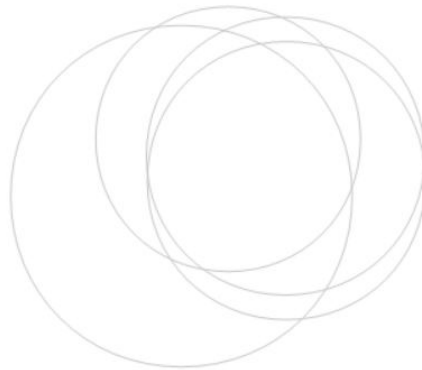


*Denboraren menpeko
dentsitate-funtzionalaren bidezko energia
exzitonikoen kalkulu zuzena*

Aritz Herrero Hernandez

Zuzendariak: A. Bergara eta A. Leonardo



2015ko Ekainaren 25a

Gaien Aurkibidea

1	Sarrera	2
2	Oinarri teorikoa	3
2.1	Lehenengo hurbilketak	3
2.2	Dentsitate funtzionalaren teoria (DFT)	5
2.3	$E_{xc}[n]$ -ren hurbilketak	9
2.3.1	Dentsitate lokalaren hurbilketa	9
2.3.2	Gradienteen hurbilketa orokortua	10
2.4	Denboraren menpeko dentsitate funtzionalaren teoria (TDDFT) 11	
2.4.1	Denboraren menpeko Schrödinger-en ekuazioa . . .	11
2.4.2	Oinarrizko teoremak	12
2.4.3	Denboraren menpeko Kohn-Sham ekuazioak	13
2.4.4	Hurbilketa adiabatikoa	15
2.5	Erantzun lineala TDDFT-n	15
2.5.1	Lehmann-en errepresentazioa	18
2.6	Egitura elektronikoa solido periodikoetan	22
2.6.1	Exzitoien oinarrizko eredua	25
2.7	Wannier-en ekuazioa	26
2.7.1	Bi mailako sistema orokorra	26
2.7.2	Solido erdieroalea	27
3	Exzitoien kalkulua	30
3.1	Kernelaren aukeraketa	30
3.2	Problemaren garapena	30
3.2.1	Wigner-Seitz-en trunkakeka	32
3.3	Emaitzak	33
4	Ondorioak	35
A	Kodigoa	36

1 Sarrera

Lan honen helburu nagusia exzitoien energiak kalkulatzeko metodo erabilgarri bat garatzea eta aztertzea izango da. Hau lortzeko ezinbestekoa izango da arlo honetan garatu diren teknikak ezagutzea eta aurkeztea, hori dela eta nire lana bi zati nagusitan bananduta egongo da. Lehenik eta behin oinarri teorikoa landuko dut, bidean egindako hurbilketak eta erabilitako tresna teorikoak azalduz. Gero exzitoien kalkuluan murgilduko naiz, kalkulu hau egiteko eman ditudan pausuak azalduz. Amaitzeko, lortutako emaitzak aurkeztuko ditut.

1931. urtean Frenkel eta Peierls-ek hitz egin zuten lehenengo aldiz exzitoiei buruz, hasiera batean solido ioniko isolatzaileen fenomeno bezala, baina laster Mott eta Wannier-ek solido kobalente eta erdieroaleetara hedatu zuten kontzeptu hau. Demagun balentzia bandan dagoen elektroietatik fotoi bat xurgatzen duela eta kondukzio bandara igotzen dela, kasu honetan balentzia bandan hutsune bat utziko du, era praktikoan hutsune hau karga positiboko elektroietatik baten moduan portatuko da. Beraz, kondukzio bandan dagoen elektroietatik kristalean zehar mugituko da hutsune honen presentzia nabaritzen. Hau da, beraien arteko lotura bat sortuko da, atomo hidrogenoideen antzera. Teoria kuantikoak infinito egoera kitzikatu aurreratu ditu beraz gap-aren barnean. Energia hauek esperimentalki neur daitezke. Exzitoi bat, solidoaren egitura kristalinetatik bidaiatzen duen, kitzikapen elektronikoa baten kuantoa da. Kitzikapen neutro bat denez energia garraio bat dago, baina ez dago kargaren garraiorik.

Gaur egun solido kristalino baten exzitazio espektroa kalkulatzeko teknika ugari daude, GW/Bethe-Salpeter-en gorputz anitzeko teoria besteak beste. Teknika hauek orokorrean zailtasun konputazional handia izaten dute. Zorionez, orain dela gutxi, indarrez agertu da materialen kitzikapen prozesuak eta ezaugarri optikoak aztertzeko bide berri bat; *denboraren menpeko dentsitate funtzionalaren teoria (TDDFT)*.

Nire lana ikerkuntza zabalago baten barnean kokatuko nuke. Gure helburua, Ullrich-ek bere artikuluan [1] aurkitutako energien balioak hobetzea izan da, T.A. Arias-ek bere artikuluan [2] proposatzen duen Wigner-Seitz-en trunkaketa metodoa erabiliz.

2 Oinarri teorikoa

Nire lanaren lehenengo urratsak proiekturako behar nituen oinarri teorikoak ezagutzea, lantzea, ulertzea eta barneratzea izan dira. Atal honetan oinarri horien ideiak aurkeztuko ditut, beharrezkoak izan ditudan gaiak gehiago sakonduz eta besteen ikuspegi orokorra emanez.

Proiektuan solidoekin¹ lan egin dut, beraz egoera solidoko fisikan zentratuko gara; likido, gasen edota plasmaren fisika alde batera utzita. Egoera solidoko fisika garatzen hasi zenetik asko ikasi dugu solidoen egiturari buruz, baita beraien ezaugarri fisikoei buruz ere. Arlo honi esker egitura hauen propietateak ezagutu ahal izan ditugu, eta orain gure onerako moldatu ahal ditugu, material berriak eta harrigarriak sortzeko. Nire lana oinarrizko ikerkuntzan kokatuko nuke, non materialen oinarrizko propietateak ezagutzen eta azaltzen ahalegintzen garen.

2.1 Lehenengo hurbilketak

Edozein sistema mikroskopikoko ezaugarriak ezagutu nahi baditugu ezinbestekoa da mekanika kuantikoaren formalismoa erabiltzea. Sistema ez erlatibista txikientzat² Schrödinger-ren ekuazioa zuzenean aztertzea oso egokia da, baina sistema handitzen denean, edota partikulen arteko elkarrekintzak zailtzen direnean, hurbilketak egitea ezinbestekoa izaten da. Beraz, orokorkean N elektroien eta M nukleoaren sistema batean izango dugun ekuazioa:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (2.1)$$

Hamiltondarrean nukleoaren eta elektroien energia zinetikoaz gain, hiru elkarrekintza gai izango ditugu: elektroien artekoa, nukleoaren artekoa eta nukleo eta elektroien arteko interakzioa. Oso egokia izaten den lehenengo hurbilketa **Born-Oppenheimer**-ena da, kasu honetan nukleoaren eta elektroien masaren desberdintasuna³ kontuan izanda nukleoak elektroie-kiko geldi daudela suposa dezakegu eta, beraz, bien arteko elkarrekintza, elektroien posizioen menpekotasun izango da soilik.

¹Textu osoan zehar solidoei buruz hitz egiten denean solido kristalinoa ulertu behar da.

²Partikula bat edo bi.

³Nukleoaren masa 10^3 aldiz inguru handiagoa da.

Hurbilketa hau eginez, hamiltondarrean ez dira elektroioi-nukleo gai gurtzatuak agertzen eta, beraz, gure uhin funtzioa bi zatitan banatu dezakegu: elektroien atala eta nukleoena. Guk elektroien uhin funtzioetan interesatuta gaude, beraz, orain ebatzi behar dugun problema N elektroioi sistemarena da⁴:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{j=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k \\ j \neq k}}^N w(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) \right] \psi = E\psi. \quad (2.2)$$

Hemen lehenengo gaia j elektroioaren energia zinetikoari dagokio, $v_{ext}(\mathbf{r}_j)$ nukleoek osatutako potentziala j elektroioaren gainean adierazten du, eta $w(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|)$ ⁵ elektroioi-elektroioi elkarrekintza da. Nukleoaren uhin funtzioa eta elektroioena banatuta, oraindik $3N$ ekuazio ebatzi behar ditugu eta elektroioi-elektroioi elkarrekintza asko zailtzen du problema.

Puntu honetan ohikoa da elektroioi independenteen hurbilketa egitea, modu honetan (nukleoekin egin dugun bezala) elektroioi bakoitza beste guztiek osatutako potentzial baten barrera higituko da, elektroioi horren posizioaren menpekotasun bakarrarekin. Orain elektroioi bakoitza independenteeki tratatu dezakegu bakoitzari dagokion uhin funtzioa edo orbitala eraikiz.

$$\hat{H}' \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Hemen \hat{H}' i elektroioaren gainean eragiten duen hamiltondarra da, bere energia zinetikoa, eta nukleoek eta gainontzeko elektroioiek sortutako potentzialaren gaiak ditu barnean. Elektroioen uhin funtzio osoa osatzeko kontuan izan behar dugu elektroioiak fermioiak direla eta, beraz, uhin funtzioa antisimetrizatu behar dugu **Slater**-en determinantearen bidez:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.4)$$

⁴Testuan zehar unitate atomikoak erabiliko dira ekuazioak adierazteko: $m_e = \hbar = e = 1$.

⁵Orokorrean **Coulomb**-en elkarrekintza aukeratuko da, $w(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) = \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}$, baina beste elkarrekintza mota batzuk egon daitezke.

Honekin, ebatzi behar genituen $3N$ ekuazioetatik ekuazio bakarrera laburtu dugu, baina, noski, zehaztasuna galdu dugu. Modu honetan, kalkulaturako energiaren eta benetazko energiaren arteko ezberdintasunari **korrelazio energia** deritzogu; eta geroago berriro aurkituko gara honekin.

2.2 Dentsitate funtzionalaren teoria (DFT)

Fisikan asko dira metodoak non azkenengo emaitza hainbat parametro askeren menpe geratzen den. Emaitza baliogarria izan dadin parametro hauek emaitza esperimentalen bidez lortu behar izaten dira askotan. Baina materialen propietateen benetazko iragarpenak egiteko ezinbestekoa da esperimenteren emaitzarik behar ez duen teoria bat garatzea. Hau da, kalkulua hasierako printzipioekin egin behar da hurbilketa ahalik eta gutxien eaginez, mota honetako kalkuluak *ab Initio* kalkuluak deitzen dira. Hurbilketa honen aurrerapausu nagusia 1964-1965 urteetan heldu zen dentsitatearen funtzionalaren teoriaren esku (DFT) [5].

