



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

ZIENTZIA  
ETA TEKNOLOGIA  
FAKULTATEA  
FACULTAD  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA



Gradu Amaierako Lana  
Fisikako Gradua

# Phonopy eta SIESTA kodeen erabilera bi dimentsioko materialen kalkuluetan

Egilea:

Jon Molinos Laborda

Zuzendariak:

Asier Eiguren Goienetxea

Idoia Garcia de Gurtubay Galligo

© 2021, Jon Molinos Laborda

---

# Gaien Aurkibidea

---

<b>1</b>	<b>Sarrera</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Oinarri Teorikoa</b>	<b>5</b>
2.1	Dentsitate Funtzionalaren Teoria (DFT) . . . . .	6
2.1.1	Hohenberg-Kohn teorema . . . . .	6
2.1.2	Kohn-Sham Ekuazioak . . . . .	7
2.1.3	Korrelazio-elkarrekintza funtzionala . . . . .	8
2.1.4	Efektu erlatibistak . . . . .	9
2.2	Egitura elektronikoaren kalkulua . . . . .	10
2.2.1	Egoera atomiko lokalizatueta oinarritutako metodoak . . . . .	10
2.2.2	Pseudopotentzialak . . . . .	11
2.3	Egoera bibrazionalen kalkulua . . . . .	13
2.3.1	Dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria . . . . .	13
2.3.2	Metodo zuzenak: supergelaxkaren metodoa . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Sistema bidimentsionalen egitura elektroniko eta ezaugarri bibra- zionalen kalkulua</b>	<b>18</b>
3.1	Pseudopotentzialen sorrera . . . . .	18
3.1.1	ATOM kodearen input fitxategia . . . . .	18
3.1.2	Pseudopotentzialen sortze-prozesua . . . . .	19
3.1.3	Pseudopotentzialekin egindako frogak . . . . .	21
3.2	MoSe <sub>2</sub> -aren egitura elektronikoaren kalkulua . . . . .	22
3.2.1	Dikalogenuro trantsizio metalak . . . . .	22
3.2.2	MoSe <sub>2</sub> -aren egitura elektronikoaren kalkulua . . . . .	23
3.3	MoSe <sub>2</sub> -aren egoera bibrazionalen kalkulua . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Ondorioak</b>	<b>31</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>33</b>

# 1. KAPITULUA

---

## Sarrera

---

Materia kondentsatuaren fisika, gaur egungo aurrerapen zientifiko eta teknologiko garrantzitsu askoren eragilea izan den fisikaren ikerkuntza-saila da. Supereroaleak edo grafenoaren antzeko material bidimentsionalak ikerkuntza fronte garrantzitsua izan dira azkeneko hamarkadetan, eta teoria berrien garapena sustatu dute urtetan zehar. Izan ere materialen egitura elektronikoaren azterketa, interes handiko arloa bihurtu da azken urte hauetan eta ordenagailuen garapena izugarritzko bul-tzada izan da arlo honetan. Materialen azterketa konputazionalaren arloan, egitura elektronikoen kalkuluak egiteko dentsitate funtzionalaren teoria (DFT) irizpide garrantzitsua da, Walter Kohn eta Pierre Hohenberg-en lanean oinarrituta. Dentsitate funtzionalaren teoriak estruktura elektronikoen kalkuluak sustatu zituen eta, teoria hau oinarria izanik, zenbait metodo desberdin garatu dira urtetan zehar materialen ezaugarri desberdinak aztertzeko.

Lan honetan dentsitate funtzionalaren teorian oinarritutako SIESTA kodearekin egin da lan, zeinak egoera atomiko lokalizatuak erabiltzen dituen materialen propietateak aztertzeko. SIESTA kodearekin batera, sistemen ezaugarri bibrazionalak aztertzeko Phonopy kodea erabili da ere. Phonopy kodeak diferentzia finituak erabiltzen ditu sistema baten indar atomikoak izanik, oszilazio maiztasunak kalkulatzeko. Era beren, simetriak erabiltzen ditu sistemak aztertzeko eta atomoak desplazatzeko eta efizientzia handiarekin lan egiteko dago prestatuta. Bestalde, tresna hauek erabiltzeko ezinbestekoak diren pseudopotenzialak sortzeko ATOM kodea erabili da. ATOM kodea, norma kontserbakorreko pseudopotenzialak eratzeko dago prestatuta eta elementuen konfigurazio elektronikoa aztertzen du, materialen simulazioetan erabiltzeko datuak sortzeko. Lan honetan zehar egindako kalkuluak espin-orbitaren akoplamendua kontsideratuz egin dira ere, efektu guztiz erlatibisten eragina behatzeko. Kasu erlatibista eta ez-erlatibistak ez dituzte pseudopotenzial berdinak erabiltzen, eta kasu bakoitzean erabiltzeko pseudopotenzialak sortu dira. Tresna guzti hauek dikalogenuroen familiako molibdeno diseleniuro ( $\text{MoSe}_2$ ) bidimentsionalaren banda-estruturak eta ezaugarri bibrazionalak aztertzeko erabili dira, zeinak ezaugarri interesgarriak dituen 2D-ko konfigurazioa duenean.

Egindako lanaren memoria idatzi hau, hiru atal nagusitan antolatu da. Hasteko

lana burutzeko ezinbestekoak diren oinarri teorikoak aurkeztu dira. Bertan dentsitate funtzionalaren teoria sakonki landu egin da; egin beharreko hurbilketak azalduz, funtsezkoak diren ekuazioak garatuz eta efektu erlatibisten eragina aztertuz. Ondoren dentsitate funtzionalaren teoria oinarritzat hartzen duen egoera atomiko lokalizatuen metodoa azaldu egin da, egitura elektronikoen azterketan erabiltzen dena. Horrekin batera lanean erabili pseudopotentzialak sortzeko estrategia azaldu da. Lanaren zimendu teorikoeki amaitzeko, dinamika bibrazionalaren funtsezko teoria azaldu eta dentsitate funtzionalaren teoriaz aztertzeko irizpide desberdinak aztertu dira. Lanaren 3. kapituluak ikasitako teoria material bidimentsionalean aplikatu da. Lehenengo eta behin pseudopotentzial erlatibista eta ez-erlatibistak sortu dira, eta haien baliagarritasuna frogatu da. Ondoren dikalogenuro trantsizio metalak aztertu, eta horien familiakoa den molibdeno diseleniuroaren egitura eta banda-egitura kalkulatu dira. Bukatzeko sistemaren egoera bibrazionala aztertu egin da, fonoiaren dispersio diagramak kalkulatu. Bukatzeko lanean zehar ikasitakoari buruzko hausnarketa bat egin da, ibilbidean zeharreko erabaki garrantzitsuak azalduz eta aurkitutako zailtasunak nola gainditu diren azalduz.

## 2. KAPITULUA

---

### Oinarri Teorikoa

---

Solidoen egituren analisiaren oinarria elektroiz eta ioiz osaturiko sistemen analisisian datza. Horrelako sistemak ikertzeko abiapuntua denboraren mendekotasunik gabeko Schrödinger-en ekuazioa ezabatzea da, baina hamiltondarraren kalkulu zehatza egitea ezinezkoa denez, hurbilketak egitea ezinbestekoa da. Zenbait gorputz dituzten sistemetan, hamiltondarrak elektroiz eta nukleo desberdinen arteko elkarrekintza guztiak hartu behar ditu kontuan.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{k=1}^M \frac{\nabla_k^2}{2m_n} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} \quad (2.1)$$

Hamiltondar honek elektroiz eta nukleo guztien energia zinetikoaren ekarpenak eta elektroiz-elektroiz, nukleo-nukleo eta elektroiz-nukleo elkarrekintzen ekarpen energetikoak hartzen ditu kontuan. Esan bezala (2.1) ekuazioak hamiltondar teorikoaren adierazpena ematen digu eta egin beharreko lehenengo hurbilketa garrantzitsua, sistemen elementuen dinamikarekin erlazionaturik dagoen Born-Oppenheimer hurbilketa da. Hurbilketa honetan nukleoaren posizioa finkotzat hartu eta parametrotzat hartzen da, elektroiziek askoz azkarrago erantzuten dutelako sistemen elkarrekintzen aurrean. Honek (2.1) ekuazioko bigarren eta laugarren terminoak konstantetzat hartzea dakar ondorio gisa, aldi berean hamiltondar elektronikoa ( $\hat{H}_{e,R}$ ) definituz

$$\hat{H}_{e,R} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}. \quad (2.2)$$

Beraz sistema baten deskribapena Schrödinger-en ekuazio elektronikoa ebatziz lortu daiteke, zeinean ioien posizioak parametroak diren,

$$\hat{H}_{e,R} \Psi_{e,R}(r_i) = E_{e,R} \Psi_{e,R}(r_i). \quad (2.3)$$

Adierazpen honekin nukleo bakoitzaren posizioarekiko elektroien uhin-funtzio eta energiak lortzen dira. Behin sistemaren hamiltondar elektronikoaren autobalioak lortu direla, nukleo finkoen sistema baten energia nukleo-nukleo elkarrekin-tzaren ekarpena gehituz eman daiteke. Problemaren planteamendua sinplea izan arren, gorputz askoren kalkulua egin ahal izateko ezinbestekoa da hurbilketak egitea. Praktikan erabiltzen den hurbilketarik ezagunena, lan honetan erabili den Dentsitate Funtzionalaren Teoria (DFT) da.

## 2.1 Dentsitate Funtzionalaren Teoria (DFT)

Dentsitate funtzionalaren teoriaren oinarritzko ideia, sistema elektroianitz baten energia totala elektroien-dentsitatearen funtzioan adieraz daitekeela da. Sistemaren deskribapena dentsitatearen funtzioan egitez,  $N$  elektroiz osaturiko sistema bat deskribatzeko  $3N$  dimentsio kontsideratu beharrean, sistemaren dentsitatearen 3 dimentsioak baino ez dira kontsideratu behar, kalkuluak asko errazten duena. Hortaz, sistema baten ikerketa  $n(\mathbf{r})$  elektroien-dentsitatearekiko egitean hiru dimentsioko problema ebatzi behar da. Dimentsionalitate murriztu hori ereduaren abantaila garrantzitsua da, batez ere uhin-funtzioetan oinarritutako ereduarekin alderatzen badugu[1]. Izan bedi dentsitate elektronikoa,

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 d\sigma_1 dx_2 \dots dx_N, \quad (2.4)$$

adierazpen honetan  $\{x_i\} = \{r_i, \sigma_i\}$  elektroien bakoitzaren posizio eta spin egoerak dira eta integralarekin  $r_1$  posizioan aurkitzeko probabilitatea adierazten dugu, gainerako elektroien posizioak edozein izanik.  $N$  biderkatzailea elektroien bereizte-zintasuna dela eta agertzen da, eta elektroien guztientzako probabilitatea berdina dela adierazten du [2].

### 2.1.1 Hohenberg-Kohn teorema

Dentsitate funtzionalaren teoriaren inguruko zimenduak Hohenberg eta Kohn-ek egindako lana dira. Zientzialari hauen lana bi teorema nagusitan biltzen da:

- (i) **Elektroi-dentsitatea eta kanpo-potentziala bana-banako korrespondentzia dute:** hamiltondar elektronikoaren  $v(\mathbf{r})$  kanpo-potentziala sistemaren dentsitate elektronikoren funtzioan adieraz daiteke. Ondorioz hamiltondar elektronikoaren termino guztiak dentsitate elektronikoren funtzioan bakarrik adieraz daiteke. Hau da,  $n(\mathbf{r})$  sistema elektronikoa definitzeko aldagai bakarra da.
- (ii) **Oinarritzko egoeraren elektroien-dentsitatea metodo bariazionala erabiliz lortu daiteke:** elektroien hamiltondar efektiboa metodo bariazionala

erabiliz lortu daiteke. Sistemaren energia minimoa oinarrizko egoeraren elektroi dentsitatearekin lortzen da.

