

Gradu Amaierako Lana  
Fisikako Gradua

# Denboraren menpeko dentsitate-funtzionalaren bidezko energia exzitonikoen kalkulu zuzena

Egilea:  
Aitor Fernandez Iglesias  
Zuzendariak:  
Aitor Bergara eta Aritz Leonardo

# Aurkibidea

<b>1</b>	<b>Sarrera</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Erantzun linealaren teoria</b>	<b>2</b>
2.1	Definizioak eta denboraren menpeko erantzuna . . . . .	3
2.2	Maiztasunaren menpeko erantzuna eta Lehmann-en errepre- sentazioa . . . . .	4
2.3	Aplikazioa TDDFT-n . . . . .	6
2.4	Casida ekuazioa . . . . .	8
2.5	$f_{\text{Hxc}}$ kernela . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Singularitatearen erregularizazioa</b>	<b>9</b>
3.1	$\tilde{K}_G$ kernelaren aukeraketa . . . . .	11
3.2	Irudi minimoko hitzarmena . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Emaitzak</b>	<b>16</b>
<b>5</b>	<b>Ondorioak</b>	<b>20</b>
<b>A</b>	<b>Kodigoa</b>	<b>22</b>
A.1	Programa nagusia . . . . .	22
A.2	Modulua . . . . .	27

# 1 Sarrera

Lan honen helburu nagusia exzitoien energiak kalkulatzeko izango da, zehazki, prozesuan zehar agertzen den irismen handiko  $\frac{\alpha}{|r-r'|}$  gaia kristal osoan integratzeko dauden zailtasunak aztertuko dira eta hau nola tratatu azalduko da. Hasteko, beraz, exzitoien kontzeptua aurkeztuko da, hauen azalpen kualitatibo bat emanez. Ondoren, hauen energiak kalkulatzeko metodo bat garatuko da eta, bidean, goian aipatutako integrala ebazteko beharraz ohartuko gara. Azkenik, integral horretan agertzen den singularitatea tratatzeko hurbilketa bat proposatzen da eta honen egokitasuna emaitzetan aztertuko da.

Aurreko mendeko 30. hamarkadaren hasieran agertu zen exzitoiaren kontzeptua lehenengo aldiz Frenkel eta Peierls-en eskutik, nahiz eta “kitzikapen uhin” izena eman zioten. Bi fisikari hauek fenomeno hau solido ioniko isolatzaileak kontsideratuz ondorioztatu zuten, baina Mott eta Wannier-en lanari esker berehala hedatu egin zen kontzeptua beste solido batzuetara, non balentzia elektroiek ezin diren identifikatu atomo konkretu batekin. Hainbat erdieroale (hauen artean ezagunak dira solido kobalenteak) mota honetakoak dira.

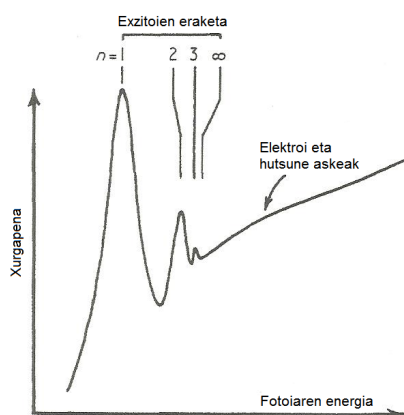
Solidoen banden teorian ikusten den bezala, balentzia-elektroiek balentzia-bandako egoerak okupatzen dituzte eta baimenduta dauden hurrengo egoerak kondukzio bandan daude gap baten bitartez bananduta. Dakigunez, horrelako erdieroaleek fotoi bat xurgatzen dutenean, balentzia bandako elektroia bat kitzikatzen da, hala, kondukzio bandara salto egiten duelarik eta, ondorioz, atzean okupatu gabeko egoera bat uzten du balentzia-bandan. Okupatu gabeko egoera horri hutsunea deitzen zaio eta efektu praktikoetarako elektroia baten propietate berdina dugu, baina karga positiboarekin. Azken honek, beraz, kondukzio bandara salto egin duen elektroia erakarriko du eta atomo hidrogenoideen tankerako egoera lotuak agertuko dira, oro har, oso erradio handikoak<sup>1</sup>, hala exzitoiak sortuz. Teoria kuantikoak, izatez, horrelako infinitu egoera lotu daudela auresaten du, hauen energiak gap-aren barruan kokatzen direlarik. Bohr-en teoria kuantikoa erabiltzen badugu estimazio gordin bat egiteko:

$$E_n = E_\infty - \frac{R}{n^2}, \quad (1)$$

<sup>1</sup>Kristalaren hamarnaka edo ehundaka zeldaren tamainaren parekoa den erradioa duten exzitoiak oso ohikoak dira.

non  $n = 1, 2, \dots$  eta  $R = m^*e^4/2h^2\epsilon^2$  ditugun.  $m^*$  elektroi-hutsune sistemaren masa efektibo laburbildua izango litzateke eta  $\epsilon$  gure erdieroaleari dagokion permitibitate dielektrikoa.

Egia esan, exzitoi baten energia (1) formulak ematen duen  $E_n$  balio zehatz baten bitartez definituta egon beharrean, zabalera txikia duen baimendutako energien banda bat dugu. Hau atomoen higidura bibrazionalaren ondorioa baino ez da eta tenperaturak gora egin ahala banda hauen zabalera handitu egiten da.



**1. Irudia.** Erdieroale baten xurgapen kurba tenperatura baxuetarako ([6] testutik eskuratuta). “Mott-Wannier” exzitoi seriea dela eta ( $n = 1, 2, \dots$ ) maximo zorrotz batzuk behatzen dira xurgapen espektroan. Fotoien energia handietarako xurgapen jarraitua behatzen da elektroi eta hutsune askeak eratzten direlako.

Laburbilduz, exzittoa solido baten egitura kristalinoan zehar bidaiatzen duen kitzikapen elektronikoari dagokion kuantoa da; elektrikoki neutroa da eta, beraz, honen higidurak energia garraioa suposatzen du, ez baina karga garraiorik. Hauen izaera, gainera, guztiz kolektiboa da; hau da, orokorrean ezin dugu exzittoa partikula bakar baten kitzikapenarekin lotu, bakarkako partikula askoren kitzikapenen gainezarmenaren ondorio baitira.

## 2 Erantzun linealaren teoria

Aurreko atalean iradoki den bezala, exzitotia solidoan dauden elektroi-ioi eta elektroi-elektroi elkarrekintza anitzen ondorioa baino ez dira, hortaz, hauen energiak kalkulatzeko gorputz anitzeko sistema elektroniko baten dinamika

ezagutu behar dugu. Denboraren menpeko Schrödinger-en ekuazioak guztiz zehazten du dinamika hori, baina gehienetan ez da beharrezkoa (ezta desiragarria ere) honen soluzio osoa bilatzea. Adibidez, horixe gertatzen da sistema ez denean oinarrizko egoeratik gehiegi aldentzen (edo, oro har, orekatik). Horrelako kasuetan, denboraren-menpeko uhin funtzio osoa kalkulatzeko eta hortik oinarrizko egoerarekiko dauden desbiderapen txikiak ondorioztatzea oso ezeraginkorra da eta, gainera, numerikoki zaila; askoz desiragarriagoa da desbiderapen txiki horiek zuzenean kalkulatzeko. Hau erantzun linealaren teoria erabiliz lor daiteke.

Erantzun linealaren teoria perturbazio ahul baten aurrean sistemak duen erantzuna aztertzeko erabiltzen da eta, ikusiko dugun bezala, honek kitzikapen espektroari buruzko informazio guztia gordetzen du. Atal honetan formalismo honi buruzko laburpen txiki bat egingo dugu.

## 2.1 Definizioak eta denboraren menpeko erantzuna

Kontsidera dezagun  $\hat{\alpha}$  behagarri bat, haren oinarrizko-egoerako itxarotako-balioa hurrengo delarik:

$$\alpha_0 = \langle \Psi_0 | \hat{\alpha} | \Psi_0 \rangle, \quad (2)$$

non  $\Psi_0$   $\hat{H}_0$  hamiltondar estatikoari dagokion oinarrizko egoeraren gorputz anitzeko uhin funtzioa den. Orain suposa dezagun sistemaren gainean denboraren menpekoa den perturbazio bat aplikatzen dela:

$$\hat{H}_1(t) = F(t)\hat{\beta}, \quad t \geq t_0, \quad (3)$$

non  $F(t)$   $t_0$  aldiunean pizten den eta  $\hat{\beta}$  behagarriari akoplatuta dagoen kanpo eremua den. Perturbazio honek sistemaren uhin funtzioaren gainean eragiten du eta, ondorioz,  $\hat{\alpha}$  behagarriaren itxarotako balioari denboraren menpekotasuna agertzen zaio:

$$\alpha(t) = \langle \Psi(t) | \hat{\alpha} | \Psi(t) \rangle, \quad t \geq t_0. \quad (4)$$

Denboraren menpekotasuna duen  $\hat{\alpha}$  behagarriaren itxarotako balioaren eta haren hasierako balio estatikoaren arteko diferentzia,  $\alpha(t) - \alpha_0$ , (3) perturbazioaren *erantzuna* dela esaten da. Gainera, erantzuna  $F(t)$  eremuaren potentzien serie bezala idatz daiteke:

$$\alpha(t) - \alpha_0 = \alpha_1(t) + \alpha_2(t) + \alpha_3(t) + \dots, \quad (5)$$

non  $\alpha_1(t)$  erantzun lineala den,  $\alpha_2(t)$  bigarren mailako erantzuna (edo erantzun kuadratikoa) den eta abar.

