

Université de Montréal

**Calculs ab initio de structures électroniques et de leur dépendance en température
avec la méthode GW**

par
Gabriel Antonius

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

Décembre, 2014

© Gabriel Antonius, 2014.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Calculs ab initio de structures électroniques et de leur dépendance en température
avec la méthode GW**

présentée par:

Gabriel Antonius

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Richard Leonelli,	président-rapporteur
Michel Côté,	directeur de recherche
Sjoerd Roorda,	membre du jury
Claudio Attaccalite,	examineur externe
Matthias Ernzerhof,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: 19 décembre 2014

RÉSUMÉ

Cette thèse porte sur le calcul de structures électroniques dans les solides. À l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité, puis de la théorie des perturbations à N-corps, on cherche à calculer la structure de bandes des matériaux de façon aussi précise et efficace que possible.

Dans un premier temps, les développements théoriques ayant mené à la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), puis aux équations de Hedin sont présentés. On montre que l'approximation GW constitue une méthode pratique pour calculer la self-énergie, dont les résultats améliorent l'accord de la structure de bandes avec l'expérience par rapport aux calculs DFT. On analyse ensuite la performance des calculs GW dans différents oxydes transparents, soit le ZnO, le SnO₂ et le SiO₂. Une attention particulière est portée aux modèles de pôle de plasmon, qui permettent d'accélérer grandement les calculs GW en modélisant la matrice diélectrique inverse. Parmi les différents modèles de pôle de plasmon existants, celui de Godby et Needs s'avère être celui qui reproduit le plus fidèlement le calcul complet de la matrice diélectrique inverse dans les matériaux étudiés.

La seconde partie de la thèse se concentre sur l'interaction entre les vibrations des atomes du réseau cristallin et les états électroniques. Il est d'abord montré comment le couplage électron-phonon affecte la structure de bandes à température finie et à température nulle, ce qu'on nomme la renormalisation du point zéro (ZPR). On applique ensuite la méthode GW au calcul du couplage électron-phonon dans le diamant. Le ZPR s'avère être fortement amplifié par rapport aux calculs DFT lorsque les corrections GW sont appliquées, améliorant l'accord avec les observations expérimentales.

Mots clés : matière condensée, structure de bandes, théorie de la fonctionnelle de densité, théorie des perturbations à N corps, couplage électron-phonon, renormalisation du point zéro.

ABSTRACT

This thesis deals with electronic structure calculations in solids. Using density functional theory and many-body perturbation theory, we seek to compute the band structure of materials in the most precise and efficient way.

First, the theoretical developments leading to density functional theory (DFT) and to Hedin's equations are presented. It is shown how the GW approximation allows for a practical scheme to compute the self-energy, whose results enhance the agreement of the band structure with experiments, compared to DFT. We then analyse the performance of GW calculations in various transparent oxides, namely ZnO, SnO₂ and SiO₂. A special attention is devoted to the plasmon-pole model, which allows to accelerate significantly the calculations by modelling the inverse dielectric matrix. Among the different plasmon-pole models, the one of Godby and Needs turns out to be the most accurate in the studied materials.

The second part of the thesis concentrates on the interaction between vibrations of the crystal lattice with electronic states. It is first shown how the electron-phonon coupling affects the band structure at finite temperature and at zero temperature, which is called the zero-point renormalization (ZPR). Then, we use the GW method to compute the electron-phonon coupling in diamond. The ZPR turns out to be strongly amplified with respect to DFT upon the application of GW corrections, enhancing the agreement with experimental observations.

Keywords: condensed matter, band structure, density functional theory, many-body perturbation theory electron-phonon coupling, zero-point renormalization.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES SIGLES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES FIGURES	xv
REMERCIEMENTSxviii
AVANT-PROPOS	xix
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Un problème insoluble	1
CHAPITRE 2 : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ	3
2.1 Équation de Kohn-Sham	4
2.2 Mise en application	6
2.2.1 Le problème de la bande interdite	7
2.3 Modéliser l'échange et la corrélation	8
2.3.1 Échange : opérateur de Fock	9
2.3.2 Corrélation : modèle de Hubbard	10
2.4 Conclusion	11
CHAPITRE 3 : THÉORIE DES PERTURBATIONS À N-CORPS	12
3.1 Opérateurs de champ	12
3.2 Fonction de Green et self-énergie	14

3.3	Interprétation diagrammatique des équations	17
3.4	Les équations de Hedin	18
3.5	L'approximation GW	22
3.6	Mise en application : procédures GW et G_0W_0	23
CHAPITRE 4 : MODÈLE DE PÔLE DE PLASMON DANS LES OXYDES		
TRANSPARENTS		27
4.1	Mise en contexte	27
4.1.1	Modèles de pôles de plasmon	27
4.1.2	Le cas du ZnO	30
4.1.3	Étude du ZnO, du SnO ₂ et du SiO ₂	31
4.2	G_0W_0 band gap of ZnO : Effects of plasmon-pole models	33
4.2.1	Theory	34
4.2.2	Results for ZnO	37
4.2.3	Discussion	41
4.2.4	Acknowledgments	42
4.2.5	References	43
4.3	Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides	46
4.3.1	Introduction	47
4.3.2	Theoretical methods	48
4.3.3	Computational details	51
4.3.4	Results and discussion	52
4.3.5	Conclusions	61
4.3.6	References	62
CHAPITRE 5 : THÉORIE DU COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON		66
5.1	Hamiltonien des ions et des électrons	67
5.2	Le cristal harmonique	69
5.3	Self-énergie du couplage électron-phonon	70
5.4	Théorie de Allen, Heine et Cardona	73

5.5	Mise en application	76
5.5.1	Théorie de la fonctionnelle de densité perturbative	77
5.5.2	Méthode des phonons gelés	78
CHAPITRE 6 : CALCULS GW DU COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON		81
6.1	Mise en contexte	81
6.1.1	Contribution des auteurs	82
6.2	Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure	83
6.2.1	Method	85
6.2.2	Rigid-ion approximation	86
6.2.3	Many-body corrections	87
6.2.4	Temperature dependence of the band gap	91
6.2.5	Acknowledgments	93
6.2.6	References	94
CHAPITRE 7 : CONCLUSION		98
CHAPITRE 8 : BIBLIOGRAPHIE		101
ANNEXE I : FORMALISME GÉNÉRAL		xxi
I.1	Seconde quantification	xxi
I.2	Représentation d'interaction	xxv
ANNEXE II : PROPRIÉTÉS DE LA FONCTION DE GREEN		xxvii
II.1	Fonction de Green des quasi-particules	xxvii
II.2	Équation de mouvement	xxix
II.3	Représentation d'interaction	xxxii
II.4	Variation selon un potentiel perturbatif	xxxii
ANNEXE III : COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON		xxxv
III.1	Fonctions de Green à température finie	xxxv

III.2 Représentation d'interaction à température finie	xxxvii
III.3 Self-énergie du couplage électron-phonon	xxxviii

LISTE DES SIGLES

AHC	Allen, Heine, Cardona
BZ	Zone de Brillouin
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité
DFPT	Théorie de la fonctionnelle de densité perturbative
EPCE	Énergie de couplage électron-phonon
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation du gradient généralisé
GN	Godby, Needs
GW	N'est pas un acronyme. Fonction de Green (G) et potentiel coulombien écranté (W)
HL	Hybertsen, Louie
PBE	Perdew, Burke, Ernzerhof
PPM	Modèle de pôle de plasmon
XC	Échange-corrélation
ZPR	Renormalisation du point zéro

LISTE DES TABLEAUX

4.I	Convergence of the ZnO $LDA + G^0W^0$ gap with respect to k-point grid.	41
4.II	Fundamental band gap of ZnO, SnO ₂ and SiO ₂ computed with various G_0W_0 schemes.	57
6.I	Zero-point renormalization of diamond computed grid in frozen-phonon and in DFPT	89
6.II	Zero-point renormalization of diamond with interpolated G_0W_0 and GW corrections.	91

LISTE DES FIGURES

2.1	Procédure autocohérente pour calculer l'énergie d'un système en DFT.	7
2.2	Structure de bandes du diamant calculée en DFT avec une fonctionnelle LDA.	8
2.3	Prédiction de la bande interdite de différents solides avec la DFT.	9
3.1	Structure de bandes du diamant calculée en G_0W_0	25
3.2	Prédictions de la bande interdite de différents solides avec la DFT, la G_0W_0 et la GW.	26
4.1	Modélisation de la matrice diélectrique inverse à l'aide d'un modèle de pôle de plasmon.	29
4.2	(a) Convergence of the LDA+ G^0W^0 band gap versus the number of bands included in the sum over unoccupied bands in the self-energy, and (b) convergence of the band gap versus the energy cutoff of the dielectric matrix.	38
4.3	Examples of the actual $\text{Re}\epsilon^{-1}$ along the real (a)-(f) and imaginary (g)-(l) axis for some diagonal matrix elements.	39
4.4	The position of the GN and HL PPM pole for the diagonal elements of ϵ^{-1} . The fulfillment of the f -sum per diagonal matrix element for the GN and HL PPMs.	40
4.5	The contour integration path (blue line) for the frequency integration of Eq. (4.11) in the complex plane.	51
4.6	Upper panel : QP corrections with respect to LDA energies in the gap energy range, computed for a sampling of points in the BZ. Lower panel : the error of Godby-Needs and Hybertsen-Louie PPMs with respect to the full-frequency contour deformation technique.	53

4.7	Bandstructures and DOS for ZnO, SnO ₂ and SiO ₂ as computed within LDA, the contour deformation technique, Godby-Needs PPM and Hybertsen-Louie PPM.	54
4.8	Real component of the RPA microscopic dielectric function ϵ^{-1} as computed with the full frequency contour deformation technique, the Godby-Needs PPM, and the Hybertsen-Louie PPM plotted along the imaginary axis for ZnO, SnO ₂ , and SiO ₂	57
4.9	Real and imaginary components of the RPA microscopic dielectric function ϵ^{-1} as computed with the contour deformation technique, the Godby-Needs PPM, and the Hybertsen-Louie PPM plotted along the real axis for ZnO, SnO ₂ , and SiO ₂	59
4.10	Position of pole and fulfillment of the f -sum rule for the diagonal elements of ϵ^{-1} within the Godby-Needs and Hybertsen-Louie PPMs as a function of the corresponding kinetic energy.	60
5.1	Dépendance en température de la bande interdite du diamant.	66
6.1	Electron-phonon coupling energies for the top of the valence band and the bottom of the conduction band at Γ , calculated in DFPT and with the frozen-phonon method.	88
6.2	Electron-phonon coupling energies for the top of the valence band and the bottom of the conduction band at Γ in DFT, in G ₀ W ₀ and in GW.	90
6.3	Temperature dependence of the direct band gap computed in DFPT and with GW corrections.	92

*And something is happening here
But you don't know what it is
Do you, Mister Jones ?
– Bob Dylan*

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier avant tout les chercheurs qui ont permis la réalisation de ce doctorat, et qui ont été pour moi des modèles d'accomplissement personnel et professionnel. J'ai énormément appris de mon directeur de recherche, Michel Côté, dont l'intuition scientifique et le sens de la direction ont su orienter mes travaux. Je suis redevable à Gian-Marco Rignanese, qui m'accueillit dans son groupe de recherche à l'Université Catholique de Louvain, en Belgique. J'y ai fait là-bas des rencontres enrichissantes, qui ont profondément influencé mon parcours. Je remercie également Xavier Gonze, qui fut d'une aide précieuse dans nos recherches, tout en orchestrant le développement du code Abinit.

J'aimerais remercier tous les collègues que j'ai côtoyé au cours de mes études et qui ont créé, de tous temps, un environnement de travail fantastique. À l'UdeM, je pense à Nicolas Bérubé, Bénédicte Plante, Jason Beaudin, Jean-Frédéric Laprade, Simon Blackburn, Simon Pesant, Jonathan Laflamme Janssen, Hélène Antaya, Paul Boulanger, Simon Lévesque, Merlin Delaval-Lebel, Vincent Gosselin, Bruno Rousseau, Gabriel Auclair, et Étienne Lantagne-Hurtubise. Je souhaite aussi remercier mes collègues de l'UCL, en particulier, Martin Stankovski, qui m'a enseigné les rudiments de la recherche dans mes débuts, Matteo Giantomassi, David Waroquiers, Anna Miglio, et Samuel Poncé.

Je remercie ma famille et mes plus proches amis pour leur soutien continu tout au long de ce doctorat. Finalement, mes plus forts remerciements vont à Carolann Shea, pour le bonheur et la sérénité qu'elle apporte dans ma vie. Merci d'être là.

AVANT-PROPOS

Le format de cette thèse est à mi-chemin entre une thèse classique et une thèse par article. La théorie sur laquelle reposent les calculs y est présentée dans le détail, en alternance avec des chapitres présentant les articles publiés. Bien que le développement mathématique suppose une connaissance de base en mécanique quantique et en physique du solide, la théorie est discutée avec un certain souci de vulgarisation. Afin de garder la discussion fluide, plusieurs détails mathématiques ont été laissés en annexe. Celles-ci sont destinées à éclaircir la théorie pour un étudiant de cycle supérieur qui souhaiterait en maîtriser le formalisme.

Au cours de mon doctorat, j'ai eu l'occasion de coécrire six articles :

1. M. Stankovski, G. Antonius, D. Waroquiers, A. Miglio, H. Dixit, K. Sankaran, M. Giantomassi, X. Gonze, M. Côté, and G.-M. Rignanese, " G^0W^0 band gap of zno : Effects of plasmon-pole models," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 241201, Dec 2011
2. A. Miglio, D. Waroquiers, G. Antonius, M. Giantomassi, M. Stankovski, M. Côté, X. Gonze, and G. Rignanese, "Effects of plasmon pole models on the G^0W^0 electronic structure of various oxides," *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 85, p. 322, 2012
3. S. Poncé, G. Antonius, P. Boulanger, E. Cannuccia, A. Marini, M. Côté, and X. Gonze, "Verification of first-principles codes : Comparison of total energies, phonon frequencies, electron-phonon coupling and zero-point motion correction to the gap between ABINIT and QE/Yambo," *Computational Materials Science*, vol. 83, no. 0, pp. 341 – 348, 2014
4. G. Antonius, S. Poncé, P. Boulanger, M. Côté, and X. Gonze, "Many-body effects on the zero-point renormalization of the band structure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 215501, May 2014
5. S. Poncé, G. Antonius, Y. Gillet, P. Boulanger, J. Laflamme Janssen, A. Marini, M. Côté, and X. Gonze, "Temperature dependence of electronic eigenenergies in

the adiabatic harmonic approximation,” *Physical Review B*, vol. 90, Dec. 2014

6. G. Antonius, S. Poncé, L. E., A. G., X. Gonze, and M. Côté, “Dynamical and anharmonic effects on the electron-phonon coupling and the zero-point renormalization of the band structure,” *In preparation*, 2015

Ma thèse se concentre sur les articles 1, 2 et 4, qui y sont inclus intégralement. Cette sélection a pour but de présenter les applications de la théorie des perturbations à N corps de façon générale et variée. Je recommande aux non-initiés de passer outre la lecture de ces articles, car ils peuvent s’avérer opaques au grand public. J’espère cependant que cette thèse saura faire ressortir la beauté que recèle la physique des matériaux.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le calcul *ab initio* (à partir de principes premiers) consiste à résoudre les équations de la mécanique quantique dans les matériaux réels. Connaissant la composition atomique d'un cristal ou d'une molécule, il serait possible d'en prédire toutes les propriétés physiques à l'aide de simulations numériques. Cette approche laisse entrevoir des bénéfices technologiques mirobolants. Si l'on peut atteindre la précision souhaitée à un coût numérique raisonnable, la recherche de matériaux de pointe s'en trouve accélérée par les ressources computationnelles disponibles. On imagine par exemple rechercher une propriété particulière dans une base de données de matériaux hypothétiques, ou simplement dans des matériaux connus où cette propriété n'a pas encore été mesurée. À un niveau plus fondamental, les calculs *ab initio* permettent d'interpréter les mesures expérimentales et d'en comprendre les mécanismes qui oeuvrent à l'échelle nanoscopique. Ils permettent de tester des hypothèses, et de développer des modèles plus simples pour décrire différents phénomènes. Pour toutes ces raisons, de nombreux efforts sont investis pour décrire les matériaux à l'aide de la mécanique quantique, et ce, depuis la naissance de l'informatique.

1.1 Un problème insoluble

Les équations du mouvement d'un système d'atomes et d'électrons tiennent en quelques lignes à peine. Dans une "théorie du tout", l'hamiltonien d'un tel système s'écrit (en unités atomiques où $\hbar = e = m_e = 1$)

$$H = -\sum_i^{N_{at}} \frac{1}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j}^{N_{at}} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i^{N_{at}} \sum_j^{N_e} \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.1)$$

Les termes de cet hamiltonien sont, respectivement : l'opérateur d'énergie cinétique des atomes (où M_i est la masse d'un atome), celui des électrons, le potentiel coulombien

1.1. Un problème insoluble

entre les atomes (où Z_i est la charge d'un noyau), celui entre les électrons, et celui entre les atomes et les électrons. Encore faudrait-il ajouter les effets relativistes, mais la difficulté n'est pas ici. L'information complète sur les propriétés physiques du système est contenue dans la fonction d'onde des N_{at} atomes et des N_e électrons, qui est la solution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Phi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N_{at}}, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}) = E\Phi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N_{at}}, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}). \quad (1.2)$$

Or, puisqu'il s'agit d'une fonction d'onde *corrélée* entre toutes les particules, la complexité de cette équation croît exponentiellement avec le nombre de particules. Par exemple, la fonction d'onde d'une petite molécule d'une dizaine d'atomes nécessiterait plusieurs *moles* de gigabytes pour être enregistrée.

Il est donc impératif de reformuler ce problème d'une façon qui soit numériquement praticable tout en capturant suffisamment bien la physique du système à l'étude. À cette fin, nous utiliserons dans un premier temps la théorie de la fonctionnelle de densité, qui nous donne une estimation de la densité électronique, de la fonction d'onde, et de la structure de bandes des matériaux. Nous verrons ensuite comment on peut raffiner ces résultats à l'aide de la théorie des perturbations à N-corps, qui donne de meilleures prédictions pour les énergies d'ionisation, l'affinité électronique, et les propriétés optiques. Finalement nous ajouterons les interactions entre les électrons et les vibrations du réseau cristallin pour obtenir une description plus réaliste de ces propriétés, et connaître leur comportement à température finie.

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est aujourd'hui l'approche la plus utilisée en calcul *ab initio*. Développée dans les années 1960 par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham [7, 8], cette méthode fut dès lors employée pour décrire les systèmes métalliques, isolants et semiconducteurs, et par la suite les molécules [9]. En mathématiques, une *fonctionnelle* est un type de fonction qui prend en argument une fonction définie sur un certain domaine, et lui associe un nombre [10]. Dans le contexte de la DFT, la fonctionnelle sera l'énergie totale ou le potentiel effectif, et la fonction sur laquelle elle agit sera la densité électronique définie dans l'espace. C'est donc la densité qui occupe la place centrale de cette théorie, plutôt que la fonction d'onde.

La première supposition de la DFT est que la fonction d'onde des électrons (Ψ) est découplée de celle des atomes (χ), soit

$$\Phi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N_{at}}, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}) = \chi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N_{at}}) \Psi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N_{at}}, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}). \quad (2.1)$$

C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. On traitera alors les ions comme des particules classiques, localisées en leur position d'équilibre, et on ne s'intéressera qu'à la fonction d'onde des électrons. On effectue ensuite une approximation drastique. On suppose que les N électrons interagissant via le potentiel coulombien peuvent être représentés par un système de N électrons indépendants qui perçoivent un même potentiel effectif. Ceci permet d'écrire la fonction d'onde électronique comme un produit de fonctions d'onde à un corps, formant ainsi la fonction d'onde de Hartree,

$$\Psi^H(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{\lambda_N}(\mathbf{r}_N). \quad (2.2)$$

On exige simplement que ces fonctions d'onde soient normalisées, et qu'elles produisent

2.1. Équation de Kohn-Sham

la bonne densité électronique du système, donnée par

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda}^{occ} |\phi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.3)$$

Ici, l'indice λ désigne l'ensemble des variables nécessaires pour identifier l'un des états de notre système, par exemple, le spin, l'impulsion cristalline, et l'indice de bande. La sommation est limitée aux états occupés, soit les N états de plus basses énergies. Afin de trouver les fonctions d'onde et leurs énergies, il nous faut un potentiel effectif V_{eff} définissant une équation de Schrödinger à un corps comme

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\lambda} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Si l'on parvient à trouver un potentiel effectif adéquat, on aura transformé notre problème à N corps en N problèmes à un corps, que l'on pourra certainement résoudre numériquement. C'est précisément ce que permet l'équation de Kohn-Sham, qui exprime ce potentiel effectif comme une fonctionnelle de la densité électronique.

2.1 Équation de Kohn-Sham

La pierre angulaire de la DFT est le théorème de Hohenberg-Kohn [7]. Celui-ci nous assure que l'énergie totale d'un système d'électrons, E , est une fonctionnelle de la densité électronique, et que la fonction d'onde de l'état fondamental du système minimise l'énergie totale. On peut donc écrire

$$E[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ie} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (2.5)$$

où les opérateurs d'énergie cinétique, d'interaction ion-électron, et d'interaction électron-électron sont ceux de l'équation (1.2), et les termes impliquant uniquement les ions ajoutent une contribution que nous pouvons ignorer pour l'instant.

On dérive les équations du mouvement pour les fonctions d'onde à un corps à l'aide du principe variationnel, et en introduisant des multiplicateurs de Lagrange ϵ_{λ} assurant

2.1. Équation de Kohn-Sham

la normalisation des fonctions d'onde¹.

$$0 = \frac{\delta}{\delta \phi_\lambda^*(\mathbf{r})} \left[E[\rho] - \varepsilon_\lambda \langle \phi_\lambda | \phi_\lambda \rangle \right] = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_\lambda(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\delta U[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \phi_\lambda(\mathbf{r}') - \varepsilon_\lambda \phi_\lambda(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

où $U[\rho]$ est l'énergie potentielle du système, soit l'énergie totale sans l'énergie cinétique. On reformule ensuite l'énergie totale en termes d'une contribution de Hartree et d'un terme d'échange-corrélation :

$$E[\rho] = \langle \Psi^H | \hat{T} + \hat{V}_{Ie} + \hat{V}_{ee} | \Psi^H \rangle + E_{xc}[\rho], \quad (2.7)$$

avec

$$E_{xc}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle - \langle \Psi^H | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^H \rangle, \quad (2.8)$$

et l'on remarque que l'opérateur V_{Ie} agit de la même façon sur Ψ^H et Ψ puisque ces fonctions d'onde produisent la même densité. Ainsi obtient-on l'équation de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ions}(\mathbf{r}) + V_H[\rho](\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \right] \phi_\lambda(\mathbf{r}) = \varepsilon_\lambda \phi_\lambda(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

Le potentiel effectif que nous cherchions est donc composé de trois termes. Le premier terme est le potentiel coulombien créé par les ions :

$$V_{ions}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \langle \Psi^H | \hat{V}_{Ie} | \Psi^H \rangle}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \sum_i^{N_{at}} \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}. \quad (2.10)$$

Le second terme est le potentiel de Hartree, soit le potentiel électrostatique créé par la densité électronique :

$$V_H[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta \langle \Psi^H | \hat{V}_{ee} | \Psi^H \rangle}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'. \quad (2.11)$$

Finalement, $V_{xc}[\rho](\mathbf{r})$ est le potentiel d'*échange-corrélation*, qui est fonction de la den-

¹ L'équation (2.6) comporte une dérivée fonctionnelle de l'énergie. Pour une introduction à l'analyse fonctionnelle, voir les appendices de la référence [10].

2.2. Mise en application

sité électronique, et qu'on ne peut définir que par

$$V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.12)$$

Ce terme doit son nom au fait qu'il cherche à corriger deux lacunes de la fonction d'onde de Hartree. D'une part, le principe d'exclusion de Pauli impose que la fonction d'onde des N électrons soit antisymétrique sous échange de deux particules. D'autre part, la vraie fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ est corrélée, au sens où la probabilité de trouver une particule en une position \mathbf{r}_1 dépend de la position de toutes les autres particules $\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N$. Si l'on disposait d'un moyen de calculer exactement $V_{xc}[\rho](\mathbf{r})$, on aurait la certitude que la densité de Ψ^H , donnée par l'équation (2.3), correspond bien à la densité exacte, puisqu'elle minimise l'énergie.

Toute la difficulté réside donc dans la définition du potentiel d'échange-corrélation, puisque la fonction d'onde exacte est inconnue. Plusieurs fonctionnelles existent pour calculer cette contribution énergétique et le potentiel associé à l'échange et la corrélation. On a généralement recours à une paramétrisation basée sur des calculs plus précis. Pour citer quelques exemples, la LDA (*local density approximation*) [11, 12] est une fonctionnelle largement utilisée qui paramètre l'échange et la corrélation à partir de la densité en un point seulement. La GGA (*generalized gradient approximation*) [13] tient compte en plus de la variation de la densité et offre des résultats plus satisfaisants pour les propriétés structurales des solides.

2.2 Mise en application

Une fois la fonctionnelle d'échange-corrélation choisie, on dispose d'une procédure autocohérente nous permettant de trouver l'état fondamental du système, tel qu'illustré à la figure 2.1. À partir du potentiel des ions, on suppose une densité électronique de départ. Cette densité nous permet de construire le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation. On peut alors diagonaliser l'hamiltonien pour trouver les valeurs propres, les fonctions d'onde et l'énergie totale. À partir des états occupés, on obtient une nouvelle densité électronique, qu'on utilise pour recommencer le cycle jusqu'à ce

2.2. Mise en application

que l'énergie ne change plus ou que la densité soit stable.

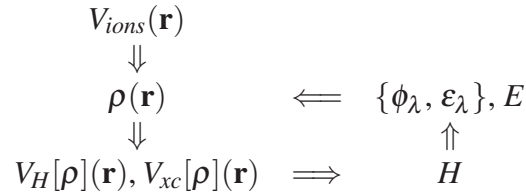


Figure 2.1 – Procédure autocohérente pour calculer l'énergie d'un système en DFT. À partir du potentiel ionique, on fait une supposition initiale sur la densité. Cette densité permet de calculer le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, ce qui permet de construire l'hamiltonien complet. En diagonalisant cet hamiltonien, on obtient les fonctions d'onde à un corps, les énergies électroniques et l'énergie totale. On peut alors recalculer la densité et recommencer le cycle jusqu'à l'obtention d'une solution stable.

Cette procédure permet de calculer l'énergie totale, mais aussi d'autres propriétés de l'état fondamental, telles que les forces agissant sur les atomes. On peut donc déterminer la configuration atomique qui minimise l'énergie totale, calculer une énergie de réaction entre deux états, ou encore prédire les propriétés mécaniques d'un système (dureté, etc.)

2.2.1 Le problème de la bande interdite

Strictement parlant, on ne peut interpréter les valeurs propres de l'équation de Kohn-Sham comme des énergies électroniques, mais seulement comme des multiplicateurs de Lagrange de fonctions d'onde produisant la bonne densité électronique. Ces valeurs propres comportent pourtant une certaine ressemblance avec le spectre énergétique du système, et l'on s'en sert pour représenter la structure de bandes complète des matériaux, tel qu'illustré à la figure 2.2.

Un problème flagrant apparaît alors. Dans les semiconducteurs et les isolants, la bande interdite est largement sous-estimée, typiquement par 30 à 50%. Ceci est illustré à la figure 2.3 pour différents matériaux. On sait dès lors que les propriétés relatives aux états excités telles que l'affinité électronique et les propriétés optiques ne pourront pas être décrites correctement par la DFT.

D'autres défauts apparaissent également lorsque la corrélation devient importante. Les états de semi-cœur (ceux qui ne participent pas aux liens électroniques) peuvent

2.3. Modéliser l'échange et la corrélation

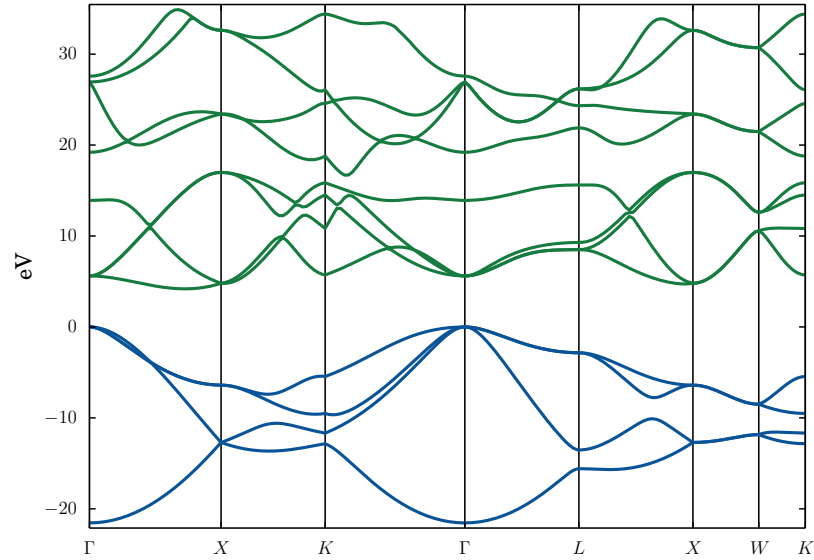


Figure 2.2 – Structure de bandes du diamant calculée en DFT avec une fonctionnelle LDA. Les bandes occupées sont tracées en bleu, et les bandes inoccupées, en vert.

être mal positionnés en énergie, et certains isolants peuvent être incorrectement décrits comme des métaux.

2.3 Modéliser l'échange et la corrélation

On peut pallier les défauts de la DFT à l'aide de fonctionnelles plus sophistiquées. Ceci requiert habituellement certaines connaissances préalables sur le système à l'étude. On pense par exemple aux fonctionnelles du type méta-GGA [15], conçues spécialement pour les semiconducteurs, qui produisent des bandes interdites en meilleur accord avec les expériences. Nous allons brièvement présenter deux méthodes permettant de décrire plus fidèlement l'échange et la corrélation.

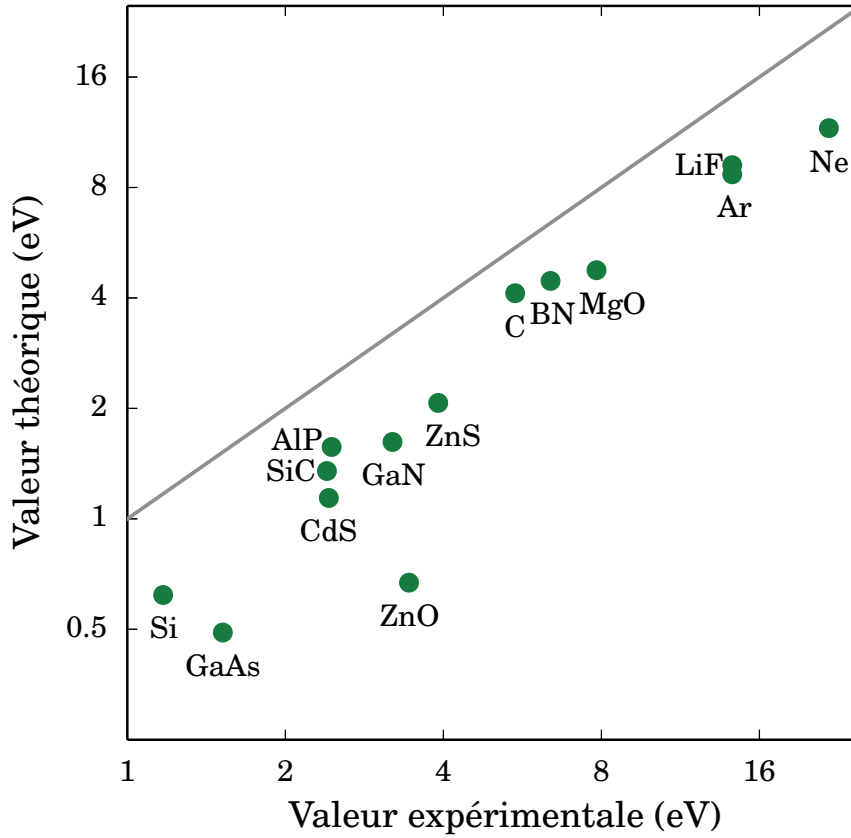


Figure 2.3 – Prédiction de la bande interdite de différents solides avec la DFT (remarquer l'échelle logarithmique). La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est la PBE. Les données sont tirées de [14].

2.3.1 Échange : opérateur de Fock

Il est possible de calculer exactement l'énergie d'échange en construisant une fonction d'onde antisymétrique à partir de fonctions d'onde à un corps. On obtient alors la fonction d'onde de Hartree-Fock, définie à l'aide d'un déterminant de Slater :

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_1) & \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_N) \\ \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_1) & \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_2) & & \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_{\lambda_N}(\mathbf{r}_1) & \phi_{\lambda_N}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_{\lambda_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.13)$$

2.3. Modéliser l'échange et la corrélation

En utilisant la fonction d'onde de Hartree-Fock plutôt que celle de Hartree, on se retrouve avec un terme supplémentaire dans l'équation de Kohn-Sham, soit le terme de Fock, qui est un potentiel non local :

$$V_F(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_{\lambda}^{\text{occ}} \frac{\phi_{\lambda}(\mathbf{r})\phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.14)$$

On peut générer ce potentiel dans un cycle DFT en se servant des fonctions d'onde calculées à l'étape précédente. Cependant, une description exacte de l'échange ne donne pas nécessairement de meilleurs résultats, puisque la corrélation n'est pas décrite avec une précision comparable. Certaines fonctionnelles utilisent partiellement le terme de Fock à l'aide d'un facteur empirique, pour tenir compte de la corrélation qui *écran* l'échange. C'est le cas, par exemple, de la B3LYP [16], dont les paramètres ont été ajustés pour prédire adéquatement les propriétés de l'état fondamental dans les molécules organiques.

2.3.2 Corrélation : modèle de Hubbard

La corrélation peut s'avérer importante dans les systèmes où les atomes comportent des orbitales 'd' ou 'f', tels que les métaux de transition et les terres rares. Ces orbitales étant spatialement très localisées, la répulsion coulombienne entre deux électrons occupant le même site atomique devient importante. Les électrons auront donc tendance à n'occuper qu'une seule orbitale à la fois, et à synchroniser leur mouvement pour éviter d'être sur le même site.

Le modèle de Hubbard permet d'inclure ces effets dans un calcul DFT. Il s'agit d'ajouter un terme local dans l'hamiltonien, qui agit sur les électrons occupant une orbitale atomique particulière, et qui dépend de l'occupation de cette orbitale. Ce terme supplémentaire s'écrit

$$H_U = \sum_{\lambda \in S} U \rho_{\lambda \uparrow} \rho_{\lambda \downarrow}, \quad (2.15)$$

où S désigne les orbitales atomiques du site que l'on souhaite corriger, et le terme U est simplement l'énergie de répulsion coulombienne de deux électrons sur le même site, qui

2.4. Conclusion

sera préalablement calculé. À l'aide d'une approche du *champ moyen* [17], cette contribution énergétique est insérée dans la boucle DFT autocohérente, et les occupations $\langle \rho_\lambda \rangle$ sont utilisées pour calculer le potentiel local à chaque étape. Ce type de calcul, auquel on réfère simplement comme DFT+U, permet de corriger la position énergétique des états de semi-cœur, et de décrire convenablement les isolants de Mott. La valeur de l'énergie d'interaction U s'avère cependant difficile à calculer, et est souvent traitée comme un paramètre ajustable.