Esan bezala sistema elektronikoaren energia  $n(\mathbf{r})$ -ren funtzioan eman daiteke, kanpo-potentzial jakin baterako.

$$E_v[n] = T[n] + V_{ee}[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_{HK}[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

Adierazpen honek argi uzten du sistema elektronikoaren energia, dentsitatearen menpekotasun funtzionala duela eta energia zinetikoaren, elektroi-elektroi elkarrekintzaren eta kanpo-potentzialaren terminoek osatzen dute. Kanpo-potentzialaren termino honen determinazioan datza dentsitate funtzionalaren teoriaren hurbilketa desberdinen zergatia.

## 2.1.2 Kohn-Sham Ekuazioak

Dentsitate funtzionalaren teoriaren hurbilketa garrantzitsua, elektroien arteko elkarrekintza arbuiatzea da. Elkarrekintzarik gabeko fikziozko sistema bat sortuz, Kohn-Sham-en ekuazioak deritzonak lortzen dira. Hurbilketa honekin (2.5) ekuazioaren  $E_{HK}[n]$  terminoa energia zinetikoaren, Hartree-ren energiaren eta elkarrekintza-korrelazio funtzionalaren terminoetan garatzen da

$$E[n] = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T[n] + E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.6)$$

Hartree-ren osagaia elektroien energia adierazten du eta elkarrekintza-korrelazio funtzionalaren terminoak, Hartree-ren terminoaren eta kalkulu zehatzaren arteko alde energetikoa adierazten du.

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.7)$$

(2.6) ekuazioaren deribatu funtzionala eginez, sistemaren potentzial eraginkorra deritzona definitzen da.

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta \{T[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_H[n] + E_{xc}[n]\}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.8)$$

Deribatu funtzional honetatik bi atal bereizten dira. Alde batetik, energia zinetikoari dagokion terminoa; bestetik, potentzial efektiboa deritzona zehazten da.

$$\begin{aligned} V_{eff} &= \frac{\partial \{ \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \}}{\partial n(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_H[n]}{\partial n(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Honekin elektroi bakarrek Schrödinger-en ekuazioaren antzeko Kohn-Sham-en ekuazio nagusia lortzen da, elektroi bakarraren orbitalak ekuazioaren autofuntzioak  $\{\phi_i\}$  izanik,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Elektroi bakarrek soluziotik zuzenean lortzen da sistema osoaren elektroi-dentsitatea, elektroi-orbital guztien dentsitate-probabilitateak batuz,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.11)$$

Horrela, sistema elektroianitz baten energia osoa ondoko moduan adierazten da.

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + E_{xc} - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.12)$$

Adierazpen hauek Kohn-Sham ekuazioak dira, eta prozedura autobateragarri-iteratibo batez ebazten dira, termino guztiak ezezaguna den dentsitatearen menpekoak direlako. Prozedura honetan hasierako dentsitate elektronikoa hartu, potentzial eraginkorra kalkulatu eta Kohn-Sham ekuazioak ebazten dira. Horrekin dentsitate berri bat lortu eta prozedura errepikatzen da, autobateragarritasuna lortu arte. Behin dentsitate elektronikoa egokia lortuta (2.12) ekuazioak sistemaren energia ematen du. Zoritxarrez oraindik badago ezezaguna den termino bat: korrelazio-elkarrekintzaren ekarpena, hurbilketa batekin adieraziko dena [1].

### 2.1.3 Korrelazio-elkarrekintza funtzionala

Kohn-Sham ekuazioen korrelazio-elkarrekintza funtzionalaren hurbilketa posible desberdinak zehaztasunaren arabera sailkatuz, horietako eredurik sinpleena, Spin-Dentsitate Lokalaren Hurbilketa (LSDA) da. Eredu honetan elektroi-gas uniformearen partikula bakoitzaren energia erabiliz, sistema osoaren korrelazio-elkarrekintzaren ekarpena estimatzen da [3]. Oro har LSDA-k eredurik zehatzena ez izan arren, emaitza egokiak ematen ditu, batez ere metaletan non elektroi-dentsitatea uniforme den. Lan honetan Gradiente Orokorraren Hurbilketa (GGA) erabili da, LSDA-rekiko zehaztasuna handitzen duena. Eredu honek dentsitate elektronikoa-ren gradientearen funtzionalak erabiltzen ditu, hein batean elektroi dentsitatearen ez-homogeneotasuna kontuan hartzeko.

## 2.1.4 Efektu erlatibistak

Karga elektronikoa handia ( $Z > 36$ ) duten elementuz osaturiko sistemetan, Schrödinger-en ekuazioak ez ditu emaitza egokiak emango, mekanika ez-erlatibista delako teoriaren muga. Muga hori gainditzeko eta sistema desberdinen mekanika erlatibistaren efektu guztiz erlatibistak aztertzeko, Schrödinger-en ekuazioaren bertsio erlatibista den Dirac-en ekuazioa erabiltzen da,

$$\left[ -i \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma \\ \sigma & \mathbf{0} \end{pmatrix} \cdot \nabla + \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I} \end{pmatrix} m \right] \psi = i \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (2.13)$$

Adierazpen honetan  $\sigma$  Pauli-ren matrizeak dira; eta  $\mathbf{I}$  eta  $\mathbf{0}$  2 dimentsioko matrize unitarioa eta nulua, hurrenez hurren. Efektu hauek elektroien espina eta higidura orbitalaren arteko elkarrekintzaren ondorioz gauzatzen dira eta sistemaren maila elektronikoetan eragina izaten dute [4]. Espin-orbita akoplamenduaren ondoriozko efektu hauek banda estrukturetan erdibiketa sortu dezakete, adibidez, eta esanguruak dira karga elektronikoa handiko sistemetan.

Efektu hauek kontuan izateko, badago dentsitate funtzionalaren teoriaren hedapen erlatibista. Horretarako Hohenberg-Kohn teoremaren orokortze erlatibista egin behar da, non energiaren termino desberdinak elektroien dentsitatearen funtzioan adierazi beharrean: korrante elektrikoaren tetrabektorearen funtzioan adierazten diren. Korrante-tetrabektorearekin lan egiteak zehaztasuna handitzen du. Aldagai berri hauekin Kohn-Sham ekuazioak birformulatu daitezke.

$$\begin{aligned} E[\rho, \mathbf{j}] = & T[\rho, \mathbf{j}] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ & - \frac{1}{2c^2} \int \int \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r})\mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho, \mathbf{j}] \end{aligned} \quad (2.14)$$

Energiaren adierazpen honen terminoak energia zinetikoa, kanpo potentzialaren energia, elkarrekintza coulombiarraren energia, korrante-elkarrekintzaren energia eta elkarrekintza-korrelazio energia adierazten dute, hurrenez hurren. Adierazpen honetatik abiatuta, partikula bakarreko Dirac-en ekuazioaren soluzioa lortzen da, non Kohn-Sham-en orbitalak lau osagaiko Dirac-en espinoreekin,  $\Psi_i$ , adierazten diren.

$$\Psi_i = \begin{pmatrix} \phi_i \\ \chi_i \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Honekin (2.10) ekuazioaren adierazpen analogo bat lortu daiteke  $4 \times 4$ -ko sistemarako, potentzial-eskalar eta potentzial-bektorial efektiboak erabiliz

$$\begin{pmatrix} mc^2 + v_{eff} & c\sigma \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{A}_{eff}) \\ c\sigma \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{A}_{eff}) & -mc^2 + v_{eff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i \\ \chi_i \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} \phi_i \\ \chi_i \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Elektroi bakarraren Dirac-en ekuazio honetan:  $m$  elektroiaren masa,  $c$  argiaren abiadura,  $\mathbf{p} = -i\nabla$  momentu linealaren eragilea eta  $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  Pauli-ren espin matrizeen bektorea dira. Era berean potentzial efektibo eskalar eta bektoriala, ondoko moduan definitzen dira. [5]

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(s)}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} ds + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

$$\mathbf{A}_{eff}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{c^2} \int \frac{\mathbf{j}(s)}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} ds + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \mathbf{j}}(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

Xehetasun hauek kontuan hartuta Kohn-Sham ekuazioak ebazten dira, prozedura ez-erlatibistan egiten den moduan. Lan honetan kalkulu guztiz erlatibistak eta eskalar-erlatibistak burutuko dira, espin-orbitaren akoplamenduak duen eragina behatuz. Eragin horrek banda estrukturen argi ikus daiteke endekaturiko egoeren erdibiketa eragiten duelako, espin-egoeraren arabera.

## 2.2 Egitura elektronikoaren kalkulua

Materialen egitura elektronikoaren kalkulua egiteko bi metodo nagusi bereizten dira, uhin-lauetan oinarritutako metodoak eta lan honetan erabili den egoera atomiko lokalizatueta oinarritutako metodoak.

### 2.2.1 Egoera atomiko lokalizatueta oinarritutako metodoak

Elektroi bakarra potentzial periodiko batean dagoela kontsideratzen bada, Bloch-en teorema erabili daiteke. Sistema batean eragiten duen potentziala batek  $v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v(\mathbf{r})$  berdintza betetzen duenean, non  $R$  Bravais-en sarearen edozein bektore den, potentzial periodikoa dela esaten da. Teoremaren arabera sisteman eragiten duen potentziala periodikoa denean, elektroi bakarraren hamiltondarraren autoegoerek hurrengo erlazioa betetzen dute,

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Lan honetan dentsitate funtzionalaren teorian oinarritutako eta egoera atomiko lokalizatuak erabiltzen dituen José M. Soler eta lankideen *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* kodea erabili da, SIESTA deritzona. Kode hau sistema handien (N atomoko sistemak) ezaugarri desberdinen kalkulua egiteko helburuarekin sortu zen, eta efizientzia handiarekin jaso eta prozesatu ditzake sistema konplexu desberdinak [6]. Izan ere kalkuluen kostu konputazionala linealki hazten da sistemaren tamaina handitzean. SIESTA kodeak elektroiak bi multzotan banatzen ditu, nukleo- eta balentzia-elektroiak, eta azken hauentzako

Khon-Sham ekuazioak ebatzen ditu. Horretarako partikula bakarraren problemaren autobektoreak orbital atomikoen terminoetan garatzen ditu [7]

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \sum_i c_i^n f^i(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

Autobektoreak adierazten dituzten  $f^i(\mathbf{r})$  funtzioak orbital atomikoak dira eta zati erradial batez eta harmoniko esferiko batez daude osatuak

$$f(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}_l). \quad (2.21)$$

Autobektoreak modu horretan adierazteko, kalkuluak kontsideratu behar dituen orbital atomikoen kopurua, hots, oinarri lokalizatua zehaztea oso garrantzitsua da. SIESTA kodeak baditu oinarri multzoa zehazteko defektuzko aukerak, non erabilitako funtzio erradialen kopuruaren eta momentu angeluar orbitalaren arteko erlazioa zehaztu behar den (SZ, DZ, TZ...), baita polarizazio-orbitalak kontuan hartuko diren ere (DZ edo DZP). SIESTA-ren defektuzko oinarri multzoa DZP da, non bi funtzio erradial erabiltzen diren, balentzia-orbital bakoitzeko, eta polarizazio-orbitalak kontsideratzen diren. Printzipioz oinarri multzoa handituz zehaztasuna irabazten da, hala ere, SIESTA-k emaitza onak eman ditu DZP oinarri multzoarekin lan honetan egindako kalkuluetan. Azkenik (2.18) ekuazioan agertzen diren  $c_i^n$  koefizienteak diagonalizatzeko-prozesu batez lortzen dira [8].