Gaur egun DFT-a materialen propietate mikroskopioak aztertzeko metodo ospetsuenetakoa da. Orokorrean mekanika kuantikoan (ikusi dugun bezala) gure sistemaren Schrödinger-ren ekuaziotik abiatzen gara sistemaren uhin funtzioa lortzeko eta bertatik gure behagarrien balioak lortzeko. Ikusi dugunez, elektroi asko daudenean prozesu hau nahiko latza izan daiteke. DFT-ak, bestalde, beste bide bat proposatzen du, ikusiko dugunez DFT-ak uhin funtzioak alde batera utzi eta oinarrizko egoeraren dentsitatea erabiltzen du:

$$n_0(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \psi_0^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.5)$$

Beraz, uhin funtziotik abiatuta oinarrizko egoeraren dentsitatea kalkulatu dezakegu. Aldi berean, uhin funtzioa Schrödinger-ren ekuaziotik datorrenez, zuzenean ikusi daiteke oinarrizko dentsitatea kanpo potentzialaren funtzionala⁶ dela, $n_0[v_{ext}](\mathbf{r})$, baina gainera alderantzizkoa ere egia da, **Hohenberg eta Kohn**-ek frogatu zuten bezala [4].

Teorema 1.2.1: *Elkarrekintzan dauden N elektroien sistema finitu batean kanpo potentzialaren, $v_{ext}(\mathbf{r})$, eta oinarrizko egoeraren dentsitatearen, $n_0(\mathbf{r})$,*

⁶Funtzional baten argumentua funtzio bat da eta bere emaitza zenbaki bat. Funtzioak zenbaki bihurtzen ditu.

arteko korrespondentzia zuzena dago. Beste modu batean esanda, kanpo potentziala oinarrizko egoeraren dentsitatearen funtzional bakarra da, $v[n_0](\mathbf{r})$, konstante bat gehituta.

Are gehiago, energia zinetikoaren behargarria, \hat{T} , eta elektroiektroi elkarrekintzarena, \hat{W} , finkatuta daudenez, zuzenean ondorioztatzen da sistemaren hamiltondarra, \hat{H} , oinarrizko dentsitatearen funtzionala dela, $\hat{H}[n_0]$. Hemen definizioz:

$$\hat{T} = \sum_{j=1}^N -\frac{\nabla_j^2}{2} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{j=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_j) \quad (2.7)$$

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k \\ j \neq k}}^N w(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|). \quad (2.8)$$

Hohenberg eta Kohn-ek beste ondorio garrantzitsu batera heldu ziren, frogatu zuten honelako sistema baten egoera eta berezitasunak guztiz determinatuta daudela, oinarrizko egoeran, sistemaren dentsitate elektronikoen bidez. Zoritzarrez ez dugu $E[n]$ ezagutzen, baina funtzional hori edonolako izanda ere bere balio minimoa hartuko du benetazko oinarrizko dentsitate elektronikoa erabiltzean:

$$E[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{ext} | \psi[n] \rangle \quad (2.9)$$

$$\begin{cases} E[n] > E_{min} & n(\mathbf{r}) \neq n_0(\mathbf{r}) \text{ denean} \\ E[n] = E_{min} & n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) \text{ denean.} \end{cases} \quad (2.10)$$

Honek esan nahi du matematikoki posiblea dela, metodo bariazionalak erabilia, dentsitate elektronikoa aurkitzea. Ideia hau jarraituz Hohenberg eta Kohn-ek frogatu zuten energiaren funtzionala honela idatz zitekeela [5]:

$$E[n] = F[n] + \underbrace{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r})}_{V_{ext}[n]}. \quad (2.11)$$

Hemen $F[n]$ kanpo potentzialaren independentea den funtzionala da, hau da, funtzional unibertsala da:

$$F[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \psi[n] \rangle = T[n] + W[n] \quad (2.12)$$

Beranduago Khon eta Sham-ek interakzio gabeko elektroien sistemen abantaila erabili zuten. N elektroien interakzioen problema N elektroien askeren problema bihurtu zuten, lan egiteko askoz errazagoa baita. Hau egiteko (2.11) ekuazioen interakzio gaiak $E_{xc}[n]$ funtzionalean gorde zituzten ondoko moduan:

$$E[n] = T[n] + W[n] + V_{ext}[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.13)$$

Goiko ekuazioan $T_s[n]$ elkarrekintza gabeko sistema berriaren energia zinetikoaren funtzionala da, $V_{ext}[n]$ aurretik erabilitako kanpo potentzialaren funtzional berdina da:

$$V_{ext}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Beraz, aukera honekin (2.13) eta (2.14) adierazpenetatik zuzenean ikusi daiteke $E[n]$ -ren adierazpena zehatza dela.

$V_H[n]$ **Hartree** energiari dagokion potentziala adierazten du⁷:

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.15)$$

Azkenik $E_{xc}[n]$ elkartruke eta korrelazio energiaren⁸ funtzionala da:

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + W[n] - V_H[n]. \quad (2.16)$$

Orain, gure elkarrekintza gabeko sistemaren hamiltondarra eraiki dezakegu, non elektroien kanpo potentzial efektibo baten eraginpean dauden:

$$\hat{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_{eff} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\nabla_j^2}{2} + v_{eff}(\mathbf{r}_j) \right). \quad (2.17)$$

⁷Coulomb-en energia klasikoa.

⁸Exchange-correlation energy ingelesez.

Eta (2.11) adierazpena jarraituz:

$$E_s[n] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{eff}(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

Orain v_{eff} lortzeko energia minimizatuko dugu, baina kontuan izanda gure sistemaren partikula kopurua kontsebatu behar dela, beraz, minimizatuko dugun adierazpena ondokoa da:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left(E[n] - \mu \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \right) = 0. \quad (2.19)$$

non μ elektroi kopurua kontsebatzen duen **Lagrange**-ren biderkatzailea den. Hau erabiliz, (2.13) eta (2.18) adierazpenak minimizatu eta berdinduko ditugu. (2.13)-ren kasuan:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.20)$$

non,

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.21)$$

Bestaldetik, (2.18):

$$\frac{\delta E_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.22)$$

Argi dago (2.20) eta (2.22) adierazpenetatik gure elkarrekintza gabeko sistemaren potentzial efektiboa ondokoa dela:

$$v_{eff}[n](\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n](\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Honekin Khon-Sham ekuazioetara heltzen gara⁹:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_j(\mathbf{r}) + v_{eff}(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j^{KS} \psi_j(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{j \text{ beteta}} \psi_j(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}). \quad (2.25)$$

⁹Dentsitate elektronikoa kalkulatzeko beteta dauden orbitalak kontuan izango ditugu bakarrik.

Hemen, $\psi_j(\mathbf{r})$ j elektroaren orbitala da non ϵ_j^{KS} bere energia den. Dentsitatean agertzen den 2 faktorea elektroien spinaren ondorioa da. Lehenengo atalean ikusi dugun moduan, honelako sistema baten uhin funtzioa orbitalen Slater-en determinantea emandakoa izango da.

Oso garrantzitsua da azpimarratzea Khon-Sham-en ekuazioen orbitalak, uhin funtzioa, edota energiak ez direla benetazko elektroienak, elkarrekintza gabeko sistema batenak dira, baina hori ez da gure sistema. Hala ere inporta zaiguna zera da, sistema honen oinarritzko egoeraren dentsitatea gure benetazko sistemaren berdina izatea! Informazio honetatik eta funtzionalen bidez gure problema ebatzita dago.

Khon eta Sham-ek proposatutako elkarrekintza gabeko eredu honen bidez interesatzen zaigun dentsitatea lortu dezakegu nahiko errez, eta gainera modu zehatz batean, ez baitugu hurbilketarik egin. Hala ere, ez dugu $E_{xc}[n]$ gaia ezagutzen, eta bertan dago gure benetazko problemaren marmia. Beraz, nahiz eta era formalean DFT eredu zehatza izan, benetan hurbilketak egin beharko dira *elkartruke eta korrelazio* gai egokia topatzeko. Zorionez gaur egun hainbat metodo daude gai honen hurbilketa egokiak aurkitzeko.

2.3 $E_{xc}[n]$ -ren hurbilketak

Ikusi dugunez DFT-ren arrakasta $E_{xc}[n]$ gai egokia aurkitzetik pasatzen da, horretan esfortzu handiak jarri dira eta atal honetan gaur egun erabiltzen diren bi metodo garrantzitsuenak aurkeztuko ditut.

2.3.1 Dentsitate lokalaren hurbilketa

Dentsitate lokalaren hurbilketan (LDA), solidoaren bolumen infinitesimal baten karga dentsitatea kalkulatzeko da eta gero, bolumen honi erantsiten diogun *elkartruke eta korrelazio* energia, kalkulaturako dentsitate bera duen elektroien gas homogeneo bati dagokiona izango da. Beraz LDA-ko $E_{xc}[n]$ honela idatzi dezakegu [5]:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})). \quad (2.26)$$

Eta ondorioz (2.21) erabiliz *elkartruke eta korrelazio* potentziala:

$$v_{xc}^{LDA}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (2.27)$$

Hurbilketa hau kontuan hartzen duen elkartruke energia erraz kalkulatu da zuzenean Hartree-Fock hurbilketatik [9]:

$$\epsilon_x(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (2.28)$$

Lan gehiagorekin korrelazio gaia, $\epsilon_c(n(\mathbf{r}))$ lortu daiteke, horretarako, besteak beste Monte Carlo metodoa erabili daiteke eta erabilitako ereduaren arabera desberdintasunak egon daitezke gai honetan. Behin bi gaiak ditugula:

$$\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) = \epsilon_x(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c(n(\mathbf{r})). \quad (2.29)$$

Ikusi dugunez, hau hurbilketa bat da eta ez du kontuan hartzen karga dentsitatea solido batean elementu infinitesimal batetik bestera aldatzen dela. Kalkulu konputazionalak egin aurretik pentsa genezake hurbilketa hau ondo funtzionatuko duela soilik dentsitate elektronikoa elementu batetik bestera motel aldatzen denean, baina benetan, nahiz eta dentsitatea azkar aldatu, lortutako emaitzak oso onak dira hurbilketa honekin.

2.3.2 Gradienteen hurbilketa orokortua

Gradienteen hurbilketa orokortua, (GGA), LDA-ren hurrengo urrats logikoa da. Hurbilketa honetan puntu infinitesimalen dentsitatearen informazioa eta bere gradientearen informazioa erabiltzen da *elkartruke eta korrelazio* funtzionala eraikitzeko. Orokorrean [11]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3\mathbf{r} \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (2.30)$$

GGA ez da dentsitatearen gaien hedapena gradienteen bidez; aldiz, gradienteen informazioa duen, eta ϵ_{xc} -ren propietate ezagunak betetzen dituen eraikuntza matematikoa da. Beraz, LDA-n gertatzen ez den bezala, GGA-aren parametrizazio ugari existitzen dira. Askotan zaila izaten da parametrizazio bat edo bestea aukeratzea, bakoitzak emaitza onak aurkezten dituelako sistema batzuetarako eta txarragoak beste batzuetarako.

Beste hurbilketa batzuk existitzen dira, arlo desberdinetan erabiliak direnak: Meta-GGA, Hyper-GGA hibridoak, RPA hibrido bikoitzak... Baina gure kalkuluetarako LDA eta GGA hurbilketak emaitza onak aurkezten dituzte.

2.4 Denboraren menpeko dentsitate funtzionalaren teoria (TDDFT)

DFT teoria bere erraztasuna eta zehaztasunagatik metodorik erabilienetarikoa da oinarrizko egoeraren energia, dentsitate elektronikoa, oreka posizio geometrikoak, lotura luzeerak, angeluak, indarrak, konstante elastikoak, momentu dipolarrak eta momentu magnetikoak kalkulatzeko.

