

Université de Montréal

**Calculs *ab initio* sur des polymères exotiques: utilisation de la théorie
de la fonctionnelle de la densité et de l'approximation GW**

par
Langevin Sébastien

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

Avril, 2006



AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Calculs *ab initio* sur des polymères exotiques: utilisation de la théorie
de la fonctionnelle de la densité et de l'approximation GW**

présenté par:

Langevin Sébastien

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Yves Lépine, président-rapporteur
Michel Côté, directeur de recherche
Carlos Silva, membre du jury

Mémoire accepté le:

23 / 03 / 04

RÉSUMÉ

Dans ce mémoire de maitrise nous étudions la bande interdite de polymères organiques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de la théorie GW, avec objectif d'en identifier un qui serait intrinsèquement conducteur. Nous présentons d'abord une dérivation détaillée du formalisme GW, et ensuite nous présentons un potentiel coulombien écranté cylindriquement, celui-ci servant à effectuer des calculs sur un réseau de polymères sans que ceux-ci n'interagissent ensemble. Nos résultats les plus importants portent sur le poly(dipyrrolo[3,2-b :2',3'-d]1H-borole), un polymère organique ponté, pour lequel les calculs LDA, ainsi que les corrections GW aux bandes, indiquent un caractère semi-métallique. Nous avons également effectué des calculs sur le poly(9,10-diphényl acridine). Celui-ci a montré une déformation de Peierls, que nous avons étudiée avec différentes fonctionnelles d'échange-corrélation. **Mots clés** : polymères conducteurs, polymères pontés, GW, potentiel coulombien écranté

ABSTRACT

In this master's thesis we study the gaps of some organic polymers using the density-functional theory (DFT) and GW theory, with objective to identify of them one which would be intrinsically conductive. We present initially a detailed derivation of the GW formalism, and then we present a cylindrically screened Coulomb potential, this one being used to carry out calculations on a polymer network while being able to consider those isolated.. Our most important results relate to the poly(dipyrrolo[3,2-b :2',3' -d]1H-borole), an organic ladder-type polymer, for which LDA calculations, as well as the GW corrections to the bands energies, indicate a semimetallic behaviour. We also carried out calculations on the poly(9,10-diphényl acridine). This one showed a Peierls deformation, that we studied with various exchange-correlation functionals. **Keywords** : Conducting polymers, ladder-type polymers, GW, screened Coulomb potential

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ANNEXES	xi
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES	xii
REMERCIEMENTS	xiii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : L'APPROXIMATION G_0W_0 : THÉORIE	3
1.1 2e quantification	4
1.2 Représentation de Heisenberg	6
1.3 La fonction de Green pour un électron	7
1.4 Dérivation des équations de Hedin	9
1.5 Les équations de Hedin	13
1.6 L'approximation GW : la première itération dans la résolution des équations de Hedin	14
1.7 Équation de mouvement des quasiparticules et leurs énergies	15
1.8 L'approximation G_0W_0 : combinaison entre GW et d'autres tech- niques <i>ab initio</i>	17
1.9 Calcul des corrections G_0W_0 aux énergies des bandes	19
1.9.1 Forme de G_0	19
1.9.2 Calcul de $W_0(x, x', \omega)$ via ϵ^{-1} , la polarisabilité $P(x, x', \omega)$, et le modèle généralisé de plasmon à un pôle	20

1.9.3	Calcul de l'énergie-propre $\langle \psi_i^{\text{DFT}} \Sigma^{\text{G}_0\text{W}_0}(x, x', \omega) \psi_i^{\text{DFT}} \rangle$	23
-------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

CHAPITRE 2 : DÉRIVATION ET ÉTUDES DES POTENTIELS COU-		
LOMBIENS ÉCRANTÉS		28
2.1	Dérivation du potentiel sphérique coupé	29
2.2	Le potentiel écranté cylindriquement	30
2.2.1	Recherche et dérivation	30
2.2.2	Propriétés	32
2.3	Étude du potentiel de Reining	34
2.4	Directives pour l'implémentation du potentiel cylindrique	35
CHAPITRE 3 : POLYMÈRES PONTÉS		37
3.1	Polyparaphénylène(PPP) et polyparaphénylène vinylène(PPV)	38
3.2	Polyacétylène-trans et agrégats : corrections GW et la distance de séparation	40
3.3	Le poly(dipyrrolo[3,2-b :2',3'-d]1H-borole)	43
3.4	Le poly(9,10-diphényl acridine)	49
CONCLUSION		56
BIBLIOGRAPHIE		58

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Comparaison entre les énergies avec et sans écrantage pour la section GW pour différents réseaux de hélium.	35
3.1	Étude de la bande interdite GW pour le PPP. Comparaison avec les résultats obtenus par M Rolhfing.	38
3.2	Étude de la bande interdite GW pour le PPV. Comparaison avec la littérature.	39
3.3	B-LPPy : dépendance du recouvrement GW sur les paramètres GW.	45
3.4	B-LPPy : variations du recouvrement GW selon diverses grilles de points k . Les autres paramètres sont parfois modifiés pour permettre des grilles plus denses. Noter que la bande interdite ne s'ouvre pas.	46
3.5	B-LPPy : recouvrement GW lorsqu'un opérateur ciseaux est appliqué aux bandes LDA non-occupées, de telle sorte que la bande interdite LDA soit ouverte. . . .	48
3.6	Étude de l'impact des phényles attachés au P(Acr) sur la bande interdite. . . .	50
3.7	Géométries et bandes interdites du PA avec les techniques de la LDA et de la PBE. Noter l'impact majeur de la grille de points k sur la déformation de Peierls calculée. Comparaison avec les valeurs expérimentales.	53
3.8	À gauche : la B3LYP utilisée pour le polyacétylène-trans. Noter le rapprochement avec les valeurs expérimentales du tableau 3.7. À droite : la B3LYP utilisée pour le polyacridine. Noter la valeur élevée de la bande interdite, comparée aux résultats précédents avec la LDA.	53

LISTE DES FIGURES

2.1	Coordonnées cylindriques. L'axe z est aligné sur le vecteur \mathbf{c} , et le plan $x-z$ sur le vecteur \mathbf{q}	31
2.2	Fonctions de Bessel. Noter les singularités en $x = 0$ de $K_0(x)$ et $K_1(x)$	32
2.3	Fonction $xK_1(x)$. Il n'y a pas singularité en $x = 0$	33
2.4	Énergies de Hartree de réseaux de hélium selon le rayon d'écrantage du potentiel coupé. Les courbes noire et rouge sont les mêmes sur les 2 graphiques. Noter la différence d'échelle en énergie.	34
3.1	À gauche : polyparaphénylène (PPP). À droite : polyparaphénylène vinyène (PPV).	38
3.2	Polyacétylène-trans (PA)	40
3.3	Étude de la bande interdite du PA en fonction de la distance interpolymère.	41
3.4	PA : variations des corrections GW en fonction de la distance interpolymère. À gauche : pour la bande HOCO. À droite : pour la bande LUCO.	42
3.5	Réseaux de H_2 et de He : paramétrisations de l'énergie d'échange en fonction de la distance inter(moléculaire/atomique). À gauche : param. de H_2 LUMO : $y = 0.5 - 13.1/x * \sin^2(4.7/x)$, de HOMO : $y = -16.4 + -8.8/x + 11.2/x * \sin^2(5.5/x)$ À droite : param. de He LUMO : $y = -0.1 + 0.9/x - 97.6/x^3$, de HOMO : $y = -22.4 + 7.7/x$	43
3.6	Poly(dipyrrolo[3,2-b :2',3'-d]1H-borole) (B-LPPy)	44
3.7	Structures de bandes LDA du B-LPPy. À gauche : en supposant une occupation métallique. À droite : en supposant une occupation semi-conductrice. Les états occupés sont en trait bleu et plein, et ceux non-occupés sont en trait rouge et pointillé.	44
3.8	B-LPPy : comportement des recouvrements LDA et GW selon la distance interpolymère. Noter que la bande interdite LDA ne s'ouvre pas, même pour de plus grandes distances (non-présentées).	47
3.9	Structure de bandes GW pour le B-LPPy	48
3.10	Poly(9,10-diphényl acridine) (P(2Ph-Acr)).	50

3.11	Structure de bandes et fonctions d'onde du P(2Ph-Acr). Noter la forte similitude entre les fonctions d'onde HOCO et LUCO situées au point X, et la faible valeur du gap.	51
3.12	Deux états fondamentaux du P(Acr).	52
3.13	Géométrie calculée en LDA du P(Acr). Noter la faible déformation de Peierls, se manifestant par la perte de symétrie dans la longueur des liens.	52
3.14	Un des 2 états fondamentaux du PA.	53
3.15	Géométrie du P(Acr) calculée avec la B3LYP. Noter la plus grande déformation de Peierls comparée à la figure 3.13.	54
3.16	Deux états couplés par un phonon de vecteur $2q_i$. La différence d'énergie entre ces deux états étant nulle résultera en une très forte réactivité du système électronique.	55

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Hamiltonien cristallin, et quelques approches de résolution	61
Annexe II :	Dérivation de l'équation (1.16) du mouvement de Heisenberg	64
Annexe III :	Dérivation de l'équation (1.27)	65
Annexe IV :	Transformée de Fourier d'une fonction périodique sur deux variables	66
Annexe V :	Paramètres de calculs DFT et GW	67

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

AE : Affinité électronique

B-LPPy : Poly(dipyrrolo[3,2-b :2',3'-d]1H-borole) (*Bore-laddered polypyrrole*)

B3LYP : Fonctionnelle d'échange-corrélation de Becke-Lee-Yang-Parr

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)

GW : G pour fonction de Green, W pour interaction écrantée

G₀W₀ : Approximation GW, mais en utilisant G_0 au lieu de G

HF : Hartree-Fock

HOCO : Plus haute (en énergie) orbitale cristalline occupée (*Highest occupied crystal orbital*)

HOMO : Plus haute (en énergie) orbitale moléculaire occupée (*Highest occupied molecular orbital*)

KS : Kohn-Sham

LDA : Fonctionnelle d'échange-corrélation (*Local density approximation*)

LUCO : Plus basse (en énergie) orbitale cristalline non-occupée (*Lowest unoccupied crystal orbital*)

LUMO : Plus basse (en énergie) orbitale moléculaire non-occupée (*Lowest unoccupied molecular orbital*)

P(2Ph-Acr) : Poly(9,10-diphényl acridine)

PA : Polyacétylène-trans

PBo : Polyborole

PBE : Fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof

PI : Potentiel d'ionisation

PPy : Polypyrrole

PPP : Polyparaphénylène

PPV : Polyparaphénylène vinylène

REMERCIEMENTS

*Trouver des nouveaux matériaux, c'est comme
trouver des nouveaux pokémon,
c'est amusant.*

—Alexandre Rivet (1982-)

J'aimerais commencer en remerciant chaleureusement mon directeur Michel Côté pour son support et sa disponibilité exceptionnels, pendant tout le temps que je fus présent à la maîtrise. J'aimerais ensuite remercier mes collègues et ami(e)s, Louis-Alexandre Caron, mon ami avec qui j'ai travaillé mais également partagé beaucoup de réflexions sur la vie, que j'ai été surpris de voir à quel point nous nous ressemblions sur certains aspects, Sébastien Hamel pour avoir été mon guide à mes débuts de maîtrise, Catherine Hudon pour m'avoir aidé à choisir la couleur des atomes dans mes images, notre doyen Patrick Lorazo, avec qui j'ai beaucoup aimé discuter et profiter de sa sagesse, Danny Pérez pour nos discussions chaotiques et outrageusement sans queues ni têtes, mais aussi pour les (rares) intelligentes, et pour son savoir informatique infini, les Fameux Trois Mousquetaires, en particulier Simon Pesant avec qui j'ai beaucoup travaillé et partagé des résultats, ainsi que pour son humour vraiment étrange, Vladimir Timochevski pour sa bouteille de rhum et sa musique du vendredi soir, et tous les membres du Grofnum pour leur compagnie.

Certainement, je tiens à remercier tous mes ami(e)s de l'extérieur du milieu universitaire, ma famille biologique, héritée, et de cheminement dans la Voie, pour être ceux qui font fleurir mes journées...

INTRODUCTION

Il existe un grand intérêt dans la communauté scientifique pour les polymères conducteurs^[1] et ceux-ci sont déjà présents dans diverses applications telles que des senseurs ioniques, des diodes électroluminescentes ou des cellules photovoltaïques, à cause de leurs propriétés uniques optiques, électriques et mécaniques. Une caractéristique commune à tous les polymères conducteurs synthétisés présentement est qu'ils doivent être dopés soit en électrons ou en trous, pour être conducteurs. Ceci peut être avantageux dans certaines applications, mais des polymères à conductivité intrinsèque (c'est-à-dire à bande interdite nulle) sont inconnus à ce jour (à notre connaissance), et possèderaient des applications très intéressantes, en plus d'être fort intéressants d'un point de vue théorique.

Les modélisations numériques ont évidemment un rôle central dans la recherche d'un polymère intrinsèquement conducteur. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec l'approche de Kohn-Sham (KS) est très utile car elle est rapide et précise. Une des faiblesses de cette approche est la sous-évaluation majeure de la bande interdite mais dans la recherche d'un candidat pour un polymère intrinsèquement conducteur, elle pourra détecter tout candidat potentiel. Par contre, par la suite il faudra utiliser des modélisations numériques plus poussées pour s'assurer que les bandes interdites n'ont pas été prédites comme nulles juste par sous-estimation.

La technique GW, une approche basée sur la fonction de Green, maintenant répandue dans plusieurs groupes de recherche, permettra de corriger l'erreur faite par la DFT sur la bande interdite, en incluant la corrélation (au premier ordre) par le calcul de la matrice diélectrique du système.

Avant mon arrivée, des calculs DFT avaient déjà été faits par Simon Pesant, alors en stage d'été avec Michel Côté, sur des polymères organiques n'ayant jamais été fabriqués auparavant. Les calculs ont suggéré en effet une bande interdite nulle,

mais pour s'en assurer il est nécessaire d'utiliser une technique plus poussée, et c'est pourquoi le formalisme GW sera étudié. Dans ce mémoire, nous nous proposons donc de commencer par voir une dérivation en détails de l'approximation GW.

Ensuite, comme nos calculs sont nécessairement effectués sur des systèmes périodiques (notre base de fonctions étant constituée d'ondes planes), même si en DFT il est possible de séparer suffisamment les polymères afin qu'ils soient effectivement considérés comme isolés, en GW ce n'est pas le cas étant donné la grande demande en ressources computationnelles. Afin de pouvoir effectuer des calculs GW sur des polymères isolés, nous mettrons ensuite au point un potentiel coulombien écranté cylindriquement, qui sera présenté au deuxième chapitre.

Au dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur les deux principaux polymères étudiés. D'abord nous verrons le poly(dipyrrolo[3,2-b :2',3'-d]1H-borole), un polymère ponté ayant une structure similaire au polythiophène ponté, mais composé de bore et d'azote au lieu de soufre, pour lequel nous utiliserons la technique GW pour son étude. Ensuite nous verrons le poly(9,10-diphényl acridine), un polymère qui serait soluble, présentant à première vue une bande interdite nulle. Sur celui-ci nous nous limiterons à la DFT, mais y étudierons une déformation de Peierls. Outre ces deux polymères, nous présenterons des résultats sur d'autres systèmes qui nous seront utiles pour la compréhension des phénomènes s'y produisant.

CHAPITRE 1

L'APPROXIMATION G_0W_0 : THÉORIE

Afin de déterminer si un système est conducteur ou non, il est essentiel de bien pouvoir modéliser la structure électronique de celui-ci. Pour modéliser l'état fondamental, la DFT est très efficace et précise, mais elle n'est pas conçue pour fonctionner sur les états excités. Il est possible de produire une valeur pour la bande interdite, mais celle-ci est généralement erronée, et ce souvent de façon importante, tout comme avec la méthode HF. En incluant la corrélation au premier ordre entre un électron supplémentaire (ou un trou) et le système électronique lui-même, l'approximation G_0W_0 va nous permettre de corriger l'erreur systématique sur la bande interdite¹ pour obtenir un résultat bien plus précis. Ainsi, l'approximation G_0W_0 est beaucoup utilisée pour calculer les spectres d'absorption, de photoémission, et la structure de bandes [2-6].

Dans ce chapitre je vais présenter une dérivation assez détaillée du formalisme G_0W_0 et montrer comment cette approximation est utilisée pour le calcul des énergies d'ionisation et de réduction. Cette dérivation sera inspirée de différents articles théoriques sur le formalisme GW^[7-10], dans l'optique de pouvoir amener le lecteur non-initié «par la main» à travers les étapes du calcul. Ainsi, je vais inclure (presque) toutes les étapes mathématiques intermédiaires qui ne sont pas dans les articles et qui m'apparaissent utiles à une bonne compréhension du déroulement des équations, et je vais tenter d'expliquer au mieux de ma connaissance pourquoi dans le calcul nous procédons de telle ou telle façon au lieu d'une autre. Par contre, je mettrai moins d'emphase dans les régions plus aisées à suivre dans les articles, en faisant référence aux endroits en question.

Nous procéderons donc comme suit :

- Préliminaires : 2^e quantification, formalisme de Heisenberg, définition de la fonction de Green

¹Par contre la technique GW ne nous permettra pas d'obtenir la bande interdite due à l'exciton. Pour celle-ci il faut aller au 2^e ordre dans la théorie de la fonction de Green, et nous arrivons à l'équation de Bethe-Salpeter.

- Équation du mouvement de la fonction de Green, et sa solution auto-consistante : les équations de Hedin
- Résolution des équations de Hedin au 1^{er} ordre : méthode GW
- Introduction aux quasiparticules
- L'approximation G_0W_0
- Les corrections G_0W_0 aux énergies propres des quasiparticules du système.

1.1 2e quantification

La 2e quantification, ou la représentation par le nombre d'occupation des états, permet de décrire succinctement l'état d'un système à plusieurs particules. ² Nous utilisons pour cela une base complète d'états à une particule, que nous dénotons par le nombre quantique k_i . De ceux-ci nous construisons alors des fonctions d'onde antisymétriques pour le système de plusieurs particules sous forme de déterminants de Slater :

$$\Phi_{k_1, \dots, k_N}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(x_1) & \phi_{k_1}(x_2) & \dots & \phi_{k_1}(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{k_N}(x_1) & \phi_{k_N}(x_2) & \dots & \phi_{k_N}(x_N) \end{vmatrix}, \quad (1.1)$$

où $x_i = (r_i, \xi_i)$; r_i est la position et ξ_i le spin.

Pour décrire, par exemple, un déterminant de Slater avec deux électrons dans les états $k=1$ et $k=3$: nous écrivons :

$$\Phi_{k_1=1, k_2=3} = |1_1 0_2 1_3 0_4 0_5 0_6 \dots\rangle. \quad (1.2)$$

Cette notation a l'avantage d'être simple et de permettre un nombre variable de particules.

Ensuite nous introduisons les opérateurs de création et d'annihilation :

$$c_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = (-1)^{\Sigma_i} (1 - n_i) |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \quad (1.3)$$

$$c_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = (-1)^{\Sigma_i} n_i |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle, \quad (1.4)$$

où

$$(-1)^{\Sigma_i} = (-1)^{[n_1 + n_2 + \dots + n_{i-1}]}. \quad (1.5)$$

²Nous n'allons pas entrer dans les détails de cette représentation, mais nous référons le lecteur au chapitre 7 de Mattuck.^[11]

Les facteurs apparaissant devant, $(-1)^{\sum_i n_i}$, $1 - n_i$, n_i), proviennent du fait que nous traitons des fermions : la fonction d'onde doit être antisymétrique avec l'échange de deux particules, et il y a une particule maximum par état quantique. Les commutateurs sont :

$$[c_l, c_k^\dagger]_+ \equiv c_l c_k^\dagger + c_k^\dagger c_l = \delta_{lk}; \quad [c_l, c_k]_+ = [c_l^\dagger, c_k^\dagger]_+ = 0. \quad (1.6)$$

Maintenant, nous exprimons tous les opérateurs en termes des opérateurs c, c^\dagger . Pour des opérateurs à une particule, nous devinons la forme :

$$\mathcal{O} = \sum_{k,l} \mathcal{O}_{kl} c_k^\dagger c_l, \quad (1.7)$$

où $\mathcal{O}_{kl} = \langle \phi_k | \mathcal{O} | \phi_l \rangle$.

Et en effet, les deux formes ont les mêmes éléments de matrices :

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_{ij} &= \langle 00 \dots 1_i \dots | \mathcal{O} | 00 \dots 1_j \dots \rangle = \sum_{k,l} \mathcal{O}_{kl} \langle 00 \dots 1_i \dots | c_k^\dagger c_l | 00 \dots 1_j \dots \rangle \\ &= \sum_{k,l} \mathcal{O}_{kl} \delta_{lj} \delta_{ik} \\ &= \mathcal{O}_{ij}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Pour des opérateurs à deux corps, nous avons :

$$\mathcal{O} = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \mathcal{O}_{klmn} c_l^\dagger c_k^\dagger c_m c_n, \quad (1.9)$$

où $\mathcal{O}_{klmn} = \langle \phi_k \phi_l | \mathcal{O} | \phi_m \phi_n \rangle$.

Ainsi, l'hamiltonien pour les N électrons (voir annexe I, éq. I.2) prend la forme :

$$H = \sum_{k,l} h_{kl} c_k^\dagger c_l + \frac{1}{2} \sum_{k,l,m,n} v_{klmn} c_l^\dagger c_k^\dagger c_m c_n, \quad (1.10)$$

où

$$\begin{aligned} h_{kl} &= \langle \phi_k | h | \phi_l \rangle = \langle \phi_k | \frac{-\nabla^2}{2} + V_{ext} | \phi_l \rangle \\ v_{klmn} &= \langle \phi_k \phi_l | v | \phi_m \phi_n \rangle = \langle \phi_k \phi_l | \frac{1}{r_1 - r_2} | \phi_m \phi_n \rangle. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Le nombre quantique k_i correspondant à une base d'états à un électron, nous pouvons prendre comme base les états $\delta(x - x_i)$. Dans cette base, nous avons maintenant

comme opérateurs de création et d'annihilation $\psi^\dagger(x)$ et $\psi(x)$ définis ainsi :

$$\psi^\dagger(x) = \sum_k \phi_k(x) c_k^\dagger \quad \psi(x) = \sum_k \phi_k(x) c_k. \quad (1.12)$$

Les relations d'anticommutation sont :

$$[\psi(x), \psi^\dagger(x')]_+ = \delta(x, x'); \quad [\psi(x), \psi(x')]_+ = [\psi^\dagger(x), \psi^\dagger(x')]_+ = 0 \quad (1.13)$$

et l'hamiltonien prend la forme :

$$\begin{aligned} H &= \langle \psi | h | \psi \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi \psi | v | \psi \psi \rangle \\ &= \int \psi^\dagger(x) h(x) \psi(x) dx + \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(x) \psi^\dagger(x') v(r, r') \psi(x') \psi(x) dx dx'. \end{aligned} \quad (1.14)$$

1.2 Représentation de Heisenberg

Maintenant, selon la représentation de Heisenberg, nous allons définir l'opérateur d'annihilation dans le temps (et de création de façon similaire) ainsi :

$$\psi(x, t) = e^{iHt} \psi(x) e^{-iHt}. \quad (1.15)$$

L'utilité de cette représentation est de pouvoir appliquer les opérateurs d'annihilation et de création au temps voulu : les exponentielles faisant avancer ou reculer le temps d'une valeur t . Enfin, si nous calculons l'évolution de cet opérateur (voir le calcul en annexe II) nous obtenons :

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) &= [\psi(x, t), H] \\ &= \left(h(x) + \int v(r, r') \psi^\dagger(x', t) \psi(x', t) dx' \right) \psi(x, t). \end{aligned} \quad (1.16)$$

Il est à noter que cette équation décrit encore le système de plusieurs électrons exactement : bien que la forme soit simple, il ne faut pas oublier qu'ici, les $\psi(x, t)$ sont des opérateurs et non des fonctions.