Denboraren menpeko perturbazio teoria aplikatuz eta  $\hat{\alpha}$  eta  $\hat{\beta}$  eragileentzat elkarrekintza irudiko adierazpenak erabiliz<sup>2</sup> erraz lortzen da erantzun linealaren adierazpena hurrengoa dela<sup>3</sup>:

$$\alpha_1(t) = -i \int_{t_0}^t dt' F(t') \langle \Psi_0 | [\hat{\alpha}(t), \hat{\beta}(t')] | \Psi_0 \rangle. \quad (6)$$

Hasierako egoerako  $\hat{H}_0$  hamiltondarra denboraren independentea denez,  $[\hat{\alpha}(t), \hat{\beta}(t')]$  trukatzailea  $[\hat{\alpha}(t-t'), \hat{\beta}]$  trukatzailearengatik ordeza dezakegu (6) ekuazioan. Orain defini dezagun erantzun atzeratu funtzioa:

$$\chi_{\alpha\beta}(t-t') = -i\theta(t-t') \langle \Psi_0 | [\hat{\alpha}(t-t'), \hat{\beta}] | \Psi_0 \rangle. \quad (7)$$

“Atzeratu” hitzak  $t' \leq t$  aldiunean gertatutako perturbazioak  $t$  aldiuneko erantzuna eragiten duela adierazteko erabiltzen da. Hau ziurtatuta dago bere barnean agertzen den  $\theta(t-t')$  Heaviside-n funtzioari esker. Hau erabiliz, beraz,  $\alpha_1(t)$  erantzun lineala hurrengo moduan idatz daiteke:

$$\alpha_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{\alpha\beta}(t-t') F(t'). \quad (8)$$

Posible dugu behe integrazio limitean  $-\infty$  jartzea  $F(t)$  kanpo-eremua nulua delako  $t_0$  baino txikiagoa den edozein aldiunerako.

## 2.2 Maiztasunaren menpeko erantzuna eta Lehmann-en errepresentazioa

Erantzun linealaren teorian, askoz ohikoagoa da maiztasunen espazioan lan egitea denboraren espazioan baino. Azpiatal honetan ikusiko dugun bezala,  $t$  denboraren ordeza  $\omega$  maiztasuna hartzen baldin badugu oinarritzko aldagai bezala, gure sistemaren egoera kitzikatuen energiak haren erantzun linealetik ondorioztatzeko gai izango gara.

Defini dezagun, beraz, perturbazio eremuaren Fourier-en transformatua, eta honen inbertsoa:

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} F(\omega) e^{-i\omega t}, \quad F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt F(t) e^{i\omega t}, \quad (9)$$

---

<sup>2</sup>Gogoratu elkarrekintza irudiko  $\hat{O}$  eragile baten adierazpena  $\hat{O}(t) = e^{i\hat{H}_0 t} \hat{O} e^{-i\hat{H}_0 t}$  dela.

<sup>3</sup>Unitate atomikoak aukeratu dira, hau da,  $\hbar = 1$ .

eta antzeko modu batean denboraren menpekotasuna duten beste magnitude guztiekin gauza bera egiten dugu. Hau (8)-n txertatuz:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \alpha_1(\omega) e^{-i\omega t} &= \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \chi_{\alpha\beta}(\omega) e^{-i\omega(t-t')} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} F(\omega') e^{-i\omega't'} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \chi_{\alpha\beta}(\omega) F(\omega) e^{-i\omega t}, \end{aligned} \quad (10)$$

non  $\int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i(\omega-\omega')t'} = 2\pi\delta(\omega-\omega')$  erlazio orokorra erabili dugun. Nola  $e^{-i\omega t}$  exponentzialak linealki independenteak diren, zuzenean lor daiteke erantzun linealaren ekuazioa maiztasunaren espazioan:

$$\alpha_1(\omega) = \chi_{\alpha\beta}(\omega) F(\omega). \quad (11)$$

Hau edukita, azter dezagun xeheki maiztasunaren menpeko erantzun funtzioa:

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = -i \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) \langle \Psi_0 | [\hat{\alpha}(\tau), \hat{\beta}] | \Psi_0 \rangle e^{i\omega\tau}. \quad (12)$$

Azterketa hau egiteko kontsidera dezagun  $\hat{H}_0$  hamiltondarraren  $\{\Psi_n\}$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  autofuntzioen multzo osoa (non  $\Psi_0$  gorputz anitzeko oinarritzko egoera den  $E_0$  energia duena,  $\Psi_1$  lehenengo egoera kitzikatua  $E_1$  energia duena eta abar). Gure sistemaren  $n$ -garren kitzikapen energia  $\Omega_n = E_n - E_0$  bezala definitzen da  $n = 1, 2, \dots$ . Oro har, honek egoera lotuak eta egoera ez-lotuak barnehartzen ditu; azken hauen kasuan, egoeren gaineko batura egin behar izatekotan, integral bat egin beharko genuke egoera jarraituen gainean.  $\sum_{n=0}^{\infty} |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| = 1$  osotasun erlazioa (12)-n txertatuz:

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta}(\omega) &= -i \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ \langle \Psi_0 | \hat{\alpha} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\beta} | \Psi_0 \rangle e^{-i\Omega_n\tau} \right. \\ &\quad \left. - \langle \Psi_0 | \hat{\beta} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\alpha} | \Psi_0 \rangle e^{i\Omega_n\tau} \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

non  $\hat{\alpha}$  eragilearen elkarrekintza irudiko adierazpena erabili dugun. Bestalde, froga daiteke Heaviside-n funtzioa hurrengo moduan idatz daitekeela:

$$\theta(\tau) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{e^{-i\omega'\tau}}{\omega' + i\eta}. \quad (14)$$

Adierazpen integral hau (13)-n erabiltzen badugu, hauxe da lortzen dena:

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\alpha} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\beta} | \Psi_0 \rangle}{\omega - \Omega_n + i\eta} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\beta} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\alpha} | \Psi_0 \rangle}{\omega + \Omega_n + i\eta} \right\}. \quad (15)$$

(15) ekuazioa  $\chi_{\alpha\beta}(\omega)$  erantzun linealaren Lehmann-en errepresentazioa dela esaten da. Hau erantzun linealaren teoriako emaitzarik garrantzitsuenetariko bat da sistema baten kitzikapen espektroaren eta erantzun funtzioaren arteko lotura esplizitua ezartzen duelako. Honek agerian uzten du, beraz, egoera kitzikatuak erantzun funtziotik lor daitezkeela.

### 2.3 Erantzun linealaren teoria denboraren menpeko dentsitate funtzionalaren teoriari aplikatuta

Sistema periodikoetan energia exzitonoak kalkulatzeko orduan askotan erabiltzen da Bethe-Salpeter-en ekuazioa (BSE), gorputz askoko metodoa, honen zehaztasuna dela eta. Hala ere, metodo honek desabantaila handi bat dauka; kostu konputazionalak berehala egiten du gora sistemaren tamaina handiagotu ahala, ondorioz, BSE-ren erabilera tamaina moderatuko sistemetara mugatua dago.

Zehaztasun eta kostu konputazional orekatuak dituzten teknikak dira, beraz, interesgarrienak. Estruktura eta dinamika elektronikoa aztertzeke dau-den *ab initio* metodoen artean ezaguna da denboraren menpeko dentsitate funtzionalaren teoria (TDDFT). Hemen van Leeuwen-en teorema erabiltzen da, hurrengo ziurtatzen duena: elkarri eragiten dioten partikulez osatutako sistema baten denboraren menpeko  $n(\mathbf{r}, t)$  dentsitatea,  $\Psi_0$  hasierako egoera batetik  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  potentzial baten eraginpean eboluzionatzen duena, ondo deskriba daiteke elkarri eragiten ez dioten partikulez osatutako sistema baten bitartez ere. Elkarrekintzarik gabeko sistema honek denboraren menpeko Kohn-Sham ekuazioa jarraitzen du:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_s[n](\mathbf{r}, t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\mathbf{r}, t), \quad (16)$$

non  $v_s[n](\mathbf{r}, t)$  elkarrekintzarik gabeko sistemaren gainean eragiten duen potentzial eraginkorra den. Honen adierazpena hurrengo da:

$$v_s[n](\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t). \quad (17)$$

Honek denboraren menpeko  $v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t)$  elkartruke eta korrelazio potentziala definitzen du:  $v_{\text{xc}}$  ongi aukeratzekotan (16) ekuazioak elkarri eragiten dioten partikulez osatutako sistemaren  $n(\mathbf{r}, t)$  dentsitate berdina erreproduzitu beharko luke. Izatez, gai horretan bakarrik egin behar dira hurbilketak, besteak ezagunak baitira (hala ere, ez da batere erraza aukera bat hartzea).



Bigarren gaia denboraren menpeko  $v_H(\mathbf{r}, t)$  Hartree potentziala da. Azkenik, denboraren menpeko Kohn-Sham-en orbitaletatik dentsitatea lortzen da:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (18)$$

non  $N$  gure sistemak duen partikula kopurua den. Ekuazio hauek modu konsistente batean ebatzi beharko lirarteke printzipioz eta, ondoren, sistemari buruz interesatzen zaizkigun magnitudeak honen dentsitatearekin erlazionatu beharko genituzke, hau da, dentsitatearen menpeko funtzionalak bilatu beharko genituzke. Baina ezin dugu ahaztu gu kitzikapen energien atzetik gabiltzala eta, horretarako,  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  kanpo potentziala hasierako  $v_0(\mathbf{r})$  potentzial estatiko baten eta  $t_0$  aldiunean pizten den  $v_1(\mathbf{r}, t)$  potentzial baten batura bezala ikus dezakegu:

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t)\theta(t - t_0). \quad (19)$$

Hemen, hortaz, kanpo perturbazioa  $v_1(\mathbf{r}, t)$  potentziala dela har daiteke eta argi dago sistemaren dentsitatearekin akoplatuta dagoela:

$$\hat{H}_1(t) = \int d^3r' v_1(\mathbf{r}', t)\hat{n}(\mathbf{r}'). \quad (20)$$

Kasu horretan dentsitatearen erantzun lineala hurrengoa dugu:

$$n_1(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3r' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') v_1(\mathbf{r}', t'), \quad (21)$$

non erantzun atzeratu funtzioa hurrengoa dugun:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = -i\theta(t - t') \langle \Psi_0 | [\hat{n}(\mathbf{r}, t - t'), \hat{n}(\mathbf{r}')] | \Psi_0 \rangle, \quad (22)$$

Bestalde, oinarrizko aldagaia  $\omega$  maiztasunera aldatuz:

$$n_1(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3r' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v_1(\mathbf{r}', \omega), \quad (23)$$

non  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ -ren Lehmann-en errepresentazioa hurrengoa dugun:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle}{\omega - \Omega_n + i\eta} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle}{\omega + \Omega_n + i\eta} \right\}. \quad (24)$$

