

Université de Montréal

**Méthode de calcul à N-corps basée sur la G_0W_0 : étude du couplage
électron-phonon dans le C_{60} et développement d'une approche
accélérée pour matériaux organiques**

par
Jonathan Laflamme Janssen

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en physique

31 août, 2013

© Jonathan Laflamme Janssen, 2013.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Méthode de calcul à N-corps basée sur la G_0W_0 : étude du couplage
électron-phonon dans le C_{60} et développement d'une approche
accélérée pour matériaux organiques**

présentée par:

Jonathan Laflamme Janssen

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Yves Lépine,	président-rapporteur
Michel Côté,	directeur de recherche
Andrea Bianchi,	membre du jury
Giulia Galli,	examineur externe
Richard Giasson,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: 5 décembre 2013

RÉSUMÉ

La présente thèse porte sur les limites de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les moyens de surmonter celles-ci. Ces limites sont explorées dans le contexte d'une implémentation traditionnelle utilisant une base d'ondes planes.

Dans un premier temps, les limites dans la taille des systèmes pouvant être simulés sont observées. Des méthodes de pointe pour surmonter ces dernières sont ensuite utilisées pour simuler des systèmes de taille nanométrique. En particulier, le greffage de molécules de bromophényle sur les nanotubes de carbone est étudié avec ces méthodes, étant donné l'impact substantiel que pourrait avoir une meilleure compréhension de ce procédé sur l'industrie de l'électronique.

Dans un deuxième temps, les limites de précision de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont explorées. Tout d'abord, une étude quantitative de l'incertitude de cette méthode pour le couplage électron-phonon est effectuée et révèle que celle-ci est substantiellement plus élevée que celle présumée dans la littérature. L'incertitude sur le couplage électron-phonon est ensuite explorée dans le cadre de la méthode G_0W_0 et cette dernière se révèle être une alternative substantiellement plus précise. Cette méthode présentant toutefois de sévères limitations dans la taille des systèmes traitables, différents moyens théoriques pour surmonter ces dernières sont développés et présentés dans cette thèse. La performance et la précision accrues de l'implémentation résultante laissent présager de nouvelles possibilités dans l'étude et la conception de certaines catégories de matériaux, dont les supraconducteurs, les polymères utiles en photovoltaïque organique, les semi-conducteurs, etc.

Mots clés : Physique de la matière condensée, calculs ab initio, théorie de la fonctionnelle de la densité, nanotechnologie, nanotubes de carbone, théorie des perturbations à plusieurs corps, méthode G_0W_0 .

ABSTRACT

This thesis studies the limitations of density functional theory. These limits are explored in the context of a traditional implementation using a plane waves basis set.

First, we investigate the limit of the size of the systems that can be treated. Cutting edge methods that assess these limitations are then used to simulate nanoscale systems. More specifically, the grafting of bromophenyl molecules on the sidewall of carbon nanotubes is studied with these methods, as a better understanding of this procedure could have substantial impact on the electronic industry.

Second, the limitations of the precision of density functional theory are explored. We begin with a quantitative study of the uncertainty of this method for the case of electron-phonon coupling calculations and find it to be substantially higher than what is widely presumed in the literature. The uncertainty on electron-phonon coupling calculations is then explored within the G_0W_0 method, which is found to be a substantially more precise alternative. However, this method has the drawback of being severely limited in the size of systems that can be computed. In the following, theoretical solutions to overcome these limitations are developed and presented. The increased performance and precision of the resulting implementation opens new possibilities for the study and design of materials, such as superconductors, polymers for organic photovoltaics and semiconductors.

Keywords : Condensed matter physics, ab initio calculations, density functional theory, nanotechnology, carbon nanotubes, many-body perturbation theory, G_0W_0 method.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES FIGURES	xv
DÉDICACE	xvii
REMERCIEMENTS	xix
CHAPITRE 1: INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2: APPLICATION DE LA DFT À LA NANOTECH- NOLOGIE	9
2.1 Mise en contexte	9
2.2 Article : Bromophenyl functionalization of carbon nanotubes	12
2.2.1 Introduction	14
2.2.2 Computational Details	15
2.2.3 Activation energy	17
2.2.4 Functionalization in pairs	23
2.2.5 Theoretical background	29
2.2.6 Conclusion	31
2.2.7 Acknowledgements	32
2.3 Impact sur la littérature	33
CHAPITRE 3: LES LIMITES DE LA DFT	35
3.1 Mise en contexte	35

3.2	Article : Electron-phonon coupling in C_{60} using hybrid functionals .	40
3.3	Supplementary materials	50
3.4	Impact sur la littérature	55
CHAPITRE 4: AU-DELÀ DE LA DFT : L'APPROXIMATION G_0W_0		57
4.1	Mise en contexte	57
4.2	Article : Electron-phonon coupling in C_{60} within the GW approach	62
4.2.1	Introduction	63
4.2.2	Methodology	64
4.2.3	Results	67
4.2.4	Discussion	71
4.2.5	Conclusion	73
4.3	Impact sur la littérature	74
CHAPITRE 5: ACCÉLÉRATION DE LA G_0W_0		77
5.1	Mise en contexte	77
5.2	More efficient dielectric matrix calculations using the Lanczos algorithm for faster many-body G_0W_0 implementations	83
5.2.1	Introduction	85
5.2.2	The G_0W_0 method	87
5.2.3	Avoiding summations over conduction states	93
5.2.4	An efficient basis $\{ l\rangle\}$ for $\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega)$	100
5.2.5	Calculating the dielectric matrix and the integrand at different frequencies	105
5.2.6	Theoretical analysis of computational cost	108
5.2.7	Results	109
5.2.8	Performance	115
5.2.9	Conclusion	117
5.2.10	Acknowledgments	118
5.3	Analyse supplémentaire de la performance	119
5.4	Impact sur la littérature	121

CHAPITRE 6: CONCLUSION	123
BIBLIOGRAPHY	131

LISTE DES TABLEAUX

2.I	Contributions to activation energies for a bromophenyl unit functionalization	20
2.II	Contributions to binding energies for a bromophenyl unit functionalization	21
2.III	Binding energies for bromophenyl pairs and for two isolated units	29
3.I	Comparison of C_{60} structure properties using different functionals	43
3.II	Calculated frequencies for vibrational modes of C_{60}^0 that couple with LUMO electronic states	44
3.III	Calculated electron-phonon couplings within DFT	45
3.IV	Comparison between Gaussian and Abinit calculations of phonon frequencies ω_ν and electron-phonon couplings to individual phonon modes $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$	51
3.V	Assessment of the effect of structure, phonon frequencies and phonon eigenvectors on the calculated electron-phonon couplings to individual phonon modes $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$: part I	52
3.VI	Assessment of the effect of structure, phonon frequencies and phonon eigenvectors on the calculated electron-phonon couplings to individual phonon modes $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$: part II	53
4.I	Calculated electron-phonon coupling within DFT and <i>GW</i> method	70
5.I	Comparison of the ionization energy of silane with the literature	111
5.II	Comparison of the ionization energy of thiophene with the literature	112
5.III	Comparison of the ionization energy of benzene with the literature	114

5.IV	Comparison of the ionization energy of naphthalene with the literature	115
------	--	-----

LISTE DES FIGURES

2.1	Initial and final configurations used to simulate the bromophenyl functionalization of a (9,0) carbon nanotube	18
2.2	Reaction barrier for the functionalization of the (13,0) nanotube by a bromophenyl unit	19
2.3	Energy levels and their corresponding electronic densities for orbitals near the Fermi level of a functionalized (13,0) nanotube	25
2.4	Three possible configurations for a bromophenyl pair	27
2.5	Binding energy of bromophenyl pairs on zigzag nanotubes . . .	28
5.1	The path used in the contour deformation technique	92
5.2	Convergence study on the expectation value of the correlation part of the self-energy for the HOMO orbital of the silane molecule $\Sigma_e^c(\varepsilon_e)$ using the present and the conventional G_0W_0 implementation of the ABINIT project	116
5.3	Ratios des temps de calcul de l'implémentation traditionnelle de la G_0W_0 et de notre implémentation	120

DON'T PANIC

-THGTTG

REMERCIEMENTS

Il va sans dire que cette thèse est immensément redevable à mon directeur de recherche, Michel Côté. Sa passion contagieuse pour la matière condensée théorique et ses contributions à la haute technologie, sa compréhension des différentes méthodes de simulation, sa connaissance de la littérature scientifique et sa vision à long terme ont su diriger ce doctorat vers des recherches à grand impact. Aussi, de grands remerciements à mon collègue Bruno Rousseau s'imposent, puisque le résultat principal de cette thèse, l'implémentation G_0W_0 , n'aurait pas pu avoir la même ampleur et le même impact sans lui. De plus, des remerciements sont de mise envers le professeur Richard Martel (département de chimie, Université de Montréal) et son groupe pour les conversations stimulantes ayant inspiré, orienté et critiqué la recherche effectuée sur les nanotubes de carbone.

Sur une note plus personnelle, je remercie les membres de mon groupe (Simon Pesant, Paul Boulanger, Simon Blackburn, Nicolas Bérubé, Gabriel Antonius, Bruno Rousseau, Vincent Gosselin, Hélène Antaya, Merlin Delaval-Lebel, Jason Beaudin, Bénédicte Plante, Simon Lévesque et Jean-Frédéric Laprade) pour avoir constitué un environnement de travail stimulant, avoir fortement contribué à ma formation de physicien et avoir été une source inépuisable de procrastination. Mes remerciements les plus forts vont à ma conjointe, Hélène Antaya¹, pour le bonheur qu'elle génère dans ma vie et son soutien continu dans ce cheminement parfois insensé que sont les études supérieures. Finalement, je remercie Margaret pour son soutien et sa capacité unique à remettre en perspective les situations les plus ardues.

¹ Toute ressemblance entre cette dernière et ma collègue de groupe de recherche est purement fortuite.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

La productivité des activités de recherche et développement dans tous les secteurs retire des bénéfices majeurs de la capacité de simuler les phénomènes physiques sous-jacents. En effet, lorsque cette approche est possible, il est bien plus efficace d'optimiser une application technologique avec des simulations numériques avant de procéder aux tests de laboratoire que de procéder par essais et erreurs. À titre d'exemple, on peut penser à l'optimisation assistée par ordinateur de l'aérodynamisme d'une voiture avant les tests en soufflerie. Les différentes composantes des piles solaires ultraperformantes sont également optimisées numériquement avant de procéder aux divers tests et perfectionnements en laboratoire.

Avec l'atteinte des limites de la loi de Moore en microélectronique, l'émergence des nanotechnologies et la prise d'importance de la science des matériaux, la capacité de simuler les phénomènes quantiques dans la matière devient un facteur limitant dans ces secteurs de recherche. Or, ces limites ne proviennent pas de notre degré de compréhension de cette théorie, mais de la complexité des problèmes à résoudre. En effet, la taille des problèmes où la mécanique quantique est nécessaire va des simples molécules aux nanosystèmes comptant des millions d'électrons, en passant par une immense diversité de systèmes de taille intermédiaire, tels les semi-conducteurs conventionnels, les polymères utilisés en électronique organique, les supraconducteurs, les fullerènes, les nanotubes de carbone, les points quantiques, etc. Pour permettre à la physique numérique de contribuer à ces secteurs de recherche, il serait en principe nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_n(r_1, r_2, \dots, r_N) &= \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^N V^{\text{ext}}(r_i) \right] \Psi_n(r_1, \dots, r_N), \\ &= E_n \Psi_n(r_1, \dots, r_N).\end{aligned}\tag{1.1}$$

où l'on a utilisé le système d'unités atomiques (où $\hbar = e = m = 1$), omis les degrés de liberté de spin, supposé les positions atomiques fixes (approximation de Born-Oppenheimer) et omis la notation vectorielle (r est implicitement un vecteur à 3 coordonnées) pour simplifier la notation de cette thèse.

Toutefois, la résolution de l'équation 1.1 est présentement impraticable pour les systèmes comportant plus de quelques dizaines d'électrons [1]. De plus, sa complexité augmentant exponentiellement¹ avec le nombre d'électrons traités N , il ne sera probablement jamais possible de la résoudre avec des ordinateurs conventionnels pour la plupart des systèmes présentant un intérêt technologique.

Ceci motive fortement l'exploration d'approches alternatives à la résolution de l'équation 1.1 pour obtenir les propriétés électroniques d'un système, en particulier l'énergie totale, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique d'un système. À cet effet, on constate que la source de la complexité du problème 1.1 vient du terme d'interaction coulombienne entre les électrons $\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$. S'il était possible de remplacer celui-ci par un potentiel effectif $V^{\text{eff}}(r)$, le problème se réduirait à la résolution de l'équation à un corps :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V^{\text{ext}}(r) + V^{\text{eff}}(r) \right] \psi_n(r) = \varepsilon_n \psi_n(r), \quad (1.2)$$

dont les N solutions de plus basse énergie décrivent l'état fondamental du système, où N est le nombre d'électrons dans ce dernier. On constate que la complexité de ce problème augmente beaucoup plus lentement² ($\propto N^3$) que celle de l'équation 1.1 ($\propto e^N$).

La première approximation de ce type à avoir été publiée est celle de Hartree [2], où le terme d'interaction est remplacé par le potentiel électrostatique généré par la

¹ En effet, si l'on suppose qu'un calcul numérique représente les fonctions d'onde $\Psi_n(r_1, r_2, \dots, r_N)$ sur une grille réelle comportant $N_{\mathbb{R}}$ points, le nombre de valeurs qui devront être stockées pour représenter la fonction d'onde sera $N_{\mathbb{R}}^N$. De plus, le nombre d'opérations mathématiques réalisées sur les composantes des fonctions d'onde allant comme une loi de puissance de ce nombre de composantes, la complexité numérique finale demeure exponentielle.

² En effet, on peut décrire le problème aux valeurs propres 1.2 dans une base de notre choix. L'hamiltonien devient alors une matrice pleine dans cette base et la diagonalisation d'une telle matrice requiert un nombre d'opérations numériques $\propto N^3$.

densité de charge électronique :

$$V^H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|}, \quad n(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r). \quad (1.3)$$

Cette théorie présente la lacune importante de ne pas tenir compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde du système à N-corps, ce qui limite beaucoup sa précision.

Une amélioration assez directe de l'approximation de Hartree est celle de Hartree-Fock [3]. Dans celle-ci, un potentiel d'échange (non local) résultant du principe d'exclusion de Pauli s'ajoute au potentiel de Hartree (local). L'équation à résoudre devient alors :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V^{\text{ext}}(r) + V^H(r) \right] \psi_n(r) - \int dr' \sum_{m=1}^N \frac{\psi_m(r) \psi_m^*(r')}{|r - r'|} \delta_{\sigma_n, \sigma_m} \psi_n(r') = \varepsilon_n \psi_n(r), \quad (1.4)$$

où σ_n dénote le spin de l'état $\psi_n(r)$ et la complexité du problème est $\propto N^4$, conséquence de la somme sur N présente dans ce dernier.

D'après la généralisation [4] du théorème de Koopmans [5], les valeurs propres de l'hamiltonien Hartree-Fock correspondent à des énergies d'excitation à un corps sans relaxation de charge du système Hartree-Fock. Celles-ci représentent donc des approximations aux énergies d'excitation du système réel, où l'on a négligé la complexité de l'hamiltonien au-delà de l'approximation Hartree-Fock et où l'on suppose que les autres orbitales occupées sont gardées fixes lorsqu'on retire ou ajoute un électron au système. Il s'avère que l'interprétation des énergies propres Hartree-Fock comme des énergies d'excitation du système donne des résultats raisonnables pour les atomes isolés, avec une erreur typique de l'ordre de l'électron-volt [6]. Toutefois, pour les solides isolants, la largeur de bande interdite obtenue est en général beaucoup trop grande. Par exemple, dans le cas du diamant, une largeur de bande interdite directe de 15 eV [7] est prédite, contre une valeur expérimentale de 7,3 eV [8, 9]. Cet échec provient principalement du fait que l'approximation Hartree-Fock minimise la valeur moyenne de l'hamiltonien à N corps (équation 1.1)

dans le sous-espace des fonctions d'onde ayant la forme d'un déterminant de Slater [10]. Le principe variationnel nous indique donc que l'énergie de l'état fondamental dans l'approximation Hartree-Fock est plus élevée que la valeur réelle. On définit la différence entre l'énergie réelle et l'énergie Hartree-Fock comme étant l'énergie de *corrélacion*.

L'approche Kohn-Sham [4, 11] à la théorie de la fonctionnelle de la densité [4, 12] (désignée ici par son acronyme anglais DFT) tente de traiter exactement l'énergie d'un système en ajoutant au potentiel effectif un terme représentant le mieux possible la corrélation :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V^{\text{ext}}(r) + V^{\text{H}}(r) + V^{\text{xc}}(r) \right] \psi_n(r) = \varepsilon_n \psi_n(r), \quad (1.5)$$

où $V^{\text{xc}}(r)$ est la somme des potentiels d'échange-corrélacion. Dans la limite où l'expression exacte pour $V^{\text{xc}}(r)$ serait connue, la DFT fournirait par construction la densité électronique et l'énergie totale exactes de l'état fondamental du système. Toutefois, les valeurs propres ε_n obtenues en DFT n'ont pas de signification physique, à l'exception du dernier niveau occupé qui correspond à l'énergie d'ionisation du système (d'après le théorème de Janak [13] et toujours dans la limite du $V^{\text{xc}}(r)$ exact).

Toutefois, en pratique, l'expression exacte pour $V^{\text{xc}}(r)$ n'est pas connue. Une approximation très populaire pour décrire ce dernier est l'approximation de la densité locale [4] (désignée ici par son acronyme anglais LDA). Celle-ci consiste à assumer que la densité d'énergie d'un système d'électrons non homogène, en un point donné, est la même que celle d'un système d'électrons homogène ayant la même densité. Une annulation d'erreur entre l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation en LDA motive l'utilisation du potentiel d'échange LDA plutôt que du potentiel d'échange Hartree-Fock, malgré l'exactitude de ce dernier par définition. De plus, l'utilisation d'un potentiel d'échange-corrélacion $V^{\text{xc}}(r)$ unique pour tous les états du système $\psi_n(r)$ réduit la taille du problème à $\propto N^3$ (plutôt que $\propto N^4$ dans le cas de Hartree-Fock).

Il s'avère que cette approximation permet d'obtenir des résultats fiables pour une large gamme de matériaux en ce qui concerne les propriétés reliées à la densité et l'énergie totale de l'état fondamental d'un système. On mentionnera à titre d'exemple la géométrie de la structure simulée, les énergies de liaisons, le module d'élasticité, les fréquences des phonons... Il est même possible d'obtenir l'énergie d'ionisation ou l'affinité électronique d'une molécule avec une bonne précision si l'on exprime ces dernières comme étant la différence d'énergie totale entre le système neutre et le système chargé (positivement ou négativement, respectivement).

Malgré l'absence de signification physique mentionnée précédemment, les valeurs propres ε_n fournies par la DFT sont largement utilisées dans la littérature comme des énergies d'excitations théoriques. Toutefois, étant donné ses fondements, la DFT décrit beaucoup moins bien les énergies d'excitation d'un système que les propriétés de son état fondamental. Il en résulte, entre autres, qu'elle sous-estime systématiquement la largeur de bande interdite dans les semi-conducteurs, quoique moins sévèrement que Hartree-Fock les surestime [14]. Un cas extrême est le germanium, dont la largeur de bande interdite expérimentale est de 0,7 eV [15] alors que la LDA prédit qu'il est métallique [16]. Dans le cas du diamant, la LDA donne une largeur de bande interdite directe de 5,5 eV [17] contre 7,3 eV expérimentalement [8, 9]. D'autres problèmes, par exemple avec les isolants de Mott-Hubbard et les matériaux magnétiques, diminuent la gamme de systèmes pour laquelle la LDA peut faire des prédictions utiles.

Il demeure néanmoins que la DFT est le formalisme le plus précis disponible actuellement qui soit capable de traiter une large gamme de systèmes d'intérêt technologique. Par conséquent, il est également le formalisme le plus populaire pour obtenir la structure électronique d'un système. Malgré tout, la DFT n'en présente pas moins des limites dans ses capacités de simulation et beaucoup de calculs intéressants demeurent hors de portée pour sa formulation traditionnelle.

Dans certains cas, la seule difficulté provient de la taille du système. Une approche populaire pour élargir la taille des systèmes accessibles à la DFT est de formuler le problème dans une base de fonctions localisées dans l'espace réel et

d'explicitement ignorer l'interaction entre ces dernières à partir d'une certaine distance. L'hamiltonien devient alors une matrice creuse plutôt qu'une matrice pleine. Ceci permet de réduire la complexité du problème $1.5 \times N^1$ [18]. La taille des systèmes accessibles passe alors de quelques centaines d'atomes pour la formulation traditionnelle à quelques dizaines de milliers d'atomes pour cette nouvelle approche [19]. Cette nouvelle avenue dans le formalisme est appliquée au chapitre 2 à des problèmes nanotechnologiques inaccessibles avec la DFT traditionnelle.

Dans d'autres cas, c'est la précision des énergies propres obtenues en DFT qui limite son utilité. En effet, même pour la seule énergie propre qui serait exacte avec le potentiel d'échange-corrélation $V^{\text{xc}}(r)$ exact, soit celle du dernier niveau occupé ε_N , la DFT fournit des résultats relativement peu précis. En effet, il est typique d'observer une erreur de ~ 0.5 eV sur les énergies propres correspondant au dernier niveau occupé et au premier niveau inoccupé dans les matériaux organiques. Lorsque la DFT est utilisée pour sélectionner les matériaux les plus prometteurs pour une application particulière, ceci limite grandement la précision de leur classement et la liste des candidats sélectionnés doit conséquemment être élargie pour éviter les rejets indus. D'autres propriétés des systèmes étudiés voient conséquemment leur précision limitée en DFT. On peut notamment soupçonner que ce sera le cas de la dérivée des énergies propres par rapport à un déplacement ionique. Cette dernière quantité se trouve à être centrale à la détermination du couplage électron-phonon dans un matériau, elle-même centrale à l'obtention des propriétés supraconductrices de ce dernier. Or, les calculs DFT sont couramment utilisés dans la littérature scientifique pour déterminer le couplage électron-phonon dans les nouveaux matériaux supraconducteurs. L'accord ou non de la valeur obtenue pour ce dernier avec les résultats expérimentaux est par la suite utilisé pour argumenter sa nature conventionnelle ou non. Dans un contexte scientifique où l'étude de la supraconductivité non conventionnelle fait l'objet d'importants efforts, il importe que cette catégorisation soit précise. Or, aucune étude sur la précision du couplage électron-phonon obtenu en DFT n'a été effectuée auparavant dans la littérature. Une telle étude est donc effectuée au chapitre 3 pour un système où un tel désac-

cord a été précédemment observé et où la nature non conventionnelle du matériau a été argumentée : il s'agit des cristaux de fullerènes. Cette étude met en évidence la grande marge d'erreur de la DFT dans ce domaine et, par conséquent, l'absence de contradiction entre la DFT et l'expérience.

Dans un tel contexte, il devient intéressant d'explorer des formalismes dont la précision va au-delà de la DFT. Le chapitre 4 explore les alternatives à la DFT permettant d'obtenir des énergies propres plus précises. Le formalisme le moins exigeant numériquement répondant à ces critères, la méthode G_0W_0 , est alors introduite. Cette dernière est ensuite utilisée pour faire suite à l'étude sur la précision du couplage électron-phonon effectuée au chapitre 3. Plus précisément, elle est utilisée pour vérifier si le désaccord apparent entre la DFT et l'expérience subsiste lorsqu'on raffine les calculs DFT par l'utilisation de la méthode G_0W_0 dans le cas des cristaux de fullerènes. Cette étude révèle un accord significatif entre les calculs effectués et les résultats expérimentaux les plus récents. Elle résout ainsi un désaccord ayant persisté de nombreuses années dans la littérature.

Ceci démontre la nécessité d'aller au-delà de la DFT en termes de précision pour l'étude de certaines propriétés physiques des matériaux. Toutefois, la méthode G_0W_0 peut difficilement être utilisée pour simuler des systèmes de plus de quelques dizaines d'électrons. Quelques travaux précédents ont exploré la possibilité de reformuler ce formalisme de manière à pouvoir l'appliquer à de plus grands systèmes, mais beaucoup d'avenues restent à explorer, ce qui a motivé le dernier projet de la présente thèse. Le chapitre 5 explore donc les goulots d'étranglement principaux de cette méthode et les diverses solutions ayant été adoptées ou développées dans la présente thèse pour y remédier. La nouvelle implémentation G_0W_0 résultante est ensuite décrite et sa performance est caractérisée.

CHAPITRE 2

APPLICATION DE LA DFT À LA NANOTECHNOLOGIE

2.1 Mise en contexte

Comme son nom l'indique, la nanotechnologie implique des systèmes dont la taille va de ~ 1 à ~ 100 nanomètres. À cette échelle, les propriétés quantiques de la matière deviennent incontournables et doivent être prises en compte dans l'étude ou la conception de tels dispositifs.

À titre d'exemple, c'est cette caractéristique des nanodispositifs qui a mené à de nombreuses difficultés dans la miniaturisation accrue des circuits intégrés au cours de la dernière décennie. On pensera entre autres à l'important courant de fuite généré par effet tunnel lorsque l'isolant de la grille des transistors à effet de champ de ces circuits atteint une épaisseur de 2 nm. Ainsi, les effets quantiques ont dû être considérés avec un niveau croissant de raffinement lors de la conception de ces dispositifs pour maintenir la progression de leur miniaturisation au niveau prévu par la loi de Moore. Éventuellement, ces effets quantiques limiteront la miniaturisation des circuits intégrés conventionnels et un passage à des technologies basées sur des concepts quantiques sera alors nécessaire.

Dans ce contexte, il est naturel de percevoir la nanotechnologie comme un candidat majeur pour cette transition. Plus précisément, des transistors à effet de champ basés sur des nanostructures telles des nanofils de silicium, des nanorubans de graphène ou des nanotubes de carbone pourraient venir à la rescousse de l'industrie de l'électronique.

Toutefois, la manipulation des nanotubes de carbone pour la fabrication commerciale de nanodispositifs demeure difficile. En effet, la force de Van der Waals tend à causer l'agrégation de ces tubes, alors que la fabrication de dispositifs requiert des tubes isolés. De plus, les nanotubes de carbone peuvent présenter des caractéristiques électroniques fortement variées selon les détails de leur structure

atomique. Par conséquent, les nanotubes présentant des caractéristiques adéquates pour la fabrication de dispositifs doivent être sélectionnés avant l'étape de fabrication. Or, cette sélection demeure un défi à l'échelle commerciale.

Le greffage chimique de molécules aux nanotubes est une approche fortement explorée pour résoudre ces problèmes. En effet, cette approche permet la manipulation de quantités macroscopiques de tubes en solution et est donc utilisable à l'échelle commerciale. Toutefois, pour résoudre le problème d'agrégation, la molécule choisie doit permettre la solubilisation du tube dans un solvant. Aussi, pour permettre aux nanotubes de conserver leurs propriétés électroniques, le greffage doit être réversible. Autrement, le désordre induit par la présence des molécules dégrade les propriétés électroniques du nanotube et le rend inadéquat pour la fabrication de transistors. Finalement, le greffage doit favoriser les nanotubes ayant des propriétés électroniques adéquates pour la fabrication de transistors.

Le greffage de molécules de bromophényle à des nanotubes est déjà couramment utilisé dans la communauté scientifique des nanotubes de carbone puisqu'il atteint déjà les deux premiers objectifs. Des discussions avec le groupe du professeur Richard Martel (département de chimie, Université de Montréal), spécialisé dans l'étude des nanotubes de carbone, indiquent toutefois que le type de nanotube favorisé par cette réaction n'est pas encore bien compris dans la littérature scientifique. Ces discussions me mènent alors à bâtir un projet d'étude théorique de la thermodynamique de cette réaction et de sa dépendance sur les propriétés des nanotubes de carbone, dans le but de déterminer le potentiel de cette réaction pour la sélection des nanotubes.

La thermodynamique d'une réaction est caractérisée par ses énergies d'activation et de liaison. Ces dernières étant des propriétés de l'état fondamental du système d'électrons, la DFT constitue une théorie suffisamment précise pour leur étude. Toutefois, les tailles des systèmes impliqués ne sont pas accessibles aux implémentations conventionnelles de la DFT. En effet, des calculs préliminaires lancés avec une telle implémentation, le logiciel ABINIT [20], se sont révélés limités à une taille d'une centaine d'atomes. Or, pour modéliser un nanotube de carbone avec des

greffons de bromophényle espacés des distances typiques obtenues en laboratoire, jusqu'à environ 1000 atomes sont nécessaires.

C'est ce fait qui a motivé mon directeur de recherche et moi-même à entamer une collaboration scientifique avec le groupe du professeur Peter Haynes (Department of Physics, Imperial College London). Celui-ci développe une implémentation DFT, baptisée ONETEP [21], qui présente l'avantage de résoudre le problème 1.5 en un nombre d'opérations proportionnel à N^1 plutôt que N^3 , en contraste avec les implémentations traditionnelles de la DFT. Ceci permet de simuler les propriétés de systèmes dont la taille peut aller jusqu'à quelques dizaines de milliers d'électrons [19].

C'est cette collaboration qui m'a permis de procéder à des calculs préliminaires sur des nanotubes. C'est ensuite Jason Beaudin, un collègue étudiant de mon groupe à la maîtrise, qui a effectué la majorité des calculs sous ma supervision. Nous avons ensuite effectué l'analyse des données, la revue de littérature et la conception de l'article présenté à la prochaine section. C'est à ce moment que la revue de littérature a révélé un débat dans la communauté concernant la dépendance approximative de l'énergie de liaison du bromophényle en fonction du rayon R du nanotube. En effet, des dépendances en $1/R$ ou $1/R^2$ sont invoquées sans justification rigoureuse dans plusieurs articles. Or, il nous a été impossible de trouver dans la littérature une analyse théorique se penchant sur le débat. J'ai donc effectué une telle analyse, présentée à la sous-section 2.2.5, qui conclut que cette dépendance devrait aller en $1/R^2$ selon l'approximation des liaisons fortes et la théorie des perturbations au premier ordre.

Finalement, Jason a amorcé la rédaction de l'article, que j'ai ensuite terminée seul et effectuée en majorité. La rédaction de l'article m'a conduit à refaire une partie substantielle des simulations de Jason, dans le but de les raffiner et de vérifier leur reproductibilité. J'ai également effectué une extension de la revue de littérature, de manière à mieux cerner la contribution de notre recherche aux divers débats présents dans la communauté des nanotubes. L'article final [22] est présenté tel que publié dans la revue *Nanotechnology* à la prochaine section.

2.2 Bromophenyl functionalization of carbon nanotubes: an *ab initio* study

Jonathan Laflamme Janssen¹, Jason Beaudin¹, Nicholas D. M. Hine²,
Peter D. Haynes² and Michel Côté¹

¹ *Département de physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Université de Montréal, C. P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada*

² *Department of Physics and Department of Materials, Imperial College London, Exhibition Road, London SW7 2AZ, United Kingdom*

We study the thermodynamics of bromophenyl functionalization of carbon nanotubes with respect to diameter and metallic/insulating character using density-functional theory (DFT). On one hand, we show that the functionalization of metallic nanotubes is thermodynamically favoured over semiconducting ones, in agreement with what binding energy calculations previously suggested. On the other hand, we show that the activation energy for the grafting of a bromophenyl molecule onto a semiconducting zigzag nanotube ranges from 0.72 eV to 0.75 eV without any clear diameter dependence within numerical accuracy. This implies that this functionalization is not selective with respect to diameter at room temperature, which explains the contradictory experimental selectivities reported in the literature. This contrasts with what is suggested by the clear diameter dependence of the binding energy of a single bromophenyl molecule, which ranges from 1.52 eV for a (8,0) zigzag nanotube to 0.83 eV for a (20,0) zigzag nanotube. Also, attaching a single bromophenyl to a nanotube creates states in the gap close to the functionalization site. It therefore becomes energetically favourable for a second bromophenyl to attach close to the first one on semiconducting nanotubes. The *para* configuration is found to be favoured for resulting bromophenyl pairs and their binding energy is found to decrease with increasing diameter, ranging from 4.35 eV for a (7,0) nanotube to 2.26 eV for a (29,0) nanotube. An analytic form for this radius dependence is derived using a tight binding Hamiltonian and first order perturbation theory. The $1/R^2$ dependence obtained (where R is the nanotube radius) is verified by our DFT results within numerical accuracy. Finally, bromophenyl pairs are shown to be favoured by only 50 meV with respect to separate moieties on (9,0) metallic nanotubes, which suggests that pair formation is not significantly favoured on some metallic nanotubes. This result explains the observation of stable isolated moieties at room temperature in nanotubes samples containing random nanotubes chiralities.

2.2.1 Introduction

Since their discovery [23, 24], much effort has been devoted to harnessing the exceptional characteristics of single-walled carbon nanotubes into useful electronic devices. Despite numerous realizations of such devices [25–28], schemes for their production at the commercial scale are scarce. The main problem lies in the selection and manipulation of a single nanotube, mainly because the van der Waals force causes them to agglomerate in bundles [29, 30]. Moreover, the high molecular weight and hydrophobic character of carbon nanotubes makes them particularly difficult to solubilize and to handle on a substrate or in solution [31].

A proposed solution is to functionalize covalently the nanotube walls to modify their interaction with their environment [32]. A high yield method developed by J.M. Tour *et al.* uses the grafting of a phenyl unit [33]. These are commonly added to different molecules to ease their manipulation [34] and increase their solubility [32]. It is furthermore reversible [32], allowing the original electronic features of the nanotubes to be retrieved by thermal annealing [35]. Although the mechanism governing this reaction has been previously described in the literature [36–39], the dependence of its thermodynamics on the nanotube diameter and metallicity¹ is not fully known. Experimentally, only a qualitative preference for metallic nanotubes has been observed [40, 41]. Theoretically, the diameter and metallicity dependence of the binding energy has been investigated [39], but not the activation energy. The goal of the present study is to characterize quantitatively the thermodynamics of the functionalization of carbon nanotubes with bromophenyl molecules using *ab initio* techniques.

We study bromophenyl since it has more practical interest than phenyl, that is, because the bromine atom can be used in a successive Suzuki reaction [42, 43] to attach a vast number of other organic molecules to the grafted phenyl. This scheme is commonly used, for instance, in nanotube heterojunction design [44].

¹The noun "metallicity" is used in this article to designate qualitatively the semiconducting or metallic character of a nanotube, without quantitative considerations such as the gap or the conductivity.

This article is organized as follows: the next section describes the computational procedure used, followed by results on the thermodynamics of the functionalization of a carbon nanotube by a single bromophenyl unit. Next, we assess the thermodynamics of pair formation by grafted bromophenyls. Finally, we derive an analytical form for the diameter dependence of the binding energy using a tight binding Hamiltonian and first order perturbation theory, then verify its agreement with our computed results.

2.2.2 Computational Details

The structure of a nanotube is identified by a pair of indices, (n, m) , referred to as its chirality. It represents a vector in the primitive basis of the graphene structure. This vector generates the nanotube structure when the graphene sheet is rolled up so that its extremities are connected together. Given the electronic structure of graphene, it can be deduced that nanotubes of chirality (n, m) such that $(n - m)/3$ is an integer will be metallic, with deviations occurring for high deformations of the graphene structure, e.g. small diameter nanotubes [45]. Therefore, armchair nanotubes (n, n) are metallic whereas zigzag nanotubes $(n, 0)$ can be either metallic or semiconducting.

Both zigzag and armchair chiralities have the smallest possible primitive cell for a nanotube, which makes them the easiest ones to simulate. In the present study, we have decided to concentrate our efforts on zigzag nanotubes which allows us to study both semiconducting and metallic tubes with the same chiral vector direction, i.e. the same chiral angle.

All the results in this work were produced using density-functional theory (DFT) [11, 12] as implemented in the ONETEP [21] code. The reduced computational effort for this implementation of DFT (linear scaling when applied to semiconductors) enables us to investigate the bromophenyl functionalization for a wider range of system sizes. Also, the use of Nonorthogonal Generalized Wannier Functions (NGWFs) [46] ensures that the amount of empty space in the simulated system has little impact on the computation time, thus easing the simulation of

large nanotubes. The system simulated in the present work consists of five zigzag nanotube primitive cells, with a total length of 2.13 nm, and 0, 1 or 2 bromophenyl units functionalized on it. Periodic boundary conditions are applied to this system, so that the effective length of the simulated nanotube is infinite. Putting one single bromophenyl or bromophenyl pair per 5 zigzag nanotube primitive cells ensures that periodic images of the bromophenyl functionalization will not interact with each other. Therefore, this system size provides fully converged binding and activation energies, even for the metallic nanotubes.

Due to the reduced computational effort required, we were able to investigate nanotubes of chirality up to (29,0). Also, the closest atoms of periodic replicas of simulated nanotubes are kept 3 nm apart, to prevent any spurious nanotube-nanotube interaction. Since the nanotubes are uncharged and have no large dipole moment, truncation of the Coulomb interaction [47] is not required in this case, but could be used for other ligand species.

The electronic structure is represented by 1, 4 and 7 NGWFs with a cutoff radius of 7.0, 8.0 and 8.0 bohr for the hydrogen, carbon and bromine atoms respectively. An effective cutoff energy, analogous to the one in plane wave pseudopotential codes, is set to 35 Ha, which is quite sufficient for our systems (c.f. E.R. Margine *et al.* [38]). The PBE [48] approximation for the exchange-correlation energy is used throughout this work. Spin-polarized calculations are used whenever the system contains an odd number of electrons. Geometric relaxations of each structure were carried out with a convergence criteria of 50 meV per supercell (consisting of 5 zigzag nanotube primitive cells). The optimization of the NGWFs within ONETEP results in a smooth potential energy surface from which accurate ionic forces can be calculated [49] and eliminates the basis set superposition error [50] present in traditional DFT implementations based on localized basis sets. This feature allows convergence criteria as tight as the one above to be reached. The resulting uncertainty on the calculated activation and binding energies is estimated to be 50 meV.

2.2.3 Activation energy

2.2.3.1 Procedure

In this section, we report our calculated activation and binding energies for the functionalization of a nanotube with one bromophenyl unit. In both cases, the first step is to relax a system where the pristine nanotube and the bromophenyl unit are 7 Å apart (see figure 2.1(a)) to find the ground state energy of the isolated reactants. Then, a functionalized nanotube (see figure 2.1(b)) is relaxed to obtain the ground state energy of the product. The binding energy is then obtained by taking the difference between the two results.