Maintenant, nous allons définir la fonction de Green et calculer son équation du mouvement en utilisant l'équation précédente.

1.3 La fonction de Green pour un électron

La fonction de Green $G(x, t, x', t')$ pour un électron est définie ainsi :

$$\begin{aligned}
 G(x, t, x', t') &= -i \langle N | T [\psi(x, t) \psi^\dagger(x', t')] | N \rangle \\
 &= -i \langle N | \psi(x, t) \psi^\dagger(x', t') | N \rangle \Theta(t - t') \\
 &\quad + i \langle N | \psi^\dagger(x', t') \psi(x, t) | N \rangle \Theta(t' - t),
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

où :

- $\Theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}$,
- $|N\rangle$ est l'état fondamental du système de N électrons,
- $T[\dots]$ est l'opérateur d'ordonnement dans le temps.

De cette définition nous voyons que pour $t > t'$, la fonction de Green représente la probabilité qu'un électron additionnel créé en (x', t') se propage à x , au temps t . Pour $t < t'$, il s'agit plutôt de la propagation d'un trou. La fonction de Green à une particule est une fonction extrêmement utile, comme nous pouvons le deviner d'après ce que nous venons de voir. Elle contient l'information sur les états excités à une particule, leurs énergies d'ionisation et leurs durées de vie. Si nous nous intéressons aux excitations à plus d'une particule, comme par exemple les excitons, nous pouvons travailler avec des fonctions de Green à plus d'une particule.^[12] Dans notre cas nous nous limiterons à la fonction de Green à une particule.

Nous allons maintenant trouver l'équation de mouvement de cette fonction de Green. Nous avons :

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial}{\partial t} G(x, t, x', t') &= \langle N | \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \psi^\dagger(x', t') | N \rangle \Theta(t - t') \\
 &\quad - \langle N | \psi^\dagger(x', t') \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} | N \rangle \Theta(t' - t) \\
 &\quad + \langle N | [\psi(x, t), \psi^\dagger(x', t')]_+ | N \rangle \delta(t, t').
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

Maintenant en utilisant (1.16) et (1.13) nous obtenons :³

$$[i(\partial/\partial t) - h(x)] G(x, t, x', t') + i \int d x'' v(r, r'') \langle N | T [\psi^\dagger(x'', t) \psi(x'', t) \psi(x, t) \psi^\dagger(x', t')] | N \rangle = \delta(x, x') \delta(t, t'). \quad (1.19)$$

Cette équation est celle du mouvement de la fonction de Green à un électron. Elle dépend du terme avec 4 opérateurs de Heisenberg, qui est un cas spécial de la fonction de Green à deux particules) et qui décrit la corrélation à deux corps du système. D'ailleurs, si nous calculions l'équation de mouvement de la fonction de Green à deux corps, nous verrions qu'elle dépend de fonctions de Green à trois corps [13]. Ce type de résultat est caractéristique des systèmes à N corps, et il devient nécessaire de tronquer la série d'équations d'une certaine façon pour pouvoir les résoudre. Dans notre cas, nous allons réexprimer le terme à deux corps en termes du potentiel d'interaction dans le système, et c'est ce potentiel que nous tronquerons. Il ne nous reste ici qu'à définir un terme pour obtenir l'équation de départ d'où Hedin mis au point ses équations. Ce terme est l'opérateur de l'énergie-propre, Σ , qui est défini de telle sorte que l'équation (1.19) se réécrite :

$$[i(\partial/\partial t) - h(x) - V_H(r, t)] G(x, t, x', t') - \int \Sigma(x, t, x'', t'') G(x'', t'', x', t') d x'' d t'' = \delta(x, x') \delta(t, t'), \quad (1.20)$$

où

$$\begin{aligned} V_H(r, t) &= \int v(r, r') \langle N | \psi^\dagger(x', t) \psi(x', t) | N \rangle d x' \\ &= -i \int v(r, r') G(x', t, x', t) d x' \end{aligned} \quad (1.21)$$

est le potentiel moyen en (x, t) dû aux électrons, c'est-à-dire le potentiel de Hartree.

Bien que Σ ici soit difficile à interpréter à moins d'être familier avec la théorie de la fonction de Green, plus tard nous allons écrire l'équation pour les quasiparticules du système, et nous verrons alors que l'énergie-propre est l'énergie liée à la relaxation du système face à la présence d'un électron supplémentaire ou d'un trou.

³Dans la notation ici, on comprend que l'opérateur T ne modifie pas l'ordre entre les 3 termes au temps t , ceux-ci devant être considérés d'un seul bloc. Pour lever l'ambiguïté, nous aurions pu utiliser les temps $t^+ = t + \eta$ et $t^{++} = t + 2\eta$ où η est infinitésimal, ce que nous ne faisons pas pour l'instant.

La grande contribution de Hedin a été de mettre au point un ensemble d'équations exprimant Σ de façon implicite mais permettant d'en faire une expansion, et de pouvoir ainsi suggérer des approximations pour fermer les équations du mouvement. Cet ensemble de 4 équations sont nommées les équations de Hedin et nous allons maintenant aborder leur dérivation.

1.4 Dérivation des équations de Hedin

Le défi est désormais de pouvoir approximer Σ . Avant Hedin, il y avait eu des tentatives de faire l'expansion de Σ en termes du potentiel coulombien $\frac{1}{r}$, car comme mentionné précédemment, Σ représente la réaction du système à la présence d'un électron supplémentaire ou d'un trou. Or il est observé que cette expansion diverge, étant donné la très longue portée de ce potentiel. L'idée d'Hedin fut de faire l'expansion plutôt en termes de l'interaction coulombienne écrantée par le système, W . Puisque nous devons comprendre comment réagit le système face à une perturbation, nous modifions l'hamiltonien pour

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1 \\ &= H_0 + \int \rho(x)\omega(x,t)dx \quad \rho(x) = \psi^\dagger(x)\psi(x), \end{aligned} \quad (1.22)$$

où H_0 est l'hamiltonien que nous avons auparavant (voir équation (1.14)) et où ω sera annulé à la fin, lorsque nous aurons les relations voulues.

Ce que nous voulons, c'est de passer de l'équation (1.19) à l'équation (1.20). Nous voulons mettre en évidence une fonction de Green dans le 2^e terme, et pour cela nous allons utiliser $\frac{\partial G}{\partial \omega}$. Nous allons définir une fonction de Green $G'(\omega)$ qui sera telle que $G'(\omega = 0) = G$. Nous allons calculer son équation du mouvement, qui se réduira à celle de G pour $\omega = 0$, et dans laquelle nous allons utiliser $\frac{\partial G'}{\partial \omega}$ pour exprimer le terme d'interaction à deux corps.

Pour définir G' nous allons utiliser les opérateurs d'évolution du temps pour H_0 et H , soient $U(t, t')$ et $V(t, t')$. Nous avons :

$$|t\rangle = V(t, t')|t'\rangle \quad (1.23)$$

$$\psi(x, t) = V(-T_0, t)\psi(x)V(t, -T_0), \quad (1.24)$$

où $|t\rangle$ est un état au temps t évoluant sous H , et où $T_0 \rightarrow +\infty$. En appliquant

l'équation de Schrödinger nous obtenons :

$$i(\partial/\partial t)V(t, t') = H(t)V(t, t'). \quad (1.25)$$

Nous pouvons vérifier que cette équation est équivalente à (il suffit d'effectuer la dérivée) :

$$V(t, t') = U(t, t') - i \int_{t'}^t U(t, t'') H_1(t'') V(t'', t') dt'', \quad (1.26)$$

où $U(t, t')$ s'écrit $\exp[-iH_0(t - t')]$.⁴ Nous avons la dérivée fonctionnelle (voir en annexe III pour la démonstration) :

$$\partial V(t, t')/\partial \omega(x'', t'') = -i \operatorname{sgn}(t - t'') V(t, t'') \rho(x'') V(t'', t'), \quad (1.27)$$

pour $t'' \in [t', t]$, sinon nous avons 0. Le fait que $\rho(x'')$ apparaisse nous rassure sur notre choix de V pour trouver le 2^{ième} terme de (1.19). De plus, si $t = -t' = T_0$, où $T_0 \rightarrow +\infty$, nous avons :

$$\begin{aligned} \partial V(T_0, -T_0)/\partial \omega(x'', t'') &= -i V(T_0, t'') \psi^\dagger(x) \psi(x) V(t'', -T_0) \\ &= -i V(T_0, t'') V(t'', -T_0) V(-T_0, t'') \psi^\dagger(x) V(t'', -T_0) V(-T_0, t'') \psi(x) V(t'', -T_0) \\ &= -i V(T_0, -T_0) \psi^\dagger(x'', t'') \psi(x'', t''), \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$\begin{aligned} \text{ainsi que } (\partial/\partial \omega(x'', t'')) V(T_0, -T_0) T [\psi(x, t) \psi^\dagger(x', t')] &= \\ -i V(T_0, -T_0) T [\psi^\dagger(x'', t''^+) \psi(x'', t'') \psi(x, t) \psi^\dagger(x', t')] &. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Maintenant, en définissant :

$$G'(x, t, x', t') = -i \frac{\langle N | U(-T_0, T_0) V(T_0, -T_0) T [\psi(x, t) \psi^\dagger(x', t')] | N \rangle}{\langle N | U(-T_0, T_0) V(T_0, -T_0) | N \rangle}, \quad (1.30)$$

avec les résultats précédents nous obtenons

$$\begin{aligned} \frac{\partial G'(x, t, x', t')}{\partial \omega(x'', t'')} &= - \frac{\langle N | U(-T_0, T_0) V(T_0, -T_0) T [\psi^\dagger(x'', t''^+) \psi(x'', t'') \psi(x, t) \psi^\dagger(x', t')] | N \rangle}{\langle N | U(-T_0, T_0) V(T_0, -T_0) | N \rangle} \\ &+ G'(x, t, x', t') G'(x'', t'', x'', t''^+), \end{aligned} \quad (1.31)$$

où $t^+ = t + \eta$, avec η infinitésimal.⁵ Nous voyons que ce résultat est celui que nous

⁴ $V(t, t')$ ne s'écrit pas aussi simplement car H dépend du temps. Voir [10] page 246 (le terme \hat{U}).

⁵ La raison d'introduire η est pour bien conserver l'ordre des termes dans l'opérateur T .

voulions en regardant l'équation de mouvement de G' :⁶

$$\begin{aligned}
& [i(\partial/\partial t) - h(x) - \omega(x, t)] G'(x, t, x', t') \\
& + i \int dx'' v(r, r'') \frac{\langle N | U(-T_0, T_0) V(T_0, -T_0) T [\psi^\dagger(x'', t^{++}) \psi(x'', t^+) \psi(x, t) \psi^\dagger(x', t')] | N \rangle}{\langle N | U(-T_0, T_0) V(T_0, -T_0) | N \rangle} \\
& = \delta(x, x') \delta(t, t'), \tag{1.32}
\end{aligned}$$

que nous réécrivons comme

$$\begin{aligned}
& [i(\partial/\partial t) - h(x) - V_H(x, t)] G'(x, t, x', t') - i \int dx'' v(r, t, r'', t'') \frac{\partial G'(x, t, x', t')}{\partial \omega(x'', t'')} dx'' dt'' \\
& = \delta(x, x') \delta(t, t'), \tag{1.33}
\end{aligned}$$

où

$$\begin{aligned}
V_H(x, t) &= \omega(x, t) - i \int v(r, t, r', t') G'(x', t', x', t') dx' dt', \tag{1.34} \\
v(r, t, r', t') &= v(r, r') \delta(t, t').
\end{aligned}$$

V_H sera le potentiel de Hartree, comme dans l'équation (1.21), lorsque ω sera 0. Pour simplifier l'écriture, nous changeons la notation pour $(1) = (x, t)$, $(2) = (x', t')$, etc. Aussi, nous notons (x, t^+) comme (1^+) , et $d(1)d(2)\dots$ comme $d(1, 2, \dots)$.

Maintenant, toujours dans le but d'arriver à l'équation (1.20), il nous reste à mettre en évidence une fonction G' de $\partial G'/\partial \omega$. En effet, sachant que :

$$\frac{\partial}{\partial \omega} (G'^{-1} G') = G'^{-1} \frac{\partial G'}{\partial \omega} + \frac{\partial G'^{-1}}{\partial \omega} G' = 0, \tag{1.35}$$

nous avons :

$$\begin{aligned}
& [i(\partial/\partial t_1) - h(1) - V_H(1)] G'(1, 2) \\
& + i \int v(1^+, 3) G'(1, 4) [\partial G'^{-1}(4, 5)/\partial \omega(3)] G'(5, 2) d(3, 4, 5) = \delta(1, 2), \tag{1.36}
\end{aligned}$$

et d'après (1.20) nous avons enfin :

$$\Sigma(1, 2) = -i \int v(1^+, 3) G'(1, 4) [\partial G'^{-1}(4, 2)/\partial \omega(3)] d(3, 4). \tag{1.37}$$

Ici il nous serait possible d'approximer $\partial G'/\partial \omega$. Voyons à quoi cela nous mènerait. En multipliant (1.20) par $G'^{-1}(2, 3)$ et en intégrant sur la variable (2) nous

⁶Nous la dérivons de façon similaire à (1.19)

obtenons :

$$G'^{-1}(1, 2) = \left(i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(1) - V_H(1) \right) \delta(1, 2) - \Sigma(1, 2). \quad (1.38)$$

Si nous calculons $[\partial G'^{-1}(1, 2)/\partial \omega(3)]$ nous obtenons :

$$[\partial G'^{-1}(1, 2)/\partial \omega(3)] = -\delta(1, 2)\delta(1, 3) - \frac{\partial \Sigma(1, 2)}{\partial \omega(3)}. \quad (1.39)$$

Si nous approximons ici, le plus simple serait de négliger le 2^{ème} terme. Or en effectuant cela, nous retomberions directement sur l'équation d'Hartree-Fock (annexe I, éq. I.4) et ce n'est pas ce que nous voulons. Dans cette façon d'écrire $\partial G'^{-1}/\partial \omega$ nous nous dirigeons en fait vers une expansion en termes de V_{coul} non-écranté, qui ne converge pas, comme mentionné précédemment. Pour remédier à cela : nous écrivons plutôt :

$$\Sigma(1, 2) = -i \int v(1^+, 3) G'(1, 4) [\partial G'^{-1}(4, 2)/\partial V_H(5)] \epsilon^{-1}(5, 3) d(3, 4, 5), \quad (1.40)$$

où $\epsilon^{-1}(5, 3) = [\partial V_H(5)/\partial \omega(3)]$ est la matrice diélectrique inverse du système. Maintenant nous introduisons l'interaction écrantée :

$$W(1, 2) = \int \epsilon^{-1}(1, 3) v(3, 2) d(3), \quad (1.41)$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} \Sigma(1, 2) &= -i \int W(5, 1^+) G'(1, 4) [\partial G'^{-1}(4, 2)/\partial V_H(5)] d(4, 5) \\ &= -i \int G'(1, 3) [\partial G'^{-1}(3, 2)/\partial V_H(4)] W(4, 1^+) d(3, 4) \\ &= i \int G'(1, 3) \Gamma(3, 2, 4) W(4, 1^+) d(3, 4), \end{aligned} \quad (1.42)$$

où nous définissons $\Gamma(3, 2, 4) = -[\partial G'^{-1}(3, 2)/\partial V_H(4)]$, la fonction de vertex. Nous avons maintenant exprimé Σ en termes de W , ce que nous voulions; ceci est l'équation principale de Hedin. Plus loin, nous verrons que Γ se prête bien à une approximation (tout comme l'équation 1.39), et ceci est la raison pour laquelle nous allons aussi exprimer W en termes de Γ . À l'aide de (1.34), de (1.41) et de la définition

de ϵ^{-1} nous avons :

$$\begin{aligned}
W(1,2) &= \int \left[\delta(1,3) - i \int v(1,4) \frac{\partial G'(4,4^+)}{\partial \omega(3)} d(4) \right] v(3,2) d(3) \\
&= v(1,2) - i \int v(1,4) \frac{\partial G'(4,4^+)}{\partial V_H(5)} \frac{\partial V_H(5)}{\partial \omega(3)} v(3,2) d(3,4,5) \\
&= v(1,2) - i \int v(1,4) \frac{\partial G'(4,4^+)}{\partial V_H(5)} W(5,2) d(4,5) \\
&= v(1,2) + \int v(1,4) P(4,5) W(5,2) d(4,5), \tag{1.43}
\end{aligned}$$

où $P(4,5) = -i \partial G'(4,4^+) / \partial V_H(5) = \partial \rho(4) / \partial V_H(5)$ est la polarisabilité du système. Avant de continuer, remarquons que nous n'avons plus besoin du potentiel externe ω , puisque nous avons notre expression pour W . Nous pouvons donc mettre $\omega = 0$. G' redevient alors G et V_H le potentiel de Hartree. Continuons maintenant avec P :

$$\begin{aligned}
P(1,2) &= -i \partial G(1,1^+) / \partial V_H(2) \\
&= i \int G(1,3) [\partial G^{-1}(3,4) / \partial V_H(2)] G(4,1^+) d(3,4) \\
&= -i \int G(1,3) \Gamma(3,4,2) G(4,1^+) d(3,4). \tag{1.44}
\end{aligned}$$

Pour Γ , nous avons, à partir de l'équation (1.38) :

$$\begin{aligned}
\Gamma(1,2,3) &= - [\partial G^{-1}(1,2) / \partial V_H(3)] \\
&= \delta(1,2) \delta(1,3) + \frac{\partial \Sigma(1,2)}{\partial V_H(3)} \\
&= \delta(1,2) \delta(1,3) + \int \frac{\partial \Sigma(1,2)}{\partial G(4,5)} \frac{\partial G(4,5)}{V_H(3)} d(4,5) \\
&= \delta(1,2) \delta(1,3) + \int \frac{\partial \Sigma(1,2)}{\partial G(4,5)} G(4,6) \Gamma(6,7,3) G(7,5) d(4,5,6,7). \tag{1.45}
\end{aligned}$$

Il ne nous manque qu'une seule équation : celle pour G . Parfois, elle est identifiée comme notre équation (1.38). Nous allons plutôt utiliser une forme différente, qui se prêtera mieux à une approximation que nous ferons. Si nous définissons G_0 comme la solution à l'équation (1.20) lorsque $\Sigma = 0$, nous pouvons alors exprimer G en termes de G_0 :

$$G(1,2) = G_0(1,2) + \int G_0(1,3) \Sigma(3,4) G(4,2) d(3,4); \tag{1.46}$$

il n'y a qu'à remplacer dans (1.20) pour le voir.

1.5 Les équations de Hedin

Nous avons maintenant dérivé toutes les équations auto-consistantes de Hedin, correspondantes à une expansion de Σ en termes de l'interaction écrantée. Ces

équations sont les équations (1.42),(1.43),(1.44), (1.45) et (1.46), soient

$$\Sigma(1,2) = i \int G(1,3)\Gamma(3,2,4)W(4,1^+)d(3,4) \quad (1.47)$$

$$W(1,2) = v(1,2) + \int v(1,3)P(3,4)W(4,2)d(3,4) \quad (1.48)$$

$$P(1,2) = -i \int G(1,3)\Gamma(3,4,2)G(4,1^+)d(3,4) \quad (1.49)$$

$$\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(1,3) + \int \frac{\partial \Sigma(1,2)}{\partial G(4,5)} G(4,6)\Gamma(6,7,3)G(7,5)d(4,5,6,7) \quad (1.50)$$

$$G(1,2) = G_0(1,2) + \int G_0(1,3)\Sigma(3,4)G(4,2)d(3,4). \quad (1.51)$$

Pour les résoudre, nous voyons que nous pouvons procéder de manière itérative : nous commençons par prendre $\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(1,3)$, ensuite nous résolvons (de manière auto-consistante) pour Σ et G , que nous utilisons dans l'équation de Γ , et ainsi de suite. Dans notre cas nous allons nous arrêter à une seule itération, faisant ainsi l'approximation GW.

1.6 L'approximation GW : la première itération dans la résolution des équations de Hedin

L'une des approximations les plus utilisées aux équations de Hedin est l'approximation GW, qui est près de celle que nous emploierons. Voyons ce dont il s'agit. En prenant $\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(1,3)$ nous obtenons :

$$P(1,2) = -iG(1,2)G(2,1^+) \quad (1.52)$$

$$W(1,2) = v(1,2) - i \int v(1,3)G(3,4)G(4,3^+)W(4,2)d(3,4) \quad (1.53)$$

$$\Sigma(1,2) = iG(1,2)W(2,1^+). \quad (1.54)$$

Ces équations sont très révélatrices sur l'approximation que nous venons de faire. La forme de $P(1,2)$ constitue ce qui est appelée la *Random Phase Approximation* ou la RPA. Pour $\Sigma(1,2)$, nous voyons une grande similarité avec la technique de Hartree-Fock : dans celle-ci nous avons $\Sigma(1,2) = iG(1,2)v(2,1^+)$. Ainsi, nous avons une amélioration de HF : au lieu de considérer l'échange seulement, nous considérons l'échange écranté par le système.

Par contre, encore sous cette forme, il est assez difficile de faire un calcul auto-consistant. Bien qu'ici nous pouvons procéder de manière similaire qu'en HF, il ne

faut pas oublier que nous avons besoin de l'interaction écrantée $W(1,2)$, qui est très longue à calculer. De procéder de manière auto-consistante nous oblige alors à calculer à plusieurs reprises $W(1,2)$ ce qui rend le calcul très long. De plus, il est remarqué que de procéder ainsi ne donne pas des résultats tellement satisfaisants comparés aux résultats expérimentaux, et ce, pour des raisons que nous ne nous aventurerons pas à expliquer ici. Il existe une manière bien plus simple de faire le calcul, et qui donne de meilleurs résultats : l'approximation G_0W_0 . Mais pour pouvoir aborder cette approximation nous devons en premier lieu voir l'équation de mouvement des quasiparticules, ce que nous faisons dans la prochaine section.