## 2.4 Casida ekuazioa

Guri benetan interesatzen zaiguna exzitazio energiak dira soilik, eta kasu horretan *Casida Petersilka et al* frogatu zuten ez dela beharrezkoa erantzun funtzio osoa kalkulatzeko, honen poloak topatzearekin nahikoa baita. Hauek lortzeko hurrengo ekuazioa ebatzi behar zela frogatu zuten<sup>4</sup>:

$$\begin{pmatrix} \mathbb{A} & \mathbb{B} \\ \mathbb{B} & \mathbb{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} -\mathbb{1} & 0 \\ 0 & \mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}, \quad (25)$$

non  $\mathbb{A}$  eta  $\mathbb{B}$  matrizeen elementuak hurrengoak diren:

$$\begin{aligned} A^{(ij)(mn)}(\omega) &= (\epsilon_j - \epsilon_i) \delta_{im} \delta_{jn} + F_{\text{Hxc}}^{(ij)(mn)}(\omega), \\ B^{(ji)(mn)}(\omega) &= F_{\text{Hxc}}^{(ji)(mn)}(\omega), \end{aligned} \quad (26)$$

eta  $F_{\text{Hxc}}$  hurrengo adierazpena duelarik (spina polarizatu gabe duten sistementzat):

$$F_{\text{Hxc}}^{(ij)(mn)}(\omega) = 2 \int d^3r \int d^3r' \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_m^*(\mathbf{r}') \phi_n(\mathbf{r}') f_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega). \quad (27)$$

2 faktorea spinetik dator eta  $\phi$ -ak Kohn-Sham-en oinarrizko egoerako orbitalak dira.  $i, j, m$  eta  $n$  indizeek zenbaki kuantikoen multzo osoak adierazten dituzte, non  $i$  eta  $m$  okupatutako orbitalak denotatzen dituzten eta  $j$  eta  $n$  okupatu gabeko orbitalak denotatzen dituzten. Bestalde,  $f_{\text{Hxc}} = f_{\text{H}} + f_{\text{xc}}$  dugu, non  $f_{\text{H}} = \delta v_{\text{H}} / \delta n$  Hartree-ren kernela den, eta  $f_{\text{xc}} = \delta v_{\text{xc}} / \delta n$  elkartruke-korrelazio (xc) kernela dugu.

Erabili ohi diren xc kernel gehienak maiztasunaren independienteak dira eta, kasu horretan, (25) ekuazioa balio propioen problema batean bilakatzen da. Balio propioen problema honetan, sistemaren kitzikapen maiztasunak  $\omega$  balio propioak dira zuzenean. Bestalde,  $\mathbf{X}$  eta  $\mathbf{Y}$  autobektoreek Kohn-Sham-en kitzikapen egoerak nola konbinatzen diren adierazten dute benetako sistemaren kitzikapena osatzeko.

Horrez gain, askotan (25) ekuazioetan Tamm-Dancoff-en hurbilketa (TDH) aplikatzen da,  $\mathbb{B}$  matrizea 0 bezala hartzea dena. Izatez, TDH-tik lortzen diren emaitzak orokorrean (25) ekuazioa zehazki ebaztetik lortzen direnak

<sup>4</sup>Frogapen zehatzean interesatuta dagoen irakurleak jo dezala PRL [76] 1212 artikulura. Bertan detaile guztiak aurkituko ditu.

baino hobeak dira exzitoien kalkulua egiteko. Hau aplikatuz, beraz, (25) ekuazioak hurrengo moduan gelditzen dira:

$$\sum_{(mn)} \left[ \delta_{im} \delta_{jn} (\epsilon_j - \epsilon_i) + F_{\text{Hxc}}^{(ij)(mn)} \right] \rho^{(mn)}(\omega) = \omega \rho^{(ij)}(\omega). \quad (28)$$

Ohartu hau  $\mathbb{A}$  matrizearen diagonalizazio problema baino ez dela.

## 2.5 $f_{\text{Hxc}}$ kernela

Lehen esan bezala,  $f_{\text{Hxc}} = f_{\text{H}} + f_{\text{xc}}$  dugu. Nola  $v_{\text{H}}(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  dugun eta  $f_{\text{H}} = \frac{\delta v_{\text{H}}}{\delta n}$  den, zuzenean lortzen da Hartree-ren kernela hurrengo dela:

$$f_{\text{H}} = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (29)$$

Bestalde,  $f_{\text{xc}}$  aukeratzeko modu asko dago, baina exzitoien kalkulua egiteko nahikoa dugu irismen handiko izaera barne hartzen duen kernel bat aukeratzearekin. Horietatik errazena hauxe dugu:

$$f_{\text{xc}} = -\frac{\alpha'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (30)$$

non  $\alpha'$  materialaren araberakoa den parametro empiriko bat den. Hori dela eta,  $f_{\text{Hxc}}$ -ren adierazpena hurrengo moduan gelditzen zaigu:

$$f_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (31)$$

non  $\alpha = 1 - \alpha'$  dugun. Iritsi gara, hortaz, sarreran aipatu dugun integralera. Lan honen hurrengo ataletan exzitoien energiak kalkulatzeko ezinbestekoa dugun integral honek aurkezten dituen zailtasunak aztertzeraz eta ahal den heinean hauek konpontzera dedikatuko naiz.

## 3 Coulomb singularitatearen erregularizazioa Wigner-Seitz-en bidez trunkatutako elkarrekintzak erabiliz

Aurreko atalean ikusi dugunez, exzitoien energiak kalkulatzeko hurrengo integrala kalkulatzeko nahitaezkoa dugu:

$$F_{\text{Hxc}}^{(ij)(mn)}(\omega) = 2 \int d^3 r \int d^3 r' \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_m^*(\mathbf{r}') \phi_n(\mathbf{r}') \frac{\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (32)$$

Baina gogoratu  $\{i, j\}$  eta  $\{m, n\}$  indizeek zenbaki kuantikoen multzoak adierazten dituztela. Sistema periodikoetan Kohn-Sham-en orbitalei Bloch-en itxura izatea eskatu ahal diegu, hau da,

$$\phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \phi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (33)$$

non  $u_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$   $\Omega$  bolumeneko zelda unitatean normalizatutako funtzio periodikoak diren, hots,

$$u_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (34)$$

$i$  indizea bandaren etiketa den eta  $\mathbf{k}$  Brillouin-en lehenengo zonaldeko uhin bektorea den. (33) ekuazioan aurrean agertzen den  $\frac{1}{\sqrt{N_k}}$  faktorea  $\phi_i^{\mathbf{k}}$  kristalaren  $V = N_k\Omega$  bolumen osoan<sup>5</sup> normalizatuta egoteko agertzen da. Hau erabiliz, ebatzi behar dugun integrala hurrengo moduan gelditzen da:

$$\begin{aligned} F_{\text{Hxc}}^{(ijk)(mnk')}(\omega) &= 2 \int d^3r \int d^3r' \phi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_j^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}) \phi_m^{\mathbf{k}'*}(\mathbf{r}') \phi_n^{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \frac{\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \frac{2\alpha}{N_k^2} \int d^3r \int d^3r' \frac{u_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_j^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}) u_m^{\mathbf{k}'*}(\mathbf{r}') u_n^{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (35)$$

Bestalde, hurrengo definizioa egiten da:

$$\rho_{ij}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_j^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\rho}_{ij}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (36)$$

Hau guztia kontuan hartuz, (35) adierazpena hurrengo moduan gelditzen da:

$$F_{\text{Hxc}}^{(ijk)(mnk')}(\omega) = \frac{2\alpha}{N_k^2} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'} \tilde{\rho}_{ij}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \tilde{\rho}_{mn}^{\mathbf{k}'*}(\mathbf{G}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (37)$$

Orain hurrengo aldagai aldaketak egiten badira  $\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ ,  $d^3r'' = d^3r$  dela kontuan hartuz:

$$\begin{aligned} F_{\text{Hxc}}^{(ijk)(mnk')}(\omega) &= \frac{2\alpha}{N_k^2} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \tilde{\rho}_{ij}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \tilde{\rho}_{mn}^{\mathbf{k}'*}(\mathbf{G}') \int d^3r'' \int d^3r' \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}'+\mathbf{r}'')} e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'}}{r''} \\ &= \frac{2\alpha}{N_k^2} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \tilde{\rho}_{ij}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \tilde{\rho}_{mn}^{\mathbf{k}'*}(\mathbf{G}') \int d^3r' e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} \int d^3r'' \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}''}}{r''}. \end{aligned} \quad (38)$$

<sup>5</sup> $N_k$  Brillouin-en lehenengo zonaldean kontsideratzen den espazio erreziproko  $k$  puntu kopuru totala da.