DFT-ren erabilgarritasuna zabala izan arren, eredu honekin ezin ditugu orekaz kanpoko egoerak edo egoera kitzikatuak aztertu, horretarako denboraren menpeko dentsitatearen funtzionalaren teoria (TDDFT) garatzea beharrezkoa da [4].

TDDFTa mekanika kuantikoaren denboraren menpeko beste formulazio baten modura ikusi daiteke, baina sistemaren uhin funtzioan oinarritu beharrean bere dentsitate elektronikoa, $n(\mathbf{r}, t)$, oinarritzen da formalismo hau¹⁰.

Gaur egun TDDFT ehundaka molekulen edo atomoen egoera kitzikatuaren propietateak aztertzeke, sistema baten erantzuna kanpo perturbazio baten aurrean ikertzeke edo egoera ezegonkor batean dagoen garapena ikusteko erabiltzen den tresna potenteenetarikoa da. Atal honetan bere ideia garrantzitsuenak aurkeztuko ditut.

2.4.1 Denboraren menpeko Schrödinger-en ekuazioa

Orain arte denboraren eragina kontuan ez izan arren, kitzikatutako egoerak aztertzeke ezinbestekoa izango da. Demagun orain (2.2) sistema denboraren menpeko kanpo potentzial baten eraginpean dagoela. Kasu honetan (2.6) eta (2.8) adierazpen berdina izango dute baina (2.7) aldatu behar dugu:

¹⁰DFT-n egiten den antzera.

$$\hat{V}_{ext}(t) = \sum_{j=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_j, t). \quad (2.31)$$

Kasu honetan ebatzi beharreko ekuazioa denboraren menpeko Schrödinger-en ekuazioa da:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \hat{H}(t) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t). \quad (2.32)$$

non,

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{ext}(t). \quad (2.33)$$

2.4.2 Oinarrizko teoremak

Aurrera egin ahal izateko DFT-ko Hohenberg eta Kohn-en 1.2.1 teoremaren parekoa behar dugu TDDFT-rako. Denboraren menpekotasuna duen kanpo potentzial batentzat, (2.32) ekuazioaren bidez, sistemaren uhin funtzioa eta, ondorioz, denboraren menpeko dentsitate elektronikoa aurkitu dezakegu. TDDFT garatzeko gure sistemaren informazioa $n(\mathbf{r}, t)$ -ren menpe jarri dezakegula demostratu behar da. **Runge-Gross**-ek frogatu zuten lehenengo aldiz [4].

Runge-Gross-en Teorema: *Gorputz askotako sistema berdinen ψ_0 oinarrizko egoeratik bi potentzial desberdinen ($v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ eta $v'_{ext}(\mathbf{r}, t) \neq v_{ext}(\mathbf{r}, t) + f(t)$)^{11 12} ondorioz garatzen diren bi dentsitate, $n(\mathbf{r}, t)$ eta $n'(\mathbf{r}, t)$, desberdinak izaten hasiko dira $t_0 + dt$ unean. Beraz, potentzialen eta dentsitateen arteko korrespondentzia zuzena eta bakarra existitzen da edozein gorputz askotako problemaren hasierako egoera finkatuta.*

$$v'_{ext}(\mathbf{r}, t) \neq v_{ext}(\mathbf{r}, t) + f(t) \Rightarrow n'(\mathbf{r}, t) \neq n(\mathbf{r}, t). \quad (2.34)$$

Teorema honi esker ziurtatuta daukagu sistemaren denstitatea erabili dezakegula gure sistemaren funtzezko propietate moduan. Behin hau egiaztatuta, zuzenean ikusi daiteke kanpo potentzialarekin batera hamiltondarra eta uhin funtzioa $n(\mathbf{r}, t)$ -ren funtzionalak direla. Ez hori bakarrik, edozein behagarri izango da dentsitatearen funtzionala.

¹¹Biak t_0 -ren inguruan Taylor-en bidez garatu daitezkeelarik.

¹²Non $f(t)$ denboraren menpeko funtzio bat den.

DFT-n elkarrekintza gabeko sistema bat erabiltzen da. TDDFT-an gauza bera egiteko hau egin daitekeela egiaztatu behar da. Hau da, elkarrekintzarik gabeko sistema bat sortu nahi dugu non bere dentsitatea, $n(\mathbf{r}, t)$, momentu guztietan gure jatorrizko sistemarenaren berdina den. Hau egi-ten ahalbidetzen gaituen teorema **Van Leeuwen**-ek frogatu zuen.

Van Leeuwen-en Teorema: *Partikulen arteko elkarekintzarekin $w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ kanpo potentzialarekin eta ψ_0 hasierako egoerarekin erlazionatuta dagoen $n(\mathbf{r}, t)$ dentsitaterako beste, gorputz askotako, sistema bat existitzen da, non, partikulen arteko elarrekin $w'(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ -ren bidez adierazten den eta $v'_{ext}(\mathbf{r}, t)$ kanpo potentzial bakarra¹³ dagoen. Hauek lehenengo sistemaren $n(\mathbf{r}, t)$ berdina sortzen dutelarik. Horretarako, sistema berrian ψ'_0 egokia aukeratu behar da, hasierako aldiunean dentsitate eta bere deribatu egokiak ematen dituen.*

Teorema hau Runge-Gross-en teorema baino zabalagoa da, are gehiago, ondoko kasua kontsideratuz:

$$w'(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (2.35)$$

$$\psi'_0 = \psi_0. \quad (2.36)$$

Runge-Gross-en teoremaren ondorio berdinerara helduko gara. Bestalde gauza interesgarriago bat esaten digu teoremak, elkarrekintza gabeko sistema batean non $w'(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = 0$ den, ψ'_0 egokia aukeratuz hasierako egoera ondo deskribatzeko, $v'_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_{eff}(\mathbf{r}, t)$ potentzial efektibo bakarra aurkitu dezakegu benetazko sistemaren $n(\mathbf{r}, t)$ deskribatzen duena.

2.4.3 Denboraren menpeko Kohn-Sham ekuazioak

Runge-Gross eta Van Leeuwen-en teoremei esker badakigu, DFT-an egin genuen bezala, Kohn-Sham-en elkarrekintzarik gabeko sistema sortu dezakegula problema errazteko. Kohn-Sham-en ekuazioak:

$$-\frac{\nabla^2}{2} \psi_j(\mathbf{r}, t) + v_{eff}(\mathbf{r}, t) \psi_j(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_j(\mathbf{r}, t), \quad (2.37)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = 2 \sum_{j \text{ beteta}} |\psi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (2.38)$$

¹³ $f(t)$ funtzio baten askatasunarekin.

Beraz, (2.38) adierazpenean ikusten dugun bezala, Kohn-Sham-en sistemari benetako sistemaren dentsitate berdina izatea eskatuko diogu. Adierazpen hauetan (2.23) ekuazioaren antzera definitzen dugu:

$$v_{eff}[n](\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + \underbrace{\int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{v_H(\mathbf{r}, t)} + v_{xc}[n](\mathbf{r}, t). \quad (2.39)$$

Orokorrean gure sistemak izango duen denboraren menpeko kanpo potentziala t_0 denboran eragiten hasten bada, horrela adierazi ahal izango dugu:

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_{ext}^0(\mathbf{r}) + v_{ext}^1(\mathbf{r}, t)\theta(t - t_0). \quad (2.40)$$

$v_H(\mathbf{r}, t)$ gaiak Hartree-ren potentziala adierazten du. $v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ gaia, al-diz, ez da DFT-n ikusi genuen (2.21) bezala definitzen. DFT-n sistemaren oinarritzko egoera energiaren minimizazioaren bidez aurkitu daiteke, eta horretan oinarritzen gara (2.21) idazteko. TDDFT-an denboraren menpeko kanpo potentzialaren ondorioz, ezin dugu energia minimo bat definitu. Kasu honetan minimizatu dezakeguna mekanika kuantikoko ekintza da:

$$A[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \psi[n](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \psi[n](t) \rangle. \quad (2.41)$$

Hau minimizatuz dentsitatea aurki daiteke [10],

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} = 0 \Rightarrow n(\mathbf{r}, t). \quad (2.42)$$

Honekin, elkartruke eta korrelazio ekintza, $A_{xc}[n]$, definitu daitete eta hori deribatuz:

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)}. \quad (2.43)$$

Printzipioz, metodo hau guztiz zehatza da, gutxienez, formalki. Baina zoritxarrez ez dugu $v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ -ren adierazpen zehatza ezagutzen, eta hurbilketak egitea derrigorrezkoa da.

2.4.4 Hurbilketa adiabatikoa

TDDFT-ren bidez emaitza baliagarria lortzeko $v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ -ren hurbilketa onak behar dira. Atal honetan oinarrizko ALDA metodoa aurkeztuko dut, hurbilketa adiabatikoa oinarritutakoa. Kontuan izan behar da DFT-en existitzen diren hurbilketak hobeagoak direla, urte askotako ikerkuntza baitago atzetik, TDDFT-an aldiz, hurbilketak ez dira hain onak.

DFT-n lortutako emaitza honak buruan izanda hurbilketa adiabatikoa DFT-ren elkartruke eta korrelazio gai bera hartzen dugu eta besterik gabe Kohn-Sham-en ekuazioetan sartzen dugu. Hau egitean, oraingoan, nahiz eta gai bera erabili t aldiune bakoitzean dagokion dentsitatea erabiltzen da, $n(\mathbf{r}, t)$.

$$v_{xc}^{adiab}[n](\mathbf{r}, t) = v_{xc}^{DFT}[n](\mathbf{r}) \Big|_{n(r) \rightarrow n(\mathbf{r}, t)}. \quad (2.44)$$

Gure DFT-ko gaia LDA hurbilketatik lortzen denean TDDFT-ren gaia ALDA¹⁴ deitzen da:

$$v_{xc}^{ALDA}[n](\mathbf{r}, t) = v_{xc}^{LDA}[n](\mathbf{r}) \Big|_{n(r) \rightarrow n(\mathbf{r}, t)}. \quad (2.45)$$

Printzipioz, hurbilketa adiabatikoa ona izango da dentsitatea ez denean asko aldatzen denboran zehar. Hau da, sistema aldiuneko oreka egoeran dagoenean. Hala ere emaitza onak lortzen dira esparru honetatik pixka bat irtenda. Beste hurbilketa asko existitzen dira: denboraren menpeko potentzial efektibo optimizatua, memoriadun funtzionala,...

2.5 Erantzun lineala TDDFT-n

Sistemaren kanpo potentzialaren, eta $v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ lortzeko erabiltzen dugun metodoaren arabera, gure emaitzak errealitatetik aldendu daitezke. Horregatik kasu berezi batzuetan ez da komenigarria Kohn-Sham-en ekuazioen soluzio osoa lortzea, beste bide egokiago batzuk daudelako, denboraren menpeko kanpo potentziala txikia denean, adibidez. Orokorrean, kasu honetan egokiagoa da perturbazio metodoak erabiltzea, hau da, erantzun linealaren teoria.

¹⁴Adiabatic Local Density Approximation.