1.7 Équation de mouvement des quasiparticules et leurs énergies

Il est important d'introduire le concept de quasiparticules à ce point-ci étant donné qu'elles permettent de faire le pont avec d'autres techniques n'utilisant pas la fonction de Green mais plutôt des fonctions d'ondes, comme la DFT par exemple, et que nous aurons besoin de telles techniques pour l'approximation G_0W_0 . Les quasiparticules que nous allons considérer correspondent à des électrons supplémentaires ou des trous du système, entourés de leurs nuages de charges opposées mues par l'interaction électromagnétique. Pour une très bonne introduction au concept de quasiparticules, nous référons le lecteur au livre de Mattuck^[11]. Ici nous nous limiterons simplement aux équations qui nous seront utiles.

Partons d'abord de la définition de la fonction de Green (1.17),

$$G(x, t, x', t') = -i \langle N | \psi(x, t) \psi^\dagger(x', t') | N \rangle \Theta(t - t') \\ + i \langle N | \psi^\dagger(x', t') \psi(x, t) | N \rangle \Theta(t' - t),$$

ou bien

$$G(x, x', t - t') = -i \langle N | \psi(x) e^{-i(H - E_N)(t - t')} \psi^\dagger(x') | N \rangle \Theta(t - t') \\ + i \langle N | \psi^\dagger(x') e^{i(H - E_N)(t - t')} \psi(x) | N \rangle \Theta(t' - t), \quad (1.55)$$

puisque H est indépendant du temps.

Maintenant en introduisant les ensembles d'états complets de H pour $(N + 1)$ particules dans le terme avec $\Theta(t - t')$, et pour $(N - 1)$ particules dans l'autre, nous

obtenons :

$$G(x, x', \tau) = -i \sum_s f_s(x) f_s^*(x') e^{-i\epsilon_s \tau} \{ \Theta(\tau) \Theta(\epsilon_s - \mu) - \Theta(-\tau) \Theta(\mu - \epsilon_s) \}, \quad (1.56)$$

avec

$$\begin{aligned} f_s(x) &= \langle N | \psi(x) | N+1, s \rangle, & \epsilon_s &= E_{N+1, s} - E_N \quad \text{pour } \epsilon_s \geq \mu \\ f_s(x) &= \langle N-1, s | \psi(x) | N \rangle, & \epsilon_s &= E_N - E_{N-1, s} \quad \text{pour } \epsilon_s < \mu, \end{aligned} \quad (1.57)$$

où $\tau = t - t'$ et μ est le potentiel chimique.

Par transformée de Fourier à l'espace des fréquences, nous obtenons :

$$\begin{aligned} G(x, x', \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} G(x, x', \tau) e^{i\omega \tau} d\tau \\ &= \sum_s f_s(x) f_s^*(x') \left\{ -i \Theta(\epsilon_s - \mu) \int_0^{\infty} e^{i(\omega - \epsilon_s) \tau} d\tau \right. \\ &\quad \left. + i \Theta(\mu - \epsilon_s) \int_{-\infty}^0 e^{i(\omega - \epsilon_s) \tau} d\tau \right\}. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Puisque les exponentielles ne convergent pas, nous modifions très légèrement le parcours d'intégration ainsi :

$$\begin{aligned} \tau &\rightarrow \tau + i\delta & \text{lorsque } \tau > 0, \\ \tau &\rightarrow \tau - i\delta & \text{lorsque } \tau < 0, \end{aligned} \quad (1.59)$$

où δ est infinitésimal. Ainsi nous obtenons

$$G(x, x', \omega) = \sum_s \frac{f_s(x) f_s^*(x')}{\omega - \epsilon_s + i\delta \text{sgn}(\epsilon_s - \mu)}. \quad (1.60)$$

En remplaçant cette forme dans l'équation du mouvement de la fonction de Green nous allons voir que ce sont les $f_s(x)$ qui correspondent à des quasiparticules. Nous avons de l'équation (1.20) :

$$\begin{aligned} &[i(\partial/\partial t) - h(x) - V_H(x, t)] G(x, x', \tau) \\ &- \int \Sigma(x, x'', t - t'') G(x'', x', t'' - t') dx'' dt'' = \delta(x, x') \delta(\tau) \\ &= [i(\partial/\partial \tau) - h(x) - V_H(x)] G(x, x', \tau) \\ &- \int \Sigma(x, x'', \tau - \tau') G(x'', x', \tau') dx'' d\tau' = \delta(x, x') \delta(\tau), \end{aligned} \quad (1.61)$$

où $\tau' = t'' - t'$. Ici V_H ne dépend plus du temps, par hypothèse que H ne dépend

pas du temps, donc G non plus.

En passant à l'espace réciproque nous obtenons :

$$(\omega - h(x) - V_H(x))G(x, x', \omega) - \int \Sigma(x, x'', \omega)G(x'', x', \omega)dx'' = \delta(x, x'). \quad (1.62)$$

Ici nous allons utiliser le fait que les $f_s(x)$ forment un ensemble complet : en effet nous avons

$$\sum_s f_s(x)f_s^*(x') = \langle N | \psi(x)\psi^\dagger(x') + \psi^\dagger(x')\psi(x) | N \rangle = \delta(x, x'), \quad (1.63)$$

où nous avons utilisé la complétude des états pour $(N+1)$ et $(N-1)$ particules, et ensuite la relation d'anticommutation (1.13).

De cela nous obtenons dans l'équation pour la fonction de Green

$$\sum_s \left[(\omega - h(x) - V_H(x)) \frac{f_s(x)f_s^*(x')}{\omega - \epsilon_s + i\delta \text{sgn}(\epsilon_s - \mu)} - \int \Sigma(x, x'', \omega) \frac{f_s(x'')f_s^*(x')}{\omega - \epsilon_s + i\delta \text{sgn}(\epsilon_s - \mu)} dx'' \right] = \sum_s f_s(x)f_s^*(x'). \quad (1.64)$$

Maintenant, si nous regardons ce qui se passe aux énergies des quasiparticules ($\omega = \epsilon_s$), seul un des termes de la somme reste, et nous obtenons :

$$(h(x) + V_H(x)) f_s(x) + \int \Sigma(x, x'', \omega = \epsilon_s) f_s(x'') dx'' = \epsilon_s f_s(x). \quad (1.65)$$

qui est l'équation de mouvement des quasiparticules. Nous voyons qu'elle ressemble beaucoup aux équations de la DFT ou de HF, ce qui nous permettra de faire un pont avec ces techniques.

Comme mentionné à la fin de la section 1.3, avec cette équation il est plus facile d'interpréter Σ . Les termes $h(x) + V_H(x)$ nous donnent l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction avec les noyaux et avec la densité électronique de l'état fondamental du système. Ainsi, Σ contient tout le reste des effets : l'énergie d'échange et la corrélation de la particule supplémentaire avec le système.

1.8 L'approximation G_0W_0 : combinaison entre GW et d'autres techniques *ab initio*

Comme nous avons indiqué précédemment, la difficulté avec l'approximation GW est de faire le calcul auto-consistant. Ainsi nous voulons une façon de ne

faire qu'un seul calcul, ce que nous faisons en ne calculant qu'une seule fois la fonction $G(1,2)$. Le mieux que nous pouvons faire est donc de l'approximer par la fonction $G(1,2)$ provenant d'un autre calcul optimisant les fonctions d'onde, que nous dénotons par $G_0(1,2)$ (attention de ne pas confondre avec la définition à la fin de la section 1.4, où $\Sigma = 0$.) Cet autre calcul est souvent de type HF ou de type DFT, c'est-à-dire dans lequel nous avons $\Sigma(1,2) = iG(1,2)v(2,1^+)$ ou bien $\Sigma(1,2) = \delta(1,2)V_{xc}(r_1)$, où V_{xc} est un opérateur. (Nous allons poursuivre le déroulement seulement avec la DFT puisque c'est avec celle-ci que les calculs GW ont été effectués pendant mes études de maitrise.)

La façon formelle de procéder est donc comme suit : ayant les équations du mouvement

$$[h(x) + V_H(x)] f_i(x) + \int \Sigma(x, x'', \omega = \epsilon_i) f_i(x'') dx'' = \epsilon_i f_i(x) \quad \text{éq. quasiparticules (1.66)}$$

$$[h(x) + V_H(x)] \psi_i^{\text{DFT}}(x) + V_{xc}(r) \psi_i^{\text{DFT}}(x) = \epsilon_i^{\text{DFT}} \psi_i^{\text{DFT}}(x) \quad \text{éq. KS, (1.67)}$$

nous calculons les 1^{res} corrections GW aux énergies DFT par la théorie des perturbations :

$$\epsilon_i \approx \epsilon_i^{\text{DFT}} + \left\langle \psi_i^{\text{DFT}} \left| \Sigma(x, x', \omega = \epsilon_i) - V_{xc}(r) \right| \psi_i^{\text{DFT}} \right\rangle, \quad (1.68)$$

que nous limitons en fait à :⁷

$$\epsilon_i^{\text{G}_0\text{W}_0} = \epsilon_i^{\text{DFT}} + \left\langle \psi_i^{\text{DFT}} \left| \Sigma^{\text{G}_0\text{W}_0}(x, x', \omega = \epsilon_i^{\text{G}_0\text{W}_0}) - V_{xc}(r) \right| \psi_i^{\text{DFT}} \right\rangle. \quad (1.69)$$

Puisque nous nous contentons de G_0 au lieu de G , parmi les contributions à l'énergie dans l'équation (1.66), nous ne pouvons pas obtenir des énergies cinétique et d'Hartree plus précises que celles fournies par le calcul DFT. Ainsi, (1.69) est pour nous la meilleure approximation possible.

Mais comme nous ne voulons pas faire de calculs auto-consistants ici non plus, pour trouver $\epsilon_i^{\text{G}_0\text{W}_0}$, nous linéarisons :

$$\epsilon_i^{\text{G}_0\text{W}_0} = \epsilon_i^{\text{DFT}} + Z_i \left\langle \psi_i^{\text{DFT}} \left| \Sigma^{\text{G}_0\text{W}_0}(x, x', \omega = \epsilon_i^{\text{DFT}}) - V_{xc}(r) \right| \psi_i^{\text{DFT}} \right\rangle, \quad (1.70)$$

où $Z_i = \left(1 - \frac{d \left\langle \psi_i^{\text{DFT}} \left| \Sigma^{\text{G}_0\text{W}_0}(\omega) \right| \psi_i^{\text{DFT}} \right\rangle}{d\omega} \Big|_{\omega = \epsilon_i^{\text{DFT}}} \right)^{-1}$ est calculé numériquement en faisant une régression linéaire de $\left\langle \psi_i^{\text{DFT}} \left| \Sigma^{\text{G}_0\text{W}_0}(\omega) \right| \psi_i^{\text{DFT}} \right\rangle$ pour différentes valeurs de ω

⁷Puisque nous utilisons G_0 pour évaluer W , nous écrivons W_0 .

autour de ϵ_i^{DFT} .

C'est avec cette équation que nous calculerons les énergies des bandes dans ce mémoire, et nous allons maintenant voir comment l'évaluer.

1.9 Calcul des corrections $G_0 W_0$ aux énergies des bandes

Pour évaluer l'équation (1.70), nous avons comme ingrédients : les états ψ_i^{DFT} et les énergies ϵ_i^{DFT} . Voyons comment s'exprime $\Sigma^{G_0 W_0}$ avec ceux-ci. Nous avons :

$$\begin{aligned}\Sigma^{G_0 W_0}(x, t, x', t') &= i G_0(x, t, x', t') W_0(x', t', x, t^+) \\ &= \Sigma^{G_0 W_0}(x, x', t - t') = i G_0(x, x', t - t') W_0(x', x, -(t - t')^+),\end{aligned}\quad (1.71)$$

par invariance dans le temps. Ainsi nous avons pour la transformée de Fourier :

$$\begin{aligned}\Sigma^{G_0 W_0}(x, x', \omega) &= i \int d\tau e^{i\omega\tau} G_0(x, x', \tau) W_0(x', x, -\tau^+) \\ &= i \int d\tau d\tau' e^{i\omega\tau} G_0(x, x', \tau) \delta(\tau' - \tau^+) W_0(x', x, -\tau') \\ &= \frac{i}{2\pi} \int d\omega' d\tau d\tau' e^{i\omega\tau} G_0(x, x', \tau) e^{i\omega'(\tau' - \tau^+)} W_0(x', x, -\tau') \\ &= \frac{i}{2\pi} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} \int d\tau e^{i(\omega - \omega')\tau} G_0(x, x', \tau) \int d\tau' e^{i\omega'\tau'} W_0(x', x, -\tau') \\ &= \frac{i}{2\pi} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} G_0(x, x', \omega - \omega') W_0(x', x, -\omega').\end{aligned}\quad (1.72)$$

1.9.1 Forme de G_0

La forme de G_0 se trouve aisément avec l'équation (1.65). Lorsque nous remplaçons dans celle-ci $\Sigma(x, x', \omega)$ par

$$\Sigma^{\text{DFT}}(x, x', \omega) = \delta(x, x') V_{xc}(x), \quad (1.73)$$

nous obtenons alors l'équation du mouvement de la DFT. Ainsi nous avons :

$$\begin{aligned}f_s(x) &= \psi_i^{\text{DFT}}(x) \\ \epsilon_s &= \epsilon_i^{\text{DFT}}.\end{aligned}$$

La forme de $G_0(x, x', \omega)$ est alors :

$$G_0(x, x', \omega) = \sum_i \frac{\psi_i^{\text{DFT}}(x) \psi_i^{\text{DFT}*}(x')}{\omega - \epsilon_i^{\text{DFT}} + i\delta \text{sgn}(\epsilon_i^{\text{DFT}} - \mu)}. \quad (1.74)$$

1.9.2 Calcul de $W_0(x, x', \omega)$ via ϵ^{-1} , la polarisabilité $P(x, x', \omega)$, et le modèle généralisé de plasmon à un pôle

Nous n'allons pas utiliser l'équation (1.48) car elle est implicite pour W . Nous allons plutôt utiliser (1.41), et trouver une façon de calculer $\epsilon^{-1}(x, x', \omega)$.

Si nous l'évaluons nous obtenons⁸

$$\begin{aligned}\epsilon^{-1}(x, x', \bar{\omega}) &= [\partial V_H(x) / \partial \omega(x', \bar{\omega})] \\ &= \delta(x, x') - i \int v(x, x'') \frac{\partial G'(x'', t'', x'', t''+)}{\partial \omega(x', \bar{\omega})} dx'' \\ &= \delta(x, x') + \int v(x, x'') \frac{\partial \rho(x'')}{\partial \omega(x', \bar{\omega})} dx''.\end{aligned}\quad (1.75)$$

En se souvenant de la définition pour la polarisabilité (1.43), nous faisons :

$$\begin{aligned}\epsilon^{-1}(x, x', \bar{\omega}) &= \delta(x, x') + \int v(x, x'') \frac{\partial \rho(x'')}{\partial V_H(x''', \bar{\omega})} \frac{\partial V_H(x''', \bar{\omega})}{\partial \omega(x', \bar{\omega})} dx''' dx'' \\ &= \delta(x, x') + \int v(x, x'') P(x'', x''', \bar{\omega}) \epsilon^{-1}(x''', x', \bar{\omega}) dx''' dx''\end{aligned}$$

ou bien

$$\epsilon^{-1} = 1 + vP\epsilon^{-1}.\quad (1.76)$$

Dans cette équation implicite, tous les termes sont calculables. Pour obtenir une équation explicite, nous devons multiplier par ϵ :

$$\begin{aligned}\epsilon &= 1 - vP \\ \text{ou bien } \epsilon(x, x', \bar{\omega}) &= \delta(x, x') - \int v(x, x'') P(x'', x', \bar{\omega}) dx''.\end{aligned}\quad (1.77)$$

Ainsi nous calculerons ϵ et nous l'inverserons pour calculer W .⁹

⁸Attention à la notation : pour le calcul qui suit nous allons utiliser ω pour le potentiel et $\bar{\omega}$ pour la fréquence (ou la transformée de Fourier du temps).

⁹Il aurait été possible d'utiliser le même procédé pour le calcul de W directement : En ayant $W = v + vPW$ nous obtiendrions $W^{-1} = v^{-1} - P$. Nous pourrions alors inverser W^{-1} pour trouver W . L'avantage d'utiliser ϵ^{-1} est que nous pourrions approximer sa dépendance en fréquence par le modèle généralisé de plasmon à un pôle, comme nous verrons plus loin.

Pour $P(x, x', \omega)$ nous avons :

$$\begin{aligned}
P(x, x', t - t') &= -iG_0(x, x', t - t')G_0(x', x, t' - t^+) \quad (1.78) \\
P(x, x', \omega) &= \frac{-i}{2\pi} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} G_0(x, x', \omega - \omega') G_0(x', x, -\omega') \\
&= \frac{-i}{2\pi} \sum_{i,j} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} \frac{\psi_i^{\text{DFT}}(x) \psi_i^{\text{DFT}*}(x')}{\omega - \omega' - \epsilon_i^{\text{DFT}} + i\delta \operatorname{sgn}(\epsilon_i^{\text{DFT}} - \mu)} \frac{\psi_j^{\text{DFT}}(x') \psi_j^{\text{DFT}*}(x)}{-\omega' - \epsilon_j^{\text{DFT}} + i\delta \operatorname{sgn}(\epsilon_j^{\text{DFT}} - \mu)} \\
&= \frac{-i}{2\pi} \sum_{i,j} \int d\omega' e^{i\eta\omega'} \frac{\psi_i^{\text{DFT}}(x) \psi_i^{\text{DFT}*}(x')}{\omega + \omega' - \epsilon_i^{\text{DFT}} + i\delta \operatorname{sgn}(\epsilon_i^{\text{DFT}} - \mu)} \frac{\psi_j^{\text{DFT}}(x') \psi_j^{\text{DFT}*}(x)}{+\omega' - \epsilon_j^{\text{DFT}} + i\delta \operatorname{sgn}(\epsilon_j^{\text{DFT}} - \mu)}.
\end{aligned}$$

Grâce à l'exponentielle nous pouvons refermer le parcours par le demi-plan complexe supérieur. Nous obtenons, en négligeant les δ car ils ne nous servent plus :

$$\begin{aligned}
P(x, x', \omega) &= \sum_{i,j} (\psi_i^{\text{DFT}}(x) \psi_i^{\text{DFT}*}(x') \psi_j^{\text{DFT}}(x') \psi_j^{\text{DFT}*}(x)) \times \\
&\quad \left(\frac{f_i}{-\omega + \epsilon_i^{\text{DFT}} - \epsilon_j^{\text{DFT}}} + \frac{f_j}{\omega - (\epsilon_i^{\text{DFT}} - \epsilon_j^{\text{DFT}})} \right) \\
&= \sum_{i,j} (f_i - f_j) \frac{\psi_i^{\text{DFT}}(x) \psi_i^{\text{DFT}*}(x') \psi_j^{\text{DFT}}(x') \psi_j^{\text{DFT}*}(x)}{\omega - \omega_{ij}}, \quad (1.79)
\end{aligned}$$

où f_i est le nombre d'occupation de l'état i , et $\omega_{ij} = \epsilon_i^{\text{DFT}} - \epsilon_j^{\text{DFT}}$.

Avec ce résultat pour la polarisation $P(x, x', \omega)$, il est désormais possible de calculer la matrice diélectrique $\epsilon(x, x', \omega)$ et de l'inverser pour obtenir $\epsilon^{-1}(x, x', \omega)$. Encore ici, nous faisons face à deux difficultés computationnelles pour l'inversion de matrice : d'abord $\epsilon(x, x', \omega)$ n'est pas symétrique, et deuxièmement il est très difficile de garder ω variable. Ainsi, nous allons écrire $\epsilon(x, x', \omega)$ de façon symétrique, et nous allons modéliser la dépendance en fréquence de $\epsilon^{-1}(x, x', \omega)$. Ce modèle, qui fut proposé par Hybertsen et Louie^[14] s'appelle le modèle généralisé de plasmon à un pôle (*Generalized Single Plasmon Pole Model*).

Étant donné que dans la prochaine section nous allons tout transformer à l'espace réciproque, nous allons tout de suite travailler ainsi. D'abord pour la symétrisation nous faisons :

$$\begin{aligned}
\epsilon(k, k', \omega) &= \delta(k, k') - v(k)P(k, k', \omega) \\
&= \left(\delta(k, k') - \frac{4\pi}{k^2} P(k, k', \omega) \right) \frac{k}{k'} \frac{k'}{k} \\
&= \left(\delta(k, k') - \frac{4\pi}{kk'} P(k, k', \omega) \right) \frac{k'}{k} \\
&= \bar{\epsilon}(k, k', \omega) \frac{k'}{k}, \quad (1.80)
\end{aligned}$$

où, étant donné que $P(k, k', \omega)$ est symétrique¹⁰, $\bar{\epsilon}(k, k', \omega)$ l'est également.

Nous avons pour l'inverse :

$$\epsilon^{-1}(k, k', \omega) = \bar{\epsilon}^{-1}(k, k', \omega) \frac{k'}{k}, \quad (1.81)$$

ce que nous pouvons vérifier en multipliant.

Nous voyons donc ici qu'il est facile de calculer ϵ^{-1} en utilisant $\bar{\epsilon}^{-1}$. Maintenant, pour modéliser la dépendance en fréquence nous utilisons le modèle généralisé de plasmon à un pôle :¹¹

$$\bar{\epsilon}^{-1}(k, k', \omega) = \delta(k, k') + \frac{\Omega^2(k, k')}{\omega^2 - (\tilde{\omega}(k, k') - i\eta)^2}, \quad (1.82)$$

où $\Omega(k, k')$ et $\tilde{\omega}(k, k')$ sont deux paramètres à déterminer. Pour cela il nous faut, pour chaque couple (k, k') , calculer $\bar{\epsilon}^{-1}$ à deux fréquences et fixer ainsi les deux paramètres pour le couple (k, k') en particulier. Nous avons ainsi une approximation pour toutes les fréquences. Les deux fréquences utilisées sont $\omega = 0$, soit en statique, et $\omega \simeq i\omega_p$, soit autour de i *fréquence_plasma. En pratique, il ne sera pas nécessaire que cette dernière fréquence soit déterminée précisément. Elle pourra être fixée à l'avance pour le type de matériau étudié.

