen orekaren inguruko garapen bat ari garenez egiten, aztertu behar duguna da ea benetan hurbilketa hau ona den. Sistema fisiko guztietan bezala, eskalak oso garrantzitsuak dira, eta jakin behar dugu emaitza harmonikoa zein energia eskalatan beteko litzatekeen. Hau da, energia meV batzuetakoa denean⁵ hurbilketa harmonikotik guztiz kanpo baldin bagaude, lortutako emaitzak ez du inolako zentzurik izango. Orduan, energia profila kalkulatu dezakegu bere itxura zein den aztertzeko.

2.6 Modu normalaren energia profila

Gure kasuan gelaxka unitateko atomo bakarra dugunez, μ moduaren arabera higitzen den \mathbf{R} gelaxkako atomoaren desplazamendua ondorengoa da:

$$\mathbf{u}_\mu(\mathbf{R}, t) \propto \text{Re}[\epsilon_\mu(\mathbf{k})e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega_\mu(\mathbf{k})t)}]. \quad (2.2)$$

$t = 0$ uneko desplazamenduak kalkulatu ditugu. Gure bektorea⁶ elkarrekiko sareko bektoreetan deskonposatuz, supergelaxkarik egokiena $1 \times 3 \times 3$ modukoa dela ikusi dugu. Orduan, supergelaxkako 9 atomoak kokatu behar dira eta polarizazio bektorea⁷ fonoi-kalkuluak ematen digunez, badauzkagu datu guztiak profilararen irudikapen bat egiteko. Energia profilak ikus ditzakegu 2.8 irudian.

Egindako profilararen kalkulua eta aurretik QE softwarearekin kalkulaturakoa bat datozela ikusteko, maximoan bigarren deribatua kalkulatu dezakegu, hortik maiztasuna kalkulatzeko. QE -ko *ph.x* paketeak emandako balioa $\nu = -1.34$ THz-koa da eta guk lortutakoa $\nu = -1.31$ THz-koa. Ondorioz, lortutako profila ona da balio bateragarriak direlako. Ikusten dugunez, baditugu bi metodo ezberdin modu normal baten maiztasuna kalkulatzeko.

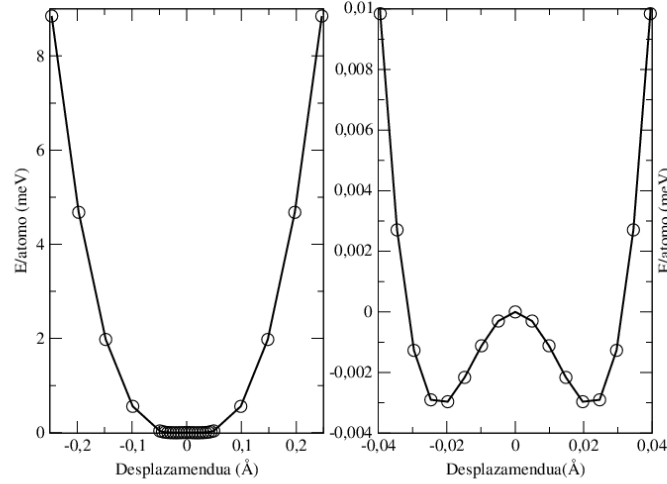
Benetako profila eta profil harmonikoa ere irudikatu ditugu 2.9 irudian, kalkulo harmonikoa egiten dugunean zer kontsideratzen ari garen ikusteko.

Ikusten dugunez, gure potentziala eta harmonikoa ez dira batera bateragarriak. Fonoiaren energia meV batzuetakoa denean, dagoeneko potentzial har-

⁵Fonoiaren energia hainbat meV-takoa izaten da.

⁶Gure puntua $\mathbf{k} = 2\pi/a(2/3, 0, 2/3)$ da.

⁷Interesatzen zaigun modoaren polarizazio bektorea $\frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0, -1)$ da.