Proiektuaren helburua erdieroaleetako exzitoiak kalkulatzeko da. DFT-ren bidez ezin ditugu energia hauek kalkulatu, TDDFT-k aldiz exzitazioen natura dinamikoa barneratzen du. Gainera ibilbide honetan gorputz askotako efektuak agertuko zaizkigu eta ekarpen hauek, ikusiko dugunez, f_{xc} kernelaren barruan sartuko ditugu.

Orokorrean, ikusi dugunez, gure kanpo potentziala (2.40) moduan adierazi dezakegu, baina orain $v_{ext}^1(\mathbf{r}, t)$ gaia txikia izatea eskatuko dugu. Perturbazioa txikia izanda¹⁵, dentsitatearen aldakuntza txikia izatea espero dugu ere. Exzitoiak kalkulatzeko erabilgarria da metodo hau, hain zuzen ere kontsideratuko ditugun perturbazioak txikiak izango direlako. Runge-Gross-en teorematik badakigu dentsitatea kanpo potentzialaren funtzionala dela, beraz, horrela garatu dezakegu perturbazio txiki baten aurrean:

$$n(\mathbf{r}, t) = n^0(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}, t) + n^2(\mathbf{r}, t) + n^3(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (2.46)$$

Hemen $n^0(\mathbf{r})$ perturbatu gabeko dentsitatea da, hau da, DFT-ko berdina. $n^1(\mathbf{r}, t)$ perturbazio gaiarekiko linealki proportzionala da eta $n^2(\mathbf{r}, t)$ bere karratuarekiko proportzionala da. Perturbazioa txikia denez lehen ordenako gai linealarekin geratuko gara. Demostratu daiteke gai hori horrela idatzi dezakegula [4] [10]:

$$n^1(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') v_{ext}^1(\mathbf{r}', t'). \quad (2.47)$$

non $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ dentsitate-dentsitate erantzun lineala den, honela definituta:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = -i\theta(t - t') \langle \psi_0 | [\hat{n}(\mathbf{r}, t - t'), \hat{n}(\mathbf{r}')] | \psi_0 \rangle. \quad (2.48)$$

Edo modu baliokide batean,

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta n[v_{ext}](\mathbf{r}, t)}{\delta v_{ext}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{ext}^0(\mathbf{r})}. \quad (2.49)$$

Orain erantzun linealaren teoria **Kohn-Sham**-en elkarrekintza gabeko sisteman aplikatuz ikusiko dugu nola lortu daitezkeen kitzikapen energiak. (2.39) adierazpenaren lehenengo ordeneko gai perturbatiboak hartuz:

¹⁵Ioiak sortutako barne eremu elektrikoarekin konparatuz.

$$v_{eff}^1[n](\mathbf{r}, t) = v_{ext}^1(\mathbf{r}, t) + v_H^1(\mathbf{r}, t) + v_{xc}^1(\mathbf{r}, t). \quad (2.50)$$

non,

$$v_H^1(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \frac{n^1(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.51)$$

$$n^1(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi_{eff}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') v_{eff}^1(\mathbf{r}', t'), \quad (2.52)$$

$$v_{xc}^1(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi_{eff}^{-1}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') n^1(\mathbf{r}', t'). \quad (2.53)$$

(2.49) adierazpenaren antzera hurrengo gaiak definitzen dira:

$$\chi_{eff}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{\delta n[v_{eff}](\mathbf{r}, t)}{\delta v_{eff}(\mathbf{r}', t')} \Big|_{v_{eff}^0(\mathbf{r})}. \quad (2.54)$$

$$\chi_{eff}^{-1}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = f_{xc}[n^0](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{\delta v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \Big|_{n^0(\mathbf{r})}. \quad (2.55)$$

Azkenengo gaia **elkartruke eta korrelazio kernela** da eta erantzun linealeko hurbilketako gairik garrantzitsuena da, bere parametrizazio egoia garrantzi handikoa da. Orain (2.53) erabilia:

$$v_{xc}[n^0 + n^1](\mathbf{r}, t) = v_{xc}[n^0](\mathbf{r}) + \int dt' \int d\mathbf{r}' f_{xc}[n^0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') n^1(\mathbf{r}', t'). \quad (2.56)$$

Gainera (2.47) eta (2.52) berdinak izatera behartuz:

$$\begin{aligned} \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') v_{ext}^1(\mathbf{r}', t') = \\ \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi_{eff}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') (v_{ext}^1(\mathbf{r}, t) + v_H^1(\mathbf{r}, t) + v_{xc}^1(\mathbf{r}, t)). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Orokorrean, denborekin lan egin beharrean Fourier transformatua egiten da maiztasunekin lan egiteko:

$$f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int d(t - t') e^{i\omega(t - t')} \frac{\delta v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \Big|_{n^0(\mathbf{r})}. \quad (2.58)$$

Beste gaiak antzeko moduan transformatu daitezke eta (2.57)-tik abiatuta hurrengo adierazpena lortu dezakegu [10]:

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \chi_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\ &+ \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \chi_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \omega) \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + f_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \right) \chi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Azken adierazpen honi, Dyson-en ekuazioa deritzogu. Erantzun funtzio hau ebazteko lehenengo Kohn-Sham-en sistema kalkulatu behar da eta gero, kernel egokia erabilita, $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ estimatu daiteke.

2.5.1 Lehmann-en errepresentazioa

Orain Pines eta Nozièren deribazioa jarraituz, adierazpen hauek Lehmannen errepresentazioan jarriko ditugu [6]. Demagun v_{ext}^1 denboraren menpeko kanpo-perturbazio txikia dugula, honek hamiltondarrean perturbazio txikiak sortuko ditu¹⁶:

$$\hat{H}^1(t) = e^{\eta t} \sum_{i=1}^N v_{ext}^1(\mathbf{r}_i, t) \quad 0 < \eta \ll 1. \quad (2.60)$$

Hemen $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ dentsitate eragilea erabilita (2.60) adierazpena maiztasun espazioan:

$$\hat{H}^1(t) = \int d\mathbf{r} \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\check{\omega}t} v_{ext}^1(\mathbf{r}, \omega) \hat{n}(\mathbf{r}) \quad \check{\omega} = \omega + i\eta. \quad (2.61)$$

$|\Psi_0^0\rangle$ eta E_0^0 sistema egonkorraren¹⁷ oinarrizko egoeraren uhin funtzioa eta energia baldin badira, perturbatu gabeko denboraren menpeko Schrödinger ekuazioaren soluzioa ondokoa izango da:

$$|\Psi^0(t)\rangle = e^{-iE_0 t} |\Psi_0^0\rangle \quad (2.62)$$

¹⁶ $e^{\eta t}$ gaia perturbazioaren aktibazio adiabatikoa ziurtatzeko dago, $t \rightarrow -\infty$ ($e^{\eta t} = 0$)-tik 1-era $t=0$ denean.

¹⁷ $\hat{H}^0 |\Psi_j^0\rangle = E_j |\Psi_j^0\rangle$ non \hat{H}^0 perturbatu gabeko Hamiltondarra den.

Denboraren menpeko perturbazioa sartuz, $\hat{H}^1(t)$, Schrödinger-en ekuazioa ondokoa dugu:

$$i \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = \left(\hat{H}^0 + \hat{H}^1(t) \right) |\Psi(t)\rangle. \quad (2.63)$$

Lehenengo ordeneko perturbazio-teoria erabilia [12]:

$$|\Psi(t)\rangle = \underbrace{e^{-iE_0 t} |\Psi_0^0\rangle}_{|\Psi^0(t)\rangle} + \sum_{j \neq 0} a_j(t) e^{-iE_j t} |\Psi_j^0\rangle. \quad (2.64)$$

Hau da, emaitza, perturbatu gabeko denboraren menpeko soluzioa gehi perturbatu gabeko kitzikatutako beste egoera batzuen nahasketa moduan idatz daiteke. Hemen denboraren menpeko koefizienteak ondokoak dira:

$$\begin{aligned} a_j(t) &= -i \int_{-\infty}^t dt' e^{i\omega_{0j} t'} \langle \Psi_j^0 | \hat{H}(t') | \Psi_0^0 \rangle \\ &= -i \int d\mathbf{r}' \int \frac{d\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\omega_{0j} - \check{\omega})t'} v_{ext}^1(\mathbf{r}', \omega) \langle \Psi_j^0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0^0 \rangle \\ &= - \int d\mathbf{r}' \int \frac{d\omega}{2\pi} v_{ext}^1(\mathbf{r}', \omega) \langle \Psi_j^0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0^0 \rangle \frac{e^{i(\omega_{0j} - \check{\omega})t}}{\omega_{0j} - \check{\omega}}. \end{aligned} \quad (2.65)$$

non ω_{0j} oinarrizko egoeraren eta egora kitzikatu baten arteko energia desberdintasuna den, $\omega_{0j} = E_j - E_0$. Denboraren menpeko perturbazio honen ondorioz sortutako dentsitate desberdintasuna:

$$n^1(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle - \langle \Psi^0(t) | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi^0(t) \rangle. \quad (2.66)$$

$(|\Psi(t)\rangle - |\Psi^0(t)\rangle)^2$ eta orden handiagoko gaiak arbudiatuz eta (2.64) eta (2.65) adierazpenak erabilia, hurrengo lortzen dugu:

$$\begin{aligned} n^1(r, \omega) &= - \int d\mathbf{r}' v_{ext}^1(\mathbf{r}', \omega) \times \\ &\times \sum_{j \neq 0} \left(\frac{\langle \Psi_j^0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0^0 \rangle \langle \Psi_0^0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_j^0 \rangle}{\omega_{0j} - \check{\omega}} + \frac{\langle \Psi_0^0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_j^0 \rangle \langle \Psi_j^0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0^0 \rangle}{\omega_{0j} + \check{\omega}} \right) \end{aligned} \quad (2.67)$$

Gainera, (2.54) adierazpenean definitu dugun bezala, dentsitatearen aldaketa ($n^1 = \delta n$) potentzialaren aldaketarekiko ($v_{ext}^1 = \delta v$) erantzun funtzioa da:

$$\begin{aligned} \frac{\delta n(\mathbf{r}, \omega)}{\delta v(\mathbf{r}', \omega)} &= \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \\ &= - \sum_{j \neq 0} \left(\frac{\langle \Psi_j^0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0^0 \rangle \langle \Psi_0^0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_j^0 \rangle}{\omega_{0j} - \check{\omega}} + \frac{\langle \Psi_0^0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_j^0 \rangle \langle \Psi_j^0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0^0 \rangle}{\omega_{0j} + \check{\omega}} \right). \end{aligned} \quad (2.68)$$

Elkarrekintza gabeko elektroi sistema batentzat (KS sistema bezalako) oinarrizko egoeraren uhin funtzioa, Ψ_0^0 , partikula bakar baten uhin funtzioen, ψ_n biderkadura modura jar daiteke, edo Slater-en determinante moduan:

$$\Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N/2}) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_n(\mathbf{r}_i) \dots \psi_{N/2}(\mathbf{r}_{N/2}). \quad (2.69)$$

Non $\{\psi_1 \dots \psi_{N/2}\}$ Kohn-Shamen partikula bakarrarentzako $N/2$ soluzio baxuenak diren. Gainera, egoera kitzikatuak antzeko moduan lortzen dira, kasu honetan elektroi bat $N/2$ mailatik gorago dagoen beste egoera batean kokatzen delarek:

$$\Psi_j^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N/2}) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_m(\mathbf{r}_i) \dots \psi_{N/2}(\mathbf{r}_{N/2}) \quad m > N/2. \quad (2.70)$$