## 2.2.2 Pseudopotenzialak

Lan honetan dentsitate funtzionalaren teoriarekin egindako potentzial harmonikoaren hurbilketa gain, pseudopotenzialak erabili dira kalkuluak errazteko. Sistema bat osatzen duten elektroien guztiek ez dute eragin berdina sistemaren ezaugarriengan, eta kalkuluak erraztu daitezke elektroien horiek eta atomoen nukleoak pseudonukleo bat bezala kontsideratzen badira. Hurbilketa honi nukleo efektiboaren potentzialaren hurbilketa deritzo, eta pseudopotenzialak erabiliz egiten da. Pseudopotenzialetan aipatutako pseudonukleoa finkotzat hartu, eta oinarritzko egoeraren uhin-funtzioa pseudouhin batekin ordezkatzeko da. Pseudouhin honek nukleoaren barruko uhin-funtzioa funtzio leun batekin ordezkatzeko du, nukleotik kanpo oinarritzko egoeraren uhin-funtzio berdina izanik. Bi pseudopotenzial mota nagusi bereizten dira, *norm-conserving* pseudopotenzialak (NCP) eta pseudopotenzial ultraleunak (USPP). Lehenengok erabiltzen dituzten pseudouhin-funtzioen norma, *all-electron* kalkuluetan erabiltzen den balentzia uhin-funtzioarekin bat dator. Baldintza horrekin pseudopotenzialak sortzean kargaren kontserbazioa hartzen da kontuan zuzenean. USPP-ak, berriz, ahalik eta pseudopotenzial leunagoak izatea dute helburu, uhin-funtzio elektronikoaren adierazpena konputazionalki eraginkorragoak izateko [3].

Egindako lanean bi motatako *norm-conserving* Pseudopotenzialak erabili dira: eskalar-erlatibistik (NCSR) eta guztiz erlatibistik (NCFR) deitutakoak, espin-orbitaren akoplamenduaren efektuak kontuan hartzen dituztenak. Era berean, 2.1.3

atalean aipatu den moduan, lan honetan Gradiente Orokorraren Hurbilketarekin (GGA) egin da lan, eta elkarrekintza-korrelazio funtzionala pseudopotenzialak sortzean zehaztu beharreko elementua da ere. Garrantzitsua da lanean zehar pseudopotenzialetarako aukeratutako elkarrekintza-korrelazio funtzional hurbilketa berdina kalkulu guztietarako mantentzea [9]. SIESTA kodeak egoera atomiko lokalizatuekin batera, *norm-conserving* pseudopotenzialak erabiltzen ditu sistemaren nukleo-elektroiak adierazteko.

## Pseudopotenzialak sortzeko metodoa: ATOM kodea

Lan honetan Sverre Froyen eta lankideen ATOM kodea erabili da pseudopotenzialak sortzeko. Pseudopotenzialak sortzeko konfigurazio elektronikoa aztertu eta elektroiak, nukleo- eta balentzia-elektroien azpimultzoan sailkatu behar dira. Ondoren balentzia-elektroientzako Schrödinger-en ekuazioa ebatzi eta potentzial erradialaren lehenengo hurbilketa sortzen du

$$V_k^{(1)}(r) = V(r)[1 - f(r/r_{c,k})] + c_k f(r/r_{c,k}). \quad (2.22)$$

(2.20) formularen  $f(r/r_{c,k})$  funtzioari ebakidura-funtzioa deritzo. Funtzio honek potentziala ordezkatzeko aukeratutako ebakidura erradioa baino txikiagoa duen eremuan ( $f(r'/r_{c,k}) \rightarrow 1$ ,  $r' \rightarrow 0$  denean eta  $f(r/r_{c,k}) \rightarrow 0$ ,  $r > r_{c,k}$  denean). Adierazpenean agertzen den  $c_k$  faktoreak  $V_k^{(1)}(r)$  potentzialaren, nodorik gabeko, oinarritzko egoeraren autobalioa eta orbitalaren oinarritzko autobalioa bat etortzea du helburu. Ebakidura funtzioa ezezaguna izan arren,  $r_{c,k}$  ebakidura-erradioaren menpekoa da. Beraz orbital bakoitzaren ebakidura-erradio egokia aukeratzeak, pseudopotenzialaren baliagarritasunean eragina izango du. Behin pseudopotenziala eta pseudoorbitala zehaztu direla,  $V_k^{(1)}(r)$  eta  $W_k^{(1)}(r)$  hurrenez hurren, normaren kontserbazio-baldintza inposatzen da. Horretarako  $\gamma_k$  normalizazio konstanteaz gain, termino bat gehitzen zaio orbitalaren adierazpenari

$$W_k^{(2)}(r) = \gamma_k \left[ W_k^{(2)}(r) + \delta_k g_k(r) \right]. \quad (2.23)$$

Adierazpen horretan  $g_k(r)$  funtzioak ere  $f(r'/r_{c,k}) \rightarrow 0$  baldintza bete behar du  $r' > r_{c,k}$  denean, eta nukleora gerturatzean azkar deuseztatu. Bestalde  $\delta_k$  gaia,  $W_k^{(2)}(r)$  orbitalean normalizazio-baldintza inposatetik lortzen den ekuazio koadratikoaren soluziorik txikiena izango da.  $f(x)$  eta  $g_k(r)$  funtzioetarako adierazpen desberdinak eman daitezke, baina ondokoak emaitza onak sortu dituzte atomo desberdinekin egindako saiakeretan.

$$f(x) = \exp(-x^{3.5}) \quad (2.24)$$

eta,

$$g_k(r) = r^{l+1} f(r/r_{c,k}) \quad (2.25)$$

Ondoren  $W_k^{(2)}(r)$  pseudoorbitala sortzen duen  $V_k^{(2)}(r)$  pseudopotentziala kalkulatu da Schrödinger-en ekuazio erradiala alderantzikatuz, eta Hartree-ren eta elkarrekintza-korrelazio funtzionalaren terminoak kentzen dira lortutako  $V_k^{(2)}(r)$  adierazpenetik,  $l$  zenbaki kuantikoaren menpeko pseudopotentziala lortuz

$$V_k = V_k^{(2)}(r) - V_H(\mathbf{r}, n^*) - V_{xc}(\mathbf{r}, n^*). \quad (2.26)$$

(2.24) adierazpenaren  $n^*$  gaia, pseudoorbitalari dagokion pseudokarga-dentsitatea da. Azkenik, pseudopotentzial totala kalkulatu da  $l$ -rekiko batezbesteko  $V_l^{ion}$  eta  $V_l^{SOC}$  potentzialak kalkulatu.

$$V_l^{ion}(r) = \frac{1}{2l+1} [lV_{l-1/2} + (l+1)V_{l+1/2}] \quad (2.27)$$

$$V_l^{SOC}(r) = \frac{2}{2l+1} [V_{l+1/2} - V_{l-1/2}] \quad (2.28)$$

Hau da, pseudopotentzial totalaren adierazpena:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_l P_l [V_l^{ion}(r) + V_l^{SOC}(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] P_l \quad (2.29)$$

Adierazpen honen espin-orbita akoplamenduaren terminoa, zenbait atomoen kasuan arbuigarria izan daiteke. Lan honetan elkarrekintza horren eragina behatu da, kasu biak aztertuz [10].

## 2.3 Egoera bibrazionalen kalkulua

Materialen ezaugarri bibrazionalak aztertzeko bi estrategia desberdin erabili daitezke, alde batetik, erantzun linealeko metodoak; eta bestetik, metodo zuzenak deritzonak.

### 2.3.1 Dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria

Erantzun linealeko metodoek, dentsitate elektronikoaren aldaketa posizioaren funtzioan erabiltzen dute indar-konstante interatomikoen matrizea hurbiltzeko. Metodo hauen formulazio modernoa, dentsitate funtzionalaren perturbazio teoria deitua da [11]. Dentsitate funtzionalaren perturbazio teorian, posizio atomikoen aldaketak perturbaziotzat hartu eta Hellmann-Feynman-en teorema erabiltzen da oinarriko energiaren lehenengo eta bigarren deribatuak kalkulatzeko:

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_i} = \int \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_i} n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} = \int \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_i} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

Bigarren deribatuan agertzen den  $\frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_i} = \Delta n(\mathbf{r})$  terminoari elektroi-dentsitate erantzuna deritzo, eta Kohn-Sham ekuazioak uhin-funtzioaren, dentsitatearen eta potentzialaren bariazioekiko linearizatuz ebaluatzen da, ondoko adierazpenak erabiliz.

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 2Re \sum_{n=1}^N \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

$$(H_{SCF} - \epsilon_n) |\Delta \psi_n\rangle = -(\Delta V_{eff} - \Delta \epsilon_n) |\psi_n\rangle \quad (2.33)$$

$$\Delta V_{eff}(\mathbf{r}) = \Delta v(\mathbf{r}) + \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left[ \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \right]_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Adierazpen hauetan diferentzial-finituaren eragilea  $\Delta A = \sum_l \frac{\partial A_R}{\partial R_l} \Delta R_l$  eta potentzial eraginkorraren lehen ordenako zuzenketa  $\Delta \epsilon_n = \langle \psi_n | \Delta V_{eff} | \psi_n \rangle$  dira, eta ekuazio hauek Kohn-Sham-en ekuazioen analogoak dira, perturbatutako sistemarako.  $H_{SCF}$  Kohn-Sham-en elektroi bakarreko hamiltondarra da [11].  $|\Delta \psi_n\rangle$  adierazteko lehen ordenako perturbazio teoria erabiltzen da,

$$|\Delta \psi_n\rangle = \sum_{m \neq n} |\psi_m\rangle \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle \psi_m | \Delta V_{eff}(\mathbf{r}) | \psi_n \rangle. \quad (2.35)$$

Adierazpen hauetaz baliatuz (2.33) Kohn-Sham-en ekuazioak prozesu iteratibo-autobateragarri batez ebazten dira. Behin dentsitate elektronikoen erantzuna lortu dela, indar konstanteak kalkulatu daitezke (2.38) formula erabiliz. Sistema batean, perturbazio guztientzako, elektroi-dentsitate erantzuna izanik matrize dinamikoa kalkulatu daiteke, bertatik oszilazio maiztasunak lortzeko. Hala ere, lan honetan ez da metodo honetan sakonduko. Quantum Espresso deitutako kodeak, adibidez, metodo hau erabiltzen du dinamika bibrazionalaren kalkuluak burutzeko. Lan honen lehenengo urratsetan metodo honekin lan egin zen, baina aztertutako sistemarekin lan egiteko beste metodora pasatzea erabaki zen, desplazamendu finituaren efektua zuzeneko metodoekin aztertzeko.

### 2.3.2 Metodo zuzenak: supergelaxkaren metodoa

Lan honetan supergelaxkaren metodoa erabili da. Metodo honek sistema perturbatiboki aztertu beharrean, supergelaxka handia sortzen du eta, atomoen posizioak

modulatuz, indar atomikoak zuzenean kalkulatzen ditu. Metodo hau Atsushi Togo eta Isao Tanaka zientzialarien Phonopy [12] kodearen bidez aplikatuko da. Phonopy kodeak sistemak irakurri, supergelaxka sortu eta atomo bat desplazatzen du besteengan duen eragina kalkulatzeko. Ondoren egitura elektronikoen kalkuluak egiteko kode batekin kalkulu autobateragarriak egiten dira eta, azkenik, Phonopy-k indar atomikoak irakurri eta oszilazio-maiztasunak kalkulatzen ditu. Supergelaxka erabiltzaileak definitu beharreko parametroa da eta dimentsioak kontu handiz aukeratu behar dira. Supergelaxka handia definitzea garrantzitsua da, desplazaturiko atomoen arteko elkarrekintza esanguratsua ez izateko. Era berean, kodeak sistemaren simetria aztertzen du desplazatu behar diren aukeratzeko. Lan honetan SIESTA eta Phonopy kodeak elkarrekin erabili dira sistemaren egoera bibrazionala kalkulatzeko.