Par de l'algèbre simple nous trouvons que

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}^2(k, k') &= \left[\frac{\bar{\epsilon}^{-1}(k, k', 0) - \delta(k, k')}{\bar{\epsilon}^{-1}(k, k', 0) - \bar{\epsilon}^{-1}(k, k', i\omega_p)} - 1 \right] \omega_p^2 \\ \Omega^2(k, k') &= (\delta(k, k') - \bar{\epsilon}^{-1}(k, k', 0)) \tilde{\omega}^2(k, k'), \end{aligned} \quad (1.83)$$

où nous avons négligé les $i\eta$.

¹⁰Nous pouvons le voir à partir de l'équation (1.78). Pour le t^+ , en effectuant la transformée de Fourier nous voyons qu'il n'affecte pas la symétrie.

¹¹L'hypothèse menant à cette forme est basée sur l'observation connue que la partie imaginaire de W est caractérisée par un fort pic à la fréquence de plasma. Nous supposons alors que la partie imaginaire de chaque composante de ϵ^{-1} est un pic. Ceci mène à la forme réelle qui suit. Voir ^[14] ou la section 3.3 de ^[10].

1.9.3 Calcul de l'énergie-propre $\langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma^{G_0 W_0}(x, x', \omega) | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle$

Nous y voilà enfin : nous avons ce qu'il nous faut pour calculer la correction $G_0 W_0$ aux bandes d'énergies. Nous avons donc¹²

$$\begin{aligned} \langle \psi_j^{\text{DFT}} | \Sigma^{G_0 W_0}(x, x', \omega) | \psi_j^{\text{DFT}} \rangle &= \int \psi_j^{\dagger \text{DFT}}(x) \Sigma^{G_0 W_0}(x, x', \omega) \psi_j^{\text{DFT}}(x') dx dx' \\ &= \frac{i}{2\pi} \int e^{-i\eta\omega'} \psi_j^{\dagger \text{DFT}}(x) G_0(x, x', \omega - \omega') W_0(x, x', \omega') \psi_j^{\text{DFT}}(x') d(x x' \omega'), \end{aligned}$$

où nous avons utilisé le fait que $W_0(1,2)$ est symétrique. C'est le cas puisque nous avons $W_0(k, k', \omega) = \bar{\epsilon}^{-1}(k, k', \omega) \frac{4\pi}{kk'}$ avec $\bar{\epsilon}$ symétrique.

Nous passons maintenant à l'espace réciproque :¹³

$$\begin{aligned} &\langle \psi_j^{\text{DFT}} | \Sigma^{G_0 W_0}(x, x', \omega) | \psi_j^{\text{DFT}} \rangle \\ &= \frac{i}{2\pi} \int d(x x' \omega') e^{-i\eta\omega'} \mathfrak{F}_{k,k'}^{-1} \left\{ \mathfrak{F}_{\bar{r},\bar{r}'} \left[\psi_j^{\dagger \text{DFT}}(\bar{x}) G_0(\bar{x}, \bar{x}', \omega - \omega') \psi_j^{\text{DFT}}(\bar{x}') W_0(\bar{x}, \bar{x}', \omega') \right] (k, k') \right\} (r, r') \\ &= \frac{i}{2\pi} \int d(x x' \omega') e^{-i\eta\omega'} \mathfrak{F}_{k,k'}^{-1} \left\{ \int d(\kappa \kappa') \mathfrak{F}_{\bar{r},\bar{r}'} \left[\psi_j^{\dagger \text{DFT}}(\bar{x}) G_0(\bar{x}, \bar{x}', \omega - \omega') \psi_j^{\text{DFT}}(\bar{x}') \right] (\kappa, \kappa') \right. \\ &\quad \left. W_0(k - \kappa, k' - \kappa', \omega') \right\} (r, r') \quad (\text{Th. de convolution}) \\ &= \frac{i}{(2\pi)^7} \int d(x x' k k' \kappa \kappa' \bar{r} \bar{r}' \omega') e^{-i\eta\omega'} e^{i(k\bar{r} - k'\bar{r}' - \kappa\bar{r} + \kappa'\bar{r}')} \psi_j^{\dagger \text{DFT}}(\bar{x}) G_0(\bar{x}, \bar{x}', \omega - \omega') \psi_j^{\text{DFT}}(\bar{x}') \\ &\quad W_0(k - \kappa, k' - \kappa', \omega') \quad (\text{On exprime les tr. de Fourier}) \\ &= \frac{i}{2\pi} \int d(k k' \kappa \kappa' \bar{r} \bar{r}' \omega') e^{-i\eta\omega'} e^{i(-\kappa\bar{r} + \kappa'\bar{r}')} \delta(k) \delta(k') \psi_j^{\dagger \text{DFT}}(\bar{r}) G_0(\bar{r}, \bar{r}', \omega - \omega') \psi_j^{\text{DFT}}(\bar{r}') \\ &\quad W_0(k - \kappa, k' - \kappa', \omega') \quad (\text{On intègre sur } x, x') \\ &= \frac{i}{2\pi} \int d(\kappa \kappa' \bar{r} \bar{r}' \omega') e^{-i\eta\omega'} e^{i(-\kappa\bar{r} + \kappa'\bar{r}')} \psi_j^{\dagger \text{DFT}}(\bar{r}) G_0(\bar{r}, \bar{r}', \omega - \omega') \psi_j^{\text{DFT}}(\bar{r}') W_0(-\kappa, -\kappa', \omega') \quad (\text{On int. } k, k') \\ &= \frac{i}{2\pi} \int d(\kappa \kappa' \bar{r} \bar{r}' \omega') e^{-i\eta\omega'} e^{i(\kappa\bar{r} - \kappa'\bar{r}')} \psi_j^{\dagger \text{DFT}}(\bar{r}) G_0(\bar{r}, \bar{r}', \omega - \omega') \psi_j^{\text{DFT}}(\bar{r}') W_0(\kappa, \kappa', \omega') \quad (\text{Ch. de var.}). \end{aligned}$$

Dans notre cas, nous travaillerons avec des systèmes périodiques et nous allons donc utiliser la zone de Brillouin pour l'intégration dans l'espace réciproque. D'abord nous avons certainement :

$$\begin{aligned} &= \frac{i}{2\pi} \int_{BZ} d(qq') \int d(\bar{r}\bar{r}'\omega') e^{-i\eta\omega'} \sum_{G,G'} e^{i((q+G)\bar{r} - (q'+G')\bar{r}')} \psi_j^{\dagger \text{DFT}}(\bar{r}) G_0(\bar{r}, \bar{r}', \omega - \omega') \psi_j^{\text{DFT}}(\bar{r}') \\ &\quad W_0(q + G, q' + G', \omega'), \end{aligned}$$

où G, G' sont des vecteurs du réseau réciproque.

Maintenant, étant donné que W_0 est aussi périodique (nous avons que

¹²Nous allons noter $dx dy \dots$ comme $d(xy \dots)$.

¹³Attention à la convention utilisée pour les transformées de Fourier, qui est différente pour r et pour r' . La raison est pour simplifier l'apparence des équations.

$W_0(r + R, r' + R, \omega) = W_0(r, r', \omega)$), sa transformée de Fourier prend la forme (voir en annexe IV pour une courte démonstration) :

$$W_0(q + G, q' + G', \omega') = W_0(q + G, q + G', \omega')\delta(q, q'). \quad (1.84)$$

Ce qui nous amène à :

$$\begin{aligned} &= \frac{i}{2\pi} \int_{BZ} dq \int d(\tilde{r}\tilde{r}'\omega') e^{-i\eta\omega'} \sum_{G, G'} e^{i((q+G)\tilde{r} - (q+G')\tilde{r}')} \psi_j^{\dagger\text{DFT}}(\tilde{r}) G_0(\tilde{r}, \tilde{r}', \omega - \omega') \psi_j^{\text{DFT}}(\tilde{r}') \\ & \quad W_0(q + G, q + G', \omega'). \end{aligned}$$

Nous continuons en exprimant G_0 :

$$\begin{aligned} &= \frac{i}{2\pi} \sum_i \sum_{G, G'} \int_{BZ} dq \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} \frac{1}{\omega - \omega' - \epsilon_i^{\text{DFT}} + i\delta \text{sgn}(\epsilon_i^{\text{DFT}} - \mu)} \int d\tilde{r} e^{i(q+G)\tilde{r}} \psi_j^{\text{DFT}*}(\tilde{r}) \psi_i^{\text{DFT}}(\tilde{r}) \\ & \quad \int d\tilde{r}' e^{-i(q+G')\tilde{r}'} \psi_i^{\text{DFT}*}(\tilde{r}') \psi_j^{\text{DFT}}(\tilde{r}') W_0(q + G, q + G', \omega'). \end{aligned} \quad (1.85)$$

Dans la 3^{ième} intégrale, nous calculons la transformée de Fourier d'une fonction périodique sur le cristal étudié, selon les conditions aux frontières de Born-Von Karman. Ainsi, la transformée de Fourier devient une série de Fourier, et nous avons $\frac{1}{V_{\text{crist}}} \sum_{q \in BZ} \sum_{G, G'}$ au lieu de $\int_{BZ} dq \sum_{G, G'}$. Ensuite, à cause de la périodicité cristalline, les états du système sont des fonctions de Bloch : $\psi_i^{\text{DFT}}(\tilde{x}) = e^{ik_i\tilde{x}} u_i(\tilde{x})$, où k_i est le vecteur réciproque associé à l'état i , et $u_i(\tilde{x})$ est une fonction avec la même période que le cristal. À cause de cette forme nous obtenons que

$$\begin{aligned} \int d\tilde{r} e^{-i(q+G)\tilde{r}} \psi_i^{\text{DFT}*}(\tilde{r}) \psi_j^{\text{DFT}}(\tilde{r}) &= \delta(q - q_{ij}) \int d\tilde{r} e^{-iG\tilde{r}} u_{ij}^{\text{DFT}}(\tilde{r}) \equiv \rho_{ij}(q + G) \\ \text{où } q_{ij} &\equiv k_j - k_i, \quad u_{ij}(r) \equiv u_i(r)u_j(r). \end{aligned} \quad (1.86)$$

En utilisant ces deux dernières remarques, nous réécrivons (1.85) :

$$\begin{aligned} &= \frac{i}{2\pi V_{\text{crist}}} \sum_i \sum_{G, G'} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} \frac{\rho_{ij}^*(q_{ij} + G)\rho_{ij}(q_{ij} + G')}{\omega - \omega' - \epsilon_i^{\text{DFT}} + i\delta \text{sgn}(\epsilon_i^{\text{DFT}} - \mu)} W_0(q_{ij} + G, q_{ij} + G', \omega') \\ &= \frac{i}{2\pi V_{\text{crist}}} \sum_i \sum_{G, G'} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} \frac{\rho_{ij}^*(q_{ij} + G)\rho_{ij}(q_{ij} + G')}{\omega - \omega' - \epsilon_i^{\text{DFT}} + i\delta \text{sgn}(\epsilon_i^{\text{DFT}} - \mu)} \epsilon^{-1}(q_{ij} + G, q_{ij} + G', \omega') v(q_{ij} + G') \\ &= \frac{i}{2\pi V_{\text{crist}}} \sum_i \sum_{G, G'} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} \frac{\rho_{ij}^*(q_{ij} + G)\rho_{ij}(q_{ij} + G')}{\omega - \omega' - \epsilon_i^{\text{DFT}} + i\delta \text{sgn}(\epsilon_i^{\text{DFT}} - \mu)} \\ & \quad \left(\delta(G, G') + \frac{\Omega^2(q_{ij} + G, q_{ij} + G')}{\omega'^2 - (\tilde{\omega}(q_{ij} + G, q_{ij} + G') - i\eta)^2} \right) \frac{q_{ij} + G'}{q_{ij} + G} v(q_{ij} + G'). \end{aligned} \quad (1.87)$$

Avec la forme prise par la matrice diélectrique inverse ϵ^{-1} , vous voyons que l'énergie-

propre se sépare en deux termes. Le terme avec $\delta(G, G')$ est en fait le même que dans l'équation d'Hartree-Fock ; nous le nommons l'énergie d'échange. L'autre terme est dénommé l'énergie de corrélation. Comme dernière partie dans ce chapitre sur la théorie de GW, nous allons évaluer ces deux termes.

1.9.3.1 Calcul de l'énergie d'échange $\langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma_X | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle$

Nous avons :

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_j^{\text{DFT}} | \Sigma_X | \psi_j^{\text{DFT}} \rangle \\
&= \frac{i}{2\pi V_{\text{crist}}} \sum_i \sum_{G, G'} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} \frac{\rho_{ij}^*(q_{ij} + G) \rho_{ij}(q_{ij} + G')}{\omega - \omega' - \epsilon_i^{\text{DFT}} + i\delta \text{sgn}(\epsilon_i^{\text{DFT}} - \mu)} \delta(G, G') \frac{q_{ij} + G'}{q_{ij} + G} v(q_{ij} + G') \\
&= \frac{i}{2\pi V_{\text{crist}}} \sum_i \sum_G \int d\omega' e^{i\eta\omega'} \frac{\rho_{ij}^2(q_{ij} + G)}{\omega + \omega' - \epsilon_i^{\text{DFT}} + i\delta \text{sgn}(\epsilon_i^{\text{DFT}} - \mu)} v(q_{ij} + G).
\end{aligned} \tag{1.88}$$

Nous utilisons ici le théorème de Cauchy en passant par le demi-plan complexe supérieur. Les pôles qui interviennent sont ceux liés aux états occupés, dû au $i\delta \text{sgn}(\epsilon_i^{\text{DFT}} - \mu)$. Nous obtenons ainsi :

$$\begin{aligned}
\langle \psi_j^{\text{DFT}} | \Sigma_X | \psi_j^{\text{DFT}} \rangle &= -\frac{4\pi}{V_{\text{crist}}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_G \rho_{ij}^2(q_{ij} + G) v(q_{ij} + G') \\
&= -\frac{4\pi}{V_{\text{crist}}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_G \frac{\rho_{ij}^2(q_{ij} + G)}{|q_{ij} + G|^2}.
\end{aligned} \tag{1.89}$$

1.9.3.2 Calcul de l'énergie de corrélation $\langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma_C | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle$

Nous avons :

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma_C | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle \\
&= \frac{i}{2\pi V_{\text{crist}}} \sum_j \sum_{G, G'} \int d\omega' e^{-i\eta\omega'} \frac{\rho_{ij}^*(q_{ij} + G) \rho_{ij}(q_{ij} + G')}{\omega - \omega' - \epsilon_j^{\text{DFT}} + i\delta \text{sgn}(\epsilon_j^{\text{DFT}} - \mu)} \\
&\quad \frac{\Omega^2(q_{ij} + G, q_{ij} + G')}{\omega'^2 - (\tilde{\omega}(q_{ij} + G, q_{ij} + G') - i\eta)^2} \frac{q_{ij} + G'}{q_{ij} + G} v(q_{ij} + G') \\
&= \frac{2i}{V_{\text{crist}}} \sum_j \sum_{G, G'} \frac{\rho_{ij}^*(q_{ij} + G) \rho_{ij}(q_{ij} + G')}{(q_{ij} + G)(q_{ij} + G')} \Omega^2(q_{ij} + G, q_{ij} + G') \\
&\quad \int d\omega' e^{+i\eta\omega'} \frac{1}{\omega' + \omega - \epsilon_j^{\text{DFT}} + i\delta \text{sgn}(\epsilon_j^{\text{DFT}} - \mu)} \frac{1}{(\omega' - \tilde{\omega}(\dots) + i\eta)(\omega' + \tilde{\omega}(\dots) - i\eta)}.
\end{aligned} \tag{1.90}$$

Pour l'intégrale, nous prolongeons le parcourt par le demi-plan complexe supérieur. Les pôles sont en $\omega' = -\tilde{\omega}(\dots) + i\eta$, et lorsque $f_j = 1$, en $\omega' = -\omega + \epsilon_j^{\text{DFT}} + i\eta$. Ainsi nous obtenons :¹⁴

$$\int d\omega' \dots = 2\pi i \left(\frac{f_j}{(\epsilon_j^{\text{DFT}} - \omega)^2 - \tilde{\omega}^2(\dots)} + \frac{1}{\omega - \tilde{\omega}(\dots) - \epsilon_j^{\text{DFT}}} \frac{1}{-2\tilde{\omega}(\dots)} \right). \quad (1.91)$$

Avec un peu d'algèbre, nous arrivons enfin à :

$$\begin{aligned} & \langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma_C | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle \\ &= \frac{2\pi}{V_{\text{crist}}} \sum_j \sum_{G, G'} \frac{\rho_{ij}^*(q_{ij} + G) \rho_{ij}(q_{ij} + G')}{(q_{ij} + G)(q_{ij} + G')} \frac{\Omega_{GG'}^2(q_{ij})}{\tilde{\omega}_{GG'}(q_{ij}) (\omega - \epsilon_j^{\text{DFT}} + \tilde{\omega}_{GG'}(q_{ij})(2f_j - 1))} \end{aligned} \quad (1.92)$$

Nous avons enfin réuni tous les morceaux essentiels pour calculer les corrections aux bandes par la méthode G_0W_0 . Il restera encore des petits détails, comme par exemple ceux liés à la base utilisée pour faire l'expansion des ψ^{DFT} , mais il est espéré que ce qui a été présenté ici sera suffisant pour bien comprendre la procédure.

Nous allons terminer avec un résumé schématique montrant les principales

¹⁴Les $i\eta$ n'ayant plus d'importance, nous ne les écrivons pas.

étapes faites lors d'un calcul G_0W_0 .

$$\begin{aligned}
 & \text{DFT LDA} \\
 & \downarrow \\
 & \epsilon_i^{\text{DFT}}, \psi_i^{\text{DFT}} \\
 & \downarrow \\
 & P(k, k', \omega) = \\
 & \sum_{i,j} (f_i - f_j) \frac{\langle \psi_j^{\text{DFT}} | e^{-ikr} | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle \langle \psi_i^{\text{DFT}} | e^{ik'r} | \psi_j^{\text{DFT}} \rangle}{\omega - \omega_{ij}} \\
 & \downarrow \\
 & \bar{\epsilon}^{-1}(k, k', \omega) = \left(\delta_{kk'} - \frac{4\pi}{kk'} P(k, k', \omega) \right)^{-1} \\
 & \downarrow \\
 & \tilde{\omega}(k, k') = \left[\frac{\bar{\epsilon}^{-1}(k, k', 0) - \delta(k, k')}{\bar{\epsilon}^{-1}(k, k', 0) - \bar{\epsilon}^{-1}(k, k', i\omega_p)} - 1 \right] \omega_p^2, \\
 & \Omega(k, k') = (\delta(k, k') - \bar{\epsilon}^{-1}(k, k', 0)) \tilde{\omega}^2(k, k') \\
 & \downarrow \\
 & \langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma_X | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle = -\frac{4\pi}{V_{\text{crist}}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_G \frac{\rho_{ij}^2(q_{ij}+G)}{|q_{ij}+G|^2}, \\
 & \langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma_C | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle = \frac{2\pi}{V_{\text{crist}}} \sum_j \sum_{G,G'} \frac{\rho_{ij}^*(q_{ij}+G) \rho_{ij}(q_{ij}+G')}{(q_{ij}+G)(q_{ij}+G')} \frac{\Omega_{GG'}^2(q_{ij})}{\tilde{\omega}_{GG'}(q_{ij})(\omega - \epsilon_j^{\text{DFT}} + \tilde{\omega}_{GG'}(q_{ij})(2f_j - 1))} \\
 & \downarrow \\
 & \epsilon_i^{\text{G}_0\text{W}_0} = \epsilon_i^{\text{DFT}} + Z_i \langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma^{\text{G}_0\text{W}_0}(x, x', \omega = \epsilon_i^{\text{DFT}}) - V_{xc}(r) | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle
 \end{aligned}$$

CHAPITRE 2

DÉRIVATION ET ÉTUDES DES POTENTIELS COULOMBIENS ÉCRANTÉS

Pour effectuer notre étude de polymères avec la technique GW, nous avons mentionné que nous nous basons en premier lieu sur un calcul de type DFT. Dans notre cas, nos calculs DFT seront nécessairement effectués sur des systèmes périodiques puisque notre base (composée d'ondes planes) pour les fonctions d'onde électroniques sera elle-même périodique. Ceci implique que nos calculs porteront toujours sur des réseaux infinis de polymères, et non pas sur des polymères isolés.

En DFT, où les polymères sont neutres électriquement, il est possible de les séparer d'une distance suffisamment grande pour que l'interaction entre eux devienne négligeable, et ainsi de modéliser un polymère effectivement isolé. Par contre, en GW, nous avons vu que nous considérons les effets d'une charge supplémentaire dans le système, ce qui implique que les polymères interagissent à une distance beaucoup plus grande, rendant la modélisation d'un polymère effectivement isolé beaucoup plus difficile.

Dans cette partie nous allons aborder une technique pour pouvoir considérer un réseau de polymères comme des polymères effectivement isolés. L'idée est de modifier artificiellement l'interaction coulombienne pour qu'au-delà d'une certaine distance, elle devienne négligeable ou nulle.

Un exemple d'un tel potentiel écrané est le potentiel de Yukawa, qui va en $e^{-\lambda r}/r$. Un autre exemple qui a été utilisé pour des calculs GW sur des agrégats^[15] est le potentiel sphérique coupé $v_{\text{sph}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{r} & \text{pour } r < c \\ 0 & \text{pour } r > c \end{cases}$, que nous allons préliminairement étudier.

Pour nous, de tels potentiels écranés uniformément dans toutes les directions ne nous servent pas. Bien que nous ne voulons pas qu'il y ait interaction interpolymère, il est primordial que nous gardions l'interaction intrapolymère. En effet, dans une étude sur la conductivité d'un polymère, les effets à longues portées à l'intérieur de celui-ci sont très importants, et nous les perdrons avec un écranage du type de

ceux que nous venons d'énumérer. Dans notre cas, il nous faut plutôt un écrantage de type cylindrique, c'est-à-dire qui écranterait dans les directions perpendiculaires à un axe, mais qui n'écranterait pas dans la direction de l'axe lui-même.

Dans la recherche d'un tel potentiel, la difficulté majeure est d'en trouver un qui soit suffisamment simple pour pouvoir travailler avec celui-ci. Étant donné que nous travaillons dans l'espace réciproque, celui-ci doit avoir une forme analytique suffisamment simple lorsque nous effectuons sa transformée de Fourier. Ce critère écarte en effet la plupart des potentiels auxquels nous pouvons penser.