To find the activation energy, we linearly interpolate the atomic positions of 12 intermediate systems between the isolated reactants and the final product. The ground state energy of each interpolated system is then calculated without any geometric relaxation. The top of the energy barrier is taken to be the highest energy value obtained among the 12 interpolated calculations. The activation energy is obtained by taking the difference between the top of the energy barrier and the ground state energy of the isolated reactants. As an example, a graph of the total energy with respect to bromophenyl-nanotube distance is given for a (13,0) nanotube in figure 2.2. We obtain an activation energy of 0.75 eV and a binding energy of 1.06 eV which are of the right order of magnitude according to previous studies [38].

It should be noted that the activation energies obtained here are in fact upper bounds to the exact DFT ones. Rigorously, a complete relaxation for each geometric distance between the nanotube and the bromophenyl unit should have been performed. This would have lowered slightly our estimation of the activation energy and greatly increased the computational cost. Still, this should not prevent diameter or metallicity dependence from being observed in our calculations. However, our activation energy calculations might overestimate by more than 50 meV the exact DFT prediction, despite the tight numerical precision of our calculations.

To get an intuitive understanding of the trends in the activation and binding

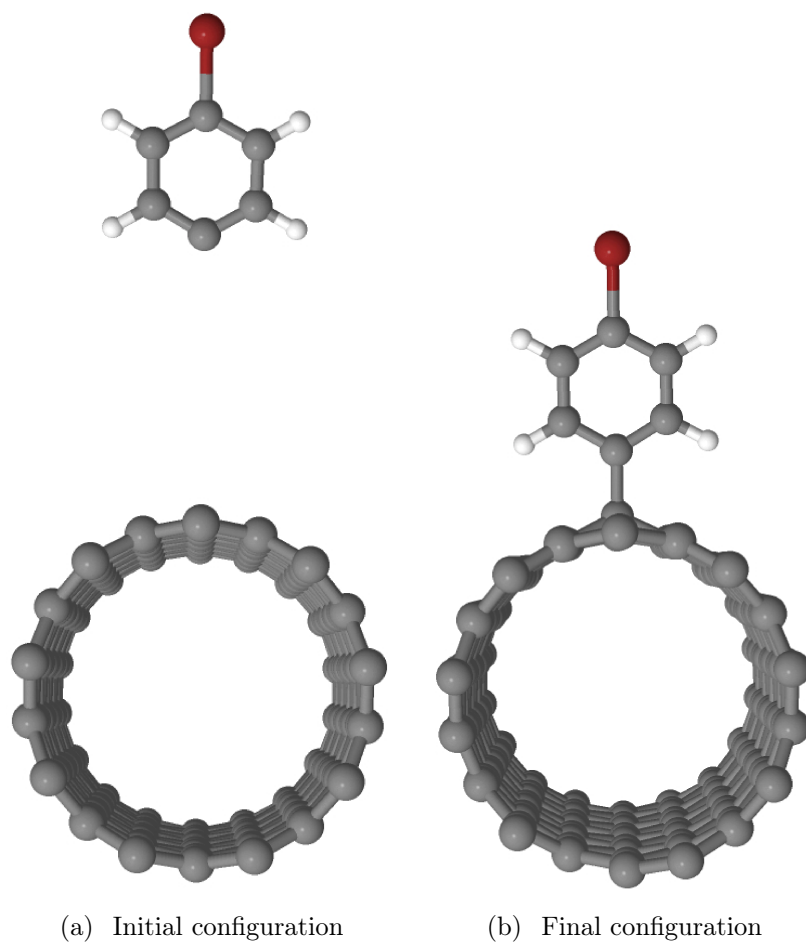


Figure 2.1 – Initial and final configurations used to simulate the bromophenyl functionalization of a (9,0) carbon nanotube. The distance between the nanotube and the bromophenyl unit is set to 7 Å in the initial configuration to prevent any interaction between the two systems. In the final configuration, the relaxed bromophenyl-nanotube bond length is 1.54 Å.

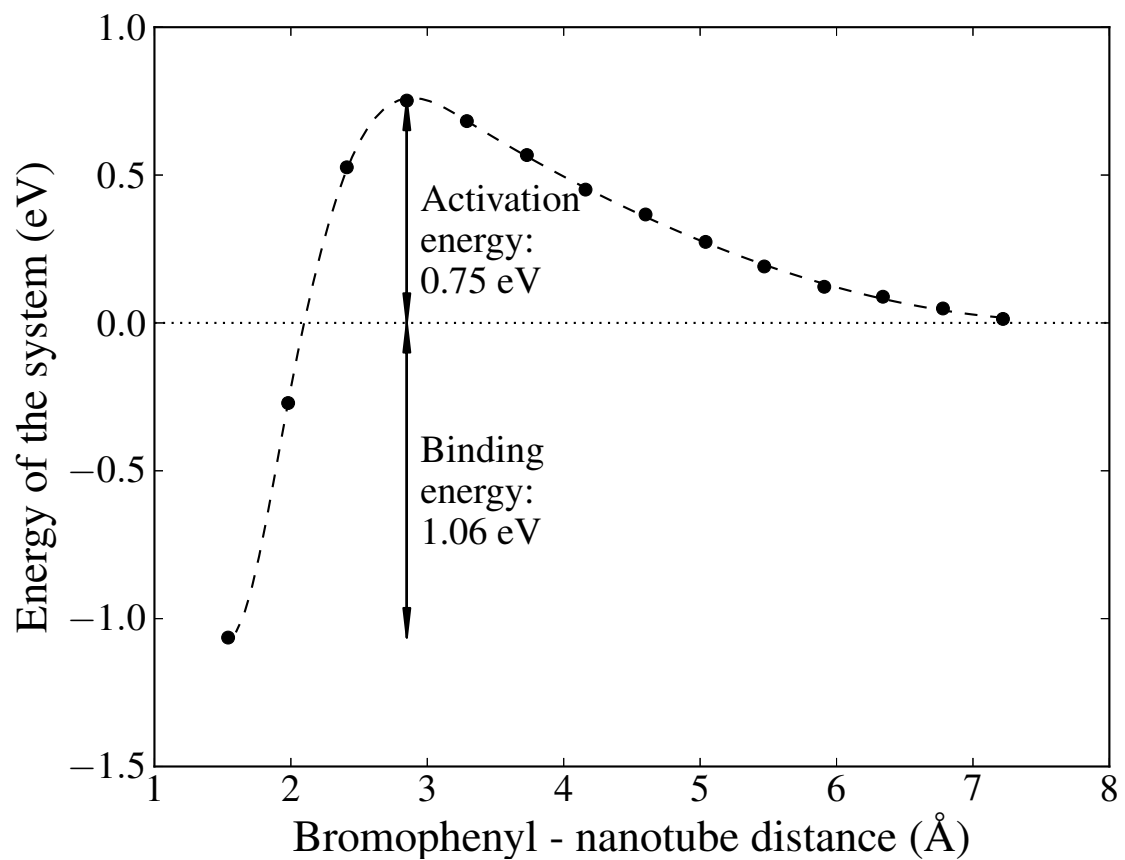


Figure 2.2 – Reaction barrier for the functionalization of the (13,0) nanotube by a bromophenyl unit. The dashed and dotted lines are guides for the eye. The dotted line is set to the ground state energy of the reactants. Each point between the initial and final ones is a linear interpolation between the two geometries shown in figure 2.1.

energies with respect to nanotube diameter and metallicity, we divided both kind of energies into three parts: the contribution from the deformation of the nanotube, the contribution from the deformation of the bromophenyl unit and the remainder, labelled the electronic contribution. For the binding energy, the nanotube deformation contribution is obtained from the difference between the total energy of a system having the same geometry as the functionalized nanotube, but from which the bromophenyl has been removed, and the total energy of the pristine nanotube. The same scheme was applied for the activation energy, except that the functionalized nanotube is replaced with the system configuration at the top of the energy barrier. The bromophenyl deformation contribution is obtained with a scheme analogous to the nanotube deformation contribution.

2.2.3.2 Results

Results for the activation energy are presented in table 2.I. For the semiconducting nanotubes, the deformation contribution increases with their diameter. This is easy to understand intuitively. The bromophenyl functionalization involves changing the hybridization of a carbon atom of the sidewall of the nanotube from sp^2 -like to sp^3 -like [51]. For larger diameters, the geometry of the wall is close to planarity and to ideal geometry of sp^2 bonding. Thus, when the nanotube's diameter increases, it becomes more energetically disadvantageous to undergo geometrical deformation to sp^3 bonding. That explains why the deformation contribution to the activation energy favours functionalization of small nanotubes over large ones.

Table 2.I – Contributions to activation energies (in eV) for a bromophenyl unit functionalization.

Nanotube chirality	Semiconducting			Metallic
	(8,0)	(13,0)	(20,0)	(9,0)
Nanotube deformation	0.70	0.81	0.86	0.63
Bromophenyl deformation	0.06	0.06	0.06	0.10
Electronic contribution	-0.04	-0.12	-0.17	-0.10
Activation energy	0.72	0.75	0.75	0.63

Table 2.II – Contributions to binding energies (in eV) for a bromophenyl unit functionalization.

	Semiconducting			Metallic
	(8,0)	(13,0)	(20,0)	(9,0)
Nanotube chirality				
Nanotube deformation	1.12	1.30	1.38	1.17
Bromophenyl deformation	0.11	0.12	0.11	0.12
Electronic contribution	-2.75	-2.48	-2.32	-3.15
Binding energy (absolute value)	1.52	1.06	0.83	1.86

However, the electronic contribution has the opposite trend. This is consistent with the reduction of the ionization potential with increasing nanotube diameter, which eases the transfer of an electron from the HOMO of the nanotube to the covalent bond between the nanotube and the bromophenyl. In this study, the the deformation and electronic contributions cancel out up to numerical precision. Thus, the activation energy is found to be between 0.72 and 0.75 eV, without any significant diameter dependence.

This is consistent with the lack of agreement between experimental studies on this aspect of the reaction. Indeed, some assign a higher reactivity to smaller nanotubes [52, 53] and others assign a higher reactivity to larger ones [36, 54]. It has been suggested that the choice of surfactant could alter, for instance, the electrochemical potential of the tubes [36], which could tip the balance between the electronic and deformation contributions and thus allow either small or large tubes to be favoured in the experiments. However, this ambiguity is not present in the case of metallic nanotubes. The (9,0) tube, with an activation energy of 0.63 eV, shows a higher reactivity than the semiconducting nanotubes. This trend agrees with experimental studies on phenyl nanotube functionalization [36, 40, 41] and with other DFT studies on NO₂ [55] and carbene [56] nanotube functionalization. It is explained by a non-zero electronic density of states (DOS) at the Fermi level of metallic nanotubes [55]. Indeed, as we shall see later, all metallic nanotubes in the present study are more reactive than semiconducting tubes of similar diameter. However, a quantitative assessment of the activation energy trend with metallic-

ity would require additional activation energy calculations with larger diameter nanotubes.

Results for the binding energy are presented in table 2.II. For the semiconducting nanotubes, the deformation energy cost increases with diameter. This trend was to be expected since the mechanism explaining the deformation contribution to the activation energy applies to both binding and activation energies.

The electronic contribution to the binding energy also favours small nanotubes. Since the bromophenyl deformation energy shows no trend with respect to diameter and both other contributions favour small nanotubes, the total binding energy is stronger when the nanotube is smaller, in agreement with previous studies involving both zigzag and armchair nanotubes [38, 39].

The binding energy trend with respect to metallicity shows, for the same reason given in the activation energy discussion, that the electronic contribution is higher for the metallic nanotubes than for the semiconducting ones. Since both deformation contributions to the binding energy remain similar for nanotubes of similar size, whether they are semiconducting or metallic, the overall result is that metallic nanotubes bond more strongly with bromophenyl than semiconducting ones, in agreement with previous studies [39].

In summary, our results show that the activation energy of bromophenyl functionalization of semiconducting nanotubes has almost no diameter dependence, due to a delicate balance between the opposing deformation and electronic contributions. However, the binding energy is significantly higher for small tubes, making their functionalization more stable. This is in part explained by the fact that nanotubes with higher curvature are closer to a sp^3 hybridization. Also, thanks to the presence of a non-zero DOS at their Fermi level, metallic nanotubes can be functionalized by bromophenyl units with more ease and more stability than semiconducting nanotubes of similar diameter.

2.2.4 Functionalization in pairs

2.2.4.1 Procedure

The study presented in the previous section explores how a bromophenyl unit reacts with a pristine nanotube. While experimental studies have shown that single units on nanotubes are stable at room temperature for days [36], first-principles simulations indicate that this is not the case for all nanotube chiralities [38]. According to the latter study, in the case of graphene and armchair (10,10) nanotubes, a single grafted bromophenyl could desorb or migrate at the nanotube surface at room temperature. Therefore, for some chiralities, a stable bromophenyl unit on a nanotube cannot be isolated as pictured in figure 2.1. However, it has been shown that grafting a second phenyl close to the first one stabilizes the functionalization for graphene and (5,5) nanotubes [38, 39].

Therefore, phenyls should be found in pairs on some nanotube chiralities. A simple qualitative hypothesis can be put forward to explain this behaviour on semiconducting nanotubes. First, the bromophenyl gets an unpaired electron from the separation of phenyldiazonium ($RC_6H_4N_2^+$) and is therefore highly reactive. This allows the resulting bromophenyl to graft on a nanotube. In the process, its half-filled orbital mixes with the orbitals of the tube. This adds two new electronic states in the gap of the pristine semiconducting nanotube according to our calculations and previous studies [39]. One is associated with the filled state of the half-filled orbital of the bromophenyl unit and constitutes the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the functionalized nanotube. The other electronic state is associated with the empty state of the half-filled orbital of the bromophenyl unit and constitutes the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the functionalized tube. Figure 2.3 shows the electronic density of the orbitals near the Fermi level of the functionalized (13,0) nanotube. Only a section of the sidewall of the tube close to the functionalized site is shown to ease visualization. We notice that the LUMO has exactly the same shape as the HOMO state and both are about 20 meV away from the Fermi level. Both the HOMO and LUMO states are well localized near

the functionalized site, whereas the other orbitals are spread over the nanotube. Also, the other states closest to the Fermi level are relatively far from it, about 350 meV away. Since the new HOMO only exists a few ångströms around the first bromophenyl unit on the nanotube’s sidewall, the functionalization of the second bromophenyl, eased by the lower ionization potential around the first one, takes place close to it. Thus, at room temperature, bromophenyls should be found in pairs on the surface of semiconducting nanotubes.

Since we are interested in the thermodynamics of the functionalization, it is desirable to investigate the stability of the final product obtained, that is, the binding energy of pairs of bromophenyls on carbon nanotubes. However, a calculation of the binding energy of the pairs requires a precise knowledge of their configuration. As we mentioned in the previous paragraph, we expect the second bromophenyl to bind a few ångströms away from the first one. If we neglect the curvature of the nanotube sidewall, we are left with three likely configurations, pictured in figure 2.4 and named *ortho* (first adjacent atom), *meta* (second adjacent atom) and *para* (third adjacent atom).

It has been shown in the literature, using *ab initio* calculations, that the *meta* configuration of aryl groups on a graphene sheet is unstable [57] in accordance with the aryl addition rule. Moreover, the HOMO state illustrated in figure 2.3 is localized on the *ortho* and *para* sites, but not the *meta* sites. The functionalization of the former ones is therefore favoured over the latter.

Also, steric constraints will potentially lower the binding energy of the second phenyl, thus disfavouring the *ortho* site. Indeed, the binding energies of phenyl pairs on graphene were found by Margine *et al.* to be 1.25 eV for the *ortho* site and 1.51 eV for the *para* site [38]. We confirmed these results for a (13,0) nanotube and found binding energies of 1.59 eV for the *ortho* configuration and 2.57 eV for the *para* configuration. Therefore, although the *ortho* site has a larger HOMO electronic density than the *para* site, the steric constraints favor the latter. However, for a (8,0) nanotube, Zhao *et al.* [39] found binding energies of 3.91 eV for the *ortho* configuration and 3.72 eV for the *para* configuration. A possible expla-

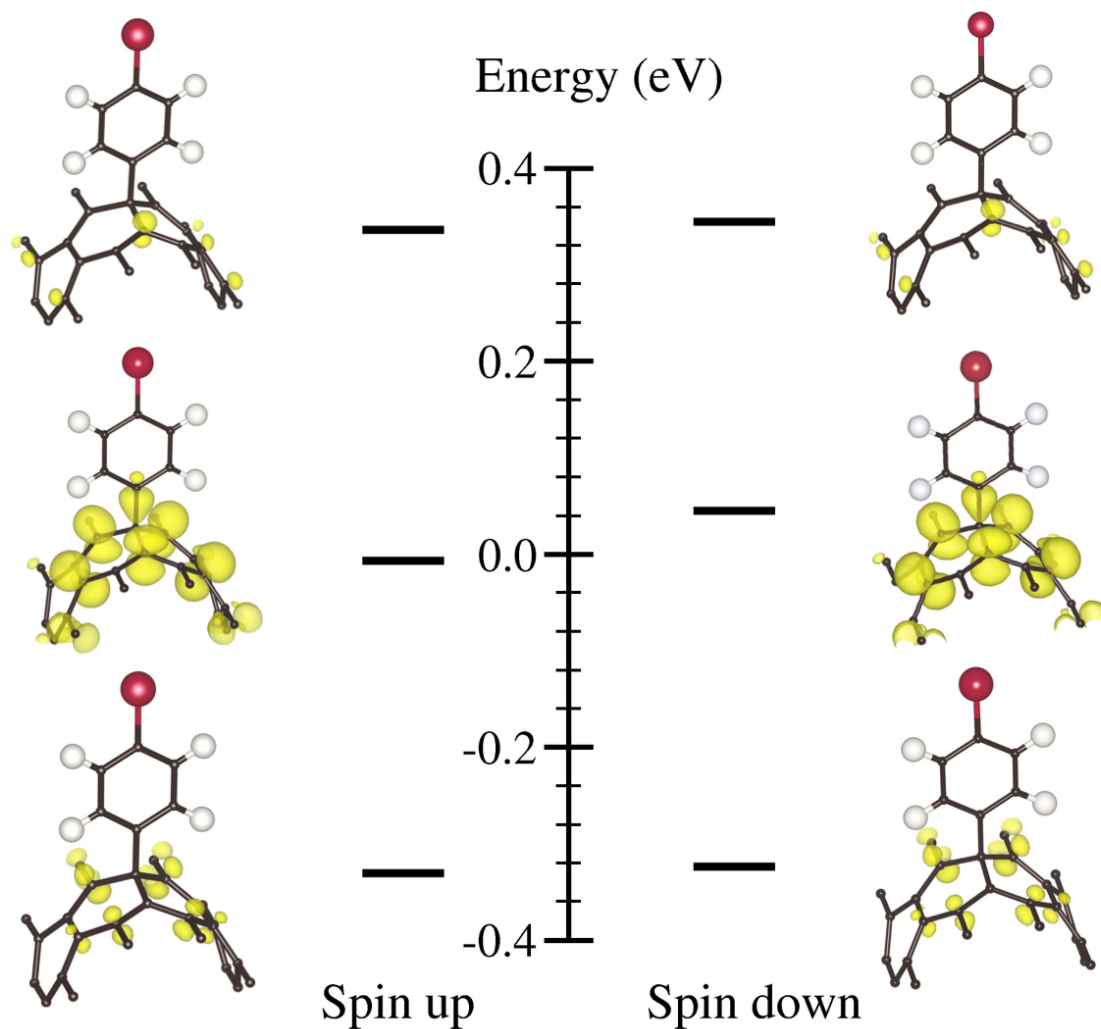


Figure 2.3 – Energy levels and their corresponding electronic densities for orbitals near the Fermi level of a functionalized (13,0) nanotube. All isosurfaces are set to the same value to ease comparison. Only the functionalized site and the surrounding atoms are shown for clarity.

nation for this difference is the increased distance between bromophenyls at small nanotube diameter. This relieves the steric constraints between the bromophenyls, thus allowing the higher weight of the HOMO orbital on the *ortho* site to dominate the steric constraints. The *ortho* configuration could thus be favoured at sufficiently small diameters. However, the average diameter in SWNT samples is usually close to 1 nm, which corresponds to a zigzag chirality of (13,0), where the *para* configuration is favored. Therefore, we limit our study to this configuration.

The reader should note that no reaction barriers are shown for the second functionalization. First, it is more difficult to define the reaction pathway at this stage. Second, the activation energy for the second bromophenyl is known to be smaller than for the first reaction [38] and thus does not limit the reaction rate.

If we now take into account the curvature of the sidewall, we find that there are two possible variants for the *para* configuration on a zigzag nanotube. The imaginary line linking the two grafted sites can either be parallel to the axis of the tube or make an angle of 60° with it. Both cases should show different binding energies since the curvature of the nanotube affects their geometry. Therefore, for pairs of bromophenyls in the *para* configuration, we investigate the magnitude of this difference in addition to the diameter and metallicity dependence of their binding energy.

2.2.4.2 Results

The results are shown in figure 2.5. The difference of binding energy between the two variants of *para* configurations (0° and 60°) does not show any clear trend with respect to diameter or metallicity and its magnitude remains small in all cases. Therefore, we cannot conclude whether there is a variant favoured in the functionalization process.

However, the binding energy trend with respect to diameter is clear: bromophenyl pairs are more stable on small nanotubes. This conclusion agrees with previous *ab initio* studies of zigzag and armchair nanotubes functionalized with phenyls [38, 39] and NO_2 [55]. The fit in figure 2.5 is explained in the next section.

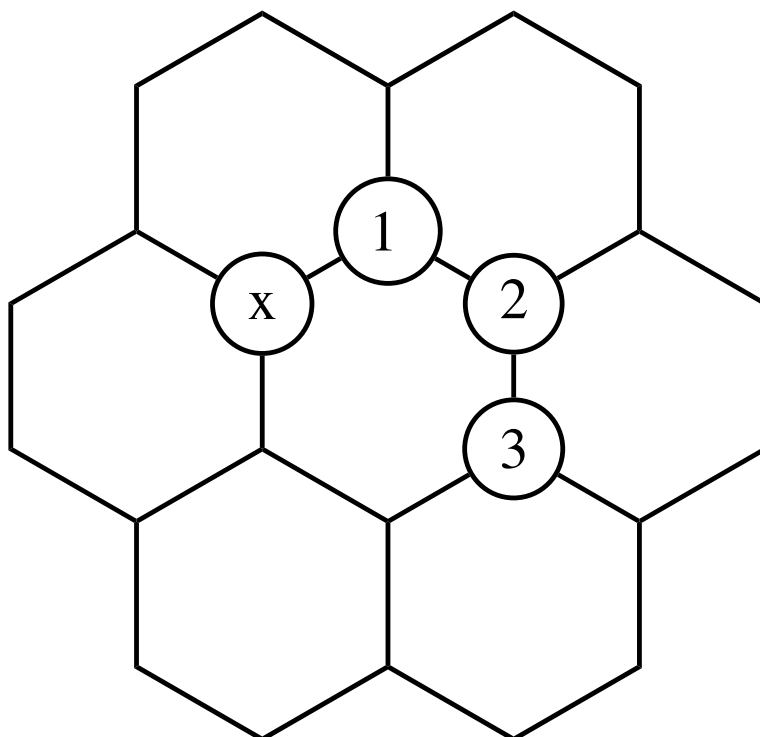


Figure 2.4 – Three possible configurations for a bromophenyl pair. The "x" shows the first functionalized site. The location of the second unit gives the *ortho* (1), *meta* (2) and *para* (3) configurations.

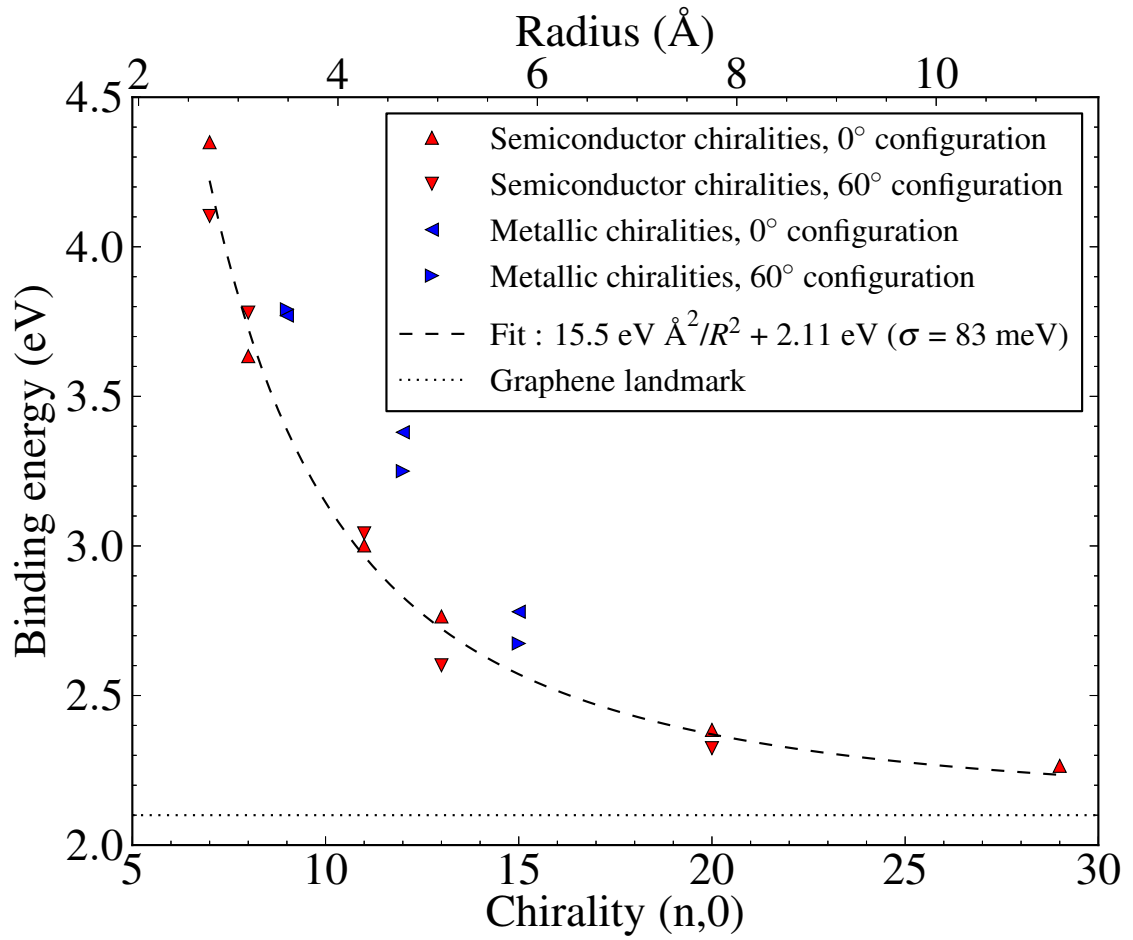


Figure 2.5 – Binding energy of bromophenyl pairs on zigzag nanotubes for two *para* variants (0° and 60° relative to the tube axis). The dashed line shows the best fit of (2.5) on the semiconducting nanotube data. The standard deviation $\sigma = 83$ meV is similar to our numerical accuracy of 50 meV, which supports the validity of our model (2.5).

The binding energy also shows a clear trend with metallicity: it is significantly higher for metallic nanotubes than for semiconducting nanotubes of similar diameter. This is expected since the explanation given for the activation energy trend with metallicity remains valid for the binding energy of pairs. Together with the activation and binding energies for isolated phenyls, these results confirm that bromophenyl functionalization thermodynamically favours metallic nanotubes over semiconducting ones.

Table 2.III compares the binding energy of *para* paired bromophenyls and isolated units. The results confirm the pair configuration to be more stable than the isolated configuration for all semiconducting nanotubes studied. However, they cast doubt in the case of metallic tubes since the pairs are only 50 meV more stable than isolated units and could therefore separate easily at room temperature ($k_B T = 25$ meV). This result supports the qualitative explanation given earlier for the pairing of bromophenyls. Indeed, since the pairing is favoured because the functionalization by a single bromophenyl adds states in the gap of the pristine nanotube, the proposed mechanism does not predict pair formation on metallic (gapless) nanotubes. This result also contrasts with those obtained by Zhao *et al.* [39] and provides an explanation of the experimental detection of stable isolated phenyl grafts in functionalized samples containing random nanotube chiralities [36].

2.2.5 Theoretical background

It is interesting to derive an approximate expression for the diameter dependence of the binding energy of a bromophenyl pair on a nanotube. To first order in perturbation theory, it is given by the expectation value of the Hamiltonian of the

Table 2.III – Binding energies (in eV) for bromophenyl pairs (*para* configuration, 0° relative to the axis, see figure 2.5) and for two isolated units.

Nanotube chirality	Semiconducting			Metallic
	(8,0)	(13,0)	(20,0)	(9,0)
Bromophenyl pair	3.63	2.76	2.39	3.77
Single bromophenyl unit $\times 2$	3.04	2.12	1.66	3.72

bromophenyl pair, H' , in the eigenstate of the pristine nanotube (most) involved in the bond formation, $|\pi_n\rangle$. Since the other eigenstates have a smaller overlap with the orbitals of the phenyl graft, we do not expect them to contribute significantly to the bromophenyl-nanotube bond.

With a tight binding approach, following the notation of M. Pudlak *et al.* [58], the $|\pi\rangle$ orbital of a nanotube can be written as:

$$|\pi_n\rangle = \tan\theta\sqrt{\frac{3\cos 2\theta - 1}{3\cos 2\theta}}|s\rangle + \frac{\tan\theta}{\sqrt{3\cos 2\theta}}|p_y\rangle + \frac{\sqrt{\cos 2\theta}}{\cos\theta}|p_z\rangle,$$

where θ is a measure of the curvature and is defined as:

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{3}a}{4R}, \quad (2.1)$$

where $a = 1.42 \text{ \AA}$ is the length of a covalent bond in the nanotube and R is the radius. To first order in static non-degenerate perturbation theory, we have:

$$\langle s|H'|p_y\rangle = \langle s|H'|p_z\rangle = \langle p_y|H'|p_z\rangle = 0. \quad (2.2)$$

Therefore,

$$\langle \pi_n|H'|\pi_n\rangle = \tan^2\theta\left(\frac{3\cos 2\theta - 1}{3\cos 2\theta}\right)\langle s|H'|s\rangle + \frac{\tan^2\theta}{3\cos 2\theta}\langle p_y|H'|p_y\rangle + \frac{\cos 2\theta}{\cos^2\theta}\langle p_z|H'|p_z\rangle. \quad (2.3)$$

With a Taylor expansion and some algebra, we find that for small values of $1/R$ ($R \gg a$), at leading order:

$$\langle \pi_n|H'|\pi_n\rangle = \langle p_z|H'|p_z\rangle + \left(\frac{2}{3}\langle s|H'|s\rangle + \frac{1}{3}\langle p_y|H'|p_y\rangle - \langle p_z|H'|p_z\rangle\right)\frac{3a^2}{16R^2}. \quad (2.4)$$

Therefore, the trend with respect to diameter of the binding energy for a bromophenyl pair functionalization can be written as:

$$E_{\text{binding}} = \alpha\frac{1}{R^2} + c, \quad (2.5)$$

where c is the binding energy for graphene. This argument also applies to the binding energy of a single bromophenyl.

A fit of (2.5) on binding energies for pairs of bromophenyl on semiconducting nanotubes is shown in figure 2.5. The agreement is excellent. We find:

$$E_{\text{binding}} = 15.5 \text{ eV} \frac{2}{R^2} + 2.11 \text{ eV}, \quad (2.6)$$

with a standard deviation of $\sigma = 83 \text{ meV}$. However, for metallic nanotubes, the amount of available data was insufficient for a fit of (2.5) to be meaningful.

The discrepancy between (2.6) and our results is similar to our numerical accuracy ($\sigma_{\text{fit}} = 83 \text{ meV} \sim \sigma_{\text{convergence}} \approx 50 \text{ meV}$). Also, our fitted value of c is 2.11 eV, in very close agreement to the calculated binding energy of 2.10 eV for graphene, which is not part of the fitted data. Therefore, (2.5) accurately describes the diameter dependence of semiconducting nanotubes functionalized with bromophenyl pairs. Since no properties exclusive to bromophenyl have been assumed in the derivation, it should accurately describe any covalent functionalization of nanotubes where first order perturbation theory remains valid, i.e. where the binding energy is of the same order of magnitude as the cases studied here.

2.2.6 Conclusion

Our activation and binding energy calculations show that bromophenyl functionalization is selective with respect to nanotube size and metallicity. In particular, the functionalization of metallic nanotubes is clearly favoured thermodynamically over the functionalization of semiconducting ones, as the lower ionization potential of the former intuitively suggests and as supported by the binding energies available in the literature [39]. Also, our calculations predict that grafted bromophenyls should be found in pairs on semiconducting nanotubes but not on metallic ones, in contrast to other theoretical studies [38, 39]. This new result enables us to explain the detection of stable isolated grafted phenyls in experimental samples [36]. Furthermore, the diameter dependence of the stability of bromophenyl pairs was de-

rived from the tight binding formalism and the $1/R^2$ dependence obtained agrees with our computed results. However, in contrast to what the binding energies suggest, no diameter dependence for the activation energy could be clearly established since smaller nanotubes (0.6 nm diameter) were favoured by only 0.03 eV with respect to larger nanotubes (1.6 nm diameter), which is less than the estimated accuracy of our calculations (± 0.05 eV). This can be attributed to a precise cancellation between the diameter dependence of the deformation and electronic contributions to the activation energy. It is interesting to note that the former is difficult to alter experimentally since it is associated to the geometry of the nanotubes, while the latter is not subject to this limitation. Indeed, since the latter is related to the ionization potential of the nanotubes, it can be tuned, for example, by changing the surfactant used in the functionalization reaction. Therefore, it should be feasible to adjust the conditions of the functionalization process so that small or large nanotubes are selected, as desired.

It would also be interesting to complement the present study by investigating the dependence of the thermodynamics of bromophenyl functionalization with respect to the chiral angle of the nanotubes. We note a recent study demonstrating this dependence to be substantial in the case of nanotube combustion [59] while the binding energies of phenyl on functionalization show a more moderate dependence on the zigzag or armchair nature of the tube [39]. Obtaining this dependence would allow a more specific determination of the nanotube structures thermodynamically favoured for bromophenyl functionalization.

2.2.7 Acknowledgements

We would like to thank NSERC, RQMP and the Thomas Young Centre for funding. We would like to thank Richard Martel for critical review of the article. We would also like to thank RQCHP and Imperial College's High Performance Computing Service for computational resources. The ONETEP code is supported by EPSRC (UK) under grant nos. EP/G05567X/1 & EP/J015059/1 and by a Royal Society University Research Fellowship (PDH).

2.3 Impact sur la littérature

La principale contribution à la littérature scientifique de l'article présenté dans ce chapitre est la résolution du débat sur la taille de nanotubes favorisée par le greffage de bromophényles. En effet, des résultats expérimentaux contradictoires à cet effet avaient été rapportés. Or, nos résultats indiquent que la réaction n'est pas sélective (en termes d'énergie d'activation) par rapport au diamètre des nanotubes. En pratique, il devient donc possible d'ajuster l'environnement dans lequel la réaction est réalisée pour ajuster sa sélectivité. Une telle flexibilité élargit la gamme d'applications où cette réaction pourrait être utile. Nos résultats résolvent ainsi non seulement un débat présent dans la littérature, mais ouvrent également de nouvelles voies d'application pour ce procédé en haute technologie.

Aussi, nos résultats démontrent la stabilité des bromophényles non appariés sur les nanotubes métalliques, en contraste avec les études théoriques précédentes s'étant penchées sur la question. Nous réconcilions ainsi la théorie avec les observations expérimentales indiquant la présence de greffons isolés stables dans des échantillons de nanotubes de types aléatoires. De plus, nos résultats appuient les observations expérimentales concernant le fait que l'énergie d'activation est plus faible pour les nanotubes métalliques que pour les nanotubes semi-conducteurs et proposent une explication qualitative à cet aspect de la réaction. Finalement, la dérivation théorique de la dépendance de l'énergie de liaison des bromophényles sur le rayon R des nanotubes donne des fondements plus formels aux observations qualitatives effectuées précédemment dans la littérature.

CHAPITRE 3

LES LIMITES DE LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

3.1 Mise en contexte

Comme on l'a mentionné au chapitre 1, la théorie de la fonctionnelle de la densité permettrait d'obtenir la densité et l'énergie totale exactes d'un système d'électrons dans son état fondamental si le potentiel d'échange-corrélation exact $V^{\text{xc}}(r)$ était connu. Il s'avère en pratique que les diverses approximations disponibles dans la littérature pour $V^{\text{xc}}(r)$ permettent d'obtenir ces deux dernières quantités avec une précision suffisamment grande pour avoir une utilité prédictive. Cette précision s'applique aussi aux quantités dérivées de ces deux dernières, comme les longueurs de liens atomiques, les fréquences des vibrations phononiques, les modules d'élasticité et de compressibilité, les énergies de liaisons, les énergies relatives de différentes structures cristallines, etc.

Toutefois, les énergies d'excitation électronique ne sont pas dérivées des propriétés du système dans son état fondamental. Par conséquent, même avec la formulation exacte pour $V^{\text{xc}}(r)$, les énergies propres ε_n obtenues en résolvant l'équation 1.5 restent de simples multiplicateurs de Lagrange sans signification physique rigoureuse. Formellement, il existe une exception à cette constatation : l'énergie propre du dernier niveau occupé ε_N , qui correspond à l'énergie d'ionisation du système d'après le théorème de Janak [13]. En pratique, les différentes approximations disponibles pour $V^{\text{xc}}(r)$ ne permettent pas d'obtenir des ε_N en aussi bon accord avec l'expérience que ce qui est observé dans le cas des propriétés de l'état fondamental du système. Il est en effet typique d'observer un écart de 0.5 eV entre ε_N et l'énergie d'ionisation expérimentale dans les molécules organiques [60]. Cet écart est similaire à celui observé entre l'énergie propre ε_{N+1} et l'affinité électronique expérimentale [60].