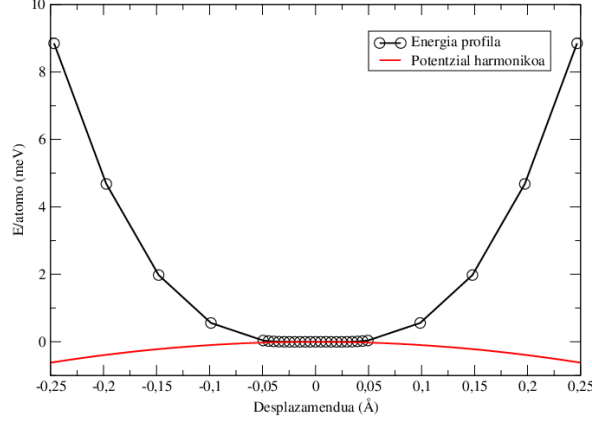
Irudia 2.8: Modu anomaloaren energia profila.

monikotik kanpo gaude eta fonoiak ondo kalkulatu ahal izateko guztiz beharrezkoa izango da efektu anharmonikoak kontuan hartzea. Ideia bat izateko nolakoak diren sistemaren energiak, numerikoki ebatzi dezakegu Scrodinger-en ekuazioa daukagun dimentsio bateko potentzialarentzat. 2.10 irudian ikusi ditzakegu emaitzak.

Kalkulu numerikoarekin lortutako oinarritzko energia 20 meV-koa da gutxi gorabehera. Balio horrekin guztiz justifikatuta dago kalkulu anharmonikoen beharra, energia horretan hurbilketa harmonikotik guztiz kanpo gaudelako. Beraz, teoriar garatutako formalismoa erabiliko dugu kalkulu anharmonikoak egiteko.

2.7 Foni espektro anharmonikoa SSCHA erabiliz

1.2.4 atalean azaldutako formalismoa aurpegietan zentratutako litioaren egitura kubikoan erabiliko dugu. Hasiera batean, *Quantum Espresso* erabiliz egindako kalkulu harmonikoak erabili ditugu hasierako puntu bezala. Horretarako $3 \times 3 \times 3$ \mathbf{q} sarea erabiliz kalkulaturako matrize dinamikoak erabili ditugu. Baina, kodigoak ez du onartzen input bezala maiztasun negatiboa duen matrize dinamikorik, definizioz positiboak direlako. Beraz, maiztasun negatiboak dauden matrize dinamikoan, maiztasun hori asmatutako maiztasun positibo batekin trukatu dugu. Orduan, indar konstanteak kalkulatzeko erabili dugun supergelaxka $3 \times 3 \times 3$ -koa da baita ere.



Irudia 2.9: \mathbf{k} puntuko lehen moduaren energia profila eta profil harmonikoa.

Aipatu beharra dago, printzipioz⁸ posible izango litzatekeela $9 \times 9 \times 9$ sareko matrize dinamikoak erabiltzea. Baina, horrek esan nahi du supergelaxka $9 \times 9 \times 9$ -koa izango litzatekeela eta orduan, 729 atomo izango genituzke supergelaxkan. Honek izugarri handituko luke konputazio-denbora. Aurreko prozedura erabili beharrean beste kontzeptu batez baliatu gaitezke. Ondorengoa suposatuko dugu:

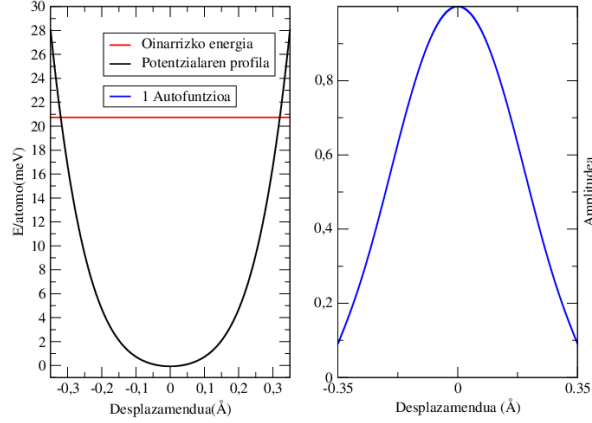
$$\mathcal{D}^{3 \times 3 \times 3}(\mathbf{q}) \equiv \mathbf{D}_{SSCHA}^{3 \times 3 \times 3}(\mathbf{q}) - \mathbf{D}_{harm}^{3 \times 3 \times 3}(\mathbf{q}) \quad (2.3)$$