Beraz $\langle \Psi_0^0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_j^0 \rangle$ gaia:

$$\begin{aligned} \sum_k \langle \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_n(\mathbf{r}_i) \dots \psi_{N/2}(\mathbf{r}_{N/2}) | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) | \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_m(\mathbf{r}_i) \dots \psi_{N/2}(\mathbf{r}_{N/2}) \rangle = \\ = \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.71)$$

Argi dago oinarrizko egoeraren eta egoera kitzikatuen arteko energia desberdintasuna, $\omega_{0j} = E_j^{KS} - E_0^{KS}$, elektroi bakarraren energien menpe idatzi dezakegula, $\omega_{nm}^{KS} = \epsilon_m^{KS} - \epsilon_n^{KS}$, eta, beraz, Kohn-Sham sistemaren erantzun funtzioa, (2.68)-n oinarrituta:

$$\chi_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = - \sum_n \sum_{\substack{m \\ \text{beteta hutsik}}} 2 \left(\frac{\psi_m^*(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r}') \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r})}{\epsilon_m^{KS} - \epsilon_n^{KS} - \check{\omega}} + \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}') \psi_m(\mathbf{r}') \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r})}{\epsilon_m^{KS} - \epsilon_n^{KS} + \check{\omega}} \right). \quad (2.72)$$

Orokorrean beraz, (2.68) adierazpena ebatzi beharko genuke:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{j \neq 0} \left(\frac{\langle \Psi_j^0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0^0 \rangle \langle \Psi_0^0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_j^0 \rangle}{\omega - (E_j - E_0) + i\eta} - \frac{\langle \Psi_0^0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_j^0 \rangle \langle \Psi_j^0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0^0 \rangle}{\omega + (E_j - E_0) + i\eta} \right). \quad (2.73)$$

Ikusi dezakegunez adierazpen honek poloak ditu benetazko sistemaren kitzikapen energietan:

$$\Omega = E_j - E_0. \quad (2.74)$$

Era berean ikusi daiteke (2.67)-tik $n^1(\mathbf{r}, \omega)$ ere poloak dituela energia berdinetan, kanpo potentzialak ez duelako inolako berezitzunik bertan. Bestalde χ_{eff} -k poloak izango ditu elkarrekintza gabeko Kohn-Sham sistemaren energietan, $\epsilon_m^{KS} - \epsilon_n^{KS}$. (2.50), (2.52) eta (2.53) erabilita:

$$\begin{aligned} n^1(\mathbf{r}, \omega) &= \int d\mathbf{r}' \chi_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v_{ext}^1(\mathbf{r}', \omega) \\ &+ \int d\mathbf{r}'' \int d\mathbf{r}' \chi_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \left[\frac{1}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \right] n^1(\mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (2.75)$$

Gaiak ordenatuz hurrengo adierazpenera heltzen gara:

$$\int d\mathbf{r}' [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)] n^1(\mathbf{r}', \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v_{ext}^1(\mathbf{r}', \omega). \quad (2.76)$$

non,

$$\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int d\mathbf{r}'' \chi_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \left[\frac{1}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \right]. \quad (2.77)$$

Lehen ikusi dugunez n^1 -ek poloa dauka $\omega \sim \Omega$ denean, baina (2.76) adierazpenaren eskumako atalak ez dauka polorik. Beraz, ala beharrez, eskumaldean n^1 gaia biderkatzen dagoen gaia anulatu behar da honen poloetan. Hau jakinda (2.73)-ren poloak kalkulatu beharrea gure problema autobalio eta autobektoreen problema batean bilakatu dezakegu:

$$\int d\mathbf{r}' \Xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \xi(\mathbf{r}', \omega) = \lambda(\omega) \xi(\mathbf{r}, \omega). \quad (2.78)$$

Hemen $\lambda(\omega)$ autobalioen soluzioa da eta, beraz, $\lambda(\omega) \rightarrow 1$ izango da $\omega \rightarrow \Omega$ denean. Hau oso garrantzitsua da, orain badakigu gure sistemaren kitzikapen energiak aurkitu ditzakegula χ_{eff} eta f_{xc} ezagututa. Are gehiago, (2.78) beste autobalio problema zuzenago batean bihurtu daiteke [6]:

$$\boxed{\sum_{j'k'} [\delta_{jj'} \delta_{kk'} (\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'}) + M_{jk,j'k'}(\Omega)] \beta_{j'k'} = \Omega \beta_{jk}.} \quad (2.79)$$

Adierazpen honetan autobalioak gure kitzikapen energiak izango dira zuzenean, eta $M_{jk,j'k'}(\Omega)$ -ren adierazpena hurrengoa da:

$$M_{jk,j'k'}(\Omega) = (f_{k'} - f_{j'}) \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') \psi_k^*(\mathbf{r}') \times \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \right]. \quad (2.80)$$

Non, f -ak okupazio zenbakiak diren. (2.79) ekuazioak kitzikapen energiak kalkulatzeko modu erraz eta zuzena ematen digu, eta horrelako autobalioen problema eraikiko dugu excitoiak kalkulatzeko.

2.6 Egitura elektronikoa solido periodikoetan

Atal honen proposamena aztertutako sistemaren lehenengo sarrera bat egitea izango da. Sistema hedatuei buruz hitz egiten dugunean orokorrean 3 dimentsioko solido periodikoei buruz ari gara. Solido hauek eroaleak, erdieroaleak edo isolatzaileak izan daitezke, eta hauen propietateak aztertzeko ezinbestekoa da beraien bandak ezagutzea.

Kontzidera ditzagun nukleoak posizio periodikoetan finko eta masa infinituarekin¹⁸. Nukleo hauek potentzial Coulombiarra sortuko dute eta honek sarearen periodikotasuna izango du [9]:

$$v^0(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v^0(\mathbf{r}) \quad (2.81)$$

Hemen \mathbf{R} sare periodikoa definitzen duen bektorea da. Egoera honetan, Kohn-Sham ekuazioa:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}^0[n_0](\mathbf{r}) \right] \varphi_{j\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = \varepsilon_{j\mathbf{k}} \varphi_{j\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) \quad (2.82)$$

Egiaztatu daiteke potentzial efektiboa (2.81)-ren periodikotasun bera duela, eta beraz, $v_{eff}^0(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v_{eff}^0(\mathbf{r})$. Periodikotasun hau dela eta Kohn-Sham-en oinarritzko egoeraren orbitalak Bloch-en teorema beteko dute eta beraz hurrengo moduan idatzi ahal izango ditugu:

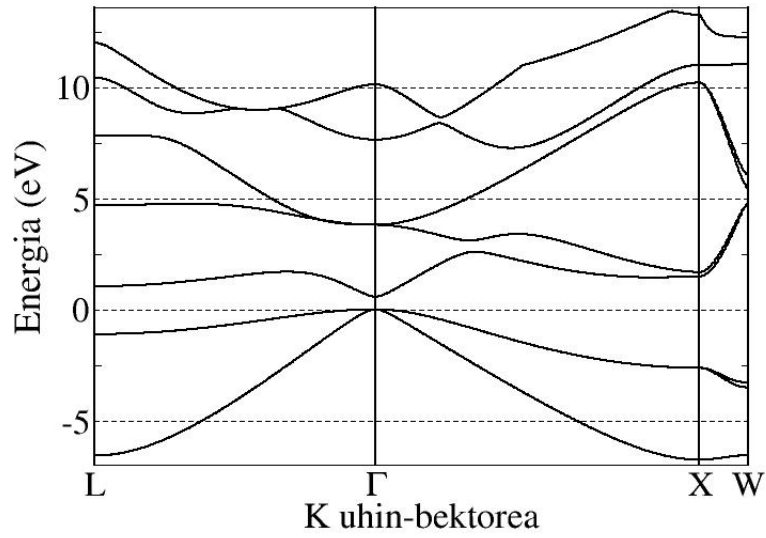
$$\varphi_{j\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{j\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) \quad (2.83)$$

Adierazpen honetan j -k banda adierazten du, \mathbf{k} -k uhin bektorea eta $u_{j\mathbf{k}}^0(\mathbf{r})$ Bloch-en funtzioa da, sarearen periodikotasuna daukana baita ere. Gainera Kohn-Sham ekuazioaren autobalioak, $\varepsilon_{j\mathbf{k}}$, sistemaren banda egitura definitzen dute.

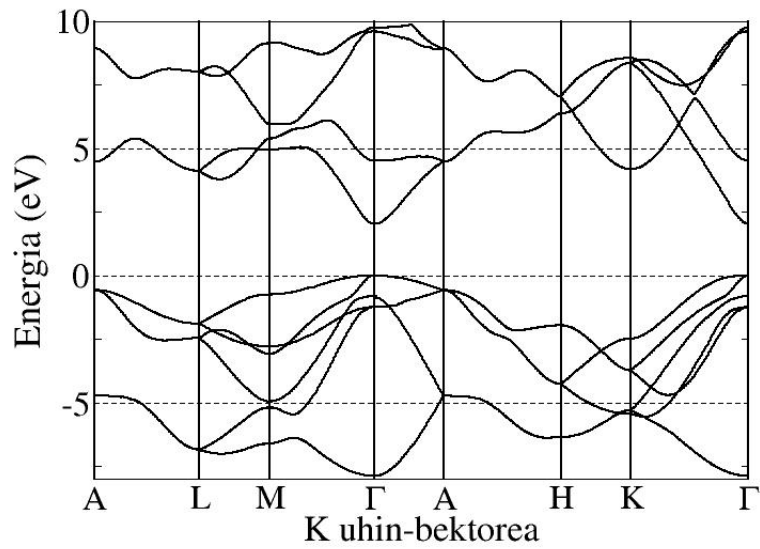
Banda egituratik zuzenean ikusi daiteke material bat metala edo isolatzailea den. Isolatzaileen kasuan banda bakoitza elektroiz guztiz beteta edo guztiz hutsik dago, eta gainera, betetako azken banda eta hutsik dagoen lehenengo bandaren artean gap bat agertzen da. Bestalde metaletan banda bat edo gehiago elektroiak dituzte guztiz beteta egon gabe, eta beraz ez dago gapik. Exzitoiak erdieroaleetan aztertzen dira, hau da, gap-a izan behar dugu. Nik bi erdieroale aztertu ditut, GaN wurtzita egiturarekin eta GaAs zink-blende egiturarekin.

1 irudian GaAs-en banda egitura errepresentatu dut, 2 irudian aldiz GaN-enak. Bi kasuetan fermi maila 0 puntuan kokatu dut. Irudiak *Quantum Espresso* programa erabilia kalkulatu ditut, GGA hurbilketan. Iku-si daitekeenez bi kasuetan gap-a agertzen da, kasu honetan gap zuzena. GaAs $F - 43m$ talde kristalografikokoa da eta GaN $P6_3mc$ taldekoa.

¹⁸Born-Oppenheimer hurbilketa.



Irudia 1: GaAs zink-blende egitura.