Cet écart n'est toutefois pas suffisant à éliminer le pouvoir prédictif de la DFT concernant ces énergies d'excitation. En fait, elle est la théorie la plus précise qui soit capable de simuler la structure électronique de la majorité des systèmes d'intérêt en physique des matériaux. Par conséquent, les énergies propres ε_n obtenues en DFT sont largement utilisées dans la littérature scientifique comme approximations aux énergies d'excitation associées au retrait ou à l'ajout d'un électron au système. Malgré la précision limitée des résultats obtenus, il en résulte de nombreuses prédictions qualitativement utiles, par exemple dans la conception de polymères pour des applications en photovoltaïque [60].

Pour ces mêmes raisons, la DFT est fortement utilisée pour l'étude des matériaux supraconducteurs. Dans ces matériaux, on observe une force attractive entre les électrons du système. Cette force permet leur association en paires dites de Cooper lorsqu'elle prend le dessus sur l'agitation thermique, c'est-à-dire en deçà de la température critique de transition à la supraconductivité T_c . Ces paires de Cooper présentent à leur tour de nombreuses particularités, dont la capacité de transporter un courant sans résistance. Les propriétés uniques de ces matériaux présentent ainsi un fort intérêt technologique, principalement limité par les faibles T_c des supraconducteurs connus.

On catégorise ces matériaux en deux types, selon la nature de la force d'association des électrons. Dans le premier cas, la force d'association vient du couplage électron-phonon présent dans le matériau et il est alors catégorisé comme étant conventionnel. Dans le deuxième cas, la force d'association n'a pas encore clairement été identifiée, d'où la catégorisation de ces supraconducteurs comme étant non conventionnels. Les meilleurs supraconducteurs non conventionnels présentent des T_c aussi élevées que 138 K [61], soient fortement plus élevées que les meilleurs supraconducteurs conventionnels (39 K [62]). Cette constatation souligne le grand intérêt technologique à comprendre la nature de la force d'association dans les supraconducteurs non conventionnels, dans le but éventuel de concevoir des supraconducteurs possédant des T_c encore plus élevées. Ainsi, l'étude de cette catégorie de supraconducteurs fait l'objet d'importants efforts dans la communauté scienti-

fique.

Toutefois, cette étude requiert préalablement l'identification des supraconducteurs non conventionnels. Ceci requiert en retour la détermination du couplage électron-phonon $V^{ep} = \lambda/N(\varepsilon_F)$ et sa comparaison avec la T_c mesurée, afin de déterminer si ce dernier explique le comportement supraconducteur du matériau. Cette détermination peut toutefois être difficile à réaliser expérimentalement, ce qui empêche la catégorisation sur cette base. Dans de tels cas, il est intéressant d'utiliser la DFT pour obtenir une valeur du couplage électron-phonon dans le matériau.

Pour ce faire, on doit obtenir les fréquences de phonon du matériau et le taux de variation de ses énergies propres par rapport aux déplacements des modes de phonon. La première quantité peut être obtenue grâce à la DFT avec une précision typique de 5%, ce qui est suffisant pour comprendre le comportement du système. Par contre, la deuxième quantité implique les énergies propres DFT du système et présente donc probablement une précision beaucoup plus faible. Toutefois, une étude quantitative de cette précision n'a jamais été effectuée auparavant dans la littérature scientifique. Or, étant donné les efforts de recherches déployés sur la supraconduction non conventionnelle, il est important que la fiabilité du couplage électron-phonon obtenu en DFT et celle de la catégorisation résultante soient connues. Ce sont ces raisons qui ont motivé la réalisation d'une telle étude au cours de cette thèse, telle que présentée dans le présent chapitre.

Il est particulièrement pertinent de réaliser cette étude pour un système où des mesures expérimentales directes du couplage électron-phonon V^{ep} ont été réalisées. En effet, la déduction du couplage électron-phonon à partir de la T_c requiert entre autres de connaître la densité d'états au niveau de Fermi $N(\varepsilon_F)$. Or, les supraconducteurs doivent généralement être dopés pour permettre l'observation de la supraconductivité, ce qui induit habituellement un désordre et rend la détermination précise de $N(\varepsilon_F)$ difficile. Choisir un système où des mesures expérimentales directes de V^{ep} ont été effectuées permet donc de diminuer grandement l'incertitude sur les résultats expérimentaux avec lesquels les résultats théoriques sont comparés.

Il est également intéressant de réaliser cette étude pour un système où un désaccord a été observé entre les calculs DFT et les mesures expérimentales pour le couplage électron-phonon. Ceci permettrait de vérifier si l'obtention de marges d'erreur pour les résultats DFT altère certaines conclusions présentes dans la littérature.

Dans cette optique, le cristal de C_{60} constitue un excellent candidat pour cette étude. En effet, un désaccord a été observé entre les valeurs DFT obtenues pour le couplage électron-phonon et la T_c observée pour ce matériau. Étant donné la dissemblance entre ce système et la majorité des supraconducteurs non conventionnels, le désaccord a suscité un débat dans la communauté scientifique. Il en a résulté de nombreuses mesures expérimentales du couplage électron-phonon, ce qui permet une comparaison directe entre ces dernières et les résultats de notre étude.

Pour obtenir les marges d'erreur souhaitées, la présente étude se base sur l'existence de plusieurs approximations pour $V^{xc}(r)$ dans la littérature. D'un point de vue théorique, il n'existe pas d'argument permettant d'en préférer une en particulier. Les changements se produisant dans les calculs lorsqu'on change d'approximation reflètent donc tout simplement les limites de la théorie. Ainsi, nous avons sélectionné un ensemble de fonctionnelles et les avons utilisées pour calculer le couplage électron-phonon, les fréquences des phonons et les longueurs de liens dans le but d'établir une borne inférieure à l'incertitude de la méthode pour ces quantités. Les fréquences des phonons et les longueurs de liens sont étudiées puisque leur accord avec l'expérience est régulièrement utilisé dans les articles scientifiques pour argumenter la précision du couplage électron-phonon calculé en DFT. Il devient alors intéressant de comparer les marges d'erreur obtenues pour ces quantités à celles obtenues pour le couplage électron-phonon, afin de vérifier la validité de cet argument.

Pour obtenir des marges d'erreur représentatives de l'incertitude de la DFT, il est nécessaire de choisir des fonctionnelles qui permettent d'obtenir des résultats aussi différents que possible. Dans cette optique, il est intéressant de choisir des approximations basées sur l'approximation de la densité locale LDA (ou ses généralisations, dont la PBE fait partie) et d'autres approximations incluant une certaine

proportion d'échange exact, ce dernier étant le potentiel d'échange non local décrit à l'équation 1.4. On qualifie ces dernières approximations d'*hybrides*, étant donné la présence d'un mélange de DFT traditionnelle et d'approximation Hartree-Fock. Ces deux choix sont motivés par les tendances opposées observées dans leurs déviations par rapport à l'expérience. En effet, on observe assez systématiquement que la LDA sous-estime la largeur de bande interdite alors que l'approximation Hartree-Fock surestime cette même quantité, tel que mentionné au chapitre 1. Il en va de même pour la différence de longueur entre les liens simples et doubles dans le *trans*-polyacétylène : la LDA la sous-estime et l'approximation Hartree-Fock la surestime [63]. Ces deux extrêmes constituent donc des choix intéressants pour $V^{xc}(r)$.

L'article présente donc une étude de l'impact du choix de $V^{xc}(r)$ sur les longueurs de liens, les fréquences des phonons et le couplage électron-phonon dans le C_{60} . Cet article est présenté à la prochaine section tel que publié [64] dans *Physical Review B*. L'intégralité de la recherche présentée dans ce dernier a été réalisée par moi.

3.2 Electron-phonon coupling in C₆₀ using hybrid functionals

Jonathan Laflamme Janssen¹, Michel Côté¹, Steven G. Louie² and Marvin L. Cohen²

¹ *Département de physique et Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP), Université de Montréal, C. P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada*

² *Department of Physics, University of California at Berkeley, Berkeley, California 94720, USA, and Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA*

The calculations of the electron-phonon coupling in C₆₀ molecules is analyzed in the context of hybrid functionals within the density-functional (DFT) approach. We find that increasing the contribution of the exchange energy calculated with a Fock operator in a functional from 0% to 30% has little impact on structural properties and phonon frequencies, but it generates a strong increase of the total electron-phonon coupling ($\sim 40\%$). The resulting electron-phonon couplings for each vibrational mode are in better agreement with experimental data. In particular, the H_g vibrational modes contribution to the total coupling increased from 67 meV to 94 meV, which compares favorably with the most recent experimental value of 97 meV. With this new result, the deduced electron-phonon coupling parameter λ was increased from a range of 0.3-0.6 to 0.4-0.9, which now overlaps with the distribution of experimental values (0.7-1.2). Thus, the disagreements found in the literature about superconductivity-related properties in fullerides may be in part explained by the great sensitivity of those DFT results to the choice of functional.

Superconductivity in A_3C_{60} was experimentally observed [65] soon after the synthesis of C_{60} crystals. Recently, superconductivity in Cs_3C_{60} was measured at 38K [66, 67]. Thus, alkali-doped C_{60} has one of the highest T_c among conventional superconductors. However, our understanding of the superconducting mechanism is still incomplete despite considerable research efforts devoted to this material. For instance, the total electron-phonon coupling is found experimentally to range from 83 to 168 meV [68–70], while the calculated values range from 49 to 85 meV [71–77]. The published distributions of the coupling among vibrational modes show even stronger disagreement [68–77]. These discrepancies between experimental and theoretical values motivate the need for further investigation.

Trans-polyacetylene (*t*-PA) is another problematic system for density-functional theory (DFT) calculations. Previous DFT studies reported that the Peierls deformation observed in this polymer is strongly underestimated by local-density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) functionals [78, 79]. Hybrid functionals, incorporating partial exact exchange, were shown to be required for accurate results [80]. These hybrid schemes have also been shown to have a rigorous formal justification within exact density-functional theory [81].

A widely used hybrid functional is B3LYP [82]. It is a modification of local-spin-density approximation functional (LSDA) which incorporates 20% of the exchange energy from the Fock operator. This functional is popular mainly because of its accuracy for organic systems [83]. Since fullerenes are carbon molecules, it is important to investigate how their calculated properties are affected when such hybrid schemes are used as compared to traditional functionals employed for extended electronic systems. In light of the discrepancies mentioned above, we study in particular the impact of including partly exact exchange on the phonon-related properties of C_{60} . In this study, bond lengths, dimerization amplitude, phonon frequencies and electron-phonon couplings are examined. We also investigate the effect of adding charges to the molecule as in alkali-doped C_{60} .

Here we use a custom hybrid functional that incorporates partial exact exchange in a GGA functional designed by Perdew, Burke and Ernzerhof, the PBE [48]

functional. We denote the fraction of exchange energy calculated with the Fock operator in this hybrid functional by the parameter α . The present calculations were done both with $\alpha=0\%$, which is the original PBE functional, and $\alpha=30\%$. This last value was found to be optimal for *t*-PA's dimerization [63]. Moreover, it has been shown that a value around $\alpha=1/4$ in such hybrid schemes normally yields optimum accuracy for molecules [84]. Yet, we recognize that the determination of the alpha parameter is currently not completely ab initio and further work needs to be done in this direction. The present calculations were also performed with the B3LYP as it is a widely used functional.

The calculations were done using the Gaussian 03 code [85] with a well converged 6-311g(d) basis set. The electron-phonon couplings to individual phonon modes were calculated using the frozen phonon method [86]. The ground state of the $-3e$ charged molecule was constrained to be fully spin polarized to fix the LUMO occupation numbers in the frozen phonon approach. Some calculations were also carried out using Abinit [87, 88], which uses a plane wave basis set and a linear response method to calculate phonon frequencies and electron-phonon couplings. The accuracy of both the 6-311g(d) basis set and the frozen phonon method is demonstrated by the good agreement obtained with these two approaches (see appendix 3.3).

Table 3.I summarizes the calculated C_{60} structural properties for different functionals. Because of the molecule symmetry, I_h , only single and double bond lengths need to be reported. The dimerization amplitude (defined as the difference between the double- and single-bond lengths) and the relative difference with experiment are also given for comparison. We observe a slight ($\sim 1\%$) bond contraction and a small ($\sim 10\%$) increase of dimerization upon addition of some exact exchange in the functional. We note that all results are within the accepted accuracy of DFT. Globally, it is obvious that the addition of partial exact exchange doesn't significantly enhance the agreement between the calculations and experiment for the structural properties. This is in contrast with *t*-PA's dimerization, where incorporating a certain amount of exact exchange is essential to obtain the correct

Table 3.I – Comparison of C_{60} structure properties using different functionals. The relative difference with experiment is given in parenthesis.

Bond length (Å)	Exp. [89]	C_{60}^0			
		PBE $\alpha=0\%$	PBE $\alpha=30\%$	B3LYP	
Single	1.460	1.454 (-0.4%)	1.444 (-1.1%)	1.452	(-0.6%)
Double	1.381	1.401 (1.5%)	1.386 (0.3%)	1.392	(0.8%)
Dimerization	0.078	0.053 (-32%)	0.058 (-26%)	0.059	(-24%)
Bond length (Å)	Exp. [90]	C_{60}^{3-}			
		PBE $\alpha=0\%$	PBE $\alpha=30\%$	B3LYP	
Single	1.453	1.453 (0.0%)	1.441 (-0.9%)	1.449	(-0.3%)
Double	1.397	1.417 (1.5%)	1.404 (0.5%)	1.410	(0.9%)
Dimerization	0.056	0.035 (-37%)	0.037 (-34%)	0.038	(-32%)

bond lengths.

We have also obtained results for the charged C_{60} (doped with 3 electrons) and found a slight single bond contraction and a small double bond extension. Those trends agree with experimental observations. Since addition of partial exact exchange has the same effect in C_{60}^{3-} as in C_{60}^0 , the agreement with experiment remains similar.

We now turn our attention to the vibrational properties. Table 3.II summarizes the frequencies of the modes that couple with the LUMO electronic states since these states form the electronic levels at the Fermi energy in doped fullerene crystals. The phonon modes must have A_g or H_g symmetry to exhibit this coupling [91].

The experimental results are taken from Raman spectroscopy at room temperature on undoped solid C_{60} [92]. We note that the closest agreement between theory and experiment is obtained with the B3LYP functional. However, all three functionals give results within the accepted accuracy of DFT. Therefore, having a certain amount of exact exchange is not required to calculate accurate phonon frequencies or geometries for C_{60} . Thus, it could be argued that hybrid functionals are not needed for this material.

The electron-phonon coupling parameter is usually extracted from the electron-

Table 3.II – Calculated frequencies in cm^{-1} for vibrational modes of C_{60}^0 that couple with LUMO electronic states. The relative difference with experiment [92] is given in parenthesis.

Mode	Exp.	PBE $\alpha=0\%$	PBE $\alpha=30\%$	B3LYP
$A_g(1)$	496	488 (-2%)	505 (2%)	496 (0%)
$A_g(2)$	1470	1479 (1%)	1549 (5%)	1492 (2%)
$H_g(1)$	273	256 (-6%)	257 (-6%)	265 (-3%)
$H_g(2)$	437	416 (-5%)	407 (-7%)	435 (0%)
$H_g(3)$	710	686 (-3%)	683 (-4%)	721 (2%)
$H_g(4)$	774	770 (-1%)	792 (2%)	785 (1%)
$H_g(5)$	1099	1100 (0%)	1127 (3%)	1123 (2%)
$H_g(6)$	1250	1248 (0%)	1290 (3%)	1265 (1%)
$H_g(7)$	1428	1426 (0%)	1490 (4%)	1442 (1%)
$H_g(8)$	1575	1564 (-1%)	1622 (3%)	1608 (2%)
Δ_{max}		(-6%)	(-7%)	(-3%)

phonon spectral function [93]. However, the small dispersion of the electronic and phononic bands in fullerenes allows us to approximate the electronic states and vibrational modes of the crystal by those of the molecule [68, 71, 72, 94]. The total electron-phonon coupling $\lambda/N(\epsilon_F)$ can then be obtained using [95]:

$$\lambda/N(\epsilon_F) = \sum_{\nu} \frac{1}{M\omega_{\nu}^2} \frac{1}{3^2} \sum_{i,j=1}^3 |\langle i | \vec{\epsilon}_{\nu} \cdot \vec{\nabla} V | j \rangle|^2, \quad (3.1)$$

where M is the mass of a carbon atom, ν labels the vibrational mode, ω_{ν} is the frequency of a given vibrational mode, $\vec{\epsilon}_{\nu}$ is the corresponding $3N$ dimensional polarization vector, i and j are the 3-fold degenerate LUMO electronic states for which we are evaluating the coupling, and V is the screened ionic potential of the whole molecule. The orthonormalization of $\vec{\epsilon}_{\nu}$ chosen here requires that we use the density of states per molecule at the Fermi energy, $N(\epsilon_F)$, in our expression for λ .

We use a frozen phonon approach to calculate the matrix elements $\langle i | \vec{\epsilon}_{\nu} \cdot \vec{\nabla} V | j \rangle$. In this method, these matrix elements are evaluated as the slope of the LUMO Kohn-Sham eigenvalues with respect to the phonon's normal coordinate. The resulting couplings are given in Table 3.III.

Table 3.III – Calculated electron-phonon couplings to vibrational mode $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ in meV . For hybrid functionals, the relative difference with PBE results is given in parenthesis. Results obtained from PES and Raman measurements are also presented [68–70]

Mode	C_{60}^0		\dot{C}_{60}^{3-}		C_{60}^{3-}		Experiment			
	PBE	PBE $\alpha=30\%$	B3LYP	PBE	PBE $\alpha=30\%$	B3LYP	Gum. [68]	PES (C_{60}^-) Han. [96]	Raman (C_{60}^{3-}) Win. [69]	Aks. [70]
$A_g(1)$	1.3	1.3 (0%)	1.2 (-3%)	6.2	5.6 (-11%)	5.8 (-7%)		0		
$A_g(2)$	7.5	12.0 (59%)	10.9 (45%)	6.6	10.5 (59%)	9.7 (47%)		11		
$H_g(1)$	4.7	5.8 (23%)	5.8 (23%)	3.0	4.1 (36%)	4.1 (36%)		19	48	20
$H_g(2)$	11.0	13.8 (25%)	10.8 (-2%)	9.9	11.6 (16%)	10.2 (2%)		40	20	21
$H_g(3)$	10.4	16.6 (60%)	11.9 (15%)	12.9	16.0 (24%)	14.1 (9%)		13	3	8
$H_g(4)$	4.0	4.2 (6%)	5.2 (30%)	4.6	5.8 (27%)	6.1 (33%)		18	3	10
$H_g(5)$	4.3	6.3 (49%)	5.0 (17%)	4.0	4.7 (17%)	4.6 (15%)		12	1	11
$H_g(6)$	2.6	4.2 (65%)	2.1 (-17%)	3.4	4.1 (21%)	3.6 (7%)		5	1	10
$H_g(7)$	15.8	24.6 (56%)	23.0 (46%)	13.3	21.6 (63%)	20.7 (56%)		17	4	46
$H_g(8)$	14.2	18.5 (30%)	17.7 (24%)	14.8	22.2 (50%)	19.6 (33%)		23	3	42
Total A_g	8.8	13.3 (50%)	12.2 (38%)	12.8	16.1 (25%)	15.5 (21%)		11		
Total H_g	66.9	94.0 (40%)	81.5 (22%)	65.9	90.0 (37%)	82.9 (26%)		147	97	168
Total	75.8	107.3 (42%)	93.7 (24%)	78.7	106.1 (35%)	98.5 (25%)		158		

We note that the neutral molecule electron-phonon couplings $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ for mode ν computed with the PBE ($\alpha=0\%$) and B3LYP functionals respectively agree to within 1 meV with the most recent LDA [75] and B3LYP [77] results, demonstrating their reproducibility. The H_g contribution to the total coupling $\sum_{H_g} \lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ is found to be 67 meV when $\alpha=0\%$, in line with previous LDA calculations [72–75], which range from 49 meV to 68 meV. Thus the PBE results share the trend of previous calculations and underestimate the experimental coupling.

Raising α to 30% systematically increases the couplings. Moreover, the modes with the largest couplings are highly affected. The global effect is a 42% enhancement of the total coupling $\lambda/N(\epsilon_F)$. The C_{60}^{3-} shows the same trend, with a 35% increase of $\lambda/N(\epsilon_F)$ when α is increased to 30%. The amount of exact-exchange α substituted in the functional therefore has a significant impact on $\lambda/N(\epsilon_F)$ whether the molecule is charged or not.

Since there are strong variations in the calculated couplings, we may compare them with experimental values to determine which functional gives the best agreement with experiment. Two experiments have been carried out to quantitatively assess the electron-phonon couplings to individual vibration modes: Winter et al. [69] use Raman spectroscopy on single crystal K_3C_{60} while Gunnarsson et al. [68] uses photoemission spectra (PES) on a plasma of C_{60}^- . Winter analyzed the Raman spectra using Allen’s formula [97]. However, Aksenov et al. [70] argued against the validity of this formula for phonons near the center of the Brillouin zone. Therefore, they have reinterpreted the width of Winter’s Raman peaks in terms of the center of the zone phonon relaxation rate in the presence of disorder and took into account the finite bandwidth of fullerene crystals.

Since Aksenov’s analysis only gives the relative amplitude of the couplings, his results can be rescaled to improve agreement with all our calculated distributions of the coupling, and most results agree to within a factor of 2. This level of agreement cannot be reached with Winter et al.’s data.

If we compare our present C_{60}^0 results with Gunnarsson’s analyses of PES data, we find an improvement upon raising α to 30%. Given that this experiment, unlike

Raman scattering, gives information on the absolute value of the couplings, this means that a hybrid PBE functional better describes $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ than the original PBE. However, many of our $\alpha=30\%$ results remain much lower than Gunnarsson's, which means that the discrepancy between the total couplings is significant. Hands et al. [96] argue that Gunnarsson's fit of PES data attributed signal intensity to the H_g modes that should be assigned elsewhere. Thus, they carried out another experiment [96] and found a value of 97 meV for $\sum_{Hg} \lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ in C_{60}^- . Our result of 94 meV for $\alpha=30\%$ is much more in line with this value than the value obtained by Gunnarsson of 147 meV.

Since band structure calculations yield $N(\epsilon_F) = 6 - 8$ states eV^{-1} molecule $^{-1}$ and experimental determinations are in the range of 4–8 states eV^{-1} molecule $^{-1}$ [91], we take $N(\epsilon_F) = 4 - 8$ states eV^{-1} molecule $^{-1}$ and deduce from our results $\lambda=0.3-0.6$ for $\alpha=0\%$ and $\lambda=0.4-0.9$ for $\alpha=30\%$. Since experimental results range from $\lambda=0.7$ to $\lambda=1.2$ [91]¹, the agreement between calculations and experiments is significantly improved if hybrid functionals are used.

Having shown the strong impact of partial inclusion of exact exchange on the electron-phonon coupling, we here analyze qualitatively the dependance of $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ on α . Further investigations, not presented here, reveal that the increase of coupling is not caused by changes in the geometries, the phonon frequencies nor their eigenvectors (see section 3.3). Hence, the remaining factors that can be affected are the wavefunctions and the screened potential. Rigorously, in evaluating the electron-phonon coupling, the appropriate quantities in Eq. (3.1) should be the wavefunctions and potential (including self energy effects) of the quasiparticle Dyson equation. It is shown that neither the Hartree-Fock nor the Kohn-Sham potential (within LDA and GGA) describe quasiparticle self-energy effects adequately, leading to errors such as incorrect quasiparticle band gaps [16]. On the other hand, mixing in some exact exchange energy from the Fock operator to the exchange-correlation potential, as in the hybrid functionals above, often can mimic

¹ Winter & al.'s experimental value of $\lambda=0.5$ has been deduced from Allen's formula, which Aksenov & al. claim not to be valid in this case. The deduced λ of 0.5 is therefore not included in the list of experimental values.

the correct quasiparticle potential. Assuming the permittivity ϵ (i.e. screening) is the most affected factor, this suggests a qualitative interpretation explaining the systematic increase of $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ with α . First, Hartree-Fock is known to overestimate the quasiparticle energy gaps while LDA and GGA have the opposite trend. The addition of a fraction of exact exchange in the PBE functional therefore increases the calculated gap. Since the dielectric constant ϵ decreases as the gap rises, ϵ has an inverse relationship with α . From Eq. (3.1), $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ involves the screened potential of the molecule $\vec{\epsilon}_\nu \cdot \vec{\nabla}V = \Delta V = \epsilon^{-1} \cdot \Delta V_{ion}$ and therefore $\lambda_\nu/N(\epsilon_F) \propto 1/\epsilon^2$. Thus, $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ should rise with α , as observed here. Since ϵ is a dielectric matrix (which has a complex spatial dependence) and not a dielectric constant, the increase of $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ with α should depend on the particular mode ν studied, as observed here.

Such an increase of couplings has also recently been observed in graphene and graphite by Lazzeri et al. [98] when LDA/GGA is replaced with the GW many-body approach [16]. This demonstrates that the treatment of screening in the method used to compute the electron-phonon coupling can greatly affect the results obtained. The search for the appropriate functionals to calculate the electron-phonon coupling is thus important.

In conclusion, we have studied the hybrid DFT schemes as a possible solution to the reported discrepancies between experimental and theoretical determinations of C_{60} 's electron-phonon coupling data. We find that increasing the contribution of the exchange energy calculated using the Fock operator in the functional from $\alpha=0\%$ to $\alpha=30\%$ has little impact on the structural properties and vibrational frequencies of the coupling modes, but it results in a strong increase of the total electron-phonon coupling ($\sim 40\%$). This improves the agreement with experimental determinations of the electron-phonon coupling data. In particular, it brings the H_g contribution to the total coupling $\sum_{H_g} \lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ from 67 meV to 94 meV, which is much closer to the most recent experimental value of 97 meV. Also, the associated value of λ including uncertainties overlap that of experiments. This great variability of the electron-phonon coupling with the method used reveals the

need for an approach which is more accurate in this domain.

This work was supported by grants from NSERC and FQRNT and by the NSF under Grant No. DMR07-05941 and the U.S. DOE under Contract No. DE-AC02-05CH11231. The computational resources were provided by the Réseau québécois de calcul haute performance (RQCHP).

3.3 Electron-phonon coupling in C_{60} using hybrid functionals : Supplementary materials

Jonathan Laflamme Janssen¹, Michel Côté¹, Steven G. Louie² and Marvin L. Cohen²

¹ *Département de physique et Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP), Université de Montréal, C. P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada*

² *Department of Physics, University of California at Berkeley, Berkeley, California 94720, USA, and Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA*

Table 3.IV presents C_{60} phonon frequencies ω_ν and electron-phonon couplings to individual phonon modes $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ as calculated by the Abinit and Gaussian codes. Gaussian calculations were carried out using a 6-311g(d) basis set while a 40 Ha cutoff was used for Abinit. Since the latter uses a plane wave basis set, the simulated system must be periodic. Therefore, a 4.27 Å distance between nearest carbon atoms on neighbouring molecules was enforced in order to prevent any inter-molecular interaction from affecting the results.

The difference between Abinit and Gaussian calculations is smaller than 1% for most phonon frequencies and smaller than 1 meV for most electron-phonon couplings. In particular, we find a $\sim 6\%$ difference between the two total electron-phonon coupling results. This good agreement between the two approaches support the accuracy of the 6-311g(d) basis set and the frozen phonon method.

Table 3.V and 3.VI present partial electron-phonon coupling calculations carried out using one amount of exact exchange for structural properties α_s and another for the frozen phonon calculations α_λ . Using indices to indicate which amount of exact exchange influences each variable in the partial electron-phonon coupling

Table 3.IV – Comparison between Gaussian and Abinit calculations of phonon frequencies ω_ν and electron-phonon couplings to individual phonon modes $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$. The differences between the two methods are given in the column Δ .

Mode	ω_ν (cm ⁻¹)			$\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ (meV)		
	Gaussian	Abinit	Δ (%)	Gaussian	Abinit	Δ (meV)
$A_g(1)$	488	484	-0.9%	1.3	0.4	-0.9
$A_g(2)$	1479	1469	-0.7%	7.5	7.5	-0.1
$H_g(1)$	256	258	0.6%	4.7	5.1	0.4
$H_g(2)$	416	424	1.9%	11.0	9.3	-1.7
$H_g(3)$	686	706	2.7%	10.4	9.1	-1.3
$H_g(4)$	770	766	-0.5%	4.0	4.3	0.3
$H_g(5)$	1100	1093	-0.6%	4.3	4.4	0.2
$H_g(6)$	1248	1237	-0.9%	2.6	2.6	0.0
$H_g(7)$	1426	1414	-0.8%	15.8	14.7	-1.1
$H_g(8)$	1564	1551	-0.8%	14.2	14.2	-0.1
Total	—	—	—	75.8	71.6	-4.2 (-5.5%)

formula, we obtain:

$$\lambda_\nu/N(\epsilon_F) = \frac{1}{M\omega_{\nu,\alpha_s}^2} \frac{1}{3^2} \sum_{i,j=1}^3 \left| \langle i_{\alpha_\lambda,\alpha_s} | \vec{\epsilon}_{\nu,\alpha_s} \cdot \vec{\nabla} \frac{V_{ion,\alpha_s}}{\epsilon_{\alpha_\lambda,\alpha_s}} | j_{\alpha_\lambda,\alpha_s} \rangle \right|^2, \quad (3.2)$$

the meaning of each variable being indicated in the main article.

Table 3.V – Assessment of the effect of structure, phonon frequencies and phonon eigenvectors on the calculated electron-phonon couplings to individual phonon modes $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$. The variation of $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ due to a change in α_s are presented in the columns Δ_s . The column Δ_α presents the relative change of $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ when both α_s and α_λ are increased from 0% to 30%.

Mode	$\alpha_\lambda=0\%$			$\alpha_\lambda=30\%$			$\alpha_\lambda=30\%$			$\alpha_\lambda=30\%$			
	$\alpha_s=0\%$	$\alpha_s=30\%$	Δ_s (meV)	Δ_s (%)	$\alpha_s=0\%$	$\alpha_s=30\%$	Δ_s (meV)	Δ_s (%)	$\alpha_s=0\%$	$\alpha_s=30\%$	Δ_s (meV)	Δ_s (%)	Δ_α (%)
$A_g(1)$	1.3	1.2	-0.1	(-7%)	1.4	1.3	-0.1	(-10%)	1.4	1.3	-0.1	(-10%)	(0%)
$A_g(2)$	7.5	7.3	-0.2	(-3%)	12.5	12.0	-0.5	(-4%)	12.5	12.0	-0.5	(-4%)	(59%)
$H_g(1)$	4.7	4.3	-0.4	(-8%)	6.3	5.8	-0.5	(-9%)	6.3	5.8	-0.5	(-9%)	(23%)
$H_g(2)$	11.0	11.7	0.7	(7%)	13.0	13.8	0.7	(6%)	13.0	13.8	0.7	(6%)	(25%)
$H_g(3)$	10.4	11.5	1.1	(10%)	15.2	16.6	1.4	(9%)	15.2	16.6	1.4	(9%)	(60%)
$H_g(4)$	4.0	3.4	-0.6	(-16%)	5.2	4.2	-1.0	(-19%)	5.2	4.2	-1.0	(-19%)	(6%)
$H_g(5)$	4.3	4.6	0.4	(9%)	5.8	6.3	0.5	(9%)	5.8	6.3	0.5	(9%)	(49%)
$H_g(6)$	2.6	3.3	0.7	(29%)	3.2	4.2	1.0	(32%)	3.2	4.2	1.0	(32%)	(65%)
$H_g(7)$	15.8	15.0	-0.8	(-5%)	26.1	24.6	-1.4	(-6%)	26.1	24.6	-1.4	(-6%)	(56%)
$H_g(8)$	14.2	13.3	-0.9	(-7%)	20.0	18.5	-1.5	(-8%)	20.0	18.5	-1.5	(-8%)	(30%)
Total A_g	8.8	8.5	-0.3	(-4%)	13.9	13.3	-0.7	(-5%)	13.9	13.3	-0.7	(-5%)	(50%)
Total H_g	66.9	67.1	0.2	(0%)	94.8	94.0	-0.8	(-1%)	94.8	94.0	-0.8	(-1%)	(40%)
Total	75.8	75.6	-0.1	(-0.2%)	108.7	107.3	-1.4	(-1.3%)	108.7	107.3	-1.4	(-1.3%)	(42%)

Table 3.VI – Assessment of the effect of structure, phonon frequencies and phonon eigenvectors on the calculated electron-phonon couplings to individual phonon modes $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$. The variation of $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ due to a change in α_λ are presented in the columns Δ_λ . The column Δ_α presents the relative change of $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ when both α_s and α_λ are increased from 0% to 30%.

Mode	$\alpha_s=0\%$			$\alpha_s=30\%$			$\alpha_s=30\%$			$\alpha_s=30\%$			
	$\alpha_\lambda=0\%$	$\alpha_\lambda=30\%$	Δ_λ (meV)	Δ_λ (%)	$\alpha_\lambda=0\%$	$\alpha_\lambda=30\%$	Δ_λ (meV)	Δ_λ (%)	$\alpha_\lambda=0\%$	$\alpha_\lambda=30\%$	Δ_λ (meV)	Δ_λ (%)	Δ_α (%)
$A_g(1)$	1.3	1.4	0.2	(12%)	1.2	1.3	0.1	(8%)	1.2	1.3	0.1	(8%)	(0%)
$A_g(2)$	7.5	12.5	5.0	(66%)	7.3	12.0	4.7	(64%)	7.3	12.0	4.7	(64%)	(59%)
$H_g(1)$	4.7	6.3	1.6	(34%)	4.3	5.8	1.4	(33%)	4.3	5.8	1.4	(33%)	(23%)
$H_g(2)$	11.0	13.0	2.0	(19%)	11.7	13.8	2.1	(18%)	11.7	13.8	2.1	(18%)	(25%)
$H_g(3)$	10.4	15.2	4.8	(46%)	11.5	16.6	5.1	(45%)	11.5	16.6	5.1	(45%)	(60%)
$H_g(4)$	4.0	5.2	1.2	(30%)	3.4	4.2	0.9	(26%)	3.4	4.2	0.9	(26%)	(6%)
$H_g(5)$	4.3	5.8	1.6	(37%)	4.6	6.3	1.7	(37%)	4.6	6.3	1.7	(37%)	(49%)
$H_g(6)$	2.6	3.2	0.6	(25%)	3.3	4.2	0.9	(28%)	3.3	4.2	0.9	(28%)	(65%)
$H_g(7)$	15.8	26.1	10.3	(65%)	15.0	24.6	9.6	(64%)	15.0	24.6	9.6	(64%)	(56%)
$H_g(8)$	14.2	20.0	5.7	(40%)	13.3	18.5	5.2	(39%)	13.3	18.5	5.2	(39%)	(30%)
Total A_g	8.8	13.9	5.1	(58%)	8.5	13.3	4.8	(56%)	8.5	13.3	4.8	(56%)	(50%)
Total H_g	66.9	94.8	27.9	(42%)	67.1	94.0	26.9	(40%)	67.1	94.0	26.9	(40%)	(40%)
Total	75.8	108.7	33.0	(44%)	75.6	107.3	31.7	(42%)	75.6	107.3	31.7	(42%)	(42%)

Table 3.V shows increasing α_s from 0% to 30% produces a change in $\lambda_\nu/N(\epsilon_F)$ smaller than 1.5 meV of random sign. However, table 3.VI shows the same increase of α_λ produces a systematic enhancement of the couplings, up to 10 meV. The resulting impact of α_λ on the total coupling $\lambda/N(\epsilon_F)$ is 2 orders of magnitude greater than the one of α_s . Then, exact exchange must mainly affect $\lambda/N(\epsilon_F)$ through the screening ϵ or the LUMO wavefunctions $\langle i|, |j\rangle$ and not through the geometry V_{ion} , phonon frequencies ω_ν and/or phonon eigenvectors ε_ν .

3.4 Impact sur la littérature

L'article précédent démontre de façon convaincante que l'incertitude sur le couplage électron-phonon obtenu en DFT est telle que le désaccord observé précédemment dans la littérature n'est pas présent. En effet, la plage de valeurs obtenues pour le couplage électron-phonon entre les derniers états occupés dans le C_{60}^{3-} et les phonons de symétrie H_g va de 67 meV à 90 meV. Cette plage chevauchant celle des résultats expérimentaux, qui va de 83 meV à 168 meV, on n'observe maintenant plus de conflit. À titre indicatif concernant l'impact de ces résultats, on notera que l'article précédent a été cité 12 fois depuis sa publication.

Cette absence de désaccord n'implique toutefois pas un accord quantitatif probant. En effet, les marges d'erreur des calculs théoriques et des résultats expérimentaux demeurent élevées. Aussi, il serait souhaitable de réduire ces dernières afin de déterminer définitivement la présence d'un accord ou non entre la théorie et l'expérience.

À ce titre, il est intéressant de consulter les critiques présentes dans la littérature concernant les différentes expériences de mesure de couplage électron-phonon. Elles semblent indiquer une plus grande précision des résultats expérimentaux publiés par Hands *et al.* [96], qui obtient une valeur de 97 meV pour le couplage électron-phonon qui nous intéresse. Il devient intéressant de comparer ce résultat spécifique avec celui que nous avons obtenu en utilisant l'approximation pour $V^{xc}(r)$ la plus précise pour le calcul de l'alternance des liens simples et doubles dans le *trans*-polyacétylène. Ce choix est motivé par la similitude entre la structure de ce dernier et celle du C_{60} , en ce sens que ces deux matériaux sont à base de carbone et présentent une alternance de liens simples et doubles. Il s'avère que l'approximation PBE au $V^{xc}(r)$ reproduit très bien les longueurs de lien expérimentales du *trans*-polyacétylène si l'on substitue 30% du potentiel d'échange pour 30% d'échange exact [63].

En utilisant cette dernière formulation pour $V^{xc}(r)$, on obtient une valeur pour le couplage électron-phonon souhaité de 90 meV, ce qui suggère un bon accord entre

la théorie et l'expérience, sans toutefois le prouver rigoureusement. En effet, la précision de ce choix d'approximation de $V^{\text{xc}}(r)$ pour la structure du *trans*-polyacétylène ne prouve pas également sa précision pour le couplage électron-phonon.

Dans un contexte où le désaccord entre la théorie et l'expérience a été réfuté et où l'on peut pressentir qu'un accord assez précis pourrait être obtenu si un formalisme plus précis que la DFT était utilisé, il devient fort intéressant de pousser la recherche dans cette direction. C'est ce qui est fait au prochain chapitre.