Ce chapitre se divisera donc en quatre étapes :

- Dérivation du potentiel sphérique coupé
- Recherche et dérivation du potentiel écranté cylindriquement et exploration de ses caractéristiques
- Étude et application du potentiel sphérique coupé
- Directives pour l'implémentation du potentiel cylindrique coupé

2.1 Dérivation du potentiel sphérique coupé

Afin d'effectuer des calculs GW sur des agrégats isolés, tout en utilisant une base d'ondes planes, les auteurs de ^[15] ont eu recours à ce potentiel sphérique coupé dans l'espace réel, en remplacement du potentiel de Coulomb : ¹

$$v_{\text{sph}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{r} & \text{pour } r < c \\ 0 & \text{pour } r > c \end{cases} \quad (2.1)$$

où $c > 0$ est le rayon d'écrantage. L'avantage d'utiliser ce potentiel est qu'il ne modifie aucunement l'interaction intra-agrégats, tout en coupant complètement l'interaction inter-agrégats, ce qui ne serait pas le cas avec un potentiel de Yukawa par exemple.

Comme mentionné précédemment, puisque les calculs sont faits dans l'espace réciproque, nous devons trouver la transformée de Fourier de ce potentiel. Nous

¹Dans ce chapitre, nous allons dénoter les vecteurs en caractères gras.

avons :

$$\begin{aligned}
v_{\text{sph}}(\mathbf{k}) &= \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} v_{\text{sph}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \int_0^\infty r^2 dr \int_{-1}^1 d(-\cos\theta) \int_0^{2\pi} d\phi e^{-ikr \cos\theta} v_{\text{sph}}(r) \\
&= -2\pi \int_0^c dr \frac{i}{kr} (e^{ikr} - e^{-ikr}) \frac{1}{r} r^2 \\
&= -\frac{2\pi}{k^2} (e^{ikc} + e^{-ikc} - 2) \\
v_{\text{sph}}(\mathbf{k}) &= \frac{4\pi}{k^2} (1 - \cos(kc)). \tag{2.2}
\end{aligned}$$

Nous obtenons une forme fort simple, qui possède même l'avantage, comparée au potentiel de Coulomb, de converger pour $k = 0$.

2.2 Le potentiel écranté cylindriquement

2.2.1 Recherche et dérivation

Dans notre recherche d'un potentiel écranté cylindriquement, nous avons examiné plusieurs candidats : ²

$$\begin{aligned}
&- \frac{e^{-|\mathbf{r} \times \mathbf{c}|}}{r} \\
&- \frac{e^{-|\mathbf{r} \times \mathbf{c}|^2}}{r} \\
&- \frac{e^{|\mathbf{r} \cdot \mathbf{c}| - rc}}{r} \\
&- \frac{1}{q^2 + c^2 \left(1 - \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{e})^2}{q^2 c^2}\right)} \\
&- \frac{1}{q^2} \left(1 - \frac{\mathbf{q} \times \mathbf{c}}{qc} \cos qc\right) \\
&- \begin{cases} \frac{1}{r} & \text{pour } |\mathbf{r} \times \mathbf{c}| < c^2 \\ 0 & \text{pour } |\mathbf{r} \times \mathbf{c}| > c^2 \end{cases}
\end{aligned}$$

Bien que nous n'allons pas montrer les détails des calculs ici, il s'avère que seul le dernier des potentiels possède une transformée de Fourier suffisamment simple. Celui-ci a d'ailleurs la forme parfaite pour nous : l'interaction intra-polymère n'est pas affectée, et entre les polymères il n'y a aucune interaction.

Voyons donc quelle est sa transformée de Fourier. Nous avons

$$v_{\text{cyl}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{r} & \text{pour } |\mathbf{r} \times \mathbf{c}| < c^2 \\ 0 & \text{pour } |\mathbf{r} \times \mathbf{c}| > c^2 \end{cases} \tag{2.3}$$

$$v_{\text{cyl}}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} v_{\text{cyl}}(\mathbf{r}). \tag{2.4}$$

²Le vecteur \mathbf{c} est parallèle au polymère et c est la distance d'écrantage

En coordonnées cylindriques :

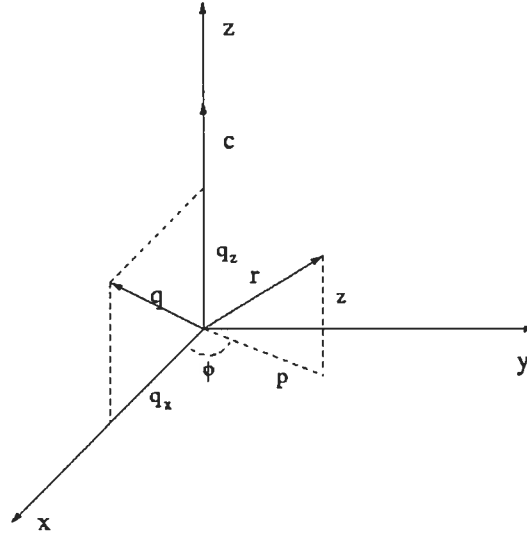


FIG. 2.1 – Coordonnées cylindriques. L'axe z est aligné sur le vecteur c , et le plan x - z sur le vecteur q

$$v_{\text{cyl}}(\mathbf{q}) = \int_0^c d\rho \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_0^{2\pi} \rho d\phi e^{-i(q_x \rho \cos \phi + q_z z)} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \quad (2.5)$$

$$= \int_0^c d\rho \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-iq_z z} \frac{\rho}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} 2\pi J_0(|q_x \rho|) \quad (2.6)$$

$$= \int_0^c d\rho \int_{-\infty}^{\infty} dz (\cos(q_z z) - i \sin(q_z z)) \frac{\rho}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} 2\pi J_0(|q_x \rho|)$$

$$= \int_0^c d\rho 2 \int_0^{\infty} dz \cos(q_z z) \frac{\rho}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} 2\pi J_0(|q_x \rho|) \quad \text{par parité}$$

$$= 4\pi \int_0^c d\rho \rho K_0(|q_z \rho|) J_0(|q_x \rho|) \quad (2.7)$$

$$= \frac{4\pi}{q_x^2 + q_z^2} \left[1 + |q_x c| J_1(|q_x c|) K_0(|q_z c|) - |q_z c| J_0(|q_x c|) K_1(|q_z c|) \right] \quad (2.8)$$

$$\boxed{v_{\text{cyl}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2} \left[1 + |\mathbf{q} \times \mathbf{c}| J_1(|\mathbf{q} \times \mathbf{c}|) K_0(|\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}|) - |\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}| J_0(|\mathbf{q} \times \mathbf{c}|) K_1(|\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}|) \right]}, \quad (2.9)$$

où les J_n sont les fonctions de Bessel de premier type, et les K_n sont celles de deuxième type modifiées.

Bien que nous obtenons une forme analytique pour le potentiel dans l'espace réciproque, celui-ci comporte tout-de-même une difficulté que nous allons traiter

dans la prochaine sous-section : en s'approchant du plan $\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = 0$, nous avons que $v_{\text{cyl}} \rightarrow \infty$.

2.2.2 Propriétés

Pour étudier l'allure du potentiel, voyons d'abord le comportement des fonctions de Bessel en jeu (voir figure 2.2).

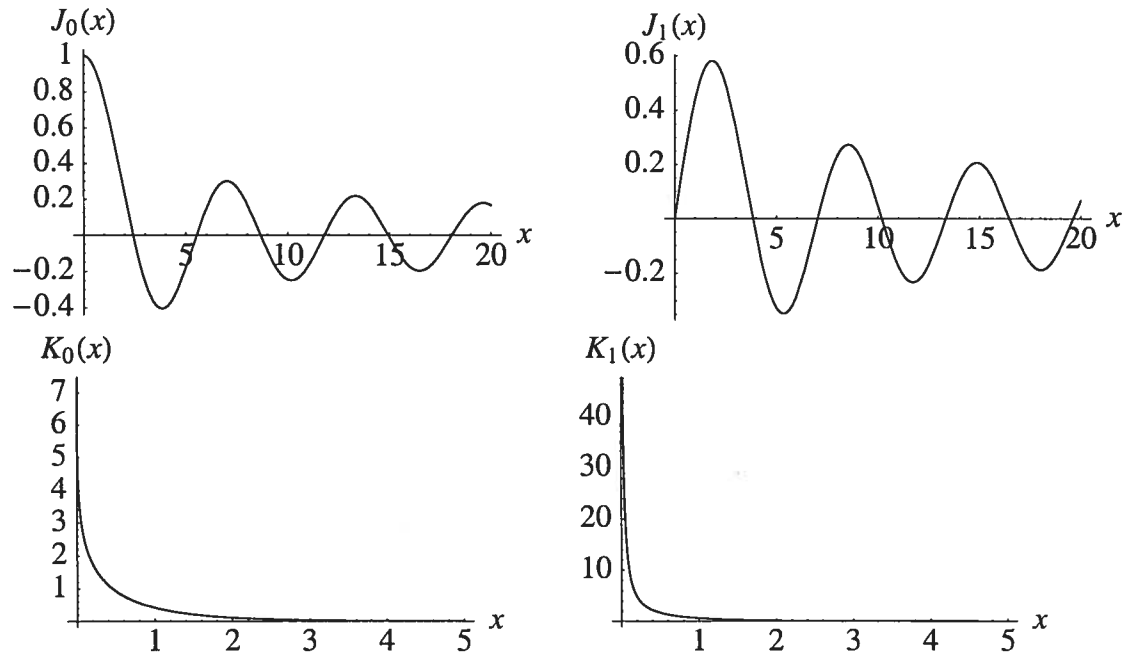


FIG. 2.2 – Fonctions de Bessel. Noter les singularités en $x = 0$ de $K_0(x)$ et $K_1(x)$.

Nous voyons que près de $x = 0$ les fonctions $K_n(x)$ tendent vers l'infini. De plus, nous avons dans le potentiel un facteur $1/q^2$. Ainsi, nous avons deux endroits à caractériser : d'une part le plan $\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = 0$, et ensuite le point particulier $\mathbf{q} = 0$. Commençons par le plan.

Dans l'équation (2.9), lorsque $\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} \rightarrow 0$ nous voyons (voir figure 2.3) que le terme avec $|\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}| K_1(|\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}|)$ n'a pas de singularité.

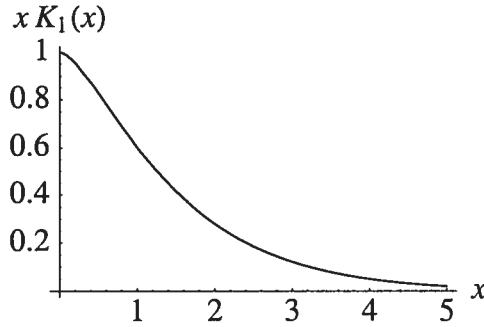


FIG. 2.3 – Fonction $xK_1(x)$. Il n'y a pas de singularité en $x = 0$.

Par contre, pour le terme avec $K_0(|\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}|)$ la singularité demeure, mais comme nous avons^[16] que

$$K_0(x) \approx -\log x \text{ pour } x \approx 0, \quad (2.10)$$

nous pouvons tout de même l'aborder numériquement.

Ensuite, pour la région autour de $\mathbf{q} = 0$, si nous regardons l'expansion de v_{cyl} :

$$v_{\text{cyl}}(\mathbf{q}) = \pi c^2 ((1 - 2\gamma_{\text{euler}} + \log[4]) - 2 \log(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c})) + O[q^2], \quad (2.11)$$

nous voyons une divergence de type logarithmique, ce qui nous indique que la fonction est malgré tout intégrable en ce point.

Donc toutes les divergences apparaissant dans le potentiel sont logarithmiques et intégrables, ce qui nous permet de les traiter numériquement. Maintenant, voyons quelle est l'origine du plan où notre potentiel est infini.

Il peut sembler curieux d'obtenir cela, lorsque nous comparons avec la transformée de Fourier du potentiel coulombien. En effet, ici nous intégrons sur une plus petite région de l'espace réel que pour la transformée du potentiel de Coulomb. Si nous revenons au calcul de la transformée, à l'équation (2.7),

$$v_{\text{cyl}}(\mathbf{q}) = 4\pi \int_0^c d\rho \rho K_0(|q_z \rho|) J_0(|q_x \rho|),$$

où nous avons déjà intégré sur ϕ et sur z . Nous voyons que le plan infini est déjà présent à ce moment, (c'est-à-dire pour $q_z = 0$) ; il provient de l'intégration en z . Or la différence ici pour le potentiel de Coulomb est que nous intégrons ρ jusqu'à l'infini, ce qui provoque une annulation puisque l'intégrand est oscillant (à cause de $J_0(|q_x \rho|)$). Pour le potentiel cylindrique coupé, nous n'intégrons que jusqu'à une valeur finie pour ρ et cette annulation n'a pas lieu.

2.3 Étude du potentiel de Reining

Avant de nous lancer dans l'implémentation du potentiel cylindrique coupé, effectuons d'abord des tests avec le potentiel sphérique coupé, qui a une forme plus simple. Ainsi, pour un réseau de molécules de H_2 , commençons par l'appliquer dans le calcul de l'énergie de Hartree (section DFT), et ensuite utilisons-le pour les corrections GW sur un réseau de He. À la figure 2.4 (image de gauche), nous

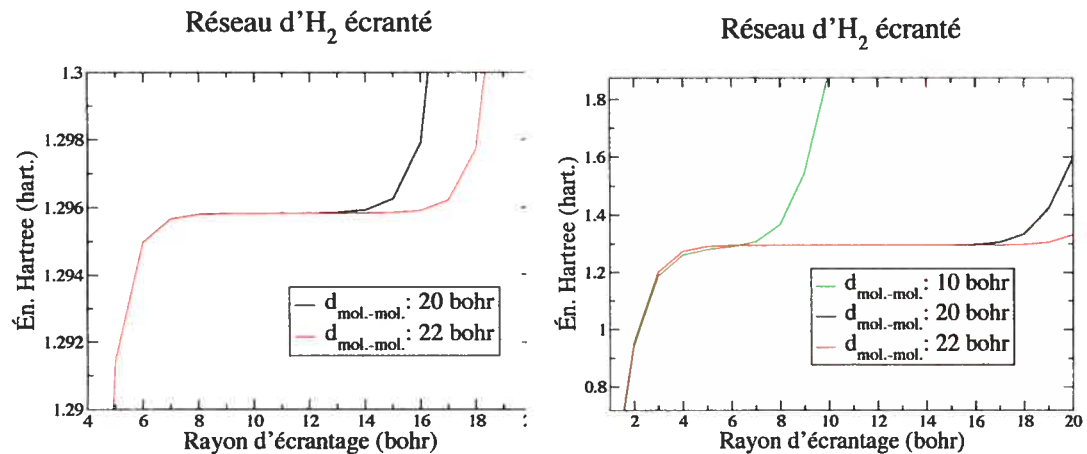


FIG. 2.4 – Énergies de Hartree de réseaux de molécules de H_2 selon le rayon d'écrantage du potentiel coupé. Les courbes noire et rouge sont les mêmes sur les 2 graphiques. Noter la différence d'échelle en énergie.

voyons que le potentiel fonctionne comme il se doit. Aux bas rayons d'écrantages (moins de 8 bohrs), la molécule n'interagit pas complètement avec elle-même, alors qu'aux grands rayons (plus de 13 ou 15 bohrs selon le cas), la molécule commence à interagir avec ses voisines. Entre ces deux distances, les molécules peuvent être considérées effectivement isolées. En effet la différence d'énergie de Hartree, lorsque la distance varie de 20 à 22 bohr, est de moins de 2.0×10^{-6} hartree lorsqu'écrantée, alors qu'elle est de 2.5×10^{-2} hartree sans écrantage.

Avec la figure 2.4 (image de droite), nous voyons l'importance d'avoir une distance intermoléculaire suffisamment grande : en effet il faut que l'écrantage soit tel que chaque molécule puisse se «voir» complètement, sans «voir» ses voisines. Ceci revient à nécessiter une distance de séparation d'au moins le double de la taille des molécules.

Pour les calculs GW, le fait que le temps de calcul augmente très rapidement avec la taille de la cellule (en V^3) limite notre étude à peu de points. Nous utilisons

Réseau de He : écrantage sphérique, section GW				
Bande	D. interatomique	LDA	GW non-écranté	GW écranté
HOMO	14.1 bohr	-12.754 eV	-18.517 eV	-18.649 eV
	15.6 bohr	-12.674 eV	-18.522 eV	-18.649 eV
	17.0 bohr	-12.999 eV	-18.897 eV	-19.001 eV

TAB. 2.1 – Comparaison entre les énergies avec et sans écrantage pour la section GW pour différents réseaux de hélium.

du He, qui possède un rayon plus petit. Au tableau 2.1 nous montrons des résultats de tests que nous avons effectués. L'écrantage semble bien fonctionner puisque le résultat pour le potentiel écranté est plus stable que le potentiel coulombien. Par contre, dans d'autres tests que nous ne montrons pas ici, nous dénotons des irrégularités numériques pour les corrections autour du point $\mathbf{q} = 0$. C'est pour cela qu'avant de poursuivre avec l'implémentation du potentiel cylindrique, il sera nécessaire de comprendre ce qui se produit ici.

2.4 Directives pour l'implémentation du potentiel cylindrique

Bien que nous n'ayons pas implémenté le potentiel cylindrique par manque de temps, nous allons présenter ici des directives et conseils pour guider une implémentation éventuelle.

D'abord, dans le schéma à la page 27, nous voyons que le potentiel apparaît en trois endroits : dans le calcul de $\bar{\epsilon}^{-1}$ et dans les calculs de $\langle i | \Sigma_X | i \rangle$ et de $\langle i | \Sigma_C | i \rangle$. Notons qu'il n'est pas nécessaire d'écranter dans la section DFT, puisque ces calculs convergent beaucoup plus rapidement en distance. Dans les calculs de $\bar{\epsilon}^{-1}$ et de $\langle i | \Sigma_C | i \rangle$, nous nous souvenons que le potentiel coulombien qui y apparaît a été symétrisé afin de faciliter l'inversion de matrice. Pour symétriser notre potentiel, nous écrivons :

$$\bar{\epsilon}^{-1} = \left(\delta_{kk'} - 4\pi \sqrt{v_{\text{cyl}}(k)v_{\text{cyl}}(k')} P(k, k', \omega) \right)^{-1}, \quad (2.12)$$

et similairement pour $\langle i | \Sigma_C | i \rangle$.

Lors des calculs de $\langle i | \Sigma_X | i \rangle$ et de $\langle i | \Sigma_C | i \rangle$, nous devons effectuer une intégrale sur l'espace réciproque (celle-ci apparaît comme Σ_j , une somme infinie sur tous les états du système, occupés ou quelconques selon le cas.) Cette intégrale étant calculée numériquement sur une grille de points, nous devons faire particulièrement attention au plan où le potentiel est infini. Nos intégrales auront cette

forme :

$$\begin{aligned}
 F &= \int f(q)v_{\text{cyl}}(q)dq && \text{où } v_{\text{cyl}}(q) \text{ est discontinu sur le plan } \Pi, \\
 &\approx \frac{(2\pi)^3}{N_q V_{\text{cris}}t} \left(\sum_{q_i \in \Pi} f(q_i)I_{q_i} + \sum_{q_j \notin \Pi} f(q_j)v_{\text{cyl}}(q_j) \right) \text{ (approx. par une somme sur } N_q \text{ points),} \\
 \text{avec } I_{q_i} &= \frac{1}{V_{q_i}} \int_{V_{q_i}} v_{\text{cyl}}(q)dq, && (2.13)
 \end{aligned}$$

où V_{q_i} est le volume entourant le point q_i .

Puisqu'il n'y a pas de forme analytique connue à l'intégrale de $v_{\text{cyl}}(q)$, nous devons calculer les termes I_{q_i} numériquement. Pour bien modéliser autour des points où le potentiel tend vers l'infini, il faudra une méthode numérique telle que la quadrature de Gauss permettant une densité de points variable dans le domaine d'intégration, ou des méthodes plus poussées, tel que les méthodes dites adaptatives. Vu que les termes I_{q_i} n'auront à être calculés qu'une seule fois par calcul, cela n'affectera pas significativement la performance du code. Et enfin, pour déterminer si un point q_i fait partie du plan Π , il suffira de vérifier que le produit scalaire $q_i \cdot c$ est nul (le vecteur c devant être ajouté aux paramètres d'entrée du code.)

CHAPITRE 3

POLYMÈRES PONTÉS

Dans les sections qui suivent nous allons présenter nos résultats obtenus avec les méthodes de la DFT et de GW pour divers polymères. Nos calculs portent principalement sur deux polymères, avec divers calculs sur des polymères apparentés ou sur d'autres systèmes utiles à la compréhension de phénomènes se produisant dans nos deux polymères.

Ces polymères nous intéressent car ils sont des candidats plausibles pour des polymères conducteurs intrinsèques. Ceux-ci sont le poly(dipyrrolo[3,2-b :2',3'-d]1H-borole) (ou B-LPPy pour «boron-laddered polypyrrole»), sur lequel des calculs GW sont effectués et que nous présenterons en premier, et le poly(9-10diphényl acridine) (ou P(2Ph-Acr)), sur lequel les calculs se limitent à la DFT, que nous présenterons en dernier.

Tous nos calculs sont faits avec une base d'ondes planes pour représenter les fonctions d'ondes. Ils sont convergés sur plusieurs paramètres¹ autant dans la section DFT que la section GW (lorsque nos calculs comportaient une section GW), et aussi les structures sont relaxées.

Dans ce chapitre nous procéderons donc ainsi :

- Étude préliminaire sur des polymères connus polyparaphénylène(PPP) et polyparaphénylène vinylène(PPV)
- Étude de l'impact de la distance inter-(polymère/moléculaire) sur les corrections GW pour quelques systèmes simples
- Étude du B-LPPy
- Étude du P(2Ph-Acr)

¹Voir l'annexe V pour la liste des paramètres de convergence et leurs définitions. Plus de détails sur chaque paramètre sont disponibles sur le site web du code^[17] que nous avons utilisé pour nos calculs : www.abinit.org. Les acronymes que nous avons utilisés pour identifier chaque paramètre de convergence sont inspirés du nom des variables du code.

PPP : gaps GW obtenus pour divers paramètres				
	A	B	C	D
Distance interpolymère	5.61 Å			
Ecut	30 Hart.			
Ngkpt	10 1 1		30 1 1	50 1 1
Ecutwfnsr	15 Hart.	8 Hart.		
Ecutwfnsig	20 Hart.	8 Hart.		
Nbandscr	200	160		
Nbandsig	380	160		
Ecuteps	8 Hart.	4 Hart.		
Ecutsigx	15 Hart.	8 Hart.		
Gap LDA	1.94 eV	1.94 eV	1.94 eV	1.94 eV
Gap GW	4.27 eV	4.25 eV	5.49 eV	6.22 eV

PPP : gap GW (M Rolfing) ^[17]		
	Isolé	Cristallin
Gap GW	5.47 eV	4.29 eV

TAB. 3.1 – Étude de la bande interdite GW pour le PPP. Comparaison avec les résultats obtenus par M Rolfing.

3.1 Polyparaphénylène(PPP) et polyparaphénylène vinylène(PPV)

En premier lieu, voyons des calculs effectués sur le polyparaphénylène (PPP), et le polyparaphénylène vinylène (PPV) qui sont des polymères connus, afin de pouvoir comparer nos résultats GW.