Erlaxatutako kristal baten *supercell* izeneko supergelaxka bat hartuz, atomoek oreka-posizioen inguruan oszilatzen dutela kontsideratzen da  $\mathbf{u}(l, k)$  desplazamenduarekin, non  $l$  eta  $k$  gelaxka-unitatearen eta atomo bakoitzaren indizeak diren. Definizio hori kontuan izanik desplazatutako atomoek eragindako energia potentziala desplazamendu atomikoen terminoetan garatu daiteke,

$$\begin{aligned}
V = \Phi_0 + \sum_{lk} \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}(lk)u_{\alpha}(lk) + \frac{1}{2} \sum_{l'k'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')u_{\alpha}(lk)u_{\beta}(l'k') \\
+ \frac{1}{3!} \sum_{l''k''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'')u_{\alpha}(lk)u_{\beta}(l'k')u_{\gamma}(l''k'') + \dots
\end{aligned} \tag{2.36}$$

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$  indize kartesiarrak izanik. Hurbilketa harmonikoa erabiliz,  $\Phi_0$  eta 1. ordenako gaiak konstanteak eta sistemaren erlaxazioaren menpekoak dira, eta 3. edo ordena handiagoko gaiak arbuatzen dira. Dinamikaren analisisian termino konstanteak ez direnez kontsideratzen, sistemaren hamiltondar harmonikoaren adierazpena lortzen da

$$H = T + \frac{1}{2} \sum_{l'k'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')u_{\alpha}(lk)u_{\beta}(l'k'). \tag{2.37}$$

Adierazpen honetan agertzen den  $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$  gaia indar konstanteen matrizea deituta da

$$\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(lk) \partial u_{\beta}(l'k')} = -\frac{\partial F_{\beta}(l'k')}{\partial u_{\alpha}(lk)}. \tag{2.38}$$

Higidura harmonikoaren problema ebatzea da, beraz, eman beharreko hurrengo urratsa

$$M_l \ddot{u}_{\alpha} = \sum_{l'k'\beta} \Phi_{\alpha\beta} u_{\alpha}. \tag{2.39}$$

Ekuzio hau ebazteko  $u_\alpha(R, q) = R_{0,i} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} e^{-i\omega t}$  motako soluzioak erabiliz, non  $\mathbf{R}$  gelaxkaren posizioa adierazten duen eta  $\mathbf{q}$  elkarrekiko espazioaren bektorea den, matrize dinamikoaren adierazpena lortzen da

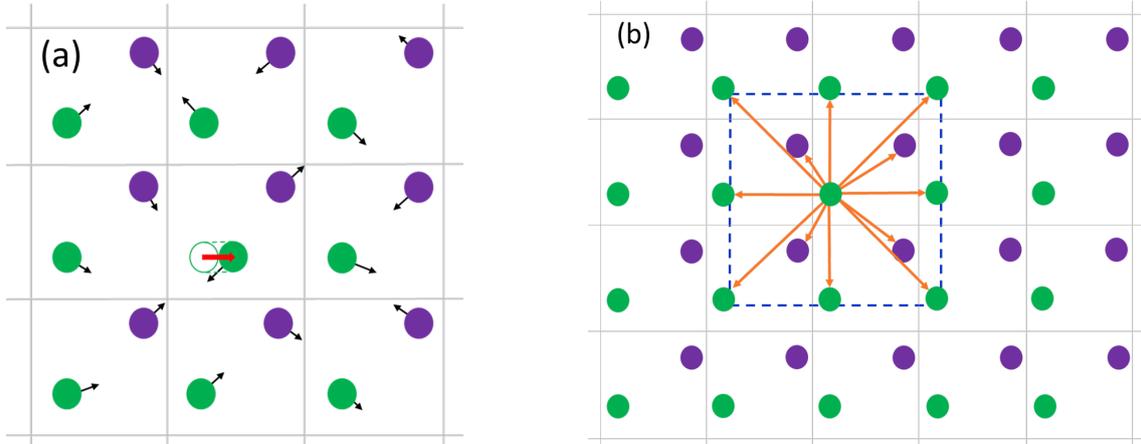
$$\sum_{\beta k'} D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\mathbf{qj}} = \omega_{\mathbf{qj}}^2 \mathbf{e}_{\mathbf{qj}}, \quad (2.40)$$

non

$$D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{l'} \frac{\Phi_{\alpha\beta}(0k, l'k')}{\sqrt{m_k m_{k'}}} e^{i\mathbf{q}[\mathbf{r}(l'k') - \mathbf{r}(0k)]}. \quad (2.41)$$

Matrize dinamikoa diagonalizatuz fonoi-egoerak definituko dira, polarizazio bektoreak eta fonoiaren oszilazio-maiztasunak emanez. Teoria guzti hau oinarritzat hartzen du Phonopy kodeak, erabiltzaileak definitu beharreko eremu baten barruan elkarrekintzak aztertzeko, indar konstanteak diferentzia finituak erabiliz kalkulatu [12]

$$\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') \approx -\frac{F_\beta(l'k')}{\Delta u_\alpha(lk)}. \quad (2.42)$$



1. Irudia: (a) Erlaxatutako material batean atomo bat desplazatzean agertzen diren indarren irudi eskematikoa. (b) Bi-dimentsioko material baten  $2 \times 2$  *supercell*-a eta atomoen arteko elkarrekintzaren irudi eskematikoa.

## Phonopy kodearen lan-fluxua

Phonopy kodeak sistemak sistemak irakurri eta atomoak desplazatzen ditu, aurreko teorian oinarrituta fonoiaren dispersio diagramak sortzeko. Horretarako kristalaren simetriak aztertzen ditu erabiltzaileak definitutako supergelaxkan eta horren arabera, desplazamendu kopuru minimoa kalkulatu du. Behin behar izango dituen desplazamenduak kalkulatu dituela, egitura elektronikoak egiteko desplazamenduen

datuak sortzen ditu. Ondoren desplazaturako atomoak dituzten sistemen indar atomikoak eta energiak kalkulatu behar dira. Azkenik desplazamendu desberdinekin lortutako indar atomikoak jaso, eta indar konstanteak kalkulatu dituzten diferentzia finituak erabiliz. Behin indar konstanteak kalkulatu dituela, fonoiaren dispersio diagramak sortu daitezke.

## 3. KAPITULUA

---

### Sistema bidimentsionalen egitura elektroniko eta ezaugarri bibrazionalen kalkulua

---

#### 3.1 Pseudopotentzialen sorrera

Lan honetan ATOM kodea erabili da kontsideratutako elementuen pseudopotentzialak sortzeko: molibdenoa eta selenioa. Horretarako elementu bakoitzaren konfigurazio elektronikoak aztertu behar dira, eta elektroiei guztiak nukleo- eta balentzia-elektroietan sailkatu. Molibdenoaren kasuan,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$  konfigurazioa izanik, 3 balentzia-orbital hartuko dira,  $4d^5$ ,  $5s^1$  eta  $5p^0$ . Printzipioz,  $4p^6$  ere har daiteke, baina aztertuko den sistemarako 6 balentzia-elektroi erabiliz emaitza egokiak lortzen dira. Era berean selenioaren konfigurazioa  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$  izanik, 3 balentzia-orbital hartuko dira ere. Kasu honetan balentzia-orbitalak  $4s^2$ ,  $4p^4$  eta  $4d^0$  izango dira, ez delako elektroiei gehiagoko sistema ebatzi behar.

##### 3.1.1 ATOM kodearen input fitxategia

Behin erabiliko den konfigurazio-elektronikoa aukeratu dela, ATOM kodearen *input* fitxategiak sortu dira. 2. irudia lerroz lerro aztertuz, 1. lerroan *pseudopotential generation* kalkulua egingo dela zehazten da. Bigarrenean pseudopotentziala sortzeko egin beharreko kalkuluei buruzko xehetasunak ematen dira, eta hirugarrenean espezie atomikoa zehaztu, elkarrekintza-korrelazio funtzional mota adierazi eta pseudopotentzial erlatibista sortuko den ala ez adierazten da. Laugarren lerroan elektroiei-mota bakoitzeko kopurua zehazten da eta hurrengo lerroetan, balentzia orbitalak zehaztu eta haien elektroiei kopurua zehazten da. Azkeneko lerroan orbital bakoitzaren ebakidura-erradioa zehazten da, Bohr-etan.

```

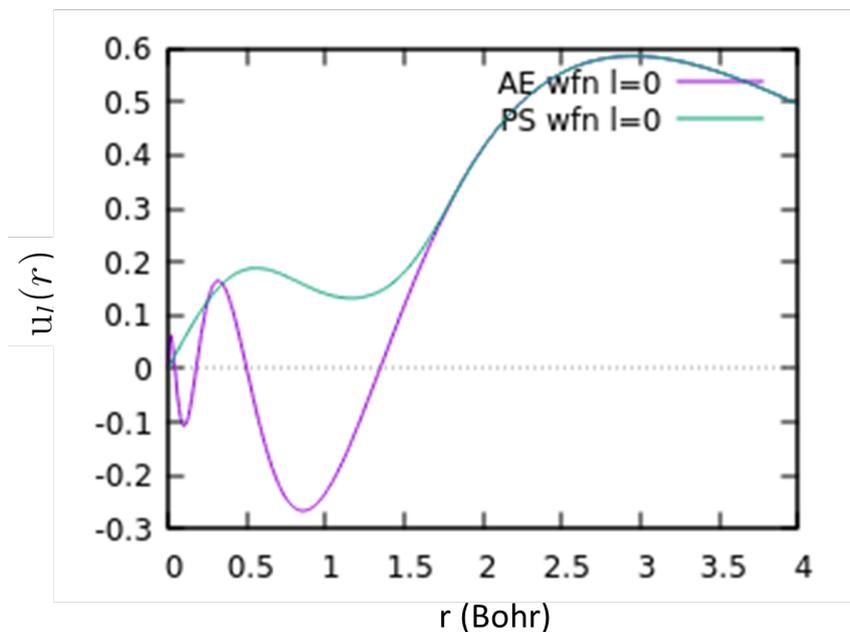
(1) → pg
(2) → tm2      2.60
(3) → n=Mo c=pbr
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
(4) → 8      3
(5) → 5      0      1.00     0.00
(6) → 5      1      0.00     0.00
(7) → 4      2      5.00     0.00
(8) → 2.80    3.50    1.70     0.0     0.0     0.0

```

2. Irudia: ATOM kodearen *input* fitxategia, molibdenoaren kasurako.

### 3.1.2 Pseudopotenzialen sortze-prozesua

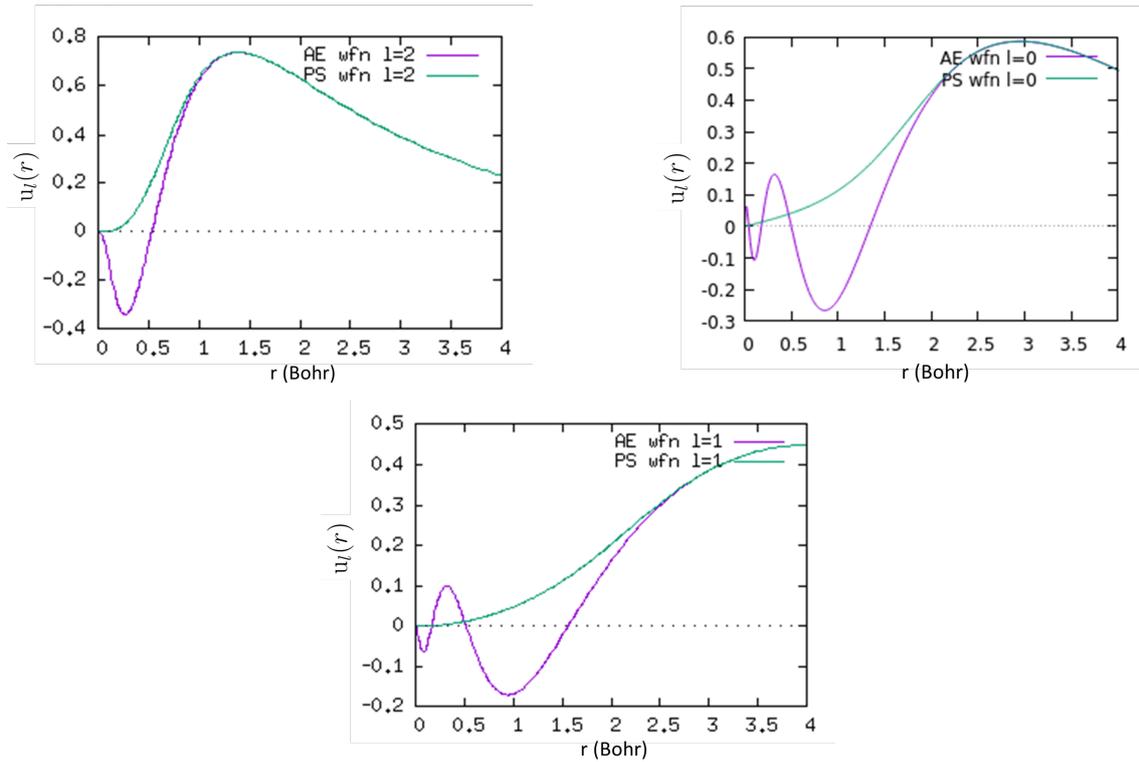
Ebakidura-erradio egokia aukeratzean datza pseudopotenzial on bat sortzearen funtsa eta, adibide modura, ebakidura-erradio desegoki bat aukeratzean lortzen den pseudouhin-funtzioa aztertuko da. Molibdenoaren  $5s^1$  balentzia-orbitalerako  $r_c = 2.00$  Bohr-eko erradioa aukeratu da eta 3. irudian adierazita dauden *all-electron* uhin-funtzioa eta pseudouhin-funtzioa lortu dira.



