# Programa automatizado para el cálculo de las energías de quasipartícula con la aproximación GW

Cristian Camilo Montes Vargas

Centro de Investigaciones en Óptica

Agosto 29 de 2019



- 1 Introducción
- 2 Marco teórico
- 3 Desarrollo computacional
- 4 Resultados
- 5 Conclusiones



### Introducción





### Introducción

- Importancia de la investigación a nivel computacional.
- Pertinencia en la actualidad.

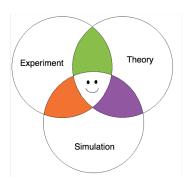


Fig. 1: Física computacional



Fig. 2: Capacidad de cómputo en los últimos años



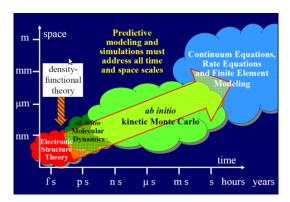


Fig. 3: Escala de medida espaciales y temporales de los distintos métodos de modelamiento numérico.

- Abinit, QUANTUM EXPRESSO, Yambo, Exciting, entre otros.
- Propiedades estructurales eléctricas, térmicas, ópticas, mecánicas etc.



- Funciones de onda, la polarizabilidad lineal, la función de apantallamiento y la función de auto-energía son requeridas para obtener las energías de quasipartícula.
- Todas estas funciones requieren de estudios de convergencia.
- Automatizar los diferentes estudios de convergencia y cálculo de las funciones requeridas.
- Calcular la función dieléctrica con las energías de quasipartícula.



### Marco teórico



### Teoría Funcional de la Densidad

#### Ecuación de Kohn-Sham

$$\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r}) \tag{1}$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r})$$
(2)

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) \tag{3}$$

Para sistemas cristalinos:

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{4}$$

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$$
 (5)





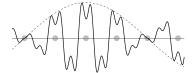


Fig. 4: Esquema de una función de Bloch

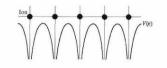


Fig. 5: Potencial periódico generado por una malla de iones

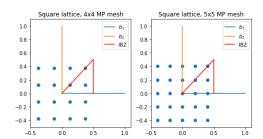


Fig. 6: Método Monkhorst-Pack para la generación de puntos k



### Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos

#### Método de las funciones de Green

Función de Green para un electrón:

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{\langle N | T[\Psi(\mathbf{r}, t)\Psi^{\dagger}(\mathbf{r}', t')S(\infty)]N \rangle}{\langle S(\infty) \rangle}$$
(6)

$$S(\infty) = S(t, t_0) = T[exp(-i \int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathbf{H}_{int})]$$
 (7)

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G \tag{8}$$

$$(i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H})G(\mathbf{r}, \mathbf{t}; \mathbf{r}', \mathbf{t}') + i \int d\mathbf{r}'' V_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \langle N|\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}'', t)\hat{\Psi}(\mathbf{r}'', t)\hat{\Psi}(\mathbf{r}, t)\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, t)|N\rangle$$

$$= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t'), \quad (9)$$



Cristian Camilo Montes Vargas

ntroducción Marco teórico Desarrollo computacional Resultados Conclusiones

### Ecuaciones de Hedin

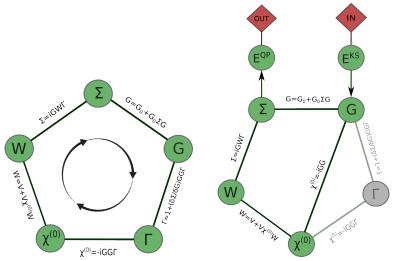


Fig. 7: Pentágono de Hedin





### Conexión con la Teoría Funcional de la Densidad

#### Representación de Lehman

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{n\mathbf{k}} \frac{\phi(\mathbf{r})\phi^*(\mathbf{r}')}{\omega - E_{n\mathbf{k}} + i\delta \operatorname{sgn}(E_{n\mathbf{k}} - \mu)}$$
(10)

$$(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}))\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_{n\mathbf{k}}^{QP})\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = E_{n\mathbf{k}}^{QP}\phi(\mathbf{r})$$
(11)

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^{QP} \approx \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^{KS} \tag{12}$$

$$E_{n\mathbf{k}}^{QP} = E_{n\mathbf{k}}^{KS} + \langle \phi_{n\mathbf{k}}^{KS} | \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{n\mathbf{k}}^{QP}) - V_{xc}(\mathbf{r}) | \phi_{n\mathbf{k}}^{KS} \rangle$$
 (13)