CHAPITRE 4

AU-DELÀ DE LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ : L'APPROXIMATION G_0W_0

4.1 Mise en contexte

Pour obtenir des énergies propres ε_n dont la précision va au-delà de celle obtenue avec la théorie de la fonctionnelle de la densité, il est naturel de retourner au problème original, soit l'équation de Schrödinger (voir équation 1.1). À partir de ce point de départ, on peut obtenir un formalisme exact, mais simplifié, où l'on a retenu seulement l'information sur l'état fondamental et les excitations à un corps du système. Il en résulte le problème à un corps suivant [99, 100] :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V^{\text{ext}}(r) + V^{\text{H}}(r) \right) \psi_n(r) + \int d^3r' \Sigma(r, r', \varepsilon_n) \psi_n(r') = \varepsilon_n \psi_n(r), \quad (4.1)$$

où l'on a défini l'opérateur non local et dépendant de l'énergie $\Sigma(r, r', \omega)$ appelé la *self-energy*. Celui-ci décrit de façon exacte les interactions d'échange et de corrélation, de sorte que les énergies propres ε_n et les états propres $\psi_n(r)$ obtenus décrivent exactement les excitations à un corps du système.

La difficulté principale de cette approche est d'obtenir une expression pour $\Sigma(r, r', \varepsilon_n)$. Une approche directe via la théorie des perturbations permet d'obtenir une expression exacte pour cette dernière sous forme d'une série de puissance impliquant le potentiel coulombien $v_c(r, r') = 1/|r - r'|$. Malheureusement, cette série diverge due à la longue portée ($1/r$) du potentiel coulombien.

C'est Hedin [99] qui trouva une solution à ce problème en effectuant l'expansion perturbative en termes du potentiel coulombien écranté $W(r, r', \omega)$ plutôt qu'en termes du potentiel coulombien $v_c(r, r')$. En effet, grâce à l'écrantage du potentiel par les autres électrons du système, la composante à longue portée de $W(r, r', \omega)$ va en $e^{-\alpha r}$ plutôt qu'en $1/r$, ce qui permet à l'expansion de converger. Cette dernière

prend la forme d'un ensemble d'équations autocohérente qu'on appelle les équations de Hedin [99–103] :

$$\Sigma(1, 2) = i \int d(4, 5) G(1, 4) \Gamma(4, 2, 5) W(5, 1^+), \quad (4.2)$$

$$W(1, 2) = v_c(1, 2) + \int d(4, 5) v_c(1, 4) P(4, 5) W(5, 2), \quad (4.3)$$

$$P(1, 2) = -i \int d(3, 4) G(1, 3) \Gamma(3, 4, 2) G(4, 1^+), \quad (4.4)$$

$$\Gamma(1, 2, 3) = \delta(1, 2) \delta(1, 3) + \int d(4, 5, 6, 7) \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(4, 6) \Gamma(6, 7, 3) G(7, 5), \quad (4.5)$$

$$G(r, r', \omega) = \sum_n \frac{\psi_n(r) \psi_n^*(r')}{\omega - \varepsilon_n + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon_n - \mu)}, \quad (4.6)$$

où l'on a introduit la notation combinée pour le temps et la position ((1) \equiv (r, t), 2 \equiv (r', t'), ...), où (1⁺) \equiv (r, t + i η), où η est un infinitésimal positif, où l'on a introduit le potentiel de coulomb dépendant du temps $v_c(1, 2) \equiv \delta(t - t') / |r - r'|$, où $\delta(1, 2)$ est le delta de Dirac, où $G(r, r', \omega)$ est la transformée de Fourier par rapport au temps de $G(1, 2)$, où ω est une fréquence et où μ est le potentiel chimique du système. Ces équations sont dites autocohérentes, car on doit résoudre dans l'ordre les équations 4.6, 4.5, 4.4, 4.3, 4.2 et 4.1, puis répéter le cycle jusqu'à ce que les résultats recherchés ne varient plus.

Malheureusement, bien que les équations de Hedin permettent d'obtenir exactement $\Sigma(r, r', \varepsilon_n)$, elles sont trop complexes pour être appliquées à des systèmes réels. Il devient donc nécessaire de trouver une approximation adéquate pour $\Sigma(r, r', \varepsilon_n)$.

L'approximation la plus populaire à cet effet est l'approximation GW , qui consiste à poser $\Gamma(1, 2, 3) = \delta(1, 2) \delta(1, 3)$. Les équations de Hedin se simplifient

alors :

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(2, 1^+), \quad (4.7)$$

$$W(1, 2) = v_c(1, 2) + \int d(4, 5) v_c(1, 4)P(4, 5)W(5, 2), \quad (4.8)$$

$$P(1, 2) = -iG(1, 2)G(2, 1^+), \quad (4.9)$$

$$G(r, r', \omega) = \sum_n \frac{\psi_n(r)\psi_n^*(r')}{\omega - \varepsilon_n + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon_n - \mu)}. \quad (4.10)$$

Il est possible d'utiliser ces dernières en combinaison avec l'équation 4.1 pour étudier des systèmes réels contenant jusqu'à une dizaine d'électrons. Toutefois, cette limite de taille empêche l'étude d'une large gamme de matériaux, dont les cristaux de C_{60} étudiés au chapitre précédent. Il est donc nécessaire d'effectuer des simplifications supplémentaires.

La simplification la plus directe des équations 4.1, 4.7, 4.8, 4.9 et 4.10 est d'éliminer l'autocohérence. Le choix des ε_n et $\psi_n(r)$ approximatifs utilisés pour amorcer la résolution du problème (dans l'équation 4.10) devient alors important. L'approximation G_0W_0 consiste à utiliser les états propres $\psi_n(r)$ et les énergies propres ε_n obtenus à l'aide de la DFT. Par la suite, on résout dans l'ordre les équations 4.9, 4.8 et 4.7 pour obtenir $\Sigma(1, 2)$. Finalement, plutôt que de résoudre 4.1 à nouveau, on corrige simplement les énergies propres de départ en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre et en traitant $\Sigma(1, 2) - V^{xc}(r)$ comme étant la perturbation.

Cette approximation permet de traiter des systèmes contenant jusqu'à quelques dizaines d'électrons lorsqu'on utilise une implémentation G_0W_0 traditionnelle. Ce coût accru par rapport à la DFT s'accompagne également d'une hausse marquée de la précision des énergies propres obtenues ε_n : l'erreur typique en G_0W_0 est de ± 0.05 eV [104] contre ± 0.5 eV en DFT. Il serait donc fort intéressant d'étudier le couplage électron-phonon dans le C_{60} à l'aide de cette approximation. Malheureusement, avec ses 360 électrons, ce système reste hors de portée des implémentations G_0W_0 traditionnelles.

Toutefois, étant donné l'intérêt grandissant pour une théorie allant au-delà de la DFT en terme de précision, plusieurs avenues ont été récemment explorées dans la littérature pour augmenter la taille des systèmes accessibles en G_0W_0 . L'approche ayant obtenu les meilleurs résultats sur ce point repose sur la réduction de la taille de la base dans laquelle les fonctions propres du système sont exprimées [105]. Pour ce faire, une base de fonctions localisées autour des atomes du système est utilisée. En effet, dans une molécule, une telle base permet de représenter les fonctions propres du système avec beaucoup moins de composantes que ce qui serait possible avec une base d'ondes planes. En pratique, une telle implémentation permet de simuler des molécules contenant jusqu'à quelques centaines d'atomes, dont le C_{60} .

L'implémentation décrite à la référence [105] offre également un niveau intermédiaire d'approximation entre la GW et la G_0W_0 . Dans ce dernier, les énergies propres corrigées avec la G_0W_0 sont réinjectées dans l'équation 4.10 pour refaire un autre calcul G_0W_0 . Ce cycle est répété jusqu'à ce que les valeurs corrigées ne changent plus (à ± 0.01 eV près). Cette approximation, bien qu'autocohérente, diffère ainsi de la GW par ses états propres, qui demeurent les états propres DFT tout au long du calcul, et l'utilisation de la théorie des perturbations au premier ordre, qui néglige le fait que les états propres DFT ne sont pas les états propres de l'hamiltonien GW de l'équation 4.1. Cette approximation est néanmoins désignée sous le nom *GW* dans l'article présenté dans ce chapitre.

La possibilité de procéder immédiatement à une étude plus précise du couplage électron-phonon dans le C_{60} offerte par cette implémentation a motivé le début d'une collaboration avec ses développeurs, soient le groupe de Xavier Blase (de l'Institut Néel, affilié au CNRS et à l'Université Joseph Fourier). Lors de cette collaboration, j'ai effectué les calculs DFT nécessaires à l'obtention de la géométrie de la molécule de C_{60} , de ses modes de vibration et des fréquences de ces derniers. J'ai ensuite utilisé ces informations pour préparer une série de configurations atomiques représentant la molécule de C_{60} déformée selon les divers modes de vibration pertinents aux propriétés supraconductrices de la molécule. Par la suite, Carina Faber, une étudiante de Xavier Blase, a effectué les calculs G_0W_0 en utilisant ces ensembles

de coordonnées. J'ai par la suite communiqué des exemples de calcul permettant de déduire le couplage électron-phonon des énergies propres obtenues. Carina Faber a ensuite complété l'analyse des données G_0W_0 et procédé à la rédaction de l'article. J'ai participé à cette dernière activité en effectuant la revue de littérature sur le couplage électron-phonon dans le C_{60} et en effectuant une série de corrections du manuscrit. L'article est présenté tel que publié [106] dans la revue *Physical Review B* à la prochaine section.

4.2 Electron-phonon coupling in the C_{60} fullerene within the many-body GW approach

Carina Faber^{1,2}, Jonathan Laflamme Janssen³, Michel Côté³, E. Runge², X. Blase¹

¹*Institut Néel, CNRS and Université Joseph Fourier, B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex 09, France.*

²*Institut für Physik, Technische Universität Ilmenau, 98693 Ilmenau, Germany.*

³*Département de physique et regroupement québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Université de Montréal, C.P. 6128, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7.*

We study the electron-phonon coupling in the C_{60} fullerene within the first-principles GW approach, focusing on the lowest unoccupied t_{1u} three-fold electronic state which is relevant for the superconducting transition in electron doped fullerenes. It is shown that the strength of the coupling is significantly enhanced as compared to standard density functional theory calculations with (semi)local functionals, with a 48% increase of the electron-phonon potential V^{ep} . The calculated GW value for the contribution from the H_g modes of 93 meV comes within 4% of the most recent experimental values. The present results call for a reinvestigation of previous density functional based calculations of electron-phonon coupling in covalent systems in general.

4.2.1 Introduction

Electron-phonon coupling in molecular systems is at the heart of several important physical phenomena, including the mobility of carriers in organic electronic devices [107–110], the dissociation of excitons at the donor/acceptor interface in organic photovoltaic cells [111], or the superconducting transition in molecular solids, from the most famous fulleride case [65, 66, 112] to the recent alkali doped picene [113]. Even though the interplay between phonon-mediation and electronic correlations is still being discussed to better rationalize the superconducting transition all across the fullerides family [114], the magnitude of the electron-phonon coupling (EPC) in C_{60} has been the subject of numerous theoretical and experimental studies since the early 90s in order to evaluate in particular the effective phonon-mediated attractive potential V^{ep} central to the BCS theory.

Of particular relevance for electron-doped fullerenes, the coupling to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) was explored extensively on the basis of various theoretical approaches [112], from earlier combinations of semi-empirical and density functional theory (DFT) calculations [71, 72, 115] to fully first-principles DFT studies [64, 73–77, 116, 117]. Concerning the contribution of the H_g vibrational modes, values from 38 meV to 68 meV were calculated within DFT and (semi)local functionals such as the local density approximation (LDA), while the A_g modes were found to provide a much smaller contribution, consistently below about 10 meV. These calculated energies are significantly lower than the available experimental values extracted from photoemission (PES) experiments on isolated fullerenes with V^{ep} found to extend from 96 meV to 147 meV for the H_g modes contribution [68, 96, 118], and from 107 meV to 158 meV including both A_g and H_g contributions [68, 118].

In recent work [64, 77, 117], the EPC in C_{60} was revisited using DFT and hybrid functionals. An important outcome of these studies was a significant increase of V^{ep} with increasing percentage of exact exchange within modified B3LYP or PBE functionals. This clearly indicates that in such systems, not only the electronic

excitation energies, but also the EPC constants, are very sensitive to the choice of the exchange-correlation functional. Despite the overall better agreement with experiments when hybrid functionals are used, it is unclear which amount of exact exchange should be used for the fullerenes, or any finite or extended system in general. Further, the evaluation of the coupling constant to individual energy levels such as the t_{1u} state in C_{60} relies on the identification of the Kohn-Sham eigenstates and eigenvalues with proper electronic quasiparticle states and excitation energies. From a pragmatic point of view, the amount of exact exchange in e.g. B3LYP is adjusted to reproduce ground-state properties of a set of molecular systems [82], but does not guaranty that Kohn-Sham eigenvalues reproduce correctly quasiparticle energies. For example, the C_{60} Kohn-Sham HOMO-LUMO gap is 2.8 eV within the DFT-B3LYP approach [119, 120]. This is better than the 1.6 eV obtained within DFT-PBE [48], but still significantly smaller than the 4.9 eV experimental gap in the gas phase [121].

In the present work, we study the electron-phonon coupling in the C_{60} fullerene using the first-principles GW approach providing well-defined and accurate quasiparticle energies within a parameter-free many-body perturbation theory framework. We focus on the threefold t_{1u} lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) which forms the conducting states in electron-doped fullerenes and thus determines the superconducting properties. We find that the electron-phonon potential V^{ep} is increased by as much as 48% as compared to DFT-LDA calculations, bridging the gap with experimental data. In particular, the contribution from the H_g modes is now found to be within 4% of the two most recent experimental estimates. The present results may invite to reconsider previous DFT calculations of the electron-phonon coupling constants involved e.g. in the study of the superconductivity in molecular or extended systems.

4.2.2 Methodology

In the GW quasiparticle formalism [16, 99, 102, 122, 123], for which decades of expertise exist in the case of bulk systems [102, 124], the exchange-correlation

potential is described by a non-local energy-dependent self-energy $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|E)$ which can be expressed as follows:

$$\begin{aligned}\Sigma^{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|E) &= \frac{i}{2\pi} \int d\omega G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|E + \omega)W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|\omega) \\ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|\omega) &= \sum_n \phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}')/(\omega - \varepsilon_n \pm i\delta) \\ W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|\omega) &= \int dr'' V^C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')\epsilon^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'|\omega)\end{aligned}$$

where G is the time-ordered Green's function¹ and W the dynamically screened Coulomb potential built from the bare Coulomb potential V^C and the non-local inverse dielectric matrix ϵ^{-1} at finite frequency. For extended solids, the "starting" (ε_n, ϕ_n) eigenstates used to build G and the dielectric response are traditionally obtained from a ground-state DFT calculation with (semi)local functionals such as LDA or PBE.

In the case of isolated molecules, the GW approach was recently thoroughly tested on a large set of small molecules [125] and larger organic ones such as fullerenes, porphyrins [105] or DNA/RNA nucleobases [106]. An excellent agreement with experiment for the ionization energies and electronic affinities were obtained through a simple self-consistency on the eigenvalues with DFT-LDA eigenstates used as the starting point [105, 106].² In this latter approach, labeled GW in what follows, the HOMO-LUMO gap of gas phase C_{60} was calculated to be 4.91 eV [105], in much better agreement with experiment than the DFT-B3LYP Kohn-Sham value.

Our calculations are based on a recently developed [105, 126] gaussian-basis implementation of the GW formalism (the FIESTA code) with explicit treatment of dynamical correlations through contour deformation techniques. We start from

¹ The infinitesimal δ factor formally insures that the poles of G fall in the fourth (second) quadrant respectively for the unoccupied (occupied) single-particle states.

² The same results are obtained by starting from Hartree-Fock-like energy levels, showing the independence of the GW quasiparticle energies with respect to the starting point (see Ref. [105]).

DFT-LDA eigenstates calculated with the SIESTA package [127] and a double-zeta plus polarization (DZP) basis³ for the description of the valence orbitals combined with standard norm-conserving pseudopotentials [128]. As shown below, the resulting electron-phonon coupling potentials are very similar to that obtained with all-electron calculations [64, 73, 77], at least at the DFT level for which several studies are available. While *GW* calculations exploiting DFT eigenstates generated with pseudopotentials represent the most common approach [16, 102, 123], a specific aspect of the present gaussian-basis implementation is that the auxiliary basis described here below must be optimized [105, 106, 129] to project onto the products of occupied/unoccupied pseudized eigenstates.

The needed two-point operators such as the dynamical and non-local free-electron susceptibility $\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|\omega)$, the screened Coulomb potential $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|\omega)$ and the self-energy operator $\Sigma^{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'|\omega)$, are expressed on an auxiliary even-tempered gaussian basis consisting of 4 gaussians per each (s,p,d) -channel with localization decay constant (0.2,0.5,1.25,3.2) a.u. Such a basis was thoroughly tested in the *GW* study of a retinal chromophore [129], of fullerenes, porphyrins or phtalocyanines [105] and DNA/RNA nucleobases [106, 130], as further confirmed by a recent comparison with planewave *GW* calculations in the study of donor/acceptor molecular systems.

For numerical accuracy when calculating the correlation contribution to the self-energy, we first evaluate $\Sigma_c^{GW}(E)$ on a coarse energy grid to get a first estimate of the quasiparticle energy, and then recalculate $\Sigma_c^{GW}(E)$ on a fine energy grid around this energy to refine our calculated correlation contribution. We verify as well that performing the imaginary-axis integration needed in the contour deformation technique (see Ref. [105]) with 12 gaussian points yields results within 0.1 meV as compared to a calculation using 20 gaussian points.

Following the results of Ref. [64], we use the relaxed structure and phonon eigenmodes generated within the DFT-B3LYP approach and a 6-311G(d) basis.⁴ This

³ The DZP basis was shown in Refs. [105, 106, 125] to yield quasiparticle energies to within 0.1 eV as compared to a much larger TZDP basis.

⁴ As a matter of fact, it was shown in Ref. [64] (Supplementary material) that the cou-

approach was shown to yield the best eigenfrequencies as compared to Raman experiments.^{5,6} The EPC matrix elements are evaluated using a direct frozen-phonon technique. Namely, we deform the molecule along the \vec{e}_ν vibrational eigenvectors with typical amplitudes of 0.05 Å and compute the slope $(\vec{e}_\nu \cdot \vec{\nabla})\varepsilon_i$ of the variation with respect to the deformation amplitude of the DFT Kohn-Sham eigenvalues, and further of the *GW* quasiparticle energies. We verify that we remain in the linear regime as confirmed by the small value of the error on the regression coefficient within the fitting procedure. Group theory analysis shows that the $(t_{1u} \otimes t_{1u})$ direct product projects only onto the non-degenerate A_g modes and the five-fold H_g vibrational modes, significantly reducing the number of matrix elements to be calculated. It remains that ten modes can contribute to the coupling, so that a very large number of *GW* calculations are needed.

To conclude this methodology section, we note that in the present approach based on frozen-phonon techniques where atoms are explicitly displaced, the calculated electron-phonon coupling potentials may be subject to errors related to the use of localized basis ("Pulay errors"). This issue was previously explored at the DFT level by comparing localized-basis and planewave calculations showing small differences (see Supplementary Materials, Ref. [64]). In the present case of *GW* calculations, we verify here below that increasing both the size of the DFT and auxiliary basis, and taking more diffuse auxiliary orbitals, hardly changes the value of the coupling constants, suggesting again small errors related to the use of finite atom-centered bases.

4.2.3 Results

Our results are gathered in Table I where we provide the EPC potential contribution V_ν^{ep} for each of the ten relevant modes, including their degeneracy, namely:

pling constants are not very sensitive to using PBE or B3LYP relaxed structure and vibrational eigenmodes. At a given geometry, what really matters is the influence of the chosen exchange-correlation functional (LDA, B3LYP or *GW*) on the electronic energy levels.

⁵ Since the *GW* formalism is not currently used as a total energy formalism, we adopt the usual strategy of performing such calculations on the best available atomic structures.

⁶ Vibrational eigenmodes have been obtained with the Gaussian03 code [85]

$$V_{\nu}^{ep} = \frac{g_{\nu}}{M\omega_{\nu}^2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{|\langle \phi_i | (\vec{e}_{\nu} \cdot \vec{\nabla}) V^{SCF} | \phi_j \rangle|^2}{g_{t_{1u}}^2}$$

where $(\vec{e}_{\nu} \cdot \vec{\nabla}) V^{SCF}$ is the normalized variation of the self-consistent potential under distortion of the molecule along the vibrational mode with index (ν), degeneracy g_{ν} and frequency ω_{ν} . The (i, j) indices run over the t_{1u} manifold with $g_{t_{1u}}=3$ degeneracy. The above formula is the molecular limit [72, 73] of the central definition used in *ab initio* studies of phonon-mediated superconductivity in extended solids.

In the present frozen-phonon approach [64, 73, 75–77], the explicit deformation of the molecule diagonalizes the eigenstates with respect to the perturbation, leaving only the intraband transitions which, thanks to Hellmann-Feynman theorem, can be calculated through the variation of the corresponding energy levels, namely:

$$\sum_{i,j=1}^3 |\langle \phi_i | (\vec{e}_{\nu} \cdot \vec{\nabla}) V^{SCF} | \phi_j \rangle|^2 = \sum_{i=1}^3 |(\vec{e}_{\nu} \cdot \vec{\nabla}) \varepsilon_i|^2$$

with derivatives calculated through finite differences. This connects EPC matrix elements and the variation of the electronic energy levels with respect to vibrational displacements. This approach is similar to that of Refs. [64, 73, 75–77] but we use both the *GW* quasiparticle energies and the DFT Kohn-Sham eigenvalues, allowing direct comparison. As an internal accuracy test, following early group symmetry analysis [72], the trace of an H_g perturbation is zero in the (t_{1u}) subspace, namely: $\sum_{i=1}^3 (\vec{e}_{\nu} \cdot \vec{\nabla}) \varepsilon_i = 0$, a condition which is well verified within our DFT and *GW* calculations.

Our LDA data yield a total 73.4 meV coupling, in good agreement with the 75.8 meV all-electron PBE value of Ref. [64]. Comparing to other similar calculations, namely extracting the coupling coefficient from the evolution of the DFT-LDA Kohn-Sham eigenvalues under molecular distortion, our 65 meV value for the H_g modes contribution is also very close to the 68 meV value by Antropov and coworkers [73], within a full-potential framework, and the 67 meV obtained with

an all-electron gaussian basis [77]. Consistently with early Raman analysis [112], all studies agree on the predominance of the two high energy $H_g(8)$ and $H_g(7)$ tangential modes, but contributions at lower energy such as from the $H_g(2)$ and $H_g(3)$ radial modes are found to be important as well.

Mode	Theory						Experiments		
	ω (cm ⁻¹)	LDA	B3LYP	Hybrids	G_0W_0 (LDA)	GW	Iwahara ^a	Hands ^b	Gunnarsson ^c
$A_g(1)$	496	0.5	1.2	1.2 - 1.7	1.2	1.0 (107%)			
$A_g(2)$	1492	7.7	10.9	10.5 - 12.9	13.6	15.0 (93%)			
$H_g(1)$	265	5.1	5.8	5.3 - 6.0	4.4	6.4 (27%)			
$H_g(2)$	435	9.9	10.8	10.8 - 13.8	15.3	11.2 (14%)			
$H_g(3)$	721	9.1	11.9	11.0 - 16.7	12.3	13.9 (53%)			
$H_g(4)$	785	4.2	5.2	4.2 - 5.3	4.7	5.6 (36%)			
$H_g(5)$	1123	4.2	5.0	5.0 - 6.7	4.2	5.2 (23%)			
$H_g(6)$	1265	2.1	2.1	2.0 - 4.2	2.3	2.3 (9%)			
$H_g(7)$	1442	16.9	23.0	23.0 - 27.7	20.0	27.6 (63%)			
$H_g(8)$	1608	13.7	17.7	17.0 - 19.3	15.6	20.4 (49%)			
Total A_g	-	8.2	12.2	12.1 - 14.3	14.8	16.0 (95%)	10.6	-	11.3
Total H_g	-	65.2	81.5	80.0 - 96.3	78.8	92.6 (42%)	96.2	96.5	147.0
Total	-	73.4	93.7	93.7 - 110.7	93.6	108.6 (48%)	106.8	-	158.3

Table 4.I – Calculated electron-phonon coupling contributions to V^{ep} for the A_g and H_g modes (meV) calculated within LDA, B3LYP (Ref. [64]), DFT with various hybrid functionals at the same 6-311G(d) level (column Hybrids with data from Refs. [64, 77, 117]), non-self-consistent G_0W_0 (LDA) and GW . The percentage of increase as compared to LDA is indicated in parenthesis. The experimental data are compiled in the three last columns.

^a Ref. [117], Table V.

^b Ref. [96]

^c Ref. [68]

The central result of the present study is the dramatic 48% increase of the total coupling potential within the GW approach as compared to LDA calculations. V^{ep} is indeed found to increase from 73.4 meV (LDA) to 108.8 meV (GW). For the H_g modes, the calculated GW value of 92.8 meV agrees well with the two most recent 96.2 meV and 96.5 meV independent experimental estimates of Ref. [117] (Table V) and Ref. [96], respectively. Further, the total GW coupling of 108.8 meV is in close agreement with the latest 106.7 meV experimental value [117, 118].⁷ The present results clearly question the accuracy of the EPC calculated within DFT and (semi)local functionals. In view of the remarkable agreement with experiment obtained with the present parameter-free GW formalism, one can hope that this approach will improve our understanding of phonon-mediated processes in general.

4.2.4 Discussion

We can now comment on the recent studies performed with hybrids functionals. Since both the experimental and GW total coupling potential fall within the rather large [92,115] meV energy range obtained by changing the amount of exact exchange from 20% to 30% in the hybrid DFT approaches [64, 77, 117], one could certainly build a functional yielding excellent agreement with experiment for this specific C_{60} system. However, clearly, the amount of needed exact exchange may vary from one system to another (see below). It is further instructing to compare mode by mode the various approaches. Considering e.g. the $A_g(2)$ and $H_g(8)$ modes showing large coupling, it appears that the largest amount of exact exchange tested so far (30%) is not enough to reach the GW results. In contrast, the GW values for the $H_g(n = 2, 3, 5, 6)$ modes are well within the hybrid functionals range. This

⁷ As a convergency test, in the case of the $H_g(7)$ mode showing the largest coupling, we verify that with the use of a larger and more diffuse auxiliary basis, containing 5 gaussians with decay constants (0.15,0.32,0.69,1.48,3.2) a.u., the GW coupling potential is found to be 65% larger than the LDA reference, to be compared with the 63% found with the auxiliary basis adopted throughout the present work and in Refs. [105, 106, 129]. As a second test, we have expended the Kohn-Sham basis by adding an additional split s -orbital. The GW coupling potential is found to be 62% larger than the LDA coupling constant, showing again excellent agreement with the 63% of Table I.

suggests that even for a given single molecule, it seems difficult to optimize the amount of exact exchange so as to reproduce the GW results mode by mode. This observation leads to emphasizing the importance of the non-local and dynamical correlation part of the GW self-energy. In our approach where only the energy levels are updated, but not the wavefunctions, the differences between DFT-LDA and GW results can only stem from the replacement of the exchange-correlation functional by the GW self-energy.

An interesting observation is that a non-self-consistent G_0W_0 calculation starting from LDA eigenstates (see column 6 of Table I) leads to a coupling constant which is still significantly larger than the DFT-LDA value, but smaller than the GW one, and very similar to that of the hybrid B3LYP functional. As emphasized in recent work [105, 106, 125], in the case of molecular systems, the significantly too small starting LDA gap leads to a large overscreening in the standard $G_0W_0(\text{LDA})$ approach. In the present C_{60} case, the $G_0W_0(\text{LDA})$ gap is found to be 4.4 eV, much better than the 1.6 eV LDA value, but still smaller than the 4.9 eV experimental and GW values. Qualitatively, this overscreening certainly softens the variations of the ionic and electronic potential seen by the electrons upon lattice distortion.

Recently [98], the EPC matrix elements in graphene for the Γ - E_{2g} and K - A'_1 phonon modes were studied within a non-self-consistent $G_0W_0(\text{LDA})$ approach. As compared to DFT-LDA calculations, the square of the deformation potentials, labeled $\langle D_{\Gamma}^2 \rangle$ and $\langle D_K^2 \rangle$, were shown to increase by 41% and 114% respectively.⁸ This is consistent with our own results, suggesting that EPC matrix elements are significantly affected by the GW correction in both finite and extended systems. A further important outcome of this study was that, in graphene, the DFT-B3LYP approach yields significantly too large coupling constants as compared to experiment, in contrast with the present case of fullerenes where the DFT-B3LYP calculations underestimate the coupling. This certainly points out to the difficulties in obtaining hybrid functionals which are accurate for both finite and extended

⁸ Similar results, but with reduced differences between DFT-LDA and $G_0W_0(\text{LDA})$ calculations were observed in doped graphene. See Ref. [131]

systems.

4.2.5 Conclusion

In conclusion, we have studied using a first-principles *GW* approach the electron-phonon coupling strength in the C_{60} fullerene, focusing on the t_{1u} LUMO state of interest to the superconducting transition in the fullerenes. It is found that within *GW*, the electron-phonon potential V^{ep} increases by 48% as compared to the value calculated within DFT and (semi)local functionals such as LDA or PBE. The calculated 93 meV *GW* value for the H_g modes contribution comes within 4% of the two most recent experimental estimates. This demonstrates that the present parameter-free approach allows a precise determination of the electron-phonon coupling potential in one of the most studied molecular system. Beyond the important case of the fullerenes, the present results call for a reinvestigation of previous DFT-based calculations of the electron-phonon coupling in organic systems, and possibly as well in "covalent superconducting systems" such as in particular MgB_2 or doped diamond. Similarly, the important phonon-induced renormalization of the electron and hole band width in organic semiconductors may deserve further inspection beyond previous DFT calculations.

Acknowledgements. C.F. is indebted to the EU Erasmus program for funding. The authors acknowledge numerous suggestions from V. Olevano and C. Attaccalite. Calculations have been performed on the CIMENT platform (Grenoble) thanks to the Nanostar RTRA project and at IDRIS, Orsay (project 100063).

4.3 Impact sur la littérature

L'article précédent démontre que le formalisme G_0W_0 permet de réconcilier les valeurs théoriques du couplage électron-phonon dans le C_{60} avec les valeurs expérimentales. En effet, bien que les meilleurs résultats aient été obtenus avec l'approximation intermédiaire entre la GW et la G_0W_0 décrite à la section 4.1, cette dernière s'avère avoir un poids calculatoire du même ordre de grandeur que la G_0W_0 et son implémentation en diffère par des ajouts mineurs. De plus, les résultats de cette approximation sont fortement similaires à ceux de l'approximation G_0W_0 lorsque les états propres et les énergies propres Hartree-Fock sont utilisés comme point de départ [105]. On peut donc conclure qu'une implémentation G_0W_0 constitue, à des ajustements mineurs près, un outil précis pour le calcul du couplage électron-phonon dans le C_{60} .

À titre indicatif sur l'impact de ces résultats, on notera que l'article précédent a été cité 9 fois depuis sa publication. En effet, non seulement ce dernier résout un vieux débat dans la littérature scientifique sur le C_{60} , mais il jette également un doute sur les conclusions tirées d'études DFT concernant la catégorisation de plusieurs matériaux supraconducteurs. On peut penser en particulier à notre compréhension actuelle du Cs_3C_{60} et des supraconducteurs à base de fer. Bien que d'autres caractéristiques que le couplage électron-phonon suggèrent leur nature non conventionnelle, on peut supposer qu'une meilleure description de ce dernier permettra une meilleure compréhension de ces matériaux. On peut penser en particulier à la part de l'énergie de liaison des paires de Cooper qui ne provient pas de ce couplage. Une meilleure quantification de celle-ci permettra de mieux cerner les effets de corrélation plus subtils d'où elle provient.

Toutefois, l'approche G_0W_0 utilisée dans l'article de ce chapitre s'applique difficilement à la majorité des matériaux supraconducteurs. En effet, ces matériaux sont habituellement des systèmes cristallins (en contraste aux solides moléculaires), où les électrons sont plus fortement délocalisés. Les états propres de ces systèmes pouvant difficilement être décrits par des bases de fonctions localisées sur les atomes, il

devient nécessaire de se tourner vers les implémentations utilisant des bases d'ondes planes. Or, comme nous l'avons mentionné, ces implémentations sont lourdes d'un point de vue numérique et ne permettent pas de simuler des systèmes comportant plus de quelques dizaines d'électrons. Dans ce contexte, il devient intéressant d'explorer la possibilité d'augmenter la taille des systèmes pouvant être étudiés avec ce type d'implémentation. C'est ce qui est fait au prochain chapitre.

CHAPITRE 5

ACCÉLÉRATION DE LA G_0W_0

5.1 Mise en contexte

Pour comprendre les goulots d'étranglement dans les calculs G_0W_0 , il est utile de transformer les équations 4.7, 4.8, 4.9 et 4.10 sous une forme n'impliquant pas la base particulière qu'est l'espace réel. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser des opérateurs et des vecteurs abstraits, par exemple $\hat{\Sigma}(\omega)$, plutôt que leurs composantes dans l'espace réel $\langle r | \hat{\Sigma}(\omega) | r' \rangle = \Sigma(r, r', \omega)$. En effet, la base des positions spatiales $\{|r\rangle\}$ n'est qu'une des multiples bases pertinentes au problème et la discussion est simplifiée si les équations font abstraction de cette base.

De plus, nous effectuons la transformée de Fourier par rapport au temps t des opérateurs pour passer à l'espace des fréquences ω , étant donné le traitement plus naturel des énergies propres ε_n fourni par cette formulation. Ceci nous permet entre autres de remplacer les fonctions de Green $\hat{G}(\omega)$ par les états propres $|n\rangle$ et les énergies propres ε_n en utilisant l'équation 4.10. On obtient alors à partir de l'équation 4.9 pour la polarisabilité :

$$\hat{P}(\omega) = 2 \sum_{cv} |c^*v\rangle \left[\frac{1}{\omega - (\varepsilon_c - \varepsilon_v)} - \frac{1}{\omega + (\varepsilon_c - \varepsilon_v)} \right] \langle vc^*|, \quad (5.1)$$

où $|v\rangle$ et $|c\rangle$ sont respectivement des états de valence et de conduction, où les complexes conjugués doivent être effectués dans la base réelle $\langle r|n^*\rangle \equiv \langle r|n\rangle^*$ et où les produits de vecteurs abstraits doivent également être effectués dans l'espace réel $\langle r|n^*e\rangle \equiv \langle r|n\rangle^* \langle r|e\rangle$. Aussi, on remplace le potentiel coulombien écranté $\hat{W}(\omega)$ par la matrice diélectrique symétrique $\hat{\varepsilon}(\omega)$, puisque celle-ci rend plus naturelles les

discussions sur les goulots d'étranglement :

$$\hat{W}(\omega) = \hat{v}_c^{1/2} \hat{\epsilon}^{-1}(\omega) \hat{v}_c^{1/2}, \quad (5.2)$$

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 - \hat{v}_c^{1/2} \hat{P}(\omega) \hat{v}_c^{1/2}. \quad (5.3)$$

Finalement, comme on a mentionné au chapitre précédent, l'approche G_0W_0 consiste non pas à résoudre une équation aux valeurs propres comme l'équation 4.1, mais plutôt à corriger les énergies propres de départ ε_n en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre, où $\hat{\Sigma}(\omega) - \hat{V}^{\text{xc}}$ est la perturbation. Les calculs G_0W_0 calculent ainsi une correction $\Delta\varepsilon_e$ à une énergie propre DFT spécifique ε_e :

$$\varepsilon_e^{G_0W_0} = \varepsilon_e + \Delta\varepsilon_e, \quad (5.4)$$

$$\Delta\varepsilon_e = \langle e | \hat{\Sigma}(\varepsilon_e + \Delta\varepsilon_e) - \hat{V}^{\text{xc}} | e \rangle. \quad (5.5)$$

Dans ce contexte, il n'est pas utile de connaître tout de l'opérateur *self-energy* $\hat{\Sigma}(\omega)$, mais seulement un de ses éléments de matrice $\langle e | \hat{\Sigma}(\omega) | e \rangle$. L'expression pour ce dernier prend la forme :

$$\langle e | \hat{\Sigma}(\varepsilon_e + \delta) | e \rangle = \frac{i}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\eta\omega} \frac{\langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\epsilon}^{-1}(\omega) \hat{v}_c^{1/2} | n^* e \rangle}{\omega - \omega_{ne} + i\eta \text{sgn}(\varepsilon_n - \mu)}, \quad (5.6)$$

où l'on a introduit la notation $\omega_{ne} \equiv \varepsilon_n - \varepsilon_e - \delta$.

Les implémentations traditionnelles de la G_0W_0 utilisant une base d'ondes planes sont basées sur les équations précédentes s'exécutent comme suit.

1. Un calcul DFT conventionnel est exécuté pour obtenir la densité électronique du système dans son état fondamental.
2. L'hamiltonien DFT est calculé à partir de cette densité et ses paires états propres / énergies propres $\{|n\rangle, \varepsilon_n\}$ sont obtenues une par une jusqu'à ce que les N_c états de conduction $|c\rangle$ de plus basse énergie ε_c soient connus.
3. Ces états propres $|n\rangle$ et énergies propres ε_n sont utilisés pour construire

une représentation matricielle de l'opérateur polarisabilité dans une base d'ondes planes $\langle G | \hat{P}(\omega) | G' \rangle$ en utilisant l'équation 5.1. La matrice diélectrique $\langle G | \hat{\epsilon}(\omega) | G' \rangle$ est ensuite calculée avec l'équation 5.3, puis inversée.

4. La matrice diélectrique inverse $\langle G | \hat{\epsilon}^{-1}(\omega) | G' \rangle$ est finalement utilisée pour obtenir $\langle e | \hat{\Sigma}(\varepsilon_e + \delta) | e \rangle$ en utilisant l'équation 5.6. La correction $G_0W_0 \Delta\varepsilon_e$ à l'énergie propre ε_e en est finalement déduite avec l'équation 5.5.

En pratique, on constate deux goulots d'étranglement dans les implémentations traditionnelles de la G_0W_0 .