Azkenik,  $\int d^3r'' \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}''}}{r''} = \tilde{K}_{\mathbf{G}}$  Coulomb-en kernela definituz eta  $\int d^3r' e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} = N_k \Omega \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$  dela erabiliz:

$$F_{\text{Hxc}}^{(ij\mathbf{k})(mn\mathbf{k}')}(\omega) = \frac{2\alpha\Omega}{N_k} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\rho}_{ij}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \tilde{\rho}_{mn}^{\mathbf{k}'*}(\mathbf{G}) \tilde{K}_{\mathbf{G}}, \quad (39)$$

edo  $\tilde{K}'_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V} \tilde{K}_{\mathbf{G}} = \frac{1}{N_k \Omega} \tilde{K}_{\mathbf{G}}$  ere bai defini genezakeen eta orduan hurrengoa lortuko genuke:

$$F_{\text{Hxc}}^{(ij\mathbf{k})(mn\mathbf{k}')}(\omega) = 2\alpha\Omega^2 \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\rho}_{ij}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \tilde{\rho}_{mn}^{\mathbf{k}'*}(\mathbf{G}) \tilde{K}'_{\mathbf{G}}. \quad (40)$$

### 3.1 $\tilde{K}_{\mathbf{G}}$ kernelaren aukeraketa

Coulomb-en kernel periodikoa analitikoki kalkula daiteke. Horretarako,  $\mathbf{G}$  bektorea  $Z$  ardatzaren norabidean egotea lor dezakegu, koordenatuen sistema egokia aukeratuz. Bestalde, lana errazteko Coulomb-en potentziala Yukawa potentzial baten limite bezala ikusiko dugu, hau da:

$$\frac{1}{r} = \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \frac{e^{-\mu r}}{r}. \quad (41)$$

Hau kontuan hartuz eta koordenatu esferikoak erabiliz:

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{\mathbf{G}} &= \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \int d^3r \frac{e^{-\mu r}}{r} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta r e^{-\mu r} e^{iGr \cos \theta} \sin \theta \\ &= \frac{2\pi}{-iG} \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dr e^{-\mu r} \int_0^\pi d\theta (-iGr \sin \theta e^{iGr \cos \theta}) \\ &= \frac{2\pi i}{G} \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dr e^{-\mu r} e^{iGr \cos \theta} \Big|_{\theta=0}^{\theta=\pi} = \frac{4\pi}{G} \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dr e^{-\mu r} \sin(Gr) \\ &= \frac{4\pi}{G} \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \text{Im} \left[ \int_0^\infty dr e^{(-\mu+iG)r} \right] = \frac{4\pi}{G} \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \text{Im} \left[ \frac{e^{(-\mu+iG)r}}{-\mu+iG} \Big|_0^\infty \right] \\ &= \frac{4\pi}{G} \text{Im} \left[ \lim_{\mu \rightarrow 0^+} \frac{-1}{-\mu+iG} \right] = \frac{4\pi}{G} \text{Im} \left[ \frac{i}{G} \right] = \frac{4\pi}{G^2} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\tilde{K}_{\mathbf{G}} = \frac{4\pi}{G^2} \quad (42)$$

dela lortzen da. Hala eta guztiz ere, hau ezin dugu zuzenean (39) ekuazioan ordezkatu,  $\mathbf{G} = 0$  denean adierazpenak esplotatu egiten duelako. Hortaz,

agertzen den singularitate hori nola edo hala tratatu egin behar dugu.

Sarri aipatutako singularitatea erregularizatzeko singularra den gaia baztertu egiten da, bestela esanda,  $\tilde{K}_{\mathbf{G}=0} = 0$  dela hartzen da, baina metodo hau ez da batere eraginkorra exzitoien energiak kalkulatzeko. Hau gertatzeko arrazoia zera da: gai horrek irismen handiko elkarrekintza adierazten du <sup>6</sup> eta, sarre-ran aipatu den bezala, erdieroaleetan ohikoak dira erradio handiko exzitoiak, ondorioz, irismen handiko gai horren ekarpena oso garrantzitsua izango da. Beraz, metodo hau erabiltzekotan emaitza kaskarrak lortuko genituzke.

Horren ordeaz, singularitatea tratatzeko beste eskema batzuek Coulomb-en kernelean espazio errealearen mugaketa bat edo, ingelesez *cutoff* bat, egitea proposatzen dute. Labur esanda, eskema hauetan  $\frac{\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$  soilik izango da ez nulua guk kontsideratzen dugun zonaldearen barnean, mugatik kanpo, aldiz, nulua izango da. Trunkaketa hau egiterakoan Brillouin-en lehenengo zonaldearen barruan dagoen espazio erreziproko puntu kopurua,  $N_k$ , finitu bilakatzen da; kernela trunkatzerako orduan kontuan hartzen dugun espazio errealearen zatia zenbat eta handiagoa izan orduan eta  $N_k$  puntu gehiago egongo dira<sup>7</sup>. Hortaz, argi dago zenbat eta  $N_k$  handiagoa kontsideratu orduan eta hurbilago egongo garela emaitzatik, baina aldi berean horrek kalkulu numerikoen ikuspuntutik gauzak konplikatzeko eta luzatzen ditu. Beraz,  $N_k$  aukeratzerako orduan, zehaztasunaren eta kalkulua egiteko behar den denboraren arteko konpromezua aurkitzen dugu.

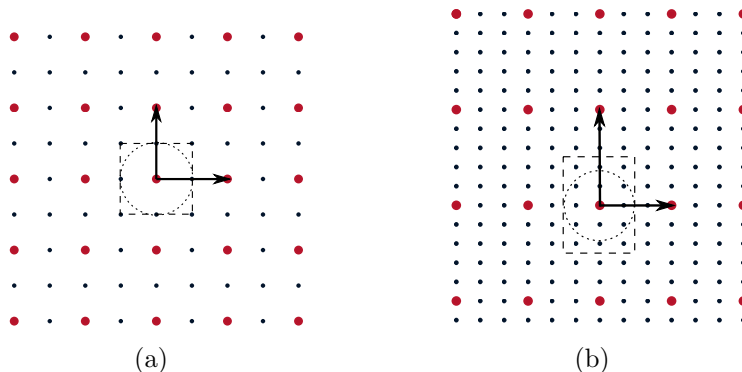
[2] artikuluan frogatu egiten da trunkaketa metodo guztien artean eraginkorrena kristalaren superzelda baten Wigner-Seitz zeldaren bidezko trunkaketa dela, beste abantaila batzuen artean azkarrago konbergitzen duelako, hau da,  $N_k$  txikiagoarekin emaitza onargarriak lortzen direlako.

Superzelda eraikitzeke, norabide kristalografiko bakoitzean sareko zenbat puntu hartuko ditugun erabaki behar da, hau da, zenbat aldiz handiagoa izango den gure superzelda  $\Omega$  bolumeneko zelda primitiboa baino. Azkenik, gure superzeldaren Wigner-Seitz zelda eratu behar dugu (2. irudia). Hau numerikoki egiteko A.2 azpiatalean azalduta dagoen prozedurari jarraitu behar diogu. Hementxe hasi da, izatez, nire kodifikazio lana A.2 azpiataleko subrutina idatziz.

---

<sup>6</sup>Momentuaren transferentzia deitzen den  $|\mathbf{G}|$  zenbat eta txikiagoa izan orduan eta handiagoa da irismena.

<sup>7</sup>Gogoratu gure kristalaren bolumena  $V = N_k \Omega$  zela.



**2. Irudia.** (a)-n eta (b)-n Bravais-en sare bidimentsional berdina dugu, baina (a)-n superzelda txikiagoa hartzea erabaki da ( $2 \times 2$  tamainakoa) eta (b)-n, aldiz, handiagoa ( $3 \times 5$  tamainakoa). Gorriz supersarearen parte diren Bravais-en sareko puntuak ditugu. Segmentu etenen bidez dago adierazita kasu bakoitzean hautatutako superzeldaren Wigner-Seitz zelda eta zirkunferentzia eten baten bidez Wigner-Seitz zeldaren barne-erradioa duen zirkunferentzia.

Beraz, egin behar den gauza bakarra (39) adierazpeneko  $\tilde{K}_{\mathbf{G}}$  kernelean trun-  
katutako potentzialaren Fourier-en transformatua ordezkatzeta da. Hurrengo atalean azaltzen den *irudi minimoko hitzarmenaren* algoritmoa erabiliz:

$$\tilde{K}_{\mathbf{q}}^{\text{WS}} \approx \frac{4\pi}{q^2} \left( 1 - \exp\left(\frac{-q^2}{4\alpha^2}\right) \right) + \frac{\Omega}{N_{\mathbf{r}}} \sum_{\mathbf{r} \in \text{WS}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}. \quad (43)$$

(43) adierazpen honetan agertzen den batukaria egiteko ezinbestekoa da kontsideratzen dugun superzeldatik honen Wigner-Seitz zeldarako transformazioa egitea. Horregatik, sortu egin behar izan dut aipatutakoa egiten duen subrutina bat.

### 3.2 Irudi minimoko hitzarmena

Aurreko azpiatalean azaltzen den bezala trunkaketa metodoaren funtsa  $V$  bolumen finitu batean trunkatutako  $\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r}$  potentzialaren Fourier-en transformatua kalkulatzeta da. Oro har,  $\phi(\mathbf{r})$  orokor bat kontsideratzen badugu, bilatzen ari garen trunkatutako potentzialaren Fourier-en transformatua  $\bar{\phi}(\mathbf{q})$  bezala denotatuko dugu eta Fourier-en transformatu osoa  $\tilde{\phi}(\mathbf{q})$  bezala:

$$\bar{\phi}(\mathbf{q}) = \int_V d^3r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}) \quad (44)$$

$$\tilde{\phi}(\mathbf{q}) = \int d^3r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}) \quad (45)$$

Oro har, zaila da  $\bar{\phi}(\mathbf{q})$  numerikoki zein analitikoki kalkulatzeko. Horregatik,  $\phi^{(\text{long})}(\mathbf{r})$  eta  $\phi^{(\text{short})}(\mathbf{r})$  bi funtzio kontsideratzen ditugu hurrengo baldintzak betetzen dituztenak:

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \phi^{(\text{long})}(\mathbf{r}) + \phi^{(\text{short})}(\mathbf{r}), \\ \bar{\phi}(\mathbf{q}) &= \bar{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q}) + \bar{\phi}^{(\text{short})}(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (46)$$

Horrez gain,  $\phi^{(\text{short})}(\mathbf{r})$ -ri kontsideratzen dugun espazioko zonaldearen zentritik urrun exponentzialki anulatzeko eskatuko diogu eta  $\phi^{(\text{long})}(\mathbf{r})$ -k  $\phi(\mathbf{r})$ -ren irismen handiko menpekotasuna barne hartuko du. Baldintza hauekin argi dago hurrengoia beteko dela:

$$\bar{\phi}^{(\text{short})}(\mathbf{q}) = \tilde{\phi}^{(\text{short})}(\mathbf{q}) + \epsilon(\mathbf{q}), \quad (47)$$

exponentzialki txikia den  $\epsilon(\mathbf{q})$  errore batekin, beti ere  $\phi^{(\text{short})}(\mathbf{r})$ -ren irismena kontsideratzen dugun espazioko zonaldearen tamainarekin txikia dela ziurtatzen badugu. Orokorrean, beraz,  $\phi^{(\text{short})}(\mathbf{r})$   $\alpha_{\text{conv}}$  konbergentzia parametro baten funtzio egingo dugu honen irismena doitzeko balio duena. Modu honetan,  $\epsilon(\mathbf{q})$  errorea nahi bezain txikia egin dezakegu eta, beraz, hau arbuiatuz:

$$\bar{\phi}^{(\text{short})}(\mathbf{q}) \approx \tilde{\phi}^{(\text{short})}(\mathbf{q}). \quad (48)$$