2.4 Conclusion

La pluralité des méthodes et des fonctionnelles d'échange-corrélation disponibles pose évidemment problème, quant à la prédictibilité de la DFT. Si les calculs requièrent une connaissance préalable sur le matériau, on perd le caractère *ab initio* de la méthode.

Il est donc souhaitable de disposer d'une méthode plus rigoureuse, si l'on veut explorer les propriétés des états excités d'un système. Il faut pour cela faire appel à la théorie des perturbations à N corps. Nous verrons que l'approximation GW offre une méthode pratique pour calculer le spectre complet des énergies électroniques.

CHAPITRE 3

THÉORIE DES PERTURBATIONS À N-CORPS

À la même époque que les travaux de Hohenberg, Kohn et Sham sur la DFT, Lars Hedin proposa une reformulation exacte du problème à N corps dans un formalisme tiré de la théorie des champs [18, 19]. Son approche basée sur la *fonction de Green* avait l'avantage de décrire l'état fondamental ainsi que les excitations d'un système sans avoir recours au potentiel d'échange-corrélation ou autres paramètres ajustables. Or, c'est seulement dans les années 1980, après que la DFT soit bien établie, qu'on employa les équations de Hedin pour raffiner les calculs DFT [20–22].

Dans cette approche, le système approximé par la DFT constitue le point de départ, et peut être vu comme un système *non interagissant*, ou *non perturbé*. L'hamiltonien du système *interagissant* comprend un terme d'interaction coulombienne entre les N particules, que l'on considérera comme une perturbation. La stratégie est de connecter les fonctions de Green du système interagissant et non interagissant avec la *self-énergie*. Cet opérateur permettra alors de corriger les valeurs propres obtenues en DFT pour leur donner un sens physique d'énergies électroniques. Nous verrons dans ce chapitre le formalisme et la démarche menant aux équations de Hedin, et comment l'on peut élaborer une procédure pratique pour calculer la self-énergie à l'aide de l'approximation GW.

3.1 Opérateurs de champ

Commençons par définir les opérateurs de champ $\hat{\psi}^\dagger(r)$ et $\hat{\psi}(r)$, qui créent et détruisent une particule au point r . Il est à noter qu'on utilise ici la variable $r = (\mathbf{r}, \sigma)$ pour noter à la fois la position \mathbf{r} et le spin σ . On choisit une base complète de fonctions d'onde à un corps $\phi_\lambda(\mathbf{r})$, pour écrire

$$\hat{\psi}(r) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) \hat{c}_{\lambda} \quad ; \quad \hat{\psi}^{\dagger}(r) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \hat{c}_{\lambda}^{\dagger}, \quad (3.1)$$

3.1. Opérateurs de champ

où les opérateurs \hat{c}_λ^\dagger et \hat{c}_λ créent et détruisent une particule dans l'état $\phi_\lambda(\mathbf{r})$ (Voir annexe I.) L'important est que les opérateurs de champ conservent les bonnes règles d'anti-commutation fermioniques :

$$\begin{aligned} \left\{ \hat{\psi}^\dagger(r), \hat{\psi}(r') \right\} &= \hat{\psi}^\dagger(r) \hat{\psi}(r') + \hat{\psi}(r') \hat{\psi}^\dagger(r) = \delta(r, r') \\ \left\{ \hat{\psi}^\dagger(r), \hat{\psi}^\dagger(r') \right\} &= \left\{ \hat{\psi}(r), \hat{\psi}(r') \right\} = 0. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Les opérateurs de champ permettent d'écrire l'hamiltonien exact des électrons (dans l'approximation des ions fixes) sous la forme :

$$\hat{H} = \int dr \hat{\psi}^\dagger(r) h(\mathbf{r}) \hat{\psi}(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \hat{\psi}^\dagger(r) \hat{\psi}^\dagger(r') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}(r') \hat{\psi}(r), \quad (3.3)$$

où

$$h(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ions}(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

et $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ est l'interaction coulombienne. Il est à noter que l'intégrale en $\int dr$ représente une intégrale en \mathbf{r} et une somme sur les spins. Cet hamiltonien retient toute la complexité du problème à N corps, puisque le second terme fait interagir toutes les particules deux à deux, et le facteur $\frac{1}{2}$ tient compte du double comptage. On peut aussi écrire dans ce formalisme l'hamiltonien du système non interagissant (DFT), qui ne contiendra que des termes à un corps :

$$\hat{H}_0 = \int dr \hat{\psi}^\dagger(r) H_0(\mathbf{r}) \hat{\psi}(r) = \int dr \hat{\psi}^\dagger(r) \left[h(\mathbf{r}) + V_H[\rho](\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}(r). \quad (3.5)$$

À partir d'ici, nous allons oublier que V_H et V_{xc} sont des potentiels autocohérents (qui dépendent de la densité), et nous considérerons simplement que H_0 est un hamiltonien de départ.

Définissons finalement les opérateurs de champ dépendants du temps avec

$$\hat{\psi}(r, t) = e^{iHt} \hat{\psi}(r) e^{-iHt}. \quad (3.6)$$

3.2. Fonction de Green et self-énergie

L'équation de mouvement pour ces opérateurs est donc

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{\psi}(r,t) = [\hat{\psi}(r,t), H] = \hat{\psi}(r,t)H - H\hat{\psi}(r,t), \quad (3.7)$$

où l'hamiltonien peut être H ou H_0 selon le contexte. Cet ensemble d'équations nous fournit l'algèbre nécessaire pour développer la théorie des perturbations à N -corps. Nous cherchons maintenant à établir une connexion entre les observables du système non interagissant avec ceux du système interagissant. Nous verrons que les observables (énergies d'ionisation, excitations optiques, etc.) sont contenues dans la fonction de Green, et que la connexion recherchée est décrite par la self-énergie.

3.2 Fonction de Green et self-énergie

Notre outil théorique principal est la fonction de Green. Celle-ci est définie comme

$$G(r,t;r',t') = -i\langle\Psi|T_{\tau}\hat{\psi}(r,t)\hat{\psi}^{\dagger}(r',t')|\Psi\rangle, \quad (3.8)$$

où T_{τ} est l'opérateur d'ordonnement temporel, qui place ses arguments en ordre chronologique de droite à gauche, en changeant le signe pour chaque permutation de deux opérateurs adjacents. On aura dans ce cas

$$\begin{aligned} G(r,t;r',t') &= -i\langle\Psi|\hat{\psi}(r,t)\hat{\psi}^{\dagger}(r',t')|\Psi\rangle\Theta(t-t') \\ &\quad +i\langle\Psi|\hat{\psi}^{\dagger}(r',t')\hat{\psi}(r,t)|\Psi\rangle\Theta(t'-t), \end{aligned} \quad (3.9)$$

où $\Theta(t-t')$ est la fonction marche de Heaviside, qui vaut 1 si son argument est positif et 0 autrement. L'état Ψ utilisé pour la valeur attendue est l'état fondamental exact du système, qui est *a priori* inconnu. L'interprétation de la fonction de Green est la suivante. Si le temps t est ultérieur au temps t' , il s'agit de l'amplitude de probabilité qu'une particule qu'on a ajouté dans l'état r' au temps t' se retrouve ensuite en r au temps t . Si le temps t est antérieur au temps t' , il s'agit de l'amplitude de probabilité qu'une particule qu'on a retiré (donc un *trou* qu'on a ajouté) au point r et au temps t se retrouve ensuite

3.2. Fonction de Green et self-énergie

en r' au temps t' . Dans les deux cas, puisque le système est à l'équilibre, la fonction de Green ne dépend que de la différence des temps $t - t'$.

Cette définition suffit pour que la fonction de Green contienne toute l'information sur la structure électronique du système. Par exemple, la densité (pour un spin donnée) s'obtient avec

$$\rho(r) = -iG(r, t, r, t^+), \quad (3.10)$$

où t^+ est un temps infinitésimalement plus grand que t .

Voyons comment s'écrit la fonction de Green du système non interagissant, que l'on note G_0 . Connaissant l'évolution temporelle des opérateurs de champ, soit l'équation (3.7) avec H remplacé par H_0 , on obtient l'équation différentielle

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - H_0(r) \right] G_0(r, r'; t - t') = \delta(r, r') \delta(t - t'), \quad (3.11)$$

où la fonction $\delta(t - t')$ provient de la dérivée de la fonction de Heaviside. La transformée de Fourier de cette équation donne

$$\left[\varepsilon - H_0(r) \right] G_0(r, r'; \varepsilon) = \delta(r, r'). \quad (3.12)$$

Finalement, la fonction de Green non perturbée peut s'écrire ¹

$$G_0(r, r', \varepsilon) = \sum_{\lambda} \frac{\phi_{\lambda}^0(r) \phi_{\lambda}^{0*}(r')}{\varepsilon - \varepsilon_{\lambda}^0 + i\eta_{\lambda}}, \quad (3.13)$$

où nous avons renommé ϕ_{λ}^0 et ε_{λ}^0 les états propres et les valeurs propres de H_0 , et η_{λ} est un nombre réel infinitésimal qui est négatif si l'état λ est occupé, et positif s'il est inoccupé. La structure électronique est donc contenue dans la fonction de Green en termes d'énergie, car G_0 possède des pôles aux énergies propres du système.

Nous allons à présent établir une équation analogue à l'équation (3.12) pour G . On

¹Voir annexe II.

3.2. Fonction de Green et self-énergie

définit la self-énergie selon

$$[\varepsilon - h(r) - V_H(r)]G(r, r'; \varepsilon) - \int \Sigma(r, r''; \varepsilon)G(r'', r'; \varepsilon)dr'' = \delta(r, r'). \quad (3.14)$$

La fonction de Green interagissante s'obtient donc lorsque le potentiel d'échange-corrélation est remplacé par $\Sigma(r, r''; \varepsilon)$, la self-énergie, qui est un opérateur non local dépendant de l'énergie.

Nous pouvons obtenir une forme semblable à l'équation (3.13) pour G , soit²

$$G(r, r', \varepsilon) = \sum_{\lambda} \frac{\phi_{\lambda}(r)\phi_{\lambda}^*(r')}{\varepsilon - \varepsilon_{\lambda} + i\eta_{\lambda}}, \quad (3.15)$$

où les énergies d'excitation ε_{λ} correspondent à l'énergie nécessaire pour ajouter ou retirer une particule au système dans l'état λ . Avec cette forme pour la fonction de Green et l'équation (3.14) on obtient l'équation de mouvement des quasi-particules :

$$[h(r) + V_H(r)]\phi_{\lambda}(r) + \int \Sigma(r, r'; \varepsilon_{\lambda})\phi_{\lambda}(r')dr' = \varepsilon_{\lambda}\phi_{\lambda}(r). \quad (3.16)$$

Cette équation a bien la forme d'une équation de Schrödinger. Cependant, la self-énergie ne sera généralement pas un opérateur hermitien, et les énergies ε_{λ} comporteront une partie imaginaire. Ainsi, bien que les quasi-particules $\phi_{\lambda}(r)$ représentent des états excités, ces excitations ne sont pas des états propres du système, et elles possèdent un certain temps de vie². Néanmoins, les énergies des quasi-particules nous renseignent sur l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation du système, ainsi que sur les excitations optiques. Il est donc souhaitable de trouver une expression pratique pour calculer la self-énergie. C'est ce que nous donnent les équations de Hedin. Nous allons avant tout définir un langage diagrammatique qui nous permettra de représenter ces équations.

² Voir annexe II.

3.3. Interprétation diagrammatique des équations

3.3 Interprétation diagrammatique des équations

Commençons par rassembler les variables de position, de spin, et de temps, sous un même indice : $(\mathbf{r}_1, \sigma_1, t_1) = (r_1, t_1) = (1)$. On peut alors représenter un objet à deux points tel que la fonction de Green non interagissante par une ligne :

$$G_0(r_1, t_1; r_2, t_2) = G_0(1, 2) = \begin{array}{c} 1 \qquad \qquad \qquad 2 \\ \bullet \longrightarrow \bullet \end{array} \quad (3.17)$$

De même, la fonction de Green interagissante est représentée par une ligne double :

$$G(1, 2) = \begin{array}{c} 1 \qquad \qquad \qquad 2 \\ \bullet \longrightarrow \bullet \\ \bullet \longrightarrow \bullet \end{array} \quad (3.18)$$

On représente la densité électronique en joignant les extrémités de la fonction de Green :

$$\rho(1) = G(1, 1^+) = \begin{array}{c} \circlearrowleft \\ \bullet \\ 1 \end{array} \quad (3.19)$$

où 1^+ signifie que le temps est pris à un intervalle infinitésimalement plus avancé. Le potentiel coulombien est aussi une fonction à deux points, et ce potentiel agit de façon instantanée. On écrit donc :

$$v(1, 2) = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \delta(t_1^+, t_2) = \begin{array}{c} 1 \qquad \qquad \qquad 2 \\ \bullet \text{~~~~~} \bullet \end{array} \quad (3.20)$$

Dans cette notation, un point connecté à l'intérieur d'un diagramme représente une intégrale sur les variables d'espace, de spin et de temps. On a par exemple, pour le potentiel de Hartree

$$V_H(1) = \int v(1, 2) \rho(2) d2 = \begin{array}{c} \circlearrowleft \\ \bullet \\ \text{~~~~~} \\ \bullet \\ 1 \end{array} \quad (3.21)$$

3.4. Les équations de Hedin

Remarquons au passage qu'on peut représenter l'opérateur de Fock (2.14) comme

$$V_F(1,2) = \begin{array}{c} \text{~~~~~} \\ \bullet \xrightarrow{\hspace{1cm}} \bullet \\ \text{1} \hspace{10em} \text{2} \end{array} \quad (3.22)$$

Voyons maintenant comment les autres quantités physiques d'intérêt se représentent en termes diagrammatiques.

3.4 Les équations de Hedin

En termes de positions et de temps, l'équation (3.14) s'écrit

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(1) - V_H(1) \right] G(1,2) - \int \Sigma(1,3) G(3,2) d(3) = \delta(1,2). \quad (3.23)$$

Si G_0 dénote la solution de cette équation lorsque $\Sigma = 0$, alors³

$$G(1,2) = G_0(1,2) + \int G_0(1,3) \Sigma(3,4) G(4,2) d(3,4). \quad (3.24)$$

Dans notre langage diagrammatique, nous pouvons écrire cette équation comme

$$\begin{array}{c} \bullet \xrightarrow{\hspace{1cm}} \bullet \\ \text{=} \end{array} \begin{array}{c} \bullet \xrightarrow{\hspace{1cm}} \bullet \\ \text{+} \end{array} \begin{array}{c} \bullet \xrightarrow{\hspace{1cm}} \bullet \text{ } \Sigma \text{ } \bullet \xrightarrow{\hspace{1cm}} \bullet \\ \text{(3.24)} \end{array}$$

Ceci est la première équation de Hedin, qu'on appelle aussi une équation de Dyson, puisque le terme de gauche apparaît dans le second terme de droite. Cette expression dissimule donc une expansion de G en puissances de Σ . Afin de trouver une expression pour Σ , on peut calculer explicitement la dérivée temporelle de la fonction de Green à

³Nous avons défini G_0 comme la fonction de Green lorsque $\Sigma = V_{xc}$ alors que, en général, on choisit G_0 comme la solution lorsque $\Sigma = 0$. Pour adapter l'équation (3.24) à notre formalisme, il faudrait en fait y remplacer Σ par $\Sigma - V_{xc}$.

3.4. Les équations de Hedin

l'aide de l'équation (3.7). On obtient alors⁴

$$\begin{aligned} & \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(1) - V_H(1) \right] G(1, 2) \\ & + \int v(1, 3) \left[G(12, 33^+) - iG(3, 3^+)G(1, 2) \right] d(3) = \delta(1, 2). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Cette équation suggère une forme compliquée pour Σ , puisqu'elle fait intervenir une fonction de Green à deux particules, définie comme

$$G(12, 34) = -i \langle \Psi | T_\tau \hat{\psi}(1) \hat{\psi}(3) \hat{\psi}^\dagger(4) \hat{\psi}^\dagger(2) | \Psi \rangle. \quad (3.26)$$

L'approche développée par Hedin pour calculer la self-énergie est la suivante. Nous allons introduire un potentiel perturbatif $w(r, t)$, qui vient modifier le potentiel de Hartree de la façon suivante :

$$V_H(1) = \int v(1, 2) \rho(2) d2 + w(1). \quad (3.27)$$

Ultimement, le potentiel w sera un potentiel nul, mais voyons comment le système s'adapte à cette perturbation. On peut montrer que⁴

$$-i \frac{\delta G(1, 2)}{\delta w(3)} = G(12, 33^+) - iG(3, 3^+)G(1, 2). \quad (3.28)$$

ce qui correspond bien à l'expression qui apparaît dans l'équation (3.25). D'autre part, on a⁴

$$\frac{\delta G(1, 2)}{\delta w(3)} = - \int G(1, 4) \frac{\delta G^{-1}(4, 5)}{\delta V_H(6)} \frac{\delta V_H(6)}{\delta w(3)} G(5, 2) d(4, 5, 6). \quad (3.29)$$

Nous pouvons donner un sens physique aux termes de cette équation. On retrouve d'abord la fonction diélectrique inverse :

$$\epsilon^{-1}(1, 2) = \frac{\delta V_H(1)}{\delta w(2)}. \quad (3.30)$$

Cette fonction décrit comment le potentiel électrostatique se réorganisera suite à la per-

⁴Voir annexe II.

3.4. Les équations de Hedin

turbation. Elle définit aussi le potentiel coulombien écranté :

$$W(1,2) = \int \varepsilon^{-1}(1,3)v(3,2)d(3) = \begin{array}{c} 1 \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ 2 \end{array} \quad (3.31)$$

qui représente le potentiel effectif d'une charge introduite dans le système. Il est à noter que cette interaction n'est plus instantanée, comme le potentiel coulombien dans le vide, mais qu'il y a plutôt un effet de retardement ; la position d'une charge en un temps donné affecte le potentiel à un temps ultérieur.

Nous définissons maintenant la fonction de vertex :

$$\Gamma(1,2,3) = -\frac{\delta G^{-1}(1,2)}{\delta V_H(3)} = \begin{array}{c} 2 \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \Gamma \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ 1 \end{array} 3 \quad (3.32)$$

Cette fonction à trois points nous permet finalement d'écrire la self-énergie comme

$$\Sigma(1,2) = i \int G(1,3)\Gamma(3,2,4)W(4,1)d(3,4), \quad (3.33)$$

que l'on représente par

$$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \Sigma \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \Gamma \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \quad (3.33)$$

Encore faut-il trouver une expression pour W et Γ . En pratique, il sera plus aisé de calculer la matrice diélectrique,

$$\varepsilon(1,2) = \frac{\delta w(1)}{\delta V_H(2)} = \delta(1,2) - \int v(1,3)P(3,2)d(3), \quad (3.34)$$

qui est donnée en termes de la polarisabilité, définie par

$$P(1,2) = \frac{\delta \rho(1)}{\delta V_H(2)} = \begin{array}{c} 1 \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ P \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ 2 \end{array} \quad (3.35)$$

3.4. Les équations de Hedin

Nous pouvons alors trouver une équation autocohérente pour W :

$$W(1,2) = v(1,2) + \int v(1,3)P(3,4)W(4,2)d(3,4). \quad (3.36)$$

Ceci est aussi une équation de Dyson, que l'on représente ainsi :



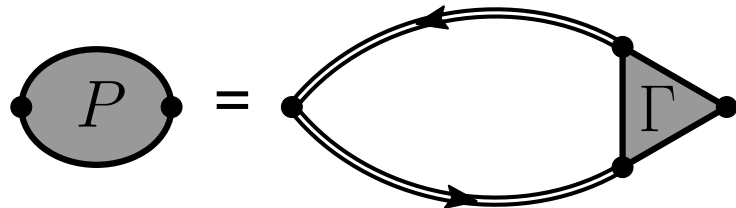
$$\text{---} = \text{---} + \text{---} \text{---} P \text{---} \quad (3.36)$$

Cette expression diagrammatique traduit bien l'interprétation du potentiel coulombien écranté et de la polarisabilité. Celui-ci est formé de l'interaction coulombienne "nue" avec la charge source, ainsi que de l'interaction avec le milieu qui se polarise, dû à la présence de la charge source. Cette réorganisation de la charge environnante interagit à son tour via un potentiel coulombien écranté.

La fonction de vertex permet de réécrire la polarisabilité ⁵ :

$$P(1,2) = -i \int G(1,3)\Gamma(3,4,2)G(4,1^+)d(3,4), \quad (3.37)$$

ou encore :



$$\text{---} P \text{---} = \text{---} \text{---} \Gamma \text{---} \quad (3.37)$$

La polarisabilité s'exprime donc comme la propagation d'un électron et d'un trou (représentés par les deux fonctions de Green), puis l'interaction de la paire électron-trou avec le milieu à travers la fonction de vertex.

À partir de l'équation (3.23), on obtient finalement une équation pour Γ , soit

$$\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(1,3) + \int \frac{\delta\Sigma(1,2)}{\delta G(4,5)}G(4,6)\Gamma(6,7,3)G(7,5)d(4,5,6,7). \quad (3.38)$$

⁵Voir annexe II.

3.5. L'approximation GW

$$\Gamma = \text{four-point vertex} + \left[\frac{\delta \Sigma}{\delta G} \text{ rectangle} \right] \text{ propagator} \Gamma \quad (3.38)$$

Ainsi avons-nous trouvé un ensemble de cinq équations autocohérentes permettant de calculer la self-énergie de façon exacte. Résoudre ces équations serait cependant une tâche formidable, puisque ceci requiert le calcul de Γ , une fonction à trois points, qui elle-même dépend d'une fonction à quatre points. Une approximation est donc essentielle, si l'on veut approcher la solution de façon pratique.

3.5 L'approximation GW

L'approximation GW vise à approcher la solution des équations de Hedin à un coût numérique raisonnable. On approxime la fonction de vertex en ne gardant que premier terme, qui est une fonction δ à trois points :

$$\Gamma \approx \text{four-point vertex} \quad (3.39)$$

Il s'en suit que la polarisabilité s'écrit

$$P \approx \text{two parallel curved lines} \quad (3.40)$$

On appelle cette expression la polarisabilité des particules indépendantes, puisque celle-ci décrit la propagation indépendante d'un électron et d'un trou, sans que l'un soit affecté par l'autre.

Finalement, la self-énergie sera donnée par

$$\Sigma \approx \text{wavy line} \text{ connected to } \text{straight line with arrow} \quad (3.40)$$

soit le produit de G , la fonction de Green, et de W , le potentiel coulombien écranté.

3.6. Mise en application : procédures GW et G_0W_0

L'idée derrière cette approximation est de limiter au premier ordre le développement de P et Σ en puissances de W . Historiquement, cette approche avait été développée pour décrire les métaux. On s'attend effectivement à ce que le potentiel coulombien soit fortement écranté dans ces systèmes. La self-énergie était alors une façon d'écranter le terme de Fock (3.22). Comme nous allons le voir, cette expression s'avère être une bonne approximation dans les solides en général.

3.6 Mise en application : procédures GW et G_0W_0

Dans une implémentation pratique pour des systèmes cristallins, la polarisabilité est calculée dans l'espace réciproque à l'aide des énergies propres et des fonctions d'onde calculées en DFT⁶ :

$$P_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{v,c} \frac{\rho_{vc}(\mathbf{G} + \mathbf{q})\rho_{vc}^*(\mathbf{G}' + \mathbf{q})}{\omega - (\varepsilon_c - \varepsilon_v) + i\eta} - \frac{\rho_{cv}(\mathbf{G} + \mathbf{q})\rho_{cv}^*(\mathbf{G}' + \mathbf{q})}{\omega + (\varepsilon_c - \varepsilon_v) + i\eta}, \quad (3.41)$$

où les indices v et c réfèrent respectivement aux états occupés (valence) et inoccupés (conduction), et η est un réel positif infinitésimal. Les éléments de matrice d'oscillateur sont définis comme

$$\rho_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = \int \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\phi_{\lambda'}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.42)$$

ce qui impose $\mathbf{k}_{\lambda'} - \mathbf{k}_{\lambda} = \mathbf{q}$, où \mathbf{k}_{λ} est l'impulsion cristalline de l'état λ . On peut alors calculer la matrice diélectrique microscopique :

$$\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} - v(\mathbf{G} + \mathbf{q})P_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega), \quad (3.43)$$

et inverser cette matrice pour obtenir le potentiel coulombien écranté :

$$W_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = v(\mathbf{G} + \mathbf{q})\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.44)$$

⁶Dans un système cristallin, une quantité à deux points dans l'espace réel sera invariante sous translation par un vecteur du réseau \mathbf{R} , tel que $F(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = F(\mathbf{R} + \mathbf{r}, \mathbf{R} + \mathbf{r}')$. Dans l'espace réciproque, sa transformée de Fourier sera de la forme $F(\mathbf{G} + \mathbf{q}, \mathbf{G}' + \mathbf{q}') = F(\mathbf{G} + \mathbf{q}, \mathbf{G}' + \mathbf{q}')\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') = F_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q})$, où \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque et \mathbf{q} est un vecteur de la première zone de Brillouin.

3.6. Mise en application : procédures GW et G_0W_0

Finalement, il faut effectuer une convolution en fréquences pour calculer un élément de matrice de la self-énergie :

$$\langle \phi_\lambda | \Sigma(\omega) | \phi_{\lambda'} \rangle = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'\mathbf{q}} \sum_{\lambda''} \int \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{W_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega') \rho_{\lambda''\lambda}^*(\mathbf{G} + \mathbf{q}) \rho_{\lambda''\lambda'}(\mathbf{G}' + \mathbf{q})}{\omega' - \omega + \varepsilon_{\lambda''} - i\eta_{\lambda''}}. \quad (3.45)$$

Dans une procédure GW autocohérente, les éléments de matrice de la self-énergie sont utilisés pour définir un hamiltonien des quasi-particules [23]. En diagonalisant cet hamiltonien, on obtient un nouvel ensemble de fonctions d'onde et d'énergies propres, que l'on utilise pour calculer une nouvelle self-énergie, et ce, jusqu'à l'obtention d'une solution stable.

On peut simplifier encore cette procédure en ne calculant qu'une seule fois la self-énergie à partir du calcul DFT. Les énergies propres sont alors corrigées de façon perturbative, en résolvant l'équation

$$\varepsilon_\lambda = \varepsilon_\lambda^0 + \langle \phi_\lambda^0 | \Sigma(\varepsilon_\lambda) - V_{xc} | \phi_\lambda^0 \rangle. \quad (3.46)$$

Cette procédure, qu'on note G_0W_0 , suppose que les fonctions d'onde obtenues en DFT ressemblent suffisamment aux fonctions d'onde des quasi-particules, de sorte que la self-énergie soit à peu près diagonale dans cette base. La structure de bandes complète peut être corrigée de cette façon, tel qu'illustré à la figure 3.1.

Les calculs G_0W_0 et GW donnent généralement des valeurs de bande interdite en meilleur accord avec l'expérience que la DFT, comme le montre la figure 3.2. Typiquement, les calculs G_0W_0 sous-estiment légèrement la bande interdite, alors que les calculs GW la surestiment. On constate toutefois que la procédure G_0W_0 effectuée à partir d'un calcul LDA ou GGA donne souvent un meilleur accord avec l'expérience que la GW. Par contre, le calcul G_0W_0 sera dépendant de la fonctionnelle choisie pour le calcul DFT, tandis que le résultat du calcul autocohérent GW sera indépendant de ce choix [24], ce qui en fait une procédure réellement *ab initio*.

Le coût numérique de ces calculs est toutefois substantiel. D'une part, le calcul de la polarisabilité et celui de la self-énergie impliquent tous deux une somme sur les états

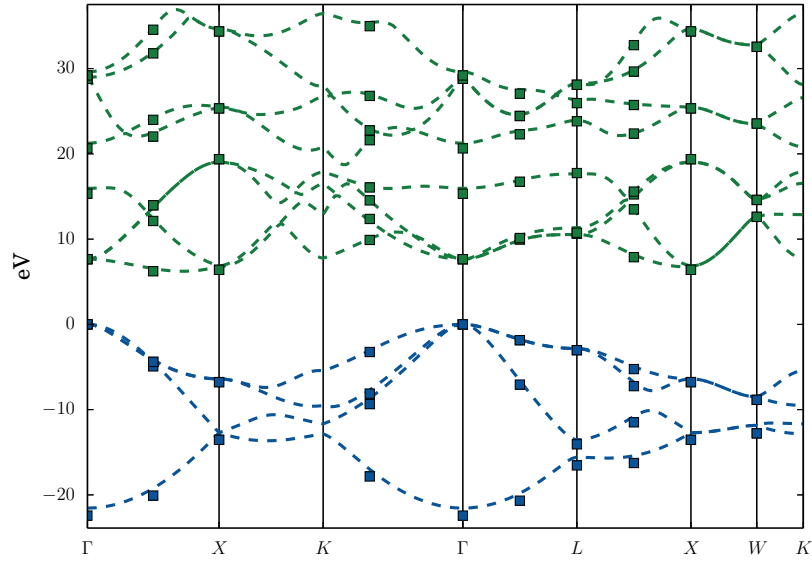


Figure 3.1 – Structure de bandes du diamant calculée en G_0W_0 à partir d’un calcul DFT avec une fonctionnelle *LDA* (carrés). La structure de bandes en lignes pointillées est celle calculée en DFT, pour laquelle les bandes de conduction ont été uniformément décalées en énergie, de façon à ce que la bande interdite concorde avec celle calculée en G_0W_0 .

inoccupés. La convergence numérique de ces objets peut nécessiter plusieurs centaines de bandes. D’autre part, la difficulté du calcul augmente avec la taille de la matrice diélectrique en ondes planes \mathbf{G}, \mathbf{G}' , que l’on limitera à une certaine énergie cinétique de coupure. Finalement, la convolution en fréquences dans l’équation (3.45) nécessite que la matrice diélectrique soit calculée sur une certaine gamme de fréquences.

Nous verrons au prochain chapitre comment ces paramètres de convergence affectent les résultats du calcul, et comment il est possible d’alléger la procédure à l’aide de modèles pour la matrice diélectrique.

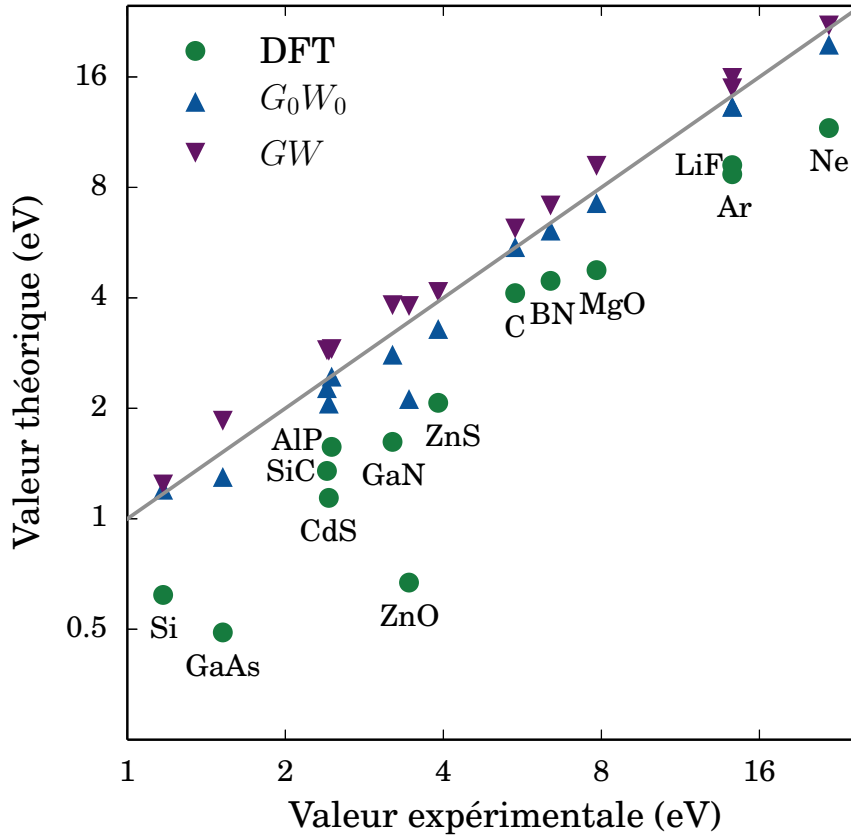


Figure 3.2 – Prédictions de la bande interdite de différents solides avec la DFT, la G_0W_0 et la GW. La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est la PBE. Les données sont tirées de [14] et [25].

CHAPITRE 4

MODÈLE DE PÔLE DE PLASMON DANS LES OXYDES TRANSPARENTS

4.1 Mise en contexte

Les oxydes transparents conducteurs sont une classe de matériaux d'importance technologique majeure. Ces systèmes possèdent généralement une bande interdite comprise entre 3 et 8 eV, ce qui leur confère une transparence à la lumière visible, tout en ayant une certaine conductivité électrique. La combinaison de ces deux propriétés les rend aptes à la confection de dispositifs optoélectroniques, tels que les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les écrans tactiles. Or, dans ce champ d'applications, le matériau par excellence est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). L'indium se faisant toujours plus rare, et son prix, toujours plus élevé, la demande technologique pour un matériau de remplacement est aujourd'hui criante.

Nous avons employé la méthode G_0W_0 pour l'étude de différents oxydes transparents, soit le ZnO, le SnO₂ et le SiO₂, dont certains deviennent conducteurs lorsque dopés adéquatement. Dans un premier temps, nous avons exploré les propriétés de convergence de la méthode G_0W_0 dans le ZnO, et tenté de faire la lumière sur ce système problématique. Le choix du modèle de pôle de plasmon s'est avéré déterminant dans les résultats du calcul. Nous avons ensuite élargi notre étude aux autres composés et procédé à une évaluation minutieuse de la performance de la méthode G_0W_0 dans ces systèmes.

4.1.1 Modèles de pôles de plasmon

Comme nous l'avons mentionné, la convolution en fréquences dans l'expression de la self-énergie alourdit considérablement le calcul. Il est possible de contourner cette difficulté à l'aide d'un modèle de pôle de plasmon (PPM). La partie imaginaire de la matrice diélectrique inverse, qui est liée à l'absorption optique en fonction de la fréquence, présente généralement un pic à la fréquence plasmonique, ce qui correspond à un mode collectif d'excitation électronique. On modélise alors cette partie imaginaire

comme un pic d'absorption unique, tel qu'illustré à la figure 4.1. La partie réelle est en même temps déterminée par les relations de Kramers-Kronig. Toute la dépendance en fréquences des éléments de la matrice diélectrique est donc déterminée par deux paramètres, soit la position et l'amplitude du pic d'absorption. Le développement de ce modèle a largement contribué à populariser la méthode GW, puisque le coût numérique s'en trouvait allégé par un facteur 10 à 100 [20].