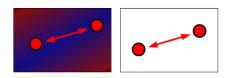


Fig. 9: Interacción de Coulomb (derecha) directa y (izquierda) apantallada

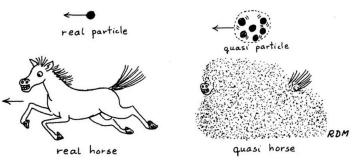


Fig. 10: Ilustración del concepto de quasipartícula



## Aproximación GW en Abinit

#### Polarizabilidad lineal: aproximación de face aleatoria

$$\chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q},\omega) = 2\sum_{n,n',\mathbf{k}} (f_{n,\mathbf{k}} - f_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \frac{\langle \phi_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})r} | \phi_{n',\mathbf{k}} \rangle \langle \phi_{n,\mathbf{k}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')r} | \phi_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle}{E_{n,\mathbf{k}}^{KS} - E_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{KS} - \omega - i\delta}$$
(14)

Auto-energía:

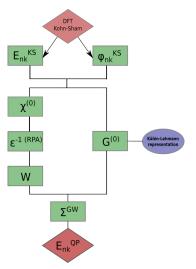
$$\langle \phi_{n,\mathbf{k}} | \Sigma_{X} | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle = -\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{V}^{occ} \sum_{q}^{IBZ} \sum_{G} \frac{|M_{\mathbf{G}}^{n,n'}(\mathbf{k},\mathbf{q})|^{2}}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^{2}}$$
(15)

$$\langle \phi_{n,\mathbf{k}} | \Sigma_c | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \frac{i}{2\pi\Omega} \sum_{\mathbf{q}}^{IBZ} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \sum_{m=1}^{\infty} [M_{\mathbf{G}'}^{m,n}(\mathbf{k},\mathbf{q})]^* M_{\mathbf{G}'}^{m,n'}(\mathbf{k},\mathbf{q}) V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) J_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{n,\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}}(\mathbf{q},\omega)$$
(16)

$$M_{\mathbf{G}}^{m,n}(\mathbf{k},\mathbf{q}) = \langle \phi_{m,\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})r} | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle$$
(17)



### Resumen







## Desarrollo computacional





### Código GW.sh

```
GW APROXIMATION FOR SEMICONDUCTOR MATERIALS
  Please introduce the main parameters in the following sequence:
./GW.sh tol cores grid n bands bc sys bray grid2
arid: arid dimension for k-points
n bands: number of bands
brav: Bravais lattice
grid2: grid dimension for the interpolated k-point (optional)
The following list contains the systems added to the program:
GaAs
In203
Ge
If you have to add another system please run the Adel.sh script
```

Fig. 12: Guía para el uso de GW. sh



## Guía para uso del código GW. sh

Introducción

- Eiecutar el código GW.sh.
- Seleccionar el criterio de tolerancia tol para los estudios de convergencia.
- Seleccionar el número de núcleos cores a utilizar para la paralelización de cálculo.
- Seleccionar las dimensiones de la red grid para la generación de puntos k.
- Seleccionar el número de bandas de energía n\_bands que se requiere calcular.
- Especificar el sistema sys en nomenclatura para la elección de los pseudopotenciales y la organización de los resultados.
- Especificar el tipo de red de Bravais brav (FCC,BCC,HX).
- Seleccionar las dimensiones de una malla más grande que la seleccionada en el parámetro grid2 para realizar una interpolación (opcional).





## Ingreso de los parámetros generales

```
#lattice parameters and basic vectors
   acell 3*10.217
   rprim 0.0 0.5 0.5
         0.5 0.0 0.5
         0.5 0.5 0.0
  #Definition of the atom type
   ntypat 1
   znucl 14
10
  #Definition of the atoms
12 natom 2
   typat 1 1
14
  #positions of the atoms
16
  xred
     0.0 0.0 0.0
     1/4 1/4 1/4
```

Desarrollo computacional



## Estudios de convergencia

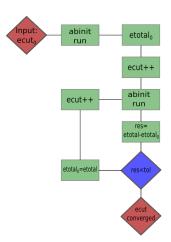


Fig. 13: Esquema del procedimiento de convergencia para la energía de corte

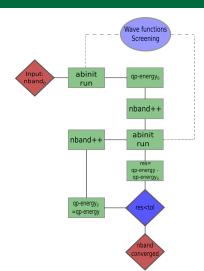
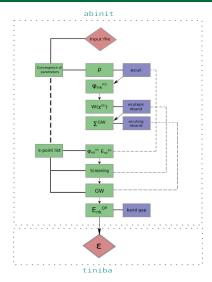