3. Irudia: Molibdenoaren  $5s^1$  balentzia-orbitalaren  $r_c = 2.00$  Bohr-eko ebakidura erradioarekin lortutako *all-electron* uhin-funtzioa eta pseudouhin-funtzioa.

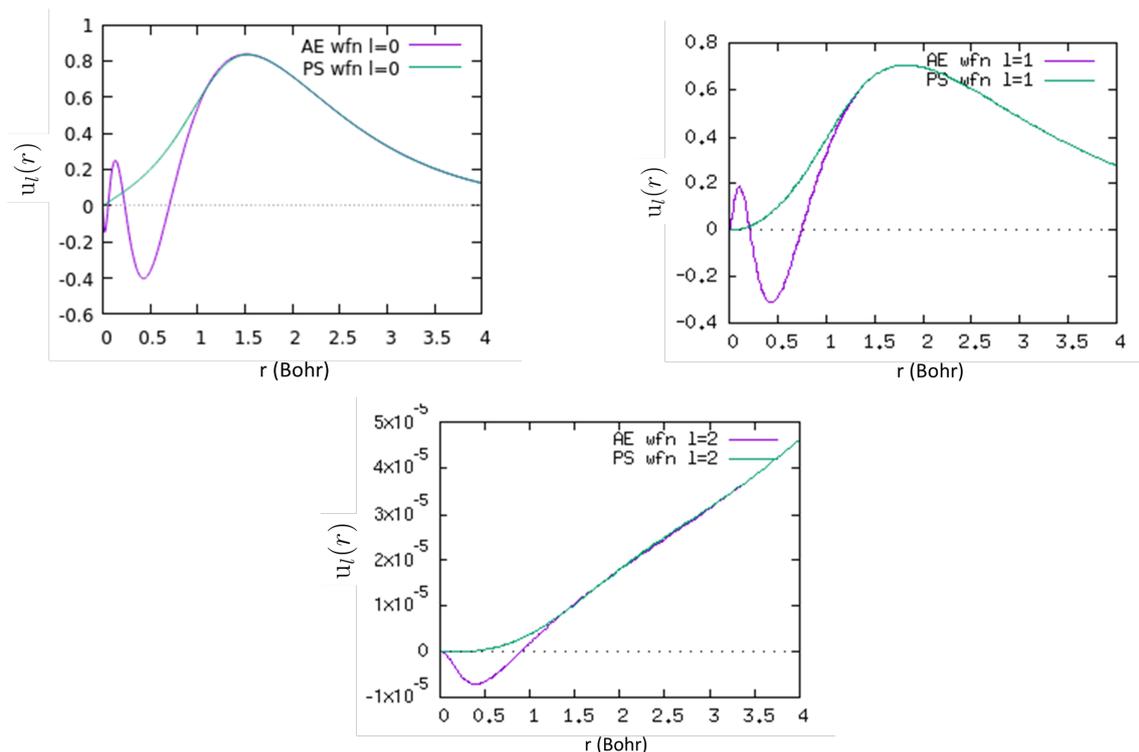
Irudi honetan ikus daiteke nola aukeratutako ebakidura-erradiotik aurrera bi funtzioak berdinak diren. Kontua da erradio hori baino txikiagoko eremuan, pseudouhin-funtzioa ez dela behar bezain leuna. Ondorioz, sortutako pseudopotenziala ez da egokia. Hala ere, pseudouhin-funtzioaren forma dela eta, irudiak agerian uzten du erradio handiago baten beharra. 3. irudiarekin egindako behaketa orbital bakoitzeko

egin behar da, ebakidura-erradio egokia aukeratzeko. Irizpide hauek kontuan izanik molibdenoaren  $4d^5$ ,  $5s^1$  eta  $5p^0$  balentzia-orbitalentzako;  $r_{c,2} = 1.7$  Bohr,  $r_{c,0} = 2.8$  Bohr eta  $r_{c,1} = 3.5$  Bohr-eko ebakidura-erradioak aukeratu dira. 4. irudian ikus daiteke balio horiekin lortzen diren orbital bakoitzeko pseudouhin-funtzioak. Irudian agertzen den  $5s^1$  balentzia-orbitalaren grafikoa aurrekoarekin alderatuz, argi dago balio berri horrekin pseudouhin-funtzioa askoz leunagoa dela.



4. Irudia: Molibdenoaren  $4d^5$ ,  $5s^1$  eta  $5p^0$  balentzia-orbitalen *all-electron* uhin-funtzioak eta pseudouhin-funtzioak.

Selenioaren kasuan, aldiz:  $r_{c,0} = 1.8$  Bohr,  $r_{c,1} = 1.8$  Bohr eta  $r_{c,2} = 4.0$  Bohr-eko ebakidura-erradioak aukeratu dira. Kasu honetan aipatzekoa da  $4d$  balentzia-orbitalaren pseudouhin-funtzioa lortzeko erabili den ebakidura-erradioa nahiko handia dela. Hala ere honek ez du eragin handirik izango, beste orbitalen ebakidura-erradioak handiegiak ez direlako eta, batez ere, orbital horrek elektroirik ez duelako. Printzipioz egindako grafikoen azterketak pseudopotenzial egokiak sortu direla adierazten du. Hala ere, pseudopotenzialen baliagarritasuna aztertu da banda estrukturen kalkuluak eginez.

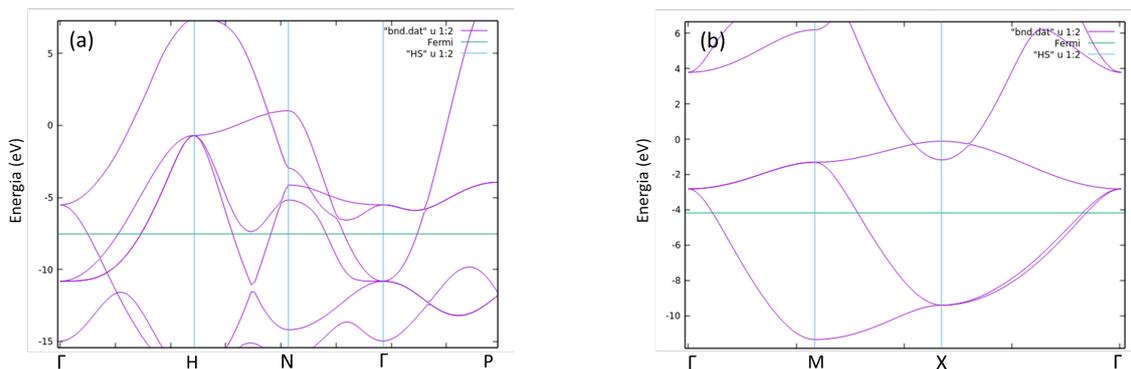


5. Irudia: Selenioaren  $4s^2$ ,  $4p^4$  eta  $4d^0$  balentzia-orbitalen *all-electron* uhin-funtzioak eta pseudouhin-funtzioak.

### 3.1.3 Pseudopotentzialekin egindako frogak

Sortutako pseudopotentzialak egokiak direla egiaztatzeko eta sistema konplexuagoak aztertu aurretik, molibdeno eta selenio kubikoak aztertu dira bakoitza bere aldetik. Molibdeno pseudopotentziala aztertzeko, bolumeneko gorputzean zentratu-riko estruktura kubikoa aztertu da. BBC-molibdenoaren banda estruktura kalkulatu da eta elkarrekiko espazioko  $\Gamma$ -H-N- $\Gamma$ -P ibilbidean irudikatu da. Era berean, selenioaren pseudopotentziala aztertzeko selenio-sare kubiko sinplea (SC) aztertu da. Kasu honetan, banda-estruturak irudikatzeko  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$  elkarrekiko espazioko ibilbidea aukeratu da.

6. irudiko banda-estruturak pseudopotentzial eskalar-erlatibistak erabiliz lortu dira eta literaturarekin [13][14] konparatzean, argi dago lortutako emaitzak bateragarriak direla eta, ondorioz: sortutako pseudopotentzialak egokiak direla. Esan bezala pseudopotentzial eskalar-erlatibistak eta guztiz erlatibistak sortu dira, eta biek lortu dira banda-egitura zuzenak molibdeno zein selenio sistemetarako. Sortutako pseudopotentzialekin horrelako frogak egitea oso garrantzitsua da, kalkulu konplexuagoak egin baino lehen.



6. Irudia: (a) Bolumeneko molibdeno materialaren banda estruktura, BCC estrukturarekin. (b) Bolumeneko selenio materialaren banda estruktura, SC estrukturarekin.

## 3.2 MoSe<sub>2</sub>-aren egitura elektronikoaren kalkulua

### 3.2.1 Dikalogenuro trantsizio metalak

Bi dimentsioko materialak atomo-geruza bakarrez osaturiko material kristalinoak dira. Grafenoa aurkitu zenetik material hauen inguruko ikerkuntza-esparrua izugarritzko hazkundera jasan du. Material horien adibide bat Dikalogenuro Trantsizio Metalak (TMDC) dira, elektronikarako oso esanguratsuak diren MX<sub>2</sub> motako erdieroale meheak. Erdieroale hauek propietate elektriko eta optiko izugarriak desberdinak dituzte [15], segun eta materiala bloke bat edo gainazal bidimentsionala den. Izan ere, dikalogenuro bidimentsionalak zenbait aplikazio elektronikorako oso aproposak dira. 2D-ko materialak erabiltzearen abantaila nagusiak materialaren kontsumo murriztua eta izaera fisikoa aldatu gabe duten malgutasuna izanik, beste zenbait propietate fisikoak ulertzea eta material beraren produkzioa optimizatzea erronka handiak dira oraindik ere [15].

Dikalogenuro trantsizio metaletan erlatibitatearen efektuak oso nabariak dira, espin-orbita elkarrekintza (SOC) moduan azaltzen direnak. Espin-orbita akoplamenduak banden erdibiketa eragiten du, espazio-inbertsio simetriarik gabeko materialetan [16]. Lan honetan dikalogenuroen materialen familiaren kide baten inguruan egin da lan: molibdeno diseleniuroa, MoSe<sub>2</sub>.