Commençons avec le PPP (voir tableau 3.1).



FIG. 3.1 – À gauche : polyparaphénylène (PPP). À droite : polyparaphénylène vinylène (PPV).

Le calcul A est fait avec tous les paramètres convergés sur l'énergie des bandes, sauf la grille de points k , nous donnant une bande interdite GW de 4.27 eV. Comme il s'avère que d'augmenter la densité de la grille de points k , avec les autres paramètres aussi élevés, est impraticable computationnellement en temps et en ressources, nous diminuons les autres paramètres de façon importante dans le calcul B. Nous voyons alors qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une hauteur des bandes conver-

PPV : gaps GW obtenus pour divers paramètres			
	A	B	C
Distance interpolymère	5.61 Å		
Ecut	30 Hart.		
Ngkpt	10 1 1		30 1 1
Ecutwfnsr	15 Hart.	8 Hart.	
Ecutwfnsig	25 Hart.	8 Hart.	
Nbandscr	400	160	
Nbandsig	400	160	
Ecuteps	8 Hart.	4 Hart.	
Ecutsigx	15 Hart.	8 Hart.	
Gap LDA	1.13 eV	1.13 eV	1.13 eV
Gap GW	2.92 eV	2.90 eV	3.14 eV

PPV : gap GW (Rohlfing&Louie ^[6])	
	Isolé
Gap GW	3.3 eV

TAB. 3.2 – Étude de la bande interdite GW pour le PPV. Comparaison avec la littérature.

gée afin d'obtenir une bande interdite convergée. En C, nous augmentons la densité de la grille à 30 1 1, et en D, à une grille de 50 1 1. Nous voyons que la bande interdite dépend très fortement sur la grille de points k . Bien que nous n'avons pas vérifié le nombre de points k nécessaires pour obtenir convergence, nous voyons que nous n'arrivons pas à la valeur de Rohlfing. Nous n'avons pas trouvé mention d'un tel phénomène pour les calculs GW sur le PPP dans la littérature (qui est assez limitée), et nous n'avons pas observé d'aussi forte dépendance pour les autres systèmes que nous avons étudié, soit le PPV et le B-LPPy. En ce sens, nous croyons qu'une étude plus poussée serait nécessaire pour conclure sur ce qui se produit ici. Nous en tirons tout de même la leçon sur l'importance d'une étude de convergence sur la grille de points k .

Nos résultats (pour nos grilles de points k plus denses) pour la bande interdite GW demeurent plus près du résultat de Rohlfing pour un polymère isolé (gap GW de 5.47 eV) que pour un environnement cristallin (gap GW de 4.29 eV). Ceci serait sensé puisque notre bande interdite est convergée sur la distance interpolymère. Le fait que notre résultat ne nécessite pas de points k ailleurs que dans la direction de l'axe du polymère, ainsi que la faible valeur de la constante diélectrique, de 2.1, sont des arguments supplémentaires.

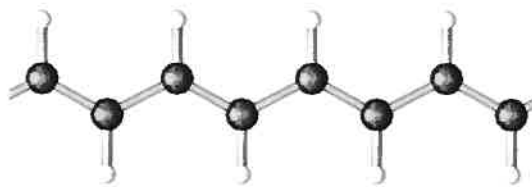


FIG. 3.2 – Polyacétylène-trans (PA)

Pour le PPV (voir tableau 3.2), la différence entre les calculs A et B nous montre que la valeur de la bande interdite est convergée aux paramètres (autres que la grille de k -points) du calcul B. Les calculs B et C nous montrent qu'ici la dépendance sur la grille de points k est bien plus faible, et notre résultat se compare bien à celui de Rohlfing&Louie.

Nous notons qu'ici aussi nos polymères PPV peuvent être considérés isolés, comme nous démontre notre bande interdite convergée sur la distance interpolymère, et notre faible constante diélectrique de 2.1.

3.2 Polyacétylène-trans et agrégats : corrections GW et la distance de séparation

Pour le PPP et le PPV, nous avons obtenu une distance interpolymère suffisante pour considérer nos polymères isolés. Par contre pour le B-LPPy, la bande interdite étant nulle, nous obtiendrons une très grande polarisabilité, donc une grande sensibilité à l'environnement, et nos résultats devraient dépendre de la distance interpolymère. Notre but étant de vérifier si le B-LPPy est un polymère conducteur, nous voulons obtenir des résultats pour un polymère isolé, et non pour un environnement cristallin. Ainsi nous voulons savoir si nous pouvons extrapoler des résultats GW pour quelques distances interpolymères, jusqu'à une distance infinie. En ce sens, nous avons étudié des systèmes simples (le polyacétylène-trans(PA) (voir figure 3.2), et des réseaux moléculaires d'hydrogène et d'hélium), afin de pouvoir facilement générer des résultats GW pour plusieurs distances.

D'abord, si nous commençons avec le PA, nous voyons à la figure 3.3 la forte dépendance de la bande interdite GW en fonction de la distance interpolymère,

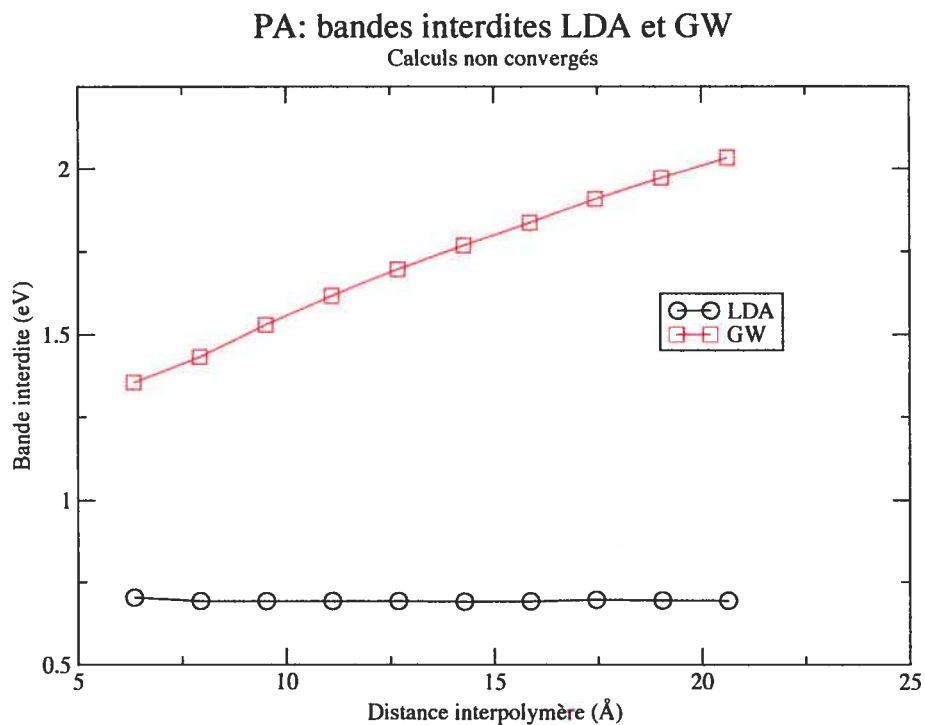


FIG. 3.3 – Étude de la bande interdite du PA en fonction de la distance interpolymère.

qui est un comportement différent que pour le PPP et le PPV. Or ceci n'est pas surprenant, en voyant la valeur de la constante diélectrique, qui varie de 5 à 30 selon la distance interpolymère, qui est beaucoup plus élevée que pour le PPP et le PPV. Cette haute constante diélectrique vient de la faible valeur de la bande interdite LDA.

À la figure 3.4, nous avons les corrections liées à l'énergie d'échange, et l'énergie de corrélation. Ce sont ces valeurs que nous voulons pouvoir extrapoler de façon fiable, dans des cas où nous n'avons que peu de points.

Pour nous simplifier la tâche de l'extrapolation, nous passons aux agrégats moléculaires, sur lesquels nous étudions le comportement plus simple de l'énergie d'échange.

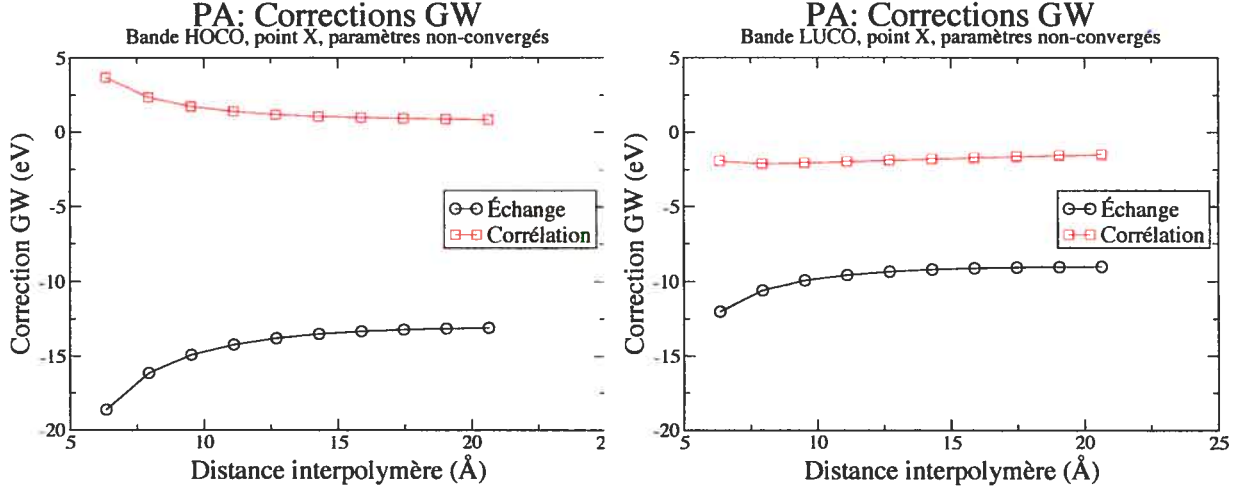


FIG. 3.4 – PA : variations des corrections GW en fonction de la distance interpolymère. À gauche : pour la bande HOCO. À droite : pour la bande LUCO.

Si nous observons l'équation (1.89), en augmentant la distance de séparation d'un facteur α , nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_j^{\prime \text{DFT}} | \Sigma'_X | \psi_j^{\prime \text{DFT}} \rangle &= -\frac{4\pi}{V'_{\text{crist}}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_{G'} \frac{\rho'_{ij}{}^2(q'_{ij} + G')}{|q'_{ij} + G'|^2} \\
 &= -\frac{4\pi}{\alpha^3 V_{\text{crist}}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_G \frac{\rho'_{ij}{}^2(\frac{q_{ij}}{\alpha} + \frac{G}{\alpha})}{|\frac{q_{ij}}{\alpha} + \frac{G}{\alpha}|^2} \\
 &= -\frac{4\pi}{\alpha V_{\text{crist}}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_G \frac{\rho'_{ij}{}^2(\frac{q_{ij}}{\alpha} + \frac{G}{\alpha})}{|q_{ij} + G|^2} \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

$$\text{avec } \rho'_{ij}(\frac{q_{ij}}{\alpha} + \frac{G}{\alpha}) = \int dr e^{-i\frac{G}{\alpha}r} u'_{ij}{}^{\text{DFT}}(r). \quad (3.2)$$

Cette dernière intégrale rend la modélisation très difficile, car à notre connaissance, il n'est pas possible d'en extraire le comportement précis selon α , à moins de connaître u'_{ij} analytiquement, même dans le cas convergé où nous pouvons le substituer par u_{ij} dans l'intégrale. Par exemple, si nous prenons $u_{ij}(r) = \begin{cases} u & r \leq R \\ 0 & r > R \end{cases}$ nous obtenons $\rho'_{ij}(q_{ij}/\alpha + G/\alpha) \propto -\frac{R \cos(GR/\alpha)}{(G/\alpha)^2} + \frac{\sin(GR/\alpha)}{(G/\alpha)^3}$, alors que si nous prenons $u'_{ij}(r) \propto e^{-ar}$, nous obtenons $\rho'_{ij}(\frac{q_{ij}}{\alpha} + \frac{G}{\alpha}) \propto \frac{1}{(a^2 + (G/\alpha)^2)^2}$.

Avec des fonctions comme celles-ci nous avons réussi à bien modéliser l'énergie d'échange, mais cela demande de laisser les fonctions assez flexibles en introduisant quelques paramètres ajustables (voir figure 3.5). En ayant plusieurs données, nos diverses modélisations donnent sensiblement le même résultat asymptotique, à 0.2-0.3 eV près. Par contre lorsque nous effectuons une modélisation en n'utilisant

que quelques points, où le résultat asymptotique ne se devine pas, nos modélisations varient beaucoup plus, et le résultat asymptotique peut varier de près de 1eV, ce qui le rend beaucoup trop imprécis.

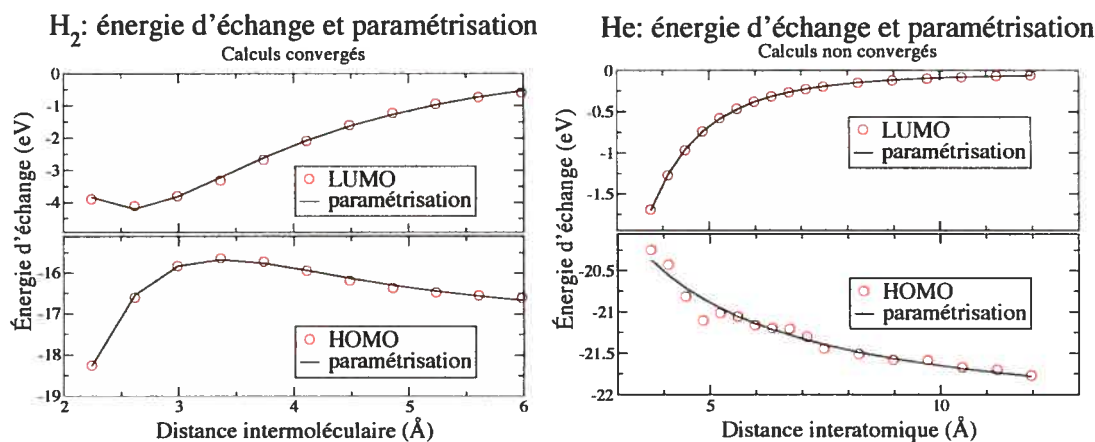


FIG. 3.5 – Réseaux de H₂ et de He : paramétrisations de l'énergie d'échange en fonction de la distance inter(moléculaire/atomique). À gauche : param. de H₂ LUMO : $y = 0.5 - 13.1/x * \sin^2(4.7/x)$, de HOMO : $y = -16.4 + -8.8/x + 11.2/x * \sin^2(5.5/x)$ À droite : param. de He LUMO : $y = -0.1 + 0.9/x - 97.6/x^3$, de HOMO : $y = -22.4 + 7.7/x$

Suite à nos tentatives, nous ne croyons pas qu'il soit possible de modéliser suffisamment bien le comportement des corrections GW de cette façon. Selon nous cela nécessiterait une modélisation en premier lieu des fonctions d'ondes elle-mêmes, afin de modéliser la dépendance de ρ_{ij} sur α .

Pour cela, nous allons effectuer nos calculs du B-LPPy dans un environnement cristallin sans tenter de prédire le comportement du polymère isolé.

3.3 Le poly(dipyrrolo[3,2-b :2',3'-d]1H-borole)

Le poly(dipyrrolo[3,2-b :2',3'-d]1H-borole) (ou B-LPPy pour «boron-laddered polypyrrole») (voir figure 3.6), est un polymère ponté dont la structure a été inventée (à notre connaissance) par Michel Côté et Simon Pesant, suite à des observations de structure de bandes de polymères semblables, dans l'espoir que celui-ci présente une bande interdite nulle^[18]. Un tel système est en effet très intéressant car il y a eu des indices, depuis deux directions différentes, que celui-ci devrait posséder des propriétés possiblement métalliques. D'un côté, des études théoriques sur le

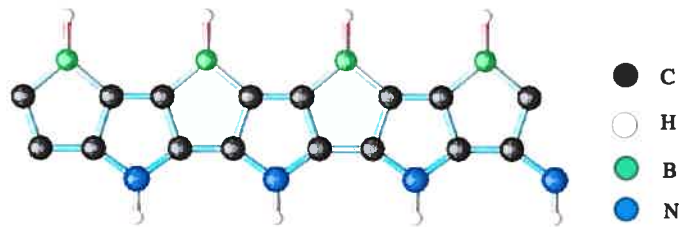


FIG. 3.6 – Poly(dipyrrolo[3,2-b :2',3'-d]1H-borole) (B-LPPy)

polyborole^[19, 20] (non-ponté) tendent à indiquer que de le doper en électrons le rendrait métallique, et le stabiliserait également. D'un autre côté, nous savons que le polypyrrole (non-ponté) dopé en trous est également conducteur^[21]. Or, dans le B-LPPy, nous pourrions considérer que l'azote agit comme dopant en électrons dans du polyborole, ou bien que le bore agit comme dopant en trous dans du polypyrrole.

Il s'est avéré que les calculs DFT-KS sur ce polymère indiquaient bel et bien un bande interdite nulle (voir la figure 3.7). Mais, comme il est connu que la DFT-KS sous-estime de façon importante la valeur de la bande interdite, nous effectuons des calculs GW sur le polymère afin de confirmer ou infirmer les résultats.

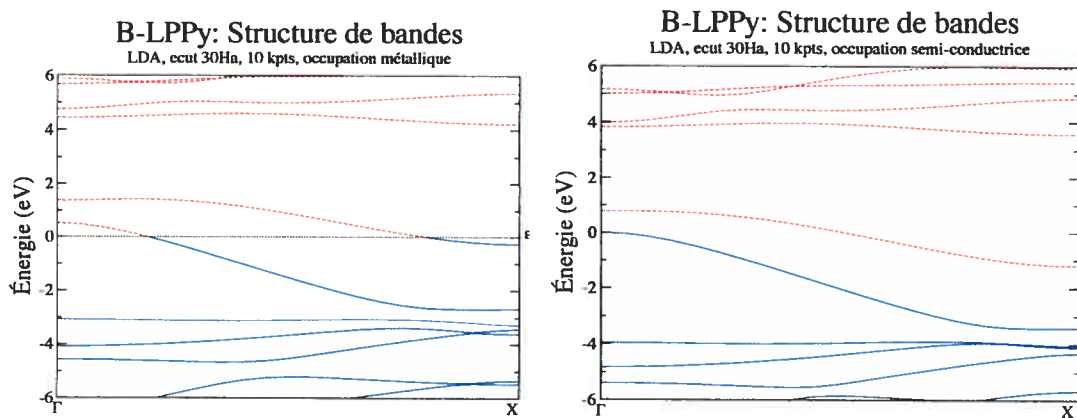


FIG. 3.7 – Structures de bandes LDA du B-LPPy. À gauche : en supposant une occupation métallique. À droite : en supposant une occupation semi-conductrice. Les états occupés sont en trait bleu et plein, et ceux non-occupés sont en trait rouge et pointillé.

Avant de commencer, notons que nos calculs GW auront tous comme base des calculs LDA dans lesquels l'occupation sera supposée semi-conductrice (comme dans la figure 3.7, à droite). En effet, pour des raisons d'ordre technique, nous ne

B-LPPy : convergence des paramètres GW		
	A	B
Distance interpolymère	4.49 Å	
Ecut	30 Hart.	
Ngkpt	10 1 1	
Occupation	semicond.	
Ecutwfnsr	16 Hart.	8 Hart.
Ecutwfnsig	20 Hart.	8 Hart.
Nbandscr	300	160
Nbandsig	300	160
Ecuteps	8 Hart.	4 Hart.
Ecutsigx	20 Hart.	8 Hart.
Gap LDA	-1.21 eV	-1.21 eV
Gap GW	-1.83 eV	-1.93 eV

TAB. 3.3 – B-LPPy : dépendance du recouvrement GW sur les paramètres GW.

pourrons pas effectuer des calculs GW avec une occupation métallique. Mais afin de prédire qualitativement si le polymère est conducteur ou non, cela va nous suffire. D'ailleurs, avec nos études de convergence nous allons voir que nous n'aurions pas pu en espérer davantage, puisque nous n'arriverons pas à converger tous nos paramètres. Une fois que nos études de convergence seront faites, nous allons élever artificiellement l'énergie des bandes LDA non-occupées avec un opérateur ciseaux, afin d'ouvrir la bande interdite, avant d'effectuer les corrections GW. Ainsi, si le polymère devait être réellement semi-conducteur, les corrections GW devraient garder la bande interdite ouverte.

Nous commençons donc d'abord par une convergence des paramètres GW (autres que la grille des points k), pour une distance de séparation de 4.49 Å (voir le calcul A du tableau 3.3). Ici nous convergeons sur les énergies des bandes elles-mêmes, et non sur la valeur de la bande interdite (ou plutôt la valeur du recouvrement des bandes HOCO-LUCO entre Γ et X).

Par la suite nous voulons étudier le comportement en fonction de la grille de points k . Pour cela nous réduisons d'abord les autres paramètres dans le calcul B, pour nous rendre compte que l'effet sur le recouvrement des bandes est notable mais qu'il ne devrait pas influencer qualitativement nos résultats.

Dans les calculs A, B et C du tableau 3.4 nous voyons d'abord l'importance des points k dans les directions transversales. Ceci est un signe que nous avons une

B-LPPy : convergence de la grille de points k						
	A	B	C	D	E	F
Distance interpolymère	7.94 Å		5.61 Å		7.94 Å	
Ecut	30 Hart.		25 Hart.		30 Hart.	
Ngkpt	6 1 1	6 2 2	6 4 4	6 4 4	10 4 4	30 1 1
Occupation	semicond.					
Ecutwfnsr	8 Hart.		8 Hart.		8 Hart.	
Ecutwfnsig	16 Hart.		8 Hart.		8 Hart.	
Nbandscr	200		120		160	
Nbandsig	200		120		160	
Ecuteps	6 Hart.		4 Hart.		4 Hart.	
Ecutsigx	14 Hart.		8 Hart.		8 Hart.	
Gap LDA	-0.72 eV	-0.63 eV	-0.71 eV	-0.96 eV	-0.95 eV	-0.70 eV
Gap GW	-0.93 eV	-1.36 eV	-1.82 eV	-1.83 eV	-1.69 eV	-0.97 eV

TAB. 3.4 – B-LPPy : variations du recouvrement GW selon diverses grilles de points k . Les autres paramètres sont parfois modifiés pour permettre des grilles plus denses. Noter que la bande interdite ne s'ouvre pas.

interaction notable inter-polymère. Nous remarquons ne pas avoir réussi à obtenir convergence dans ces directions, mais comme l'effet semble être d'augmenter le recouvrement cela importe peu. Au calcul D nous réduisons les paramètres, pour nous permettre d'utiliser plus de points k . Le recouvrement LDA est affecté par la diminution de la distance interpolymère, et il s'agit d'un hasard que le recouvrement GW soit près de celui du calcul C. En E nous utilisons une grille 10 4 4, nous montrant que nous ne sommes pas convergés dans l'axe du polymère non plus. Finalement en F, nous utilisons une grille 30 1 1.