Aurreko adierazpena gutxi aldatzen bada elkarrekiko espazioan (hau da, SSCHA eta indar konstanteen matrize harmonikoen diferentzia lokalizatuagoa dago espazio errealean indar konstanteen matrize harmonikoak baino.) $\mathcal{D}^{3 \times 3 \times 3}(\mathbf{q})$ interpolatu dezakegu $\mathcal{D}^{9 \times 9 \times 9}(\mathbf{q})$ lortzeko eta $\mathbf{D}_{harm}^{9 \times 9 \times 9}(\mathbf{q})$ ezaguna izanik, $\mathbf{D}_{SSCHA}^{9 \times 9 \times 9}(\mathbf{q})$ lor dezakegu $\mathbf{D}_{harm}^{9 \times 9 \times 9}(\mathbf{q}) + \mathcal{D}^{9 \times 9 \times 9}(\mathbf{q})$ -tik.

Kalkulua hasi dugu $N_c = 20$ konfigurazioko populazio batekin. Minimizatuko den koefiziente kopurua 7 da.

Lehenengo minimizazioa $|\frac{\rho_{\mathcal{H}_j}}{\rho_{\mathcal{H}_0}} - 1| < \eta = 0.5$ bete delako gelditu da. η da kodigoari *input* moduan ematen zaion gelditzeko kriterio estatistikoa. Beraz, konfigurazio hauek ez dira baliagarriak hemendik aurrera. Lortutako matrize dinamikoetatik, beste 20 konfigurazioko populazio bat sortu dugu berriro ere minimizazioa egiteko. Minimizazio hau irizpide estatistikoengatik gelditu da. Orduan, matrize hauekin beste 20 konfigurazioko populazio bat sortu dugu eta berriro ere minimizazioa egin. Kasu honetan, eskatutako zehaztasuna lortu delako gelditu da minimizazioa. Orain errore estatistikoa txikitu nahi dugunez,

⁸Kodigoak edozein sare erabiltzea ahalbidetzen digu.



Irudia 2.10: Energia profila, lehen autobalioa eta lehen autofuntzioa.

matrize dinamikoak hartu eta 200 konfigurazioko azken populazio bat sortu dugu. Azken minimizazio honetan ere eskatutako zehaztasuna lortu da, beraz, minimizazioa amaitu da. Saiatu gara zehaztasuna handitzen eta azkenean lortutako emaitza oso antzekoa da. Minimizazioak nolakoak izan diren ikusteko 2.11 irudia aztertu dugu.

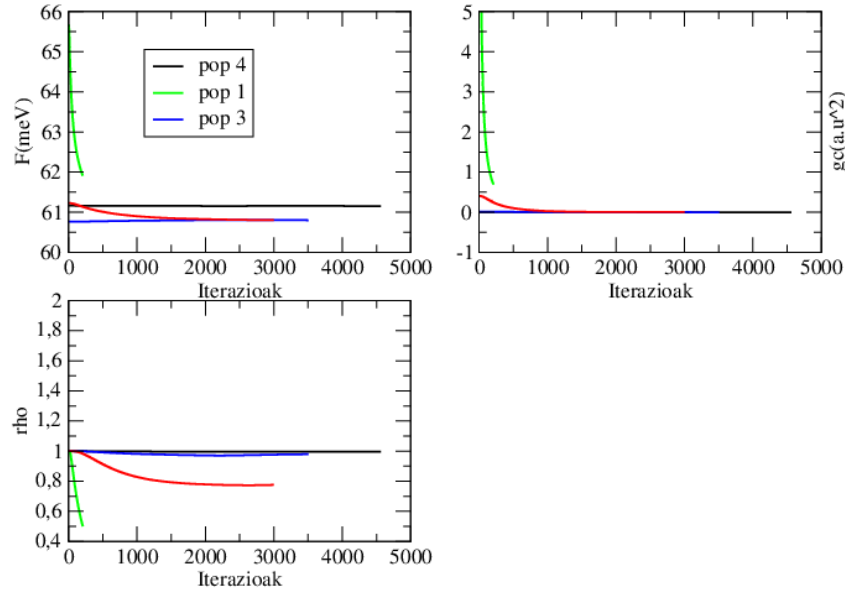
Minimizazio guztietan zehar lortutako matrize dinamikoak aztertzen baditugu eta hauekin batera lortzen ditugun modu normalen maiztasunak, ikus dezakegu maiztasun guztiak nahiko konstante mantendu direla $\mathbf{q} = 2\pi/a(2/3, 0, 2/3)$ puntukoa izan ezik. Puntu honetako maiztasuna handituz joan da minimizazio prozesuan positiboa bihurtu arte. 2.12 irudian ikus dezakegu eboluzioa.