1. La nécessité d'obtenir un grand nombre N_c d'états propres DFT $|c\rangle$ pour converger la valeur de $\Delta\varepsilon_e$ à ± 0.05 eV.
2. L'inversion de la matrice diélectrique $\hat{\epsilon}(\omega)$ dans une base d'ondes planes $\{|G\rangle\}$.

On peut illustrer l'importance de ces goulots d'étranglement en prenant la molécule de C_{60} comme exemple, ses paramètres de simulation étant choisis pour une convergence de ± 0.05 eV sur $\Delta\varepsilon_e$. Tout d'abord, dans une implémentation utilisant des ondes planes, la structure simulée est nécessairement périodique. On doit donc placer la molécule de C_{60} dans une boîte cubique de 60 bohr de côté pour éviter que les images périodiques de la molécule interagissent entre elles. Aussi, on doit utiliser une base d'ondes planes compatibles avec la taille de la boîte et dont les énergies cinétiques vont jusqu'à une énergie de coupure de 30 Ha. Ces deux facteurs combinés signifient qu'on doit utiliser une base de 140 000 ondes planes pour correctement représenter les états propres de la molécule. Puisqu'il faut également utiliser $N_c = 12\,000$ (soit environ 100 fois plus d'états propres que le nombre d'états de valence dans le système), on peut en déduire que le calcul nécessitera 25 Gb de mémoire pour stocker les états de conduction $|c\rangle$ nécessaires au calcul. On observe également, en pratique, que des centaines d'heures de calcul sont nécessaires à obtenir ces états. Aussi, pour avoir une précision suffisante, on constate que la matrice

diélectrique doit être exprimée dans une base d’ondes planes dont l’énergie de coupure est de 7 Ha, ce qui correspond à 14 000 ondes planes. De plus, la matrice diélectrique doit être connue à une dizaine de fréquences ω pour effectuer l’intégration dans l’équation 5.6. Ces constatations permettent de conclure que 30 Gb de mémoire sont nécessaires à stocker les matrices diélectriques. En pratique, on constate également que l’inversion de chaque matrice requiert quelques centaines d’heures de calcul. Cette dernière opération étant difficile à paralléliser, le calcul de corrections G_0W_0 aux énergies propres du C_{60} est impossible à réaliser avec les implémentations traditionnelles.

L’article présenté dans ce chapitre explore différentes solutions à ces goulots d’étranglement. Tout d’abord, il est possible de transformer les sommes présentes aux équations 5.1 et 5.6 en équations linéaires, tel que présenté à la sous-section 5.2.3. L’intérêt de cette approche a été démontré dans la littérature [132–134], y compris dans le cas particulier des ondes planes [132, 134].

Toutefois, au moment d’entamer le projet présenté à ce chapitre, les solutions proposées dans la littérature au problème d’inversion de la matrice diélectrique offraient une performance limitée. En effet, la référence [132] propose de remplacer cette inversion par une équation autocohérente analogue à l’équation 4.8, mais cette approche s’avère ne pas offrir de gain de performance. L’autre approche proposée [135] consiste à exprimer la polarisabilité dans une base réduite bâtie à partir de fonctions de Wannier. Cette approche était la seule à offrir un gain de performance et être compatible avec les ondes planes à ce moment. Toutefois, j’ai exploré une idée originale pour résoudre ce goulot d’étranglement, basée sur la méthode de Lanczos [136] et expliquée à la sous-section 5.2.4. Celle-ci semblait être plus efficace que celle de la référence [135] et la sous-section 5.2.8 suggère que c’est le cas.

Comme on a déjà mentionné dans la présente section, l’intégrale sur les fréquences de l’équation 5.6 nécessite habituellement le calcul de la matrice diélectrique à une dizaine de fréquences, ce qui décuple la taille d’une partie déjà importante de la simulation. Pour diminuer ce poids calculatoire, on a habituellement recours à l’approximation du *plasmon pole* [16, 137–140]. Physiquement, cette ap-

proximation consiste à remplacer les nombreux pôles de la matrice diélectrique inverse $\hat{\epsilon}^{-1}(\omega)$ présents sur l'axe réelle¹ par un seul pôle. L'amplitude et la position de ce pôle sont choisies indépendamment pour chaque élément de matrice. Diverses stratégies existent pour choisir ces valeurs, mais elles ont le point commun de nécessiter le calcul de la matrice diélectrique à seulement une ou deux fréquences. Une fois ces valeurs déterminées, l'intégrale sur ω peut être faite analytiquement. Cette stratégie accélère grandement la vitesse du calcul.

Toutefois, la gamme de systèmes physiques pour laquelle cette approximation donne de bons résultats fait l'objet de débats dans la littérature [141, 142]. Nous explorons donc ici différentes avenues permettant de diminuer le poids calculatoire de l'intégrale sur ω sans effectuer d'approximation. La première avenue explorée consiste à enlever et ajouter le même terme à l'intégrand. Ce dernier doit s'intégrer analytiquement et ressembler le plus possible à la matrice diélectrique inverse dynamique $\hat{\epsilon}^{-1}(\omega)$. Le premier critère permet d'éliminer le terme ajouté en obtenant la réponse analytique à son intégration. Le deuxième permet de diminuer la taille de l'intégrand traité dans l'intégrale numérique, ce qui permet d'effectuer cette dernière en échantillonnant ce dernier à un plus faible nombre de fréquences. La fin de la sous-sous-section 5.2.3.2 présente la stratégie que j'ai élaborée à partir de cette piste de réflexion.

La sous-section 5.2.5 présente une autre stratégie pour diminuer le poids calculatoire de l'intégration sur les fréquences. Celle-ci a été développée par Bruno Rousseau, un collègue de mon groupe et un coauteur de l'article présenté dans ce chapitre. Cette stratégie diminue le temps de calcul nécessaire à l'obtention de la matrice diélectrique $\hat{\epsilon}(i\omega)$ aux fréquences non nulles. Pour ce faire, on remanie les équations linéaires issues de l'élimination de la somme sur les états de conduction de l'équation 5.1. Plus spécifiquement, ces équations linéaires sont projetées dans une base optimale où la solution de celles-ci peut être obtenue à un coût négli-

¹ Ces pôles sont issus des pôles de la polarisabilité (équation 5.1). Ces derniers sont remaniés lors du calcul de la matrice diélectrique avec l'équation 5.3, puis par l'inversion de la matrice. Ce remaniement laisse toutefois les pôles positionnés sur l'axe réelle et distancés de l'axe imaginaire par au moins la largeur de bande interdite.

geable (par rapport à leur solution directe dans une base d'ondes planes). Or, dans sa formulation originale, la construction de cette base requérait un travail numérique équivalant à la construction de la matrice diélectrique à deux fréquences. Étant donné la nécessité de calculer séparément la matrice diélectrique statique $\hat{\epsilon}(0)$, cette stratégie permet de diminuer le poids calculatoire de l'intégration numérique à un niveau équivalant à la construction de trois matrices diélectriques plutôt que la dizaine habituellement nécessaires.

J'ai contribué à cette stratégie en élaborant un moyen de recycler l'information intermédiaire obtenue dans la construction de la matrice diélectrique statique $\hat{\epsilon}(0)$ pour construire cette base optimale. Il en résulte une stratégie où le poids calculatoire de l'intégration numérique est réduit à la construction d'une seule matrice diélectrique. Comme cette partie des calculs domine le temps d'exécution du code, cette stratégie est fortement utile. Elle est présentée sous cette dernière forme à la sous-section 5.2.5.

L'article présenté à la prochaine section est un manuscrit en cours de préparation. La recherche présentée dans ce dernier a été effectuée par moi, à l'exception d'une partie de la stratégie présentée à la sous-section 5.2.5 et des calculs d'énergie d'ionisation effectuée sur le thiophène, le benzène et le naphthalène, qui ont été faits par Bruno Rousseau. Le manuscrit étant presque achevé, il devrait être soumis pour publication à la revue *Physical Review B* au cours du mois prochain (septembre 2013).

5.2 More efficient dielectric matrix calculations using the Lanczos algorithm for faster many-body G_0W_0 implementations

Jonathan Laflamme Janssen¹, Bruno Rousseau¹ and Michel Côté¹

¹ *Département de physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Université de Montréal, C. P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada*

We present a G_0W_0 implementation that assesses the two major bottlenecks of traditional plane waves implementations, the summations over conduction states and the inversion of the dielectric matrix, while preserving the full accuracy of the underlying G_0W_0 method. First, the summations over conduction states are converted into Sternheimer equations, which effectively circumvents the bottleneck and eliminates a cumbersome convergence parameter. Then, the novel avenue of expressing the dielectric matrix in a Lanczos basis is developed, which reduces the matrix size by orders of magnitude while being computationally efficient. The present implementation uses the contour deformation technique to perform the frequency integration, which circumvents the use of plasmon pole approximations. The additional cost involved is alleviated thanks to the use of a Lorentzian model for the frequency dependence of the dielectric matrix on the imaginary axis, which is both physically sound and compatible with the elimination of the summations over conduction states. Moreover, the reuse of quantities obtained in the construction of the static dielectric matrix for its calculation at other frequencies further reduces the additional cost of the contour deformation technique to a negligible amount. Finally, the use of the Simplified Quasi-Minimal Residual scheme in replacement of the conjugate gradients algorithm allows a direct evaluation of the G_0W_0 corrections at the desired real frequencies, an approach which is both efficient and accurate. The precision of the resulting G_0W_0 implementation is demonstrated by comparison with a traditional plane waves implementation, which reveals a 500-fold speedup. The precision of our G_0W_0 implementation is demonstrated by comparison with previous G_0W_0 and experimental results, which underlines its high numerical precision. These improvements should allow the application of the G_0W_0 method to large problems where both numerical precision and the precision of the method are crucial.

5.2.1 Introduction

Density functional theory (DFT) [4, 11, 143] is currently the most popular approach for electronic structure simulation of periodic materials, molecules and nanostructures. However, its predictive power is formally limited to ground state properties. Consequently, while in practice DFT is widely used to calculate band structures, the precision of the results is limited. A formally sound and more precise [102, 124] method is provided by the GW framework [99, 100]. These calculations are computationally more demanding than their DFT counterparts; typically, GW calculations are limited to a few tens of atoms while DFT codes can handle a few hundreds. In a conventional plane wave implementation [16], two bottlenecks account for this limitation: the sums to be carried out over all conduction states [144–146] and the inversion of the dielectric matrix [132–134] that describes the screening of an external potential by the simulated system. Many different approaches have been explored to assess the summation over conduction states: it can be converted into a linear equation problem [132–134], the conduction states can be replaced by simple approximate orbitals [147], a so-called extrapolar trick can be used to reduce the number of conduction states required for a given level of convergence [148], the summations can be eliminated using the effective-energy technique [149] or the size of the basis in which the Hamiltonian is expressed can be reduced through the use of localized basis set [105]. Substantial attention has also been devoted to the assessment of the inversion of the dielectric matrix: it can be avoided by reformulating the problem into a self-consistent Sternheimer equation [132] or the size of the basis in which the dielectric matrix is expressed can be reduced either using Wannier orbitals [135] or eigenvectors of the static dielectric matrix [134].

In this article, we present a novel implementation of the G_0W_0 method that circumvents both bottlenecks. This implementation is designed to be suitable for periodic systems as well as systems where the charge density may not be centered on the atoms, such as heterojunctions in organic photovoltaic materials. It was

coded within the ABINIT project [20] and uses a plane wave basis framework. To assess the summations over conduction states, we adopt the strategy to convert them into linear equation problems, since it is suitable for our choice of basis, efficient and well established [132–134]. For the assessment of the inversion of the dielectric matrix, we elaborate a novel approach where the matrix is expressed in a Lanczos basis [136]. This reduces the size of the matrix as effectively as the traditional spectral decomposition method [134, 150] while being computationally an order of magnitude more efficient.

Furthermore, in the present G_0W_0 implementation, the use of contour deformation technique [137, 151] was preferred over plasmon pole models [16, 137–140] to avoid considerations on the range of systems which can be accurately simulated [141, 142]. Traditionally, this choice implies a greater computational cost. In the present method, we explore two different directions to reduce this cost to the level of the simplest plasmon pole model [16]. First, we use a Lorentzian to model the frequency dependence of the dielectric matrix and only treat the difference between this model and the exact dielectric matrix with the contour deformation technique, which alleviates the computational work required by the numerical integration. This idea is inspired by previous work involving a Gaussian model [152], with the distinction of being compatible with the conversion of the summations over conduction states into linear equations and allowing a direct theoretical analogy with the plasmon pole technique. Also, we elaborated a scheme to recycle the information computed in the construction of the static dielectric matrix and obtain the dynamical dielectric matrix at all relevant non-zero frequencies at a negligible computational cost, thus effectively reducing the numerical cost of the contour deformation technique to the level of a simple plasmon pole model.

The evaluation of the G_0W_0 corrections at the desired real frequency is usually unstable, due to the presence of poles on the real axis in the inverse dielectric matrix. This difficulty is traditionally avoided by analytic continuation of the self-energy from the imaginary axis to the real axis [134, 153]. In the present implementation, we solve this problem using a recently developed numerical method,

the *Simplified Quasi-Minimal Residual* (SQMR) algorithm [154]. It is as efficient as the traditional conjugate gradients method, but stable when indefinite or nearly singular linear equations are solved, such as those involved in the calculation of inverse dielectric matrix at real frequencies. To our knowledge, it is the first time that such an algorithm is used in an electronic structure implementation.

This article is organized as follows. First, a summary of the G_0W_0 method is given in subsection 5.2.2. Then, the bottleneck of the sums over conduction states is assessed in subsection 5.2.3. In particular, the Lorentzian model is developed in sub-subsection 5.2.3.2. Next, the bottleneck of the dielectric matrix inversion is assessed in subsection 5.2.4. Then, a strategy to use the information generated in the construction of the static dielectric matrix to accelerate its computation at the other frequencies required is devised in subsection 5.2.5. A theoretical analysis of the numerical cost of our G_0W_0 implementation is given in subsection 5.2.6. Then, we assess the accuracy of our implementation by comparing our results with previous publications in subsection 5.2.7. Finally, we assess its performance with respect to traditional implementations in subsection 5.2.8. Atomic units are used throughout unless otherwise specified.

5.2.2 The G_0W_0 method

In conventional implementations of the G_0W_0 method, corrections to DFT eigenenergies are obtained using first order perturbation theory, where the perturbation is the difference between the G_0W_0 self-energy $\hat{\Sigma}(\omega)$ and the DFT exchange-correlation potential \hat{V}_{xc} :

$$\Delta\varepsilon_e = \langle e | \hat{\Sigma}(\varepsilon_e + \Delta\varepsilon_e) - \hat{V}_{xc} | e \rangle, \quad (5.7)$$

where ε_e is a DFT eigenenergy, $|e\rangle$ is the associated eigenstate and $\Delta\varepsilon_e$ is the G_0W_0 correction to ε_e . The self-consistency with respect to $\Delta\varepsilon_e$ is easily avoided by mak-

ing a Taylor expansion of Eq. (5.7) to first order with respect to $\Delta\varepsilon_e$ around zero². Also, the DFT exchange-correlation energy $\langle e | \hat{V}_{xc} | e \rangle$ can simply be extracted from the DFT calculation. The only non-trivial part of the calculation is therefore the evaluation of the G_0W_0 exchange-correlation energy $\langle e | \hat{\Sigma}(\omega) | e \rangle$, where $\hat{\Sigma}(\omega)$ is defined as

$$\langle r | \hat{\Sigma}(\omega) | r' \rangle = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{i\eta\omega'} \langle r | \hat{G}_0(\omega' + \omega) | r' \rangle \langle r | \hat{W}_0(\omega') | r' \rangle, \quad (5.8)$$

where $\hat{G}_0(\omega)$ is the Green's function, $\hat{W}_0(\omega)$ is the screened Coulomb potential and $|r\rangle$ is an eigenfunction of the position operator.

In the following, we will restrict ourselves to the non spin-polarized and non periodic (molecular) case for simplicity. The Green's function is easily expressed in terms of DFT eigenstates $|n\rangle$ and eigenvalues ε_n ,

$$\hat{G}_0(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|n\rangle \langle n|}{\omega - \varepsilon_n + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon_n - \mu)}, \quad (5.9)$$

where $\eta \rightarrow 0^+$ is a positive infinitesimal and μ is the chemical potential. The screened Coulomb potential is related to the bare Coulomb potential \hat{v}_c by the inverse dielectric matrix $\hat{\epsilon}^{-1}(\omega)$,

$$\hat{W}_0(\omega) = \hat{v}_c^{1/2} \hat{\epsilon}^{-1}(\omega) \hat{v}_c^{1/2}, \quad (5.10)$$

where $\hat{v}_c^{1/2}$ is the square root of the Coulomb potential. We choose to work here with the symmetric form of the dielectric matrix, because of its computational ad-

² Once the Taylor expansion of Eq. (5.7) is done, one can solve for $\Delta\varepsilon_e$. The evaluation of $\langle e | \hat{\Sigma}(\omega) | e \rangle$ at 2 frequencies then allows $\Delta\varepsilon_e$ to be obtained. In the present implementation, we evaluate $\langle e | \hat{\Sigma}(\omega) | e \rangle$ at 3 different energies to control the accuracy of the linear approximation for Eq. (5.7). We choose for these energies the values ε_e (the DFT eigenvalue to be corrected), $\varepsilon_e + \langle e | \hat{v}_c - \hat{V}_{xc} | e \rangle$ (the associated Hartree-Fock eigenvalue, evaluated using the bare Coulomb potential \hat{v}_c and the DFT orbital) and their average. This choice usually covers the range of energies where the corrected G_0W_0 eigenvalue will be found and thus effectively controls the accuracy of the linearization of Eq. (5.7).

vantages³. Also, since the current implementation is designed for isolated systems, we use a spherically truncated Coulomb potential [155]. These definitions allow us to express the G_0W_0 exchange-correlation energy as

$$\Sigma_e(\delta) \equiv \langle e | \hat{\Sigma}(\varepsilon_e + \delta) | e \rangle = \frac{i}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\eta\omega} \frac{\langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\epsilon}^{-1}(\omega) \hat{v}_c^{1/2} | n^* e \rangle}{\omega - \omega_{ne} + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon_n - \mu)}, \quad (5.11)$$

where $\omega_{ne} \equiv \varepsilon_n - \varepsilon_e - \delta$, $\langle r | n^* \rangle \equiv \langle r | n \rangle^*$ and $\langle r | n^* e \rangle \equiv \langle r | n \rangle^* \langle r | e \rangle$. It is customary at this stage to split the self-energy matrix element into an exchange $\Sigma_e^x(\delta)$ and a correlation $\Sigma_e^c(\delta)$ part,

$$\Sigma_e^x(\delta) \equiv \langle e | \hat{\Sigma}^x(\varepsilon_e + \delta) | e \rangle = \frac{i}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\eta\omega} \frac{\langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{1} \hat{v}_c^{1/2} | n^* e \rangle}{\omega - \omega_{ne} + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon_n - \mu)}, \quad (5.12)$$

and

$$\Sigma_e^c(\delta) \equiv \langle e | \hat{\Sigma}^c(\varepsilon_e + \delta) | e \rangle = \frac{i}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\eta\omega} \frac{\langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(\omega) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | n^* e \rangle}{\omega - \omega_{ne} + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon_n - \mu)}. \quad (5.13)$$

The integral in the exchange part can be evaluated by closing the integration contour with a half-circle of infinite radius in the upper complex plane. The factor $e^{i\eta\omega}$ reduces the integral over this half-circle to 0 and the residues of the poles included in the contour become the only contributions to the exchange term Σ_e^x . Since these are the poles associated to the valences states, the exchange term takes the familiar form

$$\Sigma_e^x = \langle e | \hat{\Sigma}^x | e \rangle = - \sum_v \langle ev^* | \hat{v}_c | v^* e \rangle. \quad (5.14)$$

A popular way to calculate the integration over ω in $\Sigma_e^c(\delta)$ is the plasmon-pole

³ The symmetric form of the dielectric matrix [132, 134, 137] $\hat{\epsilon}(\omega) = 1 - \hat{v}_c^{1/2} \hat{P}(\omega) \hat{v}_c^{1/2}$, where $\hat{P}(\omega)$ is the irreducible polarizability, is hermitian, in contrast to its usual form $\hat{\epsilon}(\omega) = 1 - \hat{v}_c \hat{P}(\omega)$. This makes it possible to apply the matrix on a vector only one time per interaction instead of two in Lanczos based linear algebra methods [154]. Indeed, in the present G_0W_0 implementation, a substantial part of the computation time is spent on the application of the dielectric matrix within the Lanczos algorithm. Using this form of the matrix thus halves this part of the computation time, which provides a substantial numerical advantage.

approximation [16, 137–140], which reduces the associated computational cost by only requiring the explicit calculation of the dielectric matrix at one or two frequencies. However, the range of systems where this approximation is robust is subject to some debate [141, 142]. To preserve the precision and the wide applicability (in terms of physical systems) of the plane wave basis set, we instead carry out the integration numerically. However, the high number of poles along the real axis makes it unwieldy to integrate numerically along this direction. Therefore, we use the residue theorem to reformulate the problem into an integration along the imaginary axis, using the contour illustrated in Fig. 5.1 [123, 137, 151, 152].

The correlation part then becomes

$$\begin{aligned} \Sigma_e^c(\delta) = & \frac{-i}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\int_{C_1} + \int_{-i\infty}^{i\infty} + \int_{C_3} \right) d\omega \frac{\langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(\omega) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | n^* e \rangle}{\omega - \omega_{ne}} \\ & - \sum_v \langle ev^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(\omega_{ve}) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | v^* e \rangle \Theta(\omega_{ve}) \\ & + \sum_c \langle ec^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(\omega_{ce}) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | c^* e \rangle \Theta(-\omega_{ce}), \end{aligned} \quad (5.15)$$

where we took the limit $\eta \rightarrow 0^+$ after selecting the poles lying inside the contour. It can be shown that $\lim_{|\omega| \rightarrow \infty} (\hat{\epsilon}^{-1}(\omega) - \hat{1}) \rightarrow 0$ as $1/\omega^2$. Consequently, the integrals over both quarters of circle (\int_{C_1} and \int_{C_3}) vanish. By substituting $\omega \rightarrow i\omega$, the domain of integration of the second term of Eq. (5.15) can be made real,

$$\Sigma_e^c(\delta) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} d\omega \langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | n^* e \rangle \frac{\omega_{ne}}{\omega^2 + \omega_{ne}^2} + \Sigma_e^P(\delta), \quad (5.16)$$

where we have defined the residue term

$$\begin{aligned} \Sigma_e^P(\delta) \equiv & - \sum_v \langle ev^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(\omega_{ve}) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | v^* e \rangle \Theta(\omega_{ve}) \\ & + \sum_c \langle ec^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(\omega_{ce}) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | c^* e \rangle \Theta(-\omega_{ce}). \end{aligned} \quad (5.17)$$

The matrix element $\langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | n^* e \rangle$ in the integral over frequen-

cies varies slowly as a function of ω with respect to the Lorentzian $\omega_{ne}/(\omega^2 + \omega_{ne}^2)$. Therefore, the integral can be made smoother by subtracting a properly normalized Lorentzian from the integrand and carrying out its integration analytically. This step turns out to be necessary when $\omega_{ne} \rightarrow 0$, e.g. when a pole of the Green's function lies on the imaginary axis, since the Lorentzian then becomes a Dirac delta and cannot be numerically integrated. This idea can be refined by multiplying the Lorentzian by a scalar function $f(\omega)$ that models approximately the frequency dependence of the dielectric matrix, which makes the integrand smaller and thus easier to sample numerically [152]. The resulting expression is

$$\Sigma_e^c(\delta) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \left(\sigma_e^N(i\omega, \delta) - \sigma_e^{N0}(i\omega, \delta) \right) + \Sigma_e^A(\delta) + \Sigma_e^P(\delta), \quad (5.18)$$

where

$$\sigma_e^N(i\omega, \delta) \equiv \sum_n \langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | n^* e \rangle \frac{\omega_{ne}}{\omega^2 + \omega_{ne}^2}, \quad (5.19)$$

$$\sigma_e^{N0}(i\omega, \delta) \equiv \sum_n \langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | n^* e \rangle f(\omega) \frac{\omega_{ne}}{\omega^2 + \omega_{ne}^2}, \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_e^A(\delta) &\equiv \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \sigma_e^{N0}(i\omega, \delta) \\ &= \sum_n \langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | n^* e \rangle F_{ne}(\delta), \end{aligned} \quad (5.21)$$

and where

$$F_{ne}(\delta) \equiv \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega f(\omega) \frac{\omega_{ne}}{\omega^2 + \omega_{ne}^2}. \quad (5.22)$$

In this form, the numerical integration required by Eq. (5.18) becomes straightforward⁴.

Eqs. (5.17), (5.18), (5.19), (5.20), (5.21) and (5.22) only contain quantities that can be obtained from DFT calculations (eigenvalues ε_n and eigenfunctions

⁴ A simple change of variable $\omega = (1+t)/(1-t)$ allows to remap the semi-infinite interval $[0, +\infty[$ to $] -1, 1[$. The integration can now be carried out numerically using methods such as Gaussian quadrature. We found that a sampling of about 10 frequencies converges the integral to 1 meV, in agreement with previous work [105, 138].

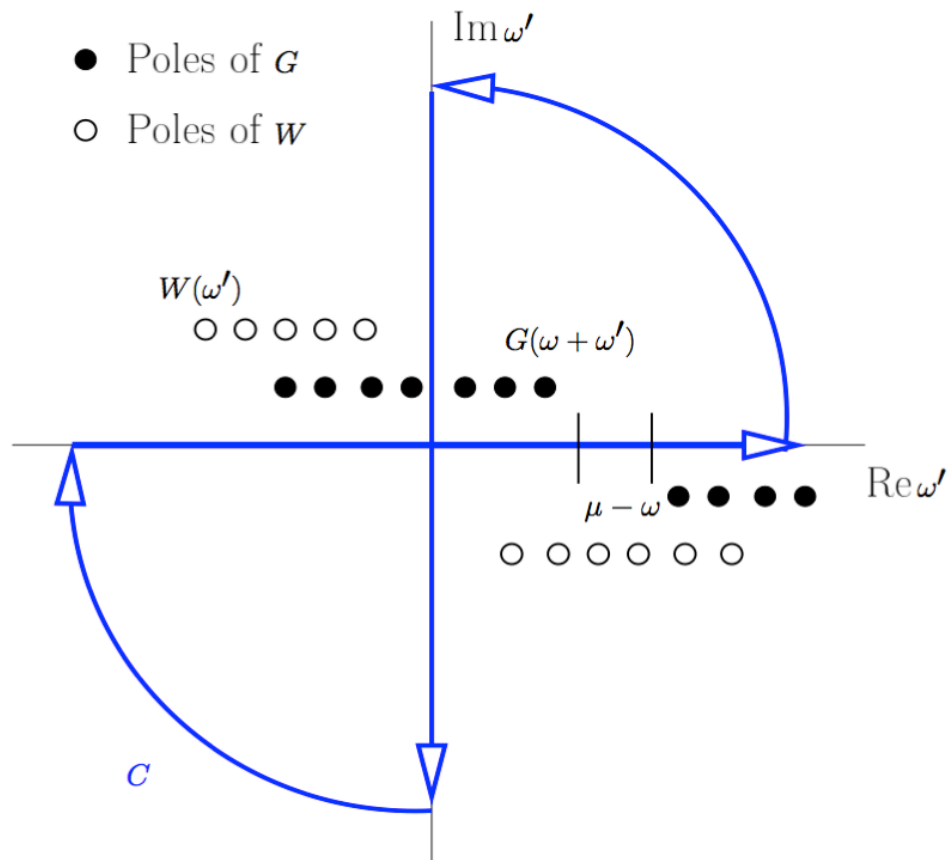


Figure 5.1 – The path used in the contour deformation technique. The poles of the screened Coulomb interaction $\hat{W}_0(\omega)$ lie outside the contour, only some poles of the Green's function $\hat{G}_0(\omega)$ lie inside.

$|n\rangle$) as well as the inverse dielectric matrix $\hat{\epsilon}^{-1}(\omega)$. The latter is usually obtained by direct inversion of the dielectric matrix in some basis. The required dielectric matrix elements can be obtained from DFT eigenvalues and eigenfunctions using the Adler-Wiser formulation for the irreducible polarizability [100, 156, 157]

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 - \hat{v}_c^{1/2} \hat{P}(\omega) \hat{v}_c^{1/2}, \quad (5.23)$$

$$\hat{P}(\omega) = 2 \sum_{cv} |c^*v\rangle \left[\frac{1}{\omega - (\varepsilon_c - \varepsilon_v)} - \frac{1}{\omega + (\varepsilon_c - \varepsilon_v)} \right] \langle vc^*|. \quad (5.24)$$

These equations are sufficient for conventional G_0W_0 calculations in a plane wave basis set, which involve calculating a sufficient number of conduction states to converge the summations in Eqs. (5.19), (5.20), (5.21) and (5.24) as well as inverting $\hat{\epsilon}(\omega)$ in the plane waves basis.

5.2.3 Avoiding summations over conduction states

The bottleneck of the summation over conduction states can be avoided without introducing further approximations to the preceding scheme at the expense of introducing a linear equation problem to be solved iteratively [132–134]. This strategy is commonly used in density functional perturbation theory [158, 159], where this type of linear equation is frequently referred to as a *Sternheimer equation* [160]. First, we will apply this idea to the polarizability, since it is required to construct the dielectric matrix and its inverse. Then, we will eliminate the summation over states present in Eqs. (5.19), (5.20) and (5.21) as well.

5.2.3.1 The polarizability

We start from the action of the polarizability on an arbitrary vector $|\psi\rangle$,

$$\begin{aligned} \hat{P}(\omega) |\psi\rangle &= -2 \sum_v |v\rangle \left(\sum_c |c^*\rangle \frac{1}{\varepsilon_c - \varepsilon_v - \omega} \langle vc^* | \psi \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_c |c^*\rangle \frac{1}{\varepsilon_c - \varepsilon_v + \omega} \langle vc^* | \psi \rangle \right), \\ &= -2 \sum_v |v\rangle \left(|f_{v-}^*\rangle + |f_{v+}^*\rangle \right), \end{aligned} \quad (5.25)$$

where $|v\rangle |f_{v\pm}^*\rangle = |vf_{v\pm}^*\rangle$ and where we have introduced the new vector

$$|f_{v\pm}\rangle = \sum_c |c\rangle \frac{1}{\varepsilon_c - \varepsilon_v \pm \omega} \langle c | v \psi^* \rangle. \quad (5.26)$$

The idea is simply to use the completeness rule $\sum_c |c\rangle \langle c| = 1 - \sum_v |v\rangle \langle v| \equiv \hat{\mathcal{P}}_c$, which can readily be done if ε_c is substituted by \hat{H} in the denominator of Eq. (5.26).

We thus obtain

$$|f_{v\pm}\rangle = \frac{\hat{\mathcal{P}}_c}{\hat{H} - \varepsilon_v \pm \omega} |v\psi^*\rangle. \quad (5.27)$$

However, inverting the Hamiltonian is a problem similar in size to its full diagonalization, e.g. the calculation of all its eigenvalues and eigenvectors, which is exactly what we set out to avoid in the first place. A numerically less expensive alternative is to turn the problem into a linear equation,

$$\left(\hat{H} - \varepsilon_v \pm \omega \right) |f_{v\pm}\rangle = \hat{\mathcal{P}}_c |v\psi^*\rangle. \quad (5.28)$$

This equation becomes problematic to solve when $\omega \rightarrow 0$, since the left-hand side operator becomes singular. The customary way to avoid this instability is to add a term $\beta \mathcal{P}_v$ to the Hamiltonian \hat{H} , where β is larger than the valence bandwidth. Thus, when $\omega \rightarrow 0$, the operator acting on $|f_{v\pm}\rangle$ does not become singular [158]. Since the right-hand side of Eq. (5.28) is outside the valence subspace, this algebraic trick leaves the final answer unaffected. However, when the argument of the

dielectric operator ω is real, as it is the case in Eq. (5.17), this trick does not prevent the left-hand side from being singular. Indeed, δ could be chosen so that ω_{ve} (for some $\varepsilon_v > \varepsilon_e + \delta$) or ω_{ce} (for some $\varepsilon_c < \varepsilon_e + \delta$) equals some valence-conduction transition ω_{cv} or $-\omega_{cv}$. Then, the operator $\hat{H} - \varepsilon_v - \omega_{ve}$ (or $\hat{H} - \varepsilon_v + \omega_{ce}$) would become singular in some part of the conduction subspace. Since the right-hand side of Eq. (5.28) can have non-zero components in this subspace, the previous trick cannot be applied to eliminate the singularity. Indeed, there will be an associated subspace where $\hat{\varepsilon}(\omega_{ce})$ (or $\hat{\varepsilon}(\omega_{ve})$) will be infinite and where $1 - \hat{\varepsilon}^{-1}$ will be 1, so that the kernel of $\hat{H} - \varepsilon_v \pm \omega$ will contribute to $\Sigma_e^P(\delta)$. However, it is still possible to stabilise Eq. (5.28) without altering this physical contribution by using the *Simplified Quasi-Minimal Residual* (SQMR) algorithm [154] instead of conjugate gradients [136, 161], since the former is stable for indefinite matrices close to singularity ($\langle n | \hat{H} - \varepsilon_v \pm \omega | n \rangle \gtrsim 10^{-3} \text{ Ha } \forall |n\rangle$) while the latter is stable only for positive definite matrices⁵. It thus becomes easy to choose a suitable value of δ such that Eq. (5.28) is stable, without adding substantially to the computation time. Still, for the important case $\omega = 0$, the operator will be singular in the valence subspace up to machine precision. Therefore, the addition of $\beta\mathcal{P}_v$ to $\hat{H} - \varepsilon_v \pm \omega$ remains necessary. In our implementation, we adopted the equivalent strategy to orthogo-

⁵ Both SQMR and conjugate gradients algorithms solve approximately the linear equation:

$$\hat{A} |x\rangle = |b\rangle,$$

where \hat{A} is an hermitian operator, $|b\rangle$ is a vector and $|x\rangle$ is the solution to the linear equation. More precisely, at the N^{th} iteration, they have constructed an approximate solution $|x_N\rangle$ which is the exact solution of the linear equation projected in the N -dimension Krylov subspace

$$\{|b\rangle, \hat{A}|b\rangle, \hat{A}^2|b\rangle, \dots, \hat{A}^{N-1}|b\rangle\}.$$

The key advantage of these methods is that they do not require the whole basis describing the Krylov subspace to be stored in memory. Instead, they use recursion relations where the solution $|x_{N+1}\rangle$ is expressed in term of $|x_N\rangle$ and a small constant number of other vectors. In the specific case of conjugate gradients, a LDL^T factorization [136] is used to obtain such a recursion relation, which require the operator \hat{A} to be positive definite. The SQMR method circumvent this requirement by replacing the LDL^T factorization by a QR factorization [136], which only require the operator \hat{A} to be nonsingular but increases slightly the computational cost. Since the SQMR and the MINRES methods are mathematically equivalent when no preconditioning is used [154], the interested reader may consult the original work on the MINRES method [162] for a more detailed explanation of the method.

nalize the solution vector with respect to the valence subspace at each SQMR step. This scheme has the advantage of allowing the direct calculation of $\Sigma_e^c(\delta)$ at the (real) desired frequency, which eliminates the need for analytic continuation [134] and related stability considerations [153].

We note that for imaginary frequencies $i\omega$, $\hat{H} - \varepsilon_v \pm i\omega$ is not hermitian, which prevents the use of SQMR or conjugate gradients. However, in this case, we can instead solve the hermitian linear equation

$$\left((\hat{H} - \varepsilon_v)^2 - (i\omega)^2 \right) |f_v\rangle = 2(\hat{H} - \varepsilon_v)\hat{\mathcal{P}}_c |v\psi^*\rangle, \quad (5.29)$$

where the solution obtained is the sum of the vectors defined in Eq. (5.27),

$$|f_v\rangle \equiv |f_{v+}\rangle + |f_{v-}\rangle. \quad (5.30)$$

Typically, solving this equation to a precision where the residual $|\left((\hat{H} - \varepsilon_v)^2 - (i\omega)^2 \right) |f_v\rangle - 2(\hat{H} - \varepsilon_v)\hat{\mathcal{P}}_c |v\psi^*\rangle|$ is less than 10^{-10} Ha² converges the calculated $\Sigma_e^c(\delta)$ to 5 meV.