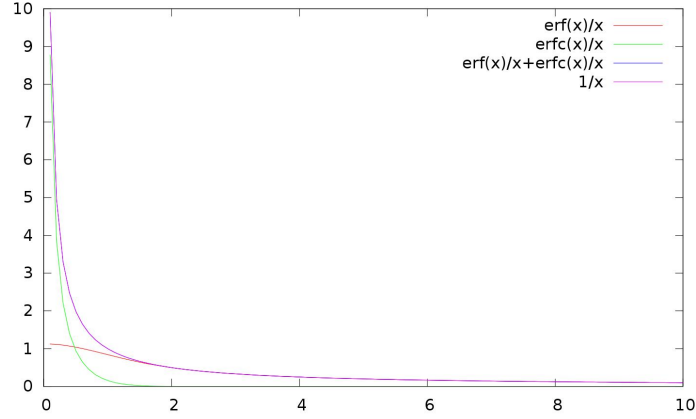
Aurreko ekuaziotik zuzenean lortzen dugu, beraz:

$$\begin{aligned} \bar{\phi}(\mathbf{q}) &\approx \bar{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q}) + \tilde{\phi}^{(\text{short})}(\mathbf{q}) \\ &= \bar{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q}) - \tilde{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q}) + \tilde{\phi}^{(\text{short})}(\mathbf{q}) + \tilde{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q}) \\ &= \hat{\phi}^{(\text{screen})}(\mathbf{q}) + \tilde{\phi}(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (49)$$

non  $\tilde{\phi}(\mathbf{q})$  potentzial osoaren Fourier-en transformatua den eta  $\hat{\phi}^{(\text{screen})}(\mathbf{q}) = \bar{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q}) - \tilde{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q})$ . Printzipioz,  $\tilde{\phi}(\mathbf{q})$  eta  $\bar{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q})$  analitikoki ezagunak direla asumituko dugu, beraz,  $\bar{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q})$  da ezagutzen ez den bakarra. Azken hau askotan numerikoki kalkulatu behar da.

Orain gure kasuan zentratzen baldin bagara  $\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r}$  dugu eta gure kristalaren superzelda baten Wigner-Seitz zelda batera trunkatu nahi dugu. Hemen  $\bar{\phi}(\mathbf{q})$  numerikoki zuzenean kalkulatzeko zailtasun nabarmenak ditu, adibidez,  $\phi(\mathbf{r})$ -k  $r = 0$ -n esplotatu egiten duela. Horregatik, hurrengo moduan berri-dazten dugu:





**3. Irudia.** Irismen handiko  $\frac{\text{erf}x}{x}$  eta irismen txikiko  $\frac{\text{erfc}x}{x}$  irudikatu dira. Halaber, hauen arteko batura irudikatu da  $\frac{1}{x}$ -ren baliokidea den aztertzeko.

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} + \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}, \quad (50)$$

non lehenengo gaia irismen txikikoa den eta bigarrena irismen handikoa (3. irudia).  $\alpha$  parametroa irismen txikiko gaia Wigner-Seitz zeldaren barruan lokalizatuta egoteko erabiltzen da.  $\bar{\phi}^{(\text{short})}(\mathbf{q}) \rightarrow \tilde{\phi}^{(\text{short})}(\mathbf{q})$  ordezkapenean egiten den errorea makina errorea ( $\varepsilon$  bezala denotatuko duguna) bezain txikia izatea lor daiteke  $\alpha$  hurrengo moduan aukeratuz:

$$\alpha = \frac{\sqrt{-\ln\varepsilon}}{R_{\text{in}}}, \quad (51)$$

non  $R_{\text{in}}$  Wigner-Seitz zeldaren barne-erradioa dugun (2. irudia).

Hau guztia azalduta, (49) adierazpeneko gaiak lortzen joan behar gara. Hasteko, hurrengo Fourier-en transformatu osoak ezagutzen ditugu:

$$\tilde{\phi}(\mathbf{q}) = \int d^3r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{r} = \frac{4\pi}{q^2} \quad (52)$$

$$\tilde{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q}) = \int d^3r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} = \frac{4\pi}{q^2} \exp\left(\frac{-q^2}{4\alpha^2}\right) \quad (53)$$

Bestalde,  $\bar{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q})$  numerikoki hurrengo moduan kalkulatu daiteke:

$$\bar{\phi}^{(\text{long})}(\mathbf{q}) = \frac{\Omega}{N_r} \sum_{r \in \text{WS}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}. \quad (54)$$

Non  $N_r$  guk sortu dugun Wigner-Seitz superzelda diskretizatzeko erabili dugun puntu kopurua den. Guztira, beraz, (52), (53) eta (54) adierazpenak (49)-n ordezkaturaz (43) adierazpena berreskuratzen dugu. (43) adierazpeneko batukarian  $r = 0$  ere arazoak ematen ditu, baina limitea ondo definituta dago:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}. \quad (55)$$

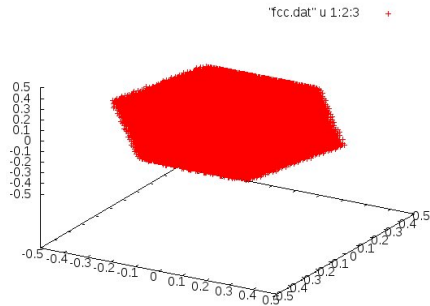
Gauza bera gertatzen da,  $\tilde{K}_{q=0}$  kontsideratzen badugu:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{4\pi}{q^2} \left( 1 - \exp \frac{-q^2}{4\alpha^2} \right) = \frac{\pi}{\alpha^2}. \quad (56)$$

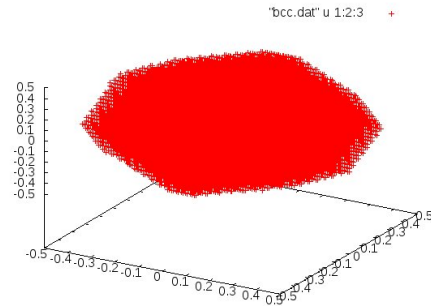
Horrela, beraz, lortu dugu Coulomb-en singularitatea erregularizatzea. Emaitzetan proposatutako metodoaren egokitasuna aztertuko dugu.

## 4 Emaitzak

Aurreko atalean aipatzen den bezala, singularitatea tratatzeko gure kristalaren superzelda bat kontsideratu behar dugu eta honen Wigner-Seitz zelda eratu. Horretarako, eranskinean agertzen den ws subrutina erabili dugu eta honen funtzionamendua egokia den ikusteko, zenbait egitura kristalino ezberdinen Wigner-Seitz zelda eratzea eskatu diogu. Lehenik eta behin fcc eta bcc egitura kristalino tridimentsionalak kontsideratu ditugu:

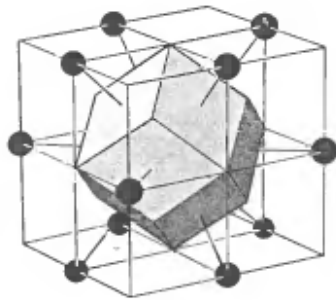


(a) fcc egituraren WS zelda

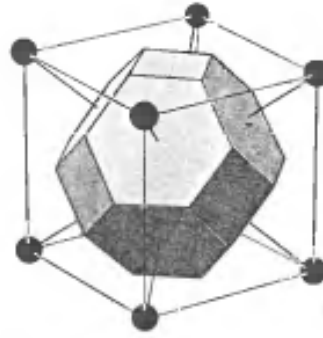


(b) bcc egituraren WS zelda

**4. Irudia.** A eranskinaren A.2 azpiatalean agertzen den ws subrutina erabiliz lortutako Wigner-Seitz zeldak 3 dimentsioko egitura kristalino tipikoe-tarako.



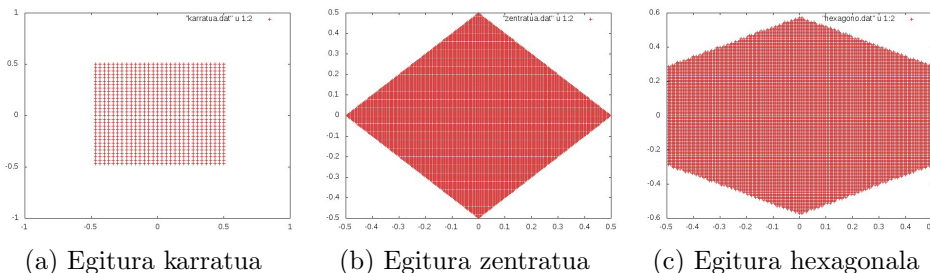
(a) fcc egituraren WS zelda



(b) bcc egituraren WS zelda

**5. Irudia.** [1] testuliburuan agertzen diren fcc eta bcc egituren Wigner-Seitz-en zeldak.

4. eta 5. irudiak konparatzen baldin baditugu sortu dudan programa ondo funtzionatzen duela susma dezakegu, baina 3 dimentsioko irudiak ez dira batere argiak, horregatik, 2 dimentsioko sareekin prozedura berdina jarraitu dut 6. irudiko emaitzak lortu ditudalarik.



(a) Egitura karratua

(b) Egitura zentratua

(c) Egitura hexagonalala

**6. Irudia.** A eranskinaren A.2 azpiatalean agertzen den  $ws$  subrutina erabiliz lortutako Wigner-Seitz zeldak 2 dimentsioko egitura kristalino tipikoe-tarako.