La méthode pour déterminer les paramètres du modèle n'est pas unique, de sorte que différents PPMs furent élaborés. Deux contraintes sont nécessaires pour déterminer les paramètres. Une première condition, qui est commune à tous les PPM, est que la limite statique $\omega = 0$ soit reproduite exactement par le modèle. La matrice $\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, 0)$ est donc calculée explicitement.

Le premier PPM à avoir été développé dans le cadre de la GW fut celui de Hybertsen et Louie (HL) [20]. Leur modèle s'appuyait sur la *règle de somme f* [26] pour fixer les paramètres. Cette règle de somme, toujours vérifiée dans les systèmes réels, relie le premier moment en fréquences de la matrice diélectrique à la densité électronique. Ainsi, un seul calcul de la matrice diélectrique était nécessaire pour obtenir les paramètres. Les PPMs de von der Linden et Horsche [26] et de Engel et Farid [27] reposent également sur cette règle de somme, mais utilisent une paramétrisation différente de la matrice diélectrique. Finalement, le PPM de Godby et Needs (GN) [28] n'utilise pas la règle de somme f, mais requiert plutôt un second calcul de la matrice diélectrique à une autre fréquence pour déterminer les paramètres.

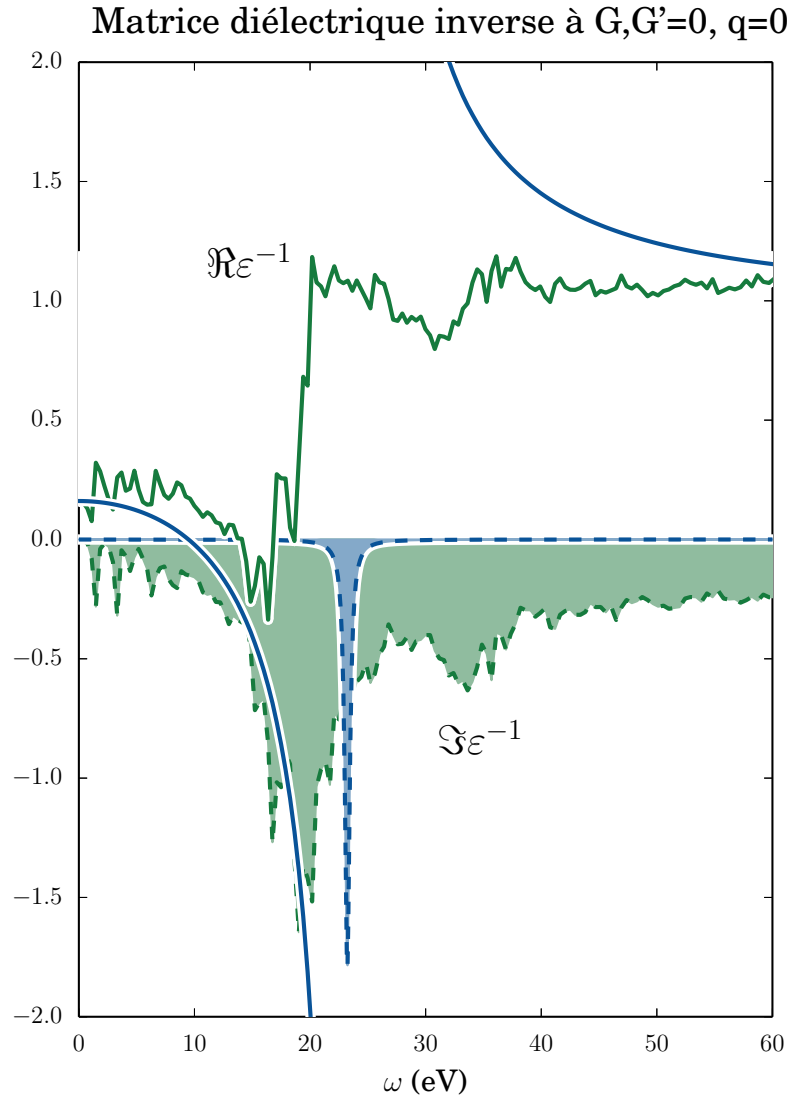


Figure 4.1 – Modélisation de la matrice diélectrique inverse du ZnO à l’aide d’un modèle de pôle de plasmon. La matrice diélectrique complète en fonction de la fréquence apparaît en vert, et le modèle, en bleu. La partie imaginaire apparaît en trait pointillé rempli. La matrice diélectrique est en unités de ϵ_0 , la permittivité du vide.

4.1.2 Le cas du ZnO

En 2010 paraissait une étude [29] montrant qu'un calcul LDA+ G_0W_0 produisait une bande interdite en accord avec l'expérience. Cet article montrait que le nombre de bandes utilisées dans le calcul de la self-énergie, et l'énergie cinétique de coupure de la matrice diélectrique étaient des paramètres codépendants. La contradiction avec les résultats précédemment publiés était donc attribuée à la sous-convergence des paramètres du calcul.

Martin Stankovski et moi-même étudions ce système depuis un certain temps, et nous avons remarqué cette relation dans les paramètres de convergence. La taille de la matrice diélectrique était exceptionnellement grande dans ce système, et le calcul nécessitait un très grand nombre de bandes de conduction. Par ailleurs, les travaux de Hemant Dixit *et al.* [30] avaient montré que les états de semi-cœur du zinc apportaient une contribution importante à l'écrantage dans le ZnO. La nature localisée de ces états permettait donc un fort couplage avec les bandes de conduction de haute énergie, expliquant la lente convergence de la matrice diélectrique.

Toutefois, nos résultats différaient significativement de ceux publiés par Shih *et al.* [29], et l'on s'aperçut que le désaccord était attribuable au choix du modèle de pôle de plasmon. De fait, la valeur de la bande interdite variait énormément entre les différents PPM. Seul un calcul complet de la matrice diélectrique dépendante en fréquences permettait de déterminer la valeur attendue pour un calcul LDA+ G_0W_0 . On put alors déterminer que le PPM de Godby et Needs reproduisait le plus fidèlement les résultats obtenus avec la matrice diélectrique complète, tandis que les PPMs basés sur la règle de somme f surestimaient la bande interdite. Ces travaux apportèrent une clarification importante sur le rôle du PPM dans les calculs G_0W_0 et une validation de la méthode. L'article reçut une attention appréciable au sein de la communauté scientifique (plus de 30 citations dans les trois premières années selon Google Scholar.)

4.1.2.1 Contribution des auteurs

M. Stankovski, G. Antonius, D. Waroquiers, A. Miglio, H. Dixit, K. Sankaran, M. Giantomassi, X. Gonze, M. Côté, and G.-M. Rignanese, " G^0W^0 band gap of zno : Effects of plasmon-pole models," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 241201, Dec 2011

Martin Stankovski a mené le projet et rédigé la première version l'article. Les calculs ont été faits par Martin, moi-même, David Waroquiers, Anna Miglio et Kiroubanand Sankaran. Les travaux de Hemant Dixit sur le ZnO ont appuyé notre recherche. L'implémentation de la procédure GW fut réalisée par Matteo Giantomassi. Le projet a été supervisé par Gian-Marco Rignanese, Xavier Gonze et Michel Côté. Tous les auteurs ont activement contribué à la révision du manuscrit.

4.1.3 Étude du ZnO, du SnO₂ et du SiO₂

Notre étude de l'impact du PPM sur la prédiction de la bande interdite fut ensuite élargie à toute la structure de bande dans le ZnO, le SnO₂ et le SiO₂. L'objectif de ces travaux était, d'une part, de vérifier si nos observations dans le ZnO étaient applicables aux autres oxydes, mais aussi de déterminer si les calculs G_0W_0 pouvaient prédire adéquatement l'énergie de liaison des états de semi-cœur. Ce dernier aspect est important pour la prédiction de la bande interdite des oxydes comportant des métaux de transition, tel que le ZnO et le SnO₂. Comme le calcul LDA tend à sous-estimer l'énergie de liaison des états d , ces états auront tendance à s'hybrider avec les états $2p$ de l'oxygène. Cette sur-hybridation aura pour effet de réduire la bande interdite, puisque les états $2p$, qui se trouvent au niveau de Fermi, seront poussés vers les plus hautes énergies.

Nos conclusions sur le comportement des différents PPMs dans le ZnO se sont avérées être applicables aux autres oxydes ; les PPM basés sur la règle de somme f surestiment la bande interdite par rapport au calcul utilisant la matrice diélectrique complète. Des études similaires [31] confirmèrent subséquemment cette tendance dans plusieurs semiconducteurs.

Nos travaux montrent également que les calculs G_0W_0 ne corrigent que partiellement l'énergie de liaison des états de semi-cœur, sans pour autant les positionner aux énergies observées expérimentalement. C'est là une limitation de l'approche perturbative, puisqu'on utilise les fonctions d'onde calculées en DFT.

4.1.3.1 Contribution des auteurs

A. Miglio, D. Waroquiers, G. Antonius, M. Giantomassi, M. Stankovski, M. Côté, X. Gonze, and G. Rignanese, “Effects of plasmon pole models on the G^0W^0 electronic structure of various oxides,” *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 85, p. 322, 2012

Anna Miglio a mené le projet et rédigé l’article. Les calculs ont été faits par Anna Miglio, David Waroquiers, Martin Stankovski et moi-même. Le développement continu de la procédure GW fut assuré par Matteo Giantomassi. Le projet a été supervisé par Gian-Marco Rignanese, Xavier Gonze et Michel Côté. Tous les auteurs ont contribué à la révision du manuscrit.

The G^0W^0 band gap of ZnO : effects of plasmon-pole models

M. Stankovski¹, G. Antonius^{1,2}, D. Waroquiers¹, A. Miglio¹, H. Dixit³, K. Sankaran¹,
M. Giantomassi¹, X. Gonze¹, M. Côté², and G.-M. Rignanese¹

¹*IMCN-NAPS, Université catholique de Louvain, Place Croix
du Sud 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium*

²*Département de physique, Université de Montréal, C.P. 6128,
Succursale Centre-Ville, Montréal, Canada H3C 3J7*

³*CMT-EMAT, Departement Fysica, Universiteit Antwerpen,
Groenenborgerlaan 171, B-2020, Antwerpen, Belgium*

Carefully converged calculations are performed for the band gap of ZnO within Many-Body Perturbation Theory (G^0W^0 approximation). The results obtained using four different well-established plasmon-pole models are compared with those of explicit calculations without such models (the contour-deformation approach). This comparison shows that surprisingly, plasmon-pole models depending on the f -sum rule gives less precise results. In particular, it confirms that the band gap of ZnO is underestimated in the G^0W^0 approach as compared to experiment, contrary to the recent claim of Shih et al. [Phys. Rev. Lett. **105**, 146401 (2010)].

Transparent conducting oxides (TCOs) are a class of technologically important materials for optoelectronic and spintronic applications [1]. Doped zinc oxide (ZnO) is among possible cheap alternatives to indium based oxides which have generated considerable interest in the last decade [2]. From the theoretical standpoint, first-principles many-body calculations, which are now routinely used in order to make comparison with experiments, have proven surprisingly difficult even for pure bulk ZnO. The reported theoretical bandgaps for the naturally occurring polymorph (the wurtzite structure) range from about 2.1 eV to 4.2 eV [3–13], to be compared with a measured value of 3.6 eV [14]. Recently, a Letter by Shih *et al.* [11] claimed that a reasonable theoretical gap could be obtained by using conventional perturbative G^0W^0 and including a Hubbard U parameter to account for the strongly correlated Coulomb repulsion between the Zn semi-core d states and the valence shell p states. The implication of Ref. [11] is that all prior calculations have been underconverged due to a deceptive interrelationship between convergence parameters. In their work, Shih *et al.* used a plasmon pole model (PPM) to account for the frequency dependence of the inverse dielectric function of the material. However, results can vary greatly depending on the exact PPM used [15, 16]. In this letter we study in great detail, and to a high numerical accuracy, exactly what effect different plasmon-pole models have on the value of the band gap. In order to compare our results closely with those of Ref. [11], we use the same numerical parameters [17], and we also perform full-frequency calculations. We first introduce the theory of the PPM and full-frequency approaches. Then we present results for ZnO, and finally a discussion with a deeper analysis is provided. We show that the converged band gap strongly depends on the choice of plasmon-pole model, and that, without such a model, the G^0W^0 approach fails to agree with experiment.

4.2.1 Theory

The application of perturbative quasiparticle (QP) corrections from a density functional theory (DFT) starting point is a long-standing success story in condensed matter theory [18]. The central assumption is that Kohn-Sham (KS) orbitals are a good approximation to the QP orbitals, and thus only a single iteration of Hedin’s GW approxi-

4.2. G_0W_0 band gap of ZnO : Effects of plasmon-pole models

mation [19] needs to be performed (G^0W^0 approximation). A first-order correction to the KS eigenenergies is obtained through the Taylor expansion of the self-energy, $\Sigma(\omega)$ to first order around the KS energy eigenvalues. The self-energy is typically split as : $\Sigma(\omega) = \Sigma_x + \Sigma_c(\omega)$, into a frequency-independent pure-exchange part, Σ_x , and a correlation part evaluated as :

$$\Sigma_c(\omega) = -i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' G(\omega + \omega') W^{\text{dyn}}(\omega'), \quad (4.1)$$

where we have suppressed the fact that the complex-valued Σ_c , Green's function G , and dynamic part of the screened interaction W^{dyn} , are functions of two spatial coordinates. Σ_c and W^{dyn} obey Kramers-Kronig causality relations. In periodic crystalline systems, these quantities are expanded in a plane-wave basis, with \mathbf{G}, \mathbf{G}' labelling reciprocal-lattice vectors, and \mathbf{q} labelling a wave vector, giving

$$W_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{\text{dyn}}(\mathbf{q}, \omega) = [\varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) - \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}] v_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}), \quad (4.2)$$

where ε^{-1} is the inverse dielectric matrix calculated in the random-phase approximation with a sum over unoccupied states [20, 21] and v the Coulomb potential (in matrix form). In principle these matrices are infinite, but in practice they are zeroed beyond a maximum wavevector $|\mathbf{q} + \mathbf{G}|$, or energy $\frac{1}{2}|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2$. All plasmon-pole approximations enable an analytic solution of the convolution in Eq. (4.1) by positing a functional approximation to the frequency dependence in ε^{-1} . The simplest possible approximation is the assumption that all the spectral weight in $\text{Im}(\varepsilon^{-1})$, for positive frequencies, is concentrated in a single Dirac delta peak for each matrix element :

$$\begin{aligned} \text{Im}[\varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)] &= A_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}) \\ &\times [\delta(\omega - \tilde{\omega}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q})) - \delta(\omega + \tilde{\omega}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}))], \\ \text{Re}[\varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)] &= \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + \frac{\Omega_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \tilde{\omega}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

where the \mathbf{G}, \mathbf{G}' and \mathbf{q} -dependent weight of the delta peak A , oscillator strength Ω , and pole position $\tilde{\omega}$ are to be determined. Two of these parameters are independent, and the third can be found through the Kramers-Kronig relation. PPMs were originally introduced by Hedin [22] for the homogenous electron gas and then generalised for arbitrary crystalline systems by Hybertsen and Louie (HL) [23], and also by Godby and Needs (GN) [24]. The HL PPM fixes the dependence of the pole position and the oscillator strength by requiring that the plasmon pole parameters reproduce the value of ϵ^{-1} in the static limit ($\omega = 0^+$), as well as fulfilling Johnson's frequency sum (f -sum) rule [25],

$$\int_0^\infty d\omega \omega \text{Im}[\epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)] = 2\pi^2 \frac{(\mathbf{q}+\mathbf{G}) \cdot (\mathbf{q}+\mathbf{G}')}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|^2} n_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}, \quad (4.4)$$

where $n_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ is the electron density in reciprocal space. In this way the low and high real frequency limits are exact, and the PPM only requires the dielectric function to be explicitly evaluated at $\omega = 0^+$. In contrast, the GN PPM takes advantage of analytic continuation into the complex plane : $\epsilon^{-1}(\omega) \rightarrow \epsilon^{-1}(i\omega)$ and determines the parameters through the explicit evaluation of the dielectric function for a second point along the imaginary frequency axis, typically taken to be near the real plasma frequency of the system if known, or near the plasma frequency as evaluated from the average density per volume : $i\omega_p = i\sqrt{4\pi n_0}$.

For comparison, the models of von der Linden and Horsch [26] (vdLH) and Engel and Farid [27] (EF) have also been tested in this work. They are both based on the spectral decomposition of the symmetrised dielectric matrix, and use the zero frequency limit and the f -sum rule to fix the parameters.

If a PPM is to be avoided, the frequency convolution in Eq. (4.1) needs to be performed numerically. However, the poles of the Kohn-Sham Green's function are right on the axis, and so the spectral function has a long — in principle infinite — set of very sharp peaks there. It is then more convenient to recast the integral in Eq. (4.1) with the

use of an appropriate contour in the complex plane as :

$$\Sigma_c(\omega) = - \sum_s^{\mathcal{C}} \lim_{z \rightarrow z_s} G(z_s) W^{\text{dyn}}(z_s)(z - z_s) - \frac{i}{2\pi} \int_0^\infty d(i\omega') G(\omega + i\omega') W^{\text{dyn}}(i\omega') \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} &= - \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_s \mathcal{M}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^s(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \left\{ W_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\text{dyn}}(\mathbf{q}, |\omega - \varepsilon_s| - i0^+) \right. \\ &\quad \times [\theta(\omega - \varepsilon_s)\theta(\varepsilon_s - \mu) - \theta(\varepsilon_s - \omega)\theta(\mu - \varepsilon_s)] \\ &\quad \left. + 2i \int_0^\infty d(i\omega') \frac{(\omega - \varepsilon_s)}{(\omega - \varepsilon_s)^2 + \omega'^2} W_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\text{dyn}}(\mathbf{q}, i\omega') \right\}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

where Eq. (4.5) is the general expression, while Eq. (4.6) is the special case of periodic systems, $\Sigma_c(\omega) \rightarrow \Sigma_{c,\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k}, \omega)$, when the Green's function is constructed from Kohn-Sham (KS) orbitals with eigenvalues ε_s . \mathcal{M} is a frequency-independent function related to the oscillator matrix elements. The contour \mathcal{C} in the complex plane is described in detail in Ref. [28]. The first term is the sum over poles enclosed in the contour, and, together with Σ_x , it forms the screened exchange part, while the second component with the integrated term is the so-called Coulomb-hole contribution. In practice there is always a limit to the total number of unoccupied states or bands, N_b , that can be included in the evaluation of the self-energy and in the screened interaction.

4.2.2 Results for ZnO

The QP corrections are calculated using the local density approximation [29] (LDA) of DFT as the starting point. To ease the comparison, we use the same computational parameters [17] as in Ref. [11]. When the HL PPM is adopted, we reproduce the convergence behavior reported by Shih *et al.* [see Fig. 4.2(a)] for the G^0W^0 band gap. However, when the other PPMs are used, the gap obtained is significantly lower. The convergence behaviors of the vdLH PPM and the EF PPM are similar to that of the HL PPM, i.e. there is a very slow convergence with respect to the number of bands and the plane-wave cutoff. For the GN PPM this behavior is milder, and about 800 unoccupied bands (and

4.2. G_0W_0 band gap of ZnO : Effects of plasmon-pole models

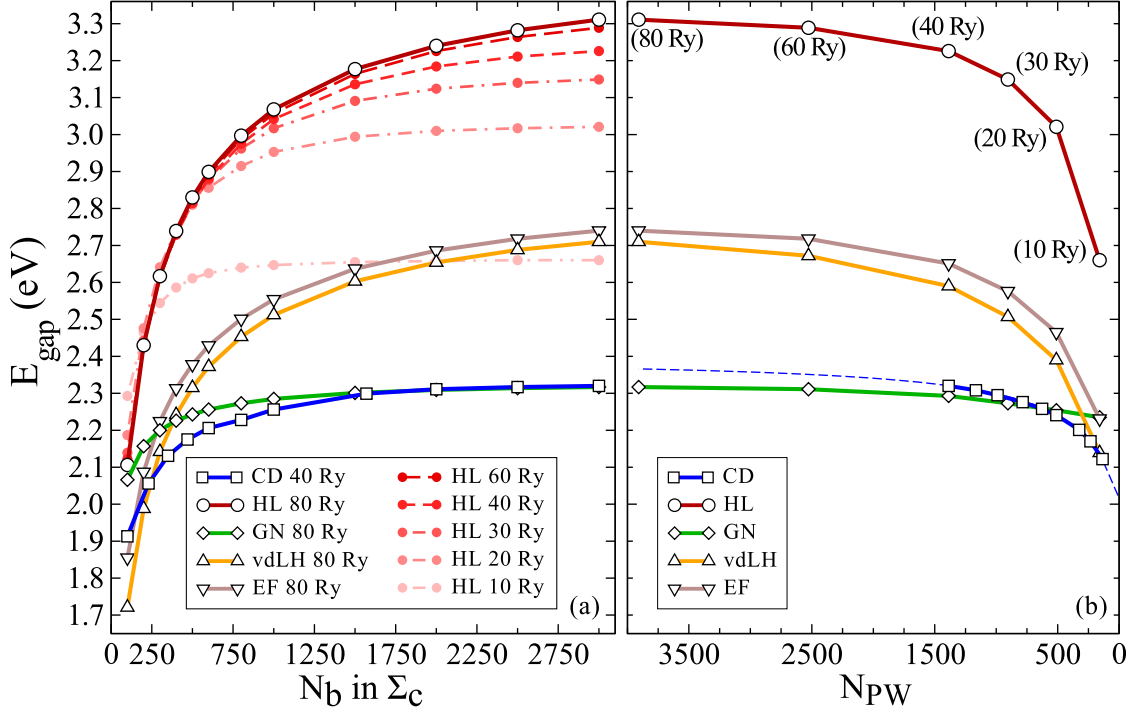


Figure 4.2 – (color online) (a) Convergence of the LDA+ G^0W^0 band gap versus the number of bands included in the sum over unoccupied bands in the self-energy, and (b) convergence of the band gap versus the energy cutoff of the dielectric matrix. Contour deformation (CD) is the actual result, i.e. using a full-frequency treatment *without* a plasmon-pole model (PPM). The Hybertsen-Louie (HL), Godby-Needs (GN), von der Linden-Horsch (vdLH), and Engel-Farid (EF) PPMs [17] seek to emulate the CD result. The CD curve in (a) is taken at 40 Ry, whereas the result at 80 Ry is expected to be where the extrapolated [12] CD curve (squares) in (b) levels out.

a plane wave cutoff of about 40 Ry) is sufficient to converge the value of the gap to within 0.02 eV. The model-free contour deformation (CD) result has a slightly slower convergence rate than the GN PPM, with about 1700 unoccupied bands being sufficient to converge. Clearly, the PPM which best reproduces the CD result is the GN PPM. To investigate the reasons for this, we have compared the behavior of $\text{Re}[\epsilon^{-1}]$ for the GN and HL PPM with the actual one along both the imaginary and real axis. Some representative results for diagonal elements of $\text{Re}[\epsilon^{-1}]$ (for $\mathbf{q} = 0$) are shown in Fig. 4.3(a)-(l).

It is clear that both PPMs are crude approximations, even though they match at the zero frequency limit. However, the HL PPM has its weight fixed by the sum rule, and this

4.2. G_0W_0 band gap of ZnO : Effects of plasmon-pole models

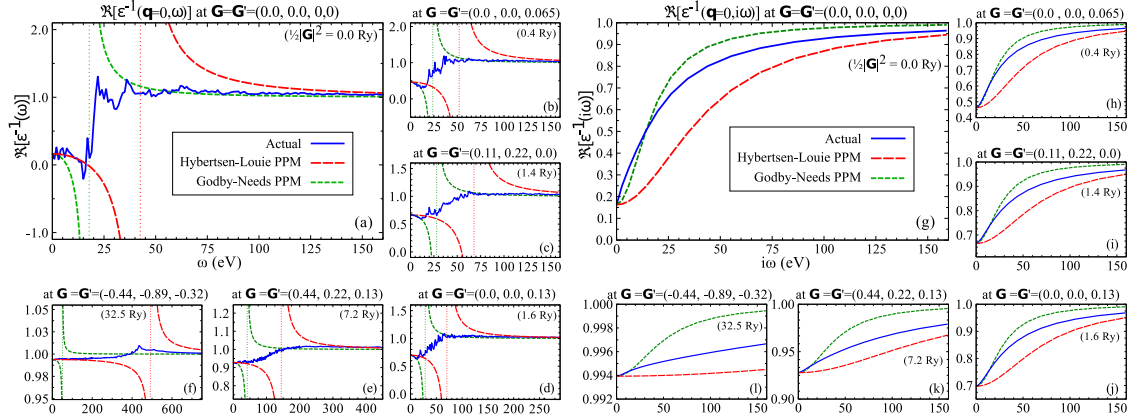


Figure 4.3 – (color online) Examples of the actual $\Re[\varepsilon^{-1}]$ along the real [(a)-(f)] and imaginary [(g)-(l)] axis for some diagonal matrix elements ($\frac{1}{2}|\mathbf{G}|^2$ is given in parenthesis in each plot) compared to that of the PPMs. The full (blue) line is the actual function, the (red) line with long dashes is the HL PPM, and the (green) short dashed line is the GN PPM. The pole position on the real axis is indicated by the vertical lines. The x and y axis labels of (a) apply to (b)-(f) and those of (g) to (h)-(l).

forces the pole position ever further out on the real axis. In turn, this seems to create an overestimation of the contribution from the pole along the imaginary axis, especially in the low-frequency region. Here, the GN PPM is a much better match due to its construction as a minimal pole fit along the imaginary axis.

Since all PPMs which use the f -sum rule to fix the pole parameters lead to a systematic overestimation of the gap it is interesting to estimate the importance of the fulfillment of this rule in the screening. As can be seen in Fig. 4.4(b), the sum rule is actually very poorly fulfilled by the GN PPM; it is by construction exactly fulfilled by the HL PPM, while for the model-free ε^{-1} , its fulfillment is slowly achieved as more unoccupied states are added. The CD gap however is already converged with about 1000 bands in the screening, hence *fulfillment of the sum rule does not seem to be a critical criterion*, at least for most of the matrix elements of the dielectric function. Indeed, it seems that for a simple plasmon-pole model of the type defined in Eq. (4.3), it is very difficult to satisfy both a good overall match for the low-frequency region and a fulfillment of the sum rule. We have also checked the convergence with the k-point grid, as displayed in Table 4.I. These results were done with a plane-wave cutoff of 80 Ry and the equivalent of $\gtrsim 3000$

4.2. G_0W_0 band gap of ZnO : Effects of plasmon-pole models

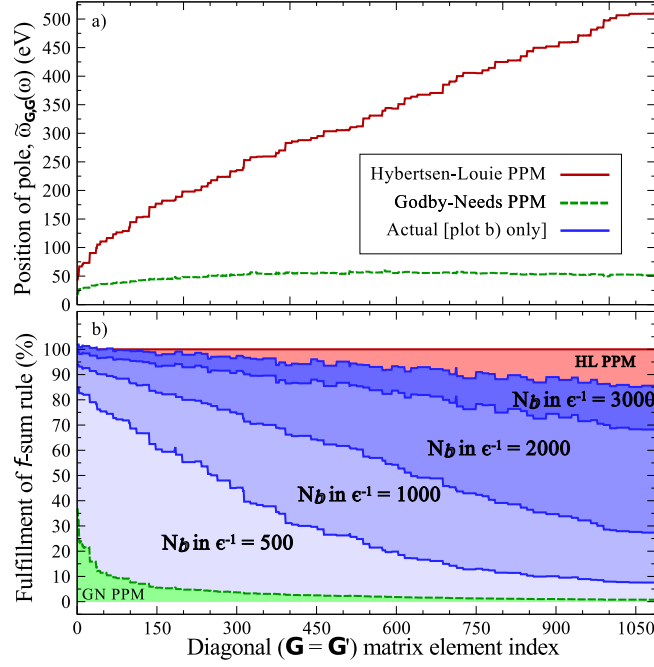


Figure 4.4 – (color online) **(a)** The position of the GN and HL PPM pole for the diagonal elements of ϵ^{-1} [where the vertical lines are in Fig. 4.3(a)-(f)]. **(b)** The fulfillment of the f -sum per diagonal matrix element for the GN and HL PPMs. The blue curves are the parameter-free results for various cutoffs of the number of unoccupied states included in the screening.

bands [30] included in both the screening and the self-energy. For the HL PPM, the value at $5 \times 5 \times 4$ in the table is 0.2 eV higher than the most converged value in Fig. 4.2, indicating that the latter is still not entirely converged, as pointed out in Ref. [11]. For the GN PPM, our best value is 2.35 eV. Based on Fig. 4.2 we expect that the corresponding CD value would be about 2.4 eV. This is about 0.4 eV lower than the value of 2.83 eV from the all-electron calculation of Friedrich *et al.* [12]. The discrepancy should be entirely due to pseudization and core-relaxation effects [31]. It is apparent that the LDA was never a good starting point, since the ground state band gap of ZnO (0.67 eV in this work) is underestimated by as much as 80% and the RPA dielectric constant ($\epsilon_\infty = 5.45$ in this work) is overestimated by about 44% compared to experiment. The inclusion of a Hubbard U parameter (as used by Shih *et al.*) is not expected to remedy this, since it only leads to an opening of the ground-state and G^0W^0 gaps of about 0.2 eV.

4.2. G_0W_0 band gap of ZnO : Effects of plasmon-pole models

MP grid	2x2x2	4x4x3	5x5x4	7x7x4	8x8x5
HL PPM	3.448	3.571	3.559	3.574	3.566
GN PPM	2.215	2.351	2.344	2.363	2.352

Table 4.I – ZnO $LDA + G^0W^0$ gap (eV) convergence with respect to k-point grid, with the equivalent of $\gtrsim 3000$ bands (through Bruneval-Gonze extrapolation [30]) in the sums for W^{dyn} and Σ_c at a plane wave cutoff of 80 Ry.

4.2.3 Discussion

A priori, it makes perfect sense theoretically to fix the parameters of a single pole by using the f -sum rule, thus fixing the asymptotic high-frequency limit of the analytic pole approximation. However, our results show that this is inadvisable in the case of ZnO, and probably in many other cases where there is a strong influence of semi-core states [15, 16]. It is clear that a simple pole on the real axis is a very crude approximation to the true behavior of the screening, in fact it seems surprising that it has worked so well thus far. The first problem is that a realistic crystalline solid actually has a whole plasmonic band structure spectrum, and while a simple pole is a good approximation for the homogenous electron gas, in reality there are numerous plasma resonances depending on the crystal potential and the various electronic shells of the atomic cores. When it is necessary to take into account semi-core states [13], the valence density will be sharply peaked around the atomic cores, which leads to large and highly oscillatory values for very large \mathbf{G}, \mathbf{G}' components of the valence density in reciprocal space, $n_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$. This should account for the very slow convergence with respect to the plane wave cutoff for all PPMs that employ the f -sum rule, a behavior which is absent when using the CD method or the GN PPM.

It is also surprising that the GN PPM works so well, given that it is based on exactly the same analytic form as the HL PPM. The reason for this is clear from an inspection of Eq. (4.6), where the sum over the poles of the Green's function, i.e. the dynamic screened exchange contribution, has restrictions on it imposed by the Heaviside functions. Only a very small range along the real-frequency axis is needed for the evaluation the QP corrections for the states forming the gap (for ZnO, this range is $\sim 0 - 1.1$ eV). As

can be seen in Figs. 4.3 (a)-(f) (left section), for small frequencies both the GN and HL PPMs are decent approximations, for a large range of the plane-wave index. However, the Coulomb-hole contribution is given by the integration of the smooth functional behavior of ϵ^{-1} along the imaginary axis, multiplied by a Lorentzian centred at the origin. When Σ_c is evaluated at energies close to a KS eigenvalue, the Lorentzian will effectively become a delta function for a single term, and will be picking out the zero-frequency limit, which is also exactly fulfilled by all PPMs. Thus we know that the non-resonant terms in the coulomb-hole contribution must become important, precisely for those materials where the GN and HL PPMs give a very different result. These terms probe the low-frequency region of W on the imaginary axis, and it is exactly here that the GN PPM is a much better approximation, while the contribution from the HL PPM is far too large due to the enforced f -sum rule. This difference is apparent in Figs. 4.3 (g)-(j) (right section). The GN approach is computationally more demanding, requiring two explicit evaluations of ϵ^{-1} rather than one, but the added effort is not prohibitive on modern computers and well worth it for the added accuracy. In conclusion, ZnO is still an example of a system where one has to be careful about the choice of PPM, and the LDA+ G^0W^0 approach fails.

4.2.4 Acknowledgments

The authors would like to thank P. Zhang, S. Louie, J. Deslippe, P. Rinke, H. Jiang, C. Friedrich and F. Bruneval for many helpful discussions. We are also very grateful to Y. Pouillon, A. Jacques and J.-M. Beuken for their technical aid and expertise. M. Coté and G. Antonius would like to acknowledge the support of NSERC and FQRNT. This work was supported by the Interuniversity Attraction Poles program (P6/42) - Belgian State - Belgian Science Policy, the Flemish Science Foundation (FWO-VI) ISIMADE project, the EU's 7th Framework programme through the ETSF I3 e-Infrastructure project (Grant agreement 211956), the Communauté française de Belgique, through the Action de Recherche Concertée 07/12-003 "Nanosystèmes hybrides métal-organiques", the FNRS through FRFC project Number 2.4.589.09.F .

4.2.5 References

- [1] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [2] H. Hosono, *Thin Solid Films* **515**, 6000 (2007).
- [3] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **52**, R16977 (1995).
- [4] M. Usuda, N. Hamada, T. Kotani, and M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* **66**, 125101 (2002).
- [5] A. R. H. Preston, B. J. Ruck, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, A. Schleife, F. Fuchs, F. Bechstedt, J. Chai, and S. M. Durbin, *Rev. B* **78**, 155114 (2008).
- [6] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, P. H. Jefferson, T. D. Veal, C. F. McConville, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smtih, H. Lösch, R. Goldhahn, C. Cobet, J. Zúñiga-Pérez, and V. Muñoz-Sanjosé, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2811 (2008).
- [7] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, and S. V. Faleev, *Phys. Rev. B* **76**, 165106 (2007).
- [8] M. Shishkin and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **75**, 235102 (2007).
- [9] F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **76**, 115109 (2007).
- [10] Paola Gori, M. Rakel, C. Cobet, W. Richter, N. Esser, A. Hoffmann, R. Del Sole, A. Cricenti, and O. Pulci, *Phys. Rev. B* **81**, 125207 (2010).
- [11] B.-C. Shih, Y. Xue, P. Zhang, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 146401 (2010).
- [12] C. Friedrich, M. C. Müller, S. Blügel, *Phys. Rev. B* **83**, 081101(R) (2011).