Ikus dezakegunez, lehen bi minimizazioetan maiztasunen aldaketa nahiko handia da, baina, hortik aurrera lortutako konbergentzia oso ona da. Lortutako azken emaitza fonoi espektro harmonikoarekin erkatuta dago 2.13 irudian.

Begi bistaz ikusten da espektro anharmonikoan ez dagoela ez-egonkortasunik esperimenduekin bat etorritz.

2.8 Efektu isotopikoa

Orain dela gutxi argitaratu den artikulu batean, 21 GPa-tik gora alderantzizko efektu isotopikoa[22] neurtu dute Li6 eta Li7 isotopoak erabiliz. Orain arte aztertu dugun teoriarekin, ezin dugu tenperatura kritikoari buruzko ondorioak atera, baina, maiztasunen portaera aztertu dezakegu isotopo desberdinentzat. DFPT erabiliz fonoi espektro bat kalkulatu dugunean, lortzen ditugun matrize dinamikoak masaren independenteak dira, beraz, fonoi espektroaren irudikapena egin dezakegu litioaren isotopo ezberdinentzat. Kalkulu



Irudia 2.11: Ordenean: energia askea, energia askearen gradientea eta ρ

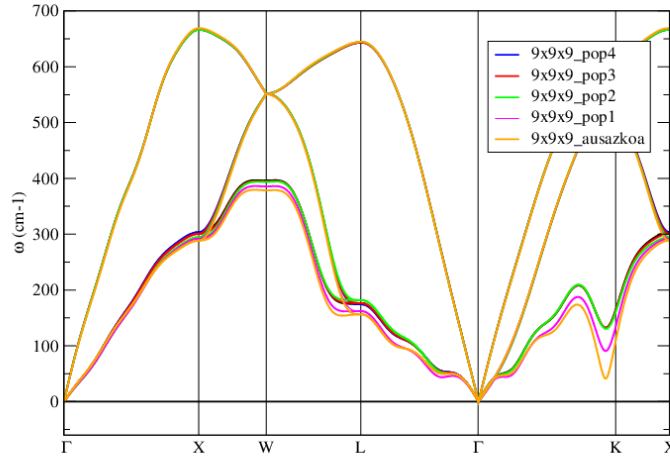
harmoniko batean badakigu nola aldatuko diren maiztasunak masarekin. Kalkuluetan erabili ditugun bi isotopoak Li6 eta Li7 izan dira. Erlazioa ondorengoa da:

$$\frac{\omega_{Li6}}{\omega_{Li7}} = \left(\frac{M_{Li7}}{M_{Li6}} \right)^{1/2} \sim 1.08 \quad (2.4)$$

Aldiz, kalkulu anharmoniko bat egiten dugunean baliteke erlazio hori ez betetzea. Beraz, berriro ere, maiztasunak kalkulatzeko bi metodoen arteko konparazio bat egin dezakegu. 2.14 eta 2.15 irudietan fonoi espektroak ikus ditzakegu irudikatuta bi isotopoz eta lan honetan aztertu ditugun bi metodoak erabiliz.

2.4 ekuazioko erlazioa betetzen den ikusteko, lehenik eta behin, bi isotopoen maiztasunen diferentziak kalkulatu ditzakegu modu desberdinentzat. Horrela, ikus dezakegu ea kalkulu harmonikoan eta kalkulu anharmonikoan diferentziak antzekoak diren. Hau ikus dezakegu 2.16 irudian.

Zuzenean ikusten dugu, aipatutako diferentzia oso antzekoa dela lehenengo modu tranbertsanean izan ezik. Modu honetan diferentziak ez dira hain antzekoak.



Irudia 2.12: Populazio bakoitzaren ostean egindako minimizaziotik lortutako matrize dinamikoekin egindako fonoi irudikapena.