Il est clair de notre étude que nous ne pourrions pas donner de résultats quantitatifs sur la valeur du recouvrement. Par contre, nous n'observons aucune tendance sur le recouvrement de vouloir s'ouvrir, lorsque nous augmentons la densité de la grille. Donc une prédiction qualitative est encore tout-à-fait possible.

Par la suite nous étudions le comportement du recouvrement avec la distance interpolymère (voir figure 3.8). Ici encore, le recouvrement ne montre pas de tendance à s'ouvrir en augmentant la distance. Pourquoi le recouvrement GW ne diminue-t-il pas lorsque la distance interpolymère augmente ?

La raison pour cela pourrait être que les paramètres GW ne sont pas convergés pour les plus grandes distances (les paramètres ont été laissés constants), alors que par expérience nous savons que les paramètres doivent être plus élevés lorsque la

grandeur de la cellule augmente. Peut-être aussi que notre artifice d'occuper les bandes de façon semiconductrice au lieu de façon métallique pourrait en être la cause.

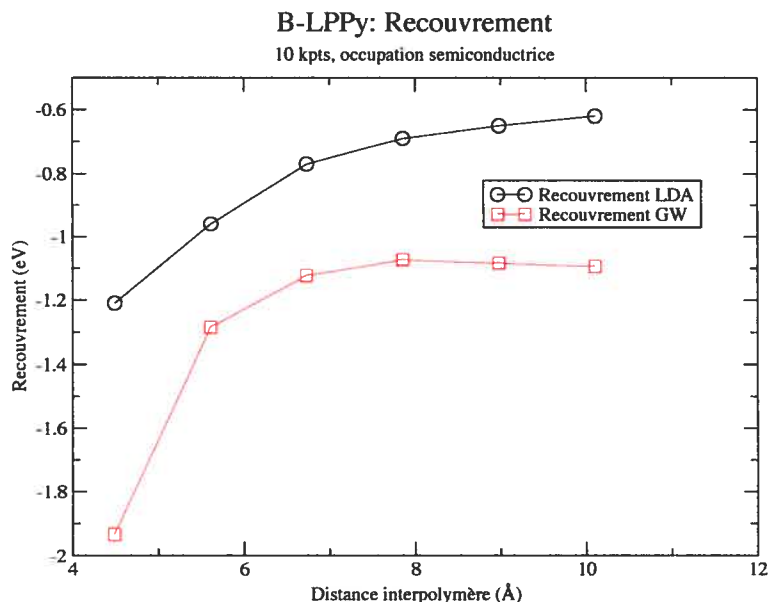


FIG. 3.8 – B-LPPy : comportement des recouvrements LDA et GW selon la distance interpolymère. Noter que la bande interdite LDA ne s'ouvre pas, même pour de plus grandes distances (non-présentées).

Enfin, malgré cela nous allons poursuivre maintenant avec un calcul sur le polymère dans lequel nous forçons une bande interdite ouverte dans la structure LDA, en utilisant un opérateur ciseaux. C'est-à-dire qu'au moment où la section GW utilise les bandes LDA pour effectuer les corrections, la bande LUCO et toutes les autres non-occupées sont élevées temporairement d'une énergie suffisante pour ouvrir la bande interdite. Ceci revient à attribuer au polymère la polarisabilité d'un semiconducteur. Ainsi, si le polymère devait réellement être semiconducteur, les corrections GW devraient garder la bande interdite ouverte.

Au tableau 3.5, nous voyons que ce n'est pas le cas. En effet, même dans ce cas-ci, la correction GW est telle qu'elle augmente significativement le recouvrement par rapport au résultat LDA.

Suite à nos analyses précédentes, nous calculons une structure de bandes GW, représentée à la figure 3.9. Nous voyons mieux ici pourquoi les corrections GW augmentent le recouvrement des bandes LDA. En effet, bien qu'en chaque point

B-LPPy : recouvrement GW, avec un opérateur ciseaux			
	A	B	C
Distance interpolymère	7.94 Å		
Ecut	30 Hart.		
Ngkpt	6 4 4	10 1 1	
Ciseaux	1 eV	1 eV	2 eV
Ecutwfnschr	8 Hart.	6 Hart.	
Ecutwfnsig	16 Hart.	8 Hart.	
Nbandscr	200	150	
Nbandsig	200	150	
Ecuteps	6 Hart.	4 Hart.	
Ecutsigx	14 Hart.	8 Hart.	
Gap LDA	-0.71 eV	-0.70 eV	-0.70 eV
Gap GW	-2.11 eV	-1.33 eV	-1.46 eV

TAB. 3.5 – B-LPPy : recouvrement GW lorsqu'un opérateur ciseaux est appliqué aux bandes LDA non-occupées, de telle sorte que la bande interdite LDA soit ouverte.

les corrections GW augmentent légèrement la distance HOCO-LUCO (ce qui est le comportement normalement observé), elles modifient la forme même des bandes le long de l'axe des points k , résultant en fait en une augmentation du recouvrement.

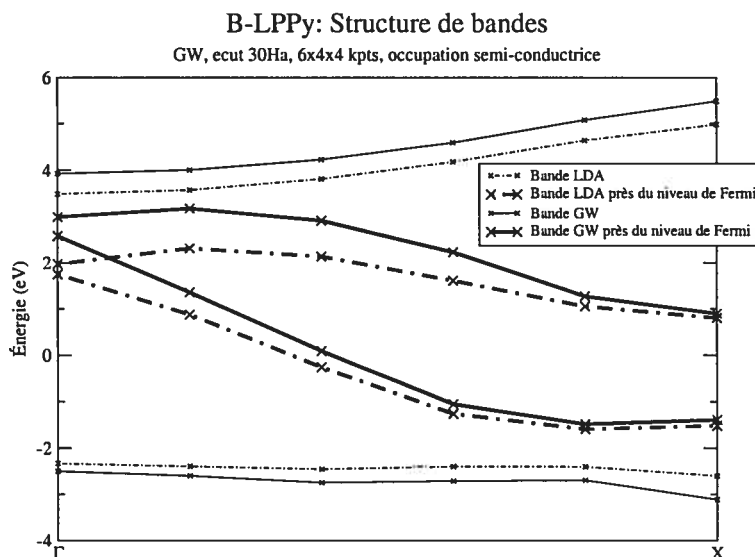


FIG. 3.9 – Structure de bandes GW pour le B-LPPy

Pour terminer notre étude sur le B-LPPy, nous montrons ici des calculs LDA reliés à sa stabilité électronique, faits en collaboration avec Simon Pesant. Nous voulons savoir si la présence de bore pourrait rendre le polymère réactif à l'air, comme il est envisagé pour le polyborole (PBo). Nous évaluons d'abord la fonction

de travail du B-LPPy et obtenons une valeur de 3.74 eV. Des calculs similaires pour le PPP nous donnent un potentiel d'ionisation (PI) de 5.0 eV (exp. 5.6 eV^[22]), et une affinité électronique (AE) de 3.1 eV. Pour le PPV, nous obtenons un PI de 4.63 eV (exp. 5.1 eV^[23]) et une AE de 3.46 eV (exp. 2.7 eV^[23])² Ces premiers résultats nous montrent que le B-LPPy serait plus réactif que ces deux polymères, autant pour capter que pour relâcher des électrons. Par contre, pour le PBo, nous obtenons un PI de 5.3 eV, et une AE de 4.4 eV. Comme l'instabilité du polyborole est liée à sa trop grande AE, le B-LPPy serait bel et bien plus stable que le PBo. D'autre part, en tenant compte de la sous-estimation du potentiel d'ionisation par la LDA, il semblerait que le B-LPPy serait un bon injecteur de charge si nous comparons au calcium, au magnésium et à l'aluminium qui ont des des fonctions de travail de 2.9 eV, 3.7 eV et 4.3 eV.

Pour conclure sur le B-LPPy, mentionnons qu'il est possible qu'une déformation de Peierls (nous allons discuter de ce phénomène dans la prochaine section) se produise ici. Par contre, l'énergie de Fermi croise les bandes d'états en deux points k ^[24], et une déformation de Peierls pouvant ouvrir la bande interdite devrait inclure un très grande nombre de cellules unitaires, ce qui devrait atténuer le phénomène et abaisser la température critique, comparativement à une déformation de Peierls à un seul point. Enfin, il est hors de notre capacité de pouvoir modéliser ce phénomène, étant donné son étendue spatiale.

3.4 Le poly(9,10-diphényl acridine)

Dans cette section nous portons notre attention sur un autre polymère qui nous est apparu possiblement métallique, le poly(9,10-diphényl acridine), ou le P(2Ph-Acr) (voir figure 3.10). Le monomère étant synthétisable et le polymère envisageable^[25], il est intéressant de modéliser les propriétés électroniques de celui-ci. Par contre, dû à la taille trop grande du système, nos calculs doivent se limiter à des résultats DFT sans corrections GW.

Nous effectuons donc des calculs DFT sur les 3 systèmes représentés dans le tableau 3.6. Les calculs sont encore sur des systèmes périodiques, mais la distance

²Ces valeurs expérimentales semblent varier de ± 0.1 eV selon les sources.

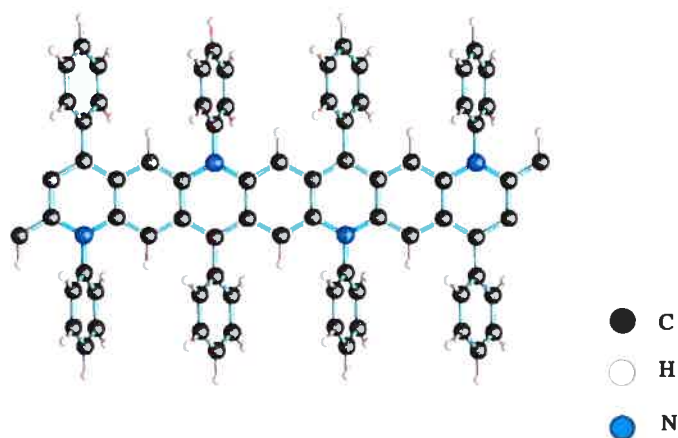


FIG. 3.10 – Poly(9,10-diphényl acridine) (P(2Ph-Acr)).

interpolymère est suffisamment grande pour que ceux-ci puissent être considérés effectivement isolés.

P(n-Ph-Acr) : bandes interdites LDA et PBE			
	P(Acr)	P(1Ph-Acr)	P(2Ph-Acr)
Ecut	35 Hart.		
Ngkpt	30 1 1		
Gap LDA	0.015 eV	0.019 eV	0.018 eV
Gap PBE ^[26]	0.017 eV	0.018 eV	—

TAB. 3.6 – Étude de l'impact des phényles attachés au P(Acr) sur la bande interdite.

En premier lieu le tableau 3.6 nous confirme que les propriétés électroniques du polymère sont principalement dues au squelette de celui-ci et non pas aux groupements phényles attachés. Nous voyons aussi que la LDA et la PBE nous donnent des résultats forts similaires. Notons que si la bande interdite était réellement aussi mince, le polymère serait conducteur à la température de la pièce, dû à l'excitation thermique des électrons.

La structure de bandes et les états propres HOCO et LUCO sont montrés à la figure 3.11. Nous voyons que la bande interdite est à X, et l'examination

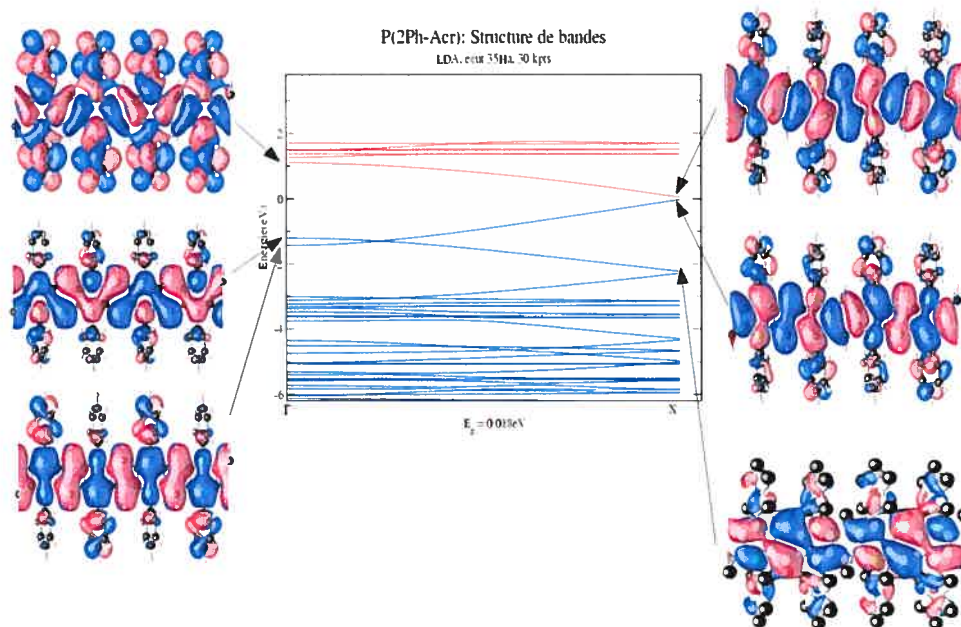


FIG. 3.11 – Structure de bandes et fonctions d’onde du P(2Ph-Acr). Noter la forte similitude entre les fonctions d’onde HOCO et LUCO situées au point X, et la faible valeur du gap.

des fonctions d’ondes à ce point nous montre qu’elles sont quasi-symétriques. La géométrie du polymère est telle que ces deux états devraient posséder la même énergie, et donc résulter en une bande interdite nulle. Or, ce n’est pas ce que nous observons, et ce qui se produit est un effet bien connu, il s’agit d’une brisure dans la symétrie d’un système 1D métallique, qui stabilise énergétiquement le système. Cette brisure de symétrie, appelée la déformation de Peierls, entraîne une ouverture de la bande interdite, les deux états au niveau de la bande interdite n’étant plus équivalents énergétiquement.

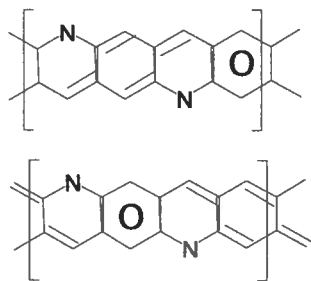


FIG. 3.12 – Deux états fondamentaux du P(Acr).

Nous pouvons d'ailleurs repérer cette déformation simplement en représentant diagrammatiquement le polymère. Comme nous voyons à la figure 3.12, il y a deux façons de placer les liens doubles, qui conduisent à deux géométries différentes. Le système en choisira une des deux, ce qui brisera la symétrie, ce que nous voyons d'ailleurs à la figure 3.13 (la géométrie correspond à la figure du haut du schéma 3.12).

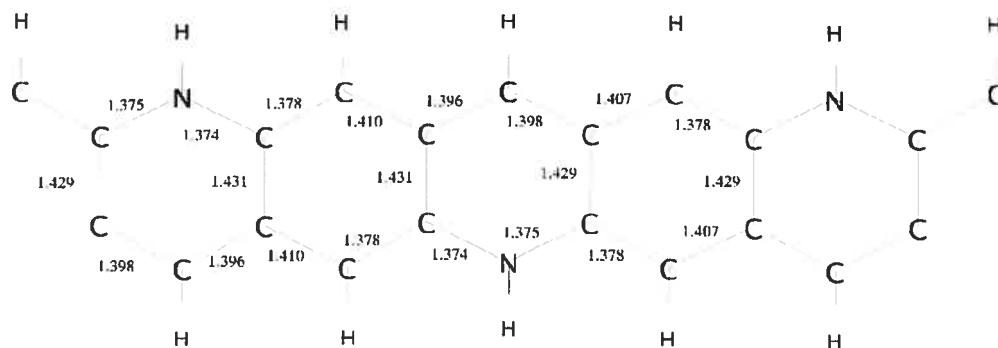


FIG. 3.13 – Géométrie calculée en LDA du P(Acr). Noter la faible déformation de Peierls, se manifestant par la perte de symétrie dans la longueur des liens.

Afin de vérifier si notre description du phénomène est réaliste, nous allons maintenant effectuer des calculs sur le système le plus connu pour la déformation de Peierls, le polyacétylène-trans (PA) (voir figure 3.14). Dans le tableau 3.7, nous voyons que les techniques LDA et PBE ne sont pas appropriées pour estimer la géométrie et la bande interdite de systèmes subissant une déformation de Peierls. Plus la grille de points k est dense, plus la dimérisation et la bande interdite diminuent.

PA : géométries et bande interdites calculées selon la grille de points k						
		10 k-pts	30 k-pts	50 k-pts	30 k-pts translattés	276 k-pts
Structure relaxée LDA	gap	0.49 eV	0.22 eV	0.17 eV	non-accessible	
	lien c-c	1.42 Å	1.40 Å	1.40 Å	1.39 Å	
	lien c=c	1.36 Å	1.37 Å	1.38 Å	1.39 Å	
Str. rel. LDA base lanl2dz ^[28]	gap				non-accessible	0.10 eV
	lien c-c				1.40 Å	1.41 Å
	lien c=c				1.40 Å	1.40 Å
Structure relaxée PBE	gap		0.26 eV			
	lien c-c		1.41 Å			
	lien c=c		1.38 Å			
Structure expérimentale	gap LDA		0.70 eV			
	lien XP c-c		1.44 Å			
	lien XP c=c		1.36 Å			
	gap XP ^[29]	1.4-1.5 eV				

TAB. 3.7 – Géométries et bandes interdites du PA avec les techniques de la LDA et de la PBE. Noter l'impact majeur de la grille de points k sur la déformation de Peierls calculée. Comparaison avec les valeurs expérimentales.

PA : géométrie et bande interdite B3LYP	
138 k-pts	
gap	1.17 eV
lien c-c	1.43 Å
lien c=c	1.38 Å

P(Acr) : géométrie et bande interdite B3LYP	
Base	lanl2dz
Ngkpt	70 1 1
gap	0.46 eV

TAB. 3.8 – À gauche : la B3LYP utilisée pour le polyacétyle-trans. Noter le rapprochement avec les valeurs expérimentales du tableau 3.7. À droite : la B3LYP utilisée pour le polyacridine. Noter la valeur élevée de la bande interdite, comparée aux résultats précédents avec la LDA.

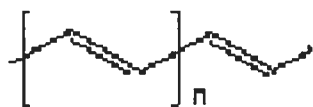


FIG. 3.14 – Un des 2 états fondamentaux du PA.

Ceci était déjà connu (voir entre autres ^[27]), et est dû au fait qu'avec une grille plus dense, ou translattée, moins de poids est accordé au point k situé à X, qui est le seul pouvant produire la déformation de Peierls dans ce cas-ci (nous expliquerons pourquoi à la fin de cette section).

Suite à cet échec nous allons avoir recours à une différente fonctionnelle d'échange-corrélation, la B3LYP^[30], basée sur des paramètres expérimentaux. Avec celle-ci (voir tableau 3.8) nous obtenons des résultats^[28] beaucoup plus près de l'expérience pour le PA. Suite à ces résultats satisfaisants, la B3LYP est maintenant utilisée pour évaluer la dimérisation et la bande interdite du diazapolyacène (voir tableau 3.8 et figure 3.15). Nous voyons donc ici que nous avons sous-estimé la dimérisation en LDA, et sous-estimé de beaucoup la bande interdite. Ces résultats nous montrent que le polyacridine n'est pas conducteur, ayant probablement une bande interdite entre 0.5 et 1 eV, sinon plus.

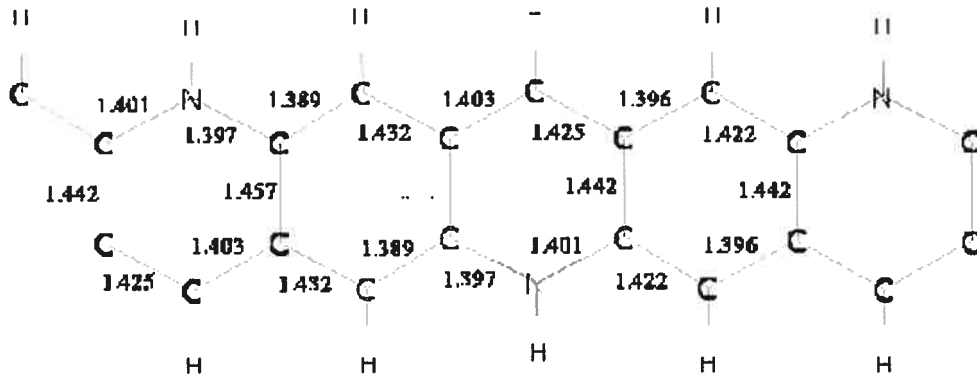


FIG. 3.15 – Géométrie du P(Acr) calculée avec la B3LYP. Noter la plus grande déformation de Peierls comparée à la figure 3.13.

Terminons en expliquant les performances des diverses fonctionnelles d'échange-corrélation pour modéliser la déformation de Peierls. Pour cela voyons comment se comporte un système 1D métallique. Nous avons (dérivant cela de la page 13) $\rho(q + G, \omega) = \sum_{G'} P(q + G, q + G', \omega) V_H(q + G', \omega)$, où ρ est la densité électronique, P la polarisabilité et V_H le potentiel appliqué. Maintenant si nous exprimons P (de l'équation (1.79)), nous avons : $P(q + G, q + G', \omega) = \sum_{i,j} (f_i - f_j) \frac{\rho_{ji}(q+G) \rho_{ij}^*(q+G')}{\omega - \omega_{ij}} \delta(q - q_{ij})$. Nous voyons ici qu'un potentiel externe, par exemple un phonon, couplera les états ayant la même différence de phase que celui-ci, à cause du $\delta(q - q_{ij})$. Dans le cas statique ($\omega = 0$) nous voyons une instabilité apparaître pour $\omega_{ij} = 0$. Ceci se produit seulement lorsque la bande interdite est nulle, et signifie soit : la conductivité lorsque $q_{ij} = 0$ (la polarisation complète du système face à un champ statique) ou soit : l'instabilité de Peierls lorsque $q_{ij} \neq 0$ (voir figure 3.16).

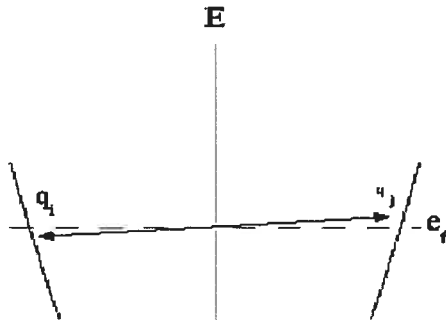


FIG. 3.16 – Deux états couplés par un phonon de vecteur $2q_i$. La différence d'énergie entre ces deux états étant nulle résultera en une très forte réactivité du système électronique.