## MoSe<sub>2</sub> monogeruza

MoSe<sub>2</sub>-a geruzaren atomoen arteko lotura sendoa duen, eta xaflen arteko elkarrekintza ahula duen materiala da, bi dimentsioko xaflak sortzea errazten duena. MoSe<sub>2</sub>-a beste hiru materialekin batera aztertzen da askotan; WSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> eta WS<sub>2</sub>. Material hauek egitura berdinak dituzte, haien arteko desberdintasun nagusia geruzen arteko distantzia izanik. Material hauek simetria hexagonala dute, eta atomo metalikoek koordinazio trigonal prismatikoa dute. Materialaren ezaugarri elektronikoei dagokionez, MoSe<sub>2</sub> blokeak banda-zabalera zehar du, baina horren geruza bakarra hartzean *bandgap*-a zuzena bihurtzen da. Banda-zabaleraren aldaketa horrek materialaren ezaugarri optikoetan du eragina, eta ondorioz: 2D-ko MoSe<sub>2</sub>-a blokea baino aukera egokiagoa da zenbait aplikazio elektronikoetarako. [15]

### 3.2.2 MoSe<sub>2</sub>-aren egitura elektronikoaren kalkulua

Azaldutako kontzeptu teorikoetan oinarriturik, bi dimentsioko MoSe<sub>2</sub> trantsizio metala dikalogenuroaren ikerketa burutu da.

#### Kristalaren estrukturaren optimizazioa SIESTA kodea erabiliz

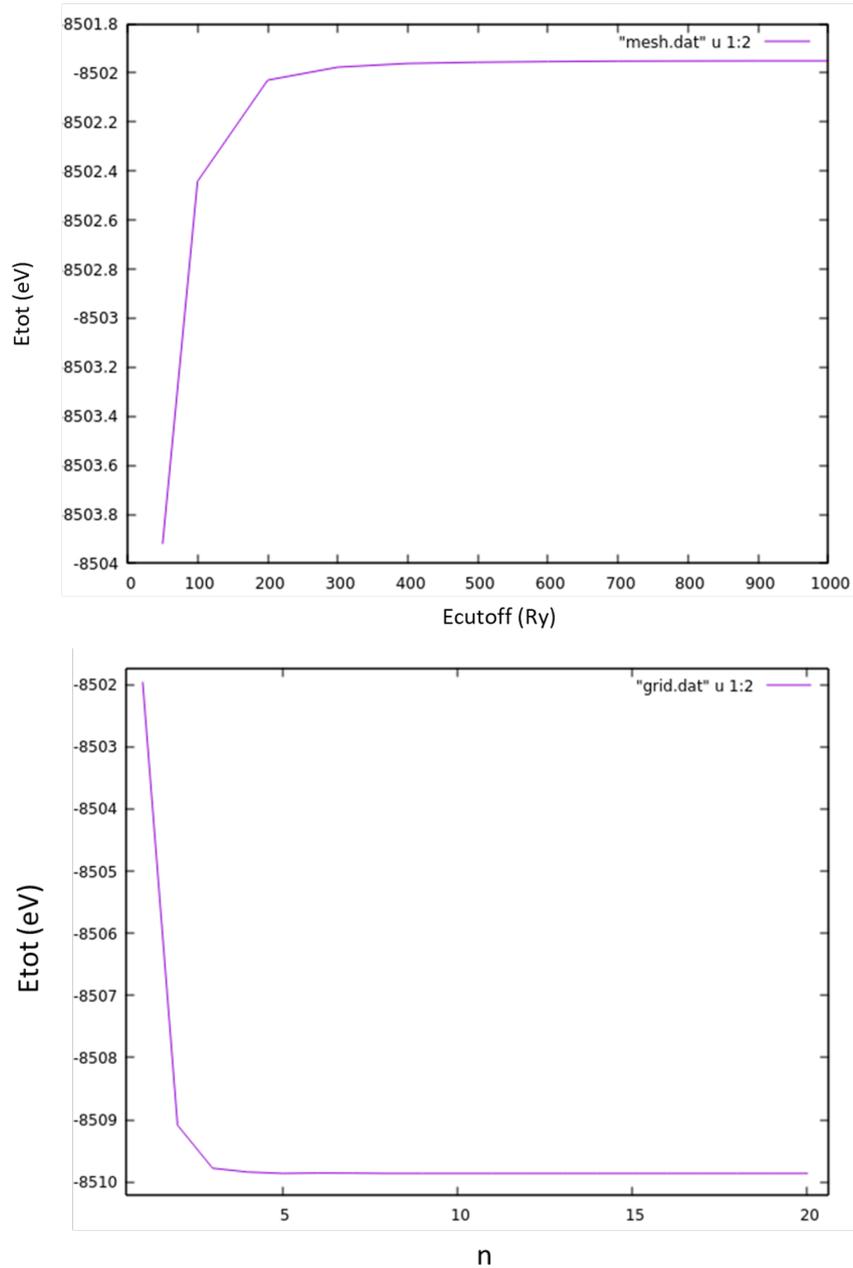
Molibdeno diseleniuroaren hasierako egitura datu teorikoetatik [17] hartu da eta; lehenengo eta behin, SIESTA kodearen sarrera fitxategiaren aldagai desberdinak aztertu dira. Hasierako sare-parametroa  $a = 3.327 \text{ \AA}$  izan da eta gainazalen arteko distantzia  $c = 17.726 \text{ \AA}$ -etan finkatu da, geruzen arteko elkarrekintza coulombiarra ekiditeko nahikoa dena.

Sistemaren banda estruktura kalkulatu baino lehen, kodeak kalkuluak burutzeko erabiltzen dituen bi parametroen balio optimoak bilatu dira. Optimizatu beharreko lehenengo parametroa, dentsitate-elektronikoa adierazteko erabiltzen den sarearekin dago erlazionatuta. SIESTA kodeak espazio-errealan adierazten du dentsitatea, espazioa diskretizatzeko sare bat erabiliz. Sare-puntuen arteko interbaloen luzerak ( $\Delta x$ ), sare horrekin adieraz daitekeen uhin-funtzioaren energia maximoarekin dago erlazionatua

$$E_{cutoff} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\Delta x} \right)^2. \quad (3.1)$$

Sarrera fitxategian  $E_{cutoff}$  aldagaia zehaztu behar da eta ahalik eta energia handiagoa hartuz, orduan eta sare-puntu gehiago izango ditu sareak eta printzipioz, zehaztasun handiagoa izango du kalkulua. Parametro honen balio optimoa aurkitzeko kalkuluak energia maximoaren balio desberdinetarako burutu dira, 100 Ry-eko tartetan kalkuluak eginez. Kalkulua burutzean sistema finalaren energia osoaren balioa aztertu da,  $E_{cutoff}$ -a handitzeak duen eragina behatzeko. Sistemaren energia

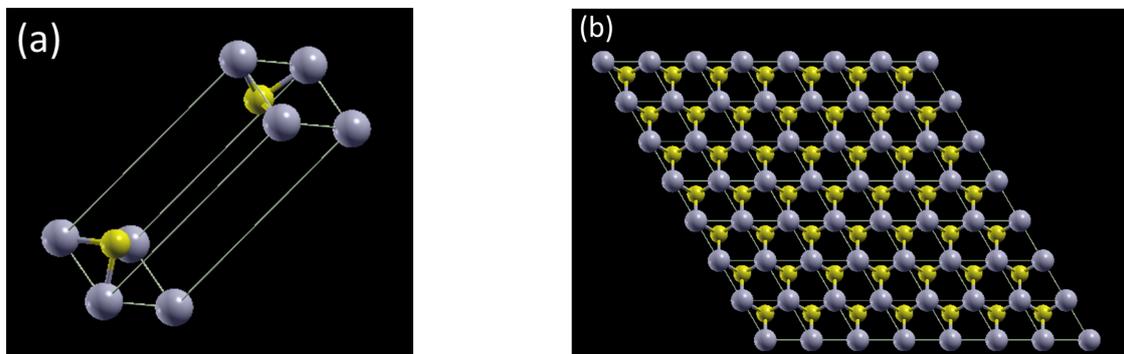
osoa egonkortzean, balio optimoa aurkitu dela kontsidera daiteke. Behin lehenengo parametroa zehaztu dela, ebakidura-energiaren balioa finkatu eta SIESTA kodearen bigarren parametro garrantzitsua optimizatu da. Bigarren parametro honek elkarrekiko-espazioko sare bat da, eta Brillouin-en zonaldea adierazteko erabiltzen du SIESTA kodeak. Kasu honetan erabiltzaileak zuzenean zehazten du,  $n_1 \times n_2 \times n_3$  moduan, sareak izango duen tamaina. Lan honetan sistema bidimentsional bat aztertu denez,  $n_3 = 1$  balioa aukeratu da kalkulu guztietarako eta  $n_1 = n_2$ -ren balioak [1,20] tartean hartu dira, berriz ere energia osoa egonkortu arte.



7. Irudia: Sistemaren energia osoa  $E_{Cutoff}$  eta  $n_1 = n_2$  parametroen balio desberdien funtzioan.

Lortutako grafikoak aztertuz, 500 Ry-eko *cutoff* energetikoa eta elkarrekiko-espazioko  $10 \times 10 \times 1$  sarea hartu dira, gainerako parametroak defektuzko balioekin utziz. 7. irudiari begira badirudi elkarrekiko espazioko  $5 \times 5 \times 1$  sarea aukeratu daitekeela, hala ere puntu gehiago hartzea erabaki da kalkuluek zehaztasuna irabazteko. Behin sistemaren azterketarako parametro optimoak aurkitu direla, molibdeno diseleniuroaren ezaugarriak aztertzea izan da hurrengo urratsa.

Sistema baten egitura elektronikoa aztertzeko, ezinbestekoa da atomoek jasan dako indarrak ahalik eta gehien txikitzea, honi sistemaren erlaxazioa deritzo. Erlaxazioa SIESTA kodearekin burutzeko, badira zehaztu beharreko parametro berriak. Alde batetik atomoek jasan dezaketen indar maximoa aukeratu behar da, lan honetan emaitza egokiak lortu dira indar maximoa 0.0010 eV/Ang-etan finkatuz. Era berean, esplizituki zehaztu da sistemaren *input* fitxategian posizio-atomikoen erlaxazioa egingo dela soilik. Aipatzekoa modukoa da sarrera fitxategian elkarrekintza-korrelazio funtzionala hurbiltzeko erabiliko den eredu zehaztu behar dela. Pseudopotenzialak sortzean aukeratutako hurbilketa eta eredu berdinak aukeratu dira, gradiente orokorraren hurbilketaren (GGA) Perdew, Burke eta Ernzerhof-en (PBE) [18] metodoa. Parametro hauekin programa exekutatu ondoren, erlaxaturiko sistemaren egitura aztertu egin da. Horretarako, erlaxaturiko sistemaren egituraren fitxategia SIESTA paketearen parte den xv2xsf deitutako programarekin irakurri, eta XCrySDen [19] programarekin irekitzeko fitxategi berria sortu da.



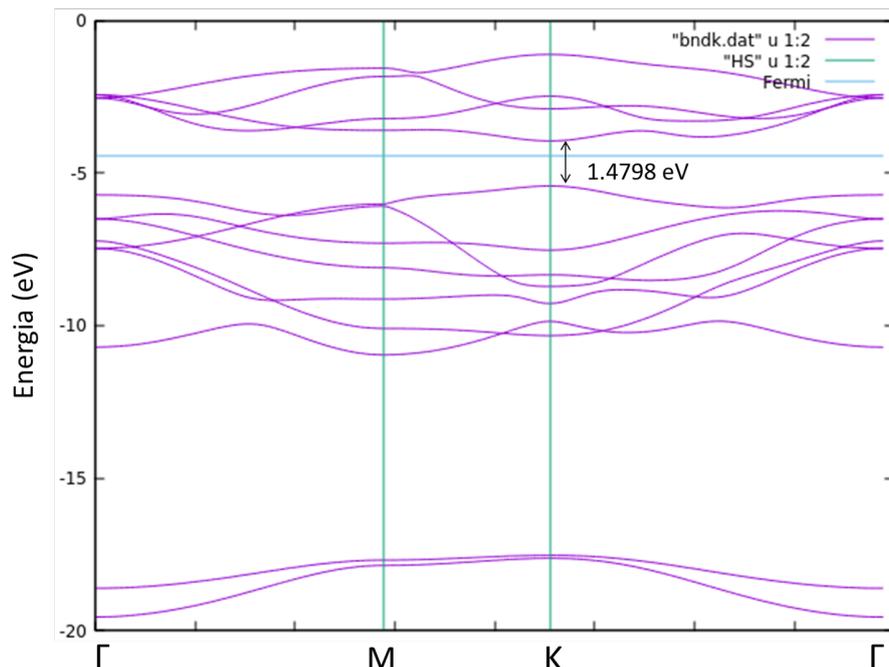
8. Irudia: MoSe<sub>2</sub>-aren gelaxka-unitatea eta bi dimentsioko sare hexagonala.