- [13] H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen, and B. Partoens, *J. Phys. : Condens. Matter* **22**, 125505 (2010).
- [14] S. Tsoi, X. Lu, A. K. Ramdas, H. Alawadhi, M. Grimsditch, M. Cardona, and R. Lauck, *Phys. Rev. B* **74**, 165203 (2006).
- [15] R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, X. Gonze, F. Giustino, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 186401 (2008).
- [16] W. Kang and M. S. Hybertsen, *Phys. Rev. B.* **82**, 085203 (2010).
- [17] The experimental structural parameters given in Ref. [32] are adopted for wurtzite ZnO. Where not otherwise specified, a $5 \times 5 \times 4$ Monkhorst-Pack [33] (MP) grid is used. All MP grids are shifted by (0.0,0.0,0.5) in reduced coordinates for the calculation of W^{dyn} , and Γ -centred for Σ_c . The norm-conserving [34] pseudopotentials are generated using the following atomic valence configurations : Zn($3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$) and O($2s^2 2p^4$). For Zn, a core-radius of $r_c = 0.42$ is taken for all the waves and scalar-relativistic effects are included explicitly. For O, we use a $r_c = 0.64$ for both s and p waves. The plane-wave cutoff was 300 Ry for the wavefunctions, density and Σ_x . For the results in Figs. 4.2 and 4.3, $N_b = 1000$ in W^{dyn} . A broadening of 0.1 eV was used in the screening for the parameter-free results, below which convergence studies show a dependence of less than 0.05 eV of the gap. For the results in Table I, the extrapolar method was used [30]. All calculations made with ABINIT [35].
- [18] W. G. Aulbur, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, *Solid State Phys.* **54**, 1 (2000).
- [19] L. Hedin and S. Lundqvist, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1969), Vol. **23**, p. 1.
- [20] S. L. Adler, *Phys. Rev.* **126**, 413 (1962).
- [21] N. Wiser, *Phys. Rev.* **129**, 62 (1963).
- [22] L. Hedin, *Phys. Rev. A* **139**, 796 (1965).

4.2. G_0W_0 band gap of ZnO : Effects of plasmon-pole models

- [23] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B. **34**, 5390 (1986).
- [24] R. W. Godby and R. J. Needs, Phys. Rev. Lett. **62**, 1169 (1989).
- [25] D.L. Johnson, Phys. Rev. B **9**, 4475 (1974).
- [26] W. von der Linden and P. Horsch, Phys. Rev. B **37**, 8351 (1988).
- [27] G.E. Engel and B. Farid, Phys. Rev. B **47**, 15931 (1993).
- [28] M. Giantomassi, M. Stankovski, R. Shaltaf, M. Grüning, F. Bruneval, P. Rinke, and G.-M. Rignanese, Physica Status Solidi (b) **248**, 275 (2011).
- [29] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [30] We used the extrapolar method with 500 bands and an optimum convergence parameter, determined by convergence studies to be equivalent to the use of at least 3000 bands. F. Bruneval and X. Gonze, Phys. Rev. B **78**, 085125 (2008).
- [31] R. Gómez-Abal, X. Li, M. Scheffler, and C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. Lett. **101**, 106404 (2008).
- [32] K. Kihara and G. Donnay, Can. Mineral. **23**, 647 (1985).
- [33] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [34] N. Troullier and J. L. Martins, Phys Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [35] X. Gonze *et al.*, Comp. Phys. Comm. **180**, 2582 (2009).

Effects of plasmon pole models on the G^0W^0 electronic structure of various oxides

A. Miglio¹, D. Waroquiers¹, G. Antonius², M. Giantomassi¹, M. Stankovski¹, M. Côté², X. Gonze¹, and G.-M. Rignanese¹

¹*Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Université catholique de Louvain, Chemin des Étoiles 8, bte L7.03.01, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium*

²*Département de physique, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Canada H3C 3J7*

The electronic properties of three different oxides (ZnO, SnO₂ and SiO₂) are investigated within many-body perturbation theory in the G^0W^0 approximation. The frequency dependence of the dielectric function is either approximated using two different well-established plasmon-pole models (one of which enforces the fulfillment of the f -sum rule) or treated explicitly by means of the contour-deformation approach. Comparing these results, it is found that the plasmon-pole model enforcing the f -sum rule gives less accurate results for all three oxides. The calculated electronic properties are also compared with the available experimental data and previous *ab initio* results, focusing on the d -state binding energies. The G^0W^0 approach leads to significantly improved band gaps with respect to calculations based on the density functional theory in the local density approximation.

4.3.1 Introduction

While density functional theory (DFT) has proved to be successful in predicting the ground state properties of semiconductors and insulators, the corresponding predicted band gaps are systematically underestimated compared to the experimental values. In fact, DFT is a ground state theory and formally Kohn-Sham (KS) eigenvalues cannot be interpreted as quasiparticles (QP) energies.

In contrast, many-body perturbation theory (MBPT) allows one to determine the excited-state properties (e.g. single-particle addition and removal energies) and therefore the QP band structures with very good accuracy. The key quantity in MBPT is the self-energy operator Σ which carries information related to the many-body interactions between the particles. It is non-local, non-Hermitian and energy dependent. In fact, the main difficulty is to find an adequate expression for Σ . Hedin [1] proposed a perturbative approach in which the self-energy operator is obtained by solving self-consistently a set of coupled integro-differential equations. This scheme being very cumbersome, Hedin also suggested an approximation for the vertex function Γ which appears in these equations. As a result, the self-energy operator is simply obtained as the product of the Green's function (G) and the dynamically screened Coulomb potential (W). In principle, the self-consistency requirement still holds. However, it is customary to stop after the first iteration, which is often referred to as one-shot GW or G^0W^0 . In this framework, the self-energy operator is obtained from the KS states. The G^0W^0 method usually leads to very reasonable band gaps and bandstructures for quite a large range of semiconducting and insulating materials.

In practice, it is most efficient to obtain the QP energies using perturbation theory with respect to the results of DFT : the self-energy operator Σ is treated as a correction to the exchange-correlation potential of the system in the KS picture. The QP energies are thus computed by adding QP corrections to the KS eigenvalues. This procedure will result in values in agreement with experiment provided that the KS states are similar to the QP states. Otherwise a self-consistent approach on the eigenvalues, and possibly on the eigenstates, might be necessary. Recently, it was shown that G^0W^0 results may

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

depend not only on the KS starting point but also on a subsequent approximation in the treatment of the frequency dependence of the dielectric function [2] : namely the use of plasmon pole models (PPMs) [3]. Analyzing the differences between different PPMs is important in the evaluation of the G^0W^0 approximation and its reliability. That is the aim of the present paper.

We focus on three different oxides (ZnO, SnO₂ and SiO₂) and we compare the effects of DFT in the local density approximation (LDA) and standard GW approximations of the dielectric function on their fundamental band gap and the semicore d -state binding energies. We also discuss in more detail their electronic structure and compare it to available experimental data.

First-principles electronic structure calculations on these oxides have already been carried out with different methods, most of them within the framework of DFT. More recently, MBPT was used to better describe excited-state properties, mainly the band gap [4–22], but there are still significant discrepancies up to the order of 1 eV in the reported band gap values .

This work is organized as follows : we first describe the theoretical methods ; we then discuss the results for ZnO, SnO₂ and SiO₂ and compare them to available experimental data and previously reported ab-initio results.

4.3.2 Theoretical methods

If KS orbitals are a good approximation to the perturbatively corrected QP orbitals then only one iteration of Hedin's GW approximation [1] needs to be performed i.e. the so-called G^0W^0 approach.

The Green's function G and the screened Coulomb potential W are needed to compute Σ :

$$\Sigma(r, r'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' G(r, r'; \omega + \omega') W(r, r'; \omega'), \quad (4.7)$$

G is represented in terms of the KS orbitals ϕ_i and energies ϵ_i^{KS} as

$$G(r, r'; \omega) = \sum_i \frac{\phi_i^*(r') \phi_i(r)}{\omega - \epsilon_i^{KS} - i\eta}, \quad (4.8)$$

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

where $\eta = 0^+$ for occupied states i.e. hole excitations and $\eta = 0^-$ for unoccupied states i.e. electronic excitations. The dynamically screened Coulomb potential is given by

$$W(r, r'; \omega) = \int dr'' \varepsilon^{-1}(r, r''; \omega) v(r'', r'), \quad (4.9)$$

where $v(r, r')$ is the bare Coulomb potential and $\varepsilon(r, r'; \omega)$ is the dielectric function. The self-energy is usually separated into a frequency independent pure-exchange part Σ_x and a correlation part Σ_c to give $\Sigma(\omega) = \Sigma_x + \Sigma_c(\omega)$, where :

$$\Sigma_x = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' G(\omega') v e^{i\omega'\eta}, \quad (4.10)$$

and

$$\Sigma_c(\omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' G(\omega + \omega') [W(\omega') - v]. \quad (4.11)$$

We have omitted the spatial part in the previous equations for Σ , since it is a pure multiplication. The quasiparticle energies are then obtained perturbatively, assuming ε_i^{QP} close to ε_i^{KS}

$$\varepsilon_i^{QP} = \varepsilon_i^{KS} + Z_i \langle \phi_i^{KS} | \Sigma(r, r'; \varepsilon_i^{KS}) - V_{xc}(r) \delta(r - r') | \phi_i^{KS} \rangle \quad (4.12)$$

where Z_i is the renormalization factor

$$Z_i^{-1} = 1 - \langle \phi_i^{KS} | \frac{\partial \Sigma(\omega)}{\partial \omega} \Big|_{\varepsilon_i^{KS}} | \phi_i^{KS} \rangle. \quad (4.13)$$

PPMs are used to compute Σ_c by approximating the convolution integral (4.11). In a periodic system, where ε^{-1} is the inverse dielectric matrix in the random phase approximation (RPA) [23, 24], the dynamical part of the screened interaction defined as $W^c = W - v$ reads

$$W_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^c(\mathbf{q}, \omega) = [\varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) - \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}] v_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}), \quad (4.14)$$

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

with \mathbf{G} and \mathbf{q} being the reciprocal lattice vectors and wave vectors respectively. The frequency dependence of the imaginary part of W^c i.e. ε^{-1} is assumed to be well described by a delta peak function, which introduces three parameters : the weight of the peak, A , the pole frequency $\tilde{\omega}$, and the oscillator strength of the real part, Ω :

$$\begin{aligned} \Im[\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)] &= A_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) \\ &\times [\delta(\omega - \tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q})) - \delta(\omega + \tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}))], \\ \Re[\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)] &= \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \frac{\Omega_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Kramers-Kronig relations apply to W and therefore only two parameters are independent.

In this work, we use the PPMs introduced by Hybertsen and Louie (HL) [25] and Godby and Needs (GN) [26]. Both PPMs set the plasmon pole parameters first requiring that the behavior of ε^{-1} in the static limit ($\omega = 0^+$) is reproduced. In the HL PPM, the parameters are chosen so that the dielectric function fulfills a frequency sum rule (f -sum rule) [27] :

$$\int_0^\infty d\omega \omega \Im[\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)] = -2\pi^2 \frac{(\mathbf{q}+\mathbf{G}) \cdot (\mathbf{q}+\mathbf{G}')}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|^2} n_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}, \quad (4.16)$$

where $n_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ is the charge density in reciprocal space. In the GN PPM, the parameters are determined by computing the value of ε^{-1} at one point on the imaginary frequency axis $i\omega_p$ near the plasma frequency of the system.

One can avoid using a PPM by doing a full-frequency treatment of the convolution in Eq. (4.11) (see Ref. [28]). Although computationally expensive, it allows for a more accurate description of Σ_c . The contour deformation technique (CD) eases this treatment by deforming the integration path. The correlation Σ_c is then computed as the difference between an integral along the imaginary axis and the contribution due to the residues of

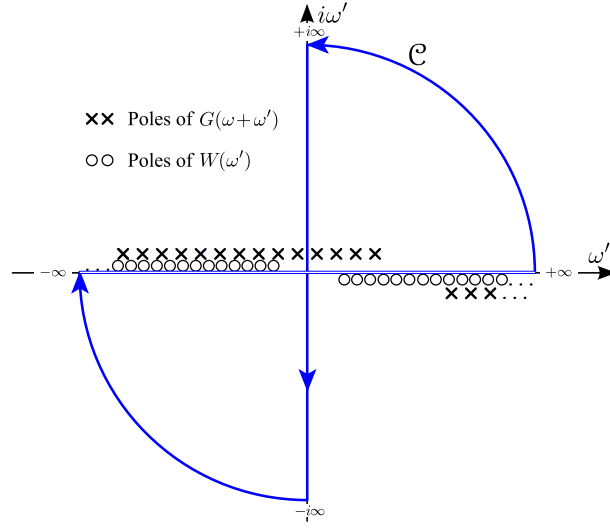


Figure 4.5 – The contour integration path (blue line) for the frequency integration of Eq. (4.11) in the complex plane. The integration along the real frequency axis is changed into an integration along the imaginary axis plus summation of the enclosed poles.

the poles of G inside the contour.

$$\begin{aligned} \Sigma_c(\omega) = & - \sum_s \lim_{z \rightarrow z_s} G(z) W^c(z) (z - z_s) \\ & - \frac{i}{2\pi} \int_{+\infty}^{-\infty} d(i\omega') G(\omega + i\omega') W^c(i\omega') \end{aligned} \quad (4.17)$$

In Fig. 4.5 we illustrate the contour \mathcal{C} in the complex plane used to compute the integral in Eq. (4.11).

4.3.3 Computational details

All calculations are performed with the ABINIT code [29] which relies on a plane wave approach. The electron-ion interaction is modeled by standard norm-conserving pseudopotentials [30] including scalar relativistic corrections for Zn and Sn ions. Zn and Sn semicore d -states are treated as valence electrons as well as the complete shell to which they belong. Indeed, it has been previously shown [31] that all the electron states in shell with semicore d -states need to be included in order to get accurate QP energies.

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

In all calculations, the exchange-correlation energy is described using an LDA functional [32]. For all three oxides, the calculations are performed at experimental structural parameters and in the frozen lattice approximation, neglecting electron-phonon interactions effects. The cut-off energies for the wavefunctions and the dielectric matrix, as well as the number of empty states included in the calculations of W and Σ are set to converge the eigenenergies within 0.05 eV.

For ZnO, the wurtzite phase (space group $P6_3mc$) is considered. The experimental data of from Ref. [33] are used for the structural parameters ($a=b= 3.25 \text{ \AA}$, $c=5.20 \text{ \AA}$, and $u=0.382$). The pseudopotentials are generated using the following electronic valence configurations : $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ electrons for Zn and $2s^2 2p^4$ for O. A $5 \times 5 \times 4$ Monkhorst-Pack (MP) [34] grid is used to sample the Brillouin zone (BZ). The grid is shifted by $(0, 0, \frac{1}{2})$ (reduced coordinates) for the calculation of W , and Γ centered in the calculation of Σ .

SnO_2 crystallizes in the rutile structure (space-group symmetry $P4_2/mnm$). The tetragonal Bravais lattice contains two formula units per primitive cell with the oxygen atoms forming a distorted octahedron around the tin atom. The experimental structural parameters ($a=3.18 \text{ \AA}$, $c=4.74 \text{ \AA}$, and $u=0.307$) are those reported in Ref. [35]. In the pseudopotentials generation, the Sn $5p^2$, $5s^2$, $4d^{10}$, $4p^6$, $4s^2$ electrons and O $2s^2$, $2p^4$ electrons were treated as valence states. The calculations are performed on a Γ centered $4 \times 4 \times 6$ MP grid except for the evaluation of W where a $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ shift is applied.

For SiO_2 , we consider the α -quartz structure which has hexagonal symmetry (space-group $P3_221$). Its unit cell contains three formula units. The structural parameters are fixed at the experimental value ($a=b=4.91 \text{ \AA}$, $c=5.40 \text{ \AA}$, $u=0.465$, $x=0.415$, $y=0.272$, and $z=0.120$) as reported in Ref. [36]. We use a Γ centered $2 \times 2 \times 2$ MP grid, while W is computed on a grid shifted by $(0, 0, \frac{1}{2})$.

4.3.4 Results and discussion

In Fig. 4.6, we probe the effects of using a PPM approximation looking at G^0W^0 corrections to the LDA eigenvalues for ZnO, SnO_2 and SiO_2 . The results computed with GN and HL PPMs are compared to those calculated without resorting to any approxima-

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

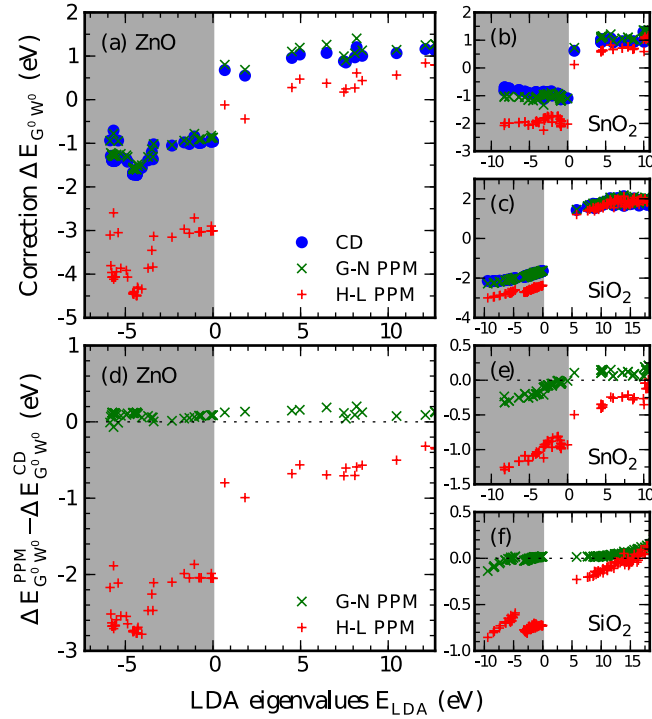


Figure 4.6 – (Color online) Upper panel : QP corrections with respect to LDA energies in the gap energy range, computed for a sampling of points in the BZ. Data were obtained with the contour deformation technique (blue circles), Godby-Needs PPM (green crosses) and Hybertsen-Louie PPM (red plus), respectively for ZnO (a), SnO₂ (b) and SiO₂ (c). The shaded regions correspond to occupied states. Lower panel : the error of Godby-Needs and Hybertsen-Louie PPMs with respect to the full-frequency contour deformation technique, for ZnO (d), SnO₂ (e) and SiO₂ (f).

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

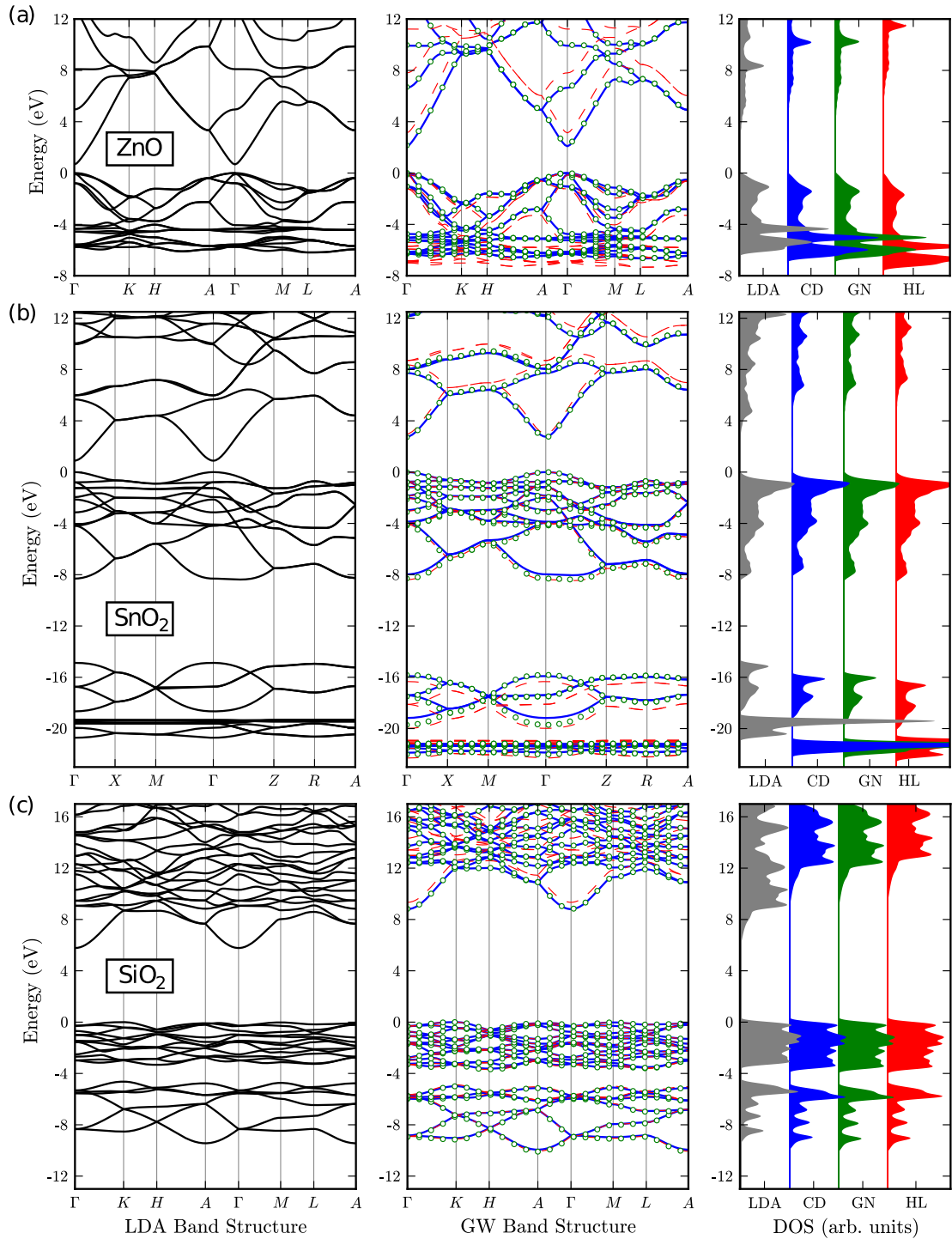


Figure 4.7 – (Color online) Bandstructures and DOS for ZnO (a), SnO₂ (b) and SiO₂ (c) as computed within LDA (solid black line), the contour deformation technique (solid blue line), Godby-Needs PPM (green circles) and Hybertsen-Louie PPM (dashed red line). In each panel, the top of the valence band has been set to 0.

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

tion on the frequency-dependence of the dielectric matrix (i.e. using the CD technique). The results obtained with the GN PPM are in excellent agreement with the CD results, not only for the band gap but also for the absolute values of the G^0W^0 shifts. The latter are critical for band offsets studies [37, 38]. The size of the QP corrections to the LDA eigenvalues depends also on the orbital character of the corresponding state. For ZnO and SnO₂, an accurate description of the semicore states (not shown for SnO₂ in Fig. 4.6) requires the full-frequency approach of the CD technique [38] as both PPMs fail to provide a good description of states far from the Fermi level.

In ZnO, the HL PPM strongly overestimates the corrections for all states, especially for those close to the top of the valence band. The effect is an artificial opening of the ZnO gap, as already emphasized in [2]. This overestimation is also present, though smaller, in SnO₂ and SiO₂. For SiO₂, the G^0W^0 corrections to the KS eigenvalues are almost linear and the overall effects on the bandstructure is almost a rigid shift i.e. the use of a scissor operator would be appropriate. A clearer estimate of the precision of the GN PPM with respect to the reference CD is given at the bottom of Fig. 4.6. The GN QP corrections are in very good agreement with the CD results over the whole considered energy range.

The LDA and G^0W^0 bandstructures and density of states (DOS) of ZnO, SnO₂ and SiO₂ are plotted in Fig. 4.7. The G^0W^0 results are obtained using a polynomial interpolation of the computed QP energies at different points of the BZ. All energies are referenced to the top of the valence band. Experimentally the Zn 3*d* levels lay 7.5-8.8 eV [39] below the top-most valence bands. However, it is apparent by inspection of Fig. 4.7(a) that not even G^0W^0 calculated in the full-frequency approach is able to assign the correct energies to the ZnO *d*-states. We have argued in a previous work [2] that the addition of a Hubbard U term only corrects the QP energies to a limited extent. In wurtzite ZnO the Zn *d* orbitals couple with the O *p* states at the valence band maximum (VBM). As a consequence of the poor description of these states the VBM is pushed upwards and the band gap is then reduced. The band gap value (Table 4.II) is then underestimated by $\sim 35\%$. The theoretical estimation of the ZnO band gap has been a very active subject of investigation and debate in the ab-initio community. Theoretical band gap values

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

recently published range from 2.1 eV to 3.4 eV [5–14].

In the SnO_2 LDA band structure in Fig. 4.7(b), the bands lying in the region located from 19 to 21 eV below the VBM correspond to the Sn $4d$ electrons which are treated as valence electrons. In the XPS experimental density of states spectrum, these bands appear at 21.5-22.5 eV [40, 41] below the main peak which is due to O p states close to VBM. In all G^0W^0 bandstructures, these bands are shifted down in energy and are thus in better agreement with experiment. As observed in other oxides e.g. ZnO, the well known underestimation of O p - Sn d repulsion occurs also for SnO_2 , although it is smaller due to the deeper position in the VBM of the Sn $4d$ band, with respect to the $3d$ bands of ZnO. The top of the VBM mainly consists of contributions from the O p states, while the bottom of the conduction band minimum (CBM) has an anti-bonding character arising from the Sn $4s$ and O p states. Our SnO_2 quasiparticle LDA+ G_0W_0 results give a direct band gap value range of 2.6-3.1 eV depending on the PPMs, in agreement with recently published theoretical value of 2.88-2.9 eV [17] but underestimating the experimental band gap (3.6 eV) by ~ 25 -15% (see Table 4.II).

SiO_2 upper valence bands are constituted mainly by O p states, while Si $3s$ and $3p$ as well as O $2s$ and $2p$ -states hybridize to form the conduction bands. The density of states spectrum (Fig. 4.7(c)) compares well with XPS measurements reported in Ref. [46]. In SiO_2 the computed band gap is in very good agreement with recently published values [21, 22] and the error is smaller than 1%.

Clearly the KS energies and wavefunctions of ZnO and SnO_2 are not a sufficiently accurate starting point for GW . More sophisticated and computationally expensive methods might achieve a better accuracy e.g. GW self-consistent approximations such as self-consistent COHSEX [3] as a starting point for G^0W^0 [47], quasiparticle self-consistent GW à la Kotani-Faleev [48] or including excitonic effects via vertex corrections to the GW self-energy.

For all the oxides considered in this work we observe a similar convergence behavior of the band gap value, as the one illustrated in detail in Ref. [2] for the ZnO case only. The band gap computed within the HL PPM approximation converges slower than with GN PPM and CD, with respect to both the number of unoccupied bands included in

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

Table 4.II – Fundamental band gap (in eV) of ZnO, SnO₂ and SiO₂ (indirect for SiO₂ from K^v to Γ^c) computed within LDA and G^0W^0 using the contour deformation (CD) technique, the Godby-Needs (GN) and Hybertsen-Louie (HL) PPMs.

E_g	LDA	CD	GN PPM	HL PPM	exp
ZnO	0.67	2.43	2.34	3.56	3.44 ^a 3.6 ^b
SnO ₂	0.89	2.61	2.72	3.05	3.6 ^c
SiO ₂	5.77	8.89	8.88	9.36	$\sim 9^d$

^a Reference [42] ^b Reference [43]

^c Reference [44]

^d Reference [45]

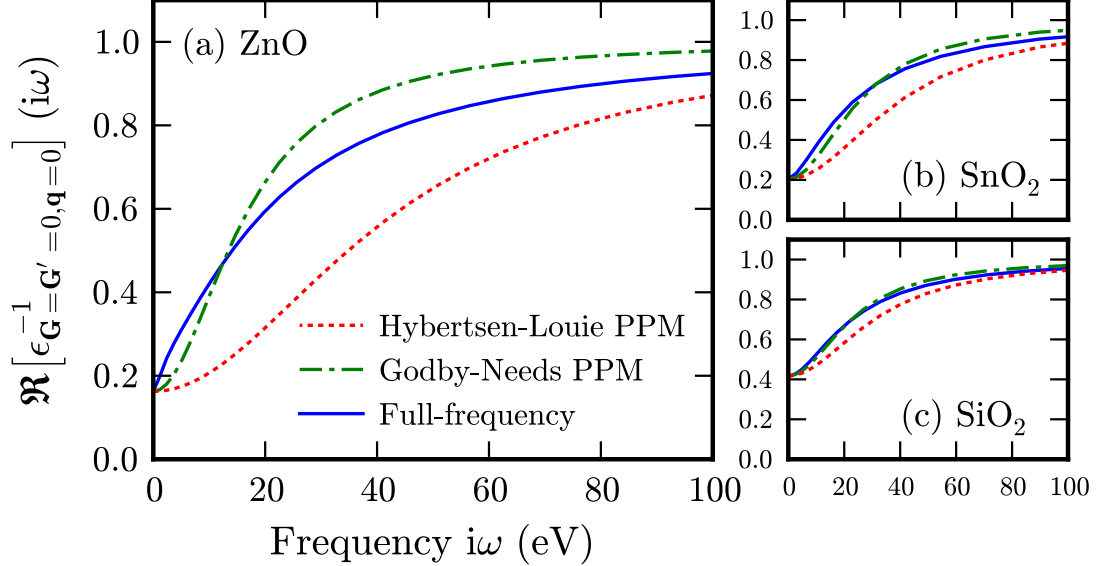


Figure 4.8 – (Color online) Real component [at $\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0$ and $\mathbf{q}=0$] of the RPA microscopic dielectric function ϵ^{-1} as computed with the full frequency contour deformation technique (solid blue), the Godby-Needs PPM (dot-dashed green), and the Hybertsen-Louie PPM (dotted red) plotted along the imaginary axis for (a) ZnO, (b) SnO₂, and (c) SiO₂.

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

the calculation and the planewave cutoff. This feature is less pronounced in SiO_2 and it should be ascribed to the absence of localized semicore states in the electronic density $n_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ [see Eq. (4.16)].

We analyze the properties of the dielectric matrices obtained with the CD technique and with the PPMs to further investigate the reasons leading to the discrepancies we listed above. In Fig. 4.8 the real part of the dielectric matrix $\Re[\varepsilon^{-1}(i\omega)]$ along the imaginary frequency axis for $\mathbf{q}=0$ at $\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0$ computed with the PPMs is compared to the more accurate values obtained with the CD technique. It is clear that the GN PPM better reproduces the CD results. Indeed, the GN PPM parameters are determined from the value of ε^{-1} for the static limit ($\omega = 0^+$) and evaluated at one frequency $i\omega_p$ along the imaginary axis, the value of which corresponds to the intersection of the CD and GN curves in Fig. 4.8. In view of this, it is not surprising that the GN PPM reproduces the behavior of the dielectric matrix along the imaginary axis fairly well. In contrast, the HL PPM does not give the correct $\Re[\varepsilon^{-1}(i\omega)]$ behavior. In all three cases illustrated in Fig. 4.8(a)-(c) the HL PPM is strongly underestimating the behavior of the CD results over the whole frequency range.

The real part of $\varepsilon^{-1}(\omega)$ along the real frequency axis is shown in the upper panel of Fig. 4.9 for $\mathbf{q}=0$ at $\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0$. By construction, both PPMs match at the static limit $\omega = 0^+$. For all three cases, though the two PPMs are both crude approximations, the GN PPM is closer to the exact behavior of $\Re[\varepsilon^{-1}(\omega)]$, in particular for frequencies larger than the position of the main pole. For SnO_2 and SiO_2 , the GN PPM is also a much better approximation for very small frequencies ($\omega < 10$ eV) while this is not apparent in the ZnO case. These small frequencies correspond to the range needed for the evaluation of the QP corrections to the states close to the band gap.

The imaginary part of ε^{-1} is shown in the lower panel of Fig. 4.9. The position of the Dirac delta peaks for the PPMs where all the spectral weight of $\Im[\varepsilon^{-1}(\omega)]$ is concentrated is represented by the arrows. For the three systems, the GN pole peak seems to better account for the overall peak structure of $\Im[\varepsilon^{-1}(\omega)]$. For higher \mathbf{G}, \mathbf{G}' vectors, the position of the peaks for the GN and HL PPMs is affected in a very different manner. The sum rule imposed by the HL model pushes the Dirac delta peak ever further on

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

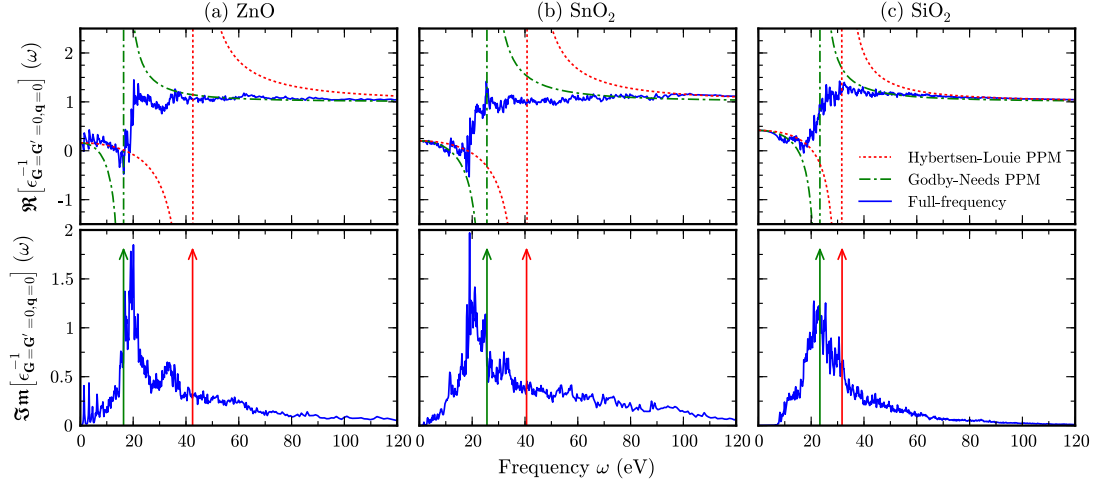


Figure 4.9 – (Color online) Real (upper panel) and imaginary (lower panel) components [at $\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0$ and $\mathbf{q}=0$] of the RPA microscopic dielectric function ϵ^{-1} as computed with the contour deformation technique (solid blue), the Godby-Needs PPM (dot-dashed green), and the Hybertsen-Louie PPM (dotted red) plotted along the real axis for (a) ZnO, (b) SnO₂, and (c) SiO₂.

the real axis as can be seen in the upper panel of Fig. 4.10. This seems to result in an overestimation of the pole contribution along the imaginary axis, in particular for the low frequency region.