6. irudian, 4. irudian ez bezala, aukeratu diren egitura kristalinoak bidimensionalak direnez argi ikusten da  $ws$  subrutinak ondo funtzionatzen duela, hots, eskatzen diogun Wigner-Seitz zeldaren *grid*<sup>8</sup> bat itzultzen duela. Honetaz ziur egonda, programatzen jarraitu dugu eta goian aipatutako singularitatea erregulatzeko (43) kernela osatu dugu A eranskinaren A.1 atalean erakusten den bezala. Gure kernelaren hurbilpena ondo dagoen aztertze-ko  $\tilde{K}_{\mathbf{q}}$  espazio erreziprokotik errealerara bidaltzeko kodigoa sortu dugu, hau da, transformatua egiten duena. Modu honetan benetazko  $\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r}$ -rekin alderatu dezakegu:

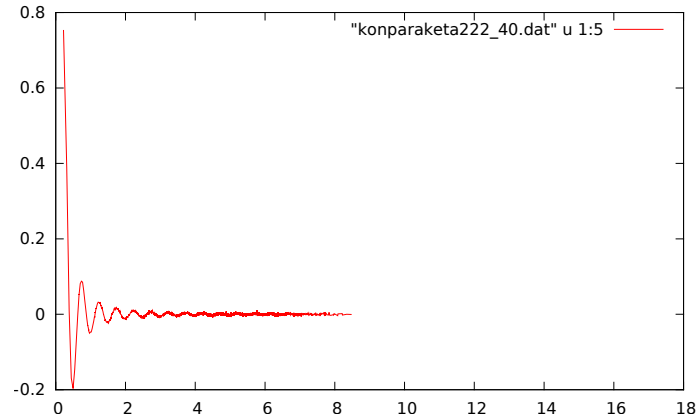
$$\delta K(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k \Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \tilde{K}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - \frac{1}{r} \quad (57)$$

A.1 azpiatalean (57) adierazpeneko batukaria egiterakoan kontu handiz ibili behar da, sare erreziprokoko bektoreetaz ( $\mathbf{G}$ ) aparte horien artean dauden espazio erreziprokoko bektoreak ( $\mathbf{k}$ ) kontsideratu behar ditugulako. Hau, baina, kodigoa idazterako orduan nahiko erraz egiten da, izan ere, superzelda zelda primitiboa izango balitz bezala sartzen duzu. Superzelda zelda primitiboa baino handiagoa denez, programak lortzen dituen sare erreziprokoko bektore primitiboak benetazkoak baino txikiagoak izango dira. Hori dela eta, programak zuzenean batera lortzen ditu  $\mathbf{G}$  eta  $\mathbf{k}$  bektoreak sare erreziprokoko bektoreak izango balira bezala (hau egia ez den arren).

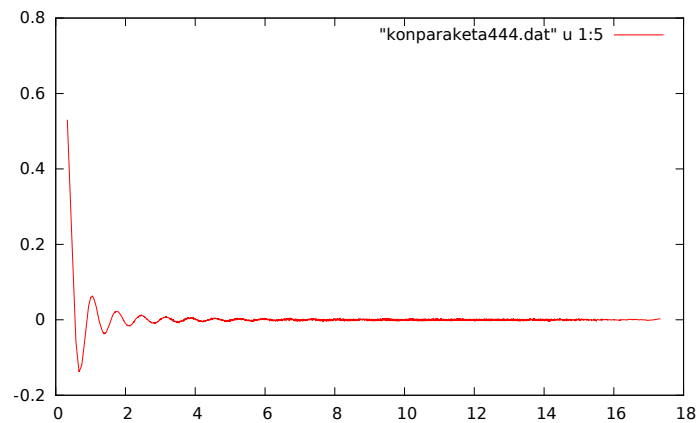
Hau esanda, (57) ekuazioa erabiliz  $\delta K$  bi kasu ezberdinetan kalkulatu dugu

<sup>8</sup>*Grid* bat espazioko zonalde baten zatiketarik sortzen den azpisareari esaten zaio. Espazioaren diskretizazio hau askotan erabiltzen da integralak numerikoki ebazteko (54)-n egin den bezala. Guk kontsideratzen dugun superzeldaren *grid*-a edo azpisarea  $N_r$  puntuz osatuta dago.

$a = 5\text{\AA}$ -eko aldea duen zelda primitibo kubikoa duen kristalarentzako, hau da, tamaina ezberdineko bi superzelda eratu ditugu:  $2 \times 2 \times 2$ -ko tamainakoa hasteko, eta  $4 \times 4 \times 4$ -koa ondoren. Hauek dira lortu ditugun emaitzak kasu bakoitzean:

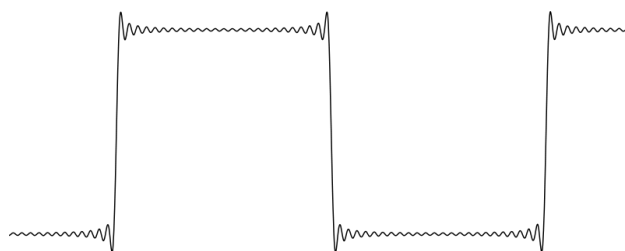


**7. Irudia.** A eranskinaren A.1 azpiataleko programa erabiliz  $2 \times 2 \times 2$  tamainako superzelda erabiliz (edo Brillouin-en lehenengo zonaldean  $2 \times 2 \times 2$   $k$  puntu erabiliz) lortzen den  $\delta K(r)$ -ren adierazpena. Abzisan WS zeldaren *grid*-a osatzen duten puntuen jatorrirainoko distantzia  $\text{\AA}$ -etan. Ordenatuan  $\delta K \text{\AA}^{-1}$ -etan.



**8. Irudia.** A eranskinaren A.1 azpiataleko programa erabiliz  $4 \times 4 \times 4$  tamainako superzelda erabiliz (edo Brillouin-en lehenengo zonaldean  $4 \times 4 \times 4$   $k$  puntu erabiliz) lortzen den  $\delta K(r)$ -ren adierazpena. Abzisan WS zeldaren *grid*-a osatzen duten puntuen jatorrirainoko distantzia  $\text{\AA}$ -etan. Ordenatuan  $\delta K \text{\AA}^{-1}$ -etan.

7. eta 8. irudietan ikusten den bezala,  $\delta K$  zero da bi kasuetan Wigner-Seitz zeldaren zentrutik neurtutako edozein  $r$ -rako (desbiderapen txiki batzuegatik izan ezik).  $r = 0$ -tik hurbil oszilazio txiki batzuk behatzen dira eta hauek berehala ekartzen dute burura Fourier-en garapenetan agertzen den Gibbs fenomeno. Fenomeno hau garatzen den funtzioak ez-jarraitasunak dituenean agertzen da, praktikan ezin delako hartu uhin lauen oinarri infinitu bat, hau da, trunkaketaren ondorioa baino ez da. Adibiderik famatuenetarikoa eskaloi funtzioarena da, hurrengo irudian agertzen dena:



**9. Irudia.** Eskaloi-funtzioa ez denez jarraia Gibbs fenomenoa aurkezten du.

Argi eta garbi, fenomeno honek metodo honen erabilgarritasuna mugatzen du, baina printzipioz, kontrola daitekeen fenomeno bat da. Alde batetik, kontuan hartu egin behar da zentrutik urrundu ahala Wigner-Seitz zeldaren *grid*-ak puntu kopuru handiagoa duela eta, beraz, nolabait hauek direla gure kernela kalkulatzeko prozesuan pisu gehien dutenak. Bertan, osatu dugun kernelaren eta  $\frac{1}{r}$ -ren arteko diferentzia arbuiagarria dela behatzen da irudikatu ditugun grafikoetan. Beste aldetik, 7. eta 8. irudiak konparatzen baldin badira, argi ikusten da  $N_k$  handitu ahala oszilazioen anplitudea txikiagotzen dela, beraz, horregatik diogu hau, dirudienez, kontrola daitekeen fenomeno bat dela, aukeratzen den  $N_k$ -ren bidez hain zuzen ere.

## 5 Ondorioak

Lan honetan kurtsoan zehar egoera solidoaren fisikako eta mekanika kuantikako irakasgaietan, batez ere, erabili ditugun kontzeptu asko berreskuratu ditut eta hauek beste ikuspuntu batetik landu egin ditut. Bestalde, kalkulu konputazionalan ere trebatu egin naiz, hauek duten garrantziaz ohartu naizelarik. Horrez gain, lan honek arlo hauetan egiten den ikerketari buruzko ideia bat eman dit eta artikulu desberdinetatik behar duzun informazioa

nola bildu ere erakutsi dit.

Gradu amaiareko lan honi bukaera emateko etorkizunari buruz hitz egitea falta da. Hemen exzitoien energiak kalkulatzeko prozesuan agertzen den singularitatea tratatzeko metodo bat azaldu da eta honen egokitasuna eztabaidatu egin da. Hau eginda,  $A$  matrizea diagonalizatzea baino ez litzateke geldituko eta hortik exzitoien energiak kalkulatu beharko lirateke printzipioz. Hala eta guztiz ere, hau egin baino lehen ziurrenik hartzen den  $N_k$  puntu kopuruak bukaerako emaitzan nola eragin dezakeen aztertu beharko da, emaitzetan azaldu den bezala jatorritik hurbil gertatzen diren oszilazioek zehaztasuna mugatu dezaketelako. Emaitzetan hori  $N_k$  handiagoa hartuz kontrola daitekeela komentatzen da, baina ezin dugu ahaztu horrek asko luzatzen duela prozesu numerikoa, beraz, prozesatze denboraren eta zehaztasunaren arteko konpromezua aurkitzen dugu berriro ere eta nolabaiteko oreka bat bilatu beharko litzateke.

Hori dela eta, helburu finala lortzeko (exzitoien energiak konputazionalki kalkulatzeko) oraindik pausu batzuk ematea falta da eta, momentuz, zaila da proposatzen den metodoa arrakastatsua izango den aurreikustea, baina pixkanaka-pixkanaka badirudi itxaroten dugun emaitza hori gero eta hurbilago dagoela.