5.2.3.2 The Self-Energy

Similarly to the case of the polarizability, we use the completeness rule $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$ to eliminate the summation over all states in $\Sigma_e^c(\delta)$. However, it is now necessary to introduce an intermediate basis that we will refer to as $\{|l\rangle\}$. We only require that this basis be complete, up to a convergence criteria on $\Sigma_e^c(\delta)$. For $\sigma_e^N(i\omega, \delta)$, we obtain

$$\begin{aligned} \sigma_e^N(i\omega, \delta) &= \sum_{n,l,l'} \langle en^* | \hat{v}_c^{1/2} |l\rangle \langle l| (\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}) |l'\rangle \langle l'| \hat{v}_c^{1/2} |n^*e\rangle \frac{\omega_{ne}}{\omega^2 + \omega_{ne}^2}, \\ &= \sum_{n,l,l'} \langle l| (\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}) |l'\rangle \langle l^*| \hat{v}_c^{1/2} |e^*n\rangle \frac{\omega_{ne}}{\omega^2 + \omega_{ne}^2} \langle ne^* | \hat{v}_c^{1/2} |l^*\rangle. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Let $\hat{\Phi}_e$ be an operator so that

$$\langle \phi | \hat{\Phi}_e | r \rangle \equiv \phi^*(r) \phi_e(r) \quad (5.32)$$

Then, $\sigma_e^N(i\omega, \delta)$ becomes

$$\sigma_e^N(i\omega, \delta) = \sum_{n,l,l'} \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}) | l' \rangle \langle l^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e^\dagger | n \rangle \frac{\omega_{ne}}{\omega^2 + \omega_{ne}^2} \langle n | \hat{\Phi}_e \hat{v}_c^{1/2} | l'^* \rangle. \quad (5.33)$$

Similarly to the case of the polarizability, we need to replace the eigenvalues ε_n by the Hamiltonian \hat{H} to use the completeness relation,

$$\sigma_e^N(i\omega, \delta) = \sum_{l,l'} \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}) | l' \rangle \langle l^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e^\dagger \frac{\hat{H} - \varepsilon_e - \delta}{\omega^2 + (\hat{H} - \varepsilon_e - \delta)^2} \hat{\Phi}_e \hat{v}_c^{1/2} | l'^* \rangle. \quad (5.34)$$

To avoid inverting the Hamiltonian, we need to transform the problem into a linear equation. We can do this easily by defining the vector $|\sigma_{e,l'}^N(i\omega, \delta)\rangle$,

$$\sigma_e^N(i\omega, \delta) = \sum_{l,l'} \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}) | l' \rangle \langle l^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e^\dagger |\sigma_{e,l'}^N(i\omega, \delta)\rangle, \quad (5.35)$$

which is given by the following linear equation,

$$(\omega^2 + (\hat{H} - \varepsilon_e - \delta)^2) |\sigma_{e,l'}^N(i\omega, \delta)\rangle = (\hat{H} - \varepsilon_e - \delta) \hat{\Phi}_e \hat{v}_c^{1/2} | l'^* \rangle. \quad (5.36)$$

Similarly, for $\sigma_e^{N0}(i\omega, \delta)$, we obtain

$$\sigma_e^{N0}(i\omega, \delta) = \sum_{l,l'} \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) | l' \rangle \langle l^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e^\dagger |\sigma_{e,l'}^N(i\omega, \delta)\rangle f(\omega). \quad (5.37)$$

The same strategy can also be applied to eliminate the summation over all states in $\Sigma_e^A(\delta)$

$$\Sigma_e^A(\delta) = \sum_{n,l,l'} \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) | l' \rangle \langle l^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e^\dagger | n \rangle F_{ne}(\delta) \langle n | \hat{\Phi}_e \hat{v}_c^{1/2} | l'^* \rangle.$$

To go forward, we now need to know the explicit expression for $F_{ne}(\delta)$ and, therefore, to choose the model function $f(\omega)$. The obvious minimalist case is to not attempt any modelization of the frequency dependence of $\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}$. We then have

$$\begin{aligned} f(\omega) &= 1, \\ F_{ne}(\delta) &= \frac{1}{2}(\Theta(\omega_{ne}) - \Theta(-\omega_{ne})), \\ \Sigma_e^A(\delta) &= \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) | l' \rangle \langle l' | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e^\dagger (\hat{\mathcal{Q}}_e(\delta) - \hat{\mathcal{P}}_e(\delta)) \hat{\Phi}_e \hat{v}_c^{1/2} | l^* \rangle, \end{aligned} \quad (5.38)$$

where

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{Q}}_e(\delta) &\equiv \sum_{\varepsilon_n > \varepsilon_e + \delta} |n\rangle \langle n|, \\ \hat{\mathcal{P}}_e(\delta) &\equiv \sum_{\varepsilon_n < \varepsilon_e + \delta} |n\rangle \langle n|. \end{aligned} \quad (5.39)$$

We note the presence of discontinuities with respect to δ in $\Sigma_e^A(\delta)$ and $\Sigma_e^P(\delta)$ (see Eq. (5.17)), which must be treated carefully so that $\Sigma_e^c(\delta)$ remains continuous⁶.

For the highest occupied molecular orbital (HOMO) of silane, choosing $f(\omega) = 1$ allows to converge $\Sigma_e^c(\delta = \Sigma_e^x - \langle e | \hat{V}^{xc} | e \rangle)$ to 1 meV with only 8 frequency samplings of the integrand of Eq. (5.18) in contrast to 24 when $f(\omega)$ is chosen to be 0.

⁶ Discontinuities in $\Sigma_e^A(\delta)$ (see Eq. (5.38)) and $\Sigma_e^P(\delta)$ (see Eq. (5.17)) appear whenever there is a m such that $\delta \rightarrow \varepsilon_m - \varepsilon_e$ and graphically correspond to poles of the Green function crossing the imaginary axis in Fig. 5.1. These situations must be treated so that $\Sigma_e^c(\delta)$ remains continuous. We begin by observing that the sum of the discontinuous terms $n = m$ in Eq. (5.17) and Eq. (5.21) when $\delta \rightarrow (\varepsilon_m - \varepsilon_e)^\pm$ is

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \langle em^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | m^* e \rangle && \text{if } |m\rangle \in \{|v\rangle\}, \\ & +\frac{1}{2} \langle em^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | m^* e \rangle && \text{if } |m\rangle \in \{|c\rangle\}. \end{aligned}$$

We choose a convention for $\Theta(0)$ that respect these limits

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{if } x > 0, \\ 1/2 & \text{if } x = 0, \\ 0 & \text{if } x < 0. \end{cases} \quad (5.40)$$

Graphically, this convention can be seen as including half of the pole of the Green function inside the contour when it lies precisely on the imaginary axis.

The only non-trivial model function used in previous works was of Gaussian form [152]. This choice yields

$$\begin{aligned}
f(\omega, \alpha) &= e^{-\omega^2/\alpha^2}, \\
F_{ne}(\delta, \alpha) &= \frac{1}{2} \operatorname{sgn}(\omega_{ne}) e^{\omega_{ne}^2/\alpha^2} \operatorname{erfc}(|\omega_{ne}/\alpha|), \\
\Sigma_e^A(\delta, \alpha) &= \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) | l' \rangle \\
&\quad \cdot \langle l^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e^\dagger \operatorname{sgn}(\hat{H} - \varepsilon_e - \delta) e^{(\hat{H} - \varepsilon_e - \delta)^2/\alpha^2} \\
&\quad \cdot \operatorname{erfc}(|(\hat{H} - \varepsilon_e - \delta)/\alpha|) \hat{\Phi}_e \hat{v}_c^{1/2} | l'^* \rangle,
\end{aligned}$$

where α is a model parameter that characterizes the width of the Gaussian. However, the Taylor expansions required to calculate explicit values for the functions of the Hamiltonian \hat{H} make this choice numerically too cumbersome to be practical in G_0W_0 implementations where summations over conduction states are avoided, like the present method. Therefore, in this work, we explore a novel choice of model function, which is both compatible with the elimination of summations over conduction states and physically motivated. The chosen form for $f(\omega)$ is a Lorentzian,

$$\begin{aligned}
f(\omega, \alpha) &= \frac{\alpha^2}{\omega^2 + \alpha^2}, \quad (\alpha > 0), \\
F_{ne}(\delta, \alpha) &= \frac{\pi}{2} \operatorname{sgn}(\omega_{ne}) \frac{\alpha}{|\omega_{ne}| + \alpha}, \\
\Sigma_e^A(\delta, \alpha) &= \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) | l' \rangle \\
&\quad (\langle l^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e^\dagger \hat{\mathcal{Q}}_e(\delta) | h_{e,l'}^+(\delta, \alpha) \rangle + \langle l^* | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e^\dagger \hat{\mathcal{P}}_e(\delta) | h_{e,l'}^-(\delta, \alpha) \rangle),
\end{aligned} \tag{5.41}$$

where

$$\begin{aligned}
(\hat{H} - \varepsilon_e - \delta + \alpha) | h_{e,l'}^+(\delta, \alpha) \rangle &\equiv \alpha \hat{\mathcal{Q}}_e(\delta) \hat{\Phi}_e \hat{v}_c^{1/2} | l'^* \rangle, \\
(\hat{H} - \varepsilon_e - \delta - \alpha) | h_{e,l'}^-(\delta, \alpha) \rangle &\equiv \alpha \hat{\mathcal{P}}_e(\delta) \hat{\Phi}_e \hat{v}_c^{1/2} | l'^* \rangle,
\end{aligned} \tag{5.42}$$

and where no complicated functions of \hat{H} are involved. Choosing $\alpha = 1.0$ Ha in this

form of model function allows to converge $\Sigma_e^c(\delta = \Sigma_e^x - V_e^{xc})$ for the highest occupied molecular orbital (HOMO) of silane to 1 meV with only 4 frequency samplings of the integrand of Eq. (5.18) in contrast to 8 when $f(\omega) = 1$.

Also, as it can be seen from the following expression,

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - 1 &\approx \frac{\alpha^2}{\omega^2 + \alpha^2} (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - 1), \\ &= \frac{\alpha}{2} \left(\frac{1}{\alpha + i\omega} + \frac{1}{\alpha - i\omega} \right) (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - 1), \end{aligned} \quad (5.43)$$

approximating the dynamical character of the inverse dielectric matrix $\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - 1$ by a Lorentzian is equivalent to replacing all its poles on the positive real axis by a single one. This choice of model function can therefore be physically interpreted as a scalar version of the plasmon pole model. It is interesting to note that such a model function has the correct high frequency behavior

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - 1 \propto \frac{1}{\omega^2} \propto \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\alpha^2}{\omega^2 + \alpha^2} \quad (5.44)$$

while this is not the case for the Gaussian model. A generalization of this model to the level of conventional plasmon pole approximations is currently under way.

5.2.4 An efficient basis $\{|l\rangle\}$ for $\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega)$

Eliminating the sums over conduction states that were present in Eqs. (5.18), (5.19), (5.20) and (5.21) required us to introduce a complete basis $\{|l\rangle\}$ in the terms $\sigma_e^N(i\omega, \delta)$, $\sigma_e^{N0}(i\omega, \delta, \alpha)$ and $\Sigma_e^A(\delta, \alpha)$. These terms can be rewritten in the form of a

trace in the basis $\{|l\rangle\}$, starting from Eqs. (5.35), (5.36), (5.37), (5.41) and (5.42):

$$\begin{aligned}
\sigma_e^{\text{N}}(i\omega, \delta) &= \sum_l \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e \frac{\hat{H}^* - \varepsilon_e - \delta}{\omega^2 + (\hat{H}^* - \varepsilon_e - \delta)^2} \hat{\Phi}_e^\dagger \hat{v}_c^{1/2} | l \rangle \\
&\equiv \sum_l \langle l | \hat{\sigma}_e^{\text{N}}(i\omega, \delta) | l \rangle, \\
\sigma_e^{\text{N0}}(i\omega, \delta, \alpha) &= \sum_l \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e \frac{\hat{H}^* - \varepsilon_e - \delta}{\omega^2 + (\hat{H}^* - \varepsilon_e - \delta)^2} \hat{\Phi}_e^\dagger \hat{v}_c^{1/2} | l \rangle \frac{\alpha^2}{\omega^2 + \alpha^2} \\
&\equiv \sum_l \langle l | \hat{\sigma}_e^{\text{N0}}(i\omega, \delta, \alpha) | l \rangle \frac{\alpha^2}{\omega^2 + \alpha^2}, \\
\Sigma_e^{\text{A}}(\delta, \alpha) &= \frac{1}{2} \sum_l \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e \hat{\mathcal{Q}}_e^* \frac{\alpha}{\hat{H}^* - \varepsilon_e - \delta + \alpha} \hat{\mathcal{Q}}_e^\dagger \hat{\Phi}_e^\dagger \hat{v}_c^{1/2} | l \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_l \langle l | (\hat{\epsilon}^{-1}(0) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_e \hat{\mathcal{P}}_e^* \frac{\alpha}{\hat{H}^* - \varepsilon_e - \delta - \alpha} \hat{\mathcal{P}}_e^\dagger \hat{\Phi}_e^\dagger \hat{v}_c^{1/2} | l \rangle \\
&\equiv \sum_l \langle l | \hat{\Sigma}_e^{\text{A}}(\delta, \alpha) | l \rangle.
\end{aligned} \tag{5.45}$$

The smallest orthonormal basis $\{|l\rangle\}$ such that the above traces are converged must contain the subspace associated with the highest eigenvalues of $\hat{\sigma}_e^{\text{N}}(i\omega, \delta)$, $\hat{\sigma}_e^{\text{N0}}(i\omega, \delta, \alpha)$ and $\hat{\Sigma}_e^{\text{A}}(\delta, \alpha)$. This subspace corresponds qualitatively to the intersection of the subspaces associated with the highest eigenvalues (in absolute value) of $\hat{v}_c^{1/2}$, $\hat{\Phi}_e$, $(\hat{H}^* - \varepsilon_e - \delta)^{-1}$ and $\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}$. Since $\hat{v}_c^{1/2}$ is diagonal in the basis of plane waves, $\hat{\Phi}_e$ is diagonal in real space and $(\hat{H}^* - \varepsilon_e - \delta)^{-1}$ is diagonal in the basis of complex-conjugated DFT states $|n^*\rangle$, the subspace generated by the eigenvectors associated with their highest eigenvalues is readily available in the present formalism. However, $\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}$ is not known in any basis yet and, therefore, the subspace associated to its highest eigenvalues remains to be found.

In conventional plane waves implementation of G_0W_0 , the dielectric matrix $\hat{\epsilon}$ is obtained in the plane wave basis (using Eq. (5.24) and (5.23)) and directly inverted. This inversion then becomes a bottleneck, since the size of the basis in which wavefunctions are expanded is quite large ($\sim 115,000$ plane waves for a molecule as simple as silane). Usually, this bottleneck is partially assessed by expressing the

dielectric matrix in a plane wave basis smaller than the one used for the wavefunctions [16]. However, this practice leads to increased uncertainties [144] and the size of the calculations remains limited by this factor. It is therefore desirable to obtain a basis spanning the subspace associated with the highest eigenvalues of $\hat{\epsilon}^{-1}(i\omega) - \hat{1}$ directly, without explicitly expressing $\hat{\epsilon}$ in a plane wave basis.

It is useful at this stage to have some insight into the spectrum of $\hat{\epsilon}(i\omega) - \hat{1}$ for $\omega \in \mathbb{R}$. The operator can be written

$$\hat{\epsilon}(i\omega) - \hat{1} = 4 \sum_{cv} \hat{v}_c^{1/2} |c^*v\rangle \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_v}{(\varepsilon_c - \varepsilon_v)^2 + \omega^2} \langle vc^* | \hat{v}_c^{1/2},$$

where $(\varepsilon_c - \varepsilon_v) / ((\varepsilon_c - \varepsilon_v)^2 + \omega^2)$ is always positive and where $\hat{v}_c^{1/2}$ has only positive eigenvalues. It results that $\hat{\epsilon}(i\omega) - \hat{1}$ has only positive eigenvalues. In particular, for isolated systems, its eigenvalue spectrum is formed by a few large discrete eigenvalues associated with transitions from valence states to bound conduction states and a continuous spectrum of smaller eigenvalues associated to transitions from valence states to a continuum of conduction states, with an integrable divergence at the origin [150].

Moreover, since the eigenvalues of $\hat{\epsilon}(i\omega) - \hat{1}$ are in the range $[0, +\infty[$, those of $1 - \hat{\epsilon}^{-1}$ are located in the range $[0, 1[$. Also, if the eigenvalues of both operators are sorted in decreasing order, corresponding eigenvalues will occupy the same rank. Consequently, the eigenvalues of $1 - \hat{\epsilon}^{-1}$ that contribute most to $\Sigma_e^c(\delta)$ correspond to the largest eigenvalues of $\hat{\epsilon} - \hat{1}$. However, in contrast to $1 - \hat{\epsilon}^{-1}$, it is possible to apply $\hat{\epsilon} - \hat{1}$ on an arbitrary vector without having to explicitly construct its matrix representation, using Eqs. (5.23), (5.25) and (5.28).

Therefore, to approximately find the subspace associated to its largest eigenvalues, one can apply $\hat{\epsilon} - \hat{1}$ repeatedly on some random vector $|\psi\rangle$ to construct a Krylov subspace [136]:

$$\{|\psi\rangle, (\hat{\epsilon} - \hat{1})|\psi\rangle, (\hat{\epsilon} - \hat{1})^2|\psi\rangle, \dots, (\hat{\epsilon} - \hat{1})^N|\psi\rangle\}. \quad (5.46)$$

Applying $\hat{\epsilon} - \hat{1}$ on a random vector will cause the directions associated to the largest eigenvalues to grow faster than the others with respect to the number of applications. For sufficiently large N , $(\hat{\epsilon} - \hat{1})^N |\psi\rangle$ will almost be parallel to the eigenvector of $\hat{\epsilon} - \hat{1}$ associated to its largest eigenvalue. Orthogonalizing $(\hat{\epsilon} - \hat{1})^{N-1} |\psi\rangle$ to $(\hat{\epsilon} - \hat{1})^N |\psi\rangle$ then yields a vector almost parallel to the eigenvector associated to the second largest eigenvalue and so on. Thus, orthonormalizing the vectors of Eq. (5.46) would yield a basis approximately generating the desired subspace.

In practice, our implementation uses the vector $|\psi\rangle = \hat{v}_c^{1/2} |e^*e\rangle$ as a starting point, but we observed that using any other vector of the form $|\psi\rangle = \hat{v}_c^{1/2} |v^*e\rangle$ does not change significantly the number of dimensions N required to achieve convergence. Also, in practice, we use the Lanczos procedure [136] to obtain an orthogonal basis that spans the subspace of Eq. (5.46) and tridiagonalizes $\hat{\epsilon} - \hat{1}$. This procedure also provides the associated matrix elements and its cost is only marginally higher than the successive applications of $\hat{\epsilon} - \hat{1}$ on $|\psi\rangle$.

Theoretically, the Lanczos procedure should not require explicit orthogonalization of each basis vector with all previously generated ones. However, in practice, the vectors generated by a direct implementation of the Lanczos procedure rapidly lose their orthogonality with the number of steps due to numerical error [136]. For example, in our implementation, orthogonality is typically lost in about 10 steps while 100's of steps are required to achieve convergence. Therefore, in our implementation of the Lanczos procedure, we added a Gram-Schmidt orthogonalisation of each residual vector with respect to all previously generated Lanczos vectors, so that orthogonality is achieved to machine precision. A fully converged calculation of $\Sigma_e^c(\delta)$ for the HOMO of silane and an identical one except for the omission of the orthogonalization of Lanczos vectors have shown a difference in computation time of less than 0.05 %. Thus, the necessity of introducing this orthogonalization has no impact on the performance of the present G_0W_0 implementation.

At this stage, it is possible to invert the dielectric matrix $\hat{\epsilon}$ at a very low computational cost, since the Lanczos basis is much smaller than the plane waves basis

and since a tridiagonal matrix can be inverted at a cost $\propto N^2$, in contrast to N^3 for a full matrix. We thus approximately obtain $1 - \hat{\epsilon}^{-1}$ in the subspace of its N largest eigenvalues, which contribute most per dimension to the quasiparticle energy $\Sigma_e^c(\delta)$. An alternative way to obtain $\hat{\epsilon}$ in approximately the same subspace is to iteratively diagonalize it [150], as was implemented in another plane waves G_0W_0 code [134]. However, the latter scheme costs about 10 applications of $\hat{\epsilon}$ per dimension while our scheme costs a single application per dimension. This efficiency gain is made possible by the fact that adding an extra dimension to the Lanczos basis does not only converge the traces of Eq. (5.45) by adding a term to the sum. It also increases the agreement between all the eigenvalues of the tridiagonal matrix and the corresponding eigenvalues of the exact operator. Moreover, according to the Kaige-Pangel theory [136], the quickest convergence is achieved for the eigenvalues most separated from the others, which are the largest ones in the case of the dielectric matrix, e.g. the ones contributing most to the final result $\Sigma_e(\delta)$. Thus, constructing the dielectric operator in a whole subspace at once using the Lanczos algorithm allows for a substantial efficiency gain with respect to iterative diagonalization techniques, mostly due to the fact that the latter cannot use the information obtained in the construction of an eigenvector/eigenvalue pair for the refinement of another pair.

There remains only one step to obtain a basis $\{|l\rangle\}$ that approximately spans the smallest possible subspace where the traces of Eq. (5.45) are converged. It is to intersect the Lanczos basis obtained for $\hat{\epsilon}$ with the subspaces associated with the largest eigenvalues of the operators $\hat{v}_c^{1/2}$, $\hat{\Phi}_e$ and $(\hat{H}^* - \varepsilon_e - \delta)^{-1}$. However, the cost of calculating the traces in Eq. (5.45) is of order $N^2 \log(N)$ for a plane waves implementation, which is lower than the N^3 order associated to the projection of the Lanczos vectors on the relevant subspaces. Moreover, leaving extra dimensions in the basis $\{|l\rangle\}$ just increases the precision of the calculated trace. Therefore, in plane waves implementations, the most efficient choice of basis $\{|l\rangle\}$ for the calculation of the traces in Eq. (5.45) is to pick the smallest of the four aforementioned subspaces, that is, the Lanczos basis for the dielectric matrix $\hat{\epsilon}$. As

an example, calculations of $\Sigma_e^c(\delta)$ for the HOMO of silane require a Lanczos basis of dimension ~ 500 to be converged to ~ 20 meV, while conventional plane waves G_0W_0 calculations require a dielectric matrix of dimension $\sim 15,000$ to achieve a similar convergence.

5.2.5 Calculating the dielectric matrix and the integrand at different frequencies

In principle, the integration over frequencies ω in Eq. (5.18) could be carried out by using Eqs. (5.35), (5.37), (5.36) and by building a new Lanczos basis $\{|l\rangle\}$ at each different value of ω . However, in practice, the Lanczos bases for $\hat{\epsilon}(i\omega)$ at different imaginary $i\omega$ spans subspaces that do not differ significantly. This can be understood from Eq. (5.24) for the polarizability

$$P(i\omega) = -4 \sum_{cv} |c^*v\rangle \frac{\epsilon_c - \epsilon_v}{\omega^2 + (\epsilon_c - \epsilon_v)^2} \langle vc^*|. \quad (5.47)$$

When $i\omega$ is displaced along the positive direction of the imaginary axis, each term of the sum decreases monotonically. In contrast, increasing the frequency ω along the real axis in Eq. (5.24) will cause strong changes in the terms of the summation, since they each contain one pole located on the real axis. Thus, we found that constructing a basis for the static dielectric matrix $\hat{\epsilon}(0)$ and using it for the dynamic dielectric matrix $\hat{\epsilon}(i\omega)$ at all other frequencies $i\omega \in [0, i\infty[$ is a sound approximation, in agreement with previous work [134, 139].

Still, a new Lanczos basis must be constructed to calculate the dielectric matrix at each real frequency required by Eq. (5.17). However, in contrast to the rest of $\Sigma_e^c(\delta)$ as presented in Eq. (5.45), only a single matrix element of $\hat{\epsilon}^{-1} - \hat{1}$ is required instead of some related trace. This can cause the term of Eq. (5.17) to converge dramatically faster than those of Eq. (5.45) with respect to the size of the Lanczos basis provided the seed vector is chosen appropriately. Indeed, to calculate a matrix element of the inverse dielectric matrix $\langle ep^* | \hat{v}_c^{1/2} (\hat{\epsilon}^{-1}(\omega_{pe}) - \hat{1}) \hat{v}_c^{1/2} | p^* e \rangle$, where $|p\rangle$ is the state generating the pole whose residual is being calculated, knowledge of the

dielectric matrix in a subspace formed by the eigenvectors that both correspond to its largest eigenvalues and overlap substantially with the vector $\hat{v}_c^{1/2} |p^*e\rangle$ is required. The latter will automatically be satisfied if the seed vector is chosen to be $\hat{v}_c^{1/2} |p^*e\rangle$ and the former is a feature of the Lanczos procedure. Thus, with this choice of seed vector, we found that 4 Lanczos iterations converge $\Sigma_e^P(\delta)$ to 1 meV for all the systems studied. Together with the small number of terms involved by Eq. (5.17) when only states close to the band gap are corrected, the preceding observation keeps the computational time spend on $\Sigma_e^P(\delta)$ small with respect to the remainder of $\Sigma_e^c(\delta)$. Thus, the necessity of building a separate Lanczos basis for each real frequencies present in Eq. (5.17) has a small impact on the performance of the implementation.

Also, keeping the basis in which $\hat{\epsilon}$ is expressed fixed for all $i\omega$ enables some tricks to speed up the calculation. For instance, we adopted the shift Lanczos technique to solve Eq. (5.36) simultaneously at all frequencies [134, 163] (a few tens of iterations is typically enough to converge Σ_e^c to 5 meV). This technique requires that the linear equation has the general form $(\hat{M} + 1 \cdot \omega) |x(\omega)\rangle = |b\rangle$ where both the operator \hat{M} and the right-hand side $|b\rangle$ are independent of ω . However, here $|b\rangle = (\hat{H} - \varepsilon_e - \delta)\hat{\Phi}_e\hat{v}_c^{1/2} |l^*\rangle$. Therefore, if $\{|l\rangle\}$ was dependent of ω , Eq. (5.36) would have to be solved individually for each frequency ω . Keeping the basis $\{|l\rangle\}$ fixed is thus required to allow Eq. (5.36) to be solved at all frequencies simultaneously.

It would also be possible to use the same technique to solve Eq. (5.29) simultaneously at all frequencies, at the cost of applying the Hamiltonian \hat{H} a few tens of times per dimension of the dielectric matrix [134, 163]. However, it is possible to avoid any iterative solution of Eq. (5.29) in a plane wave basis beside those that were already solved in the construction of the static dielectric matrix $\hat{\epsilon}(0)$. To do this, we construct one basis per valence state v , $\{|\gamma_{i,v}\rangle\}$, much smaller than the plane wave basis, in which the Hamiltonian \hat{H} and the right-hand side of Eq. (5.29) are expressed, which allows to solve the latter by direct inversion of $\hat{M} + \hat{I}\omega^2$ at a negligible computational cost. To select a suitable basis $\{|\gamma_{i,v}\rangle\}$, it is useful to

rewrite the quantity we wish to obtain from Eq. (5.29), that is, $\langle l | \hat{\epsilon}(i\omega) - \hat{1} | l' \rangle$, from Eqs. (5.23), (5.25), (5.30) and (5.29)

$$\begin{aligned}
\langle l | \hat{\epsilon}(i\omega) - \hat{1} | l' \rangle &= 4 \sum_v \langle l | \hat{v}_c^{1/2} \hat{\Phi}_v \hat{\mathcal{P}}_c^* \frac{\hat{H}^* - \varepsilon_v}{(\hat{H}^* - \varepsilon_v)^2 + \omega^2} \hat{\mathcal{P}}_c^* \hat{\Phi}_v^\dagger \hat{v}_c^{1/2} | l' \rangle, \\
&= 4 \sum_v \langle b_{l,v} | \hat{A}_v^{-1}(i\omega) | b_{l',v} \rangle, \\
&= 4 \sum_v \langle b_{l,v} | x_{l',v}(i\omega) \rangle,
\end{aligned} \tag{5.48}$$

where $|b_{l,v}\rangle \equiv \hat{\mathcal{P}}_c^* \hat{\Phi}_v^\dagger \hat{v}_c^{1/2} | l \rangle$, $\hat{A}_v(i\omega) \equiv ((\hat{H}^* - \varepsilon_v)^2 + \omega^2) / (\hat{H}^* - \varepsilon_v)$ and $|x_{l',v}(i\omega)\rangle \equiv \hat{A}_v^{-1}(i\omega) | b_{l',v} \rangle$. The optimal basis to pick as $\{|\gamma_{i,v}\rangle\}$ would be the one spanning the same subspace as the eigenvectors $|\lambda_v(i\omega)\rangle$ of $\hat{A}_v(i\omega)$ that contribute most to the desired quantity ($\langle l | \hat{\epsilon}(i\omega) - \hat{1} | l' \rangle = 4 \sum_{v,\lambda} \langle b_{l,v} | \lambda_v(i\omega) \rangle 1/\lambda_v(i\omega) \langle \lambda_v(i\omega) | b_{l',v} \rangle$), that is, those that are both associated to small eigenvalues $\lambda_v(i\omega)$ of $\hat{A}_v(i\omega)$ and overlapping substantially with the states $|b_{l,v}\rangle$. The solutions $|x_{l',v}(i\omega)\rangle = \sum_\lambda |\lambda_v(i\omega)\rangle 1/\lambda_v(i\omega) \langle \lambda_v(i\omega) | b_{l',v} \rangle$ are naturally dominated by these directions, so that $\{|x_{l',v}(i\omega)\rangle\}$ should be a proper choice of basis in which to express Eq. (5.29).

There only remains to pick the frequency $i\omega$ at which the solutions $\{|x_{l',v}(i\omega)\rangle\}$ will be used to build the basis. At this point, it is interesting to note that $\hat{A}_v(i\omega)$ is simply the shifted conjugated Hamiltonian at the beginning of the domain of integration ($\hat{A}_v(0) = (\hat{H}^* - \varepsilon_v)$) and monotonically evolves toward the inverse of this operator as the frequency increases ($\lim_{i\omega \rightarrow +i\infty} \hat{A}_v(i\omega) \rightarrow (\hat{H}^* - \varepsilon_v)^{-1} \cdot \omega^2$). The two most natural frequencies to select would therefore be 0 and $i\infty$. Since $\lim_{i\omega \rightarrow +i\infty} |x_{l',v}(i\omega)\rangle \rightarrow (\hat{H}^* - \varepsilon_v) \cdot \omega^{-2} | b_{l',v} \rangle$, the second set of solutions is available at a negligible computational cost. Also, Eq. (5.29) has already been solved at $i\omega = 0$ for all l and v in the process of building the static dielectric matrix. Therefore, the $|x_{l',v}(0)\rangle$ are available at no additional computational cost.

The resulting solutions can be made into a basis using singular value decomposition [136] and orthonormalization. Finally, $H_{ij,v} = \langle \gamma_{i,v} | (\hat{H} - \varepsilon_v) | \gamma_{j,v} \rangle$ and $b_{i,l,v} = 2 \langle \gamma_{i,v} | \hat{\mathcal{P}}_c \hat{\Phi}_v \hat{v}_c^{1/2} | l^* \rangle$ are computed once and Eq. (5.29) can be solved at all

required frequencies by direct inversion of $\hat{A}_v(i\omega)$ in the $\{|\gamma_{l,v}\rangle\}$ basis at a very low computational cost. Indeed, calculation times for the G_0W_0 correction to the HOMO of silane show only random fluctuations of about 1% when the number of frequencies considered for the numerical integration of Eq. (5.18) is varied between 1 and 12.

It is possible to control the accuracy of this choice of basis by adding a set of solutions $|x_{l',v}(i\omega_0)\rangle$ to those we have already selected and observing that the result is little affected. We have selected for ω_0 a value of 1.0 Ha, which is approximately the frequency at which the integrand in Eq. (5.18) is maximal for the HOMO of silane. The resulting value of $\Sigma_e^c(\delta)$ was affected by about 7 meV. Further testing with values of 0.1 Ha and 0.01 Ha for ω_0 has shown very similar behavior.

5.2.6 Theoretical analysis of computational cost

Provided that DFT eigenstates $|n\rangle$ and eigenvalues ε_n have already been calculated, our implementation starts with the construction of the Lanczos basis $\{|l\rangle\}$ as described in subsection 5.2.4. The bottleneck of this step is the application of $\hat{\epsilon}(0)$ on the N_L Lanczos vectors $|l\rangle$ as described by Eqs. (5.23), (5.25) and (5.28). For each of the N_v terms of the sum in Eq. (5.25), Eq. (5.28) needs to be solved iteratively, which involves N_{SQMR} applications of $\hat{H} - \varepsilon_v$ on a vector and the same amount of orthogonalization with the valence wavefunctions. Applying the Hamiltonian costs $N_{FFT} \log(N_{FFT})$ operations in a plane waves implementation, where N_{FFT} is the number of components describing a wavefunction in real space, while the orthogonalization costs $N_v N_{PW}$, where N_{PW} is the number of components describing a wavefunction in reciprocal space. Thus, we conclude that the worst scaling comes from the orthogonalization and goes as $N_L N_v N_{SQMR} N_v N_{PW}$, which is $\propto N^4$, since N_{SQMR} is independent of the system size.

It turns out that this N^4 scaling is also the worst scaling found in the remainder of the code, as can be expected in general for plane waves G_0W_0 codes [124]. We proceed below with an exhaustive list of the operations in our implementation having this scaling.

Once the Lanczos basis is available, our implementation starts the calculations of Eq. (5.18) by the numerical integration of $\sigma_e^N(i\omega, \delta) - \sigma_e^{N0}(i\omega, \delta)$, whose integrand can be calculated using Eqs. (5.23), (5.25), (5.29), (5.30), (5.35), (5.36) and (5.37). The process starts with the construction, for each valence state v , of a basis $\{|\gamma_{vi}\rangle\}$ of dimension $\propto N_L$ for the Sternheimer equation (Eq. (5.29)), as described in subsection 5.2.5. This involves N_v singular value decompositions which scale as $N_L^2 N_{PW}$, thus a total cost $N_v N_L^2 N_{PW} \propto N^4$. Then, the projection of Eq. (5.29) in these basis also cost $N_v N_L^2 N_{PW} \propto N^4$. Finally, the solution of Eq. (5.29) by direct inversion of $(\hat{H} - \varepsilon_v)^2 - (i\omega)^2$ in these basis scales as $N_\omega N_v N_L^3$, where N_ω is the number of frequencies used for the numerical integration and is not dependent on system size, hence $N_\omega N_v N_L^3 \propto N^4$. All the other operations in this section of the code scale at worst as $N^3 \log(N)$.

Next, our implementation calculate $\Sigma_e^A(\delta)$ using Eqs. (5.41) and (5.42). However, this part of the code scales as N^3 and is not a bottleneck of the calculation.

Finally, our implementation proceeds with the calculation of $\Sigma_e^P(\delta)$ using Eqs. (5.17), (5.23), (5.25) and (5.28) as well as the Lanczos algorithm described in subsection 5.2.4. However, again, this part of the code scales as N^3 and is not a bottleneck of the calculation.

5.2.7 Results

The ABINIT software package [20] is used to produce the DFT eigenstates and eigenvalues given as input to G_0W_0 calculations. To ease reproducibility, we choose to simulate all molecules with their experimental geometry: silane [164], thiophene [165], benzene [165] and naphthalene [165]. We use the LDA (Teter Pade parametrization [166]) or PBE [48] functional for DFT calculations, as specified in each result table. The reference G_0W_0 implementation used in subsection 5.2.8 is the G_0W_0 implementation present in ABINIT.

A spherical truncation of the Coulomb potential [155] is used in both the current implementation and the reference implementation of G_0W_0 and its radius is set to half the side of the cubic cell used to simulate the molecules. However,

this spherical truncation of the Coulomb potential is not implemented in the DFT part of ABINIT. Moreover, in periodic simulations, eigenenergies are difficult to position with respect to vacuum. To simultaneously correct the eigenenergies for the spurious Coulomb interactions between periodic replicas of the molecule and position them with respect to the energy level of the vacuum, we also run DFT calculations using the BigDFT project [167] as a plug-in for ABINIT. This code uses a localized basis set (Daubechies wavelets [168]), which allows for non-periodic simulations, free of spurious Coulombic interactions. It also features a Poisson solver with free boundary conditions [169], which allows for a physical determination of the energy level of the vacuum. A spacing of 0.25 bohr for the wavelet grid is used to converge eigenenergies to 1 meV. The difference between the ionization energy obtained using BigDFT and the DFT part of ABINIT can then be added to the DFT eigenenergies to correctly position them with respect to the energy level of the vacuum and eliminate the part of the spurious Coulombic interactions between periodic replicas of the molecule that causes a uniform shift of the energy levels.

Also, 10 points Gaussian quadratures are used to integrate Eq. (5.18) (or (5.16) for the reference G_0W_0 implementation). DFT eigenvalues and eigenstates are converged until the squared residual of the wavefunctions $|(\hat{H} - \varepsilon_n)|n\rangle|^2$ is less than 10^{-12} Ha². The solutions to Eq. (5.28) or Eq. (5.29) are iteratively refined until the squared residual $|\hat{A}|x\rangle - |b\rangle|^2$ is smaller than 10^{-20} Ha² or Ha⁴, respectively. Eq. (5.17) is calculated using 4 iterations of the Lanczos scheme described in subsection 5.2.5. Eqs. (5.36) and (5.42) are solved with the shift-Lanczos method [133, 170], where 8 and 16 iterations are used respectively. The parameter α of the Lorentzian model to the dielectric matrix (Eq. (5.41)) is kept fixed at 1.0 Ha. The frequencies δ chosen for the evaluation of $\Sigma_e^c(\delta)$ are ε_e , $\varepsilon_e + \langle e|\hat{v}_e - \hat{V}_{xc}|e\rangle$ and their average. The cutoff energy is converged separately for the calculation of Σ_e^x and $\Sigma_e^c(\delta)$ until the former is converged to 10 meV and the latter to 50 meV. The number of Lanczos vectors N_L describing the dielectric matrix at imaginary frequencies $i\omega$ is also selected so that $\Sigma_e^c(\delta)$ is converged to 50 meV, unless specified otherwise.

Also, an approximate version of the dielectric operator $\hat{\epsilon}(\omega)$, where $\hat{H} \rightarrow \hat{T}$ is substituted in equation 5.29, is used to complement the Lanczos basis as described in [171]. The number of complementary Lanczos vectors used to describe the approximate operator is chosen to be $8 \times N_L$, unless specified otherwise.

5.2.7.1 Silane

Hartwigsen-Goedecker-Hutter [172] LDA pseudopotentials from Ref. [173] and a 30 bohr unit cell are used for all calculations on the silane molecule. A cutoff energy of 50 Ha is used for the calculation of Σ_e^x while 20 Ha is used for $\Sigma_e^c(\delta)$. 512 Lanczos vectors and no complementary Lanczos vectors are used to describe the dielectric matrix at imaginary frequencies, which converges $\Sigma_e^c(\delta)$ to 20 meV. The DFT HOMO eigenenergy and the G_0W_0 correction are given in Table 5.I, along with previously published results for comparison.

Good agreement is observed among both the DFT results. Indeed, while the difference between DFT results is bigger than our convergence criteria of 1 meV for BigDFT calculations, it is smaller than the convergence criteria of 0.1 eV used in the other references for the DFT calculations. Also, the G_0W_0 correction to the DFT results are -3.89 eV and -3.99 eV for the present and Ref. [176] implementations respectively. Their difference is in line with the convergence criteria we used (± 0.05 eV) and the convergence criteria of 0.05 eV they used for the dielectric

Table 5.I – Comparison between the present implementation and previously published G_0W_0 results for the HOMO energy (ionization energy) of the silane molecule. The underlying LDA HOMO energy are given to assess the agreement of the starting point of the G_0W_0 calculations. All results are in eV.