We then considered how the different techniques we used to compute the screening comply with the sum rule. The HL PPM complies with the sum rule by construction, while in the GN PPM, the parameters fix the integral of the imaginary part of the inverse dielectric function. When $\Im[\epsilon^{-1}(\omega)]$ is calculated explicitly, the integral depends on the number of empty states included in the sum. In the lower panels of Fig. 4.10, we show how the fulfillment of the sum rule varies for the diagonal matrix elements of $\Im[\epsilon^{-1}(\omega)]$. The compliance with the sum rule is slowly achieved by the full-frequency CD while for the GN PPM it is rather poor. Although the HL PPM fulfills the sum rule by definition, it leads to some inaccuracies for ϵ^{-1} at low frequencies which we can trace back to its underlying assumptions. We can see from the lower panel of Fig. 4.9 that for ZnO and SnO₂, the absorption spectra indicate that there are many plasmon features probably related to the highly inhomogeneous nature of the charge density in those systems. The HL PPM averages these contribution by enforcing the fulfillment of the f -sum rule to

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

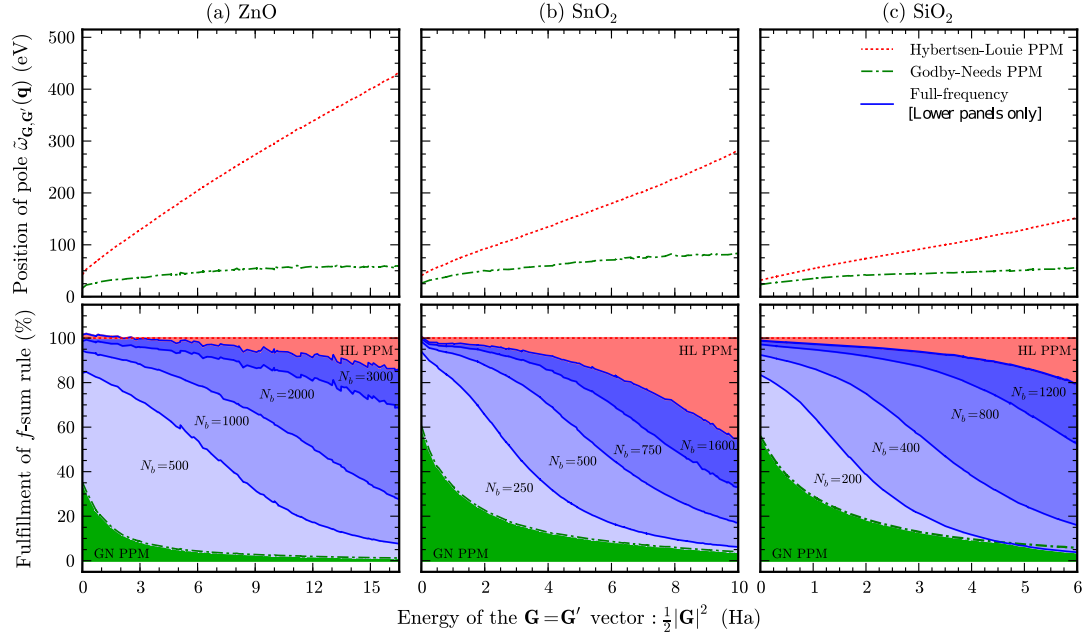


Figure 4.10 – (Color online) Position of pole (upper panel) and fulfillment of the f -sum rule (lower panel) for the diagonal elements ($\mathbf{G} = \mathbf{G}'$) of ϵ^{-1} within the Godby-Needs (dot-dashed green) and Hybertsen-Louie (dotted red) PPMs as a function of the corresponding kinetic energy ($\frac{1}{2}|\mathbf{G}|^2$). The blue/dark gray curves are the results obtained with the full frequency contour deformation technique when varying the number of unoccupied bands included in the calculation of ϵ^{-1} . The results for (a) ZnO, (b) SnO₂, and (c) SiO₂ are compared. The band gap computed with the contour deformation technique is converged with ~ 1250 , ~ 1000 and ~ 400 unoccupied states for ZnO, SnO₂ and SiO₂ respectively.

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

set the position of a single pole. The GN PPM, on the other hand, concentrates the fitting at a specific range by evaluating another dielectric matrix at a non zero frequency. The resulting pole is placed closer to the main feature of the spectrum for the long-wavelength components of the dielectric matrix. This might however not be the case for the short-wavelength components, as was shown in Ref. [2]. It is therefore expected that the HL PPM might be less suitable for highly inhomogeneous charge density, or more specifically for systems with localized states, and this is what is observed in the examples presented in this study.

4.3.5 Conclusions

In this study, three different oxides have been used as benchmarks to test the accuracy of two PPMs with respect to the more computationally demanding full frequency CD approach. Our results show that the GN PPM approximation systematically gives a reliable estimate — compared to CD calculations — of the band gap values and of the absolute values of the QP energies over a quite wide energy range. In light of our analysis of the PPMs description of ϵ^{-1} , the fulfillment of the sum rule in all the systems under consideration seems not to be a significant and sufficient condition to ensure reliable results. The overall agreement with experimental results is strongly influenced by the presence of the d levels in both ZnO and SnO₂. We can then conclude that the LDA+ G^0W^0 approach is not accurate enough to reproduce the electronic features of ZnO and to some extent SnO₂ and thus more sophisticated approaches, such as full self-consistent GW , are needed for these materials.

Acknowledgments

We would like to acknowledge technical support from Y. Pouillon, A. Jacques and J.-M. Beuken. MC and GA would like to acknowledge the support of NSERC and FQRNT. AM would like to thank A. Berger for discussions about SnO₂. This work was supported by the Interuniversity Attraction Poles program (P6/42) - Belgian State - Belgian Science Policy, the IWT project Number 080023 (ISIMADE), the EU's 7th Framework

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

programme through the ETSF I3 e-Infrastructure project (Grant agreement 211956), the Communauté française de Belgique, through the Action de Recherche Concertée 07/12-003 "Nanosystèmes hybrides métal-organiques", the FRS-FNRS through FRFC project Number 2.4.589.09.F and 2.4645.08. The Région Wallonne through WALL-ETSF project Number 816849.

4.3.6 References

- [1] L. Hedin and S. Lundqvist, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1969), Vol. **23**, p. 1.
- [2] M. Stankovski, G. Antonius, D. Waroquiers, A. Miglio, H. Dixit, K. Sankaran, M. Giantomassi, X. Gonze, M. Côté, and G.-M. Rignanese, *Phys. Rev. B* **84**, 241201(R) (2011).
- [3] L. Hedin, *Phys. Rev. A* **139**, 796 (1965).
- [4] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **52**, R16977 (1995).
- [5] M. Usuda, N. Hamada, T. Kotani, and M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* **66**, 125101 (2002).
- [6] A. R. H. Preston, B. J. Ruck, L. F. J. Piper, A. De Masi, K. E. Smith, A. Schleife, F. Fuchs, F. Bechstedt, J. Chai, and S. M. Durbin, *Phys. Rev. B* **78**, 155114 (2008).
- [7] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, P. H. Jefferson, T. D. Veal, C. F. McConville, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smtih, H. Lösch, R. Goldhahn, C. Cobet, J. Zúñiga-Pérez, and V. Muñoz-Sanjosé, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2811 (2008).
- [8] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, and S. V. Faleev, *Phys. Rev. B* **76**, 165106 (2007).
- [9] M. Shishkin and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **75**, 235102 (2007).

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

- [10] F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin, and G. Kresse, Phys. Rev. B **76**, 115109 (2007).
- [11] P. Gori, M. Rake, C. Cobet, W. Richter, N. Esser, A. Hoffmann, R. Del Sole, A. Cricenti, and O. Pulci, Phys. Rev. B **81**, 125207 (2010).
- [12] H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen, and B. Partoens, J. Phys. : Condens. Matter **22**, 125505 (2010).
- [13] B.-C. Shih, Y. Xue, P. Zhang, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **105**, 146401 (2010).
- [14] C. Friedrich, M. C. Müller, S. Blügel, Phys. Rev. B **83**, 081101(R) (2011).
- [15] M. Palumbo, L. Reining, M. Meyer, and C. M. Bertoni, in 22nd Intern. Conf. on the Phys. of Semicond., edited by D. J. Lockwood World Scientific, Singapore, (1995).
- [16] C. Sevik and C. Bulutay, Phys. Rev. B **74**, 193201 (2006).
- [17] J. A. Berger, L. Reining, and F. Sottile, Phys. Rev. B **82**, 041103(R) (2010).
- [18] R. Saniz, H. Dixit, D. Lamoen, and B. Partoens, Appl. Phys. Lett. **97**, 261901 (2010).
- [19] A. Schleife, M. Eisenacher, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **83**, 035116 (2011).
- [20] E. K. Chang, M. Rohlfing, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **85**, 2613 (2000).
- [21] L. Martin-Samos, G. Bussi, A. Ruini, E. Molinari, and M. J. Caldas, Phys. Rev. B **81**, 081202 (2010).
- [22] G. Kresse, M. Marsman, L. E. Hintzsche, and E. Flage-Larsen, Phys. Rev. B **85**, 045205 (2012).
- [23] S. L. Adler, Phys. Rev. **126**, 413 (1962).

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

- [24] N. Wiser, Phys. Rev. **129**, 62 (1963).
- [25] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B. **34**, 5390 (1986).
- [26] R. W. Godby and R. Needs, Phys. Rev. Lett. **62**, 1169 (1989).
- [27] D. L. Johnson, Phys. Rev. B **9**, 4475 (1974).
- [28] M. Giantomassi, M. Stankovski, R. Shaltaf, M. Grüning, F. Bruneval, P. Rinke, and G.-M. Rignanese Phys. Status Solidi B **248**, 275–289 (2011).
- [29] X. Gonze *et al.*, Comp. Phys. Comm. **180**, 2582 (2009).
- [30] N. Troullier and J. L. Martins, Phys Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [31] M. Rohlfing, P. Krüger, J. Pollmann, Phys. Rev. B **57**, 6485 (1998).
- [32] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [33] K. Kihara and G. Donnay, Can. Mineral. **23**, 647 (1985).
- [34] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [35] J. Haines and J. M. Léger, Phys. Rev. B **55**, 11144 (1997).
- [36] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Interscience, New York, 1963).
- [37] R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, X. Gonze, F. Giustino, and A. Pasquarello, Phys. Rev. Lett. **100**, 6401 (2008).
- [38] W. Kang and M. Hybertsen, Phys. Rev. B. **82**, 085203 (2010).
- [39] L. Ley, R. A. Pollak, F. F. McFeely, S. Kowalczyk, D. A. Shirley, Phys. Rev. B **9**, 600 (1974).
- [40] J.-M. Themlin, M. Chtab, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville, and J.-M. Gilles, Phys. Rev. B **46**, 2460 (1992).

4.3. Effects of plasmon pole models on the G_0W_0 electronic structure of various oxides

- [41] T. Nagata, O. Bierwagen, M. E. White, M.-Y. Tsai, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **107**, 033707 (2010).
- [42] M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2123 (2000).
- [43] S. Tsoi, X. Lu, A. K. Ramdas, H. Alawadhi, M. Grimsditch, M. Cardona, and R. Lauck, *Phys. Rev. B* **74**, 165203 (2006).
- [44] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* **70**, 47-154 (2005).
- [45] H. R. Philipp, *Solid State Commun.* **4**, 73 (1966); H. R. Philipp, *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 1935 (1971).
- [46] V. P. Zakaznova-Herzog, H. W. Nesbitt, G. M. Bancroft, J. S. Tse, X. Gao, and W. Skinner, *Phys. Rev. B* **72**, 205113 (2005).
- [47] F. Bruneval, N. Vast, and L. Reining, *Phys. Rev. B* **74**, 045102 (2006).
- [48] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, S. V. Faleev, *Phys. Rev. B* **76**, 165106 (2007).

CHAPITRE 5

THÉORIE DU COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON

Jusqu'ici, nous avons travaillé dans l'approximation des ions fixes, où l'on considérait les atomes comme des particules ponctuelles situées à leur position d'équilibre. Un modèle plus réaliste doit tenir compte du fait que les atomes sont des particules quantiques, qui peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre, et ce, même à température nulle. Ceci vient modifier les propriétés optiques du système en fonction de la température, tel qu'illustré sur la figure 5.1.

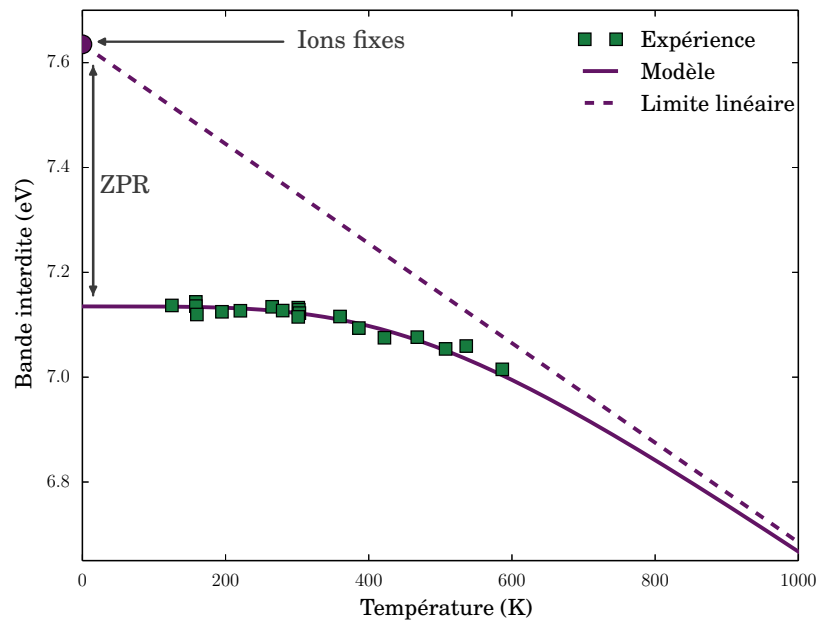


Figure 5.1 – Dépendance en température de la bande interdite du diamant. Les données expérimentales (carrés verts) proviennent de la référence [32]. Un modèle de Passler [33] a été ajusté sur les données (trait plein), et la limite linéaire à haute température (trait pointillé), lorsqu'extrapolée à température nulle, donne la bande interdite si les ions étaient fixes, tel que supposé dans les calculs.

À haute température, on observe généralement que la bande interdite des matériaux semi-conducteurs et isolants diminue linéairement avec la température. À basse tempé-

5.1. Hamiltonien des ions et des électrons

rature, cette courbe atteint un plateau, qui permet de prédire la bande interdite à température nulle. Or, un calcul effectué dans l'approximation des ions fixes devrait prédire une bande interdite au prolongement de la limite linéaire. La différence entre cette prédiction théorique et la valeur physique de la bande interdite à température nulle est appelée la *renormalisation du point zéro* (ZPR). Cette renormalisation peut atteindre plusieurs dixièmes d'électrons-volts. Elle constitue donc une composante essentielle d'une simulation numérique visant à prédire les propriétés optiques des matériaux.

Le formalisme permettant de calculer la dépendance en température des énergies électroniques fut développé dans les années 1950 [34–36]. À cette époque, beaucoup d'efforts étaient investis pour expliquer la supraconductivité à l'aide du couplage électron-phonon [37, 38], et bien que cette approche eut un certain succès, la théorie de la renormalisation de la structure de bandes demeura longtemps incomplète. Elle fut achevée dans les années 1980 avec les travaux de Allen, Heine et Cardona [39, 40].

Ce chapitre présente le formalisme général permettant de traiter l'interaction des électrons avec les vibrations du réseau cristallin. La théorie de Allen, Heine et Cardona y est ensuite présentée comme la limite adiabatique de l'interaction électron-phonon, et l'on verra finalement la mise en application de cette théorie.

5.1 Hamiltonien des ions et des électrons

À température finie, la valeur attendue d'un opérateur \mathcal{O} est donnée par la moyenne thermodynamique

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\text{Tr} \left[e^{-\beta H} \mathcal{O} \right]}{\text{Tr} \left[e^{-\beta H} \right]}. \quad (5.1)$$

La fonction de Green des électrons à température finie sera donc de cette forme, et nous devons en principe utiliser l'hamiltonien complet du système (1.1), soit

$$H = T_I + T_e + V_{II} + V_{ee} + V_{Ie}, \quad (5.2)$$

5.1. Hamiltonien des ions et des électrons

avec les termes d'énergies cinétique T pour les ions (I) et les électrons (e), ainsi que les différents termes d'interaction V entre ces particules. On peut approximer l'hamiltonien à l'aide d'un développement perturbatif autour des positions d'équilibre des ions, et écrire

$$H \approx H_0 + V_{ep} + T_I = H_{ep} + T_I, \quad (5.3)$$

où H_0 est l'hamiltonien des ions fixes agissant sur les électrons, que l'on modélisera soit par la DFT ou par la théorie des perturbations à N -corps. Le second terme V_{ep} contient les termes perturbatifs, soit l'interaction électron-phonon, qui agit à la fois sur les électrons et les ions. Comme les électrons évoluent beaucoup plus rapidement que les atomes, on peut définir un hamiltonien pour les ions seulement, de la forme

$$H_I = T_I + V_I, \quad (5.4)$$

où V_I est un potentiel quadratique dans les déplacements des ions. Celui-ci est calculé dans l'approximation adiabatique, en supposant que la charge électronique se réorganise pour suivre les atomes dans leurs déplacements. Nous allons employer la théorie quantique du cristal harmonique pour décrire H_I . Les solutions de H_I et de H_0 pourront ensuite être utilisées pour calculer V_{ep} . Finalement, on pourra calculer la fonction de Green à température finie avec

$$G_{\lambda\lambda'}(t-t') \approx \frac{\text{Tr} \left[e^{-\beta H_{ep}} c_{\lambda}(t) c_{\lambda'}^{\dagger}(t') \right]}{\text{Tr} \left[e^{-\beta H_{ep}} \right]}, \quad (5.5)$$

et faire une expansion perturbative en puissances de V_{ep} pour déterminer la self-énergie du couplage électron-phonon.

5.2 Le cristal harmonique

Considérons un cristal composé de N cellules unitaires, chacune contenant N_{at} atomes. La position de tous les ions à un moment donné peut s'écrire comme

$$x_{l\kappa i}(t) = x_{l\kappa i}^0 + u_{l\kappa i}(t) \quad (5.6)$$

où l désigne la cellule unitaire dans laquelle se trouve un atome, κ désigne l'atome dans la cellule unitaire, et i désigne la direction cartésienne. Dans l'approximation harmonique, l'hamiltonien des ions prend la forme

$$H_I = \sum_{l\kappa i} \frac{M_\kappa}{2} \dot{u}_{l\kappa i}^2(t) + \frac{1}{2} \sum_{l'l', \kappa\kappa', i'i'} u_{l\kappa i} \Phi_{i'i'}^{ll', \kappa\kappa'} u_{l'\kappa'i'}, \quad (5.7)$$

où le premier terme est l'énergie cinétique, et le potentiel quadratique en $u_{l\kappa i}$ est donné par la matrice des forces dans l'espace réel, soit

$$\Phi_{i'i'}^{ll', \kappa\kappa'} = \Phi_{i'i'}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}) = \frac{\partial^2 E}{\partial x_{l\kappa i} \partial x_{l'\kappa'i'}}, \quad (5.8)$$

avec \mathbf{R}_l , un vecteur du réseau cristallin spécifiant une cellule unitaire, et on a utilisé la symétrie de translation, selon laquelle Φ ne dépend que de la différence $\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}$. On exprime ensuite les déplacements atomiques en termes des coordonnées phononiques z_ν :

$$\mathbf{u}_{l\kappa}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\nu z_\nu(t) \mathbf{U}_\kappa^\nu(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}. \quad (5.9)$$

Dans cette expression, ν spécifie un mode de phonon, caractérisé par un vecteur d'onde \mathbf{q}_ν et un indice de branche m_ν pour distinguer les $3 * N_{at}$ branches de phonons. Les vecteurs $\mathbf{U}_\kappa^\nu(\mathbf{q}_\nu)$ sont les vecteurs de déplacement (ou de polarisation) phononiques. Comme on exige que ces vecteurs soient des modes propres du système, donnant aux coordonnées $z_\nu(t)$ un mouvement harmonique, ceux-ci doivent obéir à l'équation de

5.3. Self-énergie du couplage électron-phonon

mouvement

$$M_{\kappa} \omega_{\nu}^2 \mathbf{U}_{\kappa}^{\nu}(\mathbf{q}) = \sum_{\kappa'} \Phi^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{U}_{\kappa'}^{\nu}(\mathbf{q}), \quad (5.10)$$

où M_{κ} est la masse d'un atome, ω_{ν} est la fréquence du mode phononique, et $\Phi^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de la matrice des forces. La relation d'orthogonalité des vecteurs de déplacement doit être pondérée par les masses :

$$\sum_{\kappa} M_{\kappa} \mathbf{U}_{\kappa}^{\nu*}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{U}_{\kappa}^{\nu'}(\mathbf{q}) = M \delta_{\nu, \nu'}, \quad (5.11)$$

où M est une masse arbitraire, qu'on peut choisir comme la masse moyenne des atomes de la cellule unitaire. Avec cette transformation canonique, on peut écrire l'hamiltonien comme

$$H_I = \sum_{\nu} \frac{M}{2} \left[\dot{z}_{\nu}^*(t) \dot{z}_{\nu}(t) + \omega_{\nu}^2 z_{\nu}^*(t) z_{\nu}(t) \right]. \quad (5.12)$$

On introduit finalement les opérateurs de création et d'annihilation des phonons a_{ν}^{\dagger} et a_{ν} pour écrire

$$z_{\nu}(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\nu}}} (a_{\nu} e^{-i\omega_{\nu}t} + a_{-\nu}^{\dagger} e^{i\omega_{\nu}t}), \quad (5.13)$$

où $-\nu$ désigne le mode de vecteur d'onde $-\mathbf{q}_{\nu}$ dans la branche m_{ν} , qui possède l'énergie ω_{ν} , par symétrie temporelle. Cette expression nous assure que le déplacement $\mathbf{u}_{l\kappa}$ est toujours un vecteur réel, puisque $\mathbf{U}_{\kappa}^{\nu*}(\mathbf{q}) = \mathbf{U}_{\kappa}^{\nu}(-\mathbf{q})$. L'hamiltonien peut alors s'écrire

$$H_I = \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} \left[a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu} + \frac{1}{2} \right] = \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} \left[n_{\nu} + \frac{1}{2} \right]. \quad (5.14)$$

On retrouve donc un ensemble d'oscillateurs harmoniques pour l'hamiltonien des ions.

5.3 Self-énergie du couplage électron-phonon

En vue d'obtenir la fonction de Green des électrons et la self-énergie associée au couplage électron-phonon, nous allons définir l'hamiltonien agissant à la fois sur les

5.3. Self-énergie du couplage électron-phonon

électrons et les phonons. L'expansion au deuxième ordre de l'hamiltonien dans les positions atomiques donne

$$H_{ep} = H_0 + \sum_{\lambda\lambda'v} M_{\lambda\lambda'v}^{(1)} A_v c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda'} + \sum_{\lambda\lambda'vv'} M_{\lambda\lambda'vv'}^{(2)} A_v A_{v'} c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda'}, \quad (5.15)$$

où

$$A_v = a_v + a_{-v}^{\dagger}. \quad (5.16)$$

Le terme de premier ordre est

$$M_{\lambda\lambda'v}^{(1)} = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_v}} \sum_{lki} U_{ki}^v(\mathbf{q}) \langle \phi_{\lambda} | \nabla_{lki} H_0 | \phi_{\lambda'} \rangle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}, \quad (5.17)$$

et le terme de second ordre est

$$M_{\lambda\lambda'vv'}^{(2)} = \frac{\hbar}{4NM\sqrt{\omega_v\omega_{v'}}} \sum_{ll',\kappa\kappa',ii'} U_{ki}^v(\mathbf{q}) U_{\kappa i'}^{v'}(\mathbf{q}') \langle \phi_{\lambda} | \nabla_{lki} \nabla_{l'\kappa i'} H_0 | \phi_{\lambda'} \rangle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}_{l'}}. \quad (5.18)$$

Il est important de noter que l'hamiltonien de départ H_0 est ici un hamiltonien électronique à un corps, avec un potentiel effectif qui dépend de la densité. Les dérivées premières et secondes de cet hamiltonien par rapport aux positions atomiques doivent donc inclure la réponse de la densité à ces variations de positions. Cet aspect sera discuté à la section 5.5.1.

Nous sommes maintenant en mesure de calculer la fonction de Green à température finie. Dans la base des états à une particule, celle-ci sera donnée par

$$G_{\lambda\lambda'}(t-t') = -i \langle T_{\tau} c_{\lambda}(t) c_{\lambda'}^{\dagger}(t') \rangle, \quad (5.19)$$

et c'est l'hamiltonien de couplage électron-phonon (5.15) qui donnera la moyenne thermodynamique ainsi que l'évolution temporelle des opérateurs $c_{\lambda}(t)$ et $c_{\lambda'}^{\dagger}(t)$. Le calcul de la fonction de Green des électrons fera alors apparaître une série en puissances de D_v ,

5.3. Self-énergie du couplage électron-phonon

la fonction de Green des phonons, définie par

$$D_V(t-t') = -i \langle T_\tau A_V(t) A_{-V}(t') \rangle = \text{img}(\text{wavy line}) \quad (5.20)$$

Ce calcul est détaillé à l'annexe III. Comme dans le cas de l'interaction électron-électron, on peut exprimer $G_{\lambda\lambda'}$ à l'aide d'une équation de Dyson :

$$G_{\lambda\lambda'}(\omega) = G_\lambda^0(\omega) \delta_{\lambda\lambda'} + \sum_{\lambda''} G_\lambda^0(\omega) \Sigma_{\lambda\lambda''}^{ep}(\omega) G_{\lambda''\lambda'}(\omega) \quad (5.21)$$

$$\text{img}(\text{double line}) = \text{img}(\text{single line}) + \text{img}(\text{single line} \rightarrow \text{circle} \Sigma^{ep} \rightarrow \text{single line}) \quad (5.21)$$

où G_λ^0 est calculée avec H_0 , et la self-énergie du couplage électron-phonon est donnée par

$$\Sigma_{\lambda\lambda'}^{ep}(\omega) = \Sigma_{\lambda\lambda'}^{Fan}(\omega) + \Sigma_{\lambda\lambda'}^{DW} \quad (5.22)$$

$$\text{img}(\text{circle} \Sigma^{ep}) = \text{img}(\text{semi-circular wavy line}) + \text{img}(\text{circular wavy line}) \quad (5.22)$$

Le premier terme est le terme de Fan, dont l'expression est

$$\Sigma_{\lambda\lambda'}^{Fan}(\omega) = \sum_{\lambda''\nu} M_{\lambda\lambda''\nu}^{(1)} M_{\lambda''\lambda'\nu}^{(1)} \left[\frac{n_\nu(T) + f_{\lambda''}(T)}{\omega - \epsilon_{\lambda''}^0 + \omega_\nu + i\eta_\omega} + \frac{n_\nu(T) + 1 - f_{\lambda''}(T)}{\omega - \epsilon_{\lambda''}^0 - \omega_\nu + i\eta_\omega} \right], \quad (5.23)$$

où $n_\nu(T) = \frac{1}{e^{\beta\omega_\nu} - 1}$ est un nombre d'occupation bosonique pour les phonons, $f_\lambda(T) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} + 1}$ est un nombre d'occupation fermionique pour les électrons, et η_ω est un réel infinitésimal qui est négatif lorsque $\omega > \mu$ et positif lorsque $\omega < \mu$. Le terme de Debye-Waller est

$$\Sigma_{\lambda\lambda'}^{DW} = \sum_{\nu} M_{\lambda\lambda'\nu}^{(2)} [2n_\nu(T) + 1]. \quad (5.24)$$

Ainsi avons-nous une self-énergie dépendant de la température qui permet de corriger les énergies électroniques. Il est à noter qu'à température nulle, la self-énergie du couplage électron-phonon ne disparaît pas, et renormalise encore la structure de bandes. Elle nous donne donc la renormalisation du point zéro.

5.4. Théorie de Allen, Heine et Cardona

Comme dans le cas du calcul G_0W_0 , nous allons calculer les corrections aux énergies électroniques de façon perturbative :

$$\varepsilon_\lambda \approx \varepsilon_\lambda^0 + \Sigma_{\lambda\lambda}^{ep}(\varepsilon_\lambda^0). \quad (5.25)$$

Ce faisant, nous sommes revenus dans l'approximation de Born-Oppenheimer. De plus, on peut raisonnablement supposer que les fréquences ω_ν sont beaucoup plus petites que les différences d'énergies $\varepsilon_\lambda^0 - \varepsilon_{\lambda'}^0$. On effectue l'approximation adiabatique en posant ces fréquences à zéro dans l'expression du terme de Fan. On aura finalement

$$\varepsilon_\lambda(T) = \varepsilon_\lambda^0 + \sum_\nu \left(\sum_{\lambda'} \frac{M_{\lambda\lambda'\nu}^{(1)} M_{\lambda'\lambda-\nu}^{(1)}}{\varepsilon_\lambda^0 - \varepsilon_{\lambda'}^0} + M_{\lambda\lambda\nu-\nu}^{(2)} \right) [2n_\nu(T) + 1]. \quad (5.26)$$

Ainsi, dans l'approximation de Born-Oppenheimer adiabatique, toute la dépendance en température des énergies électroniques est contenue dans les nombres d'occupation des phonons $n_\nu(T)$. Le calcul des éléments de la self-énergie peut toutefois s'avérer difficile. Avant d'arriver à une mise en application, il nous faut présenter la théorie de Allen, Heine et Cardona, qui permet une reformulation pratique du problème.

5.4 Théorie de Allen, Heine et Cardona

C'est seulement dans les années 1970 qu'il fut reconnu que les termes de Fan et de Debye-Waller contribuent tous deux à la renormalisation des énergies électroniques [39]. La théorie de Allen, Heine et Cardona (AHC) proposa en plus une reformulation du terme de Debye-Waller, à partir d'une expression statique de la self-énergie du couplage électron-phonon que nous allons ici redériver.

On commence par écrire l'énergie totale comme une contribution statique E_0 , calculée dans l'approximation des ions fixes, et une contribution phononique :

$$E(T) = E_0 + \sum_\nu \hbar\omega_\nu [n_\nu(T) + \frac{1}{2}]. \quad (5.27)$$

On peut alors utiliser le théorème de Janak [41], qui nous dit que les énergies élec-

troniques peuvent être obtenues comme la dérivée de l'énergie totale par rapport à un nombre d'occupation électronique :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{\partial E}{\partial f_\lambda}. \quad (5.28)$$

On a donc, pour les énergies électroniques dépendantes de la température¹

$$\varepsilon_\lambda(T) = \varepsilon_\lambda^0 + \sum_{\nu} \hbar \frac{\partial \omega_{\nu}}{\partial f_\lambda} [n_{\nu}(T) + \frac{1}{2}]. \quad (5.29)$$

En dérivant la dernière équation par rapport aux nombres d'occupation phononiques, on obtient le théorème de Brook, soit

$$\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial n_{\nu}} = \hbar \frac{\partial \omega_{\nu}}{\partial f_\lambda}. \quad (5.30)$$

Ainsi peut-on écrire

$$\varepsilon_\lambda(T) = \varepsilon_\lambda^0 + \sum_{\nu} \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial n_{\nu}} [n_{\nu}(T) + \frac{1}{2}]. \quad (5.31)$$

Les éléments $\partial \varepsilon_\lambda / \partial n_{\nu}$ sont appelés les *énergies de couplage électron-phonon*. Ce sont ces quantités que l'on cherche à calculer. À l'aide du théorème de Brook, on peut écrire

$$\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial n_{\nu}} = \frac{\hbar}{2M\omega_{\nu}} \frac{\partial}{\partial f_\lambda} M\omega_{\nu}^2 = \frac{\hbar}{2M\omega_{\nu}} \frac{\partial}{\partial f_\lambda} \sum_{\kappa\kappa'} \mathbf{U}_{\kappa}^{\nu}(-\mathbf{q}) \cdot \Phi^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{U}_{\kappa'}^{\nu}(\mathbf{q}). \quad (5.32)$$

Puis, en utilisant la définition de Φ et le théorème de Janak, on a

$$\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial n_{\nu}} = \frac{\hbar}{2NM\omega_{\nu}} \sum_{ll',\kappa\kappa',ii'} \frac{\partial^2 \varepsilon_\lambda}{\partial x_{l\kappa i} \partial x_{l'\kappa' i'}} U_{\kappa,i}^{\nu}(-\mathbf{q}) U_{\kappa',i'}^{\nu}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})}. \quad (5.33)$$

¹ On aurait pu arriver à cette expression en utilisant l'énergie libre de Helmholtz, $F = E - TS$, et en incluant la contribution des phonons à l'entropie. On aurait vu alors que la dérivée des nombres d'occupation phononiques par rapport aux nombres d'occupation électronique s'annule parfaitement avec la dérivée de l'entropie.

Finalement, la théorie des perturbations nous permet d'écrire

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_\lambda}{\partial x_{l\kappa i} \partial x_{l'\kappa' i'}} = \left[\sum_{\lambda'} \frac{\langle \phi_\lambda | \nabla_{l\kappa i} H | \phi_{\lambda'} \rangle \langle \phi_{\lambda'} | \nabla_{l'\kappa' i'} H | \phi_\lambda \rangle}{\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'}} + \text{C.C.} \right] + \langle \phi_\lambda | \nabla_{l\kappa i} \nabla_{l'\kappa' i'} H | \phi_\lambda \rangle. \quad (5.34)$$

On retrouve donc bel et bien l'expression statique de l'équation (5.26).