## A Kodigoa

### A.1 Programa nagusia

Azpiatal honetan nire gradu amaierako lanean zehar aurkezten diren emaitzak lortzeko erabili dudan programa nagusia atxikitzen dut (Fortran lenguaian idatzita dago). Honek lanean zehar proposatzen den superzeldaren Wigner-Seitz zelda eraikitzen du eta, hortik abiatuta, goian aipatzen den  $K(\mathbf{r})$  kernela sortzen du. Horretarako, superzeldari buruzko datuak *Quantum Espresso* programaren bitartez sartu egin behar dira (kodigoaren lehenengo zatiak, *nnr* aldagaia definitzen den arte, datu horiek irakurtzeko balio du). Azkenik, konparaketa.dat datu fitxategia sortu egiten du kernelaren eta  $\frac{1}{r}$ -ren arteko diferentzia zein den aztertzeko. Hemen erabiltzen den utilities modulua eranskin honen hurrengo azpiatalean dago jarrita.

```

!
! Program written by Aitor Fernandez Iglesias.
!
!
-----
PROGRAM wfck2r
!
-----

!
USE kinds !, ONLY : DP
USE io_files, ONLY : prefix, tmp_dir, diropt
USE wvfc, ONLY : nbnd, npwx, igk, npw, g2kin, ecutwfc
USE io_global, ONLY : ionode, ionode_id, stdout
USE io_files, ONLY : nwordwfc, iunwfc
USE gvect, ONLY : ngm, g, mill
USE cell_base, ONLY : tpiba, tpiba2, omega, at, alat, bg
USE environment, ONLY : environment_start, environment_end
USE fft_base, only : dffts
USE iotk_module
USE utilities, ONLY : ws, sortvectors, GAUSSJ_dp
!
IMPLICIT NONE
character(iotk_attlenx) :: attr
CHARACTER (len=256) :: outdir
CHARACTER(LEN=256), external :: trimcheck
character(len=256) :: filename
INTEGER :: iunitout, ios, ik, i, it, i1, i2, i3, iuwfcr, lrwfcr, nnr
REAL(DP), ALLOCATABLE, DIMENSION(:, :) :: rws1, rws2
REAL(DP), ALLOCATABLE, DIMENSION(:) :: erfrr

```



```

COMPLEX(DP), ALLOCATABLE, DIMENSION(:) :: erfrg, kernelq,
      kernelr
REAL(DP), DIMENSION(3,1) :: point
REAL(DP), DIMENSION(3,3) :: avectors
REAL(DP) :: rin, alpha, r, phase, qsquare
REAL(DP), PARAMETER :: PI=3.14159265358979_dp, eps=0.22_dp
      *10.0_dp**(-15)
COMPLEX(DP), PARAMETER :: j=cmplx(0.0_dp,1.0_dp, kind=dp)
NAMELIST / inputpp / outdir, prefix

CALL environment_start ( 'WFCK2R' )

prefix = 'pwsfc'
CALL get_environment_variable( 'ESPRESSO_TMPDIR', outdir )
IF ( TRIM( outdir ) == ' ' ) outdir = './'

!
IF ( ionode ) THEN
!
CALL input_from_file ( )
!
READ (5, inputpp, err = 200, iostat = ios)
200 CALL errore ( 'WFCK2R', 'reading inputpp namelist', ABS (
      ios) )
!
tmp_dir = trimcheck (outdir)
!
END IF

!
! Now allocate space for pwsfc variables, read and check
! them.
!
CALL read_file
CALL openfil_pp

CALL init_us_1

write(*,*) ' crystal axes: (cart. coord. in units of alat)
      ,
write(*,27) 'a',1, at(1,1), at(2,1), at(3,1)
write(*,27) 'a',2, at(1,2), at(2,2), at(3,2)
write(*,27) 'a',3, at(1,3), at(2,3), at(3,3)
27 FORMAT ( ' ', A1, '( ', I1, ' ) = ', 3F12.6)

```

```

write(*,*) ' reciprocal axes: (cart. coord. in units 2 pi/
  alat)'
write(*,27) 'b',1, bg(1,1), bg(2,1), bg(3,1)
write(*,27) 'b',2, bg(1,2), bg(2,2), bg(3,2)
write(*,27) 'b',3, bg(1,3), bg(2,3), bg(3,3)
write(*,*)
write(*,FMT='('' nr1 = '',I8)') dffts%nr1
write(*,FMT='('' nr2 = '',I8)') dffts%nr2
write(*,FMT='('' nr3 = '',I8)') dffts%nr3
write(*,FMT='('' ngm = '',I8)') ngm

! tpiba: 2 PI/alat, tpiba2=tpiba^2
! direct and reciprocal lattice primitive vectors
! at(:,i) are the lattice vectors of the simulation cell
!   , a_i,
!           in alat units: a_i(:) = at(:,i)*alat
! bg(:,i) are the reciprocal lattice vectors, b_i,
!           in tpiba=2pi/alat units: b_i(:) = bg(:,i)*
!           tpiba

! G vectors index are: mill(3,ngm). The same as gectors.xml
! ordered by ascending moduli.
! G(37) = mill(1,37)*bg1 + mill(2,37)*bg2 + mill(3,37)*bg3
! G(:,37) = mill(1,37)*bg(:,1) + mill(2,37)*bg(:,2) + mill
!           (3,37)*bg(:,3)
! g(3,ngm) is in units of 2pi/a

! write(*,*) 'g(3,ngm)'
! do i=1,ngm
!   write(*,28) i, g(1,i), g(2,i), g(3,i)
! 28 FORMAT (I5,3F12.6)
! enddo
! write(*,*) 'mill(3,ngm)'
! do i=1,ngm
!   write(*,*) i, mill(1,i), mill(2,i), mill(3,i)
! enddo
! write(*,*) '*****'

nnr=dffts%nr1*dffts%nr2*dffts%nr3 !nnr espazio errealeko
! superzeldaren grid-ak izango duen puntu kopurua da
ALLOCATE(rws1(3,nnr),rws2(3,nnr),erfrr(nnr),erfrg(ngm),
! kernelq(ngm),kernelr(nnr))
! rws1 Wigner-Seitz zeldaren grid-a koordenatu
! kartesiarretan gordetzen duen matrizea da (moduluz
! ordenatuta daude)

```

```

! rws2 Wigner-Seitz zeldaren grid-a gordetzen duen matrizea
  da baina gure kristalaren bektore primitiboek osatzen
  duten oinarriaren koordinatuetan
! erfrr(i)=erf(alpha*r_i)/r_i dugu
! erfrr(i) espazio erreziproko q_i bektore bakoitzeko (43)
  adierazpeneko batukaria gordetzen du
! kernelq zuzenean (43) adierazpeneko kernela gordetzen du
! kernelr kernelq-ren Fourier-en antitransformatua egiten
  lortzen da

! Hasteko, datu fitxategia sortu egiten dugu sartzen dugun
  superzeldaren Wigner-Seitz zelda irudikatzeko
CALL ws(dffts%nr1,dffts%nr2,dffts%nr3,at,rws1,rin)
open(unit=111,file="wignerseitz.dat",action="write",status="
  replace")
it=0
do i1=1,dffts%nr1
  do i2=1,dffts%nr2
    do i3=1,dffts%nr3
      it=it+1
      write(unit=111,fmt=*),rws1(:,it)
    enddo
  enddo
enddo
close(unit=111)

! kernelq osatzen hasten gara

alpha=sqrt(-log(eps))/(alat*rin) ! (51) adierazpenari
  jarraituz

erfrr(1)=2.0_dp*alpha/sqrt(PI) ! r=0-ko singularitatea
  konpontzeko (55) adierazpenari jarraituz

do i=2,nnr
  erfrr(i)=erf(alpha*alat*norm2(rws1(:,i)))/(alat*norm2(
    rws1(:,i)))
enddo

! Koordinatu kartesiarretatik (a1,a2,a3) oinarriko
  koordinatuetara pasatzeko hurrengo sistema ebatzi behar da
do i=1,nnr
  avectors=at
  point(:,1)=rws1(:,i)
  call GAUSSJ_dp(avectors,point)
  rws2(:,i)=point(:,1)

```

```

enddo

erfrg=cplx(0.0_dp,0.0_dp,kind=dp)
do i=1,ngm
  do i2=1,nnr
    phase=2.0_dp*PI*(mill(1,i)*rws2(1,i2)+mill(2,i)*rws2(2,
      i2)+mill(3,i)*rws2(3,i2))
    erfrg(i)=erfrg(i)+exp(-j*phase)*erfrr(i2)
  enddo
enddo

kernelq(1)=PI/((alpha)**2)+omega*erfrg(1)/(nnr) !q=0-n dagoen
singularitatea konpontzeko (56) adierazpenari jarraituz

do i=2,ngm
  qsquare=tpiba**2.0_dp*(norm2(mill(1,i)*bg(:,1)+mill(2,i)*
    bg(:,2)+mill(3,i)*bg(:,3)))**2
  kernelq(i)=4.0_dp*PI*(1.0_dp-exp(-qsquare/(4.0_dp*(alpha)
    **2.0_dp)))/qsquare+omega*erfrg(i)/(nnr)
enddo

kernelr=0.0_DP

do i=1,nnr
  do i2=1,ngm
    phase=2.0_dp*PI*(mill(1,i2)*rws2(1,i)+mill(2,i2)*rws2(2,i
      )+mill(3,i2)*rws2(3,i))
    kernelr(i)=kernelr(i)+exp(j*phase)*kernelq(i2)
  enddo
  kernelr(i)=kernelr(i)/(omega)
enddo

! konparaketa.dat datu fitxategia sortu egiten dugu K(r) eta
1/r-ren arteko diferentzia irudikatzeke

open(unit=117,file="konparaketa.dat",action="write",status="
  replace")
do i=1,nnr
  write(unit=117,fmt=*), alat*norm2(rws1(:,i)),real(kernelr(
    i),kind=dp),aimag(kernelr(i)),&
    &1.0_dp/(alat*norm2(rws1(:,i))),
    real(kernelr(i),kind=dp)-1.0_dp
    /(alat*norm2(rws1(:,i)))

```

```

enddo

CALL environment_end ( 'WFCK2R' )

CALL stop_pp
STOP

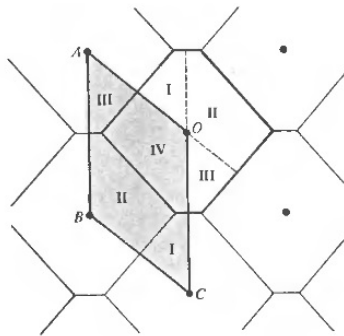
DEALLOCATE(rws1 , rws2 , erfrr , erfrg , kernelq , kernelr )

end PROGRAM wfck2r

```

## A.2 Modulua

Modulu honen barnean zelda primitibo baten *grid* batetik Wigner-Seitz zeldaren *grid*-a eratzen duen subrutina dugu (ws deitu duguna). Honak, Wigner-Seitz zelda sortzeko hurrengo irudian agertzen den metodoa erabiltzen du:



**10. Irudia.** Subrutinan sortzen dugun zelda primitiboa bektore primitiboek osatzen duten paralelepipedoa (paralelogramoa 2 dimentsiotan) da, hau da, irudian itzalez agertzen dena. Ondoren, zelda primitiboa zatitu egiten dugu sareko zein puntutik gertuen daudenaren arabera. Irudian, I zatia C puntutik dago gertuen, II zatia B puntutik, III zatia A puntutik eta IV zatia O puntutik. Azkenik, zati bakoitza dagokion bektorearekin desplazatzeko dugu: IV zatia ez da desplazatzen, I zatia  $\vec{CO}$  bektorearekin, II zatia  $\vec{BO}$  bektorearekin eta III zatia  $\vec{AO}$  bektorearekin. Honela, beraz, Wigner-Seitz zelda eraikitzea lortu dugu. [1] testuliburutik eskuratutako irudia.