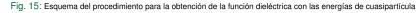


Fig. 14: Esquema del procedimiento de convergencia para la energía de corte de Σ

## Esquema general del procedimiento del código GW.sh







ntroducción Marco teórico Desarrollo computacional **Resultados** Conclusiones

## Resultados





Marco teórico Desarrollo computacional Resultados Conclusione

# Bandas de energía para puntos k dentro de la zona irreducible de Brillouin (semiconductores)

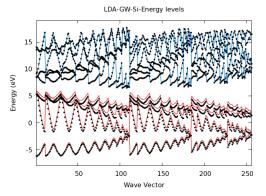


Fig. 16: Bandas de energía del Si (Rojo: bandas de valencia. Azul: bandas de conducción. Puntos: corrección GW)



troducción Marco teórico Desarrollo computacional Resultados Conclusiones

# Bandas de energía para puntos k dentro de la zona irreducible de Brillouin (semiconductores)

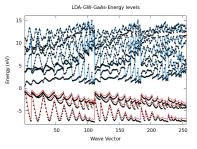


Fig. 17: Bandas de energía del GaAs

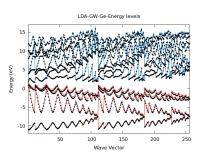


Fig. 18: Bandas de energía del Ge



Marco teórico Desarrollo computacional Resultados Conclusiones

# Bandas de energía para puntos k dentro de la zona irreducible de Brillouin (metales)

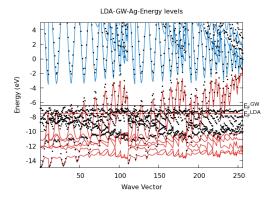


Fig. 19: Bandas de energía del Ag (Rojo: bandas de valencia. Azul: bandas de conducción. Puntos: corrección GW)

# Bandas de energía para puntos k dentro de la zona irreducible de Brillouin (metales)

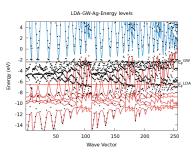


Fig. 20: Bandas de energía del Cu

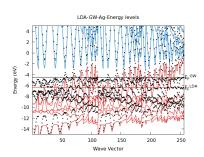


Fig. 21: Bandas de energía del Au



### Estructura de bandas

#### Corrección a las bandas de energía:

$$\overline{E}_n = \frac{\sum_{k}^{IBZ} (E_{n\mathbf{k}}^{GW} - E_{n\mathbf{k}}^{LDA})}{N_k} \tag{18}$$

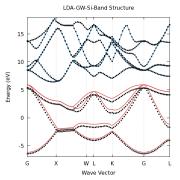


Fig. 22: Estructura de bandas del Si (Rojo: bandas de valencia. Azul: bandas de conducción. Puntos: corrección (TH) (GW)

### Estructura de bandas

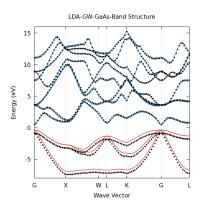


Fig. 23: Estructura de bandas del GaAs

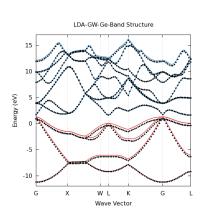


Fig. 24: Estructura de bandas del Ge



## Función espectral

$$\langle \phi_{n\mathbf{k}} | A(\omega) | \phi_{n'\mathbf{k}} \rangle = \frac{|\operatorname{Im} \langle \phi_{n\mathbf{k}} | \Sigma(\omega) | \phi_{n'\mathbf{k}} \rangle|}{[\omega - E_n(\mathbf{k}) - \operatorname{Re} \langle \phi_{n\mathbf{k}} | \Sigma(\omega) | \phi_{n'\mathbf{k}} \rangle]^2 + [\operatorname{Im} \langle \phi_{n\mathbf{k}} | \Sigma(\omega) | \phi_{n'\mathbf{k}} \rangle]^2}$$
(19)

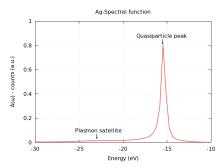


Fig. 25: Función espectral de Ag para k(0,0,0)



troducción Marco teórico Desarrollo computacional **Resultados** Conclusiones

## Función espectral

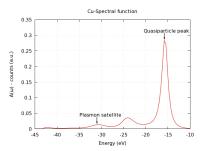


Fig. 26: Función espectral del Cu para k(0,0,0)

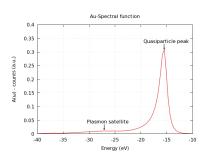


Fig. 27: Función espectral del Au para k(0,0,0)



## Brecha de energía óptica en k(0,0,0) y energía de Fermi

Brecha de energía (eV)					
Sistema	LDA	GW	$E^{GW} - E^{LDA}$	EXP	
Si	2.530	3.205	0.676	3.40	
GaAs	0.725	1.315	0.590	1.42	
Ge	0.356	0.997	0.641	0.89	