	LDA	G_0W_0	Expt.
Ref. [174]	-8.4	-12.7	
Ref. [175]	-8.4	-12.7	
Ref. [176]	-8.42	-12.41	
This work	-8.51	-12.40	
Ref. [177]			-12.6
Ref. [121]			-11.00 \pm 0.02

matrix size, which does not include the uncertainty on the sums over conduction states. Finally, the G_0W_0 results of Ref. [174] and [175] are somewhat lower than those of Ref. [176] and the present implementation, while still showing good agreement. This higher difference could be attributed to implementation details, since the first two references use a localized basis set while Ref. [176] and the present implementation use a plane waves basis set. Finally, the comparison with experimental results is difficult due to the discrepancy between them.

5.2.7.2 Thiophene

Hartwigsen-Goedecker-Hutter [172] PBE pseudopotentials from Ref. [178] and a 26 bohr unit cell are used for all calculations on the thiophene molecule. A cutoff energy of 30 Ha is used for the calculation of Σ_e^x and $\Sigma_e^c(\delta)$. 256 Lanczos vectors are used to describe the dielectric matrix at imaginary frequencies. The DFT HOMO eigenenergy and the G_0W_0 correction are given in Table 5.II, along with previously published results for comparison.

Again, the difference between DFT results is larger than our convergence criteria. However, our DFT results were obtained using free boundary conditions while Ref. [134] use periodic boundaries conditions, which involve spurious Coulombic interactions between periodic replicas of the simulated molecule. While this factor alone can easily account for the observed difference, other factors such as the difference of geometry and pseudopotentials used also contribute to it.

Table 5.II – Comparison between the present implementation and previously published G_0W_0 results for the HOMO energy (ionization energy) of the thiophene molecule. The underlying LDA HOMO energy are given to assess the agreement of the starting point of the G_0W_0 calculations. All results are in eV.

	PBE	G_0W_0	Expt.
Ref. [134]	-5.70	-8.49	
This work	-5.87	-8.74	
Ref. [179]			-8.85
Ref. [121]			-8.86 ± 0.02

The G_0W_0 correction to the DFT results are -2.79 eV and -2.87 eV for Ref. [134] and the present implementation respectively. Their difference is in line with the uncertainty attributed to our convergence criteria (± 0.07 eV)⁷, which is to be expected since the implementation details of both calculations are similar (use of plane waves basis and spherical cutoff of the Coulomb potential). This further supports the attribution of the difference in the DFT results to the difference of boundary conditions.

Finally, the difference between the experiments and our result (~ 0.12 eV) is in line with the uncertainty attributed to our convergence criteria combined with the expected accuracy of the G_0W_0 method (± 0.09 eV)⁸. This difference is slightly higher (~ 0.37 eV) in the case of Ref. [134]. This suggests that the use of free boundary conditions in the underlying DFT calculation is useful to harness the full accuracy of the G_0W_0 method for isolated systems.

5.2.7.3 Benzene

Von Barth-Car [180] LDA pseudopotentials from Ref. [181] and a 30 bohr unit cell are used for all calculations on the benzene molecule. A cutoff energy of 30 Ha is used for the calculation of Σ_e^x while 20 Ha is used for $\Sigma_e^c(\delta)$. 512 Lanczos vectors are used to describe the dielectric matrix at imaginary frequencies. The DFT HOMO eigenenergy and the G_0W_0 correction are given in Table 5.III, along with previously published results for comparison.

Again, the agreement between DFT results is good, given the difference in

⁷ We suppose our convergence criteria contribute to the final uncertainty in a uncorrelated manner. Therefore, we estimate the uncertainty on the final results due to the convergence criteria as:

$$\Delta \approx \sqrt{(0.05 \text{ eV})^2 + (0.05 \text{ eV})^2} \approx 0.07 \text{ eV}, \quad (5.49)$$

where the convergence criteria on the Lanczos basis and the cutoff energy of the plane waves basis have both contributed 0.05 eV to the estimated error.

⁸ Since the convergence criteria of the Lanczos basis, the plane waves basis and the expected accuracy of the G_0W_0 method all contribute 0.05 eV to the final uncertainty, we obtain for the latter:

$$\Delta \approx \sqrt{(0.05 \text{ eV})^2 + (0.05 \text{ eV})^2 + (0.05 \text{ eV})^2} \approx 0.09 \text{ eV}. \quad (5.50)$$

Table 5.III – Comparison between the present implementation and previously published G_0W_0 results for the HOMO energy (ionization energy) of the benzene molecule. The underlying LDA HOMO energy are given to assess the agreement of the starting point of the G_0W_0 calculations. All results are in eV.

	LDA	G_0W_0	Expt.
Ref. [133]	-	-9.8	
Ref. [182]	-	-9.88	
Ref. [147]	-6.49	-9.05	
Ref. [163]	-	-9.23	
This work	-6.56	-9.30	
Ref. [179]			-9.23
Ref. [121]			-9.24378 ± 0.00007

boundary conditions. The spread of the G_0W_0 results is larger, however. Still, it is interesting to note that our agreement with Ref. [134] (to ~ 0.07 eV) remains comparable to the uncertainty attributed to our convergence criteria (± 0.07 eV), similarly to the case of thiophene. Moreover, our agreement with the experiments (to ~ 0.07 eV) is also comparable to the uncertainty attributed to our convergence criteria combined with the expected accuracy of the G_0W_0 method (± 0.09 eV). This supports the accuracy of our results and our implementation.

5.2.7.4 Naphthalene

Von Barth-Car [180] LDA pseudopotentials from Ref. [181] and a 34 bohr unit cell are used for all calculations on the naphthalene molecule. A cutoff energy of 30 Ha is used for the calculation of Σ_e^x while 20 Ha is used for $\Sigma_e^c(\delta)$. 512 Lanczos vectors are used to describe the dielectric matrix at imaginary frequencies. The DFT HOMO eigenenergy and the G_0W_0 correction are given in Table 5.IV, along with previously published results for comparison.

In the case of naphthalene, all G_0W_0 results are significantly different given the uncertainty of our calculations (± 0.07 eV). In such a situation, we turn our attention to the experiment and find a reasonable agreement between the latter and our result (to ~ 0.16 eV), given its expected accuracy of ± 0.09 eV. This again

Table 5.IV – Comparison between the present implementation and previously published G_0W_0 results for the HOMO energy (ionization energy) of the naphthalene molecule. The underlying LDA HOMO energy are given to assess the agreement of the starting point of the G_0W_0 calculations. All results are in eV.

	LDA	G_0W_0	Expt.
Ref. [182]	-	-8.69	
Ref. [130]	-	-7.61	
This work	-5.60	-7.98	
Ref. [121]			-8.144±0.001

suggests the accuracy of the present implementation.

5.2.8 Performance

Since the dominating scaling of our implementation is the same as the traditional G_0W_0 implementation [16] ($\propto N^4$ in both cases), it becomes interesting to assess the prefactor by direct comparison of the computation times for both methods. To this end, we calculate the expectation value of the correlation part of the self-energy for the HOMO orbital of the silane molecule $\Sigma_e^c(\varepsilon_e)$ (see Eq. (5.13)) with both our implementation and the traditional G_0W_0 implementation found in the ABINIT project [20]. To allow a direct comparison of the computation times, we keep all parameters to their converged value, except for the unit cell size, the cutoff energy, the number of Lanczos vectors N_L and the number of plane waves used to describe the dielectric matrix N_{PW_ε} . The unit cell size and the cutoff energy are common to both calculations and are kept to a underconverged value of 18 bohr and 4 Ha, to allow the conventional G_0W_0 calculations to fit on the memory available on our computers. Since the number of Lanczos vectors N_L and the number of plane waves used to describe the dielectric matrix N_{PW_ε} control the precision of the latter in the present and the conventional G_0W_0 implementation respectively, they are chosen as the convergence parameters. The ratio of the prefactors is then obtained from the ratio of the computation times required for both implementations to reach a given level of convergence. Here, a level of convergence of ± 50 meV is chosen, since it is the typical expected accuracy of G_0W_0 calculations.

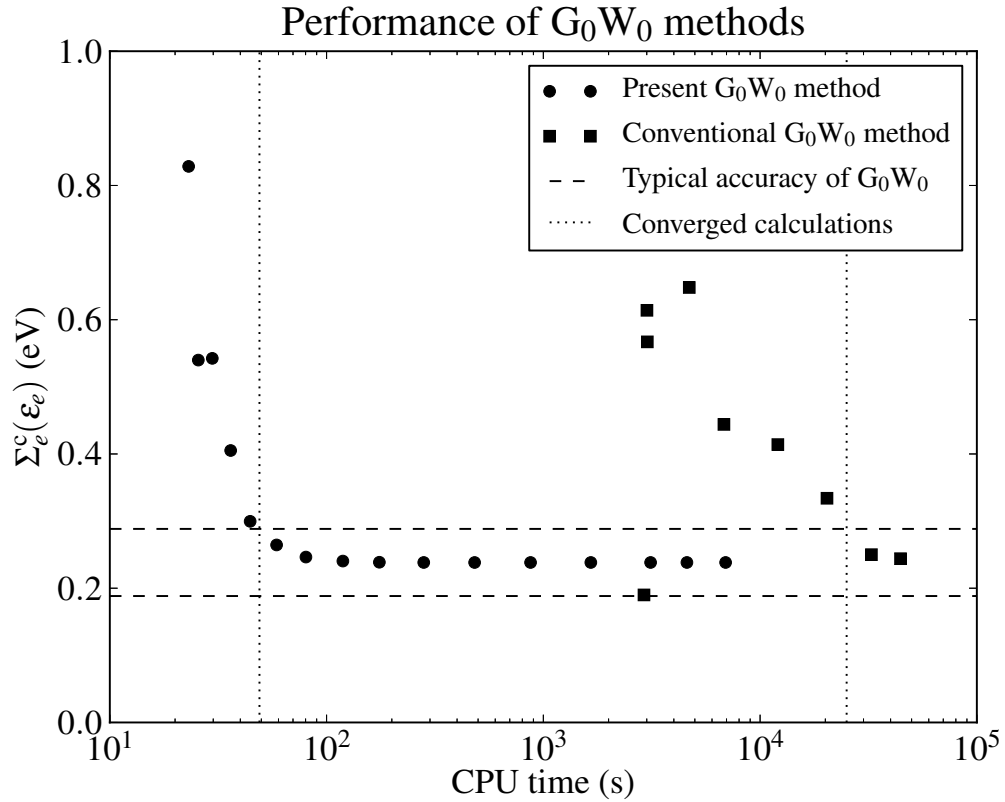


Figure 5.2 – Convergence study on the expectation value of the correlation part of the self-energy for the HOMO orbital of the silane molecule $\Sigma_e^c(\epsilon_e)$ using the present and the conventional G_0W_0 implementation of the ABINIT project. The convergence studies are carried out with respect to the size of the dielectric matrix, which is controlled by number of Lanczos vectors N_L in the first implementation and the number of plane waves used to describe the dielectric matrix N_{PW_ϵ} in the second. The horizontal lines show the energy zone considered to be converged and the vertical lines show the approximate CPU time required to reach this level of convergence, based on a linear interpolation between the first data point to be converged and the preceding one.

The results obtained for the convergence studies are shown in Fig. 5.2. This analysis shows that our implementation is about 500 times faster than the conventional one for this calculation size.

5.2.9 Conclusion

The G_0W_0 implementation presented here successfully assesses the two bottlenecks present in conventional plane wave implementations. The conversion of the summations over conduction states into Sternheimer equations effectively eliminates the first bottleneck. The second one is solved by expressing the dielectric matrix in a Lanczos basis. This effectively reduces its size by orders of magnitude, to the level of spectral decomposition methods [134], while being computationally an order of magnitude cheaper. Furthermore, we explored two ways to alleviate the computational cost of the integration over frequencies without resorting to approximations such as the plasmon pole model. First, a scalar Lorentzian model for the frequency dependence of the dielectric matrix on the imaginary axis is used to reduce the frequency sampling required to evaluate the integral. This particular model has the advantages of being physically sound, presenting the right high-frequency behaviour and being compatible with the conversion of summation over conduction states into linear equations. Also, we use a scheme allowing to obtain the dynamical dielectric matrix at all relevant non-zero frequencies at a negligible computational cost by recycling the information computed in the construction of the static dielectric matrix. The latter two concepts reduce the computational cost of the integration over frequencies by an order of magnitude. This, combined with the assessment of the bottlenecks mentioned previously, effectively reduces the computation time required to achieve convergence by orders of magnitude with respect to conventional plane wave G_0W_0 implementations. Small tests for the silane molecule revealed a 500-fold speedup.

This reduction in computational cost is achieved while preserving the numerical precision provided by plane wave basis sets. Indeed, this implementation uses the contour deformation technique at almost no additional cost with respect to plasmon

pole approximations, thanks to the use of the Lorentzian model and the recycling scheme. Also, the conversion of the summations over conduction states eliminates the need to converge results with respect to the number of states included in these notoriously slow converging summations, thus eliminating a numerical source of uncertainty. Moreover, the natural ability of the Lanczos method to first explore the biggest contributions of the dielectric matrix to the G_0W_0 corrections helps smooth the convergence behaviour with respect to the matrix size. Finally, the use of the SQMR algorithm for the iterative solution of linear equations allows the G_0W_0 corrections to be computed directly at the desired real frequency, thus avoiding the need for analytic continuations and related stability considerations.

For all molecules considered in this work, the computed quasiparticle energies show good agreement with previous G_0W_0 results, thus validating the accuracy of our implementation. Moreover, we also observe a good agreement with experimental ionization energies, even when previously published G_0W_0 results do not show this agreement, suggesting that this implementation is effective in preserving the full precision of the G_0W_0 method. Also, though the results presented here are for molecules with a few tens of valence electrons, the extension of our method to crystals and systems with hundreds of valence electrons is straightforward and under way.

5.2.10 Acknowledgments

We would like to thank the *Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada*, the *Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies* and the *Regroupement québécois sur les matériaux de pointe* for funding. We would also like to thank *Calcul Québec* and *Compute Canada* for computational resources.

5.3 Analyse supplémentaire de la performance

Étant donné la difficulté d'estimer les préfacteurs des lois de puissance caractérisant le poids calculatoire des différences sections du code, il est difficile d'estimer théoriquement le ratio de performance entre la présente implémentation et les implémentations G_0W_0 traditionnelles utilisant une base d'ondes planes. C'est donc la comparaison directe des temps de calcul qui indique la véritable performance, telle que présentée à la section 5.2.8. Ces résultats montrent une accélération d'un facteur ~ 500 par rapport à l'implémentation traditionnelle.

Toutefois, ces tests sont pour un petit système (la molécule de silane SiH_4) et une énergie de coupure de 4 Ha, insuffisante pour obtenir des résultats physiques. Comme mentionné dans l'article, ces paramètres de simulation étaient les plus exigeants qui permettaient l'exécution du code G_0W_0 traditionnel. Étant donné cette contrainte de taille, il devient intéressant de varier cette énergie de coupure pour obtenir une tendance du ratio des performances. Des tests ont donc été effectués avec des énergies de coupure de 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 et 4.0 Ha. Les résultats obtenus sont exposés à la figure 5.3.

On y constate que le ratio des temps de calcul n'est pas constant lorsqu'on varie la taille des bases d'ondes planes utilisées. Pour interpréter ce résultat, on se rappelle d'abord que le paramètre ayant été varié pour atteindre la convergence était la taille de la matrice diélectrique. Or, d'une part, notre implémentation requiert une matrice diélectrique de taille 256×256 pour d'obtenir un résultat convergé dans le cas du silane. D'autre part, une taille de 2200×2200 n'était pas suffisante pour obtenir un résultat convergé avec l'implémentation traditionnelle. Comme les tests de performance effectués pour calculer les ratios sont arrêtés lorsque la matrice diélectrique est assez grande pour obtenir la précision voulue, ils ont tous été arrêtés à 256×256 pour notre implémentation alors qu'ils n'ont pas été arrêtés avant d'atteindre la taille de la base d'ondes planes dans l'implémentation traditionnelle. Il en résulte qu'un paramètre déterminant pour la taille des calculs était implicitement gardé fixe dans notre implémentation alors qu'il augmentait avec la

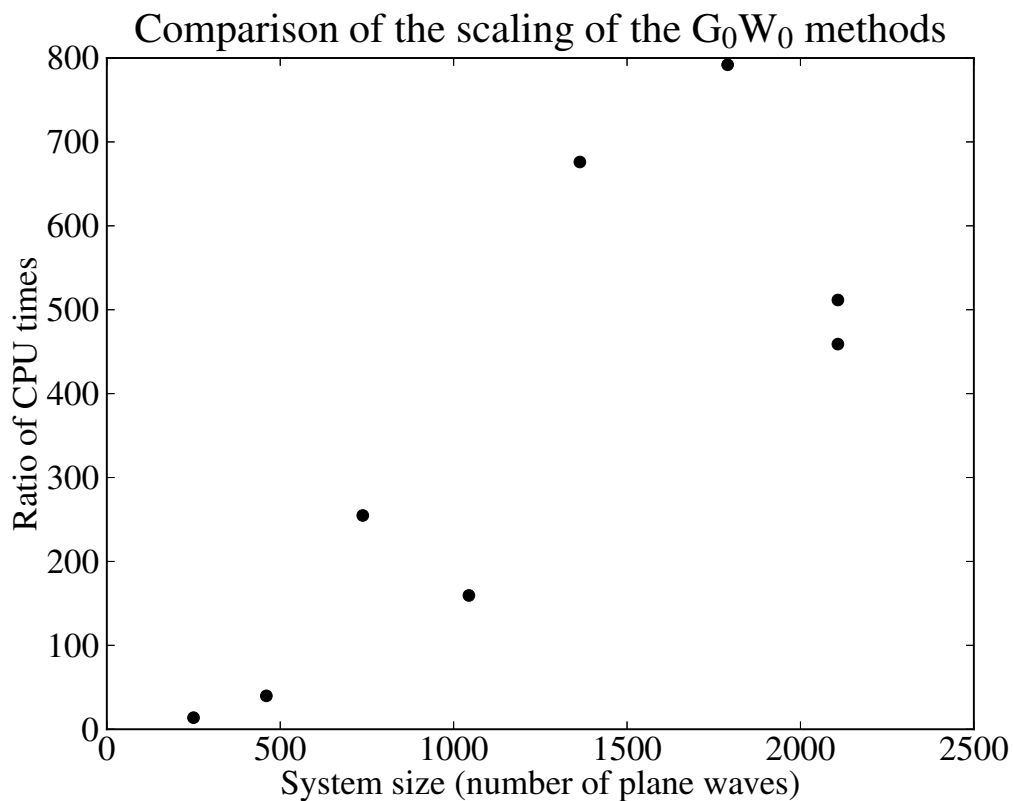


Figure 5.3 – Ratios des temps de calcul de l'implémentation traditionnelle de la G_0W_0 (référence [20]) et de notre implémentation. Les tests ont été faits avec une molécule de silane SiH_4 dans une boîte de 18 bohr. Des énergies de coupures de 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 et 4.0 Ha ont été utilisées. La taille de la base d'ondes planes associée est indiquée en abscisse. Le nombre d'états de conduction N_c à inclure dans les sommations des équations 5.1 et 5.6 (implémentation traditionnelle) est fixé à la même valeur de la taille de la base d'ondes planes.

taille de la base d'ondes planes dans l'implémentation traditionnelle. On s'attend donc à observer une croissance du ratio des temps de calcul jusqu'à ce que la taille de la base d'ondes planes utilisée soit suffisante pour bien décrire la matrice diélectrique dans l'implémentation traditionnelle. L'accélération par un facteur ~ 500 déterminée par les tests à 4 Ha sous-estime donc l'accélération qui serait observée si les calculs étaient faits avec des paramètres convergés.

5.4 Impact sur la littérature

La section précédente démontre que notre implémentation G_0W_0 possède une performance fortement accrue par rapport à l'implémentation traditionnelle. De plus, ce gain est assez substantiel pour éventuellement permettre l'étude de matériaux aussi complexes que les supraconducteurs. Comme on l'a démontré dans le cas du C_{60} au chapitre 4, une telle étude est fortement désirable.

Toutefois, notre implémentation pourrait se révéler utile dans de nombreuses autres tâches. On peut penser en particulier à la conception de nouveaux polymères dont l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique sont optimisés pour maximiser l'efficacité des piles solaires organiques. Traditionnellement, la DFT n'a pas permis un tri très sélectif des polymères candidats [60], ce qui laisse beaucoup de travail aux chimistes. En effet, ces derniers doivent trouver une route de synthèse pour chacun des polymères sélectionnés et ensuite tester l'efficacité des piles solaires résultantes. En faisant passer la précision des calculs de ± 0.5 eV à ± 0.05 eV, l'utilisation de la présente implémentation permettrait d'effectuer une sélection plus serrée des candidats. Cette application requerra toutefois un travail de développement pour permettre à notre implémentation de traiter des systèmes cristallins, en plus des systèmes isolés.

La présente implémentation permettra également d'appliquer la précision de la méthode G_0W_0 à la compréhension de phénomènes électroniques évasifs en DFT. On peut penser en particulier au cas des piles solaires organiques, dans lesquelles les mécanismes de perte d'efficacité ne sont pas complètement compris. En effet,

les photons incidents sur la pile génèrent des paires électron-trou et ces dernières devraient normalement se séparer à la jonction entre le polymère et les molécules de C_{60} constituant la pile solaire. Toutefois, cette séparation ne s'effectue pas toujours, ce qui se traduit par une perte d'efficacité de la pile. Une implémentation G_0W_0 capable de bien représenter des états qui sont peu localisés sur les atomes du système, telles les paires électron-trou coincées à une jonction, aiderait à comprendre ce mécanisme de perte. Cette compréhension pourrait ensuite être utilisée pour augmenter l'efficacité des piles solaires organiques. Ce projet de recherche requerrait toutefois l'extension de la présente implémentation G_0W_0 pour inclure le formalisme de la Bethe-Salpeter [102]. En effet, ce dernier est nécessaire pour traiter les excitations à deux corps, comme les paires électron-trou.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

En résumé, cette thèse explore les limites de la DFT et les solutions permettant de surmonter ces dernières.

Nous avons tout d'abord constaté que les implémentations de la DFT utilisant des bases d'ondes planes peuvent difficilement simuler des systèmes contenant plus de quelques centaines d'électrons. Il devient donc nécessaire de trouver des alternatives plus performantes si l'on souhaite étudier des systèmes de taille nanométrique. Le groupe de Peter Haynes (Department of Physics, Imperial College London) a mis au point une formulation de la DFT permettant de franchir cette limite de taille tout en conservant sa pleine précision [21]. Cette formulation repose sur l'expression des états propres du système dans une base de fonctions localisées et la négligence des interactions entre ces fonctions au-delà d'une certaine distance. Cette astuce laisse la matrice hamiltonienne clairsemée et rend la quantité d'éléments non nuls qu'elle contient proportionnelle à la taille du système N . En contraste, la DFT traditionnelle implique un hamiltonien plein, qui contient donc $\propto N^2$ éléments non nuls. Une quantité $\propto N^1$ d'information dans la matrice hamiltonienne se traduit par une diminution de la taille des calculs. En effet, cette taille devient $\propto N^1$ alors qu'elle est traditionnellement $\propto N^3$. Il en résulte une augmentation importante de la taille des systèmes pouvant être traités, ceux-ci pouvant atteindre jusqu'à des centaines de milliers d'électrons [19].

Cette formulation de la DFT, telle qu'implémentée dans le code ONETEP [21], a donc été utilisée au cours de cette thèse pour étudier les nanotubes de carbone, ceux-ci présentant un fort intérêt technologique. En effet, ces derniers permettent la fabrication de transistors à la fois performants et d'échelle nanométrique. Leur utilisation dans les dispositifs électroniques commerciaux permettrait ainsi de maintenir la croissance de la performance informatique décrite par la loi de Moore. Toutefois, la fabrication de ces transistors requiert la manipulation de nanotubes individuels

et la sélection de ceux présentant des caractéristiques électroniques appropriées pour le dispositif. Le greffage par réaction chimique de groupements fonctionnels sur la paroi des nanotubes permettrait d'effectuer ces deux opérations à l'échelle commerciale, à trois conditions. Tout d'abord, le greffage doit permettre la solubilisation des nanotubes, afin de permettre leur manipulation individuelle à grande échelle. Ensuite, le greffage doit être réversible, de sorte qu'il ne compromette pas les propriétés du dispositif final. Finalement, la réaction doit être favorisée pour les nanotubes possédant les propriétés désirées. Le greffage de bromophényles a l'avantage de déjà remplir les deux premières conditions. Toutefois, des rapports contradictoires existent dans la littérature concernant les nanotubes favorisés par cette réaction.

C'est dans ce contexte que nous avons étudié la thermodynamique de cette réaction telle que présentée dans le chapitre 2. Nos résultats indiquent une constance de la barrière d'activation de la réaction lorsque le diamètre des nanotubes change. La réaction ne montre donc pas de sélectivité par rapport à la taille des nanotubes. Il demeure toutefois possible d'ajuster cette dernière en altérant l'environnement de la réaction chimique, ce qui explique les rapports contradictoires présents dans la littérature et permet d'envisager l'ajustement de cette sélectivité selon l'application voulue. Notre étude montre également que la barrière d'activation de la réaction favorise des nanotubes métalliques. Nous procédons également à une étude de la relation entre l'énergie de liaison et le diamètre des nanotubes ainsi que leur métallicité. Cette dernière élargit la gamme de nanotubes pour lesquels des données sur cette réaction étaient disponibles auparavant dans la littérature, données qui sont utiles aux éventuelles applications commerciales de cette réaction. Finalement, nous avons effectué une étude théorique de la relation entre l'énergie de liaison et le diamètre des nanotubes, qui permet de mieux comprendre l'origine de cette relation.

La suite de cette thèse porte sur les limites de la précision de la DFT. Cette dernière est couramment utilisée en physique de la matière condensée pour calculer les énergies propres d'un système, puisqu'elle est la méthode répandue la plus

précise capable de simuler des systèmes comportant plus d'une dizaine d'électrons. Toutefois, elle offre une précision beaucoup moindre dans le calcul des énergies propres ε_n que dans le calcul des propriétés de l'état fondamental du système (longueur de liens, fréquences des phonons, etc). Cette situation mène parfois à une sous-estimation de l'incertitude des résultats publiés. En effet, un bon accord entre les longueurs de liens théoriques et expérimentales est parfois utilisé pour argumenter la précision des énergies propres ε_n calculées, alors que ces dernières sont beaucoup moins fiables que la description des liens. Cette situation est présente, par exemple, dans certaines études réalisées sur les matériaux supraconducteurs. La DFT est utilisée dans celles-ci pour calculer le couplage électron-phonon, ce dernier étant la force associant les électrons en paires et générant ainsi la supraconductivité. Dans ces études, les résultats calculés sont comparés à l'expérience pour vérifier si la force de liaison générée par le couplage électron-phonon est suffisante pour expliquer les propriétés supraconductrices du matériau étudié. Or, ces études ne déterminent pas directement la précision du couplage électron-phonon obtenu en DFT, mais argumentent plutôt sa précision sur la base de la qualité des longueurs de liens et des fréquences de phonons obtenues. Étant donné que le couplage électron-phonon fait intervenir les énergies propres du système étudié, il devient pertinent de vérifier la validité de cette argumentation.

C'est dans ce contexte qu'une étude sur cette précision a été réalisée dans le cadre de cette thèse, telle que présentée au chapitre 3. Cette étude porte plus spécifiquement sur le couplage électron-phonon dans le C_{60} et sa variation lorsque différentes approximations sont utilisées pour le potentiel d'échange-corrélation $V^{xc}(r)$. Puisqu'il n'y a pas d'argument théorique qui permette de préférer une approximation aux autres, cette variation constitue une borne inférieure à l'incertitude sur cette quantité. Dans le cas du C_{60} , nous nous attardons particulièrement au couplage électron-phonon entre les premiers états électroniques inoccupés et les phonons de symétrie H_g , puisque celui-ci constitue la principale contribution à la force associant les électrons en paires dans ce système. Il s'avère que les valeurs obtenues pour ce couplage vont de 66 meV à 90 meV alors que les résultats expé-

rimentaux vont de 83 meV à 168 meV. Les publications précédentes avaient plutôt obtenu des résultats DFT allant de 49 meV à 68 meV, avec des approximations différentes pour $V^{\text{xc}}(r)$. On constate donc que la plage de valeurs couverte par la DFT pour ce couplage électron-phonon est grande (49 meV à 90 meV) et couvre la plage de valeurs expérimentales obtenues. Or, les articles précédents se contentent plutôt d'observer que l'absence de chevauchement entre les résultats théoriques et expérimentaux implique un désaccord. Cette étude permet donc de résoudre un problème ayant persisté dans la littérature depuis le début des années 1990.

Les conséquences de cette étude dépassent toutefois le seul cas du C_{60} . En effet, comme on l'a mentionné, les calculs DFT du couplage électron-phonon sont parfois comparés à l'expérience pour vérifier si ce dernier explique les propriétés supraconductrices du matériau étudié. Lorsque ce n'est pas le cas, on classe le supraconducteur comme étant non conventionnel. L'intérêt technologique de ce type de supraconducteur combiné à notre incompréhension actuelle de leur fonctionnement génère de grands efforts de recherche consacrés à ces derniers. Dans un tel contexte, il peut être fortement nuisible de conclure erronément à la nature non conventionnelle d'un supraconducteur sur la base de calculs DFT dont on surestime la précision. En quantifiant cette précision, cette étude permettra de revisiter les conclusions précédemment tirées de tels calculs et d'éliminer certaines erreurs brouillant les pistes dans l'étude des supraconducteurs non conventionnels.

L'étude du chapitre 3 n'est toutefois pas suffisante pour permettre de réconcilier de façon probante les données théoriques et expérimentales concernant le couplage électron-phonon. En effet, elle infirme certains désaccords en révélant la grande marge d'erreur des calculs DFT, mais celle-ci est maintenant trop grande pour conclure à des accords quantitatifs. Pour obtenir de tels accords, il devient nécessaire de recourir à des théories plus précises que la DFT pour le calcul des énergies propres d'un système. La méthode G_0W_0 s'avère être une méthode ~ 10 fois plus précise pour ces calculs, mais celle-ci est traditionnellement limitée à des systèmes comportant une dizaine d'électrons. Certaines avenues pour permettre son application à de plus grands systèmes avaient toutefois déjà été explorées au

moment d’entamer la recherche présentée au chapitre 4. La seule parmi celles-ci qui soit assez performante pour permettre de traiter le C_{60} consiste à utiliser des fonctions de base localisées plutôt que des ondes planes pour représenter les états propres. Une collaboration avec le groupe développant cette version de la G_0W_0 (groupe de Xavier Blase, Institut Néel, Université Joseph Fourier) a donc permis d’obtenir des valeurs plus précises pour le couplage électron-phonon, tel que décrit au chapitre 4. La valeur la plus précise obtenue est de 93 meV pour le couplage électron-phonon entre les premiers états électroniques inoccupés et les phonons de symétrie H_g dans le C_{60} . Ce résultat présente un accord quantitatif probant avec les expériences les plus récentes [96, 117], qui vont de 96 meV à 97 meV. Cette étude permet donc de conclure que la G_0W_0 est une méthode appropriée pour l’étude du couplage électron-phonon dans les supraconducteurs, en contraste avec la DFT.

Dans cette optique, il devient fortement intéressant d’appliquer la méthode G_0W_0 à l’étude des supraconducteurs au-delà du C_{60} . Toutefois, l’implémentation G_0W_0 du groupe de Xavier Blase repose sur l’utilisation de bases localisées et s’applique donc difficilement aux matériaux cristallins. Les bases d’ondes planes sont plus appropriées pour ce genre de calcul, mais les implémentations G_0W_0 les utilisant simulent difficilement plus de quelques dizaines d’électrons. C’est pourquoi le chapitre 5 explore différentes voies pour accélérer ces calculs. L’implémentation G_0W_0 créée dans le cadre de cette thèse et intégrant ces idées est également présentée dans ce chapitre.

Le premier goulot d’étranglement des calculs G_0W_0 utilisant des ondes planes provient de la nécessité de calculer un grand nombre d’états propres DFT pour pouvoir exécuter les sommations présentes aux équations 5.1 et 5.6. Leur conversion en équations linéaires avait préalablement été explorée dans la littérature [132, 133] avec un succès substantiel et a donc été intégrée dans notre implémentation G_0W_0 . Le deuxième goulot d’étranglement provient de l’inversion de la matrice diélectrique exprimée dans une base d’ondes planes. Celle-ci est nécessaire pour passer de l’équation 5.3 à l’équation 5.6 au cours du calcul G_0W_0 . Un seul moyen a été exploré dans la littérature pour éviter cette inversion, sans succès du point de vue

de la performance [132]. Les solutions alternatives n'éliminent pas l'inversion, mais visent plutôt la réduction de la taille de la base dans laquelle la matrice diélectrique est exprimée. En effet, la vaste majorité des valeurs propres de la matrice diélectrique sont proches de l'unité et ne contribuent pas au résultat final. Il est donc possible de limiter l'espace dans lequel on exprime la matrice diélectrique à celui où ses valeurs propres sont significativement plus grandes que l'unité sans affecter la précision du calcul. Les manières explorées précédemment dans la littérature pour accomplir ceci consistent à déterminer les vecteurs propres de la matrice diélectrique à $t = 0$ [133] ou $\omega = 0$ [134]. Par la suite, seuls ceux dont la valeur propre dévie suffisamment de l'unité sont utilisés pour former la base dans laquelle la matrice diélectrique est inversée. La réduction de la taille de la matrice est substantielle, soit environ un ordre de grandeur, ce qui réduit la taille de l'inversion de trois ordres de grandeur et élimine ce goulot. Ce dernier est alors remplacé par le coût de la construction de la base, qui demeure toutefois beaucoup plus faible que l'inversion originale. Sous sa forme la plus efficace, cette construction requiert l'application de la matrice diélectrique sur un vecteur quelques dizaines de fois par vecteur propre obtenu [134]. Dans la sous-section 5.2.4, nous explorons une alternative où une base très similaire est obtenue, mais où la matrice diélectrique est appliquée une seule fois par vecteur propre. Ces applications étant dominantes dans le temps de calcul, le gain de vitesse obtenu est substantiel.

Nous explorons également des stratégies pour diminuer le coût de l'intégration sur ω dans l'équation 5.6. En effet, chaque fréquence où l'intégrand est calculé explicitement dans l'intégration numérique requiert la construction de la matrice diélectrique à cette fréquence. Or, cette construction domine le temps de calcul dans notre implémentation. Nous développons donc une stratégie permettant de réduire la taille de l'intégrale sans introduire d'approximation dans le calcul à la sous-sous-section 5.2.3.2. Plus précisément, nous soustrayons et ajoutons à l'intégrand une fonction de ω intégrable analytiquement, puis intégrons numériquement la différence entre l'intégrand et cette fonction. La réduction résultante de la taille de l'intégrand permet de diminuer le nombre de fréquences où ce dernier doit être

calculé par un facteur ~ 3 . Nous développons également une approche où l'information obtenue lors de la construction de la base optimisée pour la matrice diélectrique est réutilisée pour calculer presque gratuitement la matrice diélectrique à toutes les fréquences souhaitées. Cette stratégie permet de réduire le poids numérique de l'intégration sur ω à un niveau seulement atteint par les approximations du *plasmon-pole* [16, 137–140]. Or ces dernières requièrent l'introduction d'approximations supplémentaires dans le problème G_0W_0 , ce qui n'est pas le cas dans le présent travail.

L'implémentation finale obtenue, telle que présentée au chapitre 5, est au moins 500 fois plus rapide que l'implémentation traditionnelle (utilisant ondes planes), tel que discuté à la sous-section 5.2.8 et à la section 5.3. Il est à noter que ce gain de performance est réalisé en conservant la pleine précision de la méthode G_0W_0 , sans introduire d'approximation non contrôlée du type *plasmon-pole* ou limiter le type de système pouvant être étudié, comme c'est le cas avec l'utilisation de bases localisées. Cette combinaison de performance et de précision permettra l'étude de systèmes complexes où la précision de la DFT est insuffisante. On pense évidemment au couplage électron-phonon dans les supraconducteurs, tel qu'étudié aux chapitres 3 et 4. Toutefois, l'application de cette implémentation aux systèmes cristallins requerra des étapes supplémentaires de développement, cette dernière étant conçue pour les systèmes isolés.

D'autres applications pour cette implémentation incluent l'étude de systèmes où les états électronique d'intérêt ne sont pas centrés sur les atomes et doivent être connus avec précision. On pense en particulier aux mélanges de polymère et de C_{60} typiquement utilisés pour faire des cellules solaires organiques. En effet, les états propres localisés près des jonctions entre ces matériaux sont déterminants pour la compréhension de l'efficacité de ces dispositifs. Or, la DFT n'est pas assez précise pour décrire correctement ces derniers et les bases localisées se prêtent mal à la description d'états situés dans le vide entre les atomes, dans la jonction entre les deux matériaux. La présente implémentation offrirait donc une précision clef dans l'étude de ce problème critique pour l'amélioration de ce type de cellule solaire.

Toutefois, cette étude requerrait également la description des excitations à deux corps dans ces systèmes, puisqu'elles sont responsables de la conversion de l'énergie solaire en électricité. Or, cette description requiert d'aller au-delà du formalisme G_0W_0 et d'inclure celui de la Bethe-Salpeter [102] dans notre implémentation, ce qui implique du développement supplémentaire.

Dans l'immédiat, il serait intéressant d'utiliser notre implémentation pour raffiner la sélection des polymères prometteurs en photovoltaïque organique. En effet, les calculs faits en DFT ne permettent pas d'être très sélectif, dû à la précision limitée de cette dernière pour le calcul des énergies propres. Le raffinement des résultats obtenus en DFT grâce à la présente implémentation permettrait une sélection plus serrée des candidats, ce qui rentabiliserait plus les efforts de synthèse.

Cette dernière application n'est qu'un exemple particulier des contributions que notre implémentation pourrait apporter au développement technologique. En effet, élargissant la gamme de systèmes traitable avec la G_0W_0 , cette implémentation permettra de raffiner notre compréhension de la matière condensée et améliorera nos capacités à concevoir de nouveaux matériaux. Ces gains permettent d'envisager de nombreux progrès en physique des matériaux et ses applications technologiques.