Bestalde, sistema linealak ebazteko subrutina bat gehitu da GAUSSJ\_DP izena duena, hain zuzen ere.

```

module utilities

implicit none

```

```

INTEGER, PARAMETER :: DP = selected_real_kind(14,200)

contains

subroutine ws(nr1,nr2,nr3,at,rws,rin)
!Subrutina honek Wigner-Seitz zeldaren grid-a itzultzen du
!rws matrizean
!Puntuak jatorritik dagoen distantziaren arabera ordenatuta
!daude, distantzia
!!txikienetik handienera

implicit none
integer, intent(in) :: nr1,nr2,nr3
real(kind=DP),intent(in),dimension(:, :) :: at
real(kind=DP),intent(out),dimension(3,nr1*nr2*nr3) :: rws
real(kind=DP),intent(out) :: rin

integer :: k,i1,i2,i3,nnr,location,it
real(kind=DP), parameter :: eps=0.22_DP*10_DP**(-15)
real(kind=DP),dimension(125) :: distance,radius
real(kind=DP),dimension(3,125) :: corner
real(kind=DP),dimension(3) :: a1,a2,a3
real(kind=DP),dimension(3,nr1*nr2*nr3) :: rp

nnr=nr1*nr2*nr3

!Lehenik eta behin zelda primitiboaren grid-a eraikitzen dugu
a1=at(:,1)
a2=at(:,2)
a3=at(:,3)
k=0
do i1=0,nr1-1
  do i2=0,nr2-1
    do i3=0,nr3-1
      k=k+1
      rp(:,k)=i1*a1/nr1+i2*a2/nr2+i3*a3/nr3
    enddo
  enddo
enddo

!Drain matrize bat eraikitzen dugu(honen zutabeetan
!jatorritik gertu dauden auzokideen koordinatuak agertzen
!dira)
k=0
do i1=-2,2
  do i2=-2,2
    do i3=-2,2
      k=k+1
      corner(:,k)=i1*a1+i2*a2+i3*a3
    enddo
  enddo
enddo

```

```

        radius(k)=norm2(corner(:,k)) !rin kalkulatzeko
            auzokide bakoitzarekiko dagoen distantzia gordetzen
            dugu
    enddo
enddo
enddo
! a1,a2 edo a3 0 izan daitezke 2 dimentsioko sare bat sartzen
    badugu
!beraz radius(k) array-ean interesatzen ez zaizkigun 0-ak
    egon daitezke

radius=maxval(radius) !Zero balio guztiak ezabatzen ditugu
do it=1,125
    if (norm2(corner(:,it))>eps) then
        radius(it)=norm2(corner(:,it)) !Zeroren ezberdinak
            diren balioak soilik gordetzen ditugu
    endif
enddo

rin=minval(radius)/2.0_DP !rin gertuen dagoen auzokidetik
    neurtutako distantziaren erdia baino ez da

!Wigner-Seitz zelda eratzen hasten gara, horretarako aljebra
    apur bat egiten dugu:
!Zelda primitiboan egin dugun grid-etik puntu bat hartzen
    dugu. Puntu hori Bravais-en sareko zein puntutik gertuen
    dagoen
!kalkulatu behar dugu. Azkenik, kalkulaturako sareko puntu
    horren posizio bektorearen aurkakoarekin desplazatu behar
    dugu.
!Ikus 10. irudia

do i1=1,nnr
    do i2=1,125
        distance(i2)=norm2(rp(:,i1)-corner(:,i2))
    enddo
    call findminimum(distance,1,location)
    rws(:,i1)=rp(:,i1)-corner(:,location)
enddo
call sortvectors(rws)
end subroutine

subroutine findminimum(x,start,location) !Subrutina honek x
    bektorean x(start)-etik x(size(x))-ra dagoen balio
    minimoaren
                                !posizioa itzultzen
                                du location
                                aldagaian
    real(kind=DP), dimension(:), intent(in) :: x

```

```

integer, intent(in) :: start
integer, intent(out) :: location
integer :: i
real(kind=DP) :: minimum
minimum=x(start) ! We assume the first is the minimum
location=start
do i=start+1,size(x)
  if (x(i)<minimum) then
    minimum=x(i)
    location=i
  endif
enddo
end subroutine findminimum

subroutine swap(a,b)
  real(kind=DP), intent(inout) :: a,b
  real(kind=DP) :: temp

  temp=a
  a=b
  b=temp
end subroutine swap

subroutine sortvectors(vectors) !Subrutina honek zutabeetan
  dauden bektoreak moduluz ordenatzen ditu txikitik handira

real(kind=DP),dimension(:,,:), intent(inout) :: vectors
real(kind=DP),dimension(size(vectors(1,:))) :: moduli
real(kind=DP), dimension(3) :: temp
integer:: i,location

do i=1,size(moduli)
  moduli(i)=norm2(vectors(:,i))
enddo

do i=1,size(moduli)-1
  call findminimum(moduli,i,location)
  call swap(moduli(i),moduli(location))
  temp=vectors(:,i)
  vectors(:,i)=vectors(:,location)
  vectors(:,location)=temp
enddo

end subroutine sortvectors

SUBROUTINE GAUSSJ_dp(A,B)
!
! Performs Gaussian elimination in matrix A to solve the

```



```

! multiple linear system Ax=B
!
! A is replaced by its inverse, and B by the solution vectors
!
real(kind=DP), intent(inout), dimension(:, :) :: A
real(kind=DP), intent(inout), dimension(:, :) :: B

real(kind=DP)          :: BIG, DUM, PIVINV
INTEGER                :: I, ICOL, IROW, J, K, L, LL
integer                :: n, m

INTEGER, dimension(:), allocatable :: INDXC, INDXR, IPIV
n = size(a, dim=2)
if (size(a, dim=1) /= n) then
    STOP "A is not square in gaussj"
end if
if (size(b, dim=1) /= n) then
    STOP "Array mismatch in gaussj"
end if
m = size(b, dim=2)

allocate(ipiv(n), indxc(n), indxr(n))

IPIV(1:N) = 0

DO I = 1, N
    BIG = 0.0_DP
    DO J = 1, N
        IF (IPIV(J) /= 1) THEN
            DO K = 1, N
                IF (IPIV(K) == 0) THEN
                    IF (ABS(A(J, K)) >= BIG) THEN
                        BIG = ABS(A(J, K))
                        IROW = J
                        ICOL = K
                    END IF
                END IF
            END DO
        ELSE IF (IPIV(K) > 1) THEN
            deallocate(ipiv, indxc, indxr)
            STOP "Singular matrix in gaussj"
        END IF
    ENDDO
    END IF
ENDDO
IPIV(ICOL) = IPIV(ICOL) + 1
IF (IROW /= ICOL) THEN
    DO L = 1, N
        DUM = A(IROW, L)
        A(IROW, L) = A(ICOL, L)
        A(ICOL, L) = DUM
    END DO

```

```

        ENDDO
        DO L = 1,M
            DUM = B(IROW,L)
            B(IROW,L) = B(ICOL,L)
            B(ICOL,L) = DUM
        ENDDO
    END IF

    INDXR(I) = IROW
    INDXC(I) = ICOL
    IF (A(ICOL,ICOL) == 0.0_DP) THEN
        deallocate(ipiv,indxc,indxr)
        STOP "Singular matrix in gaussj"
    END IF

    PIVINV = 1.0_DP/A(ICOL,ICOL)
    A(ICOL,ICOL) = 1.0_DP
    A(ICOL,1:N) = A(ICOL,1:N) * PIVINV
    B(ICOL,1:M) = B(ICOL,1:M) * PIVINV
DO LL = 1,N
    IF (LL /= ICOL) THEN
        DUM = A(LL,ICOL)
        A(LL,ICOL) = 0.0_DP
        A(LL,1:N) = A(LL,1:N) - A(ICOL,1:N)*DUM
        B(LL,1:M) = B(LL,1:M) - B(ICOL,1:M)*DUM
    END IF
ENDDO
ENDDO

DO L = N,1,-1
    IF (INDXR(L) /= INDXC(L)) THEN
        DO K = 1,N
            DUM = A(K,INDXR(L))
            A(K,INDXR(L)) = A(K,INDXC(L))
            A(K,INDXC(L)) = DUM
        ENDDO
    END IF
ENDDO
deallocate(ipiv,indxc,indxr)

END SUBROUTINE GAUSSJ_dp

end module

```

## Bibliografia

- [1] Neil W. Ashcroft & N. David Mermin, *Solid State Physics* (1976)
- [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] Zeng-hui Yang & Carsten A. Ullrich, *Direct calculation of exciton binding energies with time-dependent density-functional theory*, Physical Review B 87, 195204, (2013)
- [4] Carsten A. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*, Oxford Graduated Texts, (2012)
- [5] Glenn J. Martyna & Mark E. Tuckerman, *A reciprocal space based method for treating long range interactions in ab initio and force-field-based calculations in clusters*, The Journal of Chemical Physics, (1999)
- [6] W. Y. Liang, *Excitons*, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, (1970)