On utilise maintenant la règle de somme acoustique, qui nous dit que les phonons acoustiques à Γ , qui correspondent à des translations rigides du cristal, ne doivent pas changer les propriétés physiques du système de quelque façon que ce soit. On a donc, pour les valeurs propres

$$\sum_{l\kappa} \frac{\partial^2 \varepsilon_\lambda}{\partial x_{l\kappa i} \partial x_{l'\kappa' i'}} = 0. \quad (5.35)$$

Ceci nous permet d'ajouter des termes nuls dans l'équation (5.33) pour avoir

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial n_\nu} &= \frac{\hbar}{2NM\omega_\nu} \sum_{l', \kappa\kappa, i, i'} \frac{\partial^2 \varepsilon_\lambda}{\partial x_{l\kappa i} \partial x_{l'\kappa' i'}} \\ &\times \left\{ U_{\kappa, i}^\nu(-\mathbf{q}) U_{\kappa', i'}^\nu(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} - \frac{1}{2} \left[U_{\kappa, i}^\nu(-\mathbf{q}) U_{\kappa', i'}^\nu(\mathbf{q}) + U_{\kappa', i}^\nu(\mathbf{q}) U_{\kappa, i'}^\nu(-\mathbf{q}) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Le but de cette reformulation sera ultimement de se débarrasser de la dérivée seconde de l'hamiltonien, qui est difficile à évaluer. Remarquons pour l'instant que l'équation (5.36) est hors diagonale, au sens où les termes $l = l'$, $\kappa = \kappa'$ seront nuls. On décompose l'équation (5.36) en trois termes, soit le terme de Fan :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_\lambda^{\text{Fan}}}{\partial n_\nu} &= \frac{\hbar}{NM\omega_\nu} \sum_{l', \kappa\kappa, i, i'} \sum_{\lambda'} \frac{\langle \phi_\lambda | \nabla_{l\kappa i} H | \phi_{\lambda'} \rangle \langle \phi_{\lambda'} | \nabla_{l'\kappa' i'} H | \phi_\lambda \rangle}{\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'}} \\ &\times \left[U_{\kappa, i}^\nu(-\mathbf{q}) U_{\kappa', i'}^\nu(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} \right], \end{aligned} \quad (5.37)$$

5.5. Mise en application

le terme de Debye-Waller diagonal :

$$\frac{\partial \varepsilon_{\lambda}^{\text{DDW}}}{\partial n_{\nu}} = -\frac{\hbar}{2NM\omega_{\nu}} \sum_{ll',\kappa\kappa',ii'} \sum_{\lambda'} \frac{\langle \phi_{\lambda} | \nabla_{l\kappa i} H | \phi_{\lambda'} \rangle \langle \phi_{\lambda'} | \nabla_{l'\kappa' i'} H | \phi_{\lambda} \rangle}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\lambda'}} \times \left[U_{\kappa,i}^{\nu}(-\mathbf{q}) U_{\kappa',i'}^{\nu}(\mathbf{q}) + U_{\kappa',i'}^{\nu}(\mathbf{q}) U_{\kappa,i}^{\nu}(-\mathbf{q}) \right], \quad (5.38)$$

et le terme de Debye-Waller non diagonal :

$$\frac{\partial \varepsilon_{\lambda}^{\text{NDDW}}}{\partial n_{\nu}} = \frac{\hbar}{2NM\omega_{\nu}} \sum_{ll',\kappa\kappa',ii'} \langle \phi_{\lambda} | \nabla_{l\kappa i} \nabla_{l'\kappa' i'} H | \phi_{\lambda} \rangle \times \left\{ U_{\kappa,i}^{\nu}(-\mathbf{q}) U_{\kappa',i'}^{\nu}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} - \frac{1}{2} \left[U_{\kappa,i}^{\nu}(-\mathbf{q}) U_{\kappa',i'}^{\nu}(\mathbf{q}) + U_{\kappa',i'}^{\nu}(\mathbf{q}) U_{\kappa,i}^{\nu}(-\mathbf{q}) \right] \right\}. \quad (5.39)$$

Malgré l'allure du terme de Debye-Waller diagonal, qui comprend une double somme sur les atomes, celui-ci correspond bien à la composante diagonale de la dérivée seconde de l'hamiltonien lorsque l'équation (5.34) est insérée dans l'équation (5.33). On peut alors faire *l'approximation des ions rigides*, et supposer que la dérivée seconde de l'hamiltonien est diagonale en sites atomiques. Dans cette approximation, le terme de Debye-Waller non diagonal est nul, puisque celui-ci est contenu dans un facteur explicitement hors diagonal. On obtient

$$\frac{\partial \varepsilon_{\lambda}}{\partial n_{\nu}} \approx \frac{\partial \varepsilon_{\lambda}^{\text{Fan}}}{\partial n_{\nu}} + \frac{\partial \varepsilon_{\lambda}^{\text{DDW}}}{\partial n_{\nu}}. \quad (5.40)$$

Les énergies de couplage électron-phonon peuvent donc être calculées à partir seulement des dérivées premières de l'hamiltonien, qui seront plus faciles à calculer que les dérivées secondes.

5.5 Mise en application

La théorie AHC permet le développement de méthodes efficaces pour calculer les propriétés phononiques des matériaux. Son application fut d'abord réalisée avec la méthode des phonons gelés à l'aide de potentiels semi-empiriques [42–45] et de la DFT

5.5. Mise en application

[46]. Des algorithmes réellement efficaces naquirent ensuite avec la théorie de la fonctionnelle de densité perturbative (DFPT), dont plusieurs formulations furent développées au début des années 1990 [47]. Nous présentons ici brièvement l’algorithme de la DFPT, ainsi qu’une formulation de la méthode des phonons gelés.

5.5.1 Théorie de la fonctionnelle de densité perturbative

On note l’expansion d’une quantité F en ordres de perturbation :

$$F[\alpha] = F^{(0)} + \alpha F^{(1)} + \frac{\alpha^2}{2!} F^{(2)} + \dots, \quad (5.41)$$

où F peut être l’énergie totale, l’hamiltonien, les fonctions d’onde ou la densité, et α est un paramètre d’expansion. Dans notre cas, une perturbation sera du genre $F^{(1)} = \sum_{l\kappa} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} \nabla_{l\kappa} F$.

Le théorème $2n + 1$ nous dit [47] que l’énergie totale perturbée à l’ordre $2n + 1$ peut s’obtenir à partir des fonctions d’onde et de l’hamiltonien perturbés jusqu’à l’ordre n . On peut donc écrire la fonctionnelle

$$E^{(2)} = E^{(2)} [H^{(0)}, H^{(1)}, \phi_\lambda^{(0)}, \phi_\lambda^{(1)}]. \quad (5.42)$$

L’hamiltonien perturbé au premier ordre inclut le déplacement des atomes ainsi que le changement du potentiel de Hartree et d’échange-corrélation :

$$H^{(1)} = V_{ions}^{(1)} + \frac{\delta V_{Hxc}}{\delta \rho} \rho^{(1)}, \quad (5.43)$$

où $V_{Hxc}[\rho] = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho]$. La densité perturbée s’obtient à partir des fonctions d’onde perturbées :

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda}^{occ} \left(\phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \phi_{\lambda}^{(1)}(\mathbf{r}) + \phi_{\lambda}^{*(1)}(\mathbf{r}) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) \right). \quad (5.44)$$

5.5. Mise en application

Ces fonctions d'onde sont données par la théorie des perturbations :

$$|\phi_\lambda^{(1)}\rangle = \sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{|\phi_{\lambda'}\rangle \langle \phi_{\lambda'} | H^{(1)} | \phi_\lambda \rangle}{\varepsilon_{\lambda'} - \varepsilon_\lambda}. \quad (5.45)$$

Ainsi, connaissant la perturbation $V_{ions}^{(1)}$ que l'on veut imposer, il faut résoudre de façon autocohérente les équations pour $H^{(1)}$ et $\phi_\lambda^{(1)}$. Il est à noter que le calcul d'un élément de la forme $\langle \phi_\lambda | \sum_l e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} \nabla_{l\kappa i} H | \phi_{\lambda'} \rangle$ pour un nombre d'onde \mathbf{q} arbitraire ne pose pas problème. Comme on doit avoir $\mathbf{k}_\lambda - \mathbf{k}_{\lambda'} = \mathbf{q}$, la perturbation devient périodique, et peut être évalué à l'intérieur d'une cellule unitaire.

Cette procédure permet donc de calculer la matrice des forces dans l'espace réciproque, qu'on peut diagonaliser pour obtenir les fréquences de phonons ω_v ainsi que les vecteurs de déplacement \mathbf{U}_κ^v . On obtient du même coup les fonctions d'onde perturbées que l'on utilisera pour calculer les énergies de couplage électron-phonon.

5.5.2 Méthode des phonons gelés

Il est possible de calculer les propriétés phononiques en déplaçant manuellement les atomes pour obtenir les dérivées premières et secondes des différentes quantités. Bien que l'on puisse calculer de cette façon la matrice des forces, nous allons supposer que nous connaissons déjà les vecteurs de polarisation des modes phononiques et leurs fréquences, pour nous concentrer sur le calcul du couplage électron-phonon.

Considérons un vecteur de déplacement pour tous les atomes $y_{l\kappa i}$. On définit la dérivée seconde d'une quantité F selon cette direction comme

$$F^{(2)}[y_{l\kappa i}] = \left. \frac{\partial^2 F [x_{l\kappa i}^0 + \alpha y_{l\kappa i}]}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha=0}, \quad (5.46)$$

où α est un paramètre avec des dimensions de longueur. La dérivée seconde de l'énergie selon une direction peut être exprimée à l'aide de la matrice des forces comme

$$E^{(2)}[y_{l\kappa i}] = \sum_v \sum_{\kappa, \kappa'} \mathbf{y}_\kappa(-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{U}_\kappa^v(\mathbf{q}) \frac{M_\kappa M_{\kappa'} \omega_v^2}{M} U_{\kappa'}^v(-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{y}_{\kappa'}(\mathbf{q}) \quad (5.47)$$

5.5. Mise en application

avec la transformée de fourier du vecteur de déplacement :

$$\mathbf{y}_\kappa(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} \mathbf{y}_{l\kappa}. \quad (5.48)$$

Il est donc possible de sélectionner un mode de phonon en choisissant un déplacement selon le vecteur de polarisation phononique. On choisit

$$\mathbf{y}_{l\kappa}^v = \frac{g^v}{2} \left[\mathbf{U}_\kappa^v(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} + \mathbf{U}_\kappa^v(-\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} \right]. \quad (5.49)$$

Le facteur g^v prendra une valeur différente selon de la position du vecteur \mathbf{q} . On distingue deux cas. Si \mathbf{q} est en un point quelconque de la zone de Brillouin, alors les points \mathbf{q} et $-\mathbf{q}$ contribueront indépendamment dans la somme sur les modes v , et on choisit $g^v = \sqrt{2}$. Si par contre \mathbf{q} se trouve au centre de la zone de Brillouin ($\mathbf{q} = 0$), ou en frontière de zone, tel que $\mathbf{q} = -\mathbf{q} + \mathbf{G}$, avec \mathbf{G} un vecteur du réseau réciproque, alors les points \mathbf{q} et $-\mathbf{q}$ sont indistinguables et ne contribuent qu'une seule fois dans la somme. Dans ce cas, on aura $g^v = |\mathbf{U}^v|/|\Re\mathbf{U}^v|$ pour que le calcul soit indépendant d'une phase appliquée aux vecteurs de polarisation.

Avec ce choix de vecteur, la dérivée seconde de l'énergie totale par cellule unitaire vaut

$$E^{(2)}[\mathbf{y}_{l\kappa}^v] = M\omega_v^2, \quad (5.50)$$

et par le théorème de Janack et le théorème de Brook, on voit que la dérivée seconde des énergies électroniques donne les énergies de couplage électron-phonon :

$$\varepsilon_\lambda^{(2)}[\mathbf{y}_{l\kappa}^v] = 2 \frac{M\omega_v}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial n_v}. \quad (5.51)$$

La méthode des phonons gelés permet donc de calculer les fréquences phonons ainsi que les énergies de couplage électron-phonon sans faire appel à l'approximation des ions rigides. Une telle procédure nécessite cependant que les calculs soient effectués dans des supercellules, de sorte que le vecteur de déplacement de l'équation (5.49) soit périodique. Comme nous allons le voir au chapitre suivant, la méthode des phonons

5.5. Mise en application

gelés offre une grande flexibilité dans la méthode de calcul. Elle permet de comparer différentes fonctionnelles d'échange-corrélation, et nécessite moins d'approximations que la théorie perturbative de la fonctionnelle de densité.

CHAPITRE 6

CALCULS GW DU COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON

6.1 Mise en contexte

Bien que la DFPT ait été largement utilisée pour prédire le spectre phononique des matériaux (les articles originaux [48, 49] sont cités plus de 600 fois), relativement peu d'études ont appliqué cette méthode au calcul de la renormalisation du point zéro de la structure de bandes. Cet effet a surtout été étudié dans le diamant, et autres composés organiques, puisque la renormalisation y devient importante, en raison de la faible masse du carbone [50–53]. On se demande alors si la théorie de la fonctionnelle de densité est suffisamment précise pour prédire la dépendance en température des énergies électroniques.

Il a été montré que le calcul du couplage électron-phonon en DFT dépendait fortement de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée. En particulier, les fonctionnelles non locales, qui sont ajustées pour décrire correctement la bande interdite de certains matériaux, prédisent un couplage électron-phonon plus élevé que la LDA ou la GGA [54–57]. La LDA étant basée sur des calculs de l'échange et de la corrélation dans les métaux, il y a lieu de croire qu'elle sous-estime l'amplitude du couplage électron-phonon, puisqu'elle aura tendance à sur-écranter les perturbations phononiques.

Nous voulions savoir si la méthode GW permettait un calcul précis de la renormalisation de la bande interdite et de sa dépendance en température. Nous avons donc employé la méthode des phonons gelés, afin de calculer les énergies de couplage électron-phonon en GW et de les comparer au calcul DFT. De tels calculs ont été réalisés dans des molécules et dans le graphène [55, 56, 58], mais jamais dans des systèmes cristallins ; l'échantillonnage de la zone de Brillouin en trois dimensions rend ces calculs extrêmement lourds.

En principe, la méthode DFPT se doit de reproduire les calculs de phonons gelés, pourvu qu'ils soient effectués avec la même fonctionnelle d'échange-corrélation. La

6.1. Mise en contexte

DFPT repose cependant sur l'approximation des ions rigides, qui rend la méthode efficace. Nos calculs permettaient une vérification directe de la validité de cette approximation. Ceci n'avait jamais été fait, à l'exception des travaux de Paul Boulanger [59] sur les molécules diatomiques. Cette étude montrait que, dans ces systèmes, l'approximation des ions rigides n'est pas valide, puisque le terme de Debye-Waller non diagonal contribue significativement à la renormalisation du point zéro. La question de savoir si l'approximation était bonne dans les solides restait donc ouverte.

Nos travaux ont montré que la méthode GW amplifie les énergies de couplage électron-phonon par plus de 40% par rapport à la LDA. D'autre part, les calculs DFPT se sont avérés reproduire très précisément les calculs de phonons gelés, validant ainsi l'approximation des ions rigides. En combinant les deux méthodes, nous avons pu prédire correctement la dépendance en température de la bande interdite du diamant. Cette étude illustre l'acuité de la méthode GW dans le calcul du couplage électron-phonon, et motive le développement de nouvelles méthodes basées sur la théorie des perturbations à N corps plutôt que la DFT.

6.1.1 Contribution des auteurs

G. Antonius, S. Poncé, P. Boulanger, M. Côté, and X. Gonze, "Many-body effects on the zero-point renormalization of the band structure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 215501, May 2014

J'ai moi-même mené le projet, effectué les calculs, et rédigé l'article. Samuel Poncé a effectué des calculs de soutien ainsi que de nombreuses vérifications du code. Paul Boulanger a implémenté la méthode DFPT dans Abinit. Le tout a été fait sous la supervision de Michel Côté et Xavier Gonze. Tous les auteurs ont contribué à la révision de l'article.

Many-body effects on the zero-point renormalization of the band structure

G. Antonius¹, S. Poncé², P. Boulanger³, M. Côté¹, and X. Gonze²

¹*Département de physique, Université de Montréal, C.P. 6128,
Succursale Centre-Ville, Montréal, Canada H3C 3J7*

²*IMCN-NAPS, Université catholique de Louvain, Place Croix
du Sud 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, B-1348 Louvain-la-Neuve,
Belgium*

³*Institut Néel, 25 avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble
cedex 9, France*

We compute the zero-point renormalization (ZPR) of the optical band gap of diamond from many-body perturbation theory using the perturbative G_0W_0 approximation as well as quasiparticle self-consistent GW . The electron-phonon coupling energies are found to be more than 40% higher than standard density functional theory when many-body effects are included with the frozen-phonon calculations. A similar increase is observed for the ZPR in GaAs when G_0W_0 corrections are applied. We show that these many-body corrections are necessary to accurately predict the temperature dependence of the band gap. The frozen-phonon method also allows us to validate the rigid-ion approximation which is always present in density functional perturbation theory.

6.2. Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure

The coupling of electrons to a bosonic field generally causes a renormalization of the energy levels. Whereas in vacuum, the electromagnetic fluctuations lead to the Lamb shift observed in the hydrogen atom levels, in condensed matter, the phonon field renormalizes the band structure, even at zero temperature. Being as large as several hundreds of meV [1], this renormalization is critical to the predictive power of *ab initio* calculations when it comes to absorption spectra [2], photovoltaic materials [3], or topological insulators [4].

Following the early work of Fan and others in the 1950s [5–7], the problem was addressed by Allen, Heine and Cardona (AHC) [8, 9], whose theory provides perturbative expressions in terms of the electron-phonon coupling; they find, at the lowest order, that two diagrams contribute to the renormalization, the Fan diagram coming from two first-order electron-phonon coupling vertices, and the Debye-Waller diagram coming from one second-order vertex. Using semi-empirical methods, and later on, density functional theory (DFT), the temperature dependence of the band gap could be obtained for several semiconductors [10–18]. Among those, diamond has been a case study¹, both for the strong band gap renormalization it exhibits [20–25] and its phonon-driven superconductivity enabled by boron doping [26–29].

The reliability of DFT for the electron-phonon coupling has however been questioned in recent years. Since the scattering of an electron by a phonon probes the excited states of a system, a theory describing this process should rely on an accurate unrenormalized band structure, unlike the one of DFT. This has motivated the use of non-local DFT functionals [30–33]. These studies have shown that, as well as correcting the band gap, exact exchange functionals are also necessary to accurately describe the electron-phonon coupling. A truly *ab initio* scheme however would rely on many-body perturbation theory. As such, it was reported that G_0W_0 corrections led to a significant increase of the electron-phonon coupling in C_{60} fullerene and in graphene [31, 32]. In this work, we show that the G_0W_0 [34] and GW [35] treatments of the electron-electron interaction enhance the zero-point renormalization (ZPR) in diamond by more than 40% with

¹We note important discrepancies between our DFPT results and those of [22, 23]. These differences are well understood and are discussed in [25].

6.2. Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure

respect to DFT in the local-density approximation (LDA), and that these corrections allow to obtain the correct temperature dependence of the band gap.

We combine the frozen-phonon method and density functional perturbation theory (DFPT) [36, 37] to compute the direct band gap renormalization. This allows us to revise an important approximation of the AHC theory, namely the rigid-ion approximation. In all perturbative calculations, the Debye-Waller interaction term is simplified to allow its computation from linear response. The approximation breaks down in the case of diatomic molecules [38], but its reliability in solids has not been verified to our knowledge. Here we assert the validity of the rigid-ion approximation in diamond, and in general for three-dimensional systems.

6.2.1 Method

The temperature dependence of the electronic eigenvalues originates from the phonon population and the thermal expansion of the lattice [1, 13], the latter effect being relatively small. Neglecting dynamical effects (i.e. the phonon energy is assumed to be small with respect to electronic excitations), the phonon contribution gives

$$\varepsilon_\lambda(T) = \varepsilon_\lambda^0 + \frac{1}{N} \sum_{\nu} \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial n_\nu} \left[n_\nu(T) + \frac{1}{2} \right], \quad (6.1)$$

where ε_λ^0 are the eigenvalues at equilibrium, and the sum over the N phonon modes involves the electron-phonon coupling energies (EPCE) $\partial \varepsilon_\lambda / \partial n_\nu$, and the Bose-Einstein occupation numbers n_ν . With the frozen-phonon method, and in the harmonic approximation, the EPCE are obtained from the second-order derivatives of the eigenvalues at equilibrium :

$$\frac{\partial \varepsilon_\alpha}{\partial n_j} = \frac{\hbar}{2M\omega_j} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varepsilon_\alpha [z \mathbf{u}_\tau^j] \Big|_{z=0}, \quad (6.2)$$

where M is the reduced atomic mass, ω_ν is the phonon frequency and $\varepsilon_\lambda [z \mathbf{u}_\mathbf{k}^\nu]$ is an eigenvalue computed with the atoms displaced along the normalized polarization vector $\mathbf{u}_\mathbf{k}^\nu$, with τ labeling the atoms of the unit cell. Each EPCE requires a supercell calculation to account for the wavelength of the phonon. Although this makes the technique more

6.2. Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure

computationally demanding than DFPT, it offers several theoretical advantages. It makes no approximation for the Debye-Waller term, and it gives full agency on the method to compute the electronic structure.

We compute the ZPR of the top of the valence band of diamond (Γ'_{25v}) and the first optically accessible state (Γ_{15c}) using a $4 \times 4 \times 4$ Γ -centered q-point grid. The lattice parameter (3.55Å) was obtained by relaxation of the structure with a Trouiller-Martins LDA pseudopotential [39]. All calculation were done with the ABINIT code [40].

6.2.2 Rigid-ion approximation

In the AHC theory, the EPCE are expressed as

$$\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial n_v} = \frac{\hbar}{2M\omega_v} \sum_{\tau, \tau'} \Phi_{\tau, \tau'}^\lambda : \left[\mathbf{u}_\kappa^{v\dagger} \mathbf{u}_{\kappa'}^v - \frac{1}{2} (\mathbf{u}_\kappa^{v\dagger} \mathbf{u}_\kappa^v + \mathbf{u}_{\kappa'}^{v\dagger} \mathbf{u}_{\kappa'}^v) \right], \quad (6.3)$$

where Φ is the Hessian matrix of an eigenvalue derived with respect to all atomic positions, given by

$$\Phi_{\tau, \tau'}^\alpha = (\langle \psi_\alpha | \nabla_\tau H | \nabla_{\tau'} \psi_\alpha \rangle + \text{c.c.}) + \langle \psi_\alpha | \nabla_\tau \nabla_{\tau'} H | \psi_\alpha \rangle. \quad (6.4)$$

The first term in Eq. (6.3) splits into the Fan and the Debye-Waller terms, when combined with the first and second terms of Φ , respectively. The former describes the scattering of an electronic states by a phonon, and the latter corresponds to a second-order electron-phonon interaction, which is difficult to compute in DFPT. By virtue of the acoustic sum rule [8], the two other "rigid-ion" terms in Eq. (6.3) give a null contribution to the EPCE, but they allow for the desired approximation. Assuming the Debye-Waller term to be diagonal in atom sites ($\tau = \tau'$), the second-order derivative can be completely dropped, since Eq. (6.3) is explicitly off-diagonal. The rigid-ion terms now assume the Debye-Waller contribution using only the first-order derivatives of the hamiltonian and the wavefunctions, which are obtained self-consistently in DFPT. This simplification of the perturbation theory expressions is a major achievement of the AHC theory, albeit depending critically on the validity of the rigid-ion approximation.

6.2. Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure

The DFPT scheme allows for a fine sampling of the Brillouin zone (BZ), as shown on Fig. 6.1. Diamond being an indirect gap insulator, a divergence occurs in the Γ_{15c} EPCE when a phonon wavevector connects this state to another one with close energy. This is handled by adding a small imaginary part to the energy differences $(0.1 \text{ eV})^2$. Although most of the divergences cancel out after integration, the broad peak at Γ gives an important contribution to the energies renormalization. The central region covering one eighth of the BZ, accounts for 45% of the Γ'_{25v} ZPR and 20% of the Γ_{15c} ZPR.

The rigid-ion approximation is not present in the frozen-phonon approach. Remarkably, using minute displacements ($\sim 0.01\%$ of the bond length), the coupling energies computed from Eq. (6.2) fall closely on the DFPT curve. The total ZPR obtained with the frozen-phonon method differs by less than 3% from the DFPT value (see Table 6.I), a discrepancy we attribute to the rigid-ion approximation. Since the neglected non-diagonal Debye-Waller term is a short-ranged interaction between neighboring atomic sites, it does not become any stronger near Γ than it is at the BZ boundary. Therefore, this term should be of negligible importance in any three-dimensional crystal, where the BZ center area accounts for a significant portion of the ZPR.

6.2.3 Many-body corrections

Displacing the atoms by 0.1% of the bond length causes the electrons to move from the contracting bonds to the stretching bonds, in favor of lower kinetic energy. This charge transfer pushes the Γ'_{25v} energy upward, causing a renormalization of 119 meV in LDA. With the G_0W_0 corrections[41], the EPCE is uniformly increased all over the Brillouin zone by about 50 meV per q-point, as shown on Fig. 6.2. Although the Γ_{15c} state shows a negative renormalization of -318 meV in LDA, the EPCE elements are positive in the $\Gamma - X$ direction, where the lowest conduction band reaches its minimum. The G_0W_0 corrections increase the amplitude of the negative EPCE elements while reducing the positive elements, bringing the Γ_{15c} ZPR to -477 meV, and increasing the band gap renormalization by more than 40%, as reported in Table 6.I. We observed the same trend in gallium arsenide, which is a direct band gap semiconductor. Whereas

²See supplemental material.

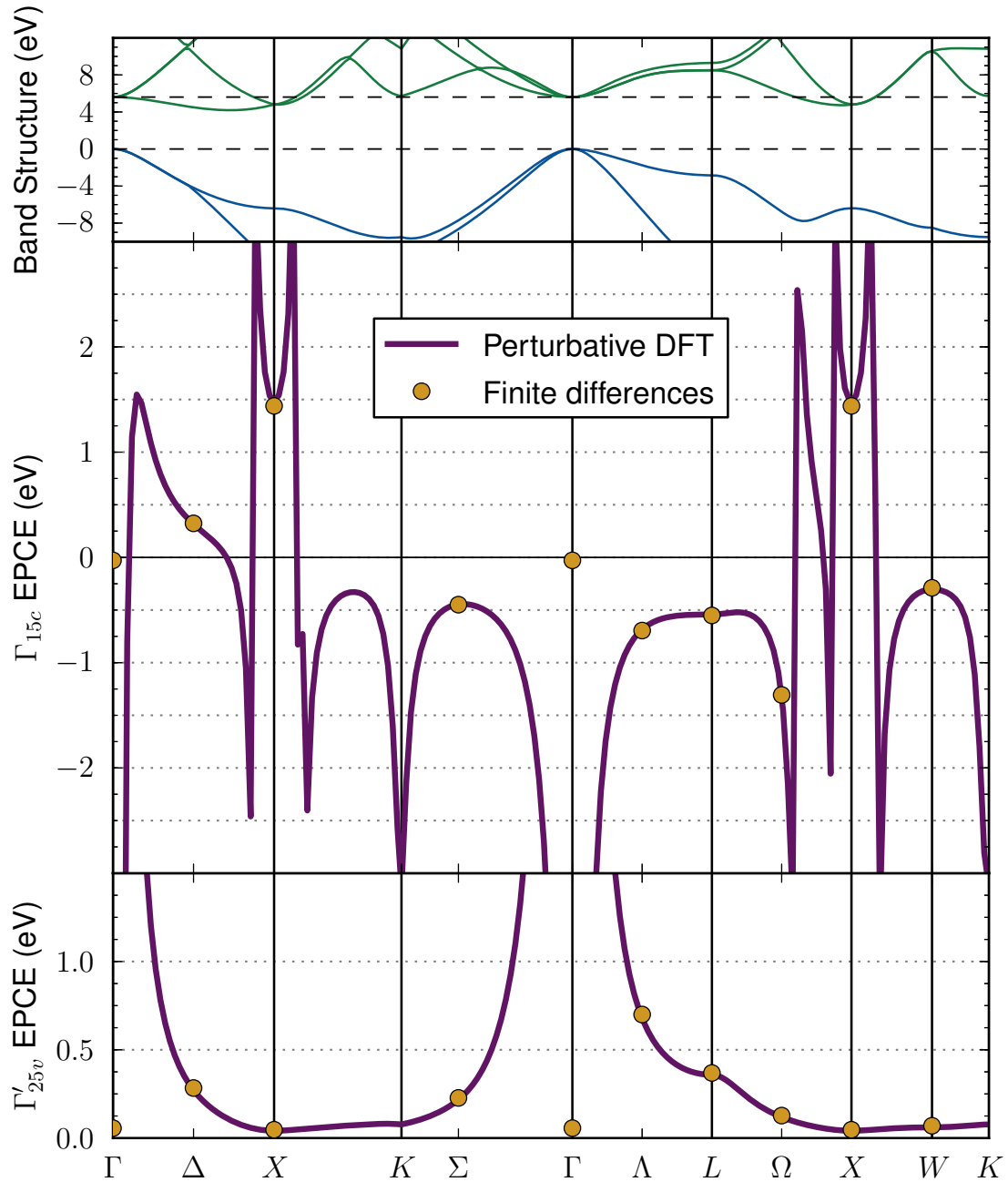


Figure 6.1 – Electron-phonon coupling energies for the top of the valence band (lower panel) and the bottom of the conduction band at Γ (middle panel), calculated in DFPT (solid line) and with the frozen-phonon method (circles). The top panel shows the band structure with dashed lines indicating the Γ'_{25v} and Γ_{15c} energies.

6.2. Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure

Table 6.I – Zero-point renormalization (meV) computed on a $4 \times 4 \times 4$ q-point grid in frozen-phonon (finite differences) and in DFPT (perturbative DFT).

	Γ'_{25v}	Γ_{15c}	Gap
<i>Rigid-ion approximation</i>			
Perturbative DFT	113	-314	-427
Finite differences harmonic ^(a)	117	-320	-437
<i>Many-body effects</i>			
Finite differences DFT ^(b)	119	-318	-437
Finite differences G_0W_0 ^(b)	145	-477	-622

Phonon displacements : (a) $\sim 0.01\%$ (b) $\sim 0.1\%$ of the bond length.

the LDA predicts a band gap renormalization of -23 meV in this material, the ZPR is increased by -10 meV when G_0W_0 corrections are applied.

The self-energy is thus more sensitive to the perturbation than the LDA exchange-correlation potential. This reflects the fact that LDA is based on the jellium model. The electron-electron interaction is overly screened in the bonding region, where the charge density packs up. On the opposite, retaining only the bare exchange corresponds to a Hartree-Fock calculation with the DFT wavefunctions. Such a calculation overestimates the renormalization of the Γ'_{25v} (207 meV), which is located in the bonds, while the Γ_{15c} ZPR (-473 meV) does not suffer from the lack of correlation. This illustrates the importance of proper screening in the high density region. The same feature was reported in graphene to a higher extent, due to the shorter sp^2 bonds[32].

Quasiparticle GW calculations of the EPCE were performed on a subset of our q-point grid (Γ , Λ , L , X). The self-consistency increases slightly the EPCE of the Γ'_{25v} (~ 8 meV, on average) and the Γ_{15c} (~ -22 meV). Such a small change results from two cancelling effects. While the self-energy allows for a greater interstitial charge density, it also reduces the electron mobility by opening the band gap much more than G_0W_0 does [41]. Overall, the LDA+ G_0W_0 calculation seems to agree well with the electron-phonon coupling obtained from self-consistent GW.

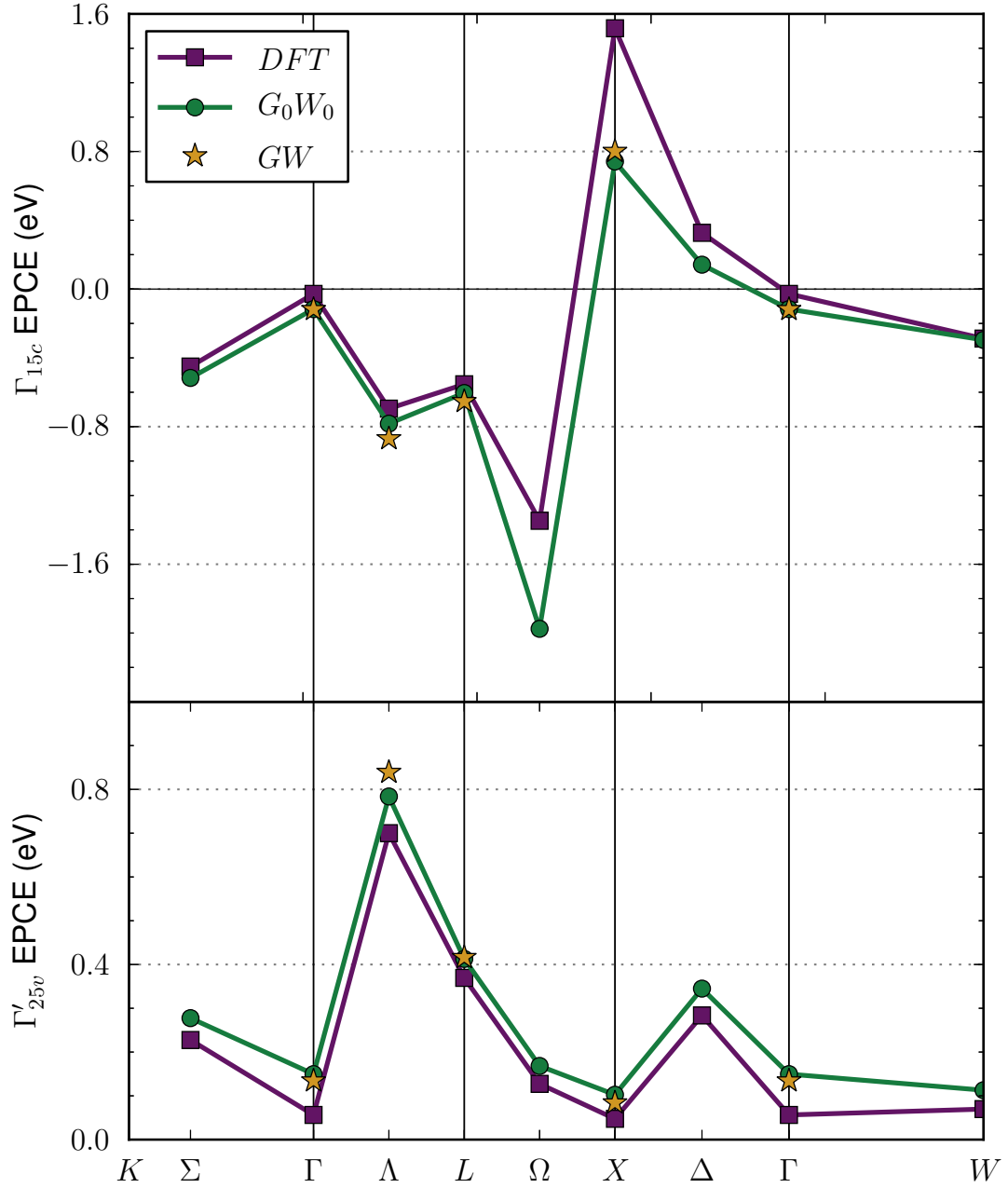


Figure 6.2 – Electron-phonon coupling energies for the top of the valence band (lower panel) and the bottom of the conduction band at Γ (top panel), in DFT (squares), in G_0W_0 (circles) and in GW (stars).

6.2.4 Temperature dependence of the band gap

Our coarse sampling of the Brillouin zone might not capture the relative importance of the strongly coupling modes. Hence, we interpolate the many-body corrections on a dense q-point grid using a cubic polynomial fit for the G_0W_0 corrections to the EPCE [41]. We obtain the band gap renormalization and its temperature dependence from a DFPT calculation on a $32 \times 32 \times 32$ q-point grid, as reported in Table 6.II. This fine sampling reveals a bigger G_0W_0 correction to the Γ_{15c} ZPR due to the strong positive contributions near X being reduced and those near Γ being enhanced. As a result, the band gap ZPR is increased from -404 meV to -628 meV when many-body corrections are applied.

Figure 6.3 shows the temperature dependence of the direct band gap of diamond computed in DFPT and with many-body corrections. In this figure, the bare band gap (7.732 eV) was obtained from a full-frequency G_0W_0 calculation starting from an LDA band structure with a scissor shift of 1.5 eV which reproduces the *renormalized* gap [41]. Clearly, the DFPT method underestimates the ZPR, and the many-body corrections are critical to restore the agreement with experiments. The high-temperature slope is also increased from -0.42 meV/K to -0.67 meV/K with many-body corrections, in good agreement with experimental data (-0.60 and -0.69 meV/K [42]).