BIBLIOGRAPHY

- [1] P. L. Taylor and O. Heinonen, *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 2002).
- [2] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89 (2008), doi: 10.1017/S0305004100011919.
- [3] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”, *Zeitschrift für Physik* **61**, 126 (1930), doi: 10.1007/BF01340294.
- [4] R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004).
- [5] T. Koopmans, “Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms”, *Physica* **1**, 104 (1934), doi: 10.1016/S0031-8914(34)90011-2.
- [6] S. Fraga, K. M. S. Saxena, and B. W. N. Lo, “Hartree-fock values of energies, interaction constants, and atomic properties for the groundstates of the negative ions, neutral atoms, and first four positive ions from helium to krypton”, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **3**, 323 (1971), doi: 10.1016/S0092-640X(71)80015-3.
- [7] A. Mauger and M. Lannoo, “New method for calculating Hartree-Fock energy-band structures in solids using a linear combination of atomic orbitals basis: Application to diamond”, *Physical Review B* **15**, 2324 (1977), doi: 10.1103/PhysRevB.15.2324.
- [8] R. A. Roberts and W. C. Walker, “Optical study of the electronic structure of diamond”, *Physical Review* **161**, 730 (1967), doi: 10.1103/PhysRev.161.730.

- [9] S. Logothetidis, J. Petalas, H. Polatoglou, and D. Fuchs, “Origin and temperature dependence of the first direct gap of diamond”, *Physical Review B* **46**, 4483 (1992), doi: 10.1103/PhysRevB.46.4483.
- [10] J. Slater, “Note on Hartree’s Method”, *Physical Review* **35**, 210 (1930), doi: 10.1103/PhysRev.35.210.2.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Physical Review* **140**, A1133 (1965), doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev* **136**, B864 (1964), doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [13] J. F. Janak, “Proof that $\partial E/\partial n_i = \varepsilon$ in density-functional theory”, *Physical Review B* **18**, 7165 (1978), doi: 10.1103/PhysRevB.18.7165.
- [14] A. Svane, “Hartree-Fock band-structure calculations with the linear muffin-tin-orbital method: Application to C, Si, Ge, and α -Sn”, *Physical Review B* **35**, 5496 (1987), doi: 10.1103/PhysRevB.35.5496.
- [15] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2004).
- [16] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, “Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies”, *Physical Review B* **34**, 5390 (1986), doi: 10.1103/PhysRevB.34.5390.
- [17] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, “First-principles theory of quasiparticles: Calculation of band gaps in semiconductors and insulators”, *Physical Review Letters* **55**, 1418 (1985), doi: 10.1103/PhysRevLett.55.1418.
- [18] N. D. M. Hine, P. D. Haynes, A. A. Mostofi, and M. C. Payne, “Linear-scaling density-functional simulations of charged point defects in Al_2O_3 using hierarchical sparse matrix algebra”, *The Journal of Chemical Physics* **133**, 114111 (2010), doi: 10.1063/1.3492379.

- [19] N. D. M. Hine, P. D. Haynes, A. A. Mostofi, C.-K. Skylaris, and M. C. Payne, “Linear-scaling density-functional theory with tens of thousands of atoms: Expanding the scope and scale of calculations with ONETEP”, *Computer Physics Communications* **180**, 1041 (2009), doi: 10.1016/j.cpc.2008.12.023.
- [20] X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade, J. M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, *et al.*, “ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties”, *Computer Physics Communications* **180**, 2582 (2009), doi: 10.1016/j.cpc.2009.07.007.
- [21] C.-K. Skylaris, P. D. Haynes, A. A. Mostofi, and M. C. Payne, “Introducing ONETEP: Linear-scaling density functional simulations on parallel computers”, *Journal Of Chemical Physics* **122**, 084119 (2005), doi: 10.1063/1.1839852.
- [22] J. L. Janssen, J. Beaudin, N. D. M. Hine, P. D. Haynes, and M. Côté, “Bromophenyl functionalization of carbon nanotubes: an ab initio study”, *Nanotechnology* **24**, 375702 (2013), doi: 10.1088/0957-4484/24/37/375702.
- [23] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, *Nature* **363**, 605 (1993), doi: 10.1038/363605a0.
- [24] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature* **363**, 603 (1993), doi: 10.1038/363603a0.
- [25] K. Bradley, J.-C. P. Gabriel, and G. Gruner, “Flexible nanotube electronics”, *Nano Letters* **3**, 1353 (2003), doi: 10.1021/nl0344864.
- [26] Y.-C. Tseng, P. Xuan, A. Javey, R. Malloy, Q. Wang, J. Bokor, and H. Dai, “Monolithic Integration of Carbon Nanotube Devices with Silicon MOS Technology”, *Nano Letters* **4**, 123 (2004), doi: 10.1021/nl0349707.
- [27] A. Javey, J. Guo, D. B. Farmer, Q. Wang, E. Yenilmez, R. G. Gordon, M. Lundstrom, and H. Dai, “Self-Aligned Ballistic Molecular Transistors

- and Electrically Parallel Nanotube Arrays”, *Nano Letters* **4**, 1319 (2004), doi: 10.1021/nl049222b.
- [28] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, “Ballistic Carbon Nanotube Field-Effect Transistors”, *Nature* **424**, 654 (2003), doi: 10.1038/nature01797.
- [29] J. Tersoff and R. S. Ruoff, “Structural Properties of a Carbon-Nanotube Crystal”, *Physical Review Letters* **73**, 676 (1994), doi: 10.1103/PhysRevLett.73.676.
- [30] L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. S. Lee, “Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential”, *Physical Review B* **62**, 13104 (2000), doi: 10.1103/PhysRevB.62.13104.
- [31] C. A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Gutierrez, L. Pan, E. C. Dickey, and P. C. Eklund, “Debundling and Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes in Amide Solvents”, *Journal Of The American Chemical Society* **126**, 6095 (2004), doi: 10.1021/ja039588a.
- [32] D. A. Britz and A. N. Khlobystov, “Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes”, *Chemical Society Reviews* **35**, 637 (2006), doi: 10.1039/B507451G.
- [33] J. L. Bahr and J. M. Tour, “Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds”, *Chemistry of Materials* **13**, 3823 (2001), doi: 10.1021/cm0109903.
- [34] J. Cabana, M. Paillet, and R. Martel, “Directed Assembly of SWNTs by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors”, *Langmuir* **26**, 607 (2010), doi: 10.1021/la902194g.
- [35] J. Cabana and R. Martel, “Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors”, *Journal Of The American Chemical Society* **129**, 2244 (2007), doi: 10.1021/ja068320r.

- [36] G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, J.-P. Bourgoïn, and P. Chenevier, “Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences”, *Chemistry-A European Journal* **15**, 2101 (2009), doi: 10.1002/chem.200801801.
- [37] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, and J. M. Tour, “Diazonium-Based Functionalization of Carbon Nanotubes: XPS and GC-MS Analysis and Mechanistic Implications”, *Synlett* **1**, 155 (2004), doi: 10.1055/s-2003-44983.
- [38] E. R. Margine, M. L. Bocquet, and X. Blase, “Thermal stability of graphene and nanotube covalent functionalization”, *Nano Letters* **8**, 3315 (2008), doi: 10.1021/nl801718f.
- [39] J.-x. Zhao and Y.-h. Ding, “Chemical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) by Aryl Groups: A Density Functional Theory Study”, *Journal Of Physical Chemistry C* **112**, 13141 (2008), doi: 10.1021/jp8030607.
- [40] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, and R. E. Smalley, “Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization”, *Science* **301**, 1519 (2003), doi: 10.1126/science.1087691.
- [41] L. An, Q. Fu, C. Lu, and J. Liu, “A Simple Chemical Route To Selectively Eliminate Metallic Carbon Nanotubes in Nanotube Network Devices”, *Journal Of The American Chemical Society* **126**, 10520 (2004), doi: 10.1021/ja046482m.
- [42] N. Miyaoura, K. Yamada, and A. Suzuki, “A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides”, *Tetrahedron Letters* **20**, 3437 (1979), doi: 10.1016/S0040-4039(01)95429-2.

- [43] N. Miyaura and A. Suzuki, “Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866 (1979), doi: 10.1039/C39790000866.
- [44] S. Mahouche Chergui, A. Ledebt, F. Mammeri, F. Herbst, B. Carbonnier, H. Ben Romdhane, M. Delamar, and M. M. Chehimi, “Hairy Carbon Nanotube@Nano-Pd Heterostructures: Design, Characterization, and Application in Suzuki C-C Coupling Reaction”, *Langmuir* **26**, 16115 (2010), doi: 10.1021/la102801d.
- [45] X. Blase, L. Benedict, E. Shirley, and S. Louie, “Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes”, *Physical Review Letters* **72**, 1878 (1994), doi: 10.1103/PhysRevLett.72.1878.
- [46] C.-K. Skylaris, A. A. Mostofi, P. D. Haynes, O. Dieguez, and M. C. Payne, “Nonorthogonal generalized Wannier function pseudopotential plane-wave method”, *Physical Review B* **66**, 035119 (2002), doi: 10.1103/PhysRevB.66.035119.
- [47] N. D. M. Hine, J. Dziedzic, P. D. Haynes, and C.-K. Skylaris, “Electrostatic interactions in finite systems treated with periodic boundary conditions: Application to linear-scaling density functional theory”, *The Journal of Chemical Physics* **135**, 204103 (2011), doi: 10.1063/1.3662863.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996), doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [49] N. D. M. Hine, M. Robinson, P. D. Haynes, C.-K. Skylaris, M. C. Payne, and A. A. Mostofi, “Accurate ionic forces and geometry optimization in linear-scaling density-functional theory with local orbitals”, *Physical Review B* **83**, 195102 (2011), doi: 10.1103/PhysRevB.83.195102.

- [50] P. D. Haynes, C.-K. Skylaris, A. A. Mostofi, and M. C. Payne, "Elimination of basis set superposition error in linear-scaling density-functional calculations with local orbitals optimised in situ", *Chemical Physics Letters* **422**, 345 (2006), doi: 10.1016/j.cplett.2006.02.086.
- [51] Y.-S. Lee, M. B. Nardelli, and N. Marzari, "Band structure and quantum conductance of nanostructures from maximally localized wannier functions: The case of functionalized carbon nanotubes", *Physical Review Letters* **95**, 076804 (2005), doi: 10.1103/PhysRevLett.95.076804.
- [52] M. L. Usrey, E. S. Lippmann, and M. S. Strano, "Evidence for a Two-Step Mechanism in Electronically Selective Single-Walled Carbon Nanotube Reactions", *Journal Of The American Chemical Society* **127**, 16129 (2005), doi: 10.1021/ja0537530.
- [53] C. Fantini, M. L. Usrey, and M. S. Strano, "Investigation of electronic and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes functionalized with diazonium salts", *Journal Of Physical Chemistry C* **111**, 17941 (2007), doi: 10.1021/jp071841w.
- [54] C. D. Doyle, J.-D. R. Rocha, R. B. Weisman, and J. M. Tour, "Structure-Dependent Reactivity of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes with Benzenediazonium Salts", *Journal Of The American Chemical Society* **130**, 6795 (2008), doi: 10.1021/ja800198t.
- [55] K. Seo, K. A. Park, C. Kim, S. Han, B. Kim, and Y. H. Lee, "Chirality- and diameter-dependent reactivity of NO₂ on carbon nanotube walls", *Journal Of The American Chemical Society* **127**, 15724 (2005), doi: 10.1021/ja052556y.
- [56] H. F. Bettinger, "Addition of carbenes to the sidewalls of single-walled carbon nanotubes", *Chemistry-A European Journal* **12**, 4372 (2006), doi: 10.1002/chem.200501217.

- [57] D. Jiang, B. G. Sumpter, and S. Dai, “How Do Aryl Groups Attach to a Graphene Sheet?” *Journal Of Physical Chemistry B* **110**, 23628 (2006), doi: 10.1021/jp065980.
- [58] M. Pudlak and R. Pincak, “Electronic properties of double-layer carbon nanotubes”, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **67**, 565 (2009), doi: 10.1140/epjb/e2009-00058-x.
- [59] B. Liu, H. Jiang, A. V. Krasheninnikov, A. G. Nasibulin, W. Ren, C. Liu, E. I. Kauppinen, and H.-M. Cheng, “Chirality-Dependent Reactivity of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Small* **9**, 1379 (2013), doi: 10.1002/sml.201202761.
- [60] N. Bérubé, V. Gosselin, J. Gaudreau, and M. Côté, “Designing Polymers for Photovoltaic Applications Using ab Initio Calculations”, *Journal Of Physical Chemistry C* **117**, 7964 (2013), doi: 10.1021/jp309800f.
- [61] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, “Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system”, *Nature* **363**, 56 (1993), doi: 10.1038/363056a0.
- [62] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, “Superconductivity at 39K in magnesium diboride”, *Nature* **410**, 63 (2001), doi: 10.1038/35065039.
- [63] G. Dumont, P. Boulanger, M. Côté, and M. Ernzerhof, “Peierls instability in carbon nanotubes: A first-principles study”, *Physical Review B* **82**, 035419 (2010), doi: 10.1103/PhysRevB.82.035419.
- [64] J. Laflamme Janssen, M. Cote, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Electron-phonon coupling in C-60 using hybrid functionals”, *Physical Review B* **81**, 073106 (2010), doi: 10.1103/PhysRevB.81.073106.

- [65] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, “Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60} ”, *Nature* **350**, 600 (1991), doi: 10.1038/350600a0.
- [66] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky, and K. Prassides, “Bulk superconductivity at 38K in a molecular system”, *Nature Materials* **7**, 367 (2008), doi: 10.1038/nmat2179.
- [67] S. Saito, K. Umemoto, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Energetics and structural stability of Cs_3C_{60} ”, *Solid State Communications* **130**, 335 (2004), doi: 10.1016/j.ssc.2004.02.011.
- [68] O. Gunnarsson, H. Handschuh, P. S. Bechthold, B. Kessler, G. Ganteför, and W. Eberhardt, “Photoemission Spectra of C_{60}^- : Electron-Phonon Coupling, Jahn-Teller Effect, and Superconductivity in the Fullerides”, *Physical Review Letters* **74**, 1875 (1995), doi: 10.1103/PhysRevLett.74.1875.
- [69] J. Winter and H. Kuzmany, “Landau damping and lifting of vibrational degeneracy in metallic potassium fulleride”, *Physical Review B* **53**, 655 (1996), doi: 10.1103/PhysRevB.53.655.
- [70] V. L. Aksenov and V. V. Kabanov, “Electron-Phonon Interaction and Raman Linewidth in Superconducting Fullerides”, *Physical Review B* **57**, 608 (1998), doi: 10.1103/PhysRevB.57.608.
- [71] C. M. Varma, J. Zaanen, and K. Raghavachari, “Superconductivity in the fullerenes”, *Science* **254**, 989 (1991), doi: 10.1126/science.254.5034.989.
- [72] M. Schluter, M. Lannoo, M. Needels, G. A. Baraff, and D. Tomanek, “Electron-phonon coupling and superconductivity in alkali-intercalated C_{60} solid”, *Physical Review Letters* **68**, 526 (1992), doi: 10.1103/PhysRevLett.68.526.

- [73] V. P. Antropov, O. Gunnarsson, and A. I. Liechtenstein, “Phonons, electron-phonon, and electron-plasmon coupling in C_{60} compounds”, *Physical Review B* **48**, 7651 (1993), doi: 10.1103/PhysRevB.48.7651.
- [74] J. C. R. Faulhaber, D. Y. K. Ko, and P. R. Briddon, “Vibronic coupling in C_{60} and C_{60}^{3-} ”, *Physical Review B* **48**, 661 (1993), doi: 10.1103/PhysRevB.48.661.
- [75] N. Manini, A. Dal Corso, M. Fabrizio, and E. Tosatti, “Electron-vibration coupling constants in positively charged fullerene”, *Philosophical Magazine B-Physics Of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical And Magnetic Properties* **81**, 793 (2001), doi: 10.1080/13642810110062663.
- [76] N. Breda, R. Broglia, G. Colo, H. Roman, F. Alasia, G. Onida, V. Ponomarev, and E. Vigezzi, “Electron-phonon coupling in charged buckminsterfullerene”, *Chemical Physics Letters* **286**, 350 (1998), doi: 10.1016/S0009-2614(98)00131-6.
- [77] M. Saito, “Electron-phonon coupling of electron-or hole-injected C_{60} ”, *Physical Review B* **65**, 220508 (2002), doi: 10.1103/PhysRevB.65.220508.
- [78] S. Suhai, “Electron correlation and dimerization in trans-polyacetylene: Many-body perturbation theory versus density-functional methods”, *Physical Review B* **51**, 16553 (1995), doi: 10.1103/PhysRevB.51.16553.
- [79] G. König and G. Stollhoff, “Why polyacetylene dimerizes: results of ab initio computations”, *Physical Review Letters* **65**, 1239 (1990), doi: 10.1103/PhysRevLett.65.1239.
- [80] D. Jacquemin, E. Perpete, I. Ciofini, and C. Adamo, “Assessment of recently for the evaluation of the developed density functional approaches bond length alternation in polyacetylene”, *Chemical Physics Letters* **405**, 376 (2005), doi: 10.1016/j.cplett.2005.02.037.
- [81] A. Gorling and M. Levy, “Hybrid schemes combining the Hartree-Fock method and density-functional theory: Underlying formalism and properties

- of correlation functionals”, *Journal Of Chemical Physics* **106**, 2675 (1997), doi: 10.1063/1.473369.
- [82] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648 (1993), doi: 10.1063/1.464913.
- [83] K. E. Riley, B. T. Op’t Holt, and K. M. Merz, “Critical assessment of the performance of density functional methods for several atomic and molecular properties”, *Journal Of Chemical Theory And Computation* **3**, 407 (2007), doi: 10.1021/ct600185a.
- [84] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations”, *The Journal of Chemical Physics* **105**, 9982 (1996), doi: 10.1063/1.472933.
- [85] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, *et al.*, *Gaussian 03, Revision C.02* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004).
- [86] M. L. Cohen, “Pseudopotentials and total energy calculations”, *Physica Scripta* **1982**, 5 (1982), doi: 10.1088/0031-8949/1982/T1/001.
- [87] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, *et al.*, “First-principles computation of material properties: the ABINIT software project”, *Computational Materials Science* **25**, 478 (2002), doi: 10.1016/S0927-0256(02)00325-7.
- [88] M. Verstraete, “First-principles computation of the electronic and dynamical properties of solids and nanostructures with ABINIT”, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **20**, 064212 (2008), doi: 10.1088/0953-8984/20/6/064212.
- [89] F. Leclercq, P. Damay, M. Foukani, P. Chieux, M. C. Bellissent-Funel, A. Rasat, and C. Fabre, “Precise determination of the molecular geometry in

- fullerene C_{60} powder: A study of the structure factor by neutron scattering in a large momentum-transfer range”, *Physical Review B* **48**, 2748 (1993), doi: 10.1103/PhysRevB.48.2748.
- [90] K. M. Allen, W. I. F. David, J. M. Fox, R. M. Ibberson, and M. J. Rosseinsky, “Molecular Structure of the Fulleride Anions in Superconducting K_3C_{60} and Insulating K_6C_{60} Determined by Powder Neutron Diffraction”, *Chemistry of Materials* **7**, 764 (1995), doi: 10.1021/cm00052a023.
- [91] O. Gunnarsson, *Alkali-Doped Fullerenes*, Narrow-Band Solids with Unusual Properties (World Scientific Publishing Company, 2004).
- [92] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brown, and M. S. de Vries, “Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated C_{60} and C_{70} fullerene clusters”, *Chemical Physics Letters* **179**, 181 (1991), doi: 10.1016/0009-2614(91)90312-W.
- [93] P. B. Allen and B. Mitrović, “Theory of Superconducting Tc”, *Solid State Physics* **37**, 1 (1983), doi: 10.1016/S0081-1947(08)60665-7.
- [94] I. Spagnolatti, M. Bernasconi, and G. Benedek, “Electron-phonon interaction in the solid form of the smallest fullerene C_{20} ”, *Europhysics Letters* **59**, 572 (2002), doi: 10.1209/epl/i2002-00384-1.
- [95] M. Côté, J. C. Grossman, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Electron-Phonon Interactions in Solid C_{36} ”, *Physical Review Letters* **81**, 697 (1998), doi: 10.1103/PhysRevLett.81.697.
- [96] I. D. Hands, J. L. Dunn, C. A. Bates, M. J. Hope, S. R. Meech, and D. L. Andrews, “Vibronic interactions in the visible and near-infrared spectra of C_{60}^- anions”, *Physical Review B* **77**, 115445 (2008), doi: 10.1103/PhysRevB.77.115445.

- [97] P. B. Allen, “Effect of soft phonons on superconductivity: A re-evaluation and a positive case for Nb₃Sn”, *Solid State Communications* **14**, 937 (1974), doi: 10.1016/0038-1098(74)90397-4.
- [98] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz, and F. Mauri, “Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite”, *Physical Review B* **78**, 081406 (2008), doi: 10.1103/PhysRevB.78.081406.
- [99] L. Hedin, “New Method for Calculating the One-Particle Green’s Function with Application to the Electron-Gas Problem”, *Physical Review* **139**, 796 (1965), doi: 10.1103/PhysRev.139.A796.
- [100] L. Hedin and S. Lundqvist, “Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids”, *Solid State Physics* **23**, 1 (1970), doi: 10.1016/S0081-1947(08)60615-3.
- [101] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, “The GW method”, *Reports On Progress In Physics* **61**, 237 (1998), doi: 10.1088/0034-4885/61/3/002.
- [102] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, “Electronic excitations: density-functional versus many-body Green’s-function approaches”, *Reviews of Modern Physics* **74**, 601 (2002), doi: 10.1103/RevModPhys.74.601.
- [103] S. Langevin, *Calculs ab initio sur des polymères exotiques: utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de l’approximation GW*, Master’s thesis, Université de Montréal (2006).
- [104] M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. Faleev, “Quasiparticle Self-Consistent GW Theory”, *Physical Review Letters* **96**, 226402 (2006), doi: 10.1103/PhysRevLett.96.226402.
- [105] X. Blase, C. Attaccalite, and V. Olevano, “First-principles GW calculations for fullerenes, porphyrins, phtalocyanine, and other molecules of interest for

- organic photovoltaic applications”, *Physical Review B* **83**, 115103 (2011), doi: 10.1103/PhysRevB.83.115103.
- [106] C. Faber, J. L. Janssen, M. Côté, E. Runge, and X. Blase, “Electron-phonon coupling in the C_{60} fullerene within the many-body GW approach”, *Physical Review B* **84**, 155104 (2011), doi: 10.1103/PhysRevB.84.155104.
- [107] P. Gosar and S.-i. Choi, “Linear-Response Theory of the Electron Mobility in Molecular Crystals”, *Physical Review* **150**, 529 (1966), doi: 10.1103/PhysRev.150.529.
- [108] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, “Charge Transport in Organic Semiconductors”, *Chemical Reviews* **107**, 926 (2007), doi: 10.1021/cr050140x.
- [109] S. Fratini and S. Ciuchi, “Bandlike Motion and Mobility Saturation in Organic Molecular Semiconductors”, *Physical Review Letters* **103**, 266601 (2009), doi: 10.1103/PhysRevLett.103.266601.
- [110] F. Ortmann, F. Bechstedt, and K. Hannewald, “Theory of charge transport in organic crystals: Beyond Holstein’s small-polaron model”, *Physical Review B* **79**, 235206 (2009), doi: 10.1103/PhysRevB.79.235206.
- [111] H. Tamura, J. Ramon, E. Bittner, and I. Burghardt, “Phonon-Driven Ultrafast Exciton Dissociation at Donor-Acceptor Polymer Heterojunctions”, *Physical Review Letters* **100**, 107402 (2008), doi: 10.1103/PhysRevLett.100.107402.
- [112] O. Gunnarsson, “Superconductivity in fullerenes”, *Reviews of Modern Physics* **69**, 575 (1997), doi: 10.1103/RevModPhys.69.575.
- [113] R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, *et al.*, “Superconductivity in alkali-metal-doped picene”, *Nature* **464**, 76 (2010), doi: 10.1038/nature08859.

- [114] M. Capone, M. Fabrizio, C. Castellani, and E. Tosatti, “Strongly correlated superconductivity”, *Science* **296**, 2364 (2002), doi: 10.1126/science.1071122.
- [115] I. Mazin, S. Rashkeev, V. Antropov, O. Jepsen, and A. Liechtenstein, “Quantitative theory of superconductivity in doped C60”, *Physical Review B* **45**, 5114 (1992), doi: 10.1103/PhysRevB.45.5114.
- [116] V. de Coulon, J. Martins, and F. Reuse, “Electronic structure of neutral and charged C60 clusters”, *Physical Review B* **45**, 13671 (1992), doi: 10.1103/PhysRevB.45.13671.
- [117] N. Iwahara, T. Sato, K. Tanaka, and L. F. Chibotaru, “Vibronic coupling in C-60(-) anion revisited: Derivations from photoelectron spectra and DFT calculations”, *Physical Review B* **82**, 245409 (2010), doi: 10.1103/PhysRevB.82.245409.
- [118] X. Wang, H. Woo, and L. Wang, “Vibrational cooling in a cold ion trap: Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of cold C-60(-) anions”, *Journal Of Chemical Physics* **123**, 051106 (2005), doi: 10.1063/1.1998787.
- [119] M. K. Shukla and J. Leszczynski, “A density functional theory study on the effect of shape and size on the ionization potential and electron affinity of different carbon nanostructures”, *Chemical Physics Letters* **428**, 317 (2006), doi: 10.1016/j.cplett.2006.06.108.
- [120] Z. Zhang, P. Han, X. Liu, J. Zhao, H. Jia, F. Zeng, and B. Xu, “First Principle Calculations of the Electronic Properties of the Fullerene Derivative as an Electron Acceptor in Organic Solar Cells”, *Journal Of Physical Chemistry C* **112**, 19158 (2008), doi: 10.1021/jp8089825.
- [121] National Institute of Standards, “NIST Chemistry WebBook”, NIST Standard Reference Database 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (2013).

- [122] G. Strinati, H. Mattausch, and W. Hanke, “Dynamical aspects of correlation corrections in a covalent crystal”, *Physical Review B* **25**, 2867 (1982), doi: 10.1103/PhysRevB.25.2867.
- [123] R. Godby, M. Schluter, and L. Sham, “Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors”, *Physical Review B* **37**, 10159 (1988), doi: 10.1103/PhysRevB.37.10159.
- [124] W. Aulbur, L. Jonsson, and J. Wilkins, “Quasiparticle calculations in solids”, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, Vol. 54 **54**, 1 (2000), doi: 10.1016/S0081-1947(08)60248-9.
- [125] C. Rostgaard, K. W. Jacobsen, and K. S. Thygesen, “Fully self-consistent GW calculations for molecules”, *Physical Review B* **81**, 085103 (2010), doi: 10.1103/PhysRevB.81.085103.
- [126] X. Blase and P. Ordejón, “Dynamical screening and absorption within a strictly localized basis implementation of time-dependent LDA: From small clusters and molecules to aza-fullerenes”, *Physical Review B* **69**, 085111 (2004), doi: 10.1103/PhysRevB.69.085111.
- [127] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **14**, 2745 (2002), doi: 10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [128] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, *Physical Review B* **43**, 1993 (1991), doi: 10.1103/PhysRevB.43.1993.
- [129] M. S. Kaczmarek, Y. Ma, and M. Rohlfing, “Diabatic states of a photoexcited retinal chromophore from ab initio many-body perturbation theory”, *Physical Review B* **81**, 115433 (2010), doi: 10.1103/PhysRevB.81.115433.

- [130] D. Foerster, P. Koval, and D. Sánchez-Portal, “An $O(N^3)$ implementation of Hedin’s GW approximation for molecules”, *The Journal of Chemical Physics* **135**, 074105 (2011), doi: 10.1063/1.3624731.
- [131] A. Grüneis, C. Attaccalite, A. Rubio, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Büchner, and T. Pichler, “Electronic structure and electron-phonon coupling of doped graphene layers in KC_8 ”, *Physical Review B* **79**, 205106 (2009), doi: 10.1103/PhysRevB.79.205106.
- [132] F. Giustino, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “GW method with the self-consistent Sternheimer equation”, *Physical Review B* **81**, 115105 (2010), doi: 10.1103/PhysRevB.81.115105.
- [133] P. Umari, G. Stenuit, and S. Baroni, “GW quasiparticle spectra from occupied states only”, *Physical Review B* **81**, 115104 (2010), doi: 10.1103/PhysRevB.81.115104.
- [134] T. A. Pham, H.-V. Nguyen, D. Rocca, and G. Galli, “GW calculations using the spectral decomposition of the dielectric matrix: Verification, validation, and comparison of methods”, *Physical Review B* **87**, 155148 (2013), doi: 10.1103/PhysRevB.87.155148.
- [135] P. Umari, G. Stenuit, and S. Baroni, “Optimal representation of the polarization propagator for large-scale GW calculations”, *Physical Review B* **79**, 201104 (2009), doi: 10.1103/PhysRevB.79.201104.
- [136] G. H. Golub and C. F. Van Loan, *Matrix Computations* (The Johns Hopkins University Press, 2012).
- [137] M. Giantomassi, M. Stankovski, R. Shaltaf, M. Gruning, F. Bruneval, P. Rinke, and G. M. Rignanese, “Electronic properties of interfaces and defects from many-body perturbation theory: Recent developments and applications”, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **248**, 275 (2011), doi: 10.1002/pssb.201046094.

- [138] R. W. Godby and R. J. Needs, “Metal-insulator transition in Kohn-Sham theory and quasiparticle theory”, *Physical Review Letters* **62**, 1169 (1989), doi: 10.1103/PhysRevLett.62.1169.
- [139] W. von der Linden and P. Horsch, “Precise quasiparticle energies and Hartree-Fock bands of semiconductors and insulators”, *Physical Review B* **37**, 8351 (1988), doi: 10.1103/PhysRevB.37.8351.
- [140] G. Engel and B. Farid, “Generalized plasmon-pole model and plasmon band structures of crystals”, *Physical Review B* **47**, 15931 (1993), doi: 10.1103/PhysRevB.47.15931.
- [141] M. Stankovski, G. Antonius, D. Waroquiers, A. Miglio, H. Dixit, K. Sankaran, M. Giantomassi, X. Gonze, M. Cote, and G. M. Rignanese, “ G^0W^0 band gap of ZnO: Effects of plasmon-pole models”, *Physical Review B* **84**, 241201 (2011), doi: 10.1103/PhysRevB.84.241201.
- [142] R. Shaltaf, G. M. Rignanese, X. Gonze, F. Giustino, and A. Pasquarello, “Band offsets at the Si/SiO₂ interface from many-body perturbation theory”, *Physical Review Letters* **100**, 186401 (2008), doi: 10.1103/PhysRevLett.100.186401.
- [143] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory”, *Brazilian Journal Of Physics* **36**, 1318 (2006), doi: 10.1590/S0103-97332006000700035.
- [144] B.-C. Shih, Y. Xue, P. Zhang, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Quasiparticle Band Gap of ZnO: High Accuracy from the Conventional G^0W^0 Approach”, *Physical Review Letters* **105**, 146401 (2010), doi: 10.1103/PhysRevLett.105.146401.
- [145] C. Friedrich, M. C. Müller, and S. Blügel, “Band convergence and linearization error correction of all-electron GW calculations: The extreme case of zinc oxide”, *Physical Review B* **83**, 081101 (2011), doi: 10.1103/PhysRevB.83.081101.

- [146] I. Tamblyn, P. Darancet, S. Y. Quek, S. A. Bonev, and J. B. Neaton, “Electronic energy level alignment at metal-molecule interfaces with a GW approach”, *Physical Review B* **84**, 201402 (2011), doi: 10.1103/PhysRevB.84.201402.
- [147] G. Samsonidze, M. Jain, J. Deslippe, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Simple Approximate Physical Orbitals for GW Quasiparticle Calculations”, *Physical Review Letters* **107**, 186404 (2011), doi: 10.1103/PhysRevLett.107.186404.
- [148] F. Bruneval and X. Gonze, “Accurate GW self-energies in a plane-wave basis using only a few empty states: Towards large systems”, *Physical Review B* **78**, 085125 (2008), doi: 10.1103/PhysRevB.78.085125.
- [149] J. A. Berger, L. Reining, and F. Sottile, “Ab initio calculations of electronic excitations: Collapsing spectral sums”, *Physical Review B* **82**, 041103 (2010), doi: 10.1103/PhysRevB.82.041103.
- [150] H. F. Wilson, D. Lu, F. Gygi, and G. Galli, “Iterative calculations of dielectric eigenvalue spectra”, *Physical Review B* **79**, 245106 (2009), doi: 10.1103/PhysRevB.79.245106.
- [151] B. I. Lundqvist, “Single-particle spectrum of the degenerate electron gas”, *European Physical Journal B* **7**, 117 (1968), doi: 10.1007/BF02422898.
- [152] V. I. Anisimov, *Strong coulomb correlations in electronic structure calculations*, *Advances in condensed matter science*, Vol. 1 (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 2000).
- [153] M. M. Rieger, L. Steinbeck, I. D. White, H. N. Rojas, and R. W. Godby, “The GW space-time method for the self-energy of large systems”, *Computer Physics Communications* **117**, 211 (1999), doi: 10.1016/S0010-4655(98)00174-X.

- [154] R. W. Freund and N. M. Nachtigal, “Software for simplified lanczos and QMR algorithms”, *Applied Numerical Mathematics* **19**, 319 (1995), doi: 10.1016/0168-9274(95)00089-5.
- [155] J. Spencer and A. Alavi, “Efficient calculation of the exact exchange energy in periodic systems using a truncated Coulomb potential”, *Physical Review B* **77**, 193110 (2008), doi: 10.1103/PhysRevB.77.193110.
- [156] S. L. Adler, “Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids”, *Physical Review* **126**, 413 (1962), doi: 10.1103/PhysRev.126.413.
- [157] N. Wisser, “Dielectric Constant with Local Field Effects Included”, *Physical Review* **129**, 62 (1963), doi: 10.1103/PhysRev.129.62.
- [158] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. dal Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory”, *Reviews of Modern Physics* **73**, 515 (2001), doi: 10.1103/RevModPhys.73.515.
- [159] X. Gonze, “Adiabatic density-functional perturbation theory”, *Physical Review A* **52**, 1096 (1995), doi: 10.1103/PhysRevA.52.1096.
- [160] R. Sternheimer, “Electronic Polarizabilities of Ions from the Hartree-Fock Wave Functions”, *Physical Review* **96**, 951 (1954), doi: 10.1103/PhysRev.96.951.
- [161] Y. Saad, *Iterative Methods for Sparse Linear Systems* (SIAM, 2003).
- [162] C. C. Paige and M. A. Saunders, “Solution of sparse indefinite systems of linear equations”, *SIAM Journal on Numerical Analysis* **12**, 617 (1975), doi: 10.1137/0712047.
- [163] H.-V. Nguyen, T. A. Pham, D. Rocca, and G. Galli, “Improving accuracy and efficiency of calculations of photoemission spectra within the many-body perturbation theory”, *Physical Review B* **85**, 081101 (2012), doi: 10.1103/PhysRevB.85.081101.

- [164] National Institute of Standards, “Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase (Version 15b)”, NIST Standard Reference Database 101, <http://cccbdb.nist.gov> (2013).
- [165] National Center for Biotechnology Information, “PubChem Compound Database”, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (2013).
- [166] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, “Separable dual-space Gaussian pseudopotentials”, *Physical Review B* **54**, 1703 (1996), doi: 10.1103/PhysRevB.54.1703.
- [167] L. Genovese, A. Neelov, S. Goedecker, T. Deutsch, S. A. Ghasemi, A. Wiland, D. Caliste, O. Zilberberg, M. Rayson, A. Bergman, *et al.*, “Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudopotential calculations”, *The Journal of Chemical Physics* **129**, 014109 (2008), doi: 10.1063/1.2949547.
- [168] I. Daubechies, *Ten Lectures on Wavelets* (SIAM, 1992).
- [169] L. Genovese, T. Deutsch, A. Neelov, S. Goedecker, and G. Beylkin, “Efficient solution of Poisson’s equation with free boundary conditions”, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 074105 (2006), doi: 10.1063/1.2335442.
- [170] D. Rocca, R. Gebauer, Y. Saad, and S. Baroni, “Turbo charging time-dependent density-functional theory with Lanczos chains”, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 154105 (2008), doi: 10.1063/1.2899649.
- [171] B. Rousseau, J. Laflamme Janssen, and M. Côté, “To be published”, (2013).
- [172] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, “Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn”, *Physical Review B* **58**, 3641 (1998), doi: 10.1103/PhysRevB.58.3641.
- [173] The ABINIT project, “The ABINIT website”, <http://www.abinit.org/> (2013).

- [174] M. Rohlfing and S. Louie, “Excitonic Effects and the Optical Absorption Spectrum of Hydrogenated Si Clusters”, *Physical Review Letters* **80**, 3320 (1998), doi: 10.1103/PhysRevLett.80.3320.
- [175] J. Grossman, M. Rohlfing, L. Mitas, S. Louie, and M. Cohen, “High Accuracy Many-Body Computational Approaches for Excitations in Molecules”, *Physical Review Letters* **86**, 472 (2001), doi: 10.1103/PhysRevLett.86.472.
- [176] P. Hahn, W. Schmidt, and F. Bechstedt, “Molecular electronic excitations calculated from a solid-state approach: Methodology and numerics”, *Physical Review B* **72**, 245425 (2005), doi: 10.1103/PhysRevB.72.245425.
- [177] U. Itoh, “Vacuum ultraviolet absorption cross sections of SiH₄, GeH₄, Si₂H₆, and Si₃H₈”, *The Journal of Chemical Physics* **85**, 4867 (1986), doi: 10.1063/1.451721.
- [178] M. Krack, “Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals”, *Theoretical Chemistry Accounts* **114**, 145 (2005), doi: 10.1007/s00214-005-0655-y.
- [179] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, “Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation”, *The Journal of Chemical Physics* **106**, 1063 (1997), doi: 10.1063/1.473182.
- [180] A. dal Corso, S. Baroni, R. Resta, and S. de Gironcoli, “Ab initio calculation of phonon dispersions in II-VI semiconductors”, *Physical Review B* **47**, 3588 (1993), doi: 10.1103/PhysRevB.47.3588.
- [181] The Quantum Espresso project, “The Quantum Espresso website”, <http://www.quantum-espresso.org> (2013).
- [182] M. Tiago and J. Chelikowsky, “Optical excitations in organic molecules, clusters, and defects studied by first-principles Green’s function methods”, *Physical Review B* **73**, 205334 (2006), doi: 10.1103/PhysRevB.73.205334.