Dans le cas du PA ou du polyacridine, les bandes se touchent à X, et alors $q_{ij} = 2\pi/a$, ce qui correspond à une longueur d'onde d'une cellule unitaire. La densité électronique va fortement réagir à la moindre perturbation ayant cette longueur d'onde, et va se stabiliser par une brisure de symétrie en entraînant avec elle la géométrie des noyaux. Concrètement, pour nos 2 systèmes cela correspond au positionnement des liens simples et doubles dans la structure électronique.

Le bilan est un gain énergétique et une ouverture de la bande interdite (la source de l'instabilité). Pour des systèmes de plus haute dimension (2D ou 3D), le poids de chaque point q n'est pas suffisant pour entraîner une déformation.

La LDA et la PBE sont des fonctionnelles d'échange-corrélation qui travaillent localement dans l'espace. Elles sont donc incapables de modéliser des instabilités faisant intervenir plusieurs endroits au même moment. Pour ce qui est de la HF et de la B3LYP, ce sont des fonctionnelles non-locales (par le calcul de l'énergie d'échange) et sont donc sensibles à de tels phénomènes.

CONCLUSION

Dans ce mémoire nous avons d'abord vu une dérivation détaillée du formalisme GW et des équations utilisées pour effectuer des corrections aux niveaux d'énergie des bandes. L'apprentissage de ce formalisme par l'auteur du présent mémoire s'étant avéré long, nous espérons que ce que nous avons montré ici en facilitera et accélérera l'apprentissage à ceux voulant le connaître.

Ensuite nous nous sommes penchés sur différents potentiels écrantés, dans le but de pouvoir effectuer des calculs sur des réseaux périodiques de systèmes 1D ou 3D tout en pouvant les considérer isolés les uns des autres. Nous avons mis au point un potentiel écranté cylindriquement dans cette optique, sans l'avoir toutefois implémenté. Un article^[32] est paru début 2006 (soit à la fin de la rédaction de ce mémoire) dans lequel sont étudiés en détails plusieurs potentiels écrantés coupés du type de ceux que nous avons présentés. Nous croyons qu'il serait possible de compléter son implémentation pour l'utiliser dans la section GW des calculs.

Après avoir effectué des calculs sur le PPP et le PPV, ou nous avons vu l'importance d'avoir une grille de points k convergée, et après avoir tenté de modéliser la dépendance des corrections GW sur la distance interpolymère, nous avons abordé les deux polymères prometteurs.

D'abord, pour le B-LPPy, nous sommes arrivés à des résultats bien intéressants : les calculs GW tendent beaucoup à indiquer un recouvrement des bandes au niveau de Fermi, soit une semi-métallicité. Nous avons argumenté que cette thèse était tout-à-fait crédible, à partir de ce qui est déjà connu du PPy et du PBo. Des calculs effectués sur les énergies d'ionisation et d'affinité électronique suggèrent que le B-LPPy serait plus réactif que le PPP et le PPV, mais plus stable que le PBo. Nous croyons qu'il serait intéressant que les calculs GW sur le B-LPPy soient complétés si possible, afin d'en arriver à des paramètres convergés, et de pouvoir occuper les bandes de façon métallique. Selon nous, afin de pouvoir obtenir convergence, il serait nécessaire d'utiliser un potentiel écranté cylindriquement pour pouvoir travailler avec une base d'ondes planes sur des polymères isolés, ou sinon de travailler dans un espace mi-réel mi-réciproque. Ceci devrait permettre de ne plus utiliser de

utiliser de points-k dans les directions transversales au polymère. Si les nouveaux calculs GW convergés s'avéraient à indiquer eux-aussi une semi-métallicité, nous croyons qu'il serait très intéressant de vérifier si le polymère pourrait être synthétisé en laboratoire pour connaître mieux ses caractéristiques, comme par exemple de vérifier si la déformation de Peierls dans ce cas-ci serait suffisamment forte pour empêcher la conductivité.

En étudiant le deuxième polymère, le P(2Ph-Acr), nous avons vu les faiblesses de la LDA et de la PBE, deux fonctionnelles locales d'échange-corrélation, à reproduire des phénomènes non-locaux tels que la déformation de Peierls. En effet, des calculs avec ces deux fonctionnelles indiquaient la possibilité que le polymère soit métallique à la température de la pièce. Ce sont des tests sur le PA, qui exhibe une déformation de Peierls lui aussi, qui nous ont montré que nous ne pouvions utiliser la LDA ou la PBE. Une fonctionnelle non-locale, la B3LYP, reproduisait mieux les résultats expérimentaux pour le PA, et son utilisation sur notre polymère P(2Ph-Acr) a ouvert la bande interdite suffisamment pour que celui-ci soit semi-conducteur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P Rinke, A Qteish, J Neugebauer, C Freysoldt, and M Scheffler. Combining GW calculations with exact-exchange density-functional theory : an analysis of valence-band photoemission for compound semiconductors. *New J. Phys.*, 7 :126, 2005.
- [2] H Kino, F Aryasetiawan, I Solovyev, T Miyake, T Ohno, and K Terakura. GW study of half-metallic electronic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Physica B*, 329-333 :858–859, 2003.
- [3] B K Agrawal, S Agrawal, and R Srivastava. Optical absorption in 4 ang. (3,3) carbon nanoropes in GW approximation. *Physica E*, 27 :210–220, 2005.
- [4] Y Kubo. Electron correlation effects on magnetic compton profiles of nickel in the GW approximation. *J. Phys. Chem. Solids*, 65 :2077–2082, 2004.
- [5] M Rohlfing and S G Louie. Optical excitations in conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1959–1962, 1999.
- [6] L Hedin. New method for calculating the one particle green's function with application to the electron-gas problem. *Phys. Rev.*, 139 :796–823, 1965.
- [7] L Hedin and S Lundqvist. Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids. *Solid State Phys.*, 23 :1–181, 1969.
- [8] G Onida, L Reining, and A Rubio. Electronic excitations : density-functional versus many-body green's-function approaches. *Rev. Mod. Phys.*, 74 :601–659, 2002.
- [9] F Aryasetiawan and O Gunnarsson. The GW method. *Rep. Prog. Phys.*, 61 :237–312, 1998.
- [10] R D Mattuck. *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*. Dover Publications, inc., second edition, 1992.
- [11] Pour plus d'informations sur la théorie de la fonction de Green, voir ^[7] sous-sections (9-12), ou ^[8] section III, et les références qui y sont mentionnées.

- [12] R W Lee. A truncation technique for the real time two-particle green function hierarchy. *J. Phys. B*, 6 :406–416, 1973.
- [13] M S Hybertsen and S G Louie. Electron correlation in semiconductors and insulators : Band gaps and quasiparticle energies. *Phys. Rev. B*, 34 :5390–5413, 1986.
- [14] G Onida, L Reining, R W Godby, R Del Sole, and W Andreoni. Ab initio calculations of the quasiparticle and absorption spectra of clusters : The sodium tetramer. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :818–821, 1995.
- [15] I S Gradshteyn and I M Ryzhik. *Table of Integrals, Series, and Products*. Academic Press, fifth edition, 1994.
- [16] X Gonze, G-M Rignanese, M Verstraete, J-M Beuken, Y Pouillon, R Caracas, F Jollet, M Torrent, G Zerah, M Mikami, Ph Ghosez, M Veithen, J-Y Raty, V Olevano, F Bruneval, L Reining, R Godby, G Onida, DR Hamann, and DC Allan. A brief introduction to the abinit software package. *Kristallogr.*, 220 :558, 2005.
- [17] Par communication privée.
- [18] S Pesant, S Langevin, and M Côté. Prochainement soumis.
- [19] P G Pickup U Salzner, J B Lagowski and R A Poirier. Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene. *Synth. Metals*, 96 :177, 1998.
- [20] H Cao, J Ma, G Zhang, and Y Jiang. Borole/thiophene cooligomers and copolymers with quinoid structures and biradical characters. *Macromol.*, 38 :1123–1130, 2005.
- [21] A F Diaz, K K Kanazawa, and G P Gardini. Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 14 :635–636, 1979.
- [22] K Seki, U O Karlsson, R Engelhardt, E E Koch, and W Schimidt. Intramolecular band mapping of poly(p-phenylene) via uv photoelectron spectroscopy of finite polyphenyls. *Chem. Phys.*, 91 :459, 1984.

- [23] K F Voss, C M Foster, L Smilowitz, D Mihailović, S Askari, G Srdanov, Z Ni, S Shi, A J Heeger, and F Wudl. Substitution effects on bipolarons in alkoxy derivatives of poly(1,4-phenylene-vinylene). *Phys. Rev. B*, 43 :5109–5118, 1991.
- [24] C Noguera. Competition of peierls instabilities induced by band-structure effects in quasi-one-dimensional conductors. *Solid State Phys.*, 19 :2161–2175, 1986.
- [25] M Leclerc, Chimie Macromoléculaire, Université Laval. L'idée du polymère provient d'eux également.
- [26] J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [27] E J Bylaska, J H Weare, and R Kawai. Development of bond-length alternation in very large carbon rings : Lda pseudopotential results. *Phys Rev. B*, 58 :7488–7491, 1998.
- [28] Calcul effectué avec le programme Gaussian (www.gaussian.com), qui utilise une base de fonctions gaussiennes.
- [29] D Moses, A Feldblum, E Ehrenfreund, A J Heeger, T C Chung, and A G MacDiarmid. Pressure dependence of the photoabsorption of polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 26 :3361–3369, 1982.
- [30] A D Becke. Density-functional thermochemistry. 3. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98 :5648–5652, 1993.
- [31] C A Rozzi, D Varsano, A Marini, E K U Gross, and A Rubio. An exact coulomb cutoff technique for supercell calculations. Soumis à *Phys. Rev. B* le 23 décembre 2005. Disponible au arXiv :cond-mat/0601031 v1 2 jan 2006.

Annexe I

Hamiltonien cristallin, et quelques approches de résolution

Comme une majeure partie des travaux théoriques en matière condensée, nous devons nous confronter à l'équation du mouvement d'un système de plusieurs électrons et noyaux :

$$\left\{ \sum_i \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha} \left[\frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla^2(R_{\alpha}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \right\} \Psi(\dots, x_i, \dots, R_{\alpha}, \dots, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\dots, x_i, \dots, R_{\alpha}, \dots, t), \quad (\text{I.1})$$

où :

- r_i, m_e : position et masse de l'électron i
- $x_i = (r_i, \xi_i)$: position et spin de l'électron i . (Le spin interviendra très peu ou pas dans ce mémoire)
- $R_{\alpha}, Z_{\alpha}, M_{\alpha}$: position, numéro atomique et masse du noyau α
- $\Psi(\dots, x_i, \dots, R_{\alpha}, \dots, t)$: fonction d'onde du système

Pour simplifier le problème nous utilisons l'approximation de Born-Oppenheimer : c'est-à-dire que nous considérons que les électrons évoluent séparément des noyaux, ceux-ci étant beaucoup plus lourds donc beaucoup plus lents. Aussi, nous travaillons en unités atomiques : ($\hbar = m_e = e = 1$). L'équation du mouvement du système électronique devient donc :

$$\left\{ \sum_i \left[\frac{-\nabla^2(r_i)}{2} + V_{ext}(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right\} \Psi(\dots, x_i, \dots, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\dots, x_i, \dots, t), \quad (\text{I.2})$$

où :

- $V_{ext}(r_i)$: potentiel au point r_i dû aux noyaux, et possiblement à un influence externe.

– $\Psi(\dots, x_i, \dots, t)$: fonction d'onde du système électronique

Encore à ce point, cette équation est fortement complexe car elle contient $3N+1$ variables (N étant le nombre d'électrons) et n'est pas séparable. Qu'elle soit séparable signifierait que les électrons sont indépendants, ce qui n'est pas le cas. Par contre, ce que nous pouvons faire est d'introduire, dans les équations de chaque électron, un terme qui dépend du système électronique au complet. Ainsi, au prix d'avoir désormais des équations auto-consistantes, nous pouvons avoir une équation pour chaque électron.

C'est dans cette optique que vont les techniques de Hartree, de Hartree-Fock, de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et de la fonction de Green, GW.

Hartree :

$$\left(\frac{-\nabla^2(r)}{2} + V_{ext}(r) + V_H(r) \right) \psi_i(x) = \epsilon_i^H \psi_i(x), \quad (I.3)$$

où $V_H(r) = \int dx' \rho(x') \frac{1}{|r-r'|}$, ($\rho(x) = \psi^\dagger(x)\psi(x)$) correspond au potentiel coulombien dû à la densité électronique moyenne. Cette approximation n'est normalement pas utilisée. Ne tenant pas compte du principe d'exclusion de Pauli, elle donne de mauvaises prédictions.

Hartree-Fock (HF) :

$$\left(\frac{-\nabla^2(r)}{2} + V_{ext}(r) + V_H(r) \right) \psi_i(x) + \sum_j \int dx' \psi_j^*(x') \psi_i(x') \psi_j(x) \frac{1}{|r-r'|} = \epsilon_i^{HF} \psi_i(x). \quad (I.4)$$

Dans ce cas-ci, nous incluons le terme d'échange, qui apparaît lorsque nous posons la condition que la fonction d'onde du système soit antisymétrique.

DFT (méthode de Kohn-Sham (KS)) :

$$\left(\frac{-\nabla^2(r)}{2} + V_{ext}(r) + V_H(r) \right) \psi_i(x) + V_{xc}(r) \psi_i(x) = \epsilon_i^{DFT} \psi_i(x). \quad (I.5)$$

Il est à noter que cette équation est exacte pour déterminer l'état fondamental du système (dans l'approximation Born-Oppenheimer). Ici, $V_{xc}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation, qui est fixé uniquement par la densité électronique (mais qui

est inconnu).¹.

GW :

$$\left(\frac{-\nabla^2(r)}{2} + V_{ext}(r) + V_H(r)\right) \psi_i(x) + \int dx' \Sigma^{GW}(x, x', \omega = \epsilon_i^{GW}) \psi_i(x') = \epsilon_i^{GW} \psi_i(x), \quad (\text{I.6})$$

où $\Sigma^{GW}(x, x', \omega = \epsilon_i^{GW}) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' e^{-i\delta\omega'} G(x, x', \omega - \omega') W(x, x', \omega')$, G étant une fonction de Green et W l'interaction coulombienne écrantée. Σ est une approximation pour "l'énergie propre", que nous verrons plus en détails plus loin.

Ayant maintenant des équations à un corps, nous pouvons les résoudre par auto-consistance et calculer ainsi des propriétés électroniques du système.

¹Ce qui est démontré est que la densité électronique fixe uniquement l'hamiltonien du système dans son état fondamental, même en présence d'un potentiel extérieur. Ainsi, les énergies cinétique et d'interaction électron-électron le sont également, via une fonctionnelle de la densité. De cette fonctionnelle inconnue, nous extrayons l'énergie cinétique et d'interaction d'un système électronique sans corrélation mais de même densité que le vrai système (le $\nabla^2/2$ et le V_H .) Le système étant sans corrélation, il se sépare en équations à une particule. L'énergie manquante (d'échange et de corrélation) est approximée, et est incluse dans les équations à une particule, via le potentiel d'échange-corrélation

Annexe II

Dérivation de l'équation (1.16) du mouvement de Heisenberg

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) &= [\psi(x, t), H] && \text{(Équation du mouvement de Heisenberg)} \\
 &= e^{iHt} (\psi(x)H - H\psi(x)) e^{-iHt} && \text{(H commute avec lui-même)} \\
 &= e^{iHt} \left(\psi(x) \int \psi^\dagger(x') h(x') \psi(x') dx' + \right. \\
 &\quad \left. \psi(x) \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(x'') \psi^\dagger(x') v(r'', r') \psi(x') \psi(x'') dx'' dx' - H\psi(x) \right) e^{-iHt} \\
 &= e^{iHt} \left(h(x)\psi(x) - \int \psi^\dagger(x') \psi(x) h(x') \psi(x') dx' \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(x') v(r, r') \psi(x') \psi(x) dx' \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(x'') \psi(x) \psi^\dagger(x') v(r'', r') \psi(x') \psi(x'') dx'' dx' - H\psi(x) \right) e^{-iHt} \\
 &&& \text{Par éq.(1.13)} \\
 &= e^{iHt} \left(h(x)\psi(x) + \int \psi^\dagger(x') h(x') \psi(x') dx' \psi(x) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(x') v(r, r') \psi(x') \psi(x) dx' \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(x'') v(r'', r) \psi(x) \psi(x'') dx'' \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(x'') \psi^\dagger(x') \psi(x) v(r'', r') \psi(x') \psi(x'') dx'' dx' - H\psi(x) \right) e^{-iHt} \\
 &= e^{iHt} \left(h(x)\psi(x) + \int \psi^\dagger(x') h(x') \psi(x') dx' \psi(x) \right. \\
 &\quad \left. + \int \psi^\dagger(x') v(r, r') \psi(x') \psi(x) dx' \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(x'') \psi^\dagger(x') v(r'', r') \psi(x') \psi(x'') dx'' dx' \psi(x) - H\psi(x) \right) e^{-iHt} \\
 &&& \text{(II.1)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= e^{iHt} \left(h(x)\psi(x) + \int v(r, r') \psi^\dagger(x') \psi(x') \psi(x) dx' \right. \\
 &\quad \left. + H\psi(x) - H\psi(x) \right) e^{-iHt} \\
 &= e^{iHt} \left(h(x)\psi(x) + \int v(r, r') \psi^\dagger(x') \psi(x') \psi(x) dx' \right) e^{-iHt} \\
 i \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) &= \left(h(x) + \int v(r, r') \psi^\dagger(x', t) \psi(x', t) dx' \right) \psi(x, t) \\
 &\quad \text{(En introduisant des exponentielles entre les termes)} \quad (1.16)
 \end{aligned}$$

Annexe III

Dérivation de l'équation (1.27)

Nous avons la dérivée fonctionnelle

$$\partial V(t, t') / \partial \omega(x'', t'') = \frac{\partial}{\partial \omega(x'', t'')} \left\{ U(t, t') - i \int_{t'}^t U(t, t''') H_1(t''') V(t''', t') dt''' \right\}.$$

D'abord, si t'' n'est pas dans l'intervalle (t', t) ou (t, t') (selon si $t' < t$ ou $t' > t$), nous obtenons 0.¹ Pour t'' dans un de ces intervalles nous avons :

$$\begin{aligned} &= -i \frac{\partial}{\partial \omega(x'', t'')} \int_{t'}^t U(t, t''') \rho(x''') \omega(x''', t''') V(t''', t') dx''' dt''' \\ &\hspace{15em} (U \text{ ne dépend pas de } \omega) \\ &= -i \operatorname{sgn}(t - t') U(t, t'') \rho(x'') V(t'', t') - i \operatorname{sgn}(t - t') \int_{t'}^t U(t, t''') H_1(t''') \frac{\partial V(t''', t')}{\partial \omega(x'', t'')} dt''' \\ &= -i \operatorname{sgn}(t - t') \left\{ U(t, t'') \rho(x'') V(t'', t') + \int_{t'}^t U(t, t''') H_1(t''') \frac{\partial V(t''', t')}{\partial \omega(x'', t'')} dt''' \right\} \quad (\text{III.1}) \\ &\hspace{15em} (\text{puisque } t'' \text{ doit être dans l'intervalle } (t', t''')) \end{aligned}$$

Maintenant avec l'équation pour $V(t, t')$:

$$V(t, t') = U(t, t') - i \int_{t'}^t U(t, t'') H_1(t'') V(t'', t') dt'',$$

nous voyons en remplaçant $\partial V(t, t') / \partial \omega(x'', t'')$ dans (III.1) par

$$\partial V(t, t') / \partial \omega(x'', t'') = -i \operatorname{sgn}(t - t') V(t, t'') \rho(x'') V(t'', t') \quad (\text{III.2})$$

qu'il s'agit de la bonne solution.

¹Puisque d'après l'équation de Schrödinger $\left| t + \delta t \right\rangle = (1 + \delta t H(t)) \left| t \right\rangle$: l'évolution ne dépend que de l'hamiltonien au moment présent.

Annexe IV

Transformée de Fourier d'une fonction périodique sur deux variables

Si $W(r + R, r' + R) = W(r, r')$, alors nous avons :

$$\begin{aligned} W(r, r') &= \frac{1}{(2\pi)^6} \int_{BZ} dq dq' \sum_{G, G'} e^{i((q+G)r - (q'+G')r')} W(q + G, q' + G') = \\ W(r + R, r' + R) &= \frac{1}{(2\pi)^6} \int_{BZ} dq dq' \sum_{G, G'} e^{i((q+G)(r+R) - (q'+G')(r'+R))} W(q + G, q' + G') \\ &= \frac{1}{(2\pi)^6} \int_{BZ} dq dq' \sum_{G, G'} e^{i((q+G)r + qR - (q'+G')r' - q'R)} W(q + G, q' + G'), \end{aligned}$$

puisque $e^{\pm iGR} = 1$.

$$\Rightarrow e^{i(q-q')R} = 1,$$

d'où $q=q'$ puisque les 2 sont dans la 1^{ère} zone de Brillouin.

$$\Rightarrow W(q + G, q' + G') = W(q + G, q + G') \delta(q, q')$$

Annexe V

Paramètres de calculs DFT et GW

Paramètres de calcul, section DFT :

ECUT : Taille de la base d'ondes planes représentant les états propres du système (identifiée par l'énergie cinétique de l'onde plane la plus énergétique)

NGKPT : Grille de points k : sélectionne les états propres ayant des vecteurs d'ondes positionnés sur cette grille pour évaluer diverses quantités telle que l'énergie de Hartree

Paramètres de calculs, section GW :

ECUTWFNSCR : Taille de la base d'ondes planes représentant les états utilisés dans le calcul de la polarisabilité P

ECUTWFNSIG : " " " "
" " de l'énergie propre

NBANDSCR : Nombre d'états utilisés (en nombre de bandes) pour calculer la polarisabilité P

NBANDSIG : " " " " pour
calculer $\langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma_C | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle$

ECUTEPS : Taille de la matrice $P(k, k', \omega)$ (identifiée par l'énergie d'une onde plane de vecteur k_{max}), donc aussi celles de $\bar{\epsilon}$ et $\bar{\epsilon}^{-1}$, $\tilde{\omega}$ et Ω . Détermine le nombre d'éléments entrant dans les sommes pour $\langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma_C | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle$

ECUTSIGX : Nombre d'éléments entrant dans la somme pour $\langle \psi_i^{\text{DFT}} | \Sigma_X | \psi_i^{\text{DFT}} \rangle$ (identifié de la même façon que pour ecuteps)