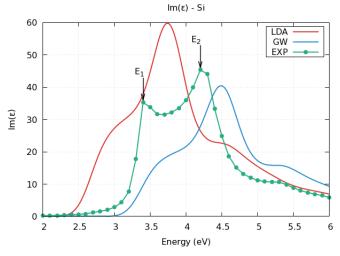
Table 1: Brecha de energía óptica calculada con la aproximación LDA y GW

Energía de Fermi (eV)				
Sistema	LDA	GW		
Ag	-7.55	-6.44		
Cu	-6.56	-2.38		
Au	-6.36	-4.49		

Table 2: Energía de Fermi calculada con la aproximación LDA y GW



## Función dieléctrica calculada con TINIBA (semiconductores)









## Función dieléctrica calculada con TINIBA (semiconductores)

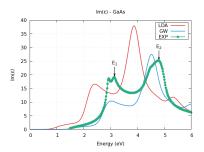


Fig. 29: Parte imaginaria de la función dieléctrica del GaAs

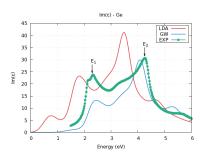
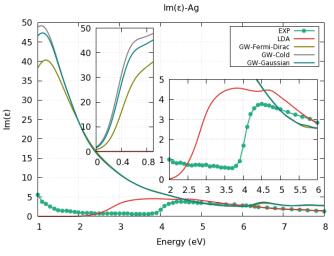
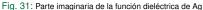


Fig. 30: Parte imaginaria de la función dieléctrica del Ge



## Función dieléctrica calculada con TINIBA (metales)







### Función dieléctrica calculada con TINIBA (metales)

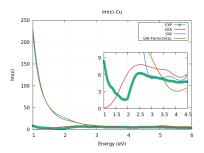


Fig. 32: Parte imaginaria de la función dieléctrica de Cu

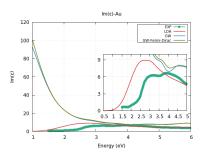


Fig. 33: Parte imaginaria de la función dieléctrica del Au



## Conclusiones



Conclusiones

- El código desarrollado en este trabajo puede calcular de forma automatizada las auto-energías de sistemas cristalinos semiconductores con la aproximación LDA y GW.
- El código calcula las energías LDA y de quasipartícula para sistemas metálicos. También determina la energía de Fermi y la función espectral.
- El código ha sido diseñado con el fin de que pueda ser utilizado de forma sencilla en estudios que involucren otros sistemas cristalinos.
- La brecha de energía óptica calculada con la aproximación GW es más precisa que la calculada con la aproximación LDA respecto a los experimentos.
- La función dieléctrica de semiconductores calculada con las energías de cuasipartícula es mejor que la calculada con las energías LDA respecto a los resultados experimentales.
- Un cálculo más aproximado de la función dieléctrica requiere la inclusión de efectos excitónicos en el sistema y el uso de la ecuación de Bethe-Salpeter.
- La función dieléctrica de metales calculada con las energías de cuasipartícula es menos aproximada a los resultados experimentales que la calculada con las energías LDA. Un resultado consistente con los experimentos puede lograrse con la inclusión de los efectos de los electrones de capas internas, en la dinámica de los electrones de valencia. Lo cual exige el uso de pseudopotenciales modificados a tal fin.



37 / 40

Introducción

### Trabajo a futuro

- Cálculo de la función dieléctrica incluyendo efectos excitónicos.
- Generación de pseudo potenciales para el cálculo de las energías de quasipartícula de metales nobles.
- Cálculo de las energías de quasipartícula de otro tipo de sistemas como metales de transición, moléculas, tierras raras, etc.

Desarrollo computacional

Efectos de temperatura y campos externos en el cálculo de las energías de quasipartícula y en el cálculo de la función dieléctrica.



ntroducción Marco teórico Desarrollo computacional Resultados **Conclusiones** 

## **GRACIAS**



## Referencias bibliográficas

 Klingenberg, Christian. Grand challenges in computational physics. Frontiers in Physics. 2013.

Desarrollo computacional

- Harrison, Nicholas. *An introduction to density functional theory*. 2019.
- R, Martin. *Electronic structure*. Springer. 2003.
- Kurt A. Johnson and N. W. Ashcroft. Corrections to density-functional theory band gaps. Phys. Rev. B. 58.23. 1998.
- Onida, Giovanni and Reining, Lucia and Rubio, Angel. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. Rev. Mod. Phys. 74.2. 2002
- Kutzelnigg, Werner. *The Many-Body Perturbation Theory of Brueckner and Goldstone*. Springer US. 1992.
- Reining, Lucia. The GW approximation: content, successes and limitations: The GW approximation. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2017.
- Adler, Stephen L. Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids.
   American Physical Society (APS). 1962.