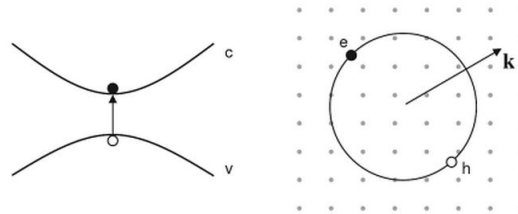


Irudia 2: GaN wurtzita egitura.

Kontuan izan behar dugu Kohn-Sham ekuazioak sistemaren dentsitate egokia emango digula eta DFT-ren teoremen ondorioz beharrezko behar-garriak aurkitu ahal ditugula bertatik, baina, ekuazio honek emango digun gap energia E_g^{KS} ez da izango, orokorrean, gure sistemaren benetazko gap-a, E_g . Gainera $\varepsilon_{j\mathbf{k}} - \varepsilon_{j'\mathbf{k}'}$ ez dira benetazko energiaren arteko desberdintasunak izango. Ala ere Kohn-Sham-en orbitalak lehenengo pausu beharrezkoa da solidoen exzitazio energiak kalkulatzekoan.

2.6.1 Exzitoien oinarrizko eredua

Ikusi dugunez gap-a isolatzaileen eta erdieroaleen berezitasuna da eta beraien kitzikapen energiak baldintzatzen ditu. Exzitoia elektroihutsune bikote sistema baten moduan uler daiteke. Kitzikapen baten aurrean, fotoi baten xurgapena adibidez, elektroihutsune bat balentzia bandatik kondukzio bandara mugitu daiteke, bere atzean hutsune bat hutziz. Bi osagai hauek beraien arteko indar Coulombiarra nabaritzen dute. Beraien masa efektiboaren eta sarearen apantailatze efektuaren ondorioz lotura ahul hau hainbat distantzia atomikoetara luzatu daiteke, hauei **Mott-Wannier** exzitoiak deritze eta orokorrean gap txikia duten erdieroaleetan agertzen dira.



Irudia 3: Ezkerrean elektroihutsune bat kondukzio bandara kitzikatzen da hutsune bat hutziz balentzia bandan. Eskuman Elektroihutsune sistema Mott-Wannier ereduan.

Exzitoi hauek orokorrean Wannier-en ekuazioaren bidez deskribatu daitezke [3]:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m_r} - \frac{1}{\epsilon r} \right] \Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}). \quad (2.84)$$

Hemen, m_r masa laburbildua¹⁹ da, ϵ materialaren konstante dielektrikoa da, E exzitoiaren lotura energia eta Φ exzitoiaren uhin funtzioa.

Orokorrean Mott-Wannier exzitoien energia kalkulatzeko bi banden eredu erabiltzen da, hau da, balentzia eta kondukzio bandak erabiltzen dira soilik, besteen eragina arbudiatuz, orokorrean kalkulu onak egin daitezke modu honetan, eta hau da guk jarraitutako bidea.

2.7 Wannier-en ekuazioa

Exzitoien energiak kalkulatzeko lehen pausua emango dugu orain, gure sistemaren Wannier-en ekuazioa lortzea. Horretarako, lehenengo, bi mailako sistema simple orokorra kontsideratuko dugu.

2.7.1 Bi mailako sistema orokorra

Kontsidera dezagun hasieran okupatuta zegoen $\varphi_1(r)$ Kohn-Sham-en orbitalaren gainean eragiten duen $\lambda H'(r, t)$ perturbazio txikia. Denboraren menpeko perturbazio teoriatik [12]:

$$\varphi(r, t) = c_1(t)\varphi_1(r) + \lambda c_2(t)\varphi_2(r). \quad (2.85)$$

Hemen φ_1 eta φ_2 , $H^0(r)$ oinarrizko hamiltondarraren Kohn-Sham-en autoegoerak dira. Orain dentsitate-matrizea eraikitzen dugu²⁰:

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \lambda\rho_{12} \\ \lambda\rho_{21} & \lambda^2\rho_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & \lambda c_1^* c_2 \\ \lambda c_1 c_2^* & \lambda^2 |c_2|^2 \end{pmatrix}. \quad (2.86)$$

Mekanika kuantikotik badakigu ere denboraren menpeko dentsitatearen higidura ekuazioa ondorengoa dela:

$$\dot{\rho} = -i[H, \rho] = -i[H^0 + \lambda H'(t), \rho]. \quad (2.87)$$

Azkenengo hau garatuz:

$$\begin{pmatrix} \dot{\rho}_{11} & \lambda\dot{\rho}_{12} \\ \lambda\dot{\rho}_{21} & \lambda^2\dot{\rho}_{22} \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} H_{12}\lambda\rho_{21} - H_{21}\lambda\rho_{12} & (H_{11} - H_{22})\lambda\rho_{12} - H_{12}(\rho_{11} - \rho_{22}) \\ -(H_{11} - H_{22})\lambda\rho_{21} + H_{21}(\rho_{11} - \rho_{22}) & H_{21}\lambda\rho_{12} - H_{12}\lambda\rho_{21} \end{pmatrix}$$

¹⁹ $m_r = (m_h^{-1} - m_e^{-1})^{-1}$.

²⁰ Perturbazio ordena gogoan edukitzeko $\lambda - k$ esplizituki adieraziko ditut.

Hemendik, $H_{12} = \lambda H'_{12}(t)$ ²¹ eta $H_{11} = H_{11}^0 + \lambda H'_{11}$ ²² direnez, λ^2 orde-
neko gaiak arbudiatuz bakarrik diagonaletik kanpoko elementuak izango
ditugu:

$$\dot{\rho}_{12} = -i[(H_{11}^0 - H_{22}^0)\rho_{12} - H'_{12}(\rho_{11} - \rho_{22})] \quad (2.88)$$

$$\dot{\rho}_{21} = i[(H_{11}^0 - H_{22}^0)\rho_{21} - H'_{21}(\rho_{11} - \rho_{22})]. \quad (2.89)$$

Gainera $\rho_{11} - \rho_{22} = 1 + O(\lambda^2)$ denez eta $H_{22}^0 - H_{11}^0 = \omega_{21}$ definituz:

$$\dot{\rho}_{12} = i[\omega_{21}\rho_{12} + H'_{12}] \quad (2.90)$$

$$\dot{\rho}_{21} = -i[\omega_{21}\rho_{21} + H'_{21}]. \quad (2.91)$$

2.7.2 Solido erdieroalea

Gure sisteman erdieroale bat bada, hurbilketa batean, bi banda kontsi-
deratu ahal ditugu (edo ez-eroale bat): balentzia banda (v) eta kondukzio
banda (c). Kasu honetan gure sistemaren k puntu bakoitzerako (2.90) eta
(2.91) antzeko adierazpenak izango ditugu. Orduan (2.90) eta (2.91) ekua-
zioak:

$$i\dot{\rho}_{\mathbf{k}}^{vc} = -(\varepsilon_{\mathbf{k}}^c - \varepsilon_{\mathbf{k}}^v)\rho_{\mathbf{k}}^{vc} - H_{\mathbf{k}}^{'vc} \quad (2.92)$$

$$i\dot{\rho}_{\mathbf{k}}^{cv} = (\varepsilon_{\mathbf{k}}^c - \varepsilon_{\mathbf{k}}^v)\rho_{\mathbf{k}}^{cv} - H_{\mathbf{k}}{'cv} \quad (2.93)$$

Hurrengo ordezkapena eginez [4],

$$\rho_{\mathbf{k}}^{vc}(t) = \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{vc}(\omega)e^{-i\omega t} + \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{vc}(-\omega)e^{i\omega t} \quad (2.94)$$

eta modu berean $\rho_{\mathbf{k}}^{cv}$, $H_{\mathbf{k}}^{'vc}$ eta $H_{\mathbf{k}}{'cv}$ -rekin eginez gero

$$\omega\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{vc} = -(\varepsilon_{\mathbf{k}}^c - \varepsilon_{\mathbf{k}}^v)\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{vc} - \tilde{H}_{\mathbf{k}}^{'vc} \quad (2.95)$$

$$\omega\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{cv} = (\varepsilon_{\mathbf{k}}^c - \varepsilon_{\mathbf{k}}^v)\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{cv} - \tilde{H}_{\mathbf{k}}{'cv} \quad (2.96)$$

eta antzeko beste bi ekuazio $\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{vc}(-\omega)$ eta $\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{cv}(-\omega)$ gaiantzako, baina infor-
mazio berririk gabe eta, ondorioz, bastertuko ditugu. Orain $\omega_{\mathbf{k}}^{cv} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^c - \varepsilon_{\mathbf{k}}^v$
definituz:

$$(\omega + \omega_{\mathbf{k}}^{cv})\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{vc} = -\tilde{H}_{\mathbf{k}}^{'vc} \quad (2.97)$$

$$(\omega + \omega_{\mathbf{k}}^{cv})\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{cv} = \tilde{H}_{\mathbf{k}}{'cv} \quad (2.98)$$

²¹Berdin H_{21} -ekin.

²²Berdin H_{22} -rekin.

Hartu dezagun orain hamiltondar perturbatua, Hartree-ren gaia ahas-tuz baina elkartruke eta korrelazio kernela erabilia. Ez dugunez kanpo-perturbazio bat kontzideratzen, soilik xc potentzial linealizatua v^1 , siste-maren egoera egonkor baten autoegoera bilatzen hari gara, eta beraz au-rretik erabilitako (2.94) adierazpena erabili dezakegu:

$$\begin{aligned} H'(\mathbf{r}, \omega) &= v^1 = \int d\mathbf{r}' f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) n^1(\mathbf{r}', \omega) \\ &= \int d\mathbf{r}' f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times 2 \sum_{\mathbf{q}} \left[\psi_{\mathbf{q}}^{c*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^v(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{vc}(\omega) + \psi_{\mathbf{q}}^{v*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^c(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{cv}(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (2.99)$$

eta,

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\mathbf{k}}'^{vc} &= 2 \sum_{\mathbf{q}} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{v*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times \\ &\quad \times \left[\psi_{\mathbf{q}}^{c*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^v(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{vc}(\omega) + \psi_{\mathbf{q}}^{v*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^c(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{cv}(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (2.100)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\mathbf{k}}'^{cv} &= 2 \sum_{\mathbf{q}} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times \\ &\quad \times \left[\psi_{\mathbf{q}}^{c*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^v(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{vc}(\omega) + \psi_{\mathbf{q}}^{v*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^c(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{cv}(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Orain polo-bakarra-ren hurbiketa egingo dugu, horretarako (2.97) eta (2.98) berridatziz:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{vc} &= -\frac{2}{\omega + \omega_{\mathbf{k}}^{cv}} \sum_{\mathbf{q}} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{v*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times \\ &\quad \times \left[\psi_{\mathbf{q}}^{c*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^v(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{vc}(\omega) + \psi_{\mathbf{q}}^{v*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^c(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{cv}(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (2.102)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{cv} &= \frac{2}{\omega - \omega_{\mathbf{k}}^{cv}} \sum_{\mathbf{q}} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times \\ &\quad \times \left[\psi_{\mathbf{q}}^{c*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^v(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{vc}(\omega) + \psi_{\mathbf{q}}^{v*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^c(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{cv}(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (2.103)$$

Hemen argi dago $\omega + \omega_{\mathbf{k}}^{cv} \gg \omega - \omega_{\mathbf{k}}^{cv}$, beraz (2.102) (2.103) baino txikiagoa izango da eta. Hau da, polo bat eliminatzen dugu eta beraz ekuazio bakarra izango dugu:

$$(\omega - \omega_{\mathbf{k}}^{cv})\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{cv} = 2 \sum_{\mathbf{q}} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times \psi_{\mathbf{q}}^{v*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{q}}^c(\mathbf{r}') \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}^{cv}(\omega). \quad (2.104)$$

Hau da TDDFT-ren Wannier-en ekuazioa. Gure sistema askatzeko erabiliko duguna eta (2.79)-ren antzekoa dena. Ikusi daitekeenez adierazpen honek autobalio eta aufuntzio problema baten itxura dauka, eta beraz, matrize bat diagonalizatuz ω balioak aurkitzeko gai izango gara, exzitoien energiak [4].