Modu hau zehatzago aztertzeko, maiztasunen zatiketa egin dezakegu eta gero eman beharko lukeenarekin erkatu ea 2.4 ekuazioko erlaziotik asko hurruntzen den. Hau azertu dezakegu 2.17 irudian. Zatiketa K puntutik gertu egin dugu, zonalde horretan ikusten dugulako desberdintasun handiena diferentzia harmoniko eta anharmonikoen artean.

Ikus dezakegunez, bai aldatzen dela zatiketaren balioa apur bat zonalde horretan, baina, efektua oso txikia da. Beraz, 2.4 adierazpeneko erlazioa ez da asko aldatu kalkulu anharmonikoan.

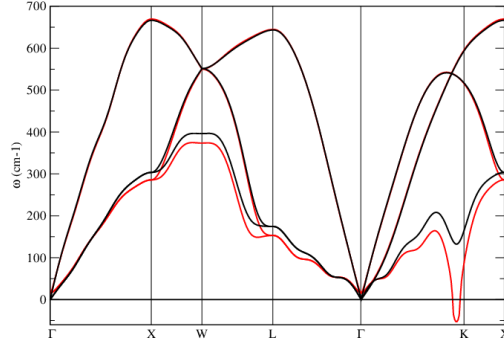
Aipaturikoa aztertzeko beste modu bat, dimentsio bakarreko Schrödinger-en ekuazioa ebaztea da daukagun isotopo bakoitzarentzat. Printzipioz, badakigu nolakoak diren autobalioen arteko diferentziak hurbilketa harmonikoan. Ikusiko dugu ea nola aldatzen diren diferentzia hauek isotopo bakoitzaren kasuan. Numerikoki kalkulaturako autobalioak ondorengoak dira:

Li6 isotopoaren kasuan:

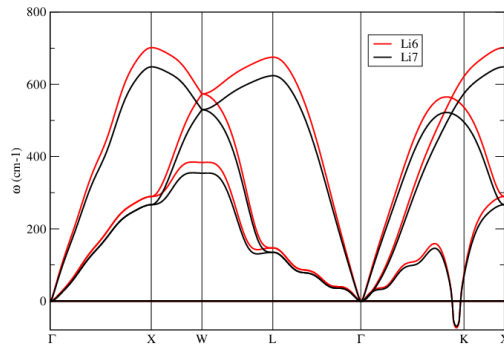
1. $E_1 = 21.22$ meV,
2. $E_2 = 76.18$ meV,
3. $E_3 = 149.36$ meV.

Li7 isotopoaren kasuan:

1. $E_1 = 20.35$ meV,



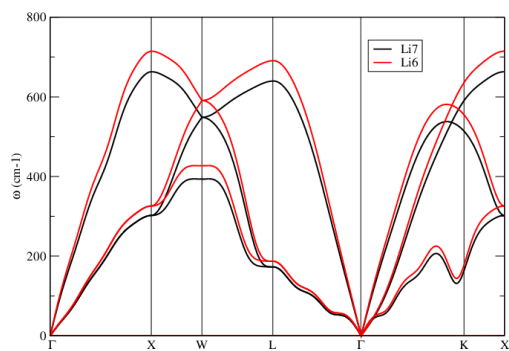
Irudia 2.13: Kalkulu harmoniko(gorritz) eta anharmonikoak(beltzez).



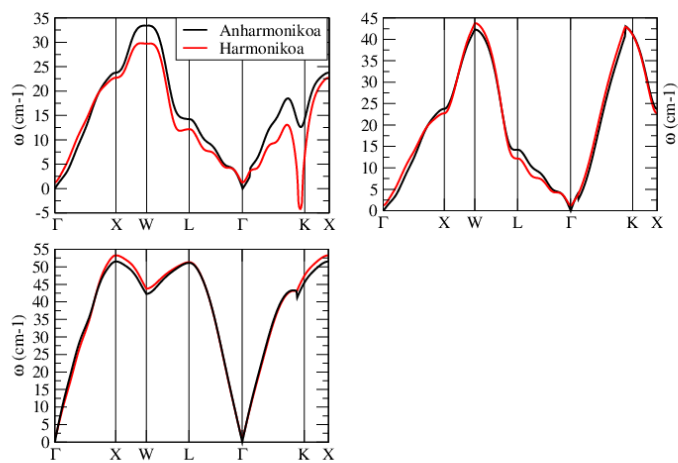
Irudia 2.14: Fonoien espektroaren kalkulu harmonikoa bi isotopoentzat.