The correspondence between theoretical and experimental results is remarkable, given that several approximations were made. On the one hand, our calculations were

Table 6.II – Zero-point renormalization (meV) computed on a $32 \times 32 \times 32$ q-point grid. The G_0W_0 and GW corrections are interpolated with the models discussed in the text.

	Γ'_{25v}	Γ_{15c}	Gap
DFPT	141	-263	-404
ΔG_0W_0	+26	-183	-209
$\Delta GW - G_0W_0$	+4	-11	-15
Total	171	-457	-628

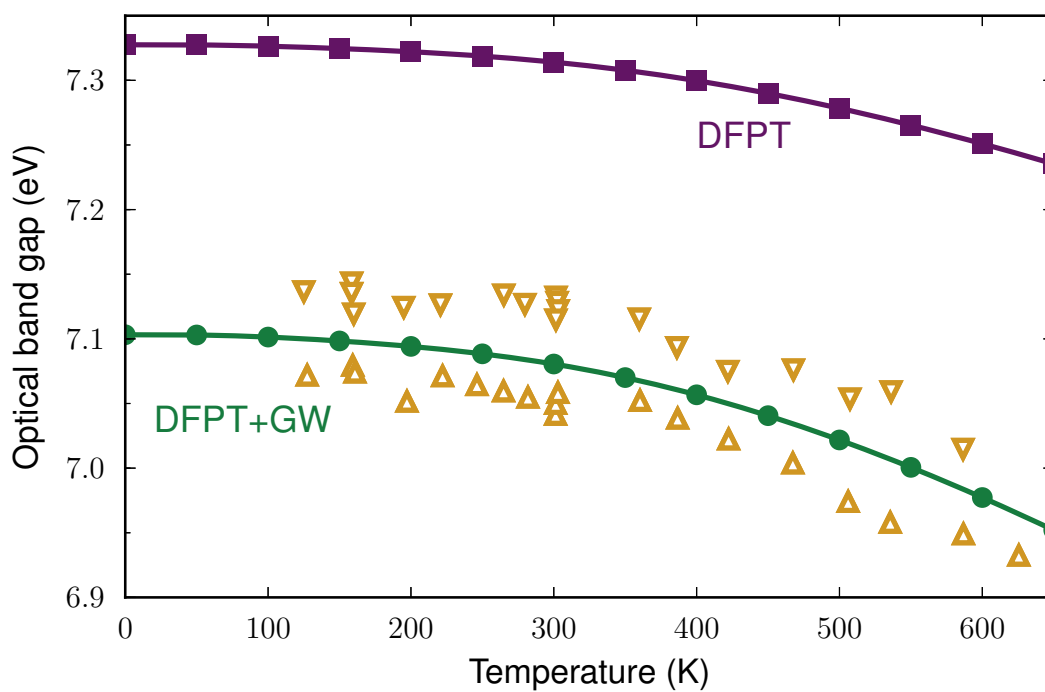


Figure 6.3 – Temperature dependence of the direct band gap computed in DFPT (squares) and with GW corrections (discs). The band gap (7.732 eV) is computed in G_0W_0 , and the two experimental data sets (upper and lower triangles) are from [42].

6.2. Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure

performed in the adiabatic approximation, whereas the full treatment should include dynamical effects as well. We checked, using the dynamical AHC theory, that those effects have a small impact, changing the band gap ZPR by +5 meV. However, it was reported that the dynamical electron-phonon self-energy causes a spreading of the main quasi-particle peak in the Γ_{15c} spectral function, reducing further the optical gap by about 50 meV [23]. On the other hand, the harmonic approximation was used throughout the study, whereas anharmonic effects are believed to reduce the renormalization of the band gap (in absolute value) [24]. Hence, it would seem that those effects we neglected tend to cancel each other, leading to the agreement of the static harmonic DFPT+GW scheme to within 50 meV of the experimental data.

In conclusion, the frozen-phonon method allowed us to go beyond the DFPT framework for the zero-point renormalization of the optical band gap of diamond and gallium arsenide. We validated the rigid-ion approximation for crystals, proving the DFPT scheme to be a reliable DFT calculation of the EPCE. The electron self-energy as obtained from G_0W_0 corrections revealed to be much more sensitive to ionic displacements than the LDA exchange-correlation potential. Bringing GW calculations to self-consistency further increased the coupling, but the G_0W_0 approximation captures most of the many-body corrections. Those corrections increase the zero-point renormalization of the band gap as well as its high-temperature slope by more than 40%. Overall, we find that the DFPT+GW scheme reproduces accurately the temperature dependence of the direct band gap of diamond. While DFPT remains the most efficient method to treat the electron-phonon interaction, our results call for a more accurate scheme. Ideally, an improvement of the linear response would include non-local exchange and dynamical screening in the ways of the many-body perturbation theory. We hope this work motivates such development.

6.2.5 Acknowledgments

G. Antonius and M. Côté thank the NSERC and FRQNT for the financial support, and Calcul Québec for the computational resources. This work was also sup-

6.2. Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure

ported by the FRS-FNRS through a FRIA grant (S.P.) Computational resources have been provided by the supercomputing facilities of the Université catholique de Louvain (CISM/UCL) and the Consortium des Equipements de Calcul Intensif en Fédération Wallonie Bruxelles (CECI) funded by the Fonds de la Recherche Scientifique de Belgique (FRS-FNRS). The authors also acknowledge the technical support of Yann Pouillon and Jean-Michel Beuken, and many discussions about electron-phonon effects on band gap energies with A. Marini, F. Giustino, M. Verstraete and C. Draxl.

6.2.6 References

- [1] M. Cardona and M. L. W. Thewalt, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1173 (2005).
- [2] J. Bhosale, A. K. Ramdas, A. Burger, A. Muñoz, A. H. Romero, M. Cardona, R. Lauck, and R. K. Kremer, *Phys. Rev. B* **86**, 195208 (2012).
- [3] C. Faber, I. Duchemin, T. Deutsch, C. Attaccalite, V. Olevano, and X. Blase, *J. Mater. Sci.* **47**, 7472 (2012).
- [4] I. Garate, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 046402 (2013).
- [5] H. Y. Fan, *Phys. Rev.* **82**, 900 (1951).
- [6] E. Antoncik, *Czechoslovakij fiziceskij zurnal* **5**, 449 (1955).
- [7] H. Brooks (Academic Press, 1955) pp. 85 – 182.
- [8] P. B. Allen and V. Heine, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 2305 (1976).
- [9] P. B. Allen and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **23**, 1495 (1981).
- [10] P. B. Allen and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **27**, 4760 (1983).
- [11] R. D. King-Smith, R. J. Needs, V. Heine, and M. J. Hodgson, *Europhys. Lett.* **10**, 569 (1989).
- [12] S. Zollner, S. Gopalan, and M. Cardona, *Solid State Communications* **77**, 485 (1991).

6.2. Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure

- [13] D. Olguin, A. Cantarero, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi B* **220**, 33 (2000).
- [14] N. Garro, A. Cantarero, M. Cardona, A. Göbel, T. Ruf, and K. Eberl, *Phys. Rev. B* **54**, 4732 (1996).
- [15] D. Olguin, M. Cardona, and A. Cantarero, *Solid State Communications* **122**, 575 (2002).
- [16] M. Cardona, T. A. Meyer, and M. L. W. Thewalt, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 196403 (2004).
- [17] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036801 (2005).
- [18] A. Marini, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 106405 (2008).
- [19] We note important discrepancies between our DFPT results and those of [51, 53]. These differences are well understood and are discussed in [60].
- [20] S. Zollner, M. Cardona, and S. Gopalan, *Phys. Rev. B* **45**, 3376 (1992).
- [21] R. Ramírez, C. P. Herrero, E. R. Hernández, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **77**, 045210 (2008).
- [22] F. Giustino, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 265501 (2010).
- [23] E. Cannuccia and A. Marini, *Eur. Phys. J. B* **85**, 1 (2012).
- [24] B. Monserrat, N. D. Drummond, and R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **87**, 144302 (2013).
- [25] S. Poncé, G. Antonius, P. Boulanger, E. Cannuccia, A. Marini, M. Côté, and X. Gonze, *Computational Materials Science* **83**, 341 (2014).
- [26] M. Cardona, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **7**, S60 (2006).
- [27] F. Giustino, J. R. Yates, I. Souza, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 047005 (2007).

6.2. Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure

- [28] K.-W. Lee and W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237003 (2004).
- [29] X. Blase, C. Adessi, and D. Connétable, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237004 (2004).
- [30] J. Laflamme Janssen, M. Côté, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **81**, 073106 (2010).
- [31] C. Faber, J. L. Janssen, M. Côté, E. Runge, and X. Blase, *Phys. Rev. B* **84**, 155104 (2011).
- [32] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz, and F. Mauri, *Phys. Rev. B* **78**, 081406 (2008).
- [33] Z. P. Yin, A. Kutepov, and G. Kotliar, *Phys. Rev. X* **3**, 021011 (2013).
- [34] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [35] M. Giantomassi, M. Stankovski, R. Shaltaf, M. Grüning, F. Bruneval, P. Rinke, and G.-M. Rignanese, *Phys. Status Solidi B* **248**, 275 (2011).
- [36] X. Gonze, *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997).
- [37] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [38] X. Gonze, P. Boulanger, and M. Côté, *Ann. Phys. (Berlin)* **523**, 1 (2011).
- [39] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [40] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. Verstraete, G. Zerah, and J. Zwanziger, *Computer Physics Communications* **180**, 2582 (2009).
- [41] See supplemental material.

6.2. Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure

- [42] S. Logothetidis, J. Petalas, H. M. Polatoglou, and D. Fuchs, *Phys. Rev. B* **46**, 4483 (1992).

CHAPITRE 7

CONCLUSION

Nous avons vu comment les prédictions de la DFT pour la structure de bandes des matériaux isolants et semiconducteurs pouvaient être grandement améliorées grâce aux calculs G_0W_0 et GW. Le coût numérique associé à ces procédures est toutefois substantiel, puisqu'elles nécessitent l'évaluation de la matrice diélectrique inverse sur une certaine plage de fréquences, ainsi qu'une sommation sur toutes les bandes inoccupées dans le calcul de la matrice diélectrique et de la self-énergie. On peut accélérer les calculs G_0W_0 à l'aide de modèles de pôle de plasmon, dont nous avons analysé la précision dans le ZnO, le SnO_2 et le SiO_2 . Il s'est avéré que les modèles de pôle de plasmon basés sur la règle de somme f avaient tendance à surestimer la bande interdite de ces systèmes. Le modèle de Godby et Needs, dont les paramètres sont ajustés à l'aide d'un calcul explicite de la matrice diélectrique sur deux fréquences, reproduisait très fidèlement le calcul complet de la matrice diélectrique, en regard des corrections perturbatives aux énergies électroniques.

Bien que les calculs G_0W_0 prédisent une bande interdite en bon accord avec l'expérience dans le SiO_2 , la bande interdite est encore sous-estimée dans le ZnO et le SnO_2 . On attribue ceci au mauvais positionnement en énergie des orbitales d , qui se mélangent alors avec les bandes au niveau de Fermi et tendent à réduire la bande interdite. La procédure G_0W_0 ne peut pas corriger cet effet, puisque les fonctions d'ondes utilisées demeurent celles calculées en DFT. Il est possible d'améliorer la situation en effectuant le calcul G_0W_0 à partir d'un calcul DFT+ U , qui corrige le positionnement des bandes d , mais cette méthode requiert une connaissance préalable sur le système étudié, soit la valeur du paramètre U . Il faut alors avoir recours aux calculs GW auto-cohérent pour réellement décrire ces systèmes de façon *ab initio*.

Beaucoup d'autres efforts sont investis pour accélérer la méthode G_0W_0 . Des développements récents permettent par exemple de réduire le nombre de bandes de conduction nécessaires au calcul [61–65], ou encore d'optimiser la base dans laquelle sont cal-

culées la matrice diélectrique et la self-énergie [66]. Ces avancées permettent de s'attaquer à des systèmes de plus en plus étendus [66], et d'effectuer des calculs G_0W_0 de masse sur de larges bases de données [67].

Par ailleurs, la self-énergie liée à l'interaction électron-électron, qu'on approxime avec la méthode GW, ne peut décrire à elle seule la structure de bandes. L'interaction électron-phonon renormalise les niveaux électroniques, et module les propriétés optiques des matériaux en fonction de la température. Nous avons montré que le calcul de la renormalisation du point zéro requiert une description adéquate de l'échange et de la corrélation, au-delà des fonctionnelles couramment utilisées en DFT. Dans le diamant, le couplage électron-phonon calculé avec la méthode GW se trouve amplifié par plus de 40% par rapport aux calculs DFT effectués avec la LDA. Ces corrections permettent de prédire correctement la renormalisation du point zéro, ainsi que la dépendance en température de la bande interdite. On trouve une renormalisation d'environ 0.6 eV, une contribution substantielle par rapport à la précision visée par les calculs G_0W_0 .

À mesure que la précision des calculs de structures de bandes se raffine, l'effet des vibrations du réseau cristallin sur les niveaux énergétiques devient important. On doit par exemple en tenir compte dans le domaine de la photovoltaïque [68, 69] et celui des isolants topologiques [70, 71]. À la lumière de nos recherches, il peut être intéressant de développer une approche perturbative au couplage électron-phonon incorporant la self-énergie du couplage électron-électron telle que calculée en GW. On pourrait ainsi espérer se rapprocher de la précision souhaitée pour les applications mentionnées sans avoir recours à des calculs de supercellules. De façon générale, nos travaux ont mis en évidence l'impact de la self-énergie de l'interaction électron-électron sur celle du couplage électron-phonon. On peut alors s'interroger sur la relation inverse. La réduction de la bande interdite due au couplage électron-phonon tend certainement à augmenter l'écrantage du potentiel coulombien, ce qui doit affecter en retour la self-énergie de l'interaction électron-électron. Cette relation serait mise en évidence dans un calcul auto-cohérent où les deux self-énergies seraient appliquées simultanément. Une telle procédure contribuerait à corriger la surestimation de la bande interdite par la GW, du moins dans les composés d'atomes légers.

Malgré ses succès et sa popularité, la méthode GW comporte ses limites. Bien que la procédure GW autocohérente soit satisfaisante d'un point de vue théorique, elle constitue souvent une moins bonne approximation que l'approche G_0W_0 , qui elle dépend du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Une solution proposée à ce problème est l'ajout de corrections de vertex, c'est-à-dire le raffinement de la fonction Γ dans les équations de Hedin [25, 72]. Cependant, l'approche de Hedin, où la self-énergie est développée en puissances de W , peut s'avérer inefficace dans certains cas. On pense par exemple aux matériaux dits *fortement corrélés*, qui comportent habituellement des orbitales d ou f près du niveau de Fermi. La répulsion coulombienne à l'intérieur de ces orbitales n'étant que faiblement écrantée, il faut avoir recours à d'autres approches, telles que la *théorie dynamique du champ moyen* (DMFT), pour traiter plus exactement cette interaction à courte portée [73]. On voit toutefois apparaître des algorithmes DMFT+GW, qui allient les deux méthodes pour traiter à la fois les orbitales très localisées et le reste de la structure de bandes [74, 75].

Les travaux présentés dans cette thèse sont un modeste pas vers l'amélioration de la rapidité et de la précision des calculs de structures électroniques. Les multiples approches existantes pour le calcul *ab initio* ouvrent la voie à une réelle ingénierie numérique. Parmi celles-ci, il y a lieu de croire que la méthode GW constitue déjà une base solide pour les développements futurs.

CHAPITRE 8

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Stankovski, G. Antonius, D. Waroquiers, A. Miglio, H. Dixit, K. Sankaran, M. Giantomassi, X. Gonze, M. Côté, and G.-M. Rignanese, “ G^0W^0 band gap of zno : Effects of plasmon-pole models,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 241201, Dec 2011.
- [2] A. Miglio, D. Waroquiers, G. Antonius, M. Giantomassi, M. Stankovski, M. Côté, X. Gonze, and G. Rignanese, “Effects of plasmon pole models on the G^0W^0 electronic structure of various oxides,” *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 85, p. 322, 2012.
- [3] S. Poncé, G. Antonius, P. Boulanger, E. Cannuccia, A. Marini, M. Côté, and X. Gonze, “Verification of first-principles codes : Comparison of total energies, phonon frequencies, electron–phonon coupling and zero-point motion correction to the gap between ABINIT and QE/Yambo,” *Computational Materials Science*, vol. 83, no. 0, pp. 341 – 348, 2014.
- [4] G. Antonius, S. Poncé, P. Boulanger, M. Côté, and X. Gonze, “Many-body effects on the zero-point renormalization of the band structure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 215501, May 2014.
- [5] S. Poncé, G. Antonius, Y. Gillet, P. Boulanger, J. Laflamme Janssen, A. Marini, M. Côté, and X. Gonze, “Temperature dependence of electronic eigenenergies in the adiabatic harmonic approximation,” *Physical Review B*, vol. 90, Dec. 2014.
- [6] G. Antonius, S. Poncé, L. E., A. G., X. Gonze, and M. Côté, “Dynamical and anharmonic effects on the electron-phonon coupling and the zero-point renormalization of the band structure,” *In preparation*, 2015.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.

-
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [9] R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, pp. 689–746, Jul 1989.
- [10] R. M. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [11] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [14] M. Shishkin and G. Kresse, “Self-consistent gw calculations for semiconductors and insulators,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 23, p. 235102, 2007.
- [15] F. Tran and P. Blaha, “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 226401, Jun 2009.
- [16] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.
- [17] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, “Band theory and mott insulators : Hubbard u instead of stoner i,” *Physical Review B*, vol. 44, pp. 943–954, July 1991.
- [18] L. Hedin, “New method for calculating the one-particle green’s function with application to the electron-gas problem,” *Phys. Rev.*, vol. 139, pp. A796–A823, Aug 1965.
-

-
- [19] L. Hedin and S. Lundqvist, “Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids,” vol. 23 of *Solid State Physics*, pp. 1 – 181, Academic Press, 1970.
- [20] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, “Electron correlation in semiconductors and insulators : Band gaps and quasiparticle energies,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 5390–5413, October 1986.
- [21] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham, “Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 2415–2418, Jun 1986.
- [22] G. Strinati, H. Mattausch, and W. Hanke, “Dynamical aspects of correlation corrections in a covalent crystal,” *Physical Review B*, vol. 25, pp. 2867–2888, Feb. 1982. bibtex : Strinati1982a.
- [23] S. V. Faleev, M. van Schilfgaarde, and T. Kotani, “All-electron self-consistent *gw* approximation: Application to si, mno, and nio,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 126406, Sep 2004.
- [24] F. Caruso, P. Rinke, X. Ren, M. Scheffler, and A. Rubio, “Unified description of ground and excited states of finite systems: The self-consistent *gw* approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 081102, Aug 2012.
- [25] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, “Accurate quasiparticle spectra from self-consistent *GW* calculations with vertex corrections,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 246403, Dec 2007.
- [26] W. von der Linden and P. Horsch, “Precise quasiparticle energies and hartree-fock bands of semiconductors and insulators,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 8351–8362, May 1988.
- [27] G. E. Engel and B. Farid, “Generalized plasmon-pole model and plasmon band structures of crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 15931–15934, Jun 1993.

-
- [28] R. W. Godby and R. J. Needs, “Metal-insulator transition in kohn-sham theory and quasiparticle theory,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, pp. 1169–1172, Mar 1989.
- [29] B.-C. Shih, Y. Xue, P. Zhang, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Quasiparticle band gap of zno : High accuracy from the conventional g0w0 approach,” *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 14, p. 146401, 2010.
- [30] H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen, and B. Partoens, “The quasiparticle band structure of zinblende and rocksalt zno,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 22, no. 12, p. 125505, 2010.
- [31] P. Larson, M. Dvorak, and Z. Wu, “Role of the plasmon-pole model in the gw approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 125205, Sep 2013.
- [32] S. Logothetidis, J. Petalas, H. M. Polatoglou, and D. Fuchs, “Origin and temperature dependance of the first direct gap of diamond,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 8, p. 4483, 1992.
- [33] R. Pässler, “Basic model relations for temperature dependencies of fundamental energy gaps in semiconductors,” *physica status solidi (b)*, vol. 200, no. 1, pp. 155–172, 1997.
- [34] H. Y. Fan, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *Phys. Rev.*, vol. 82, pp. 900–905, Jun 1951.
- [35] E. Antoncik, “On the theory of temperature shift of the absorption curve in non-polar crystals,” *Czechoslovakij fiziceskij zurnal*, vol. 5, no. 4, pp. 449–461, 1955.
- [36] H. Brooks, “Theory of the electrical properties of germanium and silicon,” vol. 7 of *Advances in Electronics and Electron Physics*, pp. 85 – 182, Academic Press, 1955.
- [37] M. J. Buckingham, “Theoretical aspects of superconductivity : Specific heat of metals at low temperatures,” *Nature*, vol. 168, no. 4268, pp. 281–282, 1951.
-

-
- [38] J. Bardeen and D. Pines, “Electron-phonon interaction in metals,” *Phys. Rev.*, vol. 99, pp. 1140–1150, Aug 1955.
- [39] P. B. Allen and V. Heine, “Theory of the temperature dependence of electronic band structures,” *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 9, no. 12, p. 2305, 1976.
- [40] P. B. Allen and M. Cardona, “Theory of the temperature dependence of the direct gap of germanium,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 1495–1505, Feb 1981.
- [41] J. F. Janak, “Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in density-functional theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 18, pp. 7165–7168, Dec 1978.
- [42] P. B. Allen and M. Cardona, “Temperature dependence of the direct gap of si and ge,” *Phys. Rev. B*, vol. 27, pp. 4760–4769, Apr 1983.
- [43] S. Zollner, S. Gopalan, and M. Cardona, “The temperature dependence of the band gaps in inp, inas, insb, and gasb,” *Solid State Communications*, vol. 77, no. 7, pp. 485 – 488, 1991.
- [44] S. Zollner, M. Cardona, and S. Gopalan, “Isotope and temperature shifts of direct and indirect band gaps in diamond-type semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 3376–3385, Feb 1992.
- [45] N. Garro, A. Cantarero, M. Cardona, A. Göbel, T. Ruf, and K. Eberl, “Dependence of the lattice parameters and the energy gap of zinc-blende-type semiconductors on isotopic masses,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 4732–4740, Aug 1996.
- [46] R. D. King-Smith, R. J. Needs, V. Heine, and M. J. Hodgson, “A first-principle calculation of the temperature dependence of the indirect band gap of silicon,” *Europhys. Lett.*, vol. 10, no. 6, p. 569, 1989.
- [47] X. Gonze, “Adiabatic density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. A*, vol. 52, pp. 1096–1114, Aug 1995.
- [48] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, “Green’s-function approach to linear response in solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 1861–1864, May 1987.
-

-
- [49] X. Gonze and C. Lee, “Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 10355–10368, Apr 1997.
- [50] A. Marini, “*Ab Initio* finite-temperature excitons,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 106405, Sep 2008.
- [51] F. Giustino, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Electron-phonon renormalization of the direct band gap of diamond,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 26, p. 265501, 2010.
- [52] E. Cannuccia and A. Marini, “Effect of the quantum zero-point atomic motion on the optical and electronic properties of diamond and trans-polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 255501, Dec 2011.
- [53] E. Cannuccia and A. Marini, “Zero point motion effect on the electronic properties of diamond, trans-polyacetylene and polyethylene,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 85, pp. 1–7, 2012.
- [54] J. Laflamme Janssen, M. Côté, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Electron-phonon coupling in c_{60} using hybrid functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 073106, Feb 2010.
- [55] 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,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 155104, Oct 2011.
- [56] 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,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 8, p. 081406, 2008.
- [57] Z. P. Yin, A. Kutepov, and G. Kotliar, “Correlation-enhanced electron-phonon coupling: Applications of gw and screened hybrid functional to bismuthates, chloronitrides, and other high- T_c superconductors,” *Phys. Rev. X*, vol. 3, p. 021011, May 2013.

-
- [58] D. Basko and I. Aleiner, “Interplay of coulomb and electron-phonon interactions in graphene,” *Physical Review B*, vol. 77, Jan. 2008.
- [59] X. Gonze, P. Boulanger, and M. Côté, “Theoretical approaches to the temperature and zero-point motion effects on the electronic band structure,” *Ann. Phys. (Berlin)*, vol. 523, no. 1, pp. 1–11, 2011.
- [60] S. Poncé, G. Antonius, P. Boulanger, E. Cannuccia, A. Marini, M. Côté, and X. Gonze, “Verification of first-principles codes: Comparison of total energies, phonon frequencies, electron–phonon coupling and zero-point motion correction to the gap between {ABINIT} and qe/yambo,” *Computational Materials Science*, vol. 83, no. 0, pp. 341 – 348, 2014.
- [61] J. A. Berger, L. Reining, and F. Sottile, “Efficient *gw* calculations for SnO_2 , ZnO , and rubrene: The effective-energy technique,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 085126, Feb 2012.
- [62] 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*, vol. 78, no. 8, p. 085125, 2008.
- [63] 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,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 155148, Apr 2013.
- [64] P. Umari, G. Stenuit, and S. Baroni, “*Gw* quasiparticle spectra from occupied states only,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 115104, Mar 2010.
- [65] F. Giustino, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “*Gw* method with the self-consistent sternheimer equation,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 115105, Mar 2010.
- [66] J. Laflamme Janssen, B. Rousseau, and M. Côté, “More efficient dielectric matrix calculations using the Lanczos algorithm for faster many-body G_0W_0 implementations,” *ArXiv e-prints*, Aug. 2014.
-

-
- [67] G. Hautier, A. Miglio, G. Ceder, G.-M. Rignanese, and X. Gonze, “Identification and design principles of low hole effective mass p-type transparent conducting oxides,” *Nature Communications*, vol. 4, p. 2292, Aug. 2013.
- [68] J. Noffsinger, E. Kioupakis, C. G. Van de Walle, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Phonon-assisted optical absorption in silicon from first principles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 167402, Apr 2012.
- [69] C. Faber, I. Duchemin, T. Deutsch, C. Attaccalite, V. Olevano, and X. Blase, “Electron-phonon coupling and charge-transfer excitations in organic systems from many-body perturbation theory,” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, pp. 7472–7481, Nov 2012.
- [70] K. Saha and I. Garate, “Phonon-induced topological insulation,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 205103, May 2014.
- [71] I. Garate, “Phonon-induced topological transitions and crossovers in dirac materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 046402, Jan 2013.
- [72] P. Romaniello, S. Guyot, and L. Reining, “The self-energy beyond gw: Local and nonlocal vertex corrections,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 15, p. 154111, 2009.
- [73] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, “Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 68, pp. 13–125, Jan 1996.
- [74] R. Sakuma, P. Werner, and F. Aryasetiawan, “Electronic structure of srvo₃ within gw+dmft,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 235110, Dec 2013.
- [75] C. Taranto, M. Kaltak, N. Parragh, G. Sangiovanni, G. Kresse, A. Toschi, and K. Held, “Comparing quasiparticle gw+dmft and lda+dmft for the test bed material srvo₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 165119, Oct 2013.
- [76] R. D. Mattuck, *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*. 1967.
- [77] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*. Kluwer Academic Publishers, 3 ed., 2000.
-

ANNEXE I

FORMALISME GÉNÉRAL

I.1 Seconde quantification

La seconde quantification est une représentation pratique des opérateurs et des fonctions d'ondes d'un système à plusieurs particules. Considérons un ensemble complet de fonctions d'ondes à un corps ϕ_λ , où λ représente un ensemble de variables, par exemple, $\lambda = (\sigma, \mathbf{k}, n)$ dans un cristal où un état est spécifié par le spin, le nombre d'onde et l'indice de bande. Le nombre de valeurs possibles pour λ est infini, mais en choisissant N états, on peut former un état totalement anti-symétrique à l'aide d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_1) & \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_N) \\ \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_1) & \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_2) & & \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_{\lambda_N}(\mathbf{r}_1) & \phi_{\lambda_N}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_{\lambda_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.1})$$

L'indice λ_1 signifie simplement “l'ensemble des variables associées à la particule 1”. On peut dénombrer les indices λ avec les nombres naturels $1, 2, 3, \dots$, et on place toujours ces indices en nombre croissant :

$$\Psi_{\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_N} \quad (\text{I.2})$$

Ainsi, les indices λ dénotent les états qui seront occupés, parmi le nombre infini d'état possible. On associe un nombre d'occupation n pour chaque état, qui prendra la valeur de 0 ou 1, et on adopte la notation de Dirac :

$$\Psi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N} = |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle. \quad (\text{I.3})$$

I.1. Seconde quantification

Par exemple, un état à trois particules où les trois premiers états sont occupés s'écrit.

$$\Psi_{1,2,3} = |1, 1, 1, 0, 0, 0, \dots\rangle, \quad (\text{I.4})$$

et un des états excités à quatre particules s'écrit

$$\Psi_{1,2,4,5} = |1, 1, 0, 1, 1, 0, \dots\rangle. \quad (\text{I.5})$$

Finalement, l'identité dans un espace de fonctions d'ondes à N particules s'écrit

$$\mathbb{I} = \sum_{\{n_i\}} |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle \langle n_1, n_2, n_3, \dots| \quad (\text{I.6})$$

où la sommation contient toutes les combinaisons de nombres n_i valant 0 ou 1 dont la somme est N . Nous disposons ainsi d'une base complète permettant de décrire un état anti-symétrique à N particules. De façon générale, un état sera décrit par une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater.

Les opérateurs de création et d'annihilation créent ou détruisent une particule dans un état. Il faut cependant respecter la règle que, si une séquence d'opérateurs de création et d'annihilation agissent de façon à échanger les états de deux particules, il faut que la fonction d'onde ait changé de signe. L'action des opérateurs de création et annihilation est donc définie ainsi :

$$c_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = (-1)^{P_i} (1 - n_i) |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \quad (\text{I.7})$$

$$c_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = (-1)^{P_i} n_i |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \quad (\text{I.8})$$

avec

$$(-1)^{P_i} = (-1)^{n_1 + n_2 + \dots + n_{i-1}} \quad (\text{I.9})$$

I.1. Seconde quantification

Ainsi, on est certain que ces opérateurs obéissent aux bonnes règles d'anti-commutation :

$$\begin{aligned}\{c_i, c_j^\dagger\} &= c_i c_j^\dagger + c_j^\dagger c_i = \delta_{i,j} \\ \{c_i, c_j\} &= \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0.\end{aligned}\quad (\text{I.10})$$

Les opérateurs de création et d'annihilation permettent de représenter n'importe quel opérateur à un corps ou à deux corps. Pour un opérateur à un corps, on aura

$$\mathcal{O} = \sum_{ij} \mathcal{O}_{ij} c_i^\dagger c_j \quad (\text{I.11})$$

où

$$\mathcal{O}_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{O} | \phi_j \rangle = \langle 0, 0, \dots, n_i = 1, \dots | \mathcal{O} | 0, 0, \dots, n_j = 1, \dots \rangle \quad (\text{I.12})$$

Pour un opérateur à deux corps, on aura

$$\mathcal{O} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \mathcal{O}_{ijkl} c_j^\dagger c_i^\dagger c_k c_l \quad (\text{I.13})$$

où

$$\begin{aligned}\mathcal{O}_{ijkl} &= \langle \phi_i \phi_j | \mathcal{O} | \phi_k \phi_l \rangle \\ &= \langle 0, \dots, n_i = 1, \dots, n_j = 1, \dots | \mathcal{O} | 0, \dots, n_k = 1, \dots, n_l = 1, \dots \rangle\end{aligned}\quad (\text{I.14})$$

Ainsi peut-on écrire l'hamiltonien complet du système comme

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} c_i^\dagger c_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} v_{ijkl} c_j^\dagger c_i^\dagger c_k c_l, \quad (\text{I.15})$$

avec

$$h_{ij} = \langle \phi_i | h(\mathbf{r}) | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ions}(\mathbf{r}) | \phi_j \rangle, \quad (\text{I.16})$$

et

$$v_{ijkl} = \langle \phi_i \phi_j | v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \phi_k \phi_l \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_k \phi_l \rangle. \quad (\text{I.17})$$

I.1. Seconde quantification

Par ailleurs, on peut également utiliser la base des fonctions à un corps pour définir les opérateurs de champ

$$\hat{\psi}(r) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r}) \hat{c}_i \quad ; \quad \hat{\psi}^\dagger(r) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{c}_i^\dagger \quad (\text{I.18})$$

qui détruisent ou créent une particule au point \mathbf{r} avec un spin σ , puisque la variable $r = (\mathbf{r}, \sigma)$ dénote à la fois la position et le spin. Ces opérateurs préservent les relations de commutation :

$$\begin{aligned} \left\{ \hat{\psi}^\dagger(r), \hat{\psi}(r') \right\} &= \hat{\psi}^\dagger(r) \hat{\psi}(r') + \hat{\psi}(r') \hat{\psi}^\dagger(r) = \delta(r, r') \\ \left\{ \hat{\psi}^\dagger(r), \hat{\psi}^\dagger(r') \right\} &= \left\{ \hat{\psi}(r), \hat{\psi}(r') \right\} = 0, \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

et permettent d'écrire l'hamiltonien complet comme

$$\hat{H} = \int dr \hat{\psi}^\dagger(r) h(\mathbf{r}) \hat{\psi}(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \hat{\psi}^\dagger(r) \hat{\psi}^\dagger(r') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}(r') \hat{\psi}(r). \quad (\text{I.20})$$

Il est à noter que l'intégrale sur la variable r représente une intégrale sur \mathbf{r} et une sommation sur les spins :

$$\int dr \dots = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \dots \quad (\text{I.21})$$

Dans la représentation de Heisenberg, les opérateurs dépendant du temps s'écrivent

$$\begin{aligned} c_i(t) &= e^{iHt} c_i e^{-iHt} \\ \hat{\psi}(r, t) &= e^{iHt} \hat{\psi}(r) e^{-iHt} \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

Ceci implique que l'évolution temporelle de $\hat{\psi}^\dagger(r, t)$ est donnée par

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(r, t) = \left[\hat{\psi}(r, t), H \right] = \hat{\psi}(r, t) H - H \hat{\psi}(r, t). \quad (\text{I.23})$$

I.2 Représentation d'interaction

La représentation d'interaction (*interaction picture*) est une approche générale en théorie des perturbations. Nous établissons ici la notation de base, en vue d'appliquer ce formalisme à la fonction de Green.

L'opérateur d'évolution temporelle, $\mathcal{U}(t-t_0)$ fait évoluer une fonction d'onde du temps t_0 au temps t :

$$|\phi(t)\rangle = \mathcal{U}(t-t_0)|\phi(t_0)\rangle. \quad (\text{I.24})$$

En insérant ceci dans l'équation de Schrödinger, on trouve immédiatement que l'opérateur d'évolution temporelle est donné par

$$\mathcal{U}(t-t_0) = e^{-iH(t-t_0)}. \quad (\text{I.25})$$

Cet opérateur possède la propriété de pouvoir être décomposé en temps intermédiaires :

$$\mathcal{U}(t-t_0) = \mathcal{U}(t-t_1)\mathcal{U}(t_1-t_0) \quad \text{pour } t_0 < t_1 < t. \quad (\text{I.26})$$

Rappelons que c'est seulement dans la représentation de Schrödinger que les fonctions d'ondes possèdent une évolution temporelle, alors que dans la représentation de Heisenberg, ce sont les opérateurs qui évoluent.