8. irudian ikusten den moduan MoSe<sub>2</sub>-aren 2D-ko gainazal hexagonala eta gelaxka unitatea. Oinarri teorikoan auresandako egitura izanik, emaitza egokia dela kontsideratu da eta materialaren propietate elektronikoak kalkulatu da.

### MoSe<sub>2</sub>-aren banda estrukturaren kalkulua

Optimizatutako parametroekin, 9. irudian adierazitako ibilbidean zehar, banda estruktura kalkulatu da espin-orbita elkarrekintzarekin eta elkarrekintzarik gabe.





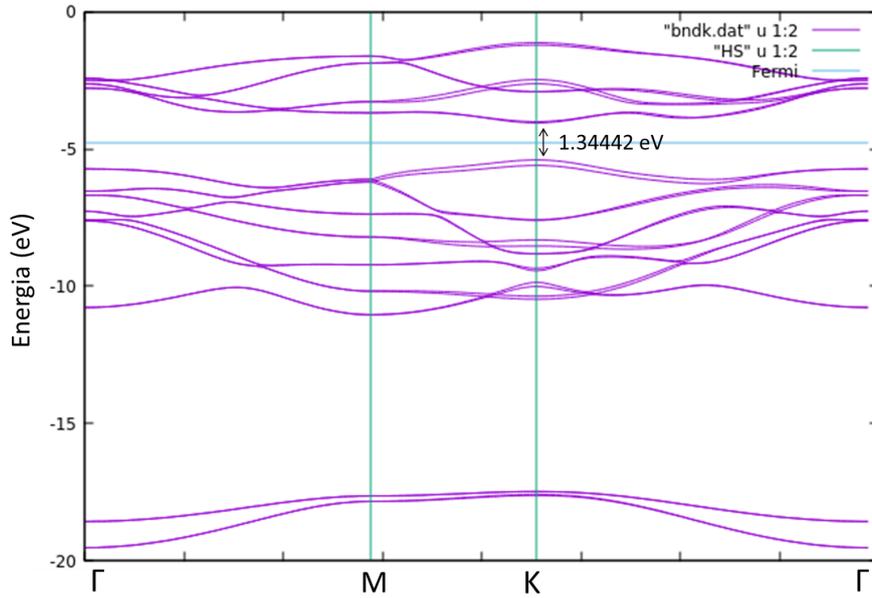
10. Irudia: MoSe<sub>2</sub>-aren banda estruktura aukeratutako simetria handiko ibilbidean eta balentzia eta kondukzio banden arteko *gap*-a

emaitzak itxura ona izanik, literaturarekin [20] alderatu da, emaitza egokia dela ondorioztatuz.

Behin sistemaren egitura eta banda estruktura egokiak lortu direla, MoSe<sub>2</sub>-aren fonioen dispersio diagramak kalkulatu daitezke.

### 3.3 MoSe<sub>2</sub>-aren egoera bibrazionalen kalkulua

Molibdeno diseleniuroaren dinamika bibrazionala aztertzeko, Phonopy kodearen lan fluxua jarraitu da. Kodeak MoSe<sub>2</sub>-aren sistema aurreko atalean erabilitako SIESTA-ren sarrera fitxategitik irakurri du, kalkuluak burutzeko kontsideratuko den supergelaxkaren dimentsioekin batera, eta kristalaren simetria aztertuko du desplazatu beharreko atomoak aurkitzeko. Kasu honetan 6 desplazamendu posible aurkitu ditu kodeak erabilitako supergelaxka desberdin guztietarako, eta bakoitzari dagokion fitxategiak sortu ditu. Fitxategi hauetan supergelaxkaren ezaugarriak daude idatzita (espezie atomikoak, supergelaxkaren dimentsioak eta atomo bakoitzaren posizioa), SIESTA-ren *input* fitxategiaren formatuan. Atomoen berezko desplazamendua kodearen arabera da, SIESTA-ren kasuan berezko desplazamenduaren modulua 0.02 Bohr izanik. Fonioen aztertze-prozesuaren lehenengo pausoa supergelaxkaren sistema sortzea izan arren, Phonopy-ren kalkuluen atalik garrantzitsua da. Supergelaxkaren dimentsioak emaitzen baliagarritasuna izugarri baldintzatzen du, eta atomoen desplazamenduekin dago zuzenki erlazionatuta. Sistema arruntetan

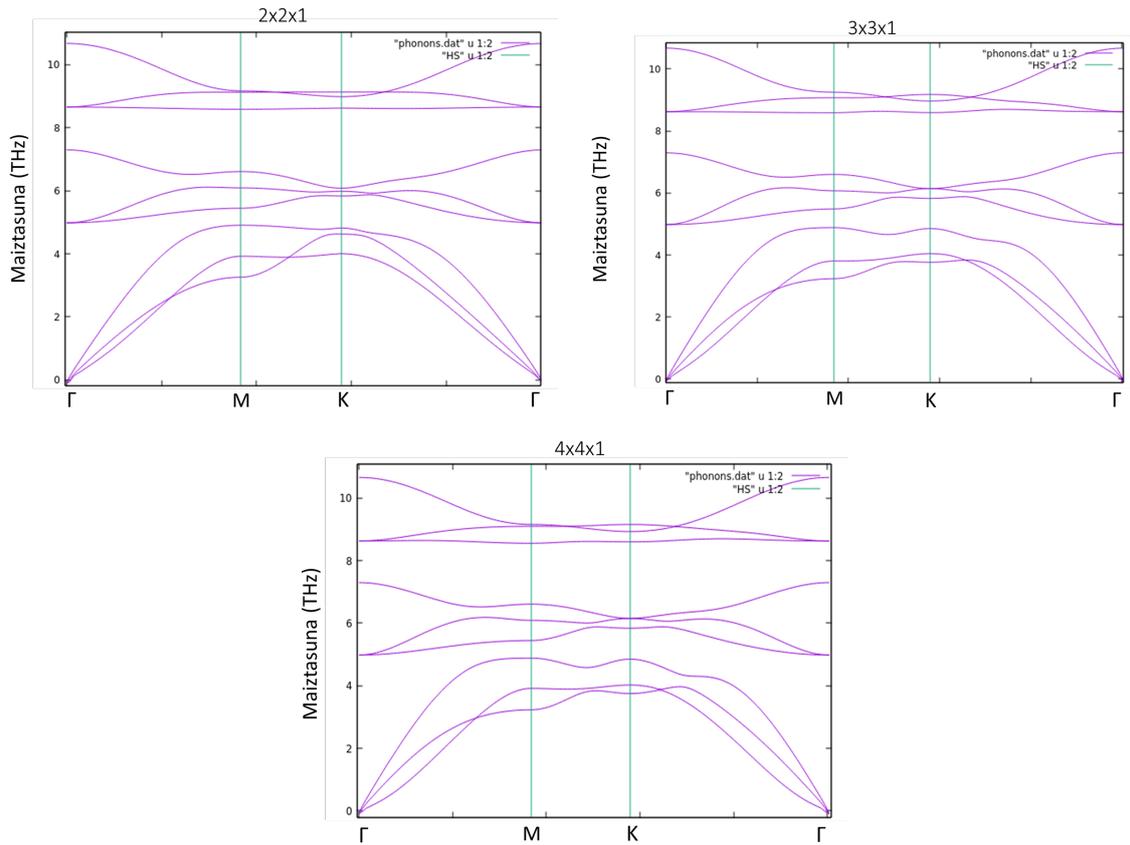


11. Irudia: MoSe<sub>2</sub>-aren banda estruktura guztiz erlatibista eta balentzia eta kondukzio banden arteko *gap*-a

*supercell* txikiekin ( $2 \times 2 \times 2$  supergelaxka batekin, adibidez) kalkulu nahiko zehatzak lortzen dira, simetria dela eta, Phonopy-k atomo gutxi desplazatzen dituelako eta periodikotasun baldintzek ez dutelako desplazatutako atomoek beraiekin elkarrekintza sortzen. Izan ere horretan datza supergelaxka handia sortzearen abantaila, desplazatutako atomoaren elkarrekintza esanguratsu guztiak desplazaturik gabeko atomoekin izatea.

Hurrengo urratsa lortutako desplazaturiko sistemetarako energia eta indar atomikoak kalkulatzeko izan da. Horretarako kalkuluak burutzeko SIESTA kodeak behar dituen parametro eta xehetasunak gehitu zaizkie desplazatutako sistemen fitxategiei. Parametro hauek banda estrukturararen kalkulua burutzean erabilitako berdinak dira gehienbat, baina badaude aldatu behar izan direnak. Elkarrekiko espazioko puntuak adierazteko  $40 \times 40 \times 1$  puntuko sarea erabili da kasu honetan, kalkularen zehaztasuna handituz. Parametro hauekin Phonopy-k sortutako 6 desplazamendu desberdineko sistemen kalkuluak burutu dira. Kalkulu hauetarako aurrekoetan erabili diren pseudopotenzial eta korrelazio-elkarrekintza funtzional berdinak erabili dira, eta gainerako parametroek defektuzko balioekin utzi dira.

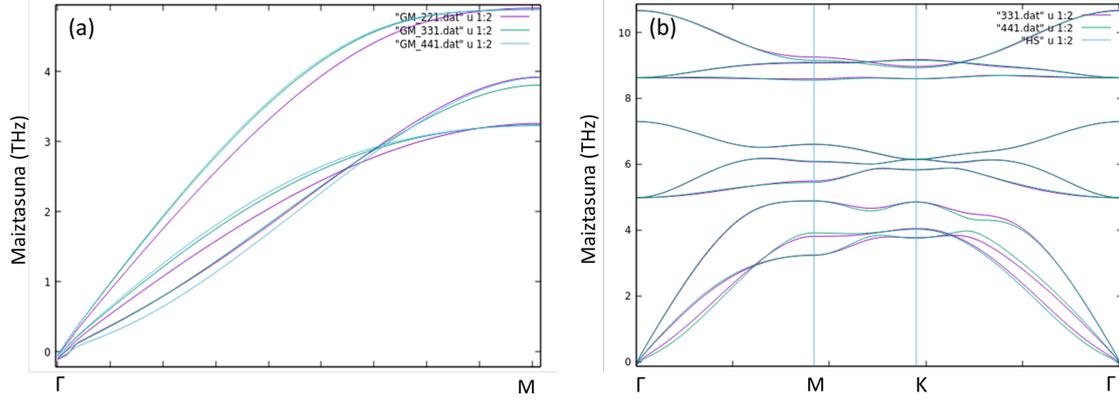
Behin kalkulu guztiak burutu direla, SIESTA kodeak sortzen dituen fitxategi guztien artean, Phonopy kodeak MoSe2.FA izeneko fitxategiak behar ditu. Fitxategi hauetan sistema bakoitzaren atomo guztiak jasaten dituzten indarrak daude jasota, eta egindako kalkulu guztien .FA luzapena duten fitxategiak jasotzean, indar konstanteak kalkulatu dituzte (2.41) ekuazioa erabiliz. Azkenik elkarrekiko espazioko ibilbidea zehazten da eta indar konstanteen Fourier-en transformatuak kalkulatu dituzte, matrize dinamikoa lortzeko eta fonoi egoeren maiztasunak kalkulatzeko.