2. $E_2 = 68.44$ meV,
3. $E_3 = 133.60$ meV.

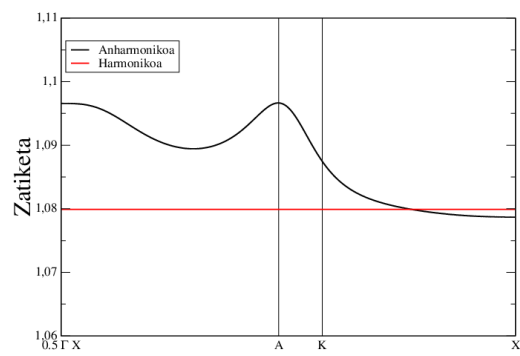
Ikusten dugunez, autobalioen arteko diferentziak ez datoz bat kalkulu harmoniko batetik espero dugunarekin. Honetaz gain, ikusten dugu energia diferentzia aldatu egin dela bi isotopoen kasuan. Energia diferentziak zatitzen baditugu bi isotopoen kasuan, $\frac{\Delta E_{Li6}}{\Delta E_{Li7}} \sim 1.11$ inguruko balioak lortzen ditugu. Beraz, efektu anharmonikoak garrantzitsuak dira gure sisteman eta eragin handiagoa dute isotoporik arinenean, espero genezakeen moduan.



Irudia 2.15: Fonoien espektroaren kalkulua anharmonikoa bi isotopoenentzat.



Irudia 2.16: Bi isotopoen maiztasunen arteko diferentzia modo desberdinentzat. Kalkulu harmonikoa eta anharmonikoa erabiliz.



Irudia 2.17: Lehengo moduaren bi isotopoen maiztasunen arteko zatiketa. A puntua, modu anomaloaren puntua da.

Kapitulua 3

Ondorioak

Lan honetan zehar Litio fcc fasearen egonkortasuna aztertu dugu 25 GPa-tan. Baldintza hauetan eginiko esperimentuen arabera, fase hau egonkorra da gutxienez 40 GPa arte, baina, kalkulu harmonikoan modu ez-egonkor bat agertzen da 25 GPa-tan. Beraz, gure helburua efektu anharmonikoak azterzea izan da, ondoren fase honen egonkortasunari buruzko ondorio hobeak lortzeko.

Lehenik eta behin, fase honen egitura elektronikoa kalkulatu dugu Fermiren mailatik gertu dauden banden portaera aztertzeko. Ikusi duguna da, banda egitura elektroik askeen banda egitura baten nahiko antzekoa dela 0GPa-tan eta banda batek Fermiren maila ebakitzen duela. Hortaz, espero genuen moduan, fase metaliko batean gaude. 25 GPa-tan aldiz, ΓL norabidean energia bandak ez du Fermi-ren maila ebakitzen eta hortaz, L puntua desokupatu egiten da. Honen arrazoia da, kobre moduko lepo batzuk agertu direla Fermi-ren gainazalean, beraz, Fermi-ren gainazalak esferikotasuna galtzen du presioarekin eta elektroik ezin dira ia askeak kontsideratu.

Ondorengo pausua fonoi espektroa 25 GPa-tan kalkulatzeko izan da. Egin dugun kalkulurik zehatzena $9 \times 9 \times 9$ -ko sare batean izan da eta ikusi dugu nahiko ondo konbergituta dagoela. Espektro honen arabera, fase honek maiztasun negatibo bat dauka $\mathbf{q} = 2\pi/a(2/3, 0, 2/3)$ puntuan. Beraz, kalkulu harmonikoaren arabera puntu horretako lehen modu-normala ez-egonkorra da.

Ez-egonkortasun hau benetakoa den ikusteko, modu horren energia profila irudikatu dugu eta ikusi dugu guztiz anharmonikoa dela. Interesatzen zaizkigun fonoi energietan hurbilketa harmonikotik guztiz kanpo gaude. Orduan, kalkulu anharmonikoak egin ditugu maiztasun negatibo hori desagertzen den ikusteko.