Nous nous intéressons maintenant au cas où un hamiltonien initial H_0 subit une perturbation dépendante du temps $H_1(t)$. L'hamiltonien complet est donc donné par

$$H = H_0 + H_1(t). \quad (\text{I.27})$$

On introduit alors la représentation d'interaction. Par rapport à la représentation de Schrödinger, les opérateurs sont redéfinis comme

$$\tilde{\mathcal{O}}(t) = e^{iH_0t} \mathcal{O} e^{-iH_0t}, \quad (\text{I.28})$$

I.2. Représentation d'interaction

et les fonctions d'ondes sont redéfinies comme

$$|\tilde{\phi}(t)\rangle = e^{iH_0 t} |\phi(t)\rangle. \quad (\text{I.29})$$

L'équation de mouvement des fonctions d'ondes sera donc

$$\frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\phi}(t)\rangle = -i\tilde{H}_1(t) |\tilde{\phi}(t)\rangle. \quad (\text{I.30})$$

L'opérateur d'évolution temporelle dans la représentation d'interaction possède la même fonction que précédemment :

$$|\tilde{\phi}(t)\rangle = U(t-t_0) |\tilde{\phi}(t_0)\rangle. \quad (\text{I.31})$$

et il est à présent défini comme

$$U(t-t_0) = e^{iH_0 t} \mathcal{U}(t-t_0) e^{-iH_0 t_0} = e^{iH_0 t} e^{-iH(t-t_0)} e^{-iH_0 t_0}. \quad (\text{I.32})$$

L'équation de mouvement pour cet opérateur est donc

$$\frac{\partial}{\partial t} U(t-t_0) = -i\tilde{H}_1(t) U(t-t_0), \quad (\text{I.33})$$

ce qui permet d'écrire

$$\begin{aligned} U(t-t_0) &= 1 - i \int_{t_0}^t \tilde{H}_1(t_1) U(t_1-t_0) dt_1 \\ &= 1 - i \int_{t_0}^t \tilde{H}_1(t_1) dt_1 + i^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{H}_1(t_1) \tilde{H}_1(t_2) + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.34})$$

ANNEXE II

PROPRIÉTÉS DE LA FONCTION DE GREEN

Cette annexe présente la dérivation de plusieurs résultats utilisés au chapitre 3.

II.1 Fonction de Green des quasi-particules

En termes de temps, la fonction de Green est définie comme

$$G(r, r'; t - t') = -i \langle \Psi | e^{iHt} \hat{\psi}(r) e^{-iHt} e^{iHt'} \hat{\psi}^\dagger(r') e^{-iHt'} | \Psi \rangle \Theta(t - t') \\ + i \langle \Psi | e^{iHt'} \hat{\psi}^\dagger(r') e^{-iHt'} e^{iHt} \hat{\psi}(r) e^{-iHt} | \Psi \rangle \Theta(t' - t). \quad (\text{II.1})$$

En insérant un ensemble complet d'états à $N - 1$ ou $N + 1$ particules entre les opérateurs de champs, on obtient

$$G(r, r'; t - t') = -i \sum_S \psi_S(r) \psi_S^*(r') e^{-i\varepsilon_S(t-t')} \left[\Theta(t - t') \Theta(\varepsilon_S - \mu) - \Theta(t' - t) \Theta(\mu - \varepsilon_S) \right], \quad (\text{II.2})$$

avec

$$\psi_S(r) = \langle \Psi^N | \hat{\psi}(r) | \Psi_S^{N+1} \rangle \quad ; \quad \varepsilon_S = E_{N+1,S} - E_N \quad \text{pour } \varepsilon_S \geq \mu, \\ \psi_S(r) = \langle \Psi_S^{N-1} | \hat{\psi}(r) | \Psi^N \rangle \quad ; \quad \varepsilon_S = E_N - E_{N-1,S} \quad \text{pour } \varepsilon_S < \mu. \quad (\text{II.3})$$

et μ est le potentiel chimique. La transformée de Fourier sera

$$G(r, r'; \omega) = \sum_S \psi_S(r) \psi_S^*(r') \\ \times \left[-i \Theta(\varepsilon_S - \mu) \int_0^\infty e^{i(\omega - \varepsilon_S)\tau} d\tau + i \Theta(\mu - \varepsilon_S) \int_{-\infty}^0 e^{i(\omega - \varepsilon_S)\tau} d\tau \right], \quad (\text{II.4})$$

II.1. Fonction de Green des quasi-particules

où $\tau = t - t'$. Pour que ces intégrales convergent, il faudra ajouter une petite partie imaginaire aux énergies, soit :

$$\begin{aligned} \varepsilon_S &\rightarrow \varepsilon_S - i\eta \quad \text{pour } \varepsilon_S \geq \mu, \\ \varepsilon_S &\rightarrow \varepsilon_S + i\eta \quad \text{pour } \varepsilon_S < \mu. \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

où η est un réel positif infinitésimal tel que $\eta \times \infty = \infty$. Ainsi obtient-on

$$G(r, r', \omega) = \sum_S \frac{\psi_S(r) \psi_S^*(r')}{\omega - \varepsilon_S + i\eta \text{sgn}(\varepsilon_S - \mu)}, \quad (\text{II.6})$$

Il est à noter cependant que les états $\psi_S(r)$ ne représentent pas des fonctions d'onde orthonormées, mais correspondent aux états propres du système à $N + 1$ ou $N - 1$ particules, projetés sur l'état fondamental auquel on a ajouté ou enlevé une particule en r . Par ailleurs, les énergies ε_S sont ici des quantités réelles.

Dans le cas de la fonction de Green non perturbée, les états $\Psi_S^{N\pm 1}$ sont réellement formés par l'ajout ou le retrait d'une particule dans un état propre de l'hamiltonien non interagissant et on a une correspondance entre les états ψ_S et les fonctions d'onde à un corps ϕ_λ^0 . On peut donc écrire

$$G(r, r', \omega) = \sum_\lambda \frac{\phi_\lambda^0(r) \phi_\lambda^{0*}(r')}{\omega - \varepsilon_\lambda^0 + i\eta \text{sgn}(\varepsilon_\lambda^0 - \mu)}, \quad (\text{II.7})$$

et les énergies ε_λ^0 sont réelles.

Une telle correspondance d'existe pas pour la fonction de Green interagissante. On peut toutefois supposer qu'il existe une base d'états à un corps ϕ_λ qui *ressemblent* aux états ψ_S , que l'on nomme des quasi-particules, et qui permettent d'écrire la fonction de Green comme

$$G(r, r', \omega) = \sum_\lambda \frac{\phi_\lambda(r) \phi_\lambda(r')}{\omega - \varepsilon_\lambda + i\eta \text{sgn}(\varepsilon_\lambda - \mu)}. \quad (\text{II.8})$$

Dans ce cas, les énergies ε_λ seront des quantités complexes, données par

$$\frac{1}{\omega - \varepsilon_\lambda} = \sum_S \frac{|\langle \Psi^N | c_\lambda | \Psi_S^{N+1} \rangle|^2}{\omega - \varepsilon_S + i\eta \text{sgn}(\varepsilon_S - \mu)}. \quad (\text{II.9})$$

II.2. Équation de mouvement

II.2 Équation de mouvement

Afin de démontrer l'équation (3.25), nous allons calculer la dérivée temporelle de la fonction de Green. La dérivée des opérateurs de champ est donnée par

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(r, t) = [\hat{\psi}(r, t), H] = e^{iHt} [\hat{\psi}(r), H] e^{-iHt}. \quad (\text{II.10})$$

À l'aide des relations d'anti-commutation (I.19), on voit que

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(r), \hat{\psi}^\dagger(r') h(\mathbf{r}') \hat{\psi}(r')] &= \delta(r, r') h(\mathbf{r}') \hat{\psi}(r') \\ [\hat{\psi}(r), \hat{\psi}^\dagger(r') \hat{\psi}^\dagger(r'') \hat{\psi}(r'') \hat{\psi}(r')] &= \left(\delta(r, r') \hat{\psi}^\dagger(r'') \hat{\psi}(r'') + \delta(r, r'') \hat{\psi}^\dagger(r') \hat{\psi}(r') \right) \hat{\psi}(r). \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

On obtient donc le résultat important

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(r, t) = \left(h(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}^\dagger(r', t) \hat{\psi}(r', t) \right) \hat{\psi}(r, t), \quad (\text{II.12})$$

que l'on peut réécrire comme

$$i \frac{\partial}{\partial t_1} \hat{\psi}(1) = \left(h(1) + \int v(1, 3) \hat{\psi}^\dagger(3) \hat{\psi}(3) d(3) \right) \hat{\psi}(1), \quad (\text{II.13})$$

puisque $v(1, 2) = v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta(t_1 - t_2)$ et $h(1) = h(\mathbf{r}_1) \delta(t_1 - t_2)$. La fonction de Green est donnée par

$$\begin{aligned} G(1, 2) &= -i \langle \Psi | \hat{\psi}(1) \hat{\psi}^\dagger(2) | \Psi \rangle \Theta(t_1 - t_2) \\ &\quad + i \langle \Psi | \hat{\psi}^\dagger(2) \hat{\psi}(1) | \Psi \rangle \Theta(t_2 - t_1). \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

II.2. Équation de mouvement

On a donc

$$\begin{aligned}
 i\frac{\partial}{\partial t_1}G(1,2) &= \langle\Psi|\{\hat{\psi}(1),\hat{\psi}^\dagger(2)\}|\Psi\rangle\delta(t_1-t_2) \\
 &\quad -i\Theta(t_1-t_2)\langle\Psi|i\frac{\partial}{\partial t_1}\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(2)|\Psi\rangle + i\Theta(t_2-t_1)\langle\Psi|\hat{\psi}^\dagger(2)i\frac{\partial}{\partial t_1}\hat{\psi}(1)|\Psi\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{II.15}$$

où on a utilisé le fait que $\frac{\partial}{\partial t_1}\Theta(t_1-t_2) = -\frac{\partial}{\partial t_1}\Theta(t_2-t_1) = \delta(t_1-t_2)$. On a donc

$$\begin{aligned}
 i\frac{\partial}{\partial t_1}G(1,2) &= \delta(1,2) + h(1)G(1,2) - \int v(1,3) \\
 &\quad \times i\left[\langle\Psi|\hat{\psi}^\dagger(3)\hat{\psi}(3)\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(2)|\Psi\rangle\Theta(t_1-t_2) \right. \\
 &\quad \left. - \langle\Psi|\hat{\psi}^\dagger(2)\hat{\psi}^\dagger(3)\hat{\psi}(3)\hat{\psi}(1)|\Psi\rangle\Theta(t_2-t_1)\right]d(3).
 \end{aligned}
 \tag{II.16}$$

On réécrit ceci comme

$$i\frac{\partial}{\partial t_1}G(1,2) = \delta(1,2) + h(1)G(1,2) - \int v(1,3)G(12,33^+)d(3),
 \tag{II.17}$$

où on a utilisé la fonction de Green à deux particules, définie comme

$$G(12,34) = -i\langle\Psi|T_\tau\hat{\psi}(1)\hat{\psi}(3)\hat{\psi}^\dagger(4)\hat{\psi}^\dagger(2)|\Psi\rangle.
 \tag{II.18}$$

Finalement, on ajoute et on retire le terme

$$V_H(1)G(1,2) = -i\int v(1,3)G(3,3^+)G(1,2)d(3)
 \tag{II.19}$$

pour retrouver l'équation (3.25) :

$$\begin{aligned}
 &[i\frac{\partial}{\partial t_1} - h(1) - V_H(1)]G(1,2) \\
 &\quad + \int v(1,3)\left[G(12,33^+) - iG(3,3^+)G(1,2)\right]d(3) = \delta(1,2).
 \end{aligned}
 \tag{II.20}$$

II.3 Représentation d'interaction

En vue de la prochaine section, nous présentons ici l'application de la représentation d'interaction à la fonction de Green, en suivant l'approche de la référence [76].

En l'absence de perturbation ($H = H_0$), on note l'état fondamental Φ_0 , et la fonction de Green dans la base des ϕ_λ est donnée par

$$G_{\lambda\lambda'}^0(t_1 - t_2) = -i \langle \Phi_0 | T_\tau c_\lambda(t_1) c_{\lambda'}^\dagger(t_2) | \Phi_0 \rangle \quad (\text{II.21})$$

et lorsque la perturbation est allumée ($H = H_0 + H_1$), on note l'état fondamental Ψ_0 et la fonction de Green est donnée par

$$G_{\lambda\lambda'}(t_1 - t_2) = -i \langle \Psi_0 | T_\tau c_\lambda(t_1) c_{\lambda'}^\dagger(t_2) | \Psi_0 \rangle \quad (\text{II.22})$$

Dans la représentation d'interaction, on peut écrire

$$G_{\lambda\lambda'}(t_1 - t_2) = \lim_{\substack{T_1 \rightarrow +\infty(1-i\eta) \\ T_2 \rightarrow -\infty(1-i\eta)}} Q_{\lambda\lambda'}(T_1, T_2, t_1 - t_2) \quad (\text{II.23})$$

avec

$$Q_{\lambda\lambda'}(T_1, T_2, t_1 - t_2) = -i \frac{\langle \Phi_0 | T_\tau U(T_1 - T_2) \tilde{c}_\lambda(t_1) \tilde{c}_{\lambda'}^\dagger(t_2) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | U(T_1 - T_2) | \Phi_0 \rangle}. \quad (\text{II.24})$$

Ici, η est un réel positif infinitésimal tel que $\eta \times \infty = \infty$. Ce choix représente le fait que la perturbation H_1 est allumée adiabatiquement à un temps infiniment loin dans le passé, et éteinte adiabatiquement à un temps infiniment loin dans le futur. Pour montrer que l'équation (II.23) correspond bien à l'équation (II.22) nous allons considérer le cas où

II.4. Variation selon un potentiel perturbatif

$t_2 < t_1$. Le cas alternatif suit un raisonnement similaire. Nous avons alors

$$\begin{aligned}
 Q_{\lambda\lambda'}(T_1, T_2, t_1 - t_2) &= -i \frac{\langle \Phi_0 | U(T_1 - t_1) \tilde{c}_\lambda(t_1) U(t_1 - t_2) \tilde{c}_{\lambda'}^\dagger(t_2) U(t_2 - T_2) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | U(T_1 - T_2) | \Phi_0 \rangle} \\
 &= -i \frac{\langle \Phi_0 | \mathcal{U}(T_1 - t_1) c_\lambda \mathcal{U}(t_1 - t_2) c_{\lambda'}^\dagger \mathcal{U}(t_2 - T_2) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \mathcal{U}(T_1 - T_2) | \Phi_0 \rangle} \\
 &= -i \frac{\langle \Phi_0 | e^{-iHT_1} c_\lambda(t_1) c_{\lambda'}^\dagger(t_2) e^{iHT_2} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{-iHT_1} e^{iHT_2} | \Phi_0 \rangle}, \tag{II.25}
 \end{aligned}$$

où nous avons successivement passé de la représentation d'interaction à la représentation de Schrödinger à la représentation de Heisenberg pour les opérateurs c_λ et $c_{\lambda'}^\dagger$. On insère maintenant un ensemble complet d'états exacts Ψ_n pour avoir

$$Q_{\lambda\lambda'}(T_1, T_2, t_1 - t_2) = \frac{-i \sum_{mn} \langle \Phi_0 | \Psi_n \rangle \langle \Psi_m | \Phi_0 \rangle e^{-i(E_n T_1 - E_m T_2)} \langle \Psi_n | c_\lambda(t_1) c_{\lambda'}^\dagger(t_2) | \Psi_m \rangle}{\sum_n \langle \Phi_0 | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \Phi_0 \rangle e^{-i(E_n T_1 - E_n T_2)}}. \tag{II.26}$$

En prenant la limite pour T_1 et T_2 , seuls les termes $m = n = 0$ survivent à la sommation, et l'on retrouve l'équation (II.22).

II.4 Variation selon un potentiel perturbatif

Avec les résultats de la section précédente, nous sommes en mesure de démontrer l'équation (3.28). Nous considérons une perturbation de la forme

$$H_1(t) = \int dr \hat{\Psi}^\dagger(r) \hat{\Psi}(r) w(r, t) \tag{II.27}$$

Rappelons que l'opérateur d'évolution temporelle dans la représentation d'interaction peut s'écrire

$$U(t - t_0) = 1 - i \int_{t_0}^t \tilde{H}_1(t_1) U(t_1 - t_0) dt_1. \tag{II.28}$$

II.4. Variation selon un potentiel perturbatif

En prenant la dérivée fonctionnelle de cette équation, on obtient

$$\frac{\delta U(t-t_0)}{\delta w(r_3, t_3)} = -i\hat{\psi}^\dagger(r_3)\hat{\psi}(r_3)U(t_3-t_0)\text{sgn}(t-t_0) - i\int_{t_3}^t \tilde{H}_1(t_1)\frac{\delta U(t_1-t_0)}{\delta w(r_3, t_3)}dt_1. \quad (\text{II.29})$$

Il faut spécifier ici que si t_3 ne se trouve pas dans l'intervalle $[t_0, t]$, alors la dérivée fonctionnelle doit être nulle. Aussi, le signe $\text{sgn}(t-t_0)$ tient compte du fait qu'il faille inverser les bornes d'intégration si $t_0 > t$. Sans plus de cérémonie, nous affirmons que la solution de cette équation est

$$\frac{\delta U(t-t_0)}{\delta w(r_3, t_3)} = -iU(t-t_3)\hat{\psi}^\dagger(r_3)\hat{\psi}(r_3)U(t_3-t_0)\text{sgn}(t-t_0). \quad (\text{II.30})$$

Il suffit de l'insérer dans l'équation (II.29) pour voir qu'on retrouve l'équation (II.28) pour U . En présence d'un opérateur d'ordonnement temporel, on aura simplement

$$T_\tau \frac{\delta U(T_1-T_2)}{\delta w(3)} = -iT_\tau U(T_1-T_2)\tilde{\psi}^\dagger(3^+)\tilde{\psi}(3). \quad (\text{II.31})$$

On peut donc appliquer ce résultat à la fonction de Green dans la représentation d'interaction :

$$G(1,2) = -i\frac{\langle \Phi_0 | T_\tau U(T_1-T_2)\tilde{\psi}(1)\tilde{\psi}^\dagger(2) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | U(T_1-T_2) | \Phi_0 \rangle}, \quad (\text{II.32})$$

où il faudra prendre la bonne limite pour T_1 et T_2 . La dérivée fonctionnelle vaut

$$\begin{aligned} \frac{\delta G(1,2)}{\delta w(3)} &= -i\frac{\langle \Phi_0 | T_\tau \frac{\delta U(T_1-T_2)}{\delta w(3)}\tilde{\psi}(1)\tilde{\psi}^\dagger(2) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | U(T_1-T_2) | \Phi_0 \rangle} \\ &+ i\frac{\langle \Phi_0 | T_\tau U(T_1-T_2)\tilde{\psi}(1)\tilde{\psi}^\dagger(2) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | U(T_1-T_2) | \Phi_0 \rangle} \frac{\langle \Phi_0 | T_\tau \frac{\delta U(T_1-T_2)}{\delta w(3)} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | U(T_1-T_2) | \Phi_0 \rangle}. \end{aligned} \quad (\text{II.33})$$

Et en utilisant la définition de la fonction de Green à deux particules, on retrouve bien

$$-i\frac{\delta G(1,2)}{\delta w(3)} = G(12,33^+) - iG(3,3^+)G(1,2). \quad (\text{II.34})$$

II.4. Variation selon un potentiel perturbatif

Finalement, on peut se servir de l'identité

$$\delta(1,2) = \int d(3)G(1,3)G^{-1}(3,2) \quad (\text{II.35})$$

et dériver les deux côtés de cette équation pour avoir

$$0 = \int d(3)\frac{\delta G(1,3)}{\delta w(4)}G^{-1}(3,2) + \int d(3)G(1,3)\frac{\delta G^{-1}(3,2)}{\delta w(4)}. \quad (\text{II.36})$$

On peut donc écrire

$$\frac{\delta G(1,2)}{\delta w(3)} = - \int d(4,5)G(1,4)\frac{\delta G^{-1}(4,5)}{\delta w(3)}G(5,2), \quad (\text{II.37})$$

ce qui est un résultat valide pour toute fonction $w(3)$.

ANNEXE III

COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON

Cette annexe présente de façon minimale le formalisme à température finie permettant d'obtenir la self-énergie du couplage électron-phonon. Pour une discussion détaillée de ce formalisme, voir les références [76, 77].

III.1 Fonctions de Green à température finie

La fonction de Green à température finie est donnée par la moyenne thermodynamique (on prend $t' = 0$ sans perte de généralité)

$$\begin{aligned}
 G_{\lambda\lambda'}(t) &= -i \langle T_\tau c_\lambda(t) c_{\lambda'}^\dagger(0) \rangle \\
 &= -i \frac{\text{Tr} \left[T_\tau e^{-\beta H} c_\lambda(t) c_{\lambda'}^\dagger(0) \right]}{\text{Tr} \left[e^{-\beta H} \right]} \\
 &= \frac{-i}{Z} \text{Tr} \left[T_\tau e^{-\beta H} e^{iHt} c_\lambda e^{-iHt} c_{\lambda'}^\dagger \right]. \tag{III.1}
 \end{aligned}$$

Au besoin, on peut effectuer la trace sur l'ensemble grand canonique, qui ne contraint pas le nombre de particules, pourvu qu'on remplace H par $K = H - \mu N$. On définit la fonction de Green de Matsubara en remplaçant le temps t par un temps imaginaire τ défini sur l'intervalle $[-\beta, \beta]$:

$$it \rightarrow \tau \quad ; \quad -\beta \leq \tau \leq \beta. \tag{III.2}$$

La fonction de Green de Matsubara est donnée par

$$\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(\tau) = - \langle T_\tau c_\lambda(\tau) c_{\lambda'}^\dagger(0) \rangle = \frac{-1}{Z} \text{Tr} \left[T_\tau e^{-\beta H} e^{H\tau} c_\lambda e^{-H\tau} c_{\lambda'}^\dagger \right]. \tag{III.3}$$

On peut vérifier que cette fonction est antipériodique sur l'intervalle $[-\beta, \beta]$, c'est à dire que $\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(\tau) = -\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(\tau + \beta)$. La définition de $\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(\tau)$ est en fait généralisée à

III.1. Fonctions de Green à température finie

l'intervalle $(-\infty, \infty)$ en rendant cette fonction périodique sur une période de 2β . On peut donc l'écrire en terme de sa série de Fourier :

$$\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_n\tau} \mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(i\omega_n), \quad (\text{III.4})$$

$$\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(\tau), \quad (\text{III.5})$$

$$i\omega_n = \frac{(2n+1)\pi}{\beta}. \quad (\text{III.6})$$

Les fréquences de Matsubara impaires $i\omega_n$ nous assurent donc que cette fonction est antipériodique. Remarquons que l'on aurait pu ajouter un facteur i dans la définition de $\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(\tau)$ et un facteur $-i$ dans la transformée de Fourier. La présente définition est toutefois la convention qui s'est imposée. L'essentiel est qu'on retrouve la fonction de Green à l'aide d'une continuation analytique de la fonction de Green de Matsubara :

$$G_{\lambda\lambda'}(\omega) = \lim_{i\omega_n \rightarrow \omega + i\eta \text{sgn}(\omega - \mu)} \mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(i\omega_n). \quad (\text{III.7})$$

La fonction de Green des phonons à température finie est définie à peu près de la même façon :

$$\mathcal{D}_\nu(\tau) = -\langle T_\tau A_\nu(\tau) A_{-\nu}(0) \rangle. \quad (\text{III.8})$$

Ce pendant, puisqu'elle contient des opérateurs de création et annihilation bosoniques, les règles de commutation font que cette fonction doit être périodique, tel que $D_\nu(\tau) = D_\nu(\tau + \beta)$. Les transformées de Fourier sont donc définies comme

$$\mathcal{D}_\nu(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_m\tau} \mathcal{D}_\nu(i\omega_m), \quad (\text{III.9})$$

$$\mathcal{D}_\nu(i\omega_m) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m\tau} \mathcal{D}_\nu(\tau), \quad (\text{III.10})$$

$$i\omega_m = \frac{2m\pi}{\beta}. \quad (\text{III.11})$$

III.2 Représentation d'interaction à température finie

Nous avons vu à l'annexe II que, en présence d'une perturbation $H_1(t)$, la fonction de Green dans la représentation d'interaction s'écrit

$$G_{\lambda\lambda'}(t) = \lim_{\substack{T_1 \rightarrow +\infty(1-i\eta) \\ T_2 \rightarrow -\infty(1-i\eta)}} -i \frac{\langle T_\tau U(T_1 - T_2) \tilde{c}_\lambda(t) \tilde{c}_{\lambda'}^\dagger(0) \rangle_0}{\langle U(T_1 - T_2) \rangle_0}, \quad (\text{III.12})$$

où $\langle \dots \rangle_0$ signifie qu'on évalue la valeur attendue sur l'état fondamental de H_0 . On peut écrire $U(\infty, -\infty)$ comme une série en puissances de H_1 :

$$U(\infty, -\infty) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n T_\tau \tilde{H}_1(t_1) \dots \tilde{H}_1(t_n). \quad (\text{III.13})$$

Cette expression est équivalente à l'équation (I.34), mais nous avons ajouté l'opérateur d'ordonnement temporel pour utiliser les mêmes bornes d'intégration, et ajouté un facteur $1/n!$ pour annuler le comptage multiple.

À température finie, en faisant la substitution $it \rightarrow \tau$ dans la définition de U et \tilde{O} , on obtient, pour la fonction de Green de Matsubara

$$\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(\tau) = - \frac{\langle T_\tau U(\beta) \tilde{c}_\lambda(\tau) \tilde{c}_{\lambda'}^\dagger(0) \rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0}, \quad (\text{III.14})$$

où $\langle \dots \rangle_0$ signifie qu'on prend la moyenne thermodynamique en utilisant H_0 plutôt que H dans la fonction de partition. La série perturbative pour l'opérateur d'évolution temporelle en temps imaginaire sera

$$U(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n T_\tau \tilde{H}_1(\tau_1) \dots \tilde{H}_1(\tau_n). \quad (\text{III.15})$$

III.3. Self-énergie du couplage électron-phonon

Après quelques manipulations algébriques, on obtient

$$\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(\tau) = - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \langle T_\tau \tilde{c}_\lambda(\tau) \tilde{c}_{\lambda'}^\dagger(0) \tilde{H}_1(\tau_1) \dots \tilde{H}_1(\tau_n) \rangle_0$$

(différents, connectés) (III.16)

Dans cette expression, le facteur $1/n!$ de l'équation (III.15) et le dénominateur de l'équation (III.14) semblent avoir disparu. La raison est que, à l'ordre n , on retrouvera $n!$ termes équivalents dans la valeur attendue. On peut donc éliminer le facteur $1/n!$ et ne retenir que les termes différents. D'autre part, on sait que le dénominateur de l'équation (III.14) sera la somme de tous les diagrammes topologiquement déconnectés. On peut donc éliminer ce dénominateur et ne garder que les termes connectés, c'est-à-dire les termes où l'intégrale sur n temps ne peut pas s'exprimer comme un produit d'intégrales indépendantes.

III.3 Self-énergie du couplage électron-phonon

Nous pouvons à présent calculer la self-énergie du couplage électron-phonon, à l'aide de l'équation (III.16), avec

$$H_1 = H_{ep}^{(1)} + H_{ep}^{(2)} = \sum_{\lambda\lambda'\nu} M_{\lambda\lambda'\nu}^{(1)} A_\nu c_\lambda^\dagger c_{\lambda'} + \sum_{\lambda\lambda'\nu\nu'} M_{\lambda\lambda'\nu\nu'}^{(2)} A_\nu A_{\nu'} c_\lambda^\dagger c_{\lambda'}. \quad (\text{III.17})$$

En termes de fréquences imaginaires, on s'attend à retrouver une équation de Dyson pour \mathcal{G} , soit

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(i\omega_n) &= \mathcal{G}_\lambda^0(i\omega_n) \delta_{\lambda\lambda'} + \sum_{\lambda''} \mathcal{G}_\lambda^0(i\omega_n) \Sigma_{\lambda\lambda''}(i\omega_n) \mathcal{G}_{\lambda''\lambda'}(i\omega_n) \\ &= \mathcal{G}_\lambda^0(i\omega_n) \delta_{\lambda\lambda'} + \mathcal{G}_\lambda^0(i\omega_n) \Sigma_{\lambda\lambda'}(i\omega_n) \mathcal{G}_{\lambda'}^0(i\omega_n) \\ &\quad + \sum_{\lambda''} \mathcal{G}_\lambda^0(i\omega_n) \Sigma_{\lambda\lambda''}(i\omega_n) \mathcal{G}_{\lambda''}^0(i\omega_n) \Sigma_{\lambda''\lambda'}(i\omega_n) \mathcal{G}_{\lambda'}^0(i\omega_n) + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

III.3. Self-énergie du couplage électron-phonon

Le premier terme non nul dans la série en puissances de H_1 sera celui qui comporte deux fois le terme $H_{ep}^{(1)}$. Ce terme vaut

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\lambda\lambda'}^{(2a)}(\tau) &= - \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle T_\tau \tilde{c}_\lambda(\tau) \tilde{H}_{ep}^{(1)}(\tau_1) \tilde{H}_{ep}^{(1)}(\tau_2) \tilde{c}_{\lambda'}^\dagger(0) \rangle_0 \\ &= - \sum_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3\lambda_4\nu_1\nu_2} M_{\lambda_1\lambda_2\nu_1}^{(1)} M_{\lambda_3\lambda_4\nu_2}^{(1)} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \\ &\quad \langle T_\tau \tilde{c}_\lambda(\tau) \tilde{A}_{\nu_1}(\tau_1) \tilde{c}_{\lambda_1}^\dagger(\tau_1) \tilde{c}_{\lambda_2}(\tau_1) \tilde{A}_{\nu_2}(\tau_2) \tilde{c}_{\lambda_3}^\dagger(\tau_2) \tilde{c}_{\lambda_4}(\tau_2) \tilde{c}_{\lambda'}^\dagger(0) \rangle_0. \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

À l'aide du théorème de Wick [76], on peut écrire cette valeur attendue comme

$$\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}^{(2a)}(\tau) = - \sum_{\lambda''\nu} M_{\lambda\lambda''\nu}^{(1)} M_{\lambda''\lambda'-\nu}^{(1)} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \mathcal{D}_\nu(\tau_1 - \tau_2) \mathcal{G}_\lambda^0(\tau - \tau_1) \mathcal{G}_{\lambda''}^0(\tau_1 - \tau_2) \mathcal{G}_{\lambda'}^0(\tau_2). \quad (\text{III.20})$$

La transformée de Fourier de cette équation donne

$$\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}^{(2a)}(i\omega_n) = - \sum_{\lambda''\nu} M_{\lambda\lambda''\nu}^{(1)} M_{\lambda''\lambda'-\nu}^{(1)} \frac{1}{\beta} \sum_m \mathcal{D}_\nu(i\omega_m) \mathcal{G}_\lambda^0(i\omega_n) \mathcal{G}_{\lambda''}^0(i\omega_n - i\omega_m) \mathcal{G}_{\lambda'}^0(i\omega_m). \quad (\text{III.21})$$

Nous avons donc identifié le premier terme de la self-énergie, qui est le terme de Fan :

$$\Sigma_{\lambda\lambda'}^{Fan}(i\omega_n) = - \sum_{\lambda''\nu} M_{\lambda\lambda''\nu}^{(1)} M_{\lambda''\lambda'-\nu}^{(1)} \frac{1}{\beta} \sum_m \mathcal{D}_\nu(i\omega_m) \mathcal{G}_{\lambda''}^0(i\omega_n - i\omega_m). \quad (\text{III.22})$$

La sommation en fréquences de Matsubara peut se calculer de façon analytique, et l'on obtient

$$\Sigma_{\lambda\lambda'}^{Fan}(i\omega_n) = \sum_{\lambda''\nu} M_{\lambda\lambda''\nu}^{(1)} M_{\lambda''\lambda'-\nu}^{(1)} \left[\frac{n_\nu + f_{\lambda''}}{i\omega_n - \varepsilon_{\lambda''}^0 + \omega_\nu} + \frac{n_\nu + 1 - f_{\lambda''}}{i\omega_n - \varepsilon_{\lambda''}^0 - \omega_\nu} \right]. \quad (\text{III.23})$$

III.3. Self-énergie du couplage électron-phonon

Considérons maintenant le second terme de la série pour $\mathcal{G}(\tau)$, soit

$$\begin{aligned}\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}^{(2b)}(\tau) &= \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau \tilde{c}_\lambda(\tau) \tilde{H}_{ep}^{(2)}(\tau_1) \tilde{c}_{\lambda'}^\dagger(0) \rangle_0 \\ &= \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \nu_1 \nu_2} M_{\lambda_1 \lambda_2 \nu_1 \nu_2}^{(2)} \int_0^\beta d\tau_1 \langle T_\tau \tilde{c}_\lambda(\tau) \tilde{A}_{\nu_1}(\tau_1) \tilde{A}_{\nu_2}(\tau_1) \tilde{c}_{\lambda_1}^\dagger(\tau_1) \tilde{c}_{\lambda_2}(\tau_1) \tilde{c}_{\lambda'}^\dagger(0) \rangle_0.\end{aligned}\tag{III.24}$$

Le théorème de Wick nous permet d'écrire

$$\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}^{(2b)}(\tau) = - \sum_{\nu} M_{\lambda\lambda'\nu-\nu}^{(2)} \int_0^\beta d\tau_1 \mathcal{D}_\nu(0) \mathcal{G}_\lambda^0(\tau - \tau_1) \mathcal{G}_{\lambda'}^0(\tau_1).\tag{III.25}$$

En termes de fréquences, on a

$$\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}^{(2b)}(i\omega_n) = - \sum_{\nu} M_{\lambda\lambda'\nu-\nu}^{(2)} \frac{1}{\beta} \sum_m \mathcal{D}_\nu(i\omega_m) \mathcal{G}_\lambda^0(i\omega_n) \mathcal{G}_{\lambda'}^0(i\omega_n),\tag{III.26}$$

ce qui nous donne la self-énergie de Debye-Waller :

$$\Sigma_{\lambda\lambda'}^{DW} = - \sum_{\nu} M_{\lambda\lambda'\nu-\nu}^{(2)} \frac{1}{\beta} \sum_m \mathcal{D}_\nu(i\omega_m) = \sum_{\nu} M_{\lambda\lambda'\nu-\nu}^{(2)} [2n_\nu + 1].\tag{III.27}$$

On obtient finalement la self-énergie du couplage électron-phonon avec une continuation analytique :

$$\Sigma_{\lambda\lambda'}^{ep}(\omega) = \lim_{i\omega_n \rightarrow \omega + i\eta \text{sgn}(\omega - \mu)} \Sigma_{\lambda\lambda'}^{Fan}(i\omega_n) + \Sigma_{\lambda\lambda'}^{DW}.\tag{III.28}$$