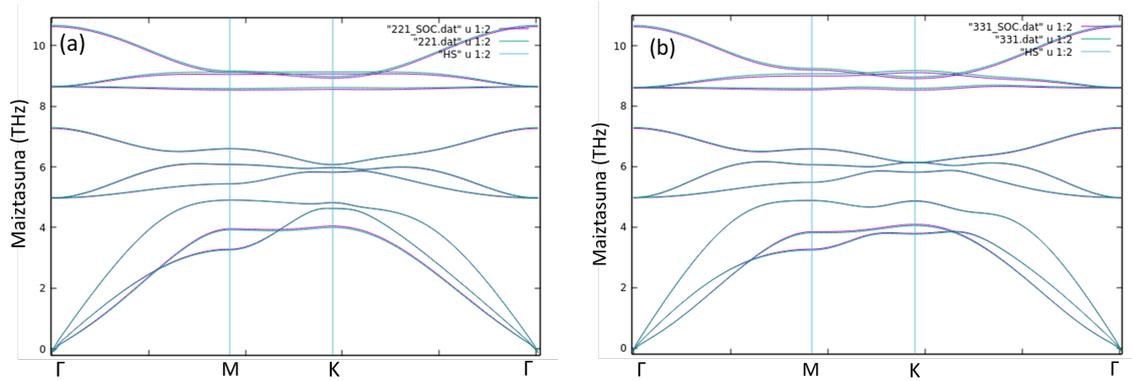
12. Irudia:  $2 \times 2 \times 1$ ,  $3 \times 3 \times 1$  eta  $4 \times 4 \times 1$  gelaxkak erabilia, kalkulu eskalar-erlatibista eginez lortutako fonoiaren dispersio-diagramak.

Lanean spin-orbita akoplamendurik gabeko kalkuluak hiru supergelaxka desberdinekin egin dira,  $2 \times 2 \times 1$ ,  $3 \times 3 \times 1$  eta  $4 \times 4 \times 1$  dimentsioak. Argi dago aztertutako MoSe<sub>2</sub>-a monogeruza izanik, z ardatzaren norabidean gelaxka bakarra kontsideratzearekin nahikoa dela. Beste bi dimentsioei dagokienez 11. irudian ikus daiteke nola aldatzen den diagramaren itxura supergelaxka batetik bestera pasatzean. Lehenengo kalkuluan,  $2 \times 2 \times 1$  supergelaxkarekin egindakoa, 12 atomoko (4 atomo molibdeno eta 8 atomo selenio) sistema aztertzen da. Izan ere, 13(a) irudian ikus daiteke nola ibilbide-zati horrek maiztasunaren antzeko balioak ematen dituen  $\Gamma - M$  ibilbidean. Hala ere fonoiaren dispersioa,  $2 \times 2 \times 1$  gelaxkarekin, ibilbide luzeago batean aztertzean literaturarekiko desberdintasunak behatzen dira, *supercell* handiago baten beharra agerian utziz [21].

$3 \times 3 \times 1$  eta  $4 \times 4 \times 1$  gelaxkekin egindako kalkuluetan 27 eta 48 atomoko sistemak aztertu dira, hurrenez hurren, antzeko fonoiaren dispersio-diagramak lortuz. Hortaz, esan daiteke  $4 \times 4 \times 1$  supergelaxka konbergituta dagoela. 13(b) irudian antzeman daiteke nola bi kasu hauetan, ibilbidearen puntuz puntuko maiztasunen arteko aldea nahiko txikia den.  $K - \Gamma$  ibilbidean, bi gelaxken arteko alde handieneko puntuak daude non  $\sim 0.2$  THz-ko aldea dagoen, emaitza hauek literaturarekin bat datoz



13. Irudia: Supergelaxka desberdinekin eta simetria handiko puntuen harteko ibilbide desberdinekin lortutako dispertsio diagramen konparazioak.



14. Irudia: Espin-orbita akoplamenduarekin eta akoplamendurik gabeko kalkuluarekin lortutako fonioen dispertsio-diagramak, (a)  $2 \times 2 \times 1$  eta (b)  $3 \times 3 \times 1$  supergelaxken kasuetan.

[21]. Espin-orbita akoplamendurik gabeko emaitzak literaturarekin bateragarriak izan arren fonioen kalkulu guztiz erlatibistak burutu dira ere, akoplamendu-efektuen eragina behatzeko asmoarekin. Kasu honetan ere, SIESTA fitxategi guztietan kalkuluak espin-orbita akoplamenduarekin egiteko zehaztu da. Sarrera fitxategietan aldaketa simple hori eginez  $2 \times 2 \times 1$  eta  $3 \times 3 \times 1$  supergelaxkekin kalkulatu dira fonioen dispertsioak, espin-orbita akoplamendurik gabeko antzeko emaitzak lortuz. 14. irudian ikus daiteke nola maiztasuna handitu ahala, espin-orbita akoplamendua duen kalkuluak eta akoplamendurik gabeko kalkuluak elkarren arteko aldea erakusten hasten diren. Hala ere, alde hauek ez dira oso handiak  $\sim 0.07$  THz ingurukoak izanik puntu nabarienetan.

Phonopy eta SIESTA kodeekin lortutako diagrama guztiak antzekoak izan arren, espin-orbita akoplamendua kontuan hartzen duten kalkuluak askoz ere pisutusa goak izan dira eta denbora luzea behar izan dute emaitzak ekoizteko, batez ere  $3 \times 3 \times 1$  supergelaxkaren kasuan.

## 4. KAPITULUA

---

### Ondorioak

---

Lan honetan Phonopy kodearen oinarrizko funtzioak eta eraginkortasuna aztertu da, bi dimentsioko molibdeno diseleniuroaren adibidean. Horretarako egitura elektronikoaren kalkuluak egiteko oinarrizko teoria aztertu da. Dentsitate funtzionalaren teoriatik abiatuz, metodo eta hurbilketa desberdinak aztertuz. Lan honetan aurkeztutako kalkulu guztiak SIESTA kodearekin egin diren arren, beste kodeak erabiltzen ikasi da ere. Hasiera batean Quantum Espresso-rekin lan egitea zen asmoa, baina Phonopy kodearekin batera erabiltzeko agertutako zailtasunak direla eta Quantum Espresso bertan behera utzi zen.

SIESTA kodeari dagokionez, ikasketa prozesu luzea burutu da. Egindako lehenengo adibide sinpleetatik abiatuz, oinarri lokalizatuak erabiltzen dituen kodearekin lan egiten ikasi da. SIESTA-ren sarrera fitxategietan zehaztu beharreko parametro desberdinak aztertu dira ere, bakoitzaren esanahia aztertuz eta sistema desberdinak aztertzeko erabiltzen ikasiz. Izan ere parametroen optimizazioa prozesuaren atal garrantzitsuenetarikoa dela ikasi da, balio desegoki bakar batek kalkuluengan izan dezakeen eragina behatuz. SIESTA kodearekin batera, beste programak erabiltzen ikasi da. Alde batetik, kalkuluetatik lortutako emaitzak bistartzeko XCrySDeN izeneko programa erabili da; bestetik, pseudopotenzialak sortzeko ATOM kodea erabiltzen ikasi da.

Egoera bibrazionalen kalkuluak egiteko, metodo desberdinak aztertu dira eta supergelaxkaren metodoarekin egin da lan. Sistema desberdinen simetriak identifikatzeko duen eraginkortasuna dela eta, Phonopy kodea tresna oso baliagarria da kristalaren dinamika bibrazionalaren kalkuluak egiteko. Aztertutako materialaren kasuan, ez dira supergelaxka handiegiak behar literaturarekin bateragarriak diren emaitzak lortzeko. Hortaz, esan daiteke supergelaxkaren metodoa eredu egokia dela gainazal bidimentsionalen bibrazio egoerak kalkulatzeko. Hala ere interesgarria izango litzateke bestelako gainazalentzako kodearen baliagarritasuna aztertzea.

Esan bezala tresna guzti hauek molibdeno diseleniuro bidimentsionalaren ezauzgarri elektroniko eta egoera bibrazionalak aztertzeko erabili dira. Hauetan espinorbitaren akoplamenduaren eragina behatu da, eta erreferentziak emanez burutu-

tako kalkuluen emaitzak literaturarekin alderatu dira. Lan honek materia kondensatuaren fisikan inolako ondoriorik izango ez duen arren, nire ikasketa prozesuan ekarpen handia izan da. Eskoletan ikusitako kontzeptuak praktikoki lantzeak eta hauen eguneroko bizitzan duten aplikazioak ikustea, hauen ulermena sustatu du hasieratik. Benetako ikerkuntzarako erabiltzen diren tresna eta metodoak erabiltzen ikasteak, fisikari lanetan azaltzen diren zailtasun eta erronkei lehenengo aldiz aurre egitera behartu nau, prozesuan zientzialarien lanaren garrantziaz jabetuz.

---

## Bibliografía

---

- [1] Biswajit Santra. Density-functional theory exchange-correlation functionals for hydrogen bonds in water. *J. Chem. Phys.* 127, 184104 (2007), *J. Chem. Phys.* 129, 194111 (2008), *J. Chem. Phys.* 131, 124509 (2009)., 08 2010.
- [2] C. F. Matta and R. J. Gillespie. Understanding and interpreting molecular electron density distributions. *Journal of Chemical Education*, 79(9):1141, 2002.
- [3] David J. Singh and Lars Nordstrom. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Springer, 2nd edition, 2006.
- [4] Jacques K. Desmarais, Jean-Pierre Flament, and Alessandro Erba. Spin-orbit coupling from a two-component self-consistent approach. i. generalized hartree-fock theory. *The Journal of Chemical Physics*, 151(7):074107, 2019.
- [5] Maria Barysz and Yasuyuki Ishikawa. *Relativistic Methods for Chemists*. Springer, 2010.
- [6] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745–2779, mar 2002.
- [7] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J.M. Soler. Linear-Scaling ab-initio Calculations for Large and Complex Systems. *Physica Status Solidi (b)*, 215(1):809–817, Sep 1999.
- [8] Federico Marchesín. *Ab-initio theoretical study of electronic excitations and optical properties in nanostructures*. PhD thesis, University of the Basque Country, 2017.
- [9] Rodrigo Garcia Amorim, Marcos Veríssimo-Alves, and José Pedro Rino. Energetics of phase transitions in BaO through DFT calculations with norm-conserving pseudopotentials: LDA vs. GGA results. *Computational Materials Science*, 37(3):349–354, 2006.
- [10] Warren E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 9(3):115–197, 1989.

- [11] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73:515–562, Jul 2001.
- [12] Atsushi Togo and Isao Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108:1–5, 2015.
- [13] Kristin Persson. Materials Data on Mo (SG:229) by Materials Project, 1 2015.
- [14] Kristin Persson. Materials Data on Se (SG:221) by Materials Project, 2 2016.
- [15] M. I. Pech-Canul and N. M. Ravindra. *Semiconductors : synthesis, properties and applications*. Springer, 2019.
- [16] Marius Kadek, Michal Repisky, and Kenneth Ruud. All-electron fully relativistic Kohn-Sham theory for solids based on the Dirac-Coulomb Hamiltonian and Gaussian-type functions. *Physical Review B*, 99(20), May 2019.
- [17] Kristin Persson. Materials Data on MoSe<sub>2</sub> (SG:194) by Materials Project, 11 2014.
- [18] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [19] Anton Kokalj. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, 28(2):155–168, 2003. Proceedings of the Symposium on Software Development for Process and Materials Design.
- [20] Filip A. Rasmussen and Kristian S. Thygesen. Computational 2D materials database: Electronic structure of transition-metal dichalcogenides and oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(23):13169–13183, 2015.
- [21] S. Kumar and U. Schwingenschlögl. Thermoelectric Response of Bulk and Monolayer MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. *Chemistry of Materials*, 27(4):1278–1284, 2015.