Espektro anharmoniko osoa kalkulatu dugu eta aipatutako puntuaren inguruan aldatu da bakarrik harmonikoarekin erkatuta. Ikusi duguna da, emaitza anharmonikoek maiztasun negatiboa positibo bilakatzen dutela eta ez-egonkortasun dinamikoak desagertu egiten dela. Ondorioztatzen duguna da, sistema honetan efektu anharmonikoak bortitzak direla eta kalkulu harmoniko batekin ez ditugula propietate dinamikoak ondo deskribatzen.

Azkenik, fonoi espektro harmoniko eta anharmonikoak aztertu ditugu ea efektu isotopikorik ikusten genuen. Ikusi dugu, gure sistemak ez duela portaera harmonikoa eta azterketa anharmonikoak eragin handiagoa izan duela isotopo arinean, espero genuen bezala.

Bibliografia

- [1] NW Ashcroft and ND Mermin. Solid state physics; thomson learning, inc. *Stamford, CT*, 1976.
- [2] Stefano Baroni, Stefano De Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73(2):515, 2001.
- [3] Stefano Baroni, Paolo Giannozzi, and Andrea Testa. Green's-function approach to linear response in solids. *Physical Review Letters*, 58(18):1861, 1987.
- [4] David M Ceperley and BJ Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, 1980.
- [5] Ion Errea, Matteo Calandra, and Francesco Mauri. First-principles theory of anharmonicity and the inverse isotope effect in superconducting palladium-hydride compounds. *Physical review letters*, 111(17):177002, 2013.
- [6] Richard Phillips Feynman. Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4):340, 1939.
- [7] Murray Gell-Mann and Keith A Brueckner. Correlation energy of an electron gas at high density. *Physical Review*, 106(2):364, 1957.
- [8] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [9] Xavier Gonze. Adiabatic density-functional perturbation theory. *Physical Review A*, 52(2):1096, 1995.
- [10] Christophe L Guillaume, Eugene Gregoryanz, Olga Degtyareva, Malcolm I McMahon, Michael Hanfland, Shaun Evans, Malcolm Guthrie, Stanislav V Sinogeikin, and HK Mao. Cold melting and solid structures of dense lithium. *Nature Physics*, 7(3):211–214, 2011.
- [11] Hans Hellmann. Einführung in die quantenchemie. 1937.
- [12] P Hohenberg. P hys. rev. 1964, 136, b864–b871; b) w. kohn, lj sham. *Phys. Rev*, 140:A1133–A1138, 1965.

- [13] Takahiro Matsuoka and Katsuya Shimizu. Direct observation of a pressure-induced metal-to-semiconductor transition in lithium. *Nature*, 458(7235):186–189, 2009.
- [14] MPAT Methfessel and AT Paxton. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6):3616, 1989.
- [15] Lorenzo Paulatto, Ion Errea, Matteo Calandra, and Francesco Mauri. First-principles calculations of phonon frequencies, lifetimes and spectral functions from weak to strong anharmonicity: the example of palladium hydrides. *arXiv preprint arXiv:1411.5628*, 2014.
- [16] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [17] John P Perdew, Kieron Burke, and Yue Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, 54(23):16533, 1996.
- [18] Robert M Pick, Morrel H Cohen, and Richard M Martin. Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation. *Physical Review B*, 1(2):910, 1970.
- [19] Andrew M Rappe, Karin M Rabe, Efthimios Kaxiras, and JD Joannopoulos. Erratum: Optimized pseudopotentials [phys. rev. b 41, 1227 (1990)]. *Physical Review B*, 44(23):13175, 1991.
- [20] A Rodriguez-Prieto, A Bergara, VM Silkin, and PM Echenique. Complexity and fermi surface deformation in compressed lithium. *Physical Review B*, 74(17):172104, 2006.
- [21] Bruno Rousseau and NW Ashcroft. Interstitial electronic localization. *Physical review letters*, 101(4):046407, 2008.
- [22] Anne Marie Schaeffer, Scott R Temple, Jasmine K Bishop, and Shanti Deemyad. High-pressure superconducting phase diagram of 6li: Isotope effects in dense lithium. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(1):60–64, 2015.
- [23] RM Sternheimer. Electronic polarizabilities of ions from the hartree-fock wave functions. *Physical Review*, 96(4):951, 1954.