3 Exzitoien kalkulua

Atal honetan nire lanaren mamian sartuko naiz, emaitzetara heltzeko emandako pausuak azalduz eta lortutako emaitzak aurkeztuz. Bi sistema aztertu ditugu, GaAs zink-blende egiturarekin eta GaN wurtzita egitura-rekin. Bi sistemekin lortutako datuak aurkeztu eta balio esperimentalekin konparatuko ditut.

3.1 Kernelaren aukeraketa

TDDFT-an arazo nagusia f_{xc} kernel egokia aurkitzean dago. TDDFT-ak DFT-ek baino arazo gehiago aurkeztzen ditu honetarako. Elkartruke eta korrelazio energia nahiko ondo dago deskribatuta DFT-n LDA edo GGA hurbilketekin orokorrean. TDDFT-an kernel asko existitzen dira, baina orokorrean espektriko optikoko ezaugarri batzuk baino ez deskribatu nahi ditugunean, nahikoa da irismen handiko (*long-range*) ezaugarriak barneratzen duen kernel errezenarekin:

$$f_{xc}^{LR}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\alpha'}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.1)$$

Hemen α' materialaren araberakoa da. (3.1) gaia Hartree gaiaren menpekotasun berdina dauka eta beraz biak barneratzen dituen gai bakarra definitu dezakegu, gure kalkuluak egiteko:

$$f_{Hxc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.2)$$

non

$$\alpha = 1 - \frac{\alpha'}{4\pi}. \quad (3.3)$$

Kernel hau da gehienetan erabilitakoa [1] [3] [4]. Erreztasun handiak ematen ditu kalkuluak egiterako orduan. Hala ere honek *ab initio* ideiaaren aurka doa, zeren eta α' parametro enpirikoa beharrezkoa da.

3.2 Problemaren garapena

Exzitoien energiak kalkulatzeko bi banden eredua erabili dugu, balentzia eta kondukzio bandak kontsideratuz. Ikusi dugunez, gure sistema

periodikoko orbitalen funtzioak (2.83) moduan adierazi daitezke eta orduan aukeratutako f_{xc} kernela erabilia (2.104) adierazpenaren eskumako atala honela geratuko da:

$$F_{\mathbf{kq}}^{cvvc} = \frac{2\alpha}{N_k^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{u_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) u_{\mathbf{q}}^{v*}(\mathbf{r}') u_{\mathbf{q}}^c(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.4)$$

Hemen,

$$u_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{G}) \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}}. \quad (3.5)$$

Ω zelda unitatearen bolumena izanda, \mathbf{G} espazio erreziprokoa osatzen duten bektoreak eta N_k \mathbf{k} puntu kopurua. Fourierren transformatuak erabilia, ondoko ordezkapenak egiten ditugu:

$$\rho_{\mathbf{kk}}^{cv}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) \longrightarrow \rho_{\mathbf{kk}}^{cv}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

$$\rho_{\mathbf{kk}}^{cv}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \rho_{\mathbf{kk}}^{cv}(\mathbf{G}) \quad (3.7)$$

$$F_{\mathbf{kq}}^{cvvc} = \frac{2\alpha}{N_k^2} \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{kk}}^{cv}(\mathbf{G}) \int_V d\mathbf{r}' u_{\mathbf{q}}^{v*}(\mathbf{r}') u_{\mathbf{q}}^c(\mathbf{r}') \underbrace{\int_V d\mathbf{r} \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{(*)}. \quad (3.8)$$

V bolumen osoa da.

(*)

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \mathbf{s}$$

$$d\mathbf{r} = d\mathbf{s}$$

Aldagai Aldaketa eginez,

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}'} \int d\mathbf{s} \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{s}}}{s} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}'} \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2}. \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned}
 F_{\mathbf{kq}}^{cvc} &= \frac{2\alpha}{N_k^2} \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{kk}}^{cv}(\mathbf{G}) \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2} \int d\mathbf{r}' u_{\mathbf{q}}^{v*}(\mathbf{r}') u_{\mathbf{q}}^c(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}'} \\
 &= \frac{2\alpha}{N_k^2} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \rho_{\mathbf{kk}}^{cv}(\mathbf{G}) \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2} \rho_{\mathbf{qq}}^{cv*}(\mathbf{G}') \underbrace{\int d\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'}}_{V \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = N_k \Omega \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}}. \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

Azkenik,

$$\boxed{F_{\mathbf{kq}}^{cvc} = \frac{2\alpha\Omega}{N_k} \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{kk}}^{cv}(\mathbf{G}) \rho_{\mathbf{qq}}^{cv*}(\mathbf{G}) K_{\mathbf{G}}}. \quad (3.11)$$

Hurrengo atalean azalduko dut $K_{\mathbf{G}}$ -ren zergatia. Hauek izango dira diagonalizatu beharreko matrizearen osagaiak:

$$\begin{pmatrix} F_{k_1 q_1}^{cvc} + \omega_{k_1}^{cv} & \cdots & F_{k_1 q_N}^{cvc} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{k_N q_1}^{cvc} & \cdots & F_{k_N q_N}^{cvc} + \omega_{k_N}^{cv} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\rho}_{k_1}^{cv} \\ \vdots \\ \tilde{\rho}_{k_N}^{cv} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \tilde{\rho}_{k_1}^{cv} \\ \vdots \\ \tilde{\rho}_{k_N}^{cv} \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

ω -k exzitioen energiak izango dira [4], baina horietatik baxuena hartuko dugu, hau da, balentzia bandatik hurbilago dagoena. Hala ere, exzitioen energiak kondukzio bandatik neurtzen direnez benetazko energia negatiboa izango da; $E_{exzitoia} = \omega - E_{gap}$.

3.2.1 Wigner-Seitz-en trunkakeka

(3.11) adierazpenean kontuan izan ez ditugun bi arazo daude. Alde batetik $K_{\mathbf{G}} = 4\pi/|\mathbf{G}|^2$ izango balitz $|\mathbf{G}| = 0$ bektorearekin dibergentzia izango genuke, gainera hartzen ditugun k puntuen arabera konbergentzia arazo bat dago. (3.4) adierazpenean kristal periodikoetan Madelung konstantearekin [9] dagoen arazo bera dugu, hau da, integral hori kondizionalki konbergentea da, eta hau k espaziora transladatzen da. Hau kristal infinituen ohiko arazoa da. Bi arazo hauek konpontzeko Arias-ek [2] Wigner-Seitz-en trunkaketa metodoa proposatzen du, non

$$\frac{1}{r} \longrightarrow \frac{\operatorname{erfc}(\eta r)}{r} + \frac{\operatorname{erf}(\eta r)}{r}. \quad (3.13)$$

aldaketa egiten den, eta integrala espazio osoan egin beharrean Wigner-Seitz-en zeldan egiten da:

$$\begin{aligned}
K_G^{WS} &= \int_{WS} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{\text{erfc}(\eta r)}{r} + \frac{\text{erf}(\eta r)}{r} \right) \\
&\approx \frac{4\pi}{|G|^2} \left(1 - e^{-\frac{|G|^2}{4\eta^2}} \right) + \frac{\Omega}{N_{\mathbf{r}}} \sum_{\mathbf{r} \in WS} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \frac{\text{erf}(\eta r)}{r}.
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Lehenengo zatia irismen laburreko gaia da, gai honen errorea ordena-gailuaren zehaztasunera (ϵ) berdindu daiteke ondorengo aukeraketa egiten bada [2]:

$$\eta = \frac{\sqrt{-\ln \epsilon}}{R_{in}}, \tag{3.15}$$

non R_{in} Wigner-Seitz zeldaren barne erradioaren parekoa den. Beraz, gure (3.11) adierazpenean (3.14)-ren K_G ordezkatu behar dugu.

3.3 Emaitzak

Atal honetan nire emaitzak lortzeko prozesua azalduko dut eta emaitzak aurkeztuko ditut. Lan honetarako bi materialetan zentratu gara, GaAs Zink-Blende egitura eta GaN Wurtzita egitura. Aurretik ikusi dugun bezala, bi material hauek erdieroaleak dira, eta gap zuzena dute Γ puntuan. Lehenengo pausua *Quantum Espresso* programaren bidez egitura zehaztea izan da eta GGA hurbilketa bidez kalkulo autokonsistentea egitea. Hau eginda, programak behar ditugun datuak ematen dizkigu, baina bere formato berezian.

Programak emandako datuak irakurtzeko, *Quantum Espresso*-ren liburutegian dauden programa modifikatuak erabili ditugu, eta bere emaitzen \mathbf{k} eta \mathbf{G} puntuak hartu ditugu ere. Behin hau eginda, datu hauek irakurtzen dituen programa bat egin dut, A eranskinean ikusi daitekeena. Programa honek, besteak beste gaparen barnean dagoen kitzikapen energia ematen digu, kondukzio bandatik neurtuta, beraz balio negatiboa espero dugu exzitoiak topatzeko.

Lortutako emaitzak ondoko taulan ikus daitezke:

Materiala	GaAs	GaN
N_k	20	26
N_G	5065	5191
LRC α' enp.	0.211	0.6496
E_b esp.	3.27 meV	20.4 meV
LRC α''	0.595	3.6285
η	0.5314	0.7328
LRC α'	13.2596	18.9337

Hemen N_k erabilitako \mathbf{k} puntu kopurua da, N_G \mathbf{G} bektore kopurua, “ E_b esp.” exzitoien lotura energia esperimentalak, “LRC α' enp.” Ullrich-ek erabiltzen dituen kernelaren parametro empirikoak [1]. η eta LRC α' nire programaren parametroak eta emaitzak dira, exzitoien energia esperimentalak lortzeko beharrezkoa dugun α' bilatu dugu. Gainera Ullrich-ek lortutako datuak α'' bezala adierazi ditut.

Ikusi daitekeenez Ullrich-ek α' empirikoak baino balio handiagoak behar ditu. Guk, balio horiek baino askoz handiagoak behar ditugu, bere balioak erabilia ez ditugu Exzitoirik lortzen. Desberdintza honen atzean dagoen arazo nagusia \mathbf{k} puntuen grid-a da. Gure kasuan, Brillouin-en zonalde laburtezineko 20-26 \mathbf{k} puntu erabiltzen ditugu, Ullrich-ek, aldiz, GaAs-en kasuan $18 \times 18 \times 18$ -ko grid-a erabiltzen du eta GaN-aren kasuan $20 \times 20 \times 20$ -koa. Argi dago beraz gure metodoaren \mathbf{k} puntuekiko konbergentzia aztertu beharra dagoela. Honek kostu konputazional handiagoak dakartza, eta diseinatutako programaren optimizazioa beharko litzateke.

Nahiz eta datuak espero genituenetik aldenduta egon, solido hauek, eta beste batzuk, aztertzeko modu berri baten lehenengo pausuak ematen hasi gara.

4 Ondorioak

Lan honetan zehar DFT eta TDDFT-aren oinarriak ezarri egin ditut, azkenengo honetan sakonduz erantzun lineala garatzeko eta bi mailako sistemetara helduz. Teoriaren garapen hau, egoera solidoko fisikako irakasgaian eta mekanika kuantikoan ikasitakoa zabaltzen lagundu dit eta irakasgai horietan ikusitakoarekin beste kontextu batean lan egin ahal izan dut.

Honetaz gain, egoera solidoko fisikan edota kimikako arlo askotan erabiltzen diren tresnak ezagutzen eta erabiltzen hasi naiz. Denbora asko eman dut *Quantum Espresso* programa erabiltzen, nire egiturak erlajatzeko, bandak irudikatuz, energiak neurtuz... Tresna hau ezagutzea eta erabiltzen hastea egoera solidoko fisikan egin daitekeen gauzen ikuspegi handia eman dit.

Lortutako emaitzak, erabilitako metodoa egokia, azkarra eta inplementazio errazekoa dela adierazten dute. Azaldu dudan moduan, emaitzak ez datoz bat datu enpirikoekin, baina bidean gaude. Gainera Ullrich-ek ere arazo bera izan zuen bere artikuluan. Nire emaitzak obetzeko pausuak badaude, eta etorkizuneko lan interesgarria izan liteke. Bigarren pausu batean \mathbf{k} puntu gehiago kontsideratu beharko liriateke, beraien konbergentzia aztertzeko, era berean, bi banden hurbilketa alde batera utzi beharko genuke benetazko problemara hurbiltzeko, hirugarren banda bat sartuz.

Azkenik nire programazio gaitasunak lantzeko aukera izan dut, A eranskinean nik egindako eta erabilitako programa bat gehitu dut. Beste programa batzuk erabili ditut, besteak beste nire datuak egokiak zirela egiaztatzeko eta *Quantum Espresso* programatik datuak irakurtzeko. Aurreko programa horiek, aurkezten dudan programan erabiltzen ditudan datuak lortzeko eta prozesatzeko erabili ditut.

Orokorrean oso lan atsegina izan da, gauza berri asko ikasteko aukera izan dut, programatu egin dut eta benetazko emaitzak lortu ditut, hurrengo pausuak emateko bidea zabaltzen.

A Kodigoa

Nik egindako programa bat aurkezten dut hemen, programa honek, *Quantum Espresso*-ren liburutegiak, zehaztasun bikoitza erabiltzeko tipos moduloa eta matrize konplexu hermitiarrak diagonalizatzeko ZHEEV erabiltzen ditu. Fortran lenguaian idatzita dago. Programak gaparen balioa, matrizearen autobalio baxuena eta exzitoiaren energia Hartreetan eta eV-tan inprimatzen ditu.

```

program exzitoia
use iotk_module
use mcf_tipos
complex(kind=dp), allocatable :: complex_list(:,:), matrix(:,:) !Hemen
  sartuko ditut rho_G_ datuak
complex(kind=dp), allocatable :: WORK(:)
integer :: ngmax, nk, i, j, k, g, LWORK, INFO
complex(kind=dp) :: a
real(kind=dp), allocatable :: x(:), y(:), g_mod(:), ek(:), RWORK(:),
  eigenv(:)
real(kind=dp) :: omega, alpha, pi, faktorea, ek1, ek2, ek3, ek4, ek5, desb,
  evttoh, alat, koef, nkr, e, eta, eta2
real(kind=dp), allocatable :: g_vec(:,:), b_vec(:,:), reciprocal_vec(:,:)
character(256) :: fitxa
character(1) :: JOBZ, UPLO
external ZHEEV

open (unit=555, action="read", file="gvectors.xml", status="old")
open (unit=556, action="read", file="ek_GaAs.dat ", status="old") !Energiak

!ALLOCATE!

JOBZ='N'
UPLO='U'
e=2.71828182846_dp
ngmax=6735 !G kopurua
nk=35 !K kopurua
LWORK=2*nk-1
evttoh=0.036749309_dp !Ev-->Hartree
pi=acos(-1.0_dp)
alat=10.6836_dp !Borh-etan

```

```

omega=304.8547_dp !Zelda unitatearen bolumena
allocate(WORK(LWORK))
allocate(eigenv(nk))
allocate(RWORK(3*nk-2))
allocate(x(ngmax)) !Datuak irakurtzeko
allocate(y(ngmax)) !Datuak irakurtzeko
allocate(complex_list(ngmax,nk)) !rho_G_ datuak
allocate(g_vec(3,ngmax)) !G bektorak zuzenean irakurrita
allocate(g_mod(ngmax)) !|G|**2 (Benetazko G-ak)
allocate(ek(nk)) !C-V energien arteko desberdintasuna Hartree-tan
allocate(b_vec(3,3)) !Zelda erreziprokoaren bektoreak
allocate(reciprocal_vec(3,ngmax)) !G bektoreak unitate egokietan
allocate(matrix(nk,nk)) !Diagonalizatu beharreko matrizea

!DEFINITION! (Bektore erreziprokoak)

koef=2.0_dp*pi/alat
b_vec(1,1)=-1.0_dp*koef
b_vec(2,1)=-1.0_dp*koef
b_vec(3,1)=1.0_dp*koef

b_vec(1,2)=1.0_dp*koef
b_vec(2,2)=1.0_dp*koef
b_vec(3,2)=1.0_dp*koef

b_vec(1,3)=-1.0_dp*koef
b_vec(2,3)=1.0_dp*koef
b_vec(3,3)=-1.0_dp*koef

!read_rho!

100 format('rho_G_'I3.3)
complex_list=(0.0_dp, 0.0_dp)
x=0.0_dp
y=0.0_dp
do k=1, nk
write(fitxa,100), k
open (unit=501, action="read", file=trim(fitxa), status="old")
do j=1,ngmax
read(unit=501, fmt=*), x(j), y(j)
enddo

```

```
do i=1, ngmax
complex_list(i,k)=cplx(x(i),y(i),kind=dp)
enddo
close (unit=501)
enddo

!G VECTOR!

do i=1, ngmax
read(unit=555, fmt=*), g_vec(1,i), g_vec(2,i), g_vec(3,i)
enddo

do j=1, ngmax
do i=1, 3
reciprocal_vec(i,j)= g_vec(1,j)*b_vec(i,1) + g_vec(2,j)*b_vec(i,2) +
  g_vec(3,j)*b_vec(i,3)
enddo
enddo

do i=1, ngmax
g_mod(i)=reciprocal_vec(1,i)**2 + reciprocal_vec(2,i)**2 +
  reciprocal_vec(3,i)**2
enddo

!ENERGIA!

do j=1,nk
read(unit=556, fmt=*), ek1, ek2, ek3, ek4, ek5
desb=ek5-ek4
ek(j)=desb*evtoh
enddo
print*, 'Gap:', ek(1)

!MATRIX!

nkr=real(nk)
alpha=-0.0963_dp
matrix=(0.0_dp, 0.0_dp)
faktorea=2.0_dp*alpha*omega*4.0_dp*pi/(nkr)
eta=0.53144_dp
eta2=eta**2
```

```
do i=1, nk
do j=1, nk
matrix(i, j)=faktorea*complex_list(1,i)*
  dconjg(complex_list(1,j))/(4.0_dp*eta2)
do g=2, ngmax
matrix(i, j)= matrix(i, j) + faktorea*complex_list(g,i)*
  dconjg(complex_list(g,j))*(1.0_dp-e**(-g_mod(g)/(4.0_dp*eta2)))/g_mod(g)
enddo
enddo
enddo

do i=1, nk
matrix(i,i)=matrix(i,i)+ek(i)
enddo

!Diagonalitation!

call ZHEEV(JOBZ, UPLO, nk, matrix, nk, eigenv, WORK, LWORK, RWORK, INFO)
print*, 'Eigen value:', eigenv(1)
print*, 'Exciton energy (Hartree):'
print*, eigenv(1)-ek(1)
print*, 'Exciton energy (eV):'
print*, (eigenv(1)-ek(1))/evtoh

deallocate(WORK)
deallocate(eigenv)
deallocate(RWORK)
deallocate(matrix)
deallocate(g_mod)
deallocate(g_vec)
deallocate(ek)
deallocate(b_vec)
deallocate(reciprocal_vec)
deallocate(x)
deallocate(y)
deallocate(complex_list)
close (unit=555)
close (unit=556)

end program exzitoia
```


Erreferentziak

- [1] ZENG-HUI YANG & CARSTEN A. ULLRICH, *Direct calculation of exciton binding energies with time-dependent density-functional theory* Physical Review B 87, 195204, (2013)
- [2] RAVISHANKAR SUNDARARAMAN & T.A. ARIAS, *Regularization of the Coulomb singularity in exact exchange by Wigner-Seitz truncated interactions: Towards chemical accuracy in nontrivial systems* Physical Review B 87, 165122, (2013)
- [3] V. TURKOWSKI, A. LEONARDO & A. ULLRICH, *Time-dependent density-functional approach for exciton binding energies* Physical Review B 79, 233201, (2009)
- [4] CARSTEN A. ULLRICH, *Time-dependent density-functional theory: Concepts and Applications* Oxford Graduated Texts, (2012)
- [5] KIERON BURKE, *The ABC of DFT* (2007)
- [6] JUDITH HARL, *The linear response function in density functional theory: Optical spectra and improved description of the electron correlation*. University of Viena, (2008)
- [7] PH. GHOSEZ, X. GONZE & R. W. GODBY, *Long-wavelength behavior of the exchange-correlation kernel in the Kohn-Sham theory of periodic systems*. Phys. Rev. B 56, 12811, (1997)
- [8] SILVANA BOTTI, FRANCESCO SOTTILE, NATHALIE VAST, VALERIO OLEVANO, LUCIA REINING, HANS-CHRISTIAN WEISSKER, ANGEL RUBIO, GIOVANNI ONIDA, RODOLFO DEL SOLE & R. W. GODBY, *Long-range contribution to the exchange-correlation kernel of time-dependent density functional theory*. Phys. Rev. B 69, 155112, (2004)
- [9] NEIL W. ASHCROFT & N. DAVID MERMIN, *Solid State Physics*. Cengage Learning, (1976)
- [10] C.FIOLHAIS, F.NOUEIRA & M.MARQUES, *A primer in density-functional theory*. Springer
- [11] J.PERDEW, K.BURKE & M.ERNZERHOF, *Generalized Gradient Approximation made simple*. Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868, (1996)
- [12] J.J.SAKURAI & JIM J.NAPOLITANO, *Modern Quantum Mechanics*. Pearson Education, (2011)